Osaka University Knowledge Archive

Title	Phase Relation and Dynamic Behavior of CnF2n+2 (n=1 and 2) Adsorbed on Graphite Surface as Studied by 19F NMR : Comparative Studies of Molecular Motions in 1-. 2 -. and 3 -Dimensional Molecular Spaces
Author(s)	淺沼, 達哉
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42541
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【34】

氏　　名	浅沼達哉（あさぬま たつや）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　15973　号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Phase Relation and Dynamic Behavior of C_nF_{2n+2} (n= 1 and 2) Adsorbed on Graphite Surface as Studied by ^{19}F NMR : Comparative Studies of Molecular Motions in 1 −, 2 −, and 3 −Dimensional Molecular Spaces （グラファイト表面に吸着された C_nF_{2n+2} (n= 1 and 2) の相構造と動的挙動の ^{19}F NMR による研究：1 −、2 −および3次元分子空間における分子の運動）
論文審査委員	（主査） 教　授　中村　亘男 （副査） 教　授　川合　知二　　教　授　松尾　隆祐　　助教授　江口　太郎

論文内容の要旨

球形に近い形をもつ小さな有機化合物分子の結晶の多くはその結晶相で相転移を起し、分子回転が高度に励起された柔粘性結晶相になる。このような柔粘性結晶の研究は古くから精力的に行われており、その研究を通して分子間相互作用や分子の形状が凝集に及ぼす効果などに関する膨大な数の情報が蓄積されている。それにも拘わらず、たとえばこのような特性をもつ分子を平面上に並べた場合や一次元に並べた場合にどのようなことが起こるかについて予測することは、いまだに不可能に近い。これは、種々の分子間力に関する統一の取れた情報がいまだに得られていないためであると思われる。本研究は、非常に小さな分子である CF_4 と C_2F_6 を取り上げ、^{19}F 核をプローブとしてこれらの物質の一次元、二次元、および三次元系における動的な挙動をミクロな立場から調べ、分子間および分子－担体間の相互作用を定量的に抽出することを目的として、三次元（3-D）バルク固体、グラファイト表面への吸着系、およびモルデナイト（ゼオライト）細孔中の分子について ^{19}F 核の核磁気共鳴（NMR）の実験研究を行った。

CF_4 と C_2F_6 は両方とも最高温結晶相は“柔粘性結晶相”であり、^{19}F の緩和時間測定から、分子の全体回転と自己拡散が高度に励起されていること、また、分子のこのような激しい運動の自由度は、低温相への相転移によってかなり抑制されることがわかった。一方、これらの分子を表面が理想的な平面に近いグラファイトである Grafoil に一層だけ吸着させた系については、CF_4 の場合、吸着等温線（T=115.4−149.5 K）から得られた単分子層吸着量（V_m）は、CF_4 が CF_3 基を表面に接触させて吸着されている構造（2 × 2 整合構造）とよく一致すること、吸着熱（q_{iso}）= 20.0 kJ mol^{-1} となること、固相－流体（二次元液体）の相転移以外にはバルク（三次元結晶）に見られるような固相間相転移は存在しないことがわかった。^{19}F 固体 NMR スピン－格子緩和時間（T_1）の温度依存性の測定から、2-D 固相では、CF_3 基を表面に接触させ、表面に垂直な C-F 軸のまわりに再配向運動をしていると考えられる。得られた回転障壁（15 kJ mol^{-1}）は、バルク固体中の値（18.6 kJ mol^{-1}）より小さい。

Grafoil に吸着させた C_2F_6 の場合、分子はその3回主軸をグラファイト表面に垂直にして並んでいること、低温で CF_3 基の C_3 軸再配向運動が励起されていること、その活性化エネルギーは被覆率が上がると高くなってバルク固体の低温相中の実測値（21.6 kJ mol^{-1}）に近づくことがわかった。135−170 K にかけて分子の拡散が起こり、この自己拡散の活性化エネルギーは20 kJ mol^{-1}で、これは柔粘性結晶相における30 kJ mol^{-1}よりずっと小さい。被覆率が高いところでは170 K 以上で分子全体回転が観測される。

Na－モルデナイトの一次元細孔（ミクロポア）中の CF_4 と C_2F_6 は相転移を示さない。両分子とも低温で一軸性の

再配向運動を行っていて、回転障壁はそれぞれ3.0 kJ mol^{-1}(CF_4) と3.3 kJ mol^{-1}(C_2F_6) であった。これらは、3-Dバルクや二次元グラファイト表面での値と比べてきわめて小さな値であるが、これは細孔壁の引力によって細孔の中央よりに吸着された結果、表面との相互作用が小さくなったためであると考えられる。また、分子再配向の相関時間に顕著な分布があることも見出した。

以上の結果は、次元が下がるにつれて分子同士の相互作用が弱まって、二次元ではバルクとは異なるI−IC型の相転移が起こり、一次元では転移がないことを明らかにした。一、二次元ともにホスト−ゲスト相互作用は非常に弱いこと、一次元では分子回転の速さが一様でなく、これは細孔が均一なものでないことを示唆している。

論文審査の結果の要旨

本研究は、グラファイト表面およびモルデナイトの一次元ミクロ細孔の構造を調べるために、これらの担体に吸着させたCF_4とC_2F_6を^{19}F NMRの緩和時間測定を行ったもので、CF_4−グラファイトの系では単分子層でグラファイトの表面ポテンシャルを反映してゲスト−ホスト相互作用が非常に強くなるがC_2F_6は弱く吸着しているにすぎないこと、モルデナイトのミクロ細孔は非常に不均一であることなどの情報を引き出した。よって、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。