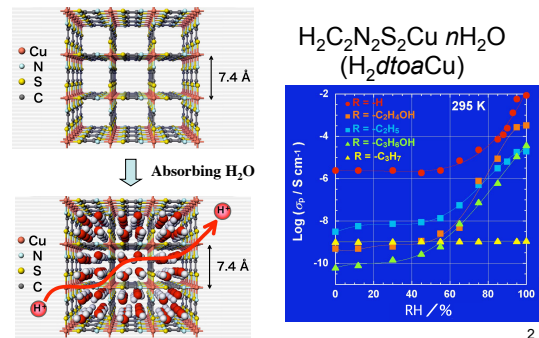


高プロトン伝導体

ルベアン酸銅水和物のダイナミクス

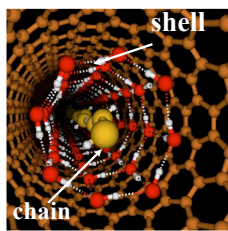
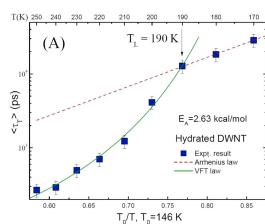
山田武、山室修 (IRT, 東大, JST-CREST)
 山田鉄兵 (九大, JST-CREST)
 北川宏 (京大, JST-CREST)
 M. Tyagi, 長尾道弘 (NIST)

ルベアン酸銅錯体



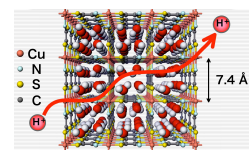
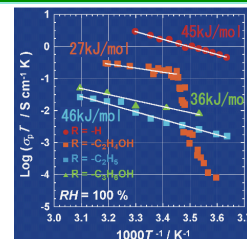
制限空間の水 –パルクとは異なる相転移・拡散–

カーボンナノチューブ中の水分子

A.I. Kolesnikov, *Phys. Rev. Lett* 93, 035503 (2004)X-Q. Chu et al., *Phys. Rev. E* 93, 035503 (2007)

3

目的



ルベアン酸銅水和物の

・プロトン伝導機構

・制限空間における水分子の相転移・構造・ダイナミクス

を明らかにする。

熱容量測定・中性子粉末回折・中性子準弾性散乱

4

試料と実験

試料

$\text{H}_2\text{dtoaCu } n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3.7, 2.1, 0$), $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{dtoaCu } n\text{H}_2\text{O}$
 $\text{D}_2\text{dtoaCu } n\text{D}_2\text{O}$ (回折実験用)

実験

熱容量測定

断熱型熱量計 (研究室既設)

5 ~ 285 K, $\Delta C_p/C_p = 0.1\%$

中性子粉末回折

HERMES (東北大学, JRR-3)

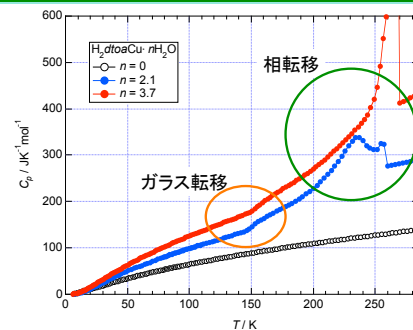
150 ~ 340 K, $0.15 < q / \text{\AA}^{-1} < 6.40$

中性子準弾性散乱

AGNES (ISSP, JRR-3): $1 < \tau / \text{ps} < 10^2$ HFBS (NIST): $0.1 < \tau / \text{ns} < 5$ NSE (NIST): $10^{-2} < \tau / \text{ns} < 50$

