

電場変調赤外分光法で観る逆ミセル中の水の外部電場応答： 閉じ込め効果とイオンの影響

¹関学大院理工

○戸田尚吾¹, 重藤真介¹

Responses to an External Electric Field of Water Confined in Reverse Micelles Observed with IR Electroabsorption Spectroscopy: Confinement Effects and Influences of Ions

○Shogo Toda¹, Shinsuke Shigeto¹

¹Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, Japan

【Abstract】 Biological water confined in a nanometer space plays important roles in biology. It is often exposed to electric fields generated by charges of surrounding biomolecules. The electric field effects on confined water are thus essential to understand biological phenomena such as water transport across cell membranes and protein hydration. In this study, we employ IR electroabsorption spectroscopy to observe the responses to an externally applied electric field, of water (D₂O) confined in reverse micelles (RMs), a model system for nanoconfinement. The observed ΔA spectra of water in anionic and nonionic RMs show that the responses of water molecules that exist in the central part of RMs differ considerably from those in the vicinity of the surfactants, suggesting that those water species have distinctly different vibrational properties from each other due to confinement effects rather than the presence of ions. In contrast, the results indicate that the sodium ion, which is the counter ion of the anionic surfactant, does affect the confined water through suppression of field-induced reorientation.

【序】 生体分子の水和水や電極表面に存在する水はナノメートルサイズの制限された空間の中で、イオンや電極が形成する局所的な電場にさらされている。このような環境における水の物性や機能を分子レベルで理解するためには、制限空間中の水が電場存在下でどのように振る舞うかを明らかにすることが重要である。本研究では、制限空間モデルの一種である逆ミセルの内部に閉じ込めた水分子を対象とし、外部電場に対する応答を赤外吸光度の変化として分子特異的かつ高感度に観測することで、ナノ制限空間中の水が示す特異な水素結合構造や電場に対する挙動を明らかにすることを目的とした。

【実験】 陰イオン性界面活性剤であるエーロゾル OT (AOT) をイソオクタンに溶解させ、[AOT] = 70 mM の溶液を調製した。この溶液に水 (D₂O) を加え、水と界面活性剤の濃度比 W_0 (= [Water] / [Surfactant]) が 10 となる AOT 逆ミセル溶液を調製した。界面活性剤の種類、とくにイオンの存在の影響を調べるため、非イオン性界面活性剤の Igepal CO-520 (Igepal) に対しても同様の手法で、D₂O/Igepal/*n*-ヘキサン-シクロヘキサン (1:1 w/w) の Igepal 逆ミセル溶液を調製した。なお、[Igepal] = 0.1 M, W_0 = 7 とし、2 種類の逆ミセル試料における水の濃度及び内水相 (water pool) の大きさがほぼ一致する条件を実現した^[1]。各試料に対して、当研究室で構築した電場変調赤外分光装置^[2]を用いて、外部電場 (25 kHz の正弦波, $F = 4.4$ MV/m) 印加による OD 伸縮振動領域 (2200–2800 cm⁻¹) の赤外吸収差 (ΔA) スペクトルを観測した。

【結果・考察】 AOT 逆ミセルに対する FTIR スペクトルの W_0 依存性を Fig. 1A に示す。 W_0 が増加するにつれて、 D_2O の OD 伸縮振動バンドが低波数側に広がる様子が観測された。これまでの逆ミセルの研究では、逆ミセル内部の水が、中心付近に存在する水 (core water) と界面活性剤のヘッドグループ近傍に存在する水 (shell water) から構成されるという“core-shell”モデルがよく用いられている^[1,3]。そこで Fig. 1A のスペクトルも近似的にこれら 2 成分から構成されると仮定し、非負行列因子分解 (NMF) によるバンド分離を行った。得られた core, shell water のスペクトル (Fig.1B) には、微視的環境の違いを反映して顕著な形状の違いが見られた。

