

【緒言】生体膜中のウォーターチャネルは水の出入りを高度にコントロールし、様々な生化学活性を制御している。この構造はA g r e等によって明らかにされている。¹ ウォーターチャネルは最も狭い空間が0.3—0.5 nmであり、疎水性のナノ空間からなっている。しかしながら、ウォーターチャネルの構造の複雑性、柔軟性から水挙動は分子レベルからは明らかとなっていない。それゆえ、理想的な構造モデルを用いた、ウォーターチャネルのメカニズム解明が重要な課題となっている。カーボンナノチューブは疎水性のグラフェンシートからなるため、ウォーターチャネルのモデル構造として用いることができる。そのため、カーボンナノチューブ中の水の構造が活発に研究されている。²⁻⁴ しかしながら、その動的な挙動の解明がおこなわれていない。本研究ではカーボンナノチューブ類似物質のシングルウォールカーボンナノホーン(SWCNH; A I S T飯島澄男博士、湯田坂雅子博士より提供)を用いて、水の静的・動的挙動を吸着等温線、小角X線散乱・吸着速度、分子動力学シミュレーションから調べた。

【実験・分子シミュレーション】SWCNHはグラフェンシートによって内部空間が閉ざされており、水分子は内部に入ることができない。しかしながら、酸素雰囲気下で673 K、0.5 hで加熱処理、及び600 K、2h水素雰囲気下で還元処理をおこなうことにより、グラフェンシートに穴があき、水分子が内部に入ることができる。(図1参照) この穴を本研究ではナノゲートと呼ぶ。透過電子顕微鏡(TEM; 120 kV, JEOL Co.)によって、SWCNH像を観察した。

N₂, CH₄分子の吸着測定からナノゲートサイズを評価した。水蒸気吸着等温線、吸着速度を303 Kにて測定した。水分子の集合構造を小角X線散乱(SAXS; 30 kV, 20 mA)により調べた。ナノゲートを付けたカーボンナノチューブモデルに対し、水分子がナノゲートを通過する挙動調べるためにLeap-frog法を用いた分子動力学シミュレーションを遂行した。

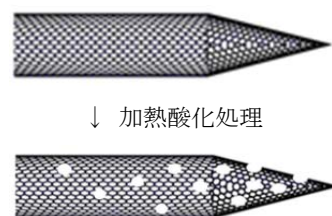


図1 SWCNHの酸化イメージ。

【結果】オリジナルSWCNHを0.5h酸化処理することにより、ナノゲートが生成することをTEM測定により確認した。また、9h酸化処理すると図1の先端部位が消失する。ナノゲートのサイズ分布を調べるためにN₂, CH₄分子(分子サイズはそれぞれ0.38 nm、0.42 nmである。)の吸着測定をおこなった。ナノゲートを付与したSWCNHは9h酸化処理したSWCNHと同程度N₂は吸着するが、CH₄は吸着しない。CH₄の吸着量はオリジナルSWCNHよりわずかに多い程度である。ここで、9h酸化処理した場合はどの分子も内部のナノ空間に吸着され、オリジナルSWCNHはどの分子も内部ナノ空間に入ることができないと仮定すると、ナノゲートのサイズはN₂分子サイズ(0.38 nm)以上、CH₄分子サイズ(0.42 nm)以下である。ナノゲートのサイズは0.40±0.02 nmである。大きな外部ナノ空間、内部ナノ空間をSWCNHのグラフェンシートで分けており、ナノゲートを通して水分子が内部ナノ空間に出入りすることができると考えられる。よって、ウォーターチャネルの構造のモデルとして適切であると考えられる。

