MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2010/07/09
課題番号 Project No. 2009B0040 実験課題名 Title of experiment The determination of mixture state of hydrophobic molecule and water 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 2010/05/11-2010/05/13

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 100 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-D_2O 吸着試料 細孔充填率(ϕ) = 1
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) - $CDCl_3$ 吸着試料 ϕ = 0.25
4. A20-$CDCl_3$-D_2O 混合吸着試料 ϕ = 0.25($CDCl_3$), 0.6(D_2O)
5. A20 真空脱気
6. D_2O

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℃、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 A10 および A20 の中性子回折を示す。活性炭はアモルファスであり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、10 面(3.0 $Å^{-1}$)、11 面(5.2 $Å^{-1}$)をはじめ、21 面、30 面、22 面、31 面(8～11 $Å^{-1}$)等のピークが

Fig.1 測定セル

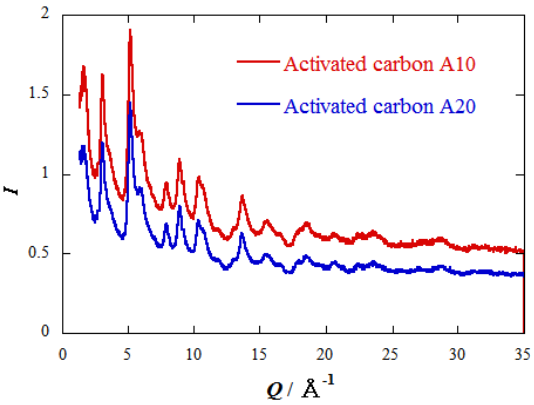

Fig.2 活性炭 A10, A20 の中性子回折強度

得られた。両者は同一の原料(石炭ピッチ)から合成された試料であるが、細孔構造を形成させる賦活処理時間が異なっており、比表面積、細孔径、細孔容量が大きく異なっている。ND 強度は A10 の方が強いが、これは A10 の方が見かけ密度が大きいためであると考えられる。両者の強度を規格化して比較するとほぼ重なり、両試料は固体構造が同一で細孔径のみが異なるという、細孔内部の分子集団への空間の大きさの効果を検討するのに極めて適した試料であるといえる。

活性炭重量による規格化の後に、重水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 D_2O による回折強度を抽出することができる(Fig.3)。

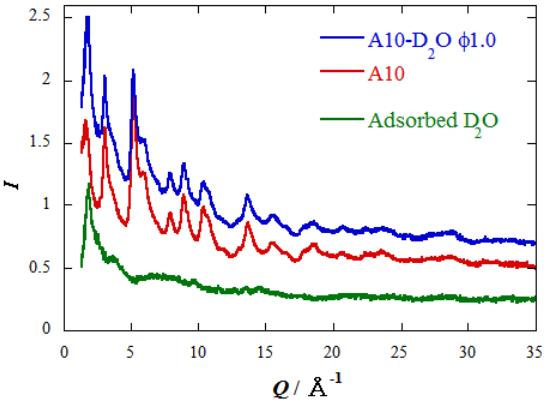

Fig.3 吸着 D_2O の回折強度の抽出(A10)

これをフーリエ変換して動径分布関数とし、2 つの試料 A10, A20 に吸着した重水、およびバルクの重水を比較した(Fig. 4)。活性炭細孔に吸着した重水の動径分布関数は第 1, 第 2 隣接分子に由来するピーク(0.4 nm)、第 3 隣接分子に由来するピーク(0.75 nm) の両方でバルク状態に比べ振幅が大きくなっており、疎水的な微小空間中で水分子集団が秩序構造を形成していることを示唆している。細孔径による構造の差異はこれらのピークでは見られなかった。しかし、測定データに立ち返り構造因子を見ると、両者は完全には一致しておらず A20 吸着水の 18 $Å^{-1}$ に特徴的なピークがみられるなど広角(高 Q)領域で違いがあり、これは動径分布関数での分子内から第 1 隣接分子に至る近距離領域(r < 0.4 nm)の違いに反映している。A20 吸着水では 0.24 nm で強いピークが表れており、これは氷構造における隣接分子の D-D 間距離に相当している。このピークはより細孔径の小さい A10 とバルクで弱いので、結果は系統的ではないが、水分子クラスターの大きさによってこのような結果が生じている可能性がある。微小空間内の水分子集団の構造を詳細に検討するためにリバースモンテカルロ法による解析を進めているが、回折強度を再現する構造を得るに至っていない。種々のモデルを立てるなどの検討を進めているが、一つの原因には最も低角(s = 1.8 $Å^{-1}$)にあるピークの強度の実験値が、計算による予測よりかなり強いことがある。このピークは広角バンクの測定限界付近にあるので、小角・中角測定バンクのデータを現在の広角バンクのデータとつなげて検討することにより、シミュレーション精度の向上と、クラスターの形状などの解析が可能となることが期待できる。

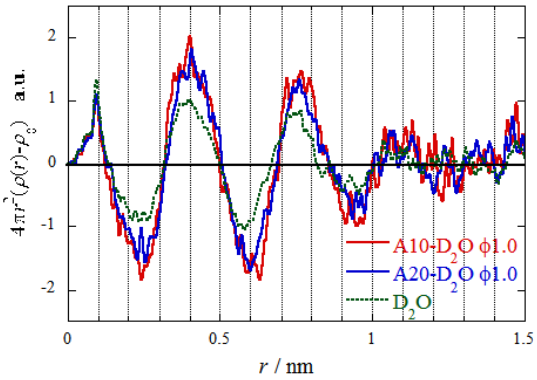

Fig.4 吸着 D_2O の動径分布関数

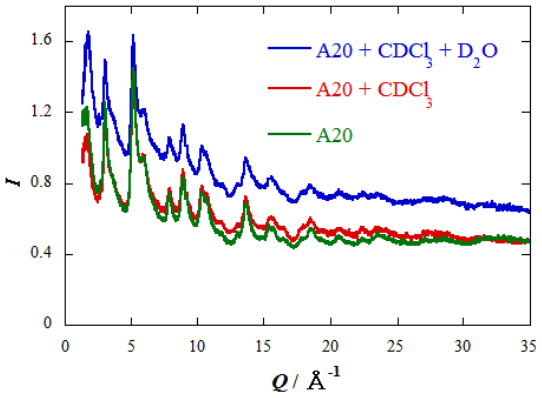

Fig5. 混合吸着状態の ND

クロロホルム-水の混合吸着では、クロロホルムによる回折強度がほとんど得られないという問題が生じた(Fig.5) 。これが中性子を用いることによる特異性によるものなのか、実験上の問題なのか、X 線回折測定強度との比較により検討中である。