Figure 2A に AOT (青) 及び Igepal (赤) 逆ミセル中の D_2O の FTIR スペクトル (上段) 及び ΔA スペクトル (下段) を示す。AOT 逆ミセルの ΔA スペクトルは、Fig. 1B に示した core, shell water のスペクトルの 0 次及び 1 次微分の線形結合 (Fig. 2B, 黒点線) でうまく再現できた。Igepal 逆ミセルに対しても同様のフィッティング解析を行った結果 (Fig. 2C) を AOT 逆ミセルの結果 (Fig. 2B) と比較すると、どちらの場合も 0 次微分形の ΔA 信号は core water と shell water とで符号が異なる。0 次微分形の ΔA 信号は主に電場による分子の配向変化に由来しており、 $1 - 3\cos^2\eta$ (ただし η は永久双極子モーメントと遷移双極子モーメントのなす角) に比例する。この式から、 $\eta = 54.7^\circ$ を境に ΔA 信号の符号が変わることがわかる。したがって、Fig. 2B, C の結果は、core water と shell water では OD 伸縮振動の実効的な遷移双極子モーメントが異なることを示唆している。イオン性と非イオン性の 2 種類の逆ミセルが同じ傾向を示していることから、この違いは電荷の影響ではなく閉じ込め効果に由来すると結論できる。また、AOT 逆ミセルに比べて Igepal 逆ミセルの ΔA 信号強度が有意に小さいという結果 (Fig. 2A 下段) が得られたが、これは Na^+ に水和する水分子の配向変化の抑制が原因である可能性が考えられる。

【参考文献】

- [1] D. E. Moilanen *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14311 (2007).
 [2] S. Toda and S. Shigeto, *J. Phys. Chem. B* **121**, 5573 (2017).
 [3] I. R. Piletic *et al.* *J. Phys. Chem. A* **110**, 4985 (2006).

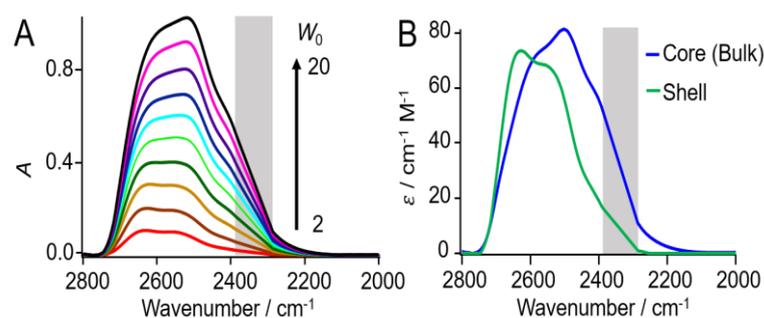


Fig. 1. (A) W_0 -dependent FTIR spectra ($W_0 = 2-20$ at intervals of 2) for D_2O in AOT RMs and (B) intrinsic spectra of core (blue) and shell (green) water derived from a NMF analysis. The gray area is affected by the artifacts due to CO_2 and was eliminated from the NMF analysis.

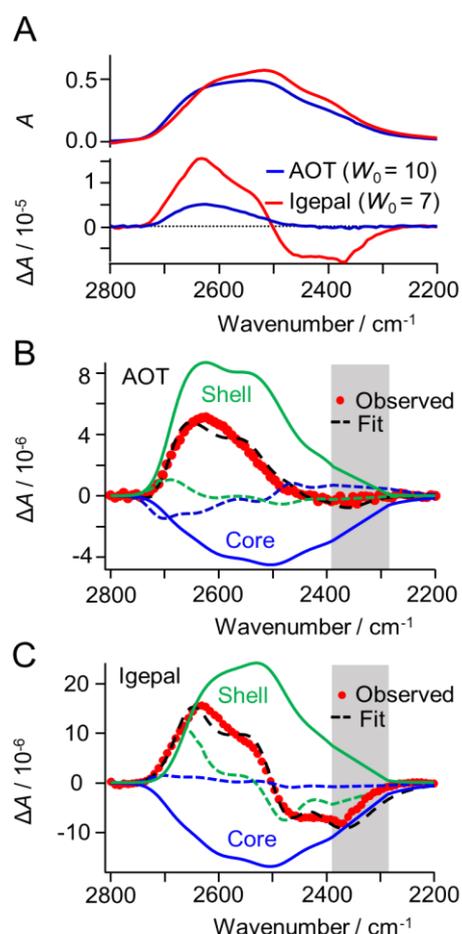


Fig. 2. (A) FTIR (upper panel) and ΔA (lower panel) spectra of D_2O in AOT (blue) and Igepal (red) RMs. (B, C) ΔA spectra (red filled circles) of D_2O in AOT (B) and Igepal (C) RMs and best fits (black dashed lines) with a linear combination of zeroth- (solid lines) and first-derivative (dotted lines) components of core (blue) and shell water (green).