

## 4A08

### 中性子スピンエコー法による MCM-41 細孔中の過冷却水に見られる液液転移

(福岡大理<sup>1</sup>、岡山理大理<sup>2</sup>、Leon Brillouin研<sup>3</sup>、Laue Langevin研<sup>4</sup>) 山口敏男<sup>1</sup>、吉田亨次<sup>1</sup>、橘高茂治<sup>2</sup>、石丸真次<sup>2</sup>、Bellissent-Funel Marie-Clarie<sup>3</sup>、Fouquet Peter<sup>4</sup>

#### 【序】

過冷却水に関する理論的および実験的研究が数多くなされてきたが、Fragile-to-Strong(FTS)液 - 液転移や第 2 臨界点の存在については今もなお統一的な結論は得られていない。常圧において、228 K 付近に物理化学的諸量に発散現象を示すことが報告されているが、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(所謂 No man's land)。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 m<sup>2</sup> 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 DSC では均一核生成は検出されない。最近、Vycor や MCM-41 [1]、CeO<sub>2</sub> 界面[2] に吸着した過冷却水(H<sub>2</sub>O) の中性子準弾性散乱(QENS) スペクトルにおいて、緩和時間  $\log \tau$  vs  $1/T$  プロット上で、150 ~ 250 K 領域に Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) 式から Arrhenius 型へ変化する屈折点が現れ、FTS 転移に対応しているという報告がなされた。一方、Zeolite 中の過冷却エチレングリコール(EG) の誘電緩和スペクトル[3] から、細孔中ではバルクに見られる  $\alpha$  緩和は観測されず、屈折点は  $\alpha$ - $\beta$  融合緩和から局所的な  $\beta$  緩和への変化によるとの報告がなされた。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重水(D<sub>2</sub>O) について、200 ~ 298 K にわたり中性子スピンエコー(NSE)法により中間散乱関数(ISF)を測定した。本測定の特徴は、QENS スペクトルは孤立した水分子(H<sub>2</sub>O)のダイナミクスを観察するのに対して、本測定では水分子(D<sub>2</sub>O)の集団ダイナミクスを検出できるので、 $\alpha$  緩和の情報をより詳細に考察できることが期待される。

#### 【実験】

MCM-41 C10 は通常の方法で調製し、BET法およびBJH法により、それぞれ比表面積(1096 m<sup>2</sup>/g) と細孔径(2.04 nm)を得た。D<sub>2</sub>Oによる吸着 - 脱着を 3 回繰り返して表面水酸基を重水素化した後、D<sub>2</sub>Oをキャピラリー凝縮させた(相対圧 0.55)。DSC測定では 140 K までは均一核生成によるピークは観測されず、過冷却状態であると考えられる。NSE測定用試料は、アルミニウム平板セル(30 × 40 × 8 mm<sup>3</sup>)に封入した。NSE測定は、Laue-Langevin研究所のIN11C分光器により行った。中性子波長( $\lambda$ )は 0.8 nm である。測定した散乱ベクトル  $Q (= 4\pi\lambda^{-1} \sin \theta)$ ,  $2\theta$  は散乱角)領域は、14 ~ 19 nm<sup>-1</sup> であり、構造因子  $S(Q)$  の第一ピーク位置(18.6 nm<sup>-1</sup>)を含んでいる。フーリエ時間範囲は、2 ps ~ 0.6 ns である。測定温度は、50、200、220、240、255、270、290 K である。

#### 【結果と考察】

Fig.1 に、200 K ~ 290 K で得られた ISF  $I(Q,t)$  を  $I(Q,0)$  で規格化した後、50 K の値で割ったスペクトルを示す。50 K における水の緩和時間は装置の時間分解能外であり弾性散乱とみなした。得られた ISF スペクトルを Kohlraush-Williams-Watt(KWW) stretched exponential 関数でフィットした。

$$I(Q,t) = (1 - p(Q))A(Q) \exp\left\{-\left\{\frac{t}{\tau(Q)}\right\}^{\beta(Q)}\right\} + p(Q) \quad (1)$$

