

# Accounts of Materials & Surface Research

## Unique dynamic behavior of water molecules confined in 1D and 2D nanometer-sized spaces

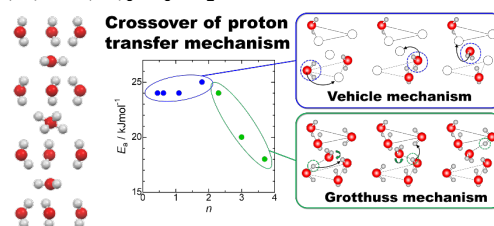
Takahiro Ueda\*

The Museum of Osaka University, Osaka University  
1-13 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan  
ueda@museum.osaka-u.ac.jp

Water confined in nanometer-sized space exhibits unique dynamic behavior different from bulk water, depending on dimensionality and size of the space. In this paper, we focus on heavy water confined in one- and two-dimensional spaces, and present the dynamic behaviors of heavy water molecules, which are revealed by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study, in tris(ethylenediamine)cobalt (III) chloride racemic hydrate crystal,  $(\pm)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ , and activated carbon fiber (ACF). In  $(\pm)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ , average number of hydrogen bonds per molecule increases as confinement of  $\text{D}_2\text{O}$  into the 1D nanochannel, and crossover of the proton transfer mechanism takes place from the Vehicle mechanism, in which molecular diffusion mainly plays the proton transfer, to the Grotthuss mechanism, in which molecular reorientation mediates the proton transfer. In ACF, there is solid-liquid transition of the confined  $\text{D}_2\text{O}$  in the nanospace. In the liquid region, the pore-size independent and small activation energies of  $\text{D}_2\text{O}$  reorientation suggested the local structure of  $\text{D}_2\text{O}$  characterized by clusters consisting of several water molecules. In the solid region,  $\text{D}_2\text{O}$  dominantly underwent a tetrahedral jump in ACF20A (1.1 nm), and a  $\pi$ -flipping in ACF10A (0.7 nm). The activation energy of each molecular motion evaluated the average number of hydrogen bonds per molecule to be 1.6 and 3.1, respectively. These facts suggest that hydrogen bonds are considerably defective in ACF20A, whereas in ACF10A hydrogen bonds are well developed by bi-layered 2D ice formation.

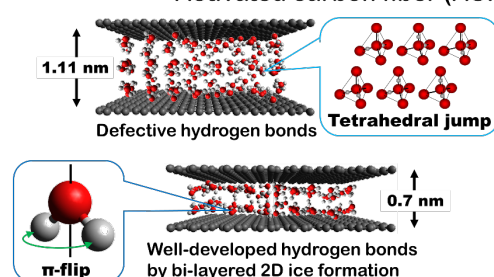
### 1D Nanochannel

$(\pm)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot n\text{D}_2\text{O}$



### 2D Nanoslit

Activated carbon fiber (ACF)



**Keyword:** Water molecules, Molecular motion, Hydrogen bond, Solid-state NMR, confinement system

Takahiro Ueda is a Professor of the Museum of Osaka University at 2012, and concurrently work as a Professor of graduate school of Science at Osaka University. He earned B.Sci. in 1988 from Shinshu University and M.Sci. in 1990 from Osaka University. He has worked at National Institute of Materials and Chemical Research as a researcher from 1991 to 1997. His Ph.D. degree was awarded to the research achievement in National Institute of Materials and Chemical Research by Osaka University in 1995. He served as Research Associate at Osaka University from 1997 to 2002, and as Associate Professor from 2002 to 2010. In 2012, he was appointed Professor at Osaka University, after Professor at Toyo University from 2010 to 2012.



# 1 次元および 2 次元ナノ空間における水分子の特異な動的挙動

上田貴洋\*

大阪大学総合学術博物館

## 1. はじめに

ナノ空間に閉じ込められた水は“Nano-confined water”と呼ばれ、細孔壁面から受けるポテンシャルや空間的制約の影響により、バルク水とは異なる構造や物性を発現する<sup>1-3)</sup>。このような水は、化学、生物学、地質学、材料科学など様々な分野で興味をもたれ、水素結合の構造や動態、熱力学的挙動など、その特異性に注目が集まっている<sup>4,5)</sup>。特に、水の動的特性(輸送特性)に対する閉じ込め効果の影響は顕著である。

1 次元ナノ空間では、水分子を介したプロトン移動が高プロトン伝導性を発現することで注目されている<sup>6)</sup>。典型的な 1 次元ナノ空間であるカーボンナノチューブ(CNT)内では、水の運動性がバルクに比べて向上することが報告されている<sup>7,8)</sup>。また、CNT 内でワイヤー状の構造をもつ水のプロトン輸送について、小さな細孔では主に Grotthuss 機構が支配するが、細孔径が増大すると Vehicle 機構の関与が大きくなることが最近の研究で明らかとなった<sup>9)</sup>。このように、様々な 1 次元ナノ空間において、水分子間に形成される水素結合ネットワーク様式とプロトン輸送機構(Grotthuss 機構と Vehicle 機構)との関係を明らかにすることは重要である。

一方、2 次元ナノ空間では、水分子の動的特性が相転移挙動や輸送特性に密接に関係する。最近、グラフェン層間における水-氷間の圧力誘起相転移が、水/グラフェン界面の摩擦と密接に関係していることが、分子動力学シミュレーションによって明らかとなった<sup>10)</sup>。また、Jiao らは、グラフェン層間を 0.65 nm から 0.78 nm に広げると、水の集団的拡散係数が、バルク水と同程度( $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )の値から、 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  のオーダーに増大することを報告している<sup>11)</sup>。これは層間距離の増加によって、水と壁との摩擦が減

