



| | |
|--------------|---|
| Title | ゼオライト結晶中に配列したカリウムクラスターの強磁性と軌道縮退 |
| Author(s) | 中野, 岳仁 |
| Citation | 大阪大学低温センターだより. 2002, 120, p. 5-13 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/3925 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

ゼオライト結晶中に配列した カリウムクラスターの強磁性と軌道縮退

理学研究科 中野 岳 仁 (内線 5375)

E-mail: nakano @nano.phys.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

従来の磁性体は不完全に満たされた d 軌道や f 軌道を持ついわゆる遷移金属元素を含んでいるのが普通である。しかし最近では有機錯体^[1]やフラーレン化合物^{[2][3]}においても強磁性や反強磁性を示す物質が作り出され、これらは p 電子 (π 電子) の磁性体と呼ぶことができるであろう。一方、ゼオライト結晶の空隙に周期配列したアルカリ金属クラスターの系においても磁気秩序状態が発見され、 s 電子系で最初の磁性体として注目されている。ゼオライト LTA 中の K クラスターの強磁性^[4]やゼオライト SOD 中の Na クラスターの反強磁性^[5]などである。また、ゼオライト FAU 中の K クラスターでは、モット転移や強相関金属の可能性が議論されているなど^[6]、磁気秩序状態以外の興味も広がりつつある。本稿では、このうち LTA 中の K クラスターについて、近年我々のグループで行ってきた研究を紹介する。自発磁化の発現という全く s 電子らしくない性質を示す系であるが、そこでは軌道縮退というこれまた s 電子らしくない効果が重要な働きをしていることが明らかになってきた^[7]。

ゼオライト結晶は共有結合でできた 3 次元網目状のネットワーク構造を有しており、そのナノサイズの空隙に物が出入りできるという特性から、多方面で応用されている^{[8][9]}。ゼオライトの骨格構造タイプは、現在までに 100 種以上が登録されており、それぞれ英字 3 文字で名前が付けられている。図 1(a)に本研究で用いたアルミノケイ酸塩ゼオライト LTA の結晶構造の模式図を示す。LTA では図の左側に示したような内径約 11 Å の α cage と呼ばれる細孔が格子定数 12.3 Å の単純立方構造で配列している。骨格は Si、Al、O から成り、Al の数だけ負に帯電している。カリウムタイプの LTA ではその隙間に K^+ イオンが分布して、骨格の負電荷を補償している。小さなユニットセル当たりの組成式は $K_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ となる。

K タイプの LTA に外から K 原子 (イオンではない) を吸蔵させると、K の $4s$ 電子が α cage 中に分布する複数の K^+ イオンに共有されて広がる。一方、負に帯電した骨格からは斥力を受け、結果として $4s$ 電子が α cage に閉じ込められてカチオニックな K クラスターが形成される。光学測定の結果から、このクラスターの基本的な電子状態は以下のような描像でうまく説明されている^[10]。吸蔵した K の $4s$ 電子に対するポテンシャルを α cage の内径を持つ球形井戸型で近似する。この時、図 1(b)に示したように $1s$ 、 $1p$ 、 $1d$ などの、クラスターとしての量子準位が現れる。K 吸蔵量を増加させると $4s$ 電子がこれらの量子準位を下から順に占有してゆく。クラスター当たりの平

