

学位論文

インビーム・メスバウアー分光による
固体中に孤立した Fe 原子の化学状態の研究

2022年3月

佐藤 祐貴子

目次

はじめに.....	1
第1章. 概論	
1.1 メスバウアー分光法.....	4
1.2 メスバウアーパラメーター.....	6
1.3 インビーム・メスバウアー分光法.....	16
第2章. 実験	
2.1 入射核破砕反応による二次ビーム ^{57}Mn の生成.....	24
2.2 イオン注入.....	25
2.3 試料の温度制御.....	26
2.4 メスバウアー γ 線の検出.....	26
2.5 β - γ 反同時検出法による β 線由来のノイズ低減.....	28
2.6 電子密度計算.....	29
2.7 時間分解測定.....	29
第3章. 氷 H_2O のインビーム・メスバウアースペクトル	
3.1 氷.....	35
3.2 実験.....	36
3.3 結果と考察	
3.3.1 メスバウアースペクトル.....	36
3.3.2 Fe^{2+} イオンの安定性.....	37
3.3.3 主な種 A.....	38
3.3.4 マイナー種 B, C.....	40
3.4 結論.....	42
第4章. 六フッ化硫黄 SF_6 のインビーム・メスバウアースペクトル	
4.1 六フッ化硫黄.....	50
4.2 実験.....	51
4.3 結果と考察	
4.3.1 メスバウアースペクトル.....	51
4.3.2 密度汎関数計算.....	53
4.3.3 形成反応.....	54
4.4 結論.....	55

第5章. 水素化アルミニウムリチウム LiAlH_4 のインビーム・メスバウアースペクトル	
5.1 水素化アルミニウムリチウム.....	60
5.2 実験.....	61
5.3 結果と考察	
5.3.1 メスバウアースペクトル.....	62
5.3.2 Al 置換位置の ^{57}Fe (ダブルット A)	63
5.3.3 ^{57}Fe の Li 置換位置(ダブルット B)	64
5.3.4 ダブルット A と B の強度.....	66
5.4 結論.....	67
第6章. 水素化リチウム・重水素化リチウム $\text{LiH} \cdot \text{LiD}$ の時間分解インビーム・メスバウアースペクトル	
6.1 LiH と LiD の時間分解インビーム・メスバウアースペクトル.....	82
6.2 実験.....	82
6.3 結果と考察.....	83
6.4 LiD 温度変化.....	86
6.5 LiD 時間分解メスバウアースペクトル.....	86
6.6 結論.....	87
第7章. 結論.....	96
謝辞.....	99

はじめに

物質に含まれる特定元素の化学状態や熱的・電氣的・磁氣的性質を観測するには、X線分析や核磁気共鳴法を始め数多くの実験手法がある。なかでも、メスバウアー分光法は特定の原子種の価数、電子配置、周辺環境の知見が得られるので、物理学、化学、生命科学、宇宙地球科学、金属工学、考古学、芸術学といった様々な分野で応用されている。通常メスバウアー分光法では、長寿命の γ 線源と測定試料を用意し、 γ 線源にごく僅かなドップラーエネルギーを加減することで γ 線の透過率または散乱率を測定してスペクトルを得る。最も典型的な ^{57}Fe メスバウアー実験を例にすれば、 ^{57}Co (半減期 270 日)の電子捕獲壊変で放出される 14.4 keV の γ 線による共鳴吸収スペクトルを観測する。一方、対象物にプローブ核 ^{57}Co を直接ドーピングするか、あるいは低エネルギーイオン注入して埋め込む「発光法」があるが、 ^{57}Co の電子捕獲壊変による Auger 効果でプローブ核の電子状態が大きく乱されることがある。 ^{57}Fe の親核種には ^{57}Mn もある。 ^{57}Mn は β -壊変をするため、電子捕獲壊変をする ^{57}Co と比較して、Auger 効果で引き起こされるプローブ核周囲の環境を損傷しづらいというメリットが有る。しかし、 ^{57}Mn は半減期が 85 秒と短いため、 ^{57}Mn を応用した例は非常に少ない [1]。重イオン加速器施設で短寿命核 ^{57}Mn を直接試料に注入し、試料から放出されるメスバウアーガンマ線共鳴吸収をその場で、オンラインで計測する手法を「インビーム・メスバウアー分光法」と称し、固体中の希薄な孤立原子の電子状態や、結晶格子における占有位置と動的振る舞い、反応生成物についての知見を得ることができる。

以上を踏まえ、本論文の目的は 2 つに大別される。1 つ目は、インビーム・メスバウアー分光法の発展である。インビーム・メスバウアー分光法は物質中で孤立した原子の結晶格子における電子状態と占有位置、ならびに時間分解インビ

ーム・メスバウアー分光法はプローブ核導入直後の孤立原子の動的振る舞いまで明らかにできる。また、メスバウアー励起状態の寿命程度の準安定状態または非平衡状態からの過渡的な状態変化の追跡は、現状解明されておらず、本手法でのみ測定することが可能である。本手法の適用範囲を広げることは、インビーム・メスバウアー分光法の発展につながる。

2 つ目は、インビーム・メスバウアー分光法を種々の物質に適用することで、通常の反応経路では得られない、異常な配位環境に置かれた Fe 化学種の反応プロセスを追跡し、これまでに類例のない化学種の生成を行うことである。常温・常圧で生成が不可能な鉄の水素化物を作製することを期待し、プローブ核を注入する物質には、氷、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウムを選んだ。とくに水素化アルミニウムリチウムと水素化リチウムは、水素貯蔵合金として注目されている物質であり、水素社会を実現する上では産業で多く用いられる鉄との相互作用を明らかにすることが重要であると考えた。水素化物以外では、新しい鉄のフッ素化物も生成できると期待し六フッ化硫黄にプローブ核を注入した。

第 3 章から第 5 章では、インビーム・メスバウアー分光法でのみ得られる、種々の物質中での Fe 化学種の Fe 電子状態や配位環境を明らかにした。また、通常インビーム・メスバウアー分光法では、全時間積分メスバウアースペクトルのみを観測するが、第 6 章ではプローブ核の時間情報を付随した位置についても観測し、固体中の孤立した原子の動的振る舞いを明らかにした。第 7 章では本学位論文のまとめを論じた。

参考文献：

- [1]. 小林義男, “連載講座 メスバウアースペクトロメトリーの基礎と応用
量子ビームを用いたビーム・メスバウアースペクトロメトリー”,
RADIOISOTOPES, 63, 103-114 (2014).

1 章 概論

1.1. メスバウアー分光法

メスバウアー分光法とは、原子核の脱励起過程に伴う γ 線の無反跳共鳴吸収現象を利用し、原子核準位を調べる分光法である。観測されたメスバウアースペクトルを次節以降で詳述する様々なパラメーターで解析し、原子核と核外電子の超微細相互作用(hyperfine structure)から化学結合状態や磁気秩序に関する情報が得られる。回折実験や磁化測定と異なり、Fe をプローブとした微視的情報を 10^{-8} eV の感度で見ることができるので、物性物理や化学、工学、生命科学、宇宙地球科学、考古学にわたる広範囲で応用されている[1]。

原子核とその周りにある電子雲との相互作用によって核のエネルギー準位は超微細構造と呼ばれる特定の微細な変化を生じるので、放射と吸収の条件をうまく整えれば、この変化を反映した γ 線吸収スペクトルが得られ、その解析から関与する原子の化学状態がわかるはずである。しかし、原子に属する電子による可視・紫外光の放射吸収の場合とは異なり、 γ 線の放射と吸収は核の反跳を伴う。その際に失われるエネルギーは核のエネルギー準位幅 Γ よりはるかに大きく、 γ 線の共鳴吸収の観測は困難とされてきた。それに対して、1958年に固体では無反跳の放射と吸収があることを示したのが R. L. Mössbauer であり、これにより吸収スペクトルの観測が可能となった。原子核が無反跳で励起状態から基底状態に遷移する際に放出する γ 線を、基底状態にある同種の原子核が共鳴吸収して励起される現象を、核 γ 線の無反跳放射・吸収もしくはメスバウアー効果と呼ぶ。原子核は有限の体積中に分布した陽子を持ち、また多くの場合、電氣的四極モーメントや磁気モーメントを持つので、これらを通して核外電子や近接イオンの状態が核のエネルギー準位のシフトや分裂として反映される(超微細相互作用)。これらメスバウアー効果による共鳴吸収から得られた超微細相互作用パラメー

ターにより、核の周囲の化学的・物理的状态を知る方法をメスバウアー分光法という。メスバウアー分光に利用できる核種は 100 種類程度あるが、もっともポピュラーなメスバウアー核種は ^{57}Fe である。 ^{57}Fe は、その第一励起準位から放出されるメスバウアー γ 線のエネルギーが 14.4 keV と低いため、比較的高温でも測定が可能となる。メスバウアー分光に利用できる核種のその殆どは短寿命であるため線源の入手が困難である。しかし、半減期が長く扱いやすいため市販されている核種があり、 ^{57}Fe の親核種である ^{57}Co (半減期 272 日)はその代表である。 ^{57}Co は、電子捕獲をして ^{57}Fe の励起状態に移る。この励起状態から基底状態に遷移する際に放出される γ 線を、基底状態にある試料の ^{57}Fe 核が共鳴吸収して励起される現象を利用する[2-4]。

線源核と吸収体核が置かれている環境により、核は外側の電子状態の違いの影響を受け、核準位が僅かにずれたり分裂したりする。そのため、無反跳であっても γ 線の授受の間に食い違いがある。その幅は 10^{-7} eV 程度のエネルギーであるから、14.4 keV の γ 線に $10^{-7}\sim 10^{-8}$ eV 程度のエネルギー変調を与えることをしなければ γ 線の共鳴吸収を引き起こすことができない。そのために、線源もしくは試料を等加速度運動させ、ドップラー効果によりエネルギーを変化させる。それを合わせるのに丁度必要な相対的なドップラー速度は 1~10 mm/s 程度の間である。そして、速度ごとに吸収量のカウント数を測定することにより、横軸がドップラー速度軸で縦軸がカウント数のメスバウアースペクトルを得る[5]。

メスバウアー分光法には吸収法と発光法があり、発光法は対象とする試料にメスバウアープローブ核を導入して試料自体が線源となる。本論文で用いたインビーム・メスバウアー分光は、試料が線源となるので、発光法の一つである。インビーム・メスバウアー分光法については、次節で説明する。

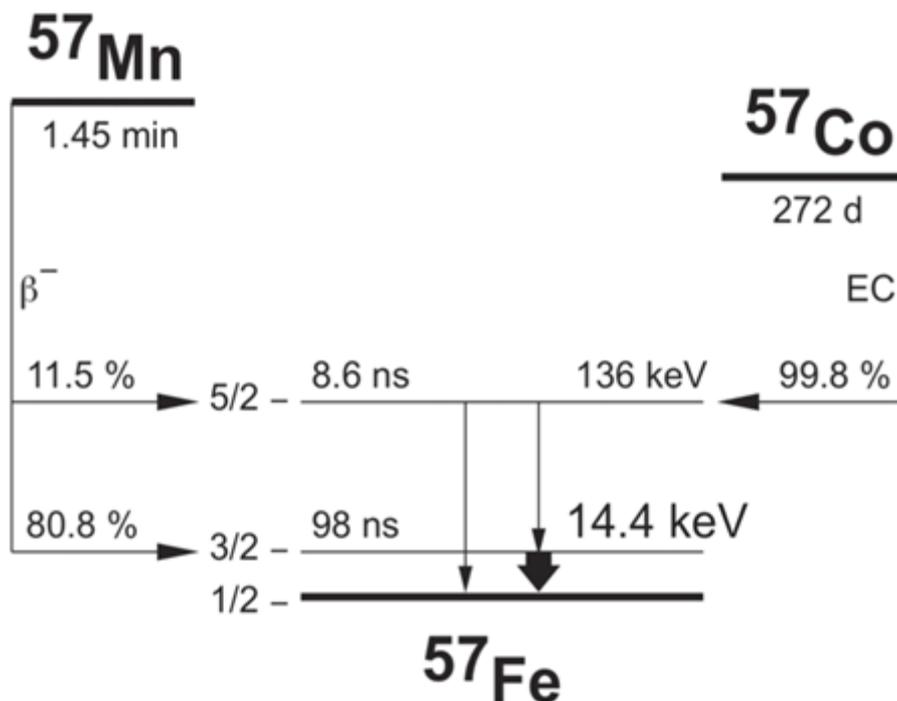


図 1-1 ^{57}Fe 核の壊変図

1.2. メスバウアーパラメーター

メスバウアースペクトルから得られる物理的・化学的な情報は、以下に記す6つのパラメーターがある。

(1) 異性体(化学)シフト (isomer shift)

異性体シフトとは、核電荷と電子電荷の単極同士のクーロン相互作用による準位のズレであり、ドップラーエネルギーの走査で得たスペクトル線の中心位置のズレとして現れる。正の電荷を持つ核電荷のまわりに負の電荷を持つ電子雲が存在している[1]。負電荷の密度が高いほど、正電荷を持つ原子核は安定化し、エネルギー準位は下がる。一般に化学状態の異なる線源、吸収体であれば核外電子密度も異なるので、超微細相互作用による核のエネルギー準位の下がり方も異なる。

また、核の大きさは、基底状態と励起状態とで異なっている。核の大きさが変化すると、核外電子による核の安定性の程度も変化するため、基底状態と励起状態のエネルギー準位の変化も異なる。以上を式で表すと、

$$\delta = C \left(\frac{\Delta R}{R} \right) (|\varphi(0)|_A^2 - |\varphi(0)|_S^2) \quad (1.1)$$

δ は異性体シフトの値、 $|\varphi(0)|_A^2$ 、 $|\varphi(0)|_S^2$ は吸収体または線源の核位置での軌道電子密度($\varphi(0)$ は波動関数、 $|\varphi(0)|_A^2$ として電子密度)、 C は核の種類に依存する定数、 ΔR は核半径の励起(e)と基底(g)の状態における差 $|R_e - R_g|$ 、 R は両状態の核半径の平均値、 A 、 S はそれぞれ吸収体と線源を意味する。すなわち核位置におけるs電子密度である。p、d電子も遮蔽効果により関与しており、 δ に反映される。異性体シフトの観測値は常に線源のガンマ線のエネルギーを基準として求められ、線源が一定でなければ一般性を欠くことになる。したがって、 ^{57}Fe を測定したい場合は、通常は内部磁場と磁気分裂の大きさが既知の α - ^{57}Fe の室温スペクトルを用いて校正する。

Fe化合物であれば、d電子の多ければs電子はそれだけ核から遮蔽され、 $|\varphi(0)|^2$ は減少する。 ^{57}Fe 核では $\Delta R/R < 0$ なので、異性体シフトは3d電子の多いほど大きくなる。d電子数の変化は、s電子に対する遮蔽効果を通しての変化として現れる。これは異性体シフトに影響を与えるため、メスバウアースペクトルで見ると、鉄化合物中の鉄原子の酸化状態や原子価状態を調べることが出来る。異性体シフトは図1-4のようにそれぞれの酸化状態に応じて分布する。

一般にメスバウアースペクトルの縦軸は計数率、横軸は相対速度で表され、異性体シフトも速度の単位で表される [28]。無反跳 γ 線のエネルギー E_γ は線源を吸収体に対して速度 v で相対運動させると、

$$\Delta E = E_\gamma \left(\frac{v}{c} \right) \quad (1.2)$$

だけエネルギー変化する。 ^{57}Fe の場合、ドップラー速度 1 mm/sec は $4.8 \times 10^{-8} \text{ eV}$ に相当する。

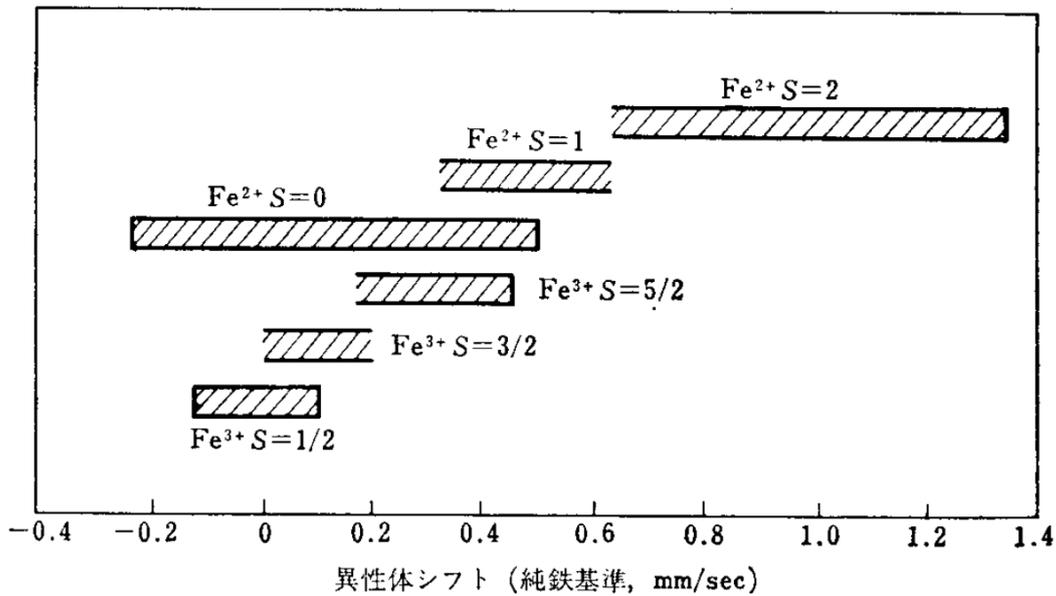


図 1-4 鉄の原子価と異性体シフト [1]

(2) 四極子分裂(quadrupole splitting)

原子核も電子と同様にスピンをもつ。この核のスピン角運動量を決める量子数を核スピン量子数 I という。 $I = 0$ のときには核は球形の電荷分布をしていて自転していないことに相当する。 $I = 1/2$ では球形であるが自転しており、その結果回転軸方向の核磁石に相当した性質を示す。 $I = 3/2$ など $I > 1/2$ では、自転に加えて、電荷分布が球対称ではなくなり電気四重極をもつ[1]。核スピンの向き

に沿った電気四極子モーメント Q が存在し、電場勾配の中に置かれると、方位関係に依存した相互作用が生じる。このように電場勾配に対してスピン方向がどのように傾いているかによってエネルギー準位が決まる。

メスバウアースペクトルのピークはスピンが $I = 1/2$ の基底状態では球対称電荷で分裂しない。第1励起準位のスピン $I = 3/2$ は電場勾配との相互作用により電場勾配の主軸方向へのスピン角運動量の成分に従って、 $I_z \equiv M = \pm 3/2$ と $\pm 1/2$ の2準位に分裂し、2つのピークが現れる。この2つのピークの間隔を四極子分裂といい、その大きさは次式で表される。

$$\Delta = \frac{1}{2} eQV_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (1.4)$$

e は電気素量、 Q は電気四極子モーメントである。 V_{zz} は z 軸の最大の電場勾配の方向にとったときの電場勾配、 η はこのようなピーク強度の非等価性を表すパラメーターとして定義される。 Q は核の種類によって決まっているため、結晶の非対称性、メスバウアー核のまわりの異原子の電子状態などが分かる。 ^{57}Fe メスバウアー分光で用いられる試料は多結晶粉末であることが多く、さまざまな方向を向いた微細結晶が試料では、 γ 線方向に対する依存性は平均化されて、2本のピークは等しい強度を示すようになる。しかし、この場合でも、無反跳になりやすさをきめる無反跳分率 f が電場勾配の主軸(z 軸)との方向に依存することがあるので、そのときには2本のピーク強度は等しくなくなる。

(3) 磁氣的分裂 (magnetic hyperfine splitting)

核スピン I が $1/2$ またはそれ以上の場合、核は磁気双極子モーメント μ をもち、核位置に磁場 H があれば、これらの核磁気モーメントの値と磁場の強さにより

核のエネルギー準位は分裂する。

^{57}Fe のように基底準位 $I=1/2$ と励起準位 $I=3/2$ をもつ核の場合、基底、励起の各準位はさらに $(2I + 1)$ 個のエネルギー準位に分裂する[28]。磁気量子数 M の変化が 0 または ± 1 の選択律のため、6 つの遷移のみが許される(図 1-2)。スペクトルの異性体シフトは磁気分裂した 6 つのピーク位置の重心である速度 0 からのシフトとなる。

強磁性体や反強磁性体では、電子スピンの配列により生じる核位置における有効磁場の方向が、核の歳差運動の周期に比べて十分に長く保たれている。核はこの磁場を感じるため、原子核は一定の磁場を受けて磁気的分裂がスペクトルに現れる。常磁性体では格子-スピン相互作用、スピン-スピン相互作用によって、核位置の有効磁場が変動し、核の歳差運動周期の間に平均化されゼロになるため、一般に常磁性体のイオンや化学種では磁気分裂は観測されず、超微細構造としては四極子分裂と異性体シフトしか現れない。

^{57}Fe 核の基底準位の磁気双極子モーメントと内部磁場の大きさ H は NMR により正確に求められている。純鉄の基底準位の分裂に相当するのはメスバウアースペクトルの 6 本のピークのうち、中央の 2 本のピーク間隔である。この分裂エネルギーを速度に換算すると 1.677 mm/sec となる。これをもとに、他のピーク位置は図 2-3 に示すような値である。図 2-3 の縦線の長さは理想的なピーク強度比(3 : 2 : 1 : 2 : 3)を示す。

また、純鉄のメスバウアースペクトルの外側の 2 本のピーク間隔 10.657 mm/sec は 33.0 T の内部磁場に相当し、これは他の磁性をもつ鉄原子を含む化合物と比例関係を持つ。

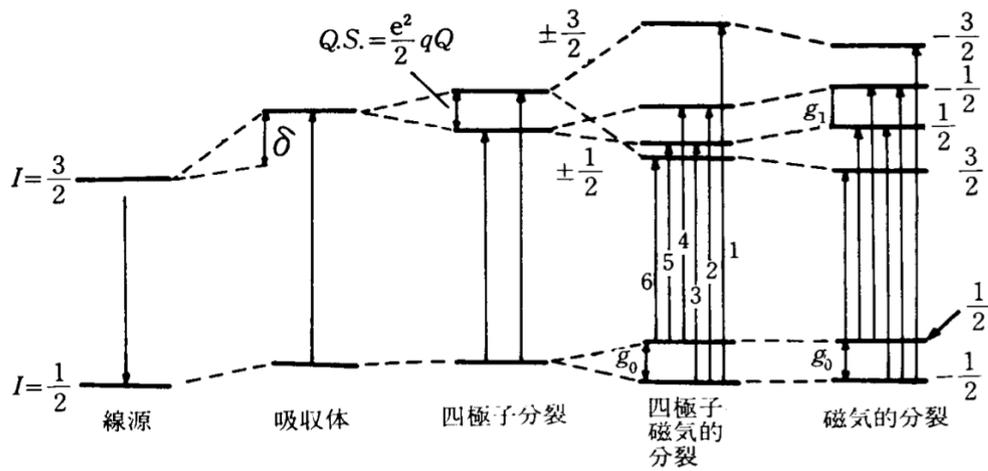
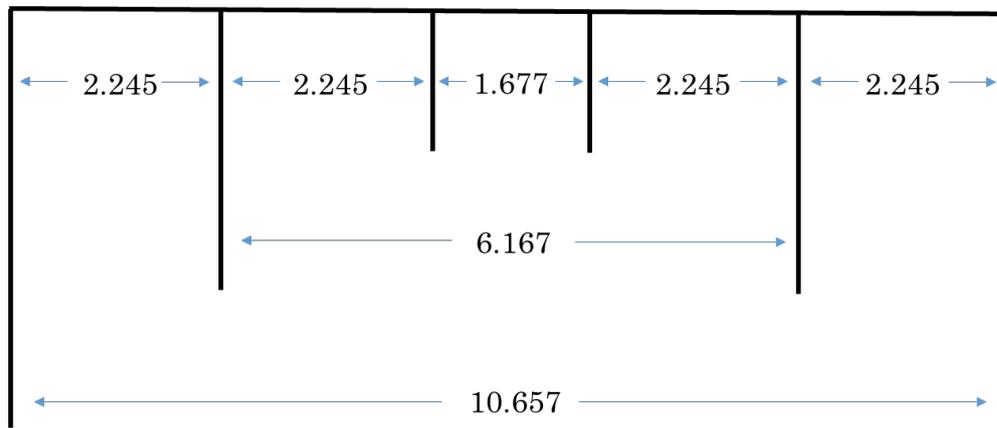


図 1-2 純鉄の磁氣的分裂の間隔 [1]



単位は mm/s

図 1-3 純鉄の磁氣的分裂の間隔

四極子相互作用と磁氣的相互作用が共存していると、核の持つエネルギーは準位により両相互作用から別々の作用を受ける。四極子相互作用、磁氣的相互作用の一方のみを受けているときのスペクトルよりも、両作用が共存している場合の方がスペクトルの形状が複雑になる。

(4) 無反跳分率(recoil-free fraction)

