

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：14401

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 Base 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

研究成果の概要（和文）：ゼオライト結晶ではナノメートルサイズの細孔が窓を共有して規則正しく配列している。この配列ナノ空間に外部からアルカリ金属をさまざまな濃度で導入すると、そのs電子には細孔内への量子閉込めによる局在性と複数の電子間の斥力相互作用、また、窓を通じて細孔間を移動する遍歴性が与えられる。また、細孔内のイオンの変位による電子格子相互作用も効く。このような新しい電子状態をもつ物質を多数作製し様々な物性測定を行ったところ、強磁性や絶縁体金属転移など構成元素からかけ離れた多彩で新規な現象を見いだした。

研究成果の概要（英文）：The regular nanospace can be provided by the zeolite crystals, where cages are arrayed by the sharing of windows. By the loading of guest alkali metals into the nanospace at various densities, s-electrons in cages have the localized properties by the quantum confinement and the repulsive interactions as well as the itinerancy through the windows of cages. Furthermore, the electron-lattice interaction due to the displacement of cations in cages plays an important role in the state of s-electrons. We investigated the different properties of these exotic nanomaterials, and have found new phenomena which are not expected from the ordinal properties of constituent elements, such as ferromagnetism, insulator-to-metal transition, etc.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	16,300,000	0	16,300,000
2008年度	25,400,000	0	25,400,000
2009年度	15,400,000	0	15,400,000
2010年度	12,100,000	0	12,100,000
2011年度	3,600,000	0	3,600,000
総計	72,800,000	0	72,800,000

研究分野：物性物理学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：クラスター、アルカリ金属、ゼオライト、強磁性、フェリ磁性、反強磁性、絶縁体金属転移、電子相関

1. 研究開始当初の背景

配列ナノ空間を利用した新物質は、従来の原子を結合させた物質系とは異なる構造と性質を有すると期待されることから、多くの

関心を集めている。その中で、後に詳しく述べるゼオライト結晶のナノ空間に導入されたアルカリ金属のs電子系では、バルクのアルカリ金属とは全くかけ離れた新規な性質

を示す。本来は非磁性元素でありながら強磁性を示したり、金属元素でありながら、絶縁体状態を示すなど、多彩な性質を示す。本研究では、それらの物質系を広く開拓し、さらにその性質の解明を進めた。

2. 研究の目的

多孔質結晶のゼオライトではナノメートルサイズの細孔が窓を共有して規則正しく配列しており、その体積の約半分は空隙で構成されている。ゼオライト骨格は、アルミノケイ酸塩など、主要なユビキタス元素でできている。ゼオライトには多数の骨格構造が知られている。本研究では、その配列したナノ空間にアルカリ金属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開拓することを目的とする。

特にゼオライト A の細孔中に作成した K クラスタにおいて s 電子系で最初の強磁性を我々は見いだした。これは磁性元素が全く含まれていないにもかかわらず強磁性が発現するという、元素由来とは全く異なる新物性として注目されている。これまで、磁性、光学測定、 μ 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 クラスタの電子状態を明らかにしてきた。その中でナノクラスタに複数の電子を次々と占有させることができるスーパーアトム状態が実現し、それが配列していることがわかった。本研究では、ゼオライト A やその他の骨格構造に着目して、Na, K, Rb などの元素を導入した種々の系を作製し、その基礎物性を測定し、電子物性の最先端の研究と種々の機能の発現をめざした。

3. 研究の方法

(1)ゼオライト結晶のアルミノ珪酸塩骨格 $\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_{2(n+m)}$ は共有結合により構成されていて非常に強固であり、その構造をほとんど変えずに様々なゲスト物質を大量に吸蔵したり放出したりできる。また、Alの数だけ負に帯電しており、骨格のすき間には交換可能な陽イオンが多数分布する。本研究ではゼオライトをアルカリ金属の容器として用いている。

①用いた主な骨格構造としては図1に示したゼオライトAのLTA構造(単純立方構造)、図2に示したゼオライトXでAlとSiの比が1のLow-Silica X (LSX)のFAU構造(ダイヤモンド構造)、ほかにソーダライトのSOD構造(体心立方構造)、ゼオライトPのGIS構造(擬二次元構造)、ゼオライトLのLTL構造(一次元構造)などがある。図1のゼオライトAのLTA構造では、内径11Åの α ケージが8員環の窓を共有して単純立方構造

で配列している。その間には内径7Åの β ケージが形成され、2重4員環でつながっている。また、図2のゼオライトLSXのFAU構造では、内径約13Åのスーパーケージ(super cage)が12員環の窓を共有してダイヤモンド構造で配列している。その間には β ケージが形成され、2重6員環でつながっている。

