

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19051009

研究課題名（和文） ゼオライト系化合物の物質探索

研究課題名（英文） Investigation of Zeolite Based New Materials

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

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：アルカリ金属クラスター、強磁性、フェリ磁性、ゼオライト、強相関電子系

### 1. 研究計画の概要

多孔質結晶のゼオライトではナノメートルサイズの配列した細孔があり、多くの骨格構造と種々の化学組成が知られている。本研究では、その配列したナノ空間に様々な元素を導入できる性質を利用して、元素にはない性質や機能をもった新しい物質系を広く開拓することを目的とする。ゼオライト A (LTA 構造：単純立方構造) の細孔中の K クラスターにおいては、磁性元素が全く含まれていないにもかかわらず s 電子系で最初の強磁性が発現する。これまで、磁性、光学測定、 $\mu$ SR、NMR、強磁場磁化過程などの測定をおこない、強磁性の性質と K クラスターの電子状態を明らかにしてきた。最近、我々は、ゼオライト X (FAU 構造：ダイヤモンド構造) の K クラスターにおいて、さらに新しい強磁性 (N 型フェリ磁性) を発見した。また、金属絶縁体転移とそれに関係する強磁性を見いだした。これらの準備状況から、本研究では、ゼオライト A や X とその類縁骨格構造に着目して、Na, K, Rb, Cs などの元素を導入した種々の系を作製し、配列ナノ空間を利用した基礎物性と機能発現をめざす。

### 2. 研究の進捗状況

(1) ゼオライト X, A, ソーダライト (SOD 構造：体心立方構造) に種々のアルカリ金属を種々の濃度で吸蔵した多数の試料を系統的に作製し、その磁性、光学測定、NMR、パルス超強磁場による磁化過程、電気伝導度、電子スピン共鳴、 $\mu$ SR などの測定とその解析を行った。また、新奇な試料作成法として、圧入法により、常圧吸蔵を超えた濃度までア

ルカリ金属をドーピングできるようになった。

- ① ゼオライト LSX (Low-Silica X) において Na-K 合金クラスターを作成し、Na イオン数のわずかな変化で磁性が大きく変化する事を見いだした。これを  $\beta$  ケージとスーパーケージのポテンシャルバランスが Na イオン数に依存して変化し、磁性を大きく変えているものと考えた。これら磁性をふたつの非等価な磁気副格子の間の反強磁性相互作用によるフェリ磁性で説明した。さらに、圧入法により金属カリウムを過剰にドーピングしたところ、再び強磁性による自発磁性が観測された。その性質は Na イオン数によって顕著に変化した。
- ② ソーダライトの Na, K を含むクラスターの  $\mu$ SR 測定を行ったところ、ミュオン回転信号が明確に観測され、その結果と磁性との比較からクラスターの電子状態の系統的な変化を見いだした。また骨格の  $^{27}\text{Al}$  の NMR では、降温に伴う線幅の増大が観測された。Na クラスターでは、反強磁性共鳴が観測され、その性質から、この系はきわめて異方性が小さく、ほぼ理想的なハイゼンベルグ型の反強磁性体であることが判明した。
- ③ ゼオライト A 中の K クラスターで DC ミュオンによる  $\mu$ SR 測定を行ったところ、約 200 Oe の磁場に相当する非常に速い緩和を見いだした。これをスピントメントした磁気モーメントとミュオ

ンとのフェルミコンタクトと解釈した。また、非常に弱い磁場でデカップリングする現象を見だし、スピンキャントモデルで説明可能であることを示した。

### 3. 現在までの達成度

#### ② おおむね順調に進展している。

(理由)

計画していた $\mu$ SRおよび電子スピン共鳴について予定通り進展し、多くの成果が得られている。また、LSX中のNa-K合金クラスターでは、Naイオン数に依存した物性の系統的な変化が観測され、電子状態について新しい知見が得られつつある。圧入法と電気伝導度の測定の準備は順調に進んでおり、全体像がもう少しで見えるところにある。

### 4. 今後の研究の推進方策

- (1) 現在進展している圧入法による高ドーピング領域の実験を推し進める。これにより、常圧吸蔵では得られない電子数のクラスターをゼオライト中に配列させることが可能となり新しい磁性相が期待される。
- (2) これまで間接的に得られてきた絶縁体から金属への転移の詳細を調べるために、電気伝導の直接測定を系統的に推し進め、これまで観測されてきた他の物性測定結果と比較検討する。

### 5. 代表的な研究成果

(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12件)

- ① D. T. Hanh, T. Nakano and Y. Nozue, Strong Dependence of Ferrimagnetic Properties on Na Concentration in Na-K Alloy Clusters Incorporated in Low-Silica X Zeolite, *J. Phys. Chem. Solids* **71** (2010) 677-680, 査読有り
- ② T. Nakano, T. Kashiwagi, A. Hanazawa, K. Watanabe, M. Hagiwara and Y. Nozue, Antiferromagnetic Resonance in Sodium Clusters in Sodalite, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2009) 084723-1~5, 査読有り
- ③ T. Nakano, J. Matsumoto, T. C. Duan, I. Watanabe, T. Suzuki, T. Kawamata, A. Amato, F. L. Pratt and Y. Nozue, Fast muon spin relaxation in ferromagnetism of potassium clusters in zeolite A, *Physica B* **404** (2009) 630-633, 査読有り

〔学会発表〕(計48件)

- ① Yasuo Nozue, Correlated Electrons in

Alkali-Metal Clusters Incorporated in Regular Nanospace of Zeolite Crystals, 10<sup>th</sup> German-Japanese Symposium, 2008年9月28日, Rottach-Egern, Germany

〔図書〕(計1件)

- ① 野末泰夫, ナノ空間材料の創製と応用展開, フロンティア出版, 2009年, 102~109

〔その他〕

ホームページ

<http://www-nano.phys.sci.osaka-u.ac.jp/>