γ 線 共 鳴 分 光 学†

—Mössbauer 教授講演会より—

上 村 光

東京大学理学部物理学教室

1. はじめに

本稿では、1973年10月23日に開催されたアイソトープ協会・仁科記念財団共催の Mössbauer 博士講演会の概要を紹介する。ただし、紙数の関係上、当日の講演で述べられたトピックスのすべてをカバーすることができないので、ここではγ線共鳴分光学の紹介とその化学、固体物理学の分野への応用に重点をおきながら、γ線共鳴分光の特徴をできるだけ平易に紹介することにした。なお、本稿で引用する実験結果、実験データ等は主としてミュンヘンにおける Mössbauer 教授のグループの研究によるものであって、実験データに関する図は Mössbauer 教授から特にお借りして再生したものであることをお断りしておく。

2. γ 線共鳴分光学

まずγ線共鳴分光の特徴について述べる。ある原子核がエネルギー E_0 の励起状態にあって、γ線を放出して基底状態におちるとき、気体中の原子核のように核が自由な場合には、放出スペクトルは図1(a)のようになる。この場合、スペクトルの中心は E_0 より低エネルギー側にずれているが、これはγ線を放出することによって核が反跳をうけ、エネルギーおよび運動量保存則より放出されたγ線のエネルギーが反跳エネルギー

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (1)$$

だけ小さくなるためである (M は原子核の質量)。もちろん、 E_R は E_0 に比べてきわめて小さい。

同様に、核がγ線を吸収して E_0 の励起状態に励起される場合には、反跳エネルギー E_R だけ大きなエネルギーのγ線を吸収することになり、したがって吸収スペクトルは図1(b)のように E_0 より E_R だけ高エネルギー側にずれて現われる。したがって、同じエネルギーのスケールで放出スペクトルと吸収スペクトルを

重ねてみると、その重なりは小さく、同種の核の間でγ線を放出してそれを吸収するいわゆる共鳴吸収の現象は起こりにくい。(1)式からわかるように、γ線のエネルギーが10keV 程度に大きい (E_0 が大) 場合には E_R は大きく、共鳴吸収の可能性はほとんどない。通常の電子状態間の遷移に対応する光吸収の場合には、 $E_0 = 1 \sim 10\text{eV}$ で反跳エネルギーも無視できるほど小さく、したがって共鳴吸収は光学領域においては容易に観測される。なお、図1でみられるスペクトルの広い幅は、原子核の熱的な運動によるドップラー効果に起因する。

ところで、原子核が固体中で強く束縛されている場合には、図1(c) (または(d)) のようにγ線を放出 (または吸収) すると同時にフォノン (格子振動の量子) を1個、あるいは2個等放出 (または吸収) することによって起因するフォノン構造がスペクトルに現われる。γ線共鳴分光の場合この構造は重要でなく、むしろ注目すべきことは、フォノンを放出 (または吸収) しないで、つまり原子核が反跳をうけないで、 E_0 に等しいエネルギーのγ線* が放出 (または吸収) されることに対応する零フォノン線** が現われることであって、この結果同種の核の間に共鳴吸収が可能になる。しかもこの場合、零フォノン線の幅は、核の励起状態の寿命による自然幅できわめて鋭く、強い共鳴吸収が可能になる。これがγ線共鳴分光の重要な特徴である。

なお、零フォノン線の強度のスペクトル全体の強度に対する比は、フォノンで弾性的に散乱されるγ量子の割合を表わし、X線回折の場合と同様、 f 因子または Debye-Waller の温度因子とよばれる。

次に、このような鋭い零フォノン線を測定する実験

† γ-Resonance Spectroscopy—from Prof. Mössbauer's Lecture, Hiroshi KAMIMURA: Faculty of Science, Univ. of Tokyo.

* 粒子像にたってγ量子ともよぶ。

** 無反跳スペクトル線ともよぶ。

I 自由な原子核

(b) 吸収スペクトル

II 束縛された原子核

(d) 吸収スペクトル

図1 自由な原子核, 束縛された原子核の γ 線スペクトル 図2 実験装置の模式図(a)と γ 線検出器で測定される透過スペクトルの特徴(b)

