

4D04

多次元分光法による混合溶液の構造および動力学的解析

(京大院・理¹、分子研²) 小野純一^{1,2}、斉藤真司²、谷村吉隆¹

1. 序論

凝縮相中における分子のダイナミクス、特に分子内振動や分子間振動ダイナミクスを理解することは、物理や化学そして生物にとって重要な問題である。これらの高速な振動運動を検出するための手法としてフェムト秒分光法が挙げられるが、近年特に、複数のレーザーパルスを時間間隔を変えながら系に印加しその応答を観測する多次元分光法が盛んになっている。通常の1次元分光法における実験観測量が単一の時間変数のみ含む二体相関関数によって表されるのに対し、多次元分光法の実験観測量は時間変数を2つ以上含む多時間相関関数によって表される。本研究の対象である2次元ラマン分光法¹では、次のような多時間相関関数が実験観測量に対応した物理量となる。

$$R^{(5)}(t_1, t_2) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\Pi(t_1 + t_2), \Pi(t_1)], \Pi(0)] \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\Pi(t)$ は系の全分極率を表す。これは5次の応答関数と呼ばれる物理量であり、2つの時間変数 t_1, t_2 を含む。このような多時間相関関数は、ポテンシャルの非調和性や、分極率または双極子モーメントの非線形な座標依存性、そして振動モード間の非調和的なカップリング等といった系の微細なダイナミクスに敏感な物理量である。したがって、液体や生体系のような複雑な系における非調和的な運動を解析する上で、多次元分光法は非常に有用な手法である。

本発表では、水・ホルムアミド混合溶液の分子間振動を対象とした1次元および2次元ラマンシグナルの理論・数値解析について報告する。本研究は、水素結合性液体からなる混合溶液系において、溶質・溶媒間での水素結合の生成や解離に伴う構造変化や、分子間振動に由来した振動緩和過程等を詳細に解析する事を目的としている。ホルムアミドはペプチド構造を持つ最も単純なモデルと見なす事ができ、これと水との混合溶液系は、ペプチドと水との分子間ダイナミクスの様相を解析する上でも重要である。

2. 計算結果

図1Aに水・ホルムアミド混合溶液の3次のラマン応答関数を示す。これは光カー効果(OKE)等の1次元ラマン分光法の観測量に対応する。水のシグナル(図1Aの青線)には、水分子の高速な平衡運動を反映し

