

## 《 解 説 》

## モルデナイト—AgI包接化合物の感光性

NTT基礎研究所 廣野卓志

## 1. はじめに

近年、分子や原子をマイクロなレベル(原子レベル)で再配列し、新規構造を形成することをねらいとした研究が盛んに行われるようになった。錯体形成、層間化合物・包接化合物の合成、薄膜形成技術、LB法等を利用して<sup>1)</sup>、注目する分子・原子を今まで得られていた構造とは異なるように配置しなおし、分子・原子の特性を強調したり、新たな物性・機能を引き出そうとするものである。物性物理学の進展により結晶構造から物性を予測することが比較的容易に行えるようになり、どういう構造を作れば興味ある物性を引き出せるかという問いに対して多くの提案がなされるようになったことも、それらの研究の動機となっている。

ゼオライトは原子レベルのチャンネルが規則正しく配列した特異な構造を有する。ゼオライトを鑄型として使用することにより注目する原子・分子(ゲスト)を再配列することができれば、上に述べた研究に利用しうる。これはゼオライト包接化合物の合成と同義のものであるが、ゲストの再配列に伴う新物性・新機能の抽出という観点からの研究が行われるようになったのは比較的最近のことのように思う。

私達は銀化合物の感光性についての研究をすすめてきた<sup>2)</sup>。その一環として銀化合物をゼオライトチャンネルに導入し新たな感光機能を付与することを試みた。本研究ではNaモルデナイトとAgIからなる包接化合物をとりあげ、包接化合物の形成を確認し、その感光性をしらべた<sup>3,4)</sup>。モルデナイトを選択したのは6.6 Åという比較的大きな内径のメインチャンネルをもち<sup>5)</sup>、耐熱性に富むためである。この包接化合物はArレーザ光を照射することにより感光するが、その感光性は次の3つの特徴を有する。1)感光に必要な照射光強度にしきい値がある。またそのしきい値は温度と伴に低下する。2)しきい値以上の強度であっても一定の照射時間を経なければ感光しない。3)感光に伴い過渡的なルミネッセンスが検出される。これらの特徴はAgI単独では観察さ

れず、AgIがモルデナイトチャンネルへ導入されたことによりはじめてもたらされたものである。

## 2. 実験

## 2.1 合成

Naモルデナイトとしては触媒化成(株)製あるいは東洋曹達工業(株)製のものを用いた。包接化合物はNaモルデナイト(以下NaMと略記する)とAgIを混合し、空気中で500℃において50時間加熱して得た。

## 2.2 包接化合物生成の確認

包接化合物の生成は化学分析、X線回折法、示差熱測定、偏光顕微鏡観察等により確認した。

## 2.3 光学特性及び感光性

光学特性、感光性の測定は、試料を加熱脱水後パイレックスガラスのセルに封じ込めて行った。粉末拡散反射分光特性は積分球を用いて日立330自記分光光度計で測定した。感光性測定的光源としてはスペクトラフィジックス社製Arレーザの514.5 nm光を用いた。感光性の特徴を調べるため、次の3つの実験を行った。1)照射光強度を徐々に高くした場合の照射波長における反射率変化を照射光強度とサンプルからの反射光強度を同時に測定することにより求めた。光強度はコヒーレントレディエーション社モデル212パワーメータをもちいて測定した。2)一定強度でArレーザ光を照射した場合の反射光強度の時間変化及び感光に伴う(広義の)ルミネッセンスの時間変化を測定した。反射光とルミネッセンスは514.5 nmを透過する干渉フィルタと550 nmから1650 nmまでを透過するバンドパスフィルタにより弁別した。光強度はパワーメータで測定しナショナルVP-5702A ストレイジオシロスコープで記録した。3)機械式シャッターにより光照射時間を変えることにより、感光させるために必要な光照射時間をもとめた。

