



展 TENBO 望

様々な元素での測定のための 放射光メスbauer吸収分光法と その進展



増田 亮

Masuda Ryo

瀬戸 誠

Seto Makoto

(京都大学原子炉実験所)

1 はじめに

メスbauer分光法は、化学物質の成分分析や機能性材料の価数や磁性を調べられる手法であり、物理・化学・生物・地球科学等の基礎分野から、電池素材・磁性材料の研究などの応用分野まで、多様な分野で利用されてきた。例えば、火星探査機に搭載されたメスbauer分光装置による現地での岩石の成分分析で水酸化鉄が見付かり、火星にかつて水が存在した証拠となった¹⁾。また、磁性材料として開発された人工格子の特性を調べる有力な手法としても利用されている²⁾。その特徴は γ 線の原子核による共鳴吸収・共鳴散乱を利用する分光法であることから、特定の同位体の電子状態などを選択的に調べることができる点である。原子の価数や磁性・配位子の様子によって原子核準位はわずかに変化する(超微細構造)ため、この超微細構造を核準位の共鳴を使って調べることで、多

成分や多サイトの系でもサイトごとの価数や磁性などの情報が得られるのである。

このメスbauer分光法では、これまで多くの研究で鉄の同位体核種⁵⁷Feを用いている。ほかの核種でメスbauer分光が不可能なわけではなく、図1の太字の元素にはメスbauer効果が観測された核種がある。それにもかかわらずこれら多くの核種でメスbauer分光測定がなかなか実施されないのは、 γ 線源入手上の手間が一因であろう。⁵⁷Fe等ごく少数の核種用の γ 線源は市販されているが、それ以外の核種では原子炉や加速器を用いた核反応で γ 線源の放射性同位体(RI)を作成せねばならない。しかも、RIが短寿命、 γ 線の分岐比が小さくS/N比が悪いなどといった場合や、そもそも適切な同位体が存在しないことすらある。

この γ 線源の問題を解決する手法の1つとして、光源に放射光を用いる方法が開発されている。放射光は幅広い領域のエネルギーを含む光

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**	104~														
*ランタノイド			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
**アクチノイド			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

A	RI線源でのメスbauer分光及び放射光メスbauer吸収分光法で既に測定されている核種を含む元素
A	RI線源でのメスbauer分光で測定されており、放射光メスbauer吸収分光法での測定も有望な核種を含む元素
A	RI線源でのメスbauer分光で測定された核種はあるが、放射光メスbauer吸収分光法には大きな課題がある元素
A	RI線源・放射光メスbauer吸収分光法共に測定された核種の無い元素

図1 メスbauer分光法が可能な核種を含む元素

であり、およそ 100 keV 以下の任意のエネルギーの X 線を実用的な強度で利用できる。このため、様々な核種に適したエネルギーの X 線を選び、メスbauer分光光源として利用可能である。また、放射光の高輝度特性・高い偏光特性は、低温・高圧・ガス雰囲気・強磁場・表面界面といった環境下での測定にも有利である。放射光とメスbauer分光を組み合わせる手法は 1978 年以來ずっと開発されており³⁾、2009 年には、高めのエネルギーの励起準位を利用する核種でのメスbauer測定に有利な放射光メスbauer吸収分光法⁴⁾が開発された。この手法により、図1の灰色及び黒色背景の元素にある核種でのメスbauer測定の実現が期待される。本稿では、この放射光メスbauer吸収分光法について、その測定系及び特徴と、例として ¹⁷⁴Yb メスbauer分光測定への応用を紹介する。

2 放射光メスbauer吸収分光法とその課題

これまで、50 keV 以上の高いエネルギーの

励起準位を用いた放射光でのメスbauer測定には、1つの大きな課題があった。それは、高いエネルギーの X 線に対して、測定計数が少ない点である。その主因は、放射光の核による共鳴散乱を測定する時に通常用いられる、Si 製のアバランシェフォトダイオード (APD) 検出器の検出効率が低くなるためである。実際、10 keV の X 線には検出効率 69% の APD 検出器でも、76 keV (¹⁷⁴Yb の第 1 励起状態のエネルギー) の X 線にはわずか 0.21% となる。この問題に対し、2009 年に発表された放射光メスbauer吸収分光法では“核での共鳴散乱時に放出される、より低いエネルギーの X 線を測定する”方法で一定の解決を図っている。核での共鳴散乱プロセスにおいて、核励起準位のエネルギーの X 線を放出する過程のほかに、核周囲の束縛電子を励起する“内部転換過程”と呼ばれる過程がある。この内部転換過程では、束縛電子の励起による電子空孔を埋めるために蛍光 X 線が放出されるが、そのエネルギーは核共鳴準位のエネルギーより低い。例えば ¹⁷⁴Yb では、核共鳴のエネルギー 76 keV に対し、蛍光 X 線は 50~60 keV (K 殻 X 線) 及び

