

中性子スピンエコー法による過冷却状態における細孔水の動的挙動

吉田 亨次¹⁾

(平成20年11月30日受理)

Dynamics of Confined Water in a Supercooled State with Neutron Spin Echo Spectroscopy

Koji YOSHIDA

(Received November 30, 2008)

Abstract

Dynamic properties of heavy water (D_2O) confined in mesoporous silica glass MCM-41 C10 (2.04 nm), C12 (2.38 nm), and C14 (2.83 nm) were investigated by neutron spin echo (NSE) spectroscopy. The NSE spectroscopy that detects a small energy change as a phase shift in the Larmor precession on neutron spin in a magnetic field is available for examining a large area (in time and space) in condensed matter physics. Because DSC data showed no crystallization of D_2O confined in C10 in a temperature range between 298 and 180 K, NSE for C10 sample was measured in a temperature range between 298 and 180 K. For all the samples, the intermediate scattering functions from the NSE echo signal are fitted by the Kohlrausch-Williams-Watts stretched exponential function, which implies that confined supercooled D_2O exhibits a wide distribution of relaxation times. For C10, C12, and C14 samples, between 298 and 240 K, the relaxation times of supercooled D_2O follow remarkably well the Vogel-Tammann-Fulcher equation; for C10 sample, below 240 K, the relaxation times of nonfreezing D_2O show an Arrhenius type behavior. From the present experimental results, a transition from high-density (fragile liquid) to low-density (strong liquid) hydrogen-bonded structure around 220 K for supercooled D_2O confined in MCM-41 C10 and the second critical point of water were discussed

Key words: supercooled water, confined water, neutron spin echo, fragile-strong transition

1. はじめに

分子性液体のミクロ構造を実験的に明らかにする手段として、X線や中性子散乱が挙げられる。X線の散乱振幅は核外電子の数に比例するため、原子番号とともに増大する。しかし、中性子の散乱には核散乱とスピン散乱があるため、中性子では原子番号に対して散

乱長は一見ランダムな値をとり、同位体でも異なっている。さらに、ある原子核は中性子に対して負の散乱長を持つ。そのため、中性子散乱には、試料の一部を同位体置換することにより、特定原子間の相関を選択的に取り出すことができるという、X線散乱にはないメリットがある。Table 1 にいくつかの核種の中性子に対する散乱長および散乱断面積を示した^[1]。X線散

¹⁾ 福岡大学理学部化学科, 〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

Table 1. Spin quantum number (I), coherent scattering lengths (b_c), coherent scattering cross section (σ_c), incoherent scattering cross section (σ_i), total scattering cross section (σ_t) and thermal absorption cross section (σ_a) for typical nuclei

Nuclei	I	b_c/fm	σ_c/barn	σ_i/barn	σ_t/barn	$\sigma_a/\text{barn}^{2)}$
^1H	1/2	-3.7423	1.7583	80.27	82.03	0.3326
^2H	1	6.674	5.592	2.05	7.64	0.000519
$\text{O}^{1)}$		5.805	4.232	0.000	4.232	0.00019
^{27}Al	5/2	3.449	1.495	0.0082	1.503	0.231
$\text{Si}^{1)}$		4.15071	2.1633	0.004	2.167	0.171

1) natural abundance

2) for 0.0253 eV

乱では、水素原子の位置を特定することは困難だが、重水素原子の中性子に対する散乱長は比較的大きく、中性子散乱実験では水素結合距離に関する情報が得られる。また、水素原子と重水素原子は散乱長の符号が逆であり、分子性液体のほとんどに水素原子が含まれていることを考えると、分子性液体の構造研究にはH/D同位体置換法を用いた中性子散乱が非常に有効であることがわかる。

さらに、中性子がX線に比べ優れている特徴の一つとして、ダイナミクスに関する情報が得られることがある。Table 2では波長とエネルギーを中子と電磁波について比較した^[2]。回折実験に使用される中子のエネルギーは同じ波長のX線の 10^5 倍も異なり、ちょうど赤外・遠赤外の領域のエネルギーに相当している。つまり、物質を構成する分子の振動および回転のエネルギーは熱中子や冷中子のエネルギーに対応している。したがって、散乱実験に用いられる中子の速度が物質粒子の運動速度と同程度であるため、非弾性散乱実験を行うことにより、物質の構造と運動の両方に関する情報（時空相関）が得られる。また、水素原子と重水素原子を比較すると、水素原子の非干渉性散乱が非常に大きい（Table 1）。したがって、水素原子が含まれる系の非干渉性散乱を測定した場合、そのほとんどが水素原子からの寄与によるものと考えられる。すなわち、ある特定水素原子の単一粒

