有機分子および酸素の気/固物理吸着平衡に 対する磁場の影響

宮本 淳一 松原 良子 倉嶋 太
田崎 貴之 尾関 寿美男

千葉大学理学部化学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 12 (1997), pp. 1300-1305

Magnetic Effects on Physical Adsorption Equilibrium between Solids and Gases of Organic Molecules and Oxygen

Junichi Miyamoto, Yoshiko Matsubara, Hutoshi Kurashima,
Taka Tazaki and Sumio Ozeki

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University, Chiba 263

The magnetic field effects on gas-solid interactions were examined, using physical adsorption systems of methanol, *t*-butanol, benzene and O₂ onto carbon black (NPC), activated carbon fiber (A10) and zeolite 5 A (Z5A). With some previous results on the magnetic-field-induced adsorption and desorption of H₂O and NO, a possibility of the magnetic control of gas/solid adsorption equilibrium was discussed. When a homogeneous steady magnetic field was applied to such gas/solid adsorption systems under equilibrium, amount of adsorption changes, being referred to magnetoadsorption (MA) and magnetodesorption (MD). The dependence of MAD on magnetic field intensity was classified into four types, depending on the kind of solids and adsorptives: MD (I), MA (II), MD-to-MA transition (III), and MA-to-MD transition (IV). Benzene/NPC, O₂/A10 and O₂/Z5A systems were type II and a methanol/NPC system was type IV (which was first observed). To understand thermodynamically MAD, we must presume certain magnetic states in adsorbed phases different from its bulk phase, which should arise from interaction between an adsorptive and a solid and/or between adsorptives during the adsorption process. Thus, it is possible that adsorption equilibrium is controlled by an external magnetic field, designing magnetic interactions in the adsorption process.

(Received June 13, 1997)

Keywords: adsorption, magnetic field, magnetic effect, magnetoadsorption, magnetodesorption
activated carbon fibers, zeolite 5 A, benzene, methanol, water, NO, O₂

I. 緒 言

磁場のエネルギーは熱エネルギーに比べても遥かに小さいから、通常手にはいる磁場によって化学平衡を移動させるのはそれほど容易ではない。物理吸着の吸着エネルギーは 10 kJ/mol のオーダーであるから、1 T の磁場の中で常磁性の有機ラジカルの電子スピンのゼーマン分裂により変化するエネルギー (0.01 kJ/mol) や反磁性物質のもつ磁気エネルギー (10 mJ/mol) よりも遥かに大きい。室温での熱エネルギー (2.5 kJ/mol) と比べても千分の 1 以下であり、実験的には、磁気エネルギーを摂動として系の変化を検出することは難しい。

固体表面に物理吸着した分子の吸着状態は吸着ポテンシャルとともに変わる。固体表面と直接相互作用する第 1 層内の吸着分子は、多分子吸着層中の分子とは区別され、また、細孔中の吸着分子とも区別される。このような固体表面と分

子との相互作用への外部磁場効果については、上述のような事情からこれまではほとんど研究されてこなかった。われわれは、H₂O 分子や NO 分子が磁性や表面構造などの異なるいろいろな固体に吸着する際に静磁場が及ぼす影響について調べ、これらの分子が磁気吸・脱着することを見い出した⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし、これまでに調べた分子は反磁性と常磁性について各 1 種に過ぎず、また、NO の結果 (303 K) は化学吸着的傾向も強く、この現象の普遍性や傾向を見極めるには甚だ不十分である。本論文では、反磁性の有機蒸気や常磁性の酸素の物理吸着への磁場効果を調べ、これまでに得られた H₂O や NO の物理吸着への磁場効果の結果と合わせ、気/固物理吸着平衡の磁場制御について考察した。

II. 実 験

吸着量の測定は、Fig. 1 に示すバロトロン圧力センサー (MKS 社製、タイプ 122) を使った容量法吸着量測定装置を

Fig. 1 Adsorption apparatus for magnetic effect.

