 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2011/01/28
課題番号 Project No. 2010A0032 実験課題名 Title of experiment The investigation of the change of hydrogen-bonding structure of water molecular assemblies with the size of hydrophobic nanospace 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 2010/11/26-2010/11/28

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、セルのみの BG 測定に加え、以下の 6 サンプルについて ND 測定を行った。(測定時間 各約 4h、ビーム強度 200 kW、ダブルフレームモード)

1. 活性炭素繊維 A10 (磨砕) (株式会社アドール製、平均細孔径 0.82 nm) 真空脱気
2. A10-メタノール d4 吸着試料 細孔充填率(ϕ) = 0.9
3. 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
4. A20-メタノール d4 吸着試料 細孔充填率(ϕ) = 0.9
5. A20-メタノール d4 吸着試料 細孔充填率(ϕ) = 0.6
6. メタノール d4

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.

今回の実験では活性炭と吸着分子間の干渉の影響を決定するために、前回までの実験で測定した重水と異なる散乱断面積を持ち、かつ細孔中で水素結合構造を形成すると考えられるメタノールについて実験を行った。軽水素による非弾性散乱の影響をなくすために、メタノールは重水素置換(メタノール d4) したものをを用いた。各



Fig.1 測定セル

試料は事前に真空加熱脱気処理 (110°C、 10^{-3} Pa、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ャンパ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。

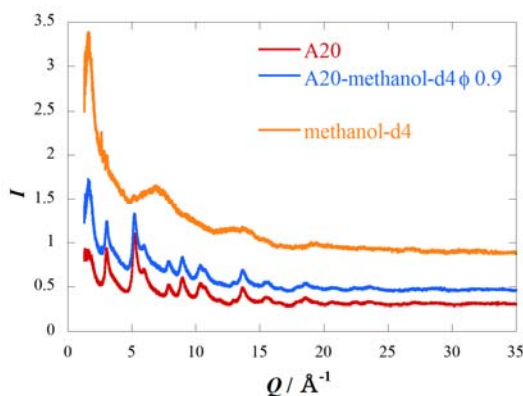


Fig.2 活性炭 A20, エタノールの ND 強度

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

Fig. 2 に真空下の活性炭素繊維 A20 とそのエタノール吸着状態、およびバルクのエタノールの中性子回折結果を示す。全体的な強度は試料の密度におおむね対応し、それぞれのアモルファスおよび液体構造に由来するブロードなピーク群を測定することができた。

また今回からこれまでの背面バンク(BS)に加え、90°(SE)、および低角バンク(LA35, 25, 15) が本格的に稼働した。Fig. 2 に示した背面バンク(BS)で測定された測定強度では、主として測定試料の反跳効果によると思われる強度の増加が低角部でみられた。この影響はこれまでは暫定的に、適当な関数を用いることで補正してきたが、SE, LA バンクによる測定と組み合わせることで解決できる。また各バンクのつなぎ合わせの方法は十分に確立していないが、これらの活用により Fig. 3 に示したように低角領域の精度向上、および小角散乱データからの吸着分子集団構造情報の抽出が期待できる。

活性炭重量による規格化の後に、メタノールを吸着させた試料から未吸着状態の差分を取ることで吸着メタノールによる回折強度を抽出することができる。これをフーリエ変換して動径分布関数とした。まず試料 A20 に吸着したメタノール、およびバルクのメタノールを比較した(Fig. 4)。バルクおよび活性炭細孔に吸着したメタノールの動径分布関数は第 1, 第 2 隣接分子に由来するピーク(0.45, 0.8 nm)を示した。これは X 線で得られた知見と一致する (Chem. Phys. Lett. 1999, 312, 191)。しかし、ND による動径分布では 0.3nm までの近距離で分子内の C-D(0.1nm)、C-(C)-D (0.2nm)など水素に由来するピークがみられ、隣接分子の距離でも 3 つのピークがみられるなど、原子核によって散乱される中性子の特徴による構造情報が得られている。

吸着エタノールの動径分布関数はバルクに比べ振幅が大きくなっており、秩序性が高くなっていることを示している。また、遠距離の第 2, 第 3 隣接分子(0.8, 1.2 nm)によるピークが減衰しておらず、スリット型細孔内において、水素結合による 2 次元構造を形成していることが示唆される。この特徴は吸着量が少ない場合でも現れており、水素結合が細孔内の分子集団構造形成に強く影響していることがわかる。

以上の結果の特徴は、細孔径の小さい試料(A10, Fig. 5)でも共通していた。3 つの吸着データを比較すると、分子内の C-D 由来のピーク強度が A20 $\phi=0.9$ という吸着量が最も大きな示量のみバルクと一致しなかった。これは MLF シンポジウムで指摘されたように、差分をとる際の反跳効果の扱いに起因している可能性がある。今後 MLF と協力し解析法を洗練させたい。また隣接分子由来の 3 つのピークの帰属等、RMC 法を適用することで、より詳細な分子構造について明らかとしてゆく予定である。

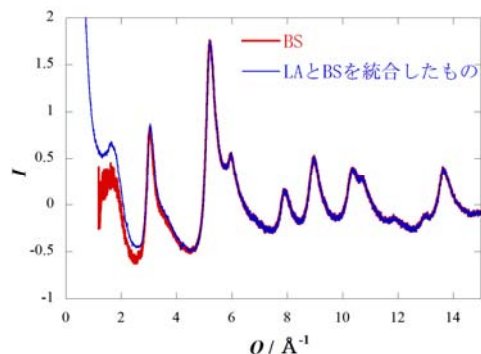


Fig.3 A20 の ND 強度(低角部)

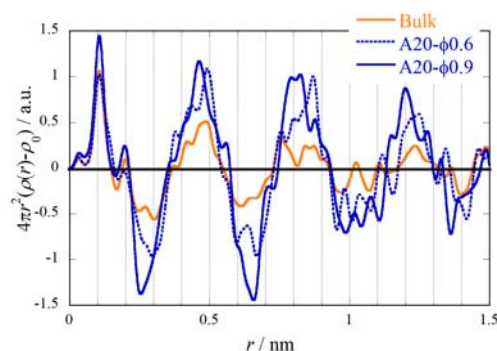


Fig.4 吸着エタノールの動径分布関数

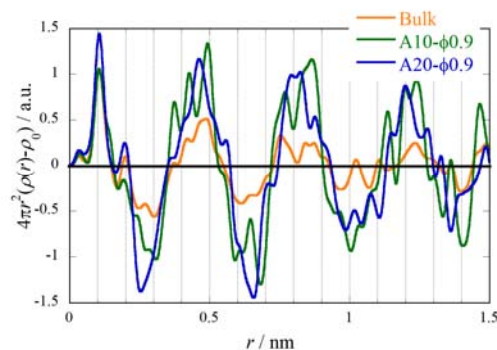


Fig5. 吸着 MeOH 構造への細孔径の影響