Table 2. Wave length and energy of neutron (λ_N, E) and electromagnetic wave (λ, E)

	X-rays	UV, VIS	IR	far-IR	micro wave		
λ	1	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
E/eV	12400	1240	124	12.4	1.24	0.124	0.0124
λ_N	0.0025	0.008	0.025	0.08	0.25	0.81	2.55
							8.07
						thermal neutron	cold neutron

子運動を観測したい場合は、それ以外の水素原子を重水素置換すればよい。一方、単一粒運動ではなく、原子の協同運動を観測することも液体研究において有益な情報をもたらす。例えば、水では水分子同士が水素結合で結ばれており、短・中距離では周期的な構造が見られる。この周期的な長さに相当する波数領域で非弾性干渉性散乱の測定を行うと、水素結合に関するより直接的な情報が得られる。この場合は非干渉性散乱の測定とは異なり、系の水素原子を重水素原子で置き換えた系を測定する。

本稿では、非常に高いエネルギー分解能で非弾性干渉性散乱を測定できる、中性子スピンエコー法について説明し、それを利用してナノ細孔に閉じ込められた過冷却水の運動を測定した例を取り上げ、過冷却水について近年の話題となっている水の液-液転移について議論する。

2. 中性子スピンエコー法

スピンエコー法（NSE）は1972年F. Mezeiにより提案され、フランス・グルノーブルのラウエ・ランジュバン研究所(ILL)で実用化された。非弾性散乱測定は飛行時間法や回折法などがポピュラーであるが、これらの方法は高いエネルギー分解能（遅い運動に関する情報が得られる）を得るためには、入射中性子線のエネルギー分布を小さくする必要があり、そうすると、入射中性子線の強度が低下し、必然的に散乱強度が減少する。スピンエコー法は非弾性散乱実験の一種であるが、スピンというプローブを用いるため、散乱強度を犠牲にすることなく、ナノeV程度の非常に高いエネルギー分解能を達成することができる。そのため、ナノスケールの比較的大きな空間とナノ秒程度の遅い運動を明らかにすることができ、マイクロエマルションや高分子の協同的な運動の研究に用いられている。さらに、中子の磁気分極率を測定するため、干渉性散乱による集団ダイナミクスの測定が可能で、構造とダイナミクスを議論するうえで適している。NSEの原理をFigure 1に示した^[3, 4]。まず、速度選別器やスーパーミラーなどのモノクロメータによって、中子を20%程度に単色化させ、ポラライザーでスピンの向きをZ軸方向に揃える。そして、 $\pi/2$ コイルによってスピンの向きはX軸方向に倒される。この入射中性子が歳差運動コイルを通る間、スピンはX軸周りに歳差運動を行うが、中子に速度分布があるため、中子がコイルを通過する時間はそれぞれ異なり、最初は揃っていたスピンの位相に分布が生じる。その後、試料によって散乱された後、 π コイルでスピンの向きがZ軸に対して反転する。歳差運動コイルを通過し

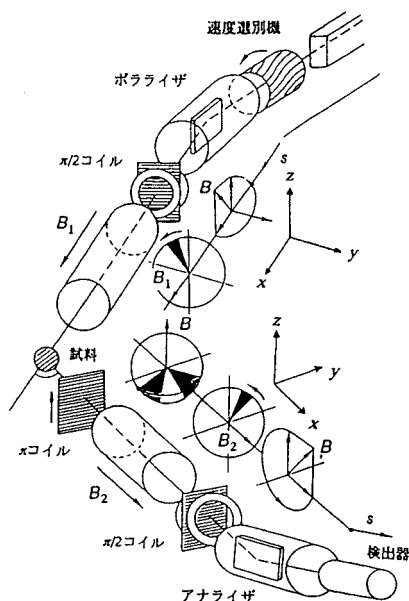


Figure 1. Schematic diagram of neutron spin echo spectrometer^[4]

ている間にスピンの再結像し、エコーを生じる。このエコーシグナルの大きさは、中性子が試料を構成する原子核との非弾性衝突によって、変化したエネルギーに比例している。

エコーの強度は以下の式で与えられる中間散乱関数 (ISF) に比例する。

$$I(Q, t) = N^{-1} \sum_k \langle \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_k(t)) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_k(0)) \rangle = \int G(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

