

Phase transition and dynamics of water confined in nanoscale spaces

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/46578

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



Phase transition and dynamics of water confined in nanoscale spaces

ナノスケール空間に閉じ込められた水の相転移とダイナミクス

金沢大学大学院 自然科学研究科

物質科学専攻

氏名 宮東達也

Abstract

Phase transition and molecular dynamics of three kinds of water confined with nanoscale spaces was studied by solid-state NMR and DSC. Firstly, water confined with spherical mesoporous silica SBA-16 was investigated. Rotational correlation time of water confined with spherical mesopores of SBA-16 followed Vogel-Fulcher-Tammann relation. Water in micropores of SBA-16 frozen at nearly 200 K. Above 200 K, activation energy of water in micropores exhibited anomaly large values (63-114 kJ/mol), which was interpreted as non-Arrhenius behavior. Secondly, water in sodium chloride aqueous solution confined with SBA-16 was investigated. Rotational correlation time of water in solution confined with SBA-16 followed Arrhenius relation. Water in spherical mesopore and micropore simultaneously froze at nearly 190 K in the high concentration region. Lastly, hydration water in proteins (bovine serum albumin) crystal was investigated. 180° flip and reorientation of water were observed between 220 K and 190 K. Freezing of the 180° flip of water molecules near the protein was observed around glass transition temperature ($T_g = 110$ K).

学位論文要旨

【序】

MCM-41 に代表される細孔径や細孔形状がはっきりしており、制御可能なメソポーラスシリカが現れてから細孔内の水の凍結融解挙動の詳細が明らかになってきた。細孔内での水の凍結融解は細孔径や細孔形状(円柱形や球形)、細孔内と細孔外の水が接続しているかどうか、細孔表面の性質などに影響される。細孔径 2.0-3.8 nm の円柱形のシリカ細孔中に存在する水の凍結温度は次の Gibbs-Thomson の関係式によって表現される [1]。

$$T_0 - T_R = \Delta T = -\frac{2v\Delta\gamma_{\text{II-I}}T_0}{\Delta\bar{H}_{\text{II-I}}} \frac{1}{R_{\text{ef}}}$$

ここで T_0 は Bulk 氷の融解温度、 T_R は有効半径 $R_{\text{ef}} (=R-\sigma)$ (R は細孔半径; σ は固-液界面での不凍水相の厚さ)の細孔内の氷の融解温度、 v は水のモル体積(これは相変化の間一定と仮定される)、 $\Delta\gamma_{\text{II-I}}$ は氷(I)と液体の水(II)の間の界面自由エネルギーの変化、 $\Delta\bar{H}_{\text{II-I}}$ は氷(I)と液体の水(II)の間のエンタルピー変化である。この場合には融解温度と凍結温度はほぼ一致する。一方で、細孔径が 3.8 nm 以上の場合には細孔内の水と細孔外部の水が接続していない場合には細孔内の水の凍結温度が Gibbs-Thomson の関係式の予測よりも低くなり、水の均一核形成温度(HNT, 232 K)よりも少し高い温度になることが知られている。類似の現象は鳥かご状の細孔を持つ SBA-16 でも見られる。Fig. 1(a) に SBA-16 の構造を示した。SBA-16 は球形の細孔を円柱形の細孔が架橋した細孔形状を持つ。架橋部分の細孔径が 3.4 nm よりも小さい場合には球形の細孔内の水は水の HNT 付近で凍結することが知られている [2]。また細孔径が 2.0 nm よりも小さなシリカ細孔内では熱測定の結果から細孔水は結晶化せず低温でガラス状態となることが知られ

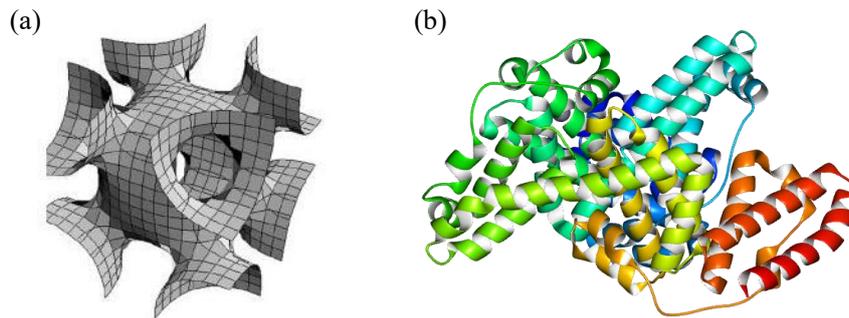


Fig. 1 (a) The image of mesoporous silica SBA-16 (b) The structure of Bovine Serum Albumin(BSA) [Protein Data Bank Japan (PDBj) PDB ID 3V03]

