

解 説

シリカナノ細孔に封じた液相の水およびベンゼンの低温における熱的挙動の調査

名越 篤史

国土舘大学 理工学部 基礎理学系

(受取日: 2016年10月26日, 受理日: 2016年12月6日)

Investigation of Low-Temperature Thermal Properties of Liquid Water and Benzene Confined within Silica-gel Nano-pores

Atsushi Nagoe

Department of Mathematics and Science, School of Science and Engineering,
Kokushikan University

(Received Oct. 26, 2016; Accepted Dec. 6, 2016)

Thermal properties of water and benzene confined within silica-gel mesoporous materials MCM-41 and SBA-15 were investigated by adiabatic calorimetry. Confined water crystallized at low temperature while forming a boundary water layer of an amorphous state. The layer buffered the water content which is located in internal part of the pore from the effect of the pore wall, and kept it like bulk water. Confined benzene was affected by the presence of the pore wall. The configuration entropy S_{conf} of confined benzene in a liquid state decreased with decreasing a pores size. Crystallizations of both liquids were inhibited when they were confined within small pores of certain pore diameters, respectively. Both liquids confined within such small pores became stabilized at low temperature in different ways, respectively.

Keywords: water, benzene, confinement, phase transition, glass transtion



名越 篤史
Atsushi Nagoe
anagoe@kokushikan.ac.jp

1. はじめに

今回紹介させていただく研究は、細孔内の液体の水およびベンゼンに関するものである。ここで取り扱っている細孔はシリカゲル細孔 MCM-41 あるいは SBA-15 である。^{1,2)} 細孔内のナノメートルという狭い空間に閉じ込められた物質に対し、液体という言葉を用いることに関しては異論があるかもしれない。しかし、液体の定義を i) 分子配置・配向に関する周期的な秩序の欠如, ii) 分子の流動性の 2 点とした場合、細孔内においても液体として存在できることは間違いない。もちろん、バルクの液体と同じとみなしてよいか、は別の問題として存在する。もし、そのように取り扱おうとするなら、それが可能となる根拠が必要だろう。本研究では、結晶化・融解に関する熱的挙動を通してそこを検証している。結論を先に言えば、細孔水はバルクと同じように振舞っていて、細孔内の液体のベンゼンはそれとは異なる。そして、どちらの液体も、低温でエンタルピー的に安定化しようとしたときに、興味深い現象を示す。

2. シリカゲル細孔について

ここでは研究に用いたシリカゲル細孔の紹介を行う。その多くは、著者自身が合成している。合成の際に鋳型として用いる界面活性剤は、MCM-41 は *n*-アルキルトリメチルアンモニウム塩、SBA-15 は BASF 社製の共重合体 pluronic p123 ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$) である。それぞれ、水溶液中でシリンダー状に配列したミセルを形成し、そのミセルが積層してハニカム状の断面を持つ液晶相を形成する。このミセルの周りにシリカゲルが細孔壁を形成することで鋳型の分子サイズによって精密に制御された均一な細孔径からなるシリカゲルが合成される。^{1,2)} 合成したシリカゲルは、550 °C で焼成されることで、鋳型の界面活性剤が取り除かれるだけでなく、骨格が十分な強度を持つ。これにより、水を含むさまざまな溶媒を入りさせても細孔形状は保持されるようになる。

非晶性の SiO₂ 骨格からなる細孔壁は疎水的であるが、水を導入した場合は、細孔壁面で加水分解が起きてシラノール基が形成されるため親水的になる。³⁾ シラノール基は 100 °C 以上で、数日間真空乾燥することで脱水されて元に戻る。³⁾ 骨格は非晶性であるため、シラノール基の位置に周期的な秩序は存在しない。また、シリカゲルはガラス状態でありその構造は変化しない。多少のストレスがあったとしても、細孔壁の構造・形状を変化させるような緩和はおきない(ただし、強い圧力下では破壊されうる)。本研究では、系の熱容量 C_p やエントロピー S の変化について議論しているが、細孔壁によるそれらの寄与は、振動の寄与のみである。本研究では、細孔内の液体の C_p を見積もる際、シリカゲルの C_p の寄与を差し引いているが、それについては細孔内に何も充填していないシリカゲルの寄与と同じとしている。粉末のシリカゲルの C_p を低温で見積もることは、熱交換ガスの吸脱着により困難である。したがって、提示している C_p などの結果は、液体窒素温度あるいは固体窒素温度以上である。

3. 細孔内での結晶化・融解挙動

この節ではシリカゲル細孔に導入した一般的な溶媒の結晶化・融解挙動について紹介する。細孔径が数十ナノメートルの比較的大きなシリカゲル細孔中では、バルクの融解温度 T_{fus} とほぼ同じ温度で結晶化・融解が観察される。そして、その T_{fus} と融解熱 $\Delta_{\text{fus}}H$ は細孔径の減少にともない連続的に低下する。⁴⁾ この連続性を考慮すると、ナノメー

ルサイズの細孔においても、バルクの液体と結晶、それぞれと同じ相が存在すると理解される。

シリカゲル細孔中の水でも、バルクの相転移と連続的につながる相転移が観察される。⁵⁾ 一方で、シリカゲルではない結晶性の細孔に導入された水では、そうならない。X線構造解析などで明らかになった結晶性の細孔に封入された水の構造は、身近な氷である六方晶氷 Ih 相とは異なる。⁶⁾ これは、結晶性の細孔壁では、周期的な秩序をもつ細孔壁に整合的な Ih 相とは別の結晶相が存在し、そのような構造が Ih 相よりも安定だからである。このような結晶性の細孔中の水は、相転移温度が零度以下の低温に存在することも多いが、その本質は固-液相転移ではなく結晶水の固-固相転移として理解される。つまり、相転移温度以上でも周期的な秩序を持ち結晶水に近い性質を持つ。実際にそのような結晶水がバルクの液体の水のように自由にふるまうのは、はるかに高温であり、たいいていの場合、そのような温度に達する前に結晶性の細孔壁が分解するか、結晶水が脱着するため観察するのは難しい。

