

1D20

非線形赤外光法による水溶液中における疎水性分子の 振動ダイナミクスに関する研究

(神戸大院理¹, 神戸大分子フォト²) 奥田真紀¹, 太田薫², 富永圭介^{1,2}

Vibrational Dynamics of Hydrophobic Molecules in Aqueous Solution Studied by Nonlinear Infrared Spectroscopy

(Graduate School of Science¹, Molecular Photoscience Research Center², Kobe Univ.) Masaki Okuda¹, Kaoru Ohta², Keisuke Tominaga^{1,2}

【序】水溶液中において、水分子は水素結合により局所的な3次元の水素結合ネットワーク構造を形成している。水素結合は室温程度の熱運動で絶えず生成・解裂を繰り返しているため、水素結合ネットワーク構造は揺らいでいる。この構造揺らぎは水溶液中の溶質の様々な性質に対して影響を与える[1]。溶質の振動状態は周囲の環境の変化に対して敏感であるために、溶質の振動ダイナミクスには周辺の溶媒分子の局所的な構造やダイナミクスが反映される。我々は非線形赤外分光法を用いて、水溶液中における溶質分子の振動ダイナミクスの研究を行ってきた[2]、プローブ分子としては N_3^- や SCN^- などのイオンを用いてきた。一方で、疎水性水和に代表される様に、疎水基周辺の水素結合ネットワーク構造は親水基周辺とは異なると考えられる。本研究では、 $-\text{SCN}$ を振動プローブとして導入した 2-ニトロ-5-チオシアナト安息香酸(NTBA)を溶質として用いた。(図1)これらの分子は水溶液中ではイオンであるが、振動プローブは電気的に中性であるために、振動プローブがイオンである場合と比較を行うことで疎水基周辺の振動ダイナミクスに関する知見をえることが期待できる。本研究では、赤外ポンプ-プローブ分光法を用いて振動エネルギー緩和(VER)と回転緩和を、二次元赤外(2D-IR)分光法を用いて振動数揺らぎを観測した。

【実験】チタンサファイア再生増幅器の出力を用いて光パラメトリック増幅および差周波発生により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パルス光を2つに分け、ポンプ光とプローブ光とした。2D-IR測定ではパルス光を3つに分け、2つをポンプ光、1つをプローブ光とした。2D-IR測定では、図2に示す様に各パルス光の間に遅延時間(T , ϑ)を設け、2D-IR信号の T 依存性から振動数揺らぎに関する議論を行うことができる。

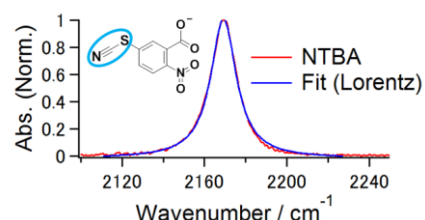


図1. NTBAのFT-IRスペクトル。図中に本研究で用いたNTBAを示す。青丸で囲んだ部分の振動モードを観測した。

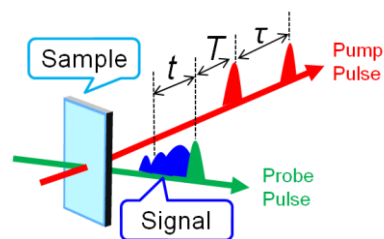


図2. 2D-IR測定における各遅延時間(T , ϑ)の定義。

【結果と考察】図 1 に H₂O 中における NTBA の SCN 反対称伸縮振動モードの定常吸収スペクトルを示す。この吸収ピークはローレンツ関数でフィッティングすることができ、中心波数は 2169.1 cm⁻¹であった。

図 3 に SCN 反対称伸縮振動モードの v=0-1 間における NTBA のポンプ-プローブ信号を図 3(上)に、異方性減衰曲線を図 3(下)に示す。それぞれ単一の指数関数でフィッティングすることができ、0.78 ps の VER の時定数と 3.1 ps の回転緩和の時定数が得られた。

