

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20310066

研究課題名(和文) 高集積ナノワイヤーの創製とその特異的・異方的電子状態の顕微偏光分光法による観測

研究課題名(英文) Design of accumulated nano-wires and their anisotropic and singular electronic states studied by micro-optical polarized spectroscopy.

研究代表者

小平 哲也 (KODAIRA TETSUYA)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号：40356994

研究成果の概要(和文)：多孔質結晶であるゼオライトの一種で内径 0.7 nm の一次元細孔を有する  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  単結晶を主たる容器として用い、半導体のセレン(Se)及び芳香族分子のアントラセンを細孔内に一次元配列させた系を創製した。一次元性に由来する異方的・特異的電子物性の発現と観測を顕微偏光分光法により研究した。Se では trigonal Se と呼ばれる結晶 Se の 3 回らせん構造鎖を抽出したような電子状態であった。一方、アントラセンでは、分子配向を細孔内で抑制することにより分子間  $\pi\text{-}\pi$  相互作用を誘起し、それに基づく一次元的分子間相互作用を期待したが、それに由来するような現象は観測できなかった。

研究成果の概要(英文)：By using single crystals of zeolite  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  having one-dimensional (1D) micropores with an inner diameter of 0.7 nm, selenium which is a semiconductor material and anthracene that is aromatic molecules are loaded into the pores. Obeying to the small nano-space, we expected the guest materials exhibit anisotropic and unique electronic properties. Electronic state of selenium atoms in the 1D pores was similar to an isolated three fold helix extracted from bulk trigonal Se. In case of loading anthracene molecules, we expected  $\pi\text{-}\pi$  interaction between the adjacent molecules in the 1D pores because of the restricted orientation of the molecules in the small nano-space. Unfortunately, we could observe no phenomena originating from such interaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2009年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：理学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：顕微分光・ゼオライト・ナノワイヤー・可視領域分光・軟X線・粉末X線回折

## 1. 研究開始当初の背景

多孔質結晶であるゼオライトでは、多くの場合 10  $\mu\text{m}$  以下の粉末結晶しか得られない。結晶構造を図1に示すゼオライトの一種 AFI では理想的化学組成は  $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$  ( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ) であり、内径 0.7 nm の一次元細孔を有する。更に比較的大きな結晶が得やすいという特

徴がある。この一次元細孔に物質導入することにより、サブ nm の直径にサイズが制限された一次元物質の創製が期待できる。そこで本研究に先立ち、シリカを若干添加することによる単結晶合成を容易にさせた AFI の一種 SAPO-5 を用い、予備実験を行った。セレン(Se)、テルル(Te)やアントラセンを導入する

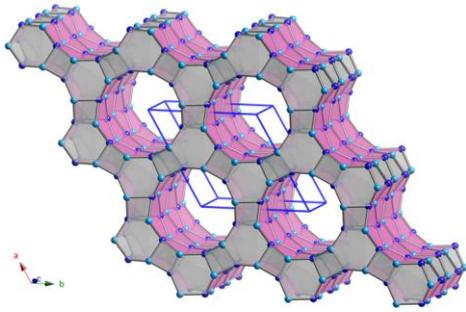


図1 AFI骨格構造の模式図。c軸と平行に内径0.7 nmの一次元細孔が存在する。

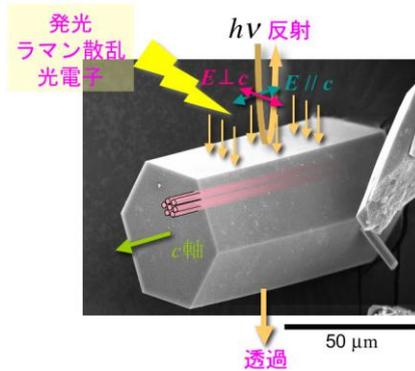


図2 単結晶AFIに対する種々の偏光分光法。走査電子顕微鏡(SEM)写真に重ね書きした。

ことに成功し、TeではSeよりも強い偏光依存性が、アントラセンでは分子間相互作用に由来すると期待される偏光依存の赤外吸収が新たに発現した。ただし、Teでは細孔内への原子導入量も少なく、用いたSAPO-5の結晶性や化学組成に由来する細孔の閉塞が原因である可能性が示唆された。