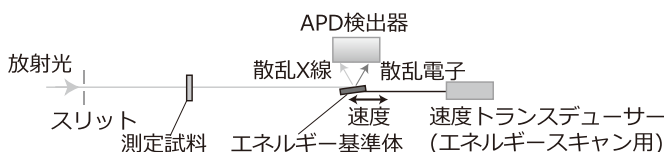


図2 放射光メスバウアー吸収分光測定システムの概略図

10 keV 以下 (L 殻 X 線) である。したがって、低エネルギーの蛍光 X 線は APD 検出器で捉えられる。この蛍光 X 線を利用して放射光メスバウアー吸収分光法は測定される。

図2に放射光メスバウアー吸収分光法の測定系の概念図を示す。放射光は試料を透過するが、このとき核共鳴吸収が起きて、核の超微細構造に応じたエネルギーの部分だけ吸収される。この透過 X 線をエネルギー基準体と呼ばれる別試料で核散乱させる。このエネルギー基準体の共鳴エネルギーは光のドップラー効果を用いて速度によって調節可能になっている。そのため、試料によって吸収されたエネルギーと基準体の散乱するエネルギーが一致する場合は散乱 X 線が弱まるが、一致しない場合には散乱 X 線は弱まらない。したがって、散乱体からの散乱強度とそのときの散乱体速度の関係を測れば、測定試料の超微細構造を反映した吸収スペクトルが得られる。この方法を用い、2009年には⁷³Geの69 keV準位の放射光メスバウアー吸収スペクトルが測定された。しかし、この時の測定時間は90時間と長く、より高い計数効率が求められていた。

3 内部転換電子を測定する放射光メスバウアー吸収分光法⁵⁾

計数改善策として、低エネルギーの X 線に加え、エネルギー基準体の核散乱での内部転換過程で放出される束縛電子も測定する方法がある。核による共鳴散乱で電子を測定する手法は RI のメスバウアー分光法⁶⁾でも、放射光の核共鳴散乱法⁷⁾でもなされた実績ある方法であ

る。さらに、APD 検出器では 100 keV 以下のエネルギーの電子に対する検出効率が 100% である点も利点である。しかし、2009 年の測定系ではエネルギー基準体と検出器の間に Be 製の X 線窓があり、電子が測定できなかった。このため、筆者ら

は① APD 検出器が取り付けられ、②速度調節装置が取り付けられ、③内部を真空にしてエネルギー基準体を設置できる、測定系の開発に取り組んだ。開発したシステムでは、エネルギー基準体と APD 検出器の間には何もなく、放出電子が遮られない。

このシステムによる計数改善を評価するため、¹⁷⁴Yb の放射光メスバウアー吸収測定を試みた。¹⁷⁴Yb の 76 keV 準位では 76 keV の X 線が放出される過程と比べて、内部転換過程が起きる割合 (内部転換係数) は 9 倍と高い。したがって、X 線も電子も測定できる本測定系に適した核種である。また、天然同位体存在比が 31.8% と高く、十分な計数さえあればメスバウアー分光でしばしば行われる高額かつ手間のかかる同位体富化が不要になり、実用上の価値が高い。なお、¹⁷⁴Yb 用の RI 線源は市販されておらず、RI 線源で行うためには核反応で RI を作成する必要がある。さて、放射光での測定は SPring-8 の BL09XU で行われた。また、測定試料・エネルギー基準体共に同位体の富化を行っていない YbB₁₂ を用いた。物質として YbB₁₂ を選んだ理由は、メスバウアー効果の起きる確率 (無反跳分率) が高いためである。また、YbB₁₂ は粉末を錠剤化して使っているが、この粉末にはほかの Yb-B 化合物の混入を防ぐために単結晶を砕いたものを用いた⁸⁾。加えて、無反跳分率を高めるべく測定試料 (20 K) もエネルギー基準体 (26 K) も冷却している。

結果、本測定系では毎秒 6 カウントの計数効率であった。X 線のみを測定する同種の測定系では毎秒 1.2 カウントであったので、5 倍もの計数増大が実現した。10 時間の測定で得られ