シリカゲル細孔封入により T_{fus} が低下するのは、細孔内部の結晶と細孔壁との間での構造的な不整合に伴う界面自由エネルギーによる。³⁾ 界面自由エネルギーが大きいとき、内部に存在する液体は、分子配置を変えて緩和する。したがって、相対的に結晶相が不安定化し、 T_{fus} が低下することは合理的である。通常、 T_{fus} は細孔直径 d の逆数に対し直線的に低下し、Gibbs-Thomson 式(1)で表現されることが知られている。^{3,4)}

$$T_{\text{fus}}(d) - T_{\text{fus,bulk}} = -\frac{1}{d} \times \frac{4\Delta\gamma_{s-1}}{\Delta_{\text{fus}}S\rho} \quad (1)$$

$\Delta_{\text{fus}}S$ はモル融解エントロピー、 ρ は細孔内の密度(体積当たりの物質質量)である。 $\Delta\gamma_{s-1}$ は細孔内の結晶相あるいは液体相と、シリカゲル細孔壁との間のそれぞれの界面自由エネルギーの差である。

また、(1)式の中では、独立したパラメータとして取りいれることはできていないが、細孔内部の結晶相のサイズ効果による不安定化も起きるかもしれない。もし、この効果が存在すれば細孔導入により T_{fus} がさらに低下する。 T_{fus} の低下に関して、サイズ効果と界面効果の 2 つの側面について分けて評価することは難しい。形状の異なるシリカゲル細孔壁を用いて、その表面積に依存する界面効果と、細孔容積あるいは細孔径に依存するサイズ効果に分けて評価することが求められる。また、界面効果による不安定化は、シリカゲル細孔壁の固さ由来するとも考えられるので、柔らかい細孔に導入された水については異なることも予想される。つまり、界面自由エネルギーが緩和されるようなソフトな細孔水の融解では、結晶の純粋なサイズ効果が観察されるかもしれない。

4. シリカゲル細孔水の結晶化・融解挙動

この節以降では、著者の研究結果を紹介する。**Fig.1** にシリカゲル細孔 MCM-41 細孔中の水の断熱型熱量計で測定した C_p を示す。⁷⁾ それぞれの試料が示すシャープなピークは細孔内の氷の融解を示す。 T_{fus} は、 d の減少とともに低下している。 T_{fus} の d^{-1} 依存性を **Fig.2** に示す。細孔水の場合、(1)式の直線関係から外れていることが知られている(**Fig.2** の破線)。^{4,7)} これは、細孔壁近傍に 1 分子程度の厚みの非晶質の界面水層を形成するためである。そのため、実際は細孔内の氷・水と界面水との間の $\Delta\gamma_{s-1}$ に相当する。そして、 d は細孔内の氷のサイズである実効細孔径 $d_{\text{eff}} = (d - 2t)$ に置き換えられる。 t は界面水の厚みに相当し、おおよそ 0.3 ~ 0.4 nm である。^{3,7)} d_{eff} の逆数に対しては、細孔の T_{fus} の低

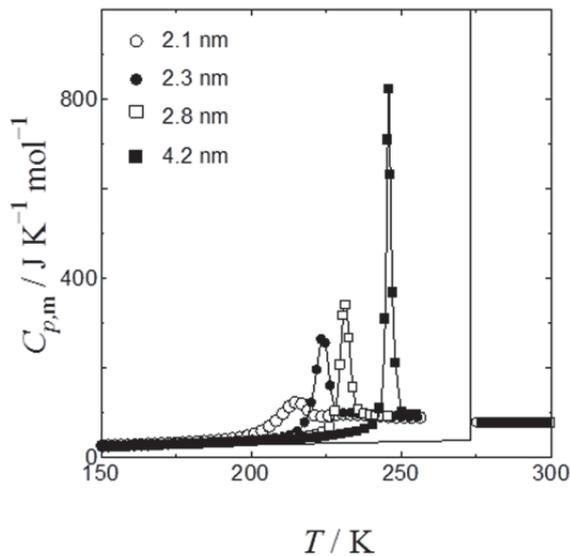


Fig.1 $C_{p,m}$ of water confined within pores of various pore diameters; 2.1 nm (○), 2.3 nm (●), 2.8 nm (□), 4.2 nm (■). Solid lines represent bulk water and its phase transition.

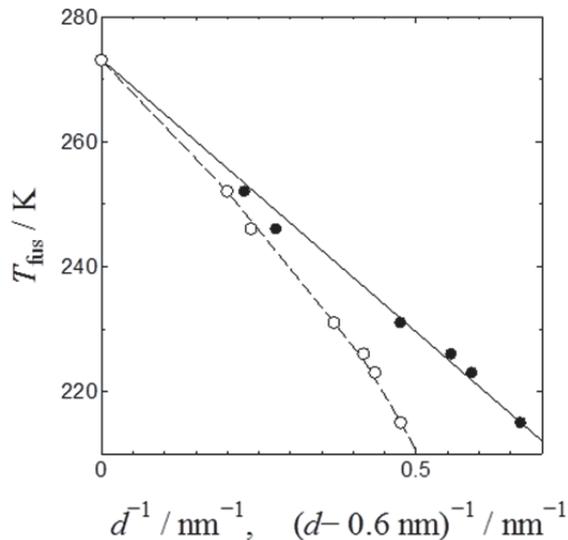


Fig.2 $T_{fus}S$ of water confined within pores of various pore diameters against inverse of pore diameter d^{-1} (○) and against inverse of effective pore diameter $d_{eff}^{-1} = (d - 0.6 \text{ nm})^{-1}$ (●).

