

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K11932

研究課題名(和文) 中性子準弾性散乱によるナノ空間中の分子ダイナミクスに対する界面効果の解明

研究課題名(英文) Elucidation of surface effect on molecular dynamics in confined space

研究代表者

山田 武 (Yamada, Takeshi)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科学センター(研究開発・中性子科学センター・副主任研究員)

研究者番号：80512318

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートルスケールの空間中の水の構造やダイナミクスは、空間サイズや界面との相互作用の影響を受けている。しかしながら、サイズ効果と界面との相互作用を分離して理解することは十分にできていない。そこで、本研究では空間サイズを揃えた試料を用いて界面の状態が水の運動性に与える影響を中性子準弾性散乱により調べた。

界面の性質が異なるメソポーラスシリカ中の水、リン脂質二分子膜中の水への塩添加効果について調べた結果、界面の性質が異なることで細孔表面に強く結合した水和層の厚みが変わると考えられる一方、それ以外の空間ではバルク水よりも一桁程度遅い水とバルク水と似たような水の2種類の水が存在することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、界面との相互作用は界面と強く結合した水の層の厚みとして大きく現れ、残った空間ではバルク水と同程度の拡散係数を示す水、バルク水よりも一桁程度小さい拡散係数を示す水、という2種類の水が存在することを明らかにした。得られた知見は、タンパク質の構造変化、生体材料の生体適合性、セメントの硬化反応など幅広い分野で、水が果たす役割の理解に繋がると期待される。

研究成果の概要(英文)：The structure and dynamics of water in nanometer-scale space are influenced by the space size and its interaction with interfaces. However, the size effect and the interaction with the interface have not been well understood separately. Therefore, in this study, we investigate the effect of the interface state on water dynamics by quasi-elastic neutron scattering for (i) water dynamics in mesoporous silica having same diameter and different hydrophobicity and (ii) effect of cations on the water between phospholipid bilayers.

The results revealed that the thickness of the hydration layer where the water strongly bound to the pore surface is expected to change due to the interfacial properties, while in other spaces two types of water exist: (1) weakly bound water that is about one order of magnitude slower than the bulk water and (2) free water similar to the bulk water.

研究分野：中性子準弾性散乱、制限空間中のダイナミクス

キーワード：中性子準弾性散乱 制限空間 水

1. 研究開始当初の背景

水は地球上に最も多く存在する物質の 1 つであり、タンパク質の構造変化、生体材料の生体適合性、セメントの硬化反応など生体や材料がその機能を発現するのに必要な物質である。これらの水の多くは、ナノメートルスケールの空間 (ナノ空間) に存在し、ナノ空間のサイズだけでなく、水との相互作用を巧みに制御することで、その機能を発現する。しかしながら、その基礎となるナノ空間中の水の構造やダイナミクスが十分に解明されたとはいえない。申請者は、硬い細孔壁有する金属有機構造体 (MOF) や柔らかいリン脂質二分子膜中の水のダイナミクスを中性子準弾性散乱により調べてきた [*J. Phys. Chem. B* **121**, 8322–8329 (2017)]。リン脂質二分子膜中の水は空間サイズや界面との相互作用により、バルク水に近い水 (自由水) と、バルク水より一桁程度遅い緩和時間を示す界面と相互作用した水に分けられる。これらの結果は、ナノ空間の影響が空間内で不均一であることを示している。不均一性の起源も含めたナノ空間の影響を系統的に理解するためには、空間サイズの変化によるサイズ効果と、水と界面の間の相互作用による効果を分離して理解することが必要である。これまでに、細孔サイズを変化させたシリカゲル中のヘキサンの回転運動や活性炭の細孔中の水の拡散係数が、細孔径の減少とともに遅くなり、小さくなることが報告されている。 [*J. Chem. Phys.* **116**, 10869 (2002). *Phys. Rev. E*, **91**, 012312 (2015)]。一方で、ナノ空間中に閉じ込めた分子と界面の相互作用の効果は十分にあきらかになっていない

