

《 解 説 》

高圧 ^{129}Xe NMR でみるナノ細孔に吸着したキセノンの
分子間相互作用と局所構造上田貴洋^{*,**}, 尾身洋典^{***}, 江口太郎^{*,**}

* 大阪大学総合学術博物館, ** 大阪大学大学院理学研究科化学専攻,

*** 千葉工業大学工学部教育センター

In situ 高圧 ^{129}Xe NMR 法によって、代表的なアルミノケイ酸塩型ゼオライトに吸着したキセノンの局所構造と分子間相互作用について、新しい知見が得られることを見出した。細孔内においてキセノンが Xe_n クラスターを形成すると仮定し、細孔充填率による Xe_n クラスターの分布を統計的に処理することによって、 ^{129}Xe 化学シフト値の充填率依存性から吸着したキセノンの局所構造に関する知見を得ることができた。また、化学シフト値が細孔内キセノンの有効密度と線形関係が成立する領域において、その傾きを与える第二ビリアル係数 δ_1 が細孔径や細孔の形に依存することを見出した。これは、吸着したキセノン分子どうしに働く相互作用が、細孔構造や吸着キセノンの局所構造を調べる良いプローブになることを示唆している。モレキュラーシーブ 5A, 13X と ZSM-5 を例にとり、*in situ* 高圧 ^{129}Xe NMR 法による細孔材料のキャラクタリゼーションの新しい可能性について解説する。

キーワード：*in-situ* 高圧キセノン- ^{129}Xe NMR, ^{129}Xe 化学シフト, 局所構造, 分子間相互作用, 細孔材料

1. はじめに

近年、ゼオライトをはじめとする細孔材料のキャラクタリゼーションにおいて、キセノン-129 をプローブとする NMR 分光法 (^{129}Xe NMR) が注目されている。

これまで細孔材料のキャラクタリゼーションには、窒素、アルゴン、ヘリウムといった不活性ガスを用いる気体吸着法が広く用いられてきた。この方法では、細孔への気体吸着量を圧力や重量の変化量によって追跡する。吸着質として用いる気体に対し、適当な吸着モデルを仮定することで、細孔材料のキャラクタリゼーションに必要な不可欠な比表面積、細孔

体積および細孔径分布などの情報が得られる。また、このようにして得られた吸着等温線は、吸着現象にかかわる気体や細孔材料の集団 (バルク) としての熱力学的性質を反映しており、分子間相互作用に関する知見としては主に吸着熱のような巨視的情報を与える。

これに対して ^{129}Xe NMR 法では、不活性ガスの一種であるキセノンガスをプローブとする。キセノン原子核 (^{129}Xe) が示す核磁気共鳴現象を観測するため、細孔内に吸着したキセノン核が受ける局所的な相互作用の微小な変化を、共鳴線の周波数シフトとして捉えることができる。細孔内に吸着したキセノンは、周りに存在するキセノンはもちろんのこと、細孔を形成する原子や共吸着した他の吸着物質とも相互作用する。 ^{129}Xe NMR では、キセノンが周りから受けるこのような分子間相互作用を主として化学シフトの変化として観測できる。

さて、 ^{129}Xe NMR 法による細孔材料の研究の歴史

受理日：2008年6月25日

〒560-0043 豊中市待兼山町1-16

大阪大学総合学術博物館

e-mail: ueda@museum.osaka-u.ac.jp

は意外と長く、今から26年前、1982年にFraissardを中心とするフランスの研究グループとRipmeesterらのカナダの研究グループが、それぞれ別々に細孔材料のキャラクタリゼーションへ応用したのが始まりである^{1,2)}。アルミノケイ酸塩からなるゼオライト類を中心に研究を進めたFraissardらは、代表的なゼオライトについて¹²⁹Xe核の化学シフト値と細孔径の逆数との間によい相関があることを見出した³⁾。この結果を発端として、¹²⁹Xe NMRが細孔径を決定する有効な方法の一つとして認識されるようになった。以来、アルミノケイ酸塩を中心とした様々なゼオライトについて、¹²⁹Xe NMRによって細孔径を決定する試みが行なわれている^{4,6)}。

