 このファイルの頒布は著者およびその所属機関に限って許諾されています。

特集 —— 配列ナノ空間物質の高圧科学 ——

ゼオライト結晶のナノ細孔へのアルカリ金属圧入と電子状態

Pressure Loading of Alkali-Metal into Nanopore of Zeolite Crystals and Electronic States of Nanoclusters

中野 岳仁[1,*] 荒木 新吾[1,**]

Takehito NAKANO[1,*] Shingo ARAKI[1,**]

加賀山 朋子[2] 野末 泰夫[1]

Tomoko KAGAYAMA[2] Yasuo NOZUE[1]

In this article, we have developed pressure loading technique to extend the loading density of guest alkali metals in nanoporous crystals of zeolites. Zeolite crystals have solid framework and open regular nanospace. In the nanocages of zeolite crystals, s-electrons provided by the guest alkali metals occupy quantum electronic states of clusters successively. Under the pressure by the use of the pressure medium of alkali metals, we have observed significant change in the magnetic properties, indicating that the pressure loading increases loading densities which are closely related to the s-electron occupation at the quantum states of clusters.
[*pressure loading, zeolite, alkali metal, cluster, superatom*]

1. はじめに

固体へのキャリアの注入は母体結晶の性質を大きく変貌させ，様々な新物性や新機能を生み出す。キャリア注入を希薄に行う場合は，価数の異なる元素の混合やイオン注入や雰囲気処理などによるドーピングで行われるが，大量に行う場合は価数の異なる元素を同形置換することが多い。一方，多孔質結晶のゼオライトではナノメートルサイズの空隙が空いており，窓を共有して規則正しく配列し，約半分の体積が空隙で構成されている。この空隙を提供する骨格（多くはアルミノ珪酸塩骨格 $Al_mSi_nO_{2(n+m)}$）は共有結合で非常に強固に結ばれており，その構造をほとんど変えずに様々なゲスト物質を大量に吸蔵したり放出することが可能である。Fig. 1 には陽イオンとして K を含むゼオライト A と，後で述べる金属カリウムを吸蔵したときの s 電子の状態の模式図を示した。内径約 7 Å の β ケージに囲まれて，内径約 11 Å の α ケージが形成される。ケージはそれぞれ単純立方構造で配列している。ゼオライトには多くの種類があり，その用途としては，吸着剤や窓のサイズを利用した分子ふるい，また，負に帯電

[1] 〒560–0043 大阪府豊中市待兼山町 1–1 大阪大学大学院 理学研究科 物理学専攻
Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043

[2] 〒560–8531 大阪府豊中市待兼山町 1–3 大阪大学 極限量子科学研究センター
KYOKUGEN (Center for Quantum Science and Technology under Extreme Conditions), Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531

* Electronic address: nakano@phys.sci.osaka-u.ac.jp
** 現在の所属：〒700–8530 岡山市北区津島中 3–1–1 岡山大学大学院 自然科学研究科
Present Address: Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530

このファイルの頒布は著者およびその所属機関に限って許諾されています。

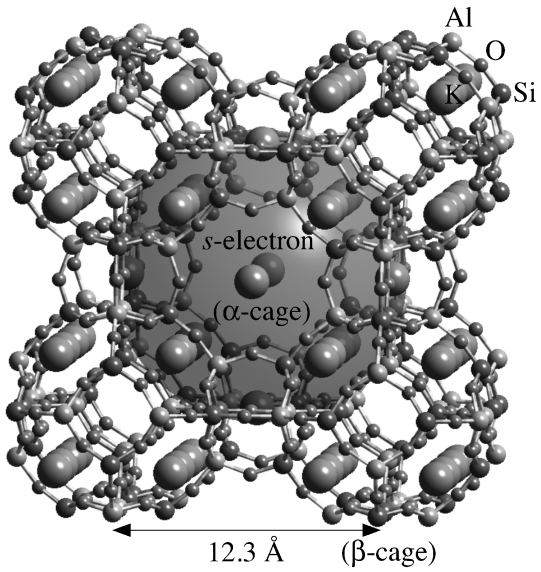

Fig. 1. Schematic illustration of framework and cations of K-type zeolite A, and s-electron wave function confined in the α-cage.

