

配列ナノ空間における相関 s 電子系

東北大学大学院理学研究科* 野末泰夫 (nozue@phys.sci.osaka-u.ac.jp)

1. ナノクラスターについて

近年、ナノメートルサイズの微小な物質系における電子の量子力学的効果や多体効果に関心が集まっている。そのような物質系のひとつとしてクラスター（ブドウの房のように原子や分子などが複数あつまったもの）に関心が集まっている。ナノメートルサイズのクラスター（ナノクラスター）では、含まれる電子数を変化させると、周期律表の元素における殻模型に似て、その性質が色々と変化する。さらに、それを配列させるといろいろな現象が観測される。

クラスターとしては C_{60} が有名で、多方面で盛んに研究されている。 C_{60} のように、クラスター自体が構造的に安定な場合は、結晶化させることによって配列した電子系を作成することができる。一方、多孔質結晶のゼオライトにはナノメートルサイズの微小な空間が規則正しく配列している。ゼオライト結晶の骨格は非常に安定で、その空間にゲスト物質を入れても、基本構造をそのまま保つことができる。そこで、我々はゼオライトをナノスケールの容器として利用することを考えた。外部からアルカリ金属を吸蔵させると、ゼオライトのナノ空間にクラスターが安定化され、それを配列させることができる[1,2]。たとえば、代表的なアルミノケイ酸塩ゼオライトの一種である A（骨格構造タイプの IUPAC 名は LTA）では、内径 1.1 nm (11 Å) の α ケージが内径 0.5 nm (5 Å) の窓を共有して単純立方構造で配列している。その骨格の模式図を図 1 (a) に示した。骨格は Al と Si が酸素原子を挟んで交互に配列する。骨格は Al の数だけ負に帯電しているので、電荷補償のために、その間のある程

度決まった位置にアルカリイオン（図では K イオン）が Al と同数分布する。これを化学式で書くと、 $K_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ となる。アルカリイオンは他の金属陽イオンと容易に交換できる。

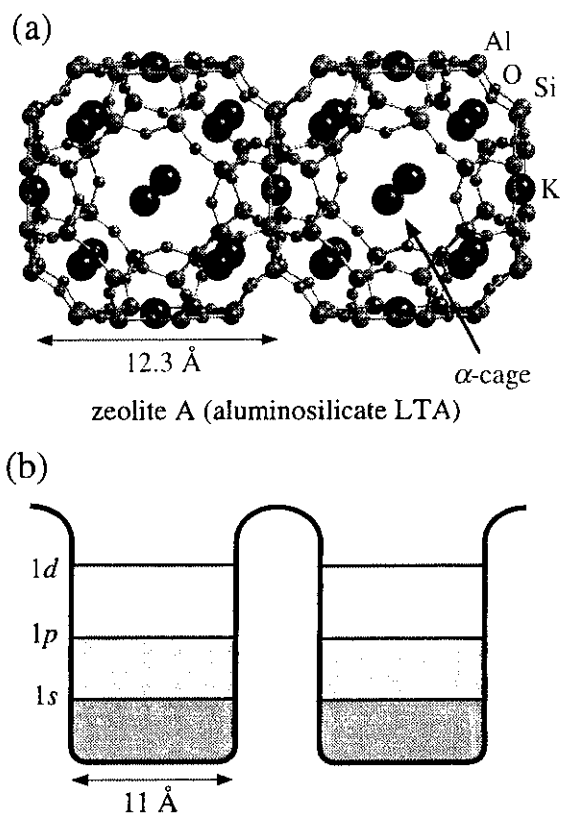


図1 ゼオライト LTA の模式図(a)と、その α ケージに作成されたクラスターの s 電子の量子準位(b).

