

配列したマイクロ空間での新物質系の創製と物性

寺崎 治 (東北大学大学院理学研究科)

配列マイクロ空間を与える良質な単結晶や多数の新型ゼオライトを合成し、構造解析して利用に供した。極微量ゼオライト結晶やメソ多孔体の電子顕微鏡による新しい構造解析手法を確立し、初めて3次元構造を解いた。これら多孔体の空隙に種々のクラスターを作り、その構造と機能を解明した。ゼオライトの配列したナノ空間にアルカリ金属クラスターを配列させて相関s電子系を作成し、種々の物性測定を行った結果、クラスターの軌道縮退による強磁性と巨大なスピン軌道相互作用の発現を見いだした。また、絶縁体金属転移による特異な現象を観測した。

New Arrayed Clusters in Microporous Materials: Syntheses, Structures and Physical Properties

Osamu Terasaki (Tohoku University)

(i) High quality large single crystals of zeolites, numerous new micro- and meso-porous crystals were synthesized to use as containers, which vary in size and dimensionality. The new clusters, which showed new properties and functions were formed in their spaces. (ii) New methods have been developed for determining the structures of micro-, meso-porous materials and clusters by electron microscopy. We have succeeded for the first time in solving 3d-structures. (iii) Alkali metal clusters were stabilized in the periodic nanospace of zeolite crystals, in order to investigate novel properties of correlated s-electrons. The degeneracy of the 1p-orbitals of clusters plays a decisive role in the occurrence of the ferromagnetism and a remarkable spin-orbit interaction. An insulator-to-metal transition followed by the novel magnetic properties was observed depending on the structure and carrier concentration of clusters.

1. 研究テーマ

「配列したマイクロ空間での新物質系の創製と物性」

研究代表者： 寺崎 治 （東北大学）

2. 研究の概要

〔基本構想〕 ナノメートルスケールの構造を持った物質には量子力学的効果が顕著に現れ、基礎・応用の両面で興味を持たれている。ゼオライト中のカリウムクラスターが強磁性を示すことを既に発見し、注目を集めた。ゼオライト等のマイクロ多孔体が持つナノメートルの空間を利用すると、空間次元の選択、基本的な構造を維持したままクラスターの電子濃度や相互作用の種類と大きさを制御出来る。そこに新しい物性を出現する配列したクラスターを作製して、その構造解析・評価と諸物性を測定する。

この研究を以下の3本柱で進める。

1. ゼオライトを中心としたマイクロ空間として良質な結晶を利用して、配列したクラスターを作製（合成）
2. それら複合系の構造解析と評価（構造解析）
3. 配列したクラスターの物性研究（物性）

2は特に、ゼオライト結晶の構造解析・評価には高分解能電子顕微鏡(HREM)による研究が極めて有力であり、それを推進する。3は、ゼオライト中のアルカリ金属クラスターに関する研究を中心としながらも、その他のクラスター新物質の創製と新しい物性研究についても展開する。ゼオライトなどが形成する空間の幾何学は周期的極小曲面で良く表現でき、この曲面は自己組織化や生体脂質膜の構造と機能の関係で興味を持たれ、ゼオライトの”容器”の役割にも示唆的である。全体として、新しい物質系の創製、その物性の基本的理解、バルク凝縮系の理解へのフィードバック、更に未知の領域へと挑戦する事を意図した基本構想の下に研究を進めた。

〔研究の実施〕 配列したマイクロ空間に物質系を創り、その新奇な物性を測定するには、先ず、1と2の課題として、良質な配列した空間、可能であれば大きなゼオライト単結晶を作り、その単結晶を用い構造解析を進めると同時に結晶の方位に依存した物理量を測定する。また、ゼオライトの空隙に、様々なクラスターを配列させるための技術的な問題をクリアする。ゼオライトが与える配列した空間は、径の大きさが最大約15オングストローム、また、一次元チャンネルおよび空隙の三次元連結であるので、ゼオライトに欠ける二次元の空隙を準備すること。また、プロジェクト発足時に15オングストロームより大きな空隙を与えるメソ多孔体の合成が報告され、その構造解析と同時に、それを配列ナノ空間として利用した物質創製にも眼を向ける。一方、構造の明確な分子状クラスターをマイクロ、メソ多孔体細孔内に作製出来れば、その配列集合体としての新しい物性発現に加え、新規な触媒系への展開が期待される。