ている [3]。

このようにメソポーラスシリカ細孔内の水の凍結融解挙動は細孔の影響を大きく受ける。これと同様に細孔内での水分子の回転ダイナミクスも細孔径や細孔形状の影響のために Bulk 状態とは大きく異なるものになる。細孔による閉じ込め効果による水分子の状態変化をより深く理解するためには細孔内での水分子の回転運動の相関時間の温度変化や水分子の運動モードに関する知見が必要であると考えられる。分子の回転ダイナミクスの解析には固体核磁気共鳴(NMR)法は有効な手段となる。本研究では示差走査熱量測定(DSC)に加えて固体 NMR を用いることでナノスケール空間による閉じ込めと水の相転移と分子ダイナミクスとの関係を議論した。

本研究で取り扱ったナノスケール空間の水は大きく 3 つのカテゴリに分類される。1 つ目は球形の細孔を持つメソポーラスシリカ SBA-16 細孔内に取り込まれた水である。2 つ目は SBA-16 細孔内に取り込まれた NaCl 水溶液中に含まれる水である。3 つ目はタンパク質(ウシ血清アルブミン(Fig.1 (b)))結晶中に含まれる水和水である。

【実験】

SBA-16 は文献 [2]に示された方法で準備された。試料名は SBA-16(t)のように示される、ここで t は試料合成時の水熱処理温度(°C)である。SBA-16 は球形の細孔と架橋細孔の他により細孔径の小さなマイクロ細孔を持つ。N₂と H₂O の吸着から求められた SBA-16 の細孔パラメータを Table 1 に示した [2]。²H NMR を用いるために重水素化された水を SBA-16 に取り込ませた。水溶液試料の調製では塩濃度 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 M の重水素化 NaCl 水溶液を SBA-16(80)に取り込ませた。タンパク質試料はデシケータ中で BSA 結晶を重水蒸気と共存させ複数回水和水の吸脱着を繰り返すことで水和水を重水素化したものを調製した。水含量は h=0.26(gram of water / gram of protein)である。

固体 ²H NMR の測定は JEOL ECA-300 を用いて共鳴周波数 45.282 MHz で測定を行った。スペクトルの測定には四極子エコー法を用いた。また試料管中に共存する Bulk 状態の水や凍結した水溶液からの影響を取り除くために飽和パルスを用いた測定を行った。スピン-格子緩和時間(T₁)の測定は反転回復法を用いて行った。

Table 1 The pore parameter of SBA-16 prepared in this study.

	SBA-16(45)	SBA-16(65)	SBA-16(80)	SBA-16(100)	SBA-16(120)
Diameter of spherical mesopore (nm)	4.6	7.0	7.8	8.0	11.0
Ratio of micro pore	0.468	0.462	0.366	0.317	0.053
Diameter of micro pore (nm)	0.72	0.80	0.90	1.0	1.0>

【結果と考察】

1. SBA-16 細孔内に取り込まれた水

Fig. 2 に SBA-16(80)に取り込まれた水の ^2H NMR スペクトルの温度変化を示した。スペクトル線形は 0 kHz 付近のシャープな成分と ± 70 kHz 付近にピークを持つブロードな成分に分けることができる。シャープな成分は速い等方回転運動をしている水分子に、ブロードな成分は分子運動が遅い、凍結した水分子にそれぞれ対応している。シャープな成分に対してはローレンツ線形(図中の青色の破線)を、ブロードな成分に対しては四極子相互作用による粉末線形(図中の赤色の破線)をそれぞれ用いてピークの分離を行い、それぞれの成分の信号強度とシャープな成分の線幅の温度変化を求めた。

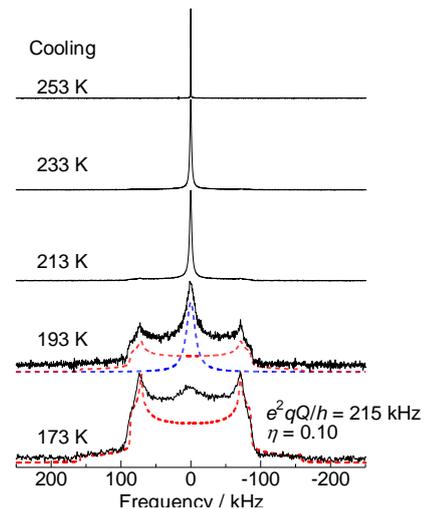


Fig. 2 Deconvolution of ^2H NMR spectra of water confined in SBA-16(80). Lorentzian function for sharp component and broad component due to quadrupole interaction.

