

平成 22 年 4 月 28 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19340088

研究課題名 (和文) 顕微赤外分光による閉ざされたナノ空間と水の研究

研究課題名 (英文) Studies on Confined Nanospace and Water  
by Microscopic Infrared Spectroscopy

研究代表者

松井 広志 (MATSUI HIROSHI)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：30275292

研究成果の概要 (和文) : DNA に 3 次元的に水和した水、2 次元ナノ層間の水、そして、1 次元ナノチャンネル中の水について、顕微赤外分光研究を行い、温度、相対湿度、圧力に依存した水ネットワーク構造の特性、および、閉ざされたナノ空間における水クラスターの配置を決定することに成功した。また、チューブ構造をもつ水ネットワークにおいて、今回初めて 1 次元の高いプロトン伝導性の観測に成功し、学際的に重要な結果を得ることができた。

研究成果の概要 (英文) : Employing the microscopic infrared spectroscopy as functions of temperature, relative humidity and pressure, we clarified the structural properties and the coordination of confined water in the dry DNA, the interlayer spaces and the nanochannel frameworks. Furthermore the quasi one-dimensional high-proton conduction was successfully detected in water nanotube. The present results have interdisciplinary importance for the communities studying water and proton conductions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2008 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・分子性固体・有機導体

キーワード：水、閉ざされた水、ナノ空間、水和、プロトン伝導、DNA、ゼオライト、水ナノチューブ

## 1. 研究開始当初の背景

水に関連した研究は、多義の分野に渡り学際的に進められている。しかし、通常の水(自由水)においてすら、長い研究の歴史があるにも関わらず、未だ全容が解明できていない。これは、水の状態が、通常の液体と異なり、

ただランダムな分子の集まりではなく、氷の特性を反映した正四面体配位を基本にした複雑なネットワーク構造を形成するためである。

一方、ナノ空間に閉ざされた水分子の挙動についても広く研究が行われている。自由水

と大きく異なり、水の集合体としての特性が弱められ、単分子、或いはクラスターの特性が強くなる。次元性の異なるナノ空間に存在する水分子の特性を系統的に研究した例はこれまでにない。こうした研究は、タンパク質、燃料電池として期待されるナフィオン膜などにおける水の性質を知る上で大変重要な研究と位置付けられる。

ナノ空間中の水を調べる実験手段として、赤外分光測定がよく用いられる。それは、水分子に起因する OH 伸縮振動、および変角振動モードが、水分子の置かれた環境に強い影響を受けるためである。これまで報告されたほとんどの赤外分光測定は、粉末試料を KBr などと混ぜて、圧縮してペレットを作る方法が採用されてきた。しかし、KBr のような物質は水を含みやすく、そうしたものと混ぜ合わせることは、水の研究という観点からは極めて不適切な実験法といえる。そこで、本研究では、まず試料 1 個で、相対湿度、温度、圧力を変えた環境下において、顕微赤外分光スペクトルを測定できるシステムの構築を行った。また、構造的な特性以外にも、閉ざされた水のダイナミックスを知るために、電気伝導性・誘電性も合わせて調べた。電気伝導性の測定手法の中でも、非接触なマイクロ波空洞共振器摂動法は極めて有力な方法である。ただし、この方法は閉ざされた水の研究において、試みられた例はない。これまでの実験経験を活かして、次章に述べる閉ざされた水の系における電気伝導性の研究に適用し、新たな知見を得ることに成功した。

## 2. 研究の目的

本研究では、乾燥 DNA、ゼオライト、バーナサイト、そして、有機分子骨格からなる 1 次元ナノチャンネルを有する物質を対象としてきた。こうした系には、ナノ空間に水和した閉ざされた水が存在する。母物質の構造維持のために欠かせない構造水として存在するものや、単にナノ空間に水素結合を通じて弱く結びついた水など様々な存在形態がある。以下の方針で研究を行った。

(1) 温度、相対湿度、圧力を制御できるこれまでにない顕微赤外分光システムを構築し、微小試料 1 個の赤外スペクトルを測定できるようにする。

(2) 次元の異なる以下の物質について、赤外分光により水分子の OH 伸縮振動、変角振動の温度、相対湿度、圧力変化を測定し、閉ざされたナノ空間に存在する水の構造的な特性と配置位置を明らかにする。また、母物質と水との相関を明らかにする。

