

## 4P025

### MCM-41 内の水の液-液転移とダイナミクスの<sup>2</sup>H NMR 法による解析

(金沢大院・自然<sup>1</sup>, 岡山理大・理<sup>2</sup>)

宮東達也<sup>1</sup>, 佐々波康一<sup>1</sup>, 大橋竜太郎<sup>1</sup>, 井田朋智<sup>1</sup>, 水野元博<sup>1</sup>, 橋高茂治<sup>2</sup>

### Liquid-liquid Transition and Dynamics of Water in MCM-41 as Studied by <sup>2</sup>H NMR

(Kanazawa University<sup>1</sup>, Okayama University of Science<sup>2</sup>)

Tatsuya Miyatou<sup>1</sup>, Kouichi Sazanami<sup>1</sup>, Ryutarou Ohashi<sup>1</sup>, Tomonori Ida<sup>1</sup>,

Motohiro Mizuno<sup>1</sup>, Shigeharu Kittaka<sup>2</sup>

#### 【序】

過冷却状態の水は臨界圧力以上で高温相の高密度液体(HDL)相と低温相の低密度液体(LDL)相の間で転移を示すことが計算機実験などから示唆されている[1]。臨界圧力以下では水は HDL と LDL の重ね合わせであると考えられ、HDL-LDL 共存線の延長上の高温側では HDL 類似の水が、低温側では LDL 類似の水が観測されると予想される[2]。しかし、Bulk 水は均一核生成が起きるために 235-150 K の温度範囲では過冷却水として安定に存在することができない。そのため、Bulk 水ではこの HDL-LDL 間の液-液転移の実験的な検証を直接行うのは困難であった。Bulk 水では不可能な温度範囲での過冷却水のモデルとして、かなりの低温でも結晶化しない nm オーダーの制限空間内に閉じ込められた水が注目され、様々な研究が行われている。

MCM-41 は細孔径の均一な 1 次元の六角形型細孔を持つメソポーラスシリカである。これまでに MCM-41 内の水について中性子スピンエコー法より 1 気圧、220 K 付近で緩和時間の温度依存性が高温での VFT 型から Arrhenius 型へと変化することが報告されている[3]。Fig. 1 に MCM-41 中の水の冷却方向での DSC 測定の結果を示した[4]。細孔内の水の凍結(214 K)に加えて 230-235 K 付近に細孔の開口部付近の水の凍結が観測された。また 228 K 付近で観測された熱異常は水の液-液転移に由来すると考えられている。本研究では熱異常温度 (228 K) 付近での MCM-41 内の水分子のダイナミクスの変化の詳細を<sup>2</sup>H NMR法を用いて解析することで水の液-液転移と水分子のダイナミクスの関係について明らかにすることを目的とする。

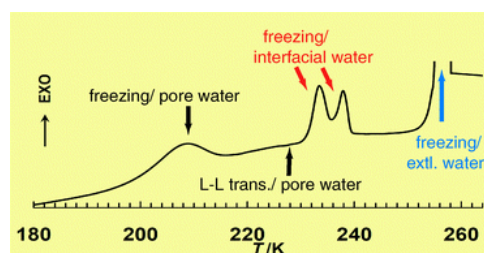


Fig. 1 DSC curve of water confined in MCM-41(2.4nm) at decreasing temperature [4].

#### 【実験】

細孔径の異なる 2 種類の MCM-41 について測定を行った。試料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、過剰の重水が存在しているものを用いた。<sup>2</sup>H NMR の測定は JEOL ECA 300 を用い、共鳴周波数 45.282 MHz で行った。<sup>2</sup>H NMR スペクトルの測定には四極子エコー法を用いた。スペクトルの測定では Bulk の氷に由来する信号を取り除くために飽和回復法を用いた(待ち時間 0.5 s)。温度変化測定は室温から 173 K の温度範囲で降温方向と昇温方向の両方で行った。また、室温からの降温測定(Cooling 1)に加えて、218 K で表面水を一度凍結させてから 258 K まで昇温し、そこからの降温測定(Cooling 2)を行った。

