

「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)

「配列したミクロ空間での新物質系の創製と物性」

1. 研究実施の概要

配列したミクロ空間を作成し、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。

配列したミクロ空間として新奇のゼオライトを合成し、構造解析を行い鑄型分子による構造制御を試みた。また、多重散乱の影響を検討した上で、電子回折強度の定量測定と直接法を組み合わせると構造解析が可能になることを、新奇な数百ナノメートルのゼオライト微結晶の構造を初めて解いて示した。

新しい配列メソ空間を与えるメソ多孔体について、その高分解能電子顕微鏡像から、3次元構造を求める手法を確立した。これまでに、MCM-48, SBA-1,-6,-8,-16の3次元構造を決定し、それらの生成過程の解明を進めている。世界にさきがけて、層状ケイ酸塩・カネマイトと界面活性剤からメソ多孔体を合成してきたが、今回、カネマイト層の連続性を維持しながら界面活性剤の組織化を利用する新規メソポーラスシリカ(KSW-2)の合成に成功した。また、ミクロ、メソ多孔体にMo,Coの酸化物、硫化物クラスターを合成し、その構造と触媒機能を調べた。

内径約11 nmのゼオライトLTAの細孔を用いてカリウム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。この系における強磁性は、軌道縮退した1pクラスター準位において、Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用によってスピンのキャントした為に生ずるといふ機構が最も可能性が高いことがわかってきた。また、ゼオライトFAUの内径約13 nmの細孔を用いてカリウムクラスターをダイヤモンド構造で配列した系では、金属絶縁体転移が観測されることがわかってきた。また、種々のアルカリ金属クラスターの系において、核磁気共鳴により構造と磁性について研究した。AgI、AgBr、CuIクラスターをゼオライトLTAやFAU中に作成し、その光学特性、配列、吸着機構を解明した。特に、金属及びハロゲンイオンの種類の違いに着目して解析を進めている。

2. 研究実施内容

配列したミクロ空間を低次元の構造単位からデザインすることを目的に、溶媒および鑄型を変えて多数の新奇ミクロ多孔体を合成し、構造との関係を検討した。合成できた結晶構造のサブユニット構造は、有機鑄型分子のサイズで系統的に整理できる。また、有機溶媒を水溶媒に変化させると、より次元の高い空隙を与える有用なゼオライトを合成できることを明らかにした。

極微小結晶の電子回折強度をCCDを用い定量測定し「直接法」と組み合わせ、新奇的なミクロ多孔体SSZ-48(SFE)の構造を決定し、この手法が電子線照射損傷を受けやすいミクロ多孔体の構造解析には特に有力であることを示した。また、この方法を適用するために必要な実験的パラメーター（分解能、対称性と必要な回折図形数、試料厚さ等）を一般的に整理した。

これまで、メソ多孔体の3次元構造は推測の域を出ていない。その理由は、従来の手段で得られる回折線が少ないことにある。原子スケールでは不規則で、メソスケールでは規則的なソフトマテリアルは、生成条件の空間的な揺らぎに構造が敏感であり、これら物質系に相応しい解析方法が無かった。そこで、微小領域の高分解能電子顕微鏡像から、3次元構造（空隙の大きさ、その配列および空隙間の連結様式）を決める方法を確立し、シリカメソ多孔体の3次元構造を初めて決定した。MCM-48はシリカの壁がGyroid極小局面に沿い、交叉しない約30Åのチャンネルを形成すること、SBA-1,-6では二種類のMeso-Cage A,B(大きさA>B)が空間群Pm-3nでA3B型に配列すること、SBA-16では約95Åの空隙が体心型に配列する事を明らかにした。また、これまでメソ多孔体は骨格(壁)は無機化合物で形成されていた。初めて有機基を取り込み親水性・親油性を制御したメソ多孔体について、それらが一次元チャンネルが六方状に配列した二次元六方(空間群p6mm)および空隙が三次元最密六方配列した二種類の構造であることを決定した。

