

令和元年6月14日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K17490

研究課題名(和文) Gd放射光メスバウアー吸収分光法の開発

研究課題名(英文) Trial of synchrotron-radiation-based Mossbauer spectroscopy of Gd

研究代表者

増田 亮 (Masuda, Ryo)

京都大学・複合原子力科学研究所・研究員

研究者番号：50455292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：放射光を用いたガドリニウムGdのメスバウアー測定の可能性を探った。メスバウアー分光法は、特定の同位体をプローブとすることで、ナノメートルより細かな分解能で価数や磁性を測定可能な方法である。電子線の測定や検出器の多素子化などの測定強度の向上に工夫を重ねて測定系を構築したところ、2005年比100倍の測定計数を達成し、Gd含有単分子磁石物質でのメスバウアースペクトルの測定に成功した。今後、さらなる測定系の高度化により、多様なGd含有機能性物質への応用が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノテクノロジーの進展により、測定系についてもナノレベル分解能が求められている。ナノビームが一方の方向性として進められているが、同位体ラベリング法は生命反応の研究などで実績があり、かつ単原子レベルの分解能も実現可能な手法である。メスバウアー分光法はそのような同位体ラベリングが可能で、かつ高圧や反応気体中などさまざまな試料環境でも適用可能な物性研究法であり、磁性元素として知られるガドリニウムについて放射光で世界に先駆けてそれを実現することはナノ磁石等のナノ材料研究の進展に極めて有用である。

研究成果の概要(英文)：The possibility of synchrotron-radiation(SR)-based Mossbauer spectroscopy with gadolinium was studied. The Mossbauer spectroscopy is a powerful method for the observation of electronic states of atoms, such as valence state and magnetic order, with very fine resolution smaller than one nanometer, since a specific nuclide is used as its probe. We developed a new measurement system for Gd SR-based Mossbauer spectroscopy with unique instruments such as multi-element detector for electronic scatterings. As a result, the counting rate of the system became 100 times higher than that of the similar measurement system in 2005 and we successfully obtained a SR-based Mossbauer spectrum of single molecular magnet including gadolinium. This measurement system is promising for the study of various functional materials including Gd by somewhat further development.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：放射光 メスバウアー分光 ガドリニウム ナノテクノロジー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

メスバウアー分光法は同位体選択性のある電子状態測定法として⁵⁷Feを用いる手法を中心に多くの研究に用いられている。従来は元素選択性という形で利用されることが多かったが、近年ではナノテクの進展により原子1個単位でその構造を制御できるようになったことから、同位体選択性を利用した研究もなされるようになってきた。例えば、Fe/Fe₃O₄ 薄膜における反強磁性結合発現部である界面1層を同位体置換した試料でメスバウアー測定が行われ、界面近傍の2層程度では原子拡散により類似の組成になっていることが明らかにされた[1]。また、レーザーとして同位体試料を用いれば、デザインドマテリアルの作成における特定の操作やプロセスが、生成した材料においてどのような機能発現に寄与しているかを調べることもできると思われる。しかし、従来の放射性同位体(RI)線源を用いるメスバウアー分光法は殆どの場合、⁵⁷Feと¹¹⁹Snにしか用いられていない。これはこれら用のRI線源が市販されているからである。一方、Gdの同位体を使ったメスバウアー分光法ではRIでの測定実績はあるものの、適切な線源用RIが存在しないもの、存在しても半減期が1日以下と短いもの、などの困難があり、またそうでなくても作成には原子炉や加速器が必要であり、大きな手間が掛かる点が問題であった。そのため、Gdのメスバウアー分光法はわずかな例外を除いて加速器を用いた作成された放射性同位体線源を使って細々と行われるに留まっている。しかし、Gdを始めとする希土類は、「産業のビタミン」としてさまざまな材料に利用されている。とくにGdは室温で強磁性を示す4つの磁性元素のひとつであり、有機錯体単分子磁石のコアとして利用されるなどその機能解明へのニーズは高まる一方である。また、基礎物理の観点からも軌道角運動量を持たないGdは磁性において他の希土類とは異なる振舞いを示すなど興味深く、その電子状態を調べられるメスバウアー分光法が比較的手軽に利用できればこれらの研究に大きな進展をもたらさう。

ここで、RI線源作成上の困難は、線源として放射光を使うことで大きく緩和できる。申請者らを含むグループは放射光のエネルギー可変性を生かし、多様な同位体でのメスバウアー分光法を実現する放射光メスバウアー吸収分光法を開発し[2]、また散乱X線のみならず散乱電子を測定可能な装置系により測定計数を格段に向上させる[3]など、その高度化に取り組んでいる。その結果、Eu[4]・Yb[3]といった希土類の放射光メスバウアー吸収測定が次々に実現しており、Gdでの測定も可能になりつつある状況であった。

[1] K. Mibu et al.: Hyperfine Interactions 217 (2013) 127-135.