γ 線のエネルギー $h\nu$ は普通の可視光などに比べてはるかに大きい。そのため通常、 γ 線が原子核から放出されても、共鳴吸収現象は起こらない。光子の出入りに際しては、 m を核の質量、 h をプランク定数、 ν を振動数として、以下に相当する反跳エネルギー E_R が出入り核に与えられる。

$$E_R = \frac{(h\nu)^2}{2mc^2} \quad (1.5)$$

このため、共鳴吸収を起こすには $2E_R$ だけのエネルギーが光子のエネルギー $h\nu$ に余分に必要となる。

ところが、固体内では各格子は相互に結合されている。このため反跳は固体内の多くの原子によって分配される。結晶の格子振動模型として、振動数 ν_E のアインシュタイン模型を取ると、フォノンのエネルギー E は、次式で示される。

$$E = h\nu_E \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.6)$$

絶対零度では、 $n = 0$ の最も低い準位が占められるが、温度上昇とともに、高い準位が占有される[29]。固体中の原子核から γ 線が放出される時、反跳エネルギー E_R が $h\nu_E$ よりも小さければ、その原子は振動励起を受けず、反跳エネルギーは消費されない。つまり無反跳となる。固体内の原子は互いに堅く結びついているわけではなく、原子が γ 線を放出・吸収した際の反跳運動量が完全に固体全体に移行せず、一部は固体原子の振動励起に用いられる。 $n = 0$ の原子が自由原子のときの反跳エネルギー E_R を受けた場合、 $n = 0$ の状態に残る確率を f とし、 $n = 1$ の状態に上がる率を $1-f$ とおくと、エネルギー保存則から以下の式が成り立つ。

$$E_R = (1 - f)h\nu_E \quad (1.7)$$

変形すると

$$f = 1 - \frac{E_R}{h\nu_E} \quad (1.8)$$

と示される。この f は 0 K において振動状態を変えないで γ 線が放出される確率を示している。 E_R は上の式より γ 線のエネルギーに大きく依存し、原子の質量に反比例する。この ν_E が大きいほど無反跳分率 f が大きくなる。つまり、 f は原子間の結合が強いほど大きくなる。

メスバウアースペクトルの強度は、無反跳の γ 線の放出・吸収する確率であるため、無反跳分率 f に比例する。無反跳分率は厳密な取り扱いによると、以下の式となる[30]。

$$f = \exp\left(-\frac{4\pi^2}{\lambda_\gamma^2} \langle u^2 \rangle\right) \quad (1.9)$$

λ_γ は γ 線の波長、 $\langle u^2 \rangle$ は原子の平均二乗変位である。平均二乗変位の振幅が結晶方向により異なるとき、 f は γ 線放出方向により変化する。格子振動模型として Debye 模型を用いると、 f は以下の式で表される[30]。

$$f = \exp\left\{-\frac{3E_R}{2k_B\theta_D} \left[1 + 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x}{e^x + 1} dx\right]\right\} \quad (1.10)$$

T は温度、 θ_D は Debye 温度、 k_B はボルツマン定数である。温度 T が小さいほど、無反跳分率 f は大きくなる。無反跳分率 f は(1.8)式より、格子振動のエネルギーに依存する。よって、無反跳分率 f を測定することにより、格子振動の状態がわかる。後述の第3章でも説明するが、無反跳分率 f はスペクトル強度や線幅の測定から求めることができ、固体の動力学的性質を示す。

(5) 二次ドップラーシフト(second-order Doppler shift)

メスバウアースペクトルの位置は核と核外電子の相互作用でシフトするが、これには異性体シフトのほかに二次ドップラーシフト δ_d も含まれる。二次ドップラーシフトは核の熱振動速度の相対論的な効果により生じる、放出・吸収 γ 線エネルギーの減少効果を指す。固体中の原子は一般にその平行位置を中心とし

て 10^{-13} 秒程度の振動周期で熱振動している。メスバウアー共鳴に関与する原子核の励起状態の寿命はこの振動周期よりもはるかに長く、 $10^{-8}\sim 10^{-7}$ 秒程度であるためその励起状態の間に原子核の熱振動は平均されていて動いていないように見える。しかし、時間の遅れを考慮に入れた相対論を用いると、 γ 線のエネルギーは次式で表されるドップラー効果 ΔE_D を受けていて、完全には無視できない。メスバウアー遷移エネルギーを E_γ とすると、

$$E_\gamma + \Delta E_D = E_\gamma \frac{1 + v/c}{[1 - (v/c)^2]^{1/2}} \quad (1.11)$$

と表される。原子の振動速度 v は光速 c に比べて上に小さい。式を展開すると、

$$E_\gamma + \Delta E_D = E_\gamma \left[1 + \left(\frac{v}{c}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{v}{c}\right)^2 + \dots \right] \quad (1.12)$$

となり、一次の項、三次以降の項は無視できるが、二次の項は速度の二乗によりゼロにならないため無視できない。二次の項に相当するエネルギーシフトを二次ドップラーシフトと呼び、プローブの原子の平均二乗速度 $\langle v^2 \rangle$ を用いて次式で表わされる。

$$\delta_D = \frac{E_\gamma}{2c^2} \langle v^2 \rangle \quad (1.13)$$

ただし、 $\langle v^2 \rangle$ はボルツマン定数 k_B を用いて以下で表される。

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (1.14)$$

Debye 模型を用いると、二次ドップラーシフトは以下の式で表される[31]。

$$\delta_D = \exp \left\{ -\frac{9k_B \theta_D}{16Mc} \left[1 + 8 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x + 1} dx \right] \right\} \quad (1.15)$$

これは温度 T が上昇するとともに増大する。

(6) ピーク強度、線幅、面積強度

前節までに述べた内容は、スペクトルのピーク位置に関係したパラメーターであったが、スペクトルの形状からも様々な有用な情報を得られる。メスバウアースペクトルのピークの形はローレンツ形の分布をしており、理想的には各準位の半値幅の和の半値幅を持つローレンツ関数となる。メスバウアースペクトルの強度、すなわち吸収量は試料の薄いうちは厚さに比例するが、厚くなるにつれて飽和傾向を示しピーク幅が広がる。線源の無反跳分率 f 、試料の有効厚み T を用いて表すと、薄い試料において、ピーク強度 ϵ_0 は以下の式で表される。

$$\epsilon_0 = f \left(1 - e^{-\frac{T}{2}} \right) \quad (1.16)$$

さらに T が小さい場合

$$\epsilon_0 \approx f \frac{T}{2} \quad (1.17)$$

となってピーク強度は吸収体の有効厚みに比例する。なお有効厚み T は

$$T = \sigma n f \quad (1.18)$$

メスバウアー断面積 σ 、面積強度 n 、無反跳分率 f であらわされ、核種によって決まった値を持つ。

ピークの形がローレンツ関数となるので、観測されたスペクトル線の半値幅 Γ_{exp} を利用して、ピーク強度 A はローレンツ関数を積分して以下のように表すことができる。

$$A = \frac{\pi}{2} \epsilon_0 \Gamma_{exp} \quad (1.19)$$

1.2. インビーム・メスバウアー分光法

インビーム・メスバウアー分光法とは、加速器や原子炉施設を利用して、試料内部やイオン注入によってメスバウアープローブ核を埋め込むことにより、試料中での「孤立した原子」の電子状態や原子価状態、結合状態、占有状態や拡散状態に関する情報を得ることができる新しい測定手段である。

加速器や原子炉を用いたイオン注入法とメスバウアー分光法を組み合わせた物質科学研究は、古くから行われてきた。1960年代半ばには、クーロン励起を利用し、 ^{57}Fe 、 ^{61}Ni 、 ^{73}Ge のクーロン励起を使用した注入技術が広く使用された。Obenshainは、25 MeVの酸素ビームを使用したクーロン励起により、67 keVのメスバウアーレベルの ^{73}Ge を観測した[6]。SprouseとKalviusは、クーロン励起と反跳注入と組み合わせてメスバウアー分光法を最初に開発した[7]。この方法では、 ^{16}O 、 ^{35}Cl 、または ^{40}Ar などの重イオンの数 MeV のビームを使用したクーロン励起によって直接励起された。次に、励起された核をターゲットから排出し、目的のサンプルに移植した後、サンプル内の励起されたメスバウアー核は、メスバウアー γ 線を放出し減衰した。SprouseとKalviusは、さまざまな金属、シリコン、グラファイト、酸化鉄に注入されたクーロン励起 ^{57}Fe のメスバウアー効果を観察した。この手法には、重イオンビームによる深刻な放射線損傷や加熱を引き起こさないという利点がある[8-16]。吉田らは、メスバウアー線強度の温度依存性と四極子分裂の同時緩和から、六方晶の $\alpha\text{-Zr}$ に注入された ^{57}Fe 原子の局所的な原子ジャンプを観測した[17,18]。不安定核の注入は、1980年代の重イオン加速器の開発により劇的に改善された。その代表的な例は、WeyerらがCERNのISOLDEで実施した、シリコンに $^{119\text{m}}\text{Sn}$ をイオン注入(注入エネルギー

は約 80 keV)したメスバウアー分光である [19,20]。Langouche らは、低エネルギーによる半導体および金属中の希薄な不純物原子の拡散メカニズムとサイト分布を研究した[21-27]。

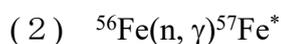
1990 年代になると高強度の短寿命不安定核ビームが取り出せるようになった。高エネルギーの一次ビーム、同位体分離装置、核破砕反応による二次ビームとして取り出される短寿命不安定核ビームは、現在では、理化学研究所加速器施設 RIBF、フランスの Grand Accélérateur National d'Ions Lourds(GANIL)、スイスの欧州原子核共同研究所 CERN ISOLDE、放射線医学総合研究所(現 量子医科学研究所)重イオン加速器 HIMAC で利用可能である。

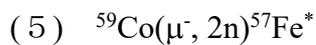
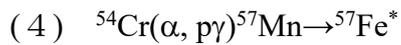
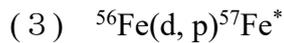
メスバウアー分光法(吸収法)では、寿命の長い放射性同位体線源とその吸収体あるいは試料を用意し、無反跳 γ 線共鳴吸収を検出するのが一般的である。 ^{57}Fe のメスバウアー分光の線源である ^{57}Co は 270 日の長い半減期もつが、 ^{57}Fe のもう一つの親核である ^{57}Mn のような非常に短い寿命の線源を使用したい場合はそれを加速器で生成し試料に当てなければならない。プローブ核としては ^{57}Mn を利用する方が、照射で誘起される格子欠陥や損傷の解釈が複雑にならない利点がある。 ^{57}Mn による β 壊変は ^{57}Co の EC 壊変に比べるとオージェ効果の寄与が小さいので、 ^{57}Fe 核周囲の損傷が比較的小さく化学的環境の乱れが少ない。また化学的関心から、Mn は様々な原子価状態をとり、様々な電子配置の安定性が高く、Fe や Co とは異なるユニークな化学的性質を有する。Mn イオンの安定な形式酸化数は-3 から+7 まで幅広くある。 $\text{Mn}^{7+}(3d^04s^0)$ 、 $\text{Mn}^{6+}(3d^14s^0)$ と高い原子価状態も固体中で安定に存在することが知られている。化学的環境の乱れが少ない系では、核壊変前の元素の化学種と等電子化合物を形成するため、高い原子価状態にある Mn 核が Fe に壊変した際、高酸化数 Fe 化学種が生成する可

能性が高く、準安定化学種や孤立原子の非平衡状態を研究する上では ^{57}Mn をプローブ核として用いるのがよい[32]。 ^{57}Mn は半減期が 1.45 分と短く、これに相当する励起状態の原子を打ち込み非常に短時間の間にその様子を知ろうとするならば、加速器によって線源を試料に直接注入しながらその場で励起核を生成しながら試料から放出されるメスバウアー γ 線を測定ができるオンライン実験は必須である。極めて微量なプローブ原子で測定されるイオン注入実験はこの加速器によるオンライン実験に含まれる。このように加速器から打ち込まれるビームに直結してメスバウアー分光を行う方法は「インビーム・メスバウアー分光法」と言うことができる[33]。この手法の主な特徴を以下に示す。

- ①非常に微量の原子(^{57}Fe の原子の個数で 10^{11} 個/ cm^2)を試料中に注入することができ、その原子同士の相互作用や溶解度は無視できる。
- ②メスバウアー核(^{57}Mn の半減期=1.45 分)の平均寿命を観測時間として注入直後の運動(原子ジャンプ過程、格子欠陥の生成と再結合過程、存在場所の熱的安定性など)が観測できる。
- ③メスバウアー遷移においてその前駆過程からの化学的効果(ホットアトム効果)により新奇化学種生成や異常酸化状態を化学分離操作することなく *in situ* で観察できる。

現在までに行われているインビーム・メスバウアー分光実験における核励起の反応は、





などがある(*は励起の意)

(1) クーロン励起メスバウアー分光では、例えば ^{57}Fe 濃縮鉄箔に 25 MeV の α 粒子、140 MeV の ^{40}Ar などを照射し、クーロン励起で生じる ^{57}Fe の励起状態を線源として測定する。このような条件では、生成する ^{57}Fe は数 MeV から数十 MeV の反跳エネルギーを獲得することから、薄いターゲットを用いれば、 ^{57}Fe の大部分はターゲットの外に飛び出し、これを適当な試料に打ち込み、メスバウアー分光を行うことができる。この場合、メスバウアー効果の観測は注入後励起状態の寿命(^{57}Fe で平均 140 ns)のうちに行われることになり、注入後の情報が得られる特徴がある。

(2) 中性子捕獲反応によって生成した励起核をメスバウアー線源として用い、メスバウアー核を含む化学種のキャラクタリゼーションを完全に非破壊的に見える分光法である。これはホットアトムの科学的挙動の初期的生成物を *in situ* で研究できる方法となる。

中性子捕獲反応によって生成した ^{57}Fe を用いるメスバウアー測定は、原子炉中性子ビームを用いることによりメスバウアー分光の初期段階の 1960 年代に行われているが、手法としてのデモンストレーションにとどまり化学的な応用は行われていない。当時の技術では測定に非常に多くの時間を要することが原因で化学系の研究者に注目されていなかったといえる。過去 30 年間中性子ビームを用いたメスバウアー研究は国内国外問わず行われていない。

(3) サイクロトロンで重陽子(deuteron or D)を加速して ^{56}Fe を含む標的試料に当て、(d, p)反応で得られた $^{57}\text{Fe}^*$ からのメスバウアー γ 線を測る手段である。

(4) 加速器を利用して 100 MeV/nucleon のエネルギーをもった重イオンビームを薄い標的核に衝突させ、入射核破砕反応によりメスバウアー短寿命核を生成させる。その短寿命核を試料内に注入し、 $^{57}\text{Fe}^*$ からのメスバウアー γ 線を測るという手段である。今回の実験ではこの手段を用いている。

(5) 近年の実験として負ミュオン(μ^-)捕獲反応が RIKEN-RAL で行われている。

参考文献

- [1]. 佐野博敏 ; メスバウアー分光学—その化学への応用—, 講談社サイエンティフィック(1972)
- [2]. 佐野博敏 ; メスバウアー分光学概論, 講談社(1972)
- [3]. 佐野博敏、片田元巳 ; メスバウアー分光学—基礎と応用—, 学会出版センター(1996)
- [4]. N. N. Greenwood, T. C. Gibb ; Mossbauer Spectroscopy, Chapman & Hall (1971)
- [5]. 野中弘志 ; インビーム・メスバウアー分光法による固体酸素中の Fe 原子の化学状態分析, 東京理科大学卒業論文(2004)
- [6]. F.E. Obenshain, in Mössbauer Effect Methodology, Vol. 4, I.J. Gruverman, ed., Plenum Press New York, 1968, p. 61
- [7]. G.D. Sprouse, G.M. Kalviovius, in Mössbauer Effect Methodology, Vol. 4, I.J. Gruverman, ed., Plenum Press 1968, p. 37
- [8]. M. Menningen, R. Sielemann, G. Vogl, Y. Yoshida, K. Bonde-Nielsen, G. Weyer, Eur. Phys. Lett. 1987, 3, 927
- [9]. S. Laubach, P. Schwalbach, M. Hartick, E. Kankeleit, G. Klingelhofer, R. Sielemann, Z. Phys. 1989, B75, 927.
- [10]. S. Laubach, P. Schwalbach, M. Hartick, E. Kankeleit, B. Keck, R. Sielemann, Hyperfine Interact. 1990, 53, 75
- [11]. R. Sielemann, M. Menningen, B. Keck, G. Vogl, Y. Yoshida, Hyperfine Interact. 1990, 56, 1643.
- [12]. P. Schwalbach, S. Laubach, M. Hartick, E. Kankeleit, B. Keck, M. Menningen, R. Sielemann, Phys. Rev. Lett. 1990, 64, 1274.
- [13]. R. Sielemann, Y. Yoshida, Hyperfine Interact. 1991, 68, 119.

- [14]. P. Schwalbach, M. Hartick, M. Ciani, E. Kankeleit, B. Keck, R. Sielemann, B. Stahl, L. Wende, *Hyperfine Interact.* 1992, 70, 1121.
- [15]. R. Sielemann, *Hyperfine Interact.* 1993, 80, 1239.
- [16]. B. Keck, R. Sielemann, Y. Yoshida, *Phys. Rev. Lett.* 1993, 71, 4178.
- [17]. Y. Yoshida, M. Menningen, R. Sielemann, G. Vogl, G. Weyer, K. Schroder, *Phys. Rev. Lett.* 1988, 61, 95.
- [18]. Y. Yoshida, *Hyperfine Interact.* 1989, 47, 95.
- [19]. G. Weyer, B.I. Deutch, A. Nylandsted-Larsen, J.U. Andersen, H.L. Nielsen, J. *Phys. Colloq.* 1974, 35(C6), 297.
- [20]. G. Weyer, J.U. Andersen, B. I. Deutch, J. A. Golovchenko, A. Nylandsted-Larsen, *Pad. Eff.* 1975, 24, 117.
- [21]. G. Langouche, in *Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 3, G.J. Long, F. Grandjean, eds., Plenum Press, New York, 1989, p. 445.
- [22]. G. Langouche, *Hyperfine Interaction of Defects in Semiconductors*, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [23]. I. Dezsi, U. Gonser, G. Langouche, *Phys. Rev. Lett.* 1989, 62, 1659.
- [24]. G. Langouche, *Hyperfine Interact.* 1991, 68, 95.
- [25]. G. Langouche, *Hyperfine Interact.* 1992, 72, 217.
- [26]. U. Wahl, A. Vantomme, G. Langouche, J.G. Correia, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 1495.
- [27]. U. Wahl, A. Vantomme, G. Langouche, J.G. Marques, J.G. Correia and ISOLDE Collaboration, *Phys. Rev. Lett.* 1997, 79, 2069.
- [28]. メスバウアー分光法と表面分析 片田元己、佐野博敏 金属表面技術 総説 1986 年 37 卷 3 号 p.94-102

- [29]. メスバウアー分光学とその腐食研究への応用 佐野博敏 防食技術
23,311-316(1974)
- [30]. Gütlich, P., Bill, E., Trautwein, A.X.: Mössbauer Spectroscopy and Transition
Metal Chemistry. Springer, Berlin (2010)
- [31]. C. Janot, and H. Gibert : Phil. Mag **27** 545 (1973)
- [32]. 小林義男 ; インビーム・メスバウアー分光法と理研 RI ビームファクト
リー(RIBF), 表面化学, Vol.31, No.5, (2010)
- [33]. ぶんせき 小林義男 **353** (2004) 277-280

2章 実験方法

2.1. 入射角破砕反応による二次ビーム ^{57}Mn の生成

インビーム・メスバウアー分光実験は、放射線医学総合研究所(現 量子医科学研究所)重イオン加速器施設(HIMAC)の二次ビーム照射室(SB2)で行った。

^{57}Mn のイオン源は、 ^{58}Fe 濃縮フェロセン($^{58}\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)を化学合成して用いた。一次ビームとして核子あたり 500 MeV に加速した ^{58}Fe を厚さ 20mm の Be ターゲットに照射し、 ^{58}Fe の入射核破砕反応(projectile fragmentation reaction)で生成した ^{57}Mn を二段の RI ビーム分離装置で電磁気学的に質量数と陽子数の比(A/Z)を調整することで、A/Z 比の極似した ^{56}Cr や ^{57}Cr などの他の放射性の破砕片と ^{57}Mn を分離した。

入射角破砕反応では、ある標的に対して荷電粒子(原子など)が入射する時、入射核の核子あたりのエネルギーが数 10 MeV 程度の場合、標的核と衝突した際、衝突した一部の核子を剥ぎ取られ、残った破砕片(fragment)は入射速度をほぼ保ったまま運動を続ける。核子あたり数 10 MeV 程度の中・高エネルギー領域で入射核破砕反応が優勢になる理由を簡単に述べる。原子核は核力によって束縛される小さな空間の中で内部運動を行っている。しかし入射核のエネルギーが数 10 MeV 以上になると、入射核の速度に比べて標的核中の核子の内部運動速度が遅いため、低エネルギー領域での主な反応である核子移行反応(入射核の一部が入れ替わる反応)が起こりにくい。また衝突時間も核内の運動に比べて短いため、全ての核子が反応に寄与せずに衝突した部分の核子だけ剥ぎ取られる。

この入射核破砕反応は短寿命核を用いた研究を行う上で、高エネルギーを用いるため、厚い標的を用いることができ、高収量が期待できる。また、破砕片がほとんど入射速度のまま、前方に運動学的に収束して放出されるため、RI の分離収集が比較的容易であり二次ビームとして利用しやすい。分離のための電磁石

系を通過するには数百 ns 程度しかかからないため、数 ms 程度の寿命しかない原子核にも適用可能である。短寿命の核種を高純度で生成できるため、入射核破砕反応はインビーム・メスバウアー分光法で用いる短寿命核の生成に適している[1]。

分離後の ^{57}Mn の核種純度は、95%であった。HIMAC で加速するビームの時間構造は、0.3 Hz 間隔、時間幅 250 ms のパルスビームである。核種純度 RI ビーム分離装置で最適化した後の ^{57}Mn のビーム強度は 1.2×10^6 ppp(pils per pulse)であった。

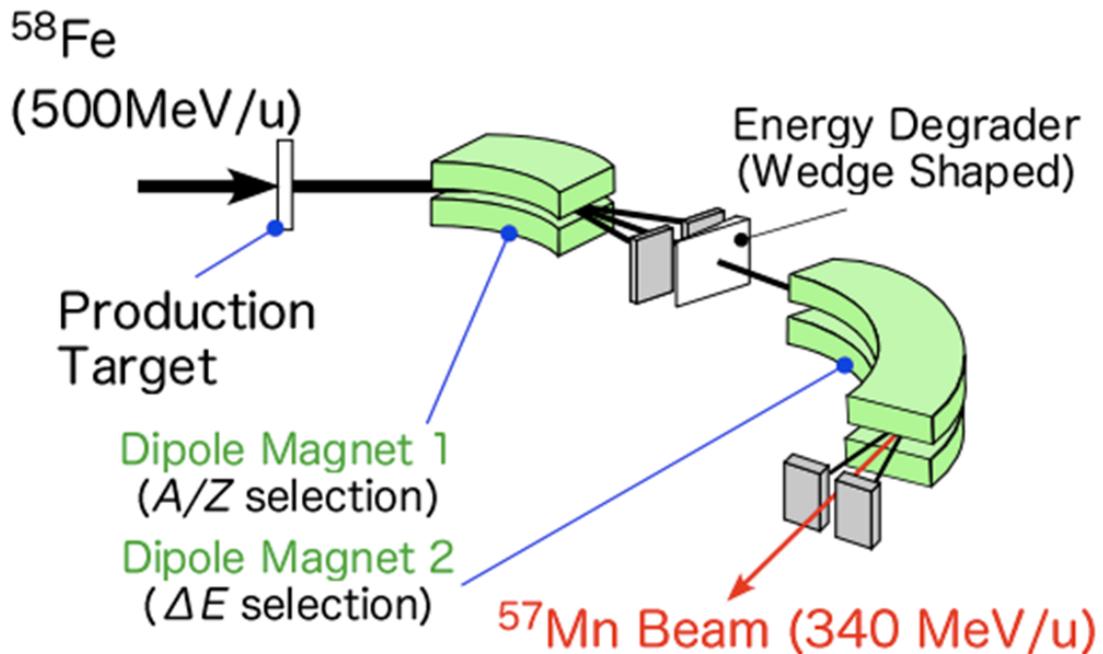


図2-1 HIMACの二次ビームラインと入射角破砕反応による ^{57}Mn ビーム生成の概念図

2.2. イオン注入

実験で用いた装置の概念図を示す。ビームライン末端から出た ^{57}Mn は、約 15 cm の空気を通じたのち、Pb 製コリメータで $\phi 32 \text{ mm}$ のほぼ平行なビームとした。さらに、厚さ 1~2 mm の試料中に停止させるため、Pb 板(4 mm)と Al(4 mm)とアクリル製ウェッジ型エネルギー減衰板を用いた。金属アルミニウムの密

度($\rho = 2.70 \text{ g cm}^{-3}$)に換算して、試料表面からおおよそ $200 \text{ }\mu\text{m}$ 付近で ^{57}Mn が停止するようにウェッジ型エネルギー減衰板の厚さを実験ごとに調整した。

2.3. 試料の温度制御

室温以下の低温でインビーム・メスバウアースペクトルを測定する場合、閉サイクル型 2 段式 GM パルスチューブ冷凍機(パスカル社製 PAVS-062)を用いた。コールドヘッドに接続した金属板(ジュラルミン板に Au 蒸着を施したもの)に固体試料を固定した。固体ガス試料は、冷却した金属板にガスを吹き付けて凝集させて作製した。試料の温度は、Si ダイオードセンサーにより測定した。

室温以上の高温実験では、薄型 BN(窒化ホウ素)ヒーター(信越化学工業社製)を組み込んだ高温用クライオスタットを用いた。温度は、デジタル温度調整器(EC5300、大倉電気製)とサイリスタユニット(GS2000、大倉電気社製)を使って設定と制御をした。