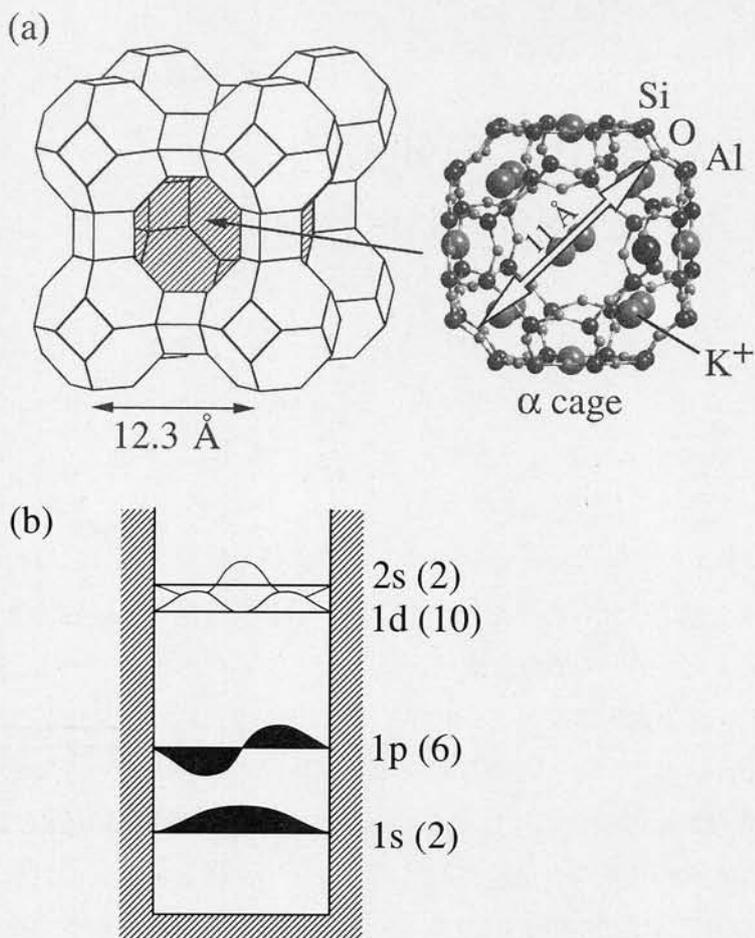


図1 (a) アルミノケイ酸塩ゼオライト LTA の結晶構造の模式図。内径約11 Åの細孔 (α cage) が単純立方構造で配列している。(b) 球形井戸型ポテンシャルモデルによるクラスターの量子準位。エネルギーの低い方から順に 1s、1p、1d、2s…となる。括弧内の数字は各準位のスピンを含めた縮退度を表している。

磁場が非常に狭い範囲に限られており、この系の磁性を議論するための基本的なデータがかなり不足している状況であった。そこで本研究では、K 吸蔵量を緻密に変化させながら、従来の研究では測定されていなかった条件下まで拡張して磁氣的性質・光学的性質・電子スピン共鳴について調べ、その考察を行った。

2. 実験方法

ゼオライト LTA は結晶サイズが約 4 μm 程度の粉末を用いた。まず、LTA を真空中で約 500 °C で加熱し脱水する。完全に脱水した LTA と蒸留した K を高純度ヘリウム雰囲気グローブボックス内で石英ガラス管に封じる。これを電気炉で約 150 °C に加熱して K を LTA に気相で吸蔵させる。K の吸蔵量を制御して、クラスター当たりの平均電子数 n を 0 から約 7.2 (飽和吸蔵) まで系統的に変化させた。光学測定では、粉末の拡散反射スペクトルを光子エネルギー 0.3~6 eV の範囲で測定し、吸収スペクトルもしくは正反射スペクトルに変換した。また、磁気測定は SQUID 磁力計と引き抜き法を併用して外部磁場 14 T まで、温度 2 K から室温までで行った。さらに、X band

均の 4s 電子数は最大 7.2~7.3 程度まで変化させることができる。図 1(b) の括弧内の数字はスピンも含めた縮退度を示しており、最初の 2 電子は 1s 準位に、次の 6 電子は 1p 準位に入ることになる。なお、吸蔵した K 原子 1 個から 4s 電子 1 個がクラスターに供給されるので、 α cage 当たりの K 吸蔵量とクラスター当たりの平均 4s 電子数は等しい (これを本稿では n と記す)。また、クラスターの電子は α cage の窓 (8 員環) を通じて隣のクラスターの電子と相互作用することが出来る。そして、野末らにより、この LTA 中の K クラスタが低温で強磁性を示すことが発見された^[4]。強磁性の発現は n に依存しており、中間の濃度域 ($n \sim 5$) のときに最も顕著である^[11]。強磁性発見当初、その発現機構として遍歴電子による弱強磁性のモデルが提案されていた^[11]。しかし、磁気測定の温度・

