

トピックス

放射光核共鳴非弾性散乱を利用した物性研究

瀬戸 誠

京都大学原子炉実験所*

Study of Condensed Matter by Using Nuclear Resonant
Inelastic Scattering of Synchrotron Radiation

Makoto SETO

Research Reactor Institute, Kyoto University

Recently, nuclear resonant inelastic scattering of synchrotron radiation has been applied to the study of material science. An advantageous feature of this method is the possibility to obtain the vibrational character of the local environment of the resonant nucleus. The principal concepts and the experimental method of the nuclear resonant inelastic scattering measurement are discussed. Adding to these, some of the experimental results are briefly overviewed. Furthermore, a method using a nuclear transition as a reference for the energy analysis of the scattered radiation is introduced.

1. はじめに

放射光核共鳴非弾性散乱という言葉を知って、原子核物理の世界の現象と思う方もいるのではないだろうか。確かに核共鳴散乱自体は原子核における現象ではあるものの、ここで我々が問題にする非弾性散乱とは物質内における meV オーダーの素励起、特にフォノン等の現象であり、NMR, NQR そしてメスバウアー分光法がそうであるようにまさに物性分野の現象である。非弾性散乱の測定手法としては、中性子非弾性散乱、ラマン分光、赤外吸収分光、X線非弾性散乱等が挙げられる。中性子非弾性散乱は熱中性子の運動量とエネルギーがフォノンの分散関係と近いこともあり、有効な研究手法として広く用いられてきた。また、ラマン分光法や赤外吸収分光法は、フォノンの波数が殆ど0の近傍に限定されるものの、非常に高いエネルギー分解能を有することと手軽に測定可能であることから多くの測定がなされてきた。X線非弾性散乱は、電子を通してフォノンの測定を行うことより電子とフォノンの関係について新しい分野の発展が期待されている。ここでとりあげる放射光核共鳴非弾性散乱法も幾つかの特徴を有するが、その中でも特定の元素の共鳴励起を用いて非弾性散乱を測定するということが挙げられるのではないだろうか。異なる元素を含む固体の場合には、各原子の質量、結

合状態、または結晶中における原子位置等によって、それぞれの振動状態は異なったものとなり、全ての原子が同じような運動を行っているわけではない。また、数種類のイオンを含む溶液内において、それぞれのイオンは異なった運動を行っているものと考えられる。また、あるミクロスコピックまたはメソスコピックな領域に閉じこめられた原子・分子、1次元または2次元方向のみに限定された原子・分子の運動においては、周囲の物質のダイナミクスからある程度独立に対象となる原子・分子だけの状態を観測できることが望ましい。放射光核共鳴非弾性散乱は KEK-AR で始められたものであるが、第3世代放射光の出現ともあいまって、現在新しい展開を見せつつある。ここでは、これまでの経緯、共鳴非弾性散乱の特性等とこれまでに測定された幾つかの例を紹介する。

2. メスバウアー効果とこれまでの放射光核共鳴
散乱研究

原子核における現象を物性研究に応用した手法として、この核共鳴非弾性散乱に最も関連深いものとしてメスバウアー分光法（無反跳核共鳴吸収分光法）が挙げられる¹⁾。ここで紹介する核共鳴非弾性散乱は、いいかえれば有反跳核共鳴散乱であり、まさにこのメスバウアー効果とは相補

* 京都大学原子炉実験所応用原子核科学研究部門 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町野田
TEL 0724-51-2445 FAX 0724-51-2631 e-mail seto@rri.kyoto-u.ac.jp

的ともいふべき関係にある。核共鳴非弾性励起は、例えば固体内においてはフォノン励起を伴った核共鳴励起であり、気体や液体の場合には反跳、拡散等を伴った核共鳴励起である。無反跳核共鳴吸収現象の発見によりメスバウアーがノーベル賞を受賞したことから明らかなように、このような反跳を伴った核共鳴励起はそれ以前から当然の如く観測されていた。それどころか、全ての核共鳴励起自体が有反跳であったといっても過言ではないくらいである。しかしながら、この現象自体を振動状態の測定に応用するという発想は、メスバウアー効果という現象を目の当たりにしてからになる。最初にこのようなメスバウアー線源を用いた振動状態の測定を提案したのは Visscher である²⁾。しかしながら、常識的な強度で通常 neV 程度の線幅のメスバウアー線源を用いて、meV の領域の測定を行うことはとても実用的とはいえない。しかし、大強度高輝度放射光の出現はこのような状況を大きく変える事になる。1974年に、放射光を利用した核共鳴励起実験の可能性が Ruby によって指摘された³⁾。その後1978年に、Cohen 等は放射光を用いた核共鳴励起を初めて観測した⁴⁾。1985年、このような先駆的な研究の後に Gerdau 等は、約 1 cps の強度の核共鳴ブラッグ散乱を取り出すことに成功した⁵⁾。日本では、菊田等によって核共鳴散乱実験が始められたが、干渉計を用いた実験等のユニークな研究が数多くなされ、1991年には完全結晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いて約 14 kcps という強度の核共鳴ブラッグ散乱が得られている^{6,7)}。また、Hastings 等による核共鳴前方散乱測定の成功も、RI 線源を用いたメスバウアー分光の延長ともいふべき放射光メスバウアー分光の可能性を開くものとして注目された⁸⁾。そして1994年には、KEK-AR において放射光核共鳴非弾性散乱による鉄フォイルのフォノンエネルギースペクトル測定が筆者等によってなされた⁹⁾。その後、ESRF, APS, SPring-8 などの放射光施設においても、この分野の研究が精力的に進められてきている。表 1 に、これまで放射光核励起が観測された核種^{4,10-16)}と SPring8(核共鳴散乱ビームライン BL09XU) で実用的に励起可能と考えられる核種を示す。この中で KEK-AR で既に励起が観測されている核種は 5 種類 (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu , ^{161}Dy , ^{169}Tm) である。この表では、半減期が 1 ns 程度以上で励起エネルギーが 90 keV 以下の原子核に限定して示してある。これは、寿命に関しては放射光入射パルス幅 (~100 ps) と検出系の時間分解能を、励起エネルギー範囲に関してはアンジュレータのエネルギー範囲を考慮したためである。今後の技術的な発展次第ではさらに多くの核種が測定可能となってくるものと考えられる。SPring8 では1997年度の立ち上げ期間中に 2 種類の核種の励起が観測されている。そのうちの 1 種類は ^{57}Fe であるが、もう 1 つは ^{161}Dy の第 3 励起準位であり、この先多くの核種での実験の可能性を期待させるものとなっている。

Table 1. Nuclides of which resonant excitation are expected to be observed at SPring-8, E : Transition Energy, a : Natural abundance, and $T_{1/2}$: Half-life of excited state. Nuclides of which excitation has already been observed using synchrotron radiation are underlined.

