

# 固体NMRによる多孔質材料のナノ空間における分子の運動の解析

産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 林 繁信

## 1. はじめに

ゼオライト、メソ多孔体、層状物質などの多孔質材料は、サブナノメートルからナノメートルのサイズを持つナノ空間を内部に持っている。これらのナノ空間において、分子はバルクの時とは異なった挙動を示す。多孔質材料を吸着剤や触媒として利用するとき、このナノ空間における分子の挙動が重要となる。

固体NMRは原子・分子レベルにおける局所構造の解析に有力であるのみならず、ダイナミクスの解析においても他の方法では得られない情報を与えてくれる。本講演では、ゼオライトやメソ多孔体のナノ空間における分子の運動について調べた我々の研究について紹介する。

## 2. 水、ベンゼン／FSM-16

FSM-16は直径が約3 nmの一次元チャンネルを持つメソポーラスシリカである。 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルから、水酸基の濃度は  $3 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ 、表面積当たりにして  $3 \text{ nm}^{-2}$  であった。

バルクの水は  $0^\circ\text{C}$  で氷る。しかし、ナノ空間の水

は  $0^\circ\text{C}$  以下になっても氷らない。ナノ空間、すなわちポアサイズが小さいほど低温まで氷らない。 $^1\text{H}$  NMRでは、液体の水（運動している水）と氷とを容易に区別できる。図1に、FSM-16に吸着した水の液体部分のNMRシグナル強度を温度に対してプロットした<sup>1)</sup>。180 K付近でほぼ全部の水が氷った。図1に示した曲線を解析することにより、ポアサイズを見積もることができる。直径が2.94 nmと見積もられ、窒素吸着から求めた値2.7 nmとほぼ一致した。

ベンゼンを用いて同様の測定を行うと、150 K付近まで液体状態のベンゼンが観測された。すなわち、ベンゼンを用いるとポアサイズが見かけ上小さくなった。これは、メソ孔表面がベンゼンと強い相互作用をして厚い不凍層を形成するためと考えられる。よって、FSM-16の内表面は疎水的と考えられる。

## 3. *p*-ニトロアニリン

*p*-ニトロアニリン (pNA) は、アミノ基 ( $\text{NH}_2$ ) とニトロ基 ( $\text{NO}_2$ ) を有する色素分子である。バルク結晶では、分子間水素結合を形成し、分子運動が抑制されている。ゼオライトなどの規則的な細孔に *p*-ニトロアニリンを導入すると、一次元状に配列して二次の非線形光学特性を示すことが知られている。

固体NMRを用いてZSM-5、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、FSM-16内の *p*-ニトロアニリンの挙動を調べた。

### 3-1. ZSM-5

ベンゼン環のHを重水素化した *p*-ニトロアニリン (pNA-*d*) を含んだZSM-5の $^2\text{H}$  NMRスペクトルを図2に示した<sup>2)</sup>。含有量は単位格子あたり4分子である。線形の温度変化からpNA-*d*分子が $C_2$ 軸まわりで $180^\circ$ 反転運動していることが示された。図2には $C_2$ 軸まわりで $180^\circ$ 反転運動している場合の計算スペクトルも示した。このシミュレーション結果から、運動の速さが室温付近で約50 kHz、活性化エネルギーが57 kJ/molと求められた。

