

# 放射光核共鳴準弾性散乱で見る鉄イオンのダイナミクス

春木理恵 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
 瀬戸 誠 京都大学原子炉実験所 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町

**要旨** 核共鳴準弾性散乱法を使って、高分子イオン交換膜内部や水溶液中の鉄イオンの運動について調べた。放射光核共鳴散乱は、それぞれの原子核に固有の励起状態を用いるため、元素を特定したダイナミクスの情報が得られるという特徴がある。このような元素選択性により、物質中の微量元素についての測定も可能であることから、高分子や溶液内部に含まれる微量のイオンの測定にも適しており、イオン交換膜内部での鉄イオンが、水溶液中の鉄イオンに近い状態の拡散運動をしていることを放射光核共鳴散乱法により明らかにした。さらに、理論的な解析により、空間的な束縛条件が実験スペクトルに与える影響などについても調べた。また、得られた実験結果が短い時間領域における拡散運動のふるまいを反映した式で説明できることが分かったのでその詳細についても報告する。

## 1. はじめに

### 1.1 放射光核共鳴散乱

固体中の原子核が固体全体で反跳を受けることにより  $\gamma$  線を共鳴吸収する無反跳核  $\gamma$  線共鳴吸収効果はメスbauer効果として有名であるが、これまでは励起用の  $\gamma$  線源として適切な放射性同位体が存在することが必要であった。またこのような放射性同位体線源は一般に線幅が  $\mu\text{eV}$  かそれよりも狭く、放射状に  $\gamma$  線が散乱されるため、距離の二乗に反比例して  $\gamma$  線の強度が減少する。通常メスbauer分光法の場合には、ドップラー効果を利用して、核外場による  $\mu\text{eV}$  程度の微小なエネルギー変化を観測するため、このような線幅の狭い放射性同位体線源を利用するのが適しているが、フォノン等のエネルギー変化の大きい領域を測定するためには、線量も少なく、ドップラーシフトさせるのも困難となるため、現実的に測定とは結びつかなかった。

放射光を用いた核共鳴散乱は、放射光施設の発展と共に成長し、Gerdau 等による核ブラッグ散乱<sup>1)</sup>、Hastings 等による核共鳴前方散乱<sup>2)</sup>へと発展した。

その後、無反跳核共鳴励起を行うエネルギーから  $\text{meV}$  程度エネルギーを変化させることにより、フォノン励起核共鳴散乱の測定に成功した<sup>3)</sup>。放射性同位体のエネルギーはトランスデューサによって  $\mu\text{eV}$  程度しか変化させられないが、放射光ではモノクロメータによって  $100 \text{ meV}$ 、またはそれ以上のエネルギーの変化をさせることが出来る。このエネルギー領域の違いは、それぞれの分光法によって取りだせる情報の違いにつながる。核共鳴散乱のエネル

ギー範囲は中性子散乱、ラマン分光、赤外分光と近く、結晶の格子振動や液体中の分子の拡散運動をカバーすることが出来る。また、特定の元素、あるいは核種のみを励起できるため、物質内における微量原子のダイナミクスを測定することができるというメリットを持つ。そういった利点を生かして、溶液中の鉄イオンのダイナミクスを調べたり<sup>4)</sup>、物質中の微量の鉄の局所振動を測定したり<sup>5)</sup>されてきた。また中性子散乱などと比べてビームサイズが小さく、指向性が高いことを利用して、試料の小さい超高压の核共鳴非弾性散乱なども測定されている<sup>6)</sup>。それ以外にも、放射光の偏光特性を生かした実験<sup>7)</sup>等も行われている。

### 1.2 陽イオン交換膜ナフィオン

本研究でもとりあげるナフィオンはペルフルオロエチレン系の骨組みにスルホン基の側鎖がついている陽イオン交換膜である。1960年代にデュポン社によって開発されたものであるが、耐熱性、耐薬品性、耐酸性等、化学的、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。中でも、Fig. 1のように、水酸化ナトリウムの工業的製法は、ナフィオンが工業に貢献した重要な一例として知られている。

さらに、ナフィオン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。こういった工業的関心から、ナフィオンは X 線散乱<sup>8)</sup>、中性子散乱<sup>8-10)</sup>、メスbauer分光<sup>11,12)</sup>、X 線吸収微細構造<sup>13)</sup>など、さまざまな分光法で研究が進められている。

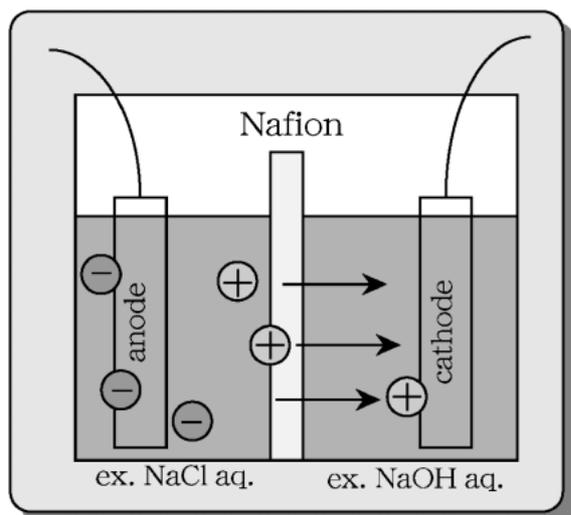


Fig. 1 Practical use of Nafion.

ナフィオン内部は、骨組み部分から成る疎水性の相と、スルホン基に囲まれた親水性の相とに分かれており、鉄イオンをドーピングした場合は、側鎖のスルホン基の先の水素イオンと置換するため、水分子とともに親水性の相に存在していると考えられる<sup>8)</sup>。中性子準弾性散乱測定によると、ナフィオン中の水分子は10 Å程度の大きさの空間内に閉じ込められ、その中では普通の水の液体中と同程度の拡散運動をしていることが分かっている<sup>9)</sup>。ナフィオン中の鉄(II)イオンは、ナフィオンに含まれる水の割合が6 wt%を越えていると、6個の水分子に周囲を囲まれていることが知られている<sup>13)</sup>。この構造は水溶液中の錯体と同じ構造であることが分かる。180 Kから260 Kでは、ナフィオン中の鉄(II)イオンは束縛された拡散運動を行っていることがメスバウアー分光法で指摘されている<sup>11)</sup>。ここでは、中心力が働いた拡散運動を行っているとは仮定して解析されている。また、メスバウアーパラメータが $\text{FeCl}_2$ 水溶液や $\text{FeSO}_4$ 水溶液中の $^{57}\text{Fe}$ のスペクトルとほぼ同じであることから、水溶液中の $^{57}\text{Fe}$ と同じ錯体であることが裏付けられている<sup>12)</sup>。温度が上がるにつれて、メスバウアー効果の無反跳分率が下がるため、メスバウアー分光法を使って室温におけるナフィオン中の鉄イオンのダイナミクスは測定できなかった。メスバウアー効果の測定からは重要な多くの情報が得られてはいるものの、本質的には重要な室温での測定が行えないという大変大きな問題があった。

### 1.3 液体における拡散運動と測定方法

これまでに拡散運動は様々な方法を用いて研究されてきたが、放射性トレーサーを用いて自己拡散を求める方法等が有名である。これはトレーサーが崩壊時に放射線を出したときに、分布している位置を調べるもので、比較的巨視的な拡散運動を見ていることになる。単純な拡散運動であ