① 1 次元ナノチャンネル内の水  
・バイイミダゾール Co 錯体とトリメジン酸からなる骨格が形成する 1 次元ナノチャンネル中の水ネットワーク (分子性 1 次元ナノチャンネル細孔)  
・ $AlPO_4-5$  ゼオライト

② 2 次元層間に含まれる水  
・Na バーナサイト  
・オクトシリケート

③ 3 次元ケージ中の水  
・乾燥 DNA の水和状態、及び金属イオンをドープした DNA  
・LTA ゼオライト

(3) 非接触なマイクロ波空洞共振器摂動法により誘電性、電気伝導性を測定し、閉ざされた水の伝導ダイナミックスを明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究計画では、日本分光社製赤外分光計 (FTIR-6100LT) を新たに導入し、顕微赤外分光も行えるようにするため、赤外用カセグレイン顕微鏡 (日本分光社製 IRT-7000) も合わせて整備した (図 3-1)。測定波数域は、 $600 \sim 7800 \text{ cm}^{-1}$ 、最高分解能  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  を実現した。また、温度変化、相対湿度変化、および大気圧以下の減圧実験を行うために、クライオジェニック社製光学クライオスタットシステム (ST-500MS) を整備した。ZnSe 製の光学窓を採用したため、水に強く、強度も十分あり、そして、赤外分光計の測定波数域を満足している。対向する 2 枚のカセグレイン鏡の中間に光学クライオスタットを配置した (図 3-1)。このとき、ピント調整を行うために専用の XYZ ステージを設計、製作した。これにより、最小アパーチャーサイズ  $10 \times 10 \mu\text{m}$ 、温度可変範囲  $6 \sim 430 \text{ K}$  の環境下で顕微分光を可能にした。相対湿度調整は、所定の塩を溶かした水溶液を用いる。今後、高圧用セルを導入することで、ガス吸蔵の実験などにも応用でき、全体として汎用性の高いシステムに仕上

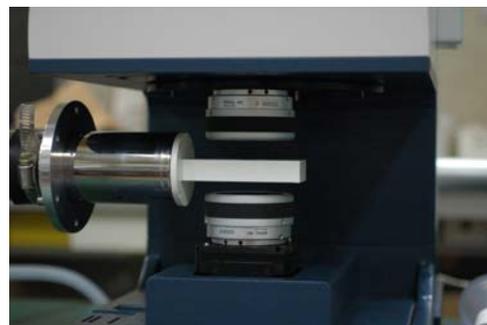


図 3-1 カセグレイン鏡間に配置した光学クライオスタットの様子

げることができた。

赤外分光機本体は、遠赤外域まで測定可能となっており、最低  $100\text{cm}^{-1}$  まで実験できる。ただし、顕微分光は行えず、赤外分光器本体で、透過配置で実験することになる。このとき、試料の直径としては、数 mm 以上必要である。Si 基板上に作製した DNA 膜試料において遠赤外測定に成功している。

パウダー状試料であっても、錠剤法は一切用いなかった。小さくとも単結晶のものは、アパーチャーサイズを小さくして、1 個の試料を用いて実験した。しかし、 $10\ \mu\text{m}$  以下の非常に細かいパウダーの場合は、Si 基板上にごく少量のパウダー試料をのせ、それに超純水を混ぜて全体を広げ、乾かした。すると、完全に一様とはいえないが、Si 基板上に膜状に広がった試料を作製することができた。この方法で、DNA、ゼオライト、オクトシリケートなどの試料を作製した。

高湿度下における低温実験は次のように行った。まず、試料を光学クライオスタットにセットし、試料空間を所定の相対湿度に制御する。その後、光学クライオスタットの試料空間のバルブを閉め、冷却を開始する。試料にもよるが、 $200\ \text{K}$  以下になったら、試料空間を真空排気する。真空排気前後でスペクトルに変化がないことから、この状態でナノ空間に閉ざされた水は、ほとんど排気されないことが分かる。

#### 4. 研究成果

世界的にみて、水の研究を専門にした独創的な顕微赤外分光システムの構築に成功した。これにより、ナノ空間に閉ざされた水クラスター、および水ネットワークの特性、そして、母物質との相関に関する研究を行うことができた。また、次元性の異なるナノ空間において、そこに閉ざされた水のダイナミクスに関する知見を得ることができた。

