3Ap05

AOT 逆ミセルナノ空間における光励起による蛍光分子輸送現象の観測

([1] 東大院新領域・[2] 科技団 CREST) ○由井宏治[1,2]、高橋祐彦[1]、澤田嗣郎[1,2]

【緒言】 ナノ空間に閉じこめられた物質が示す、バルク中では見られない物性の異常や新奇な挙動が注目を集めている。そのようなナノ空間として、両親媒性分子 AOT(sodium bis-(2-ethylhexyl) sulfosuccinate)の逆ミセル中に存在する直径 nm オーダーの微小な水空間(water pool)は、その径の制御の容易さと構造の安定さから、生物のモデルや、ナノ空間における溶液化学のモデルとして、生物化学・物理化学的な側面から数多くの研究がなされている(図1)。我々は AOT 逆ミセルの内壁における表面電荷と、その対イオンでつくる電気二重層が、微小空間内の水の物性・ダイナミクスに及ぼす影響を調べるため、溶媒極性の蛍光プローブ分子(8-anilinonaphthalene-1-sulphonate 以下 8,1-ANS)を water pool に入れて時間分解蛍光測定した。その結果、励起光の連続照射によって、これまで報告されてない、蛍光強度・寿命の一時間程度の時間スケールでの著しい増加と、蛍光波長の顕著なブルーシフトを観測した。その機構について、ナノ空間における光励起による蛍光分子の輸送現象の観点から考察した。

【実験】 AOT 分子と 8,1-ANS の 10^{-4} M水溶液を w＝[$H_2$0]/[AOT]=30 の比になるよう調製し、ヘプタン中で混合攪拌して、water pool を内包する粒径約 10 nm の AOT 逆ミセルを作成した(図1)。この試料に紫外パルスレーザー光(Nd-YAG 第3高調波、波長 355 nm、パルス幅 30 ps、10 Hz)を照射し続け、分光器(日本分光 CT-25)とストリークカメラ(浜松ホトニクス c4334)で 1 分おきに時間分解蛍光スペクトルを測定した。溶媒極性の低下は蛍光スペクトルのブルーシフトとして観測される。また 8,1-ANS は光励起後、極性溶媒中ではフェニル基を回転させて電荷分離状態になり、主に無輻射プロセスで緩和するが、非極性溶媒中であったり、フェニル基の回転が物理的に阻害されると無輻射緩和が阻害されて、蛍光強度の増大、および寿命の増加として観測される。

【結果と考察】 8,1-ANS は水中、ヘプタン中ではそれぞれ 540 nm、400 nm に蛍光極大を示す。まず 8,1-ANS は water pool 中に閉じこめられることで、純水バルク中に比べ蛍光スペクトルの顕著なブルーシフト (540 nm → 480 nm)が観測され、平均的な溶媒極性が water pool 中で既に低下していることを示している(図2中、時刻0のデータ参照)。興味深い点は、同じサンプルに励起光をさらに 1 時間続けて照射すると、さらなるブルー

