

Title	ゼオライトA中のKクラスターの強磁場磁化過程における異常とスピン軌道相互作用
Author(s)	中野, 岳仁
Citation	大阪大学低温センターだより. 2009, 145, p. 2-9
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9160
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

ゼオライトA中のKクラスターの強磁場磁化過程における異常とスピン軌道相互作用

理学研究科 中野 岳仁 (内線5534)

1. はじめに

アルカリ金属や貴金属をナノサイズまで小さくすると、量子サイズ効果により伝導電子のエネルギーが離散化され、もとの原子やバルクの状態とは非常に異なった性質が表れる。これらは所謂 electronic shell model (殻模型) である程度理解される^[1-4]。このshellは、金属ナノクラスターにとっての分子軌道のようなものと思ってもらっても良い。この殻模型を説明する際に、陽イオンの電子に対する引力ポテンシャルをクラスターサイズに渡って平坦化したシンプルなモデル、jellium background modelがよく用いられる^[3, 5]。この時、球形のクラスターでは下から順に1s, 1p, 1d, 2s, 1f...などの量子準位が現れる。ここで注目すべきは、元々のアルカリ金属の伝導帯はs電子で形成されているが、クラスターにすると1p, 1d, 1f...などの軌道角運動量を持った準位が出現することである。さらに量子サイズ効果はクラスターの磁性に対して重要な影響を与える^[6, 7]。例えば、非磁性元素であっても、奇数個の電子を持つクラスターは磁気モーメントを持ち、これは本質的にバルク金属とは異なる磁性を示す。

実験的に金属ナノクラスターを作成する方法は大別して2種類ある。真空中にクラスターを飛行させる自由クラスターの方法と、何らかのマトリックス中にクラスターを保持する方法である。前者では飛行時間分解法によってほぼ完全にクラスターのサイズを分別した実験が可能であるというメリットがあるが、測定対象が飛行していることや、収量が少ないと言った困難さから、測定可能な物理量は限られる。特に本稿で取り上げる金属クラスターの磁性の問題に関しては、磁気モーメントの大きな遷移金属クラスターなどを除いては実験が非常に困難であろう。一方、後者のマトリックス法においては、クラスターサイズが分布することが問題になる場合もあるが、固体を対象とした様々な実験手法が適応可能である。本稿では、周期配列したナノ空間を有する多孔質結晶であるゼオライトをホストマトリックスとして用いて作成したアルカリ金属クラスターの研究を紹介する。ゼオライトA中に配列したKクラスターは低温で強磁性を示すことが知られている^[8]。またここでは、クラスター当たりの電子数増加に伴って電子が順にクラスターの量子準位を占有していくという殻模型がほぼ成り立っていることが知られているが^[9]、本研究で電子スピン共鳴(常磁性共鳴)測定によってこの系のg値を系統的に調べたところ、クラスターの1p軌道の縮退の効果が低

温で現れていることが分かった^[10, 11]。また、そのような電子濃度の試料においては、強磁場下で磁化の異常な増大が観測された^[10, 12]。スピン軌道相互作用によって分裂した状態間のクロスオーバー現象が磁気モーメントを増大させるモデルを提案して議論する。なお、本稿ではクラスターのスピン軌道相互作用に的を絞って述べ、強磁性の発現機構等に関しては詳しく触れないので、そこからは既報の文献等を参考にさせていただきたい^[10, 13–15]。

2. ゼオライト中のアルカリ金属クラスターの電子状態の基本描像

ほとんどのゼオライトは結晶性のアルミノケイ酸塩であり、ナノサイズの空間が周期配列している。この空間が生み出す種々の特性を利用して、吸着剤、触媒、分子ふるい、洗剤用ビルダーなど広く工業的に応用されている^[16, 17]。骨格構造タイプとしては現在までに180種類以上が登録されており、それぞれにアルファベット3文字の名前が付けられている^[18]。ここでは本研究で使用したゼオライトAを例に説明する。ゼオライトAの骨格構造タイプはLTAであり、図1に示したように、内径約7 Åのβ cageと約11 Åのα cageがそれぞれ単純立方構造で配列している。2種類のcageがCsCl構造で配列していると思