## 2. 研究の目的

一次元量子閉じ込めや、一次元電子系に関する電子物性研究の対象として、数十 $\mu\text{m}$ オーダーでそのような物質系を平行に配列できる手法を開発する。その基盤となるのが、一次元細孔を有するゼオライトAFIである。そのような物質系を創製し、図2に示す単結晶試料に対する偏光顕微分光法を中心とした物性計測により、一次元性を起源とする異方的・特異的な電子状態の発現と観測を狙う。

## 3. 研究の方法

(1) 予備的試料作製に用いたAFIは骨格組成に不純物と見なせるSiを含有しており、それが一次元細孔の閉塞等を引き起こしていることを懸念した。故にSiを含まない、化学式が $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$ 、即ち $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の100 $\mu\text{m}$ 超のAFI単結晶合成を目指した。

(2) 精密な偏光顕微分光測定を実現するた

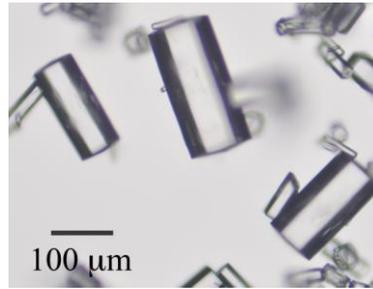


図3 合成したAFI単結晶の光学顕微鏡像

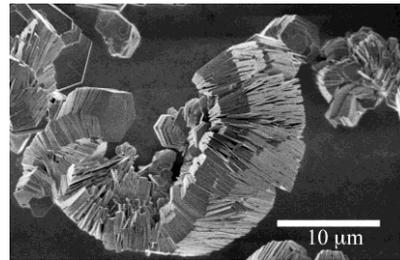


図4 層状結晶 $\text{AlPO}_4\text{-NS}$ のSEM写真

め、多モード(透過・反射・ラマン[発光])が可能でありながら、広波長域(215–3000 nm)にて高感度(透過モード:吸光度3以上)な測定が可能な装置の開発を行った。また、軟X線光電子分光(XPS)とイメージングに関しても、分析手法の開拓を行い、本試料系へのフィードバックを図った。

(3) 電子物性測定を補完する意味で、X線回折法による結晶構造解析から求めた平均構造と核磁気共鳴法(NMR)による局所構造の両面から、構造評価を行った。

## 4. 研究成果

(1)  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 合成:  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 単結晶合成法としてフッ化水素酸(HF)添加法が知られるが、合成プロセスでの危険性を避けるため、HF未添加法による純良結晶合成法を開拓し、図3のような100 $\mu\text{m}$ を遙かに超える大きさの単結晶を最終的に得た。

本結果を得るために多数の合成条件を検討し、試行錯誤を行った。その過程において、最終目的からすれば副産物であるが、非常に興味深い $\text{AlPO}_4\text{-5}$ における新規な相転移現象等を見いだした。以下に一例のみ示す。

図4は $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 合成における水熱反応時間を制御して得られる層状結晶 $\text{AlPO}_4\text{-NS}$ のSEM写真である。この結晶は $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の水熱合成反応中に $\text{AlPO}_4\text{-5}$ が加水分解により劈開して得られ、SEMで確認した層厚は最小50 nmであった。この結晶は層間に有機構造指向剤(SDA)であるトリエチルアミンを多数含み、このSDAの焼成除去により、併せて脱水重合も起こり、更なる構造相転移を起こして、新規なマイクロポーラス物質となった(投稿

