

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月28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

研究成果の概要（和文）：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。ここにNa-K合金ナノクラスターを配列させた系では、いわゆる磁性元素を含まないにも拘わらずフェリ磁性が発現する。Na-K比およびクラスター当たりの電子数を詳細に変化させて、広大な化学組成領域に於けるフェリ磁性が発現する条件（磁気相図）を明らかにし、磁性発現のメカニズムを提案した。

研究成果の概要（英文）：Zeolite LSX has  $\beta$ -cages and supercages with the inside diameters of 0.7 and 1.3 nm, respectively. They are arrayed in a double diamond structure. Na-K alloy nanoclusters arrayed in the zeolite LSX show a ferrimagnetic ordering although they contain no magnetic element. This work has clarified the magnetic phase diagram with very wide area of Na-K composition and the electron densities, and proposed a plausible model of the mechanism of the ferrimagnetic ordering.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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. 研究開始当初の背景

ゼオライトLSX中に配列したNa-K合金クラスターがフェリ磁性を示すことを本研究開始直前に研究代表者らが発見した。この系ではいわゆる磁性元素が含まれておらず、s電子が示す強磁性としては2例目の物質であり興味を持たれた。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かった。

## 2. 研究の目的

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. クラスターの広大な化学組成領域および電子濃度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

説明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

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、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 ( $x=0, 1, 1.5, 2.4, 4, 6.2, 7.3, 7.8$ )、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 (総計約 200 本) 作成した。これらの試料全てに対して、磁化率測定、広帯域光学測定、電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行った。また、いくつかの重要な試料については、電気伝導測定、パルス強磁場による 50 T までの磁化過程測定を行った。

### 4. 研究成果

ユニット当たりの Na 含有量が  $0 \leq x \leq 7.3$  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 ( $s$  電子数)  $n$  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。一部の典型的な組成に於ける磁化の温度依存性を図 1 に示す。

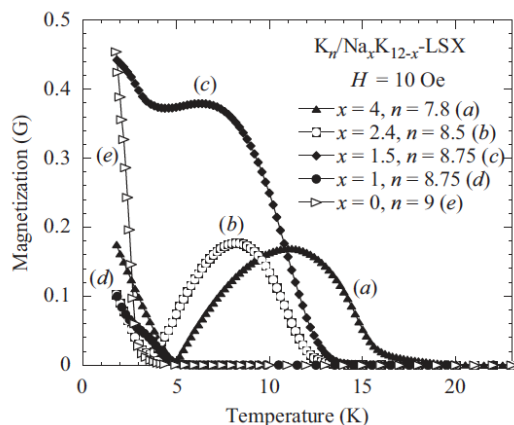


図 1. ゼオライト LSX 中に配列した Na-K クラスタについて、種々の化学組成に於ける磁化の温度依存性。Na 含有量が中程度の  $x=4$  の試料では N 型のフェリ磁性に特徴的な振る舞いが見られる。一方、Na を含まない  $x=0$  の試料においては、磁気相転移温度  $T_c$  が低下し、強磁性的な温度変化が見られる。クラスターの化学組成と電子数の変化に依存して、磁性が極めて系統的に変化することが明らかになった。

赤外域の光学反射スペクトルや、ESR 測定、電気伝導測定から、フェリ磁性相は金属的であることが分かった。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。

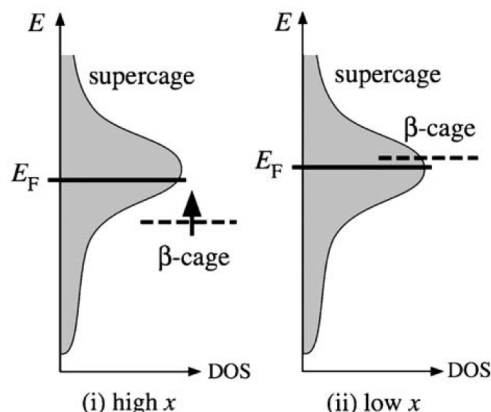


図 2. ゼオライト LSX 中に配列した Na-K クラスタのフェリ磁性発現に関わる電子状態の模式図。スーパーケージのネットワーク中の遍歴電子系は、フェルミ準位の状態密度が高い場合に強磁性的状態が安定化され、 $\beta$  ケージ中の局在磁気モーメントと反強磁性的に結合することにより、フェリ磁性秩序が安定化される。

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。まず、フェリ磁性相は金属的であるため、遍歴電子の存在が明らかである。そこで、窓の大きなスーパーケージのネットワーク中の電子が伝導に寄与していると考えられる。フェルミ準位の状態密度が高い時にこの遍歴電子は強磁性的に振る舞う。一方、サイズの小さな  $\beta$  ケージ中の局在磁気モーメントが安定化される。これらが反強磁性的に結合している時にフェリ磁性秩序が安定化されると解釈した。その様子を図 2 に模式的に示す。また、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变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、スピン-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信頼性の高いモデルを提案するに至った。

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。

本研究で対象とした物質は、現状では研究代表者のグループでのみ純良な試料が合成することができるため、本研究で得られた結果は全て初めての成果と位置づけられる。従って、本研究で得られた磁気相図は、今後の発展的な研究においても全ての基礎となる。また、この物質の構成元素は 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。現状でこの物質が直接的には応用に結びつかないことは正直に申し上げなければならないが、政治情勢などによりレアメタルの問題が表面化している昨今、ユビキタス元素のみで構成される材料の磁気相図を詳細に明らかにした本研究は、材料開発という観点からも意義深い研究であると位置づけられる。

