

テトラヒドロフラン包接水和物の相転移とガラス転移

包接水和物は水分子が作るホスト格子内に、直径が380~700pmの種々の分子が捕捉されてできる包接化合物の一種です。私たちがこの物質群に目をつけたのは、そのホスト格子が氷とは異なる3次元水素結合系を成し、かつその結合上のプロトンが氷と同様に二つの安定位置に無秩序に配置しているからです。つまり、包接水和物は氷の多形のひとつとも考えられるわけです。しかし残念なことに、既に100種類以上の包接水和物が合成されていますが、まだプロトン秩序化相転移はおろか、ガラス転移さえ見出されていません。私たちは、精密な熱容量測定がこの問題に新しい展開をもたらしてくれることを期待しています。

最初に熱容量を測定したのは、ゲストが最小かつ球形で、最も単純なゲスト-ホスト相互作用をもつアルゴン包接水和物でした(本レポートNo.7)。しかし、この時は全領域で熱異常を見出せませんでした。今回熱容量を測定したテトラヒドロフラン(THF)包接水和物は、Ar水和物と同じII型(ほとんどの包接水和物はホスト格子の構造でI型かII型のいずれかに分類される)ですが、THF分子はArとは対称的に大きく、極性をもちます。ゲストがプロトン系に影響を与えるとすれば、THF水和物で何らかの変化が現われることは十分期待できます。なお、THF水和物の熱容量は、以前Whiteらによって測定されていますが、この時は17-260Kで異常は見出されていません。

また、私たちは氷の応用で、KOHを水に対して 1.8×10^{-4} モル分率ドーピングしたTHF水和物についても、熱容量を測定しました。こちらは、以下に述べるように驚くべき変化が現われました。

図1に純粋なTHF水和物(○)とKOHをドーピングしたTHF水和物(●)の水1モル当りの C_p を示します。まず純試料では、85Kに 1.1 J K^{-1}

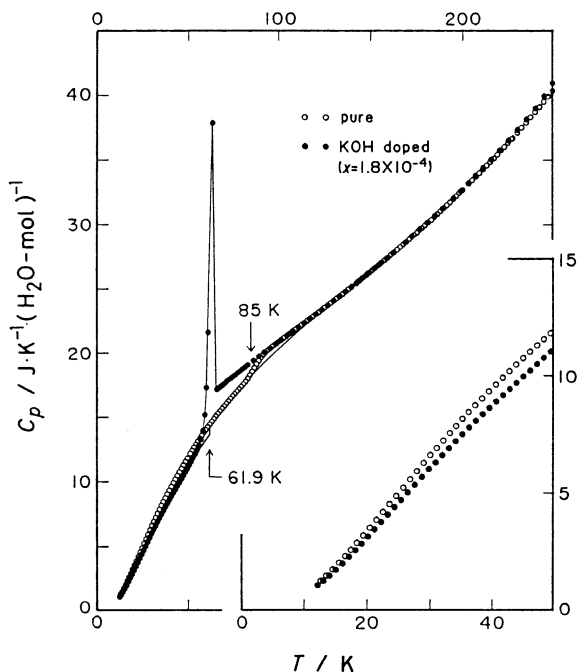


Fig. 1 Heat capacities of THF-hydrate.

($\text{H}_2\text{O}-\text{mol}$) $^{-1}$ の C_p のとびをもつガラス転移が新たに見出されました。この温度はプロトン再配置運動の誘電緩和時間の補外が 10^{-3}s になる温度とほぼ一致していますので、ガラス転移がプロトン配置の凍結によることは間違いありません。Ar水和物で異常が見られなかった85Kにガラス転移が見出されたことは、THF分子がホストのプロトン系に何らかの影響を与えていることを示しています。

さて、ドーピング試料ですが、今まで全く異常が観測されていなかった62Kに一次相転移が現れました。この転移は高温側に裾をひく点で、六方晶氷の相転移とよく似ています。

図1に示した共通の正常部分を引き去ることにより、相転移(●)とガラス転移(○)の過剰熱容量を見積りました(図2)。相転移の高温側の裾が、ガラス転移点以上の C_p と滑らかにつながります。この事実は、純試料ではまだ短距離秩序が始まったばかりの85Kで凍結してい

たプロトン系が、KOH効果で活性化され、秩序化を進行させてゆき、遂に62Kで長距離秩序を完成したことを物語っています。六方晶氷の相転移と類似していると考え合わせれば、この相転移がプロトン系の秩序化に関係していることはまず間違いないでしょう。

