



## 核共鳴光を使った高圧下のメスバウアー実験

那須 三郎

大阪大学基礎工学部\*

### High Pressure Mössbauer Experiment with Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation

Saburo NASU

Faculty of Engineering Science, Osaka University

High pressure Mössbauer experiments have been performed with the nuclear resonant scattering of synchrotron radiation. Using a diamond anvil cell, magnetic properties of SrFeO<sub>3</sub> at high pressure up to 74 PGa have been investigated by a quantum beat modulation of decay rate in nuclear forward scattering of synchrotron radiation. Pressure-induced transition from antiferro- to ferro-magnetism of Fe in SrFeO<sub>3</sub> at 74 GPa has been successfully detected by a dependence of the external magnetic field on a quantum beat modulation. Principles of the Mössbauer spectroscopy, basic concept and a method to detect the nuclear forward scattering of synchrotron radiation have been explained briefly including a short future prospect.

#### 1. はじめに

ダイヤモンド・アンビル・セル (Diamond Anvil Cell, 略してDAC) は、掌に乗るような極めて小さなデバイスなのに、100GPaもの高い圧力を発生させることができる。ダイヤモンドは光にたいして透明であり、X線や $\gamma$ 線にたいしても比較的その吸収が少ないので、それらを用いた高圧下での分光測定が多くなされ、非接触な *in-situ* 測定から、高圧下での物性の基礎物性定数の決定や、高圧下で見いだされる相の同定・その高圧相の物性の解明などがなされてきた。しかしながら、DACの対向した2つのダイヤモンドの間に作り出され

る試料空間は極めて小さく、挿入される試料量が極微量のため、X線や $\gamma$ 線を用いたDACによる高圧下 *in-situ* 測定は、未だレーザが存在しない波長領域での測定なので、その測定は困難を伴い長時間の測定が不可欠となっている。そのような状況下で高輝度光源としての放射光が出現すると、必然的にそれらの分光測定を放射光を用いて行うようになった。放射光を用いた *in-situ* 高圧下X線回折、EXAFS、XANESの測定などが行われ高圧下での物性理解に大きく寄与している。

一方、原子核準位間の遷移で放射される $\gamma$ 線を用いた高圧下 *in-situ* での物性測定には、核物性研

\*大阪大学 基礎工学部 物性物理工学科 〒560 豊中市待兼山町1番3号  
TEL 06-850-6430 FAX 06-845-4632 e-mail a63169a@center.osaka-u.ac.jp

究手段の一つとしてよく知られているメスbauer分光があり、X線回折などとは異なった情報が得られるため、我々のグループを含めいくつかの研究グループで精力的に測定されている<sup>1)</sup>。メスbauer分光は、 $\gamma$ 線源として放射性同位元素(RI源)を用いる為、線源強度は極めて低くDACを用いた測定では長時間の測定を余儀なくされ、低温や高温での測定など物性研究にとって重要な測定が困難であり、特に磁性の研究では不可欠な外部磁場下での測定などはほとんど不可能である。従って、放射光の特徴の一つでもある指向性の高い高輝度放射光を光源とした高圧下メスbauer分光測定の成功とその発展が望まれていた。放射光を放射性同位元素による $\gamma$ 線の代わりにメスbauer分光用光源として用いることは既に1974年Rubyによって提案され<sup>2)</sup>、1978年のCohen達による実験<sup>3)</sup>、Gerdaud達による1985年の観測<sup>4)</sup>によって現実的なものとなり、放射光による核励起・核共鳴散乱の実験が始まった。放射光は本質的に波長連続光であり、バンド幅の極めて狭い超単色波を必要とする原子核準位の励起を行うことはそれほど簡単ではない。ちなみに、原子核の励起準位の寿命で決まる $\gamma$ 線の自然幅は最も一般的なメスbauer核である $^{57}\text{Fe}$ の場合 $10^{-9}\text{eV}$ 程度である。しかし、放射光施設の充実や挿入光源の開発などによってそれらの実験が可能になり、特に、日本で高エネルギー物理学研究所ARに設置されたアンジュレータNE3を用いたシングルバンチ・モードでの運転によって核励起・核共鳴散乱実験が世界に先行する形で行われるようになった。

本稿はそれらの実験の内の一つとして遂行され成功したDACを用いて発生させた超高圧下でのメスbauer核 $^{57}\text{Fe}$ の核励起・核共鳴前方散乱実験について記することを目的としている。この測定から本来常圧・低温で反強磁性体であった立方晶ペロブスカイト型構造の鉄酸化物 $\text{SrFeO}_3$ が74GPaの高圧下では強磁性体に相転移していることが初めて明らかになったが、高輝度放射光による核励起・

核共鳴散乱は新しい現象を含んでいて放射性同位元素を線源としたメスbauer分光とは全く異なった新しい側面を持ち、現在、理論・実験両面から極めて注目されている新しい研究分野である。

例えば、高輝度の放射光パルスが原子核の励起状態の寿命よりずっと短い時間で核を集団励起し結晶中を通り過ぎることによって核励起子を生成させ、そのコヒーレントな輻射寿命は自発放射での自然寿命に比較して著しく短くスピードアップされ、内部転換電子を放出する内部転換過程やスピンドリップを伴う脱励起などインコヒーレントなチャンネルが抑制される<sup>5,6)</sup>。結晶を用いて分光されたmeVのバンド幅の光で核励起するので、そのエネルギー依存性からmeVエネルギー領域での非弾性散乱の観測即ちフォノン励起散乱光の観測を可能にしている。さらに分解能が上があれば $\mu\text{eV}$ エネルギー領域での準弾性散乱の観測も可能である。放射光の偏光は唯一なので角運動量保存則から容易に散乱体すなわちプローブ核の量子化軸を決定することができ、 $\gamma$ 線波長領域での磁気光学効果の測定を容易にしている。これらは放射性同位元素を線源とした従来のメスbauer分光とは大きく異なっており、新しい研究分野として今後急速に発展することは間違いない。

ここでは、まず最初にメスbauer分光とはどのような分光法であるのか、それから何が解かるのかを従来のメスbauer分光法から説明する。次にDACを用いた高圧下メスbauer分光についての研究の現状について示し、放射光による核励起・核共鳴前方散乱実験について説明する。ここでは最も一般的なメスbauer核である $^{57}\text{Fe}$ について説明を行う。最後に将来展望を述べまとめる。

## 2. メスbauer分光

原子核準位の $\gamma$ 線による共鳴、フォノンを励起しない無反跳核共鳴の発見・検証はメスbauer効果として知られ1961年度のノーベル物理学賞を

受賞している。核 $\gamma$ 遷移のエネルギーは低エネルギーのものでも10keV程度あり、放出に伴う反跳エネルギーはmeVにもなる。一方、核 $\gamma$ 遷移によって放出される $\gamma$ 線の線幅は自発放射としての準位の寿命から決定され、100nsecの寿命の準位で $10^{-9}$ eVと極めて狭い。従って、一般には孤立原子核では反跳エネルギーのために極めて線幅の狭い $\gamma$ 線の共鳴は観測されない。しかしながら固体中での原子核では反跳エネルギーをフォノンの励起で補う為、零フォノン過程が存在し低温ほどその零フォノン過程の即ち無反跳共鳴吸収あるいは散乱の確率が増大する。このようにして零フォノン過程で放出・吸収された $\gamma$ 線のエネルギー幅は $10^{-9}$ eVの程度であり $10^{-7}$ eVの電子系との超微細相互作用の詳細を調べることを可能にする。超微細相互作用の詳細を知ることは、メスバウアー分光からプローブ核位置での超微細磁場や電場勾配、全電荷量などを明らかにすることにほかならない。この原子核による無反跳共鳴吸収すなわちメスバウアー分光の測定には核を励起する $\gamma$ 線源とプローブ核を含んだ吸収体・散乱体の組み合わせが

