

逆ミセルウォータープール内における色素分子の 励起状態ダイナミクス; 励起波長依存性

(神戸大院自然¹、神戸大理²、神戸大分子フォト³、CREST / JST⁴)

○佐藤卓¹、飯間雄介²、戸田政明²、富永圭介^{1,2,3,4}

【序】自然界においては外界と隔てられた空間内で多くの化学反応が起こる。ゆえに制限空間内の液体分子の静的挙動・動的挙動についての詳細な知見を得ることは、自然界における化学反応を理解するうえで非常に重要である。ナノメートルサイズの微小空間に閉じ込められた液体分子は、表面からの相互作用を強く受ける。このため制限空間内の静的及び動的な分子の性質はバルク中の分子のそれと異なる。色素分子の電子状態をプローブとした溶媒和ダイナミクスの研究において、バルクの水溶液ではその時定数がサブピコ秒であることが知られているが、最近、逆ミセル内の水(ウォータープール:WP)中に存在する色素分子の溶媒和ダイナミクスの時定数は、サブピコ秒からナノ秒にいたる領域に分布していることが報告されている。特にナノ秒の成分はバルク中の値と比べ4桁以上異なり、その分子論的描像に興味がもたれている。一方、NMR分光や熱力学的測定等から逆ミセルのWP内における微視的な環境について議論してきた。例えば、親水基部分と強く結合した水分子はその運動が制限されており、WPの中心付近では比較的水分子は自由に運動することなどが示唆されている。

我々は水/Aerosol-OT(AOT)/イソオクタン系において水溶性色素分子クマリン 343 をプローブ分子として蛍光スペクトルを測定したところ、顕著な励起波長依存性を見出した¹。また、ナノ秒領域の時間分解蛍光スペクトルを測定したところ、溶媒和ダイナミクスに関しても励起波長依存性を観測した。このことは WP 内におけるダイナミクスと微視的環境との関連を反映していると思われ、我々はこの溶媒和ダイナミクスの励起波長依存性をさらに詳しく調べたので報告する。

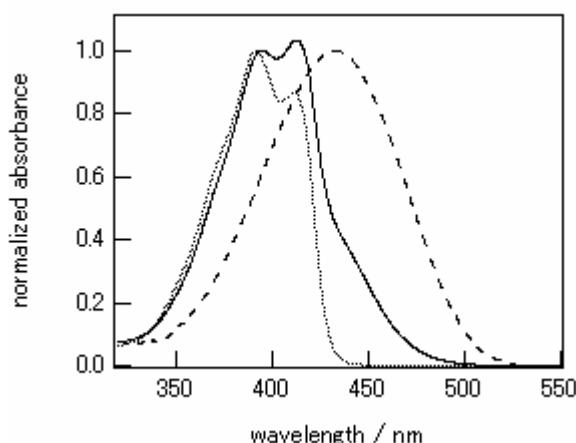


図1. クマリン 153 の吸収スペクトル
破線: バulkの水溶液中、点線: バulkのイソオクタン中、
実線: 水/AOT/イソオクタン中

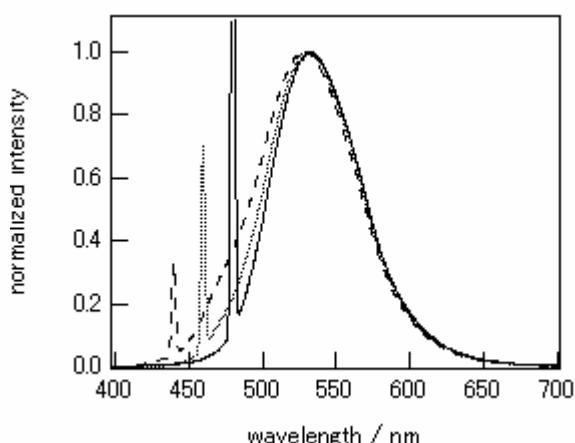


図2. クマリン 153 の蛍光スペクトルの励起波長依存性
実線: 480nm 励起、点線: 460nm 励起、破線: 440nm 励起

【実験】クマリン 153 (C153)をプローブ分子として用い、水/AOT/イソオクタン系の逆ミセルを作成した。逆ミセルのサイズパラメーターとして $w_0 = [\text{water}] / [\text{AOT}]$ を用い、動的光散乱粒径分布測定により逆ミセルのサイズの w_0 依存性を調べた。定常状態の吸収、蛍光スペクトル、単一光子計数法による蛍光寿命測定を行い、 w_0 依存性、励起波長依存性について調べた。単一光子計数法による装置応答関数の半値全幅は 256 ps である。

