

氏名（本籍） 佐藤 祐貴子（新潟県）  
学位の種類 博士（理学）  
学位記番号 乙第 1265 号  
学位授与の日付 2022 年 3 月 19 日  
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 2 項該当  
学位論文題目 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

論文審査委員 （主査）教授 宮村 一夫  
教授 由井 宏治 教授 佐々木健夫  
教授 長嶋 泰之  
電気通信大学情報理工学研究科 教授 小林 義男  
准教授 榎本 真哉

## 論文内容の要旨

加速器で生成された短寿命核  $^{57}\text{Mn}$  を直接試料に注入しながら、 $^{57}\text{Mn}$  核の核壊変で生じた  $^{57}\text{Fe}$  原子の第一励起準位から放出された  $\gamma$  線のメスバウアースペクトルをオンラインで測定する方法をインビーム・メスバウアー分光法という。固体中の希薄なプローブ核の電子状態や反応生成物についての知見を得ることができる。

近年、高圧下で水素化鉄  $\text{FeH}_2$  が見出されるなど、鉄と水素の反応が着目されている。これまでに、水素化リチウム  $\text{LiH}$ 、 $\text{LiD}$  に  $^{57}\text{Mn}$  を打ち込み、 $\text{Li}$  置換位置の  $\text{Fe}$  が特異な 6 配位の水素化物を形成することを明らかにした。他にも結晶状態の  $\text{H}_2\text{O}$  に本手法を適用することにより、 $\text{Fe}$  は 2 価の状態で存在し、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンが  $\text{H}_2\text{O}$  分子と比較的弱い相互作用を示すこと、また  $\text{SF}_6$  に注入した  $^{57}\text{Fe}$  のスペクトルを測定することで、 $\text{FeF}_2$  (直線構造( $\text{D}_{\infty\text{h}}$ )),  $\text{FeF}_3$  (三角構造( $\text{D}_{3\text{h}}$ )),  $\text{FeF}_4$  (四面体構造( $\text{D}_{2\text{d}}$ )) などの多様な配位形態が形成されることを明らかにしてきた。

さらに、還元剤として広く用いられている水素化リチウムアルミニウム ( $\text{LiAlH}_4$ ) を注入対象とした研究を進展させた。 $\text{LiAlH}_4$  は、 $\text{Li}^+$  と  $\text{AlH}_4^-$  から構成されるイオン結晶であるため、4 配位の鉄水素化物の生成が期待されたことから、この物質に  $^{57}\text{Mn}$  インビーム・メスバウアー分光法を適用したところ、核壊変で生じた  $^{57}\text{Fe}$  原子のメスバウアースペクトルより、主に  $\text{Al}$  サイトと置き換わった  $\text{Fe}$  原子の振る舞いを観察することで、水素 4 配位環境における  $\text{Fe}$  の挙動に関する知見を得た。 $\text{LiAlH}_4$  に注入した  $^{57}\text{Mn}$  の壊変により生じた  $^{57}\text{Fe}$  をプローブとして、17 K においてメスバウアースペクトルを測定した結果、二組のダブレットがみられた。強度の大きい成分  $\mathbf{A}$  ( $\delta = -0.22 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_{\text{Q}} =$

0.65 mm/s)はAl置換位置のFeと考えられ、強度の小さい成分B( $\delta = -1.5$  mm/s,  $\Delta E_Q = 1.1$  mm/s)はLi置換位置による成分と考えることができ、このメスバウアーパラメーターはDFT計算の結果とよく一致することを示した。試料温度を上昇させると成分Bは減少し、この事実はFe原子がAl置換位置に優先的に存在することを示唆した。メスバウアースペクトル強度の温度依存性から、格子の硬さを示すデバイ温度を見積もり、各々の成分においてA:170 K、B:117 Kとなることを明らかにした。この事実はLi置換位置とAl置換位置によって無反跳分率に差が生じていることをはじめて具体的なデータで示したことになる。

以上に示した、通常の化学的合成手段では得られない新奇化学種に関する知見を学位論文にまとめ、ここに博士の学位を申請する。

## 論文審査の結果の要旨

$^{57}\text{Mn}$  インビーム・メスバウアー分光法は、 $^{57}\text{Mn}$  核の核壊変で生じた  $^{57}\text{Fe}$  原子により、固体中の希薄なプローブ核の電子状態や反応生成物についての知見を得ることができる。申請者は、異種金属サイトに対し  $^{57}\text{Mn}$  インビーム・メスバウアー分光法を適用し、鉄の特異な配位状態を形成することで、反応性の高い不安定な物質と孤立した鉄との相互作用を利用した、新奇化合物に関する知見を得てきた結果を報告した。

これまでに、LiH、LiD や  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SF}_6$  に  $^{57}\text{Mn}$  を注入し、核壊変により生じた  $^{57}\text{Fe}$  の不安定な化合物の状態に関する挙動を明らかにした。さらに最新の適用例として、 $\text{LiAlH}_4$  を注入対象とした研究を進展させてきた。 $\text{LiAlH}_4$  は、 $\text{Li}^+$  と  $\text{AlH}_4^-$  から構成されるイオン結晶であり、4 配位の鉄水素化合物の生成が期待された。この物質に本手法を適用したところ、主に Al 置換位置と置き換わった Fe 原子の振る舞いから、主成分として Al 置換位置の、微量成分として Li 置換位置による Fe のシグナルを検出し、Li 置換位置と Al 置換位置によって無反跳分率に差が生じていることを示したことになる。また、LiH と LiD への本手法からは、これまでに適用されてこなかった時間分解測定により、入射核が系中で拡散していく様子を初めて観測することに成功した。

このように本論文は、インビーム・メスバウアー分光法の適用範囲を広げ、時間分解といった新手法への展開に成功することで、不安定な化学種に対する新しい知見が得られており、その理解を深めることができた。そのため、博士(理学)に十分に値する研究であると結論した。