

2P057

同位体置換中性子回折およびEPSRモデリングによる

MCM多孔性シリカ中の水の構造

(福岡大理, 岡山理大理*, ラザフォード・アップルトン研究所**) ○吉田亨次・山口敏男・
橘高茂治*・Tompson Helen**

【序】

ナノスケール空間に閉じ込められた液体は、バルクとは物理的・化学的性質が異なっている。身近にありふれた液体である水もその例に洩れず、細孔サイズが $\sim 20 \text{ \AA}$ 以下の細孔中では結晶化（氷の均一核形成）は起こらず、生体内の不凍水のモデルとして研究されている。また、イオンを輸送する膜透過蛋白質などの **Biological Pore** 内の水の挙動を理解するための重要なモデル系として注目されてきた。これまでに、活性炭やバイコールガラスを初めとする、多孔性材料に吸着された液体の性質が数多く調べられており、液体クロマトグラフィーに代表される分離・精製技術の向上、電極界面での反応、ナノワイヤー合成などのための基礎情報を提供している。近年、ミセルをテンプレートとした、細孔サイズや細孔の方向がそろった **MCM-41** などの多孔性材料が開発され、実験結果と計算機実験との厳密な比較が可能になってきている。

中性子回折実験はX線回折実験と異なり水素原子の位置を特定でき、試料の同位体置換を行うことにより、原子対の相関を選択的に取り出すことが可能であるなど利点は多い。一方、回折実験から得られた原子対相関関数(**pcf**)は一次元に投影されたものであり、計算機実験から得られる情報と一対一では対応していない。そこで、より詳細な構造情報を得るためには逆モンテカルロ(**MC**)シミュレーションや **EPSR** モデリングなどの計算機を利用した手法と組み合わせる必要がある。**EPSR** モデリングは、**MC** シミュレーションで使用される原子間ポテンシャルを実験で得られた構造関数を再現するように補正を加える手法である。本研究では、**MCM-41 C10 (20.4 \AA)** 中に閉じ込められた水の液体構造を中性子同位体置換法と **EPSR** モデリングを組み合わせる手法で解析した。

【実験】

MCM-41 は改良 **Beck** 法によって合成し、相対蒸気圧 $PR_0 = 0.55$ で水の吸着を行い、毛管凝縮状態（細孔中全体に水が満たされた状態）を実現させた。吸着させた水は、軽水、重水、軽水と重水の 1:1 の混合物である。**MCM-41** はチタンとジルコニウムの合金の長方形のセルに封入した。中性子回折実験はラザフォード・アップルトン研究所に設置されている **SANDALS** 分光器を使用した。測定温度は **298 K** と **173 K** である。吸収補正、多重散乱補正ならびに自己散乱補正は同装置グループが開発した **GUDRUN** プログラムを使用した。また、試料中の散乱体の数密度は **MCM** 試料の充填率から見かけの密度を算出し、さらに自己散乱による散乱断面積の理論値を用い補正を行った。このようにして得られた構造因子に **EPSR** モデリングを適用した。バルクの **SiO₂** のモデル(セル一辺の長さは **39 \AA**)に **20.4 \AA** の円筒状に空隙を作成し、その中に **298 K** におけるバルクの水分子を導入したものを計算モデルとした。**Si** 原子の原子数は **1331**、**O** 原子は **2662**、水

分子の分子数は 453 である。初期ポテンシャルはバイコールガラス中の細孔水の構造解析と同じものを用いた[1]。

【結果および考察】

構造因子について、EPSR 計算の結果と実験値と比較したところ、298 K と 178 K の温度ともに良好な一致が見られた。図 1 に、細孔の中心からの距離に対する細孔水の分布関数を示した。細孔の壁付近では、298 K、178 K ともにピークが見られ、温度によらず水分子は細孔の壁と強く相互作用していると考えられる。一方、細孔中心部では、178 K では 298 K に比べ明確なピークが現れた。細孔水では 178 K においても氷形成が生じないのであるが、低温では水の構造性が増しているようである。細孔中心部の水の pcf について、298 K の細孔水はバルク水の結果と比較的よく似ているが、178 K の細孔水では、各 pcf の第 1 ピーク（隣接分子との相互作用を示す）が大きく増加し、水素結合が発達していることが分かった。さらに、O-O の 4.4Å のピーク、O-H の 5Å 付近のピーク、H-H の 4.5Å 付近のショルダーが増加し、水の正四面体類似構造（氷類似構造）が発達していることを示している。図 2 の水分子同士の間隔分布関数についても、178 K では、第二配位圏における水分子の分布が秩序化し、正四面体類似構造が発達していることを示している。細孔中の水では氷の均一核形成が起らないにもかかわらず、低温では正四面体類似構造が発達していることが示された。細孔水の fragile-strong 転移[2]との関連が示唆される。

[1] H. Thompson, et al., J. Phys. Chem. B **111**, 5610 (2007).

[2] A. Faraone, et al., J. Chem. Phys. **121**, 10843 (2004).

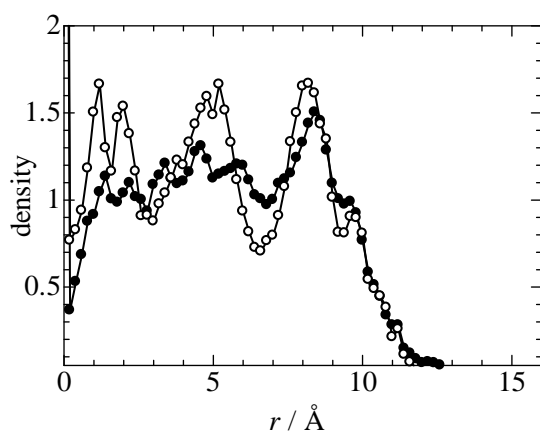


図 1. 細孔水の分布関数。横軸は細孔の中心からの距離を示す。○: 178K、●: 298K。

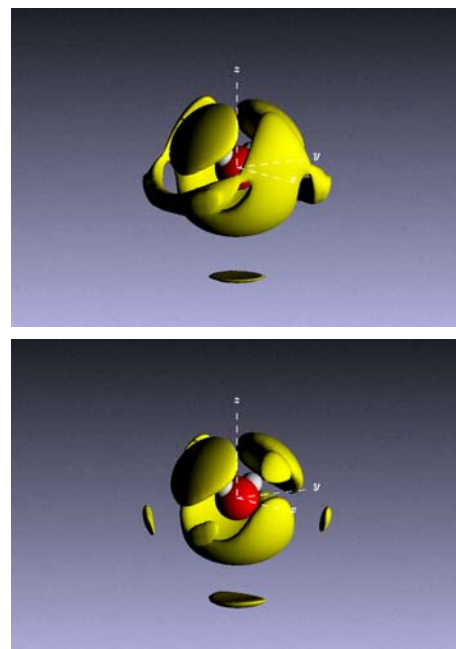


図 2. 水分子の酸素原子を中心に置いた時の周りの水分子の空間分布関数。
上: 298 K、下: 178 K。