

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 13 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410062

研究課題名(和文) インビーム・メスbauer分光法による孤立プローブ核の化学反応の研究

研究課題名(英文) Chemical reactions of isolated Mossbauer probes by means of in-beam Mossbauer spectroscopy

研究代表者

小林 義男 (Kobayashi, Yoshio)

電気通信大学・情報理工学(系)研究科・教授

研究者番号：30221245

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：RIビームとインビーム・メスbauer分光法を応用して固体ガスマトリックス中で孤立している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。アルゴン、メタン、エチレンの低温ガスマトリックス試料を作製し、これらに ^{57}Mn を注入して核壊変で生じたFe原子のメスbauerスペクトルを観測した。メスbauerパラメータとDFT計算から、孤立Fe原子の電子状態やマトリックスとの生成物を考察した。固体アルゴンでは励起状態の $\text{Fe}^+(3d^7)$ 、固体メタン試料では直線二配位の $[\text{Fe}(\text{CH}_4)_2]^+$ の異なる2つの構造異性体、固体エチレン試料では $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ を帰属し、これらの生成機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In-beam Mossbauer spectroscopy coupled with a radioactive nuclear beam enables to elucidate the electronic states and reaction products of the isolated iron atoms in gas matrices at low temperatures. The emission Mossbauer spectra of ^{57}Fe obtained after ^{57}Mn implantation into the gas matrices of argon, methane, and ethylene were measured at 18 K. It was found that Monovalent Fe^+ with an excited state atomic configuration of $3d^7$ in the argon matrix, $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$ species in the methane matrix, and $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ species in ethylene matrix were observed respectively, and assigned on the basis of the obtained Mossbauer parameters and the density functional theory calculations.

研究分野：量子ビーム科学

 キーワード：インビーム・メスbauer分光 発光メスbauer分光 RIビーム ガスマトリックス 固体メタン
 固体アルゴン 孤立原子 核プローブ

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究代表者(小林)は、メスバウアー核 ^{57}Fe の短寿命 ^{57}Mn プローブ核(半減期 87.2 s)を入射核破砕反応で生成分離した後、直接固体試料中にイオン注入し、試料内部で停止した ^{57}Mn の β 壊変で放出されるメスバウアー γ 線をオンラインで検出するインビーム・メスバウアー分光法を開発した。これまでに、固体酸化物や金属塩にこの分光法を適用し、固体における孤立原子の占有位置、動的振る舞いや格子欠陥との相互作用について研究を重ねてきた。ガス固体を用いた実験では固体酸素を試料として、 $(\text{O}_2)\text{Fe}(\text{O}_2)$ などの孤立分子が生成することをインビーム・メスバウアー分光実験と分子軌道計算結果から帰属した。この結果は、高励起状態にあるイオンが通常の化学反応とは全く異なる反応経路をたどり、exotic な反応生成物をもたらすことを示唆している。

(2) 化学結合の基礎的理解を深めるには、孤立状態にある分子の観察が必要であり、これまでは固体希ガスマトリックス中に対象化合物を単離捕捉するマトリックス単離法が適用されていた。マトリックス単離された中性鉄原子のメスバウアースペクトルが報告されているが、低温マトリックス中での反応や生成物に関する測定例は非常に少ない。これは金属原子を希薄な状態で固体中に捕捉することが非常に難しく、常にクラスター生成の影響を考慮する必要があったためである。プローブ原子を希薄にすると吸収メスバウアー分光法の統計精度の悪化をまねき、良質なデータを得られないという問題も生じる。この点、入射核破砕反応を使ったインビーム・メスバウアー分光法は、イオン注入するプローブ核の飛程が長く、試料内部深くに侵入でき、プローブ数も約 10^9 個と微量なのでプローブ核同士の相互作用は無視でき、メスバウアー γ 線にのみ高感度な測定系を用いることで、プローブ数が少なくとも

十分な統計精度を得ることが出来る特徴をもつ。プローブ核同士によるクラスター形成の影響を考慮する必要もなく、孤立原子の化学反応をオンラインで探索することの条件が整備された。

2. 研究の目的

(1) 低温のアルゴン固体($m.p. = 84 \text{ K}$)とクリプトン固体($m.p. = 116 \text{ K}$)を作製し、これに ^{57}Mn をイオン注入する。化学結合を有しない完全に孤立した Fe 原子の電子状態を明らかにする。不活性ガス固体に ^{57}Mn プローブ原子を注入すると、その周囲は不活性元素で取り囲まれるため、核壊変によって高励起状態を経由した ^{57}Fe が生じても環境による影響をほとんど受けることがない。孤立状態にある中性 Fe 電子の存在状態を知ることができる。

