

■ 関西支部だより

関西支部では第2回講演会・見学会を第2回超電導応用研究会シンポジウムとの共催で10月10日(14時00分～17時10分)に大型放射光施設 SPring-8(現地+オンラインのハイブリッド方式で実施)において開催した。

参加者は総数35名(講演者2名、会員19名、非会員1名、学生13名、うち現地参加30名、オンライン参加3名)であり、関西支部長の掛谷一弘氏ならびに超電導応用研究会委員長の仲村直子氏による開会挨拶に続き、下記2件の講演が行われた。

1. 「開会挨拶」 関西支部支部長、超電導応用研究会委員長
2. 「SPring-8の核共鳴散乱アクティビティと低温試料環境」
永澤延元氏/高輝度光科学研究センター
3. 「低温試料環境下での放射光の横断の利用」
筒井智嗣氏/高輝度光科学研究センター
4. 「閉会挨拶」 関西支部副支部長

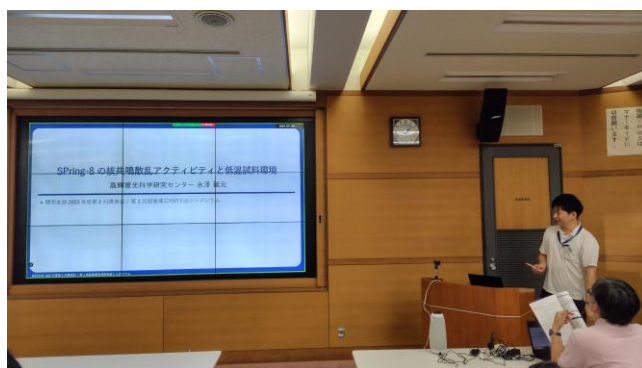
永澤氏の講演では、まず核共鳴散乱とメスバウアー効果について初学者から理解できる入門的なイントロダクションがなされた。メスバウアー効果とは核 γ 線の無反跳放射・吸収が起こる現象であり、非常に高いQ値を持った共鳴現象である。実際の測定では ^{57}Fe に代表されるメスバウアー効果の観測に有利な特定の原子核から放射された無反跳 γ 線を試料に照射し、試料原子核での共鳴吸収を観測する。この際、原子核周りの電子状態や磁気状態による試料の原子核の励起エネルギーずれを線源のドップラー速度によるエネルギー変調で補い、共鳴エネルギーを調べることが行われる。具体的な装置の例として、強磁場下メスバウアー分光装置が示された。例示された装置では超伝導マグネットですべて試料に磁場を印加し、線源は速度トランスデューサーを用いて振動させメスバウアー分光をおこなうことが説明された。

次に原子核のエネルギー準位が電子とのどのような相互作用により変調されるかについて説明された。相互作用としてはクーロン相互作用(アイソマーシフト)、核電荷の電気四重極と電荷が作る電場勾配との相互作用(四重極相互作用)、核スピンと磁場との相互作用(Zeeman相互作用)があり、それぞれどのような共鳴ピークが得られるか詳細が説明された。具体的な適用例として $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ の磁場中 ^{57}Fe メスバウアー分光測定の結果が示された。この測定によりFeイオンの持つ磁気異方性を実験的に決定したことが述べられた。

次に放射光を用いたメスバウアー分光について説明された。放射光は高輝度、高い指向性、偏光制御などの利点

を持つ。放射光メスバウアー吸収分光法では放射光を試料に照射し、透過した光による散乱体での共鳴吸収を調べることで測定がなされる。散乱体は速度トランスデューサーを用いて振動させることでドップラー効果による元素の共鳴エネルギーの走査が実現される。低温での測定はパルスチューブ型の無冷媒冷凍機を用いておこなわれている。冷凍機の動作振動によるメスバウアースペクトルの広がりを防ぐため、ダンパーを搭載し試料位置の振動を抑えていることが説明された。

最後に核共鳴非弾性散乱について説明された。メスバウアー分光は化学結合や磁性、価数・価数揺動などの電子状態に対する測定に威力を発揮する。これに対して核共鳴非弾性散乱は生物試料の活性中心やフォノンなどの早いダイナミクスの測定を対象としている。これ以外の核共鳴散乱手法として遅いダイナミクスの測定に対応した準弾性散乱測定がある。核共鳴非弾性散乱を用いるとメスバウアー核種の周囲の部分的なフォノン状態密度や配位子についての情報を得ることができ、エネルギー分解能はモノクロメーターに依存することが説明された。測定例として鉄ヒ素系超伝導体 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ (A : Sr, Eu)について説明された。この化合物は200 K付近で構造相転移が起こることが知られている。計算で求めたフォノン状態密度との比較により構造相転移に向けて構造揺らぎが発達することが報告された。核共鳴非弾性散乱のもう一つの例として $[\text{NiFe}]$ ヒドロゲナーゼに対する適用が報告された。密度汎関数(DFT)計算により求められた散乱スペクトルと比較することで活性中心の局所構造を決定したことが報告された。核共鳴非弾性散乱測定ではシグナルが弱いため、多くの ^{57}Fe 実験では検出窓に試料を限界まで近づけていること、それに起因して試料温度が上昇していることが説明された。具体的にはコールドヘッドが3 Kでも試料温度は70 Kまで上昇しているとのこと。放射光核共鳴散乱の実験を行っているBL35XUについて詳細が紹介された。