Nuclide	E (keV)	a (%)	$T_{1/2}$ (ns)
^{40}K	29.83	0.012	4.2
^{57}Fe	14.413 ⁴⁾	2.2	98.1
^{61}Ni	67.41	1.14	5.3
^{73}Ge	13.28	7.73	2950
	68.752		1.74
^{83}Kr	9.396 ¹⁰⁾	11.5	147
^{99}Ru	89.68	12.7	20.5
^{119}Sn	23.871 ¹¹⁾	8.59	18.03
^{121}Sb	37.13	57.36	3.46
^{125}Te	35.49	7.139	1.48
^{127}I	57.606	100	1.95
^{129}I	27.78	0	16.8
^{129}Xe	39.578	26.4	0.97
^{133}Cs	80.997	100	6.27
^{133}Ba	12.322	0	7.0
^{145}Nd	67.22	8.30	29.4
^{149}Sm	22.507	13.8	7.12
^{154}Sm	81.976	22.7	3.02
^{151}Eu	21.532 ^{12,13)}	47.8	9.6
^{155}Gd	86.546	14.8	6.50
^{156}Gd	88.9666	20.47	2.21
^{157}Gd	63.917	15.65	460
^{158}Gd	79.51	24.84	2.52
^{160}Gd	75.26	21.86	2.69
^{160}Dy	86.7882	2.34	2.02
^{161}Dy	25.6515 ¹³⁾	18.9	29.1
	74.5671 ¹⁴⁾		3.14
^{162}Dy	80.66	25.5	2.2
^{164}Dy	73.392	28.2	2.39
^{166}Er	80.577	33.6	1.82
^{168}Er	79.804	26.8	1.88
^{169}Tm	8.4103 ¹⁵⁾	100	4.08
^{170}Yb	84.2551	3.05	1.60
^{171}Yb	75.878	14.3	1.64
^{172}Yb	78.7436	21.9	1.65
^{174}Yb	76.471	31.8	1.79
^{176}Yb	82.13	12.7	1.76
^{176}Hf	88.351	5.206	1.43
^{181}Ta	6.238 ¹⁶⁾	99.988	6050
^{189}Os	69.537	16.1	1.62
^{191}Ir	82.425	37.3	4.08
^{193}Ir	73.041	62.7	6.09
^{197}Au	77.351	100	1.91
^{231}Pa	84.216	0	45.1
^{237}Np	59.537	0	67
^{243}Am	84.0	0	2.34

3. 実験

通常、meV 程度に分光された放射光を凝縮体に照射した場合、当然のことながら核による散乱以外に電子による

散乱も生じることになる。そこで核共鳴散乱現象を観測するためには、全ての散乱の中から核共鳴散乱を区別して取り出す必要がある。これを実行する方法として時間領域の測定を行う方法がある。よく知られているように原子核は、パルス励起後に核の寿命程度の時間にわたって、 γ 線や内部転換電子（そしてそれに伴う蛍光X線）等を放出することによって基底状態に戻る。これに対して、電子による散乱が放射光パルスの入射と殆ど同時に起こることより、放射光のバンチ純度が充分良好であれば、時間遅れ成分を検出することにより核励起が起こったことを確認することができる。図1に放射光励起された α - Fe_2O_3 単結晶からの崩壊時間スペクトルを示す。それでは具体的に共鳴非弾性散乱スペクトルを測定するにはどうすればよいのであろうか？非弾性散乱実験の概念を図2に示す。核の共鳴励起エネルギー付近において、放射光X線のエネルギーを変化させながら試料に照射し、時間遅れ成分の測定を行う。これにより、フォノン励起を伴った核共鳴励起が起

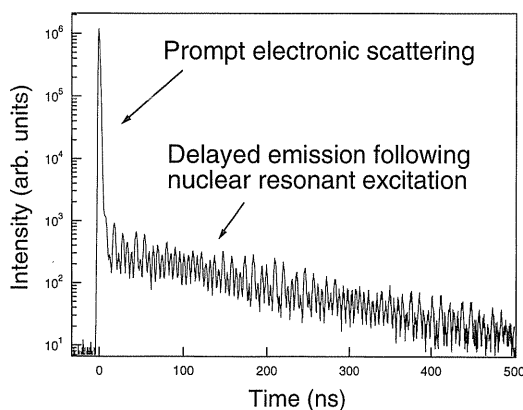


Figure 1. Time spectrum of the nuclear resonant scattering from a α - Fe_2O_3 single crystal.

こった場合にのみ、脱励起に伴う時間遅れ成分を検出できることになる。よって、時間遅れ成分のカウント数を入射X線のエネルギーの関数として求めれば、フォノンエネルギースペクトルが得られることになる。

我々はこれまでKEKとSPring8で実験を行ってきたが、非弾性散乱実験配置は共にほぼ同じで典型的な例を図3に示す。アンジュレータ放射光は最初に前置モノクロメータでeVオーダーに分光されたあと実験ハッチ内に導入され、さらに高分解能モノクロメータでmeV程度に分光される。我々が使用している高分解能モノクロメータは、東大の依田等により提案されたもので、非対称反射と高次対称反射を入れ子式に組み合わせることにより、超高分解能と大きな受け入れ角を有し、さらにはビーム方向を元の方向に戻すことができるという特徴がある。このタイプの最初の実用的なモノクロメータは、非対称(4, 2, 2)反射と対称(12, 2, 2)反射を組み合わせたもので、6.7 meVの分解能と3.6秒の受け入れ角を有し、KEKのAR-NE3に導入された¹⁷⁾。このモノクロメータはその形状からNested type またはZNモノクロと呼ばれ、⁵⁷Fe核共鳴非弾性散乱実験で使用された。その後ESRFとAPSが稼働し始めたが、これらのリングでは入射ビームの発散が小さくなってきたことと強度が増加してきたことより、多少受け入れ角を小さくしても、より高分解能を追求したモノクロメータが使用されるようになってきた。そのような目的で非対称(9, 7, 5)反射を2枚組み合わせたモノクロメータが使用され、ESRFでは1.65 meVの分解能が¹⁸⁾、APSではX線の強度を大幅に犠牲にはしたものの0.66 meVの分解能が達成されている¹⁹⁾。SPring-8の核共鳴散乱ビームラインBL09XUでも1997年度の立ち上げ時に、このようなタイプも含めて幾つかのモノクロメータがテストされた。非弾性散乱実験では、ZNモノクロとSi(511)とSi(975)の二つの非対称反射を組み合わせたエネルギー分

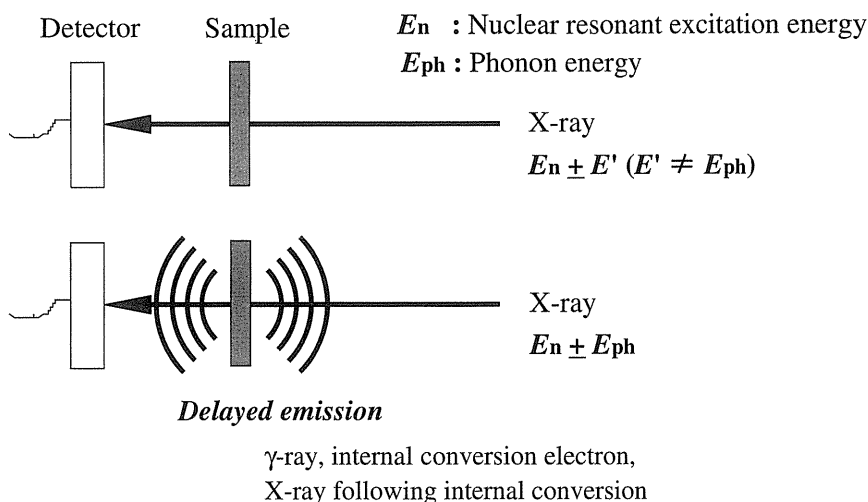


Figure 2. Schematic diagram for the measuring method of the nuclear resonant inelastic scattering.

