

인듐 제올라이트 A의 안티몬 흡착과 결정구조

임우택 · 이현수 · 허남호*

안동대학교 자연과학대학 응용화학과, 경북대학교 공과대학 공업화학과
(2002. 8. 7 접수, 2003. 9. 16 승인)

Crystal Structure of Antimony-sorbed Indium-exchanged Zeolite A

Woo Taik Lim, Hyun Su Lee, and Nam Ho Heo*

Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 760-749, Korea
Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received Aug. 7, 2003, Accepted Sep. 16, 2003)

요 약 : 인듐 (In)으로 완전히 이온교환 된 제올라이트 A (In-A)를 350 °C에서 6일 동안 안티몬 (Sb)과 반응시켰다. 생성물은 EPXMA (electron-probe X-ray microanalysis)를 이용하여 관찰하였다. 인듐으로 이온교환 된 제올라이트 A (In-A)에 안티몬 (Sb)을 흡착시켜 얻은 생성물의 결정구조는 21 °C에서 입방공간군 $Pm\bar{3}m$ 으로 단결정 X-선 회절법을 이용하여 결정하였다. 생성물 $In_8Si_{12}Al_{12}O_{48} \cdot (In)_{1.35}(Sb)_{0.7}$ ($a = 12.111(2) \text{ \AA}$, $R_1 = 0.071$, $R_2 = 0.067$)은 단위세포당 8개의 인듐 양이온들, 1.35개의 인듐 원자들, 그리고 0.7개의 안티몬 원자들을 가지고 있었다. 단위세포 1 ($In_8-A \cdot In$, 단위세포의 65%)에는 $(In_5)^{8+}$ 클러스터가 존재하였다. 단위세포 2 ($In_8-A \cdot (In)_2(Sb)_2$, 단위세포의 35%)에는 두 개의 $(In_3)^{2+}$ 클러스터와 한 개의 $(In_3Sb_2)^{7+}$ 클러스터가 large cavity 내에서 발견되었다.

Abstract : A single crystal of fully indium-exchanged zeolite A (In-A) was brought into contact with antimony in a fine Pyrex capillary at 350 °C for 6 days. The reaction was monitored by electron-probe X-ray microanalysis (EPXMA). The crystal structure of antimony-sorbed indium-exchanged zeolite A has been determined by single-crystal X-ray diffraction techniques at 21 °C in the cubic space group $Pm\bar{3}m$. The crystal structure of $In_8Si_{12}Al_{12}O_{48} \cdot (In)_{1.35}(Sb)_{0.7}$ ($a = 12.111(2) \text{ \AA}$, $R_1 = 0.071$, and $R_2 = 0.067$) has 8 indium cations, 1.35 indium atoms, and 0.7 antimony atoms per unit cell. Unit cell 1 ($In_8-A \cdot In$, 65% of unit cells) contain the $(In_5)^{8+}$ cluster. In unit cell 2 ($In_8-A \cdot (In)_2(Sb)_2$, 35% of unit cells), two $(In_3)^{2+}$ cluster and one $(In_3Sb_2)^{7+}$ cluster are found in the large cavity.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)53-950-5589 Fax : +82+(0)53-950-6594
E-mail : nhheo@knu.ac.kr

Key words : Zeolite A, Indium, Antimony, EPXMA, Single-crystal X-ray diffraction

1. 서 론

제올라이트의 3차원 통로와 매우 균일하고 미세한 동공들 속에 도입된 인듐 (In), 갈륨 (Ga), 안티몬 (Sb), 카드뮴 (Cd) 등의 3족 ~ 5족 원소를 비롯하여 각종 반도체소재 원료 원소들의 이온과 원자 및 이들의 뭉치화합물 (cluster)들은 나노크기의 반도체 배열의 전구체로서 신소재를 연구하는 많은 과학자들의 관심의 대상이 되어왔고, 차세대 반도체나 광전소재의 첨단소재로서 각광을 받게 되었으며, 제올라이트를 이용한 나노화학의 중요성이 급속도로 부각되고 있는 실정이다.^{1,7} 이들은 또한 산업에 매우 중요한 각종 화학반응들의 촉매로서 개발되고 있다.⁸⁻¹³

일반적으로 반도체는 전도도가 $10^8 \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ 인 결정성 또는 비결정성 고체로서 전도체와 절연체의 중간 정도에 해당하며 이들의 conduction band와 valence band 사이의 에너지 차이인 에너지 간격 (band gap energy, E_g)는 통상 0.1 ~ 3 eV에 해당된다.¹⁴ 반도체재료에서 중요한 원소로는 2, 3, 4, 5, 6족 원소이다.¹⁴ 그중 3 ~ 5족 화합물 반도체가 일반적으로 가장 많이 이용되고 있다.¹⁷ 반도체의 특성은 에너지 간격 (band gap energy, E_g)과 electron mobility로 나타내며, 인듐-안티모나이드 (InSb)인 경우는 에너지 간격 (band gap energy, E_g)이 25 °C에서 0.165 eV이고, electron mobility가 $80,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로서 다른 반도체들보다 작은 에너지 간격 (band gap energy, E_g)을 가지며 최고의 electron mobility를 보여주는 낮은 에너지 간격 (band gap energy, E_g)의 반도체 (narrow-band-gap semiconductor)이다.¹⁴ 인듐-안티모나이드의 결정구조는 첨연구조 (zinc blende structure)를 가지며 격자상수는 6.48 Å이고 결합길이는 2.80 Å으로 전자의 이동도가 크고, 에너지 간격 (band gap energy, E_g)은 상온에서 0.17 eV이나, 온도를 내리면 점점 커져서 77 K에서 0.23 eV, 0 K에서 0.25 eV를 나타낸다.¹⁴

인듐-안티모나이드 (InSb) 반도체는 77 K에서 전기적 예칭으로 만들어진 인듐-안티모나이드 표면에 밀폐된 공간에서 가시영역의 빛을 조사하면 surface conductance가 증가된다.¹⁴ 이것은 빛에 의해 전도도가 증가되어지는 photoconductive effect를 나타내기 때문이

다. 또한 인듐-안티모나이드 계열은 특히 80 K에서 적외선 특정 파장 3~5 μm에 80%의 양자효율을 가지며 다른 반도체보다 매우 큰 양자효율을 가지고 있음이 보고된 바 있다.¹⁵ 이러한 성질은 최근 의료용 적외선 영상센서나 군사용 열추적장치에 사용되어지는 photovoltaic 적외선 센서의 훌륭한 재료로서 관심의 대상이 되고 있다.

이러한 인듐-안티모나이드를 포함한 적외선 감지용 반도체들은 에너지 갭이 작은 화합물 반도체들이 주종을 이루는데, 이들 화합물 반도체 기판 상에 형성되는 MIS (metal-insulator-semiconductor) 구조의 게이트 절연성이 우수하지 못하게 단점으로 알려져 있다.¹⁶ 제올라이트의 골격을 이루는 T 원자들은 실리콘-알루미늄 산화물 형태로 존재하는 절연성이 큰 물질이며, 세공간의 간격은 인듐-안티모나이드와 같은 반도체의 전자가 쉽게 양자역학적으로 다음 칸의 인듐-안티모나이드로 터널링이 일어날 수 있도록 에너지 벽이 얇은 조건을 만족하고 있기 때문에 제올라이트는 매우 이상적인 인듐-안티모나이드의 양자용기가 될 것으로 예상된다. 또한, 제올라이트의 골격물질인 산화물은 음전하를 띠고 있으므로 전기적인 중성을 유지시키기 위해 갭혀있는 뭉치화합물들의 전기적 또는 광학적 성질을 변화시킬 수가 있다. 이와같은 반도체 성질을 가진 뭉치화합물 (cluster)들을 제올라이트 내에 도입에 관한 연구는 제올라이트의 구조적 특성상 양자크기효과와 함께 3차원적인 배열의 영향으로 새로운 전자전이형태를 가능하게 하므로, 차세대 반도체 및 광전소재 등의 첨단소재로서의 이용에 대한 중요한 기초연구가 될 것이다.

그러므로 본 연구에서는 이미 인듐으로 이온교환된 제올라이트 A 동공 내에 안티몬을 흡착시켜 이러한 인듐-안티모나이드 (InSb) 뭉치화합물 (cluster)를 합성하고, 제올라이트 A 내 양자점의 3차원 배열을 결정학적으로 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1. Ti^+ 이온교환된 제올라이트 A 단결정의 합성 Chamell법¹⁷으로 합성된 무색이며 단결정인 $\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}$ -

$Al_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$ ($Na_{12} \cdot A \cdot 27H_2O$)를 thallium acetate (99.99%, Aldrich Chemical Co.) 수용액으로 이온교환하여 탈리움 (Tl)으로 이온교환된 제올라이트 A ($Tl_{12} \cdot A$)를 제조하였다. 이온교환은 한 면이 약 80 μm 의 크기를 가진 정육면체 모양의 단결정 ($Na_{12} \cdot A \cdot 27H_2O$)을 Pyrex 모세관에 넣고 이온교환용액을 25 °C에서 4일 동안 통과시킴으로서 이온교환의 정도와 속도를 극대화하였다 (dynamic ion-exchange method). 사용한 이온교환용액은 전체 양이온의 농도가 0.1 M이며, 이 용액의 pH는 약 6.4로 약산성에 해당하는 용액이었다.

