

解 説

# 多孔性シリカおよび高分子ゲルに閉じ込められた水の熱的性質・構造・ダイナミクス

吉田 亨次, 山口 敏男

福岡大学 理学部

(受取日: 2022年3月23日, 受理日: 2022年5月6日)

## Thermal Behavior, Structure, and Dynamics of Water Confined in Mesoporous Silica Glass and Polymer Gel

Koji Yoshida and Toshio Yamaguchi

Faculty of Science, Fukuoka University

(Received Mar. 23, 2022; Accepted May 6, 2022)

The properties of water confined in porous materials are different from those of the bulk due to the confinement effect and the interaction with the pore wall of the material. The thermal behavior, structure, and dynamics of water confined in mesoporous silica (MCM-41) and polymer gel (Sephadex G15) were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray scattering, and neutron scattering, respectively. Water confined in MCM-41 with a pore diameter of 21 Å does not freeze even when it is cooled to 180 K. However, the tetrahedral-like network structure of water (ice-like structure) is developed at a low temperature. Furthermore, confined water strongly interacts with the hydrophilic surface of MCM-41 pore. The dynamics of the unfrozen water shows a crossover from non-Arrhenius type behavior to Arrhenius type one, implying a liquid-liquid phase transition. Sephadex G15 has a wide pore size distribution unlike MCM-41. Hence, there are three states of water in the polymer gel: free water, freezable bound water, and unfrozen water. Water molecules in G15 gels are more strongly bound to the hydroxyl groups of the gel matrix compared with the case of the porous silica.

Keywords: confined water, mesoporous silica glass, polymer gel, X-ray scattering, neutron scattering

### 1. はじめに

細孔内に閉じ込められた液体は様々な分野で利用されている。例えば、液体クロマトグラフィーに代表される細孔特性を利用した分離精製技術は合成化学、分析化学、薬学の分野では不可欠のものとなっている。近年では、細孔内溶液の固液相転移を利用した蓄熱材料としての用途に関心が持たれている。細孔内の液体の性質はバルクとは異なり、その性質を分子論的に理解するための研究が進められている。<sup>1,2)</sup>

細孔材料としては、多孔性シリカやゼオライトなど硬い細孔壁を持つものと高分子材料など柔らかい細孔壁を持つものに大きく分けられる。多孔性シリカは細孔サイズが制御された材料を容易に合成できる利点があり、近年、広く用いられている。多孔性シリカの代表であるMCM-41, SBAなどはミセルや両親媒性高分子を細孔の鋳型として合成される。これらは鋳型のモルフォロジー制御によって細孔サイズや方向などを自在に制御できる。一方、柔らかい壁を持つ高分子細孔材料では細孔水の量に応じて細孔空間が変化するため、細孔内液体の挙動は複雑である。しかし、様々な機能性を持った高分子ゲルが開発されており、食品、医療材料、工業製品、農業用途など応用範囲は非常に広い。

細孔内の水は均一ではなく、細孔壁ごく近傍の水は低温にしても凍結しない水である。細孔壁から十分に離れるとバルクの性質に近づくとと思われるが、どの程度離れるとバルク水とみなせるかはまだ明らかになっていない。近年、数百ナノメートルの空間に閉じ込められた水の構造について明らかにされた。<sup>3)</sup> そのような比較的大きな空間においても粘性率やプロトン移動度、拡散係数などがバルクとは異なっている。また、親水性表面に直接結合している水は低温でも凍らず、不凍水として知られている。不凍水とバルク類似水の間にある水は中間水と定義される。中間水は生体分子の表面にも見られ、生体分子と生体適合材料との結合において重要な役割を果たしていると考えられる。中間水の性質を理解し、その状態を制御することにより、生体適合材料の開発を推進する試みがなされている。<sup>4)</sup>

水は4°Cで最大密度をとるなど、他の多くの液体とは異なる性質を持つ。この原因としては、水素結合が正四面体状に発達した氷類似構造の水(低密度水)と水素結合が一部切断された水(高密度水)の二種類の水の混合物であるというモデルが提唱されている。高密度アモルファス氷と低密度アモルファス氷が相転移を示すことが明らかにされ、高密度水と低密度水の相転移が示唆された。<sup>5,6)</sup> しかし、液相転移が生じると考えられる温度・圧力では、氷が生成

し、実験的証明はなされていない。一方、細孔内では低温で氷形成が妨げられるため、低温における水の性質を明らかにする上で細孔水は興味深い研究対象である。

本研究では、細孔水の熱的性質のみならず、X線や中性子を利用し、細孔水の構造や運動についても明らかにした。X線や物性研究に使用される中性子線は波長が原子間スケールに相当し、試料からの散乱を測定することにより、構成原子の構造に関する情報が得られる。特に、波長が数Åの中性子はエネルギーが赤外領域に相当し、入射中性子と散乱中性子のエネルギー差を測定する中性子弾性散乱から分子の並進や回転運動を調べることができる。<sup>7)</sup>

本原稿では、(1) 不凍水ならびに (2) 凍結性中間水のキャラクターゼーションを目的として、熱測定ならびにX線・中性子散乱測定を用いて細孔水を研究した例を紹介する。(1) については水の異常性の解明につながり、(2) についてはタンパク質や生体適合高分子などの生体関連分野における水の役割についての基礎的な知見を与えると考えられる。

