

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17861

研究課題名(和文) ナノ制限空間内の水の赤外吸収に対する外部電場効果の研究

研究課題名(英文) Electric field effects on the IR absorption of nanoconfined water

研究代表者

重藤 真介 (Shigeto, Shinsuke)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：10756696

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートルサイズの空間(ナノ制限空間)に閉じ込められた水の外部電場に対する応答を電場変調赤外分光法を用いて観測した。ナノ制限空間内の水のモデル系として、溶媒1,4-ジオキサン中に分散させた水および逆ミセル中の水を用いた。1,4-ジオキサン中で水は単量体および二量体として存在し、それらの間の平衡が外部電場の印加によって二量体側にシフトすることを見出した。逆ミセル中の水の電場変調分光測定から、逆ミセルを構成する界面活性剤分子の近傍に存在する水と逆ミセル中心部分の水がまったく反対の電場応答を示すという結果が得られた。さらに、イオンの有無が電場応答信号の絶対強度に大きな影響を与えることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We observed the responses to an externally applied electric field of water confined on a nanometer scale using infrared electroabsorption spectroscopy. The model systems for confined water used in the present study are water dissolved in 1,4-dioxane and water in reverse micelles. We found that in 1,4-dioxane, water molecules occur as the monomer and dimer that are in equilibrium and that this equilibrium shifts toward the dimer upon application of the electric field. Infrared electroabsorption measurements on water in reverse micelles revealed that water molecules in the vicinity of the surfactant head-group ("shell water") and those present in the central part of the micelle ("core water") exhibit distinctly different responses to the applied electric field. In addition, we found that the presence of ions profoundly affects the absolute signal intensity of the response.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノ制限空間 電場変調赤外分光 水素結合 シュタルク効果 逆ミセル

1. 研究開始当初の背景

水は我々の生活に最も身近な液体であり、化学から生物学や地球科学、基礎研究から工業応用まで幅広い分野で重要な役割を果たしている。近年、ナノメートルサイズの空間（ナノ制限空間）に存在する水が新たな反応場として注目されているが、その構造や性質はバルクの水以上に未解明な点が多く残されており、実験・理論両面から活発に研究が進められている。とくにナノ制限空間における水の外部電場効果の研究は、細胞膜の水チャネルやタンパク質の水和水、電極表面近傍の水などと密接な関係があるため非常に重要である。

研究代表者はこれまで、外部から印加した電場に対する分子の応答を赤外吸収強度変化 ΔA として極めて高感度（ $\Delta A \approx 10^{-7}$ ）検出することができる電場変調赤外分光装置を駆使し、液体・溶液中の分子の外部電場効果および会合・溶媒和構造を明らかにしてきた[1-3]。Push-pull型分子のプロトタイプである

-ニトロアニリンは、アセトニトリル/四塩化炭素混合溶媒中で異なる2種類の溶媒和化学種を形成することが報告されていたが、それらの幾何構造を個別に決定し、電場印加による会合平衡制御の可能性を示す成果を得た[1]。さらに、*p*-ニトロアニリンの誘導体ではアセトニトリルによる溶媒和は起こらず、アセトニトリル分子同士の自己会合が起こることを明らかにした[2]。また、電場変調赤外分光装置の測定範囲を中赤外から近赤外領域に拡張し、液体クロロホルムのCH伸縮とCH変角の結合音の外部電場効果と非調和性（力学的 vs. 電気的非調和性）の関係を研究した[3]。

研究代表者によるこれら一連の研究成果は、電場変調赤外分光法が凝縮相における外部電場効果を高感度に観測できるだけでなく、液体構造の研究にも極めて有用であることを示すものである。この電場変調赤外分光法をナノ制限空間内の水に応用することで、外部電場効果という新しい視点からその水素結合構造や挙動を明らかにできるものと期待される。

2. 研究の目的

本研究は、電場変調赤外分光法を用いて、ナノ制限空間内の水が外部電場に対してどのように応答するのか、またその構造、水素結合の強さがバルクの水とどのように異なるのかを明らかにし、ナノ制限空間の新しい反応場としての応用や新規機能性を持った水の創製へと展開するための足掛かりとなる成果を得ることを目的とする。ナノ制限空間内の水のモデル系として、水/1,4-ジオキサン溶液および逆ミセル溶液を用いる。

