

大型施設連携利用に向けて ―研究報告 (2)―

放射光・中性子・ミュオンで見た
配列アルカリ金属ナノクラスターの磁気秩序大阪大学大学院 理学研究科
中野 岳仁

Abstract

アルミノ珪酸塩ゼオライトの一種であるソーダライト中に、1個の対電子を持ったアルカリ金属クラスターを体心立方構造で配列させた系はモット絶縁体となり、反強磁性秩序が発現する。この系はいわゆる磁性元素を含んでおらず、アルカリ金属のs電子が磁気秩序を実現しているという新奇な磁性体である。このs電子磁性の起源を詳しく調べるべく、放射光メスbauer分光、中性子回折、ミュオンスピン回転／緩和法を活用した研究例を紹介する。アルカリ金属種が重くなるほどナノクラスターのs電子波動関数が空間的に広がる様子がこれらの実験手法により直接的に見えてきた。これにより交換相互作用が增強されてネール温度が上昇する。極めてシンプルなモット・ハバード模型のモデル物質がs電子で実現されていると言える。

1. はじめに

配列したナノ空間中のs電子が磁気秩序を示すという新奇な磁性材料に対して、放射光、中性子、ミュオンの3種類の量子ビームを磁気プローブとして活用した研究例を取り上げ、このような連携利用の利点をご紹介したい。逆空間のプローブである中性子回折で磁性の長距離秩序を観測すると共に、結晶中の異なる地点での局所磁場を2種類の実空間プローブ（ミュオンスピン回転／緩和法 (μ SR) と放射光メスbauer分光) を併用して観測する。これらの情報を総合することで、ナノ空間中で磁性を担うs電子の「姿」が見えてくる。

2. ゼオライト結晶中に配列したアルカリ金属クラスターの磁気秩序

磁性材料は遷移金属元素や希土類元素を含んでいるのが普通である。これは局在性の高いd電子やf電子が磁気モーメントを担い、それらの間の交換相互作用により磁気秩序が実現されるためである。しかし、そのような常識を覆す物質群もこれまでに発見されてきた。p電子 (π 電子) が磁気秩序を示す有機磁性体はその一例であり、また、本稿で紹介するs電子による磁気秩序はその最たるものであると言える。配列したナノ空間（ケージ構造）を有す

るゼオライト結晶にアルカリ金属を吸蔵することにより、ナノサイズのアルカリ金属クラスターを周期配列させることができる。この時、ケージに閉じ込められたs電子は、量子サイズ効果によって離散化した準位を占有し、さらに周期配列したクラスター間の交換相互作用により磁気秩序を示すケースがある。ゼオライトの結晶構造には様々な種類があり、それらとアルカリ金属の組合せによって、強磁性体、反強磁性体、フェリ磁性体などが見出されている^[1-5]。磁性とは最も縁遠いと思われるアルカリ金属のs電子が磁気秩序を示すという新奇な物質系である。本稿では、これらの中で最もシンプルな系であるソーダライト中のアルカリ金属クラスターが示す反強磁性秩序を取り上げる。

ソーダライトはアルミノ珪酸塩ゼオライトの一種であり、中でも最もシンプルな結晶構造を有する。図1(a)に示したように、Si-O-Alの共有結合ネットワークからなる切頂八面体型の β ケージ（内径約7 Å）が体心立方構造で配列している。この骨格はAl原子の数だけ負に帯電しており、アルカリ陽イオンがケージ内に分布することで電荷を補償している（図1(a)では陽イオンは省略している）。ケージ当たりの化学組成は $A_3Al_3Si_3O_{12}$ （A：アルカリ元素）である。ここに1個のアルカリ金属原子を吸蔵

