

(SPRUC 2018 Young Scientist Award 受賞 研究報告)

neV 分解能のガンマ線準弾性散乱法による原子・分子の ナノ・マイクロ秒ダイナミクス II —時空ダイアグラム上でのガンマ線干渉描像—

京都大学 複合原子力科学研究所
齋藤 真器名

Abstract

放射光により原子核を励起することによって、放射光の指向性を受け継いだ単色ガンマ線を生成することができる。このガンマ線を用いて時間領域干渉計を構築することによって、電子密度の原子・分子スケールの空間相関の緩和時間をナノ秒～マイクロ秒において測定可能なユニークな準弾性散乱実験を行うことができる。その基本的な原理や応用の可能性については、[SPRING-8/SACLA利用者情報 22 (2017) 91–98] に解説を行った。本稿では、入射放射光やガンマ線の時空ダイアグラム上での経路を考えることにより、時間領域上におけるガンマ線の干渉計描像を解説することで、時間領域干渉計を用いたガンマ線準弾性散乱法のさらなる基礎理解の一助とする。さらに、高分解能モノクロメーターを用いてmeVオーダーのエネルギー幅の入射光を用い、かつマルチラインのガンマ線を実験に用いることで、サブピコ秒オーダーのダイナミクスの情報を取り出す事ができることを示す。

1. はじめに

電磁場のコヒーレンスという概念は、時空における電磁場の振動の位相の相関の度合いを表現する^[1]。いわゆる Mössbauer 効果が起きた場合、励起原子核から弾性的に放射されるガンマ線の電場の位相の相関は、 10^{-9} から 10^{-5} 秒の時間に渡って継続する^[2]。このような位相相関の継続時間をコヒーレント時間または可干渉時間と呼ぶ。放射光 X 線のコヒーレント時間は、複数の単結晶を用いて分光しても 10^{-12} 秒程度に留まることを考えると^[3]、硬 X 線領域の光としては Mössbauer ガンマ線は非常に高い時間コヒーレンスを有するといえる。最も典型的な Mössbauer 核種である ^{57}Fe 励起核からの 14.4 keV ガンマ線の場合、互いに位相の相関がある光子の波連の進行方向への長さ (コヒーレンス長) は 40 m 以上に及ぶものとなる。

この高い時間コヒーレンスは、Wiener-Khintchine の定理により Mössbauer ガンマ線の高い単色性と強く結びついている^[1]。この定理によれば、一般に光のエネルギースペクトルの Fourier 変換より得られる

時間スペクトルは、電場の位相の時間相関関数を表す。ガンマ線のエネルギースペクトルの半値全幅が Γ_0 とかけるとき、コヒーレンス時間 τ_0 は $\tau_0 \sim \hbar / \Gamma_0$ と評価できる。すなわちガンマ線のスペクトルの幅が狭いほど、コヒーレンス時間が長いことを示している。 ^{57}Fe 励起核からの 14.4 keV ガンマ線のコヒーレンス時間 $\sim 10^{-7}$ 秒は、 Γ_0 が neV のオーダーであり、ガンマ線のエネルギーに対して 13 桁も狭いためにもたらされることが確認できる。この高い時間コヒーレンス特性は、これまで Mössbauer 核を含む物質の物性研究などに有効に用いられてきた^[4,5]。

本稿で解説する時間領域干渉計を用いた準弾性散乱法は、高い時間コヒーレンスを有する単色ガンマ線を Mössbauer 核を含まない一般の物質のダイナミクス研究に用いる手法である^[6,7]。2 章では、まず実験セットアップや各種実験条件を整理した上で、入射放射光とガンマ線の経路を時空ダイアグラム上で表現し、基本的なシングルライン条件の場合に得られるガンマ線の時間スペクトルの干渉パターンが、試料中のダイナミクスを反映して時間的に変化する描

像を解説する。3章では、マルチラインの時間領域干渉計の概要とその高効率の起源を概説する。4章では、入射放射光のエネルギー幅のガンマ線時間スペクトルへの影響を時間領域上で解説する。5章では、まとめと今後の展望を示す。

