

4D02

ハイパーラマン分子近接場効果の選択律と溶質-溶媒間多極子相互作用

(東大院・理[†]、NCTU 分子科学研究所[‡]) ○島田林太郎[†]、濱口宏夫^{†,‡}

【序】 筆者らが発見した「ハイパーラマン分子近接場効果」とは溶液中の全トランス β -カロテンの共鳴ハイパーラマン (RHR) 散乱において、溶質分子の近傍に存在する溶媒由来のハイパーラマン(HR)散乱が増強されて観測される現象である。筆者らはこの現象を溶媒分子と溶質分子の分子間振電相互作用によって説明している[1,2]。この現象はプローブとなる溶質分子の近傍に存在する分子のみから選択的に、その構造とダイナミクスを敏感に反映した振動スペクトル情報を引き出し得るため、これまでにない新たな局所空間分解分光法を生み出す可能性を秘めている。本発表では、溶質-溶媒分子間振電相互作用の起源を明らかにすることを目的に、増強される溶媒分子振動の選択律を検討した結果を報告する。さらに得られたスペクトルから溶質近傍溶媒分子の情報 (配向や距離など) を評価する可能性について議論する。

【実験】 光源は cw モード同期 Ti:sapphire 発振器 (Spectra Physics, Tsunami) を用いた。出力光の中心波長は 810 nm、繰り返しは 82 MHz、パルス幅は約 3 ps である。発振器から出力されたパルス光をフィルターにより減光し励起光とした。この光をレンズを用いて試料に集光し、試料中で発生する HR 散乱光を 90 度散乱配置でカメラレンズを用いて集光した。ハイパーラマン散乱光と励起光をフィルターで分離した後、散乱光を分光器に導入し、CCD カメラで検出した。励起光強度は試料位置で 300 mW とした。純溶媒の HR スペクトルを差し引く事でバルク溶媒由来の HR 散乱の影響を取り除いた。試料は、全トランス β -カロテンのベンゼン溶液及び重ベンゼン溶液 (0.1 mM) を用いた。

【結果と考察】 図 1 に(a) β -カロテンのベンゼン溶液 (赤線) 及び重ベンゼン溶液 (青線) の RHR スペクトルと (b) それらの差スペクトルを示す。差スペクトル中では溶質由来のバンドはちょうど打ち消し合い、増強された溶媒の HR バンドのみが正負のピークとして明瞭に観測された。図 1 (b) 中の上向き(正)のピークはベンゼン、下向き(負)のピークは重ベンゼン由来の HR バンドである。純溶媒の赤外吸収、ラマン散乱及び HR スペクトルとの比較により差スペクトル中に観測された各バンドの帰属を行った。各バンドの対称種を図 1(b) 中に示す。赤外活性振動のほか、ラマン活性振動の多くが増強効果を受けていることが明らかとなった。シクロヘキサン溶液/重シクロヘキサン溶液でも同様の比較を行い、以下に挙げる傾向を見いだした。i) 赤外活性振動は増強される ii)非全対称ラマン活性振動も増強される iii)全対称ラマン活性振動は増強効果を受けないか非常に弱い iv)赤外不活性 HR 活性振動は増強効果を受けないか非常に弱い。次に分子間振電相互作用の機構を用いて、これら選択律が現れる理由について考察した。

筆者らはこれまで、溶質の電子状態が溶媒の基準振動により変調を受けること（分子間振電相互作用）で溶媒の HR 散乱が増強されることを説明してきた[1,2]。ここで溶質-溶媒間の相互作用として溶質の多極子と溶媒の多極子間の相互作用を仮定すると、溶媒分子の振動により変調を受けた溶媒の多極子モーメントが溶質の電子（多極子）遷移モーメントと相互作用し、溶質の電子状態を混合すると考えられる。

特に双極子-双極子相互作用を考えると、分子間振電相互作用を引き起こす振動は溶媒の永久双極子を変調するような振動、つまり溶媒の赤外活性振動であると結論される。また、双極子-四重極子相互作用を考えると、ラマン活性振動が増強効果を得ていることも説明できる。

ベンゼンの各基準振動による永久双極子、永久四重極子の変化量を Gaussian03 を用いて量子化学計算により求め、溶媒の HR 散乱の増強の大きさの比を見積もった結果を図 1 (c, d) に示す。ここで、HR 散乱強度は振電相互作用の大きさの二乗に比例するため、それぞれの多極子の変化量の二乗をプロットしている。また、溶媒と溶質分子は完全にランダム配向であることを仮定した。計算結果は観測結果をよく再現したことから、分子間振電相互作用の起源となる分子間相互作用は、溶質-溶媒間多極子相互作用でよく記述されると結論した。

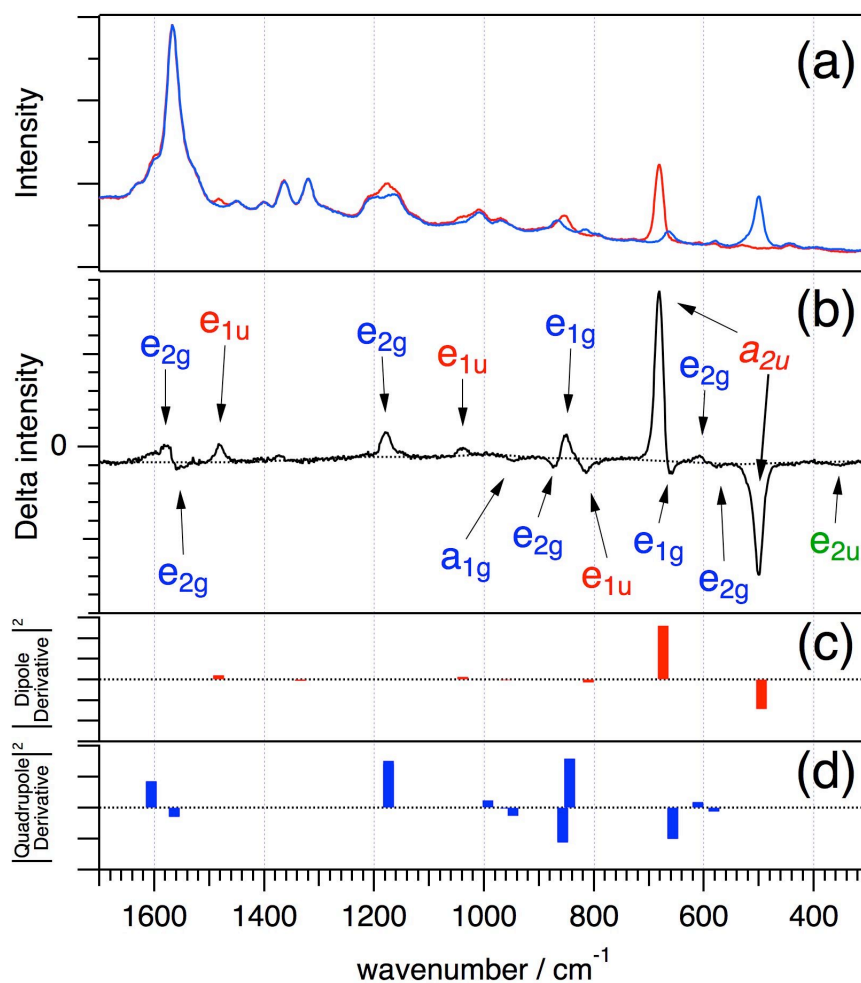


図 1 (a)全トランス- β -カロテン/ベンゼン溶液の共鳴ハイパーラマンスペクトル。溶媒はベンゼン（赤線）および重ベンゼン（青線） (b)差スペクトル。各バンドの対称種を図中に示す。赤字は赤外活性振動、青字はラマン活性振動、緑字は赤外・ラマン不活性 HR 活性振動を表す。(c)双極子-双極子相互作用から予測される溶媒の HR 散乱の増強効果の大きさ。(d)双極子-四重極子相互作用から予測される増強効果の大きさ。

[1] R. Shimada, H. Kano, H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **129**, (2008) 024505.

[2] R. Shimada, H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **134**, (2011) 034516.