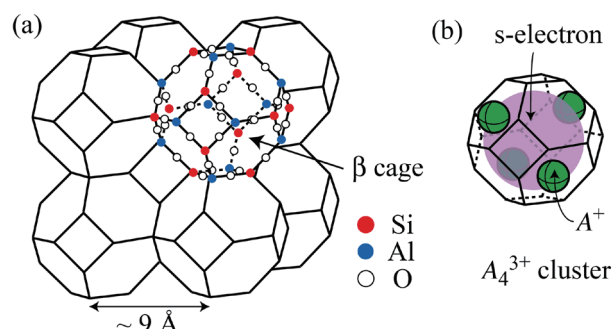


図1 (a) ソーダライトの結晶構造と、(b) β ケージ中に形成されたアルカリ金属クラスター A_4^{3+} の模式図。

すると、1 個の s 電子がケージに閉じ込められ、4 個の陽イオンに共有されて A_4^{3+} クラスターが形成される (図 1(b))。このクラスターは不対電子を持ち、全てのケージにクラスターを形成した試料では反強磁性秩序が発現する^[2]。反強磁性転移温度(ネール温度)は Na クラスター、K クラスターでそれぞれ約 50 K、72 K であり、アルカリ元素種に依存する^[6,7]。これらの試料は各サイト (ケージ) を 1 電子が占有した just-half filled のモット絶縁体となっており、ケージの窓を介した s 電子間の交換相互作用が磁気秩序の起源と考えられている。この系の特徴はナノサイズのクラスターに広がった s 電子が磁性の担い手となっていることである。従来の磁性体における d 電子や f 電子は基本的には既知の原子波動関数をベースに考えればよいのとは異なり、ナノクラスターの s 電子波動関数はその形状や空間的広がりがそもそも自明ではない。量子ビームを含めた種々のプローブを活用し、これらの点をなるべく詳しく調べて s 電子磁性の発現機構を明らかにしたいというのが研究の動機である。

3. 中性子回折、ミュオンスピン回転/緩和、放射光メスバウアー分光の実験結果

s 電子が磁性を示すと言うと、「それは本当にちゃんとした磁気秩序なのですか?」と良く聞かれる。長距離磁気秩序を最も直接的に証明できるのは中性子回折実験であろう。しかし、本研究の対象物質では数十原子あたりに 1 ボア磁子の磁気モーメントしか存在せず、しかもそれがナノサイズに広がっている。このため、磁気散乱強度は大変弱い。3~4 グラムの試料を合成し、日本原子力研究開発機構の研究炉 JRR-3 (Japan Research Reactor-3) の 5G PONTA (Polarized Neutron Triple Axis

