

アミドおよびアシド水溶液の水素結合ダイナミクス

(千葉大院融合科学¹, 東大院工²)○城田 秀明¹, 牛山 浩²

【緒言】

近年の著しいレーザー技術の発展により、フェムト秒領域の分子ダイナミクスを測定することが可能になった。しかしながら、ポリマー溶液・液体のフェムト (10^{-15}) 秒領域のダイナミクスに関する報告は数が少なく¹⁻⁴⁾、不明な部分が多い。フェムト秒領域のダイナミクスには、分子間振動ダイナミクスが含まれるため、ポリマーと溶媒などの分子間相互作用の影響が顕著に現れる。ポリマー溶液ダイナミクスへの純粋な科学的興味からその分子ダイナミクスを理解するのみではなく、ポリマー溶液の特異な相互作用を理解する上でも、ポリマー溶液の超高速ダイナミクスを明らかにすることは大変重要である。これまでに、私たちは、フェムト秒ラマン誘起カー効果分光(Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy: RIKES)により、ポリアクリルアミド (PAAm) 水溶液¹⁾、ポリビニルピロリドン水溶液²⁾、液体ポリエチレングリコール³⁾ について、超高速分子ダイナミクスにおけるポリマーとモノマーの違いを明らかにしてきた。特に、水素結合が影響する振動ダイナミクスには興味深い違いが現れ、ポリマー水溶液ではモノマー水溶液に比べ、水素結合の振動モードが高振動数側にシフトすることを明らかにしている。そこで、本研究では、ポリマーとモノマーの違いだけでなく、オリゴマーに注目し、モノマーからポリマーへの遷移を明らかにすることを目的として研究を行なった⁵⁾。

【実験】

フェムト秒 RIKES の装置は既に報告されているデザイン⁶⁾ に基づいて作製したものであり⁷⁾、装置応答時間は半値幅で約 30 フェムト秒である。RIKES による測定実験は、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ で行った。試料を Figure 1 に示す。Am2 と Am3 以外のサンプルは市販のものを用いた。Am2 と Am3 は定法に従い、ジエチルグルタレート、トリエチル 1,3,5-ペンタントリカルボキシレートより合成した。水溶液の濃度は、アミド基もしくはアシド基が 3.0 M になるように調整した。サンプル水溶液は、散乱を避けるために、 $0.20 \mu\text{m}$ の PTFE フィルターでろ過した。

【結果と考察】

Figure 2 にアミド水溶液およびアシド水溶液のカー効果の時間軌跡を示す。 $t=0$ のスパイクは、電子の応答によるシグナルであり、それ以降の時間軌跡は、核の運動に相当するものである。アミド水溶液では、約 300 fs ごとに周期的な谷があり、それはアミドの分子量が大きくなるほど顕著になることが分かる。

Figure 3 の低振動数領域の RIKES スペクトルは、RIKES による測定で得られた時間軌跡をフ

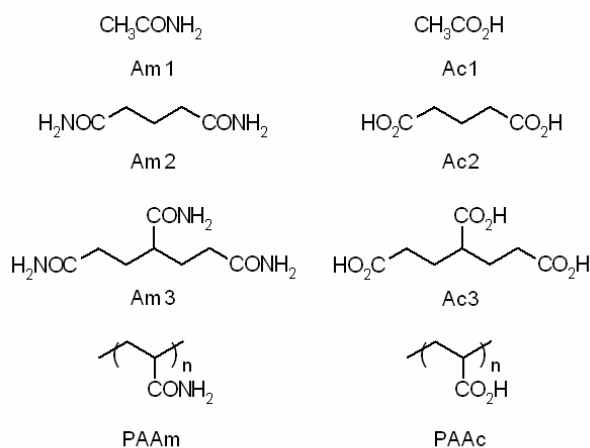


Figure 1. Structures of amides and acids.

