

《解説》

ゼオライトを利用したホスト-ゲスト複合物質の作成とその新奇特性

小平 哲也

産業技術融合領域研究所

従来の触媒、吸着剤等としての利用法の他に、ゼオライトが種々の興味深い物理現象を示す新複合物質のホストとして注目を浴びている。LTA中のKクラスターの強磁性や、AFI中のパラニトロアニリンによる第二高調波発生等がその代表例であろう。これらの興味深い新たな特性を紹介しながら、ゼオライトの新しい利用法、即ち、新規の複合材料の開拓の魅力と今後の可能性を示す。

1. はじめに

ゼオライトの最も良く知られた利用法は触媒、吸着材等ではなかろうか。これらにおいて重要なことの一つは、ゼオライトが巨大な表面積を有し、多数の酸点や吸着サイトが存在することである。もちろん、分子ふるいといった利用法も良く知られるが、この場合ではゼオライトの有効細孔〔窓〕径が分子のサイズ程度であることが重要である。いずれの場合においても、これらの利用法においてはゼオライトが多孔質「結晶」であるということはあまり重要な位置を占めていない。ナノメーターサイズの空洞〔ケージ〕や細孔〔チャンネル〕が配列しているという、ゼオライトの特徴はそれほど重要ではない。

さて、物質科学の一つの分野では物質を小さくし、低次元化（三次元〔固体〕→二次元〔超薄膜〕→一次元〔量子細線〕→ゼロ次元〔クラスター〕）していった場合に元の三次元固体とどの様な差違があり、その特徴ある新たな特性がどの様に应用できるのか、ということに興味を持たれ、盛んに研究されている¹⁾。このような低次元物質を作成する方法は多数知られている。二次元物質の作成における究極の方法としては、走査トンネル顕微鏡 (STM) 等を用い、原子を一個一個操作して固体表面に希望通りに並べる手法が挙げられる。これはまさしく人為的方法であり、物質設計はかなり研究者の希望通りに行えることが期待される。ところがこの様な方法では希望する構造の物質を作成するには膨大な時間と手間を必要とする。また限られた環境下(真空等)においてのみ存在することが予想される。これに対し、自己組織化の手法を用いれば、人為的な方法と比べて物質設計

の自由度が制限されるが、試料作成の手間は大幅に減り、特定の形状・サイズのを容易に大量に得られる可能性がある。

ゼオライトはナノメーターサイズのケージやチャンネルを有する「結晶」である。よって、厳密な意味では多少異なるであろうが、上記に示した自己組織化を行う上での鋳型として最適である。例えば、ケージ型のゼオライトを用いた場合、各ケージにゲスト物質を導入できれば、特定サイズのクラスターを高密度かつ大量に作成できるだろう。

図1(a)にLTAの α ケージにクラスターが、(b)にAFIのチャンネルに量子細線が存在する様子を模式的に示した。(a)の場合では、クラスターは単純立方構造で配列し、(b)の場合では量子細線は互いに平行に配列している。LTAでは八員環を通じてクラスターの間へ何らかの相互作用が生じることが期待される。一方、AFIでは細孔同士をつなぐサブチャンネル等を有さないため、量子細線は互いに孤立しており、相互作用は期待しにくい。このように、ゼオライトの種類とゲスト物質の組み合わせにより、ゲスト物質のサイズ、形状、配列の仕方、相互作用の有無等を制御できると予想される。なお、クラスターが配列し、互いに相互作用している系は「クラスター結晶」と呼ばれている²⁾。これと同様もしくは似た系として fullerene結晶等が存在する。C₆₀結晶にカリウムをドーブした系が超伝導を示すこと³⁾は有名であり、これはC₆₀クラスター一個からは到底予想できない現象である。この様にゼオライト中のクラスター結晶においてもクラスター間の相互作用を起源とする新奇特性が期待される。