2.4. メスバウアー γ 線の検出

通常の ^{57}Fe メスバウアー分光では、 γ 線検出器に比例計数管や NaI シンチレーション検出器を用いるのが一般的である。しかし、不安定核ビームを用いる実験では、これらの市販される検出器は 14.4 keV γ 線以外の高エネルギー γ 線や制動放射線などを検出してしまうので、非メスバウアー γ 線由来のバックグラウンドが著しく高くなるために使用できない。

そこで、メスバウアー効果で放出される内部変換電子を検出する検出器を自作する必要がある。これが、ガスフロー型平行平板なだれ型 γ 線検出器(PPAC)である。PPAC には、内部に ^{57}Fe 濃縮ステンレススチールとカーボン電極の 2 つの電極が仕込まれている。

平行平板なだれ型検出器 PPAC(Parallel-plate avalanche counter)は不安定核ビームや核反応を用いたインビーム・メスバウアー分光法に使われ、メスバウアー γ 線にのみ高感度で高精度に稼働する[2]。そのため、孤立原子の占有位置や電子状態、格子欠陥との再結合を観測するには不可欠な検出器である。PPAC は、高感度で高効率なので、 γ 線放出の少ない散乱実験などのインビーム法以外のメスバウアー分光実験に用いることができる。

図 1-5 に PPAC の概略を示す。PPAC はメスバウアー核種である ^{57}Fe を富化したステンレススチールを吸収体とし、それと平行に対面したグラファイト電極からなる。電子なだれを引き起こすためのカウンターガスにパーフルオロプロパン(C_3F_8)を使用している。14.4 keV の γ 線が PPAC 内の吸収体である ^{57}Fe に吸収され、メスバウアー共鳴吸収が起こり、 ^{57}Fe 原子が励起される。 ^{57}Fe 原子の脱励起過程で内部転換電子が放出される。その内部転換電子が C_3F_8 ガスと電子なだれを起こしグラファイト電極へ移動し、増幅器を通して電流として計測される。PPAC の特徴は、14.4 keV の γ 線のみ感度があり、それ以外の γ 線には感度を持たないために、原理的には 1 個の 14.4 keV の光子が PPAC 内の ^{57}Fe の内部転換電子を放出させ、その内部転換電子 1 個を増幅するため測定が可能である。 γ 線に対し内部転換電子放出(内部転換係数 $\alpha = e/\gamma$)の割合が 9 倍の値を持つので、高い検出効率を有する。

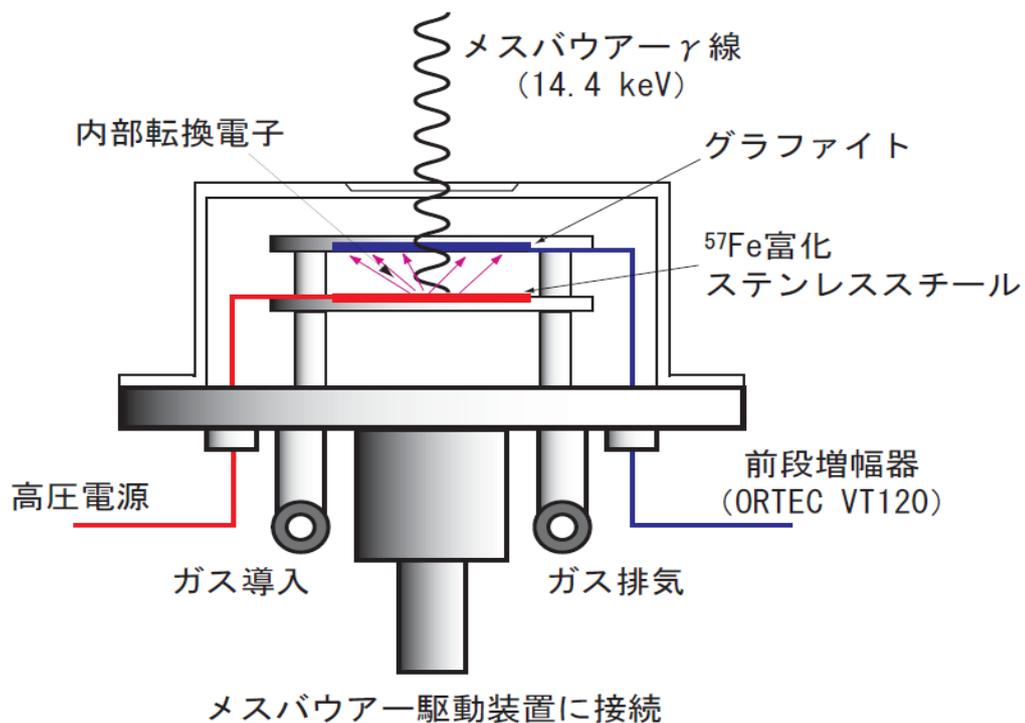


図 2-2 平行平板なだれ型検出器 PPAC(Parallel-plate avalanche counter)

2.5. β - γ 反同時検出法による β 線由来のノイズ低減

^{57}Fe の第一励起準位から放出されるガンマ線を検出するために、PPAC のすぐ前に光電子増倍管付きプラスチック・シンチレーション検出器を設置し、メスバウアー γ 線と β 線の観測・除去を β - γ 反同時計数法により実現し、高エネルギー電子によるバックグラウンドを低減した [3]。PPAC は前述の通り、内部転換電子を検出するために、 ^{57}Mn から放出される β 線も検出する。PPAC で検出された信号から、プラスチック・シンチレーション検出器により検出した β 線を差し引くことで、本来必要なメスバウアー γ 線のみを検出することが可能となった。

2.6. 電子密度計算

密度汎関数理論(DFT)計算は、ORCA(バージョン 4.0 または 3.0)プログラムパッケージを用いて行った。混成汎関数 Becke3 パラメーター Lee-Yang-Parr(B3LYP)および Ahlrichs クーロンフィッティング基底 TZV / J を使用した Ahlrichs トリプルゼータ原子価基底関数系 TZV を計算に使用した。Fe 原子の計算にはコア物性基底セット CCP(PPP)を用いた。異性体シフトは、ORCA プログラムで計算した電子密度から文献で報告されている校正パラメータを用いて算出した [4-6]。

計算は、各章で取り扱う LAH、H₂O、SF₆、LiH の文献で報告されている格子構造に基づいて行った[7]。自然結合軌道 NBO[8-9]解析を行い、鉄原子と周囲の原子との結合性を推定した。

2.7. 時間分解測定

加速器によって打ち込まれた核プローブは、その場で留まる場合もあるが、安定した位置に落ち着くまで移動する事が考えられる。メスバウアープローブ核である ⁵⁷Mn($T^{1/2} = 1.45$ min)のβ壊変に伴うβ線を観測した時をスタート信号(0 sec)とし、引き続いて放射されるメスバウアーγ線をストップ信号とすることでβ-γ同時計数を行う。同時計数イベントは、時間-デジタル変換機(time-to-digital converter, TDC)と高エネルギー加速器研究機構で開発された KODAQ プログラムで時間情報とともに記録する。これにより数十 nsec ごとに時間を分割し、ある時間での核プローブの位置や、どのように移動していくのかといったプロセスを見ることができる。

図 2-3 は、⁵⁷Mn のβ壊変後、⁵⁷Fe の第一励起準位の半減期である 100 ns で減

衰していく様子を示している。

図 2-4 は試料周辺の測定機器を示す。試料はクライオスタット内に配置されており、その周辺にはβ線を測定するプラスチックシンチレーターを配置した。⁵⁷Mn から放出されるβ線は、このプラスチックシンチレーターでスタート信号に変換され、TDC に信号が入る。⁵⁷Fe の第一励起準位から放出されるγ線は PPAC で測定し、ストップ信号とした。ストップ信号は、ドップラーエネルギーを加算するためのメスバウアードライブユニットの信号とつながっている。メスバウアーγ線のカウントは、ドップラーエネルギーの情報に時間情報が付加されることとなる。

図 2-5 は時間分解測定回路を示す。PPAC の直前に配置されたプラスチックシンチレーター(#PL1)は、PPAC の S/N 比を向上させる。PPAC は 2-5 章で述べた通りプローブ核と同じ ⁵⁷Fe で作製されており、メスバウアー効果で励起された核が脱励起する際に放出する内部転換電子を計測するものであるから、エネルギー分解能がなく ⁵⁷Mn から放出されたβ線もカウントする。これを避けるために、#PL1 が信号を受けたときは PPAC の信号を受け取らない回路とする。また、加速器でビームが生成されている間も、加速器からのノイズを計測しないために、PPAC とプラスチックシンチレーターの信号は受け取らない。こうして得られたメスバウアーγ線のみを測定した PPAC の信号は Gated PPAC としてカウントされ、時間分解メスバウアースペクトルの解析に用いられる。

スケーラーの表す数値について説明する。Beta PPAC は、#PL1 からの信号のうち、加速器からのノイズを計測しないものであり、PPAC は、PPAC からの信号のうち、加速器からのノイズを計測しないものである。Plastic は、#PL1 の生の信号を表し、Beam は、加速器からの発射直後、デグレーターの直前に配置されたビームカウンターからの生の信号を表す。

#PL1~4 の信号は、Splitter より分配されて約 700 ns 遅延させた後、Time-to-Digital Converter (TDC) というモジュールにも送られる。同時に、Gated PPAC の信号がトリガー信号として LAM (Look at me) に送られる。LAM が発生すると、KODAQ でデータ収集の処理を開始する。その後、遅延させた#PL1~4 を検出することで、LAM 信号が消滅し、KODAQ でのデータ収集を終了する。解析時に時系列を反転させることによって、#PL1~4 をスタート信号、Gated PPAC 観測時をストップ信号とするロジックとなり、 ^{57}Mn から β 線が発生してから、 ^{57}Fe の第一励起準位からの γ 線が発生するまでに要した時間を測定することができる。ここに、メスバウアードライビングユニットから発せられるドップラー速度の情報を、NS TDC によって付与することで、時間分解インビーム・メスバウアースペクトルの観測が可能となる。これらは、CAMAC (computer automated measurement and control) と呼ばれる放射線測定用の規格であり、大量の測定データをコンピュータで処理するのに適したものである。

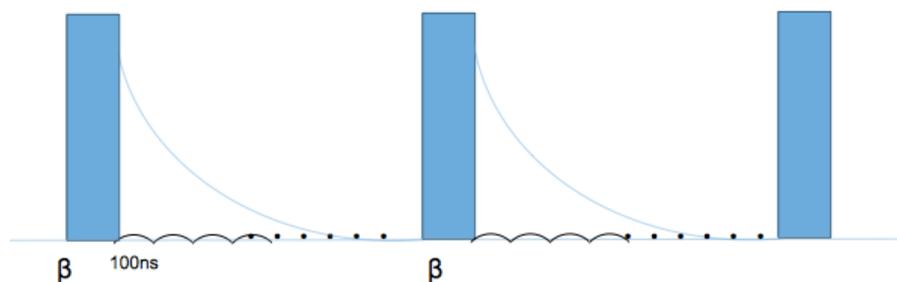


図 2-3 ^{57}Mn の β 壊変後 ^{57}Fe の減衰

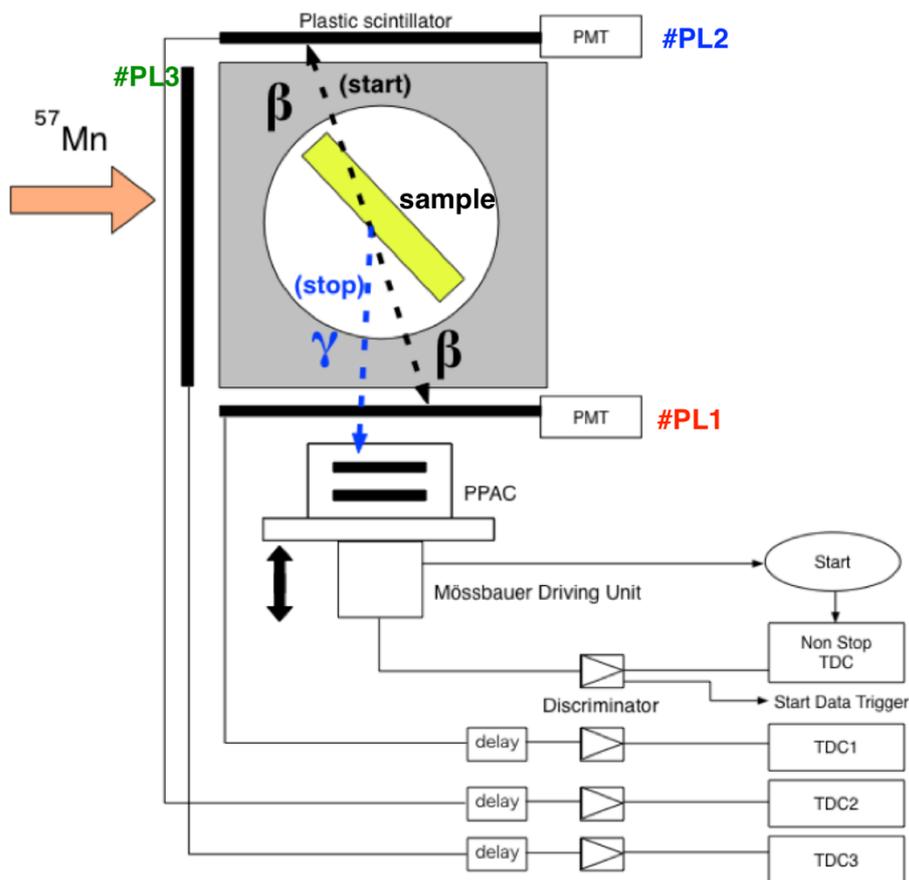


図 2-4 試料周辺の時間分解測定回路

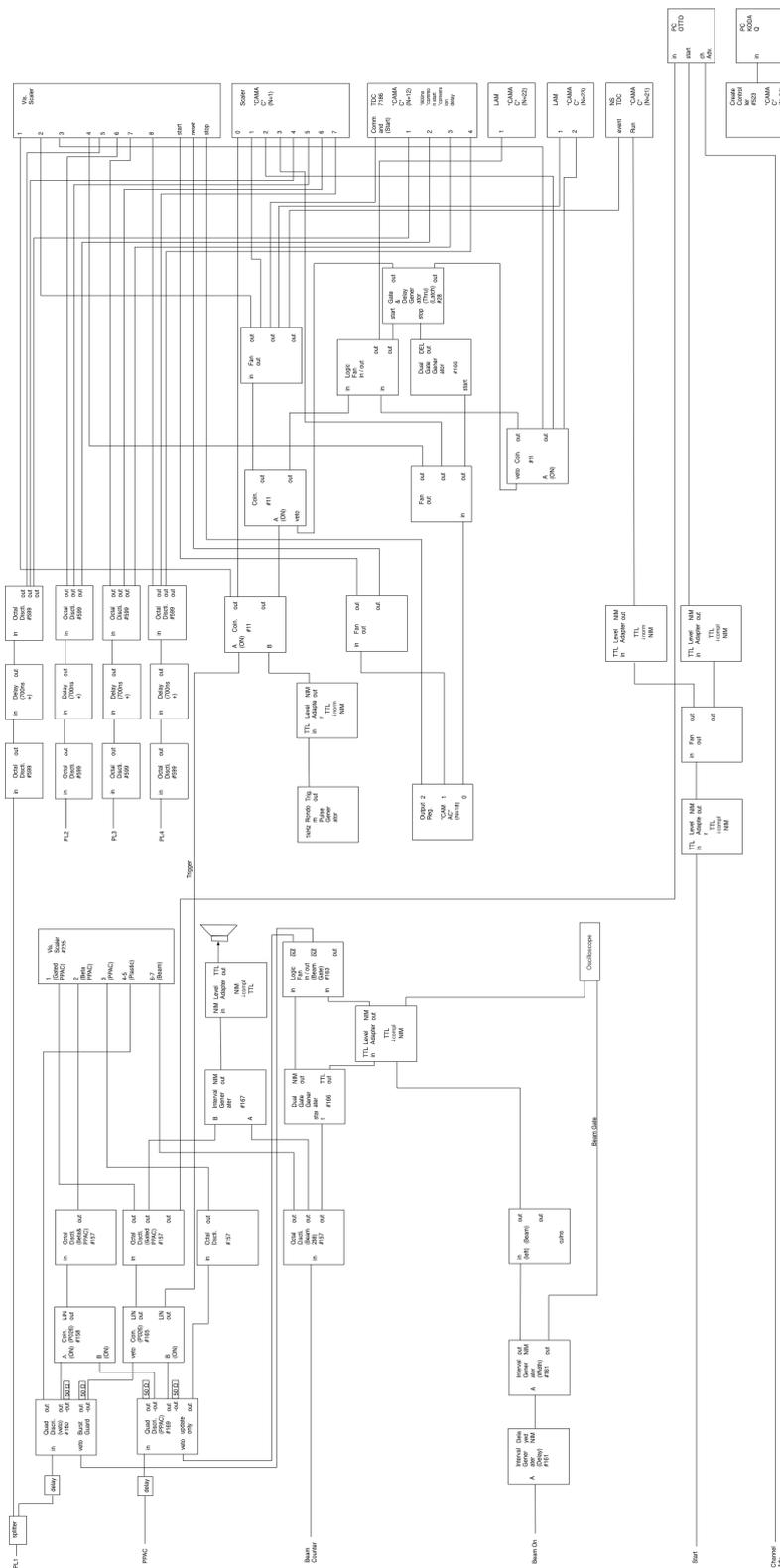


図 2-5 時間分解回路

引用文献

- [1]. T. Kubo, M. Ishihara, N. Inabe, H. Kumagai, I. Tanihara, K. Yoshida, T. Nakamura, H. Okuno, S. Shimoura, K. Asahi : Nucl. Inst. Methods of Phys. Res. B 70, 309 (1992)
- [2]. ぶんせき 小林義男 **353** (2004) 277–280
- [3]. Nagatomo, T., Kobayashi, Y., Kubo, M.K., Yamada, Y., Mihara, M., Sato, W., Miyazaki, J., Sato, S., Kitagawa, A.: Remarkable improvement of the signal-to-noise ratio of $^{57}\text{Mn}/^{57}\text{Fe}$ in-beam Mössbauer spectroscopy. Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B. 269, 455–459 (2011).
- [4]. Neese, F.: The ORCA program system. WIREs Comput. Mol. Sci. 2, 73–78 (2011).
- [5]. Neese, F.: Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory : from fundamental theory to exchange-coupling. Coord. Chem. Rev. 253, 526–563 (2009).
- [6]. Romelt, M., Ye, S., Neese, F.: Calibration of modern density functional theory methods for the prediction of ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts: meta-GGA and double-hybrid functionals. Inorg. Chem. 48, 784–785 (2009).
- [7]. Bastide, J.-P., Bonnetot, B., Letoffé, J.-M., Claudy, P., Comparative study of tetrahydro- and -deuteroaluminates of lithium LiAlH_4 , LiAlD_4 . I – preparation, radiocrystallography and thermal behavior. Mater. Res. Bull. 20, 999–1007 (1985).
- [8]. Reed, A.E., Curtiss, L.A., Weinhold, F., Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. Chem. Rev. 88, 899–926 (1988).
- [9]. Foster, J.P., Weinhold, F., Natural hybrid orbitals. J. Am. Chem. Soc. 102, 7211–7218 (1980).

3 章 氷 H₂O のインビーム・メスバウアースペクトル

3.1. 氷

これまでに水中での鉄イオンの溶媒和に関連して、個別に以下のような氷中の鉄原子の振る舞いや結合状態が長い間研究されてきた。鉄塩の凍結水溶液のメスバウアー研究は、メスバウアー効果が発見された直後に報告された[1, 2]。凍結した塩化第一鉄の水溶液を凍結させたメスバウアー研究では、氷の結晶内に六配位の鉄イオンである $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が閉じ込められていることが報告されており[3]、氷の立方晶から六方晶への相転移によってメスバウアースペクトルが変化していることが報告されている[4]。立方晶氷(Ice Ic)中の鉄イオンのメスバウアースペクトルは凍結水溶液を用いて報告されており、Ice Ic 相の影響を受けないスペクトルであった[5]。また、氷中の⁵⁷Co の発光メスバウアースペクトルが報告されており[6]、Fe²⁺と Fe³⁺の両方のイオンが氷中で、⁵⁷Co 水和物で得られたものと同様のスペクトルで同定された。Fe と H₂O との反応をマトリックス分離法とフーリエ変換赤外(FT-IR)分光法を用いて調べたところ、レーザー照射した Fe 原子が H₂O と反応し氷表面で HFeOH 分子を生成することが報告されている[7]。Fe⁰ と氷との反応については、原子滴下法と X 線光電子分光法を用いた研究がなされている[8]。HFeOH は 150 K 以上の温度で FeOH と H に分解される。凝縮相における Fe⁰ と H₂O の反応は、複数の水分子が関与しているため、非常に低いエネルギー障壁を持っていることが示唆されている[9]。気相中の Fe²⁺(H₂O)_n の衝突による解離について研究されており[10]、水和した FeOH⁺と H⁺を生成する電荷分離過程や、単純な水損失チャンネル(水分子の除去)が観察された[11]。

以上の研究で、鉄と水の反応機構の観点から、また近年では環境水処理への応用が期待されているため[12]注目されてきた。しかし、氷中に孤立した鉄原子が

注入された場合の反応機構は未だに解明されていない。本研究では、 ^{57}Mn 原子を氷中に注入し、インビーム・メスバウアースペクトルを測定して、氷中の ^{57}Fe 原子の位置と化学状態を明らかにした。

3.2. 実験

実験では、ポリイミドフィルムの窓を備えたセルを水で満たし、クライオスタットに取り付けた。氷試料は防振パルス管ヘリウム冷凍機を用いて冷却した。氷中に埋め込まれた ^{57}Mn のインビームメスバウアースペクトルを 13, 77, 150 K で測定し、測定時間はそれぞれ 8.0, 10.5, 16.5 時間であった。

3.3. 結果と考察

3.3.1. メスバウアースペクトル

13 K で測定されたメスバウアースペクトル (図 3-1) は 2 つのダブルットを示した。主要なダブルット A は Fe^{2+} に対応していたが、その ΔE_Q 値 (2.80 mm/sec) は文献[4]で報告されている氷中の $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の E_Q 値 (77 K で $E_Q=3.46$ mm/s) よりも小さかった。この種は、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ とは異なる配位環境を持つ氷の結晶の空孔にトラップされた Fe^{2+} イオンに割り当てた。ダブルット A は、77 K と 150 K でのメスバウアースペクトルでも観測されたが、試料温度の上昇に伴って強度が低下した。他の成分(B と C)は種 A よりも E_Q 値が小さかった。表 3-1 にメスバウアーパラメータを示す。メスバウアー発光の強度は温度によって変化した(図 3-1)。 T_1 と T_2 の 2 つの温度で測定した強度 $I(T_1)$ と $I(T_2)$ は次のような関係にある[14]。

$$\ln \frac{I(T_1)}{I(T_2)} = \ln \frac{f(T_1)}{f(T_2)} = \frac{-3E_\gamma^2}{k_B \theta_D^3 M_{eff} c^2} \left(T_1^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_1}} \frac{x}{e^x - 1} dx - T_2^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T_2}} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) \quad (3.1)$$

ここで、 E_s は γ 線のエネルギー、 k_B はボルツマン定数、 θ_D は氷中の ^{57}Fe のデバイ温度、 M_{eff} は ^{57}Fe の実効質量、 c は光速である。この実験では、最低温度が13 Kであったため、13 Kで測定された強度の相対率を $f(T_1)/f(T_2)$ として計算した。

$f(T_i)$ は温度 T_i のときの無反跳分率を表す。積分のために $x = \frac{\theta_D}{T}$ を定義する。

メスバウアースペクトルの無反跳分率の温度依存性を図3-2に示す。デバイ温度は、図3-2に示すようにフィッティングし、 $\Theta_D = 132 \text{ K}$ と見積もられた。氷のデバイ温度は約226 Kと報告されており[15]、これは氷中の水分子の振動つまり格子の硬さを示している。デバイ温度 Θ_D (もしくは、メスバウアー温度)は、 ^{57}Fe 核が感知する局所環境の影響を受ける。この実験で得られたデバイ温度 Θ_D は、 ^{57}Fe 原子が氷の格子に強固に閉じ込められているには小さすぎたため、 ^{57}Fe 原子は氷結晶に弱く結合していることがわかった。

3.3.2. Fe^{2+} イオンの安定性

HIMACの2次ビームラインの端から $^{57}\text{Mn}^{25+}$ イオンビームが供給され、 $^{57}\text{Mn}^{n+}$ イオンはエネルギー分解器を通過しながら電子を得る。 $^{57}\text{Mn}^{n+}$ イオンは水中で停止し、還元されて安定な化学種となる。 $^{57}\text{Mn}^{n+}$ イオンは周囲の H_2O 分子によって還元された。溶解や化学反応の影響を受けずに単純な電荷移動機構を仮定すると、 Fe^+ イオンは水中で安定化する必要がある。 H_2O 分子のイオン化ポテンシャルは $I_{\text{water}} = 12.65 \text{ eV}$ であることが報告されている[16]。 Mn の第一イオン化ポ