外部からアルカリ金属を吸蔵させると、その s 電子は α ケージの複数のカリウムイオンに共有されて広がり、直径 11 Å のカリウムクラスターが形成される。さらに、隣接した α ケージとは内径 5 Å の窓を共有するため、s 電子にとってはバンド幅が有限な系ができる。

また、隣接ケージにもカリウムクラスターが安定化されていると、そのs電子との間で相互作用が発生し、電子相関に関係した種々の現象が観測される。 α ケージに吸蔵できるカリウム原子数は、最大7個程度である。つまり、クラスター当たりのs電子数は、ゼロから7個程度まで制御できる。図1(b)に示したように、 α ケージを球形井戸型ポテンシャルで近似すると、s電子は1s, 1p量子準位を順に占有してゆく。最初の2個は1s軌道に入り、3個目からは3重縮退の1p軌道に最大6個まで入る。実際の構造では、1p軌道が縮退したり、または、わずかながら分裂して非縮退状態になったりする。この1p軌道の縮退および非縮退は、この系の磁性(強磁性、反強磁性、常磁性)の発現を理解する上で決定的に重要であることが、最近の中野ら[3]の研究によって明らかになった。また、内径13 Åの細孔がダイヤモンド構造で配列したゼオライトFAUの中に作成したアルカリ金属クラスターでは、組成やs電子数に依存して金属-絶縁体転移が起こることが池本ら[4]の研究によってわかってきた。

2. ゼオライト LTA 中のカリウムクラスターの軌道縮退と強磁性[3]

単純立方構造で α ケージが配列したゼオライト LTA のカリウムクラスターでは、クラスター当たりの電子数が2個を越えると突然自発磁化が観測される。図2に示したように、温度2 K、磁場5 Oeでの磁化は、電子数が2以下では常磁性の値しか示さないが、2を越えると突然増大し、4桁程度大きくなる。その時、キュリー温度以下では強磁性の自発磁化が発生していることがアロット・プロットにより確認できる。このことから、少なくとも電子数が2以上で本質的な変化が起こっていることがわかる。しかも、この系には磁性元素は全く含まれていない。電子数を更に増加させると、今度は磁化が劇的に減少し、常

磁性の値になる。結論としては、s電子数が2個を越えると、クラスターの1p軌道に分布し、その軌道縮退によって磁性に劇的な変化が現れる。そのことを検証するために、電子スピン共鳴のg値の測定を行った。その結果、電子数が2以上でg値が急激に減少し、スピン軌道相互作用が劇的に増大していることがわかった。このスピン軌道相互作用の増大は1p軌道の縮退によるものと考えられる。

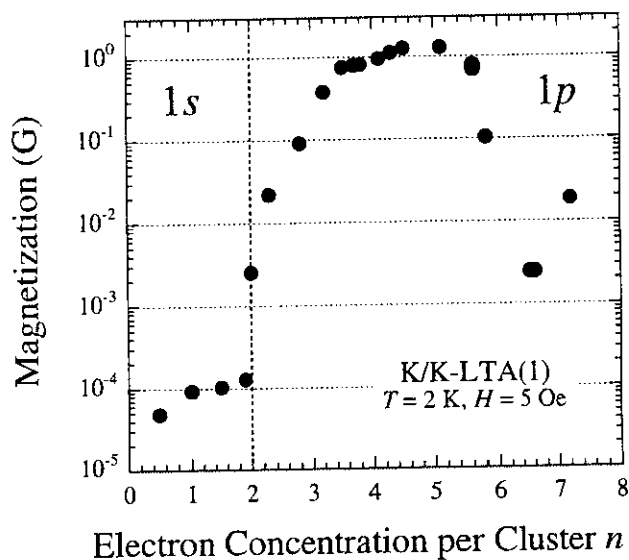


図2 ゼオライト LTA 中のカリウムクラスターの磁化の電子数依存性。温度2 K、磁場5 Oeでの値。

図3に磁化率の温度依存性から求めたワイス温度とアロット・プロットによって求めたキュリー温度を電子数に対して示した。電子数が2を越えると高温域でのワイス温度が負の値を示す。したがって、基本的には反強磁性相互作用が局在磁気モーメント間に作用していることがわかる。低温にすると、キュリー温度に向かって急激に磁化率は増大し、強磁性を示す。一方、赤外スペクトルにおいては、全ての電子濃度において吸収端が観測され、絶縁体であることが判明した。従って、磁氣的相互作用を考慮すると、モット・ハバード型の絶縁体になっていると考えられる。

