

## 《解説》

電子顕微鏡を用いたゼオライト  
の微細構造観察

東北大学・理学部・物理第二

寺崎 治, 渡辺伝次郎

## 1. はじめに

電子顕微鏡(EM)を用いたゼオライトの研究は、J. W. Menter に始まる。彼は1956年Cambridgeで世界で最初に格子縞を白金フタロシアニンで観測し<sup>1)</sup>、次いで Faujasite の 111 面間隔 ( $d_{111} \sim 14 \text{Å}$ ) に相当する二方向の格子縞を観測、Adv. in Phys. に発表した<sup>2)</sup>。当時のEMの分解能( $\sim 10 \text{Å}$ )で観測し得る格子面間隔をもつ物質を探したのであろうが、いずれも電子線に極めて弱い物質であり、これらを用いてEMの性能を一杯に発揮させ格子縞を直視することに成功したことは正に驚異的である。その後のEMを用いたゼオライトの研究は、低倍率の像を用いた形態観察、欠陥によるコントラストおよび電子線回折(ED)図形の観察が中心であった。Menter以降の長い空白を埋めると同時に骨組み構造についての情報を与える最初の二次元格子像を示したのは、格子像観察中興の祖とも云える Dr. J. V. Sanders (オーストラリア・CSIRO・メルボルン)である。彼は1976年日本学術振興会外国人招聘研究員として渡辺研究室に滞在し、当時動き出したばかりの東北大学1000 kV EMを用いてゼオライト-Lの00・1入射の高分解能電子顕微鏡(HREM)像撮影に成功した<sup>3)</sup>。しかし、商用200 kV EMの分解能がMenterの時とは比較にならない $3 \text{Å}$ 以下になっている最近でもこの種の研究に大きな前進が見られなかったのは、ゼオライトが電子線に対して極めて弱いことによる。Prof. Thomas に率いられるケンブリッジ大学のグループは、①チャンネルに電子線の散乱能の大きい重イオンを導入してチャンネルのコントラストをあげ、チャンネルの配列を知る、②ゼオライトの電子線に対する寿命を延ばす手法を模索し確立する(具体的には④結晶水を取り除く、⑤骨組み中にあるAlをSiで置換する等)、研究を系統的に行なっている。今後、チャンネル中に導入した金属イオン、それを還元した金属クラスター等の観察へ道を

開く意味では②による前進は極めて重要である。また、同グループはHREM像、ED図形、HREM像からの光回折図形観察と、計算機によるシミュレーション像を組み合わせ、骨組み構造が作るチャンネルの配列、そこに見られる微細な欠陥構造の解析等続々と重要な成果を報告している。

ここでは、EMを用いたゼオライト微細構造研究の最前線を追うよりも、HREM像形成の原理を単純化し、説明すると同時に例題の解説をすることを目的とする。

## 2. EMを用いて何が判るか

構造の問題とは、スケールの順に④結晶の外形、⑤結晶を構成する基本単位の構造、さらに⑥基本単位中での原子位置、電子分布の決定と三段階に分けられる。これらを調べる直接的な手段はX線、中性子線、電子線等の回折効果を利用する実験である。X線は電子分布により散乱されるので⑥、⑦中でも⑥に有力である。一方電子線は電位(電子に対するポテンシャル)で散乱され、物質との相互作用がX線に比べて極めて大きい。したがってX線の場合に比べてより小さい結晶からより短い時間で十分な回折強度が得られることになる\*<sup>1)</sup>。更に電子線に対しては凸レンズを作ることが出来、レンズの適当な組み合わせでEM像とその対応する狭い領域( $0.1 \mu\text{m}$ 以下)からのED図形が得られるので、EMを用いた研究は④、⑤の前二者について、特に⑥の結晶中の

\*<sup>1)</sup> SOR から得られるX線強度は従来の封入管に比べて、 $\sim 1 \text{Å}$ 程度の波長領域で $10^2 \sim 10^3$ 倍強い。最近、ウィグラーを用いて更に強度を増加させ、微小な単結晶( $1300 \sim 800 \mu\text{m}^3$ )からの反射強度曲線が測定され、 $1 \mu\text{m}^3$ の小さい結晶からの強度測定も夢ではないと報告されている<sup>4)</sup>。一方で、ゼオライトの大きい単結晶を作る努力もなされている(S. Andersson: 私信)。

基本単位のスケールでの欠陥の解析に有力である。

次に回折図形とEM像，更にHREM像について簡単に述べてみよう。

回折強度分布は全結晶の構造因子  $F(h, k, l)$  を用いて

$$I(h, k, l) = F^*(h, k, l) \cdot F(h, k, l) \quad (1)$$

と与えられる。ただし，

$$F(h, k, l) = \sum_j f_j(h, k, l) \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2)$$