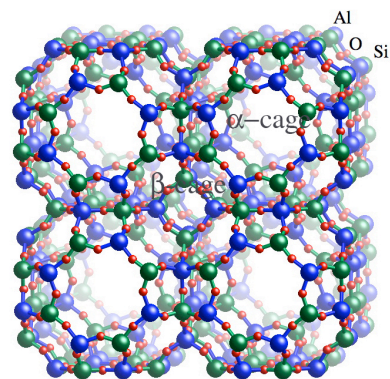


図1 ゼオライト A の LTA 骨格構造。すき間に分布する陽イオンは省略されている。

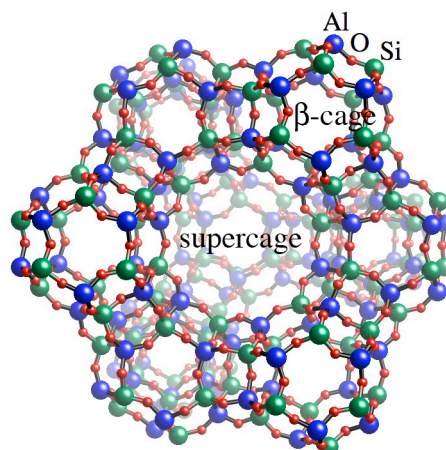


図2 ゼオライト LSX の FAU 骨格構造。すき間に分布する陽イオンは省略されている。

②試料作成には、ゼオライトの空隙に吸着されている水分子をあらかじめ完全に脱水し、その細孔にアルカリ金属を吸蔵する。アルカリ金属の吸蔵によって導入された s 電子はゼオライト中の複数の陽イオンに共有されてカチオン性クラスターが形成される。たとえば、Kイオンに交換したゼオライトにK原子を吸蔵させると、K原子の持つ4s電子は多数の他のKイオンに共有され、Kイオン間を自由に飛び移ることができる。しかも、K原子はイオン化エネルギーが小さいため、s電子の運動は細孔内では自由電子と近似して良い。一方、ゼオライト骨格はs電子に対して斥力ポテンシャルとして作用す

ることから、細孔内には s 電子に対する準局在状態が形成される。図 3 に示したように、ケージを球形井戸型ポテンシャルで近似する場合は、1s, 1p, 1d などの量子準位が形成される。s 電子は原子軌道としては軌道角運動量を持たないが、クラスターの分子軌道としては 1p, 1d などの軌道角運動量をもった縮退準位が形成されることが大きな特徴のひとつとなっている。これらの大きな細孔には最大 10 個程度までアルカリ金属原子を吸蔵することができるため、s 電子は量子準位を順に占有し、吸蔵原子数に依存して元素の殻模型のような状態が形成される。この状態をスーパーアトムとも呼んでいる。ゼオライト中では、これらが 3 次元的に規則配列してクラスター結晶が形成される。

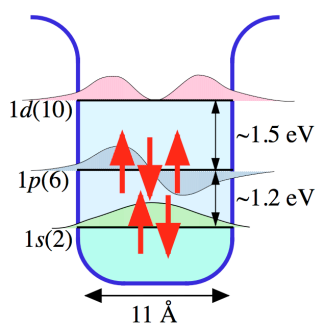


図 3 内径 11Å の球形量子井戸における量子準位の模式図。

③大きな窓をもつ細孔では、s 電子の波動関数が窓を経由して隣接細孔にも広がるため、隣接する細孔への電子移動エネルギー (t) が大きくなり遍歴性を与えることができる。しかし、細孔内では電子間斥力相互作用 (U) があることから相関電子系となり、 $t \ll U$ ではモット絶縁体になる。また、イオンの配置との相互作用による電子格子相互作用 (S) が効くため、局在性と遍歴性に電子格子相互作用が加わった系となる。さらに細孔当たりの s 電子数 (n) を変化させると、性質が多彩に変化する。特に本研究では、電子相関と電子格子相互作用が関与した新奇な現象を研究した

4. 研究成果

(1) K イオンタイプのゼオライト A に K 原子を吸蔵させた系で観測される強磁性について、 μ SR における速い緩和過程を DC-Muon を用いて測定し、重要な成果が得られた。K 原子を細孔当たり 4.5 個吸蔵した試料では、図 4 の下部の実線で示したようにキュリー温度約 7 K 以下で自発磁化が観測される。この系は基本的にモット絶縁体である。この試料の μ SR 信号の緩和成分を解析したところ、 λ_1 と λ_2 のふた