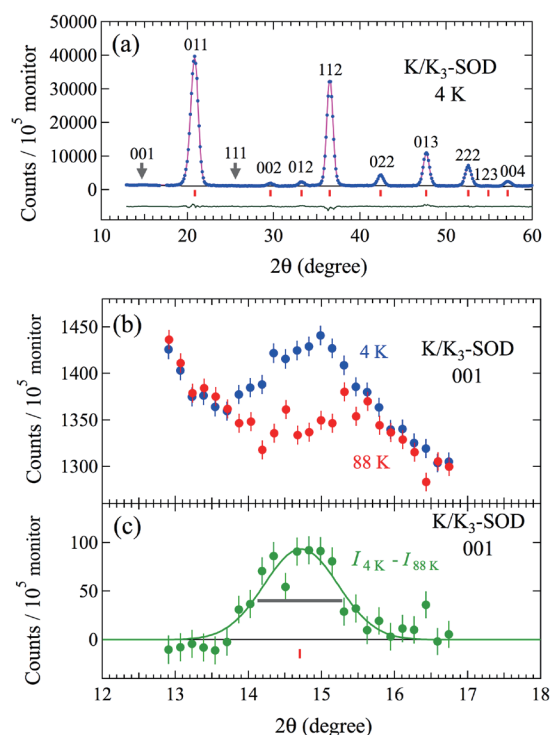


図2 (a) ソーダライト中の K クラスターの中性子回折パターン。(b) ネール温度の上下における 001 反射の拡大図と、(c) それらの差分プロファイル。

Spectrometer) を用い粉末中性子回折実験を行った。図 2 は K クラスターの実験結果である。ネール温度よりも低温においては、結晶構造では禁制の 001 反射が成長する。後に述べるが、Na クラスターでは 111 反射も同時に観測された。これらは磁気回折ピークと考えられ、立方格子の頂点位置と体心位置のクラスターの磁気モーメントが反平行に配列した磁気構造が推察される。これらの結果は s 電子の磁気秩序を中性子回折によって直接観測した初めての事例である^[8,9]。磁気散乱強度は核散乱強度のわずか 0.1% 程度でしかないが、より定量的な解析を試みた。図 3 に磁気散乱強度と核散乱強度の比から見積もった磁気形状因子の波数依存性を示す。磁気形状因子は電子スピン密度の空間分布のフーリエ変換に相当する。 β ケージの内径として 7 $\text{\AA}$ を仮定し、球形井戸形ポテンシャルに閉じ込められた電子の 1s 波動関数を用いて形状因子を計算した結果が破線で示されている。大きな波動関数を反映して、形状因子は波数に対して急激に減少するが、Na クラスターの実験結果はこの計算結果に良く一致する。すなわち、この系の磁性の担い手がまさしく図

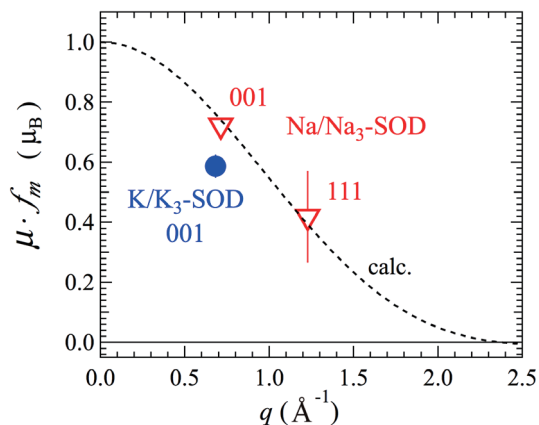


図3 中性子回折測定から求めたソーダライト中のNaおよびKクラスターの磁気形状因子。破線は球形井戸型ポテンシャル模型を用いた計算値。

1(b)のようにナノサイズのケージ内に広がった電子であることを示す結果である。中性子回折は当然、逆空間のプロブであるため平均構造しか見えない。つまり、例えばケージ毎の不均質があってもそれらは平均化される。それにもかかわらず、このように1ボーア磁子を仮定した計算と実験結果が良く一致するのは驚きである。想像以上にしっかりとした均質な磁気秩序がs電子によって実現されていると言える。一方、黒丸で示したようにKクラスターの形状因子は001反射の波数においてNaクラスターのそれよりも小さく、111反射は実験誤差の範囲で観測できなかった^[9]。Kクラスターの方が形状因子が速く減衰しており、s電子波動関数の空間的広がりがNaクラスターよりも大きいと考えられる。後に述べるが、このことはネール温度上昇の起源とも関連付けて理解される。

ミュオンは素粒子レプトンの一種でありスピン $s = 1/2$ を持つ。μSR実験に用いる正ミュオン(μ^+)ビームは、陽子加速器を用いた炭素ターゲットの核破砕によって生成されたパイオン(π^+)が崩壊して得られる。この時に同時に生成されるニュートリノがヘリシティを持つおかげで、 μ^+ のスピンはビームの進行方向と逆向きに100%偏極している。従って、スピンを偏極させるための外部磁場が全く必要ない。このことと、プロトンの3倍も大きな磁気回転比のおかげで、μSRは極めて高感度な磁気プローブとなっている。筆者らは、ソーダライト中のNa、KクラスターおよびK-Rb合金クラスターの試料についてゼロ磁場μSR測定をPSI-SμS (Paul Scherrer Institute, Swiss Muon