である。ここで， $f_j, (x_j, y_j, z_j)$  は  $j$  番目の原子の電子に対する散乱能および原子位置座標で， $j$  についての和は結晶全体にわたってとられる。また， $F$  は結晶の単位胞についての和  $F_1$  とその繰り返しを表わす  $F_2$  の積に分解され，

$$F = F_1 \cdot F_2 \quad (3)$$

とかける。今，電子線が  $z$  軸に平行に入射し，結晶が， $x, y$  方向の単位胞の大きさ  $a, b$  を単位として  $N_x a, N_y b$  の大きさをもつとすると  $|F_2|^2$  は模式的に図1の様な振舞いをする。これが単位胞内の原子配列にもとづく  $|F_1(h, k, 0)|^2$  で決められる  $hk0$  反

$$|F_2|^2 = \frac{\sin^2 \pi N_x h}{\sin^2 \pi h} \frac{\sin^2 \pi N_y k}{\sin^2 \pi k}$$

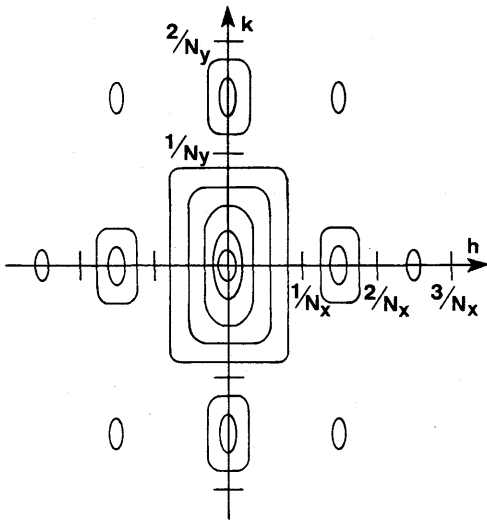


図1 “結晶外形関数”， $|F_2|^2$  の等高線の模式図

$h = \pm n/N_x, k = \pm m/N_y (n, m : \text{integer})$  で  $|F_2|^2 = 0$  となる

射強度曲線の幅と副極大を与える。ところでレンズの役目は試料下面に出来た場  $\phi$  を二回フーリエ変換 ( $\mathcal{F}$ ) する作用である。一回フーリエ変換されたものが後焦面に(これを強度として観測したものがED図形)，次いでもう一回フーリエ変換されたものが像面に出来る<sup>\*2</sup>(図2)。

結晶が入射電子の平面波の振幅を変化させず位相だけを変化させるとする(位相物体)。この時，透過関数 (transmission function) に相当する結晶下面での波動場  $\phi$  は，電子の入射方向を  $z$  軸，結晶の厚さを  $t$  とした時

$$\phi(x, y) = \exp(-i\sigma\varphi_p(x, y)) \quad (4)$$

とかける。結晶は吸収のない位相物体であるとする近似から当然のことながら  $|\phi(x, y)|^2 = 1$  である。ここで  $\sigma$  は電子の相互作用定数と呼ばれるもので，入射電子線の波長  $\lambda$ ，加速電圧  $E$  を用いて  $\sigma = \pi/\lambda E$  と表わされる。 $\varphi_p(x, y, z)$  は，電子に対する結晶ポテンシャル  $\varphi(x, y, z)$  を用いて

$$\varphi_p(x, y) = \int_0^t \varphi(x, y, z) dz$$

と定義され，厚さ  $t$  の結晶の  $xy$  面への投影ポテンシャルの意味をもち Volt  $\cdot \text{\AA}$  の単位で表わされる。 $t$  が小さく，入射波の減衰が無視出来，回折波は1回散乱だけからなるとする弱位相物体 (Weak Phase Object: WPO) 近似が許されると，(4)式は次の様に簡単化される。

$$\phi(x, y) = 1 - i\sigma\varphi_p(x, y) \quad (5)$$

レンズが完全でかつ焦点外れがないとすれば，(5)式の  $\phi(x, y)$  のフーリエ変換

$$\mathcal{F}\{\phi(x, y)\} = \delta - i\sigma\mathcal{F}\{\varphi_p(x, y)\} \equiv \Phi(h, k, 0) \quad (6)$$

が対物レンズの後焦面に，(6)式のフーリエ変換が像面に出来る。実際には対物レンズの焦点外れ  $\Delta f$  (不足焦点の時負とすることにする) および球面収差 (係数:  $C_s$ ) の影響のため，透過波の方向とEMの光軸が一致する場合， $hk0$  回折波は透過波に対し  $\chi(u_{h,k})$  だけ位相がずれ，(6)式は

$$\Phi(h, k, 0) = \delta(u_{h,k} = 0) - i\sigma\mathcal{F}\{\varphi_p(x, y)\} \exp i\chi(u_{h,k}) \quad (7)$$

