

Title	Electronic properties of alkali-metal-loaded zeolite P
Author(s)	Hettiarachchi, Gayan
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/52293">https://hdl.handle.net/11094/52293</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/resource/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/resource/thesis/#closed"〉大阪大学の博士論文について〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## Abstract of Thesis

Name (Gayana Prasad Hettiarachchi)

Title

Electronic properties of alkali-metal-loaded zeolite P  
(アルカリ金属を吸蔵したゼオライトPの電子物性)

## Abstract of Thesis

Zeolites are porous crystals with regularly arrayed nanospaces. Periodic alkali-metal clusters can be formed in these nanospaces by the adsorption of guest alkali-metal atoms. Intra- and inter-cluster interactions lead to novel electronic properties, such as, magnetic orderings and intriguing insulator-to-metal transitions. In this study, zeolite P was used as the host framework structure, which has the GIS-type framework structure with a quasi-two-dimensional zigzag channels of GIS cages connected by the sharing of eight-membered rings (8Rs). Na, K, and Rb metals were loaded into Na-, K-, and Rb-form zeolite P systems, respectively, for the first time, and optical, magnetic, and electrical resistivity measurements were performed in order to elucidate the electronic properties of guest s-electrons in zeolite P.

The average loading density of guest alkali-metal atoms per GIS cage,  $n$ , was systematically changed from zero to the nearly saturated values,  $n = 1.03$ ,  $1.09$ , and  $0.99$  for Na, K, and Rb, respectively. All of systems are basically nonmagnetic. For K- and Rb-loaded zeolite P systems, very similar optical absorption spectra are observed, and are assigned to the optical excitations of s-electrons confined in the zigzag channels of zeolite P. For K-loaded system, an insulating phase is observed for  $n \leq 1.05$ , and a metallic phase ( $n > 1.05$ ) is suddenly observed. These electrical properties are explained by the correlated-polaron model, where two-GIS-cage type small bipolarons are stabilized in the insulating phase, and large polarons are generated over small bipolarons in the metallic phase. In contrast, a gradual change from insulating to metallic phase is observed for Rb-loaded system. Mutual interaction between small bipolarons is expected to form a metallic state in the Rb-loaded system. In Na-loaded zeolite P, optical absorption spectra are different from K- and Rb-loaded systems, and are assigned to the optical excitations of small bipolarons rigidly confined within a single GIS cage. The resistivity is insulating at any  $n$ .

Even within the same framework structure, interesting differences in the electronic properties are observed when the guest alkali-metal atoms are changed. The observed differences in these electronic properties are assigned to the differences in the ionization energy of alkali-metal atoms which is related to the electron-phonon interaction ( $S$ ), the electron transfer energy ( $t$ ) between adjacent GIS cages through the 8Rs of GIS cages, and the Coulomb repulsion energy ( $U$ ) between two electrons in the same GIS cage.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( Gayan Prasad Hettiarachchi )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	野末泰夫
	副 査	教授	田島節子
	副 査	教授	花咲徳亮
	副 査	教授	木村真一
	副 査	助教	中野岳仁
<b>論文審査の結果の要旨</b>			
<p>学位申請者は、多孔質結晶のゼオライトPの配列ナノ空間にナトリウム、カリウム、ルビジウム金属を初めて導入し、その電子物性を研究した。ゼオライトPでは、GISケージがジグザグチャンネルを形成し、擬二次元的な空間を形成している。その空間にアルカリ金属を導入すると、GISケージ内に形成されたアルカリ金属クラスターは、ケージ内およびケージ間の相互作用によって、バルクのアルカリ金属とは大きく異なった性質を示し、さらにアルカリ金属の種類によってその性質が大きく変化することが明らかになった。カリウム金属を導入した系では、GISケージ当たりの吸蔵原子数が1個未満の試料では非磁性の絶縁体状態が形成され、1個を超えると、突然金属へ転移する現象が観測された。また、光学スペクトルには、擬二次元のジグザグチャンネル内に閉じ込められた励起電子状態を反映する共鳴吸収が観測された。これらの結果から、カリウム原子数がGISケージ当たり1個以下では、カリウム金属のs電子は隣接したふたつのGISケージに局在したスモールパイポーラロンによる局在状態を形成して非磁性の絶縁体となり、また、カリウム原子数がGISケージ当たり1個を超えると、過剰なs電子によってラージパイポーラロンによる非局在状態が形成されて、突然、金属に転移すると考えた。ルビジウム金属を導入した系では、光学スペクトルは、カリウムとほぼ同様の性質を示したが、絶縁体から金属への転移は徐々に起こる現象が観測された。この違いを、ルビジウムでは電子格子相互作用が弱く、形成されたスモールパイポーラロンが隣接すると金属状態を形成し、吸蔵量の増大に伴ってその金属領域が広がってゆくモデルで説明した。一方、ナトリウム金属を導入した系では、最大量まで吸蔵しても金属状態は観測されず、光学スペクトルもカリウムやルビジウムとは大きく異なり、励起電子状態の局在性が顕著であった。この結果を、ナトリウムでは電子格子相互作用が強く、GISケージ内にスモールパイポーラロンが形成されるとして説明した。これらのナトリウム、カリウム、ルビジウム金属の結果は、配列ナノ空間におけるs電子系において、ケージ間の遷移エネルギーとケージ内での電子間斥力エネルギーと電子格子相互作用の3種類の相互作用のバランスの変化によって全体の傾向が説明できるものとした。</p> <p>よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。</p>			