

1 研究の背景と目的

従来、磁性体（磁気秩序）は遷移金属元素の d 電子や希土類元素の f 電子が担うものと考えられてきたが、近年そのような常識は覆されている。 p 電子（ π 電子）が磁気秩序を示す有機磁性体はその 1 例であり、また、本研究が対象としている s 電子による磁気秩序はその最たるものである。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ドーピングすることにより、ナノサイズの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、量子効果によって離散化した準位を占有する。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様々な磁気秩序（強磁性、反強磁性、フェリ磁性など）を示すことが発見されてきた。元来磁性を示さないアルカリ金属（ s 電子系）が磁性を担うという新奇性のみならず、ナノ空間に閉じ込めた電子の局在性と磁性との関係という、物性物理学における根本的なテーマを含む系である。

この系で最もシンプルな構造を有するものとして、本研究で対象としたソーダライト中のアルカリ金属クラスターの例を述べる。ソーダライトはゼオライト結晶の一種である。結晶構造の模式図を図 1 (a) に示す。骨格構造は Si, Al, O の強固な共有結合のネットワークで形成されており、内径約 7 \AA の β ケージと呼ばれる細孔が体心立方構造で配列している。これにゲストのアルカリ金属原子を吸蔵することにより、図 1 (b) に示したようなクラスターが各ケージ内に形成される。ここでは s 電子 1 個が 4 個のアルカリ陽イオンに共有され、ケージ内に閉じ込められている。クラスターの組成は A_4^{3+} (A はアルカリ元素) と書かれる。配列したクラスター間の相互作用により、 Na_4^{3+} クラスターでは 48 K 、 K_4^{3+} クラスターでは 72 K で反強磁性秩序が起こることが知られている [1-4]。

本研究の目的は、近年開発された手法である放射光メスbauer吸収分光をこの物質系に初めて適用し、磁性を担う s 電子の波動関数が分布するカリウム原子核上での局所磁場（超微細場）を直接観測することにより、 s 電子が磁性を示す機構を解明することである。

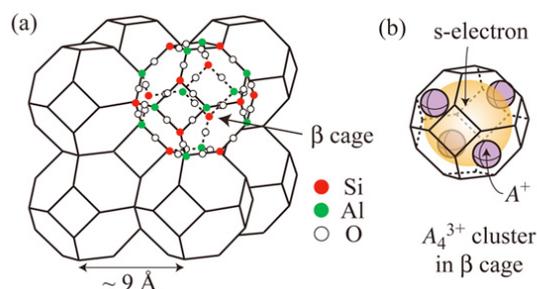


図 1. (a) ゼオライトの一種であるソーダライトの結晶構造と、(b) ケージ内に形成されたアルカリ金属ナノクラスター A_4^{3+} の模式図

- [1] V. I. Srdanov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 2449 (1998).
- [2] T. Nakano *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 167208 (2012).
- [3] L. Damjanovic *et al.*, J. Serb. Chem. Soc. **65**, 311 (2000).
- [4] T. Nakano *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 073707 (2010).

2 研究方法・研究内容

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知られているが、 ^{40}K 核の励起状態を形成する親核が存在しない。そのため、放射性同位体を γ 線源に用いる従来型のメスバウアー分光測定は全く不可能である。 ^{40}K 核におけるメスバウアースペクトルは、 ^{39}K 核と重陽子や中性子との核反応を利用したインビームでの実験が 1960 年代に行われているが、物性研究に適用するには試料損傷やノイズの問題などがある。一方、軌道放射光を光源として用いたメスバウアー吸収分光法が、SPRING-8 においてごく最近開発された [5]。本研究は、この新しい手法を ^{40}K 核に対して初めて適用するという試みである。

^{40}K の天然存在比は 0.0117 atomic % と非常に低いため、 ^{40}K を富化した試料を作成する必要がある。 ^{40}K を 10.8% に富化した KCl 粉末を Trace Science International 社より購入した。これを用いて KCl 水溶液を作製し、その中に天然の K^+ イオンを含むソーダライト結晶（粉末を）分散させてイオン交換することにより、ソーダライト中の ^{40}K を富化した。 ^{40}K 核はそれ自身が放射性である。崩壊過程の 11% を占める電子捕獲過程 ($^{40}_{19}\text{K} + e^- \rightarrow ^{40}_{18}\text{Ar} + \gamma + \nu_e$) において試料から放射される 14.6 MeV の γ 線をゲルマニウム検出器により計測し、定量的に評価した。その結果、イオン交換したソーダライトの ^{40}K の富化率は約 6% であることが分かった。原料の ^{40}K 含有量から計算すると、ほぼ理想的な富化に成功したと言える。この試料を真空中で加熱脱水した後に、天然のカリウム金属をケージあたり 1 原子吸蔵させた。完成した試料の磁化率の温度依存性を SQUID 磁束計を用いて測定した。 ^{40}K を富化した本研究の試料においても、従来の試料（天然の同位体存在比の試料）と同様に約 72 K で反強磁性転移を示すことを確認した。