下は直線的になる (Fig.2 の実線)。この界面水の存在は、熱的な緩和や誘電緩和によって観察できる。^{5,8,9)} 界面水は、細孔壁に強く吸着されているため、運動性が低いという意見もあるが、観測されたガラス転移温度 T_g は、110 K ほどであり、バルクの水で予想されているどのシナリオの T_g よりも低い。^{5,8,9)} これは、水分子の運動性に強く影響する水素結合の本数が、少ないからであると理解される。

水が、このような小さな細孔内で結晶化する際には立方晶氷 Ic 相が形成されているという報告がある。^{10,11)} Ic 相と Ih 相との熱力学的な差異は小さく、Fig.2 からは結晶相が特定の細孔径で入れ替わっても判断は難しい。¹¹⁾ また、細孔中での Ic 相の形成は、Ih 相との構造的な差異である積層欠陥の存在から説明されることもある。^{10,12)} この場合の Ic 相は、積層方向の秩序のない Ih 相として理解される。実際に、本研究で用いた細孔は数オングストローム程度の細孔径分布をもつが、その融解ピークが Ic 相、Ih 相それぞれ

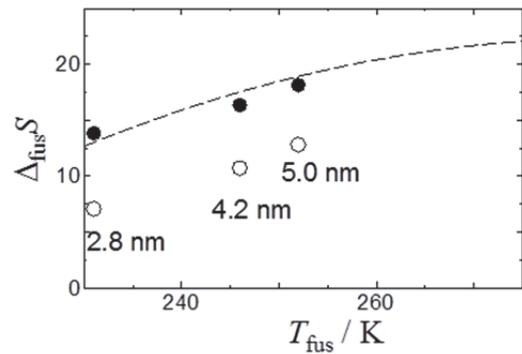


Fig.3 $\Delta_{fus}S$ of confined water (○) and the value corrected by multiplying by $(d/(d-0.8 \text{ nm}))^2$ (●) against the T_{fus} . Dashed line represents S_{conf} of bulk liquid water. Fig.1

の成分からなる 2 つのピークに分裂して観察されたことはなかった。両者が小さな細孔では明瞭に区別できないということを示唆している。

Fig.1 の融解ピークは、細孔径の減少とともに小さくなっている。これには 2 つの原因がある。一つは、融解したときの温度の低下による細孔内の水の配置エントロピー S_{conf} の低下である。もう一つは、界面水が存在するため、細孔内での結晶化成分が低下しているためである。 $\Delta_{fus}S$ の T_{fus} 依存性を Fig.3 に示す。融点は、Fig.2 のように細孔径に関係づけられる。Fig.3 中の破線は、エマルションの測定から予想されるバルク水の S_{conf} の温度依存性を加えたものである (氷の残余エントロピーは無視している)。¹³⁾ 界面水の厚みを 0.4 nm として、細孔内の水 1 mol あたりを見積もるために、 $(d/d_{eff})^2$ をかけて補正した値を Fig.3 に ● で示した。バルクの S_{conf} (破線) とほとんど等しくなることがわかる。 T_{fus} の d_{eff}^{-1} 依存性についてフィッティングしたときよりも、界面水の厚み l が大きくなっている。これは、吸着実験から BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法を用いて細孔径を決定するときには無視されたマイクロ孔の存在に起因することが予想される。¹⁴⁾ 細孔凝縮に関するケルビンの式を用いる BJH 法はメソ細孔 (細孔直径 2 ~ 50 nm) の評価を行うのに都合がよいが、同時に細孔直径が 2 nm 以下のマイクロ孔やメソ細孔壁面の凹凸を評価することはできない。このような小さな空間には、界面水が存在することが予想される。

ここで強調しておきたいことは、結晶・液体どちらも細孔封入により同程度 S の上昇が起きたということでもない限り、細孔水の $\Delta_{fus}S$ については細孔封入による界面効果・サイズ効果の影響があらわれないということである。したがって、界面水を除くと、細孔の内部の水はバルク水と同じような熱力学的な特徴を有していて、したがって同じような構造をとっていることになる。

5. シリカゲル細孔水の低温での熱容量挙動

細孔内の液体の水がバルクと同じような構造をとっているなら、その挙動はバルクの過冷却水の挙動を予見させるものである。通常、細孔壁の存在により結晶成長が阻害されるため、細孔中の溶媒が結晶化するには各細孔それぞれに結晶核が存在する必要がある。したがって、過冷却を示す結晶化・融解のヒステリシスは細孔封入により大きくなる。ところが、細孔径 2.1 nm の細孔中の水は 215 K に融解ピークを示すが、興味深いことに過冷却や潜熱が観察されない。^{3,7)} バルク水の均一核生成温度 T_H は 235 K 付近であると予想されている。¹⁵⁾ 均一核生成温度以下であれば、水は核生成、結晶成長という過程を経ずに結晶化するため、過

冷却が観測されない細孔水の挙動は均一核生成と関係する現象として理解される。

また、バルク水は $T_H (= 235 \text{ K})$ 以下では結晶化してしまうためその挙動は不明である。バルクと同じとみなせるエマルションを用いた実験では、温度の低下とともに C_p が上昇し、228 K で発散するかのような挙動を示すことが知られている。¹³⁾ このような振る舞いは、液体多形との関連が議論されている。¹⁶⁾ Fig.4 に細孔径 2.3 nm 以下の細孔中の水の断熱型熱量計を用いて測定した C_p を示す。 d の低下により T_{fus} が低下し、233 K 付近の液体の水の C_p が観察される。Fig.4 に示されるように細孔径 2.3 nm 以下の細孔水の C_p は 233 K 付近に凸部を形成する。この凸部は、細孔内が 233 K 付近でも氷のままである細孔径 2.8 nm 以上の細孔中では観察されない。したがって液体の水を示す現象である。また、この凸部はゆるやかで、潜熱も観察されない。つまり、1 次転移ではない。極大温度 T_{max} を d^{-1} に対してプロットしたものを Fig.5 に示す。○で示された T_{fus} と異なり、□で示された T_{max} は、細孔径にほとんど依存しないことがわかる。

