

# 溶液内の螢光の消失 (I)

松 山 秀 雄

[I] 緒 言	[V] 有機化合物による消光
[II] 實驗方法	[VI] 溶液の温度及び粘度の影響*
[III] 濃度消光	[VII] 吸収スペクトル及び螢光スペクトル
[IV] 無機化合物による消光	[VIII] 消光物質の光吸収

## [I] 緒 言

或種の有機物質例へばフルオレンスは照射された光を吸収して緑色の螢光 (fluorescence) を發する。之はフルオレンスをアルコール又は稀アルカリ水溶液に溶解した場合に見られる周知の現象であるが、今この溶液に或種の物質例へば KI を添加すると、この螢光はその強さを減じ或は殆ど螢光を出さない。かかる現象を螢光消失 (quenching of fluorescence) と云ふ。斯くの如き螢光量の減少は、この際添加された物質自らが最初の照射光を一部吸収したり、或は螢光を發する物質と化學的に作用する場合にも起り得るのであるが、吾々は今かかる場合に對しては興味を持たない。

螢光消失現象を最初に見出したのは J. Herschel (1845) 及び G. G. Stokes (1852) である。それ以後可成之に關する研究がなされたのであるが、未だ定性的實驗の域を脱しなかつた。大體1924年以後、氣相に於ける螢光消失現象、その他の光化學的現象が逐次理論的に説明されるにつれ、溶液又は液體内に於ける螢光消失現象も漸次種々の見地から詳細に再検討せられ、現在その消光機構は可成明かにせられてゐる。

一方、螢光の消失現象を溶液内に於ける光化學反應の抑制現象と關聯して觀察する場合、この兩者の間に密接且つ相似な關係が存在する事を見出す。従つて逆に螢光消失に關する研究は又上述の抑制現象の究明に對しても多くの理論的示唆を與へるものと考へられる。而して螢光消失現象は、光化學反應に於ける抑制現象に反し、何等時間的變化を伴はない點に於て、實驗的にも又理論的にも遙かに取扱ひ易い現象である。

光化學反應の抑制作用と關聯ある場合は、以上述べた、螢光物質と異なる他物質を螢光體の溶液に添加した場合であるが、之とは別に今一つ濃度消光 (concentration quenching) と呼ばれる場合がある。之は、他物質を何等加へることなく、唯螢光物質の濃度のみを漸次増大すると、螢光強度が著しく弱まつて行く場合である。従つて溶液内の螢光消失現象は、(1) 異物質添加による消光と(2)濃度消光の二つに大別される。

一般に螢光の強度は、螢光物質の化學構造及び照射光の強度によつて夫々異なるのであるが、この外溶媒の種類、温度或は添加する他物質即ち消光物質 (quencher) の種類及び濃度又は螢光物質の濃度等に左右されるものである。筆者は本紹介に於て、この後に述べた場合に就て種々の見地より觀察された實驗結果を先づ述べ、次回には現在理論的に主要な地位を占める、之に關する三理論を詳述しようと思ふ。茲に一言附け加へたい事は、溶液内に於ける螢光消失を述べるに際し、螢光現象それ自體に關する説明及び氣體に於ける螢光消失に關する豫備的知識も概説すれば、この場合一層興味ある事と思はれるが、種々の點より之は割愛しようと思ふ。

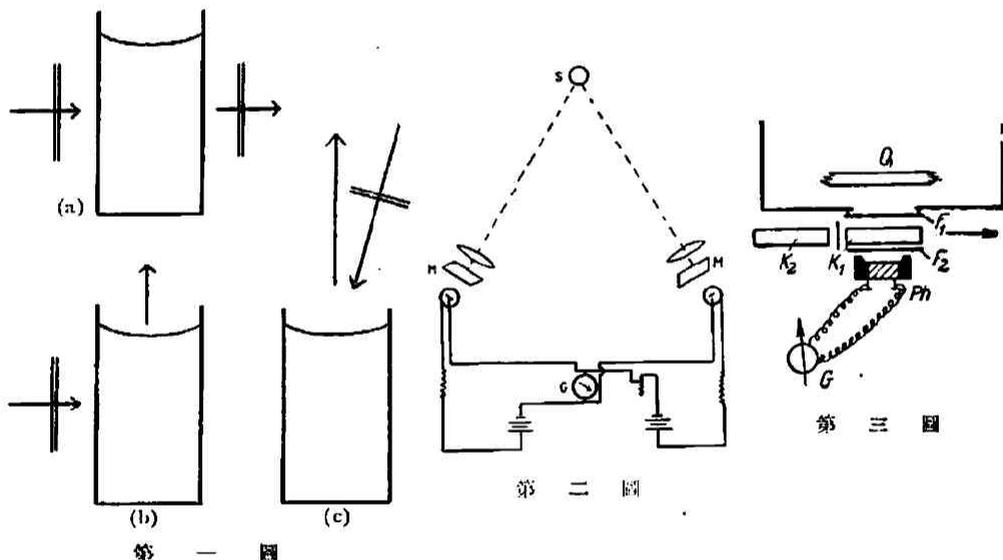
[II] 実験方法

蛍光消失の実験に際して最も必要な事は蛍光強度の測定である。之は通常測定せんとする溶液の蛍光を基準溶液の蛍光と比較することによつて行はれる。茲に基準溶液とは、測定せんとする溶液と同濃度の蛍光物質のみを含み、何等消光物質が混在してゐない溶液である。