必要である。 $\alpha$ 線やデューテロンなどを加速する加速器を用いて比較的長寿命の放射性同位元素を生成させ、その放射性同位元素を $\gamma$ 線源として用いる。生成された核はプローブ核の親核であり、 $\beta$ 崩壊や電子捕獲、 $\gamma$ 遷移などを経て低エネルギー準位であるメスバウアー準位へ崩壊し、最後に共鳴吸収あるいは散乱線となる $\gamma$ 線を放射して基底状態の原子核になる。吸収体中のプローブ核はこの $\gamma$ 線によってメスバウアー準位へ励起されその後自然寿命によって基底状態へ脱励起する。これらの線源と吸収体との関係をFig. 1に模式図として示した。図中に放射粒子を示しているが、脱励起するパスは励起の時と全く同じ基底状態へ $\gamma$ 遷移する弾性散乱の過程と、励起時とは異なった基底状態へ $\gamma$ 遷移したり $\gamma$ 遷移の代わりに内部転換電子を放出する内部転換過程によって脱励起する非弾性散乱の過程とがあり、ドプラー効果を用いて自然幅の数倍程度にエネルギー変調された共鳴 $\gamma$ 線を吸収体の後ろで計数すれば非弾性散乱過程での $\gamma$ 線や内部転換電子は脱励起後全空間に一樣に放射され丁度共鳴エネルギーで計数率に寄

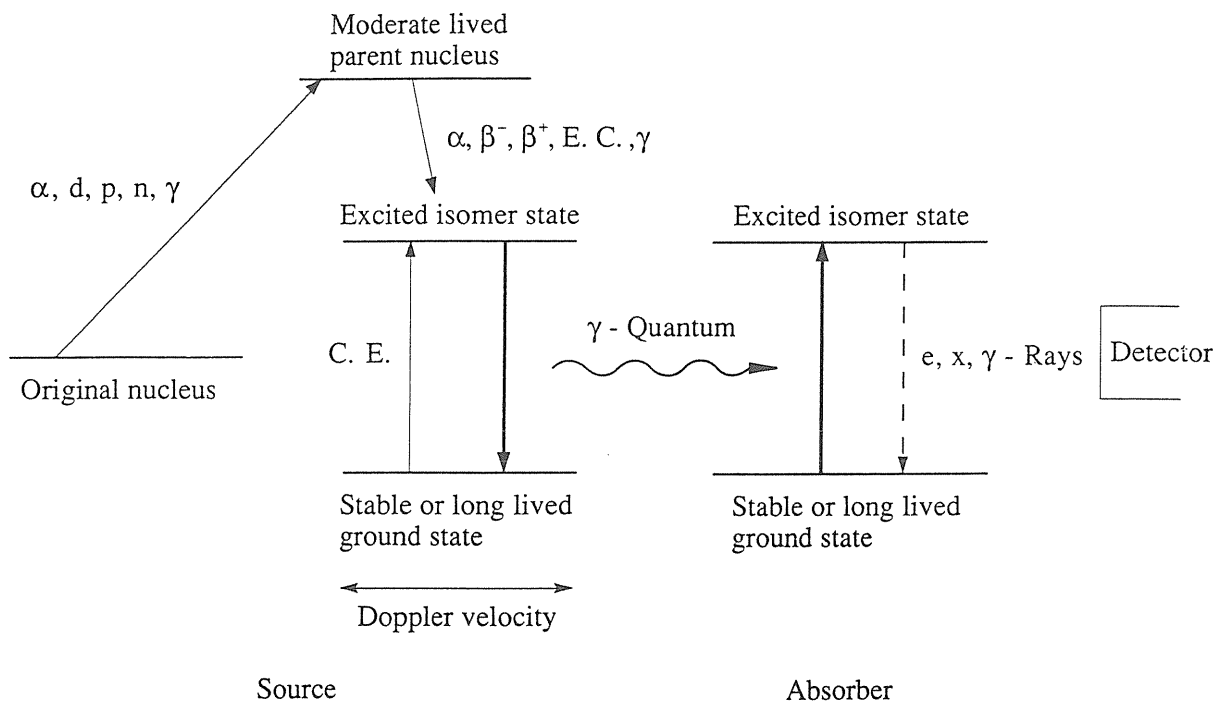


Fig. 1 Schematic representation of the nuclear resonance transition between excited and ground states in two nuclei.

与しなくなるので計数の減少がスペクトルとして観測される。逆に吸収体のところで非弾性散乱過程の一つとして放射される内部転換電子だけを変調エネルギーの関数として計数すれば丁度共鳴エネルギーの所で計数率の増大がスペクトルとして観測される。従って、メスバウアー分光は一般に親核である長寿命の放射性同位元素を $\gamma$ 線源として用いているが Fig. 1 から明らかなように加速された $\alpha$ 粒子やデューテロンを用いた核反応直後の短寿命核を線源として用いてもよいし、さらには重イオンビームによって直接メスバウアー準位へクーロン励起することによって線源としても良い。それらの方法を用いた物性研究への応用も従来の方法とは異なった特徴を有している為近年とくに注目されている。同じように、放射光による核励起・核共鳴散乱も放射光を線源としたメスバウアー分光と認識することもできる。加速器を用いた線源の開発やそれらの新しい方法の開発・発展はもともとメスバウアー効果が原子核物理の分野で発見された為に原子核物理の研究者によって為され、例えば物性研究を主眼とした開発・発展は今迄それほど為されていない。そのような意味からもX線結晶学の研究者が主となって開発・発展されようとしている放射光による核励起・核共鳴散乱の実験・研究分野は今迄のメスバウアー分光の研究分野を越えて分野的にも質的にも大きく拡大することが予想される。

Fig. 2 に最も典型的なメスバウアー核種である $^{57}\text{Fe}$ の崩壊図を示す。 $^{57}\text{Fe}$ のRI源は図からも明らかなように半減期270日の $^{57}\text{Co}$ が最も一般的であり、この $^{57}\text{Co}$ 親核は電子捕獲(E.C)で $^{57}\text{Fe}$ 第二励起状態へ崩壊し、その後122keVの $\gamma$ 遷移で半減期97,81nsの第一励起状態(スピン $I=2/3$ , エネルギー14.4keV)へ遷移し、最終的にスピン $I=1/2$ の基底状態へ脱励起する。この $\gamma$ 遷移はM1遷移であり、例えば磁性体中に組み込まれた $^{57}\text{Fe}$ 核で核位置に超微細磁場が存在すれば核準位はゼーマン分裂を示し分裂した各サブ準位からの遷移確