テンシヤルは $I_{\text{Mn}}^1 = 7.44 \text{ eV}$ 、第二イオン化ポテンシヤルは $I_{\text{Mn}}^2 = 15.65 \text{ eV}$ である。したがって、 $^{57}\text{Mn}^{n+}$ を還元する主な過程が H_2O 分子からの電荷移動であると仮定すると、氷中に閉じ込められた $^{57}\text{Mn}^{n+}$ は $^{57}\text{Mn}^+$ として安定化する。 $^{57}\text{Mn}^+$ の β 崩壊は氷中で $^{57}\text{Fe}^{2+}$ を生成する。 Fe の第一イオン化ポテンシヤルは $I_{\text{Fe}}^1=7.91 \text{ eV}$ 、第二イオン化ポテンシヤルは $I_{\text{Fe}}^2=16.20 \text{ eV}$ であるため、 Fe^{2+} は還元されて Fe^+ イオンを形成する。しかし、水中の金属イオンは溶媒和によって安定化することはよく知られている[17]。 Fe^{2+} イオンと水分子との相互作用には、電荷-双極子相互作用が重要な役割を果たしている。理論的には、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ クラスターの最も低い解離チャネルは $I_{\text{Fe}}^2 - I_{\text{water}}$ の下にあり、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の解離チャネルは少なくとも 1 つの H_2O^+ の断片と Fe^+ の中心を含むと推定されていた[11]。つまり、酸化還元電位を考慮すると、本来は Fe^+ が生成されるはずだが、 Fe^{2+} イオンが生成したためにこれ以上の酸化が起こらず、電荷-双極子相互作用により $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ として安定化されたと解釈した。ここでは実際の水分子数(n)を決定せず、この後 n を決定するために DFT 計算を行う。

3.3.3. 主な種 A

水中の Fe^{2+} イオンは一般的に 6 つの H_2O 分子を持っており、6 配位の鉄イオン $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ を形成している。 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は氷中で安定化する可能性があり、これまでの研究では凍結溶液を用いた研究で想定されていた。遊離 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ の計算を行い、最適化された構造と計算されたメスバウアーパラメータをそれぞれ図 3-3 と表 3-2 に示す。この最適化された構造は、文献で報告されているものと同じであった[18]。計算された $\Delta E_Q = 3.93 \text{ mm/s}$ は、文献で報告されているものと一致した(77 K で $\Delta E_Q = 3.46 \text{ mm/s}$) [4]。文献[4]では、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の構造を維持した第一鉄塩を溶解したものを冷却して試料を調製している。しかし、本研究

で観測された主要なダブレット A の ΔE_Q は明らかに小さいものであった。そのため、今回の実験条件では、 Fe^{2+} イオンは別の化学種の形で安定化していると考えられる。

氷には様々な結晶構造があることが知られている。その中でも、六方晶構造が最も安定である。しかし、試料を急冷したり、気相から凍結させたりすると、準安定な立方晶相(Ice Ic)が得られる。この Ice Ic 相の温度を上げると、安定な六方晶相(Ice Ih)への相転移が起こる。この相転移温度は、水中の鉄イオンのメスバウアーの研究から 193 K であることが報告されている[4]。実験条件にもよるが、他の転移温度も報告されており、例えば 240 K [19]である。2つの相(Ice Ic と Ih)の格子定数または密度はほぼ同じである。今回の実験では、水を急速に冷却したため、相は Ice Ic であると予想した。そのため、データベースから Ice Ic の格子定数を採用した[20]。

酸素原子の位置を乱すことなく、 ^{57}Fe が Ice Ic の結晶内でどのような位置で安定するか、多くの可能性がある。まず、 ^{57}Fe 原子が Ice Ic の結晶構造で 10 個の H_2O 分子に囲まれた空洞の中心にあると仮定して DFT 計算を行い、 $(H_2O)_{10}$ 中のクラスター Fe^{2+} の計算を行った(図 3-4 a)。H 原子の位置はエネルギーが最小となるよう最適化し、O 原子と Fe 原子の位置は固定した。このとき、 ^{57}Fe 原子と 4 つの隣接する O 原子の各々との間の距離は 2.78Å であった。次に、O 原子の位置だけを固定し、Fe 原子の位置を、エネルギーを最小にするように最適化した場合、 $(H_2O)_{10}$ クラスターの中心位置は最も安定した位置ではなく、Fe 原子が 2 つの H_2O 分子に近い空洞の側面位置を好むことがわかった(図 3-4 b)。この位置のエネルギー差は 2.1 eV と計算され、Fe-O 距離は 1.95 Å と 2.40 Å であった。これは、水素結合の向きに対称性がなく、Fe-O 結合が二種類存在することとなったためである。

ここで先程の計算結果を確認するために、 Fe^{2+} イオンと $(\text{H}_2\text{O})_{14}$ からなる、10個の水分子の更に次の近接水分子を配置したより大きなクラスターで計算を行った。計算に用いたクラスターの大きさが小さすぎると、計算結果が間違った電子物性や形状になることがあるためである。Ice Ic の結晶構造を維持するために、O原子の位置を固定した一方で、Fe原子とH原子の幾何学的形状を最適化した。最も安定な幾何学的形状は、Fe原子が2つの H_2O 分子と結合しているものであることがわかった(図3-5 a)。Fe原子と両O原子の距離は約2.0 Åであった。また、他の2つの H_2O 分子もFe原子と相互作用していた(Fe-O距離は2.7 Åと2.8 Å)。この幾何学的に最適化された構造は、図3-4 bに示すように、より小さなクラスター(Fe in $(\text{H}_2\text{O})_{10}$)を用いて得られたものとほぼ同じ結果を得た。 ^{57}Fe のメスバウアーパラメータは、 $\delta = 1.20 \text{ mm/s}$ および $\Delta E_Q = -2.53 \text{ mm/s}$ として計算された(表3-2)が、現在の実験結果とよく一致している。したがって、種AはIce Icの結晶構造にトラップされた $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ に割り当てられた。

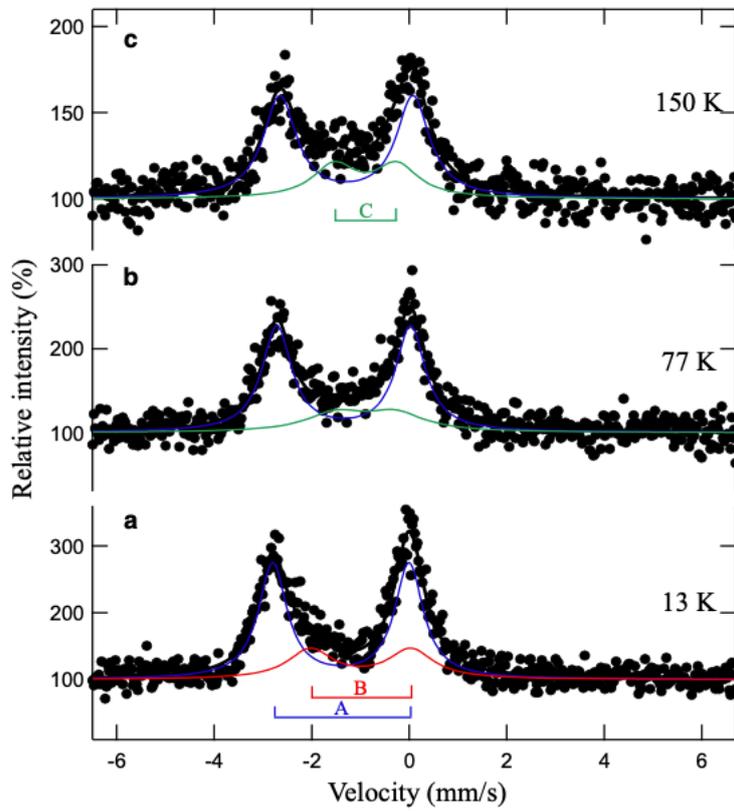
3.3.4. マイナー種BとC

メスバウアースペクトルには小さい成分BとCが観測され、成分Bは13 Kで、成分Cは77 Kと150 Kで観測された。成分Bで示される種Bは異性体シフトより、鉄の2価の高スピンであると考えた。 Fe^0 原子での報告と同様に、 Fe^{2+} イオンが H_2O 分子と反応すると、 HFeOH を形成する可能性がある [8-10]。まず、Ice Icの構造を持つ $(\text{H}_2\text{O})_{14}$ クラスターと同じ位置にO原子の位置を固定し、 H_2O 分子1個分がFeと結合し HFeOH となった、 $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ のクラスターから計算を行った。しかし、 $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ 中の HFeOH の安定な構造は発見されなかった。もう一つの可能性は、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+} \rightarrow [\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^+ + \text{H}^+$ という電荷分離反応による FeOH^+ の生成であり、これは報告されている気相反応と類似している[11]。溶液

系では、この反応は第一鉄イオンの加水分解に相当する。 H_2O 分子の 1 つは OH で置換され、 $(\text{H}_2\text{O})_{14}$ クラスターの O 原子の位置は固定されており、図 3-5 a に示す構造の Fe 原子に近接した 2 つの H_2O 分子のうちの 1 つから、1 つの H 原子が除去されている。クラスター $[\text{FeOH}^+ \text{ in } (\text{H}_2\text{O})_{13}]$ の幾何学的形状は、O 原子の位置を固定した状態でエネルギーを最小化するように最適化した。クラスターの全エネルギーを安定化するために、H 原子の位置と H 結合の配向を変更した。その結果、 $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_3^+ \text{ in } (\text{H}_2\text{O})_{10}]$ 構造は安定であることが判明し(図 3-5 b)、計算されたメスバウアーパラメータは表 3-2 に示され、種 B とよく一致していた。したがって、種 B は Ice Ic 結晶中にトラップされた $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ と同定された。同様に、 $(\text{H}_2\text{O})_{14}$ のうち、Fe 原子から最短距離の 2 つの H_2O を OH に置き換え、クラスター $[\text{Fe in } (\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ を計算した。幾何学的に最適化された構造(図 3-5 c)は、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ が氷の中に閉じ込められた構造であった。 $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ 中の $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (表 3-2)のために計算されたメスバウアーパラメータは、77 K 及び 150 K のより高い温度で観察された成分 C のパラメータと一致した。 $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 及び $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ の幾何学的構造は、気相中の孤立した遊離 $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 及び $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ として計算されたものとは異なり、Ice Ic 結晶に閉じ込められた種 B、種 C は大きな歪みを受けた。 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ が電荷分離して $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ と H^+ を生成する過程は吸熱反応であり、氷中では H^+ が H_3O^+ として安定化している可能性がある。気相中での電荷分離の反応機構と運動エネルギーはすでに報告されているが[11]、氷中での反応機構は複雑であると考えられる。氷の温度が上昇すると氷中の H^+ (または H_3O^+)の生成と移動が促進され、氷中の $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ の収率が増加することが示された。

3.4 結論

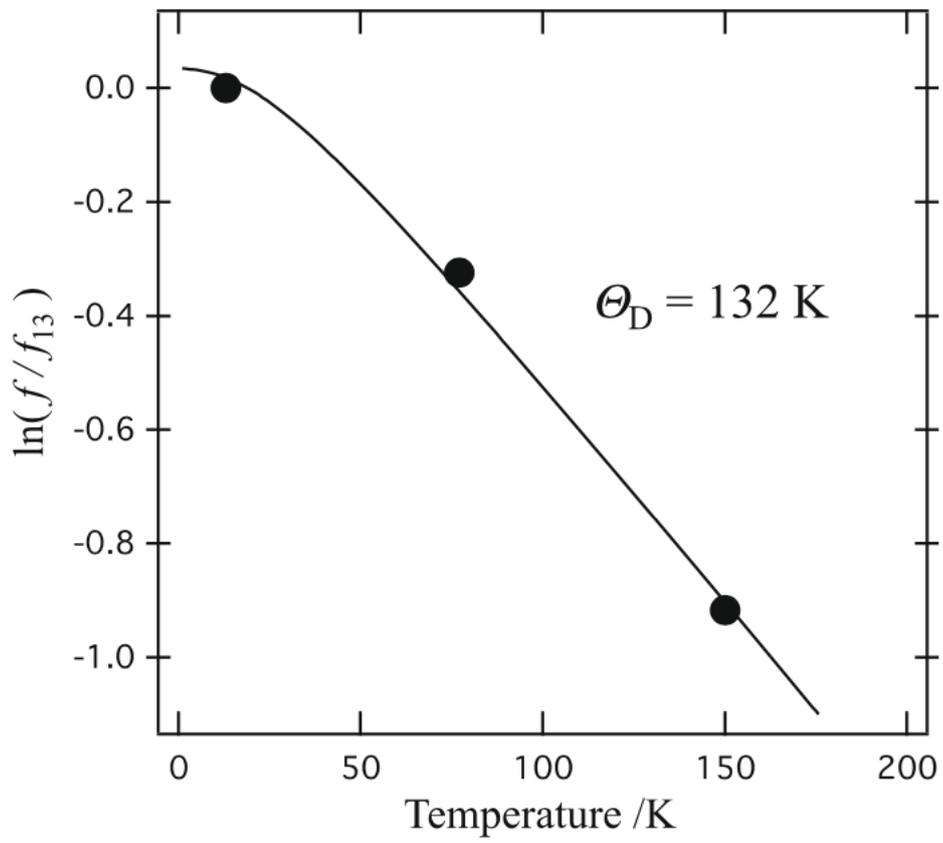
氷中に注入された ^{57}Mn のインビームメスバウアースペクトルを 13、77、150 K で測定したところ、 ^{57}Fe は 2 価の高スピンであった。スペクトル強度の温度依存性から、 Fe^{2+} イオンはマトリックス H_2O 分子と比較的弱い相互作用を示すことがわかった。氷の結晶構造は立方相(Ice Ic)であると仮定して、メスバウアースペクトルで同定された種の割り当てのために DFT 計算を行った。測定したすべてのスペクトルで同定された主な種は、Ice Ic の結晶構造を維持したまま、4 つの H_2O 分子が Fe^{2+} イオンに結合した $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ と割り当てられた。最も低い温度 13 K で発見されたマイナー種は、氷に閉じ込められた $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ と同定された。また、77 K と 150 K の高温で発見されたもう一つのマイナー種は、氷中に閉じ込められた $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ であった。 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ は氷の結晶構造のために大きな歪みを持っていたことがわかった。



☒ 3-1 In-beam Mössbauer spectra of ^{57}Fe implanted in ice measured at **a** 13, **b** 77, and **c** 150 K

表 3-1 Mössbauer parameters of ^{57}Fe implanted in ice

Temperature	Component	δ mm/s	ΔE_Q mm/s	Γ mm/s	Area intensity
150 K	A	-1.29(2)	2.73(3)	0.83(5)	71%
	C	-0.90(6)	1.3(1)	1.1(2)	29%
77 K	A	-1.35(1)	2.74(2)	0.74(4)	75%
	C	-0.90(9)	1.2(2)	1.4(5)	25%
13 K	A	-1.41(1)	2.80(3)	0.71(4)	71%
	B	-1.00(8)	2.1(2)	1.1(2)	29%



⊗ 3-2 Relative recoil-free fractions calculated from the intensities of the Mössbauer spectra

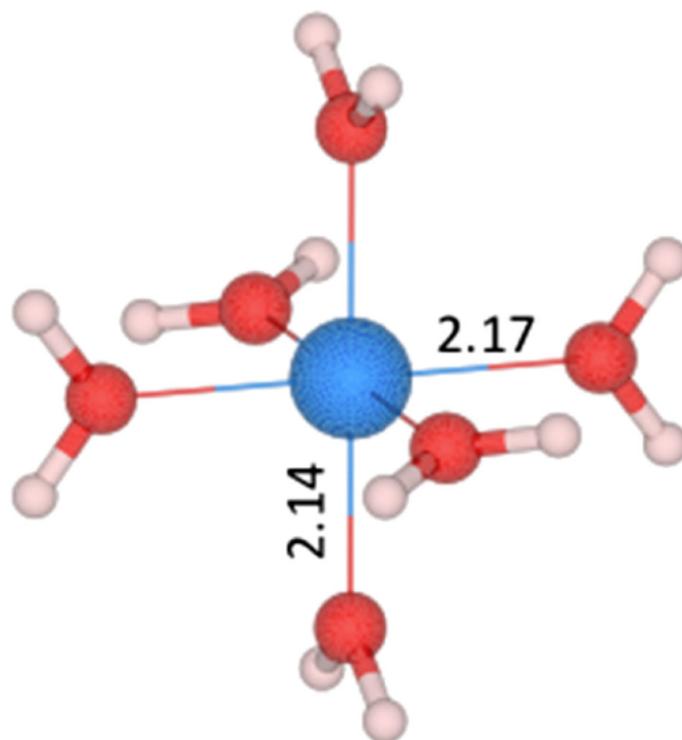


图 3-3 Geometrically optimized structure of free $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ using B3LYP/TZVP. Interatomic distances given in the figure are in angstroms

表 3-2 Calculated Mössbauer parameters of ^{57}Fe species in ice

Species		δ mm/s	ΔE_Q mm/s
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	Fig. 3	1.41	3.93
Fe^{2+} in $(\text{H}_2\text{O})_{10}$	Fig. 4a	1.58	4.19
Fe^{2+} in $(\text{H}_2\text{O})_{10}$	Fig. 4b	1.32	-2.58
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ in $(\text{H}_2\text{O})_{10}$	Fig. 5a	1.20	-2.53
$\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ in $(\text{H}_2\text{O})_{10}$	Fig. 5b	1.14	-2.12
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ in $(\text{H}_2\text{O})_{10}$	Fig. 5c	0.69	-1.32

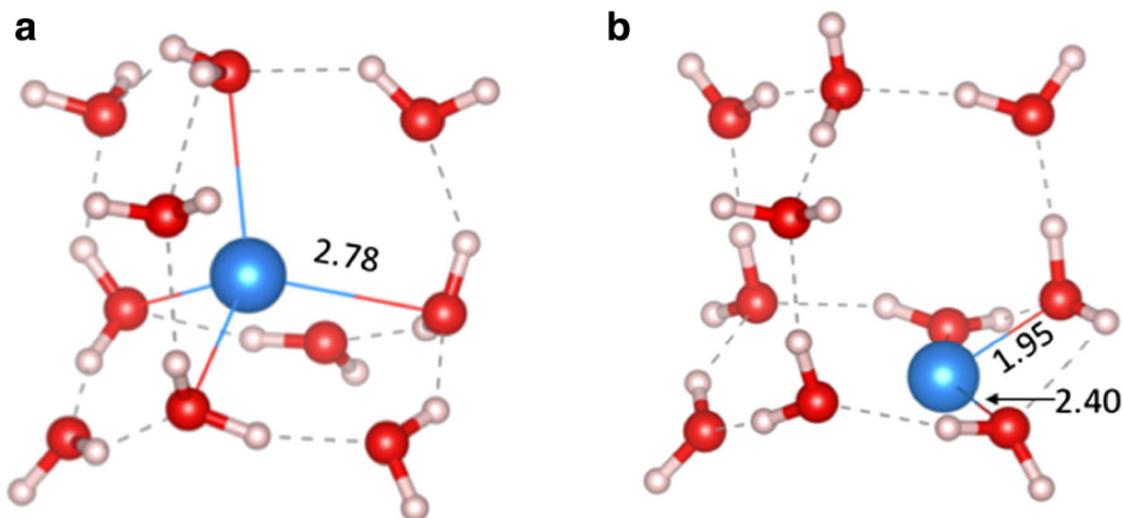


Figure 3-4 Fe^{2+} in the $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ cluster. The positions of O atoms were fixed to maintain the lattice structure of cubic-structured ice, and the positions of H atoms were geometrically optimized using B3LYP/TZVP. **A** Fe atom located at the center of the $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ cluster. **B** The position of the Fe atom was optimized to have the lowest energy. Interatomic distances given in the figure are in angstroms.

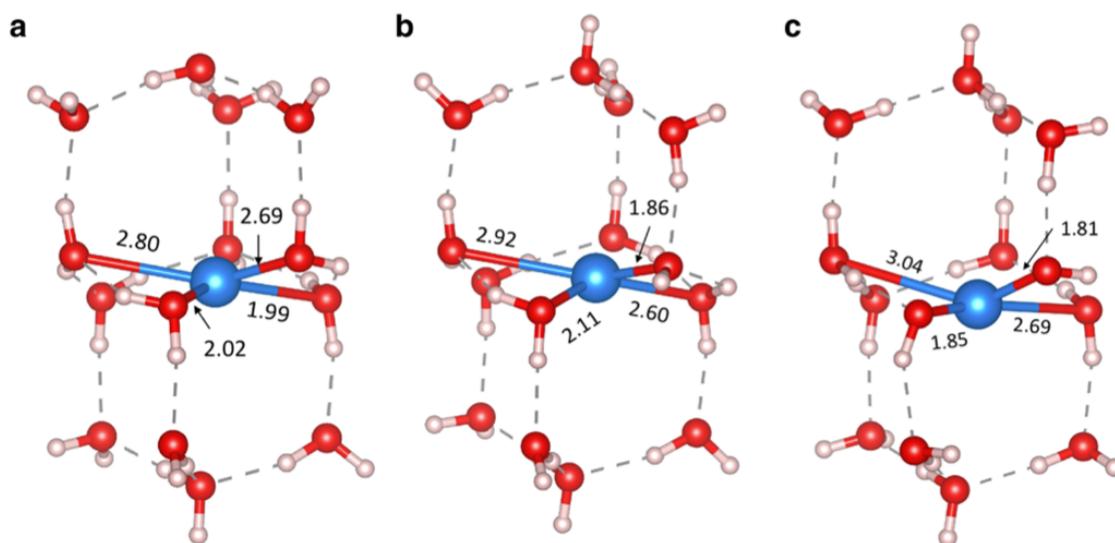


Figure 3-5 **a** $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ in $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ cluster. **b** $\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ in the $(\text{H}_2\text{O})_{10}$. **c** $\text{Fe}(\text{H}_2\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ in the $(\text{H}_2\text{O})_{10}$. The positions of O atoms were fixed to keep the lattice structure of cubic-structured ice, and the positions of H atoms and Fe atom were geometrically optimized using B3LYP/TZVP. Interatomic distances given in the figure are indicated in angstroms

引用文献

- [1]. Dézsi, I., Keszthelyi, L., Pócs, L., Korecz, L.: Mössbauer effect on some iron salts in ice. *Phys. Lett.* **14**, 14–16 (1965)
- [2]. Morup, S., Knudsen, J.E., Nielsen, M.K., Trumpy, G.: Mössbauer spectroscopic studies of frozen aqueous solutions of Fe³⁺salts. *J. Chem. Phys.* **65**, 536–543 (1976)
- [3]. Nozik, A.J., Kaplan, M.: Mössbauer resonance studies of ferrous ions in ice. *J. Chem. Phys.* **47**, 2960–2977 (1967)
- [4]. Nozik, A.J., Kaplan, M.: Kinetics of the cubic-to-hexagonal phase transformation in ice doped with Mössbauer ions. *Chem. Phys. Lett.* **1**, 391–395 (1967)
- [5]. Cameron, J.A., Keszthelyi, L., Nagy, G., Kacsóh, L.: Mössbauer effect on ferrous ions in cubic ice. *Chem. Phys. Lett.* **8**, 628–630 (1971)
- [6]. Bukshpan, S., Dézsi, I., Pattyn, H., Van rossum, M., Verbiest, E., Langouche, G., Coussement, R.: Mössbauer studies of radioactive atoms implanted in frozen solids. *Radiat. Eff.* **89**, 215–224 (1985)
- [7]. Zhang, L., Zhou, M., Shao, L., Wang, W., Fan, K., Qin, Q.: Reactions of Fe with H₂O and FeO with H₂. A combined matrix isolation FTIR and theoretical study. *J. Phys. Chem. A* **105**, 6998–7003 (2001)
- [8]. Parkinson, G.S., Kim, Y.K., Dohnálek, Z., Smith, R.S., Kay, B.D.: Reactivity of Fe⁰ atoms and clusters with D₂O over FeO(111). *J. Phys. Chem. C* **113**, 4960–4969 (2009)
- [9]. Mebel, A.M., Hwang, D.-Y.: Theoretical study of the reaction mechanism of Fe atoms with H₂O, H₂S, O₂ and H. *J. Phys. Chem. A* **105**, 7460–7467 (2001)

- [10]. Ginovska-Pangovska, B., Camaioni, D.M., Dupuis, M.: About the barriers to reaction of CCl_4 with HFeOH and FeCl_2 . *J. Phys. Chem. A* **115**, 8713–8720 (2011)
- [11]. Hofstetter, T.E., Armentrout, P.B.: Threshold collision-induced dissociation and theoretical studies of hydrated Fe(II) : binding energies and Coulombic barrier heights. *J. Phys. Chem. A* **117**, 1110–1123 (2013)
- [12]. Filip, J., Karlický, F., Marusák, Z., Lazar, P., Cerník, M., Otyepka, M., Zboril, R.: Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: mechanism and kinetics. *J. Phys. Chem. C* **118**, 13817–13825 (2014)
- [13]. Sandala, G.M., Hopmann, K.H., Ghosh, A., Noodleman, L.: Calibration of DFT Functionals for the prediction of ^{57}Fe Mössbauer spectral parameters in iron–nitrosyl and iron–sulfur complexes: accurate geometries prove essential. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3232–3247 (2011)
- [14]. Gütllich, P., Bill, E., Trautwein, A.X.: *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer, Berlin (2010)
- [15]. Flubacher, P., Flubacher, P., Leadbetter, A.J., Leadbetter, A.J., Morrison, J.A., Morrison, J.A.: Heat capacity of ice at low temperatures. *J. Chem. Phys.* **33**, 1751–1755 (1960)
- [16]. Snow, K.B., Thomas, T.F.: Mass spectrum, ionization potential, and appearance potentials for fragment ions of sulfuric acid vapor. *Int. J. Mass. Spec. Ion Process.* **96**, 49–68 (1990)

