

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400334

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

研究課題名(英文) s-electron ferromagnetism investigated by neutron scattering

研究代表者

中野 岳仁 (Nakano, Takehito)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：50362611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライトA中に配列したKクラスターは、磁性元素を全く含まないにも拘わらず強磁性を示し、s電子磁性体として注目される。本研究では高品質試料を大量合成し、中性子回折実験を行った。偏極ビームを使った実験において、長距離秩序した強磁性磁気モーメントからの回折を初めて観測することに成功した。磁気形状因子のQ依存性を見積もり、磁性を担っているのが確かにナノサイズの空間に広がった電子であることを直接的に明らかにした。また、強磁性磁気モーメントの大きさが周期的に変調していることを発見した。結晶構造の周期変調と磁性発現の関係が示唆される。以上のように、磁性の機構を考える上で極めて重要な基礎データが得られた。

研究成果の概要(英文)：K clusters arrayed in zeolite A are known to show ferromagnetic properties although they contain no magnetic elements. We synthesized a much amount of high quality sample and performed neutron diffraction experiments. We obtained magnetic diffraction data of this material for the first time. The Q-dependence of the magnetic form factor was examined. The results clearly indicate that the electrons delocalized over a nanometer size are responsible for the long-range magnetic order. We also found a periodic modulation of the size of the ferromagnetic moments. The obtained results are very fundamental and indispensable for understanding the mechanism of the magnetic ordering in the s-electron system.

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 強磁性 中性子回折 磁気構造

1. 研究開始当初の背景

従来、磁性体(磁気秩序)は遷移金属の d 電子や希土類の f 電子が担うものと考えられてきたが、近年そのような常識は覆されている。p()電子が磁気秩序を示す有機磁性体はその 1 例であり、本研究が対象としている s 電子による磁気秩序はその最たるものであると言える。配列したナノ空間(ケージ構造)を有するゼオライト結晶にアルカリ金属をドープすることにより、ナノサイズのクラスターを周期配列させられる。この時、ケージに閉じ込められた s 電子は、量子サイズ効果によって離散化した準位を占有し、さらに周期配列したクラスター間の交換相互作用により、強磁性、反強磁性、フェリ磁性などの様々な磁気秩序を示すことが発見されてきた。本来、磁気秩序と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興味深い系である。しかし、s 電子による磁気秩序発現の研究は未だ開拓途上の領域であり、その発現機構が十分に明らかにされているとは言いがたい。特に、磁気構造(電子スピンの配列構造)さえ明らかになっていないものが多い。最近、研究代表者らは、反強磁性を示す最もシンプルな系に対して中性子回折実験を適用し、初めて磁気構造と磁気形状因子を明らかにした。より重要な物理を内包する強磁性やフェリ磁性の系に対しても中性子回折を適用し、磁気構造やスピン密度の空間分布を明らかにすることによりこの新しい磁性の発現機構を解明することが、次なるテーマとして期待された。

なお、この物質系の構成元素は、Na, K, Al, Si, O であり、クラーク数が 1~7 位の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。多彩な磁性は、これらの組成比やケージの配列構造を変えただけで生み出されている。つまり、元素の個性を超越した機能性物質の設計が可能となっているという点からも注目される物質系である。

2. 研究の目的

本研究の大きな目的は、アルカリ金属の s 電子がなぜ磁気秩序を示し得るのかを解明することである。ゼオライト A 中に単純立方構造で配列した K クラスタが示す強磁性や、ゼオライト LSX 中の Na-K 合金クラスタが示すフェリ磁性に着目する。中性子回折は磁性研究において極めて強力なツールであり、磁気構造を直接的に決定できる唯一の実験手法である。しかし、上記の物質群は単位格子が巨大で電子スピン密度が低いため、実験が困難である。本研究では、大量の良質な試料を合成し、近年進展の著しい大強度中性子源の施設を駆使する。これにより、この物質系の良質な中性子回折データを初めて取得する。そして磁気構造や磁気形状因子(スピン密度の空間分布)を明らかにして、s 電子による磁気秩序発現の機構を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究の対象物質は電子スピン密度が低く、中性子回折実験において磁気散乱を観測するためには大量の試料(数グラム、数 cc)が必要とされる。試料作成方法自体は確立されているが、量の問題をクリアする必要がある。ゼオライト結晶は大気中では多量の水分を吸着しており、アルカリ金属をドープする前にこれを完全に脱水する必要がある。そこでまず、大量の試料を一度に加熱脱水するための専用の真空ラインを組み上げた。これと、既存のグローブボックスおよび電気炉を用いて均質な試料を十分な量、作成した。磁化測定、光学測定を行い、大量に合成した試料においてもその品質が十分に良いことを確認した。

