

# エネルギー領域の放射光メスバウアー分光

三井隆也

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 〒678-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

瀬戸 誠

京都大学 原子炉実験所 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2-1010

## 要旨

放射光メスバウアー分光法は物性を元素選択的に調べる有力な手法だが、通常はパルス X 線で試料中の原子核を励起し、基底状態に崩壊する時に放出される  $\gamma$  線の干渉現象を時間領域で観測するため、測定や解析が複雑である事に加えて実験が放射光のシングルバンチ運転期間に限定される事が普及の妨げになっていた。この問題を解決するために、最近、反強磁性体単結晶の核ブラッグ反射を用いて放射光を neV 領域まで超単色化できる技術や単一共鳴準位を持つ基準散乱体を用いる新しい測定法が開発され、エネルギー領域の放射光メスバウアー分光が実用化された。本稿では、これらの測定原理と得られる物性情報を解説し、超高圧実験、薄膜の局所磁性探査や X 線非弾性散乱への応用例を紹介する。

## 1. はじめに

メスバウアー効果<sup>1)</sup>は、1957年に発見された同種原子核による  $\gamma$  線の無反跳共鳴吸収現象で、これを利用すると、物質中の原子核と電子との相互作用による核の超微細構造を精密に測定する事が可能となり、これから物質を元素選択的に調べる事ができる(次節参照)。これはメスバウアー分光法と呼ばれ、多くの科学分野で利用されているが、その線源は放射性同位体 (RI) で、放出される  $\gamma$  線に指向性が無いためにマイクロアナリシス等の先端分光技術の開発に不向きであった。

放射光をメスバウアー分光の光源に利用して応用性を飛躍的に高める提案は、1974年に Ruby<sup>2)</sup>によりなされたが、実際に明瞭なスペクトルが観測されたのは1985年の Gerda 達の報告<sup>3)</sup>が最初で、当時は十分な強度が得られず、基礎研究段階に留まり実用化しなかった。放射光によるメスバウアー効果測定の本質的な困難は、放射光が連続波長であるのに対し、核共鳴励起準位のバンド幅が極端に狭い点に在る。例えば、<sup>57</sup>Fe の 14.4 keV 核共鳴  $\gamma$  線のバンド幅は neV 程度だが、放射光は eV 程度のバンド幅を持つため、核共鳴励起に寄与しない莫大な電子散乱ノイズの発生が測定を困難にする。1991年に Hastings 達は、Si 単結晶の高次反射を利用して放射光を meV 程度まで単色化して、高速検出器を飽和させない様にする事で大きな改善を行った<sup>4)</sup>。彼らが開発した核共鳴前方散乱法では、試料中の原子核を共鳴励起させて、ピコ秒以下の時間で生じる電子散乱からナノ秒以上も遅れて前方に散乱される脱励起に伴うコヒーレントな核共鳴散乱の減衰曲線を時間領域で観測する(時間スペクトル)。電子系に磁気モーメン

トが存在する場合には、電子系と原子核との超微細相互作用による遷移間の干渉による量子ビートが現れるので、それを解析して物性が議論される。前方散乱法は、現在最も良く認知された測定法となっており、放射光の特性を活かした核共鳴 X 線光学の基礎研究<sup>5)</sup>から微小試料測定や極限環境<sup>6)</sup>、表面・界面<sup>7)</sup>等の特殊環境下の物質研究にまで幅広く応用されており、その有効性に疑いは無い。ところが、時間スペクトルはコヒーレントな核共鳴散乱現象を測定するため、試料状態の僅かな変化がスペクトル形状に大きく影響する。このため、厚みや超微細構造が均一な試料の測定には有効だが、これらの複雑な分布や変化を伴う現象の測定ではスペクトル波形から解析モデルを組み立てる事が難しい。一方、従来のメスバウアー分光法のようにインコヒーレントな核共鳴散乱現象をエネルギー領域の吸収スペクトルで測定すれば、試料の不均一性は、線幅を広げるだけで吸収ピークの位置に影響しないので、データ解析は格段に容易になる。このため、放射光源で吸収スペクトルを観測する試みが行われてきたが<sup>8)</sup>、最近、磁性単結晶の核ブラッグ反射を用いて放射光から直接にメスバウアー  $\gamma$  線を生成できる核モノクロメーター<sup>9)</sup>や単一共鳴準位を持つ基準核共鳴散乱体を利用した超高分解能エネルギー分光法<sup>10)</sup>が開発され、これらを相補的に利用してエネルギー領域の放射光メスバウアー分光を実用的に利用できるようになってきた。これら手法では、RI 線源による従来法と同じ吸収スペクトルが得られるため、既存の計測・解析法を放射光で格段に高度化し、従来法では不可能な実験や複雑な超微細構造の解析に利用できる。放射光の運転モードに対する依存度も時間領域の測定に比べて低く、利便性にも優れる。以下では、メスバウアー分光で得られる情報と放

射光による測定の実験原理を解説し、幾つかの応用研究の紹介を通して、その利点について述べる。

## 2. メスbauer一分光で得られる情報

メスbauer一分光法は、原子核の励起で物質の姿を探る手法で、Fig. 1に示す様に45元素の測定が可能である。その中でも、物理、化学、生物、地球科学から考古学等に至る多くの分野で取り上げられる鉄のメスbauer一分光研究が有名である。

一般に原子核は固有の励起準位を持ち、特定エネルギーのX線により共鳴励起できる。例えば、Fig. 2(a)に示す様に、 $^{57}\text{Fe}$  孤立核の基底準位と第1励起準位間では14.4 keVのX線で共鳴励起できるが、この原子核が物質中に配置されると周辺の電子と相互作用するため物質状態を反映して核の準位が  $\text{neV} \sim \mu\text{eV}$  レベルで超微細構造分裂を起こす。通常、超微細構造分裂は、吸収スペクトルの測定により調べられる。鉄のメスbauer一分光では、Fig. 2(b)に示す様に、RI線源である $^{57}\text{Co}$ を $\gamma$ 線の射出方向に速度 $v$ で振動させ、ドップラー効果で $E_\gamma \pm (v/c)E_\gamma$ だけエネルギー変化させた $\gamma$ 線を利用する。この $\gamma$ 線を試料に照射し、後方の検出器で速度(エネルギー)の関数として透過強度を測る事で吸収スペクトルを観測し、解析で明らかにした超微細構造分裂に基づき、固体バルクの物性が調べられる。典型的なスペクトル形状と解析で決定される $^{57}\text{Fe}$ 原子核のシフトや分裂状態の概念図をFig. 2(c)に示す。ここで、 $\delta$ ,  $H_{\text{int}}$ ,  $\Delta E_q$ は、超微細相互作用パラメーターと呼ばれ、以下の様に電子、磁気状態や化学結合に関する知見を与える。

- 1)  $\delta$ : 異性体シフト (IS値) はスペクトルの重心位置から決定される核の位置での電子密度を反映した物理量で、化学結合や価数の情報を提供する。
- 2)  $g\mu_n H_{\text{int}}$ : 核ゼーマン分裂は核スピンモーメントと核位置での内部磁場との相互作用による分裂で、磁性の局所的な情報を提供する。 $^{57}\text{Fe}$ の場合(14.4 keV励起)、 $\Delta m = 0, \pm 1$ の6本が許容遷移となる。
- 3)  $\Delta E_q$ : 電気四極子相互作用分裂は原子核の電気四重極モーメントと核位置での電場勾配との相互作用による分裂で、核周囲の結晶場の情報を提供する。

メスbauer一分光では、上記3つの主要パラメーターに加え、線幅や無反跳分率を1つのスペクトルから同時に決定できる。このため、他の分光法に比べて情報の種類と量が豊富で、物質の電子・磁気状態、化学結合、原子配置、スピン、原子の熱振動等のミクロな情報と同時に、相変化や欠陥構造等のマクロな知見を得る事も可能で、物質現象の全体像を捉え易い<sup>11)</sup>。また、原子核から放出される二次粒子を散乱方向に配置したガス検出器等で測れば、固体表面の非破壊測定にも適用可能で、薄膜や鉱物等の検査分析に内部転換電子メスbauer一分光 (CEMS)<sup>12,13)</sup>や

H																	He
Li	Be	Unsuitable										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Mössbauer-active probe										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	104~														
*Lanthanide		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
**Actinide		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm		Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Fig. 1 (Color online) Elements suitable for Mossbauer spectroscopy.