しかしながら、後述するように細孔径に関する情報は主としてキセノンと細孔壁との相互作用に反映されるため、比較的吸着量の少ない低圧領域が研究対象となってきた。ところが、室温で超臨界気体となるキセノンは、高圧領域において様々な細孔に効果的に吸着する。このような高圧領域で¹²⁹Xe NMRの詳細な圧力依存性を観測することによって、キセノンの吸着挙動について新しい知見が得られると期待できる。

これまで我々は、高圧条件下における¹²⁹Xe NMRの*in situ*測定を種々の細孔材料について行ない、¹²⁹Xe化学シフトの等方位や化学シフトテンソルの圧力依存性が細孔径や細孔の形状を反映するとともに、吸着キセノンの局所構造について有益な情報を与えることを見出してきた⁷⁻¹⁶⁾。本解説では、*in situ*高圧¹²⁹Xe NMRによって明らかとなったナノ細孔内におけるキセノンの局所構造と分子間相互作用について、幾つかの例を挙げながら紹介する^{11,13)}。

2. キセノンNMRについて

表1および2にキセノンの物理化学的性質とNMR特性を示す。バルクのキセノンは常温、常圧では気体であるが、 $T_c = 289.8 \text{ K}$ 、 $P_c = 5.8 \text{ MPa}$ を超えると超臨界気体として振舞う。0.432 nmの分子直径は、ミクロ孔からマクロ孔において細孔深部にまで入り込むことができる大きさである。また、キセノンの分極率 ($4.04 \times 10^{-30} \text{ m}^3$) は、同じ分子サイズをもつメタン ($2.60 \times 10^{-30} \text{ m}^3$) のおよそ1.5倍である。この分極率は、キセノンと細孔壁との間に働く大きな分散力を生む。そのため、キセノンはアルゴ

表1 キセノンの物理化学的特性

融点 (K)	161.3	
沸点 (K)	166.1	
臨界点	温度 (K)	289.8
	圧力 (MPa)	5.8
分子直径 (nm)	0.432	
分極率体積 (m^3)	4.04×10^{-30}	

表2 キセノンのNMR特性

NMR 活性核種	Xe-129	Xe-131	C-13
核スピン <i>I</i>	1/2	3/2	1/2
天然存在比 (%)	26.4	21.2	1.11
検出感度	5.60×10^{-3}	5.84×10^{-4}	1.76×10^{-4}
共鳴周波数 (MHz) at 4.7 T	55.3	16.4	50.3

ンやヘリウムに比べ室温でも比較的容易に細孔内へ吸着することができる。このようなキセノンの吸着特性は、細孔構造を探るプローブ分子として非常に適している。

一方、キセノンには¹²⁹Xeと¹³¹Xeの2種類のNMR活性な核種が存在する。これらは、たとえば4.7 Tの磁場の下では、それぞれ55.3 MHzと16.4 MHzで共鳴する。¹²⁹Xeは¹³¹XeよりもNMR検出感度が約10倍高く、代表的なNMR活性核である¹³Cのおよそ30倍以上も観測しやすい。このように、¹²⁹Xe核は数あるNMR活性核種の中でも比較的容易に観測できる核種といえる。

¹²⁹Xe NMRの特徴のひとつはその大きな化学シフト値である (図1)。¹²⁹Xe核が示す化学シフト値は、キセノンの化学的物理的環境によって、0 ppmからおよそ7500 ppmにわたって分布する。これは、¹H核の10 ppmや¹³C核の200 ppmと比べるとはるかに大きい。さらに、物理吸着した単原子分子のキセノンでさえ、300 ppmにわたるシフト値を示す。孤立したキセノン分子が、細孔壁や他のキセノン分子と相互作用すると、電子雲がひずみ、球対称であった電子分布に偏りが生じる。この偏りは、原子核に対する外部磁場の遮蔽効果を誘起する。これは、化学シフトの中でも常磁性シフトと呼ばれる成分に大きな影響を与え、共鳴線の高周波数シフトをもたらし¹⁷⁾。