Source)のGPS (General Purpose Surface-Muon Instrument)分光器を用いて行った。どの試料においても時間スペクトルにはミュオンスピンの歳差運動による信号が明瞭に観測され、均質な磁気秩序が実現していることが分かった^[6]。歳差運動の周波数から求めた内部磁場の温度変化を図4に示す。2次相転移の秩序変数に典型的な振る舞いが見られる。実線は現象論的な式によるフィッティング結果であるが、臨界指数は $\beta \sim 0.4$ 程度と見積もられ、ハイゼンベルグ型の反強磁性体と言える。低温での内部磁場はNa、K、K-Rbでそれぞれ約92、142、155 Oeとなっており、平均組成が重くネール温度が高い試料ほど内部磁場が強いことが分かった。

カリウムの同位体である ^{40}K はメスバウアー核であることが古くから知られている。しかし、 ^{40}K の励起状態(29.83 keV)を形成する親核がこの世に存在しないため、放射性同位体線源を用いた従来型のメスバウアー測定は全く不可能である。このため中性子捕獲などの核反応を用いた実験が1960年代に数件行われたきりであった。近年、放射光を光源として様々な核種のメスバウアー吸収スペクトルを取得する新手法が瀬戸らによってSPring-8のBL09XUおよびBL11XUにおいて開発された^[10]。筆者らは ^{40}K を5%程度までエンリッチしたKクラスターをソーダライト中に作成し、この手法を適用することにより、 ^{40}K 核のメスバウアー吸収スペクトルを放射光を用いて観測することに初めて成功し

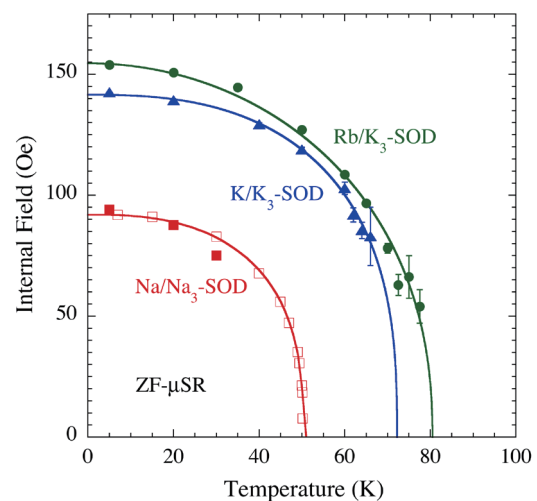


図4 ゼロ磁場μSR測定から得られたソーダライト中のNaクラスター、Kクラスター、K-Rb合金クラスターの内部磁場の温度依存性。

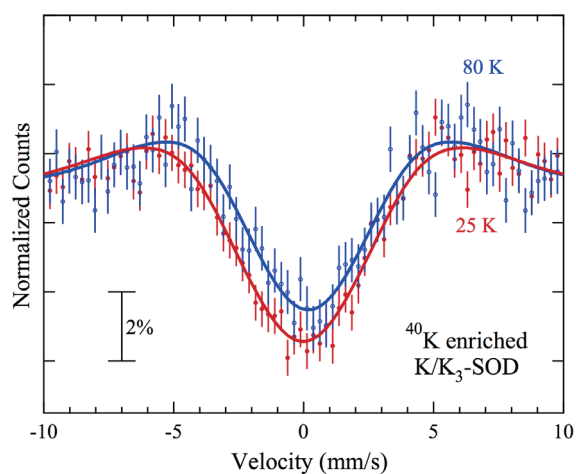


図5 ソーダライト中のKクラスターにおける ^{40}K 核の放射光メスバウアー吸収スペクトル。

た^[11]。代表的なスペクトルを図5に示す。ネール温度の72 Kより低温では吸収のディップが深くなるとともに幅も広がっている。 ^{40}K の基底状態と励起状態の核スピンはそれぞれ、 $I = 4, 3$ であり、電子スピンとのhyperfine相互作用によって吸収スペクトルは21本に分裂する。しかし実際のスペクトルではそれらを分離しては観測できていない。そこで、核共鳴散乱理論に基づいて厳密にスペクトル形状を計算することによってデータを解析した。その結果、電子スピンの反強磁性秩序により、測定最低温度の8 Kでは 92 ± 30 kOeのhyperfine磁場が ^{40}K 核上で発生していることが分かった^[11]。