[2] M. Seto et al.: Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 217602.

[3] R. Masuda et al.: Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 082411.

[4] T. Matsuoka et al.: Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 025501.

2. 研究の目的

当初の研究目的は、放射光を用いたGdのメスバウアー吸収分光法を開発することであった。図1に想定された測定系を示す。そのため、以下の段階を経て実現することを企図していた。

(1) 放射光メスバウアー吸収分光測定のための強度の大幅増大

従来のGdを用いた類似測定系、すなわち図1から測定試料と速度制御装置を除いた測定系を利用した結果としては、毎秒0.4カウントの計数が知られていたが[5]、この計数では実用的な時間でスペクトルを得ることは困難である。Yb等の例を考えるに、毎秒数カウント程度、できれば10カウント以上あれば測定が実用的と言える。したがって、毎秒数カウントを基準に、測定の可否を評価する。Gdのメスバウアー測定においては高エネルギーX線を利用するため、NiやRuなどの高エネルギーX線を使うメスバウアー測定系を参考にして強度評価を行う。

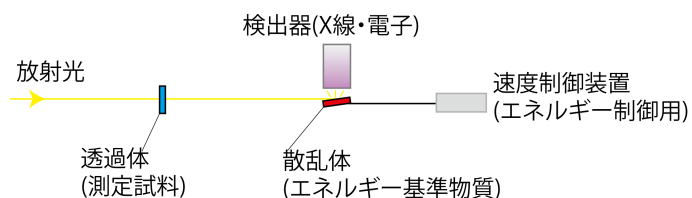


図1 放射光メスバウアー吸収分光測定系の概念図

(2) 測定系の構築

放射光メスバウアー吸収測定では、ある基準物質(図1のエネルギー基準物質)を基にして、原子核共鳴による吸収が起きるエネルギーの異なる物質間のずれを利用して測定を行う。物質によっては核ゼーマン分裂により、原子核準位が分裂するなど複雑な吸収パターンを示すことも多い。こういった複雑なパターンに対応するためには、適切な基準物質の選択が必要不可欠である。この基準物質を、以下の3条件を基に選択する。

(i)核共鳴散乱に関わる基底及び励起準位が縮退しており、吸収プロファイルが単色である、

(ii)メスバウアー効果が生じる確率(無反跳分率)が高い、

(iii)化学的に安定であり、真空中ないし大気中で利用できる。

選択した基準物質に対してメスバウアー測定を試み、上記3条件を評価する。

(3) 実際の試料に対する放射光メスバウアー吸収測定

(1)、(2)の過程を経ることによりメスバウアー測定系が構築できた場合、実際の機能性材料に対してメスバウアー測定を行い、原子価や磁性等の特性評価への鋭敏性を評価する。

[5] T. Mitsui et al.: J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 74 (2005) 3122.

3. 研究の方法

従来、Gd のメスバウアー測定においては ^{155}Gd 同位体が利用されていた。これは、メスバウアー測定用の放射性同位体線源 ^{155}Eu が半減期 4.7 年と長持ちするため、ひとたび作成すればそれなりに長く利用できるという線源作成上の理由が大きかった。一方で、この ^{155}Gd は天然同位体存在比は 15%で 5 番目と通常の(高額な同位体富化をしない)試料をもちいた存在比の点からはベストとは言えず、また 線核共鳴のエネルギーも 87 keV と高いためにメスバウアー効果も起こりにくいということから、線源を放射光で代替する本方法では必ずしも最良の選択ではない。一方、天然存在比が最大の ^{158}Gd は通常の試料でも Gd 中に 25%含まれ、かつ 線核共鳴のエネルギーも 80 keV と低く、メスバウアー効果が ^{155}Gd より強く起きることが予想された。そのため、 ^{158}Gd に注目し、以下の項目によって前項の目的の達成を図った。