なすこともできる。格子定数は12.3 Åである。骨格はSiO₄四面体とAlO₄四面体が頂点酸素を共有して繋がっており、ユニット当たりの骨格の組成式はAl₁₂Si₁₂O₄₈である。Alは3価なので、骨格はAlの数だけ負に帯電しており、骨格の隙間にアルカリ陽イオンが分布することにより電荷を補償している。結果、ユニット当たりの組成式はA₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈ (A:アルカリ陽イオン)となる。アルカリ陽イオンは水溶液中で容易に交換可能である。

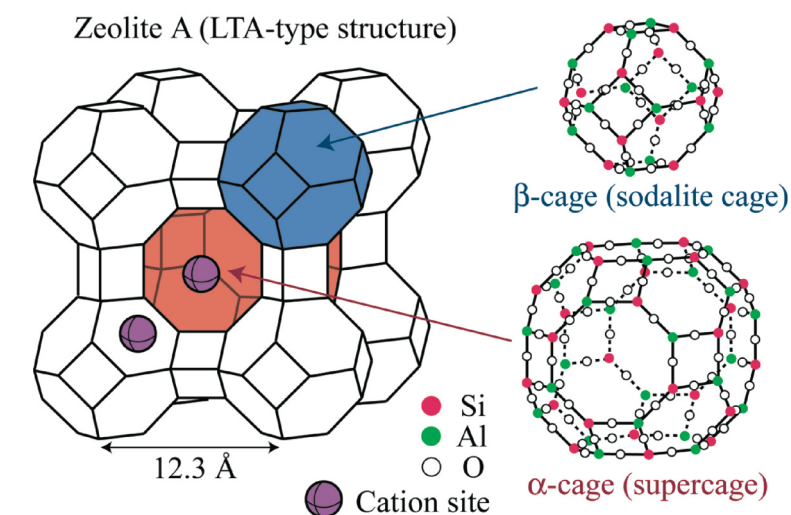


図1. ゼオライトAの結晶構造の模式図。陽イオンサイトは代表的な位置のみ示してあり、等価なサイトは省略してある。陽イオンサイトの詳細は図5を参照のこと。

アルカリ金属クラスターはゼオライトにゲストのアルカリ金属原子を吸蔵して作成する。ここでゲストのアルカリ原子のs電子はcage内の複数の陽イオンに共有され、カチオニックなクラスターが形成される。ゼオライトはアルカリ金属クラスターのホストマトリックスとして、以下のような利点がある。(1) クラスターの最大サイズはcageのサイズで制限されているため、クラスターサイズの分布が比較的均一である、(2) ゲストのアルカリ金属原子の吸蔵量を変化させることで、クラスター当たりの電子数を最大10個程度までという非常に広い範囲で制御可能である、(3) 高い数密度 (cageの数密度はおおよそ10²¹ cm⁻³) でクラスターが作成できるため、種々の物性測定において十分な信号強度が得やすい、(4) クラスターが周期配列しているため、クラスター間の相互作用

(cageの窓を通じた交換相互作用)に起因する磁気秩序などの巨視的現象も発現する、などである。

ここでは、ゼオライトA中のKクラスターについて説明する。この場合、陽イオンを全てK⁺に交換したカリウムタイプのゼオライトA(組成式: K₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈)に、K原子を吸蔵させる。ゲストのK原子の4s電子の波動関数の広がりは大いため、1つのK⁺イオン上に局在せず、あらかじめ α cage内に分布している複数のK⁺イオンに共有される形で分布する。しかし、負に帯電している骨格からは斥力を受ける。結果、4s電子は α cage内に閉じ込められて複数のK⁺イオンに共有された、カチオニックなクラスターができる。光学測定の結果から^[9]、このクラスターの電子状態は次のような簡単な殻模型で概ね良く理解される。クラスターの電子に対するポテンシャルを無限深さの球形井戸形で仮定すると、図2に示したように、1s, 1p, 1dなどの量子準位が現れる(これはjellium background modelに他ならない)。cage当たりのK吸蔵量(これはs電子数に等しく、本稿では n と記す)は最大で7個程度まで増加させることができ、4s電子がこれらの量子準位を下から順に占有していく。すなわち、最初の2電子は1s準位に、次の6電子は1p準位に入る。井戸のサイズを α cageの内径の11 Åとすると、1s-1p及び1p-1d準位間のエネルギー差はそれぞれ1.2 eV, 1.6 eVと見積もられるが、これらのエネルギーに対応する光学許容遷移が吸収スペクトルや反射スペクトルに順次現れる^[9]。強磁性は平均電子数が $2 < n < 6$ の範囲で出現し、自発磁化の起源としては反強磁性秩序したスピンの反対称交換相互作用によってキャントする機構で説明されている^[10, 13-15]。

