

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24810014

研究課題名(和文)放射光を用いたネオジウム核共鳴散乱法の開発

研究課題名(英文) Nuclear resonant scattering spectroscopy of Nodyium by synchrotron radiation

研究代表者

増田 亮 (MASUDA, Ryo)

京都大学・原子炉実験所・研究員

研究者番号：50455292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円、(間接経費) 570,000円

研究成果の概要(和文)：ネオジウム及びイッテルビウムを用いた放射光メスbauer吸収分光法のための測定系の開発に取り組んだ。メスbauer分光法は原子核を利用した電子状態の調査法であり、物質の元素ごとの電子状態を調べることができる。ネオジウムもイッテルビウムもレアアースであり、磁石材料などに使われる重要な物質でありながら、従来の同位体線源を使うメスbauer分光法では線源の調製に難があった。線源に放射光を用いることでこの問題を解決すべく、放射光用にさまざまな測定系開発を行い、イッテルビウムの放射光メスbauer吸収分光での強度の大幅増大に成功した。ネオジウムについては測定強度の評価を行い、毎秒1.5カウント程度の強度が実現できた。

研究成果の概要(英文)：The aim of this project is the development of the measurement system for synchrotron-radiation (SR) based Mossbauer spectroscopy of Neodymium and Ytterbium. Mossbauer spectroscopy is a method for the study of element-specific electronic states even in compounds composed of many elements. Both Neodymium and Ytterbium is rare-earth elements and they often have important function for many materials such as magnetic materials. However, the traditional Mossbauer spectroscopy with radioactive isotopes (RI) as gamma-ray source has difficulty in the preparation of the RI. To solve this difficulty, SR can be used. To achieve SR based Mossbauer spectroscopy of these two elements, the components of the measurement system was developed. As a result, the drastic enhancement of the detected counting rate in SR based Mossbauer spectroscopy of Ytterbium is achieved, and also the counting rate of about 1.5 count per second is achieved in nuclear resonant scattering of SR by Neodymium.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：放射光 メスbauer分光 核共鳴散乱 ネオジウム イッテルビウム

1. 研究開始当初の背景

(1) Nd のメスbauer分光法について

メスbauer分光法は原子核と X 線(線)の共鳴を用いる分光法であり、核準位の電子系からの超微細相互作用に依る変化を測定するため、原子核選択性のある電子状態測定法として⁵⁷Fe をプローブとした手法を中心に非常に多くの研究に用いられる有用な手法である。しかるに、Nd のメスbauer分光法においては¹⁴⁵Nd の第 2 励起状態(共鳴エネルギー E=72keV、エネルギー幅 =0.63 μeV)を用いた手法が知られているが、この手法はエネルギー分解能が低く、あまり広く用いられているとは言い難い。例えば、最も核ゼーマン分裂に依る核準位の磁気分裂が明瞭に起こる例と考えられるネオジム磁石(Nd₂Fe₁₄B)の単結晶でメスbauer測定を行った例でも、本来 18 か所のエネルギーに吸収が観測されるはずであるが、幅の広い吸収が 2 つ見えるに留まっており、そこから Nd 原子磁気モーメントの評価は可能であるものの、スペクトルにおける核共鳴吸収エネルギーの分離は明瞭とは言い難い[1]。¹⁴⁵Nd には第 1 励起状態(E=67keV、=16neV)もあり、エネルギー分解能は第 2 励起状態に比して 40 倍程度改善するが、放射性同位体線源の問題から 1 例を除いて報告が無い[2]。これは、線源を使う従来のメスbauer分光法では線源の放射性同位体の崩壊における分岐比が第 2 励起状態の方が多く、検出器側の分解能も 1keV 程度の幅があるためエネルギープロファイルに相互の裾がかなり重なることなどの理由から、第 1 励起状態の核共鳴を第 2 励起状態のものと同様に分離することが難しかったためである。

