HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	メスバウアスペクトルの電子計算機処理
Author(s)	大塚, 雅晴; 大橋, 弘士; 諸住, 高
Citation	北海道大學工學部研究報告, 85, 81-91
Issue Date	1977-09-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41428
Type	departmental bulletin paper
File Information	85_81-92.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第85号（昭和52年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 85 (1977)

メスバウアスペクトルの電子計算機処理

大塚雅晴　大橋弘士　諸住　高

（昭和52年3月30日受理）

Computer Processing of Mössbauer Spectrum Data

Masaharu OTSUKA　Hiroshi OHASHI　Takashi MOROZUMI

(Received March 30, 1977)

Abstract

Computer processing was adopted to pick up significant signals from the undefined Mössbauer spectra. A program, by which smoothing and curve fitting was made possible, was devised and applied to the analysis of the Mössbauer spectra of ^{57}Fe enriched iron and other specimens. Although this processing sometimes distorted the absorption peaks, it was quite effective for elimination of noise and finding of exact positions of absorption peaks. Availability of the processing was demonstrated by several examples obtained for ^{57}Fe enriched iron, natural iron, calcined ferric oxyhydroxides, red mud residue and its calcined product.

1. 緒　　言

メスバウア分光分析は，原子核による比較的エネルギーの低いγ線の共鳴吸収を利用したものであって，適用可能な元素の種類について若干制限はあるが，適用可能な場合にあっては注目する元素の化学結合状態などに関し独自の有益な情報をうることができる。その測定の基本は，放射性同位元素から放射するγ線を標的原子核にあて，吸収，散乱を行わせることにある。このときの放射，吸収と散乱は放射線過程独特の統計的ゆらぎをともなう現象であり，さらにバックグランドなどが加わって雑音となり，有意の信号を雑音から分離するためには測定時間を十分にかける必要がある。また，結合状態の異なるものが何種類か混合してくると波形が複雑になってくる。後者の場合には計算機による最小二乗法解析が行われており，とくに波形分離処量に効果をあげている[1),2)]。

一方，試料の物理状態あるいは化学結合状態を時々刻々変化させながら，その変化をメスバウア分光分析によって追跡するような場合には，できるだけ短い時間で測定を完了したいという要求が起こる。また，物質の構造が無定形であるような場合，反跳が大きすぎて，長い測定時間をかけても有意の信号が雑音に埋没して明らかでないこともある。これらの場合，測定データの平滑化処理を行うことは効果的と予想されるが[3)]，メスバウア分光分析にたいし平滑化処理を適用した例はあまり報告されていない。

この報文においては，Fe-57 濃縮鉄，自然鉄，無定形の鉄酸化物，アルミナ精錬の赤泥など

のメスバウア吸収スペクトルに，電子計算機処理による平滑化と最小二乗法解析を併せて適用してみた事例について述べる。

2. 実験方法と測定データの解析方法

2.1 測定試料

^{57}Fe 濃縮鉄箔試料はラジオケミカルセンター社製のメスバウアスペクトル較正用のものであって，厚さはやく 10 μm である。

自然鉄（非濃縮）試料は西独バキュームシュメルツ社製のカーボニル鉄を原料とする 9.3 μm の厚さの箔状のものである。鉄としての純度は 99.9% 以上である。

酸化鉄試料は当研究室において合成したオキシ水酸化鉄をか焼してえたものである。β-オキシ水酸化鉄[4]と γ-オキシ水酸化鉄[5]を出発物質として調製したものである。それぞれ，X 線回折的に無定形の程度が著しく，化学反応性のもっとも高い状態に処理したものを選択してある。いずれも，脱水が完了して，α-Fe_2O_3 に変態し始める直前の温度において加熱されている。

赤泥試料はアルミナ製造工場から排出されたものと，やく 1450 K に加熱処理して焼結したものを用いている。

2.2 メスバウア吸収スペクトルの測定

メスバウアスペクトルの測定は吸収法によったが，大部分の測定には正弦波駆動型，一部に放物線駆動型の線源加振器を使用した。試料を透過した後の γ 線スペクトルを比例計数管，メスバウアシングルチャンネル波高分析器と 512 チャンネル波高分析器からなる測定系によって測定した。試料は 1 cm^2 の窓をもつ銅板枠にマウントし，線源と比例計数管の中間においた。γ 線源は銅のマトリックスへ 10 m Ci の ^{57}Co を拡散したものである。^{57}Co の崩壊によって生成する ^{57m}Fe からの 14.4 keV γ 線を試料物質中の ^{57}Fe 核に共鳴吸収させる。線源の対試料速度は通常 ±7.5 mm/s の間に変化させた。

測定時間は ^{57}Fe 濃縮鉄試料の場合には 120 s から 2.7 ks までの 7 段階，自然鉄の場合には 1.2 ks から 7.2 ks までの 4 段階に変化させた。酸化鉄，赤泥とその焼成物の場合は，おおよそ 7.2 ks とした。

