

平成21年 2月18日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550016

研究課題名（和文） 熱物性に顕著に現れる分子や結晶の対称性

研究課題名（英文） Thermophysical Properties Strongly Affected by Symmetry of Molecules and Crystalline Solids

研究代表者

稲葉 章（INABA AKIRA）

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：30135652

研究成果の概要：分子がもつ対称性や結晶中での場の対称性は、熱物性に劇的に反映されることが少ないため、あまり注目されてこなかった。本研究では、対称性の問題が熱物性に顕著に現れる分子系を探索し、これを実験的に研究することを目的とした。研究対象はトルエン・2,6ジクロロトルエン・ガンマピコリン・ヨウ化メチル・酢酸リチウム2水和物に及び、それぞれのメチル基を部分重水素化した物質について極低温で精密熱容量測定を行った。その結果、新たな相転移や熱励起現象を見いだした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：熱物性・分子性固体・秩序と乱れ・精密熱測定・重水素化

1. 研究開始当初の背景

凝縮系の研究において、対称性と次元性は古くて新しい、基礎化学として興味の尽きない問題である。分子がもつ対称性や結晶がもつ場の対称性は、それ自身が美しく、実験的には主として構造研究や分光学的研究によって調べられてきた。しかし、バルクの熱力学的性質に対称性が劇的に反映されることが少なく、熱物性としてはあまり注目されてこなかった。一方、次元性の問題は磁性研究を中心に理論的に体系化されており、熱力学的性質についても研究が及んでいる。しかし、磁性を伴わない系の次元性については、実験

的にもあまり注目されてこなかった。

2. 研究の目的

本研究計画では、対称性の問題が熱物性に顕著に現れる分子系を探索し、これを実験的に研究することを目的とした。また、その際、次元性も含めた対称性に注目することとした。われわれはこれまで、対称性と次元性が固体の熱力学的性質に及ぼす影響を幾つかの系で探索してきた。例えば、グラファイト表面に吸着して単分子膜を形成した同位体メタン（ここでは CH_3D ）について、中性子散乱実験と熱容量測定を行い、理論的研究と合わ

せ、メタン分子の回転の基底状態に見られるトンネル分裂とそのエネルギー準位を決定した [*J. Chem. Phys.* **103**(4), 1627(1995)]. 2次元系における対称性の問題として、これは大変興味深い問題であり、熱物性にも劇的な影響が現れた。これには質量効果だけでなく、プロトン（フェルミ粒子）の核スピン変換の問題も関与しており、非常に複雑である。しかし基本的には、エネルギー準位に現れた対称性の効果が熱物性に反映されたものである。本研究計画では、相転移などバルクの熱力学的性質に見られる、もっと劇的な効果を期待したのである。

重水素置換により誘起される相転移については、これまで種々の系について研究を行ってきた [*J. Phys.: Condens. Matter* **12**(40), 8595 (2000)]. プロトンが量子力学的な実体として非局在性を有することに起因して、軽水素化合物では相転移を起こさないのに対し、デュテロンが古典的な実体として局在化することで、重水素化合物で秩序-無秩序型の相転移を起こす系が存在しうる、というのが全体的な理解である。そこで本研究計画では、熱物性に現れるこの種の劇的な変化が、対称性を反映して起こることを期待したのである。

3. 研究の方法

メチル基を有する種々の分子がつくる分子固体について、0.3 K~300 Kの温度域で精密熱容量測定を行う。これによって相転移や熱励起現象を検出する。また、メチル基を部分重水素化した各物質について同様の測定を行うことにより、新たな相転移や熱励起現象の出現を検出する。これらの熱物性データを解析することで、メチル基が結晶中で回転する際に感じるポテンシャルの対称性と強さについての知見を得る。

4. 研究成果

(1) トルエン

メチル基を部分的に重水素化した試料（合計4種）について、0.35 K~220 Kの範囲で精密に熱容量を測定した。これには研究室既設の緩和型熱容量測定装置および断熱型熱容量計を用いた。いずれの試料でも相転移は観測されず、CHD₂-試料およびCH₂D-試料についてはメチル基の配向秩序化に伴うショットキー型の熱励起が観測され、そのエネルギー準位を決定することができた。

