戦略的創造研究推進事業 CREST 研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい 計測・分析基盤技術」 研究課題「物質科学のための放射光核共鳴散乱法 の研究」

研究終了報告書

研究期間 平成17年10月~平成23年3月

研究代表者:瀬戸 誠 (京都大学原子炉実験所、教授)

§1 研究実施の概要

本研究では、電子状態および振動状態を原子核を通して測定することで、直接電子状態を測定 した場合には得ることの困難な情報の取得を可能とする核共鳴散乱・吸収分光法(メスバウアー分 光法)と大強度・高輝度放射光の特徴を融合させた"放射光核共鳴散乱・吸収分光法"の開発研 究を実施した。

放射性同位体線源を用いたメスバウアー分光法は、Feの磁性や価数(原子価)の測定によ る物性科学研究に加えて、化学、生命科学、地球科学等といった多岐に亘る分野で利用さ れている。例えば、NASAの火星探査機が採取した試料をその場でメスバウアー効果測定を 行い、Jarosite((K, Na, X⁺) Fe₃(SO₄)₂(OH)₆)を示すパターンがFeの測定スペクトル中に見出 されたが、このことより、かつて火星には水が存在していたことが明らかにされた。メス バウアー分光法では、原子核をとりまく電子の状態(磁性や価数等についての情報)を、 原子核のエネルギー準位の変化を通して測定するため、特定の元素(正確には同位体)の 電子状態を測定する事が出来るという特徴がある。しかしながら、これまでメスバウアー 分光法は主として放射性同位体(RI)を線源として行われていたため、RI線源の寿命の長 いFe以外では殆ど利用されてこなかった。

(1) 線源として放射光を用いることで、Fe以外の元素におけるメスバウアー効果測定が期待されていたが、励起エネルギーが高い核種(30 keV ~ 80keV)の場合には、検出器の検出効率の低さや効率的な分光が可能な光学系がないといった問題から、測定が難しいものとなっていた。そこで、従来の時間領域測定法に変わるエネルギー領域測定法を用いた放射光核共鳴吸収分光法の開発研究を実施し、これまでには困難であった高エネルギー核種においてもメスバウアー分光を可能とすることに世界で初めて成功した。この方法を用いて、Eu水素化合物のEu(¹⁵¹Eu:21.5 keV)原子の加圧に伴う価数変化についての研究、FeTe系超伝導体におけるTe(¹²⁵Te:励起エネルギー35.5 keV)原子における磁性とFe原子における磁性との関係を調べる研究、FeAs系超伝導体において、Feサイトを置換したNi(⁶¹Ni:励起エネルギー67.4 keV)原子の磁性についての研究などのFe以外の元素でのメスバウアー分光測定を実施した。[研究実施内容および成果:4.1]

(2) 近年、高圧・低温-高温・強磁場といった複合極限環境下での電子状態・格子振動などの微視的物理量の測定が地球深部構造解明や先端的な物性物理研究のために必要とされている。本研究によって高圧力 (20 GPa)、最低温度 1.5 K、最高磁場 80 kOeの複合極限環境下における電子状態測定が行える実験システムを開発した。これを用いて、FeAs系超伝導体母物質EuFe₂As₂に対して、超伝導が発現する2.7GPa、3Kという極限環境下で放射光核共鳴散乱測定を実施した。超伝導状態を担っていると考えられるFe元素と磁気モーメントを持つEu元素において、Euには外部磁場に依存した内部磁場が観測されるのに対して、Feには内部磁場が発生しないとことが分かった。これはFe層が超伝導を担っていると考えられることと整合しており、第二種超伝導体であるEuFe₂As₂でのボルテックス状態およびその超伝導機構を考察する上での重要な知見が得られた。[研究実施内容および成果:4.7]

(3) 原子核から放出されるガンマ線は、例えば⁵⁷Fe同位体の場合、その励起状態の寿命が100 ns 程度と十分長いこととエネルギーが10 keV(波長に換算してÅ)程度であることから、A程度の構造 と対応させて100 nsを中心としたサブns からµs 程度のダイナミクスを測定できる。このような測定 方法は、現代物理学に残された未解明課題であるガラス転移研究において、過冷却状態の液体 がガラス状態へ転移する過程において重要であると考えられているサブns からµs 程度のレンジ のスローダイナミクス研究に有効である。そこで本研究では、構造との対応を明確にしたダイナミク スの研究が新たな知見を与えると考え、運動量に対するエネルギーの分散関係の測定の効率化 を目指して、16個のAPD検出器を装備した分光装置開発を行った。この装置を用いてイオン液体 BmimIの過冷却状態の研究を行った。[研究実施内容および成果:4.3]

(4) また、開発したシステムの光学系および検出器系において、高エネルギー領域(30 keV - 80 keV)において世界最高性能を示すモノクロメータ(励起エネルギー57.62 keVの¹²⁷Iの核共鳴散乱において21 meVの分解能達成)および検出器(励起エネルギー67.4 keVの⁶¹Niの核共鳴散乱において、従来のAPD検出器に対して新規開発されたプラスチックシンチレータ検出器は1素子あたり10倍程度の検出感度達成)の開発に成功した。[研究実施内容および成果:4.4、4.6]

(5) さらに、これらの研究に加えて以下の研究を行った。元素を特定したフォノン状態密度測定 法の高効率化の研究[研究実施内容および成果:4.2]、⁵⁷Feにおける集光されたneVバンド幅の大 強度X線を生成し、これを用いて多層膜中のFeの1原子層におけるFe原子の配位環境(Feと結合し ている原子の種類)を明らかにした研究[研究実施内容および成果:4.5]、およびスピントロニクスへ の応用を指向したナノ構造体計測用核共鳴散乱分光法の開発研究。[研究実施内容および成果: 4.8]

開発したこれらの装置を使用して、水素吸蔵合金、スピントロニクス強磁性薄膜などへの応用研究も始めた。今後、これらの分光装置システムを活用して物質科学研究に大きく寄与していくものである。

§2. 研究構想

(1)当初の研究構想

これからの物質科学研究において重要と考えられる元素およびサイトを特定して局所的な情報 (電子構造、磁性、フォノン、etc)を得ることが出来るというユニークな特徴を持つ核共鳴散乱法を 大きく進展させることを目標とした。特に、放射光のエネルギー可変性を利用することで、これまで に困難であった高エネルギー領域(SPring-8のアンジュレータ放射光で利用可能な 80 keV 以下) での測定を可能にする事を計画した。また放射光の高輝度・高指向性を活用することで、複合極 限環境下計測、斜入射メスバウアー分光法等の先進的な分光法および準弾性散乱法の開発を計 画した。5年間の研究期間において、主として以下のような項目を実現することとした。

- ◆ 高エネルギー領域をカバーする元素およびサイトを特定したフォノン計測と電子状態計測
- ◆ 複合極限環境下計測(低温:1.5 K、強磁場:80 kOe、超高圧:20 GPa)の実現
- ◆ ナノ構造体、超微量物質といった重要な研究対象において、元素(同位体)の特定という概念 によるユニークで先進的な計測法を実現
- neV オーダーの線幅の超単色X線生成と neV 分解能X線非弾性散乱計測法の開発研究 また、開発した計測法を、その特徴を鮮明に出来る測定対象に適用することで、先導的な研究 を実施するものとした。

(2)新たに応用研究で付け加えた点、追加・修正など変更した研究構想

研究期間途中においてFe系高温超伝導体が国内において発見された。この系は、Fe以外にも 希土類元素などの幾つかの元素を含んでおり、さらにその母物質が反強磁性体である。さらに、超 伝導を示すものでも希土類元素によっては強磁性を示すものも存在することより、各々の元素の果 たす役割を調べることが大変重要であり、元素を特定した微視的な電子・振動状態測定を行う系と して適したものであると考えられる。また、その超伝導発現機構が、これまでの電子・格子相互作用 に基づく BCS 機構によるものであるのか、Cu系高温超伝導体の場合のように磁気的な機構が関 与しているのかどうかも問題となっている。よって、本研究で開発を行ってきた核共鳴散乱法は超 伝導を担っていると考えられる Fe元素はもとより殆どの希土類元素に対して、その磁性を調べるこ とが可能であるため有効な測定手法であると考えられる。また、元素を特定したフォノンスペクトル 測定も可能であることより、研究対象として相応しいものである。よって、Fe系高温超伝導体の研究 は、本CREST研究にとっても、大変重要な研究テーマになるものと考え、急遽実施することとした。

また、高圧下メスバウアー分光等の一部の開発技術は、当初予定してはいなかった日本原子力 研究開発機構が推進中の超高水素圧下金属水素化反応の"その場"観察等に応用され、鉄水素 化物(FeH)の強磁性-常磁性転移や水素の高密度吸収に伴う希土類鉄合金の新高圧相(磁気・構 造転移)を発見した。

§3 研究実施体制

(1)「京都大学」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
瀬戸 誠	京都大学原子炉実験所	教授	H17.10~
北尾 真司	京都大学原子炉実験所	助手	H17.10~
小林 康浩	京都大学原子炉実験所	助手	H17.10~
増田 亮	(独)日本原子力研究開発	博士研究員	H17.10~
	機構量子ビーム応用研究		
	部門		
東谷口 聡	京都大学大学院理学研	D1 ~D3	H17.10~H20.3
	究科		
黒葛 真行	京都大学大学院理学研	D1 ~D3	H20.4 \sim
	究科		
齋藤 真器名	京都大学大学院理学研	D1 ~D2	H21.10~
	究科		

② 研究項目

・ 元素およびサイトを特定した非弾性散乱法の開発研究

- ・ 先進的メスバウアー分光計測装置の開発と応用
- ・ neV オーダーX線非弾性散乱法の開発研究

(2)「高輝度光科学研究センター」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
依田 芳卓	(財)高輝度光科学研究セ	主幹研究員	H17.10~
	ンター		
今井 康彦	同上	研究員	H17.10~H20.3

②研究項目

· 入射強度増強

・ 入高分解能モノクロメータシステムの開発

(3)「日本原子力研究開発機構」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
三井 隆也	日本原子力研究開発機構	研究副主幹	H17.10~
水木 純一郎	日本原子力研究開発機構	副部門長	H17.10~
増田 亮	日本原子力研究開発機構	博士研究員	H19.4~H22.4
平尾 直久	高輝度光科学研究センター	研究員	H17.12~

②研究項目

・ 高性能核モノクロメーターによる高出力・超単色X線の生成

・ 先進的メスバウアー分光法の開発と応用

超高分解能X線非弾性散乱法の開発と応用

(4)「物質構造科学研究所」グループ

②研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期	
岸本 俊二	高エネルギー加速器研究	准教授	H17.10~	
	機構			
張 小威	高エネルギー加速器研究	研究機関講師	H17.10~	
	機構			
渋谷 憲悟	東京大学	助教	H17.10~	
越水 正典	東北大学	助教	H17.10~	
錦戸 文彦	放射線医学総合研究所	研究員(任期付き)	H19.4~	
春木 理恵	原子力研究機構	任期付研究員	H17.10~H19.3、	
			H21.4 \sim	

②研究項目

・ Si-APD 検出器の最適化研究

・ 高エネルギーX線用高速応答検出器の開発

(5)「兵庫県立大学」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
小林 寿夫	兵庫県立大学物質理学	教授	H17.10~H23.3
	研究科		
池田 修悟	兵庫県立大学物質理学	助教	H20.4~H23.3
	研究科		
佐多 永吉	(独)海洋研究開発機構	研究員	H17.10~H22.3
	地球内部変動研究センタ		
	<u>_</u>		
平尾 直久	(財)高輝度光科学研究セ	研究員	H17.10~H23.3
	ンター利用研究促進部門		

② 研究項目

- ・ 複合極限環境下計測系の開発研究
- ・ 高圧力,低温,強磁場環境の実現
- ・ 高圧力,低温,強磁場環境の応用
- 高圧力,高温環境の実現
- 高圧力・高温環境の応用

(6)「名古屋工業大学」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期	
壬生 攻	名古屋工業大学大学院 工学研究科	教授	H17.10~	
張 維	同上	産学官連携研究 員	H18.4~H19.3	
スハルヤディ エ ディ	同上	特任研究員	H19.4~H21.3	
田中 雅章	同上	助教	H21.4~	

②研究項目

・ ナノ構造体計測用核共鳴散乱分光法の開発研究

§4 研究実施内容及び成果

4.1 高エネルギー核種における核共鳴散乱・吸収分光法の開発研究(京都大学 瀬戸グループ)

(1)研究実施内容及び成果

<概要>

本研究では、現代の精密物質科学研究において必要とされる以下に示したミクロスコピ ックな観点からの研究を実現するために、新たに核共鳴散乱・吸収分光法の開発研究を 実施し、これに成功した。

1. 化合物などにおける各元素の役割(磁性、電荷移動など)を明らかにする。

2. 同じ元素でメスバウアー効果に感度のある同位体と感度の無い同位体(例えば、Fe の 場合の ⁵⁷Fe と ⁵⁶Fe)を試料作成時において使いわけることで、場所(位置)の違いによる電 子状態の違いを明らかにする。この方法を用いた場合には、表面だけでなく埋もれた界面 等において、単原子層レベルでの分解能までをも有することが可能となる。

本研究では、これまでに適用元素が限られていたメスバウアー分光法を、放射光の有す るエネルギー選択性を利用することで、その適用元素を大きく拡大した。また、放射光の高 輝度・高指向性を用いることで、これまでには困難であった超高圧・強磁場・超低温などと いった試料のサイズが制限される複合極限環境下での測定を実現した。

<研究の背景:メスバウアー分光法とその特徴>

原子核の励起状態を利用して物性研究を行う分光法としてメスバウアー分光法が存在 する。この分光法では、物質中のプローブとなる原子核と同種の原子核が励起状態から基 底状態へ崩壊するときに無反跳で放出するγ線を、プローブとなる原子核が無反跳で共鳴 吸収する"メスバウアー効果"を利用するものである。このとき、"無反跳"であることよりフォノ ンの生成・消滅が存在しないため、プローブ原子核のエネルギー準位の微小な変化を鋭 敏に捉えることが可能となる。そして、このような原子核のエネルギー準位は原子核周辺に 存在する電子系の違いに応じて大変微細な変化を受ける(超微細相互作用)。よって、逆 に原子核のエネルギー準位の変化から電子系についての情報を得ることが可能となる(図 1-1)。これを用いたものがメスバウアー分光法である。



図 1-1. 原子核とその周りの電子系との相互作用(超微細相互作用)によるメスバウ アースペクトルの変化。

電子状態の測定には様々な方法が存在しているが、メスバウアー分光法では前述のとおり原子核をプローブとして用いるために、元素(正確には同位体)を特定してその周辺の 電子系についての情報を得ることが可能となる。つまり、様々な元素から構成されているような化合物の場合に、その構成元素がメスバウアー元素(メスバウアー効果が観測される元 素(あるいは核種、同位体)をここでは便宜的に"メスバウアー元素(核種、同位体)"と呼ぶ ことにする。現在およそ 45 元素 70 同位体ほど観測されている)である場合には、元素を特 定した電子状態測定が可能となる。さらに、固体中の ppm オーダーのドープした原子や微 量不純物の場合でも、そのドープした原子や不純物の電子状態測定が可能となる。メスバ ウアー分光法により求められる電子状態とは、大まかには以下のようなものである。

I. 原子核位置での電子密度(s 電子密度)

II. 電子分布(例えば d 電子)の偏りや格子位置の対称性を反映した、四極子相互作用

III.電子系による磁気モーメントや外部磁場によって生じる原子核位置における磁場(内 部磁場)

これらが具体的にどのように電子状態を反映するのかは原子核の性質(核の磁気モーメント、スピン、etc)に依存しているが、極々大まかには以下のような対応関係となる。

I. 原子の価数、結合状態(イオン結合、共有結合、etc)

II. (プローブ原子核周辺の)局所構造(配位原子・数)、電子構造の対称性(偏り)

III. 磁性(常磁性、強磁性、etc)の有無、原子の磁気モーメント(大きさ、方向)

試料としては、粉末(アモルファス、ガラス)でも薄膜でも測定可能で、零磁場で測定可 能であるが外部磁場を印加して測定すれば磁気モーメントの磁場依存性等のさらに豊富 な情報を得ることも可能となる。また、単結晶を使えば結晶軸に対する磁気モーメントの方 向なども決定することが可能となり、得られる情報量はさらに増える。

また、メスバウアー分光法では元素を特定した測定が可能であることを述べてきたが、特 筆すべき点としては、"同位体"を特定した測定が可能ということである。これは下図 1-2 に 示すように、同じ元素であってもある部分を同位体置換することが可能であれば、その置換 した部分だけの情報を得ることが可能であるということである。このような同位体置換を利用 することで、通常の分光法では全く不可能なバルク試料内のÅオーダーでの分解能での 測定も可能となってくる。現在のナノテク技術の進歩によって、今後このような研究の発展 も期待される。



図 1-2. 多層膜の特定部分をメスバウアー同位体(⁵⁷Fe)で置換した試料を用いる ことで、電子系を利用した測定法では区別出来ない状態を明らかにすることが可 能となる。

<メスバウアー線源としての放射光の利用>

このようにメスバウアー分光法は大変ユニークな特徴を有しているが、これまではFe以外の元素では殆ど測定されてこなかった。この最も大きな理由としては、放射性同位体線源を用いなければならないということが挙げられる。一般に放射性同位体線源の寿命は様々であるが、よく用いられる Fe 用の線源である ⁵⁷Co の場合でも半減期は 270 日であり、数年毎に更新しなくてはならない。その他のものはさらに寿命の短いものが多く、数時間程度というものも存在する。よって、メスバウアー分光法で多元素メスバウアー分光を実施することは容易でない。そこで放射光を線源として使用すれば、放射光のカバーするエネルギー範囲(数 keV~80 keV)の広さによって、多元素選択測定の自由度は大きくなる。さらに、放

射光の高輝度・高指向性を用いれば、試料スペースに厳しい制約のある複合極限環境 (超高圧(20 GPa)、強磁場(80 kOe)、低温(1.5 K))での測定も可能となってくる。本研究 以前にも放射光を用いた研究は行われてきていたが、核共鳴散乱の時間依存性を高精度 に検出できると同時に30 keV以上の高いエネルギーを高効率に検出できる検出器が存在 しないという問題から30 keV以上の高いエネルギーを励起準位に持つメスパウアー核の 測定は困難であった。本研究では、このような状況を打破し、Fe 以外の元素でも容易に測 定出来る分光法を開発することが一つの大きな目標であった。また、複合極限環境下計測 法を確立することも目標とした。

<これまでの放射光メスバウアー分光法の問題点と新規放射光吸収メスバウアー分光 法の開発理由>

これまで放射光を利用したメスバウアー分 光法としては、30 keV 以下の低エネルギー 領域で大変有効な核共鳴前方散乱法と呼 ばれる方法が用いられてきた。これは、パル ス放射光を用いた時間領域における測定を 行うもので、通常のエネルギー領域のメスバ ウアースペクトルに対して、単純に言ってしま えばフーリエ変換の関係にあると言える(図 1-3)。本研究では高エネルギー領域におけ る放射光メスバウアー分光法を実現するため に、これまでに低エネルギー領域で有効で あった核共鳴前方散乱法を拡張するというア プローチをとらずに、新たに核共鳴吸収分光 法の開発研究を実施することとした。この理 由として、以下の事が挙げられる。

◆現在、時間領域測定に用いられている Si-APD(アバランシェ・フォトダイオード) 検出器は、⁵⁷Feの第一励起状態である 14.4 keV付近において100 ps 程度の時 間分解能を有している。しかしながら、検 出すべきエネルギーが増加するに従って 検出効率を確保するためにはSiを厚くし なくてはならないが、検出器の特性上厚 くなるに従って時間分解能が劣化する。 よって、高い検出効率と時間分解能を両 立させるためには、多くのSi-APDをスタ ックさせる必要があるが、全ての検出器 で正確な時間軸校正が必要とされるため、





図 1-3. メスバウアースペクトルのエネルギ 一領域と時間領域スペクトルとの関係。

30 keV 以上の高エネルギー領域で多く見られる1 ns 以下の寿命の短い核種の場合に は測定が困難となる。

◆ 核共鳴前方散乱法では、試料内のプローブとなるメスバウアー核が無反跳で光子を共 鳴吸収すると同時に無反跳で散乱しなくてはならない。このため、無反跳分率が小さく なると、この無反跳核共鳴前方散乱が起こる確率が極めて小さくなる。一般に高エネル ギー領域においては無反跳分率が小さくなるため、核共鳴前方散乱法は不利になるこ とが多い。

以上の事から、本 CREST 研究においては、直接に高エネルギーの γ 線を検出しなくて もメスバウアー効果測定を可能とする共鳴吸収分光法の開発を行った。この方法では、励 起状態にある原子核が崩壊過程で放出する内部転換電子や蛍光 X 線を検出することでメ スバウアースペクトル測定が可能であるため、高エネルギー領域に励起準位を持つ核種の 測定に有利なものとなる。

<放射光吸収メスバウアー分光法の原理と特徴>

この方法では測定試料に加えて、同じメスバウアー核を含む基準となる標準的な試料を 用いる。測定原理を図 1-4 に示すが、測定試料を透過した放射光を、基準試料に照射し、 共鳴散乱されてくる蛍光 X 線等の強度を測定する。この散乱強度を基準試料と散乱試料 の相対速度(エネルギー)を関数としてプロットすることによってメスバウアースペクトルを得 る。このスペクトルにおいて、基準試料の共鳴エネルギーがドップラー効果によるシフトによ って測定試料のエネルギーと等しくなった場合、放射光が測定試料によって共鳴吸収され てしまうことによって基準試料からの散乱強度が減るため、吸収ピークが観測される。よって、 この吸収ピークの位置から未知の測定試料の共鳴エネルギーを調べることが出来る。