### 3. 結果

#### 3.1 包接化合物の生成

焼成したサンプルは淡黄色であり、使用した焼成条件では混合したAgIの約2割が昇華することがわかった。NaM, AgI, 焼成サンプルの粉末X線回

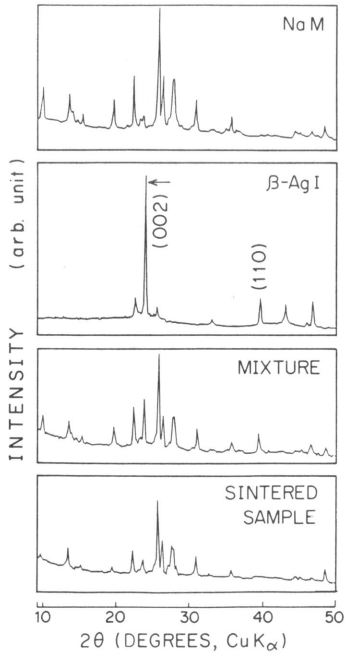


図1 NaM, AgI, NaMとAgIの混合物, 焼成したサンプルの粉末X線回折パターン<sup>4)</sup>

折パターンを図1に示す。焼成サンプルのピークはすべてNaMに由来し、AgIのものは全く含まれていない。NaM, AgI, 焼成サンプルの示差熱分析結果を図2に示す。このデータはサンプル降温時取得されたものであるが、焼成サンプルではAgIの $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移に対応する発熱ピークが全く現われない。この結果は焼成サンプル中では $\text{Ag}^+$ イオンと $\text{I}^-$ イオンが通常のAgI格子を形成していないことを示している。NaM, AgIと焼成サンプルの偏光顕微鏡写真を図3に示す。直交ニコル像では、NaMとAgIはほとんど消光しているが焼成サンプルでは消光し

