

メスバウアー分光の新展開

物質創成専攻 物性物理工学領域 那須三郎

1. はじめに

机上の二つの音叉の一方をたたいて鳴らすと、もう一方の音叉が全く同じものであるならば、共鳴して鳴りだすことは小中学校の理科の時間に習った。原子核が光で同じような共鳴を起こすことは 1958 年にドイツの若き博士後期課程学生 R. Mössbauer によって発見され、1961 年度のノーベル物理学賞に輝いた。その後、この共鳴現象（メスバウアー効果）を用いた原子核のガンマ線（光）による分光をメスバウアー分光と呼び、我々の身近な物質である鉄 (^{57}Fe) がこの分光に最も適した原子核であることから、数多くの分野、物理、化学、生物、地学、鉱物、薬学等で利用されてきた。

ここでは、40 数年前に発見されたメスバウアー分光とはどんな分光法なのかを説明し、磁性体への応用、鉄鋼材料の表面錆への応用を示し、最後に、昨年度大阪大学へ来学しセミナーをされたドイツ・マインツ大学の Klingelhöfer 博士の火星探査機でのメスバウアー分光について簡単に紹介し、古いがまだまだ利用されている分光法であることを示す。

2. メスバウアー分光とは

原子核がガンマ線を放射し、もう一方の同じ原子核がそのガンマ線を共鳴吸収する現象を上述したようにメスバウアー効果と呼ぶが、ガンマ線のエネルギーは一般に大きく、放射あるいは吸収過程で原子核を反跳させるために極めて起こりがたく、気体や液体状態中の原子核では起こらない。しかしながら、固体に埋め込まれた原子核ではその固体の状態を励起しない放射・吸収過程の確率はゼロではなく、何らのエネルギーのやりとりも無く放射および共鳴吸収が起こる確率が存在する。 ^{57}Fe の場合は、 ^{57}Co から崩壊した ^{57}Fe 第一励起準位は 14.4 keV のガンマ線を放射して基底状態に脱励起する。自然の鉄は 2 % の ^{57}Fe を含んでいるため、例えばステンレス鋼薄膜中の ^{57}Fe はこの 14.4 keV のガンマ線の 80 % 以上を室温で無反跳共鳴吸収する。ガンマ線源である ^{57}Co は Rh 金属中に埋め込まれている場合が一般的であり、試料が ^{57}Fe を含む固体である。反跳のない、すなわちエネルギーのやりとり無しでの、共鳴吸収なのでこの共鳴ガンマ線の線幅は原子核準位の寿命できまり、その幅はガンマ線のエネルギーと比較して極めて小さく 14.4 keV の ^{57}Fe の場合は約 10^{-9} eV である。固体内での原子核はかならずその周囲に電子雲を伴っているため、正電荷の原子核と

負電荷の電子雲は必ず電磁相互作用をしている。従って、原子核のエネルギー準位は裸の原子核を基準にしてシフトしたり分裂したりしている。共鳴吸収を起こさせるためには、線源及び吸収体での原子核準位の寿命で決まる励起準位のエネルギーの幅（ぼやけ）内にガンマ線のエネルギーを一致させる必要がある、一致させるため

にドプラー効果を用いてガンマ線のエネルギーを変調している。すなわち、吸収体に近づくように与えられたプラスの速度の線源から放射されたガンマ線のエネルギーはその速度に比例したエネルギーの増加が吸収体に観測され、逆にマイナ

ス速度からのガンマ線はエネルギーの減少したガンマ線として吸収体には観測される。従って、ガンマ線の原子核による反跳のない共鳴吸収、すなわちメスバウアー分光では、このドプラー速度の関数として共鳴吸収あるいは共鳴散乱の強度を測定することになる。約 100 ns の寿命でのエネルギーのぼやけ、すなわち準位の幅は約 5×10^{-9} eV であり 14.4 keV のガンマ線に約 0.2 mm/s のドプラー速度を与えることに等しいので、メスバウアー分光で得られるスペクトルは横軸にドプラー速度を -10 mm/s から +10 mm/s 程度取り、縦軸に吸収強度あるいは散乱強度をとるのが一般的である。

図 1 に ^{57}Fe 原子核のシフトや分裂を示し、その状態に対応した共鳴吸収スペクトルを図 2 に示す。図 2 中で示した δ 、 ΔE_q や H_i はこの分光法から得られる超

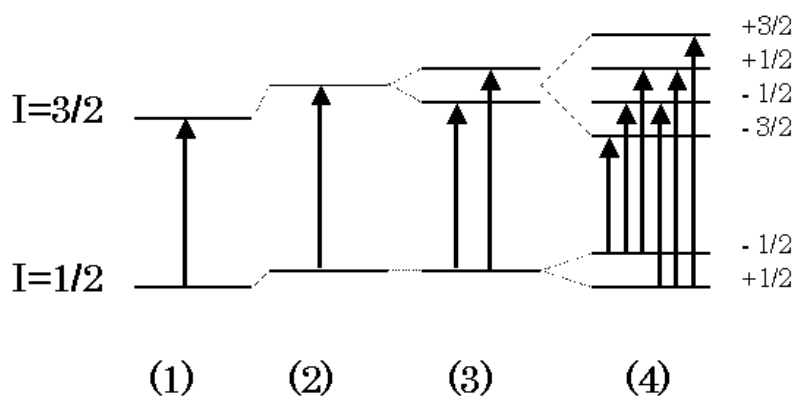


図 1 ^{57}Fe 原子核のエネルギー準位、(1)相互作用無し、(2)電子と単極子相互作用でシフト、(3)電気 4 極子相互作用で分裂、(4)磁気相互作用で分裂

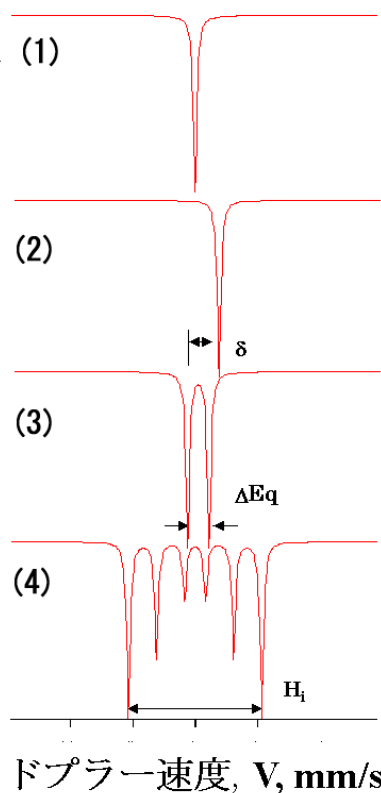


図 2 図 1 の核準位に対応して観測されるメスバウアー吸収スペクトル

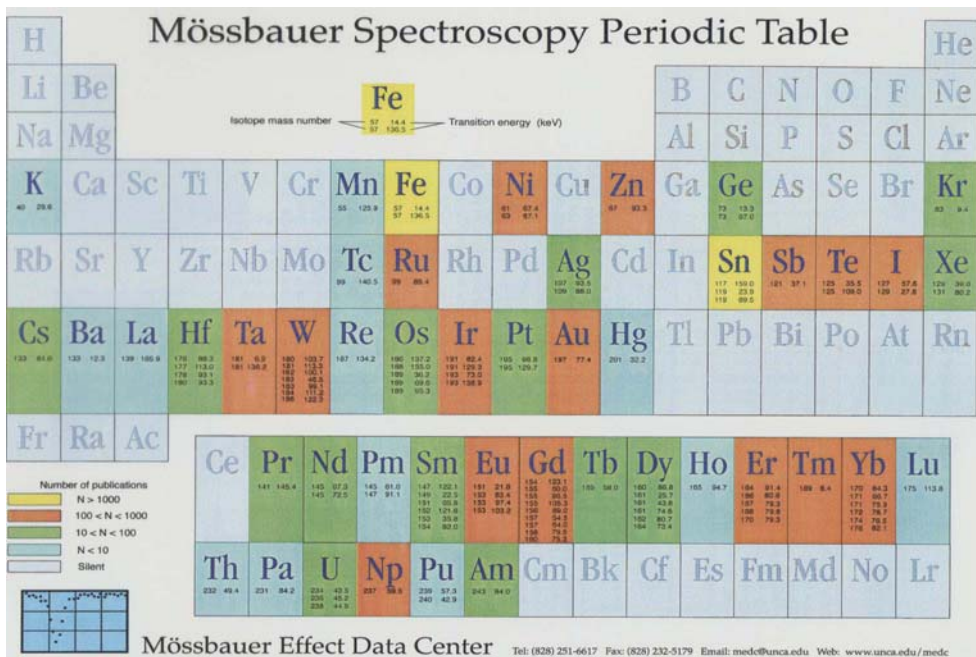


図3 メスバウアー分光すなわち核ガンマ線の無反跳共鳴吸収が観測されている核種、発表論文数で色分けされ、黄色が最も多く、茶色、緑、青の順で論文数が少なくなっている。

微細相互作用パラメータと称され、以下の電子状態に関する情報を提供する。

- (1) δ : アイソマー・シフトと呼ばれ、スペクトルの重心位置から求められ、核位置での全電子密度に依存する。
- (2) ΔE_q : 電気4極子相互作用分裂を示し、核の4極子モーメントと試料中およびその原子自身の電子が作る電場勾配との相互作用による分裂
- (3) H_i : 磁気双極子相互作用分裂(核ゼーマン分裂)を示し、核は固有の磁気双極子モーメントを持っているので電子の作る超微細磁場(内部磁場)あるいは外部磁場との相互作用による分裂

メスバウアー分光は原子核によるガンマ線の無反跳共鳴吸収の観測から、物質中で電子と相互作用している原子核準位の詳細を調べる分光法である。その原子核準位は核の周囲の電子およびその電子が作り出す場と相互作用をしているので、核を点とした物質中局所電子状態あるいは磁気状態を非破壊で測定することができる。現在その測定が可能な核種は図3の周期律表に示されるが、最も典型的で容易な核種は ^{57}Fe である。

3. メスバウアー分光の応用

メスバウアー分光は上で述べたように原子核を点検出子として物質中での原子核とそれを取り巻く電子との相互作用を詳しく調べる分光法であり、基底状態の詳細をラジオ波で共鳴させる核磁気共鳴法(NMR)とは相補的な分光法

である。その応用例で最も重要なものは磁性体の研究への応用である。

(1) 磁性体への応用：超強力永久磁石

日本が開発した世界最強の永久磁石材料は商品名ネオマックスと呼ばれる $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物である。永久磁石としての性能はその大きな抗磁力と磁化の強さの積で表示され、この化合物は極めて大きな抗磁力と磁化を示す。この化合物の結晶構造は複雑であるが化合物中には6種類もの結晶学的に異なった Fe が存在することが分かっているが、このような永久磁石の性能、特に磁化の担い手は Fe なので大きな磁化はどの Fe 原子から生じているのかを微視的に調べる必要がある。メスバウアー

一分光測定を行えばこの6種の Fe の磁化を超微細磁場の値から個別に調べることができる。図4にネオマックス粉末から測定されたスペクトルを示す。

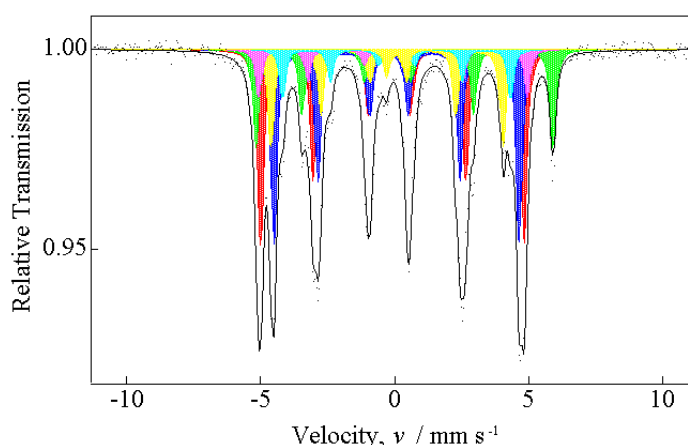


図4 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物粉末の室温 ^{57}Fe メスバウアー分光スペクトル

明らかにスペクトルは超微

細磁場 H_i の異なった6種の成分が重なったものとして観測され、+5 mm/s より高速度側（高エネルギー側）にその一部が観測される成分が極めて大きな超微細磁場 H_i を有していることがこの分光法で初めて明らかにされた。

(2) 構造用鉄鋼材料に生じた錆の評価

我々の身の回りで最も多く使用されている材料は鉄鋼材料である。建物や橋梁、道路のガードレールなど重要な構造物はすべて鉄でできている。これらの材料は雨水でぬれ、天日で乾くことを繰り返しながら表面さびが進行する。これらの錆はほとんどの場合、鉄の水酸化物（オキシ水酸化鉄）であるが、オキシ水酸化鉄には α 、 β 、 γ - FeOOH と多形が存在し、鉄鋼材料および錆形成の環境に依存して、これらの水酸化鉄の形成がなされる。どのような環境でどのような鋼材表面上にどのようなオキシ水酸化鉄がどれだけの量で形成されるのかを調

べることは極めて重要である。特に、表面に緻密な錆を形成し、錆でもって錆の進行を阻害しているとされる耐候性鋼はその錆は普通鋼とどのように違うのかを調べる事が、新しい耐候性鋼の開発には不可欠である。図5に32年間屋外に暴露された耐候性鋼の表面錆を削り取って測定したスペクトルを示す。 α -FeOOHが主成分であることが明確に示されている。

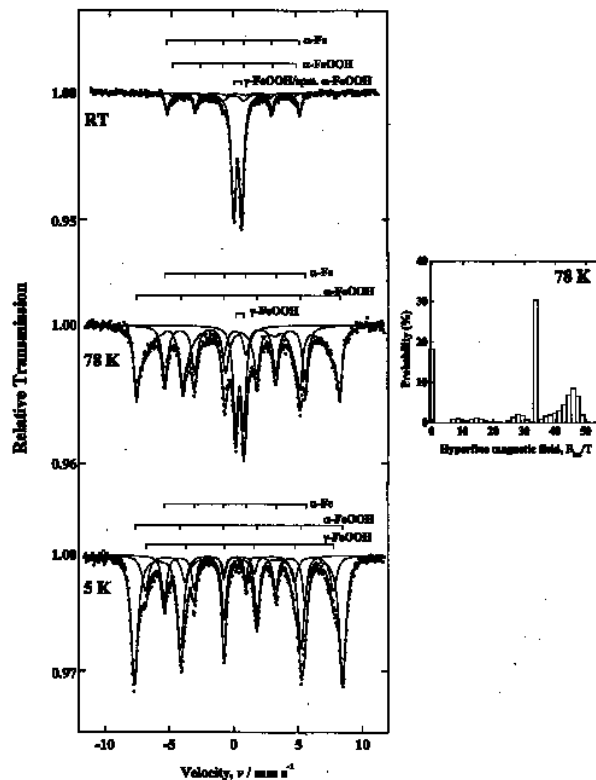


図5 32年間暴露された耐候性鋼に形成された錆のメスバウアースペクトル

(3) 火星探査機スピリットおよびオポチュニティーから送られてきた火星表面でのメスバウアー分光

メスバウアー分光はアポロ計画で持ち帰った月の石の状態分析でも活躍したが、2004年1月火星表面に2台の探査機、スピリットは1月3日にグセフクレーターに軟着陸し、1月24日にはオポチュニティーが火星のほぼ反対側にあるメリディアニ平原に軟着陸し、搭載されているメスバウアー分光器で測定されたスペクトルを送り始めた。ここではNASAのプロジェクトに参加し搭載スペクトロメータMIMOS IIを作製したメインツ大のKlingelhöfer博士が本学でのセミナーで使用したスライドを示す。図6は1枚目のスライドであり、一番上がセミナーのタイトル。彼らが製作した手のひらにのる小さなメスバウアースペクトロメータMIMOS II (MIMOS 2号機)と火星探査ローバーによる火星表面でのメスバウアー分光となっている。小型で手のひらにのるスペクトロメータMIMOS IIの写真を左側に真ん中に火星の写真を配置し右側に探査ローバーの写真を載せている。探査ローバーはアンテナ、パノラマカメラ、顕微鏡カメラ、赤外線分光計、 α 線放射元素分析機、そし

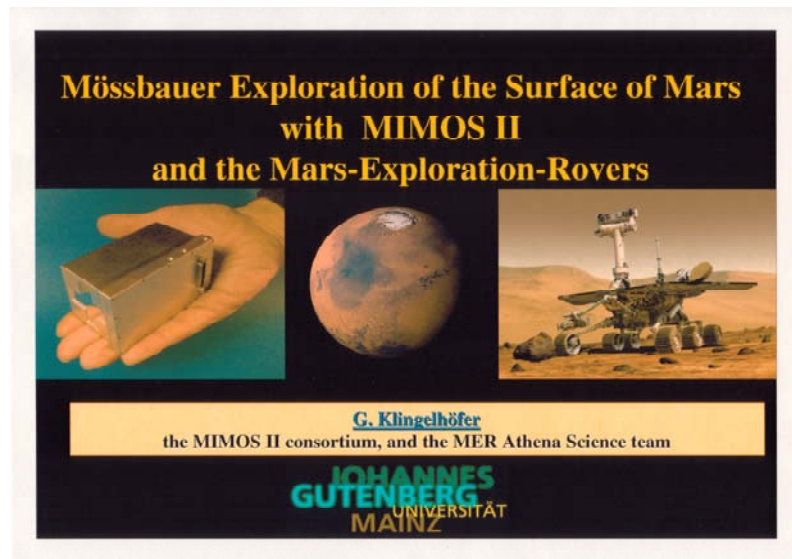


図6 Klingelhofer によるスライド、火星表面でのメスバウアー分光

て左側写真に示された ^{57}Fe メスバウアー分光器などを動作自由なアーム上に搭載している。このメスバウアー分光器はガンマ線を試料である火星表面の石、岩、土に照射し反射してきた放射線を（石中の Fe が核共鳴吸収後、脱励起過程で放射される X 線やガンマ線）Si ダイオード検出器で計数するようになっている。従って、スペクトルは反射強度をドプラー速度の関数として描いたものになり、吸収スペクトルと反対に上に凸の形状になる。図7にメリディアニ平原で観測されたスペクトルを示す。2重線の Jarosite スペクトルが存在し、かつて火星には水が存在していたことが明らかとなった。

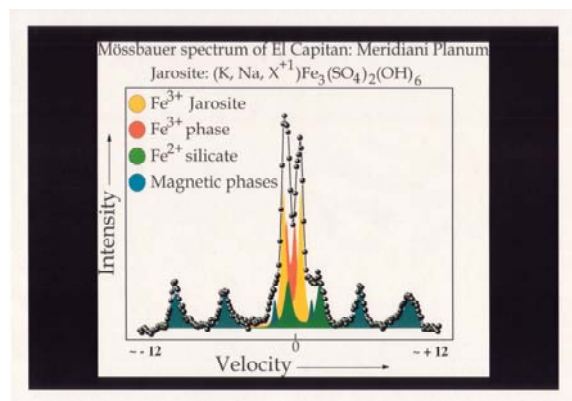


図7 水の存在の証拠である Jarosite が中央の2住専として観測されたスペクトル、

4. おわりに

メスバウアー分光とその応用例を示したが、メスバウアー分光は40年以上前に発見されたものであるが、火星探査機に搭載されるなど、まだまだ現在の我々にとって重要な分光法であると断言することができる。