

ゼオライト結晶のナノ細孔へのアルカリ金属圧入とエキゾチックな磁性

Pressure Loading of Alkali Metal into Nanopore of Zeolite Crystals and Exotic Magnetism

中野岳仁, グエン・ホアング・ナム[†], 荒木新吾^{††}, 加賀山朋子^{*}, 野末泰夫

大阪大学大学院理学研究科, ^{*}大阪大学極限量子科学研究センター

([†]現在の所属：ハノイ自然科学大学)

(^{††}現在の所属：岡山大学大学院自然科学研究科)

T. Nakano, Nguyen Hoang Nam[†], S. Araki^{††}, T. Kagayama^{*}, and Y. Nozue

Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University

^{*}KYOKUGEN, Osaka University

([†] Present address: Hanoi University of Science)

(^{††} Present address: Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University)

Tel. + 81-6-6850-5534, Fax + 81-6-6850-5376, E-mail: nakano@phys.sci.osaka-u.ac.jp

Aluminosilicate zeolites are nanoporous crystals that make it possible to generate regularly arrayed alkali-metal nanoclusters by loading guest alkali atoms. Various kinds of magnetic orderings have been found in these materials depending on the host zeolite structure, the species of the guest alkali element, and the loading density. We have developed a new technique to extend the loading density of guest alkali metals by using pressure beyond the maximum density at ambient pressure. We examined the magnetic properties of zeolite A and zeolite low-silica X (LSX) loaded with potassium as a function of the loading pressure. We observed a paramagnetic to nonmagnetic transition in zeolite A, and we found a new ferromagnetic phase under the pressure loading in zeolite LSX. These results demonstrate that this new technique makes it possible to control the Fermi energy of host-guest materials and bring about new magnetic phases.

Key words: pressure loading, alkali metal, zeolite, cluster, s-electron, ferromagnetism, ferrimagnetism

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軌道を有する遷移金属や希土類などのいわゆる磁性元素を含んでいるのが普通である。これは、d電子やf電子の波動関数の局在性が磁気モーメントを生み、それらの間の相互作用で磁気秩序状態が実現しているためである。また、金属においては幅の狭いエネルギーバンドを生み、遍歴電子磁性が安定化される。一方で、磁性元素を含まずに、また多くの場合は軽元素のみで、磁気秩序を発現させることは一つの挑戦的な課題であり、物理としても興味深い。代表的な例は有機錯体結晶で、*p*-NPNN¹⁾やTDAE-C₆₀²⁾が強磁性を示すことはよく知られている。これらは、分子に局在した

p電子(π電子)が磁気モーメントを担っている。一方、本稿で紹介するのはs電子の系である。多孔質結晶であるゼオライトではナノメートルサイズの細孔が周期的に配列している。これをホストとし、ゲストのアルカリ金属原子を吸蔵することにより細孔内にナノサイズのアルカリ金属クラスターを作製することができる。ナノクラスターでは量子サイズ効果によって離散化した量子準位が形成される。1ナノメートルの閉じ込めによる量子準位の間隔はおおざっぱに言って1eV程度である。これらの量子準位をs電子が占有する。そして例えば、クラスターに含まれる電子数が奇数の場合などにおいては、クラスターとして磁気モーメントをもつことができる。ゼオライト結晶中では細孔が周期的に配列しているので、そこに形成されたクラスターも配列する。クラスターの結晶とも言える。そして、磁気モーメントをもったアルカリ金属ナノクラスターが配列した際に、隣接したクラスターのs電子間の交換相互作用により磁気秩序が実現される場合がある。ゼオライトA(LTA構造)中のカリウムおよびルビジウムクラスターの強磁性^{3)~7)}、ソーダライト(SOD構造)中のナトリウム、カリウムおよびカリウム・ルビジウム合金クラスターの反強磁性^{8)~10)}、ゼオライトLSX(FAU構造)中のナトリウム・カリウム合金およびカリウムクラスターのフェリ磁性^{11)~13)}などがこれまでに発見されている。バルクのアルカリ金属中のs電子は自由電子模型でほぼ記述でき、磁性体には最も縁遠いと思われるが、ナノ細孔に閉じ込めることにより適度な局在性を与えられた結果、磁性を発現しているのである。また、現れる磁性の多様性は、ホストであるゼオライトの細孔のサイズや配列構造と、ゲストのアルカリ金属元素の組み合わせによって生み出されている。さ

らに重要なパラメータは、ゲスト原子の吸蔵数である。組合せにもよるが、ゼオライトの細孔当たり10原子程度までの吸蔵が可能である。ゲストのアルカリ原子は1個のs電子をクラスターに供給するので、10電子までの幅広いドーピングが可能となっている。そして、上に紹介した磁気秩序の発現はこの電子数に強く依存している。

