

## 研究課題別評価

1. 研究課題名:ゼオライトを用いた高集積秩序構造体の創製と電子物性制御

2. 研究者氏名:小平哲也

3. 研究の狙い:

近年、自己集積法による多様なボトムアップ型低次元ナノ物質創製法が報告されている。ナノ物質の形状・サイズはその特異な電子物性に密接に関係しており、均一サイズのナノ物質を安定かつ高密度に合成することは、その利用・応用において重要である。

ゼオライトは 1 nm 程度の空洞が超高密度に配列した結晶であり、多数の骨格構造が存在する。触媒やガス吸着剤に応用されているものの、大量安価に得られるものが多く、高付加価値化が望まれる。そこで本研究課題では均一サイズのナノ物質を超高密度かつ安定に創製するマトリックスとして、2種類のゼオライト骨格構造 LTA と AFI に着目した。

図1は LTA と呼ばれる骨格構造を有するゼオライトの単純立方構造で配列した内径 1.1 nm の  $\alpha$ -cage と呼ばれる空洞にクラスター(緑色)を配列させた模式図である。クラスターは互いに接触する距離にあり、クラスター間の相互作用による新規な電子物性が期待される。一例として LTA 中の K クラスター内に局在した 4s 電子を起源とした磁気モーメント(電子スピン)が強磁性を発現させる系が報告されている。

さて、固体結晶内の電子の振る舞いを記述する隣接サイト間の相互作用を取り入れた Hubbard モデルハミルトニアン、

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1)$$

が知られている。同一サイトのクーロン反発エネルギー  $U$  を隣接サイト間の電子移動エネルギー  $t$  で割った値  $U/t$ 、及びサイトあたりの電子密度  $n$  が電子スピンのマクロ物性を司るパラメータとして重要であると言われる。そこで、化学組成が異なる LTA 型ゼオライトを合成し、電子密度  $n$  のみならず K クラスター間の 4s 電子相互作用  $t$  も制御することによる、新規なマクロ物性の発現を狙うことにした。一般に結晶構造を変化させることなく、 $t$  を変化させることは容易ではなく、新しく物性パラメータ制御法の開拓が期待される。

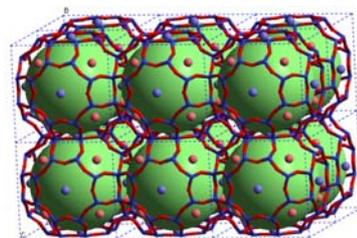


図1 LTA 中の配列したクラスター(緑色)の模式図

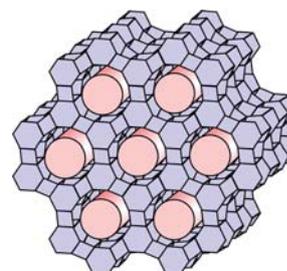


図2 AFI 中の一次元ナノ物質(ピンク色)の模式図

さて、ゼオライトには一次元細孔を有するものも存在し、一次元ナノ物質を創製することも期待できる。一次元ナノ物質の特異的かつ異方的な電子状態の発現及び観測のため、本研究では図2に示した0.73 nmの一次元細孔がc軸に平行に存在する単結晶AFI型ゼオライトを合成し、一次元ナノ物質のホストとして利用することにした。AFIは100 μm程度の単結晶が可能であるため、一次元ナノ物質は超高密度で平行に配列するので、偏光分光や電気伝導測定が一本の一次元ナノ物質を取り出して近接場分光法やSTM等のプローブ顕微鏡により評価する必要がない、という利点を有する。

