

## ナノ細孔中酸素分子 1 次元アレイの構造解析 Structural Analysis of 1D Array of Oxygen Confined in Nanospace

松村 卓<sup>a</sup>、加納博文<sup>a</sup>、近藤 篤<sup>a</sup>、野口浩志<sup>a</sup>、金子克美<sup>a</sup>、大坂恵一<sup>b</sup>、加藤健一<sup>b</sup>、高田昌樹<sup>b</sup>  
Taku Matsumura<sup>a</sup>, Hirofumi Kanoh<sup>a</sup>, Atsushi Kondo<sup>a</sup>, Hiroshi Noguchi<sup>a</sup>, Katsumi Kaneko<sup>a</sup>,  
Keiichi Osaka<sup>b</sup>, Kenichi Kato<sup>b</sup>, Masaki Takata<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 千葉大学、<sup>b</sup> 高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Chiba Univ., <sup>b</sup>JASRI

分子オーダーの 1 次元細孔を有するリン酸アルミニウム APC に酸素分子を吸着させ、酸素分子 1 次元配列構造を形成し、その構造について大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を使って、20～300 K における X 線回折行い、1 次元構造の温度変化を検討した。得られた回折パターンは、分子シミュレーションから予測される酸素分子の 1 次元構造から得られる回折パターンとよく一致した。磁化率測定の結果では、30 K 以下で磁気緩和において以上が観察された。本測定における 30 K 以下の回折パターンはある種の変化を示したが、バルク酸素の影響も考えられるため、磁性の以上に対応するものかどうかは、わからなかった。少なくとも 60～160 K では酸素分子はシミュレーションで得られた 1 次元構造を形成することが明らかとなった。

A kind of aluminophosphate, APC, has one-dimensional nanopores with a diameter of ca. 0.35 nm. O<sub>2</sub> molecules are adsorbed in the nanopores and form one-dimensional array. The 1D molecular array of O<sub>2</sub> indicates magnetic anomaly below 30 K. In the present study, temperature dependence of the structure of the oxygen molecules aligned in one-dimensional nanopores was studied by X ray diffraction (XRD) in SPring-8 (BL02B2). The adsorbed structure of O<sub>2</sub> molecules was also obtained by GCMC simulation. The XRD pattern calculated from the O<sub>2</sub>-adsorbed APC showed a good agreement with that obtained by the experimental data. XRD measurement at different temperatures showed that the structure was maintained from 60 to 160 K, but at below 35 K different patterns were obtained, probably because of some influence of bulk solid.

### 背景と研究目的

リン酸アルミニウムの 1 種である APC はナノ細孔性物質であり、酸素分子と同程度の大きさのシリンダー状細孔しか持たないために、この細孔内で酸素分子の完全 1 次元アレイを実現できることが最近わかってきた。こ

のような単純分子の完全 1 次元分子配列はこれまでに実現された例は少なく、全く新たな分子集合体を提供する。さらに気体酸素は単体で唯一の磁性を有する分子であり、その磁性は分子集合体の変化を敏感に反映するので、酸素の磁性を理解することで、分子集合

状態を推定できる。このように APC に吸着した酸素は 1 次元磁性体となりうる。最近我々が得た磁化率の温度依存性の実験結果で示されるように 30 K 以下で磁化率の異常が観測される。すなわち、Cooling と Heating における磁化率の温度依存性が全く異なり、温度変化に対して極めて長い緩和時間を示すことがわかっている。また、共同研究者による NMR の実験結果と合わせ考察したところ、30K 以下の低温において酸素分子 1 次元が結晶化するのでないかという新しい現象の可能性を見出した。これらの挙動は APC より 0.3 nm 程度大きい細孔をもつ  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  中では全く異なることもわかってきた。これは酸素分子が  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  細孔中で分子対を形成するためと考えられる。グランドカノニカルモンテカルロシミュレーションによって得られた、APC の細孔内に吸着した酸素分子の構造を Fig. 1 に示す。酸素分子 APC ナノ細孔の壁に沿って、ジグザク構造をしていることがわかる。著者らは、これまでに 90K とそれほど低温でなくても、酸素分子が APC のナノ細孔内で特定の吸着部位に留まり、配列するという結果を得た。実験上の制約からクライオスタットによる更なる低温における実験は行えなかったため、その配列構造の温度依存性は把握できなかった。そこで本研究課題においては、液体ヘリウム噴きつけ装置による

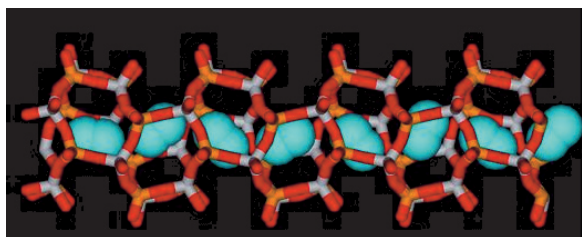


Fig. 1 1D structure of oxygen molecules confined in nanospace of APC, which is obtained by molecular simulation.

