

はじめに

京都大学原子炉実験所の研究用原子炉は中性子を発生するための装置であるが、この中性子を原子核に照射することにより、中性子過剰の不安定な原子核を提供してくれる装置でもある。これらの不安定な原子核は、安定な原子核とは異なる様相を示す。動的な性質を示す原子核の多様な励起構造の研究は物理学の興味深いテーマの 1 つである。また、原子核の静的な電磁氣的性質を用い、超微細相互作用を介して、電子物性の研究を行うことも重要なテーマである。これらの研究分野および関連する領域に関し、「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究」という題目で、原子炉実験所専門研究会の第 1 回目の会合が平成 26 年 12 月 17 日と 18 日の 2 日間にわたって開催された。その内容は、

- 1) 時間微分型摂動角相関法関連
- 2) β 核磁気共鳴法関連
- 3) メスバウアー分光法関連
- 4) ミューオン関連

などである。興味深い研究成果が報告され、それに対して熱心な討論が行われたことは喜ばしいことである。この報告書がこの分野の一層の発展を促す一助となれば幸いである。

平成 27 年 3 月

電気通信大学

名古屋大学アイソトープ総合センター

京都大学原子炉実験所

小林 義男

柴田 理尋

大久保 嘉高

Preface

The research reactor at Research Reactor Institute, Kyoto University is a very useful neutron generator, providing us neutron-rich unstable nuclei by bombarding nuclei with those neutrons. The produced unstable nuclei exhibit aspects distinct from those of stable ones. Nuclear structure studies on a variety of excited states reflecting dynamic nuclear properties are one of fascinating research subjects of physics. On the other hand, some radioactive nuclei can be used as useful probes for understanding interesting properties of condensed matters through studies of hyperfine interactions of static nuclear electromagnetic moments with extranuclear fields. Concerning these two research fields and related areas, the 1st symposium under the title of “Nuclear Spectroscopy and Condensed Matter Physics Using Short-Lived Nuclei” was held at the Institute for two days on December 17 and 18 in 2014. We are pleased that many hot discussions were made. The talks were given on the followings:

- 1) TDPAC (time-differential perturbed angular correlation)
- 2) β -NMR (nuclear magnetic resonance)
- 3) Mössbauer spectroscopy
- 4) muon, etc

We hope that this report will contribute to a progress in the related research fields.

March, 2015

Yoshio Kobayashi (The University of Electro-Communications)
Michihiro Shibata (Radioisotope Research Center, Nagoya University)
Yoshitaka Ohkubo (Research Reactor Institute, Kyoto University)

Editors

目 次

- 1) スピントロースオーバー領域に位置する鉄混合原子価錯体の多重機能性とメスバウアー分光…… (1)
東大院総合文化
小島憲道
- 2) ポリオール法により合成した硫化鉄(III)微粒子…………… (8)
東理大¹、電通大²、理研³
山田康洋¹、清水 亮¹、久保埜一平¹、小林義男^{2,3}
- 3) 水に打ち込まれた短寿命核¹²NのNMR…………… (12)
阪大院理¹、東京理科大²、新潟大 RI セ³、新潟大理⁴、筑波大理⁵、理研⁶、放医研⁷、
高知工科大⁸
三原基嗣¹、島谷二郎¹、松多健策¹、福田光順¹、矢口雅貴¹、岩元昂大¹、若林 優¹、
大野淳一¹、上庄康斗¹、森田祐介¹、神戸峻輔¹、田中聖臣¹、篠崎真一¹、山岡慎太郎¹、
渡邊浩太¹、岩切秀一¹、柳原陸斗¹、田中悠太郎¹、杜 航¹、南園忠則¹、西村太樹²、
泉川卓司³、大坪 隆⁴、鈴木伸司⁷、長島正幸⁴、酒井 拓⁴、阿部康介⁴、中村佳裕⁴、
室岡大樹⁴、小沢 顕⁵、長江大輔⁵、石橋陽子⁵、阿部康志⁵、丹羽崇博⁵、長友 傑⁶、
北川敦志⁷、佐藤眞二⁷、取越正巳⁷、百田佐多生⁸
- 4) 短寿命核トレーサー⁸Liによるリチウム拡散係数測定の現状…………… (16)
KEK¹、JAEA²、東北大多元研³、理研⁴、ソウル国立大⁵、筑波大⁶
石山博恒¹、鄭淳讚¹、渡辺 裕¹、平山賀一¹、今井伸明¹、小柳津充弘¹、宮武宇也¹、
西尾勝久²、牧井宏之²、長 明彦²、乙川義憲²、松田 誠²、佐藤哲也²、桑田直明³、
河村純一³、上野秀樹⁴、Yung Hee Kim⁵、木村創大⁶、向井もも⁶
- 5) メスバウアー異性体シフトと密度汎関数法を用いたFe, Ru, Os 錯体のベンチマーク研究…………… (20)
広島大院理¹、広島大 N-BARD²
金子政志¹、安原大樹¹、宮下 直¹、中島 覚^{1,2}
- 6) ガス固体に注入した孤立Fe原子の化学状態…………… (24)
電通大院¹、理研²、東理大理³、ICU⁴、阪大理⁵、農工大工⁶、金沢大理工⁷、放医研⁸
谷川祥太郎¹、佐藤祐貴子¹、小林義男^{1,2}、山田康洋³、久保謙哉⁴、三原基嗣⁵、
長友 傑²、宮崎 淳⁶、佐藤 渉⁷、北川敦志⁸、佐藤眞二⁸
- 7) β -FeOOHの生成機構…………… (28)
電通大¹、理研²
名取大樹¹、小林義男^{1,2}
- 8) Pd(II)-Fe(II)系ホフマン型スピントロースオーバー錯体のメスバウアースペクトル…………… (32)
東邦大理¹、東邦大複合物性センター²
北澤孝史^{1,2}、関谷円香¹、高橋 正^{1,2}

- 9) 鉄金属中の不純物 He と $A=140$ 元素の相互作用…………… (36)
京大原子炉
大久保嘉高、谷口秋洋、徐 虬、谷垣 実、佐藤紘一
- 10) 超低速ミュオンによる非磁性金属薄膜における電流誘起スピン蓄積の深さ分解測定…………… (42)
日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター¹、
J-PARC センター物質・生命科学ディビジョン²
伊藤 孝^{1,2}、髭本 亘^{1,2}
- 11) ${}^8\text{Li}$ の β -NMR による Li イオン伝導物質中 Li の動的性質の研究…………… (46)
阪大理
山岡慎太郎、三原基嗣、松多健策、福田光順、南園忠則、矢口雅貴、大野淳一、
上庄康斗、神戸峻輔、篠崎真一、田中聖臣
- 12) シリコン中 ${}^{10}\text{B}$ のスピンスピン緩和時間測定…………… (49)
大阪大学大学院理学研究科
三原基嗣、上庄康斗、大野淳一、森田祐介、田中聖臣、篠崎真一、神戸峻輔、南園忠則、
福田光順、松多健策
- 13) 酸化亜鉛中に不純物 In が生成した微視的構造— ZnIn_2O_4 スピネルの検出—…………… (51)
金大理工¹、金大院自然²、東理大理³、京大原子炉⁴
佐藤 渉^{1,2}、小松田沙也加²、山田康洋³、大久保嘉高⁴

CONTENTS

- 1) Study on the Multifunctionality of Mixed-Valence Iron Complexes near Spin-Crossover Region (1)
N. Kojima
Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo
- 2) Iron (III) Sulfide Particles Produced by a Polyol Method (8)
Y. Yamada¹, R. Shimizu¹, I. Kubono¹, and Y. Kobayashi²
¹Tokyo University of Science
²The University of Electro-Communications
³RIKEN
- 3) NMR Detection of Short-Lived β -Emitter ^{12}N Implanted in Water..... (12)
M. Mihara¹, J. Shimaya¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, M. Yaguchi¹, K. Iwamoto¹, M. Wakabayashi¹,
J. Ohno¹, K. Kamisho¹, Y. Morita¹, R. Kanbe¹, M. Tanaka¹, S. Shinozaki¹, S. Yamaoka¹,
K. Watanabe¹, S. Iwakiri¹, R. Yanagihara¹, Y. Tanaka¹, H. Du¹, T. Minamisono¹, D. Nishimura²,
T. Izumikawa³, T. Ohtsubo⁴, S. Suzuki⁷, M. Nagashima⁴, T. Sakai⁴, K. Abe⁴, Y. Nakamura⁴,
D. Murooka⁴, A. Ozawa⁵, D. Nagae⁵, Y. Ishibaashi⁵, K. Abe⁵, T. Niwa⁵, T. Nagatomo⁶, A. Kitagawa⁷,
S. Sato⁷, M. Torikoshi⁷, and S. Momota⁸
¹Department of Physics, Osaka University
²Department of Physics, Tokyo University of Science
³Radioisotope Center, Niigata University
⁴Department of Physics, Niigata University
⁵Department of Physics University of Tsukuba
⁶RIKEN Nishina Center
⁷National Institute of Radiological Science
⁸Kochi University of Technology
- 4) Direct Measurement of Lithium Diffusion Coefficients Using Radioactive Tracer of ^8Li (16)
H. Ishiyama¹, S.C. Jeong¹, Y.X. Watanabe¹, Y. Hirayama¹, N. Imai¹, M. Oyaizu¹, H. Miyatake¹,
K. Nishio², H. Makii², A. Osa², Y. Otokawa², M. Matsuda², T.K. Sato², N. Kuwata³,
J. Kawamura³, H. Ueno⁴, Y.H. Kim⁵, S. Kimura⁶ and M. Mukai⁶
¹Institute of Particle and Nuclear Studies, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
²Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
⁴RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science
⁵Soul National University
⁶University of Tsukuba

- 5) Benchmark Study between Mössbauer Isomer Shift and Density Functional Calculation (20)
for Fe, Ru and Os Complexes
M. Kaneko¹, H. Yasuhara¹, S. Miyashita¹ and S. Nakashima^{1,2}
¹Graduate School of Science, Hiroshima Univ.
²N-BARD, Hiroshima Univ.
- 6) Chemical State of Isolated Fe Atoms Implanted into Solid CH₄ and Ar (24)
S. Tanigawa¹, Y. Sato¹, Y. Kobayashi^{1,2}, Y. Yamada³, M. K. Kubo⁴, M. Mihara⁵, T. Nagatomo²,
J. Miyazaki⁶, W. Sato⁷, A. Kitagawa⁸, and S. Sato⁸
¹Univ. Electro-Commun.
²RIKEN, ³Tokyo Univ. Sci.
⁴ICU
⁵Osaka Univ.
⁶Tokyo Univ. Agri. Tech.
⁷Kanazawa Univ.
⁸NIRS
- 7) Characterization and Mechanism of the Preparation of β -FeOOH..... (28)
D. Natori¹ and Y. Kobayashi^{1,2}
¹Univ. Electro-Comm.
²RIKEN
- 8) Mössbauer Spectra of Pd(II)-Fe(II) Hofmann-type Spin Crossover Coordination Compound (32)
T. Kitazawa^{1,2}, M. Sekiya¹, and M. Takahashi^{1,2}
¹Faculty of Science, Toho University
²Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University
- 9) Interactions between Impurities He and A = 140 Elements in Fe Metal (36)
Y. Ohkubo, A. Taniguchi, Q. Xu, M. Tanigaki, and K. Sato
Research Reactor Institute, Kyoto Univ.
- 10) Depth-resolved Measurements of Current-induced Spin Accumulation (42)
in Nonmagnetic Metal Thin Films Using Ultra Slow Muon
T. U. Ito^{1,2} and W. Higemoto^{1,2}
¹Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency
²Materials and Life Science Division, J-PARC Center
- 11) Dynamical Behavior of Li in Li-ion Conductors Studied by ⁸Li β -NMR (46)
S. Yamaoka, M. Mihara, K. Matsuta, M. Fukuda, T. Minamisono, M. Yaguchi, J. Ohno,
Y. Kamisho, R. Kanbe, S. Shinozaki and M. Tanaka
Dept. Physics, Osaka University

12) Measurement of Spin-Spin Relaxation Time for ^{12}B in Si..... (49)

M. Mihara, Y. Kamisho, J. Ohno, Y. Morita, M. Tanaka, S. Shinozaki, R. Kanbe, T. Minamisono,
M. Fukuda, and K. Matsuta

Department of Physics, Osaka University

13) First Detection of a Missing Spinel ZnIn_2O_4 Formed as Nanostructures in ZnO (51)

W. Sato¹, S. Komatsuda², Y. Yamada³, and Y. Ohkubo⁴

¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.

³Department of Chemistry, Tokyo Univ. Science

⁴Research Reactor Institute, Kyoto Univ.

スピנקロスオーバー領域に位置する鉄混合原子価錯体の 多重機能性とメスバウアー分光

Study on the Multifunctionality of Mixed-Valence Iron Complexes near
Spin-Crossover Region

東大院総合文化, 小島憲道

N. Kojima, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

1. はじめに

金属イオンの配位子場がスピנקロスオーバー領域にある混合原子価錯体では、電荷とスピンの連動した特異な相転移を起こす可能性を持っており、従来のスピノオーバー錯体には見られない新現象が期待される。このような観点から、我々は非対称配位子 (mto = C₂O₃S, dto = C₂O₂S₂, tto = C₂OS₃) を架橋とする鉄混合原子価錯体 A[Fe^{II}Fe^{III}X₃] (A = (n-C_nH_{2n+1})₄N, spiropyran; X = mto, dto, tto) を開発し、(n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (n = 3, 4) では、120 K~140 Kにおいてスピンと電荷の協同効果によって発現する電荷移動相転移を見出し[1,2]、(n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(mto)₃](mto = C₂O₃S)では、Fe^{III}O₃S₃サイトで起こる動的スピン平衡とFe^{II}-Fe^{III}間原子価揺動の協奏現象を見出した[3]。ここでは、A[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃](A = (n-C_nH_{2n+1})₄N, spiropyran)における電荷移動相転移および(n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(mto)₃](mto = C₂O₃S)における動的スピン平衡とFe^{II}-Fe^{III}間原子価揺動の協奏現象について報告する。

2. (n-C_nH_{2n+1})₄N [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]における電荷移動相転移

(n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]は非対称な配位子(dto)がFe^{II}とFe^{III}を交互に架橋し、二次元蜂の巣構造をとっている。Fe^{III}サイトは6個の硫黄原子に取り囲まれ低スピン状態(LS: S = 1/2)をとり、Fe^{II}サイトは6個の酸素原子で取り囲まれ高スピン状態(HS: S = 2)をとっている。[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]層はカチオン層(n-C_nH_{2n+1})₄N⁺をはさんで交互に積層しており、(n-C_nH_{2n+1})₄N⁺の一つのアルキル鎖はFeとdtoで形成された六角形の穴を貫いている[4]。Fig. 1は200 K、77 Kおよび4 Kにおける(n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃](n = 3-6)の⁵⁷Feメスバウアースペクトルの変化を示したものである[5]。室温における⁵⁷Feメスバウアースペクトルは、6個の硫黄原子が配位したFe^{III}サイトのLS状態 (S = 1/2)、6個の酸素原子が配位したFe^{II}サイトのHS状態 (S = 2) として帰属することができる。ところが、n = 3, 4においては200 Kから77 Kの間でスペクトルが大きく変化している。77 Kで新たに出現したスペクトルは、LS状態 (S = 0) のFe^{II}サイトとHS状態 (S = 5/2) のFe^{III}サイトとして帰属することができる。即ち、n = 3, 4の錯体は室温では、Fe^{II}はHS状態 (S = 2)、Fe^{III}はLS状態 (S = 1/2) をとるが、200 Kから77 Kの間でFe^{II}からFe^{III}へ電子が集団で移動し、低温側ではFe^{II}はLS状態 (S = 0)、Fe^{III}はHS状態 (S = 5/2) をとることがわかる。このような現象が起こる原因は、高温相と低温相のギブスエネルギー(G = H - TS)が非常に近いところにあり、高温相(T > 120 K)においてFe^{II}のt_{2g}軌道にある下向きスピンの電子が隣のFe^{III}のt_{2g}軌道に移れば低温相(T < 120 K)になる。(n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃](n = 3, 4)で現れた電荷移動相転移は、系全体のギブスエネルギー

ギーを最も安定にするために隣接する金属イオン間で電荷を移動させてスピン状態の組替えが起こるものであり、従来のスピントスオーバー現象の概念を大きく拡張させる現象である[6]。

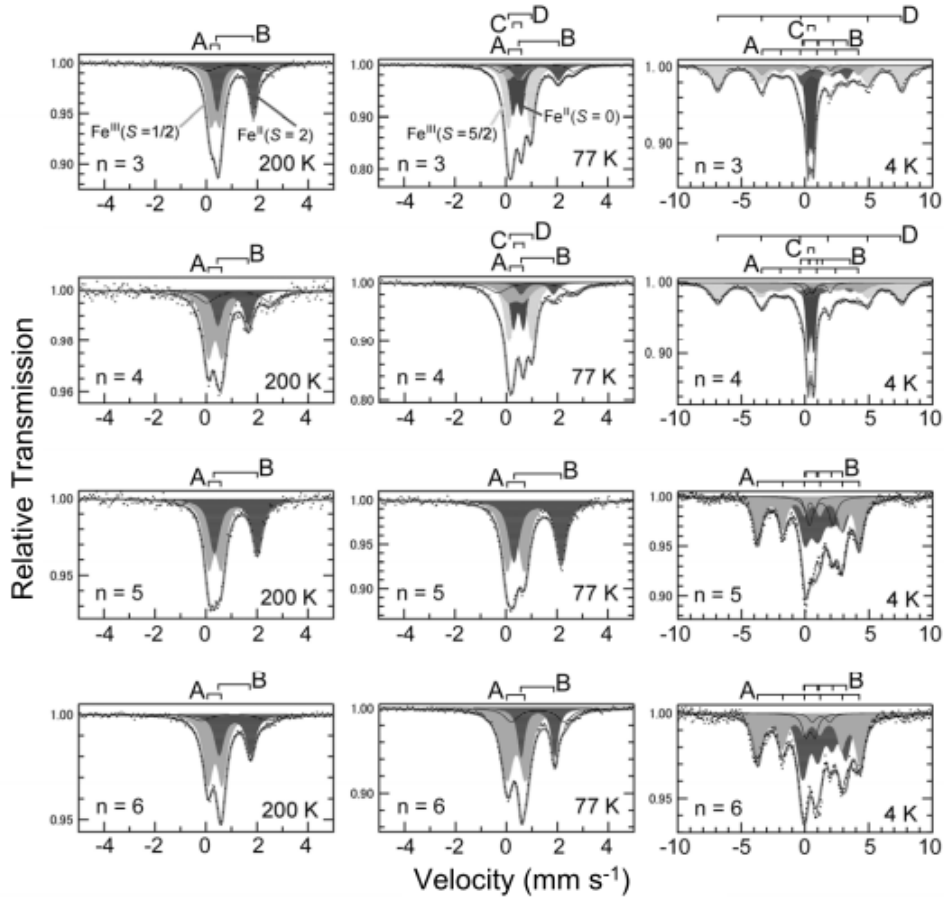


Fig. 1. ^{57}Fe Mössbauer spectra for $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3 - 6$) at 200 K, 77 K and 4 K. A: $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 1/2)$, B: $\text{Fe}^{\text{II}}(S = 2)$, C: $\text{Fe}^{\text{II}}(S = 0)$, D: $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 5/2)$. [2]

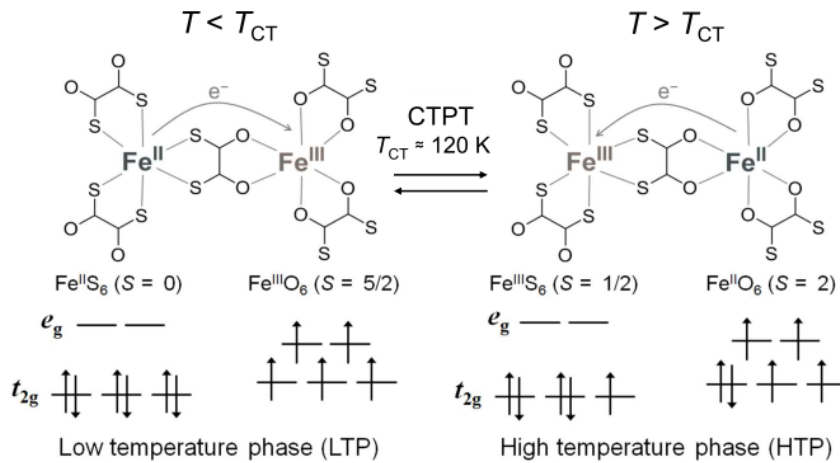


Fig. 2. Schematic representation of the charge transfer phase transition (CTPT) in $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$.

ところが、 $n = 5, 6$ では室温から 4 K まで高温相が安定相であることが Fig. 1 の ^{57}Fe メスバウアースペクトルからわかる。このように、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における電荷移動相転移は対イオンのサイズに著しく依存する。磁性に関しては、 $n = 3 - 6$ のすべての物質において強磁性が発現し、それぞれの転移温度は $T_c = 7 \text{ K}$, 7 K (& 13 K), 19 K , 25 K である。Fig. 1 における 4 K のスペクトルで明らかのように、 $n = 3, 4$ ではそれぞれ 120 K および 140 K で電荷移動相転移が起こり、低温相のスピンの配置 ($\text{Fe}^{\text{II}} : S = 0$, $\text{Fe}^{\text{III}} : S = 5/2$) で強磁性が発現するが、 $n = 5, 6$ では常圧下で電荷移動相転移が起こらず、 $n = 3, 4$ の高温相に相当するスピンの配置 ($\text{Fe}^{\text{II}} : S = 2$, $\text{Fe}^{\text{III}} : S = 1/2$) で強磁性が発現する。 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における電荷移動相転移の機構を Fig. 2 に示す[1]。

3. $(\text{SP})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における電荷移動相転移の光制御

これまで述べてきたように $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における電荷移動相転移および強磁性転移は対イオンのサイズに著しく依存する。もし、対カチオンとして光異性化分子を導入することができ、固体状態で光異性化反応が起こることができれば、対イオンの光異性化反応を媒介として $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_n$ のサイズを光で制御することにより $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_n$ の強磁性、ひいては $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間の電荷移動を制御することが可能となる。Fig. 3 は光応答性有機・無機複合錯体 $(\text{SP})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($\text{SP} = \text{spiropyran}$) の紫外光照射前後の磁化の温度依存性を示したものである[7]。この系では、紫外光照射前は $T_{\text{CT}} \sim 90 \text{ K}$ で電荷移動相転移が起き、 T_{CT} 以下で高温相と低温相の 2 相が共存し、 $T_c(\text{高温相}) = 22 \text{ K}$, $T_c(\text{低温相}) = 5 \text{ K}$ で 2 段階の強磁性転移が起こる。ところが、SP 閉環体の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に相当する 350 nm の紫外光を照射してゆくと低温相由来の強磁性相 ($T_c = 5 \text{ K}$) の割合が減少してゆき、紫外光を 4 時間照射すると低温相がほぼ消滅する。また、低温相の減少に伴って高温相の割合が増加するため、高温相由来の強磁性相 ($T_c = 22 \text{ K}$) の磁化が増大している。このことは、SP-Me の光異性化に伴う結晶格子の膨張が高温相を安定化させた解釈される。また同様の傾向は 70 K における紫外光照射でも観測された。これは、低温相の $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ に紫外光を照射したことで、SP-Me の光異性化を引き金として Fe^{II} から Fe^{III} への電子の集団移動が発現し、その結果高温相が生じた (光異性化誘起電荷移動相転移) と考えられる[7]。

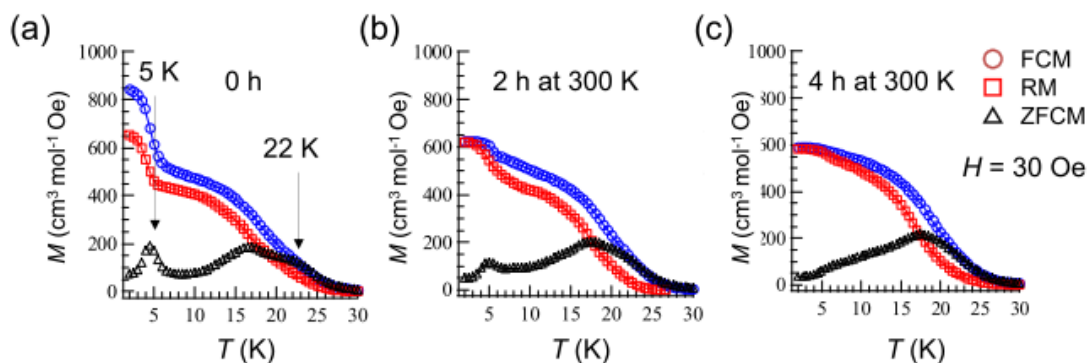


Fig. 3. Temperature dependence of the magnetization for $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ before and after the UV light irradiation (350 nm with half width of 10 nm, 40 mW cm^{-2}) for 2 h and 4 h at room temperature. FCM: field cooled magnetization, RM: remnant magnetization, ZFCM: zero-field cooled magnetization.[7]

これを証明するため(SP-Me) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における ^{57}Fe メスバウアースペクトルの光照射効果の測定を行った。Fig. 4(a)に(SP-Me) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における紫外光照射前の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを示す[8]。6 Kにおける紫外光照射前の ^{57}Fe メスバウアースペクトルには、高温相に由来する $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 1/2)$ および $\text{Fe}^{\text{II}}(S = 2)$ のスペクトルに加えて、低温相に由来する内部磁場によって6本に分裂した $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 5/2)$ のスペクトルと非磁性で内部磁場のない $\text{Fe}^{\text{II}}(S = 0)$ のスペクトルが現れている。Fig. 4(b)は(SP-Me) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における紫外光照射後の ^{57}Fe メスバウアースペクトルである。強磁性相である6 Kにおけるスペクトルには、内部磁場によって6本に分裂した $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 5/2)$ のスペクトルと非磁性で内部磁場のない $\text{Fe}^{\text{II}}(S = 0)$ のスペクトルが消失している[8]。(SP-Me) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における紫外光照射は300 Kで行ったものであるが、電荷移動相転移を起こして低温相が出現した状態で紫外光を照射した場合にも紫外光照射時間とともに低温相の成分が減少し、かわりに高温相の成分が増大することが確かめられている[7]。このことは、電荷移動相転移よりも低温で紫外光を照射すると、SP-Meの光異性化に伴う結晶格子の膨張が低温相を不安定化させ、これが Fe^{II} から Fe^{III} への電子の集団移動を引き起こし、その結果低温相が消滅したものと考えられる。

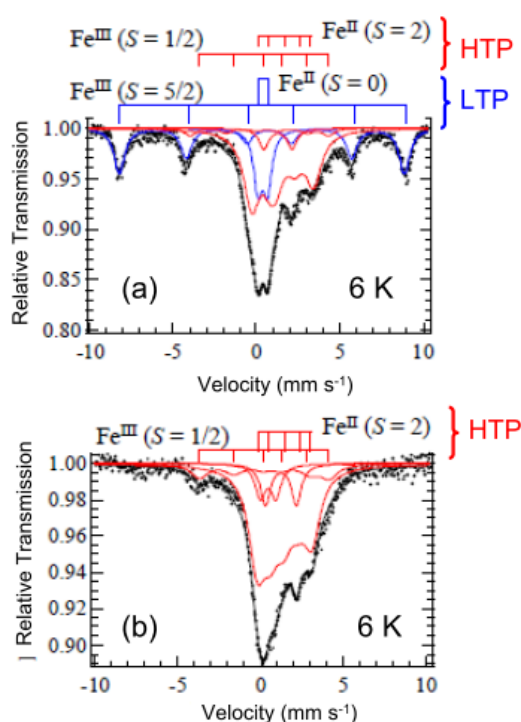


Fig. 4. ^{57}Fe Mössbauer spectra of (SP-Me) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ at 6 K before and after UV light irradiation (350 nm with half width of 10 nm, 40 mW cm^{-2}) for 3 h at 300 K.[8]

4. $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ における動的スピン平衡と原子価揺動の協同現象

前述のように、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ はLS状態、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ はHS状態をとることが一般的に知られているが、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ または $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_3\text{S}_3$ を構成要素とする鉄混合原子価錯体が構築できれば、スピנקロスオーバー現象と混合原子価状態に伴う特異な磁気特性の協同効果が期待できる。最近我々は、硫黄原子3個と酸素原子3個に

