

メスバウアー効果による微粒子  
及びその集合体の研究

田村一郎

名古屋大学図書	
和	1066179

報告番号	乙第	3806	号
------	----	------	---

— — 目次 — —

第 I 章 序論	1
参考文献 (I)	4
第 II 章 微粒子の作成	5
第 1 節 物理的方法	5
第 2 節 本研究におけるガス蒸発法	6
第 3 節 化学的方法	9
参考文献 (II)	10
第 III 章 微粒子の格子振動とメスバウアー効果	11
第 1 節 微粒子の格子振動	11
1-1 理論的研究	11
1-2 X線と電子線回折による研究	14
1-3 メスバウアー効果による研究	17
第 2 節 鉄微粒子の格子振動	19
2-1 実験	19
2-2 無反跳分率とその解釈	23
2-3 結論	27
参考文献 (III)	28
第 IV 章 微粒子の振動とメスバウアー効果	30
第 1 節 鉄微粒子の振動	30
1-1 理論	30
1-2 実験 1	35
1-3 実験 2	38
1-4 結論	40
第 2 節 金合金微粒子焼結体の振動	41
2-1 金合金微粒子焼結体のメスバウアー効果	42
2-2 実験結果の解釈	46
2-3 結論	47
参考文献 (IV)	49

第 V 章	微粒子の磁性	50
第 1 節	微粒子の磁性の問題点	50
第 2 節	鉄微粒子の内部磁場	57
2-1	実験とその結果	58
2-2	理論と解析結果	62
2-3	結論	67
第 3 節	酸化鉄微粒子集合体	69
3-1	実験	69
3-2	実験結果	72
3-3	実験結果の解析	77
3-4	結論	87
第 4 節	鉄微粒子の表面酸化層	88
4-1	実験とその結果	89
4-2	理論	94
4-3	議論	98
4-4	結論	100
	参考文献 (V)	111
第 VI 章	総括	103
	謝辞	106
付録	メスbauer効果	107
第 1 節	メスbauer効果の原理	107
第 2 節	無反跳分率	112
第 3 節	スペクトルの超微細構造	115
3-1	異性体シフト	115
3-2	四極子分裂	115
3-3	磁気双極子分裂	116
3-4	偏極効果	118
第 4 節	2 次のドップラーシフト	119

第5節	緩和現象とメスバウアースペクトル	-----120
第6節	本研究におけるメスバウアー装置	-----123
第7節	実験データの解析方法	-----125
	参考文献 (A)	-----129
発表論文		-----130

## 第 I 章 序論

メスバウアー効果（無反跳核  $\gamma$  線共鳴）は 1957 年に R.L.Mössbauer により  $^{191}\text{Ir}$  核に対して発見された<sup>1)</sup>。その後、1959年に  $^{57}\text{Fe}$  核、1960年に  $^{119}\text{Sn}$  核というふうに、次々と同様な共鳴（メスバウアー効果）に利用できる原子核（メスバウアー核）が見いだされた。現在では、数10種類の原子核がメスバウアー効果に利用できることがわかっている。これらの原子核の中で最も多く用いられているのは  $^{57}\text{Fe}$  核である。これは鉄を含んだ物質が非常に多いことと、 $^{57}\text{Fe}$  の親核種として用いられる  $^{57}\text{Co}$  の半減期が比較的長い（270 日）ことによる。

メスバウアー効果で直接得られる情報は、核（メスバウアー核）の位置での電場勾配、電子密度、内部磁場、そして核の重心の振動（格子振動）の平均 2 乗振幅である。これらの情報の内、内部磁場と格子振動の平均 2 乗振幅については、それぞれ NMR と X 線回折からも得られる。しかし、メスバウアー効果では、他の実験手段と違い、試料にメスバウアー核がなくてはならない。このことは、測定できる試料が限られるという欠点がある反面、試料のある部分（例えば表面）だけにメスバウアー核を入れることにより、その部分のみの情報が得られるという利点がある。そのため、表面（界面）磁性の研究に用いられることが多い。また、物性物理学の他、生化学、分析化学、核化学、化学反応などの分野の研究に広く用いられている。

一方、微粒子の研究は戦後、ガス蒸発法（第 II 章参照）による微粒子の作成方法が確立したことにより盛んになった。微粒子に対する素朴な興味は、どの程度の大きさ、即ち微粒子を構成する原子数がどの程度あれば固体としての性質が現われるか、また、それは構成原子数が多くなるに従って、どのように変化して固体の物性となるかということにある。例えば、金属原子が数個集まっても金属ではないが、数十万個集まれば明かに金属である。微粒子の大きさの定義は決まっていないが、本研究で対象とするのは、粒径数  $10\text{\AA}$  から数  $1000\text{\AA}$  の微粒子であり、超微粒子とも呼ばれる。即ち、分子として考えるには大きすぎ、固体（バルク）として考えるには小さすぎる大きさである。

これまで行なわれてきた微粒子に関する研究は、だいたい次の五種類にまとめられる。

- (1) 微粒子の結晶構造や晶壁（外形）に関する研究.
- (2) 金属微粒子の電子状態に関する研究.
- (3) 微粒子の磁性に関する研究.
- (4) 微粒子の格子振動に関する研究.
- (5) 微粒子の応用に関する研究.

この内、金属微粒子の電子状態に関する研究と微粒子の格子振動に関する研究では、微粒子（超微粒子）の中でも特に小さい方（粒径100 Å以下）に関心が持たれている。というのは、伝導電子のエネルギー準位の離散化による物理量（磁化率、電子比熱など）のバルクと異なった振舞い（久保効果<sup>2)</sup>）と、格子振動のソフト化（第Ⅲ章参照）は小さい微粒子ほど顕著に現われると考えられるからである。

微粒子の研究にメスバウアー効果が用いられるようになったのは、1960年代後半からであるが、それらの大部分は（3）の微粒子の磁性に関する研究と（4）の微粒子の格子振動に関する研究である。微粒子の磁性に関する研究は、強磁性微粒子やフェリ磁性微粒子が磁気記録媒体として広く用いられるようになったこともあり、応用を中心として盛んに行なわれている。また、基礎的な研究も、超常磁性（第Ⅴ章第1節参照）の研究が1949年にNéel<sup>3)</sup>により始められてから注目されるようになった。超常磁性の測定手段として、メスバウアー効果は最も適している。というのは、超常磁性はメスバウアー効果で直接観測できるからである。メスバウアー効果による研究から、超常磁性になる前段階として集団磁気励起（第Ⅴ章第1節参照）による内部磁場の減少があることがわかってきた。ただし、超常磁性と集団磁気励起に関する初期の理論は、孤立した微粒子に対するものであった。ところが、鉄微粒子の内部磁場の温度変化、鉄及び鉄微粒子の表面酸化層のメスバウアースペクトル、互いに接触した酸化鉄微粒子のメスバウアースペクトルなどのように、孤立した微粒子に対する超常磁性と集団磁気励起の理論では説明がつかないことが多くでてきた。本研究の磁性に関する研究は、これらのことがらを解明することを目的として行なった。

微粒子の格子振動については、初期のX線回折の研究や理論的研究から、超微粒子はバルクに比べてかなり柔らかい（ソフト化）と予想されていた。多くの

メスbauer効果による研究からも2, 3の例外を除くと, 微粒子のソフト化を支持する結果が得られた。しかし, これらのメスbauer効果の結果には, 微粒子の格子振動の他, 微粒子全体としての振動が影響していると指摘する人もあったが, この指摘はあまり重要視されていなかった。そこで, 本研究の格子振動に関する研究は, 微粒子全体としての振動を十分に考慮したメスbauer効果の実験と実験結果の解析をすることにより, 微粒子がソフト化しているかどうかを明らかにする目的で始めた。それと同時に, 微粒子全体としての振動がメスbauer効果に及ぼす影響についても調べた。その後, 微粒子焼結体と液体ヘリウム間のカピッツア抵抗(第IV章第2節参照)の問題に関して, 微粒子全体としての振動の重要性が指摘されたため, 微粒子焼結体の振動の研究をメスbauer効果を用いて行なった。以下に各章で述べることをまとめる。

第II章では, 微粒子の作成方法について述べる。

第III章では, 今まで行われた微粒子の格子振動の研究を述べた後, 本研究で行なった鉄微粒子の格子振動に関するメスbauer効果の実験を述べる。

第IV章第1節では, 鉄微粒子の振動とそのメスbauerスペクトルの関係について本研究で行なったことを述べる。第2節では, 第1節の研究を基礎として, 金(金合金)微粒子焼結体について, 極低温における金属微粒子焼結体と液体ヘリウムの界面の熱抵抗から予想されている金属微粒子焼結体の振動を確認したことを述べる。

第V章第1節では, 微粒子の磁性についての概要と問題点を指摘する。第2節では, 本研究で行なった鉄微粒子の内部磁場の温度依存性の原因を究明する。第3節では, 互いに接触した酸化鉄( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)微粒子集合体のメスbauerスペクトル(内部磁場の分布)がどのような特長を持つかを孤立した微粒子の場合と比較して述べる。第4節では, 極めて特異な振る舞いをする鉄微粒子の表面酸化層のメスbauerスペクトルについて, その原因を予想する。

参考文献 ( I )

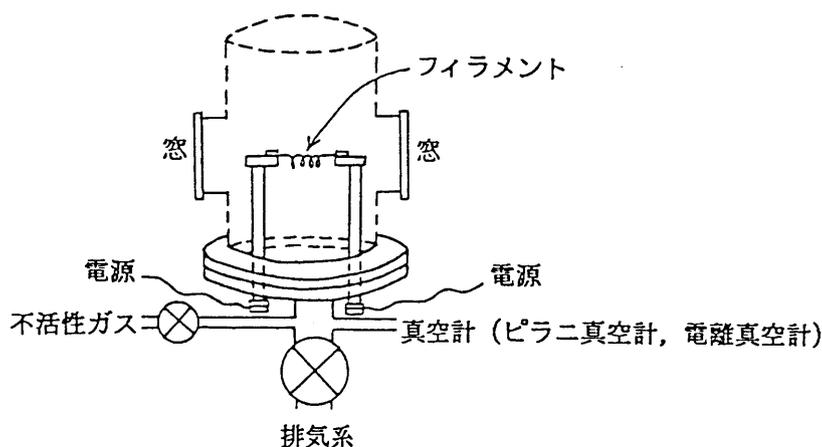
- 1) R. L. Mössbauer: Z. Physik, 151(1958)124.
- 2) R. Kubo: Phys. Letters 1(1962)49.; J. Phys. Soc. Japan 17(1962)975.
- 3) L. Néel: Ann. Geophys. 5(1949)99.

## 第II章 微粒子の作成

### 第1節 物理的方法

物理的に微粒子を作成する基本的方法はガス蒸発法である。これは、金属を不活性ガス中で蒸発させると、金属の蒸気は不活性ガス中で冷え、凝縮して微粒子になるという原理である。この方法は1930年にPfund<sup>1)</sup>がビスマスを低圧空气中で蒸発させ、ビスマス煤を作ったのが最初である。その後、UyedaとKimotoを中心とする名大グループはこの方法を発展させた<sup>2)</sup>。

原理的なガス蒸発法の装置は図II-1に示したように、真空蒸発装置にHe, Ar, Xeなどの不活性ガスを導入できるようにしたものである。



図II-1 ガス蒸発法装置の略図

例えば、この装置を使って金属微粒子を次のように作成することができる。蒸発容器内にタングステンフィラメントをセットし、フィラメントに金属線を細かく切って掛け、真空中に排気する。十分に排気した後で不活性ガス(1 - 数10 Torr)を封入し、フィラメントに電流を流して金属線を蒸発させると、金属の蒸気は不活性ガス中で冷え、凝縮して微粒子になる。この場合、HeガスはArガスより小さい微粒子を作るのに適していること<sup>3,4)</sup>、同じガスの種類ではガス圧が低いほど小さくなり<sup>5,6)</sup>、蒸発速度が速いほど粒径が大きくなる<sup>7)</sup>ことなどが見いだされている。

ガス蒸発法で作成された微粒子は、粒径 200-300 Å から数千Å でみごとな晶癖を持ち、広い範囲の物質に適用できるという利点がある。しかし、この方

は多くても一回に数10 mg の微粒子しか作ることができないため、工業化のためにはもっと効率の良い方法が必要で、次のような方法が考案されている。すなわち、不活性ガスプラズマ中に材料の固体粒子を注入し蒸発させるプラズマ蒸発法<sup>8)</sup>，耐火性のるつぼ内に蒸発原料を入れ，るつぼの外周の銅製誘導コイルに高周波電流を流し，原料を加熱・蒸発させる高周波誘導加熱法<sup>9)</sup>，電子ビームで原料を蒸発させる電子ビーム加熱法<sup>10)</sup>，レーザービームで原料を蒸発させるレーザービーム加熱法<sup>11)</sup>，高周波スパッター装置を用いるスパッタリング法<sup>12)</sup>などが考えられている。

## 第2節 本研究におけるガス蒸発法



図II-2 本研究で用いたガス蒸発法による微粒子作成装置

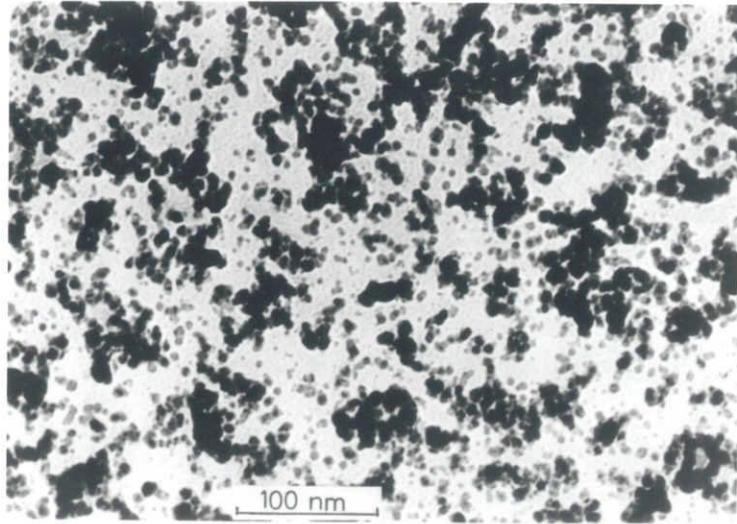
図II-2は本研究で微粒子を作るのに用いたガス蒸発法の装置の写真である。この装置を使って鉄微粒子を次のようにして作った。蒸発容器内にタングステンフィラメントをセットし、フィラメントに鉄線を細かく切って掛けた後、真空中に排気する。十分に排気した後で不活性ガス（1 - 数10 Torr）を封入し、フィラメントに電流を流して鉄線を蒸発させると、鉄の蒸気は不活性ガス中で冷や

され、凝縮して鉄の微粒子になる。しばらくして、容器内の温度が完全に冷えた後、容器内の壁に付いた微粒子をハケで集める。ただし、この集め方では微粒子が直接空気に触れる。そこでそれを避けるため、真空容器内の下の方にシリコン油を入れた容器を置き、シリコン油に入った微粒子だけを集めたり、パラフィンなどの比較的低温で溶ける物質を塗った真鍮板（銅版）を真空容器内の下の方に置き、パラフィン上に落ちた微粒子を、空気を入れる前にパラフィンを溶かして埋め込んだりした。もちろん、シリコン油やパラフィンは使用する前に十分にガス抜きをしておいた。しかし、このようにしても鉄微粒子の酸化度はハケで集めた場合とあまり変らなかった。

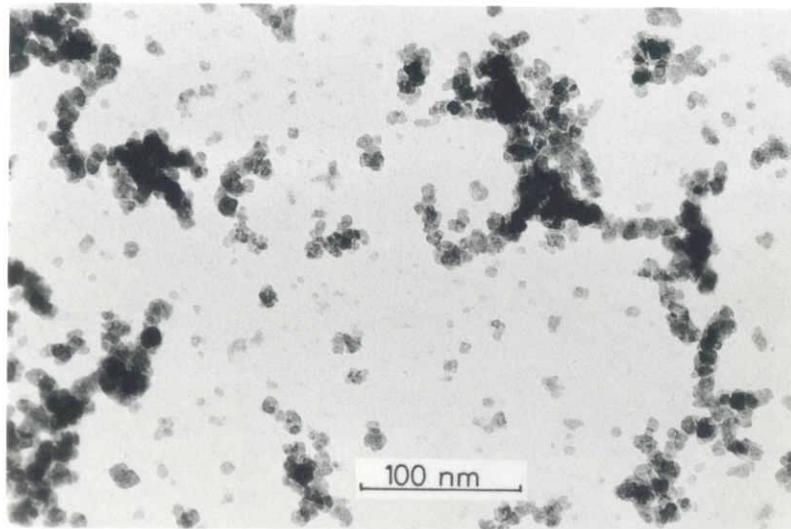
微粒子の粒径は、主に封入する不活性ガスの種類とガス圧によって制御する。小さい微粒子を作るには、Heガスを用いて、なるべく低いガス圧にする。ただし、ガス圧をあまりに低くすると真空蒸着と同じようになるので、用いられるガス圧には下限がある。鉄微粒子では、Heガス1 Torrのもとで平均粒径60Åぐらいがガス蒸発法で作れる最小の微粒子である。また、蒸発速度によっても粒径が変わるが、これを厳密に制御するのは難しい。本研究で使用した装置で作成される鉄微粒子の粒径は、Heガス1 Torrから数Torrまでの間ではほとんど変わらず、平均粒径60-70Å程である。Arガスを用いた場合は、1Torrで平均粒径100-150 Å, 2Torrで平均粒径150-200 Å, 12Torrで平均粒径450-500 Åになる。ただし、一般に平均粒径が大きいほど粒径は不揃いである。なお、一回に蒸発させる鉄線の量は約50mgで、蒸発にかかる時間は約一分間である。図II-3は本装置で作られた様々な粒径の鉄微粒子の電顕写真である。

本研究では、金や銀などの比較的融点の低い物質を蒸発させるときには、タングステンフィラメントの代わりにタングステンやモリブデンのボートを用いた。いずれを用いた場合でも、純度のよい微粒子を作るため、フィラメントやボートは一回ごとに新しいものに替え、試料が完全に無くなるまで蒸発させないで、フィラメントやボートに少し残るようにした。

a



b



c

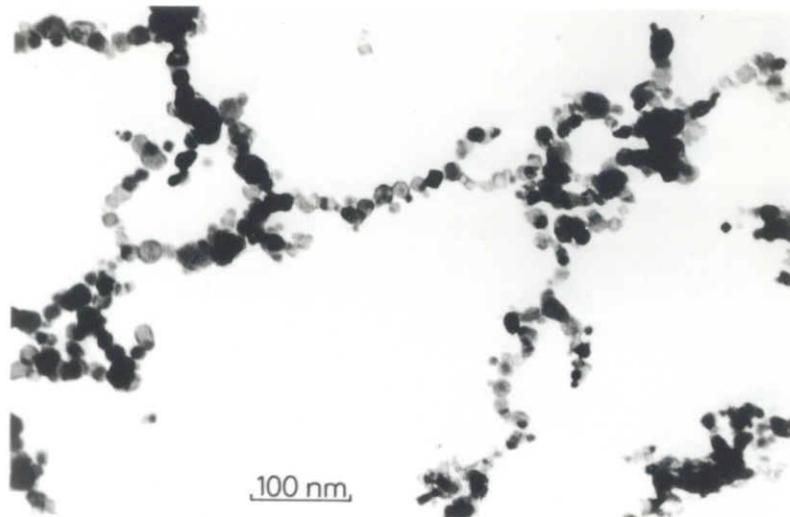


図 II-3 本装置で作られた様々な粒径を持つ鉄微粒子の電顕写真. a はHeガス2Torr , b はArガス0.8 Torr , c はArガス4Torr 中で作成した鉄微粒子.

### 第3節 化学的方法

化学的に微粒子を作る方法は極めて多いが、その中で最も多く利用されてきたのは次のような方法である。硫酸第一鉄の水溶液に水酸化ナトリウム液を加え、PHを9以上にして $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を沈殿させ、それに空気を吹き込んで酸化させると、針状の $\alpha\text{-FeOOH}$ （ゲーサイト）微粒子が得られる<sup>13)</sup>。この $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒子を出発点として、酸化、還元、脱水などの手段により、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子などの磁性材料を作る。また、PH 7~9で沈殿させた $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を空気で酸化させると $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （マグネタイト）微粒子が得られる。粒径は硫酸第一鉄水溶液の濃度や空気で酸化させるときの速度（温度）で調節できる。

互いに孤立した粒径数10Åの超微粒子を作るには、シリカゲルなどの多孔質体の穴の中で作成する必要がある。例えば、粉々にして十分乾燥させたシリカゲルに $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液をしみこませた後、空気中で熱して乾燥させれば、互いに孤立した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を作成することができる<sup>14)</sup>。

また、本研究で用いた化学的方法は次のような原理である<sup>15)</sup>。シクロヘキサン中の界面活性剤の逆ミセル内で、 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ の反応でマグネタイトを合成すると、マグネタイトは界面活性剤の逆ミセルに邪魔されて大きく成長することが出来ない。従って、微粒子の粒径は界面活性剤の量により調節出来る。詳しくは第V章第3節で述べる。

参考文献 (II)

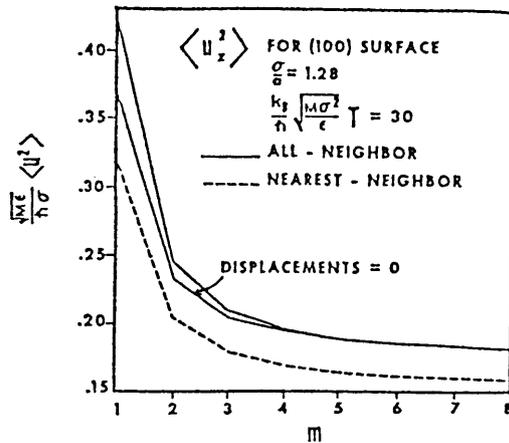
- 1) A. H. Pfund: Rev. Sci. Inst. 1(1930)397.
- 2) S. Yatsuya and R. Uyeda: 応用物理 42(1973)1067.
- 3) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Monoyama and R. Uyeda:  
Japan. J. Appl. Phys. 2(1963)702.
- 4) N. Wada: Japan. J. appl. Phys. 6(1967)553.
- 5) N. Wada: Japan. J. appl. Phys. 7(1968)287.
- 6) K. Kimoto and I. Nishida: Japan. J. appl. Phys. 6(1967)1047.
- 7) S. Yatsuya, R. Uyeda and Y. Fukano:  
Japan. J. appl. Phys. 11(1972)408.
- 8) N. Wada: Japan. J. appl. Phys. 8(1969)551.
- 9) E. Fuchida, M. Oda and S. Kashu:  
Proc. 7th ICVM, 1982, Tokyo, Japan, p.973.
- 10) S. Iwama, E. Shichi and T. Sahashi:  
Japan. J. Appl. Phys. 12(1973)1531.
- 11) M. Kato: Japan. J. Appl. Phys. 15(1976)757.
- 12) 三好忠彦, 鬼沢賢一: 日本化学会誌 (1984)831.
- 13) 北本達治: 日本の化学と技術, "超微粒子", 日本科学技術振興財団・科学  
技術館 25(1984)70.
- 14) W. Kundig, H. Bömmel, G. Constabaris and R. H. Lindquist:  
Phys. Rev. 142(1966)327.
- 15) 北原文雄: コロイドの話 (培風館, 東京, 1984) p.65.

### 第三章 微粒子の格子振動とメスバウアー効果

#### 第1節 微粒子の格子振動

##### 1-1 理論的研究

単結晶粒子の体積をバルクからしだいに小さくしていくと仮定する。まず問題になるのは表面の割合が大きくなることによる表面エネルギーの増加である。ここで、表面エネルギーとは、表面の原子の外側に向う結合の手が切れていることによる、余分のポテンシャルエネルギーのことである。また、表面エネルギーの大きさは微粒子の体積だけでなく、その形にもよる。表面エネルギーを最小にするため、どのような多面体になったら（晶癖を持ったら）よいかという問題は Wulffによって初めて解かれ、ウルフの多面体<sup>1)</sup>と呼ばれている。ただし、実際の微粒子が必ずしもウルフの多面体となっているとは限らないことは、ガス蒸発法で作成された微粒子の電顕写真<sup>2)</sup>からも明かである。また、表面の原子は結合の手が切れているから、その熱振動はソフト化していると推定される。例えば、微粒子の融点の降下は古くから観測されているし<sup>3)</sup>、微粒子の超伝導の転移温度の上昇などもフォノン（格子振動）のソフト化で説明される<sup>4)</sup>。このようなソフト化の原因となるのは、表面原子における最隣接原子数の減少からくる原子間結合の切断の効果であることをすでに述べたが、これを実際に確かめた実験に、MacRae<sup>5)</sup>がNiの(110)面について行なった低速電子線回折（LEED）の実験がある。この実験により、表面原子の熱振動の平均二乗振幅の表面に垂直な成分は、バルクの約2倍もあることがわかった。その後、他の物質についてのLEEDの実験でも表面はソフト化しているという結果が得られた<sup>6, 7, 8)</sup>。理論的研究では、Allen とde Wette<sup>9)</sup>が原子間力をLennard-Jonesポテンシャルと仮定したfcc構造の21層の板状結晶について平均二乗振幅を計算した結果がある。それによると、(100)表面一層目の原子の平均二乗振幅の表面に垂直な成分  $\langle u_z^2 \rangle$  は内部の約2倍に達しているが、二層目からは急激に減少して内部の値に近づくことがわかった（図III-1）。この表面一層目の平均二乗振幅の計算結果はLEEDの実験結果と一致している。



図III-1 デバイ温度より僅かに高い温度での (100)表面付近の原子の平均二乗変位の表面に垂直な成分  $\langle u_x^2 \rangle$  の<sup>9)</sup>。横軸はその原子が属する層の表面から数えた位置。上の実線はすべての原子間の相互作用を考慮し、平衡位置がずれることも考えに入れた場合。下の実線は平衡位置がずれることを考慮しない場合。点線は相互作用を最近接原子間のみとした場合。ただし、 $\epsilon$ と $\sigma$ はLJポテンシャルの定数、 $a$ は最隣接原子間距離を $\sqrt{2}a$ として定義される距離である。

格子振動のソフト化の目安となる量は格子振動の振動数の二乗平均  $\langle \omega^2 \rangle$  と原子の平均二乗振幅  $\langle u^2 \rangle$  であるが、 $\langle \omega^2 \rangle$  は

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{1}{3N} \sum_n \omega_n^2 \quad (3.1.1)$$

で定義される。ただし、 $N$ は全原子数、 $\omega_n$ は $n$ 番目の固有振動の振動数である。また、メスバウアー効果の無反跳分率や回折のデバイ・ワーラー因子に直接効くのは、原子の平均二乗振幅  $\langle u^2 \rangle$  であるが、振動数とは高温で

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{3N} \sum_n \langle u_n^2 \rangle = \frac{k_B T}{M} \frac{1}{3N} \sum_n \frac{1}{\omega_n^2} \quad (3.1.2)$$

の関係がある<sup>10)</sup>。

原子間力が最近接原子間でのみ働くと仮定した場合、アインシュタイン模型での表面の格子振動の振動数の二乗平均 $\langle \omega^2 \rangle_s$ は次式で書ける。

$$\langle \omega^2 \rangle_s = \frac{z_s}{z_b} \langle \omega^2 \rangle_b \quad (3.1.3)$$

ただし、 $z_s$ は表面の平均最近接原子数、 $z_b$ はバルクの最近接原子数、 $\langle \omega^2 \rangle_b$ はバルクの格子振動の振動数の二乗平均である。表面の原子数を $n_s$ 、内部の原子数を $n_i$ とすると、微粒子の格子振動の振動数の二乗平均 $\langle \omega^2 \rangle_p$ は

$$\begin{aligned} \langle \omega^2 \rangle_p &= \frac{n_s \langle \omega^2 \rangle_s + n_i \langle \omega^2 \rangle_b}{n_s + n_i} \\ &= \frac{n_s z_s + n_i z_b}{(n_s + n_i) z_b} \langle \omega^2 \rangle_b \\ &= \frac{\langle z \rangle_p}{z_b} \langle \omega^2 \rangle_b \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

と書ける<sup>10)</sup>。ただし、 $\langle z \rangle_p$ は最近接原子数の微粒子を構成する全原子についての平均値、すなわち微粒子の平均最近接原子数である。微粒子のサイズが小さくなると表面の割合が大きくなるから $\langle z \rangle_p$ は小さくなり、(3.1.4)式に従って格子振動はソフト化する。なお、(3.1.4)式はデバイ模型でも成立つ。(3.1.4)式のように、微粒子表面の原子の最近接原子数が減少した分だけソフト化するという模型をマクミランの式に適用すると、金属微粒子の超伝導の転移温度の上昇を説明することができる<sup>3)</sup>。

しかし、特に金属では、原子間の結合力が遠距離にまで及ぶから、表面付近の

ソフト化が内部にまで及び、この模型より更にソフト化していることも考えられる<sup>10)</sup>。この可能性を調べるには、X線回折やメスバウアー効果は有力な手段である。

## 1-2 X線と電子線回折による研究

回折法において、格子振動の効果はデバイ・ワーラー因子に現れる。この因子はメスバウアー効果における無反跳分率と同等であり<sup>11)</sup>、ブラッグの積分強度に比例する。今、ミラー指数が $hkl$ のデバイ・シェーラー環に沿った単位長さ当たりの観測積分強度を $I_{obs}(hkl)$ とすると次式のように書ける。

$$I_{obs}(hkl) = I_{cal}(hkl) \exp[-2B(\sin \theta / \lambda)^2] \quad (3.1.5)$$

ただし、 $I_{cal}(hkl)$ は、熱振動を除いた他の因子（構造因子、吸収因子、偏向因子、面頻度など）を含んだ計算値、 $\theta$ は回折角の半分、 $\lambda$ はX線や電子線の波長を表し、 $B$ は $(hkl)$ 面の法線方向の平均二乗振幅 $\langle u^2 \rangle_{hkl}$ を用いて次のように表される量である。

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle_{hkl} \quad (3.1.6)$$

特に微粒子の場合、 $B$ には熱振動による部分 $B_T$ の他に、格子の静的な乱れによる部分 $B_s$ が含まれる可能性がある。この点が、デバイ・ワーラー因子と無反跳分率の違いである。すなわち、無反跳分率は静的な格子の乱れを含んでいない。熱振動による部分 $B_T$ はデバイ近似によると

$$B_T = \frac{3h}{2Mk_B \Theta_D} \left\{ 1 + 4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{udu}{e^u - 1} \right\} \quad (3.1.7)$$

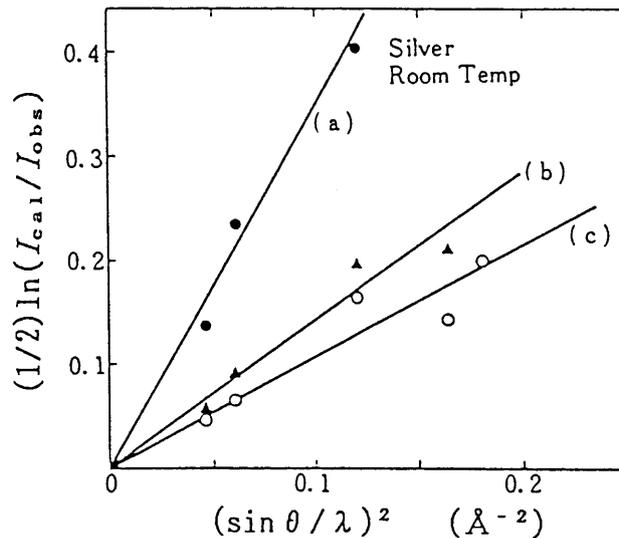
となる。ここで、 $h$ はプランク定数である。高温近似( $T \gg \Theta_D$ )では(3.1.7)式は

$$B_T = \frac{6h^2}{Mk_B} \frac{T}{\Theta_D^2} \quad (3.1.8)$$

となる。従って、高温近似では(3.1.5)式は

$$\frac{\ln(I(T)/I(T_0))}{2(\sin \theta / \lambda)^2} = \frac{6h^2}{Mk_B} \frac{(T_0 - T)}{\Theta_D^2} \quad (3.1.9)$$

となる。

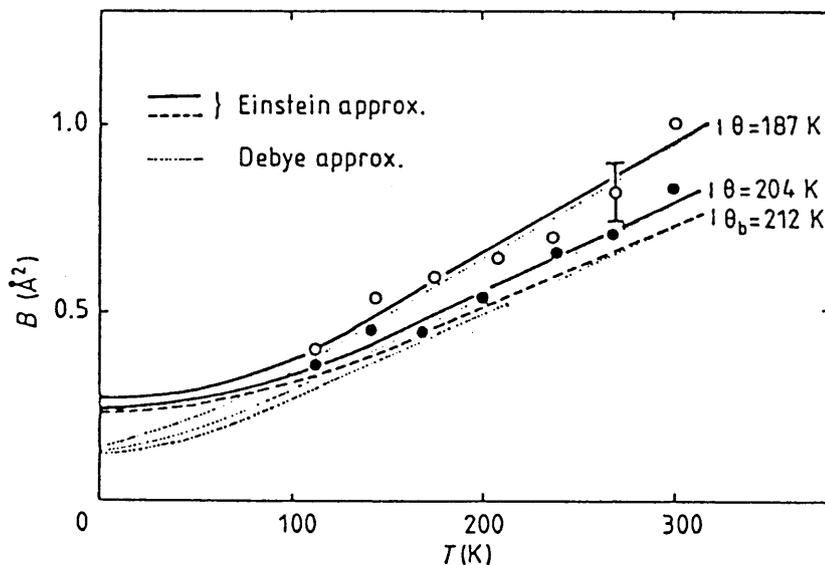


図Ⅲ-2 室温の銀微粒子<sup>12)</sup>。(a), (b), (c)の粒径はそれぞれ20~50Å, 200 Å, 約1000Å。

図Ⅲ-2はKasiwaseら<sup>12)</sup>が銀微粒子について行なった、(3.1.5)式に基づく電子線回折とX線回折の結果である。この図では縦軸を $(1/2)\ln(I_{cal}(T)/I_{obs}(T))$ 、横軸を $(\sin \theta / \lambda)^2$ としてプロットされているが、粒径が小さくなるにつれて、フィットさせた直線の傾き、即ち、 $\ln(I_{cal}(T)/I_{obs}(T))/2(\sin \theta / \lambda)^2$ の値が大きくなっている。これは粒径が小さくなるにつれて、デバイ温度が低下するためと説明できる。しかし、この方法では実験結果に格

子の静的な乱れによる成分  $B_s$  が含まれる可能性がある。この  $B_s$  の成分を除くには、 $B$  の温度変化を調べる必要がある。

Kasiwaseら<sup>13)</sup>によれば、粒径150 Åの銀微粒子について  $B$  の温度変化から求めたデバイ温度は図Ⅲ-2から求まる値よりは高い。しかし、それでもまだバルクに比べてかなり低く、単に表面の一層か二層だけがソフト化していると仮定しては説明できないということである。これに対し、Harada, Ohshima<sup>14)</sup>は粒径の異なる金微粒子をX線回折法で調べた。そこで得られた温度因子の温度変化から、デバイ温度  $\Theta_D$  を求め、その  $\Theta_D$  の粒径依存から、ソフト化しているのは表面一層だけであると結論した。また、彼らによる銀、銅、鉛微粒子についての実験結果も、金で得られた結果と同様であった<sup>15)</sup>。図Ⅲ-3はOhshima, Harada<sup>15)</sup>による銀微粒子の  $B$  の温度変化を示したものである。粒径の変化に対してKasiwaseらが示したほど著しい  $B$  の変化は見られない。以上のように、金属微粒子内部のソフト化については、一致した結論が得られていないが、少なくともその表面第一層目はソフト化していると考えられる。また、格子定数については、微粒子はバルクと誤差の範囲で変わらないことがすべての実験で確認されている。



図Ⅲ-3 銀微粒子について得られた  $B$  の温度変化<sup>15)</sup>。(○)と(●)は、それぞれ平均粒径 130Åと 190Åの銀微粒子の値。実線と破線はアインシュタイン近似による曲線、点線はデバイ近似による曲線である。 $\Theta_b$  (= 212K)はバルクのデバイ温度である。

### 1-3 メスバウアー効果による研究

回折実験で得られるデバイ・ワラー因子は、メスバウアー効果における無反跳分率に相当するものである<sup>11)</sup>。従って、微粒子の無反跳分率の温度変化からデバイ温度が求められる(付録第2節と第7節参照)。この場合、メスバウアー効果による方法では、振動による成分のみが観測にかかり静的な格子の乱れは全く関与しないので、実験から得られる $\langle u^2 \rangle$ にはX線の場合のように静的な成分が含まれないという利点がある。この点に注目して、金、スズ、タングステン、鉄微粒子などについて無反跳分率の温度変化からデバイ温度 $\Theta_D$ が求められた。初期の実験で得られた $\Theta_D$ は二三の例外を除くとバルクのデバイ温度より小さく<sup>16)</sup>、中には極端に小さい結果を示すものがある。

van Wieringen<sup>17)</sup>は微粒子の無反跳分率の実験結果に、微粒子の全体としての振動(重心の振動と回転振動)も含まれることを最初に指摘した。ところが、彼の指摘はあまり注目されなかったため、微粒子の振動の効果を無視した議論がその後もなされた。この振動の効果を考慮すると微粒子の無反跳分率 $f_a^P$ は

$$\begin{aligned} f_a^P &= \exp(-4\pi^2 \langle (x_L + x_{GR})^2 \rangle / \lambda^2) \\ &= \exp\{-4\pi^2 (\langle x_L^2 \rangle + \langle x_{GR}^2 \rangle) / \lambda^2\} \\ &= f_a^L f_a^{GR} \end{aligned} \quad (3.1.10)$$

と書ける。ただし、 $x_L$ と $x_{GR}$ はそれぞれ格子振動と微粒子全体としての振動による原子の平衡位置からの変位、 $f_a^L$ と $f_a^{GR}$ はそれぞれ格子振動と微粒子全体としての振動による無反跳分率である。従って、微粒子の格子振動による無反跳分率 $f_a^L$ だけを求めるには、微粒子全体としての振動を止めて $f_a^{GR}=1$ となるようにしなければならない。

本研究のメスバウアー効果による微粒子の格子振動の研究はこの点を考慮して解析した。その結果は、表面第一層のみソフト化しているとしたHaradaと

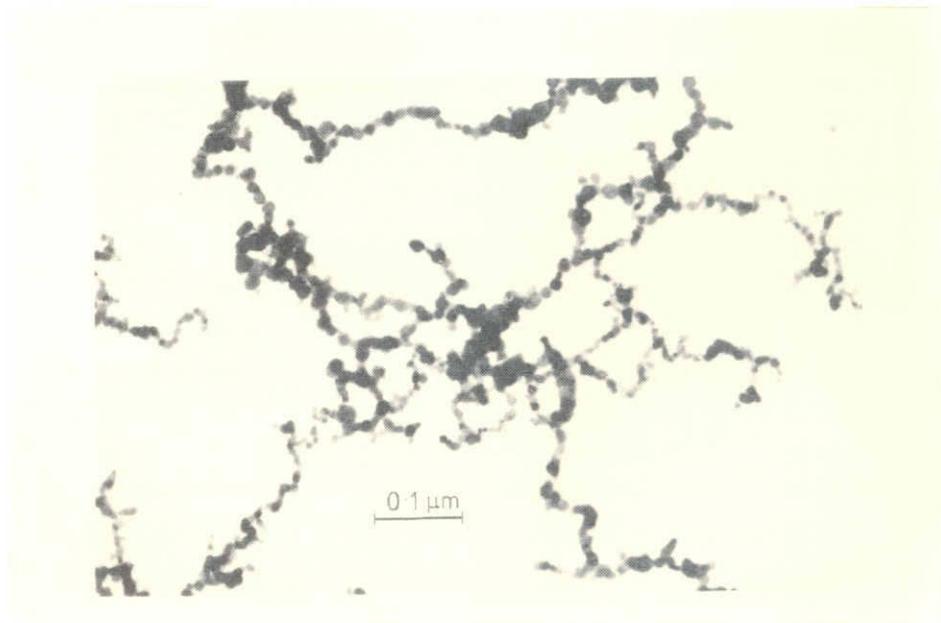
Ohshima<sup>14, 15)</sup>のX線回折の実験結果と矛盾しないものであった。この詳細については、第2節で述べる。

