

ラマンバンド形から見るアミドの超高速プロトン化ダイナミクス (東大院理) ○渡辺大助、濱口宏夫

【序】溶液中における化学反応ダイナミクスを解明することは、物理化学における中心的課題の一つである。短パルスを用いた種々の時間分解分光法は非常に強力な手法であり、化学反応の超高速過程をピコ秒、フェムト秒のタイムスケールで明らかにしてきた。しかし、時間分解分光法を適用するためには、対象となる過程を何らかの外部トリガーによって同期させて起こす必要がある。このため、その対象は本質的に光誘起の反応に限られ、時間分解分光法が適用不可能な熱反応の超高速ダイナミクスに関しては、極めて単純な反応に対してさえも情報が得られていないのが現状である。熱反応の超高速ダイナミクスを研究する系統的な手法は未だ確立されていないが、振動バンド形解析による振動数領域からの研究が有力な手段となり得る。本講演では、酸性水溶液中におけるアミドへのプロトン化・脱プロトン化反応を対象とし、そのダイナミクスをラマンバンド形解析に基づいて検証する。

【実験結果】N,N-ジメチルアセトアミド (DMA) 水溶液に塩酸を加えた時のラマンスペクトル (等方成分) の変化を図1に示す。ただし、DMA 濃度は 1.1 M である。特に (b) および (c) の領域には二成分平衡的な変化が見られるが、これは DMA のプロトン化・脱プロトン化の化学平衡であると考えられる。しかし、もしこれが単純な静的平衡であるならば、全てのバンド形変化はそれぞれ中性 DMA とプロトン化体とに帰属されるバンドの重ね合わせとなるはずである。この場合、あらゆる塩酸濃度の溶液におけるバンド形は、[HCl] = 0.0 M のバンド形と最高濃度溶液におけるバンド形とを、適当な係数をかけて重ね合わせることで再現できる。(b) の領域について、これを検証したのが図2である。実測結果は単純な二成分の重ね合わせでは再現できず、系統的な中心部への先鋭化が見られる。このことはプロトン化・脱プロトン化という反応が位相緩和時間と同程度の高速なタイムスケールで起こっていることを示唆しており、このバンド形変化を詳しく解析することで、反応ダイナミクスに関する情報が得られることが期待される。

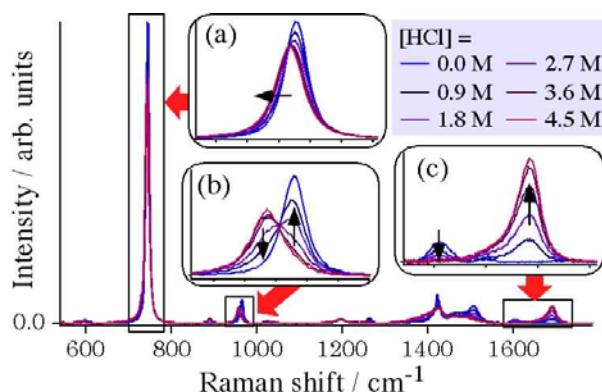


図1 : DMA のラマンスペクトル変化

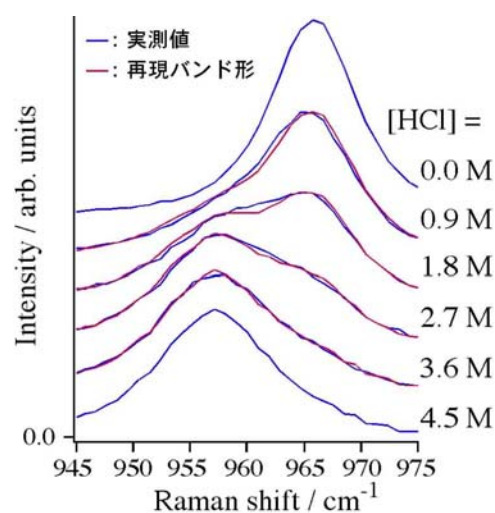


図2 : [HCl]=0.0M と 4.5M のバンド形の重ね合わせによる再現と実測値の比較

【理論】 図1に見られるバンド形の変化から、プロトン化反応のダイナミクスを定量的に検証するために、反応を二成分化学交換によってモデル化する。この時、それぞれの振動モードのバンド形は次のように解析的な形で記述できることが知られている。

$$I(\omega) = \frac{1}{W_1 + W_2} (a_1 \quad a_2) \begin{pmatrix} i(\omega - \omega_1) + W_1 + \Gamma_1 & -W_2 \\ -W_1 & i(\omega - \omega_2) + W_2 + \Gamma_2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} W_2 & 0 \\ 0 & W_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