4. 考察

3種類の量子ビームを用いて得られた結果をまとめて考察してみたい。中性子回折では、この系の反強磁性がしっかりとした長距離磁気秩序であることが分かった。磁気形状因子の解析から、NaクラスターよりもKクラスターの方がスピン密度の空間分布が広がっていることが示唆される。これはKクラスターの方がネール温度が高いという事実と深く関係すると考えられる。重いアルカリ金属原子ほどイオン化エネルギーが低い上に電子格子相互作用が弱い。従って、クラスターのs電子に対するポテンシャルが浅くなり、s電子の空間的広がりが大きくなる。その結果、窓を介した隣接ケージへの電子遷移エネルギー t が増すことが期待される。同一ケージに2電子収容した時の電子間クーロン斥力エネルギー U は依然大きいので、($U > t$) モット絶縁体状態が実

現しているものの、 U/t が減少することによって反強磁性的な交換相互作用が増大したと考えられる。このようにモット・ハバード模型のパラメータをアルカリ金属種を換えることで制御できている系であると言える。一方、 μSR では平均組成が重くてネール温度の高い試料ほど系統的に内部磁場が強いという結果が得られた。試料中の電子スピンの数密度はいずれの試料においてもケージ当たり1個であるので、電子スピンの作る双極子磁場だけを考えていては、この結果は説明できない。 μSR はゼロ磁場で使える極めて高感度の磁気プローブであるが、NMRやメスバウアー分光と比較した場合に、その最大の弱点は試料中でのミュオン静止位置が正確には分からないことである。しかし、 μ^+ の静止位置は主に静電ポテンシャルで決まり、一般的に酸化物では負電荷を帯びた酸素原子近くに止まると考えられている。そこで、ソーダライト結晶で最も負電荷（あるいは酸素原子）が集中している位置として、第二隣接ケージ間を繋ぐ4員環の窓をミュオン静止位置と考える（図6）。反強磁性秩序状態では、このサイトの両側のケージ内のスピンは強磁性的に配列している。そして、ミュオンが両ケージのs電子波動関数の裾野とフェルミ接触相互作用を起こしていると考えた。先の考察のように、重いアルカリ金属クラスターほどs電子波動関数の空間的広がりが増すと考えれば、このミュオン位置での局所磁場が系統的に上昇することが定性的にはうまく説明ができる。一方、 ^{40}K 核のメスバウアー分光では、 μSR よ

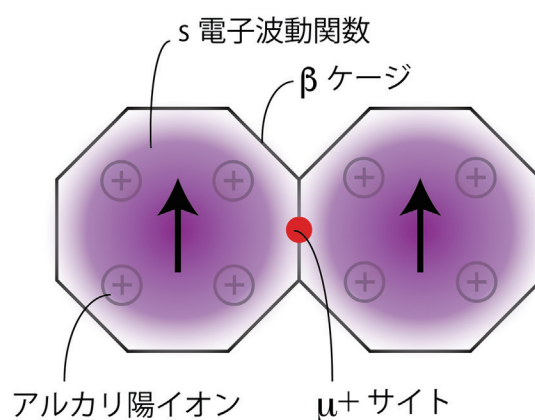


図6 アルカリ金属を吸蔵したソーダライトにおけるミュオン静止位置の予想図。第二隣接の β ケージ間をつなぐ4員環をミュオン静止位置と想定している。反強磁性秩序状態では、第二隣接の β ケージ中の電子スピンは平行（強磁性的）に配列している。

りも3桁近く高い hyperfine 磁場が観測された。図6に模式的に示したように、アルカリ陽イオンの原子核位置では、s電子波動関数の裾野に位置するミュオンサイトよりも遙かに電子スピン密度が高いことを意味している。なお、現状ではこれらの局所磁場の大きさや変化については定性的な理解にとどまっている。3つのプローブで得られた結果を全て満足するような波動関数を理論計算で構築してみることも、この系をより深く理解するための今後の課題として必要と思われる。

