

水酸化カリウムをドーブしたテトラヒドロフラン包接水和物の相転移 — 中性子回折によるアプローチ —

私たちはこれまでに、種々のⅡ型包接水和物を、ゲスト分子と水分子の再配向運動に注目して研究してきました。研究手段はおもに熱容量測定と誘電率測定です。そして、水酸化カリウムを微量ドーブして水分子の再配向運動を活性化したテトラヒドロフラン (THF)、アセトン (Ac)、トリメチレンオキシド (TMO) の包接水和物で、それぞれ 62 K, 46 K, 35 K に水分子とゲスト分子の配向秩序化による一次相転移を発見しました (本レポート 7~12 参照)。

図 1 に Makらによって決定されたⅡ型水和物のホスト格子の骨格を示します。空間群 $Fd\bar{3}m$ の立方晶で、左図に示した 16 個の 12 面体ケージと 8 個の 16 面体ケージを右図のように 3 次元的に組み合わせた構造です (丸印: 酸素原子, 棒線: 水素結合)。ゲスト分子は二種類のケージのうち 16 面体ケージのみに包接されます。この構造で、水分子とゲスト分子はどのような配向無秩序をしているのでしょうか。また、相転移以下の温度でどのように秩序化するのでしょうか。これらを明らかにする目的で、今回、KOD を水に対して 9×10^{-4} モル分率ドーブした THF 重水素化物の重水和物 ($C_4D_8O \cdot 17D_2O$) の粉末中性子回折実験を行いました。また、中性子の実験に先駆けて、転移に与える重水素効果を調べるため、同試料の熱容量測定を行いました。

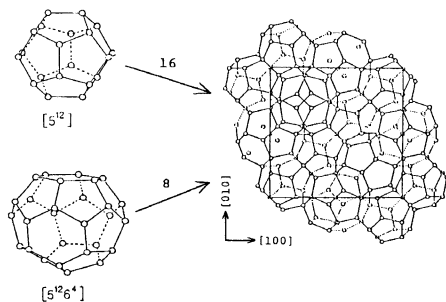


Fig.1 Two types of polyhedral cages and basic structure of structure II host lattice of clathrate hydrates.

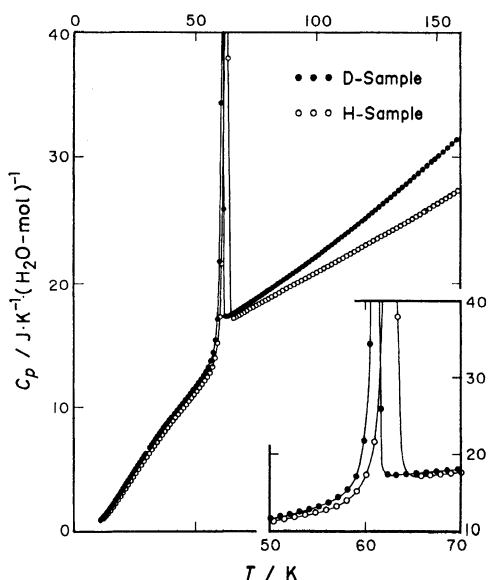


Fig.2 Heat capacities of $C_4D_8O \cdot 17D_2O$ doped with KOD ($x = 1.8 \times 10^{-4}$) and $C_4H_8O \cdot 17H_2O$ doped with KOH ($x = 1.8 \times 10^{-4}$).

中性子回折実験には英国 Rutherford Appleton 研究所の高分解能粉末回折計 (HRPD) を用いました。この装置はパルス中性子源を用いた飛行時間 (TOF) 型で、測定領域は回折面間隔 (d) にして 50 ~ 400 pm, 分解能 ($\Delta d / d$) は 0.05% です。また、熱容量測定には、研究室既設の断熱型熱量計を用いました。

図 2 に $C_4D_8O \cdot 17D_2O$ の熱容量を以前に測定した $C_4H_8O \cdot 17H_2O$ の熱容量と一緒に示します。D 化合物の転移温度・転移エントロピー (61.9 K, $2.61 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1}$) は H 化合物の値 (60.9 K, $2.57 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1}$) とほぼ同じで、相転移に重水素効果がほとんどないことが判りました。