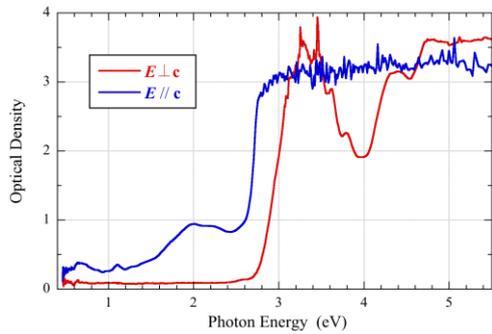


図5 室温で測定したアントラセン分子内包 SAPO-5 の偏光吸収スペクトル

中)。この AlPO<sub>4</sub>-NS を対象に、ゼオライトのような絶縁体物質に対する XPS 測定技術の確立を行った。In シートにゼオライト結晶を固定してチャージアップを防ぎ、その上で Ar<sup>+</sup> イオンの加速電圧を変えてゼオライト結晶に照射し、スパッタによる表面改質を試みた。その結果、低加速電圧の Ar<sup>+</sup> イオンを照射すると、比較的 FT-IR などの測定結果と一致することが分かった。

この他、ゼオライト合成に関係して、合成時の SDA の役割を明らかにする目的で、LTA 型結晶構造を持つ ZK-4 を例に、ラマン散乱分光、NMR、粉末 X 線回折データに基づく結晶構造解析によりその原理を探った。また、ゼオライト骨格へコバルト原子を導入する新たな手法も見いだした。

(2) 顕微分光装置開発：市販の顕微分光装置に対して、測定可能波長域・信号感度・偏光度(消光比)・空間分解能の点で凌駕し、かつ多モード測定を可能とする方針で開発を行った。その結果、直径 17 μm の観察領域に対し、吸光度 3 以上、消光比 10<sup>-2</sup> 以下を波長 220-2300 nm で達成した。

この装置で測定した SAPO-5 中のアントラセン分子による偏光吸収スペクトルを図 5 に示す。吸光度 3 以上が達成されていることが見て取れる。一般にアントラセン分子の最低光励起電子状態は近紫外域(~300 nm)に現れるが、ここに見られるように、特に **E // c** 方向、換言すれば一次元配列方向に特異的な光吸収が現れた。これが 1. の背景で記述したような予測、つまり分子の一次元配列方向に特異な電子状態があれば、それは分子間の π-π 相互作用に由来するとした根拠である。

他方、軟 X 線を用いた顕微観察方法に関しては、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> メンブレン上にゼオライト結晶を置くと、X 線の透過像が観察でき、概ね透過型電子顕微鏡像と一致することが明らかとなった。X 線顕微鏡観察については、今後波長を変えた測定が必要である。

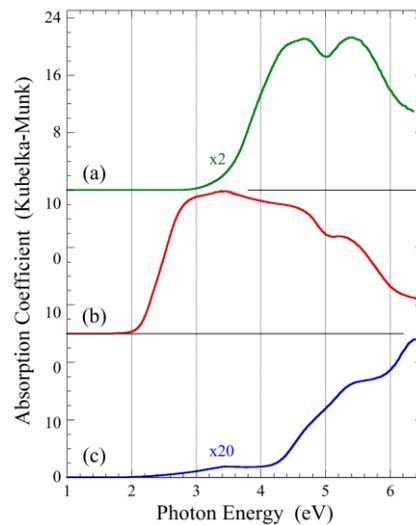


図6 (a): S, (b): Se, (c): Te を吸着させた AlPO<sub>4</sub>-5 の吸収スペクトル

(3) AlPO<sub>4</sub>-5 を用いた一次元ナノ物質創製：一次元細孔の閉塞により導入物質の導入量が制限されることを避けるのが、孤立一次元細孔を有するゼオライトでは必須である。そこで、粒径が 10 μm 以下の粉末形態の AlPO<sub>4</sub>-5 を合成し、その比表面積が 300 m<sup>2</sup>/g 以上あることを確かめた上で、硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)及びアントラセン分子の吸着を行った。