Fig. 3 (a)に ^2H NMR のシャープな成分の信号強度の温度変化を示した。SBA-16(45)、SBA-16(65)、SBA-16(80)の試料では HNT 付近で信号強度の急落が観測された。これは球形の細孔内の水の凍結に由来している。SBA-16(100)、SBA-16(120)の試料では架橋部分の細孔径が 3.4 nm よりも大きくなるために HNT より高温で徐々に球形の細孔と架橋細孔内の水の凍結が起きている。HNT よりも低温でも運動性の高いシャープな成分の水は存在している。これは SBA-16 のマイクロ細孔内に存在している水に由来する。水熱処理温度の低い試料ほど細孔全体に対するマイクロ細孔の割合は低くなる(Table 1)、そのためこのシャープな成分は水熱処理温度が高くなるにつれて減少する。HNT よりも低温でのシャープ成分の強度は温度低下に伴って徐々に低下した。Fig. 3 (b)に Fig.3 (a)の

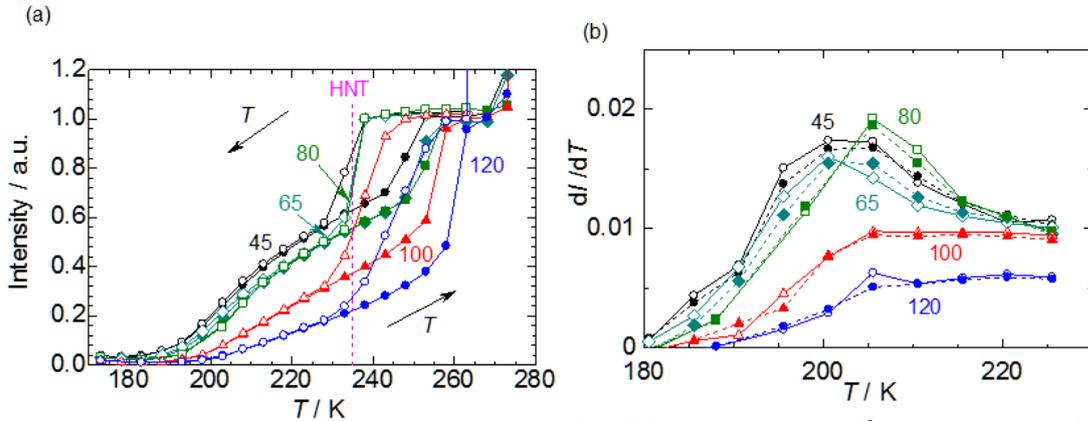


Fig. 3 (a) Temperature dependence of area intensity of sharp component of ^2H NMR spectra of D_2O confined in SBA-16. Numbers near the curves show the temperatures ($^\circ\text{C}$) at which samples formed. HNT is the homogeneous nucleation temperature determined from DSC measurements.

(b) shows the derivatives of the curves in the low temperature range of (a).

信号強度の温度に対する微分を示した。この微分値はその温度で凍結融解している水の量を表している。SBA-16(45)、SBA-16(65)、SBA-16(80)の試料ではこの微分は 200 K 付近で極大を示した、このことからマイクロ細孔内の水の凍結・融解温度は 200 K と求められた。SBA-16(100)、SBA-16(120)では極大は観測されず、マイクロ細孔内の水の凍結・融解は 200 K よりも高温で徐々に起きていることが分かった。

