

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：12101

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2019

課題番号：15KK0165

研究課題名（和文）中性子散乱によるs電子強磁性の機構解明（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）s-Electron ferromagnetism investigated by neutron scattering(Fostering Joint International Research)

研究代表者

中野 岳仁（Nakano, Takehito）

茨城大学・理工学研究科（理学野）・准教授

研究者番号：50362611

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,600,000円

渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：ゼオライト結晶中にアルカリ金属クラスターを配列させると結晶構造と組成に依存して強磁性・反強磁性・フェリ磁性などの磁気秩序が発現する。これらの発現機構を解明すべく中性子回折やミュオンスピン緩和などを適用した。英国のRALにおいて、Heガス圧を印加することにより、Na-K合金クラスターが示すフェリ磁性が極端に増強される現象について、温度・圧力を網羅した相図の作成に成功した。さらにこの系について、加圧下でのミュオンスピン緩和測定をRALで行い内部磁場の観測に成功した。常圧下の強磁性/フェリ磁性試料について偏極中性子回折実験を行い、ナノクラスター中のスピン密度分布に関する知見を始めて得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の対象物質には、遷移金属元素のd電子や希土類元素のf電子が全く含まれていない。本来、磁気秩序とは最も縁遠いと考えられるs電子が磁気秩序を示すという点で非常にユニークであると言える。本研究の成果は、周期的なナノ空間においてs電子がいかに強磁性を示すのかを解明する直接的な手がかりを得た点に学術的意義がある。

また、対象物質の構成元素はNa, K, Al, Si, Oであり、地球上に極めてありふれた元素（ユビキタス元素）のみである。希少元素を全く用いずに磁性体を実現する指針を与えており、将来社会への還元も期待できる。

研究成果の概要（英文）：Alkali-metal nanoclusters arrayed in zeolite crystals show various magnetic orderings such as ferro-, antiferro- and ferrimagnetism. In order to investigate the mechanism in detail, we studied these materials using neutron diffraction, muon spin relaxation ( $\mu$ SR) and so on, mainly in Rutherford-Appleton Lab. in the UK. We found that Na-K alloy clusters in LSX zeolite show an enormous enhancement of ferrimagnetism by applying pressure using He gas. We obtained a complete phase diagram by changing the pressure and the temperature. We performed  $\mu$ SR measurements under the high pressure and succeeded in observing the internal magnetic field indicating the bulk magnetism. For the ambient pressure phases of ferro- and ferrimagnetic samples, we performed polarized neutron diffraction measurements. We obtained the information about the spin density distribution in the nanoclusters for the first time.

研究分野：物性物理学

キーワード：ゼオライト アルカリ金属 ナノクラスター s電子 強磁性 中性子回折

## 1. 研究開始当初の背景

配列したナノ空間を有するゼオライト結晶にアルカリ金属をドーブして、アルカリ金属ナノクラスターを周期配列させると、結晶構造とアルカリ金属種の組み合わせに依存して強磁性・反強磁性・フェリ磁性など様々な磁気秩序が発現する。磁性元素を全く含んでおらず、配列ナノ空間に閉じ込められた s 電子が磁気秩序を実現しているという、常識を覆す物質系である。これまでの系統的な研究により、アルカリ金属の組成・吸蔵量（電子密度）とホストとなるゼオライト結晶の構造の組合せによって発現する磁性相について、マクロな測定（磁化率など）や一部のミクロな測定（ESR, NMR, ミュオンスピン回転／緩和（ $\mu$ SR）など）から磁気秩序自体の存在は明らかであった。しかし、試料のスピン密度が非常に低いことから中性子回折による研究は進んでおらず、磁気構造（スピン配列）が解明されている物質はごく僅かしかなかった。加えて、研究代表者らのラザフォード・アップルトン研究所（英国）における予備的な実験により、フェリ磁性を示す試料に対して高圧のヘリウムガス（最大 0.5 GPa まで）を印加したところ、ある圧力で 15 K の転移温度が約 60 K に上昇し、磁化の値も数倍に増大するなど、磁性が著しく増強される現象が見いだされた。しかし実験が圧倒的に不足しておりその発現条件は明らかになっていない。測定試料へのガスによる高圧の印加は、高圧ガス保安法による制限から、日本国内では実験が容易ではない。そこで、中性子回折/ $\mu$ SR/磁化測定の全てがヘリウムガスによる高圧下で（もちろん常圧下でも）行える、ラザフォード・アップルトン研究所との共同研究を含んだ研究課題を開始した。

