

2次元水素結合系 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ におけるプロトンダイナミクス

今回紹介します $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶は、共同研究者の東京大学のグループによって新しく合成されたもので (Ki-Min Park *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 884 (1993)), 結晶内に珍しいタイプの2次元水素結合ネットワークをもっています。図1はそれをa軸から眺めたものです。このように大小2種類の六角形から成っており、一方の六角形は他方の6つの六角形と辺を共有しています。X線回折でプロトンは見えていませんが、“水の規則”を満たすためには、面の上下に飛び出している水素結合をしないフリーなプロトンが存在しなければなりません。また、残りのプロトンは図のようにorderしているか、あるいは水素結合上の2つの安定位置にdisorderしていなければなりません。このようなフリーなプロトンはこれまでに研究されてきた塩化スズ2水和物やギ酸銅4水和物の2次元系では見られなかったもので、プロトン系全体に大きな影響を与えるものと考えられます。

今回の実験では、この2次元水素結合系でのプロトンの秩序化および運動状態の変化を熱測定と誘電率測定で調べました。熱測定では断熱型熱量計を用いて、熱容量測定と温度ジャンプ法によるエンタルピー緩和の実験を行いました。誘電率は自動LCRメーターを用いて、20Hz-1MHzの周波数範囲で測定しました。試料には粉末資料をディスクに化圧成型したものを用いました。この2つの実験の組み合わせから非常に広い周波数領域 $\tau = 10^{-6} - 10^6 \text{ s}$ ($10^{-2} - 10^2 \text{ s}$ は除く) のプロトン運動を観測することができます。

まず、熱容量測定の結果ですが、相転移のような顕著な熱異常は観測されませんでした。熱異常の存在をより詳しく調べるために縦軸に熱容量を温度で割った量 (エンクラティ) をプロットしました。そうすると図2に示されるように120K付近に全熱容量の0.5%程度の小さい熱容量のとびが見つかりました。ガラス転移の存在は、2次とびをもつガラス転移が見つかりました。

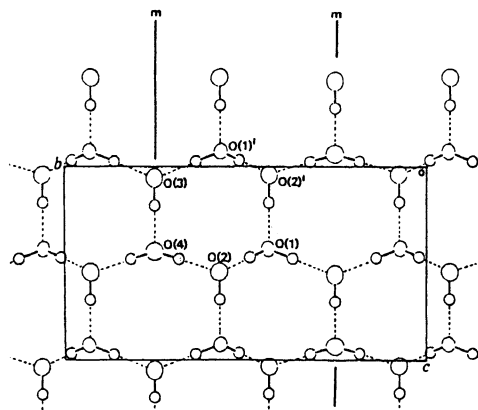


Fig.1 Two-dimensional hydrogen-bonded network formed by water molecules in $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

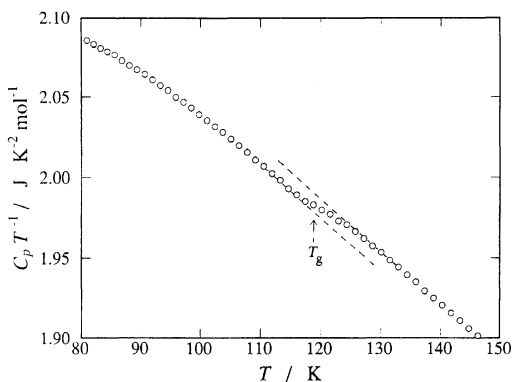


Fig.2 Enclat plot of $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ around the glass transition.

りました。元ネットワーク中のプロトンが配向無秩序状態にあり、それが秩序化転移を起こす前に凍結してしまったことを意味しています。

図2は温度ジャンプ法によるエンタルピー緩和曲線を示したものです。見やすくするために 2J mol^{-1} ずつずらしてあります。これらの曲線は全て単一の指数関数でフィットできました。

図3は誘電率の実部 ϵ' (上) と虚部 ϵ'' (下) の温度変化を示しています。プロトン再配向によるとと思われる誘電分散が見つかりました。 ϵ'' のピーク位置から緩和時間を求めました。