2.2. Tl^+ 과 In^0 의 무용매 산화-환원반응

이온교환법으로 제조된 $Tl_{12} \cdot A$ 단결정 (진공탈수된 $Tl_{12} \cdot A$ 는 X-선 회절실험 및 결정구조 분석으로 이미 결정학적으로 구조가 확인됨.)¹⁸이 도입된 Pyrex 모세관과 인디움 (Samchun Chemical Co., 99.99%)을 넣은 side arm을 만들어 진공장치에 연결시켰다. 먼저 모세관 주위에 전기로를 위치시키고 25 °C/hr의 속도로 조심스럽게 온도를 올려 수화된 $Tl_{12} \cdot A$ 의 완전한 진공탈수가 일어나는 온도인¹⁹ 350 °C에서 3일동안 1.0×10^6 torr가 될 때까지 완전히 진공탈수 시켰다. 서서히 실온으로 식힌 다음 미리 만들어놓은 윗쪽 seal-off 자리에 약한 불로 단결정이 들어있는 모세관을 포함한 side arm 전체를 떼어내었다. 이때 모세관 내부 및 관 전체가 고진공 상태이므로, 특히 모세관 끝부분을 조심스럽게 다루면서 모세관을 기울여 side arm에 넣어준 인디움 금속을 단결정쪽으로 굴러보내었다. 미리 만들어둔 아래쪽 seal-off 자리에 약한 불을 대어 서서히 떼어낸 후 현미경하에서 진공탈수된 단결정의 위치 및 색깔을 확인하였다. 이 때의 결정은 무색의 깨끗한 정육면체였다.

계속해서 동축전기로를 45° 기울인 뒤에 떼어낸 모세관을 넣어 먼저 인디움 금속이 녹아서 단결정 쪽으로 흐르게 유도한다. 온도는 단결정 쪽 (T_1)이 350 °C이고 인디움 금속 쪽 (T_2)이 450 °C로 되게 하는데, 상온에서부터 서서히 인디움 금속 쪽을 먼저 단결정 쪽을 나중에 50 °C/hr의 속도로 올려 5일동안 반응을 시켰다. 반응을 끝낸 후에는 2일 동안 단결정과 인디움 금속의 위치를 바꾸어 온도의 차이를 유지시킴으로서 단결정 주위에 Tl 및 In을 제거하였다. 이때의 온도는 T_1 이 350 °C이고 T_2 가 450 °C로서 단결정 쪽의 온도가 반응 때와 마찬가지로 350 °C를 유지시켜 주므로서 단결정 쪽에 대한 열적 충격을 최소화하였다. 그 뒤 서서히 실온으로 식힌 다음 (-50 °C/hr) 모

세관을 꺼내어 현미경에서 관찰한 후, 공기 중에 노출시켜 결정이 검은색으로 변한 것을 확인하였다.

2.3. 수화된 In-A의 진공탈수 및 Sb의 흡착

공기중에 노출된 In-A 단결정을 새로운 Pyrex 모세관에 넣고 약 10 mL의 2차 증류수 (deionized water)로 세척한다. In-A가 도입된 Pyrex 모세관과 안티몬 (CERAC incorporated Co., 99.999%)을 넣은 side arm을 만들어 진공장치에 연결시킨 뒤 In-A의 완전한 진공탈수가 일어나는 온도인 350 °C에서 3일 동안 1.0×10^6 torr가 될 때까지 완전히 진공탈수 시켰다. 서서히 실온으로 식힌 다음 약한 불로 단결정이 들어있는 모세관을 포함한 side arm 전체를 떼어내고, 모세관을 기울여 side arm에 넣어둔 안티몬 금속을 단결정 쪽으로 굴러보낸다. 이때 제탈수된 결정은 무색의 깨끗한 정육면체였다. 떼어낸 모세관을 45°로 기울어진 동축 전기로에 넣어 단결정 쪽 (T_1)이 350 °C 그리고 안티몬 금속 쪽 (T_2)을 450 °C가 되도록 50 °C/hr의 속도로 올려 6일 동안 반응을 시켰다. 반응이 완료된 결정은 회색을 띠었다.

2.4. Electron-Probe X-ray Microanalysis 실험

안티몬이 흡착된 In-A에 대한 electron-probe X-ray microanalysis (EPXMA)를 수행하였으며, 이때 사용한 기기는 Shimatzu EPMA-1600과 연결된 energy dispersive X-ray spectrometer (EDS)인 EDXA DX prime이었다.

2.5. X-선 회절실험 및 결정구조분석

X-선 회절 데이터는 rotating anode generator와 흑연 monochromator가 부착된 컴퓨터로 조정되는 X-선 회절장치 (CAD4/Turbo diffractometer)를 이용하여 항온 (21 °C)과 항습 (40%) 조건에서 연속적으로 수집하였다. 모든 데이터는 MoK_{α} 선 ($K_{\alpha 1}$; $\lambda = 0.70930$ Å, $K_{\alpha 2}$; $\lambda = 0.71359$ Å)을 써서 수집하였다. 단위세포상수는 $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ 사이에 있는 15개의 강도가 큰 reflection들로부터 최소자승법을 이용하여 구했고, 그 결과 $Pm\bar{3}m$ 입방공간군 (cubic space group, No. 221)에 속함을 확인하였다 (no systematic absences).^{20,21} 모든 데이터는 ω -2 θ scan 방법으로 수집하였고 각 reflection은 일정한 속도 (0.515 deg./min. in 2 θ)로 scan하여 그 강도를 구했으며 역공간 영역이 hkl , $h \leq k \leq l$ 에서 데이터를 수집하였다. 역공간의 넓은 공간에 퍼져있는 강도가 큰 3개의 reflection을 매 3시간마다 그 강도를 기록하여 제올라이트 결정과 X-선

회절기의 안정성을 조사하였으나, 실험 전과정동안 강도의 변화는 거의 없었다. 2θ 가 70° 이하에 속하는 모든 격자점의 회절강도를 조사하였다. 이들 중 $I_o > 3\sigma(I_o)$ 이상인 데이터를 결정 구조해석에 사용하였다.

각 원자들의 atomic scattering factor들은 International Tables for X-ray Crystallography에 나타난 값을 사용하였다.^{22,23} In^{3+} , In^{2+} , In^+ , In^0 , Sb^0 및 $(\text{Si}, \text{Al})^{1.75+}$ 의 atomic scattering factor들이 사용되었다. 입방공간군 (cubic space group) $Pm\bar{3}m$ 은 Al과 Si 위치사이에 구별을 두지 않기 때문에 Al^0 , Al^{3+} , Si^0 , 그리고 Si^{4+} 의 평균값을 의미하는 $(\text{Si}, \text{Al})^{1.75+}$ 가 결합된 T 원자들의 사면체골격에 사용되었으며 O는 골격의 산소원자로 사용되었다. 인디움 종들에 대해 각각의 인디움 종들이 가장 근접한 골격산소와의 거리 및 상호작용 가능성이 있는 다른 종들과의 거리 등을 고려하여 보다 정확한 scattering factor들로 바꾸어 정밀화를 수행하였다. 이때 사용된 각각의 scattering factor는 골격산소와의 근접거리상 +1가, +2가 양이온종 및 중성원자로 구분하여 적용하였는데 +1가로 판단되는 이온종들로는 $\text{In}(1)$, $\text{In}(4)$, 그리고 $\text{In}(5)$ 에 위치한 것들인데 이들에 대해서는 In^{3+} 와 In^0 의 scattering factor를 이용하여 $(\text{In}^{3+} + 2\text{In}^0)/3$ 으로 계산하여 얻은 In^+ 의 scattering factor를 사용하였으며, +2가로 판단되어지는 이온종들로는 $\text{In}(2)$ 에 위치한 이온들로서 이들에 대해서는 마찬가지로 In^{3+} 와 In^0 의 scattering factor를 이용하여 $(2\text{In}^{3+} + \text{In}^0)/3$ 으로 계산하여 얻은 In^{2+} 의 scattering factor를 적용시켰다. 같은 판단 근거로 $\text{In}(6)$ 와 $\text{In}(7)$ 위치에 있는 종들에 대해서는 중성원자인 In^0 의 scattering factor를 사용하였다. 모든 scattering factor들은 anomalous dispersion에 의한 보정을 하였다.^{24,25} 최종 구조모형으로부터 결정된 분자 geometry는 MolEN을 사용하여 계산하였다.²⁶ 그 구조는 ORTEP III²⁷을 사용하여 나타내었으며 결정학적 실험자료는 Table 1에 나타내었다.

2.6. 진공탈수된 $\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_{1.35}(\text{Sb})_{0.7}$ 의 구조 결정

진공탈수된 $\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_{1.35}(\text{Sb})_{0.7}$ 에 대한 full-matrix least-squares 정밀화는 $\text{In}_{11}\text{-A} \cdot \text{In}^{18}$ 에 있는 기본 골격인 $[(\text{Si}, \text{Al}), \text{O}(1), \text{O}(2), \text{O}(3)]$ 원자들의 구조 파라미터들과 적당한 크기를 가지는 양이온들^{28,29}의 가장 일반적인 위치인 large cavity 쪽의 6-ring 맞은편 위치인 (0.254, 0.254, 0.254)에 $\text{In}(1)$ 으로 표시된 In^+ 이온으로부터 시작