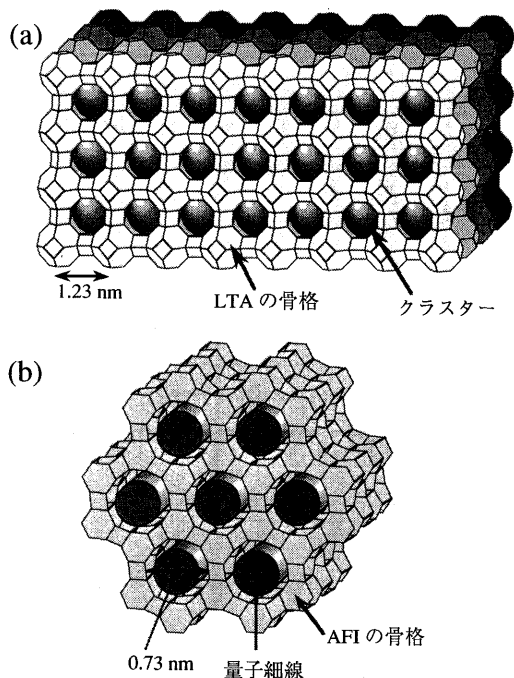


図1 (a): LTA上の配列したクラスター, 及び,
(b): AFI中の量子細線の模式図

クラスター等のゲスト物質をゼオライト中に導入した研究例は既にその化学的特性(触媒等)^{4, 5)}を中心にいくつか報告されている。ここでは物理的視点からの新しい特性の発見, その発見機構の解明と応用が興味の中心である。

では, 具体的にどのような特性がゼオライト中のクラスターや量子細線において発現するのであろうか。「クラスター結晶」の特性としてはアルカリ金属クラスターのそれが代表的である。これについて物理的厳密性は余り深く追求せず, ここではその物性の多様性を出来るだけ分かり易く紹介したい。なお, 物理的側面に立った詳しい議論は寺崎氏, 野末氏らによる解説^{6~11)}があるので, 興味のある方はそちらを参照願いたい。また, 量子細線や一次元配列した有機分子をチャンネル型ゼオライトを利用して作成する試みについても簡単に触れる。

2. ホスト-ゲスト複合物質系の実際

2.1 ホスト-ゲストの組み合わせ

新規材料の開拓においては, その特性を前もって予測することは一般に難しい。ゼオライトを用いた新規物質作成の場合でも同様である。ホストとしてゼオライトはその骨格構造だけでも, 約100種類も

ある。一方, ゲストとしてゼオライト中に導入する物質の選択肢も広い。これについては市川氏による総説⁴⁾に記されている。ここでは, 物理現象に着目した場合のホスト-ゲストの組み合わせにおける注意点をまずいくつか示す。

ホストとして当然ながらどのような物質系を作成したいのか, 例えばクラスターであればLTA等のケージ型を, 量子細線であればMOR等のチャンネル型を選択するのはその骨格の幾何学的構造から容易に想像できる。その他, 混晶, 欠陥, 不純物が無いことが望ましい。既に寺崎氏が指摘⁶⁾しているように, 例えばLTLやAFIのような孤立したチャンネルを有するゼオライトの場合, 双晶, 欠陥, 不純物等があれば, チャンネルが塞がれる可能性があり, 物質導入が妨げられてしまうことになる。これらのことに留意しながら実際に用いるゼオライトを品質も含めて選ぶ必要がある。

一方, 物性の主役となるゲストとなる物質に関しては, 元の固体や分子状態等における光, 磁性, 電気伝導等の特性の理解がなければ, どのような物質をゲストとして選び, どのような測定を行えば新規材料の特徴ある特性を引き出せるのか, といった指針は立てにくい。ゲスト物質導入の方法として最もポピュラーなのは気相導入法であろう。この他にもいくつかの方法が知られている^{4, 11)}が, それに関してはここでは割愛する。気相導入法では, 導入する物質を加熱し, 気相でゼオライトに吸着・導入する。このため, 蒸気圧の高いゲスト物質を選択しなければならず, その種類は限られてくるが, その導入量を制御しやすいメリットがある。