## 2. 多孔性シリカ内の水の熱的性質・構造・ダイナミクス

### 2.1 多孔性シリカ内の水の熱的性質

様々な細孔サイズを持つMCM-41およびSBA-15中に水を閉じ込め、DSC測定を行った。凝固点は冷却速度が増加するにつれて、やや低温側に移動した。一方、融解点は加熱速度(0.5~7K min<sup>-1</sup>まで変化)には依存しなかった。Fig.1には細孔サイズの違いによる細孔水の融点および凝固点を示した。図中の「C22」~「C10」はMCM-41やSBA-15を鋳型合成するのに用いる界面活性剤のアルキル基の炭素数を示し、その横に書かれている数値は細孔径(nm)である。炭素数が大きくなると細孔サイズは大きくなる。細孔サイズの減少に伴い、凝固点と融点の差は小さくなった。また、

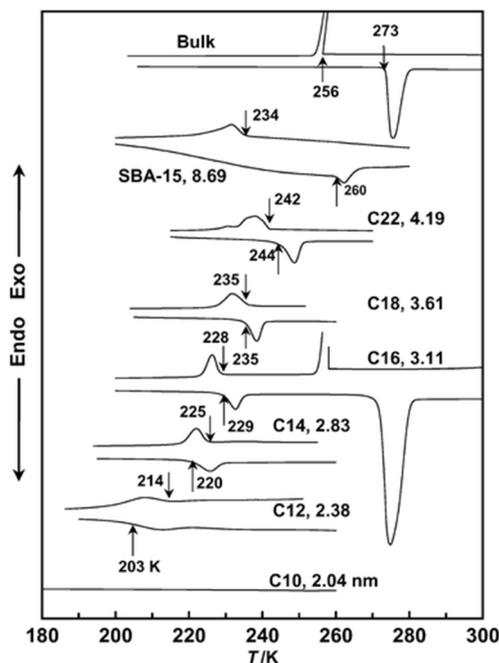


Fig.1 DSC curves of water confined in MCM-41 and SBA-15 with various pore diameters.<sup>8)</sup>

凝固・融解に伴うピークは低温側にシフトし、ピーク幅は広く、面積は小さくなった。つまり、細孔水では液体水と氷の相転移が明確ではなく、ガラス化しやすいと言える。ガラス転移を生じる物質では、加熱過程で結晶化による発熱が見られるが、細孔水では観測されなかった。過冷却水から半径  $r$  の球状の氷核ができる際の活性化自由エネルギーの考察<sup>9)</sup>から、表面自由エネルギー  $\sigma$  を巨視的な氷/水界面の値と同じと仮定すると氷核の臨界半径  $r^*$  は約 2.2 nm である。実際に、MCM-41 C10 (細孔径 2.04 nm) ではピークが観測されずに、180 K まで冷却しても氷形成が見られない。

### 2.2 多孔性シリカ内の水の構造

X線散乱によりMCM-41中に細孔水の構造を調べるためには、MCM-41からの散乱を差し引く必要がある。X線は電子により散乱されるので、単位体積当たりの電子数は水分子よりMCM-41の成分である非晶質SiO<sub>2</sub>の方が圧倒的に高い。そのため、以下のような測定操作を行った。石英ガラス毛细管内に乾燥させたMCM-41を封入し、蒸気圧を調整した水蒸気を導入することにより、水吸着試料を作製する。そして、X線回折を測定した後に毛细管内を真空排気することにより、乾燥試料を測定した。このようにX線の照射位置を変更せずに *in-situ* 測定を実施することにより、精度よく細孔水の散乱曲線が得られる。

Fig.2にMCM-41 C14内の細孔水の動径分布関数を示した。比較のために、バルク水のものも示した。298 Kにおける破線は個々の原子間相互作用で、(1) H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O (2.81 Å), (2) H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O (3.34 Å), (3) H<sub>2</sub>O-Si (3.92 Å), (4) H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O (4.35 Å), (5) H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O (4.94 Å)と帰属された。バルク水では2.85 Å (第1配位圏), 4.0 Å, 4.6 Å, (以上, 第2配位圏) 6.8 Å (第3配位圏)のピークが見られる。細孔水においても同様なピークが確認されたが、第3配位圏のピークが小さい。これは水の四面体構造が大きく歪んでいることを示

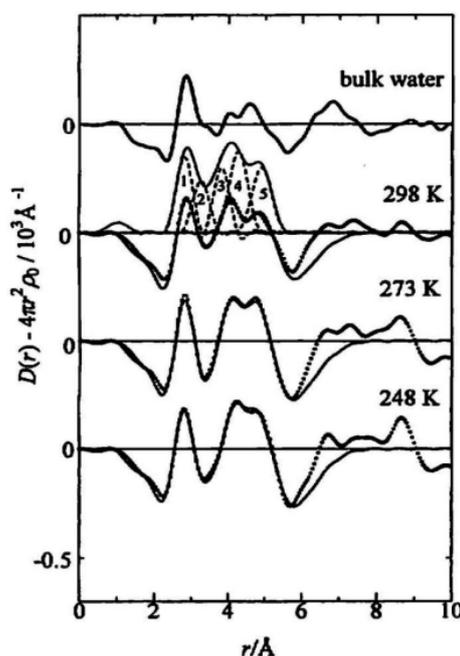
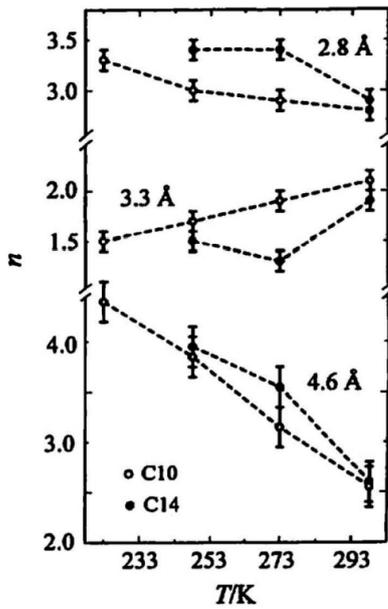