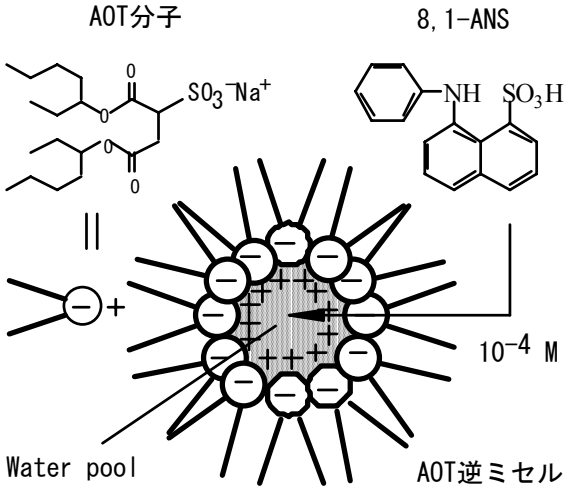

図１AOT分子，8,1-ANSとAOT逆ミセルの構造

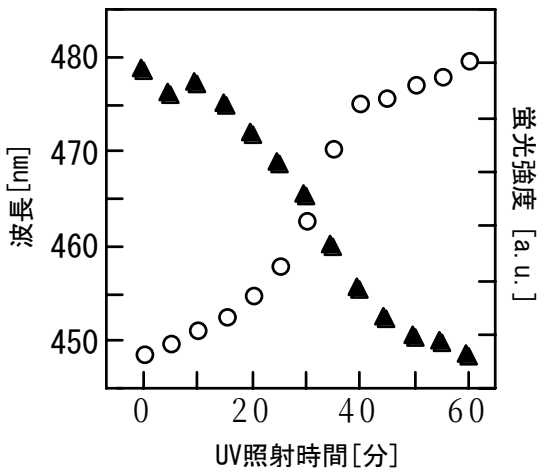

図2 励起光連続照射によるAOT逆ミセル中の 8,1-ANS蛍光波長(▲)・強度(○)時間変化

シフト（ 480 nm → 450 nm）が観測されることである。同時に作成したサンプルを暗所に保管し、一日後に測定してもこのようなブルーシフトは観測されないことから、この変化は 8,1-ANS の自然拡散によるヘプタン中への溶解等ではなく、紫外励起光の連続照射によって誘起されたものと考えられる。次にどのように変化が進行するのを追跡するため、励起紫外光を照射し続けながら蛍光スペクトルの極大波長と強度変化を測定した。結果を図2に示す。紫外光の照射開始直後から蛍光波長のブルーシフト、及び蛍光強度の増加が観測され始め、照射開始後 20 分から 40 分の間に最も急激に変化し、その後また変化が緩やかになった。このことは紫外光の照射によって、徐々に 8,1-ANS のおかれた微視的環境の溶媒極性が下がり、疎水性が増大していることを示している。

さらに詳細な情報を得るため、水中、ヘプタン中、紫外光照射直後及び 1 時間照射後の water pool 中の蛍光寿命を比較した（図4）。その結果、紫外光照射開始直後のものでも、既に純水中に比べて蛍光寿命が増大していたが（< 0.5 ns → 3.4 ns）、紫外光照射 1 時間後のものは、両バルク相よりもさらに顕著に寿命が延び（約9 ns）、物理的にフェニル基の回転が著しく阻害されていることが示唆された。さらに紫外光照射 1 時間後のものは照射直後には見られなかったナノ秒スケールでの 600 cm^{-1} にも及ぶダイナミックストークスシフトが観測された（図4）。このときシフトの時定数は単一指数関数のフィッティングで見積もったところ約 3 ns であった。このようなナノ秒スケールでのダイナミックストークスシフトは油水混合溶媒や油水界面での優先的溶媒和（第2水和圏以遠の水分子が並進拡散により溶質分子の周囲に過剰に集まり溶媒和する）に類似した現象が起こっていることを示唆している。

以上の実験結果を総合すると、1) 本現象は自然拡散ではなく、光励起によって誘起される。2) 励起光の連続照射によって、蛍光波長・強度が閉じこめただけよりもさらにブルーシフトし、寿命が両バルク相よりも著しく増加する。3) 両バルク相や励起光照射直後にはみられなかったナノ秒にわたるダイナミックストークスシフトが観測される。以上のことから、光照射によって励起された 8,1-ANS が大きな双極子を持つことで、AOT 内表面の電気二重層による引力が働き、繰り返し励起されることで AOT 内表面に徐々に輸送され強く吸着したものと考えた。このとき逆ミセル内表面の電気二重層にある水分子はそれ自体が電荷に束縛されているため、自由な回転・配向が阻害されて、平均的な極性はバルク中にくらべ低下していると考えられる。その結果、光励起されて強い双極子をもつ 8,1-ANS に対し、ゆるやかに水分子の拡散・再配向が起こり 3)のような結果が得られたと考察した。この現象は電荷をもった界面ナノ領域の光分子輸送といった観点から興味深い。一方、ソルバトクロミズムを利用した蛍光プローブ分子による環境評価の際には、表面が電荷をもったナノ空間や界面に用いると、実験条件によっては過大もしくは過小な物性評価を与えてしまう危険性があると考えられる。

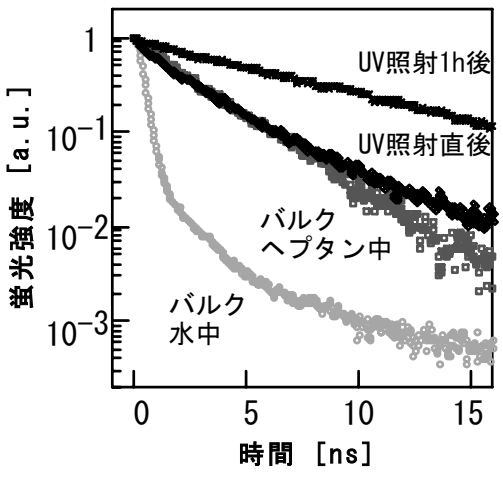

図３　バルク中及びAOT逆ミセル中における蛍光寿命の比較・紫外光照射の効果

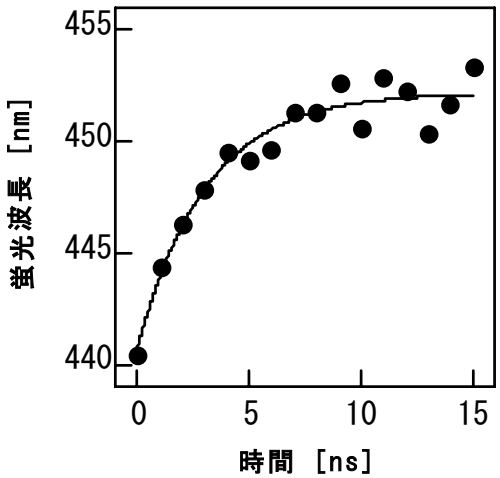

図４　紫外光連続照射したAOT逆ミセル中の8,1-ANSのダイナミックストークスシフト