

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24244059

研究課題名(和文) ナノ空間におけるアルカリ金属 s 電子系の絶縁体金属転移と強磁性

研究課題名(英文) Insulator-to-metal transition and ferromagnetic properties of alkali-metal s-electron system in regular nanospaces of zeolites

研究代表者

野末 泰夫 (Nozue, Yasuo)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：60125630

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,100,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ金属の s 電子系は理想的な自由電子系である。しかし、ゼオライト結晶の配列ナノ空間に導入すると、形成されたクラスターの s 電子準位は量子化され、さらに、s 電子間のクーロン斥力による電子相関、および、アルカリイオンの変位による電子格子相互作用が発生する。その結果、s 電子濃度に依存して、強磁性や絶縁体金属転移など、アルカリ金属にはなかった多彩な性質が観測され、ゼオライト結晶やアルカリ金属の種類を変えると様々に変化する。また、量子準位の軌道縮退によって、クラスターの内表面の反転対称性の欠如による巨大なスピン軌道相互作用が誘起される。本研究により、これらの結果がほぼ体系的に理解できるようになった。

研究成果の概要(英文)：The s-electrons of alkali metals are assigned to the ideal free-electron system, but they display novel properties in the regular nanospaces of zeolite crystals. These s-electrons are quantized in the nanoclusters in zeolite cages, and have an electron correlation due to the mutual Coulomb repulsion and also the electron-phonon interaction due to the displacement of alkali cations. As the results, s-electrons display ferromagnetic properties and insulator-to-metal transition depending on the loading density of alkali metals. These properties vary widely with the kind of alkali metals and the structure type of zeolites as well. A huge spin-orbit interaction is observed in the degenerate orbitals of clusters due to the lack of inversion symmetry at the internal surface of clusters. These novel properties can be understood systematically through this research.

研究分野：物性物理学

キーワード：絶縁体金属転移 磁性 アルカリ金属 クラスタールゼオライト 電子相関 電子格子相互作用 ポーラロン

1. 研究開始当初の背景

開放型の配列ナノ空間を有するゼオライト結晶では、共有結合でつながったアルミノ珪酸塩骨格の構造を保ったまま、そのカゴ(細孔)にゲスト物質を可逆的に出入りさせることができる。我々のグループでは、その中にアルカリ金属を吸蔵してナノ空間に新たなs電子系を形成し、強磁性やフェリ磁性などの新奇な性質を多数見いだしてきた。バルクのアルカリ金属s電子系は典型的な自由電子系で、特別な性質は示さないが、ナノ空間ではその性質は豹変する。ゼオライト骨格は負に帯電し、その間にアルカリ陽イオンが分布している。外部から吸蔵したアルカリ金属が陽イオンとs電子を共有してカチオンニックなクラスターを形成する結果、s電子には局在性が与えられると同時に、細孔の窓を通じて隣接クラスターと相互作用する。すなわち、細孔内にはクラスターの局在性と窓を通じた遍歴性が共存したs電子系が形成され、ゼオライトの種類とアルカリ金属の種類とその吸蔵量を制御することで、ダイナミックに性質が変化する系が実現する。

これらの系の電子物性を理解するためには、s電子の量子閉じ込めに加えて、s電子間のクーロン斥力による電子相関と、アルカリイオンの変位とs電子との間の電子格子相互作用によるポーラロン効果を考慮して全体像を把握することが重要であるが、体系的な理解は十分ではなかった。