のマイクロ波 (9.7 GHz) を用いた電子スピン共鳴測定を 4 ~ 300 K の温度範囲で行った。なお、試料は大気中の酸素および水分との反応性が極めて高いため、石英管に封入したままで全ての測定を行った。

3. 実験結果

すべての K 吸蔵量において、赤外域 0.3 eV までの光吸収スペクトルには絶縁体的な吸収端が観測され、金属特有のドルーデ項の寄与は全く見られなかった^{[12][13]}。このことから、この系は絶縁体になっていると考えられる。従ってこの系の磁性を議論する際、遍歴電子系であるという従来の解釈は否定され、局在磁気モーメントを基本に考えるべきであることが分かる。

次に、強磁性を示す試料の典型的な磁性データを示す。図 2(a) は外部磁場 100 Oe における磁化の温度依存性である。この試料のクラスター当たりの平均電子数は約 3.8 個である。磁化は約 8 K 以下で急激に大きくなっている。磁化曲線のアロット・プロットからこの試料のキュリー温度は約 7.5 K と見積もられ、それ以下の温度では確かに自発磁化が発生していることが分かった。図 2(b) は同じ試料の磁化を室温まで測定した結果である。縦軸は磁化率の逆数をプロットしてある。高温側では磁化率はキュリー・ワイス則に従っている。実線のように外挿して見積もったワイス温度は、負の値約

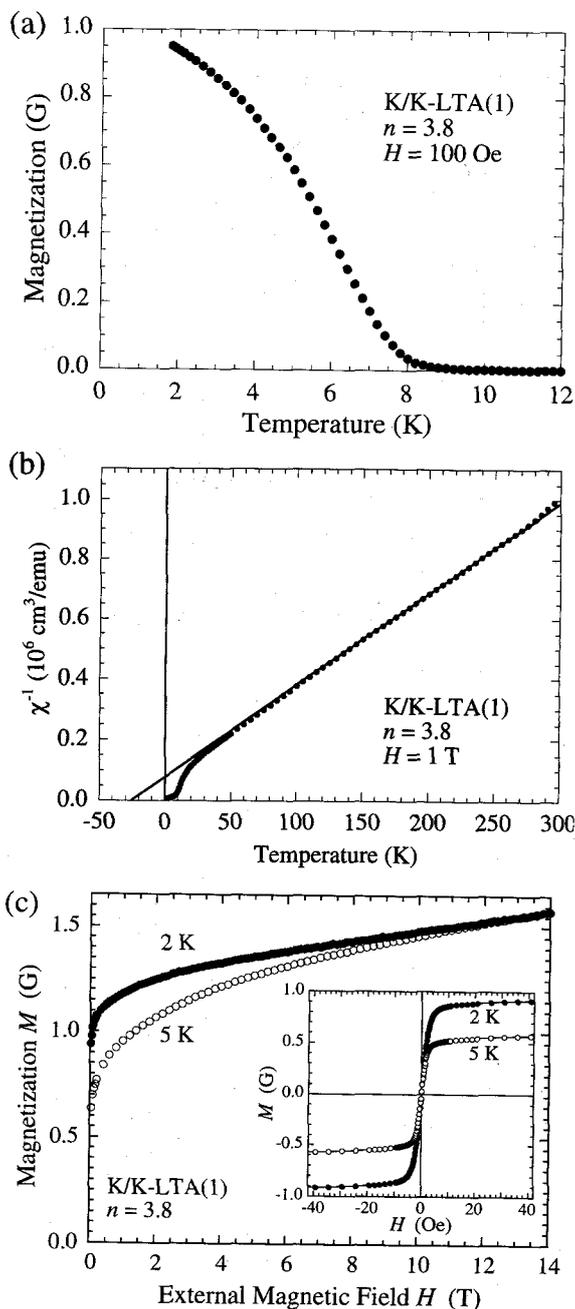


図 2 (a)ゼオライト LTA 中のカリウムクラスターの外部磁場 100 Oe における磁化の温度依存性。試料のクラスター当たりの平均電子数は約 3.8 個である。(b) 同じ試料の磁化率の逆数の温度依存性。(c) 同じ試料の低温における 14 T までの磁化過程。挿入図には低磁場領域を拡大して示した。