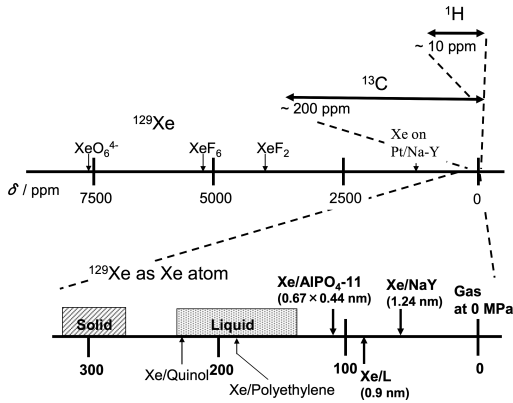


図1 一般的な ^1H , ^{13}C , および ^{129}Xe NMRにおける化学シフト値の比較

このシフトはキセノンが周りから受ける相互作用の大きさと関係している。化学シフトは、バルクでは主としてキセノンどうしの分子間相互作用によって決まる。バルク気体は $0 \sim 100$ ppmの化学シフト値を示し、その値はバルク密度と良好な直線関係が成り立つ。また、液体や固体など、比較的密度が高い状態では $200 \sim 300$ ppmという値を示す。これに対して、細孔内に吸着したキセノンでは、細孔壁との相互作用によって $0 \sim 200$ ppmの化学シフト範囲に信号を与える^{4,6)}。図に示した代表的なゼオライトでは、細孔径が小さくなるほど化学シフト値が大きくなる傾向を示す。いろいろな細孔径をもったゼオライト（アルミノケイ酸塩）について、吸着キセノンが示す化学シフトの圧力ゼロでの極限值 (δ_s) と、キセノンの平均自由行程 (l) の逆数との間に比例関係が成り立つことが知られており、次のような経験式が提案されている³⁾。

$$\delta_s = 243 \cdot \frac{0.2054}{0.2054 + l} \quad (1)$$

ここで、平均自由行程は細孔の形状に依存する。細孔が球形の場合、 l は細孔径 (D_s) とキセノンの van der Waals 直径 (D_{Xe}) を用いて、 $l = (D_s - D_{Xe})/2$ と与えられる。一方、細孔がシリンダー状の場合には、細孔径 (D_C) と D_{Xe} との間に、 $l = (D_C - D_{Xe})$ という関係が成り立つ。

1982年以降、 ^{129}Xe NMRによる研究のほとんどは、キセノンと細孔壁との相互作用によって決まる

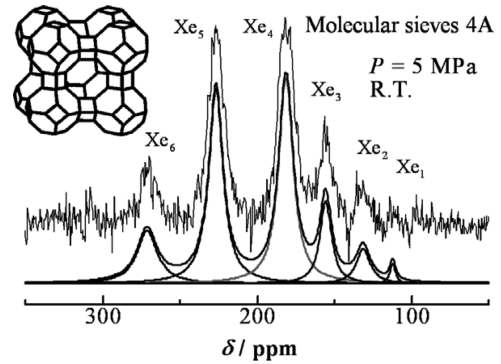


図2 モレキュラーシーブ4Aのスーパーケージに吸着したキセノンの ^{129}Xe NMR スペクトル

圧力ゼロでの化学シフト値を調べるために、吸着量の少ない低圧領域について行われてきた。ところが、室温で超臨界気体となるキセノンは、高圧領域において様々な細孔に効果的に吸着する。このような高密度状態では、 ^{129}Xe 化学シフトの大きな圧力依存性が観測される。この圧力依存性には、キセノンどうしの相互作用が重大な影響を与える。したがって、 ^{129}Xe 化学シフトの圧力依存性を詳細に吟味することにより、吸着過程においてキセノンが受ける分子間相互作用を評価できる。これは、キセノンの吸着挙動について微視的情報を提供する。

3. ^{129}Xe NMR でみた吸着キセノンの局所構造^{11,13)}

3.1 細孔内に生成するキセノンクラスター

先にも述べたように、キセノンどうしの相互作用が無視できる低圧領域では、マイクロ細孔に吸着したキセノンが示す化学シフトは主として細孔壁との相互作用によって決まる。吸着質であるキセノンの圧力が増加すると、細孔内のキセノンどうしの相互作用が無視できなくなる。細孔内部に常磁性中心や大きな電荷中心などの特異な吸着サイトがない場合、吸着したキセノンが示す ^{129}Xe 化学シフト値は、シフトの標準である孤立キセノン分子に対し、これら二つの寄与の和として観測される¹⁾。

