

Title	Magnetic and optical properties of Rb and Cs clusters incorporated into zeolite A
Author(s)	Truong, Cong Duan
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48745
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	チュン コン スアン Truong Cong Duan
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 7 4 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 20 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科物理学専攻
学 位 論 文 名	Magnetic and optical properties of Rb and Cs clusters incorporated into zeolite A (ゼオライト A 中の Rb および Cs クラスターの磁気的光学的性質)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 野末 泰夫 (副査) 教 授 大貫 惇睦 教 授 田島 節子 教 授 萩原 政幸 准教授 杉山 清寛

論 文 内 容 の 要 旨

The zeolite A has the LTA-type framework structure which constructed by α and β cages with the inside diameter of 11 Å and 7 Å, respectively, alternatively arrayed in a simple cubic structure. Ferromagnetic properties have been found in K clusters generated in cages of zeolite A. This is quite novel magnetic material because the ordered magnetic state is realized by mutual interaction between s -electrons confined in the cluster. K cluster in zeolite A is assigned to a Mott insulator due to strong electron Coulomb repulsion in the cluster. Heavier alkali-atoms have smaller ionization energy, which may result in the larger electron-transfer energy t between clusters in adjacent cages, because the electronic potential of the cluster is expected to be shallower. The increase in t is expected to strongly affect the electronic properties. In this study, Rb and Cs clusters were incorporated into zeolite A at several loading-densities from dilute to near saturated ones, 5.5 for Rb case and 3.5 for Cs one. Their optical and magnetic properties are studied from the experimental results of optical spectra, magnetization, ESR and μ SR measurements.

I newly find the ferromagnetic properties of Rb clusters in zeolite A at loading densities, the number of guest Rb atoms per unit, $n > 4$. Magnetic susceptibility of all samples obeys the Curie-Weiss law with negative Weiss temperatures indicating antiferromagnetic interaction between the magnetic moments. The optical absorption spectra of Rb clusters show absorption peak at 1.2 eV and 3.0 eV which are respectively assigned to optical transition of clusters formed in α and β cages of the zeolite A. The infrared absorption spectra show clear absorption gap at $n \leq 2.5$ indicating the insulating phase, but at $n > 2.5$ relatively large absorption coefficient exists even at 0.05 eV. This result can be explained by the metallic state realized by the $1p$ -band of the α -cage network. It is quite different from the case of the K clusters in zeolite A, where the insulating phase is confirmed in the full range of n . As the origin of the ferromagnetic properties, a ferrimagnetic model is proposed for Rb clusters in zeolite A, where two magnetic sub-lattices are assumed as the α -cage clusters and the β -cage clusters. In the α -cage network, itinerant ferromagnetic or nearly ferromagnetic state is realized by the

narrow band of $1p$ state and it is coupled antiferromagnetically with the localized magnetic moment in the β cage.

Cs clusters formed in the α cage of zeolite A is confirmed as the observation of a clear peak at ~ 1.2 eV in the optical absorption spectrum of a dilutely Cs-loaded sample. This absorption can be assigned to the optical transition from $1s$ to $1p$ state of the clusters stabilized in the α cage of A, as seen in K and Rb clusters. Magnetic susceptibility of all samples obeys Curie-Weiss law with negative Weiss temperature indicating antiferromagnetic interaction between magnetic moments. Electronic properties of Cs clusters in zeolite A systematically change with loading n , have a critical point at $n \sim 2.0$ and are also explained by an energy band model rather similar to that of Rb clusters.

論文審査の結果の要旨

ゼオライト中のアルカリ金属クラスターは s 電子系でありながら、細孔内に形成されるクラスターの s 電子の量子効果や含まれる平均 s 電子数に依存した相関電子物性が表れる。特に、ゼオライト A の単純立方構造で配列した内径 11 \AA の α ケージ内に形成されたカリウムクラスターでは、平均 s 電子数が 2 個を超えると、突然強磁性が観測され、スピンキャント機構で解釈されている。この強磁性はクラスターを球形井戸型ポテンシャルで近似した際の $1p$ 準位を s 電子が占有することと完全に同期している。このように非磁性元素で構成されていながら強磁性発現する系として注目されてきた。一方、これらの系の種々の物性はアルカリ金属の種類を変えることにより、様々な変化が期待される。

Truong Cong Duan 氏はゼオライト A にルビジウムクラスターを作成し、その平均 s 電子数を細かく変えて、光学測定、電子スピン共鳴、磁気測定、 μ SR などの多面的な物性測定を行った。その結果、 α ケージだけでなく、 β ケージと呼ばれる内径 7 \AA の細孔にもクラスターが形成されることを見いだした。また、電子スピン共鳴では、 α ケージの $1p$ 準位を s 電子が占有する徴候を明確に見いだした。さらに平均 s 電子数が 4 個を超えると、新たな強磁性が観測されることを見いだした。この強磁性は、カリウムクラスターで見いだされたものと多くの点で異なっており、反強磁性相互作用が共存することから、フェリ磁性である可能性を指摘し、その磁気構造モデルを提案した。また、 $1p$ 準位を s 電子が占有すると、系全体が金属的になる徴候を赤外スペクトルから見いだした。これはモット絶縁体であるカリウムクラスターの系とは大きく異なる。同様の研究をセシウムクラスターにおいても行い、それらの結果と考察をまとめて、論文 *Magnetic and optical properties of Rb and Cs clusters incorporated into zeolite A* (ゼオライト A 中の Rb および Cs クラスターの磁気的光学的性質) として提出した。

以上の研究によってゼオライト中のアルカリ金属クラスターにおける新しい系が開拓され、その成果は物性研究の発展に大きな意義をもつ。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。