## 2. 研究の目的

上述の背景を踏まえ、主に以下の3点を本研究の目的とした。

- (1) ゼオライト A 中に K 金属ナノクラスターを単純立方構造で配列させた系や、ゼオライト LSX 中に Na-K 合金ナノクラスターを2重のダイヤモンド構造で配列させた系では、強磁性やフェリ磁性が発現する。これらの系の中性子回折実験を行ない、磁気構造を明らかにし、磁性の発現とその変化の機構を解明する。
- (2) ゼオライト LSX 中に Na-K 合金ナノクラスターを配列させた系について、ヘリウムガスを用いた加圧によって s 電子強磁性が増強される温度・圧力条件を突き止めるとともに、その相の磁化の基礎データを詳細に測定する。また、別の組成の試料でも類似の現象が発現するかどうかを調べる。
- (3) ヘリウムガス加圧下の実験を、中性子回折とミュオンスピン回転／緩和（ $\mu$ SR）にも展開し、加圧状態での結晶構造と磁性を詳細に調べ、高圧ヘリウムガスにより s 電子強磁性がなぜ増強されるのかを解明する。

## 3. 研究の方法

- (1) ゼオライト A 中に K クラスターを配列させた良質な試料を大量に合成する（約 5 g の粉末（微結晶）試料で吸蔵量（s 電子密度）を変えたものを4種類）。また、ゼオライト LSX 中に Na と K を吸蔵させた良質な試料を大量に合成する（約 5 g の粉末（微結晶）試料を1種類）。これらの試料に対して、化学組成分析、分光測定、磁化測定を行うことにより、試料の品質を確認する。また、これらの試料に対して、中性子回折測定を行い、磁気構造やスピン密度の空間分布などの情報を得て、磁性の発現機構を明らかにする。
- (2) ゼオライト LSX 中に Na-K 合金ナノクラスターを配列させた系について、s 電子濃度を種々に変えた試料を作成する。BeCe 製の高圧セル（ガス圧用）を準備しテストする。ラザフォード・アップルトン研究所に設置の加圧装置と SQUID 磁束計を用いて、ヘリウムガス圧下での磁化測定を種々の圧力温度条件で実施する。
- (3) 上述（2）の試料において、ヘリウムガス加圧下のミュオンスピン回転／緩和（ $\mu$ SR）実験をラザフォード・アップルトン研究所で実施する。本研究の試料に適合した圧力セルを研究所の技術職員と共に設計し、新たに作成した上でこれを用いた実験を行う。なお、高圧下の中性子回折実験は実施に至らなかった。

## 4. 研究成果

- (1) ゼオライト A 中に配列した K クラスターについて、ラザフォード・アップルトン研究所の ISIS, WISH において非偏極ビームでの中性子回折実験を行ったが、磁気回折を観測することは出来なかった。そこで、J-PARC MLF の BL15 TAIKAN において偏極ビームを用いた実験を行った。いわゆる flipping ratio 法を用いて、平均電子数が  $n=4$  の試料について 0.3 から  $1.4 \text{ \AA}^{-1}$  の散乱波数  $Q$  範囲で磁気回折信号を検出することに成功した。ブラッグピーク強度を定量的に解析し、詳細な結晶構造データを参照するこ

とで、磁気形状因子  $F_m(Q)$  を得ることができた。その結果、 $F_m(Q)$  は急速に減少し、強く振動することがわかった。過去の光学的研究によると、ゼオライト A 中の K クラスターの量子電子状態は、ケージサイズ (約 11 Å) の球状量子井戸モデルで概ね説明できることがわかっている。このモデルでは、s 電子がナノクラスターの 1s 状態と 1p 状態を順に占有する。1p 状態の波動関数を用いた計算結果は、実験で得られた  $F_m(Q)$  の急激な減少と一致していることがわかった。すなわち、ナノサイズのケージに広がった s 電子スピンからの磁気散乱信号を捉えている証拠である。しかし、高 Q 領域での  $F_m(Q)$  の強い振動は再現できなかった。この強い振動は、電子のスピン偏極がクラスター表面近傍にのみ偏在すると仮定すれば説明がつく。この現象は、従来から指摘してきたクラスター表面でのラシュバ型メカニズムによるクラスターのスピン軌道相互作用の増強と関係している可能性があり、極めて重要な成果と言える。他の平均電子数の試料についても同様に磁気回折信号を観測し、 $F_m(Q)$  を得ることが出来た。スピン密度の空間分布が電子濃度に依存する様子について解析を進めている。