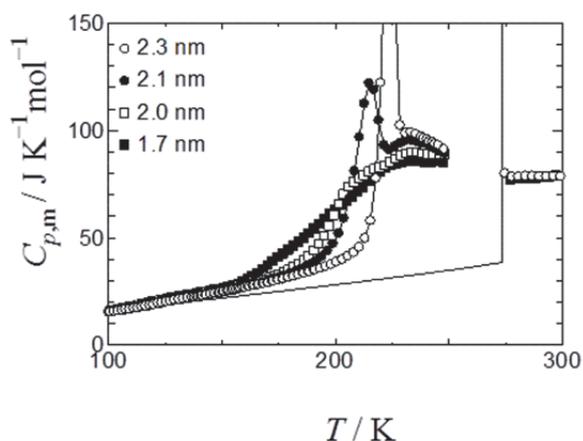


Fig.4 $C_{p,s}$ of water confined within pores of various pore diameters; 2.3 nm (○), 2.1 nm (●), 2.0 nm (□), 1.7 nm (■). Solid lines represent bulk water and its phase transition.

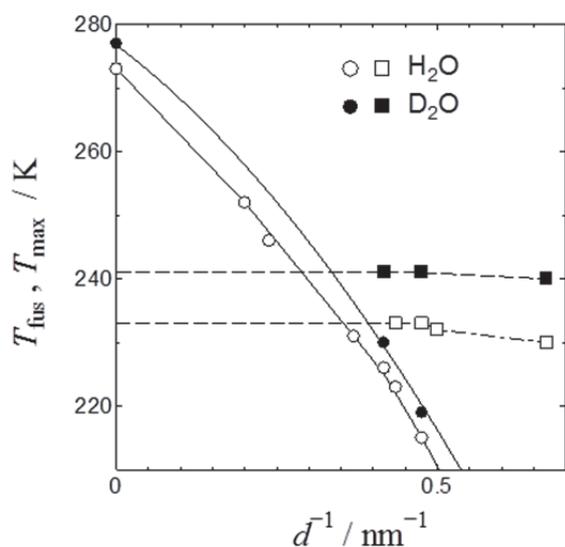


Fig.5 $T_{\text{fus}}S$ of confined ordinary water (○) and heavy water (●) and $T_{\text{max}}S$ of confined ordinary water (□) and heavy water (■) against the inverse of pore diameter d^{-1} , respectively. Lines are guides for eyes.

細孔内に封入した重水についても調査すると、同様に 241 K 付近に C_p の極大を示した。Fig.5 に、重水の T_{fus} を ■ で、 T_{max} を ● で示した。 T_{fus} への同位体効果はバルクや細孔中では、ほぼ一定の 4 K であるのに対し、 T_{max} への同位体効果はおよそ 8 K である。この 8 K という値は、エマルションで過去に調べられた C_p の発散挙動の同位体効果と同じ値である。¹⁷⁾ したがってこの極大がバルクの水が示す低温での C_p 異常と同じ起源の現象であり、実際のバルク水の C_p は T_H 以下で結晶化しなければ、このような緩やかな凸部を形成しているであろうことが予想される。この予想は、水の液体多形における第 2 臨界点仮説または、無特異点仮説と整合していて、それらとの関係性が議論されている。詳細はすでに熱測定誌 Vol.42, No.2 にて報告した。¹⁸⁾

前節でも触れたが、細孔内の液体の水ではバルクと同じような熱力学的な特性が保持されている。断熱法を用いた熱的な緩和実験では、細孔内が結晶化したときと同様に低温で界面水が形成されていることがわかっている。^{5,9)} これは、低温の水も、氷のような正四面体型の水素結合ネットワークを形成するためであると理解される。この氷のようなネットワーク構造の形成はおそらく水の均一核生成と関連していると予想される。

T_{max} が細孔径にほとんど依存していないことは、細孔内部の水の低温状態と界面水の間、高温状態と界面水との間の 2 つの界面自由エネルギーの差が小さいことを示している。ネットワークを組んでいる低温状態だけでなく高温状態でも、その構造は界面水と大きく異なっていることが示唆される。また、 C_p の凸部が、界面水の形成に対応する現象であったとしたら、この実験結果と異なり T_{max} は細孔径に依存して大きく変化することが予想される。

6. シリカゲル細孔内ベンゼンの結晶化・融解挙動

Fig.6 にシリカゲル細孔に封入したベンゼンの断熱型熱量計を用いて測定した C_p の融解ピークを示す。¹⁹⁾ ベンゼンでも同様に d の低下とともに融解ピークが低温側にシフトしている。本研究で観察された細孔径 3.3 nm の融解ピークの形状はブロードであり、ピークにおける C_p の値も低い。したがって、DSC 測定で融解ピークの存在に気付くのは困難である。しかし、細孔径 3.9 nm で観察された $\Delta_{\text{fus}}H = 1.69 \text{ kJ mol}^{-1}$ に対し細孔径 3.3 nm では 1.40 kJ mol^{-1} であり、 $\Delta_{\text{fus}}H$ は細孔径 3.3 nm と 3.9 nm とあまり変わらない。