2.3 測定データの電子計算機処理

データ処理には北大大型電子計算機 FACOM 230-60/75 を使用した。フーリェ変換法によるスペクトルの平滑化処理を行ったのち，最小二乗法，

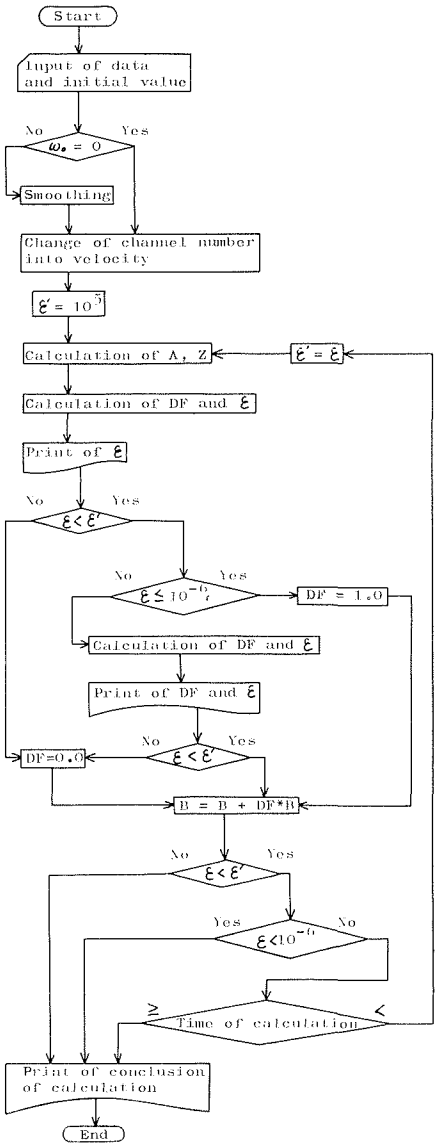

Fig. 1. Flow chart of computation.

Gauss-Newton 法,による曲線適合を行った。後者の最小二乗法は西原による解析法を用いた[1),2)]。フーリェ変換法も一般の放射線スペクトルの処理にたいするものを応用した[3)]。

一般に，観測スペクトル$f(t)$には有意の情報$s(t)$と雑音$n(t)$が含まれるが，これをフーリェ変換してえられる$F(\omega)$は$s(t)$と$n(t)$のフーリェ変換$S(\omega)$と$N(\omega)$の和となる。

$$F(\omega) = S(\omega)+N(\omega) \qquad (1)$$

$S(\omega)$のほうは比較的低い周波数側にその情報特有の分布を示すのにたいし，$N(\omega)$のほうは広い周波数範囲にわたって分布することになる。$S(\omega)$が分布しない高周波数領域をフイルタ関数$P(\omega)$を用いて消去したのち，フーリェ逆変換して真の情報からなるスペクトルを得ることができる。すなわち，

$$s(t) = (1/2\pi)\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)\,P(\omega)\exp(i\omega t)\,d\omega \qquad (2)$$

フイルタ関数としては

$$\omega<\omega_0 \quad \text{にたいし} \quad P(\omega) = 1 \qquad (3)$$

$$\omega>\omega_0 \quad \text{にたいし} \quad P(\omega) = \exp[-(1/2)\{(\omega-\omega_0)/\sigma\}^2] \qquad (4)$$

という関数形のものを使用する。カットオフ周波数ω_0を種々変えて，同一の測定データからどのような$s(t)$をとり出すことができるかを比較検討した。

計算の順序はFig. 1に示すようなフローチャートによったが，これは通常のメスバウアスペクトルの波形分離（曲線適合）に利用されている最小二乗計算の前に，上述の平滑化の計算プロセスを組入れたものである。

3. 結果と考察

3.1 ^{57}Fe 濃縮鉄箔のメスバウア吸収スペクトルの処理例

^{57}Feを濃縮した鉄箔について測定時間を150 sから1.8 ksまで変えて測定した結果をFig. 2に示す。この図はいずれも平滑化処理を行う前の生のデータそのものを示している。測定時間の短いものは測定点のバラツキが大きく，有意の信号は雑音のなかに埋れてしまっているが，測定時間が長くなるにつれて，吸収スペクトルの形状が次第に明らかになってくる様子がわかる。測定の繰返しによる信号の強化をみることができる。

Fig. 2の測定データをフーリェ変換したものに前述のフイルタ関数をかけて，平滑化したものをFig. 3とFig. 4に例示してある。図中の各曲線の傍に記した数字は，フイルタ関数を特徴ずけるカットオフ周波数ω_0を示す。このカットオフ周波数ω_0は$(2\pi/256)$ラジアン/チャンネル$=0.0245$ラジアン/チャンネルを単位とする数値で示されている。ちなみに，256という分母の数は，スペクトル測定に実際に用いた波高分析器のチャンネル数である。いずれの場合にあっても，フイルタ関数のカットオフ周波数ω_0が小さいほど，平滑化の効果は著しく，スペクトルが滑らかな曲線で表わされるようになる。その一方で，吸収線の形状が丸みをもつ形に歪んでくるため，ω_0が小さいと，本来のローレンツ型の分布とはほど遠い曲線になってくる。これにともなって半値幅が増大し，ピーク高さは減少する傾向がみられるが，吸収線の中心位置，すなわちピークチャンネル数はほとんど変化がなく，雑音がなくなるのでその位置を見つけやすくなる効果がある。