#### 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 12 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, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 巻未定, ページ未定 (2012). 査読有
- ② M. Igarashi, T. Nakano, A. Goto, K. Hashi, T. Shimizu, A. Hanazawa, Y. Nozue, NMR property of rubidium loaded sodalite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 巻未定, ページ未定 (2012). 査読有
- ③ 中野岳仁, 荒木新吾, 加賀山朋子, 野末泰夫, ゼオライト結晶のナノ細孔へのアルカリ金属圧入と電子状態, 高圧力の科学と技術 **22**, 44-50 (2012). 査読有
- ④ T. Nakano, R. Suehiro, A. Hanazawa, K. Watanabe, 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
- ⑤ 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

- ⑥ 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
- ⑦ 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
- ⑧ T. Kashiwagi, T. Nakano, A. Hanazawa, Y. Nozue, M. Hagiwara, Antiferromagnetic resonance study of sodalite loaded with sodium by multi-frequency ESR, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **71**, 544-547 (2010). 査読有
- ⑨ M. Igarashi, T. Nakano, A. Goto, K. Hashi, T. Shimizu, A. Hanazawa, Y. Nozue, NMR Property of Sodalite Loaded with Potassium, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **71**, 638-641 (2010). 査読有
- ⑩ 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
- ⑪ 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**, 630-633 (2009). 査読有
- ⑫ T.C. Duan, T. Nakano, J. Matsumoto, R. Suehiro, I. Watanabe, T. Suzuki, T. Kawamata, A. Amato, F.L. Pratt and Y. Nozue,  $\mu$ SR Study on Ferromagnetic Properties of Rb Clusters Incorporated into Zeolite A, *Physica B* **404**, (2009) 634-637. 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① 中野岳仁, ソーダライト中のカリウムクラスターの  $^{40}\text{K}$  放射光メスバウアー分光, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 28 日, 関西学院大学
- ② 中野岳仁, ゼオライト P 中の Na および K クラスターの光学的・磁氣的性質, 第 27 回ゼオライト研究発表会, 2011 年 12 月 1 日, 関西大学
- ③ Takehito Nakano, Electronic States and Structure of Clusters in Zeolite A Loaded with

Potassium at High Pressure, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces: From Fundamentals to Applications, 2011年11月25日, 東北大学

- ④ 中野岳仁, ゼオライト A へのカリウム圧入による構造と電子状態の変化, 日本物理学会 2011 年秋期大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学
- ⑤ Takehito Nakano, Sodium and potassium paramagnetic clusters in zeolite P, Seminar on Optoelectronics and Advanced Materials, 2011 年 6 月 29 日, マレーシア工科大学
- ⑥ Takehito Nakano, Sodium paramagnetic clusters in zeolite P, International Symposium on Intercalation Compounds, 2011 年 5 月 24 日, Sec-Ustupky, チェコ共和国
- ⑦ 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
- ⑧ 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
- ⑨ 中野岳仁, ソーダライト中の K-Rb 合金クラスターの反強磁性転移, 日本物理学会 2010 年秋期大会, 2010 年 9 月 23 日, 大阪府立大学
- ⑩ 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
- ⑪ Takehito Nakano, Antiferromagnetism of Alkali-Metal Nanoclusters in Sodalite -  $\mu$ SR, Neutron Diffraction and AFMR Studies, International conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, 2010 年 6 月 4 日, 大阪大学
- ⑫ 中野岳仁, 中性子回折で見たソーダライト中の Na クラスターの反強磁性秩序, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 22 日, 岡山大学
- ⑬ Takehito Nakano, High-Field Magnetization of Ferrimagnetism in Na-K Clusters Incorporated into Low-Silica X Zeolite, Application of High Magnetic Field for Condensed Matter and Material Sciences, 2009 年 12 月 7 日, 東北大学
- ⑭ Takehito Nakano, Exotic Magnetism of Alkali-Metal Clusters Arrayed in Periodic Nanospaces of Zeolite Crystals, International Workshop on Advanced Materials and

Nanotechnology, 2009 年 11 月 24 日, ハノイ, ベトナム

- ⑮ 中野岳仁, ゼオライト LSX 中の Na-K クラスターのフェリ磁性強磁場磁化過程 III, 日本物理学会 2009 年秋期大会, 2009 年 9 月 25 日, 熊本大学
- ⑯ 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
- ⑰ 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
- ⑱ 中野岳仁,  $\mu$ SR で見たソーダライト中のアルカリ金属クラスターの反強磁性秩序, 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 28 日, 立教大学
- ⑲ 中野岳仁, ソーダライト中のアルカリ金属クラスターの反強磁性共鳴, 日本物理学会 2008 年秋期大会, 2008 年 9 月 23 日, 岩手大学
- ⑳ Takehito Nakano, Fast Muon Spin Relaxation in Ferromagnetism of Potassium Clusters in Zeolite A, International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance, 2008 年 7 月 21 日, つくば市

[その他]

ホームページ等

<http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/view?1=ja&u=6000>

## 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