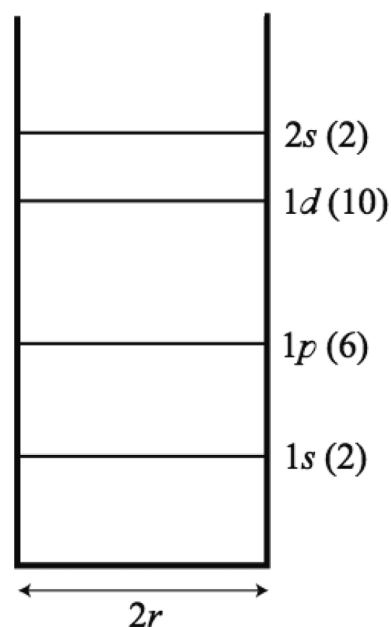


図2. 球形井戸形ポテンシャルモデルによるクラスターの量子準位。エネルギーの低い方から順に1s, 1p, 1d, 2s...となる。括弧内の数字は各準位のスピン自由度を含めた縮退度を表す。

3. 電子スピン共鳴と強磁場磁化過程の実験結果

ゼオライトA中のKクラスターについて、クラスター当たりの平均電子数 n を細かく変化させて、電子スピン共鳴(常磁性共鳴)測定を行った^[10, 11]。測定には市販のX-band (9.7 GHz)の装置、BRUKER EMXを用いた。Kを希薄に吸蔵した $n \ll 1$ の試料においては、超微細相互作用によると思われるGauss型に近いスペクトルが観測されるが、より高い電子濃度の試料ではそれが先鋭化したほぼLorentz型のスペクトルが観測された。共鳴磁場から見積もったg値とスペクトルの半値全幅の平均電子数 n 依存性を図3に示す。黒丸が10 K、白丸が室温での値である。なお、強磁性転移温度は電子数に依存して変化するが、最高でも約8 Kであるのでこれらは常磁性温度域でのデータである。 $n < 2$ ではg値はバルクのK金属(図中の一点鎖線)と近い値を示し、ほとんど温度変化しない。しかし、 n が2を超えるとg値が急激に低下している。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g値がさらに低下している。この結果は、 n が2を超えるとスピン軌道相互作用

用が増大し、 n が 2 から 5 の間では低温でさらにスピン軌道相互作用が強くなることを示している。一方、飽和吸蔵の $n = 7.2$ の常磁性試料では逆の温度依存性が見られる。線幅は希薄吸蔵試料では比較的広い。スペクトル形状から、これは超微細相互作用による幅と考えられる。 n の増加とともに速やかに先鋭化するが、 n が 2 を超えると急激に幅が広がっている。線幅の主たる原因はスピン格子緩和であり、スピン軌道相互作用が増大したためにスピン格子緩和が大きくなったと考えられる。

この中間電子濃度の試料の強磁場磁化過程を測定すると奇妙な現象が観測された^[10, 12]。その結果を図 4 に示す。試料のクラスター当たりの平均電子数は $n = 4.5$ で、Curie 温度は 6.8 K である。測定は大阪大学極限量子科学研究センターに設置された非破壊パルスマグネットを用いて行った。1.3 K では零磁場付近で自発磁化による立ち上がりを示した後、磁化は直線的にゆるやかに増加するが、25 T 付近からさらに急激に増大する様子が見られる。図中の破線は、常磁性磁化率の Curie-Weiss 則から得られた Curie 定数においてスピン $s = 1/2$ を仮定して見積もられる飽和磁化の値、約 4.8 G を示している。これは全ての α cage に $1 \mu_B$ の磁気モーメントが存在するときの値にほぼ等しい。50 T 付近で観測された磁化はこの値を大きく上回っている。このことは、観測された磁化の急激な増大はスピントロップなどでは説明が付かないことを表している。

