

Title	放射光を用いたメスbauer分光
Author(s)	那須, 三郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 1996, 95, p. 1-5
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7549">https://hdl.handle.net/11094/7549</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 放射光を用いたメスバウアー分光

基礎工学部 那 須 三 郎 (内線6430)

E-mail: nasu@mp.es.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

メスバウアー効果とは原子核による低エネルギー $\gamma$ 線の無反跳共鳴吸収・共鳴散乱のことを言い、その測定から原子核と電子系との相互作用である超微細相互作用の詳細を知ることができる。その測定は核種に限りがあるにも拘わらず今や固体を扱うあらゆる分野で利用され、メスバウアー分光の名前で知られている。その測定は、一般に固体中に埋め込まれた放射性同位元素からの $\gamma$ 線源とその $\gamma$ 線を吸収あるいは散乱する核を含んだ固体との組み合わせで行われる。

一方、電子蓄積リングから得られる放射光はX線管と比較してけた違いに強いX線源であり、放射性同位元素からの $\gamma$ 線源とは異なり(1)波長連続性 (2)高輝度 (3)偏光 (4)パルス (5)指向性、等の特徴を有している。この放射光を放射性同位元素による $\gamma$ 線の代わりにメスバウアー分光用光源として用いることは既に1974年Rubyによって提案され<sup>1)</sup>、1978年のCohen達による実験<sup>2)</sup>、Gerdau達による1985年の観測<sup>3)</sup>によって現実的なものとなり、放射光による核励起・核共鳴散乱の実験が始まった。放射光は本質的に波長連続光であり、バンド幅の極めて狭い即ち超単色波を必要とする原子核準位の励起を放射光を用いて行うことはそれほど簡単ではない。ちなみに、原子核の励起準位の寿命で決まる $\gamma$ 線の自然幅は最も一般的なメスバウアー核である<sup>56</sup>Feの場合 $10^9$  eV程度である。しかし、放射光施設の充実や挿入光源の開発・超単色化用結晶モノクロメータの開発などによってそれらの実験が可能になり、高エネルギー物理学研究所トリスタンARに設置されたアンジュレータNE3を用いたシングルパンチ・モードでの運転によって核励起・核共鳴散乱実験が行われるようになった。

この研究ノートはそれらの実験の内の一つとして遂行され成功したダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いて発生させた超高圧下でのメスバウアー核<sup>56</sup>Feの核励起・核共鳴前方散乱実験<sup>4)</sup>について紹介することを目的としている。高輝度放射光による核励起・核共鳴散乱は新しい現象を含んでいて放射性同位元素を線源としたメスバウアー分光とは全く異なった新しい側面を持ち注目されている新しい研究分野である。例えば、高輝度の放射光パルスが原子核の励起状態の寿命よりずっと短い時間で核を集団励起し結晶中を通り過ぎることによって核励起子を生成させ、そのコヒーレントな輻射寿命は自発放射での自然寿命に比較して著しく短くスピードアップされ、内部転換電子を放出する内部転換過程やスピンフリップを伴う脱励起などインコヒーレントなチャンネルが抑制される<sup>5,6)</sup>。結晶を用いて分光されたmeVのバンド幅の光で核励起するので、そのエネルギー依存性からmeVエネルギー領域での非弾性散乱の観測即ちフォノン励起散乱光の観測を可能にしている。さらに分解能が上がれば $\mu$ eVエネルギー領域での準弾性散乱の観測も可能である。放射光の偏光は唯一つなので角運動量保存則から容易に

散乱体すなわちプローブ核の量子化軸を決定することができ、 $\gamma$ 線波長領域での磁気光学効果の測定を容易にしている。これらは放射性同位元素を線源とした従来のメスbauer分光とは大きく異なっており、新しい研究分野として今後急速に発展するに違いない。

## 2. 高圧下の $^{57}\text{Fe}$ メスbauer分光実験

DACと放射性同位元素 (RI)  $\gamma$ 線源とを用いた高圧下でのin-situメスbauer分光測定は、物質中でのプローブ核の状態を超微細相互作用を通して微視的に非接触で調べることができるため、高圧下での磁気的性質やプローブ原子の電子状態を明らかにすることができ<sup>7-13)</sup>、例えば、高圧下 $^{57}\text{Fe}$ メスbauer効果測定から圧力誘起相転移として、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ などの構造相転移、 $\text{CaFeO}_3$ での $\text{Fe}^{4+}$ の高スピン低スピン転移などが報告されている。特に、鉄酸化物の高圧下メスbauer分光測定では圧力による磁気転移温度の変化、磁気モーメントの変化、磁気構造の変化、等が見いだされている。