一方、単位格子あたり6分子と含有量が多くなると、 $180^\circ$ 反転運動が抑制された。ゲスト分子間の相互作用により、運動が抑制されたと考えられる。

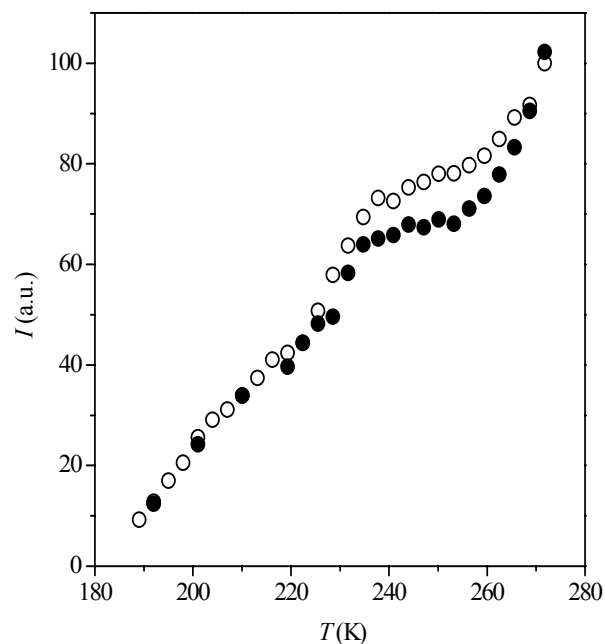


図1. FSM-16に飽和吸着した水の $^1\text{H}$  NMRシグナル強度の温度依存性。液体部分のみを観測。○：降温過程、●：昇温過程。

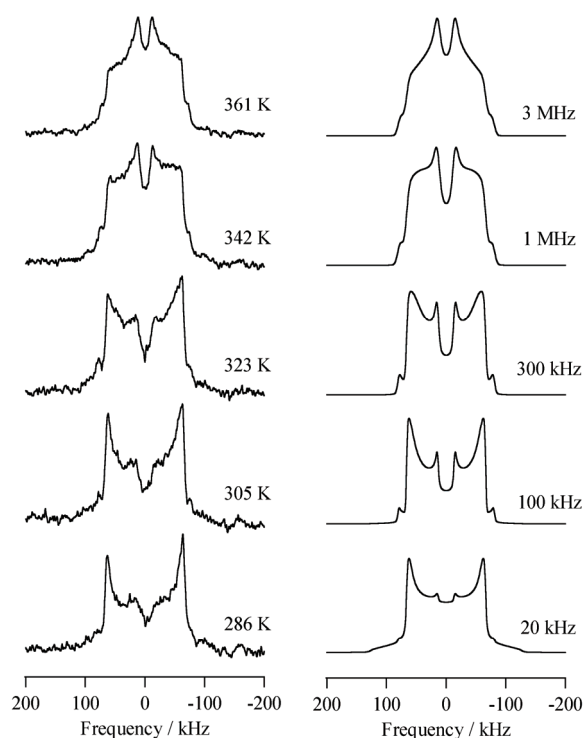


図2. ZSM-5/*p*-ニトロアニリン-*d*<sub>4</sub> (単位格子当たり4分子) の<sup>2</sup>H NMR スペクトル。(左) 実測 (61.42 MHz)、(右) 計算。

以上はカチオンをほとんど含まない高シリカの ZSM-5 についてであったが、カチオンがあると pNA-*d* 分子の運動はその影響を受ける<sup>3)</sup>。カチオンがあると吸湿性を示すようになる。単位格子あたり4分子の pNA-*d* 分子がある場合、脱水状態では細孔内の pNA-*d* は 180°反転運動を行っており、カチオンの影響はなかった。一方、水和状態では pNA-*d* の運動が抑制された。カチオンに水が配位してバルキーになったことで pNA-*d* が反転できなくなったと考えられる。図3に、以上の結果をまとめたモデル図を示した。

### 3-2. AlPO<sub>4</sub>-5

AlPO<sub>4</sub>-5 は、直径 0.73 nm の一次元チャンネルを持っている。このチャンネルサイズは、ZSM-5 より少し大きい。また、骨格は中性であり、骨格外にイオンを持たない。この一次元チャンネルに pNA-*d* を導入し、固体NMRを用いてその挙動を調べた<sup>4)</sup>。

<sup>31</sup>P MAS NMR は、pNA-*d* が一次元チャンネル内に不均一に分散していることを示した。<sup>27</sup>Al MAS NMR は、pNA-*d* が水分子のように強く Al に配位していないことを示した。<sup>13</sup>C MAS NMR は、pNA-*d* の導入量が増えると分子間で水素結合ができること

