

ISSN 2434-1088

KURNS-EKR- 4

平成 30 年度
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 V」

**Proceedings of the Specialists' Meeting on
"Nuclear Spectroscopy and Condensed Matter Physics
Using Short-Lived Nuclei V"**

平成 30 年 12 月 18 - 19 日 開催
(December 18 - 19, 2018)

編集：小林義男、柴田理尋、大久保嘉高

Edited by : Y. Kobayashi, M. Shibata, and Y. Ohkubo

京都大学複合原子力科学研究所
Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

はじめに

京都大学複合原子力科学研究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5回目の会合が平成30年12月18日と19日の2日間にわたって開催された。その内容は、

- 1) 核分光実験関連
- 2) 時間微分型摂動角相関法関連
- 3) β 核磁気共鳴法関連
- 4) メスバウアー分光法関連
- 5) ミューオン関連
- 6) 超冷中性子関連

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31年4月

電気通信大学

名古屋大学アイソトープ総合センター

京都大学複合原子力科学研究所

小林 義男

柴田 理尋

大久保 嘉高

Preface

Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, 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 5th 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 18 and 19 in 2018. We are pleased that many hot discussions were made. The talks were given on the followings:

- 1) Nuclear spectroscopic experiments
- 2) TDPAC (time-differential perturbed angular correlation)
- 3) β -NMR (nuclear magnetic resonance)
- 4) Mössbauer spectroscopy
- 5) Muons
- 6) Ultracold neutrons, *etc.*

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

April 2019

Yoshio Kobayashi (The University of Electro-Communications)

Michihiro Shibata (Radioisotope Research Center, Nagoya University)

Yoshitaka Ohkubo (Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science,
Kyoto University)

Editors

目 次

- 1) 京大複合研におけるメスバウアー分光の現状…………… (1)
京大原子炉¹、京大院理²
北尾真司¹、小林康浩¹、窪田卓見¹、齋藤真器名¹、増田亮¹、黒葛真行¹、細川修一²、
田嶋寛介²、矢崎慎一郎²、瀬戸誠¹
- 2) 芳香環を有するビス(ピリジル)型架橋配位子が与える鉄二価集積型錯体のスピントロスオーバー現象
への影響…………… (4)
広島大院理¹、広島大 N-BARD²
岩井 咲樹¹、中島 覚^{1,2}
- 3) 集積型金属錯体における動的スピン平衡と連鎖する磁気物性…………… (8)
豊田理化学研究所
小島憲道
- 4) 4-methylpyrimidine を配位子とするスピントロスオーバー高分子錯体…………… (15)
東邦大理¹、東邦大複合物性センター²
北清航輔¹、高橋正^{1,2}、北澤孝史^{1,2}
- 5) スピントロスオーバー挙動を示す Hofmann-like 2D 錯体化合物の特性評価…………… (21)
東邦大理¹、東邦大複合物性センター²
北澤孝史^{1,2}、椎名瞳¹、高橋正^{1,2}
- 6) グルタチオンを含む Fe²⁺凍結水溶液のメスバウアースペクトル；生体内におけるグルタチオンの
機能の検討の一環として…………… (26)
東京農業大学¹、東レリサーチセンター²、大同大学³
有馬治人¹、大野由依¹、菅野かさね¹、尾崎和帆¹、川越 樹¹、木俣真弥¹、鈴木智典¹、
新村洋一¹、中本忠宏²、高山 努³、酒井陽一³
- 7) 湿式法による複合オキシ水酸化鉄微粒子の作製…………… (30)
東理大理¹、電通大²、理研³
西田直樹¹、天笠翔太¹、伊藤帆奈美¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹
- 8) 超冷中性子を用いた中性子電気双極子能率探索のための精密磁場開発…………… (38)
阪大院理¹、所属なし²
松多健策¹、増田康博²、三原基嗣¹
- 9) ミュオンスピン緩和法によるアルミ合金中の水素原子挙動…………… (41)
富山大院理工¹、理研仁科セ²、原子力機構³、KEK⁴
西村克彦¹、松田健二¹、布村紀男¹、渡邊功雄²、髭本亘³、三宅康博⁴
- 10) ミュオンによるパラジウム中水素の吸蔵・放出過程における局所構造観察…………… (43)
阪大院理¹、阪大院工²、高エネ研³、原子力機構⁴、阪大 RCNP⁵、山梨大工⁶、金沢大理工⁷、

理研⁸、茨城大⁹
三原基嗣¹、荒木秀樹²、下村浩一郎³、髭本亘⁴、水野正隆²、杉田一樹²、小林篤史²、
近藤雅史²、田中佑樹²、来山雄太²、友野大⁵、鳥養映子⁶、佐藤涉⁷、大久保寛治²、
村上涼馬²、松岡直希²、渡邊功雄⁸、松崎禎市郎⁸、門野良典³、中野岳仁⁹、福田隆²

- 11) 四酸化三鉄中に導入された不純物インジウムの原子ジャンプ…………… (47)
金大理工¹、金沢大院自然²、一関高専³、京大複合研⁴
佐藤涉^{1,2}、小松田沙也加^{2,3}、藤沢照功²、竹中聡汰²、杉本友亮²、大久保嘉高⁴
- 12) KISS/MRTOF の現状…………… (50)
高エネルギー加速器研究機構和光原子核科学センター
宮武宇也、KISS/MRTOF team
- 13) π パルスによる H₂O 中 ¹⁷N の精密 NMR スペクトル測定…………… (54)
阪大院理¹、理研仁科セ²、新潟大研究推進機構³、新潟大理⁴、東京都市大⁵、高知工科大⁶、
筑波大⁷、量子科学技術研究開発機構⁸
三原基嗣¹、松多健策¹、福田光順¹、南園忠則¹、田中聖臣¹、若林諒¹、柳原陸斗¹、
杉原貴信¹、大西康介¹、八木翔一¹、西畑洸希²、長友傑²、泉川卓司³、本間彰⁴、
大坪隆⁴、西村太樹⁵、百田佐多生⁶、小沢顕⁷、北川敦志⁸、佐藤眞二⁸
- 14) 負ミュオンの μ SR…………… (57)
国際基督教大学
久保謙哉
- 15) メタン雰囲気下の鉄レーザー蒸着により生成した準安定相の炭化鉄薄膜…………… (60)
東理大¹、電通大²、理研³
舟橋拓己¹、西田直樹¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹
- 16) 窒素雰囲気下の鉄アーク蒸着によって生成した窒化鉄薄膜…………… (66)
東理大¹、電通大²、理研³
濱崎一貴¹、西田直樹¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹

CONTENTS

- 1) Present Status of Mössbauer Spectroscopy at Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science,
Kyoto University (1)
S. Kitao¹, Y. Kobayashi¹, T. Kubota¹, M. Saito¹, R. Masuda¹, M. Kurokuzu¹, S. Hosokawa², H. Tajima²,
S. Yazaki², and M. Seto¹
¹Research Reactor Institute, Kyoto Univ.
²Graduate School of Science, Kyoto Univ.
- 2) The effect of bis(pyridyl) type ligand using aromatic rings for Spin-Crossover phenomenon of iron(II)
assembled complex (4)
S. Iwai¹ and S. Nakashima^{1,2}
¹Graduate School of Science, Hiroshima Univ.
²Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima Univ.
- 3) Study on the dynamical spin equilibrium and its induced successive magnetic phase transition for assembled metal
complexes (8)
N. Kojima
Toyota Physical and Chemical Research Institute
- 4) Spin-Crossover Coordination Polymer with 4-methylpyrimidine (15)
Kosuke KITASE¹, Masashi TAKAHASHI^{1,2} and Takafumi KITAZAWA^{1,2}
¹Faculty of Science, Toho University.
²Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University.
- 5) Evolution for Spin Crossover 2D Hofmann-like Coordination Polymers (21)
Takafumi Kitazawa^{1,2}, Hitomi Shiina¹, and Masashi Takahashi^{1,2}
¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University
²Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University
- 6) Mössbauer Spectra of Frozen Solutions Containing Fe²⁺ and Glutathione;
One Aspect of Researches of Biological Function of Glutathione (26)
Haruto Arima¹, Yui Ohno¹, Kasane Sugano¹, Kazuho Ozaki¹, Tatsuki Kawagoe¹, Shinya Kimata¹, Tomonori
Suzuki¹, Youichi Niimura¹, Tadahiro Nakamoto², Tsutomu Takayama³, Yoichi Sakai³
¹Tokyo University of Agriculture
²Toray Research Center
³Daido University
- 7) Production of iron oxyhydroxide nanoparticles by a wet chemical method (26)
N. Nishida¹, S. Amagasa¹, H. Ito¹, Y. Kobayashi^{2,3} and Y. Yamada¹
¹Faculty of Science, Tokyo University of Science
²The University of Electro-Communications
³RIKEN
- 8) Production of iron oxyhydroxide nanoparticles by a wet chemical method (30)
K. Nishimura¹, S. Amagasa¹, H. Ito¹, Y. Kobayashi^{2,3}, T. Matsizaki², and Y. Yamada¹
¹Faculty of Science, Tokyo University of Science
²The University of Electro-Communications
³RIKEN

- 9) Precise Magnetic Field for Neutron Electric Dipole Moment Search using Ultra-cold Neutrons (38)
 K. Matsuta¹, Y. Matsuda², M. Mihira¹
¹Department of Physics
²None
- 10) μ SR Study of Hydrogen Atoms in Al Alloys (41)
 K. Nishimura¹, K. Matsuda¹, N. Nunomura¹, I. Watanabe², W. Higemoto³, Y. Miyake⁴
¹Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama
²RIKEN Nishina Center for Accelerator Based Science
³Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency
⁴High Energy Accelerator Research Organization, Institute of Materials Structure Science
- 11) Local Structure of Hydrogen in Pd during Hydrogen Absorption-Desorption Process Studied by muon (43)
 M. Mihara¹, H. Araki², K. Shimomura³, W. Higemoto⁴, M. Mizuno², K. Sugita², A. Kobayashi²,
 M. Kondo², Y. Tanaka², Y. Kitayama², D. Tomono⁵, E. Torikai⁶, W. Sato⁷, K. Ohkubo², R. Murakami²,
 N. Matsuoka², I. Watanabe⁸, T. Matsuzaki⁸, R. Kadono³, T. Nakano⁹, and T. Fukuda²
¹Department of Physics, Osaka University
²Division of Materials and Manufacturing Science, Osaka University
³High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
⁴Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
⁵Research Center for Nuclear Physics (RCNP), Osaka University
⁶Faculty of Engineering, University of Yamanashi
⁷Institute of Science and Engineering, Kanazawa University
⁸RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science
⁹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University
- 12) Dynamic Motion of Impurity Indium Ions in Magnetite (47)
 W. Sato^{1,3}, S. Komatsuda², T. Fujisawa³, S. Takanaka³, T. Sugimoto³, and Y. Ohkubo⁴
¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.
²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.
³National Institute of Technology, Ichinoseki College
⁴Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.
- 13) Precise NMR Spectrum of ¹⁷N in H₂O Measured with a π pulse (54)
 M. Mihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, T. Minaison¹, M. Tanaka¹, R. Wakabayashi¹, R. Yanagihara¹,
 T. Sugihara¹, K. Ohnishi¹, S. Yagi¹, H. Nishibata², T. Nagatomo², T. Izumikawa³, A. Honma⁴,
 T. Ohtsubo⁴, D. Nishimura⁵, S. Momota⁶, A. Ozawa⁷, A. Kitagawa⁸, and S. Sato⁸
¹Department of Physics, Osaka University
²RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science
³Institute for Research Promotion, Niigata University
⁴Department of Physics, Niigata University
⁵Tokyo City University
⁶Kochi University of Technology
⁷University of Tsukuba
⁸National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)
- 14) μ SR with negative muon (57)
 M. K. Kubo
 International Christian University

- 15) Metastable iron carbide thin films produced by pulsed laser deposition of iron in the methane atmosphere · (60)
T. Funabashi¹, N. Nishida¹, Y. Kobayashi^{2,3}, and Y. Yamada¹
¹Tokyo University of Science
²The University of Electro-Communications
³RIKEN
- 16) Iron nitride thin films produced by arc deposition of iron in the nitrogen atmosphere (66)
K. Hamazaki¹, N. Nishida¹, Y. Kobayashi^{2,3} and, Y. Yamada¹
¹Tokyo Univ. of Science
²The University of Electro-Communications
³RIKEN

京大複合研におけるメスバウアー分光の現状

Present Status of Mössbauer Spectroscopy at Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

京大複合研¹、京大院理²

北尾真司¹、小林康浩¹、窪田卓見¹、齋藤真器名¹、増田亮¹、黒葛真行¹、
細川修一²、田嶋寛介²、矢崎慎一郎²、瀬戸誠¹

S. Kitao¹, Y. Kobayashi¹, T. Kubota¹, M. Saito¹, R. Masuda¹, M. Kurokuzu¹, S. Hosokawa²,
H. Tajima², S. Yazaki², and M. Seto¹

¹Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.

²Graduate School of Science, Kyoto Univ.

1. はじめに

物質のさまざまな性質を理解するためには、ある一つの元素に着目して現象の本質を見出すことが極めて有効であるが、ある特定の元素（核種）だけについて電子状態や振動状態の情報を抽出することができるメスバウアー分光は非常に強力な分光法である。原子核は核種ごとに多様な性質を持ち、メスバウアー効果の対象となる原子核準位は 100 種類以上が知られていることから、多くの核種のメスバウアー分光実験への応用が可能である。しかしながら、一般的なメスバウアー分光では、放射性同位元素の入手や管理の制限から、比較的取扱が容易な密封線源により実施可能な核種に限られており、それ以外の核種はほとんど行われていないのが現状である。一方、本研究所では研究炉(KUR)による中性子照射やライナックの利用により短寿命線源を生成して、多様な非密封の放射性同位元素の取り扱いができる環境が整っているという世界的にも極めて限られた設備を有する。本研究所ではこれまでより、密封線源による ⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn, ¹⁵¹Eu のメスバウアー分光の研究に加え、研究炉の照射により生成する短寿命核種の非密封線源を利用した、¹²⁵Te, ¹²⁹I, ¹⁹⁷Au のメスバウアー分光についても、積極的に実施してきた。近年まで、研究炉の休止する状況が継続していたが、ようやく、年間にわたって定常的な研究炉の利用が再開されたことから、さらに多様な核種について、より多様な研究分野に対してメスバウアー分光の研究を展開することを目指し、新しい核種のメスバウアー分光を試行す

るための線源の作成手法の確立に取り組んできた。また、将来的には原子炉の運転停止が見込まれることから、研究炉を利用しない線源の生成を検討することも重要になってきた。本研究所ではライナックを利用し、電子線を Pt ターゲットに照射して高エネルギーのガンマ線を発生させ、(γ, n) または (γ, p) の光核反応により核種生成を行うことが可能であるため、いくつかの核種について線源生成を試みており、メスバウアー分光実験の実施に

Mössbauer Isotope	Energy (keV)	Half life (ns)	Source isotope	Source half life	Obtaining reaction
⁶¹ Ni	67.4	5.34	⁶¹ Co	1.65h	(γ, p)
⁶⁷ Zn	93.3	9160	⁶⁷ Cu	61.8h	(γ, p)
¹²⁷ I	57.6	1.95	¹²⁷ Te	9.35h	(n, γ), (γ, p)
			^{127m} Te	109d	(n, γ), (γ, p)
¹⁵⁷ Gd	63.9	460	¹⁵⁷ Eu	15.2h	(γ, p)
¹⁶¹ Dy	25.7	29.1	¹⁶¹ Tb	6.88d	(n, γ)*, (γ, p)
¹⁶⁶ Er	80.6	1.82	¹⁶⁶ Ho	26.8h	(n, γ), (γ, p)
¹⁶⁹ Tm	8.41	4.08	¹⁶⁹ Er	9.4d	(n, γ), (γ, n)
¹⁷⁰ Yb	84.3	1.61	¹⁷⁰ Tm	128.6d	(n, γ), (γ, p)
¹⁹³ Ir	73.0	6.09	¹⁹³ Os	30.1h	(n, γ)

Table 1. Mössbauer isotopes in preparation or planning obtained by irradiation at Reactor((n, γ) reaction) or Linac ((γ, n) or (γ, p) reaction)

*) ¹⁶¹Tb is obtained by β-decay of ¹⁶¹Gd.

についても取り組んできた。Table 1 は、新たなメスバウアー分光実験を試行中（検討中含む）の核種である[1]。Table 1 のうち、 (n, γ) 生成核種については、研究炉の照射により生成可能な核種であり、 (γ, n) または (γ, p) 生成核種については、ライナックを利用した相補的な線源生成を目指している核種である。これらの多様な核種のメスバウアー線源生成手法を実用化することにより、多種の元素のメスバウアー分光法が可能になり、多様な分野における高度な応用研究を積極的に展開することが期待できる。これまで、いくつかの核種について、線源作成の試行を行い、メスバウアー分光の実用化に向けた実験を行ってきた。 ^{61}Ni のメスバウアー分光については、 $^{62}\text{Co-V}$ 合金をライナックにてガンマ線照射を行い、 (γ, p) 反応で ^{61}Co を生成させて線源として使用できることが実証できたことから、応用研究を開始している。また、 ^{166}Er のメスバウアー分光については、 HoAl_2 を KUR で照射することで、 ^{166}Ho を線源とした実験が可能であり、線源を 40K 程度にする必要があるものの、実用的な実験を開始している。

ここでは、新規に実用実験を目指して線源の改良を行った ^{161}Dy および、 ^{169}Tm のメスバウアー実験の結果について報告する。

2. 新しいメスバウアー核種試行の現状

2.1 ^{161}Dy メスバウアー分光

Dy にはメスバウアー効果が観測されるいくつかの準位が知られているが、 ^{161}Dy の 25.65keV が最も実験に都合がよく、多くの実験が行われてきた[2]。線源としては β 崩壊で ^{161}Dy に崩壊する ^{161}Tb （半減期 6.88 日）を用いることができる。KUR の照射においては、 ^{160}Gd の中性子照射により ^{161}Gd （半減期 3.7 分）が生じるが、 ^{161}Gd の β 崩壊により ^{161}Tb を生成することができる。メスバウアー吸収スペクトルに分裂が生じない（シングルピークの）線源物質はいくつか知られているが、少量の Gd を Mg に固溶させた合金が線源として使用されていた[3]。一方、 GdF_3 もシングルピークの線源化合物として有用であると考えられるが、中性子照射により生成した Dy を GdF_3 中で安定化させるために、 $\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{F}_3$ が線源物質として提案され[4]、線幅の狭い実用的な線源として利用されている。ここでは、 $\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{F}_3$ を合成し、線源物質としての実用可能性について検証を行った。 $\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{F}_3$ は Dy_2O_3 と Gd_2O_3 を HCl に溶解させ、 HF を加えて生成した沈殿を、真空下で加熱し無水物を生成させる手法により合成した。線源は $\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{F}_3$ をポリスチレン樹脂で固化したものを、圧気輸送管による 5MW 運転で 1 時間の照射を行い生成した。Gd としては、同位体濃縮していない天然のものを使用したため、副生成物として ^{159}Gd （半減期 18.5 時間）が生成するが、照射から約 1 週間程度待つてから使用することにより副生成物を減衰させることができる。 ^{161}Tb 線源から観測される 25.65keV の γ 線は Xe ガス比例計数管によりエネルギー弁別することができ、シングルピークの吸収体として DyF_3 を用いて ^{161}Dy メスバウアー分光を測定した

(Fig. 1)。測定温度は室温である。その結果、良好なシングルピークのスペクトルが得られ、線源として実用可能であることが確認できた。

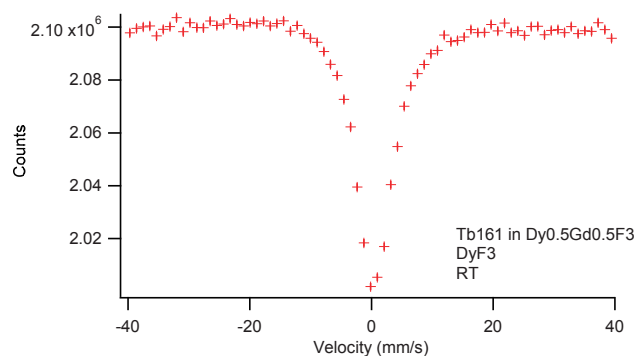


Fig. 1. ^{161}Dy -Mössbauer spectrum of DyF_3 at room temperature using ^{161}Tb source in $\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{F}_3$ irradiated at KUR.

2.2 ^{169}Tm メスバウアー分光

Tm のメスバウアー準位は ^{169}Tm の 8.4keV の準位が用いられており [2]、ガンマ線のエネルギーが低いという特徴がある。そのため、室温においても無反跳分率が大きい、試料を透過して測定する場合、薄い試料を作成する必要がある。

^{169}Tm は天然存在比 100%のため、試料は天然の Tm を使用して、効率のよい測定が可能である。線源としては ^{169}Er (半減期 9.3 日) を用いることができ、天然 Er を用いた場合、 ^{168}Er (26.8%) のほかに ^{170}Er (14.9%) が含まれるが、副生成物の ^{171}Er は 7.5 時間の半減期のため、数日待つことで減衰させることができる。線源物質としては、いくつか知られているが、ここでは、 Er-Al 合金 ($\text{Er}\sim 10\text{wt}\%$) の線源の作成を試行した [5]。線源は Er と Al をアーク溶解にて合金化し、溶体化した後、圧延して薄膜として作成した。中性子照射は長期照射において 3 週間の照射を行った。8.4keV のガンマ線は

Xe 比例計数管により測定を行ったが、 Er の蛍光 L-X 線が 6.9–7.8keV のエネルギーに存在してピークが重なるため、重なったピークの右側を測定することで実験を行った。吸収体は TmAl_2 を用いて室温にて Tm メスバウアースペクトルを測定した (Fig. 2)。その結果、シングルピークのメスバウアースペクトルが観測され、 Tm メスバウアー分光の実用が可能であることが実証された。

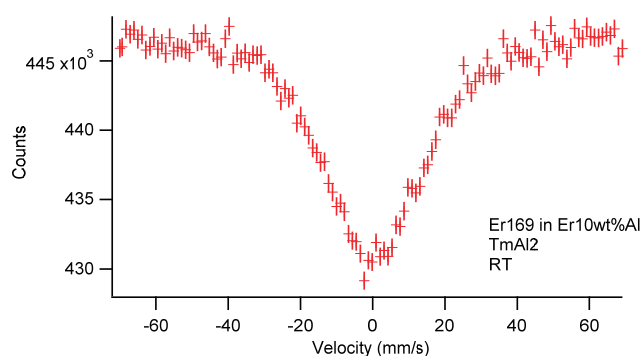


Fig. 2. ^{169}Tm -Mössbauer spectrum of TmAl_2 at room temperature using ^{169}Er source in Er-Al alloy irradiated at KUR.

3. まとめ

本研究では、 ^{161}Dy および ^{169}Tm のメスバウアー分光のための、シングルピーク線源物質の作成を行い、研究炉照射により各メスバウアー分光が実施可能であることが実証された。現状において、十分応用実験が可能であり、今後、応用実験を展開していくことを予定している。そのほか、研究炉とライナックの相補的な利用により、 ^{61}Ni 、 ^{166}Er のメスバウアー分光についても、線源生成が可能であり、応用実験を開始している。また、 ^{170}Yb のメスバウアー分光についても、実験可能であることの実証を行っている。今後、さらに他の核種への展開についても試行実験を行い、実験可能な核種の拡大を進めていくほか、これらの実用可能性のある核種について、線源物質の選定や実験手法の効率化などにより、実際的に応用実験を可能にするための改善を進めていく予定である。

参考文献

- [1] “Table of Isotopes” 8th ed. 1999 update, R. B. Firestone (Wiley-VCH. 1999).
- [2] “Mössbauer Spectroscopy” N. N. Greenwood and T. C. Gibb (Chapman and Hall, London, 1971).
- [3] G. J. Bowden, D. St. P. Bunbury, J. M. Williams, Proc. Phys. Soc. **916**, 12 (1967).
- [4] R. L. Cohen and H. J. Guggenheim, Nucl. Instr. Methods **71**, 27(1969).
- [5] G. Kalvius, F. Wagner, W. Potzel, J. Phys. Colloq. **37**(C6), 657(1976).

芳香環を有するビス（ピリジル）型架橋配位子が与える鉄二価集積型錯体のスピנקロスオーバー現象への影響

The effect of bis(pyridyl) type ligand using aromatic rings
for Spin-Crossover phenomenon of iron(II) assembled complex

広島大院理¹、広島大 N-BARD²

岩井咲樹¹、中島覚^{1,2}

S. Iwai¹ and S. Nakashima^{1,2}

¹Graduate School of Science, Hiroshima Univ.

²Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima Univ.

1. はじめに

正八面体型をとるビス(ピリジル)型鉄二価集積型錯体は、温度・圧力・光といった外部因子の変化によって低スピン状態($S = 0$)と高スピン状態($S = 2$)を行き来するスピנקロスオーバー(SCO)現象を発現することがある。^{[1]-[3]}SCO 現象に影響を与える要因として、ゲスト分子の有無^{[4][5]}、鉄の配位環境^{[6][7]}、置換基^[8]、分子間相互作用^[9]などが挙げられる。例えば架橋配位子 bpanth = 9,10-bis(4-pyridyl)anthracene を用いた集積型鉄二価錯体 $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpanth})_2]_n$

は、層間の CH- π 相互作用が鉄周りの構造を SCO が起きにくい構造に固定するため、SCO 現象が発現しない。^[10]だがこのように分子間相互作用がスピン転移挙動に与える影響は未だ詳しく解明されていない。そこで本研究では π 電子を介する分子間相互作用が SCO 現象へ与える影響を明らかにすることを目的とした。bpanth を用いた錯体は分子間相互作用の強さのために SCO-off をとったことを踏まえ、bpanth からベンゼン環を一つ減らしたナフタレンを有する架橋配位子 $m, n\text{-bpna} = m, n\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{naphthalene}$; (m, n) = (1, 4), (1, 5), (2, 7) を設計した。ここでこれらの架橋配位子を **1**, **2** および **3** と定義する。そして **1**, **2** および **3** とアニオン性配位子として KNCS, KNCS₂, NaNCBH₃ を用いた鉄錯体 **1a~1c**, **2a~2c**, **3a~3c** の電子状態や構造を調べた。

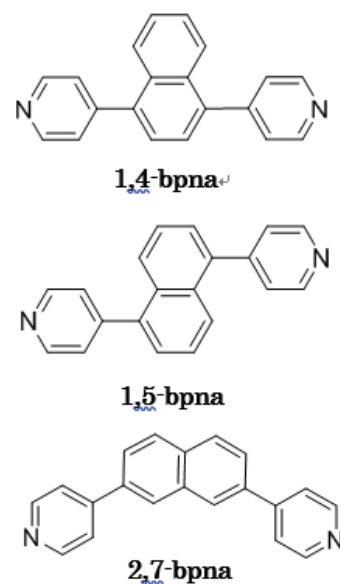


Fig. 1 Bridging ligand **1,2** and **3**

2. 実験

鈴木-宮浦カップリング反応を用いて架橋配位子 $m, n\text{-bpna}$ を合成し、¹H NMR と元素分析を用いて同定を行った。収率はそれぞれ **1** = 63.2%, **2** = 58.5%, **3** = 75.4%であった。そしてジクロロメタンまたはエタノールに架橋配位子を溶かした溶液に、硫酸鉄七水和物とアスコルビン酸、さらにアニ

オン性配位子として KNCS, KNCS₂, NaNCBH₃ をそれぞれエタノールにまたは水に溶かした溶液を加え、直接混合法によって粉末状の鉄二価錯体を計 9 種類合成した。合成した錯体について元素分析で同定し、78K と室温下で ⁵⁷Fe メスバウアー測定を行った。また粉末 X 線回折は、 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で測定した。磁化率は 5K~300K の範囲で昇温→降温の順に 1 サイクルで測定し、得られた磁化率について反磁性補正を行った。またこれらの条件の下、拡散法によって単結晶を育成し XRD 測定を行った。

3. 結果と考察

磁化率測定の結果、架橋配位子 **1** と **2** を用いた 6 種類の錯体はスピン転移が観測されたが、**3** の 3 種類の錯体は温度によってスピンの変化はみられなかった。**1a**, **1b** および **1c**、さらに **2a**, **2b** および **2c** の転移温度はそれぞれ 103K, 202(up), 198(down)K および 218(up), 221(down)K、さらに 100K, 111K および 174K であった。Fig.2 に示した **1a** のメスバウアースペクトルのように、これらの錯体はメスバウアー測定からも、二価の鉄の低スピン状態と高スピン状態の割合の変化が見られた。(Fig.2 の二価高スピン : 二価低スピン = 61% : 39%)したがって **1a**, **1b** および **1c**、**2a**, **2b** および **2c** は SCO 現象を発現することが判明した。一方、**3a**, **3b** および **3c** はメスバウアー測定においても温度変化に伴ったスピン転移が確認できなかったため、SCO 現象を発現しないと考察した。

拡散法より **3a** とトルエンを包接した **2a** の単結晶 **2a_t** が得られ、その解析に成功した。まず **2a_t** については、粉末合成と同じ条件で結晶が得られなかったため、トルエンを溶媒として用いることで単結晶を得た。構造解析の結果、組成は $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(1,5\text{-bpna})_2]_n \cdot 1\text{Toluene}$ であり、2 次元グリッドを形成して積層していることがわかった。鉄に配位している向かい合うピリジンの二面角を確認すると、互いに平行に配位するパラレル型配位であった。^{[6][7]} また分子間相互作用は確認できなかった。粉末錯体との違いを確認するために磁化率を測定すると、温度によってスピン転移が起きないことがわかった。また構造から計算した粉末 X 線回折のパターンは **2a** と **2a_t** でピークの位置が異なっていた。これらの結果から、**2a** は SCO を起こすがトルエンを包接した **2a_t** は SCO を起こさないことがわかった。**2a_t** が SCO-off となる理由は、格子中のトルエンの存在と、鉄周りの向かい合うピリジンが平行に配位していることが立体障害となり、スピン転移に伴

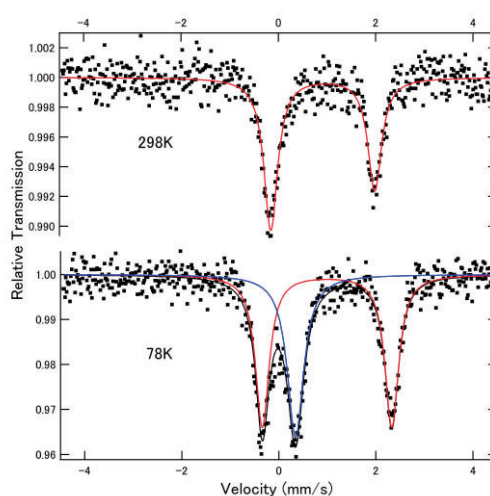


Fig. 2 Mössbauer spectra of **1a** : $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(1,4\text{-bpna})_2]_n$

う構造変化が阻まれるためであると考察した。

次に **3a** の X 線構造解析の結果、組成は

$[\text{Fe}(\text{NCS})_2(2,7\text{-bpna})_2]_n$ であり、三次元格子を形成

しそれが5つ相互貫入している集積構造をとっ

ていることがわかった。Fig.3 には三次元格子を

ひとつ切り取り、c 軸方向からの様子を示す。格子は、

Fig.3 の紙面の奥に向けて、つまり c 軸方

向に螺旋を巻きながら三次元格子を形成してい

た。さらに Fig.3 の下部の図の通り、R と示した

ところは右巻き、L と示したところは左巻きをと

っているため、錯体としてはラセミ体であるこ

とがわかった。次に向かい合うピリジンの配位

角を確認したところ、Fig.4 のように平行に配位

する平行型であることがわかった。さらに

分子間相互作用に関しては、異なる格子間にお

いてナフタレン部の炭素原子間が 3.481 Å である

ため、ここに π - π スタッキングの存在が示唆さ

れた。以上をまとめると、**3a** はピリジンが平行

に配位する平行型をとっているため、スピ

ン転移に伴う構造変化を起こしにくく、SCO-off

であると考えられる。さらに、格子間の π - π スタ

ッキングが SCO-off となる平行型配位のまま

構造を固定する役割を果たしていると考えた。

4. まとめ

本研究では集積型鉄二価錯体において、層間の分

子間相互作用は構造変化を妨げる要因としてはた

らいていた。したがって集積型錯体における分子

間相互作用の存在は SCO の発現を妨げる存在にな

りやすいのではないかと考えられる。

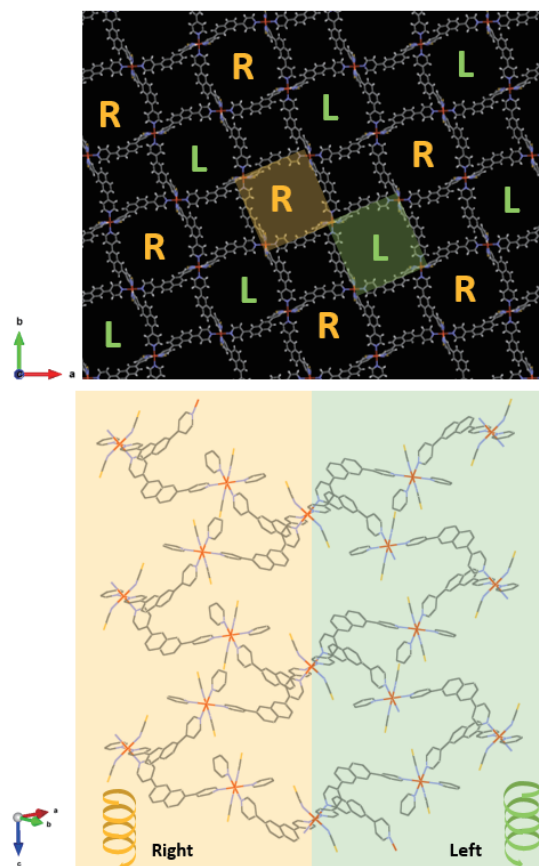


Fig. 4 Racemic structure of **3a**

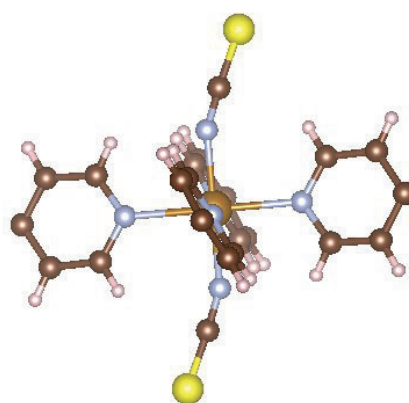


Fig. 3 The parallel coordination of pyridines

<参考文献>

- [1] Real, J., et al., *Science*, **268**, 265-267, 1995.
- [2] Halder, G.J., et al., *Science*, **298**, 1762-1765, 2002.
- [3] Banerjee, H., et al., *Inorganics*, **5**, 47, 2017.
- [4] T. Morita, Y. Asada, T. Okuda and S. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 5, 738-744, 2006.
- [5] M. Atsuchi, et al., *Chem. Lett.*, **36**, 8, 1064-1065, 2007.
- [6] M. Kaneko, S. Tokinobu and S. Nakashima, *Chem. Lett.*, **42**, 1432-1434, 2013.
- [7] M. Kaneko and S. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 1164-1170, 2015.
- [8] K. Yoshinami, et al., *Radioisotopes*, **66**, 625-632, 2017.
- [9] H. Hagiwara and S. Okada, *Chem. Commun.*, **52**, 815-818, 2016.
- [10] S. Iwai, K. Yoshinami and S. Nakashima, *Inorganics*, **5**(3), 61, 2017.