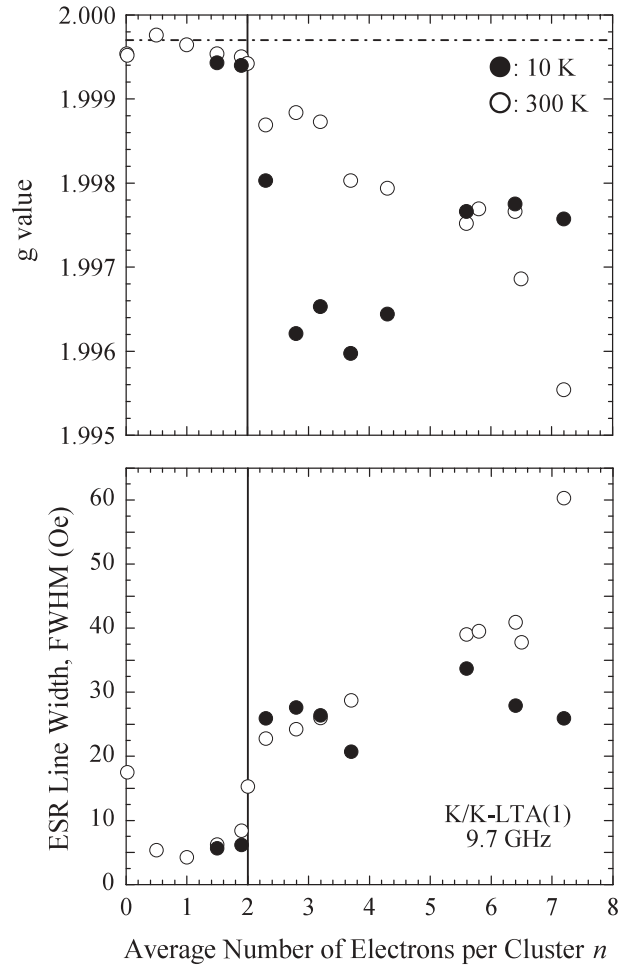


図 3. ゼオライト A 中の K クラスターの g 値と ESR 線幅のクラスター当たりの平均電子数依存性。黒丸が 10 K、白丸が室温でのデータを表す。一点鎖線はバルクの K 金属の液体ヘリウム温度での g 値を表す。

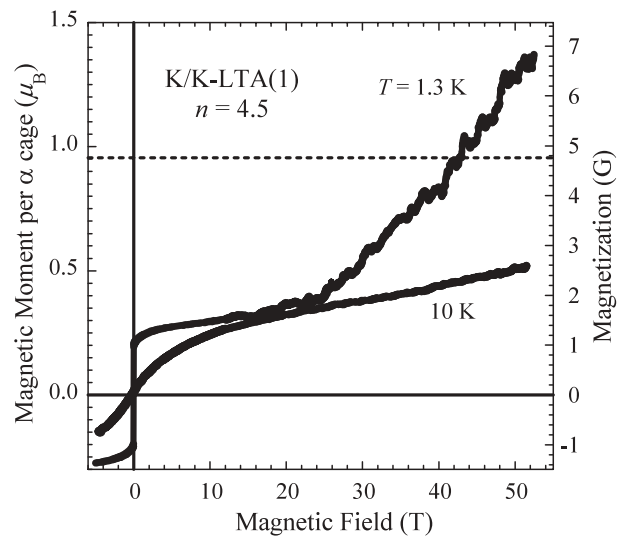


図 4. ゼオライト A 中の K クラスターの強磁場磁化過程。試料のクラスター当たりの平均電子数は $n = 4.5$ である。破線は Curie 定数から見積もられる最大の磁化の値を示す。

個々のクラスターの磁気モーメントそのものが磁場により増大したと考えなくてはならない。一方、10 Kではこのような磁化の急激な増大は見られない。

4 . 考察 - アルカリ金属クラスターのスピン軌道相互作用

図3に見られた、 g 値やESR線幅が $n = 2$ を境に急激な変化をすることは、図2に示したクラスターの量子準位と密接な関係を持っていると考えざるを得ない。 $n \leq 2$ 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、1p準位がクラスターのスピン軌道相互作用を増強させていると考えられる。通常、スピン軌道相互作用はs軌道だけでは発生し得ず、軌道角運動量を持った励起状態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ルカリ金属ではそれ程大きなスピン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られる。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。