率や $\gamma$ 線の放射角度分布は量子化軸が決まれば決定され、M1遷移の選択則から6種類の周波数の光が観測される。対数崩壊する準位からの放射光子は古典的な減衰振動子として表され、例えばその電場の大きさは

$$a(t) = \exp[i(\omega_0 + i\Gamma/2)t]$$

で表される。ここで $\omega_0$ は共鳴周波数であり励起準位と基底準位とのエネルギー差 $E_e - E_g$ に対応している。 $\Gamma$ は準位の寿命から決定される自然幅を示し、これはもはや単色波ではなくある強度分布を持った光である。このフーリエ変換 $a(\omega)$ はローレンツ関数として知られ $\omega_0$ を中心とし、半値幅 $\Gamma$ のメスバウアー共鳴吸収曲線を与える。そのメスバウアー共鳴吸収断面積 $\sigma$ は

$$\sigma = f_a \sigma_0 \omega_i f_i(\theta) \frac{(\Gamma/2)^2}{(\hbar\omega_k + E_g - E_e)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

$\sigma_0$ は各パラメータに依存する最大共鳴断面積であり、 $^{57}\text{Fe}$ の場合 $256 \times 10^{-24} \text{ m}^2$ と比較的大きい。 $f_a$ は吸収体の無反跳分率(零フォノン過程の割合),  $\omega_i$ は各サブ準位への遷移確率,  $f_i(\theta)$ は各サブ準

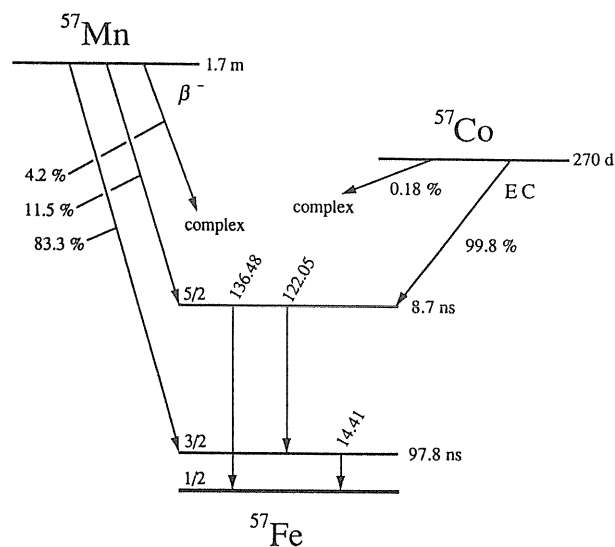


Fig.2 Decay scheme of  $^{57}\text{Mn}$  and  $^{57}\text{Co}$ .  $^{57}\text{Co}$  is the most popular  $\tau$ -ray source of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy.

位への遷移によって放射される $\gamma$ 線の量子化軸と角度 $\theta$ 方向での強度分布を示す。従ってメスbauer吸収スペクトルを測定することによってサブ準位間の分裂幅や基準値からのシフト等を知ることができ、それらの値から、前述したように核位置での超微細磁場や電場勾配、全電荷量等を明らかにすることができる。RI源を用いる限り無反跳 $\gamma$ 線放射についても、当然、上式と同じ表式になるのでスペクトルの強度・形状は線源の無反跳分率 $f_s$ 、強度 $\omega_i$ 、角度分布 $f_i(\theta)$ にも依存する。しかし、線幅は極めて狭く自然幅の約二倍程度にしかならない。この極めて狭い(分解能の高い)線幅の特徴を用いて、超微細場や量子化軸の決定などの測定以外に古くからメスbauer分光による光子の重力場による赤方変位の測定等超微少変化の測定がなされ成功してきた。さらに上式は核と電子系との相互作用は時間に依存していないと仮定しているが、時間に依存した遷移では異なった光の形状を示すことになる。例えば、単純に準位の寿命よりも短い時間で $a(t)$ の光をチョッパーを用いてチョップできたとすると、そのフーリエ変換 $a(\omega)$ はチョップしない場合とは極めて異なった形状になるのは明らかである。その様な時間に依存した、周波数変調や位相変調、放射光の場合は唯一の偏光だけなのでその偏光の時間依存などの研究が可能であり、既に、例えば固体内での共鳴核のジャンプなど動的な挙動によるメスbauer共鳴吸収スペクトルは、周波数即ちエネルギー空間での測定がなされ、興味深い結果が得られている。将来、高圧下での測定や放射光を用いた測定による発展が期待される。後に述べるように高輝度放射光X線による核励起・核共鳴散乱を測定する場合には瞬時に起こる電子系とのトムソン散乱と時間遅れを示す核共鳴散乱とを選別するために時間分解測定を行うが、共鳴散乱体である核の固有状態が測定時間内で変化する場合などは極めて興味深い、いまのところ測定対象はそこまで拡大していない。

### 3. 高圧下の $^{57}\text{Fe}$ メスbauer分光実験

前述したようにメスbauer分光測定を行うことによって、共鳴核のサブ準位間の分裂幅や基準値からのシフト等、核準位の詳細を知ることが出来る。それらの値は電子系との超微細相互作用の詳細を示している。磁気双極子相互作用すなわち核ゼーマン効果による分裂幅から核位置での超微細磁場を、電気四極子相互作用による分裂幅からは電子系の作る核位置での電場の勾配を知ることができる。基準値からのシフトは原子核位置での全電荷密度と核の熱振動による平均2乗速度で表せられる温度に依存する2次のドプラーシフトの重なったものである。2次のドプラーシフトは一般に小さく基準値からのシフトはアイソマーシフトと呼ばれ核位置全電荷密度の相対値を示すパラメータである。核位置超微細磁場や電場勾配は核磁気共鳴(NMR)や核四極子共鳴(NQR)の実験から得ることができるが、アイソマーシフトの値すなわち相対値ではあるが核位置全電荷密度の値はメスbauer分光でのみ得られる値である。特にこのパラメータは外殻電子数に明瞭に依存するためプローブ原子の原子価数を決定する方法として用いられる。

DACと放射性アイソトープ(RI) $\gamma$ 線源とを用いた高圧下での*in-situ*メスbauer分光測定は、圧力をもって誘起された相転移を超微細相互作用の変化から容易に検出可能にし、結晶構造を議論できるX線回折実験と相補的な物性研究手段として用いられ、今迄、数多く報告されている<sup>7-12)</sup>。例えば、典型的な高圧下 $^{57}\text{Fe}$ メスbauer効果測定から圧力誘起相転移として、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ などの構造相転移、 $\text{FeCl}_3$ での原子価転換、 $\text{CaFeO}_3$ での $\text{Fe}^{4+}$ の高スピン低スピン転移などが報告されている。これら以外に、圧力誘起一金属・絶縁体転移や磁性・非磁性転移なども考えられ、鉄酸化物の高圧下メスbauer分光測定では、ほとんどの鉄酸化物は磁性体なので圧力による磁気転移温度の変化、磁気モーメントの変

化、磁気構造の変化、等から見いだされている。メスバウアー分光は物質中でのプローブ核の状態を超微細相互作用を通して微視的に非接触で調べることができるため、高圧下での磁氣的性質やプローブ原子の電子状態を明らかにすることができる。

