

¹⁹⁵Pt-NMR による白金ナノ粒子における 量子サイズ効果の表面効果との分離及び異常な磁気揺らぎの検出

Separation of quantum size effects and surface effects and anomalous magnetic fluctuations on platinum nanoparticles observed by using ¹⁹⁵Pt-NMR

奥野友則¹, 北川俊作¹, 石田憲二¹, 草田康平¹, 北川 宏¹

¹ 京都大学大学院理学研究科

Tomonori Okuno¹, Shunsaku Kitagawa¹, Kenji Ishida¹, Kohei Kusada¹, and Hiroshi Kitagawa¹

¹Graduate School of Science, Kyoto University

Nanoparticles systems are important in both application and fundamental studies. In 1962, the theory of nanoparticles was formulated and predicted that the discrete energy levels in nanoparticles were realized and that the physical quantities behave differently from that of bulk at low temperatures where the thermal fluctuations fall below the energy spacing of the discrete energy levels. In addition, the behavior of physical quantities depends on the parity of the number of the electrons in a nanoparticle. This is termed quantum size effects (QSEs). Although, to date, various studies on nanoparticles have been conducted, the QSEs were not well separated from surface effects, which originate from the difference between surface and interior regions of nanoparticles. We succeeded in the separation of the QSEs and the surface effects, and found novel magnetic fluctuations related to the QSEs in Pt nanoparticles. The magnetic fluctuations at low temperatures are due to neither surface effects nor magnetic order, and their energy scale seems to be independent of electronic correlation. Further studies on such magnetic fluctuations have now proceeded.

1. ナノ粒子

粒径が数百ナノメートル以下の粒子をナノ粒子と呼ぶ。応用上は触媒 [1], ナノ構造を作る部品 [2] などとして期待されている。化学的にも, ナノ粒子ではバルクサイズで混合しない金属の合金や [3], バルクサイズでは安定でない結晶構造をもつものを合成 [4] できる興味深い舞台である。物理の観点からは, 後述のように, 理論的にも実験的にも取り扱いが難しく, 未開拓の興味深い分野と考えることができる。ナノ粒子は原子, 分子とバルク物質の中間に位置する。理論的には, 原子, 分子からのアプローチでは, 「三体問題以上は一般には厳密に解けない」という Poincaré によって示された命題が象徴する多体系の困難さを持つ。一方, アボガドロ定数オーダーの非常に多数の原子の集合体であるバルク物質では, 確率論の厳密な意味で「ほとんど確実に」その物理的振る舞いを記述することができ, これは統計力学として知られ, Boltzmann, Maxwell, Gibbs らによって先導された。しかし, ナノ粒子は, “中途半端な” 多体系であり, 統計力学的に取り扱うのも難しい。これに対して, 次節で述べるように, 久保はナノ粒子の集団に対する理論を, 確率論を用いて提唱した [5]。また, 近年では, 計算機の発達により, “中途半端な” 多体系に対する計算も可能になっている [6]。実験的には, 良質な試料の準備, 接触測定が不可能であること, 表面効果, 超伝導との競合などの問題から, 理論の十分な検証には至っ

ていないと考えられる。近年では、化学的合成技術、非接触測定の測定技術の向上により、良質な試料の測定が可能であり、現在はナノ粒子の物理を解明する好機といえる。

2. 量子サイズ効果

ナノ粒子中の電子を、簡単な球対称井戸型ポテンシャル中の粒子として量子力学を用いて考えよう。各固有エネルギーは離散的であり、その固有関数は中心付近に大きな振幅を持ち、井戸の端へ向かって減衰する。一般のナノ粒子中の電子も類似の状態にあると考えられる。固有エネルギーの離散性に起因した効果を「量子サイズ効果」、波動関数がナノ粒子中心と表層で異なることに起因した効果を「表面効果」と呼ぶ。通常バルク物質では、量子サイズ効果は準連続的なエネルギーバンドに帰着する。表面効果はバルク物性に比べて無視できるとして通常議論されない。この比較から理解される通り、ナノ粒子に特有の現象は、量子サイズ効果と表面効果である。本稿では量子サイズ効果に注目する。

前節で述べたように、物理の観点からのナノ粒子の研究は難しいが、すでに1986年高温超伝導の発見以前に取り組みされていた。ナノ粒子の研究の始まりは1957年のBCS理論[7]以降、核磁気共鳴(NMR)の実験などのために磁場侵入長よりも小さな試料が必要となったことであるとされる[8]。その後の理論的な指摘[5]ののち、本格的に研究が始まった。ところが、1986年の高温超伝導の発見以後の報告は非常に少ない。奇しくも、最初のナノ粒子の物理の研究は超伝導によって始まり、超伝導によって終わったということができよう。

