

スクエア酸包接化合物の熱的および誘電的性質

世の中には特異な化合物が数多く存在します。包接化合物もそのような化合物の一つと言えるでしょう。この化合物はある分子が「ホスト格子」と呼ばれる比較的堅い籠状のものを作り、その中に、「ゲスト分子」と呼ばれる別の分子が閉じ込められたものです。ゲスト分子はホスト格子内で比較的自由に動き回れるため、低温で相転移やガラス転移などの興味深い挙動を示すことがしばしばあります。そのためこれまでに非常に多くの研究が行われています。また新しい型の包接化合物の合成も盛んに行われています。当研究室ではこれまでにハイドロキノン包接化合物、気体包接水和物、チオ尿素チャンネル型包接化合物、およびシクロデキストリン包接化合物を研究し、ホスト-ゲスト相互作用の他にゲスト-ゲスト相互作用がそれらの物性に特異な影響を与えることを見出しました。今回の研究では1986年に Weiss らによって初めて合成された4種類のスクエア酸包接化合物 $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3(CH_3COOH)_x(H_2O)_y$ [$M = Ni(II), Zn(II), Mn(II)$] (Zn 化合物は2種類)を取り上げました。

熱容量測定は本レポートNo. 1で紹介した微量試料用断熱型熱量計に若干の重要な改良を加えたものによって行いました。改良は温度計を従来の白金抵抗温度計からロジウム-鉄合金抵抗温度計に変えたこと、そして試料セルに接触している温度移送用および断熱制御用の熱電対線を従来のテフロン被覆からフォルマル被覆に変え、しかも温度移送用のを1対から3対に増やしたことです。温度計の交換は低温における温度測定の分解能を向上させました (15 Kで ± 1.5 mKが ± 0.3 mKに)。さらに熱電対線の交換はエネルギー供給後の試料セルの熱緩和時間を大幅に減少させ (約30分が約8分に)、温度移送の精度を向上させました (80 Kで ± 0.12 mKが ± 0.06 mKに)。この改良は測定時間の短縮化と測定精度の向上につながりました。

図1は四つの化合物の熱容量曲線です。立方

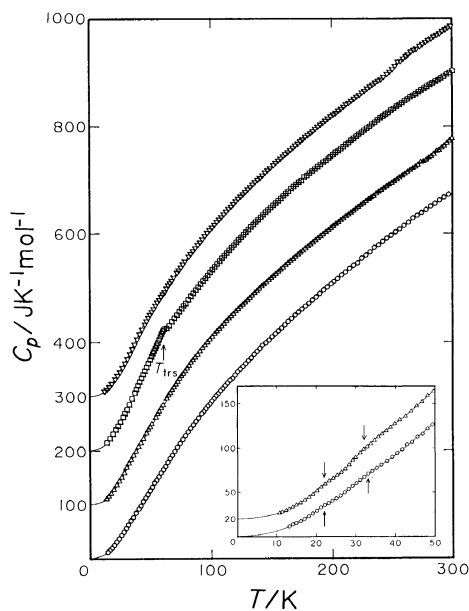


Fig. 1 Molar heat capacity curves of the four squaric acid clathrate compounds. $\circ$: nickel, $\triangle$: cubic zinc, $\square$: manganese, ∇ : triclinic zinc. The curves of the cubic zinc, manganese, and triclinic zinc compounds are shifted upwards by 100, 200, and 300 $JK^{-1}mol^{-1}$, respectively. The inset shows the enlarged plots of the two thermal anomalies of the nickel and cubic zinc compounds, respectively. The plot of the cubic zinc compound is shifted upwards by 20 $JK^{-1}mol^{-1}$.

晶である Ni および Zn 化合物では共に約20 Kと約30 Kに小さな熱異常が見られます。また三斜晶の Mn 化合物では60.7 Kに高次相転移が見出されました。しかし三斜晶 Zn 化合物には顕著な熱異常は見られませんでした。この相転移の転移エンタルピーおよび転移エントロピーを計算したところ、それぞれ120 $Jmol^{-1}$, 2.13 $JK^{-1}mol^{-1}$ となりました。

図2, 図3はそれぞれ Ni 化合物, Mn 化合物の誘電率曲線です。共に二つの誘電分散が見られますが、その特徴は両者でかなり異なっています。Ni 化合物では高温側の分散が低温側

