

## 二次元赤外分光法および分子動力学シミュレーションによる

## 水溶液中における溶質分子の振動数揺らぎの解明

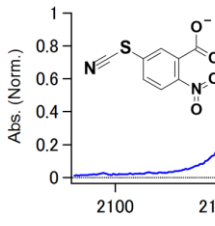
(神戸大院・理<sup>1</sup>, 琉球大・理<sup>2</sup>, 神戸大・分子フォト<sup>3</sup>, 分子研<sup>4</sup>)○奥田真紀<sup>1</sup>, 東雅大<sup>2</sup>, 太田薫<sup>3</sup>, 斉藤真司<sup>4</sup>, 富永圭介<sup>1,3</sup>

## Frequency fluctuations of solute in aqueous solution studied by two-dimensional infrared spectroscopy and molecular dynamics simulation

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

○Masaki Okuda<sup>1</sup>, Masahiro Higashi<sup>2</sup>, Kaoru Ohta<sup>3</sup>, Shinji Saito<sup>4</sup>, Keisuke Tominaga<sup>1,3</sup>

【序】水溶液中において、周囲の水分子との相互作用の影響により、溶質分子の振動状態は時々刻々と変化している。よって、溶質分子の振動数揺らぎには、水和水のダイナミクスや溶質-溶媒間相互作用などの溶質分子近傍における微視的情報が反映される。これまで、 $N_3^-$ や  $SCN^-$ などのイオンの水溶液中における振動数揺らぎが赤外 3-パルス光子エコー法により調べられてきた[1]。また、近年では、非イオン状態の  $N_3$  基や  $SCN$  基を振動プローブに持つ溶質分子の振動数揺らぎが二次元赤外(2D-IR)分光法により調べられている[2]。非イオン性振動プローブ分子とイオン性振動プローブ分子の振動数揺らぎを支配する溶質-溶媒間相互作用および溶媒和ダイナミクスは異なる可能性が考えられるが、その相違点を詳細に調べた研究はない。

本研究では、2-ニトロ-5-チオシアナト安息香酸(NTBA、 1)および  $SCN^-$ を用い、 $H_2O$  中におけるこれらの CN 伸縮振動モードの振動数揺らぎを調べた。NTBA の振動プローブ ( $SCN$  基)は電氣的に中性であるため、NTBA- $H_2O$  間における相互作用は  $SCN^-$ - $H_2O$  間におけるそれとは異なると考えられる。我々は、2D-IR 分光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解析により、 $H_2O$  中における NTBA および  $SCN^-$ の振動数揺らぎを詳細に調べた。

【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( $\tau$ )、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( $T$ )と定義する。ある  $T$  において、 $\tau$ をスキャンしながらプローブ光の強度変化をマルチチャンネル赤外検出器により観測し、得られた時間領域の信号を波数領域へとフーリエ変換することで、2D-IR スペクトルを得た。

また、AMBER 12 計算プログラムにより、NTBA 水溶液および NaSCN 水溶液に対して全 1ns(NVT 条件: 293 K, 1.0 g/cm<sup>3</sup>)の古典 MD シミュレーション計算を行った。各シミュレーション計算では、周期境界条件を課し、静電相互作用を Particle Mesh Ewald 法により計算した。

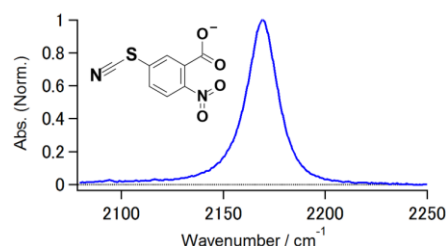


図 1.  $H_2O$  中における NTBA の FT-IR スペクトル。(挿入図) NTBA の分子構造。

【結果と考察】図2(a)に  $T = 0.2$  ps における  $\text{H}_2\text{O}$  中の NTBA の 2D-IR スペクトルを示す。2D-IR スペクトルは、時間  $T$  だけ離れた異なる 2 つの時刻における振動数  $\omega_1$  と  $\omega_3$  の間の相関図である。これら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伸び、相関がなくなるにつれて 2D-IR スペクトルは円形に近づく。この形状変化から溶質分子の振動数揺らぎの時間相関関数  $C(T)$  を決定することができ、信号の稜線の傾き (Center Line Slope ; CLS) を用いて、本研究ではこの形状変化を定量化した。各時刻  $T$  における NTBA および  $\text{SCN}^-$  の 2D-IR スペクトルから得られた CLS を図2(b)に示す。 $\text{H}_2\text{O}$  中における NTBA および  $\text{SCN}^-$  の  $C(T)$  を式(1)によりモデル化し、実験結果を再現する最適パラメータを数値計算により決定した。

$$C(T) = \langle \Delta\omega(T)\Delta\omega(0) \rangle = \delta(T)/T_2^* + \Delta_1^2 \exp(-T/\tau_c) + \Delta_0^2 \quad (1)$$