る場合は、この方法は正確に拡散係数を求めることが出来る。ナフィオン中の水分子もこの方法で自己拡散係数を求められているが、これは巨視的な値であり、膜の中に微視的な相をいくつか持っているナフィオン内部の運動を詳細に知ることは出来ない。

この他にも、X線散乱、光散乱を用いても拡散運動について調べることが出来る。しかしながら、電子との相互作用の方が核との相互作用よりもずっと大きいため、通常の場合は電子との相互作用のみ考慮されることになり、特定の元素の拡散状態を観測することは出来ず、それぞれの元素の散乱断面積の和としての拡散状態が観測されることになる。中性子は電荷を持っていないため、電子との相互作用はせず、核と直接相互作用する。つまり、核を共鳴励起する核共鳴散乱と同様の効果が得られるが、共鳴散乱でない場合はX線散乱等と同様に各元素の散乱断面積の和としての拡散状態が観測される。しかしながら、中性子散乱は、水素に対して断面積が大きいため、断面積の小さい他の核種と組み合わせて、選択的な水素核の運動状態を知ることが出来る。そのため、液体の拡散運動を見る場合、物質に含まれる水分子や、単体の液体などを測定するには適している。また、中性子散乱では、非干渉性散乱と干渉性散乱があるが、干渉性散乱では2体問題、非干渉性散乱では1体問題を取り扱うことになる。その点で核共鳴準弾性散乱は、中性子非干渉性散乱と同様の性質を有する。メスバウアー分光では、核の共鳴励起過程を用いるが、放射性同位体を用いて励起するため、一般に光子数も少なく、エネルギー幅も狭いが、 $\mu\text{eV}$ 程度までの拡散運動等の測定には有効な測定手法であり、低温におけるナフィオン中の鉄イオン<sup>11)</sup>以外にも、蛋白質についての鉄原子の低温での運動<sup>14)</sup>、粘性の高い液体中の微粒子の運動<sup>15)</sup>などが測定されている。また、核共鳴前方散乱を用いて拡散運動を測定することも出来るが、エネルギー的には、メスバウアー分光と同程度の範囲の拡散運動が分かる<sup>16)</sup>。

放射光核共鳴準弾性散乱では、そのエネルギー分解能はモノクロメータの分解能で決まるが、通常の場合 $\text{meV} \sim 10 \text{ eV}$ 程度である。よって、拡散によるスペクトルの広がり、これと比較して違いの分かる程度の大きさを持たないと拡散運動の効果は測定出来ない。この場合、拡散係数の値でおよそ $\sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以上である必要がある。これより、核共鳴準弾性散乱で測定される拡散運動のエネルギーレンジはメスバウアー分光の場合と比較してオーダーで二桁近く大きい。一般に、このエネルギーレンジには液体の分子の拡散運動が入っていることより、有望な研究方法として多くの分野での研究が期待されている。特にある特定の分子のダイナミクスだけを他の溶媒等のダイナミクスから分離して測定することが出来るという特徴がある。ここでは、この放射光核共鳴準弾性散乱の理論的・実験的取り扱いを確立し、鉄イオンのダイナミクスについて適用

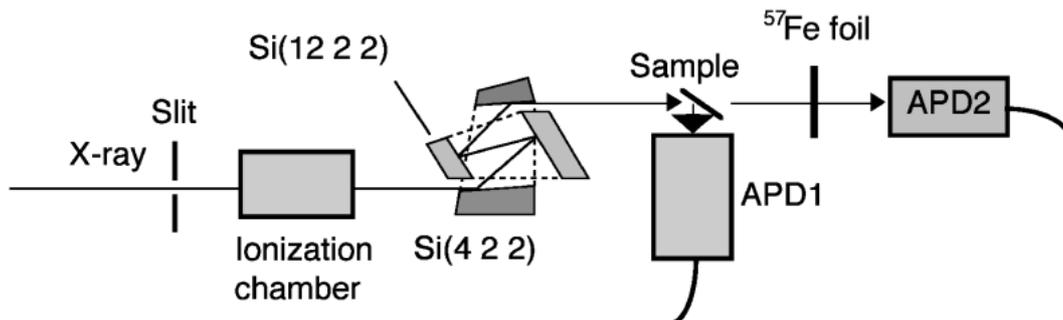


Fig. 2 Experimental setup. Avalanche photodiode detectors (APD1 and APD2) are settled beside the sample and 2 m away from the sample. Nuclear resonant scattering signals are detected by APD1, and APD2 monitors a beam bandwidth.

し研究を行った結果について紹介する。

## 2. 放射光核共鳴散乱実験

SPring-8の核共鳴散乱ビームライン (BL09XU) で行われた実験のセットアップの一例を Fig. 2 に示す。BL09XU に設置されている真空封止型 X 線アンジュレータにより生成される X 線ビームは、 $^{57}\text{Fe}$  の第一励起エネルギー 14.4 keV 付近において、第一モノクロメータと高分解能モノクロメータとで分光される。高分解能モノクロメータには、Si(4 2 2) の非対称反射と Si(12 2 2) の対称反射を組み合わせたチャンネルカット結晶が用いられた。このエネルギー幅はビームの関数形をガウス関数とした場合に、3.36 meV の標準偏差 (ガウス型を仮定した場合) を持つ。入射 X 線ビームのエネルギーは、高分解能モノクロメータのブラッグ角を変えることにより、meV 程度のステップで変えることが出来る。核共鳴散乱実験に用いる検出器は、放射光パルスによるプロンプト散乱と核励起過程による時間遅れ成分の散乱を分離して測定する必要があるため十分高速でなければならない。試料から散乱されてくる核共鳴シグナルの検出には Si アバランシェ型フォトダイオード (APD) 検出器が用いられた。ここでの APD 検出器の時間分解能としては 1 ns 未満であるが、実際にはプロンプト散乱の影響が大きく時間的な裾を引くため、検出系回路側で 20 ns のマスクをかけて核共鳴シグナルを分離した。また、入射ビームのエネルギーキャリアレーション用に、別の APD 検出器 (APD2) を試料の下流側に設置した。このとき、試料と APD 検出器 (APD2) の間に  $^{57}\text{Fe}$  のフォイルを置くことにより、APD2 はほぼ  $^{57}\text{Fe}$  フォイルからの核共鳴無反跳前方散乱のみを検出することになり、正確な (無反跳) 核共鳴励起エネルギーを確認することが出来る。よって、これをエネルギーの基準として用いた。APD2 の無反跳核共鳴前方散乱スペクトルは、 $^{57}\text{Fe}$  の励起準位を中心として、高分解能モノクロメータのビーム幅を反映した線幅のスペクトルとなる。測定時の実験ハッチ内の温度は 298 K に保たれていた。

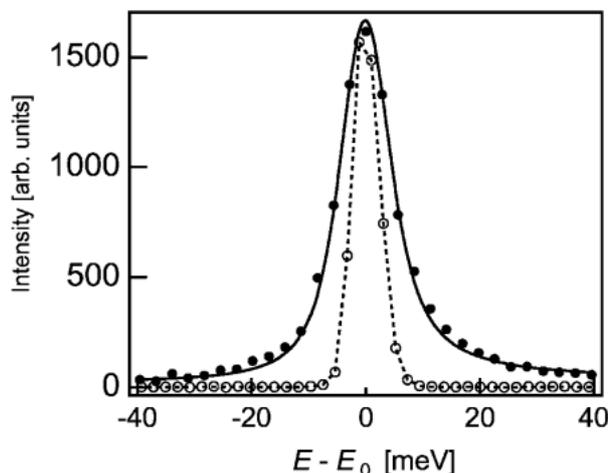


Fig. 3 Energy spectra of the nuclear resonant scattering from  $^{57}\text{Fe}$  in Nafion membranes. The experimental result ( $\bullet$ ) and the spectrum calculated by eq. (5) (solid line) with diffusion coefficient  $D = (1.12 \pm 0.13) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  are shown. The nuclear forward scattering data points ( $\circ$ ) from APD2 are also shown, and the dashed line is a Gaussian curve with the dispersion  $\sigma$  of 3.36 meV, which shows the resolution function.

