

第1期パワーユーザー活動報告(4)

核共鳴散乱法の高度化研究とそれを用いた
局所電子構造・振動状態の研究

京都大学 原子炉実験所
瀬戸 誠

(1) [採択時課題番号/ BL]

2003A0891-PU0 (BL09XU)

[課題名]

核共鳴散乱法の高度化研究とそれを用いた
局所電子構造・振動状態の研究

[実験責任者]

瀬戸 誠(京都大学)

[実施シフト]

2003A0890-PU0	0シフト
2003B2891-PU1	42シフト
2004A3891-PU1	54シフト
2004B4891-PU1	48シフト
2005A5891-PU1	54シフト
2005B7004-PU1	42シフト
計240シフト	

[支援課題数]

2003A/ 0	2004 B / 1
2003B/ 1	2005 A / 1
2004A/ 1	2005 B / 1

[BL調整来所件数]

2003A/ 0	2004 B / 6
2003B/ 2	2005 A / 3
2004A/ 2	2005 B / 1

(2) 研究目標・目的

核共鳴散乱法は元素およびサイトを選択した電子状態および振動状態測定を行う事が可能であるという特徴を有している。本研究は、核共鳴散乱法をより多くの核種で効率的に実施するための光学系・検出器系の開発研究および光照射下での測定などといったこれまでよりも広範な環境下での測定を行うことを目的としたものである。特に、これまで実行が困難であった中高エネルギー領域における核共鳴散乱法の可能性を拡大していくことも大きな目的とした。さらに、物質中における局所的な電子状態およ

び振動状態の測定を行い、特定元素(原子)の局所的な状態と物性との相関について明らかにしていくことも目的とした。この他に、核共鳴散乱法を専門家以外の研究者にも広く利用してもらえるように、装置およびソフトウェアの整備を行っていくことも目的の1つであった。

(3) 研究・支援の内容

1) 研究内容

主として、核共鳴散乱測定可能元素を拡大するための研究ならびにその方向性についての研究を実施した。また、元素およびサイトを選択した電子状態および振動状態測定を効率的に実施するための光学系・検出器系の開発研究を実施し、それらを用いて、物質中における局所的な電子状態および振動状態の測定を行い、特定元素(原子)の局所的な状態と物性との相関についての研究を行った。

一般に、元素には幾つかの同位体が存在するが、これらの同位体の違いに対する電子状態や化学結合等の性質は、多くの場合ほぼ同一と見なして差し支えない。しかしながら、異なった同位体における原子核としての性質は必ずしも似通っているとは限らず、その励起状態のエネルギーや寿命も異なったものとなっている。このような同位体それぞれに対して核共鳴散乱測定が可能であれば、測定目的に最適な同位体を選択することが可能となるため、測定の自由度が広がるものと考えられる。逆に、同位体の違いに起因する微細な電子状態や振動状態等の違いを区別しての測定も可能になる。我々はこのような目的のために、核共鳴励起が可能であると考えられる同位体が幾つか存在する希土類元素Ybの核共鳴散乱測定を行った。Ybの同位体の励起状態のエネルギーは70keV以上

である事より、これまでにこのような高いエネルギー領域の核共鳴散乱研究はあまり行われておらず、核共鳴散乱法の可能性を広げるといふ観点からも重要なものと考えられる。今回の測定では、非干渉性核共鳴散乱を測定したため、核共鳴前方散乱等のコヒーレント散乱の場合に観測される寿命のスピードアップ等を観測することなく、比較的容易に励起状態の寿命を決定することができる。測定を行ったのは、 ^{171}Yb (第2励起状態)、 ^{172}Yb (第1励起状態)、 ^{174}Yb (第1励起状態)、 ^{176}Yb (第1励起状態)の4種類の同位体である。試料はエンリッチしていない金属Ybであり、これらの中に自然存在比で含まれている同位体の核共鳴散乱測定を行うことで、励起状態のエネルギー測定と時間スペクトル測定による寿命測定を実施した。その結果、励起エネルギーと寿命は、以下のように求められた。

^{171}Yb 、第2励起状態：

$75.878 \pm 0.007\text{keV}$ 、 $1.55 \pm 0.12\text{ns}$

^{172}Yb 、第1励起状態：

$78.737 \pm 0.004\text{keV}$ 、 $1.71 \pm 0.13\text{ns}$

^{174}Yb 、第1励起状態：

$76.465 \pm 0.006\text{keV}$ 、 $1.76 \pm 0.04\text{ns}$

^{176}Yb 、第1励起状態：

$82.154 \pm 0.006\text{keV}$ 、 $1.82 \pm 0.09\text{ns}$

エネルギーの校正はAu、Pt、IrのK吸収端を利用して行った。これらの値は、これまでに報告されている同位体の値とよい一致を示しており、放射光核共鳴散乱測定に初めて成功したものと考えられる。今後、この方法を利用した新しい研究展開が期待出来るものと考えられる。