かゝる蛍光強度の測定 (fluorometry) に通常用ひられる照射光、即ち蛍光物質分子又はイオンを勵起する光は、可視スペクトルの短波長の光及び長波長の紫外線 (300~400m $\mu$ ) で、特に後者が屢々用ひられる。かゝる波長の勵起光で蛍光は丁度可視部に現はれる (Stokes の法則)。之に反し短波長の紫外線では蛍光は長波長の紫外部に現はれ、通常この爲に用ひられる可視の光度計では測定出来ない。又長波長の可視光線によつて蛍光が勵起されることは稀である。而して以上の目的に必要な勵起光は、水銀燈と濾光器 (強く蛍光を出す場合) 或はアーク燈と單色光器 (弱く蛍光を出す場合) の組合せによつて得られる。

蛍光強度の測定に際し之を觀測する方向によつて三種の測定型式がある (第一圖参照)。即ち勵起光線の方向と同方向より測定する場合 (a)、之と直角の方向より測定する場合 (b) 及び勵起光の方向と殆ど正反對の方向より測定する場合 (c) がある。これらは夫々蛍光物質の濃度の大小、その他實驗條件に應じて適當に選擇せられ、通常 (a) は總ての場合に、(b) は稀薄溶液に、(c) は濃厚溶液に用ひられる。この濃度限界は大體  $\frac{1}{1000}$  モルである。

蛍光消失の研究に際しては屢々非常に弱い蛍光の強度を測定せねばならない。之を最も精密



に而かも迅速に測定し得る光度計は光電池光度計である。第二圖は Jette 及 West<sup>1)</sup> の裝置で、水銀燈 S よりの光線は適當に濾光及び濃縮されて M なる鏡に投射され、更にこの背後の平面平行の容器に垂直に入る。この容器には蛍光溶液が充たされ、その後に光電池 (アルカリ電池) がある。かくて生じた蛍光は光電流となり、ガルバノメーターに依つて微差的 (differential) に測定される。

第三圖は Weber<sup>2)</sup> の裝置で、光度計としてセレニウムの堰層光電池 (Sperrschicht-photozelle) を用ひてゐる。茲に Q は石英水銀燈、F<sub>1</sub> は紫外線用濾光器、K<sub>1</sub>、K<sub>2</sub> は夫々基準蛍光溶液及

び測定せんとする螢光溶液の容器,  $F_2$  は螢光溶液により吸収されずに通過する勵起光を遮ぎる濾光器,  $Ph$  は上述の光電池,  $G$  はガルバノメーターである. 容器  $K_1$  は  $K_2$  によつて置き換えられるが, この操作は光源の強さが絶えず變化するから素早く行ふ. この場合光電流はガルバノメーターの針のフレより測定される. 即ち測定される螢光の強度は比較的小であるから, 針のフレと螢光の強度は比例する.

今基準溶液に對する針のフレを  $G_1$ , 比較される溶液の場合を  $G_2$  とせば, 螢光の比較強度 ( $\phi_2$ ) は次式により百分率で計算される.

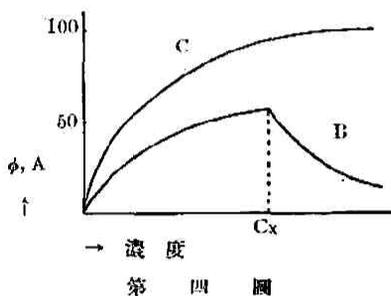
$$\phi_2 = 100 \frac{G_2}{G_1} \dots\dots\dots (1)$$

通常かかる螢光強度の測定に於ける正確度は  $\pm 1 \sim 0.2\%$  であるから, 螢光消失の研究には先づ充分と云へる.

### [III] 濃度消光

吸収した光に對し何れ丈の螢光が勵起されるかのエネルギー的比率を螢光收量 (Fluoreszenz-ausbeute) 或は比螢光度 (spezifische Fluoreszenzvermögen) と云ふ. この螢光收量が 1 である場合は,  $Na$  と  $Hg$  の稀薄蒸氣に於ける共鳴螢光 (Resonanzfluoreszenz) の際に見られる. 併し溶液内の螢光では多くの場合螢光收量は 1 より非常に小さく, fluorescein, rhodamine, acriflavin の色素の螢光收量は夫々 0.77, 0.16, 0.37 である. この螢光收量の値は螢光物質の濃度が小なる場合の値で, この濃度が或る程度大になると, 螢光收量は之より小さくなる. 之は以下述べんとする濃度消光に原因する.

光が透過する液層の厚さが一定なる場合, 光の吸収は溶解物質の濃度に關し指數函數的に變化する (Beer の法則). 第四圖の曲線 C は螢光物質濃度による光吸収 (A) の變化を示す. 之



に對應して螢光強度 ( $\phi$ ) も濃度の増加と共に指數函數的に増大するが, 或る濃度 ( $C_x$ ) より螢光強度は急激に減少する (曲線 B). 換言すれば, この臨界濃度 (kritische Konzentration)  $C_x$  迄は螢光收量は一定不變であるが, 之より大なる濃度では螢光收量は指數函數的に減少する. 例へば fluorescein 溶液では, この臨界濃度は  $3 \cdot 10^{-4} \text{mg/cc}$  或は  $10^{-5} \text{mg/cc}$  と測定され, この飽和水溶液に於ては全然螢光が見られない. F. Perrin<sup>3)</sup> によれば, この濃度消光を示す曲

線 B は定量的に次の實驗式で現はせる.