図 3 は高温相 (80 K) と低温相 (5 K) の粉末回折パターンです。横軸は中性子の飛行時間から計算した面間隔 (d), 縦軸は中性子のカウン

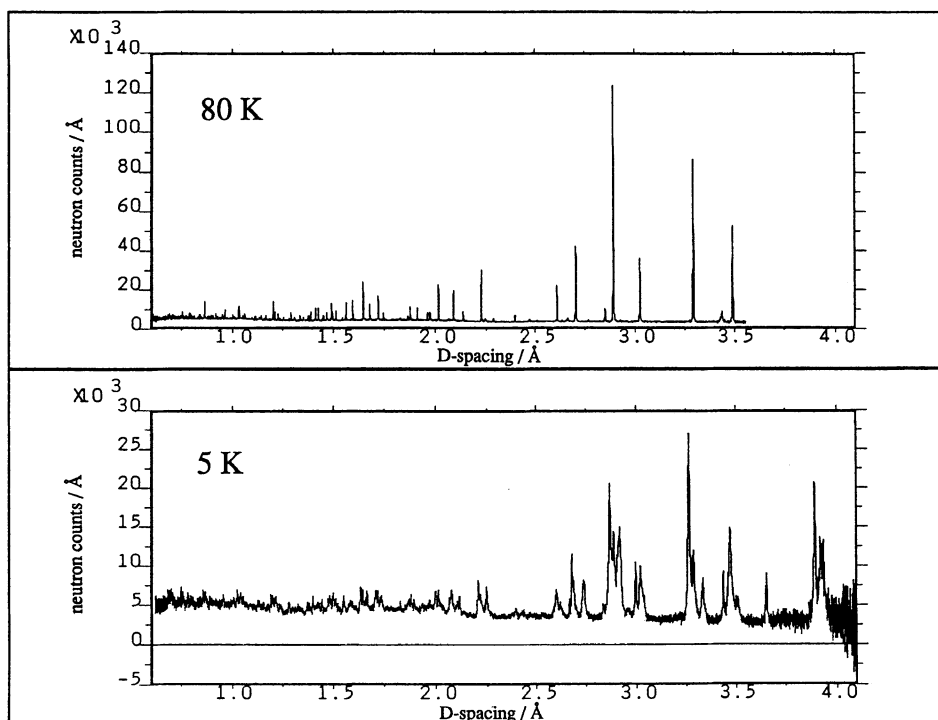


Fig.3 Neutron powder diffraction patterns of $C_4D_8O \cdot 17D_2O$ doped with KOD ($x=1.8 \times 10^{-4}$) at 80K and 5K.

ト数です。高温相で観測された鋭いブラッグピークが、低温相に転移することで分裂し鈍化していることが判ります。高温相について、図1で示したホスト格子の骨格を出発点にして、いくつかのモデルについて、Rietveld解析を行いました ($R_{wp}=7.3\%$, $R_E=3.8\%$)。その結果、高温相では重水素原子は水素結合上の2つの安定位置に等価に分布していること、THF分子は酸素原子を $[001]$ 方向に向け分子面を (110) 面と平行に向けた配向をとっていることが判りました。図4にTHF分子(斜線丸:炭素原子, 二重丸:酸素原子)の結晶学的に等価な6つの配向を黒丸と一点鎖線で示します。低温相に関しては、ピークの鈍化(おそらく格子の歪による)のため完全な解析にはまだ成功していませんが、正方晶 ($a=1.696$ nm, $c=1.736$ nm) に非常に近い斜方晶または単斜晶であり、ゲスト・ホストの配向は秩序化していると考えられます。

今後、低温相の解析を進めると共に、熱容量

や誘電率の結果と併せて、相転移のメカニズムを解明して行きたいと思います。

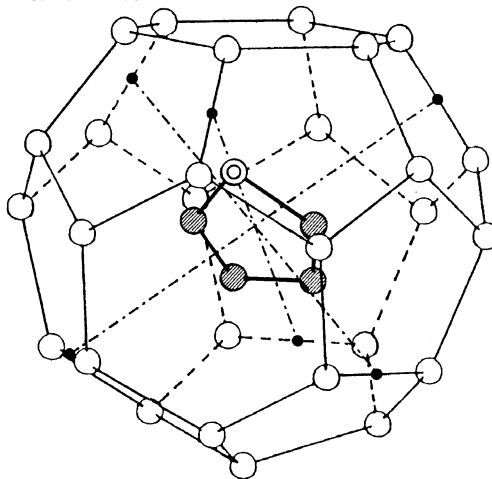


Fig.4 The most probable orientations of a THF molecule in a hexakaidecahedral cage determined by Rietveld method.