

ISSN 2189-7107

KURRI-EKR-22

平成 29 年度
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 IV」

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

平成 29 年 12 月 20 - 21 日 開催
(December, 20 - 21, 2017)

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 原 子 炉 実 験 所
Research Reactor Institute, Kyoto University

は じ め に

京都大学原子炉実験所の研究用原子炉は中性子を発生するための装置であるが、この中性子を原子核に照射することにより、中性子過剰の不安定な原子核を提供してくれる装置でもある。これらの不安定な原子核は、安定な原子核とは異なる様相を示す。動的な性質を示す原子核の多様な励起構造の研究は物理学の興味深いテーマの 1 つである。また、原子核の静的な電磁氣的性質を用い、超微細相互作用を介して、電子物性の研究を行うことも重要なテーマである。これらの研究分野および関連する領域に関し、「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究」という題目で、原子炉実験所専門研究会の第 4 回目の会合が平成 29 年 12 月 20 日と 21 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) 核共鳴散乱法関連
- 6) ミューオン関連

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

平成 30 年 3 月

電気通信大学

名古屋大学アイソトープ総合センター

京都大学原子炉実験所

小林 義男

柴田 理尋

大久保 嘉高

Preface

The research reactor at Research Reactor Institute, Kyoto University is a very useful neutron generator, providing us neutron-rich unstable nuclei by bombarding nuclei with those neutrons. The produced unstable nuclei exhibit aspects distinct from those of stable ones. Nuclear structure studies on a variety of excited states reflecting dynamic nuclear properties are one of fascinating research subjects of physics. On the other hand, some radioactive nuclei can be used as useful probes for understanding interesting properties of condensed matters through studies of hyperfine interactions of static nuclear electromagnetic moments with extranuclear fields. Concerning these two research fields and related areas, the 4th 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 20 and 21 in 2017. 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) Nuclear Resonant Scattering
- 6) Muon, *etc.*