高圧下でのメスバウアー分光測定は、古くは $\gamma$ 線源を試料としてDrickamer型高圧発生装置を用いた測定が数多くなされいくつかの総説記事が報告されている<sup>10, 13)</sup>。DACを用いた吸収体試料による測定についても総説記事が報告されている<sup>11, 12)</sup>。しかしながら、Fig. 3に示したBassett型DACからも明らかなように試料室は極めて小さく、RI $\gamma$ 線源を用いた測定を行うかぎり、放射 $\gamma$ 線強度はかぎられた強さであり、且つ、全く指向性がないので、できるだけ強度の強い $\gamma$ 線を試料に入射し試料透過後できるだけ多くの光子が検出器に到達するように、線源の形状サイズを可能なかぎり小さくして試料近くに配置して試料への入射立体角を大きくしなければならない。

一方、放射光の分野での最新の成果として、挿入光源アンジュレタからの14.4keVすなわち $^{57}\text{Fe}$ 核第一励起準位にエネルギーを合わせた準単色放射光による $^{57}\text{Fe}$ 原子核の励起、核共鳴散乱実験の成功と、それらの応用及び使用がある<sup>14-16)</sup>。放射

光の特徴は(1)波長連続性 (2)高輝度 (3)偏光 (4)パルス (5)指向性、等が挙げられるが、それらの特徴のうち指向性の高い高輝度光は極微量の試料しか許容しないDACによる分光に最も適した光である。さらに、放射光による核励起・核共鳴散乱の測定は本質的に線幅の極めて狭い核共鳴散乱線( $10^{-8}\sim 10^{-9}\text{eV}$ )を取り出すために、シングルバンチモードのパルス放射光を用いる。それは散乱体での瞬時に起きる電子散乱と比べて核共鳴散乱が時間遅れを示すことを利用している。核励起・核共鳴散乱実験で明らかにされるのは散乱体即ち原子核準位の詳細であり、上述したように、核準位からは電子系との超微細相互作用の詳細を知ることができる。

ここで示すのは、放射光による時間分解核共鳴前方散乱の測定から、DACを用いて発生させた超高圧下での静的な超微細場の観測を行った結果を示すことにある。RI源を用いた測定では難しい高圧下での超微細相互作用の観測を放射光を用いその特徴を有効に利用して遂行することができた。この測定から圧力によって誘起された反強磁性・強磁性転移が $\text{SrFeO}_3$ において起こっていることがはじめて明瞭に観測された。

#### 4. 放射光による核励起前方散乱

電子蓄積リングから得られる放射光はX線管と比較してけた違いに強いX線源であり、さらにRI源では空間全域での $\gamma$ 線放射確率は等しく全く指向性を有しないのに、放射光X線源は極めて高い指向性を有し、細いビームで極めて高輝度な光である。さらにRI源では一般に縮重した原子核からの放射 $\gamma$ 線を用いるため光は偏光していない。偏光した $\gamma$ 線源を利用するためには磁性体中に埋め込まれた縮重の無い核からの $\gamma$ 線を選択的に利用しなければならない。それにたいして放射光はほとんど完全な直線偏光であるので労せずして磁性体等の量子化軸を決定することができる。また、リングの直線軌道部に置かれた挿入光源アンジュ

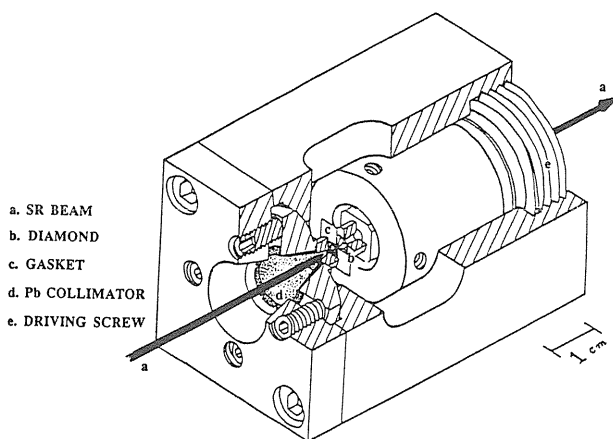


Fig. 3 Schematic drawing of a modified Bassett-type diamond anvil cell used in this investigation. Synchrotron radiation beam is also shown.

レータの利用によって、高輝度の準単色光を得ることが出来る。実際、高エネルギー物理学研究所のトリスタン-AR (6.5GeV) に設置されたアンジュレータでは磁石列の間隔を変えて、3次の高調波のエネルギーが $^{57}\text{Fe}$ の共鳴エネルギー 14.4keV に一致するように調節されている<sup>15)</sup>。従って、放射光は極めて高い指向性を持つ細いビームの高輝度な直線偏光X線源である。しかし、そのエネルギー幅はRI源と比較して大きい。バンド幅を1meVに単色化しても $^{57}\text{Fe}$ 核励起での自然幅は $10^{-9}$ eVであり、 $10^6$ 個の光子のうち核を励起できるバンド幅にある光子は1個しかない。すなわち極めてS/N比が悪い。なんらかの方法で核励起バンド幅内の光子をそれ以外の光子と選別しなければならない。その為に、核共鳴散乱(核共鳴フィルター)を用いるが、その方法には大きく分けて3種の方法が提案され用いられている。第一の方法は共鳴核でできた反強磁性体(例えば $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ )やフェリ磁性体の単結晶試料を用い磁気構造の単位胞が結晶格子のそれと同じでなく電子系による散乱は禁制で核共鳴散乱だけが許容になるような回折線を用い、核モノクロメータとするものである。第二の方法は核共鳴散乱の時間遅れを利用する方法であり、電子系によるトムソン散乱は、入射後、瞬時に起こるのに対して、核共鳴散乱は共鳴準位の寿命による散乱時間の遅れがあり、そのことを利用する。RI源からの放射は自発放射であり、その場合には準位の寿命によって線幅は決定されるが、最初に述べたように、放射光によって核が集団励起され核励起子が生成されコヒーレントに散乱された場合にはその寿命はスピードアップされ短い時間でdecayし線幅は広がる<sup>5, 6, 14)</sup>。ブラッグ散乱・前方散乱共にコヒーレントな集団励起による場合は輻射寿命のスピードアップとインコヒーレントな非弾性散乱過程のチャンネルが抑制される。試料中のプローブ核が超微細相互作用で分裂していたり異なったアイソマーシフトを示していると僅かに周波数の異なった核共鳴光は干

渉し遅延時間スペクトルに量子ビートを示す<sup>6, 14)</sup>。電子蓄積リングをシングルバンチモードで作動させ、核の励起状態の寿命より短い時間のパルス放射光を用いると放射光パルスの入射時点で電子系による散乱の鋭いピークが立ち、その後引き続いて強度が指数関数的に減衰する核共鳴散乱が観測されるので、高速X線検出器を用い遅延時間の関数として強度を測定すれば核共鳴散乱だけを取り出すことができ、量子ビートが観測されれば核共鳴周波数の詳細を知ることができる。第三の方法は共鳴核を含む物質の薄膜に共鳴核を含まない薄膜を積層させ、電子系での散乱が干渉によって打ち消されるように作製された膜であり、GIAR(Grazing Incident Anti-Reflection)膜と呼ばれるが、日本ではまだ十分な成功には至っていない。ここで示すのは、トリスタン-ARに設置されたアンジュレータ放射光を用いて第二の方法により超高压発生用ダイヤモンド・アンビル・セル中の $^{57}\text{Fe}$ 核による核励起前方散乱の測定に成功した例である。実験は2回行われ、1回目の実験で $^{57}\text{Fe}$ 核共鳴前方散乱の干渉から生じた量子ビートの観測に成功し、ビートから超微細場の値を決定した。2回目の実験では同じ試料を用い外部磁場下での測定を行い、放射光の持つ直線偏光の特徴を利用して、本来常圧下では反強磁性体であった $\text{SrFeO}_3$ は74GPaの高圧下では強磁性体に相転移していることをはじめて明らかにした。