となる。ここで

$$\chi(u_{h,k}) = 2\pi(\Delta f \cdot \lambda \cdot u_{h,k}^2/2 + C_s \lambda^3 u_{h,k}^4/4) \quad (8)$$

$$u_{h,k}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2$$

<sup>\*2</sup> この事をていねいに説明しているものに堀淳一著「物理数学2」(共立出版社)6章 線形物理系の暗箱理論がある。

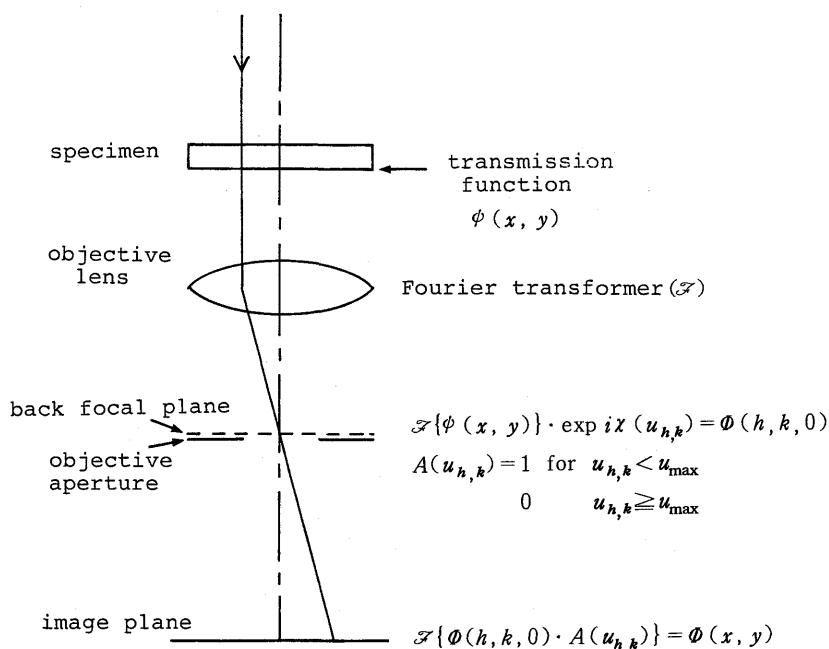


図2 電子線光路の概念図

対物絞りは後焦面に一致する様に挿入される

である。(7)式で第1項は透過波(0, 0, 0)に、第2項は回折波( $h, k, 0$ )に相当する。 $\mathcal{F}\{\phi_p(x, y)\}$ は $F(h, k, 0)$ に比例するので(2)と(6)あるいは(7)の対応がつく。後焦面に出来た $\Phi(h, k, 0)$ のうち、 $u_{h,k}$ が対物絞りで決められる大きさ $u_{max}$ より小さいものだけが絞りを通過し像を形成する。この対物絞りは次の絞り関数で表現出来る。

$$A(u_{h,k}) = \begin{cases} 1 & \text{for } u_{h,k} < u_{max} \\ 0 & \text{for } u_{h,k} \geq u_{max} \end{cases} \quad (9)$$

従って、対物絞りを通過して像面に出来る波動場は

$$\begin{aligned} \phi(x, y) &= \mathcal{F}\{\Phi(h, k, 0) \cdot A(u_{h,k})\} \\ &= 1 - i\sigma\phi_p(-x, -y) * \mathcal{F}\{A(u_{h,k}) \cdot \exp i\chi(u_{h,k})\} \end{aligned} \quad (10)$$

強度は

$$\begin{aligned} I(x, y) &= |\phi(x, y)|^2 \\ &\approx 1 + 2\sigma\phi_p(-x, -y) * \mathcal{F}\{A(u_{h,k}) \sin\chi(u_{h,k})\} \end{aligned} \quad (11)$$

となる。ここで\*はたたみ込み(convolution)を意味する。ところで、 $\mathcal{F}\{A(u_{h,k}) \sin\chi(u_{h,k})\}$ は負で半値幅2Å程度の鋭い山をもった関数である。従って、(11)で与えられる像は、一樣なバックグラウンドの上に投影ポテンシャルに比例した $2\sigma\phi_p(-x, -y)$ を $\mathcal{F}\{\}$ のスリットを用いて観測したこと、即ちボ