水/1,4-ジオキサン溶液中では、水の3次元水素結合ネットワークが溶媒分子によって障害され、1個あるいは少数個の水分子が溶媒に取り囲まれた擬似的なナノ制限空間が

形成されていると考えられる。本研究では、1,4-ジオキサン中の水(H₂O)の赤外吸収スペクトルの外部電場効果を観測・解析することにより、ナノ制限空間内に存在する水の会合形成、印加電場がそれらに及ぼす影響を調べる。

逆ミセルは無極性溶媒中で界面活性剤分子が形成する球状の集合体で、その内部（内水相、water pool）に水を閉じ込めることができるため、上記の水/1,4-ジオキサン系とは異なり明瞭な境界を有するナノ制限空間のモデルとして用いることができる（図1）。逆ミセルは水と界面活性剤のモル濃度比 $W_0 = [\text{water}]/[\text{surfactant}]$ を変化させることで、逆ミセルの直径を制御することが可能である。これまでの研究から、逆ミセル中には環境の違いを反映して異なる2種類の水—内水相中心部分の“core water”および界面活性剤の頭部基近傍の“shell water”—が存在するというモデル（core-shellモデル[4]）が提案されている。本研究では、陰イオン性界面活性剤であるエーロゾル OT (AOT) および非イオン性界面活性剤である Igepal を用いた逆ミセル中の水(D₂O)の電場変調赤外分光測定を行い、 ΔA スペクトルを core-shell モデルに基づいて解析する。界面活性剤の種類が core/shell water の外部電場効果にどのような影響を与えるのかを調べる。

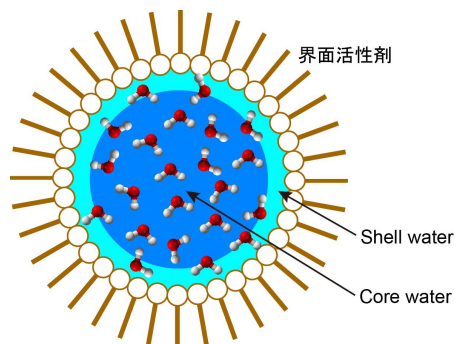


図1. 逆ミセルの構造と core-shell モデル

3. 研究の方法

水/1,4-ジオキサン溶液の定常赤外吸収スペクトルの濃度依存性および逆ミセル中の水の定常赤外吸収スペクトルの W_0 依存性を、フーリエ変換型赤外分光光度計 (FTIR) で測定する。得られたスペクトルデータを特異値分解 (singular value decomposition, SVD)、多変量カーブ分解-交互最小二乗法 [5] (multivariate curve resolution-alternating least-squares, MCR-ALS) を用いて解析し、挙動の異なる化学種の赤外吸収スペクトルの分離を行う。

研究代表者の研究室独自の装置を用いて、電場変調赤外吸収差スペクトル (ΔA スペクトル) を測定する。この装置は、分散型分光器と AC 結合増幅を組み合わせることで、電場 (25 kHz の正弦波) 印加により生じる微小な赤外吸光度変化の高感度検出を実現している[6]。入射赤外光の電場ベクトルと印加電

場の方向のなす角 χ を変化させることで、観測された ΔA 信号を起源の異なる応答に分離する[1]。

4. 研究成果

(1) 1,4-ジオキサン中の水の電場変調赤外分光測定

$[\text{H}_2\text{O}] = 0.1\text{--}1.0\text{ M}$ の範囲で測定した水/1,4-ジオキサン溶液の OH 伸縮振動領域の FTIR スペクトル (図 2a 実線) を SVD 解析したところ、大きな特異値を示す 2 つの成分が得られた (図 2b)。この 2 成分が単量体および二量体の水分子に対応し、それらが平衡にあるというモデルを立てた。成分数を 2 と仮定して MCR-ALS 解析を行った結果、単量体と二量体の水の $[\text{H}_2\text{O}]$ 依存性 (図 2c) およびそれらの成分スペクトル (図 2d) が得られた。図 1c の $[\text{H}_2\text{O}]$ 依存性のフィッティングから単量体-二量体平衡の平衡定数が $K = 0.16 \pm 0.02$ と求められ、気相における文献値と良い一致を示した。