$$\delta = \delta_0 + \delta_s + \delta_{Xe} \quad (2)$$

キセノンどうしの相互作用によって決まるシフト (δ_{Xe}) は、あるキセノン分子に注目すると、その周りに配位する隣接キセノン分子の数によってその大

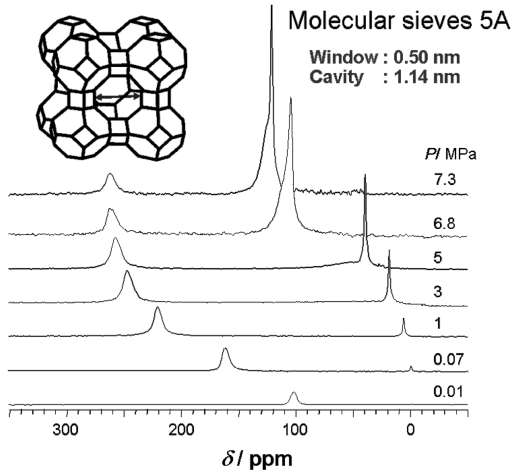


図3 モレキュラーシープ5Aに吸着したキセノンが示す ^{129}Xe NMR スペクトルの圧力変化

きさが変わることが知られている。図2は、5 MPaにおいてモレキュラーシープ4Aのスーパーケージ(α ケージ)に吸着したキセノンが示す ^{129}Xe NMR スペクトルである。直径約1.1 nmのスーパーケージには、分子直径0.432 nmのキセノンが最大8個まで入りうる。モレキュラーシープ4Aでは、ケージ間をつなぐ開口部の直径がおよそ0.4 nmであり、キセノンの分子直径よりやや小さい。そのため、スーパーケージ間でのキセノン分子の化学交換がNMRのタイムスケールに比べて十分に遅いと考えられる。この場合、スーパーケージ内のキセノンは同じケージに存在するキセノン分子とだけ相互作用し、そのケージに収容されたキセノン分子数に応じた化学シフト値を示す。その結果、収容数の異なるケージに存在するキセノンが分離して観測される。すなわち、各スーパーケージにおけるキセノンの局所構造は、そのケージに収容されたキセノン分子数に応じた Xe_n クラスターと考えることができる。図2では、 Xe_6 までのクラスターに対応する共鳴線が分離して観測されているのがわかる。NaAゼオライトのスーパーケージに吸着したキセノンについて、同様のスペクトルがJamesonらによって観測されており、 Xe_8 までのクラスター形成が確認されている¹⁸⁾。

3.2 ^{129}Xe 化学シフトと Xe_n クラスター

さて、NaAゼオライトのナトリウムの一部をCa

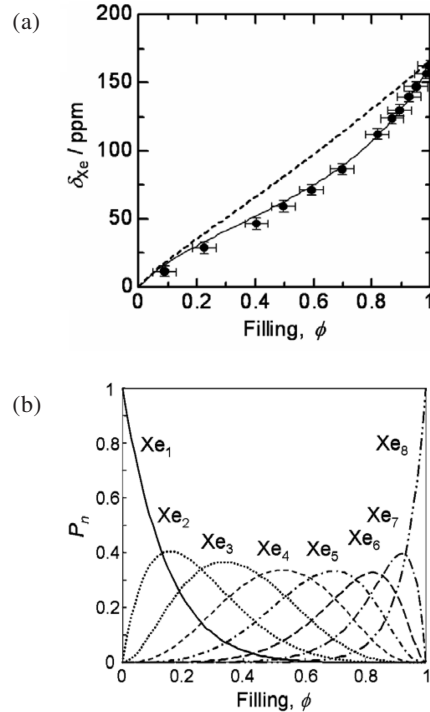


図4 モレキュラーシープ5Aに吸着したキセノンが示す ^{129}Xe 化学シフト値の細孔充填率依存性 (a) と Xe_n クラスターの確率分布 (b)。 (a) の点線は Xe_n クラスターの存在確率が二項分布に従う場合に予想されるシフト値である

で置換したモレキュラーシープ5Aでは、スーパーケージをつなぐ開口部がキセノン原子より大きくなるため、キセノンはスーパーケージ間で速い化学交換を行う。その結果、吸着キセノンは動的平均化された共鳴線を与える。図3にモレキュラーシープ5Aについて得られた ^{129}Xe NMR スペクトルの圧力変化を示す。試料と共存するキセノンガス (0~100 ppm) と細孔内に吸着されたキセノン (100~260 ppm) に対応する2本の共鳴線が観測された。キセノンガスの化学シフトは、低圧では圧力にほぼ比例して緩やかに変化するが、臨界圧力近傍では急激な密度の上昇に伴い、大きく高周波数シフトする ($T_C = 289.8 \text{ K}$, $P_C = 5.8 \text{ MPa}$, $\rho_C = 1.15 \text{ g cm}^{-3}$)。一方、細孔内に吸着したキセノンに由来するピークは、100~250 ppm付近で圧力依存性を示す。特に、低圧領域での圧力変化が著しい。モレキュラーシープ4Aでは、スーパーケージに含まれるキセノン分