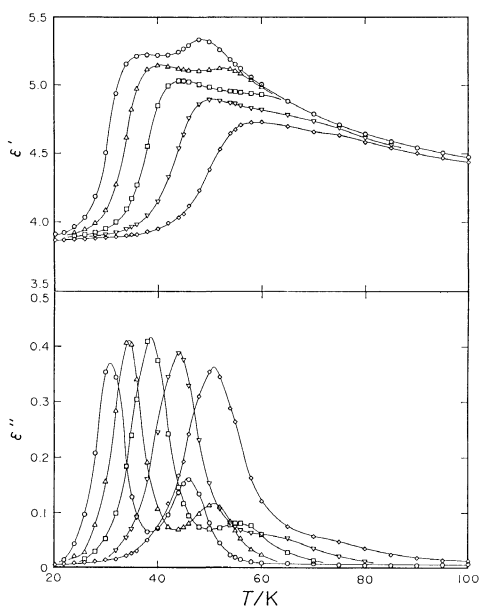


Fig. 2 Complex dielectric permittivity of the nickel compound. Upper : real part, lower : imaginary part. ○ : 100Hz, △ : 1kHz, □ : 10kHz, ▽ : 100kHz, ◇ : 1MHz.

の分散よりも小さく、周波数が高くなるにつれて小さくなっています。他方 Mn 化合物では低温側の分散が高温側の分散よりも小さく、周波数が高くなるにつれて大きくなっています。立方晶および三斜晶 Zn 化合物もそれぞれ Ni 化合物, Mn 化合物の特徴を示しています。どうやらこの分散の特徴の違いは結晶形に依存しているようです。立方晶化合物の二つの分散に Arrhenius 式を当てはめ、その補外によって計算したガラス転移温度は二つの熱異常の温度とほぼ一致しました。このことから立方晶化合物で見られた二つの熱異常はゲスト分子の異なる二つの運動モードの凍結によるガラス転移であることがわかりました。

図 4 は Mn 化合物の静的誘電率を温度に対してプロットしたものです。約 60 K 以下で静的誘電率の降下が見られます。このことは 60.7 K の高次相転移がゲスト分子の秩序化によることを示しています。

以上の結果から、これらの包接化合物にはゲスト分子の 2 種類の運動モードがあることがわかりました。そして Mn 化合物にはゲスト分子

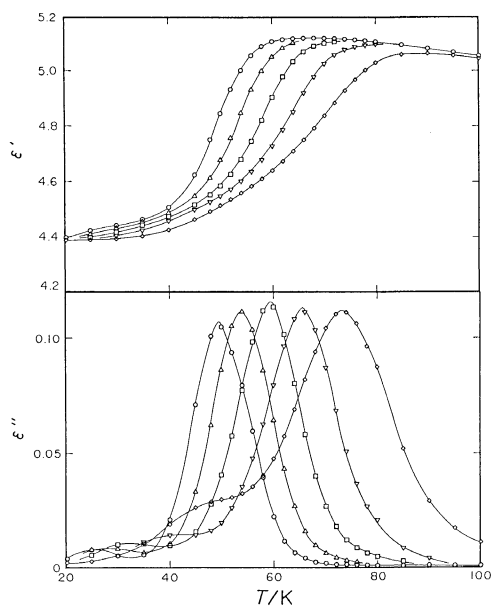


Fig. 3 Complex dielectric permittivity of the manganese compound. Upper : real part, lower : imaginary part. ○ : 100Hz, △ : 1kHz, □ : 10kHz, ▽ : 100 kHz, ◇ : 1MHz.

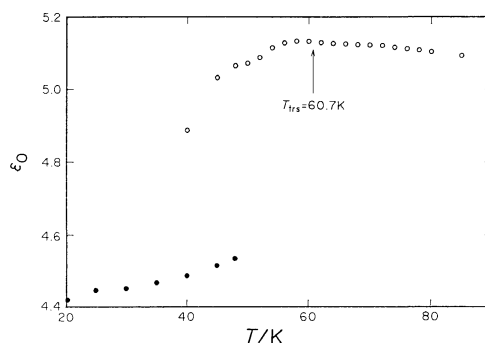


Fig. 4 Static dielectric permittivity of the manganese compound. ○ : higher-temperature dispersion, ● : lower-temperature dispersion.

の秩序化による相転移があることもわかりました。しかしゲスト分子の運動の種類, 相転移の機構, 三斜晶 Zn 化合物が相転移を起こさない理由は依然として謎のままです。今後の研究が期待されます。

参考文献

宮崎裕司, 松尾隆祐, 菅 宏, 第24回熱測定討論会 (東京), 1204A (1988).