2.2 アルカリ金属クラスターの新奇特性

ゼオライト中にアルカリ金属クラスターを作成する試みは, 塩基性触媒の開発という化学的側面から始まった¹²⁾。アルカリ金属は別名单純金属と呼ばれるように, 最外殻s電子は伝導電子として殆ど自由に結晶内を運動し, 電子状態の理解の点では最も簡単な固体の一つと通常言われる。このような単純金属をクラスターのサイズまで小さくしたときに, 固体では殆ど「自由」に運動していた電子がその運動範囲の制限を受ける。その結果, 電子状態がどのような修正を受けるのか。また先の「クラスター結晶」という言葉に代表されるように, アルカリ金属クラスター間に相互作用が生じる場合, 元の単純金属とも孤立したクラスターとも異なった特性も期待できるのか。これらが物理的側面から見たアルカリ金属ク

ラスタに対する研究の興味である。

アルカリ金属をゼオライトに導入した時、どのようなクラスターができるのか。例えば、Si/Al比が2.4のNaタイプのFAU(Na-FAU(2.4)と略記)にNaを希薄に導入したときの室温における電子スピン共鳴[ESR]の実験から、 Na_4^{3+} というクラスターが β ケージ内に形成される^{12,13)}ことが分かっている。このことは、導入したNa原子の3s電子の波動関数は元々ゼオライトが有する Na^+ イオンにも広がり、結果としてかなり正に帯電したクラスターとなっていることを意味する。もちろん、ゼオライト骨格自身は負に帯電しているため、試料全体でみれば電気的中性は保たれている。FAUに限らず、LTAやSODのようなローシカ型のゼオライトにアルカリ金属を導入すると、ゼオライトが予め有するアルカリ陽イオンもクラスター生成に参加するためにクラスターは中性ではなく正に帯電したものとなる^{14,15)}。なお、これ以降特に断らない限り電子と記述した場合はゲストのアルカリ金属原子の最外殻のs電子(Na原子では3s電子)のことを指すこととする。

ここでアルカリ金属導入量の制御の重要性について触れる。アルカリ金属では、その基本的電子状態の理解においてアルカリイオンの位置はそれほど重要ではない。そのため、図2(a)に示した様に、例えばクラスターの場合では、構成する個々の陽イオンの位置を正確に決めて電子状態の議論を行わなくとも、一様な正電荷ポテンシャル中に電子が存在するモデル¹⁶⁾への置き換えができることが知られている。よって、クラスターの場合では図2(a)の右側に示したような球形のポテンシャル中に電子が存在するモデルを採用することが多い¹⁷⁾。図2(b)に示したように球形井戸型のポテンシャルを考えた場合にはエネルギーの低い方から1s, 1p, 1dといった準位が存在する。カッコ内の数字は各軌道を占めうる最大電子数を表す。通常原子における電子軌道からすればこのような量子数で表される電子準位は奇異に感じられるが、これはポテンシャルの形状が原子の場合と異なるからである。これらの軌道に順に電子を下から詰めて行くことができれば、原子の周期律表で言うところのH, He, Li, B, …, と原子の種類を変えて行くことに対応する。ちなみに先の Na_4^{3+} クラスターでは電子一個がクラスターの1s軌道に存在することになる。原子を単位とした固体物質が原子の種類を変えると多様な物性を示すよう