以上の実験結果を総合すると、強磁性の発

現は $1p$ 軌道の軌道縮退によって支配されていることが結論付けられる。そこで、反強磁性配列した磁気モーメントが自発磁化を発生する機構について幾つかの可能性を検討した。特に、高磁場での磁化過程の結果も考慮すると、スピンキャント機構が最も確からしいことがわかった。すなわち、反強磁性相互作用によってスピンの反平行に配列し、磁気モーメントは互いに相殺するが、その状態から反対称交換相互作用によってスピンの傾き、大きな磁化が発生する。しかし、反対称交換相互作用が発生するためにはスピン軌道相互作用が必要である。その増大には軌道縮退が非常に重要な役割を担っている。しかし、その前に、一般的に軌道縮退があるとヤーン・テラーひずみが発生し、対称性を低下させる。しかし、我々の系では軌道縮退が明らかに残っているので、ヤーン・テラー相互作用による対称性の低下が大きなスピン軌道相互作用によって抑制されたと考えられる。その結果、縮退した軌道が低温で安定化され、その間にやはりスピン軌道相互作用によって飛躍的に大きくなった反対称交換相互作用が発生したと考えられる。より詳細には、縮退軌道の三次元配列まで含めた構造モデルが必要であろう。最近の池田ら[5,6]の中性子とX線による平均構造の精密構造解析の結果から、もう少し踏み込んだ考察ができるのではないかと期待している。

ところで、通常、非縮退状態でのスピンキャントはそれほど大きなものではない。しかし、解析によると我々の系ではスピンの傾きが 45° 程度まで傾く。このような大きな傾斜は、軌道縮退効果がなくては発生しない。逆に言うと、この系の強磁性は軌道縮退によって発生した強磁性として位置付けられる。ルビジウムクラスターでは、 $1p$ 軌道の軌道縮退がわずかに解けてしまい、一見似た系でありながら、基本的には強磁性は観測されない。それどころか、磁氣的相互作用すら消失する条件があ

る。その様な一見奇妙な現象を説明するためには軌道直交を取り入れたモデルを考えなく

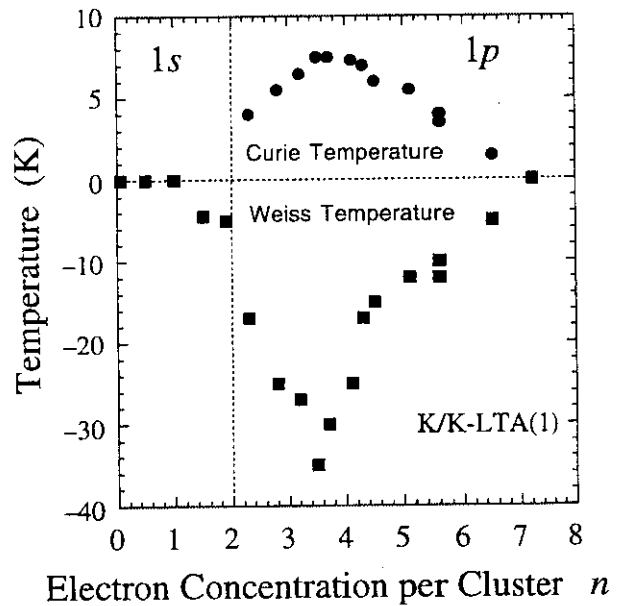


図3 ゼオライト LTA 中の K クラスターの Weiss 温度とキュリー温度の電子数依存性。

3. ゼオライト FAU のカリウムクラスターの金属状態[4]

ゼオライト FAU では、図4に示したように内径 13 \AA の supercage がダイヤモンド構造で配列している。隣接する supercage とは内径 7 \AA の大きな窓を共有しており、supercage の中心間の距離は 10.8 \AA であり、内径の 13 \AA よりも接近している。この系は、骨格の Si と Al の組成比を合成条件によって変化させられる。そのうち、 $\text{Si}/\text{Al} = 1.25$ の X と呼ばれるゼオライト FAU に同様にしてカリウムクラスターを半分以上の supercage に作成したところ、赤外域にドルーデ項による顕著な吸収が観測され、金属状態にあることがわかった。この系のスピン磁化率の温度依存性を測定したところ、図5に示したように、温度の逆数に依存する局在磁気モーメントの他に、温度に依存しないスピン磁化率が同時に観測された。その値は $1.7 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ であり、フェルミエネルギー近傍に大きな状態密度が存在することがわかる。電子濃度がバルクのアルカリ金属の

