


| | |
|---|--|
|  MLF Experimental Report | 提出日 Date of Report 2010/01/20 |
| 課題番号 Project No. 2009A0042 実験課題名 Title of experiment The determination of hydrogen bonding structure of water molecular assemblies in hydrophobic small spaces 実験責任者名 Name of principal investigator 飯山 拓 所属 Affiliation 信州大学理学部 | 装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL20 実施日 Date of Experiment 2009/11/21-2009/11/22 |

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

本測定のために設計・製作したバナジウム製の封入試料セルを用いて、以下の6サンプルについて中性子回折測定を行った。(測定時間 各約 5h、ビーム強度 100 kW、ダブルフレームモード)

1. 活性炭素繊維 A20 (磨砕) (株式会社アドール製、平均細孔径 1.13 nm) 真空脱気
2. A20-D₂O 吸着試料 細孔充填率(ϕ) = 0.3
3. A20-D₂O 吸着試料 ϕ = 0.6
4. A20-D₂O 吸着試料 ϕ = 1.0
5. A20-H₂O 吸着試料 ϕ = 1.0
6. 封入試料セルのみ(BG)

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

各試料は事前に真空加熱脱気処理(110°C、10⁻³Pa、2h)と所定量の吸着分子導入を行い、真空バルブを用いてセル(Fig. 1)を閉鎖系として2日以上おき吸着平衡とした。本セルは封入状態を保ったまま中性子回折測定チェンバー内に固定できるので、吸着状態について in situ 条件の測定を行うことができる。Fig. 2 に真空下の活性炭素繊維 A20 と、同試料に D₂O を吸着させた試料の中性子回折を示す。活性炭はアモルファスであり



Fig.1 測定セル

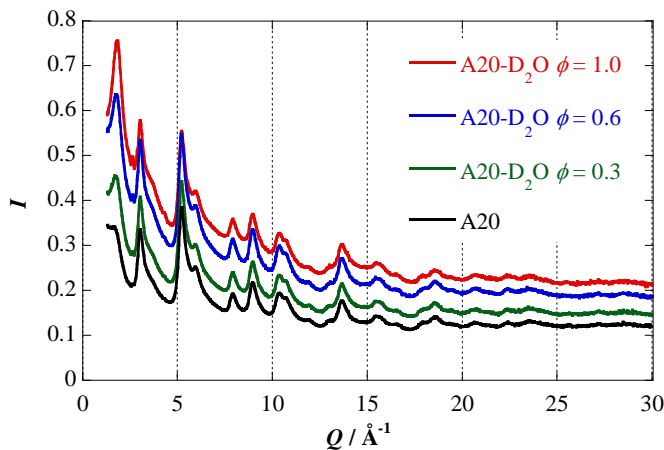


Fig.2 D₂O 吸着による中性子回折強度の変化

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

長距離にわたる秩序構造を持たないが、グラファイト網面に由来する短距離秩序構造を持ち、2次元結晶特有の広角側に尾をひいた形状を持つ10面(3.0 \AA^{-1})、11面(5.2 \AA^{-1})をはじめ、X線では測定が困難な21面、30面、22面、31面($8 \sim 11 \text{ \AA}^{-1}$)等のピークがはっきりと得られている。グラファイト積層に由来するピークは小角端の近傍ではあるが002面が 1.7 \AA^{-1} 付近に、004面が 3.6 \AA^{-1} 付近にそれぞれショルダーとして現れている。これらのピーク・ショルダーの形状はブロードであるが、これは試料の短距離秩序構造を表しており、後述する動径分布関数解析によりその構造を定量的に表すことができる。なお、TOFデータから s 値への変換は石垣教授のグループによる結晶試料用の変換プログラムによるものであり、吸収補正などの精密化により強度の精度が今後さらに改良される予定である。

回折強度は D_2O の吸着とともに系統的に増加している。これは D_2O 由来の中性子散乱強度が加わるためである。これより吸着 D_2O による中性子線の吸収および多重散乱の影響は小さいことが予想される。Fig. 3に示したように、活性炭重量による規格化の後に差分を取ることで吸着 D_2O による回折強度を抽出することができる。これにより細孔中の D_2O 分子集団による回折が 1.9 \AA^{-1} の第1ピークと、それに引き続く周期的なうねり($7, 14, 21 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にピーク)として現れていることが分かる。

これをフーリエ変換することにより動径分布関数が得られる。動径分布関数を、X線回折で得られた結果とともにFig. 4に示す。細孔中の水は、バルクの水と分子間構造が異なっており、動径分布関数上で第1隣接分子(0.31 nm)よりも第2隣接分子(0.43 nm)によるピークの方が大きいことがX線回折の結果から分かっているが、中性子散乱でも同様の結果が確認できた。分子内のO-Dピーク(0.096 nm)がはっきり現れていることをはじめ、第2隣接分子に至

るまでのプロファイルが中性子とX線の結果で明らかに異なっており、この差異に水素結合ネットワークの情報が含まれていると期待できる。条件を揃えたX線測定による検討(信州大にて)、および次回測定での補充実験を加え、慎重かつ早急に解析を進めたい。なお、今回は小角および中角領域の検出器を利用することができなかったが、広角側の検出器のみでも吸着状態の分子間構造について十分な検討が行えることが分かった。今後小角・中角の測定が可能となることにより、動径分布上の遠距離($0.8 \text{ nm} \sim$)領域の精度向上と、低吸着量時の吸着分子クラスターの大きさ、形状の情報が得られる公算が高まった。早期の稼働を期待したい。

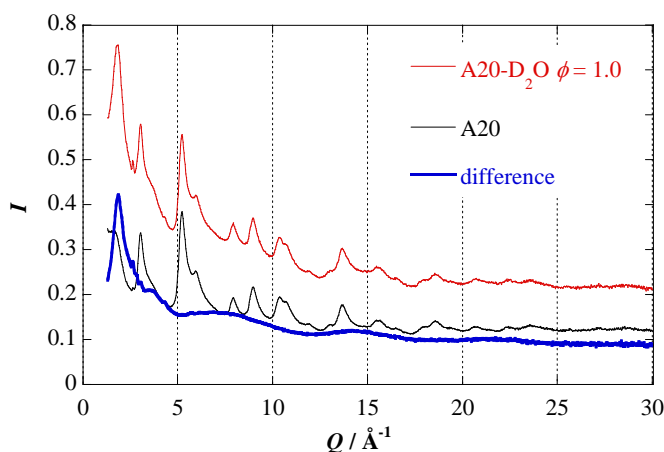


Fig.3 吸着 D_2O の回折強度の抽出

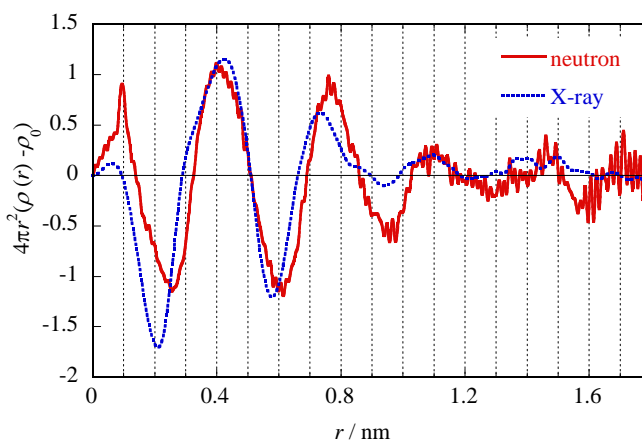


Fig.4 吸着 D_2O の動径分布関数