カされた投影ポテンシャルを観ていることになる。結晶の外形の情報は前述した様に(3)式の $F_2$ を通じて回折強度分布の幅と副極大を与える。その幅は通常用いる対物絞りに比べて充分小さいので、0, 0, 0波だけを対物絞りに入れた明視野像、或いは1ケの $h, k, 0$ 波だけを入れた暗視野像でも結晶の姿・形は知ることが出来る。ところが、単位胞内の原子配列の情報は全ての $h, k, 0$ 波に分配されている。従って単位胞スケールの情報を得るためには、出来るだけ多くの回折波をまとめて像形成に参加させることが重要である。どれだけの波が構造を正しく反映するように像形成に参加出来るかは(11)式の $\sin\chi(u_{h,k})$ によっており、これがスリット幅を決める主要な因子である。図3に東北大学1MV EMの場合の $\sin\chi(u_{h,k})$ の $u_{h,k}$ 依存を示した。 $\chi(u_{h,k})$ は(8)式で与えられ、 $\Delta f$ と $C_s$ に依存するが、 $C_s$ は電子顕微鏡で決った値をとるので実験上は $\Delta f$ を変化させることによって $\sin\chi(u_{h,k})$ を変化させることになる。出来るだけ広い $u_{h,k}$ の範囲で $\sin\chi$ が-1に近い値を取るようになる $\Delta f$ がEMの分解能を最高に発揮する条件となる。これがOptimum focus条件と呼ばれ、

$$\Delta f = -(4C_s \lambda/3)^{1/2} \quad (12)$$

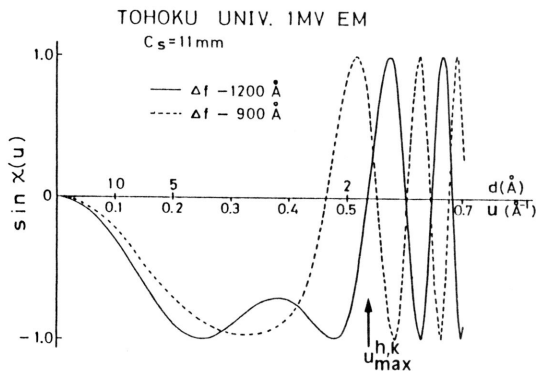


図3 伝達関数 (transfer function)

$\Delta f$ を変化させると  $\sin \chi = 0$  になる  $u_{h,k}$  の値が変化することが判る

で与えられる。この時  $\sin \chi(u_{h,k})$  が 0 を切る  $u_{\max}^{h,k}$  ( $\sim 1.5 C_s^{-1/4} \lambda^{-3/4}$ ) を用いて EM の装置としての分解能が  $\sim (u_{\max}^{h,k})^{-1} \sim 0.66 C_s^{1/4} \lambda^{3/4}$  と与えられる。対物絞りの大きさ  $u_{\max}$  は、 $u_{\max} \leq u_{\max}^{h,k}$  の時意味を持っており、よく論文中に分解能  $R(\text{Å})$  の像と書いてあるのは  $R = u_{\max}^{-1}$  のことを意味している。

実際に実験で得られた HREM 像と定量的な比較をするには、多重散乱等の効果を正しく取り入れた多少複雑な計算を行わなければならない。

### 3. いくつかの実例

#### a) 例1 Mazzite

Mazzite は図 4 (a) に示す Gmelinite cage でその構造が作られている (空間群  $P6_3/mmc$ )。図 4 (b) に Galli が天然 Mazzite で求めた<sup>5)</sup> 原子配列を  $[00 \cdot 1]$  方向に投影した図を示す。ここでは Mg, Ca, Na, K の各イオンや  $H_2O$  も同時に示されている。このうち、Si (Al), O 原子からなる骨組み構造と、その模式図を図 4 (c) に示した。これは充分脱水、脱アルミニウムの処理を施した Mazzite に対する良い近似と考えることが出来る。 $[00 \cdot 1]$  入射で得られる Mazzite の電子回折図形を、強度を丸の大ききで模式的に表わし図 5 に示した。この強度分布の特徴は  $11 \cdot 0$  反射強度が  $10 \cdot 0$  反射に比べて大きいことにある。このことは模式図 (図 4 (c)) において、Si or Al が丸印の位置に星印の位置の 2 倍の密度で配列していることに起因している (ゼオライト-L との比較に興味のある方は文献 6) を参照されたい)。このことは  $[00 \cdot 1]$  方向への投影ポテンシャル (図 6) においても明瞭に見ることが出来る。図 6 にはこの他に、加速電圧 200 kV, 結晶の厚さ  $20 \text{ Å}$ , Optimum focus の条件下で求めた WPO 近似の計算像を示す。図 6 において各計算像の右下隅に示した数字は図 5 の回折スポットにつけた数字に対応し