放射光核共鳴前方散乱法は、原子核のコヒーレントな励起を行うことで共鳴的に前方方向へ散乱されるX線を検出することにより、非常に効率のよい測定が可能なる方法である。このとき、原子核と電子系との超微細相互作用を利用する事で、特定原子の電子構造や内部磁場等についての情報を得る事が可能となる。これまで放射光核共鳴前方散乱測定は、光学系や検出器系の問題から主として30keV程度以下のエネルギー領域で行われていた。しかしながら、原子核の第一励起状態が30keV以上のものも数多く存在しており、このようなエネルギー領域での測定を実現することが急務であるものと考えられる。我々はその第一励起

状態が37.147keVである ^{121}Sb の核共鳴前方散乱の測定を行い、時間スペクトルを測定することに成功した。試料としては $^{121}\text{Sb}_2\text{O}_3$ を用い、測定温度は4.7Kであった。得られた時間スペクトルにおいて電気四重極子相互作用に基づく量子ビートが観測された。このスペクトルをフィットして得られた値は、放射性同位体線源を用いたメスbauer分光法から求められた値と良く一致しており、この方法により超微細相互作用がメスbauer分光法と同程度の精度で測定可能であることが確かめられた。今後、超高压下のような極限環境下測定や全反射測定等の放射光の特質を生かした研究への可能性が開かれたものと考えられる。

一般に、d電子数が4~7個であるような遷移金属錯体において、配位子場が強く、縮重していたd軌道が大きく分裂した場合、低い軌道に電子が収容され低スピン状態が基底状態となる。一方、この配位子場が弱く、分裂が小さい場合には、電子はスピン角運動量最大となるような配置をとり高スピン状態となる。しかしながら配位子場の強さがこの中間であるような場合には、基底状態が高スピン状態と低スピン状態のどちらにも近いものとなり、温度などの外部条件の変化に伴って高スピンと低スピン状態との間に転移を生じる場合がある。このようなものはスピנקロスオーバー錯体と呼ばれているが、外部条件として、温度だけでなく、加圧や光照射によってもスピנקロスオーバー転移が誘起される事が知られている。特に、光誘起スピン転移を示す物質は、新しい機能性デバイスとして大きな注目を集めているが、鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}(\text{2-pic:2-picolylamine})$ は、低温において低スピン状態であるが、光照射によって低スピン状態から高スピン状態への転移を起こし、十分温度が低ければその状態が保持されるLIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) 効果と呼ばれる興味深い現象を示す。この準定常な高スピン状態と高温における高スピン状態の局所構造が異なっているという報告がラマン分光法によりなされていた。一方、XAFSやX線回折測定の結果からはそのような局所的な変形については観測されなかった。核共鳴非弾性散乱法では、ラマン散乱法で得られるような振動状態の測定が可能であるが、特定原子に関与した振動状態の測定が可能であり、鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ におけ

る遷移金属イオン (Fe) の振動状態を直接観測できる。よって、このような研究に対して重要な知見を与える事が期待される。そこで、外部光源による光をクライオスタット内の試料に照射しながら核共鳴非弾性散乱を測定出来る環境を整備し、測定を行った。本研究ではFe原子の状態を調べるため、 ^{57}Fe 核共鳴非弾性散乱法を用いた。また、熱的に誘起された高スピン状態と光誘起された高スピン状態に相違があるかどうかを調べることを目的としたため、光照射せずに高スピン状態が実現している150Kと光照射しない場合には低スピン状態となるものの水銀ランプによる光照射によって高スピン状態が実現している35Kにおいて測定を行った。また、比較のために、35Kにおいて光照射せずに低スピン状態となっている場合の測定も実施した。実際にこのようなスピン状態が実現していることはメスバウアー効果測定により確認した。35Kにおいて光照射せずに測定したスペクトルにおいては40meVから50meVの間に大きなピークが観測される。それに対して150Kにおいて測定したスペクトルでは40meVから50meV付近のピークは消失し、25meVから32meV付近にピークが観測され、35Kで光照射せずに測定したスペクトルとは大きく異なったものとなっている。ところが、35Kにおいて光照射により低スピン状態から高スピン状態へ変化させた状態のスペクトルにおいては、150Kにおいて測定された熱的誘起高スピン状態のスペクトルとほぼ同じ領域にピークが観測された。このことより、スピン状態変化を起こしている $[\text{FeN}_6]$ 部分に関しては、大きな変化はないものと考えられる。また、 $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]$ に関して、第一原理分子軌道計算法 (Gaussian03) を用いて、振動状態スペクトル計算も実施したところ、計算されたスペクトルは、測定スペクトルをほぼ再現することが出来た。今回の結果より、遷移金属イオンであるFe周辺に関しては、熱的誘起高スピン状態と準安定な光誘起高スピン状態とはほぼ同じであるという結論を得ることが出来た。

