メスバウアスペクトロメータ

——その後の発展†——

藤 生 康 雄

島津製作所科学計測事業部西大路工場

京都市中京区西ノ京南上合町100

1. はじめに

R.L. Mössbauer により発見された γ 線の核共鳴吸収¹⁾は物性測定のためのプローブとして、金属、合金、化学などの諸分野で応用されてきたが、近年はさらに、誘電体、鉱物、高分子、非晶質物質などの分野まで広く利用されるに至っている²⁾。これら最近の発展をみるとメスバウア分光学として独自の光学分野が形成されつつあることがうかがえる³⁾。このように短期間に急速に発展、応用されていった理由は何よりも得られる情報が原子核あるいは周囲の電子状態を反映していることがあげられようが、それ以外に測定装置が非常に単純であること、また材料構成元素の重要な位置をしめる鉄が常温で測定可能であったことなどがあげられよう。最近では40元素あまりの核種* についてメスバウア効果が発見されている⁵⁾。これら核種の増大に伴い、より精度の高い装置と同時に分光範囲の拡大が望まれ、いろいろな方法が考案されてきた。測定条件は初期の常温あるいは室温温度での測定から極低温、高温、超高压下での測定が頻度高くなるようになった。測定方法は従来の透過法に加えて散乱法が開発され、バルク試料の測定⁶⁾も可能となり、一般的な分析方法となりつつある。この方法は透過法によるデータを既知資料として使用し、従来X線回折で行なわれていたと同様に物質の同定をすることができる。また内部転換電子の測定⁷⁾、核反応によるメスバウア効果の測定⁸⁾など種々の測定法が開発されている。この総説ではスペクトロメータを中心として最近の測定法の発展を追ってみたい。

2. スペクトロメータ

2.1 速度変調器

γ 線をドップラー変調するために初めはカム駆動¹⁾、

振子駆動⁹⁾、圧電素子の使用¹⁰⁾、油圧駆動¹¹⁾などによる多種多様な方法が考案されたが、近年は電氣的に制御が可能で測定精度の高い高磁振動式の駆動法でマルチチャンネル波高分析器と結合して使用する方法が一般的となっている¹²⁾。メスバウア核種によっては線源、吸収体とも極低温にまで下げなければ測定できないものもあり、測定条件によっていろいろな方法が考案されている。ここでは基本となる速度変調について述べる。

γ 線をドップラー変調によって分光させる場合、1) 相互作用の大きさ、2) 核の励起状態の平均寿命、3) γ 線のエネルギーなどによって速度変調器に要求される精度、速度範囲などが決まる。いま γ 線のエネルギーを E_γ 、線源と吸収体の相対速度を V とすると、ドップラー効果によるエネルギー変化 ΔE_γ は次式で与えられる。

$$\Delta E_\gamma = \frac{V}{c} E_\gamma \quad (1)$$

ここに、 c は光速である。ドップラー変調速度 V の大きさは核種および核をとりまく電子との相互作用の大きさで決まる。たとえば ^{57}Fe では $\pm 10\text{mm/sec}$ 、 ^{119}Sn では $\pm 20\text{mm/sec}$ が必要である。これらの値は核磁気モーメント、核スピン、内部磁場がわかれば大体見当がつけられる¹³⁾。一方このとき必要な速度の分解能は同様に核種によってまちまちである。これは励起状態が不確定性に起因するエネルギー幅 Γ の分布をしているためである。共鳴吸収を観測するためには、ドップラー効果によるエネルギー変化 ΔE_γ が少なくとも Γ 以下になるように、ドップラー速度 V の分解能 ΔV が次式で要求される¹⁴⁾。

† Latest Development of Mössbauer Spectrometer, Yasuo FUJIO: Shimadzu Seisakusho Ltd., Nakagyo-ku, Kyoto.