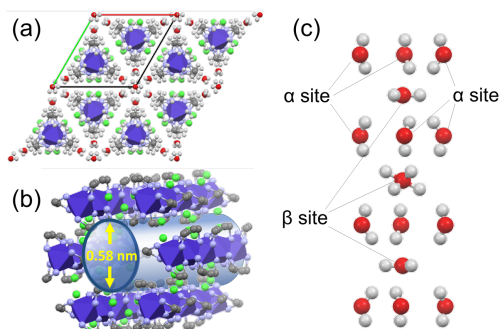
少したためと考えられている。

このように、ナノ空間に閉じ込められた水の構造や動的特性は、空間の次元性とその大きさに強く依存する。特に、水分子の再配向や拡散は、水分子が作る水素結合ネットワークの広がりや分子配向の乱れなど水の局所構造の動的揺らぎと密接に結び付き、ナノ空間における水の協同現象(相転移、融解/凝固、結晶化など)に対する分子論的知見を与えてくれる。これまで筆者は、いくつかのナノ細孔に閉じ込められた吸着分子の動的構造を、主に固体 NMR 法を用いて調べてきた<sup>12-19)</sup>。本稿では、トリスエチレンジアミンコバルト(III)塩化物( $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ )のラセミ体水和物結晶(±)- $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の 1 次元ナノチャンネルと<sup>12,13)</sup>、活性炭素繊維(Activated carbon fiber; ACF)が作る擬 2 次元的なスリット状ナノ細孔に閉じ込められた重水<sup>14)</sup>の動的挙動について概説する。それぞれのナノ空間における水分子の特異な動態と、それに基づく水分子の局所構造を、特に水素結合ネットワーク形成の側面から議論する。

## 2. 1 次元ナノチャンネルに閉じ込められた水の水素結合ネットワーク形成

ここでは、トリスエチレンジアミンコバルト(III)塩化物の重水水和物について、<sup>1</sup>H-NMR の化学シフト値を通して見た水分子の局所構造(主に水素結合の様子)について紹介する<sup>12,13)</sup>。トリスエチレンジアミンコバルト(III)塩化物( $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ )は、典型的な低スピン反磁性錯体であり、水から再結晶するとラセミ体の水和物結晶(±)- $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  が得られる。この結晶は、三方晶系(空間群  $P\bar{3}c1$ )に属し、290 K で格子定数  $a = 1.150 \pm 0.002 \text{ nm}$ 、 $c = 1.552 \pm 0.004 \text{ nm}$ 、 $Z = 4$  もつ<sup>20)</sup>。結晶の  $c$  軸には細孔径が 0.58 nm の 1 次元チャンネルが存在し、結晶

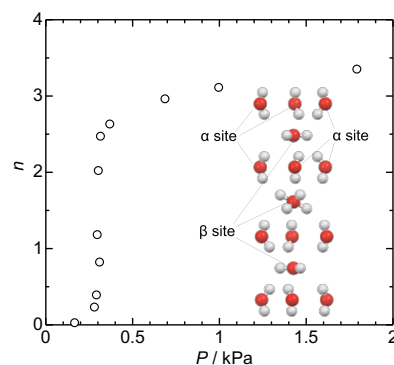
水として式量単位あたり最大 4 個(単位格子あたり 16 個)の水分子が収容される(図1)。水分子は、チャンネル内の 2 種類のサイト( $\alpha$ ,  $\beta$ )を占める。水分子の O-O 距離は、 $\alpha$ - $\alpha$ 間で 0.298 nm、 $\alpha$ - $\beta$ 間で 0.286 nm であり、弱い水素結合が存在する。



**Figure 1.** Structure of racemic  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; view along  $c$ -axis (a), schematic drawing of 1D nanochannel (b), and water occupation sites (c). Red, grey, white, and green balls represent oxygen, carbon, hydrogen, and chlorine atoms, respectively, and purple octahedrons represent coordination of  $\text{Co}(\text{III})$

この水和水は、結晶を壊すことなく脱水することができる。図2に 295 K における脱着等温線を示す<sup>21)</sup>。水蒸気圧が 0.3 kPa 付近で含水量( $n$ )が急激に減少する。この脱水過程は一種の相転移現象とみなすことができる。この蒸気圧下では、 $n = 2.5$  と  $n = 0.2$  の 2 つの状態が共存する。 $n = 2.5$  では、細孔内の 2 種類のサイトが水分子に占有され、分子間に水素結合が形成される。一方、 $n = 0.2$  では、水分子は主に  $\alpha$  サイトを占有し、細孔壁面に水の単分子吸着層を形成する。含水量( $n$ )の減少は、 $n = 2.5$  の割合が減り、 $n = 0.2$  の割合が増加することで生じる。この変化が可逆的に起こることは注目し得る。脱水により生成するラセミ体の無水物結晶(±)- $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  は、1次元チャンネルをそのまま保持しており、水蒸気をはじめ、 $n$ -アルカン、 $n$ -アルコール、 $n$ -アルキルアミン、アセトニトリルなどの蒸気を吸着できる<sup>22)</sup>。

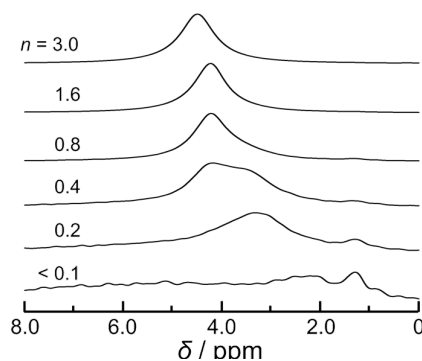
(±)- $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の水の  $^1\text{H}$  化学シフト値を精密に調べるためには、固体状態の高分



**Figure 2.** Water desorption isotherm of racemic  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  at 295 K.

解能スペクトルを測定する必要がある。そのためには、線幅の主たる原因となる  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  磁気双極子相互作用を取り除く必要がある。本研究では、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  磁気双極子相互作用の影響をできるだけ小さくするために、水和水に重水を用い、その中に痕跡量( $\leq 0.2\%$ )だけ存在する  $^1\text{H}$  核を観測することで高分解能スペクトルを得た<sup>13)</sup>。