超臨界溶液における溶媒和の置換基効果： エチレン誘導体の振動ラマン測定とその理論的解析

(広島大自然セ¹, 広島大院理²) ○加治屋 大介¹, 齋藤 健一^{1,2}

【序】我々は、超臨界流体中における引力・斥力相互作用を、振動ラマン分光で研究している[1-6]。近年は、超臨界溶液系において、極性の異なる溶質分子での溶質-溶媒間引力・斥力エネルギー[2]、溶媒和の三次元構造[3]、Xe 溶媒中での大きな引力エネルギー[4]を報告してきた。本研究では、3種のエチレン誘導体(図1)を溶質とし、C=C伸縮振動のラマンスペクトルを超臨界CO₂, CHF₃中で測定した。また、溶質-溶媒間に作用する引力・斥力エネルギーの密度依存性を the perturbed hard-sphere 理論で解析した。その結果、溶質分子にフェニル基が置換すると、溶媒-溶質間に最大20倍にもおよぶ引力エネルギーが発生することが明らかとなった[5,6]。

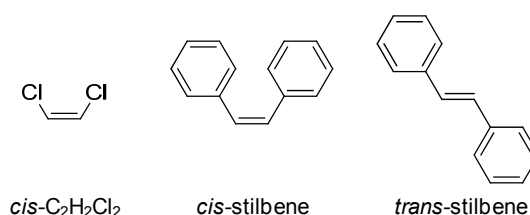


図1. 本研究で用いた溶質分子(エチレン誘導体)

【実験】振動ラマンスペクトルは、自作の高圧セル、DPSS レーザー(波長532 nm)、フォトンカウンティング法を用いた自作装置[1]で測定した。溶液の濃度は、溶質のモル分率 4×10^{-3} とした。温度は、換算温度 $T_r = T/T_c = 1.02$ の等温条件とした。超臨界流体の密度は、換算密度 $\rho_r = \rho/\rho_c = 0.1 \sim 1.7$ の範囲で変化させた。

【結果・考察】図2に、3種のエチレン誘導体のC=C伸縮振動バンドのピーク位置を示す。この結果は、流体の密度増加とともに、ピーク位置が低波数にシフトすることを示している。また、シフト量には顕著な置換基効果が観測されている。すなわち、フェニル基を有すると最大で20倍シフト量が増加する。特に trans-stilbene のシフト量は、既報の50の系である超臨界流体中での振動スペクトルと比較しても極めて大きく、その値は水素結合系の振動ラマン・赤外分光で観測されたシフト量に匹敵する[6]。

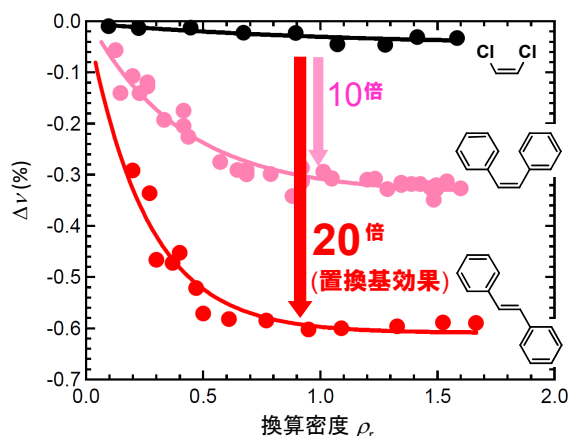


図2. 超臨界 CHF₃ 中における3種の溶質分子のC=C伸縮振動の振動数変化。横軸は、溶媒の超臨界流体の密度を示している($\rho_r = \rho/\rho_c$)。

置換基効果を the perturbed hard-sphere 理論[7]を用い、引力・斥力シフトに分離し、考察した。図3は、超臨界CO₂を溶媒とした、各溶質の引力シフトの密度依存性である。3つの溶質全てにおいて、密度の増加とともに引力シフトが増加している。また、

trans-stilbene は 8 倍, *cis*-stilbene は 5 倍, *cis*-C₂H₂Cl₂ は 1.5 倍程, 引カシフトが斥カシフトより大きいことも明らかとなった。

次に, *cis*-stilbene と *trans*-stilbene を比較し, 立体構造における引カ効果を検証した。図 3 より, *trans* 体は *cis* 体より 1.5 倍大きい引カシフト量をもつことがわかる。この結果は, 両溶質ともに 2 つのフェニル基を有するが, その立体構造により引カシフトが大きく異なることを示している。すなわち, *cis* 体では 2 つのフェニル基間に立体障害があるが,

trans 体にはその立体障害がない。従って, 立体障害がなく溶媒和サイトが豊富な *trans* 体で大きな引カシフトが観測され, 立体障害により溶媒和サイトが少ない *cis* 体では引カシフトが小さくなることが明らかとなった。また, ラマンシフトの解析より, 溶質分子の再近接における溶媒の局所密度を求めた。その結果, *trans* 体最近接の局所密度は, *cis* 体の局所密度より 1.5 倍高い値を示した。この結果は, 分子内に立体障害がなく, 溶媒和サイトが豊富な *trans* 体では, 溶媒和する分子数が増えたことを定量的に示している。

最後に, 極性の異なる流体中での引カシフトを考察する。図 4 で, 赤印は超臨界 CO₂ ($\mu = 0\text{D}$), 青印は超臨界 CHF₃ ($\mu = 1.7\text{D}$) 中での引カシフトである。溶媒の極性の

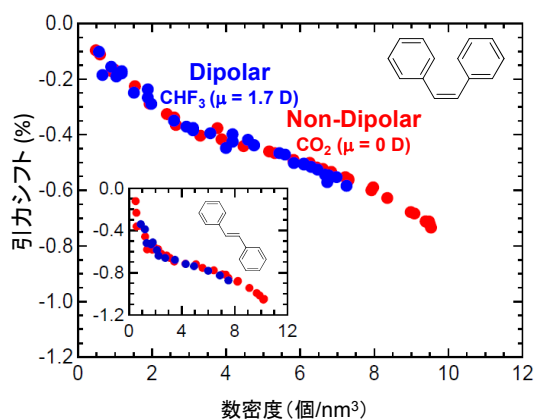


図 4. 超臨界 CO₂ 中(赤丸)と CHF₃ 中(青丸)における引カシフト量の密度依存性

大きな違いにもかかわらず, 結果が一致している。この現象を考察するために, 溶質-溶媒間における分散力, 誘起双極子, 双極子-双極子相互作用による引カエネルギーを計算した。その結果, 分散力が誘起双極子, 双極子-双極子相互作用より 10 倍大きかった。これは, フェニル基への引カエネルギーの主成分は分散力であることを示している。また, 分散力は CO₂ と CHF₃ 中において同程度と見積もられた。従って, 極性が大きく異なる両溶媒で, 同様に大きな引カシフトが観測されたと判断される。

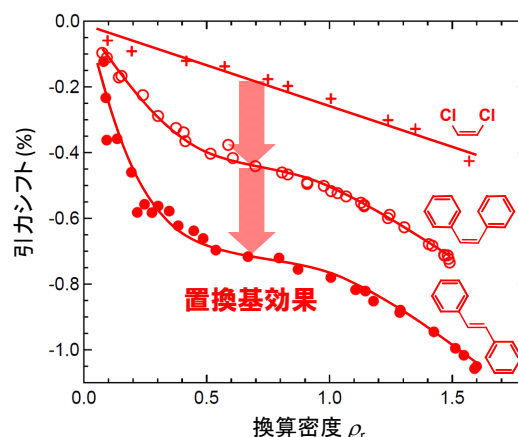


図 3. 3 種のエチレン誘導体の引カシフト量 (溶媒: 超臨界 CO₂, 温度: $T_r = 1.02$)

文献:

- [1] K. Saitow et al., *Chem. Phys. Lett.* **368**, 209 (2003).; *J. Phys. Chem. A* **108**, 5770 (2004).; *J. Chem. Phys.* **122**, 104502 (2005).; *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2801 (2006).
- [2] D. Kajiya, Y. Mouri, and K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7980 (2008).
- [3] D. Kajiya and K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **113**, 13291 (2009).
- [4] D. Kajiya and K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **114**, 8659 (2010).
- [5] D. Kajiya and K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **114**, 16832 (2010).
- [6] D. Kajiya and K. Saitow, *J. Chem. Phys.* **134**, 234508 (2011).
- [7] M. R. Zakin and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **85**, 2376 (1986).

4D04

溶質電荷に対する水の静電応答の微細構造と微視的水和構造変化
(九大理) ○久保田陽二, 秋山良

【序】

溶質分子に対する水の誘電応答は、分光スペクトル、電子移動反応や溶質の水和自由エネルギーの計算と密接に関連する重要な物理量である。一般的に連続誘電体を用いた溶媒和効果の見積もりは行なわれており、多くの場合、巨視的な電場を用いた実験に基づく巨視的な誘電率と線形応答が仮定されている。しかし、溶質のサイズが溶媒分子と同程度の場合、溶媒を連続誘電体で近似する正当性は疑わしい。また反応に関わる局所的な電場は水の微視的な配向に敏感であり、巨視的な一様電場では想定されていない大きな電場変化が存在する。実際、分子論的描像に基づいた溶質と溶媒モデルによる水の応答（図1）は幾つかの方法で計算されており、溶質イオンの電荷に対して強い非線形性を示す事が知られている。ただし溶質電荷が $\pm e$ を超えた時に、積分方程式理論を用いた理論計算とシミュレーションによる数値計算では定性的に異なる結果が発表されている。前者の結果は線形応答よりも強い応答、後者の結果は誘電飽和というように逆の傾向を示している。



図1. イオン電荷 Q に応じて溶媒は分極する。

【数値計算】

多数の水分子の中に単一イオン分子を入れた系の分子動力学シミュレーションを行なった。修正エwald法を用いてイオン分子位置における水分子が作るクーロンポテンシャルを計算し、イオン電荷に対する溶媒の応答を求めた。またクーロンポテンシャルのイオン電荷微分およびポテンシャル揺らぎを計算し、溶媒の分極率を得た。具体的な計算条件を以下に示す。能勢-フーバー熱浴を用いて定温定積条件で計算を行ない、温度は 298K とした。粒子数密度は 298K における水の密度 (33.33 g/cm^3) に固定して粒子数を 32~1728 個に変化させた計算結果から、有限サイズ効果を十分に抑えられるように粒子数を定めた。水のモデルとして主に SPC/E モデルを用いた。また計算結果の検証のため、シミュレーションで標準的に使われている幾つかの水のモデル (SPC/E, SPC, TIPS, TIP3P, TIP4P, TIP4P-2005, TIP4P-i, TIP4P-ew) を用いた計算も行なった。