本研究により直流から赤外までの周波数域 ( $14\ \text{桁}$ ) をカバーできるようになり、国内外において極めて有力な実験グループに成長することができた。本研究の成果は、DNA、タンパク質などの生体物質を研究する生化学者、岩石中の水に興味を持つ地質学、鉱物学の研究者、そして、水に関連する物質を合成する化学者などにも重要な情報といえ、極めて学際的な研究成果として位置づけることができる。

以下すでに論文、学会発表したもの、及びまとめの段階に入っている代表的な成果といえる 3 つの物質について記述する。

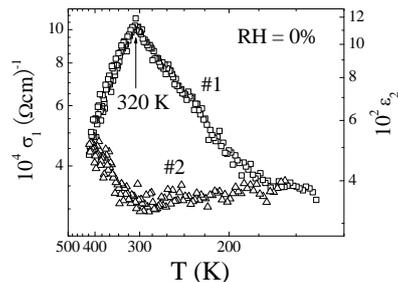


図 4-1 伝導率の温度変化

- (1) 金属イオンをドーブした乾燥 DNA  
— 3 次的に水和した水分子 —

乾燥 DNA における水和の問題は、DNA 自体の構造の安定性、機能性に大きく関与しており、その水和状態を物性物理学の立場から理解することは極めて重要である。そこで本研究では、まず空腔共振器摂動法によるマイクロ波誘電率測定 ( $16.3\ \text{GHz}$ ) を行い、乾燥した poly(dA)-poly(dT) DNA 中の水和水の電場ダイナミクスを研究した。相対湿度は  $\text{RH} = 0, 11, 93\ \%$  について行った。複素誘電率の温度変化は、相対湿度に顕著な依存性を示した。これは、水和水の誘電応答に起因する。 $\text{RH} = 0\ \%$  において、 $\epsilon_2$  (複素誘電率の虚部) は  $320\ \text{K}$  に極大をとる (図 4-1)。複素誘電率の大きさは、自由水における水分子の回転に起因して生じる誘電率  $\epsilon_1 = 5$ 、 $\epsilon_2 = 0.03$  にかなり近い。また、赤外分光測定の結果によると、 $\text{RH} = 0\ \%$  における水和密度が  $1\ \text{wpn}$  (1 リン酸基当たりの水和する水分子の数) と見積もれた。これらのことから、 $\text{RH} = 0\ \%$  におけるマイクロ波応答は、リン酸基に最も強く水和した水分子単体の回転に起因することが明らかになった。

マイクロ波測定から、 $\text{Na}^+$  をカウンターカチオンにもつ乾燥 DNA は、ワイドギャップ半導体と結論できた。伝導性の発現、そして、電荷注入を目指し、 $\text{Na}^+$  を他の金属イオンに置き換える試みを行った。金属イオンをドーブした DNA については、金属的な伝導性を示す結

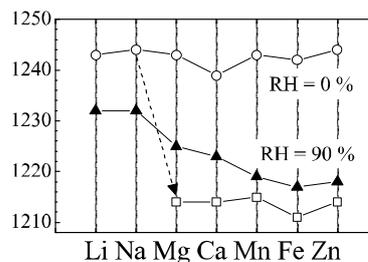


図 4-2 リン酸基の分子振動の金属イオン依存性

果や、ギャップの大きさの減少などを示す実験及び理論研究が報告されている。一方、Fe, Mn, Zn などの金属イオンの配置に関しては、ESR 測定などから塩基配列中への導入が指摘されている。本研究では、いろいろな金属イオンを導入した乾燥 DNA 試料について、温度、相対湿度を変えた環境下で赤外スペクトルを系統的に調べ、金属イオンの配置場所と、赤外域における電子遷移の有無を調べた。