-27 K を示している。一方、キュリー定数から有効磁気モーメントは α cage 当たり約 $1.71 \mu_B$ (ボーア磁子) と見積もられた。これは全ての α cage にスピン量子数 $s = 1/2$ の磁気モーメントが分布していると仮定したときの値 $1.73 \mu_B$ に近い。キュリー定数は $n > 3$ ではあまり変化しなかった。図 2(c) は同じ試料の 14 T までの磁化過程である。挿入図に示したように磁化は数 Oe という非常に低磁場で立ち上がり飽和傾向を示す。ヒステリシスは測定誤差範囲内で観測されず、極めてソフトな磁性である。一方、数 T 以上の高磁場側では磁化が直線的に増大してゆき、14 T まででは飽和しない。

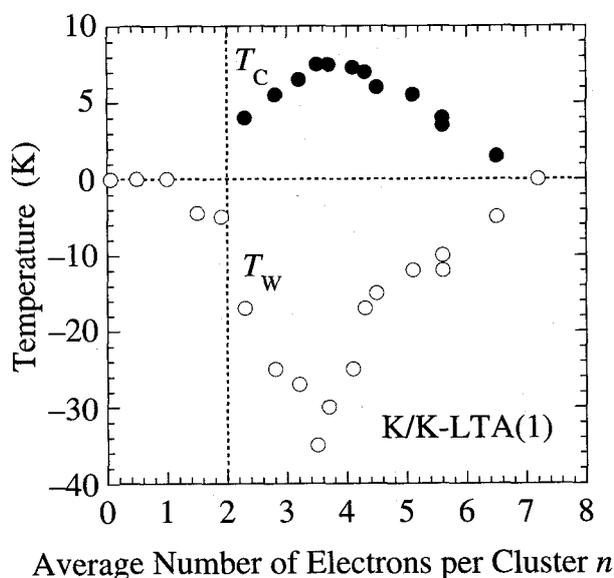


図 3 ゼオライト LTA 中のカリウムクラスターのキュリー温度 T_c とワイス温度 T_w のカリウム吸蔵量 (クラスター当たりの平均電子数) 依存性。

と反強磁性相互作用が共存していることとなる。図 4 は温度 2 K、外部磁場 5 Oe での磁化を n に対してプロットしたものである。磁化は n が 2 を越えると急激に 1 万倍にも増大している。これは、 n が 2 を越えると自発磁化が急激に発生することを示している。磁化はその後 $n \sim 5$ まで徐々に増大し、 $n \geq 6$ で急激に減少する。これは、この濃度域の試料のキュリー温度が測定温度の 2 K 以下になったためである。 $n = 7.2$ の飽和吸蔵試料では、再び自発磁化がわずかに発生し、そのために磁化が大きくなっている。

図 5 に電子スピン共鳴測定より求めた 10 K と室温での g 値の n 依存性を示す^[15]。 n が 2

以上のような測定を K 吸蔵量 (平均電子数 n) を系統的に変化させて行った^{[7][14]}。それをまとめたものを以下に示す。図 3 はアロッド・プロットから見積もったキュリー温度 T_c とキュリー・ワイス則を外挿して見積もったワイス温度 T_w を n に対してプロットしたものである。キュリー温度は $n > 2$ で有限の値を持ち、 $n = 4$ 付近で最大値約 7.5 K を示す。一方、ワイス温度は $n > 2$ で急に大きな負の値を示し、 $n = 3.5$ 付近で最小値約 -35 K を示す。 $n > 4$ ではキュリー温度、ワイス温度共に 0 K に近づき、飽和吸蔵の試料 ($n = 7.2$) ではキュリー則に従う常磁性が観測される。ワイス温度が負の値を示すということは、局在磁気モーメント間の相互作用は反強磁性的であることを示している。すなわち、自発磁化の発生