Table 1. Experimental conditions and crystallographic data

Dehydration, temperature & duration	350 °C, 2 days
Indium reaction, temperature & duration	350 °C, 7 days
Hydration, temperature & duration (with deionized water)	25 °C, 1 days
Redehydration, temperature & duration	350 °C, 2 days
Antimony sorption, temperature & duration	350 °C, 2 days
No. of reflections with $I > 3\sigma(I)$, m	250
No. of variables, s	49
Unit cell parameter, Å	12.111(2)
Final error indexes, R_1^a and R_2^b	0.071 and 0.067
Goodness of fit ^c	1.83

$$^a R_1 = (\sum |F_o - |F_c||) / \sum F_o \quad ^b R_2 = (\sum w(F_o - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2)^{1/2}$$

$$^c \text{Goodness of fit} = (\sum w(F_o - |F_c|)^2 / (m - s))^{1/2}$$

하였다. 모든 골격원자들에 대해서 이방성 열적파라미터들을 적용하여 정밀화를 수행한 결과 error index들이 각각 $R_1 = 0.336$ 그리고 $R_2 = 0.415$ 로 나타났으며 그때의 $\text{In}(1)$ 의 점유수는 2.06(13)로 나타났다. 위 모델을 이용하여 difference Fourier function을 계산한 결과 sodalite unit 내의 위치인 (0.126, 0.126, 0.126)에서 강한 강도의 peak가 나타나 $\text{In}(2)$ 로 도입하여 정밀화를 하였다. 그 결과 error index인 R_1 과 R_2 가 각각 0.269와 0.353으로 나타났으며, 그때 나타나는 $\text{In}(1)$ 과 $\text{In}(2)$ 의 점유수는 각각 2.11(11)과 1.26(12)이었다. 계속되는 difference Fourier function에서 sodalite unit의 중심에서 나타난 (0.0, 0.0, 0.0)와 (0.3100, 0.3100, 0.5)에서 peak가 나타나 $\text{In}(6)$ 와 $\text{In}(7)$ 로 도입시켜 정밀화를 시킨 결과 error index들이 각각 $R_1 = 0.195$ 및 $R_2 = 0.278$ 로 나타났으며, 이때의 $\text{In}(1)$, $\text{In}(2)$, $\text{In}(6)$ 및 $\text{In}(7)$ 의 점유수는 각각 3.01(10), 2.43(10), 0.60(5), 그리고 0.66(3)로 나타났다. 계속해서 이 모델을 이용한 difference Fourier function을 구한 결과 또다른 인디움의 위치라 사료되는 몇 개의 강한 강도를 가진 peak [(0.0, 0.4403, 0.4780), (0.0789, 0.4036, 0.5), 그리고 (0.2045, 0.2045, 0.2045)]가 나타났다. 먼저 이중에서 8-ring의 중심부근인 (0.0, 0.4403, 0.4780) peak를 $\text{In}(4)$ 로 도입시킨 후 정밀화를 한 결과 error index들이 각각 $R_1 = 0.145$ 와 $R_2 = 0.174$ 가 되었으며, 이때의 $\text{In}(1)$, $\text{In}(2)$, $\text{In}(6)$, $\text{In}(7)$ 및 $\text{In}(4)$ 의 점유수는 각각 2.48(7), 2.53(13), 0.65(8), 0.67(4) 및

2.14(18)로 나타났다. 계속해서 나머지 두 peak 즉, In(4)와 유사한 8-ring에서 약간 large cavity 쪽으로 들어간 위치의 peak (0.0789, 0.4036, 0.5)와 large cavity 쪽의 6-ring 맞은편 위치인 peak (0.2045, 0.2045, 0.2045)를 각각 In(5)와 In(8)으로 도입시켜 정밀화를 수행한 결과 error index들은 $R_1 = 0.084$ 와 $R_2 = 0.082$ 로 수렴하였으며, 이에 따른 전체 점유수는 In(1), In(2), In(4), In(5), In(6), In(7) 및 In(8)이 각각 2.20(4), 2.40(3), 1.44(4), 2.10(6), 0.66(1), 0.52(3) 및 0.68(7)로 나타났다. 계속해서 인디움 위치 외의 peak (0.2752, 0.3716, 0.3716)에 나타난 peak를 Sb(1)으로 도입시켜서 정밀화를 수행한 결과 error index들은 $R_1 = 0.076$ 과 $R_2 = 0.072$ 로 수렴하였으며 이에 따른 전체 점유수는 In(1), In(2), In(4), In(5), In(6), In(7), In(8) 및 Sb(1)이 각각 2.14(3), 2.62(3), 1.08(5), 1.54(8), 0.67(1), 0.64(5), 0.76(4), 그리고 0.54(7)로 나타났다.

이 모델을 바탕으로 도입된 인디움 종들에 대해 각각의 인디움 종들이 가장 근접한 골격산소와의 거리 및 상호작용 가능성이 있는 다른 종들과의 거리 등을 고려하여 보다 정확한 scattering factor들로 바꾸어 정밀화를 수행하였다. 이때 사용된 각각의 scattering factor는 골격산소와의 근접거리상 +1가, +2가 양이온종 및 중성원자로 구분하여 적용하였는데 +1가로 판단되는 이온종 들로는 In(1), In(4), 그리고 In(5)에 위치한 것들인데 이

들에 대해서는 In^{3+} 와 In^0 의 scattering factor를 이용하였으며, +2가로 판단되어지는 이온종들로는 In(2)에 위치한 이온들로서 이들에 대해서는 마찬가지로 In^{3+} 와 In^0 의 scattering factor를 이용하여 $(2In^{3+} + In^0)/3$ 으로 계산하여 얻은 In^{2+} 의 scattering factor를 적용시켰다. 같은 판단 근거로 In(6)과 In(7) 위치에 있는 종들에 대해서는 중성원자인 In^0 의 scattering factor를 사용하였다. 이 정밀화 결과 error index들은 각각 $R_1 = 0.075$ 와 $R_2 = 0.071$ 로 수렴하였으며 In(1), In(2), In(4), In(5), In(6), In(7), In(8), 그리고 Sb(1)이 각각 2.11(3), 2.72(3), 1.03(5), 1.54(8), 0.66(1), 0.64(5), 0.76(4), 그리고 0.56(8)로 나타내었다. 도입된 모든 인디움 종들에 대해 각각 이방성 열적파라미터를 적용시킨 결과 error index들이 각각 $R_1 = 0.070$ 그리고 $R_2 = 0.067$ 로 수렴하였으며 최종 정밀화 단계에서는 도입된 모든 인디움 종들 (In(1)에서 In(7)까지)에 대해 이방성 열적파라미터를 적용시키고 각각의 점유수를 2.05, 2.60, 1.0, 1.65, 0.7, 0.7, 그리고 0.7로 해당하는 가장 가까운 정수로 고정시켜 정밀화를 수행하였다. 그 결과 error index들은 $R_1 = 0.071$ 과 $R_2 = 0.067$ 로 수렴하였다. 최종 결정구조 파라미터 들은 Table 2에 표시되어 있으며 선택된 원자간 결합거리 및 결합각은 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Positional, thermal, and occupancy parameters^a of $In_8 \cdot A \cdot (In)_{1.35}(Sb)_{0.7}$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{11} or U_{iso} ^b	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	Occupancy ^c	
											fixed	varied
(Si, Al)	24(k)	0	1832(3)	3679(2)	17(2)	12(2)	11(2)	0	0	-3(2)	24 ^d	
O(1)	12(h)	0	2083(14)	5000 ^e	141(6)	54(12)	20(8)	0	0	0	12	
O(2)	12(i)	0	3005(7)	3005(7)	31(7)	19(4)	19(4)	0	0	2(6)	12	
O(3)	24(m)	1127(6)	1127(6)	3246(9)	45(4)	45(4)	66(7)	22(5)	-23(5)	-23(5)	24	
In(1)	8(g)	2526(4)	2526(4)	2526(4)	31(2)	31(2)	31(2)	0	0	0	2.05	2.11(3)
In(2)	8(g)	1309(2)	1309(2)	1309(2)	4(1)	4(1)	4(1)	5(1)	5(1)	5(1)	2.60	2.72(3)
In(4)	12(h)	0	4364(19)	5000 ^e	104(23)	15(13)	278(50)	0	0	0	1	1.03(5)
In(5)	24(l)	732(21)	4112(20)	5000 ^e	105(21)	74(17)	145(23)	-26(15)	0	0	1.65	1.54(8)
In(6)	1(a)	0	0	0	14(2)	14(2)	14(2)	0	0	0	0.65	0.66(1)
In(7)	12(j)	3105(40)	3105(40)	5000 ^e	183(27)	183(27)	32(20)	78(38)	0	0	0.7	0.64(5)
In(8)	8(g)	2189(13)	2189(13)	2189(13)	32(6)	32(6)	32(6)	20(7)	20(7)	20(7)	0.7	0.76(4)
Sb(1)	24(m)	2656(98)	3623(70)	3623(70)	21(6)						0.7	0.60(9)

^aPositional parameters $\times 10^4$ and thermal parameters $\times 10^3$ are given. Numbers in parentheses are the estimated standard deviations in the units of the least significant figure given for the corresponding parameter. The anisotropic temperature factor is $\exp[-2\pi^2 a^{-2}(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{13}hl + 2U_{23}kl)]$. ^bIsotropic thermal parameter in units of \AA^2 . ^cOccupancy factors are given as the number of atoms or ions per unit cell. ^dOccupancy for (Si) = 12, occupancy for (Al) = 12. ^eExactly 0.5 by symmetry.

Table 3. Selected interatomic distances (Å) and angles (deg)^a

Distance		Angle	
(Si,Al)-O(1)	1.628(6)	O(1)-(Si,Al)-O(2)	109.1(8)
(Si,Al)-O(2)	1.639(7)	O(1)-(Si,Al)-O(3)	113.5(6)
(Si,Al)-O(3)	1.693(6)	O(2)-(Si,Al)-O(3)	106.5(5)
		O(3)-(Si,Al)-O(3)	107.4(6)
In(1)-O(3)	2.551(10)	(Si,Al)-O(1)-(Si,Al)	158(15)
In(1)-O(2)	3.168(8)	(Si,Al)-O(2)-(Si,Al)	149.7(6)
In(2)-O(3)	2.367(13)	(Si,Al)-O(3)-(Si,Al)	135.8(9)
In(2)-O(2)	3.310(7)	O(3)-In(1)-O(3)	84.7(2)
In(4)-O(2)	2.92(3)	O(2)-In(1)-O(2)	108.7(2)
In(4)-O(1)	2.76(6)	O(3)-In(2)-O(3)	103.0(2)
In(5)-O(2)	2.90(3)	O(2)-In(2)-O(2)	102.1(1)
In(5)-O(1)	2.61(5)	O(1)-In(4)-O(2)	55.7(9)
In(6)-O(3)	4.380(12)	O(1)-In(5)-O(2)	57.4(8)
In(6)-O(2)	5.148(8)	O(2)-In(8)-O(2)	118.3(5)
In(8)-O(3)	2.225(18)	O(3)-In(8)-O(3)	109.3(3)
In(8)-O(2)	2.997(7)		
		In(2)-In(6)-In(2)	109.47(6) ^b
In(2)-In(6)	2.746(2)	In(1)-In(7)-In(1)	143(2)
In(1)-In(7)	3.16(2)	In(4)-In(7)-In(4)	146(1)
In(5)-Sb(1)	2.9(1)	In(1)-In(7)-In(4)	88.2(6)
In(8)-Sb(1)	2.5(1)	In(8)-Sb(1)-In(5)	110.7(3)
		Sb(1)-In(5)-Sb(1)	69.5(4)

^aThe numbers in parentheses are the estimated standard deviations in the units of the least significant digit given for the corresponding parameters. ^bThe tetrahedral angle, by symmetry.