#### 4. 研究結果

##### 1) 3次元配列金属クラスター系の電子物性制御

強磁性を示すLTA中の配列Kクラスターではクラスター間の $t$ が小さく、モット絶縁体になっていると言われている。このときのホストLTAの化学組成は $\alpha$ -cageあたりで $K_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ [以下K-LTA(1)と略記。括弧内はSi/Alを表す。]である。クラスター間の電子移動 $t$ を増すことにより、まずはモット絶縁体-金属相転移を引き起こさせることを目指した。そこで化学組成が $K_xAl_xSi_{24-x}O_{48}$  ( $6 < x \leq 12$ )のLTAを水熱法+イオン交換法により合成し、加熱脱水を施した後にK金属を希薄に吸着させることにより、ホストが有する $K^+$ イオンにも4s電子が広がったカチオン性Kクラスター( $K_m^{(m-1)+}$ )を $\alpha$ -cageに形成させた。4s電子の広がりには $\alpha$ -cageの内径で規定されるため、図1の緑色の球が各Kクラスター内の4s電子の広がりを表すとも言える。

これらのサンプルの電子スピン共鳴(ESR)測定から $x \sim 10$ にてスペクトルの先鋭化を観測した。Kクラスターは $\alpha$ -cageあたり0.01個程度しか存在せず不対電子は互いに距離が離れているために、交換先鋭化(exchange narrowing)ではなく、運動先鋭化(motional narrowing)と解釈できる。このことから $x \sim 10$ 近傍がクラスター間の電子移動 $t$ が最も大きくなると予想できる。故に具体的には化学組成 $K_{9.1}H_{0.4}Al_{9.5}Si_{14.5}O_{48}$ [以下K-LTA(1.5)と略記。]のLTAに的を絞り、Kクラスターに含まれる電子数 $n$ を系統的に変化させた場合に、磁化特性がどのように変化するかを検討した。

まず、低温での磁化曲線を求めたところ、K-LTA(1)中のKクラスターのような強磁性は発現しなかった。Kクラスターが内包する4s電子数を系統的に変化させた場合の磁化の大きさを図3に示す。 $n \sim 2$ にて磁化がいったん減少する振る舞いが見られるが詳細は後

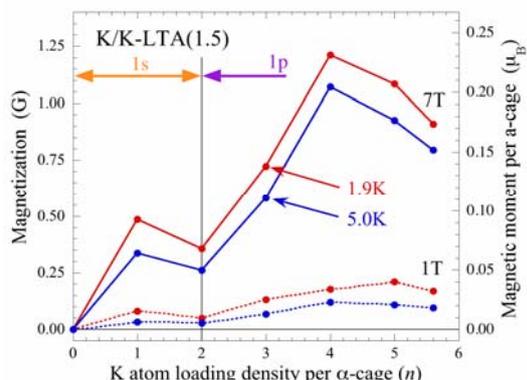


図3 1.9 K, 5.0 Kにおいて、1 T及び7 Tの磁場を印可したときの磁化( $\alpha$ -cageあたりの磁気モーメント)

ほど説明するが、これは K クラスタに含まれる 4s 電子のエネルギーが量子化されたために起きたものと考えられる。 $\alpha$ -cage (K クラスタ)あたりの磁気モーメントは小さく、磁化に寄与していない電子スピンも存在することが考えられるために、帯磁率の温度依存性により、種々の磁性パラメータを評価することにした。

反磁性項を取り除いた外部磁場 1 T 下での電子スピン帯磁率 $\chi_{\text{electron spin}}$ の温度依存性は吸着 K 原子数  $n$  に依存し、 $n$  が大きい場合を除き、単純な Curie-Weiss(C-W)則には従わない。そこで局在磁気モーメントによる C-W 型と温度に依存しない Pauli 常磁性項 $\chi_{\text{Pauli}}$ の和、

$$\chi_{\text{electron spin}}(T) = \frac{C}{T - T_W} + \chi_{\text{Pauli}} \quad (2)$$