2. シングルライン時間領域干渉計の時空ダイアグラム描像

以降の議論は一般的な Mössbauer ガンマ線を用いた時間領域干渉計にも成立するものであるが、ここでは具体的にわかりやすく解説するため、 ^{57}Fe 核から放射されるガンマ線を用いた実験を考える。図 1 に実験セットアップの一例と諸条件をまとめる^[8-10]。

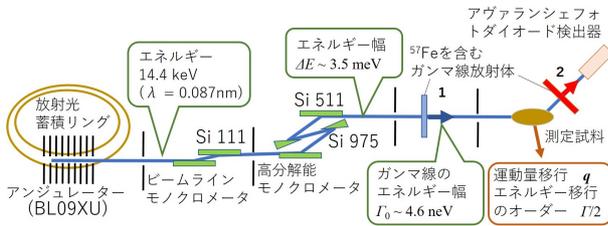


図 1 実験セットアップの概念図

時間領域干渉計システムへの入射放射光は、試料への放射ダメージを軽減するために可能な限り分光しておくことが望ましい。そのため、Nested 型の高分解能モノクロメーターを用いることで、エネルギー幅 $\Delta E \sim \text{meV}$ のオーダーに入射放射光を分光する^[11]。図 2(a)左図に、入射光のエネルギースペクトルの模式図を示す。エネルギースペクトルをフーリエ変換により得られる時間スペクトル (図 2(a)右図) は、 $\Delta T \sim \hbar / \Delta E$ 程度の時間スケールまで X 線電場が干渉性を有することを示している。

図 2(b)に放射体 1 および 2 から放射される全ガンマ線のエネルギースペクトル、時間スペクトルをそれぞれ示す。ガンマ線放射体 1、2 ではある単一のエネルギーでそれぞれ核励起を起こすものとする。両放射体の違いは核励起エネルギーのみで、その差 δE は $\Delta E \gg \delta E$ をみたすとする。加えて、 δE は核励起のエネルギー幅 Γ_0 に対し十分大きい (すなわち $\delta E \gg \Gamma_0$) とする。このとき、各放射体から放射されるガンマ線のエネルギースペクトルはシングルラインとなるので、シングルラインの時間領域干渉計と呼ぶ。

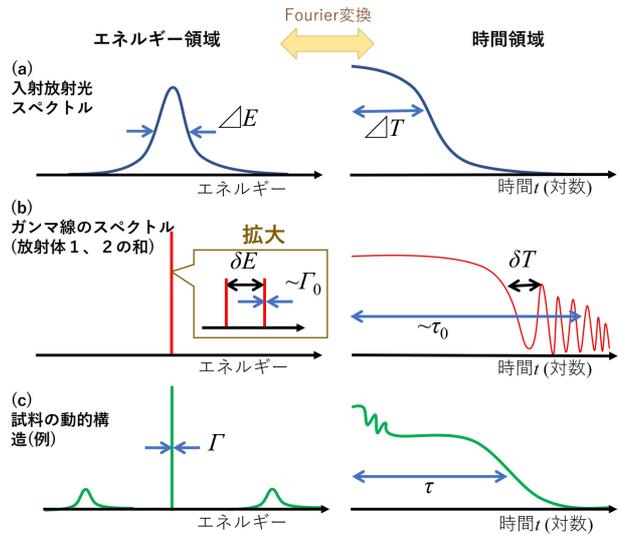


図 2 (a) 典型的な入射放射光、(b) ガンマ線の時間スペクトル・エネルギースペクトル (ガンマ線 1、2 の和) と、(c) 試料の動的構造因子・中間散乱関数の一例

図 1 に示すように、ガンマ線が試料により散乱される際に検出器を配置した散乱角とガンマ線のエネルギーから Bragg の式より決まる運動量 q が移行する。図 2(c)右図はある q において静的構造因子 $S(q)$ として表される空間的な相関が時間とともに緩和する様子を模式的に示しており、中間散乱関数 $S(q, t)$ と呼ばれる^[12]。このエネルギー領域における表現 (図 2(c)左図) は動的構造因子と呼ばれる。

