

物質科学領域

鈴谷 賢太郎

物質科学領域では、SPring-8の大きな特徴である高強度X線および高エネルギーX線を物質研究へ応用するための技術開発・研究が、(1)「高エネルギーX線利用の物質解析法の研究」(原研 鈴谷賢太郎)(2)「X線高次散乱による新しい物質解析法の研究」(JASRI 依田芳卓)の2つのテーマ(カッコ内はチームリーダー)で行われている。(1)は、「高エネルギー単色X線回折法」と「高エネルギーコンプトン散乱X線分析法」の2つの小テーマからなり、(2)は、「核共鳴散乱を利用した物質のダイナミクスの研究」と「2光子が関わるX線光学現象の研究」の2つの小テーマからなる。以下にその成果について報告する。

(1-A)「高エネルギーX線利用の物質解析法の研究」(高エネルギー単色X線回折法)

本研究では、高エネルギー(30~120keV)X線を利用した回折実験によって、液体やガラス、アモルファス固体などのいわゆるランダム系物質の精密な構造解析手法の開発を行っている。これらの物質は結晶の様な明確な回折線を示さないため、正しい構造解析を行うためには回折データに、情報量の大きさ(波数ベクトルQ範囲の広さ)と情報量の正確さ(少ない実験誤差)が要求される。通常回折実験に用いられている10keV程度のX線では、エネルギーが低いため十分に高いQまで測定することは不可能であり、また吸収や多重散乱による実験誤差や高いQ領域での統計誤差も大きい。開発中の方法は、SPring-8において高い強度で得られる高エネルギーX線を単色化し、角度分散によって回折実験を行うもので、()比較的小さな回折角(2 θ)範囲で非常に高いQ(>30 \AA^{-1})まで高い統計精度で測定できる、()高い透過能から透過法で測定が可能(液体の測定が非常に容易)であり吸収の影響が小さい、()試料は薄くても十分な統計精度が得られるので多重散乱の影響は小さい、()測定回折角が小さいので、吸収や多重散乱等の角度依存性のある補正の影響は大変小さいなど、情報量の大きさと正確さが必要なランダム系の構造解析に最適の条件を満たしている。また、パルス中性子回折による高いQまでのデータとの比較および併用も容易である。

本方法によって、代表的な酸化ガラスであるホウ酸ガラス(B_2O_3)およびシリカガラス(SiO_2)の正確なX線構造因子S(Q)が非常に高いQ(~35 \AA^{-1})まで決定され、パルス中性子回折の結果とモンテカルロ・シミュレーションの併用によって詳細な構造解析が行われた。 B_2O_3

ガラスでは、これまでガラス中に多量に存在するとされていたボロクソル・リング(B_3O_6)の存在量が、20%程度であることが明らかになり、その他のリングの存在量、原子間距離、角度分布なども決定された^[1]。また、 SiO_2 ガラスでは、従来その基本的な中距離構造といわれていた SiO_4 四面体の6員環がリングとしてはやはり最も多いものであるが、それを中心に4~9員環まで広く分布した構造であることが実験データに基づき初めて明らかにされた^[2,3]。

(鈴谷 賢太郎)

(1-B)「高エネルギーX線利用の物質解析法の研究」(高エネルギーコンプトン散乱X線分析法)

本研究では、SPring-8において得られる100keV近傍の高エネルギー単色X線を利用し、重元素で表面被覆された物質内部の元素を非破壊で分析する「高エネルギーコンプトン散乱X線分析法」の開発を行っている。従来の手法では、物質内部の元素同定はX線吸収係数や比重などからの間接推定に留まり、元素の直接的同定には至っていない。また、蛍光X線分析は直接的同定が可能な手法であるが、高エネルギーX線を用いて内部元素を励起できたとしても、それらの元素が比較的軽い(Cu、Feなど)場合には蛍光X線は被覆材で吸収されてしまい測定は実質的に不可能である。開発中の新分析法は、コンプトン散乱における電子の束縛エネルギー効果を利用する。コンプトン散乱過程におけるエネルギー保存則により、電子の束縛エネルギー以上のエネルギー遷移がないと散乱は起きず、この束縛効果がコンプトン散乱したX線エネルギー・スペクトル上にエッジとして現れる。エッジの位置は入射X線に対して電子の束縛エネルギーだけ低い位置に現れるが、電子の束縛エネルギーは元素に固有であるので、元素の直接的同定が原理的に可能になる。

