

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550015

研究課題名(和文) 部分重水素化で導入した乱れの秩序化過程をプローブとする単分子膜の構造熱科学

研究課題名(英文) Orientational Ordering of Partially Deuterated Methanes and the Molecules with Partially Deuterated Methyl Groups in the Adsorbed Monolayers

研究代表者

稲葉 章 (INABA, Akira)

大阪大学・その他部局等・名誉教授

研究者番号：30135652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：メタンおよび6種のメチル基を有する化合物、ヨウ化メチル、メタノール、トルエン、4-メチルピリジン、2,6-ジクロロトルエン、2,6-ジブロモトルエンについて、一連の重水素置換化合物(部分重水素化物を含む)がグラファイト表面に吸着した単分子膜を対象として、0.7～20 Kの極低温域で高精度熱容量測定を行った。当初予定していた物質それぞれについて、4種の同位置換体(メタンについては5種)すべての単分子膜について0.7～20 Kの温度域で高精度熱容量測定を行うことに成功し、部分重水素化物について過剰熱容量(エントロピー)が得られた。これらの結果は、構造解析や分光法では得られない構造情報を与えた。

研究成果の概要(英文)：Heat capacity measurements were made for the monolayers of methane, methyl iodide, methanol, toluene, 4-methylpyridine, 2,6-dichlorotoluene, 2,6-dibromotoluene and their deuterated analogs, including the partially deuterated ones, in the temperature range from 0.7 K to 20 K. All the monolayers of the partially deuterated compounds showed a Schottky-type anomaly, indicating that the molecules (or methyl groups) are completely ordered in their orientation on the surface of graphite at such low temperature. The results give some structural information that cannot be obtained from any structural/spectroscopic experiments.

研究分野：構造熱科学

科研費の分科・細目：基礎化学 物理化学

キーワード：極低温精密熱測定 単分子吸着膜 重水素化 配向秩序化

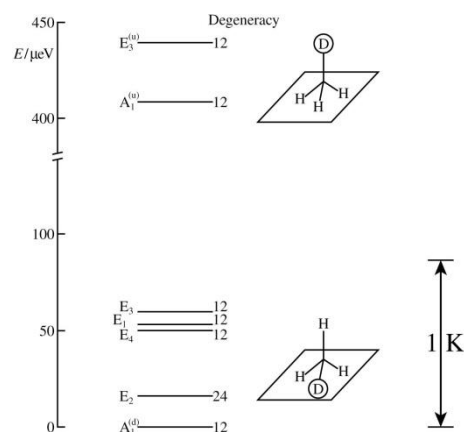
1. 研究開始当初の背景

われわれは「分子科学と化学熱力学の統合」を目指してきた。分子科学では、極めて細分化され専門化された手法によって物質研究が行われてきた。一方、凝縮相としての物質を理解する上でエネルギー的な側面は必須であるとの立場から、化学熱力学の分野が展開されてきた。両方のアプローチが車の両輪のごとく重要であると唱えられながらも、分子科学や構造化学と化学熱力学とはその接点を十分に見いだせなかった。それが20世紀の物質科学と言っても過言ではない。近年のナノ科学の発展は、皮肉にも両者の乖離をそのままにし、一方的に分子科学の発展を促してきたようである。このような状況の中で、ポストナノ科学において本来あるべき「構造熱科学的アプローチ」を採用することで、物質科学の新局面が切り拓けると考えた。

キーワードは「乱れ」である。温度が有限である限り、「秩序」に対向する物質固有の「乱れ」は本質的に重要である。構造研究で見いだした乱れを精密熱測定により定量化する。逆に、熱測定で見いだした乱れの起源を構造研究で究明する。このようなフィードバックによる「構造熱科学的アプローチ」を重視し、これを種々の凝縮相に適用する。このアプローチで物質の理解は格段に進歩するはずであると考えた。

以上の全体構想の中で設定した研究対象は「部分重水素化により導入した凝縮相の乱れの秩序化」であった。扱う分子系はターゲットを絞り、メチル基（一次元回転子）とメタン（三次元回転子）を部分重水素化することで人為的に導入した乱れに焦点を合わせた。部分重水素化は、対称性の低下を引き起こすのみならず、原子の局在化による量子力学的描像から古典力学的描像への移行を伴う。これまでの研究によって、バルク固体については構造的な知見と熱力学的な知見を総合することにより、これら化学種が感じるポテンシャルに関する豊富な情報を与えることが分かってきた。本研究は、このような方法論を実験情報が極めて得にくい単分子吸着膜に展開することにより、独創的で先駆的な物質研究の新たな突破口を切り拓こうとするものであった。