永澤延元氏ご講演の様子

筒井氏の講演では、まず放射光、特にX線の特徴について説明された。放射光光源は強度が高く波長を自由に選択でき、発散角が小さいため空間分解能が高い実験ができる。

また偏光性を持ったパルス光であるため瞬間の変化を捉えられる特徴がある。しかしながら低温での実験を考えた場合、入熱が大きく、機械式の冷凍機では振動が計測に影響する。また透過性が高い中性子やミュオンなどと異なり、輻射シールドを強化すると信号強度が減少する難しさがある。



筒井智嗣氏ご講演の様子

X線の侵入長はエネルギーが高いほど長くなる。また物質によって大きく異なるが、基本的には原子番号の小さいものほど透過性は良くなる。これはクライオスタットの設計において重要な指針となっている。X線はそのエネルギーにより軟X線と硬X線に分類され、軟X線は空気では吸収されるが、よりエネルギーの高い硬X線は空気ではあまり吸収されない特徴がある。放射光を使った実験は大きくは回折・散乱実験、分光実験、イメージングに分類できる。回折・散乱実験では物質中の原子の並び方、原子の動きについて知ることができる。分光実験では物質中の電子や原子核の状態についての情報を得ることができる。

次に実際に放射光を使った実験の例として重い電子系化合物の一種である充填スクッテルダイトについての一連の研究が紹介された。重い電子系では磁気秩序を安定化させる RKKY 相互作用と磁気秩序を抑制する近藤効果の競合が従来から議論されており、磁気転移温度が 0 K になる量子臨界点の近傍では伝導電子の有効質量が電子の静止質量の数百倍に達する重い電子状態や異方の超伝導などの特異な現象が現れる。近年では量子臨界性を記述する秩序変数として価数、軌道自由度、構造不安定性なども議論されている。充填スクッテルダイトは RT_4X_{12} (R : 希土類、アクチノイド、アルカリ金属、 T : 遷移金属、 X : P, As, Sb, Ge) の化学式で表される化合物群であり R 、 T 、 X の組み合わせで様々な物性が発現する。La を含む種々の希土類で重い電子状態が報告されており、特に $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ では電子比熱係数が磁場に鈍感であることからスピン以外の自由度による重い電子系の実現が議論されている。 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ は 3 K で強磁性に転移し、自発磁化は $0.02 \mu\text{B}/\text{Sm}$ である。常圧ですでに量子臨界点近傍にあり、電気抵抗率の T^2 に対する係数 A は 2 GPa 付近で極大をとる。

硬 X 線の X 線吸収端近傍で観測される吸収率のエネル

ギー依存性を利用した X 線吸収分光法(XAFS)を希土類に適用すると、希土類の価数を評価することができる。 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ に対する XAFS 実験から Sm が混合価数状態にあること、基底状態が強磁性にもかかわらず低温で非磁性の Sm^{2+} に近づくことが明らかになった。この結果は価数自由度による量子臨界性を示唆することが説明された。次に Sm のメスバウアー分光の結果について報告された。スペクトルは 50 K 以下でのみ観測され、X 線吸収分光との比較から Sm の価数揺動が実証された。また異性体シフトと Sm の平均価数の関係が他の Sm 化合物とは異なっていることから $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の重い電子状態は電子間相互作用をベースとしたものとは異なる可能性があることが説明された。

粉末 X 線回折の結果から格子定数は低温で減少し、Sb のかごも収縮することが示された。これは Sm^{3+} より Sm^{2+} の方がイオン半径が大きいことと矛盾する結果であり混成効果の増大を示唆するものであることが説明された。

次に X 線非弾性散乱を用いたフォノン分散の結果について説明された。従来フォノン分散の測定には中性子非弾性散乱が用いられてきたが Sm は中性子の吸収断面積が大きく、フォノン分散の測定には X 線非弾性散乱が適する。また X 線非弾性散乱には mm^3 オーダーの微小な試料でも測定可能な利点がある。測定に用いたビームラインの紹介と種々の希土類の充填スクッテルダイトでの X 線非弾性散乱スペクトルの系統性について示された。その結果から Sb のかごの中で希土類原子が非調和振動していることが示唆された。また Sm 原子ゲスト・モードの線幅から Sm 価数変化と密接な相関があること、電子・格子相互作用と価数変化との相関を示唆する結果が得られたことが説明された。



講演会場の様子

最後に関西支部副支部長の斉藤一功氏より閉会の挨拶がなされた。

講演会終了後、SPRING-8 ビームラインの見学が行われた。

最後に、今回の講演会・見学会の開催にあたり、場所のご提供、オンライン環境のご提供および講演の企画にご協力頂きました皆様、ご講演いただきました講師の先生方にこの場をお借りして厚くお礼を申し上げます。

(宍戸寛明)