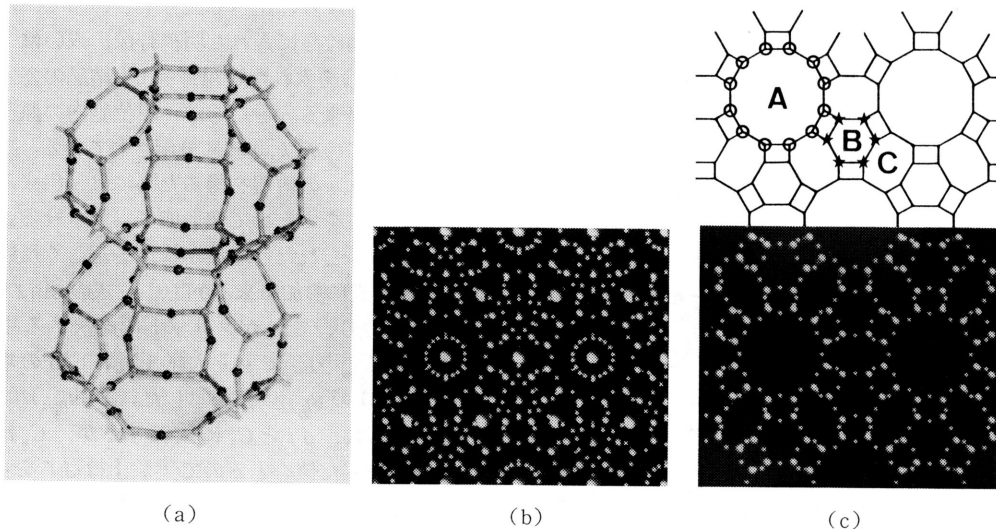


図4 Mazzite の構造

- (a)  $c$  軸方向に 2 個つながった Gmelinite cages
- (b) Galli の求めた原子配列;  $[00 \cdot 1]$  投影
- (c) (b) の骨組み構造とその模式図  
12 員環, 6 員環, 8 員環をそれぞれ A, B, C で示す

ている。この数字は、その反射まで入る対物絞りを選んだ時、その絞りを通過する波の総数(透過波を含む)を意味している。例えば、13とは $\{11\cdot0\}$ 反射まで入る対物絞りをを用いると0,0,0波、6個の $\{10\cdot0\}$ 波と6個の $\{11\cdot0\}$ 波の合計13波が対物絞りを通過し、像形成に与えることを意味する。13波( $R=9.2\text{\AA}$ )では主チャンネル(12員環:A)とGmelinite cageの中心(6員環:B)が異なったコントラストで見え、19波( $R=7.96\text{\AA}$ )では主チャンネルが強調されて見える。55波( $R=4.42\text{\AA}$ )では

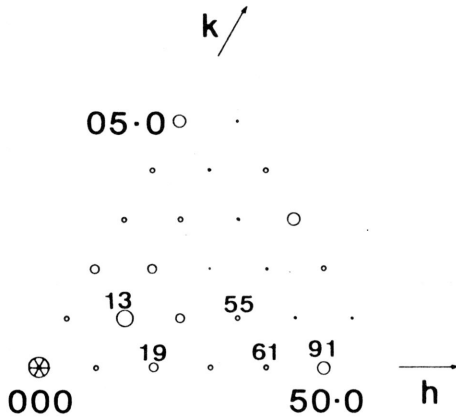


図5 MazziteのED図形の模式図  
[00·1]入射

A, Bおよび8員環Cが全て見える。しかしBとCの正別がやや難しいのに対し、61波( $R=3.98\text{\AA}$ )ではBとCの差異が明瞭に見える。91波( $R=3.19\text{\AA}$ )では投影ポテンシャル、したがって骨組み構造、の形と位置関係をほぼ正しく示している。しかし主チャンネル内のコントラストは構造を反映したものでなく、多数の回折波のうち91波だけをフーリエ合成にとり入れたための打ち切り効果(termination effect)による影である。以上のことから、定性的に次の2つのことが云える。①もし、主チャンネルの配列のみを知りたいのであれば19波を含む対物絞りをを用い、EMは約 $8\text{\AA}$ の分解能があればよい。②A, B, Cのチャンネルの互いの位置関係や、概略の形も知りたいのであれば91波以上の波、 $3.2\text{\AA}$ よりも高い分解能が必要となる。

図7に異なった $\Delta f$ の条件下、200 kV EMで得られた $[00\cdot1]$ 入射のHREM像を示す。電子線の結晶内での多重散乱等動力学的效果を正しく取り入れた計算像もそれぞれの像の中に挿入してある。実測と計算像の対応が極めて良いことを見ていただけるであろう。

図4の(b)と(c)との差異、即ちどの様なイオンがどこに存在しているか、をEMを用いて研究することは興味のあるところであるが、その成果は今後に待つ所が多い(乞御期待!)