試料には膜状の  $\text{H}^+$  ナフィオン117 (デュポン株式会社) に鉄をドーパしたものをを用いた。

ナフィオン中の鉄イオンの核共鳴散乱スペクトルとモノクロメータの装置関数を Fig. 3 に示す。これは、核共鳴散乱のシグナルとして得られたデータを、核共鳴散乱シグナル以外も含めたプロンプトのカウンタで規格化したものである。ここでの誤差は、核共鳴散乱シグナルのカウンタの統計誤差である。スペクトルは装置関数に比べてエネルギー幅が広がっているのが分かる。塩酸溶液中の鉄イオンの核共鳴散乱スペクトルでも、同様の拡がりが見られた<sup>4)</sup>。この拡がりナフィオン中の鉄イオンの拡散運動が原因であると考えられている。図中においてスペクトルを装置関数と比較することで、白の面積が正のエネルギー側と負の側とで非対称となっているのがはっきりと分かる。

### 3. 拡散方程式に従う自由粒子の核共鳴吸収断面積

古典的な自己相関関数  $G_s^c(\mathbf{r}, t)$  を用いた核共鳴吸収断面積の表式は、Singwi 等によって導出された<sup>17)</sup>。

$$\sigma_a(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma}{4\hbar} \exp\left(\frac{E-E_0}{2kT} - 2W\right) \iint d\mathbf{r} dt \times \exp\left\{i\left[\mathbf{p}\cdot\mathbf{R} - \frac{(E-E_0)t}{\hbar}\right] - \frac{\Gamma|t|}{2\hbar}\right\} G_s^c(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

$$2W = \frac{\hbar^2 p^2}{8kMT} \quad (2)$$

ここで、 $\sigma_0$  は孤立核の共鳴吸収断面積、 $\Gamma$  は核の励起単位の自然幅、 $\mathbf{p}$  は入射 X 線の波数ベクトル、 $\mathbf{r}$  は原子核の重心の位置、 $E_0$  は核の励起エネルギー、 $k$  はボルツマン因子、 $T$  は温度、 $M$  は核の質量、 $2W$  は固体でのデバイ・ワラー因子を表す。自己相関関数は、時間  $t$  が経過したときの粒子の位置の相関を表す関数である。系が理想気体や立方対称な完全結晶の場合の量子力学的な自己相関関数  $\gamma(t)$  は、厳密に求めることができる<sup>18)</sup>。しかし液体の場合はこれが一般的に不可能であるため、近似として古典的な自己相関関数  $G_s^c(\mathbf{r}, t)$  を用いる。これは古典的な場合には、時刻  $t=0$  に原点にいた粒子が、時刻  $t$  に  $\mathbf{r}$  に見いだされる確率を表している。

液体中の分子や粒子などは、拡散運動を行なっている。一般的には、拡散運動を取り扱う場合、拡散方程式が用いられるが、これは連続方程式の一種で、パラメータには拡散係数のみ関与する。

自由粒子の拡散方程式は、拡散係数  $D$  を用いて、

$$\frac{\partial G_s^c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 G_s^c(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

と表される。この方程式は一般に

$$G_s^c(\mathbf{r}, t) = (4\pi Dt)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (4)$$

と解くことができる。式(4)を式(1)に代入すると

$$\sigma_a(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma}{4\hbar} \exp\left(\frac{E-E_0}{2kT} - 2W\right) \times \frac{\Gamma + 2\hbar D p^2}{(E-E_0)^2 + \frac{1}{4}(\Gamma + 2\hbar D p^2)^2} \quad (5)$$

となる。

式(5)の指数関数の項の中にエネルギー  $E$  を含んだ部分

があるが、これはボーズ因子と呼ばれ、スペクトルに非対称をもたらす。メスバウアー分光におけるエネルギーレンジは  $\mu\text{eV}$  のオーダーであるため、 $\exp[(E-E_0)/2kT] \sim 1$  となり、この項は無視することが出来る。しかし、核共鳴非弾性散乱スペクトルのエネルギーレンジでは無視することが出来ない。例えば、室温における  $+20\text{ meV}$  と  $-20\text{ meV}$  でのボーズ因子の比は約 2.2 である。

ここで導出した理論式(5)を測定したスペクトルと比較するためには、モノクロメータ装置関数を重畳する必要がある。

$$\sigma_{obs}(E) = \sigma_a(E) \otimes R(E) \quad (6)$$

$R(E)$  は装置関数で、 $\otimes$  は  $E$  で重畳することを表す。装置関数はガウス型を仮定したときの標準偏差が  $3.36\text{ meV}$  のガウス関数と見なしている。Fig. 3 に式(6)に式(5)を代入して重畳した結果と実験結果を示す。最小二乗フィットの結果から得られたナフィオン中の鉄イオンの拡散係数  $D$  の値は、 $(1.12 \pm 0.13) \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$  となるが、これは塩酸中の鉄イオンから得られた値  $1.2 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$  とほぼ一致する。つまり、ナフィオン中の鉄イオンは、自由な拡散運動をしているとみなした場合、塩酸溶液中の鉄イオンとほぼ同程度の拡散運動をしていることが分かる。中性子散乱から得られたナフィオン中の水分子の拡散係数  $1.8 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>9)</sup> と同じオーダーの値をとっている。

### 4. 閉じ込められた領域内で拡散する粒子の核共鳴吸収断面積

自由な拡散方程式にポテンシャルを考慮した場合に、核共鳴散乱スペクトルはどのような影響を受けるかを調べる。ここでのパラメータは拡散係数とポテンシャルを球形井戸型ポテンシャルであると考えたときの、球の半径である。この球形井戸型ポテンシャルという仮定は、ナフィオン内部の水分子が球の中に閉じ込められているという中性子弾性散乱の結果<sup>9)</sup> が得られていることに基づいており、鉄イオンにおける核共鳴散乱の場合にも同じ取り扱いにより解析を試みるものである<sup>20)</sup>。

ここでポテンシャル  $V$  を考慮した拡散方程式

$$\frac{\partial G_s^c(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{D} \cdot \nabla G_s^c + \frac{1}{kT} \nabla \cdot [(\mathbf{D} \cdot \nabla V) G_s^c] \quad (7)$$

を導入する。まず一般的なポテンシャルを考慮するため、拡散係数は異方性を持ち得るもの ( $\mathbf{D}$ : テンソル) としている。そしてポテンシャルを

$$V(r) = \begin{cases} 0 & 0 < r < a \text{ のとき} \\ \infty & r > a \text{ のとき} \end{cases} \quad (8)$$