さて、従来の試料作成方法においては、アルカリ金属が常圧下で吸蔵されており、吸蔵量はある値で飽和する。そこで新たに、圧力によってアルカリ金属原子の吸蔵量をさらに増やすことを試みた。ゼオライト結晶をアルカリ金属中に分散させ、全体を加圧したところ、常圧での飽和量を超えて吸蔵させることに成功し、同時に顕著な磁性の変化が観測された。この“圧入”あるいは“圧力ドーピング”は、通常の加圧による圧縮効果とは異なり、多孔質結晶の硬い骨格とその間の開放された空間が共存した系に特有の現象と言える。本稿では、細孔が単純立方構造で配列したゼオライトA中のカリウムクラスターと、ダイヤモンド構造で配列したゼオライト low-silica X (LSX) 中のNa-K合金クラスターについて紹介する。なお、通常の圧力効果についてはソーダライトの系で研究がなされており、格子の圧縮に伴う磁性の変化が報告されている^{14), 15)}。

2. ゼオライトAおよびLSX

アルミノケイ酸塩ゼオライトAの結晶構造の模式図をFig. 1(a)に示す。骨格構造はIUPAC推奨名でLTAと呼ばれる。骨格はAl, Si, Oの強固な共有結合ネットワークで形成されている。内径約7Åのβケージと呼ばれる細孔が二重の4員環を介して単純立方構造で配列している。8個のβケージで囲まれた空間に内径約11Åのαケージと呼ばれる細孔が形成され、これらも同じく単純立方構造で配列している。格子定数は約12.3Åである。Al原子は3価であるが、sp³混成軌道を形成し4配位の結合をしているため、骨格はAl原子の数だけ負に帯電している。その電荷を補うためにアルカリ陽イオンが骨格の隙間にあらかじめ分布している。Fig. 1(a)には代表的な陽イオンサイトも示した。ここでは等価なサイトは省略して描いてある。陽イオンは水溶液中で交換することが可能である。本研究では陽イオンがK⁺のものを作成し用いた。この場合、単位格子当たりの化学組成式はK₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈と書ける。以下、本稿ではこれをK₁₂-Aと略記する。一方、Fig. 1(b)に示したゼオライトLSXにおいては、βケージが二重の6員環を介してダイヤモンド構造で配列している。この骨格構造はIUPAC推奨名でFAUと呼ばれている。格子定数は約25Åである(図中の10.8Åは111方向の最隣接ケージ間距離に対応する)。βケージに囲まれた空間に内径約13Åのスーパーケージが形成される。これらも同じくダイヤモンド構造で配列している。スーパーケージ同士は12員環の非常に大きな窓でつながっている。本研究では陽イオン

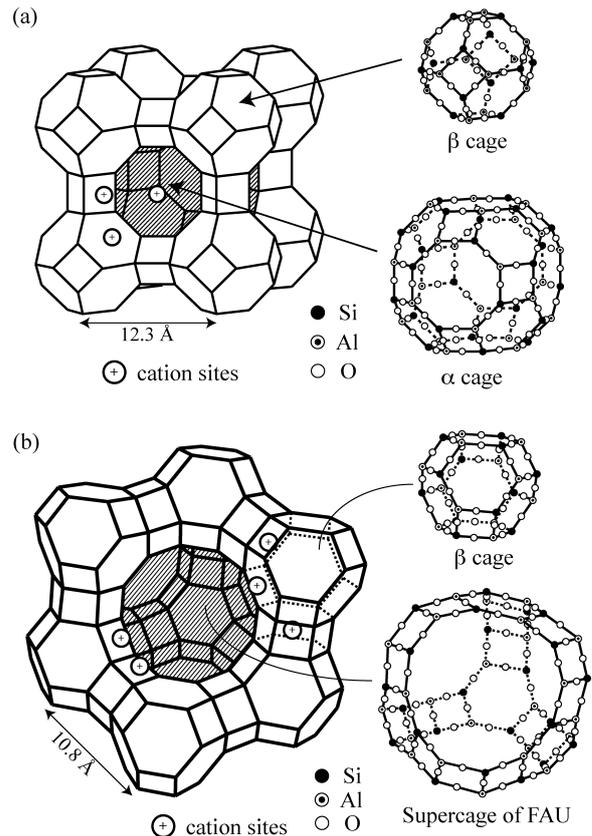


Fig. 1. Schematics of crystal structure of (a) zeolite A and (b) zeolite low-silica X (LSX). Zeolite A has LTA framework structure where β cages are arrayed in simple cubic structure. Zeolite LSX has FAU framework structure where β cages are arrayed in diamond structure.