* 線源は日本アイソトープ協会を通じて購入できる

表1 メスバウア核種^(a)の諸定数^(b)と装置の分解能

Nuclide	$E_T(\text{keV})$	$T_{1/2}(\text{sec})$	$\Gamma(\text{keV})$	$W_0(\text{mm/sec})$	$\Delta V(\text{mm/sec})^{(c)}$
⁴⁰ K	29.4	3.9×10^{-9}	1.170×10^{-10}	2.386	1.193
⁵⁷ Fe	14.4	9.77×10^{-8}	4.6697×10^{-12}	0.19427	0.0972
⁶¹ Ni	67.40	5.3×10^{-9}	8.608×10^{-11}	0.7658	0.3828
⁶⁷ Zn	93	9.4×10^{-6}	4.854×10^{-14}	3.129×10^{-4}	0.1564×10^{-3}
⁷³ Ge	67.0	1.62×10^{-9}	2.816×10^{-10}	2.520	1.26
⁸³ Kr	9.3	1.47×10^{-7}	3.104×10^{-12}	0.2001	0.1000
⁹⁹ Ru	90	2.02×10^{-8}	2.259×10^{-11}	0.1505	0.0752
¹⁰⁷ Ag	93	44	1.037×10^{-20}	6.685×10^{-11}	0.0334×10^{-9}
¹¹⁹ Sn	23.875	1.84×10^{-8}	2.480×10^{-11}	0.6227	0.311
¹²¹ Sb	37.15	3.5×10^{-9}	1.304×10^{-10}	2.104	1.0508
¹²⁵ Te	35.48	1.48×10^{-9}	3.083×10^{-10}	5.209	2.6035
¹²⁷ I	57.6	1.86×10^{-9}	2.453×10^{-10}	2.553	1.2767
¹²⁹ I	27.75	1.61×10^{-8}	2.834×10^{-11}	0.6123	0.3056
¹²⁹ Xe	39.58	9.85×10^{-10}	4.632×10^{-10}	7.016	3.5066
¹³¹ Xe	80.16	4.5×10^{-10}	1.014×10^{-9}	7.583	3.79
¹³³ Cs	80.99	6.28×10^{-10}	7.265×10^{-11}	0.5378	0.2689
¹⁷⁷ Hf	112.96	5.0×10^{-10}	9.125×10^{-10}	4.843	2.42
¹⁸¹ Ta	6.25	6.8×10^{-6}	6.709×10^{-10}	6.436	3.218×10^{-3}
¹⁸² W	100.10	1.37×10^{-9}	3.330×10^{-10}	1.995	0.9973
¹⁸³ W	46.48	2.0×10^{-10}	2.281×10^{-9}	29.43	14.7059
¹⁸⁴ W	111.2	1.26×10^{-9}	3.621×10^{-10}	1.952	0.9762
¹⁸⁶ W	122.5	1.05×10^{-9}	4.345×10^{-10}	2.127	1.0633
¹⁸⁷ Re	134.24	1.0×10^{-11}	4.562×10^{-8}	203.8	101.9
¹⁸⁶ Os	137.2	8.4×10^{-11}	5.431×10^{-10}	2.374	1.1867
¹⁸⁸ Os	155.03	7.1×10^{-10}	6.426×10^{-10}	2.485	1.2428
¹⁹¹ Ir	129.4	1.28×10^{-10}	3.564×10^{-9}	16.515	8.257
¹⁹³ Ir	73	6.0×10^{-9}	7.604×10^{-11}	0.6245	0.3123
¹⁹⁵ Pt	98.8	1.6×10^{-10}	2.851×10^{-9}	17.3	8.65
¹⁹⁷ Au	77.3	1.8×10^{-9}	2.535×10^{-10}	1.966	0.983
¹⁴¹ Pr	145.43	1.92×10^{-9}	2.376×10^{-10}	0.9797	0.4899
¹⁴⁹ Sm	22	7.6×10^{-9}	6.003×10^{-11}	1.636	0.818
¹⁵¹ Eu	21.6	8.8×10^{-9}	5.184×10^{-11}	1.439	0.7198
¹⁵³ Eu	97.43	1.6×10^{-10}	2.851×10^{-9}	17.55	8.775
¹⁵⁵ Gd	60.0	2.4×10^{-10}	1.901×10^{-9}	19.00	9.49
¹⁵⁶ Gd	88.97	2.19×10^{-9}	2.083×10^{-10}	1.404	0.5709
¹⁵⁸ Gd	79.51	2.40×10^{-9}	1.901×10^{-10}	1.434	0.7168
¹⁵⁹ Tb	58.0	1.3×10^{-10}	3.509×10^{-9}	36.28	18.13
¹⁶⁰ Dy	86.8	2.00×10^{-9}	2.281×10^{-10}	1.576	0.787
¹⁶¹ Dy	25.65	2.87×10^{-8}	1.590×10^{-11}	0.3716	0.1855
¹⁶⁸ Er	80.6	1.82×10^{-9}	2.507×10^{-10}	1.865	0.932
¹⁶⁹ Tm	8.41	3.9×10^{-9}	1.170×10^{-10}	8.340	4.1707
¹⁷⁰ Yb	84.26	1.59×10^{-9}	2.869×10^{-10}	2.042	1.0203
¹⁷¹ Yb	66.73	$>5 \times 10^{-10}$	9.125×10^{-10}	8.199	4.1014
²³⁷ Np	59.54	6.3×10^{-8}	7.242×10^{-12}	7.293	0.0365