Fig. 4にアンジュレータ放射光による核共鳴前方散乱測定の前1回目の実験配置図を示す。パルス間隔 $1.4\mu\text{sec}$ で運転されたARからのアンジュレータ放射光はまずSi(111)分光結晶によって1eVまで予備的に分光されSi(1064)による非対称反射によってバンド幅8meVまで単色化される。この光は超高压発生用ダイヤモンド・アンビル・セル中へ入射され、セル内に挿入されている試料中の $^{57}\text{Fe}$ 核による核共鳴前方散乱光の遅延時間スペクトルをセル後方に配置した時間分解能1nsの高速プラスチックシンチレータを用いて測定した。

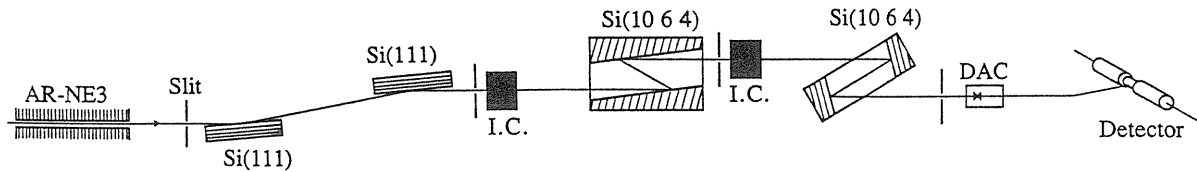


Fig. 4 Schematic arrangement of a first experiment with a nuclear forward scattering of synchrotron radiation using a DAC at TRISTAN-AR in KEK.

用いた試料はネール温度  $T_N = 131\text{K}$ , 立方晶ペロブスカイト構造の反強磁性体  $\text{SrFeO}_3$  (96%  $^{57}\text{Fe}$  富化) 多結晶粉末である。この粉末を試料室であるガスケットの穴 (直径  $0.15\text{mm}$   $\phi$ ) 中に圧力分布測定用ルビー微粉末及び圧力媒体と共に挿入し散乱体とした。測定時の圧力は平均  $44\text{GPa}$  である。得られた遅延時間スペクトルを Fig. 5 に示す。明瞭なビートが観測され、磁気分裂した  $^{57}\text{Fe}$  共鳴核準位に対応している。

試料中へ入射された、 $8\text{meV}$  に単色化された放射光は自然幅  $\Gamma$  の核準位を励起し遅延時間スペクトルに寄与するが、以前に Bürck 達<sup>17)</sup> によって記述されたように、共鳴周波数付近それぞれの周波数で異なった屈折率  $n(\omega)$  でもって散乱体を透過してゆく。一つの孤立した核共鳴吸収だけを考え、それによる完全に偏光した光の屈折率は

$$n(\omega) = 1 + \frac{\mu_r}{4k_0} \frac{\Gamma}{\hbar(\omega_0 - \omega) + i\Gamma/2}$$

と書くことが出来る<sup>17)</sup>。  $\mu_r$  は核の共鳴吸収係数、  $k_0$  は  $\omega$  にたいする真空中での波動ベクトル、  $\omega_0$  は共鳴周波数である。これらの周波数の光が共鳴核が一様に分布した厚さ  $d$  の散乱体を透過したとき、その波の振幅は

$$A'(\omega) = A(\omega) \exp[-in(\omega)k_0d]$$

である。ここで、  $A(\omega)$  は入射ビームの振幅であり、  $8\text{meV}$  のバンド幅で入射した光の極端に狭い核共鳴周波数付近での強度分布は無いので  $A(\omega) = 1$  である。遅延時間スペクトルの強度はこの  $A'$

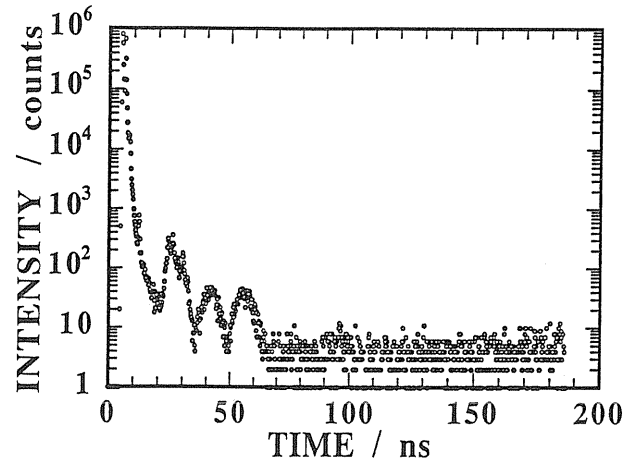


Fig. 5 Delayed time spectrum of the  $^{57}\text{Fe}$  nuclear resonant forward scattering of synchrotron radiation by  $\text{SrFeO}_3$  at  $44\text{GPa}$  and  $300\text{K}$ , obtained in a DAC on the NE3 beam line of KEK-PF at Tsukuba.

( $\omega$ ) のフーリエ変換によって表示され、明らかに厚さ  $d$  に依存している。フーリエ変換から得られた遅延時間スペクトルの強度は

$$I(t) \propto e^{-t/\tau} J_1^2(\sqrt{4\chi t})$$

で与えられ、  $\chi$  は厚さであり  $d$  を  $4/\mu$  の単位で示している。  $\tau$  は共鳴準位の寿命  $\tau_0$  を単位とした時間を示す。 Fig. 6 に  $^{57}\text{Fe}$  核励起前方散乱強度を散乱体の厚さと遅延時間の関数として示した。 Bessel 関数の性質から散乱体厚さによってスペクトルは大きく変化し、さらに自発放射での崩壊よりずっと早い対数減衰を示している。さらに、放射光のバンド幅は超微細相互作用の大きさ  $10^{-7}\text{eV}$  に比べて極めて大きく、超微細相互作用で分裂したりシフトしたりしている準位を同時に一挙に励起し共