【結果と考察】

図2に分極率を与える物理量として、イオン電荷 Q に対する応答(溶媒が作るクーロンポテンシャル)の Q による微分値を示す。これはクーロンポテンシャルのゆらぎと一致する。連続誘電体モデルの結果(図2中の点線)はイオン電荷に対して一定値であるのに対し、分子動力学シミュレーションの結果はイオン電荷に対して非対称性、非線形性を示す。分極率の変化量は大きく、最小値と最大値は2倍以上も異なっている。 Q の小さい所($-e < Q < +e$)ではこれまでのシミュレーションの結果と同様な

傾向を示している。そして、 $Q \sim -e$ では強い誘電飽和の傾向が見られる。基本セルのサイズ依存性を調べた結果 $N=500$ 程度の粒子数で計算結果は収束しており、上述の相違が分子動力学シミュレーションの有限サイズ効果に起因するとは考えられない。従って、RISM理論やそれ以外の積分方程式理論を用いた再検討も必要となると考えられる。さらに今回の分子動力学計算の結果は誘電応答挙動に対して新しい描像を与える。即ち、溶媒の応答には微細構造があり、また誘電飽和挙動は $\pm 2.5e$ を超えると急に無くなり線形応答に近づく事もわかった。⁽¹⁾ イオン周りの動径分布関数及び水和殻解析を行なった結果、溶媒の応答は第2水和殻程度までで概ね決定される事がわかった。イオン電荷がある程度の大きさになるとイオン近傍の溶媒和構造は概ね固定され、応答に劇的な変化が見られなくなる事が線形応答に近づく要因であろう。

溶媒応答の微細構造は水素結合ネットワークの切り替わり等、溶媒の配置構造の微視的变化に起因していると考えられ、計算結果が用いた水のモデルのポテンシャルに依存して敏感に変化する事も想定される。幾つかの標準的な水のモデルを用いてシミュレーションを行なった結果、どのモデルでも溶媒の応答にほぼ同様な微細構造が見られる事がわかった。⁽²⁾

参考文献

(1) Y. Kubota and R. Akiyama, J. Phys. Chem. Lett. **2**, (2011) 1588-1591.

(2) Y. Kubota and R. Akiyama, in preparation.

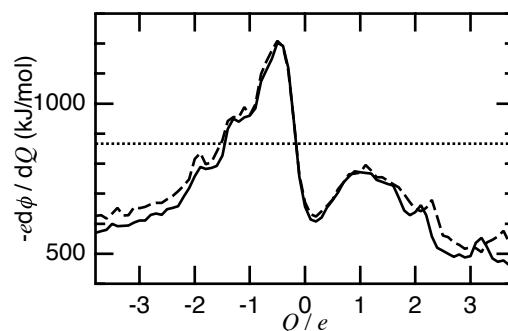


図2. 局所分極率の溶質イオン電荷依存性。実線：水分子数 $N=1000$ ，破線： $N=64$ 。点線：線形応答近似・連続誘電体モデル(ボルンモデル)。

楕円状ガウス波束を用いた水の準量子的分子動力学シミュレーション：
水素結合の組み換えに伴う核の量子揺らぎのメカニズム

(京大院・理) ○小野 純一, 安藤 耕司
ono@kuchem.kyoto-u.ac.jp

【序】純水中における水素結合 (HB) ダイナミクスを分子レベルで解明することは、水溶液中で起こる様々な化学現象を理解する上で重要である。そのため、純水を対象とした古典分子動力学 (MD) 法による理論的解析が近年活発に行われている。しかし、古典力学の枠組みでは HB ダイナミクスにおける「核の量子効果 (ゼロ点エネルギー等)」を適切に考慮することができない。そこで我々は、凝縮相における (比較的弱い) 核の量子効果を適切に導入した上で分子シミュレーションを実行し、その実時間・実空間量子ダイナミクスの微視的機構を解析するため、準量子的 (SQ) MD 法の開発を独自に行っている。本手法を純水へ適用し、対応する古典 MD の結果と比較することによって、水の HB ダイナミクスにおける核の量子揺らぎの重要性を検証・解析することが本研究の目的である。

【方法】我々はまず、量子波束の回転に関する不変性を保持した最も単純なモデルとして「球状ガウス波束 (SGWP)」のハートリー積を試行関数とし、時間依存変分原理を用いて SGWP の中心および幅の自由度に関するハミルトン正準方程式を導出することによって、SQMD 法の開発を試みた。次に、水の HB は強い方向性を持つことから量子波束の異方性を取り入れることが重要だと考え、量子波束の回転に関する不変性を保持した「楕円状ガウス波束 (EGWP)」に基づいた新たな SQMD 法の開発を行った。本手法では、量子波束の中心の自由度に加え、量子波束の幅に対応した分散共分散行列に関するハミルトン正準方程式を導出することによって、量子波束の異方的な揺らぎを記述することが可能になった。水の経験的ポテンシャル関数として flexible SPC モデル [1] を採用して、EGWP および SGWP に基づいた SQMD 法をそれぞれ実行し、対応する古典 MD の結果と比較を行った。

【結果と考察】主要な結果を以下に要約する。(詳細に関しては当日議論を行う予定である)。

- (1) 酸素水素 (OH) 間の動径分布関数の計算結果を図 1 に示す。SQMD では主に水素原子の量子波束の広がりによって分子内共有結合に由来する 1st peak がブロードになり、実験結果 [2] と同様の傾向が再現された。また、局所的な HB 構造に対応した 2nd peak に着目すると、そのピーク強度は SGWP では古典と同程度であるのに対し、EGWP では古典と比較して著しく減少した。すなわち、量子波束の異方性が局所的な HB 構造に影響を及ぼすことが明らかになった。
- (2) SGWP では、水の分子間相互作用の中でも特に重要なクーロン相互作用が古典 MD と (事実上) 等価になるため、主に分子内相互作用に由来したゼロ点エネルギー (ZPE) のみが量子効果として導入されるのに対し、EGWP では分子間および分子内相互作用に由来した ZPE が共に導入される。特に

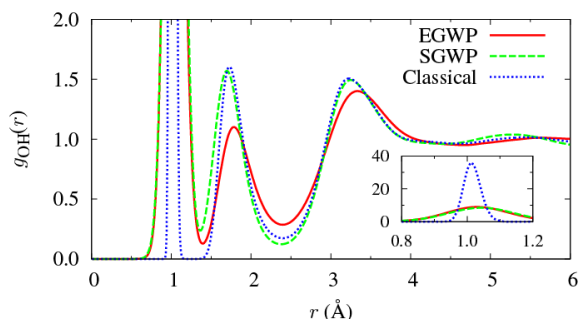


FIG. 1. Oxygen-hydrogen radial distribution functions for liquid water. The inset shows the close-up of intramolecular contributions.

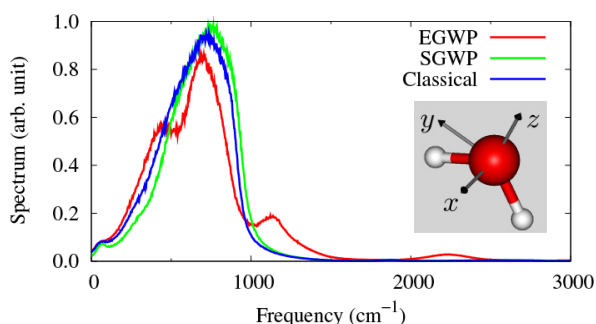


FIG. 2. Power spectra of angular velocities corresponding to the out-of-plane librational motions around the molecular y -axis defined in the inset.