- [17]. Belloni, J., Khatouri, J., Mostafavi, M., Amblard, J.: Influence of solvation on the ionization potential of metal clusters. Presented at the Ultrafast reaction dynamics and solvent effects. AIP Conference Proceedings February (1994)
- [18]. Miliordos, E., Xantheas, S.S.: Ground and excited states of the $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ clusters: insight into the electronic structure of the $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ complex. *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 1549–1563 (2015)
- [19]. Murray, B.J., Bertram, A.K.: Formation and stability of cubic ice in water droplets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 186 (2006)
- [20]. Xu, Y., Yamazaki, M., Villars, P.: Inorganic materials database for exploring the nature of material. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 11RH02 (2011)

4 章 六フッ化硫黄 SF₆ のインビーム・メスバウアースペクトル

4.1. 六フッ化硫黄

反応性分子からなる低温固体中に ⁵⁷Mn を注入すると、周囲のマトリックスと反応して固体中に ⁵⁷Fe 化合物がトラップされる可能性がある。例えば、⁵⁷Mn を氷中に注入すると、[Fe(H₂O)₄]²⁺、[Fe(OH)(H₂O)₃]⁺ また [Fe(OH)₂(H₂O)₃] が生成し、氷の格子にトラップされた新種となる[1]。一方、不活性分子からなる低温固体中に ⁵⁷Mn を注入すると、⁵⁷Fe の単一の原子やイオンがマトリックスにトラップされることがあり、固体 Ar マトリックス中で ⁵⁷Mn がβ壊変した後の ⁵⁷Fe 原子の化学状態は 3d⁷ の電子配置を持つ Fe⁺ であることがわかっている[2]。

六フッ化硫黄(SF₆)は一般的に不活性で安定な物質と考えられているが、高エネルギーの粒子と反応して F 原子を放出する性質がある。SF₆ 固体中に高エネルギーの ⁵⁷Fe(←⁵⁷Mn) を注入した場合、反応性分子固体もしくは不活性固体のどちらの性質を示すかはわかっていない。

これまでに、レーザーで蒸発させた鉄原子と SF₆ を気相反応させ、マトリックス状に単離したフッ化鉄の研究の報告がある[3]。反応生成物を低温固体マトリックス中で単離したところ、純粋な SF₆ マトリックス中では Fe₂F₆ 分子が生成するのに対し、希釈した SF₆/Ar マトリックス中では FeF₃ と Fe₂F₄ が生成することが、メスバウアースペクトルからわかった。また、二量体種の Fe₂F₆ と Fe₂F₄ は豊富に存在し、単量体種の FeF₃ は気相反応の産物であることがわかった。メスバウアー分光法では通常、メスバウアー核が反跳しないよう、試料は固体に限定されるが、溶液の場合は凍結溶液を用いることによって溶液中の現象をモデル化して測定することができる。同様に、気相分子・原子の場合でも、マトリックス単離法が有効である。

しかし、純粋な SF₆ 固体中で Fe 原子が凝集しておらず、Fe 原子 1 個が SF₆

中に注入された場合の反応機構はわかっていない。

本論文では、低温固体 SF_6 にインビーム・メスバウアー分光法を適用し、加速器を用いて ^{57}Mn を注入することにより、不活性と考えられている SF_6 が、高エネルギー原子に反応して F 原子を放出するという性質により反応性分子固体の性質を示し、単量体の鉄のフッ化物が生成されると期待し、誘導される反応を調べた。

4.2. 実験

本実験では、 $^{57}\text{Mn}/\text{SF}_6$ の混合比は約 10~12 であり、すべての ^{57}Mn 原子が二量体形成の可能性なく単離された。振動除電パルス管 He 冷凍機を用いて 9 K に冷却した真鍮板上にフローコントローラーを介して SF_6 ガスを導入し、 SF_6 の固体試料を調製した。固体 SF_6 に導入した ^{57}Mn のインビームメスバウアースペクトルを 9 K 及び 65 K で測定した。

4.3. 結果と考察

4.3.1. メスバウアースペクトル

^{57}Mn を 9 K で固体 SF_6 に注入したときのインビームメスバウアースペクトルを図 4-1 (a) に示す。スペクトルはシングレット A とダブルット B を組み合わせてフィットさせた(表 4-1)。 ^{57}Mn を不活性希ガスマトリックス(Ar [2]や Xe [6])に注入した場合、 ^{57}Mn の β 壊変後の ^{57}Fe 原子は単一の Fe 原子($3d^64s^2$)または Fe^+ 陽イオン($3d^7$ または $3d^64s^1$)として安定化することがわかった。 SF_6 が不活性マトリックスであると仮定すると、 ^{57}Mn の β 壊変後の ^{57}Fe 原子のスペクトルは、不活性希ガスマトリックスの場合に観測されたスペクトルと似ているはずである。しかし、今回の実験で観測された種のスペクトルは、Fe や Fe^+ の場合とは全く異なる

るメスバウアーパラメータを持っていた。種 A の異性体シフト ($\delta = -0.81(2)$ mm/s) は、高スピン 2 価の Fe^{2+} に起因するものである。 SF_6 に注入された $^{57}\text{Mn}^{n+}$ カチオンが還元されて F 原子が放出され、Fe 原子と反応して FeF_2 が生成したと考えられる。不活性マトリックス中に単離された FeF_2 のメスバウアー実験データが報告されていないにもかかわらず、種 A は FeF_2 と同定された。別の種 B ($\delta = -0.56(3)$ mm/s; $\Delta E_Q = 3.15(6)$ mm/s) を FeF_3 とした。 FeF_3 の単量体分子は報告されており [3]、本研究で得られたメスバウアーパラメータは文献値 ($\delta = 0.68(10)$ mm/s; $\Delta E_Q = 2.86(10)$ mm/s) に近い値であった。前述の代入は後述の密度汎関数計算により確認された。メスバウアースペクトルは 65 K で測定した (図 4-1 b)。この温度では、 SF_6 の無反跳分率が低下するため、ピークの強度は 9 K で測定したときの 59% に減少した。このスペクトルは、広いピークを持つ複数の成分から構成されており、デコンボリューションは困難だった。そこで、 FeF_2 と FeF_3 のメスバウアーパラメータ (2 次ドップラーシフトを無視して 9 K で測定した δ と ΔE_Q 値) を固定し、3 つの成分が同じピーク幅 Γ を持つと仮定してスペクトルをフィットさせた。その結果、 FeF_2 と FeF_3 に加えて、新たなダブレットである種 C を発見した (表 4-1)。65 K では FeF_3 のピーク強度は FeF_2 のピーク強度よりも大きかったが、9 K ではその逆であった。また、高温では SF_6 格子内の F 原子の拡散が促進されたことが種 C の生成と安定性に影響を与えている可能性がある。種 C の異性体シフト値は 4 価の Fe^{4+} の異性体シフト値と同じ領域 (図 1-4 より) であったため、種 C は FeF_4 と同定された。

4.3.2 密度汎関数計算

メスバウアースペクトルで観測された候補種の密度汎関数計算を行った。 FeF_n ($n=1$ から 6)については、B3LYP/TZVP を用いて計算を行い、その結果を表 4-2 に示す。計算された異性体シフト δ 値の符号は、従来のメスバウアー吸収スペクトルで観測された値とは逆になっている。 FeF_2 、 FeF_3 および FeF_4 について最適化した構造を図 4-2 に示す。これらの種の幾何学的構造を最適化した結果、安定な構造は高スピン状態を持つことがわかった。 FeF_2 種は $S=4/2$ の基底状態で線形構造($D_{\infty h}$)を持ち、 δ と ΔE_Q は実験値とよく一致していた。低温 Ar マトリックス中の単量体 FeCl_2 と FeBr_2 のメスバウアースペクトルは小さな ΔE_Q 値を持つことが報告されているが[7]、密度汎関数計算では FeF_2 は非常に小さな ΔE_Q 値を持つことがわかった。周囲の SF_6 格子の影響を確認するために、 FeF_2 が SF_6 の置換基である SF_6 格子構造[8]を用いて、 FeF_2 in $(\text{SF}_6)_{14}$ のクラスター(FeF_2 が SF_6 格子の置換基である)の計算を行った。計算された FeF_2 in $(\text{SF}_6)_{14}$ クラスターのメスバウアーパラメータ($\delta=-0.86$ mm/s, $\Delta E_Q=-0.03$ mm/s)は、真空中の1分子の FeF_2 分子の場合とほぼ同じであり、 SF_6 格子が FeF_2 中の Fe 原子の環境にほとんど影響を与えていないことを示している。

最適化された FeF_3 の構造は、 $S=5/2$ の基底状態を持つ平面三角形配置(D_{3h})であった。 FeF_3 の計算値と観測値の ΔE_Q は、計算値とよく一致しており、観測値よりもわずかに大きい値であった。最適化された FeF_4 の構造は、 $S=4/2$ のスピン状態を持ち、また D_{2d} 対称性を持っていたが、 ΔE_Q 値は観測された値よりも小さく、 ΔE_Q 値の不一致は観測された半値幅 Γ よりも小さかった。また、 FeF_3 及び FeF_4 に対する周囲の SF_6 格子の影響を、それぞれ FeF_3 in $(\text{SF}_6)_{14}$ 及び FeF_4 in $(\text{SF}_6)_{14}$ クラスターのメスバウアーパラメータを計算して確認した。その結果、 FeF_3 及び FeF_4 分子のメスバウアーパラメータは、単離された FeF_3 及び FeF_4 分子のそ

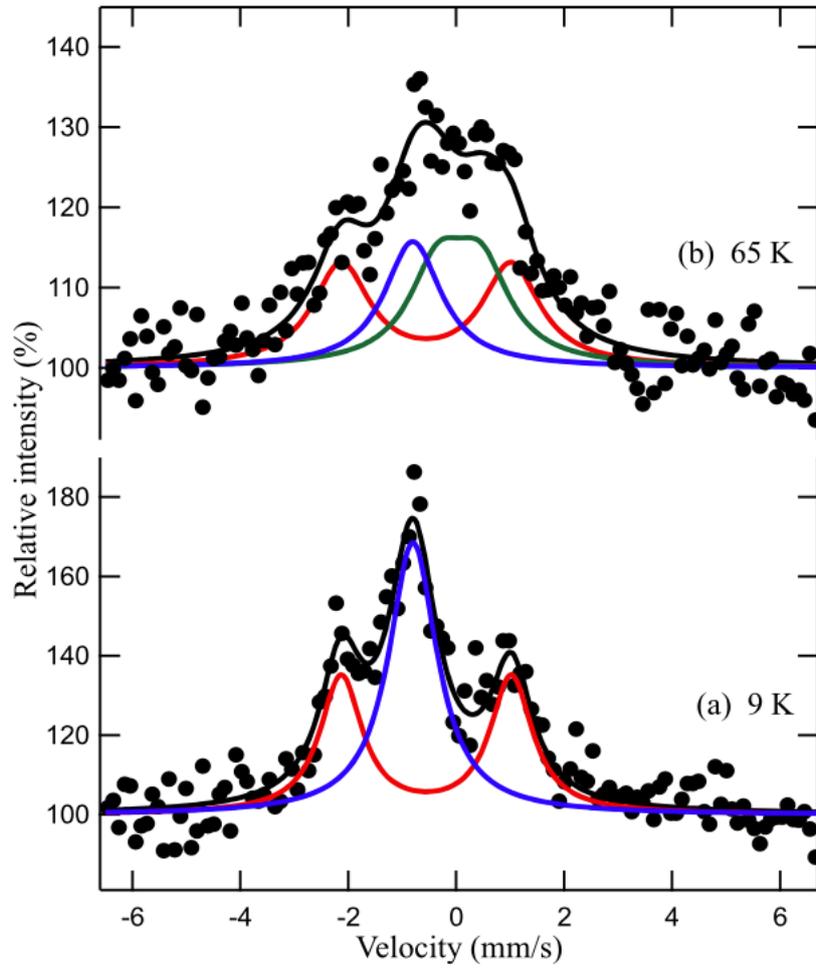
れと同一であった。

4.3.3. 形成反応

実験では、高電荷を持つ $^{57}\text{Mn}^{n+}$ イオンを SF_6 に注入した。この $^{57}\text{Mn}^{n+}$ イオンは還元され、 SF_6 と Mn との間の電荷移動過程を経て安定化した。 SF_6 の第一イオン化ポテンシャルは $I_{\text{SF}_6}^1=15.32$ eV である。 Mn の第一イオン化ポテンシャルは $I_{\text{Mn}}^1=7.44$ eV、第二イオン化ポテンシャルは $I_{\text{Mn}}^2=15.65$ eV であり、 SF_6 からの電荷移動が主な過程であるとすれば、 SF_6 マトリックスに注入された $^{57}\text{Mn}^{n+}$ イオンは還元を受け、 $^{57}\text{Mn}^+$ イオンを形成することになる。その後、 $^{57}\text{Mn}^+$ イオンの β^- 壊変により $^{57}\text{Fe}^{2+}$ イオンが生成した。次に、 $^{57}\text{Fe}^{2+}$ イオンは周囲の SF_6 からの電荷移動によって還元され、 Fe の第一イオン化ポテンシャルは $I_{\text{Fe}}^1=7.91$ eV、第二イオン化ポテンシャルは $I_{\text{Fe}}^2=16.20$ eV となった。この電荷移動により、 SF_6 マトリックス中に $^{57}\text{Fe}^+$ イオンが生成したと考えられる。このように、 $^{57}\text{Mn}^{n+}$ 及び $^{57}\text{Fe}^{2+}$ の還元過程では、 SF_6^+ イオンが生成したと考えられる。気相中の SF_6 分子のイオン化は広く研究されており [9]、 SF_6^+ 陽イオンの生成は多くの解離生成物をもたらすことがわかっている [10]。これまでの SF_6 雰囲気中でのレーザー蒸発した Fe 原子の研究では [3]、単量体の FeF_2 分子は生成せず、その代わり、気相反応の主な生成物は二量体の Fe_2F_6 と Fe_2F_4 であった。しかし、本研究では、インビーム・メスバウアー分光法を用いて 9 K での測定を行った結果、単量体の FeF_2 と FeF_3 が生成することがわかった。 SF_6 の温度を 65 K まで上昇させると、 SF_6 中の F 原子の移動が促進され、その結果、 FeF_4 も生成することがわかった。

4.4. 結論

^{57}Mn を固体 SF_6 に注入するためのインビームメスバウアースペクトルを 9 K 及び 65 K で測定した。 SF_6 は一般的に不活性分子であると考えられているにもかかわらず、 ^{57}Fe 原子やイオンは SF_6 マトリックスに捕捉されなかった。単量体のフッ化鉄分子である FeF_2 と FeF_3 は、9 K で SF_6 分子から放出された F 原子と Fe が反応して生成した。 SF_6 の温度を 65 K に上昇させると、 FeF_4 に割り当てられた新種が生成した。密度汎関数計算を行い、その結果を確認したところ、計算されたメスバウアーパラメータは実験結果と一致した。計算の結果、 FeF_2 , FeF_3 , FeF_4 はそれぞれ、直線構造($D_{\infty h}$), 三角構造(D_{3h}), 四面体構造(D_{2d})を持つことがわかった。インビーム・メスバウアー分光法を SF_6 に適用することにより、高エネルギーの原子が SF_6 固体中に注入された場合に、原子 1 個のレベルでの Fe 原子と F 原子との反応機構を初めて明らかにした。



☒ 4-1 In-beam Mössbauer spectra for ^{57}Mn implanted into solid SF_6 at (a) 9 K and (b) 65 K. The blue, red, and green lines denote singlet A, doublet B, and doublet C, respectively

表 4-1 Mössbauer parameters for Fe implanted SF_6

Temp. (K)		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Area Int.
9	A	-0.81(2)	—	1.1(1)	66%
	B	-0.56(3)	3.15(6)	1.0(1)	34%
65	A	-0.81*	—	1.3(2)†	21%
	B	-0.56*	3.15*	1.3(2)†	39%
	C	0.1(2)	0.8(3)	1.3(2)†	40%

* The δ and ΔE_Q parameters were fixed at the value measured at 9 K

† The Γ values for A, B, and C were assumed to have the same value

表 4-2 Calculated Mössbauer parameters using B3LYP/TZVP/CP(PPP)

Species		S	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
FeF		5/2	-0.45	1.15
FeF ₂	A	4/2	-0.86	0.07
FeF ₃	B	5/2	-0.57	4.08
FeF ₄	C	4/2	-0.08	0.50
FeF ₅		3/2	+0.22	2.16
FeF ₆		2/2	+0.24	-1.36

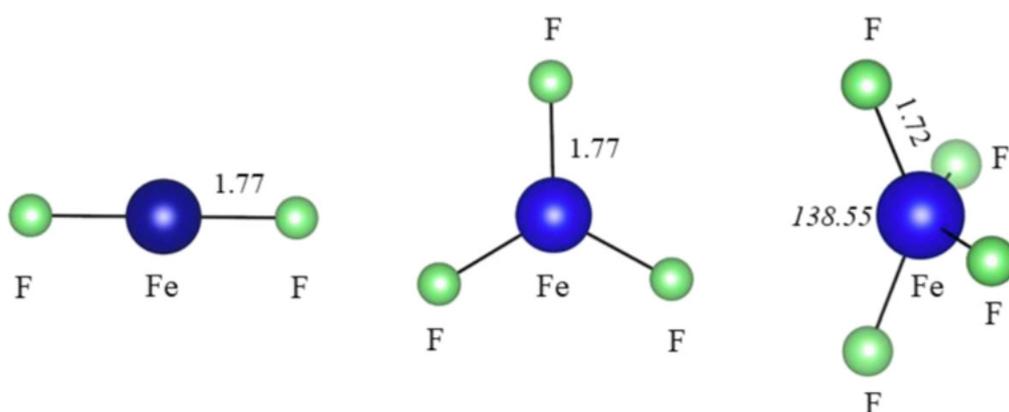


图 4-2 Geometries of iron fluoride species (FeF₂, FeF₃ and FeF₄) calculated by B3LYP/TZVP. Bond lengths are indicated in Angstroms and angles in degrees

引用文献

- [1]. Yamada, Y., Sato, Y., Kobayashi, Y., Mihara, M., Kubo, M.K., Sato, W., Miyazaki, J., Nagatomo, T., Tanigawa, S., Natori, D., Kobayashi, J., Sato, S., Kitagawa, A.: In-beam Mössbauer spectra of ^{57}Mn implanted into ice. *Hyperfine Interact.* 239, 25 (2018)
- [2]. Yamada, Y., Kobayashi, Y., Kubo, M.K., Mihara, M., Nagatomo, T., Sato, W., Miyazaki, J., Sato, S., Kitagawa, A.: In-beam Mössbauer spectra of ^{57}Mn implanted into low-temperature solid Ar. *Chem. Phys. Lett.* 567, 14–17 (2013)
- [3]. Yamada, Y., Katsumata, K.: Moessbauer Study of Matrix Isolated Iron Fluorides Produced by a Reaction of Laser-Evaporated Iron Atom and Sulfur Hexafluoride. *Chemistry Letters.* 746–747 (2000)
- [4]. Nagatomo, T., Kobayashi, Y., Kubo, M.K., Yamada, Y., Mihara, M., Sato, W., Miyazaki, J., Sato, S., Kitagawa, A.: Remarkable improvement of the signal-to-noise ratio of $^{57}\text{Mn}/^{57}\text{Fe}$ in-beam Mössbauer spectroscopy. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 269, 455–459 (2011)
- [5]. Sandala, G.M., Hopmann, K.H., Ghosh, A., Noodleman, L.: Calibration of DFT Functionals for the prediction of ^{57}Fe Mössbauer spectral parameters in Iron-Nitrosyl and Iron-sulfur complexes: accurate geometries prove essential. *J. Chem. Theory Comput.* 7, 3232–3247 (2011)
- [6]. Yamada, Y., Kobayashi, Y., Kubo, M.K., Mihara, M., Nagatomo, T., Sato, W., Miyazaki, J., Sato, S., Kitagawa, A.: In-beam Mössbauer study of ^{57}Mn implanted into a low-temperature xenon. *Hyperfine Interact.* 226, 35–40 (2014)
- [7]. Litterst, F.J., Schichl, A., Physics, G.K.C.: 1978: Mössbauer study of rare-gas matrix-isolated $^{57}\text{FeCl}_2$, $^{57}\text{FeBr}_2$ and $^{57}\text{Fe}_2\text{Cl}_6$. *Chem. Phys.* 28, 89–95 (1978)

- [8]. Dove, M.T., Powell, B.M., Pawley, G.S., Bartell, L.S.: Monoclinic phase of SF₆ and the orientational ordering transition. *Mol. Phys.* 65, 353–358 (1988)
- [9]. Yench, A.J., Lopes, M.C.A., Thompson, D.B., King, G.C.: Threshold photoelectron spectroscopy in the innervalence ionization region and photo-double ionization of SF₆. *J. Phys. B Atomic Mol. Phys.* 33, 945–954 (2000)
- [10]. Creasey, J.C., Jones, H.M., Smith, D.M., physics, R.T.C., 1993: Fragmentation of valence electronic states of CF₄⁺ and SF₆⁺ studied by threshold photoelectron-photoion coincidence spectroscopy. *Chem. Phys.* 174, 441–452 (1993)

5 章 水素化アルミニウムリチウム LAH のインビーム・メスバウアースペクトル

5.1. 水素化アルミニウムリチウム

筆者の研究チームでは、水素化リチウム(LiH)に注入された ^{57}Mn のインビームメスバウアースペクトルでインビーム・メスバウアースペクトルを計測した。ここでは、 ^{57}Mn の β -壊変を介して生じる ^{57}Fe は、 Li^+ サイトと H サイトの両方の置換位置を持つことを発見している[1-3]。これらの研究では、 Li^+ 置換部位の ^{57}Fe のメスバウアースペクトルは、6 つの H 原子が 8 面体的に配位した ^{57}Fe 原子に対応していた。

鉄の水素化物は通常存在しない物質であるため、鉄と水素が化合物となった際はどのような状態を取るのかという基礎的な観点から注目されているが、極限状態での環境下でしか見つかっていない。その中で、FeH 分子は宇宙物理学の分野で関心を集めており[4]、固体水素中に ^{57}Co を注入した実験で FeH 分子のメスバウアースペクトルを測定したという[5]。4.2 K でのメスバウアーパラメーターは $\delta=0.59$ mm/s、 $E_q=2.4$ mm/s であるから、Fe-H は共有結合であることが報告されている。別の報告では、FeH, FeH₂, FeH₃ の赤外スペクトルをマトリックスイソレーション法[6]を用いて測定している。また、FeH₂ の構造は直線構造を持つことが報告されている[7]。

近年では、高圧下での水素化鉄化合物が地球の核の分野に関連して注目されている。高圧下での FeH_x($x = 1 \sim 12$)の結晶構造を理論計算により推定し[8]、鉄水素化物の X 線回折を測定[9]、そして高圧下での水素化鉄の *in situ* メスバウアースペクトルの測定で、Fe-H の結合が金属鉄の超微細磁場の値を減少させたとの報告がある[10-11]。

鉄の水素化物は、水素貯蔵材料への応用が期待されている材料である。通常の

環境下での金属鉄への水素溶解度は非常に低いことが知られているが、 H_2^+ イオンを α 鉄に注入するイオン注入法で生成した水素化鉄のメスバウアー研究では、30.4 T の超微細磁場を持つ新しい化合物の生成が報告されている[12]。また、ジマグネシウム鉄(II)水素化物 Mg_2FeH_6 は、鉄が低スピンの Fe(II) 状態として含まれた八面体の FeH_6^{4-} アニオンを持つことが報告されている[13]。しかしこれまでに、 FeH_4^- アニオンは観測されていない。

水素化リチウムアルミニウム(LiAlH_4)は還元剤として一般的に知られ、かつ水素貯蔵材料として注目されており、水素貯蔵の理論計算に関する研究が報告されている[14-15]。そして、水素放出の反応機構が予測されている。 LAH は、 AlH_4^- アニオンと Li^+ の対イオンが一定の距離で配置されており、水素原子は Al 原子を中心に四面体的に配位して AlH_4^- を形成している。 LAH の熱分解により、ヘキサヒドリアルミン酸 Li_3AlH_6 ($3\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$)が生成する。 LAH に注入された ^{57}Mn のインビーム・メスバウアースペクトルは、水素と鉄との化学反応だけでなく、局所構造に関する情報が得られる。

本章では、 LAH に注入した ^{57}Mn のインビームメスバウアースペクトルを 17～300 K の間で測定し、 LAH 格子に閉じ込められた鉄原子の化学形態を調べた。

5.2. 実験

振動隔離型パルス管ヘリウム冷凍機で冷却した円盤状の LAH ターゲット(和光純薬)に ^{57}Mn を注入し、インビームメスバウアースペクトルを 17, 35, 70, 135, 200, 300 K で測定した

5.3 結果と考察

5.3.1 メスバウアースペクトル

結果を図 5-1 に示す。本研究で測定されたスペクトルの形状は温度に依存せず非常に類似しており、スペクトル中に見出された種は LAH 中のプローブ核が反応した後に生成された非常に安定な種であり、格子欠陥への影響が少ないことを示している。17 K で測定したメスバウアースペクトルは、2 組のダブルットが見られた。青のダブルット A ($\delta = -0.22$ mm/s, $E_Q = 0.65$ mm/s) と赤のダブルット B ($\delta = -1.46$ mm/s, $E_Q = 1.1$ mm/s) を示した。35 K と 70 K で測定したスペクトルをダブルット A とダブルット B の組み合わせにフィットさせたところ、ダブルット B の強度が小さすぎて異性体シフトと E_Q のパラメーターを変化させてフィットさせることができなかつたため、ダブルット B のメスバウアーパラメーター (IS, QS) を 17 K でフィットさせた値に固定した。試料の温度が上昇するにつれて、ダブルット B の強度は減少し、135 K 以上で消失した。メスバウアーパラメーターを表 5-1 にまとめた。異性体シフトの値は、発光実験の場合では吸収実験とは正負が逆になる。