(a) その他, Nd, Pm, Th, Pa, U などの核種でメスバウア効果が観測されている。(b) Mössbauer Effect Data Index⁵⁾による。(c) 式(2)による計算結果

$$\frac{4V}{c} E_T \leq \Gamma \quad (2)$$

表1はメスバウア核の定数と式(2)によって計算された速度分解能を表わしている。この値は必要な速度分解能の上限であって、少なくとも精度を要求する測定ではこの値の1/10~1/20にすることが望まれる。

このような速度範囲および速度分解能を得るために必要な速度変調器の1例を図1に示す。同種の磁石を対称配置にし、一方を駆動用、他方を速度検出用として使用する。ペークライトあるいはアルミニウムで作ったボビンに駆動用、検出用のコイルを巻いたものができるだけの距離を保って挿入されている。エアギャップの磁界強度は5,000~6,000 ガウスが実用的である。ボビンの両端はりん青銅バネで吊されているが、この形状はボビンの一軸方向の運動を決める重要な要素である。速度変調器の可動部の共振周波数は低速の場合には20~30c/s 付近に、高速の場合には200c/s 付近に調整されている。速度分解能の下限は可動部の質量、バネ定数、磁界強度などの因子で決まり電磁振動型では1 μ /sec 付近まで速度分解ができる。また最大速度はバネ定数によって決まり、速度範囲を広げようとすれば低速領域で分解能をあげることができないという相反する面をもっている。過度振動の除去などの詳細は別報に譲りたい¹⁵⁾。 γ 線のエネルギーが100 keV またはそれ以上の領域でのメスバウア効果は反跳作用が大きいため線源、吸収体の冷却をしなければならない。そのために速度変調器をベローズを通してクライオスタットに取り付ける必要があり、相当な重量を必要な精度と速度範囲をもって駆動できるような構造にしなければならない¹⁶⁾。

①磁石、②ボール・ピース、③ヨーク、④りん青銅バネ、⑤駆動コイル、⑥検出コイル、⑦光接点、⑧線源

図1 速度変調器

2.2 スペクトロメータ¹²⁾

図2 スペクトロメータのブロック図(等加速度運動)

速度変調器を制御系と結合して等加速度運動させた場合のブロック図を図2に示す。高利得の高入力インピーダンス増幅器を積分型として使用し、出力を電力増幅して駆動コイルに直結する。検出信号は位相補正されて負帰還し、基準信号と比較される。その結果誤差信号が積分され、運動を制御することになる。このとき入力信号に正確に比例した速度を得ることができる。速度精度は帰還ループ回路に大きく依存し、誤差信号をいかに小さくしておくかが重要である。等加速度運動に対しては鋸歯状波電圧を基準信号とする。鋸歯状波電圧の発生は基準信号を設け、スケラで加算し、その値を正負のアナログ電圧に変換する方法が最も精度高くできる。一方スケラ駆動に利用した同一の基準信号をスケラモードで使用したマルチチャンネル波高分析器のアドレス信号として使う。この方法は1) 速度スケールが linear である、2) 一掃引の時間が遅くとも数百ミリ秒以内であり、機器のドリフトによる影響がデータに均等加重される点が特徴である。線源を運動させる場合には立体角の変動でスペクトルのバックグラウンドは二次曲線的になる。この変化をできるだけ小さくするために基準信号はできるだけ高くし、可動部の運動範囲を0.1~0.2mm になるようにすることが望ましい。これらの詳細は別報¹⁵⁾に譲

図3 メスバウアスペクトロメータ(島津製作所製)

り、市販されているスペクトロメータの1例を図3に示す。実用性には乏しいが最近ではメスバウアスペクトルの1部を拡大して得る方法も開発されている。

2.3 γ 線検出器^{(15), (17)}

40 keV 以下の低エネルギーに対して比例計数管が検出効率、分解能の点ですぐれている。⁵⁷Co では97% Kr-3% CO₂ を1気圧に封入したものが最適である。全計数値はほぼ $10^{10} \sim 10^{11}$ で多少寿命の短いことが欠点である。低エネルギーに対してもよく利用される検出器はシンチレーション検出器である。NaI(Tl)の蛍光体がよく使われるが、0.1~0.5mmの厚さにカットして、蛍光の統計変動を少なくし、また高エネルギー部を透過させて低エネルギーの分解能をあげることができる。また最近ではGe(Li)など半導体検出器も商品化され、100 keV 以上で分解能がよいためこの領域のメスバウア効果の測定にはよく利用されるようになった。