新奇的なメソ構造体をカネマイトを界面活性剤と反応させる際にあらかじめ溶液のpHを調製して直接合成し、この生成過程を²⁹Si MAS NMRと透過電子顕微鏡像から検討した。カネマイトを界面活性剤に直接に包摂させた層間化合物(カネマイト界面活性剤層状複合体)はカネマイトの構造は基本的に保持されているが層内で縮合が生じ層が波うち、更に酸処理を進めると隣接層間でのシリケートシートの縮合が構造変化を誘導し、新規メソ多孔体(KSW-2)を合成した。その細孔形は菱形でc2mmに配列し、FSM-16のヘキサゴナル配列(p6mm)とは大きく異なることを明らかにした。一方、FSM-16をジオールで修飾し、クロロフィルの固定化媒体として有効であることを初めて明らかにした。

アルコール酸化活性、水素化脱硫活性なMo酸化物クラスター、Co硫化物クラスターをゼオライトFAU中に安定化させ作成する事を目的に、ゼオライトの組成や処

理温度を変化させてクラスターを作成し、構造と化学・触媒特性を検討した。Mo酸化物クラスターは、NaYでは、ダイマーが生成し、673Kでモノマーに変化する。一方、ハイシリカFAUでは、4量体クラスターが合成できる。アルコール酸化活性は、クラスターサイズの増加と共に急激に増加する。また、Co硫化物クラスターのサイズは、FAU骨格のSi/Al比に強く依存し、その水素化脱硫活性は、クラスターサイズの効果およびゼオライトとの相互作用の強さに大きく依存することを見いだした。さらに、MCM-41細孔内に配列されたCo硫化物微粒子の合成も検討中である。

ゼオライト中の配列したアルカリ金属クラスターにおいては、ゼオライトの種類とアルカリ金属の種類、および、その吸蔵量を系統的に変化させることができる。その結果、電子物性を直接的または間接的に支配する以下の4個のパラメータを大幅に制御できる。(a) クラスターに含まれる電子数 n の大幅な制御と、軌道縮退した1p量子準位への電子分布 (b) クラスター内の電子間Coulomb反発相互作用エネルギー U の変化 (c) 隣接クラスター間の遷移エネルギー t の変化 (d) 電子格子相互作用 S の変化。

ゼオライト中のクラスター間の磁氣的相互作用は、基本的には反強磁性相互作用である。LTA中のKおよびRbクラスターでは自発磁化が発生し強磁性を示す。ゼオライトLTA中のKクラスターの強磁性については、現在までにその磁氣的性質の測定がほぼ終了し、強磁性の発現機構についてモデルを提案するに至った。最も可能性が高いのは、反強磁性状態におけるDzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用によってスピントリプルがキャントし、その結果、自発磁化が発生する機構である。このDM相互作用は、通常、わずかな自発磁化を発生するに過ぎない。しかし、この系ではかなり大きな自発磁化が観測される。それは、1p量子準位の軌道縮退があるために、DM相互作用が飛躍的に増強されたと解釈できる。

FAU中のナトリウムクラスターでは、金属状態になっているという予想に反してモット絶縁体状態にあることがわかった。また、クラスターとしては構造的に2種類の配置が存在し、それぞれ隣接クラスター間の磁氣的相互作用の大きさが大幅に異なることがわかってきた。一方、カリウムクラスターでは、金属状態になっていることが見いだされているが、詳細な測定の結果、電子相関の強い金属状態になっていることがわかった。更に、ゼオライトの化学組成をわずかに変化させると、金属状態から絶縁体状態に転移することが新たに見いだされた。これは電子相関が効いてモット絶縁体に転移したと考えられる。これは、 t と U が拮抗している系でのドラステックな変化として非常に興味を持たれ、今後の重要な課題のひとつとして発展すると期待される。

Na-FAUゼオライトにNaを吸着した試料について、 ^{23}Na -NMRのスピンスピン緩和過程を観測した。Naが無吸着であるときに比べ、飽和吸着では T_2 が1/4程度に