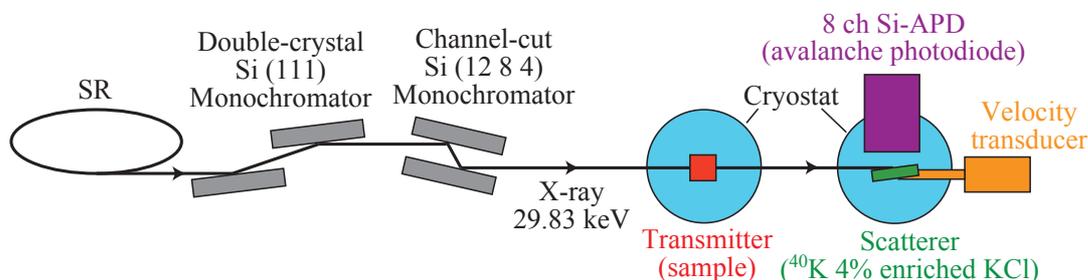


図 2. 放射光メスバウアー吸収分光測定の実験配置の模式図。

作製した試料の ^{40}K 核メスバウアー吸収分光を SPRING-8 の核共鳴散乱ビームライン BL09XU において行った。本研究で組み上げた実験の配置図を図 2 に示す。電子蓄積リング (SR) のアンジュレータから放射されたパルス X 線を、Si 単結晶の 111 面および 12 8 4 面を用いたモノクロメータにより単色化する。エネルギーは ^{40}K 核の第 1 励起状態に対応する 29.83 keV に調整した。石英ガラス管に封入した試料を液体 He フロー型のクライオスタットに設置し、X 線を透過させる。測定試料の下流側には基準試料である KCl (^{40}K を 4% に富化) をもう一台のクライオスタットに入れて設置し、測定試料からの透過光を照射する。そして基準試料からの散乱光を 8 素子 APD (アバランシェフォトダイオード) により、時間分解計測を行う。検出される散乱光のうち、ナノ秒オーダーの寿命を持つ時間遅れ成分だけを取り出すことにより、核共鳴散乱の信号を抽出する。また、基準試料はトランスデューサによってビームの進行方向と平行にドップラー運動させており、核共鳴散乱強度をドップラー速度の関数としてプロットすることにより、

メスバウアー吸収スペクトルを得た。この測定原理自体は 2009 年に SPring-8 において開発されたものであるが [5], これを ^{40}K 核に対して適用したのは物質を問わず本研究が世界で初めての事例である。試料の温度を反強磁性転移温度の 72 K の上下で変化させて、メスバウアー吸収スペクトルを得ることに成功した。

[5] M. Seto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 217602 (2009).

3 研究成果

得られたメスバウアー吸収スペクトルを図 3 に示す。誤差バーの付いた黒丸が実験データ、赤と青の実線がフィッティング結果を表す。温度 1 点のデータ積算には 20~30 時間を要した。各スペクトルにはドップラー速度 0 mm/s をほぼ中心としたディップが観測されており、これが試料中の ^{40}K 核のメスバウアー吸収に対応する。スペクトルの中心がほぼ 0 mm/s であるということは、測定試料と基準試料の間でアイソマーシフトがほとんどゼロであることを示している。また、スペクトル幅は低温ほど広がっている。この原因としては主に 2 つの点が考えられる。1 つは低温ほど格子振動がおさまり γ 線吸収の無反跳分率が増加すること、もう 1 つは電子スピンの反強磁性秩序によって原子核が静的な超微細場 (hyperfine field) を感じることに

により、核スピン準位がゼーマン分裂することである。代表的なメスバウアー核であり、極めて頻りにメスバウアー分光が行われている ^{57}Fe 核においては、その核スピンの基底状態で $I=1/2$ 、励起状態で $I=3/2$ であることから、試料中の電子スピンの磁気秩序した際に超微細場によって分裂した 6 本の吸収線が明瞭に観測されることが多い。一方、 ^{40}K 核においては核スピンの大きさが大きく、基底状態で $I=4$ 、励起状態で $I=3$ であることから、超微細場によって分裂した際の許容遷移の数は 21 本にも上る。このため、超微細場によって分裂した 21 本の吸収線が十分に分離されずに重なり合って観測されていることが考えられる。このため、本研究では、無反跳分率の温度変化と超微細場の温度変化の両方の効果を取り入れた詳細な解析を行った。図

