

2D03

MCM-41 メソ孔界面に吸着した水の構造とダイナミクス—液—液転移は存在するか？

(福岡大理¹, 岡山理大理², Leon Brillouin 研³, Laue-Langevin 研⁴) ○山口敏男¹, 長木鉄兵¹, 伊藤華苗¹, 吉田亨次¹, 橋高茂治², Bellissent-Funel M.-C.³, Fouquet, P.⁴

【序】 数 nm の均一な細孔をもつメソポーラスシリカ MCM-41 は、数百～千 m^2/g に及ぶ親水性界面（シラノール Si-OH 基）を持つ。MCM-41 細孔中の水は、クロマトグラフィー、触媒、燃料電池、膜蛋白質などにおける複雑な界面の水モデルとして注目されており、その構造やダイナミクスを明らかにすることは、種々の界面水の機能発現を明らかにする上で重要である。特に、細孔径～20 Å以下の MCM-41 空間内に吸着させた水は、～140 K の低温まで安定に存在することができる。一方、水和タンパク質は 220 K 付近で機能を発現する（動的転移）ことが知られており、タンパク質の水和水の役割を知る上で、MCM-41 細孔中の低温における水の挙動を調べることは興味深い。我々は、昨年、細孔径 20.4 Åをもつ MCM-41 C10 中にキャピラリー凝縮状態で吸着した水の構造とダイナミクスを明らかにした¹⁾。その結果、220～230 K において、高密度水—低密度水の構造転移が観測され、さらに、水分子の集団運動の緩和時間は、Vogel-Fulcher-Tamman (VFT)型から Arrhenius 型へ転移する、いわゆる Fragile 液体—Strong 液体 (FS) 転移が起こることを明らかにした。MCM-41 中にキャピラリー凝縮した水は、界面に吸着した水と細孔中心部の水からなっており、この構造転移がいずれの水に起因するのかは明らかになっていない。本研究では、298～130 K に渡る種々の温度において、MCM-41 C10（細孔径 20.4 Å）に単層吸着した水および重水 (D_2O) のマイクロ構造とダイナミクスをそれぞれ in situ X 線回折(XD)法と中性子スピネコー(NSE)法により決定することを試みた。本研究結果をキャピラリー凝縮状態の細孔水の結果と比較検討した。

【実験】 MCM-41 C10 は通常の方法で調製し、BET 法および BJH 法により、それぞれ比表面積 ($1096 \text{ m}^2/\text{g}$)と細孔径(20.4 Å)を得た。NSE 測定用 MCM-41 試料は、 D_2O による吸着—脱着を 3 回繰り返して表面水酸基を重水素化した。単層吸着した水は、吸着等温線、DSC、および FTIR により同定した。XD 測定は、低温窒素噴き付けクライオスタットとイメージングプレート 2 次元検出器付迅速 X 線回折装置(Bruker, DIP301)で行い、 $\text{MoK}\alpha$ 線(波長 0.7107 Å)を用いた。単層吸着試料と乾燥試料をそれぞれ 2 mmφガラスキャピラリー中に封入した後、298～183 K の各温度で測定した。各温度での露光時間は 1 時間 (X 線出力 50 kV、200 mA、0.9 mmφコリメータ) である。MCM-41 細孔水の散乱強度は、単層吸着試料の強度から乾燥試料の値を差し引くことにより求めた。NSE 実験では、単層吸着した D_2O 試料をアルミニウム平板セル($30 \times 40 \times 8 \text{ mm}^3$)に封入して、Laue-Langevin 研究所(仏)、IN11C 分光器で測定した。用いた中性子波長は 5.5 Åと 8.0 Åである。測定した散乱ベクトル $Q (=4\pi\sin\theta/\lambda, 2\theta$ は散乱角)領域は、 $0.2 \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$ である (構造因子 $S(Q)$ の第一ピーク位置は 1.86 \AA^{-1})。フーリエ時間範囲は 0.01～1 ns、測定温度範囲は 290～130 K、および 50 K である。50 K データを分解能関数として用いた。

【結果と考察】 乾燥 MCM-41 の散乱を差し引いた X 線差動径分布関数には、2.8 Åに表面シラノール基の O 原子と水分子の O 原子間相互作用に基づくピークが、また 3.8 Åと 4.9 Åに中心