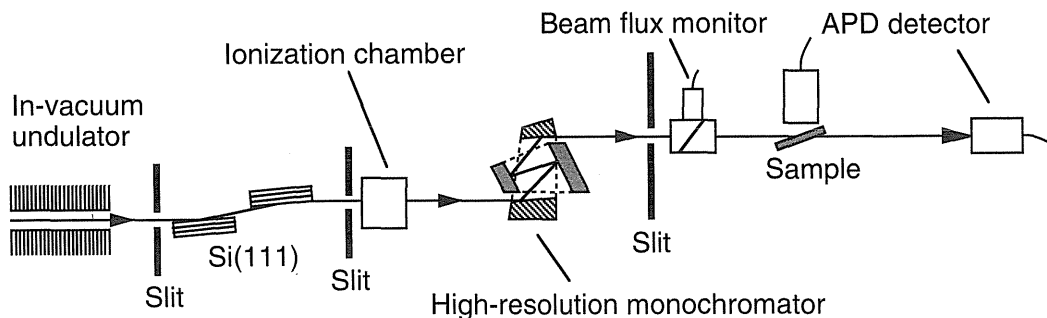


Figure 3. Schematic drawing of the experimental setup for the measurement of the nuclear resonant inelastic scattering.

解能2.5 meVのZSモノクロと呼ばれる高分解能モノクロメータを使用した。試料からの散乱は、アバランシェフォトダイオード (APD) 検出器を用いて測定した。APD検出器はKEKの岸本等によってX線の検出用に開発されたものであるが、高速時間応答、ノイズレベルの低さ、取り扱いやすさ等の理由から、 ^{57}Fe 核共鳴散乱実験に対して現在のところ最も優れた検出器であるといえる²⁰⁾。共鳴励起した核が基底状態に戻る過程としては、励起エネルギーと等しい γ 線を放出する過程と内部転換電子を放出する過程が存在することは既に述べたが、 ^{57}Fe の場合、(コヒーレントな脱励起ではない) 通常の脱励起過程では、内部転換電子を放出する過程の方がおよそ8倍多い。さらに、測定器として使用したAPDの検出効率が脱励起の際に直接放出される γ 線 (14.413 keV) よりも内殻電子放出過程に伴って放出される蛍光X線 (6.4 keV) に対して高いことより、測定されたスペクトルの大半がインコヒーレントに放出された蛍光X線であることになる。ただし、核共鳴ブラッグ散乱や核共鳴前方散乱が起こるような特別な方向ではコヒーレント弾性散乱 (無反跳核共鳴散乱) が増幅して観測されることに注意する必要がある⁹⁾。

高エネルギー物理学研究所のトリスタン入射蓄積リング (AR) 内のNE3ビームラインで非弾性散乱測定が行われたが、このときのARは、電子エネルギー6.5 GeV、蓄積電流20-40 mA、パルス間隔1.2 μs のシングルバンチモードで運転され、入射X線はNE3に設置された真空封止型アジュレーターからパルス (<1 ns) として取り出された。 α - ^{57}Fe フォイルのエネルギースペクトル測定においては、6.7 meVの分解能のモノクロメータを用いて1点に7 minの測定時間をかけて行われた⁹⁾。測定結果を図4に示すが、黒丸は測定されたスペクトルで、実線は単結晶 α -Feの中性子非弾性散乱から求められた分散関係を用いて計算されたフォノンエネルギースペクトルを表わす²¹⁾。両者は良く一致しており、核共鳴非弾性散乱が確かにフォノンエネルギースペクトルを反映していることが証明されている。点線はマルチフォノンの寄与を表わしている。また、1997年後半のSPring8の核共鳴散乱ビームライン

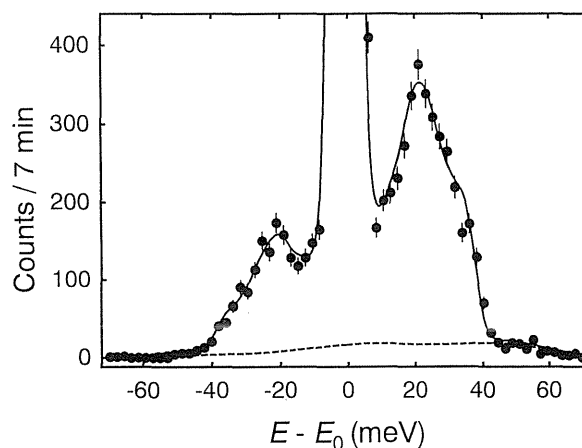


Figure 4. Phonon energy spectrum of nuclear resonant scattering from a polycrystalline α - ^{57}Fe foil measured at RT. The incident photon energy and the energy of the first excited state of the ^{57}Fe nucleus are denoted as E and E_0 , respectively. The solid line is the sum of the elastic part and the inelastic part calculated from the result of the neutron experiment,²¹⁾ and the dashed line is the sum of multiphonon terms. (Ref. 9).

BL09XUの立ち上げ時においても非弾性散乱測定が行なわれたが、このときは電子エネルギー8 GeV、蓄積電流20 mA、パルス間隔228.1 nsの等間隔バンチモードで運転され、入射X線は標準型真空封止型アジュレーターからパルス (<1 ns) として取り出された。測定系等が最適条件下ではなかったものの、最初にKEKで7 minかけて測定された α - ^{57}Fe フォイルのフォノンエネルギースペクトルとはほぼ同程度の質のスペクトルが1点30 s程度で測定されている。

4. 核共鳴非弾性散乱の理論とこれまでに行われた幾つかの測定

核共鳴非弾性散乱の理論的取り扱いに関しては、メスbauer効果発見後、比較的すぐ後に発表されている^{22,23)}。以下にそれらの紹介を行うが、これらは線幅の狭いメスbauer線源を用いた場合を想定しており、meV程度のバ

ンド幅を持った光源の場合には幾つか注意を払わなくてはならない問題が存在する。また、実験方法によってもその理論的取り扱いとは異なったものとなって来るが、ここでは今まで紹介してきたような一般的に行われている核共鳴励起後にインコヒーレントに散乱されてくる X 線を測定する場合について考えることにする。

数種類の異なった元素から構成される系を考えることにし、共鳴励起を起こさせる原子核を添字 l で表わすことにし、原子核の位置 (重心) を \mathbf{R}_l 、励起準位と基底準位とのエネルギー差を E_l 、励起準位の線幅を Γ_l とすると、原子核が相互作用している系の状態が $|n0\rangle$ (エネルギー ε_{n0}) から $|n\rangle$ (エネルギー ε_n) という状態へ遷移するときの核共鳴吸収断面積 σ_a は、自由な原子核の共鳴吸収断面積 σ_{0l} を用いて以下のように表わされる。

$$\sigma_a(E) = \sum_l \frac{\sigma_{0l}\Gamma_l^2}{4} \sum_{n,n_0} g_{n0} \frac{|\langle n | \exp(i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_l/\hbar) | n_0 \rangle|^2}{(E_l - E + \varepsilon_n - \varepsilon_{n0})^2 + \Gamma_l^2/4} \quad (1)$$