3の課題は、ゼオライト中のアルカリ金属クラスターが示す物性の研究を重点的に行った。この系が示す物性の全体像を理解するには、より制御された試料作製と測定方法の工夫、種々のアルカリ金属の吸蔵濃度を広い領域にわたり変化させて、高磁場下を含む精密な磁気測定と、広いエネルギー域での光学スペクトルの測定、電子スピン共鳴によるマイクロな情報などから広く物性情報を求めた。

同時に、国内外の活発な研究グループとの共同を随時進め、短い時間で成果を上げるように留意した。

〔研究グループと研究分担〕

本プロジェクトの核は東北大学大学院理学研究科物理学専攻・マイクロ構造物理グループ

が担い、東北大学・金属材料研究所（金研）、産業技術総合研究所（産総研、旧物質工学工業技術研究所）、島根大学総合理工学部、早稲田大学理工学部、群馬高専のグループとの共同で進めることにした。合成、構造解析、物性の分野は、それぞれ寺崎、金研・平賀、理学研究科マイクロ構造物理・野末が研究統括することにしたが、合成と構造解析グループは一体で進めるのが効率的であり、スタート後は寺崎が担当した。

〔研究成果〕

合成および構造評価（統括：寺崎治、また、それぞれの課題と責任者を以下に明示）

典型的な配列した空間を与える良質ゼオライト単結晶は、この分野で活発に研究する吉林大学からのポスドクが分担して、多数の結晶合成に成功した。

二次元空間を含む骨格構造と結晶サイズ、形態の制御を目的として、溶媒およびimidazole系鑄型分子を系統的に変化させ、系統的な合成を行い、多数の新型結晶を得た。構造解析の結果、合成できた Al-P-O 系マイクロ多孔体の骨格構造とマクロ形態との関連性に関する知見を得た（東大理・杉山和正）。

ナノスケールでの組織構造を精密かつ自在に設計・構築するための化学的手法の開発を、特に層状ケイ酸塩を用いて、構造制御された無機有機ナノ複合物質の合成を行い、従来とは異なる構造のメソ多孔体の合成に成功した [図 1]。層状アルミノケイ酸塩であるカオリナイトの層間での有機分子の選択的配向を明らかにし、層状ケイ酸塩カネマイトから誘導されるメソ多孔体のメソ孔の表面修飾と包接機能の発現について明らかにした。透明な無機-有機複合体薄膜の合成や、ポアの配列を制御による異方性の発現などの成果も得た（早大理工・黒田一幸）。

構造の明確な分子状クラスターをゼオライトあるいはメソ多孔体細孔内に構築して、クラスターの反応性を利用した新規触媒系の開発を検討した。金属硫化物クラスター、金属酸化物クラスターをホストゲスト相互作用を解明しながらゼオライト細孔内に合成した。解明したクラスターの構造とゼオライト細孔内クラスターの酸化活性、水素化脱硫活性を検討した。クラスターの構造と触媒作用を用いるゼオライトの組成、構造により制御できた（島根大総理工・岡本康昭）。

ゼオライトの新規合成法の開発を主眼として、層状ケイ酸塩（カネマイトやマガディアイト）からゼオライト合成を試み、MFI, MEL, MOR, FER, SODの合成に成功した。この手法により大きな機械的強度（30 kg / cm² 以上）のゼオライト成形体や、成形体の両面で構造および化学組成の異なった複合成形体（MFI / MOR）も得られた。これら成形体はトルエンとメタノールのアルキル化反応において、約 10 % 高いパラ選択性を示した（産総研・清住嘉道）。

LTA, FAU, MFI, AFI 等のゼオライト結晶を合成し、粉末 X 線回折、電子回折及び高分解能電子顕微鏡法により、これらのフレームワークおよびゲスト物質を導入した系の構造評価を行った（中部大工・大西直之）。

