

1P076

1次元および2次元ラマン分光法による 水-ホルムアミド混合溶液系における分子間ダイナミクスの理論解析

(京大院・理¹, 分子研²) ○小野 純一¹, 谷村 吉隆¹, 斉藤 真司²

【序】水溶液中における分子間ダイナミクスの機構を分子レベルで詳細に解明することは、水溶液中での様々な化学現象を理解する上で重要である。特に、生体反応を含む水溶液中での多くの化学反応過程では、溶質と水分子との間に形成される水素結合が重要な役割を果たしており、溶質・溶媒間の水素結合を介した分子間ダイナミクスに関する知見は、水溶液中での化学反応を理解する上で不可欠である。

本発表では、水-ホルムアミド (FA) 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数値解析結果を報告する。FA はペプチド構造を持つ最も単純なモデル分子と見なすことができ、FA と水との混合溶液系は、ペプチドと水との間の分子間ダイナミクスを理解する上で重要な系である。また、最近純粋な FA の2次元ラマンシグナルが実際に実験で観測された[1]。一般に、2次元ラマンシグナルには系の非調和ダイナミクスに関する情報が多く含まれるため、その解釈にはシミュレーションによる理論解析が必要である。したがって、我々は純粋な FA の2次元ラマンシグナルを解析し、さらにその水溶液系への拡張を行った。本研究では、水・FA 間の水素結合を介した相互作用による構造変化や分子間ダイナミクスの微視的機構を、ラマンシグナルの観点から詳細に解析することを目的とした。

【計算】純粋液体および5種類の異なる混合比の水溶液に対して分子動力学計算を行った。1次元ラマンシグナルに対応する3次応答関数の数値解析には、主に瞬間基準振動解析 (INM) を用いた。一方、2次元ラマンシグナルに対応する5次応答関数の数値解析には、INM および平衡・非平衡分子動力学法 (hybrid MD) を用いた。

【結果と考察】図1にINMによる混合溶液の1次元ラマンスペクトルを示す。純粋なFAのスペクトルには、平衡振運動に由来する2つのピークが約100 cm^{-1} と約220 cm^{-1} に存在する。このうち約220 cm^{-1} のピークに由来するモードは、C=O基の *cis* 位置にあたるNH基の水素原子が主に変位する局在化した平衡振モードである。混合溶液のスペクトルには、このFAの寄与が強く現れている。これは水と比較してFAの分極率の異方性が大きいためである。混合溶液のスペクトルと、各純物質のスペクトルを単純に混合比で重ね合わせたスペクトルと

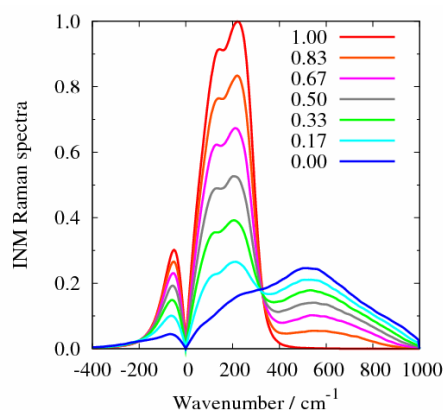


図1. FA水溶液の1次元ラマンスペクトル (図中の数字はFAのモル分率を表す.)

の差を評価したところ、約 250 cm^{-1} の領域に顕著なスペクトルの変化が生じた。これは、溶質・溶媒間の水素結合を介した相互作用により、FA の平衡振動に由来する約 220 cm^{-1} 近傍のスペクトル密度が red shift するためである。

図 2 に hybrid MD による純粋な FA の 2 次元ラマンシグナルを示す。我々の計算結果は、前述の実験結果と定性的に一致した[1]。特徴的なピークとして、対角線上の正のシグナルと、 t_2 軸上に沿った負のシグナルが観られる。INM による解析の結果、分極率の非線形項を介した平衡振動のカップリングにより、対角線上 ($t_1=t_2=100 \text{ fs}$) に正のシグナルが現れることが明らかになった。また、hybrid MD による解析の結果、 t_2 軸上の負の応答は、 $t_2 < 50 \text{ fs}$ の領域では平衡振動に起因し、 $t_2 > 250 \text{ fs}$ の領域では主に平衡振動と並進運動の非調和的なカップリングに起因することが明らかになった。

図 3 に hybrid MD による混合溶液（混合比 1:1）の 2 次元ラマンシグナルを示す。1 次元ラマンと同様、シグナルには FA の寄与が強く現れている。周波数領域において、INM の結果と hybrid MD の結果を比較すると、両者のスペクトルには顕著な違いが観られた。したがって、混合溶液では、溶質・溶媒間での水素結合による非調和ダイナミクスがシグナルに強く現れていることが明らかになった。

また、溶液中において、FA の存在により水の運動がどのような影響を受けるか解析するために、5 次応答関数の水成分に着目した。図 4 に 2 次元ラマンシグナルの t_2 軸断面の水成分を示す。純水では、水分子間の並進運動に由来する非調和ダイナミクスにより、 $30 \text{ fs} < t_2 < 150 \text{ fs}$ の領域に負の応答が現れる[2]。FA の混入に伴い、この領域の負の応答は著しく減少している。したがって、溶液中において、FA の存在により水分子の非調和的な並進運動が弱められていることが明らかになった。

2 次元分光法では、混合したことによるスペクトルのピークシフトに関する情報だけでなく、異なるモード間の結合強度の混合比依存性に関する情報も得ることが可能である。発表では、上記の解析結果に加えて、モードカップリングの混合比依存性についても詳細に議論する予定である。

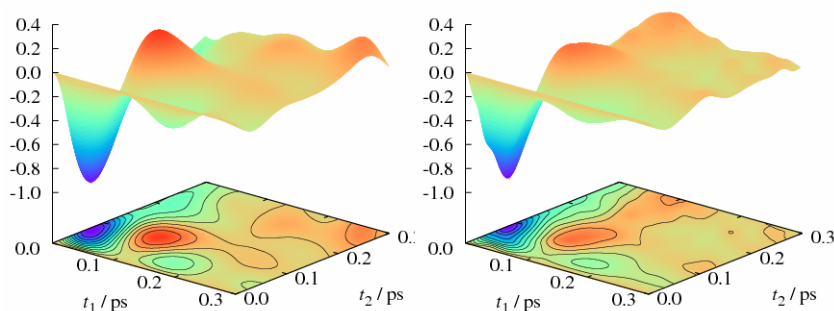


図 2. 純粋な FA の
2 次元ラマンシグナル

図 3. 混合比 1:1 の
2 次元ラマンシグナル

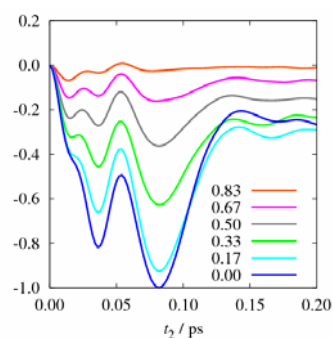


図 4. t_2 軸断面図の水成分
(数字は FA のモル分率)

【参考文献】

- [1] Y. L. Li, L. Huang, R. J. D. Miller, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **128**, 234507 (2008).
 [2] S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **125**, 084506 (2006).