Fig.7 にベンゼンの T_{fus} を d^{-1} に対してプロットしたものを示す。 d が小さくなると直線から逸脱する。また、融解ピークのブロードさは、 d の低下とともに広がる。特に細孔径 3.3 nm の融解ピークは低温側・高温側どちらにもピークの裾が広がっているのが特徴的である。そしてその温度幅は、細孔径分布の広がりから見積もられる温度幅を大きく超えている。このブロード化の理由はよくわかっていない。近年、細孔水の液体の熱容量の 230 K 付近の凸部の広がりをスケールリングによるサイズ効果から説明している報告がある。²¹⁾ 液-液相転移の議論を固-液 1 次相転移に応用できるかはわからないが、興味深い。ちなみに細孔水では、融解が 2 次転移的であるのに対しピーク幅はそれほど広がらない。細孔内のベンゼンの融解は、ブロード化しても潜熱が観察される 1 次転移である。

$\Delta_{\text{fus}}S$ を T_{fus} に対してプロットしたものを、Fig.8 に示す。横軸の T_{fus} は、Fig.7 の関係から細孔径逆数とほぼ比例関係にある。Fig.8 に挿入してある文献値 (○) は、MCM-41 や SBA-15 とは細孔形状の異なるホウケイ酸ガラスの一種 Controlled Porous Glass CPG のものである。⁴⁾ 特徴的なのは、 $\Delta_{\text{fus}}S$ の低下が、 T_{fus} がバルクのそれに近い領域、つまり数 nm の小さな細孔よりも数十ナノメートルという大きな

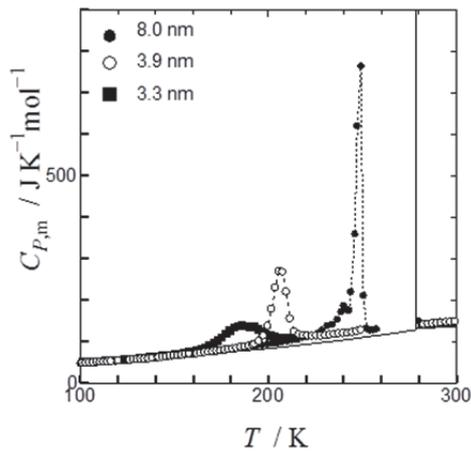


Fig.6 $C_{p,m}$ of benzene confined within pores of various pore diameters; 8.0 nm(●), 3.9 nm(○), 3.3 nm(■). Solid lines represent bulk benzene and its phase transition. Dashed lines are guides for eyes.

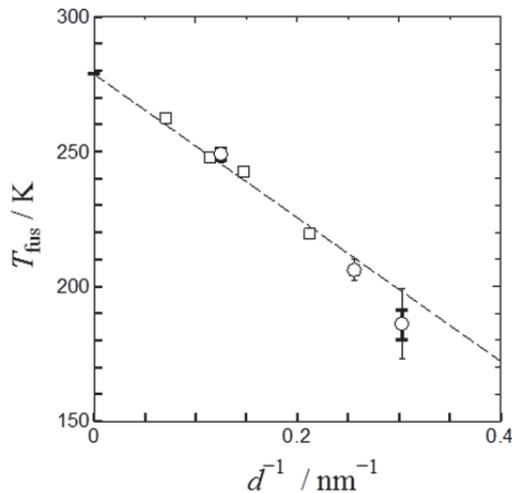


Fig.7 T_{fus} of benzene confined within pores of various pore diameters in this study (○) and recent study (□)²⁰⁾ against d^{-1} . Thick and slight error bars represent observed the peak-width at half maximum of the fusion peak and the value estimated from pore-diameter distribution, respectively. Dashed line represents linearity of T_{fus} when $d > 5$ nm.

細孔で顕著に認められることである。このような挙動は、細孔水のような界面の不凍結層では説明できない。なぜなら、数十ナノメートルの細孔内で顕著な $\Delta_{\text{fus}}S$ の低下を引き起こすような界面の厚みを仮定すると、細孔径 3.3 nm で結晶化することは不可能である。このような $\Delta_{\text{fus}}S$ の低下を引き起こす主要因としては、液体相の S_{conf} の低下あるいは結晶相の欠陥の大幅な増大などが考えられる。それらが、数十ナノメートルという比較的大きな空間で起きていることが示唆される。したがって、細孔水のように t をパラメータにして、(1)式に従うようにフィッティングすることは妥当ではない。細孔水と異なり、(1)式で示される直線性から小さな細孔で逸脱するのは $\Delta_{\text{fus}}S$ や $\Delta\gamma_{s-1}$ の細孔封入による変化が原因である。 $\Delta\gamma_{s-1}$ は、フィッティングパラメータであり、界面効果だけでなくサイズ効果に関する情報も含まれている。 $\Delta_{\text{fus}}S$ は、結晶化していない非晶質部分の割合に依存してしまうため、直接測定することはできない。そこで、細孔内のベンゼンの凝固点降下度から結晶化成分について

のモル融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}}S_m$ を見積もった。²²⁾ 用いたのは SBA-15 で、見積もった値は細孔径 13.6 nm ($T_{\text{fus}} = 261.4$ K) で $\Delta_{\text{fus}}S_m = 14.0$ J K⁻¹、細孔径 10.6 nm ($T_{\text{fus}} = 253.0$ K) で $\Delta_{\text{fus}}S_m = 10.2$ J K⁻¹ であり、**Fig.8** に示した熱測定で観測した値の内挿と大きく変わらない。つまり、非晶質の割合はそれほど多くないということになる。より詳細な $\Delta_{\text{fus}}S_m$ がわかれば、 $\Delta\gamma_{s-1}$ についても議論することが可能となるだろう。

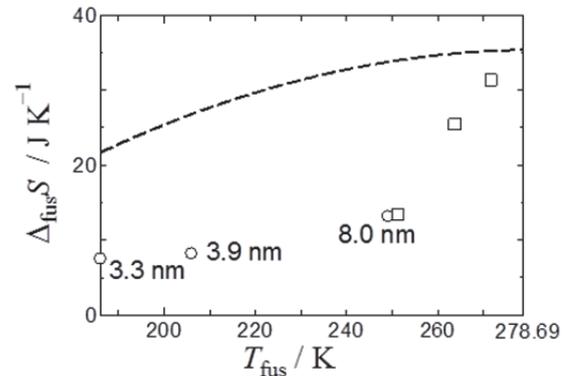


Fig.8 $\Delta_{\text{fus}}S$ of benzene confined within pores of various pore diameters in this study (○) and recent study (CPG:□)⁴⁾ against T_{fus} . Dashed line represents extrapolation of S_{conf} of bulk liquid benzene.