本研究に直接関係する重要なものとして、中性子散乱実験と極低温熱容量測定を相補的に用いた研究「グラファイト表面に吸着した同位体メタン (CH_3D) の回転トンネル準位の決定」がある [P. C. Ball, A. Inaba, J. A. Morrison, M. V. Smalley and R. K. Thomas, *J. Chem. Phys.* **92**(2), 1372-1385 (1990).]. これによって、中性子散乱実験で決定できなかったグラファイト表面に対する CH_3D 分子の最安定配向を決定できた。また、メタン分子を取り巻くポテンシャルを決定することができた。その後に行った高分解能の中性子散乱実験でも、同様の結論を導いた [A. Inaba, J. Skarbak, J. R. Lu, R. K. Thomas, C. J.



Carlile and D. S. Sivia, *J. Chem. Phys.* **103**(4), 1627-1634 (1995).]. しかし、これ以外の同位体メタンについては未実施であった。

われわれは、重水素置換することでバルク結晶に相転移が誘起される現象を数多く発見してきた。それらは全て、比較的短い水素結合が関与したものであった。しかし、酢酸リチウム2水和物について極低温で見いだした重水素誘起相転移は非常に興味深く、隣接する2分子間でメチル基が噛み合った二量体構造が相転移のメカニズムに関与していたのであった。さらに興味深いのは、部分重水素化した結晶の転移エントロピーが全重水素化結晶よりも異常に大きいことであった。同様の結果を4-メチルピリジン結晶でも見いだした。そこで、相転移を示すこと（協同性を内包した構造であること）とは別に、何か本質的なメカニズムがあるはずと考えるに至った。実際、相転移を示さない例を幾つかすで見いだしていた。2,6-ジクロロトルエン結晶では、メチル基を部分重水素化した結晶のみがショットキー型熱異常を示した。むしろこれが通常見られる現象であり、これこそが部分重水素化によって人為的に導入した乱れの解消（秩序化）の本質であると考えたのであった。

2. 研究の目的

比較的単純な分子（メタンやメチル基を有する化合物）からなる単分子膜を対象として、通常の構造解析や分光法では得られない構造情報、とりわけ分子間相互作用に関する知見を高精度熱測定により実験的に得ることを主な目的とした。そのために重水素化試料を用い、それをプローブとした。部分重水素化により対称性が低下したメタンやメチル基は一般に、凝縮相では回転振動の基底状態を複数もつことになり、その乱れ（余分のエントロピー）は極低温で秩序化することがわれわれの研究によって明らかになった。その基底状態の分裂様式は、分子間ポテンシャルの対称性や強さに関する豊富な情報を含んでいる。バルク固体でほぼ確立できたこの方法論を単分子吸着膜に展開することによ

り、精密熱測定が構造研究に大きく貢献できる局面を切り拓くのが最終目標であった。

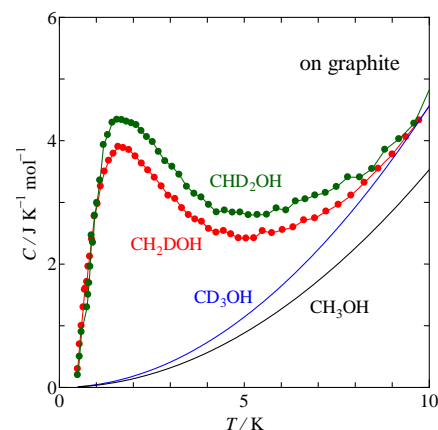
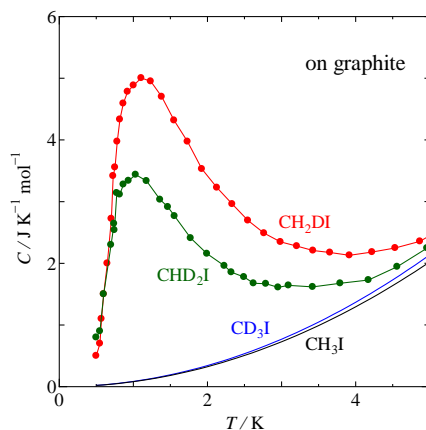
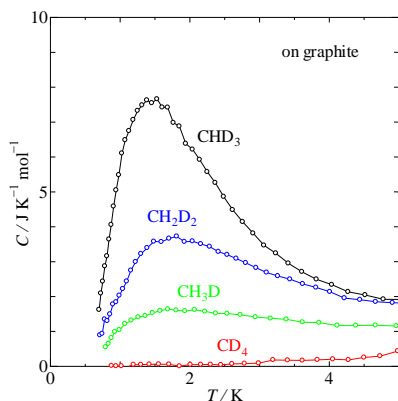
3. 研究の方法

