2P038

二次元赤外分光法による
水溶液中における非イオン性振動プローブ分子の動的挙動

(神戸大院・理[1], 琉球大・理[2], 神戸大・分子フォト[3], 分子科学研究所[4])

○奥田真紀[1], 東雅大[2],太田薫[3], 斉藤真司[4], 富永圭介[1,3]

The Dynamics of Non-ionic Molecules in Aqueous Solution Studied by Two-dimensional Infrared Spectroscopy

(1.Graduate School of Science, Kobe Univ., 2. Department of Chemistry, Biology and Marine Science, Univ. Ryukyu, 3.Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ., 4.Institute for Molecular Science)

○Masaki Okuda[1], Masahiro Higashi[2], Kaoru Ohta[3], Shinji Saito[4], Keisuke Tominaga[1,3]

【序】水溶液中では、溶質分子周辺に 3 次元的に広がる水素結合ネットワークの構造揺らぎの影響を受けて、溶質分子の分子振動の振動数は揺らいでいる。そのため、溶質分子の振動数揺らぎには、溶質分子周辺の水のダイナミクスおよび溶質-溶媒間相互作用に関する情報が反映される。水溶液中で進行する化学反応や種々の緩和過程の理解において、これらの知見は非常に重要である。これまで、我々は、水溶液中における N_3^-や SCN^-などのイオン性振動プローブ分子の振動数揺らぎを赤外 3-パルスフォトンエコー法により調べてきた[1]。一方、疎水性水和に代表されるように、疎水基周辺にはクラストレート状の水和構造が形成されていると考えられており、疎水基周辺の水のダイナミクスおよび溶質-溶媒間相互作用の解明が期待されている。

そこで、本研究では、ベンゼン環に振動プローブ部位としてチオシアノ基（-SCN）を導入した 2-ニトロ-5-チオシアナト安息香酸（NTBA）を溶質分子として用いた（**図 1**）。この分子の振動プローブ部位は非イオン状態であるため、先行研究との比較から、疎水基周辺の水のダイナミクスおよび溶質-溶媒間相互作用に関する知見が得られると期待できる。本研究では、二次元赤外（2D-IR）スペクトル測定および分子動力学（MD）シミュレーションを用いた理論計算を行い、水溶液中における溶質分子の振動数揺らぎを詳細に調べた。

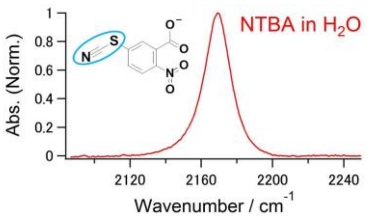

図 1. H_2O 中における NTBA の FT-IR スペクトル。図中の左上に NTBA の分子構造を示す。青丸で囲んだ部分の CN 伸縮振動モードを観測した。

【実験および計算方法】2D-IR 分光測定では、中赤外パルス光を 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 番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）と定義した（**図 2**）。ある T において、τをスキャンしながら試料から発せられたエコー信号を測定し、得られた信号をフーリエ変換することで、2D-IR スペクトルを得た。

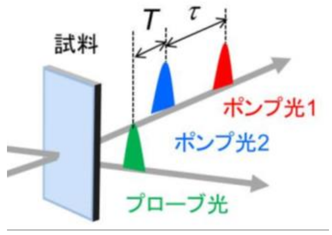

図 2. 2D-IR 測定におけるコヒーレンスタイムτおよびポピュレーションタイム T の定義。

また、理論計算では、平衡状態における NTBA 水溶液に対して 1 ns（NVT 条件 : 300 K、1.0 g / cm^3）の MD 計算を行い、得られたトラジェクトリーの解析を行った。

【結果と考察】**図 1** に H_2O 中における NTBA の CN 伸縮振動モードの赤外吸収スペクトルを示す。この吸収バンドの中心波数は 2169.3 cm^{-1}、半値全幅は 17.3 cm^{-1} であった。**図 3(a)**に H_2O 中における NTBA の 2D-IR スペクトルを示す。ω_{pump} と ω_{probe} はそれぞれ 1 番目のポンプ光照射時の振動数とプローブ光照射時の振動数を表している。2D-IR スペクトルは、T だけ離れた異なる 2 つの時刻における振動数 ω_{pump} と ω_{probe} の間の相関図である。2 つの振動数の間に相関がある時は 2D-IR スペクトルは対角方向に傾き、相関が失われると 2D-IR スペクトルは円形に近づく。よって、この形状変化を詳細に解析することにより、溶質分子の振動数揺らぎの時間相関関数 $C(T)$に関する情報を得ることができる。本研究では、2D-IR スペクトルの形状変化を信号の稜線の傾き（Center Line Slope ; CLS）を用いて定量化した。**図 3(b)**に T に対して NTBA の 2D-IR スペクトルから得た CLS をプロットしたものを示す。式(1)で示すように、H_2O 中における NTBA の $C(T)$は 2 つの指数関数と定数項の和で再現できることが数値計算を行うことにより分かった[2]。

