

結晶性多孔体細孔を利用した物質合成

小岩井明彦，杉本憲昭

Material Design in Cages of Micro-porous Materials

Akihiko Koiwai, Noriaki Sugimoto

1. はじめに

数 - 10nm 程度の大きさの金属や半導体微粒子は、量子サイズ効果によりその光学特性、磁気特性や電気的特性の非線形性が現われることが知られている¹⁾。そのため、半導体ドープガラス²⁾等、これらの微粒子の非線形特性を利用した材料の研究開発が行われている。

微粒子 (10nm) からさらにサイズの小さいクラスタ (< 10nm) の領域では、同一元素から形成されていても、その構成数によりクラスタの電子状態が大きく変化する³⁾。そのため、クラスタの領域では、そのサイズや形状が物性を大きく支配することから、サイズおよび形状が均一なクラスタ (いわゆる “ Well-defined ” な構造を持つクラスタ) の合成が重要となる。近年、クラスタのサイズ、構造およびその三次元的配列をナノメートル単位で制御して、新規機能を持つ材料の探索研究が進められている⁴⁾。この実現のための一つの方法として、均一な構造の細孔を持つゼオライト等の結晶性多孔体の細孔が物質合成の場 (容器) として注目されるようになってきた⁴⁻¹¹⁾。

ゼオライトに代表される結晶性多孔体は、0.5 - 10nm の大きさの細孔を持ち、細孔径や細孔内の化学的性質をイオン交換により変化させることができる。そのため、これらは、吸着材料や触媒材料として古くから利用されてきた。

これらの結晶性多孔体の細孔の形状は、球状に近いものから円筒状のものまで様々である。さらに、それらの細孔が三次元的に様々な繋がり方をすることによって多様な形状の空間を提供する。

結晶性多孔体の細孔のサイズおよび構造は均一であることから、この細孔を物質合成の容器として利用することによって、サイズおよび構造が均一なクラスタの合成が期待される。また、これらの細孔は、均一な構造を持つクラスタの合成場としてのみならず、それらを三次元的に配列させる場としても期待される。

このように、結晶性多孔体の細孔は、新規構造を持つ孤立クラスタや、クラスタ間で相互作用を持つクラスタの集合体の合成による新規機能を持つ材料の合成場として期待されている。このような観点から、結晶性多孔体の細孔内で様々な金属^{2, 2-26, 29, 43-47)}、半導体クラスタ^{11, 21, 27, 28, 33-35, 55)}や有機高分子^{39, 40, 56-60)}が合成され、その光学特性、磁気特性や電気的特性が研究されてきた。

本解説では、結晶性多孔体の持つ細孔を物質合成用の容器として捉え、利用可能な容器の構造、物質合成法および閉じ込められた物質例とその性質について概説する。尚、本分野に関しては様々な優れた解説文献⁵⁻¹¹⁾が報告されているので、それらも併せて参考にして頂きたい。

2. 物質合成場としての結晶性多孔体

物質合成場として利用可能な結晶性多孔体の分類と、その細孔を物質合成の場 (容器) として利用した時の特徴について紹介する。

2. 1 結晶性多孔体の構造

物質合成場として利用可能な結晶性多孔体は、アルミノ珪酸塩 (ゼオライト)、ゼオライト類縁化合物であるアルミノ磷酸塩 (ALPO) とシリコ

キーワード

多孔体，ゼオライト，ALPO，SAPO，FSM，MCM-41，細孔，クラスタ，金属，半導体

アルミノ磷酸塩 (SAPO) およびメソ多孔体に分類される MCM-41 と FSM (Folded Sheets Mesoporous Material) が挙げられる。ここでは、これらの結晶性多孔体の細孔構造に注目してゼオライト、ALPO、SAPO およびメソ多孔体の持つ構造を整理し、その性質について紹介する。

尚、上記結晶性多孔体以外に物質合成場として利用可能な無機物質の容器としては、層状粘土鉱物の層間や、カーボンナノチューブ¹²⁻¹⁴⁾等が挙げられる。

2.1.1 ゼオライト

ゼオライト (Fig. 1(a)) は、 SiO_4 と AlO_4 の四面体が酸素を共有して交互に結合した骨格構造を持っている多孔体の総称であり、天然物、合成物を併せて100種類以上の骨格構造が知られている。また、ゼオライトの骨格のSi原子とAl原子との比率 (Si/Al比と呼ばれる) によりその性質が異なる。

ゼオライトの骨格は、Si原子の一部がAl原子により置換されていることから負の電荷を持っている。そのため、ゼオライトの細孔内にはアルカリ金属イオン等の陽イオンのイオン交換サイトが存在し (Fig. 1(b))、イオン交換により内部の陽イオンを交換することができる。

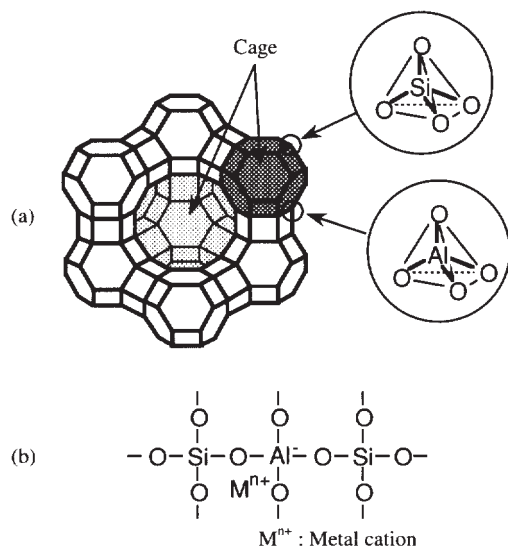


Fig. 1 (a) Framework of zeolite X and zeolite Y, (b) structure of ion exchange sites in zeolite cages.

ゼオライトの細孔内には、上記陽イオンの他にゼオライト水と呼ばれる結晶水が含まれており、その組成は一般的に $\text{M}_{1-x}(\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (陽イオンMが一価の場合) と表記される。この細孔内に物質を閉じ込めるためには、結晶水を充分に取り除くことが重要である。ゼオライトの骨格構造は一般に脱水に対して安定であることから、ゼオライトの細孔を容器として利用できることになる。また、その骨格が主としてSi-O結合から形成されているため可視域に吸収を持たないことから光学材料としても期待される。

ゼオライトの厳密な結晶構造については成書^{15,16)}を参照して頂くことにして、ここでは、ゼオライトの持つ細孔構造の特徴に注目して整理する。

ゼオライトの細孔構造は、一次元チャンネル、そのチャンネルが二次元的に連結した二次元チャンネルおよびさらに三次元的に連結した三次元チャンネルに分類される (Fig. 2)。また、そのチャンネル構造は、円筒状のものや球状の細孔が連結したくびれを持つものなど様々である。さらに、このチャンネルの配列の仕方も様々であるため、ゼオライトの細孔は多様な形状の空間を提供する。尚、代表的な結晶性多孔体のチャンネル構造

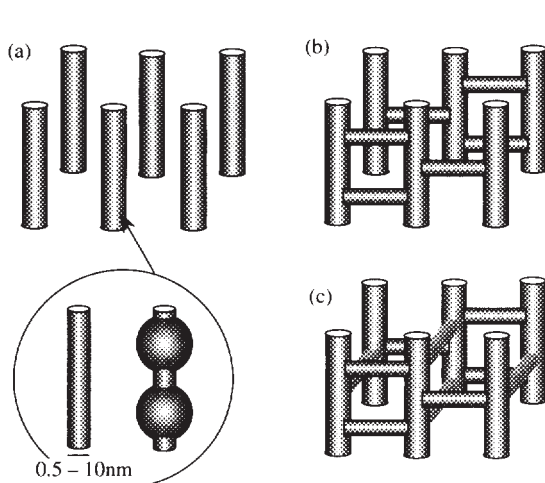


Fig. 2 Schematic diagram of channel structure of micro porous materials. (a) one dimensional channels, (b) two dimensional channels and (c) three dimensional channels.