Fig.2 Differential radial distribution function of water confined in MCM-41 C14 (2.83 Å).<sup>10)</sup>



**Fig.3** Temperature dependence of coordination number of the water-water interactions for water confined in MCM-41 C10 (2.04 Å) and C14 (2.83 Å)<sup>10)</sup>

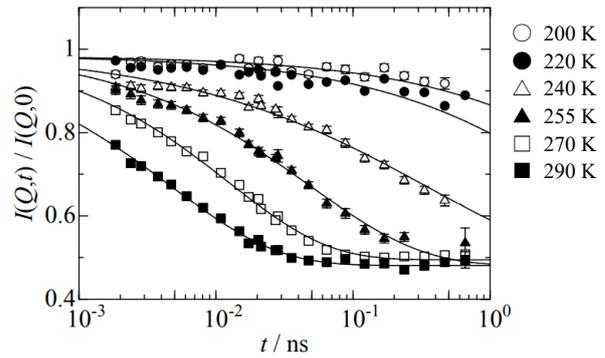
唆している。温度の低下とともにこれらのピークは増加し、氷形成が起こらないにもかかわらず、水の構造性は強化されていることが明らかになった。

細孔径の異なる MCM-41 C10 と C14 中の水について、水の四面体構造に特徴的な 2.8 Å と 4.6 Å ピークの配位数の温度依存性を **Fig.3** に示した。温度低下とともにこれらの相互作用数は増加する。一方、3.3 Å のピークは水素結合していない水分子の配位数であり、温度の低下とともにその値は減少した。これらの結果は、温度が低下するにつれて、細孔中で水素結合が強化され、細孔水の四面体構造が部分的に形成されることを示している。

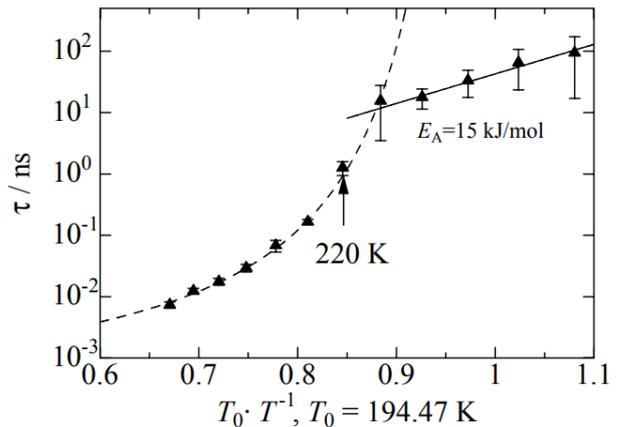
### 2.3 多孔性シリカ内の水のダイナミクス

中性子非弾性散乱の測定から細孔水の並進や回転運動についての情報を得ることができる。前項の散乱実験と異なり、MCM-41 を構成する原子の運動は中性子準弾性散乱装置で観測される時間スケールよりも遅いため、弾性散乱として検出される。そのため、準弾性成分は細孔水の運動によるものと近似できる。

前節で見たように細孔内での水の構造は歪んでいることから、水分子同士の水素結合が直線状態から曲げられている。そのため、細孔水の運動性はバルク水よりも高まることが予想される。しかしながら、298 K における並進拡散係数  $D_{\text{Trans}}$  の値はバルク水の値 ( $23.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) の 0.47 倍 (C10) と 0.63 倍 (C14) である。細孔壁にあるシラノール基との水分子の水素結合により、運動性が低下していると考えられる。



**Fig.4** Intermediate scattering functions for water confined in MCM-41 C10 at  $Q=17 \text{ nm}^{-1}$ <sup>15)</sup>



**Fig.5** Temperature dependence of the relaxation time of water confined in MCM-41 C10.<sup>17)</sup>

**Table 1** に細孔水の並進拡散係数、平均滞在時間、回転相関時間の平均の活性化エネルギーを示した。MCM-41 中の水の並進運動及び回転運動の活性化エネルギーはともにバルクの値よりも高い。これは、並進運動のみならず回転運動も MCM-41 表面のシラノール基 (水酸基) との強い水素結合により抑制されていると考えられる。MCM-41 に比べて、より疎水的な細孔壁を持つメソポーラス有機シリカ Ph-PMO 中の水はバルク水よりも小さな活性化エネルギーを示す。細孔水のダイナミクスは細孔表面の性質に大きく影響を受けることが明らかになった。

冒頭で論じた水の液液転移を調べるためには、低温での不凍水の性質を明らかにする必要がある。不凍水は温度の低下とともに急速に運動が遅くなり、ガラス化すると予測される。中性子散乱でそのような遅い運動を観測するためには、分光器のエネルギー分解能をより高くする必要がある。しかし、エネルギー分解能を上げるために入射中性子のエネルギー分布を狭くすると中性子強度が減少するという欠点がある。中性子スピンエコー法<sup>16)</sup>を用いると中性子ス

**Table 1** Activation energy,  $E_a$ , obtained from Arrhenius plots of translational diffusion coefficients,  $D_{\text{trans}}$ , residence time,  $\tau_0$ , and rotational correlation time,  $\tau_1$ , for water molecules confined in MCM-41 and Ph-PMO, and bulk water.<sup>11)</sup>