とする。式(7)において、ポテンシャルを球対称なものとする、 $G_s^c(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t)$  は解析的に解け、その結果、

$$\sigma_a(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma}{4\hbar} \exp\left(\frac{E-E_0}{2kT} - 2W\right) \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{n=0}^{\infty} A_n^l(p) \times \frac{\Gamma + \frac{2\hbar D(x_n^l)^2}{a^2}}{(E-E_0)^2 + \frac{1}{4} \left[ \Gamma + \frac{2\hbar D(x_n^l)^2}{a^2} \right]^2} \quad (9)$$

$$A_n^l(p) = |f_n^l(p)|^2 = \begin{cases} \frac{6(x_n^l)^2}{(x_n^l)^2 - l(l+1)} \left[ \frac{paj_{l+1}(pa) - lj_l(pa)}{(pa)^2 - (x_n^l)^2} \right]^2 & pa \neq x_n^l, (l, n) \neq (0, 0) \text{ のとき} \\ \frac{3}{2} [j_l(x_n^l)]^2 \frac{(x_n^l)^2 - l(l+1)}{(x_n^l)^2} & pa = x_n^l, (l, n) \neq (0, 0) \text{ のとき} \\ \left[ \frac{3j_l(pa)}{pa} \right]^2 & (l, n) = (0, 0) \text{ のとき} \end{cases} \quad (10)$$

が得られる。ここで  $j_l$  は  $l$  次の球ベッセル関数である。 $a \rightarrow \infty$  において、式(9)は自由粒子の拡散方程式から求めた式(5)と一致する。式(9)を形式的に以下のように書き直してみる。

$$\sigma_a(E) = C \exp\left(\frac{E-E_0}{2kT}\right) [A(E) + B(E)] \quad (11)$$

ここで  $C$  は定数、 $A(E)$  は弾性散乱パートで式(9)のふたつの  $\Sigma$  の中の第一項、 $B(E)$  はその残りの項の和を表す。つまり、この式で表されるスペクトルは、鋭い弾性散乱パート  $A(E)$  と、拡散運動を表した広い準弾性散乱パート  $B(E)$  とを足し合わせた形となると説明できる。 $A_n^l(p)$  の和は1になるよう規格化された値である。 $^{57}\text{Fe}$  の第一励起状態を用いた核共鳴準弾性散乱スペクトルを計算するために、 $E_0$  として14.413 keV、 $p$  として  $7.30 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $\Gamma$  として4.7 neVを用いた。

前節で示したように、式(9)も式(6)に代入して装置関数の重畳を行う。すると  $A(E)$  は弾性散乱の項で、元の線幅が  $^{57}\text{Fe}$  の自然幅4.7 neVであるので、重畳を行った結果は、ほぼ装置関数の幅と同じになると考えてよい。それに準弾性の項  $B(E)$  に装置関数を重畳した部分に加わる。式(9)において半径  $a$  を変えて式(6)について最小二乗フィットした結果を、前節で行った自由な拡散の場合のフィットの結果と比較して Fig. 4 に示す。図中の斜線部は、弾性散乱項  $A(E)$  を表している。半径  $a$  が  $0.3 \text{ \AA}$  より小さい場合には、この弾性散乱項が大きくなっている。一方で、半径  $a$  が  $2 \text{ \AA}$  より大きい場合には、自由な拡散のモデルの場合とほとんど違いが見られない。これは、通常

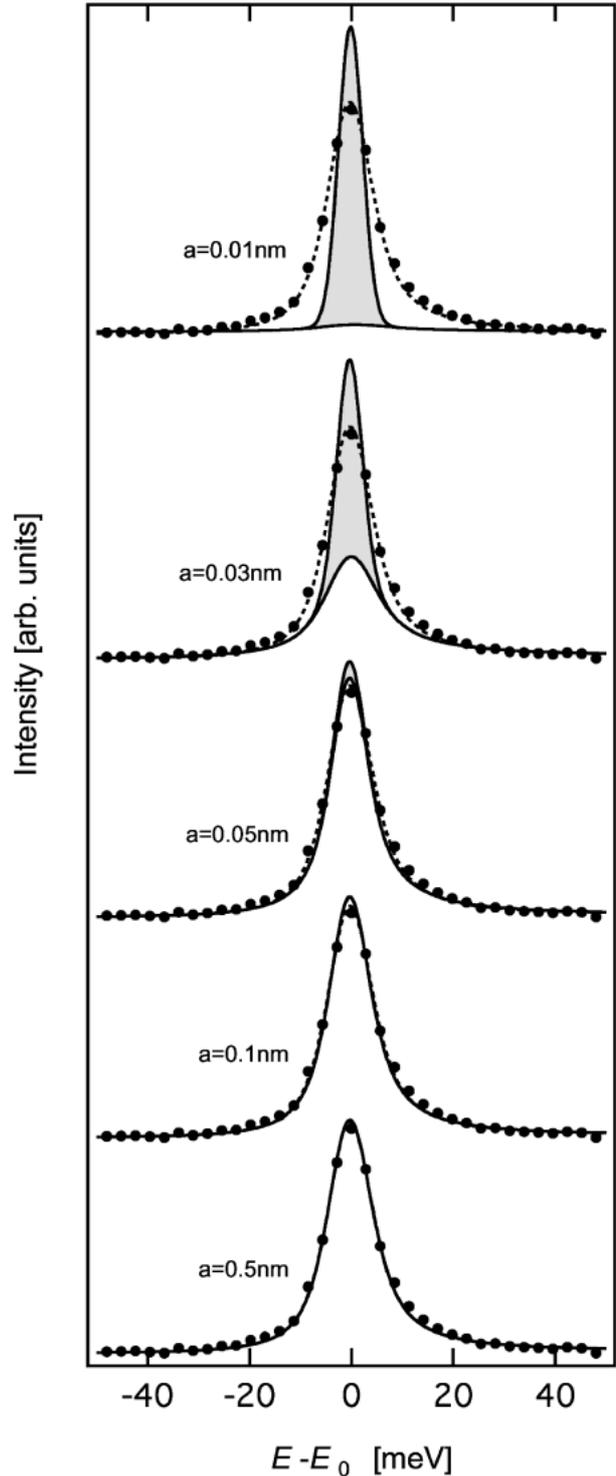


Fig. 4 Analyses of the nuclear resonant scattering spectrum using diffusion models. The broken lines and the solid lines are least squares fits by the normal diffusion and the restricted diffusion in spherical potential, respectively. The closed circles show the experimental results. The shaded parts indicate the elastic part of the scattering.

の拡散が半径無限大のポテンシャル中での拡散に相当するという描像と一致する。

Fig. 5(a) に球ポテンシャルの半径  $a$  を変えた場合の最小

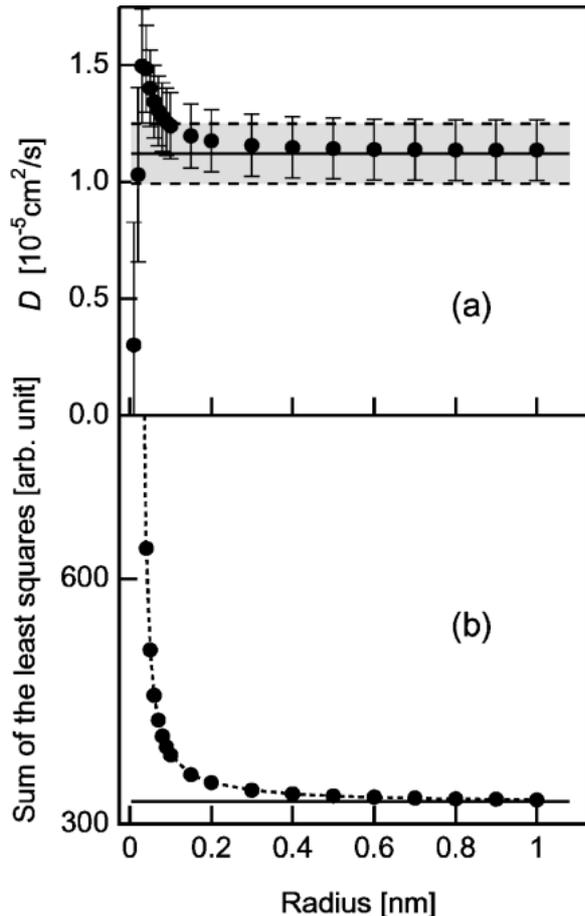


Fig. 5 (a) Diffusion coefficients (●) derived from the least squares fit for the potential with various values of radius  $a$ . The solid line and the shaded parts are the diffusive coefficient derived from the normal diffusion fit and its error range, respectively. (b) Line graph of the least squares sum from the fit for radius  $a$  (●) and a broken line. The solid line is the least squares sum for the normal diffusion fit.

二乗フィットから得られた拡散係数を示す。ここで自由な拡散のフィットで得られた拡散係数の値を実線で、そのエラー範囲を斜線部で示す。半径  $a$  が増えるにしたがって拡散係数  $D$  の値はポテンシャルのない拡散の場合の値に近づき、 $a \geq 2 \text{ \AA}$  では値はエラー範囲の中に収まってしまう。これは Fig. 5(b) の最小二乗和でも同様に、 $a \geq 2 \text{ \AA}$  において自由な拡散の場合に近づいている。ここでデータの数は73点、パラメータ数は4個となっている。これらの結果から、ナフィオン中の鉄(II)イオンは、塩酸溶液中の鉄イオンと同程度の自由な拡散運動を行っている結論することが出来る。ナフィオン中の水分子は半径が約5.0  $\text{\AA}$  の領域に閉じ込められていることが、中性子散乱の結果から指摘されている<sup>10)</sup>。囲まれた空間内でのフィットから得られた拡散係数は自由な拡散の場合の拡散係数の値  $(1.12 \pm 0.13) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  とほぼ同じとみなせる。この半径  $a$  の臨界値は  $pa \sim \pi$  という条件に従っており、 $p$  は共鳴核の励起エネルギーから直接導かれる。よって、異なる

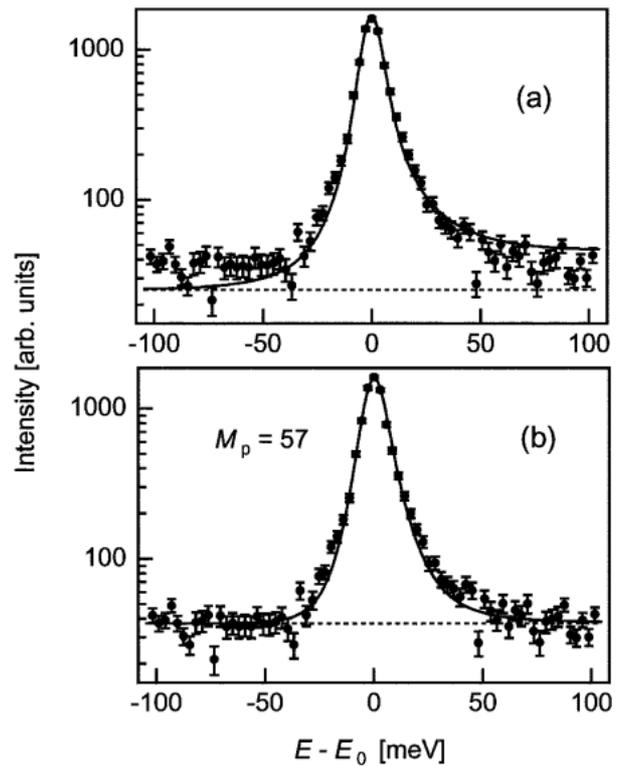


Fig. 6 Theoretical spectra fitted to the measured nuclear resonant scattering spectrum of Fe cations in Nafion membranes. The closed circles denote the experimental data and the broken lines show the background level obtained from the fitting. (a) The solid line shows the spectrum calculated by eq. (5). The inset shows the same spectrum in linear scale and the shaded area represents the resolution function. (b) The solid line shows the spectrum calculated by eq. (15) with  $M_p = 57$ .

励起エネルギーを持つ異なる核種では、また違った臨界値をとる。

## 5. 短い時間領域での拡散運動の核共鳴吸収断面積への影響

前節までに、拡散方程式を適用して実験結果をフィットし、拡散係数も液体中のイオンと同程度の値が得られた。Fig. 3を見る限りは、フィットは大体正しいように見受けられる。しかしながら、大体の形はスペクトルとフィットは一致してはいるものの、縦軸を対数表示に切り替えてみると、スペクトルの裾の部分で理論曲線が大幅に実験結果と違っていることが分かる。Fig. 6(a)にFig. 3の縦軸を対数表示に切り替えたグラフを示す。スペクトルの中心部分は大体合っているが、理論スペクトルの裾の正の部分と負の部分の高さの差が実験結果における高さの差より大きく現れていることが分かる。

この原因としては、拡散方程式に近似を行った部分があるために、理論曲線が正しく表せていないと考えた。拡散方程式(3)から求めた自己相関関数の式(4)は  $t$  の大きい部

分では正しいが、 $t \rightarrow 0$  では間違っただけを示す。これは拡散方程式(3)そのものが  $t \rightarrow 0$  において正しくないためである。液体中の粒子は、短い時間においては気体中の原子のように振る舞うべきであるが、式(4)はそのような描像をもたらさない<sup>17)</sup>。そこで厳密にブラウン運動を取り扱うため、拡散運動をする粒子の運動方程式としてランジュバン方程式を導入する<sup>22)</sup>。この方程式から短い時間も厳密に表すように自己相関関数の表式を求める。ランジュバン方程式は運動方程式であり、自己相関関数はそこから導出する必要がある。この導出は Chandrasekhar が行い、これまで多くの応用がなされてきている<sup>19)</sup>。また、Singwi 等は中性子散乱にこの方法を応用した式を求めている<sup>21)</sup>。

ランジュバン方程式は、以下のように表せる。

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\beta\mathbf{u} + \frac{\mathbf{F}(t)}{M_p} \quad (12)$$