ここで、 Q は散乱ベクトルの大きさ $Q = 4\pi/\lambda \sin \theta$ (λ は中性子の波長、 2θ は散乱角)であり、 $\langle \rangle$ はアンサンブル平均を表し、 $G(\mathbf{r}, t)$ は時空相関関数あるいはvan Hoveの相関関数と呼ばれる。ここで、 $\mathbf{r}_k(0)$ は時刻0における k 番目の粒子の位置、 $\mathbf{r}_k(t)$ は時刻 t における k 番目の粒子の位置で、総和は $k \neq l$ についてとる。前述の飛行時間法や回折法では $k=l$ の自己相関ダイナミクスが得られるのとは対照的に、NSEでは $k \neq l$ の交差相関(集団)ダイナミクスが得られる。ちなみに、飛行時間法や回折法による非弾性・準弾性散乱測定から得られる動的構造因子 $S(Q, \omega)$ は、中間散乱関数と時間フーリエ変換で以下のように関係づけられる。

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(Q, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2)$$

動的構造因子も中間散乱関数と同じく、系の構造と運動の情報を与える。統計力学によれば、系の動的性質(拡散係数、粘度、熱伝導率など)はこれらの関数で書き表すことができる。近年、発達が目覚ましい計算機実験や理論計算では分子間のポテンシャルから動的構造因子や中間散乱関数を計算するが、これらの理論的手法の検証に際し、中性子散乱実験は大いに貢献する

ことができる。

装置による分解能関数の積あるいはコンボリューションとして、非弾性・準弾性散乱スペクトルが観測されるため、実際の測定では弾性散乱と見なせる試料(バナジウムや極低温に冷却した試料など)を測定し、実測スペクトルの補正が必要である。

3. ナノ細孔中の水

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。また、イオンを輸送する膜透過蛋白質などの Biological Pore 内の水の挙動を理解するための重要なモデル系として注目されてきた。これまでに、活性炭やバイコールガラスを初めとする、多孔性材料に吸着された液体の性質が数多く調べられており、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。近年、ミセルをテンプレートとした、細孔サイズや細孔の方向がそろった MCM-41 などの多孔性材料が開発され、実験結果と計算機実験との厳密な比較が可能になってきている。筆者らは、ナノ秒程度の遅い時間スケールのダイナミクスを観測できるNSE測定を用い、MCM-41 C10 (2.04 nm) 中に閉じ込められた水のダイナミクスを明らかにした。また、C12 (2.38 nm) と C14 (2.83 nm) 中の水についてもNSE測定を行い、細孔水のダイナミクスの細孔サイズ依存性も調べた^[5]。

MCM-41は改良Beck法によって合成し、重水の吸脱着を繰り返すことによって、表面のシラノール基の水素を重水素化させた^[6]。C10, C12, C14について、それぞれ相対蒸気圧 $P/P_0 = 0.55, 0.60, 0.66$ で水の吸着を行い、毛管凝縮状態(細孔中全体に水が満たされた状態)を実現させた。細孔の表面積や細孔直径などの性質は Table 3 にまとめた。

セルの材料は中性子の吸収が小さく (Table 1 参照)、非磁性材料であるアルミニウムを用いた。セル

Table 3. Characteristic properties of MCM-41 C10, C12, and C14

	C10	C12	C14
Surface area (m^2g^{-1})	1069	1300	837
Pore diameter (nm)	2.04	2.38	2.83
Pore volume (cm^3g^{-1})	0.496	0.443	0.926

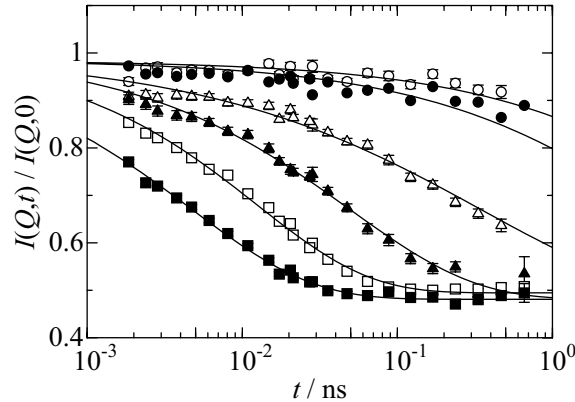


Fig. 2 Intermediate scattering functions normalized by the intensity of ISF at 50 K for D₂O adsorbed MCM-41 C10 at 200 (○), 220 (●), 240 (△), 255 (▲), 270 (□), and 290 K (■) in the vicinity of the first peak at $Q = 17 \text{ nm}^{-1}$.

の形状は長方形 ($30 \times 40 \text{ mm}^2$) で試料の厚みはそれぞれ 8 mm, 6 mm, 5 mm であった. 分光器はラウエ・ランジュバン研究所 (ILL) の IN11C 分光器を用いた.

示差熱測定 (DSC) の結果によると, C12 では 204 K に, C14 では 221 K に氷の均一核形成によるものと思われるピークが見られたが, C10 では 180 K まで冷却してもそのような傾向は見られなかった^[5]. したがって, C10 に閉じ込められた水は不凍水であると考えられる.

