

《 解 説 》

ゼオライトへのヨウ化銀クラスターの高密度安定化と
その配列・電子状態

小平哲也

産業技術総合研究所 コンパクト化学プロセス研究センター

ゼオライトが有する周期的かつ均一なナノ細孔は、サイズのそろったナノ粒子・クラスターの高密度配列化に好適である。クラスターのサイズや配列がゼオライト骨格構造に強く依存することは容易に推察できるが、ヨウ化銀 (AgI) クラスターではゼオライト骨格の隙間に存在するアルカリ陽イオンもクラスターの配列や吸着状態に影響することが分かった。例えばNa型LTA中では大小2種類のAgIクラスターが交互に配列する。アルカリ陽イオンのサイズ、イオン化エネルギーがその種類により異なることが寄与していると考えられる。AgIクラスターの安定化手法とその配列・電子状態について解説する。

1. 背景：ゼオライトの新規な利用法の開拓

人類はより快適な生活を求め、木や石といった原始的材料から次第に複雑、精密な物質・材料を扱うようになってきた。それらの新規物質・材料の創製に、特異な性質を持つ希少元素の需要が増している。ところがその産出地の偏在による供給の政治的・経済的影響は必至であり、また資源の枯渇もいづれ生じる。故に安価かつ容易に入手できる代替材料の必要性が急速に求められるようになった。

ゼオライトやメソポーラスシリカ等の多孔質物質は、Si, Oを始めとする身近な元素からなり、上記背景を鑑みれば応用上非常に魅力的な物質群である。ガス吸着・分離、イオン交換、触媒等の既知利用法の他、近年では半導体集積回路におけるリーク電流低減のための低誘電率絶縁層 (low- k 材料) として、多孔性に由来する低原子密度、低重量密度という特徴を持つゼオライトにも関心が持たれている。こ

のように多孔質物質の持つ構造的・化学的特徴を利用した新規な利用法²⁾が徐々に報告されている。

一方、ゼオライトが有するナノ空間にゲスト物質の半導体・金属・有機分子を導入すると、ゲスト物質がナノ物質として高密度かつ周期的に配列する。新しい物質相創製手段として1990年前後から関心が持たれ、多様な種類のゲスト物質がゼオライト細孔に安定化され、ゲスト物質が元の固体状態では示さない特異な電子的特性を示す例³⁻⁵⁾も報告されている。ハロゲン化銀 (AgX) 結晶は表1に示すように光反応性を始め、ハロゲンの種類に依存する多様な特性を示す。故に光記録材料やイオン伝導材料⁶⁾の観点からAgXクラスターの高密度化技術に我々は関心を持ち、またクラスター化によりAgXの光学特性がどのように固体結晶相と異なるのかにも興味を持った。そこでAgX中で最も融点が高いものの、次に述べる安定化手法において重要である蒸気圧は逆に最も高いAgIのクラスター化にまず着手した。ハロゲンおよび金属元素種をそれぞれ換えたAgBrとCuIクラスター⁷⁻⁹⁾の安定化と元素置換効果も研究したが、ここではクラスターの配列および電子状態に関して最も知見が得られ、かつそれらの制御法が明らかとなったAgIクラスターのみ解説する。

受理日：2008年4月4日

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5
産業技術総合研究所 コンパクト化学プロセス研究
センター

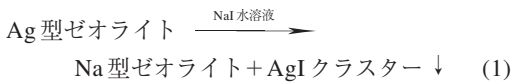
e-mail: kodaira-t@aist.go.jp

表1 ハロゲン化銀結晶における種々の構造的, 物性的特徴

	AgF	AgCl	AgBr	AgI
結晶構造	NaCl型構造	NaCl型構造	NaCl型構造	体心立方構造(α 相) ($146^\circ\text{C} < T$) ウルツ鉱構造(β 相) ($137 < T < 146^\circ\text{C}$) 閃亜鉛鉱構造(γ 相) ($T < 137^\circ\text{C}$)
Ag-X結合	イオン性 ←————→			共有性
融点 ($^\circ\text{C}$)	435	455	432	555
最低光励起状態	間接遷移	間接遷移	間接遷移	直接遷移 (β, γ 相)
光反応性	有	有	有	有
イオン導電性	—	有 (高温)	有 (RT)	超イオン導電体 ⁹⁾ ($146^\circ\text{C} < T$)
光伝導性	—	有	有	—