なった。これは、Na核の濃度が増したことにより核間距離が減少し、核間の双極子相互作用が大きくなったことを反映していると考えられる。また、中間の吸着濃度の試料のスピンスピン緩和は、「無吸着のときの T_2 」および「飽和吸着のときの T_2 」の2つの時定数をもつ2つの指数関数の和でよく近似することができた。そして無吸着に対応する指数関数の係数は吸着とともに減少していき、ケージあたり2～3個以上では0となり、吸着によりNaの局所的な配置が変化することがわかった。

LTA中のKクラスターの強磁性の発現機構において、重要な役割を担っているスピン軌道相互作用は、一般に、ポテンシャルの空間的な変化を反映して発生する。しかし、電子が軌道磁気モーメントを持っていない場合は、非常に小さい。しかし、ゼオライト中のアルカリ金属クラスターでは、s電子がクラスターの1p量子準位の縮退軌道に分布するとスピン格子緩和によるESRの顕著なブロードニングが観測される。しかも、Na, K, Rbの順に、より重いアルカリ金属にすると桁違いに広がり、未だかつて無いほどにスピン軌道相互作用が増強されることがわかってきた。

一方、AgI及びAgBrクラスターをゼオライトFAU中に作成し、ハロゲン種の違いの寄与について考察した。X線回折から、ハロゲン種によらず最大で4量体クラスターができ、クラスターサイズを決定する要因として銀原子が重要な役割をしていることが分かった。また、AgBr結晶の最低励起状態はフォノンを介した間接遷移により生じるが、AgBrクラスターの光吸収スペクトルに見られる吸収帯の位置等をAgBr結晶の電子構造と比較して考察を行った。一方、CuIクラスターを同じくFAU中に作成すると、クラスターの最大サイズは平均として9量体からなる。この結果、金属種とゼオライトとの相互作用がゼオライトの種類に依存することが分かった。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

S. Sugiyama, S. Yamamoto, O. Matsuoka, H. Nozoye, J. Yu, G. Zhu, S. Qiu and O. Terasaki;

AFM observation of double 4-rings on zeolite LTA crystals surface,
Microporous and Mesoporous Materials 28 (1999), 1-7.

J. Yu, K. Sugiyama, N. Togashi, S. Zheng, S. Qiu, J. Chen, R. Xu, O. Terasaki, K. Hiraga, Y. Tanaka, S. Nakata, M. Light, M. B. Hursthouse and J. M. Thomas;
Synthesis and Characterization of a Microporous Aluminophosphate Al₁₆P₂₀O₈₀H₄4C₆H₁₈N₂ Containing: Intersecting 12- and 8-Membered Ring Channels,
Proc. 12th International Zeolite Conference, Vol. 3 (1999), 1937-1944.

G. Zhu, S. Qiu, J. Yu, F. Gao, F. Xiao, R. Xu, Y. Sakamoto and O. Terasaki;
Synthesis of Zeolite LTA Single Crystals From Macro- to Nanometer Size,
Proc. 12th International Zeolite Conference, Vol.3(1999), 1863-1870.

Y. Kubota, A. Seriu, Y. Moriyama, Y. Sugi, S. Ritsch, K. Hiraga & O. Terasaki;

Effect of Organic Structure-Directing Agents on the Fine Structure of ZSM-12,
 Proc. 12th International Zeolite Conference, Vol.3(1999), 1693-1700.

Y. Sakamoto, N. Togashi, T. Ohsuna, Y. Nozue & O. Terasaki;
 Electron Microscopy Study of PbI₂ Clusters in Zeolite LTA,
 Proc. 12th International Zeolite Conference, Vol.3(1999), 2225-2232.

J. Yu, J. Li, K. Sugiyama, N. Togashi, O. Terasaki, K. Hiraga, B. Zhou, S. Qiu & R. Xu;
 Formation of a New Layered Aluminophosphate [Al₃P₄O₁₆] [C₅N₂H₉]₂[NH₄],
 Chem. Mater., 11(1999), 1727-1732.

A. Carlsson, G. Karlsson, J-O Bovin, T. Oku, Y. Okamoto, N. Ohnishi & O. Terasaki;
 The structure of an iron oxide cluster incorporated into Zeolite Y, determined by
 HRTEM & SAED,
 Eur. Phys. J. D9, 623-626(1999).