ここで、入射 X 線の運動量を \mathbf{p} 、エネルギーを E 、初期状態の重みを g_{n0} とした。また、自己相関関数、

$$G_{sl}(\mathbf{r}, t) = \left\langle \int d\mathbf{r}' \delta[\mathbf{r} + \mathbf{R}_l(0) - \mathbf{r}'] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{R}_l(t)] \right\rangle_T \quad (2)$$

を用いると、

$$\sigma_a(E) = \sum_l \frac{\sigma_{0l}\Gamma_l}{4\hbar} \int d\mathbf{r} dt \exp[i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t) - (\Gamma_l/2\hbar|t|)] G_{sl}(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

となる。ここで、 \mathbf{k} は X 線の波数ベクトル、 ω は角振動数を表わす。我々がここで問題にするような核種の場合 (表 1)、原子核の第 1 励起エネルギー準位は keV 以上であり、そのエネルギー差が偶然に eV 以下であるもの同士は考えなくてよい。また、その線幅は広くても μeV 程度であるため、放射光を meV 程度に分光し、100 meV 程度の範囲でエネルギーをスキャンする限りでは、2 種類の核を同時に励起してしまう可能性は考える必要が無い。すなわち、それぞれの原子核の励起が独立に可能ということである。よって、(1)式および(3)式では異なった原子核の種類に対して和をとっているが、放射光を分光して特定の元素の共鳴エネルギー付近に合わせれば、和を取る必要はないのである。(ただし、異なった環境にある原子に関しては同じ元素でも和を取る必要がある。) よって、これ以降は和を取らない形で、特定の 1 種類の核種だけが存在するとして記述していくことにする。

4.1 固体の場合

固体 (単結晶) の場合、単位胞の体積を V_0 、フォノン

の波数ベクトルを \mathbf{q} 、 j 番目の分枝のフォノンのエネルギーを ω_j 、振幅ベクトルを \mathbf{e}_{lj} とし、1-フォノン生成過程だけを考えることにすると、

$$\sigma_a(E) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \sigma_{0l} \exp(-2W_l) E_{Rl} \sum_j \int d\mathbf{q} \frac{|\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{e}_{lj}(\mathbf{q})|^2}{\hbar\omega_j(\mathbf{q})} \times (\bar{n}_j(\mathbf{q}) + 1) \delta(E - E_l - \hbar\omega_j) \quad (4)$$

となるが、ここで $\boldsymbol{\kappa}$ は規格化された X 線の波数ベクトル、また、

$$2W_l = \frac{V_0}{(2\pi)^3} E_{Rl} \sum_j \int d\mathbf{q} \frac{|\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{e}_{lj}(\mathbf{q})|^2}{\hbar\omega_j(\mathbf{q})} (2\bar{n}_j(\mathbf{q}) + 1) \quad (5)$$

$$\bar{n}_j(\mathbf{q}) = \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_j(\mathbf{q})}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (6)$$

であり、 \bar{n}_j はボーズ因子と呼ばれている。 E_{Rl} は自由な原子核を励起するときに余分に必要な反跳エネルギーで、核の質量を M_l とすると、

$$E_{Rl} = \frac{E_l}{2M_l c^2} \quad (7)$$

である。

ここで以下のように、各原子の振幅 (変位) ベクトルで重みをつけた状態密度を定義する。

$$G_l(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \int d\mathbf{q} |\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{e}_{lj}(\mathbf{q})|^2 \delta(E - \hbar\omega_j) \quad (8)$$

すると(4)式は、

$$\sigma_a(E) \propto \sigma_{0l} E_{Rl} e^{-2W_l(E-E_l)} G_l(E-E_l) \frac{\bar{n}(E-E_l) + 1}{E-E_l} \quad (9)$$

となる。また、フォノンがボゾンであるため 1-フォノン生成は $\bar{n}+1$ に、1-フォノン消滅は \bar{n} に比例する。よって、1-フォノン消滅過程は、

$$\sigma_a(E) \propto \sigma_{0l} E_{Rl} e^{-2W_l(E-E_l)} G_l(E-E_l) \frac{\bar{n}(E-E_l)}{E-E_l} \quad (10)$$

となる。(9)、(10)式より、系の温度を下げてボーズ因子 \bar{n} が小さくなるに従って、フォノンの生成・消滅の非対称の程度が大きくなっていくことが分かる。このことは、温度を極限まで下げてフォノンがほとんど存在しないような場合には、存在しないフォノンを消滅させることはできないが、フォノン生成はエネルギーさえ与えれば可能であることより非対称が生じることで理解できる。Fe の核共鳴

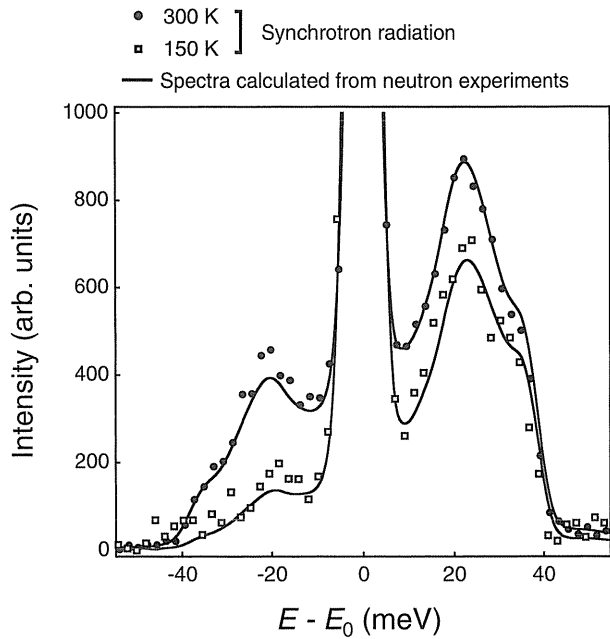


Figure 5. Phonon energy spectra of nuclear resonant scattering from a polycrystalline α - ^{57}Fe foil measured at 300 K and 150 K. The incident photon energy and the energy of the first excited state of the ^{57}Fe nucleus are denoted as E and E_0 , respectively. The solid lines are the spectra calculated from the results of the neutron experiment²¹⁾.