集積型金属錯体における動的スピ平衡と連鎖する磁気物性

Study on the dynamical spin equilibrium and its induced successive magnetic phase transition for assembled metal complexes

豊田理化学研究所

小島憲道

N. Kojima

Toyota Physical and Chemical Research Institute

1. Introduction

In general, the Fe^{III} site coordinated by six S atoms tends to be in the LS state, while the Fe site coordinated by six O atoms is in the HS state. Therefore, the spin state of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ would be situated in the spin-crossover region between the LS state of $S = 1/2$ and the HS state of $S = 5/2$, which is schematically shown in Fig. 1.

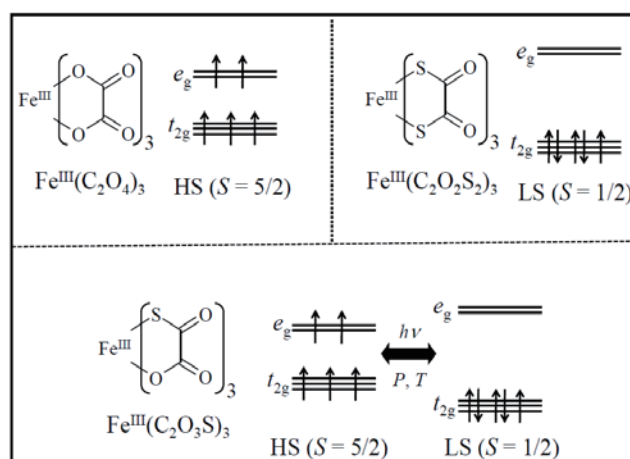


Fig. 1. Spin states of the Fe^{III} sites for $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3$ (ox = oxalato (C_2O_4)), $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3$ (dto = dithiooxalato ($\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$)), and $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3$ (mto = monothiooxalato ($\text{C}_2\text{O}_3\text{S}$)).

In fact, in the case of tris(monothio- β -diketonato) iron(III) complexes, the LS ($S = 1/2$) and HS ($S = 5/2$) states coexist in the whole measuring temperature between 300 K and 80 K, and two kinds of doublet corresponding to the LS and HS states are clearly distinguished in the ^{57}Fe Mössbauer spectra, where the area of the LS state increases with decreasing temperature from 300 K to 80 K [1]. In the case of tris(monothiocarbamato)iron(III) complexes, on the other hand, the rapid spin equilibrium occurs in which the HS and LS states exchange in the time scale of less than 10^{-7} s [2]. In this case, an averaged single doublet between the HS state ($S = 5/2$) and LS ($S = 1/2$) state is observed. In this way, it is expected that the spin state of Fe^{III} coordinated

by three S atoms and three O atoms is situated in the spin-crossover region. However, the rapid spin equilibrium phenomenon has not yet been observed for assembled metal complex systems. From this viewpoint, in order to build an assembled metal complex system including $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ site, we have synthesized $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$) consisting of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ and $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$ octahedra and investigated the spin state of the $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ site [3].

2. Experimental Procedure

2.1 Synthesis

2.1.1. $\text{K}_2(\text{mto})$

$\text{K}_2(\text{mto})$ was prepared in the following way. Diethyl oxalate and KHS were dissolved in ethanol, then the solution was refluxed for 24 hours. After being evaporated, yellow colored precipitate was washed with ether and dissolved in ethanol. To this solution was added ethanol solution containing potassium hydroxide. After stirring, $\text{K}_2(\text{mto})$ was separated by suction filtration and washed with ether.

2.1.2. $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$)

A methanol solution of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was added to a methanol solution of $\text{K}_2(\text{mto})$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PBr}$. After stirring, was obtained. This $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]^{3-}$ solution was filtered to remove solid impurities. A methanol solution $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$ or Mn) was added to the filtrate. After being stirred, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ was obtained as red-brown colored powder by suction filtration and dried in vacuo.

2.2. Physical measurements

Powder X-ray diffraction measurement was performed Rigaku multiflex at room temperature using a $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) radiation in the range of $2\theta = 3\text{-}60^\circ$ in order to determine the crystal system and space group.

The static magnetic susceptibility was measured by a Quantum Design, MPMS-5 SQUID susceptometer between 2 and 300 K under 0.5 T. The magnetic susceptibility data were corrected for the core diamagnetism estimated from Pascal's constant and the background of the polyethylene film. The zero-field cooled magnetization (ZFCM) and field-cooled magnetization (FCM) were also measured for investigating the ferrimagnetic phase in the temperature range of 2 - 45 K under 3.0 mT. The remnant magnetization (RM) was measured in the same temperature region under zero field. The alternating-current (ac) magnetic susceptibility was measured between 2 and 40 K. The ac frequency was varied from 20 to 1000 Hz with amplitude of 0.3 mT.

The ESR measurement was performed between 10 and 300 K by a JEOL X-band (9.2 GHz) ESR spectrometer equipped with an Air Product LTR-3 cryostat.

For ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic measurements, ^{57}Co in Rh matrix was used as a Mössbauer source. The spectra were calibrated by using the six lines of a body-centered cubic iron foil ($\alpha\text{-Fe}$), the center of which was taken as zero isomer shift. An Iwatani Co. cryogenic refrigerator set, Cryomini and MiniStat was used with a temperature range from 10 to 300 K.

3. Experimental results and discussion

The powder X-ray diffraction pattern of $(C_6H_5)_4P[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ ($M = Mn, Zn$) resembles clearly that of $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ [4], which implies that the crystal structure of $(C_6H_5)_4P[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ ($M = Mn, Zn$) consists of two-dimensional honeycomb network structure. The $\chi_M T$ value decreases with lowering temperature. In $(n-C_4H_9)_4N[Zn^{II}Fe^{III}(ox)_3]$ with similar structure of $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$, the χT value ($= 4.22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) is essentially constant in the whole temperature range of 4.2 - 300 K [5]. However, the χT value for $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ decreases from 3.60 (at 300 K) to $2.66 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (at 4.2 K) [3]. In connection with this, it should be noted that the spin-only χT value is $4.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for the HS state ($S = 5/2$) of Fe^{III} , while that is $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for the LS state ($S = 1/2$) of Fe^{III} . Therefore, the χT value of $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ is situated in the middle value between the magnetic moments for the HS and LS states of Fe^{III} .

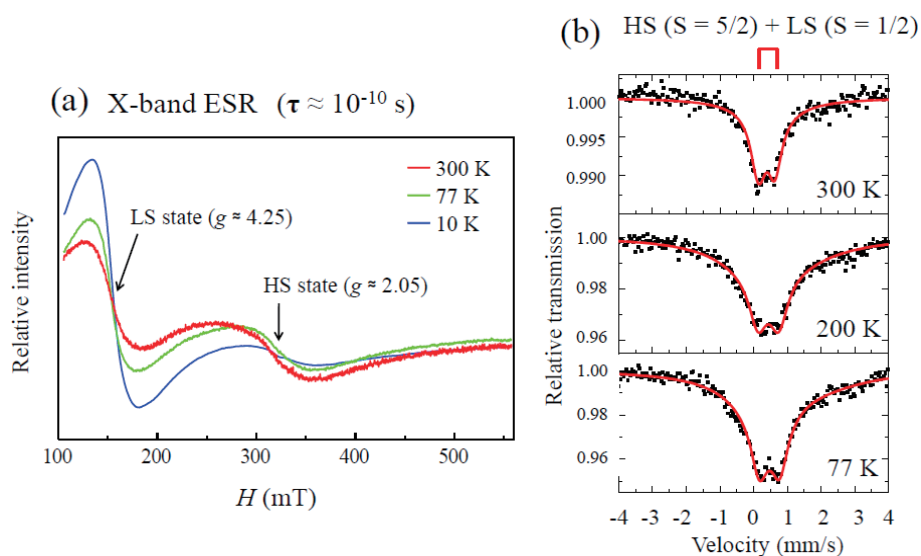


Fig. 2. (a) X-band ESR spectra, and (b) ^{57}Fe Mössbauer spectra for $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ at various temperatures [3].

Figure 2(a) shows the X-band ESR spectra for $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ at 300, 77 and 10 K, in which the ESR signals corresponding to the HS state and the LS state of Fe^{III} site are observed at about 300 mT ($g \approx 2.05$) and at about 150 mT ($g \approx 4.25$), respectively, in the temperature range between 300 and 10 K. The ESR signal ratio of the LS state to the HS state increases with decreasing temperature, which is consistent with the temperature dependence of $\chi_M T$. Therefore, these results indicate that the spin state of $Fe^{III}O_3S_3$ in $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ is the spin equilibrium of the HS and LS states, where the HS and LS states are clearly distinguishable in the time scale (10^{-10} s) of X-band ESR spectroscopy. Figure 2(b) shows the ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ at 300, 77 and 10 K. The single quadrupole doublet of Fe^{III} is observed despite of the coexistence of the HS and LS states in the ESR measurement between 300 and 10 K. Therefore, the ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ indicates that the rapid spin equilibrium in which the HS and LS state exchange in the time scale faster than

the time scale (10^{-7} s) of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy occurs at the $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ site. The relaxation process between HS and LS states at the $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ site is considered to be a tunneling process. The time scale of spin equilibrium of Fe^{III} in $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ is estimated at $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$ s from the analysis of ESR and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.

In the case of mto bridged hetero-metal complex system, $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ consisting of $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_6$ and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ octahedra, the spin states of the Mn^{II} and Fe^{III} sites are considered to be HS state and the spin equilibrium state of $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$, respectively. If the spin state of Fe^{III} site is LS ($S = 1/2$) state, there exist four potential exchange interactions (J_p) and one kinetic exchange interaction (J_k) between the Fe^{III} and Mn^{II} sites. The sum of the potential exchange interaction is considered to be stronger than the kinetic exchange interaction, which is responsible for the ferromagnetic ordering. In connection with the following should be mentioned. The ferromagnetic ordering of $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ with $\text{Mn}^{\text{II}}(S = 5/2)$ and $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 1/2)$ has been reported [6], in which the Curie temperature (T_C) and the Weiss temperature (θ) were estimated at 4 K and 10 K, respectively, from the analysis of magnetization and magnetic susceptibility as a function of temperature. On the other hand, if the spin state of Fe^{III} site is HS ($S = 5/2$) state, there exist five kinetic exchange interactions (J_k) between the Fe^{III} and Mn^{II} sites, which is considered to be stronger than the potential exchange interactions between the Fe^{III} and Mn^{II} sites, which is responsible for the ferrimagnetic ordering. Indeed, the ferrimagnetic ordering of $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ with $\text{Mn}^{\text{II}}(S = 5/2)$ and $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 5/2)$ has been reported [7], in which T_N was estimated at 27-28 K.

Therefore, if the spin state of the Fe^{III} site in the $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ system behaves as the dynamical spin equilibrium phenomenon, the internal magnetic field at the Mn^{II} site should be frustrated between the ferromagnetic and antiferromagnetic interactions with a rapid time scale around 10^{-7} s, which is schematically shown in Fig. 3.

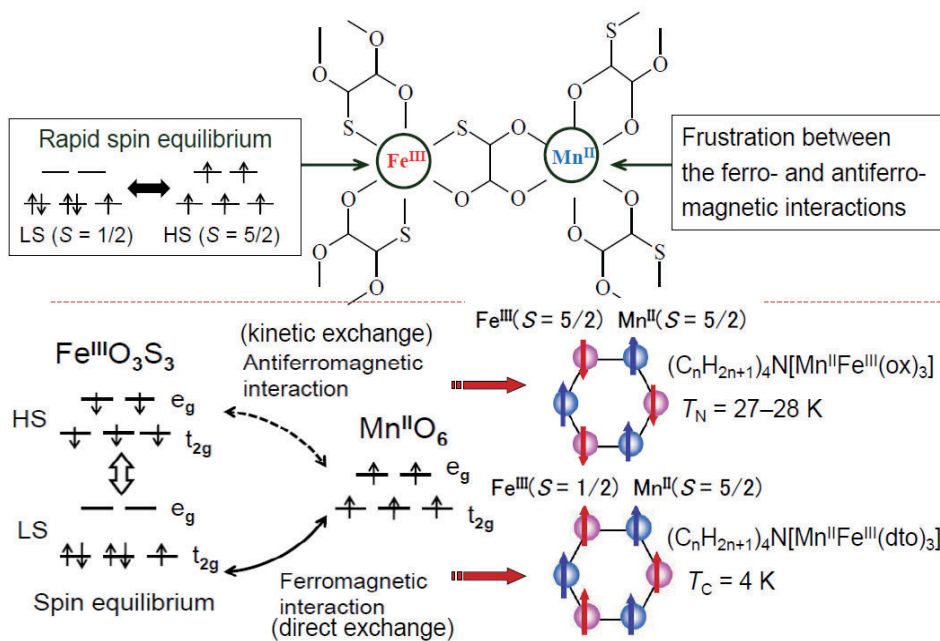


Fig. 3. Relationship between the rapid spin equilibrium of the Fe^{III} site and the dynamical

frustration of internal magnetic field at the Mn^{II} site in the [Mn^{II}Fe^{III}(mto)₃] system.

Based on this viewpoint, we have synthesized (C₆H₅)₄P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)₃] and investigated the magnetic properties [3b]. The molar magnetic susceptibility (χ_M) as a function of temperature has a broad maximum, typical character of 2D Heisenberg-type antiferromagnet, around 50 K, and shows a steep increase below 30 K with a hump around 23 K, where both of the real (χ') and imaginary (χ'') parts in ac magnetic susceptibility exhibit steep peaks indicating a magnetic phase transition, which is shown in Fig. 4(b). As shown in Fig. 4(a), the field cooled magnetization shows a rapid increase below 30 K, and almost saturates below 23 K. At 30 K, the remnant magnetization and the magnetic hysteresis loop disappear. Therefore, it is obvious that (C₆H₅)₄P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)₃] undergoes two successive magnetic phase transitions at 30 K and 23 K. The ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy for (C₆H₅)₄P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)₃] implies that the spin state at the Fe^{III} site is still paramagnetic even at 24 K. At 23 K, both of the Mn^{II} and Fe^{III} spins are eventually ordered. It is considered that the successive magnetic phase transitions in (C₆H₅)₄P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)₃] are induced by the rapid spin equilibrium at the Fe^{III} site.

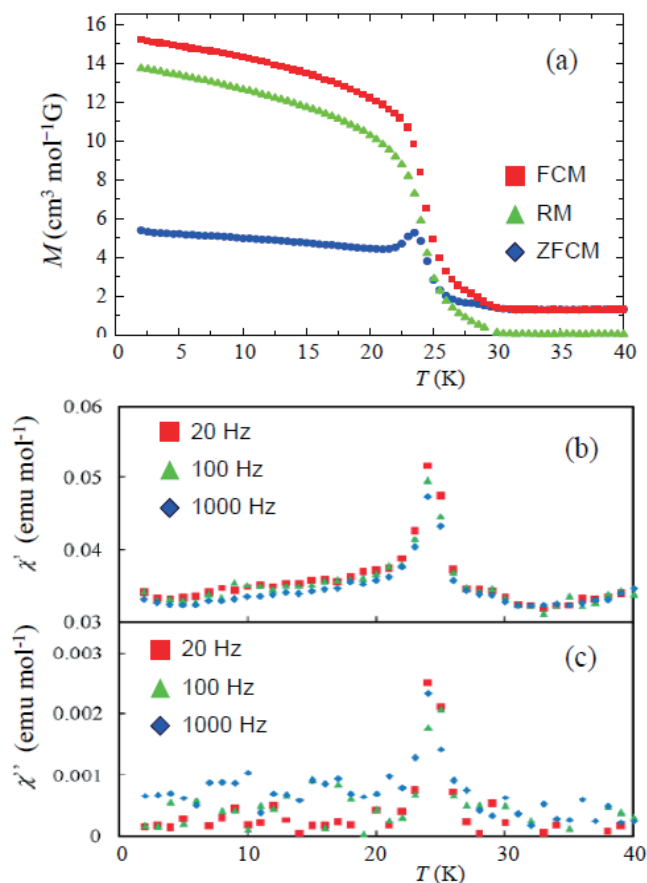


Fig. 4 (a) Magnetization, (b) in-phase ac magnetic susceptibility, (c) out-phase ac magnetic susceptibility of (C₆H₅)₄P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)₃] as a function of temperature. The temperature dependence of the zero-field-cooled magnetization (ZFCM) and the field-cooled magnetization

(FCM) were measured in the temperature range of 40 - 2 K under 3.0 mT. The remnant magnetization (RM) was measured in the same temperature range under zero field. The ac magnetic susceptibility measurements were performed in the temperature range of 40 - 2 K under ac magnetic field of 0.3 mT and frequency range of 20 - 1000 Hz.

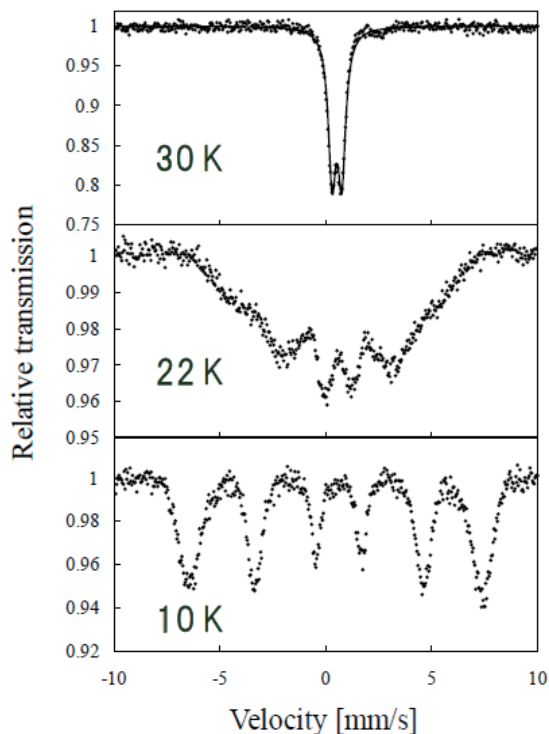


Fig. 5. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ between 30 K and 10 K.

4. Conclusion

In general, the Fe^{III} site coordinated by six S atoms is in the low-spin (LS) state, while that coordinated by six O atoms is in the high-spin (HS) state. Therefore, it is expected that the spin state of Fe^{III} coordinated by three S atoms and three O atoms is situated in the spin-crossover region. From this viewpoint, in order to build an assembled metal complex system including $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ site, we have synthesized $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ consisting of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ and $\text{Zn}^{\text{II}}\text{O}_6$ octahedra and investigated the spin state of the $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ site. The electron spin resonance (ESR) and ^{57}Fe Mössbauer spectra revealed that the rapid spin equilibrium in which the HS state and the LS state exchange in the time scale of $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$ s occurs at the $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ site. On the other hand, in the case of $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ consisting of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ and $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_6$, there exists a rapid spin equilibrium ($\tau < 10^{-7}$ s) between the HS and LS states at the $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ site, which induces the frustration of internal magnetic field between the ferromagnetic and antiferromagnetic interactions on the $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_6$ site. Owing to the frustration of internal magnetic field at the Mn^{II} site caused by the rapid spin equilibrium at the Fe^{III} site, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ undergoes the successive magnetic phase transitions at 30 K and 23 K.

Acknowledgment

The author wishes to thank Prof. M. Enomoto (Tokyo University of Science), Dr. A. Okazawa (The University of Tokyo), Dr. K. Kagesawa (Tohoku University) and Dr. Y. Ono (Mitsubishi Chemical Co.) for the fruitful collaboration. This work has partly been supported by Toyota Physical and Chemical Research Institute, and a Grant-in-Aid for Science Research from the Ministry of Education, Science, Sports and culture.

References

- [1] M. Cox, J. Darken, B.W. Fitzsimmons, A.W. Smith, L.F. Larkworthy, K.A. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1192 (1972).
- [2] K.R. Kunze, D.L. Perry, L.J. Wilson, *Inorg. Chem.*, **16**, 594 (1977).
- [3] a) K. Kagesawa, A. Okazawa, M. Enomoto, N. Kojima, *Chem. Lett.* **39**, 872 (2010), b) K. Kagesawa, *Doctoral Thesis*, (The University of Tokyo, 2011).
- [4] M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakamoto, Y. Uwatoko, J. Yamamura, *Solid State Commun.*, **130**, 415 (2004).
- [5] H. Ōkawa, N. Matsumoto, H. Tamaki, M. Ohba, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **233**, 257 (1993).
- [6] a) S.G. Carling, J.M. Bradley, D. Visser, P. Day, *Polyhedron*. **22**, 2317 (2003), b) M. Enomoto, H. Ida, A. Okazawa, N. Kojima, *Crystals*, **8**, 446 (2018),
- [7] C. Mathonière, C.J. Nuttall, S.G. Carling, P. Day, *Inorg. Chem.*, **35**, 1201 (1996).

4-methylpyrimidine を配位子とするスピנקロスオーバー高分子錯体

Spin-Crossover Coordination Polymer with 4-methylpyrimidine

東邦大理¹、東邦大複合物性センター²

北清航輔¹、高橋正^{1,2}、北澤孝史^{1,2}

Kosuke KITASE¹, Masashi TAKAHASHI^{1,2} and Takafumi KITAZAWA^{1,2}

¹ Faculty of Science, Toho University.

² Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University.

1.はじめに

当研究室では、Hofmann 型構造を持つスピנקロスオーバー(SCO)錯体に関する研究を行っている。SCO 現象とは、温度や圧力・光などの要因により、中心金属のスピンの状態が可逆的に変化する現象のことを指す。SCO 現象を示す錯体に関する研究は各地で行われているが、特に鉄(II)などの d⁶ 金属イオンの場合、高スピン状態では常磁性、低スピン状態では反磁性を示すために、分子センサーや分子スイッチなどの機能性材料への応用が期待されている。そのため、特に盛んに研究がおこなわれている。

Hofmann 型錯体とは、八面体六配位の 2 価の中心金属 M^{II} (M = Fe, Co, Cd etc.)のエクアトリアル位に直線 2 配位[M^I(CN)₂]⁻ (M^I = Cu, Ag, Au) または平面 4 配位[M^{II}(CN)₄]²⁻ (M^{II} = Ni, Pd, Pt) が、アキシャル位にピリジン系配位子が配位した構造の高分子錯体のことである。Fig. 1 には、平面 4 配位の [Ni(CN)₄]²⁻ がエクアトリアル位に、アキシャル位に pyridine が配位した錯体 Fe(pyridine)₂[Ni(CN)₄]

の構造を示した。この錯体は、Hofmann 型構造を持つ SCO 錯体の最初の報告例である[1]。Fig. 2 には Fe(pyridine)₂[Ni(CN)₄]の磁気挙動・構造を示した。さらに、直線 2 配位の[M^I(CN)₂]⁻ が配位する場合は、中心鉄 1 原子に対し[M^I(CN)₂]⁻ 2 分子が配位し、架橋配位子の全長を一辺とする二次元配位高分子層を形成する、組成 Fe(pyridine)₂[M^I(CN)₂]₂ の SCO 錯体となる[2]。また、⁵⁷Fe

Mössbauer 測定は鉄原子のスピンの状態・価数などの電子状態分析において非常に有力な手法であり、鉄(II)の場合はスピン転移によりピークが四極子分裂の大きい二重線から四極子分裂の小さい二重線に変化する。多くの Hofmann 型 SCO 錯体及び関連錯体においても当研究室により報告されており [1-11]、それらの化合物の Mössbauer スペクトルの温度依存性についても報告されている。また、他の研究室によっても関連 SCO 錯体の研究例も多く報告されている。

[12-18]。当研究室で過去に報告された Hofmann 型 SCO 錯体の 1 つに、Fe(4-methylpyrimidine)₂[Au(CN)₂]₂ がある。この錯体は、3 段階のスピン転移を示す興味深い SCO 挙動が報告されている (Tc¹ = 216, Tc² = 192, Tc²¹ = 193, Tc³¹ = 171, Tc³¹ = 174 K)[19]。今回、こ

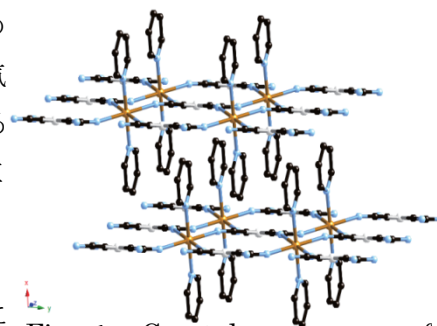


Fig. 1. Crystal structure of Fe(pyridine)₂[Ni(CN)₄]

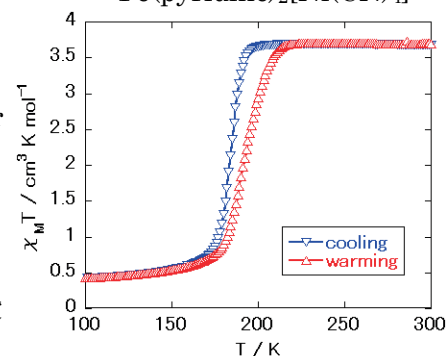


Fig. 2. Magnetic susceptibility of Fe(pyridine)₂[Ni(CN)₄]

の錯体の配位子を 4-methylpyridine から 4-methylpyrimidine に変えた新規 Hofmann 型 SCO 錯体である $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (以下錯体 1) 及び $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (以下錯体 2) を合成し、その物性を評価した。

2. 実験

錯体 1 と錯体 2 の粉末結晶は以下の方法により合成した。

錯体 1: サンプル瓶に $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohr 塩)、 $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ をモル比 1:2 の割合で加え、これを水に溶解し、そこに超音波攪拌をしながら 4-methylpyrimidine を滴下した。2-3 日後生じた沈澱を濾過した。

錯体 2: サンプル瓶に $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohr 塩)、L-アスコルビン酸、 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ をモル比 1:1:2 の割合で加え、これを水に溶解し、そこに超音波攪拌をしながら 4-methylpyrimidine を滴下した。2-3 日後生じた沈澱を濾過した。

錯体 1 と錯体 2 の単結晶は以下の方法により合成した。

錯体 1: サンプル瓶にモール塩、シアン化銀カリウムをモル比 1:2 の割合で加え、これを水に溶解させた。溶液の入ったサンプル瓶を 4-methylpyrimidine を加えたより大きなサンプル瓶の中に入れ蓋をし、3 日・1 週間後生じた結晶を濾過した。

なお、単結晶試料と粉末結晶試料は同形であることを確認している。

錯体 2: サンプル瓶にモール塩、L-アスコルビン酸、シアン化金カリウムをモル比 1:1:2 の割合で加え、これを水に溶解させた。溶液の入ったサンプル瓶を

4-methylpyrimidine を加えたより大きなサンプル瓶の中に入れ蓋をし、3 日・1 週間後生じた結晶を濾過した。

合成した単結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を、粉末結晶を用いて磁化率測定、錯体 1: については ^{57}Fe Mössbauer 測定を行った。

錯体 2: については、錯体中の Au 原子の L_1 吸収端のエネルギー (14.353 keV) と ^{57}Fe Mössbauer 測定に使用する γ 線のエネルギー (14.4 keV) のエネルギーが極めて近いために、この γ 線が吸収され、測定の妨害となってしまいうため測定を行わなかった。なお、吸収体を薄くすることによりこの妨害を軽減することができ [20]、実際に Au を含む鉄錯体で ^{57}Fe Mössbauer 測定を行った例は存在するが [21]、この場合でも影響を受けない Ag 錯体と比較してスペクトル中の γ 線の強度は大きく低下している。

3. 結果と考察

3.1. 磁化率測定

Fig.3, 4 に錯体 1 及び錯体 2 の磁化率測定を示す。測定は 4 K – 300 K まで 1 K min^{-1} で行った。錯体 1 は 130 – 140 K の間で 6 K のヒステリシスを持った 1 段階のスピントランス (Tc \uparrow = 138 K, Tc \downarrow = 132 K)、錯体 2 については 180 – 200 K の間で 2 段階目に 1 K のヒステリシスを示す 2 段階のスピントランス

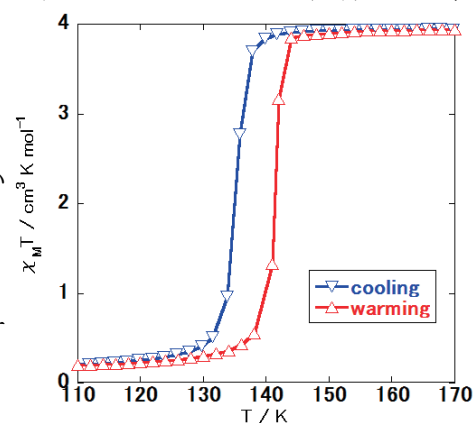
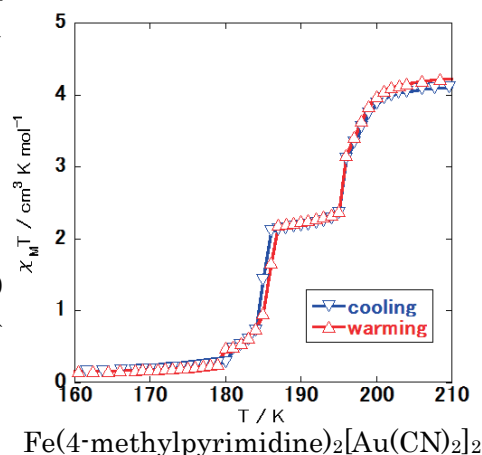


Fig 3. Magnetic susceptibility of $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$



$\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

示した。(Tc¹ = 202 K, Tc^{2↑} = 187 K, Tc^{2↓} = 186 K) 錯体 2 の 190 K に存在する中間状態では、磁化率が室温での値と低温での値の中間程度の値をとっていた。また、錯体 2 について、過去に報告されている錯体である Fe(4-methylpyridine)₂[Au(CN)₂]₂[19] と転移温度を比較すると、転移温度が 10–15 K 高温側にシフトしていた。これら 2 つのピリミジン錯体の間では、ヒステリシスの有無や転移の段数等のスピン挙動に大きな差があった。この要因としては、錯体 1 は単層構造であるのに対し、錯体 2 は二層構造であることにより半分の鉄原子がスピン転移した状態も取れることが考えられる。

3.2. 結晶構造

錯体 1 及び錯体 2 の 298 K 及び完全にスピン転移した低温(錯体 1 の場合 150 K、錯体 2 の場合 100 K)での結晶構造を比較した。室温での両錯体の構造を比較すると、錯体 1 は単層の Hofmann 型骨格を持ち空間群が *Pccn* であり、ピリミジン環の鉄に配位していない窒素原子が銀原子と接近していた。これに対し、錯体 2 は親金相互作用による二層構造を持ち空間群が *Pbcm* であり、ピリミジン環の鉄に配位していない鉄原子は 2 つの方向の間でディスオーダーを起こしていた。また、錯体 1 については 296 K 及び 100 K での構造を比較すると空間群は同じ *Pccn* であるが、Fe–N(CN)間の結合が 2.148(6) Å から 1.945(7) Å と短くなり、単位胞が 1969.9(4) Å³ から 1826(2) Å³ へ縮小した。これは磁化率測定での挙動を支持する。一方、錯体 2 については 298 K 及び 150 K での構造を比較すると空間群は同じ *Pbcm* であるが、Fe–N(CN)間の結合が 2.151(4) Å から 1.949(4) Å と短くなり、単位胞が 2059.0(3) Å³ から 1911.4(3) Å³ へ縮小した。また、190 K では単位胞の対称性が *P2₁/m* に低下し、鉄が 2 サイト存在していた。この時の鉄サイトは Fe–N(CN)間の結合長が 2.14(3) Å と 1.98(2) Å の 2 種類あり、高スピン状態での距離と低スピン状態での距離のもの 2 種類が交互に存在していることが分かった。これはこの錯体が 2 段階のスピン転移を示すという磁化率測定での挙動を支持する。すなわち、中間状態で対称性低下が起きている。

