

## 1D2

### 赤外フォトンエコー法による極性溶媒中での構造揺らぎの計測と 溶媒ダイナミクス

(神戸大分子フォト<sup>1</sup>、神戸大院理<sup>2</sup>) ○太田 薫<sup>1</sup>、田山 純平<sup>2</sup>、富永 圭介<sup>1,2</sup>

[序] 凝縮相では、溶質分子を取り囲む数多くの溶媒分子による揺らぎが反応や様々な緩和過程に大きな影響を及ぼしている。そうした揺らぎは単純な溶液中だけではなく、生体分子といった高度に自己組織化した系においても、機能発現や情報伝達といった面で重要な役割を果たしている。しかし、こうした揺らぎを定量的かつ分子構造に立脚した視点で計測することは容易ではない。我々はこれまで、赤外領域での3-パルスフォトンエコー法により、3原子で構成されたイオンをプローブとして、極性溶媒中での分子振動の振動数の揺らぎの計測を行ってきた。赤外領域における分子振動の振動数は分子構造や電荷分布に敏感であるため、その揺らぎを計測することにより、局所的な構造変化という観点から溶液中でのダイナミクスを調べることができる。昨年度の本討論会において、様々な極性溶媒中での  $\text{SCN}^-$  の反対称伸縮振動モードの振動数の揺らぎの大きさや速さ(相関関数の減衰)を計測した結果について報告した。揺らぎの相関関数の減衰として、100 フェムト秒以下の非常に速い減衰成分と数ピコ秒の遅い減衰成分が存在することがわかった。さらに、プロトン性溶媒と非プロトン性溶媒で相関関数の減衰に異なった振る舞いが観測された。本研究では、振動数の揺らぎが溶質分子の電荷分布や振動モードの性質によってどのように支配されているかを検証するため、プロトン性、非プロトン性の極性溶媒中での  $\text{N}_3^-$  の反対称伸縮振動モードに対して行った実験結果について報告する。

[実験] 3-パルスフォトンエコーの実験では、サブピコ秒の時間幅を持つ赤外パルス光を3つに分け、異なる方向からサンプルに入射させ、位相整合性を満たす方向に発せられたフォトンエコー信号を観測した。ここで1番目と2番目のパルス光の遅延時間をコヒーレンスタイム、2番目と3番目の遅延時間をポピュレーションタイムと呼ぶこととする。測定ではコヒーレンスタイムとポピュレーションタイムを変化させながら、信号強度を測定し、信号のピークの位置を解析することにより、遷移エネルギーの揺らぎの相関関数についての情報を得た。プロトン性溶媒として、*N*-メチルホルムアミド、メタノールを、非プロトン性の極性溶媒には、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドを用いた。

[結果と考察] 図1に極性溶媒中での  $\text{N}_3^-$  の反対称伸縮振動モードの赤外吸収スペクトルを示す。 $\text{N}_3^-$  の反対称伸縮振動モードの吸収バンドのピーク位置は溶媒の極性や水素結合能に敏感であり、極性が大きく、水素結合能が高いほど、高波数側にシフトすることが知られている。これは溶媒の極性によって、窒素原子間の非対称な1重結合-3重結合構造が安定化されるためだと考えられている [1]。また、*N*-メチルホルムアミドなどのプロトン性溶媒中では、他の非プロトン性溶媒中に比べて赤外吸収スペクトルの線幅が2倍以上広く、 $\text{N}_3^-$  と溶媒

分子間の水素結合による相互作用により、振動数の揺らぎが大きくなっていることがわかる。

図2(a)に *N*-メチルホルムアミド中での3-パルスフォトンエコー信号を示す。ポピュレーションタイム 0 ps ではフォトンエコー信号のピークは時間原点からシフトしている。これはこの時点での周辺環境の不均一性の度合いを表わしている。シフト量を定量的に評価するために、各ポピュレーションタイムにおける信号の1次モーメントの値を計算した(図2(b))。*N*-メチルホルムアミド中でのフォトンエコー信号の1次モーメントの減衰は 4.8 ps であることがわかった。この時間スケールは溶質-溶媒間の水素結合の生成と解離に伴う振動数の揺らぎを反映している。SCN<sup>-</sup>の反対称伸縮振動モードの場合では、その減衰の時定数は 5.4 ps であり、時定数に若干の違いはあるものの、溶質分子の電荷分布や基準振動モードの性質にそれほど依存しないことが明らかとなった。ジメチルスルホキシドといった非プロトン性溶媒でも、同様な傾向が観測された。

振動数の揺らぎの相関関数は、100 フェムト秒以下の非常に速い減衰と数ピコ秒の遅い減衰で特徴付けられるが、*N*-メチルホルムアミドなどのプロトン性溶媒では、遅い減衰成分の割合が大きく、水素結合の解離や生成に伴う溶媒和構造の変化による寄与が重要な役割を果たしていると考えられる。一方、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性溶媒中では、減衰の速い成分の割合が大きく、溶媒の慣性的な運動による揺らぎがメインであると考えられる。これらの特徴は SCN<sup>-</sup>の反対称伸縮振動モードの場合と一致している。SCN<sup>-</sup>では、反対称伸縮振動モードの吸収バンドのピーク位置は溶媒の種類にそれほど敏感でなく、振動バンドの幅のみは溶媒の種類に依存していることがわかっている。このことから、これらの3原子分子イオンでは、揺らぎの時定数は比較的長距離の溶媒和構造の変化を反映しており、溶質分子の電荷分布や振動モードの性質にはそれほど依存していないと結論づけた。講演では、これまでの結果と合わせて、極性溶媒中における振動数の揺らぎのメカニズムについて、議論したい。

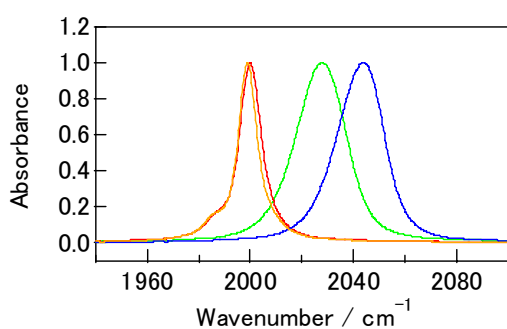


図1  $N_3^-$ の反対称伸縮振動モードの赤外吸収スペクトル 溶媒:メタノール(青線)、*N*-メチルホルムアミド(緑線)、ジメチルスルホキシド(赤線)、*N,N*-ジメチルホルムアミド(橙線)

(文献)

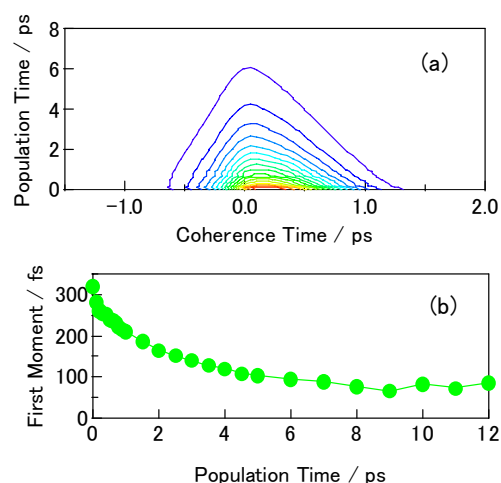


図2 (a) *N*-メチルホルムアミド中の  $N_3^-$ のフォトンエコー信号 (b) フォトンエコー信号の1次モーメントの時間変化