

氏 名	はる き り え 春 木 理 恵
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2293 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学位論文題目	^{57}Fe 核共鳴準弾性散乱を用いた鉄錯体のダイナミクスの研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 井 上 信 助教授 瀬 戸 誠 教 授 西 川 公 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

申請者春木理恵は、本研究において凝縮体中における粒子のダイナミクス特に陽イオン交換膜 Nafion 中にドーブされた鉄イオンの核共鳴準弾性散乱測定を行い、その理論的取り扱い方法の確立を行うことにより、鉄イオンのダイナミクスについての議論を行った。Nafion は1960年代に陽イオン交換膜として開発されたものであるが、抗薬品性、抗酸性等の化学的および物理的特性が優れているため、電気化学製品等に広く応用されてきた。さらに、Nafion は今後のエネルギーの形態として注目されている燃料電池の一部としても用いられ、近い将来にさらに広く応用されるものと期待されている。申請者はこの Nafion の陽イオン交換膜としての機能を明らかにするために、Nafion 内部でのイオンのダイナミクスを調べることをめざした。

このようなダイナミクスの研究手法の一つとして、近年の放射光技術の発達により可能となった核共鳴準弾性散乱法が挙げられる。これは、数 meV 程度に分光した X 線を核の共鳴励起エネルギー付近で走査することにより、原子の拡散運動を伴った核励起を起こさせ、その拡散運動についての知見を得るものである。しかしながら、核共鳴準弾性散乱法の実験的および理論的扱いについては未だ充分には確立されておらず、その確立が急務なものとなっていた。

申請者は大型放射光施設 SPring-8 の核共鳴散乱ビームラインにおける X 線検出系の改良整備を行った。Nafion 中の ^{57}Fe イオンに対して、放射光核共鳴準弾性散乱測定を行うにあたり、パルス放射光を入射ビームとして用い、鉄の励起状態からの X 線の時間遅れを利用して早い現象と区別することによりバックグラウンドの少ない良いデータを得ることに成功した。

一方、理論的には、測定データの解析にあたって、鉄イオンが Nafion 中に側鎖として存在するスルホ基に囲まれた領域に閉じ込められていることが知られているので、申請者は無限大のポテンシャルの壁を持つ球形の領域内で拡散運動を行う粒子による核共鳴吸収断面積の導出を行った。この表式による解析の結果、 ^{57}Fe の第一励起状態の場合には、球ポテンシャルの半径が約 $2\text{\AA}$ 以上であれば、核共鳴散乱スペクトルに対する壁の影響は考慮しなくてよいことが判明した。他方これまで行われてきた研究の結果によると、ここで用いた Nafion の試料における球形領域の半径は $5\text{\AA}$ 程度であると推定されているので、壁の影響は無視することができる。したがって鉄イオンの運動を自由な拡散運動として取り扱うことができることが分かった。結果として、理論値と実験値との最小二乗フィットから得られた、水分を 15wt% 含んだ Nafion 中の鉄 (II) イオンの拡散係数は $(1.12 \pm 0.13) \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ となった。この値は塩酸溶液中における鉄イオンの拡散係数の値と近く、室温での Nafion 中の鉄 (II) イオンは溶液中の鉄イオンと同程度に自由に拡散していることが裏付けられた。

申請者は、さらに、短い時間領域での拡散運動が核共鳴散乱スペクトルにどのような影響を与えるかについても議論を行った。このため拡散運動を表すのに一般的に用いられている拡散方程式の代わりに、ランジュバン方程式から導かれる解を用いて核共鳴吸収断面積の導出を行い、Nafion 中の鉄イオンの核共鳴散乱スペクトルを解析した。その結果、 10^{-14}s 程度の時間領域における運動がスペクトルの裾の部分に影響を及ぼしていることが判明し、実験値とのフィットについても拡散方程式の解を用いた場合に比べて改善が見られた。以上の結果より、核共鳴準弾性散乱スペクトルの詳細な解析を行うこと

で、 10^{-14}s といった短い時間領域における粒子の拡散運動についても解明することができることを示した。

論文審査の結果の要旨

申請者春木理恵は、現代物理学で重要な研究主題の一つである凝縮体中における粒子のダイナミクス、特に様々な分野で広く用いられている陽イオン交換膜 Nafion に着目し、そのイオン交換膜としての機能を明らかにするために大変重要であると考えられるドーピングされた鉄イオンのダイナミクスについての知見を得る目的で、最近になって利用可能となった世界最大の大型放射光施設 SPring-8 において放射光核共鳴弾性散乱を用いた実験を行っており、その先駆性は評価に値する。

Nafion 中の鉄イオンのダイナミクスについては、260K 以下ではメスバウアー分光法によって確かめられているが、応用上重要と考えられる室温での測定は、無反跳分率が極端に下がるという理由からメスバウアー分光法ではなされていない。それに対して、放射光核共鳴散乱法は測定温度に関しては制限がなく、任意の温度での測定が可能である。また、幾つかの元素が存在する凝縮体中において特定元素のダイナミクスだけを観測することが可能であるという特徴を有している。このような理由から、核共鳴弾性散乱法は将来的に大変有望な研究手法であると考えられる。しかしながら、その研究が開始されてからあまり間がないため、その実験的・理論的な取り扱いが確立したとは言いがたい状況にある。申請者は共著者とともに低バックグラウンドの X 線検出系を構築し、その優れた技術力は精度のよいデータとなって表れている。さらに、申請者は、測定データの解析にあたって、Nafion 中にドーピングされた鉄イオンが Nafion 中に側鎖として存在するスルホ基に囲まれた領域に閉じ込められていることに着目し、井戸型球形ポテンシャル領域内で拡散運動を行う粒子による核共鳴吸収断面積の導出を行った。これより、 ^{57}Fe の第一励起状態を用いた場合の測定では半径が約 $2\text{\AA}$ 以上では、壁の影響は考慮しなくても鉄イオンの固有の拡散係数が得られるという結果を得た。また、Nafion 試料における球形領域の半径が $5\text{\AA}$ 程度であるという結果を合わせて考えると、室温での Nafion 中の鉄(II)イオンは溶液中の鉄イオンと同程度に自由に拡散していることを明らかにするなど理論的解析も優れている。さらに、申請者は短い時間領域での拡散運動が核共鳴散乱スペクトルに与える影響についての解析も行った。これは、一般的に用いられている長時間領域での近似である拡散方程式の取り扱いに替えて、短い時間領域においても拡散運動をより正確に記述すると考えられるランジュバン方程式の解を用いたもので、その結果、 10^{-14}s 程度の時間領域における運動が核共鳴弾性散乱スペクトルの裾の部分に影響を及ぼしていることを明らかにし、拡散係数の値が影響を受けることを初めて示した。このことは、核共鳴弾性散乱測定データから 10^{-14}s 程度の時間領域における粒子の拡散運動についての知見が得られることを明らかにした優れた成果であると評価される。

申請者の行ったこれらの解析手法については、今後の核共鳴弾性散乱測定に対して充分な一般性があるものと判断され、放射光核共鳴弾性散乱を用いた分野において大きな寄与を行ったものと評価できる。さらに今後ますます重要になると考えられる凝縮体中における粒子のダイナミクスについての研究に新しい領域を展開していくものと期待される。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。なお、本論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について口頭試問を行った結果、合格と認めた。