用いた。吸着系を空気恒温槽に収め、 303 ± 0.5 K に保った。有機蒸気の吸着実験は、グリースレス真空ライン部 2 を用い、 303 ± 0.05 K の水恒温槽中で、酸素吸着実験は真空ライン部 1 を用いて、77 K の液体窒素ステンレス製デュワー瓶で行った。液体窒素の液面レベルを保つために、液体窒素自動供給装置を自作し、温度ゆらぎによる圧力変化を抑えるようにした。

吸着用矩形石英セルを濃硝酸、脱イオン水で洗浄、乾燥させ、予め 383 K で 12 h 以上予備乾燥した吸着媒をセルに詰めた。セルを真空ラインに取り付け、ロータリーポンプと油拡散ポンプで十分に真空引きし、その後、真空加熱処理 (1 mPa, 383~623 K, 2~5 h) により前処理を行った。吸着質導入後、圧力が一定 (p) になり吸着平衡になったことを確かめ、磁場を印加した。圧力が変化し、数分で一定あるいは最大変化値 ($p + \Delta p$) に達したのち磁場を除去し、その可逆性をみた。圧力の追跡は圧力センサーからの出力電圧を A/D 変換ボード (マイクロサイエンス社 DAS-1298XPC) を介してコンピューター (NEC PC-9800) に取り込んだ。分解能は 5 mV であった。

磁場印加は電磁石 (玉川製作所製, TM-YSV8110C-182C; 磁極間距離 18 mm) で行い、磁場強度は、可変直流定電圧・定電流電源 (菊水電子工業製, PAD 35-20L) をスイッチングコントロール装置 (玉川製作所製) によって制御して、励磁および消磁時間、保持時間などを任意に設定した。

水は蒸留水を脱イオンし、さらにアルカリ性過マンガン酸カリウム水溶液から再蒸留し、さらに真空中で 3 度蒸留し

た。ベンゼンとメタノールおよび *t*-ブタノールは、溶存酸素の影響を取り除くため、3 度凍結脱気した。カーボンブラックは三菱化成 #32 (比表面積 $a_s = 69$ m²/g; 無孔性), ピッチ系活性炭素繊維は大阪ガス A10 ($a_s = 1230$ m²/g; 均一多孔性 (細孔径 0.7 および 1.0 nm)), ゼオライト 5 A ($a_s = 400$ m²/g; 均一多孔性 (細孔径 0.5 nm)) は和光純薬製を用いた。

III. 結 果

1. 有機蒸気の磁気吸着

303 K でカーボンブラック上にメタノールを 6.8 kPa (相対圧 $p/p_0 = 0.31$ (p_0 : 飽和蒸気圧)) 導入し、吸着平衡に達したのち、0.1 T から 1.2 T まで順次磁場を印加した。Fig. 2 にみられるように、ON で示された磁場印加と同時に圧力が変化し、数分以内ではほぼ一定に達し、磁場除去 (OFF) によってほぼ可逆的に圧力は回復した。0.6 T 以下では磁場によって圧力は減少、すなわち磁気吸着し、0.96 T 以上では磁場によって圧力は増加、すなわち磁気脱着した。磁気吸着から磁気脱着に変わる磁場強度 (臨界磁場 H_c) 付近の 0.76 T での磁場応答の時間依存性は特徴的である。

メタノールと同様に、*t*-ブタノールを 303 K でカーボンブラック上に 1.0 kPa ($p/p_0 = 0.30$) 導入して磁場を印加したところ、1.2 T 以下のすべての磁場強度で磁気吸着したが、その応答は小さく ($\Delta p < -7$ Pa), また、不可逆的に、すなわち化学的に吸着した。

ベンゼン/カーボンブラック吸着平衡系に 303 K で 0.1 T から 1.2 T の磁場を繰り返し印加した。Fig. 3 には、ベンゼン圧力が 5.5 kPa ($p/p_0 = 0.34$) での一連の磁場印加実験のうち 0.6 T および 1 T の磁場を印加したときの例を示した。

Fig. 2 Example of time course of methanol pressure with the application of various steady magnetic fields to carbon black/methanol adsorption systems at 303 K and 6.8 kPa. Arrows: ON, application of a magnetic field; OFF, removal of a magnetic field.

Fig. 3 Example of time course of benzene pressure with the application of steady magnetic fields to carbon black/benzene adsorption systems at 303 K and 5.5 kPa: upper, 6.0 T; lower, 1.2 T. Arrows: ON, application of a magnetic field; OFF, removal of a magnetic field.