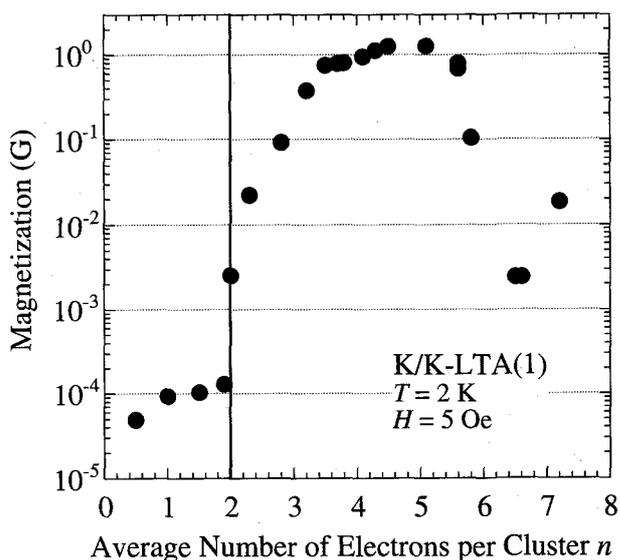


図 4 ゼオライト LTA 中のカリウムクラスターの温度 2 K、外部磁場 5 Oe における磁化のカリウム吸蔵量 (クラスター当たりの平均電子数) 依存性。

以下では g 値はバルクのカリウム金属に近い値を示し、ほとんど温度変化しない。一方、 n が 2 を越えると g 値は急に減少している。しかも、自発磁化が観測される n が 2 から 5 の間では低温での g 値が室温よりも減少している。このことは、 n が 2 を越えるとスピンの軌道相互作用が増大し、 n が 2 から 5 の間では低温でさらにスピンの軌道相互作用が増大することを示している。飽和吸蔵の常磁性試料 ($n=7.2$) では逆の温度依存性が見られる。

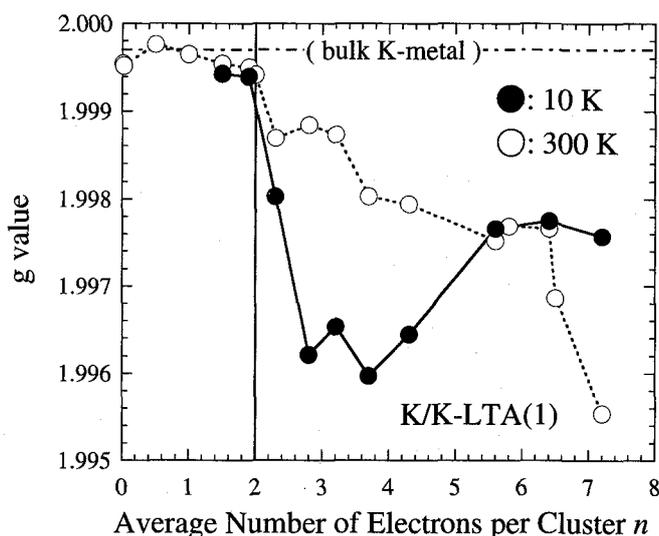


図5 ゼオライト LTA 中のカリウムクラスターの g 値のカリウム吸蔵量 (クラスター当たりの平均電子数) 依存性。 g 値は X-band (9.7GHz) のマイクロ波を用いた電子スピン共鳴測定より求めた。

4. 考 察

以上のように、平均電子数 $n = 2$ を境にして磁性が劇的に変化することが分かった。図 1 (b) に示したクラスターの量子準位のモデルに従うと、 $n \leq 2$ では電子はクラスターの $1s$ 準位に分布し、 $n > 2$ で $1p$ 準位に分布し始める。すなわち図 3 ~ 4 に示した実験結果は、 $1p$ 準位が強磁性の発現に重要な働きをしていることを明確に示している。また、図 5 で見られた $n > 2$ でのスピンの軌道相互作用の増大も、以下に述べるようにクラスターの量子準位と密接に関係している。