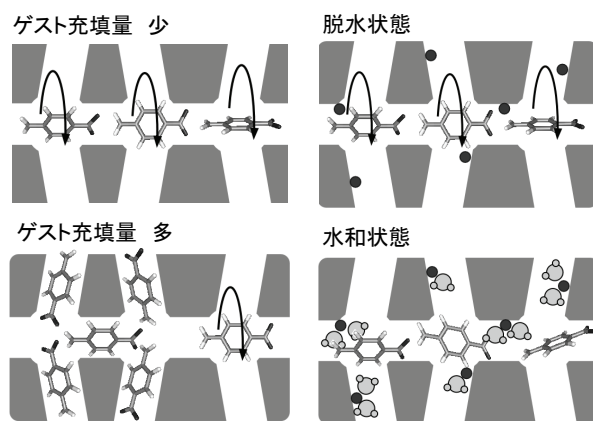


図3. ZSM-5 細孔内の pNA 分子の運動。(左) 高シリカ ZSM-5、(右) Na 型 ZSM-5。●は Na イオンを表す。

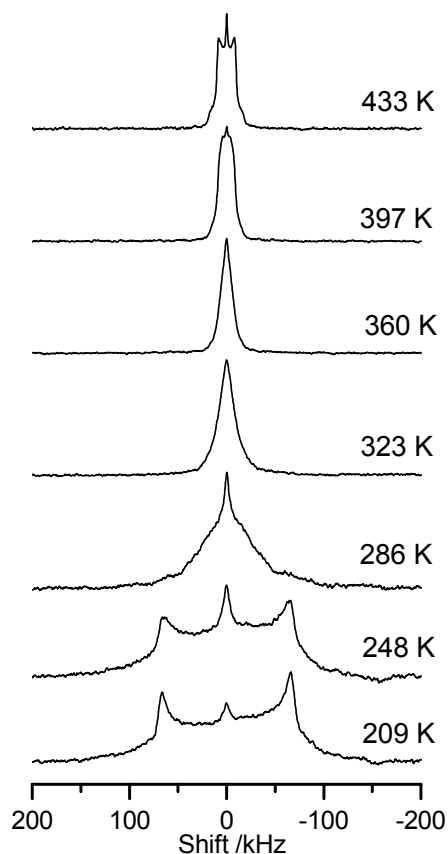


図4. AlPO<sub>4</sub>-5/pNA-*d* の<sup>2</sup>H NMR スペクトル。  
導入量：10.1 mass%。

を示した。

<sup>2</sup>H NMR スペクトルは、図4に示すように複雑な線形変化を示した。この線形の変化は、図5 Aに示すような位置に分子があると考えたと説明ができた。図5 Aでは、pNA-*d* 分子の軸がチャンネル軸に対して傾き、かつ、分子面がチャンネルの内壁に対して垂直

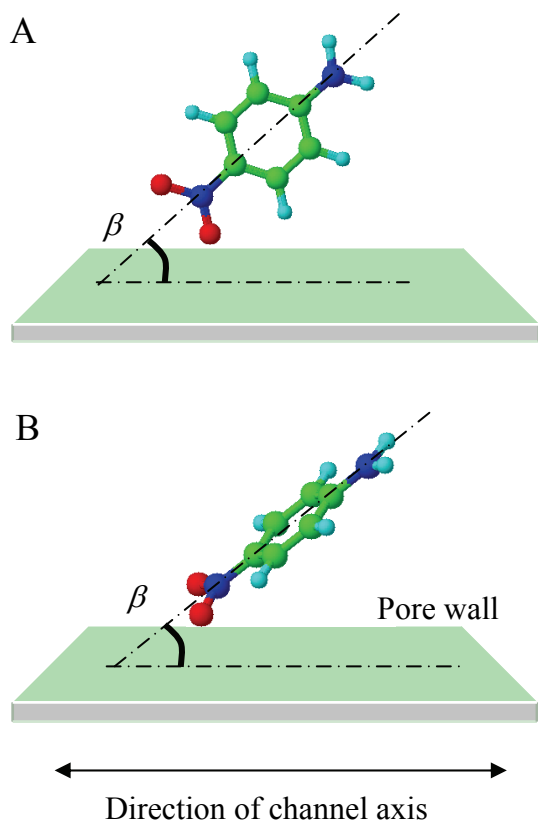


図5. AlPO<sub>4</sub>-5 の細孔壁に対する *p*-ニトロアニリン分子の配向。細孔壁は平面で近似的に表している。(A) 分子面が細孔壁に対して垂直。(B) 分子面がチャンネル軸に対して傾いている。