図3は、(±)- $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot n\text{D}_2\text{O}$  に痕跡量だけ存在する  $^1\text{H}$  核について、293 K で測定したマジック角試料回転(MAS)NMR スペクトルである。1.3 ppm、3.5 ppm 付近、および 4.0~4.3 ppm にピークが観測され、 $n$  に依存して強度が変化する。0.2  $\leq n \leq 1.6$  で 3.5 ppm 付近のピークと 4.0 ppm 付近のピークが分離して観測されたことから、これらの間のプロトン交換は非常に遅い (<100 Hz)といえる。この領域は、脱着等温線で  $n$  の急激な減少が見られた領域 ( $P = 0.3$  kPa) と一致している。つまり、各ピークは、 $n = 2.5$  と  $n =$



**Figure 3.**  $^1\text{H}$  MAS NMR spectrum of racemic  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot n\text{D}_2\text{O}$  measured at 293 K under the sample spinning rate of 5 kHz.

0.2の状態にある水和物に由来していると考えられる。

一般に、水の $^1\text{H}$ 化学シフト値は、水分子間で形成される水素結合によって説明される<sup>23)</sup>。水素結合はO-H距離を大きくし、プロトンの電子密度の低下をもたらす。その結果、 $^1\text{H}$ の遮蔽が減少し、化学シフト値が大きくなる。バルクの水では、水素結合した分子と遊離した孤立分子との間で速いプロトン交換が起こるため、これらの分子に対する $^1\text{H}$ 化学シフト値の平均値が観測される。Grünbergらは、MCM-41及びSBA-15細孔内に閉じ込められた水について、孤立分子に対して1.5 ppm、 $(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターに対して5.5 ppmの化学シフト値を報告している<sup>24)</sup>。また、疎水性が極めて強い無極性溶媒中に存在する水分子は孤立分子とみなせる。 $\text{CCl}_4$ とシクロヘキサン- $\text{d}_{12}$ にそれぞれ飽和した水の $^1\text{H}$ 化学シフト値は、-3.60 ppmと-3.86 ppm(いずれも純水を基準とした値)が報告されている<sup>25)</sup>。これらはTMS標準で、それぞれ1.277 ppmと1.017 ppmに対応する。孤立分子の $^1\text{H}$ 化学シフト値が、これら3つの値の平均値(1.26 ppm)だと仮定して、 $^1\text{H}$ 化学シフト値の測定値から平均水素結合数( $N_{\text{HB}}$ )を見積もることができる。

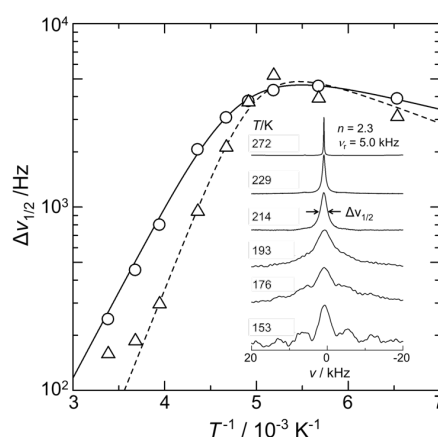
$$N_{\text{HB}} = 4 \cdot \frac{\delta_{\text{obs}} - 1.26}{4.24} \quad (1)$$

観測された $^1\text{H}$ 化学シフト値1.3 ppm、3.5 ppm、および4.0~4.3 ppmに対して、水1分子当たりの平均水素結合数は、それぞれ0.038、2.3、2.6~2.9となる。つまり、これら3つの成分は、試料と平衡にある水蒸気(孤立分子)、 $\alpha$ サイトを占有した水分子、 $\alpha$ サイトと $\beta$ サイトの両方を占有して水素結合ネットワークを形成する水分子にそれぞれ由来すると考えられる。

### 3.1 次元ナノチャンネルに閉じ込められた水のプロトン移動

( $\pm$ )-[Co(en) $_3$ ]Cl $_3 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ に痕跡量( $\leq 0.2\%$ )だけ含まれる $^1\text{H}$ 核を観測する場合、重水分子内の $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 磁気双極子相互作用は無視できる。しかし、細孔壁面に存在するエチレンジアミン配位子との $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 磁気双極子相互作用は残る。こ

の相互作用は、室温では水和水の速い分子運動によって十分に平均化されており、マジック角試料回転によって高分解能スペクトルを得ることができた。しかし、温度が低下すると、水和水の分子運動が遅くなり、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 磁気双極子相互作用は無視できなくなる。その結果、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 磁気双極子相互作用に対するマジック角試料回転の変調効率が低下し、 $^1\text{H}$  MAS-NMRスペクトルの線幅が増大する。図4に、 $n = 2.3$  および 3.7の試料に対する $^1\text{H}$  MAS-NMRスペクトルの線



**Figure 4.** The temperature dependence of the line widths ( $\Delta\nu_{1/2}^{\text{MAS}}$ ) in  $^1\text{H}$  MAS-NMR spectrum of racemic-[Co(en) $_3$ ]Cl $_3 \cdot n\text{D}_2\text{O}$  with  $n = 2.3$  (○) and 3.7 (△). The solid and broken lines represent the theoretical line widths. An inset represents the temperature dependence of  $^1\text{H}$  MAS-NMR spectrum for the specimen with  $n = 2.3$ .

