

26aTF-8

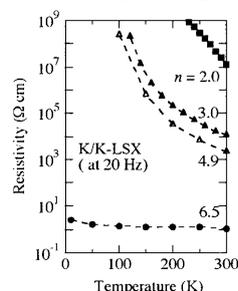
カリウムを吸蔵したゼオライト LSX の

電気伝導特性

阪大理 大脇章弘, 井上馨, Nguyen Hoang Nam, 荒木新吾, 野末泰夫
Electrical conductivity of potassium loaded zeolite LSX
Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University
A. Owaki, K. Inoue, Nguyen Hoang Nam, S. Araki, Y. Nozue

ゼオライト Low silica X (LSX) は、内径約 13 Å のスーパーケージと内径約 7 Å の β ケージがそれぞれダイヤモンド構造で配列している Si/Al 比が 1 のアルミノケイ酸塩ゼオライトである。陽イオンとして K を含む LSX にゲスト K 原子を吸蔵させると、ケージ内に K クラスターが形成される。1 ユニット (スーパーケージと β ケージ) 当たりの K の吸蔵量 n が飽和に近い試料 ($8.7 < n < 8.9$) では、低温で自発磁化が観測され、これはフェリ磁性性であると考えられている。K を高濃度に吸蔵させた試料 ($n > 8$) の室温での ESR スペクトルがダイソン型になることから、少なくとも $n > 8$ の試料は金属的になっていることはわかっている。そこで金属転移の詳細を調べるために、電気伝導度の測定を温度を変化させて行った。試料は粉末で大気と瞬時に反応するので、専用の気密セルを製作し、試料を電極ではさんで適度に圧迫し、二端子法で 20 Hz から 1 MHz の範囲で交流法によるインピーダンス測定を行った。

右図は低周波極限における電気抵抗率の温度依存性である。 $n = 4.9$ 以下では、電気抵抗率は温度の低下とともに急激に増大する絶縁体型の温度依存性を示す。エネルギーギャップの大きさは、 $n = 2.0$ 以下では約 0.4 eV で、 $n > 3.0$ では約 0.15 eV に急激に減少する。 $n = 6.5$ 以上の室温での電気抵抗率は、比較のために測定した銅粉末試料と同程度の小さな値を示した。電気抵抗率は室温から 10 K まで温度を下げると約 1 ~ 2 Ω 増大する。これは粉末間の抵抗の温度依存性を含んでいるが、通常の絶縁体では説明できない小さな値であることから金属状態にあると言える。従って $n = 4.9 \sim 6.5$ で、ギャップを持つ状態から金属へと変化していることがわかった。



26aTF-9

ゼオライト LSX 中の Na クラスターの
光学的磁気的性質

阪大理 水金貴裕, 中野岳仁, 野末泰夫

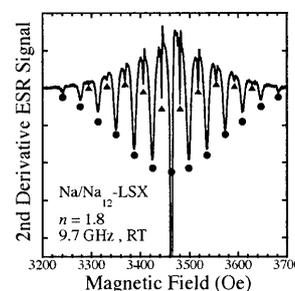
Optical and magnetic properties of Na clusters in zeolite LSX
Department of Physics, Osaka University
T. Mizukane, T. Nakano and Y. Nozue

ゼオライト Low Silica X (LSX) は、内径約 7 Å の β -cage と、内径約 13 Å の supercage がそれぞれダイヤモンド構造で配列している。陽イオンとして Na と K を含む LSX に K 原子を吸蔵した試料において、N 型のフェリ磁性が発現することが発見された。一方、LSX 中の Na クラスターの研究はほとんど行われていない。そこで本研究では Na タイプの LSX (ユニット当たりの化学組成式: $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$) に Na 原子を様々な濃度で吸蔵させて Na クラスターを作成し、光学的・磁気的性質を詳しく調べた。

ユニット当たりの Na の平均吸蔵原子数 (s 電子数) n が約 1.8 の試料では、光学反射スペクトルに 2.5 eV の位置にピークが観測された。これは β -cage 中のクラスターの $1s - 1p$ 遷移に相当する。下図は同じ試料の室温における ESR スペクトルの 2 階微分信号である。主たる成分である \bullet で示した 13 本の超微細構造と、その 1% 程度の信号強度の \blacktriangle で示した 10 本の超微細構造が存在し、それぞれ Na_4^{3+} , Na_2^{2+} クラスターの信号であることがわかる。磁化率の温度依存性は Curie 則に従う常磁性を示す。これらの結果から $n = 1.8$ では主に β -cage に Na_3^{3+} 常磁性クラスターが形成されていることがわかった。

一方、 $3.0 \leq n \leq 10.0$ の試料では、光学反射スペクトルの可視域に大きな振動子強度を持ったピークが見られた。これは複数の s 電子を含む Na クラスターが supercage に形成され、その集団励起である表面プラズモン励起によるものであると考えた。また、赤外域に吸収端があることから、これらの試料は絶縁体である。また、 $n = 10.0$ の高濃度吸蔵ではほとんど磁気モーメントが観測されないことがわかった。これは LSX 中の K クラスターが磁気モーメントを持ち、フェリ磁性秩序を示す結果と大きく異なる。K に比べて Na は電子格子相互作用が強いので、スピン-重項クラスターが形成されやすいためと考えられる。

更に高濃度の $n = 12$ 程度の飽和吸蔵試料では、光学反射率が近赤外域から低エネルギー側に向かって顕著に増大した。これは試料が金属的になったために現れたプラズマ端の可能性がある。



