

溶媒和ダイナミクスの圧力効果 ミセル界面の溶媒和

High Pressure Studies of Solvation Dynamics in Micellar Environment

原 公彦

京都大学低温物質科学研究センター

Kimihiko Hara

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

1. はじめに

近年のレーザー実験技術の飛躍的な進歩によって、ピコ (10^{-12}) 秒からフェムト (10^{-15}) 秒の時間領域に至る超短パルスレーザー光を使った分子分光が可能となり、流体分子のダイナミクスに関する研究についてみても、この時間領域での回転、溶媒和、反応などのダイナミクスの実時間測定がおこなわれている [1]。これらの実験結果から、流体のダイナミクスについての分子論的な情報が得られ、計算機シミュレーションの結果との比較も可能となってきた。その結果、これまでの理論の見直し、あるいは新たな理論的発展の萌芽も期待されている。

溶液化学の研究における高圧実験の適用は、単一の溶媒について、溶液の粘性（あるいは密度）を大幅かつ連続的に変化させることを可能にする。したがって、通常の溶媒変化の方法では、相対的に大きな個々の分子に特別な相互作用のために隠れて見えてこない固有の効果が圧力効果の研究によって見えてくる可能性を秘めており、圧力効果の実験は流体のダイナミクスの有効な摂動の手段となる。また、拡散が支配する過程では、加圧によってダイナミクスは遅延化されるため、速い拡散過程を遅くして観測することができるばかりでなく、拡散過程と非拡散過程を識別することができる。

筆者らはこれまで、溶液中の溶質分子および溶媒分子の回転、溶媒和、反応のダイナミクスに興味を持っており、超臨界流体から高圧圧縮液相状態に至る広範囲な媒体粘性（密度）領域での溶媒効果、圧力効果の研究を行なっている。ここでは特に、最近行なっている時間分解蛍光分光によるミセル界面の溶媒和ダイナミクスの研究を中心に紹介する。

2. 溶媒和時間の決定法

溶媒和時間 (τ_s) は、蛍光プローブ分子を用いた時間依存蛍光ストークスシフト (Time-dependent fluorescence Stokes shift; TDFSS) の測定によって決定される。Fig. 1 は TDFSS 法による溶媒和時間の決定の原理を示す。光励起によって、プローブ分子に瞬間的に双極子が誘起される。これに対して溶媒分子の運動は遅いので遅れて溶媒の再配向緩和が起こる。この新たな溶媒和状態への移行は蛍光スペクトルのシフトとして観測される。この溶媒再配向の緩和時間が溶媒和時間として定義され、蛍光スペクトルの時間発展として観測される。すなわち、次のようなスペクトルの応答関数 $G(t)$ として表現される。

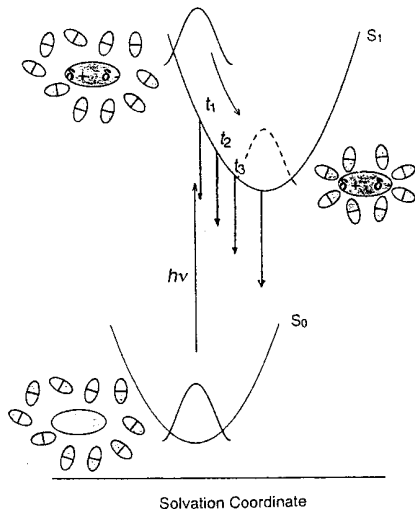


Fig. 1. Principle of time-dependent fluorescence Stokes shift due to solvation.

