

ゼオライトの配列ナノ空間を利用した新物質系



野末 泰夫*

Novel Materials Stabilized in Regular Nanospace of Zeolites

Key Words : cluster, ferromagnetism, zeolite, potassium

1. はじめに

多孔質結晶のゼオライトではナノ空間が規則正しく配列している。これを利用すると、通常では安定に存在できないクラスターを均一に作成し、しかも配列させることができる。本稿では、単純立方構造で配列させたアルカリ金属クラスターの新奇な物性について述べる。この系では、ナノクラスターに閉じ込められたs電子の量子状態は、バルクのアルカリ金属とは大きく異なり、さらにクラスター間の相互作用によって新奇な性質が現れる¹⁾。

2. ゼオライトについて

ゼオライト結晶の骨格は共有結合でできていて、その間の空間にある物質が入り出しても骨格構造はほとんど変化しない。そのために、吸着剤、イオン交換剤、分子ふるい、触媒と多方面で利用されている^{2,3)}。既に実用化されているナノテクノロジーとしても、その筆頭にあげられている⁴⁾。現在、100種類以上の骨格構造タイプのゼオライトが登録されている⁵⁾。ゼオライトの空隙中のクラスターの身近な例のひとつに、群青(ウルトラマリン、または、瑠璃、ラピスラズリ)がある。これは、ゼオライトの一種であるSOD(ソーダライト)にイオウのクラスターを安定化させたものである。SODでは、 β ケージと

呼ばれるアルミノケイ酸塩骨格が体心立方構造で配列している。そのケージ内に S_2^- や S_3^- を安定化させることができる。その結果、遷移元素イオンをまったく含まないにもかかわらず、深青色やピンク色を発色させることができる。顔料として広く利用され、しかも、人体に安全な化学組成であるため、化粧品などにも使われている。

一方、LTA骨格を有するアルミノケイ酸塩ゼオライト(通称、ゼオライトA)では、図1に示したように、 α ケージと呼ばれる内径11Åの細孔が8員環の窓を共有して単純立方構造で配列している。以下、

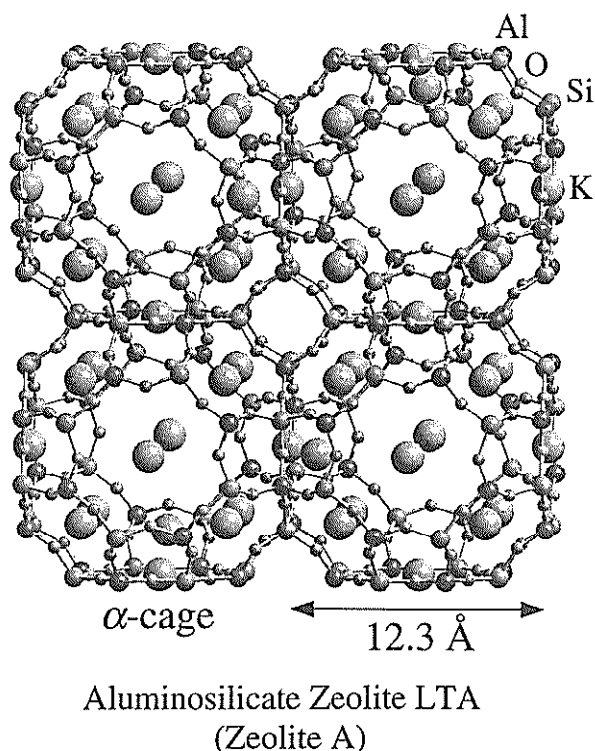


図1 アルミノケイ酸塩ゼオライトLTA(ゼオライトA)の模式図。図には交換可能なイオンとしてカリウムの場合が示されている。



* Yasuo NOZUE
1952年生
1979年 東北大学大学院理学研究科
博士課程中退
現在、大阪大学大学院理学研究科物
理学専攻、教授、理学博士、物性物
理学
TEL 06-6850-5373
FAX 06-6850-5376
E-Mail nozue@nano.phys.sci.
osaka-u.ac.jp