としてNa⁺とK⁺が分布するものを用いた。イオン交換により組成を調製し、ダイヤモンド構造の単位格子当たりの組成式が(Na₄K₈Al₁₂Si₁₂O₄₈)₈となるものを作成した。本稿では、この1/8を1ユニットと定義する。1ユニットには空間としてβケージ1個とスーパーケージ1個が含まれる。以下、このゼオライトをNa₄K₈-LSXと略記する。

3. ゼオライトA中のKクラスターの基本描像と常圧下での磁性

大気中に置かれたゼオライトは大量の水分や空気を吸着しているため、真空中で加熱することによりそれらを完全に除去した後に、ゲストのアルカリ金属原子を吸蔵させる。K₁₂-AにK原子を吸蔵した場合には、ゲストのK原子がもつ4s電子はαケージ中の複数のK⁺イオンに共有される。カリウムの原子半径は約2.4Åもあるため、その2倍の5Å程度の距離にあるイオン間では4s電子は自由に飛び移ることができる。一方、ゼオライト骨格は負に帯電しているため、s電子に対しては切り立った斥力ポテンシャルを与える。その結果、s電子はナノ細孔全体に広がった状態で量子閉じ込めを受ける。この状態は電子数よりも陽

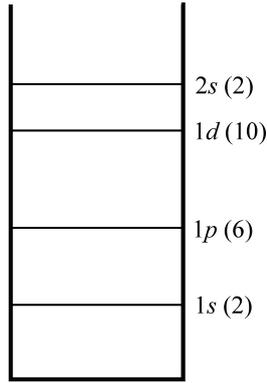


Fig. 2. Quantum electronic states in spherical well potential. States 1s, 1p, 1d, etc. appear in increasing order of energy. Degeneracy including spin is shown in parentheses.

イオン数の多いカチオニッククラスターとみなすことができる。このときの電子に対するポテンシャルを球形井戸形で近似すると、量子状態はFig. 2のようになる。エネルギーの低いほうから順に1s, 1p, 1dなどの量子準位が現れる。ここで、ポテンシャルの直径を α ケージの有効内径11 Åとすると、1s-1p準位間のエネルギーは約1.2 eVと計算される。光学スペクトルにはまさにこのエネルギーに対応する吸収バンドが観測され、ナノ細孔にs電子が閉じ込めを受けているという描像が成り立っていることがわかる¹⁶⁾。また、常圧の吸蔵法においてはゲストのK原子を α ケージ当たりの平均で最大約7.2個まで吸蔵することができる。このとき、s電子はFig. 2に示した量子準位を下から順に占有していくというシェルモデルがほぼ成り立つことも光学的研究からわかっている¹⁶⁾。第一原理計算の結果もこのようなシンプルなモデルを支持しており、“スーパーアトム”とも呼んでいる¹⁷⁾。以後、ケージ当たりの平均吸蔵原子数を n と表記することとする。この n の値は、ケージ内にもたらされたs電子数に等しい。常圧吸蔵の範囲では、クラスターは α ケージ内にものみ形成され、 β ケージ内には形成されないことも明らかになっている。また、試料は絶縁体である。強磁性は $2 < n < 6$ のときに発現する³⁾⁻⁵⁾。例として、 $n = 4.5$ における磁化のデータをFig. 3に示す。この試料では約7 K以下で磁化が急峻に立ち上がる。また、磁化は数Oe程度の外部磁場でほぼ飽和し、ほとんどヒステリシスのない極めてソフトな強磁性体である。体積当たりの磁化は1 G程度と小さいが、これは単位格子が巨大であるためであり、 α ケージ当たり(Kクラスター当たり)の磁気モーメントに換算すると約0.2 μ_B の磁化が発現している。この強磁性の発現は先に述べたクラスターの量子準位と深く関係している。 $n < 2$ においてはs電子はクラスターの1s準位を占有するが、 $n > 2$ になると1p準位が占有され始め、このとき突然強磁性が現れる。その後1p準位が中途半端に満たされた状態の $2 < n < 6$ におい

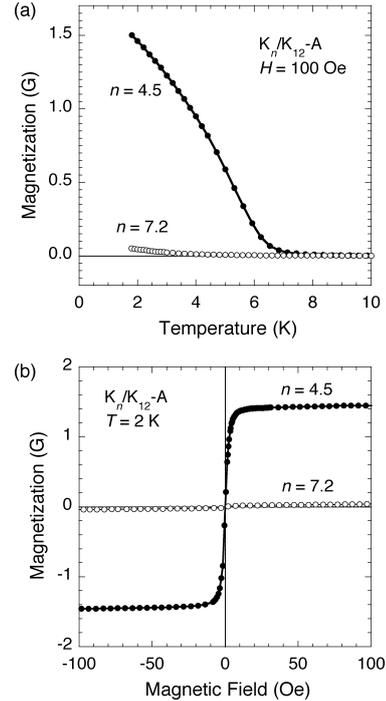


Fig. 3. (a) Dependence of magnetization of zeolite A loaded with potassium at ambient pressure on temperature. Sample with $n=4.5$ exhibits ferromagnetic properties below $T_C \sim 7$ K. At saturation loading density of $n=7.2$, sample exhibits paramagnetism. (b) Magnetization curves for same samples. Sample with $n=4.5$ exhibits very soft ferromagnetism.