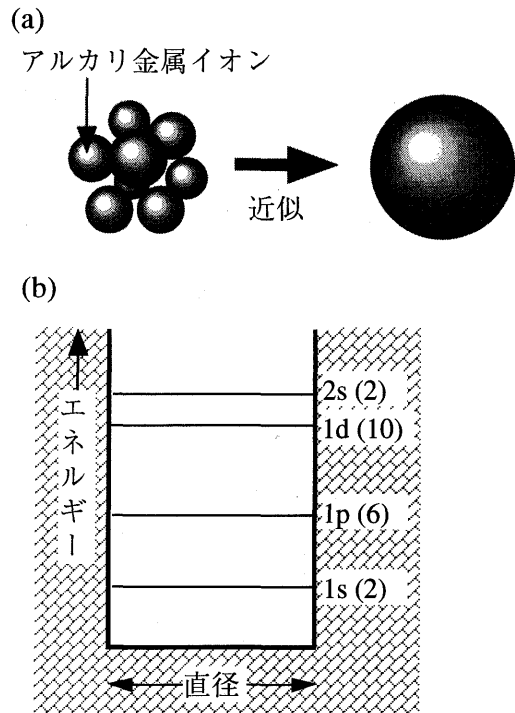


図2 (a): クラスター中の電子に対するポテンシャルの近似の模式図, (b): 球形井戸型のポテンシャル中の電子準位

に、図1のようなクラスター結晶においてもクラスターに含まれる電子数を制御できれば、同じく多様な物性が出現するはずである。この様な期待に対する実際の特性を以下に示す。

2.2.1 LTA中のKクラスターの強磁性

Kタイプにイオン交換したSi/Al比が1のLTA[K-LTA(1)]にカリウム(K)を希薄に導入すると、 α ケージにクラスターが形成されることが赤外-可視の光吸収スペクトルから分かっている¹⁸⁾。その具体的な構造についてはまだ分かっていないが、FAU中のNaクラスターの場合と同様に導入したK原子の4s電子はLTAが予め有する複数の K^+ イオンに広がり、クラスターのサイズは α ケージの内径により決定されている。そこで、クラスター結晶としてのマクロな特性を調べる目的のために磁気測定^{19,20)}を行った。

図3は α ケージ当たり5.3個のK原子を導入した場合の1.7 Kにおける磁化曲線を示したものである。外部磁場20 Oeで磁化は飽和傾向を示している。通常良く知られている絶縁体や金属における常磁性状態ではこの様な低磁場では決して磁化は飽和しない。

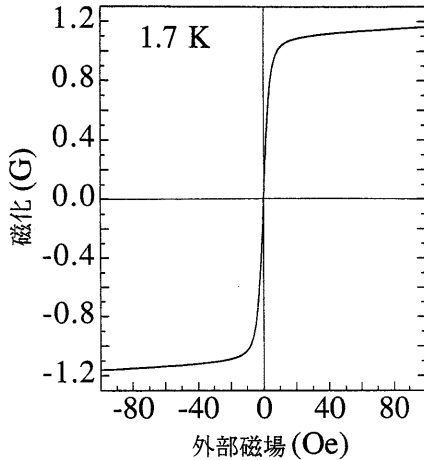


図3 α ケージあたり 5.3 個の K 原子を導入した K-LTA (1) の 1.7 K における磁化曲線

この結果はこの系が強磁性状態にあり、元の K 金属固体や孤立した K クラスタとは全く異なる新たな特性が見出されたことを示している。ゲストの K 原子導入量の系統的制御からこの系の強磁性出現機構については、図 2 (b) に示したクラスタの電子準位という 1p 軌道に存在する電子が重要な働きをしていると考えられ、この電子が K クラスタ間を遍歴 [移動] するモデルによりその定性的説明を行った。なお、最近行われた強磁場を用いた磁化過程の測定²¹⁾からはこれまでのモデルの修正が必要である結果が得られている。

2.2.2 その他のゼオライト中のアルカリ金属クラスタ

アルカリ金属とゼオライトの組み合わせの仕方により、多様な物性が見出されることが分かってきたが紙面の都合上、ここでそれらを全て解説することは難しい。そこで、LTA をホストとして用いた場合の結果を簡単に表 1 にまとめた。