ここでは、精製した鮭精巢由来の DNA に金属イオン ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}$ ) を導入した試料 ( $M$ -DNA) を用いた (首都大学東京、溝口教授グループにより提供していただいた試料)。顕微赤外分光装置により、これら試料を室温で相対湿度 0 % 及び 90 % の環境下で赤外スペクトルを測定した。その結果、金属イオンの導入により、DNA 骨格を形成するリン酸基の対称、非対称伸縮振動に顕著なシフトと分裂を観測した。これは、リン酸基が有する電気双極子の応答が変化したことを示しており、金属イオンが塩基配列中に導入されたことに原因がある。また、高温にすると、リン酸基に関係した吸収バンドの形状が大きく変化し、DNA は構造の不安定化を起こすことが分かった。このことは、2+, 3+ の価数をもつ金属イオンが、リン酸基には配位しておらず、フリーなリン酸基の出現を示している。このとき、負の電荷をもつリン酸基には、互いのクーロン反発力を抑えるために、多くの水分子が水和することになる。したがって、水和状態が、金属イオンの種類により、大きく変化することが明らかになった。この状態で、高温にすると、脱水が起き、リン酸基間のクーロン反発力が増大する。そのため、構造の不安定化が顕著になり、二重らせん構造が維持できなくなる。

スロベニアのジョゼフ・ステファン研究所との共同研究で、バッファの濃度を変えて Zn-DNA に電子ドープすることに成功した。1 塩基対当たり 1 個の電子がドープできている。電子スピン共鳴、XANES、スピン帯磁率、そしてマイクロ波伝導率測定から、電子間の強い相関、そして、100K 以上において非局在の状態にあることが明らかになった。この成果は、Phys. Rev. Lett. に掲載が決定した。

## (2) Na バーナサイト

### — 2次元層間に閉ざされた水 —

Na バーナサイトは、古くから知られる天然に存在する鉱物である。近年電池材料や触媒などの応用面でも注目されている。この物質は、 $\text{MnO}_2$  八面体が 2次元層を形成し、それらに挟まれるように  $\text{Na}^+$  イオンと水からなる層が存在する(図 4-3)。構造に関する研究が

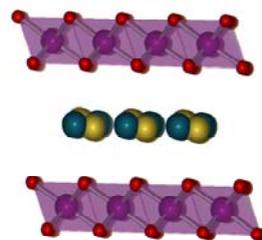


図 4-3 Na バーナサイトの構造

報告されているが、層間にある  $\text{Na}^+$  イオンの配置、そして、水和構造は解明されていない。試料の合成は、Stanton らによる酸化還元反応を利用して行った。ICP 発光分光、滴定実験から、化学組成を  $\text{Na}_{0.28}\text{Mn}^{4+}_{0.73}\text{Mn}^{3+}_{0.27}\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  と決定することができた。また、粉末 X線構造解析から、室温で大気圧下における c 軸方向の層間距離を  $7.17 \text{ \AA}$  と見積もることができた。しかし、大気圧のもと  $333 \text{ K}$  以上では  $5.77 \text{ \AA}$  に減少する。同様に、室温で真空排気することでも層間距離は  $5.77 \text{ \AA}$  に収縮することが分かった。大気圧で熱重量分析を行ったところ、温度の上昇にともない 2 段階の階段状の減少を観測した。これは脱水に起因した重量変化であり、強く水和した水と、弱く水和した水の存在を示している。上で述べた層間距離の減少は、弱く水和した水の脱水と関係することを突き止めた。一方、強く水和した水は、構造水と見なせることが分かった。

OH 伸縮振動に関する赤外スペクトルを測定したところ、大気中ではみられない特徴

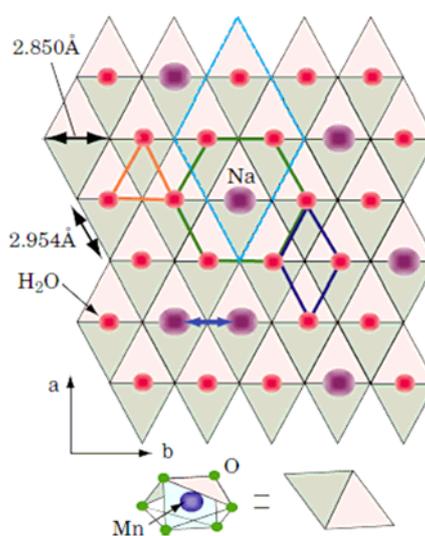


図 4-4 層間の水ヘキサマー

的な3つの吸収ピークが、 $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近に真空排気にもない発達する様子を初めて観測した。以前行われた詳細なX線構造解析の結果から、層間の水分子間距離は3種類あることが報告されている。OH伸縮振動は、水素結合する水分子間距離に依存する。狭いナノ空間に閉ざされているため、 $\text{Na}^+$ イオンの周りに水和する水分子間距離が制限される。これらの結果を総合すると、図4-4に示すように、4個に1個のMnサイトに、 $\text{Na}^+$ イオンが配置し、その周りに平面状の水ヘキサマーが形成されていると結論できた。ただし、完全なヘキサマーではなく、ナノ層間に強く束縛されているために、歪んでいると考えられる。