幅(スペクトルの半値全幅;  $\Delta\nu_{1/2}^{\text{MAS}}$ )の温度依存性を示す。また、挿入図は、 $n = 2.3$ の $^1\text{H}$  MAS-NMRスペクトルの温度変化を示す。室温から193 Kに冷却することで、線幅は150 Hzから5000 Hzに広がり、その後、再び緩やかに狭くなる。スペクトルには、176 Kより低温でメインピーク(0 Hz付近)の両側にスピニングサイドバンドが現れる。マジック角試料回転下での線幅は、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 磁気双極子相互作用の大きさ( $C$ )、マジック角試料回転の角周波数( $\omega_r$ )、および分子運動の相関時間( $\tau_c$ )に依存する<sup>26)</sup>。

$$\Delta\nu_{1/2}^{\text{MAS}} = \left( \frac{C}{3\pi} \right) \left[ J(\omega_r) + \frac{1}{2} J(2\omega_r) \right] \quad (2)$$

ここで、 $J(\omega_r)$ はスペクトル密度である。また、重水分子の運動は熱的活性化過程として取り扱えるので、 $\tau_c$ の温度依存性はアレニウスの式( $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ )で与えられる。単一の相関時間をもつランダムな熱運動に対しては、つぎのBPP(Bloembergen-Purcell-Pound)タイプのスペクトル密度が用いられる<sup>27)</sup>。

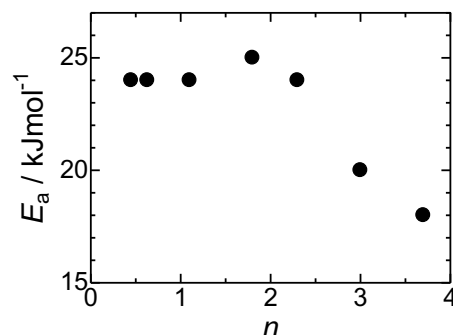
$$J_{\text{BPP}}(\omega_r) = \frac{\tau_c}{1 + \omega_r^2 \tau_c^2} \quad (3)$$

線幅は、試料回転の角周波数と分子運動の相関時間の積( $\omega_r \tau_c$ )に依存する。本研究では 5.0 kHz で試料回転しているので、図4の解析から  $\tau_c \sim 10^{-5}$  s 程度の分子運動に関する情報が得られる。 $J_{\text{BPP}}(\omega_r)$ の場合、線幅のアレニウスプロットは極大値に対して対称の逆V字形となる。しかし、図4では、極大値の低温側の勾配が高温側に比べて著しく小さい。これは、分子運動の相関時間に分布があることを示唆している。そこで、相関時間に分布を考慮した Davidson-Cole タイプのスペクトル密度<sup>28)</sup>を用いて、線幅の温度依存性を解析した。

$$J_{\text{DC}}(\omega_r) = \frac{1}{\omega_r} \left\{ \frac{\sin[\varepsilon \arctan(\omega_r \tau_c)]}{(1 + \omega_r^2 \tau_c^2)^{\varepsilon/2}} \right\} \quad (4)$$

ここで、 $\varepsilon$ は相関時間の分布を特徴づけるパラメーターで、 $\varepsilon$ が小さいほど分布は大きく、 $\varepsilon = 1$ のとき、 $J_{\text{DC}}(\omega_r)$ は  $J_{\text{BPP}}(\omega_r)$ と等しくなる。線幅のアレニウスプロットにおいて、 $\varepsilon$ 値の影響は極大値の低温側の勾配に現れ、 $\varepsilon$ が小さいほど勾配が緩やかになる。 $n$ が 0.45~3.7 の試料に対して、0.05~0.16 の  $\varepsilon$  値が得られた。これから、 $\tau_c$ に大きな分布があることがわかる。吸着過程において、重水分子周りの局所構造に大きな構造揺らぎが生じているものと考えられる。さらに、線幅の極大値から、 $C$ 値として  $2.0 \sim 5.0 \times 10^9 \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$  が得られる。これは、 $^1\text{H}$  スペクトルの線幅に寄与する  $^1\text{H}-^1\text{H}$  磁気双極子相互作用の大きさで、 $\alpha$  サイトおよび  $\beta$  サイトを占める HDO 分子とエチレンジアミン配位子との間に生じる  $^1\text{H}-^1\text{H}$  磁気双極子相互作用(それぞれ  $3.8 \times 10^9 \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$  および  $2.3 \times 10^9 \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$ )にはほぼ等しい。これは、1

次元チャンネル内でプロトンの位置の変位をもたらす運動モード(HDO 分子の自己拡散やプロトン移動)が、 $^1\text{H}$  MAS-NMR スペクトルの先鋭化を引き起こすことを示唆している。



**Figure 5.** The water-content ( $n$ ) dependence of  $E_a$  for proton transfer in 1D nanochannel of racemic-[Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> ·  $n$ D<sub>2</sub>O.

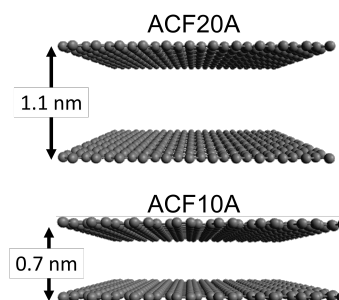
プロトン移動については、活性化エネルギー ( $E_a$ ) が有益な知見を与えてくれる。図5に  $E_a$  値の含水量 ( $n$ ) 依存性を示す。 $E_a$  は  $n \leq 2.3$  でほぼ一定の値 ( $24 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) を示す。一方、 $n > 2.3$  では、 $n$  の増加とともに  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  まで減少する。これは、主たるプロトン移動の機構が変わったためと考えられる。脱着等温線によれば、 $0.2 \leq n \leq 2.5$  でまず  $\alpha$  サイトが占有される。このとき、吸着された水分子間の水素結合は局所的であり、水素結合ネットワークを通じたプロトン移動の寄与は小さい。したがって、この領域では、非占有の  $\alpha$  サイトや  $\beta$  サイトを利用して、HDO 分子やオキソニウムイオン ( $\text{HD}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{DO}^+$ ) が、自ら跳躍してプロトンを運ぶと考えられる (Vehicle 機構)。つまり、 $n \leq 2.3$  での  $E_a$  値 ( $24 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) は、HDO 分子やオキソニウムイオンの自己拡散に必要なエネルギー障壁を反映する。一方、 $n > 2.5$  では  $\alpha$  サイトはほぼ占有され、第二吸着層である  $\beta$  サイトの占有が進む。この領域では、 $^1\text{H}$  化学シフト値からも示唆されるように、重水分子間に水素結合ネットワークが形成されるので、プロトンは水素結合を通してチャンネル内を移動できるようになる。このとき、水素結合の生成および切断と重水分子の再配向運動とが協同して起こる (Grotthuss 機構)。一般に、分子回転 (再配向) に要するエネルギー障壁は、分子の

