

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03738

研究課題名(和文) ラッシュバ効果によるs電子系ナノクラスターのスピンの軌道相互作用増強機構

研究課題名(英文) Spin-orbit interaction in s-electron nanocluster systems enhanced by Rashba effect

研究代表者

中野 岳仁 (Nakano, Takehito)

茨城大学・理工学研究科(理学野)・准教授

研究者番号：50362611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：多孔質結晶であるゼオライトA中のアルカリ金属(K, Rb, Cs)ナノクラスターについて電子スピン共鳴による研究を詳細に行った。スピン格子緩和に由来するESR線幅や、g値のシフトなど、スピンの軌道相互作用に直接関係する物理量の、電子濃度依存性とアルカリ元素依存性に関しての全貌が定量的に明らかになった。クラスターの1p準位の軌道縮退の効果が非常に大きいことが分かった。また、重元素効果も非常に明確に現れた。原子よりも一回り大きなナノクラスターにおけるスピンの軌道相互作用の基礎となる知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子よりも一回り大きなサイズ領域である金属ナノクラスターにおけるスピンの軌道相互作用はこれまであまり詳しく調べられてこなかったが、本研究によってその基礎情報の全貌が明らかになった。また、元来は軌道角運動量を持たないs電子がナノクラスターにおいて強いスピンの軌道相互作用を獲得する機構についても明らかになった。これらの知見は、ナノ構造体を構成要素とする機能性新物質の開発指針に役立つ可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Alkali metal (K, Rb, Cs) nanoclusters in zeolite A, a porous crystal, have been studied in detail by electron spin resonance. A complete picture of the physical quantities directly related to the spin-orbit interaction, such as the ESR linewidth and the g-value shift due to spin-lattice relaxation, has been quantitatively revealed with respect to the electron concentration dependence and the alkali element dependence. The effect of orbital degeneracy in the 1p level of the cluster is found to be very large. The heavy element effect is also very clear. The fundamental knowledge of the spin-orbit interaction in nanoclusters, which are an order of magnitude larger than atoms, is obtained.

研究分野：物性物理学(実験)

キーワード：アルカリ金属 ナノクラスター スピンの軌道相互作用

### 1. 研究開始当初の背景

スピン軌道相互作用は文字通り電子の軌道角運動量とスピン角運動量を結びつける相互作用であり、物質中における相対論効果の現れである。トポロジカル絶縁体の表面におけるスピン依存伝導など、近年広く注目を集めている。本研究では従来の原子をベースとした概念を離れ、また、マクロなサイズの結晶表面とも異なる、ナノクラスター中の複数原子に広がった電子系におけるスピン軌道相互作用を扱う。

多孔質結晶のゼオライト A (図 1(a)) では、内径約 11 Å のカゴ ( $\alpha$  cage) が単純立方構造で配列している。ここにゲストの K 原子を吸蔵させると、s 電子が複数の  $K^+$  イオンに共有されたナノクラスターが形成される。s 電子の状態は、カゴの内径を持つ球形井戸型ポテンシャルに閉じ込められた電子系として良く近似され、1s, 1p などの量子準位を電子が占有する。このようなクラスター由来の新しい量子状態の存在は、光学遷移によって確認されているほか、第一原理電子状態計算でも強く支持され、「超原子 (スーパーアトム) 描像」として理解されてきた。実際に、カゴ当たりの電子数を変化させて電子スピン共鳴測定を行ったところ、電子数が 2 を超えて 1p 準位に電子が分布すると、g 値が急に低下することが分かった。元の原子としては軌道角運動量を持たない s 電子であっても、ナノクラスターの縮退した 1p 準位を占有することでスピン軌道相互作用が増強されたと考えてきた。

このような、原子よりも一回り大きなナノサイズ領域におけるスピン軌道相互作用は、これまであまり詳しく調べられて来なかった。特に s 電子系における研究例はほとんどない。このように、元来は軌道角運動量を持たない s 電子系が、ナノクラスターにおいて強いスピン軌道相互作用を獲得する機構を解明するために、実験的な基礎情報が必要不可欠である。