て強磁性相は維持され、 n の値とともに T_C や磁化の大きさが系統的に変化していく。強磁性の発現には1p準位の軌道縮退が重要な働きを担っている。軌道縮退によりクラスターのスピン軌道相互作用が増強され、強い反対称交換相互作用のために自発磁化が発現していると解釈される⁵⁾。一方、Fig. 3に示したように、常圧飽和吸蔵の $n=7.2$ においては強磁性は消失し、Curie則の常磁性が観測される。低温での磁化過程から見積もった飽和磁化や、磁化率の温度依存性から見積もったCurie定数の値は、試料中の約75%の α ケージにスピン1/2の局在磁気モーメントが存在していることを示している。これは次のように理解される。すなわち、75%の α ケージに7電子を含むスピンダブレット ($s=1/2$) の常磁性クラスターが形成されており、残りの25%の α ケージには8電子を含むスピンシングレット ($s=0$) の閉殻クラスターが形成されている。このように考えれば平均電子数の $n=7.2$ とも非常に折り合いがよい。

4. ゼオライトAへのカリウム圧入と磁性の変化

常圧の飽和吸蔵量以上にK原子数を増やしたときに磁性などの物性がどのように変化するかに興味をもち、カリ

ウムの圧入（圧力ドーピング）を試みた。実験手法を以下に示す。真空蒸留した高純度のK金属を常圧での飽和吸蔵量よりも過剰量用意し、脱水したゼオライトA結晶（粒径数 μm の粉末）とともに石英ガラス管に封入する。電気炉で150°Cに加熱し、溶けたK金属とゼオライト粉末を混ぜ合わせ、ゼオライト粉末がK金属中に分散した試料を作成する。この時点で、ゼオライトA中にはK原子が常圧の飽和値まで吸蔵されていることを磁化測定により確認した。この試料を円柱状のテフロンセルに隙間なく詰め込んで、内径3 mmのCuBe製ピストンシリンダー型圧力セルにセットする。これらの作業は高純度Heガスのグローブボックス中で行い、試料は大気に一切さらさない。そして常温で加圧してクランプし、加圧状態での磁化測定をSQUID磁束計を用いて2~300 Kの範囲で行った。ここで、K金属はドーパントであるとともに圧力媒体の役割も果たす。磁化率の温度依存性はほぼCurie則に従う常磁性を示したが、磁化率の値は圧力に依存して系統的に変化した。Curie定数の圧力依存性をFig. 4に示す¹⁸⁾。図中の水平の破線は、すべての α ケージに $s=1/2$, $g=2$ の磁気モーメントが存在していると仮定したときのCurie定数の値である。横軸は室温で加圧したときの圧力であり、原点は未加圧、つまり常圧飽和吸蔵の $n=7.2$ に対応する。Curie定数は加圧とともに減少し、約0.2 GPaでは測定精度の範囲内でゼロとなった。その後0.8 GPaまで加圧してもゼロに近い値で推移している。つまり、K金属で覆ったゼオライトAを加圧することにより局在磁気モーメントは消失し、常磁性から非磁性に変化したと言える。この変化は可逆的であり、除圧後の磁性は元に戻る。したがって、加圧による結晶構造の破壊などで磁性が変化しているわけでは

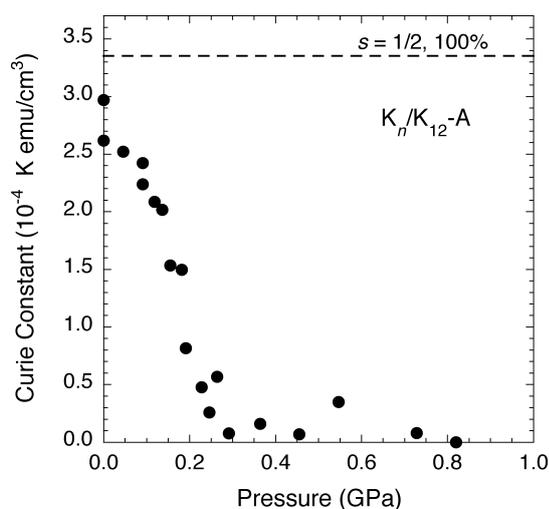


Fig. 4. Dependence of Curie constant of zeolite A loaded with potassium on loading pressure. Horizontal dashed line corresponds to Curie constant when all α cages accommodate localized magnetic moments with $s=1/2$ and $g=2$.

