

3P052

全内部反射過渡回折格子法による 固液界面近傍の分子拡散係数や反応速度定数の測定

筑波大院・数理物質

○ 森谷英和, 近藤正人, 石橋孝章

Measurement of molecular diffusion coefficient and reaction rate constant at solid-liquid interface by total internal reflection–transient grating

○ Hidekazu Moritani, Masato Kondoh, Taka-aki Ishibashi

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

【Abstract】 Total internal reflection transient grating (TIR-TG) is a method to detect molecular diffusion and reaction dynamics near a solid/liquid interface. We are trying to apply this technique to observation of molecular dynamics in a lipid bilayer membrane. Towards the application, we have constructed a TIR-TG system, and performed TG measurements of *trans*-stilbene at a silica/chloroform interface and in chloroform bulk solution. It is found that the TG signal of *trans*-stilbene observed at the silica/chloroform interface is different from that observed in the bulk. We interpret this finding as indicating that a molecular diffusion coefficient of *trans*-stilbene at the interface is different from that in the bulk.

【序】 過渡回折格子 (TG) 法は、分子拡散や化学反応のダイナミクスを観測する手法である。プローブ光を全内部反射 (total internal reflection, TIR) 配置で行うことで、エバネッセント波の浸み込み深さの界面近傍のみを観測できる。我々は、TIR-TG 法を使って脂質二重膜中の分子拡散や化学反応を研究したいと考えている。TIR-TG 法を膜の系に応用するには、脂質二重膜中に光反応性の分子を導入する必要がある。今回、このプローブ分子として、*trans*-スチルベンに着目した。*trans*-スチルベンは光異性化反応を起こす (図 1) こと、二重膜中に入ることが示されていることから、TIR-TG 法で膜の性質を見るためのプローブ分子として適している。また、これまでに膜中のスチルベンの系を利用して、時間分解蛍光法で膜中の粘度を捉える試み^[1]などが行われている。本発表では、これまでに行った、TIR-TG 装置の製作と *trans*-スチルベンの TIR-TG 信号の試験測定の結果について報告する。

【結果・考察】

1. TIR-TG 装置の製作

製作した装置の試料部を図 2 に示す。石英台形プリズムの上底から励起パルス光 (266 nm) を入射させ試料に TG を作り出している。斜面から TIR 条件を満たすようにプローブ連続光 (632.8 nm) を入射させて、界面近傍領域からの TIR-TG 信号を得

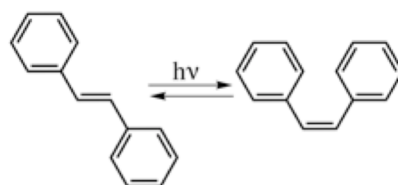


Fig.1 Photoisomerization of Stilbene

ている。また、別のプローブ光を上底から入射させ、通常の透過配置での bulk-TG 信号を同時に得ている。製作した装置で、測定例^[2]のある液晶分子 MBBA のエタノール溶液を対象に、TG 測定を行った。TIR-TG 信号の方が、bulk-TG 信号よりも速く減衰するという、既報通りの結果が観られ、製作した装置で適切に信号が取得できることが確認された。

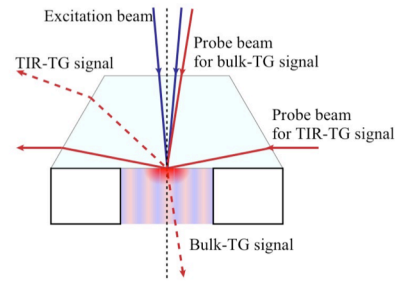


Fig.2 Setup for TIR-TG

2. *trans*-スチルベンのクロロホルム溶液の TG 測定

脂質二重膜内での挙動を観る前の準備実験として、疎水性の溶媒であるクロロホルム溶液中の *trans*-スチルベンの bulk および TIR-TG 測定を行った。クロロホルム中では、エタノールなどの親水性の溶媒中と比べ、二重膜内（疎水性）に近い環境が実現されると期待できる。*trans*-スチルベンをクロロホルム中で光励起後、bulk 領域及び TIR 領域で観測された TG 信号を図 3a および 3b にそれぞれ示す。bulk-TG 信号は、光励起直後に立ち上がった後、数 10 μ s の時間領域で減衰した。この大きな減衰成分は溶媒の温度上昇によって生じた屈折率変化（熱グレーティング信号）の熱拡散による消失過程を示している。この成分の減衰後、100 μ s の時間スケールで減衰成分を示した。この成分は *trans*-スチルベンの光反応により生じた屈折率変化（化学種グレーティング信号）が分子拡散により消失する過程（拡散信号）を示している。拡散信号の減衰速度から得られた、拡散係数 $2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ を得た。ストークス-アインシュタインの式からは、およそ妥当と思われる分子半径 $1.9 \times 10^{-9} \text{ m}$ が得られる。

TIR-TG 信号（図 3b）も、光励起直後に立ち上がった後、熱拡散による大きな減衰信号を示した。熱拡散信号が bulk 信号に比べて、短い時間で減衰したのは、プリズムへの熱拡散が影響したためである。熱拡散信号の減衰後、100 μ s から 1 s にかけて減衰信号が観測された。この減衰信号は、バルクで見られたものと比べ、約 1000 倍遅い時間に現れていた。実際には、観測された信号には、熱レンズ信号も大きく影響していると考えられるため、単純に解釈することには注意が必要であるが、この結果は *trans*-スチルベンの界面近傍での拡散係数がバルクと比べて小さくなっている可能性を示唆している。

【参考文献】

- [1] Y. Nojima, K. Iwata, *Chemistry - An Asian Journal*, **6**, 1817, (2011).
 [2] N. Nakajima et al., *J.Photochem. Photobiol. A*, **120**, 1, (1999).

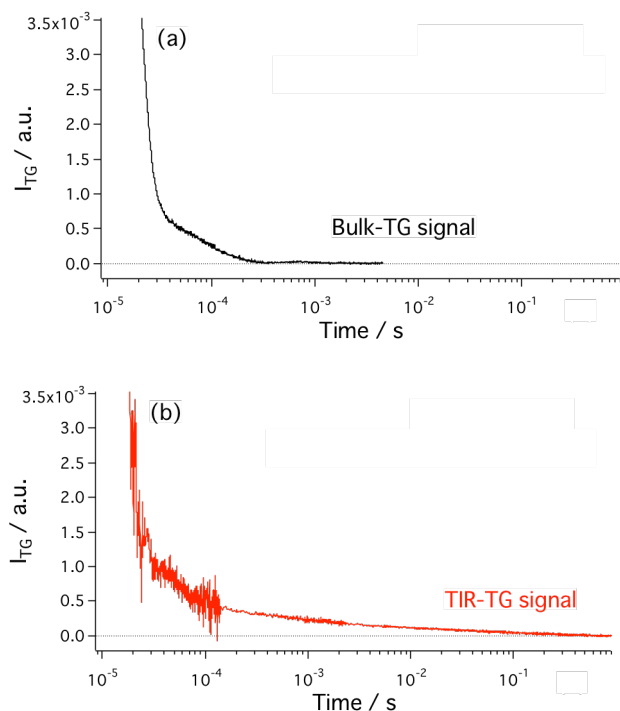


Fig.3 (a) Bulk-TG signal of stilbene in chloroform.
 (b) TIR-TG signal of stilbene at the silica/chloroform interface at $q^2=1.4 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$