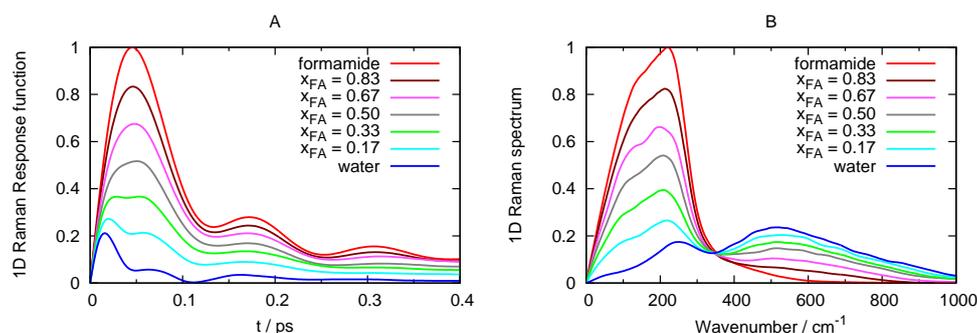


図1 水・ホルムアミド混合溶液の3次の1次元ラマン応答関数(左図A)および1次元ラマンスペクトル(右図B)。 x_{FA} はホルムアミドのモル分率を表す。

たピークが ~ 20 fs と ~ 60 fs に現れる。これらのピークは等方的な分極率を用いた数値計算では見られず、水の分極率の異方性を強く反映している。また水分子の並進運動に由来したピークは ~ 160 fs に現れる。一方、ホルムアミド（図 1A の赤線）では、全分極率のうち平衡運動のみを反映する分子分極率の項が大きく、並進運動を反映する誘起双極子の項の寄与が隠れてしまう。したがって、分極率を通してダイナミクスを観測した結果、平衡運動による寄与がシグナル全体を支配する。混合溶液のシグナル（図 1A の各線）では、水のシグナルの影響が弱く、ホルムアミドのプロファイルが強く反映されている。これはホルムアミドの分極率の異方性が水のそれと比べて圧倒的に高いことが原因である。対応する 1 次元ラマンスペクトルを図 1B に示す。水のスペクトル（図 1B の青線）には、 300 cm^{-1} から 1000 cm^{-1} の領域に平衡運動に起因したブロードなバンドがあり、 300 cm^{-1} 以下の低振動数領域に水素結合に由来した酸素原子 O-O の分子間伸縮振動を表す $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ のバンドと、O-O-O の分子間変角振動を表す $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ のバンドがある。一方、ホルムアミドのスペクトル（図 1B の赤線）には、 200 cm^{-1} を頂点とした平衡運動のバンドが 100 cm^{-1} から 300 cm^{-1} の領域に現れる。解析の結果、ホルムアミドの並進運動を表すモードが $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ に存在する事がわかった。しかし、前述の理由によりこのモードは図 1B のスペクトルには現れない。混合溶液のスペクトルには、応答関数同様ホルムアミドの寄与が大きく現れる。解析の結果、水・ホルムアミド混合系のスペクトルは、純物質のスペクトルを単純に濃度比で重ね合わせたスペクトルでは再現できない事が明らかになった。これは、各々の分子間振動が互いに独立に振舞う事ができない事を示しており、水とホルムアミドとの間に形成される水素結合によるダイナミクスを反映している。特に、 200 cm^{-1} 近傍に顕著なずれが見られた。これは水の O-O 分子間伸縮振動とホルムアミドの平衡運動との相関を表している。

図 2 および図 3 に混合溶液の 5 次の 2 次元ラマン応答関数 $R_{zzzzzz}^{(5)}(t_1, t_2)$ を示す。これは式 (1) の古典極限の表式を平衡・非平衡分子動力学法² を用いて数値計算した結果である。2 次元シグナルは 1 次元シグナルに比べ、溶液のダイナミクスに関する豊富な情報を含んでいる。その詳細な解析については当日議論する。

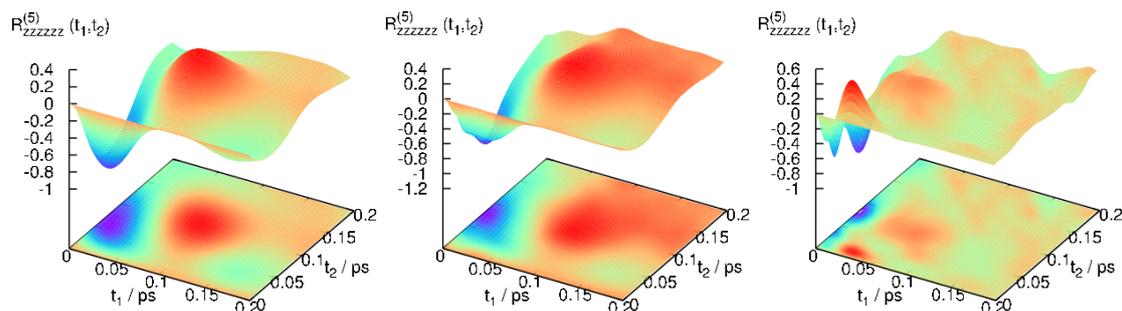


図 2 水・ホルムアミド混合溶液の 5 次の 2 次元ラマン応答関数。左から順にホルムアミド、混合溶液 ($x_{FA} = 0.50$)、水のシグナルを表す。

3. 参考文献

- ¹ Y. Tanimura and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **99**, 9496 (1993).
- ² T. Hasegawa and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **125**, 74512 (2006).

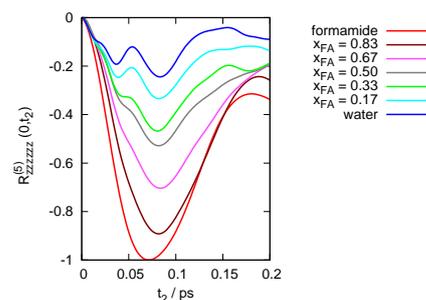


図 3 $t_1 = 0$ での断面図