ダブルット A はすべての温度での測定において主成分であるが、ベースラインからの強度が異なるため無反跳分率は温度によって異なつたといえる。ダブルット A は LAH 中で生成された唯一の温度に関わらず存在する安定な種であると考えられる。 $^{57}\text{Mn}^{x+}$ が LAH 中に注入された後、還元される過程で ^{57}Mn が LAH 中の安定な位置に、安定化した $^{57}\text{Mn}^{x+}$ カチオンを生成した。 ^{57}Mn カチオンの β^- 壊変後、 ^{57}Fe カチオンが生成し、周囲の格子の環境を乱す。この安定化過程で水素化鉄種 FeH_n が生成する可能性がある。ダブルット A のメスバウアーパラメーターは、文献で報告されている既知の水素化鉄 FeH のそれとは異なつていた[5]。最も可能性の高いシナリオは、 ^{57}Fe が Al^{3+} または Li^+ サイトで置換位置を取るこ

とである。 ^{57}Fe は電気陰性度が小さすぎて LAH 環境で Fe^- を形成することができないため、H サイトでは容易に置換位置をとることができない。LAH 格子内に Fe が間隙位置に収まる可能性も排除できないが、唯一安定な間隙位置を見つけることは困難である。ダブレット A の異性体シフトは Al^{3+} 置換された Fe^{3+} 状態に対応し、LAH 格子内では優先的に安定化して FeH_4^- を形成している。ダブレット B は Li^+ 置換位置にある高スピン Fe^+ に対応している。5.3.2 章以降、詳しく説明する。

5.3.2. Al 置換位置の ^{57}Fe (ダブレット A)

DFT 計算より Fe と H の価数はそれぞれ 1.83 と 2.1 であり、 Al の価数は 1.61 であると見積もられた。 Fe と H の電子価数の差は小さいため、 Fe と H の結合は共有結合とイオン結合が混在している。LAH 格子では FeH_4 単位の形式酸化数は -1 であるため、 Fe 原子の形式酸化数は 3 価の Fe^{3+} カチオンとなる。 FeH_4^- クラスターの構造を DFT 計算(B3LYP/TZVP)で最適化したところ、4 つの Fe-H 結合が 1.68\AA の同一の結合長を持つ四面体(Td)構造を持つことがわかった(図 5-2)。結合長は LAH 格子内の元々の Al-H 結合長($1.60\text{-}1.63\text{\AA}$)よりもわずかに長くなった。DFT 計算の結果、鉄原子の最も安定な電子状態は $S=5/2$ 状態であることがわかったが、NBO 解析の自然電子配置から $[\text{Ar}]3\text{d}^{6.0}4\text{s}^{0.7}4\text{p}^{0.1}$ と計算された。 Fe と H の相互作用は、 Fe 4s , 3d , 4p 、 H 1s の状態の混成に由来し、 Fe の sp^3 混成軌道は共有結合的な Fe-H 結合を形成する。そのため、 $\text{Fe}^{3+}([\text{Ar}] 3\text{d}^5)$ の電子配置は得られなかった。 1.68\AA という固有の Fe-H 長を持つ最適化された FeH_4^- の構造は、 Td 構造であったため、 FeH_4^- 単独では E_Q はゼロであった(表 3-2)。しかし、周囲の Li^+ イオンと FeH_4^- を取り囲む AlH_4^- が大きな電場勾配(E_Q)を発生させていたと

考えられる。このことを示すために、中心の Fe 原子までの距離が 7.0Å 未満の Al 原子と Li 原子を含む、より大きなクラスター $[(\text{FeH}_4)\text{Li}_{20}(\text{AlH}_4)_{18}]^+$ の計算を行った。Fe-H 結合の長さは単一ではなかった(1.65-1.68Å)。クラスターで計算されたメスバウアーパラメータは、 $\delta = 0.02 \text{ mm/s}$ 、 $E_Q = -0.59 \text{ mm/s}$ であった(表 3-2)。実験結果と良い一致を示し、電場勾配が周囲の原子に大きく影響されていることを示していた。また、計算された異性体シフト $\delta = 0.02 \text{ mm/s}$ は、実験で得られた異性体シフト $\delta = 0.2 \text{ mm/s}$ と比較的大きな乖離があったが、文献で報告されている B3LYP/TZVP/CP(PPP)を用いた校正の標準偏差を考慮すると、計算値との乖離は許容範囲内であることがわかった。

5.3.3. ^{57}Fe の Li 置換位置(ダブレット B)

ダブレット B(17 K で $\delta = 1.46 \text{ mm/s}$, $E_Q = 1.1 \text{ mm/s}$)は、LAH 中に Li^+ で置換された ^{57}Fe 原子に割り当てられると考えた。この異性体シフト $\delta = +1.46 \text{ mm/s}$ は、高スピン Fe(II) $S = 2$ の異性体シフトに相当する。しかし、Fe(II) $S = 2$ 種は一般的に大きな四極子分裂(E_Q)を持つ。1.5 mm/s 以上の大きな δ 値は、 $3d^7$ 配置 $S = 3/2$ の Fe^+ と考えられる。これは、 ^{57}Co 発光実験から得られたものである[16](図 1-4 記載)。これまでに、低温 Ar マトリックス中での ^{57}Mn の発光は、 $3d^7$ の Fe^+ に割り当てられた $\delta = +2.2 \text{ mm/s}$ という非常に大きな値を示したことを報告している[17]。 Fe^+ が気相中や完全に孤立した系では、 Fe^+ の基底状態は $3d^64s^1$ の構成を持ち、 $\delta = 0.0 \text{ mm/s}$ と小さい[18]。 Fe^+ イオンが周囲の物質と結合していない場合、 Fe^+ の電子配置は $3d^64s^1$ 配置、 $3d^7$ は低励起状態であるはずである。 Fe^+ 化合物の研究はほとんど報告されていないが、 $3d^7$ の低スピン $S = 1/2$ 配置(4.2 K で $\delta = 0.65 \text{ mm/s}$)を持つ Fe(I)ポルフィリン化合物 $[\text{Fe}(\text{TPP})]^-$ が報告されている[19]。また、高スピンの鉄(I)ジケチミン酸化合物のメスバウアースペクトルが報告されており、

その電子構造は $3d^7$ の高スピン $S=3/2$ 配置(4.2 K で 0.50 mm/s)であることがわかっている[20]。

LAH 結晶では、 Li^+ イオンが 5 つの AlH_4^- 四面体に囲まれ、周囲の AlH_4^- 四面体のそれぞれから 1 つの水素原子に結合し、歪んだピラミッド構造を形成している。ダブレット B の種の電子構造を調べるために、最も近い 5 つの AlH_4^- 四面体単位で囲まれた Li^+ の置換位置にある Fe^+ 原子からなる $[\text{Fe}(\text{AlH}_4)_5]^+$ クラスタを計算した。Fe-H の長さは 1.83~1.98 Å の範囲であり、原子の位置を固定した状態で、オリジナルの LAH 結晶に対応する $[\text{Fe}(\text{AlH}_4)_5]^+$ クラスタを計算した(図 5-4)。最も安定なスピン状態は $S=3/2$ であり、これは $3d^7$ 配置に相当することがわかった。異性体シフト値は $\delta=1.43$ mm/s と非常に大きい。DFT 計算により、 $3d^7$ 電子配置が最も安定であることが示され、この結果を用いて計算されたメスバウアーパラメータは観測された値と一致した。クラスタ $[\text{Fe}(\text{AlH}_4)_5]^+(S=3/2)$ を用いて NBO 分析を行ったところ(図 5-4)、Fe の自然電子配置は $[\text{Ar}]3d^{6.8}4s^{0.2}$ 、自然スピン密度は $S=2.98/2$ となり、 $S=3/2$ の $3d^7$ 電子配置とよく一致した。 AlH_4^- と Fe の結合性は非常に弱く(表 5-3)、NBO に基づく 2 次摂動理論解析では、Al-H 結合軌道から未充填の非結合 Fe への供与は $E(2)=2.37-3.35$ kcal/mol であることが示された。Fe-H 結合の Mayer 結合次数は 0.20-0.27 であり、同時に Fe-Al 結合の結合次数は 0.17-0.24 であった。計算の結果、Fe は電子が豊富な環境下で AlH_4^- と弱い結合を持ち、 $S=3/2$ の形式酸化数 1 価の Fe(I) が安定になることがわかった。

$[\text{Fe}(\text{AlH}_4)_5]^+$ の Fe の異性体シフトは実験値と一致したが(表 5-2)、計算された E_Q 値は小さすぎた。そのため、より大きなクラスタ $[\text{FeLi}_{14}(\text{AlH}_4)_{10}]^{5+}$ ($S=3/2$) を用いて計算を行った(図 5-5)。このクラスタには、中心の Fe 原子との距離が 6.0 Å 以下の Al と Li 原子が含まれていた。計算されたメスバウアーパラメータ

$-\delta = 1.39 \text{ mm/s}$ および $E_Q = 1.07 \text{ mm/s}$ は、実験結果と非常によく一致した(表 5-1)。

5.3.4. ダブレット A と B の強度

メスバウアースペクトル中のダブレット A と B の強度は温度の上昇とともに減少した(図 5-1)。種 B(Li⁺置換位置の ⁵⁷Fe)は種 A(Al³⁺置換位置の ⁵⁷Fe)よりも急激に減少した。種 A と B の収率が温度によって変化すると仮定すると、測定中の LAH 格子内での ⁵⁷Fe のホッピングはピークの広がりとして観測されるはずである。しかし、2つのサイトの環境は非常に異なっており、⁵⁷Fe は電荷状態を変化させるため、この移行過程で大きな活性化エネルギーを必要とする可能性がある。したがって、収率の温度依存性はメスバウアースペクトル中のダブレット強度の変化の原因ではないと考えられる。この強度の違いは、置換されるサイトの違いによる無反跳分率の変化、すなわち、種 A と種 B のデバイ温度の違いに起因するものである。A と B のデバイ温度は、実効質量 $M_{\text{eff}}=57$ と仮定して、以下の式を用いて推定した[21]。

$$\ln\left(\frac{f(T)}{f(17\text{ K})}\right) = \frac{-3E_V^2}{k_B\theta_M^3 M_{\text{eff}}c^2} \left(T^2 \int_0^{\frac{\theta_M}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx - 29 \right)$$

⁵⁷Mn の壊変後に得られた ⁵⁷Feⁿ⁺は、LAH 固体中でのクエンチング及び還元する過程において、Al³⁺及び Li⁺の両方の置換位置を持っていた。⁵⁷Fe の 85%が Al³⁺置換位置をとり FeH₄-イオンを形成し、⁵⁷Fe の 15%が Li⁺置換位置をとった。ピーク強度の温度依存性はデバイ温度の違いによるものであり、A と B のデバイ温度はそれぞれ 194 K と 117 K にフィットした(図 5-6)。デバイ模型では低温に

における熱容量は T^3 に比例することが知られている。LAH の熱容量は文献で報告されており [22]、文献から得られた 50 K 以下の熱容量データを用いて、バルク LAH のデバイ温度を 460 K と計算した。

異性体シフトの二次ドップラーシフトが観測され、種 A の異性体シフトは温度の上昇とともに 0 mm/s に近い値となった。ダブレット B は強度が小さすぎるため、二次ドップラーシフトを観測することができなかった。ダブレット A の異性体シフトの温度依存性について図 5-7 に示す。実線は図 5-6 のスペクトルの面積強度から得られたデバイ温度 194 K を仮定した推定線である。

メスバウアースペクトルによって推定された種 A の ^{57}Fe の局所的なデバイ温度は、バルク LAH のデバイ温度よりはるかに低かった。計算された線は、異性体シフトの実験値に適合させている。一般に、無反跳分率は、固体格子内のより低い周波数の原子運動の影響を受ける。一方、二次ドップラーシフトは原子の高周波運動に敏感に影響を受ける。今回の実験では、LAH の A サイトに存在する ^{57}Fe には動的な動きがないとわかった。

5.4 結論

LAH に注入された ^{57}Mn のインビームメスバウアースペクトルを 17 K から 300 K までの温度で測定した結果、2 つのダブレットが観測され、そのスペクトルは Al^{3+} 置換と Li^+ 置換の ^{57}Fe に割り当てられた。これらの代入は DFT 計算により確認された。 Al^{3+} 置換位置の ^{57}Fe 原子は、イオン共有結合性を持つ 4 つの水素原子と結合していた。 Li^+ 置換位置の ^{57}Fe 原子は、 $S=3/2$ 状態の $3d^7$ 配置を持つ 5 つの FeH_4 ユニットと弱い相互作用を持っていた。LAH にトラップされた Fe 原子のデバイ温度は、 Al^{3+} 置換位置では $D=194$ K、 Li^+ 置換位置では $D=117$ K と推定された。

表 5-1 Mössbauer parameters for Fe implanted into LiAlH₄.

Temp. (K)		δ^\dagger (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Area Int.
300	A	-0.14(1)	0.53(2)	0.56(3)	100%
200	A	-0.21(1)	0.61(2)	0.59(3)	100%
135	A	-0.22(1)	0.63(1)	0.54(2)	100%
70	A	-0.24(1)	0.61(1)	0.53(2)	89.0%
	B	-1.46*	1.1*	1.0	11.0%
35	A	-0.22(1)	0.62(1)	0.57(2)	86.3%
	B	-1.46*	1.1*	1.5(6)	13.7%
17	A	-0.22(1)	0.65(1)	0.56(1)	85.0%
	B	-1.46(9)	1.1(1)	1.0(2)	15.0%

* The Mössbauer parameters (δ and ΔE_Q) of the species **B** measured at 35 and 70 K were fixed at the values obtained at 17 K.

† The sign of δ values listed in this table was inversed to show the conventional values as the spectra measured in this study was an emission setup.

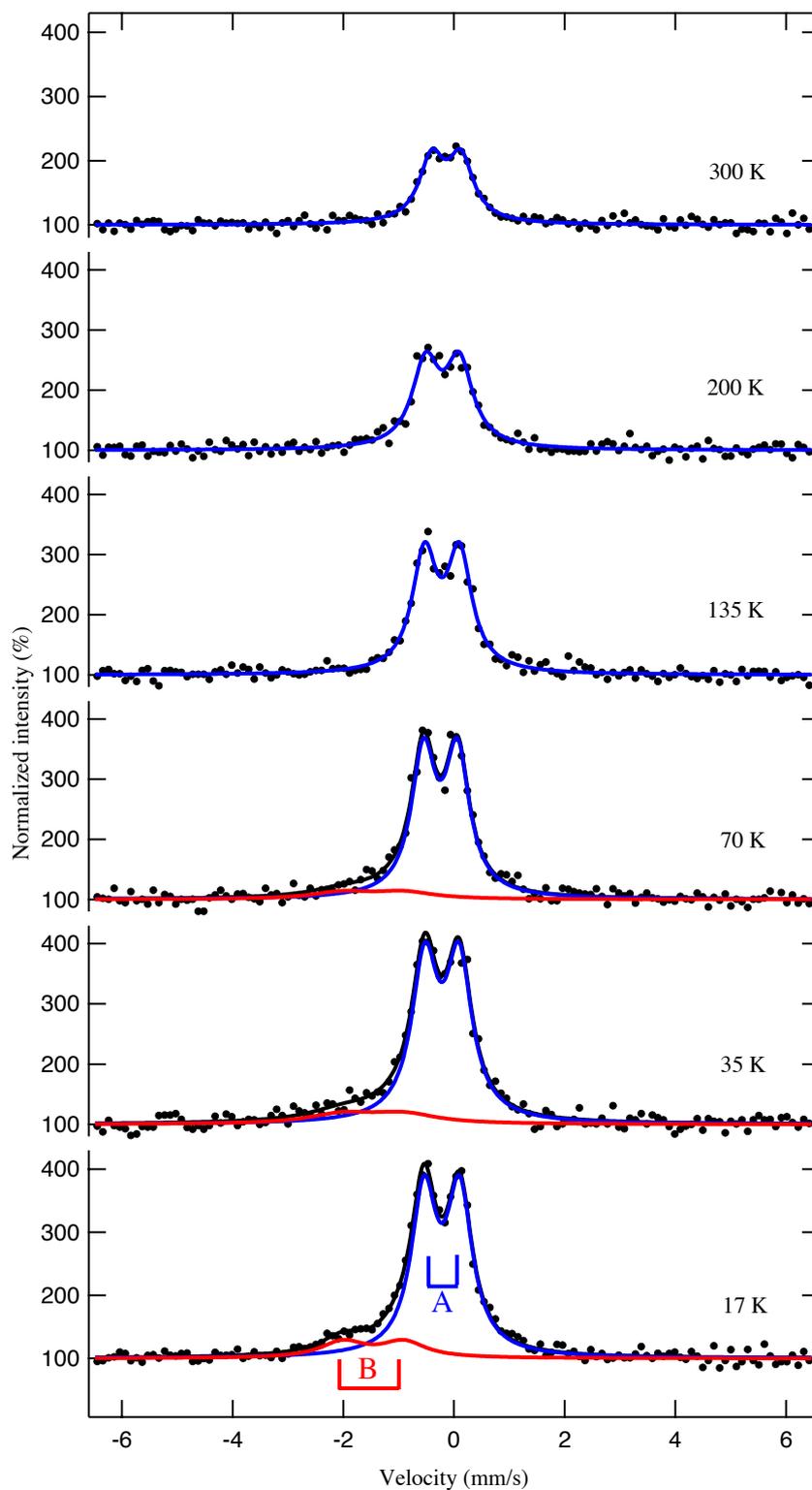
表 5-2 Mössbauer parameters for Fe estimated by DFT calculations using B3LYP/TZVP/CP(PPP)

	clusters	charge	spin	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
A (Al-sub)	(FeH ₄)Li ₂₀ (AlH ₄) ₁₈	+1	5/2	0.02	-0.59
	FeH ₄	-1	5/2	0.04	0.00
B (Li-sub)	FeLi ₁₄ (AlH ₄) ₁₀	+5	3/2	1.39	1.07
	Fe(AlH ₄) ₅	-4	3/2	1.43	0.49

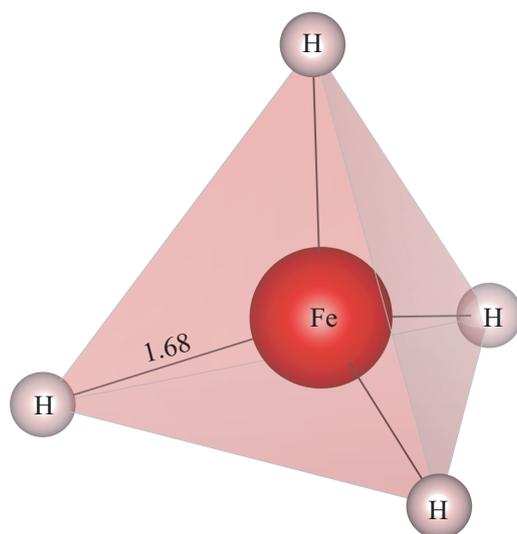
Calibration of DFT functionals for the prediction of ⁵⁷Fe Mössbauer parameters were performed based on the literature (Neese, 2009; Römel et al., 2009); Linear equation $\delta = \alpha(\rho - C) + \beta$, where δ is the experimental isomer shift (mm/s), ρ is the calculated electron density at the nucleus ($e \text{ a}_0^{-3}$), $\alpha = -0.366$, $\beta = 2.852$, and $C = 11810$.

表 5-3 Bonding nature of $[\text{Fe}(\text{AlH}_4)_5]^{4+}$ ($S = 3/2$) estimated by DFT and NBO calculation with B3LYP/TZV.

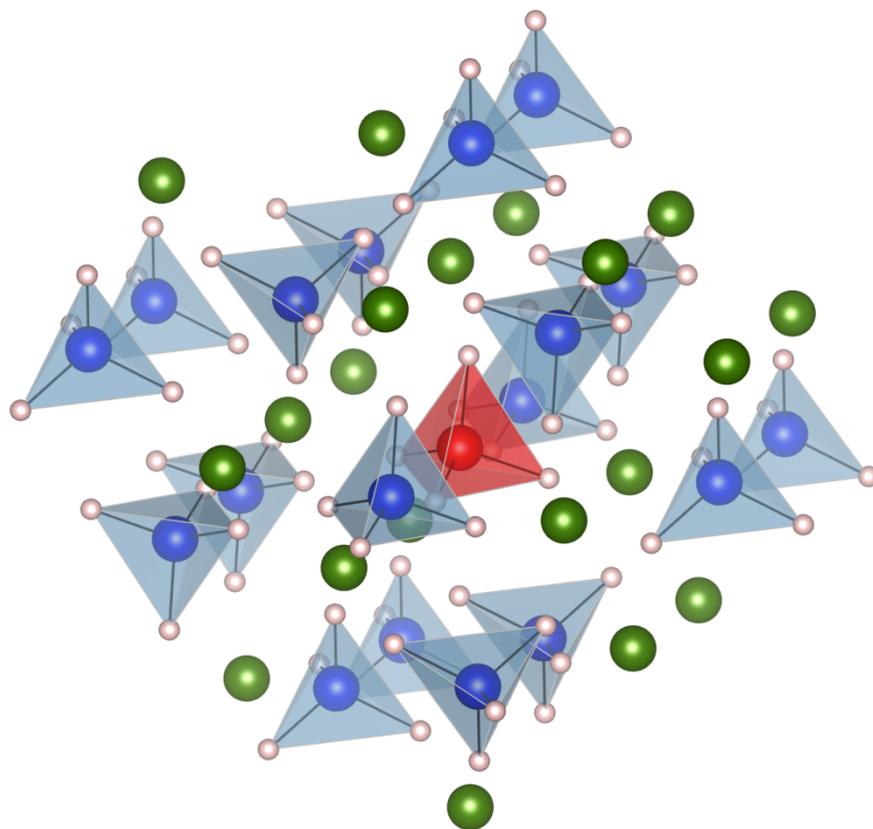
	Second order perturbation BD(Al-H) to LV(Fe)	Mayer bond orders	
	$E(2)$ kcal/mol	Fe-Al	Fe-H
Fe-(1Al-1H)	2.81	0.17	0.21
Fe-(2Al-2H)	3.35	0.22	0.27
Fe-(3Al-3H)	2.37	0.21	0.23
Fe-(4Al-4H)	2.40	0.22	0.20
Fe-(5Al-5H)	2.46	0.24	0.21



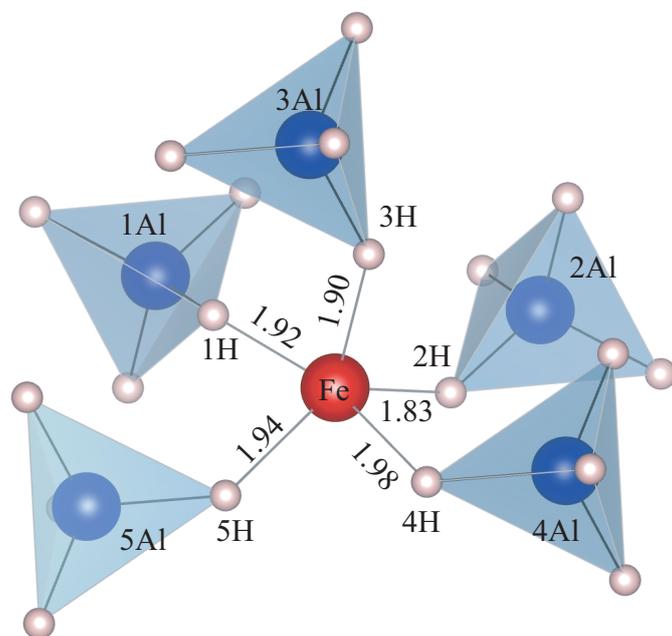
☒ 5-1 In-beam Mössbauer spectra of ^{57}Mn implanted into LiAlH_4 measured at various temperatures, as indicated in the figure.



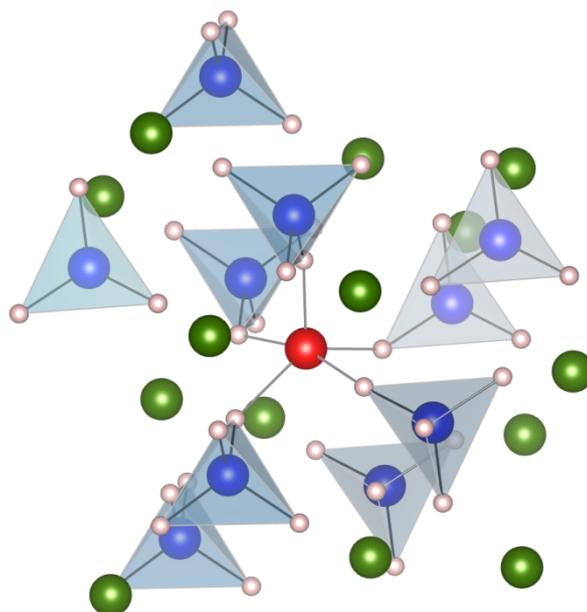
☒ 5-2 Structure of FeH_4^- . The geometric-optimized structure was Td with Fe-H = 1.68 Å.



