

## メスバウアー回折で結晶サイト選択的スペクトルが測定できる

帝京大学理工学部を中心とする研究グループは、大型放射光施設 SPring-8 量子科学技術研究開発機構専用ビームライン BL11XU の放射光メスバウアー線源を利用してメスバウアー回折計を開発し、典型的な Fe 複サイト化合物としてマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を取り上げ、初めて結晶サイト選択的スペクトルの測定に成功した。A サイト、B サイトの2つの結晶学的 Fe サイトに対して、ブラッグ角 ( $\theta_B$ ) が  $45^\circ$  に近い 666 及び 10 10 0 反射を用いた測定が行われ、それぞれ B サイトのみ、A サイトのみのスペクトルが得られた。

鉄のメスバウアー分光は、 $10^{-8}$  s の観測時間と  $10^9$  eV のエネルギー分機能を持つダイナミックかつミクロスコピックなプローブで、鉄系化合物の磁性や電子状態の研究に極めて有効な測定手段である。通常、測定は  $^{57}\text{Co}$  密封  $\gamma$  線源を用いて、透過法で行われる。スペクトルの解析から得られるアイソマーシフト、四重極分裂、内部磁場、半値幅と言った超微細構造から、それぞれ、鉄の電子状態、局所構造、磁気構造、緩和状態を知ることができる。しかし、多くの鉄系化合物では、結晶学的に複数の鉄サイトを有するため、各々のサイトにある鉄に起因するスペクトルが重なり合っ、精密な解析が困難となることがしばしばある。もし、サイトごとに選択的にスペクトルを測定することができれば、この問題は一気に解決する。それを可能にするのがメスバウアー回折である。回折強度は原子位置と反射指数から成る構造因子に依存するので、これを利用するわけだ。その測定を精度良く効率的に行うには、放射光メスバウアー線源を使用する必要がある。

最近、帝京大学理工学部、量子科学技術研究開発機構、岡山大学自然科学研究科、京都大学原子炉実験所、京都産業大学理学部から成る研究グループは、大型放射光施設 SPring-8 量子科学技術研究開発機構専用ビームライン BL11XU の放射光メスバウアー線源を利用してメスバウアー回折計を開発し、典型的な Fe 複サイト化合物としてマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 高温相を取り上げ、初めて結晶サイト選択的スペクトルの測定に成功した。マグネタイト高温相は、立方相逆スピネル型構造を持ち、A サイトは  $\text{Fe}^{3+}$  が、B サイトは同数の  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が占有している。B サイト Fe は、電子拡散により  $\text{Fe}^{2.5+}$  として観測される。ブラッグ角 ( $\theta_B$ ) が  $45^\circ$  に近い 666 反射及び 10 10 0 反射を用いた測定が行われ、それぞれ B サイトのみ、A サイトのみのスペクトルが得られた。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ) の 2017 年 2 月号に掲載された。

BL11XU で供されるメスバウアー  $\gamma$  線は、エネルギー幅 15.4 neV、ビームサイズ 1.6 mm (水平方向)  $\times$  0.4 mm (鉛直方向)、発散角 3 秒、そして密封線源の  $10^5$  倍の輝度を持つ  $\pi$  偏光  $\gamma$  線である (波長 0.86 Å)。  $\gamma$  線は  $\theta-2\theta$  回折計に設置された  $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$  単結晶で回折され、カウンターに導入される。ここで問題となるのは、回折  $\gamma$  線が電子で散乱されるもの (電子散乱) と、 $^{57}\text{Fe}$  核で一旦共鳴吸収された後に再放出されるもの (核共鳴散乱) の2種類あることである。前者は構造因子とは無関係な通常の透過スペクトル (吸収スペクトル) を与え、後者は構造因子に基づいた発光スペクトルを与える。従って、結晶サイト選択的スペクトルを得るためには、核共鳴散乱のみ取り出す、あるいは、電子散乱を抑制する必要がある。この研究では、電子散乱の偏光因子が  $\cos 2\theta_B$  であることを利用して電子散乱を抑制する方法が取られている (45° 法)。666 反射 ( $\theta_B = 32.26^\circ$ ) は B サイトのみ、