スピンの軌道相互作用は s 軌道だけでは発生せず、上位の準位の寄与を考慮することで発生する。そのため、 s 軌道が支配的なバルクのアリカリ金属ではそれ程大きなスピンの軌道相互作用は発生しない。だが、クラスターの量子準位を考えると、 n が 2 を越えて $1p$ 準位にも電子が分布すれば、原子としては s 電子系であってもクラスターとしては軌道磁気モーメントを持ち、スピンの軌道相互作用が発生し得る。さらに $1p$ 軌道の縮退が残っていれば、 $1p$ 軌道自身で回転 (軌道運動) する波動関数を形成することができ、スピンの軌道相互作用を顕著に増強すると考えられる。 n が 2 以上でないと g 値が減少しないので、 $1p$ 軌道の縮退が残っていると考えなければならない。また、 n が 2 から 5 の間で、低温でさらに g 値が減少し、スピンの軌道相互作用が増強されていることを考えると、これらの試料では $1p$ 軌道の縮退が低温でも残っていることになる。

では、この系の自発磁化はどのような機構で発生しているのだろうか。先に述べたように、この系では反強磁性的相互作用に付随して自発磁化が発生している。このようなケースとして、まずフェリ磁性を考えた^[12]。図 6 (a) に示したように、フェリ磁性では非等価な磁気モーメントを持つ副格子が反強磁性的に配列しており、副格子磁化の差により自発磁化が発生する。しかしこの系の場合、例えばスピン $s=1/2$ と $s=1$ 、 $s=1$ と $s=3/2$ などの磁気副格子やそれらの混合を考えた場合、自発磁化の値とその電子数に対する連続的な変化をうまく説明できないなど、つじつまの合うモデルは得られなかった^[13]。また、試算によれば磁化過程において 10 T 程度でのスピンのフロ

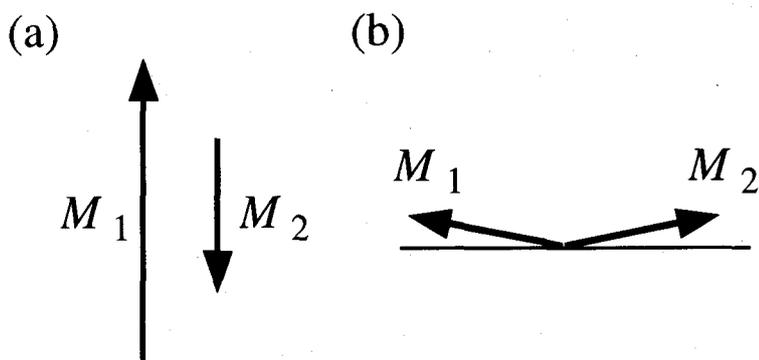


図6 (a) フェリ磁性の模式図。非等価な磁気モーメントを持つ副格子が反強磁性的に配列しており、差し引きの自発磁化が発生する。(b) スピンキャント磁性の模式図。反強磁性配列した磁気モーメントが反平行から傾いており、自発磁化が発生する。

自発磁化の n に対する連続的変化をうまく説明できそうである^[14]。また、高磁場で磁化が直線的に増大してゆく磁化過程の振る舞いもスピンキャント磁性のモデルでよく再現できる^[16]。しかし、この機構で自発磁化が発生する従来の物質系と比較すると、観測される自発磁化が非常に大きく、反対称交換相互作用として等方的な交換相互作用と同程度の非常に大きなものを想定しなければならないことが分かった。もしこれが本当なら、従来の常識を覆していることになる。しかし、一般に、軌道縮退が残っている系では反対称交換相互作用が飛躍的に増強され、通常の交換相互作用と同程度になり得ることが理論的に予測されている^[17]。一方、電子スピン共鳴の結果から LTA 中の K クラスタの中間の K 吸蔵量では、クラスタの $1p$ 準位の軌道縮退が低温でも解けずに残っていると考えられることは先に述べた。まだ定量的な見積もりはできていないが、この系では $1p$ 準位の軌道縮退の効果により反対称交換相互作用が等方的交換相互作用と同程度にまで大きくなり、スピンの傾きが大きくなるために大きな自発磁化が発生しているのではないかと考えられる。

