利用技術

# 多色γ線を用いた原子・分子運動の観察



齋藤真器名 Saito Makina (京都大学 複合原子力科学研究所)

# 1 はじめに

基底状態にある原子核の中には、100 keV 以下と いう比較的低いエネルギーで励起するものがあり, 例えば自然界に2%程度存在する <sup>57</sup>Fe核の第1核励 起エネルギーは 14.4 keV である。また、この励起 状態のエネルギーの不確定幅は 4.67 neV であるこ とが知られ、励起エネルギーに比べて10<sup>13</sup>倍も小さい。 このため、第1励起状態にある<sup>57</sup>Fe核が寿命(~141 ns) 程度の時間スケールで脱励起し、その際に励起エネ ルギーを有するγ線が "弾性的" に放出される場合 には. neV オーダーのエネルギー幅を有する極めて 単色なγ線が放射されるといえる。図1に放射性同 位体 <sup>57</sup>Coの崩壊に伴い観測される <sup>57</sup>Feの核のエネ ルギー準位の一部と、第1励起状態から弾性放射さ れるγ線のエネルギースペクトルの概念図を示す。 ここで、γ線が弾性的に放射される過程には、いわ ゆる Mössbauer 効果が起こる必要がある。詳細は文 献1に詳しい。



図1 <sup>57</sup>Coの崩壊図の一部と、単色な ? 線のエネルギースペクトルのイメージ

この Mössbauer 効果を用いた Mössbauer 分光法は 本稿で解説するダイナミクス測定法の基礎となるた め,はじめに Mössbauer 分光法を概観する。図2(a) に示すように、<sup>57</sup>Coから単色の γ線が放射され、そ の γ線が<sup>57</sup>Fe を含む試料を透過して検出器に入る実 験セットアップを考える。<sup>57</sup>Coに γ線の放射方向に 対して速度 vを与えると、Dopplar 効果により γ線 のエネルギーが変調される。vを変化させ透過率の v 依存性を調べると、同位体線源と試料中の核励起 エネルギーを差に対応する v で吸収が観測される。

試料中の核の励起エネルギーは超微細相互作用を 通じて周囲の電子状態の影響を受けているため, Mössbauer分光実験により透過物質中に含まれる共 鳴核の励起エネルギーに関する情報を得ることで, 元素又は核共鳴を起こす核種選択的な電子状態の研 究が可能となる。図2(a)では超微細相互作用に より試料が2つの吸収ピークを有する場合のスペク トルを示す。現在までおよそ100種の核種,45種



図 2 (a) Mössbauer 分光測定と(b) 放射光を用いたγ線 前方散乱測定のセットアップとスペクトルの概念図

の元素に対し Mössbauer 分光研究が行われている。

近年,第3世代放射光施設の登場により,放射光 X線を用いて原子核を励起し,再放射されるγ線を 観測することが比較的容易になってきた。放射光の 高輝度特性,高指向性,優れたエネルギー選択性等 を有効に用いることで,これまで行うことができな かった核共鳴励起現象を用いた様々な分光研究を行 う事が可能となっている<sup>2)</sup>。

ここで、放射光 X 線はパルス的な時間構造を有 しており、しかもパルス間隔を<sup>57</sup>Feの第1励起状態 の寿命よりも十分に長くすることができる。このパ ルス放射光により励起された原子核から弾性的に放 射されるγ線の中には、一般に入射放射光と同程度 の指向性を有して前方方向に放射される成分があり 前方散乱と呼ばれる。このγ線の前方散乱成分は、 前方方向においてパルス入射光に対し励起核の寿命 程度遅れて検出されるため、両者は区別することが できる。次の段落で述べるように、前方散乱γ線の 時間スペクトルの形状は透過試料の放射するγ線の エネルギースペクトルとエネルギー-時間領域に関 するフーリエ変換により関係付けることができる。 これより. 放射光を用いてγ線の時間スペクトルを 得ることにより、原理的には Mössbauer 分光と等価 な測定を行うことができる。

例えば、図2(a)の Mössbauer 分光実験と同様 に2つの異なるエネルギーによって核励起を起こす ような物質から生じる前方散乱を考える。図2(b) に実験セットアップの概念図を示す。ここで放射光 は、そのエネルギー分布が2つの異なる核励起エネ ルギーを十分に含むような白色光源と見なせる。こ のとき、前方方向の検出器において得られるγ線の 強度の時間依存性として、図に示されるように指数 関数曲線に正弦的な振動パターン(うなり)がのっ たようなスペクトルが得られる。このうなりは、 Mössbauer 分光測定で得られる2つの吸収ピークに 対応するγ線が、時間領域上で干渉する結果生じた ものであり、その周期は2つのピークの分裂幅に逆 比例するものとなっている。