この方法では、試料の形状や状態に応じて、透過配置でも散乱配置のどちらにも測定 試料を配置出来るという自由度がある。つまり、超高圧・超低温・強磁場といった複合極限 環境下測定や微小試料の場合には透過配置で、表面の測定や透過しない基板の上の試 料の場合には散乱配置で測定すれば良いため、試料に対する制限が少ない。



図 1-4. 放射光吸収メスバウアー分光法の測定原理

<放射光吸収メスバウアー分光法の実証>

放射光核共鳴吸収分光法の実証研究を行うために、実際にこれまでに放射性同位体線 源を用いてメスバウアー分光法により測定がなされている α-Fe₂O₃の放射光核共鳴吸収測 定を実施し、世界で初めて測定に成功した(図 1-5)。また、この方法で測定されたスペクト ルから得られた超微細相互作用パラメータもこれまでの放射性同位体線源を用いて測定さ れたメスバウアースペクトルから求められた値と良い精度で一致しており、放射光核共鳴吸 収測定法の分光法としての実効性を示すことが出来た。また、この方法においては、放射 光のパルス特性を利用することで線幅および線形に変調が生じるという特徴があるが、この



図 1-5. 放射光核共鳴吸収分光法により得られた α-Fe₂O₃のメスバウアースペクトル。

特性についての実験的および理論的検証を行い、 実験と理論の良い一致をみたことより、本方法が確 かな理論的な裏付けのあるものであることも確認さ れた。(図 1-6)。

<低温測定用放射光吸収メスバウアー分光器の 開発研究>

物質科学研究においては、試料の温度変化測定 が要求されることが多いため、本測定法でも透過試 料および散乱試料の温度変化測定が可能な冷却 系の開発を行った。本装置ではトランスデューサー



図 1-6. 放射光のパルス特性を利 用した測定時間窓の変更による 線形変化と理論フィット。

によってドップラー駆動を行う散乱試料の冷却については多くの試行の結果から、Cu 板バ ネを介した液体へリウムにより行うこととし、室温のトランスデューサーとはステンレスロッドお よび FRP で熱伝導の遮断を行った。散乱X線の検出には 8ch 多素子 APD(アバランシェ・ フォトダイオード)検出器を用いた。これにより、以下の性能の吸収分光器を開発することが 出来た(図 1-7)。

◆ ドップラー駆動速度範囲:±50 mm/s (±2.4 µ eV:⁵⁷Fe の場合)

◆ 散乱試料測定温度範囲:8K-300K

◆ 透過試料測定温度範囲:4K-300K

ドップラー速度校正は、レーザー干渉計 を用いて行う。

<放射光吸収メスバウアー分光法の高エ ネルギー核種への適用>

この放射光核共鳴吸収分光の目標であ る多核種測定の実現のための重要なターゲットである高エネルギー・短寿命励起状態の 核種の1つとして⁷³Geの第3励起状態(励起 エネルギー:68.752 keV、半減期:1.74 ns) の核共鳴吸収スペクトルの測定を、開発した 分光器を用いて実施し、その測定に成功し た。透過試料として Li2GeO3、散乱試料とし て GeO2を用い、測定された⁷³Ge メスバウア 一吸収スペクトルを図 1-8 に示す。さらに、 得られたスペクトルの理論的な解釈も行い、



図 1-7. 放射光吸収メスバウアー分光器。

実験スペクトルを再現するこ とも出来た。今回測定を行っ た⁷³Geの第3励起状態は、 適当な寿命を持つ放射性 同位体線源が存在しないた め通常のメスバウアー効果 測定が出来ない準位なので、 放射光の特徴を活かした測 定である。また、⁷³Geの他に ¹⁵¹Eu、¹⁴⁹Sm、⁶¹Ni、⁵⁷Fe、 ¹²⁷I、¹²⁵Te、¹¹⁹Sn、¹⁷⁴Yb とい ったメスバウアー核種での 吸収スペクトル測定にも成 功しており、基本的には放 射光(SPring-8、核共鳴散乱 ビームライン BL09XU)でカ



図 1-8.⁷³Ge 放射光核共鳴吸収スペクトル(透過試料: Li₂GeO₃、散乱試料:GeO₂)。

バー出来るエネルギー範囲である 80 keV までの核種での測定が可能となった。これらの 結果から、これまで主として低エネルギー核種に限定されていた核共鳴散乱測定が高エネ ルギー核種にまで可能となった。よって、多核種核共鳴散乱測定を目差した高エネルギー 核共鳴吸収分光法はその目標に対して大きくかつ本質的な進展を遂げた。

<成果の位置づけ、類似研究との比較>

これまで測定核種が限定されていた放射性同位体線源を用いたメスバウアー分光法に 対して、本研究では放射光のエネルギー可変性を利用することで、そのエネルギー範囲 全体を利用出来るようになった。これにより、元素を特定したメスバウアー分光法が応用範 囲を画期的に拡張した。これは、これまでの放射性同位体線源を使ったメスバウアー分光 法が主として Fe を含む物質に限定されていたことを考えると大きな進展であると位置づけ られる。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究では、放射光をメスバウアー線源として利用することによって、放射光で励起可能 な同位体(<80 keV)の電子状態測定を実現した。また、放射光の高輝度・高指向性を利用 することで、複合極限下(超高圧、強磁場、超低温)測定が実現された。今後、多元素メス バウアー分光法による元素を特定した電子状態測定を推進することで、これまでのメスバウ アー分光法の枠を超えた研究展開が期待される。特に、スピントロニクス分野等において 同位体置換を積極的に活用していくことで、これまでの電子系の物性測定では困難であっ た表面やバルクなどの特定部分の電子状態についての解析を通して、それぞれの部分に おける電子状態を明らかに出来るものと考える。このように、放射光の高輝度特性(極限環 境下測定)とエネルギー可変性(多元素測定)、およびメスバウアー分光法における同位体 置換を積極的に活用することで、多くの分野における研究進展が期待される。

4.2 多元素核共鳴非弾性散乱法の高効率化研究(京都大学 瀬戸グループ)(1)研究実施内容及び成果

<概要>

本研究で開発を行った核共鳴非弾性散乱法は、特定の元素だけが関与した振動状態 (フォノン)を測定出来る。この核共鳴非弾性散乱測定を効率的に行うために検出器を多チ ャンネル化し、測定スペクトルの劣化をもたらすノイズ軽減に取り組んだ。開発を行った測 定系を用いて、近年その高い超伝導転移温度から大きな注目を集めている Fe 系高温超 伝導体において超伝導を担っていると考えられる Fe だけの振動状態を測定することが可 能である。よって、高効率化開発研究を実施すると同時に、早速 Fe 系高温超伝導体の測 定を実施し、フォノンと超伝導との相関についての研究を実施した。

<研究の背景:核共鳴非弾性散乱法とその特徴>

前述のメスバウアー分光法が、無反跳で原子核がγ線を吸収あるいは散乱する現象を 利用したものであるが、逆に反跳を伴った共鳴吸収過程を起こさせることによって、反跳エ ネルギー(固体の場合にはフォノンエネルギー)を測定することが可能となる(M. Seto *et al*,

Phys. Rev. Lett., 74 (1995) 3828, 🗵 2-1). さらに、この場合、特定の原子核の共鳴 励起を利用しているため、その原子核 (元素)の関与した振動モードだけを反 映したフォノンエネルギーを測定すること が可能となる。つまり元素を特定したフォ ノンエネルギースペクトル(振幅ベクトル で重みをつけたフォノン状態密度)という これまでの方法では得ることが困難な情 報が得られるものである。また、この元素 選択性を用いることで、複雑な組成の物 質中で特にその中の1つの元素の挙 動や、それぞれの元素の振動状態を区 別しての測定が可能であり、微量にド ープされた原子や不純物のフォノンスペ クトルを得ることも可能となる。

<核共鳴非弾性散乱法の測定方法>

一般的に、フォノン分光を実施する ためにはmeVオーダーの分解能が必 要であると考えられるが、10 keV 以上 のX線領域においてこのような分解能 $(\Delta E/E \sim 10^{-7})$ を達成することは容易 ではないものの、30 keV 程度以下の エネルギーにおいては、これまでSi単 結晶を用いて高次の Bragg 反射を利 用することによって行われてきた。核 共鳴非弾性散乱法では、原子核の共 鳴励起を利用しているため、その共鳴 励起エネルギー近傍においてmeVの 分解能を達成し、さらにスペクトル測 定のために meV 以下のステップでエ ネルギーを変化させる必要があるが、 これは Bragg 角をわずかに(arcsec 程 度)変化させることによって行われる。 フォノンエネルギースペクトルの測定



図 2-1. 核共鳴非弾性散乱法によって得られる フォノンエネルギースペクトル。



図 2-2. 核共鳴非弾性散乱法の測定概念。

は、共鳴励起エネルギー近傍のエネルギーのX線を試料に照射する。このとき、入射X線 のエネルギーが核共鳴励起を起こさせると同時にフォノンを励起(あるいは吸収)させるこ との出来るエネルギーになった場合に、共鳴励起が起こるので、脱励起に伴って散乱され てくるX線を計数することでフォノンエネルギースペクトルを得るものである(図 2-1、2-2)。

<核共鳴非弾性散乱法の高効率化に関する研究開発>

核共鳴非弾性散乱法の開発においては、高エネルギー領域での超高分解能モノクロメ ーターおよび高速時間応答検出器の開発が必要であるが、これらについてはそれぞれ、 高輝度光科学研究センターグループおよび物質構造科学研究所のグループと共同で研 究にあたった。本研究グループでは多チャンネル計測系でこれまで問題となっていた同時 ノイズ除去回路系の開発を実施した。これは多素子 APD 基板において放電が発生し殆ど のチャンネルから同時発生的にノイズ信号が生じるもので、スペクトルの質を大きく損なうも のであった。真の核共鳴非弾性散乱信号は共鳴断面積および入射放射光強度から見積 もっても 10⁶/s 以下であるのに対して、同時発生ノイズは ns ~ μs 程度の間に同時に発生 するため、そのような短時間に同時発生する信号だけをロジック回路で選択して除去するこ ととした。また、測定エネルギースペクトルから測定温度に対応したフォノン状態密度をリア ルタイムで求めることの出来るソフトウェアの開発を実施した。

<核共鳴非弾性散乱法による Fe 系高温超伝導体のフォノン状態密度に関する研究>

高輝度光科学研究センターグループおよび物質構造科学研究所のグループとの共同 により開発を行った核共鳴非弾性散乱分光器を用いて、近年発見されたFe系高温超伝導 体 LaFeAsO_{1-x}F_x (x = 0, 0.11)のFe-フォノン状態密度測定を実施した。この系は、Cu系高 温超伝導体の場合に見られるように、ノンドープ試料が反強磁性体となっており、その超伝 導発現機構がこれまでのBCS機構に基づくフォノン(電子・格子相互作用)を媒介にしたも のであるのか磁気的なものを媒介にしたものであるのかが問題となっている系である。特に、 この系ではフェルミ面がほぼFe-3d電子から構成されていることが分かっていることから、Fe の状態を調べることが鍵となるものである。そこで、放射光核共鳴非弾性散乱法によりFeフ ォノン状態密度測定を行うことで、超伝導転移との関連についての研究を行った。その結 果、得られたスペクトル(図 2-3)は強い電子・格子相互作用が存在しない場合のバンド計 算と良く一致しており、超伝導がフォノンだけによるものではないことを示唆する結果が得ら れている。

<成果の位置づけ、類似研究との比較>

本核共鳴非弾性散乱法は、特定元素(原子)の関与したフォノンだけを取り出せるという他の分光法にはない特徴があるが、核共鳴非弾性散乱法を用いて、現在精力的に研究が

行われている Fe 系高温超伝 導体の研究において活用さ れたということは、今後他の分 野での研究においても有効 に利用可能であることを示し ていると考えられる。また、波 数が 0 以外のフォノンも測定 可能な分光法としてはX線非 弾性散乱法や中性子非弾性 散乱法が挙げられる。これら は分散関係測定が可能という 大変有効なものであるが、特 定の元素(原子)だけのフォノ ン状態密度を測定することは 容易ではない。Fe 系高温超 伝導体のような、特定原子だ けの挙動に着目する必要が ある場合には、その元素が核 共鳴非弾性散乱法で測定可 能な元素であれば大変有効 な測定方法になってくるもの と考えられる。

(2)研究成果の今後期待され る効果



図 2-3. 鉄系高温超伝導体 LaFeAsO_{1-x}F_x (x = 0, 0.11)の Fe-フォノン状態密度[(a),(b)バンド計算、(c),(d)測定スペ クトル]、四角内は Éliashberg function $\alpha^2 F(\omega)$.

元素を選択した核共鳴非弾性散乱法は、現在でも物性物理、地球科学、生化学などの 多岐に渡る範囲で利用され大きな成果を挙げてきている。よって、測定可能元素の拡大と 多チャンネル化とそれによって生じた同時ノイズの除去による高効率化が達成されたことに よって、今後さらに多くの分野において、必要とされる元素を特定した非弾性散乱測定が 行われ多くの成果が得られることが期待される。

4.3 neV 超高分解能 X 線分光法の開発研究(京都大学 瀬戸グループ)

(1)研究実施内容及び成果

<概要>

生体高分子などの大きな分子系が示すスローダイナミクス(> ns オーダー)や、過冷却 状態の液体がガラスへ転移する過程でのスローダイナミクスの研究では、現代物理学に残 された未解明課題が数多く存在している。特に、構造との対応を明確にしたスローダイナミ クスの研究を行うことで大きなブレークスルーが期待される。そのような課題の解明に対す る研究手法として、原子核の励起状態の持つ特性を生かした方法が有望と考える。これは、 励起状態の寿命が 100 ns 程度と十分長いこと、および励起エネルギーが 10 keV(波長に 換算してÅ)程度であるということを活用することによって、微視的なスケールでダイナミクス と構造との対応を取ることが可能となる。このような研究を実現する分光法の開発を本研究 によって実施し、それを用いてイオン液体の過冷却状態の研究を行った。

<研究の背景:neV 分解能核共鳴準弾性散乱法とその特徴>

原子核の励起準位には、10 keV 程度の励起エネルギーでありながら neV オーダーの線幅のものが存在する(例えば、⁵⁷Fe の第1励起準位は励起エネルギー:14.4 keV(波長: 0.86Å)、線幅:4.7 neV(寿命:141 ns))。このような励起準位からの散乱 γ線を用いること

で、Aオーダーのサイズ (構造)の対象における スローダイナミクス(ns ~ μs)の測定が可能と なる。





究開発機構と共同で研究を実施した。ここでは時間領域測定法について述べる。パルス 放射光を用いた場合の時間領域測定法では、共鳴核透過体と共鳴核アナライザーと呼ぶ 同種の同位体を含む2つの透過体試料の間に測定試料を配置する(図3-1)。このとき、共 鳴核透過体の励起準位をドップラー効果を用いて、想定される試料内の分子運動による 線幅の拡がりよりも十分大きく相対シフトさせる。ここで、測定試料における分子運動が無 視出来るような場合には、放射光によって共鳴核透過体と共鳴核アナライザー内の原子 核がパルス励起された後に散乱されてくる崩壊γ線を時間領域で観測すると両者の異なっ たエネルギー準位の干渉によるうなり(量子ビート)が見られる(図 3-1(a))。それに対して、 試料内の分子が運動している場合には、散乱γ線がその運動によるゆらぎを受けて量子ビートになまりが生じることになる(図 3-1(b))。この量子ビートの減衰を定量的に解析することによって、ダイナミクスに関する情報を得ることが可能となるものである。この方法は核共鳴 散乱過程を用いてはいるものの、測定試料としては共鳴核を含む必要がないため、多くの 試料を用いた測定が可能である。

<neV 分解能核共鳴準弾性散乱法の研究対象:ガラス転移>

ガラス転移は、静的構造が殆ど変化しないにもかかわらず、その粘性係数がガラス転移 点の前後で 10 桁以上も変化するという性質を示すが、その微視的な観点からの解明が未 だなされていない。ガラス転移の前後で静的な構造の変化が殆どないことより、このような ガラス転移の機構解明に、微視的な観点から分子のダイナミクスを調べることは自然なアプ ローチであり、これまで多くの研究がなされてきた。ガラス転移に至る過冷却液体における 緩和過程としては数種類存在することが確認されているが、緩和時間の遅いものから順に α 、 β 、 γ ・・・と命名されてきた。特に、これまではガラス転移に関連するものが α 緩和で あると考えられ、他の緩和過程はガラス転移という観点からはあまり注目されてこなかった。 しかしながら、 β 緩和はほぼすべてのガラス形成物質に存在し、ガラス転移現象の普遍 的・本質的な緩和現象であることが指摘され始めてきた。よってこのような緩和についても その本質的な特徴を明確に捉える必要がある。そのためには、何があるいはどのようなサイ ズの領域がそれらの緩和(運動)に対応しているかを明らかにする必要がある。つまり、構 造に対応した運動を明確にする必要があるものと考えられる。

スローダイナミクスの測定手法は図 3-2 に示すように数多く存在しているが、過冷却状態のガラス転移については核共鳴準弾性散乱法が、その研究に大きく寄与出来る可能性を 有している。





<neV 分解能核共鳴準弾性散乱法の開発>

本研究では、neV 分解能準弾性散乱を高効率で実施するために、角度分解型の検出 器系および測定回路系の開発研究を実施した。角度分解型測定のための検出器としては 専用 8ch 多素子 APD 検出器の開発を実施し、8 箇所の角度で同時測定を行えるようにな った。時間分解測定については、これまでは核共鳴散乱時間測定では TAC(時間-波高 変換器)と ADC(アナログーデジタル変換器)を組み合わせた計測系が用いられてきた。こ の方法では、高繰り返しの放射光パルスをカウントすると TAC の特性上、核共鳴散乱に伴 う時間遅れ成分が計測出来なくなってしまうため、検出器からの放射光パルス信号成分を Veto 回路によりマスクしなくてはならない。しかし、このマスクの影響で時間スペクトル上に おいて放射光パルスに近い早い時間で生じる緩和現象を正確に計測することが困難とな ってしまう。そこで、新たに多チャンネル高速 MCS(マルチチャンネルスケーラー)を利用した計測系を開発した。こちらは時間分解能が 100 ps と TAC+ADC より劣っているものの、 APD 検出器の時間分解能の 100 ps ともマッチしており、放射光パルスも含めて計数することが可能であるため、数 ns 以内の早い緩和についても正確な測定を実施出来るようになった。また、µs 程度の遅い緩和も十分計測可能なダイナミックレンジを有している。このように、 開発を行った計測系は本研究で必要とされる条件を充たしたものとなっている。

<neV 分解能核共鳴準弾性散乱法によるイオン液体の研究>

今回、広い範囲の運動量空間に渡っての測定が可能となるようするためには、使用する 放射光X線のエネルギーを選択出来ることが望ましい。そのため、⁵⁷Fe核種に加えて¹⁵¹Eu を用いた測定法の開発を実施した。この装置を用いてイオン液体(BmimI)の準弾性散乱 測定を実施した。その結果、基準となる前方散乱時間スペクトルに対し、過冷却状態(図 3-3)におけるイオンのスローダイナミクスを反映した準弾性散乱スペクトルの温度変化を観

測することが出来た(図 3-4)。その結果、得られた緩和時間の温度依存性よりこのイオン液体が Flagile 液体であることが分かり、本方法の有効性が確認された。

<成果の位置づけ、類似研究との比較>

本研究により、neV 分解能準弾性散乱法 が液体の過冷却状態およびガラス転移の研 究に利用可能であることが実証された。本方 法と最も近い測定手法としては中性子スピン エコー法が挙げられる。こちらは分散関係測 定を含めてこれまでの準弾性散乱研究を担 ってきた大変有力な分光法である。本方法 は、より高い運動量移行の領域と遅い緩和 時間をカバー出来るという特徴がある。

(2)研究成果の今後期待される効果

本測定方法の有効性が確認されたことより、 中性子準弾性散乱法ではカバー出来ない領 域において過冷却液体の緩和時間に関する 研究を推進していくことで、ガラス転移機構の 解明に大きく寄与出来るものと期待される。



図 3-3. ガラス状態、過冷却状態および 結晶状態における温度とデバイ因子と の関係。



図 3-4. 基準となる核共鳴前方散乱スペクトルならびに BmimI からの準弾性散乱によるスペクトルの温度変化。

4.4 放射光核共鳴散乱用光学系の開発研究((財)高輝度光科学研究センター 依田グル ープ)

(1)研究実施内容及び成果

<概要>

本グループでは、これまで強度や分解能が理由で断念していた核共鳴散乱・吸収測定の実現を、放射光ビームラインにおいて光学系の分解能向上および強度増加に関する開発研究を行うことにより目指した。その結果、強度においては従来比2~3倍が実現され、高分解能モノクロメータにおいては30keV以上の高エネルギー領域の4核種について世界最高分解能を達成した。また分解能や利便性を向上させた高分解能モノクロメータをエネルギー30keV以下の4核種について開発した。これらの高分解能モノクロメータを用いることで精密な振動状態解析が可能となり、免疫反応を原子レベルで解明するなどの応用研究に利用した。

<入射強度増強>

核共鳴散乱計測では、核からの微弱な散乱を測定する必要がある。そのため現在の大型放射光施設でも、その強度は充分とはいえない。そこで、大強度かつ空間的にもエネル ギー的にも乱れの少ない高品質なビームを生成可能なモノクロメータを導入することで、入 射放射光強度(輝度)を平均として 2~3 倍程度以上増強することを目指した。

本 CREST 研究開始時に SPring-8 の核共鳴散乱ビームラインに設置されていたモノクロ メータ用ダイヤモンド結晶は通常の結晶学の感覚で言えば十分ハイクオリティであったが、 SPring-8 のビームを分光し、さらに一般に受け入れ角の狭い高分解能モノクロメータと組み 合わせるには不十分であった。そこで結晶のなかでも圧倒的な完全性を有するシリコンを 利用した液体窒素冷却のモノクロメータを導入することにより、その解決を図った。液体窒 素で冷却するのは、室温の水冷では冷却が十分でなく大きなひずみが生じるが、液体窒 素温度でシリコンは熱伝導率が格段に良くなり、熱膨張率も小さくなるため、温度分布によ る格子定数の変化が小さくなるためである。

H17 年度に液体窒素冷却のシリコンモノクロメータを SPring-8 核共鳴散乱ビームライン に設置した。H18 年度にはその評価および振動を除去する改良をおこなった。その結果 ⁵⁷Feの核共鳴エネルギー14.4 keV における分解能が 2.5 meV のモノクロメータからの出力 は約 1.7 倍、1.1 meV 高分解能モノクロメータからの出力は約 2.6 倍となり核共鳴散乱に寄 与するフラックスにおいて大きな改善がみられた。図 4-1 に液体窒素冷却モノクロメータ導 入前後のビームプロファイルを示すが、空間的に非常に均一なビームが得られていること がわかる。また導入後、安定したビームを供給し続けている。



図 4-1. モノクロメータからの出射ビームのプロファイル。左が CREST 研究実施以前 のダイヤモンド結晶から、右が新しく導入した液体窒素冷却モノクロメータからのプロ ファイル。エネルギーは 18.6 keV。

この入射強度増強が非常に重要でありかつこれに成功したことによって、外国の別々の グループが、強度がを大きいことを理由として長期利用の課題申請をした(以下の英文参 照)。 "SPring-8 beamline 9 has the most intensity with 1 meV resolution at the ⁵⁷Fe resonance of any beamline in the world. We firmly believe this is currently the best beamline in the world for NRVS experiments." "The proposed experiments require extremely high brightness, currently only provided at three storage rings, APS, ESRF and SPring-8. Of these, SPring-8 BL09XU (the only beamline routinely available for these experiments at SPring-8) has by far the best signal to noise and highest flux at the sample and is what we require for our experiment."

