

アルゴン包接水和物に対するKOHドーピング効果

氷や包接水和物にとって、KOHはまさに魔法の薬と言えるでしょう。六方晶氷とテトラヒドロフラン（THF）水和物では、水分子の配向秩序化相転移が誘起されましたし、立方晶氷では、水分子の再配向運動の凍結によるガラス転移が、約30 K低温に押し下げられました。各々についての詳細は、既に本レポートで紹介してきた通りです。

KOHの効果は、水分子の再配向運動を活性化させる効果です。通常は、氷や包接水和物の水分子からなる水素結合系において、水分子の再配向は、ビュラム欠陥（D欠陥とL欠陥が組になった電気的中性の欠陥）の拡散という形で起ります。KOHをドーピングすると、 OH^- イオンが水素結合系内の酸素原子と置き換え、イオン性のL欠陥が生成します。私たちは、このイオン性L欠陥が水分子の再配向運動を活性化していると考えています。また、 K^+ イオン（どこに居るのは分かりませんが）が作る静電場が関係している可能性もあるでしょう。いづれにしても、KOHは、水素結合系の静的（平衡の）性質を変えるのではなく、ただ運動を活性化して、今までは見るこのでできなかった、低温での平衡の性質を見ることを可能にする働きがあるのです。

今回、私たちは、KOHを 1.3×10^{-3} モル分率ドーピングしたAr II型包接水和物の熱容量を、断熱型熱量計を用いて測定しました。期待するのは、もちろん水分子の配向秩序化転移です。THF水和物の相転移は、ゲスト分子が水分子の秩序化に大きな影響を与えていることが分かっていますが、極性のない最小のゲストをもつAr水和物ならば、ゲストに依らない“ホストのみの性質”を見ることができるとも思われます。なお、純粋

なAr水和物では、相転移はおろかガラス転移さえ観測されていません。合成、その他実験方法については、純粋なAr水和物と同じですので省略します。本レポートNo. 7を参照して下さい。

図1は、Ar水和物の熱容量測定中の自発的溫度ドリフト速度を、溫度に対してプロットしたものです。 0.4 K min^{-1} で冷却した試料（○）では、発熱から吸熱へと変化する溫度ドリフトが、50 Kで18 h アニールした試料（△）では、アニール溫度以上の吸熱ドリフトのみが観測されました。

図2は、図1に対応する測定のエンクラティエ（ C_p/T ）です。図の黒丸は純粋なAr水和物のエンクラティエを表しています。ドーピング試料では、どちらも溫度ドリフトが正から負に変化する溫度で、エンクラティエが急に立ち上がります。エンクラティエのジャンプは、約 $0.015 \text{ JK}^{-2} (\text{H}_2\text{O}-\text{mol})^{-1}$ であり、これは $0.9 \text{ JK}^{-1} (\text{H}_2\text{O}-\text{mol})^{-1}$ の熱容量のとびに対応します。

図1と図2に示される熱異常は、本レポート

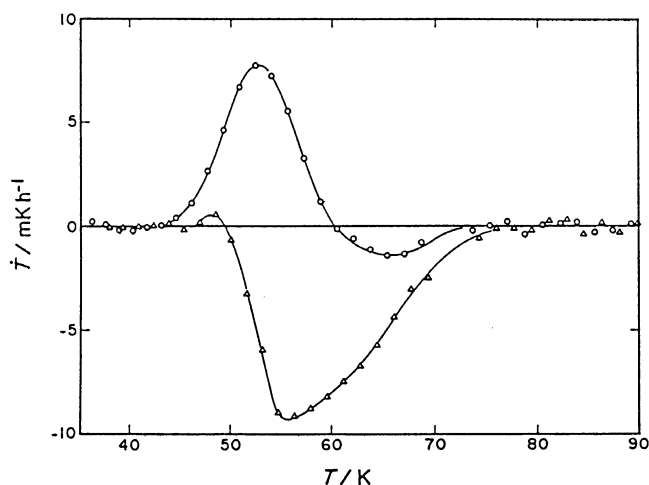


Fig. 1 Spontaneous temperature drift rates of KOH (1.3×10^{-3})-doped $\text{Ar} \cdot 5.67\text{H}_2\text{O}$. ○: cooled at 0.4 K min^{-1} , △: annealed at 50 K for 18 h.