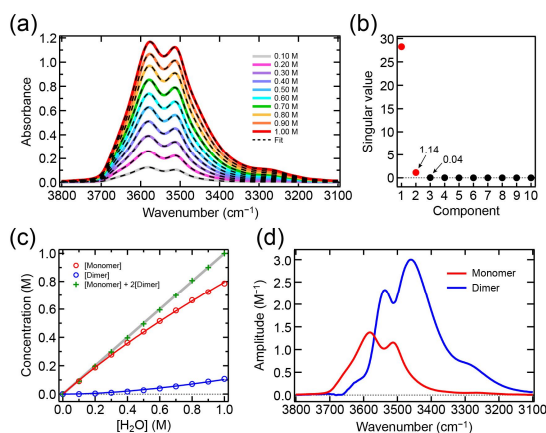


図 2. 1,4-ジオキサン中の水の FTIR スペクトル (OH 伸縮振動領域) の MCR-ALS 解析の結果。

1,4-ジオキサン中で水がどのような会合構造をとって存在しているかが明らかとなったので、それらに対する外部電場効果を調べるため、 $[\text{H}_2\text{O}] = 0.8\text{ M}$ の試料に対して電場変調赤外分光測定を行った。用いた印加電場の強度は 10 MV/cm である。様々な角度 χ で、水の OH 伸縮振動バンドの ΔA スペクトル (図 3) を良好な信号対雑音比で測定することに成功した。室温溶液系の ΔA 信号は主に分子の配向分極、電子分極、平衡変化に起因するものであるが[6]、 $\chi = 55^\circ$ では配向分極信号の寄与はなくなるので、平衡 (ここでは単量体-二量体平衡) 変化による信号が支配的であると結論した。

そこで、 $\chi = 55^\circ$ における ΔA スペクトルを MCR-ALS 解析で得られた単量体 (図 2d 赤線) と二量体 (図 2d 青線) の赤外吸収スペクトルの線形結合でフィットしたところ、その概形をうまく再現することができた (図 4)。この結果は、外部電場印加により単量体のポピュレーションが減少し二量体のそれが増

加したこと、つまり単量体-二量体平衡が二量体側にシフトしたことを示す。このような二量体側への平衡変化は、二量体の実効的な双極子モーメントが単量体のそれよりも大きい場合に起きる。これは気相での実験や理論計算により得られた結果と矛盾しない。

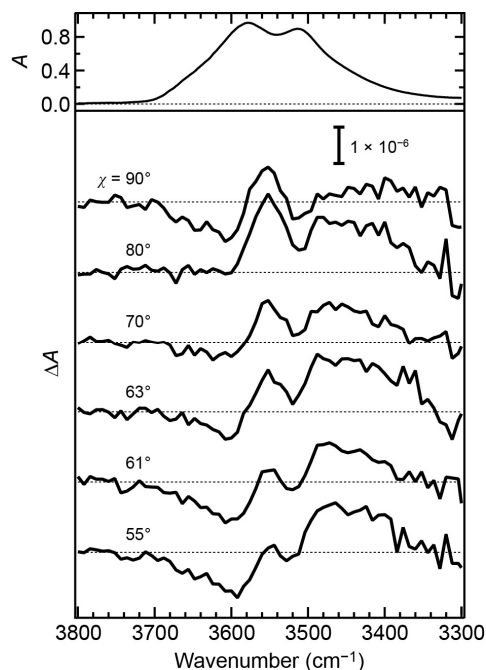


図 3. 1,4-ジオキサン中の水 ($[\text{H}_2\text{O}] = 0.8\text{ M}$) の ΔA スペクトルの角度 χ 依存性。上段は FTIR スペクトル。

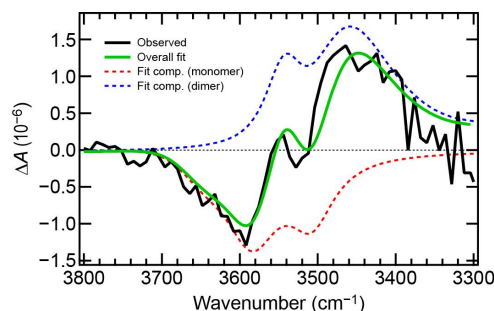


図 4. $\chi = 55^\circ$ における ΔA スペクトルのフィッティング結果。

本研究において、ナノ制限空間内の水の赤外吸収スペクトルに対する外部電場効果を世界で初めて観測することに成功しただけでなく、外部電場印加によりナノ制限空間内の水の誘電特性を微視的に制御できる可能性が示唆された。