(2) 2, 6ジクロロトルエン

メチル基を部分的に重水素化した試料（合計4種）について、0.35 K~300 Kの範囲で精密に熱容量を測定した。いずれの試料でも相転移は観測されず、CHD₂-試料およびCH₂D-試料についてはメチル基の配向秩序化に伴うショットキー型の熱励起が観測され、そのエネルギー準位を決定することができた。

(3) ガンマピコリン

メチル基を部分的に重水素化した試料（合計4種）について、0.35 K~300 Kの範囲で精密に熱容量を測定した。CH₃-試料については相転移が観測されなかったが、それ以外の3試料については相転移が観測された。二量体モデルを支持する一方で、エントロピーが全て解放されることなく低温側でメチル基の配向の乱れが凍結するものと考えられる。

(4) ヨウ化メチル

メチル基を部分的に重水素化した試料（合計4種）について、0.35 K~240 Kの範囲で熱容量を測定した。いずれの試料でも相転移は観測されず、CHD₂-試料およびCH₂D-試料については極低温でのみ熱励起による異常が観測された。そのエントロピーは小さく、極低温でメチル基の配向に関わる新奇ガラス状態が実現されたものと考えられる。

(5) 酢酸リチウム2水和物

メチル基を部分的に重水素化した試料について、極低温（0.35 K~300 K）での熱容量を測定した。すでに行われた中性子回折実験（構造研究）と中性子散乱実験（ダイナミクス研究）の結果を合わせ、相転移のメカニズム、エネルギー準位を解明した。

(6) 今後の展開

更なる探索を継続し同様の精密熱容量測定を行う一方で、グラファイトに吸着させ作成した単分子膜についても同様の研究を行う。それは次元性に関する知見を得るのが目的であり、益々興味深い展開が期待できる。

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13件）

- ① "A New Ferrimagnet Based on a Radical-substituted Radical Cation Salt", Y. Masuda, M. Kuratsu, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Hosokoshi, X-Z. Lan, Y. Miyazaki, A. Inaba, and K. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* (2009) in press. [査読有]
- ② "Experimental Determination of the Third Derivative of G. (I): Enthalpic Interaction", P. Westh, A. Inaba, and Y. Koga, *J. Chem. Phys.* **129**(21), 211101 (2008). (4 pages) [査読有]
- ③ "Disorder in Crystalline Phases of Chiral Glass Formers 5*CB and 8*OCB Evidenced by the Low Temperature Heat Capacity", A. Inaba, H. Suzuki, J. Krawczyk, and M. Massalska-Arodz, *Chem. Phys. Lett.* **463**(1-3), 90-93 (2008). [査読有]
- ④ "Mixing Schemes in Urea-H₂O System: A