中性子回折実験を行う施設およびビームラインの選定にあたっては、連携研究者を含めた専門家と十分な打合せを行い、各施設に実験課題申請書を提出してマシンタイムを獲得した。ゼオライト A 中の K クラスタについて、ISIS (Rutherford Appleton 研究所、英国)の WISH において非偏極ビームによる粉末回折実験、FRM II (ドイツ)のビームライン DNS および J-PARC のビームライン TAIKAN において、偏極中性子ビームを使った粉末回折実験をそれぞれ実施した。

4. 研究成果

ゼオライト A (LTA 構造)では内径約 11 Å の α cage が単純立方構造で配列している(図 1)。単位格子には 8 個の α cage が含まれ、格子定数は 24.6 Å である。K⁺イオンを含むもの(α cage 当たり: K₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈)に K 原子を吸蔵させると α cage 中に K クラスタが形成される。そして、 α cage 当たりの吸蔵原子数 n (=s 電子数)が $2 < n < 7$ の時に自発磁化が発現する。 T_C も n に依存し、最高で約 8 K である。これまでの研究から、各クラスタは $s = 1/2$ の局在磁気モーメントを持ち、それらが反強磁性配列し、さらにキャントすることで自発磁化が発現するという機構が提案されてきた。

最も単純な模型として、最隣接クラスタ間が反強磁性的に結合している所謂 G-type の反強磁性秩序が想定できる。これにキャントを入れた磁気構造を仮定し、既報の結晶構造も考慮して回折強度の計算を行うと、111 反射に磁気回折が最も強く現れる。しかし、ISIS の粉末回折計 WISH を用いて十分に高統計のデータを 1.5 K~10 K で取得したところ、回折強度の有意な温度変化は観測されなかった。少なくともここで想定した G-type の反強磁性相は否定されることが分かった。

一方、FRM II の DNS において、弱い磁場を散乱ベクトルに垂直方向に掛けて偏極解析を行ったところ、ノンスピフロップ散乱の温度変化から 200, 220, 222, 420 反射の磁気回折を観測することに成功した。これら

は長距離秩序した磁気モーメントの磁場方向成分（すなわち強磁性成分）に起因する回折である。さらに J-PARC の TAIKAN において、より高い Q 分解能と高統計なデータを得た。中性子スピンの偏極方向を磁場に対して平行・反平行に切り替えて測定し、それらの差分を取ったデータを図 2 に示す。最隣接 α cage 間距離の周期に対応する 200 反射が最も顕著に観測されるが、加えて 111 反射も有意に観測されている。

DNS と TAIKAN でデータを合わせて解析することにより、磁気形状因子の Q 依存性 $f(Q)$ を見積もることができた。 $f(Q)$ は Q に対して非常に速く減衰し、実空間でのスピン密度分布の広がりには 15 Å 程度であることが分かった。これは α cage のサイズに概ね一致し、ナノクラスターに広がった s 電子スピンに起因する磁気散乱を観測できたと考えられる。今後、クラスターの s 電子波動関数として第一原理的に計算された結果などを用い、本研究で得られた $f(Q)$ と直接比較することにより、この系の電子状態をミクロな視点からさらに明らかにすることが出来る。重要な基礎的なデータを得ることが出来たと言える。