2.4 速度の校正

装置の性質上、測定前にあらかじめ速度校正をしておく必要があり、現在行なわれている二、三の方法を紹介する。1) 分裂間隔の既知の物質⁽³⁾を使用することが一般的である。たとえば金属鉄の内部磁場330 kOeによって生ずるゼーマン分裂のピーク間隔は外側から10.657, 6.167, 1.677mm/secで与えられる。 α -Fe₂O₃では16.70, 9.66, 2.63mm/secとなる。また零速度近傍ではNa₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂Oの四重極分裂1.712mm/secが使用されている。2) マイケルソン干渉計を応用して速度変調器の動きによって生ずる干渉縞の移動数を計数して速度校正をする方法がある^{(15), (18)}。これは速度の絶対測定ができる点ですぐれているが高速になるに従い変調器の横振れ振動が光源の波長オーダーではいり測定が困難である。筆者の経験ではせいぜい数mm/secが検出限界であった。3) 高速度領域では基準物質になるようなものがなく、また光学的方法では技術的に困難である現在、最も確からしい方法としては速度変調器の検出信号をA-D変換してマルチチャンネル波高分析器で記録してやれば各点の速度校正ができる。

2.5 極端条件下での測定

極低温での測定はマンガンアンモニウムタットン塩など常磁性塩の低温におけるエントロピーが外部磁場によって減少することを利用したクライオスタットが

開発されている⁽¹⁹⁾。この方法で0.15K, 9時間の恒温測定を可能にしている。また20K~300Kで連続可変のヘリウムリフリジレータの方法もある⁽²⁰⁾。高温測定は直熱型よりむしろ傍熱型がよく、試料長の10倍程度の炉長をもたせることによって良い結果が得られる。図4はその1例で、アルミナ棒に白金線を巻き、上下4段に重ねたものを試料をはさんで両面に取りつけることによって1,400~1,500°Cで20時間の使用が可能である。高圧下での測定はX線回折に使用される高圧セルを応用して線源をLiHの膜ではさんだものを特殊なペレットで両面をはさんでプレスする方法がとられている。この方法で250 kbの圧力が出されている⁽²¹⁾。

図4 電気炉（傍熱型<1,500°C）

3. メスバウア散乱法

メスバウア効果の測定といえば透過法が一般的であるが、それとは反対に共鳴吸収をして励起状態にある核が平均寿命 τ でふたたび γ 線あるいは軌道電子を放出して基底状態にもどる過程が存在する。この放出過程はメスバウア散乱と呼ばれている。散乱過程にはさらに入射 γ 線が軌道電子によって散乱されるレイリー散乱が存在する。これら散乱によるメスバウア効果の測定についてみる。

3.1 メスバウア散乱とレイリー散乱の干渉⁽²²⁾

γ 線の共鳴吸収は recoilless fraction $f = |\langle i | \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{X}_L) | i \rangle|^2$ にみられるように格子振動への寄与がない状態を示している。ところが再放出の過程では何らかの制約を受けていないため、 $\hbar\mathbf{K}_1$ の運動量をもった γ 線は $\hbar\mathbf{K}_2$ で放出され格子は初期状態 $|i\rangle$ から終状態 $|f\rangle$ へ変化することが可能である。一方メスバウア共鳴散乱に対する collision time は⁵⁷Feの場合 10^{-7} secであり、また格子振動周期は 10^{-13} secであるから、 γ 線の吸収、放出の各過程の格子へ与える影響はまったく独立的なものとなる。したがっ

てメスバウア散乱に対する散乱振幅は次式で与えられる。

$$M(\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, i, f) = M_{\text{nuc}} \cdot \langle f | \exp(-i\mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{X}_L) | i \rangle \langle i | \exp(i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{X}_L) | i \rangle \quad (3)$$