本分析手法の実現可能性を調べるために、棒状の純銅を重元素の鉛シート(0.2mm厚)で覆い、散乱角度90°でコンプトン散乱X線エネルギー・スペクトルをGe半導体検出器で測定した。その結果は、予想されるCu_{1s}の束縛エネルギーに対応する位置にエッジを観測できた。また、当然ながら、Cuの蛍光X線は鉛シートに遮蔽され観測されなかった^[4]。

さらに、同手法の考古遺物への応用として、金・銀の薄板で完全に被覆された耳環(古墳時代の遺物)の芯の材質へ応用し、芯の主成分は銅であることを確認した。これは、奈良文化財研究所、村上 隆氏との共同研究である^[5]。

(櫻井 吉晴)

(2)「X線高次散乱による新しい物質解析法の研究」

放射光核共鳴非弾性散乱には共鳴励起を起こした元素からの振動状態の寄与が選択的に大きく反映するので、注目する元素の状態を取り出して観測することが可能になるという特徴がある。そこで本COE研究のひとつとして多素子APD検出器を開発し、次のような研究を進めている。物質中における不純物原子の局所振動モードの存在は、元の物質の物性変化をもたらすことが知られている。このような不純物原子の質量が元の物質よりも軽い場合には局所振動モードが、重い場合には共鳴モードが観測される。核共鳴非弾性散乱を用いて、不純物原子の振動状態を調べ、物性変化との関連についての研究を行う。これまでにCuおよびAl中に希薄にドーパされたFe原子の局所的な振動状態密度を放射光核共鳴非弾性散乱により測定し、局所振動状態密度が元の金属の振動状態密度と局所的な結合状態を反映したものとなっていることを示すことが出来た。また、不純物原子が元の金属の質量より軽い場合にはインコヒーレントな局在振動モードの存在が期待される。我々はこれまで測定した金属に比べて質量の大きいPdおよびPt中にドーパされたFe原子の局所的な振動状態を放射光核共鳴非弾性散乱により測定した。測定には $5 \times 3 \text{mm}^2$ 、空乏層厚さが $150 \mu\text{m}$ の素子を8ヶ組み合わせた多素子APDを用いた。これら試料はその原子番号の大きさのため測定に多大な困難があるが、検出器の性能向上により現実的な測定が可能となった。

また、放射光により共鳴励起された試料中のメスバウアー核から再放射されるX線は電子散乱による通常のX線に比して桁違いに長いコヒーレンスを有している。このため、第三世代放射光を利用して生成可能な核共鳴散乱線は試料中の電子状態、元素の振動、拡散状態の変化に対してきわめて敏感な干渉効果を示す。磁性体に高周波磁場を印加することで単一周期(核ラーモア周期程度)で不均一な微小振幅をもつ磁気弾性波(低波数フォノン)が励起された媒質中で、前方方向(コヒーレントチャンネル)に放射される核共鳴散乱線に生じるX線干渉効果を観測した。観測された時間スペクトルから、X線位相のディフェーズ、リフェーズ過程に対応する量子ビート、ダイナミカルビートの消失と鋭いピークを持つX線エコー信号が観測された。この物理現象はX線波長程度($< 1 \text{ \AA}$)の微小な振動の振幅、位相、周波数を直接決定できるため、集光ビームと組み合わせて利用することで、超音波や変動電場、変動磁場中で材料に局部的に生じる微小なフォノン状態の解析に利用されることが期待できる。

(依田 芳卓)

参考文献

- [1] K. Suzuya, Y. Yoneda, S. Kohara and N. Umesaki :
 " High energy X-ray study of the structure of vitreous
 B_2O_3 " Phys. Chem. Glasses **41** (2000) 282-285

- [2] S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki, and I. Sakai : "A horizontal two-axis diffractometer for high-Energy X-ray diffraction using synchrotron radiation on bending magnet beamline BL04B2 at SPring-8", Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **A 467-468** (2001) 1031-1034
- [3] S. Kohara and K. Suzuya : "Intermediate-range order of vitreous SiO_2 and GeO_2 studied by high-energy X-ray diffraction, neutron diffraction and reverse Monte Carlo modelling", XIX International Congress on Glass (ICG XIX), July 1-6, 2001, Edinburgh, Scotland, U.K.
- [4] 伊藤真義、櫻井吉晴 : 「重元素被覆内部の元素分析手法の開発」, 第14回日本放射光学会年会 広島(2001)
- [5] 村上 隆、伊藤真義、櫻井吉晴 : 「SPring-8を用いた高エネルギーコンプトン散乱X線分析法による金・銀製耳環の非破壊分析」, 日本文化財科学会第18回大会 奈良(2001)