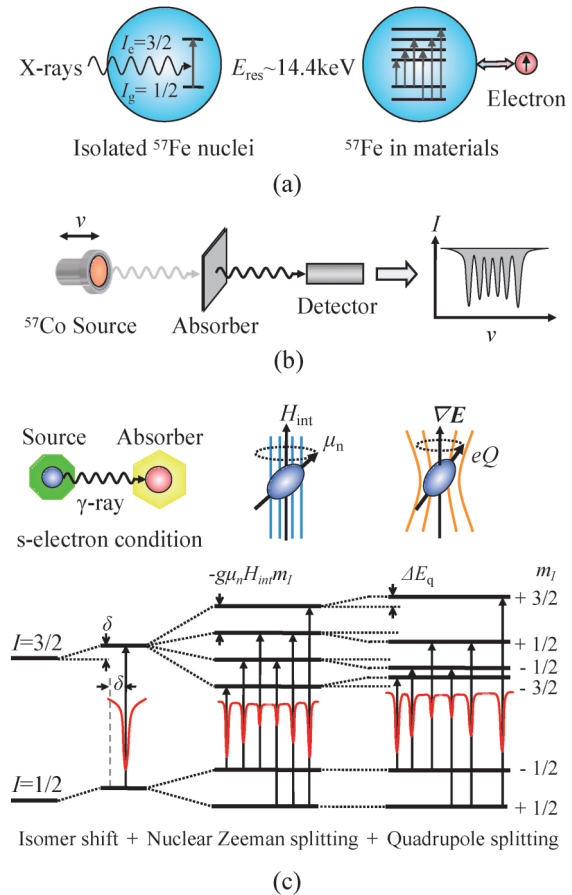


Fig. 2 (Color online) Schematic diagram of the  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectroscopy using a radioactive source [ $^{57}\text{Co}$ ]. (a) Nuclear energy levels of  $^{57}\text{Fe}$  nuclei. (b) Experimental arrangement and measured  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectrum. (c) Hyperfine splitting of the nuclear levels;  $\delta$  is the isomer shift,  $g$  is the nuclear  $g$ -factor,  $\mu_n$  is the nuclear Bohr magneton,  $H_{\text{int}}$  is the internal magnetic field,  $m_I$  is the nuclear magnetic spin quantum number  $E$  is the electric field gradient,  $Q$  is the quadrupole moment, and  $\Delta E_q$  is the quadrupole splitting.

内部転換X線メスbauer一分光 (CXMS)<sup>14)</sup>が利用されている。これらは、粒子飛程の違いを利用し、固体表面の数100 nmの情報と深さ10  $\mu\text{m}$ 程度のバルク情報をそれぞれ提供する。この様にメスbauer一分光法は非常に高い材料分析能力を備えているが、冒頭で述べた様に、RI線源に指向性が無いため、マイクロビーム、イメージング、回折

や全反射等を駆使した先端計測技術を適用できない。また、測定する核種毎に異なる線源を用意しなくてはならず、他の分光法に比べて使い勝手が悪い。これらの要因が、この分光法の潜在能力を十分に引き出す事の大きな障害になっていた。そこで、次節では、上に述べた従来のメスバウアー分光の弱点を克服し、その性能を飛躍的に高める事ができるエネルギー領域の放射光メスバウアー分光の測定原理を説明する。

### 3. エネルギー領域の放射光メスバウアー分光

放射光でメスバウアー分光法を行うにあたり、どの様にバンド幅の広いX線からneV領域の測定を行うのかという点でこれまでの方法では2種類に大別できる。一つは、結晶の回折現象に対する電子散乱と核共鳴散乱の寄与の違いを利用する方法で、もう一つは、核共鳴散乱体にパルスX線を照射した際の電子散乱と核共鳴散乱の時間応答の違いを利用する方法である。

#### 3.1 核モノクロメーターによる測定法

核モノクロメーターによる測定法は、最も利用価値の高い鉄のメスバウアー分光で実用化されている。本手法では、光学素子に $^{57}\text{Fe}$ を富化した反強磁性体 $^{57}\text{FeBO}_3$ 単結晶を用い、放射光から $^{57}\text{Fe}$ の第一励起準位の超単色光(メスバウアー $\gamma$ 線)を直接分光して実験に利用する。

$^{57}\text{FeBO}_3$ 結晶は、ネール温度348.5 Kの反強磁性体で、結晶構造はFig. 3に示すように菱面体構造をしている。単位胞内の2つの鉄原子のスピンは(111)面内で反強磁性的に秩序化しているが、僅かに傾きを持つ。このため、 $^{57}\text{FeBO}_3$ は弱強磁性的な性質を示し、2つの原子スピに対して垂直方向に自発磁化を持つ。その結果、容易磁化面(111)内では数ガウス程度の外場で磁化を一方に揃える事ができる<sup>15-17</sup>。

この結晶を核共鳴分光素子の観点で見ると、単位胞内の

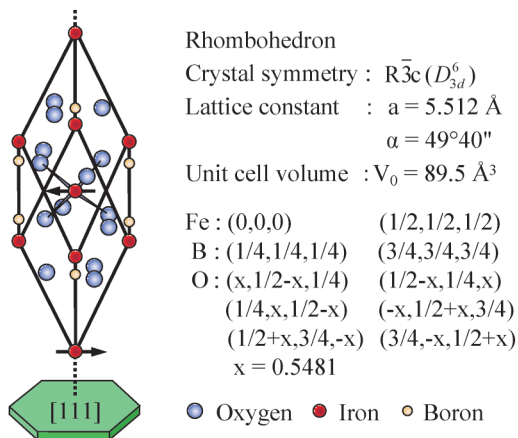


Fig. 3 (Color online) Crystal structure of antiferromagnet  $\text{FeBO}_3$ .

反平行スピンの2つのFe原子だけが核共鳴散乱に寄与するので、ミラー指数を適当に選べば、結晶学的に電子散乱が禁制で核共鳴散乱だけが許容になる反射面(純核ブラッグ反射)を見つける事ができる。 $^{57}\text{FeBO}_3$ 結晶では、 $h+k+l$ が奇数の時にその条件が満たされる。この性質を利用した放射光メスバウアー分光の測定原理をFig. 4(a)に示す。この方法では、連続波長の放射光を最も受け入れ角が大きい $^{57}\text{FeBO}_3$ (111)面の純核ブラッグ反射を用い、 $^{57}\text{Fe}$ の第一励起準位の共鳴励起(14.4 keV)に寄与した核共鳴 $\gamma$ 線だけを回折方向に分光する。この時、室温では $^{57}\text{FeBO}_3$ が核ゼーマン分裂( $H_{\text{int}} = 31.8 \text{ T}$ )を持つため、4つの許容遷移( $\Delta m = \pm 1$ )に対応する核共鳴エネルギーを持った $\gamma$ 線が約1  $\mu\text{eV}$ 領域に渡って放出される。ところが、マルチラインの核共鳴散乱線はメスバウアー分光のプローブ光には適さない。そこで、結晶をネール温度の直上まで加熱し、磁気分裂した準位を限界まで縮退させる事で $^{57}\text{Fe}$ の第一励起準位の線幅である数neVにまで放射光を単色化する<sup>18-21</sup>。この状態で $^{57}\text{FeBO}_3$ 結晶を反射面に平行振動させれば、RI線源同様、ドップラー効果でエ