光学的性質の欄に示した表面プラズモンというのは、孤立した微粒子中の多数の伝導電子が光の電場

により共鳴的に集団で振動させられている光励起状態のことである²⁸⁾。表面プラズモンの励起の有無はゼオライト中の Na クラスタではクラスタ間の相互作用、即ち隣接するクラスタ間の電子の移動のし易さの度合いが小さく、一方、Rb クラスタはその逆で隣接するクラスタ間を電子が比較的自由に移動できることにより、クラスタの孤立性が弱まった結果であると解釈²⁶⁾される。なお、クラスタ間の電子移動のし易さは、アルカリ金属のイオン化エネルギー、原子量の違いが反映されていると考えられている。

磁氣的性質においても隣接するクラスタ間の電子移動のしやすさが反映される。Na クラスタでは強磁性は観測されない^{28, 26)}。これは強磁性を引き起こすに十分なクラスタ間の電子移動がなかったためと考えられる。一方、K 及び Rb クラスタでは Na クラスタの場合の逆の理由で、強磁性が出現したと考えられる^{20, 26, 27)}。

Na クラスタにおいて観測された光化学反応についても簡単に触れる。Na クラスタについては Na 導入量を増すに伴い、その生成位置は β ケージから α ケージへと入れ替わる²²⁾。クラスタが β ケージのみに生成されている場合でも、その光吸収帯に共鳴した波長の光を照射することにより、強制的に α ケージに準安定な Na クラスタを作成することができる。その様子を図 4 の光吸収スペクトルに示した。実線は光照射前、破線は \downarrow で示した波長の単色光を照射下でのものである。D₁, D₂ バンドが β ケージ中の Na クラスタに由来し、C₁, C₂ バンドは α ケージに光生成された Na クラスタに由来する。このほか、光誘起 ESR 信号としてもこの α ケージ中の Na クラスタは観測される^{24, 25)}。

最後に FAU 中に種々のアルカリ金属クラスタを作成し、その特性を調べているが、K クラスタを K-FAU (1.1) に作成した場合、K 導入量を系統的に変化させても強磁性相を見出すことはできてい

表 1 LTA 中の Na, K, 及び Rb クラスタの光学的, 磁氣的性質

アルカリ金属クラスタの種類	Na ^{22~25)}	K ^{18~20)}	Rb ^{25, 26)}
クラスタの生成される場所	α ケージ, β ケージの両方. Na 導入量に依存する.	α ケージのみ.	α ケージのみ.
光学的性質	• 表面プラズモンの励起. • 熱的に可逆な光化学反応.	• 表面プラズモンの励起.	• 表面プラズモン励起は観測されない.
磁氣的性質	• 反磁性	• キュリー温度が最大で約 7K の強磁性体.	• キュリー温度が最大で約 2K の強磁性体.

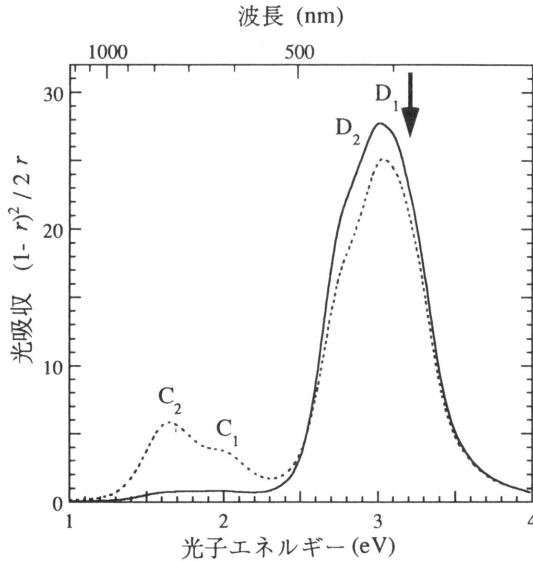


図4 光吸収スペクトルにみられる
光化学反応の様子

実線：照射前，破線：照射下

ない²⁹⁾。Kクラスターはスーパーケージに作成されるが、ケージをつなぐ窓径がLTAよりも大きく、Kクラスター間を電子が移動しやすいこと、及びクラスターがダイヤモンド構造で配列することが関係しているのかも知れない。