前述のように，測定時間の短いデータほど吸収線が雑音に埋れてその位置が見にくいが，それだけに，平滑化処理による吸収線の発掘の効果が顕著であることがFig. 3とFig. 4に示す処理例の比較によってよくわかる。さらに，同一試料について150 s測定を数回繰返し，それぞれの測

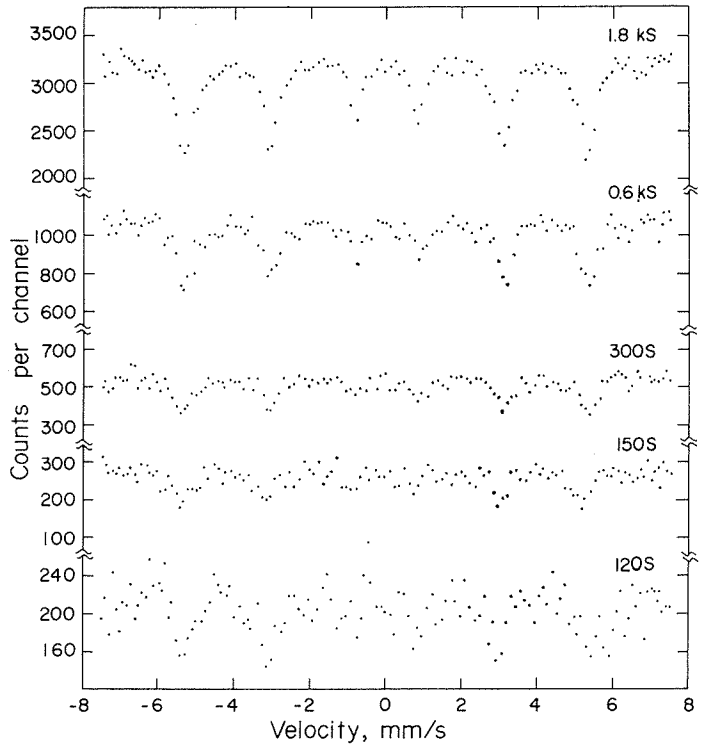

Fig. 2. Effect of signal enhancement on Mössbauer spectrum of ^{57}Fe enriched iron.

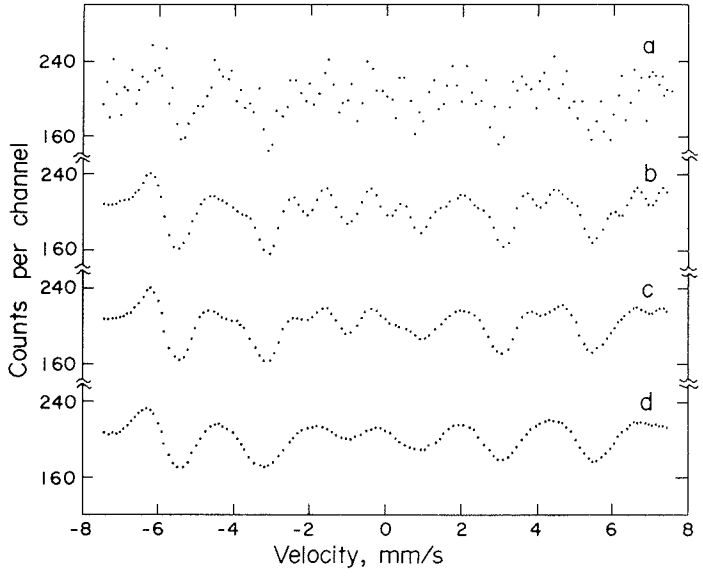

Fig. 3. Smoothing of Mössbauer spectrum of ^{57}Fe enriched iron.
Measuring time: 120 s
Curve a: unsmoothed,
b: cut off at $\omega_0 = 33$ (in unit of $2\pi/256$),
c: $\omega_0 = 22$, d: $\omega_0 = 12$.