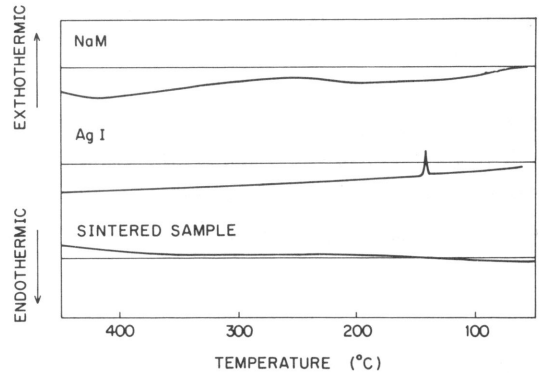


図2 NaM, AgI, 焼成したサンプルの示差熱測定<sup>4)</sup>

NaMとAgIの試料の重量はそれぞれ52.6mgと11.4mgである。焼成サンプルは52.6mgのNaMと11.4mgのAgIを含む。

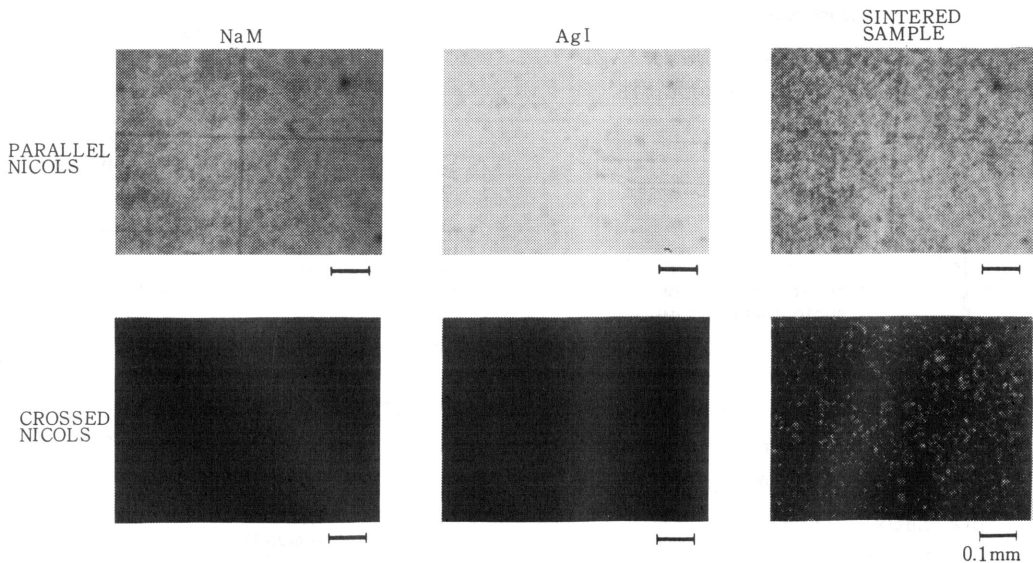


図3 NaM, AgI, 焼成したサンプルの偏光顕微鏡写真<sup>4)</sup>

ない。この結果は焼成サンプルが大きな光学的異方性を有していることを示している。化学分析の結果よりAgIの最大包接量はNaMユニットセル当り3個(約19wt%)であることがわかった。以上の4つの実験結果はAgIが焼成によりNaM中に包接されたことを示している。使用した焼成法ではAgIの包接量を正確に制御することは難しく、以下の実験ではNaMユニットセル当り2.7~3.0個のAgIを含むサンプルを用いた。AgI含量がこの範囲に入るものを以下ではNaM-AgIと記す。

3.2 光学的性質と感光性

NaM-AgIの粉末拡散反射スペクトルを図4に示す。NaM-AgIの吸収端はAgIよりわずかに低エネルギー側にシフトしている。

NaM-AgIは200Wハロゲンランプ程度の強度の光には感光しないが絞ったArレーザ光には感光し黒化する。合成後および感光後の粉末拡散反射分光特性を図5に示す。感光により波長約550nmを中心とする幅広い吸収が現われる。Arレーザ照射

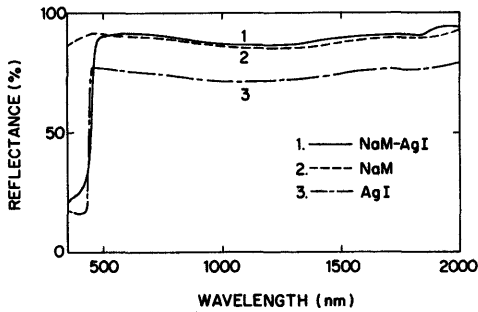


図4 NaM-AgI(実線), NaM(破線), AgI(一点鎖線)の粉末拡散反射分光特性<sup>4)</sup>

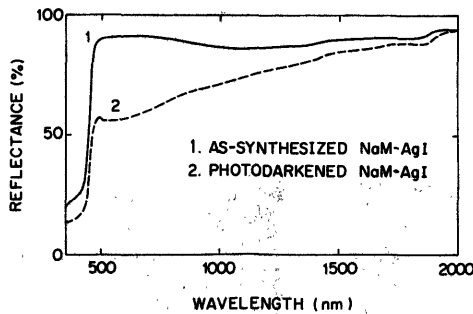


図5 NaM-AgIの合成後及び感光・黒化後の粉末拡散反射分光特性<sup>4)</sup>

照射パワー密度及び照射時間はそれぞれ2.5kW/cm<sup>2</sup>, 0.5secである。

強度を徐々に高くした場合の反射率変化を図6に示す。この図から、黒化に必要な照射強度にはしきい値があり、それは温度が下がると低下することがわかる(しきい値は77Kでは5~20W/cm<sup>2</sup>, 300Kでは300~900W/cm<sup>2</sup>であった)。一定強度のArレーザ光で照射した場合のサンプル表面からの反射光強度と感光に伴う(広義の)ルミネッセンスの時間変化を図7に示す。反射光強度の減少は感光・黒化現象の開始を意味する。黒化現象は光照射が或る時間継続されてはじめて引き起こされる。ルミネッセンスは黒化現象と対応して起こる。照射パワー密度( $P$ )と黒化現象を引き起こすために必要な光照射時間( $t_d$ )の関係を示したものが図8である。 $P$ が増大するとともに $t_d$ が減少している。同じ照射強度のもとでは77Kの場合の方が300Kの場合より感光に必要な照射時間は少ない。この事も温度を低下させた方が