①S, Se, Te 系：結晶状態では S, Se, Te の中で Te が最もバンドギャップが狭い(0.3 eV)。当初の予想に反して、図 6 のように AlPO<sub>4</sub>-5 に Te を導入した場合には光吸収が非常に弱く、かつ吸収端が最も高エネルギー側にシフトしていた。非常に弱い吸光度は Te の吸着量が少ないことを物語っており、実際、化学組成分析の結果は、S: 9.2, Se: 5.8, Te: 6.8×10<sup>-3</sup> 原子/unit cell となり、Te のみ際立って少なかった。SAPO-5 の実際の化学式は Al<sub>11.8</sub>P<sub>11.1</sub>Si<sub>1.1</sub>O<sub>48</sub> であり、電荷補償のために細孔内にプロトン(H<sup>+</sup>)を有している。このプロトンと骨格の間で形成される強い双極子場により、SAPO-5 ではかろうじて Te が吸着されていることが分かった。AlPO<sub>4</sub>-5 では、(AlO<sub>2</sub>)<sup>δ+</sup>と(PO<sub>2</sub>)<sup>δ-</sup>という弱い周期的吸着場のため、強い凝集力を有する Te ではバルクで存在した方がエネルギー的に安定であると結論づけた。

Se に関しては SAPO-5 でも AlPO<sub>4</sub>-5 でも吸着量に差がなかったため、SAPO-5 中の Se に対して、図 7 のように偏光吸収スペクトルを測定した。Se における結晶状態の一つ trigonal Se では、3 回らせんの Se 鎖が互いに平行に並んだ構造をしているが、その吸収端のエネルギー位置には顕著な偏光依存性

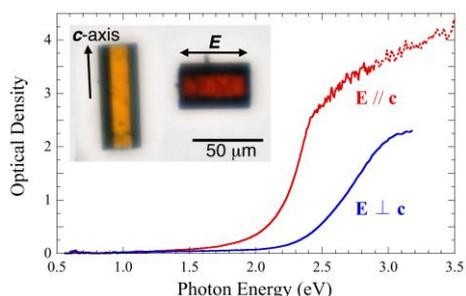


図7 Seを吸着させたSAPO-5の偏光吸収スペクトル

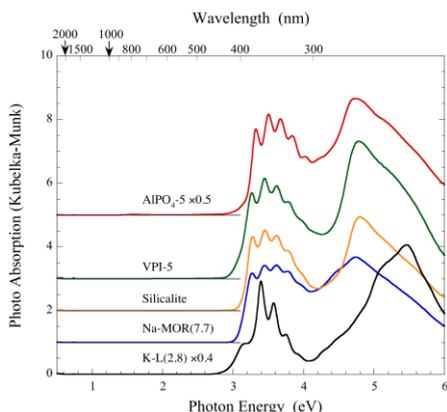


図8 一次元細孔を有する種々のゼオライト(AFI, VPI, MFI, MOR, LTL型)に吸着させたアントラセン分子の光吸収スペクトル

はない。ところが、SAPO-5中では吸収端の位置が偏光により異なるだけでなく、 $E // c$ では、バルクの場合とほぼ同様の吸収端位置である。このことは、SAPO-5中でのSeの電子状態はtrigonal Seのらせん鎖を一本抽出したものに近いということを意味している。しかし、結晶構造解析の結果からは、Seは3回らせん構造というよりも、かなり細孔内で不規則分布していると考えている。恐らく、Seのらせん構造の周期とAFI構造の $c$ 軸方向の格子定数が不整合しているためと推察される。