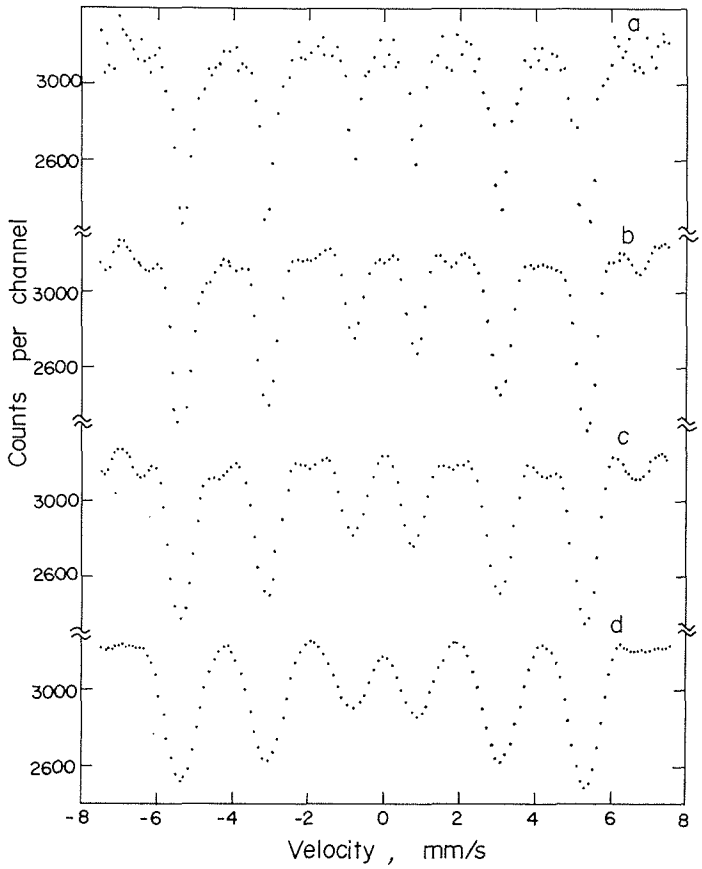

Fig. 4. Smoothing of Mössbauer spectrum of ^{57}Fe enriched iron.
Measuring time: 1.8 ks
Curve a: unsmoothed, b: $\omega_0 = 33$,
c: $\omega_0 = 22$, d: $\omega_0 = 12$.

定データを同一条件で平滑化処理して再現性をしらべてみたところ，各吸収線の形状は測定ごとに少しずつ変化しているが，ピーク位置には変化がなく，いずれもよく一致することがわかった。

Fig. 5 は各吸収線の半値幅とピーク面積の両者にたいし，平滑化処理の際のカットオフ周波数がどのように影響するかを示したものである。カットオフ周波数 ω_0 が 60 以下になるところから影響があらわれはじめ，とくに 30 以下のところからその減少とともに上述の両値が急速に増大し，吸収線の形状が著しく歪む様子がわかる。

1.8 ks の測定時間の測定データについて，$|F(\omega)|$ の分布をしらべてみると，Fig. 6 のようになり，信号成分 $S(\omega)$ は $\omega=80$ 以下のところまで分布していることがわかる。カットオフ周波数 ω_0 がこれ以下のところにあれば，当然，カットオフによる吸収線の形状の変化が起こることになる。

また，120 s および 1.8 ks の測定時間の測定データを $\omega_0=12$ でカットオフして平滑化したとき，雑音成分とともにとり除かれる高周波数成分の分布をしらべてみたところ，120 s 測定の場合は有意の信号はほとんど雑音にかくれてはっきりしないが，1.8 ks 測定の場合は雑音にまじって有意の信号がかなり取り去られているのがみられた。

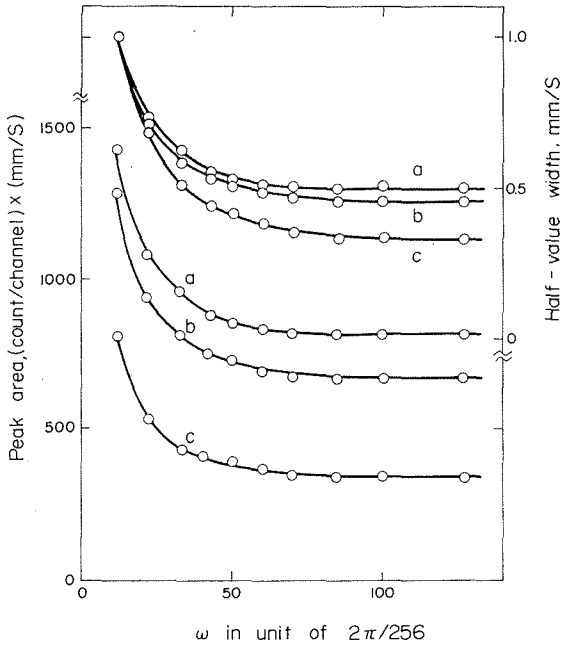

Fig. 5. Effect of cutoff frequency on half-value width and peak area of Mössbauer spectrum of ^{57}Fe enriched iron.

Measuring time: 1.8 ks

Curve a: outer peaks,

b: middle peaks, inner peaks.

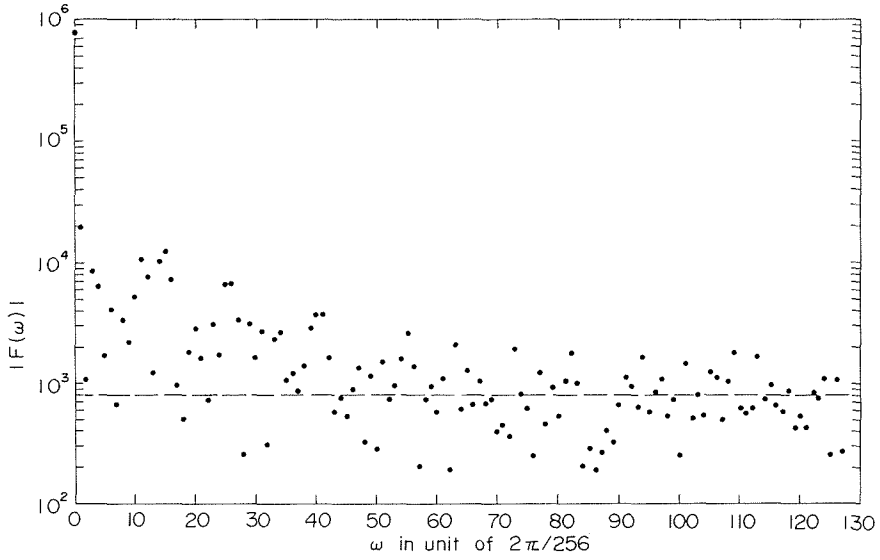

Fig. 6. Fourier transformation of observed data for ^{57}Fe enriched iron, $|F(\omega)|$