自己拡散に必要なエネルギー障壁より小さい。メソポーラスシリカ MCM-41 に閉じ込められた水の準弾性中性子散乱 (QNS) による研究によれば、水分子の回転運動と並進運動の活性化エネルギーは、それぞれ  $3.7\sim 18\text{ kJmol}^{-1}$  と  $24\sim 29\text{ kJmol}^{-1}$  と報告されている<sup>29)</sup>。したがって、Grotthuss 機構によるプロトン移動は、Vehicle 機構によるプロトン移動よりも低いエネルギー障壁で起こると考えられる。つまり、 $n > 2.3$  での  $E_a$  値の減少は、プロトン移動における Grotthuss 機構の寄与の増大を示唆している。

このように、 $(\pm)\text{-[Co(en)}_3\text{]Cl}_3$  の 1 次元ナノチャンネルに收容された水和水は、プロトン移動を担うが、そのメカニズムは水分子間の水素結合ネットワークの形成が進むことで、分子拡散を律速とする Vehicle 機構から、分子の再配向運動が重要な役割を果たす Grotthuss 機構へとクロスオーバーすることがわかった。

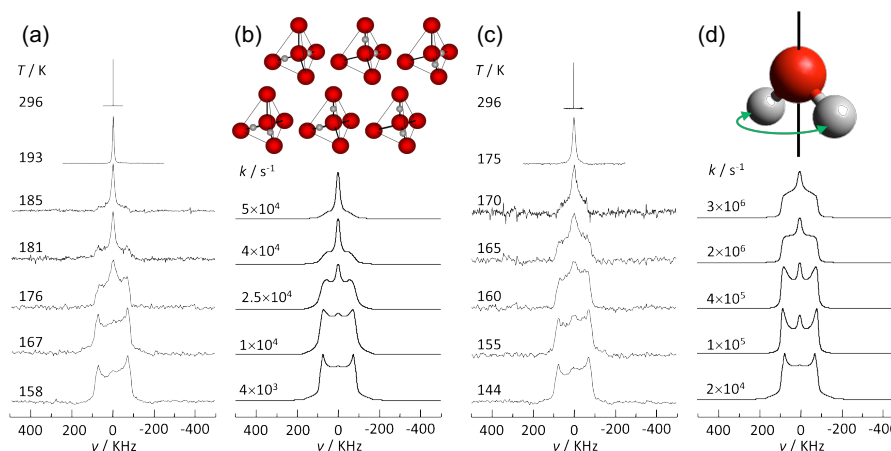
#### 4. 擬 2 次元疎水性細孔に閉じ込められた重水の動的挙動—液体としての振る舞い—

擬 2 次元的な疎水性ナノ空間に閉じ込められた水分子の再配向や拡散は、水がナノ空間で示す協同的な現象 (相転移、融解/凝固、結晶化など) と密接に関連している。ここでは、活性炭素繊維 (Activated carbon fiber; ACF) のスリット状ナノ細孔 (図6) に閉じ込められた重水の動的挙動について、 $^2\text{H}$  NMR 法による研究を紹介する<sup>14)</sup>。



**Figure 6.** Schematic representation of pseudo-2D slit-type nanospace of ACF.

重水を飽和吸着した ACF20A ( $w = 1.1\text{ nm}$ ) および ACF10A ( $w = 0.7\text{ nm}$ ) に対して、得られた  $^2\text{H}$ -NMR スペクトルを図7に示す。ACF中の重水分子は、いずれの試料も室温において、バルクの重水に匹敵する鋭いローレンツ型の共鳴線を与える。ローレンツ型共鳴線は、ACF20A では  $193\text{ K}$  まで、ACF10A では  $175\text{ K}$  まで観測される。これは重水分子の運動の相関時間が極度先鋭化の領域 ( $\omega_1\tau_c \ll 1$ ) にあり、重水が ACF 細孔内で液体として振る舞うことを示唆している。一方、これらの温度より低温では、いずれの試料においても  $^2\text{H}$  核の核四極子相互作用による粉末パターンが観測される。これは固体の特徴であり、ACF細孔内で重水が固体として存在していることを示している。このように、 $^2\text{H}$  NMR スペクトルの温度変化は、ACF ナノ細孔中における重水の固液転移の存在を示唆している。



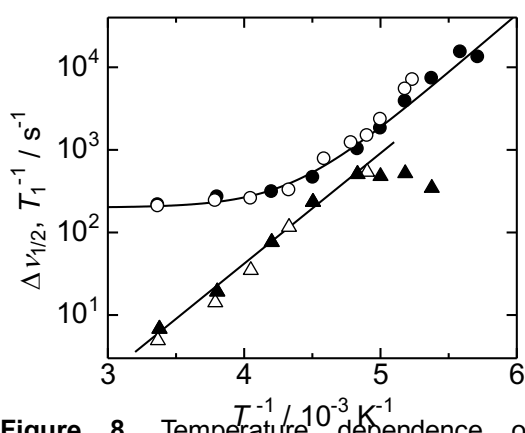
**Figure 7.**  $^2\text{H}$ -NMR spectrum of  $\text{D}_2\text{O}$  in ACF nanospace; the observed spectrum in 20A (a), the simulated spectrum under a tetrahedral jump (b), the observed spectrum in 10A (c), and the simulated spectrum under a  $\pi$ -flip motion (d). The  $k$  value represents the rate constant of  $\text{D}_2\text{O}$  motion.