3.3. Mössbauer 測定

Fig.5 に錯体 1 の ⁵⁷Fe Mössbauer 測定のスペクトルを示す。冷却時・昇温時ともに 140 K から 130 K の間で高スピン状態鉄(II)原子の四極分裂が大きいダブルレットから低スピン状態鉄(II)原子の四極分裂が小さいダブルレットへの変化があり、異性体シフトが変化した。295 K 及び 78 K での値は下の Table 1 のとおりである。

Table 1. IS, QS and Γ of complex 1

T / K	Spin state	IS / mm s ⁻¹	QS / mm s ⁻¹	Γ / mm s ⁻¹
295	HS	1.078	1.178	0.266
78	LS	0.479	0.284	0.285

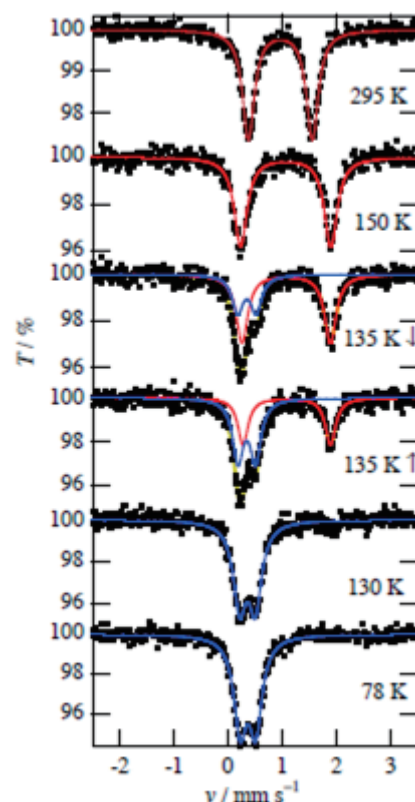


Fig 5. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of Fe(4-methylpyrimidine)₂[Ag(CN)₂]₂

295 K 及び 78 K でのスペクトルの超微細構造パラメーターはそれぞれ高スピン状態鉄(II)のスペクトルおよび低スピン状態鉄(II)の八面体 6 配位構造の超微細構造パラメーターの範囲にある。メスバウアースペクトルより、試料中の鉄原子はすべて鉄(II)として存在し、他の価数の鉄原子は含まれておらず、水が配位した錯体も含まれていないことがわかる。この結果は磁化率測定の結果を支持するものであるが、磁化率測定において観測されたヒステリシスは非常に小さなものとなっている。このような結果となった要因として、磁化率測定では 1 K min^{-1} の速度で降温・昇温を行いその時のデータをとった一方で、Mössbauer 測定では 1 つの試料に対し数日かけて測定を行うことにより、熱平衡の状態で行ったという違いがあり、これによりヒステリシスの挙動が変化したことが考えられる。磁化率測定において、温度変化の速度を変えることによりヒステリシスが変化する現象は報告例があり[22-26]、これらの多くが温度の変化速度を遅くするとヒステリシスが狭くなっている。今回の錯体でも、このような現象によりゆっくりと温度変化を行った Mössbauer 測定ではヒステリシスが非常に小さくなったと考えられる。

4.まとめ

今回、錯体 1 及び錯体 2 を合成し、その物性を評価した。まず、両錯体の結晶構造を比較すると、錯体 1 は単層構造であるのに対し、錯体 2 は親金相互作用による二層構造をとっているという違いが見られた。

次に、両錯体は共に SCO 挙動を示すが、両者はその挙動が大きく異なることが示された。錯体 1 は 1 段階の SCO であり、錯体 2 は 2 段階 SCO であり、大きく転移温度も異なっている。これは、錯体 1 は単層構造であるのに対し、錯体 2 は二層構造であることによるものであると考えられる。また、錯体 2 について、過去に報告された錯体である $\text{Fe}(4\text{-methylpyridine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ と転移温度を比較すると、転移温度が 10 – 15 K 高温側にシフトしていた。

また、錯体 1 の ^{57}Fe Mössbauer 測定では、冷却時・昇温時ともに 140 K から 130 K の間で高スピン状態鉄(II)原子の四極分裂が大きいダブレットから低スピン状態鉄(II)原子の四極分裂が小さいダブレットへの変化が見られ、磁化率測定と同様の SCO 現象が観測された。ヒステリシスの幅が非常に小さくなった要因としては、磁化率測定とは異なり熱平衡の状態で行ったためであると考えられる。

今回、 ^{57}Fe Mössbauer 測定をすることができなかった 錯体 2 については、最近軟 X 線による高スピン状態の捕捉(SOXIESST)が観測されており[27]、 ^{57}Co を用いた $\text{Co}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ の発光 Mössbauer 測定により核崩壊による低スピン状態から高スピン状態の捕捉(NIESST) [28] が観測されているので、同様なことが $\text{Co}(4\text{-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ で観測されるかを検討することは重要であると考えられる。また $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ においても SOXIESST 現象が観測されており、[27]NIEEST 現象と SOXIESST 現象の関連性を検討していくことも重要であると考えられる。

references

- [1] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki and T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **6**, 119 (1996).
- [2] J. A. Rodríguez-Velamazán, M. Castro*, E. Palacios, and R. Burriel, T. Kitazawa, and T. Kawasaki, *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 1256 (2007).

- [3] T. Kitazawa, Y. Sato, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **286**, 431 (1996).
- [4] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **311**, 575 (1998).
- [5] Takafumi Kitazawa, Miwa Takahashi, Masashi Takahashi, Masuo Takeda, Miki Enomoto, Akira Miyazaki, Toshiaki Enoki and Masuo Takeda, *J. Radioanal Nucl Chem.*, **239**, 285 (1999).
- [6] T. Kitazawa, K. Hosoya, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, I. Marchuk, S. M. Filipek, *J. Radioanal Nucl Chem.*, **255**, 509 (2003).
- [7] T. Kitazawa, M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **226**, 27 (2014).
- [8] T. Kitazawa, M. Sekiya, T. Kawasaki and M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **237**, 1 (2016).
- [9] K. Hosoya, S. Nishikiori, M. Takahashi and T. Kitazawa, *Magnetochemistry*, **2**, 1 (2016).
- [10] T. Kitazawa, T. Kawasaki, H. Shiina and M. Takahashi, *Croat. Chem. Acta.*, **89**, 111 (2016).
- [11] T. Kitazawa, T. Kishida, T. Kawasaki and M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **238**, 1 (2017).
- [12] C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. A. Real, and A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.* **18**, 507 (2012).
- [13] L. Piñeiro-López, M. Seredyuk, M. C. Muñoz and J. A. Real. *Chem. Commun.*, **50**, 1833 (2014).
- [14] W. Liu, L. Wang, Y-J. Su, Y-C. Chen, J. Tucek, R. Zboril, Z-P. Ni and M-L. Tong, *Inorg. Chem.*, **54**, 8711 (2015).
- [15] O. I. Kucheriv, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, S. Dechert, M. Haukka, I. O. Fritsky, and I. A. Gural'skiy, *Inorg. Chem.*, **55**, 4906 (2016).
- [16] Y. Meng, Q-Q. Sheng, Md. N. Hoque, Y-C. Chen, S-G. Wu, J. Tucek, R. Zboril, T. Liu, Z-P. Ni, and M-L. Tong, *Chem. Eur. J.*, **23**, 10034 (2017).
- [17] L. Piñeiro-López, F. J. Valverde-Muñoz, M. Seredyuk, M. C. Muñoz, M. Haukka, and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **56**, 7038 (2017).
- [18] N. F. Sciortino, F. Ragon, Y. M. Klein, C. E. Housecroft, C. G. Davies, Guy N. L. Jameson, G. Chastanet, and S. M. Neville, *Inorg. Chem.* **57**, 11068 (2018).
- [19] T. Kosone, I. Tomori, C. Kanadani, T. Saito, T. Mochida and T. Kitazawa, *Dalton Trans.*, **39**, 1719 (2010).
- [20] 佐野 博敏 著, "メスバウアー分光学" (第 2 刷), p 62- 63 株式会社講談社 (1976).
- [21] Z. Arcís-Castillo, M. C. Muñoz, G. Molnár, A. Bousseksou and J. A. Real, *Chem. Eur. J.*, **19**, 6851 (2013).
- [22] G. Miller, S. Narayanaswamy, J. L. Tallon and S. Brooker, *New J. Chem.*, **38**, 1932 (2014).
- [23] R. Kulmaczewski, J. Olguín, J. A. Kitchen, H. L. C. Feltham, G. N. L. Jameson, J. L. Tallon, and S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 878 (2014).
- [24] M. Yamasaki and T. Ishida, *J. Mater. Chem. C.*, **3**, 7784 (2015).

- [25] K. Ridier, S. Rat, H. J. Shepherd, L. Salmon, W. Nicolazzi, G. Molnár and A. Bousseksou, *Phys. Rev. B.*, **96**, 134106 (2017).
- [26] K. Ridier, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, G. Molnár and A. Bousseksou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 9139 (2018).
- [27] A. Y. Mohamed, M. Lee, K. Kitase, T. Kitazawa, J-Y. Kim, D-Y. Cho, *Crystals.*, **8**, 433 (2018).
- [28] T. Sato, F. Ambe, T. Kitazawa, H. Sano, M. Takeda, *Chem. Lett.*, **26**, 1287 (1997)

スピנקロスオーバー挙動を示す Hofmann-like 2D 錯体化合物の特性評価

Evolution for Spin Crossover 2D Hofmann-like Coordination Polymers

東邦大理¹, 東邦大複合物性センター²

東邦大理¹, 東邦大複合物性センター²

北澤孝史^{1,2}, 椎名瞳¹, 高橋正^{1,2}

Takafumi Kitazawa^{1,2}, Hitomi Shiina¹, and Masashi Takahashi^{1,2},

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

² Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University

1. はじめに

高スピン状態と低スピン状態の双安定状態を温度、圧力、光、磁場、ゲスト分子脱着等の外部刺激により往来するスピנקロスオーバー(SCO)挙動は d^6 である Fe^{II} 錯体について多く研究されており、配位高分子錯体についても架橋配位子による協同効果が期待されることから精力的に研究されている[1,2]。特にシアニド基は、単座配位子と両座配位子の両方の挙動をすることができる。 $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$)ではシアニド基が単座配位子として挙動する為、平面四配位単核錯体となる。また $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$)を使用したホフマン型配位高分子 SCO 錯体 $\text{Fe}(\text{L})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{L} = \text{Ligand}; \text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$)ではシアニド基が架橋配位子となり、八面体六配位構造を取る Fe^{II} と四面体四配位構造を取る M を連結している。よって $\text{Fe}(\text{L})_2\text{M}(\text{CN})_4$ は 2 次元層状構造を形成している配位高分子錯体であり、 L を変化させることにより構造制御が可能である[3-25]。

配位高分子をホスト骨格に有するホフマン型 SCO 錯体は、二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有機ゲスト分子等からなっており、その磁気挙動がこれらの構成要素の多様な組み合わせで興味深い有益な挙動を示すことが見出されている[1-25]。当グループでは、1996年にホフマン型包接体錯体の系統的研究過程において、現在の SCO 研究において多大なヒントを与えている 2 次元構造を有する超分子 SCO 化合物 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ を見出しており、この化合物は低温で磁気転移を示すことが SQUID とメスバウアー分光法を用いて証明された[3a]。さらに単結晶構造解析から磁気転移を Fe^{II} イオン周りの配位構造変化を高スピン(HS)と低スピン(LS)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、八面体 6 配位鉄(II)イオンに配位している pyridine を架橋配位子となり得る pyrazine に変えた 3 次元構造錯体 $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{M}(\text{CN})_4]_n\text{H}_2\text{O}$ を合成し、室温付近でのスピン転移温度を実現した^[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転移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。これらの研究に触発され、最近では国内、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[1-25]。すなわち、プロトタイプである $[\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ は多彩な構造展開が可能であり、その構造展開により SCO 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、結晶学的に同型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士の協動的相互作用(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、近年ゲスト分子の宿主相におけるスピנקロス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[6-25]。

今回は電気陰性度が比較的高い O 原子を含みかつ傘高い pyridine 系配位子がどのように SCO 挙動に影響を与えるかの観点から、Ethyl Isonicotinate を配位子とし、また平面四配位型ユニットに $[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ を有する 2 次元配位高分子ホフマン型スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ について、結晶学的観点およびメスバウアー分光学的に研究した。また、 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 部位がどのように SCO 挙動に影響を与えるか検討した。

また、Ni, Pd および Pt はともに 10 族元素であるが周期の違いがどのように SCO に影響するかも検討した。

2. 実験

合成は、自己集積化機能を用いたスポット合成で行った。直接法では粉末結晶の合成を行い、蒸気拡散法で単結晶の合成を行った。 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Pt}$)、緩衝溶液としてクエン酸と 1,3-diaminopropane を水に溶かし、Ethyl Isonicotinate を反応させた。合成した粉末結晶で ^{57}Fe メスバウアー分光測定を行った。単結晶試料および粉末試料ともに、同形構造を有していることを結晶学的実験より確認した。なお、系によっては、粉末結晶と単結晶が異なる磁気挙動を示す多形となることがあるが、今回の 2 次元スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ については、そのようなことは起きていない。

3. 結果と考察

蒸気拡散法で得られた良好な単結晶を用いて $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ の構造を X 線構造解析より決定し、Figure 1 に示す。八面体 6 配位構造を持つ $\text{Fe}(\text{II})$ を中心に Ethyl Isonicotinate の N 原子が 2 つ配位しており、エクアトリアル位に 4 つの $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ が無限に架橋した二次元構造をしている。 $\text{Fe}-\text{N}$ の平均結合距離は室温で 2.1785 Å、低温で 1.966 Å とそれぞれ高スピン状態および低スピン状態に相当し、SCO 現象が起きていることが支持され、これは室温で黄色、

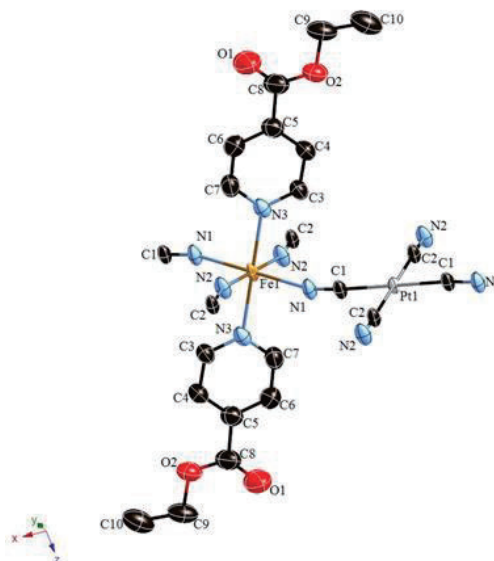


Fig. 1 Crystal structure of $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$

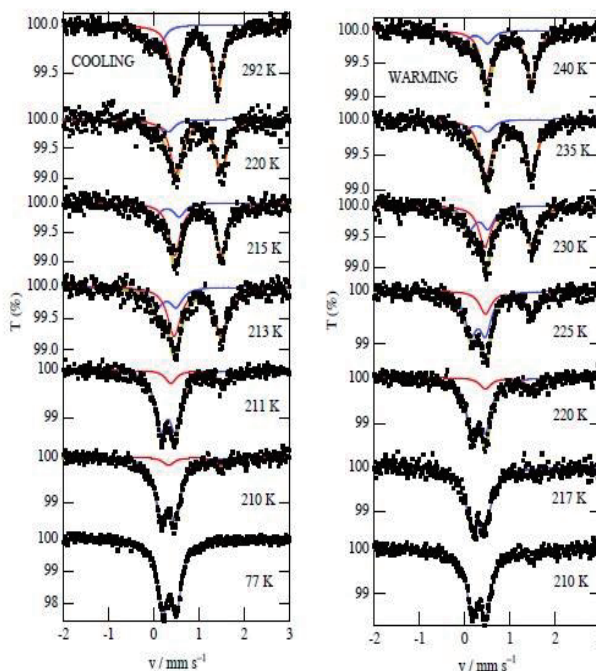


Fig.2 Mössbauer spectra of $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$

77 K で赤色の化合物の色の変化にも関連している。

$\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ は、平面四配位ユニットをもつ2次元高分子錯体であるが、直線二配位ユニットを有するホフマン型 SCO 配位高分子 $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ag}(\text{I}), \text{Au}(\text{I})$) は Fe^{2+} と $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ のユニットがシアニド基を介して連結した二次元シート構造であり、このシートが積層した結晶構造となる点においては共通点を持つ[15-21]。L はピリジン系配位子であり、シートに対して垂直方向に配位しており、一定の置換基サイズの配位子において、シート構造を持った SCO 物質群を開発できることを示している。この物質系は数多く発見されているホフマン型化合物の中でも、配位子 L の選択の幅が広く、置換基の極性や嵩高さによってフレームワーク構造の破壊を起こしづらい稀有な特徴を持つ。

Figure 2 の ^{57}Fe メスバウアースペクトルより、高温では高スピン状態の比較的大きな四極分裂をもつダブレットを示し、低温では低スピン状態の比較的小さな四極分裂を持つダブレットを示し、SCO 転移が明確に示されている 292 K では異性体シフト(IS) = 1.058 mm s⁻¹、四極子分裂(QS) = 0.917 mm s⁻¹で HS 状態は 100 %だった。なお、Fe(III)と思われる不純物のピークが見られる。一方 77 K では IS = 0.458 mm s⁻¹、QS = 0.302 mm s⁻¹で HS 状態は 0 %と完全に LS 状態であった。また 292 K での IS と QS 値は S = 2 の時の Fe(II)の範囲内にあり、77 K での IS と QS 値は S = 0 の時の Fe(II)の範囲内にある為、この錯体の Fe は 2 価でスピン転移が起きていることがわかる。なお Pt が 14 keV の γ 線を非共鳴吸収するため γ 線の吸収が大きく、 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ と比べるとこの系のメスバウアーの測定は難しいが、試料厚みを薄くして時間をかけて測定して解析可能なスペクトルを得た。

また、メスバウアーのデータは、SQUID の測定において降温時 214 K から 212 K 付近にかけて急激な 1 段階スピン転移が起こり、昇温時には 236 K から 238 K 付近にかけて急激な 1 段階スピン転移が起こり、そのヒステリシスが 24 K であることと一致している。

また、 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ は、 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ とスピncrossオーバー挙動が大きく変わらないのは、Pt(II)と Pt(II)のイオン半径がほとんど同じであることに関連している。すなわち、化学圧力効果が同じであるので、スピン転移温度が同じであるとも考えられる[22]。

また、 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ についても、a soft X-ray-induced excited spin state trapping (SOXEISST) effect が、 $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ と同様に起こる[23]可能性があるので、実験を進めたいと考えている。さらに、合成条件により、4-CN-pyridine を用いた系[24]のように、異なるスピncrossオーバー錯体ができるかの検討も進めていきたい。Mn²⁺は、d⁵の電子配置を持つことから、Fe²⁺のサイトに Mn²⁺をドーピングすると磁気挙動がいかように変化するかの検討も進めていきたい[25]。

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, M. Takahashi, M. 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. Gasper, 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. Gasper, 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] S. Ueno, T. Kawasaki, J. Okabayashi, T. Kitazawa “2D spin-crossover coordination polymer Fe(hexyl-nicotinate)₂[Au(CN)₂]₂”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**(5), 581-583, (2016).
- [16] K. Hosoya, S. Nishikiori, Ma. Takahashi, T. Kitazawa “Spin-Crossover Behavior of Hofmann-Type-Like Complex Fe(4,4'-bipyridine)Ni(CN)₄·nH₂O Depending on Guest Species”, *Magnetochemistry*, **2**(1), 1-10, (2016).
- [17] A. Yamagishi, T. Kawasaki, K. Hiruma, H. Sato, T. Kitazawa, “Emission behaviour of a series of bimetallic Cd(II)-Au(I) coordination polymers” *Dalton Trans.* **45**(18), 7823-7828, (2016).
- [18] J. Okabayashi, S. Ueno, T. Kawasaki, T. Kitazawa “Ligand 4-X pyridine (X = Cl, Br, I) dependence in Hofmann-type spin crossover complexes: Fe(4-Xpyridine)₂[Au(CN)₂]₂” J. Okabayashi, S. Ueno, T. Kawasaki, T. Kitazawa, *Inorg. Chim. Acta*, **445**, 17-21, (2016).
- [19] S. Ueno, T. Kawasaki, J. Okabayashi, T. Kitazawa “Structural, electronic, and magnetic properties of novel spin-crossover complex: Fe(butyl nicotinate)₂[Au(CN)₂]₂”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**(4), 551-553, (2015).
- [20] J. Okabayashi, S. Ueno, Y. Wakisaka, T. Kitazawa “Temperature-dependent EXAFS study for spin crossover complex: Fe(pyridine)₂Ni(CN)₄”, *Inorg. Chim. Acta*, **426**, 142-145, (2015).
- [21] A. Sugaya, S. Ueno, J. Okabayashi, T. Kitazawa, “Crystal structure and magnetic properties of the spin crossover complex Fe^{II}(ethyl nicotinate)₂[Au^I(CN)₂]₂” *New J. Chem.* **38**(5), 1955-1958, (2014).
- [22] T. Kitazawa, T. Kishida, T. Kawasaki, M. Takahashi, Spin crossover behaviour in Hofmann-like coordination polymer Fe(py)₂[Pd(CN)₄] with ⁵⁷Fe Mössbauer spectra. *Hyperfine Interact.* **2017**, 238.
<https://doi.org/10.1007/s10751-017-1436-4>
[http://www.medic.dicp.ac.cn/conference/mecame2017/volume/238/preprint%20Hyperfine%20Interactions%20238\(2017\)65%20Kitazawa.pdf](http://www.medic.dicp.ac.cn/conference/mecame2017/volume/238/preprint%20Hyperfine%20Interactions%20238(2017)65%20Kitazawa.pdf)
- [23] A.Y. Mohamed, M. Lee, K. Kitase, T. Kitazawa, J.-Y. Kim, D.-Y. Cho, Soft X-ray Absorption Spectroscopy Study of Spin Crossover Fe-Compounds: Persistent High Spin Configurations under Soft X-ray Irradiation. *Crystals* **2018**, *8*, 433. <https://doi.org/10.3390/cryst8110433>
- [24] T. Kosone, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa, New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding. *Crystals* **2018**, *8*, 415. <https://doi.org/10.3390/cryst8110415>

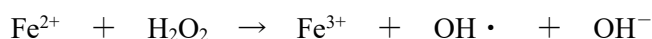
[25] Takashi Kosone, Yu Onishi, Syogo Okuda, Ayaka Haigo, Takafumi Kitazawa, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* 2018, **43**(4), 245-248. Metal Doping Effects on the Spin Transition properties of the Two-Dimensional Coordination Polymer $\{\text{Fe}^{\text{II}}_x\text{M}^{\text{II}}_{1-x}(\text{3-Fluoropyridine})_2[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\}$ (M = Mn, Co)”
<https://doi.org/10.14723/tmrsj.43.245>

グルタチオンを含むFe²⁺凍結水溶液の
メスバウアースペクトル；
生体内におけるグルタチオンの機能の検討の一環として
Mössbauer Spectra of Frozen Solutions Containing Fe²⁺ and Glutathione;
One Aspect of Researches of Biological Function of Glutathione

(東京農業大学) 有馬治人、大野由依、菅野かさね、尾崎和帆、川越 樹、木俣真弥、鈴木智典、
新村洋一 (東レリサーチセンター) 中本忠宏 (大同大学) 高山 努、酒井陽一
(Tokyo University of Agriculture) Haruto Arima, Yui Ohno, Kasane Sugano, Kazuho Ozaki,
Tatsuki Kawagoe, Shinya Kimata, Tomonori Suzuki, Youichi Niimura
(Toray Research Center) Tadahiro Nakamoto
(Daido Univesity) Tsutomu Takayama, Yoichi Sakai

1. はじめに

近年、生体内の活性酸素種 (OH[•]、O₂^{-•}、H₂O₂など) の反応が注目されるようになってきたが、さまざまな疾患に関与するとされるからである。活性酸素種のなかでもヒドロキシラジカル (OH[•]) の威力は大きい。過酸化水素 (H₂O₂) は、遊離のFe²⁺と反応して、ヒドロキシラジカルを生成することが知られている。



これはフェントン反応とよばれている。

東京農業大学・新村研究室においては、*in vitro*実験で、上記のフェントン反応がDNAを損傷 (分解) することを示した。この実験系に、さらにグルタチオンを添加することにより、DNA損傷、すなわちフェントン反応を、大きく抑制できることを見出している [1]。グルタチオンとは、グルタミン酸、システイン、グリシンの3つの必須アミノ酸がアミド結合したトリペプチド (γ -Glu-Cys-Gly) である。図1に分子構造を示す。

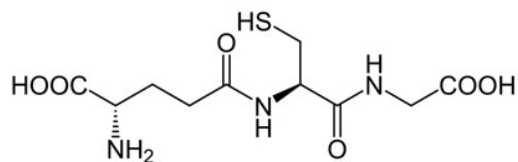


図1. グルタチオンの分子構造

HiderとKong [2]によれば、動植物の細胞質におけるグルタチオン濃度は非常に高く、2~10 mMであるという。グルタチオンの防御機能と関係しているのかもしれない。一方、細胞での遊離のFe²⁺は、鉄貯蔵タンパクであるフェリチンに捕捉されているFe³⁺が、スーパーオキシドアニオンラジカル (O₂^{-•}) により還元され、細胞質に供給される[3]。

活性酸素種による疾患は、以上のように、鉄、グルタチオンがバイプレーヤーとして重要な役割を果たしていることは確かになりつつあるが、具体的な鉄イオンの化学種、反応プロセスはよくわからない点が多い。

これらのことを明らかにするため、我々は、⁵⁷Feメスバウアー分光法を用い、*in vitro*実験 (凍結溶液系) および*in vivo*実験 (バクテリア培養系) により調製した試料中の鉄の化学状態 (価数、結合状態など) を追跡している。今回は、Fe²⁺とグルタチオンを含む凍結水溶液中での鉄の化学状態を調べたので報告する。

2. 実験

A. $^{57}\text{Fe}^{2+}$ 水溶液の調製

市販の ^{57}Fe 濃縮(95%)金属鉄を、濃塩酸に加熱しながら溶かし Fe^{2+} 塩酸水溶液を調製した。 Fe^{2+} であることは、後に示すメスバウアースペクトルから確認した。

B. 凍結水溶液の調製

Fe^{2+} の濃度、グルタチオンの濃度を、それぞれ、1mM、10mMとなるよう、HEPES緩衝水溶液をつくった。2回の調製を行い、最終的なpHは、それぞれ、8.4、7.0とした。

嫌気グローブボックス中で、0.3mLの溶液を液体窒素に浸けて急冷凍結した。

凍結の前に、以下の3通りの処理をした。

- (1) 嫌気(空気完全遮断)下で、凍結した。溶液はほとんど無色であった。
- (2) 短時間空気に曝したのち(溶液は薄いピンク色となった)、凍結した。
- (3) 十分に(一昼夜)空気に曝したのち(溶液は黄変した)、凍結した。

C. メスバウアースペクトルの測定

A, Bで調製された6凍結試料を、通常の吸収法メスバウアー分光法で、78Kで測定した。スペクトルの横軸であるドップラー速度は、室温の金属鉄のスペクトルのセクテット吸収位置によって校正した。メスバウアースペクトルの解析(フィッティング)は、市販のプログラムであるMossWinn 4.0i Preを使って行った。

3. 結果と考察

図2、図3に、それぞれ、pH8.4、7.0で調製した78K-メスバウアースペクトルを示す。図2(1)、図2(3)、図3(3)は1組のダブルットとして、図2(2)、図3(1)、図3(2)は2組のダブルットとして、フィッティングできた。

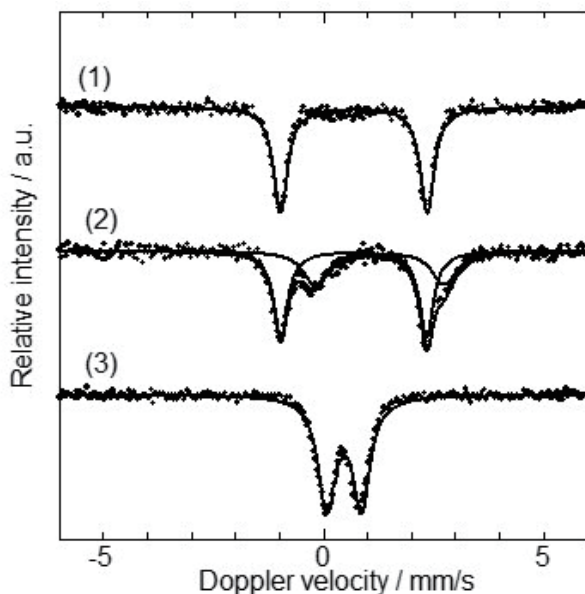


図2. $^{57}\text{Fe}^{2+}$,グルタチオンの凍結水溶液 (pH 8.4) のメスバウアースペクトル (78K); (1) 嫌気調製 (2) 短時間空気曝し (3) 一昼夜空気曝し

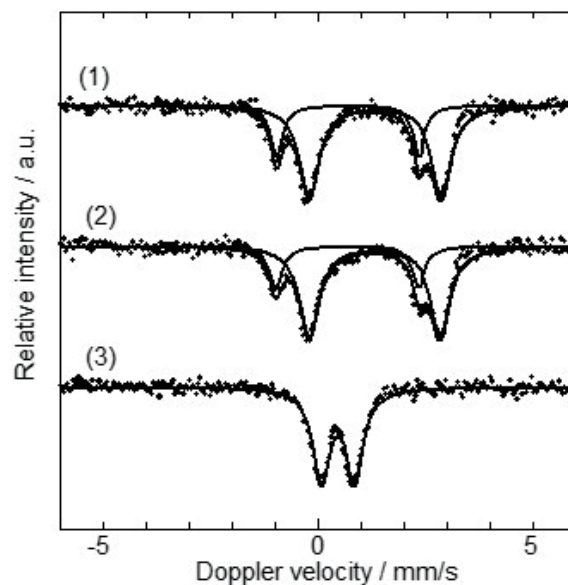


図3. $^{57}\text{Fe}^{2+}$,グルタチオンの凍結水溶液 (pH 7.0) のメスバウアースペクトル (78K); (1) 嫌気調製 (2) 短時間空気曝し (3) 一昼夜空気曝し

表1、2には、得られたメスバウアーパラメータ（異性体シフト(IS)、四極分裂(QS)、線幅(LW)、相対面積強度(Area))を示した。

表1. $^{57}\text{Fe}^{2+}$,グルタチオンの凍結水溶液(pH 8.4)のメスバウアーパラメータ (78K);
(1)嫌気調製 (2)短時間空気曝し (3)一昼夜空気曝し

	IS/ mm/s	QS/ mm/s	LS/ mm/s	Area/ %	状態
(1)	0.692 (2)	3.319 (5)	0.386 (7)	100	高スピン型 Fe^{2+} (イオウ、窒素 5配位)
(2)	0.687 (4)	3.297 (7)	0.38 (1)	60 (2)	高スピン型 Fe^{2+} (イオウ 窒素 5配位)
	1.28 (1)	2.92 (2)	0.66 (4)	40 (2)	高スピン型 Fe^{2+} (酸素 6配位)
(3)	0.465 (2)	0.759 (4)	0.467 (5)	100	高スピン型 Fe^{3+} (酸素 6配位)

表2. $^{57}\text{Fe}^{2+}$,グルタチオンの凍結水溶液(pH 7.0)のメスバウアーパラメータ (78K);
(1)嫌気調製 (2)短時間空気曝し (3)一昼夜空気曝し

	IS/ mm/s	QS/ mm/s	LS/ mm/s	Area/ %	状態
(1)	0.700 (6)	3,30 (1)	0.33 (2)	26 (1)	高スピン型 Fe^{2+} (イオウ、窒素 5配位)
	1.335 (5)	3.087 (8)	0.54 (1)	74 (2)	高スピン型 Fe^{2+} (酸素 6配位)
(2)	0.686 (7)	3.31 (1)	0.36 (2)	23 (1)	高スピン型 Fe^{2+} (イオウ、窒素 5配位)
	1.326 (5)	3.058 (8)	0.55 (1)	77 (2)	高スピン型 Fe^{2+} (酸素 6配位)
(3)	0.467 (4)	0.793 (7)	0.47 (1)	100	高スピン型 Fe^{3+} (酸素 6配位)

表1、2に示された今回測定された6つメスバウアースペクトルのパラメータ値を精査すると、3鉄化学種に大別できることがわかる。すなわち、

- ・高スピン型 Fe^{2+} (イオウ,窒素 5配位)
- ・高スピン型 Fe^{2+} (酸素 6配位)
- ・高スピン型 Fe^{3+} (酸素 6配位) である。

このなかで興味深い化学種は、高スピン型 Fe^{2+} (イオウ、窒素 5配位)であろう。IS=0.69mm/s、QS=3.3 mm/sは、高スピン Fe^{2+} であるが、この状態としてはIS値が小さめであることから、共有結合性の強い原子、たとえばイオウが Fe^{2+} に配位していることが推定される。Hamedら[4]は先行研究で、ほぼ同じくらいIS、QS値を、イオウ、窒素を配位原子として含み5配位である化学種[5]のものと推測している。本研究でも、グルタチオンが配位子とした高スピン型 Fe^{2+} 化学種が生成したことは確かである。

pH8.4の凍結水溶液/嫌気状態として調製した試料(図2(1)および表1(1))では、1組のダブルレット (IS=0.692mm/s、QS=3.319mm/s)としてスペクトル解析された。鉄化学種が、グルタチオンと結びついた Fe^{2+} 状態を、ほぼ100%とっていることを示している。この状態は酸素曝し、あるいはpH値の低減に対し安定ではなく、グルタチオンを配位子としては失った高スピン型 Fe^{2+} (酸素 6配位)化学種に、速やかに変化していくことも本研究で明らかとなった。

我々は、ここで報告した*in vitro*実験だけでなく、大腸菌、*Amphibacillus xylanus*菌に ^{57}Fe を取り込

ませながら培養した*in vivo*系でもメスバウアー実験を進めている。研究の目的の“本丸”は、もちろん後者における鉄の化学状態の知見を得ることであるが、今回の報告の成果は、そのリファレンスとして有用なものになるであろう。

参考文献

- [1] 名須川哲哉、「Amphibacillus xylanus の小分子が関与する好気代謝系に関する研究」東京農業大学・修士論文 (2016. 3).
- [2] R. C. Hider and X. L. Kong, “Glutathione: a key component of the cytoplasmic labile iron pool” *Biometals*, **24**, 1179 (2011).
- [3] 藤田直、「活性酸素，過酸化脂質，フリーラジカルの生成と消去機構並びにそれらの生物学的作用」*薬学雑誌*, **122**, 203 (2002).
- [4] M. Y. Hamed, J. Silver, and M. T. Wilson, “Studies on the reactions of ferric iron with glutathione and some related thiols. Part III. A study of the iron catalyzed oxidation of glutathione by molecular oxygen” *Inorganica Chimica Acta*, **80**, 237 (1983).
- [5]. K. D. Karlin, and S. J. Lippard, “Sulfur-bridged binuclear iron(II) complexes. Effect of ligand constraints on their physical properties; reactions with carbon monoxide and alkyl isocyanides” *Journal of American Chemical Society*, **98**, 6951 (1976).