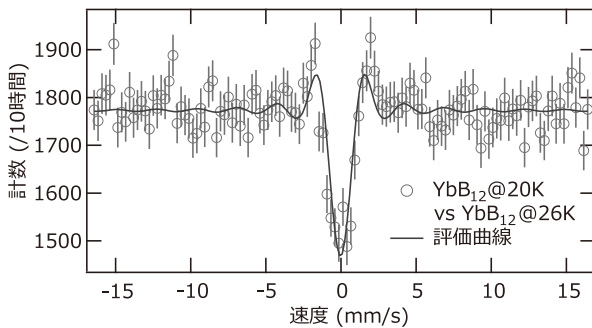


図3 YbB₁₂の¹⁷⁴Yb放射光メスbauer吸収スペクトル

た放射光メスbauer吸収スペクトルを図3に示す。2価と3価の間の価数揺動で物性が変化するYbでは、スペクトルの吸収位置は価数を反映するため重要であるが、本スペクトルからは吸収位置が -0.05 ± 0.05 mm/sと明瞭であり、透過体とエネルギー基準体の価数がほぼ同じであることが分かる。これは、どちらも同じYbB₁₂であることの反映である。

ここで、この測定系では測定試料部については“X線透過”以外の制限がないことに注意されたい。今回の測定試料はクライオスタットで冷却されていたが、X線が透過すれば高圧セルや雰囲気チャンバー、超伝導マグネットなど、様々な装置を導入できる。また、本測定系により¹⁷⁴Ybでは同位体富化をしない試料で測定が可能になった。つまり、X線回折や磁化率測定などほかの測定で使った試料をそのまま利用でき、Ybの物性研究法として使いやすいものになったと考えている。

4 今後の展望

電子も検出する測定系によって放射光メスbauer吸収分光法では大きく測定計数が改善された。この改善状況は核種によって異なるが、内部転換係数が大きいほど効果は高い。希土類を含む大半の核種で内部転換係数は1より大きく、本測定系が有効であると予想される。また、今回は電子測定により計数改善を図った

が、高いエネルギーのX線の測定効率を改善する方向性もある⁹⁾。実際、高いエネルギーのX線は本測定系のAPD素子をほぼ透過しており、この後段に文献9)の高エネルギーX線検出用の高速プラスチックシンチレーター検出器を置けば、電子もX線もフルに検出でき、更なる計数効率の向上が見込まれる。図1のように、いまだ放射光メスbauer吸収測定がなされていないながらも有望な核種はまだたくさんある。今後、これらの核種を用いた測定が実現され、希土類磁石や機能性ナノ粒子など様々な物質の基礎・応用研究に役立てるのではないかと期待される。

5 まとめ

これまで、メスbauer分光法はRI線源で⁵⁷Feを用いる手法がほとんどであったが、多様な状況下での研究に用いられてきた。例えば、原子レベルで構造制御した物質が注目されているが、その先駆けともいえる人工格子で大きな成果が上がっている。放射光メスbauer吸収分光法は、多様な状況下でのマイクロな物性を調べられるというメスbauer分光法の利点はそのままに、事実上鉄化合物限定という制限を撤廃し、様々な元素(核種)でのメスbauer分光を実現する手法の1つである。いまだ測定時間は掛かるものの、電子を測定できるシステム等により実用的な時間に収まりつつある。その一例として行った¹⁷⁴Ybでの放射光メスbauer吸収測定では、電子測定系により高額な同位体富化をせずとも測定可能な強度が得られた。今後はRI線源でのメスbauer分光法のように多様な分野での研究に利用されることが期待される。

本研究は、以下の方々との共同研究である。北尾真司准教授(京都大学原子炉実験所)、小林康浩助教(同上)、齋藤真器名助教(同上)、

黒葛真行研究員（同上）、依田芳卓主任研究員（高輝度光科学研究センター）、三井隆也主任研究員（日本原子力研究開発機構）、伊賀文俊教授（茨城大学理学部）。また、高エネルギー加速器研究機構の岸本俊二准教授には検出器について大変貴重な多くの助言をいただいた。ここに謝辞を申し上げる。加えて、一連の研究は科学研究費補助金基盤研究S事業（No.24221005）及び研究スタート支援事業（No.24810014）の補助を受け、SPring-8のビームラインBL09XU（課題番号2012A0086及び2013A0086）及びBL11XU（課題番号2011B3501、2012A3501）にて行われた。

参考文献

- 1) Klingelhöfer, G., *et al.*, *Science*, **30**, 1740–1745 (2004)
- 2) Shinjo, T. and Keune, W., *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 598–615 (1999)
- 3) Cohen, R.L., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 381–384 (1978)
- 4) Seto, M., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 217602 (2009)
- 5) Masuda, R., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 082411 (2014)
- 6) Kankeleit, E., *Z. Phys.*, **164**, 442–445 (1961)
- 7) Kishimoto, S., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1831–1834 (2000)
- 8) Iga, F., *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **177-181**, 337–338 (1998)
- 9) Kishimoto, S., *et al.*, *Hyperfine Interact.*, **204**, 101–110 (2012)