Osaka University Knowledge Archive

Title	分子の回転運動をプローブにしたミクロポアーの探索
Author(s)	江口, 太郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 1996, 94, p. 9-13
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/7612
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

分子の回転運動をプローブにした ミクロポアーの探索

理学研究科　江口太郎(内線5778)
E-mail: eguchi@ch.wani.osaka-u.ac.jp

ゼオライトの応用面における研究は非常に盛んで、その一部はすでに工業用触媒として使用されている。しかし、触媒作用や“分子ふるい”作用に密接に関連したゼオライト細孔内の吸着サイトの構造や吸着分子の動態に関する基礎研究は立ち後れているのが現状である。

物質表面のミクロスコピックな研究は、レーザーを利用した各種の分光法やSTM（走査型トンネル顕微鏡）などの開発により近年目覚ましく発展してきたが、物質内部のミクロな細孔やチャンネルを調べる方法はX線結晶構造解析[1]などに限られている。そのようなミクロポアー内部表面を探る何か別のいい方法はないのであろうか？

さて、最近ではほとんど経験することがなくなったが、田舎の砂利道を運転しているとき、ゆっくり走れば路面のでこぼこを感じるが、スピードを上げればスリップの恐怖感はあるけれども凹凸は感じなくなった。模式的にこの様子を示したのが図１である。低速度の車や車輪の径が小さい車は路面のでこぼこに敏感になる。この体験が発想の原点である。

自動車を分子に置き換えて考えてみよう。ミクロポアーに小さな分子を入れてゆっくりと転がすのである。分子は穴の中の凹凸を感じるのではなかろうか？分子の並進運動を抑える最も簡単な方法は低温にすることである。

われわれはゼオライトの一種Naモルデナイト($Na_{5.68}Al_{5.68}Si_{42.3}O_{96}$)に吸着したメタン、エタンなどの簡単なゲスト分子の回転運動の励起過程を^{1}H NMRのスピン-格子緩和時間を極低温から測定することによって追跡し、細孔内部のポテンシャルを詳細に決定することに成功した。

モルデナイト骨格の構造を図２に示す。主チャンネルと側壁ポケットの口径はそれぞれ0.67×0.70と0.29×0.57 nm^{2}であり、これらの細孔にいろいろな分子を取り込む。しかし、側壁ポケットにはどんな大きさの分子ま

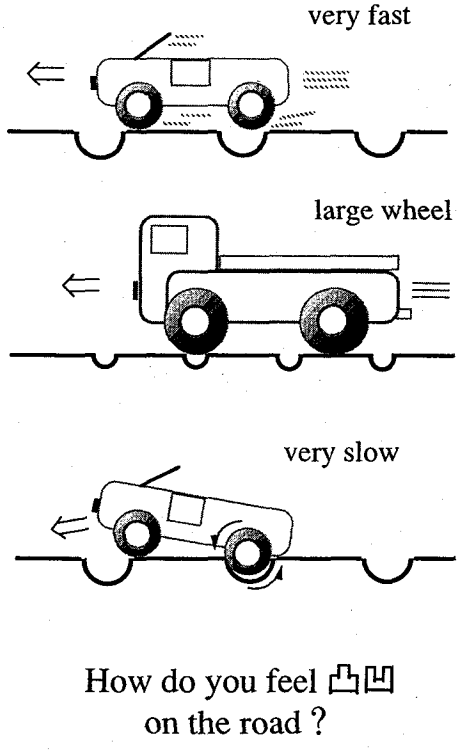

図１　田舎道を走る。

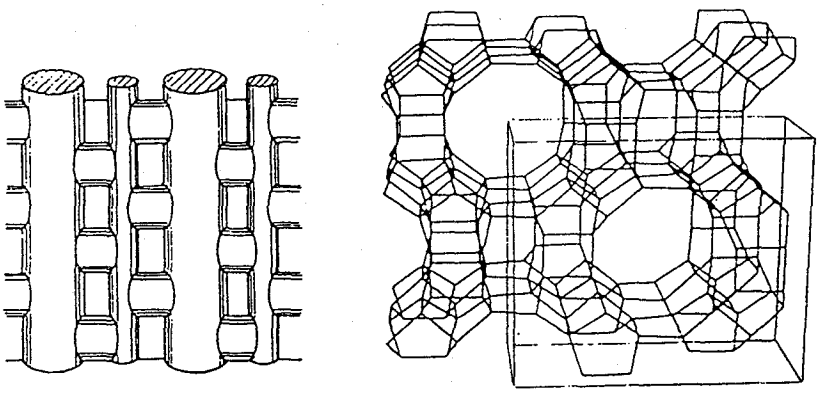

図2　モルデナイトの骨格構造
[H. Van Bekkum et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, Elsevier, (1991)]