クラスターのスピン軌道相互作用を定量的に議論しようとする、さほど単純ではない。一般にスピン軌道相互作用は $H_{so} \propto (l \cdot s) / r \cdot dV(r) / dr$ のように書け、静電ポテンシャルの微分に比例する。図2に示したようなクラスターのjellium background modelにおいては陽イオンのポテンシャルは平らにならされているため、スピン軌道相互作用はほとんど期待できない。しかし、実際のクラスターのポテンシャルは陽イオン近傍で急激に変化しているはずである。この効果を取り入れるためには、図2のようなポテンシャルのもとでの波動関数ではだめで、これを見直す必要がある。具体的には、陽イオンの内殻電子波動関数との直交性を取り入れなければならない。SmithはSchmidtの直交化波動関数を用いてアルカリハライド中の色中心（F center）の励起状態のスピン軌道相互作用を定量的に説明した^[9]。我々も同様な方法を用いて、アルカリ金属クラスターに適用し、Kクラスターのスピン軌道相互作用を見積もってみた^[10]。Kクラスターにおいては、波動関数は主としてK原子の4s軌道で形成されているが、イオン殻近傍では4p的な原子軌道が誘起される。この効果のスピン軌道相互作用に対する寄与は、もともと軌道角運動量を持たない1s準位では相殺してしまうが、1p準位においては顕著に表れる。特に軌道運動の回転軸に対して赤道近くにあるイオン殻上に誘起されたp型波動関数は通常と逆向きの軌道角運動量の寄与を多く与える。ゼオライトのcage中ではクラスターの表面付近に陽イオンが多く分布することを考慮すると、「負の」スピン軌道相互作用として数meVの値が期待されることが分かった^[10]。

α cageは O_h の対称性を持っているが、Kクラスターにおいて実際に1p軌道が縮退しているかどうかは陽イオンの配置に依存する。図5(a)に示したように、未吸蔵の試料では α cage当たり12個の陽イオンが分布している。このうち、サイトIの6個およびIIの3個の陽イオンは O_h の対称性を

保つが、12個目のサイトⅢの1個のイオンが対称性を低下させる。サイトⅢには12個の等価な位置が存在するが、K吸蔵量を増加させると主にこのサイトⅢの占有率が増加することが知られている^[20, 21]。 $n = 3$ の場合を考えると、例えば図5(b)のような配置を取れば、1p軌道の2重縮退が解けずに残り、右側の図に示したような縮退軌道に1電子が分布するスピ配置が実現可能である。また、 $n = 5$ の場合は図5(c)のような配置が想定できる。なお、図5(b), (c)に示したスピ配置は低温でJahn-Teller効果によって軌道縮退が解けそうに見える。しかし、先に示したようにg値のシフトは低温ほど大きくなっており、低温ほどスピ軌道相互作用が強くなっている。Jahn-Teller効果とスピ軌道相互作用は互いに競合する効果であるが、Kクラスターの n が2から5の間の試料ではスピ軌道相互作用が強く優勢になっていると考えられる^[10]。

この1p準位の軌道縮退を考慮したスピ配置のモデルに基づき、強磁場磁化過程で観測された異常な磁化の増大について考察する。図6に $n = 5$ を想定

してエネルギーダイアグラムを描いた。立方対称性の下では1p軌道は3重に縮退しており、軌道角運動量は $L = 1$ である。図5(c)のイオン配置を想定すると、結晶場分裂によって1重と2重の軌道に分裂する。スピ軌道相互作用を取り入れると、2重縮退の軌道は $J_z = \pm 3/2$ と $J_z = \pm 1/2$ の状態に分裂する。この時、 $J_z = \pm 3/2$ 状態は軌道角運動量の寄与により $J_z = \pm 1/2$ よりも大きな磁気モーメントを持ち、かつ、ゼロ磁場で $J_z = \pm 1/2$ 状態が基底状態であれば、磁場を掛けることによりクロスオーバーが起こり、ある臨界磁場 H_c 以上では $J_z = \pm 3/2$ が基底状態となる。すなわち、臨界磁場以上ではクラスターの磁気モーメントが増大する可能性がある。このようなスピ軌道相互作用に由来するクロスオーバー現象が、強磁場下での磁化の増大の原因ではないかと考えている。図4の実験結果から、この臨界磁場を25 Tとすると、零磁場でスピ軌道相互作用による分裂幅は