したゼオライト骨格の空隙に多量に分布する陽イオンを利用したイオン交換剤，さらには空隙での反応場を用いた触媒など多岐にわたり，工業的にも日常生活においても無くてはならない材料となっている[1,2]。ある種のゼオライトは Cs 等のイオンを効率よく取り込むため，これを利用した高濃度放射性廃液の除染処理が行われている。

このゼオライトを完全脱水して，そのナノ細孔にアルカリ金属を吸蔵させた新規ナノ構造物質の研究が近年精力的に行われている。アルカリ金属によって配列ナノ空間にもたらされた s 電子はゼオライト中の陽イオンに共有されてカチオニックなクラスターが形成される。s 電子の量子閉じこめと電子間斥力による電子相関に加えて電子格子相互作用が効いた多彩な状態が形成される[3,4]。基本的な描像は 3 節で説明するが，各ナノ細孔には最大 10 個程度までアルカリ金属原子を吸蔵することができる。そのため，アルカリ金属原子によってもたらされた s 電子は，クラスターの量子準位を順に占有し，元素の周期律のような殻模型で考えられる状態が形成される。この状態を“スーパーアトム”とも呼んでいる[5]。ゼオライト中では，これらが 3 次元的に規則配列して“クラスター結晶”が形成され，しかも，細孔の窓を通じた相互作用によって，さまざまな巨視的な性質が観測される。ゼオライト骨格としてはゼオライト A の LTA 骨格構造（単純立方構造）やゼオライト X の FAU 骨格構造（ダイヤモンド構造）やソーダライトの SOD 骨格構造（体心立方構造）などを選ぶことができる。これまでの研究により，ゼオライトの種類とアルカリ金属の種類とその吸蔵量に依存して，強磁性や反強磁性，絶縁体金属転移などが観測されている。

これらの研究では，アルカリ金属が常圧で吸蔵されており，その飽和吸蔵量を超えることができない。そこでゼオライトをアルカリ金属中に分散させ，全体を加圧したところ，飽和量を超えて吸蔵させることに成功し，同時に顕著な磁性の変化が観測された。その際，圧入量がクラスターの量子準位を反映する新規現象を見いだした。この“圧力ドーピング”は，通常の加圧による圧縮効果とは異なり，多孔質結晶の骨格の固い部分とその間の開放型空隙が共存した系に特有の現象である。本稿では，細孔が単純立方構造で配列したゼオライト A に形成されたカリウムクラスターを中心に紹介する。尚，通常の圧力効果の研究はソーダライトの系において研究がなされており，格子定数の減少に伴う磁性の変化が観測されている[6,7]。

2. ゼオライト A 中のカリウムクラスターの基本的描像

ゼオライト中のクラスターの基本的な描像は以下の様に理解される。アルミノ珪酸塩骨格ではそれに含まれるアルミニウムの原子数だけ負に帯電しており，その電荷バランスのために同数のアルカリ陽イオンがそのすき間に分布している。陽イオンとして K^+ を含む場合の化学組成は $K_mAl_mSi_nO_{2(n+m)}$ で与えられる。この陽イオンは他の陽イオンと容易に交換できる。Fig. 1 に示したゼオライト A では $m=12$ であり，化学式は $K_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ と表示される。大気中に置かれたゼオライトは，大量の水分や空気を吸蔵しているが，それを完全に除去してからアルカリ金属を吸蔵させる。たとえば，カリウムイオンに交換したゼオライトにカリウム原子を吸蔵させると，カリウム原子の持つ 4s 電子は多数のカリウムイオンに共有される。カリウム原子の半径は 2.4 Å もあることから，原子半径の 2 倍程度の 5 Å 程度の距離にあるカリウムイオン間では，4s 電子は自由に飛び移ることができると考えられる。しか