これらの研究の他に、ノイズ除去システムの改良等や検出器系の最適化により、ppmオーダーの微量Fe不純物の局所フォノン状態密度測定が可能となった。これを用いて、金属およびZn系半導体中における希薄不純物の局所振動状態に関する

研究を実施した。また、混合原子価化合物の場合のような同じ元素でありながら異なった電子状態の原子を特定してその振動状態を測定することが可能な方法である、サイトを特定した局所フォノン状態密度測定方法の開発を行っているが、この方法は測定効率の問題から、これまでのところ室温での測定に限定されていた。そこで、相転移現象等の温度変化測定にも使用できるように、クライオスタットを用いた低温測定における効率の向上を図ってきた。これを用いる事で、混合原子価鉄化合物 Fe_3O_4 (マグネタイト) の研究を行った。 Fe_3O_4 (マグネタイト) におけるAサイトとBサイトは同じFe原子でありながら異なった電子状態を有しているが、フェルベー転移によるこれらのサイトの局所的な状態変化を測定する事が出来た。

2) ユーザー支援内容

放射性同位体線源を用いたメスバウアー分光法等と比較して、放射光核共鳴散乱法が優れた点は幾つか存在するが、その中でも超高压下測定と測定核種の選択の自由度が挙げられる。しかしながら、これまでの超高压下核共鳴散乱測定は殆どが30keV以下の核種に限定されてきた。そこで、より高いエネルギーでの測定を実施可能とすることは重要であると考えられる。そこで、このような比較的高い励起準位を有する核種の超高压下核共鳴散乱測定を希望する新規ユーザーに対して、その予備的な測定も含めて、パワーユーザー課題の中で研究開発を実施し、光学系および検出器系に必要なとされる条件等を得る事が出来た。

さらに、これまで核共鳴散乱測定を全く実施した事のない新規ユーザーの超高压下核共鳴散乱測定の支援を行った。この他に既存ユーザーで、光学・検出器系およびクライオスタット等の測定環境に関して支援を必要とするユーザーに対して、装置の整備および実験時における支援を行った。

3) 測定技術開発など、その他内容

核共鳴散乱測定データ解析のためのソフトウェア整備を行った。放射光核共鳴散乱法では、電子系と原子核との超微細相互作用を用いることで電子状態の測定を行うことが可能である。測定方法としては、試料からの前方方向 (入射ビーム下流側) へのコヒーレントな散乱の時間依存性を観測

するものが一般的である。超微細相互作用を用いる同種の分光法として、放射性同位体を線源として用いるメスバウアー分光法が知られているが、その解析方法については既に確立されたものとなっている。メスバウアー分光法がインコヒーレントな過程であるのに対し、核共鳴前方散乱法は励起状態原子核からのコヒーレントな散乱であるため、異なったアプローチが必要とされる。測定試料に不均一がなく一様な場合には、観測される散乱は単一のコヒーレント散乱であるとして取り扱ってよいが、例えばDAC等を使った超高压下試料において圧力分布等の不均一がある場合には、不均一状態を反映したそれぞれ異なったコヒーレント前方散乱がインコヒーレントに重なって観測される場合が存在する。このように核共鳴前方散乱は、試料の厚さ分布等の不均一性に非常に敏感であるため、電子状態のみならず試料に関する非常に多くの情報を含むことになるが、逆にそのことがデータ解析を複雑なものとしている。そこで、このような状態の解析を実施するために、これまでに開発されてきたソフトウェアの改良を実施した。また、放射光核共鳴前方散乱測定を行ったことがないような研究者でもデータ解析を容易に実施できるようにGUIを備えた核共鳴前方散乱時間スペクトル表示ソフトウェアの開発も行った。さらに、核共鳴非弾性散乱スペクトルからフォノン状態密度や力定数、運動エネルギー等といった物理量の解析等を行うソフトウェアの開発を実施し、インストールを行っている。