HREM 法を主な手法として、ゼオライト骨格構造およびその欠陥構造の決定を行い、骨格そのものに対する新たな知見を得るとともに、構造決定の方法論を展開・発展させた。また、ナノクラスター/ゼオライト複合系におけるクラスターの直接観察を通して、サイズや配列の制御を試みた（金研・大砂哲）。

シリカメソ多孔体は、界面活性剤が水中で自己組織を形成し、その境界面上にシリカ・ネットワークが形成されたと定性的に理解されている。ところで、メソ多孔体は粉末 X 線回折では観測される回折線の数少なく、晶系すら決められない事が多い。しかし、電子顕微鏡像にはきれいな周期性が観測される [図 2]。この事に着目して、電子顕微鏡像のフーリエ解析から、構造因子の振幅と位相を求め、3次元メソ多孔体の構造を一義的に決めることに始めて成功した [図 3]。これらのメソ多孔体の構造を確定できたことにより、それら配列ナノ空間を利用した新物質創製が可能となった。一次元チャンネルが蜂の巣状に配列した MCM-41 と Gyroid surface の MCM-48 を利用して作った Pt クラスターは、

それぞれ太さ約 30 Å の Pt 単結晶の nanowire [図 4] および Pt の 3 次元周期的ネットワークであることを示した [図 5]。今後、多様なナノスケールの新奇な物質創製とその物性、更にそれらの機能の実用化が期待される (寺崎、Profs. Stucky(UCSB, USA), Ryoo(KAIST, KOREA) と共同)。

物性 統括：野末泰夫 (所属：大阪大学大学院理学研究科)

ゼオライト結晶の配列したナノ空間を利用してアルカリ金属クラスターを配列させた系を系統的に作成し、多面的な物性研究を行った。配列したナノ空間に量子力学的に閉じ込められた s 電子系では、クラスター当たりの s 電子数、s 電子の波動関数の軌道縮退、軌道整列、縮退軌道におけるスピン軌道相互作用の飛躍的増大、エネルギーバンド幅と電子相関、電子格子相互作用などの多くのパラメータが関係して物性に劇的に変化が現れることが明確になった。この研究によって明らかになったもののうち、特筆すべき 2 点を以下に示す。

ひとつは、ゼオライト LTA の単純立方構造で配列した細孔 (内径 11 Å) に作成したアルカリ金属クラスターでは、軌道縮退効果と軌道の整列が、磁性 (強磁性、反強磁性、常磁性) を決定的に支配していることである [図 6]。通常のクラスターや分子は対称性が低く、軌道縮退は発生しない。しかし、ゼオライト LTA のカリウムクラスターでは、電子数が 2 個を越えると対称性の高い構造が安定化されて軌道縮退 (2 重縮退) が発生し、以下に示すように、強磁性の発現に支配的な役割を担うことがわかった。クラスター当たり 2 個を越えた s 電子はクラスターの 1p 軌道に分布し、その軌道縮退とカリウムイオンの静電ポテンシャルの勾配によって、スピン軌道相互作用が劇的に増大する。その直接的影響は、電子スピン共鳴の g 値が低温で劇的に減少するという実験結果に現れた [図 7]。これにより、原子としては軌道成分を持たない s 電子系であっても、クラスターとしてはスピン軌道相互作用が飛躍的に大きくなることが初めて示された。それと同時に、電子数 2 を境にして自発磁化が突然発生し、低温・低磁場での磁化が 4 桁も増加する [図 8]。通常対称交換相互作用の存在によって、クラスターのスピンは反強磁性的に配列するが、電子数 2 を境にして、隣接スピン間には軌道縮退によって増強された巨大な反対称交換相互作用が発生する。そのために、スピンが従来に無い角度まで大きく傾くために、大きな自発磁化が発生する。このことから、カリウムクラスターの強磁性は、軌道縮退効果による初めての強磁性とすることができる。なお、この系は、赤外分光によって絶縁体であることが判明し、電子間斥力相互作用の強く効いたモット・ハバード型絶縁体になっていることがわかった。

一方、わずかでもクラスターの対称性が低下すると、軌道縮退による効果は劇的に減少し、磁性も大きく変化する。例えば、カリウムクラスターにおいては、s 電子数が 7 個程度の系では、隣接クラスターの軌道が互いに直交する。そのために、磁気モーメントが 70% 以上の細孔に高密度に分布しているにもかかわらず、磁気モーメント間の交換相互作用はほとんど消失し、常磁性 (キュリー則) が観測される。