湿式法による複合オキシ水酸化鉄微粒子の作製

Production of iron oxyhydroxide nanoparticles by a wet chemical method

東理大理¹、電通大²、理研³

西田直樹¹、天笠翔太¹、伊藤帆奈美¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹

N. Nishida¹, S. Amagasa¹, H. Ito¹, Y. Kobayashi^{2,3} and Y. Yamada¹

¹Faculty of Science, Tokyo University of Science

²The University of Electro-Communications

³RIKEN

1. はじめに

オキシ水酸化鉄は α -FeOOH (Goethite)、 β -FeOOH (Akaganeite)、 γ -FeOOH (Lepidocrocite)、 δ -FeOOH (Feroxyhyte)が知られている。特に、 δ -FeOOH は自然界ではほとんど存在せず、合成も困難であったため報告例も少ない。さらに、 α -、 β -、 γ -FeOOH は反強磁性を示すのに対し δ -FeOOH のみがフェリ磁性を示すなど非常に興味深い物質である[1]。一方、磁性ナノ粒子の研究は触媒やMRI、ドラッグデリバリーシステムなどの応用への期待から盛んに研究されている。近年、 δ -FeOOH ナノ粒子に関してもいくつかのグループが研究を開始しており、超常磁性を示すことや光触媒への応用の可能性を示唆している[2,3]。

さらに、鉄ナノ粒子に他の金属を複合させた複合ナノ粒子も以前より研究がなされている。例えば先述の δ -FeOOH にニッケルなどの元素を複合させることによって、光触媒活性が大きく向上することも報告されている[4]。しかし、 δ -FeOOH ナノ粒子はそのままでは不安定であるので保護剤の選択や合成法に工夫が必要であり、特に異元素複合された δ -FeOOH は合成が困難である。従って、複合 δ -FeOOH はこれまでほとんど合成に成功した例がなかったために報告例自体が少なく、異元素がどのサイトに入るかなどの構造に関する議論もされてこなかった。さらに、複合した金属の種類による磁気構造に関する知見も重要ではあるが議論されていない。そのため、大気安定化された複合 δ -FeOOH の系統的な合成と磁気構造の解明が課題であった。

我々は最近、合成が困難であった δ -FeOOH ナノ粒子の簡便かつ大量に合成できる化学的手法を開発した[5]。得られた粒径は従来のナノ粒子よりも小さく、より触媒作用などの効果が期待される。さらに δ -FeOOH ナノ粒子の生成機構についてもこれまでになかった反応経路であるマグネタイトからの直接的な酸化であることを発見した。

本研究では、銅複合 δ -FeOOH ナノ粒子とマンガン複合 δ -FeOOH ナノ粒子を合成し、透過型電子顕微鏡 (TEM)・X線回折 (XRD)・高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)・メスバウアー分光法による測定を行った。

2. 実験

銅複合 δ -FeOOH ナノ粒子は、硫酸銅と塩化鉄の濃度比 $\text{Cu}/(\text{Fe}+\text{Cu})$ を 0.10、0.15、0.18、0.20 で作製した。作製法は硫酸銅と塩化鉄(II)、酒石酸ナトリウム、ゼラチン、水酸化ナトリウム、精製水をフラスコに入れ溶解させた後、還元剤であるヒドラジン水溶液を5分間かけて滴下した。その後、超音波照射を40分間行い1時間静置することで沈殿物を得た。得られた沈殿物を遠心分離した後、水とエタノールにて洗浄し微粒子を得た。濃度比 $\text{Cu}/(\text{Fe}+\text{Cu})$ を 0.10、0.15、0.18、0.20 で得られたサンプルをそれぞれ SCu10、SCu15、SCu18、SCu20 とする。

さらに、マンガン複合 δ -FeOOH は上記と同様の作製法で、出発物質を塩化マンガンとすることにより作製した。塩化マンガンと塩化鉄の比 $\text{Mn}/(\text{Fe}+\text{Mn})$ は 0.10、0.30、0.50、0.70 とした。得られたサンプル名をそれぞれ SMn10、SMn30、SMn50、SMn70 とする。

合成した微粒子は TEM (日本電子 JEM-2100)、XRD (RIGAKU RINT2500 Cu-K α 線)、ICP-AES (SII Nanotechnology, SPS3520UV)、 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 線源を用いた透過型メスバウアー分光法により分析した。

3. 結果

3.1. 銅複合 δ -FeOOH ナノ粒子

TEM 像 (Fig. 1) では、それぞれ 10 nm 以下の粒径を持つ微粒子が観察された。銅の割合が小さいサンプルでは粒径が若干大きくなった。さらに、EDS (Fig. 2)によって、銅と鉄がサンプル中に存在することが分かった。

Fig. 3 に XRD 測定の結果を示す。SCu20 は、マグヘマイト (JCPDS Card No. 25-1402) と金属銅 (JCPDS Card No. 4-0836) で構成されていることが分かった。鉄の割合が増えていくにつれて (SCu18、SCu15、SCu10)、 δ -FeOOH のピークが出現した (JCPDS Card No. 13-87)。それぞれピークの半値幅が広いことから、粒径が小さなことが推察される。また、重量比を RIR 法で求めた結果、

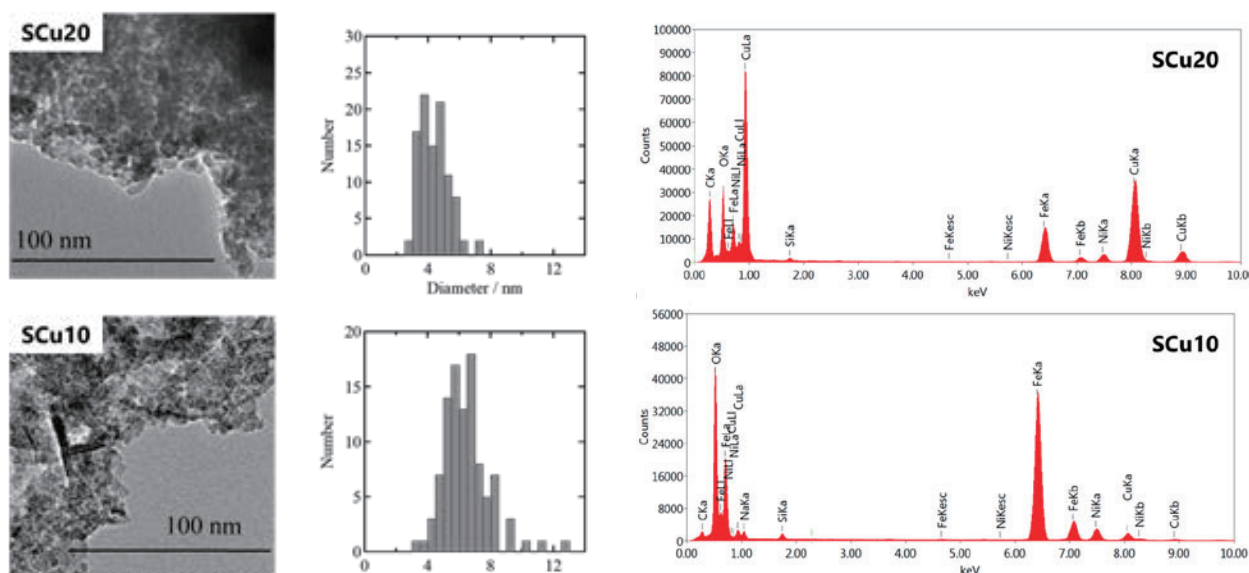


Fig. 1. TEM images and particle size distributions of samples SCu20 and SCu10.

Fig. 2. EDS spectra of samples S20 and S10.

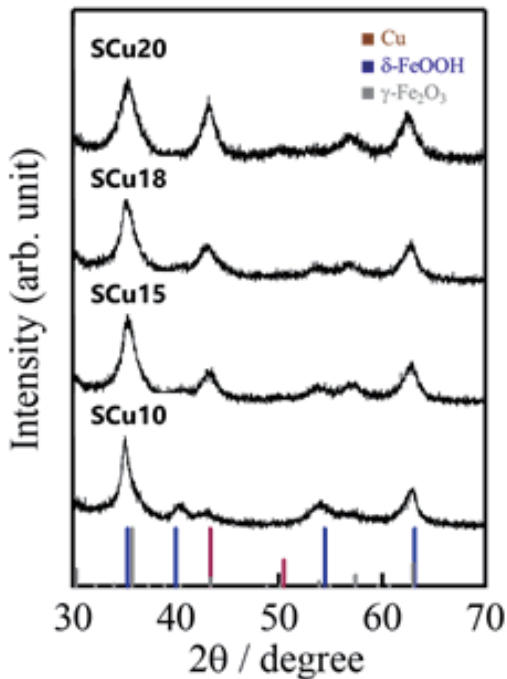


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of SCu20, SCu18, SCu15 and SCu10.

SCu20 は、マグヘマイト : 金属銅 = 96(8) : 4.05(16)となった。一方、SCu10 の重量比は、 δ -FeOOH : 金属銅 = 98(17) : 1.76(15)となった。重量比からモル比 (金属銅/Fe)を見積もったところ、SCu20 では 0.053、SCu10 では 0.025 となった。これは、出発物質の銅イオンが全て金属銅として析出するわけではないことを示している。

Fig. 4 に ICP 測定の結果を示す。Cu/(Fe+Cu)の値は出発物質の比より 20%増えた。これは XRD で求めた金属銅よりも多い。従って、マグヘマイトあるいは δ -FeOOH に銅がドーピングされていることが示唆された

SCu20 のメスバウアースペクトルを Fig. 5a に示す。また、得られたパラメーターは Table 1 に示す。室温では、一つのダブルレットが観測された。このダブルレットは微粒子による超常磁性によるものと考えられる。さらに、超常磁性の効果を明らかにするために低温(7 K)でメスバウアースペクトルの測定を行ったところ、3 成分のセクステットが観測された。この 3 成分のパラメーターは以前の銅フェライトナノ粒子のものとはほぼ一致した[6]。3 成分の中の 2 成分は銅フェライトの四面体サイト、八面体サイトに対応し、内部磁場が小さな 3 目の成分は、ナノ粒子表面の格子欠陥に由来すると考えられる[6]。Fig.5b に SCu10 のメスバウアースペクトルを示す。室温では、ダブルレットと緩和成分が観測された。さらに、低温(7 K)で測定したメスバウアースペクトルでは、2 成分のセクステットが観測された。これらの成分は以前の δ -FeOOH ナノ粒子のパラメーターとはほぼ同じであった[5]。以前の研究で、内部磁場が小さな成分 (ii) は微粒子の表面に由来することが分かっており[5]、今回得られた微粒子も同じ傾向が見られた。

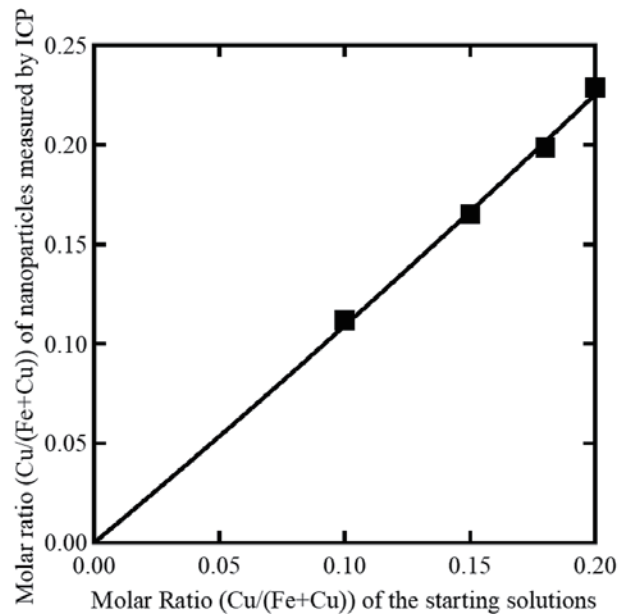


Fig. 4 Relationship between Cu/(Fe+Cu) molar ratio for nanoparticles measured by ICP and the starting material.

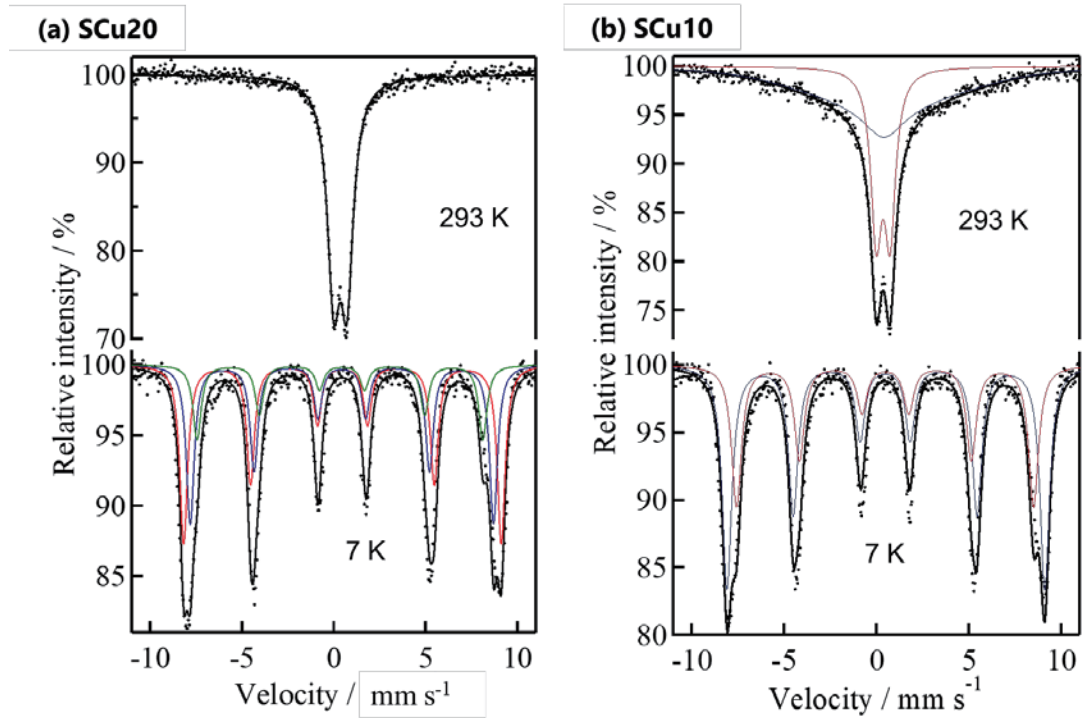


Fig. 5. Mössbauer spectra at different temperatures of as-prepared samples (a) SCu20 and (b) SCu10.

Table 1 Mössbauer parameters of S20

Component	δ /mms ⁻¹	ΔE_Q /mms ⁻¹	H /kOe	Γ /mms ⁻¹	Yields /%
293 K (i)	0.34 (0)	0.72 (0)		0.83 (1)	
7 K (i)	0.46 (1)	0.00 (1)	536 (1)	0.52 (2)	43.0
(ii)	0.42 (1)	0.00 (1)	512 (1)	0.52 (2)	38.2
(iii)	0.38 (2)	-0.11 (2)	482 (1)	0.54 (6)	18.8

Table 2 Mössbauer parameters of S10

Component	δ /mms ⁻¹	ΔE_Q /mms ⁻¹	H /kOe	Γ /mms ⁻¹	Yields /%
293 K (i)	0.39 (0)	0.01 (0)	345 (0)	1.09 (1)	61.0
(ii)	0.34 (0)	0.75 (1)		0.72 (4)	39.0
7 K (i)	0.47 (1)	0.04 (1)	533 (1)	0.62 (3)	60.3
(ii)	0.45 (1)	-0.01 (2)	498 (1)	0.65 (4)	39.7

Relaxation time $\tau = 2.1$ ns

Fig. 6 に作製直後の S_{Cu}10 と 1 カ月間空气中で保管したサンプルの XRD 測定の結果を示す。δ-FeOOH 由来のピークは、ほとんど変化が見られなかった。以前の我々の研究では、δ-FeOOH ナノ粒子は空气中で保管すると大きく成長することが分かっている[5]。しかし、銅を複合させることにより、δ-FeOOH ナノ粒子が安定化することが分かった。

以前の我々の研究では、δ-オキシ水酸化鉄の生成機構は Fe₃O₄ の酸化によるものであることを見出している[5]。つまり、Fe^{II}Fe^{III}₂O₄ における 2 価の鉄が 3 価に変化する際に δ-オキシ水酸化鉄に変化するといえる。一方、銅の割合が大きくなると、2 価の鉄が銅と入れ替わることにより CuFe^{III}₂O₄ となる。2 価の鉄が存在しないので δ-オキシ水酸化鉄が生成されない。銅の割合が少ない場合は、Cu_{1-x}Fe^{II}_xFe^{III}₂O₄ となり、2 価の鉄が洗浄前に存在すると考えられる。この 2 価の鉄が急激に酸化することにより銅が複合された δ-オキシ水酸化鉄が生成されると考えられる。

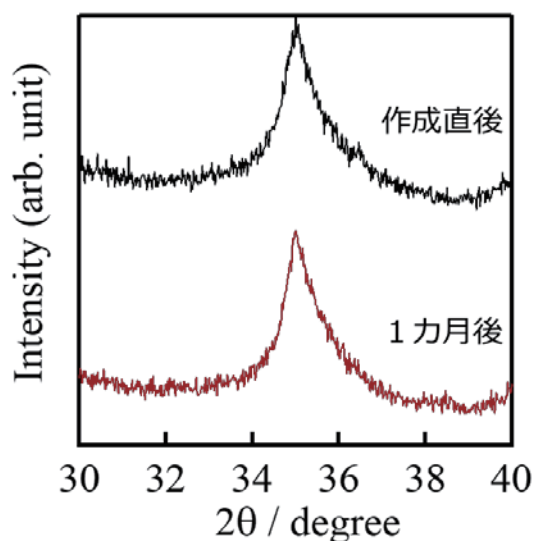


Fig. 6. The X-ray diffraction patterns obtained from samples immediately after preparation and after storage in the laboratory under air for one month.

3.2. マンガン複合δ-FeOOH ナノ粒子

Fig. 7 に SMn10、SMn30、SMn50、SMn70 の TEM 像を示す。すべてのサンプルでウニ型構造を示した。また、直径が 100 nm 程度の針状粒子が集まった構造であった。

Fig. 8 に SMn10、SMn30、SMn50、SMn70 の XRD 測定の結果を示す。すべてのサンプルで δ-FeOOH のピークを観測した (JCPDS Card No. 13-87)。また、金属マンガン、マンガン酸化物は観測されなかった。

Fig. 9 に ICP 測定の結果を示す。得られた Mn と Fe の比は出発物質の比と矛盾しない値であった。XRD では δ-FeOOH のピークのみ観測されたことから、δ-FeOOH にマンガンがドーピングされていることが分かった。また、それぞれの組成は SMn10=δ-Fe_{0.92}Mn_{0.08}OOH、SMn30

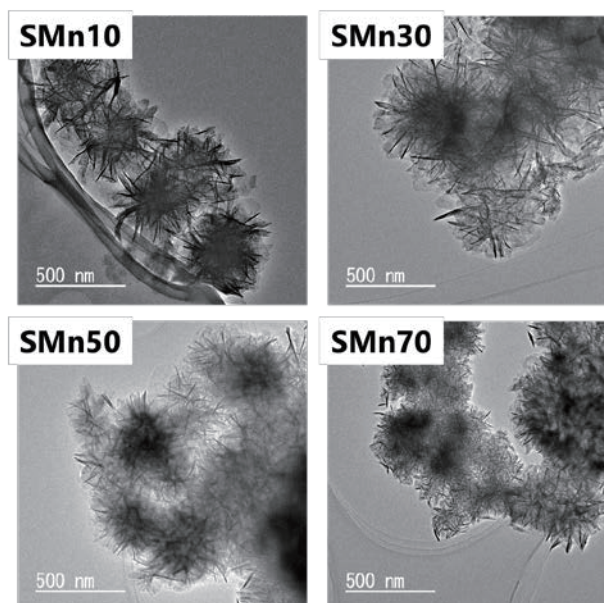


Fig. 7. TEM images of SMn10, SMn30, SMn50 and SMn70.

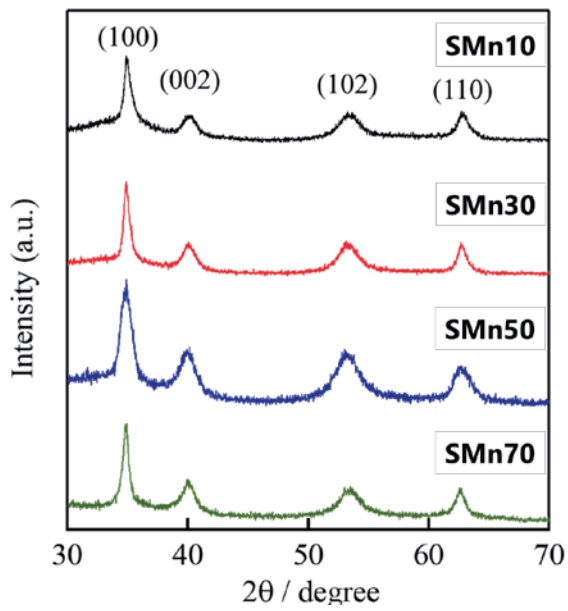


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of SMn10, SMn30, SMn50 and SMn70.

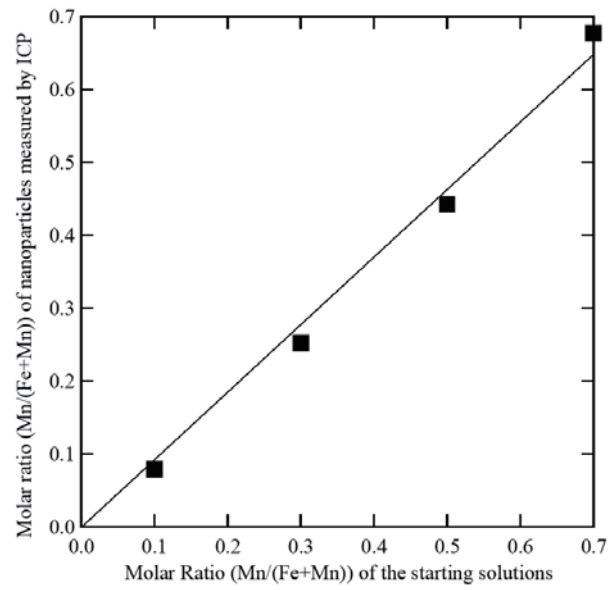


Fig. 9. Relationship between Mn/(Fe+Mn) molar ratio for manganese doped nanoparticles measured by ICP and the starting material.

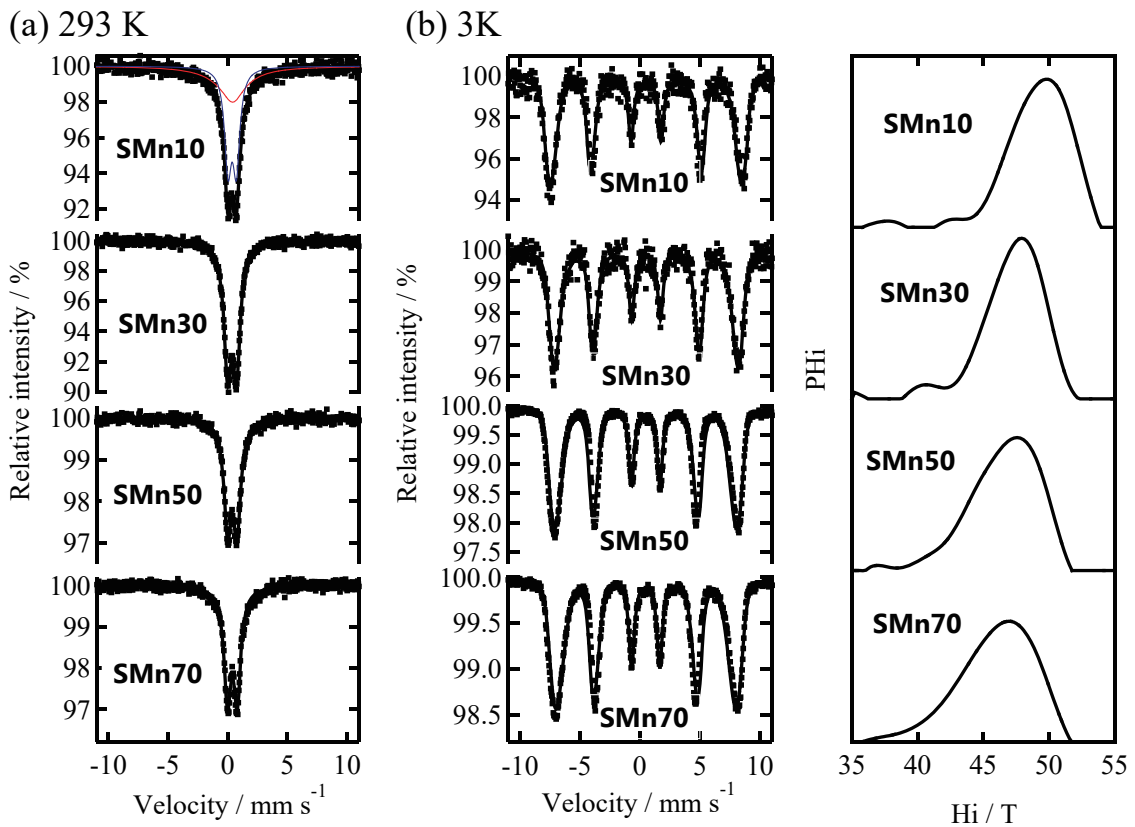


Fig. 10. Mössbauer spectra of manganese doped samples obtained at (a) 293 K and (b) 3 K.

$=\delta\text{-Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{OOH}$ 、 $\text{SMn50}=\delta\text{-Fe}_{0.56}\text{Mn}_{0.44}\text{OOH}$ 、 $\text{SMn70}=\delta\text{-Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{OOH}$ と見積もられた。

Table 3 Mössbauer parameters of manganese doped samples.

Component		δ /mms ⁻¹	ΔE_Q /mms ⁻¹	Hi /T	Γ /mms ⁻¹	Yields /%
293 K	SMn10 (i)	0.32(10)	-0.21(58)	49.0 ^a	0.83(126)	42.9
	(ii)	0.37(1)	0.70(4)		0.70(8)	57.1
	SMn30	0.36(0)	0.75(0)		0.74(1)	
	SMn50	0.38(0)	0.79(1)		0.75(1)	
	SMn70	0.38(0)	0.81(1)		0.71(1)	
3 K	SMn10	0.50(0)	0.00(1)	49.0 ^b		
	SMn30	0.51(1)	0.01(1)	47.1 ^b		
	SMn50	0.47(0)	0.00(0)	46.5 ^b		
	SMn70	0.47(0)	0.03(0)	45.9 ^b		

^a Relaxation time $\tau = 0.3$ ns

^b Average hyperfine magnetic field

SMn10、SMn30、SMn50、SMn70 のメスバウアースペクトルを Fig. 10 に示す。また、得られたパラメーターは Table 3 に示す。室温では、ダブルレットが観測された。このダブルレットは微粒子による超常磁性によるものと考えられる。さらに、低温 (3 K) でメスバウアースペクトルの測定を行ったところ、内部磁場分布が観測された。さらにマンガンのドーピング量に対して内部磁場の値は小さくなった。

Fig. 11 に内部磁場の平均値と ICP で求めたマンガンと鉄の比とのプロットを示す。内部磁場の減少は直線的ではないことが見てとれる。もし、マンガンがランダムにドーピングしていたら、内部磁場の値は 0 に近づかずである。この結果より、マンガンは δ -FeOOH に対して、局所的にドーピングしていることが示唆された。

マンガンは、2 価と 3 価をとりうる。 Fe^{2+} と Fe^{3+} が Mn^{2+} と Mn^{3+} と入れ替わることができる。2 価の鉄とマンガンが急激に酸化することによりマンガンが複合された δ -FeOOH が生成されると考えられる。

4. 結論

湿式法により銅およびマンガンが複合された δ -FeOOH ナノ粒子を作製した。銅の場合は、銅の割合を変化させることで、銅複合マグヘマイトか

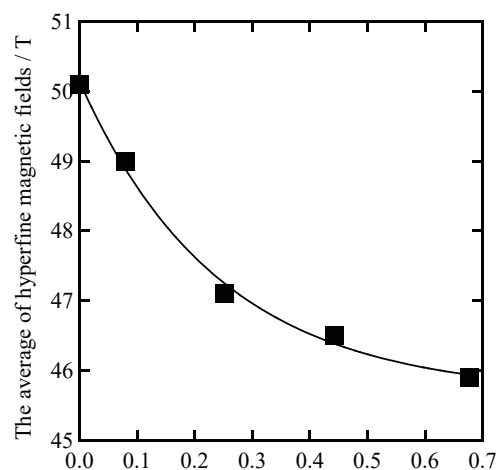


Fig. 11. Relationship between the Mn/(Fe+Mn) molar ratios of the nanoparticles measured using ICP-AES and the average hyperfine magnetic fields.

ら銅複合 δ -FeOOHを得た。得られたナノ粒子は球状で10 nm程度のサイズであり、超常磁性を示した。また得られたナノ粒子は大気下でも安定であることが分かった。銅複合 δ -FeOOHは2価の鉄が急激に酸化することにより生成されることが考えられる。一方マンガン場合は、マンガンの割合によらず、すべて δ -FeOOHとなった。得られたナノ粒子はウニ型構造であった。マンガンのドーピング量に対して内部磁場の値は小さくなった。マンガンは δ -FeOOHに対して、局所的にドーピングしていることが示唆された。

5. 参考文献

- [1] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000)
- [2] A. Yu. Polyakov, A. E. Goldt, T. A. Sorkina, I. V. Perminova, D. A. Pankratov, E. A. Goodilin, Y. D. Tretyakov, *CrystEngComm*. **14**, 8097, (2012).
- [3] M. C. Pereira, E. M. Garcia, A. C. da Silva, E. Lorencon, J. D. Ardisson, E. Murad, J. D. Fabris, T. Matencio, T. D. Ramalho, M. V. J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **21**, 10280 (2011).
- [4] T.S. Rocha, E.S. Nascimento, A.C. Silva, H.S. Oliveira, E.M. Garcia, L.C.A. Oliveira, D.S. Monteiro, M. Rodriguez, M.C. Pereira, *RSC Adv*, **3**, 20308 (2013).
- [5] N. Nishida, S. Amagasa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, *Appl. Surf. Sci.*, **387**, 996 (2016).
- [6] N. Nishida, S. Amagasa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, *Hyperfine Interact.* **237**, 111 (2016).