$$C = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B} \quad (3)$$

により各  $n$  における帯磁率の温度依存性を

100 K 以上の領域にてフィッティングさせた。なお  $C$ ,  $T_W$  はそれぞれ Curie 定数、Weiss 温度である。

Curie 定数  $C$  は図 4 に見られように  $n \sim 2$  にて若干減少するがその後単調的に増加し、各  $\alpha$ -cage に  $S = 1/2$  の電子スピンを仮定した時の値よりも大きくなる。 $\chi_{\text{Pauli}}$  も  $n \sim 2$  にて同様の振る舞いが見られるものの、 $n \geq 4$  では突然消失した。 $\chi_{\text{Pauli}}$  の値は固体 K 金属の値よりも小さく、K-LTA(1.5)中の配列 K クラスタでは固体 K 金属よりも電子密度が低いことを考えれば、もっともらしく見える。一方、Weiss 温度  $T_W$  は図 5 に示すように、 $n > 2.5$  にて単調的に減少していく。負の Weiss 温度は反強磁性的相互作用の存在を示唆するが、 $T \geq 1.9$  K の温度領域では具体的に反強磁性転移温度である Néel 点と解釈できる振る舞いは帯磁率の温度依存性に見いだすことはできていない。

磁化の値、Curie 定数、Weiss 温度の吸着 K 金属原子数  $n$  依存性はクラスタ内の 4s 電子に対する量子化された準位が存在することにより説明ができる。球形の井戸型ポテンシャルでは、低エネルギー側から 1s, 1p, 1d, ... という準位が出現し、これらの準位には最大でそれぞれ 2, 6,

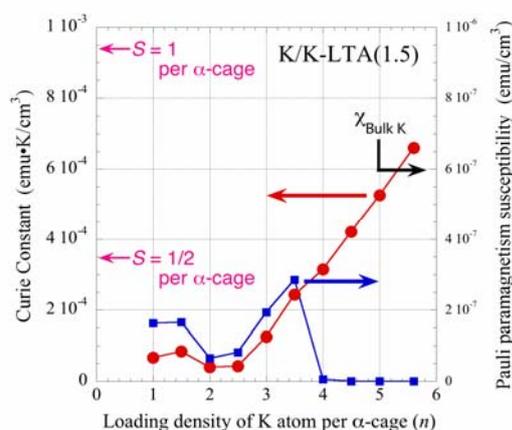


図 4 (2)式における Curie 定数  $C$  及び $\chi_{\text{Pauli}}$  の $\alpha$ -cage 内 K 原子数(4s 電子数)依存性

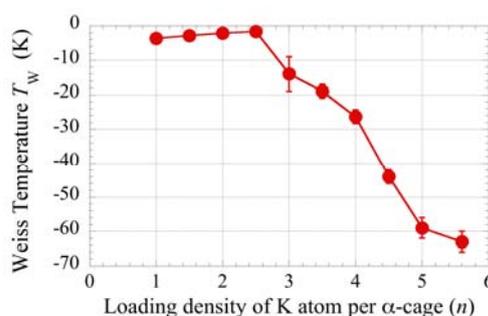


図5 (2)式における Weiss 温度  $T_W$  の $\alpha$ -cage 内 K 原子数(4s 電子数)依存性

10個の電子が占有できる。 $n=2$ では1s準位が完全に満たされ、理想的には $S=0$ の一重項(閉殻構造)を取ることになる。故に、 $n \sim 2$ 近傍では磁化及び Curie 定数は減少する。一方、Weiss 温度に関しては、 $n > 2.5$ で減少しているが、これは1p準位に電子が分布し始めることに対応する。K クラスタは単純立方構造で配列しているため、例えば、x方向で考えるならばK クラスタ内の $1p_x$ の波動関数は隣接K クラスタの $1p_x$ 軌道の4s電子と直接交換相互作用を起こすと考えられる。なお、このような1s, 1pといった量子化された電子準位の存在とそのような軌道を4s電子が占めることはESRによってもg値におけるスピン-軌道相互作用の有無という形で確認した。