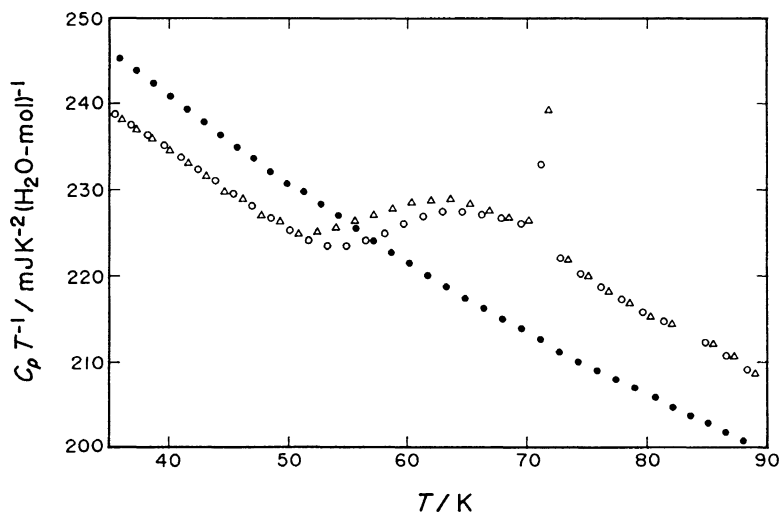


Fig. 2 Enentropy plots of KOH ($x = 1.3 \times 10^{-3}$)-doped $\text{Ar} \cdot 5.67\text{H}_2\text{O}$
 (○: cooled at 0.4 K min^{-1} , △: annealed at 50 K for 18 h)
 and pure $\text{Ar} \cdot 5.67\text{H}_2\text{O}$ (●).

で何度も紹介してきた、ガラス転移に見られる典型的なものです。KOHによって誘起されたことから、これが水分子の再配向運動の凍結によるガラス転移であることは間違いありません。 T_g 以上の過剰熱容量は、THFやエチレンオキシドの水和物の場合と同様に、水分子の配向の短距離秩序化（秩序化転移の高温側の裾）を観測していると考えられます。なお、 T_g での熱容量のジャンプは、THF水和水物の場合 ($1.0 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O}-\text{mol})^{-1}$) と同程度です。

ガラス転移以外に、 72 K と 84 K （熱容量がスケールアウトしている）にピークが見られますが、これはAr水和水物自身の熱異常ではなく、未反応の六方晶水の秩序化転移と水和水物結晶の隙間（ケージではない）に取り残されたArの融解です。 T_g 以下でドープ試料の熱容量が純試料より小さいのは、このようにAr水和水物の生成が完全でなかったからです。また、純試料の水分子の再配向が凍結する温度（おそらく 90 K 付近）で両者の熱容量が一致しないのは、融解したArの蒸発熱の影響であると思われます。Ar水和水物自身のガラス転移が不純物の影響を受けていないかどうかは心配ですが、六方晶水

はバルクの試料と同じ転移温度（ 72 K ）をもちますし、Arは分子性結晶であることから、まず問題ないでしょう。

以上のように、KOHをドープしたAr水和水物では、相転移は観測されませんでした。純試料では何も観測されなかった 50 K 付近に、ガラス転移が観測されました。これは、KOHが水分子の再配向運動を活性化し、短距離秩序が発生している 50 K まで、凍結温度を押し下げたということです。Ar水和水物と同じII型のTHF水和水物で秩序化相転移が観測された 62 K で、相転移が観測されなかったのは、興味深いことです。これは、Ar水和水物の転移温度が 50 K より低いということですが、Ar水和水物のゲスト・ホスト相互作用がTHF水和水物よりかなり小さいことを考慮すると、逆にTHF分子によって水分子の秩序化温度が高温に押し上げられていると考えられることもできるでしょう。

参考文献

- O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Incl. Phenom.* **6**, 307(1988).