であるような位置にある。チャンネルは軸方向に6回対称であり、1つの吸着点につき分子は2つの向きをとる。トータルとして12サイト、もしくは12の向きの間をとび移ることになる。

AlPO<sub>4</sub>-5 は ZSM-5 より細孔径が大きいため、分子が傾くことができる。しかし、分子軸が反転だけのスペースはない。AlPO<sub>4</sub>-5 の Al に H<sub>2</sub>O が強く吸着することが知られており、Al が吸着点になっていると考えられる。図5 Bではなく図5 Aのように配向するのは、pNA のニトロ基の片方の酸素原子が Al に吸着するためと考えられる。

pNA-*d* の導入量を 10.1 mass% から 5.0 mass% に減らすと運動が少し速くなった。10.1 mass% の試料ではゲスト分子間の相互作用が働いて分子の運動を抑制したと考えられる。

### 3-3. メソ多孔体 FSM-16

FSM-16 は約 3 nm の直径を持つ一次元チャンネル

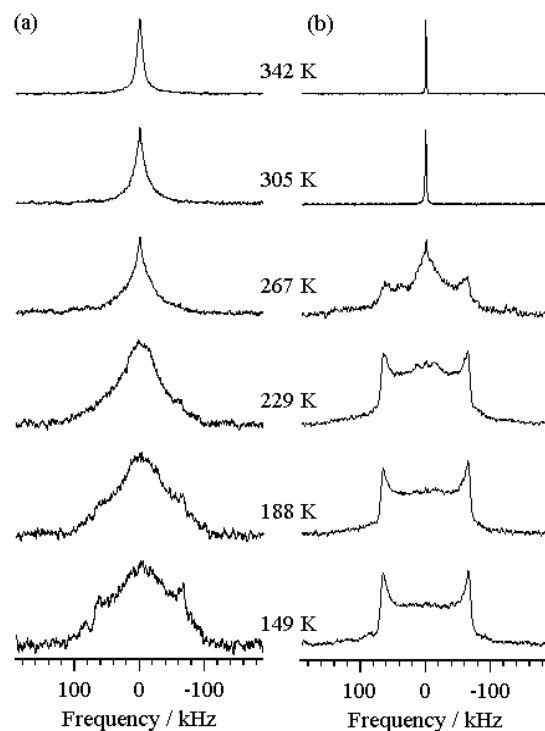


図6. FSM-16/pNA-*d* の <sup>2</sup>H NMR スペクトル。  
導入量：(a) 10 mass%、(b) 30 mass%。

を持っている。pNA 分子に比べ、十分大きなスペースである。空孔率から見積もると、全質量の最大 28 mass% まで pNA を細孔に導入することができる。

図6 (a)に、pNA-*d* の導入量が 10 mass% の場合の <sup>2</sup>H NMR スペクトルを示した<sup>5)</sup>。10 mass% はすべての pNA 分子が細孔内壁面に吸着できる量である。低温領域では Pake doublet が不明瞭であり、分子が揺動運動をしている。その活性化エネルギーは <sup>2</sup>H のスピン-格子緩和時間  $T_1$  の測定から 20 kJ/mol と見積もられた。温度の上昇とともに先鋭なシグナルへと変化しており、pNA 分子の等方的な速い運動が起きている。

図6 (b)には、pNA-*d* の導入量を 30 mass% とした試料の <sup>2</sup>H NMR スペクトルを示した<sup>5,6)</sup>。149 K においてベンゼン環が固定されていることを示す Pake doublet パターンが明瞭に見られた。また、229 K においては 28 kHz の狭い分裂幅をもつシグナルが観測された。pNA-*d* 分子が C<sub>2</sub> 軸回りで 100 kHz 程度の速さで 180° 反転運動をしていると考えられる。温度の上昇とともに doublet は消失し、中央にシャープな線形をもつ成分が出現した。10 mass% の場合と比

較して線幅は細く、pNA-*d* 分子はより等方的な運動をより速くしていると考えられる。

さらに、細孔壁の有機修飾が pNA 分子の挙動に与える影響についても調べた<sup>5,6)</sup>。シリル化剤 (trimethylethoxysilane 等) を用いて細孔内表面を有機修飾し、pNA-*d* を 10 mass% 導入した。これらの有機修飾 FSM-16 における pNA-*d* の挙動は、FSM-16/pNA-*d* (30 mass%) の結果と類似していた。細孔表面の有機修飾により、FSM-16 の内表面と直接的な相互作用ができなくなったためと解釈できる。

