

理学研究科附属分子熱力学研究センター

教授： 稲葉章

講師： 長野八久，宮崎裕司

助教： 高城大輔

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

E-mail: inaba@chem.sci.osaka-u.ac.jp

凝縮相の構造熱科学的研究

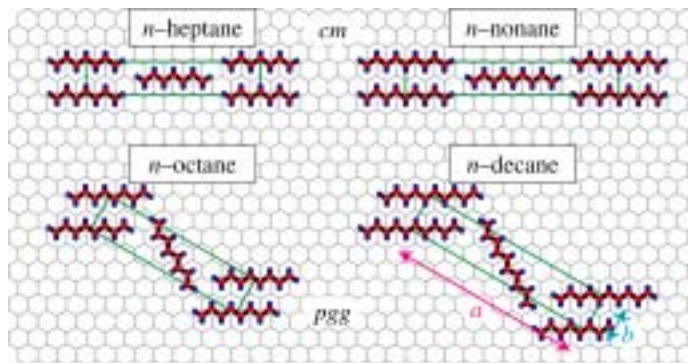
われわれの研究対象は“凝縮相”であり，高温超伝導体など堅い系から，液晶など柔らかい系，吸着単分子膜など複雑な系まで多岐にわたる．特に興味をもつのは，多種多様な分子間相互作用の微妙なバランスによって実現される“秩序と無秩序”である．その構造やダイナミクス，相挙動を調べるために採用している研究手法は，熱容量測定，中性子散乱，X線回折，走査プローブ顕微鏡法，分子動力学シミュレーションなどである．なかでも，われわれ独自の手法は“エネルギーとエントロピー”をきわめて正確に測定することである．これら凝縮相の本質を究めるため，微視的情報と巨視的情報を総合し，分子科学と化学熱力学を融合させるのが最終目標である．

1. 気固界面および固液界面で形成される2次元固体の構造と熱力学
2. 準結晶や高温超伝導物質，フラーレン重合体の構造と熱力学
3. 水溶液ガラスや非晶質氷など新奇ガラス状態の熱力学挙動の研究
4. 水素結合結晶などで顕著に見られる量子力学効果と重水素誘起相転移
5. 液晶や柔粘性結晶などの中間相の熱力学的研究
6. 分子磁性や低次元性伝導体の熱力学的研究
7. 生物や生化学系におけるエネルギー論

詳細は年報「阪大化学熱学レポート」参照

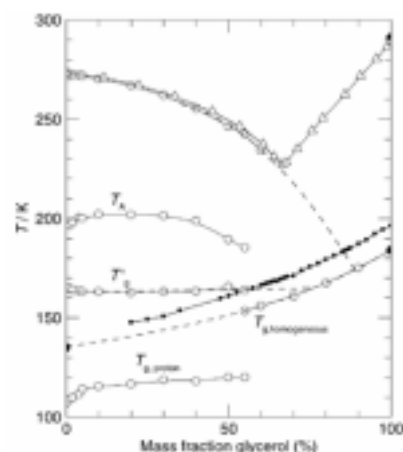
界面で形成される2次元固体

固体表面に吸着して形成される単分子膜は，学術的に興味深いだけでなく実用的にもきわめて重要である．しかしながら，その相挙動や構造，ダイナミクスを詳細に研究するのは困難である．周囲のバルク物質に比べ研究対象とする吸着膜がきわめて微量なために，非常に感度の高い測定もしくは精度の高い測定が必須である．ここに示すのは，直鎖アルカン分子がグラファイト表面に吸着してできた単分子膜が低温で示す2次元固体について，その構造をX線および中性子回折により決定した結果である．非常に興味深いことに，比較的短いアルカンについては炭素数による顕著な偶奇効果が構造に反映されることがわかった．