数十分の1しかないにもかかわらず、非常に大きな状態密度が観測されるのは、電子相関が強く作用していると考えられる。これらの性質と連動して、電子スピン共鳴も従来のモデルでは説明できないスペクトル形状になる。

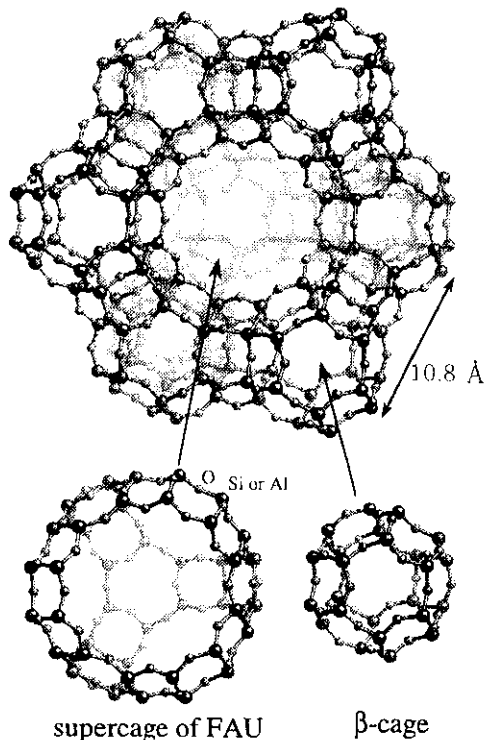


図4 ゼオライト FAU の骨格構造の模式図。

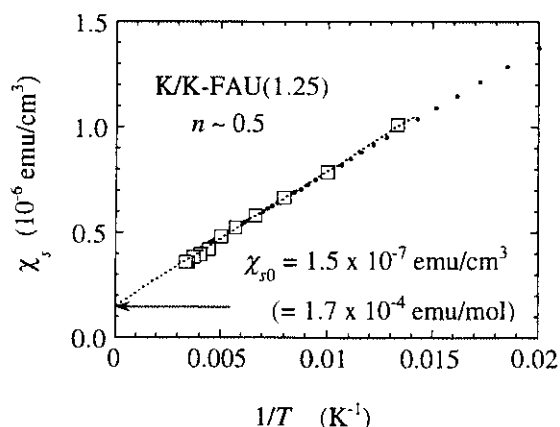


図5 ゼオライト FAU 中のカリウムクラスタのスピンの磁化率の温度依存性。

4. おわりに

配列したナノ空間に詰め込まれた s 電子系は、その三次元配列と電子数に依存して性質が大きく変化する。また、本稿ではほとんど省略したが、アルカリ金属の種類を変えると、更に大きな変化が観測される。このように、原子が配列した系とは異なる面白さがナノクラスターにはあり、ナノサイエンスのひとつとして更に発展させてゆきたい。

謝辞

本研究の主な部分は、中野岳仁博士（学振特別研究員 [阪大理]）、池本夕佳博士（高輝度光科学研究センター）の各氏と共同で行われたものである。また、池田卓史博士（物質・材料研究機構 物質研）および小平哲也博士（産業技術総合研究所・界面ナノアーキテクトニクス研究センター）にはいろいろと議論をいただいた。本研究は、科学技術振興事業団・戦略的基礎研究推進事業の研究支援を得て行われた。

参考文献

- [1] 野末泰夫, 池本夕佳, 中野岳仁, 固体物理 **32** (1997) 613.
- [2] 野末泰夫, 表面科学, **21** (2000) 17.
- [3] 中野岳仁, 博士論文 (東北大学), 平成 12 年, T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, J. Mag. Mag. Mat. **226-230** (2001) 238
- [4] Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno, Y. Nozue and T. Ikeda, J. Mag. Mag. Mat. **226-230** (2001) 229.
- [5] T. Ikeda, T. Kodaira, F. Izumi and S. Kumazawa, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **341** (2000) 447.
- [6] 池田卓史, 野末泰夫, 結晶学会誌 (印刷中).

*平成 13 年 4 月より大阪大学大学院理学研究科教授