再現性良く、ほぼ可逆的に磁場応答しているのがわかる。ベンゼンは、*t*-ブタノールと同様に実験した磁場領域では、磁場印加によって磁気吸着を示すが、その変化は格段に大きかった(例えば、0.76 T で $p/p_0=0.5$ のとき、 $\Delta p \sim -93$ Pa あるいは $\Delta p/p \sim -0.017$)。

Fig. 4 にメタノールとベンゼンの磁気吸・脱着量(Δp)の磁場強度依存性を示した。いずれも、0.1 T では磁場応答はほとんど検出されないが、3.8 T では磁場応答が顕著になることがわかる。

ここで試した有機蒸気の磁場応答は、*t*-ブタノールはもちろんであるが、メタノールやベンゼンでさえ繰り返した実験によって(日をおいた場合あるいは再度前処理を行った場合でも)磁場応答が小さくなるか、みられなくなる場合があり、吸着種あるいはカーボンブラックが不可逆的に変化したと思われる。

2. 酸素の磁気吸着

活性炭素繊維 A10 やゼオライト 5 A に 77 K で酸素を物理吸着させたあと、1 T の磁場を印加した。Fig. 5 の例のように、いずれの場合も圧力は可逆的に減少し、磁気吸着を示した。図の圧力の変動はデュワー内の液面レベルの変化による。また、この図は、酸素のみの系でも磁場によってわず

Fig. 4 Magnetoadsorption and magnetodesorption ($-\Delta p$) of methanol and benzene onto carbon black at 303 K as a function of the steady magnetic-field intensity (H): upper, methanol; lower, benzene.

に圧力減少がみられたので、この減少分($p=13$ kPa のとき 1.3 Pa 以下)を補正してある。A10 では、数 100 Pa 以下の低圧で磁気吸着がみられたが、数 kPa 以上になると、圧力ゆらぎもあって、明確な結論は得られなかった。一方、ゼオライト 5 A では $p/p_0=0.7$ の高圧でも磁気吸着が検出された。

IV. 考 察

Table 1 に種々の吸着媒/吸着質系における磁場応答を磁場強度依存性によって分類した。吸着量あるいは圧力変化(Δp)の磁場強度依存性はこれまでに見つかった 3 種類⁽²⁾に加えて、今回のメタノールの場合を加えた 4 種類に便宜的に分けた(Fig. 6)。すなわち、調べた全磁場強度域で磁気脱着するもの(タイプ I)、磁気吸着するもの(タイプ II)、磁気脱着/吸着転移するもの(タイプ III)および磁気吸着/脱着転移するもの(タイプ IV)である。水の磁気吸着の結果からタイプ III が一般的であると推察したが、今回、メタノール/

Fig. 5 Examples of time course of O₂ pressure with the application of the steady magnetic field of 1 T to solid/O₂ adsorption systems at 77 K: upper, A10 (250 Pa); lower, zeolite 5A (19 kPa). Arrows: ON, application of a magnetic field; OFF, removal of a magnetic field.

NPC系でタイプⅣの磁場依存性が見い出されたので、タイプⅢとタイプⅣに大別するほうが適当だと思われる。

このような磁気吸・脱着現象は熱力学的には次のように考えられる。温度 TK で吸着平衡にある気体/固体系 ($p: H=0$ での平衡圧) に磁場 H をかけたときの磁気吸着に伴う圧力変化が Δp 、磁場 H のもとで 1 モルの分子が吸着するときの磁化の変化を ΔM とすると、 $p \gg \Delta p$ である実験条件下では、 Δp は

$$\Delta p/p = -\Delta MH/RT \quad (1)$$

と近似される。吸着相がいくつかの磁気相から成るときは、式(1)の右辺は各相の寄与の総和となる。

式(1)によれば、 H と T が一定のもとで Δp は p に比例し、その比例定数は $-\Delta MH/RT$ である。また、 Δp は ΔM あるいは磁化率の変化 $\Delta \chi$ の正負および H 依存性によっていろいろな磁場強度依存性を示す。すなわち、吸着によ

Table 1 Classification of magnetic field dependence of magnetoadsorption and magnetodesorption in various gas/solid systems.

Type	Pattern	Adsorbates					
		H ₂ O	MtOH	<i>t</i> -BuOH	benzene	NO	O ₂
I	MD	α -Fe ₂ O ₃ γ -Fe ₂ O ₃ ZnO DNA				α -FeOOH β -FeOOH γ -FeOOH δ -FeOOH	
II	MA	TiO ₂ Fe ₃ O ₄		NPC	NPC	NPC A10 AC α -Fe ₂ O ₃ γ -Fe ₂ O ₃ NiO	A10 Z5A
III	MD/MA	NPC A10 Z5A SiO ₂ crysotile asbestos montmorillonite α -FeOOH γ -FeOOH					
IV	MA/MD		NPC				