(2) 次に、反応性の高い有機反応分子としてメタンやエチレンをマトリックスガス中に混在させて、プローブ核との反応によって有機金属化合物をつくる。このような特異な環境下で作られる化合物は、通常の方法では得られない配位不飽和な化学種が合成されると期待できる。溶媒の影響などを排除し、研究対象をより単純化して化学結合の本質にせまる情報を得ることは、化学反応の基本モデルを提供することになる。これらの反応生成物のメスバウアーパラメータ(アイソマーシフト, 四極分裂 E_Q , 線幅, 面積強度 A)と密度汎関数理論の計算から化学種の同定と帰属を行なうことを研究目的とする。

3. 研究の方法

(1) ^{57}Mn インビーム・メスバウアー実験は、放射線医学総合研究所重粒子線がん治療装置(HIMAC)の二次ビームコースで行なった。 ^{58}Fe 濃縮フェロセンをイオン化し、リニアックにより前段加速した。シンクロトロンに入射後、核子あたり 500 MeV まで再加速して、Be 標的に照射して入射核破砕反応を起こし

た。目的とする ^{57}Mn を質量分析器で電磁的手段により分離、最適化した後、インビーム・メスbauer分光スペクトロメータに導いた。減速材を通過させて、試料厚さ内で停止可能なエネルギーに減速し、固体ガス試料に直接注入した。

(2) ガスマトリックスは、高純度ガス (Ar : 99.9999 % , Xe : 99.9999 % , CH_4 : 99.999 % , C_2H_4 : 99.999 %) をニードルバルブで流量と圧力を制御しながらパルスチューブ型ヘリウム冷凍機で 16 K に保持した金属アルミニウム基板上に凝集させて得た。

(3) メスbauer共鳴吸収にともなって放出される内部転換電子を観測することでメスbauerスペクトルを得た。この内部転換電子の検出には、 ^{57}Fe 富化した SUS を吸収体とするガスフロー型平行平板アバランシェ検出器 (PPAC) を用いた。カウンターガスは、パーフロプロパン C_3F_8 を用いた。PPAC 本体をメスbauer駆動装置に取り付け、ドップラー速度を加減した。試料周囲に β 線検出用プラスチックシンチレーション検出器を配置した。 β 線をスタート信号 ($t = 0$) にして、PPAC で観測する γ 線との β - γ 反同時計数法によりビーム由来の高いバックグラウンドを低減し、質の高いメスbauerスペクトルを観測した。

(4) 密度汎関数法は ORCA 3.0.0 program を用いた。計算レベルは量子化学計算においてよく利用されている混成汎関数 B3LYP を用いた。基底関数 TZVP/TZVJ は化学種の構造最適化に対して、一方 Fe の電子状態については核位置の電子密度の再現性がよい CP(PPP) を適用した。計算条件はプローブ核が多価の正電荷をもつため、電荷は 0 価から 2 価まで考慮し、全電子スピン量子数は 0 から 7 まで考慮した。

4. 研究成果

(1) アルゴン・マトリックスを注入試料としたインビーム・メスbauerスペクトルを図

1 に示す。1 成分のシングレット ($\delta = -2.03(4)$ mm/s) のみが観測された。値から固体アルゴン中で Fe は励起状態の 1 価 ($3d^74s^0$) をとることを明らかとした。Ar と Mn の第一および第二イオン化ポテンシャルおよび電荷移動過程から励起状態 Fe^+ の生成過程を解明して論文にまとめて発表した。

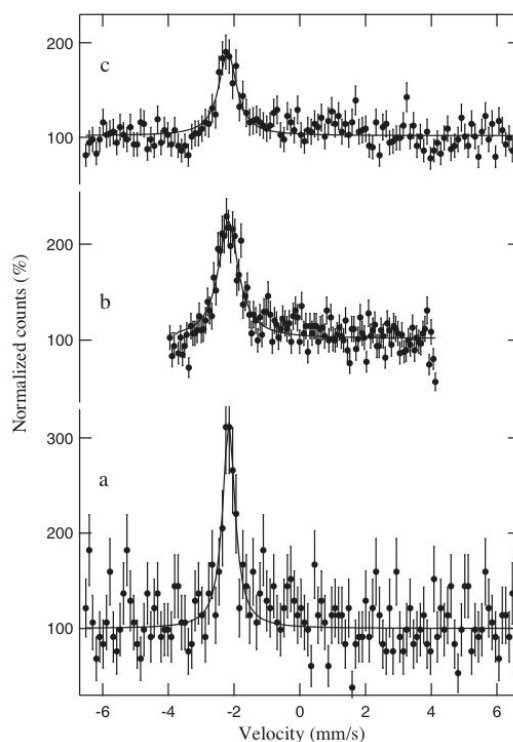


図 1 アルゴン・マトリックスにおける ^{57}Fe インビーム・メスbauerスペクトル (測定温度 a: 18 K, b: 28 K, c: 35 K) .