Measuring time: 1.8 ks

以上の結果をまとめると，ピーク高さ，半値幅あるいはピーク面積の定量性を問題にする場合であれば，カットオフはせいぜい30以上のところに止めるべきであり，それらの定量性を問題にせずピーク位置を正確に決めたい場合には ω_0 を12程度まで下げたほうがその位置が見易くなる。

3.2 収束性にたいする平滑化処理の効果

西原の解説にならって，各測定時間の ^{57}Fe 濃縮鉄にたいする測定データについて，計算の収束性の検討を行ってみた。結果は Fig. 7 に示すとおりである。

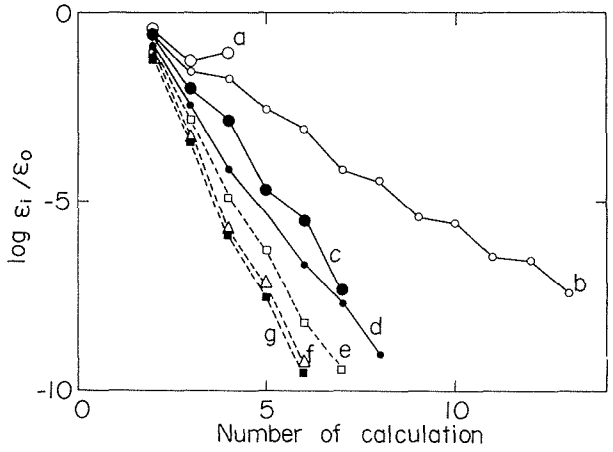

Fig. 7. Convergency of calculation.

Sample: ^{57}Fe enriched iron
Curve a: 120 s, b: 150 s, c: 120 s, smoothed, d: 300 s,
e: 1.2 ks, f: 1.8 ks, g: 2.7 ks.

$$\varepsilon_i = \sum_{l=1}^{N} \left\{ \Delta B_l^2 / (\boldsymbol{A})_{ll}^{-1} \right\} \qquad (5)$$

を各計算回数 i ごとに求め，$\varepsilon_i/\varepsilon_0$ と計算回数 i の関係をしらべてみたものである。ΔB_l はパラメータ B_l の変化分を示し，$\boldsymbol{A}$ はスペクトルを表わす関数 $F(X_i, B_j)$ のテーラ展開による一次項 $(\partial F/\partial B_l)$ に重みの平方根 $\sqrt{w_i}$ を掛けてえた，$F_l'=(\partial F/\partial B_l)\sqrt{w_i}$ についての行列 (AM) である。

平滑化処理前の測定データをそのまま使って収束性の検定を行う場合，120 s 測定のデータは収束性がもっとも悪く，4回の繰返し計算によって発散してしまっている。測定時間が長びくにつれて収束性が次第に改善されてくるが，1.8 ks 以上の測定データではこの改善効果は頭打ちになり，1.8 ks と 2.7 ks の測定時間とでは収束性にほとんど差は認められない。

平滑化処理は収束性の向上に効果的であり，とくに短時間測定のデータの処理の場合この効果は顕著である。たとえば，Fig. 7 上には 120 s 測定データを $\omega_0=12$ でカットオフして平滑化してから最小二乗法計算を行った結果も併記してある。前述のように処理前のデータによる収束計算の場合には発散してしまっているが，上の平滑化処理を行ったあとでは未処理の 300 s 測定データの計算に匹敵する収束性がえられている。

3.3 自然鉄についての測定データによる処理例

Fig. 8 は自然鉄箔試料について測定時間を 1.8 ks として，測定してえたデータとこれを平滑化処理したものを比較して示している。自然鉄中の共鳴吸収核種 ^{57}Fe は 2.19% と極めて低濃度であるため，1.8 ks 程度の測定時間をかけても平滑化処理前の S/N 比は小さい。平滑化処理を行