②アントラセン分子: 図5に示す、特異な偏光吸収スペクトルを示したSAPO-5中のアントラセン分子の電子状態の起源を探るため、 $AlPO_4-5$ を初めとする断面形状やそのサイズの異なる、一次元細孔を有する種々のゼオライト粉末結晶にアントラセン分子を吸着させ、その光吸収スペクトルを図8のように得た。なお、個々のゼオライトの構造等の子細についてはここでは割愛する。どのゼオライトでも図5に見られるように、3 eV以上に分子内の $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収は観測されるものの、可視-赤外域に特異的な光吸収は観測されなかった。

そこで、Teの場合のSAPO-5、 $AlPO_4-5$ への

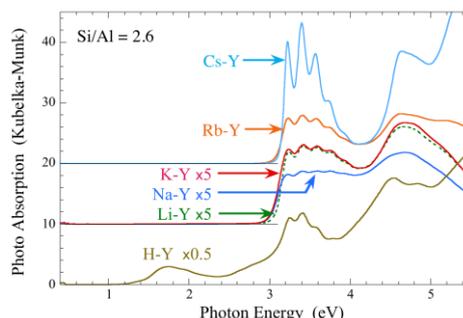


図9 ゼオライトYに吸着させたアントラセン分子による光吸収スペクトルのカチオン種( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ )依存性

吸着の違いを鑑み、細孔形状よりもゼオライトを構成する元素等による寄与を検討した。ここでは、内径1.3 nmの空洞型細孔がダイヤモンド構造でつながったゼオライトY(FAU型)を利用し、電荷補償のために存在する交換性カチオンの種類を $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ と系統的に変え、アントラセン分子の光吸収に与える影響を考察した。その結果が図9である。 $Li^+ \cdot Cs^+$ では3 eV以上の領域での $\pi-\pi^*$ 遷移の線幅が異なるのみであるが、 $H^+$ では1.7 eVに新たなピークが現れ、SAPO-5中の場合との類似性を大きく感じさせる。即ち、アントラセン分子の配列の一次元性に由来するというよりも、アントラセン分子単独の電子状態が大きく変化していることが示唆される。

事実、ESR測定での不対電子の存在、質量分析スペクトルでは中性アントラセン分子の場合とフラグメント分子が特異的な存在割合で出現するなどが確認され、それらの起源として、 $H^+$ による強いクーロン力が中性のアントラセン分子から電子を引き抜き、カチオン的な状態にしているものと考えられる。これらの実験事実から、SAPO-5でも $H^+$ を有することから、同様な電子状態が実現していると考えられる。

アントラセン分子の一次元配列系に対しては、本来ならば単結晶 $AlPO_4-5$ を用いた顕微分光測定を行うべきところであるが、そこまで研究期間中に到達できなかった。しかし、粉末 $AlPO_4-5$ 等を用いた分光、粉末X線回折データの解析等により、 $AlPO_4-5$ の一次元細孔に導入した分子の構造が導入時の熱処理温度によりひずみ、それが分子軌道に影響を与えて光遷移に反映されることなどを見いだした。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計9件)

- ① M. Kato, T. Ikeda, T. Kodaira, and S. Takahashi, Synthesis of Co-substituted Zeolites in the presence of cobalt complex with EDMA, Microporous Mesoporous Mater., 査読有, 142, 2011, 444-453.
- ② T. Ikeda, Y. Oumi, K. Honda, T. Sano, K. Momma and F. Izumi, Synthesis and crystal structure of layered silicate HUS-1 with a halved SOD-cage topology, Inorg. Chem., 査読有, 50, 2011, 2294-2301.
- ③ T. Kodaira and T. Ikeda, Characters of the tetramethylammonium ion in ZK-4 zeolites depending on their Si/Al ratios, J. Phys. Chem. C, 査読有, 114, 2010, 12885-12895.
- ④ 小平哲也, 層状物質への相転移を始めとする $AlPO_4-5$ の特異な性質とその利用, 「第18ゼオライト夏の学校」テキスト(ゼオライト学会発行), 査読無, 2010, pp. 11-22.
- ⑤ T. Ejima, F. Ishida, H. Murata, M. Toyoda, T. Harada, T. Tsuru, T. Hatano, M. Yanagihara, M. Yamamoto, and H. Mizutani, High throughput and wide field of view EUV microscope for blur-free one-shot imaging of living organisms, Opt. Express, 査読有, 18, 2010, 7203-7209.
- ⑥ T. Ikeda, T. Nishide, H. Nakajima, A. Kawai, Y. Kiyozumi, T. Kodaira and F. Mizukami, Pseudo-micropores formed by one-dimensional framework with hydrogen bonding in  $CsHSi_2O_5$  observed by synchrotron powder diffraction and solid-state MAS NMR, 査読有, 32, 2008, 2108-2115.