3. 결과 및 고찰

3.1. Electron-probe X-ray Microanalysis 실험결과 및 분석

EDS 실험결과 나타난 사실은 본 실험과정 중 최종 단결정을 얻기위해 인디움 금속과 무용매 산화환원반응한 Tl^+ 이온교환된 제올라이트 A를 대기중에 노출시키고 2차 증류수로 세척한 후 다시 진공탈수시킨 후 안티몬과 흡착실험한 단결정을 조사한 결과 단결정 표면 및 내부에 Tl 성분이 미량이 존재하고, 인디움과 안티몬 종간의 aluminosilicate임을 보여준다. (Fig. 1 참조) 단결정 내부를 조사한 EDS 결과를 정량적으로 분석한 결과 In 성분이 약 61 wt%이었고 Sb 성분이 약 5 wt%로 나타났다.

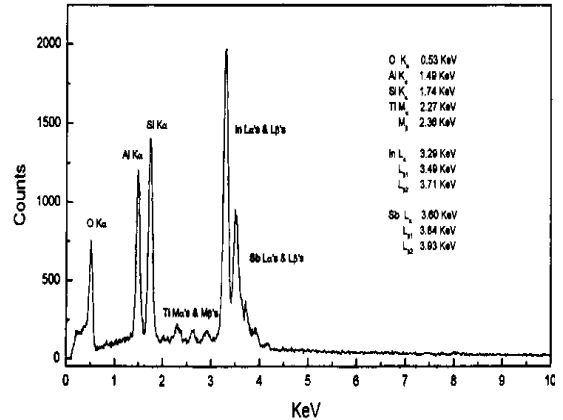


Fig. 1. EDS spectrum of antimony-sorbed indium-exchanged zeolite A.

3.2. $In_8-A \cdot (In)_{1.35}(Sb)_{0.7}$ 의 구조해석

$In_8-A \cdot (In)_{1.35}(Sb)_{0.7}$ 의 결정학적 구조에서는 단위세포 당 총 9.35개의 인디움 종들이 결정학적으로 명백한 7 군데의 위치에 존재하는 것으로 밝혀졌는데 이들은 다양한 산화상태를 가지는 것으로 나타났다. 이러한 산화상태는 각각의 인디움 종들이 골격산소들과 결합을 이루는 거리 및 각도 또는 종들간 상호 거리 등을 고려하여 구분되어졌다. 단위세포당 5.35개의 인디움 종들이 서로 다른 3-fold 축 상의 동일 위치에서 나타났는데, 이 가운데 2.05개의 In^+ 이온들($In(1)$)과 0.7개의 In^{3+} 이온들($In(8)$)은 6-ring 맞은편 large-cavity 쪽에서 나타났으며, 2.6개의 In^{2+} 이온들($In(2)$)은 sodalite unit 쪽에 위치하였다. 2.65개의 In^+ 이온들은 8-ring 주위에 2개의 다른 위치에서 나타났는데 1개의 In^+ 이온 ($In(4)$)은 8-ring 상에, 그리고 다른 1.65개의 In^+ 이온($In(5)$)은 8-ring으로부터 large cavity 쪽으로 약간 떨어진 곳에 위치하고 있었다. 마지막으로 인디움 양이온 종들과 적당한 거리를 가지면서 상호작용을 함으로써 중성원자로 보이는 단위세포 당 1.35개의 인디움이 이온들의 위치에서는 보기 드문 독특한 두 위치에서 발견되었다. 즉, $In(6)$ 에 위치하고 있는 0.65개의 In^0 는 sodalite unit의 중심인 (0.0, 0.0, 0.0)위치에서 나타났으며 $In(7)$ 의 나머지 0.7개의 In^0 는 4-ring 맞은편 large cavity 깊숙한 위치에서 나타났다. 단위세포당 0.7개의 안티몬이 6-ring 맞은편 large cavity 쪽에서 나타났다.

결정학적 구조해석의 방법으로 각종 단계의 정밀화 과정을 거쳐 밝혀진 이들 인디움 양이온 및 중성원자들

의 위치와 그 점유수를 고려하여 볼 때 8-ring 주위에서 나타나는 두 가지의 다른 위치에서의 점유수 및 독특한 위치 (sodalite unit 중심 및 large cavity 깊숙한 위치)에서의 점유수들이 1.0, 1.65 개씩 혹은 0.7개씩으로서 나타나는 점으로 미루어 보아 이 결정구조는 2개 이상의 단위세포가 존재하는 것으로 사료되어, 대표적인 2개의 단위세포에 존재하는 이온의 종류 및 중성원자들의 배열을 중심으로 구조해석을 하였다.

In⁺¹ 이온

In(1) 위치의 2.05개의 인디움 종들은 6-ring의 골격산소 (O(3), O(2))와 각각 2.551(10) 및 3.168(8) Å의 거리를 가지는 것으로 나타났으며 이들 인디움 종들은 6-ring의 O(3)들이 이루는 (111)면으로부터 large cavity 쪽으로 1.45 Å 거리만큼 떨어져 있다 (Table 3과 4 참조).

Table 4. Deviations of atoms (Å) from the (111) plane at O(3)^a

Cation	Charge	Distance
In(1)	+1	1.45
In(2)	+2	-1.09 ^b
In(6)	0	-3.85 ^{bc}
In(8)	+3	0.75

^aThe more positive the Inⁿ⁺ ion, the more closely it approaches the plane of the O(3) oxygens. ^bA negative deviation indicates that the ion lies on the same side of the plane as the origin, i.e., inside the sodalite unit. ^cLocated at the origin, at the center of the sodalite unit.

이미 알려진 골격산소들의 이온반경 (1.32 Å)과 In(1)과 골격산소간의 가장 가까운 거리를 나타내는 In(1)-O(3)의 거리 (2.55 Å)를 고려할 때 이들 인디움 종들의 반경은 약 2.55 - 1.32 = 1.23 Å로 계산되어진다. 이것은 많은 인디움 halide 화합물들에서^{30,31} 나타나는 +1가 인디움 이온 반경인 1.32에서 1.51 정도의 범위를 나타내는 것과 비교하면 약간 짧은 편이다. 그러나 이와 마찬가지로 bulk 상태의 이온반경보다 짧은 반경을 나타내는 예로서 Tl⁺ 이온을 들 수 있는데 이 이온의 경우 제올라이트 A 내에 존재 할 경우는 약 1.30 Å인 반면 thallium halide의 경우에는 이들의 반경이 약 1.47 Å으로 더 길게 나타난

다.³²⁻³⁴ 이는 이들 이온들이 한정된 동공의 부피를 가지는 제올라이트 A 안에서 이를 수 있는 배위수가 bulk 상태에서보다 훨씬 적기 때문에 나타나는 현상으로 설명될 수 있다. 수많은 HF법을³⁵ 이용한 이론적인 계산을 통해 제안된 In⁺ 이온의 반경은 보다 짧은 1.17 Å을 나타내기도 한다. 일반적으로 알려진 In⁺ 이온의 반경의 범위를 1.17에서 1.51 Å 사이라고 보고 In(1)의 인디움 종의 산화상태를 +1로 결정하였다.

In(4)와 In(5) 위치에서 발견된 단위세포당 2.65개의 인디움 종들에 대해서도 같은 방법으로 조사한 결과 In(4)에 위치한 단위세포당 1개의 인디움 종들은 8-ring 골격산소인 O(2)와 O(1)과 각각 2.92(3) 및 2.76(6) Å의 거리를 보임으로서 이들 역시 약 1.45 Å의 반경을 가지는 In⁺ 이온임을 결정하였다. In(5) 위치의 나머지 1.65개의 인디움 종들은 골격 산소 O(2) 및 O(1)와 각각 2.90(3) 및 2.61(5) Å의 거리를 가짐으로서 이미 밝혀진 In(1) 혹은 In(4)들이 가지는 골격산소와의 거리보다 다소 짧게 나타나는데 이는 다음에 설명될 large cavity에 형성되는 중성원자와 8-ring 상의 이온과의 (In₃)²⁺ 클러스터에 의한 영향으로 사료된다. 하지만 이들처럼 8-ring 골격산소로부터 다소 멀리 떨어진 양이온들에 대한 현상은 이미 여러 종류의 1가 양이온이 교환된 제올라이트 A에서 쉽게 찾을 수 있다.^{32,33,36-39}

In⁺² 이온

In(2)의 위치에서 나타난 단위세포당 2.60개의 인디움 종들은 sodalite 내에 6-ring의 골격산소와 매우 가깝게 나타났으며 이 현상은 +1가 이온으로 보기에는 어려울 정도였다. 이들이 6-ring의 골격산소인 O(3)와 이루는 거리는 무려 2.367(13) Å으로 나타나 골격산소의 반경인 1.32 Å과의 차이에서 2.367 - 1.32 = 1.047 Å의 이온반경을 나타낸다. 이러한 반경을 가지는 인디움 종들은 이미 밝혀진 In(1), In(4) 및 In(5)위치의 이온들과 비교할 때 보다 높은 산화상태를 가져야 하며 아마도 +2가의 charge를 가질 가능성이 크다는 가능성을 보여준다. In(2) 위치의 인디움이 나타내는 반경인 1.047 Å을 주기율표상에서 인접 양이온들인 Cd²⁺ 및 Sn²⁺가 가지는 반경인 0.97 Å 및 0.93 Å⁴⁰과 비교하여보

면 이들 값들의 평균값인 0.95 Å보다 다소 길게 나타난다. 이 현상은 In(2) 위치의 이온들이 sodalite unit 내에 존재하는 (0.0, 0.0, 0.0) 위치의 In⁰ 중성원자와 클러스터를 형성함으로써 고유의 +2가 charge 성격이 다소 약해졌기 때문인 것으로 사료된다.