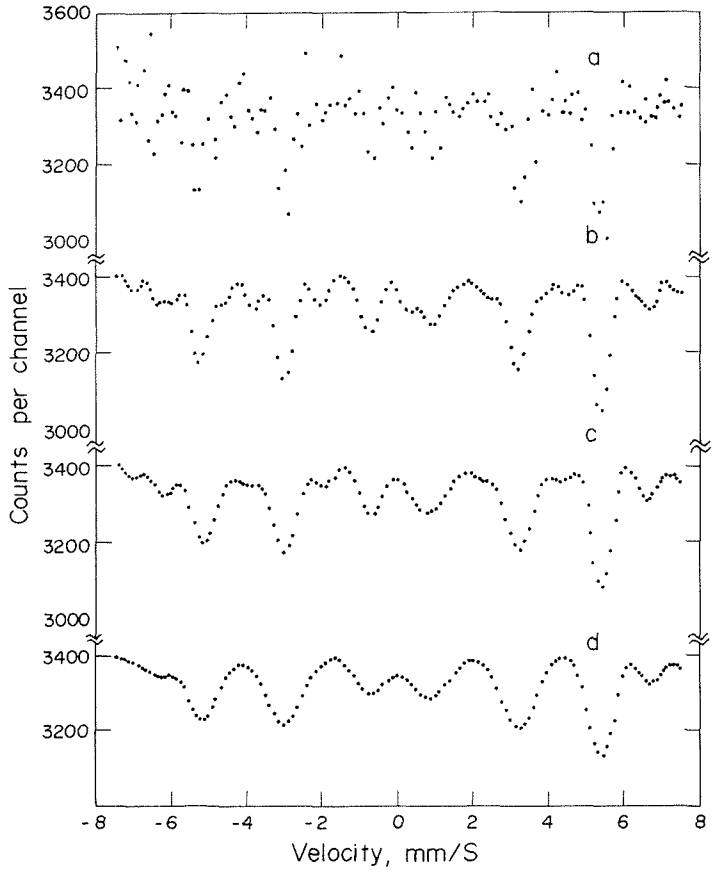

Fig. 8. Smoothing of spectrum of natural iron.
Measuring time: 1.8 ks
Curve a: unsmoothed, b: $\omega_0=33$, c: $\omega_0=22$, d: $\omega_0=13$

うと，前述の濃縮鉄試料の場合の短時間測定と同様に，ピーク位置がよりはっきりと見易くなっている。

ちなみに，未処理データについて $|F(\omega)|$ の分布をしらべてみると，前述の ^{57}Fe 濃縮鉄試料のものと類似しており，有意の信号はおおよそ $\omega=70$ 以下の周波数領域に含まれていることがわかった。$S(\omega)/N(\omega)=1$ となる周波数は 1.8 ks 測定の測定データについては $\omega=22$ 付近，10.8 ks 測定のデータについては $\omega=30$ 付近であった。この付近より以下のところにカットオフ周波数 ω_0 をえらべば平滑化の効果が期待できる。

3.4 無定形酸化鉄への適用例

オキシ水酸化鉄をか焼して脱水し，さらに α-Fe_2O_3 まで変態させる過程の途中に，結晶化の程度の低い反応性に富んだ状態を経由することが知られている。著者らはこのような状態を β-FeOOH[4] と γ-FeOOH[5] の両者について認めており，また Vlasov ら[6] は δ-FeOOH について報告している。このような無定形の構造をもつ酸化鉄のメスバウア吸収スペクトルを測定してみると，Fig. 9 の曲線 a と c に示すように，一見して雑音ばかりにみえるスペクトルがえられる。このような測定データに平滑化処理を行ってみると，それぞれ，同図の曲線 b と d に示すようになる。

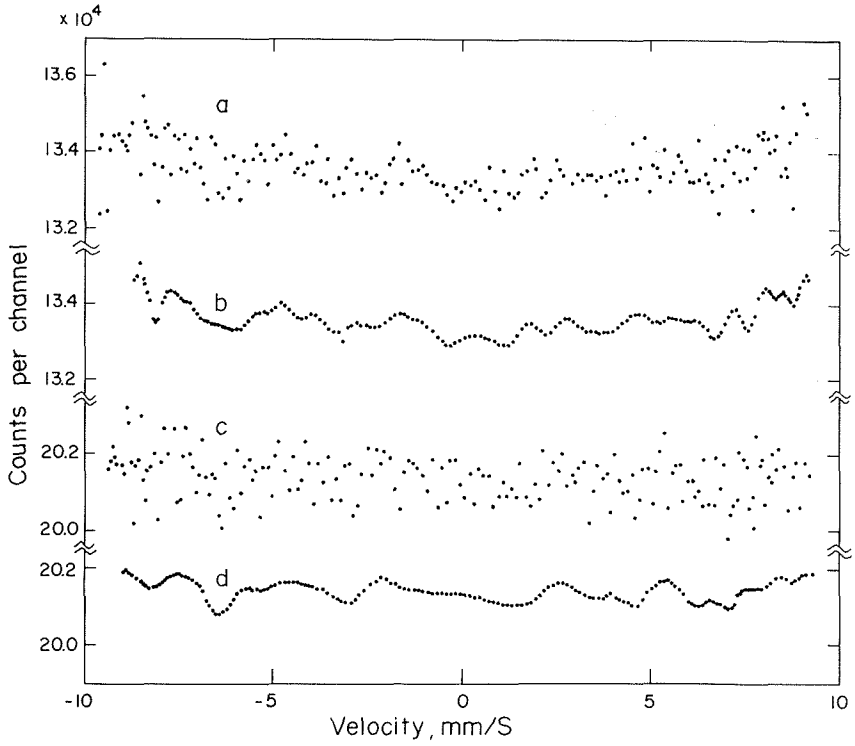

Fig. 9. Smoothed and unsmoothed Mössbauer absorption spectra of amorphous iron oxides.
Measuring time: 72 ks
Curve a: β-FeOOH calcined at 523 K, unsmoothed
b: β-FeOOH calcined at 523 K, $\omega_0=24$
c: γ-FeOOH calcined at 623 K, unsmoothed
d: γ-FeOOH calcined at 623 K, $\omega_0=24$

