

## 自己評価報告書

平成 23 年 4 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008~2011

課題番号：20710077

研究課題名 (和文) ゼオライト LSX 中に配列したアルカリ金属クラスターのフェリ磁性の研究

研究課題名 (英文) Ferrimagnetism of alkali-metal clusters arrayed in zeolite LSX

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

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造物性、クラスター、ゼオライト、アルカリ金属、磁性、フェリ磁性、反強磁性

## 1. 研究計画の概要

ゼオライト LSX では内径約 0.7 nm の  $\beta$  ケージと内径約 1.3 nm のスーパーケージがそれぞれダイヤモンド構造で配列している。申請者は最近、LSX 中に配列したアルカリ金属ナノクラスターがフェリ磁性秩序を示すことを発見した。この物質系では、アルカリ元素の種類とクラスター当たりの電子数を極めて広範囲で変化させられるが、本研究課題開始以前には、ごく僅かな化学組成の領域しか調べられていなかった。また、このフェリ磁性の発現機構は明らかになっていない。そこで本研究では、ゼオライト LSX 中に配列したアルカリ金属ナノクラスターが示すフェリ磁性について、1. クラスターの化学組成に対する磁気相図を明らかにし、2. フェリ磁性の発現機構を解明することを目的としている。そのために、Na-K 合金クラスターについて種々の組成の試料を総計 200 本程度作成し、磁化率測定、分光測定を行い、フェリ磁性の発現する化学組成領域を明らかにし、電子状態を調べる。また、より発展的な物性測定である強磁場磁化過程や  $\mu$ SR 測定を組合せ、磁性を詳細に調べ、フェリ磁性発現機構を解明する。

## 2. 研究の進捗状況

ゼオライト LSX のユニットには 12 個のアルカリ陽イオンが含まれる。陽イオンとして Na と K を含む場合その組成は  $\text{Na}_x\text{K}_{12-x}$  と書ける。ここにユニット当たり  $n$  個のゲスト K 原子を吸蔵させると、クラスターの平均組成は  $\text{Na}_x\text{K}_{12-x+n}$  となる。ここで  $n$  はユニット当たりの  $s$  電子数に等しい。本研究課題申請前にフェリ磁性秩序を発見したのは、Na 含有量

が  $x=4$  の系である。そこで本研究ではまず、Na 含有量をイオン交換法により細かく変化させた LSX を作成し ( $x=0, 1, 1.5, 2.4, 4, 6.2, 7.8$ )、それらに様々な濃度  $n$  でゲスト K 原子数を変えた試料を多数作成した。これらの試料全てに対して、磁化率測定、光学測定、ESR 測定を行った。その結果、 $0 \leq x \leq 6.2$  においてはいずれの試料でもフェリ磁性秩序が発現することが明らかになった。ただし、フェリ磁性の発現する K 吸蔵数  $n$  や磁気相転移温度  $T_C$ 、またフェリ磁性に特徴的な自発磁化の温度依存性の形状は、組成変化に対して極めて系統的に変化することが分かった。赤外域の光学反射スペクトルや、ESR 測定から、フェリ磁性相は金属的であることが推定された。また、N 型フェリ磁性を示す試料の低温での ESR 測定の解析から、 $\beta$  ケージとスーパーケージのそれぞれに形成されたクラスターが、フェリ磁性の非等価な磁気副格子を担っている可能性が高いことが分かった。以上の結果をもとに、フェリ磁性発現機構のモデルを提案した。窓の大きなスーパーケージのネットワーク中の遍歴電子が強磁性的に振る舞い、サイズの小さな  $\beta$  ケージ中の局在磁気モーメントと反強磁性的に結合していると解釈している。Na 原子は主に  $\beta$  ケージ中に存在していると考えられ、 $x$  の値を変える (Na 含有量を変える) ことは、スーパーケージ側のフェルミ準位に対する  $\beta$  ケージ中の状態のエネルギーを変えることに相当し、それが磁性の系統的な変化を生んでいると考えられる。また、さらに Na 含有量を増やした  $x=7.8$  の試料では、全ての K 吸蔵量領域でフェリ磁性秩序は見られず、磁化の小さな常磁性を示すことが分かった。Na は K よりも電

子格子相互作用が強く、スピナー重項を形成しやすいために磁気秩序が消失したと考えられる。このように、当初目的の1である、磁気相図の完成はNa-K合金クラスターに関してはほぼ達成された。また目的の2であるフェリ磁性発現機構に関してはモデルを提案するに至っており、今後のさらなる検証が必要な段階である。