ここに、 M_{nuc} は核自身による γ 線の散乱因子である。 $\hbar\mathbf{K}_1$ の吸収の間格子は始状態にあり、 $\hbar\mathbf{K}_2$ の放出で格子は終状態になる。一方レイリー散乱に対する collision time は 10^{-18}sec であるから、入射、散乱 γ 線に対するおのおのの格子状態の変化は独立に記述できず、 $\Delta\mathbf{K} = \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2$ の運動量が格子へ伝わることになる。ゆえにその散乱振幅は次式で与えられる。

$$A(\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, i, f) = A_{\text{at}} \cdot \langle f | \exp[i(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2) \cdot \mathbf{X}_L] | i \rangle \quad (4)$$

ここに、 A_{at} は原子散乱因子である。 γ 線の核および電子の散乱断面積は散乱振幅の和の絶対値の二乗として求められるが、とくにブラッグ角での散乱をみると、メスバウア、レイリー散乱による格子への寄与がなければコヒーレント弾性散乱の条件が成立し、2つの散乱による干渉効果がみられることになる。このような条件で求められたブラッグ角における散乱断面積は次式で与えられる。

$$\sigma_{\text{Bragg}} \propto \{ |A_{\text{at}}|^2 f(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2) + |M_{\text{nuc}}|^2 \{ f(\mathbf{K}_1) \}^2 + 2CR_e(A_{\text{at}} * M_{\text{nuc}}) [f(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2)]^{1/2} f(\mathbf{K}_1) \} \quad (5)$$

上式の第1項はレイリー散乱、第2項はメスバウア散乱、第3項はその干渉項を表わしている。干渉項はDebye-Waller因子と recoilless fraction の幾何平均に依存していることがわかる。この回折効果は実験的にみれば1) メスバウア遷移に対する γ 線の波長が $0.1 \sim 1 \text{ \AA}$ で回折実験に適している。2) 線幅が非常に狭い、3) 核共鳴散乱の位相と振幅をドップラシフトによって容易に変えることができるなどの利点がある。

メスバウア散乱の実験は当初 Birmingham Group²³⁾ を中心に ^{57}Fe によるメスバウア散乱とレイリー散乱の干渉実験から始められた。図5は使用された実験装置²³⁾の配置を示している。検出方法は試料をX線回折などに使用されるゴニオメータに取り付け、一次 γ 線が検出されないよう鉛でシールドして試料からの散乱線を測定する。この例では ^{56}Fe の薄膜に 20mCi の ^{57}Co を電着したものを線源とし、 $25 \mu\text{m}$ の厚みをもつ自然鉄を散乱体として使用している。実験方法はまず 14.4 keV の回折ピークを求め、つぎに回折角度に検出器を設定し速度変調スペクトルを得る。図6はこのようにして得られた結果である。(a)は入射、反射

B: 速度変調器, S: 線源, E: 鉛シールド, C: 検出器, F: 試料

図5 散乱測定装置²³⁾

a) $\theta = 90^\circ$ (332)面, b) $\theta = 67^\circ$ (321)面, c) $\theta = 43.5^\circ$ (211)面, $\Gamma = 0.09 \text{ mm/sec}$

図6 鉄ハクの散乱スペクトル²³⁾

角 90° の(332)面によるスペクトルで干渉効果はみられないが、(b)、(c)はおの(321)、(211)面の低角度からの反射で、スペクトルは干渉効果による非対称性を示している。スペクトルの非対称性はメスバウア散乱とレイリー散乱の回折面での干渉の度合を示し、その割合がスペクトルから得られる。実際には結晶のモザ

イク構造とか入射，散乱線の広がりなどによる影響があり複雑な問題を含んでいる。このような干渉効果の研究はその後さらに進められ，共鳴散乱核のレイリー散乱を基準にして結晶構造解析に問題となる位相決定が可能であることが示され²⁴⁾，現在その方面の研究が盛んである²⁵⁾。その他メスバウア回折の実験はrecoilless fraction の決定²⁶⁾とか，磁気モーメントの配向の決定²⁷⁾などに応用されている。

3.2 内部転換電子の測定

原子核が励起状態から基底状態になるときに γ 線を放出する過程以外に，その競合過程として，核の周囲の軌道電子のうち核に近い軌道をもつ電子(s 電子)が核に最も近接したとき励起核から γ 光子を吸収し自由電子となって核外に放出されるいわゆる内部転換と呼ばれる過程がある。内部転換電子のエネルギー E_e は γ 遷移エネルギー E_γ から軌道の束縛エネルギー E_b を差し引いたものに等しい。