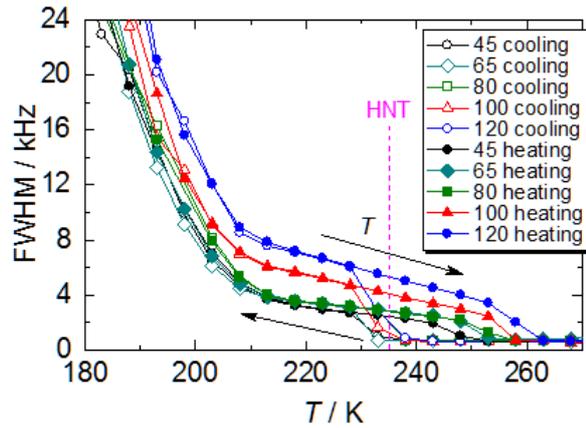


Fig. 4 Temperature dependence of FWHM of sharp component of ^2H NMR spectra of D_2O confined in SBA-16.

Fig. 4 に ^2H NMR のシャープな成分の半値全幅(FWHM)の温度変化を示した。HNT よりも低温では球形の細孔内の水が凍結し、マイクロ細孔内や架橋細孔内の水に由来する NMR 信号が主に観測されるようになるため FWHM は大きな値となる。HNT 直下での FWHM は水熱処理温度が高い試料ほど大きな値となる。これは水熱処理温度が高いほどマイクロ細孔のサイズが大きくなることと対応していると考えられる。マイクロ細孔サイズが大きいほど水分子の運動性は低下する。210 K よりも低温ではマイクロ細孔内の水の回転運動が急激に凍結するために FWHM は温度低下に伴って急激に大きくなる。

Fig. 5 に ^2H NMR T_1 より求めた SBA-16(80)に閉じ込められた D_2O の回転の相関時間の温度変化を示した。 ^2H NMR T_1 の解析からは相関時間に分布が存在することが分かった。相関時間のフィッティングには次の Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)の関係式

$$\tau_{\text{CC}} = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right)$$

と Arrhenius の関係式

$$\tau_{cc} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

を用いた。ここで D は非 Arrhenius の度合を表すパラメータであり、 T_0 は理想ガラス転移温度、 E_a は活性化エネルギー、 k_B は Boltzmann 定数、 τ_0 は温度に依存しない定数である。238 K よりも高温、球形の細孔内の水の回転の相関時間は VFT 型の温度依存性を示した。一方、238 K よりも低温でのミ

クロ細孔内の回転の相関時間は Arrhenius 型の温度依存性であった。得られた活性化エネルギーの値は 75 kJ mol^{-1} とかなり大きな値であった。同様に大きな活性化エネルギーは細孔径 2.1 nm の MCM-41(C10)内の水の誘電緩和測定でも報告されており、そこでは水のダイナミクスの非 Arrhenius 性のためであると解釈された [4]。SBA-16 のマイクロ細孔内の水のダイナミクスにも同様の非 Arrhenius 性があると考えられる。200 K よりも低温では活性化エネルギーは小さな値となっている。この値は氷 I_h で見られた値($\sim 23 \text{ kJ mol}^{-1}$ [5])に近い値であった。

2. SBA-16 細孔内に取り込まれた NaCl 水溶液中の水

Fig. 6 に SBA-16 に取り込まれた 4.0 M NaCl 水溶液の ^2H NMR スペクトルの温度変化を示した。重水試料(0.0 M)の場合と同様にシャープ成分とブロード成分に線形分離を行った。

Fig. 7 (a)に SBA-16 に取り込まれた NaCl 水溶液の ^2H NMR のシャープな成分の信号強度の温度変化を示した。0.0 M(重水)試料では HNT 付近で球形の細孔の凍結が観測される。この時の信号強度の減少量から球形の細孔内の水の存在割合を求めた。これを図中に水平な破線で示した。降温測定と昇温測定との信号強度の差を Fig. 7 (b)に示した。0.0 M 試料では球形の細孔内の凍結・融解にはヒステリシスが観測された。一方でマイクロ細孔内の水の凍結・融解には

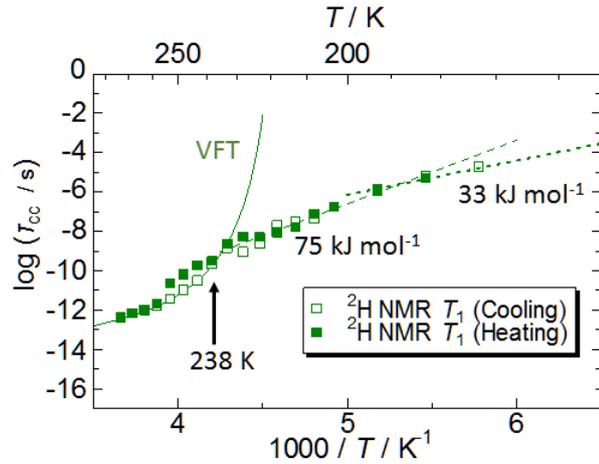


Fig. 5 Correlation time of rotation of D_2O confined in SBA-16(80) obtained by ^2H NMR T_1 as a function of temperature inverse. Solid line shows VFT fitting. Broken and dashed lines are Arrhenius fittings.

