



目 次

分析機器解説シリーズ(6)・・・・・・・・・・・・・・・・	2
メスパワー分光法	
- その化学への応用 -	
中央分析センター機器の利用状況・・・・・・・・	12
お知らせ・・・・・・・・	13
・昭和59、60年度センター委員	
・超微量分析研究会講演会の開催	
・自記 線回析装置の設置	
お願い・・・・・・・・	16
・蛍光 線分析装置の試料作成について	

分析機器解説シリーズ
 メスバウアー分光法
 - その化学への応用 -

九大 総理工 材開 森 永 健 次

1 はじめに

この分析法は、その基本原理である無反跳核 線共鳴を実験的に初めて測定した R. L. Mossbauer の名を冠し、共鳴の現象をメスバウアー効果、その分光法をメスバウアー分光法と呼んでいる。

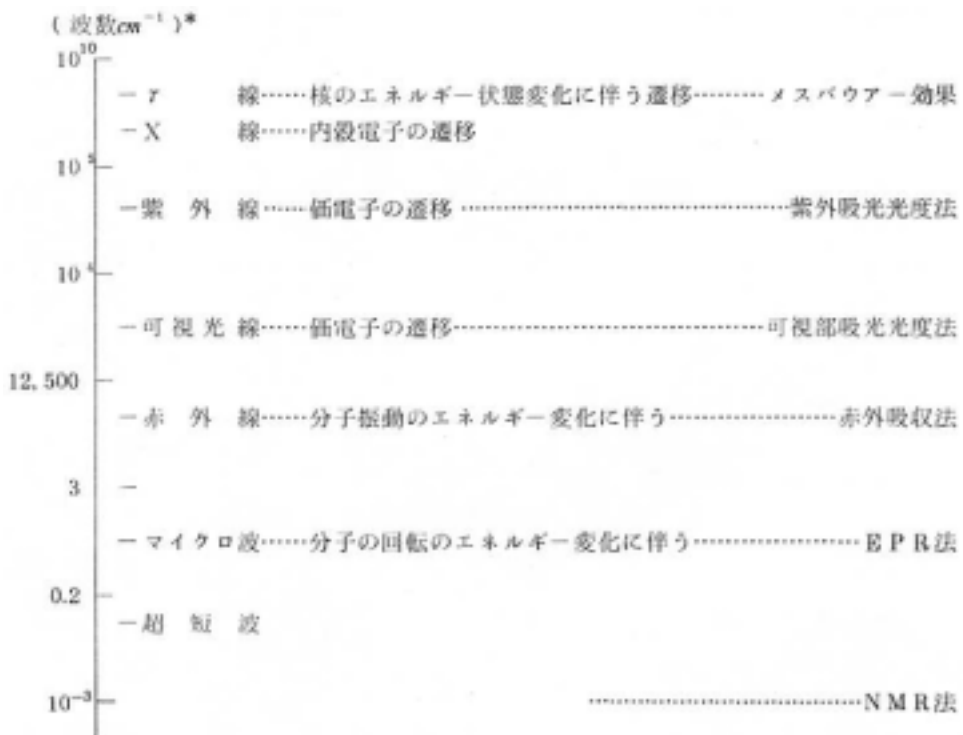


表1 従来から利用されている分光法

現代の化学の分野では、元素の定量分析ばかりでなく、その元素の存在形態すなわち状態分析が不可欠になっている。この状態分析には共鳴吸収 (resonance absorption) と名づけられる物理的測定法が広く利用され、この測定法は物理を把握、記述する際の重要な手段である。メスバウアー分光法もこの共鳴吸収を利用した物理的測定法の一つである。表 1 に従来から利用されている分光法における、電磁波と物質の相互作用についてまとめた。表に示したようにメスバウアー分光法の特徴は、大きなエネルギーの電磁波を用い、共鳴吸収の対象が原子核である点である。この分光法では大きなエネルギーの電磁波を用いるため、そのスペクトル線の幅は狭くなり、それ故 6×10^{-5} eV 程度のエネルギー差を問題とした赤外線吸収法に比べ、けた違いに小さな 2×10^{-10} eV のエネルギー差を議論できるスペクトルが得られ、このスペクトルは物質の詳細な状態分析に利用されている。

現在まで 32 元素についてメスバウアー効果が観測され、さらに 17 元素について可能性が予言されているが、線源の関係などのため鉄とスズの化合物についての研究例がほとんどである。本稿も鉄を例にとってメスバウアー分光法を解説する。

2 測定原理および測定法

2-1 メスバウアー効果

原子核は原子と同じように基底状態の上に励起状態をもっている。したがってそのエネルギー間隔 E に相当する γ 線を原子核にあてると、 γ 線は原子核を励起し共鳴吸収されることは、原子に光をあてたときの類推から期待できる。しかし、この核 γ 線共鳴の現象は長い間観測されなかった。その理由は放出、吸収される γ 線のエネルギーがきわめて大きいため、自由な原子核は γ 線の放出や吸収とともに反跳 (反動) を受け、反跳エネルギー分だけ共鳴を起す γ 線のエネルギーが不足する。この不足分を Doppler 効果を利用することにより補償し、観測したのがメスバウアー効果であり、その原理を図 1 に示した。図に示すようにエネルギー E の γ 線が原子核から放出されると、運動量保存則にしたがって原子核 (質量 m) を反跳し、 γ 線のエネルギー E は (1) 式となる。

$$E = E_0 - E_0^2 / 2mc^2 \quad (1)$$

この γ 線が原子核 B にあたって共鳴吸収されるときは、原子核 B も反跳されるため、 γ 線共鳴のためには (2) 式のエネルギーが必要となる。

$$E' = E_0 + E_0^2 / 2mc^2 \quad (2)$$

すなわち、共鳴吸収を起すためには(1)と(2)式の差 E_0^2 / mc^2 の余分のエネルギーが線に必要なのである。ところが、この原子核が固体の中にあり、とくに低温状態では原子間の結合力が強く原子核に代って結晶全体が反跳され、 E_0^2 / Mc^2 (M は結晶全体の質量)となり、このエネルギーは著しく小さくなる。この E_0^2 / Mc^2 の補償および線のエネルギーを変化させるのに Doppler 効果を用いたのがメスバウアー効果の測定原理である。

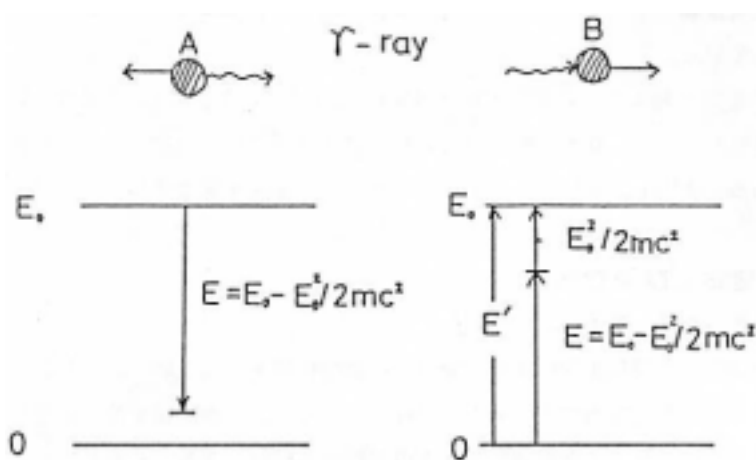


図1 線共鳴吸収の原理図

2-2 測定装置と測定法

図2にスペクトロメーターの構成図を示す。分光器は線源、吸収体、検出器の三部から成り立っている。上記のように反跳エネルギーを補償し、線のエネルギーを変化させるため、吸収体もしくは線源を線の方向に駆動させて Doppler 効果を利用している。Doppler 効果による線エネルギーのずれ E は次式で示される。

$$E = E_0 \pm v/c \quad (3)$$

Fe の場合、例えば 線源は Co^{57} (in Pd) 吸収体 (試料) は Fe^{57} 検出器は NaI (TI) 結晶が用いられる。吸収体中の Fe^{57} の適量は $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度であり、自然鉄に含まれる 約 2.2% Fe^{57} で不足する試料に対しては Fe^{57} が富化された金属鉄を出発材料として試料を調製する必要がある。線源や吸収体 (試料) には冷却装置を装備することもでき、試料は液体ヘリウムなどの冷却材温度までひやすことが可能で、また加熱炉を用いれば高温状態のメスバウアー効果の測定も可能である。共鳴吸収の観測は、正弦波で駆動される試料もしくは線源の各々の時点の速度を検出し、各速度に対する吸収率あるいは直接計数値をマルチチャンネル波高分析器で記録して行なわれる。スペクトル図の横軸は (3) 式で示した Doppler 変化分 E で示され、しかもエネルギーの単位でなく、線源と吸収体との間の相対速度 V で示すことが多い。勿論、必要であれば (3) 式でエネルギーに換算できる。また、縦軸は吸収率または直接計数値で表わされる。横軸のチャンネルに相対速度 $0\text{mm}/\text{sec}$ と各チャンネル間の相対速度を割り当てる必要がある。この割り当ては線源のマトリックスの種類、基準物質により変化するが、お互いに換算が可能である。鉄の場合は基準としてステンレススチール (310 SS) やニトロプルシドナトリウムが多く利用されている。

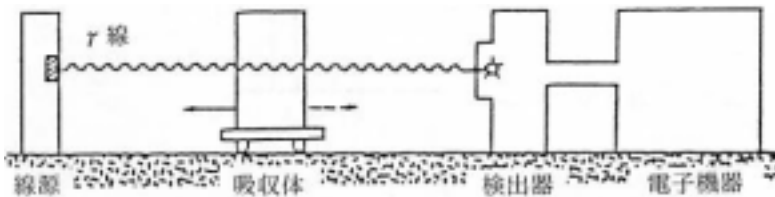


図 2 スペクトロメーターの構成図

3 メスバウアースペクトルからの情報

メスバウアースペクトルの典型的パターンには図 3、4、5 に示すようなものがある。図 3 に示すような吸収はメスバウアー核のまわりの電子配置が球対称的に広がり、電場勾配がないときに観察される。吸収の中心と速度 0 の位置の距離をアイソマーシフト

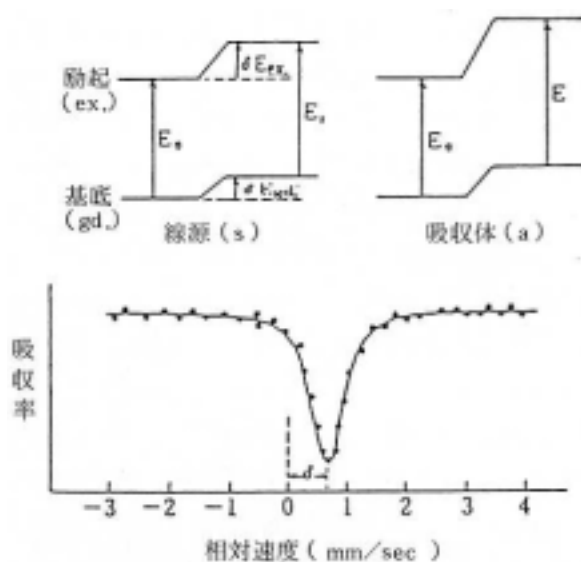


図3 典型的メスbauerパターン (I)

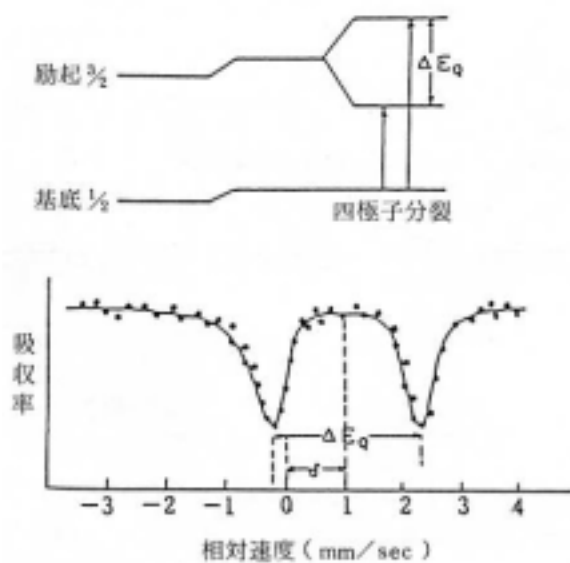


図4 典型的メスbauerパターン (II)

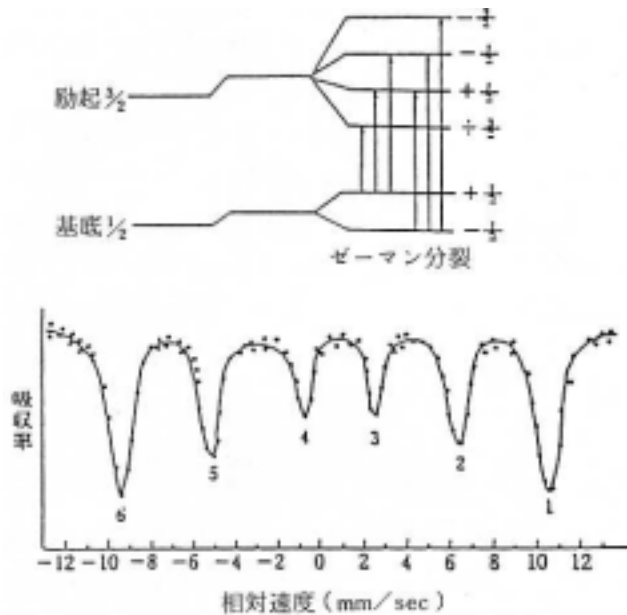


図5 典型的メスバウアーパターン(II)

(isomer shift、)と呼ぶ。図4に示すような吸収は核のまわりに電場勾配があり、それが核の四極子モーメントと相互作用するとき、励起状態のエネルギー状態が分裂して2種の遷移が起るために観察される。2本の吸収位置の間の距離は四極子分裂 (quadrupole splitting E_q) と呼ばれ、その大ききは核のまわりの電場勾配の目安となるものである。図5に示す吸収は物質が強磁性のとき、内部磁場のために基底状態、励起状態ともに分裂し6本の遷移が起るために観察されるもので、それらの吸収強度比は3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3となる。最も強い2本の吸収位置の間の距離は物質の内部磁場の大きさに相応するものである。内部磁場があり、しかも核のまわりに電場勾配がある場合には3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3の強度比は変わらないが吸収の相互位置が変化する。実際の試料では同じ鉄原子でも結晶構造上の位置の異なってもものが2種、3種と含まれ、それらは別の位置に吸収を示すのでスペクトルが複雑化する現象がしば

しばみられる。

以上のようにメスバウアースペクトルの解析によって得られる情報は(1) isomer shift (2) 四極子分裂 (3) 積分吸収強度 (4) 内部磁場である。この中で化学分野では(1)(2)が、また金属および磁性材料などの分野では(4)が、メスバウアー効果ならではの情報となる。

isomer shift は実験的には吸収線の中心が相対速度 0 mm/sec からずれる現象で、線源と吸収体の原子核の基底状態と励起状態とのエネルギー差が異なるためにでてきた現象である。原子核を点として取り扱えば最も簡単であるが、実際にはある体積をもっており、また励起状態と基底状態では違った体積をもっている。一方、核をとり巻く電子の密度も核の位置ではゼロではなく、特に球状分布をもつ s 電子は核の位置で大きな密度をもち、核と相互作用をして核のエネルギー状態に影響を与える。このことを考慮して Walker は isomer shift を次式で考えた。

$$= E_a^0 - E_s^0 = 2/5 \cdot Z e^2 [R_{is}^2 - R_g^2] \times [a(0)^2 - s(0)^2]$$

ここで、 E_a^0 、 E_s^0 は吸収体と線源のエネルギー、 Z は原子番号、 R_{is} R_g は励起状態および基底状態の核の半径 $a(0)^2$ 、 $s(0)^2$ は吸収体および線源の核付近の電子密度である。上式で $2/5 \cdot Z e^2 [R_{is}^2 - R_g^2]$ の部分は、核種が決まれば一定の値になるので、isomer Shift の値は吸収体と線源の核付近の電子密度によってきまることになる。鉄の場合は $[R_{is}^2 - R_g^2]$ の値が負になるので吸収体の核のまわりの電子密度が大きくなるほど の値は負の方へ移行する。図 6 に示すように Walker は 3d 電子状態への 4 s 電子の混在率により の変化を整理している。一方、四極子分裂は次式によって与えられる。

$$E_g = 1/2 \cdot e^2 \cdot g \cdot Q (1 + 1/3 \cdot \quad)^{1/2}$$

ここで、 Q は励起状態の核の四極子モーメント、 g は電場勾配、 は非対称度である。 は 0~1 の間をとり、 $(1 + 1/3 \cdot \quad)^{1/2}$ は 1~1,6 の値をとる。核のまわりの電場勾配は、その核に所属する電子による電場勾配と、まわりの配位子による電場勾配から成り立っている。

ただし、 Fe^{2+} の立方対称をもつ $KFeF_3$ では $E_g = 0 (g=0)$ であることは別にしても、かなり立方対称からずれていると考えられる。 $Fe^{(2+)}TiO_3$ が $E_g = 0.3 \text{ mm/sec}$

で、一方立方対称であるイットリウム・アイアン・ガーネット (Y. .G) の Fe^{3+} は 0.47mm/sec であるという事実は、化学結合や構造を E_g から簡単に推定できないことを示している。

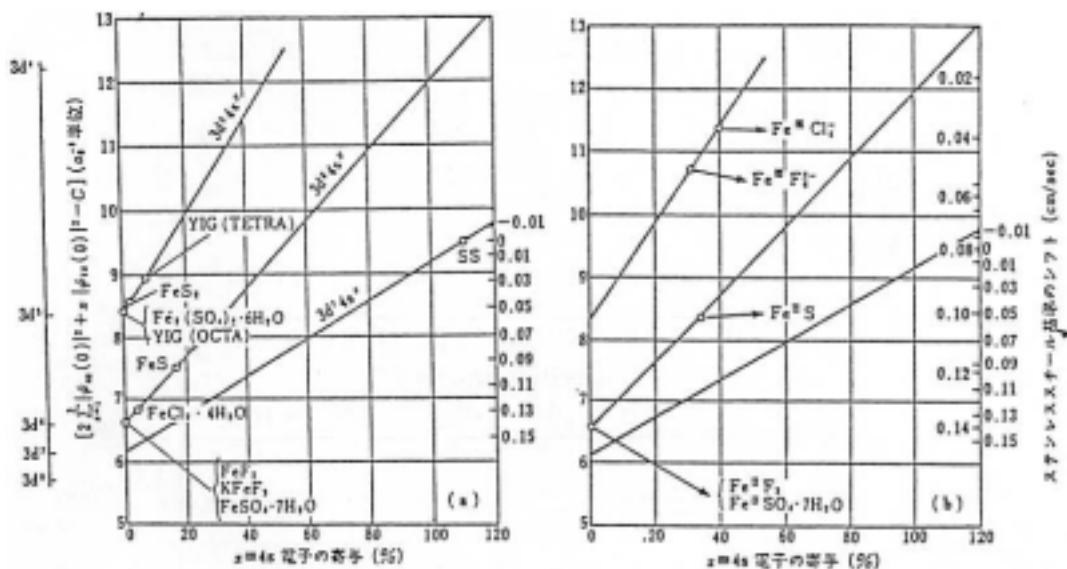


図6 ^{57}Fe の異性体シフトと $4s$ 電子密度
(a)と(b)では、鉄のイオン性の見積りが異なっている。

4 測定例

著者の研究室で Fe_2O_3 系ガラスについて測定した例を紹介する。図7に液体急冷法 (推定 $10^6 / \text{sec}$) により作成した $40\text{mol}\% BaO - 60\text{mol}\% Fe_2O_3$ 及び $50\text{mol}\% CaO - 50\text{mol}\% Fe_2O_3$ ガラスの スペクトルの測定結果を示す。図から明らかのようにスペクトルはゼーマン分裂を示さず、四極子分裂 (E_g) のみを示した。すなわちガラス試料が強磁性を示さず常磁性体であることを意味している。また Fe^{2+} の存在は認められず、大部分は Fe^{3+} として存在し、計算機解析の結果 $40\text{mol}\% BaO$ 系では isomer shift () が 0.22mm/sec を示す酸素4配位四面体 ($Fe^{3+}(4)$) の中心に位置する Fe^{3+} が大部分であり、 $50\text{mol}\% CaO$ 系では が 0.25mm/sec の $Fe^{3+}(4)$