(2) 放射光メスbauer吸収分光法の進展

メスbauer分光法において、放射性同位体線源の代わりに放射光を X 線源とする手法が確立してきている。放射光を用いることで、ダイヤモンドアンビルセル等を用いた場合などにおきる試料が微小な場合等にも対応できるため、これまで放射性同位体線源では強度不足で難しかった極限状況での測定に非常に有効に利用されている。その中でも、2009 年には放射光メスbauer吸収分光法が開発され[3]、核共鳴過程における内部転換過程を経た蛍光 X 線を用いる本手法により、メスbauer分光法としては高エネルギーである 50keV 以上の核共鳴を用いた測定の可能性が大きく開けてきた。さらに、放射光は数 eV のエネルギー幅で分光されるため、¹⁴⁵Nd における第 1 励起状態と第 2 励起状態を完全に分離可能である。

2. 研究の目的

放射光メスbauer吸収分光法を用いて¹⁴⁵Nd の第 1 励起状態を用いた高分解能のメスbauer分光法を実現することを目的として研究を進めた。そのため、小目的として以下の二つを設定した。

(1) ¹⁴⁵Nd の核共鳴散乱強度の評価

放射光による¹⁴⁵Nd の核共鳴散乱強度は第 1 励起状態・第 2 励起状態共に評価されていない。特に、第 1 励起状態はエネルギー幅も狭く、そもそも放射光が強度不足である可能性もある。従って、¹⁴⁵Nd の核共鳴散乱の評価を行った。

(2) 放射光メスbauer吸収分光測定系の構築

上記(1)において強度的に可能と判定された場合、放射光メスbauer吸収分光に必要なエネルギー基準体等の要素部品を選定し、測定系の構築を行う。

3. 研究の方法

(1) 蛍光 X 線測定での強度評価

2009 年の放射光メスbauer吸収分光法と同種の、内部転換過程を経た蛍光 X 線を測定する手法(図 1)にて、Nd 化合物における放射光核共鳴散乱強度の評価を行った。ここで、Nd 化合物としては常温・大気中での安定性から Nd₂O₃ を用いた。上記に由来する取り扱いの容易さに加えて、Nd₂O₃ の核共鳴吸収スペクトルのプロファイルは従来のエネルギー分解能の低い¹⁴⁵Nd メスbauer分光法では単純なスペクトルを与えるとされており、放射光メスbauer吸収測定におけるエネルギー基準試料の候補材料であることも用いた理由である。また、その試料は天然の Nd₂O₃(¹⁴⁵Nd 含有率 8.3%)及び同位体富化した Nd₂O₃ の 2 種で行った。強度が低いと予想される天然試料を用いた理由は、同じ希土類であり、核共鳴のエネルギーの近い Yb の同位体¹⁷⁴Yb (E=76keV、=0.26 μeV、同位体存在比 31.8%)や¹⁷⁶Yb (E=82keV、=0.23 μeV、同位体存在比 13%)でも天然試料で核共鳴散乱が観測された前例[4]があるためである。

(2) 内部転換電子測定での強度評価

核共鳴散乱過程における内部転換過程においては、内部転換電子が放出される。また、内部転換過程によって生じた K 殻や L 殻等の内殻軌道の空位を解消するときには蛍光 X 線だけでなくオージェ電子も発生する。したがって、(1)の蛍光 X 線だけでなく、これら内部転換電子やオージェ電子を測定すればより計数効率が向上することが期待される。内部転換電子を測定するという手法自体は放射性同位体線源のメスbauer分光法[5]及び放射光核共鳴散乱法[6]においてすでに適用されているが、放射光メスbauer吸収分光法にそのまま適用可能な形では前例が無い。したがって、¹⁷⁴Yb を用いた内部転換電子測定での強度評価を行った。¹⁷⁴Yb を用いたのは、Nd と同じ希土類であること、核共鳴のエネルギーが 76keV と近いこと、過去に内部転換蛍光 X 線での測定例があること[4]、という 3 つの理由からである。その後、同じ測定系を用いて、¹⁴⁵Nd 同位体を富化した Nd₂O₃ について強度評価を行った。