## 第2節 鉄微粒子の格子振動

微粒子の格子振動をメスバウアー効果で調べることにに関して前章までに述べたことをまとめると次のようになる。メスバウアー効果はX線回折と並んで微粒子の格子振動を調べるのに有力な手段である。この二つの手段を比べると、メスバウアー効果における無反跳分率には回折におけるデバイワラー因子に含まれるような静的な格子の乱れを含まないという利点がある反面、微粒子全体としての振動も含むという欠点がある。従って、格子振動のみを調べるには微粒子の振動を抑えるため、ある程度以上の硬さのマトリックスに埋め込む必要がある。以上の点に注意して、ガス蒸発法で作った平均粒径130 Åの鉄微粒子を中心として、メスバウアー効果で調べた結果を述べる。

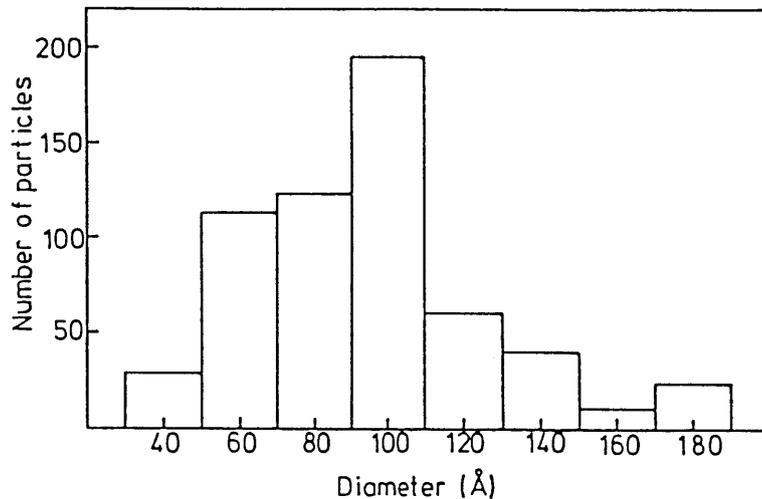
### 2-1 実験

鉄微粒子はガス蒸発法で作成した。用いた鉄は純度99.9985%のJohnson Matthey Chemicals製の鉄線である。平均粒径130 Åの鉄微粒子は鉄線を0.5-1 Torrの低圧のArガス中で0.5-1 mg/minの遅い蒸発速度で蒸発させて作った。



図III-4 ガス蒸発法で作成した平均粒径130 Åの鉄微粒子の電顕写真<sup>18)</sup>。

図Ⅲ-4はこの条件で作った鉄微粒子の電顕写真である。鉄微粒子は菱形十二面体で鎖状に連なっていることがわかる。また、電子線回折よりこれらの微粒子はバルクと同じく $\alpha$ -Feであることがわかった。これらの微粒子の粒径分布を図Ⅲ-5に示す。



図Ⅲ-5 ガス蒸発法で作成した平均粒径 130 Å の鉄微粒子の粒径分布<sup>18)</sup>。

ここで、平均粒径  $\langle d \rangle$  を次のごとく定義する。

$$\begin{aligned} \langle d \rangle &= \frac{\sum_i n_i v_i d_i}{\sum_i n_i v_i} \\ &= \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

ただし、粒径  $d_i$  は  $i$  番目の微粒子の粒径、 $v_i$  はその体積、 $n_i$  はその数である。この定義に従うと、図Ⅲ-5の粒径分布から  $\langle d \rangle \approx 130$  Å が得られる。

試料は微粒子をパラフィン、ビースワックス、松脂、アロンアルファ（シアノアクリック系接着剤）などに埋め込むことによって作った。パラフィンやビースワックスに埋め込む場合は不活性ガス中で加熱して、これらを溶かすことによって微粒子を埋め込んだ。松脂に埋め込む場合は松脂をエーテルで溶かした溶液に微粒子を入れ、エーテルが蒸発するのを待った。アロンアルファに埋め込む場合は微粒子にアセトンを加え、その上からアロンアルファを数滴垂らし、

アセトンが蒸発するのを待った。なお、比較のためマトリックスに埋め込まない試料も作った。この場合はハケで集めた綿状の微粒子集合体にアルコールを加え、軽く固まった状態にしてから、アルコールが蒸発するのを待って得た試料（密度 $0.1 \text{ g/cm}^3$ ）と、その後更に圧力をかけて得た試料（密度 $0.7 \text{ g/cm}^3$ ）の2通りを作った。また、メスバウアー効果の測定に用いた装置は島津製作所製のMEG-1で、線源の駆動波形はノコギリ波である。

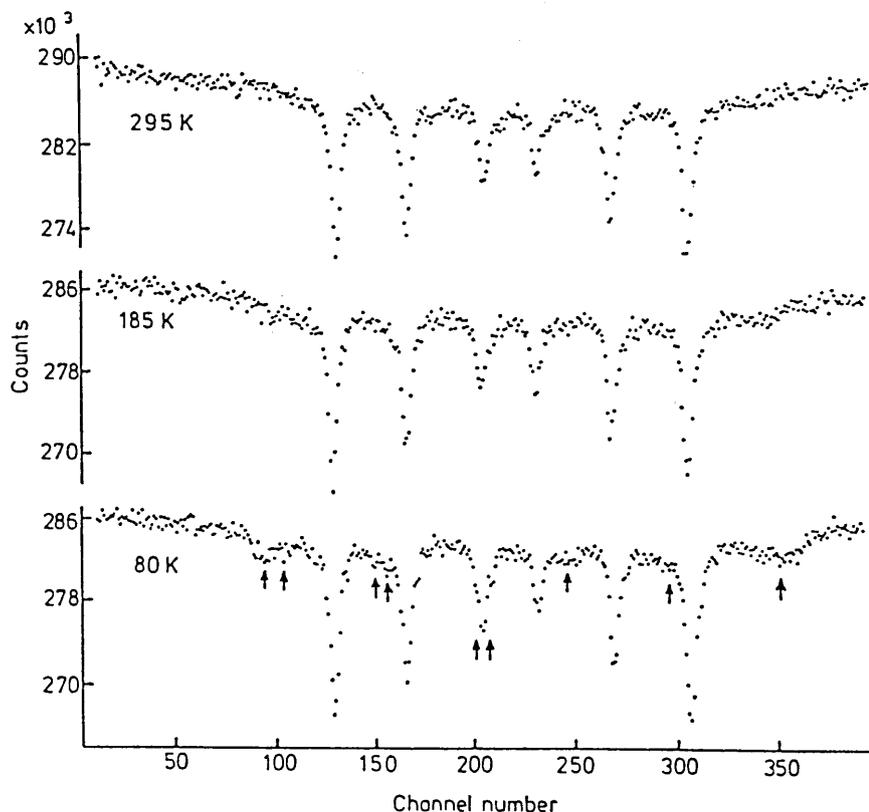
無反跳分率を求める際、面積強度に対する飽和効果を注意しなければならないので、ここでそれを考察する。本実験で用いた試料のFeの面密度は $5\text{-}10 \text{ mg/cm}^2$ である。また、後で示すが、鉄微粒子の酸化の割合は質量にして $20\text{-}30 \%$ であることがわかる。これらの値と試料の無反跳分率 $f_a$ をバルクの鉄と同じと仮定した値から、6本線の内最も大きい外側の吸収線の有効厚み $T_a$ を計算すると約 $0.9$ である。Lang<sup>19)</sup>が計算した飽和関数（付録図A-4参照）にこの値を代入すると、飽和効果を考慮しないことによる $f_a(T)/f_a(80)$ の誤差は、 $80\text{-}300 \text{ K}$ の温度範囲で $1.4 \%$ 以内であることがわかる。実験誤差はこの値より大きいと推定されるから、飽和効果を見捨てる。

実験手段の確認と実験結果の比較のため、鉄のフォイル（面密度 $20 \text{ mg/cm}^2$ ）も測定した。この程度の厚みになると、飽和効果のため無反跳分率（の温度変化）は面積強度（の温度変化）に比例しないから、フォイルの無反跳分率（の温度変化）は次のようにして求めた。室温での鉄の $f_a$ は $0.81$ （ $\Theta_D = 470 \text{ K}$ に対する理論値）と仮定して、それぞれの吸収線に対する有効厚み $T_a$ を求め、その値を基準として他の温度での $f_a$ をそれぞれの吸収線の面積強度からLangの飽和関数を用いて求めた。その結果、フォイルの無反跳分率の温度変化は、デバイ温度 $\Theta_D$ としてバルクの鉄の低温近似の値 $\Theta_D = 470 \text{ K}$ <sup>20)</sup>をデバイ模型の式（付録（A.2.4）式参照）に代入した理論曲線とほとんど一致した。更に、この $\Theta_D$ の値に対する無反跳分率の理論値は、すでに得られている鉄の無反跳分率の値<sup>21, 22)</sup>とも矛盾しない。従って、鉄の $\Theta_D$ は約 $470 \text{ K}$ であり、室温での $f_a$ は $0.81$ であることが改めて確認された。

本試料における鉄微粒子の酸化度は、試料に含まれる鉄微粒子の面密度に対する6本線の面積強度と、それと同じ面密度に（上で述べた値を用いて）換算した

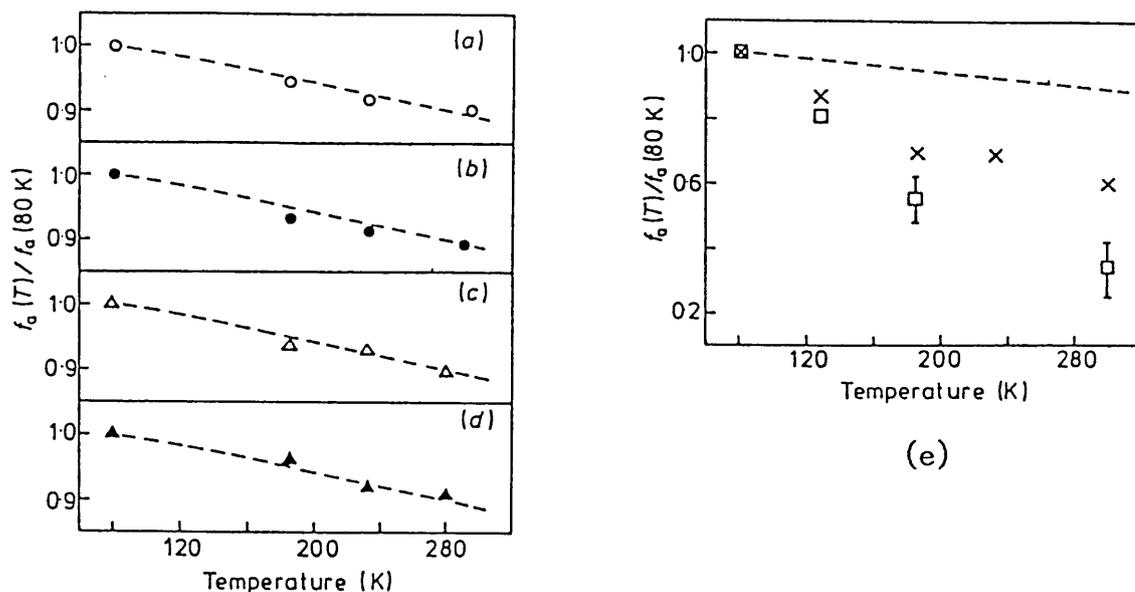
鉄のフォイルの6本線の面積強度との比較から推定される。その値は質量にして20-30%である。従って、平均粒径 130Åの鉄微粒子では表面1, 2層が酸化層であると推定される。

図III-6<sup>18)</sup> はシアノアクリリック系接着剤に平均粒径 130Åの鉄微粒子を埋め込んだ試料から得たメスバウアースペクトルである。低温におけるスペクトルには、表面の酸化によるマグネタイトの弱いピークが矢印で示したように見られるが、その他はほとんどバルクの鉄と変わらない<sup>18)</sup>。しかし、スペクトルの6本線の間隔(超微細分裂)は低温で微粒子のほうがバルクのそれより僅かに(約1%)大きいことが認められる。これは、低温で微粒子の内部磁場がバルクのそれより約1%大きいことを意味する<sup>23, 24)</sup>。このことについては第V章第2節の「鉄微粒子の内部磁場」で詳しく論ずる。



図III-6 三つの温度での平均粒径 130Åの鉄微粒子のメスバウアースペクトル(シアノアクリリック系接着剤に埋め込んだ場合)<sup>18)</sup>。矢印で示した所がマグネタイトの高温相のピーク。

## 2-2 無反跳分率とその解釈



図Ⅲ-7 平均粒径 130Å の鉄微粒子の無反跳分率の温度変化<sup>18)</sup>。○はシアノアクリック系接着剤，●はパラフィン，△はビースワックス，▲は松脂に埋め込んだ場合。×は平均密度 0.7g/cm<sup>3</sup>，□は平均密度 0.1g/cm<sup>3</sup> に圧縮した場合。破線はバルクの鉄のデバイ温度 ( $\Theta_D = 470$  K) に対する理論曲線。

鉄微粒子の無反跳分率とその温度依存性は、試料をどのような状態で測定するかによって非常に大きく影響される。例えば、微粒子をハケで集めた状態（綿状）のまま測定すれば、ほとんどスペクトルが観測されないくらい無反跳分率が小さい。その逆に、シアノアクリック系接着剤、パラフィン、ビースワックス、松脂などに埋め込んだ場合は、微粒子内部の鉄の部分（6本線）の無反跳分率の温度依存性は点線で示したバルクの鉄の値と誤差範囲内で一致する（図Ⅲ-7 (a)-(d) 参照）<sup>18, 25)</sup>。（ただし、無反跳分率の算出に際しては、鉄の6本線の内、酸化層のピークと分離が困難な鉄の三番目の吸収線を除いた。）これらの無反跳分率の温度依存性から直接検索法（付録第7節参照）によりデバイ温度を求めると、それぞれ  $\Theta_D = 459$  K, 434 K, 436 K, 444 Kを得た。また、

鉄のフォイル ( $0.1\text{mg}^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$ ) に対して飽和効果を考慮して直接検索法でデバイ温度を求めると、 $\Theta_D = 437\text{ K}$ を得た（付録第7節参照）。試料のデバイ温度の実験誤差はそれぞれ $\pm 30\text{ K}$ 程度と見積もることができるので、これらのマトリックスに埋め込んだ微粒子のデバイ温度はバルクの鉄の値と誤差の範囲内で一致する。また、マトリックスを使わず、微粒子を単に圧縮した場合の無反跳分率は圧縮の程度が高くなるほどバルクの無反跳分率（の温度変化）の値に近づく（図III-7(e) 参照）<sup>18, 26</sup>。

第1節で述べたように、微粒子の無反跳分率 $f_a^P$ は格子振動による無反跳分率 $f_a^L$ と微粒子の振動による無反跳分率 $f_a^{GR}$ の積である。

$$f_a^P = f_a^L f_a^{GR} \quad (3.2.2)$$

ここで $f_a^P$ 、 $f_a^L$ 、 $f_a^{GR}$ は、格子振動と微粒子の振動による原子の平衡位置からの変位 $x_L$ と $x_{GR}$ を用いて次式で書ける。

$$f_a^P = \exp\{-4\pi^2 \langle (x_L + x_{GR})^2 \rangle / \lambda^2 \}$$

$$f_a^L = \exp(-4\pi^2 \langle x_L^2 \rangle / \lambda^2)$$

$$f_a^{GR} = \exp(-4\pi^2 \langle x_{GR}^2 \rangle / \lambda^2) \quad (3.2.3)$$

以上の実験において、微粒子をこれらの4つのマトリックスのいずれかに埋め込んだ場合、バルクの鉄の無反跳分率 $f_a^B$ の温度依存性と同じになった。このことは、微粒子の重心の振動が抑えられたということを示している。すなわち、 $f_a^{GR} = 1$ であり、 $f_a^B = f_a^P = f_a^L f_a^{GR} = f_a^L$ を意味する。というのは、これらの4通りの場合のそれぞれについて $f_a^{GR} < 1$ 、 $f_a^L > f_a^B$ でかつ偶然 $f_a^B = f_a^P = f_a^L f_a^{GR}$ になっているという可能性はほとんどないからである。また、このことは次の計算によっても確認できる。

まず、微粒子の振動として微粒子の重心の振動だけ考慮した場合（回転振動を

考慮しない場合) に  $f_a^{GR}$  を  $f_a^G$  と書くことにする。ここで、 $f_a^G$  をアインシュタイン模型で表すと、高温近似では次式で書ける。

$$f_a^G = \exp[-(h^2 / M k_B \lambda^2)(T / \Theta_E^2)] \quad (3.2.4)$$

ただし、 $M$  は微粒子の質量、 $\Theta_E$  はアインシュタイン温度である。アインシュタインの角振動数  $\omega_E$  ( $\omega_E = 2\pi k_B \Theta_E / h$ ) は、バネ定数  $q$  を用いて  $\omega_E = \sqrt{q/M}$  と書けるから、(3.2.4) 式は

$$f_a^G = \exp[-4\pi^2 k_B T / q\lambda^2] \quad (3.2.5)$$

となる。 $^{57}\text{Fe}$  の場合、 $\lambda = 0.8602 \text{ \AA}$  であるから  $q \geq 2 \times 10^3$  (S.I. 単位) であれば  $T \leq 300 \text{ K}$  で  $|1 - f_a^G| \leq 0.01$  になる。 $2 \times 10^3$  (S.I. 単位) は一般的な分子結晶における分子間力のバネ定数の十倍以内であるから、本実験で用いたマトリックスと微粒子の間のバネ定数は、微粒子の大きさを考慮すると、 $q \geq 2 \times 10^3$  (S.I. 単位) の条件を充たしていると考えられる。

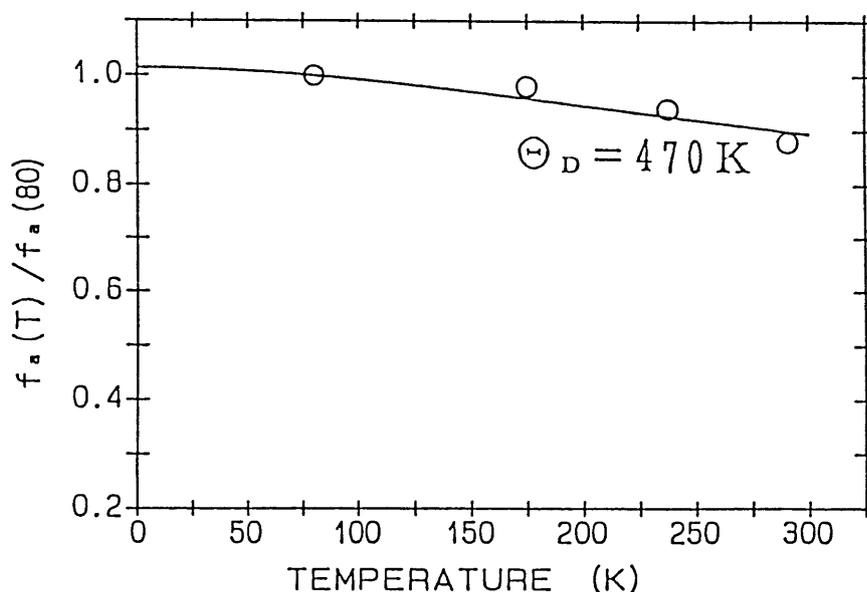
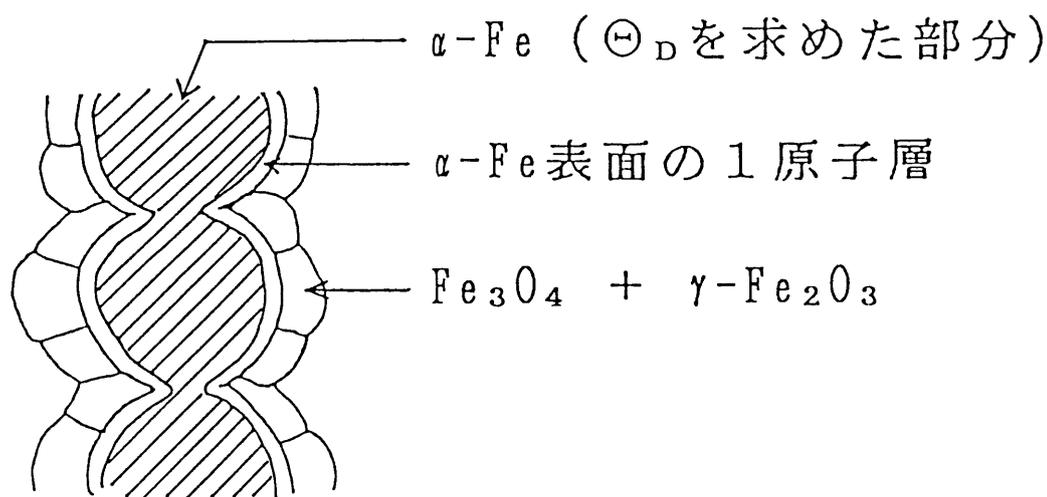


図 III-8 平均粒径  $66 \text{ \AA}$  の鉄微粒子をシアノアクリリック系接着剤に埋め込んだ試料の無反跳分率の温度変化。○は実験値。実線は直接検索法による理論曲線 ( $\Theta_D = 470 \text{ K}$ )。

以上のことから、微粒子内部の鉄の部分の格子振動はバルクのそれと変わらないと推定できる。このことは、本研究で作成した最も小さい鉄微粒子（平均粒径66Å）でも成立っている<sup>23)</sup>。例えば、図III-8は平均粒径66Åの鉄微粒子をシアノアクリリック系接着剤に埋め込んだ試料の無反跳分率の温度変化であるが、直接検索法によりデバイ温度を求めると、 $\Theta_D = 470$  Kが得られる。

ここで、本研究で求めたデバイ温度は鉄微粒子のどの部分か吟味してみる。本研究で無反跳分率の算出に用いたのはバルクの鉄の6本線とほとんど同じ位置にある6本線である。しかし、この他、鉄微粒子のスペクトルには表面酸化層の吸収線と $\alpha$ -Feが表面酸化層に接する境の部分（1原子層程度）の非常に弱い吸収線がある（第V章第4節参照）。従って、本研究で得たのは鉄微粒子から表面酸化層と $\alpha$ -Feが表面酸化層に接する境の部分（1原子層程度）を除いた部分のデバイ温度である（図III-9参照）。



図III-9 鉄微粒子の構造。

また、鉄微粒子は表面1, 2層が酸化されているが、このことが微粒子内部の格子振動にどのように影響しているかわからない。しかし、Ohshimaら<sup>27)</sup>の銅微粒子についてのX線回折の結果によれば、表面の酸化は内部の格子振動に影響しないようである。本研究での結果は、表面から1, 2層入るとバルクとほとんど変わらないという理論計算の結果<sup>9)</sup>や表面1層だけのソフト化で説明が

つくというHaradaとOhshima<sup>14, 15)</sup>のX線回折の結果と矛盾しない。

それでは鉄微粒子の表面の酸化層はソフト化しているかという問題があるが、表面酸化層のピークは低温から室温までの間に非常に大きな変化をするため、正確な面積強度の算出が困難である。ただし、Shinjoら<sup>28)</sup>による鉄薄膜表面の酸化層のメスバウアー効果の研究によれば、面積強度の温度変化は少なく、従ってソフト化はしていないという結論である。おそらく、表面酸化層は綺麗な金属の表面に比べてソフト化の程度が少ないということの意味すると思われる。いずれにしても、微粒子の内部にまではソフト化が及んでいないと考えてよい。

### 2-3 結論

ガス蒸発法で作った平均粒径130 Åの鉄微粒子を中心として、鉄微粒子の格子振動がバルクの鉄に比べてソフト化しているかどうかをメスバウアー効果で調べた。鉄微粒子のメスバウアースペクトルは $\alpha$ -Feの6本線と表面酸化層の弱い吸収線に分けられる。鉄微粒子の $\alpha$ -Feの6本線の無反跳分率とその温度変化は、鉄微粒子をマトリックスに埋め込んで微粒子全体としての振動を押さえてしまえば、バルクの鉄の値と変わらないことがわかった。このことは平均粒径66 Åの鉄微粒子でも成立っている。従って、粒径66 Å以上の鉄微粒子の内部（表面酸化層と $\alpha$ -Fe表面の1原子層程度を除いた部分）はソフト化していないと考えられる。

### 参考文献 (III)

- 1) G. Wulff: Z. Krist. 34(1901)449.
- 2) S. Yotsuya, S. Kawabe and R. Uyeda:  
Japan. J. appl. Phys. 12(1973)1675.
- 3) M. Takagi: J. Phys. Soc. Japan 9(1954)359.
- 4) S. Matsuo, H. Sugiura and S. Noguchi:  
J. Low Temp. Phys. 15(1974)481.
- 5) A. U. MacRae: Surf. Sci. 2(1964)52.
- 6) R. M. Goodman and G. A. Somorjai: J. chem. Phys. 52(1970)6325.
- 7) R. Kaplan and G. A. Somorjai: Solid state Commun. 9(1971)505.
- 8) S. Y. Tong, T. N. Rhodin and A. Ignatiev: Phys. Rev. B8(1973)906.
- 9) R. E. Allen and F. W. de Wette: Phys. Rev. 179(1969)873.
- 10) 長岡洋介: 固体物理 別冊特集号, "超微粒子", アグネ技術センター  
(1984)27.
- 11) C. Kittel: Introduction to Solid State Physics  
(John Wiley, New York, 1976) p.63
- 12) Y. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kainuma and K. Kimoto:  
J. Phys. Soc. Japan. 38(1975)899.
- 13) Y. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kainuma and K. Kimoto:  
J. Physique Suppl. (1977)C2-157.
- 14) J. Harada and K. Ohshima: Surf. Sci. 106(1981)51.
- 15) K. Ohshima and J. Harada: J. Phys. C 17(1984)1607.
- 16) 林光彦: 固体物理 別冊特集号, "超微粒子", アグネ技術センター  
(1984)41
- 17) J. S. van Wieringen: Phys. Lett. 26A(1968)370.
- 18) M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano, S. Kanemaki and Y. Fujio:  
J. Phys. C 13(1980)681.
- 19) G. Lang: Nucl. Instr. Methods, 24(1963)425.

- 20) C. Kittel:  
Introduction to Solid State Physics (Wiley, New York, 1976)p.126
- 21) S. S. Hanna and R. S. Preston: Phys. Rev. A139(1965)722.
- 22) J. M. Trooster and M. P. A. Vieggers:  
Mössbauer Effect Data and Reference Journal 1(1978)154.
- 23) M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano and S. Kanemaki:  
Surf. Sci. 106(1981)453.
- 24) I. Tamura and M. Hayashi: J. Mag. and Mag. Mat. 31-34(1983)945.
- 25) M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano, S. Kanemaki and Y. Fujio:  
J. Physique Suppl. (1979)C2-661.
- 26) M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano and S. Kanemaki:  
Phys. Letters 77A(1980)332.
- 27) K. Ohshima, T. Yoshiyama and J. Harada: J. Phys. C 18(1985)3073.
- 28) T. Shinjo, T. Shigematu, N. Hosoi, T. Iwasaki and T. Takada:  
Japan. J. Appl. Phys. 21(1982)L220.

## 第IV章 微粒子の振動とメスバウアー効果

### 第1節 微粒子の振動

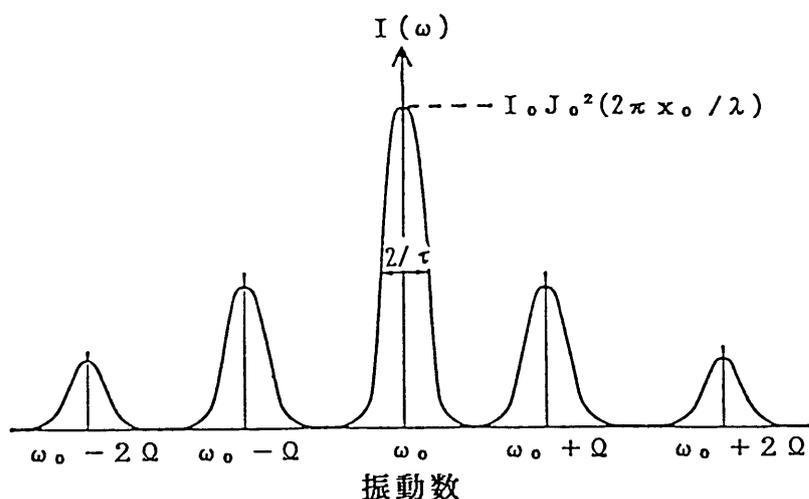
#### 1-1 理論

微粒子の場合、その振動がメスバウアースペクトルの強度（無反跳分率）に極めて大きな影響を及ぼすことはすでに述べた。ただし、そこで述べたのは微粒子の振動の角振動数  $\Omega$  がメスバウアー核の励起状態の緩和時間  $\tau$  の逆数（ $^{57}\text{Fe}$  では  $10^7\text{Hz}$ ）よりずっと高い場合（ $\Omega \gg 1/\tau$ ）である。この場合、微粒子の振動がメスバウアースペクトルに及ぼす影響は本質的には格子振動のそれと変わらない。そこで、本節では振動数が低い場合（ $\Omega \approx 1/\tau$  や  $\Omega \ll 1/\tau$ ）も含めた一般的な議論をする。

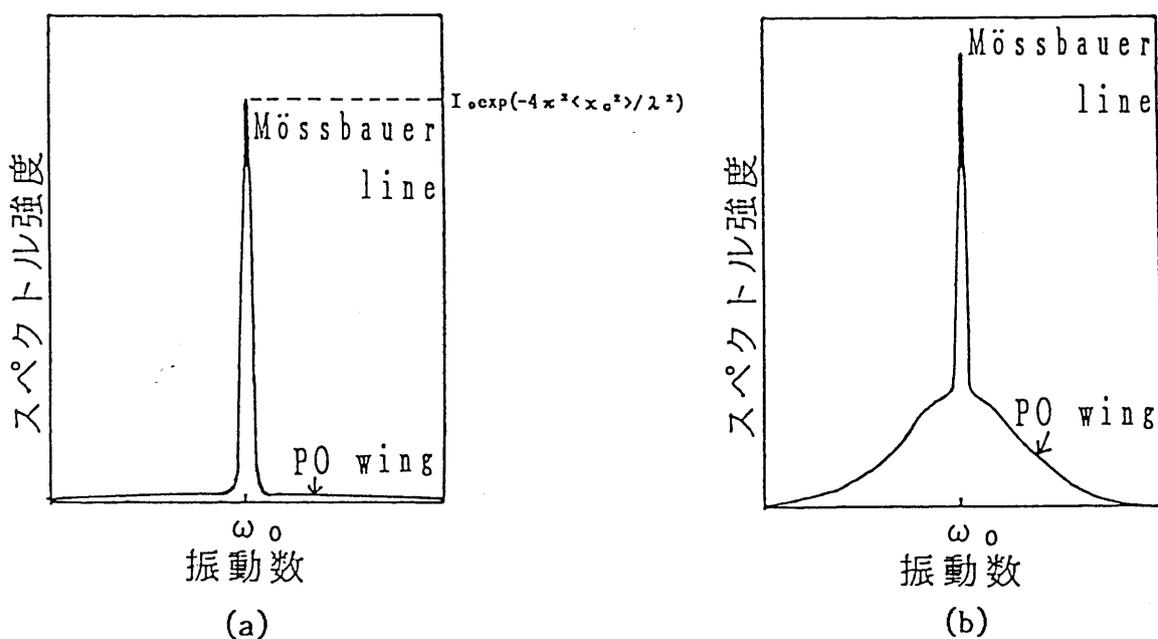
微粒子の振動は簡単のため古典論で議論する。また、微粒子の振動には、重心の振動の他、回転（ねじれ）振動も有り得るが、ここでは、まず重心の振動のみ考えることにする。Shapiro<sup>1)</sup> が格子振動に対して用いた理論を微粒子の振動に適用すると、 $\gamma$ 線の進行方向を  $x$ 軸として、重心の変位が  $x_G \sin \Omega t$  となる調和振動をしている微粒子から見た場合、角振動数  $\omega_0$  の  $\gamma$ 線は次式で書ける。

$$\begin{aligned} A &= A_0 \exp(i\omega_0 t) \cdot \exp[i(2\pi x_G / \lambda) \sin \Omega t] \\ &= A_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(2\pi x_G / \lambda) \exp[i(\omega_0 + n\Omega)t] \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

ただし、 $A$ はベクトルポテンシャル、 $A_0$ はベクトルポテンシャルの時間によらない成分、 $J_n$ は  $n$ 次のベッセル関数である。従って、(4.1.1)式はいろいろな振動数（ $\omega_0$ 、 $\omega_0 \pm \Omega$ 、 $\omega_0 \pm 2\Omega$ 、-----）の波が、対応する次数のベッセル関数を係数とした割合で重なり合っていることがわかる。図IV-1はこのことをスペクトルで表した図である。なお、メスバウアー  $\gamma$ 線のスペクトルの半値幅は理想的には自然幅  $\Gamma_0 / \hbar$ （ $=2/\tau$ ）である。



図IV-1 角振動数  $\Omega$  で振動している微粒子から見た場合の角振動数  $\omega_0$  の  $\gamma$  線のスペクトル.



図IV-2 多くの角振動数  $\Omega$  で振動している微粒子から見た場合の角振動数  $\omega_0$  の  $\gamma$  線のスペクトル. (a) は  $\Omega \gg 1/\tau$  の場合. (b) は  $\Omega \approx 1/\tau$  の場合.

実際には微粒子の振動は多くの  $\Omega$  の重ね合わせである. 従って, 図IV-1のゼロ次(中心)以外のピークは重なり合い帯状になる. この帯状のスペクトルを PO wing と呼ぶことにする. それに対し, 中心のピークはメスバウアー線 (Mössbauer line) と呼ばれている.