なお、反対称交換相互作用の出現は結晶の対称性により制限を受けることが知られている。例えば、着目する2つのスピンを結ぶ線の中点が反転対称の中心になっている場合、反対称交換相互作用は発生しない。非縮退軌道の場合に関しては他の様々な対称性とスピンのキャントし得る方向との関係が調べられている^[18]。一方、縮退軌道の場合についての理論は我々の知る限りまだない。今、磁気モーメントを担う電子は LTA の α cage に局在していると考えられるので、隣接する α cage の中点、すなわち8員環の窓の中心にどのような対称性があるかが重要になる。K 吸蔵前の LTA では8員環の中心が反転対称の中心になっているが、K を吸蔵した LTA について X 線および中性子回折による構造解析が行われており、 $n > 2$ では隣接する α cage 中の K^+ イオン数が異なっているという超格子構造が形成されていることが見いだされた^{[19][20]}。また、 n の増加と共に隣接する α cage 中の K^+ イオン数の差が系統的に大きくなることも明らかにされている^[21]。この結果は n の増加と共に反転対称性の崩れが強くなることを示している。一方、磁化過程の解析によれば、スピンキャントにおけるスピンの傾斜角は n と共に大きくなり、最大で30度程度に達すると見積もられた^[16]。これは、 n の増加と共に反転対称性の崩れが強くなり、反対称交換相互作用が大きくなる

が予想されるが、図2(c)に示したように磁化が14 Tまで直線的に増大しており、この振る舞いはフェリ磁性では説明が付かない。

一方、反強磁性相において反対称交換相互作用 (Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用) が存在すると、図6(b)に示したようにスピンの反平行から傾いて自発磁化を生じ得る。このスピンキャント機構による弱い強磁性のモデルでは、自発磁化の大きさはスピンの傾きに依存しているので、自

ため、スピンの傾斜角が大きくなって、自発磁化が n と共に大きくなったと定性的には解釈できる。

以上のように、LTA 中の K クラスターでは縮退した $1p$ 軌道が配列しており、大きな反対称交換相互作用が発生し、自発磁化が現れている可能性が高いと考えられる。ただし、軌道の 3 次元配列まで考えた対称性の議論はまだできていない。局所的な反転対称性の崩れは存在するが、少なくとも、従来の非縮退軌道をもとにした理論では、結晶が立方対称では反対称交換相互作用は相殺してしまう。縮退軌道における結晶の対称性と反対称交換相互作用発生との関係はまだよく分かっていない。理論の発展も必要であると考えられ、今後の課題として残されている。

5. おわりに

本来 s 電子からなるアルカリ金属も、クラスターにすることによって局在磁気モーメントや軌道が現れ、その軌道縮退の効果がゼオライト LTA 中の K クラスターでは自発磁化の発現に重要な働きをしているらしいと言うことを述べてきた。ここ数年の光・磁性・電子スピン共鳴の基本測定による研究から、やっとこの系の全容が見えるようになってきたばかりだと思っている。粉末状で大気にさらせないという試料の作成上・ハンドリング上の困難と、広範囲なパラメータ（今の場合アルカリ金属の吸蔵量）ゆえ、正直なところ、これら一通りの基本測定を行うのもかなり手間がかかる。しかし、より深い理解と新たな発見のために、さらに発展的な実験手法にも手を出してゆきたいと考えている。ごく最近、この系のミュオンスピン回転/緩和 (μ SR) 実験を行ったところ、得られた内部磁場分布やミュオンスピン緩和の磁場依存性から、本稿で述べたスピンキャントのモデルを支持する結果が得られた^[22]。また現在、極限科学研究センターでの強磁場磁化過程の実験も計画中であり、今後に期待している。一方、冒頭に述べたようにゼオライトの種類は数多い。またゲストとなる物質も様々なものが考えられる。これらの組み合わせで、新規な物質の創製をめざして地道な試料作成と基本測定を進めてゆくことも重要であると考えている。