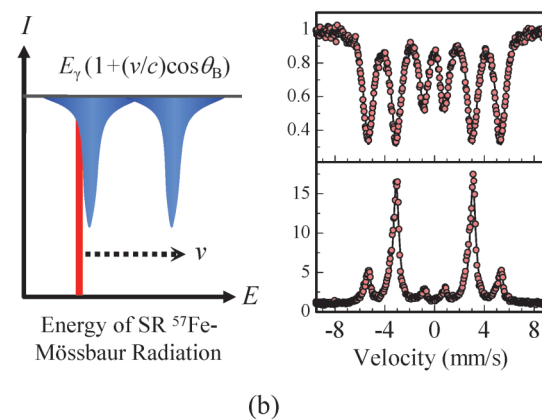
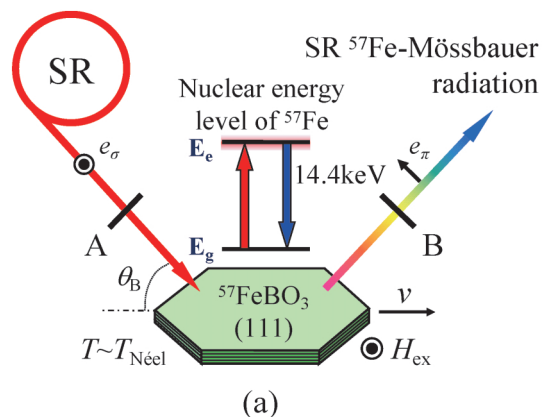


Fig. 4 (Color online) Synchrotron radiation  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectroscopy using nuclear Bragg monochromator. (a) Basic principle of measurement. (b) Conceptual diagram of the energy scan process and the measured SR  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectra: the upper graph is absorption spectrum of 10- $\mu\text{m}$ - $^{57}\text{Fe}$ [95%] foil and the Lower one is conversion electron spectrum of 25- $\mu\text{m}$ - $^{57}\text{Fe}$ [95%] foil.

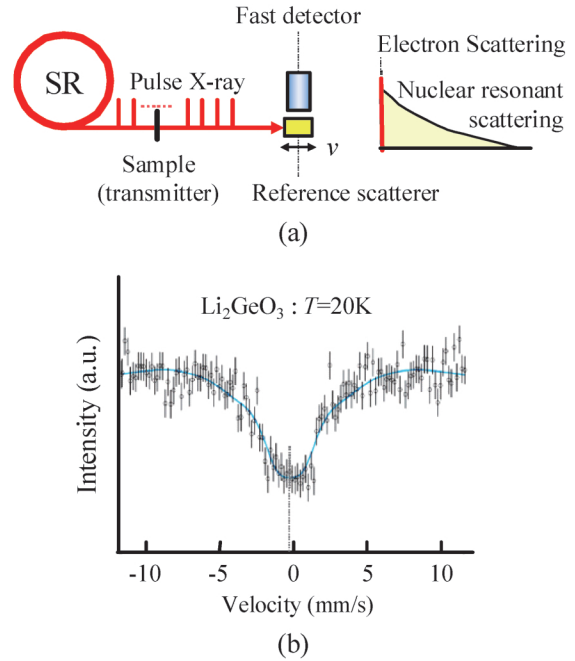
**Table 1** Nuclear monochromator for 14.4 keV

Type: Pure Nuclear Bragg Reflection $^{57}\text{FeBO}_3$ (111) held at just before Néel temperature.	
Beam size	: 0.3 mm (V) $\times$ 1.6 mm (H)
Energy resolution	: 15.4 neV
Total flux	: $2.0 \times 10^4$ counts/sec
Angular divergence	: 4.0" (V) $\times$ 16.0" (H)
Polarization	: $\pi$ [or $\sigma$ ]

エネルギーを  $E_\gamma \cdot (1 + (v/c) \cos \theta_B)$  で変えながらシングルライン核共鳴散乱線を定位置に出射できる<sup>9,22-24</sup>。ここで、核ブラッグ反射される  $\gamma$  線の偏光状態は結晶の磁化方向に依存するので、例えば、**Fig. 4 (a)** に示す様に散乱面に垂直に外場を印加すれば、 $\sigma$  偏光の放射光から  $\pi$  偏光のメスbauer  $\gamma$  線を発生できる。この光学系で試料を  $^{57}\text{FeBO}_3$  結晶の前後の何れかの位置 (**Fig. 4 (a)** の A 又は B) に配置し、 $\gamma$  線回折の強度を速度の関数として測定すれば、メスbauer スペクトルを観測できる (**Fig. 4 (b)** 参照)。

本原理で作動する鉄の放射光メスbauer分光装置が SPring-8 のビームライン (BL11XU) に導入されている<sup>9</sup>。本装置は、核モノクロメーター、ドップラー駆動機構及び精密 X 線回折計で構成される。光学素子には、Flux 法で育成した一辺が 1 cm 以上で全体の歪が 1" 以下の高品質  $^{57}\text{Fe}[95\%]\text{BO}_3$  単結晶<sup>25</sup> を採用しており、低発散角の放射光を高効率で核共鳴分光できる。結晶温度を小型ヒーター (95 g) により 0.01°C 以下の精度で制御し、それをトランスデューサー (WissEL MVT-1000) で (111) 面に平行に振動させた状態でブラッグ角を 0.1" 以下の精度で調節して放射光からメスbauer  $\gamma$  線を生成する。通常、結晶は周波数 10 Hz、振幅 150~250  $\mu\text{m}$  の正弦波で駆動され、数日間は安定して利用できる。ビーム偏光の制御は、150 Oe の外場を (111) 面に平行に印加できるスプリット型小型磁石により行われる。**Table 1** に本装置で得られるメスbauer  $\gamma$  線の特性を示す。

$^{57}\text{Fe}$  箔の吸収スペクトル<sup>22</sup> と核共鳴吸収で生じる内部転換電子をガスフロー検出器 (95%-He, 5%-CH<sub>4</sub> の混合ガス) で測定した CEMS スペクトル<sup>26</sup> を **Fig. 4 (b)** に示す。何れの場合も S/N 比の良いスペクトルが短時間 (5~10分) で得られており、核モノクロメーターによる測定では、既存のメスbauer分析法の全てを高輝度、高指向性、偏光性を有する放射光で再現できる事が判る。特に注目すべきは、本ビームが市販で最も強い  $^{57}\text{Co}$  線源 [100 m Ci] と比較して 10 万倍以上も超高輝度な  $\gamma$  線源として利用できる点で、集光、回折、全反射等を利用する実験では、RI 線源に比べて圧倒的に有利である。時間領域の測定とは異なり、放射光のバンチ運転にも影響されず、時間分解計測の面倒な操作やデータ解析の煩雑な作業も必要ないため利便性に優れる。



**Fig. 5** (Color online) Conceptual diagram of the energy domain SR-Mössbauer spectroscopy. (a) Principle of detection method. (b) SR-Mössbauer spectrum of  $^{73}\text{Ge}$  nuclei in a sample of  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ .

### 3.2 基準核共鳴散乱体による多元素メスbauer吸収分光法

$^{57}\text{Fe}$  以外の核種の測定には基準核共鳴散乱体を用いた新しい吸収分光法が利用できる。この方法では、試料と同じメスbauer核種を含んだ基準核共鳴散乱体をエネルギーアナライザーに利用してメスbauer吸収スペクトルを測定する<sup>10</sup>。測定手順として、まず連続波長のパルス放射光を測定試料に照射する。この試料を透過した放射光を線幅の狭い単一準位の基準核共鳴散乱体に照射し、ターゲット原子核を共鳴励起させる。この時、電子散乱は瞬間的に起こるが、崩壊過程で発生するインコヒーレントな核共鳴散乱  $\gamma$  線や二次的に生じた蛍光 X 線、内部転換電子は時間的に遅れて全方位に散乱される。このため、**Fig. 5 (a)** の様に高速検出器を配置し、電子散乱が起きている短時間だけをマスクして測定すると、放射光から核共鳴散乱だけを分離して測定できる。ここで、基準核共鳴散乱体をドップラー振動させて散乱線の強度を速度 (エネルギー) の関数として測定すると **Fig. 4 (b)** と同じ様にメスbauer吸収スペクトルを観測できる。本手法は、基準核共鳴散乱体を適切に選ぶ事で、多彩な核種の測定に利用できる利点を持つ。このため、親核が無く RI 線源では測定できない核種や高エネルギー領域に核共鳴準位を持ち、時間スペクトルの測定が困難な核種を用いた実験には特に有効である。典型的な例として、適当な RI 線源が存在せず、これまで測定が難しかった  $^{73}\text{Ge}$  の放射光メスbauer分光を紹介する。

$^{73}\text{Ge}$  の天然存在比は約 7.73% でメスbauer分光には

第三励起準位を利用できるが、その核共鳴励起エネルギーは68.75 keV と高く、寿命は約2.4 ns とかなり短い。

実験は、SPring-8 の203バンチ運転（パルス間隔：23.6 ns）期間に挿入光源（BL09XU）を利用して実施された。試料には、20 K に冷却したゲルマン酸リチウム  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ （orthorhombic structure  $Cmc2_1$ :  $^{73}\text{Ge}$ : 9.4 mg/cm<sup>2</sup>）を用い、光学系の上流に配置した。一方、基準核共鳴散乱体には、超微細構造分裂が無い正方晶の二酸化ゲルマニウム  $\text{GeO}_2$ （tetragonal structure  $P4_2/mnm$ ）を使用した。測定効率を上げるため、 $^{73}\text{Ge}$  を96.4%富化した粉末を直径10 mm のディスク状に成形し、77 K まで冷却して無反跳分率を高めて利用した。試料を透過させた X 線をトランスデューサーでドップラー振動させた  $^{73}\text{GeO}_2$  ディスクに5度の角度で照射し、8 ch の多素子 Si-APD 検出器（1 素子の検出エリア  $3 \times 5 \text{ mm}^2$ ）により、共鳴励起後に全方位に散乱される  $\gamma$  線、蛍光 X 線及び内部転換電子を全て検出した。測定時間窓をプロンプト信号から後の6~19 ns の領域に設定する事で約150 cps の信号が検出できた。Fig. 5 (b)には、測定された  $^{73}\text{Ge}$  のメスbauer吸収スペクトルを示す。スペクトル形状に有意な核ゼーマン分裂や四極子分裂が見られない事から、 $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  中の  $^{73}\text{Ge}$  イオン周辺には、磁気モーメントや格子の局所歪が無い事が判る。一方、 $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  と  $\text{GeO}_2$  の化学状態の違いを反映して、 $-0.21 \text{ mm/s}$  の異性体シフトが見られる。

本実験は、連続波長の放射光をメスbauer光源に利用すれば、単一光源で約80 keV までの高エネルギー核種を用いたメスbauer吸収スペクトルを測定できる事を初めて実証したもので、同様の手法を適用すれば、Fig. 1に記載した殆ど全てのメスbauer核種を対象とした実験が可能になる。また、本手法では核共鳴散乱の測定に放射光のパルス特性を利用しているが、時間スペクトルの測定とは異なり、ターゲットの原子核が長い寿命を持つ場合でも、必ずしもバンチ間隔の長いシングルバンチ運転を必要としない。このため、運用面における柔軟性は、時間領域のメスbauer分光に比べて格段に高い。次節以降は、上記2つの測定法の利点を活かして実施された最近の研究を紹介する。

#### 4. 超高压下金属水素化物の新奇相転移探索

超高压下で水素と金属の反応性は非常に高まり、新奇な金属水素化物が形成される。近年この性質を利用した高性能水素吸蔵材料や磁性体の合成と物性解明に向けた研究が国内外で精力的に進められている。ここでは、前節で説明した手法とダイヤモンドアンビルセル（DAC）を用いて基本元素である Fe や Eu の水素化物の磁性や電子状態の圧力依存性を明らかにした研究を紹介する。

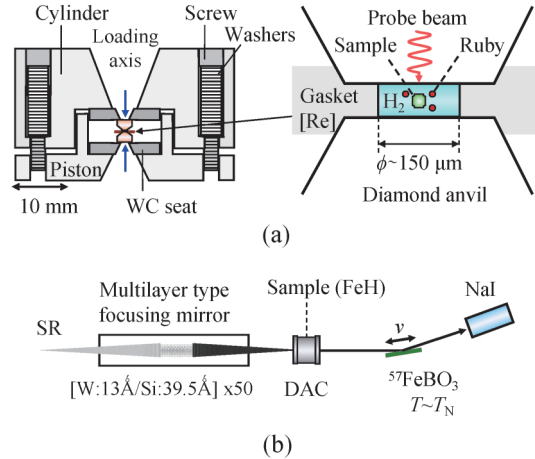


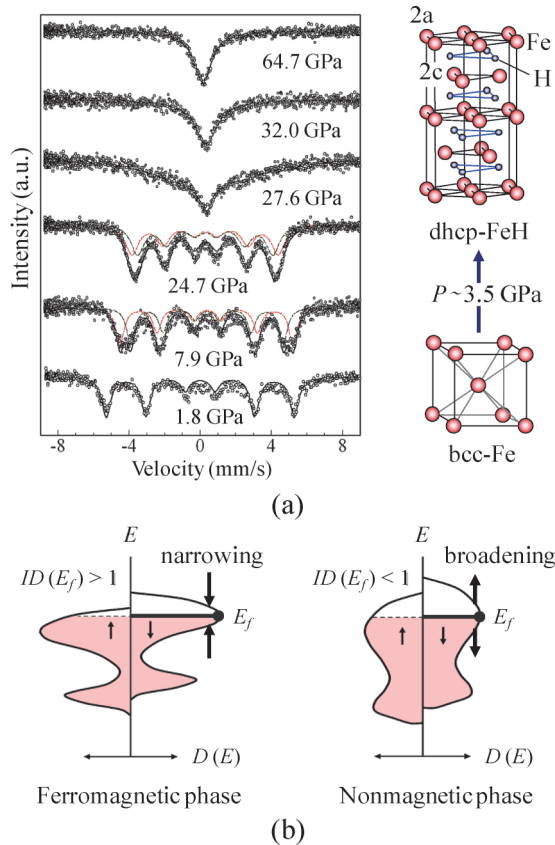
Fig. 6 (Color online) (a) Sketch of DAC and a typical sample assembly for ultra-high hydrogen pressure SR-Mössbauer study. (b) Experimental setup.