ここで  $\mathbf{u}$  は拡散する粒子の速度、 $\beta\mathbf{u}$  は動力学的な摩擦力、 $\mathbf{F}(t)$  は周囲から受ける揺動力、 $M_p$  は粒子の質量を表す。式(12)から以下のような形で自己相関関数  $G_s^c$  が求まる<sup>19)</sup>。

$$G_s^c(\mathbf{r}, t) = (2\pi\gamma(t))^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\gamma(t)}\right) \quad (13)$$

$$\gamma(t) = \frac{2D}{\beta} (\beta t - 1 + e^{-\beta t}) \quad (14)$$

ここで  $3\gamma(t)$  は平均二乗距離を表すものとなる。 $t$  が大きいところでは  $\gamma(t)$  は  $2D|t|$  に近づくため、式(13)は式(4)になる。また  $t \ll \beta^{-1}$  の短い時間では、 $\gamma(t)$  は  $t^2$  に比例する。これは理想気体の場合と同じ振る舞いである。Fig. 7 に  $\gamma(t)$  と  $2D|t|$  を示す。図及び式から、固有時間  $\tau_0 = \beta^{-1}$  というものを考えることが出来る、それによって式(4)の近似できる  $t$  の範囲が分かる。 $\tau_0$  よりも短い時間領域では、式(4)は拡散運動を正しく描写することが出来ない。一般に原子の運動における  $\tau_0$  は  $10^{-12} \sim 10^{-20}$  s の時間領域であることが知られている<sup>15)</sup>。

ここでまた、核共鳴吸収断面積の式(1)を用いる。式(13)を式(1)中の  $G_s^c$  に代入する。 $\alpha = Dp^2/\beta < 1$  のとき<sup>15)</sup>

$$\sigma_a(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma}{4\hbar} e^{-2W} \exp\left(\frac{E-E_0}{2kT}\right) \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{\nu!} \alpha^\nu H_\nu(E) \quad (15)$$

$$H_\nu(E) = \frac{\Gamma + 2\hbar(Dp^2 + \nu\beta)}{(E-E_0)^2 + \frac{1}{4} [\Gamma + 2\hbar(Dp^2 + \nu\beta)]^2} \quad (16)$$

という形で、核共鳴吸収断面積が求まる。 $\alpha \ll 1$  では、式(15)の最初の項だけしか考慮されず、式(15)は式(5)となる。

拡散方程式(3)における物理パラメータが  $D$  しかないこ

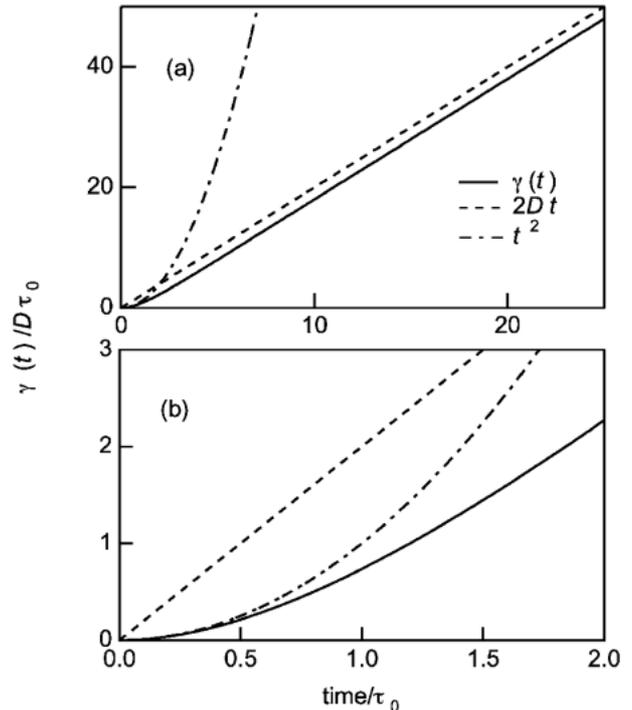


Fig. 7 The value proportional to mean square displacement versus time. (a) The solid line shows eq. (14), the broken line shows  $2D|t|$ , and the dashed-and-dotted line shows the line which is proportional to  $t^2$  for ideal gas. (b) The magnification of (a) in a short time range.

とより、式(5)での物理パラメータは拡散係数  $D$  のみである。しかし式(15)において、ここに  $\beta$  が新たなパラメータとして加わる。Bhide 等は式(15)をメスバウアー分光法のエネルギースペクトルに応用している<sup>15)</sup>。式(15)はローレンツ関数の足し合わせの形になっているが、 $\nu \geq 1$  の項は、 $M_p, p, D$  が大きい値をとるときには、無視することが出来ない。一方で、 $\alpha > 1$  においては、式(15)は成り立たないことが示されている<sup>15)</sup>。

式(15)には拡散係数以外に、拡散運動の固有時間が新しいパラメータとして導入される。ここでアインシュタインの関係式

$$\beta = \frac{kT}{M_p D} \quad (17)$$

を用いる。これで  $\beta$  の代わりに別のパラメータとして拡散粒子の質量  $M_p$  を導入する。式(15)は短い時間領域においても正しい表式である。この時間領域での拡散運動の描像を、鉄イオンが単独で周囲の水分子から摩擦を受けながら拡散しているものとする、質量は 57 amu である。よって拡散する粒子の質量を 57 amu とするケースについてフィットを行った。最小二乗フィットの結果を Fig. 6(b) に示す。フィットから得られたパラメータを Table 1 に示す。最小二乗和  $\chi^2$  が改善されているのが分かる。拡散係

**Table 1** The parameters from the fitting results. The diffusion coefficient  $D$  and the background are obtained directly from the fittings. The characteristic time  $\tau_0$  and the mean square displacement  $\sqrt{3\gamma(\tau_0)}$  are evaluated from eq. (17) and eq. (14) respectively.

	eq. (5)	eq. (15) with $M_p=57$
$D$ [ $10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s]	1.12±0.13	1.44±0.53
Background [a.u.]	25±5	37±13
$\chi^2$ [a.u.]	332	185
$\tau_0$ [ $10^{-14}$ s]	—	3.3
$\sqrt{3\gamma(\tau_0)}$ [Å]	—	0.102

数  $D$  の誤差が増えているが、これはフィット曲線が実験スペクトルとより近い形をしいてゐるため、実験データの誤差がパラメータの誤差により反映されているためと考えられる。

前節で述べたように、ナフィオン中の水分子の拡散係数は  $1.8 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s である<sup>10)</sup>。

ここで球ポテンシャルに閉じ込められている効果は、前節で議論したように無視してよいとした。

固有時間  $\tau_0 (= \beta^{-1})$  は、式(17)に、フィットで求めた拡散係数  $D$  を代入することで求めた。Fig. 7 で見られた違いは、Fig. 6 の理論曲線でもはっきりと見られた。スペクトルの形は固有時間  $\tau_0$  によって大きく影響される。ここから、 $\sim 10^{-14}$  s の時間領域における運動は、核共鳴散乱スペクトルに大きく影響を与えることが分かる。

$t = \tau_0$  における平均二乗距離の正の平方根  $\sqrt{3\gamma(\tau_0)}$  は、式(14)によって求められ、Table 1 に示す。これらの値は拡散運動を評価する値として用いることが出来る。