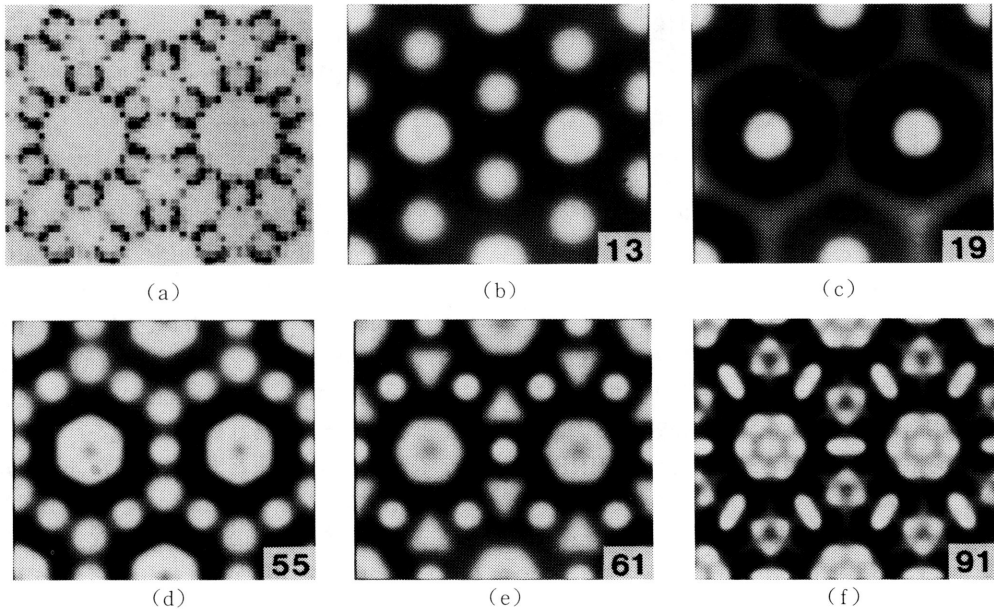


図6 Mazziteの投影ポテンシャル(a)とWPO近似で求めた計算像(b~f)

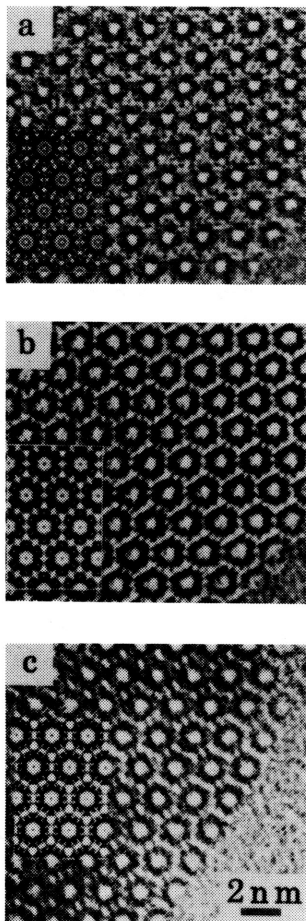


図7 MazziteのHREM像

a), b), c)に $\Delta f = -750, -900, -1000$  Åの計算像が挿入されている。

#### b) 例2 ZSM-5

石油合成触媒で注目を浴びているこのゼオライトは[010]には真直ぐな、[100]方向にはジグザグのチャンネルをもつことが知られている<sup>7)</sup>。またSi/Al比が高く、他のゼオライトに比べると電子線に対する寿命が極めて長い。従って、ゼオライトをEMではじめて観測しようとする人にとって好材料である。図8に主チャンネルが走る[010]方向から見た骨組み構造の原子配列を示す。表紙裏の写真はこの方向から電子線を入射させて撮影したHREM像であり、同じスケールで書いた骨組み構造の模式図も示してある。像には主チャンネルの他にも全てのチャンネルが分解されて白い点としてうつっている。この様に全てのチャンネルがEM像で分解された例は多分ZSM-5が最初であろう。ZSM-11は

[010]方向の主チャンネルの大きさと配列の仕方もZSM-5とほぼ同じであり、この方向から観た時主チャンネルの周囲にある小さなチャンネルも同時に観測することによってはじめて両者は区別される。両者の区別、ZSM-5へのZSM-11(或いはその逆)のintergrowth等興味のあるところであるが、その詳細はまたの機会に述べよう。