2.3 一次元細孔を有するゼオライト中のゲスト物質の特性

MOR, MFI (ZSM-5), AFI (AlPO₄-5)といった一次元チャンネルを有するゼオライトを用いることにより、有機分子等を一次元的に配列させたり、固体では三次元的につながった金属や共有結合を有する物質を一次元化できることが期待される。

パラニトロアニリン分子(PNA)をAFI単結晶に導入し、その二次の光学非線形性を研究した報告^{30,31)}は興味深い。図5(a)に示したようにPNA自身は反転対称性を有さず、永久双極子を持つために原理的には二次の光学非線形性を示しうる。二次の光学非線形とは、ある波長の光を物質に照射すると、元の半分の波長の光が射出される現象であり、第二高調波発生(SHG)とも呼ばれる。しかし、分子が結晶を組む場合には、図5(b)の模式図のように永久双極子をトータルとして打ち消すように配列するためにSHGは観測されない。そこでPNAの選択配向の目的にゼオライトの利用が試みられた。その結果、AFI中のPNAによるSHG光が観測されている。

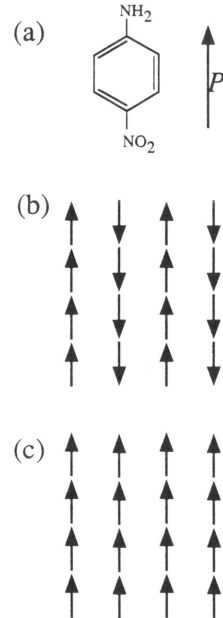


図5 (a): パラニトロアニリン分子の模式図と分極Pの方向, (b): SHGが観測されない分極の配列, 及び, (c): 観測される配列

我々のところにおいてもAFI単結晶を一次元物質作成の目的から利用している^{32,33)}。これまで、金属K、及びSe等の導入を行ってきたが、AFIはアルミノシリケートタイプのゼオライトとはホストとしての振る舞いの様相が異なることが分かってきた。

図6はSeをAFIに吸蔵したときの光学顕微鏡写真である。白黒写真のために多少分かりにくいですが、図中に示した方向に偏光がかけてあり、結晶のc軸と光の電場が平行の時にやや暗く(実際はオレンジ色)に、垂直のときにやや明るく(黄色)になっている。理由は割愛するが、このことはチャンネル内に比較

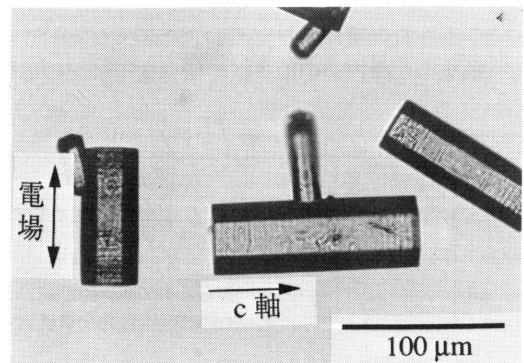


図6 Seを導入したAFIの偏光顕微鏡写真

的短いSe鎖が形成されていることを意味している⁸³⁾。Se鎖の形成はMOR中でも同様に実現できるため、これについては詳しく言及しない。ここで重要なことは、SeはAFIの細孔を飽和するまで導入されていないにも拘わらず、結晶は一樣に着色したことである。このことはSeは比較的一樣に分散してチャンネル内に存在することを意味する。MORでは、チャンネルの入口が存在する単結晶の両端から着色が生じ、熱処理時間を増すに伴い、それが結晶内に徐々に広がっていく⁹⁾。MORと異なり、AFIは細孔内に陽イオンを殆ど持たず、また、細孔内壁が六員環によってのみ形成されているために、Se原子(分子)拡散スピードが速く、結晶の中心付近も短時間で容易に着色したと想像される。