後者では、クーロン相互作用に由来した分子間 ZPE と、OH 間伸縮振動の非調和性に由来した分子内 ZPE が互いに競合することが明らかになった。これは、虚時間経路積分 MD 法による過去の結果 [3,4] とコンシステントである。

- (3) 赤外線形吸収スペクトルを計算した結果、SGWP では球状の量子波束が等方的に収縮する振動運動に由来した赤外吸収バンドが約 4500 cm^{-1} に現れたが、このような明確なバンドは赤外線形吸収スペクトルの実験結果[5]には観られないため、SGWP モデルを水に適用する妥当性を精査する必要性が生じた。一方、EGWP ではこの赤外吸収バンドが消失した。
- (4) HB による束縛回転運動 (librations) に着目し、その振動状態密度の解析を行ったところ、EGWP では水分子の面外方向の束縛回転運動 (out-of-plane librations) の高周波数側に SGWP や古典では得られない振動モードが生じることが明らかになった (図 2)。すなわち、量子波束の異方的な揺らぎが面外方向の束縛回転運動に影響を及ぼすことが明らかになった。
- (5) 局所的な HB 数の揺らぎに着目し、その時間相関関数[6]を計算した結果、SGWP では古典より遅い減衰を示すのに対し、EGWP では古典より速い減衰を示した (図 3)。これは、前者では分子内 ZPE (OH 間伸縮振動の非調和性により有効結合長が伸び、水分子の双極子モーメントが増大する効果をもたらす) が支配的であるのに対し、後者では分子内 ZPE と分子間 ZPE との間で競合が発生するためである。また、HB 数のパワースペクトルを計算した結果、古典系と量子系の両者において $1/f$ スペクトルが得られた (図 3)。
- (6) EGWP モデルの SQMD を用いて、HB の組み換え反応が起こる前後における量子波束の時間発展を調べた。ある水分子の HB 供与体 O^*H^* に着目し、始状態 $\text{O}^*\text{H}^*\cdots\text{Oa}$ から終状態 $\text{O}^*\text{H}^*\cdots\text{Ob}$ へと HB の組み換え反応が起こるトラジェクトリーを取り出して平均を取ったところ、反応の中間状態 (symmetric bifurcated HB structure) [7] において、 H^* の量子波束に以下のような特徴がみられた。
 - O^*H^* 方向に局在化する (図 4 赤線)。
 - 面外方向および O^*H^* に垂直な面内方向に非局在化する (図 4 青線および緑線)。

【参考文献】

- [1] K. Toukan and A. Rahman, *Phys. Rev. B* **31**, 2643 (1985). [2] A. Soper, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 335206 (2007). [3] H. A. Stern and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **115**, 7622 (2001). [4] S. Habershon, T. E. Markland, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **131**, 024501 (2009). [5] J. E. Bertie and Z. D. Lan, *Appl. Spectrosc.* **50**, 1047 (1996). [6] R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **126**, 204107 (2007). [7] D. Laage and J. T. Hynes, *Science* **311**, 832 (2006).

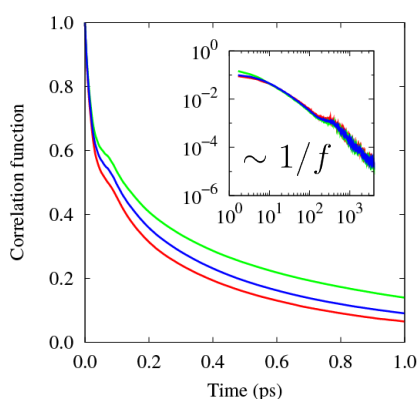


FIG. 3. Normalized autocorrelation functions of HB number fluctuations obtained from EGWP-SQMD (red line), SGWP-SQMD (green line), and classical MD (blue line) simulations. The inset shows the power spectra.

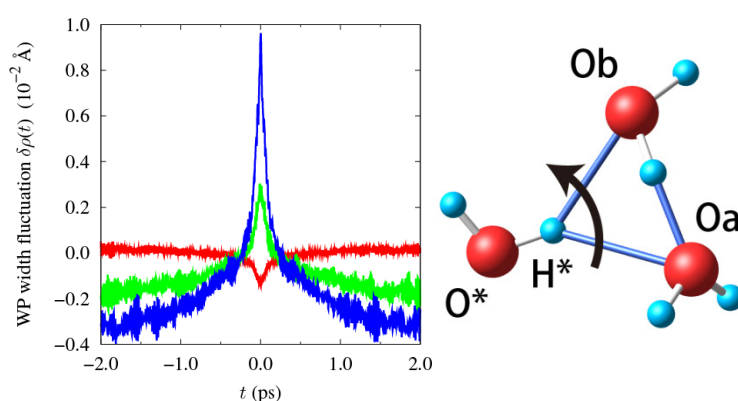


FIG. 4. Time evolutions of wave packet (WP) width fluctuations of H^* atom along the average HB exchange trajectory (left). The time origin ($t = 0$) corresponds to the symmetric bifurcated HB structure at the intermediate state of the HB exchange process (right). Note that the WP width fluctuation is defined as follows: $\delta\rho(t) = \rho(t) - \langle\rho\rangle_0$

Clay-PEO 系 Shake gel 中の水の構造とダイナミクス

(明治大院理工*, 東医歯大生材研**) ○森久保諭*, 関根由莉奈**, 深澤倫子*

【序】

粘土粒子とポリマーの混合物は、その特異な性質により工業製品や化粧品等として幅広い分野で応用され、近年様々な研究が行われている。特に、Laponite-poly(ethylene oxide) (PEO)水溶液は、特定の濃度領域において、せん断を加えるとゲル (Shake gel と呼ばれる[1]) を生成するという興味深い性質をもつため、注目されている。Shake gel の形成メカニズムを解明するためには、混合物の物性を知ることが重要である。しかし、Laponite-PEO 混合物は、粘土粒子-PEO-水の間の相互作用を伴う複雑なシステムであるため、混合物中の 90 %以上を占める水の構造や機能については、未だ不明な点が多い。本研究では、マイクロレオロジー法およびラマン分光法を用いて、Laponite-PEO 混合物中の水の構造変化を調べた。

【実験】

PEO 粉末 ($M_w = 300,000$) と Laponite 粉末をそれぞれ超純水に溶かし、原液を調製した。これらの原液を Laponite と PEO の重量%濃度の割合 W_L/W_P が 2-10、含水率が 97.550 ± 0.006 wt%となる比率で混合し、Laponite-PEO 水溶液を調製した。調製した水溶液に、Vortex Mixer を用いて、約 90 秒間せん断を加えた。全ての試料に対して、せん断前後にラマンスペクトルを測定し、 W_L/W_P 依存性およびゲル化前後の変化を解析した。ラマン分光測定には、日本分光製の分光器 NRS-3100 を用いた。また、マイクロレオロジー測定により、せん断前後のレオロジー変化を調べた。マイクロレオロジー測定では、粒径 1 μm の Polystyrene 粒子を試料中に分散させ、粒子のブラウン運動の軌跡の解析により、複素粘弾率を求めた。

【結果と考察】

マイクロレオロジー測定により、Laponite-PEO 混合物のせん断前後の粘弾性の変化を調べた結果、 W_L/W_P が 4 以上の試料では、せん断後に複素粘弾率の値が増加することが分かった。この結果より、 W_L/W_P が 4 以上の試料では、せん断により混合物のレオロジー特性が大きく変化し、ゲルが生成されることが分かった。この結果を基に、ゲル化前後の水の構造変化を調べるため、ラマン分光測定を行った。

Laponite-PEO 混合物中の水の構造を調べるため、 $2700-3800\text{ cm}^{-1}$ に存在する O-H 伸縮振動に注目してラマンスペクトルの解析を行った。O-H 伸縮振動の振動数領域には、複数のピークが重なって存在する。そこで、本研究では、バルク水のモデル[2, 3]に従い、5つのピーク(2999 cm^{-1} 、 3234 cm^{-1} 、 3413 cm^{-1} 、 3534 cm^{-1} 、 3633 cm^{-1} 付近のピーク)に分離して解析した。分離した5つのピークのうち、低振動数側のピーク(2999 cm^{-1} 、 3234 cm^{-1} 、 3413 cm^{-1} 付近のピーク)は、水素結合を形成する水分子に、高振動数側のピーク(3534 cm^{-1} 、 3633 cm^{-1} 付近のピーク)は、水素結合を形成しない水分子または、弱い水素結合を形成する水分子に起因するモードに帰属される[2, 3]。

解析の結果、面外 O-H 伸縮振動モード (3413 cm^{-1} 付近のピーク)の振動数の値は、 W_L/W_P 値の増加に伴って増加する傾向が得られた(Figure 1(a))。この結果は、混合物中の Laponite の割合の増加に伴い、水分子間の水素結合強度が減少することを示している。また、せん断による振動数の変化を調べたところ、 W_L/W_P の値が 4 以下の試料では、ほとんど変化を示さなかったが、 W_L/W_P の値が 5 以上の試料では、振動数が増加する傾向が得られた。この結果は、ゲル化により水素結合強度が減少することを示している。

さらに、水素結合の密度の変化を調べるために、水素結合を形成する水分子に起因するピーク (2999 cm^{-1} 、 3234 cm^{-1} 、 3413 cm^{-1} 付近のピーク)と水素結合を形成しない水分子に起因するピーク (3534 cm^{-1} 、 3633 cm^{-1} 付近のピーク)の面積比 I_{HB}/I_{NHB} の変化を解析した。解析の結果、 W_L/W_P 値の増加に伴い、 I_{HB}/I_{NHB} の値は増加することが分かった(Figure 1(b))。この結果は、混合物中の Laponite の割合が増加することにより、水素結合の密度が増加することを示している。また、せん断による I_{HB}/I_{NHB} の変化を調べたところ、 W_L/W_P の値が 5 以下の試料では、ほとんど変化を示さなかったが、 W_L/W_P の値が 5 以上の試料では、 I_{HB}/I_{NHB} 値が増加する傾向が得られた。この結果は、ゲル化により混合物中の水素結合密度が増加したことを示している。

以上の結果から、Laponite-PEO 混合物の組成比の変化およびゲル化が水の構造に影響を与えることが明らかとなった。これらの結果を基に、ゲル化に伴う混合物中の水の構造変化について議論する。

参考文献

- [1] Zebrowski, J.; Prasad, V.; Zhang, W.; Walker, L. M.; Weitz, D. A. *Colloids and Surface A* **2003**, 213, 189-197.
- [2] Sekine, Y.; and Ikeda-Fukazawa, T. *J. Chem. Phys* **2009**, 130, 034501.
- [3] Morikubo, S.; Sekine, Y.; Ikeda-Fukazawa, T. *J. Chem. Phys* **2011**, 134, 044905.

