

4P060

^2H NMR によるメソポーラスシリカ MCM-41 中に取り込まれた水分子のダイナミクス

(金沢大院・自然¹, 岡山理大院²) ○宮東達也¹, 海山剛史¹, 大橋竜太郎¹, 水野元博¹, 橋高茂治²

【序】

メソポーラスシリカ MCM-41 は蜂の巣型の構造を持つ、界面活性剤の棒状ミセルを鋳型に合成された多孔質ガラスである。MCM-41 は鋳型となる界面活性剤のアルキル鎖長を変化させることで細孔径を数 nm 付近で変化させることができる。細孔径が 2 nm 以下の MCM-41 では細孔中に取り込まれた水分子は低温でも凍結せず、タンパク質表面などの複雑な界面での水のモデルとして注目されている。これまで MCM-41 中の水分子について、熱測定[1, 2]により相転移温度が、中性子散乱[3]や誘電緩和[4]の測定により運動の速さが調べられている。しかし、水分子の運動モードの詳細など不明な点も多い。そこで、本研究では ^2H NMR を用い、MCM-41 細孔中の水分子の運動モードや速さについて調べた。

【実験】

アルキル鎖長がそれぞれ 12 と 10 の界面活性剤を用いて合成された 2 種類の試料について測定を行った。以後、それぞれ MCM-41(C12), MCM-41(C10)と呼称する。MCM-41(C12)および MCM-41(C10)の細孔径はそれぞれ 2.4 nm, 2.0 nm である。試料は細孔中に重水を完全に満たしたものを用いた。 ^2H NMR の測定は JEOL ECA 300 を用い、共鳴周波数 45.282 MHz で行った。スペクトルの測定には四極子エコー法を、スピン-格子緩和時間(T_1)の測定には反転回復法および飽和回復法をそれぞれ用いた。

【結果と考察】

図 1 に MCM-41(C12)中に取り込まれた水分子の ^2H NMR T_1 の温度変化を示す。測定は室温からの降温過程と 180 K からの昇温過程で行った。260 K 以下では T_1 は Long と Short の 2 成分に分けられた。

Short 成分は細孔内に取り込まれた水分子に由来すると考えられる。Short 成分の T_1 は 225 K 付近で極小を示した。BPP の理論式から予想される極小値を図 1 中に破線で示す。測定で得られた T_1 の極小値は、BPP の式から予想される極小値より大きかった。これは水分子の運動の速さに分布が存在しているためと考えられる。また、降温過程に比べ昇温過程では T_1 の極小値は大きな値となった。これは降温過程に比べ昇温過程では相関時間の分布が大きいことを示している。相関時間に Cole-Cole 型の分布を仮定し、Short 成分の T_1 より求めた水分子の運動の相関時間 τ_{cc} を図 2 に示す。DSC で細孔内の水分子の凍結が観測された 200 K 付近で相関時間の温度変化の傾きに変化が見られた。降温過程の 200 - 230 K の温度領域では相関時間の温度変化は Arrhenius 型であったが、230 K 以上では Arrhenius 型からずれ、次の Vogel-Fulcher-Tamman 式に従った。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right)$$