これをゼオライトLTAと呼ぶことにする。アルミノケイ酸塩ゼオライト骨格では、SiだけでなくAl原子についても4個のO原子が結合する。そのため、骨格はAl原子の数だけ負に帯電し、その電荷バランスのために交換可能な陽イオンがそのすき間に分布する。図1ではKイオンが分布した場合について描かれている。これを化学式で表すと、小さなユニットに対して $K_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ となる。

3. カリウム金属クラスター

Kイオンに置換したゼオライトLTAを完全に脱水して、その後で金属カリウムを吸蔵させると、K原子の4s電子(以下s電子)は α ケージ内の多数のKイオンに共有されて広がる。また、負に帯電した骨格からは斥力を受けるので、s電子は α ケージ内に量子力学的に閉じ込められる。その量子状態は、光学スペクトルに良く反映される。まず、希薄にカリウム金属を吸蔵させた試料では、赤外域の1.2eV付近に顕著な吸収が観測され、それ以外にはほとんど観測されない。これは、 α ケージのサイズの内径11Åの球形に近い井戸型ポテンシャルを仮定し、そこに閉じこめられた電子系の量子準位を仮定するとほぼ説明できる。簡単のため、 α ケージの空隙を球で近似すると、1s(2), 1p(6), 1d(10)などの量子準位が形成される。括弧内の数字はスピンも含めた縮退

度である。 α ケージ当たりの吸蔵K原子数、すなわち、平均s電子数 n を順に増加させると、光学スペクトルは系統的に変化する。図2に室温での光学反射スペクトルを示したように、 n が2個以下では、井戸型ポテンシャルで言うところの1sから1p状態への光遷移に共鳴する反射構造が増大してゆく。 n が2を越えると、それらのバンドは次第に弱くなり、代わって可視域に1pから1dへの遷移によるふたつの反射構造(1.5と52.0eV)が増大してゆく。これは、2電子を越えると1p軌道にs電子が分布するために、パウリの排他律によって1sから1pへの遷移の振動子強度が減少し、一方、新たに1p準位から、ふたつに分裂した1dへの遷移が発生し、電子数の増加と共に反射構造(1.5と2.0eV)が成長すると言うモデルでうまく説明できる。この様に、s電子の様子は殻模型で基本的な説明ができる。

α ケージに閉じ込められたs電子の波動関数は、隣接する α ケージと共有する8員環の窓を通じて相互作用を持つことができる。そこで、磁氣的性質を調べたところ、磁性元素が含まれていないにもかかわらず、強磁性を示すことがわかった⁶⁾。さらに詳しく調べると、図3に示したように、 α ケージ当たりのs電子数を変化させると、温度2K、磁場5Oeでの磁化が突然何桁も増加する¹⁾。このことから、これはクラスターの1p準位に分布したs電子による強磁性と考えなくてはならない。1s準位と1p準位の違いは、軌道縮退の有無にある。詳しい磁気測定