量子サイズ効果は初め、久保によって理論的に指摘された[5]。このことに因んで、量子サイズ効果は久保効果とも呼ばれる。ナノ粒子の多体系に対しては、統計力学が適用可能である。また、ナノ粒子は完全に均一ではなく、それぞれ境界条件が異なるため、一電子エネルギー準位の間隔(Kuboの論文中ではspacingと呼ばれている) Δ は確率変数であると考えられた。その平均 δ はバルク物質中の一原子当たりのFermiエネルギー ϵ_F における状態密度 $D(\epsilon_F)$ にナノ粒子の平均原子数 N をかけたものの逆数程度と見積もられた $[\delta = (ND(\epsilon_F))^{-1}]$ 。高温では離散的エネルギー準位の効果は表れず、そのエネルギー間隔よりも熱揺らぎが小さくなる低温において量子サイズ効果があらわれることが示された。興味深いのは、一ナノ粒子中の電子数の偶奇によって低温における物理量の振る舞いが著しく異なるということである。磁化率の例はわかりやすい。電子数が奇数の場合基底状態では、電子スピンの一つ生き残る。従って、低温では温度に反比例するCurie磁化率を示すと考えられる。一方、偶数電子の場合、基底状態では電子スピンはすべてスピン一重項状態になっていると考えられ、その励起には一重項を破壊するエネルギーが必要になる。つまり、スピギャップ的になる。従って、磁化率は低温で指数関数的に減衰する。

久保はエネルギー間隔の確率分布を完全にランダムなPoisson過程(エネルギーが時間に対応する)と考え、Poisson分布に従うと仮定したが、Hamiltonianの対称性によって分布が異なることがGor'kov, Eliashbergらによって指摘された[9]。つまり、一電子Hamiltonianとして、運動エネルギー、Zeemanエネルギー、スピン軌道相互作用に対応したものがあるが、これらのどれが支配的であるかによって物理量の温度依存性の冪などが異なるのである。また、川畑らはプラズモンモードについて議論しており[10]、曾根はスピン軌道相互作用によって、磁化率に対する量子サイズ効果が弱められること[11]、斯波はさらに超伝導との競合について議論している[12]。

実験的には、様々な試みがなされているが、ここでは超伝導を示さない銅(Cu)ナノ粒子の先行研究を紹介する。磁化率やNMRの測定が小林らによって行われている[13]。残念ながら、磁

化率には表面の酸化の影響でうまく測定できていないものと考えられている。NMR スペクトルでは、高ナイトシフト側に線幅が増大していくことが観測され、電子数奇数のナノ粒子の Curie 磁化率の増大と考えられている。また、核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ では、金属的な寄与と、温度依存しない定数項が観測されている。後者は表面の酸化物に起因したスピン拡散の効果と考えられている。後に、別の試料で、バルクと比べて非常に緩和が遅いことが報告された [14]。これに対し、Yee らは、低温でナイトシフトがバルクと比べて減少し、減少量はより粒径の小さいナノ粒子で大きいことを報告した [15]。これは電子数偶数のナノ粒子の磁化率の減少と考えられている。このように、両グループによる実験の整合性は必ずしも良いとは言えない。

3. 核磁気共鳴 (NMR) と白金 (Pt) ナノ粒子の表面効果

白金ナノ粒子は、触媒としての期待があり、1980 年代より、表面効果の研究が精力的に行われてきた。一方で、量子サイズ効果に着目した実験は少ない。ここでは、表面効果や吸着の影響に関する先行研究を紹介する。Rhodes らは NMR を用いて表面効果を調べた [16, 17, 18]。具体的には水素吸着によって、表面の原子の割合 (論文中では dispersion と呼んでいる) を評価し NMR 測定により dispersion 依存性を調べている。NMR スペクトルについては、dispersion の増加に伴ってナイトシフト $K \sim 0$ 近傍の信号が増大することが報告されている [16]。また、核スピン格子緩和時間 T_1 はナイトシフトが小さいところで長くなるが、これは単純な Korringa の関係では説明できないことが報告されている [17]。核スピン-スピン緩和はスピンエコー測定での 2 パルス間隔に対し振動し、これは表面において原子の配位数が異なることに起因するとしている [18]。 $K \sim 0$ の信号が表面の信号であることは直接的には Makowka らのスピンエコー二重共鳴の実験によって確かめられている [19]。さらに、水素や酸素の吸着による NMR スペクトルの変化も議論されている [19, 20]。表面ほど局所状態密度が小さく、吸着によってさらに減少することが示された。

4. 量子サイズ効果に起因した磁気揺らぎの発見

我々はポリビニルピロリドン (PVP) と呼ばれる有機物で表面を覆ったナノ粒子、及びバルクの試料 (標準 Pt 試料としても用いられる粉末試料をスタイヤキャストで固めたものと、PVP で覆ったもの) に対して、NMR 測定を行った。

図 1 に NMR スペクトルを示す。横軸はナイトシフト K であり、相互作用する電子がない場合の原子核の共鳴位置からのシフトを表し、電子が原子核の位置に作る内部磁場を反映する。今回のような常磁性体の場合、シフトの大きさは局所磁化率に比例すると考えてよい。バルクの試料では、鋭いピークが観測されている。バルク Pt 金属は -3.4% もの大きな負のナイトシフトを示す。通常の Al や Cu のような金属の場合、 $+0.2\%$ 程度のナイトシフトを示し s 電子の Fermi 接触によるものである。Pt の場合、大きな負のナイトシフトは Fermi エネルギーに大きな状態密度を持つ d 電子の内核偏極によるものと理解され、Pt の物