$$\phi = \phi_0 \cdot e^{-k \cdot c} \dots\dots\dots (2)$$

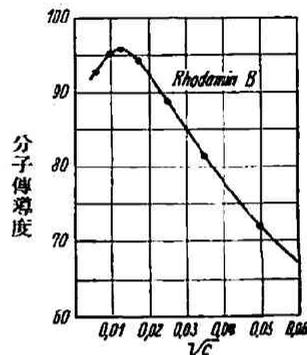
茲に  $\phi$  は濃度  $c$  に對應する螢光強度,  $\phi_0$  は非常に小なる濃度に於ける最大の螢光強度で,  $k$  は恒数である. 之に對し Wawilow<sup>4)</sup> は一般に更に良く適合する次の如き實驗式を興へてゐる.

$$\phi = \phi_0 \cdot e^{-k(c-c_0)} \dots\dots\dots (3)$$

茲に  $c_0$  は上述の臨界濃度を示す. 而して  $c \leq c_0$  に對しては  $\phi = \phi_0$  であると考へてゐる. この  $c_0$  より小なる濃度即ち螢光收量が一定であると考へられる濃度では, 螢光の強度は實際上非常に弱く, 従つてこれら二式の何れが正しいかを決定する事は困難である. 最近 G. Kortüm<sup>5)</sup> が

更に之を精密に調べ、 $\phi = \phi_0$  なる如き濃度範囲即ち“光學的不變”(optische Konstanz)の範圍が一般に存在する事を確め、Wawilowの式を支持してゐる。

この場合溶液の分子傳導度の濃度變化を調べる事は興味ある事である。Ghosh 及 Sengupta<sup>6)</sup>によれば、螢光色素の分子傳導度をモル濃度の平方根に對して圖示すると一つの極大部を有する曲線が得られる。例へば rhodamine B に就ては第五圖の如くである。之が若し通常の一價電解質ならば濃度の増加と共に傳導度は連続的に減少すべきである。この傾向は fluorescein, acriflavin に就ても同様に見られる。一方 Robinson<sup>7)</sup>が methylene blue に就て測定したところ、 $\sqrt{C} = 0.03$  に於て判然たる極大を與へてゐる。而してこの曲線の極大部に相當する濃度は、丁度濃度消光が將に始まらんとする濃度に一致する。



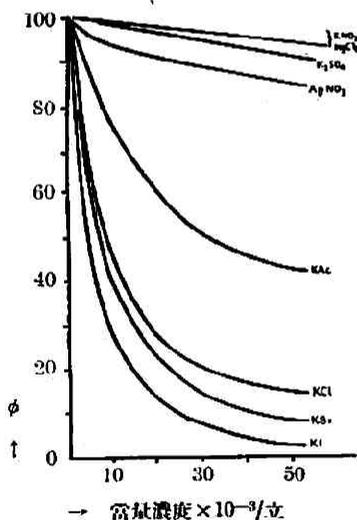
第五圖

[IV] 無機化合物による消光\*

a) 陰イオンによる消光

種々の物質の螢光に對して非常に強く消光作用を有する陰イオンは、ハロゲンイオン(但し F<sup>-</sup> イオンを除く)及び SCN<sup>-</sup> イオンである。醋酸イオン及び蓚酸イオンは幾分弱く作用し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンは殆ど消光能を有しない、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンは多くの物質に對しては強く作用するが、その他の物質に對しては全然影響が無い。

これら陰イオンの消光作用の定量的測定には通常アルカリイオンを用ひ、得られた結果は陰



第六圖

イオンの作用によるものと考へる。之は、例へば鹽化物の消光作用が陽イオンを Li, Na, K, Rb, La の如く種々變化しても總て同一であることより分る。之は又次の實驗によつても確められる。quinine bisulphate の螢光は、0.1 N の HgCl<sub>2</sub> 溶液によつて約10%消光せられるに過ぎないが、同濃度の KCl 溶液では92.5%消光する。之は前者の電離度が1%以下であることから、この場合の消光は Cl<sup>-</sup> イオンによるものであると考へて良い。

實驗結果によれば、消光物質の濃度増加と共に螢光強度( $\phi$ )は指數函数的に減少する。第六圖は quinine bisulphate に對する種々の消光物質の消光曲線である。そしてこの場合殆ど常に Perrin の式:

$$\phi = \phi_0 \cdot e^{-kc} \dots\dots\dots(4)$$

が當嵌まる。茲に  $\phi_0$  は消光物質の無い場合の螢光強度、 $c$  は消光物質の濃度、 $k$  は消光物質に特有な恒數である。

併し Banow<sup>9)</sup>によれば、多くの場合次式を用ふる方が  $k$  に對してより良き恒數を與へる。

\* 一般に他物質添加による消光を研究する場合、濃度消光が殆ど起つてゐない様な稀薄溶液に就て實驗する。

$$\phi = \phi_0 \cdot e^{-kvc} \dots\dots\dots (5)$$

(4) 式は又近似的に次式\* に等しく, 通常之によつて 第六圖の如き消光曲線が實際上正確に表現せられる.

$$\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{1}{1+kc} \dots\dots\dots (6)$$

この際 k を消光恒数 (Löschkonstante),  $\frac{1}{k}$  を半値濃度 (Halbwertkonzentration) と云ひ, Hw. K. と略記する. この理由は, 消光物質の濃度 c が  $\frac{1}{k}$  に等しい場合, (6)式より  $\phi/\phi_0 = \frac{1}{2}$  が導かれるからである. 勿論この Hw. K. は, (6)式が夫々の場合に適合するや否やを考慮せず, 直接實測の消光曲線から求めることが出来る. 消光作用の大小は, 螢光が完全に消失した際の消光物質の濃度で比較される筈であるが, この限界濃度の決定は實際上甚だ困難であるから, 消光作用の尺度として通常 Hw. K. が用ひられる.