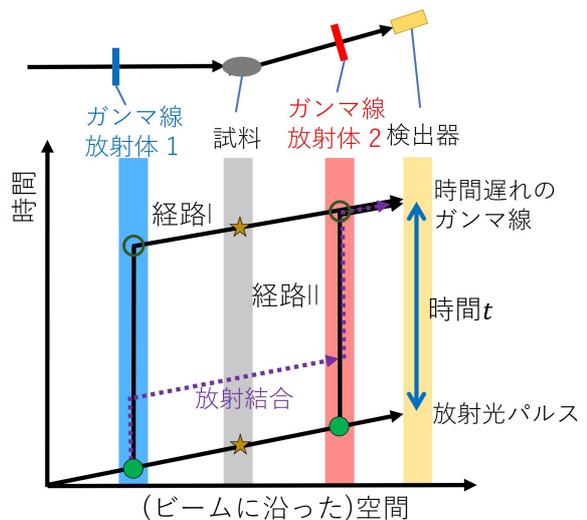


図 3 時間領域干渉計におけるガンマ線・入射放射光の時間・空間経路

図 3 に時間領域干渉計セットアップにおける、入射放射光パルスとガンマ線の時空ダイヤグラム上での経路を示す^[13,14]。横軸としては、試料からある散乱角に散乱されるビームパス方向に沿った空間を考える。●は放射光による原子核の励起イベント、○は原子核の脱励起にともなう Mössbauer ガンマ線の前方方向への放射イベント、★は試料における Rayleigh 散乱イベントをそれぞれ表す。大部分の入射放射光は原子核を励起せず、試料により散乱され検出器で検出される。時空ダイヤグラム上での経路の傾きは光速を表す。この大部分の放射光パルスより、原子核の寿命 $\tau_0 \sim 140$ ns と同程度の時間スケール t だけ遅れて検出器で検出される光子 (ガンマ線) が時空ダイヤグラム上でどのような経路を取りうるか考える。図 1 に示すように、ガンマ線放射体 1 中で核励起イベントを起こし、時間 t だけ後にガンマ線“1”を放射し、試料により Rayleigh 散乱され、ガンマ線放射体 2 中で核励起イベントを起こさずに検出器で検出される経路 I が考えられる。また、ガンマ線放射体 1 中で核励起イベントを起こさずに、試料により Rayleigh 散乱され、ガンマ線放射体 2 中で核励起イベントを起こし、時間 t だけ後にガンマ線“2”を放射し検出器で検出される経路 II が考えられる。検出器の時間分解能が $\hbar/\delta E$ よりも十分小さい場合、時間 t において観測された光子が経路 I、経路 II のどちらを通過してきたかガンマ線のエネルギー差の観点からは不確定性原理により知ることができない。

ここで、 $\delta E \gg \Gamma$ の場合、図 1 中の放射結合と表記された点線の経路のように、ガンマ線放射体 1、2 の両方で核励起イベントを起こす経路をガンマ線が通る可能性は無視できる。

通常、干渉計は空間で光を 2 手方向に分けることにより構築される。しかし本測定系は、比較的長いコヒーレンス時間を有するガンマ線を時空ダイヤグラム上で分けて干渉計を構築する大変ユニークなものである。これが時間領域干渉計という手法の名称の由来である。

試料中での運動が無視できる場合、得られる時間スペクトルは図 4(a)のように互いにわずかにエネルギーの異なるガンマ線 1、2 の干渉から“うなり”が生じる。時空ダイヤグラム上では、経路 I を通るガンマ線は、経路 II を通るガンマ線に対し時間 t だけ遅れ

て試料により Rayleigh 散乱される。ここで、ガンマ線の試料への運動量移行 q に対応する、 $2\pi/q$ スケールの電子密度の空間的な相関が緩和する時間 τ がガンマ線の観測時間窓に入る場合を考える。このとき、経路 I、II を通ったガンマ線の位相の相関は τ の時間スケールで消失する。その結果、図 4(b)のように両経路のガンマ線の干渉パターン (うなり) が τ の時間スケールで消え、干渉がない場合の時間スペクトルに移り変わる。これが“うなり”の緩和の時間領域上での解釈である。