7. シリカゲル細孔内ベンゼン液体の低温熱容量挙動

一般的に数分子サイズに匹敵するような小さな細孔に封入した液体は、結晶化せず液体相のまま低温まで存在できるようになる。このような挙動は多くの溶媒で観察されていて、その結果、 T_g でガラス転移が観察される。ガラス転移では、液体の分子再配置運動が凍結するため、再配置運動に依存している C_p の配置の寄与が凍結される。したがって、主に配置の寄与の分だけ C_p の跳びが観察される。しかし、運動が凍結したかどうかは測定のタイムスケールによって変わってしまうため、 T_g 直下で長時間保持したり、極端に遅い速度で冷却したりした場合、運動が凍結するのが T_g より低温となる。その結果、ガラスのエントルピー ΔH はガラスの形成過程に強く依存する。つまり、測定される C_p は冷却過程に依存してヒステリシスが生じる。²³⁾

ベンゼンは、細孔径 2.9 nm 以下で融解ピークを示さなくなる。**Fig.9** に、断熱型熱量計で測定した細孔径 2.9 nm の細孔内のベンゼンの C_p の冷却速度依存性を示す。²⁴⁾ それぞれ、 -2 K min⁻¹ と -20 mK min⁻¹ である。150 K 付近に C_p の跳びが観察される。その跳びでは、冷却速度に依存したヒステリシスがほとんど観測されなかった。

冷却速度が 100 倍以上異なるとき、凍結する際の緩和時間 τ も 100 倍変わると仮定する。150 K で $\tau = 10^3$ sec の緩和が $\tau = 10^5$ sec に達するのは $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/RT)$ として $\tau_0 = 10^{-14}$ sec と仮定すると、134 K である。 C_p の跳びが明瞭にあり、凍結温度が 16 K も変わるとすれば、当然 C_p の温度依存性に大きなヒステリシスが存在するはずである。しかし、**Fig.9** ではそのようなものは観察されなかった。このような冷却速度に依存しない C_p の挙動は、系の平衡状態における挙動である。つまりこの現象は、平衡状態から非平衡状態になるガラス転移のような動的な分子配置運動の凍結ではない。この現象は、もっとも安定な構造をとる平衡状態において、その構造が温度に依存せず一定になる静的な分子配置の秩序化である。この秩序化では C_p 曲線は連続的であ

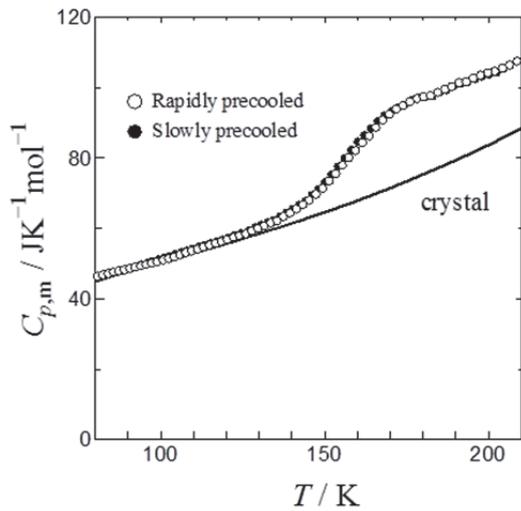


Fig.9 $C_{p,s}$ of benzene confined within 2.9 nm pore-diameter pores of rapidly cooled ($= -2 \text{ K min}^{-1}$; \circ) and slowly cooled sample ($= -20 \text{ mK min}^{-1}$; \bullet) in pre-measurement cooling processes, respectively. Solid line represents the C_p curve of bulk crystalline benzene.

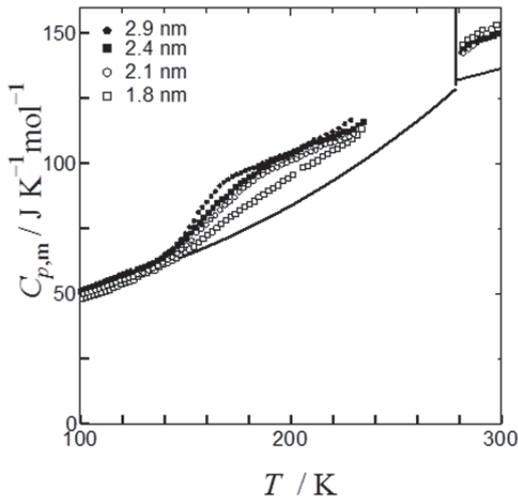


Fig.10 $C_{p,s}$ of benzene confined within various pore-diameter pores; 2.9 nm (\bullet), 2.4 nm (\blacksquare), 2.1 nm (\circ), 1.8 nm (\square), respectively. Solid line represents C_p of bulk benzene and its phase transition.