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

March 2018

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

Editors

目 次

1) 京大原子炉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 、石橋宏基 ² 、 細川修一 ² 、瀬戸誠 ¹	
2) 1,4-ビス (4-ピリジル) ベンゼン型架橋配位子を用いた鉄(II)集積型錯体のスピントロニクス現象…	(5)
広島大院理 ¹ 、広島大 N-BARD ² 吉浪啓介 ¹ 、中島 寛 ^{1,2}	
3) 化学的手法による新奇な鉄酸化物ナノ粒子の作製……………	(8)
東理大理 ¹ 、電通大 ² 、理研 ³ 西田直樹 ¹ 、天笠翔太 ¹ 、小林義男 ^{2,3} 、山田康洋 ¹	
4) エチレンおよびアセチレン・マトリックス中に注入された Fe 原子のメスバウアースペクトル…	(12)
電通大院 ¹ 、理研 ² 、東理大理 ³ 、ICU ⁴ 、阪大理 ⁵ 、金沢大理工 ⁶ 、北陸大 ⁷ 、放医研 ⁸ 小林義男 ^{1,2} 、山田康洋 ³ 、久保謙哉 ⁴ 、三原基嗣 ⁵ 、佐藤渉 ⁶ 、宮崎淳 ⁷ 、長友傑 ² 、 高橋賢也 ¹ 、谷川祥太郎 ¹ 、佐藤祐貴子 ¹ 、名取大樹 ¹ 、小林潤司 ⁴ 、佐藤眞二 ⁸ 、北川敦志 ⁸	
5) ¹³ C の β -NMR……………	(18)
阪大院理 ¹ 、新潟大 RI センター ² 、新潟大 ³ 、放医研 ⁴ 、高知工大 ⁵ 杉原貴信 ¹ 、三原基嗣 ¹ 、松多健策 ¹ 、福田光順 ¹ 、田中聖臣 ¹ 、大西康介 ¹ 、八木翔一 ¹ 、 南園忠則 ¹ 、泉川卓司 ² 、大坪隆 ³ 、本間彰 ³ 、北川敦志 ⁴ 、佐藤眞二 ⁴ 、百田佐多生 ⁵	
6) (p, n) 逆運動学反応によるスピン偏極 ¹² N ビーム生成機構……………	(22)
阪大理 ¹ 、東京都市大 ² 、新潟大研究推進機構 ³ 、新潟大理 ⁴ 、筑波大数理工 ⁵ 、 理研仁科セ ⁶ 、国際基督教大 ⁷ 、高知工科大 ⁸ 、量子科学技術研究開発機構 ⁹ 三原基嗣 ¹ 、杉原貴信 ¹ 、松多健策 ¹ 、福田光順 ¹ 、矢口雅貴 ¹ 、岩本昂大 ¹ 、若林優 ¹ 、 大野淳一 ¹ 、上庄康斗 ¹ 、森田祐介 ¹ 、田中聖臣 ¹ 、大西康介 ¹ 、八木翔一 ¹ 、南園忠則 ¹ 、 西村大樹 ² 、泉川卓司 ³ 、大坪隆 ⁴ 、長島正幸 ⁴ 、酒井拓 ⁴ 、阿部康介 ⁴ 、小沢顕 ⁵ 、丹羽崇博 ⁵ 、 阿部康志 ⁶ 、石橋陽子 ⁶ 、長友傑 ⁶ 、久保謙也 ⁷ 、百田佐多生 ⁸ 、北川敦志 ⁹ 、佐藤眞二 ⁹ 、 金沢光隆 ⁹ 、取越正己 ⁹	
7) スピン 1/2 のベータ NMR プローブ核 ¹⁵ C, ¹⁷ N の開発……………	(26)
阪大院理 ¹ 、新潟大研究推進機構 ² 、新潟大理 ³ 、高知工科大 ⁴ 、量子科学技術研究開発機構 ⁵ 三原基嗣 ¹ 、南園忠則 ¹ 、杉原貴信 ¹ 、大西康介 ¹ 、八木翔一 ¹ 、田中聖臣 ¹ 、福田光順 ¹ 、 松多健策 ¹ 、泉川卓司 ² 、本間彰 ³ 、大坪隆 ³ 、百田佐多生 ⁴ 、北川敦志 ⁵ 、佐藤眞二 ⁵	
8) ミュオンスピン緩和法によるアルミ合金中の原子空孔研究……………	(31)
富山大院理工 ¹ 、理研仁科セ ² 、茨城大工 ³ 、東大院 ⁴ 、RAL ⁵ 、NTNU ⁶ 、SINTEF ⁷ 西村克彦 ¹ 、松田健二 ¹ 、畠山大智 ¹ 、布村紀男 ¹ 、松崎禎市郎 ² 、渡邊功雄 ² 、伊藤吾朗 ³ 、 橋本明 ³ 、里達雄 ⁴ 、フランシス プラット ⁵ 、ランディ ホルメシュタット ⁶ 、 シグード ウェナー ⁷ 、カリン マリオアラ ⁷	

- 9) 重い電子化合物 $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ (T : 遷移金属) における Sm 価数と磁性…………… (34)
 高輝度光科学研究センター、電気通信大学¹、東京理科大²、国際基督教大学³、
 首都大学東京⁴
 筒井智嗣、中村仁¹、小林義男¹、天笠翔太²、山田康洋²、久保謙哉³、
 水牧仁一朗、依田芳卓、山田瑛⁴、東中隆二⁴、松田達磨⁴、青木勇二⁴
- 10) 双安定性を示す Hofmann-like 高分子錯体…………… (40)
 東邦大理¹、東邦大複合物性センター²
 北澤孝史^{1,2}、関谷円香¹、高橋正^{1,2}
- 11) 鉄混合原子価錯体における連結異性と電荷移動相転移に及ぼす効果のメスバウアー分光研究… (45)
 豊田理化学研究所
 小島憲道
- 12) スピネル型化合物中 Cd-111 の核スピン緩和…………… (53)
 金大理工¹、一関高専²、京大原子炉³
 佐藤 渉¹、小松田沙也加²、大久保嘉高³
- 13) CaF_2 に注入された Fe 原子のインビーム・メスバウアースペクトル…………… (56)
 電通大院¹、理研²、東理大理³、ICU⁴、阪大理⁵、金沢大理工⁶、北陸大⁷、放医研⁸
 高濱矩子¹、小林義男^{1,2}、山田康洋³、久保謙哉⁴、三原基嗣⁵、佐藤渉⁶、長友傑²、
 宮崎淳⁷、佐藤眞二⁸、北川敦志⁸
- 14) LaBr_3 シンチレーターを用いた励起準位の寿命測定…………… (61)
 名大院工¹、名大アイソトープ総合センター²
 大野臣悟¹、小島康明²、柴田理尋²
- 15) KISS、超微細構造測定と質量測定の現状…………… (66)
 高エネルギー加速器研究機構和光原子核科学センター¹、筑波大数理物質科学研究科²、
 理化学研究所仁科加速器研究センター³
 宮武宇也¹、和田道治^{1,3}、渡邊裕¹、平山賀一¹、Peter Schury¹、小柳津充弘¹、垣口豊¹、
 木村創大^{2,1,3}、向井もも^{2,1,3}、Murad Ahmed^{2,1}、Junyoung Moon⁴、and Jinhyung Park⁴
- 16) 湿式法による亜鉛-鉄複合酸化物微粒子の合成…………… (70)
 東理大¹、電通大²、理研³
 伊藤帆奈美¹、天笠翔太¹、西田直樹¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹
- 17) 液中レーザーアブレーションで生成した炭化鉄微粒子のレーザー光照射による変化…………… (75)
 東理大¹、電通大²、理研³
 天笠翔太¹、西田直樹¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹

CONTENTS

1) Present Status of Mössbauer Spectroscopy in Kyoto University Reactor	(1)
S. Kitao ¹ , Y. Kobayashi ¹ , T. Kubota ¹ , M. Saito ¹ , R. Masuda ¹ , M. Kurokuzu ¹ , H. Ishibashi ² , S. Hosokawa ² , and M. Seto ¹	
¹ Research Reactor Institute, Kyoto Univ.	
² Graduate School of Science, Kyoto Univ.	
2) Spin-Crossover Phenomenon of Iron(II) Assembled Complex Using 1,4-Bis(4-pyridyl)benzene Type Bridging Ligand	(5)
K. Yoshinami ¹ and S. Nakashima ²	
¹ Graduate School of Science, Hiroshima University	
² Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima University	
3) Production of Iron Oxide Nanoparticles by Chemical Method	(8)
N. Nishida ¹ , S. Amagasa ¹ , Y. Kobayashi ^{2, 3} and Y. Yamada ¹	
¹ Faculty of Science, Tokyo University of Science	
² The University of Electro-Communications	
³ RIKEN	
4) In-Beam Mössbauer Spectra of Fe Atoms Implanted into Ethylene and Acetylene Matrices at Low Temperatures	(12)
Y. Kobayashi ^{1, 2} , Y. Yamada ³ , M. K. Kubo ⁴ , M. Mihara ⁵ , W. Sato ⁶ , J. Miyazaki ⁷ , T. Nagatomo ² , K. Takahashi ¹ , S. Tanigawa ¹ , Y. Sato ¹ , D. Natori ¹ , J. Kobayashi ⁴ , S. Sato ⁸ and A. Kitagawa ⁸	
¹ Univ. Electro-Communications, ² RIKEN Nishina Center, ³ Fac. Sci., Tokyo Univ. Sci.,	
⁴ Int. Christ. Univ., ⁵ Dep. Phys, Osaka Univ., ⁶ Ins. Sci. Eng, Kanazawa Univ., ⁷ Hokuriku Univ.,	
⁸ Nat. Ins. Radiol. Sci.	
5) β -NMR of ⁹ C	(18)
T. Sugihara ¹ , M. Mihara ¹ , K. Matsuta ¹ , M. Fukuda ¹ , M. Tanaka ¹ , K. Onishi ¹ , S. Yagi ¹ , T. Minamisono ¹ , T. Izumikawa ² , T. Ohtsubo ³ , A. Homma ³ , A. Kitagawa ⁴ , S. Sato ⁴ and S. Momota ⁵	
¹ Dept. of Phys. Osaka Univ.	
² Radioisotope Center, Niigata Univ.	
³ Dept. of Phys. Niigata Univ.	
⁴ National Institute of Radiological Science	
⁵ Kochi Univ. of Tech.	
6) Mechanism of Spin Polarization of ¹² N via (p, n) Reaction in Inverse Kinematics	(22)
M. Mihara ¹ , T. Sugihara ¹ , K. Matsuta ¹ , M. Fukuda ¹ , M. Yaguchi ¹ , K. Iwamoto ¹ , M. Wakabayashi ¹ , J. Ohno ¹ , Y. Kamisho ¹ , Y. Morita ¹ , M. Tanaka ¹ , K. Ohnishi ¹ , S. Yagi ¹ , T. Minamisono ¹ , D. Nishimura ² , T. Izumikawa ³ , T. Ohtsubo ⁴ , T. Ohtsubo ⁴ , M. Nagashima ⁴ , T. Sakai ⁴ , K. Abe ⁴ , A. Ozawa ⁵ , T. Niwa ⁵ , Y. Abe ⁶ , Y. Ishibashi ⁶ , T. Nagatomo ⁶ , K.M. Kubo ⁷ , S. Momota ⁸ , A. Kitagawa ⁹ , S. Sato ⁹ , M. Kanazawa ⁹ , and M. Torikoshi ⁹	
¹ Department of Physics, Osaka University, ² Tokyo City University	
³ Institute for Research Promotion, Niigata University	
⁴ Department of Physics, Niigata University, ⁵ University of Tsukuba, Institute of Physics	
⁶ RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science	
⁷ International Christian University, ⁸ Kochi University of Technology	
⁹ National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)	