もうひとつの特筆すべき点は、ゼオライト FAU の内径 13 Å の細孔がダイヤモンド構造で配列した系での金属絶縁体転移である。この転移近傍の金属状態では、温度に依存しない大きなスピン磁化率 1.7×10^{-4} emu/mol が観測される [図 9]。これはフェルミエネルギー付近に非常に大きな状態密度をもつ状態が存在するためであると考えられる。一方、絶縁体状態ではその様な磁化率は観測されない。ゼオライト FAU と LTA での物性が大きく異なるのは、FAU では窓径が 7 Å と大きいためバンド幅が広くなり、電子間反発エネルギーと同程度になるからである。そのため、FAU では絶縁体相から金属相への転移は、クラスター当たりの s 電子数や化学組成に敏感である。また、NMR の緩和機構にもこれらの影響が表れる。

一方、ゼオライトの周期的ナノ空間を利用して作成した銀ハライドクラスターでは、ゼオライト骨格との相互作用により、ゼオライト単独では存在しない超周期構造が見いださ

れた。光学スペクトルは化学組成とクラスターサイズに依存して大きく変化し、クラスターの構造と電子励起状態との強い相関が見いだされた。また、金属ナノ薄膜に閉じ込められた電子系における角度分解光電子分光では、ナノ薄膜間の量子準位や基盤の量子準位との結合の様子が明らかになった。

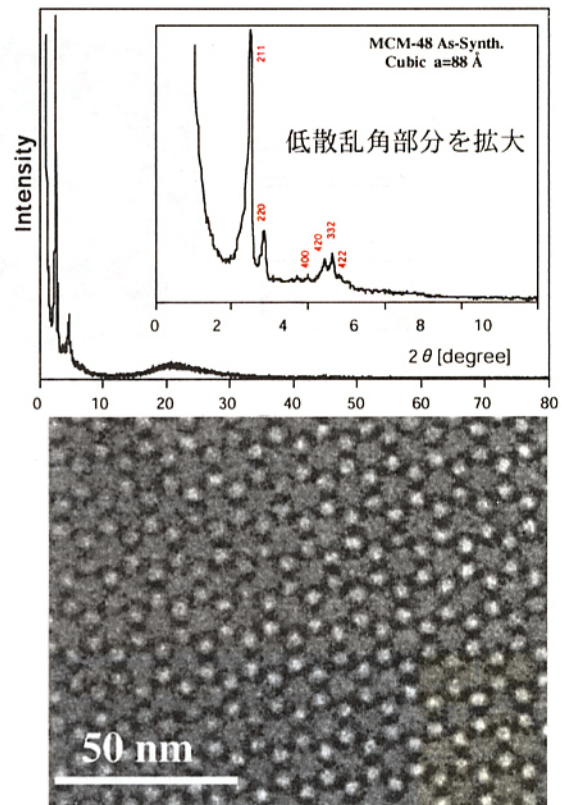
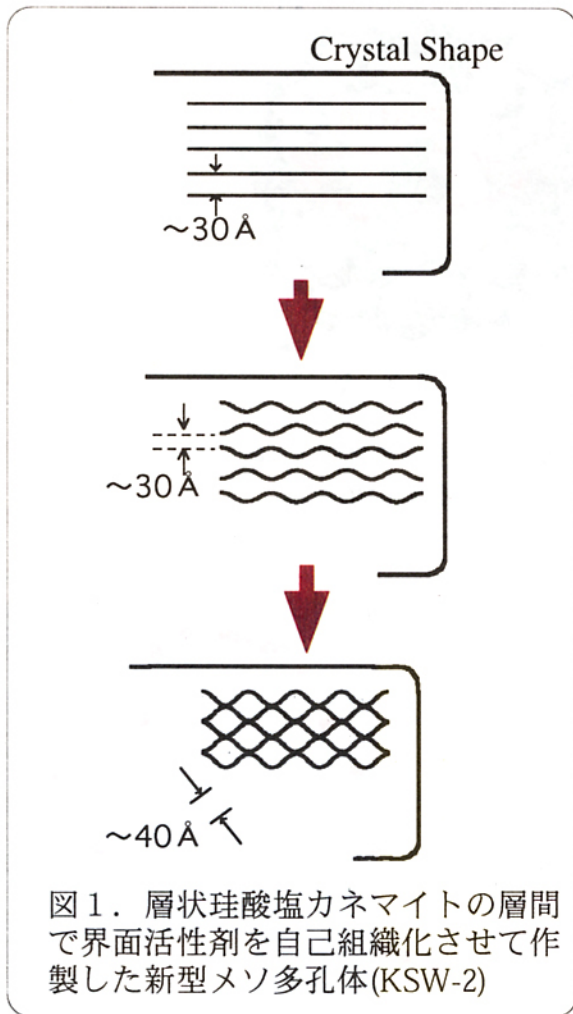