高圧下でのメスbauer分光測定、特に、DACを用いた測定では試料室は極めて小さく、RI $\gamma$ 線源を用いるかぎり、放射 $\gamma$ 線強度はかぎられた強さであり、且つ、全く指向性が無いので、線源の形状やサイズを可能なかぎり小さくして試料近くに配置し試料への入射立体角を大きくするなど、工夫が必要である。

一方、放射光の分野では挿入光源アンジュレータからの14.4keVすなわち $^{57}\text{Fe}$ 核第一励起準位にエネルギーを合わせた準単色放射光による $^{57}\text{Fe}$ 原子核の励起、核共鳴散乱実験が可能になりそれらを用いた測定が報告されている<sup>14-16)</sup>。放射光の特徴のうち指向性の高い高輝度光は極微量の試料しか許容しないDACによる分光に最も適した光である。さらに、放射光による核励起・核共鳴散乱の測定は本質的に線幅の極めて狭い核共鳴散乱線 ( $10^8\sim 10^9$  eV)を取り出すために、シングルパンチモードのパルス放射光を用い、散乱体での瞬時に起こる電子散乱と比べて核共鳴散乱が時間遅れを示すことを利用する。核励起・核共鳴散乱実験で明らかにされるのは散乱体即ち原子核準位の詳細であり、核準位からは電子系との超微細相互作用の詳細を知ることができる。

## 3. 放射光による核励起前方散乱

最初に述べたように、放射光X線源は極めて高い指向性を有し、細いビームで極めて高輝度な光である。さらに放射光はほとんど完全な直線偏光であるので劣せずして磁性体等の量子化軸を決定することができる。放射光によって核が集団励起され核励起子が生成されコヒーレントに散乱された場合にはその寿命はスピードアップされ短い時間でdecayし線幅は広がる<sup>5,6,14)</sup>。前方散乱がコヒーレントな集団励起による場合は輻射寿命のスピードアップとインコヒーレントな非弾性散乱過程のチャンネルが抑制される。試料中のプローブ核が超微細相互作用で分裂していたり異なったアイソマーシフトを示していると僅かに周波数の異なった核共鳴光は干渉し遅延時間スペクトルに量子ビートを示す<sup>6,14)</sup>。電子蓄積リングをシングルパンチモードで作動させ、核の励起状態の寿命より短い時間のパルス放射光を用いると放射光パルスの入射時点で電子系による散乱の鋭いピークが立ち、その後引き続き強度が指数関数的に減衰する核共鳴散乱が観測されるので、高速X線検出器を用い遅延時間の関数として強度を測定すれば核共鳴散乱だけを取り出すことができ、量子ビートが観測されれば核共鳴周波数の詳細を知ること

ができる。

トリスタンARに設置されたアンジュレータ放射光を用いた超高压発生用DAC中の $^{57}\text{Fe}$ 核による核励起前方散乱の測定結果について記す。実験は2回行われ、1回目の実験で $^{57}\text{Fe}$ 核共鳴前方散乱の干渉から生じた量子ビートの観測に成功し、ビートから超微細磁場の値を決定した。2回目の実験では同じ試料を用い外部磁場下での測定を行い、放射光の持つ直線偏光の特徴を利用して高圧下では試料は強磁性体に相転移していることを明かにした。図1にアンジュレータ放射光による核共鳴前方散乱測定の1回目の実験配置図を示す。エネルギー6.5 GeVのアンジュレータ放射光はパルス間隔1.4  $\mu\text{sec}$ のシングルバンチモードで運転され、まずSi(111)分光結晶によって1 eVまで予備的に分光されSi(1064)による非対称反射によってバンド幅8 meVまで単色化される。この光は超高压発生用DAC中へ入射され、セル内に挿入されている試料中の $^{57}\text{Fe}$ 核による核共鳴前方散乱光の遅延時間スペクトルをセル後方に配置した時間分解能1 nsの高速プラスチックシンチレータを用いて測定した。用いた試料はネール温度 $T_N = 140$  K、立方晶ペロブスカイト構造の反強磁性体 $\text{SrFeO}_3$ (96%  $^{57}\text{Fe}$ 富化)多結晶粉末である。この粉末を試料室であるガスケットの穴(直径0.15 mm  $\phi$ )中に圧力分布測定用ルビー微粉末及び圧力媒体と共に挿入し散乱体とした。測定時の圧力は平均44 GPaである。得られた遅延時間スペクトルを図2に示す。明瞭なビートが観測され、磁気分裂した $^{57}\text{Fe}$ 共鳴核準位に対応している。各準位間のエネルギー差に対応した干渉による量子ビート(量子うなり)、すなわち遅延時間スペクトルでの量子ビートの変調周期 $\Omega_B$ は

$$\Omega_B = \omega_{nm}(\vec{n}, m, \vec{r}) - \omega_{n'm'}(\vec{n}', m', \vec{r})$$