# **2** 時間領域干渉計を用いた準弾性散乱測定<sup>3)</sup>

<sup>°</sup>Fe から放射されるγ線のエネルギー14.4 keV は X線回折測定に用いられる Cu Ka -X 線の 8.05 keV



図3 基本的な時間領域干渉計法の概念図

と比べて同程度であり、原子核が起源の光であるた め γ 線と分類しているものの、回折実験などの物性 研究に適している。そこで次に、図3の様に、白色 の放射光を "Fe を含む γ 線放射体 A に照射し、励 起原子核が脱励起する際に放射された単色の前方散 乱 γ 線を用いた回折実験を考える。この前方散乱 γ 線 と共に、A において核共鳴励起を起こさなかった大 部分の放射光 X 線も測定試料で散乱されて検出器 で検出される。ここで、試料と検出器の間に A と は異なるエネルギーで核励起を起こす "Fe を含む放 射体 B を挿入する。すると検出器に到達する γ 線 の時間スペクトルは、前述の前方散乱測定の場合と 同様に、エネルギー領域上で 2 つのピークを有する γ 線が時間領域上で干渉してうなりを生じる。

ここで、検出器を配置する散乱角から試料への検 出光子の運動量移行qの値が評価できる。そして、 非常に大雑把にいえば、あるqに対応する散乱角で 検出された光子は、 $2\pi/q$ で評価される空間スケー ルの電子密度の空間相関を起源として散乱されたも のと考えられる。散乱強度のq依存性を測定するこ とで物質中の静的な構造を調べることができる。更 に、あるqに対応する散乱角で検出される散乱 $\gamma$ 線 のエネルギーは、 $2\pi/q$ スケールの構造の緩和の影 響を受ける。液体中での等方的な運動の場合、 $\gamma$ 線 のエネルギー幅が広がるという形で影響が現れる。 このような散乱過程を準弾性散乱過程と呼ぶ。

γ線のエネルギー幅が有意な準弾性広がりを有する 場合のエネルギースペクトル,時間スペクトルの概念 図を図3に示す。ここで,Aから放射されるγ線のエ ネルギー幅は広がるが,Bから放射されるγ線のエネ ルギー幅は、放射されるのが試料により散乱された 後であるために広がらない。そのような準弾性広が りを有したγ線とそうでないγ線が時間領域上で干



図4 多色 γ線による時間領域干渉計の概念図

渉する結果,時間スペクトル上のうなりは時間と共 に消失する。この時間スペクトルの消失は,干渉に 寄与する  $\gamma$ 線の幅が広がることで様々な周期のうな りが生成され,それらが足し合わされた結果である とも解釈できる。このうなりが消失する時間スケー ルが試料中の 2  $\pi$  /*q* に対応する空間スケールの構 造が緩和する時間スケールであることを示すことが できる。このように, $\gamma$ 線の時間スペクトルを測定 することで,試料中のミクロなダイナミクスを 100 ns 前後の時間スケールにおいて調べることがで きる。これが,本手法いわゆる  $\gamma$ 線時間領域干渉計 を用いた準弾性散乱法の基本的な原理である<sup>3</sup>。

前述の単色γ線を用いた時間領域干渉計は, 白色 の放射光 X線のうち neV 幅の成分のみを実験に用 いており,大半の入射放射光を利用していないとい える。そこで,他のエネルギー成分の入射放射光を 有効に実験に用いるため, A, B としてそれぞれ異 なる複数のエネルギーで核励起を起こすような <sup>57</sup>Fe 核を含む物質を用いることを考える。このときの実 験セットアップを図4に示す。

図4に示す様に、対応するエネルギースペクトル は、単一の単色γ線を用いた場合に比べ極めて複雑 なものとなる。必然的に、それらの時間領域上での 干渉の結果得られる時間スペクトルも複雑なものと なる。しかし、このように多色γ線を用いることで 白色な放射光をはるかに有効に利用することがで き、単色の場合よりも詳細に試料中のダイナミクス を調べることができることが示されている<sup>4,5</sup>。



