

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25610119

研究課題名(和文)メソ微小空間に閉じ込めた低温液体の秩序化と相転移の発現

研究課題名(英文)Ordering and potential appearance of a phase transition in low-temperature liquid confined within meso-pores

研究代表者

小國 正晴(Oguni, Masaharu)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50144423

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：直径が1～10nmの細孔内のシクロヘキサンとベンゼンの低温熱挙動を断熱法熱測定で調べた。その結果、3つの特性が明らかとなった。一つは、ガラス転移温度、従って分子再配置素過程は細孔直径にほとんど依存しない。他の一つは、熱容量はなだらかなピークを与え、細孔直径の増大とともに低温側にシフトした。細孔内では実現可能な分子凝集構造が制限されることに基づき、バルク液体ではガラス転移温度以下にあるものと推論される。残りの一つは、シクロヘキサンは直径が2.1 nm付近で相転移を示す。これは、2.2 nmの細孔に丁度適合する、液体に特異的な構造が存在し、この構造が安定化する状況が実現するものと理解される。

研究成果の概要(英文)：Low-temperature thermal properties of liquid cyclohexane and benzene were studied by adiabatic calorimetry. Three features were found to be pointed out. The first is that the glass transition temperature and therefore the elementary process causing the transition reveal no big change with the pore diameter. The second is, the heat capacity curve displays a gentle peak and the peak temperature decreases with increasing the diameter, indicating that the peak in bulk liquid would appear below the glass transition temperature. This is understood as caused by the spatial restriction in the number of the permitted molecular configurations of the aggregates. The third is, in the case of cyclohexane, a phase transition appears in the pores with diameter around 2.1 nm. This implies that a special structure inherent to the liquid elementary one would be stabilized within the pores with including the inter-atomic interactions between the molecules and pore wall.

研究分野：数理系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理・ソフトマターの物理

キーワード：液体 相転移 熱容量

## 1. 研究開始当初の背景

融点以下に液体を冷却すると、多くの物質で結晶化が進行する。結晶化しない物質では、次第に分子配置変化の速度が遅くなり、分子配置が凍結するガラス転移が起こって、ガラス化する。このために、平衡の液体がガラス化せずに零Kまで行った場合にどのような秩序構造を有するか、どのような過程を経て秩序化するかは、半世紀以上に議論があって以降、謎のままにある。液体は系全体として完全な秩序化を達成することはできず、近距離的な秩序化が期待されることから、amorphon という最小の秩序構造単位が凝集した状態が思考され、その構造単位の議論がなされたが、実験的な追究はその方途も難しく、その試みも全く無いまま今日に至っている。

申請者は、シリカナノ細孔内に液体を閉じ込めることで結晶化を抑制し、低温液体の特性が明らかになるとともに、近距離秩序が発現する可能性を想起した。ベンゼンでは、細孔直径が大きいときは結晶化するが、直径が3~4 nm 以下では結晶化せず、新たな熱容量のピークが出現し、細孔直径が小さくなるとともに、ピーク温度は増大することを見いだした。この熱異常は、結晶の融解現象とは明らかに異なる。ベンゼン固有の特性という可能性もあるが、液体が安定に存在したことに由来して観測可能になった現象である可能性が高い。ベンゼンは C-H...( $\pi$ 電子) 相互作用に基づいて分子凝集した系であり、低温液体に一般的な特性であるかどうかを解明するためには、他の物質についての細孔径依存性を調べることも必須である。なお、細孔内ベンゼンの異常については、構造解析に基づく密度の温度変化の研究結果が報告されており [Y. Xia et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 19735 (2006)], Xia 等はガラス転移温度 ( $T_g$ ) の上昇と解釈している。しかし、申請者の液体に関する描像からは、 $T_g$  が直径 3~4 nm 程度の細孔で大きく変化することは考えられない。

## 2. 研究の目的

多くの物質において、過冷却液体の熱容量には  $T_g$  まで特段の異常は見られない。その熱容量を  $T_g$  以下に補外すると、 $T_g$  より 50 K 程度の低温で液体のエントロピーが結晶のエントロピーより小さくなる。そのような逆転現象が現実に起こるとは常識的には考えられず、その謎はカウツマンパラドックス [W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948)] と呼ばれている。その意味で、液体がガラス化しなかった場合にどのような挙動を示すかは、非常に興味深く、その解明を本研究の本質的な目的とする。

一般にガラス化し易い物質の分子は、その形状と分子間相互作用が複雑である。簡単な分子の液体は低温秩序構造を発現し易いと想像されて上記目的に適用が、一方で、通常の冷却法では必ず結晶化する。そこで、分子形状が簡単で、分子間相互作用も比較的明瞭