(1) 放射光メスバウアー吸収測定のための強度の増大について

以前の放射光実験[5]と比べて、以下の点で改善を図った。

- (i) 基準物質を同位体富化試料とした。これにより、基準物質に含まれる Gd 中の ^{158}Gd 存在比が 97.7%となった。
- (ii) 従来の測定系では、核共鳴散乱 X 線のみが測定されていたが、 ^{158}Gd の核共鳴散乱過程では電子が散乱されるも多い。したがって、電子測定可能な測定系を導入した。
- (iii) 従来の測定系よりも基準物質と検出器の距離を狭め、検出可能な立体角の増大を図った。

(2) 測定系の構築について

放射性同位体を用いた測定では、パラジウムとの合金が線源の化学形態として利用されている。これは、ある程度の低温まで常磁性であり核準位のゼーマン分裂を起こさないこと、立方晶が得られるため、配位子による核準位の分裂を示しにくいこと、の 2 点から選ばれている。このため、エネルギー基準物質として GdPd_3 が候補に挙げられる。

また、同じ希土類である Yb においては、そういった合金系よりも磁気転移温度より高温での硼化物が基準物質として良好な特性を示すことが分かっている[3]。したがって、硼化物 GdB_6 も磁気転移温度 18 K 以上で基準物質として良好な特性を示す可能性が高い。

さらに、Yb よりも Gd に近い Sm の放射光メスバウアー吸収測定においては酸化物 Sm_2O_3 がエネルギー基準物質として実用上の利便性が高いことが分かってきた[6]。実のところ、 Sm_2O_3 においては配位子場による準位の分裂がある筈であるが、メスバウアー分光の分解能の範囲では無視できる程度であること、大気中や真空中でも化学的安定であること、の 2 点とその理由である。従って、Gd においても酸化物が利用できる可能性がある。

以上の観点から、 GdPd_3 、 GdB_6 、 Gd_2O_3 を基準物質の候補とし、その作成法の検討、とくに同位体富化試料を調製できる少量での作成方法を検討した。

(3) 実際の試料に対する放射光メスバウアー吸収測定について

実際に放射光施設 SPring-8 で図 1 のようなメスバウアー測定系を構築し、放射光メスバウアー吸収スペクトルの測定を試みた。80 keV もの高エネルギー領域では、世界で最も高エネルギー領域を得意とする SPring-8 においてすら、10 keV 前後と比較して輝度の低下が著しいため、SPring-8 の性能を引き出すべく、アンジュレーター放射光源の設定パラメーターなどをシミュレーションにより最適値を予測し、それを実験の場で微調整した。このとき、測定試料として、典型的物質として通常の(同位体富化していない) GdPd_3 、実用試料として遅い磁気緩和を示す Gd-Pd 系錯体(単分子磁石物質)を選び、放射光メスバウアー吸収測定を試みた。

[6] S. Tsutsui et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 083704.

4. 研究成果

【研究の主な成果】

(1) 放射光メスバウアー吸収分光測定のための強度の増大について

放射光源のシミュレーション上の最適設定、適切なノイズ X 線遮蔽材の利用などの測定系の最適化により、 Gd_2O_3 からの核共鳴散乱の計数強度は毎秒 44 カウントを達成し、**2005 年の実験値[5]比で 100 倍以上の計数向上に成功した**。これにより、 ^{158}Gd による放射光メスバウアー吸収測定が有望であることが示された。

(2) 測定系の構築、とくに基準物質の作成について

計画時に予定していた単体金属の同位体富化試料が費用の問題で入手できず、酸化物試薬しか得られなかったため、酸化物からの基準物質の作成方法を検討した。 GdPd_3 については酸化物からの直接生成は困難であることが分かり、単体金属を経由する手法を調査し通常の試薬で試

行したが、酸化物から単体金属を生成する手法は試料損失が大きく、高額なために少量の入手に留まった同位体富化酸化物からの生成は断念せざるをえず、通常の同位体非富化試料を利用することとした。GdB₆については、真空を引き続けている環境下で硼素とGd酸化物を1800で1時間加熱することにより少量でも作成可能であることが文献調査から分かった。通常の環状炉では1800に耐えられないため、作成可能な共同研究者を探す、または競争的資金により作成可能な装置を導入することを模索している。一方、上述の通り酸化物については同位体富化試薬が粉末状で入手できたので、電子測定に向けた錠剤試料を作成した。

