

学 位 論 文 題 名

Time-Resolved Total Internal Reflection Fluorometry
Study on Chemical and Structural Characteristics
at Liquid/Liquid Interfaces

(時間分解全反射蛍光法による液／液界面の化学的及び
構造的性質に関する研究)

学位論文内容の要旨

液／液界面は、溶媒抽出や相間移動触媒などの分離現象・反応に重要な役割を果たす反応場であるが、その分子レベルの構造に関しては未知の部分が多い。これまでに、液／液界面を対象とした研究は、熱力学、電気化学、分子動力学計算などの方法を用いて行われてきたが、界面の分子レベルでの情報を直接得ることは出来なかった。液／液界面の微視的構造は、界面に吸着したプローブ分子の分子運動や蛍光ダイナミクスに鋭敏に反映されるはずである。そこで本研究では、界面選択的な分光法である時間分解全反射蛍光法を用いて、界面吸着性色素の分子回転の自由度、または、界面吸着分子間での励起エネルギー移動次元に着目し、液／液界面の微視的構造に関する知見を得ることを試みた。

1. 界面吸着分子の動的異方性（回転自由度）

界面吸着した蛍光プローブ分子の集団に S 偏光のパルスレーザー光を照射すると、励起光の偏光ベクトルと同じ方向（X 軸方向）の吸収遷移モーメントを持つ蛍光プローブ分子だけが選択的に光励起される。従って、励起直後に発せられる蛍光には偏光の偏り（異方性）が含まれており、この異方性は、励起直後から蛍光プローブ分子が回転拡散することによって緩和される。プローブ分子が、シャープな液／液界面に強く配向して吸着しているれば、回転緩和は二次元面内に束縛されるため、励起光の偏光面（X 軸）に対して 45° 傾けた検光子を通して蛍光を観測することで、蛍光異方性は相殺される。一方、液／液界面にプローブ分子の大きさよりも厚い界面相が存在するならば、界面相内でプローブ分子は三次元的な分子回転が可能であることから、 54.7° がマジックアングルとなる。従って、全反射蛍光減衰曲線の検光子角度依存性の測定から、界面吸着種の分子回転の自由度を見積もることが出来、プローブ分子のまわりの局所的な溶媒構造を見積もることができる。

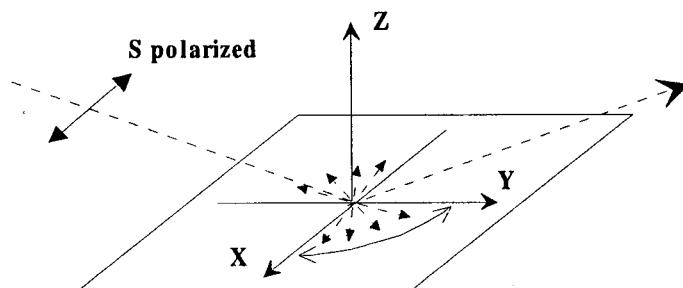


図 1 液／液界面における動的蛍光異方性

実際に、水／四塩化炭素 (CCl_4) 界面に蛍光プローブ分子(Sulforhodamine 101 ; SR101)を吸着させ、全反射蛍光減衰曲線の測定を行なった所、検光子を 45° 傾けたときに単一指数関数の減衰を示した。従って、水と CCl_4 の界面は、分子レベルでシャープな二次元的な空間である事が分かった。一方、水／ジクロロエタン (DCE) 界面においては、検光子角度 45° では単一指数関数の減衰を示さないことから、比較的乱れた界面である事が分かった。