な(言わば、結晶化し易い)ベンゼン及びシクロヘキサンをナノ細孔内に閉じ込め、結晶化を抑制するとともに、近距離相互作用が分子の凝集構造を決める状況を作り出す。これは、正に低温液体の構造・特性をえぐり出す状況を作り出しているものと想定される。シクロヘキサンは分散力を主に相互作用し、バルクでは柔粘性結晶相を示す丸い分子として選択する。

細孔径を精密に制御したシリカを合成するとともに、細孔内に閉じ込めたベンゼン及びシクロヘキサンの精密な熱測定を行い、相転移と緩和現象のそれぞれを明瞭に識別・究明することを通して、低温液体の秩序化現象とその本質の理解を試みる。

## 3. 研究の方法

細孔径が 1.5~10 nm のシリカ MCM-41 及び SBA-15 を合成する。その細孔内に液体試料を封入し、その精密な熱測定を行う。その結果に基づいて、系を選択し、液体-液体相転移温度を挟む温度領域について X 線回折実験を行う。対象液体には、主要な分子間相互作用が異なるベンゼンとシクロヘキサンを選択する。ベンゼンは C-H...( $\pi$ 電子) の水素結合が重要な分子間力であり、後者は丸くて、分子間引力は分散力のみである。同様な実験をエチルベンゼンについても行う。これは、ベンゼンの相転移がアルキル鎖の導入によりフェニル環のみの C-H...( $\pi$ 電子) の水素結合の寄与を弱くした効果を診断する。分子間力の特性の違いと、熱容量ピーク温度及びピーク強度の細孔径依存性の違いから、熱容量ピークがベンゼン分子固有の性質か、液体に普遍的な特性であるか、また微小空間に特有のものか、バルク液体にも存在するものか、に注目した洞察を行う。

## 4. 研究成果

(1) 図1はベンゼンの熱容量測定結果を示す。実線はバルクの結晶と液体、他のマークは、図内記載直径のシリカ細孔中ベンゼンの結果を表す。ピークは結晶の融解に因る。ピーク温度を融点 ( $T_{fus}$ ) とする。3.3 nm までは明らかなピーク形状を示し、融解であることを示す。2.9 nm ではピークは存在せず、細孔内のベンゼンは結晶化せずに、液体のままにあること、また熱容量はなだらかな山(hump)を示す。

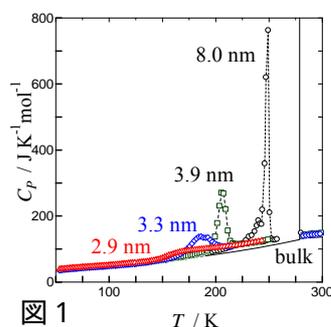


図1

図2は直径が2.9 nm以下の細孔中ベンゼンの熱容量を示し、図3はhump挙動を分かり易くするために、細孔内ベンゼンの熱容量からバルク結晶ベンゼンの熱容量を差し引いたものを示す。図1の融点は直径の減少とともに急激に低下したが、humpの温度は直径の減少とともに上昇することが分かる。

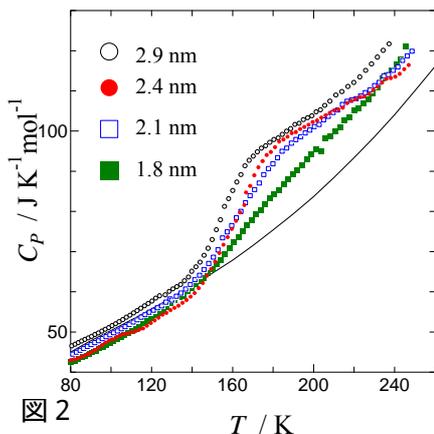


図2

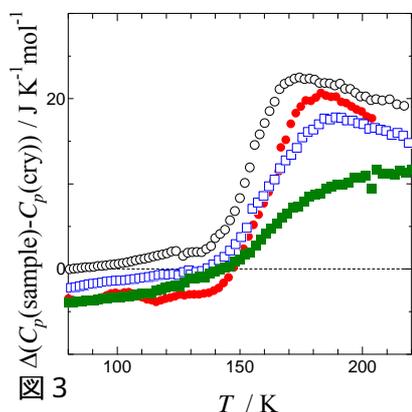


図3

図4は昇温方向の熱容量測定時に観測されたエンタルピー緩和速度の温度依存性を示す。白丸は約 $-10 \text{ Kmin}^{-1}$ で急冷した試料，黒丸は $-30 \text{ mKmin}^{-1}$ で徐冷した試料の測定結果を表す。正の値は発熱，負の値は吸熱効果に相当する。徐冷試料は低温でより安定な構造を取るために、昇温時にはエネルギー的に高い配置構造を取るようになり、その励起が熱容量に、その励起の速度が熱測定速度に相当する時に吸熱効果として観測される。