#### 4. アセトニトリル/AlPO<sub>4</sub>-5

アセトニトリル CH<sub>3</sub>CN は塩基性の分子であり、多孔質材料の酸性質を調べるプローブ分子としてよく用いられている。AlPO<sub>4</sub>-5 の一次元チャンネル内のアセトニトリル-*d*<sub>3</sub> の <sup>2</sup>H NMR スペクトルを図 7 に示した<sup>7)</sup>。スペクトルの温度依存性は、一次元チャンネルの壁面内側で 6 つのサイトに吸着している分子と中央部分の空間で等方回転運動をしている分子がお互いに交換している運動モデル (図 8) によりシミュレーションすることができた。この運動の活性化エネルギーは 20.5 kJ/mol と見積られた。Al がアセトニトリル分子に対し、吸着点になっていると考えられる。

#### 5. おわりに

固体 NMR では、単にスペクトルを測定することとどまらず、種々の緩和時間を測定することにより、速い運動から遅い運動まで広い範囲の運動のモードや速度を決定することが可能である。これらの情報は他の方法では得られないものである。固体 NMR が材料の構造解析のみならず、ダイナミクスの解析にも利用されて、材料の機能の解明につながることを期待している。

#### 文 献

- 1) X. Xie, M. Satozawa, K. Kunimori, S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **39**, 25 (2000).
- 2) Y. Komori, S. Hayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3777 (2003).
- 3) Y. Komori, S. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 673 (2004).
- 4) Y. Komori, S. Hayashi, *J. Phys. Chem.*, **110**, 90 (2006).
- 5) Y. Komori, S. Hayashi, *Micropor. Mesopor.*

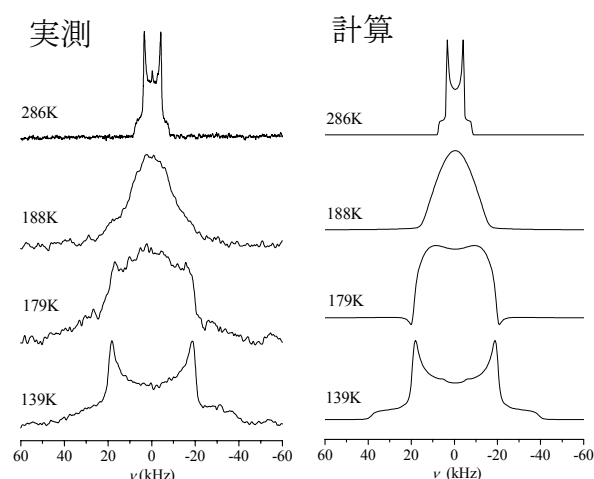


図 7. AlPO<sub>4</sub>-5/アセトニトリル-*d*<sub>3</sub> の <sup>2</sup>H NMR スペクトル (61.42 MHz)。

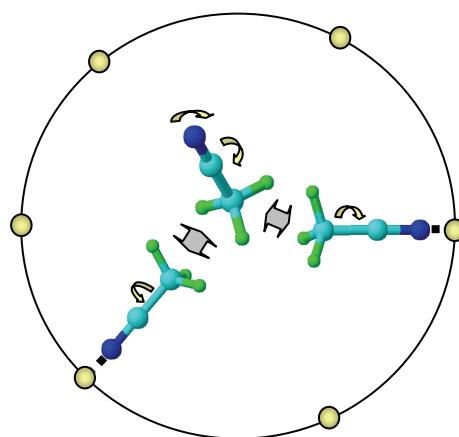


図 8. AlPO<sub>4</sub>-5 の一次元チャンネル内でのアセトニトリル分子の運動モデル。

*Mater.*, **68**, 111 (2004).

- 6) Y. Komori, S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **91**, 92 (2006).

- 7) S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **66**, 253 (2003).