	$E_a(D_{\text{trans}})/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_a(\tau_0)/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_a(\tau_1)/\text{kJ mol}^{-1}$	Refs
MCM-41 C14	21.6	28.7	15.6	12
Ph-PMO	$17.2 \pm 0.9$	$20.0 \pm 1.8$	$13.0 \pm 1.0$	13
Bulk	$17.9 \pm 0.9$	$25.9 \pm 1.8$	$13.5 \pm 0.8$	14

ピンの位相を測定することにより、中性子強度を落とさずに高エネルギー分解能測定が実現できる。

**Fig.4** に中性子スピネコー法により測定された室温から 200 K までの細孔水 (不凍水) の中間散乱関数を示した。220 K 以下の低温でも中間散乱関数の減少が見られ、ナノ秒程度の水分子の運動が検出された。散乱測定より氷形成を生じないことが知られていたが、それはガラス状態ではなく液体状態であることが明確になった。

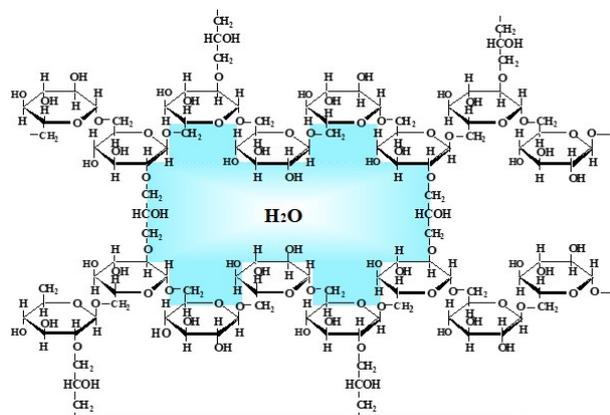
**Fig.5** に中間散乱関数の減衰定数 (緩和時間) のアレニウスプロットを示した。高温側では Vogel-Fulcher-Tammann 式でよく表され、fragile 液体の挙動を示した。220 K を境に低温側ではアレニウス型の strong 液体の特徴を示した。この細孔内の不凍水で観測されたクロスオーバーは高密度水と低密度水の液液相転移が存在するとする第 2 臨界点仮説の観点から興味深い。しかし、細孔水内部は不均一であり (細孔壁付近と細孔中心部では水の状態が異なる)、一方、X 線散乱や中性子散乱では細孔内の平均の情報しか得られないということを考慮すると細孔水とバルクを同一視することはできない。閉じ込め水は多孔性材料や後述の高分子ゲル内だけでなく、高濃度のイオン液体中でも見られる。これら制限空間の水の知見の積み重ねが水の異常性の解明につながることを期待したい。

### 3. 高分子ゲル Sephadex G15 中の水の熱的性質・構造・ダイナミクス

#### 3.1 高分子ゲル中の水の熱的性質

高分子ゲル Sephadex G15 は D-グルコースの重合体であるデキストランが架橋されて 3 次元網目構造を形成したものである。主鎖にデキストラン骨格を持ち、側鎖は水酸基である。Sephadex とは **S**eparation **P**harmacia **d**extran の略である。Sephadex G15 のイメージ構造を **Fig.6** に示す。Sephadex G15 は Amersham Biosciences Corp. 社 (lot No. 288486) から購入した。Sephadex G15 はゲルろ過、イオン交換、アフィニティークロマトグラフィー用のベースマトリックスとして広く使用されている。G15 ゲルは高分子マトリックス中に様々な大きさの制限空間が存在している。乾燥ゲル 1 g あたりの水の質量 (g) を  $h$  と定義する。 $h=0.29\sim 1.29$  で G15 ゲル中に吸着された水の DSC 測定を行った。 $h$  が減少すると、融解ピークはブロードになり、氷の融解温度は低温側にシフトした。このことは、G15 細孔中に異なる状態の水が複数存在していることを示唆している。

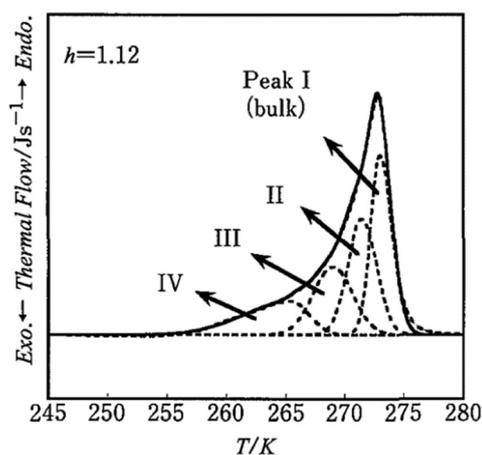
異なる状態の水がいくつあるかを仮定して、一つの DSC ピークをその数で分離すると、それぞれの状態にある水の融解ピークが得られる。**Fig.7** は、 $h = 1.12$  の試料に対する



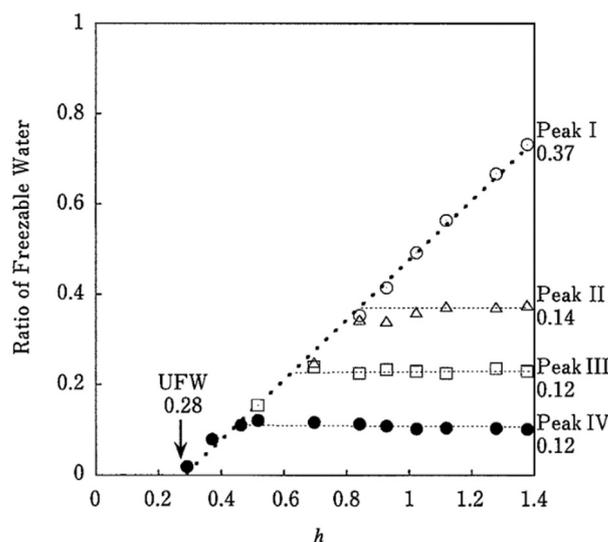
**Fig.6** Schematic representation of Sephadex G-type gels.<sup>18)</sup>