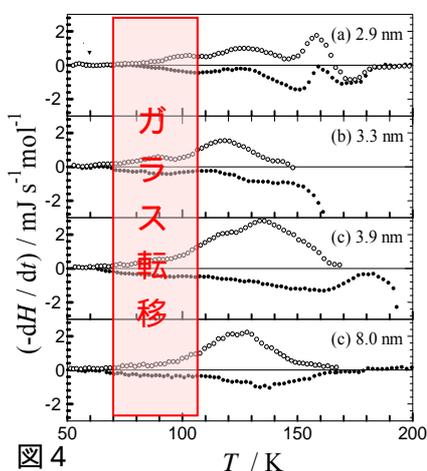


図4

急冷試料の発熱効果，徐冷試料の吸熱効果は、約70 K付近から現れている。3.3 nm以上では90 K付近，2.9 nmでは105 K付近のこの発熱・吸熱効果は、分子再配置が凍結・解凍するガラス転移に因るものと理解される。ガラス転移温度は細孔サイズにはほとんど依存しないことが結論される。

110 K以上の発熱・急熱効果はガラス転移とは別の原因に基づくものであり、熱容量のhumpに関係付けられる。110 K以上では、徐冷試料の吸熱効果の大きさに比較して、急冷試料の発熱効果は相当に大きい。これは、熱容量のhumpにおいて、ガラス転移として現れるベンゼン分子の再配置素過程とは異なる、より大きな並進を伴う過程が付随していることが想定される。したがって、急冷試料の発熱効果は細孔内試料が平衡から相当に離れた状態にあって発生するものであり、安定状態としての系の挙動として検討し難く、徐冷試料の吸熱効果がベンゼン集合体の平衡に近い系の挙動を表すものと理解される。この状況を総合的に考えると、シリカ細孔内には、ベンゼンが塊状の集合体を作った領域と空洞領域があることが推論される。これは、ベンゼンが $\text{C-H}\cdots(\pi\text{電子})$ の水素結合で集合する一方、シリカ細孔壁はむしろ疎水性の性質を有するものとして理解され、細孔壁原子とベンゼン分子の間の相互作用が弱いと考えれば合理的である。

図5は融点( $T_{\text{fus}}$ )とhump温度( $T_{\text{hump}}$ )の細孔径依存性を示す。熱容量のhumpは明らかに融解と異なる現象であり、細孔径が小さくなるとともに、 $T_{\text{hump}}$ は上昇する。逆にみると、細孔径を大きくすると、図4から、熱容量のhumpは顕著になる様子がみられる。 $T_{\text{hump}}$ を細孔径が無限大のバルク液体まで補外しても100 Kには到達しそうにない。ガラス転移温度が100 K付近にあることを考慮すると、バルクの過冷却液体ベンゼンは、水と同様にガラス転移温度以上に熱容量のhumpを与え、ガラス転移温度域ではほとんど秩序だった構造にある可能性が推論される。

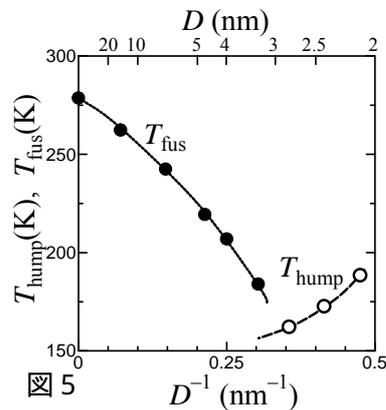


図5

(2) 図6は直径が3.8 nmのシリカ細孔内のシクロヘキサンの熱容量を、図7はその測定時のエンタルピー緩和速度の温度依存性を示す。150 K付近の熱容量ピークは後に記す

