

無極性溶媒中における安息香酸二量体の振動ダイナミクス : 重水素置換体についての検討

(神戸大院理¹、神戸大分子フォト²、カリフォルニア大アーバイン校³)

○山口小百合¹、伴野元洋²、太田薫²、富永圭介^{1,2}、林友将³

【序】 溶液中に存在する分子は、周囲の環境変化により常に揺らいでおり、その揺らぎが分子の物性に大きな影響を与える。特に分子間水素結合により形成された錯体は、核酸やタンパク質など生体高分子のモデル系として扱われ、その性質は非常に興味深い。また、振動ダイナミクスの一つである振動エネルギー緩和過程は、水素結合形成の影響を強く受けることが報告されている。¹この過程はさらに、分子内または分子間の振動モード間における非調和結合の存在を反映する。ゆえに、本研究では、サブピコ秒時間分解赤外ポンプ-プローブ分光法により、無極性溶媒中における安息香酸(BA)二量体を対象として、振動モード間の非調和結合の面から水素結合性錯体の性質を調べた。昨年はBA二量体のOH伸縮振動の観測結果を報告したが、今回は対象をBAの重水素置換体へ拡張し、OD伸縮振動についても検討した。

【実験】 溶質としてBA、BA-*d*₅、BA-*d*_{OH}、BA-*d*₆を用い、無極性溶媒である四塩化炭素中に溶かした。BAは無極性溶媒中で環状二量体として存在するため、これらの組み合わせにより、図1に示すような四種の安息香酸二量体を形成することができる。二種のホモダイマー((I):(BA-*d*₅)₂, (III):(BA-*d*_{OH})₂)及び二種のヘテロダイマー((II):(BA-*d*₅/BA-*d*₆), (IV):(BA-*d*_{OH}/BA))である。(I)、(II)からOH伸縮振動、(III)、(IV)からOD伸縮振動を観測する。(II)の場合、BA-*d*₅に対してBA-*d*₆を過剰に溶かし、OH伸縮振動バンドにおいてヘテロダイマーが優勢に存在するよう調整することでヘテロダイマーを選択的に観測できる。FT-IR分光光度計により測定した、全溶液の赤外吸収スペクトルを図2に示す。時間分解赤外ポンプ-プローブ分光法の実験装置では、自作の光パラメトリック増幅器により発生させた二色の近赤外光の差周波をとることにより赤外パルス光を得た。このパルス光をポンプ光、プローブ光、参照光とし、パルス光の中心波数は赤外吸収スペクトルから得た各々の溶液中におけるOH伸縮振動及びOD伸縮振動の波数領域に合わせた。プローブ光をマルチチャンネル検出器で観測することで、パルスのスペクトル幅(*fwhm*=約 200 cm⁻¹)の波数領域におけるポンプ-プローブ信号が得られる。

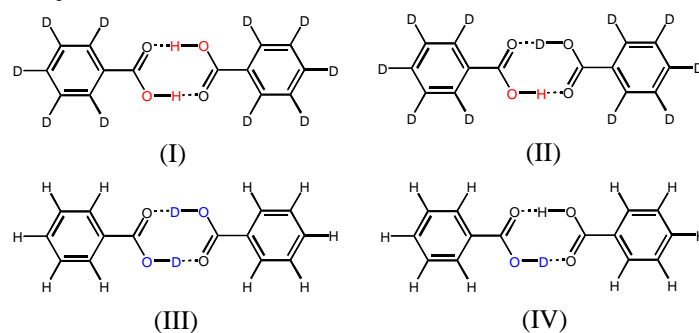


図1. 四種の安息香酸二量体

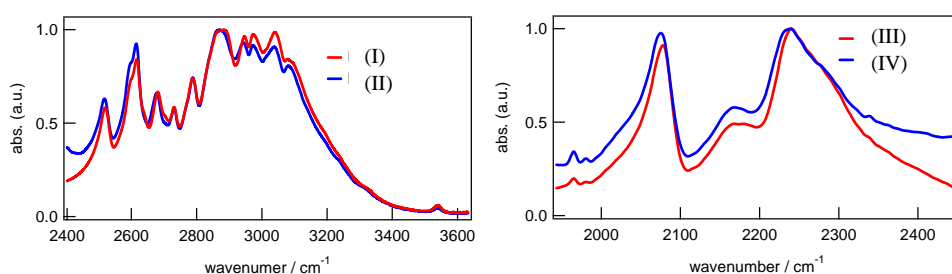


図2. 赤外吸収スペクトル 左:(I)及び(II)のOH伸縮振動領域、右:(III)及び(IV)のOD伸縮振動領域

【結果と考察】 四塩化炭素中における濃度変化から、(I)及び(II)で観測される 3000 cm^{-1} 付近のブロードなバンドはOH伸縮振動の環状二量体バンド、(III)及び(IV)で観測される 2200 cm^{-1} 付近のバンドはOD伸縮振動の環状二量体バンドであると同定した。スペクトルの複雑な構造は、Fermi共鳴、低振動モードとの非調和結合が要因であり、ホモダイマーではDavydov分裂の寄与が含まれる。