林 繁信 FAX: 029-861-4515

E-mail: hayashi.s@aist.go.jp

はやししげのぶ

# ゼオライト細孔内クラスターの合成, 構造, 触媒特性

(島根大総理工) 岡本 康昭

## 1. 緒言

高活性, 高選択性, 長寿命触媒の調製は, 触媒化学の重要な課題である. そのためには, 触媒活性サイトの構造と触媒特性の関係に関する知見が不可欠であり, 均質な, 構造既知の高分散クラスターの調製は, 一つの方向である. 結晶構造に由来する均質な, 分子サイズの細孔をもつゼオライトは, このようなナノクラスター調製のための担体あるいは容器として有望である. また, 同様な考えの下に, バルクの物質には見られない新規な電子的, 磁氣的, 光学的性質を示す量子ドット, 量子細線の合成容器(配列空間)としてもゼオライトは有望視されている<sup>1</sup>. それらナノクラスターのサイズ, 構造, 物理的機能, 化学的機能を制御するためには, それらの前駆体, 中間体, 調製されたクラスターとゼオライトとの相互作用すなわちホスト-ゲスト相互作用をそれぞれについて明らかにする必要がある. 例えば, FAU 構造のゼオライト細孔に取り込まれる Se の量は, Al/Si 比の増加とともに増大し, Se クラスターの構造も環状 $Se_8$ ,  $Se_n$ 単鎖,  $Se_n$ 二重鎖構造へと変化することが知られている<sup>2</sup>.

本講演では, 主として,  $M(CO)_6$  ( $M = Cr, Mo, W$ )を前駆体とするゼオライト細孔内サブカルボニル, 硫化物, 酸化物, 窒化物クラスターの調製, 構造, 触媒特性について, 我々の研究グループの結果をまとめ<sup>3</sup>, ホスト-ゲスト相互作用の重要性についてふれたい.

## 2. $M(CO)_6$ の分解とホスト-ゲスト相互作用

アルカリ金属イオン交換 Y 型ゼオライト細孔にはスーパーケージ(SC)当たり2分子の  $Mo(CO)_6$  が吸着できる. 細孔内に吸着した  $Mo(CO)_6$  分子の熱分解挙動は, ゼオライトの Si/Al 比, カチオンに強く依存する.  $Mo(CO)_6$  の分解は二段階で起こり, 低温( $T_L$ )側で  $Mo(CO)_6$  は  $Mo(CO)_3$  に分解し, 高温( $T_H$ )側では  $Mo(CO)_3$  が Mo 金属へと分解する. 分解温度  $T_L$  および  $T_H$  は, Si/Al 比の異なるカチオン交換 Y 型, X 型ゼオライトを含め, ゼオライト格子酸素の O1s XPS 結合エネルギー $E_b$ によって整理される. これは, 分解中間体である  $Mo(CO)_3$  にゼオライト格子酸素  $O_Z$  が配位し,  $Mo(CO)_3(O_Z)_3$  が形成され, その安定性, 反応性が格子酸素の電子密度(配位力)によって支配されるためと考えられる<sup>4</sup>.  $Mo-O_Z$  結合の存在は, EXAFS を用いて確認された. また, ゲストである  $Mo(CO)_3$  種の Mo3d XPS スペクトルの  $E_b$  は, 格子酸素の O1s  $E_b$  の減少

とともに低下し,  $Mo(CO)_3$  の電子状態も格子酸素の影響を受けることが分かった. このことは,  $Mo(CO)_3(O_Z)_3$  の IR スペクトルによっても支持される. ゼオライト細孔内  $Cr(CO)_6$ ,  $W(CO)_6$  分子の熱分解挙動も  $Mo(CO)_6$  と同様である.

ゼオライト細孔内  $Cr(CO)_3(O_Z)_3$  は, ジエン例えばブタジエンの cis-2-ブテンへの選択的水素化反応に対して高活性を示す. その活性は, ゼオライトの格子酸素の塩基性の上昇(O1s  $E_b$  の低下)につれて低下する.  $O_Z-Cr(CO)_3$  結合が強くなりブタジエンの配位が抑えられるためと推定される. cis-2-ブテンへの選択性はカチオンのサイズにより大きな影響を受けることが分かった. ゼオライト細孔内への閉じ込め効果の一例である<sup>5</sup>.

