

細孔中に封入されたシクロヘキサンにおける新規な転移に伴う構造変化 Structural Variance Associated with New Phase Transition of Confined Cyclohexane

辰巳創一

京都工芸繊維大学, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町

Soichi Tatsumi

Kyoto Institute of Technology, Hashiue-sho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585, Japan

1 はじめに

高温から液体を結晶化させること無く冷却すると、過冷却液体を経て分子運動が凍結し、液体はガラス状態へと移行する。ガラス転移温度 (T_g) の直前ではわずか 10 – 20 K の間に、緩和時間が 10 桁近くも上昇するという劇的な変化が起きるのだが、この劇的な変化と液体の構造エントロピーの急激な減少は結びつけて考えることが出来る¹⁾。このエントロピーの減少を低温側へガラス転移点を越えて外挿すると有限温度で液体の構造エントロピーが負になってしまい、乱雑な状態である液体状態のエントロピーが、秩序化した結晶状態のエントロピーよりも有限温度で小さくなるという状況の実現を示しており、最初に指摘したカウツマンの名前をとって、カウツマンパラドックスと呼ばれている²⁾。

このパラドックスに対する回答として、構造エントロピーが 0 になるカウツマン温度 T_k で転移が起きる³⁻⁶⁾、 T_g 以下でエントロピーの減少がなだらかになる⁷⁾、など色々な説が提起されているが、それらと並んで T_g 以下で液体–液体転移が生じ、より安定な液体状態へと転移する、という説も有力視されている⁸⁾。液体–液体転移として実験的に示唆されているものとしては、古くは三島らにより高圧下におけるアモルファス氷の実験に代表されるような水系⁹⁻¹³⁾の他に、高圧下のリン¹⁴⁾やヨウ化スズ(IV)¹⁵⁾、高分子溶液¹⁶⁾など実に多岐にわたる。数値的にも熱容量異常と空間不均一性の同時比較や¹⁷⁾、水中の水素結合ネットワークの結合様式の分類¹⁸⁾などを通じて、検証されるようになって来ている。こうした物質系は全て共通して、水素結合のような構成要素間に強い相互作用を有していることが挙げられるのだが、辰巳らによって、分子間の相互作用が分散力に限られるようなシクロヘキサンにおいても、細孔中に封入することで、液体–液体転移と思われる転移を示すことが見出された¹⁹⁾。我々はこの結果を受けて、この転移の実態がどのようなものであるのかについて、高強度 X 線粉末解析を通じて検証すべく、実験を行った。以下に、その概要について記す。

2 実験

文献 19 に示した熱測定の結果により、シクロヘキサンを nm サイズの細孔中に封入することで、新規な転移が発現することが示されている。この新規

な転移は細孔径によらず、154 K で生じており、154 K の前後で BL-8A にて、粉末 X 線回折実験を行った。試料としては、太さ 1 mm のシリカのキャピラリー内にシクロヘキサンを細孔径 1.9 nm と、2.9 nm の MCM-41 に詰めた試料を準備した。12.4 keV のエネルギーを持った X 線を Si(111)結晶を二枚用いたモノクロメーターで単色化したものを入射 X 線とし、最終的な入射波長は CeO₂ の粉末回折によって 0.998 Å と決定した。温度変化は窒素吹き付け方式によって行い、別にシクロヘキサンを詰めていない空の MCM についても同じ温度範囲で X 線回折強度を調べ、シクロヘキサンを詰めた試料との差をとって、細孔内のシクロヘキサンのみに関連した X 線回折強度の変化を取り出した。最終的に、温度範囲としては、130 K ~ 300 K、測定 Q 領域としては、 $0.7 \text{ \AA}^{-1} \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲における粉末 X 線回折強度を得ることが出来た。

本実験では、以上のように、空のシリカと、試料の封入されたシリカの差分をとる、というかなり微妙な実験を行う都合上、PF であっても 1 温度点につき 1 時間程度の測定が必要であり、必要な温度点の数からいって、低温で少なくとも 5–6 時間程度は保つ必要があった。従って、低温でキャピラリーを霜がつかない状態を定常的に保つことが不可欠であり、その試みにおいて、キャピラリーの太さが 1 mm であることはキャピラリー周りの冷却窒素気体が定常流を保つことが出来ず、乱流化してしまう、という点で、大きな障害となった。具体的に窒素の典型的吹き付け速度 5 ml/s を用いて、100 K の窒素を吹き付ける時のレイノルズ数を計算すると、

$$Re = \frac{VD}{\nu} = \frac{6.37[\text{cm/s}] \times 1[\text{mm}]}{1.93[\text{mm}^2/\text{s}]} \approx 33.0$$