ない。

これらの結果は以下のように理解できる。先に述べたように未加圧（常圧飽和吸蔵）では約75%の α ケージに7電子を含む $s=1/2$ のクラスターが形成され、残りの約25%に8電子の閉殻 ($s=0$) クラスターが形成されている。加圧によってK原子がさらに吸蔵されると、7電子クラスターにK原子が1個追加されて8電子の閉殻クラスターが形成されていくことで磁気モーメントの数が減少し、0.2 GPaでほぼすべての α ケージが8電子のクラスターで占有されて試料が非磁性になったと考えられる。つまり、圧入（圧力ドーピング）が成功し、約0.2 GPaで平均吸蔵量 $n=8$ が実現されたと考えられる。しかし、この実験からは実際に何個のK原子が圧入されたのかはわからない。また、0.2 GPa以上でさらに圧入が進行しているかも判断がつかない。そこで、圧入原子数を定量的に見積もる方法を開発し実施した。

上記の磁化測定の場合と同様にK金属中に分散したゼオライトAの試料を用意し、CuBe製ピストンシリンダー型圧力セルにセットする。封入したK金属とゼオライト粉末の質量はあらかじめ正確に測定しておく。圧力セルとダイヤルゲージとともに油圧プレス機にセットし、段階的に加圧を行いながらその都度ダイヤルゲージでピストンの沈み込み長さを測定する。このようにして、K金属とゼオライト粉末を合わせた全体の試料体積の圧力依存性が求められる。この変化にはピストンやテフロンセルなどすべての部位の体積変化も含まれているため、バックグラウンドの測定を別途行う。バックグラウンド測定には試料測定と同一のセットアップで、ゼオライト粉末を含まないK金属のみを加圧し、体積の圧力依存性を求めた。バックグラウンド測定はK金属の量を変えて多数回行い、精度を向上した。ゼオライト粉末を含む試料において、もしゼオライト結晶へのK原子の圧入が起これば、バックグラウンドよりも過剰に体積が減少するはずである。この体積減少の過剰分から、ゼオライト結晶中に圧入されたK原子数を見積もることができる。なお、ゼオライト結晶自体の縮みは別途行ったX線回折の結果を用いて補正している。しかしこの寄与は小さい。

ゼオライトAへのK原子圧入量の測定結果をFig. 5に示す。縦軸は α ケージ当たりのK原子吸蔵数の総数であり、0 GPaが常圧飽和吸蔵の $n=7.2$ に対応する。加圧に伴い吸蔵原子数は線形に増加し、約0.15 GPaで $n=8$ が実現している。Fig. 4で見たように、磁気モーメントの消失は約0.2 GPaで起こっており、およそ一致している。したがって、圧入によって8電子を含む閉殻クラスターが形成され非磁性に変化したとの予想が正しかったと言える。0.2 GPa以上では圧入原子数は急激に増大しており、加圧に対してK原子が吸蔵されやすくなっている。約0.3 GPaで $n=10$ に達した後にいったん停留するが、約0.5 GPaか

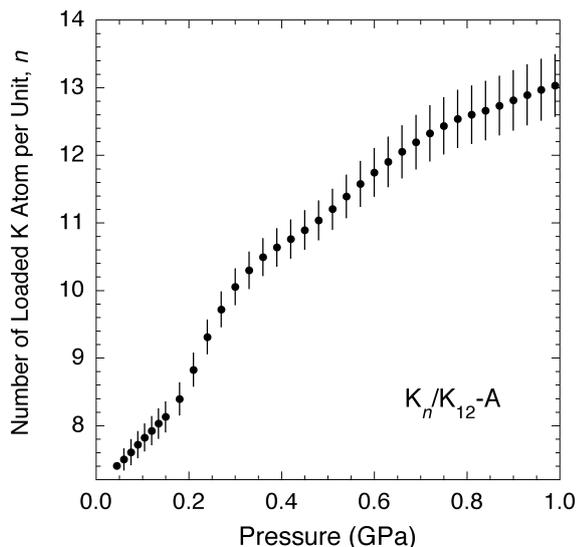


Fig. 5. Number of loaded potassium atoms plotted as a function of loading pressure in zeolite A.

