

「量子効果等の物理現象」  
平成7年度採択研究代表者

寺崎 治

(東北大学大学院理学研究科 助教授)

## 「配列したマイクロ空間での新物質系の創製と物性」

### 1. 研究実施の概要

高品質ゼオライト結晶などの配列したマイクロ空間を作成し、それを利用してクラスターを三次元的に配列させた新しいタイプの物質系を作成する。これらの物質系の構造解析とその生成機構の解明、および、クラスターにおける量子効果等による新奇な物性の発現とその解明を行う。配列したマイクロ空間を作成するためには、マイクロ多孔体のゼオライト結晶や、最近合成されるようになった大きな孔径をもつメソ多孔体を高分解能電子顕微鏡を用いて観察することが重要な役割を担っている。既に種々のマイクロ多孔体の合成と構造およびその生成機構の解明を行った。また、新型メソ多孔体についても、その三次元構造の解析とその自己組織化過程の解明を行っている。一方、直径約10 Åのゼオライト LTA の細孔を用いてアルカリ金属クラスターを単純立方構造で配列させると、クラスター間の相互作用によりs電子系で初めての強磁性が観測される。この系において磁性や光物性や磁気共鳴などの多面的な物性測定を行い、配列クラスターにおける電子系の基本的描像の解明と強磁性の発現機構の解明を行っている。また、ゼオライト FAU の細孔を用いてアルカリ金属クラスターをダイヤモンド構造で配列させると、電子間相互作用の効き方の違いによって金属になったり絶縁体になったりすることがわかってきた。このような新しい物質系を続々と作成し、それらにふさわしい構造評価法の開拓と新奇な物性特性の発見とその解明を目指して行く。

### 2. 研究実施内容

高品質なマイクロ・メソ多孔体を、種々のパラメーターを最適化して合成しその構造を解析した。具体的には、高純度・高結晶質ゼオライト単結晶 (FAU, LTA, MOR 他) およびナノ結晶の合成と構造評価と、新型マイクロ多孔体の合成を行った。多孔体空間に存在する陽イオンおよび有機分子の構造に関する寄与を比較するために、天然ゼオライト (heulandite) や  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  の高温構造に関して検討を行った。平成9年度に引続き、多数の新しい骨格構造を有するゼオライト類縁化合物の合成とその構造を決定した。また、異なるテンプレートを用いて MTW 型ゼオライトを合

成し、テンプレートが構造安定化に果たす役割と結晶欠陥を高分解能電子顕微鏡像で調べ考察した。ゼオライト LTA 結晶の表面構造を高分解能電子顕微鏡像で観察し、結晶成長単位を解明し、また、双晶境界での Si-O-Si の結合について推論した。層状シリケートのカネマイトと界面活性剤の複合系から合成されるメソ多孔体の形成過程を高分解能電子顕微鏡像で逐次観察した。カネマイト層と界面活性剤の自己組織化過程を直接観察し、Folded Sheet Mechanism がメソ組織形成過程のモデルとして適当であることを明らかにし、その機構によって新奇メソ多孔体 (KSW-2) が形成されることを示した。

ゼオライト LTA 中の単純立方構造で配列したカリウムクラスターにおいて見いだされた強磁性の発現機構等の解明を行うために、全濃度域での磁性と電子スピン共鳴と光学スペクトルの詳細な測定を行った。その結果、クラスターの 1s 量子準位にカリウム原子の s 電子を平均 1 個程度占有させた状態では、強磁性は全く観測されないこと、また、低温では隣接クラスターがシングレット対を形成するが、温度を上げると解離して磁気モーメントが発生し、磁化および電子スピン共鳴スペクトルに顕著な変化が観測されることがわかった。クラスター当たり 2 個を越えた s 電子は 1p 量子準位を占有するが、そのとき、磁化が二桁程度ステップ的に増加し、強磁性の発現機構に 1p 量子準位が重要な役割を担っていることが明らかになった。また、全濃度域でモット型絶縁体になっており、強相関電子系になっていることが明らかになった。強磁性の発現機構として、DM 相互作用を提案し、その妥当性について考察した。

ゼオライト FAU 中のダイヤモンド構造で配列したナトリウムクラスターでは、従来の予想に反してモット型絶縁体になっており、電子スピン共鳴スペクトルの先鋭化現象は、電子の遍歴によるのではなく交換相互作用によることが明らかになった。一方、同じ FAU 中のカリウムクラスターでは金属状態になっている事がわかった。同じ配列であっても、エネルギーバンド幅の違いにより、モット型絶縁体になる場合と金属になる場合とがあることを示した。

アルカリ金属は s 電子系であり、原子状態では軌道成分は含まれていない。一方、ゼオライト中のアルカリ金属クラスターの電子スピン共鳴スペクトルにおいて、電子濃度を増加させるとスピン格子緩和が顕著に増大することが見いだされた。このことから、非常に大きなスピン軌道相互作用がクラスターにおいて発生していることがわかった。1p 量子準位の軌道縮退とクラスターの閉じこめポテンシャルによってスピン軌道相互作用が飛躍的に増大するモデルを提案した。

ゼオライト FAU 細孔内に Co-Mo 複合硫化物クラスターを作製し、その組成が  $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$  であり、構造はキューバン型であることを決定し、局所密度汎関数法による計算結果がこの構造を支持することを明らかにした。また、化学的諸性質を調べ、