$\Omega \gg 1/\tau$  の場合には、P O wing の高さが極めて低く、幅が極めて広がるため、P O wing はスペクトルのバックグラウンドに含まれる (図IV-2(a))。従って、P O wing はメスバウアースペクトルの吸収線に寄与しないから、吸収線の半値幅は微粒子の振動がない場合と変わらない。しかし、メスバウアー線の強度がP O wing の分だけ小さくなっているため、吸収線の面積強度は小さくなる。

$\Omega \approx 1/\tau$  の場合には、P O wing の幅がメスバウアー線の幅に比べ得る程に狭くなる (図IV-2(b))。この場合メスバウアースペクトルの解析に際しては、メスバウアー線による吸収線と、それと重なっているP O wing による吸収線を一つのローレンツ形曲線として解析するため吸収線の幅が広がる。しかし、面積強度は変わらない。

$\Omega \ll 1/\tau$  の場合には、 $\gamma$ 線が吸収される瞬間 ( $t-\tau/2 \sim t+\tau/2$ ) に微粒子はほぼ一様な速度  $\Omega x_G \cos \Omega t$  で運動しているから、吸収線はこの速度に対応した大きさのドップラーシフトをする。しかし、 $\gamma$ 線が吸収される時刻は乱雑であるから、ドップラーシフトの値も速度に換算して  $-\Omega x_G \sim \Omega x_G$  の範囲に乱雑に分布する。しかも、この範囲は一般に用いられる線源の速度の振幅よりはるかに大きいので吸収線は観測されない。

微粒子の無反跳分率  $f_a^P$  は微粒子の格子振動による部分  $f_a^L$  と重心の振動による部分  $f_a^G$  の積に等しい { (3.2.2) 式 }。また、微粒子の重心の振動の励起を伴う  $\gamma$ 線共鳴吸収の確率 (P O wing の面積強度に比例) は

$$f_a^L (1 - f_a^G) \quad (4.1.2)$$

である。また、格子振動の励起を伴う確率は

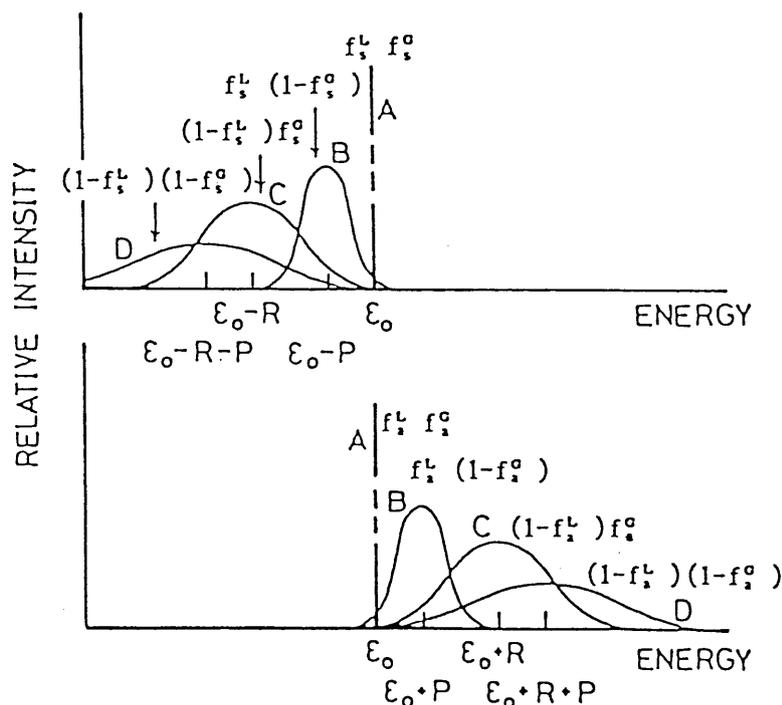
$$(1 - f_a^L) f_a^G \quad (4.1.3)$$

である。また、微粒子の格子振動と重心の振動の両方の励起を伴う確率は

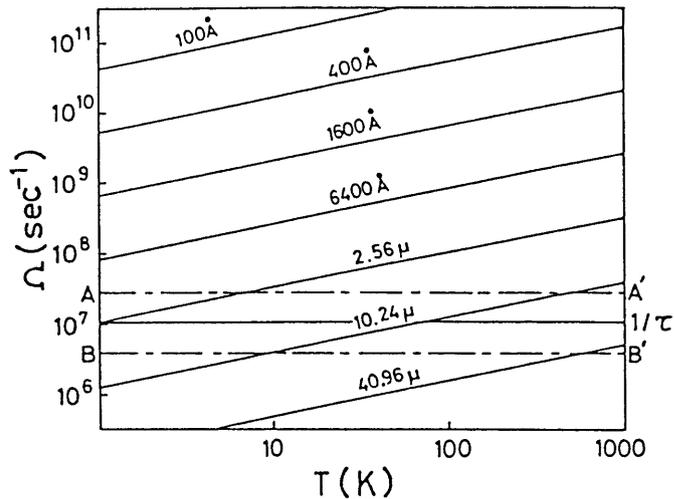
$$(1-f_a^L)(1-f_a^G)$$

$$(4.1.4)$$

である。これらのスペクトルをまとめて図示すると図IV-3<sup>2)</sup>のようになる。ただし、古典論では量子論と異なり電磁波（ $\gamma$ 線）による反跳は考慮されていないから、図IV-3は古典論に反跳エネルギーの分だけ修正した図である。



図IV-3 メスバウアー用  $\gamma$  線の微粒子内の原子核からの放出と吸収スペクトル<sup>2)</sup>。ただし、 $\Omega \gg 1/\tau$  と  $\langle x_G^2 \rangle \leq \lambda^2$  を仮定した。Aは無反跳  $\gamma$  線のピーク (Mössbauer line)，Bは重心の振動を励起して放出吸収される  $\gamma$  線のピーク (P O wing)，Cは格子振動を励起して放出吸収される  $\gamma$  線のピーク (Phonon wing)，Dは両方の振動を励起して放出吸収される  $\gamma$  線のピーク， $\epsilon_0$ は無反跳  $\gamma$  線のエネルギー， $R$ と  $P$ はそれぞれ原子核と微粒子が真空中に孤立している場合の反跳エネルギーである。なお、添字s とa はそれぞれ線源と吸収体における値であることを表す。また、多くの場合には  $P$ が非常に小さいため、P O wing の重心の位置はMössbauer lineの位置と一致する。



図IV-4 斜めの実線は(4.1.5)式で $f_a^g = 0.99$ とにおいて、様々な粒径の微粒子に対する $\Omega$ を温度 $T$ の関数として示した曲線。破線AA'とBB'の間の領域は $\Omega \approx 1/\tau$ と見做せる範囲<sup>3)</sup>。

微粒子の重心の振動が吸収線の強度と幅に及ぼす影響をまとめると次のようになる。アインシュタイン模型によると、重心の振動による無反跳分率は

$$f_a^g = \exp\left[-\frac{\hbar}{2M\Omega\lambda^2} \left(\frac{2}{\exp(\hbar\Omega/k_B T) - 1} + 1\right)\right] \quad (4.1.5)$$

と書ける。(4.1.5)式で $f_a^g = 0.99$ とにおいて、粒径(質量 $M$ )の異なる鉄微粒子に対する $\Omega$ を温度 $T$ の関数として図IV-4に実線で示した。それぞれの粒径の微粒子について、それに対応する実線と破線AA'の両方の線より上の領域では吸収線の幅や強度に微粒子の重心の振動の影響は現れない。この実線より下で破線AA'より上の領域では吸収線の幅には重心の振動の影響は現れないが、吸収線の強度はその影響を受けて減少する。破線AA'とBB'間の領域では重心の振動により吸収線の幅が広がる。破線BB'より下の領域では重心の振動が $\gamma$ 線に対するドップラー効果として影響し、一般にそのドップラー速度が線源のドップラー速度より大きいため、吸収線は観測されない。

回転振動の場合には、それによる無反跳分率  $f_a^R$  は(4.1.5) 式のように簡単な式では表せない。 というのは、同一の微粒子内のメスバウアー核に対して、回転振動による平均 2 乗振幅  $\langle x_R^2 + y_R^2 + z_R^2 \rangle$  は回転軸からの距離の 2 乗に比例しているうえ、一般に回転軸も一つではないので平均 2 乗振幅の  $\gamma$  線の進行方向の成分  $\langle x_R^2 \rangle$  は簡単に表すことが出来ないからである。 しかし、微粒子は一直線状に並んでいるわけではないから、回転振動が重心の振動を伴わずに起きることはほとんどないと考えてよい。 従って、実験結果の解析の際、回転振動は考慮していないが、回転振動を考慮したとしても本質的には(4.1.5) 式に基づく考察と異ならないと考えられる。

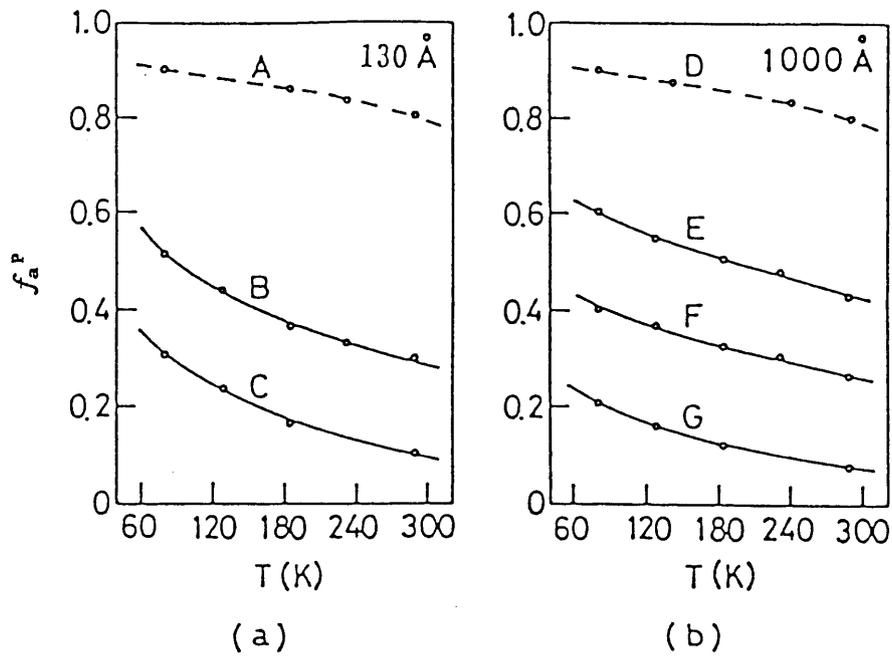
次に微粒子の振動がメスバウアー効果に及ぼす影響を調べた二つの実験について述べる。

#### 1-2 実験 1

試料は平均粒径 130 Å と 1000 Å の鉄微粒子をガス蒸発法で作リ、様々な密度に圧縮した。 すなわち、マトリックスを使わない試料は、平均粒径 130 Å の微粒子の場合、密度 0.1 , 0.7 g/cm<sup>3</sup> の 2 通りの試料、平均粒径 1000 Å の微粒子の場合、1.1 , 0.2 , 0.05 g/cm<sup>3</sup> の 3 通りの試料を作った。 また、比較のためそれぞれの粒径の微粒子につきシアノアクリリック系接着剤に埋め込んだ試料も作った。 これらの試料をメスバウアー効果で測定してその無反跳分率を求めた。 なお、使用したメスバウアー装置は島津製作所の MEG-1 である。

図 IV-5(a) と (b) はそれぞれ平均粒径 130 Å と 1000 Å の鉄微粒子の無反跳分率である<sup>2)</sup>。 どの粒径に対しても密度の低い試料ほど無反跳分率が小さいことがわかる。

一方、それぞれの吸収線の半値幅は、自然幅を  $\Gamma_0$  とすると  $1.5 \times 2\Gamma_0$  から  $1.8 \times 2\Gamma_0$  の間にあり、温度や試料の密度に対して規則性は見いだせないので、粒子の振動による半値幅の増加はないと考えられる。 従って、 $\Omega \gg 1/\tau$  であることがわかる。 次に図 IV-5 に基づき微粒子の重心の振動を大まかに解析する。



図IV-5 鉄微粒子集合体の無反跳分率  $f_a^P$  の温度変化<sup>2)</sup>。 Aは平均粒径 130 Åの微粒子をシアノアクリリック系接着剤に埋め込んだ試料。 BとCは平均粒径 130 Åの微粒子をそれぞれ密度  $0.7\text{g/cm}^3$  と  $0.1\text{g/cm}^3$  に圧縮した試料。 Dは平均粒径1000 Åの微粒子をシアノアクリリック系接着剤に埋め込んだ試料。 E, F, Gは平均粒径1000 Åの微粒子をそれぞれ密度  $1.1\text{g/cm}^3$ ,  $0.2\text{g/cm}^3$ ,  $0.05\text{g/cm}^3$  に圧縮した試料。

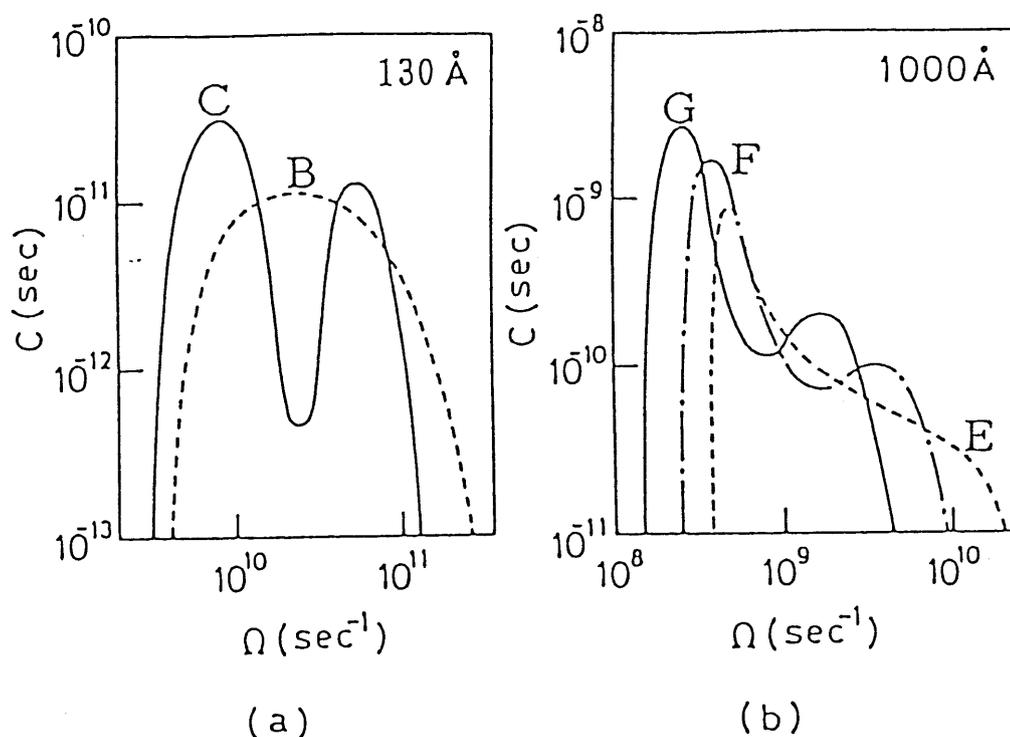
微粒子の無反跳分率  $f_a^P$  は次式で書ける。

$$\begin{aligned}
 f_a^P &= f_a^L f_a^G \\
 &= f_a^L \exp(-4\pi^2 \langle x_G^2 \rangle / \lambda^2) \\
 &= f_a^L \exp(-4\pi^2 k_B T / q \lambda^2) \\
 &= f_a^L \exp(-4\pi^2 k_B T / M \lambda^2 \Omega^2)
 \end{aligned} \tag{4.1.6}$$

ただし、 $M$ は微粒子の質量である。また、 $f_a^0$ についてはアインシュタイン模型の高温近似を用いた。 $\lambda$ に $^{57}\text{Fe}$ のメスバウアー $\gamma$ 線の波長 $8.602 \times 10^{-9} \text{cm}$ 、 $f_a^L$ にバルクの鉄の無反跳分率を代入して、それぞれの試料の無反跳分率の値を一つの角振動数 $\Omega$ により解析しようとしても実験値に合わせることができない。そこで、(4.1.6)式を次式の様に拡張する。

$$f_a^P = f_a^L \sum_i w_i \exp(-4\pi^2 k_B T / M \lambda^2 \Omega_i^2) \quad (4.1.7)$$

ただし、 $w_i$ は角振動数 $\Omega_i$ に対する重みで、 $\sum_i w_i = 1$ である。 $\Omega_i$ を等間隔に取り、 $w_i$ を実験値に合うように試行錯誤で求めることにより図IV-6に示したような角振動数 $\Omega$ の分布が得られる。



図IV-6 角振動数 $\Omega$ の分布<sup>2)</sup>。 BとCは平均粒径  $130 \text{ \AA}$ の微粒子をそれぞれ密度  $0.7 \text{g/cm}^3$  と  $0.1 \text{g/cm}^3$  に圧縮した試料。 E, F, Gは平均粒径  $1000 \text{ \AA}$ の微粒子をそれぞれ密度  $1.1 \text{g/cm}^3$ ,  $0.2 \text{g/cm}^3$ ,  $0.05 \text{g/cm}^3$  に圧縮した試料。 Cは $\Omega$ の分布関数。

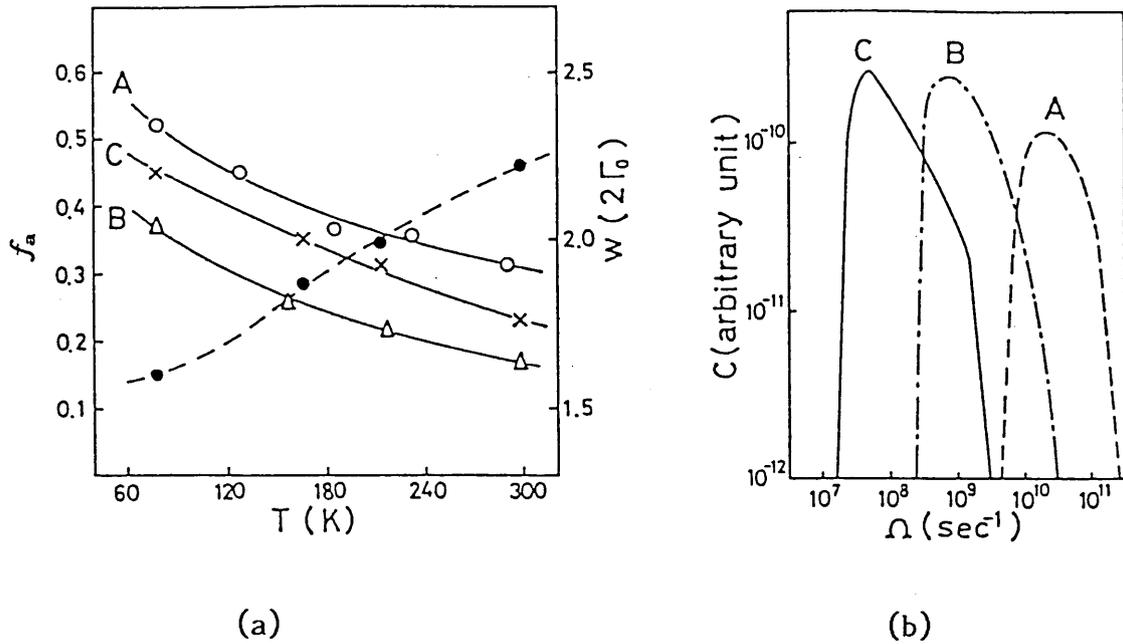
また、それぞれの試料について、 $\Omega$ とバネ定数 $q$ の平均値と300Kでの $\langle x_G^2 \rangle$ を表IV-1に示す。ここで、 $^{57}\text{Fe}$ の $\tau$ の値 $9.77 \times 10^{-8}\text{sec}$ と図IV-6や表IV-1の $\Omega$ の値を比較することにより、 $\Omega \gg 1/\tau$ であることが改めて確認される。

表IV-1  $\Omega$ とバネ定数 $q$ の平均値、及び300Kでの微粒子の重心の平均二乗振幅 $\langle x_G^2 \rangle$ 。<sup>2)</sup>

Average diameter of particles (Å)	Average density of specimen ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$\Omega$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$q$ ( $\text{g s}^{-2}$ )	$\langle x_G^2 \rangle$ (cm)
130	0.1	$3.77 \times 10^{10}$	$5.84 \times 10^3$	$2.00 \times 10^{-9}$
	0.7	$7.71 \times 10^{10}$	$2.45 \times 10^4$	$1.40 \times 10^{-9}$
1000	0.05	$1.04 \times 10^9$	$4.44 \times 10^3$	$2.10 \times 10^{-9}$
	0.2	$2.38 \times 10^9$	$2.33 \times 10^4$	$1.45 \times 10^{-9}$
	1.1	$5.95 \times 10^9$	$1.46 \times 10^5$	$1.07 \times 10^{-9}$

### 2-3 実験2

平均粒径 500Åと2500Åの鉄微粒子をガス蒸発法で作製し、それぞれ0.26と0.4  $\text{g/cm}^3$ の密度に圧縮した。これらの試料をメスバウアー効果で測定し、実験1と同じように解析した(図IV-7(a)参照)<sup>3)</sup>。なお、使用したメスバウアー装置はエルシント社のAME-50である。



図IV-7 鉄微粒子集合体の無反跳分率  $f_a$  と半値幅  $w$  の温度変化 (a) , 及び角振動数  $\Omega$  の分布 (b) <sup>3)</sup>. A と (○) は平均粒径 130Å で密度 0.7 g/cm<sup>3</sup> (実験 1 のデータ) , B と (△) は平均粒径 500Å で密度 0.26g/cm<sup>3</sup> , C と (×) は平均粒径 2500 Å で密度 0.4g/cm<sup>3</sup> の鉄微粒子集合体に対する曲線と実験値. (●) は理想的な半値幅  $2\Gamma_0$  ( $\Gamma_0$  は自然幅) を基準にした場合の平均粒径 2500Å で密度 0.4g/cm<sup>3</sup> の鉄微粒子集合体の半値幅  $w$  である. 他の試料の半値幅はバルクの値と同じで, すべての温度で約  $1.6 \times 2\Gamma_0$  である.

平均粒径 500Å の試料の吸収線の半値幅は  $(1.55 \pm 0.1) \times 2\Gamma_0$  であり, これらの値はバルクの値と変わらない. しかし, 平均粒径 2500Å の試料の半値幅は温度が上昇するに従って広がる. 例えば 78K では  $1.6 \times 2\Gamma_0$  であるが, 298 K では  $2.22 \times 2\Gamma_0$  に広がる (図IV-7(a) 参照) <sup>3)</sup>. 図IV-7(b) から明かなように, これは  $\Omega \approx 1/\tau \approx 10^7$  Hz の振動数による半値幅の増加である. すなわち, 温度の上昇と共に半値幅が増加するのは, 無反跳  $\gamma$  線による吸収線の割合が  $f_a^0$  に比例して減少するのに対して, 微粒子の振動とエネルギーを交換した  $\gamma$  線

による幅の広い吸収線の割合が  $1-f_a^0$  に比例して増加するからである。なお、この試料には  $\Omega \approx 1/\tau$  の振動数を持つモードの他、 $\Omega \gg 1/\tau$  のモードもあるので吸収線の面積強度はバルクのそれより小さくなっている。

#### 1-4 結論

微粒子の振動がメスバウアー効果に及ぼす影響について、次のようなことが理論的に予想される。 $\Omega \gg 1/\tau$  の振動は無反跳分率を小さくするが吸収線の幅には影響しない。一方、 $\Omega \approx 1/\tau$  の振動は吸収線の幅を広くするが無反跳分率には影響しない。

これらのことを確かめるため、平均粒径130 , 500 , 1000, 2500Åの鉄微粒子をそれぞれ密度0.05~0.7 g/cm<sup>3</sup> の範囲で圧縮した多くの試料について、メスバウアー効果の測定をした。その結果、すべての試料で微粒子の密度が低いほど無反跳分率は小さく、吸収線の半値幅は平均粒径2500Åの微粒子の試料を除くとバルクの値と変らなかった。ただし、平均粒径2500Åの微粒子の試料では温度の上昇と共に半値幅が増加した。

実験結果をアインシュタイン模型に基づいて解析した結果、平均粒径2500Åの微粒子の試料を除いた試料における微粒子の振動数  $\Omega$  は、<sup>57</sup>Feの第一励起準位の緩和時間  $\tau$  とすると、 $\Omega \gg 1/\tau$  であることがわかった。一方、平均粒径2500Åの微粒子の試料には、 $\Omega \approx 1/\tau$  ( $10^7 \text{ sec}^{-1}$ ) の振動もあることがわかった。これらの実験結果は理論から予想されることと矛盾しない。

## 第2節 金合金微粒子焼結体の振動

異種媒体間の熱伝導の際，その界面では温度分布の不連続性が生ずる． 例えば，固体と液体ヘリウム間で熱が伝わる時，温度はその境界面で不連続に変わる．このような界面熱抵抗は，1941年にKapitza<sup>4)</sup>により発見されたのでカピッツア抵抗と呼ばれる． すなわち，カピッツア抵抗  $R_K$  は次式で定義される．

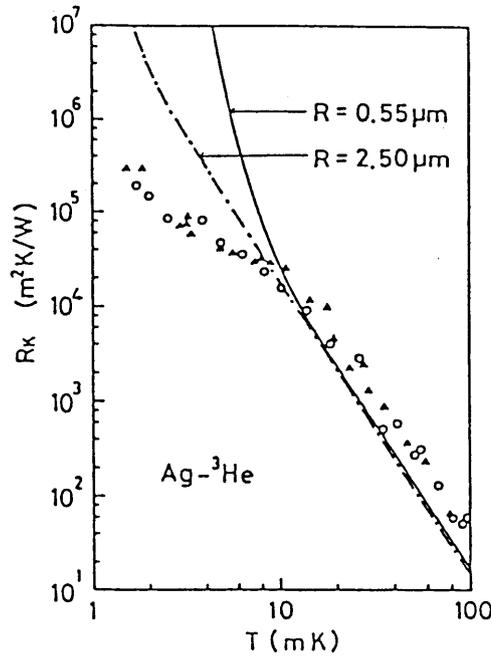
$$R_K = \Delta T / \Delta \dot{Q}(T) \quad (4.2.1)$$

ただし， $\Delta T$ は界面での温度差， $\Delta \dot{Q}(T)$ は液体ヘリウム（温度  $T$ ）から固体（温度  $T - \Delta T$ ）への熱流密度と固体から液体ヘリウムへの熱流密度の差である． 近年，極低温物理学の発展に伴い，系を極低温にするために希釈冷凍機が用いられるようになったが，その熱交換器に界面の面積を広くしてカピッツア抵抗を小さくする目的でCuやAgなどの金属微粒子の焼結体が使われている． ところが，これらのカピッツア抵抗  $R_K$  は予想以上に小さいことが明らかになった． 即ち， $R_K$  は温度10m K以下で孤立した金属微粒子のモデルに基づく漸近形

$$R_K \propto \exp(-h\nu_0 / k_B T) / T^2 \quad (4.2.2)$$

よりずっと小さくなる（図IV-8参照）<sup>5)</sup>． ただし， $\nu_0$ は微粒子のサイズ効果によるフォノンの最低振動数である． このことについて，Nishiguchi, Nakayama<sup>6)</sup>は微粒子の（全体としての）振動が10m K以下で金属微粒子の焼結体と液体  $^3\text{He}$ の間のカピッツア抵抗を下げる効果があることを予想した． そして，銀微粒子焼結体と液体  $^3\text{He}$ の間のカピッツア抵抗について，銀微粒子の振動の特性温度（アインシュタイン温度）を10m Kと推定することにより実験値に合わせることができた．

本研究においても， $^{197}\text{Au}$ のメスバウアー効果により微粒子焼結体における微粒子の振動を観測することができたので，次にそのことについて述べる．



図IV-8 銀微粒子と液体  $^3\text{He}$  のカピッツア抵抗  $R_K$  の温度変化<sup>5)</sup> . ▲は半径  $R=0.4 \mu\text{m}$  の汚れた銀微粒子. ○は  $R=0.55 \mu\text{m}$  の綺麗な銀微粒子. 実線は  $R=0.55 \mu\text{m}$  とした理論曲線. 破線は  $R=0.250 \mu\text{m}$  とした理論曲線.

## 2-1 金合金微粒子焼結体のメスバウアー効果

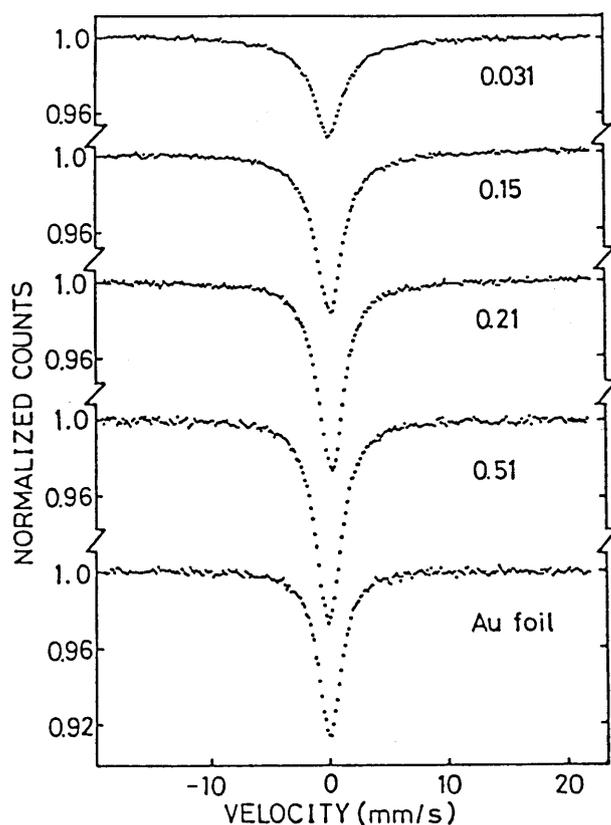
線源には、100mg の  $^{196}\text{Pt}$  に1時間、  $2 \times 10^{13}$  neutrons/cm<sup>2</sup> s の中性子線を照射して、5mCi の  $^{197}\text{Pt}$  にしたものをを用いた。  $^{197}\text{Pt}$  は  $^{57}\text{Co}$  に比べて半減期が非常に短く約18時間であるので、2日毎に中性子線を照射して線源を新しくした。なお、  $^{197}\text{Pt}$  の線源から出るメスバウアー  $\gamma$  線のエネルギーは77.4keV である。

試料は、まず金（純度99.99 %）、銀（純度99.99 %）、銅（純度99.9%）よりガス蒸発法で3種類の微粒子、すなわち、平均粒径500 Å の金微粒子、平均粒径500 Å の金銅合金（Cu-20at.% Au）微粒子、平均粒径2500 Å の金銀合金（Ag-20at.% Au）微粒子を作った。ただし、作成条件はいずれの微粒子についても同じで、5 Torr のArガス中で約200mg/min の蒸発速度で蒸発させた。また、合金微粒子を作成する場合は、予め均一な合金を作ってからそれを蒸発させた。

これらの微粒子を作った後、金微粒子は、それを圧縮してバルクに対する密度

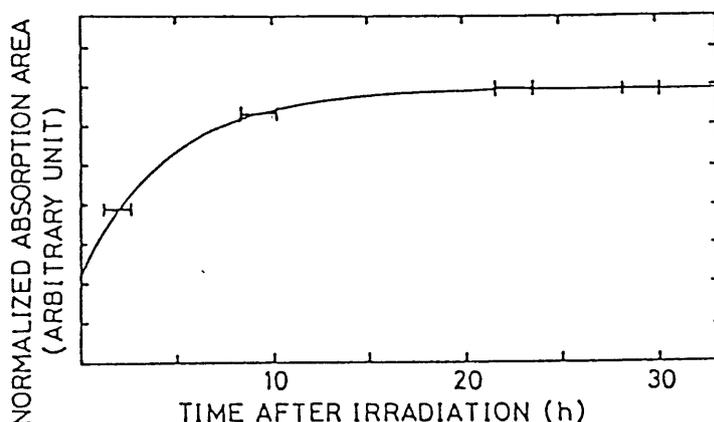
比 ( $\rho/\rho_b$ ) を 0.031, 0.15, 0.21, 0.51 の 4 つを室温で焼結体とした。なお、ガス蒸発法で作った微粒子は初めから互いに融着しているから、圧縮しない場合 ( $\rho/\rho_b = 0.031$ ) も焼結体と呼ぶことにする。金銅合金微粒子と金銀合金微粒子はそれぞれ 4 通りに圧縮した後、220 °C で 45 分間真空中で熱して焼結体を作った。金銅合金微粒子焼結体のバルクに対する密度比はそれぞれ 0.1, 0.22, 0.32, 0.49, また、金銀合金微粒子焼結体についてはそれぞれ 0.09, 0.21, 0.29, 0.54 である。

これらの試料はいずれも質量約 200mg, 直径 15mm の円盤で  $^{197}\text{Au}$  の面密度は金微粒子焼結体では  $119.0\text{mg}/\text{cm}^2$ , 金銅合金微粒子焼結体では  $46.2\text{mg}/\text{cm}^2$ , 金銀合金微粒子焼結体では  $35.5\text{mg}/\text{cm}^2$  である。なお、金のフォイルの面密度は  $77.8\text{mg}/\text{cm}^2$ , 金銅合金のフォイルの面密度は  $92.0\text{mg}/\text{cm}^2$ , 金銀合金のフォイルの面密度は  $46.2\text{mg}/\text{cm}^2$  である。また、測定温度は 16K である。



図IV-9 金微粒子焼結体のメスバウアースペクトル<sup>7)</sup>。 図中の数字はバルクに対する密度比 ( $\rho/\rho_b$ ) を示す。

図IV-9はバックグラウンドで規格化した金微粒子焼結体と金フォイルのメスバウアースペクトルである<sup>7)</sup>。密度が低いほどスペクトルの強度は弱くなっている。しかし、これには注意が必要である。というのは、 $^{197}\text{Pt}$ は $^{57}\text{Co}$ に比べて半減期が非常に短く、また、照射の約1時間後に測定を始めたので、メスバウアー $\gamma$ 線の割合が時間と共に変化する可能性があるからである。そこで、これを補正するため、図IV-10に示したように、照射後の時間と金フォイルのスペクトルの強度の関係を求めた<sup>7)</sup>。図IV-10からわかることは、照射後6,7時間は急激にメスバウアー $\gamma$ 線の割合が増加するということである。言い換えれば、照射直後の線源には、半減期6,7時間以内の短い寿命を持つ別のアイソトープも同時に存在することを示している。なお、Ptの他のアイソトープは $^{197}\text{Pt}$ より半減期が長いので、これは不純物のアイソトープと考えられる。

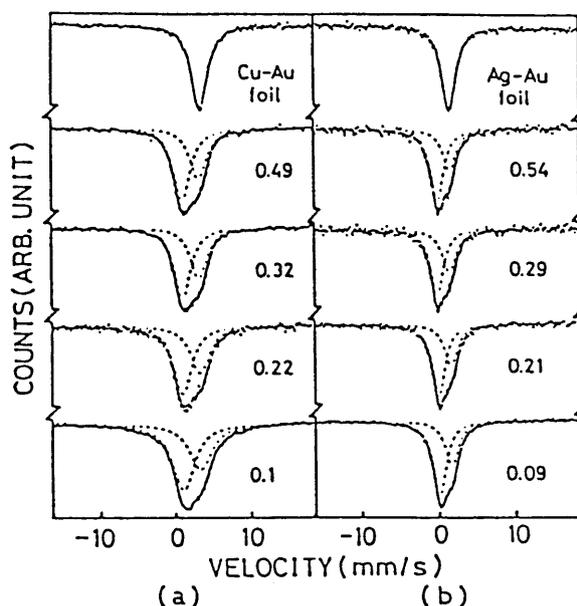


図IV-10 同一線源を用いた場合の金フォイルに対する規格化した面積強度の時間変化<sup>7)</sup>。横軸は線源の照射直後からの時間である。

表IV-2 金微粒子焼結体についての規格化した面積強度（観測面積強度 $A_{\text{obs}}$ と補正面積強度 $A_{\text{cor}}$ ）と半値幅 $\Gamma$ <sup>7)</sup>。

$\rho/\rho_b$	$A_{\text{obs}}(\text{mm/s})$	$A_{\text{cor}}(\text{mm/s})$	$\Gamma(\text{mm/s})$
foil	0.309	0.309	1.13
0.51	0.428	0.428	1.29
0.21	0.405	0.441	1.30
0.15	0.354	0.441	1.39
0.031	0.237	0.404	1.54

ここで、金微粒子焼結体のスペクトルの観測面積強度  $A_{obs}$  と図IV-10 によって補正した面積強度  $A_{cor}$  , そして半値幅  $\Gamma$  の値を表IV-2<sup>7)</sup> に示す. 表IV-2 より,  $A_{cor}$  と  $\rho/\rho_b$  の間には相関関係が見いだされないが, 半値幅  $\Gamma$  と  $\rho/\rho_b$  の間には明かに負の相関があることがわかる.



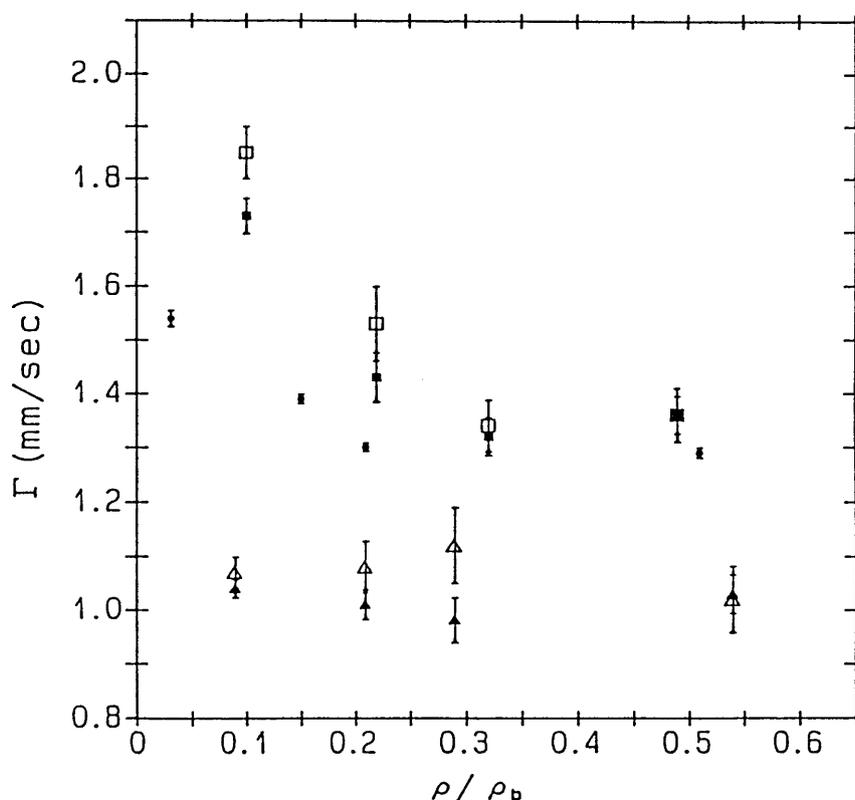
図IV-11 金銅合金微粒子焼結体(a) と金銀合金微粒子焼結体(b) のメスバウアースペクトル<sup>7)</sup>. 図中の数字はバルクに対する密度比 ( $\rho/\rho_b$ ) を示す.

表IV-3 金銅合金微粒子焼結体についての規格化した補正面積強度  $A_{cor}$  と半値幅  $\Gamma$ <sup>7)</sup>.

$\rho/\rho_b$	$A_{cor}(\text{mm/s})$ line 1+line 2	$\Gamma(\text{mm/s})$	
		line 1	line 2
0.49	0.298	1.36	1.36
0.32	0.302	1.32	1.34
0.22	0.242	1.43	1.53
0.1	0.281	1.73	1.85

表IV-4 金銀合金微粒子焼結体についての規格化した補正面積強度  $A_{cor}$  と半値幅  $\Gamma$ 。

$\rho/\rho_b$	$A_{cor}(\text{mm/s})$ line 1+line 2	$\Gamma(\text{mm/s})$	
		line 1	line 2
0.54	0.179	1.03	1.02
0.29	0.175	0.981	1.12
0.21	0.182	1.01	1.08
0.09	0.214	1.04	1.07



図IV-12 3種類の焼結体の半値幅  $\Gamma$  と密度比 ( $\rho/\rho_b$ ) の相関関係。

●は金微粒子焼結体，■と□はそれぞれ金銅合金微粒子焼結体の一番目と二番目の吸収線，▲と△はそれぞれ金銀合金微粒子焼結体の一番目と二番目の吸収線を示す。

図IV-11(a)<sup>7)</sup>は金銅合金微粒子焼結体と金銅合金ファイルのスペクトルである。金銅合金微粒子焼結体のスペクトルが二つのローレンツ形の吸収線に分かれているのは、作成した金銅合金微粒子には、金を多く含む微粒子と金を少なく含む微

粒子の2種類が含まれているためと推定される。原料の合金は均一であるので、このようになった原因は蒸発の際に生じたと考えられる。これらの  $A_{cor}$  と  $\Gamma$  の値を表 V-3<sup>7)</sup> に示す。金微粒子焼結体の場合と同様に、 $A_{cor}$  と  $\rho/\rho_b$  の間には相関関係が見いだされないが、 $\Gamma$  と  $\rho/\rho_b$  の間には明かに負の相関がある。図 IV-11(b)<sup>7)</sup> は金銀合金微粒子焼結体と金銀合金フォイルのスペクトルである。スペクトルは、金銅合金微粒子焼結体の場合と同じ理由で、二つのローレンツ形の吸収線に分かれている。これらの  $A_{cor}$  と  $\Gamma$  の値を表 IV-4<sup>7)</sup> に示す。金微粒子焼結体や金銅合金微粒子焼結体の場合と異なって、いずれにも  $\rho/\rho_b$  との間には相関関係はない。

図 IV-12 は3種類の焼結体について、 $\Gamma$  と  $\rho/\rho_b$  の相関関係を示した図である。金微粒子焼結体や金銅合金微粒子焼結体の  $\Gamma$  と  $\rho/\rho_b$  は比較的低密度の ( $\rho/\rho_b$  の小さい) 所で負の相関関係があることがわかる。

## 2-2 実験結果の解釈

密度の低い試料ほど、無反跳分率の微粒子の振動による部分  $f_a^G$  は小さいはずである。それにもかかわらず、スペクトルの面積強度があまり変わらないのは微粒子の振動の振動数  $\Omega$  が  $^{197}\text{Au}$  の第一励起準位の緩和時間  $\tau$  (1.89nsec) の逆数 ( $5.29 \times 10^8$  Hz) と同じオーダーであるためと考えられる。すなわち、第1節で述べたように、 $\Omega \approx 1/\tau$  の場合、吸収線の半値幅  $\Gamma$  は広くなるが、吸収線的面積強度は変わらない。また、吸収線の半値幅  $\Gamma$  が密度の低い試料ほど広くなるのは次の理由によると考えられる。

無反跳の  $\gamma$  線によるバルクと同じ半値幅を持つ吸収線と、微粒子の振動とエネルギーを交換した  $\gamma$  線による幅の広い吸収線の強度比は

$$f_a^L : f_a^G : f_a^L (1 - f_a^G) = f_a^G : (1 - f_a^G) \quad (4.2.3)$$

である。  $f_a^G = \exp(-4\pi^2 \langle x_G^2 \rangle / \lambda^2)$  であることを考慮すると、密度の低い試料ほど微粒子の振動の平均二乗振幅  $\langle x_G^2 \rangle$  が大きいから、 $f_a^G$  は小さくなり、その結果、微粒子の振動とエネルギーを交換した  $\gamma$  線による幅の広い吸収

線の割合が増加する。

以上の考察により、金微粒子焼結体と金銅合金微粒子焼結体では0.5GHzのオーダーの振動数を持つ微粒子の振動が観測されたことになる。これに対して、金銀合金微粒子焼結体では微粒子の振動は観測されなかった。しかし、このことは必ずしも微粒子の振動がないということの意味しない。というのは、本研究で用いた金銀合金微粒子の粒径が他の試料に比べてずっと大きいためか、または銀の融点が金や銅に比べて低いことによる微粒子間の融着の程度が大きいため平均二乗振幅 $\langle x_G^2 \rangle$ が小さく、そのため $f_a^G$ が1に非常に近いという可能性があるからである。

金微粒子焼結体と金銅合金微粒子焼結体で観測された振動数(0.5GHz)は、温度に換算すると約23mKであるから、Nishiguchi, Nakayama<sup>6)</sup>の予想した振動数10mKと同じ程度の大きさである。ただし、彼らの予想した値(約10mK)は粒径1 $\mu$ mの銀微粒子の焼結体についてであり、本研究における微粒子の粒径とは大きく異なっている。この点は今後に解明すべき問題である。

### 2-3 結論

金微粒子、金銅合金微粒子、金銀合金微粒子をガス蒸発法で作った。その後、金微粒子については4通りに圧縮して試料を作った。また、金銅合金微粒子と金銀合金微粒子についてはそれぞれ4通りに圧縮した後、熱して焼結体の試料を作った。メスバウアー効果で測定したところ、それぞれの試料に対する補正面積強度には密度による相違は認められなかった。しかし、金微粒子と金銅合金微粒子の試料に対する半値幅は、密度が低い試料ほど広がっている。このことは、前節の議論から判断すると、これらの試料にメスバウアー核(<sup>197</sup>Au)の第一励起準位の緩和時間の逆数( $5.29 \times 10^8$  Hz)程度の振動数を持つ微粒子の振動があることを示している。この振動数は金属微粒子焼結体と液体ヘリウム間のカピッツア抵抗の異常から予想されている振動数とほぼ同じ値である。

参考文献 (IV)

- 1) F. L. Shapiro: Soviet Physics Usp. 4(1961)881.
- 2) M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano and S. Kanemaki:  
Phys. Letters 77A(1980)332.
- 3) M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano and S. Kanemaki:  
Surf. Sci. 106(1981)453.
- 4) P. L. Kapitza: J. Phys. (USSR), 4(1941)181.
- 5) N. Nishiguchi and T. Nakayama: Phys. Rev. B25(1982)5720.
- 6) N. Nishiguchi and T. Nakayama: Solid State Commun. 45(1983)877.
- 7) M. Hayashi, I. Tamura and H. Sakai:  
Japan. J. Appl. Phys. 25(1986)L905.