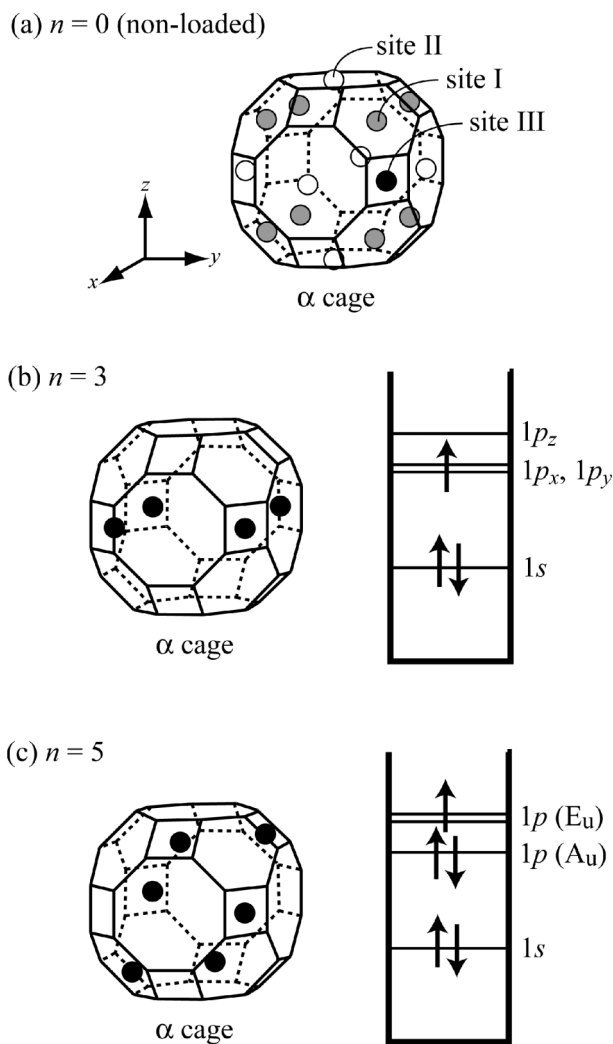


図5. (a) 未吸蔵のゼオライトAの α cage中のKイオン配置。サイト I に 8 個、サイト II の陽イオンは隣の cage と共有されているため cage 当たり 3 個、サイト III に 1 個で、総計 12 個のイオンが分布する。(b) $n = 3$ の場合に、1p 軌道の 2 重縮退を可能にする K イオン配置の例と、スピ配置。K イオンは K 吸蔵後に主に占有数の変化が起こるサイト III のみを表示している。(c) 同じく、 $n = 5$ の場合。

約 3 meV と見積もられる。この値は先に述べたモデル計算の結果とも近く、定量的にも支持される^[10]。

5. まとめ

ゼオライトA中に作成したKクラスターの実験的研究をもとに、s電子からなるアルカリ金属であってもクラスターではスピン軌道相互作用が重要な働きをすることについて述べた。g値やESR線幅はクラスター当たりの平均電子数が2個を超えると急激に増