今この Hw. K. によつて, 二, 三の陰イオンの消光作用を種々の螢光物質に就て示せば第一表の如くである.

第 一 表

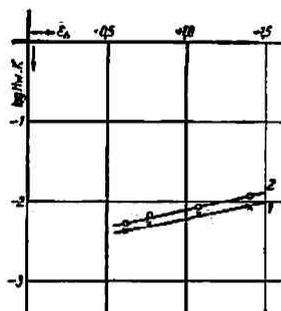
消 光 物 質	KI	KCNS	KBr	KCl	NaNO <sub>3</sub>
電 位 E <sub>h</sub> , 2N'/X <sub>2</sub>	0.62	0.77	1.08	1.40	
水 加	0		2.8	4.8	
quinine bisulphate in water	0.0042	0.0062	0.0068	0.0085	≥1.0
quinine sulphate in 1.0n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0054	0.0069	0.0085	0.012	
esculine, neutral soln. 10% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.114	0.310	1.880	—	
e-sculine in 0.015n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.084	0.149	1.00	—	
esculine in 0.075n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.073	0.080	0.650	—	
uranine in 0.02n KOH	0.062	0.090	3.6	—	
uranine in water	0.060	0.075	0.186	>2.0	
fluorescein in water+10% acetone	0.050	0.061	0.137	—	
fluorescein in 0.15n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +10% acetone	0.038	0.036	0.093	0.530	
fluorescein in 0.85n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +10% acetone	0.029	0.034	0.070	0.190	
sodium naphthionate in water	1.866	—	—	—	0.093

現在ハロゲンイオン以外の陰イオンの作用は餘り研究されてゐない. この表より分る如く消光作用は I' > CNS > Br > Cl の順で, この順序は殆どすべての螢光消失の場合に正しい. このハロゲンイオンの系列は又次に示す如く物理化学的性質の差異と平行的な關係にある.

(i) 酸化還元電位——第一表の上欄に見られる如く, 最も消光作用の大なる I' イオンが最も小なる酸化還元電位を有し, 消光作用が小となる程この電位は大となつてゐる. 今この電位 E<sub>h</sub> を Hw. K. の對數に對して圖示すると, quinine bisulphate (1) 及び quinine sulphate (2) に就ては第七圖の如き直線が得られる<sup>2)</sup>. 但しこの場合溶液は強酸性である. その他の場合には相似の特性曲線が得られる.

(ii) 水加 (Hydratation)——第一表に同じく掲げたハロゲンイオンの水加の値は透析係數から求めたもので, 一個のイオンに結合する水分子の相對的な數である. 即ち I' イオンも實際

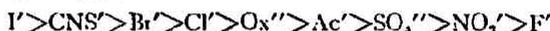
\* この式は又, 螢光消失以外の抑制作用に對しても實驗的に當嵌まる式である.



第七圖

は水加してゐるのである。これらの値を消光作用と比較すると、イオンの水加が増加する程通常消光作用は減少することが分る。

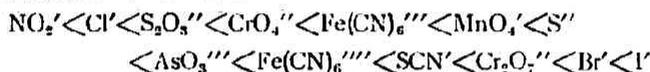
(iii) イオンの歪み (Deformierbarkeit) — quinine bisulphate, di-sodium-fluorescein 及び uranyl sulphate に對する陰イオンの消光作用の大きさは



の順であるが、この系列は又これらのイオンの歪みの大きさの系列と全く同一である<sup>1)</sup>。即ち消光陰イオンが螢光物質の勵起分子と衝突する際に、消光イオンの電子軌道が歪み易い程勵起エ

ネルギーは消光イオンに移り易く、従つて消光作用は大となる。

陰イオンの消光作用は以上述べたハロゲンイオンが最も良く調べられ、その他の陰イオンに就ては充分研究されてゐない。併し實際消光作用を有する陰イオンの數は多く、例へば uranyl 鹽に對する消光物質は次の如くである。



b) 陽イオンによる消光

陽イオンの消光作用は概して極く微弱である。アルカリ及びアルカリ金属イオンは殆ど全く消光能が無い。併し BaCl<sub>2</sub> の如き電解質を加へた場合、極く弱い消光作用が認められるが、この原因は後に述べる如く陽イオンの消光作用によるものではない様である。Ag<sup>+</sup> イオンは屢々可成強い消光作用を示す。唯例外的に大なる消光作用を有するものは Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 等である。これらの消光作用を示せば第二表の如くである。

第二表

螢光物質	quinine sulphate in 1.0n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	esculin in 10% alcohol	sodium naphthionate in water
消光物質	Hw. K.		
CuSO <sub>4</sub>	0.275	0.028	0.007
NiSO <sub>4</sub>	0.189	0.100	0.050
FeSO <sub>4</sub>	0.036	0.136	—
CoSO <sub>4</sub>	0.021	0.016	0.010
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.0063	0.0062	0.005