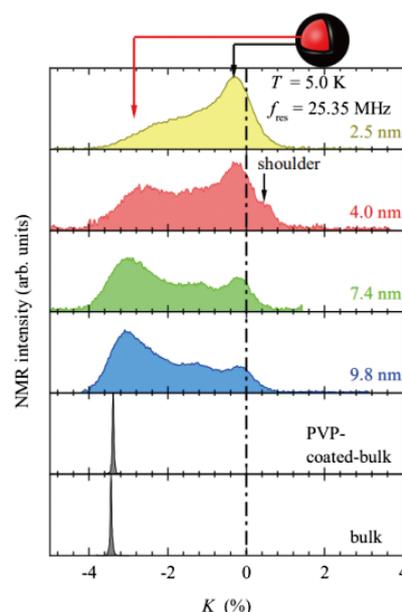


図 1 5.0 K で測定した NMR スペクトルを横軸ナイトシフトで表示したもの。上の赤と黒の矢印は、表層と内部の信号を表す。4.0 nm の試料の shoulder と示した矢印は不純物の信号である。

性は d 電子に支配されていることを示す。また、PVP で表面を覆ったことによって、スペクトルが変化することは実験誤差内ではなかった。このことから、PVP は表層原子に影響を与えていないと考えられる。一方、ナノ粒子においては、非常に線幅の広い信号が観測された。これはナノ粒子における磁化率は一様ではなく、局所磁化率が広く分布していることを示す。また、4.0 nm の試料には図 1 中に shoulder と示した、 $K > 0$ の信号が観測されているが、これは不純物の信号と考えられる。実際、2.5 nm の試料を誤って常温で放置したところ、これに対応する信号が出現した。PVP で覆った、貴金属の Pt とはいえ、ナノ粒子表面は非常に敏感に外気と反応することがわかる。また、この不純物の信号は、先行研究でも観測されており、 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ と考えられている [16, 19]。

次に、スペクトルの粒径依存性から、表層と内部のスペクトルの同定を行った。つまり、次のように考えた：ナノ粒子の粒径が小さくなると、内部の原子核の数に対し、表層の原子の数が大きくなる。NMR スペクトルでは、ナノ粒子の粒径が小さくなると、 $K \sim -3\%$ の信号に対し、 $K \sim 0\%$ の信号の強度が増大する。この対応から、 $K \sim 0\%$ の信号がナノ粒子表層の信号、 $K \sim -3\%$ の信号がナノ粒子内部の信号に対応する。サイズ依存性の結果、及び、スペクトルの同定は先行研究 [16, 19, 20] とよく一致している。これらの結果からも、やはり PVP の影響は小さいと考えてよさそうである。ナイトシフトは局所的な電子スピン磁化率、従って、局所状態密度を反映するが、簡単には、局所的な電子数密度を反映すると考えてよい。このように考えると、ナノ粒子表層 (ナイトシフトは小さい) では電子数が少なく、ナノ粒子内部では電子数が多いことになる。これは定性的には球対称井戸型模型において、波動関数の振幅が表面で小さいことを反映していると理解できる。

次に、電子相関について考える。 d 電子系は Mott 絶縁体が象徴するように、電子相関が非常に大きな役割を持つ強相関系と考えられる。金属に対する NMR では、 $\kappa(\alpha)$ という電子相関 (特に交換相互作用) を表すパラメータがある。これはナイトシフト K と核スピン - 格子緩和率 $1/T_1$ の関係から求められる。ナイトシフト K は、強磁性的な静的磁化率 (波数 $q = 0$, 周波数 $\omega = 0$) を反映する。これはスピン部分と軌道部分に分離される： $K = K_{\text{spin}} + K_{\text{orb}}$ 。今回、不純物の信号から、 $K_{\text{orb}} = +0.46\%$ とした。核スピン - 格子緩和率を温度で割ったもの $1/T_1 T$ はあらゆる波数 q を持つスピン磁化率を反映する。より詳細には、動的磁化率の NMR 共鳴周波数 (MHz オーダー) での虚部のあらゆる波数 q の Fermi 面上での平均に比例する。NMR 共鳴周波数は電子スピンの Larmor 振動数 (GHz オーダー) に比べて圧倒的に遅いのでほぼ 0 と近似してよい。例外は磁気秩序近傍など、電子スピンの