超冷中性子を用いた中性子電気双極子能率探索のための精密磁場開発

Precise Magnetic Field for Neutron Electric Dipole Moment Search using Ultra-cold Neutrons

阪大院理¹、所属なし²、松多健策¹、増田康博²、三原基嗣¹

K. Matsuta¹, Y. Masuda², M. Mihara¹, ¹Department of Physics, Osaka University, ²None

1. はじめに

宇宙における物質創成には、CP 対称性の破れ、即ち時間反転対称性の破れが必要とされるが、素粒子物理学の標準模型 (SM) が内包する CP の破れでは、物質創成を特徴付けるバリオン非対称 (バリオン数密度/フォトン数密度) の観測値 6×10^{-10} を説明できない。時間反転変換で、中性子の磁気モーメントは反転するのに対して中性子電気双極子能率 (n-EDM) は反転せず、有限の n-EDM は時間反転対称性を破る。時間反転対称性を破る n-EDM は、SM を超える新物理の検証に有用であり、物質の創成の謎を解く鍵を握っていると考えられている。n-EDM について、これまで世界最高精度の実験は ILL で超冷中性子 (UCN) を用いたもので、 3×10^{-26} ecm の上限値を与えている[1]。SM を超える新物理の多くは 10^{-27} ecm 程度の n-EDM を予言するため、測定精度の10倍の向上で有限値が観測される可能性がある。

n-EDM の測定では、UCN を容器に閉じ込め、精密な電磁場中で中性子スピンの歳差運動を精密観測する。したがって、n-EDM の精密測定には、UCN の大量生成と、精密一様磁場が重要になる。我々は、超流動ヘリウム中でのフォノン衝突を用いたスーパーサーマル法を、スパレーション中性子源とコンパクトに組み合わせ、UCN を 26 cm^3 の高密度で大量生成することに成功した[2]。そして、UCN スピンの歳差運動をラムゼー共鳴法で観測した[3]。さらに高密度を達成する新型の UCN 源を開発中である。

一様性が完全でない磁場中でスピン偏極した UCN が運動すると、歳差運動の位相が広がってスピンの横緩和で偏極度が下がり、統計精度を悪化させる。また、速度 v での運動により、電場 E から $v \times E$ の横磁場が発生して、非一様磁場からくる横成分と相まって歳差の位相に2次の効果を及ぼす。これら2つの横磁場の交差項から、電場の1次に依存する幾何学的位相効果 (GPE) と呼ばれるニセの EDM 効果が発生し、系統誤差を生じさせる[4]。このため、現在の n-EDM の精度を超える 10^{-27} ecm の EDM 測定には、 $1 \mu \text{ T}$ 、勾配 0.1 nT/m 以下の精密一様磁場が必要になる。今回、精密磁場開発のため、特に $40 \mu \text{ T}$ に上る地磁気をはじめとする環境磁場と磁場勾配を自動的に補償する自動補償システム (アクティブ磁気シールド) を開発した。

2. 実験

2-1. 一様磁場の生成

Fig. 1は、UCN を閉じ込める EDM 容器内に、 $1 \mu \text{ T}$ 、勾配 0.1 nT/m 以下の精密一様磁場を作るための磁場システム全体の概略を示している。

$40 \mu \text{ T}$ にも上る環境磁場は、3次元補償システムにより、 10^{-3} に抑制することを目指す。次に、4重の磁気遮蔽により 10^{-4} の抑制率を見込んでいる。これらにより、遮蔽内の磁場は、 10 pT 以下になると期待できる。このように作り出したゼロ磁場内に、球面 $\cos \theta$ コイルで一様な磁場を発生する。

2-2. 自動環境磁場補償システム

地磁気は、日本近辺では、水平成分、垂直成分とも、約 $30 \mu \text{ T}$ で、その大きさは $40 \mu \text{ T}$ を超える。これに加え、実験室内には、建築材料、実験装置、マグネットなど、様々

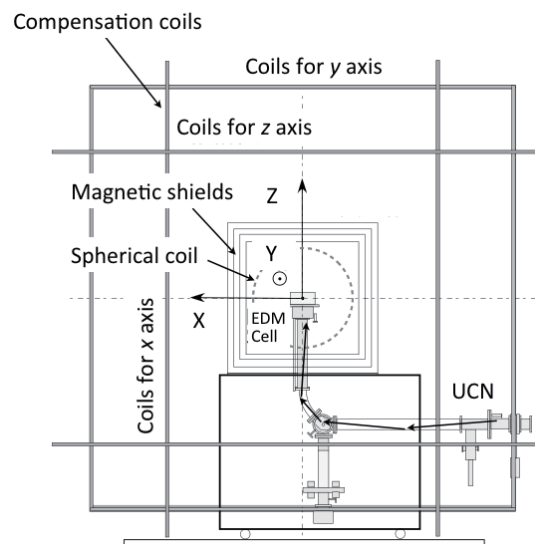


Fig. 1. Schematic view of the present system for the homogeneous magnetic field with the UCN transport line.

な磁場発生源がある。そのため、のちに示すように、環境磁場は一樣ではなく、磁場勾配を持っている。さらには、地磁気自身の時間的変動に加え、室内の環境磁場は変動しやすい。このような、分布を持ち、かつ時間変動する環境磁場を自動的に補償するシステムを考案し開発した。

Fig.2.は1次元(x 軸方向)に配置した自動環境磁場補償システムの概略図である。4×4×4 m³の大きさを予定する本番のシステムの 1/2 スケールの試作システムで、1.8×1.8×1.8 m³の大きさを持つ。実際には、y 方向と z 方向にも同様のものが入れ子になった3次元システムを構成する。1次元システムは、20 回巻きの正方形コイル4本からなり、図の灰色で示すように、0.9 m 間隔で設置(ヘルムホルツ配置)されたヘルムホルツコイル1対と、それより広い 1.6m 間隔で設置された、白色で示す勾配コイル1対とに区別して使用する。ヘルムホルツコイルは、同方向に流した電流により一樣磁場を生成し、勾配コイルは互いに逆方向に流した電流により、磁場勾配のみを生成する。

0.5×0.5×0.5 m³の範囲に置かれた実験装置(図に点線で示された円筒形の領域)を想定し、x 軸方向に向けた2台の磁気センサーを x 軸方向に 0.5 m 離して配置する。この磁気センサーは、巨大磁気抵抗(GMR)を利用したセンサーで、約 0.1 μT の感度と分解能を持つ。手動の磁場補償を行うときは、ヘルムホルツコイルで逆方向の磁場を発生し、2台のセンサーの平均値が 0 μT となるよう補償する。また、これらセンサーの差が 0 μT となるように勾配コイルに電流を流す。自動補償を行うときは、Fig.2. に示すように、2台のセンサーからの信号の和と差を、DC アンプを通して、ヘルムホルツコイルと、勾配コイルに供給し、負帰還の電流を流す。今回の実験では、和の信号の負帰還のゲインは 17、差の信号のゲインは 4 であった。ゲインの値は、センサーからの磁場の信号と負帰還電流による磁場効果の比で定義した。

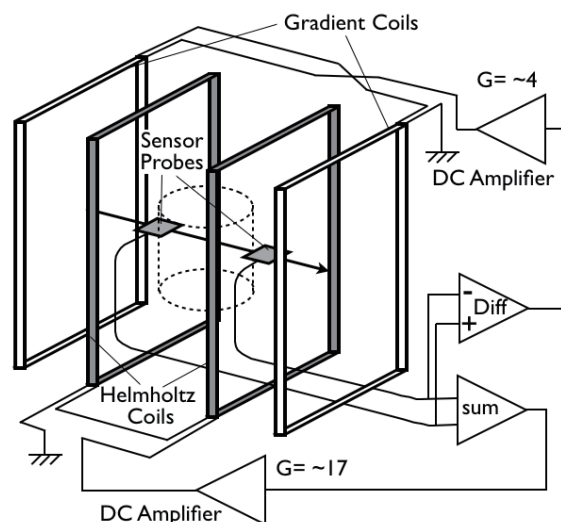


Fig. 2. Automatic compensation system for environmental magnetic field.

3. 結果と考察

Fig. 3. の大きな白丸は、実験室内の環境磁場の x 成分の分布を示す。x 成分の測定への影響がないよう、主には地磁気で生じる y 成分~13 μT と z 成分~26 μT を、手動でゼロに補償した(中心値のみ補償。勾配の補償は行っていない。)。図から、環境磁場の x 成分は、中心では 20 μT を超え、-8.7 μT/m 程度の磁場勾配を示した。これに対して、x 方向の自動補償を働かせた場合の磁場分布は、図の小さな白丸のようになった。中心磁場は、1 μT 以下まで下がり、磁場勾配は、-2.2 μT/m まで抑えられた。中心磁場及び磁場勾配に対する抑制率は、それぞれの負帰還率の逆数 1/17、及び、1/4 とほぼ一致している。

次に、x 軸方向の端、x=0.9 m に、もう 1 本の補助コイルを設置し、人為的に x 軸方向に磁場勾配を発生させた。その結果、磁場分布は、図の大きな黒丸のようになり、磁場勾配が -15.7 μT/m と 2 倍近くまで増加した。これに対して自動補償を働かせると、小さな黒丸のように -4.2 μT/m まで補償された。ここでも抑制率は負帰還率の逆数に一致している。より強い負帰還をかければ、補償性能も向上するはずであるが、現時点では、負帰還のゲインを上げると発振する。

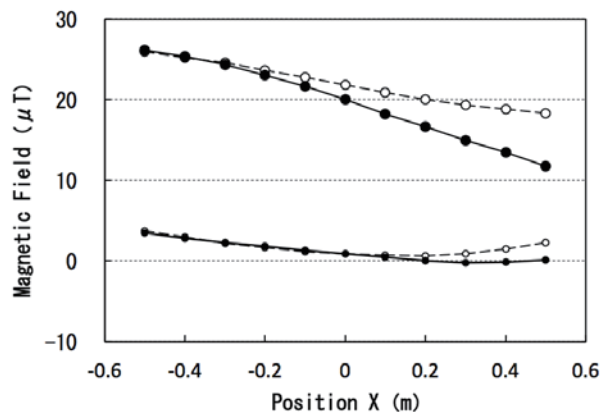


Fig. 3. Magnetic field distribution without and with the compensation system turned on.

この自動補償システムでは、磁場の3成分、 B_x, B_y, B_z と、それらの勾配の対角成分、 $\partial B_x/\partial x, \partial B_y/\partial y, \partial B_z/\partial z$ をゼロまで補償する。しかし、磁場は発散がゼロ、すなわち $\partial B_x/\partial x + \partial B_y/\partial y + \partial B_z/\partial z = 0$ の制限があり、勾配は2つまで制御すれば残りの1つは基本的には決まってしまう。そのため、今回の実験では、 $\partial B_y/\partial y$ と $\partial B_z/\partial z$ はともに制御しなかったが、今後この勾配をどう制御するのか、さらには、3つの非対角成分、 $\partial B_x/\partial y, \partial B_y/\partial z, \partial B_z/\partial x$ をどのように制御するのかは今後の課題である。

時間応答については、今後の課題である。コイルの自己誘導による応答時間は1ms程度と予想され、センサーの応答時間も1msの程度であるので、商用60Hzの磁場成分の補償にも可能性がある。

4 まとめ

今回開発した自動環境磁場補償システムは、環境磁場を1/17程度、磁場勾配を1/4まで自動補償することに成功した。今後は、負帰還のゲインを向上させ、 10^{-3} の抑制率を目指し、磁気遮蔽も合わせて、 $1\mu\text{T}$ 、勾配0.1 nT/mの精密一様磁場を達成する。table 1に、我々の目標とILLの実験条件を比較した。表に示すように、新型UCN源にて 800 cm^{-3} のスピンの偏極UCN密度と、歳差の観測時間200s後の偏極度80%を達成すれば、n-EDMの統計誤差、系統誤差とも 10^{-27} ecm 以下にすることが可能になる。

Table 1. Comparison between ILL experiment and our plan.

	$\rho_{\text{pol}} (N \propto \rho_{\text{pol}})$	P	t_c	Field Gradient	Stat. Error	Syst. Error
Our Goal	800 ucn/cm^3	80%	200 s	0.1 nT/m	$0.2 \times 10^{-27}\text{ ecm}$	$0.7 \times 10^{-27}\text{ ecm}$
ILL	1 ucn/cm^3	50%	130 s	1 nT/m	$1.6 \times 10^{-26}\text{ ecm}$	$0.7 \times 10^{-26}\text{ ecm}$

References:

- [1] C.A. Baker, D.D. Doyle, P. Geltenbort, et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 131801 (2006) and references therein.
- [2] Y. Masuda, K. Hatanaka, S.C. Jeong, et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 134801 (2012).
- [3] K. Matsuta, Y. Masuda, et al., Hyperfine Interact **220**, 89 (2013).
- [4] Y. Masuda, K. Asahi, K. Hatanaka, et al., Phys. Lett. **A376**, 1347 (2012) and references therein.

ミュオンスピン緩和法によるアルミ合金中の水素原子挙動

μ SR Study of Hydrogen Atoms in Al Alloys

富山大院理工¹、理研仁科セ²、原子力機構³、KEK⁴

西村克彦¹、松田健二¹、布村紀男¹、渡邊功雄²、髭本亘³、三宅康博⁴

K. Nishimura¹, K. Matsuda¹, N. Nunomura¹, I. Watanabe², W. Higemoto³, Y. Miyake⁴

¹Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama

²RIKEN Nishina Center for Accelerator Based Science

³Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

⁴High Energy Accelerator Research Organization, Institute of Materials Structure Science

1. はじめに

金属材料の水素脆性は広く知られたことだが、金属中水素原子の直接観察の困難さにより、水素原子の拡散や捕獲に関する実験的データは限定されている。この現状にあって、水素を車両燃料に利用し、エネルギーダムとして液体水素を利用する動きがある。一般に Al-Mg-Si 合金は耐水素脆性に優れているが、高強度な Al-Zn-Mg 合金は水素脆性を示す。本研究の最終目的は、ミュオンスピン緩和法を応用し、Al 合金中の水素原子の捕獲位置と拡散挙動を解明し、水素脆性を抑制する工業的手法を探索することである [1-3]。Al 中の水素原子挙動については、多くの理論的研究があり、水素原子は原子空孔と対を形成し四面体位置に捕獲されると提案されている[4-6]。一方、Al 中のミュオンスピン緩和実験では、室温付近で正ミュオンは、原子空孔のある四面体位置に捕獲されると報告されている[7, 8]。よって、ゼロ磁場ミュオンスピン緩和率から、Al 中の水素原子位置を探る。

2. 実験

ミュオンスピン緩和実験は、RIKEN-RAL ミュオン施設、およびで MLF J-PARC で行った。測定温度範囲は 20K から 300K まで、試料温度を昇温しながら、20K ごとに緩和スペクトルデータを収集した。1つの温度定点における陽電子観測計数を、20-60 million events にセットした。ここで報告する実験試料は、純度 99.99%の純 Al(base Al)、純 Al にプラズマチャージ法により水素をチャージした試料(Al-H plasma)、および放電加工法により水素をチャージした試料(Al-H spark)の3種類である。実験手順や解析方法については、文献を参照願いたい[9-11]。

3. 結果と考察

ミュオンスピン緩和は、質量数 27 の Al 原子核 (^{27}Al : 自然存在率 \sim 100%、核スピン $=5/2$) の核磁気モーメントとミュオンスピン磁気モーメントが相互作用して生じる。水素原子がミュオン近傍にあれば、緩和幅が更に大きくなる。スピン緩和が起こるには、ミュオンがある格子サイトに捕獲される必要がある。動き回るミュオンは、いわゆる motional narrowing 効果で、スピン緩和を起こさないと仮定する。Fig.1 は、base Al と Al-H plasma で観測したゼロ磁場ミュオンスピン緩和スペクト

ルである。測定温度 200K では、2つの試料で緩和率に大きな差異はない。しかし、温度 280K では、Al-H plasma で明らかに緩和率が大きい。捕獲されたミュオンが水素原子とも相互作用していると考えられる。同様な測定を Al-H spark でも行った。

実験で観測した緩和スペクトルを Monte-Carlo シミュレーションで解析した[9]。Fig.2 は、緩和幅の温度変化の解析果である。温度 20~200K では、3つの試料で緩和幅に大きな差異はない。しかし、ミュオンが原子空孔にトラップされる室温付近では、顕著な差異がある。水素昇温脱離法 (TDS)で水素濃度を調査した結果、格子間位置に捕獲された水素原子濃度は、Al-H plasma で約 30ppm、Al-H spark で約 10ppm であった。Fig.2の結果は、水素濃度を反映していることを示唆している。

本研究は、科研費 (JP18H01747) の支援を受けている。

参考文献

- [1] R.G. Song et al., *Acta Mater.* **52**, 4727 (2004).
- [2] S. Zhang et al., *Acta Mater.* **59**, 6155 (2011).
- [3] Md. S. Bhuiyan et al., *Inter. J. Fracture*, **200**, 13 (2016).
- [4] G. Lu and E. Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 155501 (2005).
- [5] L. Ismer et al., *Phys. Rev. B* **80**, 184110 (2009).
- [6] R. Nazarov et al., *Phys. Rev. B* **26**, 567 (1982).
- [7] S. Estreicher and P. F. Meier, *Hyper. Int.* **17**, 241 (1984).
- [8] S. Wenner et al., *Phys. Rev. B* **86**, 104201, 2012
- [9] S. Wenner et al., *Acta Materialia* **61**, 6082–6092, 2013
- [10] S. Wenner et al., *Metall. Mater. Trans.* **45A**, 5777-5781, 2014

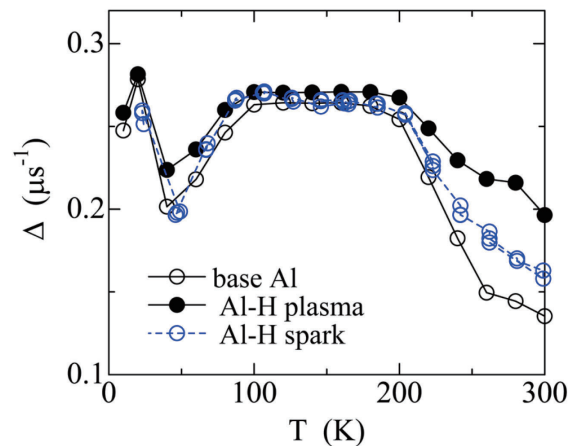
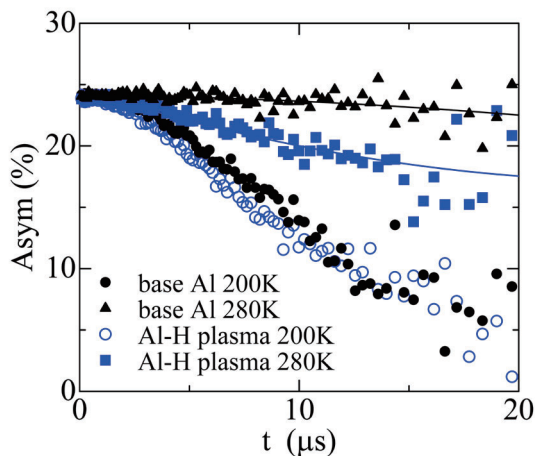


Fig. 1 (left) Zero-field spin relaxation spectra observed at 200 K and 280 K for base Al (black marks) and hydrogen plasma charged Al (blue marks).

Fig. 2 (right) Temperature dependences of dipole widths for base Al, plasma charged Al and spark charged Al.

ミュオンによるパラジウム中水素の吸蔵・放出過程 における局所構造観察

Local Structure of Hydrogen in Pd during Hydrogen Absorption-Desorption Process Studied by muon

阪大院理¹、阪大院工²、高エネ研³、原子力機構⁴、阪大 RCNP⁵、山梨大工⁶、金沢大理工⁷、
理研⁸、茨城大⁹
三原基嗣¹、荒木秀樹²、下村浩一郎³、髭本亘⁴、水野正隆²、杉田一樹²、小林篤史²、近藤雅史²、
田中佑樹²、来山雄太²、友野大⁵、鳥養映子⁶、佐藤渉⁷、大久保寛治²、村上涼馬²、松岡直希²、
渡邊功雄⁸、松崎禎市郎⁸、門野良典³、中野岳仁⁹、福田隆²

M. Mihara¹, H. Araki², K. Shimomura³, W. Higemoto⁴, M. Mizuno², K. Sugita², A. Kobayashi²,
M. Kondo², Y. Tanaka², Y. Kitayama², D. Tomono⁵, E. Torikai⁶, W. Sato⁷, K. Ohkubo², R. Murakami²,
N. Matsuoka², I. Watanabe⁸, T. Matsuzaki⁸, R. Kadono³, T. Nakano⁹, and T. Fukuda²

¹Department of Physics, Osaka University

²Division of Materials and Manufacturing Science, Osaka University

³High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

⁴Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

⁵Research Center for Nuclear Physics (RCNP), Osaka University

⁶Faculty of Engineering, University of Yamanashi

⁷Institute of Science and Engineering, Kanazawa University

⁸RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

⁹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

1. Introduction

水素エネルギーは次世代のエネルギー源として期待されており、その普及には、大量の水素を可逆的に吸蔵・放出可能とする水素貯蔵材料の出現が望まれる。パラジウム (Pd) は、常温、常圧の水素下でも Pd 原子 1 個に対し約 0.6 個もの水素原子 (H) を吸蔵する優れた水素吸蔵物質であり、また高い純化能力をもつことから水素精製にも利用されている [1]。Shirai らは、La-Ni 系や Ag-Pd 系水素吸蔵合金中の陽電子寿命測定による研究を通して、水素吸蔵・放出サイクルにおいて原子空孔が多数形成され [2-5]、LaNi₅ においては可逆的に制御できる水素の量が低下することを示し [6]、熱平衡状態においても放出されない残留水素が空孔にトラップされている可能性を指摘した。また Fukai らは Pd や Ni において高温・高水素圧力など極端な環境下で空孔-水素複合体が安定な秩序相が形成される可能性を示した [7-9]。しかしながら、空孔-水素クラスターのような局所状態形成の直接的証拠はまだ得られていない。

プロトンと電荷が等しい正ミュオンは、物質内部で水素の軽い同位体として振る舞う。かつミュオンは高感度な磁気プローブとして働き、 μ SR 法により水素位置における局所磁場を直接観測することで、Pd 中水素の局所構造を探索することが可能となる。ゼロまたは低磁場下においては、水素核 ¹H すなわちプロトンとの双極子-双極子相互作用が局所磁場の主要な起源となりミュオンスピン緩和を引き起こす。緩和スペクトルからミュオン近傍の水素の幾何学的配置、すなわち Pd 中水素の局所構造に関する情報が得られる。高磁場下では伝導電子のスピン偏極に起因する磁場のシフトが生じ、ミュオン位置におけるシフト(ナイトシフト)は Pd 中水素の局所電子状態を反映した量となる。以前の報告で、水素吸蔵後、孤立ミュオンとは異なるナイトシフトを持つ成分が新たに出現することを示した [10]。我々は、Pd における水素吸蔵・放出過程において生じる残留水素の探索と、その局所構造を明らかにすることを目指し、水素吸蔵あるいは放出過程における Pd のミュオンスピン緩和測定とナイトシフトの測定を J-PARC、理研-RAL および TRIUMF で行った。

2. Experiment and results

2.1 μ SR spectra during hydrogen absorption process

Pd への水素吸蔵は、電解チャージ(EC)による方法をとった。Fig. 1 に示すように電解液中に板状の Pt を正極、Pd を負極にして浸し、Pd 表面における電流密度約 0.1 A/cm^2 で電流を流した。Fig. 2 に EC 処理による Pd 中 μ SR スペクトルの変化の様子を示す。測定は TRIUMF で行った。ゼロ磁場 (ZF- μ SR) 用の LAMPF と高横磁場 (HTF- μ SR) 用の NuTime の2つスペクトロメータを同時に走らせることにより、同一の試料についてほぼ同時に ZF- μ SR と HTF- μ SR の測定を行った。吸蔵前の純 Pd においては、ホストの Pd 核からの双極子磁場が小さいため ZF- μ SR スペクトルはほとんど緩和を示していない。これに対し、EC により緩和が生じ、回数を重ねるにつれて緩和成分の fraction が大きくなっている。5 T におけるミュオンスピン回転 (HTF- μ SR) の FFT スペクトルは、EC により高周波数側に新たなピークが現れ、吸蔵前に見えていた低周波数側のピークが徐々に消失していく様子が観測された。

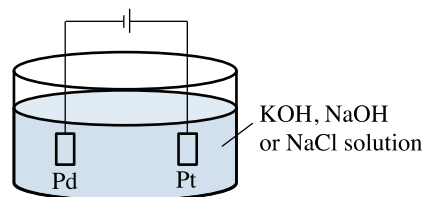


Fig. 1. Schematic view of the electrolytic charging process into Pd.

以上のことから、Pd への水素吸蔵過程での水素について、孤立状態にある α 相から吸蔵が進むに連れて β 相が形成され、水素間の距離が縮まることによりミュオンスピン緩和が生じ、かつ局所構造の変化が電子状態にも影響を及ぼしナイトシフトがジャンプしたと解釈できる。すなわち、 μ SR が Pd 中の水素の局所状態の変化を明確に捕らえており、EC 処理を複数回行うことにより十分に水素が吸蔵されることが示されたと言える。吸蔵前のナイトシフトは負の値を示し、温度依存性をもつ [10]。過去の純 Pd の結果とも良く一致しており [11,12]、シフトの原因は Pd の d 電子と孤立水素による s 電子との s-d 混成によるものと考えられる [12,13]。水素吸蔵 (EC) によりナイトシフトは正に転じ、温度によらずほぼ一定値をとる。ナイトシフトは過去の β -PdH_x ($x = 0.59$ – 0.86) の結果 [13] に近い値を示しており、本研究においても EC により β 相の形成が確認できたと言える。

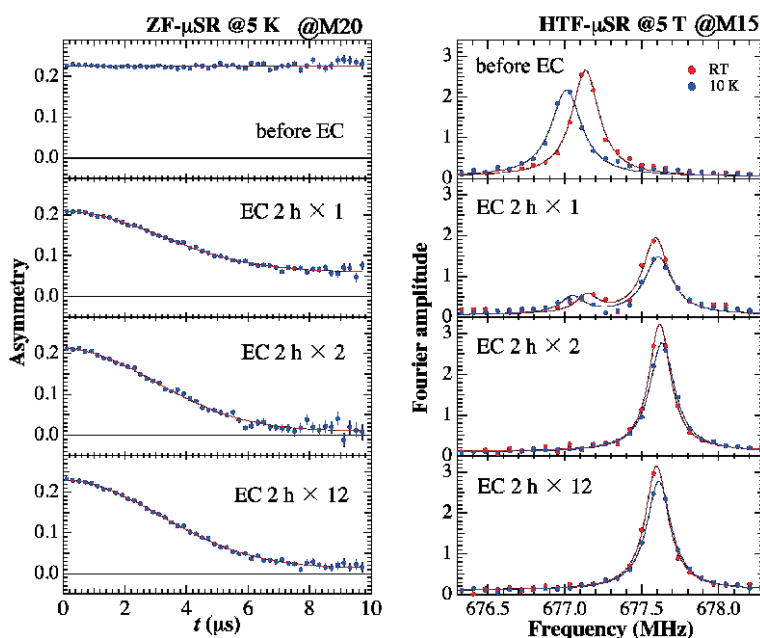


Fig. 2. ZF- μ SR and FFT of HTF- μ SR spectra in Pd during the hydrogen absorption process by means of the electrolytic charging.

2.2 Local structure during hydrogen desorption process

ミュオンナイトシフトについては室温での測定においても Pd 中の水素が孤立状態 (α 相) か、密な状態 (β 相) にあるかが判定できそうであることが示された。これを指標として水素吸蔵後の Pd 試料について調べたところ、Fig. 3 に示すように EC 処理後大気中で約 6 ヶ月放置した後も FFT スペクトルはほとんど変化していない。これより、EC により吸蔵した水素はほとんど Pd 中に留まり β 相を保っていることが示唆される。一方、水素ガスから吸蔵した場合は数日程度で抜けてしまう。EC 試料を $400 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼鈍した場合、水素はほぼ放出され FFT スペクトルは純 Pd と同様になった。

以上より EC 試料中には室温では放出されない残留水素が存在することが示唆される。残留水素の安定性や局所構造について調べるために、EC 処理後の試料について、焼鈍温度と放出水素量の関係、およ

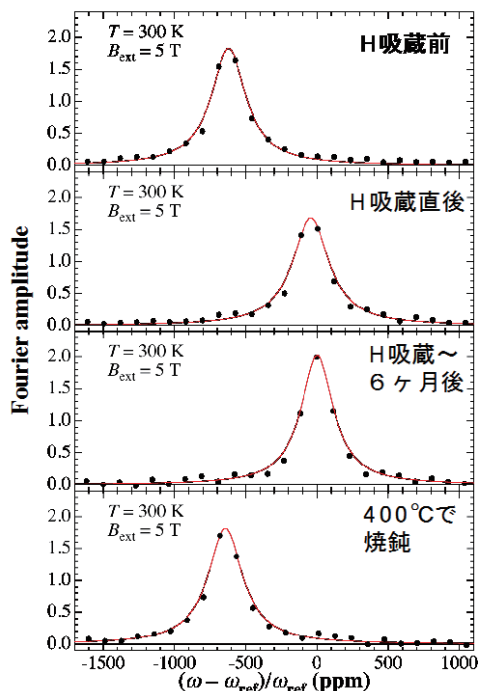


Fig. 3. Change in the FFT spectra in Pd at 300 K after hydrogen absorption.

ウシアン久保-鳥谷部関数

$$G(t) = r G_{KT}^D(\Delta_H, \nu, t) + (1 - r) G_{KT}(\Delta_{Pd}, t) \quad (1)$$

により再現した。第 1 項はミュオン近傍に水素が存在する成分すなわち水素化物あるいは水素クラスターと考えられる相からの寄与で、水素核 ^1H による内部磁場分布幅 Δ_H とその揺動 (fluctuation rate ν) を取り入れた動的久保-鳥谷部関数である。 r はその fraction である。第 2 項は孤立ミュオンすなわち水素が抜けた環境からの寄与であり、Pd 核による遅い緩和を示す。純 Pd のスペクトルから $\Delta_{Pd} = 0.016 \mu\text{s}^{-1}$ とした。Fig. 5 に放出水素量 δx と fitting により求めた r について、焼鈍温度の関数でプロットした結果を示す。EC 処理方法の異なる試料についていくつか測定した中で代表的なものについて示している。いずれの試料も焼鈍温度 100°C を越えた辺りから水素が放出され、約 200°C で大部分の水素が放出される。 r は δx とほぼ同じ依存性を示している。図 7 に Δ_H と ν の結果について示す。 Δ_H の値は焼鈍温度によらずほぼ一定値 $\sim 0.22 \mu\text{s}^{-1}$ を示していることから、放出過程においても水素の局所構造は吸蔵時の状態を保っていると思われる。 Δ_H の値については類似した研究により $0.24 \mu\text{s}^{-1}$ [14]、 $\text{PdH}_{0.7}$ について $0.31 \mu\text{s}^{-1}$ [15] という値が報告されている。 ν については ZF- μSR の測定温度 ($5\text{--}200\text{ K}$) の逆数との関係をプロットした。焼鈍温度によらず決まった温度依存性を示しており、 Δ_H の結果と同様にミュオンが同一の

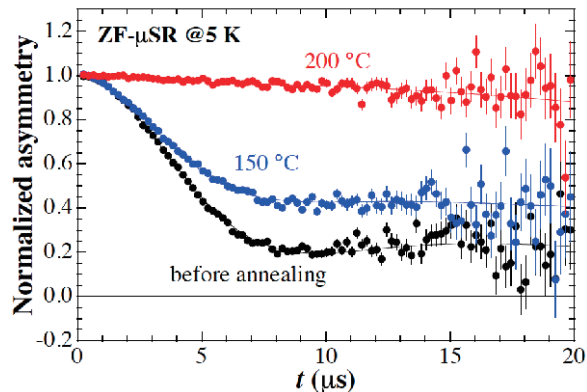


Fig. 4. Typical ZF- μSR spectra in post-annealed PdH_x .

び各焼鈍温度での ZF- μSR スペクトル測定を J-PARC および理研-RAL で行った。電気炉を μSR 測定現場に設置し、真空中で 1 時間焼鈍後、重量の変化から放出水素量を求め、ただちに試料をクライオスタットに取り付けて 5 K に冷却し、ZF- μSR スペクトル測定を行った。一部の試料についてはスペクトルの温度依存性も測定した。Fig. 4 に示すように、焼鈍により緩和スペクトルが持ち上がり、 200°C では Pd 核によると思われるゆっくりと緩和する成分しか見えなくなる。スペクトルは下記に示す 2 成分のガ

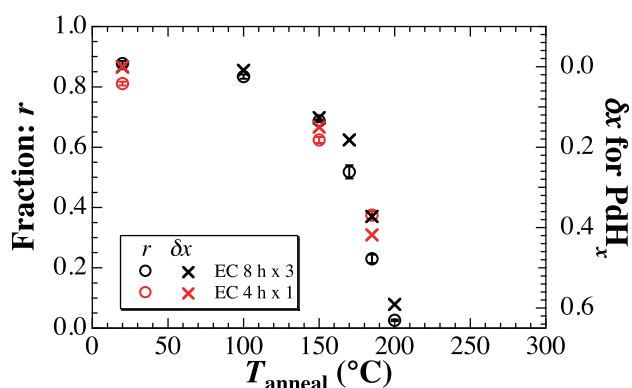


Fig. 5. Typical result of fraction r of relaxing component in ZF- μSR spectra and amount δx of removed H in post-annealed PdH_x .