- 7) Development of Spin 1/2 Beta-NMR Probe Nuclei ^{15}C , ^{17}N (26)
M. Mihara¹, T. Minamisono¹, T. Sugihara¹, K. Ohnishi¹, S. Yagi¹, M. Tanaka¹, M. Fukuda¹,
K. Matsuta¹, T. Izumikawa², A. Honma³, T. Ohtsubo³, S. Momota⁴, A. Kitagawa⁵, and S. Sato⁴
¹Department of Physics, Osaka University
²Institute for Research Promotion, Niigata University
³Department of Physics, Niigata University
⁴Kochi University of Technology
⁵National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)
- 8) μSR Study of Atomic Vacancies in Al Alloys (31)
K. Nishimura¹, K. Matsuda¹, D. Hatakeyama¹, N. Nunomura¹, T. Matsizaki², I. Watanabe²,
G. Itoh³, A. Hashimoto³, T. Sato⁴, F. Pratt⁵, R. Holmestad⁶, S. Wenner⁶, and C. Marioara⁷
¹Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama
²Advanced Meson Science Laboratory, RIKEN
³Faculty of Engineering, Ibaraki University
⁴Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology
⁵ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory
⁶Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology
⁷Materials and Chemistry, SINTEF
- 9) Sm Valence States and Magnetic Properties in Heavy Fermion Compounds $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ (T : Transition Metals) Investigated by ^{149}Sm Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy (34)
S. Tsutsui, J. Nakamura¹, Y. Kobayashi¹, S. Amagasa², Y. Yamada², M. K. Kubo³,
M. Mizumaki, Y. Yoda, A. Yamada⁴, R. Higashinaka⁴, T. D. Matsuda⁴, and Y. Aoki⁴
Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8
¹University of Electro-Communication, ²Tokyo University of Science
³International Christian University, ⁴Tokyo Metropolitan University
- 10) Hofmann-Like Coordination Polymers with Bistable States (40)
T. Kitazawa^{1,2}, M. Sekiya¹, and M. Takahashi^{1,2}
¹Faculty of Science, Toho University
²Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University
- 11) Study of the Linkage Isomerization and Its Influence on the Charge Transfer Phase Transition
for Iron Mixed-Valence Complexes by Means of Mössbauer Spectroscopy (45)
N. Kojima
Toyota Physical and Chemical Research Institute
- 12) Nuclear Spin Relaxation of ^{111}Cd in a Spinel Compound (53)
W. Sato¹, S. Komatsuda², and Y. Ohkubo³
¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.
²National Institute of Technology, Ichinoseki College
³Research Reactor Institute, Kyoto Univ.
- 13) In-Beam Mössbauer Spectroscopy of ^{57}Fe after ^{57}Mn Implantation into CaF_2 (56)
N. Takahama¹, Y. Kobayashi^{1,2}, Y. Yamada³, M. K. Kubo⁴, M. Mihara⁵, W. Sato⁶,
T. Nagatomo², J. Miyazaki⁷, S. Sato⁸ and A. Kitagawa
¹Univ. Electro-Communications, ²RIKEN Nishina Center, ³Faculty of Science, Tokyo Univ. Sci.,
⁴ICU, ⁵Department of Physics, Osaka Univ., ⁶Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.,
⁷Hokuriku Univ., ⁸National Institute of Radiological Science