- Differential Approach in Solution Thermodynamics”, Y. Koga, Y. Miyazaki, Y. Nagano, and A. Inaba, *J. Phys. Chem. B* **112**(36), 11341-11346 (2008). [査読有]
- ⑤ “Thermodynamic Properties of Chiral Liquid Crystalline Material (S)-4-(2-Methylbutyl)-4'-Cyanobiphenyl (5*CB)”, H. Suzuki, A. Inaba, J. Krawczyk, and M. Massalska-Arodz, *J. Chem. Thermodynamics* **40**(8), 1232-1242 (2008). [査読有]
- ⑥ “Heat Capacity and Magnetic Phase Diagram of the Low-Dimensional Antiferromagnet Y_2BaCuO_5 ”, W. Knafo, C. Meingast, A. Inaba, Th. Wolf, and H. v. Löhneysen, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**(33), 335208 (2008). (7 pages) [査読有]
- ⑦ “A Magnetostructural Study of 2-(4-N-Tert-butylaminoxylphenyl)benzimidazole (PhBABI)”, Y. Miyazaki, A. Inaba, M. Sorai, P. S. Taylor, and P. M. Lahti, *J. Phys. Chem. B* **112**(27), 8144-8150 (2008). [査読有]
- ⑧ “2-(4,5,6,7-Tetrafluorobenzimidazol-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazole-3-oxide-1-oxyl, A Hydrogen-Bonded Organic Quasi-1D Ferromagnet”, H. Murata, Y. Miyazaki, A. Inaba, A. Paduan-Filho, V. Bindilatti, N. Oliveira Jr., Z. Delen, and P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.* **130**(1), 186-194 (2008). [査読有]
- ⑨ “Spin Crossover Phenomenon Accompanying Order-Disorder Phase Transition in the Ligand of $[FeII(DAPP)(abpt)](ClO_4)_2$ Compound (DAPP=Bis(3-aminopropyl)(2-pyridylmethyl)amine, $abpt=4$ -Amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole) and Its Self-Grinding Effect”, Y. Miyazaki, T. Nakamoto, S. Ikeuchi, K. Saito, A. Inaba, M. Sorai, T. Tojo, T. Atake, G. S. Matouzenko, S. Zein, and S. A. Borshch, *J. Phys. Chem. B* **111** (43), 12508-12517 (2007). [査読有]
- ⑩ “Multiple Glass Transitions and Two Step Crystallization for the Binary System of Water and Glycerol”, A. Inaba and O. Andersson, *Thermochim. Acta* **461**, 44-49 (2007). [査読有]
- ⑪ “Far Infrared Spectra of Tunneling Protons in Bromo- and Iodo-Hydroxyphenalenone at Low Temperature”, T. Matsuo, O. Yamamuro, A. Inaba, M. Ohama, T. Mochida and T. Sugawara, *Ferroelectrics* **347**, 101-110 (2007). [査読有]
- ⑫ “Deuteration-Induced Phase Transition in Chromous Acid $DCrO_2$ ”, T. Maekawa, O. Yamamuro, A. Inaba, T. Matsuo, M. Ohama, M. Ichikawa and T. Tsuchida, *Ferroelectrics* **346**, 149-155 (2007). [査読有]
- ⑬ “The Heat Capacity of $CuInP_2Se_6$, a Layer-Structured Selenodiphosphate”, K. Moriya, N. Kariya, I. Pritz, Y. M. Vysochanskii, A. Inaba and T. Matsuo, *Ferroelectrics* **346**, 143-148 (2007). [査読有]
- [学会発表] (計 64 件)
- ① メチル基の部分重水素化による結晶の乱れと相転移, 稲葉章, 鈴木晴, 日本化学会第 89 回春季年会 (千葉) 3 月 27 日, 1E7-29 (2009)
- ② 10,12-pentacosadiyn-1-ol の HOPG 基板への吸着相の構造, 野田啓輔, 高城大輔, 磯田正二, 稲葉章, 日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会 (京都) P-100 (2008)
- ③ 2,6 ジクロロトルエンのメチル基部分重水素化による低温熱容量, 鈴木晴, 稲葉章, 松尾由紀子, 大石徹, 村田道雄, 第 44 回熱測定討論会 (つくば) 10 月 16 日, P57 (2008)
- ④ 緩和型熱量計 PPMS による相転移温度近傍での熱容量測定, 鈴木晴, 稲葉章, C. Meingast, 第 44 回熱測定討論会 (つくば) 10 月 16 日, 1B1610 (2008)
- ⑤ 緩和型熱量計 PPMS による液体試料の熱容量測定, 鈴木晴, O. Camacho, 稲葉章, 第 44 回熱測定討論会 (つくば) 10 月 16 日, 1B1550 (2008)
- ⑥ グラファイト表面に吸着したパーフルオロアルカン単分子膜の相転移と熱容量, 嶋田和将, 稲葉章, 第 44 回熱測定討論会 (つくば) 10 月 16 日, 1A1000 (2008)
- ⑦ 乱れた分子固体の極低温熱容量, 鈴木晴, 稲葉章, 第 2 回分子科学討論会 (福岡) 9 月 24 日, 2A11 (2008)
- ⑧ 10,12-pentacosadiyn-1-ol の HOPG 表面への吸着相の構造, 野田啓輔, 高城大輔, 磯田正二, 稲葉章, 日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会 (京都) 5 月 21 日, P-100 (2008)
- ⑨ 物質科学における構造熱科学的アプローチ - 単分子膜固体からバルク固体まで - 【招待講演】 稲葉章, 第 107 回応用セラミックス研究所講演会 (東京工業大学) 2 月 4 日 (2008)