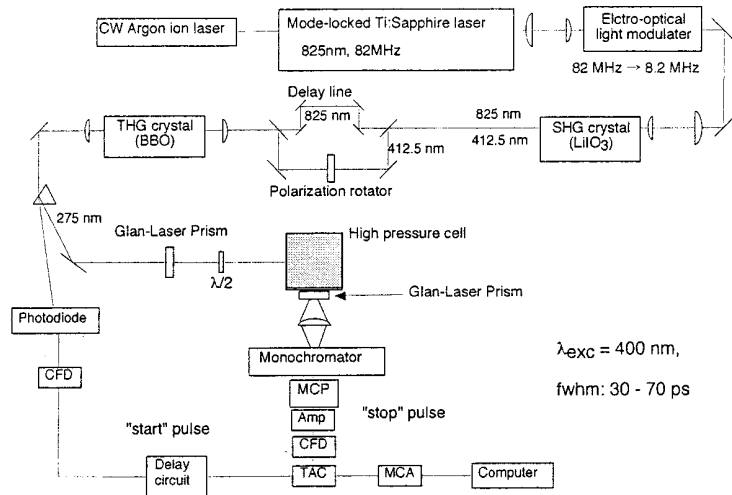


Fig. 2. Time-correlated single photon counting (TCSPC) laser system used for high-pressure studies.

$$C(t) = \{v(t) - v(\infty)\} / \{v(0) - v(\infty)\} \quad (1)$$

ここで、 $v(t)$ 、 $v(0)$ 、 $v(\infty)$ はそれぞれ時刻 t 、 0 、 ∞ での蛍光波数を表す。第1次の実験データは蛍光バンドについて、種々の波長で測定された一連の蛍光寿命の減衰曲線群から成っている。電子励起によって大きな電荷分布の変化を伴うクマリン誘導体が代表的な蛍光プローブ分子として用いられている。蛍光寿命の測定は時間相関光量子計数 (Time-correlated single photon counting, TCSPC) 法である。Fig. 2 は、筆者らが用いている Ti:Sapphire レーザーを光源とした TCSPC 装置の模式図である。時間分解能は ~ 50 ps である。通常 5 nm 間隔で 10~15 個の波長で測定する。これらは次のような $G(\tau)$ を装置応答関数とした指数関数の和で再現できる。

$$I(t) = \int_{-\infty}^t \left[\sum_i^3 A_i \exp(t-\tau) / \tau_i \right] G(\tau) d\tau \quad (2)$$

これらの結果から時間分解蛍光スペクトルを構築する。 $\tau(t)$ としては、最大蛍光波数 (ν_m) と蛍光バンドの重心 (ν_c) との平均値を用いて(1) 式の $C(t)$ を決定する。 $C(t)$ は必ずしも一成分指数関数的な溶媒緩和にならない。平均溶媒緩和時間 $\langle \tau_s \rangle$ は次式与えられる。

$$\langle \tau_s \rangle = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (3)$$

3. 均一溶媒の溶媒和

常圧ではこれまで、クマリン系の色素をプローブ分子とした TDFSS 測定によって、数多くの均一溶媒の τ_s の値が決められている[2]。ここで特に、純水の τ_s の値は 1 ps 以下で、380 fs と測定されていることを記しておく[3]。

我々は少し前に、一連のアルコール溶媒中でのクマリン 153 (Coumarin 153; C153) の TDFSS 測定を行い、 τ_s の圧力依存性を求めた [4]。圧力の増加、すなわち溶媒粘度 (η) の増加に伴って、 τ_s は増大する。 η に対する τ_s のこのよう

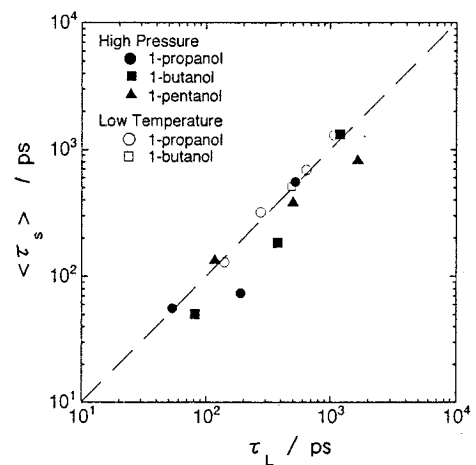


Fig. 3. Solvation times (τ_s) determined by high-pressure studies are compared with τ_L .