囲まれたスピントスオーバー領域に位置する $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ のサイトを有する集積型金属錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}$)を開発したが、この物質は、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ と同様に非対称な配位子(mto)が M^{II} と Fe^{III} を交互に架橋し、二次元蜂の巣構造をとっている。 $[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ 層はカチオン層 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ をはさんで交互に積層しており、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ の一つのアルキル鎖は鉄とmtoで形成された六角形の穴を貫いている。一連の研究の中で、最近我々は $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ の X-band ESR分光および ^{57}Fe メスbauer分光測定を行い、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトにおいてHS状態とLS状態が $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$ 秒という速い時間スケールで入れ替わるスピン平衡(動的スピントスオーバー現象)を見出した[9]。

$(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ においては、速いスピン平衡を媒介としたスピンと電荷の協同作用による新しい多重機能性の発現が期待される。 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ では、 $\chi_{\text{M}}T$ の実測値が Fe^{III} のHS状態とLS状態の中間の値 ($5.375 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$) に近いことから、 Fe^{III} のサイトにおいてHS状態とLS状態の両方が存在していると考えられる。磁化測定の結果、この錯体は $T_{\text{N}} = 38 \text{ K}$ のフェリ磁性体であることがわかった。 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ における $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ および $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ サイトの電子状態を調べるため $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ および $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ を合成し、 $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトおよび $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ サイトの ^{57}Fe メスbauerスペクトルを測定した結果、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ および $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ の ^{57}Fe メスbauerスペクトルにおいて、 Fe^{II} および Fe^{III} に帰属される2組の四極子分裂がそれぞれ観測された(Fig. 5)。合成の段階でそれぞれ片側のFeサイトのみを ^{57}Fe に置換したにもかかわらず、 Fe^{II} および Fe^{III} に由来するスペクトルが観測されたことから、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ の常磁性相において Fe^{II} と Fe^{III} の間で原子価揺動が起きていることが示唆される[3]。

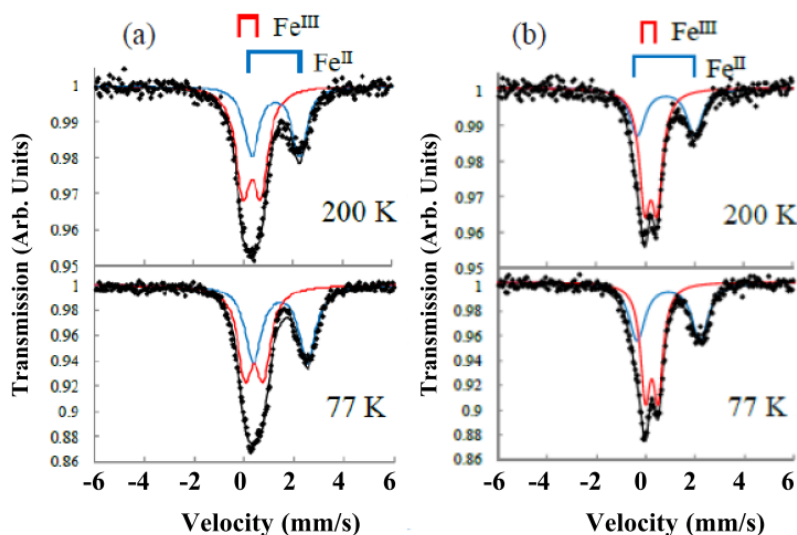


Fig. 5. ^{57}Fe Mössbauer spectra of (a) $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ and (b) $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ at 200 and 77 K. [10]

Fig. 6 は、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ の $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトにおける速いスピン平衡と $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間原子価揺動の協同現象の機構を示したものである。Fig. 6 に示すように、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトのLS状態と $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ サイト

のHS状態の間には強磁性相互作用が働く。この強磁性スピン配置では、 Fe^{II} の t_{2g} 軌道にある下向きスピンの電子が隣の Fe^{III} の t_{2g} 軌道に容易に移動することができる。一方、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ が $T_N = 38$ Kのフェリ磁性体であることから、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトのHS状態と $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ サイトのHS状態の間には反強磁性相互作用が働く。この反強磁性スピン配置では、 Fe^{II} の t_{2g} 軌道にある下向きスピンの電子が隣の Fe^{III} の t_{2g} 軌道に移動した場合、 FeO_6 サイトでHund則が破れるため大きなエネルギーの損失を受ける。このようにして、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトのLS状態を媒介として $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトにおける速いスピン平衡と $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間原子価揺動の協同効果が起こっていると考えられる[3]。

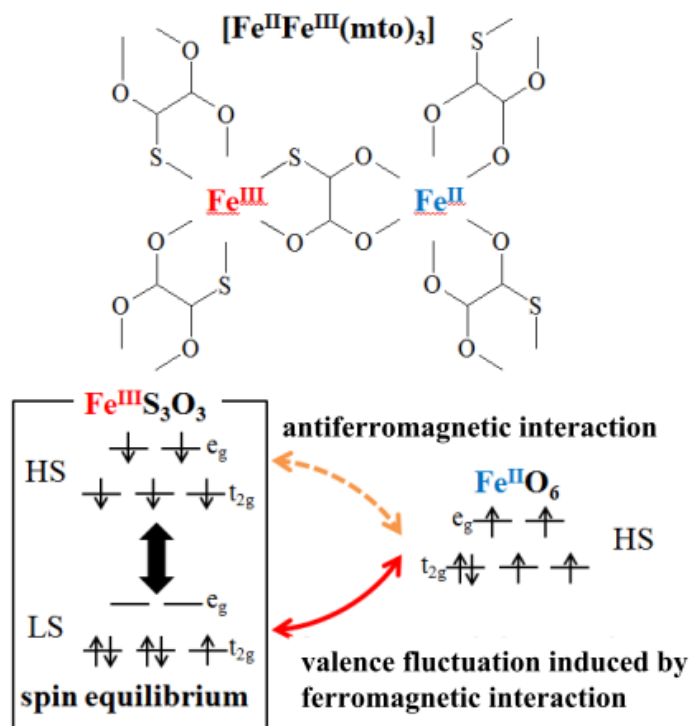


Fig. 6. Schematic feature of the rapid spin equilibrium in the $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ site and its effect on the iron valence fluctuation in $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$. [3]

5. 結論

配位子場がスピントスオーバー領域にある混合原子価錯体では、系全体の自由エネルギーが最も安定になるようにスピンと電荷が連動して起こる新しい型の相転移現象が期待される。実際、我々は、強磁性を示す鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$) において、この物質が絶縁体であるにも関わらず 120 K付近で電子が Fe^{II} から Fe^{III} に一斉に集団移動する電荷移動相転移をメスバウアー分光法で見出した。また、光異性化分子であるスピロピランを対イオンとして導入した光応答性有機・無機複合錯体 $(\text{SP})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($\text{SP} = \text{spiropyran}$) において、 $(\text{SP})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ に紫外光を照射することにより、 SP の光異性化を媒介として $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 層で電荷移動相転移が起こることをメスバウアー分光法により証明することができた。また、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ ($\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}$) では、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトで

起こる速いスピン平衡とFe^{II}-Fe^{III}間価数揺動の協奏現象をメスバウアー分光法により見出した。

この研究は、岡澤厚博士、榎本真哉博士、糸井充穂博士、小野祐樹博士、木田紀行博士、影澤幸一博士をはじめ多くの共同研究者との研究成果であり、ここに感謝を申し上げる。

参考文献

- [1] N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi and Yu. Maeda, *Solid State Commun.*, **120**, 165 (2001).
- [2] M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, K. Kato, K. Osaka and M. Takata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1198 (2006).
- [3] N. Kojima, M. Enomoto, N. Kida and K. Kagesawa, *Materials* **3**, 3141 (2010).
- [4] M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakano, Y. Uwatoko and J. Yamaura, *Solid State Commun.*, **130**, 415 (2004).
- [5] N. Kojima, M. Itoi and Y. Miyazaki, *Current Inorg. Chem.*, **4**, 85 (2014).
- [6] T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima and M. Sorai, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **40**, 4716 (2001).
- [7] N. Kida, M. Hikita, I. Kashima, M. Okubo, M. Itoi, M. Enomoto, K. Kato, M. Takata and N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 212 (2009).
- [8] N. Kida, M. Hikita, I. Kashima, M. Enomoto, M. Itoi and N. Kojima, *Polyhedron*, **28**, 1694 (2009).
- [9] K. Kagesawa, A. Okazawa, M. Enomoto and N. Kojima, *Chem. Lett.* **39**, 872 (2010).
- [10] K. Kagesawa, Y. Ono, M. Enomoto and N. Kojima, *Polyhedron*, **28**, 1822 (2009).

ポリオール法により合成した硫化鉄(III)微粒子

Iron (III) Sulfide Particles Produced by a Polyol Method

東理大¹、電通大²、理研³

山田康洋¹、清水 亮¹、久保埜一平¹、小林義男^{2,3}

Y. Yamada¹, R. Shimizu¹, I. Kubono¹, and Y. Kobayashi²

¹Tokyo University of Science

²The University of Electro-Communications

³RIKEN

1. はじめに

硫化鉄は一般に二価鉄のものが安定であり、パイライト FeS_2 、マーカサイト FeS_2 、ピロータイト Fe_{1-x}S などがよく知られている。三価鉄を含むものは混合原子価のグレイジャイト Fe_3S_4 のみが安定である。硫化鉄(III) Fe_2S_3 は古くから報告があるものの、不安定であるため結晶構造や磁氣的性質は明確でない。液層で合成された粉末エックス線回折XRDからは立方晶である[1]とされ、塩化鉄と硫化アンモニウムを混合して得られた硫化鉄(III)は格子定数 9.87 \AA のスピネル構造である[2, 3]と報告されている。アモルファス Fe_2S_3 のメスバウアースペクトルは 4.2 K で 25.3 T の磁気分裂が見られる[4]。構造に関する考察からは、準安定の Fe_2S_3 はピロータイト Fe_{1-x}S 中に混在して存在し、六方晶の強磁性体であると推定されている[5]。また、ポリオール法によって生成した $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$ はスピネル構造であるが、サイズが小さいために 90 K でも常磁性である[6,7]ことが報告されている。

我々はこれまでにポリオール法によって硫化鉄微粒子を合成し、出発物質の混合比を変化させるだけで FeS 、 Fe_3S_4 、 Fe_2S_3 の生成比を制御できることを報告した[8]。ここでは、 Fe_2S_3 を最も効率よく生成する合成条件を探索し、メスバウアースペクトル・走査型電子顕微鏡SEM観察・粉末エックス線回折XRDの測定を行い、構造に関する知見を得たので報告する。

2. 実験

フェロセン 2 mmol 、1,2-ヘキサンジオールHD 8 mmol 、1-オクタデカンチオールOT 8 mmol をオレイルアミンOA ($10\sim 30 \text{ mL}$)中で1時間混合攪拌後、さらにAr気流中で2時間 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ で加熱還流して硫化鉄微粒子を生成した。エタノールとヘキサンで洗浄した後、遠心分離により硫化鉄微粒子を分離した。ここでは、出発物質(フェロセン・HD・OT)の量を一定として溶媒のOAの量を $30, 15, 10 \text{ mL}$ にかえて得られた3つの試料OA30・OA15・OA10について示す。メスバウアースペクトルは室温(293 K)と低温(6 K)で透過法により測定し、XRD (RINT2500, Rigaku)は $\text{Cu-K}\alpha$ 光源を用いて測定した。また、SEM観察にはJSM7001F (Jeol)を用いた。

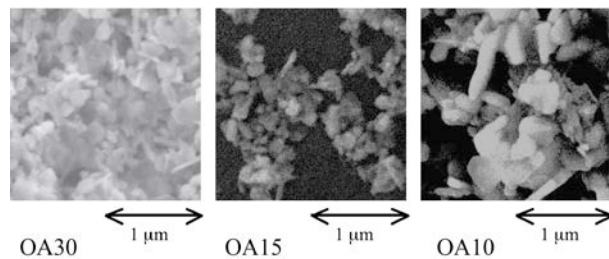


Fig. 1. SEM images of iron sulfide particles

3. 結果と考察

溶媒OA中の出発物質(フェロセン・OD・OT)の濃度変化が硫化鉄微粒子の大きさに与える影響を見るためにSEM観察を行った(Fig. 1)。低濃度で生成した試料OA30とOA15は両者とも荒い表面をもった100~200 nmサイズの微粒子であり、大きな違いは見られなかった。しかし、最も高濃度で得られたOA10ではサイズが300~700 nmとなり大きい結晶が見られた。このようにOA15とOA10の間では出発物質(フェロセン・OD・OT)の量が同じであるにもかかわらず溶媒OA中の濃度変化だけで、微粒子の大きさと形に大きな変化が見られた。溶媒OAは溶液中で微粒子の凝集を抑制する働きがあり、高濃度の溶媒中ではより大きな微粒子が生成する傾向が見られた。

これらの試料を室温(293 K)で測定したメスbauerスペクトルをFig. 2に示す。また、得られたパラメーターはTable 1に示す。OA30のスペクトルは Fe_2S_3 による二組のダブルレットと Fe_{1-x}S による一組のセクステットとしてフィットした。 Fe_{1-x}S には複数のFeサイトがあるはずであるが、吸収強度が弱いためこれらを区別することが出来ず、一組のセクステットとしてフィットした。OA15のメスbauerスペクトルはOA30のものと同様であるものの、磁気分裂成分には Fe_{1-x}S と Fe_2S_3 による二組のセクステットがみられる。 Fe_{1-x}S の面積強度はOA30の方がOA15よりも大きくなることから溶媒OA中の出発物質の濃度が低いほど、 Fe_{1-x}S が生成しやすい(Fe_2S_3 が生成しづらい)傾向がみられる。このため、反応物質を高濃度にする Fe_2S_3 が生成しやすくなることを期待される。しかし、OA10のスペクトルの形状は大きく異なり、却って Fe_{1-x}S の生成量が大きくなり、磁気分裂成分が現れる。このことから、これらの濃度変化の条件下では Fe_2S_3 の生成にはOA15の条件が最適であることがわかった。

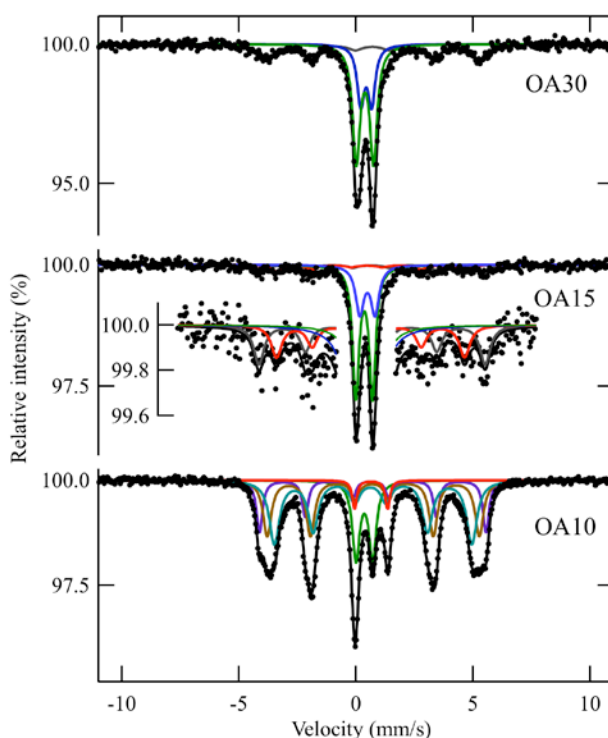


Fig. 2. Mössbauer spectra of iron sulfide particles measured at 293 K.

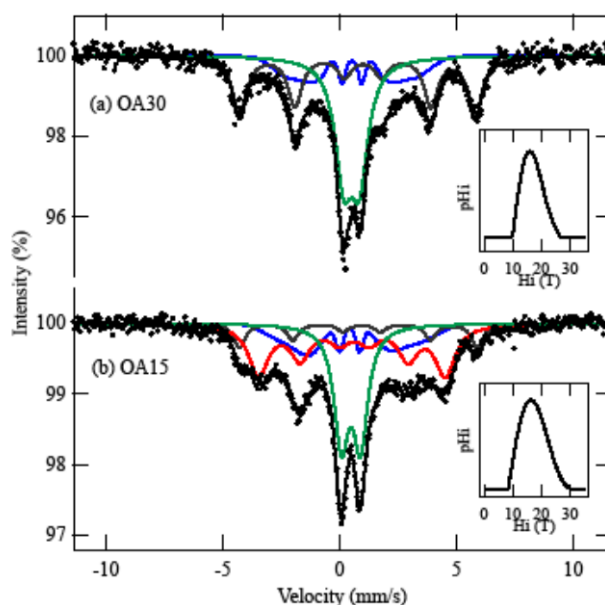


Fig. 3. Mössbauer spectra of iron sulfide particles measured at 6 K.

バルクの Fe_2S_3 は強磁性である[4]と考えられるので、室温のメスバウアースペクトルで見られたダブルットは Fe_2S_3 微粒子の示す超常磁性によるものと考えられる。磁気分裂を示す Fe_2S_3 は室温でもOA15にわずかに見られている。超常磁性の効果を明らかにするために低温(6 K)でメスバウアースペクトルの測定を行った(Fig. 3)ところ、OA30は低温で Fe_{1-x}S による31.2 Tの内部磁場を示した。面積強度の比較から低温で Fe_{1-x}S の成分がわずかに増大することから、室温でダブルットを示す成分の一部は Fe_{1-x}S によるものであることがわかる。また、内部磁場分布によって生じる幅広い成分が見られている。内部磁場分布の最頻値は16.0 Tである。OA15の低

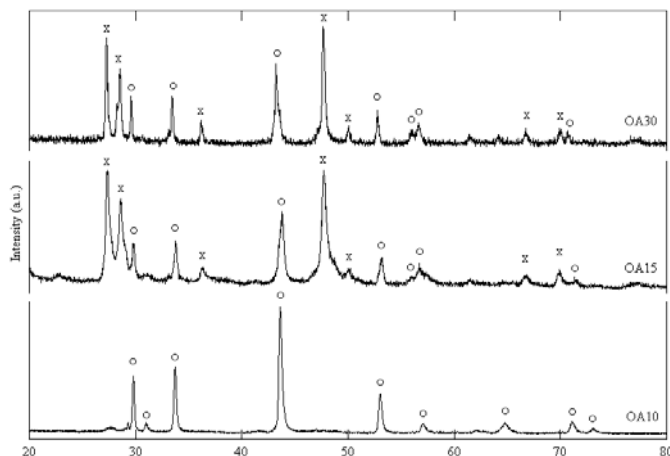


Fig. 4. XRD patterns of iron sulfide particles. Fe_2S_3 (x) and Fe_7S_8 (o) were observed simultaneously.

Table 1. Mössbauer parameters of the iron sulfide particles.

Sample	Temperature	Component	δ mm/s	ΔE_Q mm/s	H T	Γ mm/s	Area int.
OA30	293 K	Fe_{1-x}S	0.71(4)	0.04(3)	28.3(1)	0.74(4)	28%
		Fe_2S_3 (A)	0.38(1)	0.73(2)		0.37(1)	49%
		Fe_2S_3 (B)	0.44(2)	0.47(4)		0.36(3)	23%
OA30	6 K	Fe_{1-x}S	0.88(1)	-0.24(2)	31.2(1)	0.71(3)	39%
		Fe_2S_3 (A)	0.52(1)	0.67(1)		0.90(3)	41%
		Fe_2S_3 (B) (DHMF)	0.53(3)	0.01(5)	16.0*		20%
OA15	293 K	Fe_{1-x}S	0.67(3)	0.04(5)	29.9(2)	0.53(9)	11%
		Fe_2S_3 (A)	0.35(1)	0.71(1)		0.33(2)	54%
		Fe_2S_3 (B)	0.49(3)	0.65(2)		0.42(3)	26%
		Fe_2S_3 (HMF)	0.54(3)	0.16(6)	24.8(2)	0.54(11)	9%
OA15	6 K	Fe_{1-x}S	0.87(2)	-0.14(4)	31.5(1)	0.59(6)	11%
		Fe_2S_3 (A)	0.49(1)	0.82(1)		0.75(3)	32%
		Fe_2S_3 (B) (DHMF)	0.49(3)	0.12(5)	16.2*		20%
		Fe_2S_3 (HMF)	0.58(2)	-0.10(4)	24.7(1)	1.03(5)	38%
OA10	293 K	Fe_{1-x}S (A)	0.71(1)	0.06(1)	28.1(1)	0.43(5)	29%
		Fe_{1-x}S (B)	0.67(1)	0.12(1)	26.2(1)	0.52(2)	36%
		Fe_{1-x}S (C)	0.67(1)	0.08(1)	30.1(1)	0.31(2)	17%
		Fe_{1-x}S (D)	0.65(1)	1.41(2)		0.23(2)	3%
		Fe_2S_3 (A)	0.35(1)	0.71(1)		0.37(1)	15%

* Hyperfine magnetic field at the mode of the distribution.

温のスペクトルでは Fe_2S_3 による磁気分裂成分($H = 24.7 \text{ T}$)の面積強度が増大し、このメスバウアーパラメーターは過去の文献値[4]とよく一致している。このスペクトルにも内部磁場分布を持った成分が見られ最頻値は 16.2 T であり、結晶サイズが小さい成分あるいは格子欠陥を多く持つ Fe_2S_3 によるものと考えられる。6 Kの低温であっても常磁性ダブルレット成分は見られている。室温の測定ではOA30とOA15には大きな差異は見られなかったが、低温ではOA15で $H = 24.7 \text{ T}$ の内部磁場がみられ、結晶サイズの大きな Fe_2S_3 によるものと考えられる。

各試料のXRDパターンはFig. 4に示す。OA30とOA15のXRDは Fe_2S_3 [8]と Fe_7S_8 [9]が混在していることを示しているが、OA10には Fe_7S_8 のみが現れている。これらの結果はメスバウアー分光法によって得られた結果とよく一致している。XRDは長周期構造を持ったものしか観測できず、無定形の Fe_2S_3 はみられない。 Fe_7S_8 はピロータイト Fe_{1-x}S の一種でFeS格子中に規則的な欠陥構造をもったものと考えられている[9]。 Fe_2S_3 のXRDはこれまでに報告されている文献値[1,2]とは異なる。 Fe_2S_3 と Fe_{1-x}S は混在して生成することから、これらは類似の構造を持っていると推定される。S原子は面心立方格子fccをとり、Oh位置にFe原子が入ったものがピロータイトFeSであり、Oh位置とTd位置の両方にFe原子が入ったものがグレイジャイト Fe_3S_4 である。 Fe_2S_3 はマグヘマイト $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同様にスピネル構造を取り、 Fe_3S_4 のOh位置に欠陥を作って Fe_2S_3 となると考えられている[7]。

RIETANプログラム[10]を用いて Fe_2S_3 の構造を推定した。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の類似構造を仮定して計算してもXRDの実測値には一致しなかった。そこで、 Fe_3S_4 のTd位置に33.3%の欠陥を仮定し、さらに格子定数を $a = 1.08 \text{ nm}$ に広げた構造について計算を行うと実測値と比較的よい一致を示した。さらに、この構造についてWIEN2k[11]を用いて内部磁場を計算すると、Oh位置とTd位置のFeはそれぞれ $H = 22, 24 \text{ T}$ となり、実測値とよく一致した。本実験で得られた Fe_2S_3 には無定形成分が含まれており、結晶構造を確定するためにはさらに純度のよい Fe_2S_3 の合成が必要である。

4. 結論

準安定の Fe_2S_3 微粒子をポリオール法によって合成した。得られた微粒子には無定形 Fe_2S_3 や Fe_{1-x}S が含まれているものの、XRDを測定するのに十分な大きさの Fe_2S_3 結晶が得られた。メスバウアー分光法による測定から、293 Kでは超常磁性を示すものの、6 Kでは内部磁場 $H = 24.7 \text{ T}$ を示した。 Fe_3S_4 のTd位置のFe原子に欠損が生じた構造が Fe_2S_3 であると仮定すると、XRDとメスバウアー分光法による測定結果と良い一致を示すことが分かった。

参考文献

- [1] Boehm, H.P., Boehm, H.P., Flaig, E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, 963 (1966)
- [2] Yamaguchi, S., Wada, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **397**, 222 (1973)
- [3] Yamaguchi, S., Wada, H., *J. Appl. Phys.* **44**, 1929 (1973)
- [4] Stiller, A.H., McCormick, B.J., Russell, P., Montano, P.A., *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2553 (1978)
- [5] Onufrienok, V.V., *Inorg. Mater.* **41**, 744 (2005)
- [6] Lyubutin, I.S., Lin, C.R., Lu, S.Z., Siao, Y.J., *J. Nanopart. Res.* **13**, 5507 (2011)
- [7] Lyubutin, I.S., Starchikov, S.S., Lin, C.R., Lu, S.Z., Shaikh, M.O., Funtov, K.O., Dmitrieva, T.V., Ovchinnikov, S.G., Edelman, I.S., Ivantsov, T., *J. Nanopart. Res.* **15**, 1397 (2013)
- [8] Shimizu, S., Yamada, Y., Kobayashi, Y., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2014). *in press*
- [9] Nakano, A., Tokonami, M., Morimoto, N., *Acta Cryst.* **B35**, 722 (1979)
- [10] Izumi, F., Momma, K., *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007)
- [11] Schwarz, K., *J. Solid State Chem.* **176**, 319 (2003)

水に打ち込まれた短寿命核 ^{12}N の NMR NMR Detection of Short-Lived β -Emitter ^{12}N Implanted in Water

阪大院理¹、東京理科大²、新潟大 RI セ³、新潟大理⁴、筑波大理⁵、理研⁶、
放医研⁷、高知工科大⁸

三原基嗣¹、島谷二郎¹、松多健策¹、福田光順¹、矢口雅貴¹、岩元昂大¹、若林 優¹、
大野淳一¹、上庄康斗¹、森田祐介¹、神戸峻輔¹、田中聖臣¹、篠崎真一¹、山岡慎太郎¹、
渡邊浩太¹、岩切秀一¹、柳原陸斗¹、田中悠太郎¹、杜 航¹、南園忠則¹、西村太樹²、
泉川卓司³、大坪 隆⁴、鈴木伸司⁷、長島正幸⁴、酒井 拓⁴、阿部康介⁴、中村佳裕⁴、
室岡大樹⁴、小沢 颯⁵、長江大輔⁵、石橋陽子⁵、阿部康志⁵、丹羽崇博⁵、長友 傑⁶、
北川敦志⁷、佐藤眞二⁷、取越正巳⁷、百田佐多生⁸

M. Mihara¹, J. Shimaya¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, M. Yaguchi¹, K. Iwamoto¹, M. Wakabayashi¹,
J. Ohno¹, K. Kamisho¹, Y. Morita¹, R. Kanbe¹, M. Tanaka¹, S. Shinozaki¹, S. Yamaoka¹,
K. Watanabe¹, S. Iwakiri¹, R. Yanagihara¹, Y. Tanaka¹, H. Du¹, T. Minamisono¹, D. Nishimura²,
T. Izumikawa³, T. Ohtsubo⁴, S. Suzuki⁷, M. Nagashima⁴, T. Sakai⁴, K. Abe⁴, Y. Nakamura⁴,
D. Murooka⁴, A. Ozawa⁵, D. Nagae⁵, Y. Ishibaashi⁵, K. Abe⁵, T. Niwa⁵, T. Nagatomo⁶, A. Kitagawa⁷,
S. Sato⁷, M. Torikoshi⁷, and S. Momota⁸

¹Department of Physics, Osaka University

²Department of Physics, Tokyo University of Science

³Radioisotope Center, Niigata University

⁴Department of Physics, Niigata University

⁵Department of Physics University of Tsukuba

⁶RIKEN Nishina Center

⁷National Institute of Radiological Science

⁸Kochi University of Technology

1. はじめに

液体や高い蒸気圧をもつ試料中での短寿命核の超微細相互作用(HFI)が望まれて久しい。特に窒素原子ビームは、試料中での HFI から、物性研究、生体反応研究に有用であると思われる。それに答えるべく、既に第一段階として三原達が高エネルギー、 ~ 60 MeV/u、の ^{12}N ($I = 1$, $T_{1/2} = 11$ ms) を荷電交換逆反応で高い収率で生成に成功しており、しかも $P \sim 10\%$ 以上という巨大な核スピン偏極を創ることに成功している [1]。次の段階として今回は液体中への窒素ビーム植え込み過程を見るべく、この ^{12}N ビームを水に植え込んだ。即ち、この高エネルギーの ^{12}N ビームは空気中に引き出す事が出来て、しかも空気中におかれた試料に自由に植え込む事が出来る。

また、ひとたび水中への植え込みが可能となり、これの偏極を保持出来ると、核研究分野での核偏極現象を研究するという応用の期待も高い。

2. 実験装置と測定

実験は放射線医学総合研究所 (NIRS) の HIMAC 重イオン加速器で得られる ^{12}C ビーム(70 MeV/u)と、Fig. 1.に示す Fragment Separator (SB2) [2] を利用して行われた。重イオン荷電交換衝突反応、 $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$ を利用し、陽子標的はポリエチレン(CH_2)_nを用いた。入射 ^{12}C 方向からの出射 ^{12}N の角度は $\theta = 1^\circ \pm 0.5^\circ$ である。これは標的直前におかれた磁気 swinger で容易に逆転 ($\theta = -1^\circ \pm 0.5^\circ$ へ)することが出来る。選択された核は運動量分析の後、エネルギー減衰器を通し再度運動量分析を行い、純粋な ^{12}N ビームを得る。 ^{12}N の ^{12}C ビームに対する相対

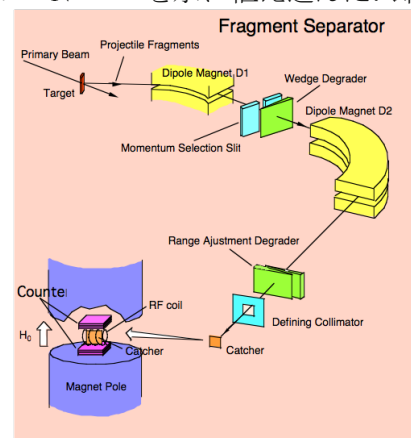


Fig. 1. Fragment separator and β -NMR equipment at SB2. A set of swinger magnets was installed just before the target to determine the ejection angle.