次に陽イオンの消光作用と物理化学的性質との關係であるが、現在まで調べられた處によると、この場合酸化還元電位や水加を消光作用に直接結付けることは出来ない。例へば CdSO<sub>4</sub> (Cd/Cd<sup>2+</sup>, E<sub>h</sub> = -0.40) は非常に大なる濃度にてても quinine sulphate, esculin 或は sodium-naphthionate の螢光を消失しないのであるが、これと殆ど等しい電位を有する FeSO<sub>4</sub> (Fe/Fe<sup>2+</sup>, E<sub>h</sub> = -0.44) 及び CoSO<sub>4</sub> (Co/Co<sup>2+</sup>, E<sub>h</sub> = -0.25) はこれらを強く消光する。夫故に第二表に就て Hw. K. を各金属の電位に對し圖示するも、ハロゲンイオンの場合に得た如き簡単な關係は得られない。

H. Hellström<sup>2)</sup> は最近溶液の pH と螢光消失の間に或る重要な關係のある事を見出した。即

ち  $\text{FeSO}_4$  による methylene blue の螢光消失に際して、 $\text{pH}=3$  の溶液で  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの消光作用は最大となり、 $\text{pH}$  が之より増加又は減少せば消光作用は著しく減少する。

次に陽イオンと陰イオンの消光作用を比較すると、興味ある事には、quinine sulphate の螢光消失は陰イオンによる方が遙かに著しいが、sodium naphthionate の場合は逆に陽イオンの方が遙かに強い消光作用を呈する(第一表及び第二表参照)。之は quinine sulphate の場合は螢光イオンが陽イオンであり、naphthionate の場合は陰イオンであることに原因する。従つて螢光消失の最良の條件は相互作用をなすイオンが反対の電荷を有することであると考へられる。

### [V] 有機化合物による消光

有機化合物の内て芳香族化合物は殆どすべて消光作用を有する。但しベンゼン及びピリチンは例外である。就中  $\text{OH}^-$ 、 $\text{NH}_2^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  基を有する芳香族化合物は強力である。従つてベンゼンの誘導體でも  $\text{OH}^-$  又は  $\text{NH}_2^-$  基を有するものは消光作用が大である。而して分子中にこれらの原子團が數多存在する程通例消光作用は大となるが、必ずしも常にそうであるとは限らない。これら有機物質による螢光消失に於ても、多くの場合無機化合物の場合の消光式 (4) 又は (6) が當嵌まる。従つて Hw. K. によつて種々の有機化合物の消光作用を示せば第三表の如くである。

第 三 表

消 光 物 質	螢 光 物 質; Hw. K. in Mol/L.		
	sodium naphthionate in water	fluorenon in benzene	esculine in ethyl alcohol
フェノール	$\geq 0.60$	0.010	$> 0.400$
o-クレゾール	$> 1.0$	0.022	2.030
ナモール	—	0.025	0.800
ヒドロキノン	0.041	—	0.130
レゾルシン	2.900	0.013	0.505
ピロカテキン	0.200	0.013	0.188
ピロガロール	0.082	—	0.108
$\alpha$ -ナフトール	—	0.018	0.081
アニリン	—	0.014	0.225

之より、有機化合物の消光能も大體無機化合物の場合と同程度であることが分る。

Eisenbrand<sup>(9)</sup> によれば、フェノールの消光作用は、假令  $\text{OH}^-$  基を  $\text{OCH}_3^-$  或は  $\text{OC}_2\text{H}_5^-$  基で部分的に或は全部置き換えても尚残存してゐる。然るにこの置換されたフェノールのモノ或はジ・エーテルは多くの點に於てフェノールとは根本的に異つた物質であることが注目される。次に脂肪族化合物は芳香族化合物に比して一般に消光能がないのであるが、これに共軛二重結合を含むものは第四表に示す如く消光作用を有するのである。尙この第四表中には、上述のフェノール・エーテルをも附加し、何れも酸性メチルアルコール溶液に於ける quinine sulphate に就て測定したものである。

有機消光物質と物理化学的性質との關係は種々調べられてゐるが、未だ充分明確な結論を導くまでには到つてゐない。例へば Eisenbrand<sup>(9)</sup> 等によつて (1) 酸化還元電位、(2) 分子屈折、(3) 双極子能率、(4) 水素イオン濃度との關係が調べられてゐるが、未だ一般的な合法性は得ら



分る。茲で興味あることは、第五表の如く温度と共に消光作用の増大する場合は、常に消光能の大なる KI と組合された場合で、消光能の小なる物質を用いた場合は常に之と反対の温度影響を示す。以上は消光物質がすべて電解質である場合であるが、消光物質が有機物質なる場合の温度影響は未だ明らかでない。

### b) 粘度の影響

Wawilow<sup>11)</sup> によれば、何等消光物質を加へない螢光溶液 (uranyl 鹽) で、粘度の増加と共に螢光量の増加することを見てゐる。この場合溶液の粘度は温度を変化することによつて變へてゐる。Lewschin<sup>12)</sup> は rhodulin orange 及び fluorescein の螢光收量が、溶液に蔗糖を加へても、之より粘度の小なる通常の溶液に於ける螢光收量と殆ど變らないことを確めてゐる。更に Bouchard<sup>13)</sup> は、グリセリンが消光恒數に非常に影響することを主として溶媒特有の影響に歸し、この補正を行へば消光恒數に對する粘度の影響は、8~16% の程度で無視出來ると云つてゐる。