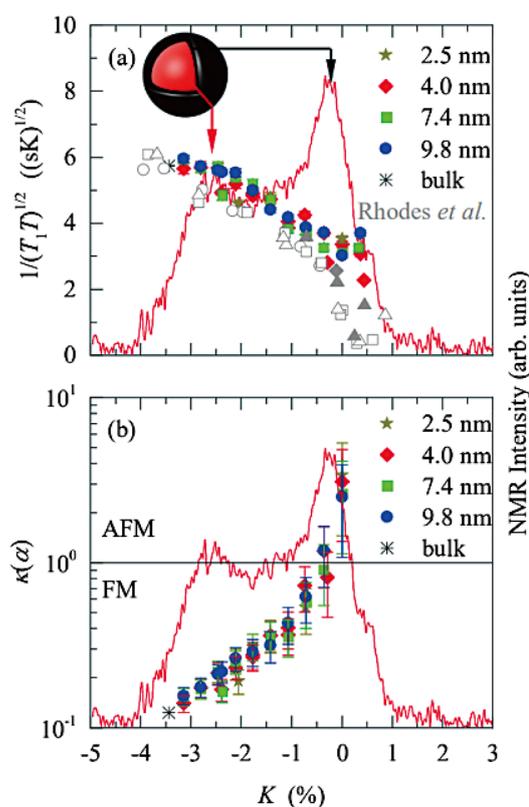


図 2 (a) 金属領域で測定した $1/(T_1 T)^{1/2}$ 。背景に参考までに 4.0 nm のスペクトルを示している。灰色のシンボルは先行研究 [16]。 (b) $\kappa(\alpha)$ に変換したもの (本文参照)。

Larmor 振動数が小さいときである。金属では、これら K_{spin} と $1/T_1T$ との間には乱雑位相近似の範囲内で、次の関係があることが知られている [21, 22] :

$$\frac{1}{T_1TK_{\text{spin}}^2} = \frac{\hbar}{4\pi k_B} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 \kappa(\alpha)$$

$$\kappa(\alpha) = \frac{(1 - \alpha_0)^2}{\langle (1 - \alpha_q)^2 \rangle_F}$$

ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 \hbar は reduced Planck 定数、 γ_n 、 γ_e はそれぞれ原子核、電子の核磁気回転比である。 α_q は状態密度で規格化された電子相関の波数 q の成分である。また、 $\langle \dots \rangle_F$ は Fermi 面上を結ぶあらゆる波数に関する平均を意味する。簡単に言えば、 $\kappa(\alpha)$ は強磁性的電子相関の強さと反強磁性的電子相関の強さの大小を表すパラメータである。1 より小さければ強磁性的、1 より大きければ反強磁性的な電子相関が比較的強いことを表す。この関係式の物理的意味をもう少し説明しておく。静的スピン磁化率は強磁性的電子相関によって増強される。また、動的スピン磁化率の虚部は反強磁性的電子相関によって二度増強される。動的磁化率の虚部はエネルギー散逸を反映するが、電子相関によって“摩擦力”と“振幅”の双方が増強されるためと理解される。これら静的、動的スピン磁化率の比をとることによって、電子相関の情報 $\kappa(\alpha)$ を取り出すことができるのである。この関係式は金属に対するものであるが、ナノ粒子でも十分高温ではこの表式が成立すると考えられる。十分高温の意味は後に述べる。

図 2 (a) に十分高温においてスペクトルの各点で測定した $1/(T_1T)^{1/2}$ を示す。ナノ粒子内部で緩和が速い一方で、表層に向かって緩和が遅くなっている。これは表層の方で電子数が少なく、緩和が起こりにくいという描像と整合的であるが、実は後で述べるように、これだけでは定量的には説明できず、電子相関の変化が必要である。十分高温における $1/(T_1T)^{1/2}$ は大きなサイズ依存性は示していない。バルク試料との接続も連続的である。また、先行研究と整合的である。これらを $\kappa(\alpha)$ に変換したものが図 2 (b) である。バルク Pt の $\kappa(\alpha)$ は 1 よりも小さく、よく知られている事実——バルク単体 Pt は強磁性に近い——ということを示す。ここから表層へ向かっていくと、強磁性的な電子相関が弱まっていくと考えられる。上に示したように、 $\kappa(\alpha)$ は K_{spin}^2 に比例するので、 $K \sim 0$ では大きな誤差を持つ。従って、 $\kappa(\alpha) > 1$ となっているが、これはあまり本質的ではないかもしれない。

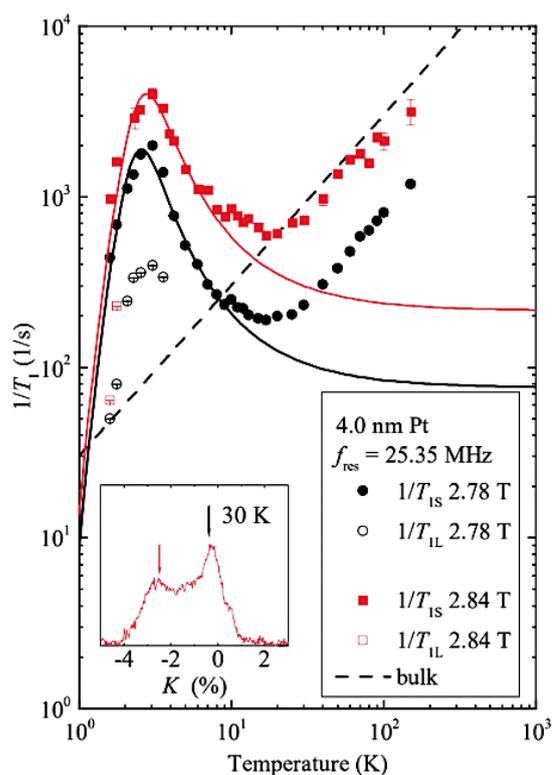


図 3 表層、内部で測定した核スピン - 格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性。低温の $1/T_1$ が最大値を示す温度あたりから緩和が多成分となった最も速い成分と最も遅い成分を表示している。実線は、BPP model によるフィッティング結果(本文参照)。点線はバルク。挿入図：測定を行ったスペクトルの位置を矢印で示した。