- ⑩ Orientational Ordering of Partially Deuterated Methyl Groups in 4-Methylpyridine and 2,6-Dichlorotoluene, H. Suzuki and A. Inaba, The International Workshop on Molecular Information and Dynamics 2008 (Taipei, Taiwan) Nov. 10-12, 2008, SP-08 (2008)
- ⑪ Quantum Rotation of Methyl Group and Orientational Ordering in Solids, H. Suzuki and A. Inaba, Strasbourg Delegates for Joint Symposium in Osaka, 2008: Frontiers in Chemistry and Interface with Biology and Physics (Osaka, 2-3 June 2008), poster #P-08 (2008)
- ⑫ Orientational Ordering and Rotational Tunneling of Partially Deuterated Methyl Groups in Solids 【Giauque award lecture】 H. Suzuki, A. Inaba, A. Cousson and F. Fillaux, 63 rd Calorimetry Conference (New Jersey), July 2008
- ⑬ Phase Transitions Induced by Methyl Partial Deuteration in Some Molecular Solids: Orientational Ordering and Rotational Tunneling of Methyl Groups 【 plenary 】 A. Inaba, The 5th International and 7th China-Japan Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis & Exhibition (CATS2008) (Dalian, China), 18-21 May 2008.
- ⑭ 亜クロム酸とその重水素置換体の低温熱容量と振動スペクトルの解析, 松尾隆祐, 前川知文, 山室修, 稲葉章, 大浜光央, 市川瑞彦, 土田猛, 第43回熱測定討論会(札幌) P16 (2007)
- ⑮ 酢酸リチウム2水和物におけるメチル基重水素化誘起相転移, 稲葉章, A. Cousson, F. Fillaux, 第43回熱測定討論会(札幌) 1C1410 (2007)
- ⑯ 4-メチルピリジン結晶におけるメチル基重水素化誘起相転移, 鈴木晴, 稲葉章, A. Cousson, F. Fillaux, 第43回熱測定討論会(札幌) 1C1350 (2007)
- ⑰ メチル基の部分重水素化により誘起される結晶相転移, 稲葉章, 鈴木晴, F. Fillaux, 第1回分子科学討論会(仙台) 1A16 (2007)
- ⑱ Phase transition induced by partial deuteration of methyl group in 4-methylpyridine, H. Suzuki, A. Inaba, A. Cousson, and F. Fillaux, CalCon2007 (the 62nd Calorimetry Conference held jointly with the Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis) in

Hawaii, poster#88 (2007)

- ⑲ Phase transition induced by partial deuteration of methyl group in lithium acetate hydrate, A. Inaba, A. Cousson, and F. Fillaux, CalCon2007 (the 62nd Calorimetry Conference held jointly with the Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis) in Hawaii, oral#18 (2007)
- ⑳ Structural Thermodynamic Approach to the Investigation of Condensed Matter 【invited】 A. Inaba, The 25th Janik's Friends Meeting, Polish Academy of Sciences (Kraków, Poland), 16 July 2007.

〔図書〕(計2件)

- ① “Organic Glass Formers with Elongated Molecules as Studied by Dielectric and Complementary Methods”, M. Massalska-Arodz, E. Sciesińska, J. Sciesiński, J. Krawczyk, A. Inaba, P.M. Zieliński, *Dielectric Properties of Liquid Crystals* (edited by Z. Galewski, L. Sobczyk) Transworld Research Network, Kerala, India, 159-182 (2007).

- ② “アトキンス 生命科学のための物理化学” : Physical Chemistry for the Life Sciences, 稲葉章, 中川敦史 (共訳) : P.W. Atkins, J. de Paula 著, 東京化学同人, 2008年11月17日発行 (644頁) .

〔その他〕

ホームページ

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/micro/>

阪大化学熱学レポート

No. 28(2007) および No. 29(2008)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲葉章 (INABA AKIRA)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号 : 3 0 1 3 5 6 5 2

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし