

D

メスバウアー分光分析

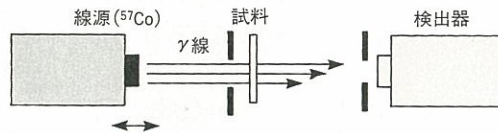
原子核の基底状態や励起状態のエネルギー準位は、核近傍の電子状態や磁気状態によってわずかに変化する。メスバウアー分光は、原子核が反跳せずに γ 線を共鳴吸収する現象を利用して、この変化を検出する分光法である。この分光法を用いると、試料中のメスバウアー核(たとえば、 ^{57}Fe)の電子状態や磁気状態、そのほか分子間結合などに関するさまざまな情報をえることができる。ここでは、代表的なメスバウアー核である ^{57}Fe の例を中心に本法の概要を紹介する。

D-1

メスバウアー分光分析の原理

メスバウアー分光分析は、固体中の放射性同位元素(線源)として組み込まれたメスバウアー核($^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ の壊変過程で励起準位にある ^{57}Fe)から放出される γ 線が、もう1つの固体(試料)中で基底状態にある同種のメスバウアー核(^{57}Fe)によって反跳せずに共鳴吸収されるときに、その吸収量あるいは吸収後に放出される散乱量のエネルギー依存性(メスバウアースペクトル)を調べることにより行われる。

この共鳴吸収は、原子核が固体(結晶)中に固定された場合のように、 γ 線の放出および吸収時に原子核の反跳によるエネルギー損失がない場合に



第1図 メスバウアー効果測定の実験原理図

起こるもので、無反跳 γ 線共鳴吸収とも呼ばれ、また、この現象の発見者にちなんでメスバウアー効果とも呼ばれている。

いろいろの核種がメスバウアー分光に用いられているが、 ^{57}Fe の利用が7割を占めている。したがって、ここではFe合金やFe化合物の状態分析にかぎって解説する。

実験的には γ 線源と吸収体(試料)に相対速度をあたえ、ドプラー効果によって γ 線のエネルギーを変動させ、相対速度の関数として共鳴吸収量を測定する。ここではこの透過法について述べるが、ほかに、散乱法と呼ばれ、 γ 線を吸収した原子核が再び基底状態に脱励起する際に放出する γ 線、X線、内部転換電子などを計数する方法もある。

測定装置は第1図に示すように、線源、線源からの γ 線のエネルギーを試料と線源の相対速度によってごくわずかに変化させるための駆動装置、試料および放射線測定装置から構成されている。

D-2

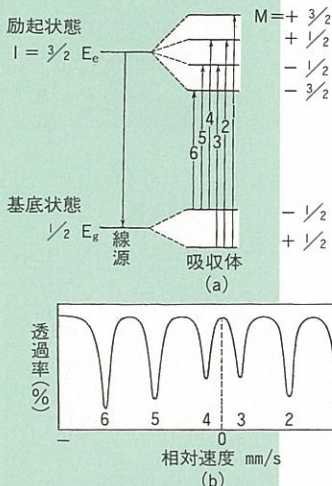
^{57}Fe の超微細構造

内部磁場

核の位置に磁場(内部磁場)があると、ゼーマン効果により第2図(a)に示すようにエネルギー準位は核スピン I にしたがって分裂する¹⁾。すなわち、基底状態(E_g ; $I=1/2$)は2準位に、励起状態(E_e ; $I=3/2$)は4準位に分裂する。励起状態と基底状態の間の遷移は磁気量子数(M)の遷移前後の変化 ΔM が $\Delta M=0$ または ± 1 のものしか起こらないので、第2図(b)に示す6本のメスバウアースペクトルが現われる。この分裂の状態を調べることにより、鋼中のフェライト、オーステナイト、セメンタイトやその他の化合物の同定、定量ができる。

4極子分裂

核スピン I が $I=0$ または $\pm 1/2$ であれば、核の電荷分布は球形であり、 $I \geq 1$ であれば回転した円筒体である。核の電荷分布が球形からどの程度ずれているかを示すパラメーターとして、電気4極子モーメント(Q)がある。 $I \geq 1$ の原子核は Q をもつが、 $Q > 0$ の場合がスピン軸に正電荷が集まった分布、 $Q < 0$ の場合がスピン軸から正電荷が遠ざかった分布に相当する。球形でない正電荷分布をした原子核のエネルギー準位は、周囲の電子が作りだす電荷分布の中での向きに依存する。すなわち、原子核の Q は電子の作る電場こう配と相互作用し、核エネルギー準位を分裂させる。 ^{57}Fe の励起準位は $I=3/2$ であるから、原子核は電気4極子モーメントをもち、電場こう配との相互作用により電場こう配の主軸方向へのスピン角運動量の



第2図 磁場による核のエネルギー準位の分裂(a)とその場合のメスバウアースペクトル(b) (^{57}Fe の場合)

成分の大きさにしたがって、 $M=\pm 3/2$ と $\pm 1/2$ の2準位に分裂する¹⁾(第3図(a))。これら分裂した準位と基底準位との間に2種類の遷移が起こるので、第3図(b)のように2本のピークが見られることになる。この場合、この2本のピークの間隔(準位の分裂した間隔)を4極子分裂(QS: Quadrupole Splitting)という。この4極子分裂から核の位置での電場こう配を知ることができる。