な挙動は連続流体を仮定した流体力学モデルによって理解される。 τ_s を誘電緩和で定義される溶媒の縦緩和時間 (τ_L) と比較すると、我々が調べた範囲内では、高圧実験の結果と良く一致している (Fig. 3). 本実験の時間分解能である 50 - 70 ps 以上の時間領域に関する限り、 τ_s は τ_L と良い対応関係にあることを示している。現在、我々は CHF_3 超臨界流体中の低粘性領域での C153 をプローブとして TDFSS 測定を続けている。この領域では τ_s は 10 ps 以下の時間となり、実験的には和周波発生 (Up-conversion) 法 [5]を用いることとなる。

4. ミセルの界面の溶媒和

4.1. ミセル界面の溶媒和構造と溶媒和ダイナミクス

ミセルとは、両親水性の界面活性剤分子が水溶液中で、一定の“臨界ミセル形成濃度 (Critical micelle concentration; CMC)”以上の濃度で形成するナノサイズの分子集合体である。また、これは多分子系超分子 (Supramolecule) の典型的な例である。水中でのこのような疎水性分子や原子団の会合の駆動力は“疎水性相互作用 (Hydrophobic interaction)”である。炭化水素部分と水との間に働く疎水性相互作用と親水基間の静電相互作用の2種の力が拮抗している。疎水基があまり長くない界面活性剤分子では、親水基を水相に配向した球形の構造となる。Fig. 4 は水中での非イオン性ミセル界面近傍の溶媒和構造を模式的に示したものである。バルクの水層とミセルの間では親水基から成る水和相を形成する。これは“ステルン層 (Stern layer)”と呼ばれる。

このとき蛍光プローブ分子がステルン相に位置するように挿入されていることは、その蛍光波長、さらに TDFSS が観測されることから確認できる。すなわち、もし、プローブ分子がミセルの炭化水素鎖殻 (Hydrocarbon core) の部分に存在するのであれば、環境は全く無極性で TDFSS は観測できない筈である。一方また、バルク水相に存在すれば、バルク水の緩和を反映して、1 ps 以下のずっと早い溶媒和時間となる筈である。

ここで重要なことは、ミセル界面のステルン層に挿入された蛍光プローブ分子の TDFSS で観測される溶媒和ダイナミクスはとりもなおさずステルン層での水和構造とダイナミクスを反映しているということである。

常圧下でのミセル界面での溶媒和ダイナミクスの研究について、まず第一に、 $C(t)$ は 100 ps 以上の時間領域で二成分の緩和を示す。

$$C(t) = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (4)$$

このことはミセル界面の水和層が均一な環境でないことの証拠である。さらに、これらの緩和時間はバルク水の緩和に比べて2桁以上も遅い[6]。このことはミセル界面で水の運動は、親水基との間で強く水素結合をしていることを反映して、非常に制限されていることを表している。このようにミセル界面での強く束縛された水は結合水 (Bound water) と呼ばれ、自由水 (Free water) との間の平衡が存在

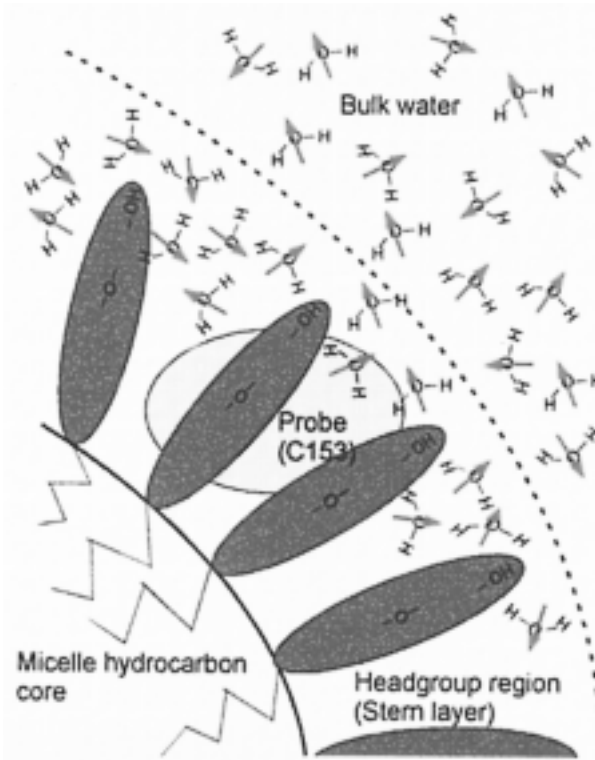


Fig. 4. Schematic illustration of TX 100 micellar interface (Stern layer).

