

## 1D03

### X線・中性子回折法を用いた制限空間内における 水-エタノール 2 成分系の分子間構造の検討

(信州大・理<sup>1</sup>, KEK 物構研<sup>2</sup>)

○吉元 政嗣<sup>1</sup>, 飯山 拓<sup>1</sup>, 牧野 浩之<sup>1</sup>, 浜崎 亜富<sup>1</sup>, 尾関 寿美男<sup>1</sup>, 大友 季哉<sup>2</sup>

### Investigation of intermolecular structure of confined binary mixture water and ethanol by XRD and ND

(Shinshu Univ.<sup>1</sup>, KEK<sup>2</sup>)

○Masatsugu Yoshimoto, Taku Iiyama, Hiroyuki Makino,  
Atom Hamasaki, Sumio Ozeki, Toshiya Otomo

【諸言】 2 成分系をはじめとした混合系の物性はさまざまな系で検討が行われているが、系の『大きさ』による影響は未だ十分に解明されていない。Nishi らは分子線を用いて水・エタノール混合系の分子クラスターについて検討し、エタノールが 2 mol% である時に水がエタノールのクラスターを包接している構造になっていることを明らかにした。活性炭やメソポーラスシリカなどの多孔体に含まれる制限空間内の分子間構造は、壁(細孔壁)からのポテンシャルの影響と空間的な制限により、バルク状態とは異なることが知られている。本研究では、X 線回折(XRD)を用いることで制限空間内の混合溶液中の C, O 原子に関する構造を、さらに中性子回折(ND)を用いて水素(D)原子に関する構造を測定した。ハイブリッドリバースモンテカルロ(HRMC)法を測定した構造因子( $S(Q)$ )に適用し、制限空間内の 2 成分混合系の詳細な分子間構造の検討を行った。

【実験】 XRD 測定には、 $H_2O$ (milli-Q 水)(日本メルクミリポア(株)),  $C_2H_5OH$ (99.5 wt%)(和光純薬工業試薬(株))を、ND 測定には、 $D_2O$  (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.),  $C_2D_5OD$ (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)を吸着質として用い、ピッチ系活性炭素繊維 A 10(細孔径( $h$ ): 0.80 nm)(アドール(株))を吸着媒として用いた。A 10 を 383 K, < 1 mPa で前処理し、水モル分率( $\chi_{water}$ : 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.0)の混合溶液について細孔が満たされている状態のサンプルをあらかじめ調製しておき、XRD・ND 測定を行い制限空間内の分子間構造の情報を得た。XRD 測定は、RINT-Ultima III(Rigaku)で行った( $\lambda=0.710730$  Å, 積算時間: 3h, 測定温度: RT)。ND 測定実験は、J-PARC(茨城県東海村)内の物質・生命科学実験施設(MLF) BL-21(NOVA)で行った(積算時間: 3h, 測定温度: RT)。HRMC 法の分子間相互作用は、6,12-Lennard Jones potential と Coulomb force を用いた。<sup>[1]-[5]</sup>吸着系のシミュレーションでは、セル c 軸方向に Steele's 10-4-3 potential を課してシミュレーションを行った。

【結果と考察】測定した吸着状態のNDの $\chi_{\text{water}}$ の変化における構造因子:  $S(Q)$ を Fig.1 に示す。 $Q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  付近のメインピーク位置を Bragg の式を利用して  $d$  に変換し同モル分率のバルクの値と比較した(Fig. 2)。水が多い状態では、バルク状態に比べ  $d$  が大きくエタノールが多い状態では逆に小さくなっていることが分かる。これは XRD・ND どちらの結果でも同様の結果となった。 $S(Q)$ をフーリエ変換して、動径分布関数(RDF)を求めた。得られた RDF を Fig.3 に示す。吸着状態の RDF の振幅がバルク状態よりも大きいことから、バルク状態より疎密がはっきりとした分子間構造になっていることが分かる。 $S(Q)$ のピーク位置の変化に表れていたように、 $\chi_{\text{water}}$ が大きくなるとバルク状態と比較して、平均分子間距離が大きくなっていることが分かる。 $\chi_{\text{water}} = 0.3, 0.6, 0.9$  において  $r = 0.5 \text{ nm}$  付近までの局所的な分子間構造は、エタノール・水それぞれ純成分( $\chi_{\text{water}}:0, \chi_{\text{water}}: 1.0$ )の時の特徴を残していることが分かった。ND の  $S(Q)$ を基にバルク状態と吸着状態の HRMC を行った。バルク状態、吸着状態ともに実験値をよく再現していた。HRMC 法により決定した分子配置を用いて、バルク状態と制限空間内における2体分布関数: $g(r)$  を用いて分子間構造を詳細に検討する。

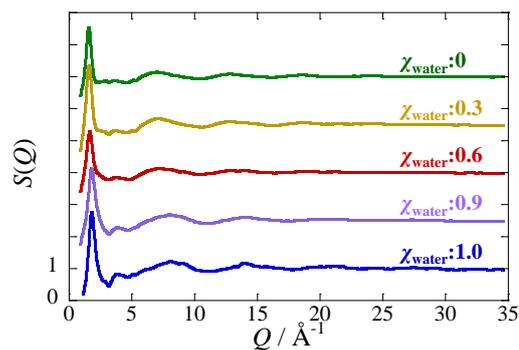


Fig.1 吸着状態の構造因子

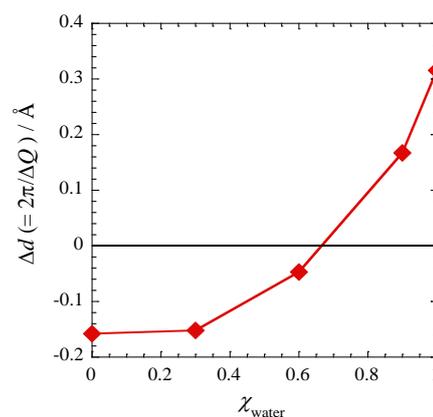


Fig.2 混合モル分率 $\chi_{\text{water}}$ の変化における  
メインピーク( $d$ )の変化

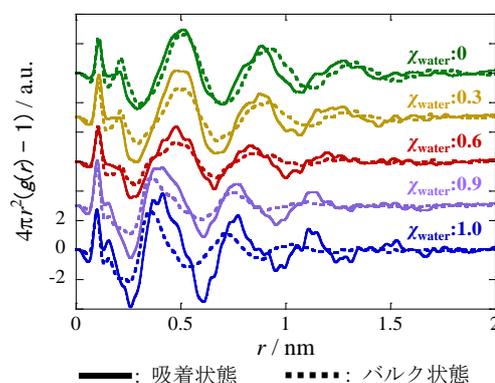


Fig.3  $\chi_{\text{water}}$ の変化における動径分布関数

- [1] Michael W. Mahoney, William L. Jorgensen *J. Chem Phys.*, Vol 112, No. 20, 2 May 2000
- [2] Marke Freindorf, Yihan Shao, Thomas R. Furlani, Jing Kong *J. Comput Chem.*, 26: 1270–1278, 2005
- [3] William L. Jorgensen *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 1276-1284
- [4] William L. Jorgensen, Jeffrey D. Madura, and Caro, J. Swenson *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6638-6646
- [5] Bin Chen, Jeffrey J. Potoff, and J. Ilja Siepmann *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 3093-3104