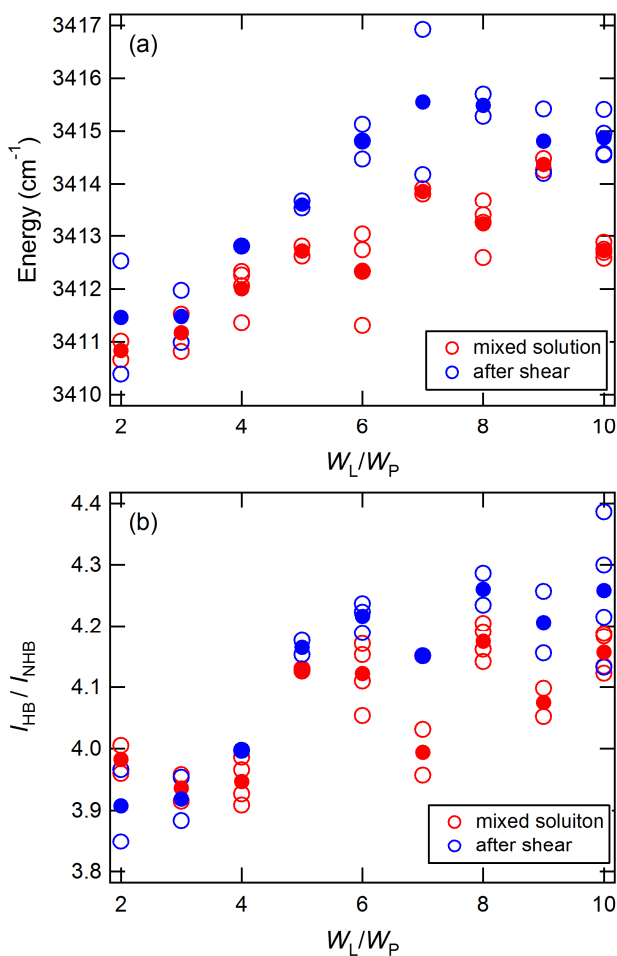


Figure 1: Composition dependence of (a) frequency ν_{oop} (HB), and (b) I_{HB}/I_{NHB} .

混合状態からみたエタノール水溶液の二重臨界点の存在可能性

(千葉大院・融合科学¹, 愛教大・教育²)○森田 剛¹, 森 彰宏², 西川 恵子¹

【序】水に対して、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、及び、*t*-ブチルアルコールは、常温常圧で任意の割合で均一混合する。この中で、エタノール水溶液はエタノールモル分率 0.4 付近で、混合状態における分子分布の不均一度を表す濃度ゆらぎが 0.8 程度の極大値を示すことが知られている^{1,2)}。この値は、理想混合での値(0.25)やメタノール水溶液(0.4程度)より大きい、1-プロパノールの 1/4 であるなど、より均一に近い混合状態であるとされている。このことから、水とエタノールは液体状態では常に巨視的には 1 相を形成すると考えられる。

混合に不均一を生じる一部の系では、混合エンタルピー変化 $\Delta_{\text{mix}}H$ や混合エントロピー変化 $\Delta_{\text{mix}}S$ により、混合ギブズエネルギー変化 $\Delta_{\text{mix}}G$ がゼロを切る状態点で液液相転移し、下部臨界点や上部臨界点が見られることが知られている。さらに、添加物濃度や圧力などの第三の軸を加えた三次元の相図では、下部臨界点と上部臨界点の連なり(臨界軌跡)が重なった二重臨界点の存在が考えられている。例えば、塩の添加物濃度を第三軸とした三次元相図では、塩の添加効果により、エタノール水溶液に二相分離状態が生じ、二重臨界点も複雑な挙動を示すことが明らかとなっている³⁾。これは、二次元的な温度と濃度軸に加え、塩濃度を加えた 3 次元相図により表現される。

通常、温度と濃度軸に加え、第三軸に圧力を加え、圧力効果によりどのように相挙動が変化するかに興味深い。エタノール-水系は、相平衡でタイプ I に分類されるため、相分離は起こらないとされている。本研究では、エタノール水溶液の混合状態の圧力依存性を解析し、構造のゆらぎの観点から下部・上部臨界点軌跡や二重臨界点の存在に関し検討した。臨界点付近で相転移に至る過程では、混合のゆらぎは二次転移的に大きな変化を伴うことが我々のアセトニトリル水溶液のゆらぎの研究から明らかとなっている⁴⁾。圧力依存性について、混合状態の特異的な変化が見られるか、との観点から実験と解析を行った。

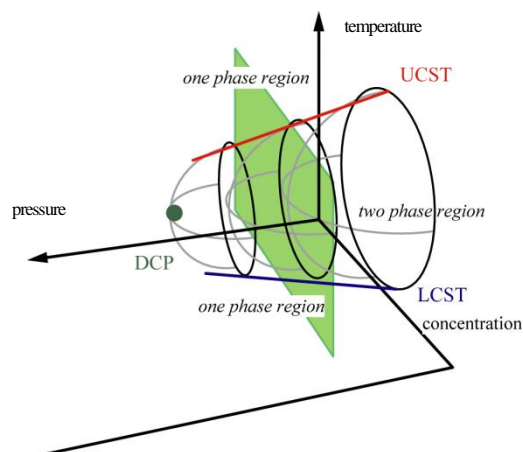


図 1 三次元的相図

第三軸は圧力軸であり、DCP が二重臨界点。

【実験】① 高圧試料セルの製作

室温から 100 °C の範囲で、50 MPa の耐圧性能を持つ。また、サンプルの交換や洗浄が簡便に行えるように、セル内部に段差や袋小路のない構造に設計されている。X線窓が設置された部品には高精度のテーパ加工を施し、本体とシール材なしにセットされる。X線窓材には単結晶ダイヤモンドを用いた。

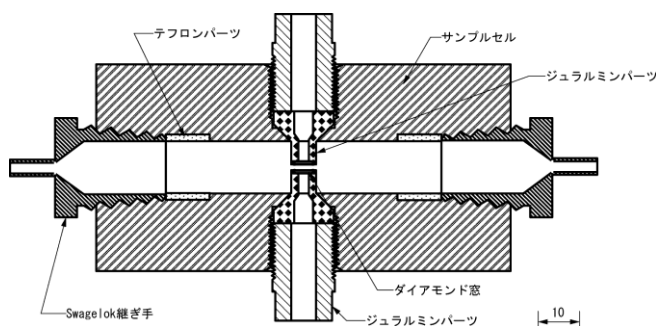


図 2 小角 X 線散乱用高圧試料セルの組み図

②小角 X 線散乱測定

高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設 Photon Factory にある BL-15A にて行った。絶対強度を得るため重要な X 線吸収係数は in situ 測定装置⁵⁾を用い同時測定にて取得した。試料温度を 25 °C で一定にし、試料(水, エタノール, エタノールモル分率 0.2, 0.4, 0.6) を HPLC ポンプで送り込み, 0.1, 10, 20, 30, 及び, 40 MPa に加圧して測定した。さらに, 温度依存性の解析のため, 0.1 MPa の常圧下にて, 温度を 25, 50, 及び, 75 °C と変化させ測定を行った。測定濃度は, 溶液の全濃度範囲をカバーするよう設定した。

得られた小角散乱強度をもとに, 濃度ゆらぎ, 密度ゆらぎ, 及び, Kirkwood-Buff パラメータを用いた各成分のゆらぎの算出⁶⁾を行った。

【結果と考察】 図 3 に散乱角ゼロにおける散乱強度 $I(0)$ の温度及び濃度依存性を示す。得られた散乱強度から, 等温圧縮率と部分モル体積の熱力学量⁷⁾を組み合わせ, 混合状態のゆらぎを解析した。図 4 に濃度ゆらぎの温度及び濃度依存性を示す。25 から 50 °C への温度変化でのゆらぎの増加は微小であるが, 50 から 75 °C への温度上昇で明らかな濃度ゆらぎの増加が観測された。

25 °C における圧力依存性に関しては, エタノールモル分率 0.4 付近では, 10 MPa でゆらぎが増加した。これは, 濃度ゆらぎ, 密度ゆらぎ, さらに, 各成分に分離した密度ゆらぎ全てのゆらぎ構造を表すパラメータで観測された。これ以外の圧力では, ほぼフラットな圧力依存性を示した。このため, 10 MPa 付近では, 特異的に水とエタノールの混合状態に偏りが生じ始め, 水分子とエタノール分子の局所的な分子分布が不均一となり, 相分離し始める前兆が出てきているため, 混合状態が不均一となりゆらぎが増大していると考えられる。