### (3) 水ナノチューブにおける水分子の構造的 特性と伝導ダイナミクス

#### — 分子性1次元ナノチャンネル細孔 —

研究計画当初、カーボンナノチューブ中に閉ざされた水の研究を考えていたが、良い試料の調達が困難であった。そんな中、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA})\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ の有機分子骨格が1次元ナノチャンネルを形成し、その内部に閉ざされた水がネットワーク構造を形成(水ナノチューブ)する系(図4-5)に出会う機会に恵まれた。この1次元的なナノチャンネル内に閉ざされた水の研究を本格的に行うべく、東京理科大学の田所教授のグループと共同研究を開始した。数mmの長さをもつ針状単結晶が育成されたことも幸いし、マイクロ波伝導率の測定、及び顕微赤外分光による水ネットワークの構造的特性を調べることに成功した。

マイクロ波伝導率の測定は、円筒形空洞共振器を用いた空洞共振器摂動法による非接触法である。相対湿度100%で、マイクロ波電場をチューブ方向に印加して、伝導率の温度変化を測定したところ、熱活性型の振る舞

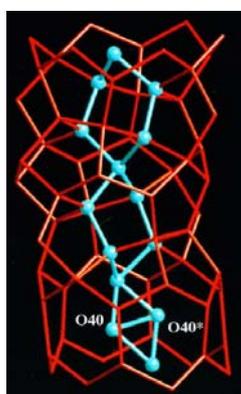


図4-5 水ナノチューブの構造

いを見出した。また、重水置換した水ナノチューブでは、伝導率の低下がみられ、アイソトープ効果を確認できた。チューブ方向とそれに垂直にマイクロ波電場を印加すると、平行方向に比較して約1桁小さい伝導率を得た。したがって、伝導性には大きな異方性があることが判明した。アイソトープ効果及び異方性効果の結果は、高い伝導率の起源がプロトン伝導によることを証拠づけている。室温における伝導率の大きさは、3次元的な水ネットワークをもつナフィオン(デュポン社登録商標)にも匹敵する値である。水ナノチューブは、準1次元的な高プロトン伝導体として最初の典型的な物質であることが明らかになった。

水ナノチューブの構造に関する情報は、赤外スペクトルの温度変化に現れている。OH伸縮振動を $3500\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測したが、その吸収バンドは3個のローレンツ曲線で再現できる。特に低波数側の成分は、氷のOH伸縮振動が現れる波数と一致し、水ナノチューブ中の水分子が基本的に正四面体配置をとることを示している。通常自由水とは異なり、室温ですでに水ナノチューブ全体として水格子を形成することが分かる。熱測定から200K付近で構造相転移の出現が報告されている。この相転移に関連したOH伸縮振動のソフト化を観測した。特に、堅い特性を有する低波数成分が顕著なソフト化を示すことが明らかになった。

水ナノチューブにおけるプロトン伝導は、熱的に揺らいだ水格子を介して生じていると考えられる。しかし、実際に伝導に寄与するプロトン水和物がどのようなタイプなのか今のところ不明である。今後、プロトン水和物の起源を突き止めていきたい。

本研究を通じて、分子性1次元ナノチャンネル細孔中の水ナノチューブにおいて、極めて新規な1次元、かつ、非常に高いプロトン伝導性を見出すに至った。この系以外にも、幾つか水ナノチューブを形成する物質が合成されている。しかし、1次元ナノチャンネルの構造が異なると、そこに閉ざされた水ナノチューブの構造も異なる。水ナノチューブの構造の違いが、その特性、およびプロトン伝導性にどのように影響するか研究する必要がある。こうした一連の研究から、より高い1次元プロトン伝導性を見出す可能性を秘めている。また、この系はナノ空間中にメタンや二酸化炭素などのガスを吸蔵するなど、応用面からも、今後重要になると期待される。3年間の本研究を終えるに当たり、次に目指すべき新たな課題と目標が定まった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

① A. Omeruzu, B. Anzelak, I. Tuel, J. Strancar, A. Potocnik, D. Arcon, I. Arcon, D. Mihailovic and H. Matsui, Stron correlations in highly electron-doped complex Zn(II)-DNA, Phys. Rev. Lett. **104** 巻, 2010, (4 ページ)掲載決定 (査読有).