次に消光物質を添加した場合であるが、螢光物質溶液にグリセリン又は(消光物質ではない)蔗糖を加へると、消光物質の濃度は同一であるに拘らず消光作用は著しく減少する。例へば sodium naphthianate (0.025 Mol/l.) に  $\text{CuSO}_4$  を加へた場合の粘度 ( $\eta$ ) 影響は第七表の如くである。

第七表

溶液 100cc 中のグリセリン (cc)	—	25	—	50	—	75	85
溶液 100cc 中の蔗糖溶液 (cc)	25	—	45	—	75	—	—
$\eta$	0.0174	0.0198	0.0320	0.0509	0.1260	0.1826	0.3842
$\phi$	32.6	36.5	39.3	48.3	52.5	62.6	63.8

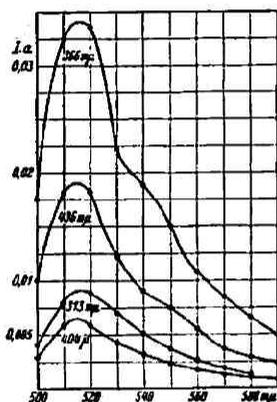
抑も消光現象に於ては、螢光イオンと消光イオンの一定近距離への接近が先づ必要であると考へると、溶液の粘度の増加はこの接近を妨げる結果となるから、上述の如き影響のあることは充分豫想せられる。然るに溶液の粘度は温度上昇によつても著しく減少するから、曩に述べた温度上昇による消光作用の増加は或る場合にはこの粘度變化に歸せられるであらう。この推定は quinine bisulphate に KI を加へた場合に就て Wawilow<sup>11)</sup> により確められてゐる。而して粘度の影響は、稀薄溶液では直線的又は指數函数的に變化するのであるが、螢光物質或は消光物質の濃度大なる場合は粘度影響は可成複雑になつて来る。

螢光消失に對する溶媒の影響は、以上の場合の如く主として溶媒の粘度の影響を受けるが、之以外に消光物質又は螢光物質の溶媒和 (Solvation) をも或る場合には考慮すべきである。G. Kortüm<sup>9)</sup> が見出した前述の “optische Konstanz” の範圍、即ち非常に稀薄な溶液に於ける螢光イオンの状態は溶媒和の力によつて支配せられるものと考へられてゐる。Kortüm によれば、eosin 陰イオンにフェノールを添加せる場合と、この溶液に當量濃度の NaOH を加へた場合を比較すると、後者では豫期に反して螢光消失が明かに抑制せられる。之は OH<sup>-</sup> 基のイオン化によつて消光物質イオンの水和が強くなり、螢光イオンとの相互作用が困難になつた爲であると考へられる。更にこの eosin 陰イオンの水溶液にエチル・アルコール又はピリヂンを加へて溶媒の影響を調べると、この水溶液にエチル・アルコールを極く少量加へても螢光強度は著しく大となるが、純エチル・アルコール溶液に20%(重量)の水を加へても螢光強度に殆ど影響がない。之は eosin 陰イオンにエチル・アルコールが選擇的に附着する爲と考へられてゐる。

尚ほこの場合ピリチン-水の混合溶液に於て、約30%のピリチンのところで螢光強度が極小となることが見られる。

[VII] 吸収スペクトル及び螢光スペクトル

螢光の内でも最も簡單なる場合は、氣體に於ける共鳴螢光の場合で、この際再放射される螢光の波長は單色勵起光の波長と同一である。この場合氣體の壓力は小で線スペクトルであるが、壓力が大となるにつれ此の線は漸次擴がり、之が有機螢光物質の液體又は溶液になると螢光帯が得られる。この螢光帯の波長は一般に勵起光の波長より短い(Stokesの法則)。而して第八圖

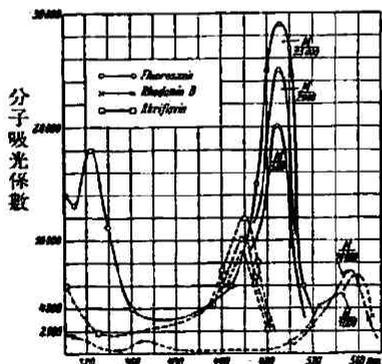


第八圖

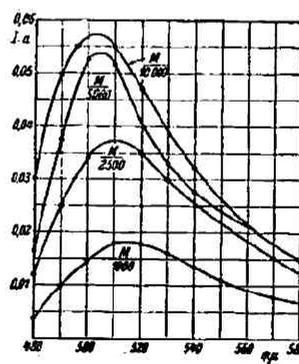
(fluorescein; M/20000) に見らるゝ如く、勵起光の波長が、例へば 313~436m $\mu$  と變化しても螢光帯の位置及び構造は殆ど變らない。第八圖に於ける縦軸の I は照射光のエネルギー、a は螢光收量、従つて I.a は螢光のエネルギーを示す。Ghosh 及 Sengupta<sup>19</sup> によればこの場合の螢光收量は勵起光の波長に全く比例し、従つて量子收量は波長に無關係である。之はWawilow, Lewschin 等によつても確められてゐる。

a) 濃度消光の場合

Banow<sup>15)</sup> によれば、濃度増加による吸収帯の變化はコロイド粒子に色素が吸着した場合の變化に類似し、Lewschin<sup>19)</sup> によれば螢光消失の將に始まらんとする臨界濃度に於て吸収スペクトルに變化が見られる。今 fluorescein, rhodamine B, acriflavin の色素に就て吸収スペクトルの濃度變化を示せば第九圖の如くである<sup>20)</sup>。之によれば rhodamine B を除くその他の場合に、分子吸光係数は溶液を稀釋するにつれて大となり、或る限界濃度以上の稀薄溶液では通常の Beer の法則が適用されて一定の吸光係数を與へる。従つて螢光物質の濃度を増大すれば分子状態に變化を來たし、大なる吸収能を有する分子は漸次減少するものと考へられる。尚 Sölderberg 及び van der Plaats は、色素水溶液の濃度が大になると、吸収帯の主極大部が扁平となることを見てゐる。