図2. MCM-48の粉末X線回折パターンとHREM像[111]入射。複数の晶帯軸入射のHREM像をフーリエ解析して、3次元メソ多孔体の構造を解くことができる(図3)。

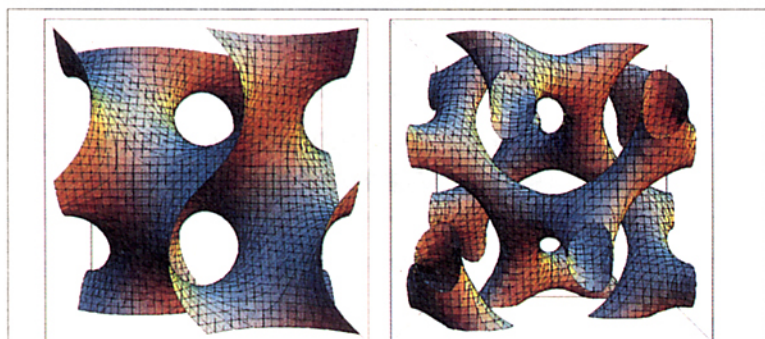


図3. MCM-48 シリカ・メソ多孔体が形成する極小曲面, Gyroid-surface (左)。この曲面が右ねじ, 左ねじと互いに交叉しない二組のチャンネル系(合成時に界面活性剤ロッドが存在)を形成する(右)。チャンネル径は約30 Å, 格子定数は約90 Å。焼成して出来た右の空隙を利用して、カーボンやPtの3次元連結したナノロッドを創る事が出来る。