全て 180 ~ 340 K

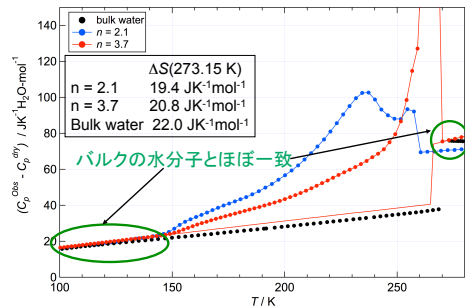
5

 H_2dtoaCu の熱容量

ガラス転移と相転移を発見

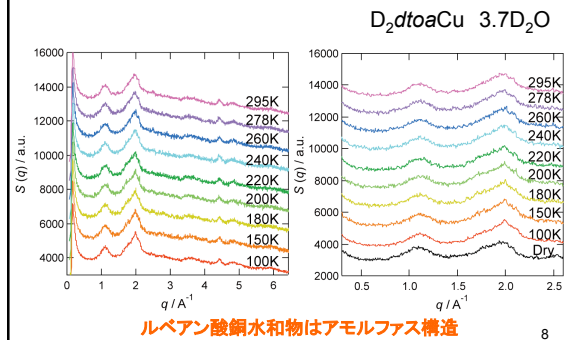
6

吸着した水分子の熱容量

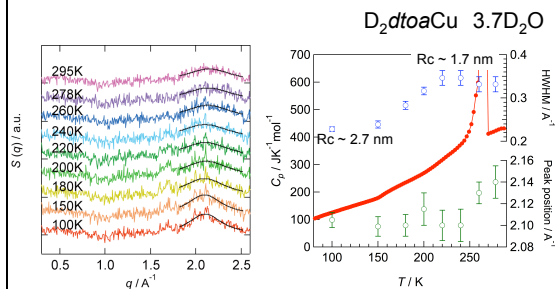


液体状態における水分子の配向や水素結合の乱れはバルク水と同程度⁷

粉末中性子回折



粉末中性子回折

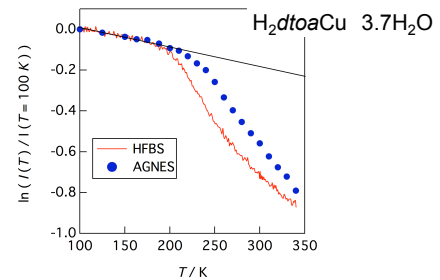


180 K以上でHWHMの増大→相間長の減少
260 K以上でピークの高qシフト→体積収縮

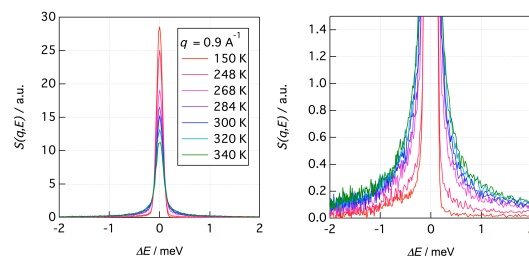
準弾性中性子散乱

広い時間スケールを観測する

→AGNES & HFBS (NIST) & NSE (NIST)

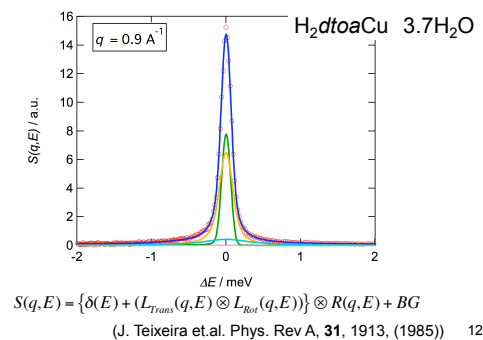


AGNES



準弾性散乱を観測

Fitting結果

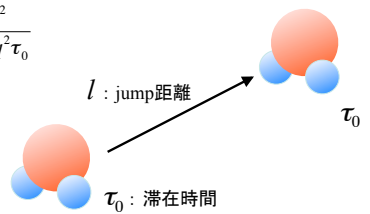


Jump-Diffusion Model

$$L_{trans}(q, E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(q)}{E^2 + \Gamma^2(q)}$$