的運動量は 97.5%~99.5% を選択して、今回は $P = 8\%$ 、を得た。これは植え込み試料として良く知られている Pt を用いて確認した。このことは、Separator の記述の後に再度示す。次に、 ^{12}N を所定の水中に留めるために、エネルギーを楔形エネルギー減衰器を通過させて調製した。その後、Defining collimator でビームを絞った。実効的には Fig. 2. に示すようにウェッジ厚 150 mg/cm^2 の時に、水 75 mg/cm^2 の深が必要であった。

このために、ポリエチレンシート(0.125 mm 厚)の袋 $2\times 20\times 40\text{ mm}^3$ に水を封入した。この場合、入射 ^{12}C は $2\times 10^9\text{ pps}$ (但し、1 spill は 3.3 s 間、ビーム時間は 35 ms)で、Catcher に植え込まれた ^{12}N は 10^3 pps 有り、 β 線の計数率は、磁場方向上下に置かれた2対のカウンターテレスコープでの合計が $\sim 100\text{ counts/spill}$ と十分大きい。Fig.1. に示したように、ビームの植え込み過程と、NMR 実行のために強保持磁場 $B \sim 1\text{ T}$ を期待されるスピンの偏極方向(入射 ^{12}C ビームと選択 ^{12}N ビームに垂直方向)に掛けてある。ここで、 β 線であるが、 ^{12}N は $^{12}\text{N} \rightarrow ^{12}\text{C} + \beta^+$ 遷移で β 崩壊して、平均エネルギー $E_\beta = 8\text{ MeV}$ と高く、プラスチック 4 cm を貫通する能力がある。即ち、Catcher と検出器などの厚さを選ぶときに十分な余裕がある。

さて、Fig.1. で、SB2 の入射位置に標的が配置され、ここでは Fig.1.に示さなかったが、入射ビーム方向を決める Swinger 磁石(1対の磁石)が配置されている。これにより Separator を幾何学的に固定して、出射角度を決められる。即ち、 ^{12}C 入射方向に対して ^{12}N ビーム出射角度 θ を容易に設定出来る。即ち、幾何学対称から、大きさの等しい正と負の偏極 P_\uparrow, P_\downarrow が Swinger 設定で容易に替えられる。

さらに、スピン偏極 P 方向から角度 α 方向へ出る β 線の確率は、 $W(\alpha) = 1 + AP\cos\alpha$ である。ここで、 A は β 崩壊非対称計数であり、 ^{12}N の場合、 $A = +1$ と極大である。感度が最高に高い。偏極方向上下に置かれた検出器($\alpha = 0$ と π 方向)での一定時間内の β 線計数の比は $r(\uparrow) = N(0, P_\uparrow)/N(0, P_\downarrow) \doteq G(1 + 2P_\uparrow)$ となる。但し偏極が $|P_\uparrow| \ll 1$ と小さいとして近似した、また G は検出器の幾何学的非対称度を示す。この様に NMR 検出無しで、即ち Swinger で $\theta = \pm(1^\circ \pm 0.5^\circ)$ を選んで、比を取ることで、 $A = r(P_\uparrow)/r(P_\downarrow) - 1 \doteq 4P$ が容易に測定出来る。これは今回の条件では、40%もの巨大な効果である、但しここでは $P = P_\uparrow = -P_\downarrow$ とした。 A の時間変化 (Fig. 3) から偏極の緩和時間が決定出来る。Fig. 3 中青丸白抜きは Catcher 中に植え込まれた ^{12}N 数のプロットで、黒丸白抜きは β 線計数を示す。黒丸が偏極 AP の時間変化を表す。

赤実線が 25 ms から後の AP に Best fit した緩和の時間依存性である。この結果 $T_1 = (19 \pm 6)\text{ ms}$ と比較的長いスピン格子緩和時間が得られた。この場合水は純水(比抵抗 $\rho > 10^7\ \Omega\text{ cm}$)、室温 ($T \sim 295\text{ K}$)、外部保持磁場 $B = 1\text{ T}$ であった。 ^{12}N 植え込み過程(ビーム時間)での、 ^{12}N と水との動的な相互作用が、減偏極に効いていない、即ち静かな植え込みである、ことに注目したい。この偏極の時間変化から、 T_1 が得られて、植え込み直後の H_2O 中保持された偏極(停留=植え込み直後)が $P = 4.5\%$ と分かった。これを、 ^{12}N の植え込み試料として良く性質の分かった、Pt を用いて調べた保持偏極と比較して、核反応で生成された偏極の 60%が水で保持出来たことになる。物理化学的には、この残りの 40%の行方が研究の対象である。

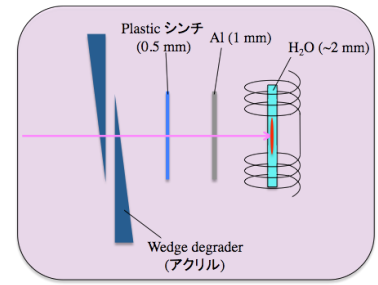


Fig. 2. Wedge degrader. The overlap of wedges along the beam path determine the thickness.

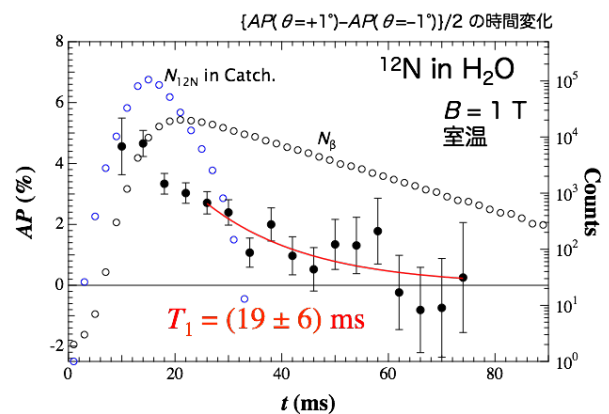


Fig. 3. Time dependence of ^{12}N polarization AP (solid circle). The rates of ^{12}N implanted in the catcher (blue open circle) and β rays (black open circle) are also shown.

β -NMR の検出

HIMAC のビーム spill は 3.3 s であり、ビーム時間は 35 ms に選んだ。ビーム・ β 線計数サイクル (= 1 spill) の 2 回に 1 回、NMR 用に、rf を印可した。即ち、Fig. 4 に示す時間(即ちビーム時間に加えて、ビーム終了後 10ms の間)に rf を印可した。NMR の rf には、まず Chemical shift や他の原因による NMR 線幅の拡がりを考慮して、FM(frequency modulation) ± 20 kHz を掛けてこの間の NMR 効果の積分を行った。この結果を FM ± 5 kHz の結果と共に Fig. 5 に示した。実験条件は印加磁場 $B = 1$ T、試料温度 $T = 295$ K、高周波磁場

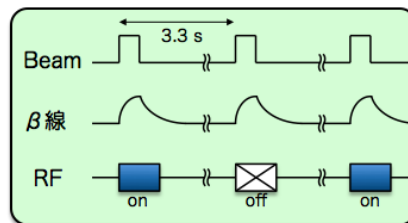


Fig. 4 . Time-sequence program for β -NMR. An rf was applied once in every 2 spills during 1 beam time plus 10 ms after the beam end.

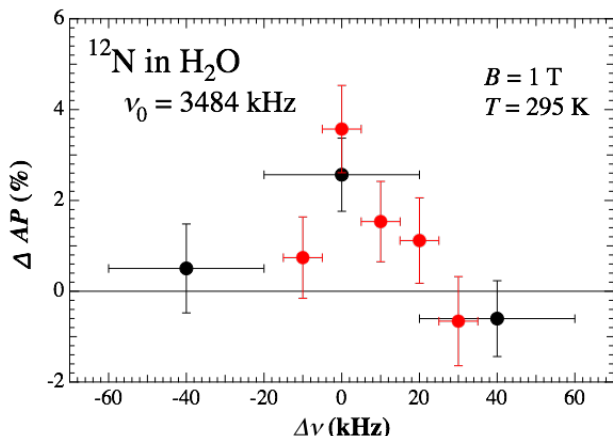


Fig. 5 . β -NMR spectra of ^{12}N in H_2O . The conditions of the runs were, $B = 1$ T, $T(\text{H}_2\text{O}) = 295$ K, B_1 of rf = 0.3×10^{-4} T. FM widths of rf for black and red full circles were ± 20 kHz, and ± 5 kHz, respectively.

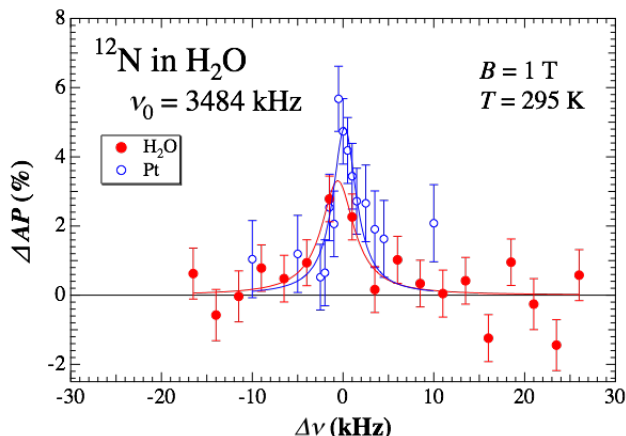


Fig. 6 . β -NMR spectra of ^{12}N in H_2O (red full circle) and Pt (blue open circle). The conditions of the runs were, $B = 1$ T, $T(\text{H}_2\text{O}, \text{Pt}) = 295$ K, B_1 of rf = 0.15×10^{-4} T. FM widths of rfs for both were 0 kHz, respectively.

$B_1 = 0.3 \times 10^{-4}$ T、rf の FM 幅を、黒丸の場合

が ± 20 kHz、赤丸の場合が ± 5 kHz のように、Fig.5 に幅として示してある。測定誤差の範囲で、NMR シグナルの大きさは FM 幅に依存しない。線幅は期待通りに狭かった。rf の中心値 $\nu_0 = 3484$ kHz の近傍 ± 25 kHz の範囲で精密測定を行った。この場合 FM 幅 = 0 kHz である。Fig. 6 に rf に FM を掛けないときの精密測定を示す。赤丸で示したデータが H_2O 中 ^{12}N の NMR であり、青丸は、磁場測定のために行った Pt 中 ^{12}N の NMR を示す。実験条件は、印加磁場 $B = 1$ T、資料温度 $T = 295$ K、高周波磁場 $B_1 = 0.15 \times 10^{-4}$ T、rf の FM 幅 = 0 kHz。赤丸が ^{12}N の H_2O 中の NMR、青丸が ^{12}N の Pt 中の NMR を示す。 H_2O 中 ^{12}N の NMR が狭い線幅、 δ (半値幅) = 2.5 kHz、で観測された。rf 強度を考慮すると、Swinger 逆転法で得られた H_2O 中に保持された偏極全量が NMR で観測出来た事になり、単一の NMR スペクトルである。余談であるが、Pt 試料は高温による焼鈍を行ったのであるが、充分ではなかった事が、やや広い裾の拡がりから分かった。スペクトルの分析から中心周波数と線幅が次のように得られた。

$$\begin{aligned} \nu_0(^{12}\text{N in H}_2\text{O}) &= (3483.4 \pm 0.5) \text{ kHz} & \delta(\text{半値幅}) &= (2 \pm 1) \text{ kHz} \\ \nu_0(^{12}\text{N in Pt}) &= (3484.0 \pm 0.4) \text{ kHz} & \delta(\text{半値幅}) &= (1.6 \pm 0.4) \text{ kHz} \end{aligned}$$

Chemical Shifts

同一磁場中に置かれた、 H_2O 中と Pt 中の ^{12}N の NMR を検出出来た(Fig. 6)ので $\nu_0(^{12}\text{N in H}_2\text{O})$ と $\nu_0(^{12}\text{N in Pt})$ の周波数差から二つの試料中の Chemical Shifts σ 、但し $B_{int} = B_{ext}(1 - \sigma)$ で定義される、の差が判明した。ここで、Pt 中の Chemical Shift は Matsuta たちに依って、 $\sigma = -(580 \pm 21)$ ppm [3]と測定され

ている。これを参照して、現在の結果と併せて σ (^{12}N in H_2O) = $-(410 \pm 180)\text{ppm}$ という結果を得る。参考のために、この結果を他の化合物中の Chemical Shifts と比較して、Fig. 7 に表示した。

全体の Chemical Shift 値の物理化学的な評価は、別稿で考察することにする。

3. あとがき

荷電交換 $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$ 反応で ^{12}N を生成し、しかもスピン偏極が ($P \sim 10\%$) もある ^{12}N を破砕片セパレータ装置から空気中に引き出す事が出来た。また、これを磁場中の NMR 装置(空気中)の中で、空気中に置かれた水 Catcher 中に植え込み留める事に成功した。また、このうち偏極(反応で生成した時点での偏極)の 60%をほぼ完全に保持して NMR に使えた。このことは、下記に示す NMR の結果と合わせて、液体や、蒸気圧の高い生体等を生きたまま研究試料として研究出来る事が明らかになった。最近、CERN の ISOLDE において同様の目的で開発が行われ、短寿命核 ^{31}Mg の低エネルギービームを用いてイオン液体中の β -NMR 検出に成功した [4]。一方本研究は、高エネルギー偏極ビームを利用することで、より簡単かつ確実に液体試料中の β -NMR を実現できることを証明し、新しい場、研究方法を作ったと言って良い。

水中で、水分子同士の衝突の頻度が 10^{12} Hz と期待されているので、 ^{12}N の最終位置、それが、自由であれ、分子に捕まっておれ、減偏極に関わる相互作用は相殺し合って効かないだろうし、NMR の線幅も狭い状態で観測出来るだろうという見込みは、十分に正確であった。そして、スピン格子緩和時間が $T_1 \sim 19$ ms と長いことも、実用のために特記される。但し生成偏極の 40%が失われていることが、出射角度逆転 (Swinger を利用して)の方法で、わかった。どのような時間で減偏極しているかという事も含めて、その理由の、これからの追求が望まれる。

偏極を保持した ^{12}N は全て Diamagnetic な環境におり、NMR 線幅数 kHz で検出されている。これは、どのような植え込み位置、置換位置を仮定したとしても水中では強い電場勾配と超微細磁場があり得るので、これを相殺する運動先鋭化 (平均化) が起こっていたことを意味するのだろう。偏極を保持出来なかった、残りの、40%の ^{12}N についての機構解明が期待される。水分子衝突平均時間より早い偏極の破壊の機構があると思われる。水の中で、Free の $^{12}\text{N}^+$ イオンであるのか、 ^{12}N が O^+ の振りをしているのか、又は、何れかの形の N を含む分子のイオン状態になっているのか、これからの研究が待たれる。これから先の展望を開くために、緩和時間、NMR 線幅、などの測定を、磁場強度や、試料温度、rf 強度の関数で測定する予定である。植え込み直後の減偏極の機構の解明も併せて進めてゆきたい。

偏極を保持した ^{12}N は全て Diamagnetic な環境におり、NMR 線幅数 kHz で検出されている。これは、どのような植え込み位置、置換位置を仮定したとしても水中では強い電場勾配と超微細磁場があり得るので、これを相殺する運動先鋭化 (平均化) が起こっていたことを意味するのだろう。偏極を保持出来なかった、残りの、40%の ^{12}N についての機構解明が期待される。水分子衝突平均時間より早い偏極の破壊の機構があると思われる。水の中で、Free の $^{12}\text{N}^+$ イオンであるのか、 ^{12}N が O^+ の振りをしているのか、又は、何れかの形の N を含む分子のイオン状態になっているのか、これからの研究が待たれる。これから先の展望を開くために、緩和時間、NMR 線幅、などの測定を、磁場強度や、試料温度、rf 強度の関数で測定する予定である。植え込み直後の減偏極の機構の解明も併せて進めてゆきたい。

References:

- [1] Mihara et al., *Hyperfine Interactions* **220** (2013) 83.
- [2] M. Kanazawa, et al., *Nucl. Phys. A* **746**, (2004) 393c.
- [3] Matsuta et al., *Hyperfine Interactions* **120-121** (1999) 719.
- [4] A. Gottberg et al., *ChemPhysChem*. **15** (2014) 3929.

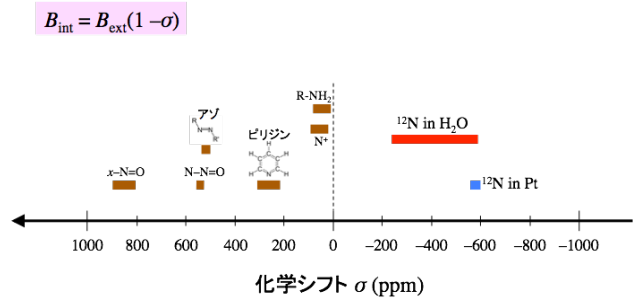


Fig. 7. Chemical shifts for ^{14}N in H_2O and N nuclei in various materials. The present result for ^{12}N is shown with the red bar. The blue one is the result for Pt by Matsuta et al. [3].

短寿命核トレーサー ^8Li によるリチウム拡散係数測定の実況

Direct Measurement of Lithium Diffusion Coefficients Using Radioactive Tracer of ^8Li

KEK¹、JAEA²、東北大多元研³、理研⁴、ソウル国立大⁵、筑波大⁶

石山博、鄭 淳讚¹、渡辺 裕¹、平山賀一¹、今井伸明¹、小柳津充弘¹、宮武宇也¹、
西尾勝久²、牧井宏之²、長 明彦²、乙川義憲²、松田 誠²、佐藤哲也²、桑田直明³、
河村純一³、上野秀樹⁴、Yung Hee Kim⁵、木村創大⁶、向井もも⁶

H. Ishiyama¹, S.C. Jeong¹, Y.X. Watanabe¹, Y. Hirayama¹, N. Imai¹, M. Oyaizu¹, H. Miyatake¹,
K. Nishio², H. Makii², A. Osa², Y. Otokawa², M. Matsuda², T.K. Sato², N. Kuwata³, J. Kawamura³,
H. Ueno⁴, Y.H. Kim⁵, S. Kimura⁶ and M. Mukai⁶

¹Institute of Particle and Nuclear Studies, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

²Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

⁴RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

⁵Soul National University

⁶University of Tsukuba

1. はじめに

リチウムイオン2次電池においてリチウムイオンは電流の担い手であり、電池材料内部のその動的挙動（拡散現象）が電池特性改善の鍵を握っている。電気化学的手法により材料内のリチウム拡散係数は導出可能であるが、測定手法は間接的なものであり、手法の違いによる拡散係数のばらつきが目立つ[1-2]。放射性トレーサー法は、試料中の拡散係数を直接測定する方法であるが、トレーサーを試料に植え込み、その後試料をセクションングして放射線強度を測定するというもので測定にある程度の時間を要するため、リチウムに関しては適当な長さの寿命をもつ同位体がなく、これまで行われてこなかった。そこで、我々は短寿命のリチウム放射性同位体である ^8Li （半減期：0.83秒）のビームを使用し、トレーサーとして固体試料に打ち込んで拡散による ^8Li の動きを β 崩壊の際放出される α 粒子の測定により導く新しい実験手法を確立した[3-5]。これは従来のトレーサー法と異なり、非破壊で1秒程度の寿命をもつ放射性同位体に適用でき、超イオン伝導体のような拡散係数が比較的早い試料（～1秒当たり1 μm 程度の移動、 $10^9\text{cm}^2/\text{s}$ 程度までの拡散係数）に対して有効である。しかし、例えば、リチウム2次電池の電極材料はそれより遅い拡散係数のものが多いと考えられ、この方法より2-3桁程度感度（1秒当たり数十nm程度の移動、 $\sim 10^{12}\text{cm}^2/\text{s}$ 程度の拡散係数）を改善する必要がある。このため、低速 ^8Li ビームの使用と試料表面に対して小角度での α 粒子検出をすることで測定感度を改善し、より遅い拡散係数を測定可能な手法を考案した。数値シミュレーションを行った結果、 $10^{12}\text{cm}^2/\text{s}$ 程度まで検出下限値を改善できることが判明した[6, 7]。今回は、ナノスケールのリチウム拡散を観察可能に改良した新たな放射性トレーサー ^8Li 法による拡散係数直接測定の実況について報告する。

2. 放射性トレーサー⁸Liによるナノスケールでのリチウム拡散測定法

図1に新測定法の実験セットアップを示す。図のように、低速（～8 keV）の⁸Liを用いることで、対象試料中数十nm深さに精度良く植え込む。さらに試料表面に対して小角度（ $\theta = 10^\circ$ ）に設置したSi検出器で α 粒子を検出する。検出器を小角度に設置することで、試料内での α 粒子の飛程が表面からの深さの $1/\sin \theta$ 倍になるため、数十nm程度の深さ変化に対しても増幅されたエネルギー損失となり、検出器で測定可能なエネルギー変化が得られ、リチウム拡散の深さ方向に対する測定感度を改善する。

このアイデアに基づいて、新手法による拡散係数測定をJAEA東海タンデム加速器施設にて行った。放射性トレーサー⁸Liは同施設の同位体分離器より8 keVのエネルギーで供給した。⁸Liのビーム強度はおおよそ 10^5 個毎秒であった。測定に用いた試料は、全固体薄膜型リチウム二次電池固体電解質候補の一つであるアモルファス $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ (LVSO) 薄膜 [8] (厚さ400 nm、表面粗さ41.7 nm)である。バルクな結晶化LVSO試料は、250°C以上の試料温度で従来法により拡散係数測定を行っており、250°Cでは測定下限に近い値であった。従って、それ以下での試料温度で、新測定法で拡散係数が測定できるかを検証した。低速⁸Liビームは、1.6秒間試料に照射 (beam on) し、その崩壊を待つために5秒間ビーム照射を止め (beam off)、Si検出器で α 線を測定する。 α 線強度が十分な統計になるまでこのサイクルを数時間繰り返した。

図2にLVSO試料を130°Cに加熱した時に測定した α 粒子のエネルギー分布を示す。灰色線がビーム照射開始後0.1秒から1秒まで、黒線が4から6.6秒後までのエネルギー分布である。図のように、時間と共に α 粒子のエネルギー分布が低い側にシフトしていることがわかる。これは、時間と共に⁸Liが試料表面から奥に向けて拡散し、結果として α 粒子の試料内飛程が増大、 α 粒子のエネルギー損失が増加するためにエネルギーが低下していることを示している。この

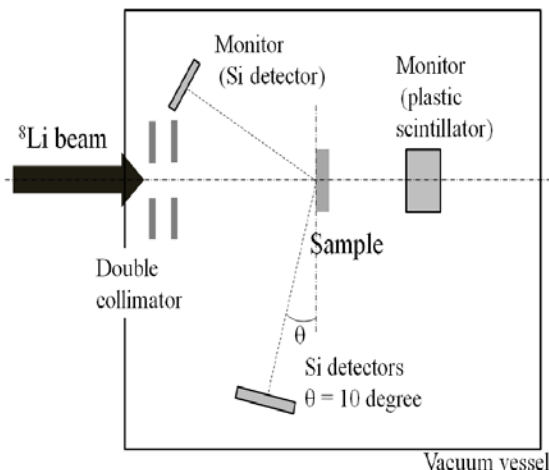


Fig. 1. Schematic layout of the experimental setup for the measurement of nanoscale lithium diffusion.

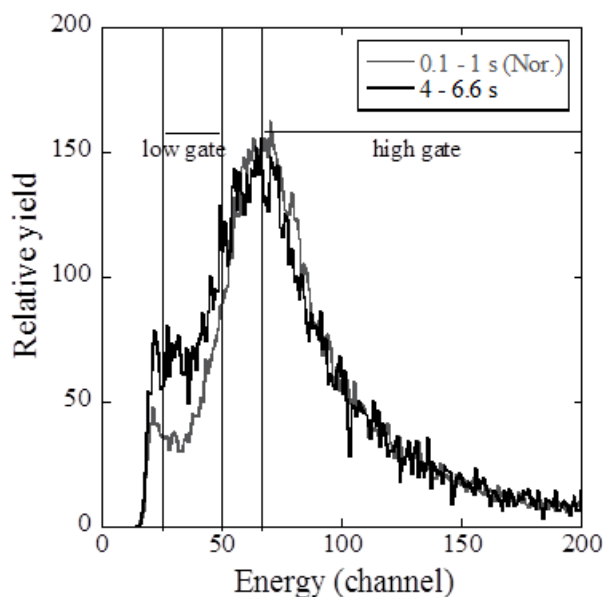


Fig. 2. Measured time-dependent energy spectra of α particles using LVSO at 130 °C. The black line shows the one in the time duration from 0.1 to 1 s and gray line shows the one from 4 to 6.6 s.

エネルギー分布の時間変化を定量化するために、低エネルギー領域で検出される α 粒子強度に着目する。図2で図示する低エネルギー領域(low gate)のイベントのみを選択し、その時間強度変化をみることにする。高エネルギー領域は、 α 粒子の初期エネルギー分布がひろくかつエネルギー損失も小さいために、拡散に対する感度はおちるが、確認のため同様にゲート(high gate)して α 線時間強度変化を追うことにする。図2で図示した位置でゲートした、時間依存 α 線強度を図3に示す。●が図2上の低いエネルギー領域でゲート(low gate)した α 線強度で、□は高いエネルギー領域でゲート(high gate)したものである。拡散現象以外のLiの時間変化(ビーム照射、半減期)を除くため、 α 線強度は、エネルギー分布に時間依存性が観測されなかった、常温でのPt試料からの α 線強度で規格化している。図3のように、低エネルギー領域での α 線強度が時間と共に徐々に増大(高エネルギー領域では減少)しているのが分かる。数値シミュレーションとの比較(図中の実線)により、130°Cで $1.7 \pm 0.43 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、100°Cで $9.2 \pm 0.23 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ の拡散係数と導出出来た。

図4に測定したLVSO試料の拡散係数の温度依存性を示す。試料温度100°Cで測定したアモルファスLVSO薄膜のリチウム拡散係数の値は、バルクな結晶化LVSO試料(従来法により測定)のアレニウスプロットによる外装値より約20倍の小さい。この差は、バルク試料と薄膜試料で測定されたイオン伝導度間の差[9]とほぼ等しかった。

3. まとめ

放射性トレーサー ^8Li を用いたリチウム拡散測定法の測定下限値を改善するため、低速($\sim 10 \text{ keV}$)の ^8Li ビームと試料に対して小角度($\theta \sim 10^\circ$)での α 粒子検出による手法を新たに考案し、その手法開拓を行っている。LVSO試料を用いた検証実験の結果、 $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 台の拡散係数が測定できたと考えられ、従来法より2桁程度測定下限値を改善することができ、ナノスケールでのリチウム拡散測定の目処が立った。現在、 LiMn_2O_4 などのリチウム2次電池電極材料の拡散係数測定を開始している。

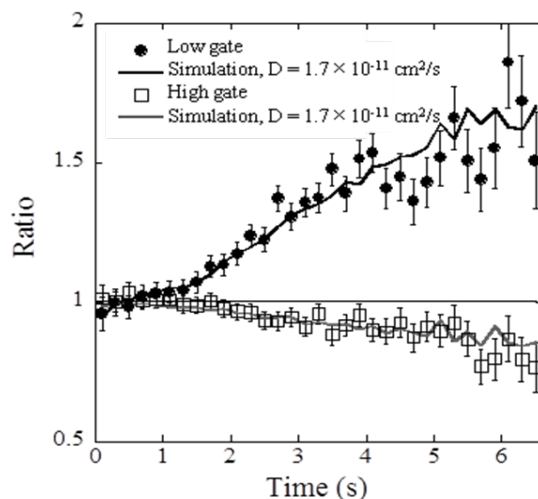


Fig. 3. Measured time-dependent yields of energy-gated α particles for LVSO at 130 °C. See the text for more details.