第九圖



第十圖

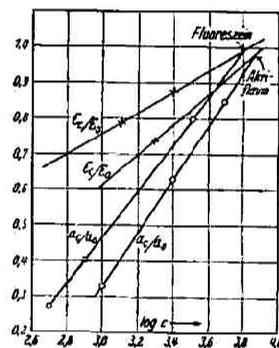
次に濃度消光に對する螢光スペクトルを見ると吸収スペクトルと類似の變化が見られる。例へば acriflavin に就て測定せる種々の波長に對する螢光強度 (I.a) は第十圖の如くである<sup>21)</sup> 之

より蛍光物質の各濃度に對應する蛍光收量 (a) を計算すれば第八表の如くなる。即ち非常に稀薄な溶液では蛍光收量は一定値 (0.37) を示すが、或る限界濃度以上では濃度増加と共に蛍光收量は減少する。尙第十圖より分る如く、濃度の増加と共に蛍光帶の極大部が僅か乍ら長波長に向つて移動してゐる。之と同様な結果は fluorescein, rhodamine 等に於ても見られる。

濃 度	a
M/1000	0.124
M/2500	0.248
M/5000	0.316
M/10000	0.363
M/20000	0.368

以上得た吸収及び蛍光スペクトルの濃度變化より興味ある結果が導かれる。今  $\epsilon_c, \epsilon_0$  を夫々濃度 c 及び無限稀釋に對應する分子吸光係數とし、 $a_c, a_0$  を夫々濃度 c 及び無限稀釋に對應

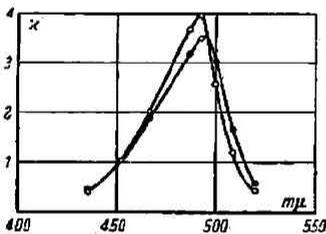
する蛍光收量として、相對的吸光能  $\epsilon_c/\epsilon_0$  及び相對的蛍光收量  $a_c/a_0$  を夫々濃度 c の對數に對して圖示すれば第十一圖に示す様な直線が得られる。而してこれら總べての直線は殆ど臨界濃度に對應する同一の點で相會してゐる。この事實より、濃度による吸光能の變化と蛍光收量の變化は確かに同一の原因を有するものと考へられる。



第十一圖

b) 異物質添加による消光の場合

蛍光物質の濃度の数千倍に相當する如き、濃度大なる消光物質を添加しても、蛍光物質の吸収スペクトルには通常何等著しい變化が現はれて來ない。W. Lambert<sup>16)</sup> が純 fluorescein 溶液及びこれに 0.2g/cc の KI を加へた溶液の吸収スペクトルを調べたところ、兩スペクトルには殆ど差異を見なかつた。更に B. Sveshnikoff<sup>17)</sup> が之に 0.65g/cc の KI を加へた溶液に就て調べ



第十二圖 (縱軸の目盛は任意)

た結果は第十二圖であつて、その變形は極く僅かであることが分る。以上の場合に於ける蛍光物質の濃度は非常に小であつて、これがある限界濃度に達すると濃度消光が起り、曩に述べた如く吸収スペクトルに著しい變化が起つて來ることは勿論である。従つて濃度小なる蛍光物質溶液に消光物質を添加しても、何等永久的な化合物の生ずることなく、又蛍光物質分子にも殆ど變化がないであらうことが之から想像される。

次に蛍光スペクトルの變化如何であるが、消光物質の存在及び蛍光物質の濃度小なる状態では蛍光は非常に弱く、従つて蛍光スペクトルの測定は通常極めて困難である。併し消光物質の濃度小なる状態で調べた結果によれば、消光物質の添加によつても蛍光スペクトルの形狀は一般に殆ど影響を受けない。唯 rhodamine B (濃度:  $2 \cdot 10^{-5}$ g/cc) の場合をより詳しく調べたところ、この蛍光スペクトルが消光物質の添加によつて可成變形され、これと同時にスペクトル全體が、より大なる波長の方に變位することが見られてゐる<sup>17)</sup>。

[VIII] 消光物質の光吸収

勵起光の吸収——蛍光を勵起する光は前にも述べた如く通常長波長の紫外又は紫である。之

に對し消光物質の吸収帯は全然單波長の紫外にあるか(例へばハロゲン鹽)或は可視スペクトルの黄から赤の部分にあるから、通常消光物質が勵起光を吸収し、これによつて螢光量が減少することはない。併し乍らこの消光物質の吸収帯が或る場合に螢光物質の吸収帯と重なることがある。特にこれは、消光物質が弱黄乃至橙色であるか(例へば  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ )、或は非常に強い色を有する場合に一般に起り得る。従つてかゝる場合には、消光物質本來の消光作用と單なる勵起光の吸収の二原因によつて螢光が減少する。併しかゝる場合に、勵起光の波長に對する螢光物質及び消光物質夫々の吸収恒数が分つてゐる場合には、螢光強度は次式で與へられる筈である。

$$\phi = \phi_0 \frac{i_1 c_1}{i_1 c_1 + i_2 c_2} (1 - e^{-i_1 c_1 p} - i_2 c_2 p) \cdot e^{-kx}$$