図8に、各試料のローレンツ型の共鳴線の線幅(半値全幅;  $\Delta\nu_{1/2}$ )と $^2\text{H}$  スピン-格子緩和速度( $T_1^{-1}$ )の温度変化を示す。各試料の $\Delta\nu_{1/2}$ は、室温から190 Kの温度範囲において、実験誤差の範囲で一致している。室温から240 K付近までは、200~300 Hzの線幅を示し、その温度変化は非常に小さい。これは、ACF粉末の体積磁化率の不均一性など、試料そのものに起因するintrinsicな線幅( $\Delta\nu_{\text{int}}$ )の影響だと考えられる<sup>19)</sup>。しかし、240 K付近から急激に増加し、ACF20Aでは193 Kでおおよそ7 kHzに、ACF10Aでは175 K付近でおおよそ13 kHzに達する。極度先鋭化の領域( $\omega_r\tau_c \ll 1$ )では、ローレンツ型の共鳴線の $\Delta\nu_{1/2}$ は、スピンスピン緩和速度( $T_2^{-1}$ )を介して分子運動の相関時間 $\tau_c$ に結びつくため、 $\Delta\nu_{1/2}$ は $\tau_c$ に比例する<sup>19,27)</sup>。

$$\Delta\nu_{1/2} = \Delta\nu_{\text{int}} + \frac{1}{\pi T_2} = \Delta\nu_{\text{int}} + \frac{C}{\pi} \tau_c \quad (5)$$

また、 $\tau_c$ の温度依存性はアレニウスの式で与えられる。したがって、 $\Delta\nu_{1/2}$ のアレニウスプロットから、スペクトルの先鋭化に係わる分子運動の活性化エネルギーを求めることができる。 $\Delta\nu_{1/2}$ の温度依存性から求めた活性化エネルギー( $E_a$ )は27 kJmol<sup>-1</sup>で、ACF20AとACF10Aで有意な差は見られない。

一方、 $T_1^{-1}$ もACF20AとACF10Aでほぼ同じ値が得られている。室温から205 Kまでの温度



**Figure 8.** Temperature dependence of linewidth ( $\Delta\nu_{1/2}$ ); ACF20A (○) and ACF10A (●), and  $^2\text{H}$  spin-lattice relaxation rate ( $T_1^{-1}$ ); ACF20A (△) and ACF10A (▲).

範囲で、 $T_1^{-1}$ の対数が温度の逆数に対してほぼ直線的に増加する。極度先鋭化の領域( $\omega_r\tau_c \ll 1$ )では、 $T_1^{-1}$ は相関時間 $\tau_c$ に比例するので、 $T_1^{-1}$ の温度依存性から $T_1$ 過程を支配する分子運動の活性化エネルギーが求まる<sup>27)</sup>。 $T_1^{-1}$ の温度依存性から求めた $E_a$ の値は26 kJmol<sup>-1</sup>で、線幅と同様に、ACF20AとACF10Aで有意な差は見られない。ここで、半値全幅( $\Delta\nu_{1/2}$ )と $T_1^{-1}$ とで同じ $E_a$ 値が得られたことは非常に興味深い。また、ACF20AとACF10Aで $E_a$ の値が一致していることも注目する。一般に $^2\text{H}$ 核の $T_1$ 過程は重水分子の回転(再配向)運動が担う。ここで、 $\Delta\nu_{1/2}$ と $T_1^{-1}$ から得られた $E_a$ 値が互いに一致していることから、ローレンツ型共鳴線が観測されたすべて温度範囲で、重水分子の速い等方的再配向運動(等方回転)の存在が示唆される。さらに、 $E_a$ 値は、バルク重水のほぼ半分であり、粉末氷(直径~200 μm)表面で融解した水の回転運動の活性化エネルギー(28 kJmol<sup>-1</sup>)とほぼ等しい<sup>30)</sup>。バルク重水の重水分子は、水素結合1本あたりおおよそ11.7 kJmol<sup>-1</sup>のエネルギーをもつ<sup>31)</sup>。また、水中で水分子が水素結合を切断する活性化エネルギーは、1本あたり約14 kJmol<sup>-1</sup>と見積もられている<sup>32)</sup>。これより、ACF細孔内で重水分子が回転運動を行うときには、2本程度の水素結合が切断されると考えられる。

バルクの重水や重水氷では、いわゆるice ruleに基づいて、1つの重水分子が4つの隣接する重水分子と4つの水素結合をつくり、正四面体構造を形成する。ACF20A( $w = 1.1$  nm)とACF10A( $w = 0.7$  nm)では、等方回転している重水分子を球形(直径0.28 nm)と仮定すると、それぞれ4分子層と2.5分子層で充填できる。しかし、3次元的な水素結合ネットワークの形成が細孔壁面により阻害されるため、バルクのように安定な正四面体構造を形成することは難しい。大場らにより提案された疎水性ナノ空間への水の充填機構<sup>33-36)</sup>では、局所的な分子間水素結合によって、数個の水分子からなるクラスターを形成することで、エネルギー的に安定化すると考えられている。この場合、重水分子のダイナミクスは、細孔径よりも、形成される分子クラスター

の局所構造に依存すると考えられる。また、重水分子クラスターでは、1 分子当たりの平均水素結合数は、正四面体構造よりも少なくなることが予想される。本研究で得られた結果、1) 1 分子当たりの水素結合数が 2 本程度であること、2) 重水の分子運動が細孔径にほとんど依存しないことは、いずれもこの機構を支持している。

### 5. 擬 2 次元疎水性細孔に閉じ込められた重水の動的挙動—固体としての振る舞い—

前節では、ACF に閉じ込められた重水が流体として振る舞う温度領域の動的挙動について述べた。ここでは、低温領域で観測された  $^2\text{H}$  核の核四極子相互作用による粉末パターン(図7)に注目し、ACF 細孔内で固体として存在する重水の分子運動とそれに基づく局所構造(水素結合の状態)について議論する。