DSC 曲線のピーク分離の結果を示す。DSC ピークは非対称であるため、双方向ガウス関数 (中心ピークの左右で幅が異なる) をフィッティング関数を用いた。最も高い融解温度をもつ成分 I は自由水 (バルク水) に対応する。成分 (II, III, および IV) は、3 種類の凍結性結合水 (Freezable Bound Water: FBW) に対応する。これらの凍結性結合水の存在は、さまざまな細孔サイズを持つ G15 ゲル中の網目構造と水分子との結合状態の違いを示していると考えられる。水分子とゲルマトリックスとの相互作用が強くなるほど、融解温度は低下する。

DSC 曲線のピーク分離後の各ピーク面積からそれぞれの水の量を求めた。**Fig.8** は、自由水 I、凍結性結合水 II, III および IV の量を  $h$  の関数として表している。自由水の量は加えた水の全量が減少するにつれて減少する。自由水がなくなると、凍結性結合水 II が減少し始める。凍結性結合水の量は自由水がなくなるまで変化しない。 $h$  がさらに減少し、凍結性結合水 II がなくなると凍結性結合水 III が減少する。凍結性結合水 IV についても同様である。 $h=0.28$  以下で存在している水は 173 K まで氷形成が見られず、不凍水である。



**Fig.7** The curve deconvolution result of a DSC peak of water confined in G15 gel at  $h = 0.46$ .<sup>18)</sup>



**Fig.8** The ratio of free water (Peak I) and bound water (Peaks II, III, and IV) as a function of  $h$ . UFW means unfrozen water.<sup>18)</sup>

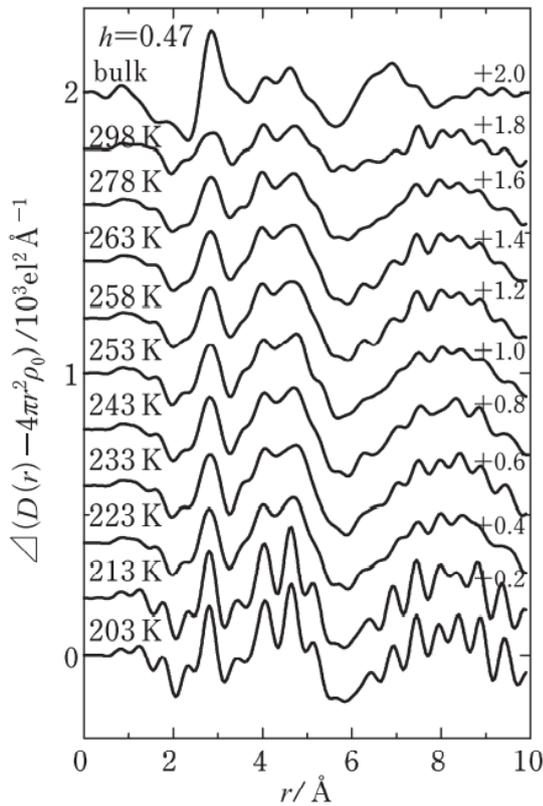


Fig.9 Differential radial distribution function of water confined in Sephadex G15.<sup>18)</sup>

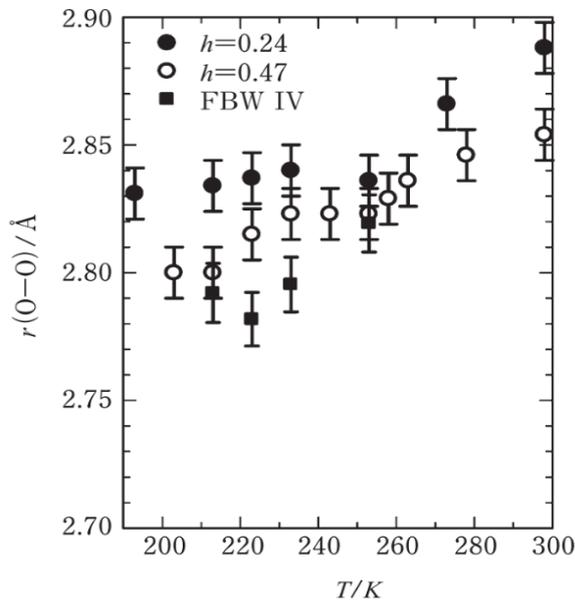


Fig.10 Temperature dependence of coordination number of the first neighbor water-water interactions for water confined in Sephadex G15. FBW IV means frozen bounded water IV.<sup>18)</sup>

### 3.2 高分子ゲル中の水の構造

MCM-41 の場合と同様に、ある  $h$  で水を吸着させた Sephadex G15 ゲルより乾燥させた Sephadex G15 の散乱を差し引くことにより細孔水の構造を得た。水和状態と乾燥状態ではゲル骨格の構造に違いがあると思われるが、本研

究では  $\sim 10 \text{ \AA}$  程度までの原子間距離 (水-水およびゲル骨格と水) について議論しており、ゲル骨格の変化に起因する長距離オーダーの違いは無視できると考えられる。

