

上田和夫 (JPSJ編集委員長 ueda@jps.or.jp)

メスbauer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bauer線源を利用してメスbauer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(Fe_3O_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(θ_B)が 45° 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bauer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マイ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}Co 密封 γ 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、半値幅とい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て、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bauer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bauer線源を使用する必要がある。

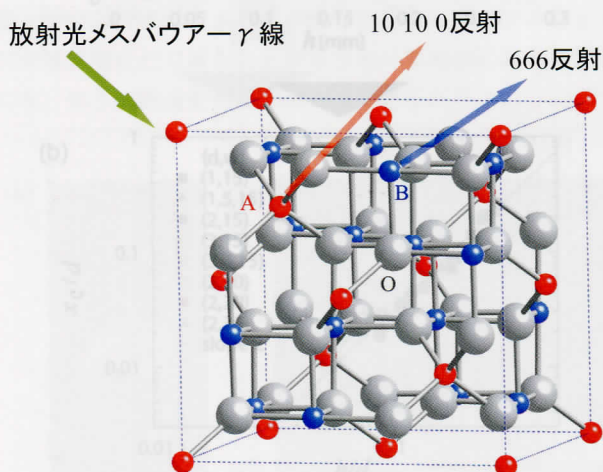


図1 マグネタイトのメスbauer回折概念図。A, B, Oはそれぞれ、Aサイト鉄、Bサイト鉄、酸素を表す。

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bauer線源を利用してメスbauer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(Fe_3O_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 Fe^{3+} が、Bサイトは同数の Fe^{2+} と 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(θ_B)が 45° 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JPSJの2017年2月号に掲載された。

BL11XUで供されるメスbauer γ 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 π 偏光 γ 線である(波長0.86Å)。 γ 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 γ 線が電子で散乱されるもの(電子散乱)と、 ^{57}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

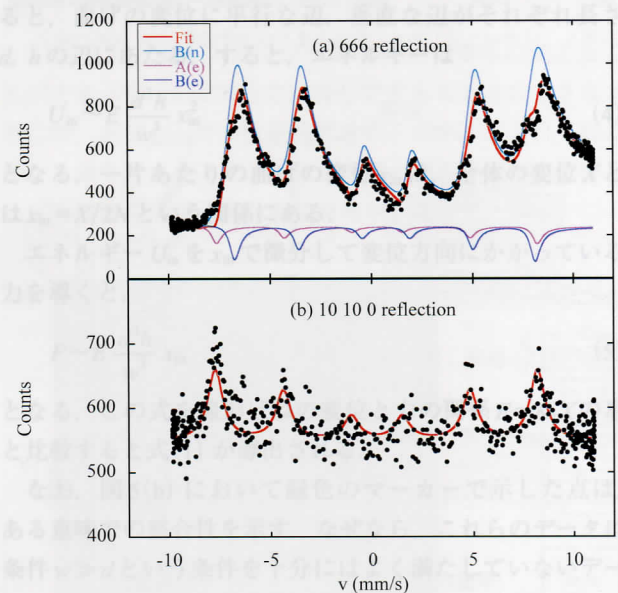


図2 (a) 666反射、(b) 10 10 0反射メスbauerスペクトル。(a) 図アサインメントのカッコ内n, eはそれぞれ核共鳴散乱、電子散乱を表す。

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 γ 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bauer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。

原論文

Crystal-Site-Selective Spectrum of Fe_3O_4 Obtained by Mössbauer Diffraction
S. Nakamura, T. Mitsui, K. Fujiwara, N. Ikeda, M. Kurokuzu, and S. Shimomura: J. Phys. Soc. Jpn. **86** (2017) 023706.

〈情報提供：中村真一(帝京大学工学部)
三井隆也(量子科学技術研究開発機構)〉

News and Comments

Crystal-Site-Specific Electronic States Measured Using Mössbauer Diffraction Method
M. Seto: JPSJ News and Comments **14** (2017) 02.

地震の時間間隔分布への新たなアプローチ

地震の時間間隔分布は Weibull 分布で近似されることが知られている。しかもその分布はマグニチュードに一定の仕方で依存すること (マルチフラクタル関係) が示唆されており、地震間隔の分布にさらに新たな法則が潜んでいることが予想されるようになってきた。本研究では条件付き確率の満足する基礎方程式を理論的に扱う方法 (EET) を提案し、地震カタログを用いた解析によって条件付き確率を決めている 2 つの相関係数のスケール則を明らかにする。またそれを用いることによりマルチフラクタル関係式が得られることを明らかにする。

地震は断層面上での複雑な破壊・摩擦現象であり、その物理プロセスの詳細な理解に向けて現在も研究が行われて

いる。一方で地震のマグニチュード・震源位置・発生時刻に注目した統計的性質がもっぱら研究されており、そこにいくつかの特徴的な統計法則が見出されている；マグニチュードが指数分布に従う (地震の解放エネルギーについてはベキ分布) という Gutenberg-Richter (GR) 則 (図 1) や、余震の回数が本震からの経過時間に対してベキ的に減衰することを示す大森-宇津公式 (図 2) など。これら 2 法則は (特に後者は群発地震などの例外を除いて) 多くの地震について成り立つことが確認されている。一方、地震の発生間隔分布についてはいまだに統一的な見解はないが、いくつかの地域における詳細な検定の結果、発生間隔分布が Weibull 分布によって良く近似できることが示されている。Weibull 分布には 2 つのパラメータ (α と β とする) があり、これらの値はマグニチュードの閾値 (m) の大きさにより変化する (図 3)。この m 依存性が地域や定常・非定常の違いによらず定性的に似た形をしているという意味で、発生間隔分布の中に普遍的なマルチフラクタル性が見出されている。これまでの多くの研究ではこれら地震の統計法則は独立して捉えられており、相互の関係についてはあまり調べられてこなかった。しかし最近になってそれらの統計的性質を統一的に理解するための試みもいくつか研究されるようになってきた。GR 則に現れているようなスケールフリーな性質と Weibull 則にみられるような発生間隔分布の中の階層性を結びつけるマルチフラクタル関係式が提案され、2011 年に起きた東北沖地震について大森-宇津公式も

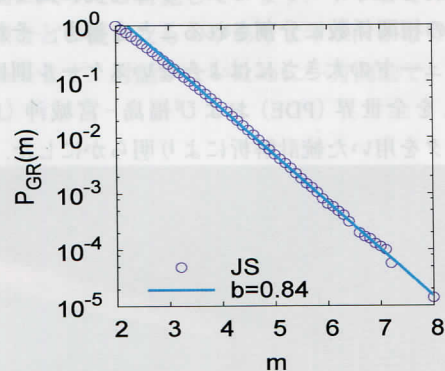


図 1 福島-宮城沖、東北地震の本震前の約 13 年間のマグニチュードの累積確率 (JS)。GR 則によく従っている (b は GR 則のパラメータ)。

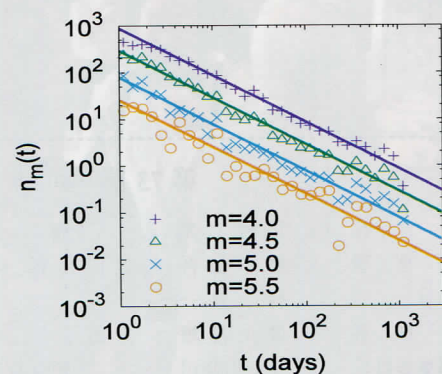


図 2 福島-宮城沖、東北地震の本震後の 3 年間の余震発生率。大森公式によく従っている。