本研究では、表面吸着相に存在する化学種で、その運動が比較的束縛されていないもの（とりわけ回転運動）に注目し、メタンやメチル基を部分重水素化した試料について極低温で熱容量測定を行った。相転移が出現するか否かにかかわらず、秩序化により解消されるエントロピーと熱容量から、エネルギー準位ならびに運動を束縛しているポテンシャルに関する知見を得ることである。本研究では、これまで構造科学でややもすれば疎まれてきた「乱れ」を積極的に取り上げ、それを熱科学で「エントロピー」として定量化する。「秩序構造」に対して「乱れた構造」は特別な存在ではなく、温度が有限である限り常に起こりうる物質固有の様式である。むしろそれを手掛かりに、分子間相互作用や分子運動に関する知見を得ようとするものである。

実験に用いたグラファイトは、比表面積 $16.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ （窒素温度での吸着等温線測定により BET 法で求めた）の Papyex で、 8.771 g を使用した。吸着分子の被覆率はいずれも 0.8 を超えないように調製し、結果として試料量は $0.3 \sim 1.2 \text{ mmol}$ であった。その物質量は、蒸気圧の大きなものについては室温で *PVT* 法により正確に求めた。また、蒸気圧の小さなものについては、液体試料（約 $25 \mu\text{L}$ ）の質量（ $24 \sim 48 \text{ mg}$ ）測定によって正確に求めた。温度計にはゲルマニウム抵抗温度計を用い、その温度目盛は ITS-90 に準拠している。熱量計セルには低温で作動するニードル弁を設けてあり、それを通して気体試料の導入と取り出し（真空引き）ができるようになっている。これをヘリウム-3 クライオスタットに装着した。熱容量測定は $0.7 \text{ K} \sim 20 \text{ K}$ で行った。

4. 研究成果

単分子膜という非常に希薄な系について、本来バルクの性質である熱容量を極低温で、しかも正確に測定することに成功した。代表的な結果を以下に示す。



これらの結果は、いずれの吸着分子もこのような極低温でメチル基（メタン分子）が配向を秩序化させていることを証明したものであり、それ自体が発見である。さらに、これらの結果を詳細に解析すれば、原理的には吸着分子の表面に対する配向に関する情報が得られるはずである。今後はその理論的な解析に取り組む。この種の情報は、現在の構造研究や分光研究では得られないものであり貴重なものである。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 25 件）

① Bistable Multifunctionality and Switchable Strong Ferromagnetic-to-Antiferromagnetic Coupling in a One-Dimensional Rhodium(I)-Semiquinonato Complex, Mitsumi M., Nishitani T., Yamasaki S., Shimada N., Komatsu Y., Toriumi K., Kitagawa Y., Okumura M., Miyazaki Y., Gorska N., Inaba A., Kanda A., Hanasaki N., *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 7026–7037, DOI:10.1021/ja5017014 (査読有)

② Anomalies in the Third Derivatives of Gibbs Energy and Their Temperature Dependence in Aqueous 2-Butoxyethanol and Glycerol: On the so Called Koga Lines, Yoshida K., Inaba A., Koga Y., *J. Solution*