β-FeOOH か焼物についてはスペクトルの中央部分にかくされていた四極子分裂型の吸収スペクトルが発掘された。このスペクトルから異性体シフトと四極子分裂を求めてみると，それぞれ 0.37 mm/s と 1.32 mm/s となり，β-FeOOH あるいはその低温脱水物の四極子分裂型吸収スペクトルとかなりよく一致した。この試料は一見無定形と見えたものが，データ処理によって，低温処理の試料が示す構造をごく僅かながら残していることが明らかにすることができた。

γ-FeOOH か焼物については，平滑化処理によっても，有意の信号を発掘できず，上の β-FeOOH か焼物にくらべ，さらに無定形の程度が進んでいることを示唆している。

3.5 赤泥とそのか焼物への適用例

鉄は地球上に広く分布しており，天然物質にいろいろな濃度で含有されている。そのような物質中の鉄の存在状態を究明する際に，メスバウア分光分析はときにはX線回析など通常用いられている測定手段で明らかにしえない有益な情報をもたらすものと期待されている[7]。このような場合，鉄含有量があまり多くなく，あるいは種々の存在状態が混じりあっていると，メスバウアスペクトルの形が明瞭でなくなるおそれがあるが，電子計算機によるデータ処理はこの問題を解決する一助となることである。天然物質ではないが，アルミナを精錬する際に生ずる赤泥を例にして，メスバウアスペクトルのデータ処理を試みてみた。赤泥中には鉄は30% 前後含まれ，そのほかに，アルミニウム，ケイ酸，チタンその他が含まれる複雑な組成の無機物質である。ま

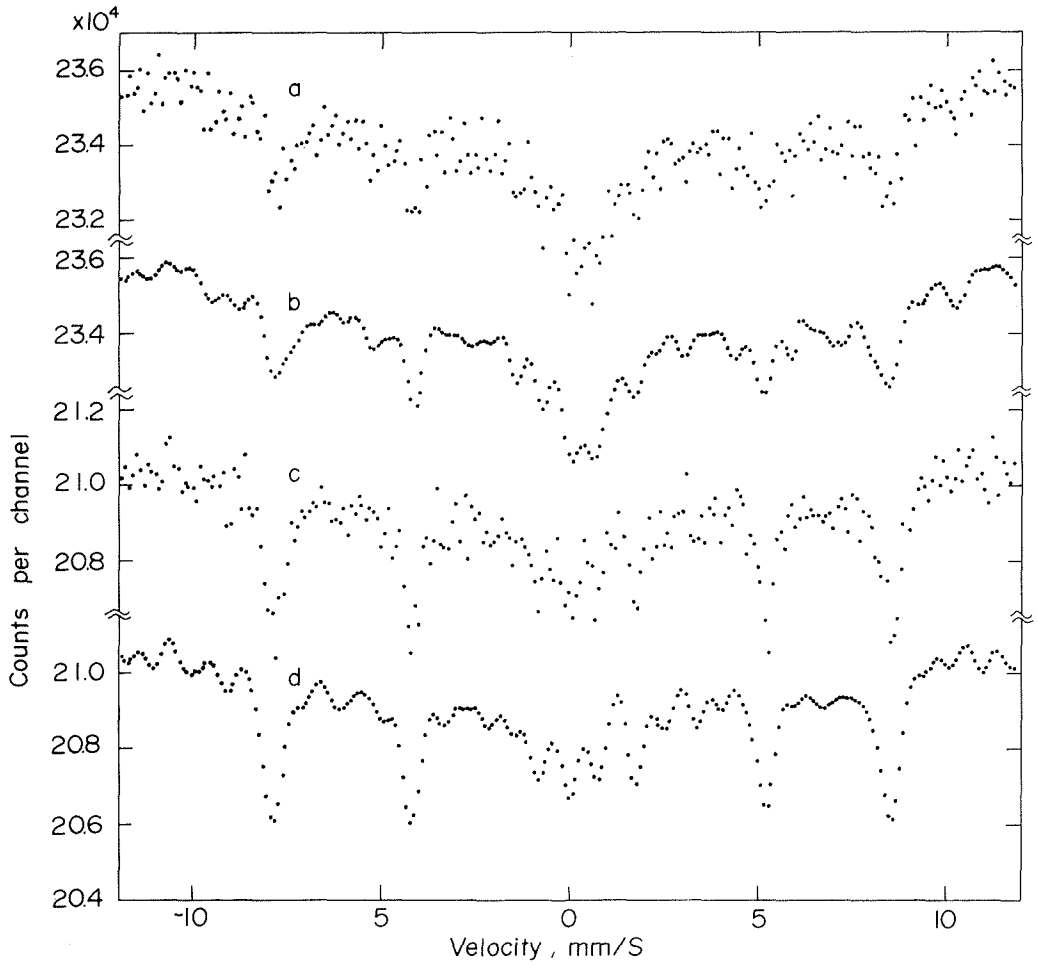

Fig. 10. Smoothed and unsmoothed Mössbauer absorption spectra of red mud residue and its calcined product.
Measuring time: 72 ks
Curve a: raw, unsmoothed b: raw, $\omega_0=33$
c: calcined, unsmoothed d: calcined, $\omega_0=33$