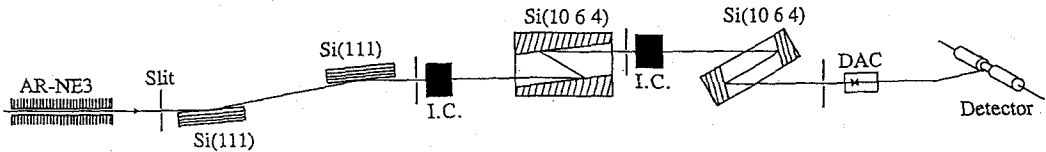


図1 トリスタンAR-NE3に於けるアンジュレータ放射光による核共鳴前方散乱測定の実験配置図

で与えられる。 $\omega$ は共鳴周波数であり、 $n, m$ は核準位を示す量子数で $r$ は試料中での核位置を示す。また、前述したようにここで使用した放射光は直線偏光なので、サブ準位に分裂した磁性体中での核にとっては遷移の選択則から、偏光面と量子化軸との方向に依存して励起される。放射光の電場ベクトル $\vec{E}$ がゼーマン分裂した核の量子化軸の方向、この場合外部磁場 $\vec{H}_{ext}$ の方向と平行ならば核の遷移は $M1$ 遷移なので、 $\Delta m = \pm 1$ の励起が起り、垂直ならば $\Delta m = 0$ の遷移が起る。逆に核励起前方散乱遅延時間スペクトルから、試料厚さ、核準位の分裂幅、シフト、各準位間の遷移確率を決定することが出来る。図2の実験結果を良く再現するパラメータは18  $\mu\text{m}$ の試料厚さと23 Tの超微細磁場であることが判明した。また、図2中で25 nsのピークは量子ビートではなく、遅れてやってきた放射光によるプロンプトであることも判明した。2回目の実験では放射光の結晶による単色化の効率が前回より改良され、前回より高輝度なバンド幅8 meVまでの単色光を得ることができた。この光は1回目の実験と同様に超高压発生用DAC中へ入射され、セル内に挿入されている試料中の $^{57}\text{Fe}$ 核による核共鳴前方散乱光の遅延時

間スペクトルをセル後方に配置した時間分解能0.3 nsのシリコン・アバランチ・フォトダイオード(APD)を用いて測定している。1回目の実験からSrFeO<sub>3</sub>は高圧下で超微細磁場が観測され、ネール温度が室温以上に上昇したことが判明しているが、SrFeO<sub>3</sub>は低温・常圧下ではヘリカルスピ構造を示す反強磁性体であり、中性子散

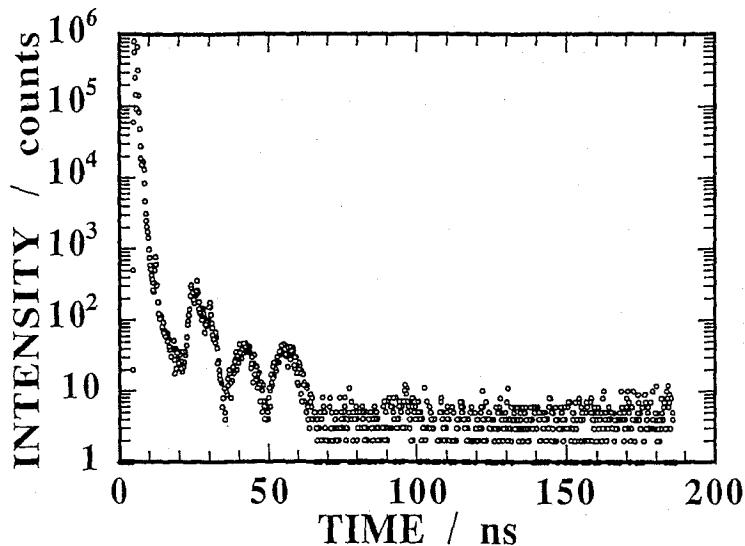


図2 アンジュレータ放射光による<sup>57</sup>Fe核共鳴前方散乱遅延時間スペクトル試料はSrFeO<sub>3</sub>であり圧力44 GPa、300 Kで測定された。