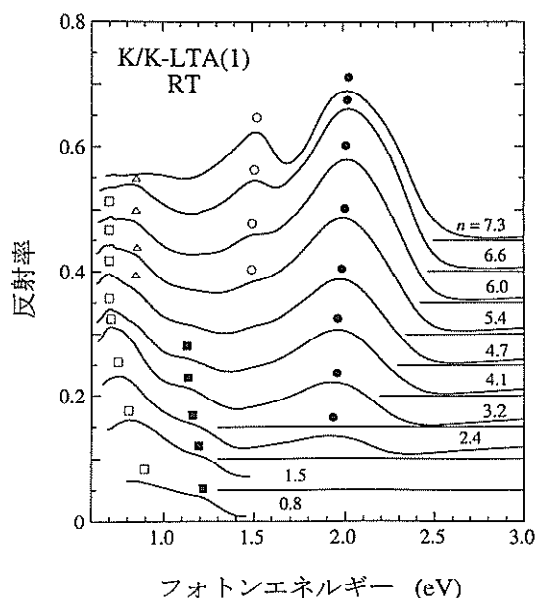


図2 ゼオライトLTA中のKクラスターの光学反射スペクトル。図中に α ケージ当たりの吸蔵カリウム原子数(=s電子数)が示されている。

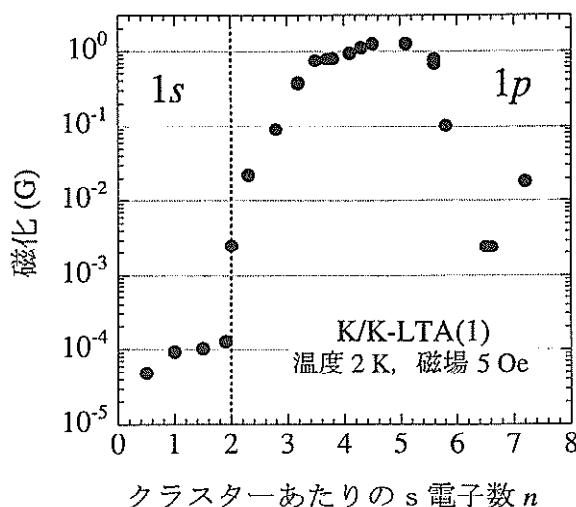


図3 ゼオライトLTA中のKクラスターの2K、5Oeでの磁化。ケージ当たりのs電子数が2を越えると、磁化が、突然何桁も増大する。

の結果、磁気モーメント間には反強磁性相互作用が発生していて、自発磁化は反強磁性配列したスピンの傾斜して発生するものと考えられる。この系は、s 電子間のクーロン斥力エネルギーがエネルギーバンド幅よりも大きく、モット・ハバード型の絶縁体になっている。

一方、内径13Åのケージがダイヤモンド構造で配列しているゼオライトFAUのKクラスターでは、金属絶縁体転移近傍の系が実現する⁷⁾。基本的な考え方はLTAと似ているが、この系ではケージ間の12員環の窓が大きく開いており、隣接ケージ間の電子の波動関数の重なりはかなり大きい。そのため、エネルギーバンドの幅がLTAの場合と比較してかなり広がっていて、s 電子間のクーロン斥力エネルギーと拮抗している系が実現していると考えられる。また、ゼオライトSODの体心立方構造で配列したβケージの中にNa³⁺を作成すると、反強磁性転移を起こすことが知られている⁸⁾。

4. おわりに

ナノの世界は、その構造と電子状態が密接に関係して、バルクとは大きく異なる性質や機能を示すものが多数存在する。ナノサイエンスとナノテクノロジーが互いに連携してさらに発展することを期待している。

参 考 文 献

- 1) 野末泰夫, 中野岳仁, 固体物理 36(2001)701.
- 2) 富永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンティフィク, 1987.
- 3) 小野嘉夫・八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィク, 2000.
- 4) G. スティックス, 日経サイエンス, 2001年12月号「特集: ナノテクノロジーの実像」, 16ページ.
- 5) 国際ゼオライト協会IZAのホームページ<http://www.iza-online.org/>のStructure Commissionのページを参照のこと. 英字3個からなる骨格タイプコードとして, 現在136個が登録されている.
- 6) Y. Nozue, T. Kodaira and T. Goto, Phys. Rev. Lett. 68(1992)3789.
- 7) Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno, Y. Nozue and T. Ikeda, J. Mag. Mat. 226-230 (2001)229.
- 8) V.I. Srdanov, G.D. Stucky, E. Lippmaa and G. Engelhardt, Phys. Rev. Lett. 80 (1998)2449.