$$\Gamma(q) = \hbar \frac{Dq^2}{1 + Dq^2\tau_0}$$

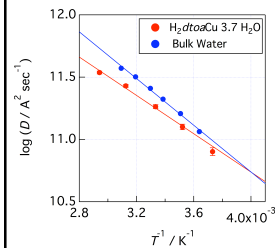
$$\langle l \rangle = \sqrt{6D\tau_0}$$



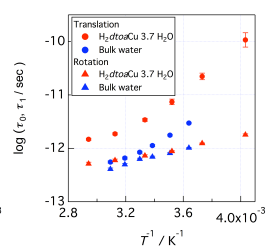
13

AGNESのFitting結果

拡散係数



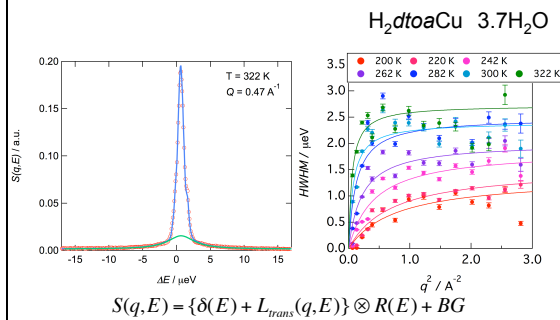
平均滞在時間&回転緩和時間



活性化エネルギーはバルク水より小さい 平均滞在時間はバルク水より長い
回転緩和時間は同程度

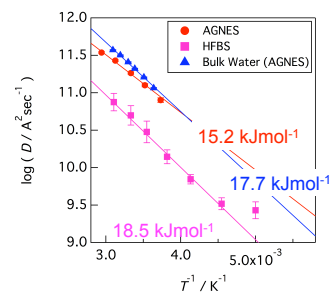
14

HFBS



15

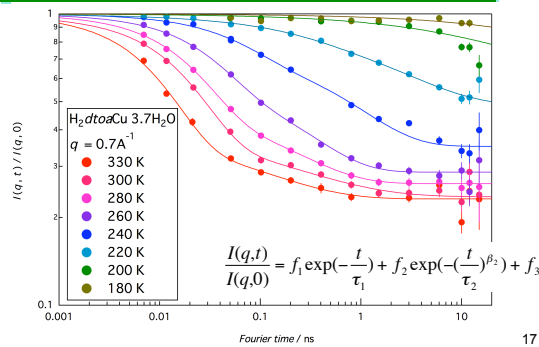
拡散係数のアレニウスプロット



時間スケールの異なる二種類の運動。

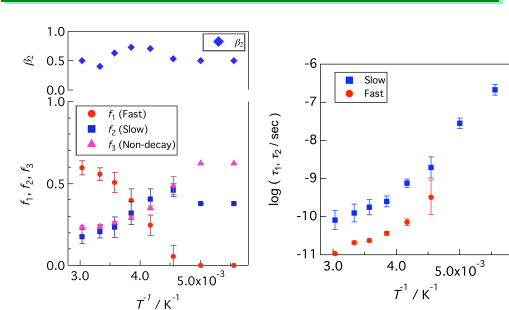
16

NSE (Incoherent)



17

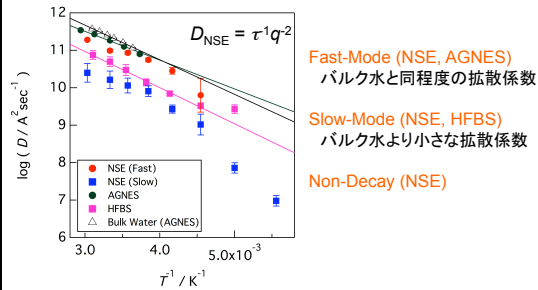
NSEのFitting結果



低温側でFast Modeのは消滅し、Slow-Modeの割合が増加する
Slow Modeのβは約0.5

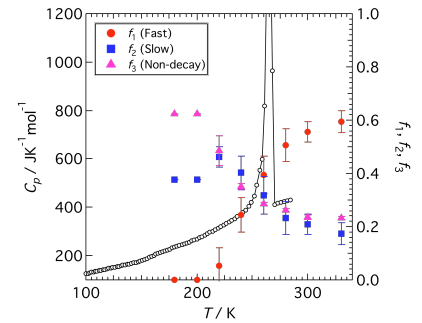
18

準弾性散乱のまとめ



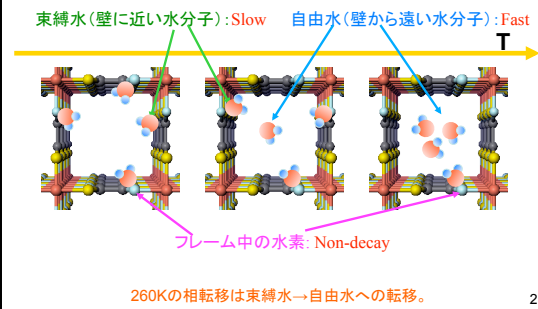
19

各緩和成分と熱容量の比較



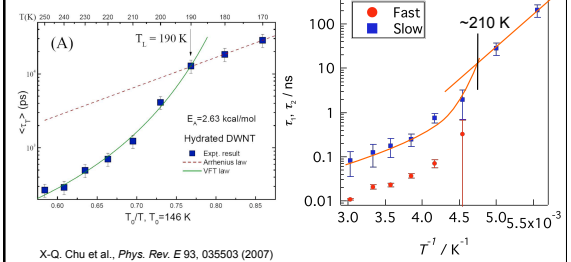
20

3種類の運動の起源



21

液体-液体相転移



束縛水は210 K付近で液体-液体相転移をする

22

まとめ

- ルベアン酸銅水合物の水分子の運動には3成分あることが分かった。
Fast-Mode(自由水), Slow-Mode(束縛水), Non-decay
- 自由水の活性化エネルギーは水分子よりも低いことを明らかにした。
- 自由水は260 Kで束縛水へと転移する。
熱容量のピーク、緩和成分の変化
- 束縛水は210 K付近で液体-液体相転移をする。
 τ_{slow} の変化、相関長の変化

広い時間スケール
 $S(q, \omega)$ と $S(q, t)$ を測定することが重要
ダイナミクス以外の物性

23