(2) 逆ミセル (AOT, Igepal) 中の水の電場変調赤外分光測定

逆ミセルはナノ制限空間のモデルとして広く用いられている。本研究では、 $\text{D}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{イソオクタン}$ からなる逆ミセルと $\text{D}_2\text{O}/\text{Igepal CO-520}/n\text{-ヘキサン}:\text{シクロヘキサン}$ 混合溶媒 (1:1 w/w) からなる逆ミセルを選択し、FTIR による定常赤外吸収測定および電場変調赤外分光測定を行った。先行研究により、逆ミセル内水相の直径 d [nm] は濃度比 W_0 と次の

ような関係にあることがわかっている。

AOT の場合： $d = 0.29 W_0 + 1.1$

Igepal の場合： $d = 0.38 W_0 + 1.4$

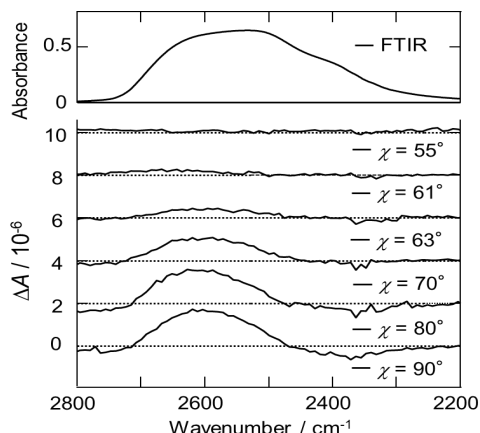
これらの経験式は W_0 が 2~20 の範囲にあるとき、良く成立する。

まず、本研究で用いた AOT, Igepal 逆ミセルにおいて core-shell モデルの妥当性を確認するため、FTIR スペクトルの W_0 依存性を測定した。得られた一連の FTIR スペクトルを水/1,4-ジオキサンの場合と同様に MCR-ALS を用いて解析した。AOT, Igepal どちらの場合も、バルクの D_2O と同一のスペクトルを示す core water と、それとは異なるスペクトル形状を示す shell water の 2 成分により、実測データをうまく再現することができた。

AOT 逆ミセル ($W_0 = 10$) 中の水の OD 伸縮振動領域の ΔA スペクトルを図 5 に示す。用いた印加電場の強度は 3.5 MV/cm である。観測された ΔA スペクトルは、2600 cm^{-1} 付近に極大を示す正の信号と 2350 cm^{-1} 付近に極小を示す負の信号からなる。

角度 χ を 90° から 55° まで変化させると全体的な信号強度が大きく減少することがわかる。配向の異方性が見かけ上消失する $\chi = 55^\circ$ で ΔA 信号が観測されなかったことから、この電場応答が主に配向分極によるものであることが明らかとなった。

図 5. AOT 逆ミセル ($W_0 = 10$) 中の D_2O の FTIR



スペクトル (上段) と異なる角度 χ における ΔA スペクトル (下段)。

ΔA スペクトルの形状を上述の定常赤外吸収スペクトルの解析結果を踏まえて解釈すると、正のピークは shell water、負のピークは core water によるものであると考えることができる。これらの信号はどちらも配向分極によるものであるから (図 5) ΔA 信号の符号の違いは core water と shell water とで OD 伸縮振動の様式 (遷移双極子モーメントの向きなど) が異なることを意味している。ナノメートルサイズの空間への閉じ込め効果 (confinement effects) により水の分子振動が大きな影響を受けるという極めて重要な見解が得られた。

次に、AOT 逆ミセル ($W_0 = 10$) と Igepal 逆ミセル ($W_0 = 7$) における水の ΔA スペクトル

を比較した (図 6)。AOT 逆ミセル中の水の方が Igepal 逆ミセル中の水と比べて、 ΔA 信号の絶対強度が著しく小さいことがわかった。内水相の直径の経験式によれば、 $W_0 = 10$ の AOT 逆ミセルと $W_0 = 7$ の Igepal 逆ミセルの内水相の大きさはほぼ同じであり、閉じ込め効果は 2 種類の逆ミセルで変わらないと予想される。したがって、図 6 の絶対信号強度の差は AOT 逆ミセルと Igepal 逆ミセルの本質的な違い、すなわち内水相におけるイオンの有無を反映しているものと考えられる。Igepal は非イオン性の界面活性剤であるのに対して、AOT は頭部基が $-SO_3^- Na^+$ であり、shell water, core water とともにイオンと強く相互作用 (イオンの水和) している。そのため、外部電場に対する配向変化が少なくとも部分的に抑制され、配向分極に由来する ΔA 信号強度が減少したのではないかと解釈することができる。