装置について考えよう。同一の核を含む放射線源Sと吸収体A（もちろん両者とも固体）を γ 線検出器Dとともに図2(a)のように直線上におき、放射線源SをAに相対的に速度 v で動かすと、ドップラー効果のためにSより放出される γ 線のエネルギーは $\frac{v}{c}E_0$ だけ変化して $E_0' = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right)$ となる。 v を変えて吸収体Aを透過する γ 線の量を γ 線検出器で測れば、 $v=0$ 、すなわちSとAが静止しているときに、Sより放出される γ 線のエネルギーがAで吸収される γ 線のエネルギー E_0 に一致して最大の共鳴吸収が起こり（したがって透過量は最小となり）、 v を0より変えていくにつれてSより放出される γ 線のエネルギー E_0' がAでの吸収のエネルギー E_0 よりずれて共鳴吸収の量が減

少する（透過量が増す）。 γ 線の透過量を速度 v に対して目盛れば図2(b)のように対称な曲線となり、その幅は自然幅 Γ の2倍となる。ここでとくに強調しておきたいことは、実験で観測される幅は自然幅*の2倍で、 γ 線分光学で通常みられるドップラー効果による幅よりも少なくとも1桁小さく、非常にわずかなエネルギーのずれに対して共鳴条件を破ることができることである。図2(b)で共鳴吸収がほとんど零になる速度 v の値は、通常数 mm/sec である**。

さて、図3に実際の実験装置の一例を示す。この装

図3 γ 線共鳴分光の実験装置

置では、放射線源（source）を動かすのにラウドスピーカー（loudspeaker）を用いている。また、放射線源や吸収体（absorber）はクライオスタット（低温槽）の中におかれているが、これは無反跳放出または吸収の γ 量子の割合が以下にみるように温度に関係し、温度が低いほど有利なことによる。

* 自然幅は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ eV 程度の大きさである。

** 1 mm/sec の v の値は、eV の単位になおせば励起エネルギーが $E_0 = 90 \text{ keV}$ の場合 $3.0 \times 10^{-7} \text{ eV}$ に対応する。

前にも述べたように、無反跳スペクトル線の強度を表わす f 因子は結晶の格子振動にまったく影響を与えずに放出または吸収される γ 量子の割合、すなわち無反跳放出または吸収の γ 量子の割合を表わし、(1)式の反跳エネルギー E_R を用いて

$$f = \exp\left(-\frac{2M}{\hbar^2} E_R \langle x^2 \rangle\right) \quad (2)$$

のように書ける。ここで $\langle x^2 \rangle$ は振動の振幅の2乗の平均値である。低温では原子核は結晶内の安定の位置に静止しているから、振動を古典的に取り扱えば $\langle x^2 \rangle \rightarrow 0$ であり、したがって $f \rightarrow 1$ である*。温度が高くなるにつれて振幅 $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ は大きくなり、 f 因子は1より小さくなる。このことから、測定の精度を上げるために、液体ヘリウム温度あるいはそれよりさらに低い極低温で実験することが必要である。

ところで、(2)式からわかるように、 f 因子は E_R を通して核の励起エネルギー E_0 に依存する。したがって、 E_0 が大きいほど温度効果は大きく、温度を上げると f の値は急激に減少する。(1) E_0 が比較的小さい場合、例えば ^{181}Ta の 6 keV の γ 線の場合には、1000K 近くの温度に対し f の値を計算してみると、パーセントで数10パーセントの値をもつのにに対し、(2) E_0 が大きい場合、例えば ^{187}Re の 134 keV の γ 線の場合には、10K の温度での f の計算値が約5%で、10K の低温でもすでに共鳴吸収の強度は非常に小さいことになる。以上のことから、 γ 線共鳴分光の測定を容易にするためには、10 keV 程度以下の低エネルギーの γ 線について、低温で実験を行なうことが必要である。このことを念頭において、周期律表を眺めながらどのような元素が γ 線共鳴分光に適当かを考えてみよう。

まず、軽い原子核の場合には、いずれも励起エネルギーが 1 MeV 程度と非常に大きく、 γ 線共鳴分光に不適当である。他方、鉄族、パラジウム族、白金族、希土類、アクチノイド族系列には、低エネルギーの励起状態をもった原子核も多く、 γ 線共鳴分光に適当な元素が多数見出される。

以上、 γ 線共鳴分光の重要な特徴について述べてきた。

3. γ 線共鳴分光学の応用

ここでは、 γ 線共鳴分光学の固体物理、化学の分野におけるおもな応用について述べよう。まず、応用の最も重要なものは、超微細構造の研究である。事実これまでの γ 線共鳴分光学の研究の90%は、超微細構造に関するものであった。