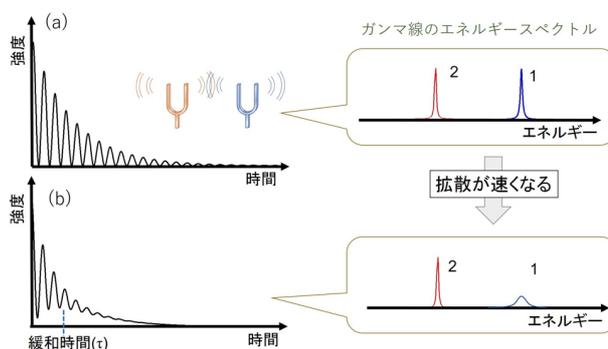


図 4 シングルライン時間領域干渉計の時間スペクトルと対応するエネルギースペクトルの概念図 (a) 拡散がない場合、(b) 拡散が存在し、その緩和時間が観測時間窓に入る場合

3. マルチライン時間領域干渉計の時空ダイヤグラム描像

ガンマ線放射体 1、2 として、それぞれで複数の異なるエネルギーで核励起を起こすような、マルチラインの時間領域干渉計を構築した場合に得られる時間スペクトルに関しても、基本的には同様の描像が成り立つ^[14]。すなわち、ガンマ線の時間スペクトルは、試料中のマイクロな空間的な相関の緩和に伴い、経路 I、II を通ったガンマ線同士の干渉の現れである“うなり”の振幅が減少する (図 5)。ガンマ線放射体 1、2 として様々な核励起エネルギーを有する放射体の選択が可能であるが、ガンマ線 1、2 間の干渉パターンがより劇的に干渉がない場合の時間スペクトルを変化させるような組み合わせを選択することで、試料の緩和の情報をより効率よく取得することが可能となる。これまで模擬実験スペクトルを生成し効率を評価する手法を確立することで、単純性と高効率を両立する組み合わせを見出している。それにより、ガ

ンマ線の干渉パターンに、より効率的に情報をのせることを可能としている。これが、シングルライン法にくらべてマルチライン法の測定効率が大変高い要因の一つである。

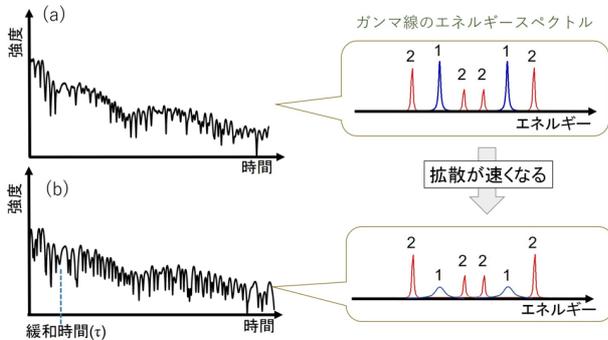


図5 マルチライン時間領域干渉計の時間スペクトルと対応するエネルギースペクトルの概念図 (a) 拡散がない場合、(b) 拡散が存在し、その緩和時間が観測時間窓に入る場合

4. 入射放射光のエネルギー幅の影響の時間領域描像—マルチライン法のもう一つの利点

液体や固体中には格子振動や分子振動が存在し、その時間スケールは通常サブピコ秒程度である。この時間スケールは、meV に入射光を分光した場合の入射光のコヒーレンス時間と同程度のスケールとなる。我々は、入射放射光の時間コヒーレンスが試料との相互作用により低下しそれがガンマ線の時間スペクトルに影響すること、そしてマルチライン法を用いることで、このようなサブピコ秒スケールのダイナミクスの情報がナノ秒スケールの情報に加えて同時に得られることを示してきた^[4]。