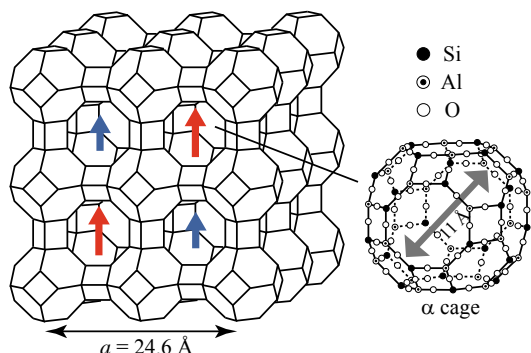


図 1：ゼオライト A の結晶構造の模式図。赤と青の矢印は、ordered moment の強磁性成分を模式的に表している。

もう一つの重要な結果は、111 磁気反射の存在が確認されたことである。この反射は、隣接ケージの強磁性磁気モーメント (ordered moment) が等価である場合には禁制である。つまり、強磁性磁気モーメントの大きさが、図 1 の赤と青の矢印で示したように周期的に変調していることが直接的に言える。この系では隣接クラスター内の K^+ イオン数が異なるという構造的な変調 (空間群: $F23$) が存在するが、それと磁性との関連が示唆される。s 電子に対するポテンシャルの周期的変調が磁性発現に寄与している可能性があり、今後理論的な裏付けを検討してゆく必要がある。

以上のように、本研究では、ゼオライト A 中の K クラスターについて、中性子回折における磁気散乱のデータを初めて取得することに成功した。そして、磁気形状因子の散乱ベクトル長依存性を見積もり、磁性を担って

いるのが確かにナノサイズの空間に広がった電子であることを直接的に明らかにした。また、強磁性磁気モーメントの大きさが $Q = (1, 1, 1)$ の周期的な変調構造を持っていることを発見した。以上の成果は、モデルに依存しない (仮定を含まない) 実験事実であり、この系の磁性の機構を考える上で極めて重要なデータが得られたと考えている。以上の成果は既に学会等で継続的に発表を行った。また、学術雑誌に投稿する論文を現在準備している。さらに、この系は、クラスター当たりの電子数を変化させると、 T_C や磁化の大きさが敏感に変化するが、電子濃度を系統的に変化させた試料の中性子回折実験も予定している。これにより、さらに全体像が明らかとなる。

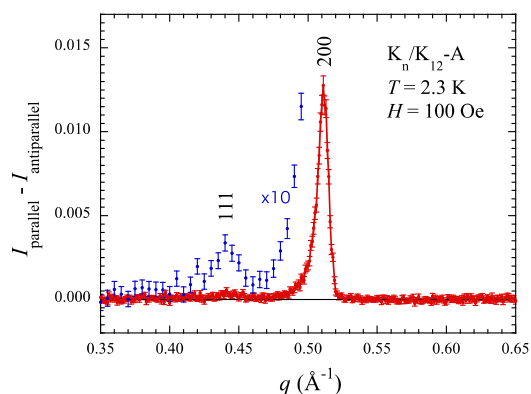


図 2：ゼオライト A 中の K クラスターの偏極中性子回折パターン差分プロファイル。

一方、当初計画に含めていた、ゼオライト LSX 中の Na-K 合金クラスターが示すフェリ磁性については、大量の試料作成には着手したものの、研究期間内に中性子回折実験を実施するには至らなかった。現在マシントimeを申請しているので、今後の課題として継続して研究を進めてゆく予定である。

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 9 件)

T. Nakano and Y. Nozue, Electrons of alkali metals in regular nanospaces of zeolites, *Advances in Physics: X* **2**, 254-280 (2017).

DOI: 10.1080/23746149.2017.1280415

査読有り。

中野岳仁, 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, *SPring-8/SACLA Information* **21**, 280-284 (2016). 査読有り。

M. Igarashi, P. Jeglic, A. Krajnc, R. Zitko, T. Nakano, Y. Nozue, and D. Arcon, Metal-to-insulator crossover in alkali doped zeolite, *Sci. Rep.* **6**, 18682 (2016).

DOI: 10.1038/srep18682

査読有り。

P. T. Thi, T. Nakano, Y. Sakamoto, and Y. Nozue, Optical, electrical and magnetic properties of potassium metal loaded into channel-type zeolite L, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 024703-1-12 (2016).

DOI: 10.7566/JPSJ.85.024703

査読有り .

T. Nakano, M. Matsuura, A. Hanazawa, and Y. Nozue, Neutron diffraction study of antiferromagnetic potassium nanoclusters incorporated into sodalite, *JPS Conf. Proc.* **8**, 034011-1-6 (2015).

DOI: 10.7566/JPSCP.8.034011

査読有り .