3.1 超微細構造と異性核シフト

γ 線共鳴分光学によって調べようとする超微細構造には3つのタイプがある。それについて順を追って説明しよう。

a) 磁氣的相互作用

これは核磁気モーメント $\vec{\mu}$ と磁場 $\vec{H}$ との間の相互作用で、

$$H_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (3)$$

の形に表わされる。磁場 $\vec{H}$ は外部磁場の場合もあるが、強磁性体、反強磁性体、鉄族等のイオンを含む常磁性体では、磁性イオンの固有磁気モーメントによって原子核の位置に内部磁場を生ずるので、そのような場合には $\vec{H}$ としてこの内部磁場を考える。図4では、 ^{57}Fe の $I=1/2$ の基底状態とそれから14.4keV 高いところにある $I=3/2$ の励起状態の場合の磁氣的相互作用による超微細構造を示す。磁場 $\vec{H}$ の存在のもとで、(a)の上側の図のように $I=3/2$ の状態は4個、 $I=1/2$ の状態は2個の準位に分裂する。 $I=3/2$ から $I=1/2$ への遷移を考えると、この場合の γ 線は主として磁気双極子遷移なので、励起状態と基底状態の核スピンの z 成分の差が $\Delta I_z = 0, \pm 1$ の準位間に遷移が可能になり、図の矢印のように6本の遷移が許される。実際には、放射線源の速度を変えて、ドップラー効果による γ 線のエネルギーのずれが、6個のエネルギー間隔と一致するごとに吸収体を通過する γ 線の透過率が最小になり、(a)の下図に示されたようなスペクトルを得る。この図の場合分裂した準位の間隔は 10^{-7}eV (速度で2.5 mm/sec) で、 10^{-8}eV の自然幅に比べて1桁大きく、超微細構造を観測することができた。もし γ 線の幅がドップラー効果によって広がっていれば、超微細構造を観測することができず、このことから γ 線共鳴分光の技術がすぐれていることがわかるであろう。

b) 電気四重極相互作用

原子核が四重極能率 Q をもつ場合、例えば結晶中で軸対称の電場の勾配 q が原子核の位置に存在したとすれば、

$$H_q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] \quad (4)$$

で表わされる電気四重極相互作用が生ずる。この相互作用の結果、図4(b)の上の図のように、 ^{57}Fe の $I=3/2$ の状態は $I_z = \pm 3/2$ と $\pm 1/2$ の2つの準位に分かれ、

* もちろん零点振動による量子効果のために、極低温でも f は1より小さな値をとる。

図4 超微細構造

$I=1/2$ の状態は影響をうけない。

磁気双極子遷移の選択則 $\Delta I_s = 0, \pm 1$ にしたがって、図のように2本の遷移が許され、したがってスペクトルは下図のように2本の吸収線からなる。

c) 静電相互作用

静電相互作用は核の電荷と電子による静電場との相互作用によって生ずるが、この相互作用と関連して γ 線共鳴分光学に最も特有な効果が現われる。

それは異性核シフト (isomer shift) とよばれるもので、原子核が 10^{-13}cm 程度の大きさをもっていることから生ずる。すなわち、原子核が有限の大きさ (半径 R の球とする) をもっていると、電子は核の内部に浸透し、その結果核の内部での電子分布 (大きさ一定とし、 $|\psi(0)|^2$ で表わす) による静電ポテンシャルは、図5のように核を Ze の点電荷と仮定したときのクーロンポテンシャル $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ (図中の点線) よりずれる。この効果によるエネルギーのずれを式で書けば

$$\Delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 R^2 |\psi(0)|^2 \quad (5)$$

となる (図4(c)参照)。よって、核が基底状態と励起状態で異なった大きさ R_{gr}, R_{ex} をもつなら、ずれは2つの状態でそれぞれ異なり、無反跳で放出または吸収される γ 線のエネルギー E は

図5 核が有限の大きさをもつときの核と電子間の静電ポテンシャル (実線)

$$E = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gr}^2) \quad (6)$$

で与えられる (図4(c)参照)。

ところで、放射線源Sと吸収体Aとでは、核は同一でも、化合物の種類が異なったり、あるいは金属と化合物の組合わせというように固体の種類が異なり、したがって $|\psi(0)|^2$ は放射線源と吸収体で異なる*。それを添字SとAで区別して書けば、(6)式のエネルギーもまた放射線源と吸収体で異なり、その差 δ は

$$\begin{aligned} \delta &= E_A - E_S \\ &= \frac{2\pi}{5} Ze^2 \{ |\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 \} (R_{ex}^2 - R_{gr}^2) \\ &= \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) \{ |\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 \} \quad (7) \end{aligned}$$