이들 In²⁺ 이온의 생성과정은 In⁺ 이온들의 disproportionation에 의한 결과로 볼 수 있다. 즉, 무용매 산화환원 이온교환반응으로 생성된 In⁺ 이온들이 대기중에 노출되면서 대기중 수분과의 접촉을 통해 $2\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^{2+} + \text{In}^0$ 의 반응을 일으켜서 +2가의 양이온과 중성의 원자를 생성하는 것으로서 이때 생성된 In⁰ 중성원자들의 일부는 현미경 관찰결과 나타난 색깔 변화로 미루어 보아 결정 표면으로 이동하는 것으로 확인되었다.⁴¹

본 실험과정을 통해 생성된 In²⁺ 이온은 [In₂Cl₆]²⁻와^{42,43} 같은 indium trihalide dimer의 경우를 제외하면 가장 처음으로 밝혀진 독립적인 인디움의 산화상태라 할 수 있다.

In⁺³ 이온

In(8)의 위치에서 나타난 단위세포당 0.7개의 인디움 종들은 이 구조에서 발견된 그 어떤 인디움 종들 보다 6-ring의 골격산소와 매우 가깝게 나타났다. 이들이 6-ring의 골격산소인 O(3)와 이루는 거리는 2.225(18) Å으로 나타나 골격산소의 반경인 1.32 Å과의 차이에서 2.225 - 1.32 = 0.905 Å의 이온반경을 나타낸다. 이러한 반경을 가지는 인디움 종들은 이미 밝혀진 In(1), In(2), In(4) 및 In(5) 위치의 이온들의 이온반경과 비교할 때 보다 높은 산화상태를 가져야 하며 아마도 +3가의 charge를 가질 가능성을 보여준다. 더군다나, indium oxides나 indium sulfide의 In³⁺ 이온의 반경의 범위를 0.77에서 0.87 Å^{41,44} 영역이어서, In(8)의 인디움종의 산화상태를 +3로 결정하였다. In(8)의 인디움 양이온이 +3가의 charge를 가짐으로써 제올라이트 A 단위세포 내 전체 양이온들이 가지는 총 +12 charge를 잘 만족시키고 있다.

이들 In³⁺ 이온의 생성과정 역시 In⁺ 이온들의 disproportionation에 의한 결과로 볼 수 있다. 즉, In-A 제조 시 생성된 In⁺이온들이 대기 중에 노출되면서 대기중 수분과의 접촉을 통해 $3\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^{3+} + 2\text{In}^0$ 의 반응을 일으켜서 +3가의 양이온과 중성

의 원자들이 생성되었을 것으로 추측된다.³⁸

In⁰ 및 Sb⁰ 중성원자와 (In₅)⁸⁺, (In₃)²⁺ 및 (In₃Sb₂)⁷⁺ 클러스터

본 실험에서 얻은 결정의 구조해석을 통해 나타난 결과 중에 결정학적으로 명백한 sodalite unit 중앙 위치 (0.0, 0.0, 0.0)인 In(6)와 4-ring 맞은편 large cavity 깊숙한 위치 (0.3105, 0.3105, 0.5)인 In(7)에서 나타난 각각 0.65개 및 0.7개의 인디움 종은 그 위치 상 가장 가까운 골격산소들과 이루는 거리가 너무 멀어 그들과 결합을 할 수 없다. 따라서 골격원소들에 존재하는 (-) charge를 보상시키지 못하므로 +1가 및 +2가의 산화상태라고 볼 수 없는 대신 중성의 성격을 띠고 있다고 할 수 있다. 또한, 이들 인디움들은 각각 sodalite unit 와 large cavity에 존재하는 In⁺ 및 In²⁺ 이온들과 적당히 가까운 거리 (In(6)-In(2) = 2.746(2) Å, In(7)-In(1) = 3.16(2) Å)에 있으며, In(2)-In(6)-In(2)의 이루는 각이 109.47(6)^o이고 In(1)-In(7)-In(1)의 이루는 각이 143(2)^o인 사실로서 In(6) 및 In(7)에 있는 인디움 종들이 각각에 근접한 주위 양이온들과 클러스터를 형성하고 있다는 사실이 이들의 중성 성격을 더욱 뒷받침한다. 이들 종이 In⁰의 중성을 가짐으로써 전체 인디움들이 가지는 제올라이트 A 내 존재해야 할 총 12개의 (+) charge를 잘 만족시키는 결과를 가져온다.

Sodalite unit 중심인 In(6) 위치에 존재하는 In⁰의 정확한 성분에 대한 고찰은 의심의 여지가 없다. 그 이유는 그 위치에 존재할 수 있는 가능한 이온 및 중성원자들로서는 인디움 금속과 Tl₁₂-A의 반응에 의해 골격구조의 파괴로 떨어진 Al 종이냐 혹은 반응한 결정을 대기 중에 노출시켰을 때 도입될 수 있는 물분자의 산소들을 들 수 있으나 Al의 경우 이 위치에 도입되었을 경우 Al의 전자가 13개이고 0.5개의 In⁰의 전자수가 24.5개임을 감안 할 때 약 23개의 전자를 충족시킬 수 없으며 물분자 역시 마찬가지이다. 반면에 In(6) 위치의 In⁰와 In(2) 위치의 In²⁺ 이온의 상호거리는 2.746(2) Å인데 이 값은 In⁰의 원자반경과 In²⁺ 이온반경의 합을 계산해 볼 때, $r_{\text{In}^0} + r_{\text{In}^{2+}} = 1.63(\text{or } 1.67) + 1.04 \text{ Å} = 2.67$ (혹은 2.71) Å 값³¹과 거의 유사한 값을 나타낸다. 앞에서 언급한 바와 같이 이렇게 In(6)의 In⁰와 +2가의 성질을 나타내는 In(2) 위치의 In²⁺이온이 이론적으로 타당한 거리를 가지면서 클러스터를 형성함에 따

라 In^{2+} 이온이 원래 나타내어야 할 +2가의 이온반경보다 다소 긴 반경을 나타내는 이유가 되는 것이다.

그러므로 sodalite unit 내부에 생성 가능한 클러스터로서는 상호 인듐 간 2.746(2) Å의 거리를 이루면서 In(2)의 4개의 In^{2+} 이온과 In(6) 위치의 1개의 In^0 중성원자가 형성하는 $(\text{In}_5)^{8+}$ 이다. (Fig. 2와 3 참조)

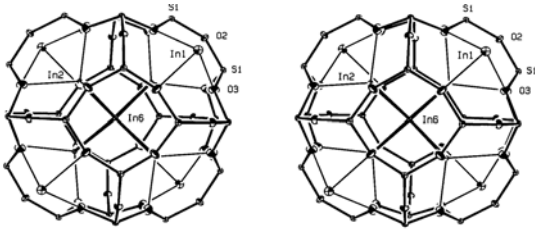


Fig. 2. Stereoview of a sodalite unit in $\text{In}_8\text{-A} \cdot \text{In}$ (unit cell 1). Tetrahedral $(\text{In}_5)^{8+}$ cluster is located in this unit composed with total four In^{2+} ions and one In^0 atom. Ellipsoids of 20% probability are shown.

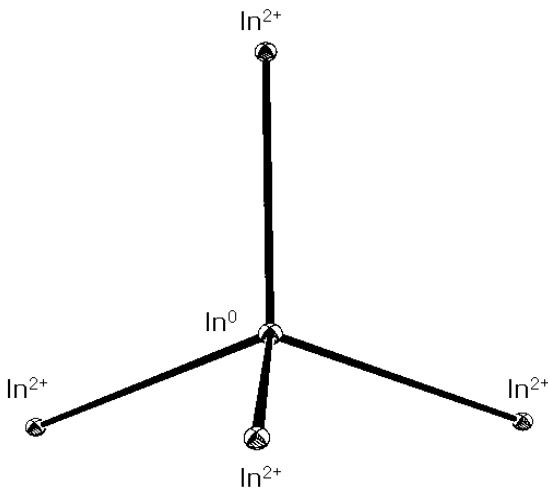


Fig. 3. A view of tetrahedral $(\text{In}_5)^{8+}$ cluster located in the sodalite unit of $\text{In}_8\text{-A} \cdot \text{In}$ (unit cell 1). Ellipsoids of 20% probability are shown.

In(6)과 마찬가지로 부분 점유수 (0.7개)를 가지는 In(7) 위치의 인듐 중은 4-ring 맞은편의 large cavity 깊숙한 위치(0.3105, 0.3105, 0.5)에 자리잡고 있으며 이 위치에서 4-ring의 골격산소에 이르는 거리 (3.96(6)Å)가 상당하여 이 골격산소와의 결합가

능성은 배제되고 이에 따라 중성원자로 판명된 In(7) 위치의 In^0 는 같은 cavity에 존재하는 8-ring 근처의 In(4)와 In(5), 혹은 3-fold 축 상의 In(1) 등과 함께 $(\text{In}_3)^{2+}$ 와 같은 형태의 클러스터를 형성할 수 있다. 이 In(7)의 In^0 는 8-ring 근처의 In(4)와 In(5)와 각각 4.06(6)와 3.83(5) Å의 거리를 나타내며 3-fold 축 상의 In(1)과는 3.16(2) Å의 거리를 나타낸다. 이 중에서 인듐의 원자반경과 +1가 이온반경의 합인 2.92 Å ($1.25(r_{\text{In}^+}) + 1.67(r_{\text{In}^0})$)과 $\text{In}^0\text{-In}^{2+}$ 의 거리인 2.746(2) Å을 고려할 때 In(7)과 In(1)의 클러스터 형성의 가능성이 훨씬 크다. 이때 생성될 수 있는 클러스터로서는 인듐간 거리가 3.16(2) Å, 이루는 각도가 143(2)°인 In(1)-In(7)-In(1), 즉 $(\text{In}_3)^{2+}$ 이다.