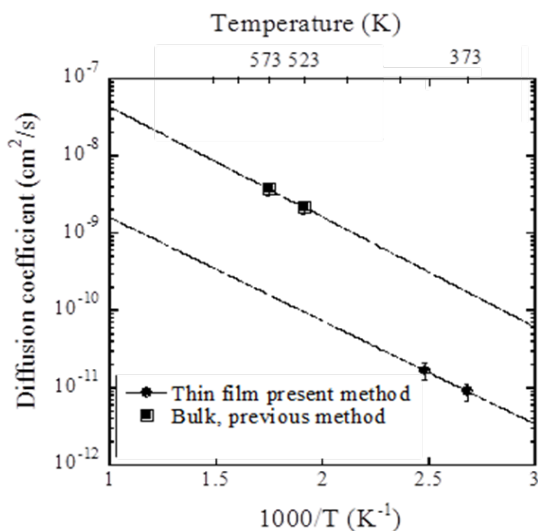


Fig. 4. Arrhenius plots of Li diffusion coefficients in the bulk crystalline LVSO measured by the previous method (■) and in the amorphous LVSO thin film by the present method (●).

4. 謝辞

本研究は、JSPS科研費25390036、ならびに高エネルギー加速器研究機構物質構造研究所の研究助成を受けたものです。また、タンデム加速器での検証実験にあたっては、日本原子力研究開発機構の施設共用制度を利用いたしました。

参考文献

- [1] H. Sato et al.: J. Power Sources **68**, 540, 1997.
- [2] Hui Xia, et al. : J. Power Sources **169**, 1422, 2006.
- [3] S.C. Jeong, et al.: Solid State Ionics **180**, 626, 2009.
- [4] S.C. Jeong, et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 6413, 2008.
- [5] H. Sugai, et al. : Defect and Diffusion Forum **273-276**, 667, 2008.
- [6] H. Ishiyama, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 010205, 2013.
- [7] H. Ishiyama, et al.: Nucl. Instrum. Meth. B **317**, 789, 2013.
- [8] N. Kuwata, et al.: Solid State Ionics **177**, 2827, 2006.
- [9] J. Kawamura, et al.: Solid State Ionics **175**, 273, 2004.

メスバウアー異性体シフトと密度汎関数法を用いた Fe, Ru, Os 錯体のベンチマーク研究

Benchmark Study between Mössbauer Isomer Shift and Density Functional
Calculation for Fe, Ru and Os Complexes

広島大院理¹、広島大 N-BARD²

金子政志¹、安原大樹¹、宮下 直¹、中島 覚^{1,2}

M. Kaneko¹, H. Yasuhara¹, S. Miyashita¹ and S. Nakashima^{1,2}

¹Graduate School of Science, Hiroshima Univ.

²N-BARD, Hiroshima Univ.

1. 緒言

金属錯体中における金属と配位子の結合の強さを定量的に議論することは、化合物そのものの安定性の評価や反応機構の解明において非常に重要である。メスバウアー分光法は、メスバウアー原子核が属する原子そのものの電子状態を測定できる数少ない実験手法であり、様々な遷移金属について報告されてきた¹。特にメスバウアー異性体シフト(δ)は、金属の酸化状態・スピン状態だけでなく、金属と配位子の結合状態を定量的に記述する(Eq. 1)¹。

$$\delta = \{(3Ze^2R^2c)/(5\epsilon_0E_\gamma)\} (\Delta R/R) (\rho_0^{\text{absorber}} - \rho_0^{\text{source}}) \quad (1)$$

Z, e, c, R, ϵ_0 はそれぞれ原子番号、電気素量、光速度、核基底状態の原子核半径、真空中の誘電率を表し、 ΔR は原子核半径の励起状態と基底状態の変化($\Delta R = R^{\text{excited}} - R^{\text{ground}}$)を表す。また、 ρ_0 は原子核位置での電子密度であり、量子化学計算によって計算可能である。 ρ_0 以外のパラメータは、メスバウアー核が同じである場合定数とみなすことができ、同じ線源に対する δ 値を用いた場合 ρ_0^{absorber} のみに比例する(Eq. 2)。

$$\delta = \alpha (\rho_0^{\text{absorber}} - b) \quad (2)$$

この線形関係を実験値の δ と計算値の ρ_0 に対して用いることによって、用いる計算手法の妥当性を評価することも可能である²。

密度汎関数法(DFT)は、金属錯体に対する量子化学計算として最も有用な計算手法であり、様々な d ブロック化合物に対して適用されてきた。しかしながら、3, 4, 5d 元素を含む化合物に対する普遍的かつ妥当な計算手法は未だ確立されていない。本報告の目的は、メスバウアー異性体シフトと DFT 計算のベンチマーク研究によって、Fe, Ru, Os 錯体の結合状態を妥当に評価可能な計算手法を提案することである。

2. 計算方法

重元素を含む化合物の分子計算には相対論効果の考慮が不可欠であり、一般に 3d 化合物に対する寄与は比較的小さいが、4d, 5d 化合物の電子状態は相対論効果なしに再現することはできない³。二成分相対論法は、Dirac 方程式中の小成分波動関数を消去することによって得られ、1s 電子などのコア電子を含む全電子に対する相対論量子化学計算で最もよく用いられている手法である。我々

は、二成分法の一つであるゼロ次正規近似 (ZORA) ハミルトニアンを相対論ハミルトニアンとして用いた。全電子基底関数には、segmented all-electron relativistically contracted (SARC) 基底⁴を全元素に割り当てた。交換・相関汎関数には、三つの異なる汎関数 BP86, B3LYP, B2PLYP を用いた。全ての DFT 計算には、プログラム ORCA⁵を用いた。

ベンチマーク研究に用いたモデルは、メスバウアー異性体シフト値が利用可能な Fe, Ru, Os 化合物についてそれぞれ 10 個選択した。計算モデルの幾何学は、6 配位のは正八面体、4 配位のは正四面体モデルを初期構造とした。

Table 1 Benchmark complexes for Fe, Ru and Os systems

(a) ⁵⁷ Fe system			(b) ⁹⁹ Ru system			(c) ¹⁸⁹ Os system		
Fe complexes	<i>S</i>	$\delta_{\text{Fe}}^{\text{exp}}$ / mms ^{-1a}	Ru complexes	<i>S</i>	$\delta_{\text{Ru}}^{\text{exp}}$ / mms ^{-1c}	Os complexes	<i>S</i>	$\delta_{\text{Os}}^{\text{exp}}$ / mms ^{-1f}
[Fe ⁰ (CO) ₅] ⁰	0	-0.18 ^b	[Ru ^{II} (C ₅ H ₅) ₂] ⁰	0	-0.75(2) ^d	[Os ^{II} (C ₅ H ₅) ₂] ⁰	0	1.67(16) ^g
[Fe ^{II} (C ₅ H ₅) ₂] ⁰	0	0.52 ^b	[Ru ^{II} (CN) ₆] ⁴⁻	0	-0.22(1) ^d	[Os ^{II} (bipy) ₃] ²⁺	0	1.47(14) ^g
[Fe ^{II} (CN) ₆] ⁴⁻	0	-0.07 ^b	[Ru ^{III} (NCS) ₆] ³⁻	1/2	-0.49(4) ^d	[Os ^{II} (CN) ₆] ⁴⁻	0	0.89(17) ^g
[Fe ^{II} Cl ₄] ²⁻	2	1.00 ^b	[Ru ^{III} F ₆] ³⁻	1/2	-0.84(1) ^e	[Os ^{III} (NCS) ₆] ³⁻	1/2	1.59(19) ^g
[Fe ^{II} F ₆] ⁴⁻	2	1.44 ^b	[Ru ^{III} (bipy) ₃] ³⁺	1/2	-0.54(1) ^d	[Os ^{IV} F ₆] ²⁻	1	1.64(13) ^g
[Fe ^{III} (CN) ₆] ³⁻	1/2	-0.15 ^b	[Ru ^{IV} Cl ₆] ²⁻	0	-0.31(1) ^e	[Os ^{IV} Cl ₆] ²⁻	1	1.04(27) ^g
[Fe ^{III} Cl ₄] ⁻	5/2	0.30 ^b	[Ru ^V F ₅] ⁰	0	0.15(1) ^e	[Os ^{IV} Br ₆] ²⁻	1	0.83(37) ^g
[Fe ^{III} Cl ₆] ³⁻	5/2	0.53 ^b	[Ru ^{VI} O ₄] ²⁻	1	0.38(1) ^d	[Os ^{VI} Cl ₅ N] ²⁻	0	-0.47(16) ^g
[Fe ^{III} F ₆] ³⁻	5/2	0.69 ^b	[Ru ^{VII} O ₄] ⁻	1/2	0.82(2) ^d	[Os ^{VI} F ₆] ⁰	1	-0.78(16) ^g
[Fe ^{VI} O ₄] ²⁻	1	-0.90 ^b	[Ru ^{VIII} O ₄] ⁰	0	1.06(1) ^d	[Os ^{VIII} O ₄] ⁰	0	-3.64(24) ^g

^aRelative values to metal α -Fe(Rh). ^bRef. 2.

^cRelative values to metal Ru at 4.2 K. ^dRef. 6. ^eRef. 7.

^fRelative values to ¹⁸⁹Ir source for 36.2 keV transition at 4.2 K. ^gRef. 8.

3. 結果と考察

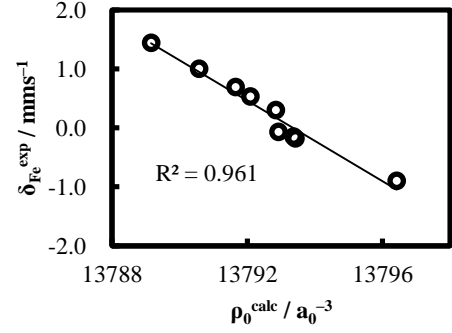
Table 1 に Fe, Ru, Os 錯体のベンチマーク計算に用いたモデルと実験値のメスバウアー異性体シフト値を示した。構造最適化により得られた全ての錯体の幾何学は local minimum 構造であり、基底状態のスピン状態は一点計算により得られた全電子エネルギーが最も低くなるスピン多重度に設定した。三つの異なる汎関数による一点計算により得られた波動関数に対して、原子核位置での電子密度 ρ_0 を計算し、異性体シフト実験値とのプロットを行った (Fig. 1)。Fe, Ru, Os 全ての系において、線形回帰による決定係数 R^2 値は 0.96 以上であり、実験値と計算値との間に良い相関が得られた。⁵⁷Fe におけるプロットでは、線形近似における直線の傾きは負であるのに対し、⁹⁹Ru では正の傾きであった。この結果は、Eq. 1 中に与えられている $\Delta R/R$ 値の符号が、⁵⁷Fe(14.4 keV) において負であり、⁹⁹Ru(89.4 keV) において正である実験事実と一致した¹。また、¹⁸⁹Os(36.2 keV) における負の傾きは、 $\Delta R/R$ 値が負であることを示唆した。この結果は、異性体シフト実験値と Os 自由イオンに対する相対論 self-consistent field 計算によって得られた結果と一致した⁸。

また、得られた傾きである較正定数 α を用いて $\Delta R/R$ 値の計算を行った。導出はEq. 3を用いて行った。

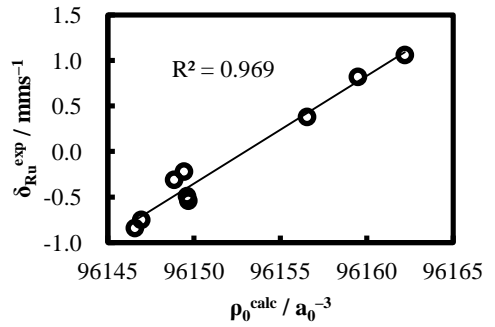
$$\begin{aligned} (\Delta R/R) &= \alpha \cdot (5\varepsilon_0 E_\gamma) / (3Ze^2 c R^2) \\ &\doteq 0.03163 \cdot (E_\gamma \alpha) / (ZA^{2/3}) \quad (3) \end{aligned}$$

ここで E_γ は[keV]、 α は[mms⁻¹ a₀³]単位である。また A はメスバウアー核の質量数であり、原子核半径 R の計算には、近似式 $R \doteq 1.2 \cdot A^{1/3}$ [fm]を用いた。Table 2に三つの異なる汎関数によって得られた $\Delta R/R$ 値を示した。全ての系において、汎関数の違いによる $\Delta R/R$ 値が、BP86, B3LYP, B2PLYPの順に1~1.3ほど増加していることが分かった。これらの汎関数による主な違いは、それぞれの汎関数に内在する電子間の交換相互作用の評価が違ふことにある。例えば、BP86汎関数は二電子の交換によるエネルギーに対する寄与を電子密度の汎関数としてのみ記述するのに対し、B3LYP, B2PLYP汎関数は、交換相互作用をそれぞれ20, 53%の割合だけ厳密な交換積分に置き換えて記述する。この違いが結合状態に与える主な寄与は、共有結合的な相互作用である。¹⁵¹Eu, ²³⁷Npの異性体シフトに対する同様な研究により、厳密な交換積分項の割合が小さいほど共有結合を過大評価し、大きいほど過小評価する傾向にあることが示唆された⁹。¹⁸⁹Os(36.2 keV)における決定係数 R^2 値が、BP86, B3LYP, B2PLYPで0.968, 0.972, 0.982であることから、B2PLYP汎関数が実験値と最も良い相関を与えることが分かった。この結果は、¹⁵¹Eu, ²³⁷Npの場合と一致し、ZORA-B2PLYP/SARC理論は、dブロック元素だけでなくfブロック元素の結合状態も包括的に記述可能な、普遍的な理論であることが示唆された。

(a) ⁵⁷Fe system



(b) ⁹⁹Ru system



(c) ¹⁸⁹Os(36.2 keV) system

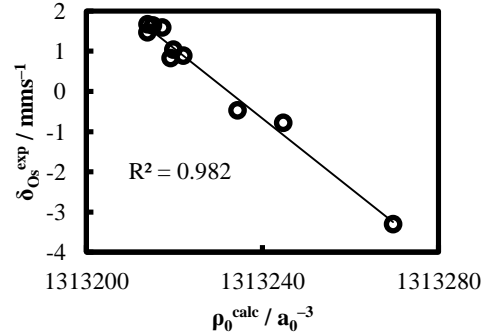


Fig. 1 Correlation between δ_{exp} and ρ_0 at ZORA-B2PLYP/SARC level.

Table 2 Comparison of $\Delta R/R$ values between experiment and calculation

Mössbauer Nuclide	E_γ / keV	$(\Delta R/R) / 10^{-4}$			
		Exp. ^a	BP86	B3LYP	B2PLYP
⁵⁷ Fe	14.4	-4.6 ^b	-5.17(20)	-4.66(24)	-4.02(28)
⁹⁹ Ru	89.4	28 ^b	4.62(46)	4.18(35)	3.56(24)
¹⁸⁹ Os	36.2	-	-1.69(3)	-0.49(3)	-0.40(2)

^a($\Delta\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle$) values. ^bRef. 1.

4. まとめ

相対論 DFT 計算を用いて、Fe, Ru, Os 錯体の結合状態に対する妥当性の評価を行った。メスバウアー異性体シフト実験値に対する原子核位置での電子密度の計算値の線形回帰研究により、B2PLYP 汎関数が実験値とより良い相関を与えた。また、校正定数 α と $\Delta R/R$ の関係式より、計算値の $\Delta R/R$ 値を求めた。その結果、 ^{57}Fe , ^{99}Ru において $\Delta R/R$ 実験値の絶対値をよく再現しなかったが、符号は一致した。さらに、実験値が存在しない $^{189}\text{Os}(36.2\text{ keV})$ の $\Delta R/R$ も計算によって求めることが可能であり、 $-1.7 \cdot 10^{-4} \sim -0.4 \cdot 10^{-4}$ の範囲で得られた。これらの結果は、d ブロック錯体に対する結合状態の正しい記述を可能にするだけでなく、詳細な原子核のパラメータの理論的な予測にも適用可能であることを示唆している。

参考文献

- [1] P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein, “*Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*”, p79-81, Springer, 2010.
- [2] M. Römel, S. Ye, and F. Neese, *Inorg. Chem.*, 48, 784-785, 2009.
- [3] 常田, ”密度汎関数法の基礎”, p163-171, 講談社, 2012.
- [4] D. A. Pantazis, X. Chen, C. R. Landis, and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 4, 908-919, 2008.
- [5] F. Neese, *ORCA ver. 3.0*, Max-Planck Institute for Chemical Energy Conversion, Germany, 2013.
- [6] G. Kaindl, W. Potzel, F. Wagner, U. Zahn, and R. L. Mössbauer, *Z. Physik*, 226, 103-115, 1969.
- [7] W. Potzel, F. E. Wagner, U. Zahn, R. L. Mössbauer, and J. Danon, *Z. Physik*, 240, 306-313, 1970.
- [8] F. E. Wagner, D. Kucheida, U. Zahn, and G. Kaindl, *Z. Physik*, 266, 223-232, 1974.
- [9] 金子, 宮下, 中島, 第 51 回アイソトープ・放射線研究発表会, 3p-VI-02, 2014.

ガス固体に注入した孤立 Fe 原子の化学状態

Chemical State of Isolated Fe Atoms Implanted into Solid CH₄ and Ar

電通大院¹、理研²、東理大理³、ICU⁴、阪大理⁵、農工大工⁶、金沢大理工⁷、放医研⁸
谷川祥太郎¹、佐藤祐貴子¹、小林義男^{1,2}、山田康洋³、久保謙哉⁴、三原基嗣⁵、長友傑²、
宮崎淳⁶、佐藤涉⁷、北川敦志⁸、佐藤眞二⁸

S. Tanigawa¹, Y. Sato¹, Y. Kobayashi^{1,2}, Y. Yamada³, M. K. Kubo⁴, M. Mihara⁵, T. Nagatomo²,
J. Miyazaki⁶, W. Sato⁷, A. Kitagawa⁸, and S. Sato⁸

¹Univ. Electro-Commun.

²RIKEN

³Tokyo Univ. Sci.

⁴ICU

⁵Osaka Univ.

⁶Tokyo Univ. Agri. Tech.

⁷Kanazawa Univ.

⁸NIRS

1. はじめに

インビーム・メスバウアー分光法は、短寿命メスバウアープローブ核 ⁵⁷Mn (半減期 1.45 分) を固体試料へ直接注入し、試料内で停止したプローブ核から放出されるメスバウアーγ線の共鳴吸収をオンラインで計測することで、核壊変後生成した Fe 原子の電子状態や配位環境などの静的状態や原子ジャンプなどの動的な振る舞いを直接その場観察する手法である [1]。これまでに我々は ⁵⁷Mn を用いたインビーム・メスバウアー分光法を、KMnO₄ [2] や LiH [3,4]、希ガス固体 [5,6] に応用し、孤立 Fe 原子の化学状態や動的挙動について報告した。⁵⁷Mn 核は、短寿命でかつ壊変様式が周囲の環境への影響が EC 壊変より小さい β⁻壊変であることから、従来の ⁵⁷Co を用いたイオン注入実験とは異なる知見も得ることができた。

今回は、高い反応性を有し構造が単純な炭化水素である CH₄ マトリックス、CH₄ と Ar の混合マトリックスを試料としてインビーム・メスバウアー分光を行なったので報告する。

2. 実験

実験は、放射線医学総合研究所重イオン加速器 HIMAC で行なった。一次ビーム ⁵⁸Fe を核子当たり 500 MeV に加速し、生成標的 ⁹Be (27 mm 厚) に衝突させた。⁵⁸Fe が Be 標的に衝突した際に、入射核破砕反応により、多数の不安定短寿命核が生成される。これらの中から ⁵⁷Mn を破砕片分離装置で分離し最適化した。その後、適当な厚さの減衰板を通過させ、⁵⁷Mn の注入エネルギーを核子あたり 20~30 MeV とした。これにより、⁵⁷Mn プローブ核は試料表面から深さ 250 μm の領域に幅広く分布した。⁵⁷Mn の注入量は、平均 8.0×10^5 ppp であった。

ガスマトリックス試料は、閉サイクル型 He パルスチューブ冷凍機により基板を約 18 K に冷却保持し、これに高純度の CH₄ ガスまたは Ar ガスを 1.5 sccm で 30 時間かけてゆっくりと導入して作製した。測定に用いた試料は、CH₄ と Ar の混合比を変えた 1 : 9、3 : 7、5 : 5、10 : 0 の 4 種類とした。すべてのガスマトリックスの厚さは、約 2 mm であった。

メスバウアースペクトルの測定は平行平板電子なだれ型検出器 PPAC で行なった。試料周囲にプラスチックシンチレータ検出器 (Bicrons 製、厚さ 0.5 mm) を配置し、⁵⁷Mn の β⁻壊変に伴う β線によるバックグラウンドの低減を β-γ 反同時計測法で行なった [7]。

3. 結果と考察

Ar マトリックス、CH₄ マトリックス、両者の混合マトリックスに注入した ⁵⁷Fe (←⁵⁷Mn) インビーム・メスバウアースペクトルを Fig. 1 に示す。Fig. 1 では下から順に CH₄ 濃度が増加している。線源実験であるために横軸の符号は通常の吸収実験とは異なり反転している。CH₄ および CH₄/Ar マトリックスで得られたスペクトルの解析は、以前に報告した Ar マトリックス中の ⁵⁷Fe (←⁵⁷Mn) のメスバウアースペクトルを参考にした [5]。

Ar マトリックス (Fig. 1. (a)) では、スペクトルはシングレット (*I.S.* = -2.13(4) mm/s) のみとなり、異性体シフトの値より励起状態 Fe⁺ (3d⁷4s⁰) で存在している [5]。

CH₄ マトリックスのメスバウアースペクトル (Fig. 1(e)) は、ダブルット (*I.S.* = -1.43 (2) mm/s, *Q.S.* = 2.00 (4) mm/s) とシングレット (*I.S.* = -1.35 (4) mm/s) の2成分で解析ができた。CH₄ マトリックス中の Fe の占有位置と電子状態を ORCA プログラム [8] で DFT 計算したところ、2つの Fe 化学種で構造最適化した結果を得た。1つは2個の CH₄ 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 A と C-H 結合が6配位している構造 B である。両者ともに C-Fe-C は直線上に位置し、Fe の電子状態は Fe⁺ (S = 3/2) で最適化した。2つの Fe 化学種ともに組成式は [Fe(CH₄)₂]⁺ であり、両者は立体異性体の関係である。Fig. 2 に DFT 計算で得られた [Fe(CH₄)₂]⁺ の構造を示す。メスバウアースペクトルの解析から得た異性体シフトと四極分裂の値は、DFT 計算の結果とよく一致した。これらの結果から、ダブルット成分は構造 A に、シングレット成分は構造 B としてそれぞれ帰属した。

CH₄/Ar マトリックスの CH₄ : Ar = 5 : 5 (Fig. 1 (d)) では CH₄ マトリックスで見られた2成分が支配的であり、加えて Ar マトリックス中の励起状態 Fe⁺ (3d⁷4s⁰) があらわれ、3成分で解釈することができた。CH₄ : Ar = 3 : 7 (Fig. 1 (c)) では、上記の3成分が引き続き観測された。[Fe(CH₄)₂]⁺ の2成分の面積強度は減少し、励起状態 Fe⁺ (3d⁷4s⁰) の成分が増加した。この傾向は CH₄/Ar の濃度変化に対応していて矛盾が無

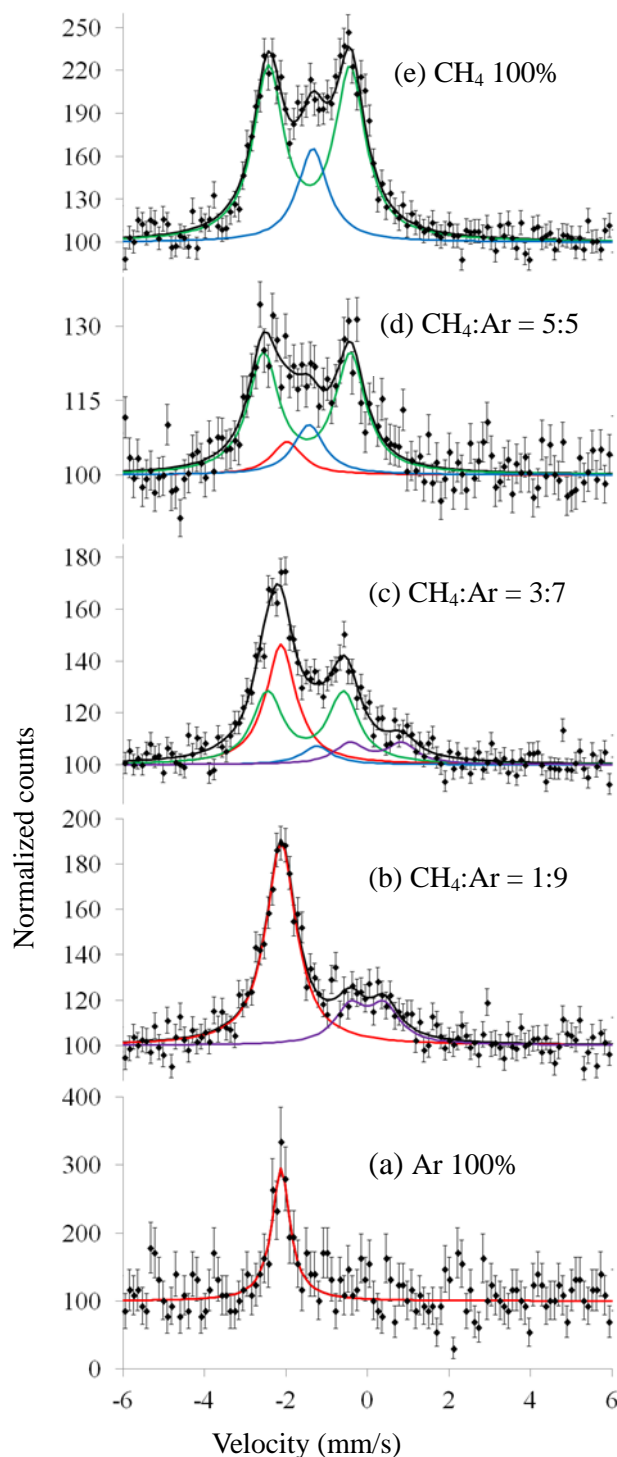


Fig. 1. Mössbauer emission spectra of ⁵⁷Fe (←⁵⁷Mn) in Ar and CH₄ matrices measured at 18K. The isomer shift is given relative to Fe metal at room temperature.

い。加えて、第4成分のダブルット ($I.S. = 0.20(22)$ mm/s, $Q.S. = 1.28(37)$ mm/s) があらわれ、少なくとも四成分存在することが示された。 CH_4 濃度をさらに少なくした $CH_4:Ar = 1:9$ (Fig. 1 (b))では、 $[Fe(CH_4)_2]^+$ の2成分は観測されず、励起状態 $Fe^+(3d^74s^0)$ が支配的で、 $CH_4:Ar = 3:7$ であらわれた第4成分の強度が増加した。

CH_4 低濃度の混合マトリックスで観測されたダブルット成分は、異性体シフトの値が 0 mm/s 付近であることから基底状態 $Fe^+(3d^64s^1)$ と帰属した [9,10]。電場勾配は、一部が CH_4 分子により対称性が崩されているためであると解釈できる。Ar マトリックスでは励起状態 ($3d^74s^0$) と基底状態 ($3d^64s^1$) は禁制遷移であるが、 CH_4 によりパリティが崩れ、励起寿命の間に失活し基底状態 $Fe^+(3d^64s^1)$ があらわれたと考えている。このダブルット成分の化学種については、現在検討しているところである。解析で得られたメスバウアーパラメータならびに DFT 計算の結果のまとめを Table. 1 に示す。

CH_4/Ar 混合マトリックスで生成した Fe 化学種の生成割合について、 CH_4 の濃度変化に対応させて考えた。固相の Ar と CH_4 は、ともに fcc 構造をとり格子定数はそれぞれ $a = 531$ pm, 588 pm と報告されている [11,12]。混合マトリックスにおいても fcc 構造を保ち、 ^{57}Mn から壊変した ^{57}Fe が fcc 構造の間隙位置、6 配位八面体位置に捕捉されたとする。 ^{57}Fe の第一近接に CH_4 分子が n 個 ($0 \leq n$

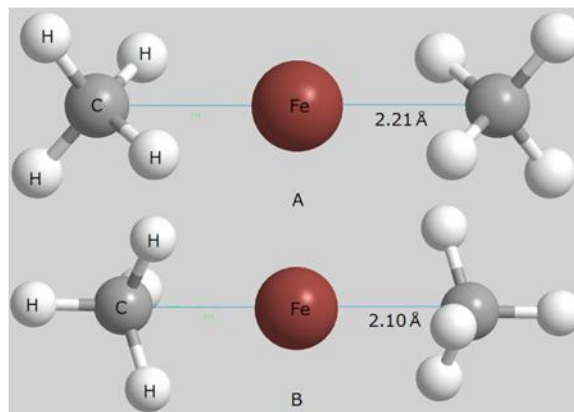


Fig. 2. Optimized geometries of $[Fe(CH_4)_2]^+$ using B3LYP/TZVP+TZV/J. (CP(PPP) applied for an iron atom.).