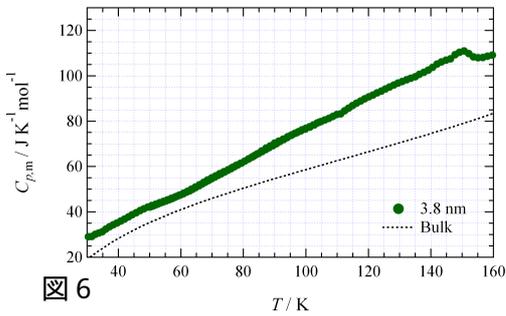


図 6

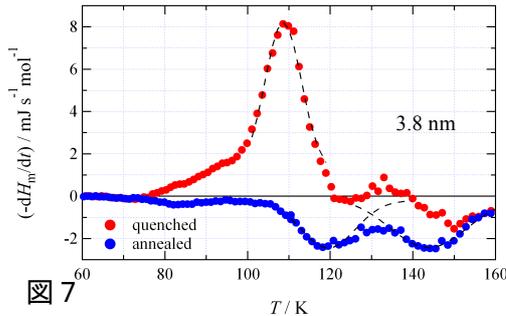


図 7

ように、結晶から柔粘性結晶を経る可能性も含めた融解に対応する。徐冷試料の 140 ~ 150 K における吸熱効果も融解に対応する。

図 8 は直径が 3.2 ~ 1.9 nm の細孔中におけるシクロヘキサンの熱容量を示す。融解に基づく異常は観測されない。一方で、二つの新たな特性が見いだされた。一つは破線青丸付近になだらかな hump を示す異常である。この hump はベンゼンでも見いだされたものに相当する。細孔径の増大とともに低温側に移動することも同一である。この意味では、hump の出現は過冷却液体における普遍的な現象であると理解される。他の一つは赤丸で示すように、156 K に明瞭なピークが観測されたことである。このピークはベンゼンでは観測されなかった異常であり、シクロヘキサ

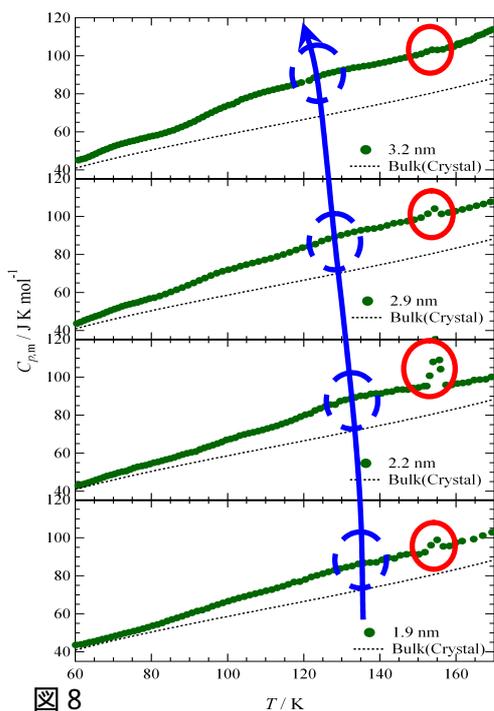


図 8

ンに特有的なものと理解される。これについては後に述べる。

図 9 はシクロヘキサン熱容量測定の際に観測された自発的エンタルピー緩和速度の温度依存性を示す。85 K 付近と 95 K 付近にガラス転移が観測されている。この二つのガラス転移は細孔壁に接して存在する分子とシクロヘキサン分子のみに囲まれた分子のそれぞれに基づくガラス転移と理解される。100 ~ 140 K 付近に巨る発熱・吸熱効果は、熱容量でならかな hump として現れた過程に相当する。

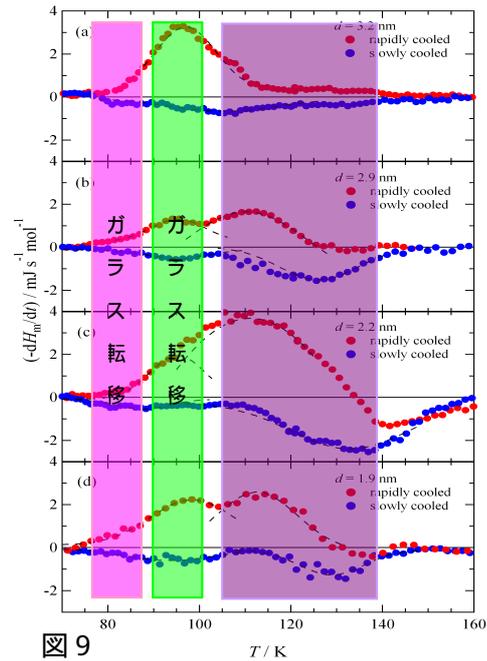


図 9

図 10 は融点、結晶間相転移温度、図 8 赤丸の液液相転移温度の細孔径依存性を示す。また、内挿図には液液相転移に伴う転移エンタルピーの細孔径依存性を示す。3.5 nm 程度を境に大きい方ではバルク試料に特有的な結晶間相転移と融解を示し、低温で結晶化するが、小さい方では液体のままにある。液液相転移温度は細孔径に依存せず、細孔直径が 2.2 nm 付近で最大になって、それより大きくても、小さくても転移エンタルピーは小さくなる。すなわち、液体一般の特性ではなく、この直径の細孔壁とシクロヘキサン分子集

