

ナノ空間中の水の状態分析 依頼講演

【発表番号】 D2001

【登録タイトル】 メソ多孔体中の水の状態分析

【一般向け解説概要】

直径が数ナノメートルの空孔に閉じ込められた水は0℃以下に温度を下げて凍らないなど、通常の水とは異なった性質を示す。このような細孔水は鉱物中や細胞内部、生体膜表面などに見出され、クロマトグラフィーに代表される分離・精製技術、近年では燃料電池のプロトン伝導機構との関連から注目されている。本研究では、中性子散乱測定により、細孔水の液体構造(水分子の配向や分子間距離)や分子運動を調べた。細孔中では氷が形成されないにもかかわらず、低温では氷類似の構造が発達しており、バルク水では見られない特異な相転移の挙動を示すことが明らかにされた。

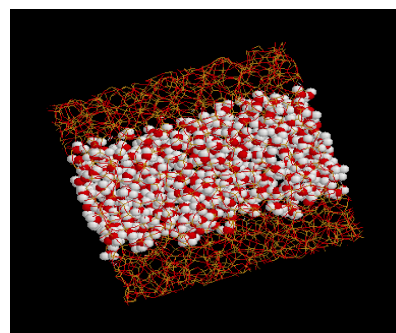
【発表者 (○; 登壇者/下線; 連絡担当者)】 福岡大理 ○吉田亨次

福岡市城南区七隈8-19-1、092-871-6631 (6241)、kyoshida@fukuoka-u.ac.jp

直径が数ナノメートルの細孔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 ~2 nm 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。さらに、多孔性材料に吸着された溶液に関する研究は、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。また、近年、イオンを輸送する膜透過蛋白質内の水の挙動や燃料電池に使用されるプロトン伝導体の伝導機構を理解するための重要なモデル系として細孔水は注目されている。

中性子散乱はX線回折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。さらに、ナノ秒オーダーの遅い運動を観測できるなど利点は多い。本研究では細孔サイズや細孔の方向がそろった多孔性シリカである MCM-41 C10 (2.04 nm)中に閉じ込められた水の液体構造とダイナミクスを同位体置換中性子回折法ならびに中性子スピンエコー法で明らかにした。

細孔の中心からの距離に対する細孔水の分布を求めたところ、細孔壁付近では水分子の存在確率が高いことが明らかになった。これは温度によらず水分子はシラノール基を持つ細孔壁と水素結合を形成し、強く相互作用していると考えられる。一方、細孔壁から第2層以降の細孔中心部の水について、298 Kではバルク水の液体構造と比較的よく似ているが、178 Kでは水の正四面体類似構造(氷類似構造)が発達していることが示された。細孔水では178 Kにおいても氷形成が生じないことが示差走査熱量測定などから明らかになっているが、低温では水の構造性が増していると考えられる。細孔水の運動はバルク水よりも遅く、その運動の緩和時間に分布があることが明らかになった。229 K以上の温度範囲では緩和時間はバルクの過冷却水と同様な **fragile** 液体の挙動を示すのに対して、229 K以下では **strong** 液体の挙動へのクロスオーバーを示した。これは、細孔水において特異な相転移が生じることを示唆するものである。



図：メソポーラスシリカ中の水