 このファイルの頒布は著者およびその所属機関に限って許諾されています。

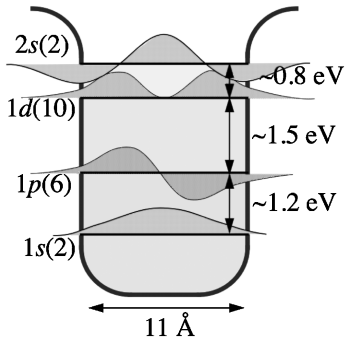

Fig. 2. Quantum states of s-electrons in the spherical well potential. The diameter 11 Å is assumed for the inner size of α-cage of zeolite A.

も，陽イオンはゼオライト骨格に引きつけられ，細孔の中心部には何もない空隙が形成される。その結果，ガウスの法則から予想されるように，空隙の中心部の静電ポテンシャルはフラットとなる。一方で，s 電子は負に帯電した骨格のポテンシャルからは斥力を受けるため，切り立った斥力ポテンシャルが形成される。その結果，ナノ細孔全体に広がった状態で量子閉じ込めを受けた電子系が形成される。この状態は s 電子数よりも陽イオンの多いカチオニッククラスターと考えることができる。ゼオライト A の α ケージ内に s 電子に対して形成されるポテンシャルを球形井戸型ポテンシャルで近似すると，量子状態は Fig. 2 のようになる。ここでポテンシャルの直径は α ケージの有効内径 11 Å を仮定した。特に，1p 準位は軌道縮退しており，本来は s 電子系でありながら，顕著なスピン軌道相互作用が発生するなど，s 電子系らしくない性質を持つようになる[8]。同時に強磁性が観測される。これは，スピン軌道相互作用によって増強された反対称交換（DM）相互作用による大角度のスピンキャント機構による自発磁化の発生で説明されている[8]。

3. ゼオライト A 中のカリウムクラスターの性質

3.1 圧入と磁気モーメントの変化

陽イオンとして K^+ を含むゼオライト A には，常圧での吸蔵法においてはゲストのカリウム原子を α ケージ当たりの平均で約 7.2 個まで吸蔵することができる。以後，ケージ当たりの平均吸蔵原子数を n と表記することとする。この n の値は，ケージ内にもたらされた s 電子数に等しい。常圧での吸蔵の範囲では，カチオニッククラスターは α ケージ内にのみ形成され，β ケージ内には形成されないことが，光学測定などにより明らかになっている。前述の強磁性は $2<n<6$ の時に発現し，クラスターの 1p 準位が中途半端に満たされた状態で実現している。一方，常圧飽和吸蔵の $n=7.2$ においては，強磁性は消失し，キュリー則の常磁性が観測される。低温での磁化過程から見積もった飽和磁化や，磁化率の温度依存性から見積もったキュリー定数の値は，試料中の約 75% の α ケージにスピン 1/2 の局在磁気モーメントが存在していることを示している。これは次のように理解される。すなわち，75% の α ケージに 7 電子を含むスピンダブレット（$s=1/2$）の常磁性クラスターが形成されており，残りの 25% の α ケージには 8 電子を含むスピンシングレット（$s=0$）の閉殻クラスターが形成されている。このように考えれば平均電子数の $n=7.2$ とも非常に折り合いがよい。なお，磁気的相互作用が消失してしまっている理由としては，7 電子クラスターのホールの p 軌道が互いに直交し合うように配列しているのではないかと予想している[8]。