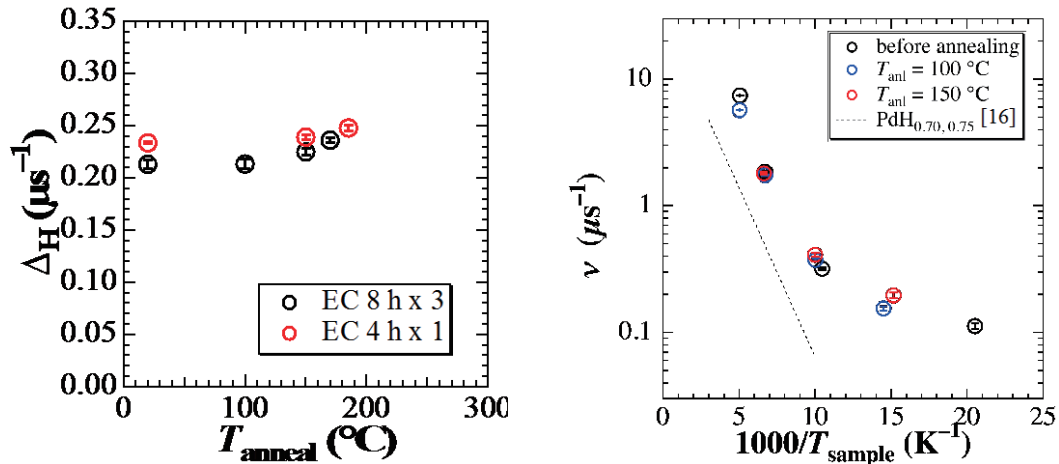


Fig. 6. Typical result of field distribution width ΔH and fluctuation rate ν deduced from ZF- μ SR spectra in post-annealed PdH_x.

環境下にいることを支持している。 ν の温度依存性は、高温側でアレニウスの式 $\exp(-E_a/kT)$ に従い、活性化エネルギーに関しては PdH_{0.7,0.75} で得られた $E_a = 53$ meV [16] をよく再現している。い上より、Pd 中の残留水素は水素が密集した状態、すなわちクラスターを形成しており、その局所構造は β 相と同様であることが強く示唆される。

3. Conclusion

Pd への水素吸蔵・放出過程において、ミュオンのナイトシフトやスピン緩和スペクトル測定が水素の局所状態探索に非常に有効な手段であることが本研究により示された。電解チャージした場合、室温では簡単に放出されない水素が存在することが明らかになり、その局所構造は焼鈍により放出されるまで β 相と同様の状態を保ち続けることを示唆する結果が得られた。また、本研究で示した μ SR による手法は、他の水素吸蔵合金系にも適用可能であり、新たな材料評価法としての展開が期待できる。

References:

- [1] B.D. Adams and A. Cheni, *materialstoday* **14**, 282 (2011).
- [2] Y. Shirai et al., *J. Alloys Comp.* **330-332**, 125 (2002).
- [3] K. Sakaki et al., *Mat. Trans.* **43** (2002) 2652.
- [4] K. Sakaki et al., *J. Alloys Comp.* **414**, 204 (2006).
- [5] K. Sakaki et al., *Acta Materialia* **54**, 46 (2006).
- [6] K. Sakaki et al., *Mat. Trans.* **43**, 1494 (2002).
- [7] Y. Fukai and N. Okuma, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1640 (1994).
- [8] Y. Fukai et al., *J. Alloys. Comp.* **313**, 121 (2000).
- [9] Y. Fukai and H. Sugimoto, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 436201 (2007).
- [10] M. Mihara et al., *JPS Conf. Proc.* **21**, 011031 (2018).
- [11] J. Imazato et al., *J. Phys. Soc. Japan* **48**, 1153 (1980).
- [12] F.N. Gygax et al., *Solid State Comm.* **38**, 1245 (1981).
- [13] F.N. Gygax et al., *J. Less-Common Metals* **101**, 97 (1984).
- [14] M. Kemali et al., *J. Alloys Comp.* **253-254**, 420 (1997).
- [15] F.N. Gygax et al., *Hyperfine Interact.* **17-19**, 267 (1984).
- [16] F.N. Gygax et al., *J. Less-Common Metals* **101**, 327 (1984).

四酸化三鉄中に導入された不純物インジウムの原子ジャンプ Dynamic Motion of Impurity Indium Ions in Magnetite

金大理工¹、金沢大院自然²、一関高専³、京大複合研⁴

佐藤 渉^{1,2}、小松田沙也加^{2,3}、藤沢照功²、竹中聡汰²、杉本友亮²、大久保嘉高⁴

W. Sato^{1,3}, S. Komatsuda², T. Fujisawa³, S. Takanaka³, T. Sugimoto³, and Y. Ohkubo⁴

¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

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

³National Institute of Technology, Ichinoseki College

⁴Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.

1. はじめに

四酸化三鉄 (Fe_3O_4) は、天然にはマグネタイトとして産出される鉱物を構成する酸化鉄の一種である。その電気伝導性や磁性などの物理的・化学的特性から、スピントロニクスやドラッグデリバリーシステム、化学反応触媒、MRI の造影剤など様々な用途をもち、今後さらに多岐にわたる分野での応用が期待されている物質である。結晶は逆スピネル型構造をもち、酸素の面心立方格子を骨格とする2つの副格子 (Fe^{3+} を含む四面体サイト (A サイト) および Fe^{3+} と Fe^{2+} を1対1で含む八面体サイト (B サイト)) が互い違いに配列する構造を有している。 Fe_3O_4 を新しい機能性材料として適用するためには、特徴的な物性の発現とその制御が重要となる。本研究では、 Fe_3O_4 に不純物を導入することによって新しい機能を発現させることを目指している。これまでの研究において、 Fe_3O_4 中に放射性の $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ と $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ を極微量の不純物として導入し、これらをプローブとする摂動角相関 (PAC) 法によってそれぞれの不純物の占有サイトと存在状態の同定を試みた [1]。室温では、両プローブとも A サイトを占有していることを示す結果が得られた。しかし $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ では、キュリー温度 ($T_C = 858 \text{ K}$) 以上での測定において B サイトに存在する確率が生じ、温度と共にその確率が上昇する現象が観測された。これは不純物イオンのサイト移動が磁気転移に伴って誘起された現象とも考えられるため、イオン伝導と磁気転移との相関を示唆する非常に興味深い結果である。しかし、上記の研究手法では、親核としての ^{111}In がサイト移動を起こし、その結果を放射壊変で生成した ^{111}Cd が観測しているため、実際の不純物 In の運動性についての間接的な情報を得たに過ぎない。従って本研究では、 Fe_3O_4 に予め非放射性 In をドーピングした試料に $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブを添加し、A サイトで静止している ^{111}Cd プローブが観測者となり、その周囲を In 原子が運動する現象を直接的に観察することを目的として実験を行った。

2. 実験

Fe に対して In の原子数比が 0.5%となるように粉末の酸化インジウム (In_2O_3) を秤量し、 Fe_3O_4 粉末と共にメノウ乳鉢中で混合した。混合試料を錠剤成型し、石英管に真空封入して 1073 K で 3 時間焼成を行った。焼成後、粉末 X 線回折測定によって二次相の有無を確認し、目的とする試料 (0.5 at.% In-doped Fe_3O_4 (以下、IFO)) が合成されていることを確認した。 $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブは、京大複合研の研究用原子炉において ^{110}Cd で濃縮した CdO に中性子を照射することによって生成した。この放射性の粉末 $\text{Cd}(^{111\text{m}}\text{Cd})\text{O}$ を IFO と混合し、粉末のまま石英管に真空封入して、1173 K での熱処理によって試料中にプローブを拡散させた。In の動的挙動の温度依存性を観測するため、室温、800 K、900 K で PAC 測定を行った。 $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブの壊変図を Fig. 1 に示す。PAC 測

定には BaF₂ シンチレータによる従来の 4 検出器法を採用した。本研究ではカスケード γ 線の角度 θ および $\gamma_1 - \gamma_2$ の放出時間差 t における遅延同時係数値 $N(\theta, t)$ を次の(1)式で処理することによって、 γ 線の放出方向の異方性の時間変動 $A_{22}G_{22}(t)$ を得た。

$$A_{22}G_{22}(t) = \frac{2[N(\pi, t) - N(\pi/2, t)]}{N(\pi, t) + 2N(\pi/2, t)} \quad (1)$$

ここで A_{22} は角相関係数でカスケード γ 線の異方性の大きさを表し、 $G_{22}(t)$ は時間微分摂動係数で、プローブ核と核外場との相互作用によって生じる摂動の情報を含むパラメータである。

3. 結果と考察

Fig. 2 に IFO 中に導入された $^{111}\text{mCd}(\rightarrow ^{111}\text{Cd})$ プローブの PAC スペクトルを示す。室温では、フェリ磁性による内部磁場とプローブ核との相互作用を反映した周期的パターンを示している。振幅が時間の経過とともに徐々に減衰しているのは、不純物として導入された In^{3+} イオンがプローブ核周辺に不規則に存在していることに起因して、超微細場に分布が生じているためと考えられる。 T_c よりもわずかに低温である 800 K では、弱いながら内部磁場の影響が残っているため、小さな周波数を伴った振動パターンが観測された。これらの T_c 以下のスペクトルの解析は次の(2)式に示す時間微分摂動係数 $G_{22}(t)$ を用いて行った。

$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} \left\{ 1 + 2 \exp\left(-\frac{1}{2} \delta^2 \omega_L^2 t^2\right) \cos(\omega_L t) + 2 \left[\exp\left(-\frac{1}{2} \delta^2 \omega_L^2 t^2\right) \right]^4 \cos(2\omega_L t) \right\} \quad (2)$$

ここで ω_L はラーモア周波数、 δ はラーモア周波数の分布である。室温のスペクトルの解析の結果、ラーモア周波数は $\omega_L = 171.9(5)$ Mrad/s、分布は $\delta = 3.6(4)\%$ であった。ラーモア周波数は、先行研究において Fe_3O_4 中の $^{111}\text{mCd}(\rightarrow ^{111}\text{Cd})$ プローブで得られた値 $\omega_L = 171.5(2)$ Mrad s⁻¹ と良い一致を示しており、IFO においてもプローブが室温において A

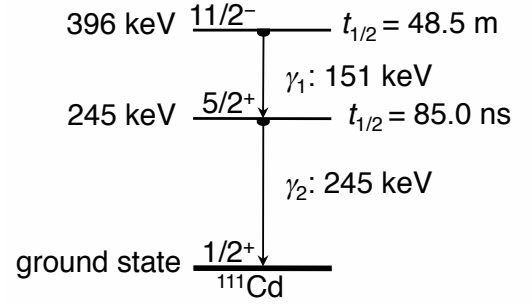


Fig. 1. Simplified decay scheme of ^{111}Cd

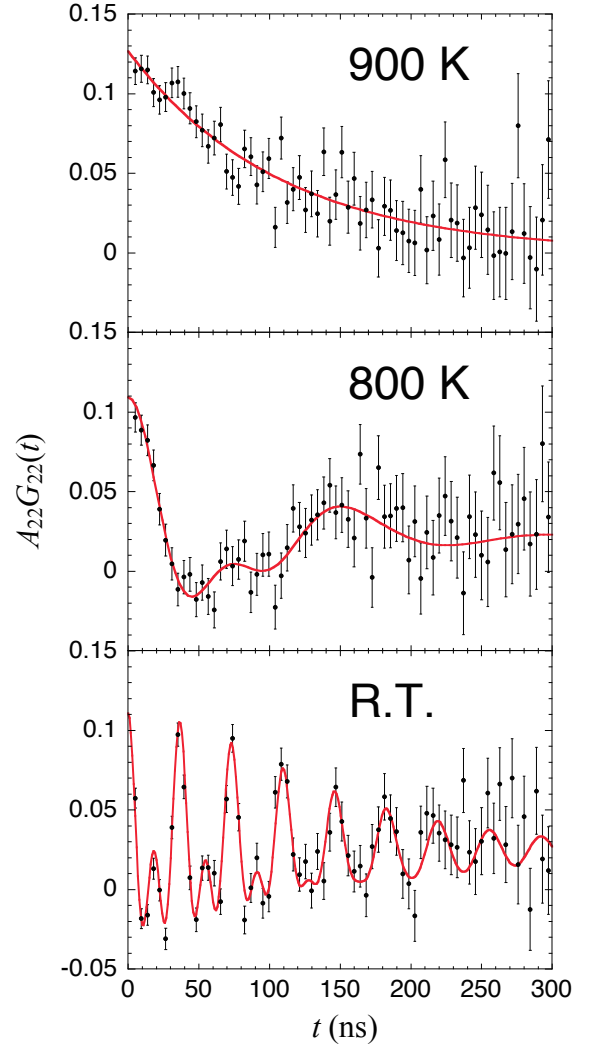


Fig. 2. PAC spectra of $^{111}\text{mCd}(\rightarrow ^{111}\text{Cd})$ in 0.5 at.% In-doped Fe_3O_4 measured at temperatures indicated.

サイトを占有していることを示している[1]。同様に、先行研究の結果から、800 K においても Cd は A サイトを占有していることが推定される。

$T_C (= 858 \text{ K})$ 以上の 900 K で得られた PAC スペクトルでは、 $\gamma_1 - \gamma_2$ の異方性が指数関数的に減衰する傾向が観測された。これは核スピンの緩和現象を反映したスペクトルであると判断して、次の (3) 式で解析を行った。

$$G_{22}(t) = \exp(-\lambda t) \quad (3)$$

In を添加しない Fe_3O_4 では、同程度の温度領域 ($= 873 \text{ K} > T_C$) において 300 ns の観測時間中に異方性はほとんど変化しない[1]。このことは、 $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブ核が、高温においても対称性の良い A サイトに留まっており、無摂動状態を保っていることを示唆している。従って、本研究で 900 K で観測された指数関数的な緩和は、In の添加によるものであることが明らかであり、In の動的な挙動によって ^{111}Cd プローブ核が緩和する現象を捉えた結果であると解釈できる。即ち、不純物 In イオンは、自身の電荷分布によるプローブ核の歳差運動の周期に比べてかなり速い時間スケールで運動していることを示唆するものである。上述のとおり、この温度領域において、 $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブは A サイトに存在しているため、同じ A サイトの空格子点を運動する In がプローブの核スピン緩和を引き起こしていると考えられる。

4. まとめ

先行研究では In イオンの A サイトから B サイトへのサイト移動を提案したが、本研究では Fe_3O_4 の A サイトにおける In イオンの運動状態をより直接的に示すことに成功した。今後は B サイトにおける不純物 In の運動性についてもより詳細な知見を得て、スピネル化合物における不純物イオン伝導の可能性を追求する予定である。

【参考文献】

- [1] W. Sato, T. Ida, S. Komatsuda, T. Fujisawa, S. Takenaka, and Y. Ohkubo, *J. Appl. Phys.* **129**, 145104 (2016).

KISS / MRTOF の現状

Present status of research activities using KISS and MRTOF

高エネルギー加速器研究機構和光原子核科学センター

宮武宇也、KISS/MRTOF team

H. Miyatake for KISS/MRTOF team

Wako Nuclear Science Center, High Energy Accelerator Research Organization

1. はじめに

KEK 和光原子核科学センター(WNSC)では、理研に設置した元素選択型質量分離器(KEK Isotope Separation System: KISS)の共同利用を行っている。そこで行われた ^{195}Os の崩壊分光実験の概要、昨年より開発が始まった In-gas-jet レーザー分光による超微細構造高精度測定に向けた開発状況を報告する。また新たな超重元素探索実験室に移動した多重反射型飛行時間測定式質量分析器 (Multi-Reflection Time-Of-Flight Mass Spectrograph: MRTOF-MS)の現状、網羅的質量測定開始に向けた装置の開発状況を紹介します。

2. KISS¹⁾

KISS では、重イオンビームによる多核子移行反応 (Multi-Nucleon Transfer reaction: MNT)²⁾を利用して、生成・測定が困難であった重質量中性子過剰短寿命核に対する分光研究の場を提供しており、RIBF においては、ユニークな研究成果を生み出している³⁾。これまでの実験課題

の中からは、 $^{197-198}\text{Os}$ の寿命測定および超微細構造測定による $^{196-198}\text{Ir}$ の磁気モーメント決定などの成果が生まれ、一部は論文などで公表された。 ^{195}Os の詳細な崩壊核分光研究からは、同重核状態が発見された。

従来よりも速度を均一に揃えたアルゴンガス中での共鳴イオン化を実現することで高精度な超微細構造測定が可能となる。昨年度より In-gas-jet レーザー分光⁴⁾と呼ばれる、この手法の開発が進

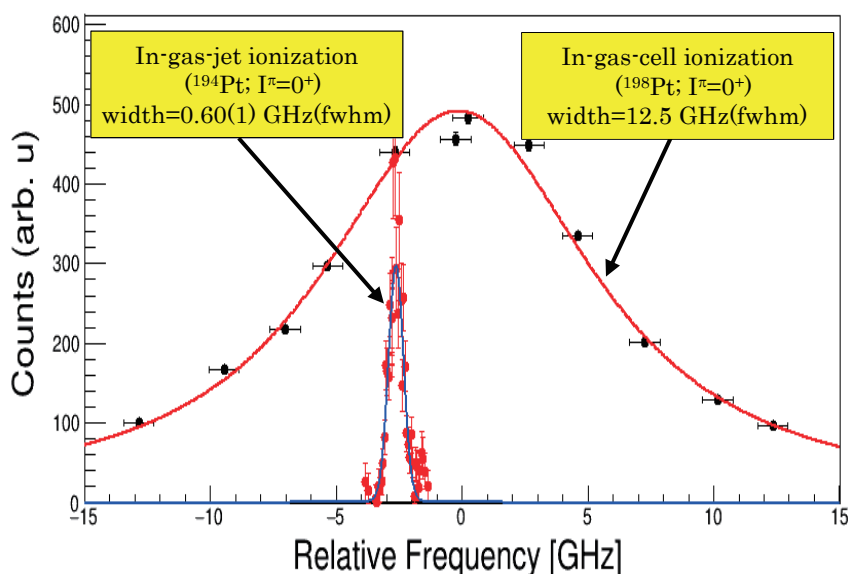


Fig. 1. Resonances with In-gas-cell and In-gas-jet methods.

められた。Fig. 1 に $^{194,198}\text{Pt}$ の 1 本の共鳴に対する In-gas-cell 法から In-gas-jet 法によって実現できた共鳴幅の高分解能化を示した。

KISS project では、GW170817 で関心を集めた早い中性子捕獲における核分裂リサイクルの描像を定量的に解明するため、 ^{238}U 、 ^{243}Am 、 ^{248}Cm などの標的に対するウランビームの多核子移行反応開拓を行う予定である (Fig. 2)。手始めに潮解性がなく、エネルギー分解も高い GAGG シンチレータによる低エネルギー β -線検出器と DSSSD を組み合わせた核分裂障壁測定器の開発を始めた。

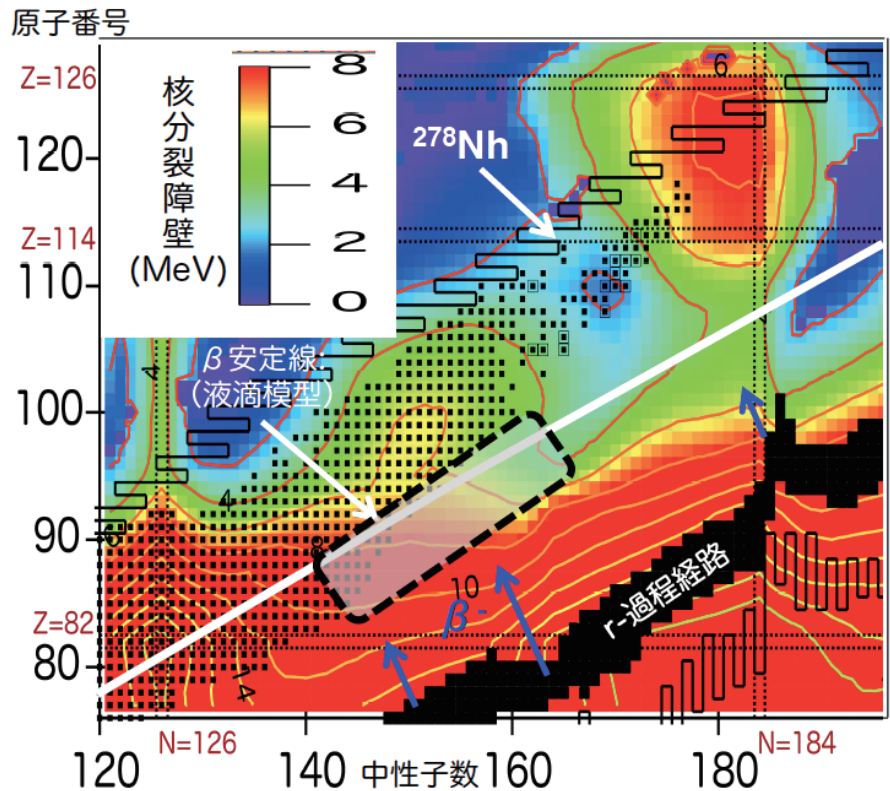


Fig. 2. Predicted fission barrier height⁵⁾ and KISS research region covered by dashed black line, where MNT reactions with uranium beam could reach to.

3. MRTOF-MS の現状

MTROF-MS は 10^5 以上の質量分解能を有し、15 ms 以内の測定時間で 100 個程度のイオン検出により 100 keV 以下で重い質量数領域の原子核質量を決定できる。これまでに行われた 4 つの超重核領域同位体を含む 80 以上の原子核質量の直接測定の結果はほぼ全て公開された (Fig. 3)³⁾。

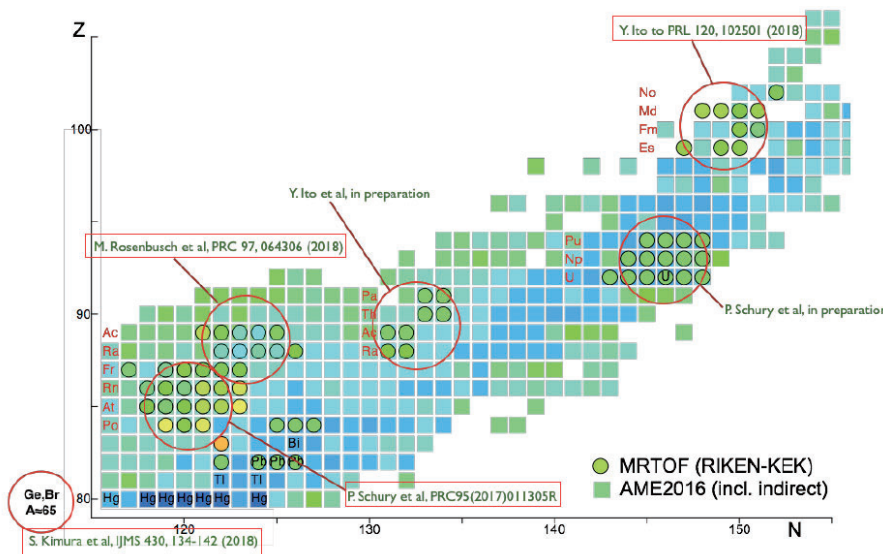


Fig. 3 Mass measured region (indicated by red circle) with the MRTOF during experiments from 2016 to 2017 at the GARIS II focal plane. Masses of over 80 isotopes were directly determined.

GARIS II の実験室移動に伴い、MRTOF も 2018 年に移設され、検出効率の向上とともに超重核領域における直接質量測定を目指している⁶⁾。MRTOF を用いた分光研究への応用をめざして、MRTOF 下流に設置された重イオンのタイミング検出器を改良し、時間情報と同時に、崩壊粒子のエネルギー測定を同時に行える検出器(α -TOF)を新たに開発した (Fig. 4)。まだ開発中ではあるが、3種類の α -線源を用いて行った性能試験では、MCP- α -TOF 間の α -粒子の飛行時間と α -TOF で測定された α -エネルギーの相関が綺麗に測定されていることが確認できた⁷⁾。

特別推進研究 (代表: 和田, 2017~2021) では、理研 RIBF 施設の短寿命核生成能力をフルに利用して網羅的原子核質量測定を企画しており、KISS, BIGRIPS, SLOWRI などの実験施設に特化した MRTOF による質量測定システムの開発が進んでいる。KISS における質量測定計画は韓国 IBS 研究所との共同研究として先行的に設置され、今年度の質量測定開始を目指している (Fig. 5)。

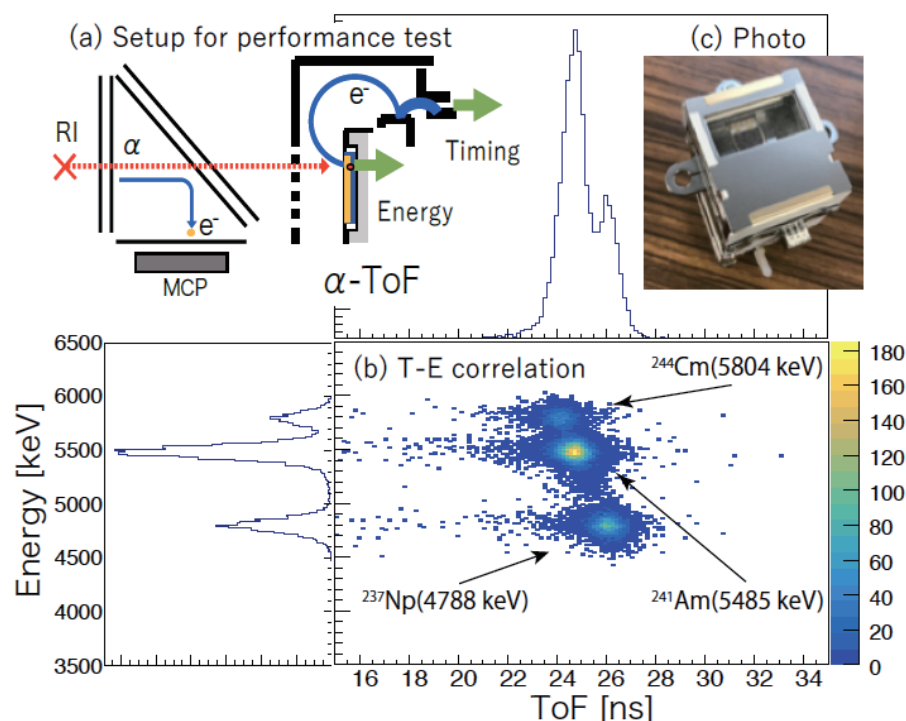


Fig. 4 α -TOF detector set downstream the MRTOF. (a) Setup for performance test. (b) Measured ToF - Energy correlation of α -particles emitted from ^{244}Cm , ^{237}Np , ^{241}Am sources. (c) Photo. Observed time-resolution is enough short as 251(7) ps for further mass measurements.

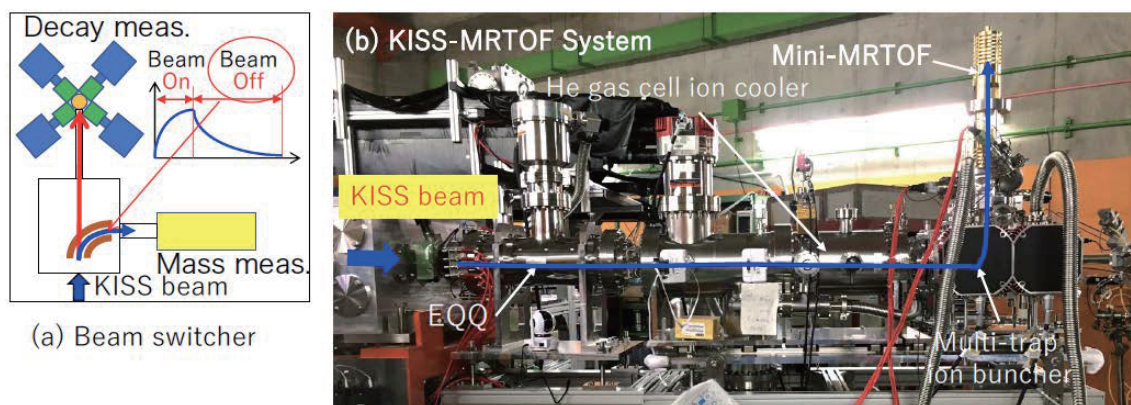


Fig. 5. KISS-MRTOF system. (a) KISS beam switcher for the mass/decay measurements. (b) Photo of the system.

参考文献

- 1) H. Miyatake et al., "Present status of the KISS project", AIP Conf. Proc. 1947, 020018 (2018). and Y.X. Watanabe et al., "KEK Isotope Separation System (KISS)", Nuclear Physics News 28, 2-28 (2018).
- 2) X.Y. Watanabe et al., "Pathway for the production of neutron-rich isotopes around the N=126 shell closure", Phys. Rev. Lett. 115, 172503, (2016).
- 3) <http://research.kek.jp/group/wpsc/en/publications.html>
- 4) S. Raeder et al., "Developments towards in-gas-jet laser spectroscopy studies of actinium isotopes at LISOL", Nucl. Instrum. Meth B376, 2016, 382. and R. Ferrer et al., Nature Communications 8, 14520, (2016).
- 5) H. Koura, "Estimating fission-barrier height by the spherical-basis method", PTEP, 113D02, (2014).
- 6) M. Wada, "MRTOF Mass Spectrographs at RIKEN RIBF --Toward Comprehensive Mass Measurements of >1000 Nuclides Including Super Heavy Nuclides", invited presentation at 13th Int. Conf. on Nucl. - Nucl. Collision (NN2018), Saitama, Dec, 4-8, (2018).
- 7) T. Niwase et al., " Development of α -ToF detector for correlation measurement of atomic masses and decay properties", 5th Joint Meeting of the APS Division of Nuclear Physics and the Physical Society of Japan, Waikoloa, Hawaii, October 23-27, (2018)

π パルスによる H_2O 中 ^{17}N の精密 NMR スペクトル測定 Precise NMR Spectrum of ^{17}N in H_2O Measured with a π pulse

阪大院理¹、理研仁科セ²、新潟大研究推進機構³、新潟大理⁴、東京都市大⁵、高知工科大⁶、筑波大⁷、量子科学技術研究開発機構⁸

三原基嗣¹、松多健策¹、福田光順¹、南園忠則¹、田中聖臣¹、若林諒¹、柳原陸斗¹、杉原貴信¹、大西康介¹、八木翔一¹、西畑洸希²、長友傑²、泉川卓司³、本間彰⁴、大坪隆⁴、西村太樹⁵、百田佐多生⁶、小沢顕⁷、北川敦志⁸、佐藤眞二⁸

M. Mihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, T. Minaisono¹, M. Tanaka¹, R. Wakabayashi¹, R. Yanagihara¹, T. Sugihara¹, K. Ohnishi¹, S. Yagi¹, H. Nishibata², T. Nagatomo², T. Izumikawa³, A. Honma⁴, T. Ohtsubo⁴, D. Nishimura⁵, S. Momota⁶, A. Ozawa⁷, A. Kitagawa⁸, and S. Sato⁸

¹Department of Physics, Osaka University

²RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

³Institute for Research Promotion, Niigata University

⁴Department of Physics, Niigata University

⁵Tokyo City University

⁶Kochi University of Technology

⁷University of Tsukuba

⁸National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

1. Introduction

我々は最近、液体の水に打ち込んだ短寿命核 ^{12}N ($I = 1$, $T_{1/2} = 11$ ms) の核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行い [1]、さらに核スピン $I = 1/2$ の ^{17}N ($I = 1/2$, $T_{1/2} = 4.173$ s) についても液体の水 (H_2O) およびニトロメタン (CH_3NO_2) 中の β -NMR スペクトル測定に成功した [2]。これにより、液体中に入射したイオンが形成する化学種探索といった、化学や生物学分野とも関連した新たな研究に発展する可能性が拓がった。 $I = 1/2$ により四重極モーメントを持たない ^{17}N は、 ^{12}N に比べスピン-格子緩和時間 T_1 は 2 桁以上長く、自身の半減期よりも十分長いことを示した [2]。また ^{17}N の液体中の NMR スペクトルの線幅は、 $I = 1/2$ の安定核 ^{15}N の場合と同様非常に狭くなることが期待できるため、 ^{12}N より化学種同定に適したプローブ核であると言える。化学種同定には ppm オーダーの精度で化学シフトを決定する必要があるため、我々は、 β -NMR 法において線幅を狭くし、かつ効率良くスペクトルを測定できる方法として、 π パルスによるスピン反転を利用する方法を試みた。

2. Nuclear spin flip with a π pulse

静磁場 B_0 の下、ラーモア周波数 $\omega_0 (= \gamma B_0$, γ は磁気回転比) で歳差運動する核磁気モーメント μ に対し、 B_0 の方向を z 軸に取ったとき xy 面内に ω_0 と等しい周波数の回転磁場 B_1 を印加すると、 ω_0 の回転座標系で μ は B_1 の周りを周波数 $\omega_1 (= \gamma B_1)$ で歳差運動し、 μ の z 成分は $\mu_z(t) = \mu_z(0) \cos \omega_1 t$ に従い振動する。 B_1 を印加後 $\omega_1 t = \pi$ を満たす時間 t で切る、すなわち時間幅 $t_\pi = \pi/\omega_1$ のパルス RF 磁場 (π パルス) を印加することにより、 μ を B_0 に対し 180° 回転させることが可能となる。横緩和時間を T_2 とすると $t_\pi \ll T_2$ かつ、固有の NMR 線幅 $1/T_2^*$ が ω_1 に比べて十分小さい、即ち $\omega_1 T_2^* \gg 1$ を満たす場合に、 π パルスを適用して得られる β -NMR スペクトルの形状すなわち応答関数 $f(\omega)$ は、

$$f(\omega) = A\bar{P} \frac{\omega_1^2 \left\{ 1 - \cos \left(\pi \sqrt{1 + (\omega_0 - \omega)^2 / \omega_1^2} \right) \right\}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} \quad (1)$$

と表される。ここで A は β 線非対称係数、 \bar{P} は観測時間での偏極の平均値である。Fig. 1 に $f(\omega)$ の形状を示す。同様の条件で B_1 を連続的に印加した場合 (depolarization 法) のスペクトル形状も示した。このときの

形状はローレンツ関数となる。 π パルスによりスピンの反転するため、偏極変化は $2AP$ となり depolarization 法の2倍の効果が得られる。

3. Experimental

実験は放射線医学総合研究所 (NIRS) の HIMAC シンクロトン加速器施設で行った。 ^{17}N は核子当たり 70 MeV の ^{18}O ビームを用いて、入射核破砕反応 $^{18}\text{O} + \text{Be} \rightarrow ^{17}\text{N} + \text{X}$ により生成した。ビーム強度は 1.1×10^9 pps であった。標的には厚さ 2 mm の Be を用いた。目的の核種を分離するために二次ビームライン SB2 [3] に設置された2台の双極子電磁石 D1, D2 とその中間に置かれたくさび型の Al 減速板 (中心部分の厚さ 1 mm) を通過させ、磁気剛性 $B\rho$ とエネルギー損失 δE による粒子の選別を行った。 ^{17}N の核スピン偏極 P を生じさせるために、運動量窓を運動量分布のピークに対し $+(2.5 \pm 2)\%$ の部分に、入射ビームに対する角度を $\theta = 1.5^\circ \pm 0.75^\circ$ に設定した。これにより、純度約 90%、 β 線非対称度 $|AP| =$ 約 1% の偏極 ^{17}N ビームが約 5 kcps の強度で得られた [2]。ここで ^{17}N の場合 $A =$ 約 +0.25 である。 ^{17}N ビームを 0.1 mm 厚の Al 真空窓から大気中に取り出した後、Al 窓から約 40 cm 下流に位置する水試料に入射させた。水試料は直径 1 インチ、厚さ 0.5 mm のポリプロピレン製中空球の容器内に充填し、中心軸がビーム軸と一致するように設置したソレノイド型 RF コイルの内部に固定した。 ^{17}N ビームは試料の約 6 cm 上流側に設置した 12 mm \times 12 mm のコリメータを通過後、容器の壁を突き抜けて試料内部に確実に停止する。偏極保持および β -NMR 測定のために、試料位置には鉛直上向きに静磁場 $B_0 = 1$ T が印加されている。プラスチックシンチレータからなるカウンターテレスコープを試料の上下に設置し、試料中に停止した ^{17}N から放出される β 線の検出に用いた。スピン偏極した核から放出される β 線は非対称な角度分布を示し、 P の方向に対する β 線の放出角度を α とすると、 $W(\alpha) = 1 + AP \cos \alpha$ と表される。従って、上下即ち $\alpha = 0$ および π 方向に置かれた検出器の β 線計数比は、 $AP \ll 1$ の場合 $r(P) = N(0, P)/N(\pi, P) \doteq G(1 + 2AP)$ と表され P に比例する量である β 線非対称度 AP を反映する。ここで G は検出器の幾何学的非対称度を表す。 π パルスにより偏極を反転させたときの計数比 $r(-P)$ との比をとることにより G が打ち消され、 $r(P)/r(-P) - 1 \doteq 4AP$ により AP が得られる。今回使用した ^{18}O ビームは時間幅約 100 ms のパルスビームで、周期は ^{17}N の半減期を考慮して 6.6 s としてビーム照射- β 線計数のサイクルを繰り返した。サイクルの2回のうち1回は、ビーム照射直後と β 線計数後に π パルスを印加した。試料位置の静磁場を常時モニターするために試料から約 6 cm 離れた位置にプロトン NMR プローブを設置し、磁場の値は 10^{-6} 以下の範囲内で常に一定になるよう調整した。

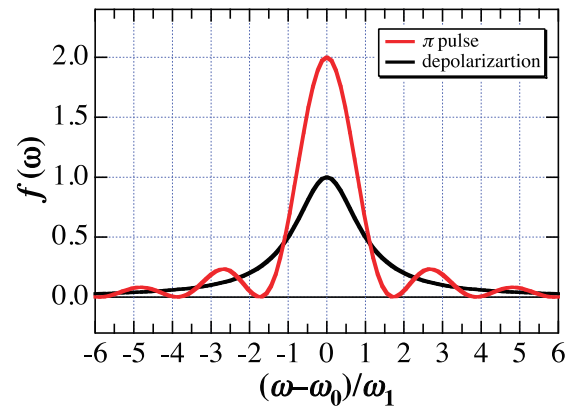


Fig. 1. Normalized β -NMR spectral shape by means of the π -pulse and the depolarization methods.