#### 4.1 鉄水素化物の圧力誘起磁気転移

遷移金属の代表である鉄は約15 GPa の加圧で強磁性の bcc 相から非磁性の hcp 相へ相転移する。一方、室温の水素雰囲気下で鉄を約3.5 GPa まで加圧すると水素化鉄が形成され強磁性の dhcp 相が現れる<sup>27)</sup>。dhcp-FeH は XRD 実験により、少なくとも80 GPa まで安定で、30 GPa 付近の圧縮率変化から磁気転移の可能性が示唆されていたが、その全貌は不明であった<sup>28)</sup>。FeH の RI 線源を用いたメスbauer分光では、DAC を用いた約11 GPa までの吸収スペクトルの測定例があるが、磁気転移の観測には至らなかった<sup>29)</sup>。主な理由は、Fig. 6(a)に示す様に、反応に十分な量の水素を DAC に充填して超高压を発生するには微小試料の測定が不可欠で、更に入射  $\gamma$  線の殆どが透過して大きなノイズ源になるため、通常の超高压実験に比べて S/N 比が大幅に低下する事にある。そこで我々は、この問題を克服して dhcp-FeH の磁気転移の有無を検証するために核モノクロメーターによる鉄の超高压放射光メスbauer分光を試みた<sup>30)</sup>。

実験配置を Fig. 6(b)に示す。試料は、一辺40  $\mu\text{m}$ 、厚さ2~3  $\mu\text{m}$  の  $^{57}\text{Fe}$  片を DAC の試料室（Re ガスケット、hole size:  $\phi 110 \sim 140 \mu\text{m}$ ）に封入し、室温で水素を充填した。これに多層膜ミラーで400  $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  まで集光させた放射光を照射し、ビーム密度の向上とノイズの低減化を図った。吸収スペクトルは、下流に配置した核モノクロメーターにより測定された<sup>31)</sup>。得られた結果を Fig. 7(a)に示す。

1.8 GPa では強磁性 bcc-Fe ( $H_{\text{int}} \sim 33 \text{ T}$ ) の核ゼーマン分裂が観測されるが、7.9 GPa まで加圧すると、内部磁場 30.3 T と 26.7 T の2種類の核ゼーマン分裂が現れ、IS 値は  $+0.39 \text{ mm/s}$  も変化する。これらは、強磁性 dhcp-FeH が形成された事の証左で、前者は dhcp 構造の結晶学的に異なったサイト（2a, 2c）に属する Fe の内部磁場の相違



**Fig. 7** (Color online) (a) SR  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectra of dhcp-FeH. Here, solid lines correspond to fitting curves. Two dashed lines correspond to the spectral components of Fe 2a and Fe 2c site. (b) Schematic band structure density of states:  $D(E)$ . Where  $I$  is the Stoner parameter.

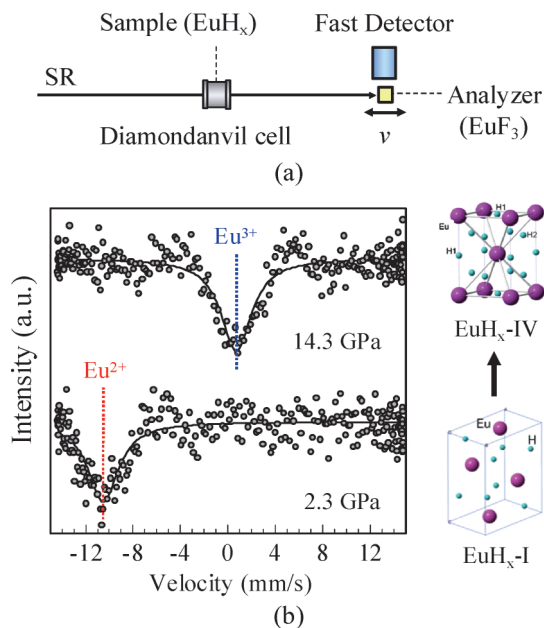
を反映しており、後者は水素化による体積膨張効果と Fe-H 間の電荷移動に伴う s 電子密度の減少を反映したものである<sup>29)</sup>。更に昇圧すると、内部磁場は緩やかに減少し、加圧効果（体積収縮）で  $IS$  値も単調に減少するが、27.6 GPa 付近で内部磁場が急激に減少し、XRD で圧縮率異常が観測された圧力に近い 32 GPa で殆ど非磁性化する。僅かな内部磁場の分布成分が高圧側まで残留するが、64.7 GPa まで加圧を行うと完全なシングルラインの吸収ピークが得られ、dhcp-FeH の圧力誘起磁気転移を観測に成功した。この磁気転移は、遍歴電子モデルの観点から、体積効果とストナー・モデル<sup>32)</sup>で定性的に説明できる。**Fig. 7(b)**に示す様に、 $3d$  バンド幅  $W$  は、原子間距離  $r$  (体積  $V$ ) に対して近似的に  $W \propto r^{-5} \propto V^{-5/3}$  に従って変化する<sup>33)</sup>。このため、FeH の強磁性相では水素化に伴う体積膨張で鉄の  $3d$  バンド幅が狭くなり、フェルミエネルギー位置の電子状態密度  $D(E_f)$  が増加して強磁性発現のストナー条件 ( $ID(E_f) > 1$ ) が満たされる。一方、加圧を進めると今度は体積収縮が起こり、 $3d$  バンド幅が広がり  $D(E_f)$  が減少する。dhcp-FeH では、32 GPa 付近でストナー条件を満たせなくなり非磁性化したと考えら

れる。Elsässer 達は、実験に先行した理論研究を行い、FeH の磁性と体積変化の関連を第一原理計算で調べる事で結晶構造の違い (dhcp, hcp, fcc) が圧力誘起磁気転移に与える影響を予測している<sup>34)</sup>。今後、放射光メスbauer一分光により理論の検証実験が進めば、鉄の強磁性発現機構の理解が深まるものと期待される。

#### 4.2 Eu 水素化物の圧力誘起価数転移

常温常圧の Eu 水素化物に関しては、斜方晶で 2 価の  $\text{EuH}_2$  が形成される事がよく知られているが、 $x=2$  以上に水素を高密度に吸収した状態は見つかっていなかった。これに対し、Eu 以外の希土類原子は、 $x>2$  の水素吸収が可能で、高密度に水素化した状態が 3 価の面心立方構造を選ぶという法則に従うのに対し、Eu だけが例外的存在であると考えられてきた<sup>35)</sup>。ところが、最近の高圧 XRD 実験から、 $\text{EuH}_2$  を水素環境下で約 10 GPa まで加圧すると水素吸収量が増加して斜方晶の  $\text{EuH}_x$ -I 相 [ $Pnma$  ( $x=2$ , 0~7.2 GPa)] が六方晶の  $\text{EuH}_x$ -II 相 [ $P6_3/mmc$  ( $x=2$ , 7.2~8.7 GPa)] に変化し、更に加圧すると正方晶の  $\text{EuH}_x$ -III 相 [ $I4/m$  ( $x=2.2$ , 8.7~9.7 GPa)] を経て  $\text{EuH}_x$ -IV 相 [ $I4/mmm$  : ( $x=2.25$ , >9.7 GPa)] へと変化する事が明らかとなり、 $\text{EuH}_x$ -IV 相の正方晶構造が、面心立方格子が僅かに歪んだ（結晶格子の一軸を 0.8% 伸ばした）ものであることが分かった<sup>36)</sup>。そこで、 $^{151}\text{Eu}$  の放射光メスbauer一分光で、最も水素を高密度に吸収した  $\text{EuH}_x$ -IV 相の Eu の価数状態を調べ、他の希土類水素化物の物性と比較検討する事を試みた<sup>36)</sup>。実験で利用した  $^{151}\text{Eu}$  の天然存在比は 47.8% でメスbauer一分光には  $I = +5/7$  の基底準位と  $I = +7/2$  の励起準位間の共鳴が利用される。核共鳴エネルギーは 21.54 keV で寿命は約 9.6 ns であり、放射光実験に適した核種になっている。 $^{151}\text{Eu}$  核種は、 $IS$  値が 2 価の Eu (II) と 3 価の Eu (III) で約 10 mm/s も変化する事が知られており、価数の評価に適している。実験配置を **Fig. 8(a)** に示す。試料には一辺が約 180  $\mu\text{m}$ 、厚さが約 20  $\mu\text{m}$  の Eu 片を水素充填した DAC の試料室 (hole size:  $\phi \sim 200 \mu\text{m}$ ) に Re 製ガスケットで封入した物を室温で用いた。吸収スペクトルは、基準核共鳴散乱体に 3 価の  $\text{EuF}_3$  を室温で用いて測定された。 $\text{EuH}_x$ -I 相 (2.3 GPa) と  $\text{EuH}_x$ -IV 相 (14.3 GPa) で得られた結果を **Fig. 8(b)** に示す。