2. AgI クラスターの高密度安定化手法

ゼオライト細孔内へのAgIクラスターの安定化方法として, 化学反応を利用する例¹⁰⁾が既に知られていた。具体的には,



という, Ag型ゼオライトをNaI水溶液に含浸させ水に不溶のAgIをゼオライト細孔内にクラスターとして閉じ込める手法である。しかし後述するようにAgIがクラスターとして細孔内に存在することを直接示す光吸収スペクトルおよびX線粉末回折(XRD)データは示されておらず, AgIクラスターの物性に関する本質的議論と材料研究のために, 新たなクラスター安定化手法を提案^{11,12)}するに至った。

AgI結晶の融点は表1に示すように555℃であるが, それより低温であっても昇華性がある。また気相状態ではAgI分子として安定に存在する。よってゼオライトの真空加熱脱気の後, 脱水ゼオライトとAgI結晶をガラスアンプルに真空封入したものを加熱することにより, 化学量論的にAgとI原子の組成比が1:1のままAgIは細孔内に吸着され, 細孔内のAgI密度はアンプルに封入するAgI結晶とゼオライトの重量比により制御できる^{7,13)}。この手法ではAgI吸着後, 試料を大気に曝すとAgIがゼオライト結晶外表面に析出するため, 全ての測定を真空もしくはHeガス雰囲気下で行う必要がある。本手法の他, クラスター安定化法としてイオン交換法によりソーダライト(SOD)に Ag_4X^3+ クラスターを各ケージに導入した例もある¹⁴⁾。

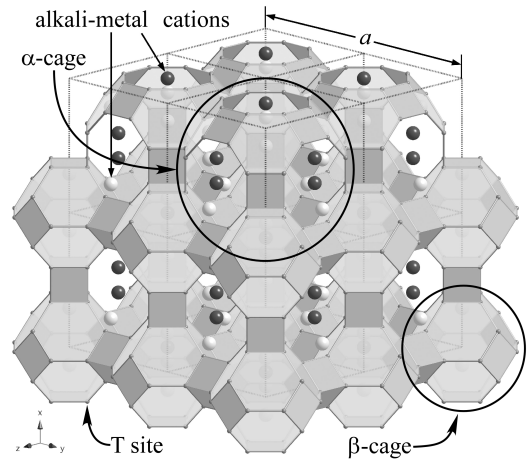


図1 ゼオライトLTAの骨格模式図。上部に示す4個の α ケージは8員環を共有してつながっている。格子定数は $a \sim 2.46 \text{ nm}$ である

3. 細孔内へのAgI クラスターの安定化の評価

3.1 光吸収スペクトル

ここでは親水性ゼオライトの代表であるSi/Al = 1のNa型LTAゼオライト(以下Na-LTA(1)と略記)を用いた結果を示す。周知のようにLTAは図1のように内径1.1 nmと0.7 nmの α 及び β ケージがCsCl型構造で配列したゼオライトである。図2(A)は α ケージ[または β ケージ]あたりの吸着AgI分子数を(a): 0.2から飽和吸着量の(e): 4.0まで増した場合の光吸収スペクトルである¹³⁾。吸収スペクトルは拡散反射率を吸光度に比例する物理量に変換して得られる。

図2(A)のスペクトルでは吸着AgI分子数が増すと5.6, 4.2, 3.5 eVに●, ▲, ■で記した吸収ピークが順次出現する。吸着量増加に対してこれらのピークエ

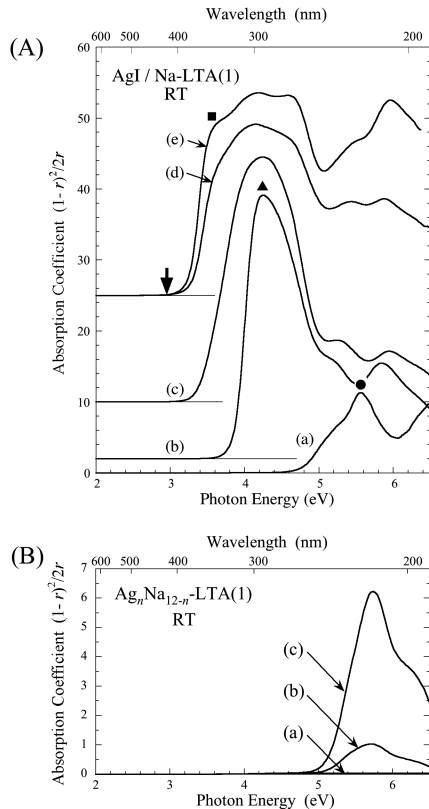


図2 (A) 室温におけるAgI内包Na-LTA(1)の可視~紫外吸収スペクトル。AgI導入量は(a): 0.2, (b): 1.0, (c): 2.0, (d): 3.0, (e): 4.0分子/ α ケージである。「↓」はAgI結晶における光吸収端の位置を示す。(B) 銀イオン交換したNa-LTA(1)。イオン交換量は仕込み値で α ケージあたり(a): $n = 0$, (b): 0.3, (c): 1.0である