水-エタノール混合溶液は, 高温側でゆらぎが増加した。また, 10 MPa とエタノールモル分率 0.4 付近でゆらぎが特異的に増加した。したがって, より高温条件で測定すると, 10 MPa 付近で, さらにゆらぎが大きくなることが予想される。つまり, 図 1 に示された三次元的な相図で考えた場合, 昇温過程では下部臨界点の軌跡に接近するためゆらぎが増大し, 10 MPa で特異的にゆらぎが大きくなることから, この付近に二重臨界点の存在が示唆される。

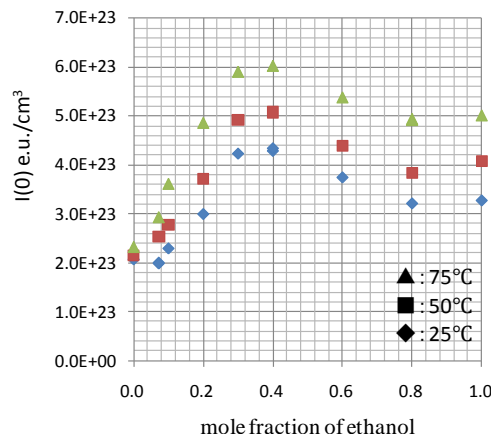


図 3 エタノール水溶液における $I(0)$ の温度と濃度依存性

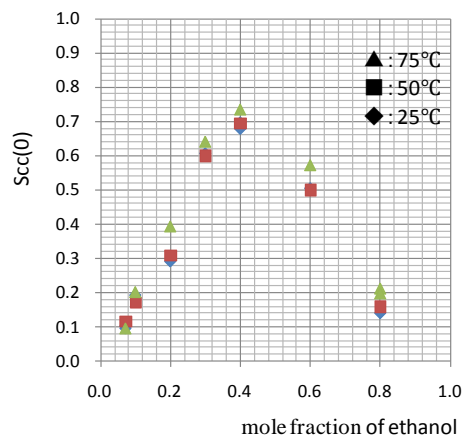


図 4 エタノール水溶液における濃度ゆらぎ $S_{cc}(0)$ の温度と濃度依存性

参照文献 [1] K. Nishikawa, T. Iijima, J. Phys. Chem. 97 (1993) 10824. [2] J. Hu, C.A. Haynes, A.H.Y. Wu, C.M.W. Cheung, M.M. Chen, E.G.M. Yee, T. Ichioka, K. Nishikawa, P. Westh, Y. Koga, Can. J. Chem. 81 (2003) 141. [3] D. Bagchi, A. Kumar, R. Menon, Physica A 384 (2007) 1. [4] K. Nishikawa, Y. Kasahara, T. Ichioka, J. Phys. Chem. B106 (2002) 693. [5] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, K. Nishikawa, J. Appl. Crystallogr. 40 (2007) 791. [6] K. Nishikawa, Chem. Phys. Lett. 132 (1986) 50. [7] D. Pecar and V. Dolecek, Fluid Phase Equilibria 230 (2005) 36.

軟 X 線吸収分光法によるメタノール水溶液の局所電子構造の解明

(分子研¹, 総研大²) ○長坂将成^{1,2}, 小杉信博^{1,2}

【序】メタノール分子は疎水性のメチル基と親水性のヒドロキシ基を持つため、液体メタノールやメタノール水溶液において、特徴的な水素結合ネットワークを形成することが知られている。実際、メタノールと水の混合比率が変化することにより、粘度などが変化することが知られていて、メタノールと水の間には強い相互作用が存在することが指摘されている[1]。これらの特徴を溶液中の分子の局所構造から明らかにするために、中性子散乱や X 線発光分光の研究が行われている[2]。それにより液体メタノールでは、メタノールが数個集まり、鎖状や環状のクラスターを形成するのに対して、メタノール水溶液では更に水を取り込んだクラスターが形成することが提案されている。しかし現状ではメタノール水溶液の局所電子構造は十分に理解されているとは言えない。

X 線吸収分光法は特定原子の局所電子状態を調べる方法であり、その時間スケールは数フェムト秒であり、溶液中の水素結合の再構成に要するピコ秒よりも速いため、溶液中の分子の構造をその場観測することが可能である。本研究では、炭素の K 吸収端の X 線吸収分光測定を様々な比率のメタノール水溶液で行うことにより、特に水溶液中のメタノール周りの局所電子構造を明らかにすることを目的とする。

【実験】実験は UVSOR-II の軟 X 線ビームライン BL3U で行った。透過法の X 線吸収分光測定用の液体セルを図 1(a)に示す。液体セルには 4 つの領域があり、それぞれを厚さ 100 nm の SiN_x メンブレンで分けている。領域 I は真空であり、ビームラインに接続している。領域 II と IV は常圧のヘリウムで満たしている。軟 X 線は I から II を経由して、液体薄層である領域 III で吸収されて、IV にあるフォトダイオードで検出される。軟 X 線を透過するために液体層は 1 μm 以下にする必要があり、図 1(b)に示すように SiN_x メンブレンの支持板に 100 μm の厚さのテフロンをスペーサーとして入れて、全体を圧縮することにより実現した[3]。また領域 II と IV のヘリウム圧を調整することにより、液体層の厚さ制御に成功した。軟 X 線吸収スペクトルは液体の存在しない状態(I_0)と液体の存在する状態(I)の強度から、 $\ln(I_0/I)$ の関係により求めた。また領域 II と IV に He で希釈したメタノールガスを流すことにより、メタノール分子の軟 X 線吸収分光測定を行った。

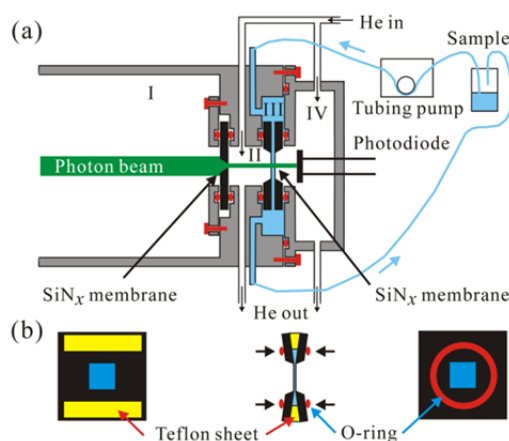


図 1. (a) 液体セルの模式図。(b) 液体層(III)の詳細。

【結果と考察】 図 2(a)に液体セルを利用した気体のメタノール分子のC-K 吸収端の軟 X 線吸収スペクトルを示す。288 eV と 289.5 eV のピークと共に幾つかの Rydberg 遷移が観測された。ここで過去の研究から、288 eV のピークは $\sigma^*(\text{O-H})$ 軌道への励起で、289.5 eV のピークは $\sigma^*(\text{C-H})$ 軌道への励起である[4]。図 2(b)に液体メタノールの軟 X 線吸収スペクトルを示す。他の液体分子のスペクトルと同様に σ^* への励起はブロードになり、Rydberg 遷移は見えなくなっている。また、 $\sigma^*(\text{O-H})$ 軌道のピークトップは高エネルギー側に 0.53 eV シフトしているのに対して、 $\sigma^*(\text{C-H})$ 軌道のピークは高エネルギーに半分以下の 0.20 eV しかシフトしていない。これは、メタノール同士はヒドロキシ基で水素結合をするため、O-H 部分の反発的な相互作用が大きいものに対して、メチル基同士の相互作用は小さいことが影響していると考えられる。なお、293 eV のピークは $\sigma^*(\text{C-O})$ 軌道への励起であり、メタノールの水素結合の影響を受けないため、液体でもほとんど変化していないと考えられる。

図 3 に異なるモル比率のメタノール水溶液のC-K 吸収端の軟 X 線吸収スペクトルを示す。モル比率が 1.0 は先ほどと同じ純粋な液体メタノールであり、モル比率が小さくなるほど水の割合が大きくなる。最初の $\sigma^*(\text{O-H})$ 軌道のピークに注目すると、水の割合が大きいほど低エネルギー側にシフトすることが分かる。また 2 番目の $\sigma^*(\text{C-H})$ 軌道のピークは、水の割合が大きくなるほど、高エネルギー側に新たな成分が増えることが分かった。メチル基は疎水性であるので、この成分は水分子の影響とは考えにくい。液体メタノールに比較して水とクラスター化することで、メチル基同士の相互作用（反発的）が増加しているという解釈が可能である。講演ではピークシフトなどの議論を行うことにより、メタノール水溶液の局所電子構造の変化について、より詳細に報告する。

[1] C. Corsaro et al., *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 10449.

[2] J.-H. Guo et al., *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 157401.

[3] M. Nagasaka et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **177** (2010) 130.

[4] K. R. Wilson et al., *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 10194.