<高分解能モノクロメータシステムの開発>

核共鳴散乱実験の多くにおいて高分解能モノクロメータの利用が不可欠である。モノク ロメータは、電子状態に関しては、時間領域でのメスバウアー測定による電子状態測定を 行う際には電子散乱による飽和を防ぐために、また振動状態を調べる非弾性散乱の実験 を行う場合にはエネルギー走査をするデバイスとして重要な役割を果たす。そこで、さまざ まな核種に対応した高分解能モノクロメータシステムを開発することで、利用実験の幅を大 きく広げることを目指した。

SPring-8 は蓄積リングの電子エネルギーが8 GeV と世界の放射光施設のなかでも最も高く、高エネルギー領域でも大きな強度をもつ。しかしながら30 keV を超える高分解能モノクロメータは、それまでほとんど手の付けられていない状態であった。30 keV 以上の高分解能モノクロメータが実現すれば、その核共鳴非弾性散乱利用などにおいて圧倒的優位に立てるはずである。そこで、30 keV よりも高いエネルギーの核種の測定のためのモノクロメータを開発した。

30 keV 以下の核種のモノクロメータに関しては、希薄試料、微細試料測定などを含む応用研究の場合にはエネルギーが適当で断面積も高く、また元素としての魅力も高い⁵⁷Feの利用が圧倒的に多かった。しかしながら入射強度の増強等が実現されれば、30 keV 程度までの核種に関しても、応用実験が余裕をもっておこなえる環境が整うと期待される。そこ

で、30 keV 以下の核種に対しては、応用研究が しやすい形での高分解能ビームを提供することを 目指した。

高分解能モノクロメータには角度分散とエネル ギー分散の関係から一般的に高指数の反射が 利用される。しかしながら30 keVを超えるエネル ギーに対する高分解能モノクロメータの開発をす る際、まず問題になるのは完全結晶によるX線の 反射率が格子振動に起因するデバイワーラー因 子の影響により、高指数になると極端に減少する ことである。この反射率の減少を抑えるために図 4-2 に示す、クライオスタットで低温に温度コントロ ールされたバックスキャッタリング用の回折計を設 計・開発した。光学素子としては、サファイア結晶 が、そのデバイ温度がシリコンよりも高く、利用出 来る反射面も多いため、その可能性を追求し、高 エネルギーの高分解能モノクロメータに利用し た。



図 4-2. 低温バックスキャッタリング 用回折計

30 keV 以上のエネルギーに対する高分解能

モノクロメータの開発を上述のコンセプトに基づき進めた。その結果、¹²¹Sbの共鳴エネルギー37.1 keV においては液体窒素冷却を用いたシリコン結晶を用いることにより、当時 ESRF で報告されていた値 7 meV を大きく上回る 1.7 meV の分解能が得られた。また¹²⁵Te の共鳴エネルギー35.5 keV においては液体窒素冷却を用いたサファイヤ結晶を用いることにより 7.5 meV の分解能を実現し、テルル酸化物の核共鳴非弾性散乱スペクトルをはじめて測定することに成功した。さらにその後サファイア結晶性の良い場所を丹念に探すことにより

0.25 mm 角のビームサイズにおいて 1.7 meV のエネルギー分解能を達成し、最高分解能 を更新した。¹²⁷I の共鳴エネルギー57.6 keV においては¹²⁵Te と同様に液体窒素冷却され たサファイヤ結晶をバックスキャッタリングで用いることにより、ヨウ素化合物の核共鳴非弾 性散乱スペクトルをはじめて測定することに成功した。40 keV 以上のエネルギーでの核共 鳴非弾性散乱スペクトルの測定は初めてである。図 4-3 に¹²⁷I の高分解能モノクロメータの 模式図を示す。ブラッグ角が 90°に近い配置がとられている。図 4-4(a)には測定した Na₃H₂IO₆ の非弾性散乱スペクトルを示す。その結果は図 4-4(b)に示すデバイモデルを仮





定した計算と良く一致した。以上、30keV を超える高分解能モノクロメータの開発結果を表 4-1 にまとめる。

上の研究で用いられたバックスキャッタリング用回折計は SPring-8 核共鳴散乱ビームラインの実験ハッチ2 に設置された。図 4-5 に示す実験ハッチ2 は高分解能モノクロメータを 試料環境と分離し高分解能モノクロメータをより安定させるとともに、超伝導マグネットや高

表 4-1.	エネルギー	の高分解能モ	ノクロメータの)世界的な開系	ě状況。
--------	-------	--------	---------	---------	------

		BL09XU (SPring-8)	ID18, ID22	N (ESRF)	Sector 3,	<u>8,</u> 30 (APS)
モノ	/クロ	液体窒 Si (111): E Si (333): 3	素冷却 ≤ 38 keV 8 keV < E	前置ミ 液体窒 Si (111): E	ラー + 素冷却 : < 68 keV	水冷Bei 水冷ダイヤ	囲折レンズ 7モンド(111)
核種	E (keV)	結晶	バンド幅	結晶	バンド幅	結晶	バンド幅
Te-125	35.49	サファイア	1.7 meV	-		2.55	177
Sb-121	37.13	シリコン	1.7 meV	サファイア	4.5 meV	1	
I-127	57.62	サファイア	21 meV	-	-	-	-
Ni-61	67.41	シリコン	60 meV	シリコン	120 meV	1.000	-

温高圧装置等の大型装置が導入出 来るように H18 年度に CREST 研究 専用として建設されたものである。

30 keV 以下の高分解能モノクロメ ータとして入れ子のインライン型のも のを設計、製作した。入れ子型とは2 つのチャンネルカットを組み合わせ4 つの反射を得るもので、ひとつのチ ャンネルカットが第1反射と第4反射 を担い、もうひとつのチャンネルカット が第2反射と第3反射を担う。このタ イプの高分解能モノクロメータはビー ムが平行に出射され、核共鳴非弾 性散乱測定などにおいてエネルギ ーを変えた場合でも出射ビーム位 置の変動が少ないため、応用実験 が容易になる利点がある。

研究期間中に¹⁵¹Eu、¹⁴⁹Sm および¹¹⁹Sn について入れ子型高分解 能モノクロメータを製作し、より安定 したビームを提供可能とした。図 4-6 に示すようにビームは入射ビー ムに対して 4cm 程度上がった状態 で平行に出射される。エネルギー



図 4-5. 建設された実験ハッチ 2。



図 4-6.¹⁴⁹Sm 入れ子型高分解能モノクロメータ。

はそれぞれ21.54 keV、22.51 keV、23.87 keV であり、表 4-2 に達成した性能をまとめたが、 既存のもの比べて遜色の無い強度とこれまで以上の使いやすさを実現できた。これらは順 調に CREST の実験に供され、新聞報道のスクッテルダイトの原子挙動の観察はこの開発 した¹⁴⁹Sm 高分解能モノクロメータを利用しておこなわれたものである。

核種	エネルギー(keV)	強度 (counts/sec)	分解能 (meV)
¹⁵¹ Eu	21.54	$4.0 \mathrm{x10}^{9}$	1.7
¹⁴⁹ Sm	22.51	3.3x10 ⁹	1.6
¹¹⁹ Sn	23.87	8.6x10 ⁸	1.6

表 4-2. 入れ子型高分解能モノクロメータの達成した性能。

最後に、最も利用される⁵⁷Fe(14.4 keV)に対しては、液体窒素冷却モノクロメータにより 入射強度が増強(核共鳴線幅で 2-3 倍)されたので、より分解能の高いモノクロメータを設 計・製作した。光学系は図 4-7 に示すような(+++)三結晶配置で、Ge331 は出射ビームを水 平に近づけ、低温実験や強磁場実験などの利用実験がしやすくなるように用いられた。図 4-8 に示すように 0.71 meV の分解能が確認でき、本研究以前に実現されていた 1.1 meV より大幅な分解能の向上が実現できた。

開発を行った高分解能モノクロメータを用いた研究を実施し、細菌内にも存在するリスケ タンパク質(鉄硫黄タンパク質の一種で2つの鉄原子のうちの1つが2つのシステイン残基 に、もうひとつが2つのヒスチジン残基に結びついた鉄硫黄クラスターをもつ)が一酸化窒 素により破壊される過程の解明に成功し、一酸化窒素が免疫反応に関わる過程を原子レ ベルで解明した。一酸化窒素は免疫反応において侵入してきた病原菌を探しだし破壊す るものとして、多くの生命体内でもつくられているが、このリスケタンパク質と一酸化窒素との 反応でどのような生成物ができるかを詳細に調べるために、抽出したリスケタンパク質を一 酸化窒素にさらされる前後で核共鳴散乱分光法により測定した。測定された振動スペクト ルから鉄原子の結合状態を同定したところ、リスケタンパク質は一酸化窒素によって、これ まで信じられていた鉄1原子を含む錯体ではなく、鉄2原子を含む錯体に主に分解される ことが分かった。これらの錯体の正確な構造を知ることは鉄硫黄クラスターが一酸化窒素に よってどのように破壊されるかを知る上でとても重要となっている。今回得られた情報は一 酸化窒素の免疫性について新たな知見を与えるとともに、より効果の高い抗菌薬の開発に つながるものと期待される。



図 4-7. 57Fe 高分解能モノクロメータ

図 4-8. 測定された分解能関数

(2)研究成果の今後期待される効果

核共鳴散乱を利用した研究は放射光におけるさまざまな実験手法のなかでも最も Intensity hungry な研究のひとつである。今回の入射強度の増強により得られるシグナルが 2-3 倍になったことは、多くの核種で検出限界を高め、より実験上の制約のない環境を実現 することを意味する。例えば高い S/N が求められるタンパク質の振動解析が可能となり、試 料サイズからの制約がある高圧実験で限界圧力が上がる。薄膜の研究ではより薄い膜厚 での解析が可能になる。また同じ実験でも例えば測定時間がこれまで一日かかっていたも のが半日で済むようになり、より多くの条件でのデータの比較検討が可能となっている。こ の成果はすべての核共鳴散乱研究に恩恵をもたらし、今後多くのブレークスルーがもたら されるものと期待される。

元素及び同位体選択性は核共鳴散乱法を大きく特徴付けるものである。より多くの元素で核共鳴散乱実験が出来ることは測定対象を大きく広げることとなる。30 keV 以上の高エネルギーの核種¹²⁵Teと¹²¹Sb で物性研究に十分実用的な高分解モノクロメータを開発できたことは、放射光での可能性を広げた意味でも大きい。さらに 50 keV 以上のエネルギーの核種¹²⁷I では開発した高分解能モノクロメータを利用して初めて非弾性散乱スペクトルを測定し、このエネルギー領域に第一歩を踏み出したといえる。特に強度不足の問題は前置モノクロメータの改良によって一桁以上改善出来ることが見込まれ、さらにはこのエネルギー領域で⁶¹Ni や¹⁹⁷Au をはじめとした魅力的な元素が多数存在するために、今後の発展が期待される。

30keV 以下の核種については¹⁵¹Eu、¹⁴⁹Sm および¹¹⁹Sn に対応する入れ子型高分解能 モノクロメータを製作し、エネルギー走査による位置変動が少ない平行ビームを実現した。 これにより超伝導電磁石での実験や低温実験などさまざまな環境下での測定が可能となっ ている。またこれらのモノクロメータはコンパクトな形で実現され、核種の入れ替えによる調 整の手間を大きく縮減し、実質的な測定時間の短縮に貢献している。⁵⁷Fe に関しては 0.71 meV の分解能を達成しすでに成果が出始めているが、モードのエネルギーが近接するタ ンパク質の振動解析等において大きな威力を発揮すると期待される。 4.5 先進的メスバウアー分光法の確立と材料科学への応用研究((独)日本原子力研究 開発機構 三井グループ)

(1)研究実施内容及び成果

<概要>

本研究では、SPring-8の高輝度・大強度 X 線を neV バンド幅まで超単色化可能な核分 光器の開発とこれを利用した新規な放射光計測技術の開発を展開した。特筆すべき成果 は、歪が1 秒以下の高品質⁵⁷FeBO3 単結晶の Néel 点近傍の核共鳴ブラッグ散乱とドップ ラー効果を利用することで、⁵⁷Fe メスバウアー分光測定に用いられる一般的な放射性同位 体⁵⁷Co 線源の10万倍以上の輝度を有するメスバウアーッ線をエネルギー可変かつ定位 置出射可能な核分光器を世界に先駆けて開発した事である。本ビームにより、利用価値の 高い⁵⁷Fe のエネルギー領域メスバウアー分析におけるこれまでの全ての計測技術を高輝 度プローブ光で実現可能となった。高輝度特性を活かした新規測定法として地球コア領域 の圧力下における測定、金属薄膜の原子層単位での表面およびその近傍の分析さらにエ ネルギー領域の超高分解能分光 X 線非弾性散乱法の開発を実施した。

<目的>

本研究の目的は、放射光から超高輝度メスバウアービームを生成可能な高性能核モノ クロメータを装備した先進的放射光メスバウアー分光装置を開発することであった。また、こ れにより、放射性同位体(RI)線源による従来法では測定困難な、ミクロン領域の微小部測 定や斜入射等の精密なX線光学系を利用した新規分析法を実用化することであった。さら に、neV 領域の超高分解能X線準弾性散乱等の新しい放射光利用技術を開拓することと した。

<大強度超単色 X 生成とその応用>

本研究における特筆すべき成果として、高品質⁵⁷FeBO₃単結晶(歪が1秒(arcsec)以下) と精密ドップラー振動機構で構成される放射光 neV 分光装置を開発し、⁵⁷FeBO₃単結晶の Néel 点近傍の電子散乱が禁制の核共鳴ブラッグ反射を反射面に平行に結晶を振動する 状態(光ドップラー効果)で利用することにより、放射光から通常線源(100 mCi 相当の⁵⁷Co 線源)の約 10 万倍もの超高輝度のメスバウアーγ線をエネルギー可変で定位置に出射出 来る技術を世界に先駆けて実用化したことである。本開発により、⁵⁷Fe のエネルギー領域メ スバウアー分光法を放射光の優れた高輝度特性を利用することで格段に高度化出来る環 境を実現した(図 5-1)。



図 5-1. 核モノクロメーターによる neV 領域の放射光 X 線超単色化の原理。

利用研究においては、放射光 neV 分光装置とX 線集光ミラーを併用した顕微メスバウア ー分光装置を開発し、ダイアモンド・アンビル・セル(DAC)による 300 万気圧以上の超高圧 下メスバウアー分光を世界に先駆けて実現した(図 5-2)。また、放射光 neV 分光装置によ る表面分析技術の開発も実施し、材料非破壊分析に有効な内部転換電子・X 線による散 乱メスバウアー分光の放射光源による最初の測定に成功した。本研究では、高温腐食させ た鉄試料の表面・バルクでの牛成酸化物の同定・分離定量化や入射ビームの偏光特性が スペクトルに与える影響等を詳細に調べ、放射光実験の利点を浮き彫りにした。さらに、高 輝度メスバウアーγ線を用いた斜入射メスバウアー分光の基礎過程を詳細に調べた。この 研究では、57Fe を富化した薄膜試料のみならず、自然鉄で製作した薄膜の斜入射メスバウ アースペクトルの最初の測定に成功している。観測されたスペクトルの、入射角や⁵⁷Feの富 化率に対する依存性が実験的に明らかにされ、斜入射メスバウアー分光の基礎原理が解 明された。加えて、試料の一部を同位体置換することにより、金属多層膜の表面/界面を1 原子層単位で精密に磁気構造解析出来ることも実験的に証明された(図 5-3)。斜入射メス バウアー分光は、RI 線源による従来法では測定困難な低プローブ濃度試料や極低温等 の特殊環境下実験を容易に実現出来るため、今後、機能性薄膜の基礎・応用研究に有効 利用されることが期待される。



図 5-2. 顕微メスバウアー分光装置を利用した超高圧下放射光メスバウアー分光。

<超単色X線によるエネルギー領域 neV 分解能準弾性散乱研究>

放射光 neV 分光器の、メスバウアー同位体を含まない試料への応用研究では、超単色 X 線を照射した試料から散乱されたX線の微小なエネルギー変化を ⁵⁷Fe を含む核共鳴吸 収体をアナライザーとして利用することにより、neV 領域の超高分解能 X 線非弾性散乱測 定を実施する。吸収線幅が neV 程度の ⁵⁷Fe を含む核共鳴吸収特性を示すステンレスフォ イルをアナライザーに利用して neV 領域の超高分解能 X 線非弾性散乱測定を試み、水晶 振動子で MHz オーダーで励起した Si(333)の音響フォノンの非弾性散乱スペクトルの観測 に成功した。更に、過冷却液体(グリセリン)の拡散状態の温度依存性を反映したエネルギ ー領域の準弾性散乱スペクトルの観測に成功すると共に、バンド幅が5×10⁻⁸ eV 程度の井

<磁性薄膜表面を1原子層以下の分解能で磁気構造解析可能!>



図 5-3. 斜入射を利用した金属多層膜表面部の1原子層単位の精密磁気構造解析。

戸型吸収プロファイルを持つ⁵⁷Fe 含有錯塩をアナライザーとして利用することにより、試料の無反跳分率(デバイワラー因子に相当するパラメーター)変化を極めて高効率、高精度に 測定出来ることを実証した。この手法は、試料に⁵⁷Fe 元素が含まれていなくてもよく、液体、 有機・無機材料等の多彩な機能性材料を対象としたスローダイナミクス研究に利用出来る ため、超単色X線のメスバウアー分光以外への応用可能性を切り開く研究として今後の発 展が期待出来る(図 5-4)。

(2)研究成果の今後期待される効果

放射光 neV 分光器で生成されるメスバウアーγ線は、RI線源により生成されるγ線と比 べて桁違いの高輝度特性を有するため、精密 X 線光学的手法を活かした新規なメスバウ アー分光法の開発と応用を可能にする。本開発研究においてもX線集光機器を利用して 地球コアレベルの超高圧下メスバウアー分光や斜入射による金属薄膜表面/界面の原子 層レベルでの局所的な原子の配位状態測定が実現されている。一方、メスバウアー同位 体を含まない試料に対する実験でも、放射光による neV 領域の超高分解能X線準弾性散 乱法が実用化されており、今後、斜入射や集光ビームを利用した準弾性散乱測定法の高 度化が進展すると予想される。一方、開発した核モノクロメータは、光学系を最適化するこ とで大幅に強度を増加出来る可能性を残している。また、核共鳴ブラッグ反射の動力学効 果や偏光ミキシング現象を利用すれば、出射ビームのバンド幅や偏光状態の磁気的な制 御技術を確立することも可能で、高効率のX線非弾性散乱計測や磁性体の精密スピン構 造解析への応用が期待出来る。更に、マイクロビームによる放射光内部転換電子メスバウ アー分光の高度化を行えば、材料の3次元的な構造解析や化学分析も原理的には可能 となる。今後、上記計測技術の高度化を行うことで、機能物質の局所的な電子・磁気物性 研究や工業的ニーズの高い鉄鋼材料の腐食、脆性の機構解明に資する精密な材料評 価・分析法が格段に高度化出来るものと期待される。



図 5-4. 放射光 neV 分光器による超高分解能 X 線非弾性散乱。

4.6 核共鳴散乱研究のための高速応答X線検出器の開発研究(高エネルギー加速器研 究機構 岸本グループ)

(1)研究実施内容及び成果

<概要>

放射光核共鳴吸収分光法・核共鳴非弾性散乱法による高効率かつ高精度測定を実現するための高速応答X線検出器の開発を目的とし、主にシリコン・アバランシェフォトダイオード(Si-APD)検出器の最適化研究および高速シンチレータによる検出器の開発研究を実施してきた。特に、高速シンチレータとして層状ペロブスカイト臭化鉛系結晶を用いた高エネルギーX線検出用の高速応答検出器の開発に成功した。この検出器は、放射光のような大強度かつ高繰り返しのパルスが入射する条件においても、高速時間応答計測を可能とするものであり、応用される分野の拡がりが期待されるものである。さらに、鉛を添加したプラスチック・シンチレータ検出器の開発も実施し、これを用いた高エネルギー核種⁶¹Ni(67.4 keV)の核共鳴散乱測定を行い、これまで用いられてきた8素子 APD検出器に対して、4素子のプラスチック・シンチレータ検出器で6倍以上の感度向上に成功した。