粒子の移動距離がこの値よりもずっと短いところでは、ブラウン粒子というよりも、理想気体に近いと考えられる。鉄原子と配位した水分子を構成する酸素原子との距離は 2.1 Å である<sup>13)</sup>。  $M_p = 57$  の場合のフィットから得られた平均二乗距離の平方根の値はこれよりもずっと小さい。鉄 (II) イオンが隣の酸素原子との間の距離よりずっと短い距離を移動する場合には、水分子による摩擦力を感じにくいものと考えられる。よって、ここで求められた単独で鉄イオンが拡散しているという描像は、水和した錯イオンモデルを否定するものではない。以上より、ランジュバン方程式に支配される自由な拡散のモデルにおいて、粒子の質量として  $^{57}\text{Fe}$  核の質量である 57 amu を用いると、よく実験結果を再現できることが分かる。

ここでは拡散運動のみを考えたモデルは、実験結果とよく一致しており、ナフィオン中の鉄イオンのダイナミクスを表すのに、大変よい近似になっていると考えられる。

## 6. まとめと今後の展望

ナフィオン中の側鎖 (スルホン基) に囲まれた領域に存

在する鉄 (II) イオンについて、そのダイナミクスを調べるために試料調製を行い放射光核共鳴散乱を行った。この測定スペクトルを解析するために、粒子が球形井戸型ポテンシャル中で拡散運動する場合とすべての時間領域において粒子の運動を正しく記述すると考えられるランジュバン方程式を適用した場合の散乱断面積の表式を求めた。

限定された領域での運動についての解析結果、ナフィオン中の鉄イオンは水溶液中の鉄イオンと同程度の拡散運動を行っていることを明らかにした。つまり、 $^{57}\text{Fe}$  放射光核共鳴散乱を用いて、ナフィオン中の  $^{57}\text{Fe}$  イオンの固有の拡散状態だけを測定できたことになる。また、単純な拡散方程式の解を適用しても核共鳴散乱スペクトルの裾の部分を正しく記述しないことが分かったが、これは拡散方程式が長い時間領域でしか成り立たない近似式であるためであると考え、短い時間領域においても運動を正しく記述できると考えられるランジュバン方程式の解を適用した。このフィットには、拡散運動する粒子の質量が新しくパラメータとして導入された。これらのモデルを用いた結果、最小二乗和に改善が見られ、ナフィオン中の鉄イオンは、非常に短い時間領域 ( $10^{-14}$  s) においては、単独で周囲の水分子との相互作用を持ちながら拡散運動している、とみなせるということが分かった。

放射光を用いた核共鳴準弾性散乱測定法は、近年その測定が行われ始めた研究方法であるためこれまで未整備な面もあったが、本研究により限定された領域での拡散運動および非常に短い時間領域での研究も可能であることが示された。また、核共鳴散乱はある特定元素についての情報を選択的に取り出すことが出来るため、これまでの分光法では不可能であった複雑な形の中の特定原子・イオンや測定試料中に含まれる原子・イオンのダイナミクスについて測定可能であるという特徴がある。

今後の展開として、硫酸水溶液中の鉄イオンについてと、 $^{57}\text{Fe}$  以外の他の核種への応用例として、 $^{119}\text{Sn}$  を用いた液体スズの核共鳴散乱を紹介する。

### 6.1 硫酸中の鉄イオンのスペクトル

第5節の解析方法は硫酸水溶液中の Fe(III) イオンの室温におけるデータにも応用された<sup>23)</sup>。Fig. 8 にその実験データおよび式(15)を用いたフィットの結果を示す。実験の性能、精度が上がったことで、実験スペクトルはさらに細かい構造を示している。拡散運動によるスペクトルの広がりに加えて、サブピークが観測された。ここまで求めたフィット曲線からは、質量を 57 とした場合には拡散係数が  $9.3 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s と得られている。しかし、フィット曲線は共鳴エネルギーより高エネルギー側において、エネルギーが高いところほどずれが大きくなっている。また、サブピークを赤外線吸収のデータ<sup>29)</sup>と比較したところ、鉄原子に水分子が 6 配位した構造をとる場合に鉄原子が動く 2 つの振動モードとの対応が見られた。よっ

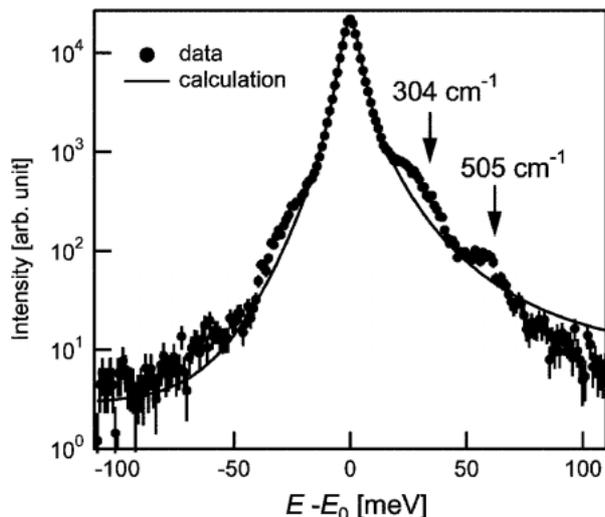


Fig. 8 The closed circles with error bars show the experimental data from Fe(III) cations in an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution and the solid line shows the theoretical fitting line calculated by eq. (15) with  $M_p=57$ . Pointers shows the energy of  $\nu_3$  and  $\nu_4$  from infrared data<sup>29)</sup>.

て、拡散運動と振動モードを同時に含んだ解析を今後は展開していく必要があるものと考えられ、これにより水溶液中の鉄原子と周囲の水分子との相互作用を分析していくことも期待できる。

## 6.2 他の核種への応用

核共鳴励起が可能な核種の条件として、まず第一に放射光施設で取り出せる X 線のエネルギーの範囲内に励起準位が存在することが挙げられる。その上で、散乱断面積が大きいことや、寿命の長さなどが問題になってくる。こういった条件を踏まえて、核共鳴散乱は  $^{57}\text{Fe}$  において最も重点的に行われているが、 $^{40}\text{K}$ <sup>24)</sup>,  $^{151}\text{Eu}$ <sup>25)</sup>,  $^{119}\text{Sn}$ <sup>26,27)</sup>, といった他の核種においても適用されている。ここで、 $^{119}\text{Sn}$  を用いた融点を超えた温度 (523 K) での液体スズの核共鳴準弾性散乱の応用例を Fig. 9 に示す<sup>28)</sup>。この実験は高エネルギー加速器研究機構、PF-AR の NE3 実験ステーションで行われたものである。スペクトルの計算においては、質量を  $M_p=119$ ,  $D=2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  と固定した。実験の精度などの問題からデータのばらつきはあるものの、拡散運動によるスペクトルの広がり、鉄原子の場合と同様に見えており、計算によるフィットも可能であると考えられる。今後は他の核種を含めた系へも本研究を展開していくことも計画している。