エネルギーが単調的に減少する振る舞いは、半導体ナノ粒子の光励起状態の量子閉じ込め理論¹⁵⁾により定性的に説明ができる。即ち半導体ナノ粒子のサイズが大きくなるほど、その光吸収エネルギーは低エネルギーシフトし、結晶相の光吸収端に漸近的に近づく。実際、TangらによるゼオライトLTA中の1~5分子からなるPbI₂やHgI₂クラスターの光励起状態に関する量子閉じ込めの研究では、クラスターのサイズに依存した光吸収がケージあたりの吸着分子数に依存してみごとに系統的に出現している¹⁶⁾。故に吸着量の増加はより大きなAgIクラスターの形成に働くことが容易に推察できる。またスペクトル(e)に見られる■印のピークはAgI結晶の吸収端よりも高エネルギー側に位置し、飽和量のAgIを導入しても

バルク的なAgIが形成されることが分かる。しかし光スペクトルからはゼオライトのケージ内にAgIが存在する直接の証拠とはならず、次節のXRDスペクトルにより初めて断定できる。ちなみに過去の論文¹⁰⁾ではAgI結晶の光吸収端と同じ位置に吸収ピークが観測される。この場合、ナノ粒子とは呼べない程のサイズのAgIが形成され、恐らくAgIはゼオライト結晶外表面に存在する。

ところでスペクトル(a)に見られる●印の吸収はAgI吸着量を更に減らしても、そのピーク強度は吸着量に比例する。AgIクラスターの最小構成単位であるAgI分子による光吸収と推察できるが、気相状態のAgI分子の光吸収位置は3.9 eV¹⁷⁾である。図2(B)に示す部分的に銀イオン(Ag⁺)交換したNa-LTA(1)の光吸収はゼオライト中のAgI分子のそれとほぼ同じエネルギー位置に観測される。故に細孔内のAgI分子はゼオライトとの吸着相互作用によりAg⁺的になっていると推察される。その詳細と相互作用制御方法に関して5.にて解説する。

3.2. XRDによる構造評価

ゼオライトの細孔内に何らかの物質が存在する場合、そのXRDパターンには脱水ゼオライトのそれと比較して、1) 格子定数の変化に伴う回折ピーク位置の移動、2) 電子密度変化に由来するパターン内での回折線積分強度の相対的变化、3) 空間群の変化による回折線の分裂・新規回折線の出現、等が必ず生じる。

脱水Na-LTA(1)及びAgI内包Na-LTA(1)のCu-K $\alpha_{1,2}$ 線を用いた室温でのXRDパターン¹³⁾を図3に示す。各パターンの縦軸は200反射の強度が一致するように規格化してある。AgI導入量が増すに伴い220反射が200反射と比べ相対的に弱くなり、一方222反射はその強度を極端に増し、その他の高角の反射も強度を増している。このように高角の反射が強度を増すのは、定性的には細孔内にX線回折の担い手である電子を多数持つ、即ち原子番号が大きいAgIが存在していることを表している。これは脱水や焼成により細孔が空になったゼオライトでは、高角の回折ピークが弱くなるのと逆の現象である。AgI吸着量が増したパターン(d), (e)ではNa-LTA(1)の空間群Fm $\bar{3}c$ ($a \sim 2.46$ nm)では禁制の111, 211と指数付けできる反射も出現する。これらの結果が