水蒸気吸着等温線から水分子は飽和蒸気圧以下で内部ナノ空間に十分量充填することが明らかとなった。水蒸気吸着速度を求めると、ナノゲート付与SWCNHはオリジナルSWCNHと比べ、吸着速度が著しく遅いことがわかる。(図2参照) よって、ナノゲートを通過して内部ナノ空間に水が吸着される場合、ナノゲート通過時が律速となって水が吸着されることが示唆される。しかしながら、水吸着が進むと内部ナノ空間への速度は外部ナノ空間への吸着速度と同程度となる。これは内部ナノ空間への吸着が促進されるためであると考えられる。この原因を調べるために、最初に水分子集合の静的構造を小角X線散乱により調べた。小角X線散乱のOrnstein-Zernike理論から得られる密度揺らぎを分子シミュレーション解析により調べると、内部・外部ナノ空間中において、ナノクラスターを形成していることが明らかとなった。

次に動的な構造を分子動力学シミュレーションから調べた。図3は分子動力学シミュレーションから得られるスナップショットを示す。最初水分子は外部ナノ空間に存在しており、内部ナノ空間は何も吸着していない状態を仮定している。外部ナノ空間では水分子は8分子クラスターを形成しており、10 ps経過以降では水分子がナノゲートを通過し始める。よって、外部ナノ空間でクラスターを形成していた水分子が水分子チェーンを形成し、内部ナノ空間に透過すると考えられる。小角X線散乱から、外部・内部ナノ空間において水分子はクラスターを形成していることが示唆されており、分子動力学シミュレーションからも内部ナノ空間においてクラスター成長が確認された。よって、水ナノクラスター-水分子チェーン-水ナノクラスターと構造転移を伴って、水分子はナノゲートを通過していくと考えられる。ナノゲートでの構造転移を伴うとき、水分子チェーンを形成することが律速段階となることが分子安定化エネルギーより、明らかとなった。これは、内部ナノ空間でのクラスター成長によって、律速段階における活性化エネルギーが著しく下がり、速く水分子が透過していくことが示唆される。

以上の研究から、ナノゲートを通過するとき、水分子はクラスター-水分子チェーン-クラスターを形成していることが明らかとなり、内部ナノ空間でのクラスター成長が速い水透過のために必要であることが示された。

1. Agre, P.; Brown, S.; Nielsen, S. *Curr. Opin. Cell. Biol.* **1995**, 7, 472.
2. Holt, J. K.; Park, H. G.; Wang, Y.; Stadermann, M. Artyukhin, A. B.; Grigoropoulos, C. P.; Noy, A.; Bakajin, O. *Science*, **2006**, 312, 1034.
3. Li, J.; Gong, X.; Lu, H.; Li, D.; Fang, H.; Zhou, R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 3687.
4. Naguib, N.; Ye, H.; Gogotsi, Y.; Yazicioglu, A. G.; Megaridis, C. M.; Yoshimura, M. *Nano Lett.* **2004**, 4, 2237.

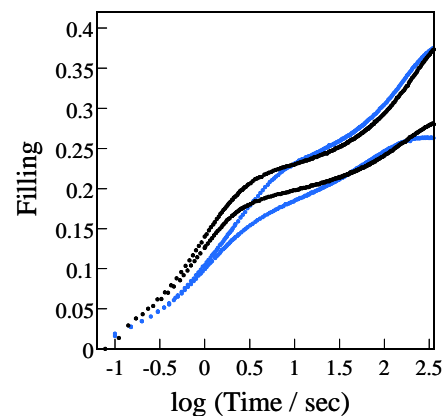


図2 303 Kにおける水吸着速度. 黒:オリジナルSWCNH、青:ナノゲートを付与したSWCNH.

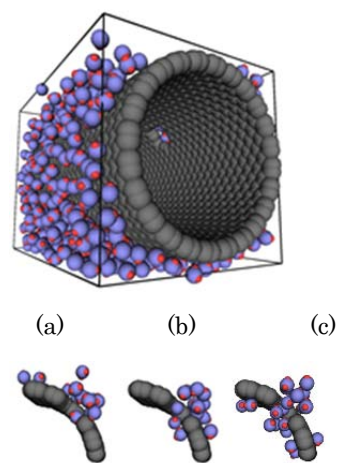


図3 ナノゲート中水分子透過に対する分子動力学シミュレーション. (a) 10, (b) 20, (c) 100 ps 経過後.