と求まり、レイノルズ数が 10 より大きくなって、層流領域であることが保証されず、キャピラリーの背後にカルマン渦が生じ、そのせいで外気がキャピラリーの近くに巻き込まれ、霜の原因となっていた。ここで、典型的速度 V は吹き付け速度と、ノズルの直径 1 cm を、典型長さ D にはキャピラリーの直径 1 mm を、動粘性係数 ν には、100 K における気体窒素の動粘性係数を用いた。

従って、本実験では最終的にこの効果を避けるために、吹き付け速度を 2 ml/s まで落とすことで、このような渦が生じるのを防ぎ、実験を行った。ただ

しこのような条件下では、PFの方から提供されている温度校正表が役に立たないため、再度校正を別に行っている。また、吹き付け速度を低くした影響で、最低温も130 Kに留まることとなった。

3 結果および考察

以上のようにして得られた、細孔内のシクロヘキサンのX線回折実験の結果、特に細孔径2.9 nmの試料において、転移温度(154 K)の前後で、 $Q = 1.9 \sim 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ の回折強度が変化していることがわかった。これは単純に考えると、低温液体相で大体3.0~3.3 Åの長さの相関が転移温度の周りで成長していることを示す。シクロヘキサンのファンデルワールス半径まで含めた形状を考えるとパンケーキ状の形をしているが、成長している相関は丁度このパンケーキの短い方向の長さに近い。従って、今回発見した新しい転移は、最近接の距離に関してシクロヘキサンが並ぶようになってきていること、即ち、局所的な構造化を反映していると考えられる。こうした変化は、バルクのシクロヘキサンにおいて見られているものとは関係ないQ領域で生じており、今回発見した転移がバルクの転移とは関係ないものであることを支持する結果となっている。その一方で、今回、154 Kに付随して見られた130 K付近で見られたブロードな構造化については、前述の理由により、十分に検証することは出来なかった。また、それがなかったとしても差分の解析は実験のみから何かを結論づけるには少し厳しく、現在、数値計算の観点からも構造化の詳細について検討している。

4 まとめ

細孔中に封入したシクロヘキサンの新規な相転移については、粉末X線解析を用いて構造解析を行った。その結果、転移点の周りで、短距離的な局所安定構造の生成を示唆するような結果を得たが、まだ最終結論には至っていない。結論に至るには、数値計算などを援用した解析と、出来るならばもう一段精度の高い実験が必要である。現在は、先述の数値計算の他に、中性子準弾性散乱やNMR測定を通じたダイナミクス測定なども用いて多角的に検証を進めている。

以上とは別に、実験について、吹き付け法による冷却を試みる際に、キャピラリーの太さによっては、窒素冷却がうまくいかない可能性があることを今回の実験を踏まえて指摘しておく。結果論であるが、He吹き付け方式をとっていれば、粘性も劇的に下がることと、例えば流速を減らしても十分な冷却能力を持つ、という観点からももう少し多くの情報が得られたと期待される。我々の経験が他のユーザーの助けになることを望む。

謝辞

本研究は科学研究費補助金(26400427)の補助によって行われた。また実際の実験に当たっては、上原拓、磯部佑太、上田直輝、小牧裕之の各氏には大変お世話になりました。また、具体的な実験の実施、その解析について熊井玲児、佐賀山基の両氏には多大なるお世話になりましたので、ここに御礼申し上げます。

参考文献

- 1) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- 2) W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- 3) J. H. Gibbs, and E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373, (1958).
- 4) M. H. Cohen, and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**, 1164 (1959).
- 5) C. A. Angell, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 117 (1968).
- 6) T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes, *Phys. Rev. A*, **40**, 1045 (1989).
- 7) F. H. Stillinger, P.G. Debenedetti, and T. M. Truskett, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11809 (2001).
- 8) C. A. Angell and M. Hemmati, *AIP Conf. Proc.* **1518**, 9 (2013).
- 9) A. Nagoe and M. Oguni, *Jour. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 124606 (2013).
- 10) 名越篤史, 小國正晴, 熱測定 **42** (2), 54 (2015).
- 11) O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
- 12) Y. Suzuki and O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **138**, 084507 (2013).
- 13) K. Murata and H. Tanaka, *Nature Materials* **11**, 436 (2012).
- 14) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, *Nature* **403**, 170-173 (2000).
- 15) K. Fuchizaki, N. Hamaya, and Y. Katayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 033003 (2013).
- 16) A. Chiba, N. Funamori, K. Nakayama, Y. Ohishi, S. M. Bennington, S. Rastogi, A. Shukla, K. Tsuji, and M. Takenaka, *Phys. Rev. E* **85**, 021807 (2012).
- 17) S. Saito, I. Ohmine, and B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **138**, 094503 (2013).
- 18) M. Matsumoto, A. Baba, and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **127**, 134504 (2007).
- 19) 辰巳創一, 上原拓, 小國正晴, 熱測定 **42** (4), 142 (2015).

* statsumi@kit.ac.jp