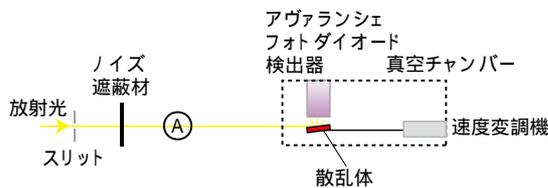


図1 強度評価時の測定系の概略図。アヴァランシェフォトダイオード検出器は蛍光X線を測定する には真空チャンバーの外にあるが、内部転換電子を測定する には真空チャンバーと一体化している。散乱体には強度評価したい試料(Nd_2O_3 や YbB_{12})が置かれる。また、ノイズ遮蔽材は、放射光施設の設備の関係で核共鳴散乱に必要なエネルギーのX線と同時に選択されてしまうその1/3のエネルギーのX線を遮蔽する為に用いている。さらに、この評価系は①に「透過体」と呼ばれる測定試料を置けば、そのまま放射光メスbauer吸収分光測定系になる。

4. 研究成果

(1) 蛍光X線測定での強度評価

SPring-8のBL11XUビームラインを用いて、 ^{145}Nd 第1励起状態を用いた核共鳴散乱強度の評価測定を行った。測定は23.6ns毎にX線が放射される、「Aモード」で行った。これは、 ^{145}Nd 第1励起状態の29nsの半減期を考慮して選択した。また、APD検出器には検出する立体角を増やして測定計数を高めるため、3x5mmの素子が8つある多素子APDを利用した。また、ノイズ遮蔽材にはPbを用いた。結果、天然試料・同位体富化試料共に、 ^{145}Nd の核共鳴散乱が明瞭に分離できず、蛍光X線を検出するのみの測定系では強度不足であることが判明した。また、このときの評価から、蛍光X線を利用した場合は毎秒0.2カウント以下の計数であることが分かった。「3. 研究方法」にて比較として挙げたYbの同位体での放射光核共鳴散乱は検出されたにもかかわらず、 ^{145}Nd の第1励起状態での放射光核共鳴散乱で検出されなかったのは、エネルギー幅が1桁以上小さいこと、及び核準位の性質から断面積も1桁近く小さいことが主因と思われる。

(2) 内部転換電子測定での強度評価

上記(1)の結果から、 ^{145}Nd からの放射光核共鳴散乱の検出効率を大きく向上させる必要があることが判明した。このため、検出器と真空チャンバーを一体化することで大気や検出器外装による電子の遮蔽を無くし、電子測定可能な検出器を用いて強度評価を行うこととした。このときのAPDには、(1)と同様の8素子のAPDを利用した。まずは、この検出器に依ってどの程度の強度増大が見込まれるかを調べるため、 ^{174}Yb の第1励起状態による放射光核共鳴散乱を用いて計数向上の具合を評価した。測定系としては上記図1における散乱体を YbB_{12} とし、①位置にも YbB_{12} を置く配置とした。 YbB_{12} を選択した理由は、従来の同位体線源に依る ^{170}Yb (同位体

存在比3%)でのメスbauer分光法で、 YbB_{12} のメスbauer吸収スペクトルのプロファイルは単純な1か所の吸収であり、放射光メスbauer吸収スペクトル用のエネルギー基準試料として有望だからである。また、この YbB_{12} は単結晶を破碎して作成された多結晶粉末の錠剤であり、Yb-B系の多結晶に頻繁に見られる他のYb-B化合物(Yb_6 など)の混入は無い。また、利用した放射光施設はSPring-8のビームラインBL09XUである。このときのSPring-8の運転モードは、上記(1)と同じAモードを利用した。Yb用にはPbを遮蔽材として置いている。なお、同種の測定系にて蛍光X線のみでの測定では毎秒1.2カウントであった。このとき、電子を測定する本測定系では、毎秒6カウントの計数を達成した。すなわち、蛍光X線に比して5倍程度の強度増大が達成されたことになる。また、本測定系に依り、 ^{174}Yb の放射光メスbauer吸収分光が可能であることが分かった。[7]