## 【結果と考察】

Fig. 2にMCM-41(2.4nm)に取り込まれたの重水の $^2\text{H}$  NMRスペクトルの温度変化を示した。スペクトルはシャープな成分とブロードな成分の2成分に分けられた。ブロードな成分は四極子相互作用により広幅化した分子運動の遅い水分子の信号に由来する。Fig. 2中に破線で運動のない場合の四極子相互作用によりブロード化したスペクトル線形を示した。ブロードな成分の割合はDSCで観測された細孔内の水の凍結温度(214 K)よりも低温で顕著に増加した。シャープな成分は四極子相互作用(約 200 kHz)よりも速い等方回転運動をしている水分子に由来する。214 Kよりも高温ではMCM-41細孔内の水分子は速い等方回転運動をしていることが分かった。

スペクトルのシャープな成分をローレンツ線形でフィッティングし、Fig. 3(a)にその信号強度の温度変化を、Fig. 3(b)に半値幅の温度変化をそれぞれ示した。信号強度は228 Kの信号強度を1に規格化した。Fig. 3中に実線でDSCにおいて観測された熱異常の温度(228 K)を示した。

細孔内の水の液-液転移に注目するために、Cooling 2の測定では低温で開口部の水をあらかじめ凍結させた。Cooling 1とCooling 2の間の信号強度の差はこの開口部の水に由来すると考えられる。Cooling 2では233-228 Kの間で約20%の信号強度の減少が観測された。この観測された信号強度の減少は高密度水から低密度水へ転移することで体積が増加し細孔内から一部の水分子が排除されたためと考えられる。

Cooling 2では258-233 Kの間で温度低下に伴い線幅が減少した。これは液-液転移温度に近くなるにつれて、四面体構造の発達した低密度水の割合が増加し水分子の運動がより等方的になったためと考えられる。

## 【参考文献】

- [1] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324(1992).
- [2] L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 16558(2005).
- [3] K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, and P. Fouquet, *J. Phys. : Condens. Matter* **24**, 064101(2012).
- [4] S. Kittaka, K. Sou, T. Yamaguchi, and K. Tozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8538(2009).

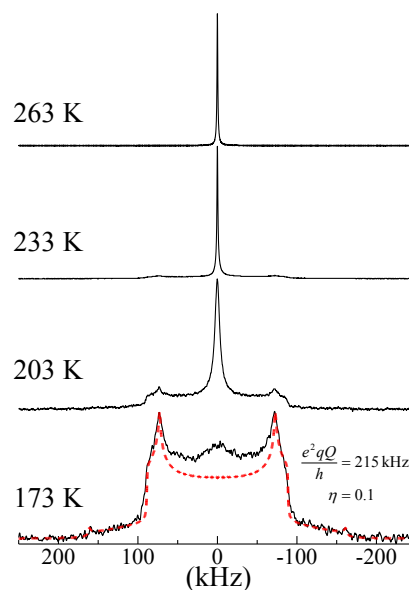


Fig. 2 Temperature dependence of  $^2\text{H}$  NMR spectrum of heavy water in MCM-41(2.4nm) at increasing temperature.

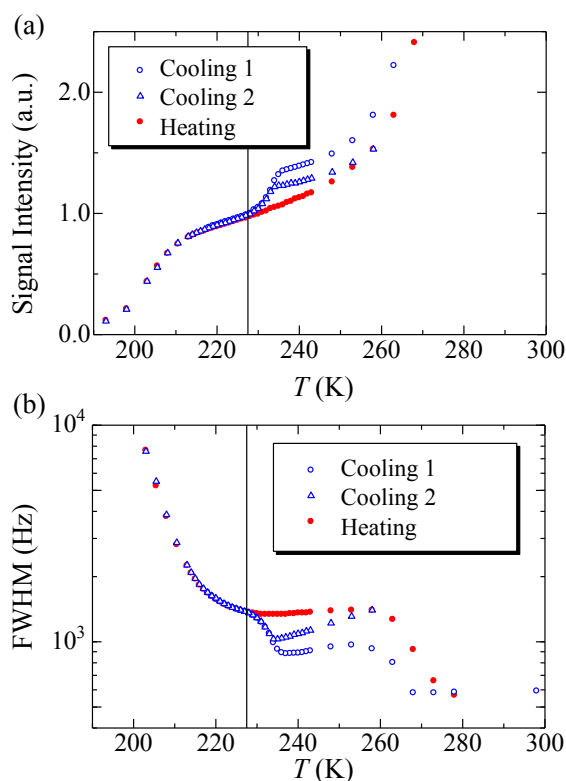


Fig. 3 Temperature dependence of (a) signal intensity and (b) full width half maximum (FWHM) of sharp components in  $^2\text{H}$  NMR spectrum of MCM-41(2.4nm).