② H. Matsui, M. Nagatori, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, N. Toyota, Hydration states and metallic intercalation effects in dry DNA, J. Phys. Chem. Solids **71** 巻, 2010, 440-443 (査読有).

③ H. Matsui, J. Ju, T. Odaira, N. Toyota, Two-Dimensionally Confined Water in between MnO<sub>2</sub> Layers of Na-Birnessite, J. Phys. Soc. Jpn. **78** 巻, 2009, 074801(6 ページ) (査読有).

④ H. Matsui, N. Toyota, M. Nagatori, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, Infrared Spectroscopic Studies on Incorporating the Effect of Metallic Ions into a *M*-DNA Double Helix, Phys. Rev. B **79** 巻, 2009, 235201 (8 ページ) (査読有).

⑤ A. Hojo, H. Matsui, K. Iwamoto, T. Yanagimachi, H. Abdrurakhan, M. Taniguchi, T. Kawai, N. Toyota, Hydration Effects on the Microwave Dielectricity in Dry Poly(dA)-Poly(dT) DNA, J. Phys. Soc. Jpn. **77** 巻, 2008, 044802 (7 ページ) (査読有).

⑥ H. Abdrurakhan, K. Tajiri, H. Yokoi, N. Kuroda, H. Matsui, T. Yanagimachi, M. Taniguchi, T. Kawai, N. Toyota, Infrared Spectroscopy on Poly(dG)-Poly(dC) DNA at Low Hydration, J. Phys. Soc. Jpn. **76** 巻, 2007, 024009 (6 ページ) (査読有).

[学会発表] (計 10 件)

① 松井広志, Jing Ju, 大平倫裕、豊田直樹、Naバーナサイトにおける閉ざされた水の構造、日本物理学会第 6 5 回年次大会 2010 年 3 月 22 日、岡山大学。

② 岩本慧、櫛引俊介、松井広志、森龍也、本多裕典、豊田直樹、I 型クラスレート Eu<sub>3</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> のラジオ波帯電気伝導、日本物理学会第 6 5 回年次大会 2010 年 3 月 21 日、岡山大学。

③ H. Matsui, Electrodynamics and Hydration States of Confined Water in Dry

DNA and Na-Birnessite, Horiba-ISSP international Symposium (ISSP-11), Oct. 13, 2009, Chiba, Japan.

④ H. Matsui, Intercalation Effects of Metallic Ions in Dry DNA, 15th International Symposium on Intercalation Compounds, 15 May 2009, Tsinghua University, Beijing, China.

⑤ 松井広志、永鳥舞、坂本浩一、溝口憲治、豊田直樹、金属イオンをドーブしたDNAの赤外分光測定、日本物理学会第 6 4 回年次大会 2009 年 3 月 27 日、立教大学。

⑥ 永鳥舞、溝口憲治、坂本浩一、尾島雅也、圓谷淳、柴田譲、松井広志、金属をドーブしたDNAの電子状態の温度依存性III、日本物理学会第 6 4 回年次大会 2009 年 3 月 27 日、立教大学。

⑦ H. Matsui, Microwave Dielectric Response in Dry Poly(dA)-Poly(dT) DNA, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2008), 10 July 2008, Porto de Galinhas, Brazil.

⑧ 岩本慧、松井広志、ハサヌディン、ヨウ素ドーブした乾燥DNAの赤外分光、日本物理学会秋季大会 2008 年 9 月 20 日、岩手大学。

⑨ 松井広志、北條淳征、乾燥DNAにおける水和殻のマイクロ波応答、日本物理学会第 6 2 回年次大会 2007 年 9 月 21 日、北海道大学。

⑩ 岩本慧、松井広志、乾燥DNAのヨウ素ドーブ効果、日本物理学会第 6 2 回年次大会 2007 年 9 月 21 日、北海道大学。

[その他]

ホームページ等

<http://ldp.phys.tohoku.ac.jp>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 広志 (MATSUI HIROSHI)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：30275292

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：