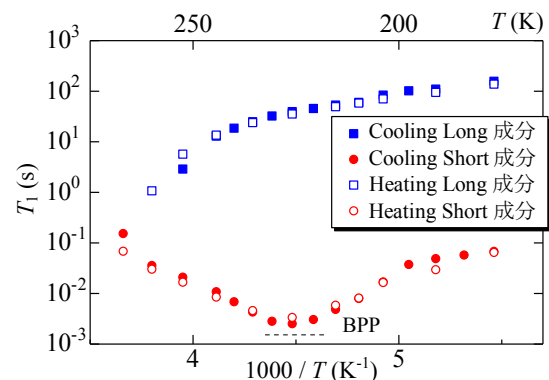


図 1 MCM-41(C12)の ^2H NMR T_1 の温度変化

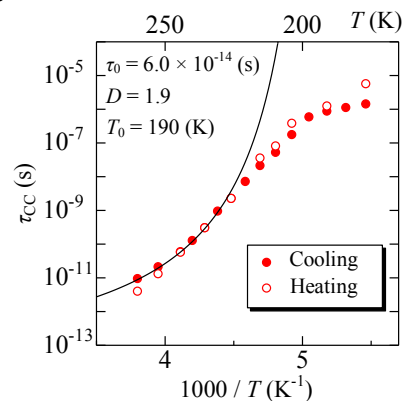


図 2 Short 成分の T_1 より求めた運動の相関時間 τ_{cc}

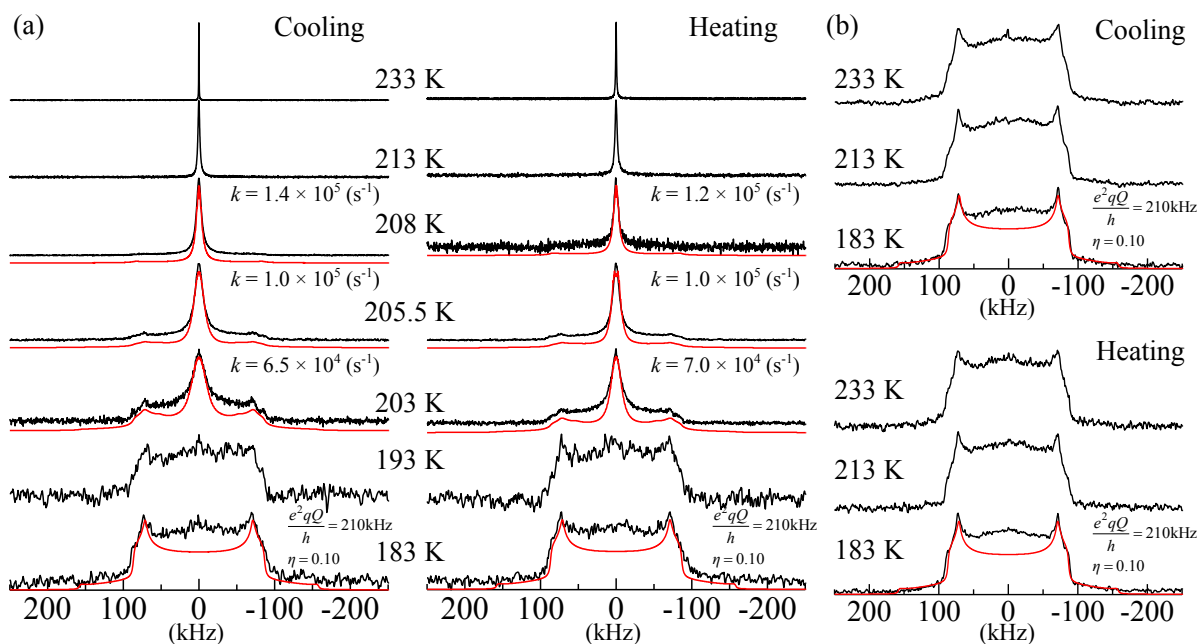


図 3 MCM-41(C12)の²H NMR スペクトルの温度変化

(a)部分緩和スペクトルによる Short 成分のスペクトル (b)差スペクトルによる Long 成分のスペクトル

ここで D は Arrhenius 性の度合いを表すパラメータであり, T_0 は理想ガラス転移温度である。中性子散乱測定[3]でもこの様な動的クロスオーバーが報告されており, 高密度水と低密度水の間での液-液転移の可能性が示唆されている。

図 3 に ²H NMR スペクトルの温度変化を示す。図 3(a)は飽和回復法により緩和の遅い Long 成分を取り除いた Short 成分のスペクトルである。Short 成分は 210 K 以上ではシャープなピークのみであったが, 温度低下に伴いブロードな成分の増加が見られ, 約 200 K でシャープなピークが見られなくなった。この温度範囲は DSC で細孔内の水分子の凍結のピークが観測された温度範囲と一致した。歪んだ四面体サイトジャンプを仮定したシミュレーションスペクトルを図 3(a)中に赤線で示す。シミュレーションより運動の速さに分布がある事が分かった。分布の形は対数正規分布とし, 分布幅は温度変化しない($\sigma = 1.0$)と仮定した。得られた運動の速さ k の中心値を図 3(a)中に示す。図 3(b)は完全緩和と部分緩和の差スペクトルによる Long 成分のスペクトルである。230 K 以下では, Long 成分のスペクトル線形に運動による顕著な影響は見られなかった。

Short 成分のシャープなピークの線幅より, スピン-スピン緩和時間 T_2^* を求めた。この ²H NMR T_2^* の温度変化を図 4 に示す。 T_2^* は磁場の不均一性に由来する最大値を示した。この値を図中に破線で示す。降温過程の DSC では 230 - 240 K で MCM-41 表面の水の凍結が観測されている。降温過程の T_2^* は 240 K より低温で減少しており, 細孔内の水分子の運動性と表面の水の凍結が関係していると考えられる。

MCM-41(C10)の測定結果との比較を含め, 詳細はポスターにて報告する。

MCM-41(C10)の測定結果との比較を含め, 詳細はポスターにて報告する。

【参考文献】

- [1] S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, and T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3223(2006).
- [2] S. Kittaka, K. Sou, T. Yamaguchi, and K. Tozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8538(2009).
- [3] K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, and P. Fouquet, *J. Chem. Phys.* **129**, 054702(2008).
- [4] J. Hedström, J. Swenson, R. Bergman, H. Jansson, and S. Kittaka, *Eur. Phys. J. Special Topics* **141**, 53(2007).

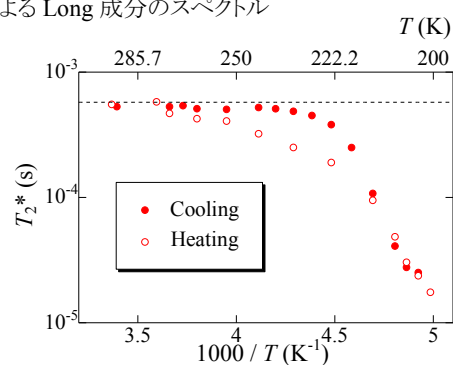


図 4 MCM-41(C12)のスペクトルのシャープな成分の線幅より求めた²H NMR T_2^* の温度変化