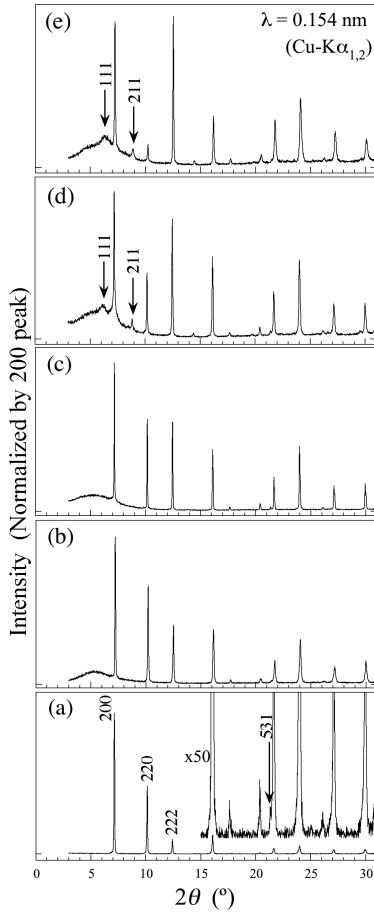


図3 室温におけるAgI内包Na-LTA(1)のXRD (Cu-K $\alpha_{1,2}$)パターン。AgIの吸着量は (a): 脱水のみ, (b)-(e): 1.0, 2.0, 3.0, 4.0分子/ α ケージである

らAgIは「細孔内」に安定化されていることが断定される。ただしAg, I原子ともCu-K $\alpha_{1,2}$ 線 ($\lambda = 0.154$ nm)の吸収が強く、高濃度でAgIを含む場合の構造の詳細(空間群, 格子定数)を議論するには高いS/N比のXRDデータが必要となる。

4. LTA中のAgIクラスターの配列とアルカリイオンの相関

高S/N比のXRDデータ収集に先立ち、AgIが細孔内に存在する傍証としてイオン交換したゼオライトFAU (Si/Al = 1.3)にAgIを吸着させた場合に吸収スペクトル形状とピーク位置にアルカリ陽イオン種依存性が存在することを我々は見いだしていた¹¹⁾。故に通常のNa-LTA(1)では禁制である111, 211反射

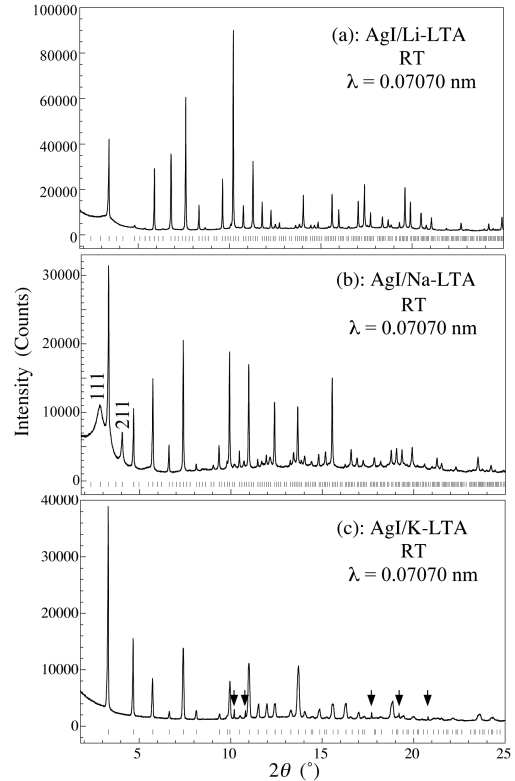


図4 (a): AgI / Li-LTA(1), (b): AgI/Na-LTA(1), (c): AgI/K-LTA(1)の放射光XRDパターン。AgIの吸着量は全て4.0分子/ α ケージ。「|」は仮定した空間群で出現可能な回折線の位置を表す。「↓」で示す反射ピークはAgI結晶によるもの

の出現とこれらの陽イオン種との相関を知る目的で、Li型、Na型、K型の3種のLTA(1)に α ケージあたり等しく4.0個のAgI分子を導入した試料の放射光XRDデータの収集¹⁸⁾を行った。

図4がその結果である。(b)のAgI内包Na-LTA(1)では、111, 211反射の他、高角側でも脱水Na-LTA(1)のXRDデータには見られない多数の新たな反射が出現する。これらの反射における消滅則は $h00$ 反射に対する $h = 2m + 1$ のみであった。これを満たす最も高い対称性の空間群は $P2_13$ であり、精密化した格子定数を基に出現可能な回折線の 2θ 位置を縦棒で図中に示した。一方、Li-, K-LTA(1)を用いた場合では、共に明瞭な111反射の出現は見られないものの、高角の反射も含めて消滅則から空間群を決定すると、それぞれ $P2_13$ 及び $Fm\bar{3}c$ (または