<シリコン・アバランシェフォトダイオード(Si-APD)検出器の最適化研究>

Si-APD素子の最適な設計と配置によって核共鳴非弾性散乱、顕微メスバウアー分光での測定効率を向上させる開発を行ってきた。

これまでに、ダイアモンド・アンビル・セル (DAC) やクライオスタットを用いる極限環境下での測定で使用可能な積層用Si-APD素子 (APD:3 mm径150 μ m厚、基板サイズ:10×10 mm²、1.5 mmピッチで積層が可能)の設計を行い、浜松ホトニクスに製作を依頼し、この素子と試作した小型高周波増幅器(10×8×50mm³、帯域:100 k – 1 GHz、ゲイン:400)を使って検出器を構成した。また、顕微メスバウアー分光測定に適するようSi-APDアレイ素子(ピクセルサイズ:0.2 mm角、8×2アレイ)の設計・製作を進めた。

さらに、製作した顕微メスバウアー分光測定用Si-APDアレイ素子(ピクセルサイズ:0.2 mm角、8×2アレイ)と新たに試作した高速増幅器(カード型、ICによる構成)を組み込んで性能評価用16チャンネル時間検出器を製作した(図6-1)。また、小



図6-1. 試作した16チャンネルSi-APD検出器の内部。基板上に固定されたSi-APDアレイ(中央)と増幅器(両側に8個ずつ配置。金属シールドで覆われている)を示す。

型高周波増幅器を組み込んだ積層斜め配置型Si-APD(APD:3 mm径150 µm厚、基板 サイズ:10×10 mm²、1.5 mmピッチで積層が可能)検出器を製作、金属箔からの二 次放射線によるタイミング信号の感度増強について放射光X線を使ってテストした

(PF BL-14A)。その後、顕微メスバウアー分光測定用Si-APDアレイ素子(ピクセルサイズ: 0.2 mm角、8×2アレイ)に試作したカード型高速増幅器をさらに高速・高感度化した増幅器を組み込んで入射X線エネルギー14.4 keVで出力信号を観測した(図6-2)。素子/増幅器間の浮遊容量の影響によって予想よりも性能向上の度合いが小さかったが、パルス幅は2.3 ns(FWHM)となって80%に狭まり、感度は30%向上した。積層斜め配置型Si-APD(APD: 3 mm径150 μ m厚、基板サイズ: 10×10mm²、1.5 mmピッチで積層が可能)に金属箔(ニオブ、厚さ: 25 μ m)を挿入することによって、その二次放射線によるタイミング信号感度を増強した前方散乱用検出器を製作し、⁶¹Niの前方散乱測定を行い時間スペクトルの観測に成功した。

また、顕微メスバウア ー分光測定用Si-APDアレ イ素子(ピクセルサイ ズ: 0.2 mm角、8×2アレ イ)から高速パルス信号 を取り出すためのパルス増 幅器、その高速出力パル スを処理するための高速 ディスクリミネータの試作、 評価実験を行ってきた。 AC結合による増幅器で計 数率が高くなったときに観 測されるベースラインシフト を抑制する回路を取り付け、 さらに応答特性を高速化し た。その結果、図6-3のよう にパルス幅が半値幅 (FWHM))で0.9 ns、0 Vの ベースライン上でも2 nsに 収まり、放射光ビーム使用 時最大計数率の500 MHz でもパルスが分解出来る 超高速パルス出力を達成 できた。ディスクリミネータ は0.82 ns(FWHM)の高速 パルス出力が可能でスル ープット>680 MHzを達成 している。14.4 keVビーム を使った顕微メスバウアー 分光への応用に向けたテ スト実験を経て、改良した パルス増幅器を組み込ん だ新しい16チャンネル APDアレイ検出器を作製 し、H22年度末までにシス テムを完成させる予定であ る。



図6-2.16チャンネルSi-APDアレイ検出器からの出力パルス信号。入射X線エネルギーは14.4 keV。



図 6-3. 16 チャンネル Si-APD アレイ検出器からの出力パル ス信号。入射 X 線エネルギーは 5.9 keV。

<高エネルギーX線用高速応答検出器の開発>

新しい高速シンチレータとして層状ペロブスカイト臭化鉛系結晶を開発し、その核共鳴 散乱実験への応用を行ってきた。さらに、より高速な発光特性を有するシンチレータの探 索と検出器の開発を進めてきた。

ハロゲン化鉛系層状ペロブスカイトなど、半導体励起子結合時のピコ秒発光を量子閉 じ込め構造によって常温でも効率よく光を取り出せるようなサブナノ秒発光シンチレータの 製作とその発光特性の評価を行った。層状ペロブスカイト型臭化鉛(フェネチルアミン臭化 鉛)について1mm以上の厚みを持つ結晶製作に成功した(図 6-4)。これまでの研究でシ ンチレータ発光特性の評価装置・方法はほぼ確立したといえる。さらに、層状ペロブスカイ ト型臭化鉛結晶(厚み約 1 mm)を小型光電子増倍管と組み合わせたシンチレーション検 出器を製作し(図 6-5)、⁶¹Niの核共鳴時間スペクトルの観測に成功した。発光寿命は10 ns 秒程度で、これまで知られているX線用シンチレータ(YAP:Ce)よりは3倍速い。ゲインの 大きな高速増幅器と受光素子として Si-APD を採用することにより検出器特性を改善する 準備も行った。



図 6-4. 層状ペロブスカイト型臭化鉛(フェネチルアミン臭化鉛)シンチレータ(厚さ 1.7mm)を搭載した光電子増倍管(浜松ホトニクス R7400P)。



図 6-5. SPring-8 BL09XU での実験の様子。(黄色丸の部分に⁶¹Ni 金属箔 を置き、X 線ビーム(赤の矢印)を入射した。その下の円筒が検出器)。

また、フェネチルアミン臭化鉛に 20 - 40 %の沃化鉛を混合して結晶成長させたもの(厚 み:0.5 - 0.9 mm)を小型光電子増倍管に搭載したシンチレーション検出器を製作し、⁶¹Ni の核励起レベルと同じエネルギー:67.4 keV により発光特性を調べた。沃化鉛系シンチレ ータ単独では厚い結晶の製作は困難だが、サブナノ秒発光成分が別の実験で観測され ており、臭化鉛に混合することによって100%臭化鉛よりも速い発光成分を取り出せると期待した。しかし、自己吸収が原因と推定しているが速い発光成分は取り出せず、数10 ns 成分の割合が増える結果となり、シンチレータ特性の向上は実現できていない。これとは別に、ナノ秒発光のプラスチック・シンチレータを使ってゲインの大きな高速増幅器と受光素子として Si-APD を採用することにより検出器特性を改善する実験を6月に実施した。この時点で、シンチレーション光を確認できたが APD にX線が直接吸収された信号との区別が必要という結果にとどまった。

この後、ナノ秒発光かつ鉛を5重量%含むプラスチック・シンチレータNE142を使って、 小型光電子増倍管と組み合わせたX線検出器を製作した。核共鳴散乱実験で十分な検 出効率が得られるようにX線入射窓部の構造などを工夫した。図6-6にそのシステムを示 す。この検出器を使って、¹²⁷I(励起準位:57.6 keV、半減期:2 ns)の核共鳴散乱実験を SPring-8、BL09XUにて行った。その結果、ヨウ化カリウム溶液中のヨウ素イオンに関する 準弾性散乱スペクトルの測定に成功した。また、既存のプラスチック・シンチレータよりも検 出効率を3倍以上に向上させた新しい高速シンチレータの開発を実施した。その結果、 ⁶¹Ni核共鳴散乱測定において、これまで用いていた8素子APD検出器に対して、4素子 シンチレータ検出器で6倍以上の測定感度向上を達成することが出来た。

また、重元素ナノ粒子をプラスチッ・クシンチレータを添加するような新しいシンチレータの製作と評価を進めていくつもりである。



図 6-6. プラスチック・シンチレータ(NE142)を搭載した X 線検出器と時間分光システム。

(2)研究成果の今後期待される効果

<シリコン・アバランシェフォトダイオード(Si-APD)検出器の最適化研究>

Si-APD による X 線検出器を単体や積層型だけでなく、多素子の高速ピクセルアレイ検 出器へと発展させる基礎開発が素子製作とパルス回路開発で行われ、ナノ秒幅の高速パ ルスを特徴とする電子集積回路系に基づいた、より高度なシステム開発へと発展させるこ とが可能となった。これらの延長にはナノ秒高速応答 X 線イメージングのための 2 次元 X 線検出器システムの実現というゴールがある。

<高エネルギーX線用高速応答検出器の開発>

ナノ秒発光を有するシンチレータを使用することで、100 keV 程度までの高エネルギー X線領域で十分な検出効率とナノ秒の高速応答が可能な検出器が確立されつつある。核 共鳴散乱研究の分野に限らず、毎秒10⁷光子を超える高計数率やサブナノ秒の時間分解 能を必要とする時間分解実験など、高エネルギーX線を用いる広い研究領域での展開が 期待される。

4.7 複合極限環境下計測系の開発研究(兵庫県立大学 小林グループ) (1)研究実施内容及び成果

<概要>

物性物理学や地球科学の研究において、高圧力、低温・高温、強磁場の複合極限環 境下での電子状態・格子振動などの微視的物理量の測定手法である散乱、分光法の確 立が要求されている。放射光核共鳴散乱法はこのような要求を充たすことが可能な分光法 であり、本研究では高圧力 (20 GPa)、最低温度 1.5 K、最高磁場 80 kOe の複合極限 環境下における測定を実現した。

実現した複合極限環境下での 57Fe、151Eu 放射光核共鳴散乱を 2 種類の特徴的な 強相関化合物である EuNiO₃ と FeAs 系超伝導体母物質に対して実施した。特に、FeAs 系超伝導体母物質 EuFe₂As₂ の 2.7 GPa、3 K での超伝導相において、超伝導状態を担 っていると考えられる Fe 元素と磁気モーメントを持つ Eu 元素での核共鳴前方散乱に対 する磁場依存性に大きな違いを見出した。すなわち、第二種超伝導体である AFe₂As₂ で のボルテックス状態およびその超伝導機構を考察する上での重要な知見が得られた。

<背景、目的>

個々の極限環境(高圧力、低温・高温、強磁場)はすでに確立した技術であり、物性物 理学や地球科学の研究に大きく貢献してきている。最近、物性研究においては、電気伝導 などの巨視的物理量を測定する実験手法を用いて極限環境を複合する(高圧力、低温、 強磁場)ことにより、単一の極限環境下とは全く異なる新しい特性を示す物質が見出されて きている。一方、地球科学の分野においては、地球系惑星内部の環境に近い条件(高圧 力、高温)下での実験が可能となってきているが、X 線回折測定による静的結晶構造解析 と温度-圧力相図の作成に留まっている。単体の金属のように構成原子が単純な場合、そ の構造から電子論的な考察もなされている。しかし、微視的物理量の測定結果を基に電子 状態・格子振動や相転移の考察がなされて、はじめて複合極限環境下での物質の物性が 理解される。さらに、地球系惑星内部条件下での熱力学的な情報を実験的に求めることで、 コア、マントル構造モデルの構築に重要な知見が得られる。そのためには、複合極限環境 下で放射光の特性を生かした微視的物理量の測定手法である散乱、分光法の確立が要 求される。複合極限環境下においては、試料空間が非常に制約されるため、高輝度・指向 性に特長を持つ放射光を用いた核共鳴散乱法は、微視的物理量の測定手法として最も適 している手法の一つである。この核共鳴散乱法は、超微細相互作用を通じて電子状態を、 共鳴吸収にともなう反跳効果により格子振動情報を元素選択的に求めることが可能である ため、物質科学と地球科学ともに大変有効な研究手法であるといえる。

そこで、本研究グループの最も重要なねらいは、複合極限環境下での元素選択的に微 視的物理量を測定する手法として核共鳴散乱法を確立することである。次に、複合極限環 境下での核共鳴散乱法を用いて、高圧力・強磁場・低温下の巨視的物理量測定から観測 されている新しい物性現象を電子状態および格子振動の立場から議論し解明することであ る。さらに、地球系惑星内部の環境に近い高温・高圧力下での結晶相の熱力学的(比熱な どの)性質を核共鳴非弾性散乱から得られる格子振動から求めコア、マントル構造モデル の構築のための情報を提供することも本研究グループのねらいの一つである。

研究のねらいを実施するためには、核共鳴散乱ビームラインである SPring-8、BL09XU などに核共鳴散乱法に最適化した複合極限環境を実現することが最も重要な課題である。 この課題は、具体的には次の実施方法により実現した。

<高圧力・低温・強磁場環境の実現>

ヨーロッパの第三世代放射光施設 ESRF の核共鳴散乱ビームラインでは、最低温度 2 K、最高磁場 60 kOe が既に実現されている。そのため、目標とすべき環境は、ESRF の低 温・強磁場環境を超えた、最低温度 2 K 以下、最高磁場 60 kOe 以上と定めた。この低 温・強磁場環境は、コマーシャルベースの光学測定仕様超伝導マグネットを用いることで 実現可能である。そこで、入射放射光 X 線と発生磁場方向との自由度、核共鳴前方散乱 測定に適した開口角さらに加圧に必要な圧力発生装置を導入するための十分な試料空間を基準に光学測定仕様超伝導マグネットの中から、最も適した Oxford 社製 Spectromag 超伝導マグネットを選定した。平成 18 年度にこの Spectromag 超伝導マグネットを導入する ことにより最低温度 1.5 K、最高磁場 80 kOe の低温・強磁場環境を実現した。

複合極限環境下で詳細な物性議論を 行なうためには、実現する高圧力環境の 静水圧性を確保することが重要である。 そこで、高圧力および低温下での圧力 媒体の固化による非静水圧性の影響な どを考慮して、実現する最高圧力を 20 GPa 程度と設定した。現在、低温・強磁 場環境と複合的に 20 GPa 程度の高圧 力を発生するための装置としては、ダイ アモンド・アンビルが唯一である。そこで、 導入した Spectromag 超伝導マグネット および核共鳴前方散乱測定に最適化し たダイアモンド・アンビル・セル(DAC)を 作製することで、SPring-8、BL09XU 核 共鳴散乱ビームラインに高圧力(20 GPa)・低温(1.5 K)・強磁場(80 kOe)の複 合極限環境を実現した(図 7-1)。さらに、 平成 20 年度以降、より静水圧性の高い 環境下での実験が必要となったため、 静水圧の高い圧力媒体で高圧力環境を 実現するために DAC の改良を行った。



図 7-1. 複合極限環境下測定系。右下は DAC(ダイアモンド・アンビル・セル)。

平成 21 年度には、KEK-PF、AR-NE1実験ステーションにおいても既存の超伝導マグネットを用いることで SPring-8、BL09XU とほぼ同様の複合極限環境を実現した。

平成19年度は、平成18年度までに実現した複合極限環境と2結晶分光器や高分解能 モノクロメータの整備により実現された高品質の入射放射光X線を用い30keV以下と比較 的核共鳴エネルギーが低い¹⁴⁹Sm、¹⁵¹Eu 核共鳴前方散乱測定により電荷秩序希土類化 合物 Sm₄Bi₃、Eu₄As₃の物性研究を行った。その結果、複合極限環境下での Sm、Eu イ オンの価数状態および化合物の磁気的な状態についての微視的情報を得ることに成功し た。さらに、測定により得られた問題点をフィードバックすることで超伝導マグネットの試料 プローブでの温度計位置の改良等を行った。この改良により複合極限環境下核共鳴前方 散乱測定は、物性研究への応用の段階になった。

<高圧力・高温環境の実現>

高圧力・高温環境下での⁵⁷Fe核共鳴散乱測定の実施は、アメリカ合衆国の第三世代放射光施設である APS によるわずか数例の測定しか存在しない。そのため、高圧力・高温環境の実現とその環境下で⁵⁷Fe核共鳴散乱測定を行うための問題点などはまだ十分に明らかになっていない部分があった。本研究課題では高圧力・高温環境下 X線回折測定において実績のあるレーザー加熱方式により高温環境を実現した。実現すべき高圧力(100 GPa 程度)を発生するための高圧力発生装置はダイアモンド・アンビル・セルが唯一である。ここで、コア、マントル構造モデルの構築のための情報を得るためには、核共鳴非弾性散乱から得られる熱力学変数と状態方程式との対応関係を議論する必要がある。しかし、状態方程式を得るための X線回折測定で実現されている高圧力・高温環境と、本研究で実現するレーザー加熱による高圧力・高温環境との厳密な意味での同一性の確保することは困難である。この問題は、核共鳴散乱測定に用いられる入射 X線を回折測定に用いることにより同一の高圧力・高温環境下で結晶構造定数を求めることで解決する。これらの条件

に最適化したダイアモンド・アンビル・セルを製作した。加熱用高出力レーザーと入射 X 線 を同時にダイアモンド・アンビル・セル中の試料に照射するための光学系の構築を行った。

平成 22 年度 において($Mg_{0.9}^{57}Fe_{0.1}$)(Si,Al)O₃ を用いた高圧力・高温環境下の ^{57}Fe 核 共鳴非弾性散乱の応用実験をを行った。その結果、約 8 GPa、 1500K での測定に成功し た。しかし、Be ガスケットの高圧力下測定のための最適化が必要であることおよび Be 中 の Fe 不純物の問題を解決する必要があることが分かった。

<高圧力・低温・強磁場環境下での物性研究>

平成 20 年度以降、複合極限環境下で以下に示す 2 種類の強相関電子系化合物の研究を主として実施した。

*EuNiO3 金属絶縁体・量子相転移

強い電子相関により局在していた電子が遍歴していく過程では、電子の基本的な自由 度である電荷・スピン・軌道の競合・協調による多彩な物性が観測されている。本研究で対 象とする RNiO₃ (R=希土類, Y) においては、温度誘起金属絶縁体転移が存在する。希 土類イオン半径の減少に伴い、この転移温度は上昇し、Sm³⁺ から Lu³⁺ イオンでは 400 K 以上となる。また、反強磁性秩序温度 (T_N)が 230 K 以下であることから、RNiO₃ (R=Sm~Lu,Y) の温度誘起金属絶縁体転移への磁気秩序の直接関与はない。この温度 誘起金属絶縁体転移は、体積の温度変化に異常をともなう 1 次相転移である。反強磁性 状態での特異な磁気構造 ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) や2種類の Ni サイトの磁気モーメントの大きさが異な ることから、Ni 原子の電荷分離 (2 Ni³⁺ → Ni^{(3+δ)+}) が、温度誘起金属絶縁体 転移の機構と密接に関係すると指摘されている。最近、高圧力下 RNiO₃ の物性研究が 電気伝導、エネルギー分散型 X 線回折測定を用いて行われている。その結果、R=Sm, Eu において、300 K 以下約 6 GPa で絶縁体から金属へと転移することが分かった。

一方、この圧力誘起金属絶縁体転移では、構造変態・体積変化を伴わないことが報告されている。しかし、低温・高圧力下のNi原子の電荷分離や磁気状態などの情報は得られていない。これら多彩な物性の背後に潜む機構の解明には、制御された環境での微視的実験手法を用いた直接観測により得られる電子状態の精密な情報が不可欠である。そこで、EuNiO3の低温・高圧力下¹⁵¹Eu核共鳴前方散乱測定を行った。ここで、Euイオンは三価(J=0 状態)であるため、¹⁵¹Eu核を用いることでNi磁気モーメントによる磁気秩序を観測することが可能である。その結果、9.7 GPa以下の圧力誘起金属相においてもNi磁気モーメントによる磁気秩序が存在することが明らかとなった。さらに、3 K での¹⁵¹Eu核共鳴前方散乱の時間スペクトルを解析することで、圧力誘起金属相の磁気構造が絶縁体相の特異な反強磁性構造(1↑↓↓)と同一であることを解明した。この結果は、金属相においてもNi原子の電荷分離が存在することを解明した。この結果は、金属相においてもNi原子の電荷分離が存在することを引らかにした。つまり、約 10 GPa で構造相転移を伴わず常磁性金属状態へと転移する。すなわち、EuNiO3 は、加圧により反強磁性絶縁体から、構造相転移をともなわず反強磁性金属へ転移し、さらに加圧することにより量子臨界点に接近し反強磁性が消失することが明らかとなった。

今後、高圧力下 RNiO₃ での金属絶縁体転移と反強磁性量子臨界点が接近する状況 で発現する物性に Ni 原子の電子状態がどのように関与しているかを⁶¹Ni 核共鳴散乱 手法により明らかにする研究課題への発展が期待出来る。ここで、強相関電子系化合物で の金属絶縁体転移や量子相転移を研究する手段としては中性子散乱や元素選択的手法 である NMR などがある。しかし、5 GPa を超える高圧力下での測定はほとんど不可能であ り、放射光を用いた核共鳴散乱法が唯一の微視的手法である。すなわち、EuNiO₃ では ⁶¹Ni、¹⁵¹Eu 核共鳴散乱手法による元素選択性を活かした複合極限環境下での物性研 究への発展も期待される。

*FeAs 系超伝導体母物質である EuFe₂As₂, SrFe₂As₂

FeAs 層をベースとした LaFeAsO_{1-x}F_x 系で 26 K の臨界温度を示す超伝導体の発見 以来、世界中で追随研究が加速されている。超伝導状態は、フッ素置換により SDW 転移、 磁気秩序を抑制・消失することで発現している。また、その超伝導臨界温度は、希土類元素置換、化学的置換(ドーピング)や加圧により50K以上まで上昇することが報告されている。ここで、化学的置換は、化合物の性質を変化させる方法としては有効である。しかし、電子やホール濃度の変化だけでなく、格子定数やランダムネスなど多くの物理変数を不可避的に変化させてしまう。すなわち、超伝導臨界温度上昇の原因、さらに超伝導発現機構を考察する上では複雑さを伴うことになる。