2. 研究の目的

ゼオライトでは、アルミノケイ酸塩の安定な骨格  $Al_mSi_pO_{2(m+p)}$  ( $m \leq p$ ) によってナノメートルサイズの細孔が形成され、それが窓を共有して規則正しく配列している。また、骨格はAlの数  $m$  だけ負に帯電しており、交換可能な陽イオンが骨格のすき間に多数分布して電荷バランスをとっている。陽イオンとしてアルカリ陽イオンを含むゼオライトを完全に脱水して、アルカリ金属を外部から吸蔵させると、図1に示したように、ナノクラスターが細孔内に形成されて、それが単純立方構造やダイヤモンド構造や体心立方行動などで配列する。クラスターのs電子は陽イオンからは引力を、骨格からは斥力を受けるため、s電子の閉じ込めを球形井戸型ポテンシャルで近似すると、1s, 1p, 1d等の量子準位が形成される。吸蔵するアルカリ金属原子数を変化させると、それらの量子準位をs電子が順に占有し、スーパーアトム描像が成立する系が形成される。これらの準位のs電子は、細孔の窓を経由して隣接したクラスターと相互作用する。その結果、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、強磁性やフェリ磁性、反強磁性、絶縁体金属転移など、数多くの興味ある物性が観測される。

隣接する細孔が比較的狭い窓を共有する場合は、s電子の局在した波動関数はよい近

似となり、隣接する細孔への遷移を考慮した強束縛近似が成立する。一方、s電子は陽イオンの位置の変位と相互作用する。この電子格子相互作用には種々の格子変位が考えられ、様々なポーラロンが形成される。その最も簡単なモデルとして、サイト内(細孔内)でのみs電子と相互作用する変形ポテンシャル型の電子格子相互作用を仮定するモデルとしてHolsteinモデルがある。バンド幅を $2B$ とし、後で述べるオンサイトの電子格子相互作用エネルギーの大きさ $S$ を仮定すると、図2に示すように、陽イオンの格子変位による配位座標 $Q$ に対して、ふたつの安定状態が断熱ポテンシャル上に形成される。ひとつはs電子がゼオライト結晶全体に広がって遍歴しているラージポーラロンであり、もうひとつは格子を局所的に歪ませて自己束縛したスモールポーラロンであり、後者は $2B < S$ のときに安定化される。

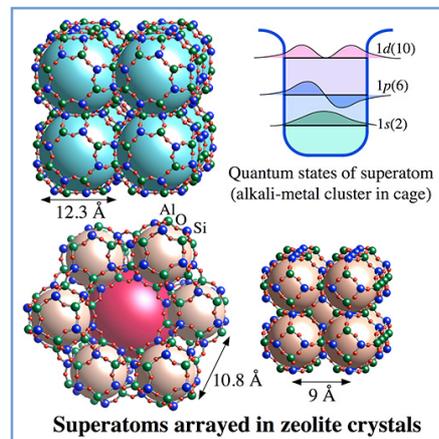


図1 ゼオライト結晶の配列したナノ空間のs電子系(配列したスーパーアトム)。

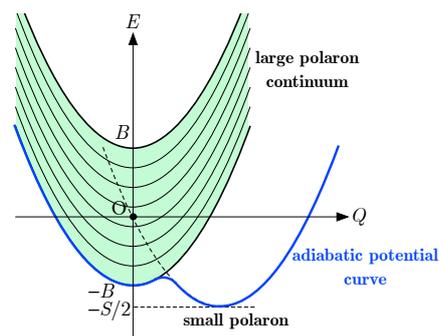


図2 オンサイトの電子格子相互作用を考慮したポーラロンの断熱ポテンシャル。

しかし、このモデルでは電子間斥力が仮定されていないため、スモールポーロンは互いに必ず対をつくってスモールバイポーロンを形成し、系全体は非磁性の絶縁体になってしまう。これではこの系の様々な性質を再現することができない。そこで、以下の様に、サイト間の遷移エネルギー $t_{ij}$ とオンサイトの電子格子相互作用の結合定数 $\lambda$ に、オン

サイトの電子間斥力エネルギー  $U$  を加えた Holstein-Hubbard モデルにより相関ポーラロン系として考える必要がある。

$$H = -\sum_{i,j,\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_i \left( \frac{P_i^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega^2 Q_i^2 \right) - \lambda \sum_i Q_i (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})$$