でが入りうるのか、主チャンネルと側壁ポケットとではどちらが安定サイトなのか、というようなことはこの構造だけからはわかりにくい。

吸着挙動を定量的に調べるために最初に行うのが吸着等温線の測定である。メタンについての測定結果を解析すると、等温線の途中にたるみなどは見られず、チャンネル内に1次元的に行儀よく分子が詰まったときの吸着量（単分子膜最大吸着量）が55ml/g（モルデナイト1gあたりの吸着ガスの標準状態

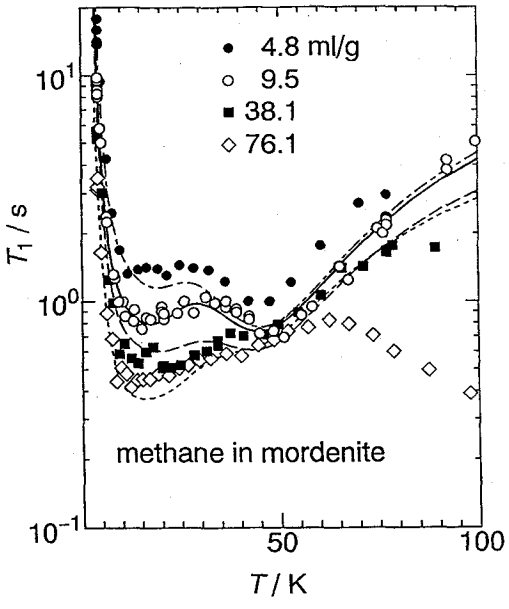

図3　モルデナイトに吸着されたメタンのT_1の温度変化

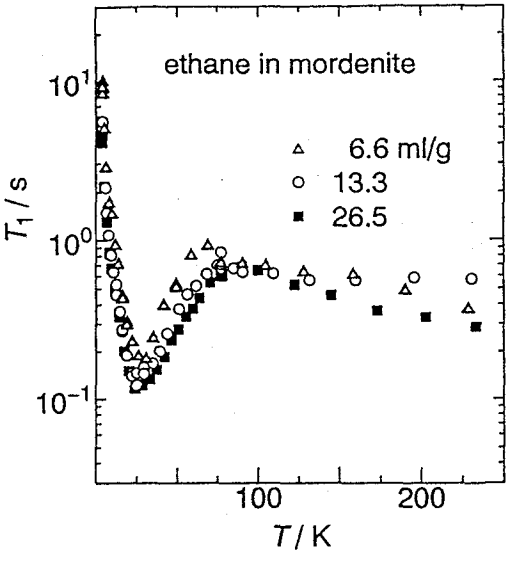

図4　モルデナイトに吸着されたエタンのT_1の温度変化

での容積）で、等量吸着熱は26kJ/molで吸着量に依存せず、吸着ポテンシャルに大きな違いがあるようなサイトは存在していないことがわかった。

このモルデナイトにメタンをはじめとしてエタン、プロパン、ブタンを吸着させて^{1}H NMRのスピン—格子緩和時間(T_1)の温度変化を液体ヘリウム温度から室温までの広い範囲で測定した[2, 3]。メタンとエタンの結果を図3、4に示す。メタンには2ヵ所、エタンには1ヵ所のT_1極小が観測された（ここには示さなかったがプロパンとブタンの場合も1ヵ所にT_1極小がある）。