り、転移ではないか、あるいは高次の転移となる。

C_p が低温の平衡状態で結晶と同じになるということは、 C_p の分子配置の寄与がゼロになるということであり、分子配置がそれ以上の低温で変化しない、つまり、基底状態をとっているということになる。液体の基底状態は、その残余エントロピーの値やそこへ達する際の相転移の存在が今も議論されている未解決の研究対象である。²⁵⁾そのような特殊な状況が、なぜ観察されたかということについて以下で考察する。

水と違って、ベンゼンでは細孔封入によりその熱力学的な性質がバルクと大きく変わっている。前節で細孔内のベンゼンの融解熱の低下について紹介したときに液体相の S_{conf} の低下について触れた。**Fig.10** に示した細孔内の液相ベンゼンの C_p では d の低下にとまない、液体相の C_p の配置の寄与が小さくなっている。このような挙動は、細孔封入による S_{conf} の低下として理解される。**Fig.11** に、細孔内

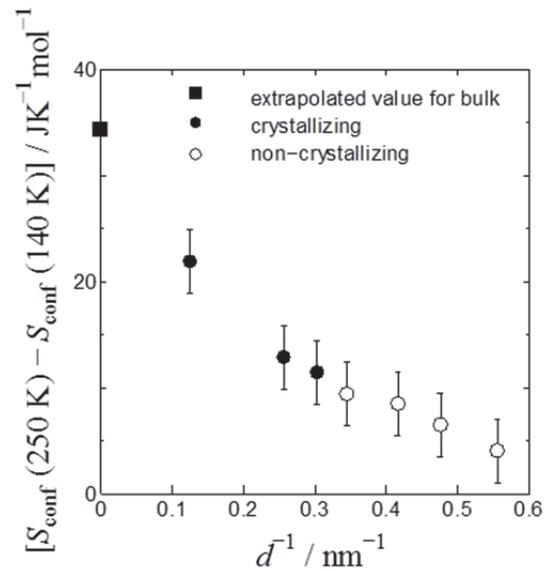


Fig.11 ΔS_{conf} between 140 K and 250 K of benzene confined within various pore-diameter pores ($d > 3.3 \text{ nm}$; \bullet , $d < 2.9 \text{ nm}$; \circ) and the extrapolated S_{conf} value for bulk liquid benzene at 250 K (\blacksquare).

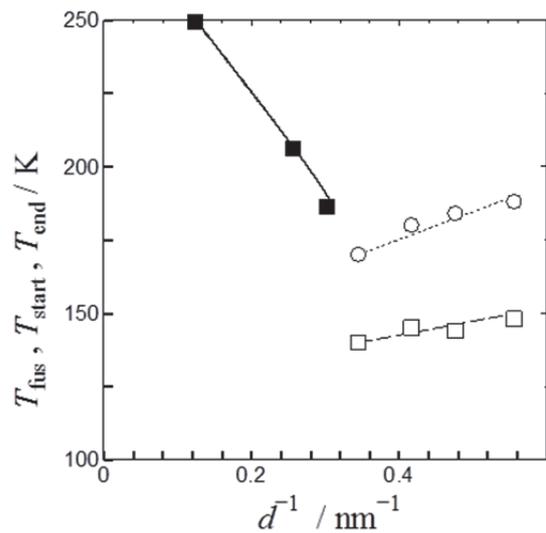


Fig.12 Characteristic temperatures of confined benzene, T_{fus} (\blacksquare), T_{start} (\square), T_{end} (\circ), respectively. Lines are guides for eyes.

のベンゼンの 140 K から 250 K の温度範囲での S_{conf} の変化を示す。内部が結晶化した細孔径 3.3 nm 以上と内部が結晶化していない 2.9 nm 以下が連続的につながっている。このような挙動は、細孔内の液体ベンゼンについて細孔径の低下にとまない連続的な S_{conf} の低下が起きていることを示唆している。ちなみに細孔への封入による S_{conf} の低下は表面科学の分野では、その吸着温度についてのみであるが、すでによく知られた事柄であることを強調しておく。²⁶⁾細孔内の吸着媒について、平衡状態における吸着熱から吸着エントロピーを見積もると、バルクの気相-液相間のエントロピー差に比べて比較的大きな値が観察される。

S_{conf} の低下は、励起状態を不安定化するため、秩序化を促進すると予想される。**Fig.12** に細孔内のベンゼンで観測された C_p の跳びの開始温度 T_{start} と終了温度 T_{end} の d^{-1} 依存性を示す。細孔径が低下すると S_{conf} が低下し、それにとまない秩序化する温度が上昇することがわかる。ベンゼンの

バルクの T_g は結晶化するため明らかではないが、エマルジョンを用いた T_g の予測値が $T_g = 118 \text{ K}$ 程度であり、 C_p の跳びよりもずっと低温にある。²⁷⁾

通常の細孔に封入された液体ではガラス化の報告はあるが、ベンゼンのような静的な秩序化の報告はこれまでない。おそらくベンゼンの単純な分子構造が配置の秩序化に有利に働いていると考えられる。通常、そのような物質は結晶化しやすいため過冷却状態の探索には適さないが、細孔に封入すればその問題は解決される。過去にトルエンで似たような実験が Morineu らによってなされている。²⁸⁾ トルエンの場合、ベンゼンより秩序化する温度が低いため、 $T_g (= 117 \text{ K})$ と競合している。²⁹⁾

実は、細孔水の C_p 曲線も凸部より低温で急激に低下している。この急激な低下はベンゼンの場合と同じようにガラス転移だけでは説明できない。³⁰⁾ このことは低温相がかなり秩序だった構造（正四面体水素結合ネットワーク）を形成していて、基底状態に近いことを意味している。水の場合は、細孔封入による S_{conf} の低下が認められていないことを考慮すると、水素結合という強い分子間相互作用が原因と考えられる。