ここで右辺第 3 項はフォノンの項であり、また、電子格子相互作用エネルギーの大きさ  $S$  は以下の様に定義される。

$$S = \frac{\lambda^2}{M \omega^2}$$

これらの状況を考慮すると、図 3 に模式的に示すように、最隣接サイトへの電子遷移エネルギー  $t$ 、 $U$ 、 $S$  の大小関係に依存してラージポーラロン、スモールポーラロン、スモールバイポーラロンが形成される。 $t$  が大きければラージポーラロンが形成されて金属となり、 $t$  が小さく  $S < U$  では磁性をもつスモールポーラロンによる Mott 絶縁体が形成され、 $S > U$  では非磁性のスモールバイポーラロンが形成されて絶縁体となる。これにサイト当たりの平均  $s$  電子数  $n$  を考慮した  $t$ - $U$ - $S$  の三角形を考え、 $t$ - $U$ - $S$ - $n$  による粗視化したモデルにより、この系の磁性や絶縁体金属転移などを定性的に説明することを検討した。

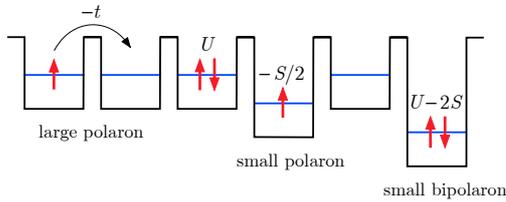


図 3 Holstein-Hubbard モデルの概念図

### 3. 研究の方法

ゼオライト結晶粉末試料を必要に応じて目的のイオンに交換し、それを真空中で加熱して完全に脱水し、石英管中で高純度のアルカリ金属と共に熱処理して、様々な濃度で吸蔵させた。これらの試料の光学測定や磁気測定や NMR 測定は、石英ガラス管に入れたまま行い、他の物性測定については別の容器に移しかえるなどの操作を行った。

### 4. 研究成果

図 4 に示した  $\beta$  ケージとスーパーケージがそれぞれダイヤモンド構造で配列したゼオライト LSX (化学組成  $\text{Na}_x\text{K}_{12-x}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ ) に、K 原子を  $n$  個吸蔵して Na-K の合金クラスターを作成した系では、ケージ当たりの Na 数  $x$  と  $s$  電子数  $n$  に依存して、磁性や電気伝導などに大きな変化が観測される。まず、 $x$  が 0 と 4 の系では、図 5 に典型例を示したように、フェリ磁性が観測される。特に  $x=4$  の系で  $n=7.8$  の試料では、補償温度約 5K で

磁化がゼロになる Néel の N 型フェリ磁性が明瞭に観測される。この磁性はスーパーケージの遍歴電子系と  $\beta$  ケージの局在電子系のふたつの非等価な磁気副格子が反強磁性相互作用をもつモデルで説明できる。

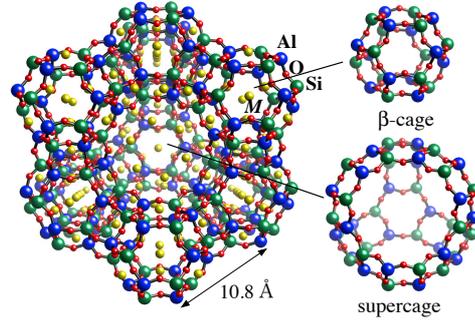


図 4 ゼオライト LSX の骨格と陽イオンの模式図

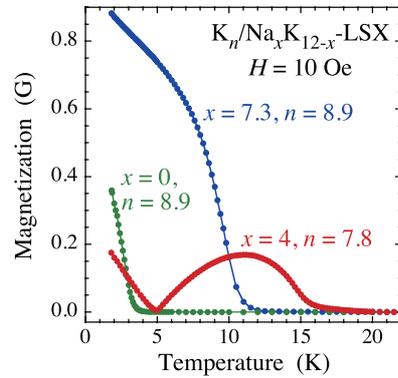


図 5 ゼオライト LSX 中の Na-K 合金クラスターにおける自発磁化の温度依存性。

また、図 5 に示した  $x=7.3$  の系では、 $n=8.9$  付近ではほぼ純粋な強磁性が観測される。この系は絶縁体であり、しかも  $\beta$  ケージの  $s$  電子の共鳴光励起による光学反射スペクトルが強磁性の発現と同期して成長することから、 $\beta$  ケージの局在磁気モーメントによる磁性であり、それがスーパーケージの  $sp^3$  閉殻構造の電子系を經由して超交換相互作用が発生し、ポテンシャル交換によって強磁性配列が安定化したと解釈される。