26aTF-10

ゼオライト A 中の Rb クラスターの μ SR

阪大理, ^A理研, ^BPSI, ^CISIS

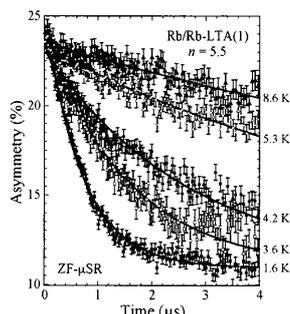
T.C. Duan, 中野岳仁, 松本淳, 渡邊功雄^A, 鈴木栄男^A,
A. Amato^B, F.L. Pratt^C, 野末泰夫

μ SR study of Rb clusters in zeolite A

Department of Physics, Osaka University, ^ARIKEN, ^BPSI, ^CISIS
T.C. Duan, T. Nakano, J. Matsumoto, I. Watanabe^A, T. Suzuki^A,
T. Kawamata^A, A. Amato^B, F.L. Pratt^C, and Y. Nozue

In zeolite A, the β cages with the inside diameter of ~ 7 Å are arrayed in a simple cubic structure, and the α cages with that of ~ 11 Å are formed among β cages. Recently, we found ferromagnetic properties in Rb clusters incorporated into zeolite A, when the average number of electrons per unit, n , is at $n > 4.0$. For Rb clusters, a model of ferrimagnetism is tentatively proposed, where clusters in β cages and those in α cages construct respective magnetic sublattices and are coupled antiferromagnetically with each other. K clusters in zeolite A also show ferromagnetic properties at $n > 2.0$. They are originating from the spin-canting mechanism. Rb clusters are metallic at large n differently from K clusters. In the present work, we carried out μ SR study at PSI-SuS for Rb clusters in zeolite A.

Figure shows temperature dependence of zero-field μ SR spectra of Rb clusters in zeolite A at $n = 5.5$. The Curie temperature, T_C , of this sample is ~ 5 K. All spectra can be fitted by the sum of an exponential function and a constant background; $A \exp(-\lambda t) + B$. The muon-spin relaxation rate, λ , suddenly increases below T_C . The longitudinal-field μ SR spectra at 1.6 K show a typical decoupling behavior. Hence, the exponential-like relaxation is due to a static internal field. The ratio of the relaxation term to the total asymmetry, $A/(A+B)$, is estimated to be ~ 0.6 . This value is high enough to conclude that the internal field under the magnetic phase transition arises in the major part of the sample volume. In K clusters in zeolite A, a very fast relaxation term, which is relaxed within ~ 0.1 μ s, was observed. This term was extremely sensitive to the external field. This phenomenon was explained by the soft ferromagnetism originating from the spin-canting mechanism. On the other hand, such a fast relaxation is not observed in Rb clusters. This indicates that the ferromagnetism in Rb clusters has a difference in the magnetic ordering compared with that in K clusters.



26aTF-11

ゼオライト LSX 中の Na-K クラスターのフェリ磁性 IV

阪大理 スオン・ティ・ハン, 中野岳仁, 野末泰夫

Ferrimagnetism of Na-K clusters in zeolite LSX IV
Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University
D.T. Hanh, T. Nakano and Y. Nozue

In zeolite LSX, β cages with the inner diameter of ~ 7 Å are arranged in a diamond structure and the supercages with the inner diameter of ~ 13 Å are formed among them. Recently, ferrimagnetism has been found in K-loaded zeolite LSX, where the original zeolite LSX contains both Na⁺ and K⁺ cations as given by the chemical formula of $\text{Na}_x\text{K}_{12-x}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ (abbreviated by $\text{Na}_x\text{K}_{12-x}\text{LSX}$) at $0 \leq x \leq 4$. The ferrimagnetism is explained by the model of two non-equivalent magnetic sublattices: magnetic moments of itinerant electrons in supercage clusters and those of localized electrons in β cage clusters, where they are coupled antiferromagnetically with each other. According to this model, the generation of clusters in β cages plays an essential role for the stability of the ferrimagnetism. In Na-containing LSX, Na⁺ cations are distributed mainly in β cages. Then, $(\text{Na}_2\text{K}_2)^{3+}$ clusters are mainly expected in the β cages in K-loaded $\text{Na}_2\text{K}_{10}\text{LSX}$. Clusters in β cages can be stabilized if the electronic potential at β cage is deep enough to trap an electron in supercage. Therefore, clusters in β cages are believed to be generated at higher K loading densities.

In this work, the K loading density, n , dependences of magnetic and optical properties of K-loaded $\text{Na}_x\text{K}_{12-x}\text{LSX}$, especially the generation of clusters in β cages are investigated in detail. For the sample with $x = 2$, the ferrimagnetism suddenly appears at $n \sim 7.3$ and is kept up to $n \sim 9.3$ as shown in Fig. a for T_C . The rapid increase in the Curie constant is also observed at $n \sim 7.3$ in Fig. b. This increase in the Curie constant can be ascribed to the generation of magnetic moment of clusters in β cages. In clearer manner, the reflectance spectrum of samples with $n > 7.3$ show new band at ~ 2.8 eV. This band corresponds to the $1s-1p$ excitation of electron confined in β cage cluster. The oscillator strength of this band is displayed in Fig c. The clusters in β cages are formed for $n > 7.3$ in accordance with the appearance of ferrimagnetism. Similar behavior is also found in $x = 0$ and 4 systems. The clusters in β cages have an antiferromagnetic interaction with the surrounding clusters in supercages, and then, the ferromagnetic ordering of electrons in supercage clusters is stabilize. Finally ferrimagnetism can be stabilize.