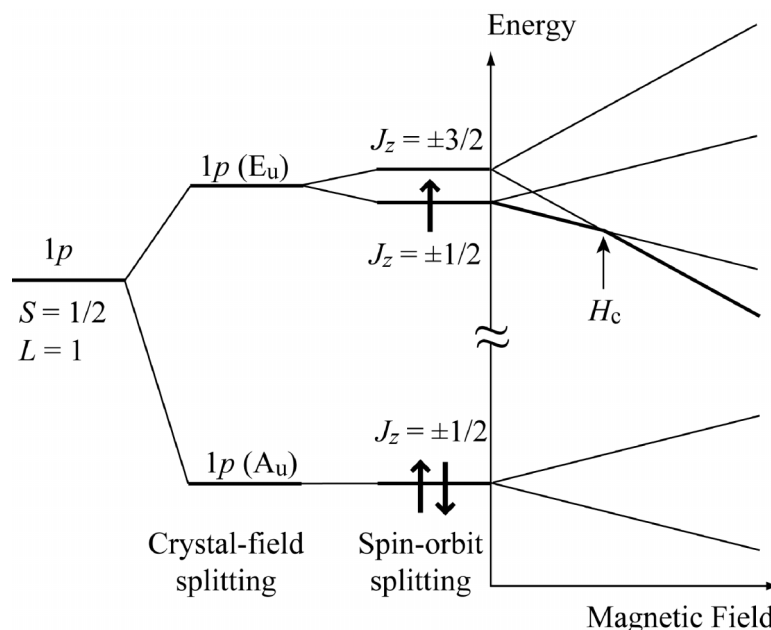


図6. ゼオライトA中のKクラスターにおいて、 $n = 5$ の場合の縮退した1p軌道のエネルギーダイアグラムおよびその外部磁場依存性の予想図。

大し、これはクラスターの1p軌道の縮退効果によってスピン軌道相互作用が増大したためであると考えられる。また、 $n = 4.5$ の試料の磁化過程では約25 T以上で急激な磁化の増大が観測され、50 TではCurie定数から見積もられる局在磁気モーメントの値を超える値が得られた。これは磁場に誘起されて磁気モーメントそのものが増大したことを表す。この原因について、クラスター内のイオン配置やスピン配置を考慮して、スピン軌道相互作用に由来するクロスオーバー機構を提案し議論した。なお、この機構をより明らかにするために、極限量子科学センター萩原研究室の協力を得て、パルス強磁場下でのESR測定を現在進めており、今後を期待している。

謝辞

本研究は野末泰夫教授（阪大）、金道浩一教授（東大物性研）、松尾晶博士（東大物性研）との共同研究であり、文部科学省・科学研究費補助金、特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学」の支援を受けております。試料の組成分析では科学教育機器リノベーションセンターの田宮滋氏にお世話になっております。また、日頃の実験に欠かせない寒剤を安定的に供給して下さいありがとうございます、低温センターのスタッフの方々に深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] W.A. de Heer, Rev. Mod. Phys. 65 (1993) 611.
- [2] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou and M.L. Choen, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 2141.
- [3] M. Brack, Rev. Mod. Phys. 65 (1993) 677.
- [4] B. von Issendorff and O. Cheshnovsky, Annu. Rev. Phys. Chem. 56 (2005) 549.

- [5] W. Ekardt, Phys. Rev. B 29 (1984) 1558.
- [6] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 17 (1962) 975.
- [7] W.P. Halperin, Rev. Mod. Phys. 58 (1993) 533.
- [8] Y. Nozue, T. Kodaira and T. Goto, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3789.
- [9] T. Kodaira, Y. Nozue, S. Ohwashi, T. Goto and O. Terasaki, Phys. Rev. B 48 (1993) 12245.
- [10] T. Nakano and Y. Nozue, J. Comput. Methods Sci. Engin. 7 (2007) 443.
- [11] T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) Suppl. 199.
- [12] T. Nakano, D. Kiniwa, Y. Ikemoto and Y. Nozue, J. Magn. Magn. Mater. 272-276 (2004) 114.
- [13] 野末泰夫、中野岳仁、固体物理 36 (2001) 〈相関電子系の物質設計〉特集号701.
- [14] T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, Physica B 281&282 (2000) 688.
- [15] 中野岳仁、大阪大学低温センターだより 120 (2002) 5.
- [16] 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ック、1987。
- [17] 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ック、2000。
- [18] 国際ゼオライト協会 (IZA) のWebページ (<http://www.iza-structure.org/databases/>) で全ての骨格構造タイプが閲覧できる。
- [19] D.Y. Smith, Phys. Rev. 137 (1965) A574.
- [20] T. Ikeda, T. Kodaira, F. Izumi, T. Kamiyama and K. Ohshima, Chem. Phys. Lett. 318 (2000) 93.
- [21] T. Ikeda, T. Kodaira, F. Izumi, T. Ikeshoji and K. Oikawa, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 17709.