



Title	氷および関連化合物の熱力学的研究
Author(s)	山室, 修
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35310
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	山室	修
学位の種類	理学博士	
学位記番号	第 7636 号	
学位授与の日付	昭和 62 年 3 月 26 日	
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻	
	学位規則第 5 条第 1 項該当	
学位論文題目	氷および関連化合物の熱力学的研究	
論文審査委員	(主査) 教授 菅 宏	
	(副査) 教授 千原 秀昭 教授 新村 陽一	

論文内容の要旨

低圧氷、高圧氷、および包接水和物のホスト格子は水分子で作られた多種の三次元水素結合ネットワークを形成し、双極小型ポテンシャル内での陽子の挙動は興味深い研究対象である。しかし試料の作製には高圧・低温という条件が必要であるため、物性研究とりわけ熱的研究は殆ど行われていない。本研究は精密熱測定により、陽子系の静的・動的性質を明らかにすることを目的としたものである。

最初にヘリウム気体を圧媒体とする新しい様式の高圧下断熱型熱量計を製作した。本装置により 12~370K の温度範囲、0~250 MPa の一定静水圧下で熱容量測定が可能となった。試料容器内の圧力は容器を伝達管を通じて外部圧力制御系と連結することにより、± 1 kPa の高精度で制御される。熱容量測定の精度は 158.9 MPa のヘリウム気体の測定より、0.3% 以内であることが確かめられた。

KOH を微量ドープすることにより誘起される六方晶氷の陽子系秩序化転移の圧力依存性を研究した。0.1 MPa と 158.9 MPa における転移温度は、それぞれ (71.6 ± 0.1) K と (74.0 ± 0.1) K であった。P-T 相図上での相境界の傾斜から、Clausius-Clapeyron 式を用いて転移の体積変化 $(0.051 \pm 0.003) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ を決定した。

準安定立方晶氷 Ic を 250 MPa 下の水から III 相、IX 相を経て作製し、13~160 K の温度域で熱容量測定を行った。純氷と KOH をドープした氷で、それぞれ 140 K と 110 K に陽子運動の凍結によるガラス転移を見出した。また 200 K 付近での Ic → Ih 転移のエンタルピー変化と極低温までの両相の熱容量差から、0 K で Ih 相が Ic 相より $(35.6 \pm 0.8) \text{ J mol}^{-1}$ 安定であることを明らかにした。

234.4 MPa の圧力下で氷の IV - III 相転移の熱容量測定を行った。転移が低温側に殆んど据をもたない一次転移であることが明らかになった。

200 MPa のアルゴン気体と水を試料容器内で約 1 カ月共存させることにより、約 1 モルの Ar 包接水和物を合成した。13~130 K の範囲で熱容量測定を行い、ゲストーホストの熱容量の加成性等について有意義な知見を得た。また KOH をドープした試料では 60 K に陽子運動の凍結と考えられるガラス転移を見出した。

テトラヒドロフラン (THF) 包接水和物の熱容量を 12~280 K の温度域で測定し、85 K にホスト格子内の陽子運動に関するガラス転移を見出した。また KOH をドープした試料では 62 K に陽子秩序化によると考えられる一次相転移を見出した。示差熱分析より転移温度が KOH 濃度に依存しないことを確かめた。これは転移が THF 水和物固有の性質であることを示唆する。転移エントロピーは $2.3 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O}-\text{mol})^{-1}$ で、このうち陽子秩序化によると考えられる部分は $1.3 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O}-\text{mol})^{-1}$ であった。これらのガラス転移と相転移は、共に包接水和物で初めて見出されたものである。

以上の結果を総合することにより、本研究で取上げた水素結合系における陽子系の静的・動的挙動に関する一般的考察を行った。

論文の審査結果の要旨

山室修君の論文は氷とその関連結晶の静的・動的諸性質に関するものである。高圧下での熱物性は多くの化学者の興味の対象であるが、その実験手段の困難さのために開発が著しく遅れている。山室君はその困難を乗り越えて、先づ広範な温度、および圧力範囲で、定められた一定圧力下で安定に作動しうるユニークな断熱型熱量計を開発、これを駆使して氷と関連化合物について徹底した研究を進めた。

六方晶氷の秩序相 XI と無秩序相 I_n を分ける境界温度の圧力依存性に関する研究は、世界に冠けて行われた直接決定である。この勾配より Clausius-Clapeyron 式の助けを借りて、転移の体積変化に関する情報も正確に求められた。立方晶氷 Ic やアルゴン水和物 Ar · 5.67 H₂O に関する熱力学的研究は、これまで皆無と言って過言ではなく、本装置の開発に伴って始めて可能となった研究対象である。従来より問題となっていた六方晶氷と立方晶氷の零ケルビンにおける格子エネルギーの差が始めて定量的に決定された。これら水素結合系における陽子配置の温度変化に関する知見も極めて重要なもので、高く評価されよう。

テトラヒドロフラン水和物結晶に KOH をドープした試料で一次相転移を発見したことで、この研究はピークに達する。気体水和物のホスト格子の陽子系無秩序はこれまで示唆されてはいたものの、その秩序化過程を見出したのは始めてである。

山室君の論文は、水分子が作る種々の三次元水素結合系における陽子の静的・動的諸性質について新しい重要な知見を与えるもので、理学博士の学位論文として十分な価値があるものと認める。