つの成分が観測された。測定に用いた正ミュオンは骨格の酸素原子付近に分布すると考えられ、ミュオンが止まるサイトには 2 種類存在すると考えられる。図 4 に示したように、それらの場所でミュオンが感じる局所磁場はキュリー温度以下でそれぞれ急激に増大することがわかる。特に速い緩和成分 (λ_1) については、200 Oe 程度の大きな磁場に相当する緩和率である。しかし、その磁場より遙かに低い 10 Oe 程度の縦磁場でデカップリングを起こすことから、K クラスターの磁気モーメントがスピンキャントを起こし、その磁化が縦磁場によって配向し、8 員環の窓の酸素原子付近に停止したミュオンが、磁化を担っている s 電子とフェルミコンタクトを起こすというモデルで説明できることがわかった。なお、1p 準位にある電子は軌道縮退しており、その状況でのジャロシンスキー・守谷相互作用 (反対称交換相互作用) は、通常の交換相互作用に匹敵する大きさになりうるということが立木らの理論で予想されており、きわめて大きなキャント角はその機構で説明できる。また、超格子構造が観測されていることから、隣接する細孔間には非対称ポテンシャルが強く効いていることが予想される。

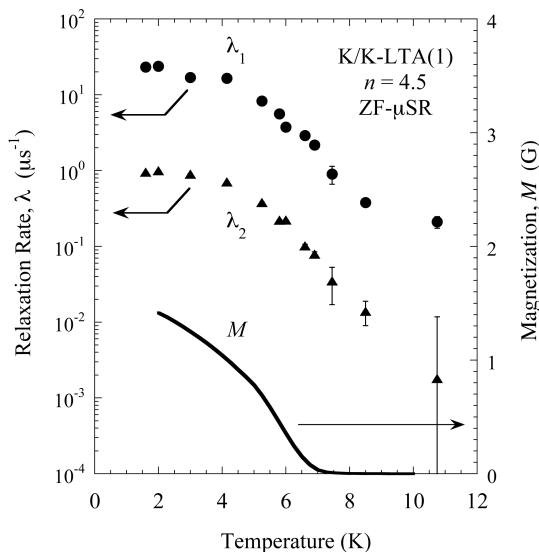


図 4 ゼオライト A 中の K クラスターの μ SR の緩和成分の解析結果と磁化の温度依存性。

(2) 図 2 に示したゼオライト LSX の Na イオンタイプに Na 金属を吸蔵させると、室温における光学反射スペクトルを図 5 に示したように、スーパーケージ当たりの平均吸蔵量 n が 2 個以下では、 β ケージに 2 電子を含むクラスターによる反射ピークが観測される。 n が 2 を超えると、電子はスーパーケージに移動して、そこにクラス

ターが形成される。これらの試料ではどれも有限な光学ギャップが観測され、絶縁体である。また非磁性である。 n をさらに増やして 12 にすると、反射スペクトルは、突然、金属状態に転移し、プラズマ端が 1.5 eV 付近に観測される。同時に、常磁性磁化率が昇温と共に大きく上昇し、室温ではかなり大きな値が観測される。更に、この系の電気伝導度を測定したところ、金属転移に伴って室温での電気抵抗が劇的に減少し、 $n \approx 12$ では低温まで低抵抗となり金属状態を示す。通常物質では、比較的低濃度のキャリアのドーピングによって絶縁体から金属に転移する。しかし、この系では細孔当たり約 11 個まで Na 原子を吸蔵しても絶縁体の状態を維持し、 $n \approx 12$ で突然金属に転移する。それと同時に磁性が発現する。