水和ゲルから乾燥ゲルの寄与を差し引いた差動径分布関数  $\Delta\text{RDF}$  を求めた。不凍水のみを含む  $h = 0.24$  における  $\Delta\text{RDF}$  の温度変化はあまり観測されなかった。この結果は G15 中の水の大部分はゲル骨格の水酸基に結合していることを示唆している。一方、Fig.9 に示した凍結性結合水 ( $h = 0.47$ ) の場合では、2つのピークが  $4.1$  と  $\sim 4.6 \text{ \AA}$  に観測され、これはバルク水の四面体構造の特徴と一致する。G15 細孔の中心部にはバルク水に似た水が部分的に存在することを示唆している。しかし、298 K のバルク水に比べて、G15 中の水の第 1 ピーク ( $2.8 \text{ \AA}$ ) および第 2 ピーク ( $\sim 4.1$  と  $\sim 4.6 \text{ \AA}$ ) はより小さく、幅広い。さらに、第 2 ピークに対する第 1 ピークの強度比は、バルク水の場合より小さい。これらの結果は水の四面体類似構造は G15 細孔中ではバルクに比べて大きく歪んでいることを示している。また、第 2 ピークは 213 K 以下では鋭くなり、一部の水が凍結していることを示している。さらに、G15 中の水に見られる幅広い第 3 ピークの中心 ( $8 \text{ \AA}$ ) はバルク水 ( $\sim 7 \text{ \AA}$ ) に比べて長距離側にシフトしている。この結果からも G15 中の水は閉じ込め効果により歪んだ構造をとることがわかる。細孔水における水構造の歪みはメソ多孔性シリカ MCM-41 中の水<sup>7)</sup> だけでなく  $300 \text{ nm}$  の大きな空間でも観測されている。<sup>3)</sup>

Fig.10 は G15 中の水の第 1 配位圏の O-O 距離の温度依存性を示している。室温から温度の低下とともに O-O 距離は減少し、 $2.83 \text{ \AA}$  ( $h = 0.24$ ) および  $2.80 \text{ \AA}$  ( $h = 0.47$ ) で一定となる。凍結性結合水 (FBW IV) の配位数を求めるために、各温度において  $h = 0.47$  の  $\Delta\text{RDF}$  から  $h = 0.24$  の  $\Delta\text{RDF}$  を差し引いて、FBW IV の O-O 距離を求めた。その温度依存性を Fig.10 に重ねて表示した。すると、213 K と 203 K における値は氷の値 ( $2.78 \text{ \AA}$ ) に一致した。すなわち、FBW IV は低温で氷構造を取ると考えられる。一方、不凍水では O-O 距離が氷の場合に比べてやや長いことが明らかになった。

### 3.3 高分子ゲル中の水のダイナミクス

水素原子は他の原子に比べて中性子散乱断面積が大きい。ため、中性子準弾性散乱では主に水素原子の運動が観測される。G15 にはゲル骨格中に水素原子が多く含まれているため、水和ゲルの測定からは両方の散乱が得られる。細孔内の水のみダイナミクスを得るために、 $\text{H}_2\text{O}$  を吸着させた G15 の散乱から  $\text{D}_2\text{O}$  を吸着させた G15 の散乱を差し引いた。

Fig.11 に  $290 \text{ K}$ ,  $Q = 1.02 \text{ \AA}^{-1}$  で得られた水和水の中性子準弾性散乱スペクトル  $S_{\text{H}_2\text{O}}(Q, \omega)$  に示す。赤線は弾性散乱成分で装置の分解能関数に相当する。青線が Lorentz 関数で表される準弾性成分であり、その半値半幅 (HWHM) が水素原子の運動に対応する。G15 中にはより遅い運動成分を持つ水素原子が存在していると考えられるが、それはスペクトルの弾性散乱成分に含まれる。

それぞれ 275 および  $290 \text{ K}$  における準弾性散乱成分の HWHM を  $Q^2$  の関数として Fig.12 に示した。単純拡散モデルでは HWHM と  $Q^2$  に比例関係が見出される。しかし、 $275 \text{ K}$  では HWHM は実験誤差内でほぼ  $Q^2$  に対して一定である。これは局在化した水分子の運動、すなわち回転運動を示している。 $\tau = \hbar/\Gamma$  の関係式を用いて HWHM ( $\Gamma$ ) の平均値 ( $0.039 \pm 0.002 \text{ meV}$ ) から水の回転相関時間  $\tau$  が  $17 \pm 1 \text{ ps}$  と求められた。一方、 $290 \text{ K}$  では、 $Q^2 = \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  まで一定の値を示す。 $Q^2 > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  では HWHM は  $Q^2$  の増加とともに増

加し、制限拡散の特徴を示した。この振る舞いは球状の制限空間内を運動する粒子において見られる。Volino と Dianoux によるモデル<sup>20)</sup>を用いて Elastic Incoherent Scattering Factor (EISF) から、半径  $a$  の球体中に閉じ込められた粒子の割合  $t$  を算出した。 $h = 0.38$  の G15 中の水では、 $t = 0.60 \pm 0.06$ 、 $a = 4.4 \pm 1.0 \text{ \AA}$  が得られた。