図 4(上)に 2D-IR 分光法により測定した NTBA の 2D-IR スペクトルを示す。ある時刻における溶質の振動数 $\omega(T)$ の平均振動数 ω_{avr} からのズレである溶質の振動数揺らぎ($\Delta\omega = \omega(T) - \omega_{avr}$)は、振動数-振動数時間相関関数(FFTCF ; $C(T) = \langle \Delta\omega(T)\Delta\omega(0) \rangle$)により特徴づけられ、FFTCF から溶質周辺の局所的な水のダイナミクスに関する情報を得ることができる。2D-IR スペクトルの対角方向に対する傾き(CLS)の T 依存性から FFTCF を求めることができる。2D-IR スペクトルから求めた CLS を遅延時間 T に対してプロットしたものを図 4(下)に示す。この減衰曲線は 2 つの指数関数と定数項の和 ($C(T) = \Delta_0^2 + \Delta_1^2 \exp(-T/\tau_1) + \Delta_2^2 \exp(-T/\tau_2)$)で表すことができた。既に報告されている D₂O 中における SCN の FFTCF との比較から[2]、NTBA の FFTCF には定数項が存在することが分かった。これは溶質の多くの立体構造による不均一な環境、あるいは数ピコ秒よりも遅い水のダイナミクスが存在することを示していると考えられる。

我々は既に-N₃を振動プローブとして導入した 2 種のアミノ酸誘導体の結果を報告しており[4]、講演ではこれらの結果と本研究で得られた結果を合わせて議論する。

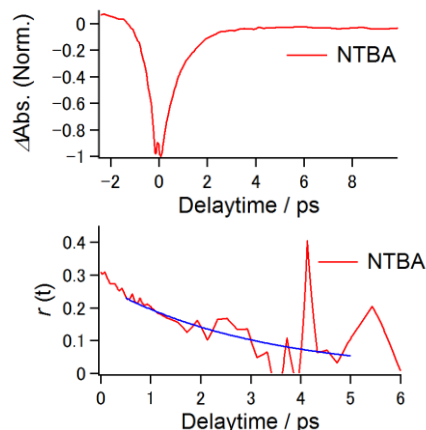


図 3. (上) v=0-1 間における NTBA 水溶液のポンプ-プローブ信号。(下) v=0-1 間における NTBA 水溶液の異方性減衰曲線。

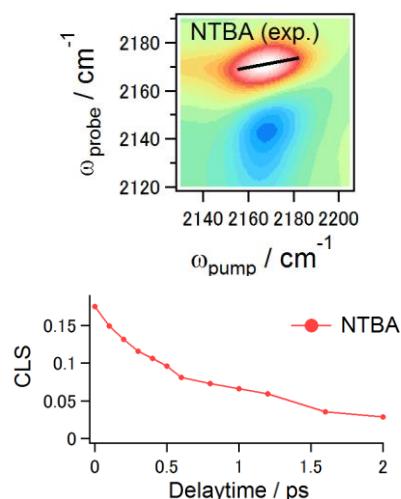


図 4. (上) 2D-IR 分光法により測定した NTBA 水溶液の 2D-IR スペクトル。スペクトル中の黒線は CLS を示す。(下) 遅延時間に対する CLS の傾き。 $C(T)$ 中の各パラメータは以下の通りである。 $\Delta_0 = 0.2 \text{ ps}^{-1}$ 、 $\Delta_1 = 3.0 \text{ ps}^{-1}$ 、 $\tau_1 = 0.08 \text{ ps}$ 、 $\Delta_2 = 1.2 \text{ ps}^{-1}$ 、 $\tau_2 = 0.9 \text{ ps}$

1. I. Ohmine, H. Tanaka, *Chem. Rev.*, **93**, 2545 (1993)
2. K. Ohta, Jumpei Tayama, Sinji Saito, Keisuke Tominaga, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1982 (2012)
3. V. Lenchenkov, C. She, T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19990 (2006)
4. 奥田 真紀、太田 薫、富永 圭介、分子科学討論会 2012、 2D202