2. 界面吸着分子間の励起エネルギー移動消光ダイナミクス

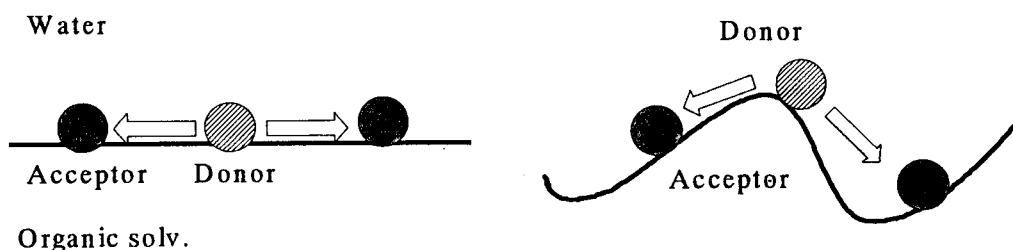


図 2 液／液界面における励起エネルギー移動消光

蛍光性のエネルギードナー分子 (Sulforhodamine101; SR101) と非蛍光性のアクセプター分子 (Acid Blue 1; AB1) を液／液界面に吸着させてドナー分子を光励起すると、励起状態のドナー分子から臨界エネルギー移動距離内 ($\sim 70 \text{ \AA}$) に存在するアクセプター分子へ励起エネルギー移動がおり、ドナー分子の蛍光が消光される (図 2)。この励起エネルギー移動消光反応のダイナミクスは、Klafter-Blumen の式

$$I_D = A \exp \left[-t/\tau_D - P(t/\tau_D)^d \right] \quad (1)$$

で解析され、この式に含まれる d パラメータは、ドナー分子の周りのアクセプター分子の空間的な分布を反映する。もし、励起エネルギー移動が二次元面内で起こると d は 2.0 の値を取り、三次元的なエネルギー移動であれば d は 3.0 となる。従って、このエネルギー移動次元を用いることにより、面内方向 70 Å 程度の範囲における界面の空間的な乱れの定量的評価が可能である。

全反射蛍光減衰曲線の測定から、水/CCl₄ 界面において $d = 1.9$ (図 3)、水/DCE 界面において $d = 2.5$ という結果が得られた。従って、水/CCl₄ 界面は ~ 70 Å 程度の空間範囲において二次元的であり、水/DCE 界面は乱れた界面である事が分かった。

本論文では、時間分解全反射蛍光法を用い、これまで分子動力学計算によってのみ予想されてきた液/液界面の分子レベルでの構造を、始めて実験的に検証した。また、液/液界面における溶媒極性と界面の空間的な乱れとの関係についても明らかにした。

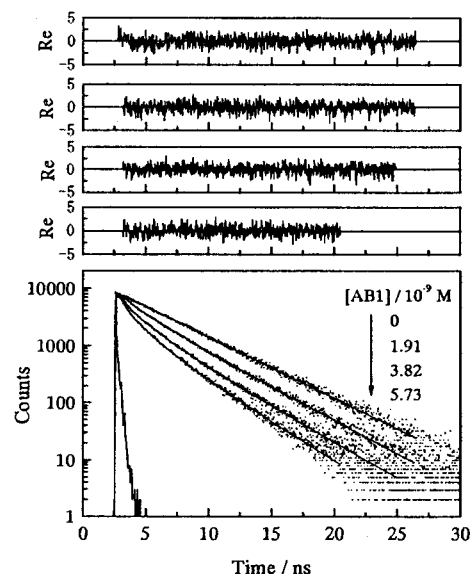


図 3 SR101 全反射蛍光減衰曲線の AB1 濃度依存性 (水/CCl₄)

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜多村 昇

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 下 村 政 嗣

副 査 教 授 山 崎 巖 (北海道大学大学院工学研究科)

学 位 論 文 題 名

Time-Resolved Total Internal Reflection Fluorometry Study on Chemical and Structural Characteristics at Liquid/Liquid Interfaces

(時間分解全反射蛍光法による液／液界面の化学的及び
構造的性質に関する研究)