図 3(a)に、四塩化炭素中における(I)の波数分解ポンプ-プローブ信号を示す。励起中心波数は 3000 cm^{-1} である。赤が過渡吸収成分、青が基底状態の退色及び励起状態からの誘導放出に対応する。図 3(b)にはプローブ波数 3000 cm^{-1} における信号の時間変化を示す。全プローブ波数領域において、信号は二つの単一指数関数の和でフィットでき、さらに量子ビートが観測された。二つの成分はそれぞれ、OH伸縮振動の振動エネルギー緩和後における、錯体内の低振動モードの緩和過程と振動冷却過程であると考えられる。量子ビートは、酢酸二量体等の観測結果から、OH伸縮振動モードと非調和結合している低振動モードに因るものであると解釈されている。²ポンプ-プローブ信号から量子ビートの成分のみを取り出し、フーリエ変換することで、 100 cm^{-1} 付近にバンドを持つ低振動モードのスペクトルが得られた。この操作を波数分解ポンプ-プローブ信号の全波数領域について行い、低振動モードとOH伸縮振動モードの相関図を得た。さらに線形解析から低振動モードの正確な中心波数を求め、OH伸縮振動モードの波数に対してプロットした。異なる励起中心波数における結果を加えたものが図 3(c)である。OH伸縮振動モードが高波数側

へシフトするほど低振動モードは低波数側へシフトしていることが分かった。密度汎関数法による量子化学計算結果から、BA二量体の場合、 100 cm^{-1} 付近には分子間変角振動モードと分子間伸縮振動モードの二つのラマン活性モードが存在する。観測された低振動モードを同定するため、OH伸縮振動モードと各々の低振動モードとの間のcubic anharmonicityの計算を行った。結果を表 1 に示す。分子間伸縮振動モードがOH伸縮振動モードと強く非調和結合していると考えられる。(II)、(III)、(IV)についても同様の実験を行った結果、全てにおいて量子ビートが観測されたため、同様の解析を行い相関図の物理的な意味を検討した。(I)と(II)で同様の結果が得られたため、Davydov分裂は相関図の要因ではないと考えられる。発表ではこれらについて詳しく議論する。

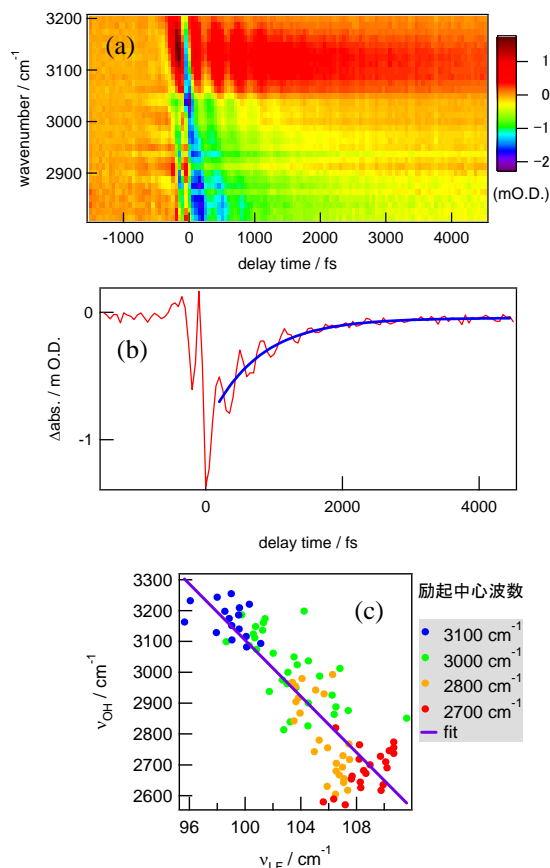


図 3. (a):四塩化炭素中におけるBA二量体(I)の波数分解ポンプ-プローブ信号、(b):(a)の 3000 cm^{-1} におけるポンプ-プローブ信号、(c):低振動モードの波数 (ν_{LF}) とOH伸縮振動モードの波数 (ν_{OH}) の相関図

表 1. cubic anharmonicity f_{ijk} の計算結果
1:dimer bend, 2:dimer stretch, 4:OH stretch
a) the unit is cm^{-1}

i	j	k	$f_{ijk}^{\text{a)}$
1	1	4	0.00
1	4	4	53.78
2	2	4	0.00
2	4	4	-202.98

¹K. Ohta and K. Tominaga, Chem. Phys., 341 (2007) 310. ²K. Heyne et al., J. Chem. Phys., 121 (2004) 902.