

細孔表面の性質が異なるメソポーラスシリカ 細孔中の水の中性子準弾性散乱

Study on effects of surface property of mesoporous silicate on dynamics of confined water by QENS

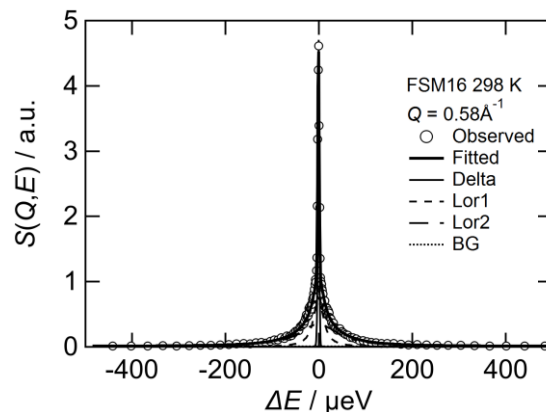
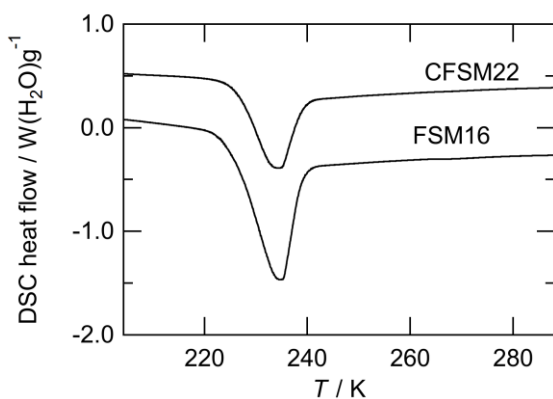
山田 武¹、干川 康人²、京谷 隆²、福嶋 喜章¹

1 CROSS 中性子科学センター、2 東北大多元研

分子をナノメートルスケールの細孔中に閉じ込めると、空間サイズや比表面積の増加による界面との相互作用が増えることで、バルクとは異なる相転移やダイナミクスを示すといわれている。そのため、ナノ空間の影響を理解するには、空間サイズや界面との相互作用を系統的に理解することが重要である。本研究では細孔サイズが同じで、細孔表面の親水性が異なるメソポーラスシリカに吸着させた水のダイナミクスを中性子準弾性によって調べた。

試料は細孔表面が親水性のメソポーラスシリカ(FSM16、細孔径:2.7nm)と細孔表面を炭素被覆し、疎水性のメソポーラスシリカ(CFSM22、細孔径3.0nm)を用いた[Y. Hoshikawa, et. al., *Carbon*, **67**, 156–167 (2014)]。これらの試料に相対湿度 100%にした箱中で水蒸気を吸着させ、吸着量が FSM16 は 0.535g/g、CFSM22 は 0.499g/g の試料を調整した。中性子準弾性散乱は BL02 で 295K~250K の範囲で行った。また、同一試料の DSC 測定も行った。

左図には試料の DSC 昇温曲線の結果を示した。両試料とも 230K 付近で細孔中の水の融解に伴う吸熱ピークが観察された。CFSM22 の融解エンタルピーは FSM16 より小さいことから、CFSM22 の方が結晶化する水の割合が少ないことが示唆された。右図には FSM16 の 298K での準弾性散乱プロファイルを示した。デルタ関数、2 個のローレンツ関数、定数の和に装置関数を畳み込んだ関数によりよく再現された。当日は各パラメーターの Q 依存性や温度依存性についても発表する。



水素置換ベンゼン液体における回転緩和の構造依存性 Structure-dependency of Rotational Diffusion on Substituted Benzene Liquids

菊地龍弥, 中島健次, 河村聖子, 川北至信, 稲村泰弘
原子力機構 J-PARC センター

我々は中性子準弾性散乱におけるモデルフリーな解析法として、緩和モード分布解析法を提案している[1]。この解析法では、準弾性散乱から緩和モード分布関数 $B(Q, \Gamma)$ を計算する。 $B(Q, \Gamma)$ は、 Γ (緩和時間の逆数) に対する強度分布を表す関数である。この関数からは、緩和の数・緩和時間・不均一性などを直接計算することが可能である。

これまでも液体における基本的な拡散現象の詳細を解明するために、単純分子の液体にこの解析法の適用を行ってきた。その結果から、水やベンゼンのような単純な分子の液体では、3つの拡散モードが観測されている。このうち中間にあたるモードは、ベンゼンにおいて分子の回転緩和と同定されている。しかしながら、水では単純な回転と考えるには強度が弱く、運動の同定ができていない。その原因は水素結合にあると考えられる。我々は、分子の構造が中間モードを含めたダイナミクスに与える影響を探るために、ベンゼンの1水素をメチル基などの置換基に変えた物質の測定を行った。その結果、塩素に置換したクロロベンゼンやメチル基に置換したトルエンでは、低温において回転モードが空間的に制限されているとしか考えられない結果が得られた。また、液体中で水素結合をするヒドロキシル基に置換したフェノールは、高温でも回転モードが空間的に制限されているという結果が得られた。本発表ではそれらの解析結果を報告する。

[1] T. Kikuchi et al., *Phys. Rev. E* **87**, 062314 (2013).