細孔内とはいえ、液体の基底状態を観察できたのは興味深い。次は、『その構造がどのようなものか』という研究になる。構造的な研究はもちろん、熱力学的な研究によってそれを明らかにしたいと考えている。細孔径依存性の調査は、バルクの挙動を予測可能にするかもしれない。特に熱力学第3法則の液体への適用に関しては、著者は『系が極低温でもっとも ΔH の低い状態をとるだけで、基底状態の S がゼロになるかどうかは関係ない』と考えているが、著者のまわりの意見は一致していない。どのような結果になっても大変興味深いことには変わりはない。

8. おわりに

今回、シリカゲル細孔内の水とベンゼンの熱的挙動について紹介した。結晶化・融解挙動や細孔封入による熱力学的性質の変化では両者が対照的であった。水は強い水素結合の存在により、界面水と細孔内部が相分離することで界面効果を排除しているのに対し、ベンゼンでは細孔に封じた影響を強く受けている。一方、細孔内の液体相の低温での挙動としては、水は低温で液-液相転移に関連した水素結合ネットワークの発達という秩序化を示し、ベンゼンは低温で分子配置の基底状態をとる。両者に共通しているのは、単純な分子構造という秩序化のしやすさと低温での良好な分子の運動性である。前者は T_{fus} の高さ、後者は T_g の低さ（どちらも結晶化するためバルクの T_g は不明であるが）に関連する。他の液体でも、そのような特徴があればガラス化するよりも高温で秩序化することが可能となるだろう。特に水以外では、ベンゼンのように細孔封入による S_{conf} の低下という秩序化を促進する要因も存在すると期待される。

謝 辞

今回、奨励賞受賞の栄誉を賜り大変光栄に思います。日本熱測定学会の城所俊一会長はじめ会員の皆さまに御礼申し上げます。

本研究は、東工大在学時からその後の博士研究員時代にかけての研究です。それぞれの研究室での指導教員である小國正晴名誉教授（東工大）、山室修教授（東大）、藤森裕基教授（日大）、中野元裕教授（阪大）に感謝申し上げます。また、本研究の共同研究者である同僚の皆さま、諸先輩方、諸先生方にも謹んで感謝申し上げます。特に、学生時代細孔水の研究で著者を導いていただいた丸山智史氏、菅家康

弘氏、渡辺啓介氏にはあらためて感謝させていただきます。

文 献

- 1) S. Namba, A. Mochizuki, and M. Kito, *Chem. Lett.* **7**, 569-570 (1998).
- 2) D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, 1998 *Science* **279**, 548-52 (1998).
- 3) S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, and T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3223-3231 (2006).
- 4) C. L. Jackson and G. B. McKenna, *J. Chem. Phys.* **93**, 9002-9011 (1990).
- 5) M. Oguni, S. Maruyama, K. Wakabayashi, and A. Nagoe, *Chem. Asian. J.* **2**, 514-520 (2007).
- 6) K. Watanabe, A. Nagoe, and M. Oguni, *Curr. Inorg. Chem.* **4**, 167-179 (2014).
- 7) A. Nagoe, Y. Kanke, M. Oguni, and S. Namba: *J. Phys. Chem. B* **114**, 13940-13943 (2010).
- 8) J. Banys, M. Kinka, J. Macutkevicius, G. Völkel, W. Böhlmann, V. Umamaheswari, M. Hartmann, and A. Pöpl, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 2843-2857 (2005).
- 9) M. Oguni, Y. Kanke, A. Nagoe, and S. Namba: *J. Phys. Chem. B* **115**, 14023-14029 (2011).
- 10) K. Morishige and H. Uematsu, *J. Chem. Phys.* **122**, 044711/1-044711/4 (2005).
- 11) G. P. Johari, *J. Chem. Phys.* **122**, 194504/1-194504/5 (2005)
- 12) W. F. Kuhs, C. Sippel, A. Falenty, and T. C. Hansen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 21259-21264 (2012).
- 13) C. A. Angell, M. Oguni, and W. J. Sichina, *J. Phys. Chem.* **86**, 998-1002 (1982).
- 14) E. P. Barrett, L. F. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373-380 (1951).
- 15) H. Kanno, R. J. Speedy, and C. A. Angell, *Science* **189**, 880-881 (1975).
- 16) O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **392**, 164-168 (1998)
- 17) D. H. Rasmussen and A. P. MacKenzie, *J. Chem. Phys.* **59**, 5003-5013 (1973).
- 18) 名越篤史, 小國正晴, 熱測定 **42**, 54-61 (2015)
- 19) A. Nagoe, M. Oguni, and H. Fujimori, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 105101 (2015).
- 20) G. Dosseh, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *J. Phys. Chem. B* **107**, 6445-53 (2003).
- 21) C. E. Bertrand and M. A. Anisimov, *J. Phys. Chem. B* **115**, 14099-14111 (2011).
- 22) Y. Ito, T. Miyaoka, N. Tomita, T. Yoshimi, A. Nagoe, T. Sugimoto, T. Takemura, and H. Fujimori, (to be submitted).
- 23) C. A. Angell, *Chem. Rev.* **102**, 2627-49 (2002).
- 24) A. Nagoe, M. Oguni, and H. Fujimori, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 455103/1-455103/10 (2015).
- 25) M. Ozawa, W. Kob, A. Ikeda, and K. Miyazaki, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 6914-6919 (2015).
- 26) K. Nakai, M. Yoshida, J. Sonoda, Y. Nakada, M. Hakuman, and H. Naono, *J. Colloid Interface Sci.* **351**, 507-514 (2010).
- 27) J. Dubochet, M. Adrian, J. Teixeira, C. M. Alba, R. K. Kadiyala, D. R. MacFarlane, and C. A. Angell, *J. Phys. Chem.* **88**, 6727-6732 (1984).
- 28) D. Morineau, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *J. Chem. Phys.* **117**, 8966-8971 (2002).
- 29) O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1605-1609 (1998).
- 30) G. P. Johari, *J. Chem. Phys.* **130**, 124518/1-124518/6 (2009).