さらにカリウム吸蔵量を増やした時に磁性などの物性がどのように変化するのかに興味を持ち，この系に圧入（圧力ドーピング）を試みた。実験手法は以下の通りである。まず，常圧での飽和吸蔵値よりも過剰量の金属カリウムを用意する。金属カリウムは真空蒸留を行い高純度にしてある。これと一緒に，脱水したゼオライト A 結晶（粉末）を石英ガラス管に封入する。電気炉で 150℃ に加熱し，溶けた金属カリウムとゼオライト粉末を混ぜ合わせて，ゼオライト粉末が金属カリウム中に分散した試料を作成する。この時点でゼオライト A 中にはカリウム原子が常圧の飽和値まで吸蔵されていることを磁化測定で確認した。この試料を円柱状のテフロンセルに隙間なく詰め込んだ後，内径 3 mm の BeCu 製ピストンシリンダー型圧力セルにセットし，室温で加圧してクランプし，加圧状態での磁化測定を行った。この時，金属カリウムはドーパントであると共に圧力媒体としても機能する。磁化測定には一般的な SQUID 磁束計を用い，圧力セル等のバックグラウンドの信号を別途測定しておいて慎重に差し引くことにより試料の磁化を精度良く求めた。磁化率の温度依存性はほぼキュリー則に従う常磁性的な振る舞いを示したが，磁化率の値は顕著な圧力依存性を示した。キュリー定数の圧力依存性を Fig. 3 に示す

このファイルの頒布は著者およびその所属機関に限って許諾されています。

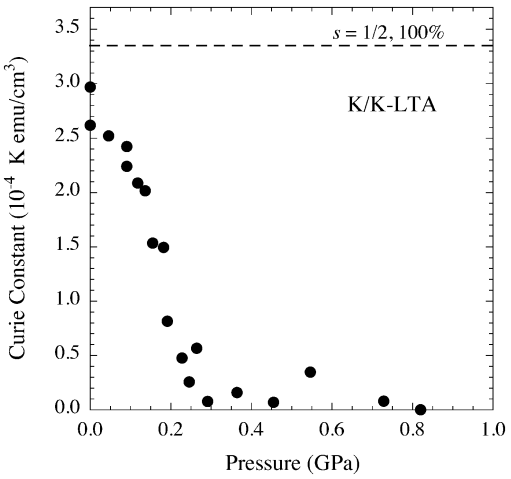

Fig. 3. Pressure dependence of Curie constant in K-loaded zeolite A.

[9]。一般にキュリー定数は $Ng^2\mu_B^2 s(s+1)/3k_B$ で与えられる。ここで N は単位体積当たりの磁気モーメントの数，g は g 因子，μ_B はボーア磁子，s はスピン量子数，k_B はボルツマン定数である。従って，もしスピン量子数と g 因子が分かっていれば，キュリー定数は試料中の磁気モーメントの数密度に比例する。図中の破線は，全ての α ケージに $s=1/2$, $g=2$ の局在磁気モーメントが存在すると仮定した時のキュリー定数を示している。図の横軸は室温で加圧した時の圧力であり，横軸の原点は未加圧，すなわち常圧飽和吸蔵の $n=7.2$ の状況に等しい。前述したとおり，未加圧でのキュリー定数は 75–80％ の α ケージに局在磁気モーメントが存在する値となっている。キュリー定数は加圧と共に顕著に減少し，約 0.2 GPa では測定精度の範囲でほぼゼロとなった。その後 0.8 GPa 程度まで加圧してもゼロに近い値で推移している。すなわち，金属カリウムで覆ったゼオライト A を加圧することにより，局在磁気モーメントは消失し，常磁性から非磁性に変化したと言うことが明らかである。なお，ここで見られた変化は可逆的であり，除圧後の磁性は元に戻ることを確認した。つまり，加圧による結晶の破壊などで磁性が変化している訳ではない。