Table 1. Mössbauer parameters of ^{57}Fe ($\leftarrow^{57}Mn$) in CH_4 and Ar matrices. The sign of isomer shift is in emission source experiment. Calculated Mössbauer parameters using B3LYP/TZVP+TZV/J. CP(PPP) applied for an iron atom. The isomer shift is given relative to Fe metal at room temperature.

	Species	I.S. _{EXP} (mm/s)	Q.S. _{EXP} (mm/s)	Γ (mm/s)	Area intensity
CH_4 100% at 16K	$[Fe(CH_4)_2]^+(A)$	-1.43(2)	2.00(4)	0.90	78
	$[Fe(CH_4)_2]^+(B)$	-1.35(4)		0.90	22
$CH_4:Ar = 5:5$ at 19K	$[Fe(CH_4)_2]^+(A)$	-1.49(4)	2.13(9)	0.90	74
	$[Fe(CH_4)_2]^+(B)$	-1.44(22)		0.90	14
	$Fe^+(3d^7)$	-1.98(34)		0.90	14
$CH_4:Ar = 3:7$ at 17K	$[Fe(CH_4)_2]^+(A)$	-1.53(6)	1.85(17)	0.90	51
	$[Fe(CH_4)_2]^+(B)$	-1.28(32)		0.90	4
	$Fe^+(3d^7)$	-2.13(4)		0.90	34
	$Fe^+(3d^64s^1)$	0.20(22)	1.28(37)	0.90	11
$CH_4:Ar = 1:9$ at 17K	$Fe^+(3d^7)$	-2.12(2)		0.90	74
	$Fe^+(3d^64s^1)$	-0.09(73)	0.84(12)	0.90	26
Ar 100% at 18K	$Fe^+(3d^7)$	-2.13(4)		0.54(12)	100
	Species	I.S. _{CAL} (mm/s)	Q.S. _{CAL} (mm/s)		
Calculation	$[Fe(CH_4)_2]^+(A)$	1.45	2.39		
	$[Fe(CH_4)_2]^+(B)$	1.46	0.21		

≦6) 存在する確率 p は、 CH_4 濃度 x を用いて、

$$p = {}_6C_n \times x^n (1-x)^{6-n} \dots\dots (1)$$

と表すことができる。 CH_4 濃度 x における ^{57}Fe の第一近接の CH_4 分子数 $n=0, n=1, n \geq 2$ での存在確率 p を Fig. 3 に示す。 $x=0$ で0個の CH_4 が ^{57}Fe の第一近接に存在する確率は当然ながら100%であり、その割合は CH_4 濃度 x の増加に従い減少する。一方、2個以上の CH_4 分子が第一近接を占める確率は CH_4 濃度 x の増加に従い上昇し、 $x=1$ で確率 p は1となる。このグラフに、濃度 x におけるメスバウアースペクトルの各成分の、面積比をプロットすると非常に良い相関を示すことが分かった。このことから、 $[\text{Fe}(\text{CH}_4)_2]^+$ は2つの立体異性体をもつのでメスバウアースペクトルのダブルット、シングレット成分の総和として解釈すれば、 CH_4 濃度 x に依存して化学種 $[\text{Fe}(\text{CH}_4)_2]^+$ が生成するという実験結果を説明することができた。

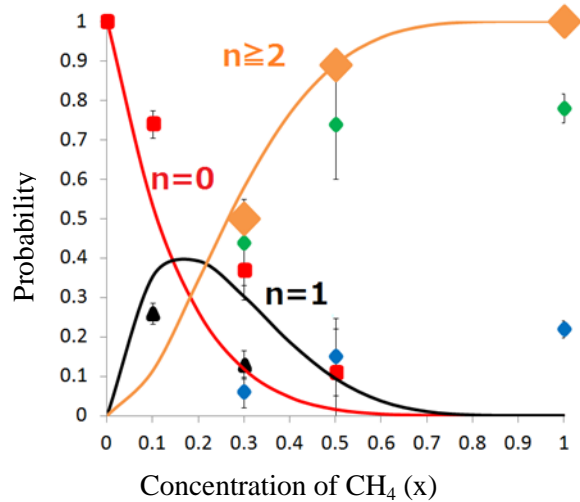


Fig. 3. CH_4 concentration dependence of the probability of the existence of CH_4 at the 1st neighbor of an Fe atom. \blacklozenge represent the total of area intensities of $[\text{Fe}(\text{CH}_4)_2]^+$.

4. 結論

CH_4 および Ar マトリックスを作製し、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。 CH_4 マトリックスでは、2つの立体異性体をもつ新しい化学種 $[\text{Fe}(\text{CH}_4)_2]^+$ が観測された。この化学種の生成確率は ^{57}Mn から壊変した ^{57}Fe 原子の第一近接を占める CH_4 数ならびに CH_4 濃度により依存することを明らかにした。また CH_4 が希薄な系では $\text{Fe}^+ (3d^7 4s^0)$ から失活した $\text{Fe}^+ (3d^6 4s^1)$ が見られた。

文献

- [1] Y. Kobayashi, "Chapter 3. In-Beam Mössbauer Spectroscopy Using a Radioactive Beam and a Neutron Capture Reaction", in Mössbauer Spectroscopy – Applications in Chemistry, Biology, Nanotechnology, ed. by V. K. Sharma, G. Klingelhöfer, and T. Nishida, John Wiley & Sons, New Jersey (USA), p.58-70 (2013).
- [2] Y. Kobayashi et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 255, (2003), 403-406.
- [3] T. Nagatomo et al., *Hyp. Int.*, 205, (2012), 125-128.
- [4] J. Miyazaki et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 303, (2015), 1155-1158.
- [5] Y. Yamada et al., *Chem. Phys. Lett.*, 567, (2013), 14-17.
- [6] Y. Yamada et al., *Hyp. Int.*, 226, (2014), 35-40.
- [7] T. Nagatomo et al., *Nucl. Inst. Meth. B.*, 269, (2011), 455-459.
- [8] <http://cec.mpg.de/forum/> (F. Neese, ORCA -an ab initio, density functional and semiempirical program package-).
- [9] H. Micklitz and F. J. Litterst, *Phys. Rev. Lett.*, 33, (1974), 480-482.
- [10] M. Van der heyden et al., *Phys. Rev. B.*, 38, (1987), 36-43.
- [11] O. G. Peterson et al., *Phys. Rev.*, 150, (1966), 703-711
- [12] D. N. Bol'shutkin et al., *J. Structure Chem.*, 12, (1971), 670-673

β -FeOOH の生成機構

Characterization and Mechanism of the Preparation of β -FeOOH

電通大¹、理研²

名取大樹¹、小林義男^{1,2}

D. Natori¹ and Y. Kobayashi^{1,2}

¹Univ. Electro-Comm.

²RIKEN

1. はじめに

典型的な鉄の腐食物であるオキシ水酸化鉄には、 α -FeOOH (Goethite)、 β -FeOOH (Akaganéite)、 γ -FeOOH (Lepidocrocite)の3相(以下、 α 、 β 、 γ 相)が存在する。 α 相と γ 相は時間経過に伴い形成される緻密なさびである [1]。しかし β 相は、トンネル構造を持つ中空の結晶構造を有している。 β 相は、鉄腐食の時間経過では生成されず、海浜地域など塩化物イオンが存在する環境下で生成されることが知られている。骨格内に存在するトンネル構造に塩化物イオンを内包しているため「塩化物イオン内包型鉄さび」とも呼ばれている。

鉄の腐食に関する研究は、長年にわたり多くの研究が行われているが、今なお未解明な点が数多く残されている。本研究では、不安定鉄さびである β 相をいくつかの異なる条件で調製し、⁵⁷Feメスbauer分光やX線回折、電子顕微鏡観察によりキャラクタリゼーションすることで、その生成機構を理解することを目的とした。

2. 実験

1.6 mol/L FeCl₂·H₂O水溶液に0.4 mol/L NaOH水溶液を少量ずつ滴下混合し、スターラーで攪拌しながら室温で7日間反応させた [1, 2]。その後、反応溶液を遠心分離して得た黄土色の沈殿を風乾し、これを試料Aとした。遠心分離で沈殿を取り除いた後の上澄み溶液は、薄黄色のコロイド状微粒子を含んだものであった。この上澄み溶液を小分けし、0.1 mol/L MgSO₄水溶液を滴下してコロイドを凝析し、メンブレンフィルター(孔径: 0.025 μ m)を用いて限外濾過した後風乾し、これを試料Bとした。試料Bを含むコロイド溶液のpHは1.6であった。

先の小分けした上澄み溶液に、アンモニアおよび塩化アンモニウムを用いて、pH 3.0、5.0、6.0の3種を調製した。これらにも先と同様にMgSO₄水溶液を滴下し凝析、限外濾過を行った後に風乾し、pH 3.0からの試料C(黄褐色)、pH 5.0からの試料D(黄褐色)、pH 6.0からの試料E(黒色)を得た。

試料A~Eについて、⁵⁷Feメスbauer分光法、粉末X線回折、走査型電子顕微鏡を用いて評価した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、pH 1.6 溶液から得た B の室温での X 線回折パターンを示す。得られた結果は、過去に報告された β 相 (Akaganéite) の回折パターンとよい一致をみた [3]。Fig. 2 に B の走査型電子顕微鏡像を示す。B は葉巻型をした長径数百 nm の細長い粒子であることが確認できた。

A、B、C、D、E の室温におけるメスバウアースペクトルを Fig. 3 に示す。B は、報告例 [4] に従って 3 成分の常磁性ダブルレットで、C と D は 2 成分のダブルレットで解析した。一方、A と E では、線幅が広い内部磁場による分裂ピーク成分が現れた。

Fig. 4 には 77 K で測定したメスバウアースペクトルを示し、得られたメスバウアーパラメータを Table 2 にまとめた。メスバウアースペクトルの温度変化は、磁気転移温度や内部磁場の大きさを敏感に反映するのでオキシ水酸化鉄の評価を行うには有用な測定手段である。A の 77 K におけるメスバウアースペクトルは、6 本の分裂した磁気分裂とダブルレットの 2 成分で解析した。面積強度比で 94% を占める成分は、内部磁場の大きさ $|\text{Hhf}| = 49.2 \text{ T}$ となった。I.S. = $0.36 \pm 0.03 \text{ mm/s}$ とあわせて考えると、 α 相 (Goethite) のメスバウアーパラメータとよい一致が見られた。線幅が広がっているのは、内部磁場の分布に起因していると考えられる。試料の乾燥が十分でないために試料が水分を含んでいることや粒径の不均一性が内部磁場分布の要因であると考えた。

B のスペクトルについては、磁気分裂は室温では存在しなかったが、77 K では観測された。77 K のスペクトルは、室温のスペクトルを 3 成分の常磁性ダブルレットで解析したのと同様に 3 つの磁気成分で解析した。それらの平均の内部磁場の大きさは $|\text{Hhf}| = 45.0 \text{ T}$ となった。得られた内部磁場の大きさと他のパラメータの値は、 β 相の報告例 [4] とよく一致したことから、B は β 相であると帰属した。

C については、室温のメスバウアースペクトルは 2 成分のダブルレットで、77 K においてはダブルレットと磁気分裂の 2 成分で解析した。77 K で磁気分裂を示さないダブルレットは、メスバウアーパラメータから γ 相 (磁気転移点 $\text{TC} = 50 \sim 60 \text{ K}$) であると考えられる。磁気分裂成分は内部磁場の大きさから β 相であると考えられた。

D も C 同様に 77 K のメスバウアースペクトルより、磁気分裂成分と常磁性成分が確認でき、C と同様に 2 成分で解析した。77 K におけるスペクトルの面積強度比 80% の内部磁場を持つ成分は β 相、20% の常磁性成分は γ 相であると考えた。

E のメスバウアースペクトルは、室温で磁気分裂 (面積強度 約 95%) を示した。線幅の広がり

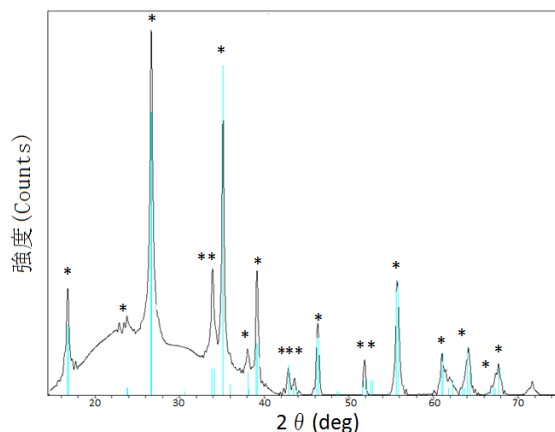


Fig. 1. XRD powder pattern of the sample B at RT.

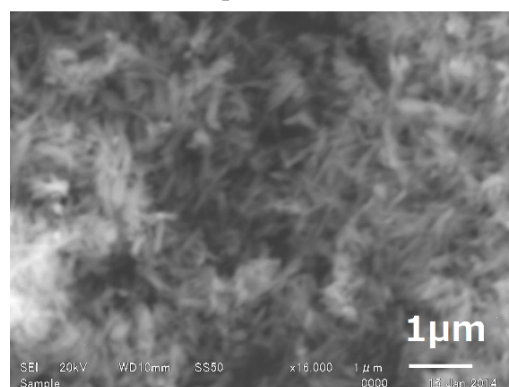


Fig. 2. SEM image of the sample B.

は、内部磁場の分布によるものと考え、その解析から 34.4 T に極大を持つ分布を呈した。試料生成直後の色が黒色であったので、 α 相が主たる成分であると考えた。

Table 1. Mössbauer parameters of obtained samples of A, B, C, D, and E at RT.

	Temp. /K	Area Int./%	I.S./mm/s	Q.S./mm/s	Hhf/T	Γ /mm/s
Sample A	293	84	0.26(5)	0.25(10)	36.3	0.54
		16	0.24(4)	0.74(8)	-	0.58(2)
Sample B	293	45	0.27(2)	0.46(10)	-	0.37
		35	0.28(1)	0.77(11)	-	0.34(4)
		20	0.28(2)	1.11(10)	-	0.34(3)
Sample C	293	72	0.21(1)	0.65(1)	-	0.37
		28	0.38(3)	0.72(3)	-	0.37
Sample D	293	61	0.30(2)	0.76(10)	-	0.35(7)
		39	0.32(3)	0.44(11)	-	0.31(10)
Sample E	293	95	0.26(8)	0.36(10)	34.4	0.36(2)
		5	0.30(2)	0.48(10)	-	0.46(2)

Table 2. Mössbauer parameters of the obtained samples of A, B, C, and D at 77 K.

	Temp. /K	Area Int./%	I.S./mm/s	Q.S./mm/s	Hhf/T	Γ /mm/s
Sample A	77	94	0.36(3)	0.23(5)	49.2	0.54
		6	0.33(2)	0.56(10)	-	0.45(3)
Sample B	77	39	0.37(2)	0.16(4)	44.3(2)	0.37
		22	0.30(4)	0.89(8)	43.3(4)	0.37
		39	0.34(2)	0.11(4)	46.7(2)	0.37
Sample C	77	56	0.32(2)	0.15(2)	41.7	0.37
		44	0.17(2)	0.51(4)	-	0.37
Sample D	77	81	0.34(2)	0.42(5)	46.4	0.40
		18	0.25(1)	0.49(2)	-	0.45(10)

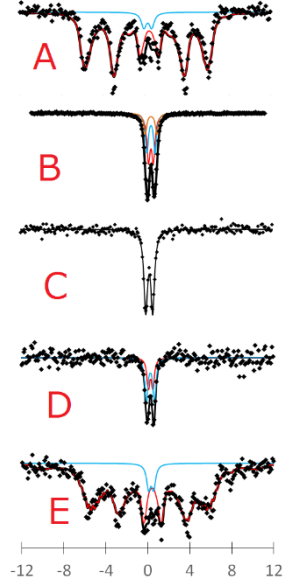


Fig. 3. ^{57}Fe Mössbauer spectra of the obtained samples of A, B, C, D and E at RT.

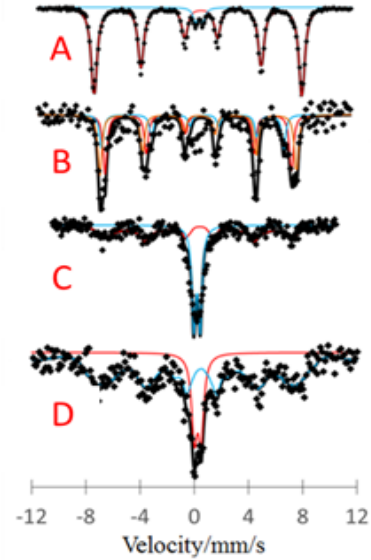


Fig. 4. ^{57}Fe Mössbauer spectra of the obtained samples of A, B, C, and D at 77 K.

4. 結論

pH を変化させた溶液から、 α 、 β 、 γ -FeOOH を調整することができた。pH 1.6 で得た粒径の大きな試料 A では α 相が、その上澄み溶液のコロイド状の試料 B では β 相が主成分であると帰属できた。pH を 3.0~5.0 に調整した試料 C と D では、 γ 相が生成することがわかった。さらに、pH を高くした試料 E (pH 6.0) では、再び α 相が主成分となった。室温の試料 E メスバウアースペクトルにおいて常磁性成分も確認できたが、 α 相成分が支配的であるため他の成分同定は出来なかった。pH 5 を超える環境下においては、塩化物イオンが存在していても選択的に β 相が生成されることはないことが示唆された。

溶液系での化学的合成法により β 相を調製し、メスバウアー分光法と X 線回折から評価することができたが、 β 相に取り込まれる塩化物イオンの pH 依存性や粒径との関係を明らかにするまでには至っていない。塩化物イオン濃度を定量的に抑えることで β 相の生成メカニズムを解明したい。

文献

- [1] 高木順子, 学習院大学学位論文,塩化物イオン内包型鉄さびの結晶構造と体積分布に関する研究 (2012).
- [2] C.Rémazeilles, Ph. Refait, Corrosion Sci. 49 (2007), 844–857.
- [3] J. E. Post and V. F. Buchwald, Am. Mineral., 76 (1991) 272.
- [4] 那須三郎, メスバウアー分光による鉄さびの分析, Zairyo-to-Kankyo, 54 (2005) 45-52.

Pd(II)-Fe(II)系ホフマン型スピנקロスオーバー 錯体のメスバウアースペクトル

Mössbauer Spectra of Pd(II)-Fe(II) Hofmann-type Spin Crossover
Coordination Compound

東邦大理¹, 東邦大複合物性センター²

北澤孝史^{1,2}、関谷円香¹、高橋 正^{1,2}

T. Kitazawa^{1,2}, M. Sekiya¹, and M. Takahashi^{1,2}

¹Faculty of Science, Toho University

²Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University

1. はじめに

配位高分子をホスト骨格に有するホフマン型スピנקロスオーバー化合物は、2次元ホストの構成金属イオン、ホスト面を支える配位子、層間の空孔に包接されたゲスト分子などからなり、その磁気転移挙動がこれら構成要素の多様な組み合わせによって興味ある様相を示すことが見出されている[1-13]。当グループでは、ホフマン型錯体の研究の過程で、めずらしい2次元構造を有する超分子スピנקロスオーバー化合物[Fe(py)₂Ni(CN)₄]を見出した[3a]。この化合物が低温において磁気転移を示すことをメスバウアー分光法およびSQUIDを用いて証明し、さらに、単結晶構造解析によって、磁気転移を2価の鉄イオンまわりの配位構造変化 (High Spin (HS) 状態((t_{2g})⁴(e_g)²)とLow Spin (LS)の状態(t_{2g})⁶)間の可逆的変換に関連付けることができた。一方、スペインのReal教授らのグループは、鉄(II)イオンに配位しているピリジン(py)を架橋配位子となり得るピラジン(pz)に変えた3次元構造錯体[Fe(pz)M(CN)₄]nH₂Oを合成し、室温付近でのスピントランジション温度を実現した[3b]。この結果は、次元性を高めることで格子内の金属イオン間の協同効果が高められ、それに付随して高いスピントランジション温度と大きなヒステリシスを実現することが可能なことを示した。最近ではこれらの研究に触発され、国内、国外の多くの研究グループがこの種の超分子スピנקロスオーバー錯体についての研究に着手している[1-13]。すなわち、プロトタイプであるFe(py)₂Ni(CN)₄は、多彩な構造展開が可能であり、その構造展開によりスピントランジション挙動の制御へのフィードバックが行える可能性が大きい系である。

われわれのグループもその後の研究で、結晶学的に同様なフレームワーク中に立体化学的見地から系統的に選んだ一連のゲスト種を包接させ、得られた化合物について広い温度範囲の単結晶構造解析と磁気測定を測定した。その結果、格子とゲストおよびゲスト同志の協同的相互作用(水素結合や π - π スタッキングなど)が、磁気転移挙動を微妙に影響していることが明らかになってきている。また、近年ゲスト分子のホスト相におけるスピントロニックオーバー挙動への影響に関する研究も盛んになっている[6-14]。

また、ピリジン系配位子がどのようにスピントロニックオーバー挙動に影響を与えるかの観点から、3-クロロピリジンを配位子とする $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ スピントロニックオーバー錯体についての詳細な研究がReal教授らにより行われている[15]。そこで、 $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ についてメスバウアースペクトルを測定したので報告する。

2. 実験

$\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 錯体の合成は、ピリジン系配位子として3-クロロピリジンを用いて直接法を用いて行った。直接法では、モール塩 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ と $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の混合物を水、クエン酸およびモノエタノールアミンで溶解し母水溶液を得たのち、3-Cl-pyを直接水溶液に接触し、粉末結晶を得た。得られた粉末結晶のSQUID測定を

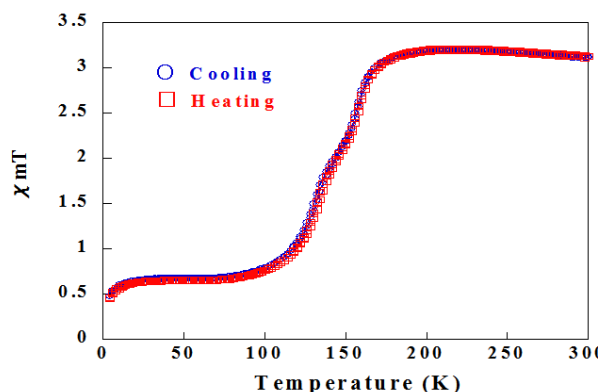


Figure 1 SQUID data of $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

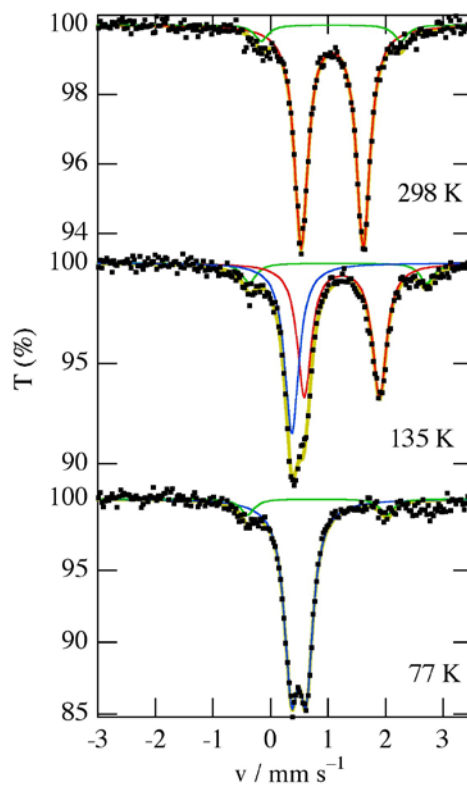


Figure 2 Mössbauer spectra for $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

行いFig.2を得た。これは、ref.15と転移温度ほぼ一致していたが、ヒステリシスの大きさが異なっていた。この違いはスピントロニクス挙動のサンプル依存性のためだと考えられる。⁵⁷Feメスバウアー分光法測定は、通常の方法で行った。

3. 結果および考察

Fe(3-Clpy)₂Pd(CN)₄のメスバウアースペクトルを図2に示す。高スピンサイトが低スピンサイトに転移していることが分かる。298 Kでは、ほぼ100%が高スピン状態で、77 Kではほぼ100%が低スピン状態であることが分かる。135 Kでは、高スピン状態と低スピン状態が混合している。これらのメスバウアースペクトルの挙動は図1のSQUIDの結果と一致している。298 Kのメスバウアースペクトルではmajorな高スピンサイト(high spin 1)とminorな高スピンサイト(high spin 2)がある。これはホスト骨格の鉄(II)イオンに4個のシアノ基の窒素原子と2個の3-Clpyの窒素原子が配位しているのがmajorなサイトでありスピントロニクス挙動に関与し、2個の3-Clpyの代わりに2個あるいは1個のH₂Oが鉄(II)イオンに配位しているのがminorな高スピンサイトとなると考えられる。すなわちFeN₆サイトはスピントロニクス挙動に関与し、FeN₄O₂あるいはFeN₅Oサイトは関与していないと考えられる。Table 1に各温度でのメスバウアーパラメータを示した。High spin 1がスピントロニクス挙動に関与し、high spin 2が関与していないことがわかる。Fe(3-Clpy)₂Pd(CN)₄のスピントロニクス挙動は、すでに報告されているFe(3-Clpy)₂Ni(CN)₄[15(a),16]とは大きく異なっている。

Table 1 Mössbauer parameters of Fe(3-Clpy)₂Pd(CN)₄

		IS	QS	Wid	Area
		mm/s	mm/s	mm/s	%
298K	high spin 1	1.07	1.08	0.28	93
	high spin 2	1.05	2.42	0.28	7
135K	high spin 1	1.24	1.31	0.29	56
	low spin	0.37	0.00	0.29	36
	high spin 2	1.17	3.08	0.29	9
77K	low spin	0.49	0.26	0.29	91
	high spin 2	0.81	2.42	0.29	9

References

- [1] P. Gülich, H. A. Goodwin, (eds.) Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Topics in Current Chemistry, Springer Verlag, Berlin, 233, 234, 235 (2004)
- [2] Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, Top. Curr. Chem. 233, (2004) 229
- [3](a) T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, J.