4. Results and discussion

4.1 Adjustment of a π pulse width

π パルスの条件を決定するために、中心周波数が高い精度よく分かっているニトロメタン中に ^{17}N を打ち込み、RF パルス幅を変えながら β 線非対称度 AP の変化を測定した。Fig. 2 に示すように、パルス幅と共に振動している様子が観測された。減衰を考慮した関数形 $AP/2\{1 - \exp(-at) \cos(\omega_1 t)\}$ で fitting を行った結果、 $\omega_1/2\pi = (1.49 \pm 0.13)$ kHz によりこのときの RF 磁場 $B_1 = (2.77 \pm 0.25)$ G が得られた。この結果をもとに、 H_2O 中 ^{17}N の NMR 測定では、線幅を狭めるために B_1 を半分以下に下げ、 π パルスの時間幅を 680 μs に設定した。

4.2 β -NMR spectrum of ^{17}N in H_2O

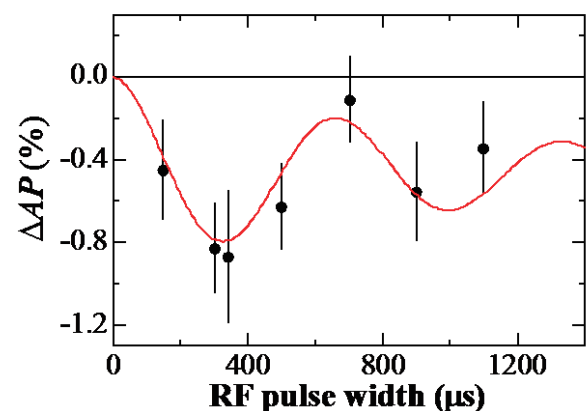


Fig. 2. β -ray asymmetry change vs RF pulse width for ^{17}N in CH_3NO_2 .

前節に示した π パルスの条件で、 H_2O 中の ^{17}N の β -NMR スペクトルを室温、 $B_0 = 1 \text{ T}$ で測定した。得られたスペクトルを、以前 adiabatic fast passage (AFP) 法により測定したスペクトル [2] とともに Fig. 3 に示す。今回、線幅が狭くなったことにより、2 成分存在していることが明確に示された。両者のスペクトルについて、それぞれの成分の中心周波数と成分比を共通のフリーパラメータとして、それぞれの測定法に対応した応答関数を用いてグローバルフィッティングを行った。応答関数は、 π パルス法については (1) 式を用いた。AFP 法については、

$$f(\omega) = A\bar{P}/2 \left[1 - \frac{\omega_0 - (\omega - \omega_{\text{FM}})}{\sqrt{\{\omega_0 - (\omega - \omega_{\text{FM}})\}^2 + \omega_1^2}} \frac{\omega_0 - (\omega + \omega_{\text{FM}})}{\sqrt{\{\omega_0 - (\omega + \omega_{\text{FM}})\}^2 + \omega_1^2}} \right] \quad (2)$$

を用いた [4]。ここで ω_{FM} は周波数変調 (FM) の半値幅である。 π パルスによるスペクトルの線幅は、適用した RF 磁場 $\omega_1/2\pi = 0.74 \text{ kHz}$ により再現できている。結果として、各成分の中心周波数 $\nu_1 = (5387.87 \pm 0.19) \text{ kHz}$ 、 $\nu_2 = (5390.69 \pm 0.13) \text{ kHz}$ 、成分 1 の fraction として $(41.0 \pm 6.3)\%$ が得られた。中心周波数の精度は数十 ppm であるが、RF 磁場を下げることでさらに線幅を狭くすれば、ppm オーダーまで到達可能であると思われる。

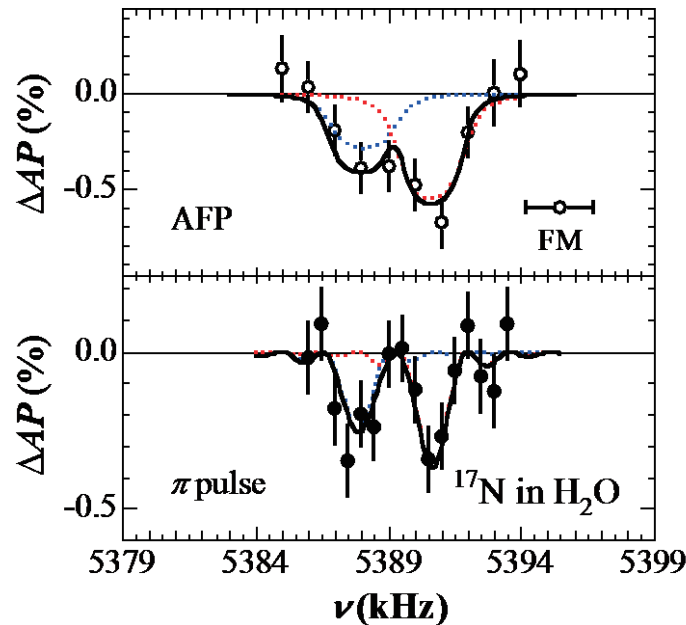


Fig. 3. β -NMR spectra of ^{17}N in H_2O by means of the AFP and the π -pulse methods.

References:

- [1] T. Sugihara et al., *Hyperfine Interactions* **238**, 20 (2017).
- [2] M. Mihara et al., *KURRI-EKR-22*, 26 (2018).
- [3] M. Kanazawa, et al., *Nucl. Phys. A* **746**, 393c (2004).
- [4] A. Ozawa et al., *Phys. Rev. C* **74**, 021301(R) (2006).

負ミュオンの μ SR

μ SR with negative muon

国際基督教大学 久保謙哉

M. K. Kubo

International Christian University

1. はじめに

ミュオンスピン回転・緩和法(muon spin rotation and relaxation, μ SR)は、素粒子ミュオンの弱い相互作用におけるパリティの破れを利用した磁性などの物性測定の手法である。プラス 1 の電荷とスピン 1/2 を持つ正ミュオンをプローブとした μ SRはすでに実用化され広く使われているが、マイナスの電荷を持つ負ミュオンの μ SRは、ほとんど実行例がなかった。茨城県東海村にある J-PARC ミュオン施設 MUSE の大強度の負ミュオンビームを用いる μ SR 測定で、核磁気モーメントが物質内部につくる磁場分布の測定に、2018 年になって初めて成功したので紹介する[1]。

2. 負ミュオンの μ SR で何がわかるか

μ SR ではスピン偏極して生成したミュオンを試料に打ち込む。ミュオンが壊変して放出される電子の運動方向は、弱い相互作用によるためにミュオンのスピン方向に偏る。試料から放出される電子の運動方向の、打ち込み時からの時間依存性を、ミュオンを多数回打ち込んで何度も測定する。電子の測定によって物質内でミュオンスピン方向の時間変化の情報から、物質内部の磁性についての情報を得ることができる。ミュオン位置での磁場が均一で時間変化がなければ、ミュオンスピンは一定角速度の歳差運動をする(スピン回転)。磁場が不均一であったり、時間変化する場合には、ミュオンスピンの歳差運動が一様ではなくなるので、ミュオンスピンの偏極度が時間とともに減少いく様(スピン緩和)が観測される[2]。

正ミュオンを使う μ SR では、正ミュオンが格子間位置(原子間位置)にいるので、原子核をプローブとする NMR や PAC とは情報を得ることができる。また正ミュオンは陽子の 1/9 の質量で+1 の電荷を持つので、自身が物質中を移動(hopping)することもあり、スピン緩和が起こる。物質中で正ミュオンと電子の束縛状態であるミュオニウムが生成すると、水素の軽い同位体として振る舞い、 μ SR でその挙動を調べることができる。

一方負ミュオンは、電子より 209 倍重い-1 の電荷を持つ粒子として物質中で振る舞うと考えることができる。電子より重いので、物質中に入射して停止した負ミュオンは、原子核に捕らわれてミュオン原子を形成する。短時間のうちに負ミュオンは、ミュオン 1s 軌道まで遷移して原子核近傍を運動し、そこで壊変して電子となるか、原子核に吸収される。ミュオン 1s 軌道は電子の 1s 軌道に比べて大きさが 1/200 であり、負ミュオンは原子核に非常に近い場所での磁場プローブとなる。原子核が磁気モーメントを持つ場合には、負ミュオンスピンは核磁気モーメントと相互作用する。原子核のスピンが 1 以上のとき、負ミュオンスピンは速やかに緩和するとみ

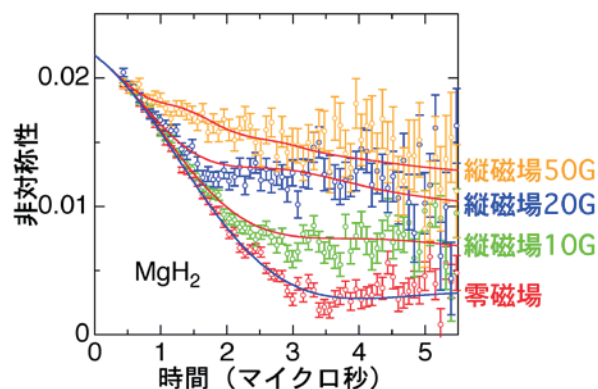
て良い。原子核のスピンのゼロであるような原子核と負ミュオンの組合せは、スピンゼロの原子核が負ミュオンによってスピン 1/2 でラベルされ、新たなスピンプローブとして挙動すると考えてよい。

3. 負ミュオンの μ SR 測定の困難さと J-PARC MUSE

負ミュオンの μ SR の研究例[3]がこれまで非常に限られていた大きな原因は主に2つある。1つは、ミュオン原子が生成し、負ミュオンが原子核から遠い軌道からミュオン 1s 軌道に遷移する間に、軌道電子との相互作用によってスピン偏極の大部分が失われ、1/6 程度に減少してしまうことが挙げられる。スピンプローブを使う測定の S/N は偏極度の2乗で効くので、同じ質のスペクトルを得るために、負ミュオンの μ SR では正ミュオンの μ SR の36倍の測定時間が必要となり、これまでのミュオン実験施設では日常的に測定できるものではなかった。もう1つの理由は、十分な強度の負ミュオンビームが利用できる施設がなかったことである。ミュオンビーム利用施設では、陽子ビームをパイオン生成標的に照射して正負のパイオンを生成し、パイオンから寿命 26 ns で生成する正負のミュオンを使う。PSI、ISIS、TRIUMF のようなミュオン施設では、陽子エネルギーが 600~800 MeV であり、負パイオンの生成断面積が正パイオンの生成断面積よりかなり小さい。陽子エネルギーが高いほど正負の生成断面積の差は小さくなる。これに対して、J-PARC ミュオン施設(MUSE)の陽子エネルギーは 3 GeV であり、負ミュオンが豊富に生成する。J-PARC MUSE の初ビームは 2008 年 8 月だったが、 μ SR 実験設備の整備と、膨大な労力と時間が費やされたビーム調整による負ミュオンビームの強度と質の向上により、やっと負ミュオンの μ SR が現実的な時間内に測定できる施設が誕生した。

4. 負ミュオンを使って物質中に水素がつくる磁場を視る

杉山純（豊田中央研究所）らは、J-PARC MUSE の負ミュオンビームを使って、 MgH_2 中に負ミュオンを打ち込み、マグネシウム原子核(^{24}Mg 、 ^{26}Mg)を負ミュオンでスピン 1/2 にラベルした[1]。この物質の場合、負ミュオンはマグネシウムに捕獲されるとみなしてよい。同位体存在度 10%でスピン 5/2 の ^{25}Mg に捕獲された負ミュオンは速やかにスピン緩和して μ SR 信号には寄与しない。Figure 1 に μ SR スペクトルを示す



[4]。負ミュオンは生成時からスピン偏極しているので、ゼロ磁場下でスピン緩和を観測することができる。ここでみられるゼロ磁場スピン緩和の特徴は、ガウス関数型で緩和していき、極小のあと少し回復していることである。また縦磁場(スピンを保持する方向)を印加すると緩和が遅くなっている。これらの挙動は、正ミュオンの μ SR でよく知られている久保-鳥谷部型スピン緩和である。マグネシウム位置に水素(陽子)の核磁気モーメントがつくる、 10^{-4} T 程度の大きさで、場所によって方向がランダムな磁場によって負ミュオンス

Fig. 1. Negative muon spin relaxation spectra in MgH_2 .

ピンが緩和していることがわかる。計算によるマグネシウム位置の磁場の大きさとも結果がよく一致している。

5. 負ミュオンの μSR のあけぼの

正ミュオンの μSR では、常に正ミュオンの物質中での停止（存在）場所が議論の的になってきたが、負ミュオンは原子核位置（正確にはごく近傍を運動している）と考えてよいから、位置の不確かさはないため、解釈が簡単になるという有利な点がある。またこれまで好都合な原子核プローブが存在しなかった核に対してスピンラベルできるというのは大きな優位点である。ただし、負ミュオンとカップルしているために、その原子の電子系からは、原子核電荷が1だけ小さくなったように見える。逆に積極的に $z-1$ 不純物ととらえることもできるし、化学者の視点からは、原子番号を1だけ小さくする原子変換ができることを意味し、これまでにない新しい化合物の合成法の開発とも言える。

正ミュオンの μSR に比べて大幅に長い測定時間が必要ではあるが、まったく新しいスピンプローブが利用可能になった。新規なアイデアで大いに利用されることを期待する。

参考文献

- [1] J. Sugiyama et al., Phys. Rev. Lett., **121**, 087202 (2018).
- [2] 門野良典「ミュオンスピン回転法」共立出版(2016)
- [3] S. Nagamiya et al., Phys. Rev. Lett., 35, 308 (1975). K. Nagamine et al., Hyperfine Interact., 2, 407 (1976). N. Nishida, Hyperfine Interact., 79, 823 (1993), J. Brewer et al., Phys. Rev. C 71, 058501 (2005). など
- [4] KEK プレスリリース <https://www.kek.jp/ja/newsroom/attic/20180824press.pdf> から

メタン雰囲気下の鉄レーザー蒸着により生成した

準安定相の炭化鉄薄膜

Metastable iron carbide thin films produced by
pulsed laser deposition of iron in the methane atmosphere

東理大¹、電通大²、理研³

舟橋拓己¹、西田直樹¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹

T. Funabashi¹, N. Nishida¹, Y. Kobayashi^{2,3}, and Y. Yamada¹

¹Tokyo University of Science

²The University of Electro-Communications

³RIKEN

1. はじめに

炭化鉄は優れた磁気特性や触媒活性を持つことから実用的な産業分野や基礎的な材料分野で研究が盛んに行われてきた[1-3]。炭化鉄を構成する鉄は0価であり、 α -Feに炭素が侵入したフェライトや γ -Feに炭素が侵入したオーステナイトは、それぞれ炭素を0.02%、2%程度含むことができる。さらに炭素の量が増えると鉄と炭素の結合によって結晶構造が生じ、安定な炭化鉄であるセメンタイト θ -Fe₃Cが生成する。そのほかにも準安定な炭化鉄として γ' -FeC、 η -Fe₂C、 ζ -Fe₂C、 χ -Fe₅C₂、 h -Fe₇C₃、 o -Fe₇C₃、 γ' -Fe₄C、 γ'' -Fe₄C、 α' -Fe₁₆C₂が存在するが、常圧下のFe-C系状態図にはこれらの炭化鉄はみられない[4-8]。微粒子や薄膜にすることでこれらの準安定な炭化鉄が現れることがあるが、酸化鉄などが混在してしまうため純粋なものを合成するのは難しい[9-10]。本研究ではパルスレーザー蒸着法PLDを用いて炭化鉄薄膜を合成した。PLDは真空中で蒸気圧の低い試料を気化・蒸着して薄膜を作製する簡便な方法であるが、反応ガス雰囲気下で鉄のPLDを行うと高エネルギーの鉄原子とガスが反応して鉄化合物薄膜が得られる。我々はこれまでにアセチレン雰囲気下での鉄PLDによりFe₃C、Fe₇C₃、常磁性のアモルファスFe-Cが生成することを明らかにした。しかし、アセチレンは分解によってアモルファス炭素を生じやすい性質があるため炭素が過剰になる傾向が見られる[11]。本研究では、このアモルファス炭素の生成を抑制するために炭素の供給量を減らしメタンを用いて鉄PLDを行い炭化鉄薄膜を作製した。

2. 実験

蒸着装置内にメタンガスを流量調整しながら導入し、排気速度を制御することによってメタン圧力を一定にした。Nd:YAGレーザー(New Wave TENPEST 10、532 nm、85 mJ/pulse、10 Hz)を用いて金属⁵⁷Fe試料に110000 pulse照射し、Al基板(25 mm×25 mm)上に蒸着させた。Al基板はセラミックヒーターによって加熱し、設定温度(300~673 K)で一定となるように制御した。得られた炭化鉄薄膜は⁵⁷Co/Rh線源を用いた透過型メスbauer分光法と粉末X線回折法XRD(RIGAKU RINT2500、Cu-K α 線)により測定した。また、薄膜の表面形状を走査型電子顕微鏡SEM(JEOL JSM7001F)によって観察した。

3. 結果と考察

Fig.1 にメタン圧力を 4.0 Pa で一定にし、生成時の基板温度を変化させたときの XRD パターンを示す。基板温度 300 K (Fig. 1a) で生成したときには、基板に用いたアルミニウム (PDF#04-0787) による回折の他にはブロードな回折のみがみられ、アモルファスが生成したと考えられる。基板温度を上昇させて薄膜を生成すると、結晶成長により回折パターンはシャープになり、573 K (Fig. 1c) および 673 K (Fig. 1d) では χ - Fe_5C_2 (PDF#04-014-4562) による回折がみられた。しかし θ - Fe_3C (PDF#035-0772) も近い角度に回折がみられるため、これの存在を否定できない。これらを詳細に分析するためにメスバウアー分光測定を行った。

Fig.2 にメスバウアースペクトル(室温)を示す。同一の成分で複数のサイトを持つ場合、各サイトの線幅は同じであると仮定してフィッティングを行った。基板温度 300 K で生成した薄膜試料(Fig. 2a) では幅の広いスペクトルが得られ、鉄の環境に分布がありおよそ 160 kOe で極大となる内部磁場分布がみられた。基板の温度が低い場合には十分に結晶成長が起きないと考えられる。423 K (Fig. 2b) および 573 K (Fig. 2c) で生成すると χ - Fe_5C_2 による 3 組のセクステットの成分[12-13]がみられた。これら 2 つのスペクトルの形状は一見異なるように見えるが、各サイトのパラメータは等しく、線幅の違いのみが異なっている。温度上昇に伴い結晶成長が促進されたために、磁場の分布が減少して線幅が狭くなったと考えられ、これは XRD の結果とも一致している。 χ - Fe_5C_2 の完全な結晶では 3 組のセクステットの共同は内部磁場の大きいサイトから順に 2 : 2 : 1 の比となる[12]。本研究で得られたスペクトルの各サイトの比は 2 : 2 : 1 に近い値を持つため、良好な結晶が得られたと考えられる。また、極微量の α -Fe の成分がみられるが、これは結晶成長時の不均化反応によって生じたものであると考えられる。膜厚は蒸着量を χ - Fe_5C_2 に換算して計算すると 380 nm であった。

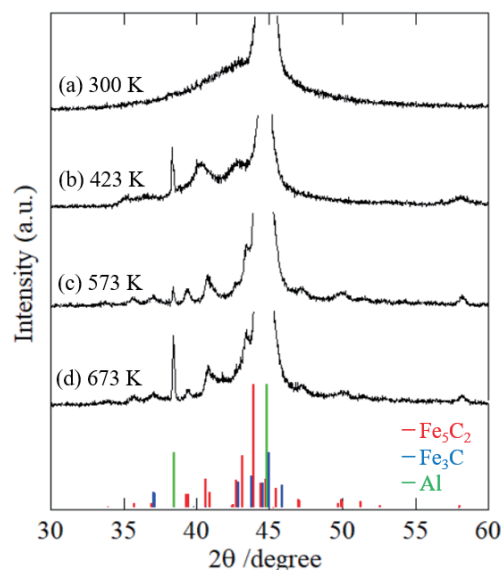


Fig.1 XRD patterns of the films produced by the PLD of Fe onto Al substrates at (a) 300 K, (b) 423 K, (c) 573 K, and (d) 673 K in the methane atmosphere of 4.0 Pa.

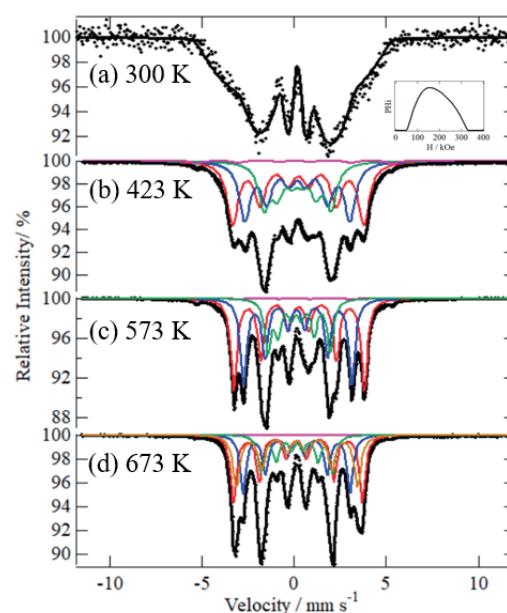


Fig.2 Room-temperature Mössbauer spectra of the films produced by the PLD of Fe onto Al substrates at (a) 300 K, (b) 423 K, (c) 573 K, and (d) 673 K in the methane atmosphere of 4.0 Pa.

Table 1 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig.2

Component	δ /mm s ⁻¹	ΔE_Q /mm s ⁻¹	H /kOe	Γ /mm s ⁻¹	Yields %
300 K 内部磁場分布	0.05(1)	-0.24(2)	160		100
423 K Fe_5C_2 (I)	0.22(0)	0.00(1)	221(0)		39.1
Fe_5C_2 (II)	0.17(1)	0.02(1)	177(1)	0.73(1)	35.4
Fe_5C_2 (III)	0.17(1)	0.06(1)	111(0)		24.2
α -Fe	0.00(0)	0.00(0)	330(0)	0.50(1)	1.3
573 K Fe_5C_2 (I)	0.25(0)	0.02(1)	219(1)		39.2
Fe_5C_2 (II)	0.16(0)	0.05(0)	182(0)	0.40(0)	37.0
Fe_5C_2 (III)	0.18(1)	0.06(1)	108(4)		22.1
α -Fe	0.00(0)	0.00(0)	330(0)	0.40(1)	1.6
673 K Fe_5C_2 (I)	0.23(4)	0.03(1)	220(2)		30.4
Fe_5C_2 (II)	0.16(2)	0.04(1)	183(1)	0.38(1)	25.9
Fe_5C_2 (III)	0.16(1)	0.06(2)	110(3)		16.7
Fe_3C	0.20(0)	0.03(0)	207(0)	0.45(1)	26.5
α -Fe	0.00(0)	0.00(0)	330(0)	0.40(1)	0.5

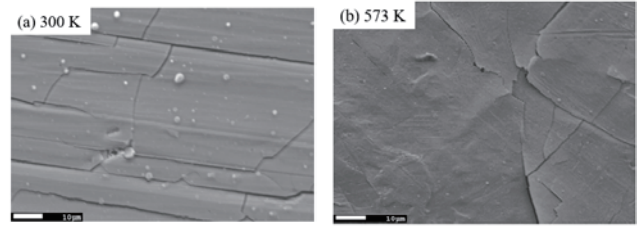


Fig.3 SEM images of the films produced by the PLD of Fe onto Al substrates at (a) 300 K, and (b) 573 K in the methane atmosphere of 4.0 Pa.

基板温度 673 K で生じた薄膜試料 (Fig. 2d) は χ - Fe_5C_2 のみではフィッティングできず、 θ - Fe_3C を加えてフィッティングを行った。本来 θ - Fe_3C は 2 組のセクステットをもつ[13] が、それぞれのパラメーターが非常に近いため、半値幅の広い 1 組のセクステットとしてフィッティングした。 χ - Fe_5C_2 の各サイトの比は 2 : 2 : 1 に近い強度をとっており、673 K では χ - Fe_5C_2 と θ - Fe_3C が混在する膜が生成した。

Fig.3 に基板温度 300 K および 573 K として生成した薄膜の SEM 像を示す。どちらも滑らかな膜が生成しているが、573 K で生成した膜 (Fig.3b) の方が比較的割れ目が少なく、綺麗な膜が生成した。

次に、薄膜生成反応時の炭素供給量を増やすために、メタン圧力を 6.0 Pa として同様に実験を行った。得られた薄膜の XRD パターンを Fig.4 に示す。生成時の基板温度 300K (Fig. 4a) および 423 K (Fig. 4b) では、基板のアルミニウムによる回折とブロードな回折のみがみられたが、573 K (Fig. 4c) および 673 K (Fig. 4d) では Fe_7C_3 の回折パターンと一致した。 Fe_7C_3 には、 o - Fe_7C_3 (PDF#01-075-1499) と h - Fe_7C_3 (PDF#04-003-2411) の 2 種類が存在するが、回折パターンが似ているため XRD からこれらを区別することは難しい。そこでこれらを詳細に分析するためにメスバウアー分光測定を行った。

Fig.5 にメスバウアースペクトル(室温)を示す。基板温度 300 K (Fig.5a) ではメタン圧力 4.0 Pa で生成した試料と同様に内部磁場分布成分がみられ、423 K (Fig.5b) では χ - Fe_5C_2 の 3 組のセクステットがみられた。さらに基板温度を上げた 573 K (Fig. 5c) お

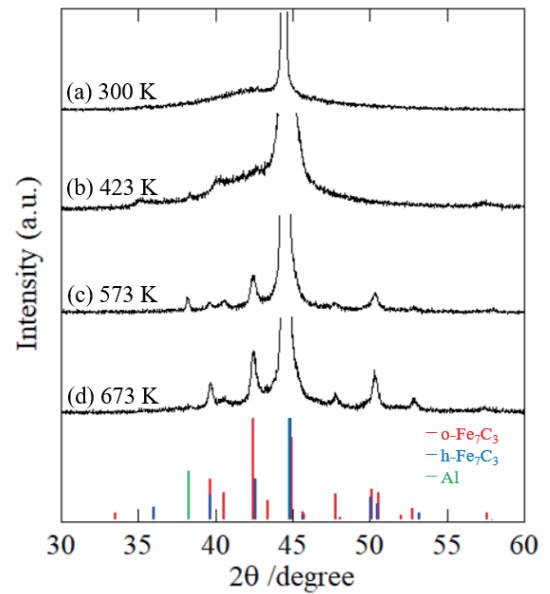


Fig.4 XRD patterns of the films produced by the PLD of Fe onto Al substrates at (a) 300 K, (b) 423 K, (c) 573 K, and (d) 673 K in the methane atmosphere of 6.0 Pa.

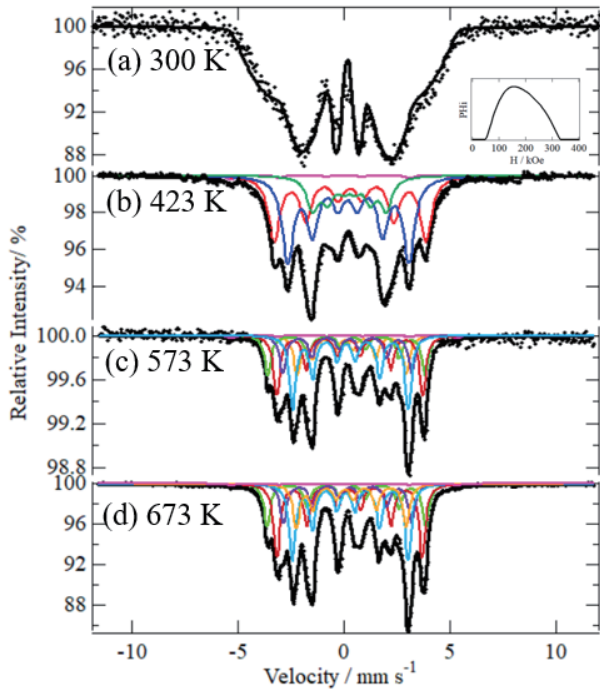


Fig.5 Room-temperature Mössbauer spectra of the films produced by the PLD of Fe onto Al substrates at (a) 300 K, (b) 423 K, (c) 573 K, and (d) 673 K in the methane atmosphere of 6.0 Pa.