さて、Pauli 常磁性項 $\chi_{\text{Pauli}}$ の $n$ 依存性に関して簡単に説明する。(1)式のHubbardモデルの厳密解は3次元格子系に対しては得られないが、適当な $U/t$ 、そしてエネルギーバンドが半分埋められた(half filled)電子数 $n$ 近傍ではMott絶縁体となり多くの場合反強磁性体となる。それよりも電子数 $n$ が少ない(または多い)場合は、金属に相転移すると言われている。 $n \geq 4$ で $\chi_{\text{Pauli}} = 0$ となっているが、 $n=5$ が理想的には $(1s)^2(1p)^3$ という電子配置をとり、1p軌道がhalf filledされたことになる。 $n=5$ に向かって $n$ が増して行く途中で金属-Mott絶縁体転移が起こっているのかもしれない。なお、Fermi面における有限な状態密度を反映するDrude項の存在を赤外光吸収スペクトルにより観測することを試みたが、Hubbardギャップが非常に狭くなっている様子が見られたものの、金属状態であることを直接確認することはできなかった。

本研究により、配列クラスタにおけるクラスタ間相互作用を制御する新規な方法を見いだすことができたものの、現段階ではそれに伴う、新規な磁性や伝導現象を見いだすには至っていない。

## 2) 一次元ナノ構造体の創製

本研究で合成したAFI型ゼオライト(化学式 $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$ )単結晶のサイズは100  $\mu\text{m}$ 程度であるため、一次元ナノ構造体の異方的光学特性評価のために、中赤～可視～紫外の偏光顕微分光装置を立ち上げた。装置評価を兼ねて、一次元細孔にテルル(Te)原子を気相導入し、その偏光吸収スペクトルを測定した。その結果、Te原子の導入量に依らず、細孔方向に振動電場を有する場合( $E \parallel c$ )に強い光吸収が観測された。低導入量では、安定な $\text{Te}_2$ 分子として吸着されていると考えられるが、この $\text{Te}_2$ 分子は一次元細孔内で配向していることになる。導入量を増すと、 $E \parallel c$ 方向の光吸収の吸収端が赤外方向に移動し、これはTe一次元ナノ構造の鎖長が増したと解釈できた。

本研究では AFI の一次元細孔を利用し、有機系の一次元ナノ構造体の創製を研究開始時に目標として挙げた。そこで、分子内では非局在化した $\pi$ 電子を有するアントラセン分子( $C_{14}H_{10}$ )を構成単位として一次元ナノ構造体の創製を目指した。

アントラセン導入量を増し、分子同士が互いに接触する程度の高密度で導入した場合に、AFI 結晶は強い偏光依存性を有する暗緑色を呈した。AFI 結晶、アントラ

セン結晶とも肉眼では透明であることから、特異な電子状態が実現していることが予測された。そこで、偏光吸収スペクトルを測定してみたところ、図6のような結果を得た。

一次元細孔に対して振動電場が垂直( $E \perp c$ )では、スペクトルは孤立分子のそれに酷似しており、3eV 以上の領域での光吸収は $\pi-\pi^*$ 遷移と解釈できる。ところが、 $E // c$ では、0.7 eV や 2.0 eV に新規な吸収帯が現れ、アントラセン分子間に有限な電子的相互作用があることが分かった。一次元細孔の内径と分子サイズを考慮すると、アントラセン分子は一次元配列していると考えられ、隣接分子の $\pi$ 電子雲が若干重なっているものと推察した。そのため、例えば分子間の電荷移動型のような光励起が生じているのかもしれない。

分子間の有限な相互作用が存在するのであれば、マクロな物性にもそれが反映されと考えられ、単結晶の両端に電極をとりつけた、2端子法による直流電気伝導測定を行った。その結果、アントラセン結晶と比べ、室温では4桁も電気伝導度が上昇した。電気伝導度の温度依存性は、半導体的な熱活性型の振る舞いを示し、活性化エネルギーは0.4 eV 程度と見積もられた。このことは、先の光スペクトルで観測された 0.7 eV の吸収帯にエネルギーが近く、熱により伝導帯に電子が励起され、それが電気伝導のキャリアとなったと推測できる。