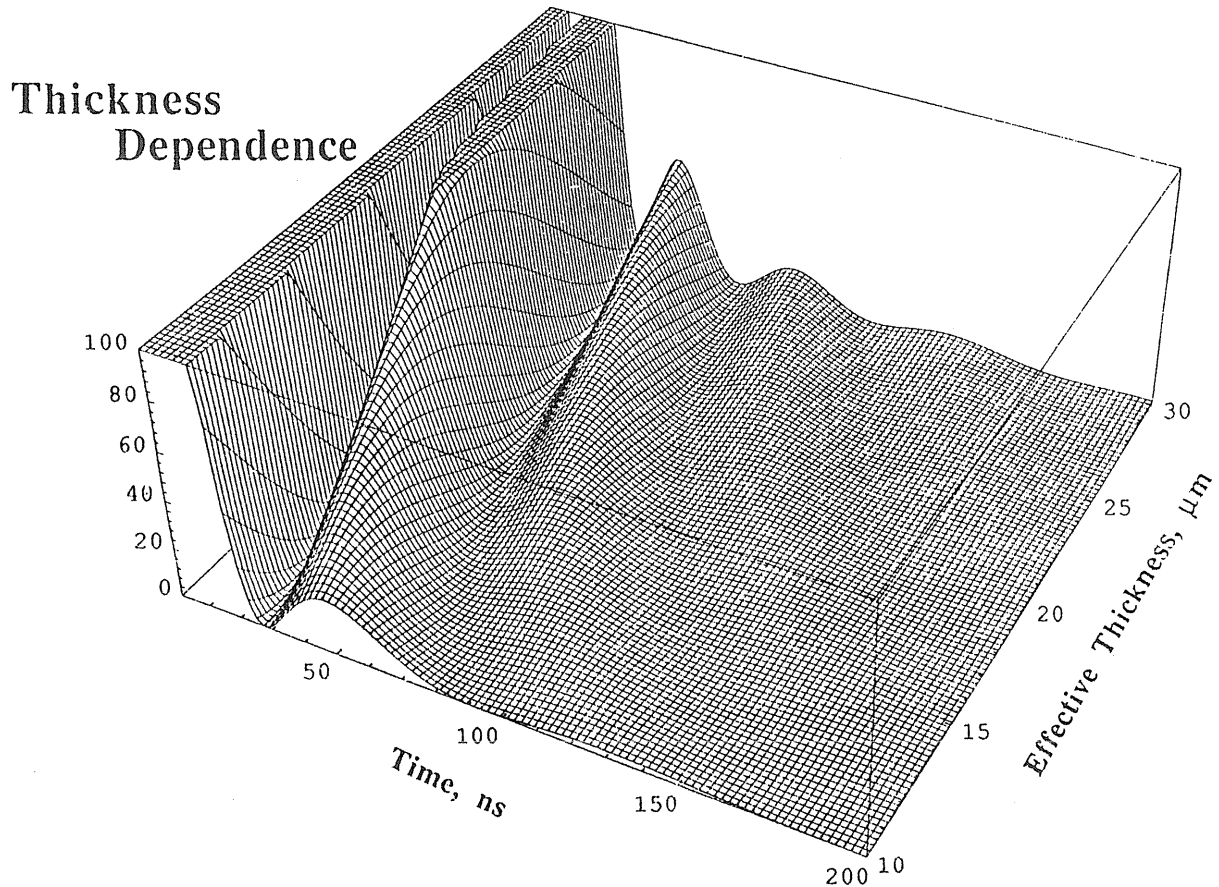


Fig. 6 Delayed-time spectrum as functions of an effective thickness and a delay-time for a nuclear forward scattering.

鳴後コヒーレントに脱励起するので、それらの各準位間のエネルギー差に対応した干渉による量子ビート（量子うなり）が生ずる。すなわち遅延時間スペクトルでの量子ビートの変調周期 $\Omega_B$ は

$$\Omega_B = \omega_{nm}(n, m, \vec{r}) - \omega_{n'm'}(n', m', \vec{r})$$

で与えられる。 $\omega$ は共鳴周波数であり、 $n$ 、 $m$ は核準位を示す量子数で $\vec{r}$ は試料中での核位置を示す。また、前述したようにここで使用した放射光は直線偏光なので、サブ準位に分裂した磁性体中での核にとっては遷移の選択則から、偏光面と量子化軸との方向に依存して励起される。Fig. 7に偏光と核励起との模式図を示す。放射光の電場ベクトル $\vec{E}$ がゼーマン分裂した核の量子化軸の方向、上図のように $\vec{H}_{ext}$ の方向と平行ならば核の遷

移はM1遷移なので、 $\Delta m = \pm 1$ の励起が起こり、下図のように垂直ならば $\Delta m = 0$ の遷移が起る。Fig. 8にそれぞれ $\Delta m = \pm 1$ の遷移に対応した $^{57}\text{Fe}$ 核励起前方散乱強度を散乱体の厚さと遅延時間の関数として示した。逆に核励起前方散乱遅延時間スペクトルから、試料厚さ（勿論、無反跳分率を含む）、核準位の分裂幅、シフト、核準位間の遷移確率を決定することが出来る。Fig. 5の実験結果を良く再現するパラメータは $18\mu\text{m}$ の試料厚さと23Tの超微細場であることが判明した。その結果をFig. 9に示す。この図からFig. 5中で25nsのピークは量子ビートではなく、遅れてやってきた放射光によるプロンプトであることも判明した。

Fig. 10に第2回目の実験配置図を示す。放射光の結晶による単色化の効率が前回より改良され、アンジュレータ放射光はSi(111)分光結晶によっ

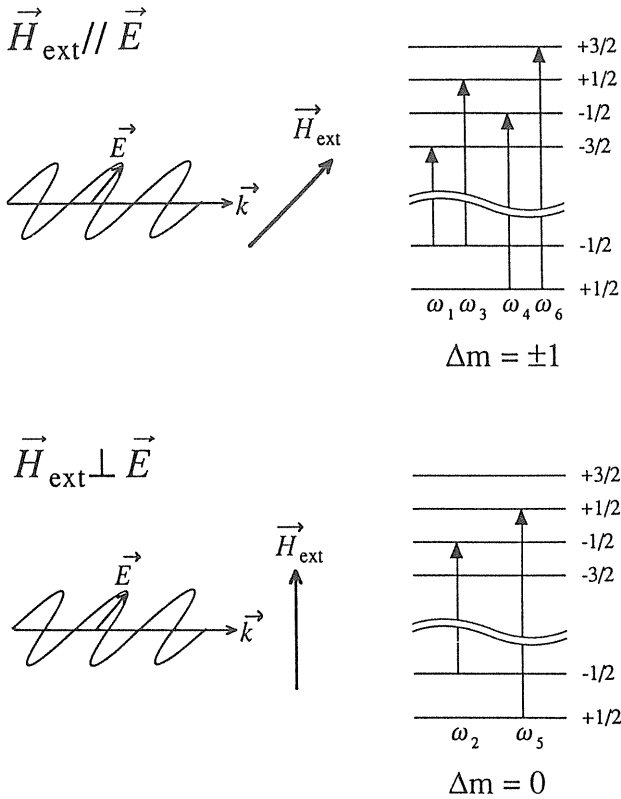


Fig. 7 Dependence of the selection rule in  $^{57}\text{Fe}$  nuclear excitations on the direction of electric vector of incident radiation and an external magnetic fields.