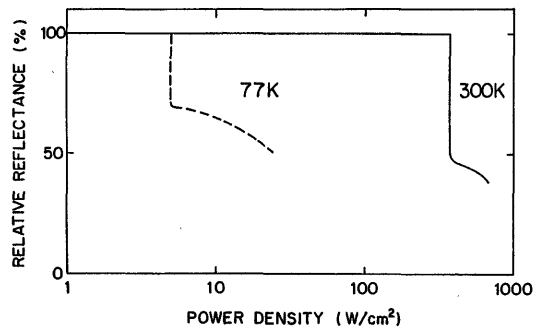


図6 照射パワー密度を徐々に高くした場合のNaM-AgIの反射率変化<sup>4)</sup>

縦軸は照射時の反射率を合成直後の反射率を基準(100%)として示す。

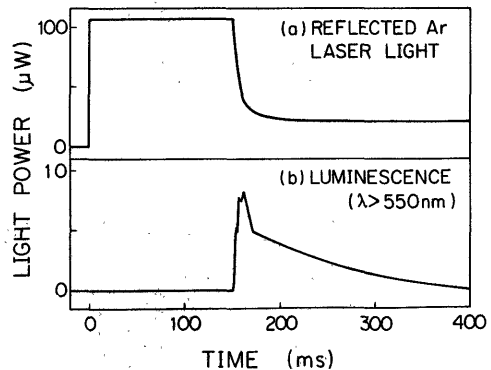


図7 NaM-AgIからの反射光とルミネッセンスの時間変化<sup>4)</sup>

照射パワー密度は2.5kW/cm<sup>2</sup>で一定である。

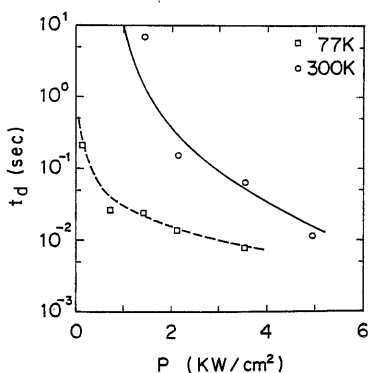


図8 感光・黒化に必要な照射時間( $t_d$ )と照射パワー密度( $P$ )の関係<sup>4)</sup>

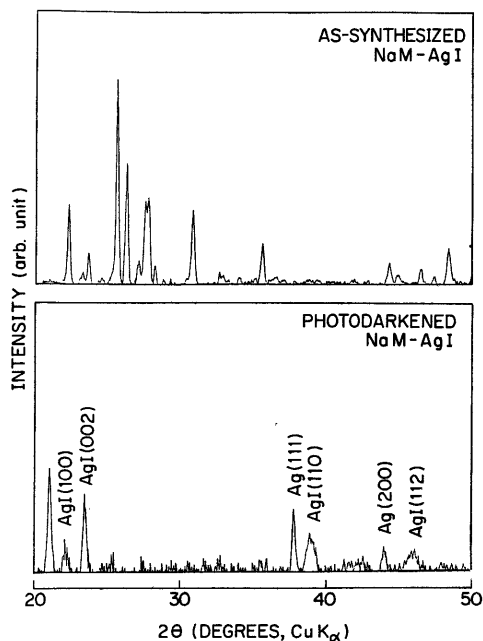


図9 合成後及び感光・黒化後のNaM-AgIの粉末X線回折パターン<sup>4)</sup>

感度が上昇することを示している。合成後及び感光後のX線回折パターンを図9に示す。感光後はモルデナイト格子のピークが消失しAgIおよびAgのピークが現われている。この結果は感光によりモルデナイト格子が破壊されAgIとAgが析出することを示す。感光したサンプルの波長約550nmを中心とする吸収は析出した銀粒子によるものである<sup>6)</sup>。

