

令和元年6月17日現在

機関番号：32616

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14372

研究課題名(和文) 細孔封入による液体の基底状態の実現とその配置構造の調査

研究課題名(英文) Realization of the ground state of liquid by confinement of nanopores, and the investigation of its molecular arrangement structure

研究代表者

名越 篤史 (Nagoe, Atsushi)

国土館大学・理工学部・講師

研究者番号：70750579

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：液体は低温で徐々にその構造を変化させ、より秩序だった安定な構造を形成していく。しかしながら、その低温極限である基底状態が具体的にどのような構造かは明らかでない。なぜなら、通常の液体は低温で、結晶化するかあるいは粘度が増大して構造を変化できない状態(ガラス状態)になるからである。本研究では、シリカナノ細孔に封じることによって結晶化を抑制するとともに、その構造安定化を促進し基底状態を、ガラス状態になるよりも高温で実現することを試みた。シリカ細孔内に封じたトルエンは、細孔壁界面での“濡れ”に関係した非平衡の問題はあるものの、実際にそのような挙動(構造変化の静的な凍結)を示すことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構造のはっきりしている結晶状態と比べて、分子配置に周期的な秩序がない液体の構造はいまだわかっていないことが多い。特に、凝固点よりはるかに低い温度の過冷却状態における液体の構造は、ガラス転移などの問題と関連して現代における重要な課題である。一方で、その研究は結晶化の問題やガラス化の問題によって実験的にはほとんど進展がない。本研究成果はそのような低温の液体の謎に対し、実験的なアプローチを提供することが期待される。

研究成果の概要(英文)：Liquid Structure gradually changes to more stable and ordered one with decreasing temperature. However, the detail of ground state of molecular configuration of liquid at low temperature has been unclear. This is because, at low temperatures, ordinary liquids crystallize or vitrify (increase in viscosity and forms glassy state where it cannot change its molecular configuration.) In this research, by confinement within nanometer-sized silica pores, we tried to suppress the crystallization and to facilitate ordering of molecular configuration to realize the ground state at higher temperature than glass transition temperature T_g . It was found that toluene confined within nanometer-sized silica pores actually show such behavior (static freezing of molecular rearrangement motion) at above T_g , although there is a problem related to "wetting" on the pore wall interface.

研究分野：物理化学

キーワード：液体 配置エントロピー 過冷却液体 ガラス転移 メソポーラスシリカ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分子数個分の細孔直径からなるメソ細孔のような狭い空間に封じた物質はバルクと異なる挙動を示すことが多い。それは、結晶と比較して界面効果の小さい液体でも同様である。報告者はこれまでに熱容量測定から、さまざまなソポラスシリカ細孔内の液体の低温での挙動を調査してきた。細孔内の水は、バルクの液体と同様にふるまうと考えられ、低温で水素結合ネットワークを発達させた安定構造を形成することを見出した。しかしながら、バルクの水は低温で結晶化してしまうため、この挙動がバルクの水のそれと同じかどうかについては確認が得られていない。また、細孔内の液体のベンゼンが細孔に封じた影響により低温で低エンタルピーの安定構造を形成し、液体構造のまま分子配置を凍結させることを観測している。しかしながら、この分子配置の凍結がガラス転移のような動的な凍結と異なる静的な凍結(分子配置の基底状態の実現)かについては確認が得られていない。

2. 研究の目的

(1) メソポラスシリカと異なり、自由に細孔形状を変化できるハイドロゲルやタンパク質に封じた水について、低温でのふるまいを調査し、よりバルクの液体の水の低温構造に近い配置構造について調査する。

(2) メソポラスシリカ細孔内の液体のベンゼンで観測された低温における熱容量の急激な低下が、分子配置の基底状態の実現によるものかガラス転移によるものかについて、細孔内に封じた他の有機溶媒の断熱型熱量計を用いた精密熱容量測定によって明らかにする。また、得られた安定構造の熱力学的知見を得るために蒸気圧測定を行いエントロピーの絶対値を決定する。

3. 研究の方法

(1) 自由に細孔形状を変化できる多孔性物質として GE ヘルスケア製シクロデキストランゲル Sephadex G-10 と、ウシ血清アルブミン (BSA) をそれぞれ用いる。ランダムな分子配置を特徴とする液体では、分子配置の無秩序さを示すエントロピーが重要な指標となる。そのため、断熱型熱量計によって精密熱容量測定を行う。また、同時に測定されるエンタルピー緩和は 102 ~ 105 秒のきわめて長い時間スケールの分子運動を検出するが、より広い時間スケールで緩和現象を測定するため交流法誘電緩和測定も実施する。