4.0 nm の試料の表層と内部で測定した $1/T_1$ の温度依存性を図3に示す. 最も注目したいことは, 表層と内部での振る舞いがほとんど同じであるということである (もちろん先に述べたように, 値自体は異なる). これはこの $1/T_1$ の振る舞いは表面効果ではないことを強く支持する結果である. なぜなら, もしこれが表面効果であるならば, 表層からの信号の $1/T_1$ の振る舞いのみに異常が現れ, 内部からの信号の $1/T_1$ は通常の振る舞いをするはずだからである. さらに, ナノ粒子表層と内部で電子相関が異なることが $\kappa(\alpha)$ の解析から示唆されていたことと合わせると, この異常な振る舞いは電子相関と無関係であることが帰結される. また, この振る舞いの特徴は, 三つの温度領域に分けることができる. 以下, これを順番に議論する. (1) 高温では, 温度に比例するような振る舞いをしていいる. これは金属に見られる振る舞いであり, バルクの単体 Pt も同様の振る舞いを見せている. これは量子サイズ効果と整合的である. つまり, 熱揺らぎによって離散的エネルギー準位がぼかされた結果, バルクと変わらない振る舞いをしていいる. この温度領域を「金属領域」と呼ぶことにする. $\kappa(\alpha)$ の評価に用いたのはこの温度領域である. (2) 少し低温に目を移すと, $1/T_1$ は大きく上昇し始める. このような上昇は磁気揺らぎの増大と考えることができる. なぜなら, ^{195}Pt 核は核スピン 1/2 であり, 電気四重極モーメントを持たないので, 電気的相互作用を検出できないからである. 磁気秩序が起こる場合に同様の $1/T_1$ 振る舞いが観測されるが, 磁気秩序の場合, 秩序相で磁化による内部磁場の発生によるスペクトルの変化が見られるはずである.ところが, ナノ粒子の場合, 実験精度の範囲内で低温におけるスペクトルの変化等は見られなかった. また, この $1/T_1$ の上昇のエネルギースケール (温度依存性) は電子相関にほとんど関係しないという著しい特徴を持つと考えられる. (3) さらに低温に向かうと, $1/T_1$ は極大を示したのち, 急激に減衰する. また, 低温で $1/T_1$ が最大値を取る温度あたりから核磁化の緩和が多成分となる. 図4には最も速い緩和成分と最も遅い緩和成分を表示している. 表層, 内部はナイトシフトによって分離されていると考えられるので, この多成分緩和は表層と内部という二成分ではないことは明らかである.

$1/T_1$ の異常は, バルクには見られないナノ粒子特有の, 表面効果ではない, 磁気秩序でもな

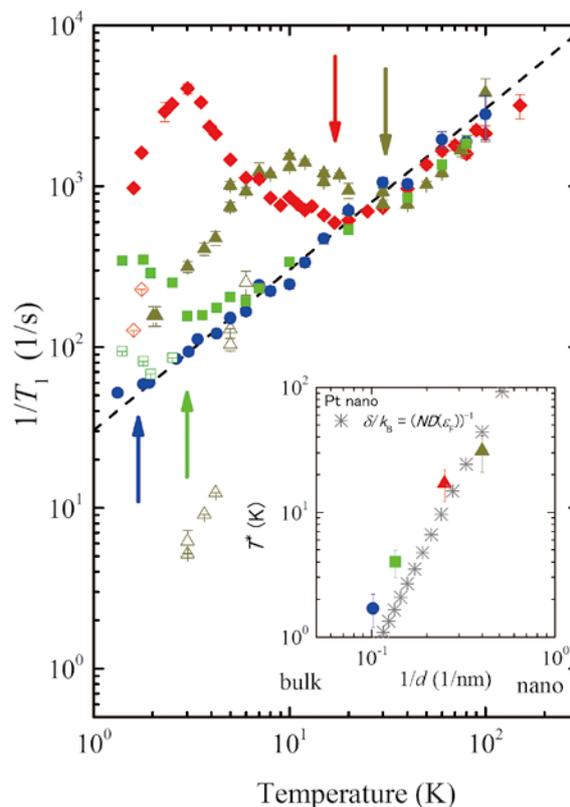


図4 核スピン - 格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を各粒径の試料に対して測定したもの. ナノ粒子内部の信号で測定した. 青:9.8 nm, 緑:7.4 nm, 赤:4.0 nm, 黄:2.5 nm. 白抜きデータのデータは低温で $1/T_1$ が分布した時の最も遅い緩和の成分を表す. 点線はバルク Pt の $1/T_1$. 挿入図: $1/T_1$ が金属的振る舞いから外れる特徴的な温度 T^* を粒径の逆数に対してプロットしたもの. *はナノ粒子の半径に対する δ/k_B の値を示す. ナノ粒子の半径はとびとびの値を取るため δ/k_B も離散的な値を取る.