#### 4. 考察

##### 4.1 予想される構造

NaM-AgIの強い光学的異方性はAgIがモルデ

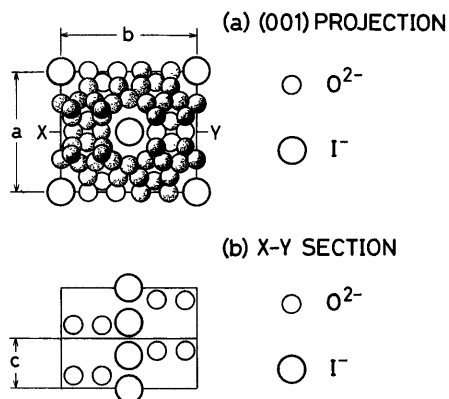


図10 予想されるNaM-AgIの構造<sup>4)</sup>

(a)は[001]からの投影、(b)は[100]方向から見たX-Y断面。NaMの構造はW.M.Meier<sup>5)</sup>による。I<sup>-</sup>イオンの半径は2.2Åとした<sup>7)</sup>。

ナイト中でなんらかの秩序を持った配列をしていることを示している。AgIの最大含量、I<sup>-</sup>イオンの半径をもとに予想したNaM-AgIの構造を図10に示す。サブチャンネルの最小内径(28Å<sup>5)</sup>)から考えて、すべてのI<sup>-</sup>イオンはメインチャンネルに一次元状に配列しているものと推測される。図10はI<sup>-</sup>イオンがメインチャンネル内で規則的に配列しているものとして描かれているが、配列がランダムである可能性もある。Ag<sup>+</sup>イオンの位置はI<sup>-</sup>イオンと同じやり方では予測できないが、I<sup>-</sup>イオン間やI<sup>-</sup>イオンとチャンネル内壁の間に存在しているものと考えられる。

##### 4.2 感光機構について

感光感度がサンプルの冷却により上昇することは、黒化現象が単に光照射に伴う昇温により引き起こされるものではないことを示している。NaM-AgIを感光させるために必要な光照射パワー密度にしきい値が有ったり、しきい値以上のパワー密度の光を照射した場合でも或一定時間照射を続けないと感光しないことはNaM-AgIが照射された光エネルギーを一時的に蓄える機構を持っていることを示唆している。私達はこのような観点から次のような感光初期過程のモデルを立てた。

- 1) 光照射によりNaM中のAgIは“光励起中間状態”になる。
- 2) “光励起中間状態”にあるAgIの濃度は光照射中に増加する。
- 3) “光励起中間状態”にあるAgI濃度が或る“臨界値”を越えたとき、NaMの格子が破壊され

黒化する。

現在のところAgIの“光励起中間状態”やその“臨界値”は単なる仮説であるが，“光励起中間状態”のイメージとしてはNaMチャンネル内におけるAg<sup>+</sup>イオンやI<sup>-</sup>イオンの位置が一時的にずれた(変位した)状態を想定している。変位したイオンの数が十分多くなると、即ち，“臨界値”に達すると格子が破壊され感光・黒化することになる。

ここで“光励起中間状態”が寿命τを有すると仮定すると、このモデルをもう少し定量化することができる。“光励起中間状態”にあるAgIの濃度をnとするとその時間依存性は次のように表わせる。