## 第V章 微粒子の磁性

### 第1節 微粒子の磁性の問題点

バルクの磁性体では、磁気エネルギーを減少させるため複磁区 (multi-domain) 構造になっている。ところが、体積が小さくなり、その粒径が数100 Åになると、磁壁を作るためのエネルギーが複磁区構造による磁気エネルギーの減少より大きくなり、微粒子全体が単磁区 (single domain) 構造になる。

今、孤立した単磁区構造の強磁性微粒子を考えてみる。もし、この微粒子の磁気異方性エネルギーが熱エネルギーと同程度かより小さければ、この微粒子の磁化方向は定まらない。この状態を超常磁性 (superparamagnetism) と呼ぶ。超常磁性状態では、微粒子の磁化方向がたえず変わるため、微粒子の集団は無量大のスピンを持つ原子からなる常磁性体と同等になる。従って、超常磁性状態にある一様な体積  $V$  を持つ微粒子の集団の磁化  $M$  は

$$M = M_0 L(M_0 V H / k_B T) \quad (5.1.1)$$

と表される。ただし、 $M_0$  は温度  $T$  での飽和磁化、 $L()$  はランジュバン関数、 $H$  は外部磁場である。互いに相互作用のないほぼ一様な体積を持った微粒子の集団では、(5.1.1) 式が成立することが実験的に確認されている<sup>1)</sup>。

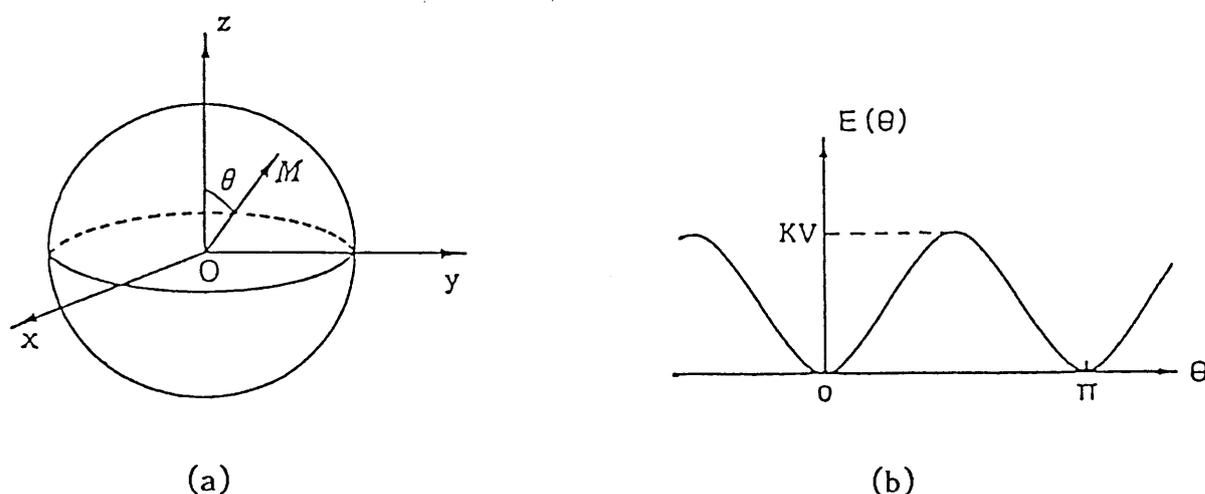


図 V-1 微粒子の磁化方向とポテンシャルエネルギー

メスバウアー効果では、超常磁性は普通の常磁性体と同様に内部磁場ゼロに相当するスペクトルとなって観測される。この理由は、直感的に次のように説明されている。微粒子の異方性エネルギー  $E(\theta)$  を、一軸異方性定数  $K$ 、微粒子の体積  $V$  を用いて

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta \quad (5.1.2)$$

のように仮定する。Néel<sup>2)</sup>によれば、磁化  $M$  が図 V-1(a) の  $+z$  方向と  $-z$  方向の間にある高さ  $KV$  のポテンシャルの山 (図 V-1(b) 参照) を緩和時間  $\tau$  で越えたとすると、 $\tau$  は

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (5.1.3)$$

で与えられる。ただし、 $\tau_0$  は  $10^{-9} \sim 10^{-11}$  sec のオーダーである。

磁化が反転すれば、メスバウアー核が感じる磁場 (内部磁場) も反転する。従って、磁化が一つの方向に向いている時間 (緩和時間)  $\tau$  がメスバウアー核のラーマー振動数の逆数 (歳差運動の周期) よりも短いと、メスバウアー核は磁化の反転に伴って反転する内部磁場の時間平均を、新たに内部磁場と感ずることになる。今の場合、二つの極小値の緩和時間は同じであるから、メスバウアー核は内部磁場を感じないことになる。

この緩和時間がラーマー振動数の逆数程度の場合には、過度現象として非常に幅の広いピークが観測されるはずである (図 A-8 の  $\tau$  が  $10^{-9}$  sec の桁の場合を参照)。しかし、磁化方向の緩和時間  $\tau$  は  $\exp(KV/k_B T)$  に比例するため、微粒子の体積のわずかの違いにも  $\tau$  は大きく影響される。実際の微粒子試料には体積分布があるため、過度的な非常に幅の広いピークは普通観測されない。

例えば、図 V-2<sup>3)</sup> は様々な平均粒径を持つ  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子の室温のスペクトルであるが、この図によると、平均粒径 100 Å 以下の微粒子のスペクトルは超常磁性による二重分裂 (doublet) だけであり、135~180 Å の微粒子のスペクトルはこの二重分裂と 6 本線の重ね合わせである。また、さらに大きい粒子のスペ

クトルは6本線だけである。 いずれの場合にも過度的な非常に幅の広いピークは観測されない。

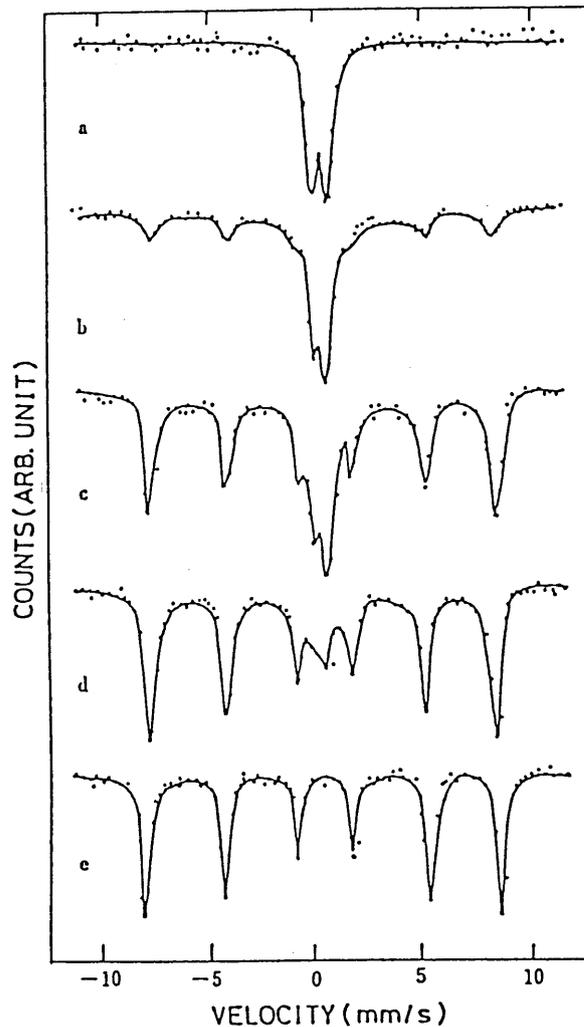


図 V-2  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子の室温のメスバウアースペクトル<sup>3)</sup>。(a) 粒径 100 Å 未満, (b) 粒径 135 Å, (c) 粒径 150 Å, (d) 粒径 180 Å, (e) 大きい粒子。

今、強磁性微粒子の温度を低温から次第に上げていくと仮定する。するとまず、超常磁性の前駆現象として集団磁気励起 ( collective magnetic excitation<sup>4)</sup>) が起る。これは磁化が反転できないような低温で、図 V-1 の  $\theta = 0$  と  $\theta = \pi$  の 2 つのエネルギーの極小値近傍において起きる磁化方向の熱的揺らぎのことである。この励起のため、内部磁場は減少する。内部磁場の減少の割合は揺らぎが少ない場合、次式によって近似できる。

$$\begin{aligned}
\langle \cos \theta \rangle_{\tau} &= \frac{\int_0^{\pi/2} \cos \theta \exp[-E(\theta)/k_B T] \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp[-E(\theta)/k_B T] \sin \theta d\theta} \\
&\approx 1 - k_B T / (\partial^2 E(0) / \partial \theta^2) \\
&= 1 - k_B T / 2KV \tag{5.1.4}
\end{aligned}$$

ただし、 $\langle \cos \theta \rangle_{\tau}$  は  $\theta \approx 0$  の領域での  $\cos \theta$  の熱平均である。

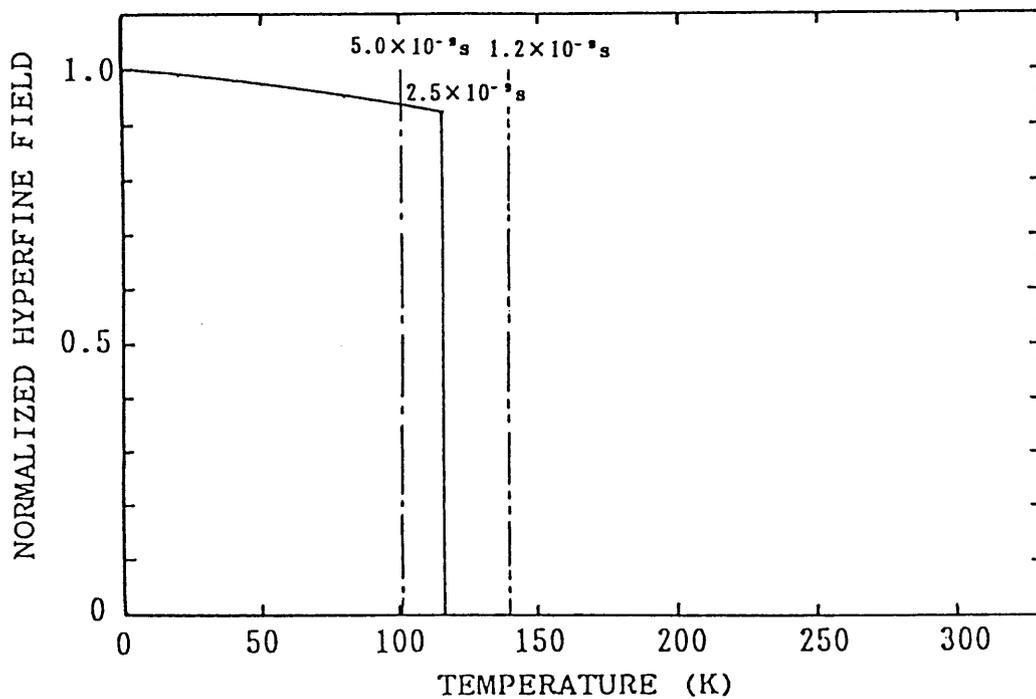


図 V-3 一軸磁気異方性定数  $K = 1.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  , 体積  $V = 10^{-25} \text{ m}^3$  の微粒子に対するバルクの値で規格化した内部磁場の温度変化。 図中の垂線（破線，実線，破線）はそれぞれ緩和時間が  $\tau = 5.0 \times 10^{-9} \text{ sec}$  ,  $2.5 \times 10^{-9} \text{ sec}$  ,  $1.2 \times 10^{-9} \text{ sec}$  になる温度を示す。

0 Kから温度を上げていくと(5.1.4)式に従って内部磁場の減少の割合がしだいに大きくなる。特に、孤立した微粒子では、内部磁場がバルクの値の85~90%になったところで、超常磁性( $\tau < 2.5 \times 10^{-9}$ sec)になるため内部磁場がゼロになる。このことを図V-3に示した。図中の垂線(破線, 実線, 破線)はそれぞれ緩和時間が $\tau = 5.0 \times 10^{-9}$ sec,  $2.5 \times 10^{-9}$ sec,  $1.2 \times 10^{-9}$ secになる温度を示す。ただし、一軸磁気異方性定数 $K = 1.2 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup>, 飽和磁化はマグネタイトの値 $M_s = 0.6$ wb/m<sup>2</sup> (室温), 体積 $V = 10^{-25}$ m<sup>3</sup>, ジャイロ磁気定数 $\gamma = 2.4 \times 10^5$  m/A·sを用いて計算した。

ここで、注意しておかなければならないことは、集団磁気励起と超常磁性は微粒子内部の磁気秩序をこわす励起とは別のものであるということである。即ち、微粒子内の原子のスピンの励起は集団磁気励起や超常磁性の様に全体のスピンの揃って揺らぐ励起とバルクにおけるのと同様な磁気秩序をこわすスピンの励起に分けられる。このことは、前章において微粒子における原子の振動を微粒子全体としての振動と粒径より短い波長を持つ格子振動に分けたことに対応する。

それでは、磁気秩序をこわすスピンの励起は微粒子とバルクで異なっているかという問題がある。即ち、磁性体微粒子の表面では、スピン間の交換あるいは超交換相互作用の結合の手が切れていることから、表面層の磁気秩序はバルクの値よりも減少しているということが考えられた<sup>5)</sup>。更に、表面層が磁気秩序のない層(dead layer<sup>6)</sup>)となっている可能性も指摘された。事実、Koeyら<sup>7)</sup>やYatuyaら<sup>1)</sup>の実験によると強磁性体やフェリ磁性体を微粒子化すると、飽和磁化が減少することが認められた。しかし、 $\alpha$ -Fe界面のメスバウアー効果による研究からはdead layerの存在は認められなかった。例えば、 $\alpha$ -Fe表面をAgで覆った界面にある $\alpha$ -Feの内部磁場は、温度が50K以下ではバルクよりも大きく、反対に室温付近ではバルクよりも小さい<sup>8)</sup>。また、 $\alpha$ -FeのSbとの界面ではすべての温度でバルクの値よりも小さい結果が得られている<sup>9)</sup>。その他様々な物質との界面のデータがあるが、 $\alpha$ -Feと接する物質の種類や温度によって異なる。しかし、いずれの場合も、それらのメスバウアースペクトルにdead layerの存在を示唆する内部磁場ゼロのピークは観測されなかった。従って、

微粒子化による飽和磁化の減少は表面の酸化<sup>1)</sup>，吸着<sup>7)</sup>，表面原子のスピンが内部と違う方向に傾いている (spin canting<sup>7, 10, 11, 12)</sup>) などの原因によるものであると考えられる。ただし，いずれの結果においても表面 (界面) の磁氣的異常は内部にほとんど影響を及ぼしていない。従って，磁気秩序をこわすスピンの励起は微粒子とバルクでほとんど異なっていないと考えられる。

単磁区微粒子の磁気異方性エネルギーは微粒子の体積に比例するから，小さい微粒子ほど超常磁性になりやすい。例えば，微粒子の磁気異方性定数をバルクの値と同じと仮定すると，鉄微粒子に対するNéel<sup>2)</sup>の計算では室温で粒径約130 Å以下の微粒子が超常磁性になる。また，MorrishとYu<sup>13)</sup>のマグネタイトに対する計算では室温で粒径約300 Å以下の微粒子が超常磁性になる。逆に，微粒子の磁気異方性定数はその体積がわかっているならば，(5.1.3)，(5.1.4)式を用いて超常磁性になる温度や集団磁気励起による内部磁場の減少の程度から分かる。Mørupら<sup>4)</sup>はこの方法を酸化鉄微粒子に適用し，バルクの結晶磁気異方性より桁違いに大きい磁気異方性定数の値を得た。しかし，これらの計算では微粒子間の相互作用を考慮していないという問題点がある。というのは，実際の試料において微粒子間の磁氣的相互作用が集団磁気励起と超常磁性に及ぼす影響は磁気異方性定数より大きい可能性があるからである。TamuraとHayashi<sup>14)</sup>は鉄微粒子の内部磁場の研究 (第2節の内容) で初めてこの効果を考慮した。この研究とほぼ同時期にMørupら<sup>15, 16)</sup>も微粒子集合体についての研究を行った。彼らは微粒子  $i$  が回りの微粒子から接触面を通して受ける交換相互作用エネルギー  $E_i$  を次式で表した。

$$E_i = -\sum_j K_{\text{ex}}^{ij} M_i \cdot M_j \quad (5.1.5)$$

ここで， $M_i$  と  $M_j$  はそれぞれ微粒子  $i$  とその回りの微粒子  $j$  の磁化， $K_{\text{ex}}^{ij}$  は微粒子  $i$  と  $j$  の交換結合定数である。

集団磁気励起と超常磁性は微粒子に固有の励起であり，微粒子とバルクの磁氣的性質の違いの大部分はこの二つの励起に基づくと考えられる。微粒子間相互作用下でのこれらの励起を，次の3種類の物質についてメスバウアー効果を用い

て研究した。

まず、第2節では、ガス蒸発法で作成した互いに連なっている鉄微粒子のメスバウアー効果による内部磁場の測定から、それらに集団磁気励起が存在することを示す。第3節では、化学的に合成した $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粒子集合体をメスバウアー効果で測定してそれらのスペクトルの特長を明らかにし、それらを微粒子間の交換相互作用の下での集団磁気励起と超常磁性により説明する。第4節では、室温の近くで幅の広い一つの吸収体になる鉄微粒子表面の酸化層のメスバウアースペクトルを、微粒子内部の $\alpha$ -Fe との相互作用の下での集団磁気励起と超常磁性により説明できることを示す。

## 第2節 鉄微粒子の内部磁場

1977年にEynattenとBömmel<sup>17)</sup> は鉄微粒子の内部磁場が低温でバルクの値より大きいことを報告している。図V-4に彼らの実験結果を示した。図には粒径70Åから450 Åまでの6種類の鉄微粒子と4種類の厚さのバルク (Fe-foil) の実験結果が示されている。実験誤差が大きい、低温では全ての微粒子の内部磁場がバルクの値より 1~7kG 大きいことがわかる。

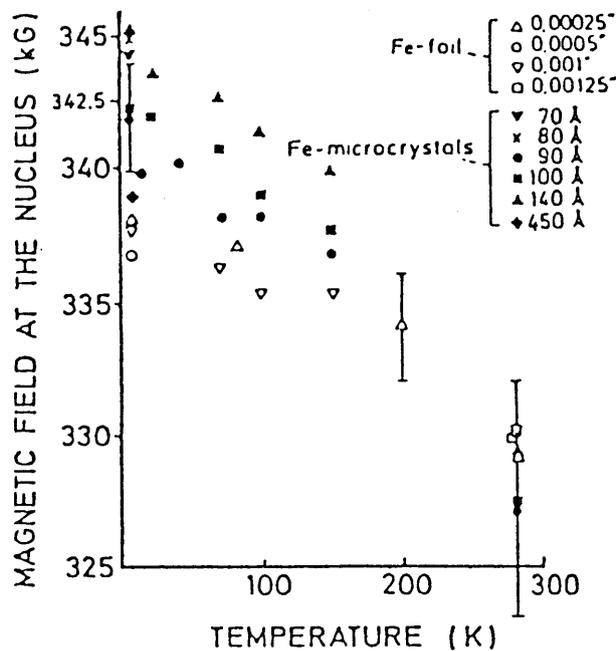


図 V-4 EynattenとBömmel<sup>17)</sup> による鉄微粒子とバルクの鉄の内部磁場の温度依存性。

彼らはこの原因を数100 Å以下の鉄微粒子が単磁区構造になっているためと考えた。即ち、単磁区構造の鉄微粒子は反磁場  $H_{dem}$  を生じ、その方向はFe核が感じる磁場 (内部磁場)  $H_{in}$  の方向と同じである。その大きさは鉄微粒子を球形と仮定すると  $H_{dem} = M_s / 3\mu_0$  である。ここで、 $M_s$  はバルクの鉄の飽和磁化であるが、室温の値  $2.145 \text{ Wb/m}^2$  を代入すると  $H_{dem} = 7.15 \text{ kOe}$  ( $5.690 \times 10^5 \text{ A/m}$ ) になり、絶対0度では  $H_{dem} = 7.29 \text{ kOe}$  になると推定される。微粒子の内部磁場は  $H_{dem}$  の他、周りの微粒子からの双極子磁場  $H_{dip}$  の影響を受ける。

ただし、 $H_{diP}$  の方向は、一般に  $H_{dem}$  や  $H_{in}$  の方向と逆である。例えば、同じ粒径を持つ鉄球が3個一直線に並んで接触しているとする。3個とも並んでいる方向に飽和磁化  $M_s = 2.145 \text{ Wb/m}^2$  で磁化しているとする、真中の鉄球の中心における双極子磁場は体積（粒径）によらず  $3.58 \text{ kOe}$  ( $2.85 \times 10^5 \text{ A/m}$ ) になる。この方向は内部磁場や反磁場と反対方向であるから、 $H_{dem} - H_{diP}$  は約  $3.6 \text{ kOe}$  になる。この値は、低温における内部磁場の増加量にほぼ等しい。

なお、双極子磁場は距離を  $r$  とすると  $r^{-3}$  に比例しているから、本来なら遠くの微粒子からの双極子磁場も考慮せねばならないが、鉄微粒子の平均密度はバルクの密度に比べて一桁低いため、遠くの微粒子からの双極子磁場は無視できると考えられるので彼らの考えは正しい。

しかし、彼らの実験結果は誤差が大きいため、鉄微粒子の内部磁場の温度依存性と粒径依存性がわからない。そこで、TamuraとHayashi<sup>14)</sup> は鉄微粒子の内部磁場に関して詳しく調べ、それらの温度依存性を体系的に説明した。本節ではこのことについて述べる。

## 2-1 実験とその結果

試料は平均粒径66, 84, 190, 470, 2500Åの5種類の鉄微粒子をガス蒸発法で作成し、それぞれをマトリックス（シアノアクリック系接着剤）に埋め込んで作った。電顕写真（図II-3参照）によると、平均粒径100Å以上の試料における鉄微粒子は絡み合ったクサリ状に配置しているが、平均粒径100Å以下の試料における鉄微粒子は互いに乱雑にくっついていることが多い。

これらの試料の内、平均粒径190Åの微粒子のメスバウアースペクトルを例としてその内部磁場の求め方を示す。図V-5はその78Kと298Kでのメスバウアースペクトルと298Kでのバルクのスペクトルである。また、図の実線は6本のローレンツ型ピークとして最小2乗法で解析した曲線である。ただし、弱い酸化層のピークは無視した。

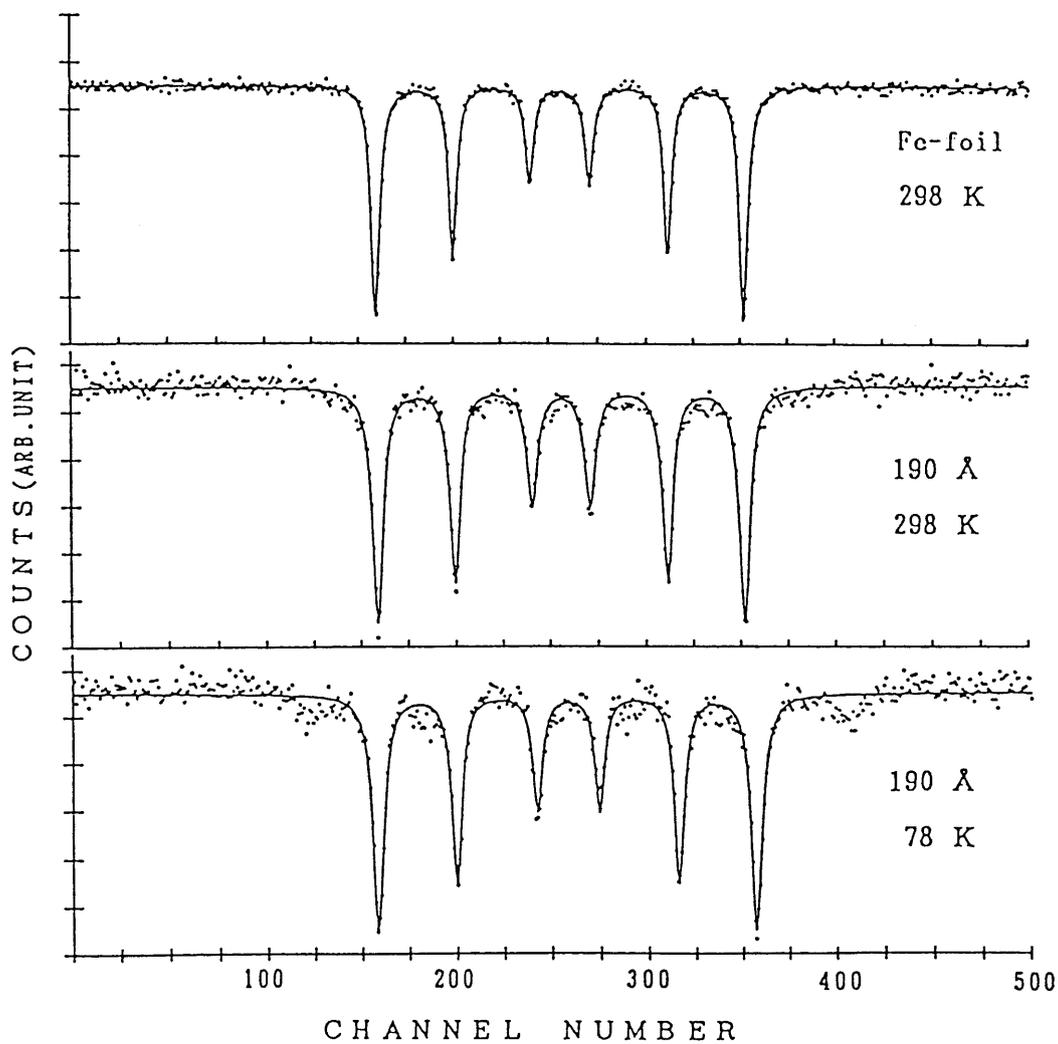


図 V-5 平均粒径190 Åの鉄微粒子とバルク鉄のメスバウアースペクトル。  
 実線は6本のローレンツ型ピークとして最小2乗法で解析した曲線である。

表 V-1 図 V-5の超微細分裂の解析結果 (チャンネル数) .

	6番目 - 1番目	6番目 - 2番目	5番目 - 1番目
バルク (298 K)	$192.4947 \pm 0.0375$	$151.9857 \pm 0.0445$	$151.8973 \pm 0.0445$
微粒子 (298 K)	$193.2371 \pm 0.0913$	$152.5367 \pm 0.1010$	$152.5713 \pm 0.1010$
微粒子 (78 K)	$198.7921 \pm 0.1453$	$157.2780 \pm 0.1603$	$157.4795 \pm 0.1604$

バルクの鉄の内部磁場は既にNMRの実験<sup>18)</sup> やメスバウアー効果の実験<sup>19)</sup> でわかっているから、鉄微粒子の内部磁場はそのスペクトルの6本線の間隔(内部磁場に比例している)をバルクの6本線の間隔と比較して求めることができる。表V-1に室温(298 K)と78Kでの粒径190 Åの鉄微粒子の超微細分裂の解析結果と室温のバルクの値を示した。粒径190 Åの鉄微粒子の超微細分裂は室温でも明かに誤差の範囲を越えてバルクの値より大きいことがわかる。

それぞれの試料とバルクの鉄に対して、このようにして得られた内部磁場の温度変化を図V-6<sup>14)</sup> に示す。ただし、実験精度は線源の速度の誤差が0.1%、線源と試料(吸収体)とカウンターの位置関係が一直線上からずれていることによる誤差が0.1%以下と見積もった。解析による誤差はこれらに比べて小さく0.05%以下である。従って、鉄微粒子の内部磁場の誤差は±0.9kOe以下と見積もられる。また、すべての試料のスペクトルに対して、その6本線の中心はバルクのそれと誤差(±0.02mm/s)の範囲で一致する。

図V-6に示した実験結果を粒径の大きい順に見ていく。まず、平均粒径2500 Åの鉄微粒子の内部磁場は測定した全温度範囲でバルクの値とほとんど等しい。470 Åのそれは僅かに2500 Åやバルクの内部磁場より大きい。平均粒径190, 84, 66 Åの鉄微粒子の内部磁場は78Kでバルクの値より約3kOe大きい。しかし、温度が上昇するにつれて、平均粒径の小さい微粒子ほど急激に内部磁場が減少する。特に平均粒径66 Åの鉄微粒子では、内部磁場が室温でバルクの値とほとんど同じになる。

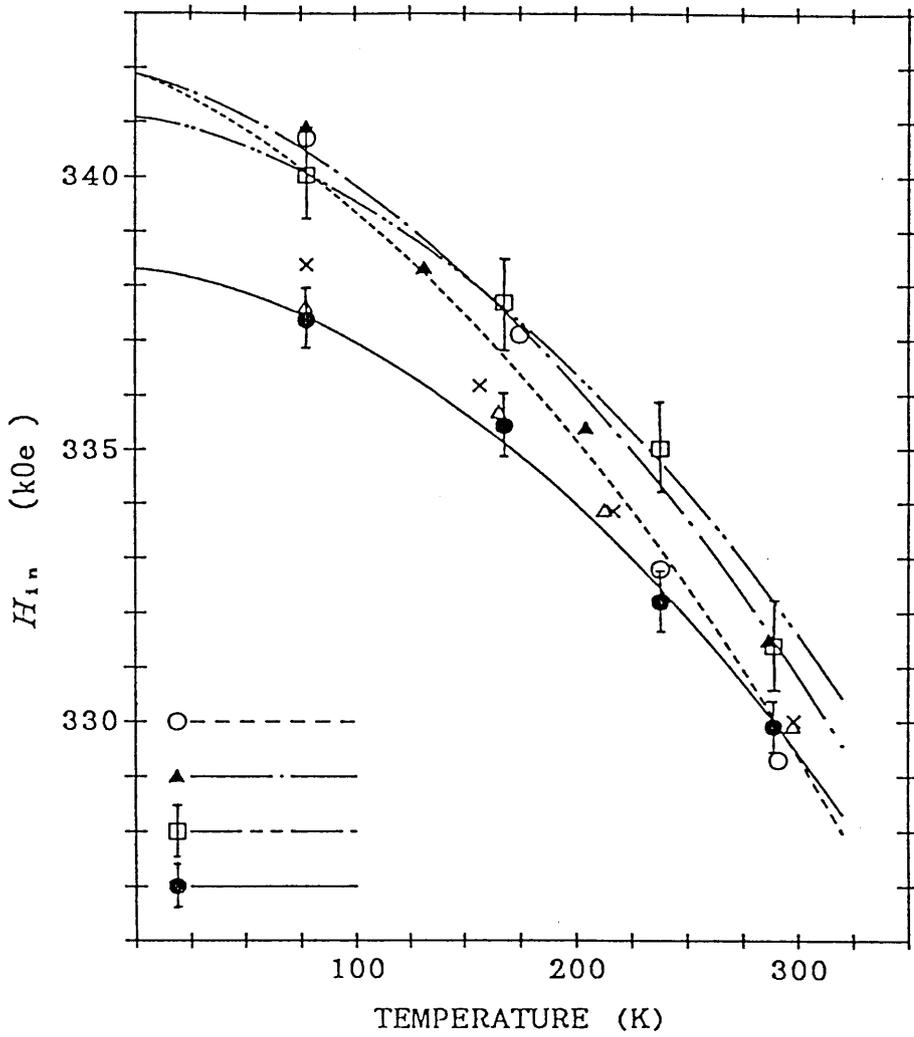


図 V-6 鉄微粒子の内部磁場<sup>14)</sup> . (○) は平均粒径66Å, (▲) は平均粒径84Å, (□) は平均粒径190 Å, (×) は平均粒径470 Å, (△) は平均粒径2500Åの鉄微粒子の内部磁場. (●) はバルクの鉄の内部磁場. 測定誤差は微粒子試料に対しては±0.9 kOe 以下, バルクに対しては±0.6 kOe 以下である. 破線(----), (---), (-----) はそれぞれ平均粒径66, 84, 190 Åの微粒子に対する理論曲線. 実線はバルクの鉄の値に合わせた曲線.

## 2-2 理論と解析結果

平均粒径470 Åと2500Åの鉄微粒子の内部磁場がバルクのそれとあまり異ならないのは、これらの微粒子が複磁区 (multidomain) 構造になっているためと考えられる。 というのは、鎖状に並んだ鉄微粒子についての単磁区構造と複磁区構造の境界粒径は約450 Åであることが次の計算によりわかるからである。

単磁区構造の場合の静磁エネルギー  $U_s$  は次式で書ける。

$$\begin{aligned}
 U_s &= -\frac{1}{2} \iiint_V \mathbf{M}_s \cdot (\mathbf{H}_{dem} + \mathbf{H}_{dip}) dV \\
 &= +\frac{1}{2} M_s (H_{dem} - H_{dip}) (4/3) \pi R^3
 \end{aligned} \tag{5.2.1}$$

ただし、 $R$ は微粒子の半径である。

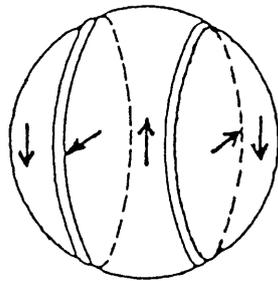


図 V-7 エネルギーが最小になる微粒子の複磁区 (multidomain) 構造<sup>20)</sup>。

また、図 V-7に示したような複磁区 (multidomain) 構造<sup>20)</sup>を仮定すると、磁壁のエネルギー  $U_m$  は次式で書ける。

$$U_m = \left( \frac{2J S^2 \pi^2}{R a} + K_u R \right) (\pi R^2)$$

$$\simeq \frac{2 J S^2 \pi^3}{a} R \quad (5.2.2)$$

ただし、 $a$  は鉄の格子定数である。また、 $K_u$  は鉄の磁気異方性定数であるが、磁壁のエネルギーに比べて小さいので省略した。

境界粒径は  $U_s = U_m$  とおくことにより次式で得られる。

$$R = \pi \sqrt{3 A_s / 2 M_s (H_{dem} - H_{dip})} \quad (5.2.3)$$

ここで、 $A_s$  は交換スティフネス定数で体心立方格子の場合、 $A_s = 2 J S^2 / a$  で定義される。(5.2.3) 式に  $A_s = 1 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ 、 $M_s = 2.15 \text{ Wb/m}^2$ 、 $(H_{dem} - H_{dip}) = 2.8 \times 10^5 \text{ A/m}$  を代入すると  $R$  (境界粒径) の値は約  $450 \text{ \AA}$  が得られる。

平均粒径  $470 \text{ \AA}$  の鉄微粒子の内部磁場がバルクの値よりも少し大きい理由は、この試料には粒径分布により  $450 \text{ \AA}$  以下の単磁区構造の微粒子も含まれているからである (図 V-8 参照)。

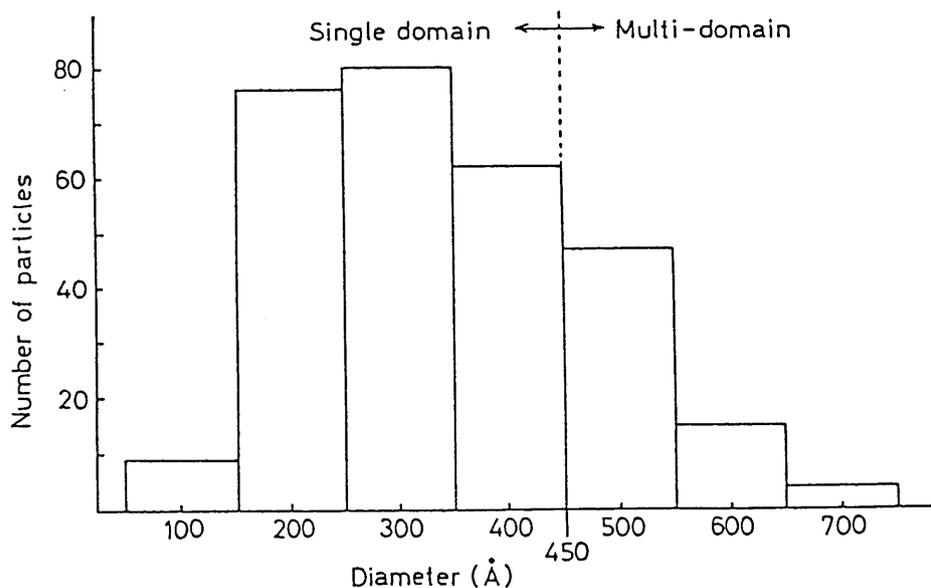


図 V-8 平均粒径  $470 \text{ \AA}$  の鉄微粒子の粒径分布。

単磁区構造の鉄微粒子の内部磁場はEynattenとBömmel<sup>17)</sup>によれば、バルクの鉄の内部磁場を  $H'_{in}$  とすると鉄微粒子の内部磁場  $H_{in}$  は次式で書ける。

$$H_{in}(T) = H'_{in}(T) + H_{dem}(T) - H_{dip}(T) \quad (5.2.4)$$

上式に基づく  $H_{in}(T)$  の温度変化はバルクの飽和磁化の温度変化や  $H'_{in}(T)$  の温度変化と同じになる。というのは、 $H'_{in}(T)$ 、 $H_{dem}(T)$ 、 $H_{dip}(T)$  はいずれもバルクの飽和磁化に比例しているからである。従って、(5.2.4) 式が正しいとすれば、室温以下の温度範囲で  $H_{in}(T) - H'_{in}(T) \approx 3k_0e$  が成立つことになる。

しかし、粒径450 Å以下の微粒子の内、粒径の小さい微粒子ほどこの式に合わない。即ち、粒径の小さい微粒子ほど  $H_{in}(T)$  の温度変化が  $H'_{in}(T)$  の温度変化より大きい。このことを説明するため、集団磁気励起による内部磁場の減少を考慮する。

今、鉄微粒子が直線的に並んでいて、それらの磁化も直線方向に向いていると仮定する。磁気エネルギーが極小値をとる方向（今の場合、微粒子が並んだ直線方向）と微粒子の磁化方向のなす角を  $\theta$  とすると  $H_{in}$  は次式で書ける。

$$H_{in}(T) = \langle \cos \theta \rangle_T [ H'_{in}(T) + H_{dem}(T) - H_{dip}(T) ] \quad (5.2.5)$$

ここで、 $\langle \cos \theta \rangle_T$  は  $\cos \theta$  の温度  $T$  での熱平均であり、次式で与えられる。

$$\langle \cos \theta \rangle_T = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp[-E(\theta)/k_B T] \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp[-E(\theta)/k_B T] \sin \theta d\theta} \quad (5.2.6)$$

ただし、 $E(\theta)$  は微粒子の磁気エネルギーで次の様に近似できる。今、注目する微粒子  $i$  の磁気エネルギーを

$$E_i = -v M_i \cdot H_{\text{dip}} - \sum_j K_{\text{ex}}^{ij} M_i \cdot M_j \quad (5.2.7)$$

と書く。ただし，(5.2.7) 式右辺第1項は体積  $v$ ，磁化  $M_i$  を持つ微粒子が周りの微粒子から受ける双極子磁場  $H_{\text{dip}}$  に対する位置エネルギーを意味する。右辺第2項は微粒子間の融着面から受けるエネルギーで次のような意味を持つ。 $M_j$  は微粒子  $i$  と融着している微粒子  $j$  の磁化， $K_{\text{ex}}^{ij}$  はそれらの交換結合定数である。そこでこのエネルギーを交換異方性エネルギーと名付ける。なお，磁気異方性エネルギーは第一項と比べてはるかに小さいから省略した。

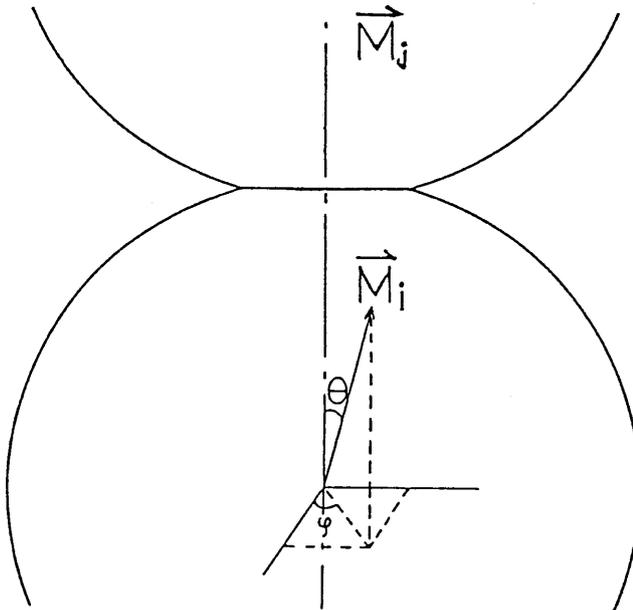


図 V-9 鉄微粒子の融着面を中心として描いた模式図。

ここで，図 V-9 のように微粒子が一直線上に並んでいると仮定すると， $E_i$  は  $M_i$  が直線と成す角  $\theta$  を用いて次式で近似できる。

$$E(\theta) = -v M(T) H_{\text{dip}}(T) \cos \theta - K_{\text{ex}} M(T)^2 \cos \theta \quad (5.2.8)$$

ただし， $K_{\text{ex}} = \sum_j K_{\text{ex}}^{ij}$ ， $M(T) = |M_i| = |M_j|$  である。

どの試料に対しても室温以下では  $\langle \cos \theta \rangle_T$  が 1 に近いから

$$k_B T \ll [ v M(T) H_{\text{dip}}(T) + K_{\text{ex}} M(T)^2 ]$$

が満たされているはずである。従って、 $\langle \cos \theta \rangle_T$  は次式で近似できる。

$$\langle \cos \theta \rangle_T \simeq 1 - k_B T / [ v M(T) H_{\text{dip}}(T) + K_{\text{ex}} M(T)^2 ] \quad (5.2.9)$$

今、 $H'_{\text{in}}$ ,  $H_{\text{dem}}$ ,  $H_{\text{dip}}$ ,  $M$ に対し、バルクの磁化の温度依存性を用いると  $H_{\text{in}}$  は次式で書ける。

$$H_{\text{in}} = \langle \cos \theta \rangle_T [ H'_{\text{in}}(0) + H_{\text{dem}}(0) - H_{\text{dip}}(0) ] \times (1 - A T^{3/2} - B T^{5/2}) \quad (5.2.10)$$

ここで、 $A$  は Kittel の本<sup>21)</sup> より  $A = 3.4 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-3/2}$  として、 $H'_{\text{in}}(t) = H'_{\text{in}}(0) (1 - A T^{3/2} - B T^{5/2})$  をバルクの鉄の実験値に合わせると  $H'_{\text{in}}(0) = 338.3 \text{ kOe}$ ,  $B = 5.5 \times 10^{-9} \text{ deg}^{-5/2}$  が得られる。また、 $H_{\text{dem}}(0)$  は鉄微粒子を球形と仮定すると  $7.29 \text{ kOe}$  が得られる。

表 V-2 単磁区構造の鉄微粒子に対する  $H_{\text{dip}}(0)$ ,  $K_{\text{ex}} M(0)^2$ ,  $N$  の値<sup>14)</sup> .