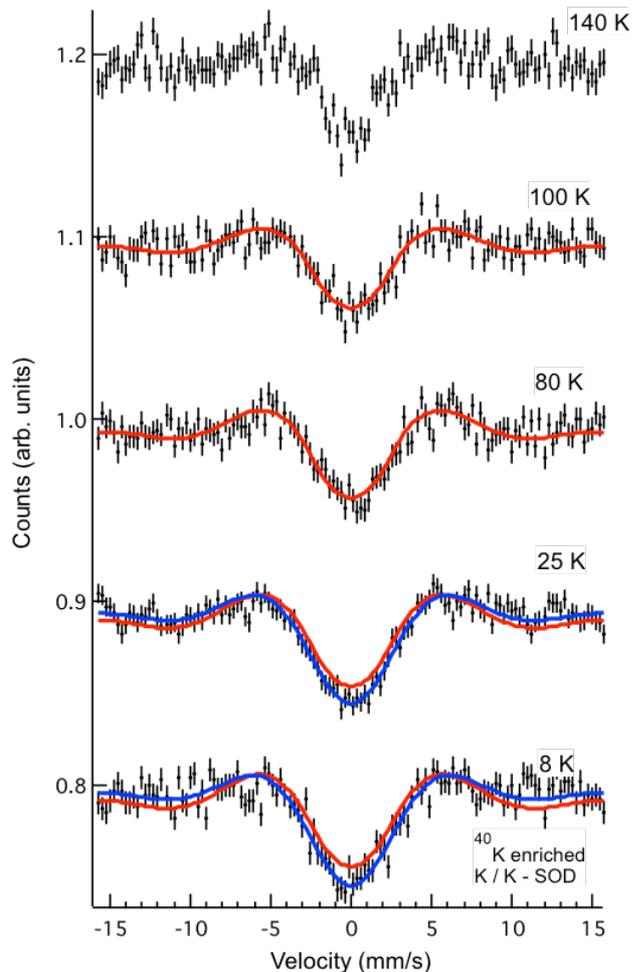


図 3. ソーダライト中の K クラスタの ^{40}K メスバウアー吸収スペクトルの温度依存性。誤差バーの付いた黒丸が実験結果で、赤と青の実線がフィッティング結果を表す。

3の赤い実線が無反跳分率の温度変化の効果のみを取り入れたフィッティング結果であり、反強磁性転移温度より低温の25 Kと8 Kのスペクトルは吸収量も含めてうまく再現できていない。これに加えて超微細場による核スピン準位分裂の効果も取り入れたフィッティング結果が青い実線であり、低温のスペクトルをよりよく再現しているのが分かる。ここで得られた超微細場は、25 Kで 11.9 ± 3.0 T, 8 Kで 12.7 ± 3.0 Tであった。反強磁性転移温度の72 Kより低温で、降温と共に超微細場が成長していく様子を捉えることができたと言える。

以上に述べたように、本研究では ^{40}K 核のメスバウアー吸収スペクトルを軌道放射光を光源として観測することに成功した。これは、物質を問わず ^{40}K 核としては初めての事例である。また、ソーダライト中に配列したKクラスターのs電子が示す反強磁性秩序を、 ^{40}K 核上の超微細場として捉えることに初めて成功した。これは、図1(b)に模式的に示したような、アルカリ陽イオンに共有されてナノサイズに広がったs電子が磁性を担っていることの直接的な証拠である。これらの成果について、現在論文を執筆中であり、近いうちに学術誌に投稿する予定である。また、実験的に得られた超微細場の値と、クラスターのs電子波動関数の形状や空間的広がりとの対応を詳しく調べるために、第一原理による電子状態計算を全電子のスピン密度汎関数法を用いて進めており、これによってこの系の電子状態と磁気秩序の発現についてより詳しい知見が得られると期待している。

4 研究がもたらす効果および波及効果

上述のように、本研究の最大の成果は ^{40}K 核のメスバウアー吸収スペクトルを軌道放射光を光源として観測可能であることを初めて示すことができたということである。過去に行われた重陽子や中性子との核反応を使う測定法よりも遙かに簡便に高精度なデータが得られる。カリウム原子を含む重要な物質は数多く存在し、これまで微視的な磁気探針（プローブ）とみなされて来なかったカリウム原子核から見た内部磁場情報を相補的に用いて磁性研究を行うことが可能となったと言える。また、カリウムは生体物質等においても非常に重要な元素であり、磁性などの物性研究以外にも応用範囲が広がられると期待される。