FeAs 層をベースとした超伝導体の大きな特徴は、銅酸化物超伝導体と比較して臨界 温度の圧力効果が極めて大きいことである。この実験結果は、FeAs 層をベースとした化合 物の超伝導臨界温度を決める主な要因に、圧力による格子変形が大きな影響を及ぼすこ とを示している。すなわち、純良な試料を用いて加圧による格子変形を起こした、静水圧力 下の微視的物理量の測定結果を考察することで、FeAs 層をベースとした化合物の超伝導 発現機構を明らかにするための重要な知見が得られる。

AFe₂As₂ が取る ThCr₂Si₂ 型結晶構造は、ROFeAs の $(R_2O_2)^{2+}$ 層を A^{2+} イオン層で 置き換えた構造である。すなわち、圧力下での格子変形を考察する上では AFe₂As₂ がモ デル物質となると考えられる。さらに、AFe₂As₂ も SDW 転移と同時に反強磁性秩序を示 すことが知られている。すでに、加圧により SDW 転移、磁気秩序が抑制・消失されて超伝 導状態が出現することも明らかとなってきている。したがって、AFe₂As₂ での超伝導発現機 構を研究することで、より超伝導臨界温度の高い $R(O_{1-x}F_x)FeAs$ 系の超伝導発現機構を 理解する上での基盤データを得ることが出来る。

核共鳴散乱法は、格子振動(動的構造)と電子状態の両方の情報を得ることが可能な手法であり、Fe, Eu 元素を含む FeAs 系超伝導物質の研究には最も適した手法の一つである。本研究グループが達成した複合極限環境は、FeAs 系超伝導母物質である EuFe₂As₂, SrFe₂As₂ の超伝導相の圧力・温度領域を十分にカバーしている。さらに、外部磁場による超伝導状態の変化を元素選択的電子状態の変化として観測も可能である。

正方晶から斜方晶への構造変態をともなう SWD転移と格子振動の関係を明らかにする ため、⁵⁷Fe 核共鳴非弾性散乱測定を EuFe₂As₂ (*T*_{SDW}=190 K), SrFe₂As₂ (*T*_{SDW}=199 K) について行った。EuFe₂As₂, SrFe₂As₂ ともに核共鳴非弾性散乱スペクトルから抽出された Fe 元素が関与したフォノン状態密度の温度依存性には、SWD 転移温度で大きな変化が 観測されなかった。さらに、得られた無反跳分率などの熱力学変数についても SWD 転移 温度で1次相転移を示すような異常は観測されなかった。さらに、斜方晶での空間群 *Fmmm* は正方晶での空間群 *I4/mmm* の部分群である。したがって、構造変態をともなっ ているが、SWD 転移は連続転移であると考えられる。さらに、第一原理計算による Fe 部 分フォノン状態密度と実験結果の比較を行った。SDW 転移温度以下の斜方晶反強磁性 相では、計算された Fe 部分フォノン状態密度が実験結果を十分良く再現されることが分か った。一方、正方晶非磁性状態での Fe 部分フォノン状態密度の計算結果は、SDW 転移 温度以上の実験結果を再現しない。反強磁性秩序を仮定した擬正方晶構造の計算が、実 験結果を再現することが分かった。すなわち、正方晶常磁性相での Fe の電子状態は、 第一原理計算で仮定している非磁性状態ではなく、反強磁性相での Fe 電子状態から大 きく変化していないことが分かった。

EuFe₂As₂ は、高圧力下電気伝導測定から SDW 転移は消失し、2.5 GPa から 3.0 GPa の圧力範囲で超伝導状態が出現していることが分かっている。さらに、高圧力下交流帯磁率測定からはバルク超伝導体であるが、超伝導相でも Eu の磁気モーメントは秩序化していることが示唆されている。

まず、超伝導状態に直接関係していると考えられる、Fe 原子の格子振動状態の圧力依存性を調べる目的で、圧力下 ⁵⁷Fe 核共鳴非弾性散乱測定を行った。その結果、非弾性散乱スペクトルのサム・ルールから得られる無反跳分率は、圧力とともに減少することが分かった。さらに、常圧力下と同様に ⁵⁷Fe 非弾性散乱スペクトルから Fe 部分フォノン状態密度を抽出した。フォノン状態密度の圧力依存性から、約 20 meV 以上の光学フォノンモードは、加圧にともない高エネルギーにシフトすることが明らかとなった。この高エネルギー・

光学フォノンの圧力依存性は、加圧による格子の圧縮を考慮すれば当然の結果であり、同 ー結晶構造の BaFe2As2 を用いた高圧力下中性子非弾性散乱測定による結果とも一致 している。一方、低エネルギー・音響フォノンによる音速は、加圧とともに小さく(遅く)なって いくことが分かった。すなわち、無反跳分率の異常な圧力依存性は、この音響フォノンの加 圧によるソフト化が原因である。この低エネルギー・音響フォノンの加圧によるソフト化と超 伝導状態出現の関係については、第一原理計算による格子振動と実験結果を比較するこ とにより今後検討を行っていく。

次に、高圧力下 EuFe₂As₂の斜方晶反強磁性相と超伝導相での基底状態の変化を 調べる目的で、単結晶試料を用いて複合極限環境下での¹⁵¹Eu、⁵⁷Fe 核共鳴前方散乱 測定を行った。斜方晶反強磁性相 1.6 GPa、3 K、0 kOe での¹⁵¹Eu、⁵⁷Fe 核共鳴前 方散乱スペクトルは、常圧力下反強磁性構造と同様に磁気モーメントが c 面内を仮定す ることで、核共鳴前方散乱スペクトルは十分再現され、得られた Eu、Fe 核の内部磁場に ついても圧力依存性が小さいことが明らかとなった。さらに、¹⁵¹Eu、⁵⁷Fe 核共鳴前方散乱 スペクトルは、外部磁場を c 軸に平行に印加することで、前方散乱スペクトルに含まれる 量子ビート形状が変化することが分かった。解析の結果 Eu の磁気モーメント(内部磁場) は 30 kOe 以下の外部磁場で強磁性的に揃う。一方、ストライプ型反強磁性構造である Fe 磁気モーメント(内部磁場)は 60 kOe の外部磁場下で c 面から 15°程度立ち上が る。Fe と Eu 磁気モーメント間に十分な交換相互作用が存在すれば、フェリ磁性構造とな るはずである。したがって、Fe と Eu 磁気モーメント間の交換相互作用は非常に弱いこと が明らかとなった。

超伝導相 2.7 GPa、3 K、0 kOe で観測された¹⁵¹Eu 核共鳴前方散乱スペクトルは、 反強磁性相の¹⁵¹Eu 核共鳴前方散乱スペクトルと同様であり、電気伝導および交流帯磁 率測定から予想されていたように、超伝導状態においても Eu 磁気モーメントは秩序化し ていることが微視的な実験手法により初めて解明された。一方、2.7 GPa、3 K、0 kOe で 観測された¹⁵⁷Fe 核共鳴前方散乱スペクトル中の量子ビート周期は、常伝導常磁性状態 2.7 GPa、157K、0 kOe で観測された⁵⁷Fe 核共鳴前方散乱スペクトル中の量子ビート周 期と大きく異なることから、超伝導相の Fe の電子状態は単純な常磁性とは考えられない。

超伝導相 2.7 GPa、3 K での¹⁵¹Eu、⁵⁷Fe 核共鳴前方散乱測定の最も重要な結果は、 核共鳴前方散乱スペクトルの外部磁場依存性である。外部磁場中での¹⁵¹Eu 核共鳴前 方散乱スペクトルの変化は、常伝導反強磁性相と同様に Eu 磁気モーメントが外部磁場 方向に強磁性的に揃っていることを示している。一方、⁵⁷Fe 核共鳴前方散乱スペクトルに は、60 kOe まで磁場依存性がまったく無いことが明らかとなった。すなわち、圧力誘起超 伝導状態において、FeAs 層には外部磁場は少なくとも 60 kOe までは侵入しない。しか し、Eu 層には十分弱い磁場でも侵入することが分かった。超伝導相での FeAs, Eu 層によ る磁場侵入の相違は、FeAs 系超伝導の機構を考える上でも、また EuFe₂As₂ の超伝導 状態ので Eu 磁気モーメント秩序を考える上でも重要な知見である。 4.8 ナノ構造体計測用核共鳴散乱分光法の開発研究(名古屋工業大学 壬生グループ)

(1)研究実施内容及び成果

<概要>

核共鳴散乱分光法の大きな潜在的ニーズとして、薄膜やナノ構造体の物性研究がある。 薄膜やナノ構造体においては、表面・界面部位と内部のバルク部位で電子状態やフォノン 状態が大きく異なることが一般に予想される。また、バルク試料と比較して電子状態等に不 均一性が現れることが多い。このような状態を局所的な実験手法を用いて調べることは、ナ ノデバイス研究という観点からもきわめて重要である。しかしながら、バルク試料と比較して 局所物性のプローブ(探針)となる原子核の量が少なく、放射光核共鳴散乱を応用するに 際しては、モノクロメータの構成、放射光光路のレイアウト、検出器の構成、データ解析手法 の確立など、さまざまな工夫が必要となる。当グループでは、薄膜・ナノ構造体用核共鳴散 乱分光法の手法確立および応用という観点から研究を推進した。時間スペクトル測定法、 エネルギースペクトル測定法の双方を用いて Fe 薄膜やホイスラー合金薄膜について局所 磁性の研究を実施し、薄膜・ナノ構造体試料に対する核共鳴散乱分光法を、測定手法開 発のフェーズから物性・物質研究「実践応用」のフェーズに移行させる成果を得ること成功 した。

<研究の背景、目的>

壬生グループでは、単結晶基板上に作製された薄膜・ナノ構造体の局所磁性の測定手段という観点から、放射光核共鳴散乱分光法の開発研究を進めた。局所磁性や局所電子スピン分極のプローブ(探針)となる⁵⁷Fe核や¹¹⁹Sn核を含む薄膜・ナノ構造体試料にプローブ核のメスバウアー遷移エネルギーにあわせた単色放射光 X線を入射し、核によって共鳴散乱される X線のスペクトルを測定することによって、核位置に誘起される有効磁場(内部磁場)に関する情報を得る方法を確立することを目指した。

核共鳴散乱スペクトルの測定方法としては、3 つの方法を試みた。まずプロジェクトの前 半は、これまで核共鳴散乱法を電子物性研究に応用する際の主流となってきた時間スペク トル測定法を用いた。後半に入り、核ブラッグモノクロメーターとドップラー効果の組み合わ せによるエネルギースペクトル測定法と、標準非磁性吸収体とドップラー効果の組み合わ せによる新しいエネルギースペクトル測定法の利用を試みた(図 8-1)。

<時間スペクトル測定>

時間スペクトル測定においては、核のメスバウアー共鳴エネルギーに合わせたアンジュ レーター放射光を、高分解能モノクロメータを用いてバンド幅数 meV 程度に絞ったのち 試料に入射し、試料による核共鳴散乱時間スペクトルをアバランシェ・フォトダイオード検出 器を用いて測定した。薄膜・ナノ構造体試料中の少ないプローブ核によって入射 X 線を効 率的に共鳴散乱させるために、基板面すれすれ入射の全反射配置で測定を行った。X 線 パルス入射直後から次のパルスが入射される直前までの散乱強度を時間に対して積算す ることによって、プローブ核に共鳴散乱された X 線の時間スペクトルを測定した。試料の原 子核準位に磁気分裂がある場合、副準位間の遷移エネルギーに対応した波長の異なるX 線が散乱されるため、散乱強度を時間に対してプロットした時間スペクトルにはX線の干渉 によるうなりパターンが現れる。この干渉パターンから核が有効に感じている内部磁場を導 き出し、核位置における局所磁性に関する情報を導き出した。モノクロメータの構成、試料 配置、検出器等についての最適化を進めた結果、⁵⁷Fe 核に関しては 1 原子層相当,¹¹⁹Sn 核に関しては 5 原子層相当のプローブ核が試料中にあれば、2~3時間の測定で S/N 比の 良いスペクトルが得られることが示された。

時間スペクトル測定法を用いた物性測定の対象とした試料は、Cr層上に蒸着された⁵⁷Fe 単原子層、および高スピン分極材料としてスピンエレクトロニクス分野で注目されているホイ スラー合金とその関連物質 Co₂MnSn、Co₂VSn、CoSn の薄膜である。時間スペクトル測定 法は、薄膜・ナノ構造体試料の内部磁場方向(磁化方向)を調べる手段として有効であるこ



図 8-1 薄膜ナノ構造体測定用核共鳴散乱分光セットアップ。(a)時間スペクトル測定法、 (b)核ブラッグモノクロメーターとドップラー効果の組み合わせによるエネルギースペクトル 測定法、(c)標準非磁性吸収体とドップラー効果の組み合わせによるエネルギースペクト ル測定法。

とは既に示されていたが、本フロジェクトでは、内部磁場の方向のみならず大きさまでを含 めた局所磁性情報を抽出し、真の物性研究に活かすことを目指したため、いくぶんチャレ ンジングなテーマ設定となった。Cr 層の上に ⁵⁷Fe 単原子プローブ層を配した試料におい ては、Cr層の下地にさらに強磁性 56Fe(非メスバウアー核)層を敷いた試料と敷かない試料 を作製し、時間スペクトルを測定した。その結果、⁵⁶Fe 下地層の有無や Cr 層の厚さに依っ てスペクトルに明確な違いが観測され、Cr 層の環境に依存して ⁵⁷Fe プローブが感じる有効 磁場が変化していることを示唆する結果が得られた。下地の強磁性⁵⁶Fe層とCr層の界面に おける磁気的フラストレーション効果の影響を受けて Cr 層の磁気構造が変化し、その上の ⁵⁷Fe プローブ層の磁性や内部磁場に影響を及ぼしているものと解釈され、薄膜の磁性に関 して他の測定方法では得ることが難しい情報を得ることができた。一方、ホイスラー合金薄 膜 Co₂MnSn に関しては、5 原子層(2.5 ユニット層)の厚さを境界にして磁気モーメントが急 速に減少していくことを示唆する結果が得られた。Co 原子層/MnSn 原子層/Co 原子層 /MnSn 原子層/Co 原子層の Co₂MnSn 5 原子層 (2.5 ユニット層)が Cr 5 原子層に挟まれ た構造の試料のスペクトルには、ゼーマン分裂した核準位で共鳴散乱されたX線の干渉に 起因する時間スペクトルパターンがみられ、試料がしっかりとした磁気オーダーを持ってい ることが示された。一方、Co原子あるいは MnSn原子層をこれより少なくした試料では、干 渉パターンはそれほど顕著ではなく、磁気モーメントの大きさがバルクと比較して大きく減少 していることが示唆された(図 8-2)。また、室温付近に磁気転移温度をもつホイスラー合金 Co₂VSn の薄膜に対して、結晶規則度と磁気転移温度の関係を調べた。その結果、作製時 の基板温度に依存して結晶規則度が変化し、磁気転移温度が変化することが示された。

時間スペクトル測定法では、内部磁場の方向や内部磁場の大きさの大雑把な評価が比較的短時間の測定で可能であるが、内部磁場の大きさに分布がある場合に解析が難しくなる。薄膜・ナノ構造体試料においては、局所環境の不均一性に伴い内部磁場の大きさの分



図 8-2 ホイスラー合金 Co₂MnSn 超薄膜の核共鳴散乱時間スペクトル。(a) Co₂MnSn 5 原 子層(Co/MnSn/Co/MnSn/Co)と Cr 5 原子層の積層膜、(b) Co₂MnSn 5 原子層 (MnSn/Co/MnSn/Co/MnSn)と Cr 5 原子層の積層膜、(c) Co₂MnSn 3 原子層 (Co/MnSn/Co)と Cr 5 原子層の積層膜、(d) Co₂MnSn 3 原子層(MnSn/Co/MnSn)と Cr 5 原子層の積層膜。それぞれのスペクトルの測定時間は約3時間。Co₂MnSn 層が薄い試料 では干渉パターンが不明確になり、磁気的に不安定化していることがわかる。

布が存在する場合が往々にしてみられ、またそのような内部磁場分布の解明が物性研究において重要になってくる。そこで、フロジェクト後半にはエネルギースペクトル測定法の利用 を試みた。

<超単色X線による放射光メスバウアースペクトル測定>

核ブラッグモノクロメーターとドップラー効果の組み合わせによるエネルギースペクトル測定法を単原子層⁵⁷Fe薄膜の内部磁場測定に利用した。⁵⁷Fe核のメスバウアー共鳴エネルギーに合わせたアンジュレーター放射光を、高分解能モノクロメータを用いてバンド幅数meV程度に絞ったのち、⁵⁷FeBO3核ブラッグモノクロメーターでneVオーダーに超単色化すると同時にドップラー効果でエネルギーを時間変調させた。試料に斜入射させた超単色放射光の散乱をシンチレーション検出器で検出し、マルチチャンネルアナライザーを用いてフォトン数をエネルギー(実際にはトランスデューサーの速度だが、これはドップラー効果で変調された超単色光のエネルギーに相当する)の関数として積算した。

この方法による測定試料としては、界面にのみ⁵⁷Fe 単層膜を配した Fe/Cr 積層膜すなわち⁵⁶Fe/⁵⁷Fe/Cr 膜や、界面から一定の深さにのみ⁵⁷Fe 単層膜を配した Fe/Cr 積層膜すなわち⁵⁶Fe/⁵⁷Fe/⁵⁶Fe/Cr 膜を用いた。測定条件の最適化の結果、わずか数時間の測定で S/N 比の良いエネルギースペクトルが得られるに至っている。大学実験室で放射線源と内部転換電子検出法を用いてこれらの試料に対し同程度の S/N 比のエネルギースペクトルを得る のには1週間程度の時間を要することを考えると、薄膜・ナノ構造体試料に対して画期的な 測定手段が開発されたといえる(図 8-3)。

<放射光吸収メスバウアースペクトル測定法>

前述のエネルギースペクトル測定法では、反強磁性体の磁気転移温度直下での電子散 乱禁制(結晶構造禁制)、核散乱許容(磁気構造許容)のブラッグ散乱を単色化に利用して おり、メスバウアー核を含む反強磁性体単結晶が必要となる。従って、現状では適用核種



MgO(001)/Cr(1.0 nm)/⁵⁶Fe(10.0 nm)/⁵⁷Fe(0.2 nm)/Cr(1.0 nm)



図 8-3. 界面にのみ⁵⁷Fe 単層膜を配した Fe/Cr 積層膜(⁵⁶Fe/⁵⁷Fe/Cr)のエネルギースペクトル。(a) 放射性同位体線源と内部転換電子検出法を用いたエネルギースペクトル測定結果、(b) 放射光と核ブラッグモノクロメーターを用いたエネルギースペクトル測定結果。 測定に要した時間は、前者の7日間に対し、後者では約3時間。

が⁵⁷Fe 核に限られている。これに対して、標準非磁性吸収体とドップラー効果の組み合わ せによる新しいエネルギースペクトル測定法は、原理上すべてのメスバウアー核種に対して 適用可能である。そこでこの方法を¹¹⁹Sn 核を含む薄膜試料と⁵⁷Fe 核を含む薄膜試料に適 用した。⁵⁷Fe 核と¹¹⁹Sn 核は放射性同位体線源を用いた測定でも最も良く利用されている核 種であるが、既存技術との比較検討のため、また物性研究面からのニーズの多さを鑑みて、 これらの核種を選定した。核のメスバウアー共鳴エネルギーに合わせたアンジュレーター放 射光を、高分解能モノクロメータを用いてバンド幅数 meV 程度に絞ったのち Ca¹¹⁹SnO₃ 基 準吸収体あるいは K₂Mg[⁵⁷Fe(CN)₆] 基準吸収体に通過させ、neV オーダーの幅をもつエ ネルギー吸収ディップを与えた。吸収体をトランスデューサーで振動させドップラー効果を 付与することにより、吸収放射光のエネルギーを時間的に変調させた。この時間的に変調 されたエネルギーをもつ放射光を試料面すれすれに入射して試料中のメスバウアー核で 共鳴吸収させ、散乱 X 線をアバランシェ・フォトダイオードで検出し、マルチチャンネルアナ ライザーを用いてフォトン数をエネルギーの関数として積算した。

¹¹⁹Sn 核に対する測定対象試料としては、時間スペクトル測定にも利用した数原子層からなる Co₂MnSn 超薄膜を用いた。ある程度の S/N 比のエネルギースペクトルを得るのに1日 半程度要したが、時間スペクトル測定では明確ではなかった内部磁場の分布状態が明確 に得られることが実証された(図 8-4)。一方、⁵⁷Fe 核に対する測定対象試料としては、界面 単原子層にのみ ⁵⁷Fe 核を配した Fe/Fe₃O₄ 積層膜と、自然 Fe からなる比較的厚い Fe₄N 薄 膜を用いた。K₂Mg[⁵⁷Fe(CN)₆] 基準吸収体の厚みの最適化が引き続き検討課題となって いるが、後者の試料に対しては、約1日の測定時間で S/N 比の良いスペクトルが得られた。 温度依存性の測定より、他の測定手段では検出できなかった磁気的な相転移が低温で存 在していることを示唆する結果が得られた。

(2)研究成果の今後期待される効果

原子核による γ線の共鳴吸収スペクトルより原子核を取り巻く電子の状態を探ることが出 来るメスバウアー分光法や核共鳴散乱分光法は、固体の局所的な磁性を探る手段としてき わめて有効である。これらの分光法を単結晶基板上に作製した薄膜・ナノ構造体試料に適 用するに際しては、いわゆる反射配置での測定が不可欠であるが、通常実験室で行われる



図 8-4 (a)時間スペクトル測定法による測定結果と、(b)標準非磁性吸収体を用いたエネルギースペクトル測定法による測定結果の比較。試料は Co₂MnSn 3 原子層 (Co/MnSn/Co)と Cr 5 原子層の積層膜。測定時間の点からは前者の利用が、内部磁場分布の解明の点からは後者の利用が効果的である。