粒径 (Å)	$H_{\text{dip}}(0)$ (kOe)	$K_{\text{ex}} M(0)^2$ (J)	$N$
66	3.7	$3.1 \times 10^{-19}$	20
84	3.7	$5.0 \times 10^{-19}$	33
190	4.5	0	0

(5.2.10)式を66, 84, 190 Åの鉄微粒子の実験値に合わせることで得られた  $H_{\text{dip}}(0)$  と  $K_{\text{ex}} M(0)^2$  を表 V-2 に示した。また、(5.2.10)式に基づく66, 84, 190 Åの鉄微粒子とバルクの鉄に対する理論曲線は図 V-6 に示した。な

お、 $K_{ex}M(0)^2$  の値から、一つの融着面に  $N$  個の原子があり、バルクと同じハイゼンベルクの交換相互作用をしていると仮定して得られた  $N$  の値も表 V-2<sup>14)</sup> に示した。これらの値から 66, 84 Å の鉄微粒子は融着を考えなければ説明できないが、190 Å の鉄微粒子は融着を考えなくても説明可能であることがわかる。融着を考慮することの重要性を示すため、図 V-10 に 66 Å の鉄微粒子の内部磁場に対し、融着を無視 ( $K_{ex}M(0)^2 = 0$ ) した理論曲線 (破線) とそれを考慮した理論曲線 (実線) を実験値と比較した。

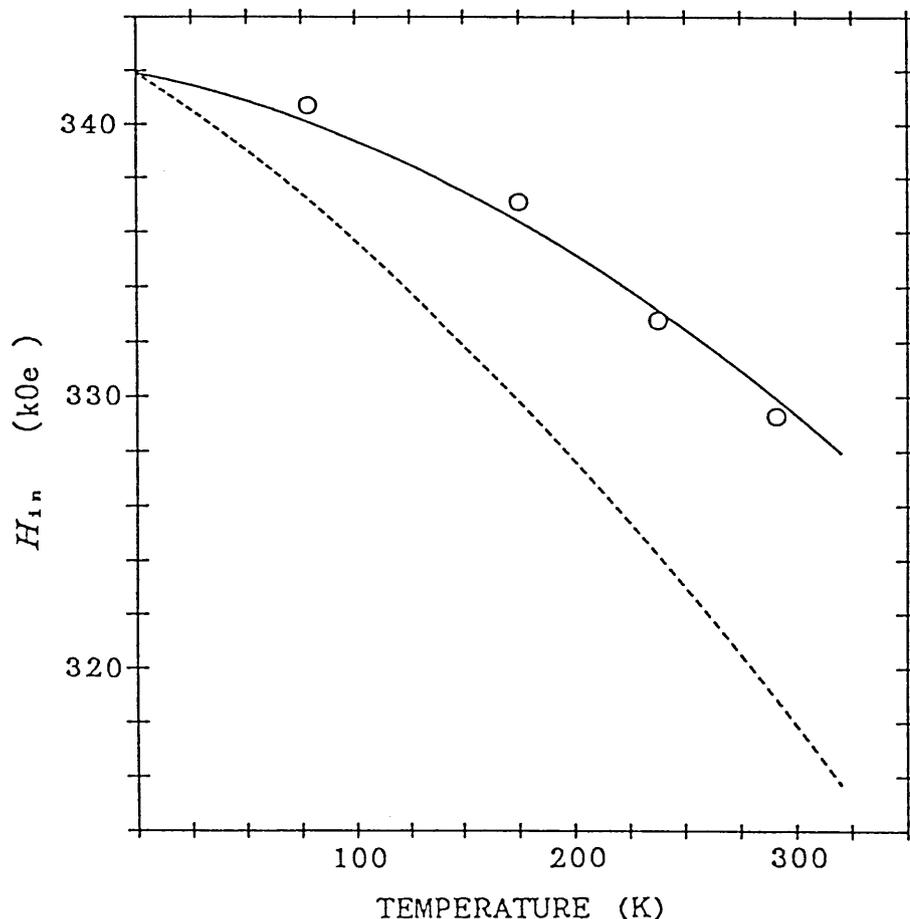


図 V-10 66 Å の鉄微粒子の内部磁場について融着を無視した理論曲線 (破線) とそれを考慮した理論曲線 (実線) と実験値 (O) の比較。

### 2-3 結論

ガス蒸発法で作った鉄微粒子の内部磁場の温度変化をメスbauer効果で調べた。その結果、粒径 2500 Å の微粒子の内部磁場はバルクの値と同じであるので

複磁区構造であると考えられる。 粒径470 Åの微粒子の内部磁場はバルクの値より僅かに大きい、このことは鉄微粒子が単磁区構造から複磁区構造へ移る境界粒径が約450 Åであることを示している。 粒径450 Å以下の単磁区構造の鉄微粒子の内部磁場については、低温でバルクの値より約3kOe大きいという結果が得られた。 この結果はEynattenとBömmelの実験結果と矛盾しない。 この他新たに、単磁区構造の鉄微粒子の内部磁場は温度が上昇すると粒径が小さい微粒子ほど急に減少する傾向があることがわかった。 これらの実験結果の内、低温での内部磁場は主としてEynattenとBömmelが考えた鉄微粒子の反磁場と双極子磁場により説明でき、その温度変化は微粒子間の融着を考慮した集団磁気励起を考慮することにより説明できる。

### 第3節 酸化鉄微粒子集合体

前節において、鉄微粒子の内部磁場を説明するためには微粒子間の境界面（接触面）を通じた交換相互作用を考える必要があった。鉄微粒子の磁化方向の揺ぎは室温でも小さいから低温近似で十分よい近似になっている。しかし、磁化方向の揺ぎが大きい場合、互いに接触した微粒子のメスバウアースペクトルは孤立した微粒子のスペクトルと比べてどのような特長を持つかということはたいへん興味深いことである。そこで、本節の実験は、互いに接触した $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粒子のメスバウアースペクトルについて、孤立した微粒子のスペクトルとの違いを明らかにすることを目的として行った。

#### 3-1 実験

本研究で用いた試料の作成方法は次のような原理である<sup>22)</sup>。シクロヘキサン中の界面活性剤の逆ミセル内で、 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  の反応で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （マグネタイト）を合成すると、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は界面活性剤の逆ミセルに邪魔されて大きく成長することが出来ない。従って、微粒子の粒径は界面活性剤の量により調節出来る。

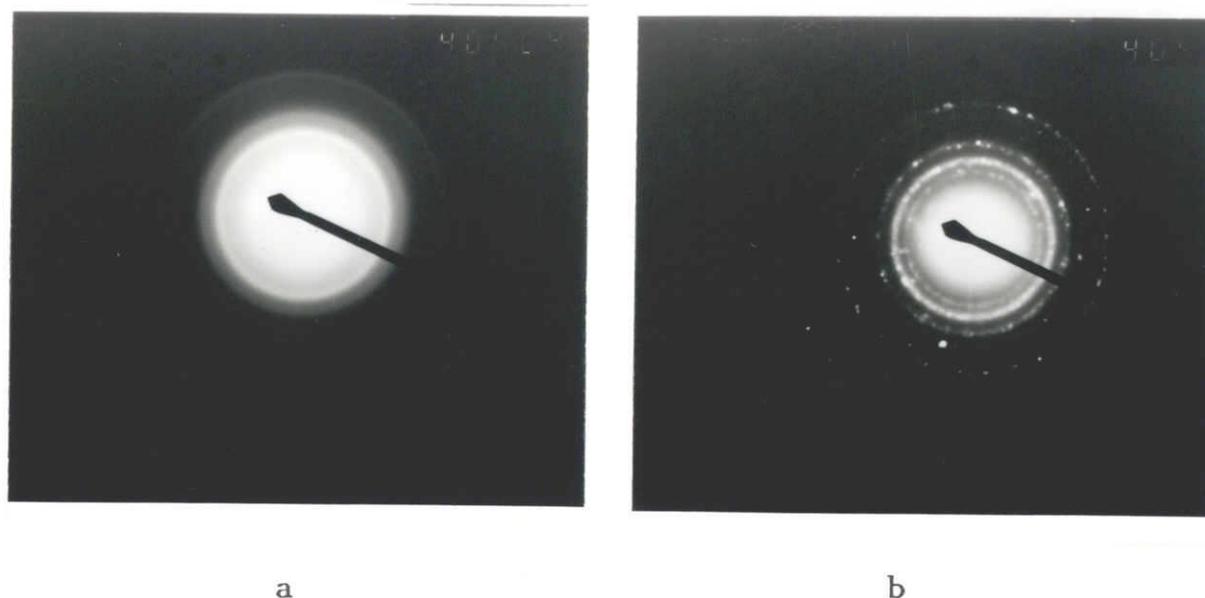
具体的には、(a) アエロゾルOTの20%の濃度のシクロヘキサン溶液 2mlに 1.4 mol/lの $\text{FeCl}_3$  水溶液 2mlを可溶化する。(b) アエロゾルOTの20%の濃度のシクロヘキサン溶液 2mlに26%の濃度のアンモニア水 2mlを可溶化する。(c) トリトンX-100 の10%の濃度のシクロヘキサン溶液 1mlに1.4mol/lの $\text{FeCl}_2$  水溶液 1mlを可溶化する。これらの3種類の溶液を作ってから、まず、(a) と (b) を混ぜる。これに (c) を激しくかき混ぜながら加えると、黒褐色の不透明なコロイドができる。磁石を近づけると、このコロイドは磁石に引寄せられるのが観測される。従って、これは磁性流体であることがわかる。このコロイド微粒子が粒径 20 ~ 30Åの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒子である。このコロイドを数日間空气中に放置しておく、赤褐色の沈殿が出来る。この沈殿が $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粒子の集合体である(試料1)。  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粒子であることは、電子線回折パターン(図V-11 参照)とメスバウアースペクトルからわかった。

もし、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒子の表面が完全に界面活性剤に覆われていたなら、沈殿が出来ることはなく、酸化して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  になることもなかったと考えられる。現に、同じ原理で作成された磁性流体は少なくとも2、3年は安定であることがわかっている<sup>22)</sup>。従って、本研究で作った微粒子は表面が完全には界面活性剤に覆われていないことを示している。

また、(a) (b) (c) でアエロゾルOTとトリトンX-100 の濃度をそれぞれ1%と0.5%にすると、粒径30~150 Åの範囲に分布する $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒子が得られる(試料2)。

電子顕微鏡写真(図V-12<sup>23)</sup>参照)から、試料1と試料2の微粒子はそれぞれ粒径20~70 Åと30~150 Åの範囲に分布するが、どちらの試料においても最も小さい粒径に分布の山があることがわかった。

メスバウアー効果の測定は63Kから室温の範囲で行った。磁場は永久磁石をクライオスタットの中に入れ、 $\gamma$ 線の進行方向に垂直にかけた。また、比較のためバルクの $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  も測定した。これには粒径 $5\mu\text{m}$ のオーダーの粒子からなる粉体を用いた。



図V-11 試料1と2の電子線回折像。 aは試料1, bは試料2を示す。



a 100 nm



b 100 nm

図 V-12 試料 1 と 2 の電子顕微鏡写真<sup>21)</sup> . a は試料 1 , b は試料 2 を示す .

### 3-2 実験結果

バルクの  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のメスバウアースペクトルは  $\alpha\text{-Fe}$  のスペクトルと同じような6本線である。ただし、内部磁場は  $\alpha\text{-Fe}$  の値より大きく、78Kで  $4.18 \times 10^7$  A/m (52.5T), 285 Kで  $3.97 \times 10^7$  A/m (49.9T) である。そのスペクトルの中心は室温の  $\alpha\text{-Fe}$  のそれと比べて78Kで0.440 mm/s, 285 Kで0.327 mm/sエネルギーの高い方へずれている。6本線の各ピークの半値幅は0.35~0.29mm/sで外側のピークほど広い。

試料1のメスバウアースペクトルを図V-13~15<sup>23)</sup>に示した。図V-13は外部磁場のない場合に温度を変えたスペクトルである。図V-14は室温で外部磁場を変えたスペクトルである。図V-15は外部磁場  $7.0 \times 10^4$  A/m (0.088T) と  $2.7 \times 10^5$  A/m (0.34T) の下で温度を変えた場合のスペクトルである。これらのスペクトルにおいて中心にある二重分裂(doublet)は超常磁性によるピークである。温度が低いほど、外部磁場が強いほど二重分裂のピークが小さくなるのに反して、内部磁場により分裂したピーク(6本線)は大きくなる。ただし、分裂した6本線の幅はバルクの値より広く、中には6本線が重なって幅の広い吸収体を形成しているスペクトルもある。

試料2のメスバウアースペクトルを図V-16~18<sup>23)</sup>に示した。図V-16は外部磁場のない場合に温度を変えたスペクトルである。図V-17は室温で外部磁場を変えたスペクトルである。図V-18は外部磁場  $3.5 \sim 3.9 \times 10^4$  A/m (0.044 ~ 0.050 T) の下で温度を変えた場合のスペクトルである。試料2と試料1の外部磁場がない場合のスペクトル(図V-13と図V-16)を比較すると、試料2は試料1より微粒子の粒径が大きいことに対応して二重分裂のピークが小さく、内部磁場により分裂したピーク(6本線)が大きいことがわかる。また、温度が低く外部磁場が強いほど二重分裂のピークが小さくなるのに反して、内部磁場により分裂したピーク(6本線)が大きくなるのは試料1と同様である。なお、これらのスペクトルの中心位置はバルクのそれと同じである。

外部磁場 ( $\geq 3.9 \times 10^4$  A/m) をかけた試料2のスペクトルでは、6本線の強度比がおおよそ3:4:1:1:4:3になっている。このことは微粒子の時間平均磁化が外部磁場に平行になっていることを示している。一方、外部磁場をかけない

場合のスペクトルの6本線の強度比はおおよそ3:2:1:1:2:3であるから、微粒子の磁化は乱雑な方向を向いていることがわかる（付録第3節参照）。試料1のスペクトルでは、6本線が明確でないので、その強度比を正確に知ることはできないが、試料2のスペクトルと同様であるとしても矛盾しない。

両方の試料について、スペクトルの超常磁性による二重分裂の間隔から、四極子分裂は0.75mm/sであることがわかる。しかし、6本線については内側の4本と外側の2本の位置はずれていない（図A-6, 7参照）。このことはEFG（電場勾配）テンソルの向きが乱雑であることを示している（付録第3節参照）。

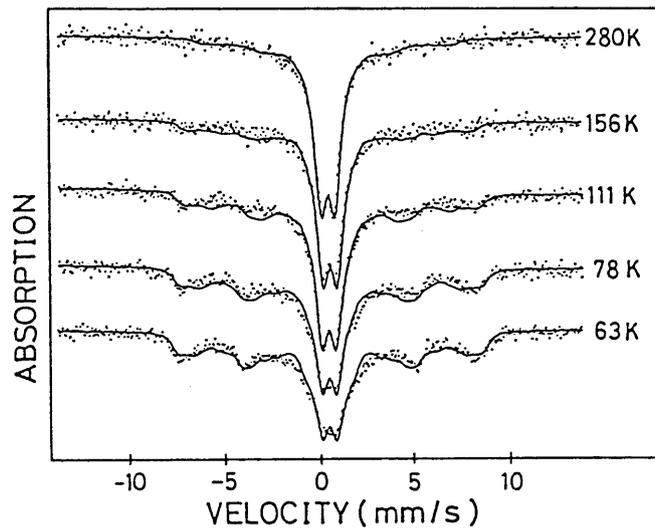


図 V-13 外部磁場のない場合に温度を変えた試料1のスペクトル<sup>23)</sup>。実線は理論スペクトルを示す。

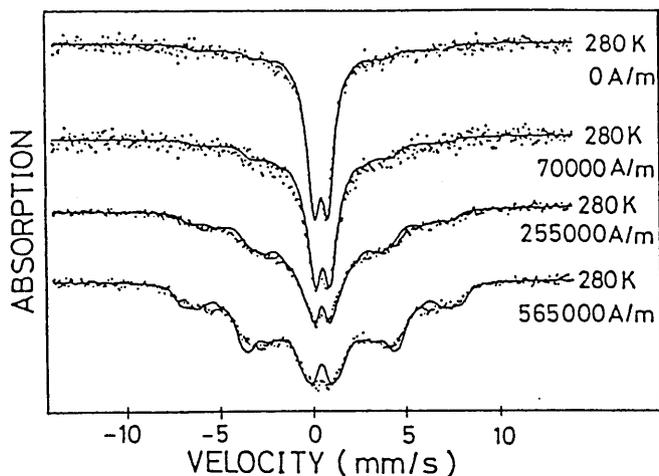


図 V-14 室温で外部磁場を変えた試料 1 のスペクトル<sup>23)</sup>。 実線は理論スペクトルを示す。

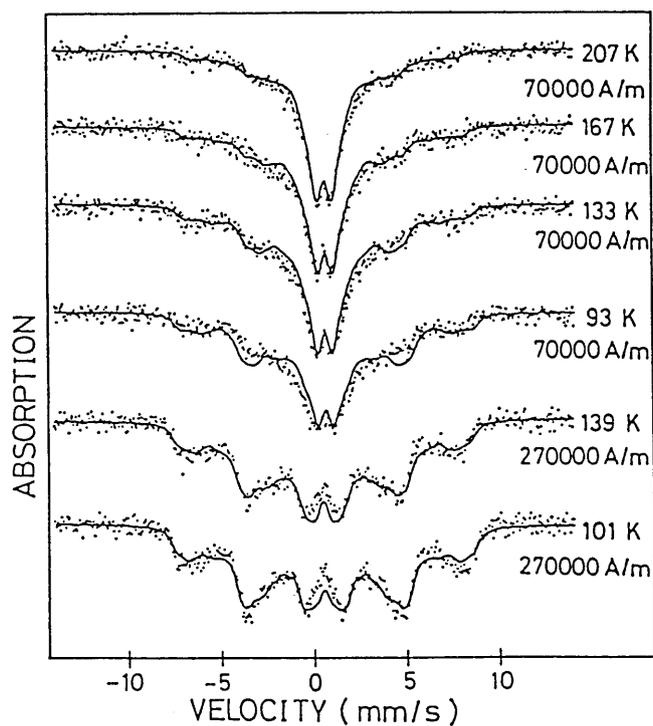


図 V-15 外部磁場  $7.0 \times 10^4$  A/m (0.088 T) と  $2.7 \times 10^5$  A/m (0.34 T) の下で温度を変えた試料 1 のスペクトル<sup>23)</sup>。 実線は理論スペクトルを示す。

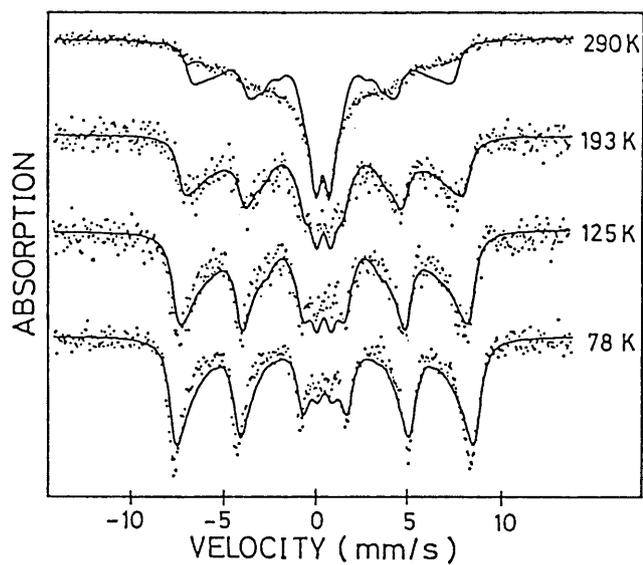


図 V-16 外部磁場のない場合に温度を変えた試料 2 のスペクトル<sup>23)</sup>。 実線は理論スペクトルを示す。

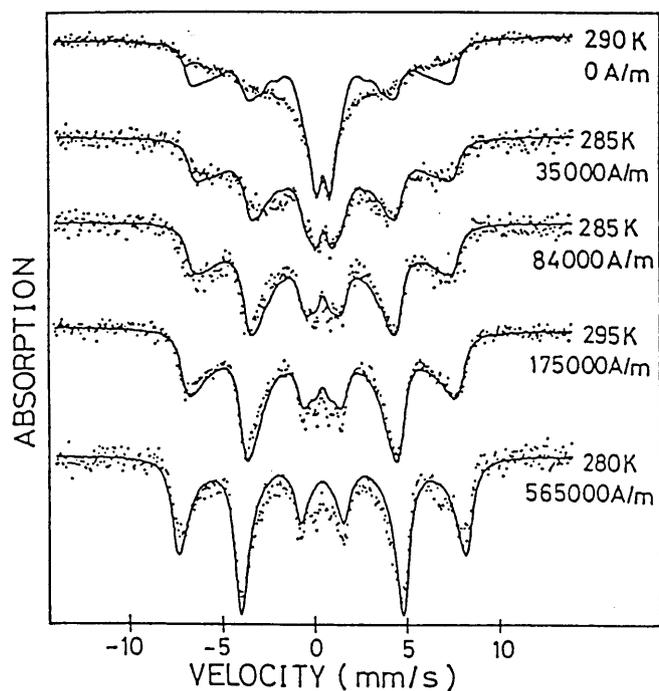


図 V-17 室温で外部磁場を変えた試料 2 のスペクトル<sup>23)</sup>。 実線は理論スペクトルを示す。

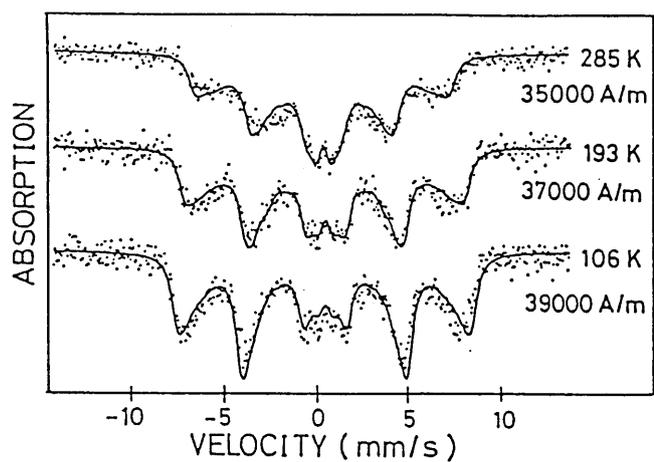


図 V-18 外部磁場  $3.5 \sim 3.9 \times 10^4$  A/m (0.044 ~ 0.050 T) の下で温度を変えた試料 2 のスペクトル<sup>23)</sup>。 実線は理論スペクトルを示す。

### 3-3 実験結果の解析

外部磁場をかけない場合のメスバウアースペクトルの温度変化は、孤立した（微粒子間の相互作用エネルギーが磁気異方性エネルギーよりはるかに小さい）微粒子の温度変化と異なる。即ち、もし孤立した微粒子であれば、その内部磁場の温度変化は図 V-3 のように超常磁性が起る温度で不連続な変化をする（第 1 節参照）。これに対して本試料の内部磁場（図 V-13 と図 V-16 参照）はもっと滑らかな温度変化をしている。このことは、微粒子間の相互作用が重要であることを示している。

従って、微粒子  $i$  の磁気エネルギーを次式で書く。

$$E_i = K_i V_i \sin^2 \theta - V_i M_i \cdot (H_i + H_a) \quad (5.3.1)$$

ここで、 $K_i$  と  $V_i$  はそれぞれ微粒子  $i$  の磁気異方性定数と体積である。また、 $H_i$  は微粒子  $i$  にかかる周りの微粒子からの有効磁場、 $H_a$  は外部磁場、 $\theta$  は磁化ベクトルが磁化容易軸となす角度である。なお、(5.3.1) 式では一軸磁気異方性を仮定した。

本試料の微粒子の表面は界面活性剤で完全に覆われているわけではないから、微粒子は互いに接触して交換相互作用をしている可能性がある。また、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はフェリ磁性体であるから、微粒子間に磁気双極子相互作用がある。従って、有効磁場  $H_i$  は交換相互作用による部分  $H_i^{\text{ex}}$  と磁気双極子相互作用による部分  $H_i^{\text{di p}}$  の和で書ける。

$$H_i = H_i^{\text{ex}} + H_i^{\text{di p}} \quad (5.3.2)$$

ここで、 $H_i^{\text{ex}}$  は次式で書ける。

$$H_i^{\text{ex}} = \frac{1}{V_i} \sum_j K_{\text{ex}}^{ij} M_j \quad (5.3.3)$$

ただし， $j$ についての和は微粒子 $i$ と接触しているすべての微粒子についてとる． また， $H_i^{\text{dip}}$ は次式で書ける．

$$H_i^{\text{dip}} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \sum_j \frac{V_j}{r_{ij}^3} \left( -M_j + 3 \frac{r_{ij} \cdot M_j}{r_{ij}^3} r_{ij} \right) \quad (5.3.4)$$

ただし， $r_{ij}$ は微粒子 $i$ の中心から微粒子 $j$ の中心へ向う位置ベクトルである． また， $j$ についての和は微粒子 $i$ と磁気双極子相互作用をしているすべての微粒子（試料内のすべての微粒子）についてとる．

以上をまとめると，外部磁場がないときに集団磁気励起と超常磁性を支配するのは磁気異方性と微粒子間の交換相互作用と磁気双極子相互作用の3つの要素である． 次に，これらの要素の大きさを見積もる．

まず，微粒子間の交換相互作用のみを考慮する． 従って，磁気異方性エネルギー，即ち(5.3.1)式の右辺第一項は省略し，第二項の $H_i$ として(5.3.3)式の $H_i^{\text{ex}}$ を取る． 微粒子の磁化が外部磁場とだいたい平行である（3-3 実験結果参照）ことから，有効磁場 $H_i$ も外部磁場 $H_a$ とだいたい平行であると考えられる． 従って，(5.3.1)式は次式で書ける．

$$E_i = V_i M_i ( H_i^{\text{ex}} + H_a ) \cos \theta \quad (5.3.5)$$

ここで， $\theta$ は $M_i$ が $H_a$ となす角度である． もし，微粒子間の相互作用がなければ（ $H_i^{\text{ex}}=0$ であれば）微粒子 $i$ の熱平均磁化 $\langle M_i \rangle$ は次式で書ける．

$$\langle M_i \rangle / M_0 = L \left( \frac{V_i M_0 H_a}{k_B T} \right) \quad (5.3.6)$$

ただし， $\langle \rangle$ は熱平均，体積 $V_i$ は微粒子 $i$ の体積， $M_0$ はバルクの磁化である． 集団磁気励起の振動数が超常磁性の臨界緩和時間（ $\tau_c \approx 2.5 \times 10^{-9} \text{sec}$ ）の逆数よりずっと大きければ（一般にこの条件は満たされている）微粒子 $i$ の内

部磁場  $H_{\text{obs}, i}$  は次式により与えられる.

$$H_{\text{obs}, i} / H_0 = (\langle M_i \rangle / M_0)^{1/2} \quad (5.3.7)$$

今, 上の2式を微粒子間の相互作用を含む様に拡張しなければならない.  
微粒子は乱雑に接触しているので, Southernの乱雑な磁性体に対する平均場理論<sup>24)</sup> に添って以下の式に拡張する.

$$\begin{aligned} m_i &= (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2}\right) \\ &\times L \left[ \frac{V_i M_0}{k_B T} \left( \sqrt{z_i} \frac{K_{\text{ex}, i}^d}{V_i} M_0 q_i^{1/2} \alpha \right. \right. \\ &\left. \left. + z_i \frac{K_{\text{ex}, i}^0}{V_i} M_0 m_i + H_a \right) \right] \end{aligned} \quad (5.3.8)$$

$$\begin{aligned} q_i &= (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2}\right) \\ &\times L^2 \left[ \frac{V_i M_0}{k_B T} \left( \sqrt{z_i} \frac{K_{\text{ex}, i}^d}{V_i} M_0 q_i^{1/2} \alpha \right. \right. \\ &\left. \left. + z_i \frac{K_{\text{ex}, i}^0}{V_i} M_0 m_i + H_a \right) \right] \end{aligned} \quad (5.3.9)$$

ここで,

$$m_i = \langle \langle M_i \rangle \rangle_c / M_0 \quad (5.3.10)$$

$$q_i = \langle \langle M_i \rangle^2 \rangle_c / M_0^2 \quad (5.3.11)$$

$$z_i K_{\text{ex}, i}^0 = \sum_j \langle K_{\text{ex}}^{ij} \rangle_c \quad (5.3.12)$$

$$z_i (K_{\text{ex}, i}^d)^2 = \sum_j [\langle (K_{\text{ex}}^{ij})^2 \rangle_c - \langle K_{\text{ex}}^{ij} \rangle_c^2] \quad (5.3.13)$$

である。ただし、 $\langle \rangle_c$  は交換相互作用  $K_{ex}^{ij}$  に対する平均（例えば、 $K_{ex}^{ij}$  の確率分布関数を  $P(K_{ex}^{ij})$  とすると  $\langle A \rangle_c = \int A P(K_{ex}^{ij}) dK_{ex}^{ij}$  と書ける。），

$z_i$  は微粒子  $i$  の周りの微粒子  $j$  の数の平均値を表す。なお、 $P(K_{ex}^{ij})$  は平均値  $K_{ex, i}^0$ 、標準偏差値  $K_{ex, i}^d$  のガウス分布を仮定した。

(5.3.8) 式と(5.3.9) 式の連立積分方程式を解くことにより  $m_i$  と  $q_i$  が得られる。すると、微粒子  $i$  に対する平均内部磁場  $H_{obs, i}$  は次式により与えられる。

$$H_{obs, i} / H_0 = q_i^{1/2} \quad (5.3.14)$$

(5.3.8) ~ (5.3.14) 式が(5.3.6) 式と(5.3.7) 式の拡張した式であることは、 $K_{ex, i}^0 = K_{ex, i}^d = 0$  とおくと(5.3.6) 式と(5.3.7) 式に一致することから明かである。これらの式の具体的意味は次の様に言える。試料を多くの部分系にわけ、同じ部分系に属する微粒子の体積は同じと仮定する。そして、それぞれの部分系に乱雑な磁性体に対する平均場理論を古典的なスピンの場合に拡張し、微粒子の磁化を古典的なスピンのみならず適用したことに相当する。

なお、このことに関連して最近のスピングラスにおけるフラストレーションの理論<sup>24)</sup> によると、スピングラスではフラストレーションのため磁氣的相互作用が伝わり難い多くの境界面を持ち、このため事実上磁氣的に独立な多くの部分系（クラスター）に分かれていると考えることができるということである。

次にこれらの式に基づいて微粒子間相互作用の大きさを見積る。まず、 $K_{ex}^{ij}$  の値は大まかには微粒子の体積に比例していると推定されるから、簡単のため  $\sqrt{z_i} K_{ex, i}^d / V_i$  と  $z_i K_{ex, i}^0 / V_i$  は試料内のすべての部分系で一定の値をとると仮定する。メスバウアースペクトルから内部磁場の分布が得られるが、この分布を(5.3.8~14) 式より得た  $H_{obs, i}$  の分布と一致するとみなす。ただし、 $H_{obs, i}$  は体積  $V_i$  の微粒子の平均内部磁場の意味であるから、 $H_{obs, i}$  の  $i$  に対する分布が得られたとしても、それがスペクトルの内部磁場の分布に等しいというわけではない。しかし、近似的には等しいと考えられる。これは次の理由による。体積  $V_i$  の微粒子の内部磁場の分布の標準偏差は、その規格化

した平均値 ( $H_{obs,i} / H_0$ ) が 1 と 0 に近い所では小さく, これらの中間の値に対しては比較的大きいと予想される. そして, 中間の値を持つ平均内部磁場はスペクトルの幅の広い吸収体の部分に寄与するだけであるから, それに対する分布の標準偏差の大小はスペクトルの形にあまり影響しない.

次に, 実験結果に合わせるため,  $M_0$  の値を決める.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の室温での磁化の値は測定者によって多少異なっているが, いずれも  $0.5\text{Wb/m}^2$  程であるから, 室温では  $M_0 = 0.5\text{Wb/m}^2$  とする. 他の温度 (低温) での  $M_0$  はその温度変化が  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の内部磁場の温度変化に等しいと考えて計算する. 体積分分布は次のようにして決めた. 外部磁場  $H_a$  が最も大きい場合 ( $0.71\text{T}$ ) のスペクトルでは (5.3.9) 式の  $K_{ex,i}^d$  と  $K_{ex,i}^o$  を含む項は  $H_a$  に比べて小さいと考えられるから, これらの項を無視する. すると, 体積 ( $V_i$  の) 分布だけがスペクトルの形 (内部磁場の分布) を決定するパラメーターになるので, 実験値 (スペクトル) に合う体積分分布は容易に得られる. 次に, 無視した二つのパラメーター  $\sqrt{z_i} K_{ex,i}^d / V_i$  と  $z_i K_{ex,i}^o / V_i$  は弱い外部磁場におけるスペクトルに合うように試行錯誤で求める. 次に, これらのパラメーターの値を用いて, 再び  $H_a$  が最も大きい場合 ( $0.71\text{T}$ ) のスペクトルに  $V_i$  の分布を少し修正することにより合わせる. 以上のことを繰り返す, すべてのパラメーターを決定した. なお,  $H_{obs,i} / H_0$  が  $0.08$  以下の場合には超常磁性状態と見なして, 二重分裂とした.