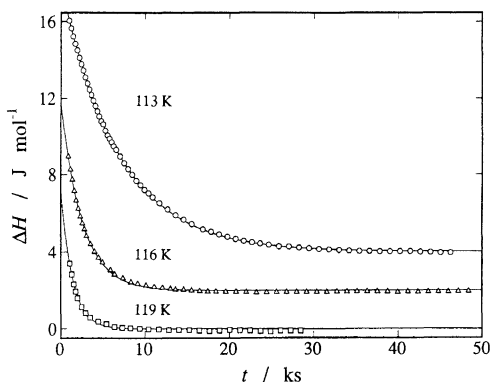


Fig.3 Enthalpy relaxation around the glass transition temperature of $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

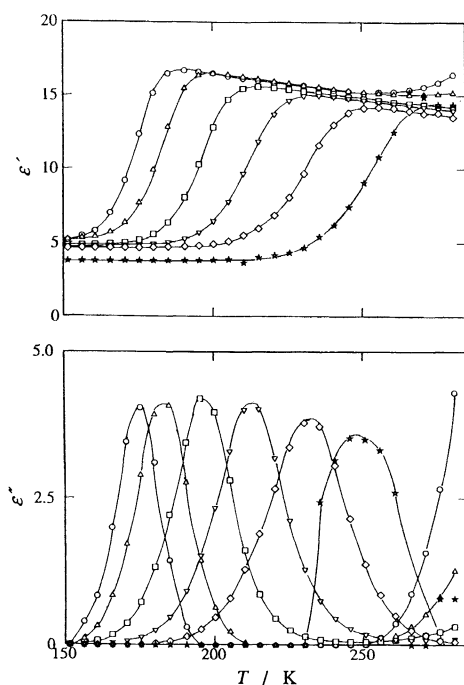


Fig.4 Temperature dependence of real (upper) and imaginary (lower) parts of the dielectric permittivity of $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

○: 20Hz, △: 100Hz, □: 1kHz,
▽: 10kHz, ◇: 100kHz, ☆: 1MHz

図4は熱測定と誘電率測定から得られた緩和時間をアレニウスプロットしたものです。黒印が今回測定した $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶、

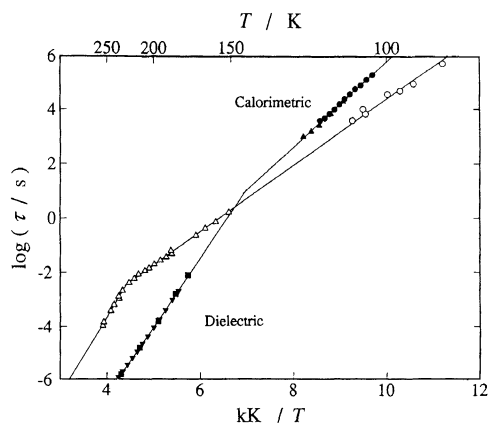


Fig.5 Arrhenius plot of the relaxation times of $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (●, ■, ▲, ▼) and hexagonal ice (○, △).

白印が比較のためにのせた六方晶氷のデータです。τの長い領域でのデータが熱測定から得られたもので、短い領域のデータが誘電率測定から得られたものです。今回の物質の温度変化を氷と同じモデルで考えました。

氷でのプロトン再配向は Bjerrum ら (1951) によって欠陥の生成と移動のプロセスで説明されました。このモデルですと、実験で求められる活性化エネルギーは、高温では欠陥移動エネルギー ΔE_t と欠陥生成エネルギー ΔE_i の和になり、低温では ΔE_i のみとなるためアレニウスプロットが折れ曲がるのです。

アレニウスプロットを図のように高温側と低温側で直線フィットし、活性化エネルギーを求めました。この結晶では $\Delta E_t = 30.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta E_i = 18.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ になりました。六方晶氷では $\Delta E_t = 23.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta E_i = 32.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ です。 ΔE_i を六方晶氷と比べてみるとかなり小さくなっており、これはおそらくフリーなプロトンの影響だと考えられます。

(沖代賢次)

参考文献

沖代賢次, 山室 修, 筑紫 格, 松尾隆祐, 錦織紳一, 岩本振武, 分子構造総合討論会 (仙台), 3E25 (1995).