$\text{EuH}_x$ -I 相 (2.3 GPa) のスペクトルでは、約 -10.51 mm/s に 2 価の  $\text{EuH}_2$  に対応した吸収ピークが観測されている。これに対し、 $\text{EuH}_x$ -IV 相 (14.3 GPa) のスペクトルではピークの位置が +0.72 mm/s 付近まで大きくシフトする事が観測された。このことから、加圧で水素を高密度吸収した  $\text{EuH}_x$  は、結晶構造の変化と共に Eu の価数が 2 価から 3 価へと相転移を起こす事が明らかになった (圧力誘起価数転移)。これらの結果から、 $\text{EuH}_x$ -IV 相は、これまで見つかっていなかった Eu の高密度水素化物の  $\beta$  相



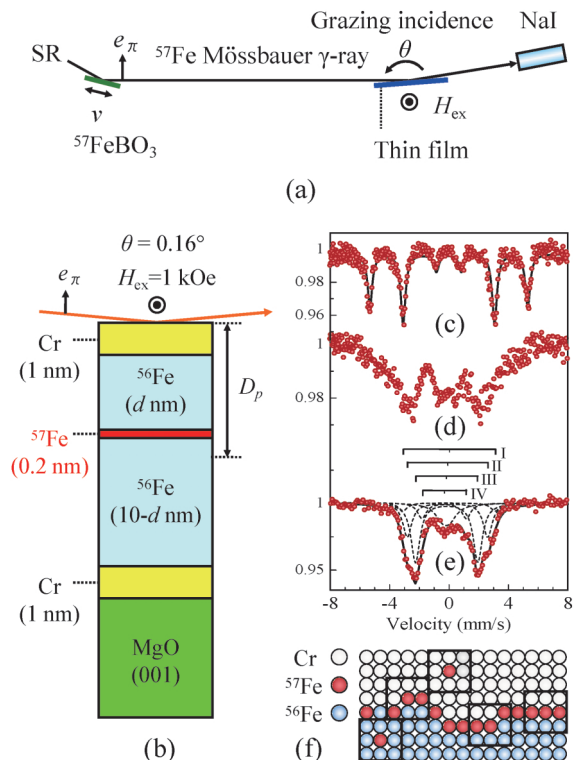
**Fig. 8** (Color online) (a) Experimental setup. (b) High-pressure  $^{151}\text{Eu}$ -Mössbauer spectra and structure models of  $\text{EuH}_x\text{-I}$  ( $Pnma$ ) and  $\text{EuH}_x\text{-IV}$  ( $I4/mmm$ ). The solid lines are fits of the experimental data.

である事が実証され、全ての希土類高密度水素化合物が3価の面心立方構造をとるという一般則が確立された。今後、水素化量による金属の価数制御の可能性を探る事で、高容量水素吸蔵材料や新奇磁性材料の設計指針が得られるものと期待される。

## 5. 金属薄膜の局所磁性探査

金属薄膜は、垂直磁気異方性やGMR, TMR等、応用上重要な磁気現象の発現舞台として、基礎・応用の両面で非常に注目されている。その研究の発展のためには原子層単位で構造制御する製膜技術と表面・界面の局所磁気構造解析技術が重要になる。ここでは、金属多層膜の界面付近の原子の一部を核共鳴同位体で置換した試料を放射光メスbauer分光で測定し、界面の磁気構造を原子層単位で解析する方法を紹介する。本実験ではMgO(001)上に成長させたCr/Fe多層膜の界面部の磁性を調べるため、Fe層の大部分を非共鳴同位体である $^{56}\text{Fe}$ で作製し、上部Cr/Fe界面から $d$  nmだけ離れたFe層内の部位0.2 nm (~1 ML)を共鳴同位体である $^{57}\text{Fe}$ で同位体置換した試料を準備した。異なる $d$ 値の試料を用意し、 $^{57}\text{Fe}$ プローブ層のメスbauerアスペクトルを測定する事で界面近くの磁性を1 MLの感度で解析できる。Fig. 9に、実験配置、試料構造モデル及び測定結果を示す<sup>37)</sup>。

本実験では、Fig. 9(a), (b)に示す様に、 $^{57}\text{FeBO}_3$ で生成した $\pi$ 偏光の放射光メスbauer $\gamma$ 線をCr/Fe多層膜 [5 mm(H) × 10 mm(V)] に全反射臨界角 ( $\theta_c \sim 0.2^\circ$ ) より低



**Fig. 9** (Color online) (a) Experimental setup. (b) Principal structure of the prepared Cr/Fe films and (c), (d) Mössbauer spectra without external magnetic field: the distance between the Cr/Fe interface and the  $^{57}\text{Fe}$  probe layer is (c)  $d=2.0$  nm, (d)  $d=0.0$  nm. (e) Mössbauer spectrum for the Cr/Fe film of  $d=0.0$  nm with external field ( $h_\pi // H^{ex}$ ). The solid line corresponds to the fitting of the spectrum. The dashed lines represent subspectra related to the different hyperfine fields near the Cr/Fe interface. (f) Step sites model of the Cr/Fe interface.

角 ( $\theta=0.16^\circ$ ) で入射した。この時、入射ビームは薄膜表面から侵入深さ ( $D_p \sim$ 数 nm) 程度まで入り込み、この領域内に在る $^{57}\text{Fe}$ プローブ層で核共鳴吸収を起こした後、薄膜の外に全反射される。今、 $^{57}\text{Fe}$ の含有量は $^{56}\text{Fe}$ に比べて少量なので、反射率に対するコヒーレントな核共鳴散乱の寄与は、電子散乱に比べて無視できるほど小さく、入射ビームのエネルギーを変えて反射強度を測定するとFig. 1(b)と同じメスbauer吸収スペクトルが得られる<sup>37)</sup>。室温、無磁場の状態で2つの異なる $d$ 値 (0.0 nm, 2.0 nm) の試料を測定した結果をそれぞれFig. 9(c), (d)に示す。Cr/Fe界面から2.0 nm下部 ( $d=2.0$  nm) を測定したスペクトルでは、典型的なバルク鉄の核ゼーマン分裂 ( $H_{int}=33$  T) が観測されているが、界面の直下 ( $d=0.0$  nm) のスペクトルではバルク鉄より小さな内部磁場を持つ複数の磁気分裂成分で構成された複雑なパターンが観測されており、明らかに界面敏感なスペクトルが得られている事が判る。しかしながら、この複雑なスペクトルから内部磁場やIS値を決定する事は難しい。そこで、1 kOeの外場を薄膜に印加し、内部磁場の向きを散乱面に対して垂直に揃え、