MD: magnetodesorption, MA: magnetoadsorption, MD/MA: transition of MD to MA, MA/MD: transition of MA to MD, AC: charcoal, molecular sieve carbon, cellulose-, polyacrylamide-, and pitch-based activated carbon fibers

って系の磁化が減少するとき、 $\Delta p > 0$ (磁気脱着; 吸着量の減少)、吸着相が気相よりもより常磁性的であるならば、 $\Delta p < 0$ (磁気吸着) でありうる。 $\Delta \chi$ に H 依存性がなければ Δp は H^2 に依存するはずであるが、実際には Fig. 6 に明らかなように、系によって異なる H 依存性を示した。したがって、 $\Delta \chi$ 自身が H の関数でなければならない。 SQUID マグネトメーターによって実測したところ、シリカやチタニアでは、吸着した水のみかけの磁化率 $\chi_{app} = \{(\text{水を吸着した固体の磁化}) - (\text{固体の磁化})\}/H$ 、したがって、 $\Delta \chi (= \chi_{app} - \chi_b, \chi_b$; バルク蒸気の磁化率) の H 依存性は磁気吸着量のそれと傾向は一致し、吸着水の磁化が磁気吸着に密接に関係していることを示唆した⁽²⁾。式(1)によれば、一般に吸着相がバルクよりも数オーダー大きい磁化率をもつ成分を含むならば、ここで観測された実測値 (Δp) を説明することができる。

反磁性の水のカーボンブラックや A10 への磁気吸・脱着は、種々の磁場強度 (0.1~1 T) のもとで Δp は p に比例し、式(1)と一致した⁽²⁾。 A10 では、 Δp と p (すなわち全吸着量) との間には原点を通る直線が少なくとも 3 本みられ、細孔径 0.7 nm, 1.0 nm およびそれ以上のマイクロポーア (<2 nm) 中の吸着水の磁場応答に対応していることがわかった。クリソタイルアスベストの円筒状メソポーア (直径 7.0 nm) に毛管凝縮した水の磁場応答は各分子層吸着水のそれより小さくなった。細孔径が大きくなるにつれて磁気応答は小さくなり、バルク水は磁気応答しないと思われる。これらは、気相から吸着相への分子の移行に伴う磁化の変化 ΔM が吸着相の磁気状態に依存していることを示唆している。 Δp の吸

Fig. 6 Schematic patterns for magnetic field dependence of magnetoadsorption and magnetodesorption.

着量(吸着相の厚さ)あるいは細孔径依存性は、固体表面上および細孔中の吸着ドメイン(クラスター)のサイズとの相関も示唆する。微細孔中への NO の磁気物理吸着(磁気マイクロポアーフィリング)は、細孔径が 0.5 および 1.0 nm のときにのみ顕著で、NO あるいは NO ダイマー(分子径: $0.5 \times 0.41 \times 0.30 \text{ nm}^3$) の単分子層および 2 分子層に相当する細孔の大きさにフィットしたドメインを形成することの重要性を示した⁽¹⁾。マイクロポアー中の NO は凝縮相を形成し、大部分が NO ダイマーとして存在していると考えられているが⁽⁴⁾、NO の磁気マイクロポアーフィリングを反磁性の NO ダイマーの生成に帰するには式(1)の観点からは無理がある。むしろ NO よりもさらに常磁性的な吸着種を想定せざるを得ない。

有機蒸気の実験は相対圧 0.3 付近で行ったため、無孔性のカーボンブラックの外表面の多分子吸着層(<2 層)が磁場応答しているはずである。メタノールは、水と同様カーボンブラック上の官能基(OH 基など)のまわりにクラスター状に吸着しうるが、カーボンブラック上の水(タイプ III; $H_c \sim 0.8 \text{ T}$)とは全く逆に H_c ($\sim 0.8 \text{ T}$) 以下で磁気吸着し、高磁場側で磁気脱着に転ずるタイプ IV に分類された。メタノールは水の H を CH_3 に置換しただけであるが、磁気応答に関しては驚くべき違いが見い出された。おそらく、単分子吸着したメタノールは低温でカーボンブラック(NPC)上でも、グラファイト上と同様に、リボン状に向かい合う分子間で水素結合の一次元鎖を形成し⁽⁵⁾、水の二次元水素結合ネットワークと

異なる構造異方性(および磁気異方性)を持つと思われる。このことが、NPC/メタノール系が上述のシリカ/水系(タイプ III)の χ_{app} とは逆の H 依存性をもつ一つの原因となっているかもしれない。これらを明らかにするためには、実験的には極めて難しいが、吸着層の構造と磁化を決定していく必要がある。