非弾性散乱の温度依存性が測定されている^{24,25)}。図5に300 Kと150 Kで測定した鉄フォイルのフォノンエネルギー Spektrumを示す。弾性散乱ピークをはきんで、フォノン生成(高エネルギー側)・消滅(低エネルギー側)の割合が変化していることが分かる。

(9)式の意味するところであるが、放射光核共鳴非弾性散乱では、特定の元素の振幅ベクトルで重みをつけたフォノン状態密度の測定が可能であるということである。特に、立方晶で1種類の元素から構成されている固体の場合(例えば鉄)には、そのままフォノン状態密度の測定が可能となる²⁶⁾。測定試料が粉末またはアモルファス等のように異方性を持たない場合にはこれらの式において κ の積分を行うことによる平均操作を行えばよく、結局振幅ベクトルだけの2乗の形になる。ここで、KEKで測定された鉄と酸素の2種類の元素を含む物質 α - $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ のフォノンエネルギー Spektrumを図6に示す²⁷⁾。ここで得られた核共鳴非弾性散乱 Spektrumは大部分鉄からの寄与と考えられ、殻モデルを使い(8)式に従って鉄の振幅ベクトルで重みを付けることによってフォノンエネルギー Spektrumの計算を行った。その結果に装置関数を重畳したものを図6に実線で示すが、実験値とほぼ一致した結果が得られていることが分かる。

ここでの扱いは、マルチフォノンを考慮していないが、測定温度を下げることでその影響を減らすことができる。ただし低温にすると相転移を起こす物質もあるため注

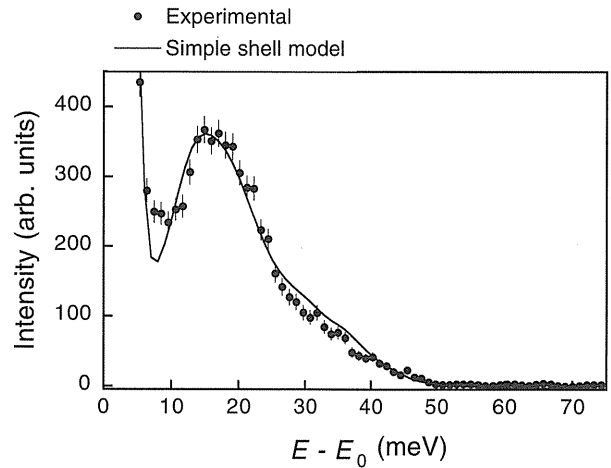


Figure 6. Phonon energy spectrum of nuclear resonant scattering from a polycrystalline α - $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ sample²⁵⁾. The incident photon energy and the energy of the first excited state of the ^{57}Fe nucleus are denoted as E and E_0 , respectively. The solid line is the spectrum calculated using a simple shell model.

意が必要ではあるが、マルチフォノンの影響が小さいと考えられる場合(弾性散乱成分と非弾性散乱成分の比から見積もることが可能)には、測定された Spektrumがすべて1-フォノン過程によるものであると仮定して、それからマルチフォノンの寄与を計算して全体の Spektrumを計算し、実測された Spektrumとの差分を求め、それを基にして再計算を行い無矛盾になるまで繰り返すという方法等が行われている²⁸⁾。この方法はFe等でテストされた範囲では良好な結果を示している。

ここで再び、単結晶もしくは異方性を持つ物質へ応用した場合にどのような情報が得られるか考えてみる。この場合、 κ について平均操作を行わないので、測定される Spektrumは放射光の入射方向と物質の方位とに依存することになる。(8)式で考えてみると、放射光の入射方向への振動ベクトルの射影で重みを付けたフォノン状態密度が観測されることになる。実際、単結晶を用いた核共鳴吸収実験が行われ、その角度依存性が観測されている²⁹⁾(図7)。この方法の応用として我々は FeCl_3 を単結晶グラファイトの各層に挿入した(ステージ1)化合物を合成し、角度依存性を測定することにより、インターカレートされた FeCl_3 のグラファイト平面内とその垂直方向に対する振動状態の研究を行うことを計画している。典型的な層状物質の一つであるグラファイトは、多種多様な物質を層間に挿入(インターカレート)できることが知られており、インターカレートを行うときの温度等の条件により様々なステージ構造をとりうるという特徴がある。このとき、グラファイト層とインターカレートとの相互作用とステージングとの関係、広くは2次元面間に束縛された原子や分子等のような拘束条件下の振動状態の研究という観点からも大変興味深い。また、非弾性核共鳴散乱は共鳴核の関わる振

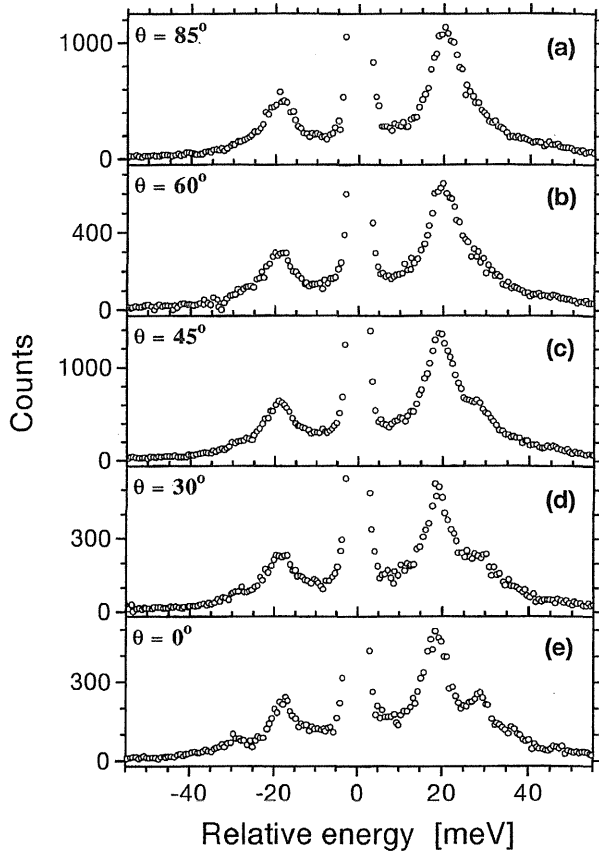


Figure 7. Energy spectra of nuclear resonant inelastic absorption of synchrotron radiation in the $^{57}\text{FeBO}_3$ single crystal for various polar angles θ between the direction of the incident x-ray beam and $[111]$ axis. The azimuthal angle ϕ was kept constant ($\phi=90^\circ$). (Ref. 29).

動モードを見ることができると、グラファイトに挿入された物質に関する振動モードを見るのに好都合である。図8に、前回の SPring8 での立ち上げ実験時の室温における角度変化スペクトルを示す³⁰⁾。

4.2 気体の場合

理想気体の場合には、気体の温度を T とすると、

$$\sigma_a(E) = \frac{\sigma_{0l}\Gamma_l}{4h} \int \exp \left[-\frac{it}{h} (E - E_l - E_{Rl}) - \frac{\Gamma_l}{2h} |t| - E_{Rl} k_B T \frac{t^2}{h^2} \right] \times dt \quad (11)$$

となる。

図9に Baron 等が測定したクリプトンガスの非弾性散乱スペクトルを示す³¹⁾。本質的には、ほぼ(11)式に従うスペクトルを示しているはずだが、使ったモノクロメータの分解能が広いため、スペクトルにおける広がりや殆どモノクロメータの分解能関数となっている。