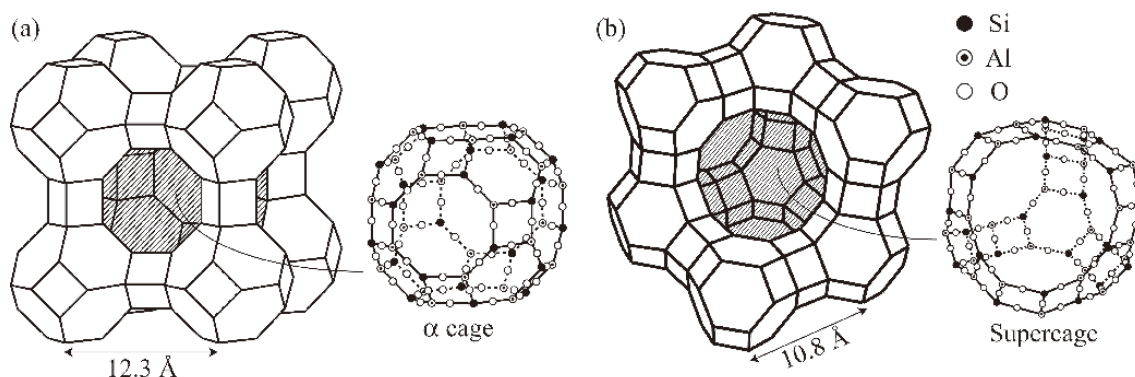


図 1. (a) ゼオライト A の結晶構造の模式図。α cage は  $O_h$  の対称性を持っており、ケージ中心に空間反転対称性がある。それらが単純立方構造で配列している。(b) ゼオライト LSX の結晶構造の模式図。Supercage は  $T_d$  の対称性を持っており、ケージ中心に空間反転対称性がない。それらがダイヤモンド構造で配列している。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、s 電子系のアルカリ金属ナノクラスターが強いスピン軌道相互作用を獲得する機構を定量的に明らかにすることである。d 電子や f 電子とは違って、そもそも磁性とは最も縁遠く、元々の原子としては軌道角運動量を持たない最もシンプルな s 電子が、ナノクラスターの軌道縮退効果によって大きなスピン軌道相互作用を獲得し得る原因を明らかにする。

### 3. 研究の方法

ゼオライト A 中の Rb および Cs クラスターについて、クラスター当たりの平均電子数  $n$  を広範囲かつ細かく変化させた試料を多数 (総計 20 種類程度) 作成した。全ての試料に対して近赤外-可視-紫外分光を行うことによりナノクラスター中の電子の量子準位を観測し、クラスター軌道の占有状態を確認した。X-band のマイクロ波 (約 9.3 GHz) を用いて、温度 2~290 K, 磁場 0~10 kOe の範囲で電子スピン共鳴測定を行った。

加えて、ゼオライト A のカゴ ( $\alpha$  cage) とは異なり、カゴ (supercage) の中心に空間反転対称性を有しないゼオライト low-silica X (LSX) (図 1(b)) 中の K クラスターについて、クラスター当たりの平均電子数  $n$  を広範囲かつ細かく変化させた試料を多数 (10 種類程度) 作成し、同様の実験を行った。

得られた電子スピン共鳴スペクトルをローレンツ関数でフィッティングし、スピン格子緩和に

由来する共鳴線幅や、 $g$  値のシフトなど、ナノクラスターのスピ軌道相互作用に直接関係する物理量の、電子濃度依存性とアルカリ元素依存性に関して定量的な情報を得た。

#### 4. 研究成果

ゼオライト A 中の K, Rb, Cs クラスターの  $g$  値の平均電子数  $n$  依存性を図 2 に示す。Rb クラスターにおいて、クラスター当たりの平均電子数が  $n < 2$  では、全温度域で ESR の線幅が K クラスターの 10 倍以上広く、自由電子の  $g$  値 (2.0023) からのシフト  $\Delta g$  も K クラスターの約 5 倍であることが分かった。また  $n = 2$  を超えると急激な線幅の増大と  $g$  値のさらなる低下が見られた。例えば 100 K では、 $n = 5$  付近で K クラスターと比べて線幅が約 30 倍、 $\Delta g$  が約 10 倍になり、顕著な重元素効果が観測されたと言える。Cs クラスターにおいても線幅は同様の傾向を示し、Rb クラスターよりもさらに広がった。 $n < 2$  における  $g$  値もさらに低下した。一方、Cs クラスターの  $n > 2$  における  $g$  値は逆に上昇し、 $n = 3$  では正の  $\Delta g$  が観測された。