K. Hasegawa, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Togashi, J. Yu & O. Terasaki;
 A synchrotron powder diffraction study of Na-LTA,
 Jpn. J. Appl. Phys. , 38(1999) Suppl.38-1, 65-68.

P. Wagner, O. Terasaki, S. Ritsch, S.I. Zones, M.E. Davis and K. Hiraga;
 Electron Diffraction Structure Solution of a Nano-Crystalline Zeolite at Atomic
 Resolution
 J. Phys. Chem. B103 (1999), 8245-8250.

K. Sugiyama, K. Hiraga, J. Yu, S. Zheng, S. Qiu, R. Xu and O. Terasaki;
 A one-dimensionally extended chain aluminophosphate
 [NH₃(CH₂)₂NH₃][NH₃(CH₂)₃NH₃]₂[Al₂P₄O₁₆]
 Act. Cryst. C55(1999), 1615-1617.

Carlsson, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo & H. Joo;
 The structure of MCM-48 determined by electron crystallography,
 J. Electron Microscopy. 48 (1999), 795-798.

S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna & O. Terasaki;
 Novel Mesoporous Materials with Uniform Distribution of Organic and Inorganic Oxide
 in their Frameworks,
 J. Am. Chem. Soc., 121(1999), 9611-9614.

B. Wei, G. Zhu, J. Yu, S. Qiu, F-S. Xiao & O. Terasaki;
 Solvothermal Synthesis and Characterization of a New 3-D Open-framework
 Aluminosilicate [Al₂P₃O₁₂][C₄N₃H₁₆],
 Chem. Mater., 11(1999), 3417-3419.

T. Kodaira, K. Miyazawa, T. Ikeda, and Y. Kiyozumi;

Synthesis of AlPO₄-5 powder by microwave heating: Influence of starting gel pH and reaction time,
Microporous and Mesoporous Mater. 29(3), 329(1999)
T. Kodaira, T. Ikeda and H. Takeo;
Optical and X-ray diffraction study of AgI clusters incorporated into zeolite LTA,
Eur. Phys. J. D9 (1999) 601
T. Kodaira and T. Ikeda;
Optical Transitions of AgI and AgBr Clusters in Zeolite FAU,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 340/341 (2000)
M. Igarashi;
Spin-Spin Relaxation Process of ²³Na-NMR in Na-Loded NaY,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 340/341 (2000).
T. Nakano, Y. Ikemoto, and Y. Nozue;
Ferromagnetism and Paramagnetism in Potassium Clusters Incorporated in Zeolite LTA,
Eur. Phys. J. D9 (1999) 505.
Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno and Y. Nozue;
Optical and ESR Studies of Na Clusters in Zeolite FAU,
Mol. Cryst. Liq. Cryst.340/341 (2000).
T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue;
Magnetic Properties Near the Ferromagnetic-Nonferromagnetic Phase Boundary in
Potassium Clusters Incorporated into Zeolite LTA,
Mol. Cryst. Liq. Cryst.340/341 (2000).
Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno and Y. Nozue;
Magnetic and Optical Properties of K and Na Clusters Arrayed in a Diamond Structure
in Zeolite FAU,
Physica B281&282 (2000) 691.
T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue;
Loading density Dependence of Ferromagnetic Properties in Potassium Clusters Arrayed
in a Simple Cubic Structure in Zeolite LTA,
Physica B281&282 (2000) 688.
Y. Komori, A. Matsumura, T. Itagaki, Y. Sugahara, K.Kuroda,;
Preparation of a Kaolinite- Caprolactam Intercalation compound, Clay Sci.,
11,47(1999)
H. Miyata, K. Kuroda; Formation of a Continuous Mesoporous Silica Film with Fully
Aligned Mesochannels on a Glass Substrate, Chem. Mater.,12, 49-54 (2000)

H. Miyata, K. Kuroda; Langmuir-Blodgett Film, *Adv. Mater.*, (17) (1999).

Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda; Thermal Transformation of a Kaolinite-Poly(acrylamide) Intercalation Compound, *J. Mater. Chem.*, 9(12), 3081(1999)

Kuroda, K.; Hiraguri, K.; Komori, Y.; Sugahara, Y.; Mouri, H.; Uesu, Y.;
An Acentric Arrangement of p-Nitroaniline Molecules between the Layers of Kaolinite,
Chem. Commun., 2253(1999)

Miyata, H.; Kuroda, K.; Preferred Alignment of Mesochannels in a Mesoporous Silica Film Grown on a Silicon (110) Surface, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 7618-7624(1999).