乱の常圧下実験から鉄の最隣接間交換相互作用は強磁性であると報告されている<sup>17)</sup>ので、高圧下では圧力によって強磁性が誘起される可能性がある。そのことを明らかにするために放射光の直線偏光特性を用いて外部磁場を試料に印加した状態で核励起前方散乱実験を行った。2回目の実験の測定条件は測定温度300 K、圧力74 GPaであり、0.78 Tの外部磁場をDACの外から試料に印加して測定された。ここにはスペクトルは示さないが、放射光の電場ベクトルに外部磁場が平行・垂直の条件で明らかにスペクトル形状は異なっていて、それぞれ $\Delta m = \pm 1$ 、 $\Delta m = 0$ の励起に対応していることが判明した。このことは予想されたように、SrFeO<sub>3</sub>という物質は本来300 Kでは常磁性体であるが、高圧下でネール温度が300 K以上に上昇し、外部磁場の方向へ量子化軸が向いていることを示している。外部磁場の方向へ磁化が向いていることは、本来常圧下では反強磁性体であったSrFeO<sub>3</sub>は74 GPaの高圧下では強磁性体に相転移していると解釈することができる。又、量子ビートから74 GPaでの<sup>57</sup>Fe超微細磁場は23.5 Tであること、電気四極子相互作用はほとんど零であり、試料厚さは約12  $\mu\text{m}$ であることも判明しそれらの結果は1回目の実験結果と一致している。

#### 4. おわりに

ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いたSrFeO<sub>3</sub>の高圧下<sup>57</sup>Feメスbauer一分光測定を放射光による核共鳴前方散乱の測定から行った。放射光によるDACを用いた超高圧下核共鳴散乱の測定は、今迄の放射性同位元素R I源を用いた測定では非常に困難であった超・極低温での測定、外部磁場下あるいは偏光ガンマ線源による測定が、放射光の高い輝度・指向性・ほぼ完全な直線偏光とによって極めて容易になり、本研究方法が画期的に進展するのは間違いない。さらに高輝度放射光による核励起・核共鳴散乱は核励起子を生成させ、唯一つの偏光特性を持ち、meVエネルギー領域での非弾性散乱の観測や、 $\mu\text{eV}$ エネルギー領域での準弾性散乱の観測など、新しい現象や可能性を含んでいて放射性同位

元素を線源としたメスbauer分光とは全く異なった新しい側面を持ち、現在、理論・実験両面から極めて注目されている新しい研究分野である。

本研究は張小威 (KEK-PF)、瀬戸誠 (京大炉)、依田芳卓 (東大工)、杉山弘 (KEK-PF)、石川哲也 (理研)、菊田惺志 (東大工)、和田耕司 (阪大基礎工)、遠藤将一 (阪大極限センター)、安藤正海 (KEK-PF)、R. Rüffer (ESRF)の諸氏達とのTRISTAN-AR NE3を用いた共同研究である。

#### 参考文献

- 1) S. L. Ruby, J. Phys. (Paris), **C6**, 209 (1974).
- 2) R. L. Cohen, G. L. Miller, K. W. West, Phys. Rev. Lett., **41**, 381 (1978).
- 3) E. Gerdau, R. R. 倅fer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C. P. Klages and J. P. Hannon, Phys. Rev. Lett., **54**, 835 (1985).
- 4) Saburo Nasu, High Pressure Research, (1996) in press.
- 5) Yu. Kagan, A. M. Afanase'ev and V. G. Kohn, J. Phys. C: Solid State Phys., **12**, 615 (1979).
- 6) J. P. Hannon and G. T. Trammell, Physica B, **159**, 161 (1989).
- 7) S. Nasu, Hyperfine Int., **90**, 59 (1994).
- 8) S. Nasu, K. Kurimoto, S. Nagatomo, S. Endo, F.E. Fujita, Hyperfine Int., **29**, 1583 (1986).
- 9) M.P. Pasternak, S. Nasu, K. Wada, S. Endo: Phys. Rev. B **50**, 6446 (1994).
- 10) M. Takano, S. Nasu, T. Abe, K. Yamamoto, S. Endo, Y. Takeda and J. B. Goodenough, Phys. Rev. Lett., **67**, 3267 (1991).
- 11) M. Pasternak, R.D. Taylor: Hyperfine Int., **47**, 415 (1989).
- 12) R.D. Taylor, M.P. Pasternak: Hyperfine Int., **53**, 159 (1990).
- 13) W.B. Holzapfel: High Temperature - High Pressure, **2**, 241 (1970).
- 14) 菊田惺志: 応用物理、**62**, 683 (1993).
- 15) S. Yamamoto, X. Zhang, H. Kitamura, T. Shioya, T. Mochizuki, H. Sugiyama, M. Ando, Y. Yoda, S. Kikuta, H. Takei: J. Appl. Phys., **74**, 500 (1993).
- 16) S. Kikuta, Y. Yoda, Y. Hasegawa, K. Izumi, T. Ishikawa, X.W. Zhang, S. Kishimoto, H. Sugiyama, T. Matsushita, M. Ando, C.K. Suzuki, M. Seto, H. Ohno, H. Takei, Hyperfine Int., **71**, 1491 (1992).
- 17) T. Takeda, S. Komura and N. Watanabe, FERRITES: Proc. Int. Conf. Sept.-Oct.1980, Japan (Cen. Academ. Pub., Japan, 1981) p.385.