

一次元に束縛された水の輸送促進機構

(千葉大院・理¹, 信州大・ENC 拠点², 産業技術総合研究所¹) 大場 友則¹, 金子 克美², 遠藤 守信², 畠 賢治³, 加納 博文¹

Mechanism of Water Transportation through One-Dimensional Nanopores

(Chiba Univ.¹, Shinshu Univ.², AIST³) Tomonori Ohba¹, Katsumi Kaneko², Morinobu Endo², Kenji Hata³, and Hirofumi Kanoh¹

【緒言】 水は様々な化学反応、生化学活性において重要な役割を果たしているのは言うまでもない。例えば、ウォーターチャネルではナノオーダーの狭い空間(ナノ空間)で、水輸送を制御することで生化学活性のコントロールをおこなっている。¹ それゆえ、ナノ空間中での水の輸送機構の研究が活発になされているが、ウォーターチャネルの複雑な構造と柔軟性のため詳細な挙動の解明には至っていない。ところで、カーボンナノチューブの内部空間は 1 次元の疎水性ナノ空間であり、ウォーターチャネルのような生体膜通過チャネルのモデル構造となることが提唱されている。² また、このような 1 次元ナノ空間において特異な挙動が発現することが期待されている。例えば、1 次元ナノ空間中の水は氷様の構造を形成することが分子動力学シミュレーションや X 線構造解析から報告されている。³ Holt らは 1 次元ナノ空間を通過する水が空気よりも早く輸送されることを示した。⁴ しかしながら、なぜ高速輸送が可能となるのか明らかとなっておらず、特異的な輸送メカニズムの解明が望まれている。本研究では 2 種類の疎水性 Carbon Nanotube を用いて、水の 1 次元ナノ空間中の輸送メカニズムの解明をおこなった。

【実験・分子動力学シミュレーション】 カーボンナノチューブの平均直径を透過型電子顕微鏡観察 (JEM-2100F; JEOL Co.)、77 K での N₂ 吸着等温線、ラマン分光 (NRS-3100; JASCO Co.) 測定から求めた。カーボンナノチューブ中を水が輸送する速度を 303 K における水蒸気吸着速度測定から調べた。比較として、SF₆ の吸着速度測定もおこなった。吸着した水の赤外分光 (FT/IR-410; JASCO Co.) 測定をおこない、クラスター形成について検討した。

カーボンナノチューブ中の水の輸送をリープフラッグアルゴリズムによる分子動力学シミュレーションにより調べた。水分子間の相互作用は TIP-5P モデルを用い、⁵ 水とカーボンナノチューブ間の相互作用は Lennard-Jones ポテンシャルモデルを用いて計算した。ここで、温度は 303 K 付近にコントロールし、0.1 fs 毎に分子間力の計算をおこなった。

【結果】 カーボンナノチューブの平均直径を上記の測定法により、総括的に求めると 2 種のカーボンナノチューブはそれぞれ平均直径 1、2 nm であることが明らかとなった。よって、カーボンナノチューブのカーボンサイズを差し引くと有効直径がそれぞれ 0.6、1.7 nm の 1 次元ナノ空間となる。ここでは上記カーボンナノチューブをそれぞれ Narrow-NT、Wide-NT とよぶ。図 1 は水と SF₆ の吸着速度を横軸ログ表示で示している。水の吸着速度は SF₆ と比べ、著しく遅い。水は

分散力と水素結合によって水分子間で強く相互作用するのに対し、 SF_6 は分散力のみで弱い分子間相互作用しか働かないためであると考えられる。また、充填率 0.1 以上において Wide-NT 中の水と比べ、Narrow-NT 中の水の吸着速度は速い。上記のように、水素結合形成が各 NT 中の水輸送に強く影響していると考えられる。

