

2C14

赤外ポンプ-プローブ分光法によるアルコール溶液中における溶質分子の
回転緩和ダイナミクスに関する研究

(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォトサイエンス研究センター²)

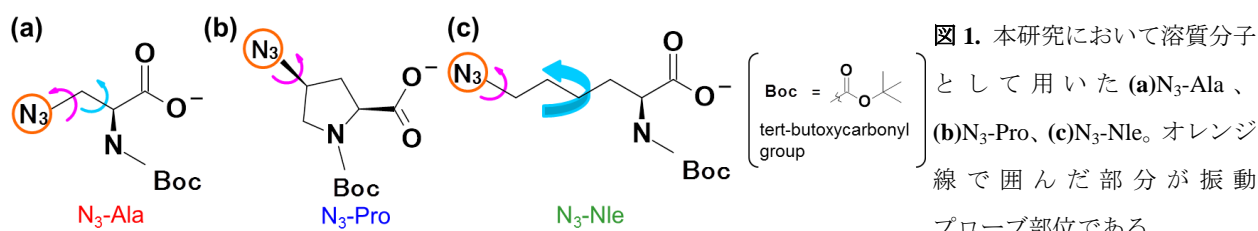
○奥田 真紀¹, 太田 薫², 富永 圭介^{1,2}

Dynamics of rotational relaxation of solute in alcohol solutions probed
by infrared pump-probe spectroscopy

(1.Graduate School of Science, Kobe Univ., 2.Molecular Photoscience Research
Center, Kobe Univ.)

○Masaki Okuda¹, Kaoru Ohta², Keisuke Tominaga^{1,2}

【序】これまで、我々は振動プローブとしてアジ基 (N_3 基) を導入したアミノ酸誘導体の水溶液中における回転緩和ダイナミクスを赤外ポンプ-プローブ分光法により調べた。そして、 N_3 基の回転運動と N_3 基が結合しているアルキル鎖の回転運動が協奏的に進行している可能性を明らかにした[1]。このような多数の回転軸が関与する回転緩和に関する知見は、タンパク質などの高分子化合物の構造ダイナミクスの理解において、非常に重要であると考えられる。しかし、多数の回転軸を持つ分子の溶液中における回転緩和ダイナミクスに関する詳細な実験は未だに行われていない。そこで、本研究では、1-アルコール ($CH_3(CH_2)_nOH$, $n=0-3$) 溶液中における3種のアミノ酸誘導体 (図1; N_3 -Ala、 N_3 -Pro、 N_3 -Nle) の回転緩和ダイナミクスの粘度依存性および温度依存性を調べた。図1に示すように、本研究で用いた3種のアミノ酸誘導体の N_3 基近傍における構造柔軟性 (構造自由度) は異なる。そのため、本研究で得られた回転緩和時間の粘度依存性あるいは温度依存性の比較から、 N_3 基近傍における構造自由度が観測される N_3 基の回転緩和に及ぼす影響に関する詳細な知見が得られると期待できる。



【実験方法】Ti:Sapphire 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。得られた中赤外パルスを二つに分け、ポンプ光とプローブ光とした。本研究では、偏光子を用いて試料を透過したプローブ光のポンプ光に対する平行成分および垂直成分 (図2; S_{\parallel} および S_{\perp}) をMCTマルチチャンネル検出器で観測した。用いた中赤外パルス光の中心波数は N_3 反対称伸縮振動モードのピーク波数付近 ($\sim 2100\text{ cm}^{-1}$) とした。また、1-アルコール溶液中におけるアミノ酸誘導体の回転緩和の温度依存性は温度可変赤外ポンプ-プローブ分光法により調べ、測定温度を283 Kから333 Kの範囲で変化させた。

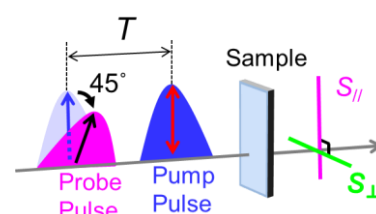


図2. 赤外ポンプ-プローブ分光測定の大略図。本研究ではプローブ光の偏光方向をポンプ光に対して 45° 傾けて試料に照射している。

【結果と考察】図3に293 Kにおけるメタノール中のアミノ酸誘導体のN₃反対称伸縮振動モードの吸収スペクトルを示す。ピーク波数および半値全幅は、溶媒依存性のみを示した。