부분 점유수 (0.7개)를 가지는 Sb(1) 위치의 안티몬은 4-ring 맞은편의 large cavity 깊숙한 위치 (0.2656, 0.3623, 0.3623)에 자리잡고 있다. 이 Sb(1) 위치의 Sb^0 와 In(8) 위치의 In^{3+} 이온의 상호거리는 2.5(1) Å인데 이 값은 Sb^0 의 원자반경과 In^{3+} 이온반경의 합을 계산해 볼 때, $r_{\text{Sb}^0} + r_{\text{In}^{3+}} = 1.45$ (혹은 1.82) Å + 0.81 Å = 2.26 (or 2.63) Å 값^{38,39}과 거의 유사한 값을 나타낸다. Sb(1) 위치의 Sb^0 와 In(5) 위치의 In^+ 이온의 상호거리는 2.9(1) Å인데, 이 값은 Sb^0 의 원자반경과 In^+ 이온반경의 합을 계산해 볼 때, $r_{\text{Sb}^0} + r_{\text{In}^+} = 1.45$ (혹은 1.82) Å + 1.34 Å = 2.79 (혹은 3.27) Å 값과 거의 유사한 값을 나타낸다. 따라서 Sb(1) 위치의 안티몬은 In(5)과 In(8)과 함께 이루는 각도가 110.7(3)°인 In(8)-Sb(1)-In(5)과 이루는 각도가 69.5(4)°인 Sb(1)-In(5)-Sb(1)로 된 In(8)-Sb(1)-In(5)-Sb(1)-In(8), 즉 $(\text{In}_3\text{Sb}_2)^{7+}$ 와 같은 클러스터를 형성한다. (Fig. 6 참조)

$\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_{1.35}(\text{Sb})_{0.7}$ 의 각 단위세포 내 인듐 중들의 배열

결정구조 정밀화의 결과로 얻어진 각종 화학 종들의 부분 점유수는 두 종류의 sodalite unit와 두 종류의 large cavity 내에 서로 독립적으로 존재하는 이온과 중성원자, 그리고 이들이 이루는 클러스터들을 고려하면 $\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_{1.35}(\text{Sb})_{0.7}$ 의 결정구조는 각각 총 +12가를 가지는 두 가지 이상의 단위세포로 이루어

Table 5. Distribution of In and Sb species in component "Unit Cells" of $\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_{1.35}(\text{Sb})_{0.7}$

In and Sb Species	Position	Charge	$\text{In}_8\text{-A} \cdot \text{In}$, Unit Cell 1 (65%)		$\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_2(\text{Sb})_2$, Unit Cell 2 (35%)		Average	
			No.	Charge	No.	Charge	No.	Charge
(a) As individual ions or atoms								
In(1)	opposite 6-ring ^{a,b}	+1	1	+1	4	+4	2.05	+2.05
In(2)	opposite 6-ring ^{b,c}	+2	4	+8	0	0	2.60	+5.20
In(4)	8-ring ^{a,g}	+1	1	+1	1	+1	1.00	+1.00
In(5)	8-ring ^{a,d}	+1	2	+2	1	+1	1.65	+1.65
In(6)	origin ^{c,e}	0	1	0	0	0	0.65	0
In(7)	opposite 4-ring ^a	0	0	0	2	0	0.7	0
In(8)	opposite 6-ring ^{a,b}	+3	0	0	2	+6	0.7	+2.10
Sb(1)	opposite 6-ring ^{a,f}	0	0	0	2	0	0.7	0
$\Sigma(\text{Sb})$			0	0	2	0	0.7	0
$\Sigma(\text{In})$			9	+12	8	+12	9.35	+12
(b) As monoatomic and polyatomic cations								
$(\text{In}_5)^{8+}$	$(4\text{In}(2), \text{In}(6))^e$	+8	1	+8	0	0	0.65	+5.20
$(\text{In}_3)^{2+}$	$(2\text{In}(1), \text{In}(7))^a$	+2	0	0	2	+4	0.70	+1.40
In^+	$\text{In}(1)^{a,b}$	+1	1	+1	0	0	0.65	+0.65
In^+	$\text{In}(4)^{b,c}$	+1	1	+1	1	+1	1.00	+1.00
In^+	$\text{In}(5)^{a,d}$	+1	2	+2	0	0	1.30	+1.30
$(\text{In}_3\text{Sb}_2)^{7+}$	$((2\text{Sb}(1))^{a,f}, \text{In}(5)^{a,d}, (2\text{In}(8))^{a,b})$	+7	0	0	1	+7	0.35	+2.45
$\Sigma(\text{In})$			9	+12	10	+12	9.35	+12

^aIn the large cavity. ^bOn threefold axes. ^cIn the sodalite unit. ^dOff the 8-ring plane. ^eAt the origin, at the center of sodalite unit. ^fOff threefold axes. ^gOn the 8-ring plane.

저 있음을 알 수 있다. 부분 점유수와 가능하다고 판단된 인디움 클러스터들을 종합적으로 고려하면 대표적인 단위세포 1은 $(\text{In}^{2+})_6(\text{In}^{3+})_2\text{-A} \cdot \text{In}$ 혹은 $\text{In}_8\text{-A} \cdot \text{In}$ 로 설명할 수 있다. 두 가지 종류의 단위세포 내에 존재하는 각종 인디움 종들의 조성과 배열을 Table 5에 나타내었다. 이 Table에서 보면 65%의 단위세포인 $\text{In}_8\text{-A} \cdot \text{In}$ (단위세포 1)은 전체적으로 4개의 결정학적으로 명백한 위치에 존재하는 8개의 인디움 양이온 종과 1개의 중성원자들로 이루어져 있다. 즉, In(1)에 1개의 In^+ , In(2)에 4개의 In^{2+} , 8-ring 근처의 In(4)에 1개의 In^+ , 8-ring 근처의 In(5)에 2개의 In^+ , 그리고 sodalite unit 중심인 In(6)에 1개의 In^0 으로 이루어져 있다. 그리고 이들 $\text{In}_8\text{-A} \cdot \text{In}$ 단위세포는 반드시 sodalite unit 내부에 $(\text{In}_5)^{8+}$ 클러스터를 가지고 있어야 하며 이 클러스

터의 구조는 기술한 바와 같이 사면체 구조이다. 단위세포 1에 대한 그림은 Fig. 2, 3, 그리고 4에 잘 나타나있다.

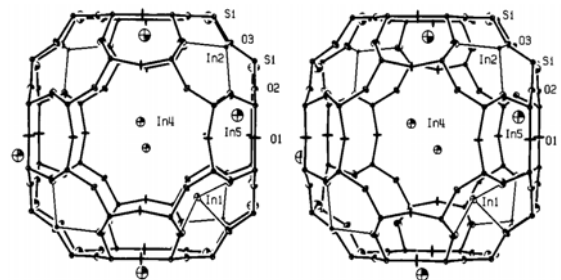


Fig. 4. Stereoview of large cavity in $\text{In}_8\text{-A} \cdot \text{In}$ (unit cell 1). Ellipsoids of 20% probability are shown.

35%의 단위세포인 $\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_2(\text{Sb})_2$ (단위세포 2)에는 3개의 명백한 위치에 6개의 In^+ 이온들과 2개의 In^{3+} 과 2개의 In^0 과 2개의 Sb^0 가 위치하고 있다. 즉, $\text{In}(1)$ 에 4개의 In^+ , 8-ring 상의 $\text{In}(4)$ 과 $\text{In}(5)$ 에 각각 1개씩의 In^+ , 6-ring에 매우 가까이 $\text{In}(8)$ 에 2개의 In^{3+} , $\text{In}(8)$ 과 클러스터를 형성하는 $\text{Sb}(1)$ 에 2개의 Sb^0 , 그리고 large cavity 4-ring 맞은편 위치인 $\text{In}(7)$ 에 2개의 In^0 등이 단위세포 2의 구조를 이루는 성분들이다. 그리고 $\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_2(\text{Sb})_2$ 단위세포에는 앞에서 설명한 결합길이의 타당성에 의해 $\text{In}(1)\text{-In}(7)\text{-In}(1)$ 의 굽은 형태의 $(\text{In}_3)^{2+}$ 클러스터가 존재하고, 또한 $\text{In}(8)\text{-Sb}(1)\text{-In}(5)\text{-Sb}(1)\text{-In}(8)$ 의 $(\text{In}_3\text{Sb}_2)^{7+}$ 클러스터가 존재하였다. 단위세포 2에 대한 sodalite unit와 large cavity에 대한 전체 골격구조는 Fig. 5, 6, 그리고 7에 잘 나타나있다.

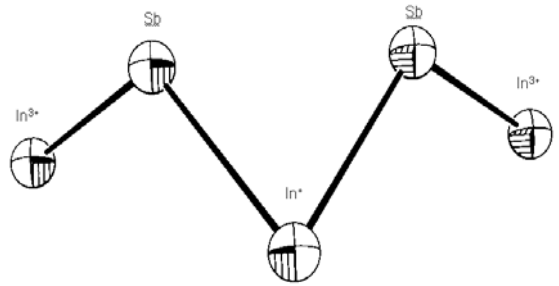


Fig. 7. A view of $(\text{In}_3\text{Sb}_2)^{7+}$ cluster located in the large cavity of $\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_2(\text{Sb})_2$ (unit cell 2). Ellipsoids of 20% probability are shown.

4. 결론

최첨단 반도체 소재 전구체인 인디움 화학종을 가진 제올라이트 A에 안티몬을 진공흡착시켜 제올라이트 A 동공 내에 InSb 무기화합물 (cluster)를 합성하였고, 이들을 결정학적으로 연구하였다. 그 구조식은 $\text{In}_8\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_4 \cdot 8 \cdot (\text{In})_{1.35}(\text{Sb})_{0.7}$ 이며, 진공탈수된 결정구조는 $Pm\bar{3}m$ 의 입방공간군에서 ($a = 12.111(2) \text{ \AA}$, $R_1 = 0.071$, $R_2 = 0.067$) 단결정 X-선 회절법을 이용하여 연구하였다.

