

希ガス包接水和物の熱容量—ゲスト・ホストの熱容量加成的性—

本レポートNo.7において、Ar包接水和物の合成と熱容量測定の結果について紹介しました。その後、残るKrとXeの包接水和物についても測定を行いましたので、Ar水和物の結果とまとめて紹介したいと思います。なお、KrはArと同じⅡ型、XeはⅠ型のホスト格子をもちます（Ⅰ型、Ⅱ型の構造については、本レポートNo.7を参照して下さい）。試料の合成方法は、Ar水和物のときとほとんど同じです。（合成圧力はKrが8.3MPa、Xeが3.0MPa）。ただし、試料の組成については、Ar水和物が計算値であったのに対し、KrとXeの水和物は、分解後に発生した気体の量を実測することにより求めました。測定した希ガス水和物の組成は、次の通りです。Ar・5.67H₂O、Kr・5.99H₂O、Xe・6.18H₂O。

図1に、3種の希ガス水和物の熱容量を、水1モル当りについて示します。すべての試料で、相転移やガラス転移による熱異常は観測されませんでした。このことは、エチレンオキシド（EO）やテトラヒドロフラン（THF）の水和物で、ガラス転移が観測された事実と異なっています。XeはEOと同じⅠ型、ArとKrはTHF

と同じⅡ型のホスト格子を持つので、この違いは、ゲスト分子が水分子の再配向運動に何らかの影響を及ぼしていることによると考えられます。

包接化合物における一般的な主題の一つは、ゲスト・ホストの熱容量の加成的性の可否です。有名なβ-キノール包接化合物では、ゲストがArやKrのような小さい分子のときは、熱容量加成的性が成り立つことが知られています。包接水和物の12面体ケージは、β-キノール包接化合物のゲージと、形（ほぼ球形）と大きさ（約780pm）の点で非常に良く似ています。希ガス水和物で熱容量加成的性が成立することは、十分に考えられます。

まず初めに、とりあえず加成的性が成り立つと仮定し、ホスト格子の熱容量が、図1の実線で示した六方晶水の熱容量で近似できると仮定しました。こうして計算した、ゲスト1モルあたりの熱容量を、Arは図2(a)に、KrとXeは図2(b)に示します。

ケージ内のゲストの運動は、調和振動と自由並進の中間的なものであり、ケージを球形と近似すると、次の一次元Pöschl-Tellerポテンシヤ

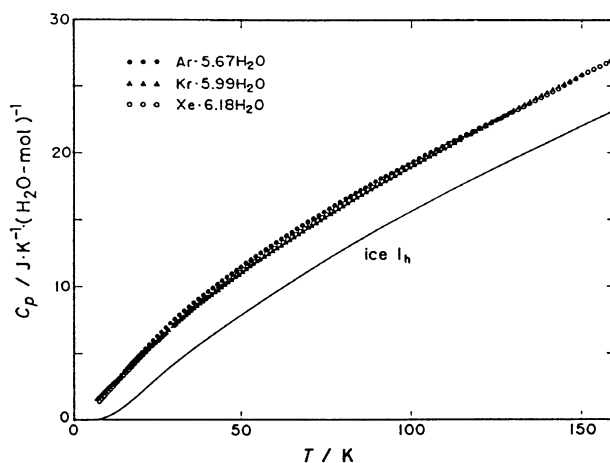


Fig. 1 Heat capacities of the three rare gas hydrates.