この理解のために、経路 I、II を図 6(a)、(b) に個別に示しそれぞれ詳細に考察する。入射光のエネルギー幅が meV 程度であり、そのため入射光が ΔT ~ サブピコ秒のコヒーレンス時間を有する場合を考える。2 章と同様に、核励起を起こさない大部分のパルス放射光の強度ピークに対し t ($\gg \Delta T$) だけ遅れて検出されるガンマ線のとりうる経路を考える。このとき互いに干渉性を有する ΔT 程度の時間 t' 異なった時間成分の入射光の経路も考慮する必要がある。経路 I では、検出器で大部分の散乱放射光から時間 t だけ遅れて検出された光子は、入射時間に時間差 t' があつたとしても、試料において大部分の放射光が散

乱される時間から常に t の時間後に散乱される。

一方経路 II では、同様に核励起を起こさなかつた散乱放射光の強度のピークから時間 t だけ遅れて検出された光子は、入射時間に時間差 t' 分の差があつた場合、試料においても t' だけ異なつた時間で散乱することになる。試料において ΔT の時間スケールにおいて運動がある場合、散乱電場の位相の相関は減少することになる。これは、位相が揃い前方方向に建設的に干渉する成分が減少することを意味するため、経路 II を通つたガンマ線 2 の散乱強度がガンマ線 1 に対して減少する効果として現れる。

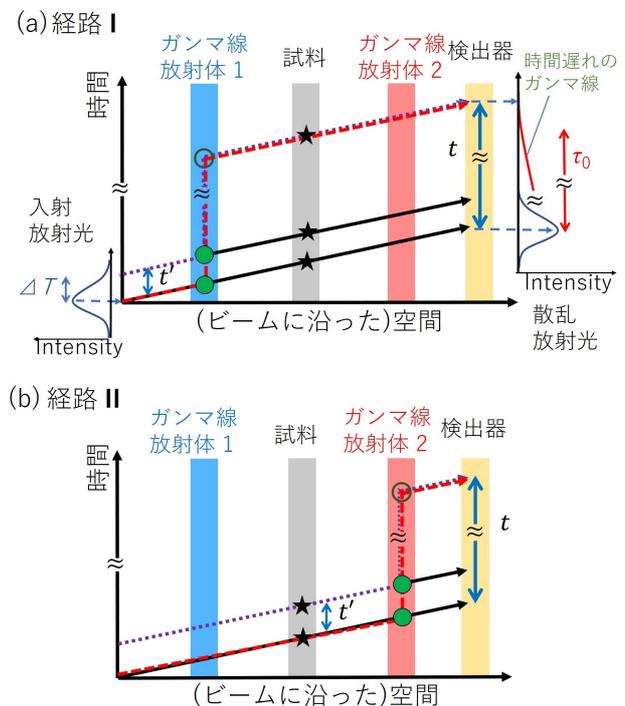


図6 入射放射光のエネルギー幅を考慮した時間領域干渉計におけるガンマ線・入射放射光の時間・空間経路 (a) 経路 I、(b) 経路 II

これまでガンマ線経路 I、II は同等であると考えられてきた^[8-10]。しかし、ガンマ線放射過程が試料による散乱過程より後に起こると、散乱ガンマ線の強度が減少する場合があることが示された。シングルラインの時間領域干渉計を構築した場合、ガンマ線 1、2 の強度差があつたとしても、ガンマ線 1、2 の干渉によるうなりが観測時間窓より速い時間スケールで緩和している効果と同じように見え、定量的にその寄与を決定できない。一方、ガンマ線 1、2 のエネルギースペクトルの形状が互いに異なる条件のマルチ

ライン時間領域干渉計を構築することで、初めてガンマ線 1、2 の強度差を測定することが可能となり、サブピコ秒のダイナミクス情報を引き出すことができる¹⁴⁾。これが、マルチライン時間領域干渉計の高速度測定効率に加えたもう一つの利点である。