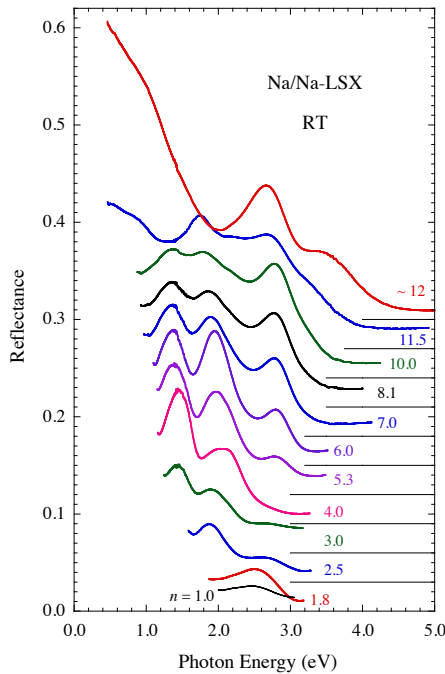


図5 NaイオンタイプのゼオライトLSXにNaを細孔当たり n 個吸蔵した試料の室温での光学反射スペクトル。

このような現象を説明するためには、s電子とイオンの変位との間の電子格子相互作用とs電子間の電子相関を考慮した新たなモデルが必要である。図6に、その概念を表す断熱ポテンシャルを示した。電子は有限な変形ポテンシャル相互作用によって格子を歪ませる。その歪みによってポテンシャル井戸が形成されるが、その深さがあるレベル以下では電子は量子力学的に閉じ込めを受けないため、波動関数は広がり、ラージポーラロンとして遍歴する。しかし、図6(a)に示したように、電子格子相互作用が大きい場合は量子閉じ込

めを受け、電子の波動関数は局在して更に小さくなり、格子定数程度(ここでは細孔サイズ程度)でスモール・ポーラロンとして安定化される。これを自己束縛状態という。これらは大きな格子変位を伴うため伝導には寄与しないが、常磁性を示す。しかし、電子格子相互作用が更に大きい $t \ll S$ の場合は、ふたつのスモール・ポーロンがクーロン斥力に打ち勝って同じポテンシャル井戸に束縛され、より深い状態を形成してスモール・バイポーロンとなる。これも伝導には寄与しないが、こちらは非磁性となる。これは $n=2$ 以下で観測される状態が該当する。電子濃度を更に増大すると、次の量子準位を電子が占有しスモール・テトラポーロンやスモール・ヘキサポーロンなどがスーパーケージ内に次々と形成される。しかし、それらの量子準位は順にエネルギーが増大するため、図6(b)に示したように、ある電子濃度以上でラージ・ポーロンの方が安定となり、金属に転移する。その際、フェルミエネルギーの直ぐ上にスモール・ポーロン状態がある場合は、昇温に伴ってダイナミカルにスモール・ポーロンが形成され、それによる常磁性が観測される。この常磁性は磁化率に現れるだけでなく、その有効磁場がNa核のNMRにおいても観測され、温度と共にシフトする。これらの現象は、従来にない絶縁体金属転移として興味を持たれる。

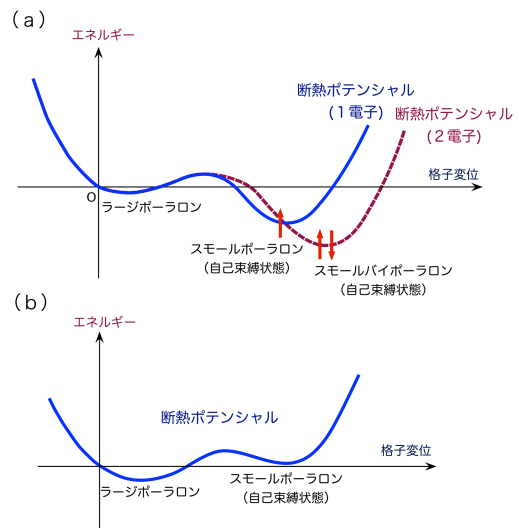


図6 ポーロン状態を表す断熱ポテンシャル。(a) スモールバイポーロンが安定な絶縁体状態。(b) スモールポーロンが準安定で、ラージポーロンが主に形成される金属状態。

(3) 図2に示したゼオライトLSXのKイオンタイプにK金属を吸蔵させると、Naの系

と比較してより低吸蔵濃度で金属に転移することがわかった。Kの系ではスーパーケージに電子が分布し、 $n \approx 2$ までの吸蔵量ではスモール・バイポーロンなどが形成される。しかし、2個を超えると常磁性を示すようになる。これは電子格子相互作用がNaと比較して小さく、スモール・トリポーロン等の磁気モーメントを持つクラスター（自己束縛状態）が形成されると考えられる。しかし、 $n = 6$ を超えると金属に転移し、さらに吸蔵量を増加させるとフェリ磁性が観測される。フェリ磁性を説明するためには非等価な磁気副格子が必要である。そこで、スーパーケージの遍歴電子系と β ケージの局在電子系を考えた。スーパーケージのフェルミエネルギーの上昇に伴って、 β ケージにも電子が分布する。図7に概念図を示したように、遍歴電子系のフェルミエネルギーがスーパーケージの narrow band の状態密度の高い所にあり、スピン分極しても良い状態にあれば、 β ケージとの間の反強磁性相互作用によってフェリ磁性の発現を説明することができる。一方、このとき、電気抵抗は室温ではかなり低抵抗であるが、低温で急激に1桁程度上昇する。このような現象は近藤絶縁体に良く見られる現象である。図7で示した β ケージの1電子占有状態はスーパーケージのフェルミエネルギーの下にあるが、2電子占有状態は電子間斥力 U によってフェルミエネルギーの上にくる。そのとき、 β ケージの局在電子系との間に混成があれば、近藤極限を考えることができる。しかし、通常の近藤効果と異なり磁性が発生することから、スーパーケージの narrow band の遍歴電子系がスピン分極していて磁性が発生するものと考えられる。