5. おわりに

ソーダライト中のアルカリ金属クラスターが示す反強磁性について、中性子回折、 μ SR、放射光メスバウアー分光を活用した研究を紹介させて頂いた。これらの手法の併用によって、磁性を担うs電子の波動関数に関して、一定の新たな知見を得ることができた。筆者はこのような新しい物質系の開発・合成と基礎物性の解明を本業としており、ここで紹介したどの量子ビームの専門家でもない。しかし近年の研究施設・設備の高度化とユーザーフレンドリー化、専門家の方々の手厚いサポートと、素人にもある程度手を出させて下さるという寛容さのおかげで、本稿で紹介させて頂いたような研究が可能となった。自分で開発・合成した試料を測定の実験家に単にお渡しするのではなく、できれば自分で色々測ってみたい。研究の分業化が進んでいるが、特に本稿でご紹介したようなある種「怪しげな」新物質の研究においては、様々なプローブを通して合成者が自分の目で一貫して見てみるのが重要と信じている。なお、この物質群で磁性以外の最近の興味としては、ポーラロン効果が強く効いた相における金属絶縁体転移とそれに伴うイオンのダイナミクスが挙げられる^[12,13]。放射光や中性子の非弾性散乱にも興味を持っており、節操もなくまた別のビームラインにもお邪魔させて頂きたい。なお、新物質を合成している方々がこの拙文を読まれて、複数の量子ビームの活用を思い立たれたら幸甚である。

謝辞

本稿で紹介した成果は、依田芳卓(JASRI)、瀬戸誠、小林康浩、増田亮(京大原子炉)、松浦直人(CROSS 東海)、渡邊功雄(理研仁科センター)、Francis Pratt(RAL-ISIS)、Alex Amato(PSI-SpS)、花澤宏文、

末廣龍一、福田直起、三原基嗣、野末泰夫(大阪大学)各氏との共同研究によるものである。ここに深く感謝申し上げる。放射光メスバウアー分光の実験はSPRING-8の共用ビームラインBL09XUを利用して行った(課題番号:2011B1054、2012B1238)。また、本研究は科研費(No.19051009、No.24221005、No.24244059、No.26400334)、阪大G-COE(G10)、ひょうご科学技術協会奨励研究助成の支援を受けて行った。

参考文献

- [1] Y. Nozue, T. Kodaira and T. Goto: *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3789-3792.
- [2] V. I. Srdanov, G. D. Stucky, E. Lippmaa and G. Engelhardt: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 2449-2452.
- [3] T. Nakano *et al.*: *Physica B* **374-375** (2006) 21-25.
- [4] D. T. Hanh, T. Nakano and Y. Nozue: *J. Phys. Chem. Solids* **71** (2010) 677-680.
- [5] L. M. Kien, T. Goto, D. T. Hanh, T. Nakano and Y. Nozue: *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** (2015) 064718-1-9.
- [6] T. Nakano *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 073707-1-4.
- [7] T. Nakano *et al.*: *Phys. Rev. B* **88** (2013) 174401-1-9.
- [8] T. Nakano *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 167208-1-4.
- [9] T. Nakano *et al.*: *JPS Conf. Proc.* **8** (2015) 034011-1-6.
- [10] M. Seto *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 217602-1-4.
- [11] T. Nakano *et al.*: *Phys. Rev. B* **91** (2015) 140101(R)-1-5.
- [12] M. Igarashi, P. Jeglic, A. Krajnc, R. Zitko, T. Nakano *et al.*: *Sci. Rep.* **6** (2016) 18682-1-8.
- [13] M. Igarashi, T. Nakano *et al.*: *Phys. Rev. B* **87** (2013) 075138-1-7.

中野 岳仁 NAKANO Takehito

大阪大学大学院 理学研究科
〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1
TEL : 06-6850-5534
e-mail : nakano@phys.sci.osaka-u.ac.jp