アントラセン結晶では分子配列は綾織り構造になっており、分子間の $\pi$ 電子はお互いに重ならないような配置になっている。分子と同程度の細孔径を有するゼオライトを用いることにより、分子の相対的配置を制御することによって、光学特性及び電気伝導特性において、バルク結晶には全く見られない新規な現象が観測されたもの考えられる。

## 5. 自己評価

配列金属クラスターにおけるクラスター間の相互作用制御においては、新規な磁気特性や伝導特性を発現させることが最終目標であった。Mott 絶縁体-金属相転移が実際に起きていれば、フェルミ面には高い状態密度が存在する可能性があり、またクラスター間には反強磁性的相互作用

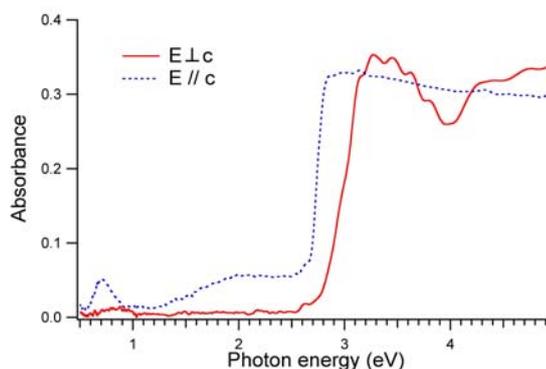


図6 アントラセン分子を内包した AFI 単結晶の室温での偏光吸収スペクトル

が存在する。故に、酸化物超伝導体の類推から超伝導現象の発現も期待したが、 $T \geq 1.9$  K においてはめぼしい相転移現象を見いだすことできなかった。帯磁率の温度依存性は 50 K 以下では単純な Curie-Weiss 則に従わないので、例えばサブケルビン領域において相転移が起きる可能性も否定できないが、研究期間内にそれを実験できなかったのは心残りである。また、Mott 絶縁体-金属相転移を重要なキーワードとして研究を進めたが、金属相になっているのかどうかを明瞭に検証する実験手法を最後まで確立できず、実験データの解釈が推論も含めた形となって曖昧さが残ってしまった。

AFI 結晶とアントラセン分子を用いた有機系一次元ナノ構造体の創製は新規な電子・電気物性の出現に結びついた。光学特性や電気伝導特性と分子配列は密接な関係があると考えられ、NMR 法により、局所構造の解析を試みたが、研究期間内に構造決定ができなかったのは残念である。研究結果のところでは述べなかったが、NMR からはアントラセン分子は AFI 細孔内に物理吸着していると解釈され、分子の配向制御に一次元細孔が働いていることが見いだされた。

AFI の一次元細孔の内壁は比較的滑らかであり、分子の自己集積的配列が起きやすい。研究開始当初は AFI だけでなく、同じく一次元細孔を有する MOR 単結晶を利用し、細孔内壁の形状の違いが分子配列制御につなげられることを期待した。しかし、電子物性測定に利用できる程度の良質な MOR 単結晶を得ることはできず、より精密な配列制御を行うことができなかった。ゼオライトを用いたナノ物質創製の研究は、ホストとなるゼオライトの地道な合成技術の向上が不可避であることを改めて痛感した。