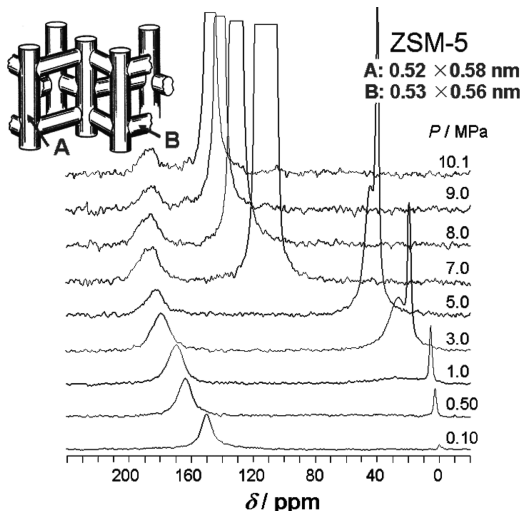


図5 ZSM-5に吸着したキセノンが示す¹²⁹Xe NMR スペクトルの圧力変化

Possible local structures of xenon confined in ZSM-5

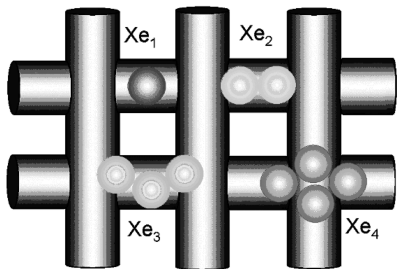


図6 ZSM-5に吸着したキセノンの局所構造として予想されるXe_nクラスター

子数の違いにより分離して観測された共鳴線が、モレキュラーシーブ5Aでは平均化された単一ピークとして観測される。このピークが示す化学シフトは、ある圧力（充填率）で出現するXe_nクラスターが示す¹²⁹Xe化学シフト値 $\delta_{Xe}(n)$ の加重平均で与えられる。言い換えれば、平均化された共鳴線のシフト値には、その圧力（充填率）での各Xe_nクラスターの存在確率の情報が含まれている。そこで $\delta_{Xe}(n)$ については、NaAゼオライトのスーパーケージ内に生成したXe_nクラスター（ $0 \leq n \leq 8$ ）の化学シフト値を用い¹⁸⁾、各クラスターの存在確率を細孔充填率による二項分布に偏りを持たせて近似し、モレキュラーシーブ5Aの実測値を再現した（図4(a)）¹³⁾。実測値

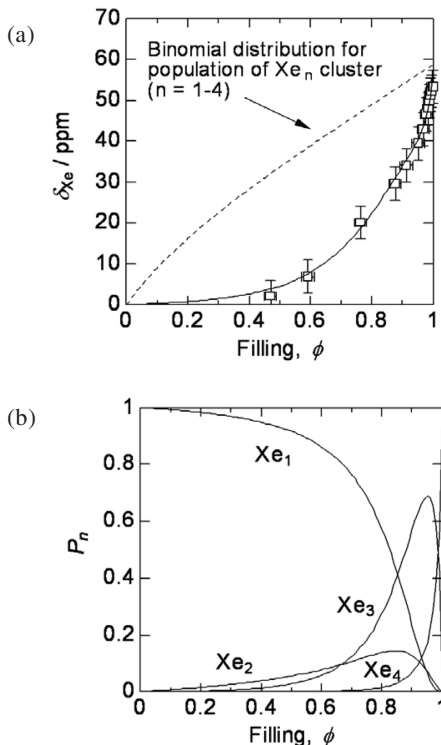


図7 ZSM-5に吸着したキセノンが示す¹²⁹Xe化学シフト値の細孔充填率依存性 (a) とXe_nクラスターの確率分布 (b)