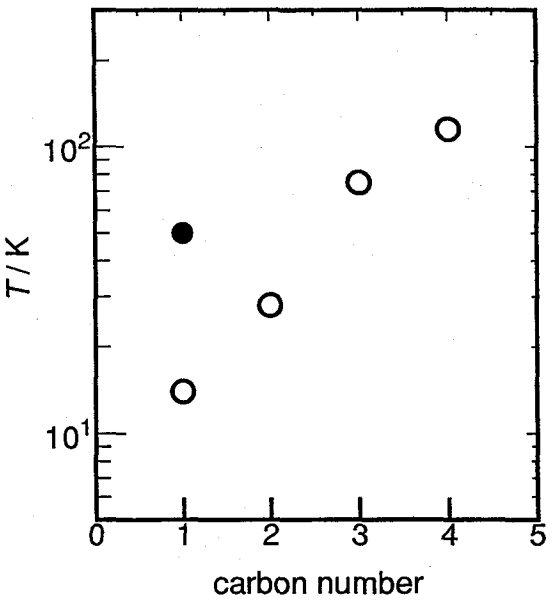

図5　T_1極小が現われる温度

このような系のT_1を決めているのは主として^{1}H–^{1}H間の双極子–双極子相互作用のゆらぎである。このゆらぎは分子運動によってもたらされる。分子運動の速さが共鳴周波数程度（40.4MHz）になるとスピン系のエネルギーが最も効率よく緩和して熱平衡状態に戻る。したがって分子運動の相関時間がナノ秒程度になるとT_1に極小が現われる。

図3、4を見るとわれわれの当初の目論見が当たっているのがわかる。メタンの吸着量76.1ml/g（ぎゅうぎゅう詰めにした飽和吸着量）の場合70 K以上で、エタンの場合には90 K以上の高温側でT_1の減少が観測されているが、これは吸着分子の並進拡散運動が緩和を担っているからである。それより低温側では拡散スピードが減少し、分子の回転運動が主な緩和機構になっている。

図3のメタンの場合にはT_1極小が2ヵ所にあるので、チャンネル内に回転スピードの異なる2種類の吸着サイトが存在する可能性を強く示唆している。メタンからブタンまでのT_1極小が現われる温度をプロットすると図5になる。メタン以外の分子は大きさから判断すると側壁ポケットに入れないので、メタンの15 Kの極小は主チャンネル内の、50 Kの極小は側壁ポケット内の吸着分子からの寄与であることがわかる。

さらに、ここでは解析の詳細には立ち入らないけれども、T_1曲線からは回転スピードばかりでなく回転障壁やトンネル回転についての知見も得られる。吸着分子の炭素数に対して回転障壁の高さをプロットすると図6になる。主チャンネル内のメタン、プロパン、ブタンは原点を通る直線の上に乗っている。穴の径が小さな側壁ポケット内のメタンは高い回転障壁(2 kJ/mol)をもっている。したがって、この図から主としてホスト– ゲスト相互作用が回転障壁を決めていることがわかる。また、メタンとエタンの回転障壁(1 kJ/mol)がほぼ等しいことから、各分子は図6に模式的に示したように回転していると考えられる。ゼオライトの吸着ポテンシャルに関してDerouane[4]らは吸着分子と湾曲したチャンネル壁面とのvan der Waals相互作用を取り込んだ半経験的理論を提唱しているが、それによると分子が大

きくなればチャンネル壁面全体からのvan der Waals引力が増加するために分子が壁面から浮き上がる効果が指摘されている。エタンの予想より低い回転障壁は、この効果によるものであろう。

こうして、モルデナイトにメタンが吸着された場合には、15 Kで主チャンネル内の、50 Kで側壁ポケット内の回転スピードがそれぞれナノ秒に達することが明らかになった。さらに、メタンのT_1の吸着量依存性からこれら2種のサイトのエネルギー差および各サイトの占有率についての情報も引き出すことができる。それぞれのサイトへ吸着分子がボルツマン分布すると仮定してT_1を再現した計算曲線を図3に示す。これから側壁ポケットのほうが主チャンネルよりもわずかに70 J/mol（温度にすると約8.4 K）だけ安定サイトになっていることがわかる。

最近、メタンとアルゴンの混合ガスをモルデナイトに吸着させて、このような微細なポテンシャルの違いを反映した面白い現象を観測した[5]。

メタンの吸着量を一定(9.5 ml/g)にしてアルゴンの吸着量を変化させて^{1}H NMRのT_1の温度変化を測定すると図7が得られる。メタンとアルゴンのvan der Waals直径はそれぞれ約4 Åである。バルクの2成分系の相図は知られているけれども、吸着系ではどんな振る舞いをするのであろうか？図7によると、アルゴンの吸着量が19 ml/g以下では15 Kと50 Kの2ヵ所にT_1極小が観測されているので、混合系でもメタンだけの場合と同じ割合で主チャンネルと側壁ポケットに分布していると考えられる。しかし、アルゴンの吸着量を42.9 ml/gに増やすと、幅広いT_1極小が50 K付近にだけ観測されるようになる。この変化を説明するには、

