

メソ細孔中の過冷却水の構造とダイナミクス

(福岡大理¹、岡山理大理²) ○山口敏男¹、田口舞美¹、吉田亨次¹、橘高茂治²

【序】 近年、アモルファス状態で高密度氷-低密度氷の相転移が存在することから、過冷却水においても高密度氷-低密度氷の相転移が存在し、その延長上に第2臨界点が存在する仮説が議論されている[1,2]。1970年代、常圧におけ過冷却水の比熱、圧縮率、体積膨張率が228 K付近で発散する傾向が示された。しかしながら、バルクの過冷却水は150~235 Kにおいて均一核生成が起こるために実験測定ができない(No man's landと呼ばれる)。一方、メソ細孔をもつVycorガラスやMCM (mobile catalytic materials)-41やFSM (folded-sheet mesoporous materials)はg当たり数百~千 m²の比表面積を持つ。このような細孔中に吸着させた水は、細孔径2.2 nm以下の細孔中では140 K付近まで均一核生成はおこらないことがDSC測定から明らかになっている。最近、メソポーラスガラスVycor[3]、MCM-41 [4,5]、CeO₂酸化物表面[6]、タンパク質リゾチーム[7]に吸着した過冷却水の中性子準弾性散乱(QENS)、中性子スピンエコー(NSE)やNMR測定において、吸着水分子の緩和時間 $\log \tau$ vs $1/T$ プロット上で、225 K付近にVogel-Fulcher-Tamman (VFT)型からArrhenius型へ変化する動的クロスオーバーが観測されており、Fragile-to-Strong(FTS)転移や高密度氷-低密度氷転移に対応すると解釈されている。本研究では、MCM-41 C10 (細孔径2.04 nm)にキャピラリー凝縮した水について298~173 Kにわたり *in situ* X線回折とFTIR測定を行い、動径分布関数法によりメソ細孔中の過冷却水の構造変化を追跡した。本研究で得られた静的構造結果を、同じ系(ただし、重水を吸着)のNSE測定から得られた動的構造情報と比較検討した。

【実験】 MCM-41 C10 (細孔径21 Å) 試料は文献[8]により合成した。FTIRおよびXD測定用試料の調製には、真空排気装置と吸着装置に連結された *in situ* FTIRセルおよびXDセル(直径2 mm シリカキャピラリー)を使用した。MCM-41 C10を十分に真空乾燥させた後、298 Kで蒸気圧法により水をキャピラリー凝縮状態(水の蒸気圧 2.3×10^3 Pa)まで吸着させた。試料の吸着状態は赤外分光計(JASCO IR400)により298 Kで水のO-H伸縮バンドを観測することにより確認した。X線回折測定は、低温窒素噴き付けクライオスタットとイメージングプレート検出器を用いた迅速X線回折装置(Bruker AXS, DIP301)でMoK α 線(波長0.7107 Å)を用いて273~173 Kの範囲で行った。キャピラリー凝縮状態で水吸着したMCM-41 C10試料を、冷却過程(298—273—243—233—193—183 K)に続いて昇温過程(203—223—263 K)の各温度で行った。次に、吸着水を十分に真空乾燥したMCM-41 C10試料を各温度で測定した。各温度当たりのX線露光時間は1時間である。得られたX線散乱データに、空気散乱、セルと試料の吸収を補正した後、乾燥した試料の散乱強度を水吸着した試料の散乱強度から差し引くことにより、細孔中の水の散乱強度を導出した。

【結果と考察】 Fig. 1は、MCM-41 C10にキャピラリー凝縮で吸着した水の動径分布関数を示す。比較のために、298 Kのバルク水および乾燥試料の動径分布関数も示した。2.8 Å~6 Åの範囲に現れるピーク群は水の四面体類似構造に帰属され、さらに本解析では除くことができない水分子とシラノール基界面との相互作用も寄与している。動径分布関数の形は、273~233 Kはよく似ているが、223 Kでは3 Å付近と5 Å付近のピークが著しく変化し、この構