정밀화 결과 얻어진 각종 화학종들의 부분 점유수들로부터 두 종류 이상의 sodalite unit와 large cavity가 존재함을 알 수 있었다. 독립적으로 존재하는 이온과 중성원자, 그리고 이들이 이루는 클러스터들을 고려하면 $\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_{1.35}(\text{Sb})_{0.7}$ 의 결정구조는 각각 총 +12의 하전을 가지는 두 종류의 단위세포로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 65%의 단위세포인 $\text{In}_8\text{-A} \cdot \text{In}$ (단위세포 1)은 $\text{In}(1)$ 에 1개의 In^+ , $\text{In}(2)$ 에 4개의 In^{2+} , 8-ring 근처의 $\text{In}(4)$ 에 1개의 In^+ , 8-ring 근처의 $\text{In}(5)$ 에 2개의 In^+ , 그리고 sodalite unit 중심인 $\text{In}(6)$ 에 1개의 In^0 으로 이루어져 있다. 그리고 이들 단위세포 1은 sodalite unit 내부에 $\text{In}(2)$ 에 4개와 $\text{In}(6)$ 에 1개로 구성된 $(\text{In}_5)^{8+}$ 클러스터 ($\text{In}^{2+}\text{-O} = 2.367(13) \text{ \AA}$, $\text{In}^{2+}\text{-In}^0 = 2.746(2) \text{ \AA}$, 그리고 $\text{In}^{2+}\text{-In}^0\text{-In}^{2+} = 109.47(6)^\circ$)가 존재하였고, 이 클러스터의 기하구조는 사면체구조를 나타내었다. 35%의 단위세포인 $\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_2(\text{Sb})_2$ (단위세포 2)에는 $\text{In}(1)$ 에 4개의 In^+ , $\text{In}(8)$ 에 2개의 In^{3+} , 8-ring 상의 $\text{In}(4)$ 와 $\text{In}(5)$ 에 각각 1개씩의 In^+ , 그리고 large cavity의 4-ring 맞은편 위치인 $\text{Sb}(1)$, $\text{In}(7)$ 에 각각 2개의 Sb^0 및 In^0 metal들로 이루어

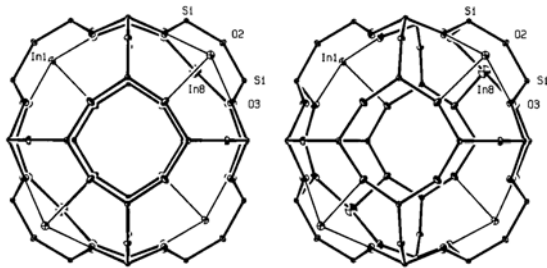


Fig. 5. Stereoview of a sodalite unit in $\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_2(\text{Sb})_2$ (unit cell 2). Ellipsoids of 20% probability are shown.

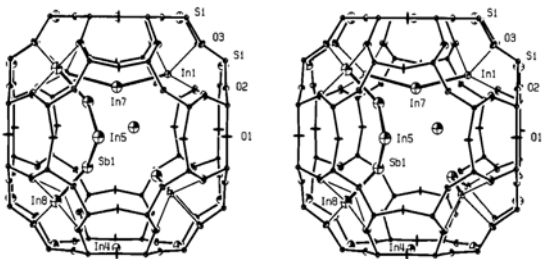


Fig. 6. Stereoview of large cavity in $\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_2(\text{Sb})_2$ (unit cell 2). The bent $\text{In}(1)\text{-In}(7)\text{-In}(1)$, two $(\text{In}_3)^{2+}$, cluster and $\text{In}(8)\text{-Sb}(1)\text{-In}(5)\text{-Sb}(1)\text{-In}(8)$, $(\text{In}_3\text{Sb}_2)^{7+}$, cluster are shown. Ellipsoids of 20% probability are shown.

져 있다. 단위세포 2에는 In(1)-In(7)-In(1)의 굵은형태를 가진 2개의 $(\text{In}_3)^{2+}$ 클러스터 ($\text{In}^+-\text{O} = 2.551(10) \text{ \AA}$, $\text{In}^+-\text{In}^0 = 3.16(2) \text{ \AA}$, 그리고 $\text{In}^+-\text{In}^0-\text{In}^+ = 143(2)^\circ$)가 존재하였고, In(8)-Sb(1)-In(5)-Sb(1)-In(8)의 $(\text{In}_3\text{Sb}_2)^{7+}$ 클러스터 ($\text{In}^{3+}-\text{O} = 2.225(18) \text{ \AA}$, $\text{In}^{3+}-\text{Sb}^0 = 2.5(1) \text{ \AA}$, $\text{In}^+-\text{O} = 2.61(5) \text{ \AA}$, $\text{In}^+-\text{Sb}^0 = 2.9(1) \text{ \AA}$, $\text{In}^{3+}-\text{Sb}^0-\text{In}^+ = 110.7(3)^\circ$, $\text{Sb}^0-\text{In}^+-\text{Sb}^0 = 69.5(4)^\circ$)가 존재하였다.

$\text{In}_8\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot (\text{In})_{1.35}(\text{Sb})_{0.7}$ 의 결정구조에서는 In-이온 교환된 제올라이트 A¹⁸에서 보다 더 많은 In^{2+} 와 In^0 종이 확인되었고, 새로이 In^{3+} 종도 관찰되었다. 이러한 현상은 안티몬이 In-이온교환된 제올라이트 A에 흡착됨에 따라 In^+ 의 disproportionation 반응이 ($2\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^{2+} + \text{In}^0$, $3\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^{3+} + 2\text{In}^0$) 촉진되어진 결과이며 따라서, $(\text{In}_3)^{8+}$ 클러스터와 $(\text{In}_3)^{2+}$ 클러스터가 단위세포당 0.5개에서 각각 0.65개 및 0.7개로 증가하였으며, 새로운 $(\text{In}_3\text{Sb}_2)^{7+}$ 클러스터가 생성되었다.

보충 자료

$\text{In}_8\text{-A} \cdot (\text{In})_{1.35}(\text{Sb})_{0.7}$ 에 대한 관찰된 구조인자와 계산된 구조인자는 교신저자에게 요청바람.

참고 문헌

- O. Tarasaki, K. Yamazaki, J.M. Thomas, T. Ohsumi, D. Watanabe, and J.V. Sanders, *Nature*, **330**, 58-60(1987).
- G.D. Stucky and J.E. MacDougall, *Science*, **247**, 23-24 (1990).
- V.I. Srdanov, N.P. Blake, D. Markgraber, H. Metiu, and G.D. Stucky, "Advanced Zeolite Science and Applications, Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 85, p. 115, J. Weitkamp, Elsevier Science, Amsterdam, 1994.
- K. Moller, T. Bein, N. Herron, W. Mahler, J. MacDougall, and G.D. Stucky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **181**, 305-311(1990).
- G.A. Ozin, S. Ozkar, and R.A. Prokopowicz, *Acc. Chem. Res.* **25**, 553-560(1992).
- Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.* **91**, 257-260(1987).
- R.D. Stramel, and J.K. Thomas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 1287-1291(1998).
- H. Kitagawa, Y. Sendoda and Y. Ono, *J. Catal.* **101**, 12-17(1986).
- N.S. Gnep, J.Y. Deyemet, A.M. Seco, R.F. Ramoa, and M. Guisnet, *Appl. Catal.* **43**, 155-162(1988).
- J.R. Mowry, R.F. Anderson, and J.A. Johnson, *Oil Gas J.*, 128 (1985).
- V. Kanazirev, G.L. Price and K.M. Dooley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 712-713(1990).
- G.L. Price and V. Kanazirev, *J. Catal.* **126**, 267-269(1990).
- V. Kanazirev, V. Valtchev, and M.P. Tarassov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1043-1044(1994).
- T. Ashley, T.M. Burke, G.J. Pryce, A.R. Adams, A. Andreev, B.N. Murdin, E.P. O'Reilly, and C.R. Pidgeon Solid-State Electronics Vol. 47, 387-394.
- G.K. Eaton, R.E.J. King, F.D. Morten, A.T. Partridge, and J.G. Smith, *J. Phys. Chem. Solids.* **23**, 1473-1477(1962).
- Y. Shapira, J. Bregman, and Z. Calahorra, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 5, 465-467(1985).
- J.F. Charnell, *J. Crystal Growth* **8**, 291-294(1971).
- N.H. Heo, H.C. Choi, S.W. Jung, M. Park, and K. Seff, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5531-5539(1997).
- V. Subramanian and K. Seff, *J. Phys. Chem.* **81**, 2249-2252(1977).
- W.V. Cruz, P.C.W. Leung, and K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6997-6999(1978).
- M.D. Mellum and K. Seff, *J. Phys. Chem.* **88**, 3560-3565(1984).
- P.A. Doyle and P.S. Turner, *Acta Crystallogr.*, **2**, 65-68(1949).
- International Tables for X-Ray Crystallography., Vol. IV, Kynoch Press: Birmingham, England, 1974, pp 61-66.
- D.T Cromern, *Acta Crystallogr.*, **18**, 17-20(1965).
- Ref. 23, Vol. IV, pp 149-150.
- Calculations were performed with: Structure Determination System, MolEN; Enraf-Nonius: The Netherlands, 1990.
- C.K. Johnson, ORTEP(III). Oak Ridge (TN):

- Oak Ridge National Laboratory 1976.
28. P.C. Leung, K.B. Kunz, I.E. Maxwell, and K. Seff, *J. Phys. Chem.* **79**, 2157-2161(1975).
 29. R.L. Firor and K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1112-1115(1977).
 30. H.A. Brode, *Physik*, **37**, 344-346(1940).
 31. A.H. Barrett and M. Mandel, *Phys. Rev.*, **99**, 666-668(1955).
 32. P.E. Riley, K. Seff, and D.P. Shoemaker, *J. Phys. Chem.*, **76**, 5393-5399(1972).
 33. R.L. Firor and K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4039-4042(1977).
 34. Y. Kim and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1307-132(1978).
 35. K.M.S. Fraga and J. Karwowski, Handbook of Atomic Data; Elsevier Scientific Pub. Co.: Amsterdam, 465, (1976).
 37. R.S. Taylor and A.G. Sykeys, *J. Chem. Soc. A*, 4219-4223(1969).
 38. R. Gramlich-Meier and V. Gramlich, *Acta Cryst.*, **A38**, 821-823(1982).
 39. N.H. Heo, K.H. Cho, J.T. Kim, and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13328-13334(1994).
 40. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect B*, **B25**, 925-927(1969).
 41. R. Roy and M.W. Shafer, *J. Phys. Chem.*, **58**, 372-379(1954).
 42. D.P. Stevenson and V. Schoemaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2514-2516(1942).
 43. F.A. Cotton and G. Wilinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed.; John Wiley & Sons, Inc., pp 209-233, (1988).
 44. K. Wade and A.J. Banister, Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, Vol. **1**, 1097, (1973).