このようにして得られた試料 1 と 2 における  $V_i$  の分布をそれぞれ図 V-19(a) と (b)<sup>23)</sup> に, また,  $\sqrt{z_i} K_{ex,i}^d / V_i$  と  $z_i K_{ex,i}^o / V_i$ , 及びこれらの比  $\sqrt{z_i} K_{ex,i}^o / K_{ex,i}^d$  を表 V-3 に示す. 理論スペクトルを図 V-13 ~ 18 に実線で示した. 図 V-20<sup>23)</sup> と 21<sup>23)</sup> はそれぞれ試料 1 と 2 のスペクトルの内部磁場の分布を表した図である. 図中の点線の棒グラフは実験結果を示し, 実線の棒グラフは理論値を示す. 図 V-22 に試料 2 のパラメーターを用いて体積  $V_i = 10^{-25} \text{ m}^3$  の微粒子の規格化した内部磁場の温度変化を示す. 図 V-3 に示した孤立した微粒子の場合と比較して温度変化が滑らかであることがわかる. しかし, 平均場近似を用いているので相転移が起きるため, 低温から転移温度に近づくと急激に内部磁場がゼロになる. この点が試料 2 の室温のスペクトル (図

V-16) が理論曲線からずれる原因である。

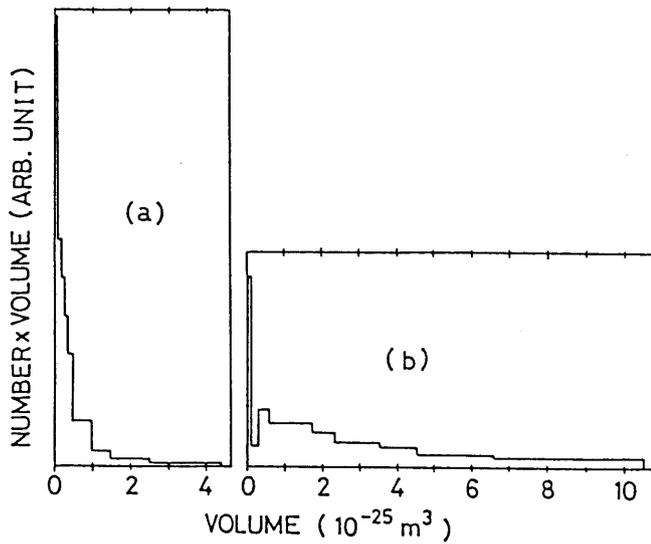


図 V-19 試料 1 における微粒子の体積  $V_i$  の分布の理論値(a) と，試料 2 における微粒子の体積  $V_i$  の分布の理論値(b) <sup>23)</sup>。

表 V-3  $\sqrt{z_i K_{ex, i}^d / V_i}$  と  $z_i K_{ex, i}^0 / V_i$ ，及びその比  $\sqrt{z_i K_{ex, i}^0 / K_{ex, i}^d}$ 。

	$\sqrt{z_i K_{ex, i}^d / V_i}$	$z_i K_{ex, i}^0 / V_i$	$\sqrt{z_i K_{ex, i}^0 / K_{ex, i}^d}$
試料 1	$7.0 \times 10^5 \text{ A}^2 \text{ s}^2 / \text{kgm}$	$3.0 \times 10^5 \text{ A}^2 \text{ s}^2 / \text{kgm}$	0.43
試料 2	$4.0 \times 10^5 \text{ A}^2 \text{ s}^2 / \text{kgm}$	$1.5 \times 10^5 \text{ A}^2 \text{ s}^2 / \text{kgm}$	0.38

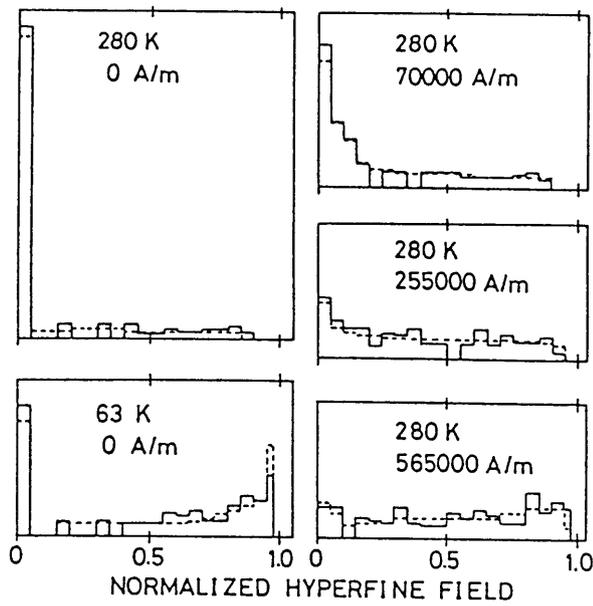


図 V-20 試料 1 の (バルクの値で規格化した) 内部磁場の分布<sup>23)</sup> . 図中の点線の棒グラフは実験結果を示し, 実線の棒グラフは理論値を示す.

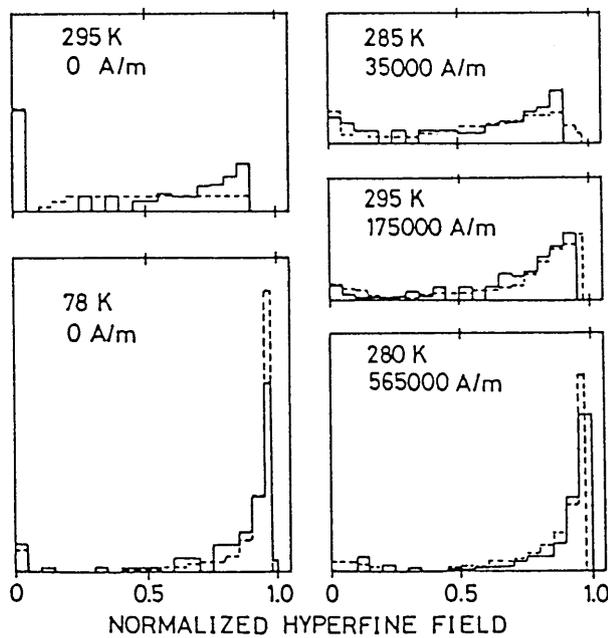


図 V-21 試料 2 の (バルクの値で規格化した) 内部磁場の分布<sup>23)</sup> . 図中の点線の棒グラフは実験結果を示し, 実線の棒グラフは理論値を示す.

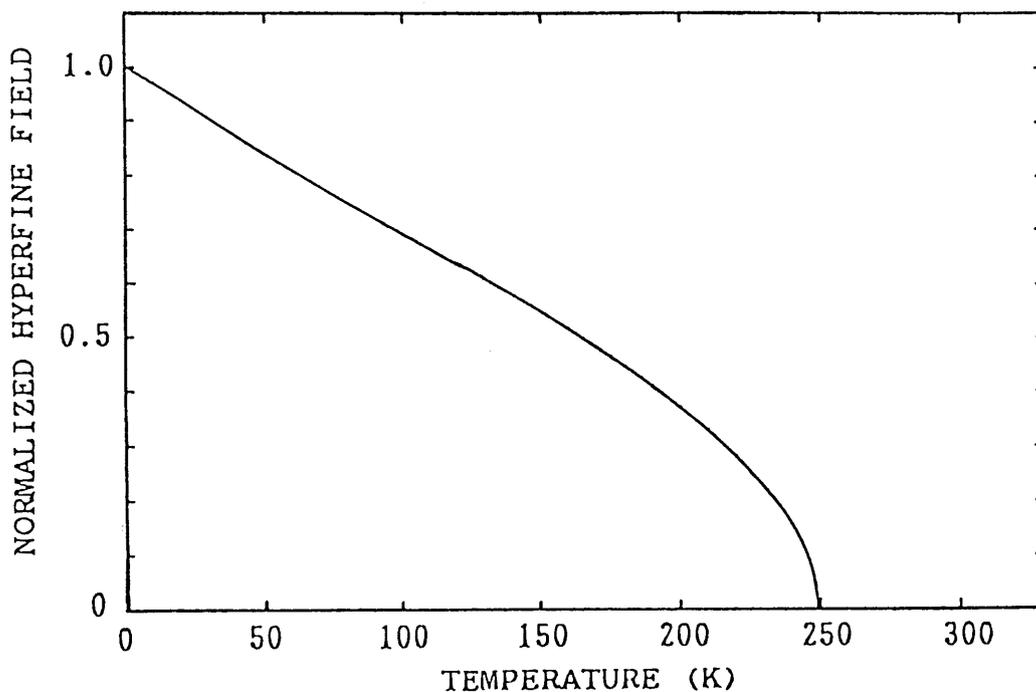


図 V-22 試料 2 のパラメーターを用いた体積  $V_i = 10^{-25} \text{ m}^3$  の微粒子に対するバルクの値で規格化した内部磁場の温度変化。

次にこのようにして得られた値（表 V-3 参照）が合理的であるかどうか検討する。スピネル構造を持つ酸化物では、一般に A サイトと B サイトの鉄イオン間の交換積分  $J$  の値は  $-20k_B$  程度である。従って、微粒子  $i$  と  $j$  の間の交換エネルギー  $E_{ij}^{\text{ex}}$  は S I 単位で次のように近似できる。

$$E_{ij}^{\text{ex}} \approx 2\zeta n J S^2 \approx 1 \times 10^{-20} n \quad (5.3.15)$$

ここで、 $n$  は微粒子間の境界面にある鉄原子数である。また、スピン  $S$  は  $5/2$  を、 $\zeta$  は境界面を横切る交換相互作用（あるいは超交換相互作用）の数で 3 を仮定した。

また、 $E_{ij}^{\text{ex}}$  は次のようにも近似できる。

$$E_{ij}^{\text{ex}} \approx K_{\text{ex}, i}^{\text{d}} M_0^2 = (\sqrt{z_i} K_{\text{ex}, i}^{\text{d}} / V_i) M_0^2 V_i / \sqrt{z_i} \quad (5.3.16)$$

従って、試料1では  $E_{\text{磁}} \approx 2 \times 10^{-20} / \sqrt{z_i}$ ，試料2では  $E_{\text{磁}} \approx 4 \times 10^{-20} / \sqrt{z_i}$  となる。ただし、 $\sqrt{z_i} K_{\text{ex}, i} / V_i$  は本研究でそれぞれの試料について得られた値（表V-3参照）を、 $V_i$  はそれぞれの試料について得られたおおよその平均体積、即ち試料1については  $1 \times 10^{-25} \text{ m}^3$ ，試料2については  $4 \times 10^{-25} \text{ m}^3$  を代入した。どちらの試料についても  $z_i$  は2～8程と考えられるから、(5.3.15)式と比較すると  $n$  は1程度である。このことは、微粒子間の境界面にある鉄原子数が1程度であるか、または、微粒子間の交換相互作用が内部の鉄原子間のそれに比べて弱いことを示している。

次に本実験結果が微粒子間の磁気双極子相互作用だけで説明がつかないか試してみる。 $H_i^{\text{dip}}$  は(5.3.4)式を変形すると次式で書ける。

$$H_i^{\text{dip}} = H_i^{\text{dem}} + H_i^{\text{L}} + \frac{1}{4\pi\mu_0} \sum_j' \frac{V_i}{r_{ij}^3} \left( -M_j + 3 \frac{r_{ij} \cdot M_j}{r_{ij}^3} r_{ij} \right) \quad (5.3.17)$$

ここで、 $H_i^{\text{dem}}$  と  $H_i^{\text{L}}$  はそれぞれ微粒子  $i$  にかかる試料の反磁場とローレンツ磁場である。また、 $\Sigma'$  はローレンツ球内部の微粒子についての和を表す。(5.3.24)式の右辺第1項と第2項の和の大きさは次の程度と見積もられる。

$$| H_i^{\text{dem}} + H_i^{\text{L}} | \lesssim \frac{1}{3\mu_0} \rho \langle M \rangle_s \quad (5.3.18)$$

ここで、 $\rho$  と  $\langle M \rangle_s$  はそれぞれ試料における微粒子の平均体積密度と平均磁化である。(5.3.17)式の右辺第3項を概算することは難しい。しかし、ローレンツ球内部の微粒子がほぼ均一に分布していると仮定すると、 $\rho \langle M \rangle_s / 3\mu_0$  とあまりかわらないか、または小さいと予想される。すると、試料の  $\rho$  は小さい(0.2以下と見積もられる)から、 $H_i^{\text{dip}}$  を無視してよいことになる。しかしながら、微粒子の位置が乱雑な場合には、ある程度以上離れた微粒子からの双極子磁場は無視できても、すぐ傍の微粒子からの双極子磁場は打ち消されない。

従って、その大きさ如何によっては、本研究の結果が微粒子間の交換双極子相互作用の代わりに磁気双極子相互作用でも説明がつく可能性があることになる。

そこで、すぐ傍の微粒子からの双極子磁場の大きさを見積もる。

まず、 $M_j \parallel H_a$  とすると、すぐ傍の微粒子  $j$  からの双極子磁場  $h_{ij}$  は  $r_{ij} \parallel H_a$  と  $r_{ij} \perp H_a$  の場合、それぞれ次式で与えられる。

$$h_{ij} = \frac{1}{12\mu_0} M_j \quad (5.3.19)$$

$$h_{ij} = \frac{1}{24\mu_0} M_j \quad (5.3.20)$$

ただし、微粒子  $i$  と  $j$  は同体積の球形を仮定し、互いに接触しているとして計算した。(5.3.19)式と(5.3.20)式を(5.3.3)式を比較すると、同じ形をしているのがわかる。そこで、すぐ傍の微粒子との磁気双極子相互作用の強さを  $K_{\text{ex},i}^0/V_i$  と  $K_{\text{ex},i}^d/V_i$  に換算すると、その大きさは次のように見積もられる。

$$\frac{K_{\text{ex},i}^0}{V_i} \approx \frac{K_{\text{ex},i}^d}{V_i} \approx \frac{1}{24\mu_0} \approx 3 \times 10^4 \text{ A}^2 \text{ s}^2 / \text{kgm} \quad (5.3.21)$$

この値は本研究の解析結果(表V-3参照)に比べて一桁小さい。従って、微粒子間の磁気双極子相互作用だけでは実験結果を説明できないことがわかる。

次に磁気異方性エネルギーの大きさを見積もる。弱い外部磁場 ( $H_a = 0.047 \text{ T}$ ) をかけても微粒子の(時間平均)磁化が外部磁場とほとんど平行になる(3-3 実験結果参照)。それぞれの微粒子の磁気異方性軸の向きは微粒子の向きと同様に乱雑であるから、大部分の微粒子の磁化は磁気異方性軸の向きに反して外部磁場の方向に向いていると考えられる。従って、磁気異方性エネルギー  $-K_i V_i$  の値は  $V_i M_0 H_a \approx 2 \times 10^4 V_i$  (S I 単位) 以下であることがわ

かる。

一方、本研究で得られた交換相互作用エネルギー  $(|\sum_j K_{ex,ij}^d M_i \cdot M_j|)$  はそれぞれの試料に対して  $\sqrt{z_i} [(K_{ex,ij}^d)^2 + (K_{ex,ij}^0)^2]^{1/2} M_0^2 \approx 1.9 \times 10^5 V_i$  (試料1) と  $\approx 1.1 \times 10^5 V_i$  (試料2) である。従って、磁気異方性エネルギーは交換相互作用エネルギーに比べて一桁小さいことがわかる。

### 3-4 結論

互いに接触した  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子集合体の試料に、0 ~ 0.71T の範囲で外部磁場をかけたり温度を変えたりすることによるメスバウアースペクトルの変化を測定した。これらのスペクトルは、孤立した微粒子のスペクトルと同じく超常磁性による二重分裂（内部磁場0に対応するピーク）は試料の温度が高い程、平均粒径が小さい程、そして試料にかかる外部磁場が弱い程大きい。

孤立した微粒子のスペクトルと比較して最も大きく違うところは、温度が上昇すると内部磁場による超微細分裂（6本線）が小さい方へ分布していくため、6本線と超常磁性による二重分裂との境が連続しているということである。このことは互いに接触した微粒子では温度の上昇に伴って集団磁気励起から超常磁性へ緩やかに（連続的に）移行するというを示している。また、粒径が減少する場合も同じである。この温度変化を説明するための微粒子間相互作用の原因は、微粒子間の磁気双極子相互作用では小さすぎるので、微粒子間の融着面を通した交換相互作用であると考えられる。

#### 第4節 鉄微粒子の表面酸化層

バルクの鉄は非常に酸化しやすいにもかかわらず、ゆっくりと表面を酸化させた鉄微粒子は室温の空気中でも酸化がほとんど進行しない。このことについて FeitknechtとDurtschi<sup>26)</sup> は、その酸化層は化学的に安定であると述べている。このように、表面酸化層は金属の腐食に関連して非常に興味深い性質がある。そこで、HanedaとMorrish<sup>27, 28)</sup> は鉄微粒子の表面酸化層をX線回折とメスバウアー効果で調べた。その結果、鉄微粒子の表面酸化層の構造は $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が混合した微結晶であると結論した。

本研究においても第III章で平均粒径130 Åの鉄微粒子の表面酸化層は1, 2層の厚さのマグネタイトに近い酸化鉄であることを述べた(図III-6参照)。図III-6のように、低温で表面酸化層のスペクトルはマグネタイトに近い形を示すが、温度の上昇に従って急速に弱くなる。このことから、表面酸化層は非常にソフト化していると結論した<sup>29)</sup>。しかし、詳しい実験により、温度が上昇するにつれて表面酸化層のピークの高さが低くなる一方でその幅が広がっていき、室温で幅の広い吸収帯になることがわかった。

この幅の広い吸収帯は、鉄薄膜表面の酸化層のメスバウアー効果の実験<sup>30)</sup>においても室温のスペクトルで観測された。超常磁性(superparamagnetism)の緩和時間が $2.5 \times 10^{-9}$  sec程度の場合にはスペクトルが幅の広い吸収帯(図A-8参照)になるので、Shinjoら<sup>30)</sup>は表面酸化層も室温でこのような状態になっていると考えた。

この考えに対して、Mørup<sup>31)</sup>は次のような説明を与えている。酸化微結晶間の磁氣的相互作用が磁気異方性エネルギーより悠かに大きい場合、微結晶の体積が適当な値を中心とした適当な範囲に分布していれば室温における微結晶の磁化方向の熱的揺らぎの大きさは広く分布する。従って、室温における内部磁場も広く分布する結果、スペクトルは幅の広い吸収帯になる。この模型が該当する例は、前節で述べた試料2の外部磁場をかけない場合のメスバウアースペクトルの温度変化(図V-16)がある。

しかし、TamuraとHayashi<sup>32)</sup>は表面酸化層を構成する酸化微結晶について、

酸化微結晶間の相互作用より鉄微粒子内部の  $\alpha$ -Fe との相互作用の方が重要であると考へた。本節では鉄微粒子の表面酸化層をメスバウアー効果で詳しく調べた結果を示し、この考へ方に基づいてそのスペクトルを説明する。

#### 4-1 実験とその結果

鉄微粒子は高純度 (99.9985 %) の鉄線を He ガス 1 Torr 中で蒸発させて作った。蒸発させた後、次の 3 通りの方法で微粒子を採集し、試料を作成した。

(1) He ガスの中で一日放置しておいた後、蒸発室に空気を入れてハケで集めシアノアクリック系接着剤に埋め込む。(2) 予め蒸発室の下のほうにパラフィンを置いておき、その上に落ちた微粒子をパラフィンを溶かすことによって埋め込んだ後、蒸発室に空気を入れて微粒子が埋め込まれたパラフィンを取り出す。(3) 予め蒸発室の下のほうにシリコン油を入れた容器を置き、シリコン油の中に落ちた微粒子を蒸発室に空気を入れてその容器を取り出し、シリコン油の中の微粒子を集める。その後、その微粒子をシアノアクリック系接着剤に埋め込む。

これらの微粒子の平均粒径は電子顕微鏡写真 (図 V-23(a) 参照) により  $66\text{\AA}$  であることがわかった。また、電子線回折 (図 V-23(b) 参照) によれば表面酸化層は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  として矛盾しないことがわかった。

図 V-24<sup>31)</sup> は 4 つの温度における (1) の試料のメスバウアースペクトルである。(2), (3) の試料のスペクトルも、これと同じであった。従って、(2), (3) の試料のように直接空気にさらさなくても (1) の試料と同じ程度に酸化すると言える。室温のスペクトルには鉄の 6 本線の他に幅の広い吸収帯が現われている。この吸収帯は低温に行くに従ってマグネタイトのスペクトルに似ていく。

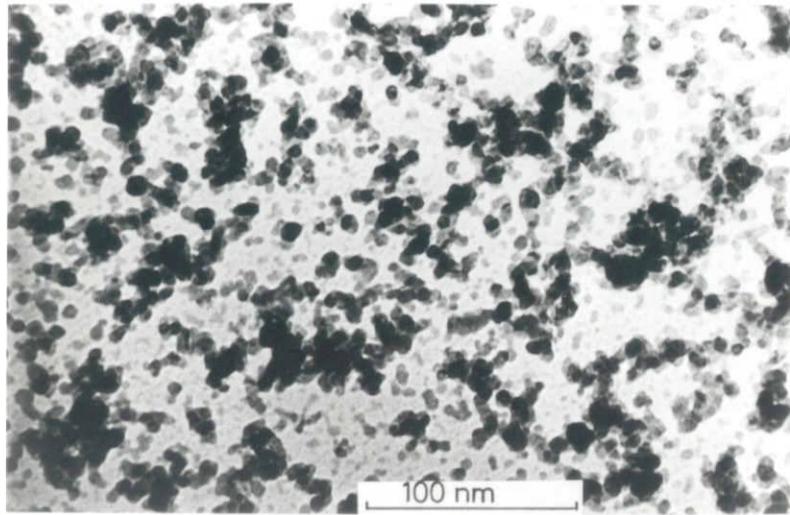
78K での鉄の 6 本線と酸化鉄のスペクトルの面積比から、この微粒子の酸化の割合は 55-60 % と推定される。これらのスペクトルから鉄の 6 本線を引くと、図 V-25<sup>32)</sup> に示したようなスペクトルが得られた。ただし、実線は理論スペクトル、点線は理論スペクトルを作るときに酸化層の理論スペクトルと重ね合わせた弱い 6 本線を示す。この 6 本線の間隔 (内部磁場) はバルクの鉄の 6 本線

より約 8 % 大きい、重心の位置はバルクの鉄と同じである。Shinjoら<sup>30)</sup>は、酸化層と接した鉄薄膜の内部磁場はバルクの鉄に比べて約 3 % 大きいことを見いだしている。この事実に基づくと、本研究で見いだされた弱い 6 本線もまた、表面酸化層と接した鉄の部分のスペクトルであると考えることができる。しかし、彼らが得た鉄薄膜の内部磁場は酸化層との接触面より約 8 Å の深さ迄の平均値である。本実験では、酸化層との接触面第 1 層のみのスペクトルであると解釈すると、この内部磁場が彼らの結果より大きいことを理解できる。

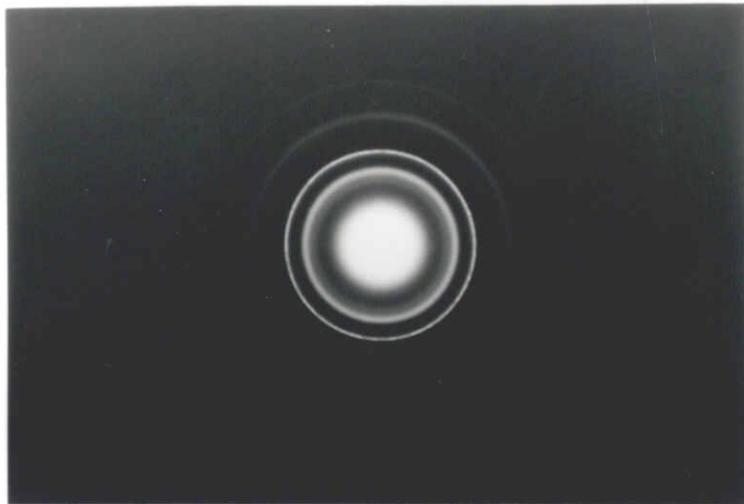
ここで、Ito ら<sup>33)</sup>のマグネタイトのメスバウアースペクトルとマグネタイトと  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の中間的な物質のスペクトルを図 V-26 に示す。いずれも室温のスペクトルである。マグネタイトの高温相 (Verway 転移温度以上) のスペクトルはスピネル構造の A サイトと B サイトに対応するそれぞれにつき 6 本の合計 12 本のピークよりなる。また、A サイトのスペクトルの面積強度は B サイトの半分であり、A サイトのピーク幅のほうが B サイトのピーク幅より狭い。しかし、中間的な物質の場合は A サイトと B サイトの面積強度がほぼ同じくらいである。というのは、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスペクトルはマグネタイトの A サイトの 6 本線にほぼ重なるからである。

マグネタイトのスペクトルは Verway 転移温度 (119 K) を境として大きく異なるが<sup>33)</sup>、中間的な物質の場合は低温から高温へ連続的に B サイトのピーク幅が狭くその高さが高くなっていく。従って、転移温度は定義できない。

図 V-27 に図 V-25 の 78 K でのスペクトルから更に弱い 6 本線を引いたスペクトル (a) と、同じ温度でのマグネタイトと  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の中間的な物質のスペクトル (b) を比較した。表面酸化層のスペクトルは超微細分裂の大きさ (内部磁場) がマグネタイトと  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の中間的な物質の値より約 4 % 小さいことを除けば非常によく似ている。従って、表面酸化層はマグネタイトと  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の中間的な物質であると推定できる。そして、温度が上昇すると表面酸化層の内部磁場はますます小さい方へ広がり、室温では一つの幅の広い吸収帯になったと考えることができる。



( a )



( b )

図 V-23 平均粒径66Å の鉄微粒子の電子顕微鏡写真(a) と電子線回折像(b) .

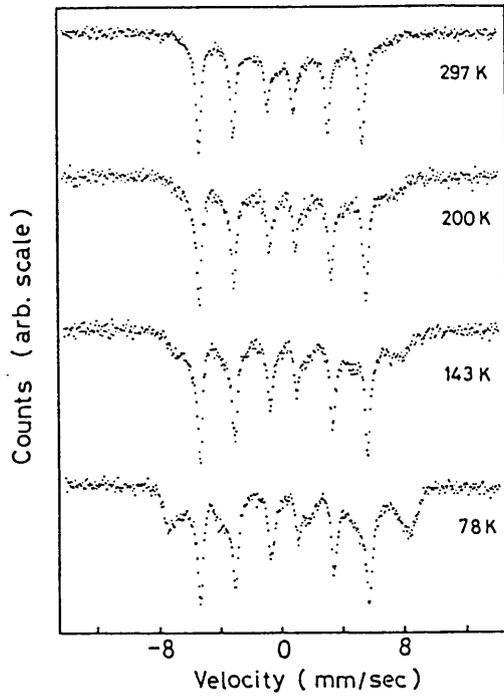


図 V-24 四つの温度における平均粒径66Åの鉄微粒子のメスバウアースペクトル<sup>32)</sup>。

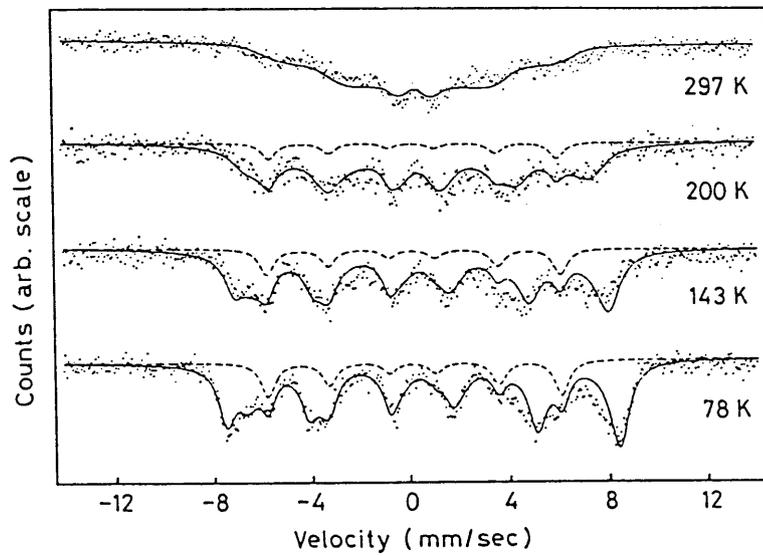


図 V-25 図 V-24のスペクトルから鉄の6本線を差し引いたスペクトル<sup>32)</sup>。  
 点線（弱い6本線）は微粒子内部の鉄が表面酸化層と接する部分のスペクトル。 実線は理論スペクトル。

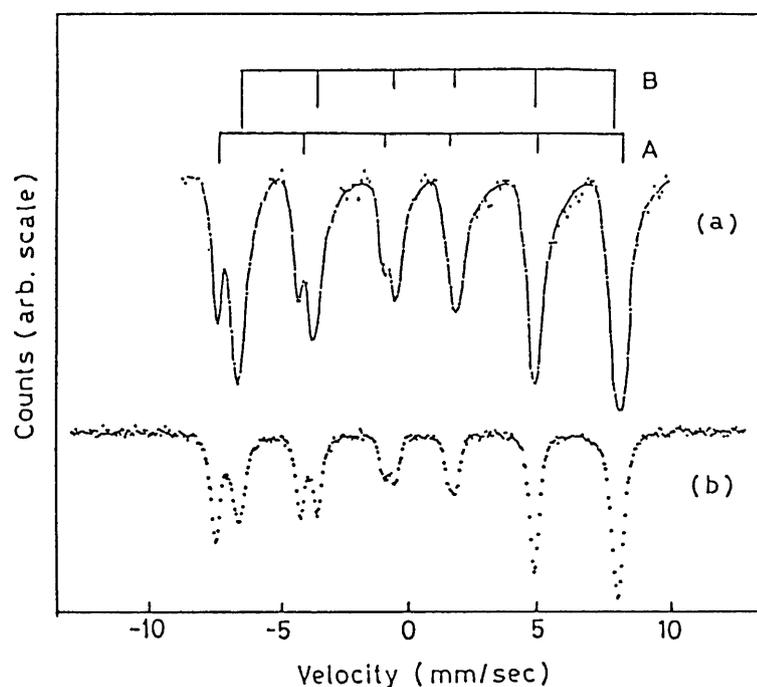


図 V-26 マグネタイトの室温 (300K) でのメスバウアースペクトル (a) <sup>33)</sup> とマグネタイトと  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の中間的な物質の室温 (295K) でのスペクトル (b) . AとBはそれぞれAサイトとBサイトのピーク位置を示す.

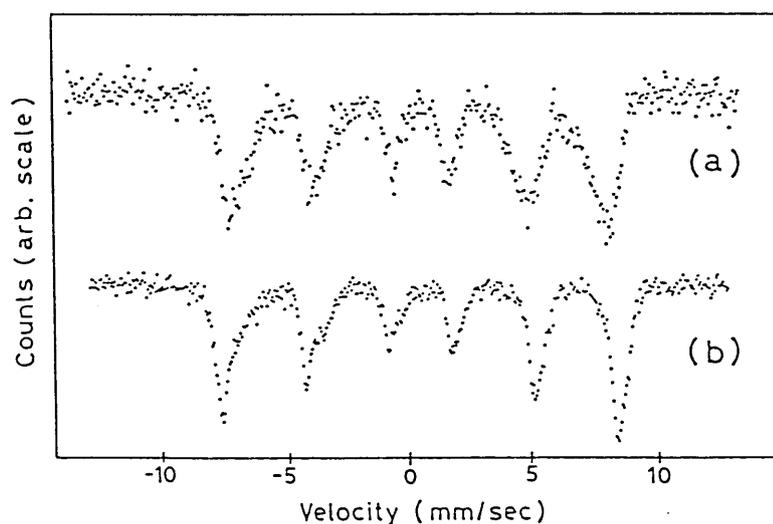


図 V-27 図 V-24 の78Kのスペクトルから鉄の6本線と弱い6本線を引いたスペクトル (a) と, 同じ温度でのマグネタイトと  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の中間的な物質のスペクトル (b) .

#### 4-2 理論

すでに述べたように、超常磁性の緩和時間  $\tau$  が  $2.5 \times 10^{-9}$  sec 程度の場合にスペクトルは幅の広い吸収帯になる（図 A-8 参照）。しかし、図 V-28 のように表面酸化層は多くの酸化鉄の微結晶からなっていて、それぞれの微結晶の体積は異なっていると考えるのが自然であるから、この緩和時間を持つ酸化鉄微結晶は全体からみればわずかと思われる。従って、酸化鉄微結晶に体積分布がある場合でもまた、スペクトルが幅の広い吸収帯になることを示す必要がある。

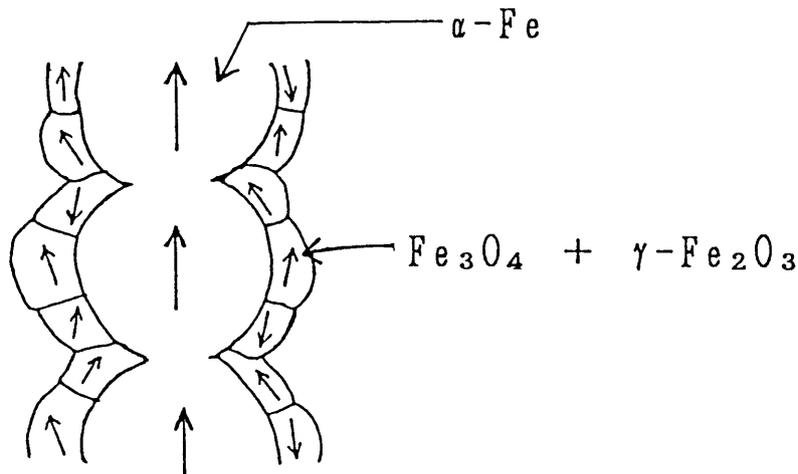


図 V-28 鉄微粒子の表面酸化層の推定図。 図中の矢印は磁化方向を示す。

これまでは、超常磁性を議論するのに磁化方向の二つの極小値（ $\theta = 0$  と  $\theta = \pi$ ）のエネルギーが等しいと仮定した。しかし、磁場などの一方向異方性エネルギーが加わるとこの仮定は成立しない。この場合は磁化方向の緩和時間が  $\theta = 0$  と  $\theta = \pi$  で異なる。従って、二つの緩和時間の差はゼロではないから、超常磁性の場合でもメスバウアー核が感じる平均化された内部磁場はゼロではない。しかも、酸化鉄微結晶に体積分布があれば、この時間的に平均化された内部磁場も分布する。このことが室温で表面酸化層のスペクトルが幅の広い吸収帯になった原因であると考えてスペクトルを解析する。

表面酸化層が鉄の部分と接しているなら、強磁性体である鉄より交換相互作用や双極子相互作用により、表面酸化層に一方向異方性エネルギーが加わると考えられる。これを有効磁場  $H_{\text{eff}}$  で表すと、表面酸化鉄微結晶の磁気異方性エネルギーは次式で書ける。

$$E(\theta) = K V^2 \sin^2 \theta - H_{\text{eff}} M_s V \cos \theta \quad (5.4.1)$$

ただし、 $K$ 、 $V$ 、 $M_s$  はそれぞれ酸化鉄微結晶の一軸磁気異方性定数、体積、飽和磁化である。なお、磁化容易軸方向と有効磁場の方向が同じとは限らないが、ここでは同じであると仮定した。

今、 $0 < H_{\text{eff}} < K/M_s$  と仮定する。即ち、(5.4.1) 式の右辺第一項が第二項より大きいと仮定する。この場合、 $E(\theta)$  は  $\theta = 0$  と  $\theta = \pi$  の二つの極小値を持つ。また、室温以下で  $k_B T \ll K V$  を仮定すると、磁化方向は大部分の時間この二つの極小値近傍にある。従って、磁化方向の  $\theta \approx 0$  の領域に対する緩和時間を  $\tau_0$ 、 $\theta \approx \pi$  の領域に対する緩和時間を  $\tau_\pi$  とすると、磁化方向が  $\theta \approx 0$  の領域にある確率は  $\tau_0 / (\tau_0 + \tau_\pi)$ 、 $\theta \approx \pi$  の領域にある確率は  $\tau_\pi / (\tau_0 + \tau_\pi)$  と書ける。ここで、 $\tau_0$  と  $\tau_\pi$  はブラウンの理論<sup>34)</sup>により計算すると、次のような結果になる<sup>35)</sup>。

$$\left. \begin{array}{l} \tau_0 \\ \tau_\pi \end{array} \right\} = \frac{M_s \pi^{1/2}}{K \gamma} \alpha^{-1/2} (1 - h^2)^{-1} (1 \pm h)^{-1} \exp[\alpha (1 \pm h)^2] \quad (5.4.2)$$

ただし、 $h = H_{\text{eff}} M_s / 2K$ 、 $\alpha = K V / k_B T$ 、 $\gamma$  はジャイロ磁気定数である。

低温では、緩和時間がメスバウアー核のラーマー振動数の逆数より大きいから、磁化の反転はメスバウアースペクトルに影響しない。しかし、このような低温においても集団磁気励起により内部磁場が減少する（第1節参照）。このことが、表面酸化層の内部磁場が78Kでバルクのマグネタイトの内部磁場より約4%少ない原因と考えられる。温度の上昇に伴って集団磁気励起が大きくなるため内部磁場が小さくなり、それとともに酸化微結晶の磁化の反転の頻度も大き

くなるが、反転の振動数がメスバウアー核のラーマー振動数を越えるとメスバウアー核は時間的に平均化された内部磁場を感じるようになる。従って、この場合の内部磁場  $H_{in}$  は次式で書ける。

$$H_{in}(T) = \frac{\tau_0 - \tau_\pi}{\tau_0 + \tau_\pi} H_0(T) \quad (5.4.3)$$

ここで、 $H_0$  は磁化の反転を考えない（集団磁気励起は考える）場合の内部磁場である。バルクの値で規格化した内部磁場の温度変化を図 V-29 に示した。ただし、 $K=1.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ，体積  $V=10^{-25} \text{ m}^3$ ，飽和磁化はマグネタイトと同じ値（室温で  $M_s = 0.6 \text{ Wb/m}^2$ ）， $h=0.1$ ， $\gamma=2.4 \times 10^5 \text{ m/A}\cdot\text{s}$  を用いて計算した。図 V-3 や図 V-22 と比較すると、この図の最も大きな特長は超常磁性になっても内部磁場が無くならないことであることがわかる。

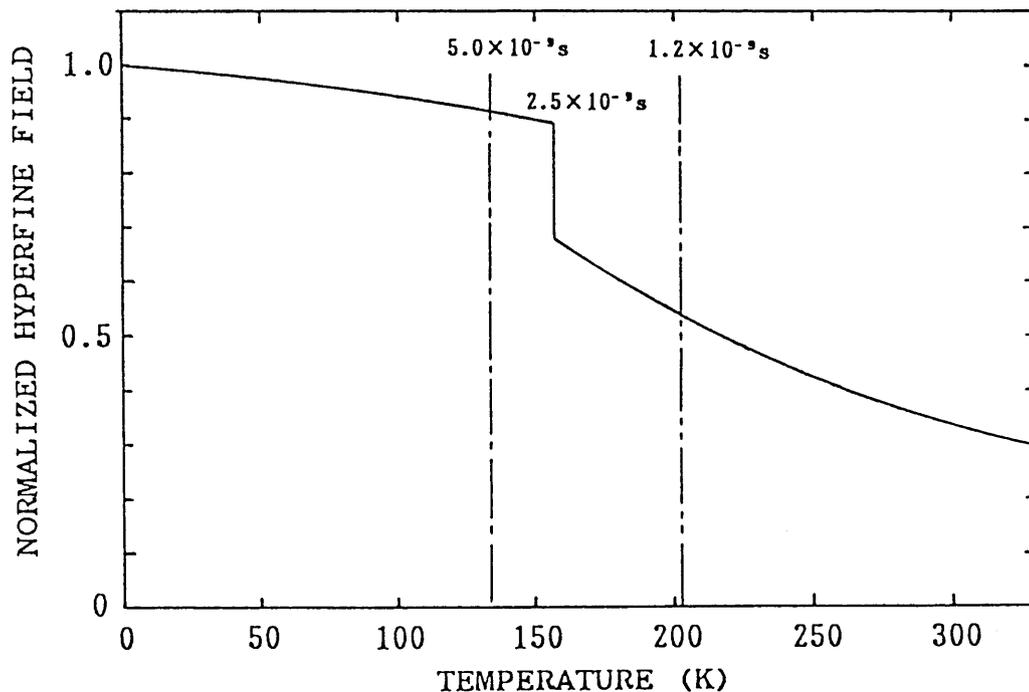


図 V-29 一軸磁気異方性定数  $K=1.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ，体積  $V=10^{-25} \text{ m}^3$ ， $h=0.1$  の微粒子に対するバルクの値で規格化した内部磁場の温度変化。図中の垂線（破線，実線，破線）はそれぞれ緩和時間  $\tau_0$  が  $5.0 \times 10^{-9} \text{ sec}$ ， $2.5 \times 10^{-9} \text{ sec}$ ， $1.2 \times 10^{-9} \text{ sec}$  になる温度を示す。

緩和時間は、(5.4.2) 式より体積や有効磁場に依存する。従って、メスバウアー核の感じる磁場（内部磁場）は表面の酸化鉄微結晶ごとに異なるから、その微結晶の集合体である表面層のメスバウアースペクトルは、幅の広い吸収帯になる。次に厳密な計算を試みる。