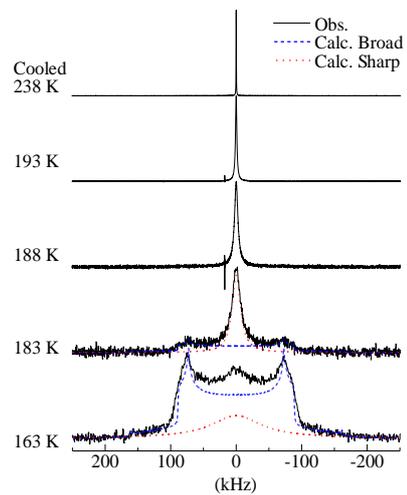


Fig. 6 ^2H NMR spectra for 4.0 M deuterated sodium chloride aqueous solution confined with SBA-16. The solid line shows the observed spectra. The blue broken and red dotted line show the calculated spectra of sharp component and broad component, respectively.

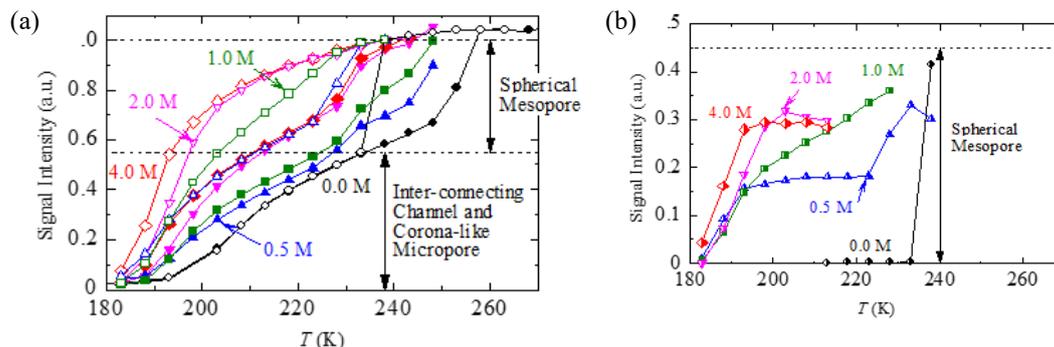


Fig. 7 (a) Temperature dependence of ^2H NMR signal intensity of sharp component for deuterated 0.0-4.0 M sodium chloride aqueous solution confined with SBA-16. The signal intensity was normalized by the signal intensity at 238 K. The horizontal broken line shows ratio of the spherical mesopore, the inter-connecting channel and corona-like micropore obtained by measurement for 0.0 M (heavy water) sample. (b) Difference between cooled and heated measurements of (a).

ヒステリシスが観測されなかった。0.0 M 試料の結果からの類推によりヒステリシスを示した成分は球形の細孔内に存在する水に由来すると考えられる。0.5 M 試料では 228 K 付近で信号強度の急落が観測された。これは細孔内での純粋な氷の生成に由来すると考えられる。つまり Bulk の NaCl 水溶液と同様に氷と濃縮された水溶液とに相分離していると考えられる。残りの水(約 35%)は 190 K 付近で凍結した。これは細孔内に残っている濃縮された NaCl 水溶液の凍結に対応している。1.0 M 試料では信号強度の急落は観測されず 228-190 K の間で緩やかな信号強度の減少が観測された。このことは閉じ込め効果のために 1.0 M の試料では氷と濃縮された水溶液との相分離が完全には起きていないことを示唆している。2.0 M, 4.0 M の試料では SBA-16 の球形の細孔内での水溶液の凍結はすべて 190 K 付近で観測された。水に塩を添加すると純粋な水の場合に比べて Bulk 状態の水溶液の HNT は低下することが