ら再び急に上昇し、その後徐々に飽和している。このような複数の異常の存在は、連続体を空洞に押し込むという巨視的なモデルでは説明できない。ナノ空間に原子を押し込むという微視的な機構が働いているはずである。この点は後ほど議論する。また、同様の試料をダイヤモンドアンビルセルに封入し、X線回折測定も行った。その結果、Fig. 5で見られる圧入量の急上昇する0.2 GPa付近で、ゼオライトA結晶の格子定数が加圧に反して増大するという現象が見られた。加圧に対する物質の圧縮という一般の現象に全く反する。K原子が圧入されたためにゼオライト骨格が膨張したと考えられる。

Fig. 5に示した圧入原子数の圧力依存性では、 $n=8$ や $n=10$ といった切りの良い原子数において加圧による吸蔵のされやすさが急に変化しているように見える。この原因として、クラスターの量子単位と圧入のされやすさの關係に着目した。先に述べたように、ゼオライトAの α ケージ中に形成されたKクラスターでは、Fig. 2に示したような量子単位をs電子が順に占有していくモデルがほぼ成り立つ。したがって、 $n=8$ が一つの特異点となることは容易に理解される。このとき、1p準位がすべて満たされた閉殻クラスターが実現している。その後、0.2から0.3 GPaにかけて、 $n=8$ から $n=10$ に急激に吸蔵原子数が増す。常圧吸蔵量域の $n=3$ の系に対する第一原理計算の結果を参考にすると、その非占有状態には α ケージ中のクラスターに由来する1pバンドの少し上に、 β ケージ中に波動関数の振幅をもつバンドが存在する¹⁷⁾。これは β ケージ中のクラスターの1s準位に相当する。1sバンドは2電子を収容可能であるので、0.2から0.3 GPaにかけての急激な圧入原子数の増加は、 β ケージへの2原子(2電子)の圧入に対応するのではないかと考えられる。そして、圧入がいったん停留した後に0.5 GPa以上で再び上昇するのは、

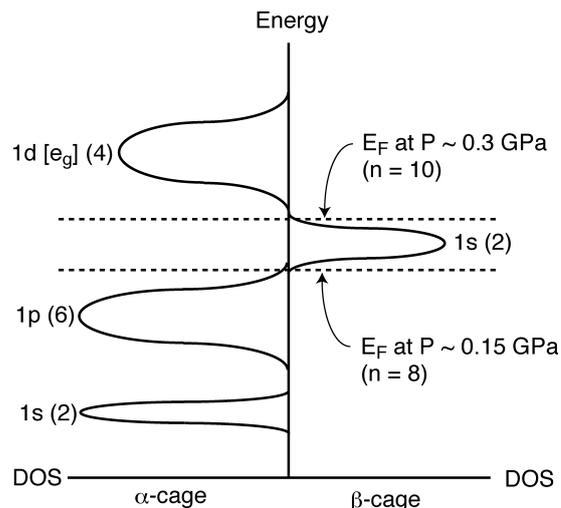


Fig. 6. Schematic of electronic state in potassium-loaded zeolite A. Expected Fermi energies under pressure loading are also indicated by dotted lines.

α ケージ中のクラスターのさらに上の準位である1dバンドへの電子の収容が開始されたためと考えられる。これらの様子をFig. 6に示した。各バンドの状態密度を模式的に描いてあり、括弧内の数字はそれらの縮重度を表す。破線でフェルミエネルギーを示したように、約0.15 GPaで $n=8$ が実現された後、幅の狭い β ケージの1sバンドに対して2電子分の圧力ドーピングが急に行われ、約0.3 GPaで $n=10$ に達する。このときフェルミエネルギーはギャップに位置し、状態密度が低いために圧力ドーピングが起こりにくくなり、0.4 GPa付近での圧入量が停留する。しかしさらに加圧すると α ケージの1dバンドを電子が占有できるようになり、さらに圧入が進行する。このように考えれば、Fig. 5で見られた吸蔵原子数の圧力依存性の異常を無理なく説明できる。次に磁性との關係を考える。約0.2 GPa以上では局在磁気モーメントの存在はほとんど認められない。Fig. 6の模型に基づけば、 β ケージの1sバンドや α ケージの1dバンドは磁気モーメントを発生しないことになる。 β ケージは窓が小さく、電子の局在性が高いと予想される。そこに1電子が収容されれば磁気モーメントをもつはずであるが、実験結果を説明するためには2電子がペアとなった $s=0$ のクラスターが優先的に形成されないと考える必要がある。その原因としては多数の K^+ イオンによって強い電子格子相互作用が効き、パイポーラロン状態が安定化されることが挙げられる。一方、 α ケージの1dバンドは遍歴性が高いと予想され、 $n>10$ の状態では金属に転移しているのかもしれない。この場合は局在磁気モーメントは発生せず、Pauli常磁性が期待されるが、本研究の磁化率測定の精度では観測が困難である。以上に述べた圧力ドーピングでは、電子だけでなく原子を圧入しているの、電子系のエネルギーがすべてを支配しているわ

けではない。しかし、吸蔵原子数の圧力依存性はクラスターの量子準位を反映している可能性が高く、従来の圧力効果にはない新奇な現象と言える。結晶構造解析を含めたより詳細な研究を現在実施している。