を再現するために用いたXe_nクラスターの存在確率の細孔充填率依存性を図4(b)に示す。モレキュラーシーブ5AにおけるXe_nクラスターの存在確率は、ほぼ細孔充填率の二項分布に従うが、1～3個のキセノン分子から構成される比較的小さなXe_nクラスターが他の大きなクラスターより幾分生成されやすい傾向にあることがわかった。

3.3 ¹²⁹Xe化学シフトでみたZSM-5に吸着したキセノンの局所構造

ある充填率において動的平均化を受けた共鳴線の¹²⁹Xe化学シフト値は、細孔内で形成されるXe_nクラスターに対する¹²⁹Xe化学シフト値 $\delta_{Xe}(n)$ の加重平均で与えられる。これを利用して、ZSM-5のマイクロ細孔に吸着したキセノンの局所構造を調べた。図5にZSM-5に吸着したキセノンが示す¹²⁹Xe NMR スペクトルの圧力変化を示す。ZSM-5は図6のようなチャンネル構造を持つ。その細孔径はキセノン分子

2個分よりも小さいため、最大でもXe₄までのクラスターしか安定に存在できない。そこで、Xe₄までのクラスターサイズについて二項分布に偏りを持たせた分布関数を用いて¹²⁹Xe化学シフト値の細孔充填率依存性を解析したところ、図7(a)のようになった。これは、図7(b)のようなクラスター分布を与える。これからZSM-5では、キセノンの細孔充填率が0.7~0.8に至るまでほぼキセノン単分子で吸着しており、2量体や3量体の寄与は非常に小さいことがわかった。すなわち、細孔径の小さなZSM-5では、空間の狭いチャンネル内の方が、空間の広いチャンネル連結部分よりキセノンを安定に吸着できることを示している。これは、ZSM-5と同系のシリカライトにおいて、分子動力学計算に基づいてR. L. Juneらが報告したキセノンの局所構造とも一致する¹⁹⁾。

4. ¹²⁹Xe化学シフトの圧力変化と細孔径依存性

4.1 ¹²⁹Xe化学シフトの密度依存性

バルクキセノンの化学シフト値は主としてキセノンどうしの分子間相互作用によって決まり、その値はバルクの密度に依存する。一般に、化学シフトの密度依存性は、式(3)のように密度によるポリアル展開で表される^{9,17)}。

$$\delta_{Xe} = \delta_0 + \delta_1\rho + \delta_2\rho^2 + \delta_3\rho^3 \dots \quad (3)$$

ここで、 δ_0 は化学シフトの標準で、圧力ゼロでのキセノンガスを0 ppmとする。ポリアル係数 δ_i ($i = 1, 2, 3 \dots$)は、キセノンどうしの分子間相互作用を反映する。密度に対して1次の寄与を与える第二ポリアル係数 δ_1 は、二つのキセノン分子間に働く相互作用を反映し、比較的密度が低く相互作用に加成性が成り立つ領域において重要となる。 δ_2 以上の高次の項は、三つ以上のキセノン分子が互いに及ぼし合う相互作用を反映しており、比較的密度の高い超臨界流体や液体において重要となる。

4.2 Xe-Xe分子間相互作用と細孔径

この化学シフトの密度依存性は、細孔内に吸着したキセノンにおいても近似的に成り立つと考えられる。この場合、キセノンと細孔壁との相互作用によって決まるシフト (δ_s) が式(3)に加わる。キセノンの吸着等温線から得られる吸着量を、窒素吸着等温線で決定した細孔体積で除することによって、各圧

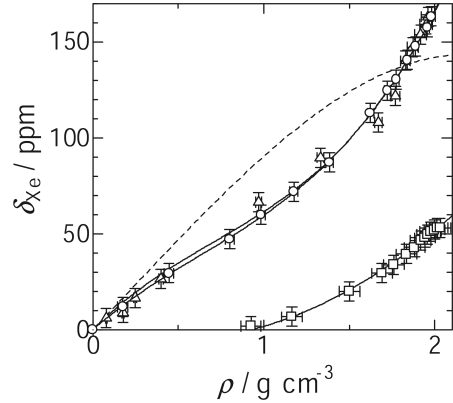


図8 細孔内キセノンが示す¹²⁹Xe化学シフト値のキセノン有効密度依存性：モレキュラーシーブ5A (○)、モレキュラーシーブ13X (△) およびZSM-5 (□)。点線はバルクキセノンに対する化学シフト値の圧力依存性を示す