興味深い磁気揺らぎであると考えられる。この磁気揺らぎが量子サイズ効果であると予想すると、磁気揺らぎのナノ粒子のサイズ依存性には非常に興味をそそられる。図4に $1/T_1$ の温度依存性を各粒径の試料に対して内部の信号で測定したものを示す。粒径が小さいほどより高い温度から磁気揺らぎの増大が起こる。増大の程度は粒径が小さいほど大きいというわけではない。我々は、この異常を特徴づける温度を増大の始まる温度 T^* (矢印で示した金属的な振る舞いから外れる温度) と考えた。この温度を粒径の逆数に対してプロットしたものが図の挿入図である。挿入図には量子サイズ効果の理論で予言されるエネルギー間隔の大きさの平均値 δ を温度に変換したものの $\delta/k_B = (k_B N D(\epsilon_F))^{-1}$ も表示している。 N は一ナノ粒子当たりの原子数の概算値で、 $D(\epsilon_F)$ はバルク Pt の Fermi エネルギー ϵ_F における状態密度、 k_B は Boltzmann 定数である。 $1/T_1$ の異常の特徴的溫度と δ/k_B は非常によくスケールしており、この磁気揺らぎが量子サイズ効果に起因していることを強く支持する。サイズ効果としての磁気揺らぎの増大は理論的にも、実験的にも過去に報告がない全く新しい現象である。また、低温で多成分の緩和が見えていたのは、量子サイズ効果のエネルギー間隔の分布によるものと考えられる。

$1/T_1$ が金属的な振る舞いから外れる温度が、量子サイズ効果のエネルギー間隔に対応していることが示唆された。このことをより直接的に示すには、磁場依存性を考えるのがよい方法である。磁場の印可によって、Zeeman 効果を通じてエネルギー間隔の制御が可能であると考えられるからである。つまり、偶数電子のナノ粒子では、第一励起状態との間のエネルギーギャップは磁場を大きくすると閉じていく。一方で、奇数電子のナノ粒子では、第一励起状態との間のエネルギーギャップは開いていく。もし Zeeman エネルギーがもとのエネルギー間隔よりも大きくなると、エネルギーギャップの開閉は逆になると考えられる。図5に各磁場において測定した $1/T_1$ の温度依存性を示す。いずれも $1/T_1$ の最も早い成分を示す。測定は東北大学金属材料研究所の無冷媒超伝導磁石も用い、23.3T まで行った。磁場を強めていくと、金属的な振る舞いから外れる温度はいったん減少したのち、増大する。一方で、極大を示す温度は上昇し続ける。NMR では磁気揺らぎを共鳴周波数 (ω_N) を通して観測する。そのため磁気揺らぎが slow-down する場合、磁気揺らぎの特徴的周波数が ω_N 程度になった時に $1/T_1$ は極大を示す。従って後者は磁場を上げていくと ω_N は磁場に比例して大きくなるため、 $1/T_1$ が極大を取る温度も高温側にシフトすると考えることで説明できる。一方、前者は量子サイズ効果と考えられる。先に図6に示した金属的な振る舞いから外れる温度 T の磁場 $\mu_0 H$ 依存性をみるとわかりやすい。青い点線は、

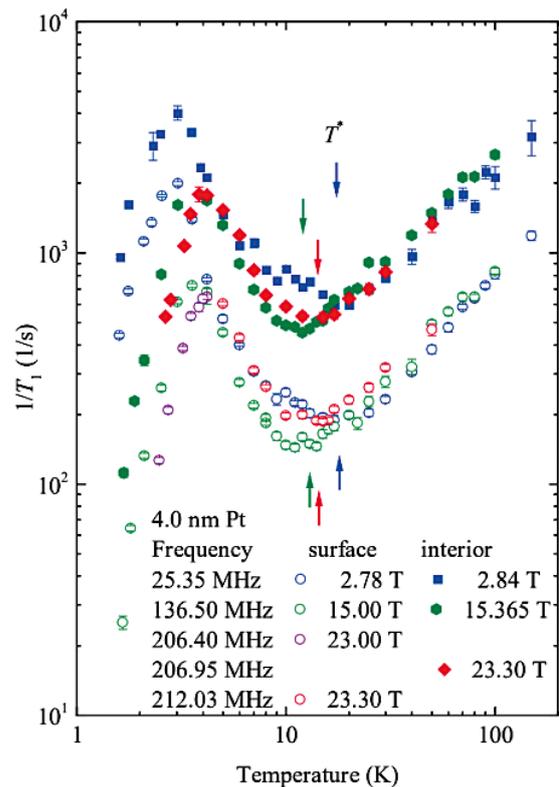


図5 核スピン - 格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を 23.3T の高磁場まで測定したものを示す。矢印で $1/T_1$ が金属的な振る舞いから外れる温度を示した。