ーリエ変換することによって得られたスペクトルであり、低振動数領域の偏光解消ラマンスペクトルに相当する。液体・溶液の分子間振動スペクトルは非常に幅広であり、約 $1-300\text{ cm}^{-1}$ の周波数領域にある。また、Figure 3 のスペクトルは、純粋な分子間振動ダイナミクスに注目するために、ピコ秒以上の分子の回転的なダイナミクスの寄与を取り除いている。

アミド水溶液のカーの時間軌跡に見られた 300 fs 周期の谷は、約 90 cm^{-1} のピークに相当し、量子化学計算などによって $\text{NH}\cdots\text{O}$ の水素結合によるものと帰属し、アミド基一つに対して少なくとも二つの水分子を考慮に入れることにより、振動スペクトルを再現することが明らかになった。また、興味深いことに、このバンドのピークは分子量が大きくなるほど、高振動数領域側にシフトしていくことが明らかになった。アシド水溶液についても、低振動数領域の分子間振動に相当するブロードなスペクトルのピークは、アシドの分子量が大きくなるほど、高振動数領域側にシフトする。つまり、アミドと水もしくはアシドと水の水素結合は、分子量が大きくなるほど、強くなることを意味している。量子化学計算によるアミドおよびアシドの電荷分布やノーマルモードの計算などから、この分子間振動モードの分子量依存性は電子の誘起的な効果によるものではなく、疎水性のポリマー主鎖が長くなったことによって生じる疎水性相互作用による効果が現れているものと考えられる。

【参考文献】

- (1) H. Shirota, E. W. Castner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12877.
- (2) H. Shirota, E. W. Castner, Jr., *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 034904.
- (3) H. Shirota, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 7053.
- (4) N. T. Hunt, A. A. Jaye, A. Hellman, S. R. Meech, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 100.
- (5) H. Shirota, H. Ushiyama, Submitted.
- (6) D. McMorro, W. T. Lotshaw, G. A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1988**, *24*, 443.
- (7) H. Shirota, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 044514.

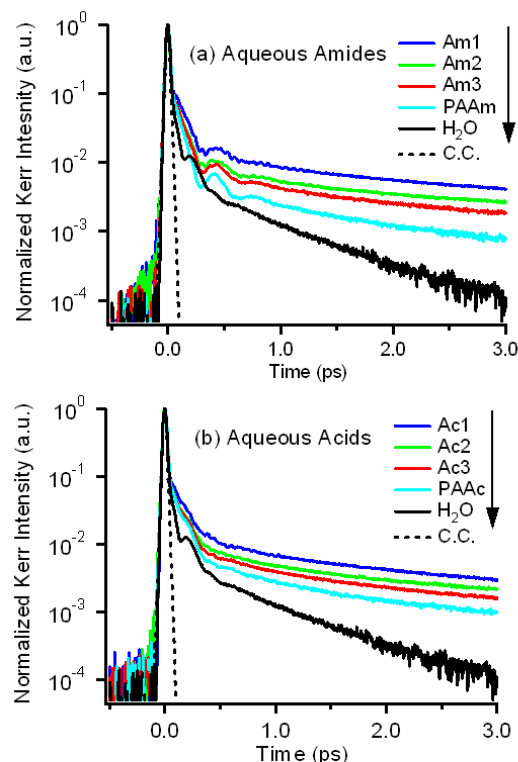


Figure 2. Kerr transients for aqueous solutions of (a) amides and (b) acids together with water.

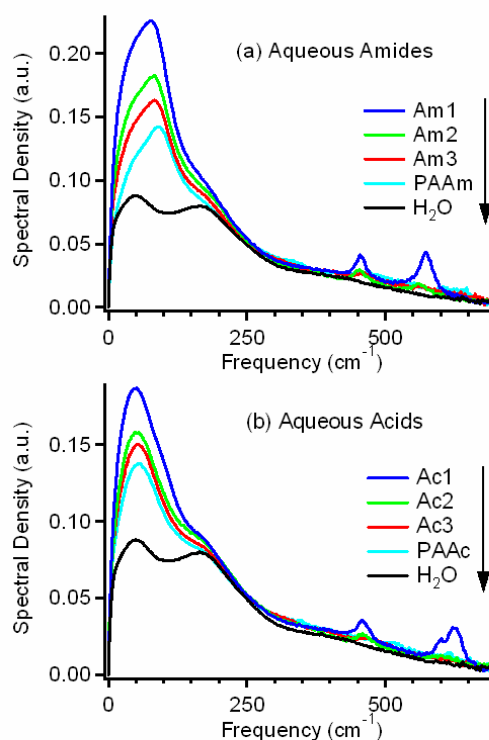


Figure 3. Kerr spectra for aqueous solutions of (a) amides and (b) acids together with water.