#### c) 例3 Ptを担持したZSM-5

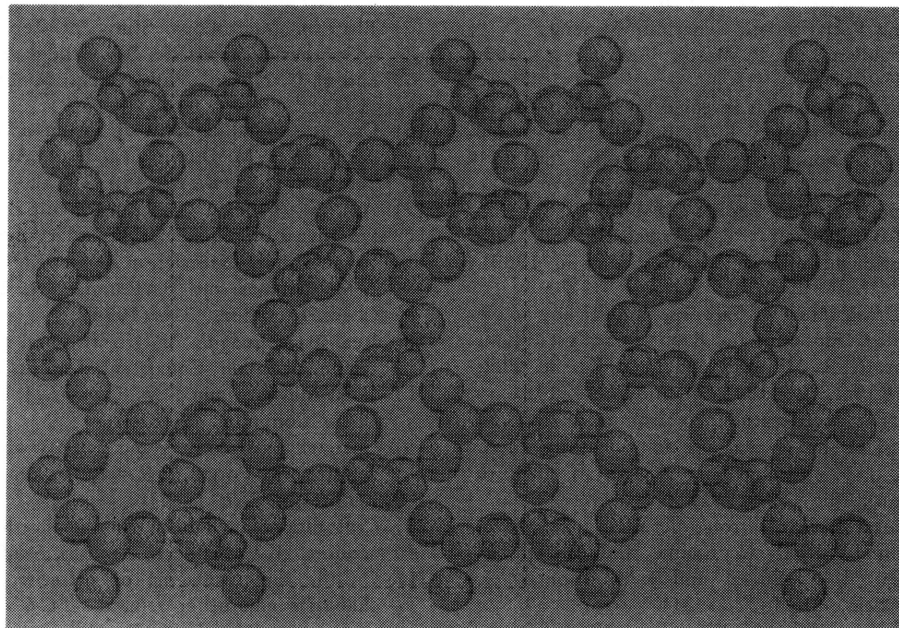
ゼオライトの電子線損傷がどの様な素過程で起き、それが入射電子のエネルギーにどの様に依存するかは今後の研究課題であるが、EM中でのゼオライトの寿命 $L$ はフィルム感度の入射電子のエネルギー依存性を考慮して、経験上、加速電圧に対して $L(100 \text{ kV}) \ll L(200 \text{ kV}) \leq L(1000 \text{ kV})$ の関係にある。1000 kV EMでは分解能も向上し、かつ、ほぼ同じ像質を与える結晶の厚さは100 kV, 200 kVの場合にくらべて大きく増加する。従って比較的大きい結晶の全貌を観察したり、担持された金属粒の粒形とその分布等を調べる際に、超高圧電子顕微鏡は威力を発揮する。この例題として、Ptをイオン交換によりZSM-5に導入後熱処理をして得た試料のHREM像(東北大学1000 kV EMを用いて撮影)を図9に示す。この試料から得られるED図形では高次の反射が弱く、この処理の過程でゼオライトの結晶性が低下したことを示している。しかし、EM像にはZSM-5の約11 Åの格子縞と10~30 Åの大きさの白金粒が見える。

チャンネルの骨組み構造を壊さない程度の大きさの金属粒を、図9の様にチャンネルを分解する条件下で観察することが1つの宿題である。

#### 4. おわりに

我々はこれまで電子線回折の動力的効果を利用した結晶構造因子の精密測定や、HREM像による一次元、二次元反位相規則合金構造の研究を行ってきた。筆者の一人、寺崎は機会があって1982年10月より1年半英国国立協会客員研究員としてCambridge大学Prof. Thomasのもとで電子顕微鏡によるゼオライト微細構造の研究を行なった。ゼオライトについては未だ素人であるが、この分野の研究も続けていこうと考えている。この小文が日本のこの分野の研究者への自己紹介となり、これから様々な方との協力関係が生まれることを願っている。

最後にEMを用いたゼオライトの微細構造に関する研究はそれ程多くない。筆者が目にした論文のう



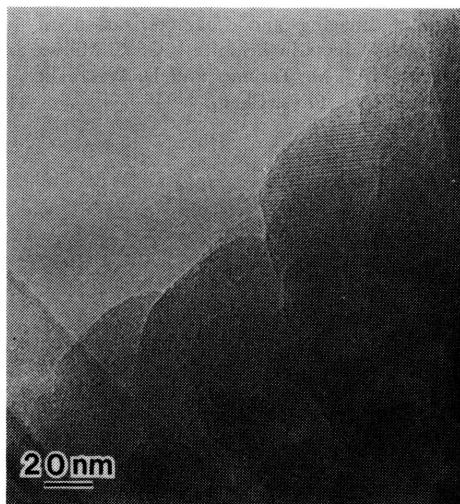
ZSM-5 [010]

図8 ZSM-5の[010]からみた構造

ち original なものを本文の文献の後に Title を含めて年代順に示す。

## 文 献

- 1) J. W. Menter: Proc. Roy. Soc. A236, 119 (1956).
  - 2) J. W. Menter: Adv. Phys., 7, 299 (1958).
  - 3) J. V. Sanders: Physics of materials (ed. D. N. Borland, L. M. Clarebrough and A. J. W. Moore), p.244 (1978), Univ. of Melbourne Press.
  - 4) P. Eisenberger, J. W. Newsam, M. E. Leonowicz D. E. W. Vaughan: Nature, 309, 45 (1984).
  - 5) E. Galli: Cryst. Struct. Comm., 3, 339 (1974).
  - 6) O. Terasaki, J. M. Thomas and G. R. Millward: Proc. Roy. Soc., A395, 153 (1984).
  - 7) G. T. Kokotailo, S. L. Lawton and D. H. Olson: Nature, 272, 437 (1978).
- 1) Crystallographic Aspects of the Co-Crystallization of zeolite L, Offretite and Erionite: I. S. Kerr, J. A. Gard, R. M. Barrer and I. M. Gabova, Am. Mineral., 55, 441 (1970).
  - 2) Direct Observation of Stacking Faults in the Zeolite Erionite: G. T. Kokotailo, S. Sawruk and S. Lawton, Am. Mineral., 57, 439 (1972).
  - 3) Examen au microscope electronique de la structure poreuse dune zeolithe de type L: R. Frety, D. Ballivet, D. Barthomeuf and Y. Trambouze, C.R. Acad. Sc. Paris, t.275, Serie C-1215 (1972).
  - 4) The phase contrast component of lattice images of a zeolite crystal: M. A. O'Keefe and J. V.