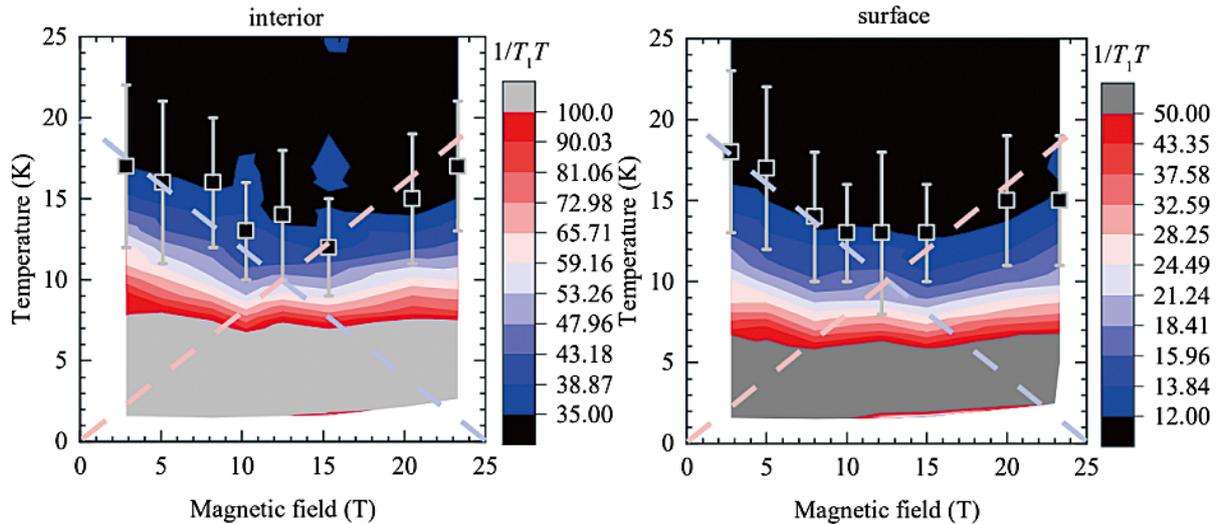


図 6 4.0 nm のナノ粒子における核スピン - 格子緩和率 $1/T_1$ が金属的な振る舞いから外れる温度の磁場依存性. カラープロットは $1/T_1T$ の温度, 磁場依存性. 点線は薄い点線は Zeeman 効果を通じたエネルギー準位の移動による間隔の変化 (薄い青: $k_B T = \Delta - g\mu_B \mu_0 H$, 薄い赤: $k_B T = g\mu_B \mu_0 H$) を表す. ただし, $\Delta = 20$ K, $g = 1.2$ とした.

磁場の増大によって偶数電子のナノ粒子の第一励起状態とのエネルギーギャップが小さくなる様子 ($k_B T = \Delta - g\mu_B \mu_0 H$) を, 赤い点線は奇数電子の場合に磁場の増大により第一励起状態との間のエネルギーギャップが大きくなる様子 ($k_B T = g\mu_B \mu_0 H$) を示している. μ_B は Bohr 磁子であり, μ_0 は真空の透磁率である. 準位間隔 Δ を $\Delta/k_B = 20$ K, g 因子を $g = 1.2$ とした. 参考に, $1/T_1T$ のカラープロットも表示している. これらの点線との一致は, 量子サイズ効果に起因した離散的エネルギー準位の実現を支持する. ナノ粒子のサイズが小さい方がギャップは大きいはずなので, $1/T_1$ のナノ粒子のサイズ依存性から, $1/T_1$ の速い成分を与えるのはギャップの大きい方である. 従って, $1/T_1$ の速い成分を与えるナノ粒子が電子数が偶のものから奇のものに移り変わっていると考えられる. 次に磁場依存性から見積もられた g 因子の大きさ $g = 1.2$ について考察する. d 電子系では, g 因子 1.2 (≤ 2) は奇妙に思えるが, 興味深いことにこの値は Pt (電子配置 [Xe] (4f)¹⁴ (5d)⁹ (6s)¹) の Landé の g 因子 $g_J = 1.2$ に一致する. Pt は比較的重い元素であり, d 電子系であるものの, スピン軌道相互作用は大きいものと考えられる. そのため, 電子はスピンと軌道の混成した状態をとったものと考えられる. これはスペクトルの温度変化がなかったことから支持される. なぜなら, 量子サイズ効果の理論によれば, 磁化率は低温で粒子数の偶奇性により特徴的な温度依存性が見られることが予言されている [5] が, この効果は本実験では見られず, スピン軌道相互作用によって弱められたと考えられる [11] からである.