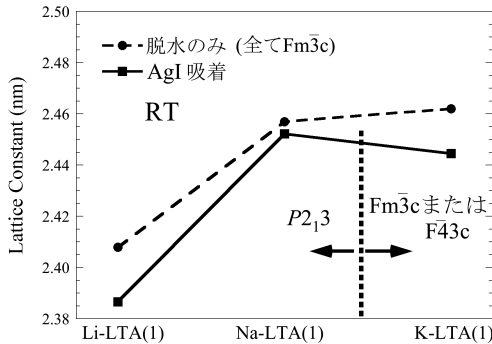


図5 AgI内包Li-, Na-, K-LTA(1)の格子定数。脱水LTA(1)の値は文献値¹⁸⁾

F43c)であった。(AgI クラスタ内包K-LTA(1)では消滅だけでは空間群が一意に決まらない。)それぞれの試料の格子定数の値は図5に示した。脱水LTAではLi⁺, Na⁺, K⁺の順でイオンサイズが大きくなるに従い格子定数も増すが, AgIを内包する場合には空間群の変化のみならず, K-LTA(1)ではNa-LTA(1)よりも格子定数が小さくなる。

AgI クラスタの構造を知るには, 回折パターンのリートベルト解析を行うのが理想である。しかし現時点では結晶構造が解けていないため, AgI内包LTA(1)に対して決定された空間群を基にAgI クラスタの配列状態について対称操作のみを考慮に入れて定性的に解釈する。P2₁3の空間群では隣接αケージは非等価な関係になり, 異なる局所構造もしくはサイズを有するAgI クラスタが交互に配列することになる。αケージ中央に異なるサイズのAgI クラスタを配置すると図6のようになる。AgI 導入量は4.0分子/αケージであるため, この2種類のクラスタは(AgI)_xと(AgI)_{8-x}(x = 1, 2, 3)となる。この場合, これら大小2種類のAgI クラスタからそれぞれ形成される層が(111)面と平行に交互に並んでいる。このようなクラスタのサイズの違いによる電子密度の極端な周期的変調があれば, 図4(b)の111反射の強い積分強度は説明可能である。ただしその半値幅が広いことは, この規則配列は長距離には及んでいないと言える。

AgI クラスタのサイズは当然ながら光吸収スペクトルにも反映される。AgI クラスタ内包K-LTA(1)の空間群Fm3c(またはF43c)では隣接αケージは等価であり, 同一サイズのAgI クラスタ

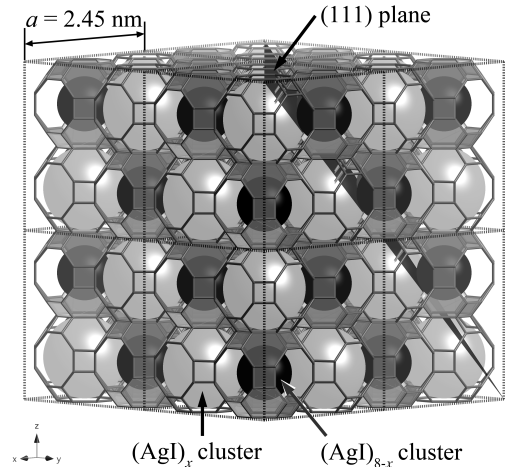


図6 P2₁3空間群における2×2×2個の単位胞中のLTA骨格と非等価な2種類のαケージ(透明と半透明)。それぞれのαケージは(AgI)_x, (AgI)_{8-x}クラスタを内包している

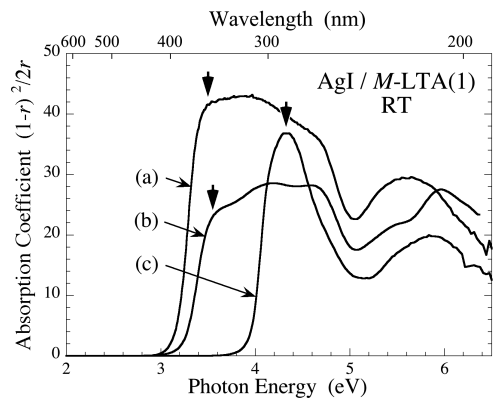


図7 (a)-(c): Li-, Na-, K-LTA(1)中のAgIクラスタの光吸収スペクトル

が各αケージに存在することになる。AgI 導入量を考慮すればそれらは(AgI)₄となり, 図7の4.3 eVに見られる明瞭な吸収ピークはこのクラスタに帰属される。一方, Li-LTA(1)とNa-LTA(1)中のAgI クラスタではK-LTA(1)中の(AgI)₄の光吸収よりも低エネルギーの矢印で示す同じ位置に吸収ピークが存在するため, (AgI)₄よりも大きくかつサイズの等しいクラスタの存在を意味する。XRDと光吸収スペクトルを基にクラスタの配列を模式化したのが図8である。陽イオンサイズによるケージ内の有効