【結果と考察】吸収スペクトルと蛍光スペクトル測定の結果を図1、2に、それぞれ示す。C153 は水とイソオクタンの両方に可溶である。WP 中の逆ミセルの吸収スペクトルはバルクのイソオクタン中と比べて長波長側に新たな成分が現れることから、この成分は WP 中に存在する C153 の吸収と考えられる。このスペクトルはバルクの水溶液中に比べて短波長側にスペクトルがシフトしているため、WP 中の誘電率はバルクの水に比べて減少していると思われる。 $w_0=10$ の蛍光スペクトルにはそのピーク位置やスペクトル幅に励起波長依存性が見られ、WP 中で異なる微視的環境下の色素分子が複数存在することが示唆される。長波長励起によりピーク位置が長波長側にシフトした。これは WP 内で誘電率の高い環境にある分子が長波長の光を吸収するためと考えられる。次に時間分解蛍光スペクトル測定の結果を示す。460nm で励起した $w_0=10$ の系の蛍光の時間変化を複数の波長で観測し、時間分解蛍光スペクトルを再構築した。そのスペクトルのピーク位置から求めた溶媒和ダイナミクスの相関関数 ($C(t)=(v(t)-v(\infty))/(v(0)-v(\infty))$) により(図3)、溶媒和ダイナミクスの時定数は 1.3ns と求められた。同様の系について 408nm 励起による場合、1ns 程度の成分と 8-10ns の成分があることが報告されている²。我々の測定では速い成分は観測されたが、遅い成分は観測されなかった。また、ある单一の波長で観測した蛍光時間変化は $C(t)$ と近似的に等しくなることが報告されており³、C153 の場合は 560nm がその波長に相当する。図4から 390nm 励起と 425nm 励起では後者の立ち上がりが速くなる傾向が見られ、長波長励起によりダイナミクスの速い分子を選択的に励起していると考えられる。以上、まとめると長波長を吸収する C153 は溶媒和ダイナミクスが比較的速く誘電率の高い環境にあると思われる。

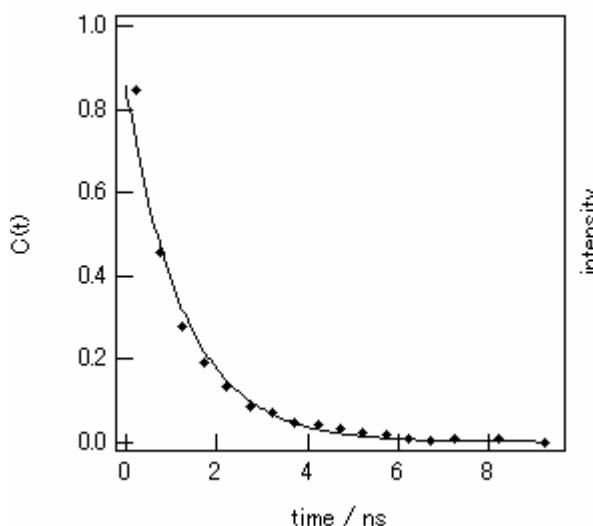


図3. C153 水/AOT/イソオクタン系の溶媒和ダイナミクスの相関関数

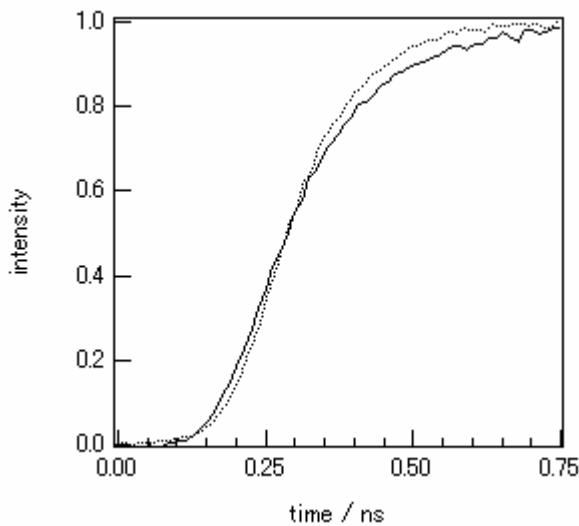


図4. 観測波長 560nm の蛍光の時間変化
実線:励起波長 390 nm、点線:励起波長 425nm

参考文献

- 奥野、佐藤、富永 第24回溶液化学シンポジウム(2001)2P06
- P. Hazra, D. Chakrabarty, N. Sarkar, *Chem. Phys. Lett.* 371, 553 (2003).
- J. A. Gardecki M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. A.* 103, 1187 (1999).