ACF20A では 185 K より低温で、ACF10A では 170 K より低温で、 $^2\text{H}$  核の核四極子相互作用による粉末パターン(ピーク間隔がおよそ 135 kHz のペイクの二重線(Pake doublet))が出現し、さらなる冷却によってその強度が増大した。しかし、ACF20A と ACF10A では、線形の温度変化に若干の違いが見られた。固体中では、水素結合ネットワークに組み込まれた水分子の正四面体構造に由来する四面体ジャンプ<sup>37)</sup>や、異方的な空間に束縛された水分子の 180 度反転(フリップ)運動<sup>38)</sup>が観測される。そこで、これら代表的な 2 種類の運動モードを仮定し、運動の速度定数( $k \approx \tau_c^{-1}$ )をパラメーターとしてシミュレーションを行ったところ、ACF20A は四面体ジャンプで、ACF10A は 180 度フリップでほぼ実測スペクトルを再現できた。この結果は、重水分子の局所構造として、ACF20A では正四面体構造が、ACF10A では 2 次元氷で見られる単分子層あるいは二分子層の正方構造やヘキサゴナル構造が支配的であることを示唆している。

図9は、重水分子の速度定数のアレニウスプロットである。いずれの試料においても、速度定数のアレニウスプロットは、良い直線性を示した。傾きから求めた活性化エネルギーは、四面体ジャンプ(ACF20A)に対して 23 kJmol<sup>-1</sup>、180 度フリップ(ACF10A)に対して 43 kJmol<sup>-1</sup>であった。

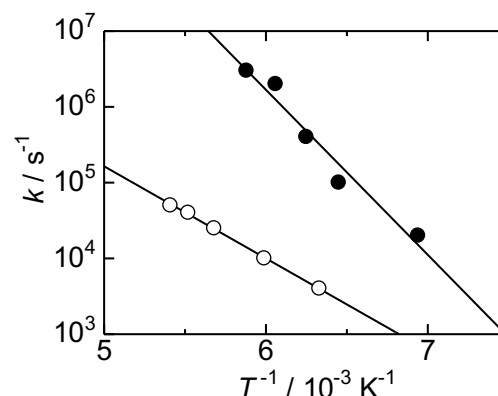


Figure 9. Arrhenius plot of rate constant of  $\text{D}_2\text{O}$  molecule in ACF; ACF20A (○) and ACF10A (●).

バルクの六方晶氷では、水分子の四面体ジャンプに対して 56 kJmol<sup>-1</sup>の活性化エネルギーが報告されている<sup>37)</sup>。四面体構造をとる水分子が、その分子配向を変えるためには、4 本の水素結合を同時に切る必要がある。つまり、氷中の水分子の場合、1 本の水素結合を切断するには、14 kJmol<sup>-1</sup>のエネルギーを必要とする。第一次近似として、ACF 細孔内で固体様に振る舞う重水が、水素結合 1 本あたりこれと同程度のエネルギーをもつと仮定すると、重水 1 分子当たりの平均水素結合数は、ACF20A と ACF10A の各試料に対してそれぞれ 1.6 と 3.1 と概算できる。これは、ACF10A 中の重水のほうが、より発達した水素結合ネットワーク構造をとることを示唆している。最近、グラフェン層間に形成される 2 次元正方氷の安定性について興味深い報告がなされた<sup>39)</sup>。Raju らは、面内水素結合の数は、積層数に依らず一定であるが、層間水素結合の数は、積層数と共に減少することを報告している。その結果、多層氷の不安定化を引き起こし、層状正方氷は最大 3 層までしか安定化しない。スリット幅が 0.7 nm の ACF10A のナノ空間では、2 分子層氷の形成が可能であり、水分子は層内および層間の水素結合によって比較的安定化されると予想される。一方、スリット幅が 1.1 nm の ACF20 A は、バルク結晶が成長するには狭く、2 次元氷の安定化には広すぎるため、非晶質氷のように、水素結合の欠陥が多い構造にあると考えられる。



## 5. まとめ

トリスエチレンジアミンコバルト(III)塩化物のラセミ体水和物結晶(±)-[Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (1次元ナノチャンネル)と活性炭素繊維 ACF (擬2次元ナノスリット)に閉じ込められた重水について、NMR法によって明らかとなった重水分子の動的挙動について解説した。

(±)-[Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>·*n*D<sub>2</sub>O に痕跡量(≤0.2%)だけ存在する<sup>1</sup>H核をプローブとして用いることで、<sup>1</sup>H MAS-NMR スペクトルの化学シフトと線幅から、1次元ナノチャンネル内での水和水の水素結合とプロトン移動に関する情報を得た。チャンネル内への水の吸着が進むにつれて、重水分子1個当たりの平均水素結合数が増大するとともに、チャンネル内のプロトン移動が分子拡散を主体とする Vehicle 機構から、重水分子の再配向運動が媒介して重水分子間をプロトンが飛び移る Grotthuss 機構へとクロスオーバーすることがわかった。

ACF に閉じ込められた重水について、<sup>2</sup>H NMR スペクトルの温度変化から、ナノ空間内での固液転移の存在が示唆された。液体領域では、重水分子の再配向運動の比較的小さな活性化エネルギーが得られ、その細孔サイズ依存性が見られなかったことから、数個の重水分子からなるクラスター構造が重水分子の動的挙動を特徴付けていると考えられる。一方、固体領域では、ACF20A (1.1 nm) で重水分子の四面体ジャンプが、ACF10A (0.7 nm) で 180 度フリップがそれぞれ観測された。また、活性化エネルギーから見積もった重水1分子当たりの平均水素結合数はそれぞれ 1.6 と 3.1 であり、ACF20A では欠陥の多い水素結合であるのに対し、ACF10A では水素結合が発達した2分子層氷を形成すると考えられる。

