

4P083

親水性高分子ナノ微粒子のフェムト秒時間分解溶媒和ダイナミクス測定

(首都大院理工¹, 理研²) 南條大輔¹ 細井晴子² 藤野竜也¹ 田原太平² 伊永隆史¹

【序論】ナノ微粒子は分子の性質でもバルクの性質でもない特異な物性を持つため、その特性を活かしてこれまで様々なナノ微粒子が開発されてきた。その中の一つである親水性高分子ナノ微粒子は、高い比表面積を持ち、また多様なモノマーの組み合わせにより異なる機能を持たせることができることから、医薬や化粧品、塗料など幅広い分野で応用されている。しかしながらこのように、様々な分野で開発・応用が行われている一方で、生体内や環境への影響については未解明な点が多く、開発と同時にその物性を解明することが必要不可欠となっている。

高分子ナノ微粒子は同じ化学的成分を持ちながら構造の違いによってその物理化学的特性が著しく異なる場合があり、化学物質で培われてきた従来の手法をそのまま適用するのは難しいとされている。物理化学的特性を解明するには分子レベルでの状態の移り変わりを動的に観測することが必要不可欠であるが、分子の動的な変化はフェムト秒からピコ秒という非常に早い時間領域で起こり、通常の定常的な観測では測定できない。これに対する有効な測定手法の一つとして光応答のリアルモニタリングが挙げられる。光応答のリアルモニタリングは、ナノ粒子のような微小物質やその周辺の微小空間(ナノ空間)の分析にも非常に有効である。そこで本研究では測定手法として超高速時間分解分光法に着目した。親水性高分子鎖を持つポリアクリルアミドを分散させた水溶液を測定試料として超高速時間分解蛍光測定によるフェムト秒・ピコ秒領域でのリアルモニタリングを行い、微粒子周辺の分子環境について議論した。

【実験】測定試料として、アクリルアミドを主成分とする親水性ポリマー微粒子を合成し、このポリマー微粒子を分散させた水溶液を測定試料とした。これに蛍光プローブとしてクマリン 153 (C153)を導入し、励起波長 400 nm において定常蛍光スペクトルを観測した。さらにアップコンバージョン法とストリークカメラ法を用いてフェムト秒～ピコ秒領域での時間分解蛍光測定を行い、溶媒和過程と偏光異方性を観測した。また偏光異方性の観測から得られた回転相関時間を用いて Stokes-Einstein-Debye 方程式により微粒子周辺の粘度計算を行った。

【結果・考察】定常蛍光スペクトルの観測では、水溶液中では 540 nm 付近に非常に弱いピークを持つ定常蛍光スペクトルを与えたのに対し、ポリアクリルアミド分散水溶液中では水溶液中よりも強い蛍光強度を示した。C153 が水に難溶であることから、クマリン分子が選択的にポリアクリルアミド周辺に存在していることが明らかとなった。さらにピーク波長が 515 nm 付近の短波長側にシフトしていることが観測された。蛍光スペクトルは溶媒環境による影響が大きいいため、ポリアクリルアミド周辺が水溶液中、つまりバルクとは異なる分子環境であることが期待される結果を得た。

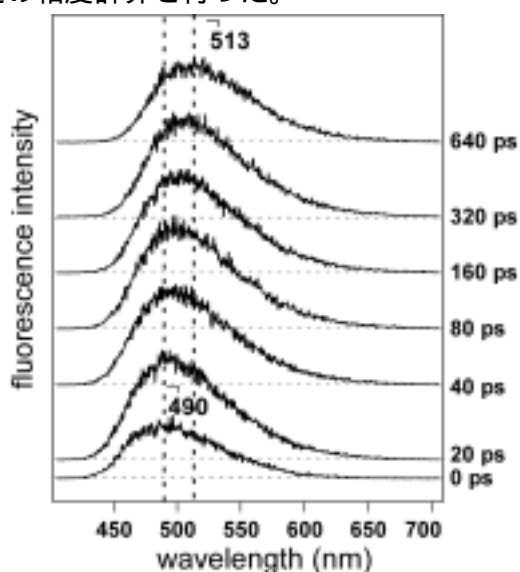


図1 時間分解蛍光スペクトル

フェムト秒アップコンバージョン法によるポリアクリルアミド分散水溶液の時間分解蛍光測定（観測波長 480 nm）を行った結果、水分子による速い溶媒和(<100 fs)の他に時定数 53 ps の遅いダイナミクスが観測された。この結果を踏まえてストリークカメラを用いて時間分解蛍光スペクトルを観測した(図 1)。この結果より、励起直後では 490 nm であったピーク波長が 640 ps 後には 513 nm にシフトしているダイナミクスストークスシフトが観測された。この観測結果から次式で与えられる応答関数を求めた。

$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)} \quad (1)$$

その結果、アップコンバージョン法で観測された 53 ps の緩和成分に加えて、さらに遅い 467 ps の緩和成分が観測された。この結果はポリアクリルアミド微粒子周辺の環境の違いに由来するクマリン蛍光の時間変化であると帰属でき、ポリアクリルアミド表面に突出している親水性高分子鎖が形成する水和相内にクマリン分子が存在しているためであると考えられる。

さらにストリークカメラにより励起光の偏光方向と平行方向である試料からの蛍光強度 I_{para} と励起光の偏光方向と垂直な蛍光強度 I_{perp} をそれぞれ検出することによって次式で与えられる偏光異方性 $r(t)$ を観測した。

$$r(t) = \frac{I_{para} - I_{perp}}{I_{para} + 2I_{perp}} \quad (2)$$

偏光異方性の観測は、クマリン分子周辺、つまりポリアクリルアミド表面付近の水分子の回転緩和を反映している。この回転緩和の観測結果を解析したところ水溶液中では緩和成分は一成分だけであったのに対し、ポリアクリルアミド分散水溶液中では二成分から成る緩和を示した(図 2)。以上の結果、溶媒和ダイナミクス、偏光異方性のどちらの観測結果からもポリアクリルアミド分散水溶液中では二成分の緩和過程を示した。このことからポリアクリルアミド表面付近の水和相中には異なる二つの分子環境が存在することが予想される。

さらに、回転相関時間を用いた粘度計算の結果、室温付近の水が示す値よりもわずかに高い粘度 (1.2 cP) と、非常に高い粘度 (12 cP) が得られたことから、二つの分子環境はそれぞれ、バルクと水和相の境界付近の分子環境、及び水分子による水素結合のネットワークが非常に強い水和相内の分子環境を反映していると帰属した(図 3)。

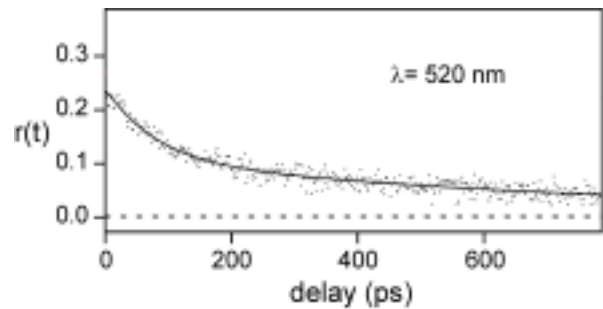


図 2 偏光異方性 $r(t)$ の観測結果 (観測波長 520 nm)



図 3 ポリアクリルアミド表面水和相のモデル図