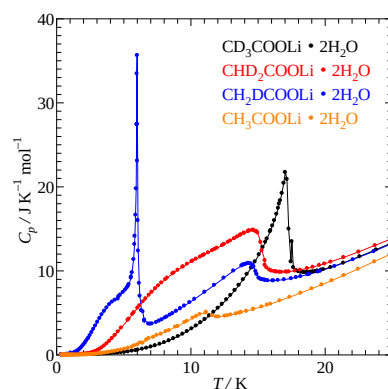
水溶液系の非平衡相図

グリセロール-水の2成分系では、55 質量%以下の組成できわめて複雑なガラス転移挙動を示す。それは、冷却による水の一部結晶化によるものである。約 115 K のガラス転移は、六方晶氷の水分子における配向運動の凍結によるガラス転移である。約 164 K のガラス転移は、限界まで濃縮された均一水溶液が示すガラス転移である。第3の異常は約 200 K に存在するが、これは溶液からの再結晶化に続いて起こる溶解現象と思われるが、第3のガラス転移の可能性も否定できない。このような複雑な非平衡現象は、ガラス形成物質の水溶液でごく一般的に観測されることがわかった。



重水素誘起相転移

メチル基を部分重水素化することにより、その固体の低温での相挙動が激変する場合がある。たとえば酢酸リチウム2水和物の場合、すべて軽水素（プロトン）のメチル基では核スピン変換が禁制なために起こるガラス転移が観測された。これに対して、すべて重水素（デュテロン）のメチル基では 17 K で相転移が観測された。メチル基を部分重水素化した別の2種の固体では複雑な挙動を示し、配向秩序の逐次無秩序化が示唆された。このような現象は、重水素置換による量子力学的描像から古典力学的描像への移行の顕著な例と考えられる。



参考文献

- (1) The Crystalline Structures of the Even Alkanes Hexane, Octane, Decane, Dodecane and Tetradecane Monolayers Adsorbed on Graphite at Submonolayer Coverages and from the Liquid, T. Arnold, R.K. Thomas, M.A. Castro, S.M. Clarke, L. Messe and A. Inaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**(2), 345-351 (2002).
- (2) The Crystalline Structures of the Odd Alkanes Pentane, Heptane, Nonane, Undecane, Tridecane and Pentadecane Monolayers Adsorbed on Graphite at Submonolayer Coverages and from the Liquid, T. Arnold, C.C. Dong, R.K. Thomas, M.A. Castro, A. Perdigon, S.M. Clarke and A. Inaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**(14), 3430-3435 (2002).
- (3) Mixing Behaviour of Carboxylic Acids Adsorbed on Graphite, A.K. Bickerstaffe, L. Messe, S.M. Clarke, J. Parker, A. Perdigon, N.P. Cheah and A. Inaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**(13), 3545-3550 (2004).
- (4) Unusual Gruneisen and Bridgman Parameters of Low-Density Amorphous Ice and Their Implications on Pressure Induced Amorphization, O. Andersson and A. Inaba, *J. Chem. Phys.* **122**(12), 124710 (2005). (5 pages)
- (5) Thermal Conductivity of Crystalline and Amorphous Ices and Its Implications on Amorphization and Glassy Water, O. Andersson and A. Inaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**(7), 1441-1449 (2005).
- (6) Alkane/Alcohol Mixed Monolayers at the Solid/Liquid Interface, L. Messe, A. Perdigon, S.M. Clarke, A. Inaba and T. Arnold, *Langmuir* **21**(11), 5085-5093 (2005).
- (7) The Crystalline Structures of Carboxylic Acid Monolayers Adsorbed on Graphite, A.K. Bickerstaffe, N.P. Cheah, S.M. Clarke, J.E. Parker, A. Perdigon, L. Messe and A. Inaba, *J. Phys. Chem. B* **110**(11), 5570-5575 (2006).
- (8) Structure and Phase Behavior of Two-Dimensional Solids Formed at Interfaces, A. Inaba, *Pure Appl. Chem.* **78**(5), 1025-1037 (2006).
- (9) Dielectric Properties of the High-Density Amorphous Ice under Pressure, O. Andersson and A. Inaba, *Phys. Rev. B* **74**(18), 184201 (2006). (10 pages)
- (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).