K, Rb, Cs クラスターの  $n = 1$  付近の  $\Delta g$  は各孤立原子の  $p$  軌道のスピ軌道相互作用の値でほぼスケール出来ることが分かった。1s 準位では励起状態の 1p 準位との 2 次摂動でスピ軌道相互作用が発生すると考えられるが、クラスター内の陽イオン上で局所的に発生するスピ軌道相互作用が重要であることを示唆する重要な結果である。一方、K, Rb クラスターの  $n > 2$  における重元素効果は原子よりも強いことが分かったが、定量的な理解はまだ出来ていない。また、 $n > 2$  では、どの試料においても  $g$  値が顕著に温度変化することが分かった。これは原子では見られない現象であり、ナノクラスターに特有の現象と考えられる。陽イオンの熱振動によってクラスターの対称性が動的に変化し、1p 軌道の縮退に影響を及ぼすと考えられる。なお、バルクの Cs 金属はアルカリ金属の中で唯一正の  $\Delta g$  を示す。Cs クラスターの  $n = 3$  では電子が配列ケージ間を遍歴する金属状態となり、 $\Delta g$  が正になったと考えられる。

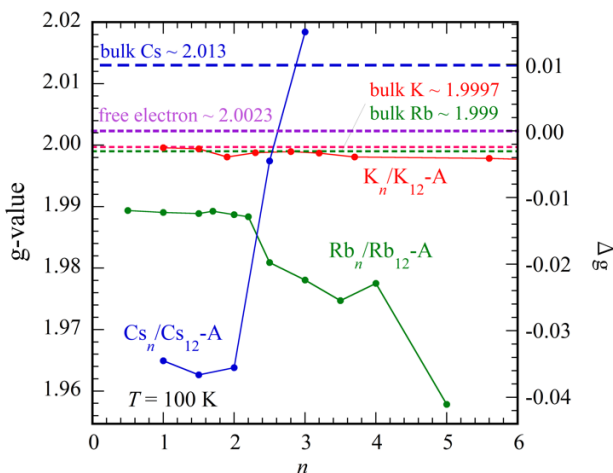


図 2. ゼオライト A 中の K, Rb, Cs クラスターの  $g$  値の平均電子数  $n$  依存性.

一方、ゼオライト low-silica X (LSX) 中の K クラスターにおいては、 $g$  値はクラスター当たりの平均電子数  $n$  に対してほぼ連続的に低下し、その低下の度合いも小さい、つまりスピ軌道相互作用が小さいことが分かった。これはクラスターの電子状態が  $sp^3$  混成軌道によるエネルギーバンドを形成するために、 $n$  の増加に伴って波動関数への  $p$  状態の混成度合いが徐々に増すことを反映していると理解できる。また、ゼオライト LSX の細孔はゼオライト A の細孔よりもサイズが大きく窓も大きいので、波動関数の広がりが大きい。このことが、スピ軌道相互作用が相対的に弱いことの原因であると理解できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 中野岳仁	4. 巻 46
2. 論文標題 量子ビームの相補利用で見る配列アルカリ金属ナノクラスターの磁気秩序	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloid & Interface Communication	6. 最初と最後の頁 13-15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 P. Jeglic, T. Nakano, T. Meznarsic, D. Arcon, and M. Igarashi	4. 巻 89
2. 論文標題 Metallic state in rubidium-loaded low-silica X zeolite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 073706-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.89.073706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Nakano	4. 巻 19
2. 論文標題 Antiferromagnetic orderings of alkali-metal nanoclusters arrayed in sodalite crystal studied by $\mu$ SR and other microscopic probes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 57-63
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 5件/うち国際学会 11件）

