

## 2P023

蛍光アップコンバージョン法による水溶液中の溶媒和ダイナミクス；

重水素効果、温度変化、プローブ分子依存性

(神戸大院・理<sup>1</sup>, 神戸大・分子フォト<sup>2</sup>) ○高務真美<sup>1</sup>, 仮屋明奈<sup>1</sup>, 秋本誠志<sup>1,2</sup>, 富永圭介<sup>1,2</sup>

【序】自然界の生命活動は生体組織の60%以上を占める水を媒質として行われており、水溶液中の分子の動的挙動は我々にとって最も身近で興味深い現象の一つである。水は、特異的な水素結合により、有限個の水分子からなる三次元的な水素結合ネットワークを形成する。このネットワークの構造揺らぎや水素結合の生成・解裂のダイナミクスが、水のダイナミクスの特異性のみなもとである。この水の集団的な運動が溶質の静的、また動的な挙動に影響を与えることが知られている。そこで本研究ではそのような水溶液中のダイナミクスの一つとして、溶媒和ダイナミクスに注目する。溶媒和ダイナミクスとは、溶媒和されている溶質分子の状態、例えば電子状態の突然の変化に対する系全体のエネルギーの時間変化を指す。これ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あげられる。溶質分子が電子励起され、その双極子モーメントが瞬時に変化したときに溶質分子をとりまく極性分子がその変化に対応するため配向緩和を起す。それにより系全体のエネルギーが安定化され、時間分解スペクトルの長波長シフトが観測される。その応答関数 $C(t)$ は以下のようにあらわされる。

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

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波数である。水の溶媒和ダイナミクスについてはクマリン343(図1; C343)をプローブ分子とした実験が既に行われ、応答関数 $C(t)$ は、3つの成分からなることが知られている。<sup>(1)</sup>すなわち、水分子の慣性的な運動による、数十fsの時定数をもつガウス型成分、それに続く100 fs、および900 fs程度の二つの指数関数の成分である。水の溶媒和ダイナミクスについてはいくつかの理論的モデルが提案され、その分子レベルでの解明が試みられている。<sup>(2,3)</sup>最近、テラヘルツ時間領域分光法を用いて水のテラヘルツ領域の誘電緩和が詳細に検討された。<sup>(4)</sup>そこで本研究では、水の溶媒和ダイナミクスの分子論的な描像を得るために、その重水素効果や温度変化を調べた。その際、水の誘電緩和のデータを用いた理論計算を行い、比較検討した。また、プローブ分子として、アニオン性(C343)と中性(C460、図1下)のものを使用し、プローブ分子依存性について議論した。

【実験】フェムト秒アップコンバージョン法で水溶液中の溶媒和ダイナミクスを測定した。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た。また、温度変化や重水素効果の検出には微小な変化の検出に適した単一波長法を用いた。この手法は、特定の観測波長の蛍光減衰の時間変化が $C(t)$ に比例すると仮定して、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。本研究では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的としているため、この手法の適用は適当であると考えられる。温度は293 K, 303

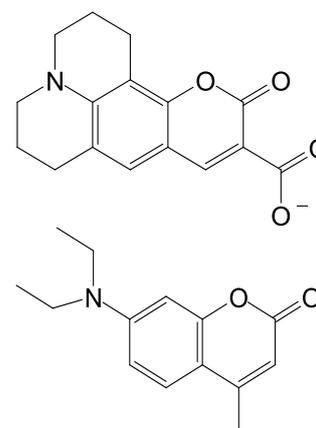


図1. (上) クマリン 343 (C343)、  
(下) クマリン 460 (C460)