図4に293 Kにおけるメタノール中のアミノ酸誘導体の異方性減衰曲線を示す。ここで、Stokes-Einstein-Debye (SED) 理論によると、溶液中における分子の回転緩和時間 τ は式(1)で表され、溶媒の粘度 η 、温度 T および回転体の体積 V に依存する。

$$\tau \propto V\eta/k_B T \quad (1)$$

(1)式から、メタノール中におけるアミノ酸誘導体全体での回転運動は40 ps以上の時定数で進行していると評価できる。しかし、メタノール中におけるアミノ酸誘導体の異方性がSED理論で予測される時定数よりも1桁以上速く減衰していることから、本研究で観測された異方性減衰に対するアミノ酸誘導体全体での回転緩和の寄与は小さいと考えられる。そこで、これらの異方性減衰曲線を2つの指数関数の和でフィッティングし、数ピコ秒の遅い時定数 $\tau_{\text{Rot},1}$ とサブピコ秒の速い時定数 $\tau_{\text{Rot},2}$ を得た。減衰成分の強度比から、遅い時定数 $\tau_{\text{Rot},1}$ はN₃基の回転運動(図1; 桃矢印)による回転緩和時間を表していると考えられる。また、この時定数 $\tau_{\text{Rot},1}$ は溶質分子に依存して大きく変化したことから、先行研究と同様、N₃基が結合しているアルキル鎖の回転運動(図1; 水色矢印)がN₃基の回転緩和において重要であると考えられる[1]。一方で、速い時定数 $\tau_{\text{Rot},2}$ は全ての溶質分子でほぼ同じであった。ここで、回転運動を起こす部分に振動モードがある場合、時間初期において素早く減衰する成分が観測される[2]。したがって、この時定数 $\tau_{\text{Rot},2}$ はN₃基が関与する振動モードによる緩和成分を表している可能性が考えられる。

図5(a)に293 Kにおける1-アルコール溶液中のN₃-Alaの異方性減衰曲線を示す。また、図5(b)にブタノール中におけるN₃-Alaの異方性減衰曲線の温度依存性を示す。これらの異方性減衰曲線を2つの指数関数の和でフィッティングし、数ピコ秒の遅い時定数 $\tau_{\text{Rot},1}$ とサブピコ秒の速い時定数 $\tau_{\text{Rot},2}$ を得た。時定数 $\tau_{\text{Rot},1}$ は η あるいは η/T に対して線形に増加し、その比例係数には溶質依存性が見られた。これは、1-アルコール溶液中におけるN₃基の実効的な回転体積がそれぞれのアミノ酸誘導体によって異なることを反映していると考えられる。一方で、時定数 $\tau_{\text{Rot},2}$ も η あるいは η/T に対して線形に増加したが、その比例係数に溶質依存性は見られなかった。

講演では、1-アルコール溶液中におけるN₃-ProおよびN₃-Nleの実験結果をふまえて、本研究で観測された回転緩和ダイナミクスの分子論的解釈を議論する。

【参考文献】1. M. Okuda *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **142**, 212418 (2015). 2. J. Xu *et al.*, *J. Chem. Phys. A*, **107**, 8383 (2003).

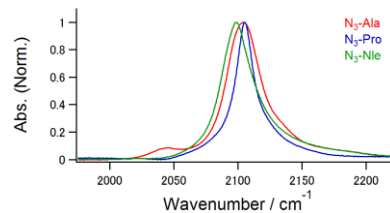


図3. 293 Kにおけるメタノール中のアミノ酸誘導体のN₃反対称伸縮振動モードの吸収スペクトル。

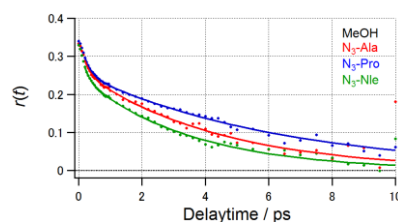


図4. 293 Kにおける1-アルコール中のN₃-Alaの異方性減衰曲線。(●) 実験データ、(実線) フィッティング結果。フィッティングにより得られた時定数は以下のとおりである。

(N₃-Ala) $\tau_{\text{Rot},1} = 4.32$ ps, $\tau_{\text{Rot},2} = 0.20$ ps, (N₃-Pro) $\tau_{\text{Rot},1} = 6.33$ ps, $\tau_{\text{Rot},2} = 0.24$ ps, (N₃-Nle) $\tau_{\text{Rot},1} = 3.47$ ps, $\tau_{\text{Rot},2} = 0.19$ ps。

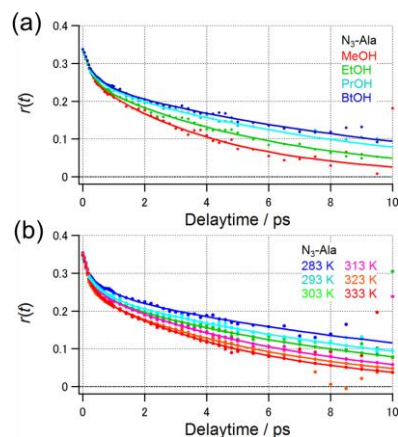


図5. (a)293 Kにおける1-アルコール中のN₃-Alaの異方性減衰曲線。(b)ブタノール中におけるN₃-Alaの異方性減衰曲線の温度依存性。(●) 実験データ、(実線) フィッティング結果。