

## 水溶液中の溶媒和ダイナミクスの同位体効果

(神戸大院・理<sup>1</sup>, 神戸大・分子フォト<sup>2</sup>) ◦ 仮屋 明奈<sup>1</sup>, 飯間 雄介<sup>1</sup>, 秋本 誠志<sup>1,2</sup>, 富永 圭介<sup>1,2</sup>

【序】自然界での生体反応や多くの化学反応は水を媒体として行われており、溶媒としての水の性質について多くの研究が行われている。水溶液中では、水分子は互いに水素結合により会合することが可能で、特徴的な水素結合ネットワークを形成している。水素結合はファンデルワールス力よりは強く、共有結合よりは弱い中間的な結合力を持っており、そのネットワーク構造は熱運動によってゆらいでいる。この構造のゆらぎは化学反応に大きな影響を与えていると考えられる。本研究では、水溶液中の溶媒和ダイナミクスに注目する。水溶液中の溶媒和ダイナミクスについては、フェムト秒レーザーによる動的ストークスシフトの実験<sup>[1]</sup>や分子動力学計算による理論計算<sup>[2]</sup>、また解析的な理論<sup>[3]</sup>により調べられてきた。特に、Flemingら<sup>[1]</sup>は、クマリン343水溶液の溶媒和ダイナミクスを高い時間分解能で観測している。彼らは溶媒和時間をガウス関数で表される55 フェムト秒程度の非常に早い成分と、2つの指数関数で表される100 フェムト秒程度の速い成分と1ピコ秒程度の遅い成分の3つの成分で表すことができることを見出した。しかし、実験データをもとにした溶媒和ダイナミクスの機構に関する議論はほとんどされていない。本研究では、溶媒和ダイナミクスの同位体効果や温度依存性、溶質依存性を測定し、水溶液中における溶媒和ダイナミクスの詳細な機構を検討することを目的とする。

溶媒和ダイナミクスを観測する代表的な手法として、時間依存の蛍光ストークスシフト測定が挙げられる。溶質分子を電子励起することで溶質分子の双極子モーメントが大きく変化するとき、電子励起後の溶質分子の蛍光スペクトルは時間とともに長波長シフトすると考えられる。このスペクトルシフトの応答関数 $C(t)$ は次のように表される。

$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)}$$

ここで、 $\nu(t)$ ,  $\nu(\infty)$ ,  $\nu(0)$ はそれぞれ時刻 $t$ ,  $\infty$ ,  $0$ での蛍光スペクトルのピーク周波数である。応答関数 $C(t)$ は、蛍光強度の時間変化を複数の波長で観測し、各時刻での蛍光強度の波数依存性のスペクトルを再構築することで得られる。しかし、この手法での実験誤差は比較的大きく、本研究で注目している溶媒和ダイナミクスの同位体効果のような小さな変化の検討は困難であると考えられる。そこで本研究では、single wavelength法と呼ばれる手法を用いる。この手法は、特定の観測波長の蛍光減衰の時間変化が、 $C(t)$ のそれに比例すると仮定して<sup>[4]</sup>、1つの観測波長で溶媒和ダイナミクスの観測を行う方法である。特定の観測波長は、対象となる溶質分子の蛍光寿命と量子収率の蛍光スペクトルの溶媒依存性から得られる放射速度定数を利用して決定する。GardeckiとMaroncelli<sup>[5]</sup>はsingle wavelength法を用いて溶媒和ダイナミクスの定量的な議論が困難だとしているが、本研究では同位体効果による溶媒和ダイナミクスの相対的な違いを観測することを目標としているため、この手法を用いることは適当であると考えられる。

【実験】溶質として蛍光色素分子であるクマリン343 (C343) を用い、フェムト秒の蛍光アップコンバージョン法を用いて水溶液中の溶媒和ダイナミクスを観測した。溶媒として $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{D}_2\text{O}$ を使用し、溶媒和ダイナミクスに及ぼす同位体効果を調べた。

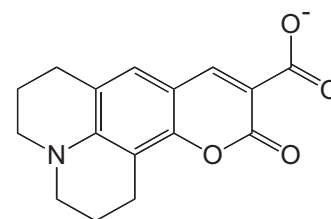


図 1. クマリン 343

【結果と考察】はじめに、single wavelength法での観測波長の決定を行った。C343 は水溶液中では図 1 のように脱プロトン化しているが、他の溶媒ではしない。そのため、上記のように種々の溶媒中での測定が必要な通常的手法ではsingle wavelength法での観測波長を決定することができない。そこで、Flemingらの時間依存の蛍光ストークスシフト測定で得られたC343 の溶媒和ダイナミクスの時定数を参考にしてsingle wavelength法での観測波長を検討した。溶媒としてH<sub>2</sub>Oを用い、457, 460, 463 nmの3つの観測波長でC343 の蛍光減衰の測定を行った。それぞれの減衰はbiexponentialで表すことができ、観測波長 457 nmで得られた蛍光減衰の時定数がFlemingらの実験結果をよく再現していたため(表 1)、457 nmを本研究での観測波長とした。