これらの結果をもとに, NSE 測定では C10 については室温から 180 K まで, C12, C14 については室温から 240 K まで, t が 2 ps から 0.6 ns のスピンエコー強度を測定し, 細孔内の水分子のダイナミクスを明らかにした. Q の範囲は同一試料の中性子回折実験^[5] から得られた構造関数 $S(Q)$ の第 1 ピーク ($\sim 17 \text{ nm}^{-1}$) の中心をカバーする $14 \sim 19 \text{ nm}^{-1}$ とした. さらに 50 K における値を装置の分解能関数と見なして, 分解能補正を行い, 時刻 0 における値で規格化した中間散乱関数 $I(Q, t) / I(Q, 0)$ を得た. Figure 2 に $I(Q, t) / I(Q, 0)$ を示した. この関数は以下の stretched exponential 関数でフィットされた.

$$I(Q, t) = (1 - p(Q))A(Q) \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau(Q)}\right)^{\beta(Q)}\right\} + p(Q) \quad (3)$$

ここで, $A(Q)$ は Debye-Waller 因子, $\tau(Q)$ は緩和時間, $\beta(Q)$ は指数である. $p(Q)$ は弾性散乱項で, 主に MCM-41 からの寄与である. Figure 3 に見られるように, 緩和時間 $\tau(Q)$ は $S(Q)$ の第 1 ピーク付近で極大となる (運動が遅くなる) ことがわかった. これは, de Gennes narrowing^[7] と呼ばれる現象で, 高分子のダイナミクスの研究でも議論されているが, ある繰り返し構造を持った系で協同運動が存在する場合, その周期距離に対応する波数で観測すると, 運動が遅くなって見えることを示している. 測定された全ての温度に

対して, 指数 β は 1 よりも小さく, 緩和時間に分布があることが示された. さらに, 温度が低下すると 0.4 付近にまで減少する (Figure 4). これは過冷却液体のモード結合理論で予測された結果である^[8]. これまでにタンパク質の表面水のダイナミクスが多く調べられており, 緩和がバルクよりも遅いこと, 緩和時間に広い分布があることが観測されている^[9]. 本研究の結果と一致しており, 細孔水が生体中の水のモデルとなる可能性を示している.

次に緩和時間の温度依存性を Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式でフィッティングを行った.

$$\tau(Q) = \tau_0(Q) \exp\left(\frac{D(Q)T_0(Q)}{T - T_0(Q)}\right) \quad (4)$$

ここで, $\tau_0(Q)$ は温度に依存しない定数, $D(Q)$ は Arrhenius 性の度合い (値が低いほど非 Arrhenius 性が高い), $T_0(Q)$ は理想ガラス転移温度である. Figure 5 に C10 について緩和時間の温度依存性を示した. 220 K 以上の温度範囲では VTF 式に従う非 Arrhenius 型の挙動を示すのに対して, 220 K 以下では Arrhenius 型の挙動を示した. この変化は動的クロスオーバーといわれ, 多孔性材料に閉じ込められた水について NMR 緩和^[10] や誘電緩和測定^[11] でも見られる現象である.

動的クロスオーバーについて考察するために, Figure 6 に種々の物質の粘度の温度依存性を示した. Angell は, 粘度の温度依存性から非 Arrhenius 型に従う液体を fragile 液体, Arrhenius 型の挙動を示す液体を strong 液体と呼んだ^[12]. fragile 液体の代表的なものに液晶や分子性液体があり, strong 液体には SiO_2 や GeO_2 がある. 一般に fragile 液体ではガラス転移の際の比熱変化は strong 液体に比べて高い. しかし, ガラス転移の際の比熱変化が大きいかかわらず, 相対的に strong 液体の挙動を示すもの (アルコールやグリセロール) がある. Figure 7 はポテンシャ