2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノ空間中の水のダイナミクスに界面との間の相互作用が与える影響を空間サイズの効果から分離して理解することである。ナノ空間中では、比表面積の増加により界面が増えるとはいえ、界面は分子数層でその量は少ない。そのため、界面の影響を受けた分子を測定し易い測定法が必要である。本課題では、中性子準弾性散乱によるダイナミクスの解析に注力する。中性子散乱は、構造情報 (2 体相関) が反映される干渉性散乱と、散乱時に位相情報が失われて構造情報が反映されない非干渉性散乱に分けられる。非干渉性散乱は構造情報が反映されないため、液体や固体などの凝縮系であっても 1 分子からの散乱である。また、中性子散乱は構造を測定する弾性散乱とダイナミクスを測定する非弾性散乱、準弾性散乱に分けられる。非干渉性中性子準弾性散乱は、1 分子の拡散運動や回転運動などのダイナミクスをナノ秒～ピコ秒の時間スケール、原子レベルの分解能 (Å オーダー) で測定する方法である。非干渉性散乱強度は各元素の中性子に対する非干渉性散乱断面積に比例し、軽水素のそれは他の原子に比べて非常に大きい。そのため、水や有機物など水素を多く含む物質は、非干渉性中性子準弾性散乱を測定しやすい。これまで、バルク水、制限空間中の水、有機物、高分子のダイナミクスの測定に非干渉性中性子準弾性散乱は多く用いられている [*Chem. Rev.* **116**, 7608 (2016). *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **20**, 293 (2015)]。一般に、中性子準弾性散乱は、逆空間上 (距離波数、時間 周波数) のダイナミクス測定法である。そのため、遅い緩和成分は鋭いピークとして観察されるので、試料全体に占める割合が少なくても識別しやすい。これまでの成果から、ナノ空間中で界面の影響を受けた分子のダイナミクスは、バルクに比べて一桁程度遅く、バルク状態との差が大きい。従って、中性子準弾性散乱は、界面の影響を受けた少量の分子の測定に適している。そこで、本研究では空間サイズが同じで界面の性質が異なるメソポーラスシリカ中の水と、リン脂質二分子膜中の水に塩を添加し界面との相互作用を変化させた系に主に着目して調べた。

3. 研究の方法

上述の通り中性子に対する水素の散乱断面積は大きく、特に軽水素の非干渉性散乱断面積は他の元素に比べて圧倒的に大きい。非干渉性散乱は分子の自己相関関数を反映することから、系中の環境を反映した各々の分子のダイナミクスを反映する。そのため、制限空間という場の影響を受けた水分子のダイナミクスを調べるのに中性子準弾性散乱は適している。本課題では中性子準弾性散乱 (QENS) を用いて、界面の性質が異なるメソポーラスシリカ中の水のダイナミクスと、リン脂質二分子膜中の水に塩を添加したとき水のダイナミクスを調べた。

4. 研究成果

図 1 (左) には親水性のメソポーラスシリカ (FSM-16) に水を同量吸着させて得られた QENS プロファイルである。得られた QENS プロファイルは弾性散乱成分と緩和成分に対応する 2 個のローレンツ関数の和に装置関数を畳み込んだ関数によりよくフィットされた。得られたローレンツ関数の半値半幅の Q 依存性はバルク水の拡散運動のモデルとしてよく用いられる跳躍拡散モデルによりよくフィットされた。得られた拡散係数のアレニウスプロットを図 1 (右) に示した。界面が疎水性の炭素で覆われたメソポーラスシリカ (CFSM22) [*Microporous and Mesoporous Materials*, **132**, 421 (2010)] に吸着した水の QENS プロファイルも FSM-16 中の水と同様にフィットし得られた拡散係数を図 1 (右) に重ねて示した。観察された水のうち緩和時間が短い成分 (Fast mode) に対応する水の拡散係数はバルク水とほぼ同じであった。一方、緩和時間が長い成分 (Slow mode) の水の拡散係数は Fast Mode の水よりも一桁程度小さい拡