- Chem. 2014, 43, 663-674,
DOI: 10.1007/s10953-013-0122-7 (査読有)
- ③ Magnetocaloric Effect in $\{[\text{Fe}(\text{pyrazole})_4]_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ Molecular Magnet, Pelka R., Konieczny P., Zielinski P. M., Wasiutynski T., [Inaba A.](#), Pinkowicz D., Sieklucka B., J. Magn. Magn. Mater. 2014, 354, 359-362,
DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.11.047 (査読有)
- ④ Two Polymorphic Forms of 10,12-Pentacosadiyn-1-ol Molecular Layers on Graphite Transferred from an Aqueous Surface, Takajo D., [Inaba A.](#), Sudoh K., Surf. Sci. 2014, 620, 38-44,
DOI: 10.1016/j.susc.2013.10.013 (査読有)
- ⑤ Two-Dimensional Solid-State Topochemical Reactions of 10,12-Pentacosadiyn-1-ol Adsorbed on Graphite, Takajo D., [Inaba A.](#), Sudoh K., Langmuir 2014, 30, 2738-2744,
DOI: 10.1021/la4049314 (査読有)
- ⑥ Magnetic Systems at Criticality: Different Signatures of Scaling, Pelka R., Konieczny P., Fitta M., Czapla M., Zielinski P. M., Balanda M., Wasiutynski T., Miyazaki Y., [Inaba A.](#), Pinkowicz D., Sieklucka B., Acta Phys. Polonica A 2013, 124, 977-989,
DOI: 10.12693/APhysPolA.124.977 (査読有)
- ⑦ Calorimetric, Spectroscopic and Structural Investigations of Phase Polymorphism in $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$. Part I, Dolega D., Mikuli E., [Inaba A.](#), Gorska N., Holderna-Natkaniec K., Nitek W., J. Solid State Chem. 2013, 197, 429-439,
DOI: 10.1016/j.jssc.2012.08.048 (査読有)
- ⑧ Hydration Water and Peptide Dynamics - Two Sides of a Coin. A Neutron Scattering and Adiabatic Calorimetry Study at Low Hydration and Cryogenic Temperatures, Bastos M., Alves N., Maia S., Gomes P., [Inaba A.](#), Miyazaki Y., Zanotti J.-M., Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 16693-16703,
DOI: 10.1039/c3cp51937f (査読有)
- ⑨ Phase Polymorphism of Novel $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$ -Comparison with $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$. Part II, Dolega D., Mikuli E., Gorska N., [Inaba A.](#), Holderna-Natkaniec K., Nitek W., J. Solid State Chem. 2013, 204, 233-244,
DOI: 10.1016/j.jssc.2013.06.004 (査読有)
- ⑩ Structural and Calorimetric Investigations of a Highly Disordered Crystal $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$, Gorska N., [Inaba A.](#), Hirao Y., Mikuli E., J. Coord. Chem. 2013, 66, 1238-1251,
DOI: 10.1080/00958972.2013.777834 (査読有)
- ⑪ (Nitronyl Nitroxide)-Substituted Trioxyltriphenylamine Radical Cation Tetrachlorogallate Salt: A 2p-Electron-Based Weak Ferromagnet Composed of a Triplet Diradical Cation, Kuratsu M., Suzuki S., Kozaki M., Shiomi D., Sato K., Takui T., Kanazawa T., Hosokoshi Y., Lan X.-Z., Miyazaki Y., [Inaba A.](#), Okada K., Chem.-An Asian Journal 2012, 7, 1604-1609,
DOI: 10.1002/asia.201200084 (査読有)
- ⑫ Calorimetric and Vibrational Spectroscopic Investigations of Phase Transitions in Crystalline $\text{Cr}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6(\text{BF}_4)_3$, Gorska N., [Inaba A.](#), Migdal-Mikuli A., Vibrational Spect. 2012, 62, 222-228,
DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.07.010 (査読有)
- ⑬ Effects of Carboxylate Anions on the Molecular Organization of H_2O as Probed by 1-Propanol, Kondo T., Miyazaki Y., [Inaba A.](#), Koga Y., J. Phys. Chem. B 2012, 116, 3571-3577,
DOI: 10.1021/jp2118407 (査読有)
- ⑭ Glass Transitions in Pressure-Collapsed Ice Clathrates and Implications for Cold Water, Andersson O., [Inaba A.](#), J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 1951-1955,
DOI: 10.1021/jz300784h (査読有)
- ⑮ Phase Transitions and Reorientational Motions in $\text{Al}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6(\text{NO}_3)_3$ and its Deuterated Analog, Gorska N., [Inaba A.](#), Szostak E., Mikuli E., Thermochimica Acta 2012, 533, 66-73,
DOI: 10.1016/j.tca.2012.01.020 (査読有)
- ⑯ Polymorphism and Thermodynamic Functions of Liquid Crystalline Material 4-Cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate, [Inaba A.](#), Suzuki H., Massalska-Arodz M., Rozwadowski T., J. Chem. Thermodynamics 2012, 54, 204-210,
DOI: 10.1016/j.jct.2012.03.031 (査読有)
- ⑰ Structure, Molecular Motion, and Phase Transition of a Highly Disordered Crystal $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$, Gorska N., [Inaba A.](#), Hirao Y., Mikuli E., Holderna-Natkaniec K., RSC Advances 2012, 2, 4283-4291,
DOI: 10.1039/c2ra01184k (査読有)
- ⑱ Synthesis, Electronic, and Morphological Properties of Tetrahedral Oligothiophenes with n-Hexyl Terminal Groups, Matsumoto K., Kugo S., Takajo D., [Inaba A.](#), Hirao Y., Kurata H., Kawase T., Kubo T., Chem.-An Asian Journal 2012, 7, 225-232,
DOI: 10.1002/asia.201100639 (査読有)
- ⑲ The Effects of Sulphate and Tartrate Ions on the Molecular Organization of Water: Towards Understanding the Hofmeister Series (VI), Koga Y., Kondo T., Miyazaki Y., [Inaba A.](#), J. Solution Chem. 2012, 41, 1388-1400,
DOI: 10.1007/s10953-012-9880-x (査読有)
- ⑳ (S)-4-(2-Methylbutyl)-4'-Cyanobiphenyl (5*CB) Glass Former: Are the Crystal Line Polymorphs Ordered? [Inaba A.](#), Massalska-Arodz M., Suzuki H., Krawczyk J.,

Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011, 540, 102-110, DOI:10.1080/15421406.2011.568349(査読有)
②Acceleration of the Effect of Solute on the Entropy-Volume Cross Fluctuation Density in Aqueous 2-Butoxyethanol, 1-Propanol, and Glycerol: The Fourth Derivative of Gibbs Energy, Yoshida K., Baluja S., Inaba A., Koga Y., J. Chem. Phys. 2011, 134, 214502 (5 pages)
DOI: 10.1063/1.3595263 (査読有)
②An Enantiopair of Organic Ferromagnet Crystals Based on Helical Molecular Packing of Achiral Organic Radicals, Shiomi D., Kanzaki Y., Okada S., Arima R., Miyazaki Y., Inaba A., Tanaka R., Sato K., Takui T., J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 3036-3039
DOI: 10.1021/jz2014105 (査読有)
③Experimental Determination of a Third Derivative of G. (III): Differential Pressure Perturbation Calorimetry (II), Yoshida K., Baluja S., Inaba A., Tozaki K., Koga Y., J. Solution Chem. 2011, 40, 1271-1278,
DOI: 10.1007/s10953-011-9715-1 (査読有)
④Phase Transition and Structure Studies of a Liquid Crystalline Schiff-Base Compound (40.8), Juszynska E., Jasiurkowska M., Massalska-Arodz, M., Takajo D., Inaba A., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011, 540, 127-134
DOI:10.1080/15421406.2011.568361(査読有)
⑤Quasi-elastic Neutron Scattering of Cyanobiphenyl Compounds with Different Terminal Chains, Suzuki H., Inaba A., Krawczyk, J., Massalska-Arodz, M., Kikuchi T., Yamamuro O., J. Non-Crystal. Solids 2011, 357, 734-739, DOI:10.1016/j.jnoncrsol.2010.06.070 (査読有)

[学会発表] (計 36 件)

- ①稲葉章「グラファイト表面に吸着した部分重水素化分子からなる単分子膜の極低温熱容量」日本化学会第 94 春季年会 (2014 年 3 月 28 日) 名古屋大学
- ②稲葉章「グラファイト表面に吸着した一連の同位体メタン単分子膜の熱容量」第 49 回熱測定討論会 (2013 年 11 月 2 日) 千葉工業大学 (津田沼)

[図書] (計 3 件)

- ①千原秀昭, 稲葉章 (共訳) (東京化学同人) 「アトキンス物理化学要論 (第 5 版)」2012 年, 592 頁
- ②千原秀昭, 稲葉章 (共訳) (東京化学同人) 「アトキンス基礎物理化学 分子論的アプローチ (下巻)」2011 年, 386 頁
- ③千原秀昭, 稲葉章 (共訳) (東京化学同人) 「アトキンス基礎物理化学 分子論的アプローチ (上巻)」2011 年, 480 頁

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲葉 章 (INABA, Akira)

大阪大学・名誉教授

研究者番号: 30135652