ベンゼンは 1.2 T までの磁場印加によって大きな磁気吸着を示した。反磁性分子の磁気吸着を、常磁性的吸着種の生成によらないで熱力学的に説明する可能性の一つは、吸着分子の磁場配向による吸着密度の増加に帰するものである。1 つ 1 つの反磁性分子では熱的に擾乱を受ける磁気異方性配向が、ドメイン内の分子が共同的にふるまうことによって可能になる配向性反磁性である。これは、Melville らによって超反磁性と呼ばれたが⁽⁶⁾、このような例は液晶分子の磁場配列に広くみられる⁽⁷⁾。ベンゼン分子の磁気異方性は大きく ($\Delta\chi = 5.4 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{mol}$)、その磁気異方性エネルギーが 1 T で熱エネルギーに匹敵するには 10^7 分子から成るドメインが形成されればよく、このときドメイン内のベンゼン分子は磁場に平行に配向する。分子形状の異方性が大きなベンゼンは分子面をカーボンブラック表面に水平にして吸着しているので、ベンゼン分子が磁場によって表面に垂直に(磁場に平行に)配向すれば吸着密度が増加し(すなわち、ドメインが成長し)、磁気吸着が起こる。このように、磁気異方性エネルギーによって吸着分子の配向を変えるには、吸着媒/吸着質相互作用は小さい方がよい。ベンゼン/NPC 系はこの点で

も大きく磁場応答しやすい。

吸着ドメイン内の共同的磁場配向性は、おそらく山岸ら⁽⁸⁾による反磁性 Curie 則(反磁性磁化率の $1/T$ 依存性; みかけの常磁性)と源を一にするものと思われ、この法則はベンゼンをはじめとする反磁性の小さな芳香族分子で広く確かめられているが、われわれは、シリカ上の吸着水でも(磁気吸着を示した 1 T で測定したところ) χ_{app} の $1/T$ 依存性を見出した⁽²⁾。

ゼオライト 5 A/酸素系に 77 K で 1 T の磁場を印加すると、酸素は磁気(物理)吸着した。この場合のように、13 kPa 以上の酸素圧では、酸素のみ(ゼオライト 5 A を含まない系)でも圧力がわずかに減少した(<1.3 Pa)ので、ゼオライト 5 A の雰囲気中の酸素圧は上昇しているはずであるから、圧力効果による間接的吸着促進とも考えられる。しかし、A10 でみられたように、250 Pa といった低酸素圧でさえ観測される大きな磁気吸着は、吸着媒付近の圧力効果による間接的磁場効果では理解できない。

A10 に吸着した酸素は、ここでの実験条件(77 K, 250 Pa)では、二次元気体(常磁性)/クラスター(ランダム磁性)混合系であるとの報告があり⁽⁹⁾、大部分の吸着酸素は非磁性である。したがって、常磁性酸素気体の磁化は吸着に伴って減少することになり、この場合磁気吸着には至らないことになる。

一方、ゼオライト 5 A に吸着した酸素は、77 K, 13 kPa の条件では酸素ダイマー(直線状 O_4)を形成し、 Ca^{2+} からの静電場が大きいほどシングレット(反磁性)が安定化されるとの報告がある⁽¹⁰⁾。吸着量が多い場合には静電場の寄与が小さくなり、トリプレット/シングレット(T/S)のエネルギー差 Δ_e は小さくなる。このとき、磁場によるゼーマン分裂が Δ_e 程度であれば T 状態(常磁性)をとることが可能になり、磁気吸着が起こりうる。A10 系でのクラスターも酸素ダイマーを含めば、磁気吸着することになる。また、常磁性の NO も A10 上で NO ダイマー(cis-(NO)₂)を形成すると言われているので⁽⁴⁾、酸素と同様に磁気吸着が可能である。

V. 結 論

熱力学的考察は、吸着に伴う分子の磁気状態の変化を通して静磁場中での磁場効果に定性的説明を与えるが、観測される圧力変化を定量的に説明するには、極めて大きな磁気モーメントの変化を想定しなければならないなど、磁気吸・脱着現象のメカニズムを理解するには至っていない。また、各吸着系に特有な問題を含み、各論的傾向は否めない。たとえば、ここでは無視したが、固体表面固有のスピンと吸着分子との相互作用やそれへの磁場効果もおそらく重要な要因であると思われるが、分子/固体の組合せで異なり、統一的に理解することは現時点では極めて難しい。