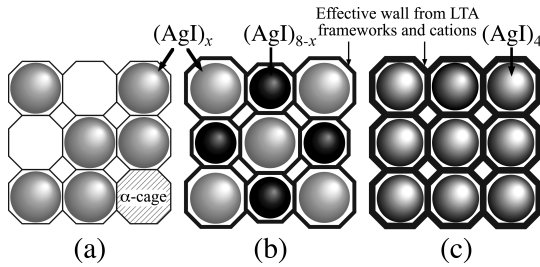


図8 (a)-(c): Li-, Na-, K-LTA(1) 中のAgI クラスターの分布の模式図

体積がその種類に依存して変化し、配列の違いを生じていると推察される。AgI内包Li-LTA(1)のXRDパターンには111反射が見られないため、 $(\text{AgI})_x$ クラスターの配列には秩序性が殆どないと推測される。大小2種類のクラスターの交互配列はNa-LTA(1)中の PbI_2 クラスターにおいても観測される¹⁹⁾が、配列を陽イオン種により制御したのは本研究が最初の例である。

5. AgIの吸着状態とアルカリ陽イオンとの相関

3.1で触れたように、AgI分子とアサインした光吸収は気相AgI分子の光励起エネルギーと比べかなり高エネルギー側に位置し、LTA中のAg⁺イオンによる光吸収エネルギーと一致する。一見するとゼオライトに吸着したAgI分子はAg⁺イオンのような電子状態になっていると判断できるが、吸着AgとI原子はイオン化し解離しているのであろうか？真空中の孤立Ag⁺イオンや水溶液中の自由Ag⁺イオンでは近紫外領域にAg⁺による光吸収は存在しない。真空中の孤立Ag⁺イオンでは真空紫外領域 ($\lambda < 190 \text{ nm}$) に最低光励起状態が観測される。これはゼオライト内のAg⁺イオンの電子状態は孤立Ag⁺イオン系の場合と若干異なることを意味する。交換性陽イオン (M^+) をNa⁺からK⁺, Cs⁺に交換したSi/Al = 1.3のFAU型ゼオライト [以下M-FAU(1.3)と略記.] にAgIを0.3分子/ α ケージ吸着させると、図9のように重い陽イオンを有するFAU中のAgI分子ほど「↓」で示した最低光励起エネルギーは低エネルギー側にシフトし、気相中のAgI分子の最低光励起エネルギーに近づく²⁰⁾。陽イオン種の違いが吸着AgI分子の電子状態に影響を与え、AgとI原子間の化学結合にもそれが反映されたと推察される。その詳細な

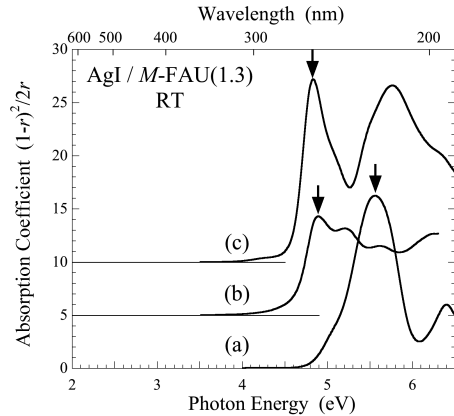


図9 (a)-(c): AgI分子内包Na-, K-, Cs-FAU(1.3)の光吸収スペクトル。AgI導入量は0.3分子/スーパーケージ

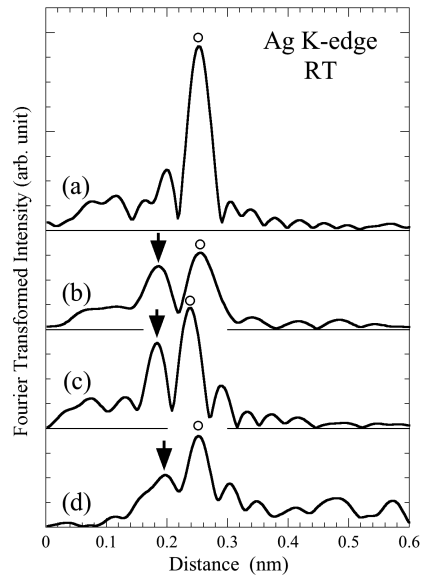


図10 AgK吸収端EXAFSのフーリエ変換により得た散乱動径分布関数。(a): AgI結晶、(b)-(d): Na-, K-, Cs-FAU(1.3)中のAgI分子。○: I原子、↓: ゼオライト骨格のO原子による散乱