また、スピンエコー分光器により水和ゲルの測定を行った。同手法では中間散乱関数が得られるため、緩和についてより詳細な描像を求めることが可能である。Fig.13 に  $h = 0.38$  における水和 G15 ゲルの中間散乱関数を示した。中間散乱関数の緩和は単一の指数関数で表すことはできず、複数の緩和モードや緩和時間に分布があることが示唆される。そのため Kohlrausch-Williams-Watts 拡張指数関数式でフィッティングを行った。

$$\frac{I(Q, t)}{I(Q, 0)} = f_w \left[ \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau_w(Q)} \right)^{\beta_w} \right\} \right] + f_g \left[ p(Q) \cdot \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau_g(Q)} \right)^{\beta_g} \right\} \right] + (1 - p(Q)) \quad (1)$$

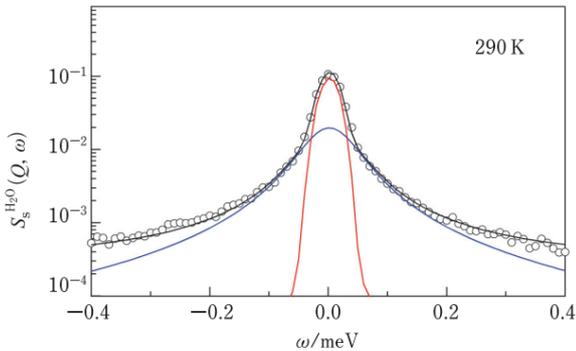


Fig.11 QENS spectrum of water confined in Sephadex G15 at  $h = 0.38$  and  $Q = 1.02 \text{ \AA}^{-1}$ .<sup>19)</sup>

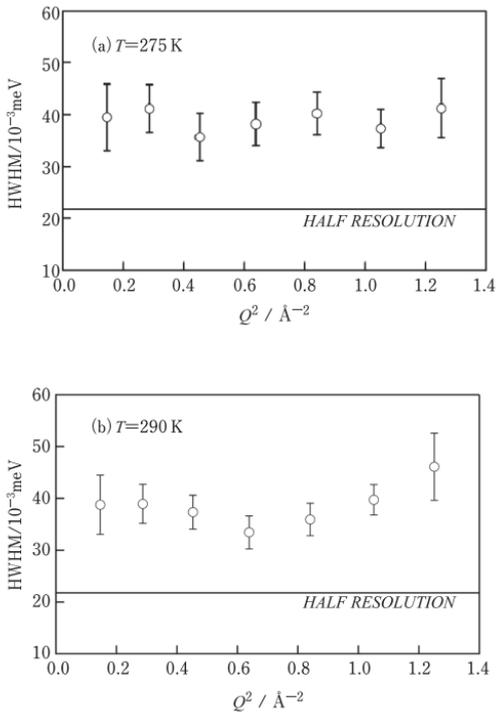


Fig.12  $Q^2$  dependence of half-width half-maximum of Lorentzian component of QENS for water confined in Sephadex G15 at  $h = 0.38$ .<sup>19)</sup>

下付きの添え字について、 $g$  はゲル骨格および  $w$  は水分子を意味する。 $f_g, f_w$  はそれぞれゲル骨格の水素原子、水分子の水素原子の割合で、 $h$  から計算された値を代入した。指数  $\beta$  はゲルについては 1、水については 0.5 とした時、実験値をよくフィットした。水和水では指数が 1 ではないことから、水分子には多様な運動モードが存在していることを示している。

(1)式におけるフィッティングパラメータは  $p, \tau_g, \tau_w$  である。 $p$  は運動が観測されない（装置の時間分解能より遅い運動をしている）水素原子の割合であり、 $\tau_g$  と  $\tau_w$  はゲルマトリックスおよび細孔水の水素原子の相関時間である。温度が 320 K から 280 K へ低下すると  $p$  は増加した。また、Fig.14 に示されるように  $\tau_w$  も増加した。 $p$  と  $\tau_w$ 、ともにいずれの温度も明確な  $Q$  依存性を示さないことから、水分子の運動は局在化しており、温度の低下とともに遅くなることを示している。この結果は QENS 解析から得られた結果とよく一致している。G15 内に制限された水分子の緩和時間  $\tau_w$  の Arrhenius プロットから 320-280 K の温度範囲で活性化エネルギーを計算した。測定された  $Q$  領域における平均の活性化エネルギーとして  $44.2 \pm 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  が得られた。この値は Table 1 に示した MCM-41 C14 や Ph-PMO 中の細孔水の値よりかなり大きい。ゲル中では細孔水はデキストランの水酸基と水素結合を形成している。MCM-41 では細孔水は細孔壁のシラノール基と水素結合を形成しており、水分子と細孔壁の間の相互作用に顕著な違いはないと思われる。両者の違いとしてはメソポーラスシリカに比べて、高分子ゲルでは様々なサイズの細孔が存在しているということが挙げられる。ゲル中の小さな細孔の場合には細孔水の運動がより抑制されているのではないかと考えられる。

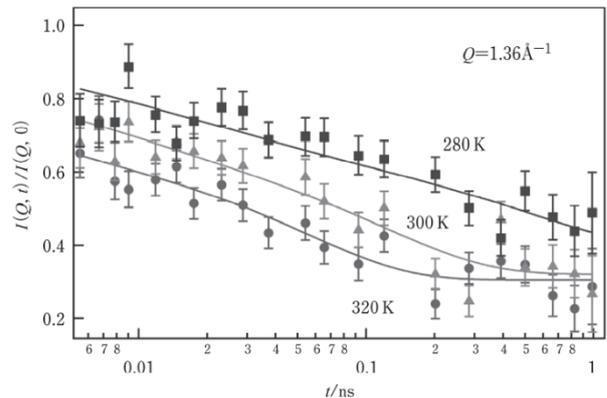


Fig.13 Intermediate scattering functions of water confined in Sephadex G15 at  $h = 0.38$ .<sup>19)</sup>