また、図 5 の  $x=0$  のカリウムクラスターの系では  $n$  が増加するとフェリ磁性が観測されるが、図 6 に示したように、低温での電気伝導度には顕著な異常が観測される。 $n$  が増加すると、高温域での電気抵抗は減少し、金属への転移が観測されるが、フェリ磁性を示す試料では、低温での電気抵抗が急激に増大する。これは 1 meV 程度の非常に小さなエネルギーギャップがフェルミ面付近に形成され、それが磁性と連動していることになる。そこで、図 7 に示したように、スーパーケージのネットワークに遍歴電子系が形成され、それが  $\beta$  ケージの局在状態と混成するモデルを考えた。その際、 $\beta$  ケージ内の 2 電子間には大きな斥力エネルギー  $U$  が発生するので、 $U > S$  の条件を満たし、しかも 1 電子と 2 電子状態の間にフェルミエネルギーが来る状況を考えると、近藤絶縁体に似た状況を考え

ることができる。ただし、この系の遍歴電子系はバンド幅が狭く、遍歴電子強磁性が形成されるため、通常近藤絶縁体における非磁性の遍歴電子系とは状況異なる。このモデルにより、低温での磁気相転移に伴ってギャップが発生し、図6に示した低温での電気抵抗の急激な増大が説明できる。

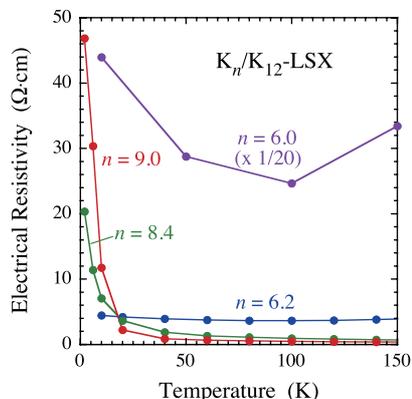


図6 ゼオライトLSX中のKクラスターの電気抵抗の温度依存性。

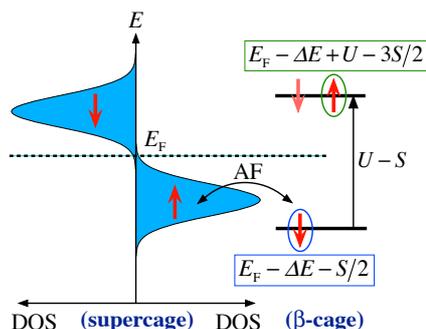


図7 ゼオライトLSXのKクラスターにおけるスーパーページの遍歴電子系とβページの局在電子系の相関。フェリ磁性において、フェルミエネルギーにギャップが発生する。

さらに、全てのイオンがNaイオンのゼオライトLSX (化学組成  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ ) において、細孔当たり  $n$  個のNa原子を吸蔵させた系では、従来にない磁性が観測される。 $n=10$ の系では非磁性の絶縁体であり、図8に示したように室温付近まで磁化率は一定である。しかし、 $n \approx 16$ の系では電気抵抗は急激に小さくなって金属に転移するが、その際、図8に示したように室温に向かって顕著に増大する磁化率が観測される。このような、金属における高温域での磁化率の増大は他に例を見ない。なお、低温での磁化率の増大は、わずかに分布する不純物磁気モーメントによるものである。一方、図9に示すように、電子格子相互作用を考慮した金属状態では、ラージポーラロン状態が安定となるが、スモールポーラロンが断熱ポテンシャル上で準安定状態を形成する事が理論的に指摘されている。昇温に伴って、スモールポーラロンが熱的に形成され、それが磁化率の顕著な増