これらの結果は以下のように理解することが可能である。前述のように，未加圧，すなわち常圧飽和吸蔵では 75–80％ の α ケージ中に 7 電子を含む $s=1/2$ のクラスターが形成され，残りの 20–25％ の α ケージは 8 電子の閉殻（非磁性）クラスターが形成されている。加圧によりカリウム原子がさらに吸蔵されると，7 電子クラスターにカリウム原子が 1 個供給され，8 電子の閉殻クラスターが形成されていくことで磁気モーメントの数が減少し，約 0.2 GPa ではほぼ全ての α ケージが 8 電子クラスターで占有されて試料が非磁性になったと推測される。すなわち，当初の目論見通り，圧入（圧力ドーピング）が成功し，約 0.2 GPa で平均吸蔵量 $n=8$ が実現されたと考えられる。

しかしながら，この実験では実際に何原子のカリウムが圧入されたのかは分からない。また，0.2 GPa 以上でさらなる圧入が進行しているのかどうかも判断が付かない。そこで，圧入原子数を定量的に見積もる手法を新たに開発し実施した。これを次節で述べる。

3.2 圧入量の圧力依存性と量子準位

圧入原子数すなわち圧力による電子ドーピング濃度を正確に知ることは，系の電子状態を理解する上で不可欠である。圧入原子数を定量的に見積もるために，下記のような方法を新たに開発し実施した。前述の磁化測定と同様に，カリウム金属で覆われたゼオライト A 粉末の試料を用意する。これをテフロンセルに隙間なく封入し，やや大きめ（内径 5 mm）の BeCu 製ピストンシリンダー型圧力セルにセットする。テフロンセル中に封入された金属カリウムとゼオライト粉末の質量はあらかじめ測定しておく。圧力セルをダイアルゲージと共に油圧プレス機にセットし，加圧する。加圧は段階的に行い，その都度ダイアルゲージでピストンの沈み込み長さを測定する。このようにして，金属カリウムとゼオライト粉末全体の試料体積の圧力依存性が求められる。しかしこの変化にはピストンやテフロンセルなど全ての部位の体積変化も含まれているため，バックグラウンドの測定を別途行う。バックグラウンド測定には全く同一のセットアップで，ゼオライト粉末を含まないカリウム金属のみを加圧し，同様にその体積の圧力依存性を求めた。カリウム金属の量を変えて多数回測定することにより，バックグラウンドの測定精度を向上した。ゼオライト粉末を含む試料において，もしゼオライト結晶へのカリウム原子の圧入が起これば，その分バックグラウンドよりも余分に体積が減少するはずである。すなわち，バックグラウンド以上に減少した体積から，ゼオライト結晶中に圧入されたカリウム原子数を見積もること

 このファイルの頒布は著者およびその所属機関に限って許諾されています。

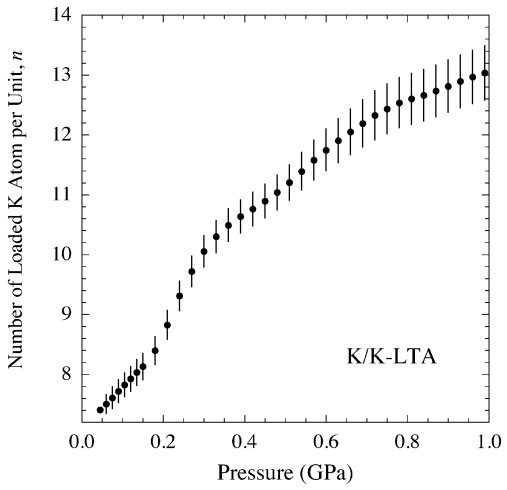

Fig. 4. Number of loaded K atom plotted as a function of pressure in K-loaded zeolite A.