(2) ゼオライト LSX 中に Na-K 合金ナノクラスターを配列させた系についてフェリ磁性 (あるいは強磁性) がヘリウムガス加圧によって増強される条件を詳細に探った。事前に実施した予備実験において、圧力は 50 MPa 程度が適切であることが分かっていたので、加圧する温度と加圧時間を詳細に変化させて約 4 ヶ月間に渡って SQUID 磁束計を独占して磁化測定を行った。その結果分かった重要な点は下記の通りである。磁気相転移温度が 15 K から上昇して 60 K にまで増強される新たな強磁性相は、加圧温度が  $150 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$  の範囲でのみ発現し、加圧時間に対して時間 (hour) のスケールで成長する。一度発現した磁性相は低温で除圧しても存在し続けられる一方で、加圧を保持していても 250 K 以上に昇温すると消失してしまう。このような時間依存性と不可逆性は、通常の圧力効果すなわち結晶格子の圧縮効果では決して説明が付かない。ヘリウムの原子半径はゼオライト試料の細孔中に多数分布するカリウムイオンと同程度であるため、加圧によってヘリウムの原子が細孔中に押し入れられ、ナノクラスターの s 電子波動関数に直接作用することで、電子状態が変化することが考えられる。このような「異物」が元の磁気秩序を破壊せずに増強することは興味深い。

(3) ゼオライト LSX 中に Na-K 合金ナノクラスターを配列させた系について、粉末試料を自作の Ti 合金製圧力セルに詰め、ヘリウムガスによって 50 MPa に加圧した。ラザフォード・アップルトン研究所の理研 RAL ミュオン施設において 65 MeV/c の崩壊ミュオンを用い、ARGUS スペクトロメータによってゼロ磁場  $\mu\text{SR}$  スペクトルを得た。温度変化中もヘリウムガスの圧力は一定に保った。緩やかな緩和スペクトルが得られたが、図 1 の赤丸に示したように降温に伴って約 90 K 以下で初期アシンメトリが徐々に低下し、一旦停留したのちに 20 K 以下で急激に低下した。また、青丸で示したように、約 90 K からの初期アシンメトリの低下は除圧によって消失した。初期アシンメトリの低下は本実験の時間分解能である約  $0.4 \mu\text{s}$  以内にミュオンスピン偏極が失われてしまう程度に強い内部磁場が発生していることを表す。高い転移温度の強磁性相は転移温度に分布があるものの、初期アシンメトリの低下量が常圧相と同程度なので十分にバルクの磁性であると言えることが確かめられた。

以上より、強磁性状態にある配列ナノ空間中の s 電子のスピン密度分布を中性子回折により始めて観測に成功し、それがクラスターのスピン軌道相互作用に関係していること、ヘリウムガス加圧によって顕著に増強される強磁性相の特性の全貌を明らかにしたことが、本研究課題の重要な成果であると言える。機構については未解明な部分も有り、今後も研究を進める必要がある。