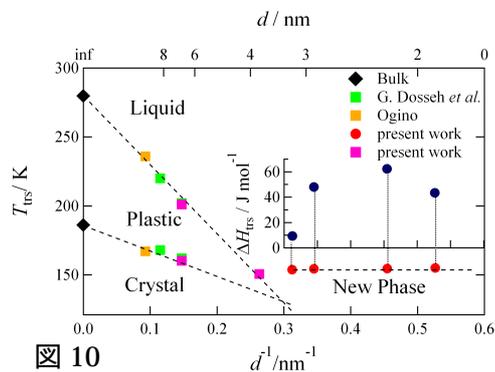


図 10

合体が作る個別の、特性的な性質である。この温度付近で粉末 X 線回折実験を行った結果では、小さいながら回折パターンに異常が観測された。図 11 は可能性が高い一つの構造を示す。シリカ細孔壁も疎水性であり、シクロヘキサンと分散力で引き合う。球状剛体分子の液体において近距離相互作用に基づいて作られる素構造としての正二十面体：細孔に沿って分子が 1 個、5 個、1 個、5 個、1 個と繰り返し積み重なった構造のものが丁度上手く細孔内に当てはまったものと理解される。この素構造は 5 回回転対称を有し、準結晶において観測されているものに対応し、液体でも瞬時の構造体として実現しており、低温液体に特有の安定構造として特性化されることが推論される。

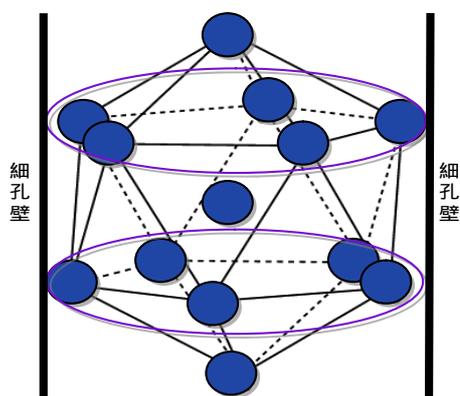


図 11 正二十面体構造

(3) 低温液体の熱特性の一般的なものとしては、熱容量の hump の存在が指摘できる。熱容量は、水や上記ベンゼンでは  $T_g$  以上で極大が現れてその温度以下で減少する可能性が高いものと理解されるが、一般のガラス性液体ではこのような極大は観測されることがない。しかし、この極大の存在は一般的特性である可能性は高い。温度の低下とともに熱容量はどちらかと言えばほぼ直線的に推移し、カウツマン温度で特異な現象が出現する可能性が多く議論されているが、実際には、図 12 にイソプロピルベンゼンを例に示

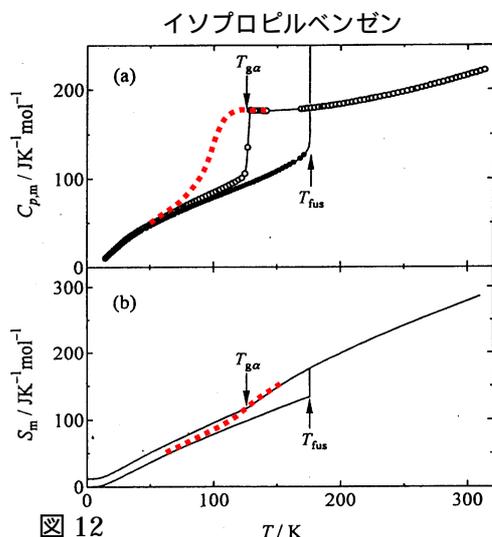


図 12

すように、ガラス転移温度以下に熱容量ピークを与えて、エントロピーが零に漸近する可能性が高いものと理解される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 1 件)

上原 拓, 辰巳 創一, 小國 正晴; シリカ細孔内シクロヘキサンの液～液相転移の発見, 第 49 回熱測定討論会, 2013 年 11 月 1 日, 千葉工業大学 (習志野)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

小國 正晴 (OGUNI MASAHARU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 50144423