## 3. モリブデン硫化物クラスター

$Mo(CO)_6/NaY$  を 673 K,  $H_2S/H_2$  気流中で硫化処理を行うことによりゼオライト細孔内に安定な Mo 硫化物クラスター( $MoS_2/NaY$ )を合成できる.  $MoS_2/NaY$  では, Mo 硫化物クラスターは  $Mo_2S_4$  の組成をもつ二量体であることが, XPS および EXAFS の解析から結論された<sup>6</sup>. クラスターがゼオライト細孔内に生成していることは, XRD, 細孔容積, HRTEM などの結果より明らかとなった. Al/Si 比が 0.27 以上でのみ二量体が生成する. その Mo-Mo 結合距離はゼオライトの組成に依存し, Al/Si 比が上昇するに従い増大する<sup>7</sup>. しかし, Al/Si 比が 0.2 以下では, 二量体はもはや生成せず, 数原子の Mo からなる  $MoS_2$  構造をもつクラスターが生じる. チオフェンの水素化脱硫反応に対する Mo 当たりの活性は, Mo-Mo 原子間距離が長くなるにつれ減少した.

ゼオライト細孔内  $W(CO)_6$  から調製した W 硫化物も NaY 細孔内では, W の担持量によらず二量体であるが, NaX ゼオライトでは, W 担持量の少ない領域 (< 0.3 W/SC)で単量体が生成し, 脱硫活性を全く示さない. 以上のことは,  $Mo(W)$ 硫化物クラスターの構造, 触媒特性が, Si/Al 比に強く依存し, 金属硫化物クラスター-ゼオライト間のホスト-ゲスト相互作用が重要であることを示している.

$Mo(IV)_2S_4$  クラスター構造は, 673 K での  $H_2$  処理,  $H_2S/H_2$  処理に伴い,  $Mo(III)_4S_6$  クラスター構造間で可逆的に変化することが EXAFS, XPS の結果より結論される<sup>7</sup>. しかし, EXAFS 測定より, 623 K でのチオフェンの水素化脱硫反応は,  $Mo_2S_4$  クラスター構造で進行していると考えられる.



MoS<sub>2</sub>/NaY に Co(CO)<sub>3</sub>NO を吸着後、再硫化処理することにより熱的に安定な cubane 型 Co<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>6</sub> クラスターが生成することを、XPS および EXAFS の結果に基づき結論した<sup>8</sup>。NO 分子は、Co と Mo が等量存在するにもかかわらず Co にのみ吸着することが分かった。これは、担持 Co-MoS<sub>2</sub> 水素化脱硫触媒で MoS<sub>2</sub> エッジ上の NO 吸着サイトが、Co 添加により、Co サイトに置き換わってしまう現象とよく似ている。Co<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>6</sub> クラスターは、Co カルボニルあるいは硫化物と Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> クラスターとの反応で生成し、ゼオライトの組成には依存しない。Co<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>6</sub> クラスターは、チオフェンの水素化脱硫反応に対して、Co, Mo 硫化物間に複合効果を示した。Tatsumi らは、[Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> および [Mo<sub>3</sub>NiS<sub>4</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup> を用いたイオン交換法により、ゼオライト細孔内に Mo および Ni-Mo 硫化物クラスターを合成し、それらが高い脱硫活性を示すことを報告している<sup>9</sup>。

Mo(CO)<sub>6</sub>/NaY を NH<sub>3</sub> で処理をすることにより、Mo 窒化物クラスターの合成ができることがわかった。EXAFS による解析の結果、Mo 二原子からなる Mo<sub>2</sub>N クラスターの生成を結論した<sup>10</sup>。また、この構造は、XRD の解析結果からも支持された。水素化脱硫反応に用いると、一原子の硫黄を取り込んだクラスターとなり、安定な脱硫活性を示すことが示唆された。

#### 4. モリブデン酸化物クラスター

ゼオライト細孔内 Mo(CO)<sub>6</sub> を穏やかな条件下で酸素酸化することにより Mo 酸化物クラスターが生成した。NaY では、Mo の担持量が 2Mo/SC 以下の領域では担持量に関係なく、歪んだ八面体構造をもつ酸化物二量体が生成することを EXAFS の結果より結論した((MoO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/NaY)。これらの Mo 酸化物クラスターがゼオライト細孔内に取り込まれていることは、XRD および HRTEM により確認された。エタノールの酸化的脱水素反応に対する活性が、担持量と比例関係にあることと一致する。(MoO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/NaY を 673 K で酸素処理、あるいは加熱排気すると二量体は単核種に変化する。上記反応に対する Mo 当たりの活性も低下する。