放射線源を用いた内部転換電子検出法では、試料環境に対する制約が多く、低温におけ る測定や磁場中での測定などが困難になってくる。これらの問題点を補う測定手段として、 放射光核共鳴散乱分光法の利用が有望であることが実証された。これまで核共鳴散乱法 を薄膜・ナノ構造体に応用する方法としては時間スペクトル測定法が主流で、内部磁場方 向(磁化方向)の決定に有効な手法であることが報告されてきた。この方法は、大雑把な内 部磁場の大きさをみる場合には有効であり、測定が比較的短時間で行なえるところも魅力 である。しかしながら、薄膜・ナノ構造体試料においてしばしばみられる内部磁場の分布に 関する詳細な情報を得るのは難しい。そこで期待されるのが、エネルギースペクトルを測定 する方法である。本プロジェクトで放射光を用いたエネルギースペクトル測定法が開発され、 これらの方法の薄膜試料への応用が試みられた。57Fe 核に関しては、核ブラッグモノクロメ ーターとドップラー効果の組み合わせによるエネルギースペクトル測定法が非常に強力な 方法として確立され、今後さまざまなナノ構造体・薄膜試料の磁性解明に応用されることが 期待される。一方、標準非磁性吸収体とドップラー効果の組み合わせによる新しいエネル ギースペクトル測定法は、すべてのメスバウアー核に対して適用可能であるところが魅力で あり、今後標準吸収体の厚さ等の最適化を通じて、薄膜・ナノ構造体試料に対しても十分 な S/N 比を与える方法として発展していくものと期待される。これら 3 つの測定法すべてに おいて、低温での測定は比較的簡単であり、また磁場中・電場中などでの測定に対する制 約もない。したがって、これまで薄膜・ナノ構造体試料に対して放射性同位体線源と内部転 換電子検出を用いる方法では実施不可能であった実験を実施していく道が開かれた。

以上のように、薄膜・ナノ構造体試料に対する核共鳴散乱分光法は測定手法開発のフェ ーズから物性・物質研究応用のフェーズに移行しつつあり、今後ユニークな想定手段として 物性・物質研究に広く活用されていくものと大いに期待される。

§5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌41件)

- 1 R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Seto, T. Mitsui, Y. Yoda, R. Haruki, and S. Kishimoto, "Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation by Yb Nuclides", J. Phys. Soc. Jpn. **75** 094716 (2006).
- 2 S. Tsutsui, H. Kobayashi, A.Q.R. Baron, J.P. Sutter, Y. Yoda, H. Onodera, D. Kikuchi, H. Sugawara, H. Sato, C. Sekine, and I. Shirotani, "Inelastic x-ray scattering of Sm-based filled-Skutterudite compounds", J. Magn. Magn. Mater. **310** 241-242 (2007).
- 3 H. Kobayashi, Y. Yoda, M. Shirakawa, and A. Ochiai, "¹⁴⁹Sm nuclear forward scattering of Sm₄Bi₃ under high pressure", J. Magn. Magn. Mater. **310** 305-307 (2007).
- 4 T. Mitsui, M. Seto, S. Kikuta, Y. Ohishi, H. Takei, N. Hirao, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, and R. Masuda, "Generation and Application of Ultrahigh Monochromatic X-ray Using High-Quality ⁵⁷FeBO₃ Single Crystal", Jpn. J. Appl. Phys. 46 821 (2007).
- 5 S. Tsutsui, Y. Yoda, and H. Kobayashi, "meV-resolution inelastic x-ray scattering using 37.133 keV ¹²¹Sb nuclear resonance", J. Phys. Soc. Jpn. **76** 065003–1–2 (2007).
- 6 T. Mitsui, M. Seto, N. Hirao, Y. Ohisi, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, and R. Masuda, "Ultrahigh-Pressure Measurement in the Multimegabar Range by Energy-Domain Synchrotron Radiation ⁵⁷Fe-Mössbauer Spectroscopy Using Focused X-rays", Jpn. J. Appl. Phys Lette. **46** L382 (2007).
- 7 R. Masuda, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Seto, R. Haruki, X.W. Zhang, and S. Kishimoto, "Dependence of Incoherent Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation on the Number of Resonant Nuclei", J. Phys. Soc. Jpn. **76** 023710 (2007).
- 8 S. Kishimoto, Z. Xiaowei, and Y. Yoda, "Development of Si-APD timing detectors for nuclear resonant scattering using high-energy synchrotron x-rays", AIP Conf. Proc. 879 1148-1151 (2007).
- 9 S. Tsutsui, H. Kobayashi, J.P. Sutter, A.R. Baron, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, Y. Yoda, C. Sekine, I. Shirotani, D. Kikuchi, H. Sugawara and H. Sato, "Low-lying optical modes in filled skutterudites using inelastic x-ray scattering techniques", J. Phys.: Conf. Series 92 012171-1-4 (2007).
- 10 Y. Yoda , X. Zhang and S. Kikuta, "High-Resolution Monochromators for Nuclear Resonant Scattering Developed at BL09XU, SPring-8", AIP Conf. Proc. **879** 926 (2007).
- 11 Y. Imai, Y. Yoda , S. Kitao, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, C. Inaba and M. Seto, "High-Energy-Resolution Monochromator for Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation by Te-125 at 35.49 keV", Proceedings of SPIE **6705** 670512 (2007).
- 12 T. Mitsui, M. Seto, R. Masuda, K. Kiriyama, and Y. Kobayashi, "Synchrotron Radiation Mössbauer Spectroscopy using Doppler-Shifted 14.4 keV Single-Line ⁵⁷Fe-Mössbauer Radiation", Jpn. J. Appl. Phys. 46 L703 (2007).
- 13 T. Mitsui, M. Seto, and R. Masuda, "Variable-Frequency Nuclear Monochromator Using Single-Line Pure Nuclear Bragg Reflection of Oscillating ⁵⁷FeBO₃ Single Crystal", Jpn. J. Appl. Phys. 46 L930 (2007).

- 14 Nomura, A.I.Rykov, A.P.Nemudry, and T. Mitsui, "Room-temperature magnetism in chemically oxygenated conducting oxide Sr_2FeCoO_6 ", Thin Solid Films **515** 8645 8648 (2007).
- 15 S. Tsutsui, H. Kobayashi, D. Ishikawa, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, Y. Yoda, H. Onodera, D. Kikuchi, H. Sugawara, H. Sato, C. Sekine and I. Shirotani, "Direct Observation of Low Energy Sm Phonon in SmRu₄P₁₂", J. Phys. Soc. Jpn. 77 033601-1-4 (2008).
- 16 S. Tsutsui, H. Kobayashi, J.P. Sutter, H. Uchiyama, A.Q.R. Baron, Y. Yoda, D. Kikuchi, H. Sugawara, C. Sekine, I. Shirotani, A. Ochiai, and H. Sato, "Investigation of the anharmonic guest modes in filled skutterudites using inelastic X-ray scattering techniques", J. Phys. Soc. Jpn. 77 Suppl. A 257-259 (2008).
- 17 H. Kobayashi, J. Umemura, X.-W. Zhang, and Y. Uwatoko, "Magnetic properties of Fe₂P single-crystal under multi-extreme conditions", J. Phys.: Conf. Series **121** 032009-1-4 (2008).
- 18 T. Mitsui, M. Seto, R. Masuda, Y. Kobayashi & S. Kitao, "Conversion Electron and X-ray Mossbauer Spectroscopies Using Synchrotron Radiation", Jpn. J. Appl. Phys., 47 7136-7139 (2008).
- 19 R. Masuda, T. Mitsui, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda & M. Seto, "Development of neV-Resolution Spectroscopy Using Synchrotron-Based ⁵⁷Fe Mössbauer Radiation", Jpn. J. Appl. Phys., 47 8087-8090 (2008).
- 20 S. Higashitaniguchi, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Saito, R. Masuda, T. Mitsui, Y. Yoda, Y. Kamihara, M. Hirano & H. Hosono, "Iron-specific phonon density of states in the superconductors LaFeAsO_{1-x}F_x and La_{1-x}Ca_xFePO", Phys. Rev. B 78 174507-1-5 (2008).
- 21 Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto, and H. Hosono, "Coexistence of superconductivity and antiferromagnetic ordering in a layered superconductor SmFePO", Phys. Rev. B 78 184512-1-7 (2008).
- 22 S. Kishimoto, K. Shibuya, F. Nishikido, M. Koshimizu, R. Haruki, and Y. Yoda "Subnanosecond time-resolved x-ray measurements using an organic-inorganic perovskite scintillator," Appl. Phys. Lett. **93** 261901-1-3 (2008).
- 23 I. Rykov, K. Nomura, J. Sakuma, C. Barrero, Y. Yoda, and T. Mitsui, "Dilution and clustering of Fe in the rutile phases of TiO₂ and SnO", Phys. Rev. B 77 014302-1-8 (2008).
- 24 M. Saito, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, M. Kurokuzu, M. Sugiyama, and Y. Yoda, "Development of ¹⁵¹Eu Time-Domain Interferometry and Its Application for the Study of Slow Dynamics in Ionic Liquids", Appl. Phys. Express, 2 026502-1-3 (2009).
- 25 S. Higashitaniguchi, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Saito, M. Kurokuzu, T. Mitsui, Y. Yoda, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, "Mössbauer Spectroscopy of La_{0.87}Ca_{0.13}FePO and LaFeAsO_{0.93}F_{0.07} under External Magnetic Field and Nuclear Resonant Inelastic Scattering of La_{0.87}Ca_{0.13}FePO", J. Phys. Soc. Jpn., **78** 024704-1-5 (2009).
- 26 M. Seto, R.Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui and Y. Yoda, "Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy", Phys. Rev. Lett., 102 217602-1-4 (2009).

- 27 T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakaki and M. Seto, "Development of an energy-domain 57Fe-Mossbauer spectrometer using synchrotron radiation and its application to ultrahigh-pressure study with a diamond anvil cell", J. Synchrotron Radiat., 16 723-729 (2009).
- 28 R. Masuda, T. Mitsui, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi and M. Seto, "A Spectrometer for Rayleigh Scattering of Mössbauer Radiation Using Synchrotron Radiation", Jpn. J. Appl. Phys., 48 120221-1-3 (2009).
- 29 K. Shibuya, M. Koshimizu, F. Nishikido, H. Saito and S. Kishimoto, "Poly[bis(phenethylammonium)[dibromidoplumbate(II)]-di-l-bromido]]", Acta Cryst., E65 m1323 (2009).
- 30 S. Tsutsui, T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, M. Udagawa, Y. Yoda, and F. Iga, "¹⁴⁹Sm Nuclear Resonant Inelastic Scattering of SmB₆", J. Phy.: Conf. Ser., **176** 012033 (2009).
- 31 S. Tsutsui, C. Lee, C. Tassel, Y. Yoshida, Y. Yoda, K. Kihou, A. Iyo and H. Eisaki, "Observation of Softened Fe Modes in K-Doped BaFe₂As₂ via ⁵⁷Fe Nuclear Resonant Inelastic Scattering", J. Phys. Soc. Jpn, **79** 013706 (2010)
- 32 E. Suharyadi, T. Hori, K. Mibu, M. Seto, K. Kitao, T. Mitsui and Y. Yoda, "Nuclear resonant tim spectra for ¹¹⁹Sn in Co₂TiSn Heusler alloy films", J. Magn. Magn. Mater., **322** 158-162 (2010).
- 33 Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto and H. Hosono, "Electronic and magnetic phase diagram of superconductors, SmFeAsO_{1-x}F_x", New J. Phys., **12** 033005 (2010).
- 34 M Seto, R Masuda, S Higashitaniguchi, S Kitao, Y Kobayashi, C Inaba, T Mitsui, and Y Yoda, "Mössbauer spectroscopy in the energy domain using synchrotron radiation", J. Phys.: Conf. Ser. 217 012002-1-5 (2010).
- 35 M Saito, M Seto, S Kitao, Y Kobayashi, S Higashitaniguchi, M Kurokuzu, M Sugiyama, Y Yoda, "Development of Time–Domain Interferometry for the study of glass formers", J. Phys.: Conf. Ser. 217 012147-1-4 (2010).
- 36 R Haruki, K Shibuya, F Nishikido, M Koshimizu, Y Yoda and S Kishimoto, "Investigation on New Scintillators for Subnanosecond Time-Resolved X-Ray Measurements", J. Phys.: Conf. Ser. 217 012007 (2010).
- 37 S. Kishimoto, T. Taniguchi, and M. Tanaka, "500-MHz x-ray counting with a Si-APD and a fast-pulse processing system", AIP Conf. Proc. **1234** 819-822 (2010).
- 38 T. Mitsui, and N. Hirao, "Ultrahigh-pressure study on the magnetic state of iron hydride using an energy domain synchrotron radiation ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometer", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1262** W06 - 09 (2010).
- 39 S. Kishimoto, T.Taniguchi, M. Tanaka, <u>T. Mitsui</u>, and M. Seto, "A Si-APD array detector for nuclear resonant scattering using synchrotron X-rays and its fast-pulse processing", Nucl. Instr and Meth. A. **623** 608-609 (2010).
- 40 Z. J. Tonzetich, H. Wang, D. Mitra, C. E. Tinberg, L. H. Do, F. E. Jenney, M. W. W. Adams, S. P. Cramer and S. J. Lippard, "Identification of Protein-Bound Dinitrosyl Iron Complexes by Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy", J. Am. Chem. Soc., **132** 6914-6916 (2010).

41 C. E. Tinberg, Z. J. Tonzetich, H. Wang, L. H. Do, Y. Yoda, S. P. Cramer and S. J. Lippard, "Characterization of Iron Dinitrosyl Species Formed in the reaction of Nitric Oxide with a Biological Rieske Center", J. Am. Chem. Soc., **132** 18168-18176 (2010).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

- 1 桐山幸治、三井隆也、"高分解能分光結晶の製作法", JAERI-Tech 2006-056
- 2 三井隆也、"核モノクロメーターによる超単色X線の生成と応用可能性"、「放射線と原子核 をプローブとそれを用いた物性研究」専門研究会報告(II)(平成18年度)、KURR-KR-130 18-23 (2006).
- 3 野村貴美、A.RYKOV、佐久間絢子、佐久間絢子、竹田満洲雄、依田芳卓、三井隆也、" 核共鳴非弾性散乱法による鉄ドープ酸化チタンおよび酸化スズのフォノン状態密度解 析"、「放射線と原子核をプローブとそれを用いた物性研究」専門研究会報告(II)(平成 18 年度)、KURR-KR-130 60-68 (2006).
- 4 T. Mitsui<u>"</u>Ultrahigh-Pressure Synchrotron Radiation 57Fe-Mössbauer Spectroscopy Using Single-line Pure Nuclear Bragg Refection", SPring-8 Research Frontiers 168 (2007).
- 5 壬生 攻、CREST:ナノ構造体計測用核共鳴散乱分光法の研究、社団法人名古屋工業会 会誌ごきそ **421** 8 11 (2008).
- 6 瀬戸 誠、"放射光核共鳴散乱法(X 線メスバウアー分光法)の展開"、光科学研究の最前線(強光子場科学研究談話会)、103、(2009).
- 7 瀬戸 誠、"放射光メスバウアー(核共鳴散乱)分光法"、固体物理 44 743-750 (2009).
- 8 M. Seto, "Energy Domain Mössbauer Spectroscopy Using Synchrotron Radiation", SPring-8 Research Frontiers 84(2009).
- 9 岸本俊二、"高速シンチレータによる放射光核共鳴散乱測定"、放射線 35(4) 269-275 (2010).
- 10 瀬戸 誠、"放射光核共鳴散乱による新しいメスバウアー分光法"、表面科学 31 224 (2010)
- (3)国際学会発表及び主要な国内学会発表① 招待講演 (国内会議 5 件、国際会議 12 件)

国内会議

- 1 三井隆也(原子力機構、CREST)、「高輝度・単色X線が切り開く核共鳴散乱による 物性研究」、第7回メスバウアー分光研究会シンポジウム、東京大学・本郷キャンパス、 2006年3月31日.
- 2 筒井智嗣(JASRI)、小林寿夫(兵県大、CREST)、John P. Sutter(JASRI)、内山裕士 (JASRI)、A. Q. R. Baron(理研)、菅原仁(徳島大)、関根ちひろ(室蘭工大)、城谷 一民(室蘭工大)、菊地大輔(首都大学東京)、佐藤英行(首都大学東京)、「カゴ 状物質のX線非弾性散乱」、ラットリング振動が誘起する新物性研究会、広島大学、 2008 年 3 月 27 日~29 日.

- 3 壬生 攻(名古屋工大)「原子層制御交互蒸着法で作製した Sn 系ホイスラー合金薄膜の 局所磁性と磁気抵抗効果」、第 10 回メスバウアー分光研究会シンポジウム、東京大学 (本郷)、2009 年 3 月 26 日.
- 4 岸本 俊二 (KEK、CREST)「高速シンチレータによる放射光核共鳴散乱測定」、2009 年春季 第56回応用物理学関係連合講演会シンポジウム、放射線分科会企画「高 性能シンチレーション検出器への期待と開発動向」、筑波大学、2009年3月31日
- 5 瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、「放射光メスバウアー分光法による電子 状態測定」、日本磁気学会第169回研究会、中性子産業利用推進協議会 磁性材料研 究会 第1回研究会、東京、2009年12月18日.

国際会議

- 1 H. Kobayashi (University of Hyogo, CREST), "Electronic states of Eu₄As₃ under high pressure", Novel Pressure-induced Phenomena in Condensed Matter Systems, Fukuoka Japan, 26-29 August 2006.
- 2 M. Seto (Kyoto University, CREST), "Element- and Site-Specific Phonon Density of States Measured by Nuclear Resonant Inelastic Scattering of Synchrotron Radiation", Joint Conference of the Asian Crystallographic Association and the Crystallographic Society of Japan, Tsukuba Japan, 20-23 November, 2006.
- 3 M. Seto (Kyoto University, CREST), "Research project on nuclear resonant scattering in Japan", International Workshop on Nuclear Resonant Inelastic Scattering", SPring-8 Japan, 14-15 May 2007.
- 4 Y. Yoda (JASRI, CREST), "Present Status of Nuclear Resonant Scattering beamline", BL09XU at SPring-8, International Workshop on Nuclear Resonant Inelastic Scattering, SPring-8 Japan, 14-15 May 2007.
- 5 Y. Imai (JASRI, CREST), "High-Resolution Monochromators for High Energy Region", International Workshop on Nuclear Resonant Inelastic Scattering, SPring-8 Japan, 14-15 May 2007.
- 6 S. Kishimoto (KEK, CREST), "Detectors for nuclear resonant scattering experiments", International Workshop on Nuclear Resonant Inelastic Scattering, SPring-8 Japan, 14-15 May 2007.
- 7 H. Kobayashi (University of Hyogo, CREST), "Vibrational properties on CuFeS₂ under high pressure", International Workshop on Nuclear Resonant Inelastic Scattering, SPring-8 Japan, 14-15 May 2007.
- 8 K. Mibu (Nagoya Institute of Technology, CREST), "Studies on Local Spin-Polarization in Layered Metallic Films Using ¹¹⁹Sn Mössbauer Probes" International Workshop on Materials and Life Science Using Nuclear Probes from Heavy-Ion Accelerators, Wako, Japan, April 1-3, 2008.
- 9 M. Seto (Kyoto University, JAEA & CREST), "Nuclear Resonant Scattering for Materials Science" International Workshop on Materials and Life Science Using Nuclear Probes from Heavy-Ion Accelerators, Wako, Japan, April 1-3, 2008.

- 10 M Seto (Kyoto University, JAEA & CREST), "Mössbauer spectroscopy in the energy domain using synchrotron radiation", International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME09), Wien, Austria, July 19-24, 2009.
- 11 T. Mitsui (JAEA & CREST), "Synchrotron Radiation Mössbauer study on Metal Hydrides", 5th JAEA Symposium on Synchrotron Radiation Research—Material Science on Metal Hydride—, Harima, Japan, February 25-26, 2010.
- 12 K. Mibu, Investigations on Thin Fe Films and Heusler Alloy Films Using Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy, 3rd Joint International Conference on Hyperfine Interactions and International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions (HFI/NQI 2010), Geneva, Switzerland, September 14, 2010.

② 口頭発表 (国内会議 56 件、国際会議 4 件)国内会議

- 1 東谷口聡(京大院理、CREST)、増田亮(京大院理、CREST)、北尾真司(京大原子炉、 CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、依田芳卓(JASRI、CREST)、 「¹²¹Sb の放射光核共鳴前方散乱」、日本物理学会第 61 回年次大会、愛媛大学・松山大 学、2006 年 3 月 27-30 日.
- 2 三井隆也(原子力機構、CREST),瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST),増田 亮(京大院理、CREST),小林康浩(京大原子炉、CREST),北尾真司(京大原子炉、 CREST),平尾直久(兵県大、CREST)、「放射光による neV 分光法の開発(I):放射光メスバ ウアー分光への応用」、日本物理学会第 61 回年次大会、愛媛大学・松山大学、2006 年 3 月 27-30 日.
- 3 壬生 攻(名工大、CREST),大塚祐平(京大、名工大),増田亮(京大),北尾真司(京大、 CREST),瀬戸 誠(京大、CREST、原子力機構),三井隆也(原子力機構、CREST)、「放 射光核共鳴散乱法でみた Cr 上の Fe 単原子層の磁性」、日本物理学会第61回年次大会、 愛媛大学・松山大学、2006 年 3 月 27-30 日.
- 4 梅村純平(兵県大)、小林寿夫(兵県大、CREST)、坂井信彦(兵県大)、張小威(高エ研)、 大石泰生(JASRI)、上床美也(東大)、「複合極限環境下での Fe₂P の磁気相転移」、日 本物理学会第 61 回年次大会、愛媛大学・松山大学、2006 年 3 月 27-30 日.
- 5 三井達也(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、小 林康浩(京都大学、CREST)、北尾真司(京都大学、CREST)、増田亮(原子力機構、 CREST)、平尾直久(JASRI、CREST)、「neV 超単色 X 線による放射光メスバウアー顕 微分光法の開発」、第 67 回分析化学討論会、秋田大学・手形キャンパス、2006 年 5 月 13-14 日.
- 6 越水正典(東北大)、澁谷憲悟(放医研)、春木理恵(九州大)、岸本俊二(KEK)、張小威(KEK)、浅井圭介(東北大)、「X線検出用高速シンチレータの開発」、第43回アイソト ープ・放射線研究発表会、日本青年館(東京都新宿区)、2006年7月5-7日.
- 7 岸本俊二(KEK)、張 小威(KEK)、澁谷憲悟(放医研)、越水正典(東北大)、春木理恵 (九州大)「高エネルギーX線用時間検出器の開発」、第67回応用物理学会学術講演会、 立命館大学びわこ・くさつキャンパス、放射線分科会、2006年8月29日-9月1日.