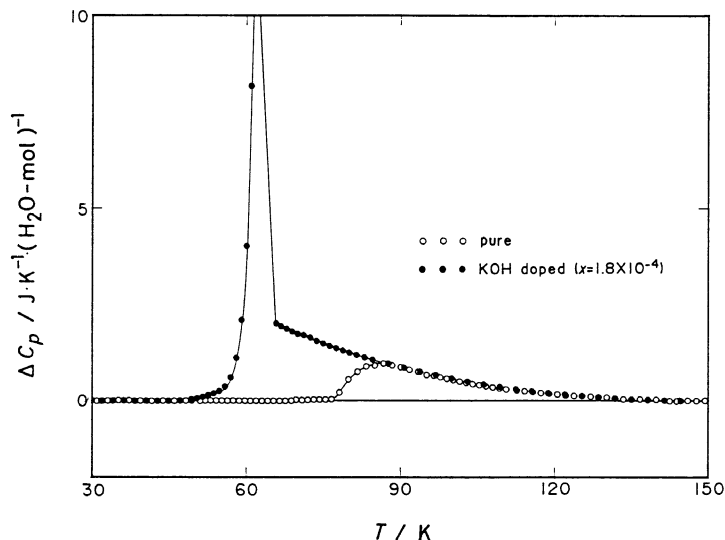


Fig. 2 Excess heat capacities of THF-hydrate.

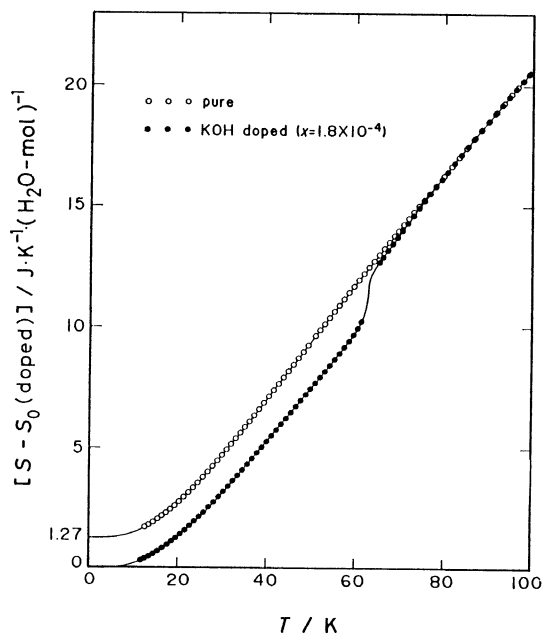


Fig. 3 Total entropies of THF-hydrate. Both the entropies were assumed to be the same at 100 K.

図2の ΔC_p から計算した転移エントロピーは、 $2.36 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol})^{-1}$ になりました。しかし、この値を即プロトンの秩序化エントロピーと考えることはできません。それは、図1から明らかに、転移の低温側で純試料の C_p がドーブ試料よりかなり大きいからです。純試料

では、この温度では既にプロトン系は凍結しているので、 C_p が大きい分は他のモードに帰着しなければなりません。六方晶氷では、転移点以下で両試料の C_p が完全に一致していたことから、この差はTHF分子の運動に関係があると考えられます。プロトン系の秩序化は、THF分子が入っているケージ内に変化(電場の発生等)をもたらすでしょうから、極性をもつTHF分子の運動状態が変化することは、想像に難くありません。

図3は両試料のエントロピーが C_p が一致している100Kで等しいと仮定したときの、エントロピー変化を示したものです。転移点で約 $2.0 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol})^{-1}$ あった両試料の差は、0 Kでは $1.27 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol})^{-1}$ になりました。0 Kで両試料のプロトン系以外のすべてのモードが秩序化していると仮定すると、この差が62Kの転移でプロトン系が獲得したエントロピーに相当します。

以上のように、THF水和物で初めて、包接水和物プロトン系のガラス転移と相転移が見出されました。転移エントロピーの値を含め、ドーブ試料の相転移に関しては、まだ未知の部分がたくさんあります。今後は、純試料の残余エントロピーの実測と共に、構造解析等の多面的研究が必要でしょう。

参考文献

O.Yamamuro, M. Oguni, T.Matsuo, and H.Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, in press.