最後に, 低温で見られた $1/T_1$ の低温での振る舞いについて考察する. 我々はこの $1/T_1$ の増大を, 現象論的に Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) モデル [23] によって説明することを試みた. このモデルは元々, 分子の NMR における核磁化の緩和を説明するために用いられた. もともとは核 spin 同士の双極子相互作用による原子核の位置の局所磁場の揺らぎによって緩和が起きるというモデルであるが, 本質的な部分は, 局所磁場の揺らぎによって緩和が起こることと, その揺らぎ $H(t)$ の相関を

$$\langle H(t) H(0) \rangle = \langle V^2 \rangle e^{-|t|/\tau}$$

のように、相関時間 τ の単一の指数関数で現象論的に近似したことである。これは電子に由来する局所磁場の揺らぎに対しても第一近似としては有効である。比例定数 $\langle V^2 \rangle$ は超微細磁場の大きさの指標を与える。さらに、局所磁場が二準位間を確率的に揺らぐような場合にはこれは厳密に正しく、二準位間の活性化エネルギーを Δ とすると、 $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/k_B T)$ となることが知られている。 T は系の温度である。4.0 nm の試料の場合にこのモデルを用いて解析を行った。図 3 の実線はその結果である。低温での振る舞いを非常によく再現している。高温での振る舞いはそもそもモデルの適用範囲外である。なぜなら、BPP モデルは十分低温で熱揺らぎが抑えられ、二準位のみがかかわる場合にのみ有効で、高温で熱揺らぎによって多数の準位がかかわる場合には適用できないからである。興味深いのは、活性化エネルギーは $\Delta/k_B \approx 10$ K と、量子サイズ効果のエネルギー間隔と近い値を示したことである。しかしながら、詳細は割愛するが、このモデルの範囲では説明できないことも多い。例えば、 $\langle V^2 \rangle$ から見積もられる超微細磁場の大きさが内核偏極によるものに比べて小さすぎることで、2.5 nm の結果はピーク構造の幅が広すぎて説明できないこと、磁場依存性を定性的には説明できる一方で、定量性に問題があることが挙げられる。

5. まとめ

ナノ粒子系は基礎、応用研究両方において重要な研究対象である。物理学の観点からも未開拓の領域と考えられる。理論的な研究は 20 世紀後半にかなり進んだものの、実験は十分とはいえない。今回、我々は表面効果とサイズ効果を分離して観測するために、Pt ナノ粒子に対して NMR の測定を行った。表面効果とサイズ効果の分離に成功し、サイズに由来する新奇な磁気揺らぎを発見した。この磁気揺らぎは表面効果でも、磁気転移でもなく、電子相関にもほとんど依存しないという著しい特徴を持つ。この磁気揺らぎの解明には更なる理論的、実験的研究が望まれる。

謝辞

強磁場 NMR 測定は、東北大学金属材料研究所の平田倫啓助教、佐々木孝彦教授との共同研究である。その際、当研究室の修士 1 回松崎聡君、学部 4 回木下雄太君に実験の協力をいただいた。また当研究室の米澤進吾准教授、前野悦輝教授とは日頃の議論から有益なコメントを頂いている。本研究は豊田理研の研究助成を受けて行われた。すべての測定は超伝導磁石を用いて行われ、実験で不可欠な寒剤供給においてご尽力いただいた LTM センターの方々にこの場を借りて厚く御礼申し上げる。

本研究内容の一部は 2020 年 3 月 30 日に *Physical Review B Rapid Communication* に掲載された [24]。

参考文献

- [1] E. Hayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 890 (2019).
- [2] D. Sakai *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 27767 (2016).
- [3] K. Kusada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1864 (2014).
- [4] K. Kusada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5493 (2013).
- [5] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 1975 (1962).
- [6] Y. Namba *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 27445 (2017).

- [7] J. Bardeen, L. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
 [8] 小林俊一, 物性研究 **39**, 197 (1983).
 [9] L. P. Gor' Kov, and G. M. Eliashberg, Sov. Phys. JTEP **21**, 1407 (1965).
 [10] A. Kawabata, and R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1765 (1966).
 [11] J. Sone, J. Phys. Soc. Jpn. **42**, 1457 (1977).
 [12] H. Shiba, J. Low Temp. Phys. **22**, 105 (1976).
 [13] S. Kobayashi, T. Takahashi, and W. Sasaki, J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 1442 (1971).
 [14] T. Goto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 3788 (1989).
 [15] P. Yee, and W. Knight, Phys. Rev. B **11**, 3261 (1975).
 [16] H. E. Rhodes *et al.*, Phys. Rev. B, **26**, 3559 (1982).
 [17] H. E. Rhodes *et al.*, Phys. Rev. B, **26**, 3569 (1982).
 [18] H. E. Rhodes *et al.*, Phys. Rev. B, **26**, 3575 (1982).
 [19] C. D. Makowka, and C. P. Slichter, Phys. Rev. B **31**, 5663 (1985).
 [20] J. Bucher *et al.*, Surf. Sci. **214**, 347 (1989).
 [21] T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 516 (1963).
 [22] A. Narath, and H. T. Weaver, Phys. Rev. **175**, 373 (1968).
 [23] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
 [24] T. Okuno, M. Manago, S. Kitagawa, K. Ishida, K. Kusada, and H. Kitagawa, Phys. Rev. B **101**, 121406 (R) (2020)

著者略歴



奥野友則 (Tomonori Okuno)

2019年 京都大学理学部理学科卒

2020年 京都大学理学研究科 修士課程2年

北川俊作 (Shunsaku Kitagawa)

京都大学理学研究科 助教

石田憲二 (Kenji Ishida)

京都大学理学研究科 教授

草田康平 (Kohei Kusada)

京都大学理学研究科 特定助教

北川宏 (Hiroshi Kitagawa)

京都大学理学研究科 教授