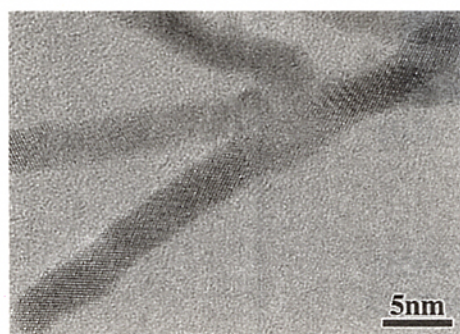


図4. 一次元チャンネルが蜂の巣状に配列したシリカメソ多孔体MCM-41から取り出した白金単結晶ナノワイヤーのHREM像

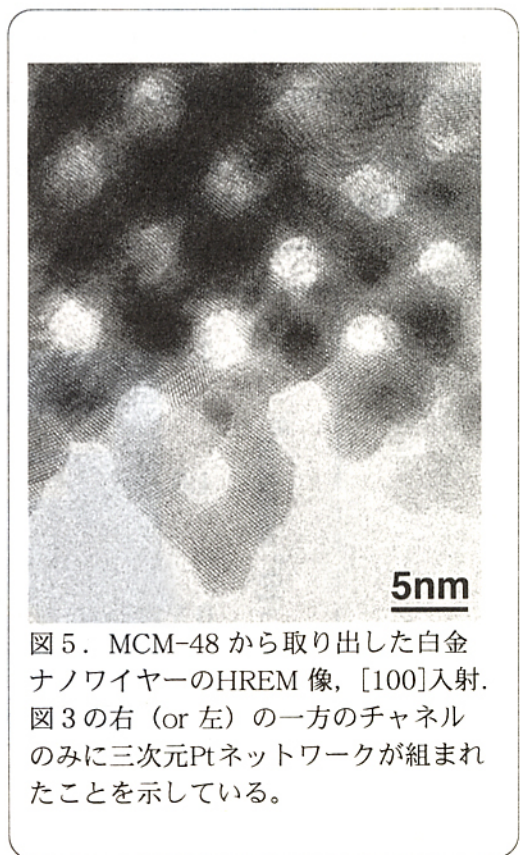