$\Delta m = 0$  の 2 本の遷移のみを選択的に励起し、吸収線の数を減らした上で再測定を行った。その結果を Fig. 9(e) に示す。スペクトル形状は大幅に簡素化され、4 つの核ゼーマン分裂成分 (I)–(IV) と 1 つの非磁性成分でフィッティングする事ができた。サブスペクトル (I)–(IV) から求めた内部磁場は、33.0 T, 29.1 T, 22.5 T, 16.0 T であるが、この内、29.1 T, 22.5 T, 16.0 T の成分は Fig. 9(f) に示す様に Cr/Fe 界面に形成されたステップ構造に由来する物で、 $^{57}\text{Fe}$  の最近接 Cr 数が増加すると Fe–Cr 間のスピントランスファー効果の結果、内部磁場が減少するものと考えられる<sup>38)</sup>。また、内部磁場の減少に伴い (II) から (IV) の順に IS 値が減少しているが、これは Fe 原子と電気陰性度が異なる最近接 Cr 原子数の増加が Fe–Cr 間の電荷移動を介して Fe の s 電子密度を増加させた事が原因である<sup>39,40)</sup>。一方、バルク鉄に近い内部磁場 33 T の成分 (I) と常磁性的成分は下部 Fe 層と上部 Cr 層に拡散した  $^{57}\text{Fe}$  原子の寄与であると推論できる。このように、同位体置換試料と全反射メスbauer分光を併用すれば、金属薄膜界面部の複雑な磁気構造を原子層レベルで解析する事が可能になる。また、全反射メスbauer分光法は、RI 線源による従来法では測定が困難な低プローブ濃度試料の測定や極低温等の特殊環境下での実験を容易に実現できるため、今後、スピントロニクス材料をはじめとした機能性薄膜の基礎・応用研究に有効利用されるであろう。

## 6. 超高分解能 X 線非弾性散乱への応用

放射光メスbauer  $\gamma$  線の線幅は  $10^{-8}$  eV 程度なので、極微小なエネルギー変化を調べる X 線非弾性散乱用の光源に適する。ここでは、モデル実験として行った Si 結晶中を伝わる音響振動の X 線非弾性散乱の測定例を紹介する<sup>41)</sup>。本実験では線幅 15 neV の入射  $\gamma$  線を水晶振動子で周波数 20.62 MHz の音響波を励起した Si 結晶に照射し、(333) 面で回折させた  $\gamma$  線のエネルギー変化をドップラー振動させた線幅 20 neV のステンレス箔 (エネルギーアナライザー) を用い、吸収スペクトルとして測定した。実験配置と結果を Fig. 10 に示す。

Si (333) の受け入れ角は僅か  $0.94^\circ$  だが、1~3 時間程度の測定で統制性の良いデータが得られる。水晶振動子に電圧を印加しないと、弾性散乱による一本の吸収ピークが観測されるが、0.4 V に電圧を上げると、20.62 MHz の音響波の生成・消滅に対応した位置にサイドピークが現れる。更に電圧を 0.9 V に上昇すると、高次の非弾性散乱ピークまでを明瞭に観察できる事が分かる。本実験により、 $10^{-8}$  eV 程度の超高分解能で放射光 X 線非弾性散乱を測定できる事が実証された。今後、同程度の分解能を有する他手法 (時間領域干渉計<sup>43)</sup>、中性子スピネコー<sup>44)</sup>) との相補利用を行う事で、高分子のガラス転移の研究への応用展開が期待される<sup>42)</sup>。また、高輝度  $\gamma$  線を利用した誘

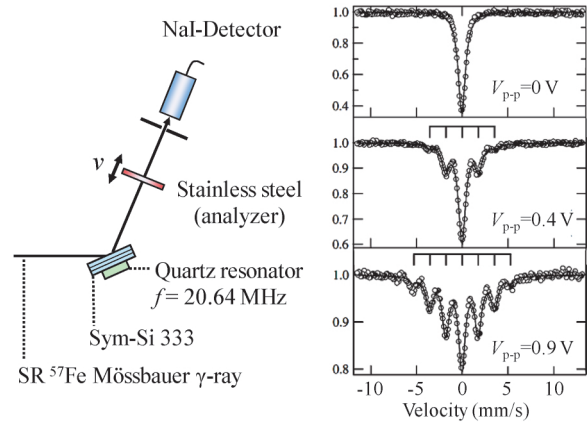


Fig. 10 (Color online) Optical system for neV-resolution spectroscopy using SR  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer  $\gamma$ -ray and energy distributions of the reflected  $\gamma$ -ray from Si (333), excited by 20.64 MHz acoustic waves.

電体結晶のソフトフォノン研究や単結晶の逆格子点近傍の熱散漫散乱測定等、高いエネルギー分解能と高い角度分解能が同時に要求される超高分解能 X 線回折実験にも有効に利用できるだろう<sup>45,46)</sup>。

## 7. おわりに

本稿では、エネルギー領域の放射光メスbauer分光の原理と応用研究の現状について概観した。この方法は、原子核を通してミクロな立場で物性を調べる点で時間領域の測定と同じだが、試料状態に極めて敏感な時間スペクトルを“カミソリ”に例えるなら、感度に欠けるが、物性変化の全貌を捉え易い吸収スペクトルは“鉈”に例える事ができる。後者の測定は簡単で、RI 線源による伝統的なメスbauer分光で培われた解析技術をそのまま利用できる。放射光により測定できる核種も大きく広がり、微小試料測定や回折、全反射を利用した先進的分光技術を利用できる環境が整った現在、スペクトロスコピーの一つとして気軽に利用する事をお勧めしたい。

将来的に、SPring-8 II, ERL, XFEL 等の次世代光源をメスbauer分光に適用すれば、輝度と空間コヒーレンスが桁違いに向上するため、本稿で紹介した超高压や全反射、回折を用いた計測法を格段に高度化することができる。集光系を高度化すれば、nm 程度の空間分解能のメスbauer顕微鏡の開発も可能となるだろう。また、次世代放射光を核モノクロメーター等で超単色化して時間的・空間的に超コヒーレントな X 線を発生させれば、X 線位相光学の未踏研究や新しい放射光利用法の開拓にも繋がると思われる。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、Flux 法による結晶成長実験を御指導頂いた武居文彦教授に感謝します。また、有益な御



助言と御教示を頂きました菊田惺志教授，青木勝敏博士に感謝します。核モノクロメーター開発では，貴重な資料を御提供頂いた Gennadii V. Smirnov 教授に感謝します。実験全般に渡り御協力頂いた増田亮博士に感謝します。超高圧放射光メスバウアー分光の実験は，JASRI の平尾直久博士，大石泰生博士，大阪大学の松岡岳洋博士らとの共同研究です。全反射放射光メスバウアー分光の実験は，名古屋工業大学の壬生攻教授らとの共同研究です。本研究の一部は，CREST「物質現象の解明と応用に資する新しい計測分析基盤技術」及び NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」の研究成果を用いています。