液／液界面は溶媒抽出や相間移動触媒などの分離現象・反応に重要な役割を果たす反応場であるが、その分子レベルの構造に関しては未知の部分が多い。これまでに、液／液界面を対象とした研究は熱力学、電気化学、分子動力学計算などの方法を用いて行われてきたが、界面の分子レベルでの直接的な情報は得られていない。液／液界面の微視的構造は、界面に吸着したプローブ分子の分子運動や蛍光ダイナミクスに鋭敏に反映されるはずである。そこで本研究では、界面選択的な分光法である時間分解全反射蛍光法を用い、界面吸着性色素の分子回転の自由度、および界面吸着分子間での励起エネルギー移動次元に着目し、液／液界面の微視的構造に関する知見を得ることを試みた。

油／水界面に吸着した蛍光プローブ分子の集団に S 偏光のパルスレーザー光を照射すると、励起光の偏光ベクトルと同じ方向 (X 軸方向) の吸収遷移モーメントを持つ蛍光プローブ分子だけが選択的に光励起される。従って、励起直後に発せられる蛍光には偏光の偏り (異方性) が含まれており、この異方性は励起直後から蛍光プローブ分子が回転拡散することによって緩和される。プローブ分子がシャープな油／水界面に強く配向して吸着していれば、回転緩和は二次元面内に束縛されるため、励起光の偏光面 (X 軸) に対して 45° 傾けた検光子を通して蛍光を観測することで、蛍光異方性は相殺される。一方、油／水界面にプローブ分子の大きさよりも厚い界面相が存在するならば、界面相内でプローブ分子は三次元的な分子回転が可能であることから、 54.7° がマジックアングルとなる。従って、全反射蛍光減衰曲線の検光子角度依存性の測定から、界面吸着種の分子回転の自由度を見積もることが出来るとともに、プローブ分子のまわりの局所的な溶媒構造を解明

することができる。

実際に、水／四塩化炭素の界面に蛍光プローブ分子である Sulforhodamine 101 (SR101) を吸着させ、全反射蛍光減衰曲線の測定を行なった所、検光子を 45° 傾けたときに単一指数関数の減衰を示した。従って、水と四塩化炭素の界面は、分子レベルでシャープな二次元的空間である。一方、水／1、2-ジクロロエタン界面においては、検光子角度 45°では単一指数関数の減衰を示さず、54.7° で良好なフィッティングが得られることから、比較的乱れた界面である事を結論した。

蛍光性のエネルギードナー分子として働く SR101 と非蛍光性のアクセプター分子である Acid Blue 1 (AB1) を油／水界面に吸着させてドナー分子を光励起すると、励起状態のドナー分子から臨界エネルギー移動距離内 (~ 70 Å) に存在するアクセプター分子へ励起エネルギー移動がおり、ドナー分子の蛍光が消光される。この励起エネルギー移動消光反応のダイナミクスは Klafter-Blumen の式

$$I_D = A \exp \left[-t/\tau_D - P(t/\tau_D)^d \right]$$

で解析され、この式に含まれる d パラメータは、ドナー分子の周りのアクセプター分子の空間的な分布を反映する。もし、励起エネルギー移動が二次元面内で起こるならば d は 2.0 の値を取り、三次元的なエネルギー移動であれば d は 3.0 となる。従って、このエネルギー移動次元を用いることにより、面内方向 70 Å 程度の範囲における界面の空間的な乱れの定量的評価が可能である。実際に、全反射蛍光減衰曲線の測定から、水／四塩化炭素界面において $d = 1.9$ 、水／1、2-ジクロロエタン界面において $d = 2.5$ という結果が得られた。従って、水／四塩化炭素界面は ~ 70 Å 程度の空間範囲において二次元的であり、水／1、2-ジクロロエタン界面は乱れた界面であることを結論した。

これを要するに、著者は、時間分解全反射蛍光法を用い、これまで分子動力学計算によってのみ予想されてきた液／液界面の分子レベルでの構造を始めて実験的に検証するとともに、液／液界面における溶媒極性と界面の空間的な乱れとの関係についても明らかにした。このような研究は、油水界面が関与する分析化学や溶液化学の分子レベルでの理解に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。