5. ゼオライトLSX中のNa-K合金クラスターの磁性とカリウム圧入効果

陽イオンとして Na^+ と K^+ の両方があらかじめ分布しているゼオライトLSX ($\text{Na}_4\text{K}_8\text{-LSX}$) にK金属を常圧で吸蔵させると、ユニット当たりの吸蔵原子数が $6.5 < n < 8.5$ の範囲でフェリ磁性秩序が発現する^{11)~13)}。典型的な磁化のデータをFig. 7(a)に示す。 $n=7.8$ では20 K以下で磁化が急に大きくなり約11 Kで極大値を取る。より低温では減少して約5 Kでゼロとなった後、再び急激に上昇している。これはNéelによって名づけられたN型のフェリ磁性に特徴的な振る舞いである。磁化がゼロとなる点は補償温度と呼ばれている。一般にフェリ磁性では非等価な磁気副格子が反強磁性的に結合している。交換相互作用のバランスによっては、温度変化とともに一方の副格子磁化と他方の副格子磁化との大小関係が入れ替わる場合があり、この

ような磁化の温度依存性が現れる。赤外分光や電気伝導測定から、この試料は金属的であることがわかっている。ゼオライトLSXではスーパーケージ間をつなぐ窓が非常に大きいため、スーパーケージ中に形成されたクラスター間の電子遷移エネルギーが大きく、金属状態が実現していると考えられる。また、 Na^+ イオンは β ケージ中に分布しやすいが、 $^{23}\text{Na-NMR}$ ではs電子とのフェルミ接触到に起因する信号が観測されている¹⁹⁾。つまり、 β ケージにもs電子が収容されて局在磁気モーメントを形成していると考えられる。フェリ磁性の発現機構としては、スーパーケージのクラスターのネットワークにおいてフェルミレベルの状態密度が高いときに遍歴電子強磁性が実現し、それが β 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磁気副格子モデルを提案している^{11)~13)}。 T_c や磁化の大きさは n に依存して系統的に変化するが、 $n > 8.5$ でフェリ磁性秩序は消失する。Fig. 7(a)に示したように、常圧での飽和吸蔵である $n=9$ では常磁性を示す。これは、吸蔵によりフェルミレベルが上昇し、状態密度が高い状態を通り越したためにスーパーケージネットワーク中の遍歴電子強磁性が消失したためと考えられる。

この試料に対してもK金属の圧入を行った。種々の圧力における磁化の温度依存性をFig. 7(b)に示す²⁰⁾。曲線aは常圧飽和吸蔵の $n=9$ のデータである。400 MPaでは低温で急激に磁化が上昇する様子が見られ、520 MPaでは明らかに強磁性的な振る舞いをしており、 T_c は約8 Kと見積もられる。低温での磁化の値は、Fig. 7(a)に示した常圧吸蔵におけるフェリ磁性試料よりもかなり大きくなっている。さらに加圧した800 MPaでは強磁性的性質は消失し、再び常磁性になっている。強磁性を示す試料の磁化率は約30 Kから室温にかけてCurie-Weiss則に従うが、Weiss温度は負の値を示す²⁰⁾。これは反強磁性相互作用の存在を示唆しており、純粋な強磁性ではなくてフェリ磁性の可能性が高い。圧力ドーピングによって常圧飽和吸蔵よりも高いエネルギーのバンドが順に満たされていくと期待されるが、状態密度の高いバンドがもう一つ存在し、そこにフェルミレベルが位置するときに再びフェリ磁性が安定化されていると考えられる。

6. まとめ

圧力を用いて、ゼオライト結晶のナノ細孔に対して常圧下での吸蔵量よりも多くのアルカリ金属を吸蔵させる“圧入”あるいは“圧力ドーピング”の手法を開発した。ゼオライトAにK金属を圧入した系では、常磁性から非磁性への変化が見られた。これは8電子の閉殻クラスターの数が圧入によって増えていくためと考えられる。また、吸蔵量の圧力依存性にはクラスターの量子準位を反映していると思われる異常が観測された。ゼオライトLSX中のNa-Kクラスターにおいては、K金属の圧入によって新たな強磁