散係数を示した。一方で、界面の親水性/疎水性の違いは見られなかった。このことから、**Fast-mode** がバルク水と同様の拡散係数を示したことから、**Fast-Mode** に対応した水は細孔壁の影響を受けにくい細孔中心に存在し、**Slow-Mode** は界面の影響を受け拡散係数が小さくなったと考えられるので、界面近傍に存在していると考えられる。分子動力学計算[Molecular Simulation, [45, 1437 \(2019\)](#)]から、拡散係数の小さい水は界面近傍に存在し、その水素結合の状態が細孔中心の水 (**Fast Mode**) と異なることが分かった。界面の親水性の違いは運動性の違いとして見られなかった理由は、弾性散乱成分に対応する動かない水 (界面表面に存在) の層の厚みの違いと考えられるが、その詳細は今後の課題である。

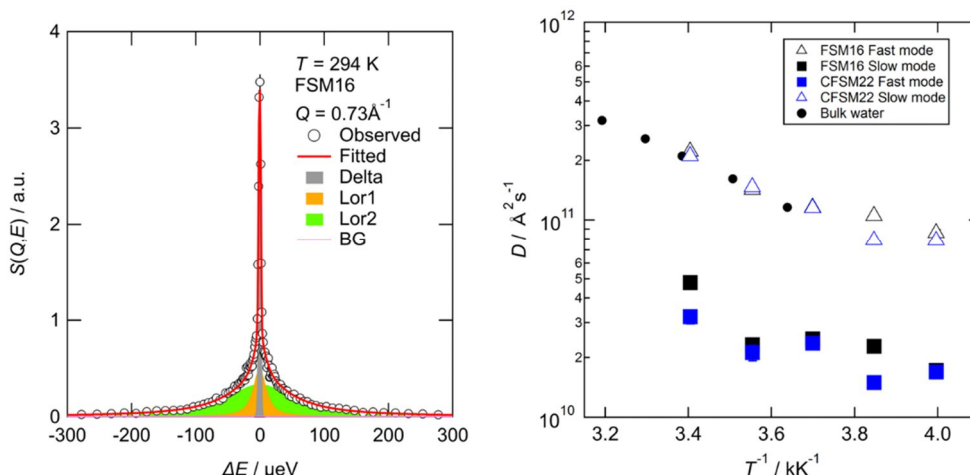


図 1: 水が吸着した親水性のメソポーラスシリカの QENS プロファイル (左)。QENS プロファイルの解析により得られた拡散係数のアレニウスプロット (右)。

我々はこれまでにリン脂質二分子膜中の水がリン脂質との相互作用により 3 種類の水に分けられることを示した。本研究では界面の状態を変化させるために二価の塩化物を添加し、そのときの水のダイナミクスを QENS により測定した[[Appl. Phys. Lett. 116, 133701 \(2020\)](#)]。得られた QENS プロファイルは塩添加しない場合と同様に解析した結果、その拡散係数に大きな違いは見られなかった。一方で、各成分の割合は塩の種類により異なった。その構造については X 線構造解析による報告がすでにあり[[Soft Matter, 12, 6737-6748\(2016\)](#)]、カルシウムイオンはリン脂質二分子膜内に存在し、マグネシウム及び鉄イオンは水/リン脂質二分子膜界面近傍に存在することが報告されている。図 2 は QENS プロファイルの解析により得られた各成分の水の数と添加したイオンの位置を示した模式図である。二分子膜内に存在するカルシウムイオン (CaCl_2) を添加した場合 (図 2(b)) は、添加しない (図 2(a)) 場合と同様であったが、界面に近くに存在するマグネシウムイオン (MgCl_2) や鉄イオン (FeCl_2) を添加した場合はリン脂質と強く相互作用し、協同的な運動をする強結合水が増えることが分かった。この結果は X 線構造解析の結果とも一致した。