(2) ベンゼンの測定結果を検証するための有機溶媒としてトルエンを用いる。トルエンは、ベンゼンより分子の対称性が低いため分子配置の基底状態を実現する温度が低くなると予想され、ガラス転移との競合が期待される。断熱型熱量計を用いた精密熱容量測定により、試料の分子配置の変化と熱的なエンタルピー緩和現象を測定する。熱容量は静的な構造変化に対応し、熱容量の急激な現象は構造変化の凍結に対応する。また、静的な凍結と動的な凍結の2つの現象を別々に測定すると両者を区別することが可能となる。また、得られた低温構造の熱力学的知見を得るために蒸気圧測定を行う。

4. 研究成果

(1) SephadexG-10 に吸着させた水の熱容量と自発的エンタルピー緩和速度を測定した。吸着量は、ハイドロゲルと水の質量比 $h = 0.188, 0.273, 0.500$ である。図1に、それぞれの熱容量を示す。 $h = 0.188$ では、デキストラン細孔表面に吸着した水のガラス転移が観測された。 $h = 0.273$ では、わずかに凝集した水の融解ピークが観測された。 $h = 0.500$ では、大部分の水が過冷却し、低温ではシリカ細孔水に近い挙動を示すが、200 K 付近でデキストラン細孔の形状変化により吸着水の凝集・結晶化が起きた。つまり、細孔形状が変化できる系では、もっとも安定な結晶状態を形成することがわかった。吸着水のガラス転移温度 T_g は、シリカ細孔壁に吸着した水の T_g とほぼ等しい。

BSA に吸着した水について、そのガラス転移挙動を調査した。その結果、SephadexG-10 に吸着した水と同じように水和水や凝集した水のガラス転移を観測した。また、同様に BSA のペプチド鎖の再配置運動が起こる温度では、吸着した水の凝集・結晶化が観測された。報告者は、誘電緩和測定を利用して吸着水の緩和と一部の結晶化した氷のプロトン位置の緩和それ

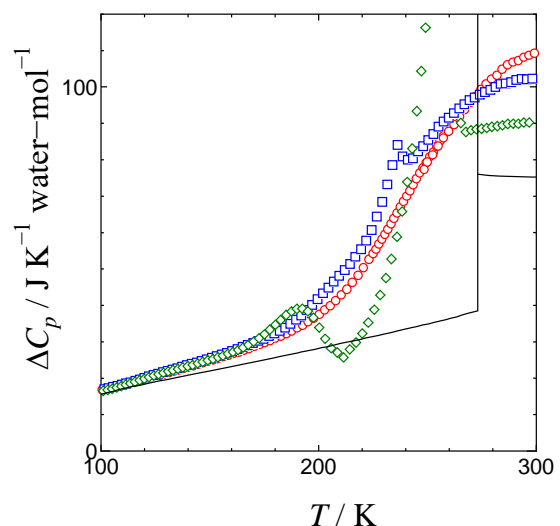


図1 Sephadex に吸着させた水の熱容量 (○: $h = 0.188$, □: $h = 0.273$, ◇: $h = 0.500$)

それを測定した。この2つの緩和は同じT_gを示すが、活性化エネルギーが異なるため、より短い時間スケールの測定である誘電緩和では両者が別々に温度で観察された。今後、凝集を防ぐ第2成分を加えることで結晶化を抑制し、よりバルクに近い状態での水の挙動について調査することを検討している。