- 8 壬生 攻(名工大、CREST)、大塚祐平(京大、名工大)、増田亮(京大)、東谷口聡(京大)、 北尾真司(京大、CREST)、瀬戸誠(京大、CREST、原子力機構)、三井隆也(原子力機構、 CREST)、「放射光メスバウアー分光法によるCr上のFe単原子層の磁性探査」、日本応用 磁気学会第 30 回学術講演会、松江、2006 年 9 月 11-14 日.
- 9 三井隆也(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、東谷 口聡(京都大学)、「放射光によるneV分光法の開発(II):エネルギー可変・核モノクロメータ ーの動作原理と検証実験」、日本物理学会秋季大会、千葉大学・西千葉キャンパス、2006 年9月23-26日.
- 10 三井隆也(原子力機構、CREST)、「核モノクロメーターによる超単色 X 線の生成と応用可 能性」、平成 18 年度 KUR 専門研究会「原子核プローブ生成とそれを用いた物性研究 Ⅱ」、京都大学原子炉実験所、2006 年 11 月 14–15 日.
- 11 三井隆也(原子力機構、CREST)、「放射光の超単色化によるマルチメガバール領域の高 圧下メスバウアー分光」、高圧物質科学研究会&地球惑星科学研究会 2006 年度合同研 究交流会、SPring-8・放射光普及棟(兵庫県)、2007年1月9–10日.
- 12 岸本俊二(KEK)、瀬戸 誠(京大)、「多層斜め配置型シリコン・アバランシェフォトダイオー ドX線検出器の特性」、研究会「放射線検出器とその応用」(第21回)、高エネルギー加速 器研究機構(茨城県つくば市)、2007年1月31日-2月2日.
- 13 壬生攻(名工大、CREST)、張維(名工大)、大塚祐平(京大、名工大),瀬戸 誠(京大、 CREST、原子力機構)、小林康浩(京大)、北尾真司(京大、CREST)、増田亮(京大)、東 谷口聡(京大)、三井隆也(原子力機構、CREST)、「放射光核共鳴散乱法による Fe 単原 子層の磁性探査」、日本物理学会 2007 年春季大会、鹿児島、2007 年 3 月 18-21 日.
- 14 三井隆也(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、平尾 直久(JASRI、CREST)、小林康浩(京都大学)、「放射光によるマルチメガバール領域超高 圧下メスバウアー分光」、日本物理学会 2007 年春季大会、鹿児島大学・郡元キャンパス、 2007年3月18-21日.
- 15 岸本俊二(KEK)、張 小威(KEK)、澁谷憲悟(放医研)、錦戸文彦(放医研)、越水正典、 高橋直輝(東北大)、浅井圭介(東北大)、依田芳卓(JASRI)、春木理恵(JASRI)、「高エネ ルギーX線用高速シンチレーション検出器の開発」、2007年秋季第68回応用物理学会学 術講演会、北海道工業大学(札幌市)、放射線分科会、2007年9月4-8日.
- 16 壬生攻(名工大、CREST)、張維(名工大、CREST)、大塚祐平(京大、名工大)、スハルヤ ディ・エディ(名工大、CREST)、瀬戸 誠(京大、CREST、原子力機構)、小林康浩(京大、 CREST)、北尾真司(京大、CREST)、増田亮(京大)、東谷口聡(京大)、三井隆也(原子 力機構、CREST)、「放射光核共鳴散乱法による Cr(001)上の Fe 単原子層の局所磁性測 定」、日本応用磁気学会第 31 回学術講演会、東京、2007 年 9 月 11-14 日.
- 17 三井隆也(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、増田 亮(原子力機構、CREST)、「放射光メスバウアー分析装置の開発と応用」、日本分析化学 会第56年会、徳島大学工学部・常三島キャンパス、2007年9月19-21日.
- 18 北尾真司(京都大学、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、小林康浩 (京都大学、CREST)、三井隆也(原子力機構、CREST)、増田亮(原子力機構、CREST)、 東谷口聡(京都大学)、岸本俊二(KEK、CREST)、張小威(KEK)、「放射光によるメスバウア

ーホログラフィ測定法の開発」、日本物理学会第62回年次大会、北海道大学・札幌キャンパス、2007年9月21-24日.

- 19 水木純一郎(原子力機構、CREST)、「主題:放射光X線で観る極限環境下の世界(放射 光からの極限環境実験への期待)」、(領域3,領域7,領域8合同シンポジウム)、日本物 理学会第62回年次大会、北海道大学・札幌キャンパス、2007年9月21-24日.
- 20 瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、稲葉千雅(京都大学)、東谷口聡(京都大 学)、北尾真司(京都大学、CREST)、小林康浩(京都大学、CREST)、依田芳卓(JASRI、 CREST)、三井隆也(原子力機構、CREST)、増田亮(原子力機構、CREST)、「放射光 核共鳴吸収分光法の開発研究」、日本物理学会第 62 回年次大会、北海道大学・札幌キ ャンパス、2007年9月 21-24 日.
- 21 増田亮(原子力機構、CREST)、北尾真司(京都大学、CREST)、小林康浩(京都大学、 CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、岸本俊二(KEK、CREST)、張小 威(KEK)、春木理恵(JASRI)、「放射光核共鳴非干渉性散乱の共鳴核数に対する変化に ついて」、日本物理学会第 62 回年次大会、北海道大学・札幌キャンパス、2007年 9 月 21-24 日.
- 22 岸本俊二(KEK、CREST)、依田芳卓(JASRI、CREST)、春木理恵(JASRI)、小林康浩(京 都大学、CREST)、北尾真司(京都大学、CREST)、増田亮(原子力機構、CREST)、東谷 口聡(京都大学)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、「Ir-193のK吸収端近傍 における原子核励起確率の観測」、日本物理学会第62回年次大会、北海道大学・札幌キ ャンパス、2007年9月 21-24 日.
- 23 壬生 攻(名工大、CREST)、「放射光核共鳴散乱法を用いた Fe 薄膜・ナノ構造体の磁性 研究、東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究講演会「放射光を利用した磁性材 料研究の新たな展開」、仙台、2007 年 12 月 21 日.
- 24 三井隆也(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、増田 亮(原子力機構、CREST)、「放射光による neV 分光法の開発(IV)定位置出射エネルギ ー可変核モノクロメーターの開発研究」、日本物理学会 第63回年次大会、近畿大学・東 大阪キャンパス、2008 年3月 22-26 日.
- 25 増田亮(原子力機構、CREST)、三井隆也(原子力機構、CREST)、北尾真司(京都大学、 CREST)、東谷口聡(京都大学)、依田芳卓(JASRI、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原 子力機構、CREST)、「放射光の核ブラッグ散乱を用いた neV 分解能の非弾性散乱分光 法について」、日本物理学会 第63回年次大会、近畿大学・東大阪キャンパス、2008年3 月 22-26 日.
- 26 岸本俊二(KEK)、澁谷憲悟(放医研)、錦戸文彦(放医研)、越水正典(東北大)、依田芳 卓(JASRI)「フェネチルアミン臭化鉛シンチレータによるNi-61核共鳴時間スペクトル測 定」、2008年春季第55回応用物理学会関係連合講演会、日本大学理工学部(船橋市)、 ビーム応用(X線技術)分科会、2008年3月27-30日.
- 27 岸本 俊二(KEK), 錦戸 文彦(放医研), 澁谷 憲悟(放医研), 越水 正典(東北大), 春 木理恵(JASRI)、「比例モードSi-APDと高速シンチレータによるX線領域での時間分光」、 2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会、放射線分科会、中部大学(春日井市)、 2008年9月2日.

- 28 岸本俊二(KEK)、錦戸文彦(放医研)、澁谷憲悟(放医研)、越水正典(東北大)、春木理 恵(JASRI)、「比例モード Si-APD と高速シンチレータによる X 線領域での時間分光」、 2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会、中部大学(春日井市)、放射線分科会、 2008 年 9 月 2-5 日.
- 29 E. Suharyadi (名工大、CREST), T. Hori (名工大), K. Mibu (名工大、CREST), M. Seto (京 大、CREST、原子力機構), S. Kitao (京大、CREST), T. Mitsui (原子力機構、CREST), and Y. Yoda (JASRI, CREST), Nuclear Resonant Time Spectra for ¹¹⁹Sn in Co₂TiSn Heusler Alloy Films、第 32 回日本磁気学会学術講演会、多賀城、2008 年 9 月 12-15 日.
- 30 三井隆也(原子力機構、CREST)、増田亮(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、 原子力機構、CREST)、「二結晶核モノクロメーターによる放射光の超単色化」、日本物理 学会 2008年 秋季大会、岩手大学・上田キャンパス、2008 年 9 月 20-23 日.
- 31 岸本俊二(KEK)、澁谷憲悟(放医研)、錦戸文彦(放医研)、越水正典(東北大)、春木理 恵(JASRI)、依田芳卓(JASRI)、「核共鳴散乱測定のための高速シンチレータの開発」、 フォトンファクトリー研究会「PFリングのトップアップ・シングルバンチ運転利用研究と今後の 発展について」、高エネルギー加速器研究機構、2008 年 11 月 8 日.
- 32 岸本 俊二(KEK),「放射光核共鳴散乱での Si-APD ピクセル検出器」、集積回路開発お よび関連技術に関するワークショップ、高エネルギー加速器研究機構、2008 年 11 月 21 日.
- 33 三井隆也(原子力機構、CREST)、増田 亮(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大原子 炉、原子力機構、CREST)、平尾直久(JASRI、CREST)「放射光による neV 分光法の開発 (VI)GdFe2 の超高圧下放射光メスバウアー分光」、日本物理学会 第 64回年次大会、立 教大学池袋キャンパス、2009 年 3 月 27-30 日.
- 34 増田 亮(原子力機構、CREST)、三井隆也(原子力機構、CREST)、伊藤恵司(京都大 学)、小林康浩(京都大学、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、 「¹⁴⁹Sm 放射光核共鳴散乱による希土類鉄系水素化物の研究」、日本物理学会 第 64回 年次大会、立教大学池袋キャンパス、2009 年 3 月 27-30 日.
- 35 齋藤真器名(京都大学)、瀬戸 誠(京都大学、CREST)、北尾真司(京都大学、CREST)、 小林康浩(京都大学、CREST)、東谷口聡(京都大学)、黒葛正行(京都大学)、杉山正明(京 都大学)、依田芳卓(JASRI、CREST)、「時間領域干渉計~核共鳴 neV 準弾性散乱法の 開発」、日本物理学会 第64回年次大会、立教大学池袋キャンパス、2009 年3月27-30 日.
- 36 瀬戸 誠(京都大学、CREST)、北尾真司(京都大学、CREST)、小林康浩(京都大学、 CREST)、東谷口聡(京都大学、CREST)、齋藤真器名(京都大学、CREST)、黒葛真行(京 都大学、CREST)、依田芳卓(JASRI、CREST)、三井隆也(原子力機構、CREST)、増田 亮(原子力機構、CREST)、「放射光メスバウアー分光法の高エネルギー核種への応用」、 日本物理学会 第 64回年次大会、立教大学池袋キャンパス、2009 年 3 月 27-30 日.
- 37 錦戸 文彦(放医研), 岸本 俊二(KEK、CREST), 澁谷 憲悟(東大), 越水 正典(東北 大), 春木理恵(JAEA)、「GEANT4を用いた高エネルギーX線用高速シンチレーション検 出器の研究」、2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会 放射線分科会、富山大学 (富山市)、2009年9月8日.

- 38 壬生 攻(名工大、CREST)、田中雅章(名工大、CREST)、石川佳樹(名工大)、スハルヤ ディ・エディ(名工大、CREST)、黒葛真行(京大)、瀬戸 誠(京大、CREST、原子力機構)、 依田芳卓(JASRI、CREST)、「メスバウアー分光法および核共鳴散乱法を用いた Co₂MnSnホイスラー合金薄膜の磁気的界面効果およびサイズ効果の評価」、第33回日本 磁気学会学術講演会、長崎、2009 年 9 月 14 日.
- 39 齋藤真器名(京大、CREST)、瀬戸 誠(京大、CREST、原子力機構)、北尾真司(京大、 CREST)、小林康浩(京大、CREST)、黒葛真行(京大、CREST)、杉山正明(京大)、依田 芳卓(JASRI、CREST)、「放射光核共鳴散乱法による時間領域干渉計の開発と応用」、日 本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学(熊本市)、2009 年 9 月 25-28 日.
- 40 小林康浩(京大、CREST)、北尾真司(京大、CREST)、黒葛真行(京大、CREST)、齋藤 真器名(京大、CREST)、依田芳卓(JASRI、CREST)、瀬戸誠(京大、CREST、原子力機 構)、「放射光メスバウアー吸収スペクトル測定法の開発」、日本物理学会 2009 年秋季大 会、熊本大学(熊本市)、2009 年 9 月 25-28 日.
- 41 三井隆也(原子力機構、CREST)、増田 亮(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大、 CREST、原子力機構)、平尾直久(JASRI)、「GdFe2水素化物の放射光メスバウアー分光」、 日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学(熊本市)、2009 年 9 月 25-28 日.
- 42 増田 亮(原子力機構、CREST)、三井隆也(原子力機構、CREST)、伊藤恵司(京大)、 小林康浩(京大、CREST)、北尾真司(京大、CREST)、瀬戸 誠(京大、CREST、原子力 機構)、「¹⁴⁹Sm 放射光核共鳴散乱による希土類鉄系水素化物の研究 II」、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学(熊本市)、2009 年 9 月 25-28 日.
- 43 小林寿夫(兵庫県立大、CREST)、池田修悟(兵庫県立大、CREST)、依田芳卓(JASRI、 CREST)「EuFe₂As₂の⁵⁷Fe 核共鳴非弾性散乱による格子振動」、日本物理学会 2009 年 秋季大会、熊本大学(熊本市)、2009 年 9 月 25-28 日.
- 44 岸本 俊二(KEK), 錦戸 文彦(放医研), 春木理恵(JAEA), 越水 正典(東北大), 澁谷 憲悟(東大)、「鉛添加プラスチック・シンチレータによる高エネルギーX線の時間分光」、 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、放射線分科会、東海大学湘南キャン パス、2010 年 3 月 20 日.
- 45 小林寿夫(兵県大、CREST)、池田修悟(兵県大、CREST)、依田芳卓(JASRI、CREST)、 中村博樹(JAER)、町田昌彦(JAER)、「EuFe₂As₂ の ⁵⁷Fe 核共鳴非弾性散乱による格子 振動 Ⅱ」、日本物理学会第 65 回年次大会、岡山、2010 年 3 月 20-23 日.

- 46 錦戸文彦(放医研), 岸本俊二(KEK), 春木理恵(JAEA), 越水正典(東北大), 澁谷憲 悟(東大)、「GEANT4を用いた高エネルギーX線用シンチレーション検出器の時間特性 評価」、2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会、放射線分科会、長崎大学(長崎 市)、2010年9月16日.
- 47 岸本 俊二(KEK), 錦戸 文彦(放医研), 春木理恵(JAEA), 越水 正典(東北大), 「比 例モード Si-APD と高速シンチレータによる X 線領域での時間分光 II」、2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会、放射線分科会、長崎大学(長崎市)、2010 年9月16日.
- 48 新谷 祐貴(東北大), 越水 正典(東北大), 春木 理恵(JAEA), 澁谷 憲悟(東大), 錦戸 文彦(放医研), 岸本 俊二(KEK), 浅井 圭介(東北大), 「高エネルギーX 線検出用ナノ粒 子含有プラスチックシンチレータの開発」、2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会、 放射線分科会、長崎大学(長崎市)、2010 年 9 月 16 日.
- 49 籠宮 耕喜(東北大), 越水 正典(東北大), 春木 理恵(JAEA), 澁谷 憲悟(東大), 錦戸 文彦(放医研), 岸本 俊二(KEK), 浅井 圭介(東北大), 「ZnO:Ga のシンチレーション特性 の水素処理の及ぼす影響」、2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会、放射線分科 会、長崎大学(長崎市)、2010年9月16日.
- 50 小林寿夫(兵県大、CREST)、「強相関系の超高圧下量子物性のプローブとして」、日本物 理学会 2010 年秋季大会、堺、2010 年 9 月 23-26 日.
- 51 池田修悟(兵県大、CREST)、和気剛(京大)、寺澤慎祐(京大)、中村裕之(京大)、小林寿 夫(兵県大、CREST)、「Co 置換系 (Fe_xCo_{1-x})₃Mo₃N の ⁵⁷Fe メスバウアー測定」、日本 物理学会 2010 年秋季大会、堺、2010 年 9 月 23-26 日.
- 52 壬生攻(名工大、CREST)、「新たな展開を迎えたメスバウアー・核共鳴散乱分光法 最 先端物性研究のプローブとして-(シンポジウム)磁性薄膜研究のプローブとして: XMCD・中性子散乱との相補的役割」、日本物理学会 2010 年秋季大会、堺、2010 年9月 23-26 日.
- 53 瀬戸 誠(京大、CREST、原子力機構)、「新たな展開を迎えたメスバウアー・核共鳴散乱 分光法 -最先端物性研究のプローブとして-(シンポジウム)はじめに」、日本物理学会 2010 年秋季大会、堺、2010 年 9 月 23-26 日.
- 54 増田 亮(原子力機構、CREST)、三井隆也(原子力機構、CREST)、伊藤恵司(京大)、 小林康浩(京大、CREST)、北尾真司(京大、CREST)、瀬戸 誠(京大、CREST、原子力 機構)、「核共鳴散乱法による希土類鉄系水素化物SmFe₂H_xの研究」、日本物理学会2010 年秋季大会、堺、2010年9月23-26日.
- 55 三井隆也(原子力機構、CREST)、,増田亮(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大、 CREST、原子力機構)、壬生攻(名工大、CREST)、「超高輝度プローブ光による全反射 メスバウアー分光の開発研究」、日本物理学会2010年秋季大会、堺、2010年9月23-26 日.

56 齋藤真器名(京大、CREST)、瀬戸 誠(京大、CREST、原子力機構)、北尾真司(京大、 CREST)、小林康浩(京大、CREST)、黒葛真行(京大、CREST)、杉山正明(京大)、依田 芳卓(JASRI、CREST)、「放射光核共鳴散乱法による時間領域干渉計の開発と応用 II」、日本物理学会 2010 年秋季大会、堺、2010 年 9 月 23-26 日.

国際会議

- 1 H. Kobayashi (University of Hyogo, CREST), "Magnetic properties of Fe₂P single-crystal under multi-extreme conditions" Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology, Catania Italy, September 17-21 2007.
- 2 S. Tsutsui (JASRI), Y. Kobayashi (RIKEN), H. Kobayashi (University of Hyogo, CREST), Y. Yoda (JASRI, CREST), H. Sugawara (The University of Tokushima), C. Sekine (Muroran Institute of Technology), I. Shirotani(Muroran Institute of Technology), "Electronic State and Lattice Dynamics in Filled Skutterudites through Mössbauer Nuclei" International Workshop on Materials and Life Science Using Nuclear Probes from Heavy-Ion Accelerators, Wako, Japan, April 1-3, 2008.
- 3 Y. Ohishi, N. Hirao, T. Matsuoka, T. Mitsui, K. Takemura, A. Machida, K. Aoki, "Insulator to metal transition in compressed YH_x (x~3)", European High Pressure Research Group meeting 2009/9/10 Paris (France), 6 - 11 September 2009
- 4 N. Hirao, T. Mitsui, Y. Ohishi, M. Seto, K. Aoki, K. Takemura, Kenichi, T. Kikegawa, "Pressure-Induced Magnetic Transition of Iron Hydride", Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Jul-29 Tokyo Japan (2009).

③ ポスター発表 (国内会議 24 件、国際会議 22 件)国内会議

- 1 小林寿夫(兵県大、CREST)、黒葛真行(兵県大)、梅村純平(兵県大)、坂井信彦(兵県 大)、大石泰生(JASRI)、依田芳卓(JASRI、CREST)、落合明(東北大)、「高圧カ下 Sm4Bi3の構造と磁性」、日本物理学会第61回年次大会、愛媛大学・松山大学、2006年 3月27-30日.
- 2 三井隆也(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、「核共 鳴散乱研究の現状」、第10回 SPring-8 シンポジウム、SPring-8)、2006 年 11 月 1-2 日.
- 3 依田芳卓(JASRI, CREST)、望月哲朗(JASRI)、瀬戸 誠(京大, JAEA, CREST)、東谷口 聡(京大)、増田亮(JAEA)、竹下邦和(JASRI)、「液体窒素モノクロメータの導入による核共 鳴散乱フラックスの増強」、第20回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2007年1月 12-14日.
- 4 岸本俊二(KEK)、澁谷 憲悟(放医研),越水 正典(東北大),春木理恵(九州大), 錦戸 文彦(放医研),張 小威(KEK)、「サブナノ秒シンチレータによる高速X線検出 器の開発」、第20回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2007年1月12-14日.
- 5 瀬戸 誠(京大、JAEA、CREST/JST)、「先端的放射光核共鳴散乱法の開発研究および その物質科学への応用」、第11回 SPring-8シンポジウム、SPring-8、2007年10月29-30.
- 6 三井隆也(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、「核共

鳴散乱研究の現状」、第11回 SPring-8 シンポジウム、SPring-8、2007年10月29-30日.