一方、完全に脱アルミした Y 型ゼオライト(Si/Al = 630)では、数個の Mo 原子からなる MoO<sub>3</sub> クラスターが生成した。脱アルミにより、Mo(CO)<sub>3</sub> とゼオライト格子間の相互作用が弱くなり、Mo(CO)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> の細孔内での運動性も高いためと推定される。MoO<sub>3</sub>/Y(630) はエタノールの酸化反応に対し、(MoO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/NaY の十数倍高い活性を示した。

Mo 塩を用いる含浸法では、主としてゼオライトと強く結合した四面体構造の Mo 酸化物種が生成し、さらにゼオライト構造の一部破壊を伴う。Mo(CO)<sub>6</sub> を用いる調製法はゼオライト構造の破壊を伴わないだけでなく、ゼオライトの Si/Al 比、

処理条件を変えることにより、Mo 酸化物クラスターの構造を制御できる利点がある。

(MoO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/NaY を H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> で処理すると、Mo(CO)<sub>6</sub>/NaY を直接硫化処理をしたときと同様、ゼオライト細孔内 Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> クラスターが生成した。途中、MoS<sub>3</sub> 構造を経由する。硫化処理中 Mo の移動などを伴わず、(MoO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ダイマー構造が保たれていると推定される。

#### 5. おわりに

ゼオライト細孔内に構築されたナノクラスターは、触媒のみならず高機能材料としても期待されている。ナノクラスターのサイズ、構造制御はゼオライトとの相互作用の制御が重要である。ゼオライトの組成、カチオン、細孔構造を選ぶことにより、触媒活性種を含め種々のナノ構造体を構築できる可能性がある。さらに、メソ多孔体の最近の進展は、その可能性を大きく広げつつある。ゼオライトおよびメソ多孔体材料の科学・工学の更なる展開を期待したい。

#### 6. 参考文献

1. 寺崎治, 固体物理, 27 (1992) 601. G.D.Stucky, J.E.MacDougall, *Science*, 247 (1990) 669.
2. Y.Nozone, T.Kodaira, O.Terasaki, K.Yamazaki, T.Goto, D.Watanabe, J.M.Thomas, *J. Phys. Condens. Matter.*, 2 (1990) 5209.
3. T.Kadono, T.Kubota, Y.Okamoto, in "Frontiers in Catalysis Research", Nova Sci. Publ., (2006) 23. Y.Okamoto, T.Kubota, *Catal. Surveys Jpn.*, 5 (2001) 3.
4. Y.Okamoto, T.Imanaka, K.Asakura, Y.Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 3700.
5. Y.Okamoto, H.Onimatsu, M.Hori, Y.Inui, T.Imanaka, *Catal. Lett.*, 12 (1992) 239.
6. Y.Okamoto, H.Katsuyama, K.Yoshida, Y.Nakai, M.Matsuo, Y.Sakamoto, J.Yu, O.Terasaki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 4647.
7. T.Kadono, H.Chatani, T.Kubota, Y.Okamoto, *Microp. Mesopor. Mater.*, 101 (2007) 191.
8. Y.Okamoto, H.Okamoto, T.Kubota, H.Kobayashi, O.Terasaki, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 7160.
9. e.g., M.Taniguchi, D.Imamura, H.Ishige, Y.Ishii, T.Murata, M.Hidai, T.Tatsumi, *J. Catal.*, 187 (1999) 139.
10. T.Kadono, T.Kubota, Y.Okamoto, *Catal. Today*, 87 (2003) 107.
11. Y.Okamoto, N.Oshima, Y.Kobayashi, O.Terasaki, T.Kodaira, T.Kubota, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 2852.

\*岡本康昭 Fax: 0852-32-6466, E-mail: [yokamoto@riko.shimane-u.ac.jp](mailto:yokamoto@riko.shimane-u.ac.jp), おかもとやすあき