$$C(T)=\langle\Delta\omega(T)\Delta\omega(0)\rangle=\sum_{i=1}^{2}\Delta_i^2\exp\left(-T/\tau_i\right)+\Delta_0^2 \qquad (1)$$

既に報告されている D_2O 中における SCN^-の $C(T)$との比較から、NTBA 周辺の水分子のダイナミクスは、SCN^-周辺のものとほぼ同じであることが示唆された[1]。

本研究では、2D-IR 分光測定で観測された振動数揺らぎに反映されるダイナミクスおよび溶質-溶媒間相互作用を分子レベルで理解するため、H_2O 中における NTBA に関する MD シミュレーションを用いた理論計算を行った。**図 4** に、系中の全水分子（1841 個）およびチオシアノ基の N 原子に対して最近接する 4 つの水分子がチオシアノ基に形成する電場の結合軸方向成分の揺らぎを示す。この 2 つの方法で求めた電場の揺らぎの大きさは、ほぼ一緒であった。このことから、NTBA の CN 伸縮振動モードの振動数揺らぎに対してチオシアノ基付近に存在する水分子との相互作用が重要であるということが分かった。

発表では、2D-IR 分光測定の測定結果および MD シミュレーションを用いた理論解析の詳細をふまえて、本研究で観測された水溶液中における NTBA の振動数揺らぎについて議論を行う。

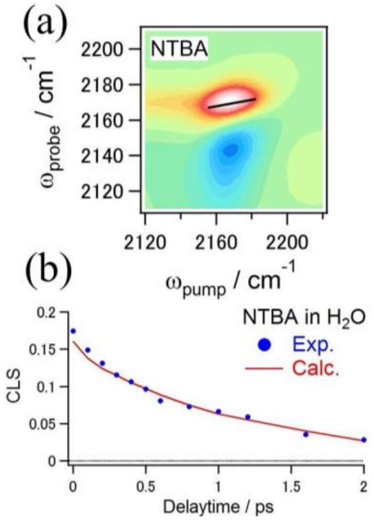

図 3. **(a)** 実験から得られた H_2O 中における NTBA の 2D-IR スペクトル。スペクトル中の黒線は信号の稜線を示し、その傾きが CLS である。**(b)** （青丸）実験から得られた CLS と（赤線）数値計算から得た CLS の T に対するプロット。$C(T)$中の各パラメータは以下の通りである。Δ_0 = 0.1 ps^{-1}、Δ_1 = 2.4 ps^{-1}、τ_1 = 0.08 ps、Δ_2 = 0.8 ps^{-1}、τ_2 = 1.0 ps。

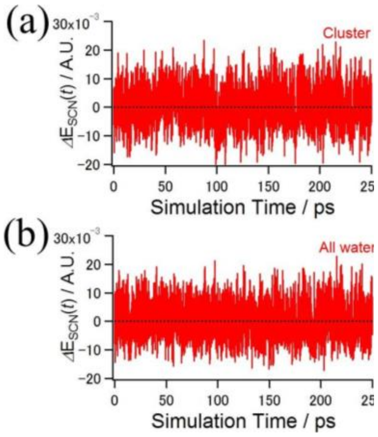

図 4. 水分子がチオシアノ基上に形成する電場の結合軸方向成分の揺らぎ。**(a)** チオシアノ基の N 原子に最近接する 4 つの水分子、**(b)** 系中の全水分子を対象として計算した結果。また、電場計算は Particle-mesh Ewald の式を用いて行った[3]。

---

1. K. Ohta , J. Tayama, S. Saito, and K. Tominaga, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1982 (2012).
2. 奥田 真紀、太田 薫、富永 圭介、分子科学討論会 2013、1D20
3. T. Darden, D. York, and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089 (1993).