- 14) Lifetime Measurement of Excited Levels Using LaBr₃ Scintillator (61)
 S. Ohno¹, Y. Kojima², and M. Shibata²
¹Graduate School of Engineering, Nagoya University
²Radioisotope Research Center, Nagoya University
- 15) Present Status of Hyperfine Structure Measurements and Mass Measurements at KISS (66)
 H. Miyatake¹, M. Wada¹, X.Y. Watanabe^{1,3}, Y. Hirayama¹, P. Schury¹, M. Oyaizu¹,
 Y. Kakiguchi¹, S. Kimura^{2,1,3}, M. Mukai^{2,1,3}, M. Ahmed^{2,1}, J.Y. Moon⁴, and J.H. Park⁴
¹Wako Nuclear Science Center, High Energy Accelerator Research Organization
²Graduate School of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba
³Riken Nishina Center, RIKEN
⁴RISP project, IBS, Korea
- 16) Synthesis of Zinc-Iron Oxide Nanocomposite by Wet Chemical Method (70)
 H. Ito¹, S. Amagasa¹, N. Nishida¹, Y. Kobayashi^{2,3}, and Y. Yamada¹
¹Tokyo University of Science
²The University of Electro-Communications
³RIKEN
- 17) Effects of Laser Irradiation on Iron Carbide Nanoparticles Produced
 by Laser Ablation in Organic Solvent (75)
 S. Amagasa¹, N. Nishida¹, Y. Kobayashi^{2,3} and, Y. Yamada¹
¹Tokyo Univ. of Science
²The University of Electro-Communications
³RIKEN

京大原子炉におけるメスバウアー分光の現状

Present Status of Mössbauer Spectroscopy in Kyoto University Reactor

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、

石橋宏基²、細川修一²、瀬戸誠¹

S. Kitao¹, Y. Kobayashi¹, T. Kubota¹, M. Saito¹, R. Masuda¹, M. Kurokuzu¹, H. Ishibashi²,

S. Hosokawa², and M. Seto¹

¹Research Reactor Institute, 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[1]、メスバウアー効果が原理的に観測可能な原子核準位は 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 ⁵⁷Fe または ¹¹⁹Sn 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、本実験所では研究炉 (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。本研究は本実験所の特性を最大限に生かし、多種の元素のメスバウアー分光法を開発して、これらを多様な分野に応用し、新たな研究を拡大することを目指している。

2. 本実験所で実施しているメスバウアー分光核種

本実験所ではこれまでより、密封線源によるメスバウアー分光 (Table. 1) の研究を積極的に行っている。密封線源では研究炉の運転にかかわらず、実験を実施することが可能であり、これまで数多くの成果が得られてきた。また、研究炉の照射による (n, γ) 反応で生成する短寿命核種を利用したメスバウアー分光 (Table. 2) についても、積極的に実施してきた。これらの核種のメスバウアー分光実験については、稀有な装置である強磁場メスバウアー分光装置と組み合わせることによっても、貴重な実験成果が得られている。

研究炉による中性子照射を行う

Mössbauer Isotope	Energy (keV)	Half life (ns)	Source isotope	Source Material	Source half life
⁵⁷ Fe	14. 4	98. 3	⁵⁷ Co	Co in Rh	271. 8d
¹¹⁹ Sn	23. 9	18. 0	^{119m} Sn	CaSnO ₃	293. 1d
¹⁵¹ Eu	21. 5	9. 6	¹⁵¹ Sm	SmF ₃	90y

Table 1. Mössbauer isotopes available at present by using sealed sources.

Mössbauer Isotope	Energy (keV)	Half life (ns)	Source isotope	Source Material	Source half life
¹²⁵ Te	35. 5	1. 48	^{125m} Te	Mg ₃ TeO ₆	57. 4d
¹²⁹ I	27. 8	16. 8	¹²⁹ Te	ZnTe	69. 6m
			^{129m} Te	Mg ₃ TeO ₆	33. 6d
¹⁹⁷ Au	77. 4	1. 91	¹⁹⁷ Pt	Pt	19. 9h

Table 2. Mössbauer isotopes available at present by using unsealed sources irradiated at Reactor.