一方、K原子をAFIの細孔中に導入できた場合、互いに孤立した一次元金属の作成が期待されるが、その吸着機構はかなり特異で、結果として細孔の形状に従わないことが分かった³²⁾。AFI単結晶は図6に示したように六角柱状であるが、光学顕微鏡像からはその側面からの着色が観察された。この原因はまだ分かっていないが、チャンネルを有しても必ずしも細孔の両端からゲスト物質は導入されるのではないのは事実である。この様に、AFIはアルミノシリケート型のゼオライトとは異なり、ゲスト物質導入の段階で既にかかなり奇妙な振る舞いを示すホストである。

3. 今後の課題と可能性

ここまで、クラスターや量子細線の作成の試みと物性等に関し、それぞれケージ型とチャンネル型のゼオライトに導入した場合に分けて簡単な説明を行ってきた。実際のゲスト物質が本当にゼオライト骨格の形状に従うかどうかは、その物質が有する特性とゼオライトの有する特性の両者が関係することから、実験前にゲストのケージやチャンネル内の形態を完全に予測することは難しい。再度、ゼオライトの種類とその中に存在するゲスト物質の形態に関し、期待も込めて表2にまとめた。MFI等のクロスチャンネルを有するゼオライトを用いて量子細線間を架橋したり、またそれ自身がジャングルのようにネットワークを形成したりした物質が作成できれば、量子細線の特性を活かした、新たなマクロスコピックな現象の出現に夢が広がる。

ホスト-ゲスト系の作成法に目を向けて見ると、ゼオライト合成時に in-situ でゲスト物質を導入す

表2 ゼオライト骨格の形状から期待されるゲストの形態

LTA, FAU, SOD, RHO等	クラスター, 及びクラスター結晶
LTL, CAN, AFI, MOR等	量子細線
MFI, MEL等	量子細線, 及び相互作用を有する量子細線

る方法の開拓は興味深い。実際、CAN中にSeをこの方法で導入した例も報告されている⁸⁴⁾。今後も試料作成の新手法の開拓が期待される。

これまでのホスト-ゲスト系の研究の多くは粉末のゼオライトが用いられてきた。もちろん、基礎研究の範囲では粉末試料であってもそれほど問題はないのかもしれない。しかしながら、昨今の応用研究への結びつきの期待を考えると、巨大単結晶や膜といったゼオライト自身の形態制御に関する研究開発も大きなニーズとなるであろう。

4. 最後に

ゼオライトを用いたホスト-ゲストの新奇特性を始め、筆者の所感に基づいた今後の展開についても触れた。この様な新物質開拓と新奇特性の探索はゼオライト合成に始まり、ゲスト物質の導入、物性測定、構造決定、そして得られた物性の応用と広範な範囲に渡る研究領域であると認識される。それ故、ゼオライトを舞台として、化学、物理といった専門領域の垣根を超え、得意とする領域が異なる多くの研究者によってこの新しい物質科学が更に発展することを期待して止まない。

5. 謝 辞

筆者の関わる研究において、融合研クラスターサイエンスグループリーダーである竹尾陽敏氏、東北大学大学院理学研究科物理専攻の寺崎治先生、野末泰夫先生を始め、物質研の水上富士夫氏、清住嘉道氏ら多くの方々に研究上のサポート等を頂きました。これらの方々にこの場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 例えば、「物理学最前線 13」安藤常也著(共立出版), 固体物理, 1975年12月特集号.
- 2) V. N. Bogomolov, *Sov. Phys. Usp.*, **21**, 77 (1978).
- 3) A. Hebard, M. Rosseinsky, R. Haddon, D. Murphy, S. Glarum, T. Palstra, A. Ramirez and A. Kortan, *Nature*, **350**, 600 (1991).