L. M. Kien, T. Goto, D. T. Hanh, T. Nakano, and Y. Nozue, Ferromagnetism of Na-K alloy clusters incorporated in zeolite low-silica X, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 064718-1-9 (2015).

DOI: 10.7566/JPSJ.84.064718

査読有り .

T. Nakano, N. Fukuda, M. Seto, Y. Kobayashi, R. Masuda, Y. Yoda, M. Mihara, and Y. Nozue, Synchrotron-radiation-based Mossbauer spectroscopy of ^{40}K in antiferromagnetic potassium nanoclusters in sodalite, *Phys. Rev. B* **91**, 140101(R)-1-5 (2015).

DOI: 10.1103/PhysRevB.91.140101

査読有り .

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.* **84**, 014702-1-8 (2015).

DOI: 10.7566/JPSJ.84.014702

査読有り .

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* **118**, 23202-23211 (2014).

DOI: 10.1021/jp507894u

査読有り .

[学会発表](計 13 件)

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, 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, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 3 月 19 日, 阪大

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, 19 Oct 2016, Bali, Indonesia (招待講演)

T. Nakano, Antiferromagnetic ordering and insulator-to-metal transition in alkali metal nanoclusters arrayed in sodalite, European Physical Society, Condensed Matter Devi-

sion (CMD-26), 4 Sep 2016, Groningen, Netherlands

中野岳仁, 梅本尚嗣, Kirill Nemkovskiy, Yixi Su, Pascal Manuel, Dmitry Khalyavin, 大石一城, 松浦直人, 神山崇, 野末泰夫, 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, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 19 日, 東北学院大

中野岳仁, ゼオライト中に配列したカリウムナノクラスターの磁気秩序とメスバウアー分光, 第 4 回先進的放射光メスバウアー分光研究会, 2016 年 3 月 3 日, 名工大

中野岳仁, 渡邊邦博, 阪本康弘, 野末泰夫, ソーダライト中のアルカリ金属クラスターにおけるモット絶縁体-パイポラロン絶縁体転移, 日本物理学会 2015 年秋期大会, 2015 年 9 月 18 日, 関大

T. Nakano, K. Tanibe, L. M. Kien, S. Yoon, M. Abdel-Jawad, F. L. Pratt, I. Watanabe, and Y. Nozue, μSR study on the phase transition from antiferromagnetic Mott-insulator to non-magnetic metal in K-Rb alloy and Rb clusters in sodalite, International Conference on Magnetism (ICM2015), 9 July 2015, Barcelona, Spain

T. Nakano, K. Mukai, S. Hayashi, and Y. Nozue, ESR study of heavily Na-doped low-silica X zeolite near the insulator-to-metal transition, International Conference on Magnetism (ICM2015), 7 July 2015, Barcelona, Spain

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

中野岳仁, 谷辺健志, Luu Manh Kien, Sungwon Yoon, Majed Abdel-Jawad, Francis L. Pratt, 渡邊功雄, 野末泰夫, ソーダライト中の K-Rb 合金および Rb クラスターの μSR , 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 24 日, 早稲田大

中野岳仁, Gayan Prasad Hettiarachchi, 岸本亮三, 石井康之, 渡邊功雄, 野末泰夫, ゼオライト LSX 中の Na-K 合金クラスターが示すフェリ磁性の He による圧力効果 II, 日本物理学会 2014 年秋期大会, 2014 年 9 月 9 日, 中部大

中野岳仁, 林俊平, 角野宏和, 野末泰夫, Na を吸蔵したゼオライト LSX 中の絶縁体金属転移とスピン磁化率, 日本物理学会 2014 年秋期大会, 2014 年 9 月 9 日, 中部大

T. Nakano, M. Matsuura, A. Hanazawa, K. Watanabe, and Y. Nozue, Neutron diffraction study of antiferromagnetic Na and K nanoclusters incorporated into sodalite, The

2nd International Symposium on Science at
J-PARC, 14 July 2014, Tsukuba, Japan

6 . 研究組織

(1)研究代表者

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)連携研究者

松浦 直人 (MATSUURA, Masato)
総合科学研究機構・研究開発部・副主任研究員
研究者番号：30376652

神山 崇 (KAMIYAMA, Takashi)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授
研究者番号：60194982