(2) キセノン・マトリックスを注入試料としたインビーム・メスbauerスペクトルでは、4 成分のシングレットを観測した。キセノンは最外殻に束縛エネルギーの小さい自由電子を持つため、注入後の Mn は Xe からの電子移動を受けて Mn^+ または Mn^0 まで還元される。壊変で生成する Fe 原子は、励起状態 Fe^+ ($3d^74s^0$) と Fe^0 ($3d^74s^1$)、基底状態 Fe^+ ($3d^64s^1$) と Fe^0 ($3d^64s^2$) の 4 つの電子状態をとり得ることを明らかとし論文にまとめた。

(3) メタン・マトリックスにおけるインビーム・メスbauerスペクトルを図 2 に示す。固体メタンのメスbauerスペクトルは、ダブルレット ($\delta = -1.43(2)$ mm/s, $E_Q = 2.00(4)$

mm/s) とシングレット ($\delta = -1.35(4)$ mm/s) の2成分で解析した。固体メタン中に孤立した Fe 原子の占有位置と電子状態について、密度汎関数計算で化学種の構造を決定したところ、2つの CH_4 分子が Fe 原子を挿み C-H 結合4つが同一平面上にある構造 (edge 共有) と2つの CH_4 の四面体の面が Fe を向く構造 (face 共有) の2つの化学種を得た(図3)。2つの化学種の組成は $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$ となり、構造異性体の関係にある。計算では、Fe は一価 Fe^+ として構造最適化した。固体 Ar の場合と同様に CH_4 のイオン化ポテンシャルの解釈からも矛盾なく説明できた。Fe の第一イオン化エネルギー7.90 eV はアルゴンの第一イオン化エネルギー12.6 eV よりも低いので、Fe は一価で安定となる。ダブレットは edge 共有した $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$ に、一方、シングレットに face 共有した $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$ にそれぞれ対応した。両者ともに二つの炭素原子と Fe は同一直線上 (C-Fe-C : 180°) にて、Fe の化学状態は Fe^+ 高スピン ($S = 3/2$) である。メタンをアルゴンで希釈したガスマトリックスを試料としたところ、アルゴン濃度の上昇にともなって、 $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$ の2成分の他に、アルゴン・マトリックスで観測した励起状態 Fe^+ ($3d^7 4s^0$) と基底状態 Fe^+ ($3d^6 4s^1$) の成分が出現した。これらの結果を、 $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$ 生成のメタン濃度依存性を議論して論文とした。

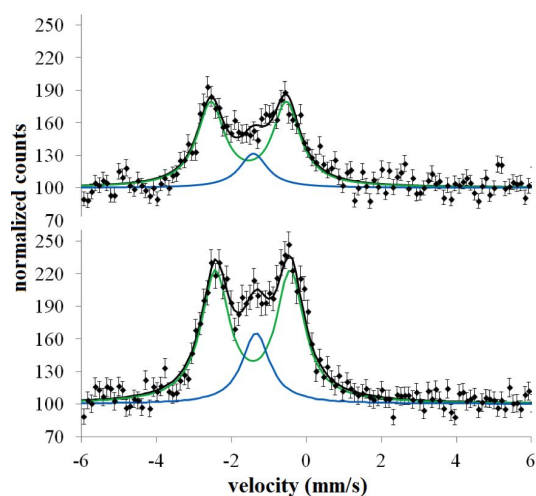


図2 メタン・マトリックスにおける ^{57}Fe イン

ビーム・メスバウアースペクトル (測定温度上 : 30 K, 下 : 16 K) .

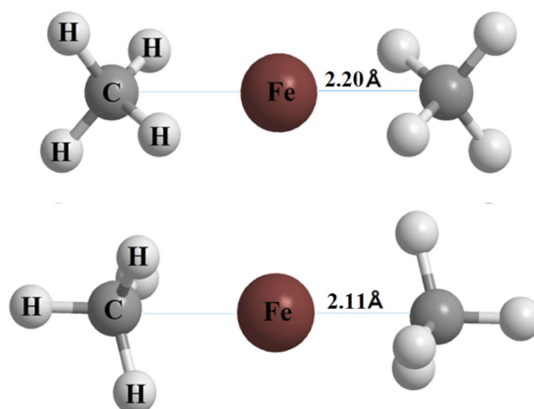


図3 最適化構造の $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$ (上 : edge 共有) と $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$ (下 : face 共有) .