構造との関係について検討した。ブタジエンの水素化反応の選択性が、反応サイトの区別に利用できるテスト反応であること、および酸化反応特性についても検討した。

ゼオライト LTA にセレンを導入したところ、セレン原子がアルファケージ内に平均 1.3 個入り、LTA の 3 回軸および 2 回軸上の合計 20 個のサイトを占める。その構造として Se-8, Se-12, Se-16ring クラスターの可能性について検討した。また、MOR 中では c 軸に平行な主チャンネル内で、二面角の符号が入り交じった構造をとることを明らかにした。

ミクロ・メソ多孔体は多くの無機化合物に比べて単位体積当たりの電子散乱振幅が小さく、およそその構造解析は運動学的近似による取り扱いで十分であるが、骨格構造の詳細を解明するには試料厚みも考慮した動力学的な解析が必要である。このことを考慮して、大きさ数百ナノメートルの新型ゼオライト SSZ-48 結晶で、鋳型も含めた構造解析を行った。また、クラスター・ゼオライト複合系の電子線構造解析を行う為の基礎データとしてゲスト物質を導入した FAU の電子回折強度について測定結果と計算結果を比較し、動力学的回折の寄与について検討を行った。一方、推論の域を出ていないメソ多孔体の構造解析・評価におけるこの手法の有効性を検討し、メソ多孔体 MCM-48 の壁が形成する幾何学的構造が周期的極小局面(Gyroid)で良く表現されることを実験的に初めて確認した。

ホスト・ゲスト系を作成する上で必要となる高品質 AFI のマイクロ波照射による合成法を検討した。出発ゲルの pH が AFI 結晶の収率や結晶サイズに大きく寄与することが分かった。また、マイクロ波照射法における AFI 結晶の合成メカニズムについても考察を行った。

AgI クラスターをケージ内に安定化する手法の開拓、及びその光学特性について基本的な説明を試みた。また、形成されたクラスターの構造解明にも着手した。その結果、単純立方構造でケージが配列している LTA では隣接ケージに存在する AgI クラスターにおいて構成する分子数が互いに異なることが分かった。

### 3. 主な研究成果の発表（論文発表）

- J. Rocha, P. Brandao, M. Anderson, T. Ohsuna & O.Terasaki  
Synthesis and characterisation of microporous titano-borosilicate ETBS-10  
Chem. Commun. 667-668(1998).
- J.R. Agger, M.W. Anderson, M.E. Pemble, O. Terasaki and Y. Nozue.  
Growth of Quantum-Confined Indium Phosphide Inside MCM-41  
Journal of Phys. Chem. 102B, 3345-3353(1998).
- G. Zhu, S. Qiu, Y. Sakamoto, J. Yu, F. Xiao, R. Xu and O. Terasaki

Synthesis and Characterization of High Quality Zeolite FAU and LTA Single Nanocrystals

Chem. Mater. 10, 1483-1486 (1998).

- S. Ritsch, N. Ohnishi, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, Y. Kubota & Y. Sugi  
High-resolution electron microscopy study of ZSM-12(MTW)  
Chem. Mater., 10 (1998), 3958-3965.
- O. Terasaki, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, N. Ohnishi, J. Yu & K. Hiraga  
Electron Microscopy of Micro- and Mesoporous Materials  
Electron Microscopy 1998, Proc. 14th ICEM, Cancun Mexico, 301-302.
- Y. Horikawa, T. Ohsuna, N. Ohnishi, K. Hiraga & O. Terasaki  
Periodic Arrangements of Clusters on LTL Zeolite Surfaces  
Electron Microscopy 1998, Proc. 14th ICEM, Cancun Mexico, 385-386.
- J. Yu, K. Sugiyama, K. Hiraga, N. Togashi, O. Terasaki, Y. Tanaka, S. Nakata, S. Qiu and R. Xu  
Synthesis and Characterization of a New 2-D Aluminophosphate Layer and Structural Diversity in Anionic Aluminophosphates with  $\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}^{3-}$  Stoichiometry  
Chem. Mater., 10(1998), 3636-3642.
- N. Togashi, J. Yu, S. Zheng, K. Sugiyama, K. Hiraga, O. Terasaki, S. Qiu and R. Xu  
Synthesis and Structure of a 2-D aluminophosphate:  $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16} \cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$   
J. Mater. Chem., 8 (1998), 2827-2830.
- A. Carlsson, M. Kaneda, Y. Sakamoto, J. Yu and O. Terasaki  
Electron crystallographic investigations of nano-crystalline zeolites  
Proc. Int. Symposium on Hybrid Analyses for Functional Nanostructure, Kyoto, 1998, 233-234.
- A. Carlsson, T. Oku, G. Karlsson, J-O Bovin, G. Karlsson, Y. Okamoto, N. Ohnishi & O. Terasaki  
The Structure of Iron Oxide Implanted Zeolite Y, Determined by High-Resolution Electron Microscopy and Refined with Selected Area Electron Diffraction Amplitudes  
Chemistry - A European Journal, 5, 244-249 (1999).
- K. Sugiyama, J. Yu, K. Hiraga and O. Terasaki  
Monoclinic  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
Acta. Cryst. C55 (1999), 279-281.

他 11 件