大の原因となっていることが考えられる。この問題は、近藤効果の系に、さらに断熱ポテンシャルを考慮したより高度な問題を含んでおり、興味を持たれる。また、図8に示した室温に向けて磁化率が増大する現象は、 $^{23}\text{Na}$ のNMRスペクトルのシフトとしても明瞭に観測される。構造解析によりNaイオンサイトは多数存在することがわかっており、その状況でNMRスペクトルが1本で観測されることは、NaイオンがNMR時間スケールでは激しく運動していると考えなくてはならない。このことから、室温付近ではNaイオンはラージポーラロンとスモールポーラロンの断熱ポテンシャル上を激しく行き来して、Naイオンはs電子の変化を伴いながらダイナミカルに運動し、従来にない熱活性型の磁性がNMRにおいても観測されていると考えられる。

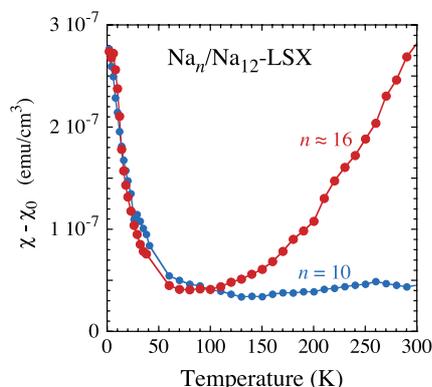


図8 ゼオライトLSXのナトリウムクラスターにおける  $n=10$  と  $n \approx 16$  における磁化率の温度依存性。

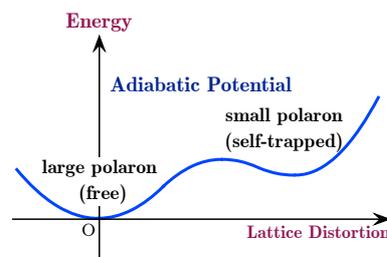


図9 金属に転移した状態におけるポーラロンの断熱ポテンシャル。

アルカリ金属クラスターのs電子の量子閉じ込めについては、イオンの存在を無視したジェリウム模型が良く用いられる。しかし、スピン軌道相互作用においては、このモデルは極めて不適切であることがわかった。ジェリウム模型による1p量子準位の波動関数は、イオンの内殻電子との直交性を満たしていない。そのため、図10に示すように、クラスターの内表面の赤道に分布するイオンにおいては、反転対称性がないため、Rashba効果と同様に、赤道方向の波数ベクトルに対して極方向にスピンの向きが巨大なスピン軌道相互作用が誘起される。そのため、ゼオラ

イトAの単純立方構造で配列したKクラスターでは、軌道縮退による  $g$  値の減少が観測されるだけでなく、図 1 1 に示すように、強磁場下で、 $s = 1/2$  から予想される磁気モーメントを超える磁化が観測され、スピンの加えて軌道角運動量の寄与が明確になった。

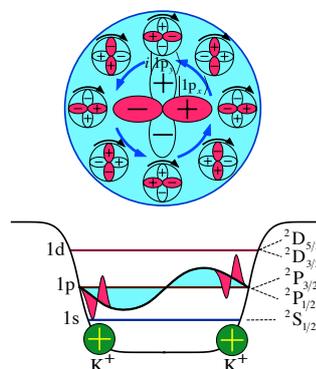


図 1 0 クラスターの 1p 軌道におけるスピン軌道相互作用の増大機構の模式図。

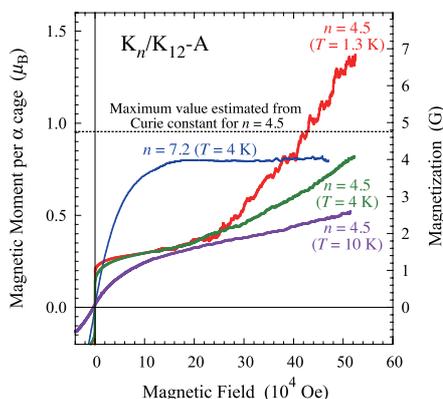


図 1 1 ゼオライト A における強磁場下での磁化。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

① T. Nakano and Y. Nozue, Electrons of alkali metals in regular nanospaces of zeolites, *Adv. Phys. X*, 査読有, Vol. 2, 2017, pp. 254-280. DOI: 10.1080/23746149.2017.1280415