- Mater. Chem. 6, (1996) 119, (b) V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, Inorg. Chem. 40 (2001), 3838.
- [4] T. Sato, F. Ambe, T. Kitazawa, H. Sano, M. Takeda, Chem. Lett., 1287(1997)
- [5] T. Kitazawa, Mi. Takahashi, Ma. Takahashi, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, M., Takeda, J. Radio. Nucl. Chem. 239, 285(1999)
- [6] (a) S. M. Neville, G. J. Halder, K. W. Chapman, M. B. Duriska, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 12106. (b) J. J. M. Ammore, S. M. Neville, B. Moubaraki, S. S. Iremonger, K. S. Murray, J-F. Létard, C. J. Kepert Chem. Eur. J. 16 (2010) 1973. (c) J-B Lin, W. Xue, B-Y. Wang, J. Tao, W-X Zhang, J-P. Zhang, X-M Chen, Inorg. Chem. 51 (2012) 9423. (d) S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 2059.
- [7] N.F. Sciortino, K. R. Scherl-Gruenwald, G. Chastanet, G. J. Halder, K. W. Chapman, J-F. Létard, C. J. Kepert, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 10154.
- [8] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspaer, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 4767.
- [9] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Boujemaa, K. S. Murray, J-F. Létard, C. J. Kepert, J Am. Chem. Soc. 131 (2009) 10998.
- [10] F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, D. Aravena, E. Ruiz, M. C. Muñoz, M. Ohba, R. Ohtani S. Kitagawa J. A. Real, Chem. Comm., 48 (2012) 4686.
- [11] F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Arai, S. Kitagawa, M. Ohba J. A. Real, Chem. Eur. J. 18 (2012) 8013.
- [12] C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, Chem. Eur. J. 18 (2012) 507
- [13] (a) T. Kitazawa, M. Takahashi, T. Kawasaki, Hyperfine Interact. 218(2013) 133(b) T. Kitazawa, M. Takahashi, Hyperfine Interact. 226(2014) 27
- [14] (a) G.J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, Science, 298 (2002) 1756. (b) J.A. Real, E. Adres, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Vallet, Science 268 (1995) 265.
- [15] (a) V. Martínez, A.B. Gaspar, M. C. Muñoz, G. V. Bukin, G. Levchenko, J. A. Real, Chem. Eur. J., 15 (2009) 10960. (b) V. Martínez, Z. A. Castillo, M. C. Muñoz, A.B. Gaspar, C. Etrillard, J-F. Létard, S. A. Terekhov, G. V. Bukin, G. Levchenko, J. A. Real, Eur. J. Inorg. Chem.(2013) 813.
- [16] T. Kitazawa, M. Takahashi, M. Takahashi, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, M. Takeda, J. Radioanal. Chem. 239 (1999) 285.

鉄金属中の不純物HeとA=140元素の相互作用

Interactions between Impurities He and A = 140 Elements in Fe Metal

京大原子炉

大久保嘉高、谷口秋洋、徐 虬、谷垣 実、佐藤絃一*

Y. Ohkubo, A. Taniguchi, Q. Xu, M. Tanigaki, and K. Sato

Research Reactor Institute, Kyoto Univ.

1. はじめに

前回の専門研究会において、原子炉実験所のオンライン同位体分離装置（KUR-ISOL）と低エネルギーガス注入器を用いて、多段階のβ崩壊により¹⁴⁰Ceに変化する¹⁴⁰Cs⁺（加速エネルギー：100 keV）とHe⁺（4 keV）を打ち込んだFe箔試料に対し、¹⁴⁰Ce（ $E = 2,083 \text{ keV}$ 、 $I = 4$ 、 $t_{1/2} = 3.4 \text{ ns}$ ）の室温でのTDPAC（time-differential perturbed-angular-correlation）測定を行った結果を報告した [1]。そのときには、考察が進んでいなかったが、その後、実験結果の解釈ができたので、改めて報告する。なお、これらの結果は、[2、3]に発表した。

核融合反応生成物であるHe原子は核融合炉材のFe金属内に浸透・拡散するが、Fe金属中にCeやLaなどの希土類原子を不純物としてドーピングしておく、希土類原子はHe原子と結合しHeの拡散を抑える働きをすることが、最近、第一原理計算により示された [4]。計算によると、Fe金属中、4個のCeが四面体ケージをつくり、その中に1個のHeを閉じ込める構造をとる。これにより、CeはHeの拡散を止め、Heが集積融合してバブルをつくることを阻害する。このようなHeを内包するCeの四面体ケージのようなものがFe金属中に形成されるのかどうかを調べる目的で、¹⁴⁰Csを打ち込んだ後にドーピング量を変えてHeを打ち込んだFe箔試料、¹⁴⁰Csのみを打ち込んだFe箔試料、およびHeを打ち込んだ後に¹⁴⁰Csを打ち込んだFe箔試料を作製し、アニール前と473～1073 Kの温度範囲で真空中アニール後、室温でTDPAC測定を行った。

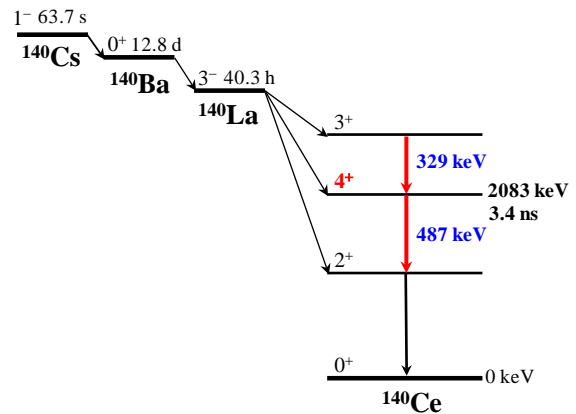


図1. 関係するA = 140質量チェーンの崩壊様式

2. 実験

A. 試料作製

LaもCeもFeと固溶体をつくらないのでイオンインプランテーションがこれらをFeにドーピングする唯一の方法である。イオンインプランテーションは、KUR-ISOLの固体物理ビームコースで行った。¹⁴⁰Csを、50 mgの²³⁵Uターゲットに熱中性子（ $3 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \text{ s}$ ）を照射して起こる核分裂反応により得た。^{PbI}₂エアロゾルに捕らえられた¹⁴⁰Csを、HeとN₂の混合ガス流により表面電離型イオン化装置に運びイオン化した。¹⁴⁰Cs⁺イオンを質量分析のため30 keVに加速し、質量分離後、後段加速器によりさらに100 keVまで加速し室温でFe箔に打ち込んだ。¹⁴⁰Ceの親核である¹⁴⁰Laは、¹⁴⁰Csのβ崩壊につづく¹⁴⁰Ba—¹⁴⁰La放射平衡において生成する。図1に、関係するA = 140質量チェーンの崩壊様式を示す。

* 現在の所属：鹿児島大院理工

3枚のFe箔を使用した。各Fe箔は、大きさ10 mm×10 mm×0.1 mm、純度99.995%の、H₂雰囲気中700°Cで2 hアニール後電解研磨したものである。1つめのFe箔に、約 $1.4 \times 10^{12}/0.2 \text{ cm}^2$ の¹⁴⁰Cs⁺を打ち込み、その後、4-keVのHe⁺を、約 $4 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 、約 $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 、約 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ と量を変えて打ち込んだ。それぞれ、¹⁴⁰CeFe(1)、He-doped(1)¹⁴⁰CeFe、He-doped(2)¹⁴⁰CeFe、He-doped(3)¹⁴⁰CeFeと名づける。2つめのFe箔には、約 $0.7 \times 10^{12}/0.2 \text{ cm}^2$ の¹⁴⁰Cs⁺のみを打ち込んだ：¹⁴⁰CeFe(2)。3つめのFe箔には、

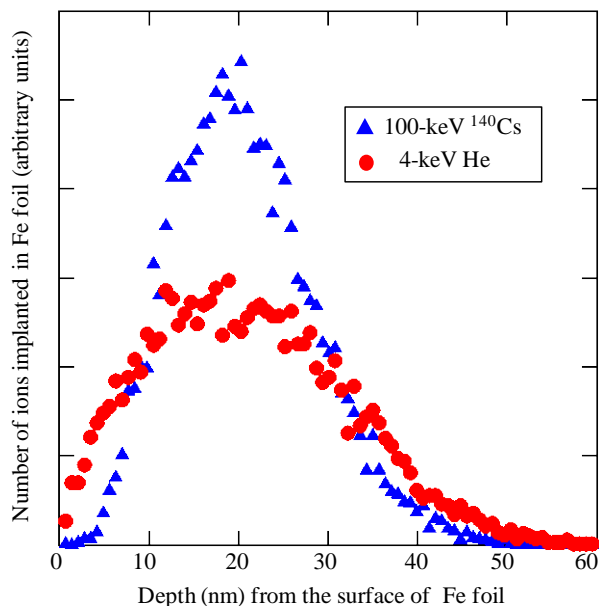


図2. ¹⁴⁰CsとHeのFe箔中の分布(SRIM計算). 作製したFe箔試料では、Heの個数は¹⁴⁰Csの個数より圧倒的に多い

約 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 4-keV He⁺を室温で打ち込んだ後、約 $0.7 \times 10^{12}/0.2 \text{ cm}^2$ の¹⁴⁰Cs⁺を打ち込んだ：

¹⁴⁰CeHe-doped Fe. Heの打ち込みは、 $8 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ の真空下、低エネルギーガス注入器を用いて行った。ビームスポットの直径は¹⁴⁰Cs⁺が約5 mm、He⁺は約6 mmである。図2は、SRIM計算により得られた、Fe箔中におけるHeと¹⁴⁰Csの深さ分布を示す。インプラネーションの深さはHeも¹⁴⁰Csも $20 \pm 10 \text{ nm}$ である。

He-doped ¹⁴⁰CeFe(3)に対しては、真空中(約 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) 0.5時間のアニールを473、673、873、973、1073 Kの順序で行った。¹⁴⁰CeFe(2)と¹⁴⁰CeHe-doped Feに対しては、同様のアニールを、同じ1つの電气管状炉を用いていっしょに、473、673、773、873、973、1073 Kの順序で行った。各アニール後、試料からの放射能の損失のないことを確認した。なお、1つめのFe箔と、2つめ、3つめのFe箔はバッチが異なる。

B. TDPAC測定

図1に示す329–487 keVカスケードγ線の同時計数 $N(\theta, t)$ を、標準的なNIM回路と4台の直径1.5 inchのBaF₂シンチレーション検出器から成る2つの測定系を用いて室温で測定した。ここで、 θ と t はそれぞれ2本のカスケードγ線の角度と時間間隔である。異方性 $A_{22}G_{22}(t)$ は式(1)によって与えられる：

$$A_{22}G_{22}(t) = 2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)}. \quad (1)$$

10 mm×10 mmのFe箔の面は検出器面に平行であり、試料と各検出器の距離は3.0 cmにとった。

係数 A_{22} は関与する核遷移にのみ依存し、¹⁴⁰Ceに対する値は -0.13 と報告されている [5]。多結晶試料に対する摂動因子 $G_{22}(t)$ は、単一の静的磁気相互作用の場合、ラーモア振動数 $\omega_L (= -\mu B/\hbar)$ のみの関数であり (B は核位置での磁場)、式(1)の左辺は次式のように記述できる：

$$A_{22}G_{22}(t) = A_{22} [1 + 2\cos(\omega_L t) + 2\cos(2\omega_L t)]/5. \quad (2)$$

TDPACスペクトルのベースラインは、この場合、定数項 $A_{22}/5$ に等しい。すべてのTDPAC測定は¹⁴⁰Csの照射後1週間以上経過してから行った。その結果、¹⁴⁰Laと¹⁴⁰Baの個数比は、TDPAC測定中、常に $T_{1/2}({}^{140}\text{La})/[T_{1/2}({}^{140}\text{Ba}) - T_{1/2}({}^{140}\text{La})] = 0.15$ に等しい。

3. 1つめのFe箔試料についての実験結果と考察 [2]

図3に、上から順に、 $^{140}\text{CeFe}(1)$ 、He-doped(1) $^{140}\text{CeFe}$ 、He-doped(2) $^{140}\text{CeFe}$ 、He-doped(3) $^{140}\text{CeFe}$ (アニール前) に対して室温で測定したTDPACスペクトルと、He-doped(3) $^{140}\text{CeFe}$ を473、673、873、973 Kでのアニールを経て1073 Kでアニールした後、室温で測定したTDPACスペクトルを示す。 $^{140}\text{CeFe}(1)$ のスペクトルに見られる振動パターンは、近傍に格子欠陥のない鉄格子位置を占める ^{140}Ce が感じる、単一の静的超微細磁場によるものである ($\omega_L = 1.927(7) \text{ Grad/s}$) [6]。この振動パターンの振幅は、上記の $A_{22} = -0.13$ の約30%である。このことから、約30%の ^{140}Ce が単一の静的超微細磁場を感じ、残り約70%の ^{140}Ce は、近傍に格子欠陥のある鉄格子位置、鉄格子間位置、あるいは粒界にあって、ほとんど時間変化のないパターンを示すほど様々な超微細場を感じている、と考えられる。また、TDPACスペクトルのベースラインは $A_{22}/5 = -0.026$ に近いことから、これらの超微細場は静的である(動的擾動ではベースラインの値は0になる)。近傍に格子欠陥のない鉄格子位置を占める ^{140}Ce を"good" ^{140}Ce と名付ける。振動パターンの振幅に時間依存性はないことから、"good" ^{140}Ce は4f電子を持たない Ce^{4+} 状態にあるといえる。

Heの打ち込み量を増やしていくと(1回目: 約 $4 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 、2回目: 約 $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$)、振動パターンの振幅は減少し、3回目の打ち込み(約 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$)で振動パターンは認められなくなる。3回目の打ち込み量は、SRIM計算によれば、最大0.15 dpa (displacement per atom) に相当する大きなもので、Heとの衝突により"good" ^{140}Ce は移動すると考えることができるが、1回目の少量のHeの打ち込み(0.0003 dpa)で半分ほどの"good" ^{140}Ce が衝突によって移動するとは考えにくい。われわれは、格子間位置にあるHeは原子空孔よりはるかに移動しやすいこと(計算によると前者の活性化エネルギーは0.06 eV、後者は0.68 eV、参考文献は[2]に記載)を考慮して、Heは移動して"good" ^{140}Ce の親原子に到達し結合するものとする。Heの打ち込み量が増えれば、"good" ^{140}Ce の親原子の個数は減少する。もし $^{140}\text{Ce}-\text{He}$ 複合体が単一あるいは少数の決まった幾何学的構造をとるならば、それらはTDPACスペクトルに特徴的なパターンとして表れるはずであるが、単一の静的超微細磁場以外の特徴的なパターンは見られないので、 $^{140}\text{Ce}-\text{He}$ 複合体は様々な幾何学的構造をとると考えられる。前回の専門研究会において述べたが、第一原理計算結果の、Heを内包するCeの四面体構造に対応するシグナルは、TDPACスペクトルに認められない。たくさんのHeが ^{140}Ce の親原子のまわりに配置し、しかも、それらの個数には分布があるものと考えられる。Heや ^{140}Cs の打ち込みによりFe金属中に原子空孔が生成される。大多数のHeは空孔とクラスターを形成するが、アニールすることにより($T > 673 \text{ K}$)、クラスターからHeが解放され、さらに多くのHeが、おそらく空孔も ^{140}Ce の親原子にまわりつくことになると考えられる(このことについては次節を参照のこと)。

Deicherらは、350 keVの $^{111}\text{In}^+$ (約 $3 \times 10^{11}/0.2 \text{ cm}^2$) を、続いて15 keVの He^+ (約 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) を打

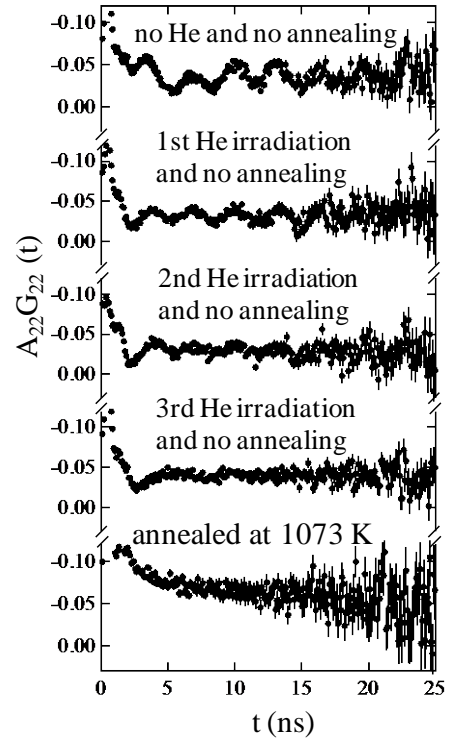


図3. 室温での ^{140}Ce のTDPACスペクトル:上から順番に、 $^{140}\text{CeFe}(1)$ 、He-doped(1) $^{140}\text{CeFe}$ 、He-doped(2) $^{140}\text{CeFe}$ 、He-doped(3) $^{140}\text{CeFe}$ 、および473、673、873、973 Kのアニールを経て1073 KでアニールしたHe-doped(3) $^{140}\text{CeFe}$

ち込んだステンレス鋼試料を作製し、 ^{111}In からEC崩壊により生成する ^{111}Cd ($E = 245 \text{ keV}$, $I = 5/2$, $t_{1/2} = 85 \text{ ns}$) のTDPAC測定を室温で行った [7]。 $^{111}\text{In}^+$ と He^+ の打ち込みエネルギーは、試料中での分布が重なるようにとられていて、われわれの打ち込みエネルギーの4倍弱である。また、 ^{111}In 、 He とも打ち込み量は、われわれの ^{140}Cs (約 $1.4 \times 10^{12}/0.2 \text{ cm}^2$)、3回目の He (約 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) の打ち込み量の数分の1である。彼らは、単一の核電気四重極相互作用を観測した：四重極振動数 $\omega_Q = 37.7(8) \text{ Mrad/s}$ 、非対称パラメタ $\eta = 0.15(5)$ 。ここで、 $\omega_Q = eQV_{zz}/[4I(I-1)\hbar]$ 、 $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ であり、 e は素電荷、 Q は核電気四重極モーメント、 V_{xx} 、 V_{yy} 、 V_{zz} は $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ を満たす電場勾配テンソルの主軸系成分である。 ^{140}Ce に対応する ω_Q の値は、Sternheimerの反遮蔽因子を使うと、 14 Mrad/s と見積もることができるが、この値に相当する電気四重極相互作用は、われわれのTDPACスペクトルには見られない。われわれの ^{140}Ce の親原子 (^{140}Ba 、 ^{140}La) とは異なり、 ^{111}Cd の親原子 (^{111}In) には、高々数個の He しか結合せず、 $^{111}\text{Cd}-\text{He}$ 複合体は単一の幾何学的構造をとる。

Deicherらは、TDPACスペクトルにおける $^{111}\text{Cd}-\text{He}$ 複合体に対応する成分の割合 (f_2 と呼ばれる) のアニール温度依存性を調べた (各アニールは $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下の真空中10分である)。 f_2 は、アニール前で約12%、723 Kでのアニールで約25%までゆっくり増加し、923 Kでのアニールで約90%まで急増する。それ以上の温度のアニールで減少し、1073 Kのアニールで約80%になる。この温度で In 原子は試料から脱離し始める。すでに述べたとおり、 He 打ち込み量は、 ^{111}Cd ($\leftarrow ^{111}\text{In}$)の場合に比べて、 $\text{He-doped}(1)^{140}\text{CeFe}$ (Heドーピング量：約 $4 \times 10^{13}/\text{cm}^2$) では、100分の1程度であるにもかかわらずアニールなしで約50%の"good" ^{140}Ce が $^{140}\text{Ce}-\text{He}$ 複合体を形成する。したがって、 ^{140}Ce の親原子 (La 、 Ba) は In 原子に比べより効率的に He をトラップすると考えられる。

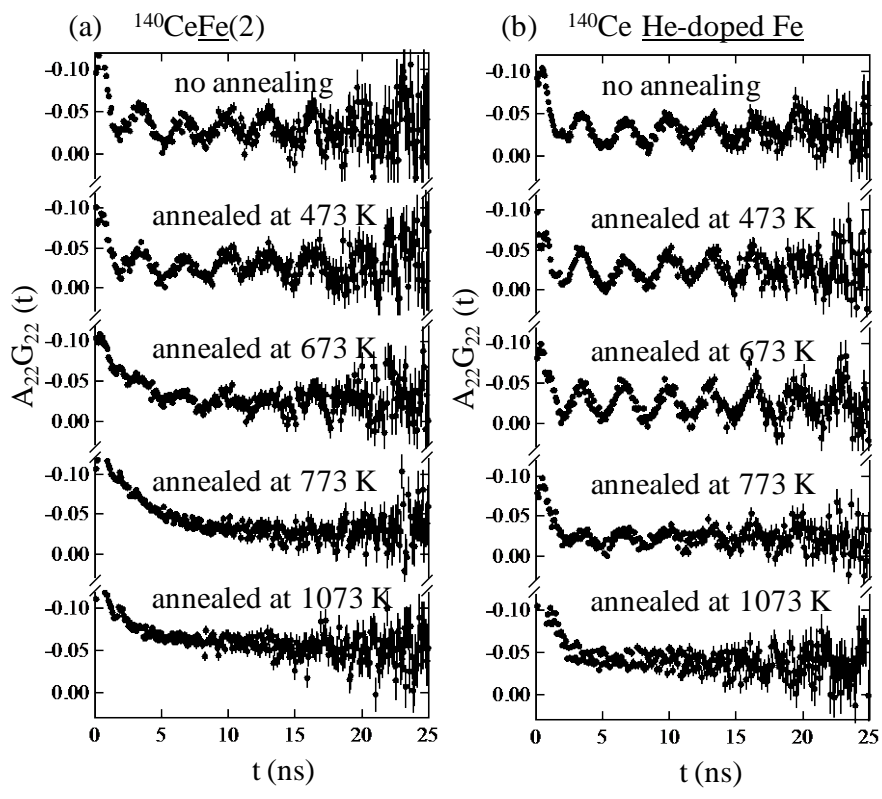


図4. 室温での(a) $^{140}\text{CeFe}(2)$, (b) $^{140}\text{CeHe-doped Fe}$ に対する ^{140}Ce のTDPACスペクトル: 上から順番に、アニール前、473, 673, 773および1073 K (873, 973 Kのアニールを経て) で真空中アニール後

4. 2つめと3つめのFe箔試料についての実験結果と考察 [3]

図4aと4bに、それぞれ、2つめと3つめのFe箔試料 ($^{140}\text{CeFe}(2)$ と $^{140}\text{CeHe-doped Fe}$) に対する室温での大部分のTDPACスペクトルを示す。各試料について、最上段のスペクトルはアニール前、2番

目は473 K、3番目は673 K、4番目は773 K、最下段は873、973 Kのアニールを経て1073 Kで真空中アニールしたものである。最上段の2つのスペクトルはお互いに同様であり、また、本質的に図3の $^{140}\text{CeFe}(1)$ に対するものと同じである。振動パターンは、近傍に格子欠陥のない鉄格子位置を占める ^{140}Ce が感じる、単一の静的超微細磁場によるものである。 ω_L の値は誤差の範囲で一致している。図3の $^{140}\text{CeFe}(1)$ の場合は、この成分は約30%であったが、図4の $^{140}\text{CeFe}(2)$ と $^{140}\text{CeHe-doped Fe}$ の場合は約40%と大きく、バッチ依存性が見られる。残り60%の成分は $^{140}\text{CeFe}(1)$ に対して前節で議論したものと同じである。したがって、 $^{140}\text{CeHe-doped Fe}$ の場合、Heの打ち込み量はHe-doped(3) $^{140}\text{CeFe}$ と同等であるにもかかわらず、 $^{140}\text{Ce-He}$ 複合体は形成されていないことになる。

図4aを、下方へ順々に見ていくと、振動の振幅は473 Kで約20%、673 Kで約50%減少する。他方、振動パターン以外の成分は、アニール温度を上げると、約10 ns以下の時間領域で時間とともにより緩やかに単調に減少する（負号からすれば増加するだが）。773 Kのアニール温度では、振動パターンを示す成分、すなわち、"good" ^{140}Ce は消失している。次に、図4bを、下方へ見ていくと、少なくとも673 Kまでは振動の振幅は全く減少しない："good" ^{140}Ce は"good"のままである。773 Kのアニール温度で振動の振幅は60%程度減少し、1073 Kでは"good" ^{140}Ce は存在しない。このことは、 $^{140}\text{CeHe-doped Fe}$ 試料において、673 Kと773 Kのある温度（この温度を T_b と呼ぶことにする、 $673\text{ K} < T_b < 773\text{ K}$ ）以下のアニールでは、"good" ^{140}Ce の親原子は移動しないし、Heも原子空孔も移動して"good" ^{140}Ce の親原子に結合することがないことを意味している。さらに、 $^{140}\text{CeFe}(2)$ に対するTDPACスペクトルにおいて473、673 Kのアニール温度で見られた振動の振幅の減少の理由は、"good" ^{140}Ce の親原子が移動するためではなく、主に ^{140}Cs 照射により生成した原子空孔が移動し、"good" ^{140}Ce の親原子に結合したためであることを意味する。したがって、 $^{140}\text{CeHe-doped Fe}$ 試料において、 T_b 以下のアニール温度で"good" ^{140}Ce が"good"のままである理由は、 ^{140}Cs より前に打ち込まれたHeが、主にHeの照射やその後の ^{140}Cs の照射に伴い生じた空孔と結合し、He-空孔複合体を形成し、Heも原子空孔も T_b 以下のアニール温度では移動できないからである。

次に、 $^{140}\text{CeHe-doped Fe}$ 試料についてのわれわれのTDPACの実験結果と、関連する森下らによる昇温脱離Heガス分析法の実験結果 [8]とを比較する。彼らは、8 keVのHe⁺イオンを室温でFe箔に打ち込み（ $2 \times 10^{13} \sim 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の範囲）、Fe箔を1~10 K/sの範囲の固定した昇温速度で1500 Kまで加熱し、脱離するHeを検出した。昇温脱離ガススペクトルは、450 Kに鋭いピーク（peak Iと呼ばれる）、700~800 Kと800~1000 Kに2つの幅広いピーク（それぞれ、peak IIとpeak IV）、1100 Kに鋭いピーク（peak III）、1250 Kより高い温度でのピーク（peak V）を示す。 $10^{13}/\text{cm}^2$ 程度の打ち込みの場合は、peaks I、II、IIIのみが観測された。また、約1500 KまでにすべてのHeは脱離した。われわれに関係する脱離ピークは、peaks I、II、IVである。450 Kでのpeak IはFe箔表面付近で空孔から解離したHeに帰属されているが、アニール前と473 Kでのアニール後のTDPACスペクトルには違いが見られないことから、表面付近で空孔にトラップされているHeは"good" ^{140}Ce の親原子に結合することはないと考えられる。この考えは、図2から見てとれるように、表面付近にもHeが割合多く存在しているのに対し、 ^{140}Ce の親原子はあまり存在していないことと矛盾しない。700~800 Kのpeak IIは、He-空孔クラスター（ He_nV 、ここで n は $2 \leq n \leq 6$ 、Vは空孔を表す）から解離したHeに帰属されている（解離エネルギーは約2.2 eVである [8、9]）。 T_b は673~800 Kにあるので、 He_nV から解離したHeが移動して"good" ^{140}Ce の親原子に結合したものと考えられる。800~1000 Kのpeak IVは、He-空孔クラスター（ He_nV_m ）から解離したHeに帰属されているが、これに対応する変化はTDPACス

ペクトルに認められない。

図4bのTDPACスペクトルに対して次のように考える：Heの個数が原子空孔より多いHe-空孔クラスターが、Heの打ち込み（約 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ ）と ^{140}Cs の打ち込み（約 $0.7 \times 10^{12}/0.2 \text{ cm}^2$ ）の間およびアニールの間に形成される。そのようなHe-空孔クラスターに対して、分子動力学計算が示すところによれば [9、10]、原子空孔の解離エネルギーはHeの解離エネルギーより大きいので、 T_b より高いアニール温度でHeの方が原子空孔より容易く解離し、移動して"good" ^{140}Ce の親原子に結合する。 n/m 値がある値（[9]では約1.8、[10]では約1.3）より小さくなると、原子空孔の方がHeより解離しやすくなり、原子空孔が移動して"good" ^{140}Ce （すでにHeが結合しているので"good"ではないが）の親原子に結合する。

Heを ^{140}Cs 打ち込みの前にFe箔に導入する場合も、対応するTDPACスペクトルに、第一原理計算結果の、Heを内包するCeの四面体構造に対応するシグナルは認められなかった。

5. 結論

第一原理計算結果の、Heを内包するCeの四面体構造に対応するシグナルは、今回の2つの導入法では認められなかったが、 ^{140}Ce （および親原子 ^{140}Ba 、 ^{140}La ）は、 ^{111}Cd （および親原子 ^{111}In ）とは異なり、複数のHe（や原子空孔）と様々な幾何学的構造をとる複合体を形成するという結果を得た。

参考文献

- [1] 大久保嘉高, 谷口秋洋, 徐 虬, 谷垣 実, 佐藤紘一, 常山正幸, KURRI-KR-195, 73 (2014).
- [2] Y. Ohkubo, A. Taniguchi, Q. Xu, M. Tanigaki, and K. Sato, *Phil. Mag. Lett.* **94**, 470 (2014).
- [3] Y. Ohkubo, A. Taniguchi, Q. Xu, M. Tanigaki, and K. Sato, *Hyperfine Interact.*, published online 18 Nov. 2014.
- [4] W. Hao and W. T. Geng, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **280**, 22 (2012).
- [5] B. Klemme and H. Miemczyk, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34** Suppl., 265 (1973).
- [6] Y. Ohkubo, A. Taniguchi, Q. Xu, M. Tanigaki, N. Shimizu, and T. Otsuka, *Phys. Rev. C* **87**, 044324 (2013).
- [7] M. Deicher, G. Grübel, and Th. Wichert, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **209/210**, 817 (1983). この論文には、ステンレス鋼の組成がNi 72/Cr 16/Fe 8と書かれているが、そもそも鋼であるならばFe 72/Cr 16/Ni 8のはずである。
- [8] K. Morishita, R. Sugano, H. Iwakiri, N. Yoshida, and A. Kimura, *Proc. 4th Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM4)*, The Japan Institute of Metals, 1395 (2001).
- [9] K. Morishita, R. Sugano, B. D. Wirth, and T. Diaz de la Rubia, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **202**, 76 (2003).
- [10] C.-C. Fu and F. Willaime, *Phys. Rev. B* **72**, 064117 (2005).