本研究はすべて、野末泰夫教授（大阪大学大学院理学研究科）、池本夕佳博士（財高輝度光科学研究センター）との共同で行われた。小平哲也博士（産総研）、池田卓史博士（産総研）、五十嵐睦夫博士（群馬工専）には常日頃から多くの有益な御議論をいただいている。また、科学技術振興事業団・戦略的基礎研究推進事業（平成 8～12 年度）、および文部科学省・科学研究費補助金の研究支援を得ている。

参考文献

- [1] M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa and M. Kinoshita, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 746.
- [2] P.-M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner and J. D. Thompson: Science **253** (1991) 301.
- [3] T. Takenobu, T. Muro, Y. Iwasa and T. Mitani, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 381.
- [4] Y. Nozue, T. Kodaira and T. Goto, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3789.

- [5] V.I. Srdanov, G.D. Stucky, E. Lippmaa and G. Engelhardt, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2449.
- [6] Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno and Y. Nozue, Physica B **281/282** (2000) 691; Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno, Y. Nozue and T. Ikeda, J. Mag. Mag. Mater. **226-230** (2001) 229-232.
- [7] 野末泰夫, 中野岳仁, 固体物理**36** (2001) 701.
- [8] 富永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンティフィク, 1987.
- [9] 小野嘉夫・八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィク, 2000.
- [10] T. Kodaira, Y. Nozue, S. Ohwashi, T. Goto and O. Terasaki, Phys. Rev. **B48** (1993) 12245.
- [11] Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, T. Goto and O. Terasaki, Phys. Rev. **B48** (1993) 12253.
- [12] Y. Ikemoto, T. Nakano, Y. Nozue, O. Terasaki and S. Qiu, Mater. Sci. Engin. **B48** (1997) 116.
- [13] T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, Eur. Phys. J. D. **9** (1999) 505.
- [14] T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, Physica B **281/282** (2000) 688.
- [15] T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) suppl. 199.
- [16] T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, to be submitted.
- [17] M. Tachiki, J. Phys. Soc. Jpn. **25** (1968) 686.
- [18] T. Moriya, Phys. Rev. Lett. **4** (1960) 228; Phys. Rev. **120** (1960) 91; Magnetism I. (Academic Press, 1963, ed. by Rado & Suhl) p. 86.
- [19] T. Ikeda, T. Kodaira, F. Izumi, T. Kamiyama and K. Ohshima, Chem. Phys. Lett. **318** (2000) 93; T. Ikeda, T. Kodaira, F. Izumi and S. Kumazawa, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **341** (2000) 447.
- [20] Y. Maniwa, H. Kira, F. Shimizu and Y. Murakami, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2902.
- [21] T. Ikeda et al. to be submitted.
- [22] T. Nakano, D. Kiniwa, F. L. Pratt, I. Watanabe, Y. Ikemoto and Y. Nozue, submitted to Physica B, to be published.

用語説明

キュリー温度とワイス温度：

キュリー温度は強磁性と常磁性の間の相転移温度で、この温度以下で自発磁化が発生する。一方、ワイス温度は磁化率 χ の温度依存性がキュリー・ワイス則 $\chi = C/(T - T_w)$ に従うときの T_w を意味する。 T_w は相転移温度の意味は持たず、磁気モーメント間の相互作用に由来する。

アロット・プロット：

キュリー温度近傍の複数の温度 T で測定した磁化過程 ($M-H$ 曲線) を解析し、自発磁化やキュリー温度 T_c を決定する方法。平均場近似の範囲では $(H/M) = (T-T_c)/T_1 + (M/M_1)^2$ の関係が成り立つことを利用して、 H/M と M^2 とのプロットが原点を通る温度としてキュリー温度を求める (T_1 、 M_1 は定数)。