力における細孔内キセノンの有効密度が得られる。

図8はモレキュラーシーブ5A、13XおよびZSM-5に吸着したキセノンが示す¹²⁹Xe化学シフト値の細孔内有効密度依存性である。MS-5Aと13Xでは、化学シフト値が有効密度1.2 g cm⁻³付近までほぼ直線的に増加する。さらに高密度領域では、シフト値が急激に増加しており密度に対する高次の寄与が効いているのがわかる。一方、細孔径が小さなZSM-5では、1 g cm⁻³より低い密度に対する化学シフト値の変化は極めて小さい。しかし、密度が1 g cm⁻³より高くなると、密度に対する高次の寄与が支配的となり大きな密度依存性が観測される。これは、ZSM-5に吸着したキセノンが、高い充填率においてXe₃やXe₄といった局所構造をとりやすくなることを示唆している。このように、吸着キセノンの局所構造は、細孔のサイズや形状に大きく依存しており、細孔内でキセノン分子間に働く相互作用には間接的に細孔のサイズや形状に関する情報が反映される。特に第二ポリアル係数 δ_1 は、二つの分子間に働くペアポテンシャルをキセノン分子が占める空間の広がりについて積分したものである。したがって、 δ_1 は細孔内に存在する二つのキセノン分子の平均距離とキセノンの周りの配位可能な空間の広がりに関係する。すなわち、 δ_1 にはキセノンが閉じ込められた空間に関する情報が間接的に含まれており、細孔径を表す指標となり得る可能性がある。

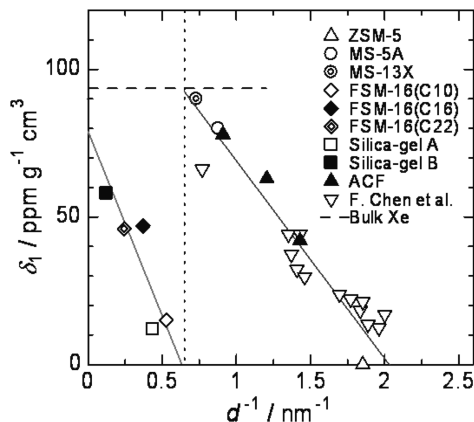


図9 各種ゼオライトならびにメソポーラスシリカにおける ^{129}Xe 化学シフト値の第二ビリアル係数 δ_1 の細孔径依存性。マイクロ孔とメソ孔では、点線($d^{-1} \sim 0.65$)を境に異なる直線を与える

細孔径の異なる様々なゼオライト²⁰⁾について得られた δ_1 を、我々の結果と一緒に図9に示す。 δ_1 と細孔径の逆数との間に良い相関が得られた。また、マイクロ細孔とメソ細孔では異なる傾きを示した。これは、キセノンが細孔内で感じる吸着ポテンシャルの形状も δ_1 に反映されることを示唆しており、 δ_1 が細孔径を決定する上でよい指標となることがわかった。

5. おわりに

細孔内に吸着したキセノンに対し、 Xe_n クラスターの形成を仮定することによって、 ^{129}Xe 化学シフト値の充填率依存性から吸着キセノンの局所構造に関する知見を得ることができた。また、化学シフトの密度変化から決定できる第二ビリアル係数 δ_1 が、細孔径や細孔の形状に依存することを明らかにした。これは、微視的には細孔内キセノンの局所構造を反映しているといえる。このように、 ^{129}Xe 化学シフトの細孔充填率依存性を詳細に吟味することによって、細孔内におけるキセノンの局所構造や分子間相互作用についての知見を得ることができた。

本稿で紹介した*in situ* 高圧 ^{129}Xe NMR分光法は、細孔内に吸着したキセノン分子間に働く相互作用をプローブとして、細孔構造や吸着キセノンの局所構造を調べることができる一種の細孔分析法といえる。今後、より多くの系についてデータを蓄積し、細孔

径や細孔構造とNMRパラメーターとの相関について揺らぎを小さくすることで、マイクロ細孔やメソ細孔を有する新規細孔材料のキャラクタリゼーションにも応用できるであろう。本手法の今後の発展を期待したい。