30 K 以下の実験を行うことで、90K で得られた回折パターンとの違いを比較し、温度変化を検討することにより、酸素分子配列構造と磁性のそれぞれの温度変化の関係を明らかにすることを目的とした。

## 実験

実験は BL02B2 の X 線回折装置を用い、液体ヘリウム噴きつけにより温度を 250 K から、設定温度で 10 K まで下げて測定した。

試料はリン酸アルミニウム APC で、本物質は 0.34 nm × 0.37 nm の短軸、長軸の直径を持つ楕円状の断面をもつ 1 次元細孔を有し、酸素分子がちょうど一つ収まる程度の大きさなので、酸素分子は 1 次元に配列すると考えられる。このような 1 次元に並んだ酸素分子の構造体の X 線回折測定を上記の温度で測定した。

## 結果、および、考察

Fig. 2 に酸素 - APC 共存系の異なる温度での X 線回折パターンを示す。250 K では酸素は吸着せず、APC のみの X 線回折パターンであったが、160 K では酸素の吸着が起これ、さらに低温にしても 60 K までは同様の X 線回折パターンであった。分子シミュレーションで得られた吸着構造 (Fig. 1) を XRD パターンに変換した結果は、 $2\theta = 9.0, 13.0, 13.5, 18.5$  度付近のピークが相対的に大きくなること、及び、微小ではあるが 16.0 度付近に新たなピークが生じることがわかっているが、実験結果はシミュレーションの結果とよく一致し、吸着状態では温度にそれほど依らず、1 次元結晶性が高いことを示唆した。しかし、35K 以下では、バルク酸素の固体の影響

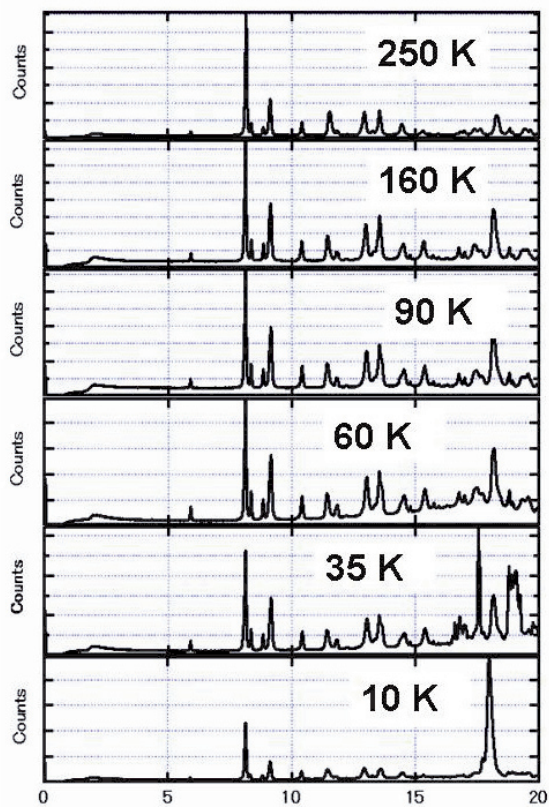


Fig. 2 XRD patterns of oxygen molecules confined in nanospace of APC at different temperatures.

の結果は Fig. 3 に示してある。このように酸素が細孔内に収容されることは格子の変化によっても確認される。特に a 軸方向は酸素分子が入るのにぎりぎりの大きさなので、格子を歪ませていることがわかる。

#### 今後の課題

今後は、30 K 以下でバルク固体を生じさせないような条件下で測定し、吸着した分子のみに関する構造情報を得ることを検討する予定である。

#### キーワード

・ 1次元磁性体

磁性原子や分子が鎖状に繋がった磁性体で、量子効果が顕著に観測される系として注目され、盛んに研究されている。

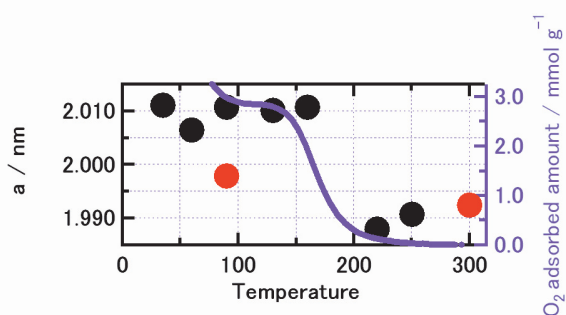


Fig. 3 Lattice constant of O<sub>2</sub>-adsorbed APC, ● : APC+O<sub>2</sub>, ● : APC only, and adsorbed amount of O<sub>2</sub> on APC at different temperatures (solid line).

と思われる回折が現れ、吸着した酸素分子由来のものを特定することができなかった。

各ピークから格子定数の温度変化を検討した結果、b 軸や c 軸方向ではほとんど変化はなかったが、a 軸方向に酸素分子の吸着に伴い格子定数が大きくなることがわかった。そ