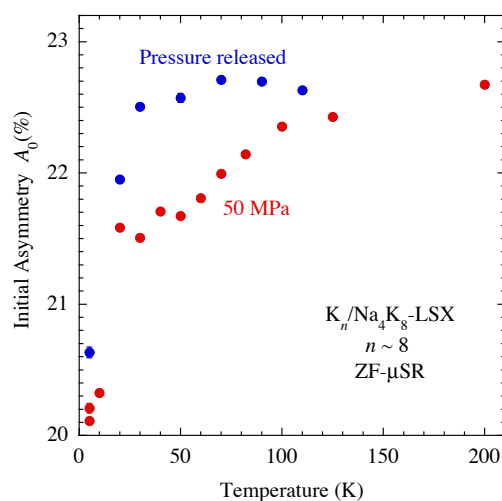


図 1. ゼオライト LSX 中の Na-K 合金クラスターの  $\mu\text{SR}$  スペクトルにおける初期アシンメトリの温度依存性. 赤丸が 50 MPa の He ガスで加圧した状態, 青丸が除圧後.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Peter Jeglic; , Takehito Nakano, Tadej Meznarsic, Denis Arcon, and Mutsuo Igarashi	4. 巻 89
2. 論文標題 Metallic state in rubidium-loaded low-silica X zeolite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 073706-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.89.073706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 S. Araki, N. H. Nam, K. Shimodo, T. Nakano, and Y. Nozue	4. 巻 99
2. 論文標題 Ferromagnetism of potassium metal under pressure loading into low-silica X zeolite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 094403-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.99.094403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Mutsuo Igarashi, Peter Jeglic, Tadej Meznarsic, Takehito Nakano, Yasuo Nozue, Naohiro Watanabe, and Denis Arcon	4. 巻 86
2. 論文標題 Thermally activated motion of sodium cations in insulating parent low-silica X zeolite	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 075005-1-2
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.86.075005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 P. T. Thi, T. Nakano, Y. Sakamoto and Y. Nozue	4. 巻 196
2. 論文標題 Electronic properties of alkali metals loaded into channel-type zeolite L	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.	6. 最初と最後の頁 012002-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1757-899X/196/1/012002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Takehito Nakano and Yasuo Nozue	4. 巻 2
2. 論文標題 Electrons of alkali metals in regular nanospaces of zeolites	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Advances in Physics: X	6. 最初と最後の頁 254-280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/23746149.2017.1280415	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 中野岳仁	4. 巻 21
2. 論文標題 放射光・中性子・ミュオンで見た配列アルカリ金属ナノクラスターの磁気秩序	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA Information	6. 最初と最後の頁 280-284
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Takehito Nakano
2. 発表標題 Strong Enhancement of Spin-orbit Interaction and Ferromagnetism in Potassium Nanoclusters Incorporated into Zeolite A
3. 学会等名 International Conference on Magnetism and Its Application (ICMIA 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Nakano and Y. Nozue
2. 発表標題 Strong Enhancement of Spin-orbit Interaction in Alkali Metal Nanoclusters Incorporated into Zeolite A
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Nakano, K. Ohishi, M. Matsuura
2. 発表標題 Direct Observation of Ferromagnetic Moment of Potassium Nanoclusters Arrayed in Zeolite A by Polarized Neutron Diffraction
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takehito Nakano
2. 発表標題 Magnetic Ordering of s-Electrons Confined in Regular Nanospace of Zeolite Studied by using Muon, Neutron and Synchrotron Radiation Light
3. 学会等名 3rd International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takehito Nakano
2. 発表標題 Correlated s-Electron Systems in Regular Nanospace of Zeolite Crystals
3. 学会等名 12th PRAGUE COLLOQUIUM ON f-ELECTRON SYSTEMS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takehito Nakano, Kazuki Ohishi, Masato Matsuura
2. 発表標題 Polarized Neutron Diffraction Study on Ferromagnetism of Potassium Nanoclusters Incorporated into Zeolite A
3. 学会等名 4th International Conference on Functional Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中野岳仁, 大石一城, 松浦直人
2. 発表標題 偏極中性子回折で見るゼオライトA中のカリウムクラスターの強磁性
3. 学会等名 量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野岳仁, Luu Manh Kien, 渡邊功雄, Retno Asih, 石井康之, Mark Kibble, Christopher Goodway, Colin Offer, Robert Done
2. 発表標題 ゼオライトLSX中のNa-Kクラスターが示すフェリ磁性の高圧Heガス下における $\mu$ SR
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takehito Nakano, Ryozo Kishimoto, Gayan Prasad Hettiarachchi, Yasuyuki Ishii, Isao Watanabe, Yasuo Nozue
2. 発表標題 Anomalous enhancement of ferromagnetic properties in Na-K alloy nanoclusters incorporated into zeolite LSX driven by high pressure helium gas
3. 学会等名 International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC19) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takehito Nakano, Ryozo Kishimoto, Gayan Prasad Hettiarachchi, Yasuyuki Ishii, Retno Asih, Luu Manh Kien, Colin Offer, Isao Watanabe, Yasuo Nozue
2. 発表標題 Extraordinary enhancement of ferromagnetic properties in Na-K alloy clusters in zeolite LSX driven by high pressure helium gas
3. 学会等名 International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance ( $\mu$ SR2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takehito Nakano
2. 発表標題 Correlated electrons of alkali metals in regular nanospace of zeolite crystals
3. 学会等名 International Workshop on Organic Molecular Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中野岳仁, 大石一城, 松浦直人
2. 発表標題 偏極中性子回折で見るゼオライトA中のKクラスターの強磁性
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中野岳仁, 鈴木将太, Truong Cong Duan, 野末泰夫
2. 発表標題 ゼオライトA中のRbクラスターにおける巨大なスピン軌道相互作用
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takehito Nakano
2. 発表標題 Antiferromagnetic ordering and insulator-to-metal transition in alkali metal nanoclusters arrayed in sodalite
3. 学会等名 European Physical Society, Condensed Matter Division (CMD-26) (国際学会)
4. 発表年 2016年



1. 発表者名 Takehito Nakano
2. 発表標題 Anomalous enhancement of ferromagnetic properties in alkali-metal nanoclusters in zeolite crystal by high pressure helium gas
3. 学会等名 3rd International Conference on Functional Materials Science 2016 (ICFMS2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 中野岳仁, 大石一城, 松浦直人, Kirill Nemkovskiy, Yixi Su, Pascal Manuel, Dmitry Khalyavin, 梅本尚嗣, 野末泰夫
2. 発表標題 ゼオライトA中のカリウムクラスターの中性子磁気回折II
3. 学会等名 日本物理学会第72回年次大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	キング フィリップ  (King Philip)	ラザフォードアップルトン研究所・Spectroscopy and Muon Division・Division Head	