ができる。

Fig. 4 にゼオライト A へのカリウム原子圧入量の測定結果を示す。縦軸は α ケージ当たりのトータルのカリウム原子吸蔵数を示してある。すなわち，未加圧である横軸の原点は常圧飽和吸蔵に相当するため，縦軸の値は $n=7.2$ となっている。加圧に伴い吸蔵原子数がほぼ線形に増大している。磁化測定の結果から推測される 8 電子クラスターは約 0.15 GPa で形成されていることが分かる。磁気モーメントの消失が観測されているのは約 0.2 GPa であるので，およそ一致していると言える。つまり，磁気モーメントの消失は 8 電子を含む閉殻クラスターの形成によるものであるとの予想が正しいことを示している。さらに加圧すると，0.2 GPa 以上で吸蔵原子数の急激な上昇が見られる。これは加圧に対してカリウム原子が吸蔵されやすくなっていることを意味する。約 0.3 GPa で $n=10$ に達した後一旦停留するが，0.5 GPa 付近から再び急に上昇し，その後徐々に飽和しているように見える。このように圧入原子数の圧力変化に複数の異常が見られた。このような異常の存在は，例えば，空洞に連続体を押し込むといったマクロスコピックな描像では説明が付かない。ナノ空間に原子を押し込むというミクロスコピックな現象に特有の物理が背後に潜んでいることを想像させる。なお，データはここで示さないが，同様の試料の粉末 X 線回折測定をダイアモンドアンビルセルを用いて現在行っている。その結果，1 GPa までに構造相転移やアモルファス化といった異常は見られていない。ところが，面白いことに，Fig. 4 で見られる吸蔵原子数の急激な上昇の起こる 0.2 GPa 付近で，ゼオライト A 結晶の格子定数が加圧に反して増大するという現象が見られた[10]。これは，一般的に見られる加圧に対する物質の圧縮という現象に全く反する。カリウム原子が圧入されたためにゼオライト骨格が膨張したと考えられ，興味深い。

さて，圧入原子数の圧力変化に見られた複数の異常の原因について考察したい。Fig. 4 に見られるように，$n=8$ や $n=10$ といった切りの良い原子数においてデータの傾き，すなわち加圧による吸蔵のされやすさが変化しているように見受けられる。魔法数のようなものが存在すると言っても良いかもしれない。そこで，クラスターの量子準位と圧入のされやすさの関係に着目した。ゼオライト A の α ケージ中に形成されたカリウムクラスターでは，ゲストのカリウム原子から供給された s 電子が，Fig. 2 に示したような量子準位を順に占有していくというシェルモデル（殻模型）がほぼ成り立っていることは先に述べた。このようなシンプルな描像は，有田らによって行われた第一原理計算によっても支持されている[5]。$n=8$ が 1 つの特異点となる理由はこれまで述べてきたように容易に理解される。つまり，ちょうど 1p 準位が全て満たされた閉殻クラスターが $n=8$ で実現されるためであると考えられる。次の問題は 0.2～0.3 GPa にかけて約 2 原子分が急激に圧入される領域である。$n=8$ から $n=10$ への変化に相当する。有田らの計算は常圧吸蔵の $n=3$ の系に対して行われたものであるが，そのエネルギーバンド構造を参考にしよう。計算結果には α ケージ中のクラスターの 1s 準位，1p 準位に由来するバンドが確かに現れており，$n=3$ においてはフェルミエネルギーは 1p バンドを横切っている。なお，実験的には試料は絶縁体であるので，実際にはオンサイト（オンクラスター）の電子間クーロン斥力がバンド幅に比して非常に強い，モット絶縁体になっている。$n=3$ における非占有状態を見てみると，α ケージ中のクラスターに由来する 1p バンドの少し上に，β ケージ中に波動関数の振幅を持つバンドが存在する。これは β ケージ中のクラスターの 1s バンドに相当する。1s バンドは 2 電子を収容可能であるので，0.2～0.3 GPa にかけての急な変化は β ケージ中に 2 原子（2 電子）が圧入されたことに対