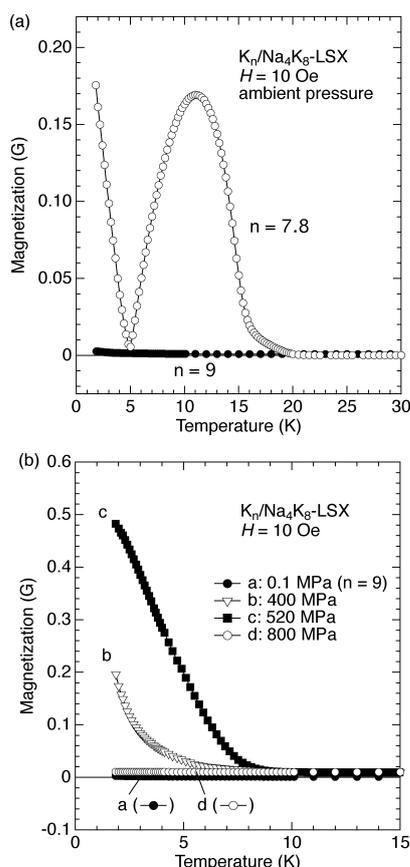


Fig. 7. (a) Dependence of magnetization of zeolite LSX loaded with potassium ($\text{K}_x/\text{Na}_4\text{K}_8\text{-LSX}$) at ambient pressure on temperature. (b) Dependence of magnetization of $\text{K}_x/\text{Na}_4\text{K}_8\text{-LSX}$ at various loading pressures on temperature.

性（もしくはフェリ磁性）相が見いだされた。圧力ドーピングによって、常圧では非占有状態にある幅の狭いバンドにフェルミレベルが到達したためにこの磁性が実現したと考えられる。この手法は、従来の圧力による格子の圧縮という物性パラメータの制御とは全く異なる新しい圧力の使い方と言える。

謝辞 本研究に寄与した白神弘章, 川崎智史, 大津立也, 荒木崇志, 田中邦明, 下堂康太 (大阪大学理学研究科) の各氏に感謝いたします。本研究は、科研費・特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学」(No. 19051009), 同・基盤研究(A) (No. 24244059), ならびに、大阪大学グローバルCOEプログラム「物質の量子機能解明と未来型機能材料創出」の援助を受けています。

References

- 1) M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa, and M. Kinoshita: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 746 (1991).
- 2) P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, and J. D. Thompson: *Science*, **253**, 301 (1991).
- 3) Y. Nozue, T. Kodaira, and T. Goto: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3789 (1992).
- 4) Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, T. Goto, and O. Terasaki: *Phys. Rev. B*, **48**, 12253 (1993).
- 5) T. Nakano and Y. Nozue: *J. Comput. Methods Sci. Eng.*, **7**, 443 (2007).
- 6) T. C. Duan, T. Nakano, and Y. Nozue: *J. Magn. Magn. Mat.*, **310**, 1013 (2007).
- 7) T. C. Duan, T. Nakano, and Y. Nozue: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **5**, 6 (2007).
- 8) V. I. Srdanov, G. D. Stucky, E. Lippmaa, and G. Engelhardt: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2449 (1998).

- 9) L. Damjanovic, G. D. Stucky, and V. I. Srdanov: *J. Serb. Chem. Soc.*, **65**, 311 (2000).
- 10) T. Nakano, R. Suehiro, A. Hanazawa, K. Watanabe, I. Watanabe, A. Amato, F. L. Pratt, and Y. Nozue: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**, 073707 (2010).
- 11) T. Nakano, K. Goto, I. Watanabe, F. L. Pratt, Y. Ikemoto, and Y. Nozue: *Physica B*, **374–375**, 21 (2006).
- 12) D. T. Hanh, T. Nakano, and Y. Nozue: *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 677 (2010).
- 13) T. Nakano, D. T. Hanh, N. H. Nam, Y. Owaki, S. Araki, and Y. Nozue: submitted.
- 14) K. Mizoguchi, K. Ichikawa, H. Sakamoto, L. J. Damjanovic, and V. I. Srdanov: *Synthetic Metals*, **103**, 1877 (1999).
- 15) K. Mizoguchi, T. Takanashi, H. Sakamoto, L. Damjanovic, and V. I. Srdanov: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 467 (2000).
- 16) T. Kodaira, Y. Nozue, S. Ohwashi, T. Goto, and O. Terasaki: *Phys. Rev. B*, **48**, 12245 (1993).
- 17) R. Arita, T. Miyake, T. Kotani, M. Schilfgaarde, T. Oka, K. Kuroki, Y. Nozue, and H. Aoki: *Phys. Rev. B*, **69**, 195106 (2004).
- 18) N. H. Nam, S. Araki, H. Shiraga, S. Kawasaki, and Y. Nozue: *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 1016 (2007).
- 19) M. Igarashi, T. Nakano, T. Shimizu, A. Goto, K. Hashi, K. Goto, K. Yamamichi, and Y. Nozue: *J. Magn. Magn. Mat.*, **310**, e307 (2007).
- 20) N. H. Nam, T. Ohtsu, T. Araki, S. Araki, and Y. Nozue: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200**, 012062 (2010).

(受理日: 2012年6月25日)

中野岳仁 なかの たけひと

平13 東北大学大学院理学研究科物理学専攻修了, 同年 日本学術振興会特別研究員, 同年 (財)高輝度光科学研究センター放射光研究所協力研究員, 平15 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻助手, 平19 同助教, 現在に至る.

専門 固体物性物理学

博士(理学)