を持つブロードなピークがそれぞれ観測された。後者は吸着した水分子とシリカ界面の Si や O 原子との相互作用に帰属される。第 1 ピークの O-O 原子間距離の温度依存性を図 1 に示す。単層吸着した水からの散乱の寄与が小さいために、キャピラリー凝縮試料に見られた明確な高密度-低密度構造転移は観測できなかった。NSE 測定において、130~290 K で得られた中間散乱関数 (ISF) $I(Q,t)$ を $I(Q,0)$ で規格化した後、50 K の値で割ったスペクトルを Kohlraush-Williams-Watt(KWW) stretched exponential 関数により解析して水分子の集団運動の緩和時間 $\tau(Q)$ を得た。

$$I(Q,t) = (1 - p(Q))A(Q) \exp\left\{-\left\{\frac{t}{\tau(Q)}\right\}^{\beta(Q)}\right\} + p(Q) \quad (1)$$

ここで、 $A(Q)$ 、 $\tau(Q)$ 、 $\beta(Q)$ 、 $p(Q)$ は、それぞれ Debye-Waller 因子、緩和時間、stretched exponent、弾性散乱項を表す。得られた緩和時間 $\tau(Q)$ の値は、 $Q=1.4\sim 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ ではほとんど Q 依存性が見られなかったが、一方、 $Q=0.2\sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ では Q 依存性が観測された。この結果は、吸着した水分子がこの測定空間で並進拡散することを示唆している。この緩和時間の温度依存性を図 2 に示す。単層吸着した試料では、230 K 以上の温度範囲においても緩和時間の温度依存性は Arrhenius 型を示し、キャピラリー凝縮試料の結果 (非 Arrhenius 型) とは異なっている。すなわち、細孔表面の水は細孔内部の水に比べて fragility は低いと考えられる。さらに興味深い点としては、210 K と 190 K の緩和時間は 290 K から 230 K までの Arrhenius プロットから大きく逸脱している。この結果だけから液-液構造転移の可能性を示唆するには不十分であるが、キャピラリー凝縮した水の結果[1]で~220 K 付近で FS 転移が見られることと合わせて考察すると、制限空間水の FS 転移は単層吸着した水に起因すると考えられる。すなわち、細孔中心部の水は、水素結合を通して界面に結合した水の影響を受けていると考えられる。水和タンパク質において、水和率 (=水和した水の質量/乾燥したタンパク質の質量) ~0.38 以上では動的転移が 220 K 付近で観測できる。この水和率は水分子がタンパク質表面を覆う割合であり、本研究結果とよく一致している。

【文献】 (1) K. Yoshida, et al. J. Chem. Phys. **129**, 054702-1-054702-11 (2008).

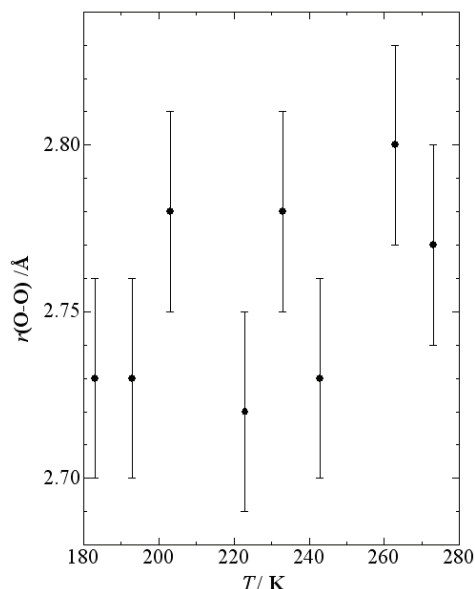


図 1. MCM-41 C10 細孔に単層吸着した水分子の O-O 原子間距離の温度依存性

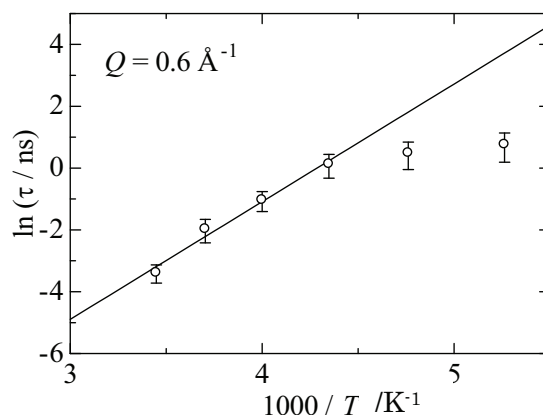


図 2. MCM-41 C10 細孔に単層吸着した水分子の緩和時間 τ の温度依存性