### 参考文献

- 1) R. L. Mössbauer: *Z. Physik.* **151**, 124 (1958).
- 2) S. Ruby: *J. Phys. (Paris) Colloq.* **35**, C6-209 (1974).
- 3) E. Gerdau, R. Rüffer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C. P. Klages and J. P. Hannon: *Phys. Rev. Lett.* **54**, 835 (1985).
- 4) J. B. Hastings, D. P. Siddons, U. van Bürck, R. Hollatz and U. Bergmann: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 770 (1991).
- 5) S. Kikuta, Y. Yoda, I. Koyama, T. Shimizu, H. Igarashi, K. Izumi, Y. Kunimune, M. Seto, T. Mitsui, T. Harami, X. Zhang and M. Ando: *In-X-ray and Inner-Shell-Processes*, AIP, **389**, 351 (1997).
- 6) W. Sturhahn and J. M. Jackson: *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **421**, 157 (2007).
- 7) R. Röhlberger, J. Bansmann, V. Senz, K. L. Jonas, A. Bettac and K. H. Meiwes-Broer: *Phys. Rev. B*, **67**, 245412 (2003).
- 8) R. Callens, R. Coussemont, C. L'abbé, S. Nasu, K. Vyvey, T. Yamada, Y. Yoda and J. Odeurs: *Phys. Rev. B*, **65**, 180404 (2002).
- 9) T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakaki and M. Seto: *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 723 (2009).
- 10) M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui and Y. Yoda: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 217602 (2009).
- 11) メスバウアー分光入門—その原理と応用—藤田英一編著 アグネ技術センター (1999).
- 12) E. Kankeleit: *Z. Phys.* **164**, 442 (1961).
- 13) K. P. Mitrofanov and V. S. Shpinel: *Sov. Phys. JETP* **13**, 686 (1961).
- 14) H. Frauenfelder, D. R. F. Cochran, D. E. Nagle and R. D. Taylor: *Nuovo Cimento* **19**, 183 (1961).
- 15) M. Eibschütz and M. E. Lines: *Phys. Rev. B* **7**, 4907 (1973).
- 16) M. Pernet, D. Elmaleh and J. C. Joubert: *Solid State Commun.* **8**, 1593 (1970).
- 17) R. Diehl: *Solid State Commun.* **17**, 743 (1975).
- 18) G. V. Smirnov, M. V. Zelepukhin and U. Van Burck: *JETP Lett.* **43**, 352(1986).
- 19) A. I. Chumakov, M. V. Zelepukhin, G. V. Smirnov, U. Van Bürck, R. Rüffer, R. Hollatz, H. D. Rüter and E. Gerdau: *Phys. Rev. B* **41** 9545 (1990).
- 20) G. V. Smirnov, U. van Bürck, A. I. Chumakov, A. Q. R. Baron and R. Rüffer: *Phys. Rev. B*, **55**, 5811 (1997).
- 21) G. V. Smirnov: *Hyperfine Int.* **125**, 91 (2000).
- 22) T. Mitsui, M. Seto, S. Kikuta, N. Hirao, Y. Ohishi, H. Takei, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi and R. Masuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 821 (2007).
- 23) T. Mitsui, M. Seto, R. Masuda, K. Kiriyama and Y. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L703 (2007).
- 24) T. Mitsui, M. Seto and R. Masuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L930 (2007).
- 25) T. Mitsui, H. Takei, S. Kitao, M. Seto, T. Harami, X. W. Zhang, Y. Yoda and S. Kikuta: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **30**, 7 (2005).
- 26) T. Mitsui, M. Seto, R. Masuda, Y. Kobayashi and S. Kitao: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 7136 (2008).
- 27) J. V. Badding, R. J. Hemley and H. K. Mao: *Science* **253**, 421 (1991).
- 28) N. Hirao, T. Kondo, E. Ohtani, K. Takemura and T. Kikegawa: *Geophys. Res. Lett.* **31**, L06616 (2004).
- 29) I. Choe, R. Ingalls, J. M. Brown, Y. Sato-Sorensen and R. Millset: *Phys. Rev. B*, **44**, 1 (1991).
- 30) T. Mitsui and N. Hirao: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1262**, W06 (2010).
- 31) T. Mitsui, M. Seto, N. Hirao, Y. Ohishi, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi and R. Masuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L382 (2007).
- 32) E. C. Stoner: *Proc. Roy. Soc. A* **154**, 656 (1936), *ibid.* **165**, 372 (1938).
- 33) V. Heine: *Phys. Rev.* **153**, 673 (1967).
- 34) C. Elsässer, Jing Zhu, S. G. Louie, B. Meyer, M. Fähnle and C. T. Chan: *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 5113 (1998).
- 35) P. Vajda: in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner and L. Eyring (Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1995), Vol. 20, p. 207.
- 36) T. Matsuoka, H. Fujihisa, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto, Y. Yoda, K. Shimizu, A. Machida and K. Aoki: *Phys. Rev. Lett.* **107**, 025501 (2011).
- 37) T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto, E. Suharyadi and K. Mibu: *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 198 (2012).
- 38) J. Landes, Ch. Sauer, R. A. Brand, W. Zinn, S. Mantl, and Zs. J. Kajcsos: *Magn. Magn. Mater.* **86**, 71 (1990).
- 39) S. M. Dubiel and J. Zukrowski: *J. Magn. Magn. Mater.* **23**, 214 (1981).
- 40) A. Z. Maksymowicz: *J. Phys. F* **12**, 537 (1982).
- 41) R. Masuda, T. Mitsui, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda and M. Seto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8087 (2008).
- 42) R. Masuda, T. Mitsui, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi and M. Seto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 120221-1 (2009).
- 43) A. Q. R. Baron, H. Franz, A. Meyer, R. Rüffer, A. I. Chumakov, E. Burkel, and W. Petry: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2823 (1997).
- 44) F. Mezei and W. Knaak: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 571 (1987).
- 45) J. Z. Tischler, B. C. Larson, L. A. Boatner, E. E. Alp and T. Mooney: *J. Appl. Phys.* **79**, 3686 (1996).
- 46) T. Mitsui, R. Masuda, N. Hirao, K. Mibu and M. Seto: *Hyperfine Interactions*, Online First, (2011).

## 著者紹介

**三井隆也**

日本原子力研究開発機構  
量子ビーム応用研究部門  
量子構造研究グループ・主任研究員  
E-mail: taka@spring8.or.jp  
専門・メスバウアー分光法, X線光学  
【略歴】

東京大学大学院工学系研究科物理学専攻  
博士課程修了, 工学博士。1996-2005日本  
原子力研究所・放射光科学研究センター,  
2005-日本原子力研究開発機構に改組, 現  
在は, 量子構造研究グループ・主任研究  
員。放射光メスバウアー分光の開発研究に  
従事。

**瀬戸 誠**

京都大学原子炉実験所  
粒子線基礎物性研究部門・教授  
日本原子力研究開発機構  
量子ビーム応用研究部門  
量子構造研究グループ・グループリーダー  
(客員)

E-mail: seto@rri.kyoto-u.ac.jp  
専門・メスバウアー分光法, 核共鳴散乱分  
光法

## 【略歴】

京都大学大学院理学研究科物理学第二専攻  
博士課程 (京都大学博士 (理学))。1992-  
1997京都大学原子炉実験所助手, 1997-  
2006京都大学原子炉実験所助教授, 2006-  
京都大学原子炉実験所教授, 1998-日本原  
子力研究開発機構客員研究員。

## Energy domain synchrotron radiation Mössbauer spectroscopy

**Takaya MITSUI** Japan Atomic Energy Agency,  
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

**Makoto SETO** Research Reactor Institute, Kyoto University,  
2-1010 Asashironishi, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494, Japan

**Abstract** Energy-domain synchrotron radiation Mössbauer spectroscopy (SRMS) has been realized by the complementary use of a nuclear Bragg reflection from  $^{57}\text{FeBO}_3$  single crystal and a reference scatterer containing the resonant Mössbauer nuclide. The former can filter the high-brilliant  $^{57}\text{Fe}$   $\gamma$ -rays from SR at any bunch-mode, and the latter enables the SRMS absorption studies for almost all Mössbauer nuclides. The excellent features of SR (small beam cross section, extremely small divergence and high degree of polarization) open the new SRMS applications. In this article, we explain the outline of energy domain SRMS and its applications, which include the ultrahigh-pressure studies, grazing incidence experiment and ultrahigh resolution X-ray inelastic scattering.