ここで、 $A(Q)$ 、 $\tau(Q)$ 、 $\beta(Q)$ 、 $p(Q)$  は、それぞれ Debye-Waller 因子、緩和時間、stretched exponent、弾性散乱項を表す。

$\tau(Q)$ は、すべての温度で構造因子 $S(Q)$ の第1ピークが現れる $Q = \sim 17 \text{ nm}^{-1}$ 付近で最大を示した。この結果は、過冷却水のモード結合理論から予測されている。 $A(Q)$ の顕著な温度依存性は観測されなかった。 $\beta(Q)$ 値は、270 と 290 Kでは顕著な $Q$ 依存性は示さないが、240 と 255 Kでは  $17 \text{ nm}^{-1}$ 付近に小さな極大が観測された。これは、低温で水素結合が強化されて四面体状構造が増加することを示している。本研究で得られた $\beta$ 値は、MCM-41 C10 中の軽水のQENS測定から得られた値(0.66-0.80)と一致した。次に、緩和時間 $\tau(Q)$ の温度依存性をVFT式によりガラス転移温度とfragilityを評価した。

$$\tau(Q) = \tau_0(Q) \exp\left(\frac{D(Q)T_0(Q)}{T - T_0(Q)}\right) \quad (2)$$

$D(Q)$ および $T_0(Q)$ はそれぞれfragilityおよびガラス転移温度を表す。Fig. 2 に $Q = 16.7 \text{ nm}^{-1}$ における $\tau(Q)$ の温度依存性を示した。290 ~ 240 Kの領域では、緩和時間はVFT式に従う。この結果は、MCM-41 中の閉じ込めた水が 240 Kまではfragile液体として振舞うことを示している。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。屈折点の温度は229 Kであり、界面に吸着した軽水で得られた文献値 225 Kより 4 K高いが、重水を使用したためである。本研究で、水分子の集団ダイナミクスの測定からもFTS転移を示す結果が得られた。

#### 【文献】

[1] A. Faraone, et al. J. Chem. Phys. 121 (2004) 10843. [2] E. Mamontov, J. Chem. Phys. 123 (2005) 171101. [3] J. Swenson, et al. Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 247802.

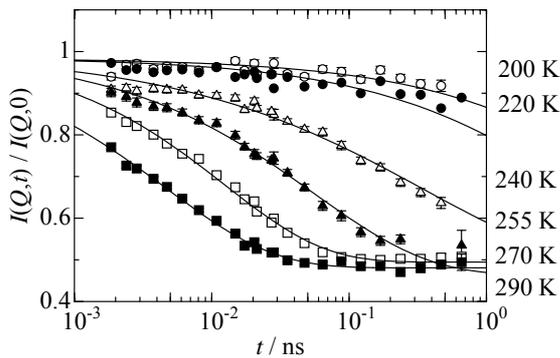


Fig. 1. Intermediate scattering functions (ISF) of heavy water adsorbed in MCM-41 C10 at the various temperatures in the vicinity of the first peak at  $\sim 17 \text{ nm}^{-1}$  in static structure factor  $S(Q)$ .

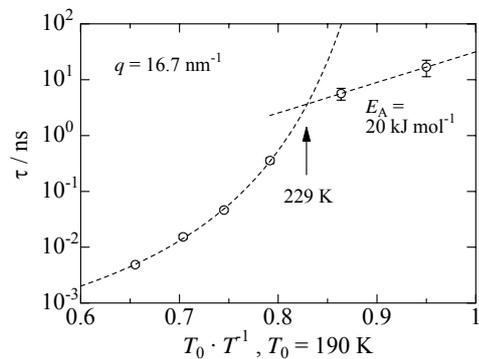


Fig. 2. Temperature dependence of the relaxation times  $\tau(Q)$  of heavy water confined in MCM-41 C10 at  $Q = 16.7 \text{ nm}^{-1}$ . The line above 229 K show the fit to the VFT law, whereas below 229 K the data appear to follow the Arrhenius law.