図 5 3,7-dimethyl-1-octanolの作るメソ構造の概念図と得られる X 線散乱強度の運動量移行 q 依存性

### 3 アルコール中のメソスケールの構造ダイナ ミクスと粘性の関係性

単純な液体の粘性は、これまで微視的な分子構造 や相互作用の観点から議論されてきた。しかし、イ オン液体や一部のアルコール等では比較的単純な構 造の分子液体であるにもかかわらず、(例えば nm スケールの)メソ構造が自発的に形成されることが ある。これらのメソ構造を有する比較的単純な液体 において、分子スケールの構造とメソスケールの構 造がどのように粘性と結びついているかはよく分 かっておらず、その関係性を明らかにすることは単 純な液体とメソ構造を有する液体の両方を含む粘性 のより一般的な理解を可能とする鍵であると考えら れる。

本研究では nm スケールの構造を有する 3,7dimethyl-1-octanol を調べた<sup>6</sup>。この液体の構造の概念 図と X 線散乱強度の q 依存性を**図5** に示す。分子間 の密度相関を反映している 13 nm<sup>-1</sup> のメインピーク と、より q の小さい側にナノスケールのメソ構造を 反映する 5 nm<sup>-1</sup> のプレピークが観測される。

この各ピークにおいて、多色 γ線を用いた時間領 域干渉計による準弾性散乱実験を行い、メソ構造と 分子間距離スケールの構造それぞれにおいて、各構 造が緩和する時間スケールを求めた。実験は SPring-8の核共鳴散乱ビームライン BL09XU で行っ た。各ピークで 218 K において得られた時間スペク トルを図6に示す。

図6に示すように,得られた複雑なスペクトルは, 多色のγ線時間領域干渉計の理論曲線によってよく フィットすることができ,それよりプレピーク,及び



図6 マルチライン時間領域干渉計で得られた各ピークにお ける時間スペクトルとそのフィット曲線

メインピークで各構造の平均緩和時間を得ることが できた。得られた平均緩和時間の温度依存性を図7 に示す。プレピークで得られた平均緩和時間はメイ ンピークで得られたものに比べいずれの温度でも 10 倍以上長いことが分かった。

一方, 図7に218Kにおける模式図を示すように, 別に得られた粘弾性緩和の周波数スペクトルにも2 つの緩和モードが現れる。得られた緩和時間(又は 振動数)を比較することで,プレ及びメインピーク のモードはそれぞれ遅い側,及び速い側の粘弾性緩 和に対応することが分かった。このことから,高級 アルコールにおいてメソスケールの構造は,粘弾性 緩和の最も遅いモードを通じてずり粘性に強く影響 を与えることが明らかになった。この結果は,様々 な複雑液体の粘弾性挙動のミクロな起源をγ線準弾 性散乱法により解明できる可能性を示している。

# 4 おわりに

このように, γ線を用いた時間領域干渉計は, 近 年の多色γ線を用いた手法の完成による高度化によ り, その準弾性散乱測定の応用の可能性が飛躍的に 向上した。この手法は, これまで過冷却液体<sup>¬¬</sup>, ゴ ム<sup>8,9</sup>, ガラス, 液晶<sup>4</sup>, 脂質膜のモデル系等様々な



図7 3,7-dimethyl-1-octanolのプレピーク及びメインピーク で得られた平均緩和時間の温度依存性,及び振動数依存の ずり粘性の実部の緩和との関係性

物質に対して適用されている。

今後,プローブγ線の更なる多色化や検出器の検 出効率の向上,及び検出器を単純に追加することに よる検出立体角の増加,放射光源における分光シス テムの最適化,集光系の整備等を行うことで,一層 の測定効率の向上が可能となると考えられる。

本研究は,京都大学の瀬戸 誠教授,増田 亮研究員, (公財)高輝度光科学研究センターの依田 芳卓主幹 研究員,名古屋大学の山口 毅助教との共同研究で 行われました。これらの共同研究者やその他お世話 になった方々に御礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- N. N. Greenwood, *et al.*, "Mössbauer Spectroscopy", pp. 1–16, Chapman and Hall Ltd. (1971)
- R. Röhlsberger, "Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation", pp. 1–318, Springer (2004)
- A. Q. R. Baron, et al., Phys. Rev. Lett. 79, 2823–2826 (1997)
- 4) M. Saito, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 81, pp. 023001 (2012)
- 5) M. Saito, et al., Sci. Rep., 7, 12558 (2017)
- 6) T. Yamaguchi, et al., J. Phys. Chem. Lett., 9, 298-301 (2018)
- 7) M. Saito, et al., Phys. Rev. Lett., 109, 115705 (2012)
- 8) T. Kanaya, et al., J. Chem. Phys., 140, 144906 (2014)
- 9) M. Saito, et al., Hyperfine Interact., 238, 99 (2017)