と が 0.37mm / sec の酸素 6 配位 8 面体 ($\text{Fe}^{3+}(6)$) の双方の中心に位置する 2 種類の Fe^{3+} の存在が推定された。

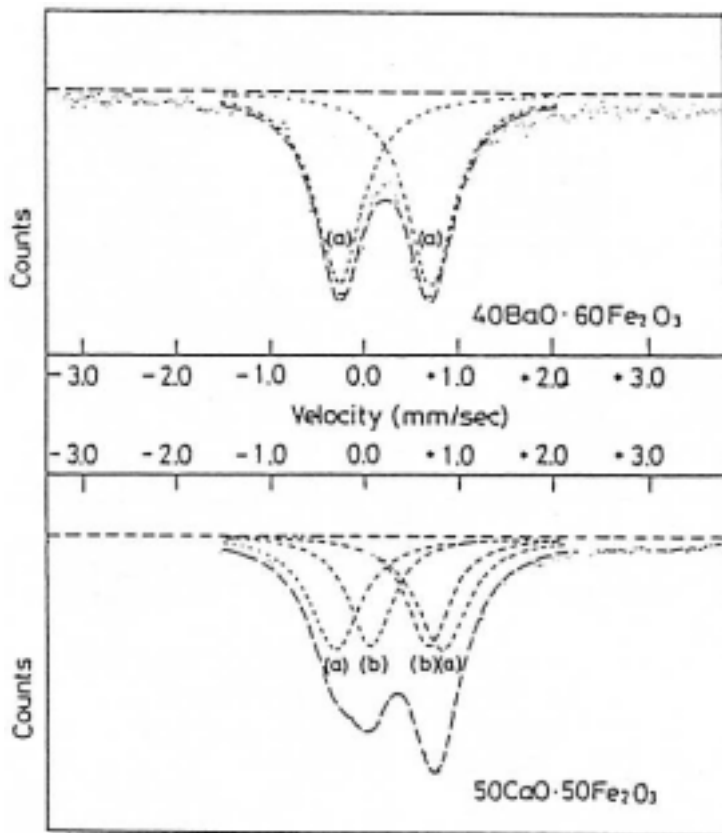


図7 40 mol % BaO - 60 mol % Fe_2O_3 と 50 mol % CaO
50 mol % CaO - 50 mol % Fe_2O_3 ガラスのメスバウアー
スペクトル
((a)-(a) : $\text{Fe}^{3+}(4)$, (b)-(b) $\text{Fe}^{3+}(6)$, 線源 : ^{57}Co in Pd
標準 : Pure iron)

また、40mol%BaO - 60mol% Fe_2O_3 を所定の温度で結晶化させ、室温でメスバウアースペクトルを測定した結果が図8である。500 まで加熱しても結晶化は認められずスペクトルは常磁性を示す。熱処理温度を高くすると超常磁性 (SP) と

BaO · Fe₂O₃ に相当する内部磁場 (H) が観測され、800 °C では BaO · Fe₂O₃ 以外に BaO · 6Fe₂O₃ の内部磁場 (H₂) が観測された。ガラスの構造、その結晶化過程の析出相などにつき貴重な情報を得ることができる。

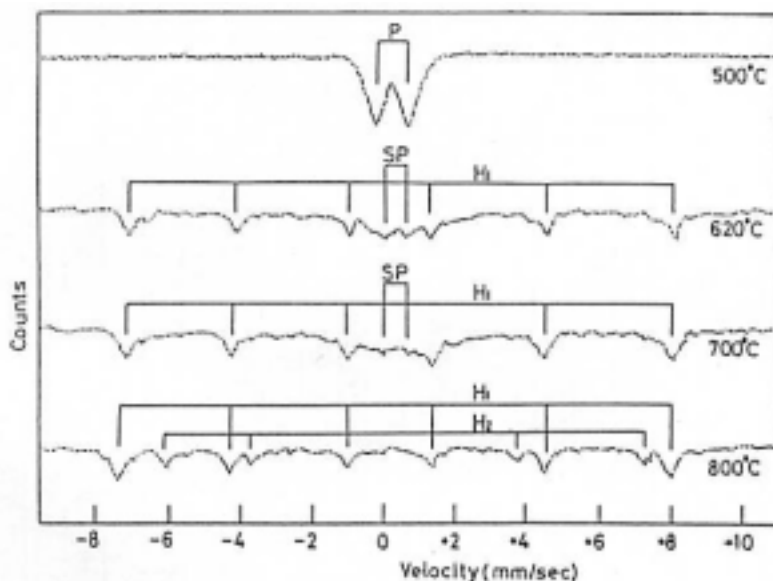


図8 40 mol % BaO - 60 mol % Fe₂O₃ を 500 °C、620 °C、700 °C、800 °C で結晶させた後に、室温で測定したメスバウースペクトル (線源: Co in Pd、標準: pure iron)

5 む す び

紙面の関係で多くの測定例を示すことができず、またメスbauer効果そのものの説明も中途半端なものとなったが、さらに詳細で、具体的な測定例は参考文献を参照されたい。

文 献

- (1) G.M.Bancroft : Mossbauer Spectroscopy
- (2) 佐野博敏 : メスbauer分光学 (その化学への応用)
- (3) 高島良正、前田米蔵 : 化学と薬学教室, 20(1968)p52 : 21(1968)p29 : 22(1969)p37
- (4) 黒光祥郎、森永健次、柳ヶ瀬勉, 窯業協会誌, 92(1984)p173
- (5) Tsutomu Yanagase, Kenji Morinaga, Yoshirou Kuromitsu, Syoji Fuchigami : Journal of Non - Crystalline Solids, 56(1983)p36

中央分析センター機器の利用状況

(昭和58年度)

装置名	所属	件数	時間	装置名	所属	件数	時間
ESCA	センター	45	351	赤外分光光度計	合・5	128	123
エネルギー分散型蛍光線分析装置	(筑紫地区)	16	25	分光けい光光度計	工・分	60	151
線回折計	センター (箱崎地区)	60	95	レーザーラマン分光光度計	合・5	79	251
フーリエ変換赤外分光光度計		51	87	円二色分散計	電子・5	147	581
原子吸光分光装置		5269	533	発光分析装置	治・2	44	102
熱天秤(TG-30)		66	83	示差走査熱量計	応・2	135	535
示差熱分析装置(DTA-30)		6	13	走査型電子顕微鏡	応・1	167	532
微量水分測定装置		1414	172	イオンコーティング装置		87	57
シンクログラフ		14	7	光透過式粒度分布測定器	応・3	55	55
ガラスキャピラリー作成装置		7	27	直続式自動旋光計	合・4	1	1
表面張力測定装置		35	21	表面積測定装置	応・3	10	10
線発生装置		1	1	精密分留装置	応・4	10	63
NMR(R-24B)	応・4	2312	379	シンクログラフ	合・4	862	113
NMR(R-24B)	合・5	1918	568	精密天秤	応・4	324	30
NMR(R-20)	合・2	216	87	磁化率測定装置	合・2	44	161
NMR(R-600)	合・1	445	188	プラズマデポジション装置	応・2	70	421
NMR(WH-90)		5	2	超伝導温度測定装置	材・料	65	292
NMR(JESME-3X)	合・2	372	842	多核種用FT型NMR	生・化	29	14.5

お 知 ら せ

昭和 59、60 年度センター委員

センター各種委員会の委員が以下のように決まりました。

九州大学中央分析センター委員会委員

委員長	センター	長	教授	石橋	信彦
委員	工学部	長	"	長谷川	修
	大学院総合理工学研究科	長	"	柳ヶ瀬	勉
	理学部		"	岡崎	篤
	"		"	山口	勝
	工学部		"	荒井	康彦
	"		"	東	敬
	農学部		"	江藤	守総
	"		"	箴島	豊
	医学部		"	水上	茂樹
	歯学部		"	平安	亮造
	薬学部		"	大倉	洋甫
	教養部		"	竹田津	富次
	大学院総合理工学研究科		"	斎藤	省吾
	応用力学研究所		"	北島	一徳
	生産科学研究所		"	竹下	齊
	工学分室	長	"	松田	勗