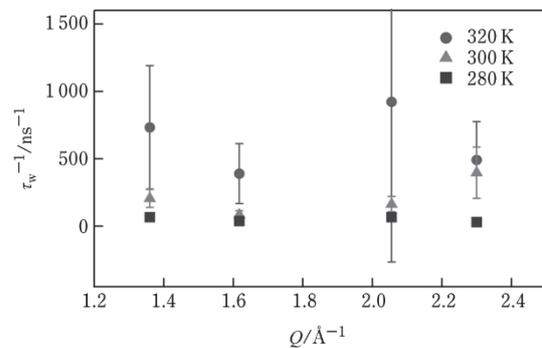


Fig.14 The relaxation times of water confined in Sephadex G15 at  $h = 0.38$ .<sup>19)</sup>

## 4. おわりに

細孔材料は本研究で用いたMCM-41のような硬い壁を持つもの、Sephadex G15のような水の量に応じて細孔サイズが変化する柔らかい壁を持つものがある。前者にはゼオライトやMOFなどの結晶性材料も含まれ、様々な機能を有する材料が開発されている。後者はタンパク質内部の細孔など、生体関連分野との関連している。これらに分類されない細孔水も存在している。例えば、糖やイオン液体の水溶液（これらは水と任意の割合で交じり合う）において、高濃度では水分子が小集団を形成して溶解している。この状態は壁の境界が不明瞭な細孔に水が閉じ込められていると考えることができる。このように細孔水は多岐にわたり、その性質も異なっていると考えられる。近年、生命科学分野で話題となっている「液-液相分離」（細胞内で周囲とは異なる液相を形成し、液滴を形成する現象）<sup>21)</sup>も細孔水と関連があるのかもしれない。

X線散乱および中性子散乱測定からは液体構造と個々の分子のダイナミクスの両方の情報が得られるが、ビームの照射部位の空間平均の情報しか得られない。一方、熱測定では空間情報は得られないが、原子間相互作用の変化に伴う熱の出入りから着目している分子の環境の違いを鋭敏に見分けることが可能である。散乱測定ならびに熱測定の相補的な利用が細孔水などの不均一系の科学の本質に迫ることができると思われる。

## 謝 辞

本稿で紹介した中性子散乱実験は Institut Laue-Langevin (フランス)ならびに Berlin Neutron Scattering Center, Hahn-Meitner-Institut Berlin (ドイツ)で実施された。Prof. M.-C. Bellissent-Funel (CEA-CNRS), Dr. P. Fouquet (ILL), 橘高茂治名誉教授(岡山理大), 伊藤華苗博士 (JAEA) との共同で行ったものである。

## 文 献

- 1) I. V. Brovchenko and A. Oleinikova, "Interfacial and Confined Water", Elsevier (2008).
- 2) M. C. Bellissent-Funel and J. C. Dore (ed.), "Hydrogen Bond Networks" (Nato Science Series C, 435), Sectuion C (2010).
- 3) J. Shiraia, K. Yoshida, H. Koreeda, T. Kitamori, T. Yamaguchi, and K. Mawatari, *J. Mol. Liquids* **350**, 118567 (2022).
- 4) M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **92** (12), 2043-2057 (2019).
- 5) P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324-328 (1992).
- 6) 三島 修, 高圧力の科学と技術 **13**, 165 (2003).
- 7) M. Bee, "Quasielastic Neutron Scattering, Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science", CRC (1988).
- 8) S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, and T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3223 (2006).
- 9) N. H. Fletcher, 「氷の化学物理」, 前野紀一 訳, pp. 74-85 共立出版 (1974).
- 10) P. Smirnov, T. Yamaguchi, S. Kittaka, S. Takahara, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5498 (2000).
- 11) 吉田亨次, 早田葵, 麻生真以, 伊藤華苗, 橘高茂治, 稲垣伸二, 山口敏男, 分析化学 **61** (12), 989-998 (2012).
- 12) S. Takahara, M. Nakano, S. Kittaka, Y. Kuroda, T. Mori, H. Hamano, and T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5814 (1999).
- 13) M. Aso, K. Ito, H. Sugino, K. Yoshida, T. Yamada, O. Yamamuro, S. Inagaki, and T. Yamaguchi, *Pure Appl. Chem.* **85** (1) 289-305 (2013).

- 14) T. Yamada, R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, M. Tyagi, M. Nagao, and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* **115**, 13563 (2011).
- 15) K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent Funel, and P. Fouquet, *J. Chem. Phys.* **129**, 054702 (2008).
- 16) F. Mezei, C. Pappas, and T. Gutberlet (ed.) "Neutron Spin Echo Spectroscopy: Basics, Trends and Applications" (Lecture Notes in Physics Vol.601), Springer (2003).
- 17) K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, and P. Fouquet, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 064101 (2012).
- 18) K. Ito, K. Yoshida, K. Ujimoto, and T. Yamaguchi, *Anal. Sci.* **29**, 353-359 (2013).
- 19) K. Ito, K. Yoshida, M. C. Bellissent-Funel, and T. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 603-608 (2014).
- 20) F. Volino, and A.J. Dianoux, *Mol. Phys.* **41**, 271 (1980).
- 21) 白木賢太郎, 相分離生物学, 東京化学同人 (2019).



吉田 亨次  
Koji Yoshida  
E-mail: kyoshida@fukuoka-u.ac.jp



山口 敏男  
Toshio Yamaguchi  
E-mail: yamaguch@fukuoka-u.ac.jp