Pt-ZSM 5

図9 Pt-ZSM-5のHREM像

- Sanders, *Optik* 46, 421 (1976).
- 5) Stacking Variations in Cancrinite Minerals: R. Rinaldi and H. R. Wenk, *Acta Cryst.*, A35, 825 (1979).
  - 6) Zeolitic Structures as revealed by high-resolution electron microscopy: L. A. Bursill, E. A. Lodge and J. M. Thomas, *Nature (London)*, 286, 111 (1980).
  - 7) Stacking faults in Zeolite ZSM-4: S. Sawruk, A. C. Rohrman and G. T. Kokotailo, *Proc. of 5-th International Conf. on Zeolites, Napoli (1980)*, p.20.
  - 8) The Ultrastructure of Carbons, catalytically active graphitic Compounds and Zeolitic Catalysts: J. M. Thomas, G. R. Millward and L. A. Bursill, *Phil. Trans. R. Soc. (London)*, Ser. A 300, 43 (1981).
  - 9) Stability of zeolites under electron irradiation and imaging of heavy cations in silicates: L. A. Bursill, J. M. Thomas and K. J. Rao, *Nature (London)*, 289, 157 (1981).
  - 10) High-Resolution Electron Microscopy of Microcrystalline, Partially Crystalline, and Amorphous Silicates: L. A. Bursill and J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 85, 3007 (1981).
  - 11) Twinning in Zeolite Y. The Conversion of Faujasite into a New Zeolitic Structure: M. Audier, J. M. Thomas, J. Klinowski, D. A. Jefferson and L. A. Bursill, *J. Phys. Chem.*, 86, 581 (1982).
  - 12) Direct. Real-space Determination of Intergrowths in ZSM-5/ZSM-11 Catalysts: J. M. Tomas and G. R. Millward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1380 (1982).
  - 13) The structural relation between svetlozarite and dachiardite: L. R. Gellens, G. D. Price and J. V. Smith, *Mineralogical Magazine*, 45, 157 (1982).
  - 14) Evidence for Semi-regularly Ordered Sequences of Mirror and Inversion Symmetry Planes in ZSM-5/ZSM-11 Shape-selective Zeolitic Catalysts: G. R. Millward, S. Ramdas, J. M. Thomas and M. T. Barlow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 79, 1075 (1983).
  - 15) Electron Microscopy Study of Zeolite ZK-14: a Synthetic Chabazite: S. Cartledge, R. Wessiken and H. U. Nissen, *Phys. Chem. Minerals*, 9, 139 (1983).
  - 16) On the Crystallography of Twinned ZSM-5 type Zeolites: J. M. Dominguez, D. R. Acosta and I. Schifter, *J. Catal.*, 83, 480 (1983).
  - 17) A New Type of Stacking Fault in Zeolites: Presence of Coincidence Boundary perpendicular to the Tunnel Direction in Zeolite L: O. Terasaki, J. M. Thomas and S. Ramdas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 216 (1984).
  - 18) Real-space Imaging of Offretite and the Identification of other Coexistent Zeolitic Structures: G. R. Millward and J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 77 (1984).
  - 19) Channel arrangements and activity of some ZSM zeolites: K. Forger, J. V. Sanders and D. Seddon, *Zeolites*, 4, 337 (1984).
  - 20) Crystallographic faulting in the mordenite group zeolites: J. V. Sanders, *Zeolites*, 5, 69 (1985).
  - 21) On the direct imaging of offretite, cancrinite, chabazite and other related ABC-6 zeolites and their intergrowths: G. R. Millward, S. Ramdas and J. M. Thomas, *Proc. R. Soc. Lond. A399*, 57 (1985).
  - 22) Dark field TEM and X.P.S. of proton exchanged erionite-offretite (T) zeolites: F. Delannay and S. Czekiewicz, *Zeolites*, 5, 69 (1985).
  - 23) Probing the Structure of Zeolites by Fourier Transform Electron Microscopy: Zeolite-L as a Test case: G. R. Millward, J. M. Thomas and R. M. Glaeser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 962 (1985).
  - 24) Direct Imaging and Characterization of Intergrowth-Defects in Erionite: G. R. Millward, O. Terasaki, J. M. Thomas and D. Watanabe, Submitted to *J. Phys. Chem.*