- 4) 市川 勝, ゼオライト, **10**, 9 (1993).
- 5) 岡本康昭, ゼオライト, **10**, 195 (1993).
- 6) 寺崎 治, 固体物理, **27**, 601 (1992).
- 7) 野末泰夫, 固体物理, **28**, 239 (1993).
- 8) 野末泰夫, 小平哲也, 応用物理, **64**, 761 (1995).
- 9) 寺崎 治, 野末泰夫, 平賀賢二, まてりあ, **35**, 876 (1996).
- 10) 野末泰夫, 日本応用磁気学会誌, **17**, 863 (1993).
- 11) 寺崎 治, 日本金属学会会報, **30**, 251 (1991).
- 12) P. Kasai, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3322 (1965).
- 13) J. Rabo, C. Angell, P. Kasai and V. Schomaker, *Disk. Faraday Soc.*, **41**, 328 (1966).
- 14) R. Barrer and J. Cole, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1755 (1968).
- 15) Y. Nozue, Y. Ikemoto, T. Nakano, O. Terasaki, T. Kodaira and H. Takeo, *Mater. Res. Soc. Jpn. Trans.*, **20**, 458 (1996).
- 16) これはゼリウムモデルと呼ばれる。詳しくは物理学事典等を参照されたい。
- 17) W. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 611 (1993).
- 18) T. Kodaira, Y. Nozue, S. Ohwashi, T. Goto and O. Terasaki, *Phys. Rev.*, **B48**, 12245 (1993).
- 19) Y. Nozue, T. Kodaira and T. Goto, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3789 (1992).
- 20) Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, T. Goto and O. Terasaki, *Phys. Rev.*, **B48**, 12253 (1993).
- 21) 中野岳仁, 池本夕佳, 野末泰夫, 小平哲也, 寺崎 治, 日本物理学会概要集第2分冊 (1996年秋の分科会), p. 384.
- 22) T. Kodaira, Y. Nozue and T. Goto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **218**, 55 (1992).
- 23) T. Kodaira, Y. Nozue, S. Ohwashi, N. Togashi and O. Terasaki, *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 717 (1996).
- 24) T. Kodaira, Y. Nozue and H. Takeo, *Proc. Sci. Tech. Atom. Eng. Mater.*, p. 85, ed. by P. Jena, S. Khanna and B. Rao (World Scientific, 1996).
- 25) 小平哲也, 野末泰夫, 貝瀬正紘, 竹尾陽敏, 寺崎 治, 第10回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p. 186.
- 26) Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, N. Togashi, T. Moji and O. Terasaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 837 (1994).
- 27) Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, N. Togashi and O. Terasaki, *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 701 (1996).
- 28) 「超微粒子とは何か」, 川村 清著 (丸善).
- 29) Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, O. Terasaki and H. Takeo, *Mat. Sci. Engin. A*, **217/218**, 123 (1996).
- 30) S. Cox, T. Gier, and G. Stucky, *Chem. Mater.*, **2**, 609 (1990).
- 31) L. Werner, J. Caro, G. Finger and J. Kornatowski, *Zeolites*, **12**, 658 (1992).
- 32) Y. Ikemoto, T. Nakano, Y. Nozue, O. Terasaki, T. Kodaira, T. Yamamoto, Y. Kiyozumi and S. Qiu, *Mater. Res. Soc. Jpn. Trans.*, **20**, 474 (1996).
- 33) T. Kodaira, M. Ivanova, Y. Kiyozumi, H. Takeo, T. Yamamoto and V. Poborchii, *Mater. Res. Soc. Jpn. Trans.*, **20**, 470 (1996).
- 34) F. Marlow, K. Hoffmann, G. Lindner, I. Girnus, G. van de Goor, J. Kornatowski and J. Caro, *Micro-porous Mater.*, **6**, 43 (1996).

Preparation of host-guest materials by using zeolites and their novel properties

Tetsuya KODAIRA

Cluster Science Group, National Institute
for Advanced Interdisciplinary Research
1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

Recently, much attention has been paid to zeolites as the stage of new material design which leads to the appearance of novel properties. It is well known, for example, that ferromagnetism is observed in potassium clusters in LTA and that the second harmonic generation is observed in *p*-nitroaniline in AFI. Fascination with the new method and its possibility are introduced.

Key words: Host-guest material, Zeolite, Cluster, Electronic property.