② M. Igarashi, P. Jeglič, A. Krajnc, R. Žitko, T. Nakano, Y. Nozue and D. Arčon, Metal-to-insulator crossover in alkali doped zeolite, *Sci. Rep.*, 査読有, Vol. 6, 2016, pp. 18682-1~8. DOI: 10.1103/10.1038/srep18682

③ Y. Kato, K. Kimura, A. Miyake, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kindo, M. Akaki, M. Hagiwara, M. Sera, T. Kimura, and Y. Motome, Magnetolectric Behavior from the  $S=1/2$  Asymmetric Square Cupolas, *Phys. Rev. Lett.*, 査読有, Vol. 118, 2017, pp. 107601-1~5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.107601

④ P. T. Thi, T. Nakano, Y. Sakamoto, Y. Nozue, Optical, Electrical and Magnetic Properties of Potassium Metal Loaded into Channel-Type Zeolite L, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 85, 2016, pp. 024703-1~12. DOI: 10.7566/JPSJ.85.024703

⑤ N. Katayama, K. Kimura, Y. Han, J. Nasu, N. Drichko, Y. Nakanishi, M. Halim, Y. Ishiguro, R. Satake, E. Nishibori, M. Yoshizawa, T. Nakano, Y. Nozue, Y. Wakabayashi, S. Ishihara, M. Hagiwara, H. Sawa, and S. Nakatsuji, Absence of Jahn-Teller transition in the hexagonal  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  single crystal, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 査読有, Vol. 112, 2015, 9305-9309. DOI: 10.1073/pnas.1508941112

⑥ L. M. Kien, T. Goto, D. T. Hanh, T. Nakano, Y. Nozue, Ferromagnetism of Na-K Alloy Clusters Incorporated in Zeolite Low-Silica X, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 84, 2015, pp. 064718-1~9. DOI: 10.7566/JPSJ.84.064718

⑦ T. Nakano, N. Fukuda, M. Seto, Y. Kobayashi, R. Masuda, Y. Yoda, M. Mihara, and Y. Nozue, Synchrotron-radiation-based Mössbauer spectroscopy of  $^{40}\text{K}$  in antiferromagnetic potassium nanoclusters in sodalite, *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol. 91, 2015, pp. 140101-1~5. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.140101

⑧ G. P. Hettiarachchi, T. Nakano, Y. Masaki, M. N. M. Muhid, H. Hamdan, and Y. Nozue, Insulator-to-Metal Transition in Potassium-Loaded Zeolite P, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 84 (2015), pp. 014702-1~8. DOI: 10.7566/JPSJ.84.014702-8

⑨ T. Ikeda, T. Nakano and Y. Nozue, Crystal Structures of Heavily Na-Loaded Low-Silica X (LSX) Zeolites in Insulating and Metallic States, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, Vol. 118, 2014, pp. 23202-23211. DOI: 10.1021/jp507894u

⑩ T. Nakano, H. Tsugeno, A. Hanazawa, T. Kashiwagi, Y. Nozue and M. Hagiwara, Antiferromagnetic resonance in alkali-metal clusters in sodalite, *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol. 88, 2013, pp. 174401-1~9. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.174401

⑪ M. Igarashi, T. Nakano, P. T. Thi, Y. Nozue, A. Goto, K. Hashi, S. Ohki, T. Shimizu, A. Krajnc, P. Jeglic, and D. Arčon, NMR study of thermally activated paramagnetism in metallic low-silica X zeolite filled with sodium atoms,

Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 87, 2013, pp. 075138-1~7.