K, 313 K, 323 Kの4点で変化させた。

【結果と考察】まず293 Kで蛍光アップコンバージョン法を用いてC460の蛍光減衰の測定を行い、スペクトル再構築法によって $C(t)$ を決定した。蛍光減衰の測定は、440 nmから545 nmまでを5 nmおきに22点の観測波長において行った。図2に、450 nmと530 nmの蛍光減衰曲線を示す。蛍光スペクトルの短波長側で減衰、長波長側で立ち上がりが見られることからスペクトルの長波長シフトが起こっていることがわかる。実験によって決定された $C(t)$ は0.56 psの速い時定数と2.39 psの遅い時定数をもつ2つの指数関数の和で表すことができた。C343の結果との比較を表1に示す。速い成分については時間分解能の関係で詳しい議論は行わないが、遅い成分ではC343にくらべてC460のほうが遅くなっている。これにはプローブの水素結合サイトの数、つまり流体力学的体積が影響していると考えられる。我々は以前、種々のクマリン分子をプローブとして、

水溶液中における回転緩和を蛍光の異方性減衰から調べ、溶質分子のもつ水素結合サイト数と回転緩和時間の相関を見出している。<sup>(5)</sup>水素結合サイトが多い分子は水分子と準安定な水素結合性錯体(solvent-berg)を形成することが示唆された。C343は比較的水素結合サイトを多くもつ分子であるのに対して、C460はそれが少なく流体力学的体積が小さい。このような差が溶媒和ダイナミクスに影響を与えている可能性がある。

次に、単一波長法を用いて、溶媒和ダイナミクスの温度変化の測定を行った。温度が上昇するにつれて $C(t)$ のピコ秒成分が速くなっていくことがわかった。これは温度上昇により溶媒の拡散運動が活性化されるためであると考えられる。また同様に、単一波長法を用いて、溶媒和ダイナミクスの重水素効果の検討も行った。ピコ秒程度の遅い成分はD<sub>2</sub>O中ではH<sub>2</sub>O中よりも遅くなることがわかった。H<sub>2</sub>OとD<sub>2</sub>Oでは誘電率や屈折率に大きな違いはないが、粘度はD<sub>2</sub>Oが20%ほど高いため、これが影響していると考えられる。本研究ではこれらに対する理論計算も行い、実際の実験結果と比較することで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, G.R.Fleming, P.V.Kumar, M.Maroncelli, *Nature*. **369**, 471 (1994).
2. N.Nandi, S.Roy, B.Bagchi, *J. Chem. Phys.* **102**, 1390(1994).
3. X.Song, D.Chandler, *J. Chem.Phys.* **108**, 2594(1997).
4. H.Yada, M.Nagai, K.Tanaka, *Chem.Phys.Lett.* **464**,166 (2008).
5. 仮屋、溶液化学シンポジウム大阪、(2008).

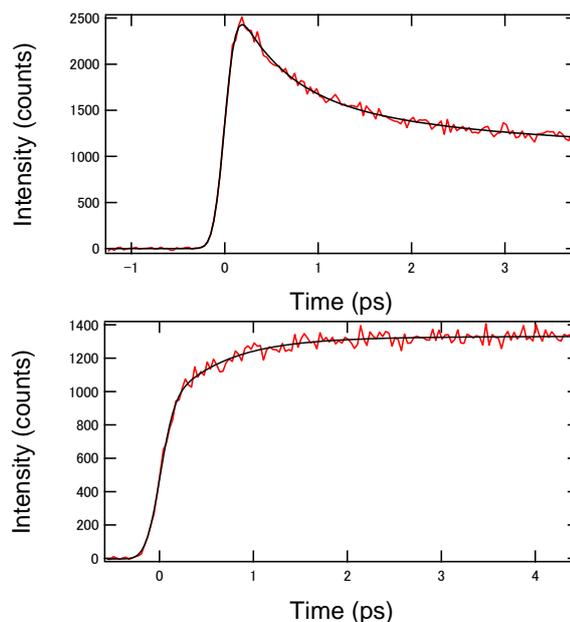


図 2: 450 nm (上) と 530 nm (下) における蛍光減衰

表 1:  $C(t)$ の時定数

溶質分子	$\tau_1$ (ps)	$\tau_2$ (ps)
C460	0.56 (41%)	2.39 (59%)
C343	0.21 (42%)	1.19 (58%)