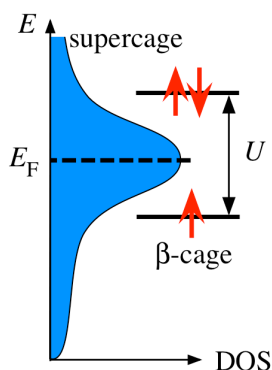


図7 ゼオライトLSXにおけるスーパーケージの遍歴電子系と β ケージの局在電子系のエネルギーダイアグラムの概念図。

(4) この他にもソーダライトでは反強磁性共鳴が観測され、その解析からほぼ理想的なハイゼンベルグ型反強磁性体を実現して

いることが判明した。また、その Néel 温度も 100 K 程度に達する系が見いだされた。また、ゼオライト P では細孔当たり 1 電子で金属状態が実現し、ソーダライトとは大きな違いが見いだされた。これは、細孔をつなぐ窓がソーダライトでは 6 員環と小さいのに対して、ゼオライト P は 8 員環と大きく、それぞれ $t \ll U$ と $t \gg U$ の系が実現していると考えられる。また、ゼオライト L では K 吸蔵によってその一次元チャンネル内に異方的な金属状態が形成されている徴候が得られた。

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 19 件)

- ① Y. Nozue, Y. Amako, R. Kawano, T. Mizukane, T. Nakano, Insulating State and Metallic Phase Transition of Heavily Sodium-Doped Low-Silica X (LSX) Zeolites, to be published in J. Phys. Chem. Solids, 査読あり
- ② T. Nakano, R. Suehiro, A. Hanazawa, K. Watababe, I. Watanabe, A. Amato, F. L. Pratt and Y. Nozue, μ SR Study on Antiferromagnetism of Alkali-Metal Clusters Incorporated in Zeolite Sodalite, J. Phys. Soc. Jpn., 査読あり, 79 巻, (2010), 073707-1~4.
- ③ 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, 査読あり, 71 巻, (2010), 677-680.
- ④ T. Nakano, T. Mizukane and Y. Nozue, Insulating state of Na clusters and their metallic transition in low-silica X zeolite, J. Phys. Chem. Solids, 査読あり, 71 巻, (2010), 650-653.
- ⑤ 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, 査読あり, 404 巻, (2009), 630-633.

[学会発表] (計 88 件)

- ① Y. Nozue, μ SR Studies on Exotic Magnetism of Alkali-Metal Clusters in Zeolites, International Symposium on Functional Materials Science 2011 (ISFM2011), April 27-28, 2011, Nusa Dua, Denpasar, Bali, Indonesia.
- ② Y. Nozue, Regular nanospace for guest alkali metals in zeolite crystals and novel properties of s-electrons, Symposium, A

material world: is seeing believing? 27
May 2010, Stockholm, Sweden.

③ Y. Nozue, Novel Properties of Correlated Electrons in Alkali-Metal Clusters Incorporated in Regular Nanospace of Zeolite Crystals, Croatian-Japanese Workshop on Materials Science, 29-30 June 2009, Zagreb, Croatia.

④ Y. Nozue, Ferromagnetic Properties of Alkali-Metal Clusters Arrayed in Zeolite Crystals, International Symposium on Interdisciplinary Materials Science 2009 (ISIMS-2009), March 9-10, 2009, Tsukuba, Japan.

⑤ Y. Nozue, Correlated Electrons in Alkali-Metal Clusters Incorporated in Regular Nanospace of Zeolite Crystals, 10th German-Japanese Symposium "Collective Quantum-Phenomena in Correlated Condensed Matter Systems", September 29, 2008, Rottach-Egern, Germany.

[その他]

ホームページ等

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

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

五十嵐 睦夫 (IGARASHI MUTSUO)

群馬工業高等専門学校・教授

研究者番号：60259819

荒木 新吾 (ARAKI SHINGO)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：90362615

(H21 まで研究分担者として参画)

高見 剛 (TAKAMI TSUYOSHI)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：40402549

(H22 から研究分担者として参画)