をTable 1にまとめる。

2. 1. 2 ALPOおよびSAPO

ALPO (Fig. 3(a)) は、 AlO_4 と PO_4 の四面体が酸素を共有して交互に結合した骨格構造を持っている。ALPOの細孔構造はゼオライトと同様に分類できる (Fig. 2) が、ゼオライトには存在しない骨格構造を持つものも報告されている¹⁷⁾。

ALPOの骨格は中性であるため、イオン交換能を持たない。そこで、P原子の一部をSi原子に置換することによってゼオライト同様のイオン交換能を持たせたSAPO (Fig. 3(b)) が知られている。やはり、SAPOの細孔構造もゼオライトと同様に分類することができる。

2. 1. 3 メソ多孔体

ゼオライト、ALPOやSAPOの持つ細孔径は0.5-2nmであり、細孔内で合成されるクラスタのサイズはこの範囲内に限定される。近年、1.5 - 10nmというより大きな細孔を持つ結晶性多孔体 (メソ孔領域の細孔を持つことからメソ多孔体と呼ばれる¹⁷⁾) の合成法が開発された。

Kresgeら^{18, 19)}は、界面活性剤の濃厚溶液中でシリカを重合することにより一次元チャンネル構造を持つ細孔が六方構造に配列したメソ多孔体MCM-41 (Fig. 15参照) を合成した。一方、

Inagakiら²⁰⁾は層状粘土鉱物の一種であるカネマイトに界面活性剤を作用させることにより、一次元チャンネル構造を持つ細孔が六方構造に配列したメソ多孔体FSMを合成した。

MCM-41とFSMの特徴は、一次元チャンネル構造を保ったまま、その細孔径を合成時に1.5 - 10nmの範囲で制御することが可能であることにある。このことから、この細孔を容器として用いることにより直径の異なる一次元クラスタ (量子細線) を合成することができる。そのため、メソ多孔体は吸着材料や触媒材料としてのみならず、量子細線の物性を研究するための物質合成の容器として期待されている。

2. 2 結晶性多孔体細孔を利用した物質合成

ゼオライト等の結晶性多孔体は、前述したように0.5 - 10nmの細孔径を持つ多様な構造の空間を提供する。この細孔を物質合成の容器として利用することによって、(1)細孔構造に規制された均一なサイズおよび構造を持つクラスタが合成できる (例をFig. 4に示す)、(2)それ自身では不安定な構造を持つクラスタを細孔内に閉じ込めることにより安定化することができる、(3)これらのクラスタを多孔体の骨格構造により三次元的に配列させることができる。

Table 1 Channel structures of famous crystalline micro porous crystals.

Channel dimension	Micro porous material	Maximum pore size / nm	Crystal structure
1	zeolite L	0.71	hexagonal
	zeolite Ω	0.75	hexagonal
	VPI-5	0.12	hexagonal
	ALPO-5	0.73	hexagonal
	FSM	1.5 - 10	hexagonal
	MCM-41	1.5 - 10	hexagonal
2	mordenite	0.65 × 0.7	orthorhombic
	ferrierite	0.42 × 0.54	orthorhombic
	stilbite	0.49 × 0.61	monoclinic
3	sodalite	0.22	cubic
	zeolite A	0.41	cubic
	zeolite X, zeolite Y	0.74	cubic
	erionite	0.36 × 0.51	hexagonal
	ZSM-5	0.53 × 0.56	orthorhombic

(1), (2)により結晶性多孔体の細孔内で自由空間では存在し得ない新規構造を持つクラスタの創製が期待される。また、結晶性多孔体の細孔は一般的に TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}$) の作る薄い壁により隣接しているため、隣接した細孔内に閉じ込められたクラスタ間では、直接的あるいは骨格を通して間接的に電子雲の重なりによる相互作用が期待される。そのため、(3)によりそれらのクラスタを空間的に配列させることにより、相互作用を持つクラスタの集合体（これをスーパクラスタと呼ぶことにする）の創製が期待される。また、同一クラスタからなるスーパクラスタでも、その配列構造を制御することによって異なる物性を示すことが期待される。

ここで、ゼオライトの細孔内を利用した物質合成の特徴を示すために、ソーダライトケージと呼

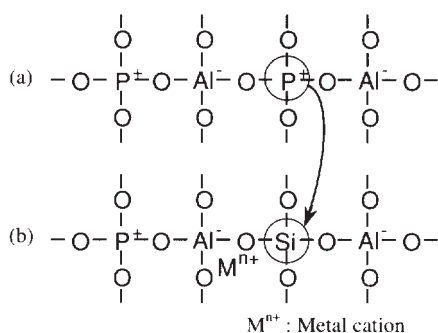


Fig. 3 Structures of (a) aluminophosphate (ALPO) and (b) silicoaluminophosphate (SAPO).

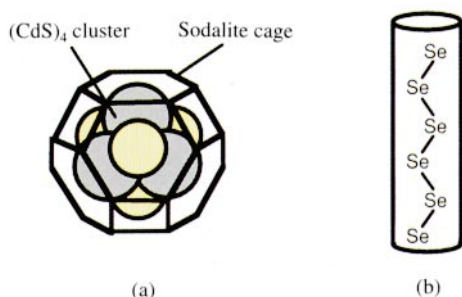


Fig. 4 Schematic diagrams of clusters synthesized in cages of micro porous materials. (a) $(\text{CdS})_4$ cluster encapsulated in a sodalite cage, (b) Se chain in a one dimensional channel.