$$E_e = E_\gamma - E_b \quad (6)$$

転換電子の各軌道に対する確率はK, L, M, N 軌道の順に小さくなる。 ^{57}Fe の場合14.4 keV のメスバウア遷移に対して約90%が内部転換電子で残り，10%が γ 遷移である。したがって内部転換電子が強度的に検出可能であれば，メスバウア効果によって生じた内部転換電子の測定は(6)式にみられるように結合エネルギーに依存したスペクトルが期待される。また電子の透過度はエネルギー E_e に依存することから薄い表面原子層の研究に応用できる。電子の検出はベータ線スペクトロメータを併用する方法³⁰⁾とか，ガスフローカウンタのような検出器の中に試料を入れて検出する方法がある⁷⁾。図7はベータ線スペクトロメータを使用し，金属スズ板を臭素蒸気中に約10秒間放置したものを試料としたメスバウア効果の測定装置を示す²⁸⁾。この種のスペクトロメータは磁場を変えることにより電子

のエネルギー分析ができる利点があり，この方法で得られた図8のスペクトルは最深層が β -Sn，その上が SnBr_2 さらに表面層が SnBr_4 で構成されていることが示された。

(1) $H\rho=400$, (2) $H\rho=450$, (3) $H\rho=470$

図8 臭素蒸気中で処理したスズ表面のメスバウアスペクトル²⁸⁾

3.3 X線の測定

^{57}Fe を例にとると内部転換によりK電子が放出された場合そのエネルギーは7.3 keVである。そのときL殻から空位となったK殻に電子が落ち込み，6.4 keVのX線が放出される。さらにX線はオージェ効果を引き起こすなど複雑な過程をたどることになるが，その中でこの特性X線は内部転換電子と同様，メスバウア効果を反映している。X線の測定はFrauenfelderら³¹⁾により初めて ^{57}Fe の6.4 keV K-X線についてなされた。電子の検出方法に比べてエネルギーの高いX線については検出も容易であり，またX線浸透の深さが6.4 keVで 10μ 程度であり，電子よりはるかに深い表面原子層の状態がみられる。さらにX線の検出角度は任意であるため，検出立体角をかなり大きくとることができる³²⁾。また試料はバルクの状態で測定できるという大きな利点がある⁶⁾。このようにX線の測定は回折測定とか電子の測定に比べてより一般的であり，今後一般の分析法として使用されることが期待される。図9はその1例で ^{57}Co から出る一次X線をテフロンシートで吸収させ，14.4 keV γ 線のみを試料の面に対して 45° の角度で入射させ，また同一角度で6.4 keV K-X線を検出する。最近，筆者がこの方法で得た鋼表面のスペクトルを図10に示す。(a)は鋼表

①試料，②線源，③速度変調器，
④検出器，⑤シールド

図7 ベータ線スペクトロメータ²⁸⁾

表2 鉄酸化物のメスバウアパラメータ (300K)

Compound	Chem. Shift ^{a)}	Quad. Split.	Int. Mag. Field	Ref.
FeO	1.20	0.6	0	(37)
	1.05	0.4	0	This work
α -Fe ₂ O ₃	0.43	0.24	515	(38), (39)
	0.30	0.12	520	This work
Fe ₃ O ₄	Td site 0.45	—	500	(40)
	Oh site 0.7		450	
	Td site 0.3	0.12	493	This work
	Oh site 0.8	0.02	450	
γ -Fe ₂ O ₃	Td site 0.36	0	488±5	(41)
	Oh site 0.50	0	499±5	
β -FeOOH	0.473±0.006	0.700±0.008	0	(6)

a) 310 stainless steel を基準とした chemical shift

①試料, ②線源, ③ロッド, ④鉛コリメータ, ⑤テフロンシート, ⑥鉛シールド板, ⑦比例計数管, ⑧ペリウム窓

図9 散乱の測定

面, (b)は表面から1 mm切り取った面のスペクトルを示す。(a)のスペクトルは表2で示されるような鉄酸化物を透過法で得たメスバウアパラメータと比較することにより, FeO, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe による合成スペクトルであることが同定される。その他, 鉄の蒸着微粒子で作った15Å~100Åの薄膜の magnetic ordering の研究²⁹⁾もこの方法でなされている。