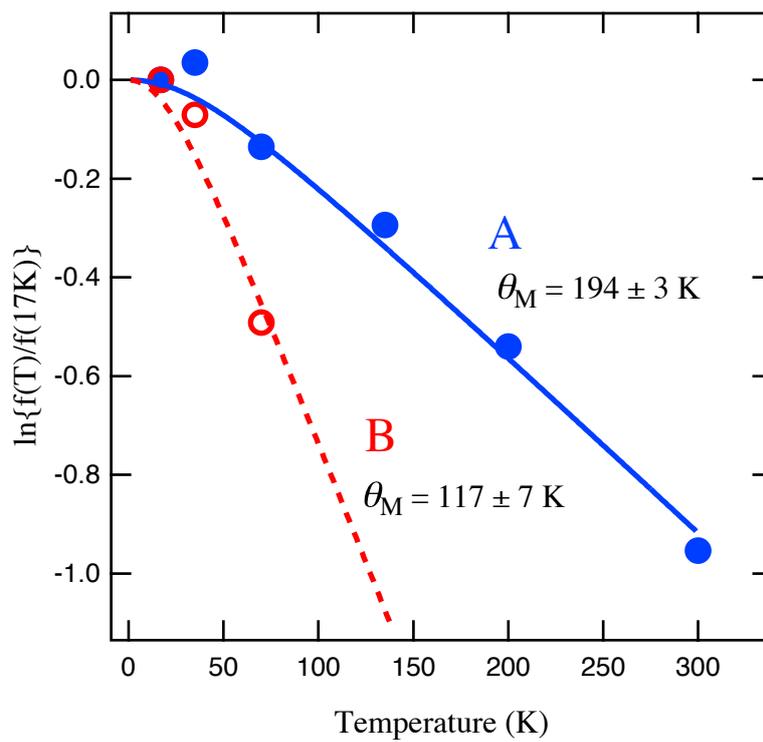
☒ 5-3 Cluster of $[(\text{FeH}_4)\text{Li}_{20}(\text{AlH}_4)_{18}]^+$ ($S = 5/2$), where the red, blue, green, and white balls represent Fe, Al, Li, and H atoms, respectively.



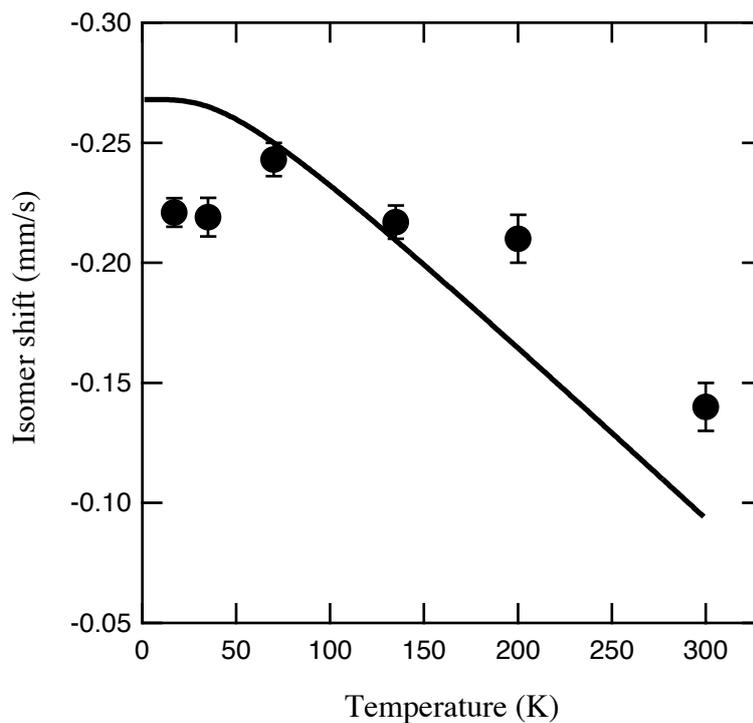
☒ 5-4 Cluster of $[\text{Fe}(\text{AlH}_4)_5]^{4-}$ ($S = 3/2$), where the red, blue, and white balls represent Fe, Al, and H atoms, respectively.



⊗ 5-5 Cluster of $[\text{FeLi}_{14}(\text{AlH}_4)_{10}]^{5+}$ ($S = 3/2$), where the red, blue, green, and white balls represent Fe, Al, Li, and H atoms, respectively.



⊠ 5-6 Temperature dependence of the areal intensities of doublets **A** and **B**.



⊠ 5-7 Temperature dependence of the isomer shifts for doublet A. The solid line indicates the isomer shift, assuming second-order Doppler shift calculated using the Debye model with $D = 194$ K.

引用文献

- [1]. Miyazaki, J., Nagatomo, T., Kobayashi, Y., Kubo, M.K., Yamada, Y., Mihara, M., Sato, W., Sato, S., Kitagawa, A., 2014. Local structure of $^{57}\text{Mn}/^{57}\text{Fe}$ implanted into lithium hydride. *J Radioanal Nucl Chem* 303, 1155–1158. doi:10.1007/s10967-014-3456-8
- [2]. Nagatomo, T., Kobayashi, Y., Kubo, M.K., Yamada, Y., Mihara, M., Sato, W., Miyazaki, J., Mae, K., Sato, S., Kitagawa, A., 2012. In-beam Mössbauer spectroscopy of ^{57}Mn implanted into lithium hydride. *Hyperfine Interact.*, 204, 125–128. doi:10.1007/s10751-011-0487-1
- [3]. Sato, Y., Kobayashi, Y., Yamada, Y., Kubo, M.K., Mihara, M., Nagatomo, T., Sato, W., Miyazaki, J., Tanigawa, S., Natori, D., Sato, S., Kitagawa, A., 2016. Mössbauer spectra obtained using $\beta - \gamma$ coincidence method after ^{57}Mn implantation into LiH and LiD. *Hyperfine Interact* 237, 1–8. doi:10.1007/s10751-016-1299-0
- [4]. Carroll, P.K., McCormack, P., 1972. The Spectrum of FeH: Laboratory and Solar Identification. *Astrophysical Journal* 177, L33–. doi:10.1086/181047
- [5]. Pasternak, M., Van der heyden M, Langouche, G., 1984. The characterization of FeH molecules by Mössbauer spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 104, 398–400. doi:10.1016/0009-2614(84)80087-1
- [6]. Chertihin, G.V., Andrews, L., 1994. Infrared Spectra of Reaction Products of Laser-Ablated Titanium and Titanium Dioxide with Nitrogen and Nitrous Oxide in Solid Argon. *J. Phys. Chem.* 98, 5891–5895. doi:10.1021/j100074a012

- [7]. Körsgen, H., Mürtz, P., Lipus, K., Urban, W., Towle, J.P., Brown, J.M., 1996. The identification of the FeH₂ radical in the gas phase by infrared spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 104, 4859–4861. doi:10.1063/1.471180
- [8]. Li, F., Wang, D., Du, H., Zhou, D., Ma, Y., Liu, Y., 2017. Structural evolution of FeH₄ under high pressure. *RSC Adv.* 7, 12570–12575. doi:10.1039/C6RA25591D
- [9]. Pépin, C.M., Dewaele, A., Geneste, G., Loubeyre, P., Mezouar, M., 2014. New Iron Hydrides under High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* 113, 265504–5. doi:10.1103/PhysRevLett.113.265504
- [10]. Choe, I., Ingalls, R., Brown, J.M., Sato-Sorensen, Y., Mills, R., 1991. Mössbauer studies of iron hydride at high pressure. *Phys. Rev., B Condens. Matter* 44, 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.44.1
- [11]. Wordel, R., Wagner, F.E., Antonov, V.E., Ponyatovskii, E.G., Permogorov, A., Plachinda, A., Makarov, E.F., 1986. Mössbauer study of iron hydride produced under high pressure. *Hyperfine Interact* 28, 1005–1008. doi:10.1007/BF02061614
- [12]. Schreyer, F., Frech, G., Wolf, G.K., Wagner, F.E., 1983, Mössbauer study of iron hydride formation by low temperature ion implantation. *Solid State Communications*, 46, 647–650. doi:10.1016/0038-1098(83)90205-3
- [13]. Didisheim, J.J., Zolliker, P., Yvon, K., Inorganic, P.F., 1984, Dimagnesium iron (II) hydride, Mg₂FeH₆, containing octahedral FeH₆⁴⁻ anions. *Inorg. Chem.* 23, 1953–1957.
- [14]. Kang, J.K., Lee, J.Y., Muller, R.P., Goddard, W.A., III, 2004. Hydrogen storage in LiAlH₄: Predictions of the crystal structures and reaction mechanisms of intermediate phases from quantum mechanics. *J. Chem. Phys.* 121, 10623–10633. doi:10.1063/1.1795731

- [15]. Løvvik, O.M., Opalka, S.M., Brinks, H.W., Hauback, B.C., 2004. Crystal structure and thermodynamic stability of the lithium alanates LiAlH_4 and Li_3AlH_6 . *Phys. Rev. B* 69, 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.69.134117
- [16]. Wdowik, U.D., Ruebenbauer, K., 2001. Emission Mössbauer spectroscopy in TiO_2 single crystal. *Phys. Rev. B* 63, 125101. doi:10.1103/PhysRevB.63.125101
- [17]. Yamada, Y., Kobayashi, Y., Kubo, M.K., Mihara, M., Nagatomo, T., Sato, W., Miyazaki, J., Sato, S., Kitagawa, A., 2013. In-beam Mössbauer spectra of ^{57}Mn implanted into low-temperature solid Ar. *Chemical Physics Letters* 567, 14–17. doi:10.1016/j.cplett.2013.03.033
- [18]. Yamada, Y., Kobayashi, Y., Kubo, M.K., Mihara, M., Nagatomo, T., Sato, W., Miyazaki, J., Sato, S., Kitagawa, A., 2014. In-beam Mössbauer study of ^{57}Mn implanted into a low-temperature xenon. *Hyperfine Interact* 226, 35–40. doi:10.1007/s10751-013-0913-7
- [19]. Mashiko, T., Reed, C.A., Haller, K.J., Scheidt, W.R., 1984. Nature of iron(I) and iron(0) tetraphenylporphyrin complexes. Synthesis and molecular structure of (dibenzo-18-crown-6)bis(tetrahydrofuran)sodium (meso-tetraphenylporphinato)ferrate and bis[tris(tetrahydrofuran)sodium] (meso-tetraphenylporphinato)ferrate. *Inorg. Chem.* 23, 3192–3196. doi:10.1021/ic00188a032
- [20]. Stoian, S.A., Yu, Y., Smith, J.M., Holland, P.L., Bominaar, E.L., Münck, E., 2005. Mössbauer, electron paramagnetic resonance, and crystallographic characterization of a high-spin Fe(I) diketiminate complex with orbital degeneracy. *Inorg. Chem.* 44, 4915–4922. doi:10.1021/ic050321h

- [21]. Gütlich, P., Bill, E., Trautwein, A.X., 2011. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-540-88428-6.
- [22]. Bonnetot, B., Claudy, P., Diot, M., Létoffé, J.M., 1979. Lithium tetrahydridoaluminate LiAlH_4 and hexahydridoaluminate Li_3AlH_6 : molar heat capacity and thermodynamic properties from 10 to 300 K. J. Chem. Thermodynamics, 11, 1197–1202. doi:10.1016/0021-9614/79/121197

6章 水素化リチウム・重水素化リチウム LiH・LiD の時間分解インビーム・メ スバウアースペクトル

6.1. LiH と LiD の時間分解インビーム・メスバウアー分光法

水素化リチウム(LiH)は、1つのリチウムイオンが6つのH⁻アニオンに囲まれた岩塩型の結晶構造を持つイオン結晶である。長友らは、室温から800 Kまでの高温領域でLiHを測定しており[1]、宮崎らは、11 Kから750 Kまでの温度領域で測定し[2]、そのインビーム・メスバウアースペクトルを報告している。

今までのインビーム・メスバウアー分光法では、全時間積分メスバウアースペクトルのみを観測しており、プローブ核の最終的な状態しかわからなかったが、本章ではプローブ核の時間情報を付随した位置についても観測することを目的とする。時間分解測定をすることによって、中間でどのような状態を経由するかを明らかにすることができる。試料は、水素エネルギーの貯蔵物質として注目されている水素化リチウム LiH と、その同位体である重水素化リチウム LiD とした。

6.2. 実験

クライオスタット内のAl基板に、約1 cm×1 cmほどの大きさのLiH・LiDサンプルを敷き詰めた(図6-1)。真空度 $1.0\times 10^{-4}\sim 1.0\times 10^{-5}$ torrを保持しながら、メスバウアースペクトルを測定した。

時間分解には β - γ 同時計数法を用いた。同時計数イベントは、TDCとKEKで開発されたKODAQプログラムで時間情報とともに記録した[3, 6]。

図6-2は、PPACとシンチレータとのタイミングスペクトルである。横軸は、 β 線が観測された時間を $t=0$ (3320 ch) として、 γ 線の観測された経過時間を表し

ている (0.2525 ns/ch) 。 $t=0$ 付近のプロンプトピークは ^{57}Mn ビームが試料に注入された時間と幅を示している。図 6-4 の PL1 の 3100ch 付近の落ち込みは、 β - γ 反同時計数法で設定した時間窓で、その後の γ イベント数は ^{57}Fe の半減期に伴って減少することが確認できた。これによって、どの速度の時にメスバウアー γ 線が観測されたかをヒストグラムで表示した。

6.3. 結果と考察

LiH の全時間積分スペクトルを図 6-3(p)に示す。メスバウアーパラメータと DFT 計算から、578 K においては、Li 原子を置換しかつその $^{57}\text{Fe}^{2+}$ の第一近接の格子欠陥が回復したと考えられる singlet 成分(面積比 25%、以下同じ)、Li 原子を置換し第一近接に格子欠陥を伴う doublet 成分(10%)、H 原子を置換して格子欠陥を伴わない $^{57}\text{Fe}^0$ による singlet 成分(40%)、H 置換位置にあり格子欠陥を伴う doublet 成分(25%)の 4 つの成分に帰属できた。623 K では、 ^{57}Fe の Li 置換位置に対応する singlet 成分(35%)および欠陥を伴う doublet 成分(5%)、H 置換位置に収まったと考えられる singlet 成分(50%)および doublet(10%)となった。これらの結果より、本実験の 578 K においても、熱アニール効果が起こり格子欠陥はほぼ修復されていると考え、第ゼロ近似として 2 つの singlet で解析することとした。

放射性元素が壊変する際、元の放射性同位体(親核種)が壊変し、別の核種(娘核種)ができる。これら親核種と娘核種との放射能の量的関係が推移する状態を求めることができる。この親娘の関係を放射平衡と呼ぶ。

親核種 1 が放射性壊変によって娘核種 2 に変わり、娘核種も放射性で孫娘核種 3(安定核種)に変わるような壊変系列(または放射系列)がある。いま、 $t=0$ における核種 1、2 の全原子数を N_1^0, N_2^0 、それから t 時間経過した時刻での核種 1、2 の

残存原子数をそれぞれ N_1 、 N_2 、核種 1、2 の壊変定数をそれぞれ λ_1 、 λ_2 とすれば、次の式が成立する[33]。

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1, \quad \frac{dN_2}{dt} = \lambda N_1 - \lambda N_2 \quad (6.1)$$

これを積分すれば、

$$N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t} \quad (6.2)$$

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (6.3)$$

式の最後の項である $N_2^0 e^{-\lambda_2 t}$ ははじめから存在した娘核種の減衰を示すもので、最初、娘核種が存在しないとこの項は不要である。

上記の全時間積分スペクトルにおける各成分の帰属をもとに、LiH の時間分解スペクトルを解析した。β-γ同時計数法で得られたスペクトルを図 6-3 (a)~(o)に示す。スペクトルは、β線放出時を $t=0$ として、γ線の放出された時刻を 32 ns 間隔で時間分解して抽出したものである。32 ns 毎のスペクトルを 2 つの singlet で解析した面積強度のβ壊変時 $t=0$ からの時間変化を図 6-4 に示す。β壊変直後から時間経過とともにスペクトルの線幅が小さくなっている傾向があることが見られる。このとき、 ^{57}Mn からβ壊変の反跳エネルギーは高々 40 eV であるため、 ^{57}Fe が結晶格子を移動するという可能性は低いと考えた。 ^{57}Fe の最近接の Li 原子もしくは H 原子の格子欠陥が拡散し、最近接に格子欠陥が無くなるまでに要する時間に Li 原子もしくは H 原子で差異があると考えた。Li 原子あるいは H 原子、第一励起準位の平均寿命 τ だけが時間分解測定に関与する、すなわち第一

励起準位の壊変定数 $\lambda[\text{s}^{-1}]$ のみで決まるとすれば、PPAC が計測する内部転換電子数 N_3 は[4]

$$N_3 = \lambda N_1 t e^{-\lambda t} \quad (6.4)$$

で表わすことができる。ここで、 N_1 は注入した ^{57}Mn プローブの数、 t は β 壊変後の経過時間である。この関係式を図 6-4 の破線で示す。 N_3 が極大となるのは $\tau = 140 \text{ ns}$ となり、第一励起準位の平均寿命に等しい。しかし、実験値の立ち上がりは明らかに図 6-4 の破線からの遅れがあり、観測強度の極大も $\tau = 140 \text{ ns}$ より遅れてあらわれることとなった。この結果は、単純な核遷移と励起のみによるものではなく、核壊変後にマトリックス原子の格子欠陥が拡散する際に微小な時間が存在することを示唆している。 β 壊変後、生成した ^{57}Fe 最近接のマトリックス原子の格子欠陥が拡散し、 ^{57}Fe 最近接に格子欠陥がなくなるまでの速度定数を $\alpha[\text{s}^{-1}]$ とすると

$$N_3 = \frac{\lambda N_1}{\alpha} (\alpha t + e^{-\alpha t} - 1) e^{-\lambda t} + \lambda N_2 t e^{-\lambda t} \quad (6.5)$$

で表わすことができる。ここで、 N_1 は注入した ^{57}Mn プローブの数、 N_2 は ^{57}Mn の壊変後に Li 原子または H 原子を置換した ^{57}Fe の数である。実験結果を再現する速度定数 $\alpha[\text{s}^{-1}]$ は、Li 原子の置換では $\alpha = 5.0 \times 10^7 [\text{s}^{-1}]$ 、H 原子の置換では $\alpha = 1.5 \times 10^7 [\text{s}^{-1}]$ をそれぞれ得た。速度定数 $\alpha[\text{s}^{-1}]$ の逆数 $1/\alpha$ は、 ^{57}Fe の最近接の格子欠陥が拡散するまでに要する時間に対応するので、Li 置換位置の Fe、つまり最近接の H 原子の格子欠陥が拡散するまでに約 20 ns、H 置換位置の Fe、つまり最近接の Li 原子の格子欠陥が拡散するまでに約 70 ns の時間を要すると示唆された。このように時間差が生じる理由としては、活性化エネルギーの差であると考えた。文献値で LiH 中の Li の活性化エネルギー 121 kJ (623~823 K)、H の活性化エネルギー 92 kJ (623~723 K) であるため[5]、578 K でも、Li のほうが H より

も自己拡散しづらいと言える。本研究における拡散の様子は、Fe 原子が格子間隙位置に侵入して拡散するのではなく、マトリックス原子の格子欠陥がホッピングして拡散すると言える。そのため、Li 置換位置の Fe、つまり最近接の H 原子の格子欠陥が拡散するまでに約 20 ns、H 置換位置の Fe、つまり最近接の Li 原子の格子欠陥が拡散するまでに約 70 ns 要すると考察した。

6.4. LiD 温度変化

LiD では、LiH で得たメスバウアースペクトルとは異なり、全体が幅広いスペクトルとなったために、すでに述べた Li と H の 2 原子を置換した際の 4 成分を用い、線幅を固定して解析を行なった。それぞれの成分は、DFT 計算から求めたパラメーターを初期値として解析に用いた。D 原子を置換した doublet 成分の四極分裂の値は、最近接と第二近接に起因する値を平均した値を用いた。

6.5. LiD 時間分解

LiH の時間分解の結果と比較するために、LiD も 578 K のスペクトルを時間分解した。

LiD の全時間積分スペクトルを図 6-5 に、 β - γ 同時計数法で抽出した時間分解スペクトルを図 6-9、観測強度と β 壊変後の経過時間の関係を図 6-6 に示す。LiD では、 β 壊変後 32 ns ごとに時間窓を分けられるだけの統計精度がなかったため、 β 壊変後 100 ns 毎の時間窓を設けてスペクトルを解析した。同様に、速度定数 α [s^{-1}]を考慮した式で観測強度の時間変化を再現すると、Li 置換位置では $\alpha = 1.7 \times 10^7$ [s^{-1}]、D 置換位置では $\alpha = 1.0 \times 10^7$ [s^{-1}]となった。その逆数 $1/\alpha$ より、Li 置換位置の Fe、つまり最近接の D 原子の格子欠陥が拡散するまでに約 60 ns、D 置換位置の Fe、つまり最近接の Li 原子の格子欠陥が拡散するまでに約 100 ns を経

過することが示唆された。LiD のスペクトルの統計精度は十分ではないが、LiH と LiD で差が生じた原因は、H 原子と D 原子の同位体による効果によると考えられている。LiH よりも LiD のほうが、原子同士の結合エネルギーが高い。そのため、拡散しづらくなる。つまり、 β 壊変後の ^{57}Fe の最近接の格子欠陥が拡散し、 ^{57}Fe の最近接に格子欠陥がない状態が出来上がるまでに時間がかかるようになったと考える。統計精度を上げ、スペクトルの質を向上することが、今後の課題の一つである。

6.6. 結論

以上より、LiH と LiD を注入試料として、 β - γ 同時測定法を応用したインビーム・メスバウアースペクトルを測定することに成功した。 ^{57}Mn の β 壊変直後から観測した ^{57}Fe 時間分解インビーム・メスバウアースペクトルでは、Li 原子を置換した $^{57}\text{Fe}^{2+}$ による成分と H または D 原子を置換した $^{57}\text{Fe}^0$ による成分の観測強度の時間変化は、単純な原子核壊変に伴う励起状態と基底状態間の遷移過程とは異なるという結果を得た。核プローブ最近接の格子欠陥が拡散するまでに数 10~100 ns を要することが示唆された。原子 1 個のレベルで、100 ns 程度の時間スケールで、原子の拡散の様子がわかることに、時間分解インビーム・メスバウア一分光法は有効である。