さらに、本測定系にむけた速度制御装置や検出器の回路系の最適化を行った。

(3) 実際の試料に対する放射光メスbauer吸収測定の評価結果

それまでに作成した通常のGdPd₃、同位体富化の¹⁵⁸Gd₂O₃、及び研究協力者によって調製された遅い磁気緩和を示すGd-Pd系錯体Gd₂Pd₂C₂₄H₄₂O₂₆を用いて放射光メスbauer吸収測定系を構築した。エネルギー基準物質には同位体富化試料が望ましいため、エネルギー基準物質を¹⁵⁸Gd₂O₃とし、GdPd₃及びGd-Pd系錯体を測定試料とした。試料の温度は6Kであった。その結果、どちらの試料においても、**放射光メスbauer吸収スペクトルの測定に成功した**。得られたメスbauerスペクトルを図2に示す。試料においては同位体富化をしていない試料であるにもかかわらず、どちらも3%程度の吸収が明確に表れている。さらに、Gd-Pd系錯体のスペクトルの方がGdPd₃のスペクトルよりも線幅が広いことも見て取れる。これは、Gd-Pd系錯体では反強磁性秩序によるゼーマン分裂により原子核準位が分裂していることを捉えたものと考えられる。

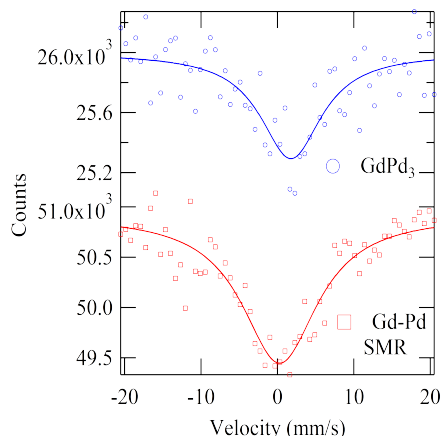


図2 Gd放射光メスbauer吸収スペクトル。試料は(a)GdPd₃及び(b)Gd-Pd系遅い磁気緩和物質(Slow Magnetic Relaxation)。

【得られた成果の国内外における位置づけとインパクト】

世界的に見て、放射光施設を用いたGdメスbauer測定の実例は無く、本成果が世界に先駆けてGd放射光メスbauer吸収測定に成功したものであり、極めて先導的かつユニークなものと言える。実際、SPring-8においてはSm、Eu、Ybでの放射光メスbauer吸収測定が行われており、希土類系に対するメスbauer測定可能な元素が最多となった。これにより、近藤効果の近藤先生やRKKY相互作用の糟谷先生、吉田先生を始めとした日本の研究者がリードしてきた希土類研究に一層資することができると思われる。また、Gdメスbauer測定という観点からも、天然中に25%含まれる¹⁵⁸Gdでのメスbauer測定が可能になり、しかも錯体物質においても測定できる状況になっているため、高額な同位体富化試料を利用する必要性が薄くなり、実用材料を用いたGdでのメスbauer測定の実験面におけるハードルが一段と下がった。

【今後の展望】

今後、より検出器を多素子化することでエネルギー基準物質からの散乱線をさらに効率よく収集することで測定計数を向上させることができる。これにより、メスbauerスペクトルの統計精度を上げることで、ゼーマン分裂の詳細を評価し、原子磁気モーメントの評価が可能になる。また、エネルギー基準物質をGdB₆などの別の材質に変更することで測定系のエネルギー分解能を向上させることのできる可能性があり、本報告後の2019年7月に基準物質を変更した測定を計画している。また、本手法においてはエネルギー基準物質からの散乱線の観測において、適切な時間窓を設定することで分解能を向上できることが分かっている。後者の方法においては放射性同位体を用いた通常のメスbauer分光法における最小のエネルギー分解能を上回ることもできるため、これが実現するとインパクトが大きい。一方で、エネルギー分解能の向上手法はどちらも測定強度とのトレードオフになる。従って、これらの分解能向上策を行うためにも、装置系の高度化による測定計数のさらなる向上を目指す予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

増田亮、放射光メスbauer吸収分光法での新核種実現の取り組み、2019年度核共鳴散乱研究会、講演2、名古屋工業大学、2019.3

〔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：
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：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：吉田 健文

ローマ字氏名：Yoshida Takefumi

(遅い磁気緩和物質(単分子磁石)の提供者)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。