10 10 0 反射 ( $\theta_B = 46.48^\circ$ ) は A サイトのみの Fe 核構造因子から成る反射であり (図 1), これらの反射  $\gamma$  線を用いたスペクトル測定が行われた。室温でそれぞれ 6 時間, 18 時間を要した測定結果は, 図 2(a), (b)に示されている。666 反射スペクトルは B サイトのみ, 10 10 0 反射スペクトルは A サイトのみの発光スペクトルになっていることが分かる。666 反射スペクトルでは, 電子散乱がわずかに残っている (図中 A(e), B(e)の吸収スペクトル) ために干渉効果が生じて, 非対称な線型, 線幅の広がり, ベースラインの傾きが見られる。この状況はファノ効果を考慮した式で良く表現される。

核共鳴散乱のみ取り出す方法として, 他に, 偏光アナライザー法と純核ブラッグ散乱法が提言されており, 放射光を用いたメスバウアー回折は, 今後, 多くの複サイト Fe 化合物に適用されて, その磁性・電子状態の研究により新規材料開発にも繋がるであろう。さらに, マルチフェロイクスやスピントロニクスと言った鉄系機能性薄膜材料への適用も計画されており, 今後の研究の展開が期待される。

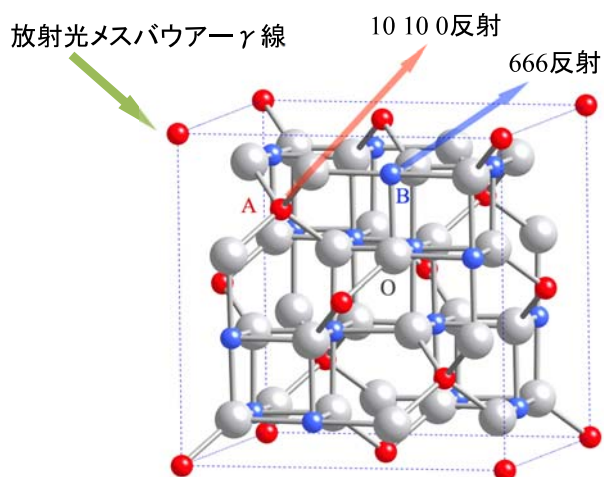


図 1. マグネタイトのメスバウアー回折概念図  
A, B, O はそれぞれ, A サイト鉄, B サイト鉄, 酸素を表す。

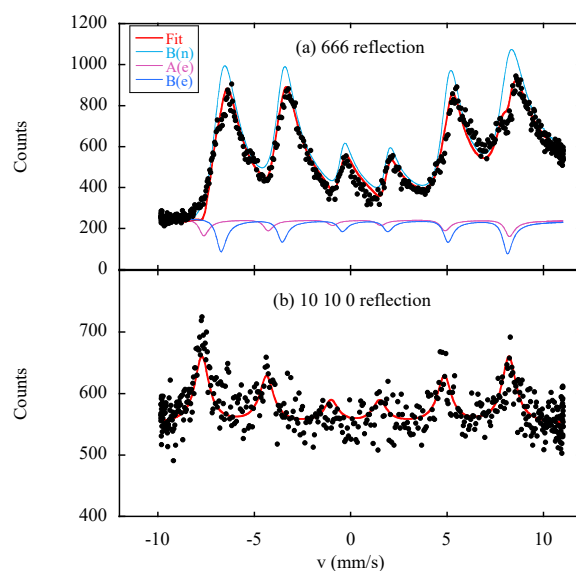


図 2. (a) 666 反射, (b) 10 10 0 反射メスバウアー  
スペクトル。(a)図アサインメントのカッコ内  
n, e はそれぞれ核共鳴散乱, 電子散乱を表す。

原論文(1月30日公開済)

[Crystal-Site-Selective Spectrum of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Obtained by Mössbauer Diffraction](#)

[Shin Nakamura, Takaya Mitsui, Kosuke Fujiwara, Naoshi Ikeda, Masayuki Kurokuzu, and Susumu Shimomura: J. Phys. Soc. Jpn. 86 \(2017\) 023706.](#)

問合せ先: 中村真一 (帝京大学理工学部)

三井隆也 (量子科学技術研究開発機構)