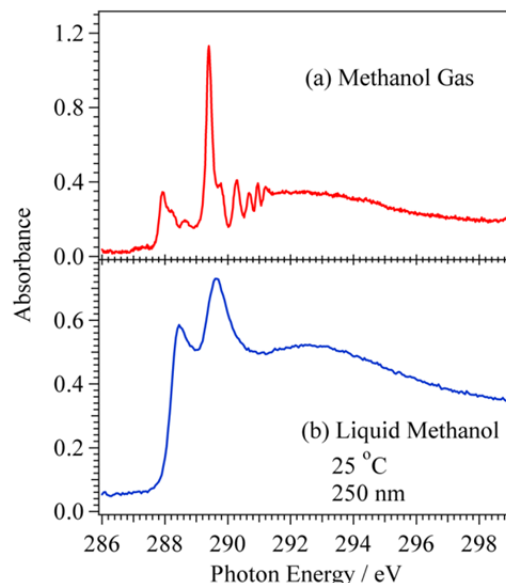


図 2. メタノール分子(a)と液体メタノール(b)のC-K 吸収端の軟 X 線吸収スペクトル。

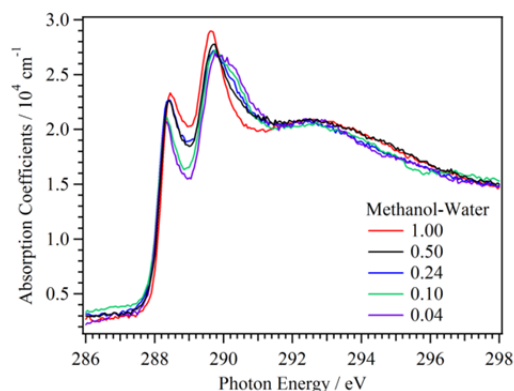


図 3. 異なるモル比率のメタノール水溶液のC-K 吸収端の軟 X 線吸収スペクトル。

周波数変調 AFM による
イオン液体－水混合溶液／電極界面に生じる層状構造の解析
(阪大院・基礎工) ○原田朋宏, 横田泰之, 今西哲士, 福井賢一

【序】イオン液体 (IL) を応用する上で重要な IL と固体の界面についての情報は X 線反射率測定, XPS, 走査プローブ顕微鏡, 理論計算等の様々な手法を用いて研究されてきた。これらの研究結果から, IL の電気化学系への応用には固液界面での IL の構造化を考慮する必要があることが分かってきた[1]。最近, 我々は典型的な IL (BMIM-TFSI, (図 1(a))と BMIM-BF₄, (図 1 (b)))と, 高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板またはマイカ基板との固液界面に, IL による層状構造が形成されることを周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いた直接観察により明らかにした[2]。FM-AFM は 2005 年に液中での原子分解能が達成されて以来[3], pN オーダーの微小な力を検出・制御できる装置として注目されている。界面で観察された層状構造は IL のサイズに近いステップの高さを有しており, またその構造は安定であった。

本研究ではこの層状構造の解明を目指し, 水と任意の割合で混和する IL である BMIM-BF₄ を用いて, IL-水混合溶液/HOPG の界面についてモル分率を変化させながら界面構造を FM-AFM 観察した。

【実験】実験には, JEOL 社製 FM-AFM JSPM5200 (電気化学仕様) を用いた。HOPG は実験直前に劈開し, すぐに溶液を滴下した (図 2)。カンチレバーは背面金コートの Si 製カンチレバー (PPP-NCHAuD, NanoSensors, バネ定数 40 N/m) を用いた。BMIM-BF₄ (関東化学製, 図 1(b)) を純水 (Milli-Q water) と混ぜて溶液とした。

【結果と考察】図 3 に IL と水の混合溶液中での HOPG との界面の FM-AFM によるトポグラフィー像 (凹凸像) とエネルギー散逸像を示す。トポグラフィー像は表面形状を反映した像であるのに対し, エネルギー散逸像は振幅を一定に保つためにカンチレバーに与える電圧 (仕事量) を反映した像になっている。液中でのエネルギー散逸像の起源は必ずしも明確になっていないが[4], 観察している物質の種類や物性, AFM 探針周辺の環境が影響していると考えられる。図 3(a)で見られるのが我々がこれまで報告した IL による層状構造であるが同時に測定したエネルギー散逸像 (図 3(i))と見比べると, ステップを挟んだテラス間でエネルギー散逸量が変化せず同じ種類の表面であることが推定される。つまり, 純粋な IL 中であっても, IL のイオンペアのサイズに相当する層の数が場所によって異なることがわかる。IL のモル分率が $0.19 \leq \chi_{IL} < 1$ の範囲 (図 3(b)~(d), (j)~(l))では, $\chi_{IL} = 1$ のときと同様の層状構造が観察され, エネルギー散逸像にはコントラストの違いは見られなかった。

一方で $\chi_{IL} = 0$ のとき (図 3(h), (p)), つまり純水中で HOPG の表面を観察した場合も, ステップを挟んだテラス間でエネルギー散逸量は変わらなかった。IL を少量加えた希薄溶液 ($0.005 \leq \chi_{IL} \leq 0.01$)中で測定すると (図 3(f), (g), (n), (o)), 表面に IL 由来の吸着物などは観察されるが, エネ

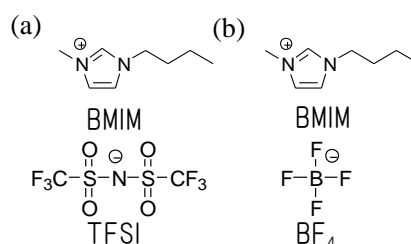


図 1. イオン液体の構造

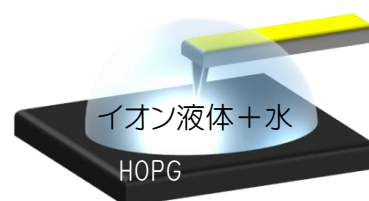


図 2. 実験の模式図

ルギー散逸像においてステップを挟んだテラス間ではそのエネルギー散逸は変化しないことがわかる。つまり、この濃度範囲ではほとんど HOPG 表面が露出していると考えられる。

しかし、さらに IL の量を増やした $\chi_{IL} = 0.05$ のときには (図 3(e), (m)), ステップを挟んだテラス間においてエネルギー散逸量がはっきりと変化している。この濃度より高い濃度と低い濃度でコントラストが見られなかったことを考えると、このテラス間のコントラストの差は IL の層状構造の第一層目と HOPG の表面の違いを反映していると考えられる。つまり IL の層状構造形成が始まる臨界濃度は $\chi_{IL} = 0.05$ 付近に存在することが示唆された。バルクではこの濃度付近でイオン液体間の相互作用やイオン液体同士の凝集を示唆する実験結果が報告がされている[5, 6]。

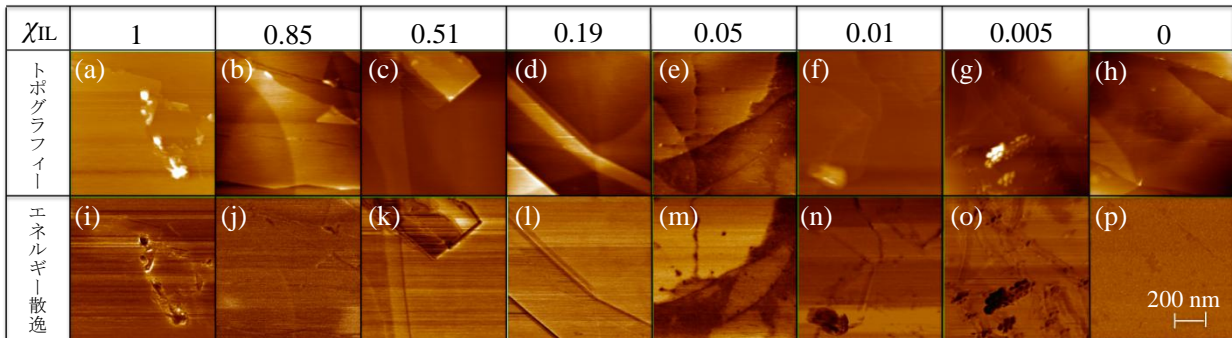


図 3. 各モル分率における FM-AFM による界面トポグラフィ像とエネルギー散逸像

以上のような表面観察による議論に加え、FM-AFM で探針を基板方向に接近させた時の周波数シフトの距離に対する変化 (フォースカーブ) を図 4 に示す。周波数シフトは一般的には斥力が正、引力が負に対応する。IL の濃度変化に伴って、フォースカーブの傾きやプロファイルの変化が観察された。発表ではこれらについての詳細も議論を行う。