これらの結果から、界面の化学的性質が制限空間中の水に与える影響は、界面最近傍の水和層の厚みを変化させることで、制限空間の中心部への影響を緩和させることが分かった。また、残された空間の水のダイナミクスはバルク水に近い自由水と、界面や水和層の影響を受け、自由水より一桁程度小さい拡散係数を示す弱結合水 (**Slow Mode**) に分けられることを明らかにした。

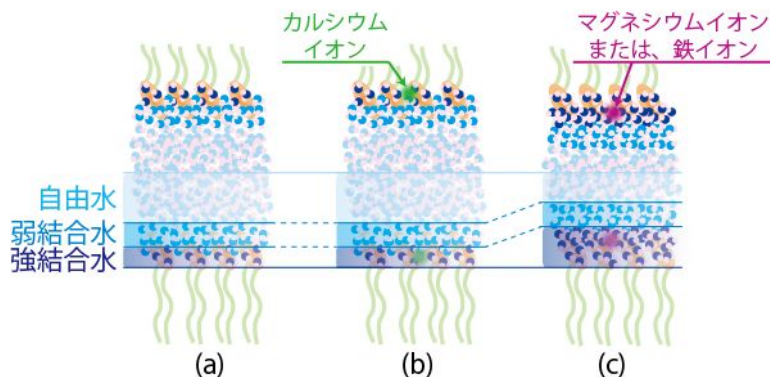


図 2: リン脂質二分子膜中の水の状態への塩 (MCl_2 , $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}$) 添加効果の模式図。(a): 塩添加なし、(b) CaCl_2 の場合、(c) MgCl_2 、 FeCl_2 の場合。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Seto H., Yamada T.	4. 巻 116
2. 論文標題 Quasi-elastic neutron scattering study of the effects of metal cations on the hydration water between phospholipid bilayers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 133701 ~ 133701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5144012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Takeshi, Seto Hideki	4. 巻 8
2. 論文標題 Quasi-Elastic Neutron Scattering Studies on Hydration Water in Phospholipid Membranes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2020.00008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ito Kanae, Yamada Takeshi, Shinohara Akihiro, Takata Shin-ichi, Kawakita Yukinobu	4. 巻 125
2. 論文標題 Dynamics of Water in a Catalyst Layer of a Fuel Cell by Quasielastic Neutron Scattering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21645 ~ 21652
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c06014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山田 武、瀬戸秀紀
2. 発表標題 リン脂質二分子膜中の水のダイナミクスへの塩添加効果
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 武、瀬戸秀紀
2. 発表標題 リン脂質二分子膜中の水のダイナミクスへの塩添加効果
3. 学会等名 第55回熱測定討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Yamada, H. Arima, T. Hattori
2. 発表標題 Commissioning for QENS experiments at pressures of up to 200MPa
3. 学会等名 the 3rd J-PARC symposium (J-PARC2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi YAMADA, Taiki TOMINAGA
2. 発表標題 In situ Quasi Elastic Neutron Scattering of Nafion Membrane with Water Vapor Pressure Control System
3. 学会等名 the 3rd J-PARC symposium (J-PARC2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi YAMADA, Taiki TOMINAGA
2. 発表標題 In-situ Quasi Elastic Neutron Scattering of Nafion Membrane
3. 学会等名 QENS/WINS2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeshi YAMADA
2. 発表標題 Dynamical Behavior of Water between Phospholipid Bilayers
3. 学会等名 QENS/WINS2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田武
2. 発表標題 リン脂質二分子膜中の水のダイナミクスへの塩添加効果及び ダイナミクス解析装置DNAの試料環境
3. 学会等名 液体・非晶質研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関