て予備的に分光され Si(422), (1222) による非対称反射によって前回より高輝度なバンド幅 8meV までの単色光を得ることができる。この光は前回同様、超高压発生用ダイヤモンド・アンビル・セル中へ入射され、セル内に挿入されている試料中の  $^{57}\text{Fe}$  核による核共鳴前方散乱光の遅延時間スペクトルをセル後方に配置した時間分解能 0.3ns のシリコン・アバランチ・フォトダイオード (APD) を用いて測定している。第 1 回目の実験から  $\text{SrFeO}_3$  は高压下で超微細磁場が観測され、ネール温度が室温以上に上昇したことが判明しているが、 $\text{SrFeO}_3$  は低温・常圧下ではヘリカルスピン構造を示す反強磁性体であり、中性子散乱の常圧下実験から鉄の最隣接間交換相互作用は強磁性であると報告されている<sup>18)</sup> ので、高压下では圧力によって強磁性が誘起される可能性がある。そのことを明らかにするために Fig. 7 に示した放射光の直線偏

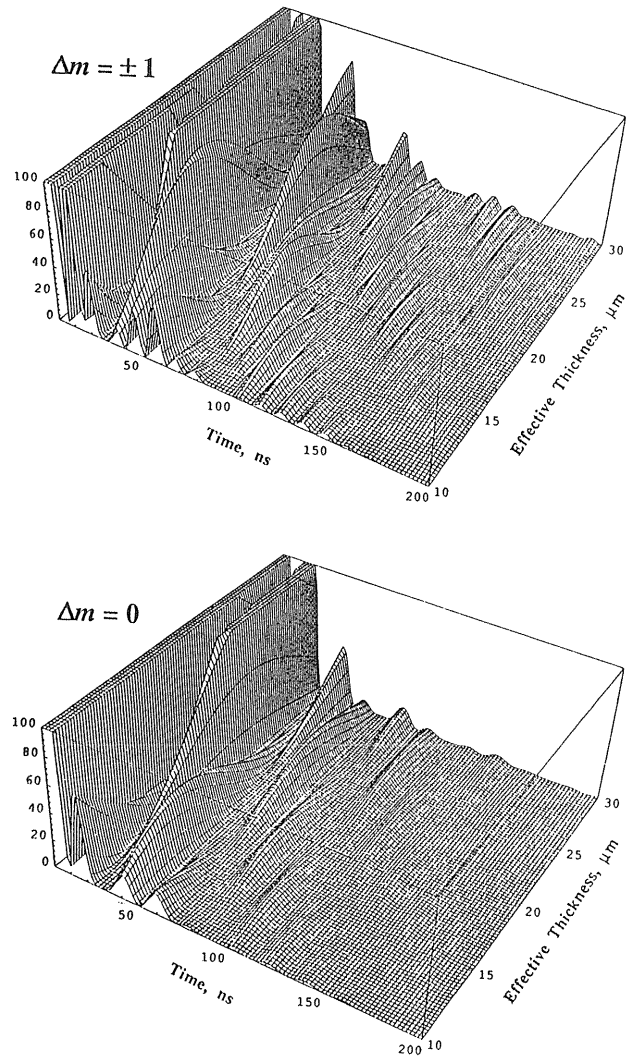


Fig. 8 Delayed-time spectrum as functions of an effective thickness, a delay-time and a change in magnetic quantum number for a nuclear forward scattering.

光特性を用いて外部磁場を試料に印加した状態で核励起前方散乱実験を行った。

Fig. 11 に第 2 回目の実験で得られた DAC 中の  $\text{SrFeO}_3$  による  $^{57}\text{Fe}$  核励起前方散乱の遅延時間スペクトルを示す。この時の測定条件は測定温度 300K, 圧力 74GPa である。スペクトルは 0.78T の外部磁場をダイヤモンド・アンビル・セルの外から試料に印加して測定されたものである。最上段のスペクトルは  $H_{\text{ext}} = 0$ , 中段は  $H_{\text{ext}}$  の方向は放射光の電場ベクトルに平行, 最下段のスペクトルは垂直の条件での測定結果である。明らかに 2 つのスペクトルは異なっていて, Fig. 7 に対応してい

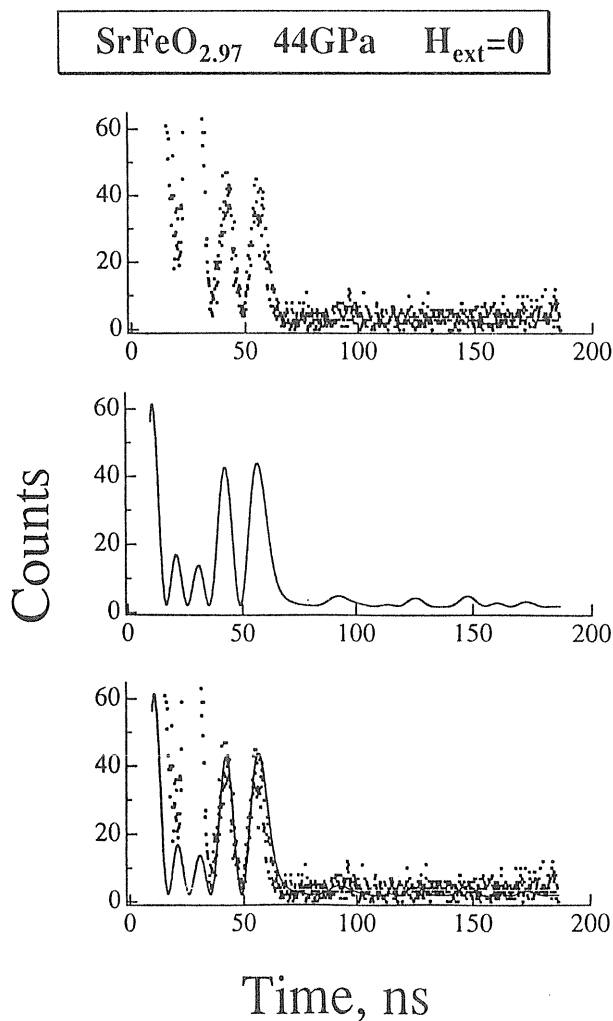


Fig. 9 Delayed-time spectrum of nuclear forward scattering obtained from SrFeO<sub>3</sub> at 44GPa and 300K. Dots show the experimental data and the solid line shows the calculated curve using the effective thickness of the specimen, 18 $\mu$ m and the hyperfine magnetic field, 23 T.

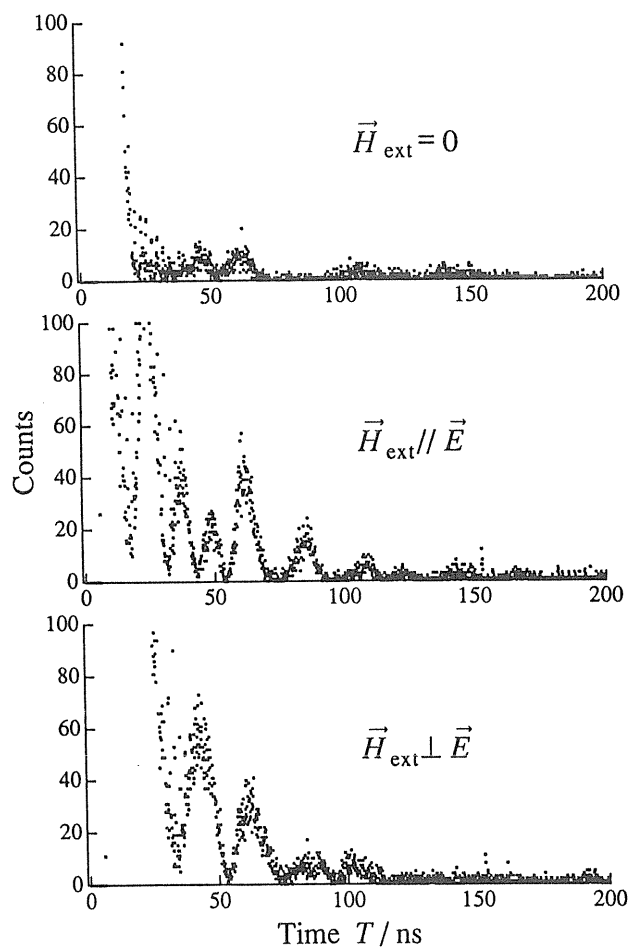


Fig. 11 Delayed-time spectra obtained from nuclear forward resonant scattering of <sup>57</sup>Fe in SrFeO<sub>3</sub> at 74GPa and 300K as a directional dependence of electric vector of incident radiation and the external magnetic field.