ばれる細孔から構成される sodalite, zeolite A, zeolite X および zeolite Y の細孔内におけるスーパクラスタの構造について紹介する。これらのゼオライトは、Fig. 5(a)に示すようにソーダライトケージの三次元的な配列の差異により形成される；sodaliteはソーダライトケージのSiの作る四員環を共有しており、zeolite Aは非共有の四員環により連結されており、また、zeolite Xおよびzeolite Yは非共有の六員環により連結されている。もし、これらのソーダライトケージの細孔内にクラスタを閉じ込めることができれば、そのクラスタの三次元的な配列が異なり（Fig. 5(b)），さらに、それらの間の相互作用が異なるスーパクラスタが得られることになる。実際、後節で紹介するように、ゼオライト細孔内で合成された $\text{CdS}^{2,1)}$, $\text{K}^{2,2, 2,3)}$ や $\text{Ag}^{2,4)}$ クラスタでスーパクラスタの形成を示唆す

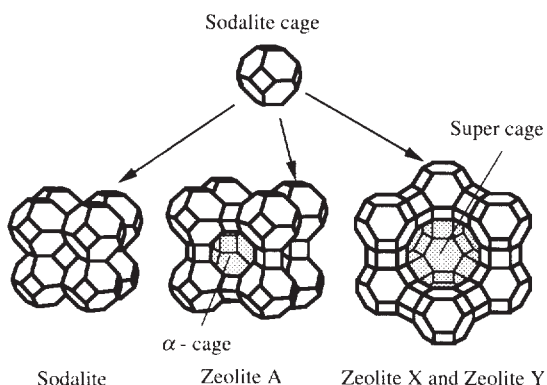
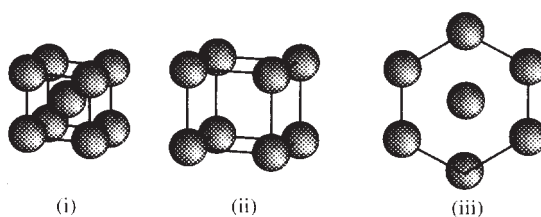


Fig. 5(a) Frameworks of sodalite, zeolite A, zeolite X and zeolite Y which are composed from sodalite cages.



(b) Idealized structures of clusters encapsulated in sodalite cages of (i) sodalite, (ii) zeolite A, and (iii) zeolite X and zeolite Y.

るクラスタ間の相互作用による特異な物性が報告されている。

このように、結晶性多孔体の細孔は、新規構造を持つクラスタの合成から、それらの集合体であるスーパークラスタの合成の容器として期待される。

3．物質合成法と構造解析法

結晶性多孔体の細孔内における物質合成法は、イオン交換法、圧入法および気相法に大別される。ここでは、これらの合成法とその手法により合成された物質例を紹介する。また、その構造解析に有効な測定法について紹介する。尚、結晶性多孔

体の細孔内で合成された物質例を、その合成法と共にTable 2にまとめて紹介する。

3．1 結晶性多孔体細孔内における物質合成法

3．1．1 イオン交換およびガス反応法

前節で述べたように、ゼオライトとSAPOはイオン交換能を持っている。そこで、イオン交換法によりまず金属イオンを細孔内に挿入する。その後、反応性ガス（水素等の還元性ガスを含む）を導入し化学的に金属や半導体クラスタを細孔内で合成することができる。この手法によりAg²⁴⁾、Pt²⁵⁾、Rh²⁶⁾等の金属クラスタやCdSe²⁷⁾、CdS、PbS²¹⁾、PbI₂²⁸⁾等の半導体クラスタの合成が報告

Table 2 Clusters synthesized in micro-porous materials.

Cluster	Micro-porous material	Synthetic method	Properties	Reference
Na, K, Rb	Zeolite A	Ion exchange + vapor transfer	Optical, magnetic	23, 43 ~ 45)
Ni, Fe	Zeolite A, Zeolite X	Ion exchange + H ₂ reduction	Magnetic	46, 47)
Ag	Sodalite	Ion exchange	Optical	24)
Pt	Zeolite A	Ion exchange	Catalytic, optical	25, 29)
Rh	Zeolite A	Ion exchange	Catalytic, optical	26, 29)
CdS	Zeolite A, Zeolite X, Zeolite Y	Ion exchange + gas reaction	Optical, structural	21, 41, 53, 54)
PbS	Zeolite A	Ion exchange + gas reaction	Optical	21)
CdSe	Zeolite Y	Ion exchange + gas reaction	Optical	27)
ZnS, GaP	Zeolite Y	MOCVD	Optical, magnetic	27)
WO ₃	Zeolite Y	W(CO) ₆ decomposition	Optical	27)
PbI ₂	Zeolite A	Ion exchange + gas reaction	Optical	28)
Se	Zeolite A, Zeolite X, ALPO	Vapor transfer	Optical, magnetic	33 ~ 35)
AgBr, AgI, AgCl	Sodalite	Ion exchange	Optical, magnetic	11)
Ge	MCM-41	GeH ₄ gas decomposition	HREM	55)
Te, S, Br, I	Zeolite A	Gas transfer	Optical	35 ~ 38)
p-nitroaniline	ALPO-5	Gas transfer	Optical	39, 66)
(Dimethylamino)benzonitrile	ALPO-5	Gas transfer	Optical	56)
Poly-aniline	Mordenite	Monomer transfer + polymerization	Structural	58)
Polypyrrole	Mordenite	Monomer transfer + polymerization	Structural	57)
Poly(acrylonitrile)	Zeolite Y	Monomer transfer + polymerization	Structural	40)
Polymethylacetylene	Mordenite	Monomer transfer + polymerization	Structural	60)

されている。

合成法の一例として, Fig. 6(a)にzeolite A, zeolite Xおよびzeolite Y (Fig. 5(a)参照) の細孔内におけるCdSクラスタの合成法²¹⁾を紹介する。細孔内のNaイオンを, まず, 硫酸Cd水溶液を用いてCdイオンと交換する。その後, 真空下で加熱することによって細孔内のゼオライト水を除去し, 硫化水素ガスの気流下で反応させることによってCdSクラスタを細孔内で合成することができる。

また, 金属クラスタを合成するためには, イオン交換により金属イオンを細孔内に挿入後, 水素ガスにより還元処理を行う。また, 特殊な手法として, COガス吸着により安定なカルボニルクラスタを合成後それを熱分解することによって金属クラスタを合成する方法²⁹⁾

が報告されている。

イオン交換法による細孔内の陽イオンの交換では, 結晶子表面に吸着した陽イオンをイオン交換後洗浄処理により充分に取り除くことが重要である。

3. 1. 2 圧入法

上記手法により挿入できない物質も, 圧力および温度を加えることによって細孔内に挿入される場合がある。これは, 前者の化学的挿入法とは異なり, 物理的な挿入法である。この方法は, イオン交換能を持たない多孔体にも適用でき, ALPOのような中性の骨格を持つ多孔体の細孔にも物質を挿入可能である。この方法により, $\text{Ga}^{30)}$, $\text{Te}^{31)}$, $\text{Hg}^{32)}$ 等の融点の低い金属の細孔内への挿入が報告されている。

3. 1. 3 気相法

ガス吸着により結晶性多孔体の細孔入り口径よりも小さな物質を細孔内に挿入

することができる。この手法も, 圧入法と同じく物理的挿入法である。気相法により $\text{Se}^{33-35)}$, $\text{S}^{36)}$, $\text{Te}^{35)}$, $\text{Br}^{37)}$, $\text{I}^{38)}$ 等の蒸気圧の高い元素や, p-nitroaniline³⁹⁾ 等の高分子の細孔内への挿入が報告されている。