一方、Kを含まない純粋なNaクラスターをLSX中に作成した試料も準備し、種々の物性測定を行った。この試料はフェリ磁性秩序を示さないが、高濃度Na吸蔵量領域で、突如として絶縁体=金属転移が起こることが明らかになった。

### 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)

Na-K合金クラスターを配列させた系では、Na/Kの含有量比や電子数に対してフェリ磁性が発現する組成領域が明らかになり、磁気相図がほぼ完成された。これは当初目的の1つめを既に達成したと言える。また、フェリ磁性の発現機構についても、現状の実験結果を矛盾なく説明するモデルを提案できている。今後さらに検証が必要であるが、当初目的の2つ目も達成に近づいていると言える。

### 4. 今後の研究の推進方策

本研究課題の残り1年間は以下のように推進する予定である。先に述べたようにNa-K合金クラスターの系では磁気相図をほぼ明らかにし、フェリ磁性発現機構を説明するモデルの提案に至った。既に部分的には発表しているが、これらの成果全体をまとめて学術論文として公表する。次に、フェリ磁性発現機構のモデルをさらに検証するために、これまでに作成した試料の電気伝導度測定を行う。これにより、磁気相図に加えて電気的性質(金属か絶縁体か)の相図を得て、フェリ磁性が金属相で発現しているという予想を検証する。また、新たな試料の作成にも着手する。Na, Kよりも大きなアルカリ金属であるRbを導入することにより、クラスターの電子に対するポテンシャルを浅くしたときに、フェリ磁性相はどのような変化をするかを調べる。これは当初目的の1つ目である磁気相図を従来よりも拡張する研究に相当し、この系の新奇な磁性の発現機構をより深く理解することに寄与する。

### 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 T. Nakano, R. Suehiro, A. Hanazawa, K. Wa-

tanabe, I. Watanabe, A. Amato, F. L. Pratt, Y. Nozue,  $\mu$ SR study on antiferromagnetism of alkali-metal clusters incorporated in zeolite sodalite, *Journal of Physical Society of Japan*, **79**, 073707-1-4 (2010). 査読有

② T. Nakano, T. Mizukane, Y. Nozue, Insulating state of Na clusters and their metallic transition in low-silica X zeolite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71**, 650-653 (2010). 査読有

③ D. T. Hanh, T. Nakano, Y. Nozue, Strong dependence of ferrimagnetic properties on Na concentration in Na-K alloy clusters incorporated in low-silica X zeolite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71**, 677-680 (2010). 査読有

④ H. Xing, W. Yang, T. Su, Y. Li, J. Xu, T. Nakano, J. Yu, R. Xu, Ionothermal synthesis of extra-large-pore open-framework nickel phosphite  $5\text{H}_2\text{O}\cdot[\text{Ni}_8(\text{HPO}_3)_9\text{Cl}_3]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ : magnetic anisotropy of the antiferromagnetism, *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 2328-2331 (2010). 査読有

⑤ T. Nakano, T. Kashiwagi, A. Hanazawa, K. Watanabe, M. Hagiwara, Y. Nozue, Antiferromagnetic resonance in sodium clusters in sodalite, *Journal of Physical Society of Japan*, **78**, 084723-1-5 (2009). 査読有

[学会発表] (計19件)

① 中野岳仁, ゼオライトLSXへのカリウムの圧入と結晶構造変化, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月25日, 新潟大学

② 中野岳仁, ソーダライト中に配列したアルカリ金属クラスターの反強磁性秩序-中性子回折,  $\mu$ SR, 反強磁性共鳴による研究-, 第4回物性科学領域横断研究会(凝縮系科学の最前線) 2010年11月15日, 東京大学武田ホール

③ Takehito Nakano, High-Field Magnetization of Ferrimagnetic Na-K Clusters Incorporated in Regular Nanospace of Low-Silica X Zeolite, *International Conference on the Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics and Nanotechnology*, 2010年8月3日, 福岡コンベンションセンター

④ Takehito Nakano,  $\mu$ SR study on antiferromagnetism of alkali-metal clusters incorporated in zeolite sodalite, *International Conference on Magnetism*, 2009年7月28日, カールスルーエ, ドイツ

⑤ Takehito Nakano, Insulating State of Na Clusters and their Metallic Transition in Low-Silica X Zeolite, *International Symposium on Intercalation Compounds*, 2009年5月15日, 北京, 中国