また、前述したように、微量不純物測定のためのノイズ除去システムの改良等や検出器系の開発・最適化、低温測定下において効率的にサイトを特定した非弾性散乱測定が可能な検出器系とクライオスタットシステム、外部光源による試料の照射が可能なクライオスタットシステムの開発・整備等を実施した。

(4) 研究成果目標達成度の自己評価

装置開発および測定技術に関しては、微量不純物測定のためのノイズ除去システムの改良および外部光源による試料の照射が可能なクライオスタットシステムの開発・整備などを含め、当初予定していた計画を実行する事が出来たものと考えられる。これらの装置を利用した研究に関しては、幾つかの結果が得られているが、解析等が遅れているため現時点

で未発表のものが多い。

元素選択性を拡大するための高エネルギー領域における核共鳴散乱法の開発研究については、幾つかの核種に対しての励起実験により、その特性や測定最適条件について多くの情報を得る事が出来た。また、非弾性散乱測定のための光学系および検出器系についての研究も実施し、特に検出器系に関しては積層型APD等の現時点における幾つかの可能性をテストしてみた結果、より現実的な研究展開のためには、これまでの延長線上ではない新たな研究開発が必要である事が明らかになったと同時にその方向性についても明確にする事が出来た。また、光学系に関しても今後のアプローチとして幾つかの有力な方法に絞る事が可能な段階となってきた。しかしながら、装置開発および測定技術に関しては、本来の多元素選択核共鳴散乱法の完成という目標に関していえば、その方向性が明らかになったとはいえ、まだ途上にあると言わざるを得ない。

測定データ解析用ソフトウェアについては、必要とされる機能およびGUIを有したソフトウェアの整備をひととおり行う事が出来た。また、ユーザーの間にそれほど浸透してはいないようであるが、保守管理を含めてなるべく広く使われるような体制をとっていく必要が有るものと考えられる。

また、新規核共鳴散乱利用者の拡大という点では、パワーユーザー課題内で新規ユーザーの研究を開始してきているが、まだまだ大きな拡がりを見せているとは言えないため、今後さらなる努力が必要であるものと考えている。

(5) 成果リスト

(査読有論文)

- [1] 9597 G. Juhasz, M. Seto, Y. Yoda, S. Hayami and Y. Maeda
“NRIS Study on the [FeN₆] Core in Photo-Induced High-Spin State of [Fe(2-pic)₃]Cl₂EtOH” Chemical Communications (2004) 2574.
- [2] 7125 S. Kishimoto, Y. Yoda, Y. Kobayashi, S. Kitao, R. Haruki and M. Seto “Evidence for Nuclear Excitation by Electron Transition on ¹⁹³Ir and its Probability” Nuclear Physics A, **748** (2005) 3.
- [3] 5120 S. Tsutsui, Y. Kobayashi, Y. Yoda, M. Seto, K. Indoh and H. Onodera

“ ^{149}Sm Nuclear Resonant Scattering of SmB_2C_2 ”
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **272-276** (Pt. 1) (2004) 199.

- [4] 未登録 R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Seto, T. Mitsui, Y. Yoda, R. Haruki, and S. Kishimoto
“ Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation by Yb Nuclides ”
J. Phys. Soc. Jpn., submitted.

(プロシーディングス等)

(口頭発表 (招待講演など主だったもののみ))

(特許)

- [1] 9600 瀬戸 誠
“ 短寿命核を用いた凝縮系物性の研究 ”
京都大学原子炉実験所第39回学術講演会、熊取町、2005年1月26、27日.
- [2] 9601 瀬戸 誠、北尾真司、小林康浩、春木理恵、依田芳卓、三井隆也、石川達雄
サイトを特定した核共鳴非弾性散乱
「放射線と原子核をプローブとした物性研究の新展開」専門研究会報告書(VI), KURRI-KR-118 (2004) 1-3.
- [3] 9602 M. Seto
“ Nuclear Inelastic Scattering ”
Nuclear Resonance Scattering Symposium
“ Twenty years of NRSSR, the ESRF and future perspectives ”, Grenoble, France, September 2, 2005.
- [4] 9603 瀬戸 誠
“ 放射光核共鳴散乱法による物質科学研究の展開 ”
放射光セミナー、高エネルギー加速器研究機構、つくば市、2005年10月28日.

瀬戸 誠 SETO Makoto

京都大学 原子炉実験所 粒子線基礎物性研究部門
〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目1010-1
TEL : 072-451-2445 FAX : 072-451-2631
e-mail : seto@rri.kyoto-u.ac.jp