議論には、特定元素周辺の局所構造の情報を与える広域X線吸収微細構造 (EXAFS) が強力な武器となる。

図9の試料に対するAgK吸収端及びIK吸収端EXAFSのフーリエ変換動径分布関数を得た²⁰⁾。AgK吸収端測定の結果のみを図10に示す。陽イオン種を変えても○印で記したAgI結合の距離0.25 nmは

(a)のAgI結晶のそれと殆ど同じである。AgI結晶における実際のAgI原子間距離は0.28 nmであるのでEXAFSの単純なFourier変換では位相情報欠如により ± 0.03 nm程度の誤差を含むが、陽イオン交換を行っても殆ど結合距離が不変という結果は意外であった。(気相AgI分子におけるAg-I原子間距離は0.254 nm¹⁷⁾である。) Na-FAU(1.3)中のAgI分子の光吸収はAg⁺にイオン交換したゼオライト(図2(B))とはほぼ同じエネルギー位置であるため、もし完全なるイオン性のAg⁺-I⁻であれば、両イオン種のイオン半径を考慮すれば結合距離は0.34 nmとなるはずである。EXAFSでは電子基底状態における局所構造を測定しているのに対して、光スペクトルでは電子励起状態の情報も含まれる。故に陽イオン置換効果は主に光励起状態に影響している。更に図10(b)-(d)の動径分布関数の0.2 nm付近に「↓」で示した構造が現れている。Ag型MFIゼオライトのAgK吸収端EXAFS測定では、MFI骨格酸素原子に由来する散乱が同じく0.2 nmに観測される。故にゼオライト中に導入されたAgI分子のAg原子はAl原子近傍のO原子に強く引きつけられ吸着していると言える。また、Ag⁺イオンと骨格O原子間の相互作用のために本来禁制である(4d)¹⁰→(4d)⁹5sの遷移にO原子の電子軌道が主に励起状態で混成した結果、Ag型ゼオライトにおける5.6 eVの光吸収(図2(B))として観測されたと考えられる。これと同じ効果が細孔に吸着したAgI分子にも働いているのであろう。ただしそれは陽イオン種に依存し、イオン化エネルギーの大きなNa⁺を用いた場合には光励起状態ではAgとIの間はイオニックな、そして小さなRb⁺の場合では共有的な結合が支配的になっていると考えられる。

6. 残された問題：AgIクラスターの光機能性と構造について

このようにAgIクラスターの配列と光励起状態にアルカリ陽イオン種が大きく関与していることが分かってきた。ここでハロゲン化銀結晶の特徴に戻り、光反応性やAgIでの超イオン導電性がクラスター化に伴いどのように変化するのか触れたい。AgX結晶の光反応では光励起により生成した光電子が格子間銀イオンをトラップして中性Ag原子が形成され、それらが互いに集まり(これを集中原理と呼ぶ)、

Ag₄クラスターとなる。ところがゼオライト内ではAgIクラスターのAgイオン(原子)が既に骨格のO原子に強く引きつけられ、かつ1 nm程度の細孔内にクラスターが閉じ込められている。故に光励起状態からの緩和において、AgとIは再結合しやすいと想像できる。事実、残念なことに光反応性をAgIクラスター内包ゼオライトで見出せず、AgIクラスターの光に対する安定性を逆に高める結果となった。イオン導電性についても同様で、XRD等でそれを観測するに至っていない。

AgIクラスターをゼオライトLTA及びFAUに安定化させることに成功したが、実はクラスターの形成された箇所をあたかもLTAでは α ケージであるかのように記述した。その理由の一つとして、AgI内包Na-LTA(1)を大気に曝した場合、XRDデータにおいて111反射は消失し、代わりにウルツ鉱型AgI結晶による反射が現れる⁸⁾。これは大気中の水分子吸着によりAgIが細孔から入れ替わって出て行くことを意味している。もし β ケージ内にAgIクラスターが存在するのであれば、水分子は室温では容易に β ケージ内には入らないため、AgI結晶相の析出は考えにくい。ただ図6のような(111)面と平行な大小2種類のクラスターの層は実は β ケージ内にAgIクラスターが存在したとしても実現可能である。故に例えば高分解能透過電子顕微鏡を用いた実像観察やナノビーム電子線回折法による局所領域の構造情報²¹⁾が詳細な構造の議論に威力を発揮するだろう。