一方, polyaniline等の剛直性高分子や, サイズが細孔入り口径よりも大きな分子は気相法により細孔内に挿入することができない。このような場合でも, モノマを気相法により細孔内に吸着させた後, 細孔内で重合させることによって閉じ込められる例も報告されている。この方法は, 包接重合の一種として捉えることができる。一例として, zeolite Yの細孔内におけるpolyacrylonitrileの合成スキーム⁴⁰⁾をFig. 6(b)に示す。真空排気により細

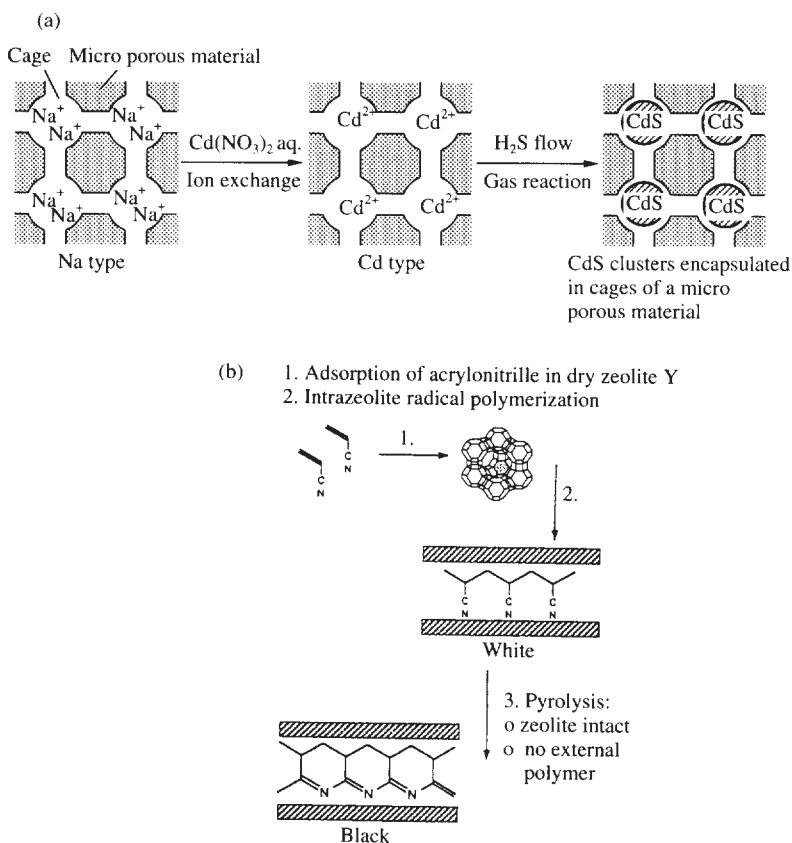


Fig. 6 Methods to synthesize materials in cages of micro porous materials. (a) CdS clusters synthesized by an ion exchange and gas reaction method, and (b) poly(aniline) polymerized in a channel after gas absorption (Reprinted with permission from Chem. Mater. Copyright 1996 Am. Chem. Soc.).

孔内のゼオライト水を取り除いた後、細孔内にモノマを吸着させる。その後、ラジカル反応により細孔内でpolyacrylonitrileが合成されることが報告されている。

3.2 構造解析法

細孔内に金属、半導体クラスタや高分子を内包した結晶性多孔体は、その物質を含めて一つの結晶として捉えることができる。そのため、長距離秩序の解析にはX線構造解析が最も有効な構造解析法である。これにより、ゼオライト細孔内のイオン交換サイトや、CdSクラスタの構造⁴¹⁾等が詳細に得られている。さらに、赤外分光法(IR)、X線吸収広域微細構造(EXAFS)解析法や核磁気共鳴法(NMR)等の分光法もその短距離秩序の構造解析に併せて用いられる。

また、半導体や金属微粒子は、光吸収端がそのサイズを小さくすると短波長化することから光学測定も有効な手法である。

ゼオライト等の骨格構造は電子線照射に対して不安定で、高分解能電子顕微鏡(HREM)による構造観察は一般的には困難である。しかし、Fig. 7に示すPbI₂クラスタのようにHREMにより細孔内に挿入されたクラスタを直接的に観察された例⁴²⁾も報告されている。

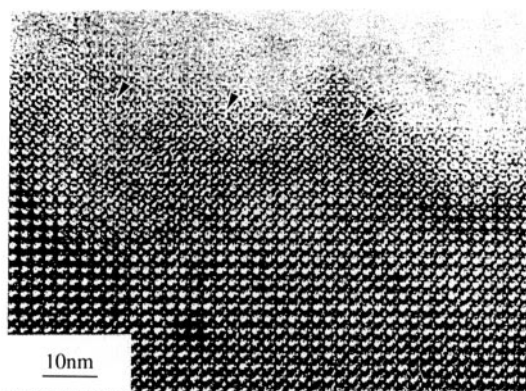


Fig. 7 An HREM image of PbI₂ confined in the cavities of zeolite A, at [001] incidence and taken on a 200kV electron microscope.

4. 細孔内で合成された物質とその物性

結晶性多孔体の細孔内に閉じ込められた物質は、金属、半導体や、高分子等数多く挙げられる。ここでは、これらの物質を内包した結晶性多孔体の研究例について紹介する。

4.1 金属クラスタの閉じ込め例

結晶性多孔体の代表物質であるゼオライトの細孔内に金属クラスタを作製する試みは、触媒材料あるいは人工宝石の合成の観点から古くから研究されてきた。Table 2に紹介したように、金属クラスタとしてはNa^{43), 44)}, K²³⁾等のアルカリ金属⁴⁵⁾, Ni⁴⁶⁾, Fe⁴⁷⁾等の遷移金属やAg²⁴⁾, Pt²⁵⁾, Rh²⁶⁾等の貴金属のクラスタが結晶性多孔体の細孔内で合成され、その構造、光学特性、磁気特性や触媒特性等が研究されてきた。その中で、ゼオライトの細孔内に閉じ込められたKクラスタの強磁性の出現や貴金属クラスタの触媒特性等特異な物性を示す材料が見い出されている。

4.1.1 Kクラスタの強磁性

アルカリ金属単体では強磁性を示さないが、zeolite Aの α ケージ (Fig. 5(a)) に閉じ込められたKクラスタは約4K以下で強磁性を示すことが報告された。

野末ら^{22), 23)}は、zeolite Aの細孔内にイオン交換法によりKイオンを挿入した。その後、金属Kとzeolite Aを稀ガス中に封入して加熱することにより気相法によりK原子をさらに細孔内に導入した。このイオン交換法と気相法により、zeolite Aの α ケージ内にKクラスタが形成された (K/zeolite A)。K/zeolite Aの帯磁率はFig. 8に示す温度依存性を持ち、極低温域で帯磁率の増大が見られることから強磁性的な相互作用の存在が示唆された。また、帯磁率の温度変化はクラスタ当たりの電子数により大きく変化し、磁化はクラスタ当たりの電子数に対してFig. 9のように変化した。尚、Fig. 8, 9の試料aからjの順にクラスタ当たりの電子数が大きい試料である。

zeolite Aの α ケージは、Fig. 5(a)に示したようにSiの八員環の作る約0.5nmの窓を介して隣接しているため、隣接Kクラスタ間では電子雲の重なりによる電子的相互作用の存在が予測される。そこ