していることが想定される．このような遅い緩和の出現とミセルのヘッドグループ間での水の架橋構造の存在について計算によるシミュレーションによっても検証されている [7]．また，ミセルのステルン層におけると同様の遅い緩和の存在は，逆ミセル内のウォータープール (Water pool) やシクロデキストリンの内部，脂質や蛋白質の界面やキャビティなどのような制限された環境での水の緩和でも観測される [8]．

4. 2. 圧力効果の研究

これまで，種々のミセル物性に関する研究は数多く行われているが，圧力効果の研究は非常に少ない．特に，ダイナミクスに関する研究は皆無である．

これまでの圧力効果の測定について，電気伝導度の測定はミセルの CMC を精度よく決定できる．しかし，これはイオン性ミセルに限られる．この方法によるイオン性ミセルの圧力依存性の研究は古く，1962年に代表的なイオン性ミセルである Sodiumdodecyl sulfate (SDS) について行われた．CMC が圧力に対して反転を示すことが，S. D. Hamann によって始めて見いだされた [9]．その後，カチオン性のミセルを含め種々のイオン性のミセルについて同様の現象が報告された [10]．非イオン性ミセルについては，蛍光プローブ法による測定が有効な手段となる．プローブ分子の影響なしに CMC を決定することが重要である．我々はピレンの蛍光を利用して SDS の CMC が確かに圧力による反転現象を示すことを検証した [11]．

我々はさらに，代表的な非イオン性ミセルである Triton-X 100 (TX 100) について，2-*p*-Toluidinylnaphthalene-6-sulfonate (TNS) をプローブ分子とした蛍光プローブ法によって，加圧に伴う CMC の変化を観測した．Fig. 5 に示すように，CMC は 150 MPa から 200 MPa の圧力を境にして増加から減少へ転じることを検証した [12]．

また，ミセルあたりの界面活性剤分子の数を表すのがミセル会合数 (Aggregation number: n_{agg}) であり，ミセルサイズについての重要な物性値である．我々は n_{agg} の圧力効果についても調べている．CMC の反転とほぼ同程度の圧力を境にして減少から増加へ転じることを見出ししている (Fig. 5)．詳細については元の論文を参照されたい [13]．

溶媒とダイナミクスについて，我々は，C153 を蛍光プローブ分子として，非イオン性の TX 100 ミセルとアニオン性の SDS ミセルについて，TDFSS の圧力依存性の測定を行っている．TDFSS が観測できるということは，周囲における極性環境を意味するもので，プローブ分子はミセルの中心の非極性炭化水素殻部分に位置するのではないことを表している．一方，本実験で得られた τ_s の値は純水の τ_s (~ 310 fs) [3] と比べて 3 桁以上遅い．これは，バルクの水のダイナミクスを反映しているのではないことを表している．したがって，C153 プローブ分子はミセルの親水基を含む外殻層の近傍に位置して，ミセル界面の影響でバルクの水と異なる構造をしているステルン層領域での情報を反映してい

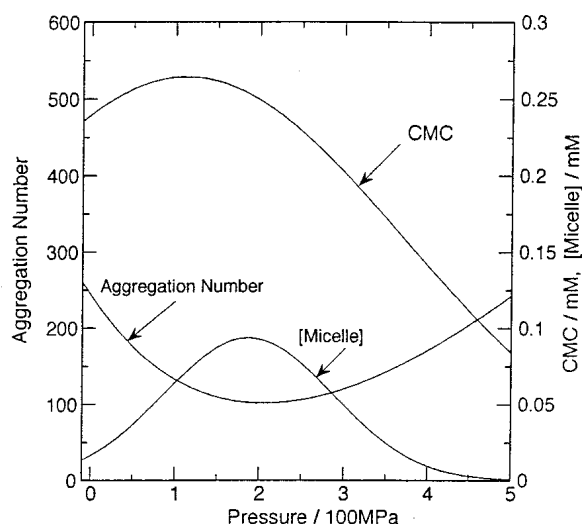


Fig. 5. Pressure effect on CMC, aggregation number (n_{agg}), and micelle concentration for TX 100.