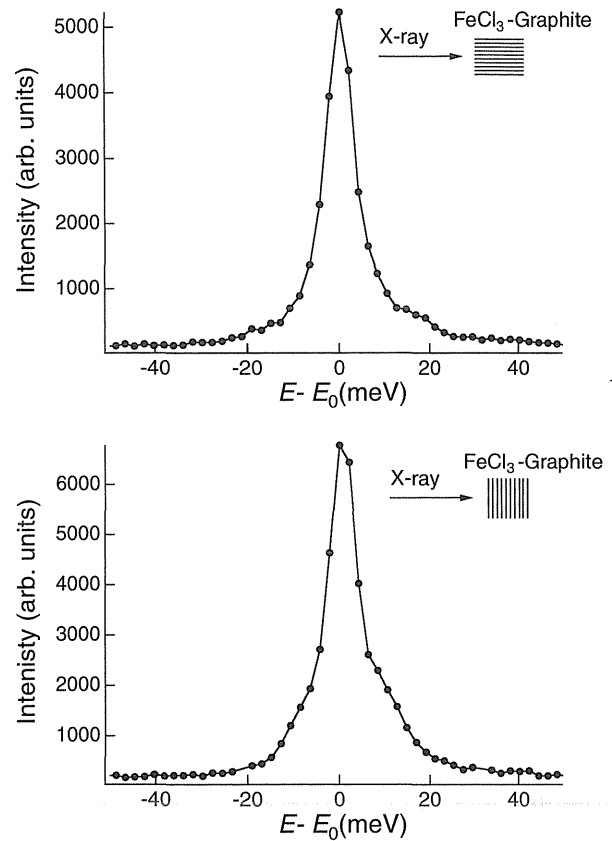


Figure 8. Energy spectra of nuclear resonant inelastic absorption of synchrotron radiation in the FeCl_3 intercalated graphite single crystals for polar angles of 90° and 0° between the direction of the incident x-ray beam and $[111]$ axis.

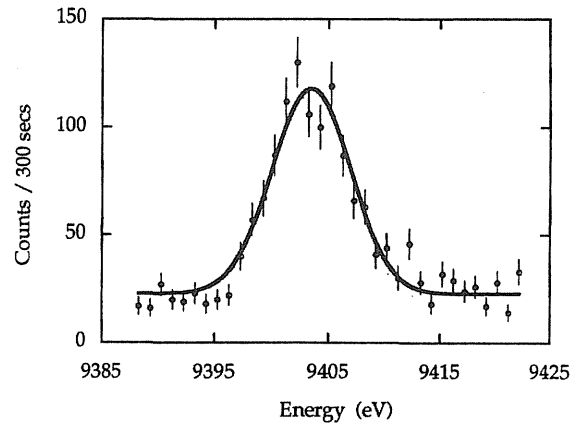


Figure 9. Delayed count rate vs. Si(111) monochromator position. The solid line is a Gaussian fit with constant background. The width of the Gaussian (7.5 eV FWHM) is the monochromator energy resolution. (Ref. 31).

4.3 液体の場合

溶液中において拡散定数 D でブラウン運動を行っている場合は、

$$\sigma_a(E) = \frac{\sigma_{0i}\Gamma_i^2}{4} \exp\left(\frac{E-E_i}{2k_B T} - \frac{\hbar^2 k^2}{8M_i k_B T}\right) \times \frac{\Gamma_i + 2\hbar k^2 D}{(E-E_i)^2 + \frac{1}{4}(\Gamma_i + 2\hbar k^2 D)^2} \quad (12)$$

という形になる。

放射光核共鳴散乱の溶液系への最初の応用としては、塩酸溶液中の鉄イオンの準弾性散乱測定が行われ、(12)式の拡散運動による広がり観測されている³²⁾。また、ヘモグロビン溶液の準弾性散乱も測定されている³³⁾。ヘモグロビンは、分子内の2価のヘム鉄（ヘムと呼ばれる鉄ポルフィリン錯体内の鉄）が酸素と可逆的に結合することによって、酸素の運搬を担っている。ヘモグロビン分子の生体内における機能を研究するためには、室温程度での運動状態の測定が重要となるが、ヘモグロビン濃度が mM/l 程度の水溶液中において、ヘム鉄の運動状態を取り出して観測することは容易ではない。しかしながら、核共鳴散乱を用いた方法では、ヘモグロビン内の鉄の運動を殆どの成分をしめる水分子の運動と区別することが可能と考えられる。そこで、核共鳴散乱と電子による X 線非弾性散乱の両方についてスペクトルの測定を行い比較を行った。ともに装置関数よりも広がったスペクトルが観測されているが広がり方は異なっており、核共鳴散乱の場合の広がり方はガウス型を仮定した場合 $\sigma = 3.6$ meV であるのに対し、X 線非弾性散乱スペクトルは(12)式を仮定した場合の広がり方は $\Gamma = 9$ meV であり、水分子で観測されている非弾性散乱測定結果とほぼ同じ値を示している³⁴⁾。このことより、X 線非弾性散乱で測定されるスペクトルは殆ど水分子からの寄与であり、ヘム鉄の運動は核共鳴散乱スペクトルに反映されていると考えられる。さらに、このような系の測定として SPring8 で、Fe イオンの Nafion フィルム内における準弾性散乱測定が行われた。Nafion は高温における耐酸化性、耐アルカリ性、耐薬品性、塩化物イオンの透過阻止等の機能を有するフルオロカーボン系の陽イオン交換膜であるが、側鎖にスルホン酸基 (SO_3^-) がついており、イオン交換膜として用いた場合、Nafion フィルム内のスルホン酸基に囲まれた領域に陽イオンが取り込まれることによって陽イオンのみの移動が可能となると考えられている。Nafion 内において、陽イオンとして2価の Fe イオンが存在する場合、メスbauer分光、EXAFSの結果より、8面体の各頂点に6つの水分子が配位していると考えられている³⁵⁾。また、180 K 以上で拡散運動を行っていることが、メスbauer分光等より観測されており、210 K での拡散定数が $D = 3.4 \times 10^{-10}$ cm²/s と求められている³⁶⁾。通常、このようなイオン交換膜は室温において使用されることより、室温でのイオンのダイナミクスが重要と考えられる。そのときの拡散定数の値は $10^{-6} \sim 10^{-5}$ cm²/s 程度と予想されるが、RI 線源を用いたメス

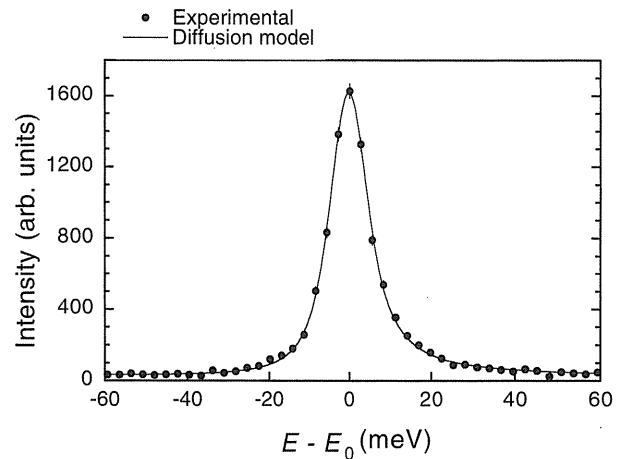


Figure 10. Energy spectrum of nuclear resonant quasi-elastic scattering by Fe in Nafion. The solid line is a fit according to eq. 12.