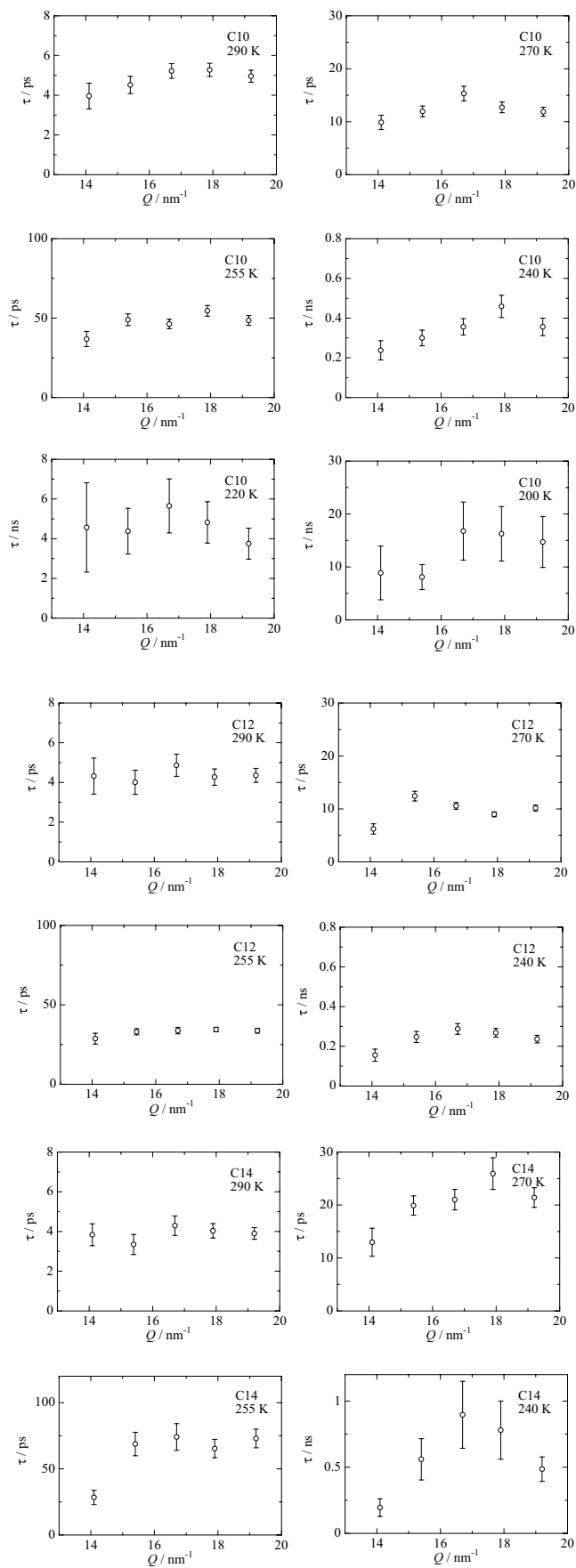


Fig. 3 The Q -dependence of the relaxation times of D_2O confined in MCM-41 C10, C12, and C14 obtained from the fits with the KWW equation.

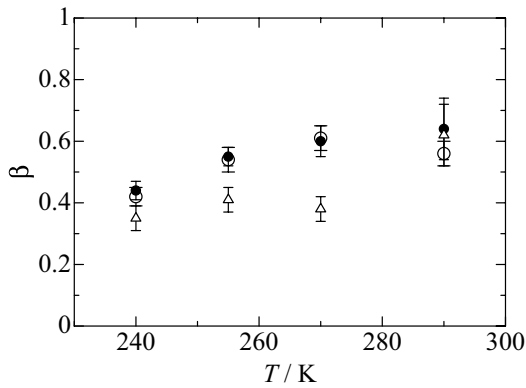


Fig. 4 The temperature dependence of the Q -averaged exponent (β) of D_2O confined in MCM-41 C10 (\circ), C12 (\bullet), and C14 (\triangle) obtained from the fits with the KWW equation.

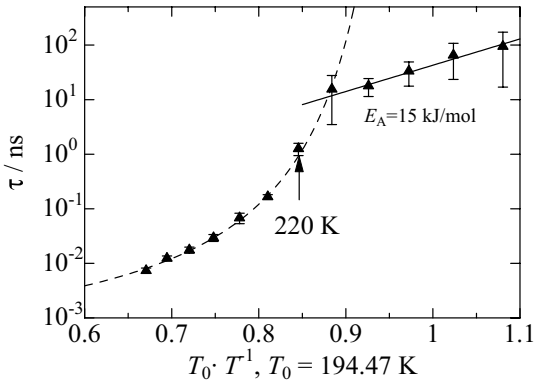


Fig. 5 Temperature dependence of the relaxation times (τ) at $Q=16.7\text{nm}^{-1}$ of D_2O confined in MCM-41 C10. The dashed line at T above 220K shows the fit to the VTF law, whereas that at T below 220K is the fit to the Arrhenius law. T_0 is the ideal glass transition temperature.