造変化は 223~183 K で維持された。233 K 以上の温度域での動径分布関数はバルク水の構造に近く、一方 223 K 以下の動径分布関数は氷 Ih の構造によく似ている。本研究結果は、MCM-41 C10 にキャピラリー凝縮で吸着した水の構造が、233~223 K 付近を境に、高密度水から低密度水の構造へ転移していることを示している。Fig. 2 に、MCM-41 C10 中にキャピラリー凝縮した重水(D₂O)について、200~290 K での NSE 測定から得られた、移行運動量 Q ($=4\pi/\lambda\sin\theta$, λ は中性子の波長、 2θ は散乱角) = 16.7 nm^{-1} における水の緩和時間 $\tau(Q)$ の温度依存性を示した[5]。290~240 K の領域では、緩和時間は Vogel-Fulcher-Tamman (VFT)式(1)に従う。

$$\tau(Q) = \tau_0(Q) \exp\left(\frac{D(Q)T_0(Q)}{T - T_0(Q)}\right) \quad (D(Q): \text{fragility 尺度、} T_0(Q): \text{ガラス転移温度}) \quad (1)$$

一方、220 と 200 K の値は、VFT 式からずれて、Arrhenius 型に従うことがわかる。各領域の延長線のクロスオーバーは 229 K である。すなわち、MCM-41 中の閉じ込めた重水のダイナミクスは 290~229 K までは fragile 液体として、229 K 以下の低温では strong 液体として振舞うことを示している。本研究結果は、細孔中に取り込まれた水の動的クロスオーバーは、高密度から低密度水素結合構造への転移、FTS 転移と一致することを示した。

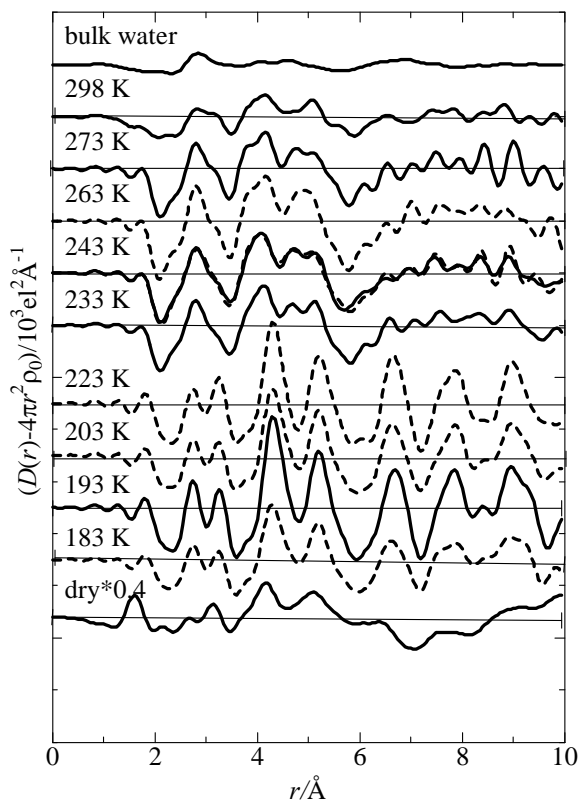


Fig. 1. X-ray radial distribution functions of water capillary-condensed in MCM-41 C10 at various temperatures, together with those of bulk water and dry sample at 298 K.

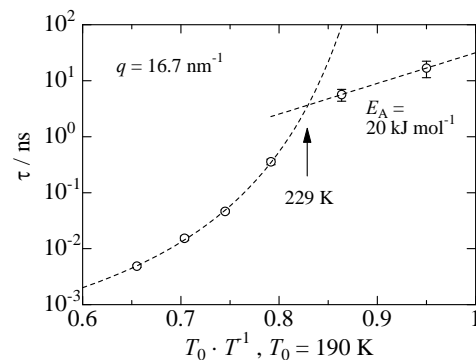


Fig. 2. Temperature dependence of the relaxation times $\tau(Q)$ of heavy water confined in MCM-41 C10 at $Q = 16.7 \text{ nm}^{-1}$. The line above 229 K shows the fit to the VFT law, whereas below 229 K the data appear to follow the Arrhenius law.

【文献】 [1] A. Faraone, et al. J. Chem. Phys. **121**, 10843. (2004); [2] 三島修、高圧力の科学と技術, **17**, 352 (2007); [3] J.-M. Zannotti, et al. Europhys. Lett. **71**, 92 (2005); [4] A. Faraone, et al. J. Chem. Phys. **121**, 10843 (2004); [5] K. Yoshida, et al. J. Chem. Phys. **129** (2008) in press ; [6] E. Mamontov, J. Chem. Phys. **123**, 171101 (2005) ; [7] S.-H. Chen, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **103**, 9012 (2006); [8] T. Mori, et al. Langmuir **18**, 1595 (2002)..