超低速ミュオンによる非磁性金属薄膜における 電流誘起スピン蓄積の深さ分解測定

Depth-resolved Measurements of Current-induced Spin Accumulation in Nonmagnetic Metal Thin Films Using Ultra Slow Muon

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター¹、
J-PARCセンター物質・生命科学ディビジョン²
伊藤孝^{1,2}、 髙本亘^{1,2}

T. U. Ito^{1,2} and W. Higemoto^{1,2}

¹Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

²Materials and Life Science Division, J-PARC Center

1. はじめに

エレクトロニクスは微細加工技術の進歩とともに回路の集積度を増すことで今日まで発展を続けてきた。しかし、微細加工技術に頼った進化は近い将来に限界を迎えると言われており、さらなる発展のためにパラダイムの転換が迫られている。このような状況にあって、電子のスピン自由度を積極的に利用する新しい電子技術「スピントロニクス」が近年脚光を浴びている。

スピントロニクス回路ではスピン角運動量の流れであるスピン流が主役を演じる。特に正味の電流を伴わないスピン流は純スピン流と呼ばれ、電流を伴うスピン偏極電流と区別される。純スピン流はジュール損失を伴わない、言わば究極のスピン流であり、次世代スピントロニクスのコア技術としてその生成手法の開発が精力的に進められている。これまでに確立された純スピン流生成手法の多くは、強磁性体とその磁気ドメインを制御するための磁場を必要とする。一般に、磁場を微小な領域にのみ作用させることは困難であるため、磁性体と磁場を用いる手法は集積回路との親和性という点において課題を残している。これに対し、非磁性金属薄膜におけるスピンホール効果を利用した純スピン流生成法は磁性体も磁場も必要としないため、スピントロニクス回路の集積度を高める上で極めて有望な技術であると考えられる [1]。

本稿では、このスピンホール効果とそれに付随する現象の理解をより深めるために、J-PARC 物質・生命科学実験施設において開発中の超低速ミュオンビームが果たすべき役割について議論する。著者らが計画している超低速ミュオンを用いた実験について紹介するとともに、実験へ向けた試料環境の準備状況について報告する。

2. Pt 薄膜最表面において観測された電流誘起巨大スピン偏極

スピン軌道相互作用の強い Pt 等の非磁性金属薄膜に電流を印加すると、スピンホール効果によって電流 I に対して垂直な向きに純スピン流 J_s が生じる。この純スピン流はやがて試料の表面・界面に到達し、その近傍にスピンの蓄積を生じる (Fig. 1)。電流 I と純スピン流 J_s およびそのスピン偏極ベクトル σ の間には $J_s \propto I \times \sigma$ なる関係が成り立つため、電流 I に平行な 4 つの面にはそれぞれ Fig. 1(a) に示すような方向にスピン偏極が生じることになる。

スピンホール効果によって生じるスピン偏極の空間分布はスピン拡散理論によって記述されることが考えられている。それによると、スピン偏極は Fig. 1(b) に示すように試料表面から内部へ向かってスピン拡

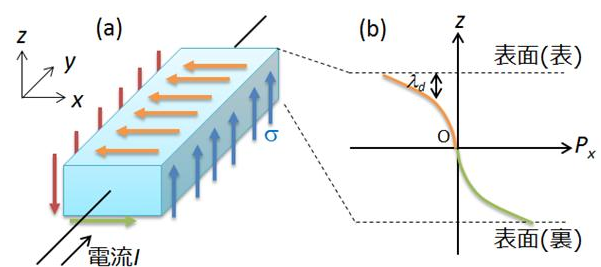


Fig. 1: A schematic of spin accumulation induced by the spin Hall effect.

散長 λ_d の長さスケールで指数関数的に減衰していく。Ptの λ_d は10 nm程度と短く、ゆえにスピン蓄積は表面近傍の非常に限られた領域のみに現れることになる。スピン拡散理論に従ってPt薄膜の表面におけるスピン偏極度 P を見積もると、電流密度 1×10^9 A/m²に対して $P \sim 10^{-5}$ 程度の非常に小さな値となる[2]。一方で、Kawasusoらによるスピン偏極陽電子線を用いた実験では、同程度の電流密度に対しPt薄膜最表面で $P \sim 0.06$ という巨大なスピン偏極が観測されている[2,3]。Kawasusoらはこの巨大スピン偏極の原因としてPt最表面におけるRashba効果の影響や強磁性発現の可能性を議論している。しかし、スピン偏極陽電子線を使った実験からは試料内部の情報は得られないため、この巨大スピン偏極がPt最表面特有の現象であるという確証はない。試料最表面と内部におけるスピン偏極の関係を明らかにするためには、表面近傍でナノメートルスケールの深さ分解能をもつ磁気測定手法が必要になる。

3 超低速 μ SRによる電流誘起スピン蓄積の深さ分解測定 (計画)

深さ分解が可能な磁気測定手法は数あるが、ナノメートルスケールの分解能で表面からバルク領域まで連続的に走査できる手法は数えるほどしか存在しない。超低速ミュオンビームを用いた μ SR法(超低速 μ SR法)は、その数少ない手法の一つとなることが期待されている。超低速ミュオンビームの基礎技術はKEK 中間子科学研究施設および理研RAL ミュオン施設において確立され、現在J-PARC物質・生命科学実験施設において実用強度のビームを取り出すための装置開発が進められている。J-PARCにおける開発の第1ステージでは、50 eVから30 keVの範囲で単色性の高いビーム(エネルギー分解能 ~ 10 eV)を取り出すことを目標としている。

Fig. 2に超低速ミュオンビームをPtに打ち込んだ際の深さ分布をTRIM.SP[4]により計算した結果を示す。ここでは簡単のため単色のビームを仮定した。Fig. 2から読み取れるように、50 eV程度ミュオンを打ち込んだ場合には1 nm程度の深さ分解能が期待できる。打ち込みエネルギーを上げて行くと飛程の揺らぎにより深さ分解能は徐々に低下して行くが、ミュオンの分布を考慮すれば表面から10 nm程度の長さスケールの現象は十分に捕捉できるはずである。つまり、超低速 μ SR法によりPt薄膜における電流誘起巨大スピン偏極の問題に答えが出せる可能性があると考えられる。

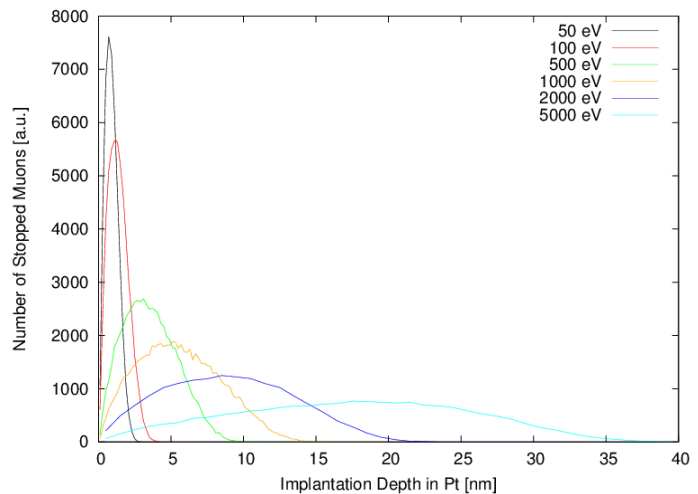


Fig. 2: Muon depth distribution in Pt calculated with TRIM.SP[4].

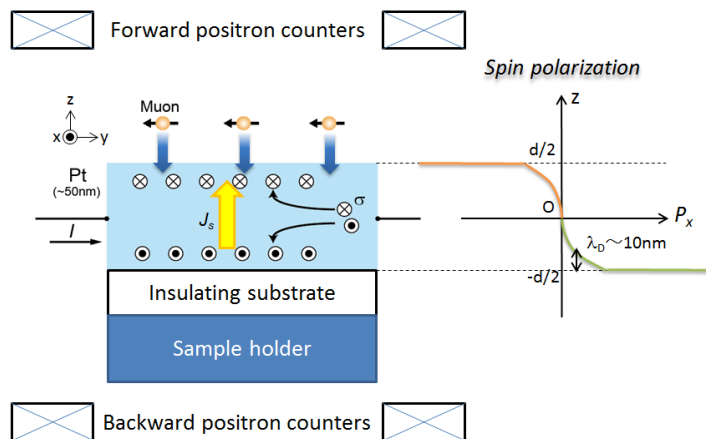


Fig. 3: An experimental setup for depth-resolved measurements of current-induced spin polarization in a Pt thin film by the ultra-slow μ SR method. The right figure shows the depth profile of spin polarization expected for the model proposed by Kawasuso *et al.*[2,3].

Fig. 3 に Pt 薄膜における電流誘起スピン蓄積の深さ依存性測定のための実験セットアップを示す。Pt 薄膜試料に電流 I を印加して試料表面および界面近傍にスピン蓄積を誘起し、超低速ミュオンの打ち込み深さを変えながら表面から基板との界面に向かって内部磁場を連続的に走査することで、Fig. 3 に示すようなスピン偏極度の深さ依存性が得られると期待される。(純スピン流 J_s 自体は内部磁場を生じないため、直接観測にかからないことに注意されたい。) 超低速ミュオンはビーム入射軸に対して垂直方向にスピン偏極した状態で試料に入射するため、Fig. 3 の実験配置を取ることによりスピン蓄積に由来する内部磁場をミュオンスピンに対して垂直に向けることができる。ミュオンスピンはこの内部磁場を感じて Fig. 3 の面内でラーモア歳差運動をするため、試料の前後に陽電子カウンターを配置することにより内部磁場を回転信号 (周波数 \propto 内部磁場) として検出することができる。この実験は零磁場において行うことができるため、内部磁場に対する感度が高く、0.1 G のオーダーまでの検出が可能である。スピン偏極陽電子実験により観測されたスピン偏極度 $P \sim 0.06$ に対しては 100 G オーダーの内部磁場が期待できるため、巨大スピン偏極の深さ方向への広がりについては本手法により容易に答えが出せるはずである。

4 試料環境の準備状況

本節では超低速 μ SR 法による電流誘起スピン蓄積の深さ依存性測定に向けた試料環境の準備状況について報告する。

4.1. 電流印加機構付き ^4He フロー冷凍機の開発

単体金属中にミュオンを打ち込んだ場合、比較的低い温度からミュオンの拡散運動が励起されることが知られている。Pt の場合は約 90 K から μ SR の時間窓内で拡散が観測されるようになる[5]。ゆえに、打ち込み深さの情報を失わないためには試料を 90 K 以下に冷却して測定を行う必要がある。我々はこのために 4.2 K まで試料を冷却可能な ^4He フロー冷凍機を製作し、超低速ミュオンビームライン最下流の超高真空チェンバーに組み込んだ。本冷凍機は超高真空チェンバーに備え付けのロードロック機構による試料の受け渡しに対応しているため、真空を破らずに迅速に試料の交換が行える。無論、本冷凍機には電流印加機構 (2 端子) も装備されている。

4.2. 高出力高速スイッチングモジュールの開発

本実験では 10^9 A/m^2 程度の高電流密度を薄膜試料に印加する必要がある。仮に厚さ 50 nm、幅 10 mm の Pt 薄膜を用いるとすると、総電流は 0.5 A にもなる。薄膜の長さ方向を 15 mm として抵抗を 10 Ω 程度と見積もると、発熱は直流電流に対して 2.5 W にも達し、90 K 以下での測定は難しくなる。幸い、超低速ミュオンは繰り返し周波数 25 Hz のパルスビームとして試料に入射するため、これに同期させてパルス電流を印加することで発熱の問題を回避することができると考えられる。ミュオンパルス毎にミュオンの崩壊をモニターするのに費やす時間はせいぜい 30 μs 程度であるから、電流のパルス幅はその前後を含めて 100 μs もとれば充分である。そうすることで、発熱を時間平均で 6 mW 程度まで抑えることができる。

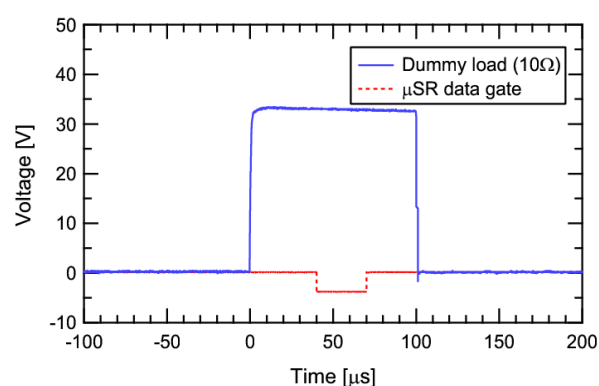


Fig. 4: The time dependence of output voltage under 100- μs pulse currents applied to a 10- Ω dummy load. The dashed line shows the timing of μ SR data acquisition.

我々はこのパルス電流を発生させるために、パワーMOSFETを主体とする高出力高速スイッチングモジュールを製作した。本モジュールは外部電流源とともに負荷に対して直列につないで用いられる。電流のON/OFFは本モジュールにTTLパルスを入力することにより制御される。Fig. 4に本モジュールを用いて10Ωのダミー負荷に100 μs幅のパルス電流を印加した際の電位差の時間依存性を示す。外部電流源の印加電圧は35 Vとした。立ち上がり・立下り時間とも本用途には十分に短く、μSRのデータ取り込みが行われる約30 μsの間には十分に安定した出力(~33 V, 3.3 A)が得られることが確認された。

4 おわりに

スピンホール効果を示す非磁性金属薄膜をスピン注入源として用いる際、界面近傍におけるスピン状態はスピン注入効率に強く影響すると考えられる。ゆえに微視的な観点からの研究は非常に重要であり、今後、超低速ミュオンがもたらす情報は大変価値のあるものとなるであろう。J-PARC 物質・生命科学実験施設における超低速ミュオンビームラインの一日も早い稼働とユーザーへのビーム供給開始が待たれる。

本研究の立案、遂行にあたり、原子力機構先端基礎研究センターの家田淳一博士、針井一哉博士、河裾厚男博士、深谷有喜博士、名工大の壬生攻教授にご助言を頂いた。特に壬生教授にはご自身による放射光メスバウアー法を用いた先行研究に基づいて重要なご指摘を頂いた。ここに深く御礼申し上げます。本研究は新学術領域研究「超低速ミュオン顕微鏡が拓く物質・生命・素粒子科学のフロンティア」の支援を受けて行われた。

参考文献

- [1] 村上修一, 日本物理学会誌 **Vol. 62**, No. 1, 2-9 (2007).
- [2] A. Kawasuso *et al.*, J. Mag. Mag. Mater. **342**, 139-143 (2013).
- [3] H. J. Zhang *et al.*, Scientific Reports **4**, 4844 (2014).
- [4] J. P. Biersack and W. Eckstein, Appl. Phys. A **34**, 73 (1984).
- [5] Hartmann *et al.*, Physica Scripta. **45**, 402 (1992).

^8Li の β -NMRによるLiイオン伝導物質中Liの動的性質の研究 Dynamical Behavior of Li in Li-ion Conductors Studied by ^8Li β -NMR

阪大理

山岡慎太郎、三原基嗣、松多健策、福田光順、南園忠則、
矢口雅貴、大野淳一、上庄康斗、神戸峻輔、篠崎真一、田中聖臣
S. Yamaoka, M. Mihara, K. Matsuta, M. Fukuda, T. Minamisono,
M. Yaguchi, J. Ohno, Y. Kamisho, R. Kanbe, S. Shinozaki and M. Tanaka
Dept. Physics, Osaka University

1. はじめに

次世代の電池として全固体Liイオン電池が開発されており、全固体Liイオン電池の発展には個体の電解質・極材として有用なLiイオン伝導物質中でのLiイオンの拡散を理解することが重要となる。本実験では、固体のLiイオン伝導物質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)中でのLiイオンの振る舞いを調べるために、短寿命核 ^8Li ($I^{\pi} = 2^+$, $T_{1/2} = 0.83$ s)の T_1 (スピン-格子緩和時間)を β -NMR(beta-detected nuclear magnetic resonance)を用いて測定した。LLZは速いLiイオン伝導速度を持つ、次世代の固体電解質として有力な物質である。LLZ中でのLiの拡散経路はLiの空格子点を介して拡散するとされている。LLZはいくつかの構造を持っており、構造が違う場合はLiイオン伝導速度も変化する。LLZには正方晶(space group $I41/acd^1$)と立方晶(space group $Ia\bar{3}d^2$)があり、立方晶の方がLiイオンの伝導速度が速い。LLZの E_a (活性化エネルギー)はいくつかの値が報告されている。今回はLiイオンの拡散速度が速いことが知られている立方晶のLLZを用いた。

実験ではLiの同位体である不安定核 ^8Li を用いた β -NMRにより、直接LLZ中でのLiの拡散の様子を観測するために、LLZ中でのLiの T_1 を測定した。縦緩和はスピンと格子のエネルギー交換により、偏極(スピンの方向がそろった状態)が平衡状態に向かう。 T_1 はこの緩和が起こるときの時定数である。 T_1 の温度変化を測定することにより、LLZ中でのLiの拡散速度に関する情報が得られる。LLZ中で ^8Li がサイトをジャンプすると、内部場の揺動の効果が生じ、スピン-格子緩和の原因となる。

2. 実験

実験装置をFig.1に示す。 β -NMRは、不安定核を用いた非常に感度の高いNMRである。 β -NMRの実験では、偏極した不安定核が試料に打ち込まれたとき、試料の上下対称に設置した β カウンターの計数比が対称になる。このとき、偏極が時間とともに変化していくと、計数比も変化していく。 β -NMRを用いることにより、試料中に打ち込まれた ^8Li の偏極が、平衡状態に向かっていく様を観測することができる。

大阪大学バンデグラフで重陽子(d)ビームを用いて、 $^7\text{Li}(d,p)^8\text{Li}$ 反応により偏極した ^8Li が生成される。厚さ0.5mmのCuバッキングに Li_2O を蒸着したターゲットに、dビームを照射後、生成された ^8Li の反跳角(20°)を選択することで、偏極核 ^8Li を得た。試料中に打ち込まれた、偏極核 ^8Li から放出される β 線を、偏極の方向に対して上下対称

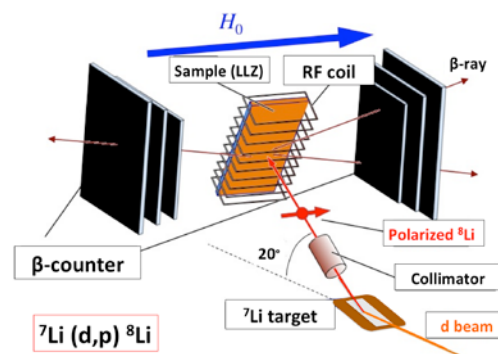


Fig.1: An overview of the experimental setup. A 3.5MeV deuteron beam was provided by the Van de Graaff accelerator at Osaka University.

に設置した2つのプラスチックシンチレータで検出することで、試料中での ^8Li の偏極の時間変化を測定した。

3. 結果と考察

LLZ中に打ち込まれた ^8Li の共鳴線を β -NMRを用いて測定した(Fig.2)。LLZ中での ^8Li の共鳴線の線幅は約30kHzで、この線幅は β -NMRで典型的な試料であるSi中での ^8Li の共鳴線の線幅に対して非常に大きいため、共鳴線の線幅から、LLZ中の ^8Li の電場勾配は約 $10^{19}\text{V}/\text{cm}^2$ と見積もられる。また、LLZ中での ^8Li の偏極が時間とともに緩和する過程を測定した(Fig.3)。 ^8Li が打ち込まれた物質によって、偏極した ^8Li が緩和していく速さは違い、 β -NMRで典型的な試料であるSiなどに ^8Li が打ち込まれた

ときに比べ、LLZ中での ^8Li の緩和速度は速いことが分かった。また、 ^8Li がLLZ中に打ち込まれたときの偏極保持率の温度依存性を測定した(Fig.4)。室温では20~30%偏極を保持していたため、打ち込まれた ^8Li の約1/4が室温での共鳴線で観測されている。残りの3/4については、Fig.4でみている共鳴線の外側にいるのか、偏極した ^8Li が試料に打ち込まれた瞬間に偏極が崩れているのか、またはその他の効果の影響なのかもしれない。測定した温度領域では、高温にするほど偏極保持率が下がっていったため、打ち込まれた ^8Li の偏極保持率が低下するような効果が高温では存在しているのかもしれない。

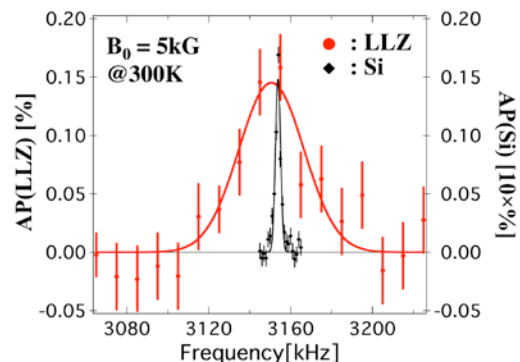


Fig.2: Resonance lines of Si and LLZ. Red dots are values of LLZ (FM = $\pm 10\text{kHz}$). Black dots are values of Si (FM = $\pm 1\text{kHz}$).

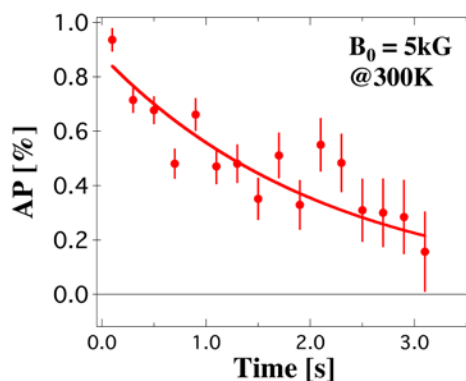


Fig.3: The process when the polarization of the injected ^8Li relaxes as time passes in LLZ.

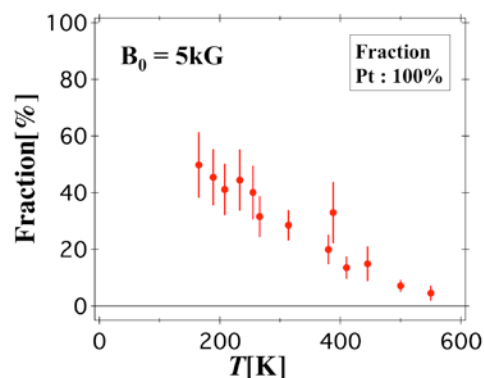


Fig.4: The retention of the polarization in LLZ. At high temperature, the fraction becomes smaller.

測定したLLZ中での ^8Li の $1/T_1$ (スピン-格子緩和率)の温度依存性をFig.5 に示す。青い点が静磁場 5.0kG(共鳴周波数 3.14MHz)での値で、赤い点が静磁場 2.3kG(共鳴周波数 1.46MHz)での値である。 $1/T_1$ は通常、ある温度でピークを持つ曲線(BPPモデル^{3,4,5,6})で表されるが、我々の測定結果はあまり温度依存性がないように見える。過去に行なわれた ^7Li のNMRの結果^{7,8}と比較すると、 ^7Li のNMRの結果では $1000/T = 1\sim 5$ [1000/K]の範囲で T_1 が $10\sim 1000$ 倍速い。 β -NMRはある半減期を持つ不安定核が放出する β 線を用いるので、半減期に対して T_1 が充分速い場合には、観測する範囲に入らないのではないかと考えられる。本実験では、 ^8Li の半減期 0.84 sよりも T_1 が速い成分は観測にはかかっておらず、遅い成分は $1000/T = 1\sim 5$ [1000/K]の領域では T_1 の温度依存性が低く、偏極保持率も下がっていったのではないかと考えている。BPPモデルではなく、ある温度領域をアレニウスの式でフィットした。結果、 $E_a = 17\text{meV}$ となった。 ^7Li のNMRでは $E_a \sim 330\text{meV}$ ^{8,9}となり、我々の導出した値よりも大きい。我々が見ているLiの拡散は、比較的小さな E_a の経路を通っているものを観測している可能性を示唆している。

^8Li を用いた β -NMRを行い、LLZ中のLiの T_1 の温度変化を測定した。測定した温度領域では、 T_1 の温度依存性は低く磁場依存性も低かった。しかし、偏極の保持率は高温になると低下した。また、実験で得られた T_1 スペクトルの低温側にアレニウスの方程式を当てはめると、 $E_a(\text{LLZ}) = 17\text{meV}$ となり、過去に行なわれた ^7Li のNMRの実験値よりも小さな値であった。

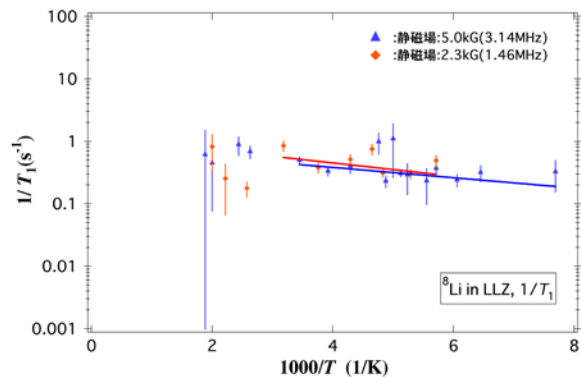


Fig.5: The temperature spectrum of T_1 in LLZ. These blue dots are experimental values at a static magnetic field of 5.0kG. These red dots are experimental value at a static magnetic field of 2.3kG. These solid lines are Arrhenius plot ($E_a = 17\text{meV}$).

Reference

- 1: J. Awaka / J. Solid State Chem. 182,2046(2009)
- 2: C. A. Geiger / Inorg. Chem. 50,1089(2011)
- 3:A.Abragam / Oxford University Press (1961) "The Principles of Nuclear Magnetism"
- 4: A.Kuhn / Solid State Nuclear Magnetic Resonance 42,2-8(2012)
- 5:Koichi Nakamura / Solid State Ionics 177,821-826(2006)
- 6:Koichi Nakamura / Solid State Ionics 135,143-147(2000)
- 7:H. Buschmann / PCCP 13,19378-19392(2011)
- 8: Nakamura et al. / Solid State Ionics 177,821(2006)
- 9:Lincoln J.Miara / Chem. Mater 25,15,3048-3055(2013)

シリコン中 ^{12}B のスピン-スピン緩和時間測定

Measurement of Spin-Spin Relaxation Time for ^{12}B in Si

大阪大学大学院理学研究科

三原基嗣、上庄康斗、大野淳一、森田祐介、田中聖臣、篠崎真一、神戸峻輔、
南園忠則、福田光順、松多健策

M. Mihara, Y. Kamisho, J. Ohno, Y. Morita, M. Tanaka, S. Shinozaki, R. Kanbe,

T. Minamisono, M. Fukuda, and K. Matsuta

Department of Physics, Osaka University

1. Introduction

Diffusion of boron (B) impurity in silicon (Si) has been studied for many years. According to the number of experimental and theoretical studies, the diffusion mechanism is now considered that a self interstitial Si (I) generates an intermediate mobile species from a substitutional B [1]. However, the experimental studies are mostly limited to the measurement of macroscopic B profiles in Si using chemical composition analysis like the secondary ion mass spectrometry (SIMS). The nuclear magnetic resonance (NMR), which is a promising tool to study the microscopic diffusion process, is indispensable to understand the diffusion mechanism of B in Si. Recently, we have developed a pulse NMR technique for short-lived β -emitting nucleus ^{12}B ($I = 1$, $T_{1/2} = 20$ ms) to detect spin-spin relaxation time T_2 using the spin-echo method [2]. This allows us to observe the microscopic behavior of extremely dilute impurities in materials such as dopants in semiconductors. Using this technique, we have measured T_2 for ^{12}B implanted into non-doped Si between 230 K and 600 K.