九州大学中央分析センター運営委員会委員

委員長	センター	長	教授	石橋	信彦
委員	工学分室	長	"	松田	勗
	理学部		"	岡崎	篤
	医学部		"	水上	茂樹
	薬学部		"	大倉	洋甫

工	学	部	教 授	加 藤 昭 夫
農	学	部	”	箴 島 豊
大学院総合理工学研究科			”	山 添 昇

生 産 科 学 研 究 所	”	竹 下 齊
中 央 分 析 セ ン タ ー	助 教 授	川 上 弘 泰

九州大学中央分析センター幹事

幹 事 長	セ ン タ ー 長	教 授	石 橋 信 彦
幹 事	理 学 部	”	岡 崎 篤
	歯 学 部	助 教 授	小 西 圭 介
	工 学 部	教 授	松 尾 拓
	大学院総合理工学研究科	”	山 添 昇
	”	助 教 授	沖 憲 典
	生 産 科 学 研 究 所	”	森 章
	中 央 分 析 セ ン タ ー	”	川 上 弘 泰

九州大学中央分析センター工学分室委員会委員

委 員 長	分 室 長	教 授	松 田 勗
工学部委員	(土 木 系)	助 教 授	神 野 健 二
	(建 築)	”	松 藤 泰 典
	(電 気 系)	”	森 紘 紘
	(機 械 系)	”	村 上 輝 夫
	(化 機)	教 授	荒 井 康 彦
	(応 用)	”	加 藤 昭 夫
	(合 成)	助 教 授	松 田 義 尚
	(資 源)	講 師	井 沢 英 二
	(冶 金)	助 教 授	大 城 桂 作
	(鉄 冶)	教 授	林 安 徳
	(造 航)	助 教 授	中 武 一 明
	(原 子)	”	石 橋 健 二

	(理)	教授	尾山	外茂男
理学部委員	地	質	学	教授	山口	勝
	生	物	学	助教授	太和田	勝久
農学部委員	農	芸	化	学	教授	江藤
	食	糧	化	学	工	学
				"	箴	島
中央分析センター運営委員会工学部委員					加	藤
					昭	夫

九州大学中央分析センター工学分室幹事

幹事長	分	室	長	教授	松田	勲
	(応)	"	加	藤
	(")	"	谷	口
	(工	分)	"	石
	(合)	助教授	松田	義
	(冶)	"	福	島
中央分析センター幹事					久	哲
	(合)	教授	松	尾
					拓	

超微量分析研究会講演会の開催

中央分析センターの研究会の一つである超微量分析研究会（センターニュース昭和58年12月号参照）の第2回講演会を下記の要領で開催致します。参加費は無料です。多数の御来聴を歓迎します。

日 時：11月9日（金） 午後2時より

場 所：九州大学薬学部第1講堂

講師と演題

- 1．電流計測型酵素電極による食品成分の分析
九大農学部 松本 清 助教授
- 2．レーザー光イオン化による高感度分析
九大総理工 小川 禎一郎 教授

・自記X線回折装置の設置（筑紫地区）

理学部から移設された自記 X線回折装置（島津 VD - 1A 型、線管球：Cu 陽極 Ni フィルタ付：容量 50 K V、20m A 最大）の据付調整が終了し、使用可能になりました。

この装置の概要についてはセンター・ニュース Vol, No 1, 1984 p.6 を御参照下さい。

お 願 い

・蛍光 X 線分析装置（筑紫地区）の試料作成について

蛍光 X線分析装置の試料としては固体試料のみが可能です。

試料は金属なら切るか、粉末なら成型して直径 3cm の円板または一辺 3cm 櫛の角状（厚さは 4cm 以下）に加工して下さい。小さな試料は直径 3cm のマイラーまたは厚めのビニールにセロテープで固定して下さい。なお粉末試料で成型できないものはビニールに包んで中味がこぼれないようにして下さい。

なお図のように X線は斜め下方からの照射になります。また、当センターにはプレスがありませんので、試料作成は各研究室でお願いします。