4. 核反応を利用したメスバウア効果

すでに紹介³³⁾もされているが, 最近 Jacobs ら³⁴⁾に

(a) 鋼表面, (b) 表面から1 mm切り取った面のスペクトル

図10 鋼表面の散乱スペクトル

より Hf 化合物についてクーロン励起を利用したメスバウア効果の測定がなされたことを付記したい。図11はそのスペクトロメータである。van de Graaffにより加速された6-MeVの α 線ビームを¹⁷⁸Hf, ¹⁸⁰Hf, ¹⁷⁷Hfに当ててクーロン励起させ、第一励起状態にする。 γ 遷移エネルギーは100 keV付近であるがHf化合物のデバイ温度がかなり高いため、ターゲット、吸収体を窒素温度に下げる程度で、メスバウア測定ができる。 γ 線の検出は1/8 in. NaI(Tl)が使用されている。このような方法は α 線ビームによる放射線損傷の結果、格子が局部的に破壊されるとか、あるいは格子

図11 加速器を利用したメスバウアスペクトロメータ³⁴⁾ (ターゲット, 吸収体をHe温度で使用する)

が移動し、他の原子間に侵入していった場合の影響をメスバウアスペクトルを通して検知できる新しい実験手段である。核反応の利用により不安定核のメスバウア効果の測定が可能となり、メスバウア核種がさらに増大することが期待される。

終りに

以上、メスバウアスペクトロメータを中心に、その周辺の最近の発展をご紹介したが、内容が雑然となったことをおわびする。coincidence メスバウアスペクトロメータ³⁵⁾、超音波振動の中でのメスバウア効果³⁶⁾、メスバウアスペクトルのデータ処理の諸問題など紙数のつごうで割愛した。

文 献

- 1) R.L. Mössbauer: *Z. Physik*, **151**, 124 (1958)
- 2) H. Frauenfelder: "The Mössbauer Effect", (Benjamin Inc.); 大野和郎: 日本物理学会誌, **16**, 676 (1960); 石川義和: 金属物理, **8**, 21 (1962); **8**, 65 (1962); G. K. Wertheim: "Mössbauer Effect: Principles and Applications", Academic Press (1964)
- 3) I.J. Gruverman: "Mössbauer Effect Methodology", Vol. 1~Vol. 6, Plenum Press
- 4) 佐野博敏: "メスバウア分光学", (講談社); 古林文二: 応用物理, **39**, 1131 (1970)
- 5) A.H. Muir, K.J. Ando and H.M. Coogan: "Mössbauer Effect Data Index" 1958-1965, Wiley (1966); J.R. DeVoe and J.J. Spijkerman: *Anal. Chem.*, **44**, 384R (1972)
- 6) J.H. Terrell and J.J. Spijkerman: *Appl. Phys. Letters*, **13**, 11 (1968)
- 7) W.R. Owens: *Bull. Am. Phys. Soc.*, **9**, 689A (1964)
- 8) Y.K. Lee, P.W. Keaton, Jr., E.T. Ritter and J.C. Walker: *Phys. Rev. Letters*, **14**, 957 (1965)
- 9) P.A. Flinn: *R.S.I.*, **34**, 1422 (1963)
- 10) Robert Gerson and William S. Denno: *ibid.*, **36**, 1344 (1965)
- 11) C.W. Kocher: *ibid.*, **36**, 1018 (1965)
- 12) R.L. Cohen, P.G. McMullin and G.K. Wertheim: *ibid.*, **34**, 67 (1963); E. Kankeliet: *ibid.*, **35**, 194 (1964); J. Lipkin, B. Schechter, S. Shtrikman and V. Treves: *ibid.*, **35**, 1336 (1964); V. Vali and T.W. Nybakken: *ibid.*, 1085 (1964); T.E. Cranshaw: *Nucl. Instr. Methods*, **30**, 101 (1964); F.C. Ruegg, J. J. Spijkerman and J.R. DeVoe: *R.S.I.*, **36**, 356 (1965); L. Lövborg: *Nucl. Instr. Methods*, **34**, 307 (1965); D. ST. P. Bunburg: *J. Sci. Instrum.*, **43**, 783 (1966); H. Brafman, M. Greenshapan and R.H. Herber: *Nucl. Instr. Methods*, **42**, 245 (1966); F.W.O. Woodhams: *J. Sci. Instrum.*, **44**, 285 (1967); Aleksander Sawicki, Mieczyslaw Michalski and Jerzy Piekoszewski: *Nukleonika*, **12**, 537 (1967); J. Carmeliet and S. Llleune: *Nucl. Instr. Methods*, **62**, 166 (1968); N. Gaitanis, A. Kostikas and A. Simopoulos: *ibid.*, **75**, 274 (1969)
- 13) 平原栄治: 物性, **12**, 739 (1961)
- 14) 伊藤厚子, 大野和郎: 日本物理学会誌, **22**, 30 (1967)
- 15) 安藤暎一, 藤生康雄, 沢 稔: 応用物理, **37**, 307 (1968); 藤生康雄, 針谷宥: 鉱物学雑誌, **10**, 437 (1972)
- 16) R. Katano: *Nucl. Instrum. Methods*, **83**, 187 (1970)
- 17) 大野和郎, その他編: "物理測定技術 6, 放射線測定" 朝倉書店
- 18) H. De Waard: *R.S.I.*, **36**, 1728 (1965); R. Fritz and D. Schulze: *Nucl. Instrum. Methods*, **62**, 317 (1968); "Applications of