ルエネルギー曲線を原子の配置状態の関数として模式的に示したものである^[13]. この図において、三つのポテンシャルエネルギーの深い谷が見られるが、それぞれが結晶状態、理想ガラス状態、準安定結晶状態に対応する。それ以外にも多数のポテンシャルの極小が見られるが、谷の深さは浅く、それらは準安定構造に対応している。strong液体 (Figure 7の左図) ではポテンシャルエネルギーの極小の密度が低く (谷の間隔が広い)、さらにそれぞれの谷が比較的深い。一方, fragile液体 (Figure 7の中央図) ではポテンシャルエネルギーの極小の密度が高く、それぞれの谷が比較的浅いため、容易に他の準安定構造に変化することができる。そのため、活性化エネルギーに温度依存性が見られた (非 Arrhenius 型の挙動) と考えられる。先程述べた、熱力学的には fragile、動力学的には strong である液体の場合 (Figure 7の右図) は、ポ

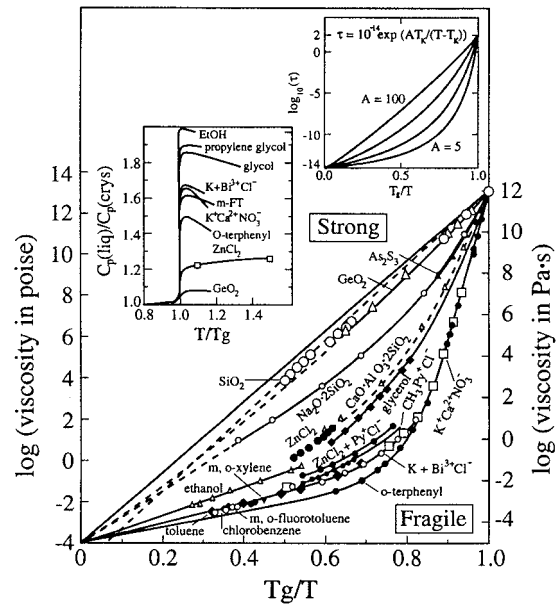


Fig. 6 Dependence of viscosity on scaled temperature showing strong and fragile patterns of behavior. T_g is the temperature at which the viscosity reaches 10^{13} . Insets show how the temperature dependence can be reproduced by varying the VTF A parameter and changes in the heat capacity across the glass transition^[12].

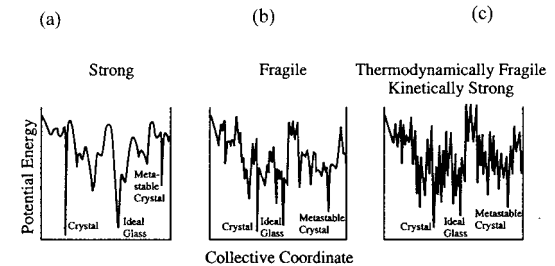


Fig. 7 Schematic two-dimensional representation of the potential energy hypersurface of strong (left), fragile (center), and thermodynamically fragile and kinetically strong (right) liquids^[13].

テンシャルエネルギーの極小の密度が高い (fragile) が、それぞれの谷も深い (strong)。そのため、隣接した準安定構造に変化するためには時間がかかり、動力学的には strong 液体の挙動を示すものと説明できる。

C12およびC14の結果についても室温から240Kまでは緩和時間はVTF式によく従い、フィッティングから得られた $T_0(Q)$ の細孔サイズ依存性を Table 4にまとめた。バルクの水のガラス転移温度は136Kと報告されている^[14]ので、細孔サイズが大きくなると、ガラス転移温度がバルクの値に近づくようである。以前に行われたX線回折実験^[15]では、細孔サイズが小さくなると、水素結合を形成している水分子の割合

Table 4. Relaxation time $\tau_0(Q)$, constant $D(Q)$, and ideal glass transition temperature $T_0(Q)$ obtained by least-squares fits with VTF equation over a temperature range of 290 – 220K for D_2O in MCM-41 C10, C12, and C14 as a function of Q .

Q / nm^{-1}	$\tau_0(Q) \times 10^{-14} / \text{s}$	$D(Q)$	$T_0(Q) / \text{K}$
C10			
14.1	11 ± 12	1.69 ± 0.79	196.6 ± 12.4
15.4	4.4 ± 3.9	2.58 ± 0.86	185.9 ± 10.3
16.7	7.0 ± 5.0	2.26 ± 0.64	189.7 ± 8.4
17.9	9.1 ± 4.7	1.86 ± 0.39	197.2 ± 5.8
19.2	9.2 ± 4.9	1.88 ± 0.42	195.7 ± 6.3
C12			
14.1	15 ± 18	1.35 ± 0.73	201.1 ± 12.8
15.4	8.1 ± 7.1	1.96 ± 0.68	192.7 ± 9.4
16.7	22 ± 12	1.23 ± 0.31	204.9 ± 5.4
17.9	9.9 ± 5.5	1.64 ± 0.36	198.9 ± 5.3
19.2	9.6 ± 5.2	1.79 ± 0.40	195.3 ± 5.8
C14			
14.1	88 ± 93	0.61 ± 0.4	214.2 ± 12.9
15.4	3.1 ± 6.7	2.44 ± 1.77	190.0 ± 20.1
16.7	26 ± 19	1.05 ± 0.36	210.7 ± 7.7
17.9	40 ± 31	1.03 ± 0.39	210.0 ± 7.8
19.2	5.2 ± 7.1	2.46 ± 1.25	187.4 ± 15.0