(4) エチレン/アルゴン混合マトリックスにおける ^{57}Fe インビーム・メスバウアースペクトルを図4に示す。エチレン/アルゴンの混合比は3/7とした。新たに2つの Fe 化学種に対応するダブレットを観測した。メスバウアパラメータと密度汎関数計算から、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (Fe^0 ; $S=2$) と $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (Fe^0 ; $S=2$) の生成が示唆された。エチレン・マトリックスについては、今後エチレン濃度依存性を観測し、Fe 化学種の同定と帰属を行なう予定である。

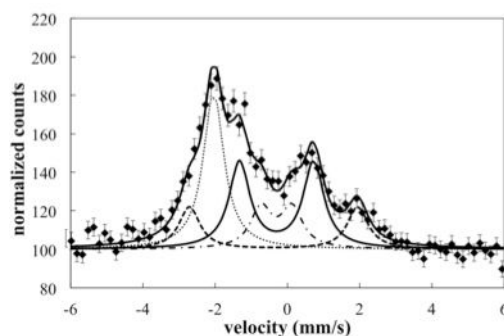


図4 エチレン/アルゴン混合マトリックスにおける ^{57}Fe インビーム・メスバウアースペクトル (測定温度 16 K) .

<引用文献>

小林 義男, “量子ビームを用いたインビーム・メスバウアースペクトロメトリー”, RADIOISOTOPES, vol. 63, 2014, pp.103-114.

S. Tanigawa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, M. Mihara, M. K. Kubo, J. Miyazaki, W. Sato, T. Nagatomo, D. Natori, Y. Sato, S. Sato, and, A. Kitagawa: “Study on Chemical Reactions of Isolated Mössbauer Probes in Solid Gas Matrices Using In-beam Mössbauer Spectroscopy”, Hyp. Int., vol. 237, 2016, doi10.1007/s10751-016-1261-1.

Y. Sato, Y. Kobayashi, Y. Yamada, M. K. Kubo, M. Mihara, T. Nagatomo, W. Sato, J. Miyazaki, S. Tanigawa, D. Natori, S. Sato, and A. Kitagawa: “Mössbauer Spectra Obtained Using β - γ Coincidence Method after ^{57}Mn Implantation into LiH and LiD”, Hyp. Int., vol. 237, 2016, doi 10.1007/s10751-016-1299-0.

Y. Yamada, Y. Kobayashi, M. K. Kubo, M. Mihara, T. Nagatomo, W. Sato, J. Miyazaki, S. Sato, and A. Kitagawa, “In-beam Mössbauer study of ^{57}Mn implanted into a low-temperature xenon”, Hyp. Int., vol. 226, 2014, pp.35-40.

Y. Yamada, Y. Kobayashi, M. K. Kubo, M. Mihara, T. Nagatomo, W. Sato, J. Miyazaki, S. Sato, and A. Kitagawa, “In-beam Mössbauer spectra of ^{57}Mn implanted into low-temperature solid Ar”, Chem. Phys. Lett., vol. 567, 2013, pp.14-17.

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 8 件)

S. Tanigawa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, M. Mihara, M. K. Kubo, J. Miyazaki, W. Sato, T. Nagatomo, D. Natori, Y. Sato, S. Sato, and, A. Kitagawa: “Study on Chemical Reactions of Isolated Mössbauer Probes in Solid Gas Matrices Using In-beam Mössbauer Spectroscopy”, Hyp. Int., vol. 237, 2016, doi10.1007/s10751-016-1261-1.

小林 義男, “量子ビームを用いたインピー
ム・メスバウアースペクトロメトリー”,

RADIOISOTOPES, vol. 63, 2014, pp.103-114.

〔学会発表〕(計 7 件)

S. Tanigawa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, M. K. Kubo, M. Mihara, T. Nagatomo, W. Sato, J. Miyazaki, Y. Sato, D. Natori, S. Sato, and A. Kitagawa, “In-beam Mössbauer Spectra of ^{57}Mn Implanted in Mixed Matrices of CH_4 and Ar”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Dec., 2015, Honolulu (USA).

谷川祥太郎、佐藤祐貴子、小林義男、山田康洋、久保謙哉、三原基嗣、長友 傑、宮崎 淳、佐藤 渉、北川敦志、佐藤眞二, “ガスマトリックス中に生成した化学種の時間分割メスバウアースペクトル”, 京大原子炉実験所専門研究会「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 II」, 11 月, 2015, 熊取.

Y. Kobayashi, Y. Yamada, M. K. Kubo, M. Mihara, T. Nagatomo, W. Sato, J. Miyazaki, S. Tanigawa, Y. Sato, D. Natori, S. Sato, and A. Kitagawa, “Study on Chemical Reactions of Isolated Mössbauer Probes in Solid Gas Matrices Using In-beam Mössbauer Spectroscopy”, The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME2015), Sep., 2015, Hamburg (Germany).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.moss.pc.uec.ac.jp/koba/HOME.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 義男 (KOBAYASHI, Yoshio)
電気通信大学・大学院情報理工学研究科・
教授
研究者番号：30221245

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：