bauer分光法ではそのような大きなエネルギー範囲をカバーするのは困難である。しかしながら、放射光核共鳴準弾性散乱法を用いることにより、そのようなエネルギー範囲の測定が可能となる。測定結果を図10に示す。装置関数が約6.5 meVの半値幅を有するのに対し、測定されたスペクトルは12 meV程度の半値幅を示している。これはNafion フィルム内で水和した Fe イオンが拡散運動を行っていることによる準弾性散乱であると考えられる。本来、Fe イオンは限定された領域に存在しているが、ここでは最も単純に Fe イオンが(12)式だけに従って運動していると仮定して拡散定数を求めた。その結果、 $D = 1.2 \times 10^{-5}$ cm²/s という値が得られた。この値は塩酸中の Fe イオンの拡散定数に近い値である³²⁾。このことより、Nafion フィルム内で Fe イオンは室温付近において、(12)式を仮定する限りでは溶液に近い状態で拡散していることが推定される。

以上のような系のほかに、超微粒子の核共鳴非弾性散乱測定も行われている。超微粒子系の物性は固体とも原子とも異なったものとなり、その物性に対するサイズ依存性が非常に大きいことが一つの特徴である。核共鳴非弾性散乱を用いて、10 nm 程度の鉄超微粒子に対する非弾性散乱測定が行われている²⁸⁾。また、界面活性剤 (polybutenylsuccunpolyamine) を用いて分散させた Fe 超微粒子 (直径約 2 nm) を、溶媒 (alkylnaphthalene) 中に懸濁させた磁性流体の測定も行われている³⁷⁾。

5. 核共鳴吸収体による電子非弾性散乱測定

このほかに、放射光を X 線源として無反跳核共鳴励起を利用することにより、X 線非弾性散乱を測定する手法も開発された³⁴⁾。この方法は、共鳴エネルギー付近で meV 程度に分光した X 線を試料に照射し、非弾性散乱されてくる X 線を共鳴核を含む物質を用いて分光するとい

うものである。この方法は、古くは γ 線レーリー散乱法として知られていたものであるが、これはメスバウアー線源からの γ 線を試料に照射して、試料から散乱されてくるX線を共鳴核を含む物質をドップラーシフトさせることによりエネルギー分析し、微小(通常neVオーダー)なエネルギーシフトを測定するものである³⁸⁾。このほかに、ブラックアブゾーバと呼ばれるフラットな吸収領域を有する物質を用いて弾性成分の収量変化だけを測定する場合もある。

この方法は、試料中に共鳴核種を含む必要がなく、過程としては電子によるX線非弾性散乱過程である。つまり、散乱されてくるX線の分光に用いるシリコンモノクロメータの代わりに核共鳴散乱を用いるというものである。ただし、この場合は入射X線のエネルギーを変えてアナライザーは固定という方法に対応している。この現象は共鳴核がエネルギーアナライザーの役割を果たすことになるため、測定試料内に共鳴核が含まれている場合に、その量が希薄な系では核共鳴散乱測定時にこのX線非弾性散乱の影響を考慮する必要が生じる場合がある。このような場合にこのX線非弾性散乱測定法は、核共鳴非弾性散乱測定とほぼ同じ実験配置で測定可能であることより、同時測定を行うことによりその影響を評価することが可能である。

この方法では、共鳴核を含む物質で大きなアナライザーを比較的容易に作製可能と思われるので、2次元検出器と組み合わせることにより測定時間の大幅な短縮化が可能と考えられる。しかしながら、meVオーダーの非弾性散乱に対し μ eVオーダー以下のアナライザーを使うのは効率が良くない。よって、線幅の広い共鳴核を用いて、超微細相互作用の分布等から線幅が大幅に広がるような物質を用いたアナライザーの開発を早急に行うことが必要であると考えられる。

6. まとめと展望

複雑な凝縮体の特性やダイナミクスを理解するためには、それぞれの原子または分子の運動状態を知ることが重要となる場合がある。格子振動の有力な研究手法は幾つか存在するが、フォノン全波数領域にわたるものとして中性子非弾性散乱、X線非弾性散乱が挙げられるが、これらの方法では、一般に凝縮体に含まれる各元素がそれぞれ異なった散乱振幅を有するため、測定されるスペクトルは各原子の振動状態を直接重ね合わせたものではなく、それぞれの振動状態に各元素ごとの異なった散乱振幅を反映したものの重ね合わせが観測されることになる。それに対して、この核共鳴散乱を用いる方法では、入射X線のエネルギーを選択することで共鳴核の種類を変えた測定を行うことにより、特定の原子に参与した振動状態の情報を取り出すことが可能となる。よってこの方法により、単結晶以外のさまざまな形態の試料でも振動状態に関する有益な情報が得られることになる。しかしながら、現在までに共

鳴励起が観測された核種はまだそれほど多くはない。実用的な研究を行うためには、放射光での共鳴励起が可能な核種数の増加を目指す必要がある。また、一般に非弾性散乱強度が大変微弱であるため、高効率ならびに高分解能の測定系を構築する必要があるが、そのための高いエネルギー分解能と大きなスループットを有するモノクロメータの開発研究と、角度分解非弾性散乱測定を短時間に行うための高速2次元X線検出器の開発研究を行っている。さらに、SPring8放射光のエミッタンスの小さいことを生かした微小試料での測定、超高圧、強磁場、極低温等の極端条件下での測定等を考慮して、放射光をミクロン程度まで集光した顕微分光系を用いた微小領域の非弾性散乱、超微細相互作用の測定も計画している。また、今回ここで紹介したインコヒーレントな非弾性散乱過程以外にも様々な過程による核共鳴非弾性散乱が考えられ、SPring8等の第3世代光源でのさらなる発展が期待される。

謝辞

ここで行われた研究は、以下の方々との共同研究によるものです。

依田芳卓(東大)、菊田惺志(東大、現JASRI)、今井康浩(東大)、三沢博(東大)、原見太幹(原研)、三井隆也(原研)、北尾真司(原研)、張小威(KEK)、小山一郎(KEK)、岸本俊二(KEK)、杉山弘(KEK)、安藤正海(KEK)、矢橋牧名(JASRI)、石川哲也(理研)、那須三郎(阪大)、春木理恵(京大)、小林康浩(京大)、前田豊(京大)。

また、バンチ純化に積極的に協力下さいました、KEKの加速器グループならびにSPring8マシングループの方々に深く感謝いたします。さらに、SPring8立ち上げ当初から等間隔バンチ運転モードに御協力いただきましたSPring8施設(JASRIならびに原研・理研共同チーム)およびユーザーの方々の御協力に深く感謝いたします。