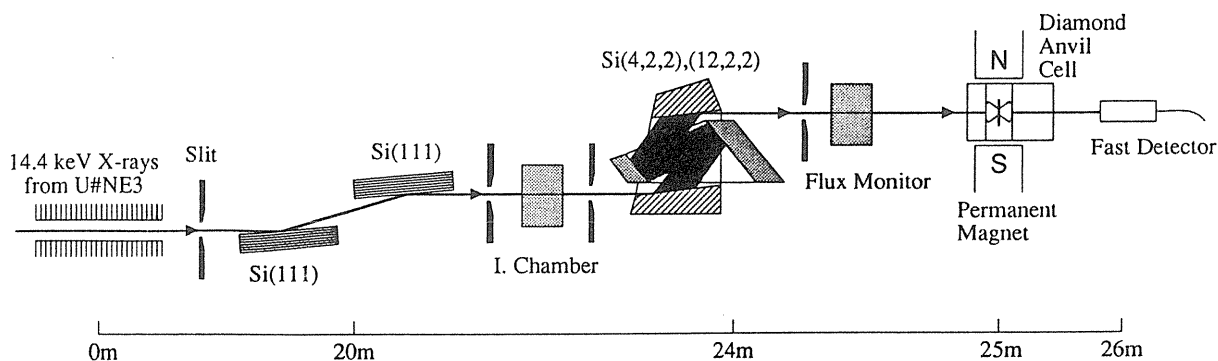


Fig. 10 Schematic arrangement of the second experiment with a nuclear forward scattering of synchrotron radiation using a DAC at TRISTAN-AR in KEK. Permanent magnet for the external transverse magnetic-field is also shown.

ることが判明した。このことは予想されたように、 $\text{SrFeO}_3$ という物質は本来300Kでは常磁性体であるが、高圧下でネール温度が300K以上に上昇し、外部磁場の方向へ量子化軸が向いていることを示している。外部磁場の方向へ磁化が向いていることは、本来常圧下では反強磁性体であった $\text{SrFeO}_3$ は74GPaの高圧下では強磁性体に相転移していることが始めて明らかとなった。Fig. 11の遅延時間スペクトルから74GPaでの $^{57}\text{Fe}$ 超微細場は23.5Tであること、電気四極子相互作用はほとんど零であり、試料厚さは約 $12\mu\text{m}$ であることも判明しFig. 9の第1回目の実験結果と一致している。RI源を用いたメスバウアー分光では外部磁場下での測定はほとんど不可能であり、放射光核励起・核共鳴実験で始めて外部磁場下測定が可能になり、圧力誘起磁性転移を明瞭に示すことが出来た。

#### 4. おわりに

ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた高圧下メスバウアー分光測定を放射光による核共鳴前方散乱の測定から行い、 $\text{SrFeO}_3$ の圧力誘起-反強磁性・強磁性転移の観測にはじめて成功した。放射光によるDACを用いた超高圧下核共鳴散乱の測定は、今迄の放射性同位元素RI源を用いた測定では非常に困難であった低温・高温測定、外部磁場下あるいは偏光ガンマ線源による測定が、放射光の高い輝度、指向性、ほぼ完全な直線偏光とによって極めて容易になり、本研究方法が画期的に進展するのは間違いない。さらに高輝度放射光による核励起・核共鳴散乱は核励起子を生成させ、唯一の偏光特性を持ち、meVエネルギー領域での非弾性散乱の観測や、 $\mu\text{eV}$ エネルギー領域での準弾性散乱の観測など、新しい現象や可能性を含んでいて放射性同位元素を線源としたメスバウアー分光とは全く異なった新しい側面を持ち、現

在、理論・実験両面から極めて注目されている新しい研究分野である。

本研究は張小威 (KEK-PF), 瀬戸誠 (京大炉), 依田芳卓 (東大工), 杉山弘司 (KEK-PF), 石川哲也 (東大工), 泉弘一 (東大工), 菊田惺志 (東大工), 遠藤将一 (阪大極限センター), 安藤正海 (KEK-PF), R. Rüffer (ESRF) の諸氏達との TRISTAN-AR NE3を用いた共同研究である。

#### 文献

- 1) S. Nasu, *Hyperfine Int.*, **90**, 59 (1994).
- 2) S. L. Ruby, *J. Phys. (Paris)*, **C6**, 209 (1974).
- 3) R. L. Cohen, G. L. Miller, K. W. West, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 381 (1978).
- 4) E. Gerdau, R. Rüffer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C. P. Klages and J. P. Hannon, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 835 (1985).
- 5) Yu. Kagan, A. M. Afanase'ev and V. G. Kohn, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12**, 615 (1979).
- 6) J. P. Hannon and G. T. Trammell, *Physica B*, **159**, 161 (1989).
- 7) S. Nasu, K. Kurimoto, S. Nagatomo, S. Endo, F. E. Fujita, *Hyperfine Int.*, **29**, 1583 (1986).
- 8) M. P. Pasternak, S. Nasu, K. Wada, S. Endo: *Phys. Rev.* **B50**, 6446 (1994).
- 9) M. Takano, S. Nasu, T. Abe, K. Yamamoto, S. Endo, Y. Takeda and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3267 (1991).
- 10) H. G. Drickamer, S. C. Fung, G. K. Lewis: *Advances in High Pressure Research, Vol. 3*, edited by R. S. Bradley, Academic Press, 1-39, 1969.
- 11) M. Pasternak, R. D. Taylor: *Hyperfine Int.*, **47**, 415 (1989).
- 12) R. D. Taylor, M. P. Pasternak: *Hyperfine Int.*, **53**, 159 (1990).
- 13) W. B. Holzapfel: *High Temperature-High Pressure*, **2**, 241 (1970).
- 14) 菊田惺志: *応用物理*, **62**, 683 (1993).
- 15) S. Yamamoto, X. Zhang, H. Kitamura, T. Shioya, T. Mochizuki, H. Sugiyama, M. Ando, Y. Yoda, S. Kikuta, H. Takei: *J. Appl. Phys.*, **74**, 500 (1993).
- 16) 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, H. Takei, *Hyperfine Int.*, **71**, 1491 (1992).
- 17) U. van Bürck, D. P. Siddons, J. B. Hastings, U. Bergmann, R. Hollatz, *Phys. Rev.* **B46**, 6207 (1992).
- 18) T. Takeda, S. Komura and N. Watanabe, *FERRITES: Proc. Int. Conf. Sept.-Oct. 1980, Japan (Cen. Academ. Pub., Japan, 1981) p. 385.*