た，1450 K 付近の温度でか焼すると黒色の焼結体を生ずるので，鉄の結合状態あるいは存在状態も単純でなく加熱処理によって複雑に変化するであろうと予想された。

Fig. 10 は赤泥とこれを 1450 K でか焼した試料についてのメスバウア吸収スペクトルの測定結果を示している。

いずれも，鉄含有量が少なく，また恐らくは鉄化合物の結晶度が低いために，測定スペクトル中の雑音のレベルが高く，吸収線の位置があまり明確でない。72 ks の測定時間にもかかわらず，ようやく 8 本のピーク（一組の四極子分裂ピークと一組の磁気分裂ピークの組合せとみられる）の存在が推察される程度に過ぎない。平滑化処理によってこれらの吸収線の位置がいくらか見易くなっている。

以上のピークからメスバウアパラメータを求めてみると，赤泥そのものでは四極子分裂ピークについては，異性体シフトが 0.32 mm/s，四極子分裂が 0.58 mm/s となっており，磁気分裂ピークについては異性体シフトが 0.48 mm/s，四極子分裂 −0.04 mm/s，内部磁場 501 kOe となっ

た。か焼物の四極子分裂ピークについては異性体シフトが 0.37 mm/s と四極子分裂 0.68 mm/s と僅かに増大の傾向がみられ，また，磁気分裂ピークの異性体シフト 0.52 mm/s，四極子分裂 −0.18 mm/s と内部磁場 511 kOe がえられた。か焼によるこれらのパラメータの変化は極めて僅かであるが，鉄の結合状態の変化は四極子分裂ピークと磁気分裂ピークの相対強度の変化のほうに強く反映している。か焼により，四極子分裂ピークは退化して磁気分裂ピークのほうが強められている。

著者らが従来行った測定結果あるいは既存の文献値との照合によれば，磁気分裂ピークは十分にか焼処理した α-Fe_2O_3 あるいは γ-Fe_2O_3 とメスバウアパラメータが一致している。四極子分裂ピークは β- および γ- オキシ水酸化鉄 (FeOOH) のものとよく一致しており，か焼前の赤泥中の存在状態は恐らくそのようなものと推定される。しかし，これらのオキシ水酸化鉄は 700 K 程度の温度まで加熱すると，四極子分裂ピークは全く消滅して磁気分裂ピークのみになる。X 線回析では α-Fe_2O_3 に変化することが認められている。赤泥か焼物の場合に，かなり高温に加熱されながらも，なお，四極子分裂ピークを残存することは鉄以外の元素との共存によると考えざるをえない。恐らく，脱水は完了していると推察できるので，酸化鉄の組成になっていることは疑う余地はないが，他の元素と結合して微細に分散したまま焼結した状態のものが残存していると考えるべきではないであろうか。Kundig ら[8]によると，130 Å 以下の大きさの α-Fe_2O_3 粒子は四極子分裂のみを示し，粒子が大きくなるにつれて磁気分裂ピークに変化することが指摘されている。

4. 結　　言

メスバウア吸収スペクトルを電子計算機を使って，フーリェ変換による平滑化処理と最小二乗法による曲線適合処理を併せて行う方法について検討した。とくに平滑化処理の結果，短時間測定あるいは試料の結晶性の低さと鉄含有量の不足による，S/N 比の低い測定データから有意の信号をとり出し易くなることを，^{57}Fe 濃縮鉄，自然鉄，酸化鉄，赤泥とか焼物などについての測定結果を使って明らかにした。あらかじめ平滑化処理を行うことにより，このような不明瞭な測定データによる最小二乗法計算の収束性を著しく改善することができる。

参 考 文 献

1) 西原美一： 固体物理, 11 (昭 51) p. 315.
2) 西原美一： 電総研彙報, 39 (昭 50) p. 865.
3) 井上多門： 応用物理, 45 (昭 51) p. 282.
4) 大橋弘士, 黒川一哉, 大塚雅晴, 諸住　高： 日本化学会, 日本分析化学会両北海道支部 1977 年冬季研究発表会講演要旨集 (昭 52) p. 33.
5) 大橋弘士, 後藤寛夫, 広原邦彦, 諸住　高： 電気化学投稿中.
6) A. Ya. Vlasov. G. V. Loseva, E. F. Makarov, N. V. Murashko, E. P. Petukhov, V. A. Povitskii: Soviet Physics-Solid State 12, (1970) p. 1177.
7) C. L. Herzenberg: Mössbauer Effect Methodology, Vol. 5 (1970), p. 209, Plenum Press.
8) W. Kundig, K. J. Ando, R. H. Lindquist, G. Constabaris: Czeh. J. Phys., B17 (1967) p. 467.