で、野末らは、細孔内で三次元的に配列したKクラスタ間で電子雲の重なりを仮定した遍歴電子モデルを用いてFig. 9の結果を説明できることを報告した。このことは、ゼオライトの細孔内に閉じ込められたKクラスタの強磁性の出現は、細孔内でKのスーパークラスタが形成されたことによることを示唆している。

電子数の少ないKのような元素による強磁性の出現は、最近の有機強磁性体の報告^{4,8)}以外は例のないものである。また、この研究は、結晶性多孔体の細孔内でスーパークラスタを形成させた例として注目される。尚、Ozinら^{2,4)}からゼオライトの細孔内でAgのスーパークラスタの形成も報告されている。

4.1.2 分子形状選択性触媒の合成

ゼオライトやアルミナ等の酸点を持つ材料は、金属微粒子を担持し触媒材料として利用されてきた。これらの材料では、金属微粒子の大きさや形状が触媒能に大きく影響する。そこで、市川ら^{2,9)}は、その触媒機能を制御するために、ゼオライトの細孔内でサイズや構造の揃った金属クラスタの合成法を報告した。

溶液中のPt等のカルボニルクラスタは安定な構造が存在することが知られている^{4,9)}。彼等はこ

れに着目して、細孔内で安定なカルボニルクラスタを形成させた後、それを熱分解することによってサイズおよび構造の揃った金属クラスタの合成に成功した。

一例として、Rhクラスタの合成スキーム^{2,9)}をFig. 10に示す。彼等はこの合成法を細孔内に部品を挿入した後、それらを組み立てることに因んで“Ship-in-a-bottle”法と名づけた。この方法によりPt, Rh, Ir, Pd等の単一組成のクラスタや、RhIr, RhFe等のバイメタルクラスタの合成が報告され^{2,9)}、分子形状選択性を備えた金属触媒として注目されている。

4.2 半導体クラスタの閉じ込め例

10nm程度の大きさを持つ半導体微粒子を分散させた半導体ドーパガラスは大きな非線形光学特性を示すことから光学材料としての研究開発が進んでいる²⁾。これらの微粒子の持つ光学特性の非線形性は、そのサイズを小さくすることによって大きく変化することが知られている^{1,3)}。そのため、ゼオライト等の結晶性多孔体の細孔を利用してより小さなサイズの均一な半導体クラスタを作製することにより従来にない非線形光学特性を示す材料の創製が期待される。

Table 2に紹介したように、CdS, PbS^{2,1)}, CdSe,

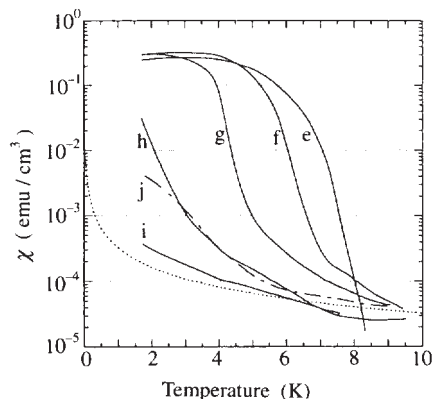


Fig. 8 Temperature dependence of ac magnetic susceptibility in K-loaded K/zeolite A for higher K densities. The dotted curve indicates the calculated susceptibility of spin $\hbar/2$ paramagnetic clusters assumed in each α cage.

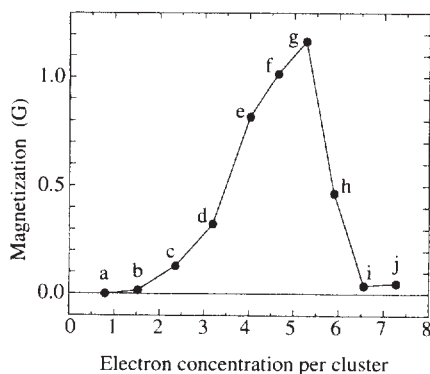


Fig. 9 Magnetization at 1.7K and 100 Oe in K-loaded K/zeolite A as a function of the electron concentration per cluster.

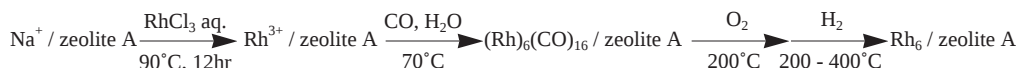


Fig. 10 Synthetic scheme of Rh clusters in cages of zeolite A by a ship-in-a-bottle method.

ZnS, WO_3 ²⁷⁾, PbI_2 ²⁸⁾, Se ^{33~35)}, AgBr, AgI, AgCl ¹¹⁾ 等様々な半導体クラスタが結晶性多孔体の細孔内で合成され、その光学特性が研究されてきた。その中で、zeolite A, zeolite Xおよびzeolite Yのソーダライトケージに内包されたCdSクラスタは、その導入量により光学特性を制御できることが見い出された^{21, 41)}。

また、半導体の一次元クラスタ（量子細線）の電気的特性の研究のために、結晶性多孔体の一次元チャンネル構造を容器として利用した量子細線の合成が報告されている。

4. 2. 1 CdSクラスタの光学特性

Wangら²¹⁾はイオン交換とガス反応法によりzeolite Aおよびzeolite Xのソーダライトケージの中に約0.5nmの大きさの $(\text{CdS})_4$ クラスタを閉じ込めることに成功した (Fig. 4(a))。 $(\text{CdS})_4/\text{zeolite A}$, $(\text{CdS})_4/\text{zeolite X}$ (それぞれCdS/A, CdS/Xと略記する) の光吸収スペクトルは、 $(\text{CdS})_4$ 導入量によって大きく変化することが報告された。

CdS微粒子を分散させたガラスやポリマは、三次非線形光学材料として、そのサイズ効果等が研究されてきた^{50~52)}。我々^{53, 54)}は、ソーダライトケージに閉じ込められた $(\text{CdS})_4$ クラスタをCdS微粒子の最小モデルとして捉えて、その三次非線形光学特性の研究を行ってきた。

$(\text{CdS})_4$ 導入量の異なるCdS/A, CdS/Xの光吸収スペクトルをFig. 11に示す。低濃度試料 ($(\text{CdS})_4$ のソーダライトケージ占有率約10%) の吸収スペクトルは、孤立した $(\text{CdS})_4$ クラスタによる吸収と考えられ、吸収端はバルク (510nm) と比較して短波長シフトした。一方、Wangら²¹⁾からも報告されたように、高濃度試料 ($(\text{CdS})_4$ のソーダライトケージ占有率約80%) では、約350nmに吸収ピークが観測された。zeolite Aおよびzeolite XはFig. 5(a)に示す構造を持ち、そのソーダライトケージ

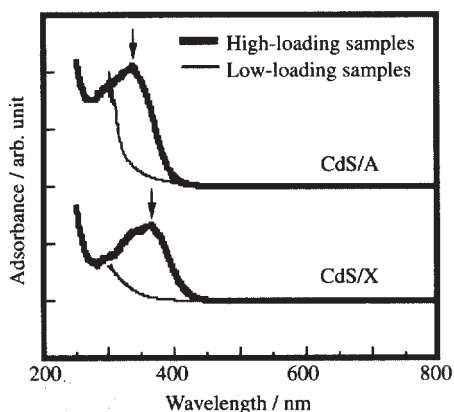


Fig. 11 Absorption spectra of high- and low-loading CdS/A and CdS/X. Arrows show exciton peaks of high-loading CdS/A and CdS/X.