水素結合形成について調べるために、各 NT に吸着した水分子の赤外分光スペクトルを測定した。Wide-NT に吸着した水分子は水蒸気のピークと同じ位置にシャープなピークがみられるとともに、バルクの液体に近い位置にブロードなピークが得られた。これは水素結合によりクラスターが形成したためであると考えられ、⁶ このとき 3 分子程度のクラスターを形成していることが明らかとなった。一方で Narrow-NT に吸着した水分子はクラスター由来のピークはみられず、単分子のピークのみがみられた。すなわち、Narrow-NT では吸着した水分子の水素結合が著しく制限されるために、速い水輸送が可能になると考えられる。これは分子動力学シミュレーションの結果からも示された。

すなわち、1 次元疎水性ナノ空間において、水素結合形成が抑制されるために、水分子が自由に動くことができ、水の高速度輸送がなされることが明らかとなった。

1. Agre, P.; Brown, S.; Nielsen, S. *Curr. Opin. Cell. Biol.* **1995**, *7*, 472–482.

2. Sansom, M. S. P.; Biggin, P. C. *Nature* **2001**, *414*, 156–157.

3. (a) Koga, K.; Gao, G. T.; Tanaka, H.; Zeng, X. C. *Nature* **2001**, *412*, 802–805. (b) Maniwa, Y.; Kataura, H.; Abe, M.; Udaka, A.; Suzuki, S.; Achiba, Y.; Kira, H.; Matsuda, K.; Kadowaki, H.; Okabe, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 534–538.

(c) Ohba, T.; Taira, S.; Hata, K.; Kaneko, K.; Kanoh, H. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3634–3637.

4. Holt, J. K.; Park, H. G.; Wang, Y.; Stadermann, M.; Artyukhin, A. B.; Grigoropoulos, C. P.; Noy, A.; Bakajin, O. *Science* **2006**, *312*, 1034–1037.

5. Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8910–8922.

6. Xantheas, Jr. S. S.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8774.

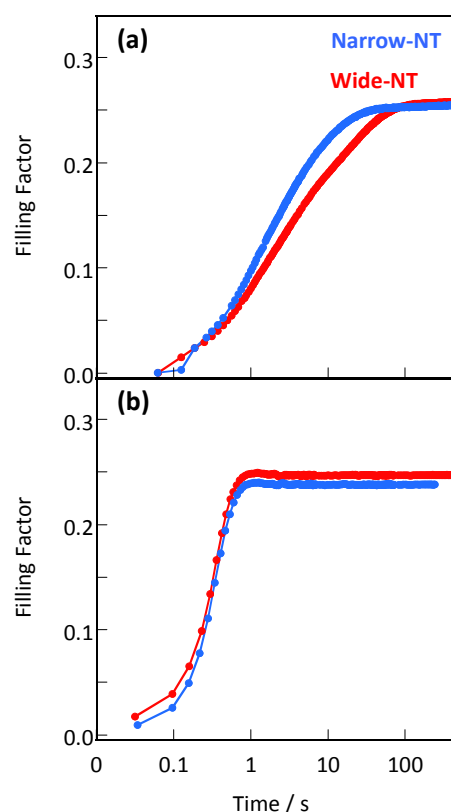


図 1 303 K における水(a)と SF_6 (b)の吸着速度。

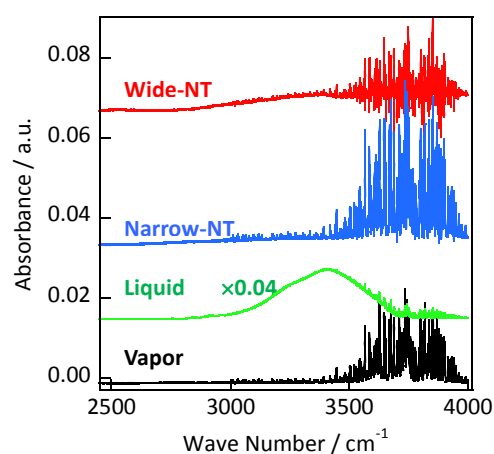


図 2 Wide-NT、Narrow-NT 中に吸着した水の赤外分光スペクトル。比較としてバルクの液体、水蒸気の赤外分光スペクトルも示す。