

ジメチルエーテル包接水和物の熱容量 — ゲスト秩序化転移の発見 —

包接水和物は、水分子がつくる籠状の空洞（ケージ）の中に種々の分子（100種類以上知られている）が取り込まれてできる包接水和物です。包接水和物の構造で特徴的なのは、ホストである水分子とゲスト分子の両方が配向無秩序状態にあることです。水分子は水素結合による様々な制約（水の規則）を受けた遅い再配向運動、ゲスト分子はケージの高い対称性と弱いゲスト-ホスト相互作用を反映した自由回転に近い再配向運動をしており“異種の配向無秩序が共存した系”として興味をもたれてきました。

多くの配向無秩序結晶は温度を下げると相転移を起こして秩序化するのですが、包接水和物では、トリメチレンオキシド（TMO）I型水和物を除き、極低温まで相転移は起こりません。私たちは、水分子が秩序化しないのは、仮想的な秩序化転移温度より高温（80–100 K）で水分子再配向運動が凍結するためであることを明らかにしました。しかし、ゲスト分子は秩序化転移を起こすと予想される温度（20–50 K）でも十分早く運動しており、相転移を起こさない理由は謎のままです。唯一の例外であるTMO水和物（I型）では、ゲスト配向が高次転移（110 K）を経て秩序化することが知られていま

す。私たちを含め多くの物理化学者が、“なぜTMO水和物だけが特別なのか”，その理由を探してきましたが、まだ判っていません。

私たちは、TMO水和物以外に相転移を起こす系を見つければ謎を解く鍵が見つかると考え、これまでいろいろなゲスト分子の系を調べてきましたが、今回はジメチルエーテル（DME）のT型水和物を取り上げました。図1にT型水和物のホスト格子をc軸方向から眺めた図を示します。ほとんどの包接水和物（I型、II型）は立方晶ですが、DME水和物は正方晶の珍しい構造をとります。この構造ではゲストを包接した14面体ケージが6角形を共有してカラム状に並んでおり（図中のA），それがTMO水和物（I型）の場合と似ていることから、ゲスト秩序化転移の出現が有望であると考えました。

試料（DME・7.00H₂O）はゲスト水溶液を約230 Kで2–4週間アニールすることで作成しました。また、試料には水分子の再配向運動を速めるため、水酸化カリウムを水に対して 1.8×10^{-4} モル分率ドーピングしてあります。測定は断熱型熱量計で12–240 Kの温度範囲で行いました。

図2に測定結果を以前に測定したTMO水和物（I型）と一緒に示します。約50 Kにガラス

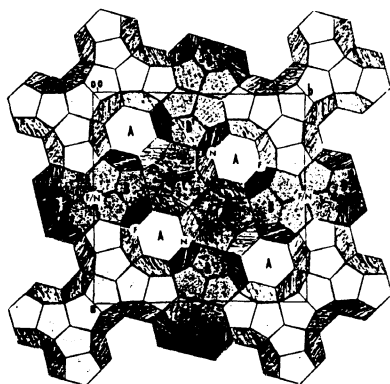


Fig.1 Unit cell structure of DME tetragonal hydrate along c axis ($z=0$).

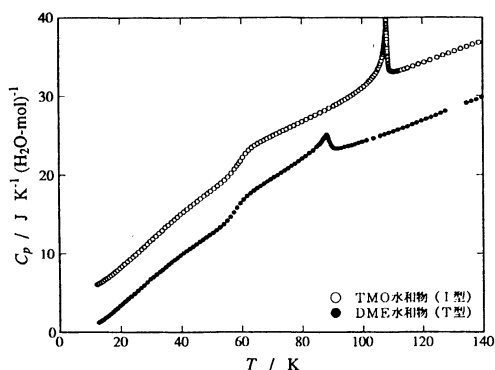


Fig.2 Heat capacities of DME (str.T) and TMO (str.I) clathrate hydrates.

転移, 90 K に高次相転移を観測しました。これまでに測定した他の包接水和物との関連から, ガラス転移は水分子の再配向運動凍結によるものです。従って, 相転移はまず間違いなくゲスト分子の配向秩序化によるものと考えられます。長年探してきた TMO 水和物に次ぐゲスト秩序化転移がついに見つかりました。

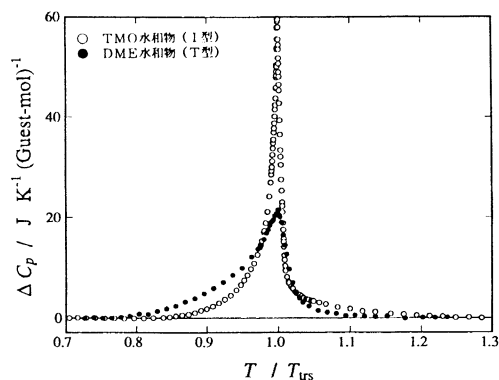


Fig.3 Excess heat capacities of DME (str.T) and TMO (str.I) clathrate hydrates.

図3は振動による正常熱容量(ベースライン)を差し引いた相転移による過剰熱容量, 図4はそれから計算した過剰エントロピーです。どちらも横軸はそれぞれの相転移温度で換算してあります。図3から明らかなように, 相転移の形は両者でずいぶん異なっています。TMO水和

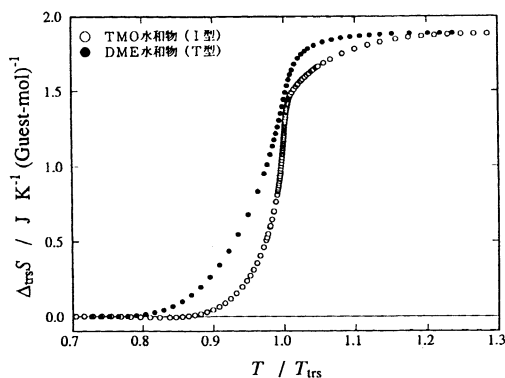


Fig.4 Excess entropies of DME (str.T) and TMO (str.I) clathrate hydrates.

物の熱容量が臨界現象的な発散をしめすのに対し, DME水和物では分子場近似で表現されるような形をしています。しかし, 転移エントロピーの飽和値はどちらも約 $1.85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とほとんど同じです。現在, これらの現象を構造の違いに基づいて説明するモデルを考えています。また, 低温相の構造解析や誘電率などの実験も計画中です。そして将来, それらの結果を基に長年の謎であった包接水和物のゲスト分子秩序化の問題が解決できるものと期待しています。

(山室 修)

参考文献

山室 修, 米倉忠史, 松尾隆祐, 日本化学会第67春季年会(東京) 2 A 3 47 (1994).