は、それぞれ、Siの二重四員環、二重六員環を介して接している。そのため、高濃度試料では、隣接したソーダライトケージに閉じ込められた $(\text{CdS})_4$ クラスタ間で電子雲の重なりによる相互作用を持ち、前述したスーパークラスタの形成が予測される (Fig. 12にCdS/AおよびCdS/Xの構造図を示す)。約350nmに観測された吸収ピークは、このスーパークラスタのエキソン共鳴によるものと考えられている^{21, 54)}。尚、CdS/AとCdS/Xの共鳴周波数の違いは、Fig. 12に示したスーパークラスタの構造の違いによるものと考えられる。

半導体クラスタを内包したゼオライト等の結晶性多孔体は、可視域に吸収を持たないことから光学材料として期待される。しかし、その結晶子の大きさが1 μm 程度であり、その表面における散乱のため非線形光学特性の測定は困難であった。そこで、我々は、結晶子表面における散乱を抑えるために、ゼオライトの微結晶をそれと等しい屈折率を持つ液体（屈折率調整液）に分散させることによる非線形光学特性の測定法を提案した^{53, 54)}。

CdS/A, CdS/Xの非共鳴域 (1900nm) における三次非線形光学定数 $\chi^{(3)}$ をTable 3に示す。CdS微粒子の $\chi^{(3)}$ は, サイズが小さくなると共に減少することを見出した。また, $\chi^{(3)}$ の波長依存性をFig. 13に示す。低濃度試料では $\chi^{(3)}$ に波長依存性が見られないのに対して, CdS/Xの高濃度試料では, Fig. 11の共鳴域において $\chi^{(3)}$ の増大が観測された。これは, (CdS)₄スーパークラスタによる共鳴によるものと推測される。一方, CdS/Aの高濃度試料では, 測定波長領域において $\chi^{(3)}$ の増大は観測されなかった。これは, CdS/Aのスーパークラスタの吸収ピークはCdS/Xのそれよりも短波長であるためと考えられ, さらに短波長域で増大が観測されるものと推測される。この高濃度試料における $\chi^{(3)}$ の波長依存性の差異は, クラスタの三次元

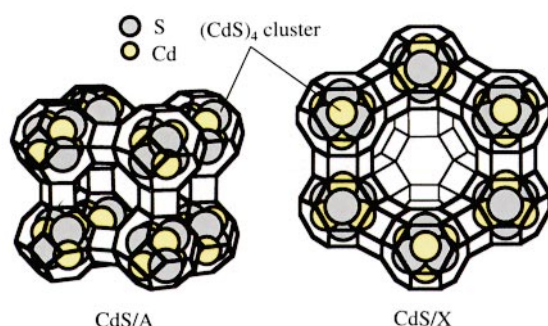


Fig. 12 Structure of super-cluster in CdS/A and CdS/X.

Table 3 Third-order nonlinear susceptibility ($\chi^{(3)}$) and hyperpolarizability (γ) of CdS clusters at the fundamental wavelength of 1900nm.

Sample	$\chi^{(3)} / \text{esu}$	$\gamma / 10^{-36} \text{esu}$
CdS/A	4.1×10^{-12}	380 – 480
CdS/X	1.1×10^{-11}	270 – 390
Surface-capped clusters ^{a)}		
CdS (1.5nm)	2.5×10^{-11}	730
CdS (3.0nm)	3.2×10^{-10}	10000

a) Reference 52

的配列の差異, すなわちスーパークラスタの構造の違いによるものと考えられる。また, このことは, 結晶性多孔体の細孔を容器として利用してクラスタの三次元的配列を制御することによって, その物性を制御可能なことを示唆している。

4.2.2 Ge量子細線合成

半導体の一次元クラスタ (量子細線) は, 短波長レーザや高速高集積度半導体素子 (電子波素子) への応用が期待され, 一次元チャンネル構造を持つ結晶性多孔体の細孔を容器として利用した合成が研究されている。

Leonら⁵⁵⁾は, メソ多孔体であるMCM-41の一次元チャンネル構造を持つ細孔内にGe量子細線を合成した。水素化GeガスをMCM-41の細孔内に吸着させた後熱分解によりGeを生成し, さらにアニール処理により細孔内にGe量子細線を形成させた。Ge量子細線を内包したMCM-41の電子顕微鏡観察像とその模式図をそれぞれFig. 14, Fig. 15に示す。MCM-41は一次元の細孔が六方構造に配列しており, この細孔内をすべてGeで満たすことができれば理想的な量子細線アレイとなる。しかし, 電子顕微鏡観察像からはGeがすべての細孔を埋めるに

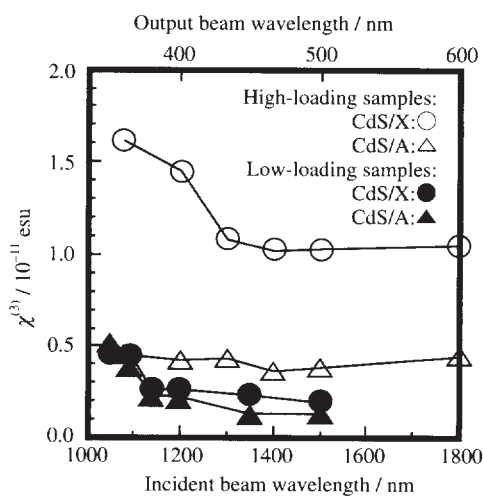


Fig. 13 Third-order nonlinear susceptibility ($\chi^{(3)}$) spectra of high- and low-loading CdS/A and CdS/X.