茲に  $i_1$ ,  $i_2$  は夫々螢光物質及び消光物質の吸収恒數、 $c_1$ ,  $c_2$  は夫々兩物質の濃度、 $p$  は液層の厚さ、 $k$  は消光恒數である。この理論式は實驗的にも常に正しいことが確められてゐる<sup>19)</sup>。

螢光の吸収——添加物質の吸収スペクトルが螢光物質の螢光スペクトルと殆ど一致する様な場合には、この添加される物質が螢光能を有すると否とに拘らず、この添加物質によつて螢光強度は減少する。例へば uranine は eosin によつて、又 rhodamine B は  $\text{KMnO}_4$  によつて消光される。J. Perrin はかゝる場合を共鳴感應 (induction moléculaire par résonance) と呼んでゐる。例へば fluorescein 水溶液 ( $10^{-4}$ g/cc) に esculin を夫々 0, 1.8, 3.6,  $7.2 \times 10^{-3}$ g/cc 添加すると螢光強度の比は 1, 0.9, 0.8, 0.62 と減少して行くことが見られる。

添加物質が螢光を吸収してその爲に螢光が抑制されると云ふ上述の見解は、例へばアルカリハロゲン化物や硝酸アルカリ鹽等の消光物質に對しては適用されない様である。何故なら、これらの吸収帯は全然可視の領域に存在しないからである。併し乍ら茲に注目せられることは、例へばハロゲンイオンの消光作用が、この吸光曲線の長波長の極大部が可視領域に近づく程益々大となることである。これらの極大部の位置は  $\text{Cl}^-$  イオンでは約  $183\text{m}\mu$ 、 $\text{Br}^-$  イオンでは約  $200\text{m}\mu$ 、 $\text{I}^-$  イオンでは約  $225\text{m}\mu$  で、これらの消光作用も事實この順に増加してゐることは既に知るところである。その他これと關聯ある二、三の事實を次に挙げる。(1) 非常に色の濃い陰イオン及び陽イオンは消光作用が大きい。(2) 消光物質が有機化合物である場合に、これに發色原子團を導入すると、元來消光能のない化合物を消光物質に變へ、又既に消光能を有するものに對しては之によつて消光作用が大となる。(3) 多くの有機消光物質に於ても吸収帯が赤へ移行する程消光作用は増大する<sup>10)</sup>。

併し Sveshnikoff<sup>17)</sup> によれば、消光物質が相互に何等分子構造的な關係のない場合には、消光作用とスペクトルの間に、上述の如き相互關係の存在しないことが(主として有機化合物に就て)確められてゐる。而して或る一定の螢光物質に對して特に優先的な消光作用を有する消光物質が存在する。従つて消光物質に擇選性が存在するものと考へられる。

之を要するに、多くの消光物質に對して、その光吸収と螢光消失が少く共原理的には同一現象と見て差支へない様である。この見解はハロゲンイオンによる螢光消失が、次報で述べる如く一種の増感光酸化として理解せられることより充分支持せられる。

#### 文 獻

- |   |  |
|---|--|
| 1) West, Müller u. Jette, <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 121, 294, 299, 313 (1928). | 2) Weber, K., <i>Z. physik. Chem. [B]</i> , 30, 69 (1935). |
|   | 3) Perrin, F., <i>Compt. rend.</i> , 178, 1978 (1924).     |

- 
- |  |  |
|--|--|
| 4) Wawilow, <i>Z. Physik.</i> , <b>31</b> , 750 (1925).                            | (1923).  |
| 5) Kortüm, G., <i>Z. physik. Chem.</i> [B], <b>40</b> , 431 (1938).                | 12) Lewschin, <i>Z. Physik.</i> , <b>43</b> , 230 (1927).                          |
| 6) Ghosh u. Sengupta, <i>Z. physik. Chem.</i> [B], <b>41</b> , 117 (1938).         | 13) Bouchard, <i>J. chim. phys.</i> , <b>33</b> , 232 (1936).                      |
| 7) Moillet, Collie & Robinson, <i>Trans. Farad. Soc.</i> , <b>31</b> , 120 (1935). | 14) Wawilow, <i>Z. Physik.</i> , <b>53</b> , 665 (1929).                           |
| 8) Banow, <i>Z. physik. Chem.</i> [A], <b>163</b> , 172 (1933).                    | 15) Banow, <i>Z. Physik.</i> , <b>58</b> , 811 (1929); <b>64</b> , 121 (1930).     |
| 9) Hellström, IL, <i>Naturwiss.</i> , <b>24</b> , 76 (1936).                       | 16) Lampert W., <i>Diss.</i> (1931) Berlin.  |
| 10) Eisenbrand, <i>Z. physik. Chem.</i> [B], <b>22</b> , 145 (1933).               | 17) Sveshnikoff, B., <i>Acta Physicochim. U. R. S. S.</i> , <b>4</b> , 453 (1936). |
| 11) Wawilow u. Lewschin, <i>Z. Physik.</i> , <b>48</b> , 397 (1923).               | 18) Weber, K., <i>Z. physik. Chem.</i> [B], <b>19</b> , 33 (1932).                 |
|  | 19) Perrin, J., <i>Compt. rend.</i> , <b>184</b> , 1097 (1927).                    |