ここで、 ω_1 と ω_2 、および a_1 と a_2 、 Γ_1 と Γ_2 は、それぞれ中性DMAとプロトン化体における振動数と散乱振幅、溶媒による位相緩和を表す現象論的なバンド幅である。また、 W_1 と W_2 はプロトン化速度と脱プロトン化速度であり、これらが反応速度を表すパラメータである。したがって、この理論式を用いて実測バンド形を解析し、 W_1 と W_2 とを塩酸濃度の関数として求めることが以下の目的となる。

【解析・考察】 他のモードから独立しており、扱いが容易なバンドとして、図1の(a)、(b)、(c)の三つのモードを解析の対象とする。全てのバンドに関して、共通の交換速度を用いて変化を説明する必要がある。今回の結果に対しては、過去に著者らが行った同様な研究で用いたような、極限的状況を仮定した近似を適用することはできない[1,2]。あまりに自由度が多くては逆に解析が困難となるので、近似としてプロトン化速度 W_1 は塩酸濃度に比例するものと仮定した。フィッティングの詳細は省略するが、その結果を図3に示す。対象とした三つのバンドについて、その変化を良く再現している。

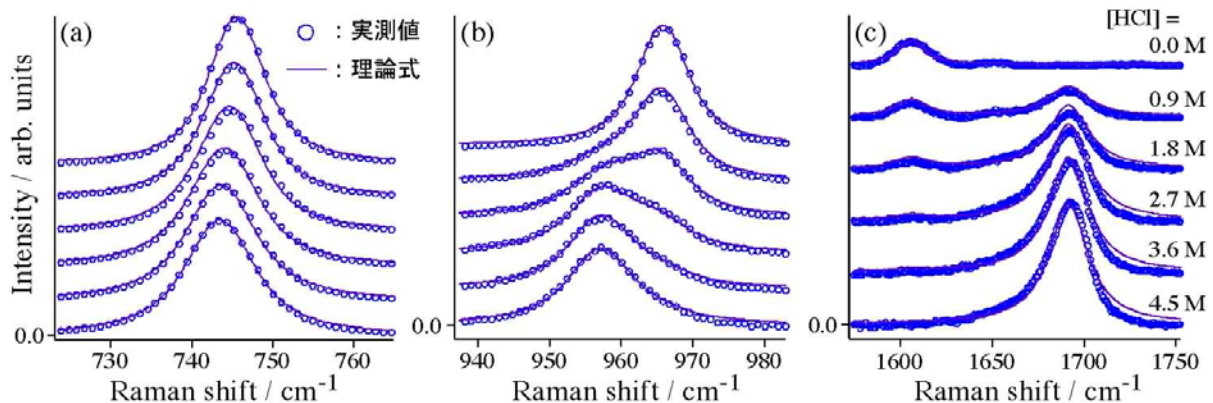


図3：交換理論式による実測バンド形のフィッティング結果

解析の結果得られた速度パラメータ W_1 と W_2 は、それぞれの逆数がプロトン化反応の平均間隔 T_1 およびプロトン化体の平均寿命 T_2 に対応している。これらを塩酸濃度の関数としてプロットしたものを図4に示す。この結果から、水中においてプロトン化・脱プロトン化という反応が数10 ps という高速なタイムスケールで起こっていることが示される。このような定常的熱反応の高速ダイナミクスに関する情報は、他の手法によって得ることは極めて困難である。

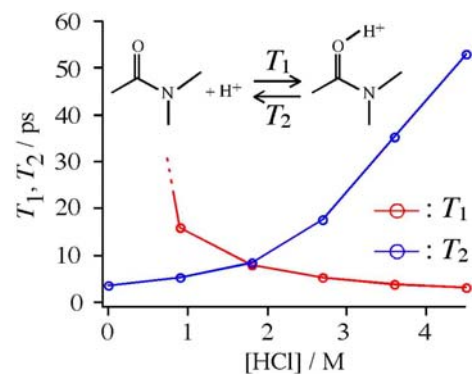


図4：解析結果得られた反応ダイナミクス

- 参考文献： 1. D. Watanabe and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, **123**, 034508 (2005).
2. 渡辺大助、濱口宏夫 分子構造総合討論会 2005 (東京) 1P129.