

1P132

蛍光異方性減衰測定による電解質水溶液中での色素分子の回転緩和の研究
(神戸大院自然*,神戸大分子フォト**,CREST/JST***) 岸本 梨紗*, 富永 圭介*,**,**

【序論】

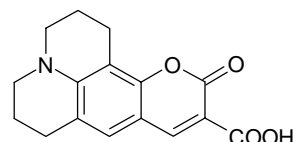
溶液中では、溶質分子は絶えず溶媒分子と衝突を繰り返し、その配向が時々刻々と変化する。これを回転緩和と呼ぶが、この回転緩和については多くの研究があり、回転緩和の速さは溶媒の粘度に依存するということが今までに明らかにされてきた。しかし、電解質水溶液中の場合、溶質分子と正・負イオンとの誘電的相互作用や溶媒の誘電的性質の影響により、水溶液中とは溶質分子の回転緩和が異なると考えられる。蛍光の異方性の測定からは、回転緩和のダイナミクスを実時間で観測することが可能である。そのため緩和過程の非指数関数的な振る舞いなど興味深い現象が報告されている。回転緩和のダイナミクスは電解質水溶液中の溶質に及ぼす微視的な摩擦を反映しており、その詳細な解析に興味をもたれる。本研究では、電解質水溶液中における蛍光プローブ分子の回転緩和を蛍光異方性減衰測定により求め、電解質の回転緩和に及ぼす影響を調べた。

【実験】

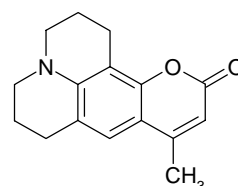
本実験では、励起状態で大きな双極子モーメントをもつ蛍光プローブ分子、クマリン 343、クマリン 480 を用いた。水溶液中ではクマリン 343 はアニオンとして存在する。実験結果と理論的な予測との対応を行うため、電解質として粘度、複素誘電率のモル濃度に対する詳細なデータが報告されている硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウムを用いた。水溶液中、及びいくつかの濃度の電解質水溶液中におけるプローブ分子の吸収・蛍光スペクトルを測定し、ピコ秒単一光子計数法により蛍光異方性減衰 ($r(t) = (I_{//} - GI_{\perp}) / (I_{//} + 2GI_{\perp})$) を求めた。ここで $I_{//}$ 及び I_{\perp} は、各々入射光の偏光方向に対して平行及び垂直に偏光された蛍光成分を表わしており、 G は偏光に対する検出器感度の補正係数である。単一光子計数法での励起波長は 400 nm, 430 nm、観測波長 480 nm, 490 nm であり、装置応答関数の半値全幅は約 60 ピコ秒であった。

【結果と考察】

Fig.1 に、電解質水溶液中のクマリン 343 の吸収スペクトルを示す。アニオン性の蛍光プローブ分子では、硫酸マグネシウム水溶液中の吸収が電解質濃度の上昇にともない顕著に低波数側にシフトしていることが観測された。Fig.2 に、電解質水溶液中のクマリン 480 の吸収スペクトルの例を示す。アニオン性のプローブ分子に比べ、中性



クマリン 343



クマリン 480

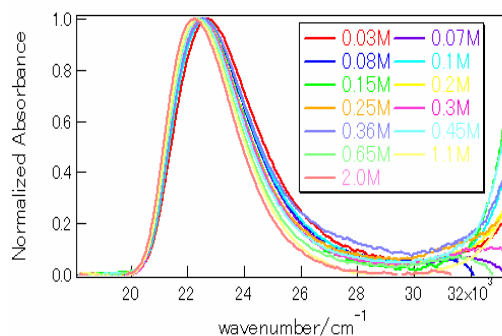


Fig.1 クマリン 343 の吸収スペクトル

の蛍光プローブ分子では電解質濃度の変化による吸収の顕著な波数シフトは観測されなかった。このことからアニオン性プローブ分子では、電解質水溶液中でカチオンとのイオン対生成など、電解質イオンの影響を強く受けている可能性がある。次に、Fig.3 に、アニオン性プローブ分子の電解質水溶液中における蛍光異方性減衰の例を示す。水溶液中及び電解質水溶液中で、蛍光異方性は 200 ピコ秒付近までは指数関数的に減衰し、その指数関数的減衰からのずれを観測したが、成分としては極めて小さいため今後特に議論を行わない。軽水と重水中において、減衰の時定数の違いを観測したが、それは粘度の違いによるものとして説明できた。Fig.4 に、減衰の時定数を電解質水溶液の濃度、粘度に対してプロットした。電解質水溶液中におけるアニオン性プローブ分子の回転緩和時間と濃度、粘度に比例関係が成り立たず、二つの領域が観測された。吸収スペクトルの測定からアニオン性のプローブ分子の回転緩和は、電解質水溶液中において電解質濃度が高くなるにつれてカウンターイオンの影響を受けていると考えられる。同様の実験を中性プローブ分子クマリン 480 についても測定し、検討したので合わせて発表する。これらについて回転緩和に及ぼす溶質 電解質イオンのイオン対の影響や回転緩和のダイナミクスに誘電摩擦の影響を考慮した Nee-Zwanzig の理論を用いて回転緩和の非指数関数性や濃度依存性について議論する。

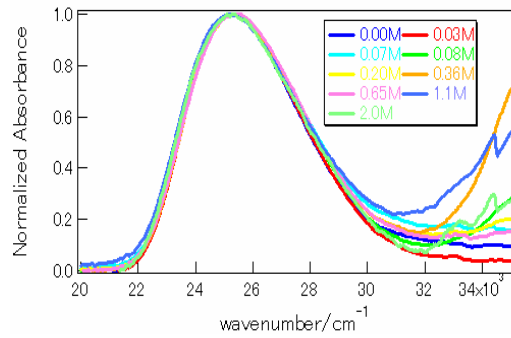


Fig.2 クマリン 480 の吸収スペクトル

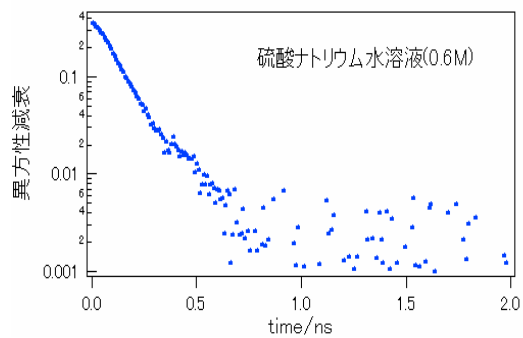


Fig. 3 電解質水溶液中の蛍光異方性減衰

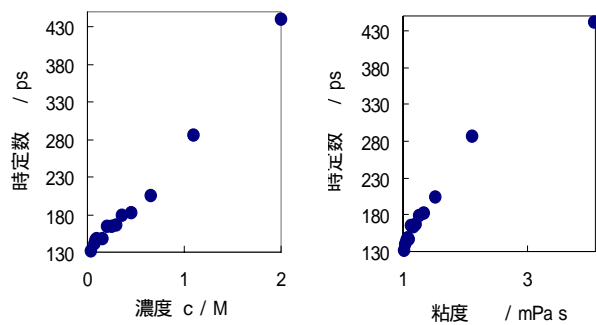


Fig. 4 時定数の濃度、粘度依存性

[1] M. Nakahara and K. Emi, *J. Chem. Phys.* **99**, 5418(1993).

[2] K. Ibuki and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **90**, 386(1989).