このように、1次元および2次元ナノ空間における水の特異な動的挙動は、Nano-confined water の物性に密接に関係しており、多くの研究者によって研究が進められている。しかし、その多くは GCMC 法や MD 法といった分子シミュレーションによるものであり、NMR をはじめとする分光学的手法を用いた研究は、未だそれほ

ど多くないのが現状である。今後、CNT やグラフェン、有機金属構造体(MOF)など、その構造が明確に定義できる新しいナノ細孔材料の登場によって、ナノ空間に閉じ込められた水の動的挙動の実験的研究も飛躍的に進むものと考えられる。それによって得られる分子論的情報は、エネルギー貯蔵、膜分離、脱塩、燃料電池、ナノフライディスクなど<sup>3, 40)</sup>、省エネ・省スペースで持続可能な次世代志向の革新的科学技術を支える基盤情報として、その発展に寄与するものと期待できる。

## 6. 謝辞

本稿で述べた研究成果の一部は、大阪大学大学院理学研究科化学専攻の修了生(長岡直美氏、大道弘明博士)、中村亘男教授(大阪大学名誉教授)、江口太郎教授(大阪大学名誉教授)をはじめ、多くの方々を支えられて明らかになったものです。本研究を遂行するに当たりご協力いただいた関係者ならびに学生諸氏に、この場を借りて深く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) N. E. Levinger, *Science*, **2002**, 298, 1722-1723.
- 2) F. Mallamace, C. Corsaro, D. Mallamace, S. Vasi, C. Vasi, and H. E. Stanley, *J. Chem. Phys.*, **2014**, 141, 18C504.
- 3) S. Chakraborty, H. Kumar, C. Dasgupta and P. K. Maiti, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50, 2139-2146.
- 4) N. Kastelowitz, V. Molinero, *ACS Nano*, **2018**, 12, 8234-8239.
- 5) H. Qiu, M. Xue, C. Shen, W. Guo, *Nanoscale*, **2018**, 10, 8962-8968.
- 6) K. Otake, K. Otsubo, T. Komatsu, S. Dekura, J. M. Taylor, R. Ikeda, K. Sugimoto, A. Fujiwara, C.-P. Chou, A. W. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai and H. Kitagawa, *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 843.
- 7) J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, *Science*,

- 2006, 312, 1034-1037.
- 8) B. Mukherjee, P. K. Maiti, C. Dasgupta, A. K. Sood, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 10322-10330.
- 9) X. Ma, C. Li, A. B. F. Martinson, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 16186-16201.
- 10) L. Yang, Y. Guo and D. Diao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 14048-14054.
- 11) S. Jiao, Z. Xu, *ACS Nano*, **2017**, 11, 11152-11161.
- 12) N. Nagaoka, T. Ueda, and N. Nakamura, *Z. Naturforsch. A*, **2002**, 57, 435-440.
- 13) T. Ueda, N. Nakamura, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 13681-13687.
- 14) H. Omichi, T. Ueda, K. Miyakubo and T. Eguchi, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 256-257.
- 15) H. Omichi, T. Ueda, Y. Chen, K. Miyakubo and T. Eguchi, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **2008**, 490, 91-105.
- 16) T. Ueda, N. Nagaoka, T. Eguchi and N. Nakamura, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 117, 185-192.
- 17) T. Ueda, H. Omichi, Y. Chen, H. Kobayashi, O. Kubota, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 9222-9229.
- 18) T. Ueda, H. Omichi, Y. Chen, H. Kobayashi, O. Kubota, K. Miyakubo, T. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2010**, 83, 1323-1332.
- 19) H. Omichi, T. Ueda, T. Eguchi, *Adsorption*, **2015**, 21, 273-282.
- 20) P. A. Whuler, C. Brouty, P. S. P. Herpin, *Acta Cryst.*, **1975**, B31, 2069-2076.
- 21) H. Chihara, K. Nakatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1959**, 32, 903-908.
- 22) S. Takamizawa, T. Akatsuka, T. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1689-1692.
- 23) H. S. Gutowsky, A. Saika, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 1688-1694.
- 24) B. Grünberg, T. Emmeler, E. Gedat, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach and G. Buntkowsky, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5689-5696.
- 25) J. C. Hindman, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 44, 4582-4592.
- 26) D. Fenzke, B. C. Gerstein, H. Pfeifer, *J. Magn. Reson.*, **1992**, 98, 469-474.
- 27) N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **1948**, 73, 679-712.
- 28) D. W. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 1484-1490.
- 29) S. Takahara, M. Nakano, S. Kittaka, Y. Kuroda, T. Mori, H. Hamano, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 5814-5819.
- 30) Y. Mizuno and N. Hanafusa, *J. phys., Colloq.*, **1987**, 48, C1 511-C1 517.
- 31) G. E. Walrafen, W.-H. Yang, Y. C. Chu, and M. S. Hokmabadi, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1381-1391.
- 32) E. Lang and H.-D. Lüdemann, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, 718-723.
- 33) T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 14964-14969.
- 34) T. Kimura, H. Kanoh, T. Kanda, T. Ohkubo, Y. Hattori, Y. Higaonna, R. Denoyel, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 14043-14048.
- 35) T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4890-4894.
- 36) T. Ohba and K. Kaneko, *Mol. Phys.*, **2007**, 105, 139-145.
- 37) R. J. Wittebort, M. G. Usha, D. J. Ruben, D. E. Wemmer, A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 5668-5671.
- 38) S. Takeda, Y. Gotoh, G. Maruta, S. Takahara, and S. Kittaka, *Z. Naturforsch. A*, **2002**, 57, 419-424.
- 39) M. Raju, A. van Duin and M. Ihme, *Sci. Rep.*, **2018**, 8, 3851.
- 40) P. Bampoulis, K. Sotthewes, E. Dollekamp, B. Poelsema, *Surf. Sci. Rep.*, **2018**, 73, 233-264.