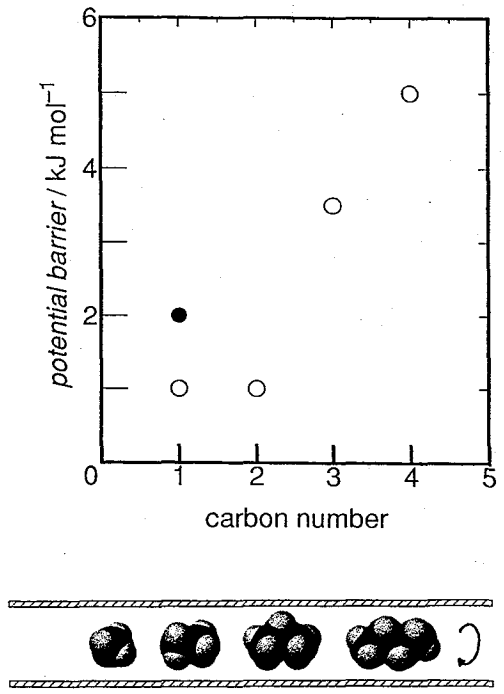

図6　モルデナイトに吸着された炭化水素の回転障壁

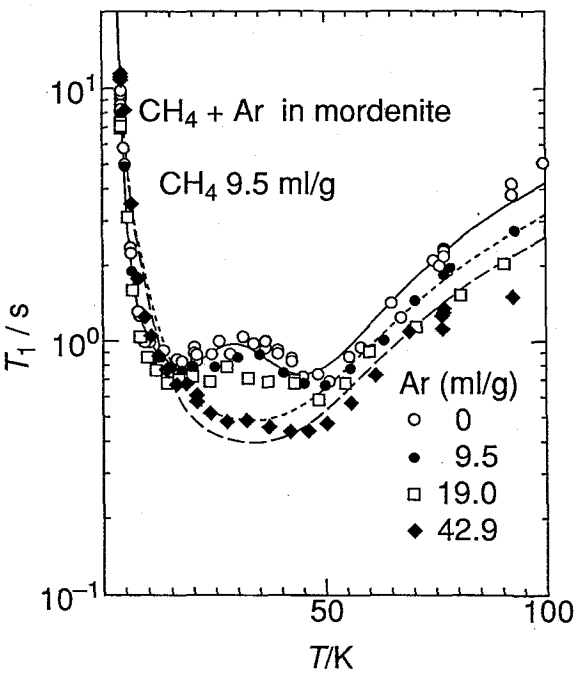

図7　モルデナイトに吸着されたメタン／アルゴンのT_1の温度変化

4.2 Kから100 Kの広い範囲で安定サイトの側壁ポケットに約9割のメタン分子が吸着されている（各サイトの占有数がボルツマン分布に従わない）と考えなければならない。すなわち、全体として飽和吸着量に近づくと、“分子ふるい効果”あるいは“分子認識”が起こり、主チャンネル内のメタン分子が安定な側壁ポケットに取り込まれるようになるのである。

以上の実験を通して、簡単な分子の回転運動がミクロポアー内部の微細なポテンシャルを探る有効なプローブになりえることを明らかにしてきた。現在は、炭化水素よりも少し大きい（より大きなホスト-ゲスト相互作用をもつ）CF_4やC_2F_6をプローブにして、さらに研究を推し進めている[6]。

最後に、本稿で記述した実験の大部分は現在通産省大阪工業技術研究所に勤務する徐　強博士の学位論文の仕事である。ここに記して感謝する。

参考文献

1. T. Takaishi, M. Kato and K. Itabashi, *Zeolites*, **15**, 21–32 (1995).
2. Qiang Xu, Taro Eguchi, Hirokazu Nakayama and Nobuo Nakamura, *J Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** (17), 2949–2953 (1995).
3. Qiang Xu, Taro Eguchi, Hirokazu Nakayama and Nobuo Nakamura, *J Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92** (6), 1039–1042 (1996).
4. (a) E.G. Derouane, J. -M. Andre and A.A. Lucas, *J. Catal.*, **110**, 58 (1988).
   (b) E.G. Derouane, J. -M. Andre and A.A. Lucas, *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 336 (1987).
5. Qiang Xu, Taro Eguchi, Hirokazu Nakayama and Nobuo Nakamura, *Chem. Phys. Lett.*, submitted for publication.
6. 浅沼達哉、修士論文（大阪大学）(1996).