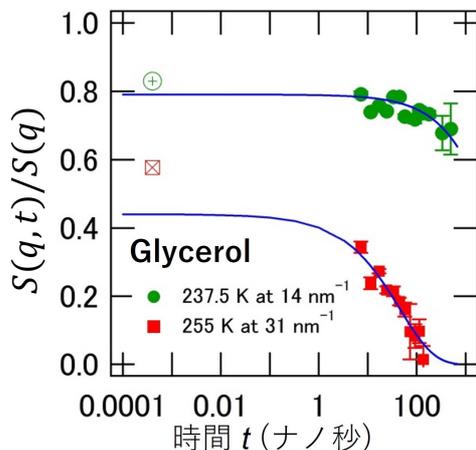


図7 Glycerol に対して得られた規格化された中間散乱関数 $S(q, t)/S(q)$ の例

図7にガンマ線時間スペクトルの干渉パターンを解析することで得られる時間0での値(すなわち静的構造因子 $S(q)$)で規格化された中間散乱関数 $S(q, t)/S(q)$ を示す。結果は glycerol について得られたものであり、観測時間窓内で十分緩和する255 Kにおける $q = 31 \text{ nm}^{-1}$ で得られた $S(q, t)/S(q)$ と、緩和が十分でない237.5 Kにおける $q = 14 \text{ nm}^{-1}$ で得られた $S(q, t)/S(q)$ を示す¹⁴⁾。現在ガンマ線の時間スペクトルを観測可能な時間窓(数ナノ秒～サブマイクロ秒)での観測結果に対し、そのフィット曲線を実線で示している。一方、 ΔT に対応するサブピコ秒の時間スケールにおいても、典型的な $S(q, t)/S(q)$ の値をプロットすることができる。この点がナノ秒領域のフィット曲線から外れているのはサブピコ秒の時間スケールで分子振動やボゾンピークにより中間散乱関数が緩和していることを表している¹⁵⁾。このように、時間領域干渉計は2つのエネルギー分解能関数を有するユニークな測定系で、対応する異なる時間スケールのダイナミクスの情報を、マルチライン化することで同時に得ることができる。なお、この節において時間領域上で解説した描像は、エネルギー領域上のスペクトル形状の議論からも示すことができるが、紙面の都合上割愛する。

5. まとめと展望

本稿では、ガンマ線の長い時間コヒーレンスの観点から時間領域干渉計の原理の解説を試みた。今後SPRING-8-IIの完成により入射放射光の空間コヒーレンスが向上することから、高い時間・空間コヒーレンス有するガンマ線を生成することが可能となると考えられる。このような高コヒーレントなガンマ線によりユニークな物性研究が加速すると考えられる。

参考文献

- [1] 菊田惺志: X線散乱と放射光科学 基礎編 (東京大学出版会、2011)
- [2] G. V. Smirnov: *Hyperfine Interactions* **123/124** (1999) 31.
- [3] M. Yabashi, K. Tamasaku, S. Kikuta, T. Ishikawa: *Rev. Sci. Instrum.* **72** (2001) 4080.
- [4] 瀬戸誠: 日本結晶学会誌 **43** (2001) 405.
- [5] 瀬戸誠: 固体物理 **44** (2009) 27.
- [6] 齋藤真器名: SPING-8/SACLA 利用者情報 **22** (2017) 91.
- [7] 齋藤真器名: 固体物理 **47** (2012) 11.
- [8] A. Q. R. Baron *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 2823.
- [9] G. V. Smirnov, V. G. Kohn, and W. Petry: *Phys. Rev. B* **63** (2001) 144303.
- [10] G. V. Smirnov, *et al.*: *Phys. Rev. B* **73** (2006) 184126.
- [11] T. Ishikawa, Y. Yoda, K. Izumi, C. K. Suzuki, X. W. Zhang, M. Ando, and S. Kikuta: *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 1015.
- [12] P. M. Chaikin, T. C. Lubensky: 現代の凝縮系物理学 (吉岡書店、2000).
- [13] R. Röhlsberger: *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation* (Springer, 2005).
- [14] M. Saito, R. Masuda, Y. Yoda, M. Seto: *Sci. Rep.* **7** (2017) 12558.
- [15] F. Bencivenga, *et al.*: *Nature* **520** (2005) 205.

齋藤 真器名 SAITO Makina

京都大学 複合原子力科学研究所
〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目
TEL : 072-451-2680
e-mail : msaito@rri.kyoto-u.ac.jp