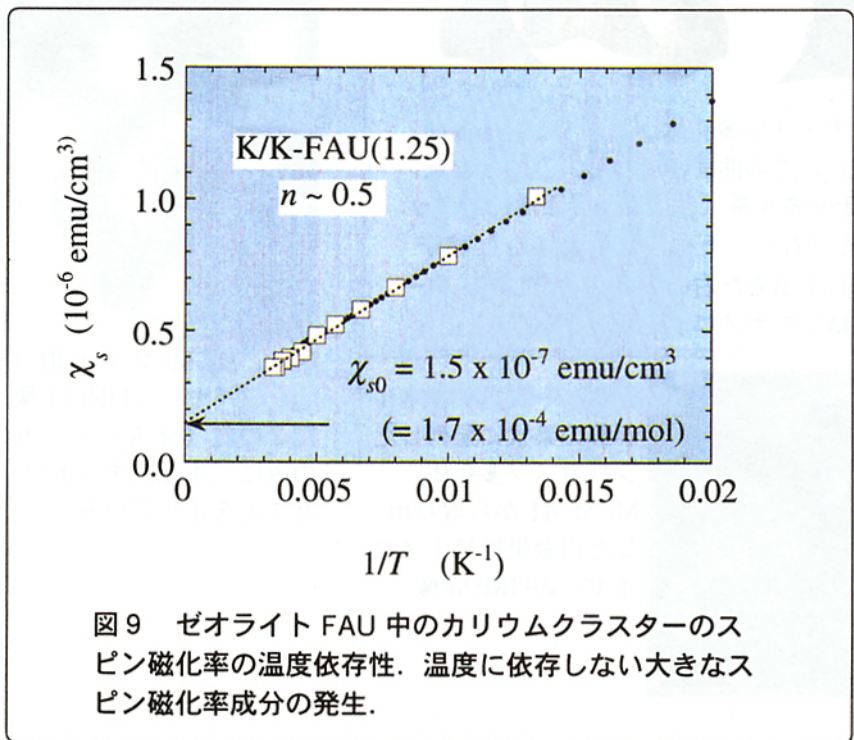
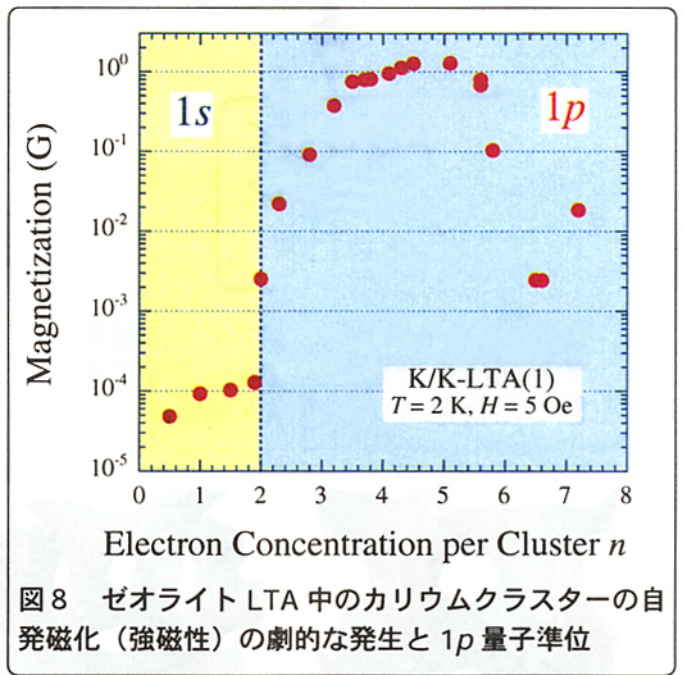
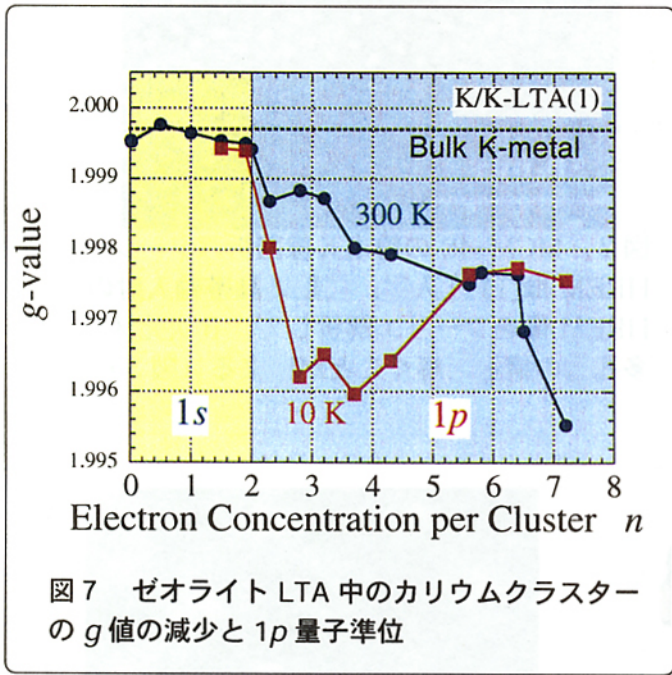
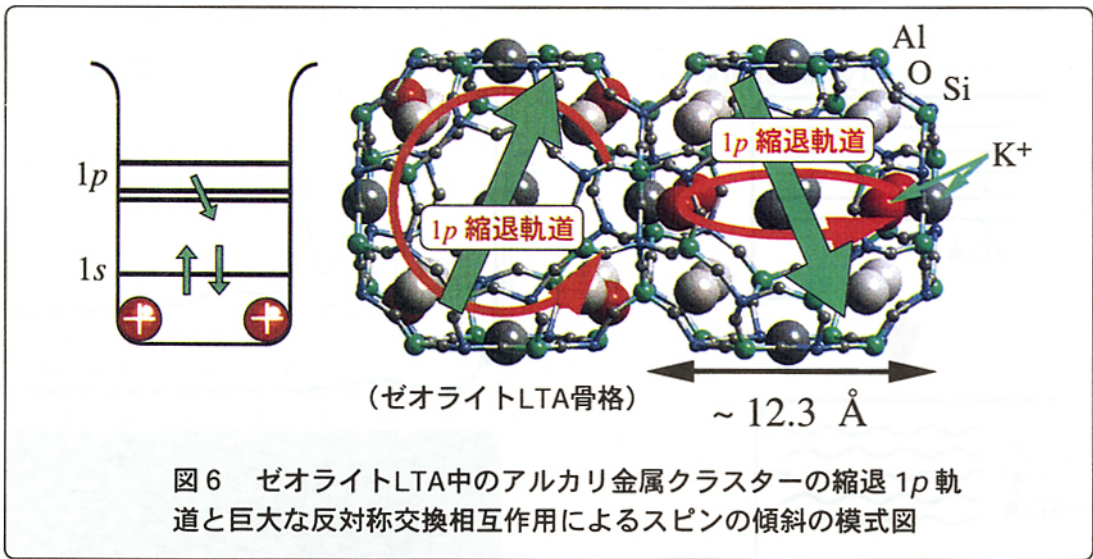