〔学会発表〕(計20件)

- ① 関川知宏, 関谷隆夫, 小平哲也, 多目的(透過・反射・ラマン[発光])顕微分光装置の開発, 2011年春季 第58回 応用物理学関係連合講演会, 2011年3月25日, 厚木.
- ② 小平哲也, 池田拓史, LTA(ZK-4)合成におけるテトラメチルアンモニウムイオンの役割, 第26回ゼオライト研究発表会, 2010年12月2日, 東京.
- ③ 小平哲也, 眞子祥子, 西出利一, 池田拓史, 種々のゼオライトへのアントラセンの吸着とその性状, 第26回ゼオライト研究発表会, 2010年12月2日, 東京.
- ④ 小平哲也, 池田拓史, 奈幡明子, 江島丈雄,  $AlPO_4-5$ から得られる層状結晶 $AlPO-NS$ の形成過程, 第25回ゼオライト研

究発表会, 2009年11月25日, 北九州.

- ⑤ 小平哲也, 池田拓史, 眞子祥子, 江島丈雄,  $AlPO_4-5$ へのS, Se, Teの吸着, 第25回ゼオライト研究発表会, 2009年11月25日, 北九州.
- ⑥ 小平哲也, 池田拓史,  $AlPO_4-5$ のHF未添加合成環境における高収率化・高品質化・結晶サイズ増大化, 第24回ゼオライト研究発表会(ゼオライト学会), 2008年11月27日, 東京.
- ⑦ 池田拓史, 小平哲也,  $AlPO-NS$ の高温加熱に伴う構造変化と物性, 第24回ゼオライト研究発表会(ゼオライト学会), 2008年11月27日, 東京.

〔産業財産権〕

○出願状況(計4件)

名称: AFI型アルミノリン酸塩多孔性結晶自立膜及びその製造方法

発明者: 小平哲也, 眞子祥子, 池田拓史

権利者: (独)産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2010-208672

出願年月日: 2010年9月17日

国内外の別: 国内

名称: コバルト骨格置換アルミノシリケート型ゼオライト、及びその金属錯体共存下での製造方法

発明者: 加藤正直, 池田拓史, 小平哲也

権利者: 国立高等専門学校機構, (独)産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2009-201065

出願年月日: 2009年8月31日

国内外の別: 国内

名称: 多孔性アルミノリン酸塩結晶 $AlPO_4-5$ の合成方法

発明者: 小平哲也, 池田拓史

権利者: (独)産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願2008-299608

出願年月日: 2008年11月25日

国内外の別: 国内

名称: 多孔性アルミノリン酸トリエチルアミン結晶及びその製造方法

発明者: 小平哲也, 池田拓史

権利者: (独)産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2008-290471

出願年月日: 2008年11月13日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小平 哲也 (KODAIRA TETSUYA)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシ  
ステム研究部門・主任研究員  
研究者番号：40356994

(2) 研究分担者

江島 丈雄 (EJIMA TAKEO)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号：80261478

池田 拓史 (IKEDA TAKUJI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・コンパ  
クト化学システム研究センター・主任研究  
員  
研究者番号：60371019