は至っていない。また、MCM-41の結晶の大きさが数 μm と小さいため、量子細線の電子伝導状態の観測は報告されていない。今後、この物性評価のためにはMCM-41の薄膜化あるいは単結晶化が望まれる。

4.3 有機高分子の閉じ込め例

結晶性多孔体の細孔内への有機高分子の閉じ込めは、分子の配列を制御することによる非線形光学特性に関する研究と、導電性高分子の閉じ込めによる量子細線の形成に関する研究が注目される。

二次の非線形光学特性（第二高調波、SHG）は、中心対象を持たない結晶で観測される。そのため、p-nitroanilineのように分子自身が大きな分極を持っていても、中心対象を持つ結晶を形成する分子ではSHGが観測されない。このような分子を結晶性多孔体細孔内に閉じ込め、その配向を制御することによってSHGの発生が報告されている。

Coxら³⁹⁾は、p-nitroanilineを種々の結晶性多孔体の細孔内に気相法で導入し、そのSHGの観測を行った。その結果、Mordenite等の中心対象を持つ結晶性多孔体の細孔に閉じ込めた場合はSHGが観測されないが、中心対象を持たないALPO-5の細孔に閉じ込めた場合SHGが観測されることを見出した。また、ALPO-5の細孔内に閉じ込めら

れた（Dimethylamino）benzonitrile⁵⁶⁾からもSHGの発生が報告されている。これらの研究は、結晶性多孔体の細孔を利用することによって高分子の配向を制御し、分子性結晶自身では持ちえない物性を発現させた例として注目される。

一方、量子細線を形成するために結晶性多孔体の細孔内へのpolyaniline等の導電性高分子の閉じ込めが報告されている。このような剛直性高分子の場合、気相法により細孔内に導入することは困難である。そのため、導電性高分子の閉じ込めは、モノマを気相法で導入した後、細孔内で重合させる手法（Fig. 6(b)）により行われる。この手法により、polypyrrole⁵⁷⁾、polyaniline⁵⁸⁾、polythiophene⁵⁹⁾、poly(acrylonitrile)³⁹⁾、polymethylacetylene⁶⁰⁾等の細孔内への閉じ込めが報告されている。これらの報告は、量子細線の形成のみならず、細孔の形状に構造規制された有機高分子の合成例としても注目される。

5. 応用に向けた今後の展開

前説で紹介したように、結晶性多孔体の細孔内でスーパークラスタの合成による光学特性の制御や、一次元クラスタ（量子細線）の合成による電気的特性の制御が試みられ、いくつかの興味深い

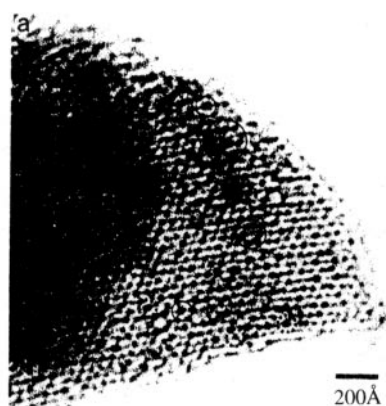


Fig. 14 Phase contrast TEM micrograph obtained in axial bright-field imaging conditions shows the hexagonal framework of MCM-41. The Ge can be seen in some of the pores showing darker contrast due to stronger diffraction of the Ge crystals.

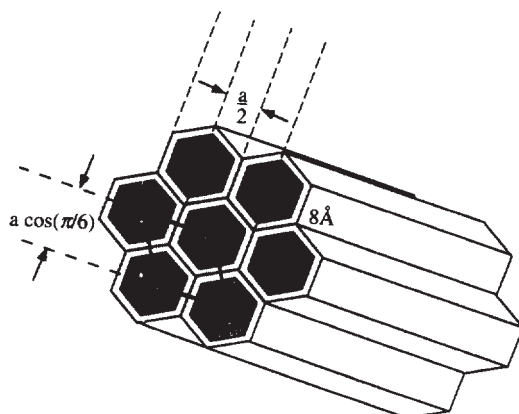


Fig. 15 Diagram of an MCM-41 crystallite showing the different possible orientations that produce the lattice images in Fig. 14.

物性を持つ材料が報告されている。しかし、いずれの結晶性多孔体も大きさが $1\mu\text{m}$ 程度の微結晶であるため、その光学素子や電子素子としての実用化が進んでいない。そこで、金属や半導体クラスタを内包した結晶性多孔体の実用材料への展開を目指して、巨大単結晶の合成や、薄膜化の試みが近年精力的に研究されている。

5.1 巨大単結晶合成

ゼオライトの単結晶合成の試みは人工宝石の合成として長い歴史を持っている。しかし、微小結晶の集合体（多結晶体）として得られたものがほとんどであり純粋な意味での単結晶の合成例は少ない。

Bogomolovら⁶¹⁾は、準安定なゼオライト結晶核の生成条件を詳細に検討し、水熱合成法により数 $100\mu\text{m}$ 径の単結晶の合成を報告している。しかし、この合成には3~9ヶ月の長期間を必要とする。

一方、最近、非水溶媒とフッ酸を使用したゼオライトおよびゼオライト類縁化合物の巨大単結晶の合成法がOzinらにより報告された⁶²⁾。彼らは、結晶成長の際のシリカ前駆体をフッ化物とすることにより安定化し、短期間での単結晶育成を図った。この手法を適用できるゼオライトは限定されるが、特定のゼオライトにおいては7~10日間で $0.4\sim 5.0\text{mm}$ の単結晶が合成されることが報告されている。

今後以上のような手法で合成された単結晶により、これまで結晶のサイズにより制限されていた各種の機能素子、特に光学素子や電子素子への応用の道が開かれるものと期待される。

5.2 薄膜化

ゼオライト等の多孔体を薄膜化することは分離、吸着膜としての応用上の期待から検討されてきた¹⁷⁾。水熱合成法および気相輸送法により、数 μm の大きさの微結晶の無配向の集合体として薄膜の形成が報告されている^{63, 64)}。

一方、半導体や金属クラスタを内包した結晶性多孔体を光学素子や電子素子として応用することを考えた場合、微結晶の配向化が必要となる。

Wernerら⁶⁵⁾から、p-nitroanilineを内包したゼオライト微結晶が外部電場によって配向することが報告された。これは、細孔内に閉じ込められた物質と外場との相互作用により微結晶を配向させた

例として注目される。

小川ら⁶⁶⁾は、MCM-41, FSMの合成手法を応用した新たな薄膜化手法を提案し、メソ多孔体の多結晶配向薄膜の合成を検討している。彼らは、多孔体前駆体であるシリカ-界面活性剤複合体の合成段階においてシリカ源の縮合反応を制御し、前駆体ゲルをスピンコート法により薄膜化した。この手法によりメソ多孔体のチャンネルが薄膜面内に配向した透明薄膜が形成されることが報告されている。しかし、この手法ではチャンネルが一次元配向した薄膜は得られておらず、配向の制御が今後の重要な課題である。一方、最近Ozinら^{67, 68)}から、マイカのへき開面上におけるメソ多孔体の配向薄膜の形成が報告され、配向薄膜の形成法として注目される。

6. まとめ

従来、ゼオライト等の結晶性多孔体は、吸着材料や触媒材料として利用されてきた。近年、これらの結晶性多孔体の細孔がサイズや構造が均一な空間を提供することから、その細孔を物質合成用の容器として捉え、様々な金属や半導体クラスタが細孔内で合成された。その中で、ゼオライトの細孔内で合成されたCdSスーパークラスタの光学特性やKクラスタの強磁性等、特異な物性を持つ物質が報告されるに至った。