Miyata, H.; Kuroda, K.; Alignment of Mesoporous Silica on a Glass Substrate by a Rubbing Method, *Chem. Mater.*, 11, 1609-1614 (1999).

Miyata, H.; Kuroda, K.; Direct Observation of Mesoporous Silica by High Resolution Scanning Electron Microscopy, *Adv. Mater.*, 11, 857-860(1999).

Okutomo, S.; Kuroda, K.; Ogawa, M.; Preparation and characterization of silylated-magadiites, *Appl. Clay Sci.*, 15, 253-264 (1999).

Komori, Y.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; Intercalation of Alkylamines and Water into Kaolinite by Using a Kaolinite-Methanol Intercalation Compound, *Appl. Clay Sci.*, 15, 241-252(1999).

O'Brien, S.; Francis, R. J.; Fogg, A.; O'Hare, D.; Okazaki, N.; Kuroda, K.; Time-Resolved In-Situ X-Ray Powder Diffraction Study of the Formation of Mesoporous Silicates,
Chem. Mater., 11, 1822-1832 (1999).

Hata, H.; Saeki, S.; Kimura, T.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; Adsorption of Taxol into Ordered Mesoporous Silicas with Various Pore Diameters, *Chem. Mater.*, 11, 1110-1119 (1999).

Kimura, T.; Saeki, S.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; Organic Modification of FSM-type Mesoporous Silicas by Silylation, *Langmuir*, 15, 2794-2798 (1999).

Kimura, T.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; Synthesis and Characterization of Lamellar and Hexagonal Mesoporous Aluminophosphates Using Alkyltrimethylammonium Cations as Structure Directing Agents, *Chem. Mater.*, 11, 508-518 (1999).

Ogawa, M.; Hama, M.; Kuroda, K.; Photochromism of Azobenzene in the Hydrophobic Interlayer Spaces of Dialkyldimethylammonium-Fluor-tetrasilicic Mica Films,
Clay Minerals, 34, 213-220 (1999).

Shio, S.; Kimura, A.; Yamaguchi, M.; Yoshida, K.; Kuroda, K.; Preparation of Fine Aggregate and Rod-like Ordered Mesoporous Silicas by the Use of Behenyltrimethylammonium Chloride with an Aqueous Sodium Metasilicate Solution,

Proc. 12th Int. Zeolite Conf. Baltimore.,I, 719-724 (1999).

Kimura, T.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; Synthesis of Mesoporous Aluminophosphates Using Surfactants with Long Alkyl Chains,

Proc. 12th Int. Zeolite Conf. Baltimore.,II, 771-778 (1999).

Komori, Y.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; Direct Intercalation of Poly(vinylpyrrolidone) into Kaolinite by a Refined Guest Replacement Method, Chem. Mater., 11, 3-5 (1999).

Preparation and Structure Analysis of Co-Mo Binary Sulfide Clusters Encapsulated in an NaY Zeolite.

Yasuaki Okamoto, Hidenori Okamoto, Takeshi Kubota, Hisayoshi Kobayashi and Osamu Terasaki, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 7160-7166.

清住嘉道, ミクロポアを有するリン酸アルミニウム, 化学と教育 47 (1999) 532

野末泰夫, ゼオライト細孔へのアルカリ金属原子の閉じこめと配列クラスターの電子物性, 表面科学, 21 (2000) 17.

大西直之, ゼオライト結晶? HREM像, SAEDパターンの定量解析によるアプローチ, バウンダリー, vol.15, No.8 (1999) p.3-9. (1999年8月)