ここで、 $T_2^*$  は純位相緩和時間、 $\Delta_i$  は揺らぎの強度、 $\tau_c$  は相関時間である。数値解析の結果、NTBA および  $\text{SCN}^-$  の  $C(T)$  における  $\tau_c$  はそれぞれ 1.0 ps および 0.9 ps であった。また、溶質分子周辺の遅い水のダイナミクスに由来すると考えられる定数項  $\Delta_0$  が NTBA の  $C(T)$  には含まれていなかった[3]。

次に、MD シミュレーション計算および式(2)に示す振動 Stark 効果に基づいて、 $\text{H}_2\text{O}$  中における NTBA および  $\text{SCN}^-$  の振動数揺らぎの理論解析を行った[4, 5]。

$$\Delta\omega(T) \equiv \omega(T) - \omega_0 = \sum_{i=\text{water}} \sum_{j=\text{solute}} l_j \phi_{ij}(T) \quad (2)$$

ここで、 $\omega_0$  は真空中における溶質分子の振動数、 $l_j$  は溶質分子の  $j$  番目のサイトに対するパラメータ、 $\phi_{ij}$  は  $i$  番目の水分子が溶質分子の  $j$  番目のサイト上に形成する静電ポテンシャルである。図3に MD シミュレーション計算から得られた NTBA および  $\text{SCN}^-$  の  $C(T)$  を示す。これらの減衰曲線は 2 つの指数関数の和でフィッティングすることができ、NTBA および  $\text{SCN}^-$  の  $C(T)$  にはそれぞれサブピコ秒とピコ秒で減衰する成分が含まれていることが分かった(表1)。

講演では、MD シミュレーション計算に関する他の解析結果を示しつつ、本研究で明らかになった水溶液中における NTBA および  $\text{SCN}^-$  の振動数揺らぎの分子論的解釈について説明する。

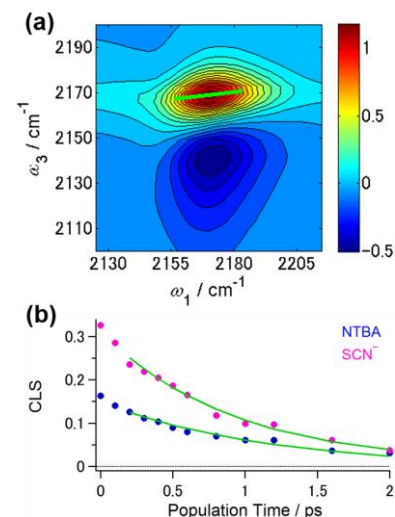


図2. (a)  $T = 0.2$  ps における  $\text{H}_2\text{O}$  中の NTBA の 2D-IR スペクトル。スペクトル中の緑線は信号の稜線を示し、その傾きが CLS である。(b) 各時刻  $T$  における (●) 実験および (緑線) 数値計算から得られた CLS。青色およびピンク色はそれぞれ NTBA および  $\text{SCN}^-$  に対する結果を示す。

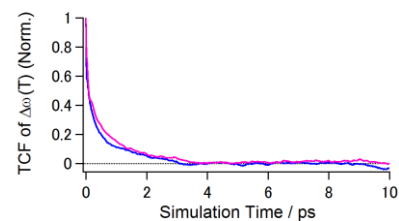


図3. MD シミュレーション計算から得られた (青) NTBA および (ピンク)  $\text{SCN}^-$  の CN 伸縮振動モードの  $C(T)$ 。ただし、図中の  $C(T)$  は  $T = 0$  ps の値で規格化している。

表1.  $C(T)$  の解析から得られた時定数 (カッコ内の数字: 各成分の相対強度)

Solute	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ps
NTBA	0.09	0.97
	(0.59)	(0.41)
$\text{SCN}^-$	0.07	1.03
	(0.56)	(0.44)

[1] K. Ohta *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1982 (2012).

[2] H. Kim, and M. Cho, *Chem. Rev.*, **113**, 5817 (2013).

[3] M. Okuda, K. Ohta, and K. Tominaga, submitted.

[4] J. -H. Choi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **128**, 134506 (2008).

[5] H. Lee, J. -H. Choi, and M. Cho, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 12658 (2010).