これらのクラスタのサイズや構造は、容器として提供される結晶性多孔体の細孔構造によって規制される。しかし、ゼオライト等の結晶性多孔体の構造は100種類以上報告されており、さらに、新規構造を持つ結晶性多孔体の合成に関する研究も盛んであることから、今後、特異な物性を示す物質がさらに結晶性多孔体の細孔内で合成されるものと期待される。

現在、半導体や金属クラスタを内包した結晶性多孔体の光学素子や電子素子等への応用は、それらが微結晶であることから進んでいない。しかし、今後、巨大単結晶や配向薄膜の合成の技術開発によって、半導体や金属クラスタを内包した結晶性多孔体の光学素子や電子素子等への応用の道が開かれるものと期待される。

参 考 文 献

- 1) Halperin, W. P. : Rev. Mod. Phys., 58-3(1986), 533
- 2) 中村新男 : 光学, 19-1(1990), 10
- 3) Brus, L. E. : J. Chem. Phys., 80-9(1984), 4403
- 4) 田中順三ほか : 金属, 63-7(1993), 59
- 5) 野末泰夫ほか : 応用物理, 64-8(1995), 761
- 6) 寺崎治 : 固体物理, 27-9(1992), 601
- 7) 佐藤満雄 : 表面科学, 14-4(1993), 19
- 8) 野末泰夫 : 日本物理学会誌, 48-8(1993), 624
- 9) Ozin, G. A., et al. : Chem. Rev., 89(1989), 1749
- 10) Ozin, G. A., et al. : Adv. Mater., 4(1992), 11
- 11) Stein, A., et al. : Proc. 9th Int. Zeolite Conf., (1992), 93
- 12) Iijima, S. : Nature, 354-6348(1991), 56
- 13) Ebbesen, T. W., et al. : Nature, 358-6383(1992), 220
- 14) Ajayan, P. M., et al. : Nature, 361-6410(1993), 333
- 15) Breck, B. W. : Zeolite Molecular Sieves, (1984), Robert E. Krieger Pub. Comp., INC.
- 16) Meier, W. M. and Olson, O. H. : Atlas of Zeolite Structure Types, (1992), Butterworth-Heinemann
- 17) 稲垣伸二 : 豊田中央研究所R&Dレビュー, 29-2(1994), 11
- 18) Kresge, T., et al. : Nature, 359-6397(1992), 710
- 19) Beck, J. S., et al. : J. Am. Chem. Soc., 114-2(1992), 10834
- 20) Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1993), 680
- 21) Wang, Y., et al. : J. Phys. Chem., 91-2(1987), 257
- 22) Nozue, Y., et al. : Phys. Rev. B, 48-16(1993), 12253
- 23) Kodaira, T., et al. : Phys. Rev. B, 48-16(1993), 12245
- 24) Ozin, G. A., et al. : Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 28(1989), 359
- 25) Gallezot, P., et al. : J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1(1976), 1
- 26) Rao, L.-F., et al. : J. Phys. Chem., 94-13(1990), 5317
- 27) Stucky, G. D., et al. : Science, 247-4943(1990), 669
- 28) Terasaki, O., et al. : J. Solid State Chem., 77(1988), 72
- 29) 市川勝 : ゼオライト, 10(1993), 9
- 30) Bogomolov, V. N. : Sov. Phys. Sol. State, 13(1971), 671
- 31) Bogomolov, V. N., et al. : Sov. Phys. Sol. State, 11(1970), 2295
- 32) Bogomolov, V. N., et al. : Sov. Phys. Sol. State, 13(1972), 2623
- 33) Bogomolov, V. N., et al. : JETP Lett., 23(1976), 482
- 34) Tamure, K., et al. : J. Phys. Soc. Jpn., 55-2(1986), 528
- 35) Bogomolov, V. N., et al. : Solid State Commun., 47(1983), 181
- 36) Seff, K. : J. Phys. Chem., 76-18(1972), 2601
- 37) Meier, W. M., et al. : Z. Kristall., 123(1966), 357
- 38) Barrer, R. M., et al. : Trans. Farad. Soc, 57(1961), 1140
- 39) Cox, S. D., et al. : J. Am. Chem. Soc., 110-9(1988), 2986
- 40) Enzel, P., et al. : Chem. Mater., 4(1992), 819
- 41) Herron, N., et al. : J. Am. Chem. Soc., 111-2(1989), 530
- 42) Terasaki, O. : Acta Chem. Scand. Ser. A, 45(1991), 785
- 43) Goto, T., et al. : Mater. Sci. Eng., B19-1/2(1993), 48
- 44) Ursenbach, C. P., et al. : J. Phys. Chem., 99-17(1995), 6697
- 45) Kasai, P. H. : J. Chem. Phys., 43(1965), 3322
- 46) Che, M., et al. : J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 76(1980), 1526
- 47) Bein, T., et al. : Zeolites, 5(1985), 240
- 48) 木下實 : 応用物理, 61-10(1992), 994
- 49) Longoni, G., et al. : J. Am. Chem. Soc., 98-23(1976), 7225
- 50) Wang, Y., et al. : Opt. Commun., 61-3(1987), 233
- 51) Nosaka, Y., et al. : J. Appl. Poly. Sci., 47-10(1993), 1773
- 52) Cheng, L.-T., et al. : J. Appl. Phys., 66-7(1989), 3417
- 53) Sugimoto, N., Koiwai, A., Hyodo, S., Hioki, T. and Noda, S. : Proc. ACS Fall Meet., (1994), PHYS 271
- 54) Sugimoto, N., Koiwai, A., Hyodo, S., Hioki, T. and Noda, S. : Appl. Phys. Lett., 66-8(1995), 923
- 55) Leon, R., et al. : Phys. Rev., 52(1995), R2285
- 56) Marlow, F., et al. : J. Phys. Chem., 97-43(1993), 11286
- 57) Bein, T., et al. : Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 28(1989), 1326
- 58) Enzel, P., et al. : J. Phys. Chem., 93-17(1989), 6270
- 59) Enzel, P., et al. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1989), 1326
- 60) Cox, S. D., et al. : J. Chem. Phys., 95-2(1991), 710
- 61) Bogomolov, V. N., et al. : Zeolites, 6(1986), 418
- 62) Kuperman, A., et al. : Nature, 365-6443(1993), 239
- 63) Sano, T., et al. : Zeolites, 11(1991), 842
- 64) Matsukata, M., et al. : J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1994), 339
- 65) Werner, L., et al. : Zeolites, 12(1992), 658
- 66) Ogawa, M., et al. : J. Am. Chem. Soc., 116-17(1994), 7941
- 67) Yang, H., et al. : Nature, 379-6567(1996), 703
- 68) Yang, H., et al. : Nature, 381-6583(1996), 589

著 者 紹 介



小岩井明彦 Akihiko Koiwai

生年 : 1959年。

所属 : 物性研究室。

分野 : 材料物性。

学会等 : 日本化学会, 高分子学会会員。



杉本憲昭 Noriaki Sugimoto

生年 : 1966年。

所属 : 物性研究室。

分野 : ナノ材料, 光物性。

学会等 : 日本物理学会, 応用物理学会会員。