## 6. 研究総括の見解

ゼオライトの周期的骨格構造の空洞内に包含された原子や分子クラスター間の相互作用による新規な電子物性の発現を狙った研究であって、均一サイズのナノ物質が示す特異な電子物性の解明にも役立つ情報が得られることも期待された。金属クラスターについては、配列状態やクラスター間相互作用を制御する方法を見出しているが、期待した超伝導現象や Mott 絶縁体-金属相転移の発現を確認する段階までには至っていない。ゼオライトの一次元細孔を利用した分子クラスターでは、AFI 結晶とアントラセン分子を用いた有機系一次元ナノ構造体の創製に成功し、光学特性および電気伝導度とその温度依存性に特異な現象を見出し、一次元細孔の分子配向制御への寄与を確かめたことは注目されるが、構造決定までには至っていない。研究期間内に、当初の目標まで達しなかったことは残念であるが、新規なナノ物質創製にゼオライトを利用するという新分野に先鞭をつけ、クラスター導入技術について多くの知見を得ていることから、今後精力的に取り組み発展させることを期待したい。

## 7. 主な論文等

#### 主な論文

1. M. Igarashi, T. Kodaira, T. Ikeda, M. Itoh, T. Shimizu, A. Goto and Y. Nozue, "NMR study of Rb clusters in zeolite LTA", *Physica B*, **327** (2003) 72-78.
2. Y. Oumi, Y. Kakinaga, T. Kodaira, T. Teranishi and T. Sano, "Influences of aliphatic alcohols on crystallization of large mordenite crystals and their sorption properties", *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 181-185.
3. A. Iwasaki, T. Sano, T. Kodaira and Y. Kiyozumi, "Growth behaviours of AFI type crystals", *Microporous Mesoporous Mater.*, **64** (2003) 145-153.
4. T. Ikeda, T. Kodaira, F. Izumi, T. Ikeshoji and K. Oikawa, "Crystal structures of zeolite Linde type A incorporating K clusters: Dependence on the K atom loading density", *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 17709-17720.
5. T. Kodaira, Y. Murakami and S. Inoue, "Magnetism based on the cluster orbital of K metal loaded ZK-4 zeolite", *Physica B*, **359-361** (2005) 1445-1447.
6. S. Inoue, N. Koshizaki and T. Kodaira, "Formation of Te nanowires in zeolite AFI and their polarized absorption spectra", *Inter. J. Mod. Phys. B*, **19** (2005) 2817-2822.

#### 他4報

#### 招待・依頼講演

1. 小平哲也、「ナノ物質創製のためのゼオライト ―ナノ物質を創る、測る―」、ゼオライト学会第11回ゼオライト夏の学校、2003/6/19.
2. 小平哲也、「ゼオライト中の配列金属クラスターにおける電子物性制御」、第1回研究会「光による物質反応機構の制御と超高速デバイス・ナノデバイスの探索」(横浜国立大学)、2003/7/25.
3. 小平哲也、「ゼオライト中の配列クラスターにおける配列・相互作用制御」、東北大学多元物質科学研究所若手研究会(東北大学)、2004/3/5.
4. T. Kodaira, Y. Murakami and T. Ikeda, "Design of a new crystal based on the interaction of potassium clusters arrayed in zeolite LTA", *Japan Nano 2005*, 2005/2/21.
5. 小平哲也、「ゼオライト中に安定化された高密度ナノ物質の創製とその物性」、日本化学会第85回春季大会、2005/3/28.
6. 小平哲也、「生活に密着したゼオライトをナノサイエンスに利用する ―高集積化ナノマテリアルの創製とその電子状態―」、群嶺テクノセミナー(群馬工業高等専門学校)、2005/10/14

他招待講演1件、国際・国内一般口頭発表34件

#### 紹介記事

1. Japan Nanonet Bulletin, 研究者通信、101号(2005).

#### 特許

1. 小平哲也、井上俊一、特願 2004-151127 「顕微分光装置」(出願日:2004年5月21日)
2. 小平哲也、井上俊一、特願 2005-091137 「一次元配列1, 2, 4, 5-テトラ置換ベンゼンあるいはベンゼン環が2~5個縮環した直線的な形状の多核芳香族炭化水素分子集合体内包ゼオライトおよびその製造方法」(出願日:2005年3月28日)