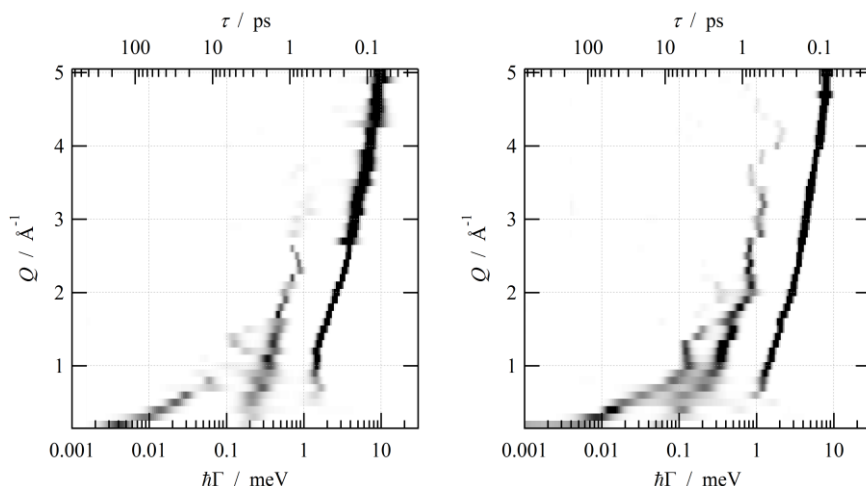


図 ベンゼン 279K(左)とトルエン 270K(右)の緩和モード分布関数

スリット型疎水性細孔中における 混合溶液の分子間構造の検討

Study of intermolecular structure of binary mixture solution in slit-like hydrophobic pore

吉元 政嗣¹, 飯山 拓², 大友 季哉³

1. 信州大院総工, 2. 信州大, 3. KEK 物構研

分子混合状態は分子の組み合わせや系内のモル分率を変化させた研究例が数多く報告されている。分子混合状態は系の大きさ自体に強く依存すると考えられるのにも関わらず、系の大きさを変化させた混合状態の研究報告例は数少ない。制限空間内の分子間構造は分子と表面間に働く相互作用と閉じ込め効果によりバルク状態と異なる。例えば、疎水性細孔内に閉じ込められた水分子は Ice Ic 様の分子間構造を形成していることが報告されている。我々は、疎水性表面を有し官能基量の少ない活性炭素繊維内(細孔容量, $v_p = 0.45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 平均細孔幅, $w_{ave} = 0.96 \text{ nm}$)に 2 成分の溶媒を導入した。疎水性細孔内とバルク状態における 2 成分混合状態の分子間構造の変化を中性子回折(BL-21, NOVA, ND)および X 線回折実験(Rigaku, Ultima III, XRD)により検討した。ND 測定には D 溶媒、XRD 測定には H 溶媒を用いた。バルク状態で任意の割合で混合する水・エタノール系と、バルク状態で混合しない水・シクロヘキサン系について測定を行った。

ND, XRD 測定結果から求めた示差動径分布関数を基に解析を行った。水・エタノール混合系は、水とエタノールが混合したことで $r = 0.8, 1.2 \text{ nm}$ に新たなピークが出現した。さらに興味深いことに、 $r = 0.28 \text{ nm}$ の水素結合に起因するピーク強度が単成分から予測されるよりも強くなっている。この結果は疎水性細孔内において水・エタノール混合状態で系内の水素結合構造の発達を示唆している。しかし、 $r = 0.45 \text{ nm}$ (水分子間), 0.48 nm (エタノール分子間)に、各成分の特徴的なピークが残っていた。この結果は、疎水性細孔内の水・エタノール混合状態はバルク状態に比べ各成分で大きな分子集団を形成していることを示している。

一方、水・シクロヘキサン系は $r < 1 \text{ nm}$ の領域では、各成分の特徴的なピーク($r = 0.4 \text{ nm}$ (水分子間), 0.57 nm (シクロヘキサン間), 0.79 nm (水分子間))が残っている。これは局所的に各成分の分子間構造の特徴が大きく残っていることを示している。単成分時には $r = 1.5 \sim 2.0$ までであった示差動径分布関数の振幅が、混合系では全体的に振幅が小さくなっている。

疎水性細孔内の 2 成分混合状態は、水と混合する系でも混合しない系でも各成分がある程度の大きさの分子集団を形成している。