$$dt/dn = -n/\tau + \alpha P/h\nu \quad (1)$$

ここでα, P, hνはそれぞれ吸収係数, 光照射パワー密度, 照射フォトンのエネルギーである。(1)の解は,

$$n = \tau \alpha P (1 - \exp(-t/\tau)) / h\nu \quad (2)$$

となる。“光励起中間状態の臨界濃度 n<sub>cr</sub>”と照射パワー密度のしきい値 P<sub>th</sub> は次のように関係づけられる。

$$n_{cr} = \tau \alpha P_{th} / h\nu \quad (3)$$

照射パワー密度 P が P<sub>th</sub> より大きい場合、黒化させるために必要な照射時間 t<sub>d</sub> は次のように与えられる。

$$t_d = -\tau \ln(1 - P_{th}/P) \quad (P > P_{th}) \quad (4)$$

t<sub>d</sub> と -ln(1 - P<sub>th</sub>/P) の関係を図 11 に示した。77 K のデータは(4)で与えられる関係をみたし“光励起中間状態”の存在を示唆している。その寿命τは約2秒と見積られる。300 K のデータは(4)よりも大きい傾きをもつ。この不一致は光照射時の昇温により引き起こされたものと考えられる。

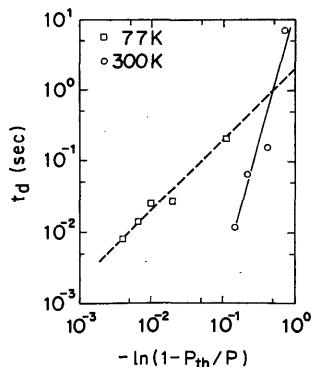


図 11 t<sub>d</sub> と -ln(1 - P<sub>th</sub>/P) の Log-Log プロット(本文参照)<sup>4)</sup>

### 5. あとがき

本稿ではAgIのモルデナイトチャンネルへの導入とそれに伴う感光性の変化について報告した。ゼオライトチャンネルによる構造制御を用いた物性研究は他の幾つかの物質についてもすすめられている。代表的なものとしてはSeの導入による孤立原子鎖の物性解明<sup>8)</sup>やHeの導入による極低温物性の空間次元依存性の解明<sup>9)</sup>などがある。このほかにも低次元導体の実現や磁性イオン結晶における磁気相互作用の制御などさまざまなテーマが考えられる。とくに1mm<sup>3</sup>程度のゼオライト単結晶が作られるようになりその構造を壊さずに他の物質を導入できればこの方面の研究は飛躍的に進展するものと思う。

### 文 献

- 1) 科学, **52**, No.10, 特集:新しい分子と物質の設計, 岩波書店, 1982.  
化学総説, No.40, 分子集合体-その組織化と機能-, 学会出版センター, 1983.  
分子集合体の組織化についての最近の動向については井口洋夫, 日本物理学会誌, **42**, 228(1987).
- 2) T. Hirono and T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, **55**, 781 (1984).  
T. Hirono, M. Fukuma, and T. Yamada, *ibid.*, **57**, 2267 (1984).  
T. Hirono, Y. Yamada, and T. Nishi, *ibid.*, **59**, 948 (1986).
- 3) T. Hirono, A. Kawana, and T. Yamada, Preprints of Poster Papers, 1A-1, p. 351, 7th International Zeolite Conference, Tokyo, Japan (1986).
- 4) T. Hirono, A. Kawana, and T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, **62**, 1984 (1987).
- 5) W. M. Meier, *Z. Kristallogr.*, **115**, 439 (1961).
- 6) A. A. Anikin and V. K. Malinovsky, *J. Non-Crystalline Solids*, **34**, 393 (1979).  
S. F. Chernov, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **59**, 141 (1985).
- 7) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **25**, 925 (1969).
- 8) 八尾 誠, 乾 雅祝, 片山芳則, 星野英興, 田村剛三郎, 遠藤裕久, 日本物理学会第42回年会講演予稿集, 第3分冊, 29 p-K-8, p.194(1987).
- 9) 出口博之, 森安嘉貴, 天谷喜一, 長谷田泰一郎, 日本物理学会1986年秋の分科会講演予稿集, 第3分冊, 28 a-QD-1, p.261(1986).  
石王香, 加藤英幸, 和田信雄, 伊藤太郎, 渡辺 昂, 日本物理学会第42回年会予行集, 第3分冊, 29 p-JE-1, p.249(1987).  
佐野和博, 土井一平, 養口友紀, *ibid.*, 29 p-JE-8, p.252(1987).