図5. MCM-48から取り出した白金ナノワイヤーのHREM像, [100]入射。図3の右(or左)の一方のチャンネルのみに3次元Ptネットワークが組み込まれたことを示している。



4. 主要論文リスト

1. $\text{Al}_{16}\text{P}_{20}\text{O}_{80}\text{H}_4 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2$: A New Microporous Aluminophosphate Containing Intersecting 12- and 8-Membered Ring Channels, J. Yu, K. Sugiyama, S. Zheng, S. Qiu, J. Chen, R. Xu, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Hiraga, M. Light, M. B. Hursthouse and J. M. Thomas, *Chem. Mater.* **10** (1998), 1208-1211.
2. 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.
3. Direct observation of the formation process of silicalite films on various substrate, Y. Kiyozumi, A. Iwasaki, T. Sano, *Microporous and Mesoporous Materials*, **38**, 75-83 (2000).
4. Slow-Scan CCD Camera Analysis of Electron Diffraction and High-resolution Micrographs of Zeolite TPA/ZSM-5, N. Ohnishi and K. Hiraga, *Journal of Electron Microscopy*, **45**(1996), 85.
5. Surface Structure of Zeolite LTL Studied by High-Resolution Electron Microscopy, T. Ohsuna, Y. Horikawa, K. Hiraga & O. Terasaki, *Chem. Mater.* **10**(1998), 688-691.
6. Electron Diffraction Structure Solution of a Nano-Crystalline Zeolite at Atomic Resolution, P. Wagner, O. Terasaki, S. Ritsch, S.I. Zones, M.E. Davis and K. Hiraga, *J. Phys. Chem.* **B103** (1999), 8245-8250.
7. The structure of MCM-48 determined by electron crystallography, A. Carlsson, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo & H. Joo, *J. Electron Microscopy*. **48** (1999), 795-798.
8. Cubic hybrid organic-inorganic mesoporous crystal with a decaoctahedral shape, S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **122**(2000), 5660-5661.
9. Direct Imaging of the Pores and Cages of three-dimensional Mesoporous Materials, Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J. Shin & R. Ryoo, *Nature* **408** (2000), 449-453.
10. TEM Studies of Platinum Nanowires Fabricated in Mesoporous Silica MCM-41, Z. Liu, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, C.H. Ko, H.J. Shin & R. Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000), 3110.
11. Formation of Novel Ordered Mesoporous Silicas with Square Channels and Their direct Observation by transmission electron Microscopy, T. Kimura, T. Kamata, M. Fujiwara, Y. Takano, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara, K. Kuroda: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(2000), 3855-3859
12. Orientation of guest molecules and formation of mesoporous silica induced by layered silicate-organic interactions. K. Kuroda: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**(2000), 1087-1092.
13. Optical Studies of Nanoscale Materials Incorporated in the Space of Zeolite Crystals, Y. Ikemoto, T. Nakano, Y. Nozue, O. Terasaki and S. Qiu, *Mater. Sci. Eng.* **B48** (1997) 116.
14. Ferromagnetism and Paramagnetism in Potassium Clusters Incorporated in Zeolite LTA, T. Nakano, Y. Ikemoto, and Y. Nozue, *Eur. Phys. J. D* **9** (1999) 505.
15. Optical and X-ray diffraction study of AgI clusters incorporated into zeolite LTA, T. Kodaira, T. Ikeda and H. Takeo, *Europ. Phys. J. D* **9**, (1999) 601.
16. Metal-Insulator Transition of Potassium Clusters in KX, Y. Ikemoto, T. Nakano and Y. Nozue, *Proc. 12th Int. Zeolite Conf.*, July 5-10, Baltimore, 1998, U.S.A., ed. M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher and J.B. Higgins, Vol. 3, p. 2103, Materials Research Society, 1999.
17. Magnetic Properties Near the Ferromagnetic-Nonferromagnetic Phase Boundary in Potassium Clusters Incorporated into Zeolite LTA, T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, *Proc. 10th Int. Symp. Intercalation Compounds*, May 1999, Okazaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341** (2000) 461-466.
18. Loading Density Dependence of Ferromagnetic Properties in Potassium Clusters Arrayed in a Simple Cubic Structure in Zeolite LTA, T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, *Physica* **B281&282** (2000) 688.
19. Ferromagnetic Properties of Rubidium Clusters in Zeolite LTA, T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, to be published in *J. Mag. Mag. Mat.*
20. Insulating Phase of Potassium Clusters Arrayed in Low-Silica Type Zeolite FAU, Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno, Y. Nozue and T. Ikeda, to be published in *J. Mag. Mag. Mat.*

5. 外部発表件数

論文 106 件

口頭発表

 国内発表 103 件

 国際会議発表 60 件

特許出願 2 件