DOI: 10.1103/PhysRevB.87.075138

⑫ T. Nakano, N. H. Nam, T. C. Duan, D. T. Hanh, S. Araki and Y. Nozue, Exotic magnetism of s-electron cluster arrays: ferromagnetism, ferrimagnetism and antiferromagnetism, J. Korean Phys. Soc., 査読有, Vol. 63, 2013, pp. 699-705.

DOI: 10.3938/jkps.63.699

⑬ T. Nakano, Y. Ishida, A. Hanazawa and Y. Nozue, Antiferromagnetic Phase Transition of K-Rb Alloy Nanoclusters Incorporated in Sodalite, J. Korean Phys. Soc., 査読有, Vol. 62, 2013, pp. 2197-2201.

DOI: 10.3938/jkps.62.2197

⑭ T. Nakano, D. T. Hanh, N. H. Nam, A. Owaki, S. Araki and Y. Nozue, Insulator-to-Metal Transition and Magnetism of Potassium Metals Loaded into Regular Cages of Zeolite LSX, J. Korean Phys. Soc., 査読有, Vol. 63, 2013, pp. 512-516.

DOI: 10.3938/jkps.63.512

⑮ T. Nakano, M. Matsuura, A. Hanazawa, K. Hirota and Y. Nozue, Direct Observation by Neutron Diffraction of Antiferromagnetic Ordering in S-electrons Confined in Regular Nanospace of Sodalite, Phys. Rev. Lett., 査読有, Vol. 109, 2012, p. 167208(4).

DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.167208

[学会発表] (計 9 件)

① Y. Nozue, Electronic Properties of Alkali Metals Loaded into Channel-Type Zeolite L, 3rd International Conference on Functional Materials Science 2016 (ICFMS 2016), 19 October 2016, Bali (Indonesia)

② T. Nakano, Anomalous enhancement of ferromagnetic properties in alkali-metal nanoclusters in zeolite crystal by high pressure helium gas, 3rd International Conference on Functional Materials Science 2016 (ICFMS 2016), 19 October 2016, Bali (Indonesia)

③ T. Nakano, Magnetism and insulator-to-metal transition of s-electrons coned in the regular nanospace of zeolites, International Conference on Nanospace Materials (ICNM2015), 23 June 2015, Taipei (Taiwan)

④ Y. Nozue, Insulator-to-Metal Transition and Magnetism of Strongly Correlated Polarons in Alkali-Metal Loaded Zeolites, 2nd International Conference on Functional Materials Science 2014 (ICFMS2014), November 11-12, 2014,

Lombok (Indonesia)

⑤ Y. Nozue, Electrons in Periodic Nanospace; Superatom Crystals, HeKKSaGOn2014 Summer School, Nanotechnology: Potential & Challenges, 1-10 September 2014, Karlsruhe (Germany)

⑥ Y. Nozue, Exotic Electronic Properties of Alkali Metal Clusters Arrayed in Zeolite Crystals, International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC17), May 13-16, 2013, Sendai (Japan)

⑦ T. Nakano,  $^{40}\text{K}$  Mössbauer spectroscopy by synchrotron radiation on antiferromagnetic potassium nanoclusters in sodalite, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME2013), September 3, 2013, Opatija (Croatia)

⑧ Y. Nozue, Exotic magnetism of s-electron cluster array: ferromagnetism, ferrimagnetism and antiferromagnetism, 19th International Conference on Magnetism (ICM2012), 8-13 July 2012, Busan (Korea)

⑨ Y. Nozue,  $\mu\text{SR}$  study on ferromagnetic properties of alkali metals loaded into regular nanospace of zeolite crystals, International Conference on  $\mu\text{SR}$ : Theory and Applications, 1-3 Nov. 2012, Penang (Malaysia)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

野末 泰夫 (NOZUE, Yasuo)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60125630

### (2) 研究分担者

中野 岳仁 (NAKANO, Takehito)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：50362611

### (3) 研究分担者

萩原 政幸 (HAGIWARA, Masayuki)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：10221491

### (4) 研究分担者

五十嵐 睦夫 (IGARASHI, Mutsuo)

群馬工業高等専門学校・

電子メディア工学科・教授

研究者番号：60259819