このファイルの頒布は著者およびその所属機関に限って許諾されています。

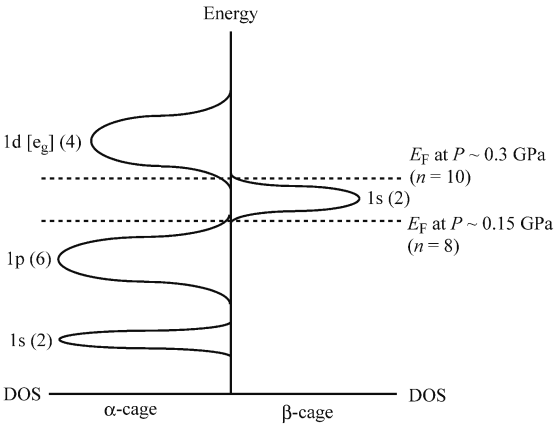

Fig. 5. Schematic illustration of electronic state in K-loaded zeolite A. Expected Fermi energies under the pressure loading are also shown by dotted lines.

応するのではないかと考えた。β ケージへの 2 電子の収容が終了すると 0.4 GPa 付近では圧入原子数が一旦停留する。しかしさらに加圧すると 0.5 GPa 付近から再び急に上昇している。これは α ケージ中のクラスターのもう 1 つ上の量子準位である 1d バンドへの電子の収容が開始されたためではないかと考えられる。以上の考察をまとめて模式的に示したのが Fig. 5 である。図では各バンドの状態密度を模式的に示している。括弧内の数字はそれぞれのバンドのスピン自由度も含めた縮退度を表す。破線でフェルミエネルギーを示したように，約 0.15 GPa で $n=8$ が実現された後，幅の狭い β ケージの 1s バンドに対して 2 電子分の圧力ドーピングが急に行われ，約 0.3 GPa で $n=10$ に達する。この時フェルミエネルギーはギャップに位置し，状態密度が低いために圧力ドーピングが起こりにくくなり，0.4 GPa 付近での圧入量の停留が起こる。しかしさらに加圧すると α ケージの 1d バンドを電子が占有できるようになり，さらに圧入が進行する。なお，α ケージは立方対称性を持っており，1d 準位は 3 重縮退の t_{2g} 軌道と 2 重縮退の e_g 軌道とに結晶場分裂することが予想される。ここで，α ケージでは，いわゆる 8 面体配置の頂点方向（例えば 001 方向）に大きな窓が開いているため，e_g 軌道のエネルギーが下がるであろう。Fig. 4 において，圧入による飽和吸蔵量を正確に見積もることはできていないが，$n=14$ に向かって収束しているようにも見える。これは Fig. 5 において 1d 軌道に由来する e_g バンドを全て占有した電子数に相当し，ここで述べた考え方とも折り合いがよい。次に磁性との関係について考える。Fig. 3 から明らかなように，約 0.2 GPa 以上では局在磁気モーメントの存在はほとんど認められず，ずっと非磁性状態に見える。ここでの考察に従えば，β ケージの 1s バンドや α ケージの 1d バンドは磁気モーメントを発生させていないことになる。β ケージは窓が小さく，電子の局在性が高い（バンド幅は狭い）と予想される。これが局在磁気モーメントを発生しないためは，1 電子ずつが順序よく β ケージを占有していくのではなく，2 電子がペアとなったスピンシングレット状態が優先的に形成されると考えなくてはならない。その理由としては，多数のカリウムイオンによる電子格子相互作用が強く効いて，バイポーラロン状態が安定化されているということが考え得る。逆に，α ケージの 1d バンドは遍歴性が高いことが予想される。従って，$n>10$ においては系が金属的になるために局在磁気モーメントが観測されないのではないかと予想される。この場合はいわゆるパウリの常磁性が期待されるが，本研究での磁化測定の実験精度上，温度にほとんど依存しない微小な磁化率の成分をバックグラウンドや反磁性成分と区別して観測するのは残念ながら困難な状況である。これは今後の課題としたい。