図 6-1 実際に用いた LiH サンプル

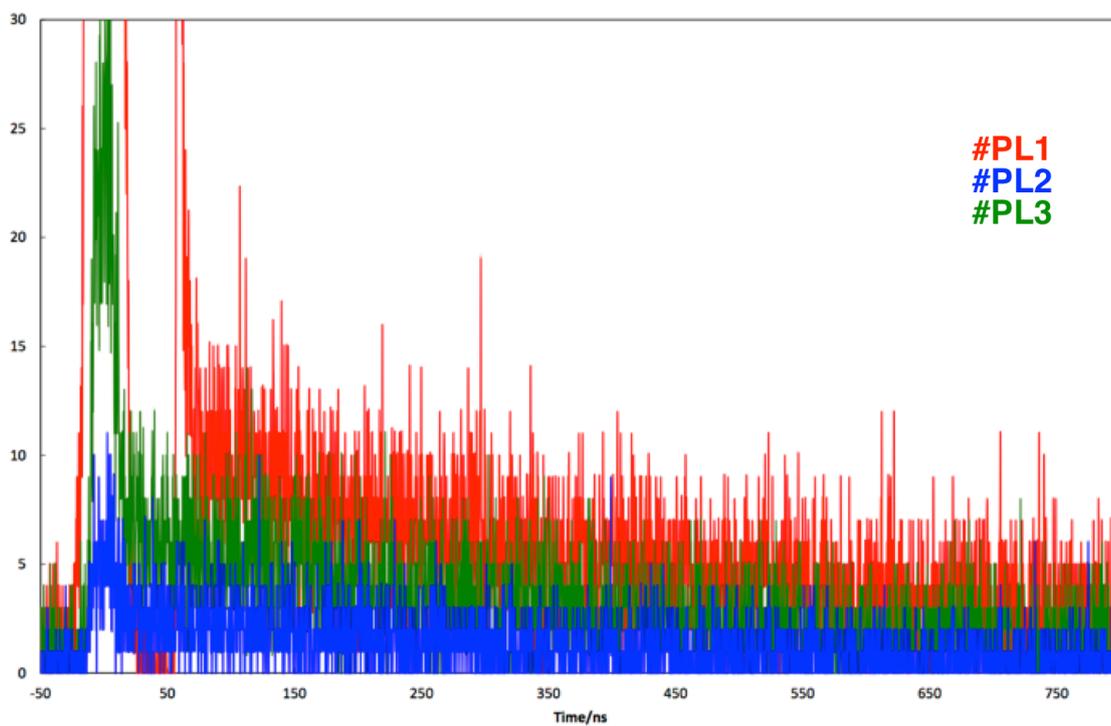


図 6-2 β - γ 同時計数法を用いたタイミングスペクトル

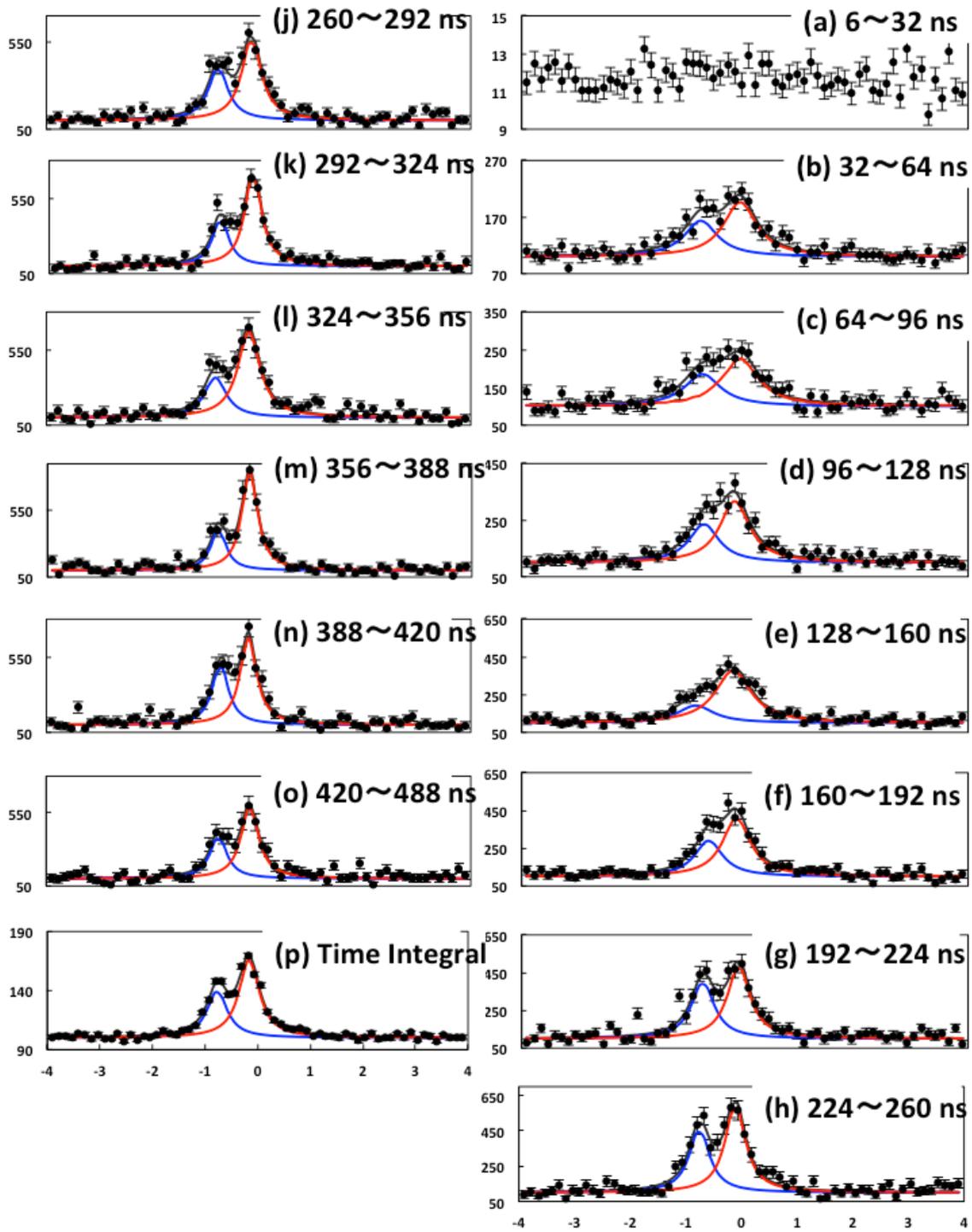


図 6-3 LiH の時間分解インビーム・メスバウアースペクトル

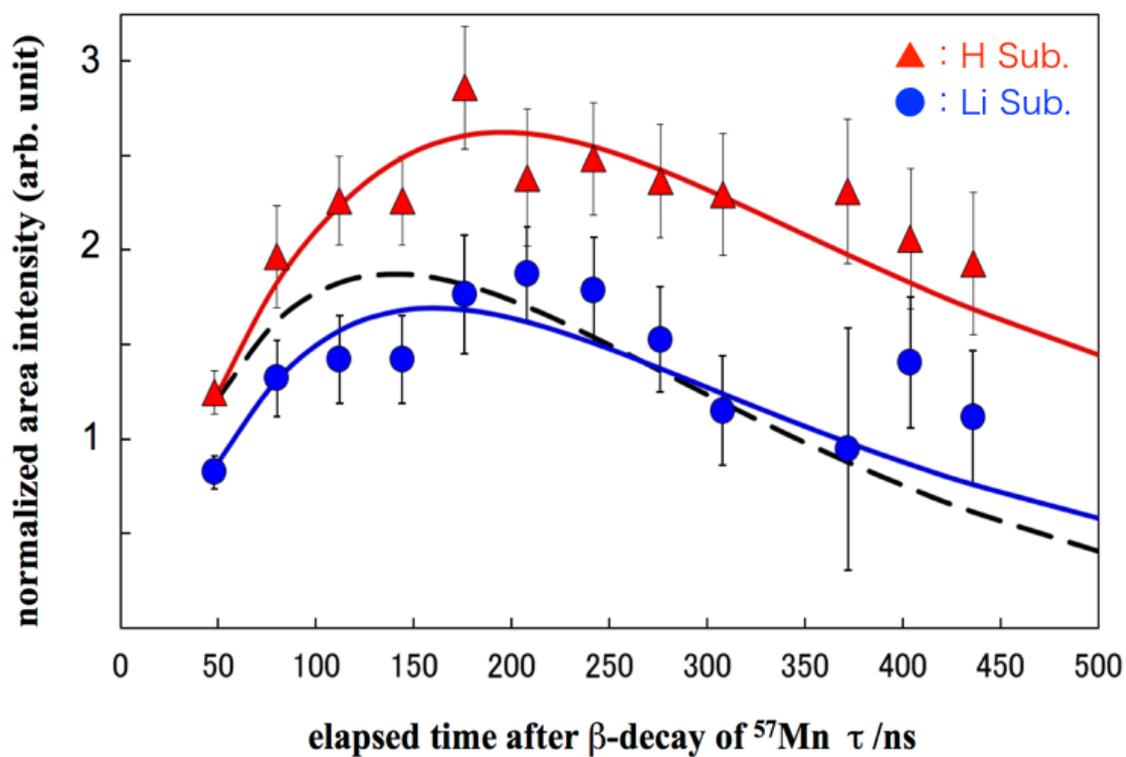


図 6-4 LiH の 578 K における面積強度の時間依存性

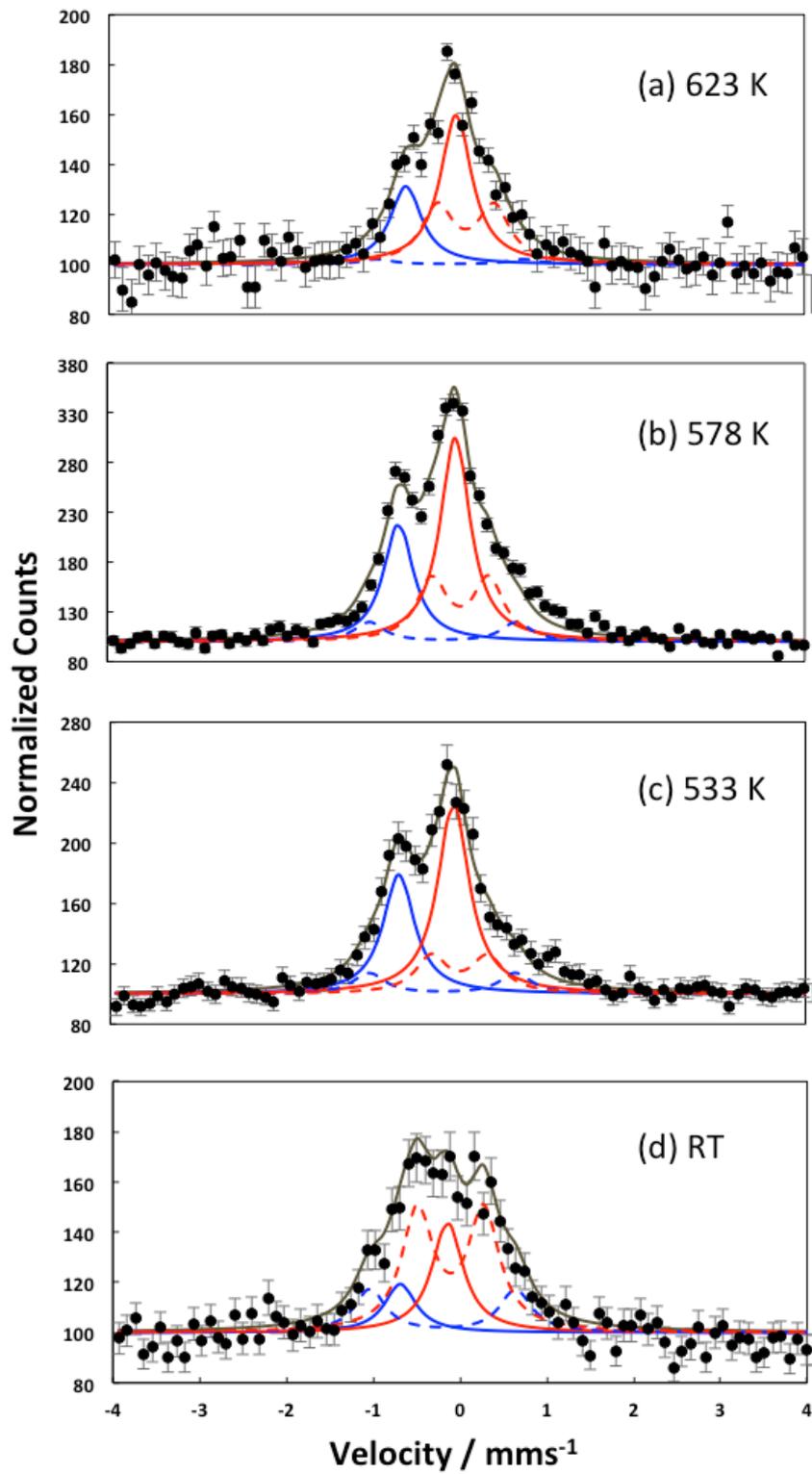


図 6-5 LiD の全時間メスバウアースペクトル

表 6-1 LiD 温度ごとの成分(異性体シフト)

Temp. / K	Li Singlet		D Singlet		Li Doublet		D Doublet		FWHM / mms ⁻¹
	IS / mms ⁻¹		IS / mms ⁻¹		IS / mms ⁻¹		IS / mms ⁻¹		
293	-0.69	(10)	-0.143	(50)	-0.199	(47)	-0.109	(40)	0.44
533	-0.686	(21)	-0.050	(10)	-0.180	fix	0.020	fix	0.44
578	-0.659	(22)	-0.007	(10)	-0.150	fix	0.050	fix	0.44
623	-0.601	(52)	-0.005	(21)	-0.120	fix	0.080	fix	0.44

表 6-2 LiH と LiD の 578 K の成分

this study	Species	Temp.	IS / mms ⁻¹	ΔE _Q / mms ⁻¹	Γ / mms ⁻¹
LiH	Li sub. with no defect	578 K	-0.771(14)	-	0.47 (20)
	H sub. with no defect	578 K	-0.162(9)	-	0.47 (20)
LiD	Li sub. with no defect	578 K	-0.66(1)	-	0.44
	Li sub. with a defect	578 K	-0.2(2)	1.69	0.44
	H sub. with no defect	578 K	0.02(1)	-	0.44
	H sub. with a defect	578 K	0.05(3)	0.65	0.44
calculation [2][3]					
LiH	Li sub. with no defect	RT	-0.558	-	-
	Li sub. with a Li defect	RT	-0.577	0.463	-
	Li sub. with a H defect	RT	-0.705	2.091	-
	H sub. with no defect	RT	-0.015	-	-
	H sub. with a Li defect	RT	-0.105	0.534	-
	H sub. with a H defect	RT	-0.105	0.533	-

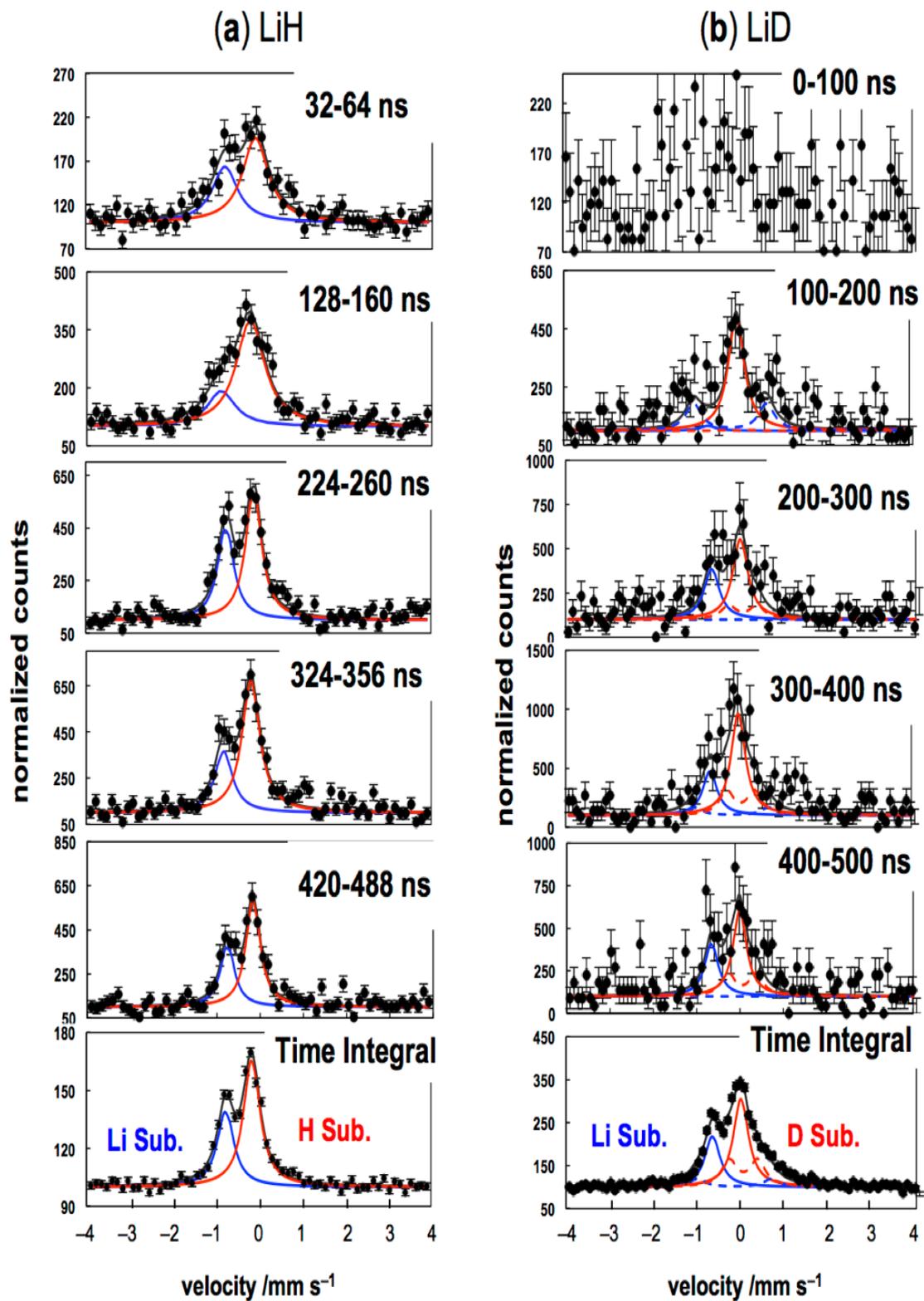


図 6-6 578 K における LiH と LiD の時間分解インビーム・メスバウアー
スペクトル

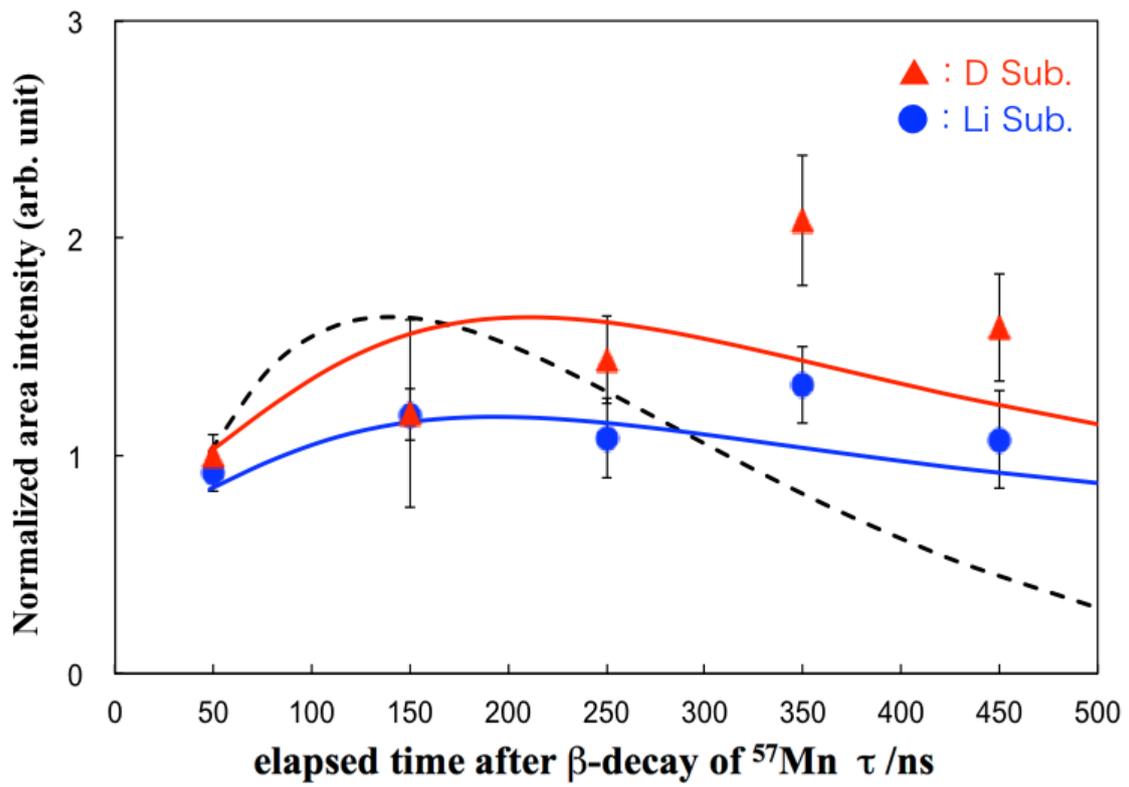


図 6-7 LiD の 578 K における面積強度の時間依存性

引用文献

- [1]. Nagatomo, T., Kobayashi, Y., Kubo, M.K., Yamada, Y., Mihara, M., Sato, W., Miyazaki, J., Mae, K., Sato, S., Kitagawa, A.: *Hyp. Int.* **204**, 125–128 (2012)
- [2]. Miyazaki, J., Nagatomo, T., Kobayashi, Y., Kubo, M.K., Yamada, Y., Mihara, M., Sato, W., Sato, S., Kitagawa, A.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **303**, 1155–1158 (2015)
- [3]. Nagatomo, T., Kobayashi, Y., Kubo, M.K., Yamada, Y., Mihara, M., Sato, W., Miyazaki, J., Sato, S., Kitagawa, A.: *Nucl. Inst. Meth. B* **269**, 455–459 (2011)
- [4]. 柴田徳思著 放射線概論 第7版 (2011)
- [5]. Funke, K., Richtering, H. (1968). Kernresonanzuntersuchungen zur Beweglichkeit der Ionen in festem Lithiumhydrid. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **72**, 619–623.
- [6]. Omata, K., Fujita, Y.: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS39-2**, 143 (1990)

7章 結論

不安定原子核である ^{57}Mn をビームとして直接物質に導入し、崩壊して生じる ^{57}Fe をプローブとして用いるインビーム・メスバウアー分光法を用い、物質内部で生成する孤立した Fe 原子の固体中の電子状態や、結晶格子における占有位置、配位環境、動的振る舞いを明らかにした。

本博士論文では、第 1 章では序論、第 2 章インビーム・メスバウアー分光法を用いた実験手法、ならびに解析に用いた DFT 法を用いた計算について述べた。また第 3 章から第 6 章にかけて、インビーム・メスバウアー分光法を種々の固体に適用した事例を述べてきた。

まず第 3 章では、氷に対してインビーム・メスバウアー分光法を適用した事例を取り上げた。一般に水溶液中の Fe^{2+} イオンは、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の形で錯形成することにより安定化されることが知られている。本研究では、氷中に生じた ^{57}Fe が、平面四配位構造の $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ となっていることを初めて明らかにした。また、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ からプロトンが分離し、マイナーな化学種として $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ならびに $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ が生成することも、それぞれの化学種の水和クラスターをモデルとして用いた DFT 計算により明らかにした。これは実験で得られたメスバウアーパラメーターを再現しており、これらの化学種の存在を示すことができた。このように氷の結晶構造により、プローブの ^{57}Fe が大きな歪みを伴う化学種となっていることを示すことに成功した。

第 4 章では、六フッ化硫黄(SF_6)にインビーム・メスバウアー分光法を適用した。マトリックス単離法を用いて Fe と SF_6 を気相反応させた場合、純粋な SF_6 中では ^{57}Fe が生成することがわかっている。加速器を用いて ^{57}Mn を注入することで、固

体 SF_6 中に Fe 原子が孤立した状態が出来上がり、単量体のフッ化鉄分子である FeF_2 、 FeF_3 、 FeF_4 という化合物が生成することがわかった。一方で固体の SF_6 は不活性分子であるにもかかわらず、 SF_6 中の ^{57}Fe はマトリックスに捕捉されずに単量体のフッ化鉄分子が生成した。以上より、インビーム・メスバウアー分光法を SF_6 に適用することにより、高エネルギーの原子が SF_6 固体中に注入された場合に、原子 1 個のレベルでの Fe 原子と F 原子との反応機構を初めて明らかにした。

第 5 章では、水素化アルミニウムリチウム(LiAlH_4)に対してインビーム・メスバウアー分光法を適用した。その結果、他の方法では得られない、Al 位置を置換した新奇 4 配位鉄水素化物の生成に成功した。さらに Li 置換位置の Fe 原子は 5 配位となり、70 K 以下の低温でのみ存在することも明らかにした。

第 6 章では、新たな手法である時間分解インビーム・メスバウアー分光法を LiH に適用することに成功した。時間変化の解析により、固体中の孤立した原子の拡散挙動を明らかにした。この成果により、本測定法が固体中に存在する孤立した原子の動的振る舞い、拡散の様子を観測可能であることを、世界で初めて確立した。

このように本研究では、インビーム・メスバウアー分光法を、水素含有物質である氷(H_2O)、水素化アルミニウムリチウム(LiAlH_4)、および水素化リチウム(LiH)、ならびに六フッ化硫黄(SF_6)に適用した。その結果、通常の反応経路では得られない、異常な配位環境に置かれた Fe 化学種の反応プロセスを追跡した上で、それまでに類例のない化学種の生成に成功した。

分析手法の観点からはこれまでに例のなかった時間分解インビーム・メスバウアー分光法の手法を確立した。特にこれを LiH に対して適用することにより、十分に孤立した原子 1 個の振る舞いとして追跡することに成功し、 ^{57}Fe の固体中での拡散挙動、ならびに ^{57}Fe 最近接の格子欠陥の拡散の様子を明らかにした。

これらのことから本博士論文は、特殊な状況に置かれた化学種生成の面からも、その状態の観測手段の観点からも、インビーム・メスバウアー分光法の適用範囲を拡大することに寄与したものと考えられる。

謝辞

本研究は、東京理科大学理学部第二部化学科 故山田康洋教授のご指導のもとに行いました。研究を遂行するにあたり懇切丁寧なご指導をいただき深く感謝いたします。博士後期課程 3 年から現在に至るまで、またコロナ禍での非常事態にも関わらず、主査を引き継いでいただきました宮村一夫教授、副査の榎本真哉准教授に、終始あたたかくご指導をいただきひとかたならぬお世話になりました。

電気通信大学在学中の学部・修士の頃からご指導いただき、東京理科大学大学院へ入学後も、概論や実験の全般にわたる多大なご指導と貴重な助言をしてくださいました電気通信大学の小林義男教授に感謝申し上げます。

学位取得に際して、長嶋泰之教授、由井宏治教授、河合英敏 教授、佐々木健夫教授には、貴重なお時間を割いていただき感謝しております。

放射線医学総合研究所 HIMAC における実験では、国際基督教大学教養学部 久保謙哉教授、小林潤司上級准教授、大阪大学大学院理学研究科 三原基嗣助教、金沢大学理工研究域物質化学系 佐藤渉教授、東京電機大学工学部自然科学系列 宮崎淳准教授、理化学研究所 長友傑博士、国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構放射線医学総合研究所 佐藤眞二研究員、北川敦志博士、日本大学 岡澤厚助教に大変お世話になりました。このような私を暖かく見守っていただき、研究面だけでなく人間的にも成長することができました。厚く御礼を申し上げます。

研究でお忙しい中、マシンタイムの準備や計測にご協力くださった同期の谷川祥太郎氏、名取大樹氏、後輩の安藤貴俊氏、高濱矩子氏、染佳梨子氏、佐藤方美氏、小林研究室の皆様感謝いたします。

ソフトウェアの操作方法や、ゼミでのご指導、研究を行う上での心構えを教え

て下さいました、帝京大学 西田直樹博士、天笠翔太先輩、山田研究室の皆様
に多大な感謝を申し上げます。

勤務先の東京電力ホールディングス株式会社の皆様には、業務量を考慮いた
だき、気にかけていただきましたこと、感謝申し上げます。

最後に、支えてくださった家族に感謝いたします。