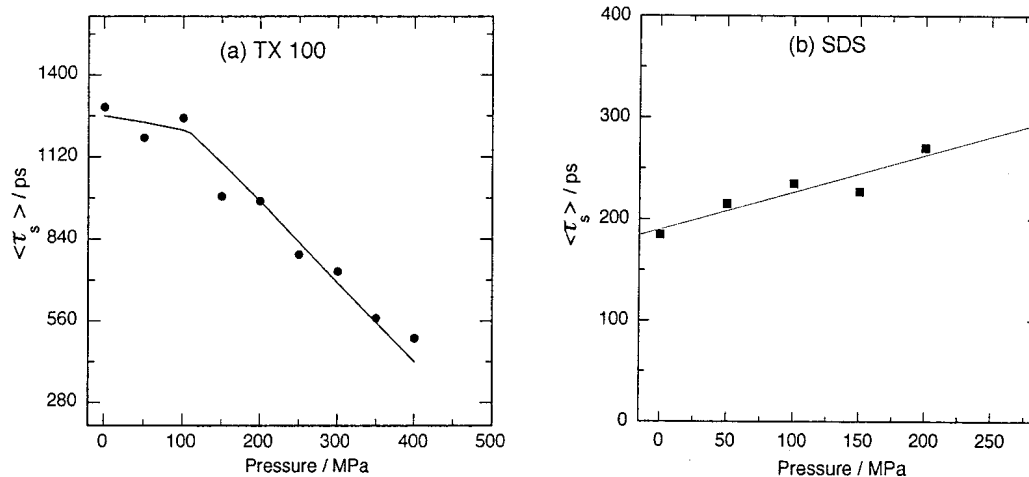


Fig. 6. Pressure dependence of $\langle \tau_s \rangle$ for (a) neutral TX 100 and (b) ionic SDS micelles.

ると結論できる。

Fig. 6 (a), (b) はそれぞれ TX 100 ミセルと SDS ミセル環境での C153 に対する平均溶媒和時間 ($\langle \tau_s \rangle$) の圧力依存性を示す [14, 15]. TX 100 では, CMC や n_{agg} のように反転こそ示さないが, およそ 100 MPa まではあまり変化しなく, それ以上の圧力では溶媒和時間は圧力の増加と共に減少する. それに対して SDS では反対に溶媒和時間は圧力の増加と共に増加する. このような逆の圧力効果は, 中性ミセルとイオン性ミセルとの間でのステレン層構造の違いに起因していると思なせる. ヘッドグループのサイズは互いに大きく違っている. ステレン層の厚さについても, TX 100 ミセルでは約 2.5 nm, SDS ミセルでは 0.6~0.9 nm と測定されている[17]. したがって, TX 100 ミセルでは長いヘッドグループ間で水の水素結合による架橋構造が形成され, バルク水相とは著しく異なる環境となっている. TX 100 における, 圧力による $\langle \tau_s \rangle$ の減少は, この架橋構造の破壊を反映しているとみなされる. 一方, 非常に薄いステレン層の SDS ミセルではバルク水の物性を反映し, 加圧に伴ってミセルヘッドグループのダイナミクスは抑制される. また, TX 100 における 100MPa までの挙動は, 当然, CMC や n_{agg} の圧力変化 (Fig. 6) と関連している.