知られている [6]。SBA-16 の球形の細孔内の水溶液の凍結は Bulk 状態の水溶液の HNT よりもさらに低温で観測された。このことから球形の細孔内で水溶液が Bulk 状態とは異なり結晶化せず、ガラス化していることが示唆される。シリカ細孔内の塩水溶液が低温でガラス状態となることは DSC 測定の結果からも支持されている [7]。マイクロ細孔内の水の凍結温度も塩の添加によりわずかに低下し 190 K 付近となった。

Fig. 8 に ^2H NMR T_1 より求めた SBA-16(80)に閉じ込められた NaCl 水溶液中

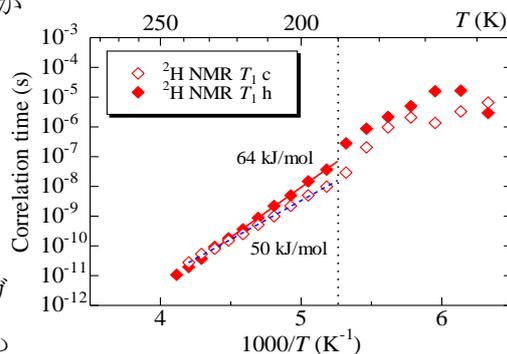


Fig. 8 Temperature dependence of rotational correlation time obtained by ^2H NMR of 4.0 M deuterated sodium chloride solution confined with SBA-16. The solid red and broken blue lines show Arrhenius fit of correlation time at heating and cooling measurement, respectively.

の水分子の回転の相関時間の温度変化を示した。 ^2H NMR T_1 の解析からは相関時間の分布幅は 0.0 M(重水)試料の場合に比べて小さくなることが分かった。SBA-16 の球形の細孔内の水の相関時間の温度変化は Arrhenius 型を示した。これは 0.0 M の VFT 型の温度変化とは異なっている。マイクロ細孔内の水分子の運動の活性化エネルギーも 0.0 M 試料の場合に比べて小さくなっている。これは Na^+ イオンや Cl^- イオンによる水分子同士の水素結合の切断によって説明される。

3. タンパク質結晶中の水和水

Fig. 9 に BSA 試料の ^2H NMR スペクトルの温度変化を示した。273 K 付近では水分子の等方回転によるシャープな成分が支配的である。温度低下に伴ってシャープなピークは徐々に見られなくなり、210 K 付近では 0 kHz 付近にブロードなピークのみが見られるようになった。詳細な線形解析より 220-190 K で水分子の等方的な再配向運動は遅くなり低温では水分子の運動は 180° フリップのみとなることが分かった。BSA-水系の熱測定 [8] で報告されているガラス転移温度(110 K)付近で 180° フリップの凍結が観測された。

Fig. 10 に BSA 試料の ^2H NMR T_1 より求めた水分子の回転の相関時間を示した。これまでに述べた試料と同様に ^2H NMR T_1 の解析から相関時間には分布が存在することが分かった。相関時間の温度依存性は Arrhenius 型を示した。また 200 K 付近で活性化エネルギーの値に変化が見られた。

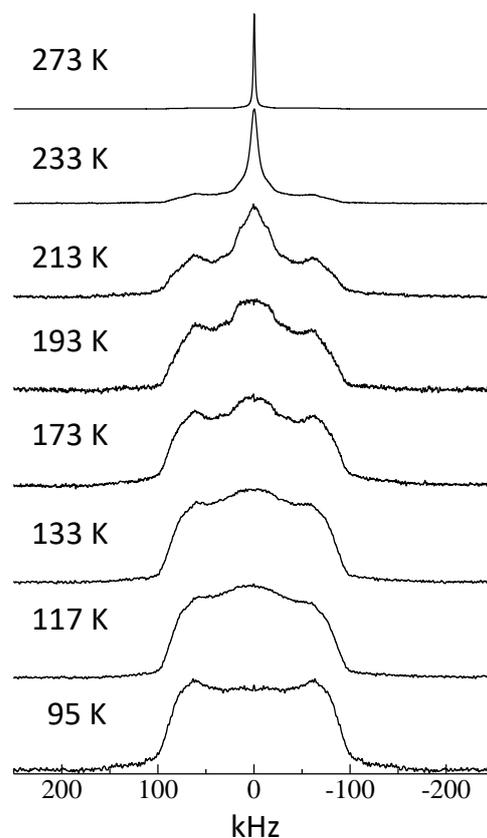


Fig. 9 Temperature dependence of ^2H NMR spectrum for BSA sample.