今、微結晶の磁化方向が  $\theta \approx 0$  の領域にあると仮定する。マグネタイトのAサイトの6本線についてエネルギーの低い順に番号をつけ、微結晶の温度  $T$  での  $j$  番めのピーク位置を  $\delta_j^{\wedge}(T)$  と表す。また、これに対応するバルクのマグネタイトのピーク位置を  $\Delta_j^{\wedge}(T)$  と表す。集団磁気励起の効果を考慮すると、 $\delta_j^{\wedge}(T)$  は  $\Delta_j^{\wedge}(T)$  を用いて次のように表せる。

$$\delta_j^{\wedge}(T) = \left[ \Delta_j^{\wedge}(T) - \frac{\Delta_j^{\wedge}(T) + \Delta_{7-j}^{\wedge}(T)}{2} \right] \langle \cos \theta \rangle_T + \frac{\Delta_j^{\wedge}(T) + \Delta_{7-j}^{\wedge}(T)}{2} \quad (5.4.4)$$

ここで、 $\langle \cos \theta \rangle_T$  は温度  $T$  における  $\cos \theta$  の熱平均で、次式で書ける。

$$\langle \cos \theta \rangle_T = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos \theta \exp[-E(\theta)/k_B T] \sin \theta \, d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp[-E(\theta)/k_B T] \sin \theta \, d\theta} \quad (5.4.5)$$

また、微結晶の磁化方向が  $\theta \approx \pi$  の領域にある場合、 $\delta_j^{\wedge}(T)$  に対応するピーク位置を  $\delta_j^{\prime\wedge}(T)$  とすると  $\delta_j^{\wedge}(T)$  と同様な式が成り立つ。ただし、

$\langle \cos \theta \rangle_T$  を求める式は(5.4.5) 式と積分範囲だけが異なり、 $\pi/2 \sim \pi$  になる。

一般的な場合、Aサイトの  $j$  番目のピーク  $I_j^{\wedge}(\omega, T)$  は次式で与えられる（付録第5節参照）。

$$I_j^{\wedge}(\omega, T) = \text{Re}[W A_j(T)^{-1} 1] \quad (5.4.6)$$

ここで、 $W$ ,  $A_j(T)$ ,  $1$  は次式である.

$$W = \left[ \frac{\tau_0}{\tau_0 + \tau_\pi}, \frac{\tau_\pi}{\tau_0 + \tau_\pi} \right]$$

$$A_j(T) = \begin{bmatrix} i[-\omega + \delta_j^\wedge(T)] - \frac{1}{\tau_j^\wedge} - \frac{1}{\tau_0} & \frac{1}{\tau_0} \\ \frac{1}{\tau_\pi} & i[-\omega + \delta_\pi^\wedge(T)] - \frac{1}{\tau_j^\wedge} - \frac{1}{\tau_\pi} \end{bmatrix}$$

$$1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.4.7)$$

ただし、 $2/\tau_j^\wedge$  は緩和時間  $\tau_0$  と  $\tau_\pi$  が無限大のときの  $I_j^\wedge(\omega, T)$  の半値幅である。Bサイトの  $j$  番目のピーク  $I_j(\omega, T)$  も同様に得られるから、全スペクトルは  $j$  番目のピークの重み  $w_j$  を掛けてすべてのピークの和をとった次式で与えられる。

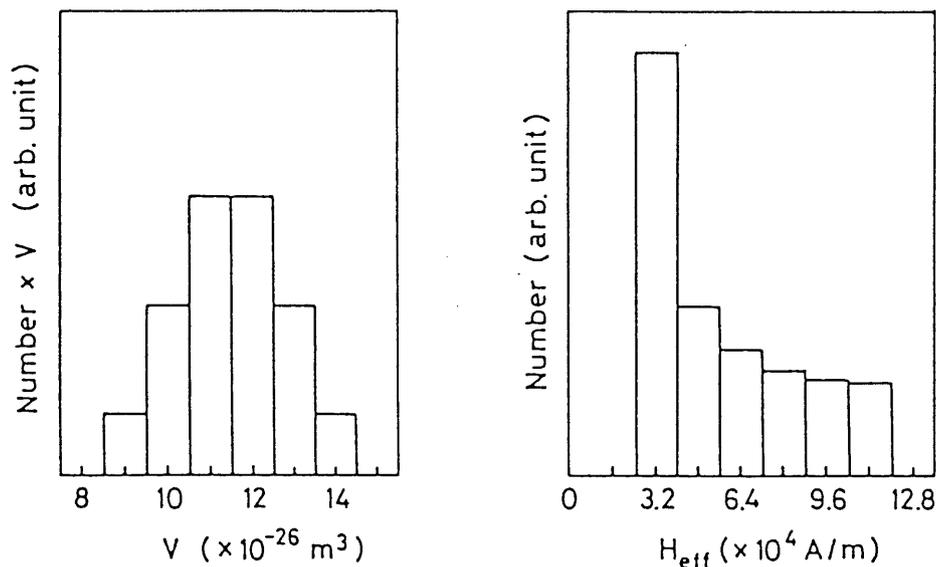
$$I(\omega, T) = \sum_{j=1}^6 w_j [I_j^\wedge(\omega, T) + I_j(\omega, T)] \quad (5.4.8)$$

#### 4-3 議論

以上の理論に基づき表面酸化層のスペクトルを再現することができる。Mørup と Topsøe<sup>4)</sup> は粒径 120 ~ 60 Å のマグネタイト微粒子の内部磁場の温度依存性を集団磁気励起の理論に基づいて解析した結果、これらの微粒子の磁気異方性定数  $K$  は  $0.9 \times 10^5 \sim 1.41 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup> と結論した。今、表面酸化微結晶の磁気異方性定数  $K$  はこれらの値の平均値  $K = 1.2 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup> , 磁化  $M_s$  とジャイロ磁気定数  $\gamma$  はそれぞれバルクのマグネタイトの値,  $0.6$  Wb/m<sup>2</sup> と  $2.4 \times 10^5$  m/A·s を採用する。また、 $w_1 : w_2 : w_3 : w_4 : w_5 : w_6 = 2.7 : 2 : 1.3 :$

1.3 : 2 : 2.7 と置く。磁気異方性定数の値を決めると、表面酸化微結晶の平均体積の概算値は、78Kでの表面酸化層の内部磁場がバルクのマグネタイトの値より約4%小さいことを集団磁気励起の理論（(5.1.4)式参照）に当てはめることにより得ることができる。

以上の値と本研究の理論式に基づいて、体積と有効磁場の分布を実験値に合うように試行錯誤で求めた。その結果を図V-30<sup>32)</sup>に示す。このようにして得られた理論曲線と弱い6本線の和は図V-25に実線で示した。これらの値は最初に仮定した条件、即ち  $0 < H_{\text{eff}} < K/M_s$  と  $k_B T < KV$  に矛盾しないことがわかる。



図V-30 実験結果に合うように仮定した表面酸化微結晶の体積  $V$  と有効磁場  $H_{\text{eff}}$  の分布<sup>32)</sup>。

本研究では表面酸化鉄微結晶間の相互作用を無視した。Mørup<sup>31)</sup>が示唆したように、この相互作用エネルギーが磁気異方性エネルギーや一方向異方性エネルギーより大きい（次節参照）と仮定しても、鉄の表面酸化層のスペクトルを説明出来る可能性がある。しかし、本研究の理論はMørup<sup>31)</sup>やShinjoら<sup>30)</sup>の考え方に比べて条件がゆるい。例えば、異方性定数  $K$ 、体積  $V$ 、有効磁場  $H_{\text{eff}}$  に関して本研究で用いた値と全く異なった値を用いたとしても、実験結果の説明が可能であると考えられる。これらのことは今後の研究課題である。

#### 4-4 結論

本研究での結果は、鉄微粒子の表面酸化層が  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  との混合物（中間的な物質）の微結晶であるという Haneda と Morrish<sup>27, 28)</sup> の結論と矛盾しない。しかし、その内部磁場は低温でも集団磁気励起のためバルクの値より小さい。これらの微結晶は微粒子内部の鉄の部分から一方向異方性エネルギーを受けているため、室温になると磁化方向の反転の確率が非対称な超常磁性になる。微結晶がこのような状態にあるとき、メスバウアー核の感じる内部磁場は微結晶の体積や有効磁場の分布により広く分布する。このため表面酸化層のメスバウアースペクトルは幅の広い吸収帯になっていると考えられる。これらのことを考え合わせるにより、鉄微粒子の表面酸化層のメスバウアースペクトルが説明できる。

参考文献 (V)

- 1) S. Yatsuya, T. Hayashi, H. Akoh, E. Nakamura and A. Tasaki:  
Japan J. Appl. Phys. 17(1978)355.
- 2) L. Néel: Ann. Geophys. 5(1949)99.
- 3) W. Kundig, H. Bömmel, G. Constabaris and R. H. Lindquist:  
Phys. Rev. 142(1966)327.
- 4) S. Mørup and H. Topsøe: Appl. Phys. 11(1976)63.
- 5) K. Binder and P. C. Hohenberg: Phys. Rev. B9(1974)2194.
- 6) L. N. Liebermann, J. Clinton, D. M. Edwards and J. Mathon:  
Phys. Rev. Lett. 25(1970)232.
- 7) J. M. Coey and D. Khalafalla: Phys. Stat. Sol. (a) 11(1972)229.
- 8) A. H. Owens, C. L. Walker: J. Physique Suppl. (1979)C2-74.
- 9) S. Hine, T. Shigematu, T. Shinjo and T. Takada:  
J. Physique Suppl. (1979)C2-84.
- 10) K. Haneda and A. H. Morrish: Physics Letters 64A(1977)259.
- 11) A. Ochi, K. Watanabe, M. Kiyama, T. Shinjo, Y. Bando and T. Takada:  
J. Phys. Soc. Japan. 50(1981)2777.
- 12) T. Okada, H. Sekizawa, F. Ambe, S. Ambe and T. Yamadaya:  
J. Mag. and Mag. Mat. 31-34(1983)903.
- 13) A. H. Morrish and S. P. Yu: J. Appl. Phys. 26(1955)1049.
- 14) I. Tamura and M. Hayashi: J. Mag. and Mag. Mat. 31-34(1983)945.
- 15) S. Mørup: J. Mag. and Mag. Mat. 37(1983)39.
- 16) S. Mørup, M. Bo Madsen and J. Frank:  
J. Mag. and Mag. Mat. 40(1983)163.
- 17) G. von Eynatten and H. E. Bömmel: Appl. Phys. 14(1977)415.
- 18) Y. Koy, A. Tsujimura, T. Hihara and T. Kushida: J. Phys. Soc. Japan  
16(1961)1040.
- 19) R. S. Preston, S. S. Hanna and J. Heberle: Phys. Rev. 128(1962)2207.
- 20) 太田恵造: 磁気工学の基礎Ⅱ (共立出版, 東京, 1973) p.281

- 21) C. Kittel: Introduction to Solid State Physics(John Wiley, New York, 1976)p.465
- 22) 北原文雄: コロイドの話 (倍風館, 東京, 1984) p.65
- 23) I. Tamura and M. Hayashi: J. Mag. and Mag. Mat. 72(1988)285.
- 24) B. W. Southern: J. Phys. C9(1976)4011.
- 25) S. Miyashita and M. Suzuki: J. Phys. Soc. Japan 50(1981)1840.
- 26) W. Feitknecht and A. Durtschi: Helv. Chim. Acta 47(1964)174.
- 27) K. Haneda and A. H. Morrish: Surface Sci. 77(1978)584.
- 28) K. Haneda and A. H. Morrish: Nature 282(1979)186.
- 29) M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano, S. Kanemaki and Y. Fujio:  
J. Phys. C, 13(1980)681.
- 30) T. Shinjo, T. Shigematu, N. Hosoito, T. Iwasaki and T. Takada:  
Japn J. Appl. Phys. 21(1982)L220.
- 31) S. Mørup: J. Mag. and Mag. Mat. 37(1983)39.
- 32) I. Tamura and M. Hayashi: Surface Sci. 146(1984)501.
- 33) A. Ito, K. Ono and Y. Ishikawa: J. Phys. Soc. Japan 18(1963)1465.
- 34) W. F. Brown, Jr.: Phys. Rev. 130(1963)1677.
- 35) S. Mørup, J. A. Dumestic and H. Topsøe:  
Applications of Mössbauer Spectroscopy, Vol. II, Ed. R. L. Cohen  
(Academic Press, New York, 1980)p.12.

## 第VI章 総括

本論文では、微粒子とその集合体に対する多くのメスバウアー効果の実験とその解析を中心として述べた。以下に簡単に各章の内容をまとめる。

第I章は微粒子に関する研究の歴史とメスバウアー効果で何がわかるかについて述べた章である。

第II章は微粒子の作成について一般的な方法と本研究で行った方法を述べた章である。

第III章第1節では、これまでに行われた微粒子の格子振動に関する理論的研究やX線回折による研究などについて述べた。

第2節では、ガス蒸発法で作った鉄微粒子（粒径130 Å, 66 Å）がソフト化しているかどうかをメスバウアー効果で調べたことを述べた。鉄微粒子の表面酸化層と $\alpha$ 鉄表面の一原子層を除いた部分の無反跳分率とその温度変化は、微粒子の振動を抑えてしまえばバルクの鉄の値と異ならない。従って、鉄微粒子の表面酸化層と $\alpha$ 鉄表面の一原子層を除いた部分はソフト化していないと結論できる。

第IV章第1節では、微粒子の振動がメスバウアー効果に及ぼす影響を述べた。微粒子の振動数がメスバウアー核の第一励起準位の緩和時間の逆数と同じ程度の大きさの場合には、振動がないときに比べてスペクトルの吸収線の幅が広がるがその面積強度（無反跳分率）は変わらない。また、微粒子の振動数がこの緩和時間の逆数よりはるかに高い場合には、無反跳分率は小さくなるがスペクトルの吸収線の幅は変わらない。

第2節では、第1節で述べたことから、金微粒子と金合金微粒子焼結体に $^{197}\text{Au}$ の第一励起準位の緩和時間の逆数 ( $5.29 \times 10^8$  Hz) と同じ程度の大きさの振動数を持つ微粒子の振動を見いだしたことを述べた。この振動数が金属微粒子焼結体と液体ヘリウム間のカピッツア抵抗の異常から予想されている値と同じ程度の大きさであるということは興味深い。

第V章第1節では、微粒子の磁性とそのメスバウアースペクトルの特長などについて述べた。

第2節では、メスバウアー効果で調べた鉄微粒子の内部磁場とその温度依存性

を述べた。単磁区構造の鉄微粒子の内部磁場は低温でバルクの値より約  $3k_0e$  大きく、温度が上昇すると粒径が小さい微粒子ほど急に減少する。これらの実験結果は、鉄微粒子の反磁場と双極子磁場とともに集団磁気励起を考えることにより説明できる。特に、粒径  $100 \text{ \AA}$  以下の鉄微粒子の集団磁気励起では、微粒子間の融着の効果が重要であることがわかった。また、小さい粒径を持つ鉄微粒子の内部磁場と大きい粒径を持つ鉄微粒子の内部磁場を比較することにより、互いに連なった鉄微粒子に対する単磁区構造と複磁区構造との境界粒径は、約  $450 \text{ \AA}$  であることを確認した。

第3節では、互いに接触した  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒子集合体の試料に、 $0\sim 0.71 \text{ T}$  の範囲で外部磁場をかけたり、温度を変えたりすることによるメスバウアースペクトルの変化について述べた。これらのスペクトルの超常磁性による二重分裂（内部磁場  $0$  に対応するピーク）の強度は、試料の温度が高い程、平均粒径が小さい程、そして試料にかかる外部磁場が弱い程大きいことは孤立した微粒子のスペクトルと同様である。しかし、詳しく見るとスペクトルの温度変化の様子がかなり異なっている。これらのスペクトルから判断すると、互いに接触した微粒子集合体では温度の上昇とともに集団磁気励起から連続的に超常磁性になると考えられる。

第4節では、鉄微粒子の表面酸化層をメスバウアー効果で調べたことを中心として述べた。鉄微粒子の表面酸化層は  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  との混合物（中間的な物質）の微結晶である。しかし、その内部磁場は低温でも集団磁気励起のためバルクの値より小さい。これらの微結晶は微粒子内部の鉄の部分から一方向異方性エネルギーを受けているため、室温になると磁化方向の反転の確率が非対称な超常磁性になる。微結晶がこのような状態にあるとき、メスバウアー核の感じる内部磁場は微結晶の体積や有効磁場の分布により広く分布する。このため表面酸化層のメスバウアースペクトルは幅の広い吸収帯になっていると考えられる。

以上の結果から、微粒子をどの程度小さくするとその本質的な物性がバルクのそれと異なってくるかという問題に対しては、ある程度の答えが得られた。本研究で行なった最も小さい微粒子は、格子振動に関しては平均粒径  $66 \text{ \AA}$  の鉄微粒

子であり、磁性に関しては粒径20~30Åの $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子である。これらの結果が示す所によれば、格子振動と磁性に関する限り、微粒子の物性はバルクの物性と本質的には異なっていないと考えられる。例えば、微粒子とバルクの無反跳分率の値の違いのすべては、微粒子全体としての振動に原因があると考えられるし、磁氣的性質（メスバウアースペクトルの形）の違いに関しても、集団磁気励起と超常磁性を考えることにより、すべて説明がつく。表面効果は表面第一層目だけか、多くても二層目迄で、それより内部には及ばないと考えられる。しかし、実際に作成される微粒子の大部分は、周りの微粒子や他の物質と相互作用しているから、本研究のもう一つのテーマである微粒子の全体としての振動や磁化方向の揺らぎ、そして、微粒子の集合体としての性質もまた重要である。

## 謝 辞

終わりに臨み，本研究に際し終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました富山医科薬科大学 林光彦教授に，謹んで感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり，終始貴重な御助言と御高見を賜りました名古屋大学工学部 原田仁平教授に，謹んで感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり，ガス蒸発法による微粒子の作成に関して適切な御助言と御協力をいただきました名古屋大学教養部 深野泰茂教授ならびに鐘巻修一助手に厚く御礼申し上げます。 また， $^{197}\text{Au}$ のメスbauer効果に関して御協力をいただきました京都大学原子炉実験所 酒井宏博士（現在 広島大学理学部）に厚く御礼申し上げます。

付録： メスバウアー効果

第1節 メスバウアー効果の原理

$\gamma$ 線は光子のエネルギーが大きいため、気体の原子では核による $\gamma$ 線の放射や吸収の際、反跳エネルギーが大きくなり共鳴吸収が観測されない。例えば、気体の原子（原子核）から $\gamma$ 線が放出されるとき、運動量保存則により原子の反跳エネルギー  $E_R$  は

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \tag{A.1.1}$$

となる。ただし、 $M$ は原子の質量、 $E_\gamma$ は $\gamma$ 線のエネルギー、 $c$ は光の速度である。吸収されるときも、同様にして原子の反跳エネルギーは $E_R$ になる。従って、 $\gamma$ 線のエネルギーは $2E_R$ 不足しているため共鳴吸収が起きない。

しかし、固体の場合には原子は互いに強く結合しているため、反跳エネルギーは固体全体で受け止められる。従って、(A.1.1)式の $M$ として固体全体の質量を代入すればよいから、 $E_R$ は無視出来る。これが無反跳核 $\gamma$ 線共鳴、即ちメスバウアー効果が起きる原因である。

メスバウアー核には、 $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{119}\text{Sn}$ 、 $^{197}\text{Au}$ 、----など多数あるが、最もよく用いられるのは $^{57}\text{Fe}$ である。そこで、具体例として $^{57}\text{Fe}$ について述べる。

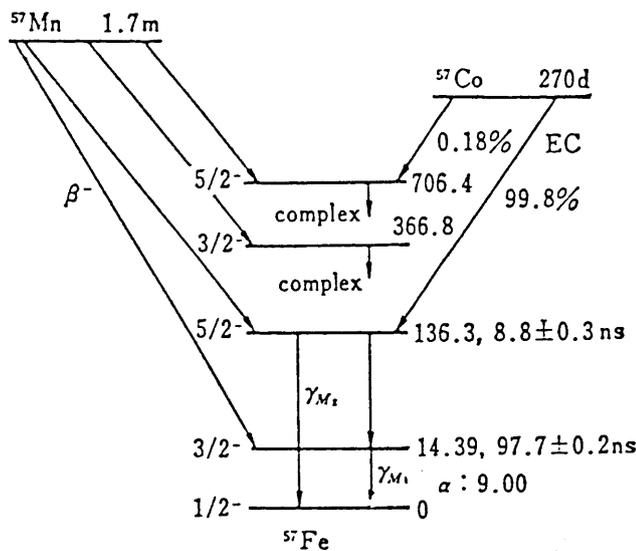
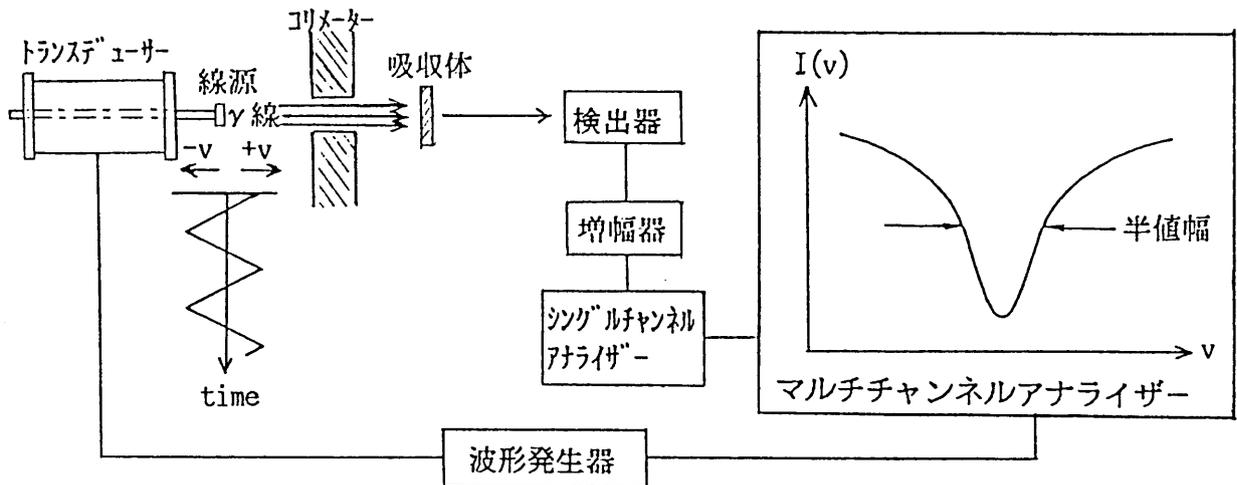


図 A-1  $^{57}\text{Fe}$ の崩壊図式<sup>1)</sup>.

$^{57}\text{Fe}$ の親核種として用いられるのは $^{57}\text{Co}$ である。 $^{57}\text{Co}$ は図A-1に示したように270日の半減期で大部分は軌道電子捕獲(EC)壊変により $^{57}\text{Fe}$ の第二励起準位になる。この第二励起準位の9%は直接基底準位に遷移するが、残りの91%は第一励起準位に遷移した後、約 $10^{-7}\text{sec}$ の平均寿命で基底準位に遷移する。メスbauer効果に用いられる $\gamma$ 線は、この第一励起準位から基底準位に遷移するときに放出される14.4keVの $\gamma$ 線である。ただし、この遷移の際、 $\gamma$ 線が放出される確率は、内部転換のため $\gamma$ 線の代わりに核外電子が放出される確率よりずっと小さい。この遷移に対する $\gamma$ 線の放出の割合を $1/(1 + \alpha)$ と書く。ここで、 $\alpha$ は内部転換係数とよばれる。



図A-2 メスbauer装置の模式図。

図A-2はメスbauer装置の模式図である。ただし、吸収体には線源と同じメスbauer核種がなければならない。線源の部分に、吸収体に対して速度が連続的に変わるような往復運動をさせることにより、放出される $\gamma$ 線のエネルギーをドップラーシフトさせる。そして、吸収体を通過してきた $\gamma$ 線を検出器(プロポーショナルカウンターなど)で検出する。検出器で光子のエネルギーをパルスの高さに変換した後、増幅器でパルスの高さを増幅する。線源からはメスbauer用 $\gamma$ 線( $^{57}\text{Fe}$ では14.4keV)以外の放射線も出ているから、シング

ルチャンネルアナライザー (SCA) でメスバウアー用  $\gamma$  線に対応した高さのパルスのみ検出する。シングルチャンネルアナライザーからのパルスをマルチチャンネルアナライザーの MCS モード (一定の速度でチャンネル番号が進行し、パルス数がそれぞれの時刻に従って各チャンネルに記憶されるモード) で、線源の速度に対応した番号のチャンネルに加算して行くとスペクトルが得られる。なお、線源を動かす波形には正弦波駆動、放物線駆動、三角波駆動、ノコギリ波駆動などがあるが、図 A-2 に示したような三角波駆動が最も多く用いられる。次にこのような装置で得られる一本のスペクトルの形について述べる。

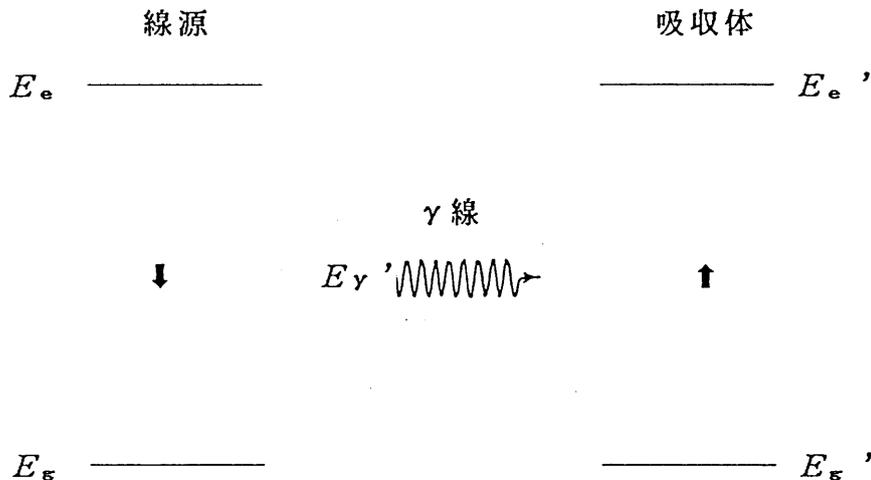


図 A-3  $\gamma$  線による原子核の共鳴吸収。

図 A-3 において、 $E_e$  と  $E_g$  はそれぞれ線源の励起状態と基底状態のエネルギー準位、 $E_e'$  と  $E_g'$  はそれぞれ吸収体の励起状態と基底状態のエネルギー準位である。速度  $v$  で動いている線源から無反跳で放出された  $\gamma$  線のエネルギー  $E_{\gamma'}$  はドップラーシフトしているから次式で書ける。

$$E_{\gamma'} = (E_e - E_g)(1 + v/c) \quad (\text{A.1.2})$$

ドップラーシフトした放出  $\gamma$  線のスペクトル  $I_s(E)$  は  $E_{\gamma'}$  を中心とするローレンツ形、即ち

$$I_s(E) \propto \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_{\gamma'})^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (\text{A.1.3})$$

である。ただし、 $\Gamma$ は自然幅である。

エネルギー  $E$  の  $\gamma$  線と吸収体のメスバウアー核が相互作用して共鳴吸収する断面積  $\sigma(E)$  は、吸収体のメスバウアー核も線源と同じ核種であるから、同じ半値幅  $\Gamma$  のローレンツ形で次式で書ける。

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma^2 / 4}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (\text{A.1.4})$$

ここで、 $E_0 = E_e' - E_g'$  と定義した。また、 $\sigma_0$  は

$$\sigma_0 = 2\pi \lambda^2 \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{1 + \alpha} \quad (\text{A.1.5})$$

である。ただし、 $I_e$  と  $I_g$  はそれぞれ励起状態と基底状態の核スピン、 $\lambda$  は  $\gamma$  線の波長、 $\alpha$  は内部転換係数である。

$\varepsilon$  を  $\varepsilon = E_{\gamma'} - E_0$  と定義すると、 $\varepsilon$  は線源の速度  $v$  と

$$\varepsilon = (E_e - E_g) v/c + \text{Constant} \quad (\text{A.1.6})$$

の関係がある。吸収体を通過してきた  $\gamma$  線の  $\varepsilon$  についてのスペクトルの形を  $R(\varepsilon)$  とすると、 $R(\varepsilon)$  は(A.1.3) 式と(A.1.4) 式を用いて次式で書ける。

$$R(\varepsilon) = - \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \exp\left(-\frac{T_a \Gamma^2 / 4}{E^2 + \Gamma^2 / 4}\right) \right\} \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - \varepsilon)^2 + \Gamma^2 / 4} dE \quad (\text{A.1.7})$$

ただし、 $T_a$  は吸収体の有効厚みで、 $\sigma_0$  とメスバウアー核の  $\gamma$  線透過方向に垂

直な単位面積当たりの存在量  $n_a$  と吸収体での核の無反跳分率  $f_a$  を用いて

$$T_a = \sigma_0 n_a f_a \quad (\text{A.1.8})$$

と定義した。(A.1.7)式は、ドップラーシフトしたローレンツ形のスペクトル  $I_s(E)$  を持つ放出  $\gamma$  線が有効厚み  $T_a$  の吸収体を通過する際、同じ半値幅  $\Gamma$  を持つローレンツ形の吸収体の核の励起準位との重なりに応じて、指数関数的に吸収される割合を、全エネルギー領域について積分したものである。

(A.1.7) 式を計算すると、 $R(\varepsilon)$  は  $T_a \leq 10$  の場合、ローレンツ形に極めて近いことがわかる<sup>2)</sup>。従って、そのスペクトルの半値幅を  $\Gamma_{\text{exp}}$  とすると次式で書ける。

$$R(\varepsilon) \propto \frac{(\Gamma_{\text{exp}}/2)^2}{\varepsilon^2 + (\Gamma_{\text{exp}}/2)^2} \quad (\text{A.1.9})$$

ただし、 $\Gamma_{\text{exp}}$  は  $T_a \leq 5$  のとき

$$\Gamma_{\text{exp}} = 2\Gamma + 0.27\Gamma T_a, \quad (\text{A.1.10})$$

$4 \leq T_a \leq 10$  のとき

$$\Gamma_{\text{exp}} = 2.02\Gamma + 0.29\Gamma T_a + 0.005\Gamma T_a^2 \quad (\text{A.1.11})$$

と近似できる<sup>2)</sup>。

このように、理想的な場合の吸収曲線はローレンツ形になる。また、吸収線が複数の場合には、各々の吸収曲線がローレンツ形になる。しかし、実際の場合には、線源や吸収体のメスバウアー核のおかれた物理化学的環境が均一でなかったり、装置の誤差などのためガウス形に近い吸収曲線になることもある。

## 第2節 無反跳分率

吸収体が固体の場合， $\gamma$ 線とフォノンが相互にエネルギーをやりとりする．エネルギーをやりとりしない確率を無反跳分率 $f_a$ と定義する． $\gamma$ 線の波数を $k$ ，核（原子）の変位の $\gamma$ 線の進行方向の成分を $x$ と表すと， $\gamma$ 線（光子）と核の相互作用ハミルトニアンは $e^{ikx}$ に比例している．従って， $f_a$ は次のように書ける<sup>3, 4)</sup>．

$$f_a = \langle | \langle L_i | e^{ikx} | L_i \rangle |^2 \rangle_T$$

$$= \exp(-4\pi^2 \langle x^2 \rangle_T / \lambda^2) \quad (\text{A.2.1})$$

ただし， $|L_i\rangle$ は格子の振動状態， $\langle \rangle_T$ は温度 $T$ での熱平均， $\lambda$ は $\gamma$ 線の波長を表す．ここで， $k = 2\pi/\lambda$ の関係を用いた．なお，(A.2.1)式はX線回折におけるデバイワラーの温度因子と同じ形である．

$\langle x^2 \rangle_T$ はアインシュタイン模型では次式で書ける．

$$\langle x^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{M\omega_E} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1} \right\} \quad (\text{A.2.2})$$

ただし， $k_B$ はボルツマン定数， $\omega_E$ と $\hbar$ はそれぞれアインシュタイン振動数 $\nu_E$ とプランク定数 $h$ を用いて $\omega_E = 2\pi\nu_E$ ， $\hbar = h/2\pi$ と定義される．

(A.2.2)式を(A.2.1)式に代入すると $f_a$ は

$$f_a = \exp\left\{ -\frac{2E_R}{k_B \Theta_E} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right) \right\} \quad (\text{A.2.3})$$

となる<sup>4, 5)</sup>．ただし， $\Theta_E$ は $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ で定義されるアインシュタインの特性温度である．

また，同様にしてデバイ模型では

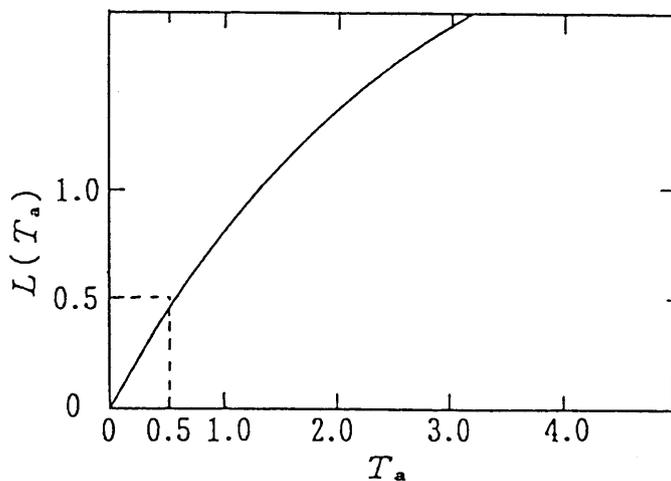
$$f_a = \exp\left[-\frac{3E_R}{2k_B \Theta_D} \left\{1 + 4\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{udu}{e^u - 1}\right\}\right] \quad (\text{A.2.4})$$

となる<sup>4, 5)</sup>。ただし、 $\Theta_D$ はデバイ温度である。従って、いずれの模型でも、無反跳分率は $\Theta_E$ や $\Theta_D$ が大きいほど、温度 $T$ が低いほど、そして原子の反跳エネルギー $E_R$ が小さいほど大きくなる。

無反跳分率の算出には線幅法と面積法があるが、線幅は一般に誤差が大きいので線幅法は特殊な場合以外用いられない。一方、面積法はよく用いられ、スペクトルが一本のローレンツ形の場合には、

$$A = \frac{\pi}{2} f_s \Gamma L(T_a) \quad (\text{A.2.5})$$

の関係と(A.1.8)式から試料(吸収体)の無反跳分率 $f_a$ が求まる<sup>6)</sup>。ただし、 $A$ はスペクトルの面積、 $f_s$ は線源の無反跳分率、 $\Gamma$ は理想的には自然幅を表し、 $T_a$ は吸収体の有効厚み、 $L(\ )$ は図A-4で示した飽和関数である。図A-4からわかるように、 $T_a$ が約0.5以下ならば $L(T_a)$ を $T_a$ で置き換えるという近似をしてもよい場合が多い。従って、この場合には、スペクトルの面積は吸収体の無反跳分率に比例するとしてよい。



図A-4 有効厚み $T_a$ と飽和関数 $L(T_a)$ の関係<sup>6)</sup>。

スペクトルが複数のローレンツ形のピークからなる場合には、無反跳分率は (A.2.5) 式を一般化した次の関係によって求まる<sup>6)</sup>。

$$A_i = \frac{\pi}{2} f_s \Gamma_i L_i(T_i) \quad (\text{A.2.6})$$

ただし、 $A_i$  はスペクトルの  $i$  番目のピークの面積、 $f_s$  は線源の無反跳分率、 $\Gamma_i$  は理想的には自然幅をあらわし、 $T_i$  は吸収体の有効厚み  $T_a$  に  $i$  番目のピークの示すべき割合をかけたものである。即ち、 $T_a = \sum_i T_i$  となる。一本の場合と同様な理由で、 $T_i$  が約 0.5 以下ならば、スペクトルの面積は吸収体の無反跳分率に比例するとしてよい場合が多い。

### 第3節 スペクトルの超微細構造

#### 3-1 異性体シフト (Isomer Shift)

メスバウアー核の位置で、核と電子との静電気相互作用が線源の場合と吸収体の場合で異なるため、アイソマーシフト  $\delta$  が生ずる。四極子分裂やZeeman分裂がない場合には、 $\delta$  は図A-3において、

$$\delta = (E_e' - E_g') - (E_e - E_g) \quad (\text{A.3.1})$$

によって定義される。(A.3.1) 式は、原子核の領域内に正電荷が均一に分布していると仮定すると、

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_e^2 - R_g^2) \{ |\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 \} \quad (\text{A.3.2})$$

と計算される<sup>7)</sup>。ただし、 $e$  は素電荷、 $Z$  は核の原子番号、 $R_e$  と  $R_g$  はそれぞれ励起状態と基底状態の核半径、 $|\psi_S(0)|^2$  と  $|\psi_A(0)|^2$  はそれぞれ線源と吸収体の核の位置での電子密度である。

#### 3-2 四極子分裂

メスバウアー核の回りの電荷分布に偏りがあると電場勾配が出来るから、核と電場勾配とが四極子相互作用 (Quadrupole Interaction) を行なう。核の四極子相互作用のHamiltonian  $H_Q$  は

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ V_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)/2] \quad (\text{A.3.3})$$

となる<sup>8)</sup>。ここで  $eQ$  は核の電気四極子モーメント、 $V_{zz}$  は電場勾配の  $z$  成分、 $\hat{I}$  は核のスピン、 $\hat{I}_z$  は核のスピン  $z$  成分の演算子、 $\hat{I}^2$  は核のスピン  $2$  乗の演算子、 $\hat{I}_+$  と  $\hat{I}_-$  は核のスピン  $z$  成分の昇降演算子である。また、 $\eta$  は

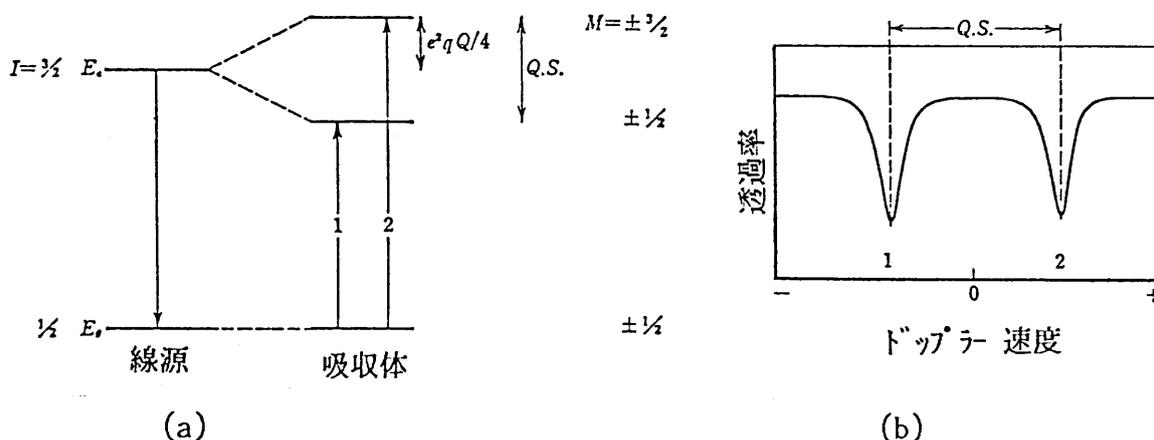
$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \quad (\text{A.3.4})$$

である。ただし、 $x, y, z$  方向は電場勾配テンソル (EFG tensor) の主軸方向で、

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}|, \quad |V_{zz}| \geq |V_{xx}| \quad (\text{A.3.5})$$