2. Experimental

The experimental method was nearly the same as the one for the previous study [2]. The ^{12}B nuclei were produced through the $^{11}\text{B}(d, p)^{12}\text{B}$ reaction using a deuteron beam of 1.5 MeV provided by the Van de Graaf accelerator at Osaka University and a ^{11}B target evaporated on a Ta backing plate. About 10 % spin polarized ^{12}B nuclei were obtained by selecting the recoil angle between 32° and 48° and were implanted into a single crystalline sample of non-doped Si. The sample was mounted on a Cu holder of which temperature was controlled with liquid nitrogen and a heater. In order to prevent Cu diffusion into the Si sample, 2- μm thick Ti foil was inserted between the sample and the holder. The sample was placed in a static magnetic field B_0 of 0.4 T applied parallel to the direction of polarization. After implantation of ^{12}B for 25 ms, a radio frequency (RF) oscillating magnetic field B_1 was applied perpendicular to B_0 to induce transitions. Two sets of plastic-scintillation-counter telescopes were placed above and below the sample along the polarization axis to detect the β -ray asymmetry. The NMR effect was detected through the β -ray asymmetry change after applying B_1 . For the spin echo measurement, a set of RF pulses which have a certain duration to rotate polarization by 90° or 180° were applied sequentially as 90° - 180° - 90° with an interval of $t/2$ between the pulses. The first 90° pulse changes the longitudinal polarization to the transverse polarization. The second 90° pulse was applied to return to the longitudinal polarization just at the time when the spin echo signal came back. As the result, reduction of the transverse polarization due to the spin-spin relaxation during the precession time t was extracted using the detection of β -ray asymmetry after the RF pulses. We have confirmed in the previous study that the contribution of the static field inhomogeneity was removed in the spin-echo transvers-relaxation spectrum compared with the free-induction-decay spectrum [2].

3. Results and Discussion

Typical transverse relaxation spectra of ^{12}B in Si are shown in Fig. 1. The result shows the Gaussian like relaxation at temperatures below 340 K. At higher temperatures, the relaxation curve changes to exponential like and the relaxation becomes slower with increasing temperature. This seems characteristic feature to the motional narrowing. In order to extract the transverse relaxation rates $1/T_2$, Gaussian ($\sim \exp\{-(t/T_2)^2\}$) or exponential ($\sim \exp(-t/T_2)$) were fitted to the data and the values of $1/T_2$ are plotted as a function of the reciprocal temperature $10^3/T$ as shown in Fig. 2. Nearly constant value of $1/T_2 \sim 0.5 \text{ ms}^{-1}$ below 340 K is consistent with the one expected from the NMR linewidth for ^{12}B in Si, originated by the nuclear dipolar field from host nuclei [3]. This supports the idea proposed in ref. [3] that implanted ^{12}B atoms are located in the substitutional site. As the temperature is increased, $1/T_2$ seems to follow the Arrhenius formula as $\sim \exp(E_a/kT)$ and the activation energy $E_a = (0.11 \pm 0.01) \text{ eV}$ was deduced. This value is much smaller than known diffusion barrier of about 3 eV for B in Si [1]. However, the present value of E_a is quite similar with the SIMS result obtained under the condition that a number of interstitial Si atoms are supplied by ion irradiation during the SIMS analysis [4]. The sample of our experiment was in similar situation because a scattered deuteron beam from a target backing was irradiated to the sample with an intensity of about $10^{15} \text{ cm}^{-2}/\text{h}$ simultaneously with ^{12}B . Our result suggests that the enhanced B diffusion under irradiation was also observed by the T_2 measurement.

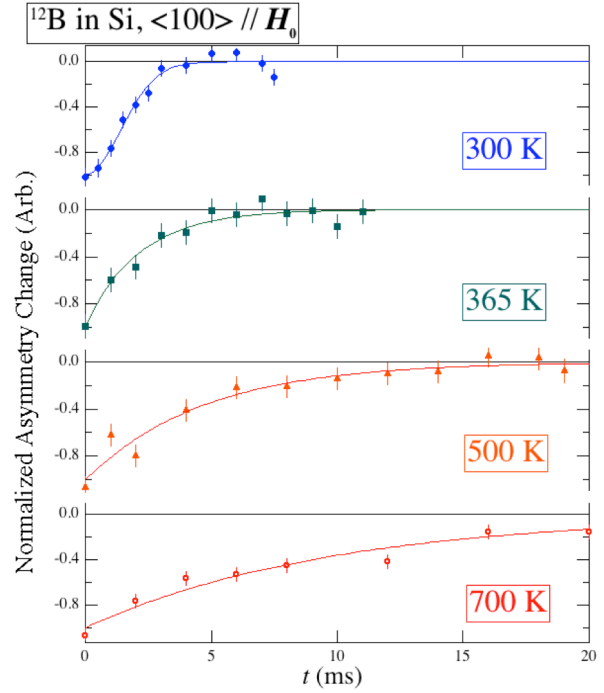


Fig. 1. Typical transverse relaxation spectra for ^{12}B in non-doped Si.

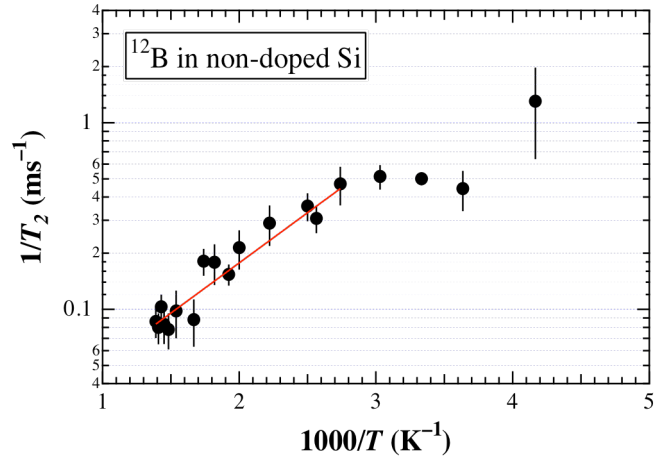


Fig. 2. Temperature dependence of transverse relaxation rate $1/T_2$ for ^{12}B in non-doped Si.

References

- [1] S. Mirabella et al., J. Appl. Phys. **113**, 031101 (2005).
- [2] Y. Kamisho et al., Hyperfine Interactions **222**, 121 (2013).
- [3] R. E. McDonald and T. K. McNab, Phys. Rev. B **13**, 39 (1976).
- [4] E. Napolitani et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 055901 (2004).

酸化亜鉛中に不純物 In が生成した微視的構造 —ZnIn₂O₄スピネルの検出—

First Detection of a Missing Spinel ZnIn₂O₄ Formed as Nanostructures in ZnO

金大理工¹、金大院自然²、東理大理³、京大原子炉⁴
佐藤 渉^{1,2}、小松田沙也加²、山田康洋³、大久保嘉高⁴

W. Sato¹, S. Komatsuda², Y. Yamada³, and Y. Ohkubo⁴

¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.

³Department of Chemistry, Tokyo Univ. Science

⁴Research Reactor Institute, Kyoto Univ.

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は、格子間亜鉛や酸素空孔など種々の格子欠陥に起因して内因性の *n* 型半導体としての性質を示す。また、3.4 eV のバンドギャップをもつことから透明電極への応用が期待されている物質である。これらの性質に加え、ZnO は不純物の添加によって光学特性や電気伝導性が大きく変化するため、不純物の存在状態を把握することは、半導体物性を制御するうえで大変重要である。我々はこれまで、ZnO 中でドナーとしての機能を果たすことが期待されている第 13 族元素のインジウム (In) を不純物として添加した In-doped ZnO (IZO) に着目し、¹¹¹Cd (←¹¹¹In) をプローブとする γ 線摂動角相関法で ZnO 中の不純物 In 位置での局所環境を調べてきた。この先行研究において、不純物 In が ZnO 中でユニークな局所構造を形成しており [1]、この構造体が大きな凝集相を形成せずに、微小な単位で ZnO 中に分散していることを明らかにした [2,3]。しかし、分散状態にある In が具体的にどのような化合物を形成しているかについては不明であった。

そこで本研究では、酸化亜鉛中に導入された様々な元素の不純物原子 (Co, Mn, Fe) がスピネル化合物 (ZnCo₂O₄, ZnMn₂O₄, ZnFe₂O₄) を形成するとの報告を基に [4,5]、不純物 In のつくる上記の局所構造に関して仮説を立て、これを立証することを試みた [6]。仮説とは即ち、「ZnO 中に形成された微視的な構造体はインジウム酸亜鉛 (ZnIn₂O₄) である」というものである。しかしこの仮説には大きな問題がある。それは、これまで ZnIn₂O₄ についての報文はすべて理論計算に基づくものであり、実験的合成や検出の報告例がないということである [7,8]。つまり ZnIn₂O₄ は理論計算が示すとおり、構造的に不安定なためにバルクでは合成されない化合物であると考えられている。我々が今回あえて「ZnIn₂O₄ 仮説」を唱えたのは、ナノメートルサイズの微結晶が異なるマトリックス中に生成された場合、バルクとは異なる安定性を得て存在できる可能性があると考えたためである。

本研究では上記の仮説を検証するため、仮想的なスピネルである ZnIn₂O₄ と類似した構造をもっていると期待されるインジウム酸カドミウム (CdIn₂O₄) 中に ¹¹¹Cd (←¹¹¹In) プローブを導入して摂動角相関測定を行った。本稿では、得られたそれぞれの超微細相互作用パラメータを比較し、ZnIn₂O₄ の実験的合成の可能性を指摘する。また、密度汎関数法による計算結果と比較することによって、本仮説の妥当性を検証する。

2. 実験

等物質量の酸化インジウム (In₂O₃) と酸化カドミウム (CdO) の混合粉末に少量のエタノールを

加え、エタノールが自然蒸発するまでのう乳鉢中で混合した（wet mixing法）。次いで混合粉末を錠剤成型し、これを空气中 1273 Kで 12 時間焼結した。粉末X線回折法によって熱処理後の試料の結晶構造を調べたところ、目的とする CdIn_2O_4 が生成していることが確認された。この試料に市販の ^{111}In の塩酸溶液を滴下し、1273 Kで 2 時間熱処理を行って ^{111}In プローブを試料中に拡散させ、 BaF_2 シンチレーターを用いた 4 検出器法による摂動角相関測定を室温で行った。Fig. 1 に ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) プローブの壊変図を示す。

ZnO 中に形成された In の構造体は微小なナノ粒子として分散しているのに対して[2,3]、上で合成された CdIn_2O_4 はバルクの固体であるため、それぞれの測定で得られた超微細相互作用パラメータを直接比較して議論することはできない。従って、類似した環境に存在する CdIn_2O_4 を生成するため、濃度が 0.25 mol%となるように微量の不純物として CdIn_2O_4 を ZnO に混合し、同様の固相反応によって目的試料（ CdIn_2O_4 -added ZnO ）を合成した。（ CdIn_2O_4 の濃度を 0.25 mol%としたのは、 In 濃度で 0.5 at.%となるようにして、IZOの結果と対等に比較するためである。）その後 ^{111}In プローブを同様に熱拡散させた試料を真空中で石英管に封じて摂動角相関測定を行った。

3. 結果と考察

3.1. CdIn_2O_4 の構造と In 構造体との類似性

バルクの CdIn_2O_4 中に導入された ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) プローブの摂動角相関スペクトルをFig. 2 に示す。スペクトルは核スピン 5/2 のプローブ核が核外場の電荷分布と相互作用する場合に特有の摂動パターンを示している。従って、電気四重極相互作用を仮定した(1)式によってスペクトルのフィッティングを行った。

$$G_{22}(t) = \sigma_{2,0} + \sum_{n=1}^3 \sigma_{2,n} \cos(\omega_n t) \quad (1)$$

ここで $G_{22}(t)$ は時間微分摂動係数であり、 σ は非対称性パラメータ η に依存する係数で、 η は電場勾配の主軸成分を用いて $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ ($0 \leq \eta \leq 1$, $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$)と定義される。例えば $\eta = 0$ の場合、 ω_n は電気四重極周波数

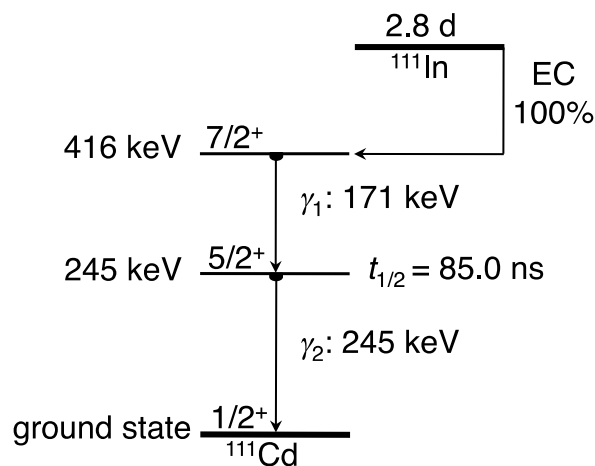


Fig. 1. Simplified decay scheme of ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$).

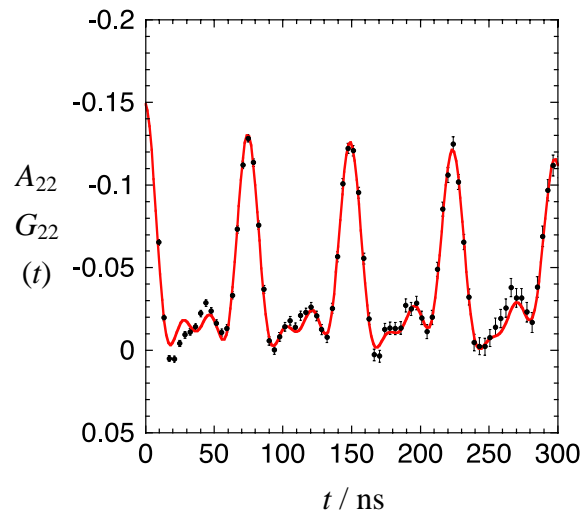


Fig. 2. TDPAC spectrum of ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) in CdIn_2O_4 measured at room temperature. A least-squares fit was performed with Eq. (1) for the perturbation factor.

$$\omega_Q = -\frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (2)$$

と $\omega_1 = 6\omega_Q$, $\omega_2 = 12\omega_Q$, $\omega_3 = 18\omega_Q$ の関係がある。(2)式において、 e は電気素量、 $Q(= 0.77(12) \text{ b})$ はプローブ核の電気四重極モーメント、 $I(= 5/2)$ はプローブ核の核スピン、 \hbar はディラック定数である。得られた超微細相互作用パラメータを他の試料について得られたものも含めてTable 1 に記す。

Table 1. Hyperfine interaction parameter values obtained by least-squares fits on the TDPAC spectra of $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ in various samples.

Sample	Temperature	ω_Q (Mrad s ⁻¹)	$ V_{zz} $ (10 ²¹ V m ⁻²) ^{a)}	η	δ (%) ^{b)}	f (%) ^{c)}
CdIn ₂ O ₄	R. T.	14.04 (1)	4.8 (8)	0.10 (3)	1.2 (2)	89 (1)
CdIn ₂ O ₄ -added ZnO	1000 K	18.44 (4)	6.3 (10)	0.10 (3)	1.0 (6)	54 (4)
(C1)	R. T.	17.86 (9)	6.1 (10)	0.10 (3)	1.3 (10)	40 (16)
CdIn ₂ O ₄ -added ZnO	1000 K	14.6 (4)	5.0 (8)	0.65 (3)	20 (4)	36 (5)
(C2)	R. T.	15.0 (6)	5.1 (9)	0.65 (3)	42 (11)	53 (21)
IZO [1]	1000 K	18.46 (2)	6.3 (10)	0.10 (3)	1.4 (2)	88 (1)
	R. T.	17.87 (5)	6.1(9)	0.10 (3)	0.9 (8)	87 (1)
ZnIn ₂ O ₄ (DFT Calc.)	—	—	5.95	0.091	—	—

a) The experimental EFG values were obtained by the relation in Eq. (2).

b) Relative width to the centroid of the electric quadrupole frequency.

c) Fraction of each component.

CdとInは原子番号が近いため、粉末X線回折法による構造解析ではCdIn₂O₄が正スピネルか逆スピネルかを判断することが難しい。しかし、Fig. 2のスペクトルの主成分の割合から、少なくとも本研究で合成したCdIn₂O₄は正スピネルである可能性が高い。なぜなら、CdIn₂O₄中で¹¹¹Inがほぼ単一のサイト (89(1)%) を占有しており、これは正スピネルのBサイトを置換した結果であると推定できるからである。

CdIn₂O₄中のプローブ核位置での η の値はIZOのそれと一致している。このことはプローブ核を取り巻く電荷分布、即ち隣接する原子の空間的配置が類似していることを示唆している。一方、電場勾配 V_{zz} はIZOのそれよりも小さな値を示している。この観測結果と上記の電荷分布の類似性を勘案すると、ZnO中に形成されたInの構造体はCdIn₂O₄と同様の対称性をもち、より小さな格子定数をもつ化合物であると考えることが可能である。以上の実験結果は、ZnO中に形成されたInの構造体が、CdIn₂O₄と同じ正スピネル構造をもつZnIn₂O₄であるという仮説と矛盾しない。ZnIn₂O₄の格子定数がCdIn₂O₄よりも小さいとする理論計算の報告も我々の仮説を支持している。

3.2. ZnO中に微量添加されたCdIn₂O₄の化学反応

Fig. 3にCdIn₂O₄を微量 (0.25 mol%) の不純物としてZnO中に分散させた試料にプローブを導入

して得られた摂動角相関スペクトルを示す。スペクトルの解析法はIZOの場合と同様であり、EC壊変時に観測される後遺効果を考慮したdamping factorを(1)式の時間微分摂動係数に繰り込んで行った[1]。得られた超微細相互作用パラメータをTable 1に示した。バルクのCdIn₂O₄の場合と異なり、2種類の周波数成分(C1とC2)が観測された。何れの成分のパラメータもバルクのそれと一致せず、CdIn₂O₄が微粒子としてZnOに分散した結果、Inのサイトが変化したことを表している。興味深いことに、C1のV_{zz}とηの値が両方ともIZOの試料から得られたパラメータの値と誤差範囲内で良く一致している。このことはZnO中の微細なCdIn₂O₄が熱処理の過程で化学変化を起こした結果、IZO中に形成されたInのナノ構造体と同じ化合物が生成したことを示唆している。CdIn₂O₄中の四面体サイトに存在するCd原子が、周囲をとりまくZn原子と置き換わることによって部分的にZnIn₂O₄が形成されたと解釈すると、これらの観測結果を矛盾なく説明することができる。

3.3. 理論計算による仮説の検証

上記の解釈の妥当性を検証するため、ORCA Version 3.0パッケージのプログラムを利用した密度汎関数法による理論計算を行った。計算の対象とする構造体はFig. 4に示すCdZn₆In₆O₁₄である。このクラスターは正スピネルのZnIn₂O₄の構造を含み、かつ¹¹¹Inの放射壊変生成物である¹¹¹Cd²⁺イオンに酸素原子が配位して八面体(CdO₆)を構成している。さらにナノ構造体であることを考慮してCdO₆の外側には第一近接イオンのみ配置した構造となっている。クラスター構造の最適化を図るため、格子定数*a*と内部パラメータ*u*を変化させて、ポテンシャルエネルギーが最小となる組み合わせを決定した (*a* = 0.8775, *u* = 0.250)。

最適化されたクラスター中のCd原子核位置における超微細相互作用パラメータをTable 1に示した。V_{zz}とηの値が両方ともIZO中のIn構造体について得られた値とよく一致する結果が得られた。本計算結果は、ZnO中にナノ構造体としてZnIn₂O₄が形成されたという我々の解釈を強く指示するものである。

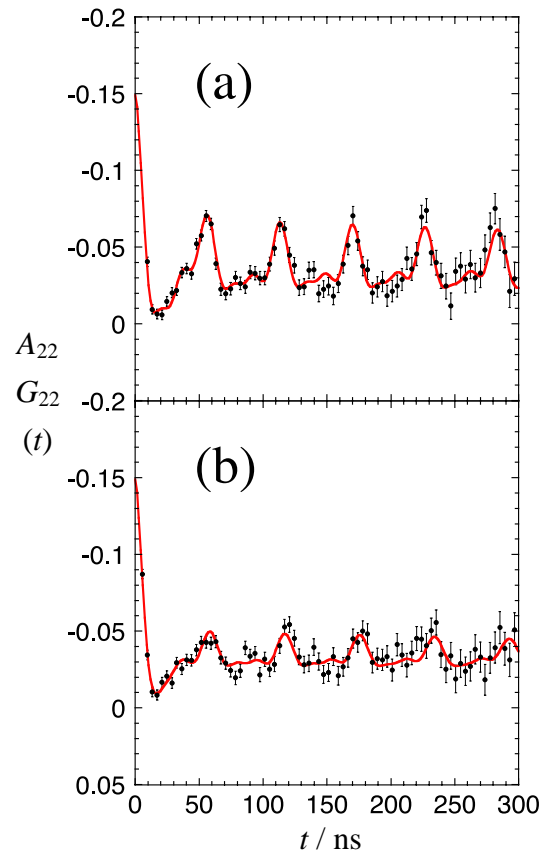


Fig. 3. TDPAC spectra of ¹¹¹Cd(←¹¹¹In) in 0.25 mol% CdIn₂O₄-added ZnO measured (a) at 1000 K and (b) at room temperature.

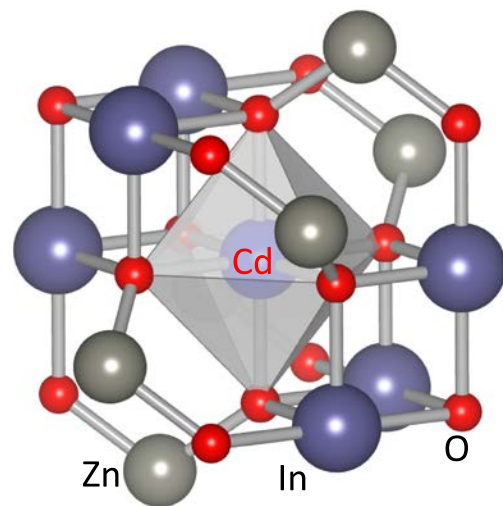


Fig. 4. Schematic structure of the most stable CdZn₆In₆O₁₄ cluster.

3. 結論

本研究では、ZnO中に形成されたInのナノ構造体に ^{111}Cd ($\leftarrow^{111}\text{In}$) プローブを導入し、 γ 線摂動角相関法によって局所構造を調べた。 CdIn_2O_4 との比較実験によって、この構造体が正スピネル構造をもつ ZnIn_2O_4 であるという解釈に至った。この解釈の妥当性を検証するため、 ZnIn_2O_4 構造をもつ最小クラスターを仮定し、密度汎関数法による理論計算によって超微細相互作用パラメータを求めたところ、実験値と大変良い一致を示した。このことは、ZnO中に形成されたInのナノ構造体が ZnIn_2O_4 であることを示している。我々の知る限り、これまで ZnIn_2O_4 の実験による合成や検出に関する報告例はない。従って、本報告が正スピネル ZnIn_2O_4 のはじめての実験的報告となる。

【参考文献】

- [1] W. Sato, Y. Istuki, S. Morimoto, H. Susuki, S. Nasu, A. Shinohara, and Y. Ohkubo, *Phys. Rev. B* **78**, 045319 (2008).
- [2] W. Sato, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo, *Phys. Rev. B* **86**, 235209 (2012).
- [3] W. Sato, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo, *Hyperfine Interact.* **221**, 79 (2013).
- [4] M. Tortosa, F. J. Manjón, M. Mollar, B. Marí, *J. Phys. Chem. Sol.* **73**, 1111 (2012).
- [5] D. Sibera, J. Kaszewski, D. Mszyński, E. Borowiak-Paleń, W. Łojkowski, and U. Narkiewicz, *Phys. Stat. Sol. C* **7**, 1420 (2010).
- [6] W. Sato, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo, *Phys. Rev. B* **90**, 235204 (2014).
- [7] H. Dixit, N. Tandon, S. Cottenier, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, V. V. Speybroeck, and M. Waroquier, *New. J. Phys.* **13**, 063002 (2011).
- [8] F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata, and S. Bin-Omran, *Sol. State Sci.* **13**, 1638 (2011).

平成 26 年度 KUR 専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究」プログラム(12.17 版)

於: 京都大学原子炉実験所 事務棟大会議室
 (講演時間 20 分 + 質疑応答 5 分)

平成 26 年 12 月 17 日(水) 13:40~17:20

はじめに 13:40~13:45 小林義男

(座長) 小林義男 13:45~15:00

- | | | |
|---|------|---------|
| 1) スピンドロスオーバー領域に位置する鉄混合原子価錯体の多重機能性とメスバウアー分光 | 小島憲道 | (東大院総合) |
| 2) ポリオール法により合成した硫化鉄(III)微粒子 | 山田康洋 | (東理大理) |

---休憩 15:00~15:20---

(座長) 三原基嗣 15:20~16:10

- | | | |
|--|------|--------|
| 3) 水に打ち込まれた短寿命核 ^{12}N の NMR | 南園忠則 | (阪大院理) |
| 4) 放射性トレーサー ^8Li による拡散係数測定の実況(仮題) | 石山博恒 | (高エネ研) |

---休憩 16:10~16:30---

(座長) 久富木志郎 16:30~17:20

- | | | |
|---|-------|----------|
| 5) メスバウアー異性体シフトと密度汎関数法を用いた Fe, Ru, Os 錯体のベンチマーク研究 | 金子政志 | (広大院理) |
| 6) ガス固体に注入した孤立 Fe 原子の化学状態 | 谷川祥太郎 | (電通大院先進) |
| 7) $\beta\text{-FeOOH}$ の生成機構 | 名取大樹 | (電通大院先進) |

---懇親会 18:00~20:00---

平成 26 年 12 月 18 日(木) 10:00~15:50

(座長) 酒井陽一 10:00~10:50

- | | | |
|--|-------|---------|
| 8) Pd(II)-Fe(II)系ホフマン型スピンドロスオーバー錯体のメスバウアースペクトル | 北澤孝史 | (東邦大理) |
| 9) 鉄金属中の不純物 He と A=140 元素の相互作用 | 大久保嘉高 | (京大原子炉) |

---休憩 10:50~11:10---

(座長) 北澤孝史 11:10~12:00

- | | | |
|--|-------|----------|
| 10) 光触媒ガラスのメスバウアースペクトル | 久富木志郎 | (首都大院理工) |
| 11) メスバウアー分光でみえる混合原子価 3 核鉄カルボン錯体における原子価運動を制御する因子 | 酒井陽一 | (大同大) |

---昼食 12:00~13:00---

(座長) 佐藤 渉 13:00~14:15

- | | | |
|---|------|-------------|
| 12) ミュオンズピン回転法による鉄系超伝導体の研究 | 平石雅俊 | (高エネ研) |
| 13) ミュオンズピン緩和法によるアルミ合金の組織評価 | 西村克彦 | (富山大工) : 中止 |
| 14) 超低速ミュオンビームラインの実況とスピントロニクス研究への応用の可能性 | 伊藤 孝 | (JAEA 先端研) |

---休憩 14:15~14:35---

(座長) 久保謙哉 14:35~15:50

- | | | |
|--|-------|---------|
| 15) ^8Li の $\beta\text{-NMR}$ による、Li イオン伝導物質中における、Li の動的性質の研究 | 山岡慎太郎 | (阪大院理) |
| 16) シリコン中 ^{12}B のスピンスピン緩和時間測定 | 三原基嗣 | (阪大院理) |
| 17) 酸化亜鉛中に不純物 In が形成する微視的構造— ZnIn_2O_4 スピネルの検出 | 佐藤 渉 | (金沢大理工) |

平成 26 年度専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究」
出席者名簿

(順不同・敬称略)

氏名	所属	氏名	所属
佐藤 涉	金沢大	小林義男	電通大
久富木志郎	首都大東京	佐藤祐貴子	電通大
山田康洋	東理大	谷川祥太郎	電通大
小島憲道	東大	名取大樹	電通大
北澤孝史	東邦大	酒井陽一	大同大
常山正幸	京大		
三原基嗣	阪大		
南園忠則	阪大		
山岡慎太郎	阪大	(所内)	
中島 覚	広大	大久保嘉高	
金子政志	広大	谷口秋洋	
伊藤 孝	JAEA	北尾真司	
石山博恒	KEK	齋藤真器名	
平石雅俊	KEK	増田 亮	
久保謙哉	国際基督教大	黒葛真行	
黒田絢子	国際基督教大		

(以上 27 名)