は減少し、水構造の歪みが大きくなることが示されたが、これがガラス転移温度の上昇の原因ではないかと思われる。

4. 水の液-液転移

近年、三島らにより水の高密度アモルファス固体 (HDA: 密度が 1.17g cm^{-3}) と低密度アモルファス固体 (LDA: 0.94g cm^{-3}) の相転移現象が発見され、高密度水 (HDL) と低密度水 (LDL) の液-液転移の可能性が示唆された^[16]。これまでにも、水の等温圧縮率や比熱などの自由エネルギーを二階微分して得られる量がある温度、ある圧力で発散する傾向が報告されており、気-液転移の臨界点と同様に、水では液-液転移の臨界点 (第2臨界点) が存在するのではないかと言われている。すなわち、比熱などの自由エネルギーの二階微分量が極値をとる温度・圧力を相図上にプロットしたものは Widom 線と呼ばれ、この延長線上に第2臨界点が存在し、その先には液-液平衡線が存在するものと考えられている (Figure 8^[17])。しかし、水の第2臨界点が存在すると考えられる温度・圧力条件では水の均一核形成が生じ、実験的検証は困難である (こ

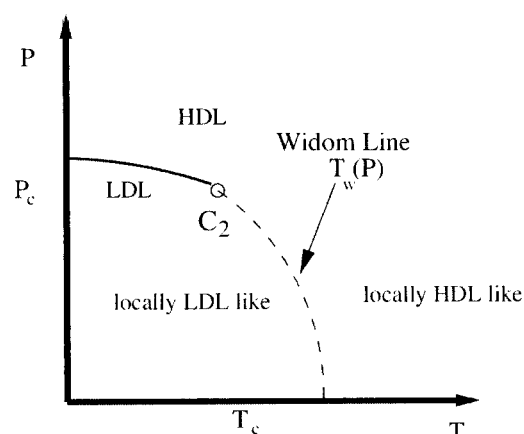


Fig. 8 P - T phase diagram of water for explaining of low-temperature liquid-liquid critical point C_2 of water and corresponding Widom line. The coexistence line between LDL and HDL is represented by a solid curve, whereas the Widom line $T_w(P)$ emanating from the liquid-liquid critical point is represented by a dashed curve^[17].

の温度・圧力条件では過冷却水が安定に存在しないため no-man's-land と呼ばれている)。臨界温度以下で見られる液-液平衡線の低圧側には LDL が、高圧側では HDL が存在すると予想されているため、気-液転移の臨界現象との類推から、臨界圧力以下 (超臨界領域) において、Widom 線の低温側では LDL 類似の、高温側では HDL 類似の性質が観測されるはずである。LDL および HDL 自体の存在が確認されたわけではないが、それぞれが LDA と HDA と似た性質を持っているとすると、LDL は HDL よりも正四面体類似構造が発達した構造を示すと予想される。

Chen らは多孔性材料に閉じ込められた水の中性子後方散乱測定にも本研究と同様の変化が見られることを見出している^[18]。緩和時間に屈曲点が見られる温度は 225K 付近であり、HDL-LDL の液-液転移が見られたと主張している。一方、Swenson らは誘電緩和時間や NMR 緩和時間の測定から、緩和時間に屈曲点が見られるのは構造上の変化によるものではなく、異なるダイナミクスモードを見ているとしている^[19]。モード結合理論では、分子のダイナミクスのある分子がその周囲の分子が形成するカゴの中にトラップされた状態で運動を行う過程 (β 緩和) とそのカゴが崩壊する過程 (α 緩和) に分けることができる。continuum random network モデル^[20]によれば、水の場合、このカゴは水分子同士が水素結合ネットワークで結びついた五員環構造と考えることができるので、 220K 以上の温度範囲では水素結合ネットワークが生成・消滅する過程 (α 緩和) が、それ以下の温度では水素結合ネットワークを維持した状態で一

部の分子が局所的に運動する過程 (β 緩和) が検出されたと考えられる。さらに、生体分子に水和した不凍水の計算機実験では、Widom線の低温側では水の正四面体類似構造が発達しており、拡散係数の温度依存性はstrong型を示し、一方、高温側では、正四面体類似構造が弱められており、拡散係数の温度依存性はfragile型を示している^[21]。このことから水の正四面体類似構造と動的挙動には関連があり、細孔水の場合でも、動的クロスオーバーはLDL-HDLの転移である可能性が高い。