次に、single wavelength法を用いて、溶媒和ダイナミクスの同位体効果の検討を行った。図 2 に 457 nmで観測したC343 のH<sub>2</sub>O中とD<sub>2</sub>O中での蛍光減衰を示す。H<sub>2</sub>OとD<sub>2</sub>Oともに溶媒和ダイナミクスには 100 フェムト秒程度の速い成分と 1 ピコ秒程度の遅い成分が得られた(表 1)。100 フェムト秒程度の速い成分については時間分解能と同等であるため詳しい議論は行わない。1 ピコ秒程度の遅い成分はD<sub>2</sub>O中ではH<sub>2</sub>O中よりも約 11%遅いことが分かった。H<sub>2</sub>OとD<sub>2</sub>Oでは誘電率や屈折率の値に大きな違いはないが、粘度はD<sub>2</sub>Oが 20%ほど高い。そのため、ピコ秒領域のデバイ緩和時間は、D<sub>2</sub>Oのほうが約 20%程度長い。Bagchiら<sup>[6]</sup>は、幅広い振動数領域における誘電緩和のデータを入力パラメータとした

分子性流体力学理論(Molecular Hydrodynamic Theory; MHT)を用いて、分子性を取り入れた溶媒和ダイナミクスの理論を構築した。それによると、水の溶媒和ダイナミクスのピコ秒成分は拡散的な運動の影響を大きく受け、同位体効果が現れることを予想している。今後、溶媒和ダイナミクスの温度変化なども行い、ダイナミクスの機構に関する詳細な検討を行う。

(参考文献)

1. R. Jimenez, et al., *Nature*. **369**, 471 (1994).
2. M. Maroncelli and G. R. Fleming. *J. Chem. Phys.* **89**, 5044 (1988)
3. X. Song and D. Chandler. *J. Chem. Phys.* **108**, 2594 (1998) ]
4. V. Nagaraja, et al., *J. Chem. Phys.* **86**, 3183 (1987).
5. J. A. Gardecki and M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1187 (1999).
6. N. Nandi, S. Roy, and B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **102**, 1390 (1995).

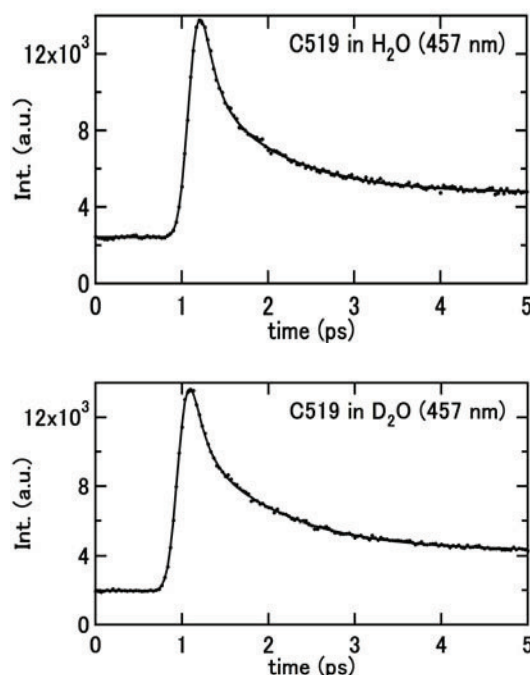


図 2. 457 nmで観測したC343 のH<sub>2</sub>O中(上図)とD<sub>2</sub>O 中(下図)での蛍光減衰。

表 1. 蛍光減衰の時定数

Solvent	$\omega_g/\text{ps}^{-1}(\ast)$	$\tau_1/\text{ps}$	$\tau_2/\text{ps}$
H <sub>2</sub> O <sup>[2]</sup>	38.5 (45%)	0.13 (20%)	0.88 (35%)
H <sub>2</sub> O	—	0.13 (64%)	0.90 (36%)
D <sub>2</sub> O	—	0.13 (63%)	1.00 (37%)

$$\ast C(t) = a_g \exp(-\frac{1}{2}\omega_g^2 t^2) + a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)$$