文献

- 1) R. L. Mössbauer: *Z. Phys.* **151**, 124 (1958).
- 2) W. M. Visscher: *Ann. Phys.* **9**, 194 (1960).
- 3) S. L. Ruby: *J. Phys. (Paris), Colloq.* **35**, C6-209 (1974).
- 4) R. L. Cohen, G. L. Miller and K. W. West: *Phys. Rev. Lett.* **41**, 381 (1978).
- 5) E. Gerdau, R. Ruffer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C. P. Klages and J. P. Hannon: *Phys. Rev. Lett.* **54**, 835 (1985).
- 6) S. Kikuta, Y. Yoda, Y. Kudo, K. Izumi, T. Ishikawa, C. K. Suzuki, H. Ohno, H. Takei, K. Nakayama, X. W. Zhang, T. Matsushita, S. Kishimoto and M. Ando: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1686 (1991).
- 7) 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 and H. Takei: *Hyperfine Interact.* **71**, 1491 (1992).
- 8) J. B. Hastings, D. P. Siddons, U. van Bürck, R. Hollatz and U. Bergmann: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 770 (1991).
- 9) M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta, X. W. Zhang and M. Ando:

- Phys. Rev. Lett. **74**, 3828 (1995).
- 10) D. E. Johnson, D. P. Siddons, J. Z. Larese and J. B. Hastings: Phys. Rev. B **51**, 7909 (1995).
 - 11) E. E. Alp, T. M. Mooney, T. Toellner, W. Sturhahn, E. Witthoff, R. Röhlberger, E. Gerdau, H. Homma and M. Kentjana: Phys. Rev. Lett. **70**, 3351 (1993).
 - 12) O. Leupold, J. Pollmann, E. Gerdau, H. D. Rüter, G. Faigel, M. Tegze, G. Bortel, R. Ruffer, A. I. Chumakov and A. Q. R. Baron: Europhys. Lett. **35**, 671 (1996).
 - 13) I. Koyama, Y. Yoda, X. W. Zhang, M. Ando and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 6297 (1996).
 - 14) Y. Yoda, et al.: in preparation.
 - 15) W. Sturhahn, E. Gerdau, R. Hollatz, R. Ruffer, H. D. Rüter and W. Tolksdorf: Europhys. Lett. **14**, 821 (1991).
 - 16) A. I. Chumakov, A. Q. R. Baron, J. Arthur, S. L. Ruby, G. S. Brown, G. V. Smirnov, U. van Bürck and G. Wortmann: Phys. Rev. Lett. **75**, 549 (1995).
 - 17) T. Ishikawa, Y. Yoda, K. Izumi, C. K. Suzuki, X. W. Zhang, M. Ando and S. Kikuta: Rev. Sci. Instrum. **63**, 1015 (1992).
 - 18) A. I. Chumakov, J. Metge, A. Q. R. Baron, H. Grünsteudel, H. F. Grünsteudel, R. Ruffer and T. Ishikawa: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **383**, 642 (1996).
 - 19) T. S. Toellner, M. Y. Hu, W. Sturhahn, K. Quast and E. E. Alp: Appl. Phys. Lett. **71**, 2112 (1997).
 - 20) S. Kishimoto: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **309**, 603 (1991).
 - 21) V. J. Minkiewicz, G. Shirane and R. Nathans: Phys. Rev. **162**, 528 (1967).
 - 22) K. S. Singwi and A. Sjölander: Phys. Rev. **120**, 1093 (1960).
 - 23) Yu. Kagan: Soviet Phys. JETP **40**, 211 (1961).
 - 24) M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta, X. W. Zhang and M. Ando: Nuovo Cimento D **18**, 381 (1996).
 - 25) A. I. Chumakov, R. Ruffer, A. Q. R. Baron, H. Grünsteudel and H. F. Grünsteudel: Phys. Rev. B **54**, 9596 (1996).
 - 26) W. Sturhahn, T. S. Toellner, E. E. Alp, X. W. Zhang, M. Ando, Y. Yoda, S. Kikuta, M. Seto, C. W. Kimball and B. Dabrowski: Phys. Rev. Lett. **74**, 3832 (1995).
 - 27) M. Seto, et al.: in preparation.
 - 28) B. Fultz, C. C. Ahn, E. E. Alp, W. Sturhahn and T. S. Toellner: Phys. Rev. Lett. **79**, 937 (1997).
 - 29) A. I. Chumakov, R. Ruffer, A. Q. R. Baron, H. Grünsteudel, H. F. Grünsteudel and V. G. Kohn: Phys. Rev. B **56**, 10758 (1997).
 - 30) S. Kitao, et al.: to be published in "Spring8-Annual Report 1997".
 - 31) A. Q. R. Baron, A. I. Chumakov, S. L. Ruby, J. Arthur, G. S. Brown, G. V. Smirnov and U. van Bürck: Phys. Rev. B **51**, 16384 (1995).
 - 32) X. W. Zhang, Y. Yoda, M. Seto, Yu. Maeda, M. Ando and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L330 (1995).
 - 33) T. Harami, G. Miyazaki, M. Seto, T. Mitsui, Y. Yoda, Y. Kobayashi, S. Kitao and X. W. Zhang: Hyperfine Interact., in press.
 - 34) A. I. Chumakov, A. Q. R. Baron, R. Ruffer, H. Grünsteudel, H. F. Grünsteudel and A. Meyer: Phys. Rev. Lett. **76**, 4258 (1996).
 - 35) H. K. Pan, D. J. Yarusso, G. S. Knapp, M. Pineri, A. Meagher, J. M. D. Coey and S. L. Cooper: J. Chem. Phys. **79**, 4736 (1983).
 - 36) E. R. Berminger, I. Nowik, S. Ofer and C. Heitner-Wirguin: Polymer **26**, 1829 (1985).
 - 37) 小山一郎, 瀬戸 誠, 張 小威, 安藤正海, 中谷 功, 菊田惺志: 日本物理学会講演概要集第2分冊 (1996年秋の分科会), p673.
 - 38) D. C. Champeney: Rep. Prog. Phys. **42**, 1017 (1979).

きいワード

メスバウアー効果

メスバウアー効果とは1956年に R. L. Mössbauer によって発見された無反跳核共鳴吸収現象である。通常の RI 線源を用いた場合、運動量保存則により、線源からの γ 線のエネルギーが反跳エネルギーの分だけ下がり、なおかつ核励起に必要なエネルギーが反跳エネルギーの分だけ余分に必要となり共鳴励起現象が観測されないと考えられていた。それに対し、原子核が固体の中に存在する場合には固体全体で反跳を受けることにより反跳エネルギーがほぼ0になり、共鳴励起が起こりうることを R. L. Mössbauer が発見した。R. L. Mössbauer はこの発見により1964年度ノーベル物理学賞を受賞している。メスバウアー効果は、原子核と電子との超微細相互作用により局所的な電子状態を精度良く測定できる分

光法として、特に鉄とスズを中心として広く用いられるようになった。また、メスバウアー効果を用いて光の重力による赤方偏移の測定がなされるなど様々な分野で用いられている。

準弾性散乱

X 線が物質によって散乱される過程で、散乱体はその位置を変えない場合には弾性散乱が起こるが、散乱体が時間と共にその位置を移動するような場合には、散乱される X 線のエネルギーは入射 X 線のエネルギーを中心として広がった分布を示すようになる。このような散乱は弾性散乱でもなく、特定のエネルギーの授受を伴う非弾性散乱とも異なるため、準弾性散乱と呼ばれる。