となるように定義される。

具体例として、 $^{57}\text{Fe}$ では電場勾配があるとき図A-5(a)に示すように、励起状態 ( $I = 3/2$ ) は二つのエネルギー準位に分裂し、基底状態 ( $I = 1/2$ ) は分裂しない。従って、図A-5(b)<sup>7)</sup>に示すように二重分裂のスペクトルが得られる。



図A-5 四極子分裂とメスバウアースペクトル<sup>7)</sup>。

### 3-3 磁気双極子分裂

核の位置での磁場により、核のエネルギー準位は Zeeman 分裂する。スピン  $I$ 、磁気量子数  $M$  の核のエネルギー準位を  $E_{IM}$  とすると次式で書ける。

$$E_{IM} = -g_N \beta_N H M \quad (\text{A.3.6})$$

ただし、 $g_N$  は核の  $g$  因子、 $\beta_N$  は核磁子、 $H$  は磁場である。 $^{57}\text{Fe}$  の場合には、図A-6(a)のように励起状態が4つ、基底状態が2つに分裂する。しか

し、 $M$ の変化が 0 または  $\pm 1$  という選択則によって 6 つの遷移のみが許される。従って、メスバウアースペクトルは図 A-6(b) <sup>7)</sup> のように 6 本線となる。

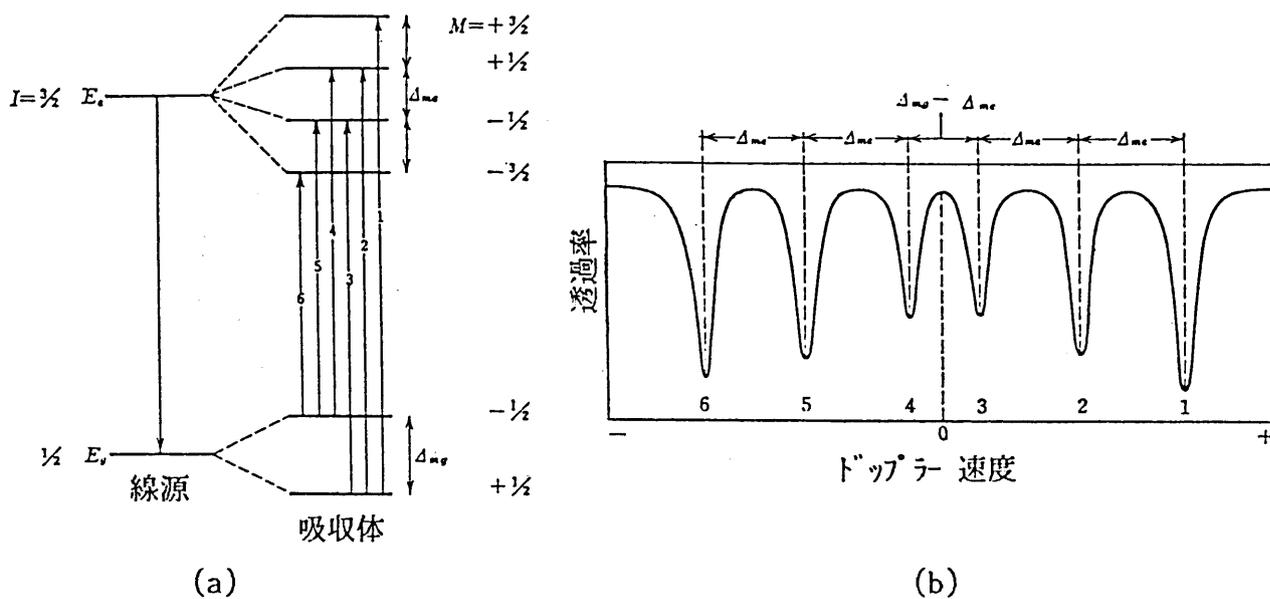


図 A-6 磁気双極子分裂とメスバウアースペクトル<sup>7)</sup>。

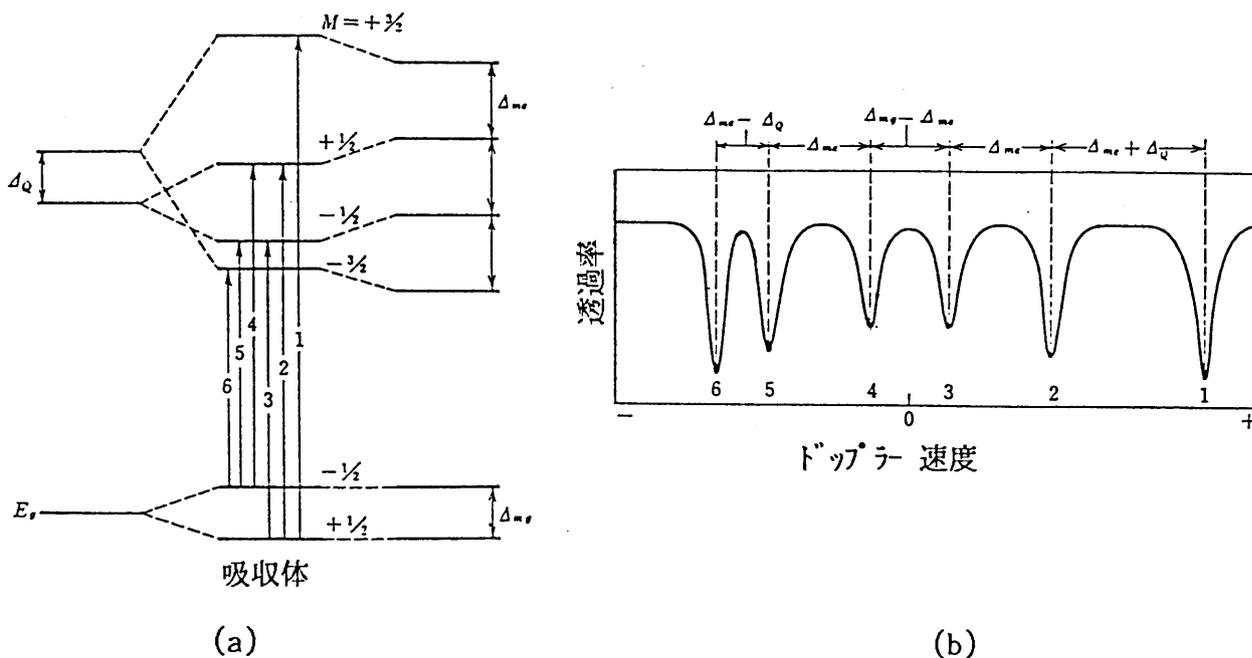


図 A-7 磁気双極子分裂と四極子分裂が共存する場合のメスバウアースペクトル<sup>7)</sup>。

Zeeman分裂と電気四極子分裂が共存する場合、一般的に内部磁場によるZeeman

分裂は電気四極子分裂よりも大きく、その場合、磁場  $H$  と電場勾配主軸 ( $eq = V_{zz}$ ) とのなす角を  $\theta$  とするとエネルギー準位は

$$E_{JM} = -g_N \beta_N H M + (-1)^{|M|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (\text{A.3.7})$$

となる (図 A-7(a) 参照)。従って、この場合には、一般的に内側の 4 本と外側の 2 本の位置がずれる。この様子を図 A-7(b) <sup>7)</sup> に示した。

### 3-4 偏極効果 (Polarization Effect)

電場勾配や磁場があって原子核から  $\gamma$  線が放射吸収される場合、その強度には方向依存性がある。すなわち、それぞれの遷移における磁気量子数の変化によって、 $\gamma$  線が放射吸収されやすい方向がある。例えば吸収される場合、吸収体の磁化方向と  $\gamma$  線の進む方向が同じ  $z$  軸方向とすると、光子のスピンは  $z$  軸方向に対して  $\pm 1$  方であるから、角運動量保存則より核の磁気双極子モーメントの  $z$  成分の変化を伴う吸収だけが起きる。すなわち、核の磁気量子数が  $\pm 1/2 \Rightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 1/2 \Rightarrow \mp 1/2$  の遷移だけが起き、 $\pm 1/2 \Rightarrow \pm 1/2$  の遷移は起きない。従って、スペクトルの 6 本線は、最も外側の 2 本と最も内側の 2 本の 4 本線となる。

より詳しい理論<sup>9)</sup>によれば、 $\gamma$  線の進む方向が磁場となす角度を  $\theta$  とすると、6 本線の強度比は  $3:4/(1 + \cot^2 \theta):1:1:4/(1 + \cot^2 \theta):3$  となる。従って、吸収体が  $\gamma$  線と平行に磁化している場合、6 本線の強度比は  $3:0:1:1:0:3$  であり、垂直に磁化している場合の強度比は  $3:4:1:1:4:3$  である。また、吸収体の磁区の磁化方向が完全に乱れている場合の強度比は  $3:2:1:1:2:3$  である。

#### 第4節 2次のドップラーシフト

相対性理論を考慮したドップラー効果では、ドップラーシフトした $\gamma$ 線のエネルギー $E_{\gamma}'$ は

$$\begin{aligned} E_{\gamma}' &= \frac{E_{\gamma}}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \{1 + (v/c)\} \\ &= E_{\gamma} \{1 + (v/c) + (1/2)(v/c)^2 + \dots\} \end{aligned} \quad (\text{A.4.1})$$

となる。ただし、 $E_{\gamma}$ はドップラーシフトする前の $\gamma$ 線のエネルギーである。(A.4.1)式の2次以上の項は、メスバウアー装置の線源の駆動速度に対しては無視できるが、格子振動では無視できない。格子振動の場合、核の励起状態の寿命の間に(A.4.1)式の1次の項は平均化されてゼロになるが、2次の項はシフトを与える。これを2次のドップラーシフトという。従って、2次のドップラーシフト $\Delta E_D$ は次式で書ける<sup>10, 11)</sup>。

$$\Delta E_D = \frac{E_{\gamma}}{2} \frac{\langle v^2 \rangle}{c^2} \quad (\text{A.4.2})$$

ただし、 $\langle v^2 \rangle$ は核の励起状態の寿命の間にわたって原子の速度の二乗を平均したものである。(A.4.2)式より2次のドップラーシフトは、原子の運動エネルギーの平均値に比例するので、温度が上昇するにつれて増加し、高温では一般的にアイソマーシフトと同じ程度になる。

## 第5節 緩和現象とメスバウアースペクトル

核の歳差運動の周期  $\tau_L$  に比べて磁場の方向の変動がきわめて速い場合には、核は時間的に平均化された磁場を感じる。例えば、常磁性体では電子スピンのよる有効磁場の時間平均がゼロであるので磁氣的分裂がない。その逆に磁場方向の緩和時間  $\tau$  が  $\tau_L$  よりはるかに大きい場合には、核は静止磁場と感ずるので、スペクトルは磁場の大きさに比例して分裂する。また、緩和時間が  $\tau_L$  の程度の場合には、核は不完全に平均化された磁場を感じるので、スペクトルの吸収線の幅が広がる。これらの現象はNMRにおける motional narrowing，即ち2本のローレンツ形の吸収曲線が緩和時間の減少とともにその中心で1本の吸収曲線になる現象と同等である。

ここで、メスバウアースペクトルの6本線の内、磁場の反転で対称な任意の2本（例えば、最も外側の2本）について考察する。核にかかる磁場の正方向の緩和時間を  $\tau_1$ ，負方向の緩和時間を  $\tau_2$  とし、磁場が正方向に向いて静止しているときのそれぞれの吸収線の位置を  $\omega = \pm \delta$  とする。このとき  $\omega = \delta$  の位置にあった吸収線を  $I_{+\delta}(\omega)$ ，また  $\omega = -\delta$  の位置にあった吸収線を  $I_{-\delta}(\omega)$  とすると、 $I_{+\delta}(\omega)$  は次式で書ける<sup>12)</sup>：

$$I_{+\delta}(\omega) = \text{Re}\{ W A^{-1} \mathbf{1} \} \quad (\text{A.5.1})$$

ただし、 $W$ ， $A$ ， $\mathbf{1}$  は

$$W = (W_1, W_2) = \left( \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}, \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} \right)$$

$$A = \begin{bmatrix} i(-\omega + \delta) - \Gamma/2 - 1/\tau_1 & 1/\tau_1 \\ 1/\tau_2 & -i(\omega + \delta) - \Gamma/2 - 1/\tau_2 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{1} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.5.2})$$

である。ここで、 $W_1$  と  $W_2$  は、それぞれ磁場が正と負の方向を向く確率、 $\Gamma$  は自然幅である。(A.5.2)式の関係をも(A.5.1)式に代入すると

$$I_{+\delta}(\omega) \propto \operatorname{Re} \left\{ \frac{2i(\omega' + \eta\delta) + 4/\tau}{(\delta^2 - \omega'^2) + 2i(\omega' - \eta\delta)/\tau} \right\} \quad (\text{A.5.3})$$

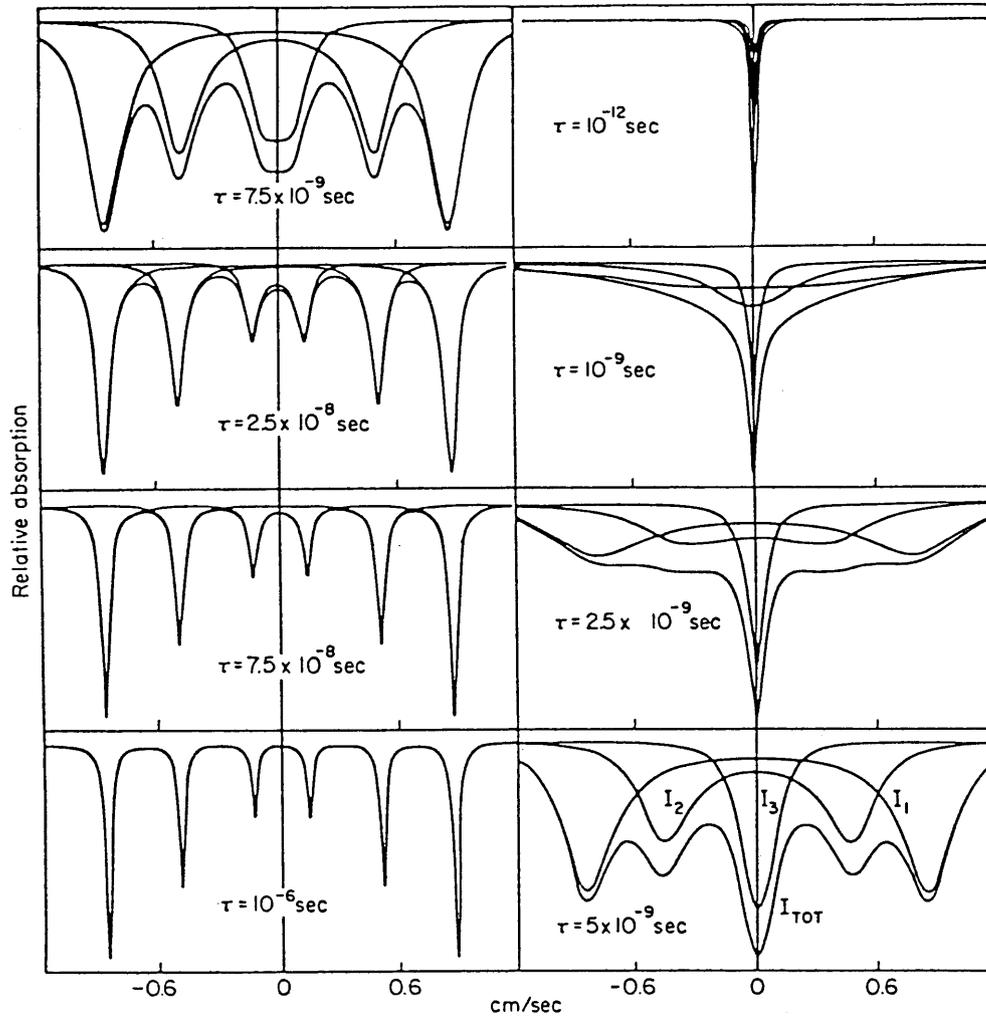
となる。ただし、 $\omega' = \omega - i\Gamma/2$ 、また、

$$\eta = (W_1 - W_2) / (W_1 + W_2) = (\tau_1 - \tau_2) / (\tau_1 + \tau_2),$$

$$\frac{2}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$$

である。(A.5.3)式によれば  $\tau \ll \delta$  の場合には、 $I_{+\delta}(\omega)$  は  $\omega = \eta\delta$  の位置で1本の吸収線になる。また、 $I_{-\delta}(\omega)$  も同様にして、 $\omega = -\eta\delta$  の位置で1本の吸収線になる。結局  $\omega = \pm \eta\delta$  の位置に2本の吸収線ができる。このことは直感的にいえば、核にかかる磁場  $H$  が  $\eta H$  に減少したのと同様である。特に、 $\tau_1 = \tau_2$  の場合には、 $\omega = 0$  の位置で1本の吸収線になる。この場合は磁場がないのと同様である。

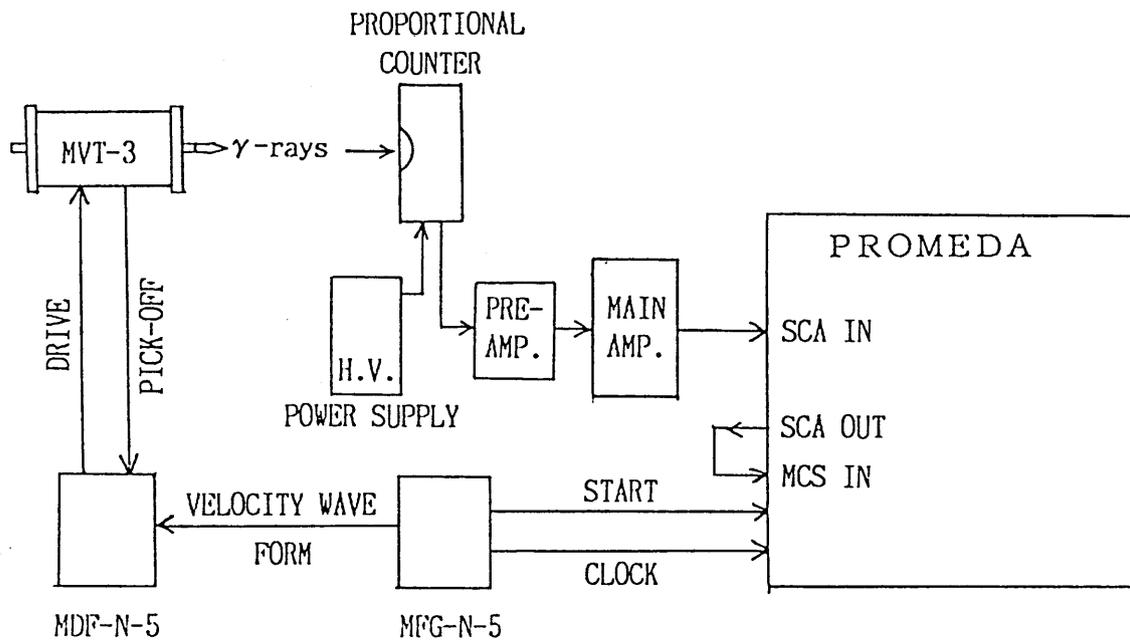
これらのこと具体例として、核 ( $^{57}\text{Fe}$ ) にかかる磁場 ( $H = 550\text{kOe}$ ) が正負同じ緩和時間の場合、様々な大きさの緩和時間についてのメスバウアースペクトルを図A-8<sup>13)</sup>に示す。この図によれば、 $\tau \gg \tau_L \sim 10^{-8}\text{sec}$  で普通の6本のローレンツ曲線であるが、 $\tau \approx \tau_L$  で幅の広い6本線となり、 $\tau \ll \tau_L$  で内部磁場ゼロに相当するローレンツ形の一本線になっている。また、一本線への変化は中心に近いピークから先に起きることがわかる。



図A-8 核 ( $^{57}\text{Fe}$ ) にかかる磁場  $H = 550\text{kOe}$  が正負同じ緩和時間の場合、様々な大きさの緩和時間についてのメスバウアースペクトル (各成分ピークと全スペクトル) <sup>13)</sup> .

## 第6節 本研究で用いたメスバウアー装置

本研究で主に用いたメスバウアー装置はエルシント社のAME-50である。AME-50はMASTER FUNCTION GENERATOR MODULE (MFG-N5), DRIVER/GENERATOR MODULE (MDF-N-5), トランスデューサー(MVT-3)で構成されている。また, マルチチャンネルアナライザー(MCA)もエルシント社のプロメダで, これにはシングルチャンネルアナライザー(SCA)も内蔵されている。



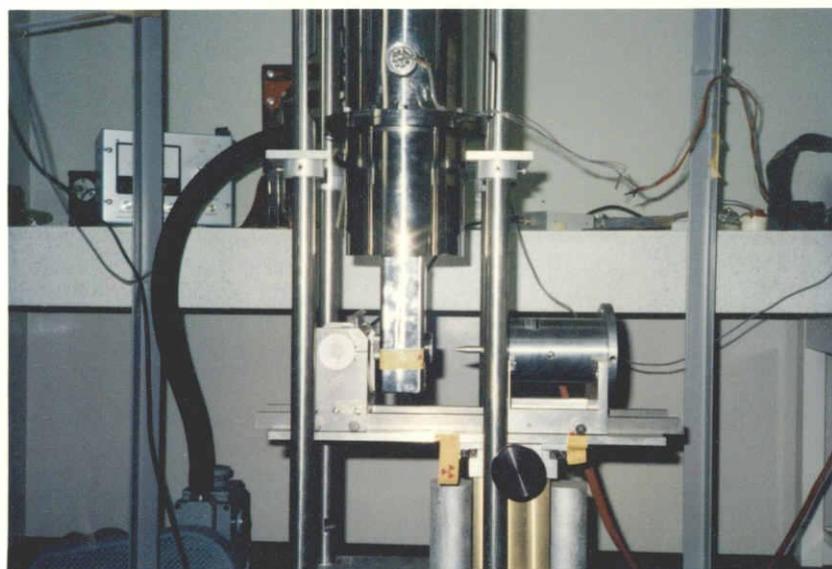
図A-9 本研究で用いたメスバウアー装置(Elscint社)の模式図。

図A-9に示したのは本研究で用いたメスバウアー装置の模式図である。MFG-N5は波形を発生し, それをMDF-N5に入れると共に, 線源の速度にプロメダのMCSモードでのチャンネル番号を対応させるため, パルスを数え始める合図のstart信号とチャンネル番号を進めるclock信号をプロメダに送る。MDF-N5は, MFG-N5で発生した波形に従ってMVT-3の線源の部分動かす。従って, 線源から放出される $\gamma$ 線のエネルギーは, 線源の速度に対応したドップラーシフトをしている。

吸収体(試料)を通過してきた $\gamma$ 線は検出器(プロポーショナルカウンター)で検出される。検出器では, 光子のエネルギーをパルスの高さに変換する。

検出器からのパルスは二つの増幅器 (PREAMP. と MAIN AMP.) で増幅された後、プロメダに入る。プロメダにはシングルチャンネルアナライザーも内蔵されているので、PHAモード (パルスの高さを、その高さに比例したチャンネル番号に記憶させるモード) で予めメスバウアー用  $\gamma$  線 ( $^{57}\text{Fe}$ では14.4 keV) に対応した高さを持つパルスのみを数えるように設定しておく。そのパルスの数をMCSモードで線源の速度に対応した番号のチャンネルに加算していく。このとき、各チャンネルに蓄積されたカウント数が多いほどS/N比の高いスペクトルが得られる。その後、プロメダに貯えられたデータ (各チャンネルに蓄積されたカウント数) をパーソナルコンピュータを通じてフロッピーディスクに入れる。

なお、線源を動かす波形は、本研究の初期には別の装置 (島津製作所) でノコギリ波を用いたことがあるが、この装置では三角波を用いた。また、実験データの解析は主に大型コンピュータで行なった。図A-10はこれらの装置の写真である。



図A-10 本研究で用いたメスバウアー装置。

## 第7節 実験データの解析方法

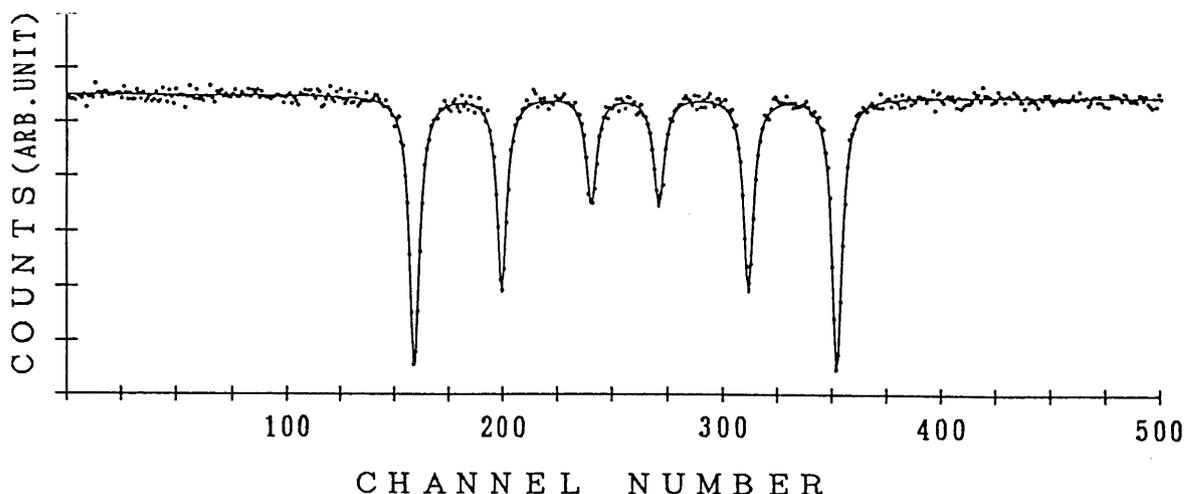
本節ではメスパウアー効果の測定値の解析方法について鉄を例として具体的に述べる。ここで用いた鉄はNE Nから購入したメスパウアー効果用標準鉄フイルで、 $^{57}\text{Fe}$ の面積密度が $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ のものである。測定は前節で述べたようにエルシント社のAME-50で行った。測定値の解析は最小2乗法を用いて6本のローレンツ曲線に合わせる。このためのプログラムは多数あるが、図A-11に示すのは「MSB2B」<sup>14)</sup>と名付けられたプログラムを用いた室温での測定値の解析結果の一部である。

PARAMETER NUMBERの1番はバックグラウンドのカウント数、2～4番はピークの面積、5～7番はピークの半値幅、8～13番がチャンネル番号で表したピーク的位置、INTENSITYがそれぞれのピークの高さである。ただし、鉄のスペクトルの6本線の高さと半値幅に関して、1番目と6番目、2番目と5番目、3番目と4番目のピークの高さと半値幅がそれぞれ等しいという条件を入れて解析した。これらの誤差に関してはそれぞれのSTANDARD DEVIATIONに示されているように、ピーク的位置の誤差は面積のそれに比べて極めて小さい。従って、解析によるピーク的位置の誤差は無視してよい。ピーク的位置に誤差が生ずるのは、線源を動かす速度の誤差と、線源と吸収体の中心を結ぶ線が線源の運動軸に完全には平行になっていないためである。また、INTENSITYの比は3:2:1:1:2:3からずれているが、これは主に飽和効果によるものである。

試料の無反跳分率やデバイ温度については相対面積強度（面積をバックグラウンドで割った値）の温度変化から得るのが最も簡単で確実な方法である。例えば上記の鉄について、最も誤差の少ない外側のピークを用いてデバイ温度を求めてみる。

温度  $T$ での1番目のピークの相対面積  $A_1(T)$  は(A.2.6)式から次式が成立つ。

$$\frac{A_1(T)}{A_1(78)} = \frac{L(T_1(T))}{L(T_1(78))} \quad (\text{A.7.1})$$



CHANNEL NUMBER OF THE WORST DATA POINT IS 214  
 CHI-SQUARED FOR 500 CHANNELS AND 13 PARAMETERS IS 1.0810589  
 THE PROBABILITY FOR WHICH CAN BE CALCULATED BY USING AR= 0.1256267E+01

PARAMETER NUMBER	PARAMETER	STANDARD DEVIATION
1	0.1501129E+06	0.2216477E+02
2	-0.1905017E+06	0.1757131E+04
3	-0.1329468E+06	0.1744360E+04
4	-0.7720715E+05	0.1693335E+04
5	0.2734121E+01	0.3388699E-01
6	0.2702836E+01	0.4800434E-01
7	0.2783713E+01	0.8411768E-01
8	0.1594561E+03	0.3222882E-01
9	0.1999101E+03	0.4606072E-01
10	0.2405362E+03	0.8416181E-01
11	0.2711395E+03	0.8420679E-01
12	0.3118282E+03	0.4609248E-01
13	0.3523744E+03	0.3223923E-01

TOTAL AREA	STANDARD DEVIATION
-0.8013113E+06	0.6484870E+04

LINE NUMBER	INTENSITY	STANDARD DEVIATION
1	-0.2217846E+05	0.1814448E+03
2	-0.1565698E+05	0.1864683E+03
3	-0.8828423E+04	0.1881090E+03
4	-0.8828423E+04	0.1881090E+03
5	-0.1565698E+05	0.1864683E+03
6	-0.2217846E+05	0.1814448E+03

LINE NUM.	POSITION	ERROR	LINE NUM.	POSITION	ERROR	DIFFERENCE	ERROR
1	159.4561	0.0322	2	199.9101	0.0461	-40.4539	0.0562
1	159.4561	0.0322	3	240.5362	0.0842	-81.0801	0.0901
1	159.4561	0.0322	4	271.1395	0.0842	-111.6834	0.0902
1	159.4561	0.0322	5	311.8282	0.0461	-152.3721	0.0562
1	159.4561	0.0322	6	352.3744	0.0322	-192.9183	0.0456
2	199.9101	0.0461	3	240.5362	0.0842	-40.6262	0.0959
2	199.9101	0.0461	4	271.1395	0.0842	-71.2295	0.0960
2	199.9101	0.0461	5	311.8282	0.0461	-111.9181	0.0652
2	199.9101	0.0461	6	352.3744	0.0322	-152.4643	0.0562
3	240.5362	0.0842	4	271.1395	0.0842	-30.6033	0.1189
3	240.5362	0.0842	5	311.8282	0.0461	-71.2920	0.0960
3	240.5362	0.0842	6	352.3744	0.0322	-111.8381	0.0901
4	271.1395	0.0842	5	311.8282	0.0461	-40.6887	0.0960
4	271.1395	0.0842	6	352.3744	0.0322	-81.2349	0.0902
5	311.8282	0.0461	6	352.3744	0.0322	-40.5462	0.0562

図A-11 「MSB2B」による室温(298 K)の鉄フォイルの解析結果.

グラフの点線は実験値, 実線は理論曲線である.

吸収体の有効厚みは  $T_a$  は (A.1.8) 式で書けるから  $T_1$  は

$$\begin{aligned} T_1 &= T_a / 4 \\ &= (\sigma_0 n_a / 4) f_a \\ &= 0.676 f_a \end{aligned} \tag{A.7.2}$$

となる。ただし、 $\sigma_0 = 2.56 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  ,  $n_a = 1.0565 \times 10^{18} / \text{cm}^2$  を代入した。ここで、飽和関数は次式で近似する。

$$L(T_1) = 0.968 T_1 - 0.154 T_1^2 - 0.012 T_1^3 \tag{A.7.3}$$

また、 $f_a(T)$  はデバイ模型では (A.2.4) 式で表されるから、デバイ温度  $\Theta_D$  は (A.7.1) 式右辺を直接検索法 ( $\Theta_D$  を小刻みに変えて実験値との誤差が最小になる  $\Theta_D$  を探すプログラム) で実験値と合わせるにより得ることができる。鉄ファイルについて、 $A_1(T) / A_1(78)$  の実験値を表 A-1 に示した。

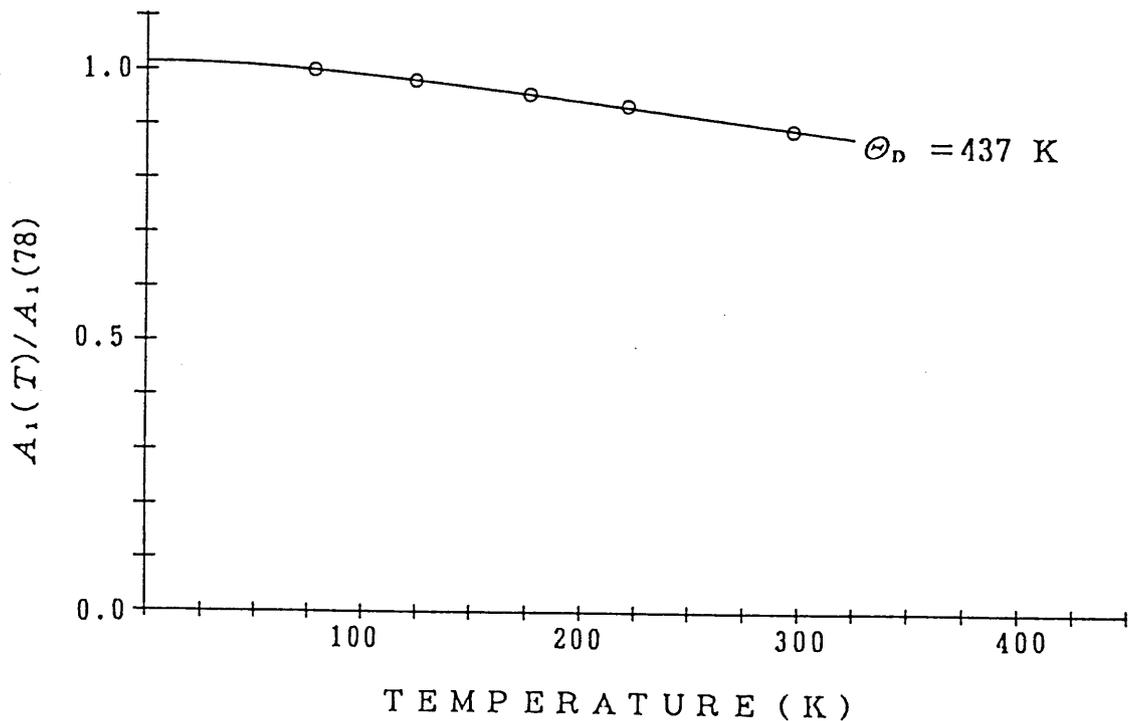
表 A-1  $A_1(T) / A_1(78)$  の各温度での値。

温度	78 K	125 K	177 K	222 K	298 K
$A_1(T) / A_1(78)$	1.000	0.980	0.955	0.934	0.889

これらの値から直接検索法を用いて得られた結果を図 A-12 に示した。デバイ温度は 1 度刻みで変えて求めた (図の OKURI と ITERATION 参照)。ただし、 $A(1)$  はデバイ温度、 $F$  はそのときの誤差を示す。誤差が最小になるのは、デバイ温度  $\Theta_D$  の値が 437 K のときであることがわかる (図の SOLUTION 参照)。この値は熱伝導度の測定から得られた値 470 K<sup>15)</sup> に近い。また、図の  $FA(0)$  は 0 K における鉄の無反跳分率  $f_a(0)$  の値である。他の温度における無反跳分率

$f_a(T)$  の値は, (A.2.4) 式に  $\Theta_D$  の値を代入すると容易に得られる. 表A-1  
の値とそれに対する理論曲線は図中にグラフで示した.

1	5	1		
78.	125.	177.	222.	298.
1.000	0.980	0.955	0.934	0.889
	OKURI		1.00	
	ITERATION	A(1)	F	
	0 TH	450.00	0.000087	
	1 TH	451.00	0.000099	
	2 TH	449.00	0.000076	
	3 TH	448.00	0.000066	
	4 TH	447.00	0.000056	
	5 TH	446.00	0.000047	
	6 TH	445.00	0.000040	
	7 TH	444.00	0.000033	
	8 TH	443.00	0.000027	
	9 TH	442.00	0.000021	
	10 TH	441.00	0.000017	
	11 TH	440.00	0.000014	
	12 TH	439.00	0.000012	
	13 TH	438.00	0.000010	
	14 TH	437.00	0.000010	
	15 TH	436.00	0.000011	
	16 TH	438.00	0.000010	
*** SOLUTION ***				
A(1)= 437.0				
FA(0)= 0.925358				



図A-12 表A-1の値を用いた直接検索法のプログラムによる鉄のデバイ温度の  
解析結果. (O) と実線はそれぞれ表A-1の値と  $\Theta_D = 437 \text{ K}$  に対  
する理論曲線.

参考文献 (A)

- 1) 佐野博敏：メスバウアー分光学 (講談社, 東京, 1972)p.41
- 2) 佐野博敏：メスバウアー分光学 (講談社, 東京, 1972)p.99.
- 3) 佐野博敏：メスバウアー分光学 (講談社, 東京, 1972)p.289.
- 4) V. I. Goldanskii and E. F. Makarov: Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, eds. V. I. Goldanskii and R. H. Herber (Academic Press, New York, 1968)p.24.
- 5) 佐野博敏：メスバウアー分光学 (講談社, 東京, 1972)p.82.
- 6) G. Lang: Nucl. Instr. Methods, 24(1963)425.
- 7) 佐野博敏：メスバウアー分光学概論 (講談社, 東京, 1975)p.39.
- 8) 佐野博敏：メスバウアー分光学 (講談社, 東京, 1972)p.118.
- 9) V. I. Goldanskii and E. F. Makarov: Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, eds. V. I. Goldanskii and R. H. Herber (Academic Press, New York, 1968)p.74.
- 10) R. V. Pound and G. A. Rebka, Jr.: Phys. Rev. Letters, 4(1960)274.
- 11) B. D. Josephson: Phys. Rev. Letters, 4(1960)341.
- 12) R. A. Sack: Mol. Phys. 1(1958)163.
- 13) H. W. Wickmann and G. K. Wertheim: Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, ed. V. I. Goldanskii and R. H. Herber (Academic Press, New York, 1968)p.582.
- 14) B. L. Chrisman and T. A. Tumolillo: COMPUTER ANALYSIS OF MÖSSBAUER SPECTRA (Technical Report No.178,1969)
- 15) C. Kittel: Introduction to Solid State Physics (John Wiley, New York, 1976) p.126

発表論文

- 1) M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano, S. Kanemaki and Y. Fujio:  
Mössbauer effect study of lattice vibration of fine particles  
of iron.  
J. de Physique, Suppl. (1979)C2-661 - C2-662
  
- 2) M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano, S. Kanemaki and Y. Fujio:  
Mössbauer effect study of lattice vibration of small iron  
particles.  
J. Phys. C, 13(1980)681-688
  
- 3) M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano and S. Kanemaki:  
Effect of the motion of particles on the Mössbauer effect  
in small iron particles.  
Physics Letters, 77A(1980)332-334
  
- 4) M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano and S. Kanemaki:  
Mössbauer effect in small iron particles.  
Surface Science, 106(1981)453-458
  
- 5) I. Tamura and M. Hayashi:  
Mössbauer effect study of internal magnetic field in small  
iron particles.  
J. Mag. and Mag. Mat., 31-34(1983)945-946
  
- 6) I. Tamura and M. Hayashi:  
Mössbauer effect in the oxide surface layer on iron  
microcrystals and an interpretation of the spectrum.  
Surface Science, 146(1984)501-510

- 7) M. Hayashi, I. Tamura and H. Sakai:  
Low frequency vibrational modes in sintered small metal particles studied by Mössbauer spectroscopy.  
Japanese J. of Appl. Phys., 25(1986)L905-L908
- 8) M. Hayashi, I. Tamura, O. Shimomura, H. Sawamoto and H. Kawamura:  
Antiferromagnetic transition of fayalite under high pressure studied by Mössbauer spectroscopy.  
Phys. Chem. Minerals, 14(1987)341-344
- 9) I. Tamura and M. Hayashi:  
Magnetic interactions among closely packed  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcrystals studied by Mössbauer spectroscopy.  
J. Mag. and Mag. Mat., 72(1988)285-294