7. 総括と今後の課題

AgIクラスターが周期的に配列した状態が創製でき、かつその配列を制御できたことは基礎科学上興味深い。しかし、現状ではクラスター間の電子的相互作用は殆どない。III-V族の二次元半導体超格子構造がレーザー媒質として期待されるように、ゼオライトを用いた三次元クラスター配列構造が電子デバイスに应用されるには、クラスター間の電子的相互作用が十分にあること、そして大気中でも安定であることが求められる。これらの課題を念頭に置きながら、半導体クラスター内包ゼオライトに関する研究を進めて行く必要がある。

謝 辞

本研究では、産業技術総合研究所コンパクト化学

プロセス研究センターの池田卓史博士，島根大学総合理工学部岡本康昭教授，久保田岳志博士との共同研究内容を含んでいる。各氏に感謝する。

文 献

- 1) Z. Li, C. M. Lew, S. Li, D. I. Medina, and Y. Yan, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8652 (2005).
- 2) 角田達朗, 知久浩之, 坂口謙吾, 水上富士夫, *ゼオライト*, **23**, 64 (2006).
- 3) U. Vietze, O. Krauß, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg and M. Abraham, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4628 (1998).
- 4) L. Werner, J. Caro, G. Finger, and J. Kornatowski, *Zeolites*, **12**, 658 (1992).
- 5) Y. Nozue, T. Kodaira, and T. Goto, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3789 (1992).
- 6) 湯上浩雄, 石亀希雄, *日本物理学会誌*, **47**, 92 (1992).
- 7) T. Kodaira and T. Ikeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 441(2000).
- 8) T. Kodaira and T. Ikeda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 3540 (2001).
- 9) T. Kodaira and T. Ikeda, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 1299 (2006).
- 10) B. Zsador Jr., J. Papp, E. Czárá, and D. Kalló, *Zeolites*, **13**, 43 (1993).
- 11) T. Kodaira, T. Ikeda, and H. Takeo, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 199 (1999).
- 12) 小平哲也, 池田卓史, 竹尾陽敏, 特許第3286727号.
- 13) T. Kodaira, T. Ikeda, and H. Takeo, *Eur. Phys. J. D.*, **9**, 601 (1999).
- 14) A. Stein, G. A. Ozin, P. M. Macdonald, G. D. Stucky, and R. Jelinek, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5171 (1992).
- 15) L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80**, 4403 (1984).
- 16) Z. K. Tang, Y. Nozue, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 2943 (1992).
- 17) B. A. Brice, *Phys. Rev.*, **38**, 658 (1931).
- 18) T. Kodaira and T. Ikeda, *Eur. Phys. J. D*, **24**, 299 (2003), 及びその中の参考文献.
- 19) O. Terasaki, Z. K. Tang, Y. Nozue, and T. Goto, *MRS Symp. Proc.*, **233**, 139 (1991).
- 20) T. Kodaira, T. Kubota, Y. Okamoto, and N. Koshizaki, *Eur. Phys. J. D*, **34**, 63 (2005).
- 21) Y. Sakamoto, N. Togashi, T. Ohsuna, Y. Nozue, and O. Terasaki, *Proc. 12th. Int. Zeolite Conf.*, pp.2225 (1999).

Incorporation of Silver Iodine Clusters into Zeolites and the Control of Their Arrangements and Electronic States

Tetsuya Kodaira

Research Center for Compact Chemical Process,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Zeolites are fascinating materials to stabilize nano-particles and clusters arranging with homogeneous size and high density, because their cages with well-defined inner size are arrayed periodically. We can easily suspect the sizes and the arrangements of the clusters depend on structural types of the zeolite frameworks. Recently, we found out arrangements and adsorption properties of AgI clusters in zeolites also depend on the type of alkali-metal counter cations. For instance, AgI clusters with two different sizes array alternatively in Na-form LTA zeolite. Sizes and ionization energies of the alkali-metal cations might affect on these properties. A method of stabilizing AgI clusters and their structural and electronic properties are reviewed.

Keywords; semiconductor, arrayed cluster, optical property, XRD, EXAFS