- 7 依田芳卓(JASRI, CREST)、今井康彦(JASRI, CREST)、小林寿夫(兵庫県立大学, CREST)、後藤俊二(JASRI)、竹下邦和(JASRI)、稲葉千雅(京大)、瀬戸 誠(京大, JAEA, CREST)、「SPring-8 核共鳴散乱ビームライン BL09XU における実験ハッチ2の増設」、第 21回日本放射光学会年会、立命館大学 びわこ・草津キャンパス、2008年1月12-14日.
- 8 今井康彦(JASRI, CREST)、依田芳卓(JASRI, CREST)、北尾真司(京大, CREST)、増田 亮(京大, CREST)、東谷口聡(京大, CREST)、稲葉千雅(京大)、瀬戸 誠(京大, JAEA, CREST)、「Te-125 核共鳴散乱用高分解能モノクロメーターの開発」、第 21 回日本放射 光学会年会、立命館大学 びわこ・草津キャンパス、2008 年 1 月 12-14 日.
- 9 三井隆也(JAEA、CREST/JST)、瀬戸 誠(京大、JAEA、CREST/JST)、増田亮(JAEA、 CREST/JST)、"核モノクロメーターによる放射光 neV 分光装置の開発研究"、第 21 回日 本放射光学会年会、立命館大学 びわこ・草津キャンパス、2008 年 1 月 12-14 日.
- 10 壬生攻(名工大、CREST)、スハルヤディ・エディ(名工大、CREST)、張維(名工大、 CREST)、大塚祐平(京大、名工大)、瀬戸 誠(京大、JAEA、CREST)、北尾真司(京大、 CREST)、小林康浩(京大、CREST)、増田亮(京大)、東谷口聡(京大)、三井隆也(JAEA、 CREST)、"放射光核共鳴散乱法による Cr(001)上 Fe 単原子層の磁性探査"、第 3 回 JAEA 放射光科学研究シンポジウム、SPring-8、2008 年 2 月 28 日.
- 11 池田修悟(兵県大、CREST)、依田芳卓(JASRI、CREST)、山岡慎吾(兵県大)、高原忠 司(兵県大)、小林寿夫(兵県大、CREST)、「複合極限環境下¹⁵¹Eu 核共鳴前方散乱に よる EuNiO₃の電子状態研究」、日本物理学会 2008 年秋季大会 岩手大学、9 月 20-23 日.
- 12 小林寿夫(兵県大、CREST)、山岡慎吾(兵県大)、高原忠司(兵県大)、依田芳卓(JASRI、 CREST)、落合明(東北大)、「¹⁴⁹Sm核共鳴前方散乱を用いた高圧力下 Sm₄Bi₃の磁性」、 日本物理学会 2008 年秋季大会、岩手大学、9 月 20-23 日.
- 13 筒井智嗣(JASRI)、小林寿夫(兵庫県立大,CREST)、依田芳卓(JASRI,CREST)、関根ちひろ(室蘭工大)、並木孝洋(室蘭工大)、城谷一民(室蘭工大)、菊地大輔(首都大学東京)、 菅原 仁(徳島大)、佐藤英行(首都大学東京)、「充填スクッテルダイトの核共鳴非弾性散 乱」、日本物理学会 2008 年秋の分科会、岩手大学、2008 年 9 月 20 日-23 日.
- 14 三井隆也(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、 「SPring-8 における核共鳴散乱研究の現状」、第12回 SPring-8 シンポジウム(東京:日本 科学未来館)、2008年10月30日-11月1日.
- 15 瀬戸 誠(京大、JAEA、CREST/JST)、「先端的放射光核共鳴散乱法の開発研究および その物質科学への応用」、第12回 SPring-8 シンポジウム(東京:日本科学未来館)、2008 年10月30日-11月1日.
- 16 依田芳卓(JASRI, CREST/JST)、瀬戸 誠(京大, JAEA, CREST/JST)、「20keV-25keV領域 における核共鳴散乱用入れ子型高分解能モノクロメータの開発」、日本放射光学会年会、 東京大学 本郷キャンパス、2009 年 1 月 9-12 日.
- 17 岸本俊二、谷口 敬、田中真伸、三井隆也、瀬戸 誠、「放射光核共鳴散乱法のためのシ リコン・アバランシェフォトダイオード・アレイ検出器と高速パルス処理回路の開発」、第26

回 PF シンポジウム、つくば国際会議場、2009 年 3 月 25 日.

- 18 池田修悟(兵庫県立大、CREST)、高原忠司(兵庫県立大)、山岡慎吾(兵庫県立大)、平尾 直久(JASRI)、大石泰生(JASRI)、張 小威 (KEK)、小林寿夫(兵庫県立大、CREST) 「複合極限環境下⁵⁷Fe 核共鳴前方散乱による EuFe₂As₂の電子状態研究」、日本物理 学会 2009 年秋季大会、熊本大学(熊本市)、2009 年 9 月 25 日-28 日.
- 19 山岡慎吾(兵県大)、高原忠司(兵県大)、池田修悟(兵県大、CREST)、依田芳卓(JASRI、 CREST)、落合明(東北大)、小林寿夫(兵県大、CREST)、「¹⁴⁹Sm核共鳴非弾性散乱による Sm₄Bi₃の格子振動の研究」、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学(熊本市)、2009 年9月25日-28日.
- 20 田中雅章(名工大、CREST),石川佳樹(名工大),和田悠希(名工大),壬生攻(名工大、 CREST),北尾真司(京大、CREST),依田芳卓(JASRI、CREST),瀬戸 誠(京大、 CREST、原子力機構)、「原子層制御蒸着法で作製した Co₂MnSn 薄膜の核共鳴散乱法 による局所磁性評価」、日本物理学会第65回年次大会、岡山、2010年3月20-23日.
- 21 池田修悟(兵県大、CREST)、依田芳卓(JASRI、CREST)、大石泰夫(JASRI)、小林寿夫 (兵県大、CREST)、「複合極限環境下¹⁵¹Eu 核共鳴前方散乱による EuFe₂As₂の電子状態 研究」」、日本物理学会第65回年次大会、岡山、2010年3月20-23日.
- 22 池田修悟(兵県大、CREST)、依田芳卓(JASRI、CREST)、平尾直久(JASRI)、大石泰夫 (JASRI)、小林寿夫(兵県大、CREST)、複合極限環境下¹⁵¹Eu及び⁵⁷Fe核共鳴前方散乱 による EuFe₂As₂の電子状態研究」、日本物理学会 2010 年秋季大会、堺、2010 年 9 月 23-26 日.
- 23 三井隆也(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠(京大原子炉、原子力機構、CREST)、「SPring-8における核共鳴散乱研究手法の高度化、応用研究の現状」、第2回SPring-8合同 コンファレンス、東京(日本科学未来館)、2010年11月4-5日.
- 24 高橋正光、増田亮(原子力機構、CREST)、三井隆也(原子力機構、CREST)、瀬戸 誠 (京大原子炉、原子力機構、CREST)、「Studies in 2009 at BL11XU」、第2回 SPring-8 合 同コンファレンス、東京(日本科学未来館)、2010年11月4-5日.

国際会議

- 1 S. Kishimoto(KEK), Z. Xiaowei(KEK), Y. Yoda(JASRI), "Development of Si-APD timing detectors for nuclear resonant scattering using high-energy synchrotron x-rays", Proceedings of 9th Int. Conf. of Synchrotron Radiation Instrumentation, Daegu, Korea, May 28-Jun. 2, 2006.
- 2 Y. Yoda(JASRI, CREST) X.W. Zhang(KEK) S. Kikuta(JASRI) "High-Resolution Monochromators for Nuclear Resonant Scattering Developed at BL09XU, SPring-8", 9th Int. Conf. of Synchrotron Radiation Instrumentation, Daegu, Korea, May 28 - Jun 2 2006.
- 3 S. Tsutsui (JASRI), H. Kobayashi (University of Hyogo, CREST), A.Q.R. Baron (RIKEN), J.P. Sutter (JASRI), Y. Yoda (JASRI, CREST), H. Onodera (Tohoku University), D. Kikuchi (Tokyo Metropolitan University), H. Sugawara (The University of Tokushima), H. Sato(Tokyo Metropolitan University), C. Sekine (Muroran Institute of Technology), and I. Shirotani (Muroran Institute of Technology), "Inelastic x-ray scattering of Sm-based filled-Skutterudite compounds" The 17th International Conference on Magnetism, Kyoto Japan, August 2006.

- 4 H. Kobayashi (University of Hyogo, CREST) Y. Yoda (JASRI, CREST), M. Shirakawa (Tohoku University), and A. Ochiai (Tohoku University), "¹⁴⁹Sm nuclear forward scattering of Sm₄Bi₃ under high pressure" The 17th International Conference on Magnetism, Kyoto Japan, August 2006.
- 5 S. Tsutsui (JASRI), H. Kobayashi(University of Hyogo, CREST), J.P. Sutter (JASRI), A.Q. R. Baron (RIKEN), Y. Yoda (JASRI, CREST), T. Hasegawa (Hiroshima University), N. Ogita (Hiroshima University), M. Udagwa (Hiroshima University), D. Kikuchi (Tokyo Metropolitan University), H. Sugawara (The University of Tokushima), C. Sekine(Muroran Institute of Technology), I. Shirotani(Muroran Institute of Technology), and H. Sato (Tokyo Metropolitan University), "Direct Observation of the Element-Specific Phonon Dispersion in Filled Skutterudite Compounds" 6th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, Awaji Japan, May 7-11 2007.
- 6 S. Tsutsui (JASRI), H. Kobayashi(University of Hyogo, CREST), J.P. Sutter (JASRI), A.Q. R. Baron (RIKEN), Y. Yoda (JASRI, CREST), T. Hasegawa (Hiroshima University), N. Ogita (Hiroshima University), M. Udagwa (Hiroshima University), C. Sekine(Muroran Institute of Technology), I. Shirotani(Muroran Institute of Technology), G. Yoshino (Tohoku University), A. Ochiai (Tohoku University), D. Kikuchi (Tokyo Metropolitan University), H. Sugawara (The University of Tokushima) and H. Sato (Tokyo Metropolitan University), "Low-lying optical modes in filled skutterudites using inelastic x-ray scattering techniques" 12th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter, Paris France, July 15-20, 2007.
- Y. Imai(JASRI, CREST), Y. Yoda(JASRI, CREST), S. Kitao(Kyoto University, CREST), R. Masuda(Kyoto University, CREST), S. Higashitaniguchi(Kyoto University, CREST), C. Inaba(Kyoto University), M. Seto(Kyoto University, JAEA, CREST), "High-Energy-Resolution Monochromator for Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation by Te-125 at 35.49 KeV", SPIE Optics +Photonics 2007, San Diego Convention Center, USA, Aug 26 -30 2007.
- 8 S. Tsutsui (JASRI), H. Kobayashi (University of Hyogo, CREST), J.P. Sutter (JASRI), H. Uchiyama(JASRI), A.Q. R. Baron (RIKEN), Y. Yoda (JASRI, CREST), D. Kikuchi (Tokyo Metropolitan University), H. Sugawara (The University of Tokushima), C. Sekine(Muroran Institute of Technology), I. Shirotani(Muroran Institute of Technology), and H. Sato (Tokyo Metropolitan University), "Investigation of the Anharmonic Guest Modes in Filled Skutterudites Using Inelastic X-ray Scattering Techniques" International Conference on New Quantum Phenomena in Skutterudite and Related Systems, Kobe, Japan, Sept. 2007.
- 9 S. Kishimoto(KEK), F. Nishikido(NIRS), K. Shibuya(NIRS), M. Koshimizu(Tohoku Univ.) and Y. Yoda(JASRI), "A Si-APD timing detector sensitized by secondary radiation, for nuclear resonant scattering using synchrotron x-rays", 2008 Symposium on Radiation Measurements and Applications, June 2-5, 2008 Berkley, California, USA.
- 10 Y. Imai (JASRI, CREST), Y. Yoda(JASRI, CREST), M. Seto(Kyoto University, JAEA, CREST), "High-Energy-Resolution Monochromator for Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation by Te-125 at 35.49 KeV", XTOP 2008 High resolution X-ray diffraction and Imaging, Linz Austria, Sept 15 19,2008.
- 11 S. Kishimoto, T. Taniguchi, M. Tanaka, T. Mitsui, and M. Seto, "A Si-APD array detector for nuclear resonant scattering using synchrotron x-rays and its fast pulse processing", *Technology and Instrumentation in Particle Physics 2009*, March 11-17, 2009, Tsukuba, Ibaraki, Japan.

- 12 M Saito (Kyoto University, CREST), M Seto (Kyoto University, JAEA & CREST), S Kitao (Kyoto University, CREST), Y Kobayashi (Kyoto University, CREST), S Higashitaniguchi (Kyoto University, CREST), M Kurokuzu (Kyoto University, CREST), M Sugiyama (Kyoto University), Y Yoda (JASRI, CREST), "Development of Time–Domain Interferometry for the study of glass formers", International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME09), Wien, Austria, July 19-24, 2009.
- 13 R. Masuda (JAEA, CREST), T. Mitsui (JAEA, CREST), K. Ito (Kyoto University, CREST), Y. Kobayashi (Kyoto University, CREST), S. Kitao (Kyoto University, CREST), and M. Seto (Kyoto University, JAEA & CREST), "An element-specific Mössbauer study on hydrides of RFe₂ C15 Laves phase compounds", International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME09), Wien, Austria, July 19-24, 2009.
- 14 R. Haruki (JAEA), K. Shibuya (Tokyo University), F. Nishikido (National Institute of Radiological Sciences, Inage,), M. Koshimizu (Tohoku University), Y. Yoda (JASRI, CREST) and S. Kishimoto (KEK, CREST), "Investigation on new scintillators for subnanosecond time-rersolved X-ray measurements", International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME09), Wien, Austria, July 19-24, 2009.
- 15 S. Ikeda (University of Hyogo, CREST), H. Kobayashi (University of Hyogo, CREST)," Magnetic phase transitions in EuFe₂As₂ studied by Mössbauer spectroscopy" The 18th International Conference on Magnetism, Karlsruhe Germany, July 2009.
- 16 S. Kishimoto (KEK, CREST), T. Taniguchi (KEK), and M. Tanaka (KEK), "500-MHz x-ray counting with a Si-APD and a fast-pulse processing system", The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Melbourne, Australia, Sep. 26-Oct. 2, 2009.
- 17 R. Masuda (JAEA, CREST), T. Mitsui (JAEA, CREST), K. Ito (Kyoto University), Y. Kobayashi (Kyoto University, CREST), S. Kitao (Kyoto University, CREST), and M. Seto (Kyoto University, JAEA & CREST), ⁵⁷Fe AND ¹⁴⁹Sm Mössbauer study on hydrides of the SmFe₂ C15 Laves phase compounds, 5th JAEA Symposium on Synchrotron Radiation Research—Material Science on Metal Hydride—, Harima, Japan, Februray 25-26, 2010.
- 18 N. Hirao, Y. Ohishi, T. Mitsui, T. Matsuoka, M. Seto, K. Aoki, K. Takemura, "High-pressure structural and magnetic properties of iron hydride", 5th JAEA Symposium on Synchrotron Radiation Research - Material Science on Metal Hydride -, Hyogo, Japan, Feb.25-26, 2010.
- 19 T. Mitsui, N. Hirao, Naohisa, "Development of an energy domain ⁵⁷Fe Mossbauer spectrometer using synchrotron radiation and its application to ultrahigh-pressure study on metal hydrides", Materials Research Society 2010 Spring Meeting, San Francisco U. S. A, April 2010.
- 20 N. Hirao, Y.Ohishi, T. Mitsui, T. Matsuoka, M. Seto, K. Aoki, K. Takemura, H. Yamagami, "Synthesis and characteristics of hcp iron hydride at high pressure", International symposium on metal-hydrogen systems MH2010, Moscow Russia, Jul. 10 2010.
- 21 S. Kishimoto, S. Adachi, T. Taniguchi, M. Ikeno, S. Shimazaki, M. Tanaka and T. Mitsui, "Si-APD array detectors with 2-ns pulse-pair resolving time and sub-ns resolution for synchrotron X-ray measurements", 5th International Workshop on Semiconductor Pixel Detectors for Particles and imaging, Grindelwald, Switzerland, Sep. 6 - 10, 2010.
- 22 N. Hirao, T. Mitsui, Y. Ohishi and M. Seto. Makoto, "Energy-domain sychrotron radiation Mössbauer spectroscopy in the multimegabar pressure range and its application to Fe", IUCr commission on High Pressure 2010 Meeting, Galtinburg USA, Sep-10 2010.

(4)受賞·報道等

①受賞

[1] 三井隆也(日本原子力研究開発機構)、研究開発功績賞

"放射光neV分光装置の開発と放射光メスバウアー分光への応用"、平成20年10月1日

②マスコミ(新聞・TV等)報道

- 1 化学工業日報、「スクッテルダイト中の原子挙動観察」、2008年3月11日.
- 2 日刊工業新聞、「高エネ領域の元素測定」、2009年5月26日.
- 3 日経産業新聞、「全元素1/3可能に」、2009年5月26日.
- 4 科学新聞、「高エネルギー領域の放射光でメスバウアー分光に成功」、2009年6月12日.

〈プレス発表〉

- 1 JASRI、兵庫県立大学、理化学研究所、広島大学、東北大学、首都大学東京、徳島大 学、室蘭工業大学、科学技術振興機構との共同研究によるプレス発表:「閉じ込められた 原子の振動を放射光で観察―熱電材料開発の新しいモデルの提案―」(2008年3月10 日)
- 2 京都大学、日本原子力研究開発機構、高輝度光科学研究センター、科学技術振興機 構との共同研究によるプレス発表:「放射光でほぼ全てのメスバウアー吸収スペクトル測 定が可能に一元素を特定した電子構造や磁性の研究のプローブへ」(2009 年 5 月 25 日)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2007 年 5 月 13-14 日	International Workshop on Nuclear Resonant Inelastic Scattering	SPring-8 (兵庫県佐 用町)	28 名	核共鳴非弾性散乱法を用い た最新の成果と新しい測定 技術についての研究発表が 行われた。
2009 年 1 月 22 日	第 43 回京都大学原子 炉実験所学術講演会	京都大学原子炉実験所	約 100 名	「メスバウアー分光法および 核共鳴非弾性散乱法による Fe 系高温超伝導体の研究」 というタイトルで発表を行っ た。

§6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

§7 結び

本 CREST 研究での成果を3 つ程度に限定して自己評価を行った。

1. 放射光メスバウアー吸収分光法の開発研究:

本研究では、新たに放射光吸収メスバウアー分光法の装置開発に成功した。あわせて放射光の高輝度特性を活用して顕微分光用の集光光学系も開発した。この開発は本 CREST 研究のもっとも重要な成果である。このことによって従来ほとんど Fe に限られていたメスバウアー吸収分光 法を 6 keV - 80 keV にわたる核種(Ta, Fe, Eu, Sm, Sn,…Te, I, Ni, Ge)の測定を可能にした。

この分光法を活用して、FeTe系超伝導体およびその母物質におけるTeサイトの磁性測定を実施した。その結果、超伝導体の場合には存在していなかったTeサイトにおける磁場を観測した。 さらに水素貯蔵合金Euを水素雰囲気中で加圧した時の水素吸蔵に対するEu元素の価数変化 を観測した。今後は、多核種による物質科学研究だけでなく、生命科学、地球科学研究等の分野においても応用が期待される。

2. 複合極限下計測法の実現:

複合極限環境下(高圧力 (20 GPa)、最低温度 1.5 K、最高磁場 80 kOe)における電子状態 測定法を確立した。そして、この方法を用いて FeAs 系超伝導体母物質 EuFe₂As₂ に対して 2.7 GPa, 3 K において放射光核共鳴散乱測定を実施した。その結果、磁気モーメントを有する Eu 元 素と超伝導状態を担っていると考えられる Fe 元素において、Eu には外部磁場に依存した内部磁 場が観測されたが、Fe には内部磁場が観測されなかった。これは Fe 層が超伝導を担っていると 考えられることと整合し、第二種超伝導体である EuFe₂As₂ でのボルテックス状態およびその超伝 導機構を考察する上での情報が得られた。今後は、地球深部構造の解明に向けた研究開発も実 施して行く予定である。

3. 超高精度測定のためのneV超単色X線分光法の開発研究:

原子核の励起状態がneVオーダーの線幅であることを利用して、サブns からµs 程度のスロ ーダイナミクスを研究するために、運動量-エネルギーの分散関係の測定の効率化を目指した16 個のAPD検出器を備えた分光装置を開発した。この分光装置を用いてイオン液体(BmimI)の過 冷却状態の研究を行い、このイオン液体が、ガラス状態のSiO2のような共有結合に基づく強い結 合とは異なり、フラジャイルと言われるものであることを示した。

本研究で目標とした多くの元素で電子状態および振動状態の測定を可能とする放射光メスバ ウアー吸収分光法の開発を達成出来た。また、目標としていた複合極限環境下計測(高圧力 (20 GPa)、最低温度 1.5 K、最高磁場 80 kOe)も実現した。さらに、neV 分解能のスローダイナ ミクス計測法も確立することができた。また、この分光法を用いて、CREST メンバーによる研究だ けでなく、他の研究者にも装置を開放し成果をあげつつあるという状況に達した。さらに、本研究 によって開発した⁵⁷Fe 非弾性散乱測定用超高分解能(1 meV 分解能)モノクロメータは、SPring-8 の核共鳴散乱研究用供用ビームラインで使用したいという課題申請が来ており、国外の生体酵 素を研究するグループからも高い評価を受けている。

eV~m, たメスバウアー吸収分光法を 6

本 CREST 研究で達成した成果を基盤として、物質科学研究分野をはじめとする多分 野で大きな成果をあげるべく、今後この研究を大いに発展させて行く所存です。本研究において は、田中総括をはじめ坂田先生、雨宮先生、末元先生より、研究指針から研究成果のプレゼンテ ーションに及ぶ多くのアドバイスをいただきました。ここにチーム全員で感謝の意を表します。