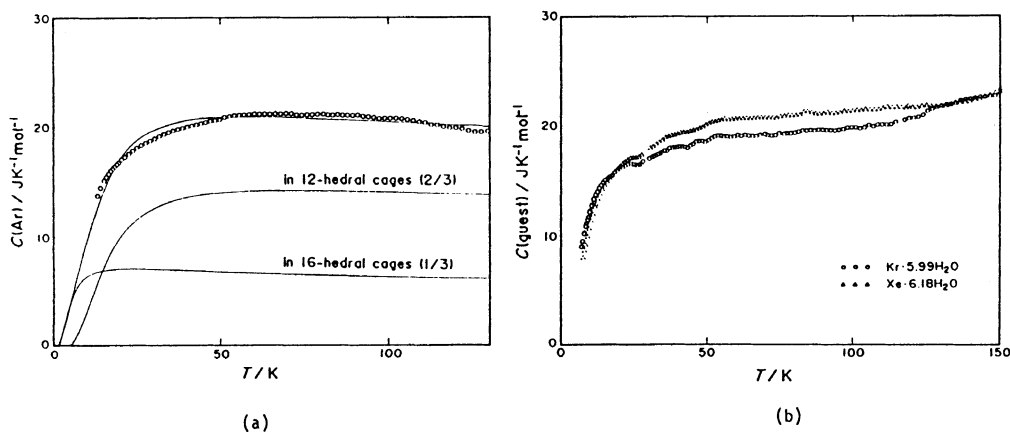


Fig. 2 Molar heat capacities of the encaged guest molecules.
(a) Ar, (b) Kr and Xe.

ルで表現できます。

$$V(x) = \frac{h^2 a (a-1)}{8 m d^2 \sin^2 [(x/d) - 1/2]} \quad (1)$$

ここで、 h はプランク定数、 m はゲスト分子の質量、 d はゲスト分子がケージの中で動き得る距離、そして a はケージの壁の固さを表すパラメータです(a が大きくなるほど壁は固くなる)。

希ガス水和物では、ゲスト分子はすべて、2種類のケージ (I型は12面体と14面体、II型は12面体と16面体) に包接されますので、ゲストのモル熱容量は、次の式で表現されます。

$$C(\text{total}) = 3 \left[\left(\frac{\theta_s}{\theta_L} \right) C_s(a_s, d_s) + \left(\frac{n_s}{n_L} \right) C_L(a_L, d_L) \right] \quad (2)$$

ここで右辺の C は(1)式のポテンシャルから計算されるゲストの熱容量、 θ はゲストの占有率、 n は単位胞当りのケージの数です。また、添字のLとSはLargeとSmallの2種のケージを表しています。なお、I型では、 $n_s = 2$ 、 $n_L = 6$ に、II型では $n_s = 16$ 、 $n_L = 8$ になります。

(2)式を最少二乗法を用いて、図2の実測値にフィットすることを試みました。Ar水和物では、 $a_L = a_s$ 、 $d_L - d_s = 160 \text{ pm}$ (幾何学的ケージ直径の差)、 $\theta_s / \theta_L = 1$ を仮定して、未知パラメータを a_s と d_s の二つに減した後にフィットしました。図2(a)の実線のように、実測値がうまく再現されています。フィットで決定したパラメータ ($a_s = 18.5$ 、 $d_s = 215 \text{ pm}$) も、Ar- β -キノール包接化合物の値 ($a = 23.2$ 、 $d = 236$

pm)と比べて納得の出来る値です。このように、間接的ではありますが、Ar水和物では、最初に行った仮定が妥当であることが示されました。

同様の解析をKrとXeの水和物でも試みました。しかし、(2)式の五つのパラメータをすべて可変にしても、フィットはうまく行きませんでした。これは明らかに、高温側の熱容量が温度と共に上昇していくことに起因しています。Pöschl-Tellerポテンシャルによる熱容量は、図2(a)で示されるように、最初急激に立ち上がり、高温では徐々に減少する傾向をもつため、実験値をフィット出来ないのです。熱容量の加成性か、ホストを氷で近似したことか、少なくともどちらか一つが誤っているのでしょう。これは、KrとXeがArと比べて大きいファンデルワールス半径をもち、ホスト格子と強く相互作用することに関係があると考えられます。ゲスト・ホスト相互作用が大きいと、ゲストの並進運動は、ホストの格子振動とカップルするでしょうし、ホスト格子の非調和性を生み出すことも考えられます。実際に、希ガスより大きいEOやTHFの水和物が、格子の非調和性による大きな熱膨張率を有することが、X線回折や分子動力学法の計算から分かっています。

参考文献

山室 修, Y.P.Handa, 小國正晴, 菅 宏,
第23回熱測定討論会(広島), 1106A (1987).