Table 2 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig.5

Component	δ /mm s ⁻¹	ΔE_Q /mm s ⁻¹	H /kOe	Γ /mm s ⁻¹	Yields %
300 K 内部磁場分布	0.08(2)	-0.18(4)	160		100
423 K Fe₇C₂(I)	0.27(1)	0.03(1)	222(0)		34.3
Fe₇C₂(II)	0.18(1)	0.06(1)	177(1)	0.63(1)	39.5
Fe₇C₂(III)	0.26(1)	0.02(2)	107(1)		24.9
α -Fe	0.00(0)	0.00(0)	330(0)	0.50(1)	1.3
573 K Fe₇C₃(I)	0.30(1)	-0.33(2)	230(2)		15.7
Fe₇C₃(II)	0.25(1)	0.05(2)	213(1)		23.7
Fe₇C₃(III)	0.21(0)	-0.09(1)	188(2)	0.36(1)	15.0
Fe₇C₃(IV)	0.21(1)	0.19(1)	169(1)		29.0
Fe₇C₃(V)	0.19(1)	0.35(2)	159(1)		15.3
α -Fe	0.00(0)	0.00(0)	330(0)	0.40(1)	1.3
673 K Fe₇C₃(I)	0.28(1)	-0.31(1)	231(1)		14.4
Fe₇C₃(II)	0.27(0)	0.02(1)	212(0)		28.0
Fe₇C₃(III)	0.22(1)	-0.10(1)	187(1)	0.32(1)	14.1
Fe₇C₃(IV)	0.20(0)	0.20(1)	169(1)		28.8
Fe₇C₃(V)	0.20(1)	0.31(2)	160(1)		13.9
α -Fe	0.00(0)	0.00(0)	330(0)	0.40(1)	0.8

よび 673 K (Fig. 5d)で生成した薄膜試料のメスバウアースペクトルは、 α -Fe₇C₃の5組のセクステット[13-14]がみられた。XRDではh-と α -Fe₇C₃を区別できなかったが、メスバウアースペクトルではh-Fe₇C₃は3組のセクステットとなるため、この測定で得ら

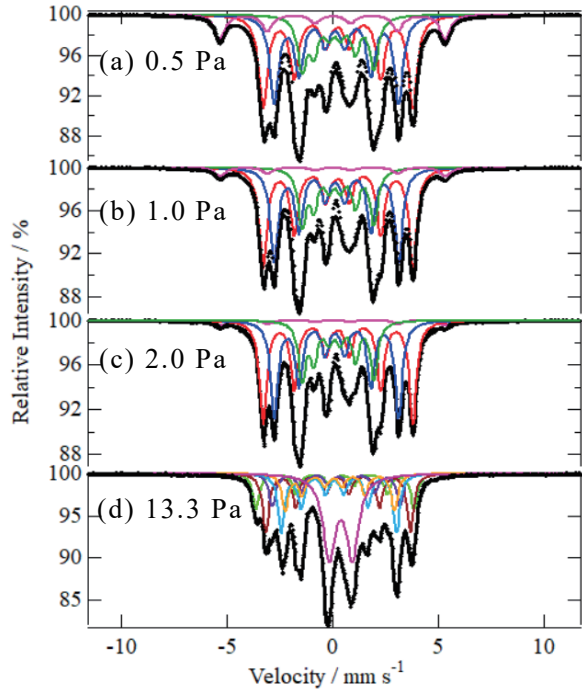


Fig.6 Room-temperature Mössbauer spectra of the films produced by the PLD of Fe onto Al substrates at 573 K in the methane atmosphere of (a) 0.5 Pa, (b) 1.0 Pa, (c) 2.0 Pa, and (d) 13.3 Pa.

Table 3 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig.6

Component	δ /mm s ⁻¹	ΔE_Q /mm s ⁻¹	H /kOe	Γ /mm s ⁻¹	Yields %
0.5 Pa Fe₇C₂(I)	0.22(0)	0.04(1)	221(0)		35.7
Fe₇C₂(II)	0.16(1)	0.05(1)	177(1)	0.52(1)	33.7
Fe₇C₂(III)	0.17(1)	0.08(1)	111(0)		20.1
α -Fe	0.00(0)	0.00(0)	330(0)	0.40(1)	10.5
1.0 Pa Fe₇C₂(I)	0.22(0)	0.02(1)	219(1)		38.2
Fe₇C₂(II)	0.16(0)	0.04(0)	181(0)	0.46(0)	36.1
Fe₇C₂(III)	0.18(1)	0.06(1)	109(4)		21.5
α -Fe	0.00(0)	0.00(0)	330(0)	0.40(1)	4.2
2.0 Pa Fe₇C₂(I)	0.23(4)	0.03(1)	219(2)		38.8
Fe₇C₂(II)	0.16(2)	0.04(1)	181(1)	0.41(1)	36.6
Fe₇C₂(III)	0.16(1)	0.06(2)	110(3)		21.8
α -Fe	0.00(0)	0.00(0)	330(0)	0.40(1)	2.8
13.3 Pa Fe₇C₃(I)	0.28(1)	-0.31(2)	231(1)		11.7
Fe₇C₃(II)	0.26(1)	0.03(1)	212(0)		19.3
Fe₇C₃(III)	0.22(2)	-0.09(0)	188(1)	0.38(1)	10.7
Fe₇C₃(IV)	0.20(1)	0.21(1)	169(1)		19.3
Fe₇C₃(V)	0.21(2)	0.30(2)	160(2)		12.0
doublet	0.40(2)	1.11(1)	-	0.70(1)	27.0

れたスペクトルとは明らかに異なる。このことから本試料は α - Fe_7C_3 と帰属できた。 α - Fe_7C_3 結晶では 5 組のセクステットは内部磁場の大きいサイトから順に 1 : 2 : 1 : 2 : 1 の比で存在する[13]が、本研究で得られたスペクトルの各サイトの強度比もこれに近い値を持つため、良好な結晶が得られたと考えられる。また、不均化反応による極微量の α -Fe の成分もみられた。

さらに、メタン圧力を 4.0 Pa と 6.0 Pa 以外にした条件下でも同様の実験を行った。Fig.6 に基板温度を 573 K で一定にし、メタンの圧力を変化させたときのメスバウアースペクトルを示す。メタンの圧力が 0.5-2.0 Pa (Fig.6a-c) のときには、4.0 Pa のときと同様に χ - Fe_5C_2 の 3 組のセクステットがみられたが、圧力が低いほど α -Fe の成分が増加していることがわかる。これは未反応の鉄であると考えられる。レーザーのプルーム中の鉄の原子数とメタンの分子数を概算すると、メタンが 0.7 Pa 程度のとき Fe : C = 5 : 2 となり、炭化鉄として χ - Fe_5C_2 のみが生成すると仮定したとき 0.7 Pa 以下では鉄が過剰、0.7 Pa 以上では炭素が過剰となる。そのため、圧力が低いときには反応に十分な炭素が供給されず未反応の鉄が残ったと考えられる。逆にメタン圧力を上げて 13.3 Pa (Fig.6d) としたときには、6.0 Pa のときにみられた α - Fe_7C_3 が生成し、それに加えて幅の広いダブルレット成分がみられた。これは先行研究におけるアモルファス炭素中の鉄のパラメータ[11]と一致しており、炭素が大過剰となってアモルファス炭素が生成したと考えられる。

4. 結論

メタン雰囲気下の鉄レーザー蒸着により炭化鉄薄膜を合成した。XRD とメスバウアースペクトルから、メタン圧力が 4.0 Pa のときには基板温度 423 K および 573 K において χ - Fe_5C_2 が生成し、673 K において χ - Fe_5C_2 および θ - Fe_3C が生成した。メタン圧力が 6.0 Pa のときには 423 K では χ - Fe_5C_2 が生成したが、573 K および 673 K では α - Fe_7C_3 が生成した。また、メタン圧力が低いときには鉄が過剰となり未反応の鉄が、メタン圧力が高いときには炭素が過剰となりアモルファス炭素が生成した。以上のように、メタン圧力と基板温度を制御することにより、準安定な炭化鉄 χ - Fe_5C_2 および α - Fe_7C_3 の薄膜を高純度で区別して合成することに成功した。

参考文献

- [1] Ke Xu, Bo Sun, Jun Lin, Wen Wen, Yan Pei, Shirun Yan, Minghua Qiao, Xiaoxin Zhang, and Baoning Zong, *Nat. Comm.*, **5**, 1-8 (2015)
- [2] Ce Yang, Huabo Zhao, and Ding Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15814–15821 (2012)
- [3] Emiel de Smit, Fabrizio Cinquini, Andrew M. Beale, Olga V. Safonova, Wouter van Beek, Philippe Sautet, and Bert M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14928-14941 (2010)
- [4] John Chipman, *Metall. Mater. Trans. B*, **3**, 55-64 (1972)
- [5] Abhaya K. Datye, Yaming Jin, Linda Mansker, R. Thato Motjope, T. Humphrey Dlamini, Neil J. Coville, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **130**, 1139-1144 (2000)
- [6] C. Prescher, L. Dubrovinsky, E. Bykova, I. Kuppenko, K. Glazyrin, A. Kantor, C. McCammon, M. Mookherjee, Y. Nakajima, N. Miyajima, R. Sinmyo, V. Cerantola, N. Dubrovinskaia, V. Prakapenka, R. Ruffer, A. Chumakov, and M. Hanfland, *Nat. Geosci.*, **8**,

220-223 (2015)

[7] Byeong. J. Lee, *Acta Mater.*, **54**, 701–711 (2006)

[8] S. Cusenza., and P. Schaaf, *Mater. Lett.* **63**, 1445–1447 (2009)

[9] Siyu Yao, Ce Yang, Huabo Zhao, Siwei Li, Wen Wen, Jinxun Lin, Gang Hu, Weixue Li, Yanglong Hou, and Ding Ma, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 5154-5160 (2017)

[10] Arseniy O. Baskakov, Igor S. Lyubutin, Sergey S. Starchikov, Valery A. Davydov, Ludmila F. Kulikova, TOlganay B. Egorova, and Vyacheslav N. Agafonov, *Inorg. Chem.*, **57** (2018) 14895-14903

[11] Y. Yamada, H Yoshida, K. Kouno, and Y. Kobayashi, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **217**, 012096 (2010)

[12] G. Le CAER, and E. Bauer-Grosse, *Hyperfine Interact.*, **47**, 55-67 (1989)

[13] X. Liu, S. Zhao, Y. Meng, Q. Peng, A. K. Dearden, C. Huo, Y. Yang, Y. Li, and X. Wen, *Sci. Rep.* **6**, 26184 (2016)

[14] V. A. Barinov, V. A. Tsurin, and V. T. Surikov, *Phys. Met. Metallogr.*, **110**, 474-484 (2010)

窒素雰囲気下の鉄アーク蒸着によって生成した窒化鉄薄膜

Iron nitride thin films produced by arc deposition of iron in
the nitrogen atmosphere

東理大理¹、電通大²、理研³

濱崎一貴¹、西田直樹¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹

K. Hamazaki¹, N. Nishida¹, Y. Kobayashi^{2,3} and, Y. Yamada¹

¹Tokyo Univ. of Science

²The University of Electro-Communications

³RIKEN

1. はじめに

窒化鉄は磁性材料として有用であり、特に窒素含有量の小さいものについては古くから研究が行われている。窒素含有量の小さい窒化鉄は Fe の格子間位置に N 原子が侵入し、基本となる Fe の結晶構造が変化し、磁気特性も変化することが知られている[1]。一方、窒素含有量の大きい窒化鉄は準安定であるために主に微粒子や薄膜として得られる場合が多く、その生成法も様々である [2-5]。一般に岩塩型 γ -FeN と閃亜鉛鉱型 γ' -FeN は混合物としてのみ得られていたが、当研究室では窒素雰囲気下で基板温度を制御しながらパルスレーザー蒸着を行うことで、単一相のものを作り分けることに成功した[6]。本研究では、 ϵ -Fe₃-2N と ζ -Fe₂N に着目し、アークプラズマガンを用いて合成をおこなった。アークプラズマガンは比較的高い圧力下でもアーク放電が起きるため、反応気体雰囲気下で鉄をプラズマ化することによって鉄化合物薄膜の合成が可能である。

2. 実験

基板に Al 板を用い、蒸着源として ⁵⁷Fe 濃縮金属を天然同位体存在比の鉄片に溶接した試料を用いた。アークプラズマガン(ULVAC ARL-300)の放電電極部に窒素ガスの流量(10 – 30 sccm)を制御しながら導入し、鉄プラズマをアーク放電(放電電圧 100 V、繰り返し周期 1 Hz、10000 パルス)を行うことによって生成した。真空容器中(10⁻⁵ Pa)に保持した Al 基板上に蒸着させ、膜厚 800 nm (α -Fe 換算厚)の窒化鉄薄膜を生成した。蒸着時の基板温度は一定の温度(297 K – 573 K)に保持した。得られた薄膜試料は ⁵⁷Co/Rh 線源を用いた透過型メスバウアー分光法と粉末 X 線回折(XRD)にて分析を行った。

3. 結果と考察

薄膜生成時の Al 基板温度を 293 K に保持し、窒素ガスの流量(10 – 30 sccm)を変化させて生成した薄膜試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。窒素流量が 10 sccm で生成した試料では、基板の Al と α -Fe の回折パターンのみがみられた。Al と α -Fe のピーク位置はほぼ同じであるため、これらを明確に区別することはできなかったが、これら以外の窒化鉄成分が生成していないことは明らかである。窒素ガスの流量を 15 sccm とすると、低角側に幅の広い回折ピークがみられるようになるが、窒化鉄の明瞭なパターンはみられず、主成分は α -Fe と考えられる。さらに窒素ガスの流量を 20 sccm としたとき、新たな回折ピークがみられた。これは ϵ -Fe₂N(PDF#04-007-1467)および ζ -Fe₂N(PDF#00-050-0958)の文献値に近いパターンであった。窒素流量 30 sccm においても類似の XRD パターンが見られたが、ピーク位置が低角側へシフトしていた。これは、窒素供給量が多い場合には侵入する N 原子数が多く、窒化鉄の格子定数が大きくなったため[7]であると考えられ

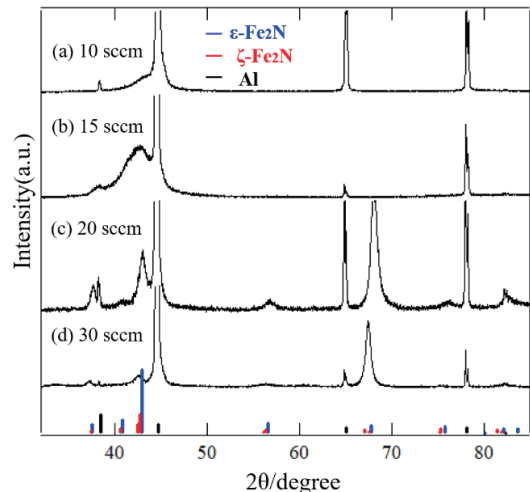


Fig.1 X-ray diffraction patterns of films produced by arc deposition of Fe onto an Al substrate at 293 K. Nitrogen flow rate were (a) 10 sccm, (b) 15 sccm, (c) 20 sccm, (d) 30 sccm.

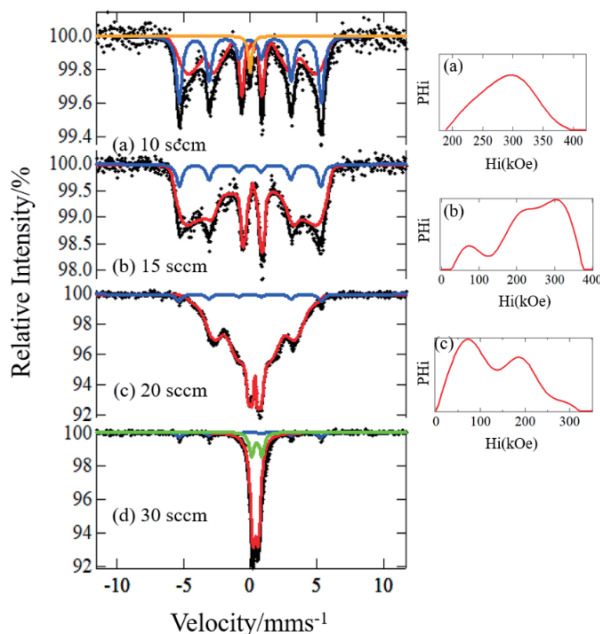


Fig.2 Room-temperature Mössbauer spectra of films produced by arc deposition of Fe onto an Al substrate at 293 K. Nitrogen flow rate were (a) 10 sccm, (b) 15 sccm, (c) 20 sccm, (d) 30 sccm. The distributions of hyperfine magnetic fields are indicated on the right side.

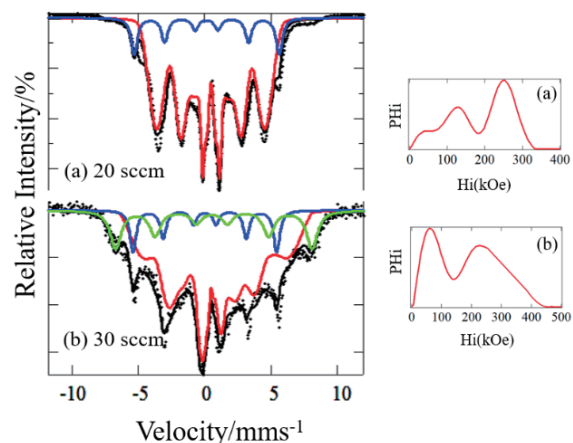


Fig.3 Mössbauer spectra measured at 3 K of the films produced by arc deposition of Fe onto an Al substrate at 293 K. Nitrogen flow rate were (a) 20 sccm, (b) 30 sccm. The distributions of hyperfine magnetic fields are indicated on the right side.

る。XRD パターンでは ϵ -と ζ -Fe₂N の判別が難しいことから、メスバウアー分光法で試料の分析を行った。室温で測定したメスバウアースペクトルを Fig.2 に示す。窒素流量 10 sccm と 15 sccm の試料は格子欠陥を多く含んだ α -Fe であり、内部磁場分布をもった成分が見られた。窒素流量 20 sccm で生成した試料には α -Fe によるセクステットの他に、小さい内部磁場に極大を持つ内部磁場分布成分がみられた。内部磁場の大きさ[8]から、この試料は ϵ -Fe_{2.3}N と考えられる。窒素流量 30 sccm で生成した試料の主成分は常磁性ダブルレットであった。 ϵ -Fe₃₋₂N は類似の構造を持った様々な窒素組成のものが存在し、ある組成を境に室温で常磁性を示すことが知られている[9]。本研究で得られたこの薄膜試料は室温で常磁性を示すことから ϵ -Fe_{2.2-2}N と考えられるが、 ζ -Fe₂N も同様に室温で常磁性を示し、メスバウアーパラメータも近い値[9,10]をもつため区別することはできない。もう強度の小さいダブルレット成分 (X) を帰属することができなかった。

窒素流量 20 sccm と 30 sccm の試料について 3 K でメスバウアースペクトル測定を行った (Fig.3)。窒素流量 20 sccm の試料は、 α -Fe によるセクステットと内部磁場分布をもった ϵ -Fe_{2.3}N と帰属された。 ζ -Fe₂N は 4.2 K と低温でも常磁性ダブルレットを保つこと[10]が知られているため、磁気分裂を示したこの試料は ϵ -Fe_{2.3}N と考えられる。窒素流量 30 sccm の試料は、3 K で常磁性成分ダブルレットは消失した。二組のセクステット α -Fe と未帰属成分 X である。主成分は内部磁場分布を持つが、メスバウアーパラメータは ϵ -Fe_{2.2}N の文献値[9]と良い一致を示した。未帰属成分 X は室温で常磁性ダブルレットであり、3K で磁気分裂を示したが、既知の窒化鉄の文献値の中で一致するものを見出すことはできなかった。

Table 1 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig. 2.

Flow rate /sccm	Component	δ /mms ⁻¹	ΔE_Q /mms ⁻¹	H /kOe	Γ /mms ⁻¹	Yields /%
10	α -Fe	0.01(1)	0.01(0)	330(2)	0.50(3)	38.0
	γ -Fe	0	-	-	0.32(2)	3.4
	α -Fe/N	0.14(2)	0.01(5)	300*	-	58.6
15	α -Fe	0.01(2)	0.01(1)	329(1)	0.50(2)	10.8
				76*		
	α -Fe/N	0.16(5)	0.09(3)	204*	-	89.2
			310*			
20	α -Fe	0.01(1)	0.01(5)	330(1)	0.50(4)	8.7
	ϵ -Fe _{2.3} N(I)	0.34(7)	0.02(4)	186*	-	
	ϵ -Fe _{2.3} N(II)	0.34(7)	0.02(4)	72*	-	91.3
30	α -Fe	0.01(2)	0.01(6)	330(3)	0.50(1)	9.0
	ϵ -Fe _{2.2} N	0.42(4)	0.37(0)	-	0.46(7)	73.9
	X	0.51(7)	0.78(5)	-	0.42(2)	17.1

Table 2 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig. 3.

Flow rate /sccm	Component	δ /mms ⁻¹	ΔE_Q /mms ⁻¹	H /kOe	Γ /mms ⁻¹	Yields /%
20	α -Fe	0.01(3)	0.01(1)	330(4)	0.50(2)	9.9
	ϵ -Fe _{2.3} N(I)	0.45(6)	0.14(2)	252*	-	90.1
	ϵ -Fe _{2.3} N(II)	0.45(6)	0.14(2)	126*	-	
30	α -Fe	0.01(2)	0.01(4)	335(2)	0.50(2)	10.5
	ϵ -Fe _{2.2} N(I)	0.56(4)	0.38(3)	236*	-	
	ϵ -Fe _{2.2} N(II)	0.56(4)	0.38(3)	90*	-	72.5
	X	0.62(8)	0.15(5)	458(6)	0.98(5)	17.0

基板温度 293K で生成した薄膜試料は、格子欠陥を含んでいることが分かった。そこで Al 基板をセラミックヒーターによって 573 K に加熱しながら同様に窒素雰囲気下で鉄アーク蒸着を行うことで、結晶性の薄膜試料を生成した。得られた試料の XRD パターンを Fig.4 に示す。窒素流量 15~30 sccm で生

成した全ての試料で ϵ -Fe₂N(PDF#04-007-1467)と ζ -Fe₂N(PDF#00-050-0958)に近い回折パターンがみられた。室温で測定したメスバウアースペクトルを Fig.5 に示す。すべてのスペクトルでダブルレットを示し、薄膜試料は室温で常磁性を示すことがわかった。室温の測定では ϵ -と ζ -Fe₂N を区別することができないため、低温でメスバウアー測定を行った (Fig.6)。これらのスペクトルは窒素流量によって変化し、15 sccm で生成した試料は3組のセクステットとダブルレットとしてフィットすることができた。それぞれのメスバウアーパラメータ[8,10]から、微量の α -Fe の他、 ϵ -Fe_{2.5}N (2組のセクステット)、 ζ -Fe₂N (ダブルレット)と考えられる。 ζ -Fe₂N の四極子分裂は文献値[10]よりも大きい値を示したが、欠陥を含んでいるためであると考えられる。窒素流量 20 sccm と 30 sccm で生成した試料には、微量の α -Fe の他には、3K においても常磁性ダブルレットを保っている主成分が見られ、そのメスバウアーパラメータ[10]から ζ -Fe₂N と帰属される。この結果から、基板温度を 573 K に上げることで、主成分として ζ -Fe₂N が得られることがわかった。

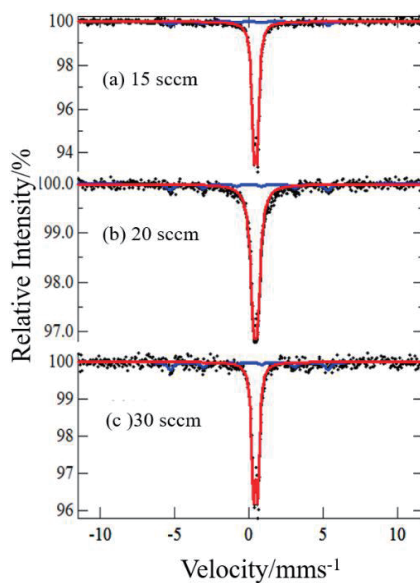


Fig.5 Room-temperature Mössbauer spectra of films produced by arc deposition of Fe onto an Al substrate at 573 K. Nitrogen flow rate were (a) 15 sccm, (b) 20 sccm, (c) 30 sccm. The distributions of hyperfine magnetic fields are indicated on the right side.

Table 3 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig. 5.

Flow rate /sccm	Component	δ /mms ⁻¹	ΔE_q /mms ⁻¹	H /kOe	Γ /mms ⁻¹	Yields /%
15	α -Fe	0.01(3)	0.01(1)	329(5)	0.50(5)	9.1
	ζ -Fe ₂ N + ϵ -Fe _{2.5} N	0.43(2)	0.24(3)	-	0.56(9)	90.9
20	α -Fe	0.01(1)	0.01(5)	330(1)	0.50(1)	16.1
	ζ -Fe ₂ N	0.43(7)	0.28(4)	-	0.64(7)	83.9
30	α -Fe	0.01(2)	0.01(4)	330(1)	0.50(1)	15.5
	ζ -Fe ₂ N	0.42(5)	0.29(2)	-	0.53(6)	84.5

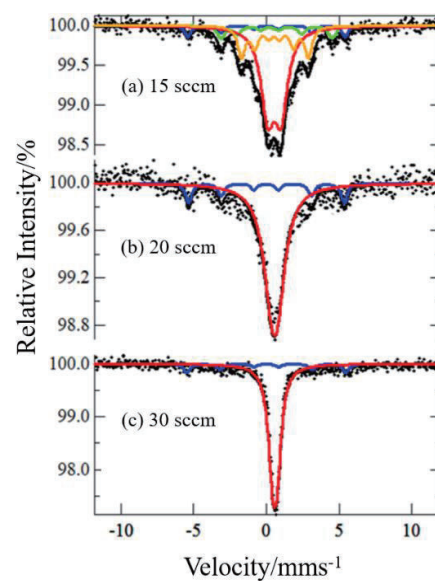


Fig.6 Mössbauer spectra measured at 3 K of the films produced by arc deposition of Fe onto an Al substrate at 573 K. Nitrogen flow rate were (a) 15 sccm, (b) 20 sccm, (c) 30 sccm. The distributions of hyperfine magnetic fields are indicated on the right

Table 4 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig. 6.

Flow rate /sccm	Component	δ /mms ⁻¹	ΔE_q /mms ⁻¹	H /kOe	Γ /mms ⁻¹	Yields /%
15	α -Fe	0.01(1)	0.01(1)	335(3)	0.50(3)	7.4
	ϵ -Fe _{2.5} N(I)	0.43(4)	0.30(3)	260(3)	0.60(6)	10.0
	ϵ -Fe _{2.5} N(II)	0.57(2)	0.05(6)	143(7)	0.58(10)	24.1
	ζ -Fe ₂ N	0.56(2)	0.92(5)	-	0.89(4)	58.5
20	α -Fe	0.01(1)	0.02(5)	332(1)	0.50(2)	18.1
	ζ -Fe ₂ N	0.57(6)	0.33(3)	-	0.93(3)	81.9
30	α -Fe	0.01(1)	0.01(4)	332(5)	0.51(4)	15.6
	ζ -Fe ₂ N	0.58(3)	0.31(2)	-	0.70(8)	84.4

4. 結論

アークプラズマガンを用いて窒素雰囲気下で金属鉄のアーク放電を行い、鉄プラズマの生成と同時に窒素分子の分解を行うことによって、Al 基板上に窒化鉄薄膜を生成した。薄膜生成時の Al 基板の温度を 298K とした場合、窒素流量 20-30 sccm で窒化鉄の生成が確認され、主に ϵ -Fe₃-2N が得られた。しかし、すべての試料で格子欠陥を含んでいることが分かった。そこで基板温度を 573K に加熱しながら生成すると、窒素流量 15-30 sccm で結晶性の高い ζ -Fe₂N の薄膜が得られた。

参考文献

- [1] K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. A*, **195**, 34 (1948).
- [2] S. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1601 (2014).
- [3] R.N. Panda, N.S. Gajbhiye, *J. Appl. Phys.*, **81**, 335 (1997).
- [4] A. Leineweber, H. Jacobs, F. Huning, et al., *J. Alloys Compounds*, 288, 79 (1999).
- [5] Z. Schnepf, M. Thomas, S. Glatzel, et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 17760 (2011).
- [6] Y. Yamada, R. Usui, Y. Kobayashi, *Hyperfine. Int.*, **219**, 13-17 (2013).
- [7] T. Liapina, A. Leineweber, et al., *Acta Mater.*, **52**, 173 (2004).
- [8] Sajith Kurian, N.S. Gajbhiye, *J Nanopart Res.* **12**, 1197-1209 (2010).
- [9] Kyu-Jin Kim, Kenji Sumiyama et al., *J. Appl. Phys.* **33**, 6539-6541 (1994).
- [10] D. A. Channing, W. H. Whitlow, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 1579-1586 (1973).

平成 30 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 V」プログラム(最終版)

於: 京都大学複合原子力科学研究所 事務棟大会議室
 (講演時間 20 分+質疑応答 5 分)

平成 30 年 12 月 18 日(火) 14:00~17:20

はじめに 14:00~14:05

(座長 北澤孝史) 14:05~15:20

- | | | |
|-------------------------------------------------------|------|---------|
| 1)※ 京大複合研におけるメスバウアー分光の現状 | 北尾真司 | (京大複合研) |
| 2) 芳香環を有するビス(ピリジル)型架橋配位子が与える鉄二価集積型錯体のスピנקロスオーバー現象への影響 | 岩井咲樹 | (広大院理) |
| 3) 集積型金属錯体における動的スピン平衡と連鎖する磁気特性 | 小島憲道 | (豊田理研) |

---休憩 15:20~15:30---

(座長 中島 覚) 15:30~16:20

- | | | |
|-----------------------------------------------|------|---------|
| 4) 4-methylpyrimidine を配位子とするスピנקロスオーバー高分子錯体 | 北清航輔 | (東邦大院理) |
| 5) スピנקロスオーバー挙動を示す Hofmann-like 2D 錯体化合物の特性評価 | 北澤孝史 | (東邦大理) |

---休憩 16:20~16:30---

(座長 山田康洋) 16:30~17:20

- | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------|------|--------|
| 6) グルタチオンを含む Fe ²⁺ 凍結水溶液のメスバウアースペクトル;
生体内におけるグルタチオンの機能の検討の一環として | 酒井陽一 | (大同大) |
| 7) 湿式法による複合オキシ水酸化鉄微粒子の作製 | 西田直樹 | (東理大理) |

---懇親会 17:50~20:00---

平成 30 年 12 月 19 日(水) 9:45~14:50

(座長 佐藤 渉) 9:45~11:00

- | | | |
|---------------------------------------|------|--------|
| 8) 超冷中性子を用いた中性子電気双極子能率探索のための精密磁場開発 | 松多健策 | (阪大院理) |
| 9) ミュオンスピン緩和法によるアルミ合金中の水素原子挙動 | 西村克彦 | (富山大工) |
| 10) ミュオンによるパラジウム中水素の吸蔵・放出過程における局所状態観察 | 三原基嗣 | (阪大院理) |

---休憩 11:00~11:10---

(座長 三原基嗣) 11:10~12:00

- | | | |
|----------------------------------|------|-----------|
| 11)※ 四酸化三鉄中に導入された不純物インジウムの原子ジャンプ | 佐藤 渉 | (金沢大理工) |
| 12) KISS/MRTOF の現状 | 宮武宇也 | (KEK(和光)) |

---昼食 12:00~13:00---

(座長 酒井陽一) 13:00~13:50

- | | | |
|----------------------------------------------------------------|------|----------|
| 13) πパルスによる H ₂ O 中 ¹⁷ N の精密 NMR スペクトル測定 | 三原基嗣 | (阪大院理) |
| 14) 負ミュオンの μSR | 久保謙哉 | (国際基督教大) |

---休憩 13:50~14:00---

(座長 久保謙哉) 14:00~14:50

- | | | |
|---------------------------------------|------|---------|
| 15) メタン雰囲気下の鉄レーザー蒸着によって生成した準安定相の炭化鉄薄膜 | 舟橋拓己 | (東理大院理) |
| 16) 窒素雰囲気下の鉄アーク蒸着によって生成した窒化鉄薄膜 | 濱崎一貴 | (東理大院理) |

平成 30 年度専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 V」
出席者名簿

(順不同・敬称略)

氏名	所属	氏名	所属
後藤淳	新潟大学	高井茂臣	京大
西村克彦	富山大学	中石隼人	京大
小島憲道	豊田理化学研		
北澤孝史	東邦大		
北清航輔	東邦大		
松多健策	阪大		
三原基嗣	阪大		
酒井陽一	大同大	(所内)	
中島覚	広大	大久保嘉高	
岩井咲樹	広大	北尾真司	
宮武宇也	KEK, WISC	小田達郎	
佐藤涉	金沢大	窪田卓見	
山田康洋	東理大	谷垣実	
西田直樹	東理大	小林康浩	
濱崎一貴	東理大	増田亮	
舟橋拓己	東理大	大槻勤	
久保謙哉	国際基督教大	藪内敦	
小林義男	電通大	谷口秋洋	

(以上 30 名)

KURNS REPORT OF
INSTITUTE FOR INTEGRATED
RADIATION AND NUCLEAR SCIENCE,
KYOTO UNIVERSITY

発行所 京都大学複合原子力科学研究所
発行日 平成 31 年 4 月
住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目
TEL (072) 451- 2300