数分子の水分子の集団の性質からバルクの性質を議論するには飛躍があるが、細孔水の研究を進めていくと、何故、no-man's-landではバルクの過冷却状態が安定に存在しないのかという疑問に答えることができ、そこから、バルクの水の本質を理解することが可能になるだろう。また、表面を修飾し、界面との相互作用を変化させた場合、細孔水の性質はどのように変化するのか、細孔水に関する興味は尽きない。

5. おわりに

構造とダイナミクスの両方の情報が得られる中性子散乱の手法は他の分析方法では得られないユニークな情報を提供し、物性研究に大きな威力を発揮することは、誰しもが認めることである。しかし、中性子の検出効率が低い (大きな試料を必要とする)、限られた実験時間 (試料数や実験条件の制限) などのデメリットから中性子を利用して物性研究を行う研究者は多くはない。これらの問題を解決すべく、高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開発機構が共同で大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の建設を進めている。将来的には1 MWの陽子ビームを利用した世界最強のパルス中性子を利用できる物質・生命科学実験施設が茨城県東海村に誕生する。これまで到達できなかった高いエネルギー分解能、高い波数分解能、定常中性子炉との相補利用など、物性研究のツールとしての中性子散乱の魅力が飛躍的に向上すると思われる。ナノテクノロジー、ライフサイエンス、エネルギー・環境分野などで新たなサイエンスが展開し、物性研究の一大ブレイクスルーが訪れることを期待したい。

謝辞

本稿で紹介したナノ細孔中の過冷却水の中性子スピネコー測定はILLのexperimental proposal (6-02-353)として実施され、橘高茂治教授 (岡山理科大)、山口敏男教授 (福岡大)、Prof. M.-C. Bellissent-Funel (CEA-CNRS)、Dr. P. Fouquet (ILL) との共同で行ったものである。

参考文献

- [1] A. J. Dianoux, G. Lander, "Neutron Data Booklet Second Edition", ILL Neutrons for Science (2003).
- [2] 星埜禎男, "実験物理学講座 中性子回折", 共立出版 (1976).
- [3] K. Ibel (ed.), "Guide to Neutron Research Facilities at the ILL", ILL, Grenoble (1994).
- [4] 武田隆義, 基盤研究(C)(2)科研費報告書, "両親媒子を含む三元系液体の双連続構造とダイナミクス" (2001).
- [5] K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, P. Fouquet, *J. Chem. Phys.* **129**, 054702 (2008).
- [6] T. Mori, Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, M. Nagao, S. Kittaka, *Langmuir* **18**, 1595 (2002).
- [7] U. Balucani, M. Zoppi, "Dynamics of the Liquid State", Oxford Univ. Press, Oxford, (1994).
- [8] W. Gotze, L. Sjogren, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [9] S. Dellerue, A.-J. Petrescu, J. C. Smith, M.-C. Bellissent-Funel, *Biophys. J.* **81**, 1666 (2001).
- [10] F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, U. Wanderlingh, L. Liu, C.-Y. Mou, S. H. Chen, *J. Chem. Phys.* **124**, 161102 (2006).
- [11] J. Hedström, J. Swenson, R. Bergman, H. Jansson, S. Kittaka, *Eur. Phys. J. Spec. Topics* **141**, 53 (2006).
- [12] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Sol.* **102**, 205 (1988).
- [13] P.G. Debenedetti, "Metastable Liquids: Concepts and Principles", Princeton Univ. Press, Chap. 4, pp. 305 (1996).
- [14] G. P. Johari, A. Hallbrucker, E. Mayer, *Nature* **330**, 552 (1987).
- [15] P. Smirnov, T. Yamaguchi, S. Kittaka, S. Takahara, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5498 (2000).
- [16] 三島修, *高圧力の科学と技術* **13**, 165 (2003).
- [17] P. Kumar, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 12955 (2006).
- [18] L. Liu, S.-H. Chen, A. Faraone, C.-W. Yen, C.-Y. Mou, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117802 (2005).
- [19] J. Swenson, H. Jansson, W. S. Howells, S. Longeville, *J. Chem. Phys.* **122**, 084505 (2005).
- [20] P. Boutron, R. Alben, *J. Chem. Phys.* **62**, 4848 (1975).
- [21] P. Kumar, Z. Yan, L. Xu, M. G. Mazza, S.V. Buldyrev, S.-H. Chen, S. Sastry, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 177802 (2006).