謝 辞

本研究を遂行するに当たりご協力いただいた関係者ならびに学生諸氏に感謝いたします。また、研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金・一般研究(C)「キセノン- ^{129}NMR 細孔分析法によるナノ空間の動的構造の研究」(課題番号: 16550013)の援助を受けました。ここに感謝の意を表します。

図3, 5, 7, 8は文献13から許可を得た上で転載した。

文 献

- 1) T. Ito and J. Fraissard, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5225 (1982).
- 2) J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 289 (1982).
- 3) J. Demarquay and J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 314 (1987).
- 4) P. J. Barrie and J. Klinowski, *Progr. Nucl. Magnetic Resonance Spectry.*, **24**, 91 (1992).
- 5) C. Dybowski, N. Bansal, and T. M. Duncan, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 433 (1991).
- 6) D. Raftery and B. F. Chmelka, *NMR Basic Principles and Progress*, **30**, 111 (1994).
- 7) T. Ueda, T. Eguchi, N. Nakamura, and R. E. Wasylshen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 180 (2003).
- 8) H. Kobayashi, T. Ueda, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Z. Naturforsch.*, **58a**, 727 (2003).
- 9) H. Omi, B. Nagasaka, K. Miyakubo, T. Ueda, and T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1299 (2004).
- 10) N. Kato, T. Ueda, H. Omi, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5427 (2004).
- 11) T. Ueda, H. Omi, T. Yukioka, and T. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**(2), 237 (2006).
- 12) D. N. Sears, R. E. Wasylshen, and T. Ueda, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11120 (2006).
- 13) H. Omi, T. Ueda, N. Kato, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 3857 (2006).
- 14) T. Ueda, K. Kurokawa, T. Eguchi, C. Kachi-Terajima, and S. Takamizawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1524 (2007).
- 15) H. Kataoka, T. Ueda, D. Ichimei, K. Miyakubo, T. Eguchi, H. Kageyama, and N. Takeichi, *Chem.*

- Phys. Lett.*, **441**, 109 (2007).
- 16) K. Gotoh, T. Ueda, H. Omi, T. Eguchi, M. Maeda, M. Miyahara, A. Nagai, and H. Ishida, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 147 (2008).
- 17) A. K. Jameson, C. J. Jameson, and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2310 (1970).
- 18) C. J. Jameson and A. C. de Dios, *J. Phys. Chem.*, **97**, 417 (1992).
- 19) R. L. June, A. T. Bell, and D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8232 (1990).
- 20) F. Chen, C.-L. Chen, S. Ding, Y. Yue, C. Ye, and F. Deng, *Chem Phys. Lett.*, **383**, 309 (2004).

Local Structure and Intermolecular Interaction of Xenon Confined in Nanospace as Studied by High-Pressure Xenon-129 NMR Spectroscopy

Takahiro Ueda^{***}, Hironori Omi^{**}, and Taro Eguchi^{***}

^{*}The Museum of Osaka University, Osaka University,

^{**}Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University,

^{***}Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology

In-situ high-pressure ¹²⁹Xe NMR spectroscopy revealed new aspects of the local structure and the intermolecular interactions for xenon confined in the typical zeolite compounds with aluminosilicate frameworks. Assuming the local structure of xenon confined in the nanospace as Xe_n-clusters, the dependence of the ¹²⁹Xe chemical shift value on the filling of pore volume with xenon led to the population of Xe_n-clusters on the xenon adsorption process. Furthermore, the ¹²⁹Xe chemical shift showed the linear relation with the effective xenon density in the nanospace in the low density region. Applying the virial expansion of the chemical shift with xenon density to the density dependence of the chemical shift, the slope gives the second virial coefficient, δ_1 , which is affected by xenon-xenon interactions. We found that δ_1 depends on the reciprocal pore size as well as pore types. In the plot of δ_1 against the reciprocal pore size, micropore and mesopore gave the separate curves with the different slopes. These aspects suggest that the xenon-xenon interaction given by the ¹²⁹Xe chemical shift is a useful probe to investigate the local structure of the confined xenon as well as the pore structure. In this article, we review our recent studies on molecular sieves 5A, 13X and ZSM-5 zeolites and propose the new possibility of characterization on the porous materials with *in-situ* high-pressure NMR spectroscopy.

Keywords: *in-situ* high-pressure ¹²⁹Xe NMR, ¹²⁹Xe chemical shift, local structure, intermolecular interaction, porous materials