と表わせる。ここで $\delta R = R_{ex} - R_{gr}$ 。この δ を異性核シフトという。

放射線源を動かして放出される γ 線のエネルギーを変え、吸収体の E_A に一致させれば共鳴吸収は最大、したがって透過率は最小となり、図4(c)の下図にみられるように、そのときの ψ の値から異性核シフト δ の値がわかる。 δ の値がわかれば、もし $\{ |\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 \}$ の値がわかっている場合には $\frac{\delta R}{R}$ の値を求めることができ**、また $\frac{\delta R}{R}$ の値がわかっている場合には電子状態の変化についての知見が得られることになる。原子核の位置で $|\psi(0)|^2$ が値をもつような電子はs電子であるが、1s, 2s …… のような内殻のs電子は

* 例えば ^{57}Fe の場合、Sは Fe^{2+} イオンを含む化合物で、Aは Fe^{3+} イオンを含む化合物であるような場合を想定せよ。

** $\frac{\delta R}{R}$ の大きさは、 ^{57}Fe の14.4 keVの遷移に対して $2 \sim 5 \times 10^{-4}$ である。

$$H_i = H_{\text{sat}} B_s \left(\frac{g \mu_B H}{kT} \right) \quad (8)$$

で表わされることがわかる。ここで μ_B はボーア磁子、 $B_s(x)$ はブリルアン関数*である。ここで H_{sat} は $B_s(\infty)=1$ に対する飽和内部磁場で、常磁性不純物によって誘起された全磁気モーメントに比例するから、逆に H_{sat} を実験より求めることにより、磁気モーメントに関する知見を得ることができる。図8をみると (H/T) の大きな値に対して内部磁場 H_i は大体飽和していると考えてよいから、飽和値 $H_i \doteq -220 \text{ kG}$ より $g=2$ として、Fe 原子1個あたり約 $65 \mu_B$ の磁気モーメントを得る。このことより、 Ni_3Ga 中にごく少量のFeをドーブしたことにより、約 $65 \mu_B$ の巨大磁気モーメントが鉄原子のまわりに誘起されていることが結論される。また鉄の濃度 C を増し、内部磁場を C の関数として測ると、巨大モーメントは $\log C$ に比例して減少することが見出される。

4. おわりに

以上 γ 線共鳴分光学の特徴とそのおもな応用について、二の例を挙げながら説明してきたが、最後に精度をさらに高める問題と将来の発展の方向について簡単に触れておわりにしたい。

すでに異性核シフトの説明の際に述べたように、 γ 線共鳴分光の技術はきわめて精度の高いものである。 ^{99}Ru の場合、 90 keV の遷移エネルギー E_0 に対して 10^{-7} eV の異性核シフトを測定することができた。さ

らに感度を高めてより小さな異性核シフトの観測を可能にするには、低エネルギーで自然幅 Γ の小さな γ 線、すなわち励起状態の寿命 $\tau \left(\sim \frac{\hbar}{\Gamma} \right)$ の長い核を用いることが必要になる。この点で ^{181}Ta の 6.2 keV の γ 線 ($\tau=6.8 \mu\text{sec}$) は有望である**。ただ、Taの場合酸素の不純物はいりやすく、そのために幅が広がるので、試料の作成には十分注意が必要である。

次に将来の発展の方向についてであるが、ここではもっぱら γ 線を吸収体で共鳴吸収する場合について述べてきたが、今後は無反跳散乱による γ 線共鳴分光の技術も大いに発展が期待され、X線散乱と並んで結晶解析に役立つことが期待される。また、強力な放射線源をつくることも重要な課題である。現在のところ、核の位置におけるスペクトルの輝度を毎秒、単位立体角、単位面積、単位波長あたりの光子の数 (photons/sec/mm²/sterad/Å の単位) で表わすと、シンクロトン放射の場合 (波長 1.54 Å) も、X線の場合 (波長 1.54 Å) も、 γ 線共鳴分光の場合 (波長 0.86 Å) も大体 10^{20} の輝度で同じ程度であるが、将来ストレージリング (storage ring) によって放出される γ 線を用いれば、もっと高い輝度のものが期待でき、大へん有望のように思われる。

* $B_s(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S} x - \frac{1}{2S} \coth \frac{x}{2S}$

** γ 線共鳴分光で最も活躍する ^{57}Fe の 14.4 keV の励起状態の寿命は $1.4 \times 10^{-7} \text{ sec}$ である。