- the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics" International Atomic Energy Agency, Vienna (1966)
- 19) M. Shinohara, A. Ishigaki and K. Ōno: *Japan. J. Appl. Phys.*, **7**, 170 (1968)
 - 20) Y.W. Chow, et al.: *Nucl. Instrum. Methods*, **66**, 177 (1968)
 - 21) D.N. Pipkorn, C.K. Edge, P. Debrunner, G. De Pasquali, H.G. Drickamer and H. Frauenfelder: *Phys. Rev.*, **135**, A1604 (1964); M. Nicol and G. Jura: *Science*, **141**, 1035 (1963); C.K. Edge, R. Ingalls, P. Debrunner, H.G. Drickamer and H. Frauenfelder: *Phys. Rev.*, **138**, A729 (1965)
 - 22) H.J. Lipkin: *Phys. Rev.*, **123**, 62 (1961); G.T. Trammell: *Phys. Rev.*, **126**, 1045 (1962); A.M. Cormack: *Acta Cryst.*, **16**, 1051 (1963)
 - 23) D.A. O'Connor and P.J. Black: *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 941 (1964); P.J. Black, G. Longworth and D.A. O'Connor: *ibid.*, **83**, 925 (1964); P.J. Black, D.E. Evans and D.A. O'Connor: *Proc. Roy. Soc.*, **A270**, 168 (1962); P.J. Black, G. Longworth and D.A. O'Connor: *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 937 (1964)
 - 24) P.J. Black: *Nature*, **206**, 1223 (1965)
 - 25) G.S. Zhdanov and R.N. Kuz'min: *Acta Cryst.*, **B24**, 10 (1968); R.N. Kuz'min, A.V. Koplakov and G.S. Zhdanov: *Soviet Physics-Crystallography*, **11**, 457 (1967); J.A. Elliott: *Acta Cryst.*, **A24**, 689 (1968)
 - 26) C. Tzara and R. Barloutaud: *Phys. Rev. Letters*, **4**, 405 (1960); P. Debrunner and R.J. Morrison: *R.S.I.*, **36**, 145 (1965)
 - 27) G.V. Smirnov, V.V. Sklyarevskii, R.A. Voskanlan and A.N. Artemiev: Proceedings of the Mössbauer Conference at Tihany in 1969, p. 73 (1971)
 - 28) Z.W. Bonchev, A. Jordanov and A. Minkova: *ibid.*, p. 334
 - 29) J.C. Walker and B. Cleveland: *ibid.*, p. 307
 - 30) Egbert Kankeliet: *Z. Physik.*, **164**, 442 (1961)
 - 31) H. Frauenfelder, D.R.F. Cochran, D.E. Nagle and R.D. Taylor: *Nuovo Cimento*, **19**, 183 (1961)
 - 32) P. Østergaard: *Nucl. Instrum. Methods*, **77**, 328 (1970)
 - 33) 伊藤厚子: 物性, **9**, 37 (1966)
 - 34) C.G. Jacobs, Jr. and N. Hershkowitz: *Phys. Rev. C.*, **1**, 839 (1970)
 - 35) Werner Triftshäuser: *Phys. Rev.*, **162**, 274 (1967)
 - 36) Gertrude Kornfeld: *Phys. Rev.*, **177**, 494 (1969)
 - 37) G. Shirane, O.E. Cox and S.L. Ruby: *Phys. Rev.*, **125**, 1158 (1962)
 - 38) O.C. Kistner and A.W. Sunyar: *Phys. Rev. Letters*, **4**, 412 (1960)
 - 39) S. DeBenedetti, G. Lang and R. Ingalls: *ibid.*, **6**, 60 (1961)
 - 40) R. Bauminger, et al.: *Phys. Rev.*, **122**, 1447 (1961)
 - 41) R.J. Armstrong, A.H. Morrish and G.A. Sawatzky: *Phys. Letters*, **23**, 414 (1966)