1. 発表者名 平石雅俊, 宇津野魁杜, 石原未瑳樹, 中野岳仁, 大石一城, 小嶋健児
2. 発表標題 ミュオン周波数シフト測定によるNa 吸蔵ゼオライトLSXの研究
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平石雅俊, 宇津野魁杜, 石原未瑳樹, 中野岳仁, 大石一城, 小嶋健児
2. 発表標題 ミュオン周波数シフト測定によるNa 吸蔵ゼオライトLSXの研究
3. 学会等名 2022年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Nakano, H. Baba, S. Takeshita, J. Sugiyama
2. 発表標題 Negative muon spin rotation and relaxation study on antiferromagnetic order of Na clusters in sodalite
3. 学会等名 15th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Nakano, H. Baba, K. Ohishi, Y. Cai, S. Yoon, K. M. Kojima
2. 発表標題 Mott-insulating state of alkali-metal clusters in sodalite studied by $\mu$ SR
3. 学会等名 15th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中野 岳仁, 馬場 洋行, 竹下 聡史, 杉山 純
2. 発表標題 負ミュオンスピン回転/緩和法によるソーダライト中のNaクラスターの反強磁性秩序の観測
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takehito Nakano, Hiroyuki Baba, Kazuki Ohishi, Yipeng Cai, Sungwon Yoon, Kenji M. Kojima
2. 発表標題 Antiferromagnetic Mott Insulating State of Alkali-Metal Nanoclusters in Sodalite Studied by Muons and DFT Calculations
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering 2021 (Materials Oceania) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takehito Nakano, Hiroyuki Baba, Kazuki Ohishi, Yipeng Cai, Sungwon Yoon, Kenji M. Kojima, Soshi Takeshita, Jun Sugiyama
2. 発表標題 Positive and Negative Muons Spin Rotation/Relaxation Studies on Mott-Insulating State of Alkali-Metal Clusters in Sodalite
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takehito Nakano
2. 発表標題 Correlated electron systems in the regular nanospace of zeolite crystals
3. 学会等名 日本中間子科学会Muon合同研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中野岳仁, 馬場洋行, 大石一城, Yipeng Cai, Sungwon Yoon, 小嶋健児
2. 発表標題 ソーダライト中のアルカリ金属ナノクラスターのミュオンナイトシフト
3. 学会等名 日本中性子科学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takehito Nakano
2. 発表標題 Gap opening on the ferrimagnetic state in Na-K alloy nanoclusters arrayed in zeolite LSX -Can s-electrons be a strongly correlated system?-
3. 学会等名 International Conference on Functional Materials Science 2020 (ICFMS 2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takehito Nakano
2. 発表標題 Complementary Use of Muons, Neutrons and Synchrotron Radiation -Study of Magnetism in Arrayed Alkali-Metal Nanoclusters-
3. 学会等名 The 5th International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroyuki Baba, Takehito Nakano, Kazuki Ohishi, Yipeng Cai, Sungwon Yoon, and Kenji M. Kojima
2. 発表標題 Muon Knight shift study on alkali-metal clusters in sodalite
3. 学会等名 The 5th International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Akihiro Hayashi and Takehito Nakano
2. 発表標題 Electron Spin Resonance Study on Rb Nanoclusters in Zeolite A
3. 学会等名 The 5th International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中野岳仁
2. 発表標題 磁気探針としての放射光・中性子・ミュオンの連携利用研究 -ソーダライト中のアルカリ金属ナノクラスターの反強磁性秩序とモット転移-
3. 学会等名 Materials Research Meeting Forum 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中野岳仁, 馬場洋行, 大石一城, Yipeng Cai, Sungwon Yoon, 小嶋健児
2. 発表標題 ソーダライト中のアルカリ金属ナノクラスターのミュオンナイトシフト
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takehito Nakano
2. 発表標題 Strong Enhancement of Spin-orbit Interaction and Ferromagnetism in Potassium Nanoclusters Incorporated into Zeolite A
3. 学会等名 International Conference on Magnetism and Its Application (ICMIA 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Nakano and Y. Nozue
2. 発表標題 Strong Enhancement of Spin-orbit Interaction in Alkali Metal Nanoclusters Incorporated into Zeolite A
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 T. Nakano, K. Ohishi, M. Matsuura
2. 発表標題 Direct Observation of Ferromagnetic Moment of Potassium Nanoclusters Arrayed in Zeolite A by Polarized Neutron Diffraction
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関