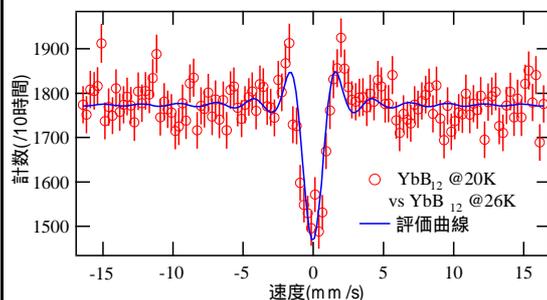


図2 測定された ^{174}Yb の放射光メスbauer吸収スペクトル

電子測定による強度増大効果は、基本的に内部転換過程の核共鳴散乱に占める割合と、核共鳴エネルギー及び内殻の電子軌道のエネルギーに依存する。 ^{145}Nd と ^{174}Yb を比較すると、内部転換過程の割合を示す内部転換係数は近く(^{145}Nd の第1励起状態で9.55、 ^{174}Yb の第1励起状態で9.41)、核共鳴のエネルギーも近く、電子軌道のエネルギーも希土類同土ということで割と近い。このため、 ^{145}Nd の第1励起状態を利用した放射光核共鳴散乱でも、5倍程度の強度増大が見込まれる。仮に、蛍光X線での計数が最大値の毎秒0.2カウントであった場合、電子測定によって毎秒1カウント程度の計数になることが見込まれ、この場合は数日の測定で放射光メスbauer吸収スペクトルの測定が可能になると予想される。このため、本測定系を用いて ^{145}Nd 第1励起状態を利用した放射光核共鳴散乱の強度評価を行った。ノイズ遮蔽材にはPbではなくTaを用いた。これは、Taの吸収端は67.4keVと ^{145}Nd の第1励起状態のエネルギー(67.2keV)の直上にあり、Pbよりも効率良く1/3のエネルギーのX線を遮蔽できるためである。また、散乱体には ^{145}Nd 同位体を富化した Nd_2O_3 を用いた。実験はSPring-8のBL11XUビームラインで行われ、そのときのSPring-8の運転モードはこれまでと同様Aモードであ

った。結果、およそ毎秒 1.5 カウントの測定計数が得られた。蛍光 X 線での評価が毎秒 0.2 カウント以下であったことから、7 倍以上の計数強度を実現した。また、Ta の K 吸収端 (67.4037keV、図 3) を基準にとって評価した核共鳴のエネルギーも 67.237keV であり、67.22keV[8]や 67.25keV[9]といった文献値と矛盾しないものであった。そのエネルギープロファイルを図 4 に示す。

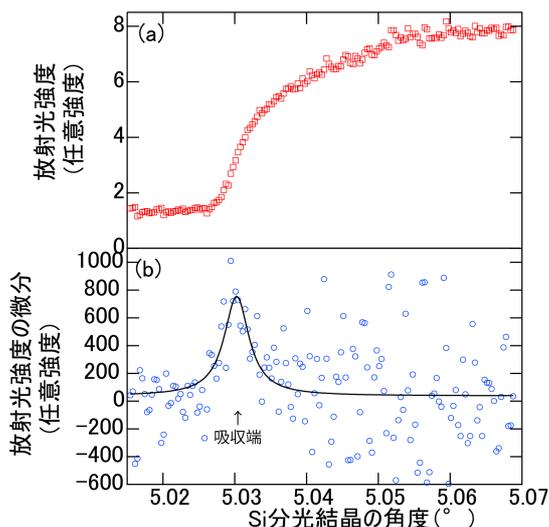


図 3 (a)Ta 箔による吸収端のスペクトルと (b)その微分。いずれも、放射光施設の分光結晶の角度に対する依存性として測定している。(b)における曲線は適合曲線で、ローレンツ関数を使用している。(b)のローレンツ関数の頂点を吸収端として設定した。