부 록

In₈-A · (In)_{1.35}(Sb)_{0.7}에 대한 관찰된 구조인자 및 계산된 구조인자Values of $10 \times F_{\text{obs}}$ and $10 \times F_{\text{calc}}$

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F_o^2)$	h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F_o^2)$
0	0	1	2061	2087	5 o	0	4	15	649	641	35 o
0	0	3	462	502	17 o	0	5	5	1951	1938	16 o
0	0	4	312	259	23 o	0	5	6	921	955	19 o
0	0	5	303	304	24 o	0	5	7	678	706	24 o
0	0	6	1651	1619	14 o	0	5	9	347	391	41 o
0	0	7	1002	979	17 o	0	5	10	353	382	42 o
0	0	8	2072	2094	17 o	0	5	11	1245	1221	24 o
0	0	9	946	937	21 o	0	5	12	391	368	46 o
0	0	10	723	744	25 o	0	6	6	1462	1430	18 o
0	0	11	623	626	26 o	0	6	10	635	678	30 o
0	0	14	445	475	42 o	0	6	11	611	678	35 o
0	0	16	1272	1302	31 o	0	6	14	490	506	44 o
0	1	1	399	430	11 o	0	6	16	413	464	62 o
0	1	2	625	632	11 o	0	7	7	599	632	30 o
0	1	3	243	269	29 o	0	7	8	509	559	32 o
0	1	4	1329	1300	12 o	0	7	12	564	561	34 o
0	1	5	443	412	20 o	0	7	16	446	452	52 o
0	1	6	666	670	17 o	0	8	8	443	437	35 o
0	1	8	812	785	21 o	0	8	12	356	93	43 o
0	1	9	294	169	38 o	0	8	15	443	440	52 o
0	1	12	595	544	30 o	0	8	16	609	651	43 o
0	1	14	369	299	47 o	0	9	12	409	348	44 o
0	1	16	427	487	57 o	0	10	10	591	561	38 o
0	2	2	781	774	12 o	0	10	11	455	490	44 o
0	2	3	292	277	24 o	0	11	11	1313	1288	29 o
0	2	4	832	819	14 o	0	11	12	510	588	48 o
0	2	5	392	396	22 o	0	12	12	395	402	53 o
0	2	6	679	686	18 o	1	1	2	287	240	20 o
0	2	8	1005	1055	19 o	1	1	3	1237	1308	11 o
0	2	11	325	283	42 o	1	1	4	579	566	16 o
0	3	3	275	151	26 o	1	1	5	511	533	19 o
0	3	4	927	901	14 o	1	1	8	949	962	19 o
0	3	5	528	513	19 o	1	1	10	361	436	40 o
0	3	6	512	522	21 o	1	1	11	356	345	42 o
0	3	7	274	257	35 o	1	1	13	312	199	47 o
0	3	8	718	754	23 o	1	1	14	423	387	46 o
0	3	9	417	445	34 o	1	2	2	780	800	13 o
0	3	10	718	686	25 o	1	2	3	874	851	13 o
0	3	11	941	969	25 o	1	2	4	648	666	16 o
0	3	12	585	563	32 o	1	2	5	585	617	18 o
0	3	15	415	388	46 o	1	2	7	384	377	26 o
0	3	17	410	232	55 o	1	2	8	418	458	29 o
0	4	4	2151	2076	13 o	1	2	9	382	386	36 o
0	4	5	1148	1082	16 o	1	2	12	324	304	47 o
0	4	6	673	682	20 o	1	3	3	921	881	14 o
0	4	7	802	896	23 o	1	3	4	841	806	15 o
0	4	8	330	284	36 o	1	3	5	286	305	28 o
0	4	9	642	629	25 o	1	3	7	368	373	29 o
0	4	11	556	601	33 o	1	3	10	583	586	29 o
0	4	12	509	478	36 o	1	3	11	596	581	28 o

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F_o^2)$	h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F_o^2)$
1	3	12	516	553	36 o	2	8	10	432	393	42 o
1	4	4	664	619	18 o	3	3	3	772	782	15 o
1	4	6	609	591	21 o	3	3	4	304	302	28 o
1	4	15	370	299	49 o	3	3	5	317	282	26 o
1	4	16	434	338	48 o	3	3	6	461	442	26 o
1	4	19	511	419	50 o	3	3	7	760	758	21 o
1	5	5	509	479	23 o	3	3	8	813	829	23 o
1	5	7	666	644	24 o	3	3	11	530	533	31 o
1	5	8	457	442	32 o	3	3	14	410	258	44 o
1	5	9	309	308	44 o	3	3	15	413	445	52 o
1	5	11	483	493	36 o	3	3	19	454	516	58 o
1	6	8	631	578	27 o	3	4	4	274	282	30 o
1	7	7	549	566	30 o	3	4	5	261	273	36 o
1	7	8	736	767	26 o	3	4	6	578	591	23 o
1	7	9	391	289	39 o	3	4	7	1213	1230	19 o
1	7	11	447	481	41 o	3	4	8	370	388	39 o
1	7	14	486	342	43 o	3	4	9	571	550	28 o
1	8	8	488	497	33 o	3	4	11	361	373	44 o
1	8	9	457	499	36 o	3	4	14	364	336	51 o
1	8	15	441	547	56 o	3	4	15	650	633	39 o
1	9	9	436	419	38 o	3	5	6	685	663	22 o
1	11	11	592	567	41 o	3	5	7	468	454	30 o
2	2	2	264	229	26 o	3	5	16	447	353	51 o
2	2	3	593	547	16 o	3	6	6	497	515	30 o
2	2	4	1507	1535	13 o	3	6	8	311	311	42 o
2	2	5	810	812	16 o	3	6	10	378	424	40 o
2	2	6	784	760	18 o	3	6	11	375	372	43 o
2	2	7	451	427	24 o	3	7	7	326	331	43 o
2	2	8	370	388	33 o	3	7	8	388	279	36 o
2	2	9	547	589	28 o	3	7	10	512	598	36 o
2	2	12	641	632	30 o	3	7	12	570	540	36 o
2	2	15	439	408	47 o	3	8	8	1186	1237	24 o
2	3	3	852	836	14 o	3	8	12	407	411	43 o
2	3	7	494	476	26 o	3	8	13	426	295	50 o
2	3	8	645	637	24 o	3	8	14	569	602	46 o
2	3	9	295	260	44 o	3	8	16	428	310	54 o
2	4	4	294	225	28 o	3	9	12	426	410	49 o
2	4	6	465	459	24 o	3	10	14	392	217	54 o
2	4	7	664	702	23 o	4	4	4	428	408	25 o
2	4	9	637	633	27 o	4	4	5	906	958	18 o
2	4	10	503	457	31 o	4	4	6	298	368	38 o
2	4	14	381	431	52 o	4	4	7	938	955	22 o
2	5	5	290	285	33 o	4	4	8	1467	1531	20 o
2	5	6	282	281	38 o	4	4	9	956	920	23 o
2	5	8	351	387	39 o	4	4	10	396	344	38 o
2	6	6	529	538	26 o	4	4	11	788	778	29 o
2	6	8	416	377	32 o	4	4	15	481	498	48 o
2	7	7	401	368	36 o	4	5	5	579	562	23 o
2	7	9	460	480	35 o	4	5	7	326	119	36 o
2	8	8	776	797	28 o	4	5	8	581	619	30 o

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F_o^2)$
4	5	9	291	313	42 o
4	5	11	369	340	42 o
4	5	12	401	424	44 o
4	6	6	455	414	32 o
4	6	7	338	325	39 o
4	7	11	367	319	44 o
4	7	12	533	487	35 o
4	7	13	410	404	52 o
4	8	11	531	538	37 o
4	8	12	815	864	34 o
4	9	13	412	393	50 o
4	10	14	406	471	58 o
4	11	12	420	460	51 o
5	5	5	704	707	23 o
5	5	6	934	860	22 o
5	5	8	972	984	23 o
5	5	9	377	393	38 o
5	5	11	516	504	36 o
5	5	16	533	496	50 o
5	6	6	545	576	30 o
5	6	11	667	661	30 o
5	6	16	402	302	59 o
5	7	7	351	355	44 o
5	7	9	402	300	39 o
5	8	11	585	643	38 o
5	8	12	409	539	51 o
5	11	11	483	423	45 o
6	6	8	627	656	29 o
6	6	11	460	390	42 o
6	6	16	535	404	50 o
6	8	10	473	399	38 o
6	11	11	560	595	48 o
7	7	7	759	836	28 o
7	7	8	815	790	28 o
7	7	9	549	599	37 o
7	7	11	508	551	43 o
7	7	13	421	313	49 o
7	8	8	409	354	40 o
7	8	9	470	395	39 o
7	8	15	513	553	52 o
7	9	15	415	301	57 o
7	10	13	399	193	54 o
8	8	11	460	447	44 o
8	8	13	382	407	55 o
8	9	14	398	41	56 o
8	10	10	454	392	48 o
8	11	11	595	632	50 o
8	11	12	522	482	48 o
8	12	12	532	605	53 o
9	9	9	389	507	58 o