アイソマーシフト

励起状態と基底状態とで原子核の大きさが違うと、まわりの電子との静電的なクーロン相互作用のエネルギーに差がでてくるため、核準位のエネルギーにずれが生じる¹⁾(第4図(a))。これがアイソマーシフトで、メスバウアースペクトルは第4図(b)のように中心からのずれ(δ)となって現われる。 γ 線を吸収してFeのまわりの電子状態が変化すると、それに応じて δ の値も変化するから、 δ を測定することにより固体内の電子状態を調べることができる。

このアイソマーシフトと上で述べた4極子分裂はFeイオンの原子価の違いにより異なるので、Fe化合物や鉱物中のFeイオンの価数を決定することができる。

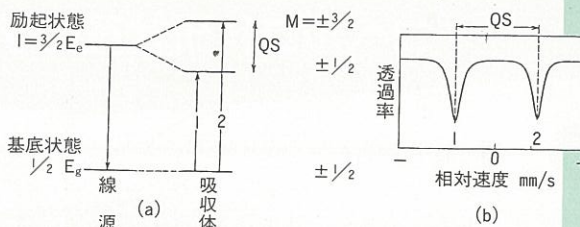
試料の磁化の配向

スペクトルのピーク強度比は磁化の向き(第5図中の小さな矢印)と入射 γ 線との角度(θ)に依存する²⁾。第5図(a)に示すように磁化の向きがランダムな試料では、ピーク強度比が3:2:1:1:2:3となり、磁化の向きと γ 線の入射方向が平行な場合(b); $\theta=0^\circ$)は3:0:1:1:0:3、垂直な場合(c); $\theta=90^\circ$)は、3:4:1:1:4:3となる。

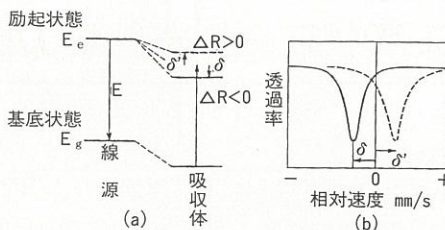
スペクトル強度は $\Delta M=0$ の遷移では $\sin^2\theta$ に比例する。したがってスペクトルの強度比を調べることで試料の磁化配向の度合いがわかる。

第6図および第7図にそれぞれ純鉄とオーステナイト系ステンレス鋼およびFe酸化物($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4)のメスバウアースペクトルの例を示す。メスバウアースペクトルの形状はローレンツ関数で近似される。したがって、測定によりえられたスペクトルをローレンツ関数に重ね合わせ最小2乗フィットにより解析する。³⁾

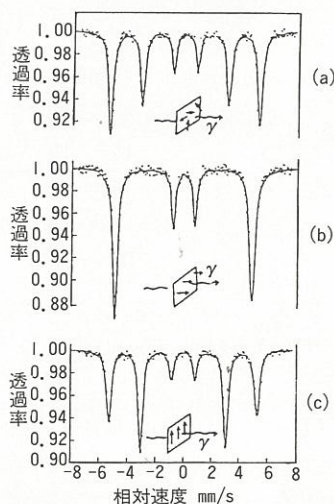
メスバウアー分光分析は、たとえば ^{57}Fe の原子核近傍の電子状態や磁気の状態を知ることにより、Fe合金やFe化合物の状態分析を行うものである。



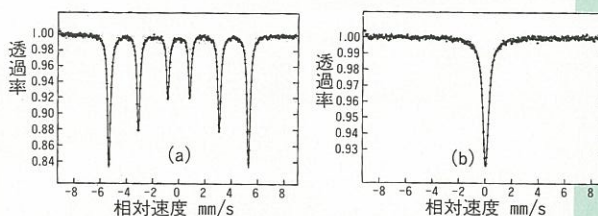
第3図 4極子相互作用による核($I=3/2$ と $1/2$)の準位の分裂(a)とその場合のメスバウアースペクトル(b)



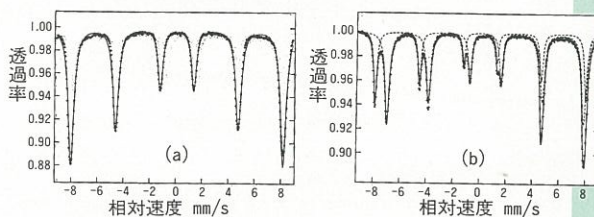
第4図 アイソマーシフトによるエネルギー準位のずれ(a)とその場合のメスバウアースペクトル(b)



第5図 吸収線の強度比と磁化の向きとの関係



第6図 純鉄(a)とオーステナイト系ステンレス鋼(b)のメスバウアースペクトル



第7図 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a)と Fe_3O_4 (b)のメスバウアースペクトル

また鋼中のセメンタイトやオーステナイトの定量、化合物中のFeの価数などX線回折などではえられない情報をえることができる。

[西神事業所 技術室 大木継秋]

1) 佐野博敏: "メスバウアー分光分析概論"、(1972)、講談社

2) 氏平祐輔: "ぶんせき"、Vol. 5 (1977)、p.260

3) 那須三郎ほか: "固体物理"、Vol.24(1989)、p.775