以上述べてきたように，圧入原子数の圧力依存性には，ナノクラスターの量子準位が反映されていると考えられる。電子ドープだけではなく原子を圧入している訳であるので，もちろん，それが全てではないが，圧入に対して電子系のエネルギーが関与しているのは確かなようである。空間に対して圧力で物質を押し込むという一見マクロスコピックな操作が，ナノ空間における電子の量子状態を反映していると考えると面白い。逆に言えば，加圧時のピストンの沈み込み具合で系の量子準位やその状態密度を探ることができるという，新しいテクニックが開発できたとも言える。ただし，ここで述べたことはまだまだ想像を含む部分も多いので，圧入状態での詳細な結晶構造解析や，それに基づいた電子状態計算などを今後進めていかなければならない。

4. おわりに

ゼオライトのナノ細孔に対して圧力を用いてアルカリ金属を常圧吸蔵よりも多くドープする，“圧入”

 このファイルの頒布は著者およびその所属機関に限って許諾されています。

あるいは“圧力ドーピング”の手法を開発した。ゼオライト A にカリウムを圧入した系では，磁気モーメントの顕著な減少が観測され，8 電子を含む閉殻クラスターが形成されたためと理解した。また，圧入原子数を正確に見積もる方法を開発した。圧入原子数の圧力依存性には複数の異常が見られ，アルカリ金属ナノクラスターの電子系の量子準位が圧入現象に関与していると考えられる。これらの手法は，従来の物性研究でよく用いられてきた“圧力＝圧縮＝格子定数の減少”という物性パラメータの制御とは全く異なった，新しい“圧力の使い方”と言える。なお，本稿では触れなかったが，ダイアモンド構造でケージが配列したゼオライト low-silica X の系では，圧入による新たな磁気秩序相が発見されており［11］，圧入によってドーピング領域が拡張されたために出現する物性も多彩さを増しつつある。

謝　辞

本研究の実施にあたっては，Nguyen Hoang Nam 氏（現ハノイ国家大学），下堂康太氏，田中邦明氏（大阪大学理学研究科）の寄与によるところが大きい。深く感謝します。本研究は，科研費・特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学」並びに，大阪大学グローバル COE プログラム「物質の量子機能解明と未来型機能材料創出」の援助を受けております。

参考文献

［1］冨永博夫編：ゼオライトの科学と応用（講談社サイエンティフィク，東京，1987）.
［2］小野嘉夫：ゼオライトの科学と工学，八嶋建明編（講談社サイエンティフィク，東京，2000）.
［3］野末泰夫，中野岳仁：固体物理，**36**, 701（2001）.
［4］野末泰夫：ナノ空間材料の創製と応用展開（フロンティア出版，東京，2009），第 3 章，ナノ空間の観測・評価，第 3 節，pp. 102–109.
［5］有田亮太郎，青木秀夫，野末泰夫：日本物理学会誌，**62**, 694（2007）.
［6］K. Mizoguchi, K. Ichikawa, H. Sakamoto, L.J. Damjanovic, V.I. Srdanov: Synthetic Metals, **103**, 1877（1999）.
［7］K. Mizoguchi, T. Takanashi, H. Sakamoto, L. Damjanovic, V.I. Srdanov: Mol. Cryst. Liq. Cryst., **341**, 467（2000）.
［8］T. Nakano, Y. Nozue: J. Comput. Methods Sci. Eng., **7,** 443（2007）.
［9］N.H. Nam, S. Araki, H. Shiraga, S. Kawasaki, Y. Nozue: J. Magn. Magn. Mater., **310**, 1016（2007）.
［10］中野岳仁，下堂康太，田中邦明，加賀山朋子，野末泰夫：日本物理学会講演概要集，第 66 巻，第 2 号，第 4 分冊，22aTD–5, p. 856（2011）.
［11］N.H. Nam, T. Ohtsu, T. Araki, S. Araki, Y. Nozue: J. Phys.: Conf. Ser., **200**, 012062（2010）.

［2011 年 12 月 14 日受付，2011 年 12 月 18 日受理］
© 2012 日本高圧力学会