本研究は、最先端・次世代研究開発支援プログラムの助成を受けたものである。

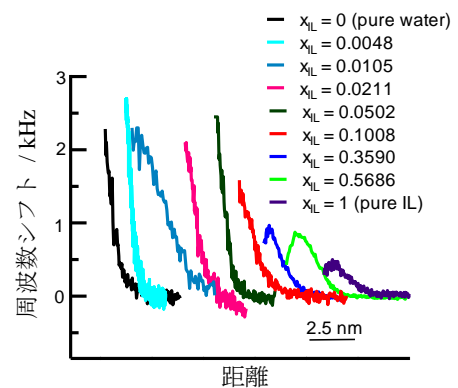


図 4. バルクから基板にアプローチする時の IL 混合溶液/HOPG 界面におけるフォースカーブ

【参考文献】

- [1] F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund and S. Z. E. Abending, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1724, (2010)
- [2] Y. Yokota, T. Harada, and K. Fukui, *Chem. Commun.* **46**, 8627, (2010).
- [3] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 034101, (2005)
- [4] K. Umeda and K. Fukui, *Langmuir*, **26**, 9104, (2010).
- [5] H. Katayanagi, K. Nishikawa, H. Shimozaki, K. Miki, P. Westh and Y. Koga, *J. Phys. Chem. B.* **108**, 19451, (2004)
- [6] I. B. Malham, P. Letellier and M. Turmine, *J. Phys. Chem. B.* **110**, 14212, (2006)

4D10

赤外非線形分光法による水溶液中における金属錯体の振動ダイナミクスの研究

(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォト², JST さきがけ³)

○相川京子¹, 田山純平², 伴野元洋², 太田薫^{2,3}, 富永圭介^{1,2}

【序】 溶質分子の振動スペクトルは溶質 - 溶媒間相互作用を反映し、周囲の溶媒構造やそのダイナミクスの情報を含む。特に、振動数揺らぎは周囲の環境の変化に敏感で、その時間相関関数は溶媒構造のダイナミクスを反映する。我々は、赤外超短パルスを用いた非線形分光法により、水素結合性溶媒中における溶質分子の振動数揺らぎについて調べてきた。¹⁻³ その結果、振動数揺らぎの時間相関関数は 100 フェムト秒以下の速い減衰と、数ピコ秒の遅い減衰で特徴づけられることを明らかにした。また、遅い減衰には溶媒依存性があり、水素結合ネットワークによる溶媒の構造揺らぎに由来すると考察した。

本研究では、軽水、および重水中の $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ (以降 NR と略す) の NO 伸縮振動のダイナミクスの温度依存性 (283 - 313 K) を観測した。NR は振動エネルギー緩和 (VER) が遅いため、広範な時間スケールの分子運動についての知見を得ることができる。本研究では、ポンプ - プローブ分光法を用いて VER と異方性減衰の時定数を、二次元赤外分光法 (2D-IR) を用いて振動数揺らぎの時間相関関数を観測した。

【実験】 チタンサファイア再生増幅器の出力から光パラメトリック増幅および差周波発生によりサブピコ秒の中赤外パルス光を得た。赤外ポンプ - プローブ測定では、得られた中赤外パルスを2つに分け、ポンプ光とプローブ光とした。2D-IR では、中赤外パルスを3つに分け、そのうち2つをポンプ光、1つをプローブ光とした。ここで、2つのポンプ光間の遅延時間をコヒーレンスタイム (τ)、2つ目のポンプ光とプローブ光間の遅延時間をポピュレーションタイム (T)、プローブ光と信号間の遅延時間を t と定義し (図1)、2D-IR 信号の T 依存性から振動ダイナミクスを議論する。用いたパルスの中心波数は NR の NO 伸縮振動のピーク波数付近 (1880 cm^{-1}) とした。

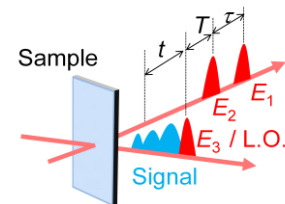


図1 2D-IR におけるコヒーレンスタイム τ 、ポピュレーションタイム T および t の定義。

【結果と考察】 図2に、293 Kにおける軽水および重水中の NR の NO 伸縮振動の吸収スペクトルを示す。中心波数および半値全幅には温度依存性が見られなかった。

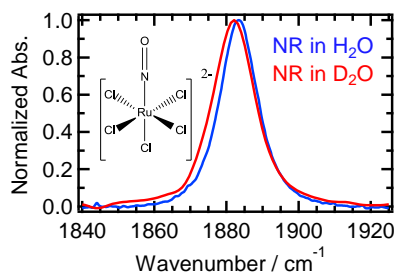


図2 293 K における両溶媒中の NR (図中の錯体) の NO 伸縮振動の吸収スペクトル。

表1 ポンプ - プローブ分光法から得た VER, 異方性減衰の時定数

Temp.	T_1 / ps		T_R / ps	
	in H ₂ O	in D ₂ O	in H ₂ O	in D ₂ O
283 K	7.9 ± 0.2	32.6 ± 3.1	23.7 ± 1.2	38.4 ± 4.5
293 K	7.7 ± 0.1	30.8 ± 3.6	20.1 ± 3.8	30.8 ± 6.9
303 K	7.3 ± 0.1	29.0 ± 3.3	13.5 ± 0.7	22.4 ± 3.2
313 K	7.0 ± 0.1	28.4 ± 3.2	12.8 ± 0.8	19.4 ± 3.5

表 1 にポンプ - プロブ分光法から得た VER の時定数(T_1)および異方性減衰の時定数(T_R)を示す。各温度における重水中の VER 時間は、軽水中に比べ 4 倍大きく約 30 ピコ秒であった。軽水では 1600 cm^{-1} 付近に H-O-H 変角振動および 2000 cm^{-1} 付近に変角振動と衝振運動の結合音のモードが存在し、励起された NO 伸縮振動モードからのエネルギー受容モードになると考えられる。したがって、軽水中では重水中よりも VER が速くなると考えられる。

また、VER 時間は温度上昇に伴い両溶媒中で 10% 減少した。これは、温度上昇に伴い熱的に活性化された水分子の運動による NR の NO 伸縮振動モードへの摂動の増加を示していると考えられる。

図 3(a) に 293 K における軽水中の NR について測定した $1840 - 1920\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲における 2D-IR 信号を示す。 ω_1 は τ , ω_3 は t のフーリエ変換に相当し、それぞれ励起時、検出時の振動数を意味する。正負の信号はそれぞれ $\nu = 0-1$, $\nu = 1-2$ 遷移に対応する。 T が小さいとき、励起時・検出時の振動数はほぼ一致するため、信号は対角方向に伸びた楕円形である。 T が大きくなるとともに、溶質周りの環境の変化を受けて励起時と検出時の振動数の相関が失われていき、信号は真円へと近づく。信号形状の時間変化は、信号の稜線の傾き (Center Line Slope ; CLS) から定量化でき、これは振動数揺らぎの時間相関関数に比例する。

図 3(b) に CLS を T に対してプロットした図を示す。CLS の T 依存性は 2 つの指数関数の和で再現され、その時定数は軽水中で 0.16, 1.3 ピコ秒、重水中で 0.63, 2.4 ピコ秒であった。今回得られた結果のうち、大きい時定数はこれまでに報告されていた振動数揺らぎの時間相関関数の遅い減衰と近い値であった。この系においても、水素結合ネットワークによる溶媒の構造揺らぎが 1 - 2 ピコ秒の時間スケールで進行すると考えられる。

講演では、信号をさらに詳細に解析した結果も合わせ、温度変化および溶媒の同位体置換をふまえながら溶質の振動に及ぼす溶媒のダイナミクスについて議論する。

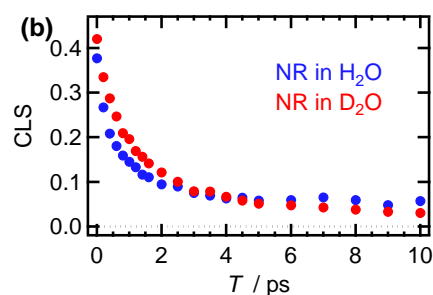
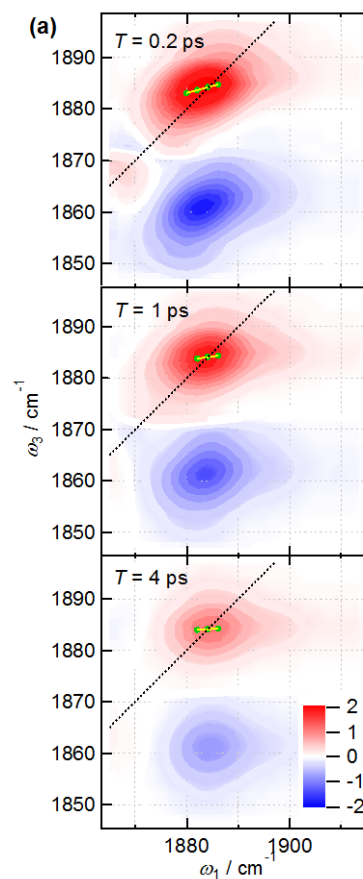


図 3 (a) 293 K における軽水中の NR の $1840 - 1920\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲における 2D-IR 信号。緑点は ω_1 で切り出したときのピーク、黄線は緑点を結んだ直線を表し、その傾きが CLS。 (b) 両溶媒中の NR の 2D-IR 信号から得た CLS の T に対するプロット。

¹ K. Ohta, H. Maekawa, S. Saito, and K. Tominaga, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5643 (2003).

² K. Ohta, H. Maekawa, and K. Tominaga, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1334 (2004).

³ J. Tayama, A. Ishihara, M. Banno, K. Ohta, S. Saito, and K. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **133**, 014505 (2010).