一方また, 界面活性剤分子は, 炭化水素溶媒中では疎水基を溶媒側に向けて, 水を中心に取り込んで配向する. これを逆ミセルという. 生物系のキャビティーの制限された空間に類似している. AOT (Aerosol OT, Sodium dioctyl sulfosuccinate) は最も典型的な逆ミセルである. 我々は AOT ウォータープール内における水の緩和についても, 水溶性の蛍光プローブであるクマリリン 343 (C343) を用いて TDFSS の測定を行った. 結果の詳細については, もとの論文を参照していただきたい[18,19]. 特に小さいウォータープールでは界面の束縛された状態を反映する圧力効果が観測される. 正ミセルの場合と同様の遅い緩和が観測される. これらの結果はごく最近のものであり, これらの結論はさらなる測定や議論を深めることによって, さらに理解が改まって行く可能性があると思われる.

5. おわりに

限られた紙面で厳密な説明はできなかったのは残念だが, ミセルとバルク水層との間のミセル水和層における水の溶媒和とダイナミクスに対する圧力効果に関する我々が現在行っている研究を中心に紹介した. 通常のバルクの水あるいは均一溶媒系の環境とは静的にも動的にも著しく異なった環境となっていることが分かる. 超分子(Supramolecule)に閉じ込められた水は自然現象と深く関わっている. このような制限された環境での遅い水分子運動のダイナミクスは, ミセル界面に限らず蛋白質のキャ

ビティ、種々の超分子集合体などに共通の現象であると判断される。したがって、その神秘を一つずつ解き明かすことはこれからの大きな課題として存在する。さらに、水の物性は圧力に対して特異的な挙動を示すことが知られている。ミセルに付いて CMC や会合数の圧力反転も水の特異的な圧力効果と密接に結び付いていると考えられる。

超分子や生体関連物質の圧力効果の研究はまだこれからである。実験技術の発展と計算機の進歩によって、ナノサイズの空間に制限された水のダイナミクスについてのさらに詳細についての理解が深まってくるであろう。

最後に、引用した研究に関わっていただいた共同研究者の支援に対して、ここに記して心から謝意を表す。

参考文献

- [1] J. D. Simon(ed.), *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, Kluwer, Dordrecht (1994); Y. Gaudeuel and P. J. Rossky (eds.), *Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects*, AIP Press, New York (1994).
- [2] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan and M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17311 (1995).
- [3] S. Vajda, R. Jimenez, S. J. Rosenthal, V. Fidler, G. R. Fleming and E. W. Jr. Castner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 867 (1995).
- [4] N. Kometani, O. Kajimoto and K. Hara, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4916 (1997).
- [5] N. Ito, O. Kajimoto and K. Hara, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 6024 (2002).
- [6] N. Sarkar, A. Datta, S. Das and K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15483 (1996).
- [7] S. Pal, S. Balasubramanian and B. Bagchi, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 115505-1 (2002); *J. Chem. Phys.*, **117**, 2852 (2002); S. Balasubramanian and B. Bagchi, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3668 (2002).
- [8] N. Nandi, K. Bhattacharyya and B. Bagchi, *Chem. Rev.*, **100**, 2013 (2000); K. Bhattacharyya, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 95 (2003), and references cited therein.
- [9] S. D. Hamann, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1359 (1962).
- [10] J. Osugi, M. Sato and N. Ifuku, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **35**, 32 (1965).
- [11] K. Hara, H. Suzuki and N. Takisawa, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3710 (1989).
- [12] K. Hara, H. Kuwabara and O. Kajimoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **124**, 159 (1999).
- [13] N. Baden, O. Kajimoto and K. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8621 (2002).
- [14] K. Hara, H. Kuwabara and O. Kajimoto, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7174 (2001).
- [15] N. Baden, O. Kajimoto and K. Hara, unpublished data.
- [16] K. Bhattacharyya and B. Bagchi, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10603 (2000).
- [17] M. H. Gehlan, F. C. De Schryver, G. B. Dutt, J. van Stan, N. Boens and M. Auweraer, *J. Phys. Chem.* **99**, 14407 (1995).
- [18] K. Bhattacharyya, K. Hara, N. Kometani, Y. Uozu, and O. Kajimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 136 (2002).
- [19] T. Yamasaki, O. Kajimoto and K. Hara, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **156**, 145 (2003).