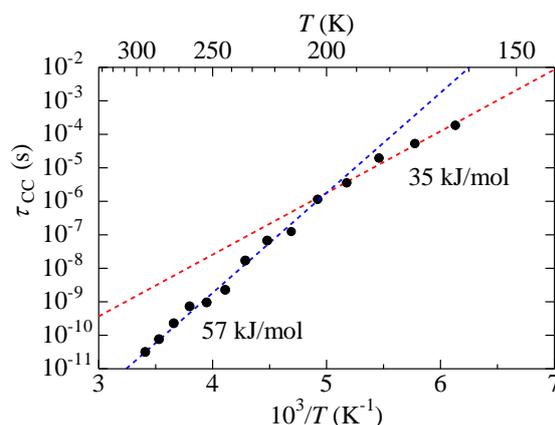


Fig. 10 Temperature dependence of correlation time τ_{cc} obtained from ^2H NMR T_1 for BSA sample.

【参考文献】

- [1] S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda and T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, p. 3223, 2006.
- [2] S. Kittaka, Y. Ueda, F. Fujisaki, T. Iiyama and T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, p. 17222, 2011.
- [3] M. Oguni, Y. Kanke, A. Nagoe and S. Namba, *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, p. 14023, 2011.
- [4] J. Sjostrom, J. Swenson, R. Bergman and S. Kittaka, *J. Chem. Phys.*, vol. 128, p. 154503, 2008.
- [5] E. Whalley, *The Hydrogen Bond: Recent Theory and Experiments* vol 3, ed P Schuster, G Zundel and C Sandorfy (Amsterdam: North-Holland), 1976, p. chapter 29.
- [6] K. Miyata, H. Kanno, T. Niino and K. Tomizawa, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 354, p. 51, 2002.
- [7] L. Zhao, L. Pan, Z. Cao and Q. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 647, p. 170, 2016.
- [8] K. Kawai, T. Suzuki and M. Oguni, *Biophys. J.*, vol. 90, p. 3732, 2006.

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

Phase transition and dynamics of water confined in nanoscale spaces

ナノスケール空間に閉じ込められた水の相転移とダイナミクス

2. 論文提出者 (1) 所 属 物質科学 専攻

(2) 氏 名 ^{ふり} ^{がな} ^{みやとう} ^{たつや}
宮東 達也

3. 審査結果の要旨（600～650字）

本審査委員会は、提出学位論文に対する個別審査を行うとともに、平成28年7月21日の予備審査会と平成28年7月28日の口頭発表会の結果を踏まえ、以下のように判定した。ナノメートルサイズの制限空間に取り込まれた水は、バルクの水とは異なる性質を示し、物質の機能や生命現象に大きな影響を与える。本論文では、複数の細孔形状を有するメソポーラスシリカ（SBA-16）やタンパク質（ウシ血清アルブミン）に取り込まれた水や塩化ナトリウム水溶液の凍結・融解挙動とダイナミクスを固体重水素 NMR 法により分子レベルで解析した。SBA-16 は直径が数ナノメートルの球形細孔が3次元的に架橋した構造を持ち、球形細孔の表面にはさらに小さな細孔径を有するコロナ状のマイクロ細孔が分布している。本研究により、冷却過程では、球形細孔内の水は均一核形成温度(232 K)付近で凍結し、マイクロ細孔内の水は 200 K 付近でガラス転移することが明らかになった。水分子のダイナミクスの解析から、球形細孔内の水の凍結前のクラスター形成過程及び、マイクロ細孔内の水のガラス転移点付近でのダイナミクスを明らかにした。さらに、これらの水の相転移やダイナミクスについて、細孔径依存性やナトリウムイオンの影響を明らかにした。また、タンパク質結晶におけるガラス転移点付近の水和水のダイナミクスを詳細に解析することに成功した。以上の結果は、制限空間内の水の状態変化に関する新たな知見を与えるものであり、委員会は本論文が博士(理学)論文に値すると判定した。

4. 審査結果 (1) 判定 (いずれかに○印)
- 合格
- ・不合格
-
- (2) 授与学位
- 博士(理学)