## おわりに

なおこの研究は、京都大学原子炉実験所の北尾真司氏、小林康浩氏、高輝度光科学研究センターの依田芳卓氏、日本原子力研究所の三井隆也氏、高エネルギー加速器研究機

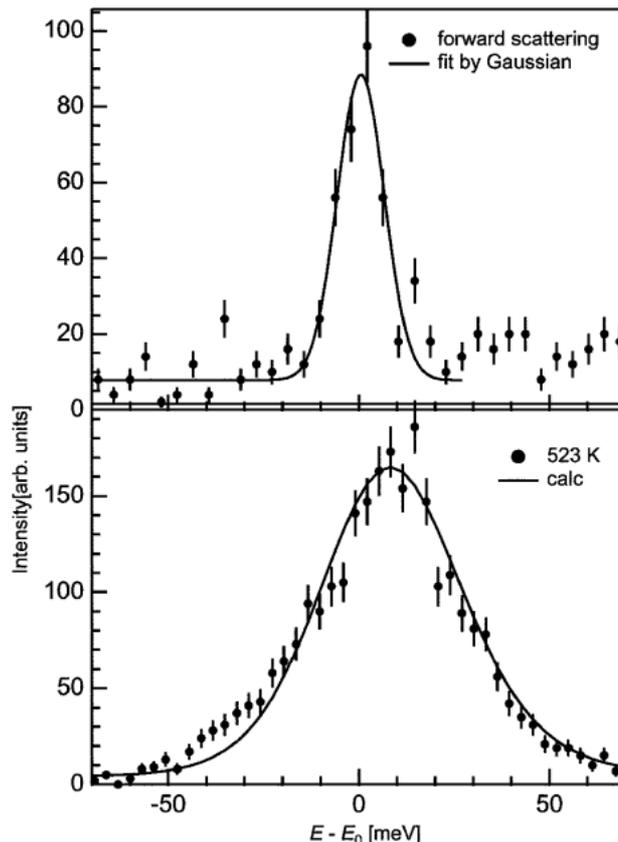


Fig. 9 (a) The nuclear resonant forward scattering from tin foil which shows the resolution function. (b) The circles show the experimental data from liquid tin at 523 K. The solid line is a calculated spectrum with  $D=2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

構物質構造科学研究所の岸本俊二氏、張小威氏、関西外国語大学の前田豊氏との共同研究による。

## 参考文献

- 1) E. Gerdau, U. van Bürck and R. Rüffer: *Hyp. Interact.* **123/124**, 3 (1999).
- 2) J. B. Hastings, D. P. Siddons, U. van Bürck, R. Hollatz and U. Bergmann: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 770 (1991).
- 3) M. Seto, Y. Yoda, X. W. Zhang and M. Ando: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3828 (1995).
- 4) X. W. Zhang, Y. Yoda, M. Seto, Y. Maeda, M. Ando and S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L330 (1995).
- 5) M. Seto, Y. Kobayashi, S. Kitao, R. Haruki, T. Mitsui, Y. Yoda, S. Nasu and S. Kikuta: *Phys. Rev. B* **61**, 11420 (2000).
- 6) R. Lübbbers, H. F. Grünsteudel, A. I. Chumakov and G. Wortmann: *Science* **287**, 1250 (2000).
- 7) T. Mitsui, S. Kitao, M. Seto, Y. Yoda and S. Kikuta: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 4049 (1999).
- 8) E. J. Roche, M. Pineri, R. Duplessix and A. M. Levelut: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 5 (1981).
- 9) F. Volino and A. J. Dianoux: *Mol. Phys.* **41**, 271 (1980).
- 10) F. Volino, M. Pineri, A. J. Dianoux and A. de Geyer: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **20**, 481 (1982).

- 11) E. R. Bauminger, I. Nowik and S. Ofer: *Polymer* **26**, 1829 (1985).
- 12) B. Rodmacq, M. Pineri, J. M. D. Coey and A. Meagher: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **20**, 603 (1982).
- 13) H. K. Pan, D. J. Yarusso, G. S. Knapp, M. Pineri, A. Meagher, J. M. D. Coey and S. L. Cooper: *J. Chem. Phys.* **79**, 4736 (1983).
- 14) E. W. Knapp, S. F. Fischer and F. Parak: *J. Chem. Phys.* **78**, 4701 (1983).
- 15) V. G. Bhide, R. Sundaram, C. Bhasin and T. Bonchev: *Phys. Rev.* **B3**, 673 (1971).
- 16) V. G. Kohn and G. V. Smirnov: *Hyp. Interact.* **123/124**, 327 (1999).
- 17) K. S. Singwi and A. Sjölander: *Phys. Rev.* **120**, 1093 (1960).
- 18) L. Van Hove: *Phys. Rev.* **95**, 249 (1954).
- 19) S. Chandrasekhar: *Revs. Modern Phys.* **15**, 1 (1943).
- 20) R. Haruki, M. Seto, S. Kitao, Y. Yoda and Yu. Maeda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 4049 (2000).
- 21) K. S. Singwi and A. Sjölander: *Phys. Rev.* **119**, 863 (1960).
- 22) R. Haruki, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, Y. Yoda, T. Mitsui and Yu. Maeda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 445 (2001).
- 23) R. Haruki, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, Y. Yoda, T. Mitsui and Yu. Maeda: *Hyp. Int.* **C5**, 139 (2002).
- 24) M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, R. Haruki, T. Mitsui, Y. Yoda, X. W. Zhang and Yu. Maeda: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 566 (2000).
- 25) O. Leupold, J. Pollmann, E. Gerdau, H. D. Rüter, G. Faigel, M. Tegze, G. Bortel, R. Ruffer, A. I. Chumakov and A. Q. R. Baron: *Europhys. Lett.* **35**, 671 (1996).
- 26) E. E. Alp, T. M. Mooney, T. S. Toellner, W. Sturhahn, E. Witthoff, R. Röhlberger and E. Gerdau: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3351 (1993).
- 27) S. Kikuta: *Hyp. Interact.* **90**, 335 (1994).
- 28) X. W. Zhang, M. Seto, Y. Yoda and S. Kikuta: unpublished data.
- 29) S. P. Best, R. S. Armstrong and J. K. Beattie: *Inorg. Chem.* **19**, 1958 (1980).

● 著者紹介 ●

**春木理恵**

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・日本学術振興会特別研究員

E-mail: haruki@post.kek.jp

専門：凝縮系物理

**【略歴】**

京都大学大学院理学研究科博士後期課程，京都大学原子炉実験所・非常勤研究員を経て，2003年4月から現職。核共鳴散乱を用いた凝縮系物理，主に溶液系，高分子系内の金属イオンのダイナミクスの研究に従事している。

**瀬戸 誠**

京都大学原子炉実験所

E-mail: seto@rri.kyoto-u.ac.jp

専門：核物性，凝縮系物理

最終学歴：京都大学大学院理学研究科

現在の研究テーマ：核共鳴散乱過程を用いた凝縮系物理学

## Dynamics of Fe Cations Studied by Nuclear Resonant Quasielastic Scattering of Synchrotron Radiation

**Rie HARUKI** Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK) 1-1 Ono, Tsukuba 305-0801, Japan

**Makoto SETO** Research Reactor Institute, Kyoto University Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0404, Japan

**Abstract** The dynamics of iron cations in ion-exchange Nafion membranes and in a solution at room temperature was studied by nuclear resonant quasielastic scattering. The nuclear resonant scattering of synchrotron radiation is useful to select the information on the dynamics of the specific element, because the resonance excitation energy is specific to each isotope. This method is applicable to the measurement of low content elements in systems such as ions in polymers or in solutions. From our measurements of nuclear resonant quasielastic scattering, Fe cations in cation exchange membranes diffuse as freely as those in solutions. Furthermore, the effect of nuclear resonant absorption for a particle diffusing in a restricted area was discussed based on the theoretical analysis. The diffusive motion in a short time range plays an important role on the nuclear resonant quasielastic scattering spectrum and the details are presented in this report.