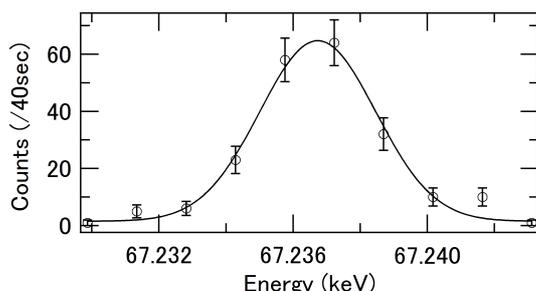


図 4 測定された ^{145}Nd 放射光核共鳴散乱のエネルギースペクトル。曲線はガウス関数に依る適合曲線。エネルギー軸は図 3 で定めた Ta の吸収端を基準に評価している。

(3) 今後の展望

上述の測定系により、現状では 1 スペクトルに数日の日数を要するものの、放射光メスバウアー吸収スペクトルの測定が可能といえる強度を確保することが出来た。検出器に用いた APD 素子の改良・測定系の最適化をさらに進めることでさらなる計数向上が可能であると考えられ、実際の ^{145}Nd 放射光メスバウアー吸収スペクトルの測定が可能なる状況に達しつつあると思われる。本研究によって ^{145}Nd の第 1 励起状態を用いた放射光メスバウアー

吸収スペクトル測定のための核共鳴散乱強度の確保には一定の目途がついたと考えられ、今後は ^{145}Nd 第 1 励起状態の核四極子パラメーター等の原子核のパラメーターの決定を目指しうる段階に至ったと考えられる。

参考文献

- [1] I. Nowik, K. Muraleedharen, G. Wortmann, B. Perscheid, and G. Kaindl: Solid State Commun. **76** (1990) 967.
- [2] G. Kaindl and R. L. Mössbauer: Phys. Lett. **26B** (1968) 386.
- [3] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, and Y. Yoda: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 217602.
- [4] R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Seto, T. Mitsui, Y. Yoda, R. Haruke, and S. Kishimoto: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 094716.
- [5] E. Kankeleit, Z. Phys. **164** (1961), 442.
- [6] S. Kishimoto, Y. Yoda, M. Seto, Y. Kobayashi, S. Kitao, R. Haruki, T. Kawachi, K. Fukutani, and T. Okano: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1831.
- [7] 下記発表論文
- [8] R. B. Firestone and V. S. Shirley, Table of Isotopes 8th ed. (John Wiley & Sons, New York, 1998).
- [9] R. Röhlberger, Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation (Springer-Verlag, Berlin, 2004) p. 303.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, F. Iga, and M. Seto, 「Synchrotron radiation-based Mössbauer spectra of ^{174}Yb measured with internal conversion electrons」, Applied Physics Letter 誌、査読有、Vol. 104、2014、082411.
DOI: 10.1063/1.4866280

増田亮、「 ^{174}Yb 放射光メスバウアー分光法の開発」, 京都大学原子炉実験所 第 48 回学術講演会報文集、査読無、2014 年 p.37

〔学会発表〕(計 1 件)

R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, Y. Yoda, T. Mitsui, M. Saito, F. Iga, and M. Seto, 「Synchrotron radiation based Mössbauer spectroscopy by ^{174}Yb 」, International Conference on the Applications of the Mössbauer effect 2013、P9-7, Opatija, Croatia, 2013.9.5

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

京都大学ホームページにてプレスリリース

http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2013_1/140227_1.htm

日刊工業新聞掲載 2014年2月28日号 朝刊 33面

日経産業新聞掲載 2014年3月3日号 11面

ニュースサイト マイナビニュース掲載
2014年2月28日 「サイエンス」カテゴリ

<http://news.mynavi.jp/news/2014/02/28/401/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増田 亮 (MASUDA Ryo)

京都大学・原子炉実験所・研究員

研究者番号：50455292

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：