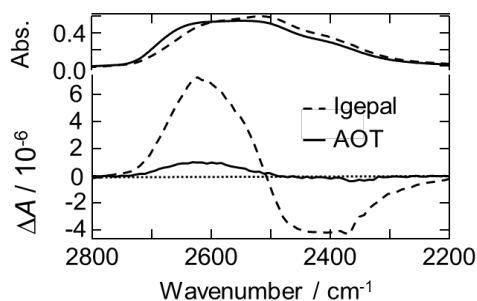


図 6. $W_0 = 10$ の AOT 逆ミセル (実線)、 $W_0 = 7$ の Igepal 逆ミセル (点線) 中の D_2O の FTIR スペクトル (上段) および ΔA スペクトル (下段) の比較。

本研究により、ナノ制限空間という特異な環境における水の水素結合構造や挙動を赤外吸収スペクトルの外部電場効果の観点から解明する研究の端緒が開かれたと言える。今後、同様のアプローチを他のナノ制限空間における水—例えばカーボンナノチューブ内の水や金属有機構造体 (metal organic framework, MOF) 中の水など—に应用することで、閉じ込め効果による水の新たな性質・機能の発現の機構解明につながるものと期待される。

【引用文献】

- [1] Shinsuke Shigeto, Hirotsugu Hiramatsu, Hiro-o Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3738–3743 (2006).
- [2] Wei-Chieh Wang, Shinsuke Shigeto, *J. Phys. Chem. A* **115**, 4448–4456 (2011).
- [3] Jun Nishida, Shinsuke Shigeto, Sohshi Yabumoto, Hiro-o Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **137**, 234501(1–9) (2012).
- [4] David E. Moilanen, Nancy E. Levinger, D. B. Spry, M. D. Fayer, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14311–14318 (2007).
- [5] Chuan-Keng Huang, Masahiro Ando, Hiro-o Hamaguchi, Shinsuke Shigeto, *Anal.*

- Chem.* **84**, 5661–5668 (2012).
[6] Hirotsugu Hiramatsu, Hiro-o Hamaguchi,
Appl. Spectrosc. **58**, 355–366 (2004).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Shogo Toda, Shinsuke Shigeto,
Hydrogen-Bonded Structures of Confined
Water Molecules and Electric Field Induced
Shift of Their Equilibrium Revealed by IR
Electroabsorption Spectroscopy, *J. Phys.
Chem. B* **121**, 5573–5581 (2018) 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02171

〔学会発表〕(計 7 件)

戸田尚吾、重藤真介、逆ミセルを利用した水溶液中のイオンの電場変調赤外分光、日本化学会第 98 春季年会、東京 (2018 年 3 月)

Shogo Toda, Shinsuke Shigeto, Observing the External Electric Field Effects on Water Confined in Reverse Micelles with Infrared Electroabsorption Spectroscopy, Sixth Asian Spectroscopy Conference, Hsinchu, Taiwan (September 2017)

戸田尚吾、重藤真介、電場変調赤外分光法を用いた逆ミセル中の水の研究：界面活性剤及びイオンの影響、平成 29 年度日本分光学会年次講演会、東京 (2017 年 5 月)

戸田尚吾、重藤真介、電場変調赤外分光法を用いた 1,4-ジオキサン中の水の外部電場誘起平衡変化の観測、日本化学会第 97 春季年会、東京 (2017 年 3 月)

Shogo Toda, Shinsuke Shigeto, Infrared Electroabsorption Spectroscopic Study of a Simple Model System for Biological Water, Japan-Taiwan Medical Spectroscopy International Symposium, Awaji Island, Japan (December 2016)

戸田尚吾、重藤真介、ナノ制限空間における水の電場変調赤外分光、第 10 回分子科学討論会、神戸 (2016 年 9 月)

Shogo Toda, Shinsuke Shigeto, Infrared Electroabsorption Spectroscopy of Water in Nanoconfinement, Fourth Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy, Taipei, Taiwan (June 2016)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~shigeto/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

重藤 真介 (SHIGETO, Shinsuke)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：10756696