(2) メソポーラスシリカ細孔内に封じたトルエンの熱容量について調査した。図2に過剰量のトルエンを加えて3.9 nm細孔中に封じたトルエンの150 K付近の熱異常を示す。この熱異常は、過剰に液体を加えて、細孔外にもトルエンが存在する試料では観測されるが、充填率が100%以下の試料では観測されなかった。細孔内と細孔外との間でトルエンの移動が起きていることが示唆され、温度の変化とともにトルエンの細孔内での充填場が変化していることが予想される。細孔径3.0 nm以下では、115 K付近にガラス転移と120~150 K付近に静的な秩序化が観測された。静的な秩序化が起こる温度は、細孔径の低下にともない急激に上昇し、ガラス転移とは別の現象として観測された。一方、過冷却にともなう大きなヒステリシスを示した。このようなヒステリシスは、低温においてトルエンが細孔中に異なる充填状況(おそらく異なる濡れの状態)を示すことによると考えられる。ヒステリシスは、細孔表面のミクロな形状に依存すると考えられ、細孔径の変化とは異なる挙動を示す。結論として、静的な凍結減少と動的な凍結現象の競合と理解される現象は観測されたものの、濡れに係るヒステリシスにより、静的な凍結と予想される現象が平衡な現象として観察することが出来なかった。蒸気圧測定は、試料管とゲージポートの気密と精密な温度コントロールの達成に苦慮した。両者は、解決されたため今後は、細孔内のトルエンの熱力学的な情報を蒸気圧測定によって決定することを予定している。

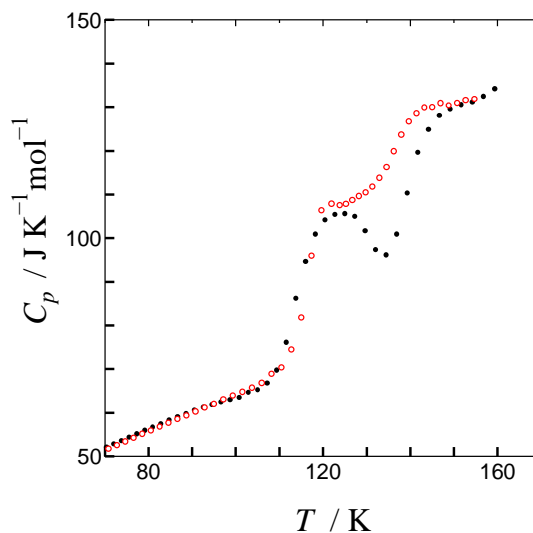


図2 過剰量加えた3.9 nm細孔中のトルエンの熱容量 (○: 徐冷試料, ●: 急冷試料)

<引用文献>

名越篤史, 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, 熱測定, 44巻, 1号, 2017, 2-8

A. Nagoe, M. Oguni, H. Fujimori, Low-temperature heat capacities of confined liquid benzene, implying the behavior of ordinary bulk liquids, Journal of Physics: Condensed Matter, 27, 2015, 455103/1-10

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3件)

Keisuke Watanabe, Kiyoshi Kawai, Atsushi Nagoe, Toru Suzuki and Masaharu Oguni, Multiple glass-transitions of globular protein BSA aqueous solutions depending on the hydration degree, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 92(3), 729-737

小國正晴, 名越篤史, 庭野大樹, 川井清司, 熱的挙動から見た細孔水の酸素結合環境と動的性質, 日本食品科学工学会誌, 65巻, 3号, 132-141

名越篤史, 身近な液体, 水における液体・液体転移の探索, 日本の科学者, 52巻, 6号, 324-330

[学会発表](計 6件)

名越篤史, メソポーラスシリカ細孔内のトルエンのガラス転移挙動, 第54回熱測定討論会, 2018

Atsushi Nagoe, Hiroki Fujimori, Masaharu Oguni, Heat Capacity Behavior of Organic Liquid confined within Mesoporous Silica Materials, 東京大学物性研究所短期研究会「ガラス転移と関連分野の最先端研究」, 2018

Atsushi Nagoe, Masaharu Oguni, Slow dynamics of cross-linked dextran gel Sephadex G-10 of anhydrous or containing water, International Symposium of Structural Thermodynamics for Young Thermodynamicists (ISST-YT) 2018, 2018

Atsushi Nagoe, Masaharu Oguni, Low-Temperature Ordering of Liquid Configuration, Observed in Benzene Confined within MCM-41, Cats-2017(第10回日中並びに第8回国際熱測定シンポジウム), 2017

名越篤史, 小國正晴, 架橋デキストラゲル Sephadex G-10 に吸着した水の熱挙動, 第53

回熱測定討論会，2017

Atsushi Nagoe, A Ground state of a molecular configuration in supercooled liquid by calorimetry of nano-confined samples, International Symposium of Structural Thermodynamics for Young Thermodynamicists (ISST-YT) 2017, 2017

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：小國 正晴

ローマ字氏名：(Oguni, masaharu)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。