磁気吸・脱着現象の H 依存性がラジカルペアー反応への磁場効果⁽¹¹⁾や水素のオルト/パラ変換への磁気触媒効果⁽¹²⁾と類似していることから、これを量子力学的観点から見直すことは自然である。(NO)₂ 分子上の 2 つの相互作用の弱い(局在化する傾向の強い)不対電子⁽¹³⁾や O_4 の T 状態はラジカル対のようにふるまう可能性があり、このとき、外部磁場は電子スピンの S/T 変換をとおして吸着に影響することはありうることである。また、水分子が固体表面に酸素原子で吸着するとき、水分子は実際上 1 つの回転の自由度しか残らず、 H_2 の回転状態に類似することになり、水素核スピンの磁気触媒 S/T 変換が期待できる⁽²⁾。

このように、種々の問題はあるものの反磁性有機分子あるいは物理吸着分子の磁気吸・脱着は現象論的には明らかであり、比較的小さな磁場によって界面での吸着や反応(触媒)を制御する可能性が示された。

文 献

- (1) S. Ozeki and H. Uchiyama: J. Phys. Chem., **92**(1988), 6485; H. Uchiyama, S. Ozeki and K. Kaneko: Chem. Phys. Lett., **166**(1990), 531; S. Ozeki, H. Uchiyama and K. Kaneko: J. Phys. Chem., **95**(1991), 7805; H. Uchiyama, K. Kaneko and S. Ozeki: Langmuir, **8**(1992), 624; S. Ozeki, H. Uchiyama and K. Kaneko: J. Colloid Interface Sci., **154**(1992), 303.
- (2) S. Ozeki, C. Wakai and S. Ono: J. Phys. Chem., **95**(1991), 10558; S. Ozeki, J. Miyamoto and T. Watanabe: Langmuir, **12**(1996), 2115; S. Ozeki, J. Miyamoto, S. Ono, C. Wakai, S. Ono and T. Watanabe: J. Phys. Chem., **100**(1996), 4205.
- (3) 尾関寿美男: 分子磁性, 伊藤公一編, 学会出版, (1996), 366; S. Ozeki, H. Uchiyama, S. Ono, C. Wakai, J. Miyamoto and K. Kaneko: *Characterization of Porous Solids III*, Ed. by J. Rouquerol, R. Reinosa, K. S. W. Sing and K. K. Unger, Elsevier, London, **87**(1994), 383.
- (4) K. Kaneko, N. Fukuzaki and S. Ozeki: J. Chem. Phys., **87**(1987), 776; K. Kaneko, N. Fukuzaki, K. Kakei, T. Suzuki and S. Ozeki: Langmuir, **5**(1989), 960.
- (5) K. Morishige, K. Kawamura and A. Kose: J. Chem. Phys., **93**(1990), 5267.
- (6) H. Colbeck, B. H. Blott, D. P. Fraser, R. W. Chantrell and D. Melville: *Biophysical Effects of Steady Magnetic Fields*, Ed. by G. Maret, N. Boccara and J. Kiepenheuer, Springer-Verlag, London, (1986), 34.
- (7) P. G. de Gennes and J. Prost: *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Science Pub., London, (1993), 220; S. Chandrasekhar: *Liquid Crystals*, Cambridge University press, London, (1992), Captors 3 and 4.
- (8) A. Yamagishi, E. Nagao and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn., **53**(1984), 928.
- (9) H. Kanoh and K. Kaneko: Chem. Phys. Lett., **237**(1995), 329; H. Kanoh and K. Kaneko: J. Phys. Chem., **100**(1996), 755.
- (10) T. Takaishi: J. Chem. Soc.: Faraday Trans., **93**(1997), 1257.
- (11) H. Hayashi and S. Nagakura: Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**(1978), 2862; Y. Sakaguti, H. Hayashi and S. Nagakura: Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**(1980), 39.
- (12) M. Misono and P. W. Selwood: J. Am. Chem. Soc., **90**(1968), 2977; P. W. Selwood: Adv. Catal., **27**(1974), 23.
- (13) C. Y. Ng, P. W. Tiedemann, B. H. Mahan and Y. T. Lee: J. Chem. Phys., **66**(1977), 3985; Ph. Brechignac, S. De Benedictis, N. Halberstadt, B. J. Whitacker and S. Avriiler: J. Chem. Phys., **83**(1985), 2064.