場合、その照射設備は生成する線源の半減期により使い分けを行っている。比較的短寿命の ^{197}Pt 、 ^{129}Te の生成では、圧気輸送管により、1MW 運転で 4 時間、または 5MW 運転で 1 時間の照射を行う。 ^{197}Pt の生成は ^{196}Pt 金属箔を用い、 ^{129}Te の生成は $^{66}\text{Zn}^{128}\text{Te}$ 粉末をポリスチレン樹脂で固化したものをを用いて、それぞれ ^{197}Au および ^{129}I メスバウアー実験に使用している。線源は繰返し照射して実験に用いることができる。一方、比較的長寿命の $^{125\text{m}}\text{Te}$ 、 $^{129\text{m}}\text{Te}$ の線源作成では、長期照射プラグによる数週間の照射または水圧輸送管による 1 週間の照射を行う。照射試料はそれぞれ、 ^{124}Te 、 ^{128}Te で濃縮した Mg_3TeO_6 の粉末を石英管に封入したものを使用し、照射後にアニールの後、ポリスチレン樹脂に固化して、それぞれ ^{125}Te 、 ^{129}I メスバウアー線源として用いる。実験後に減衰した線源は、加熱してポリスチレン樹脂を除去することで、粉末にして再照射に使用することができる。 Mg_3TeO_6 は室温での無反跳分率が大きく、室温での実験が可能であるという利点があるが、照射による損傷のため、アニールが必要である。そのため、比較的長寿命の線源の実験に用いることができる。

3. 本実験所で実施をめざすメスバウアー分光核種

近年、原子炉規制基準の見直しなどの事情により研究炉の運転が休止し、研究炉を利用したメスバウアー分光が実施できない状況が続いていた。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が重要になってきた。本実験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。本研究では、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を目指している (Table 3 のうち、 (γ, n) または (γ, p) 生成核種)。また本年、研究炉は再稼動を果たし、研究炉を利用した線源生成が可能になったことから、研究炉を利用したメスバウアー分光実験が可能となった。研究炉を積極的に活用し、新たな核種のメスバウアー分光実験を実用化することを目指した研究も進めている (Table 3 のうち、 (n, γ) 生成核種)。

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。ここでは、新規に実用実験を目指して試行したいくつかの実験の結果について報告する。

3.1 研究炉照射線源による ^{161}Dy メスバウアー分光実験

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) が用いられている。研究炉の照射においては、 ^{160}Gd の中性子照射により ^{161}Gd (半

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	$(n, \gamma), (\gamma, p)$
			$^{127\text{m}}\text{Te}$	109d	$(n, \gamma), (\gamma, p)$
^{157}Gd	63.9	460	^{157}Eu	15.2h	(γ, p)
^{161}Dy	25.7	29.1	^{161}Tb	6.88d	$(n, \gamma)^*, (\gamma, p)$
^{166}Er	80.6	1.82	^{166}Ho	26.8h	$(n, \gamma), (\gamma, p)$
^{169}Tm	8.41	4.08	^{169}Er	9.4d	$(n, \gamma), (\gamma, n)$
^{170}Yb	84.3	1.61	^{170}Tm	128.6d	$(n, \gamma), (\gamma, p)$
^{193}Ir	73.0	6.09	^{193}Os	30.1h	(n, γ)

Table 3. Mössbauer isotopes by using unsealed sources obtained by irradiation at Reactor((n, γ) reaction) or Linac ((γ, n) or (γ, p) reaction) in preparation.

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

減期 3.7 分) が生じるが、 ^{161}Gd の β 崩壊により生成する ^{161}Tb を用いることができる。メスbauer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る[3]。ここでは、Gd-Mg 合金 (Gd 約 3.5at%) を作成して、圧気輸送管による 5MW 運転で 1 時間の照射を行った。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bauerスペクトルを測定した (Fig. 1)。測定温度は室温である。その結果、シングルピークのスペクトルが得られ、線源として使用可能であることが確認できた。今後、スペクトル線幅のより狭い線源物質の作成や、線源の形状や取扱方法の便宜、測定可能温度などを考慮した線源物質の最適化を行い、Dy メスbauer分光の実用化を進める予定である。

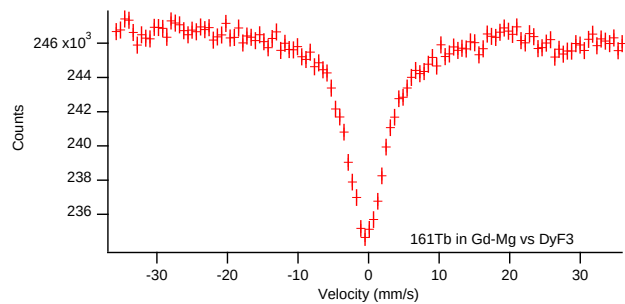


Fig. 1. ^{161}Dy -Mössbauer spectrum of DyF_3 using ^{161}Tb source in Gd-Mg alloy irradiated at Reactor.

3.2 ライナック照射線源による ^{161}Dy メスbauer分光実験

実験所においては、電子線ライナックを用いた実験が可能であるが、Pt ターゲットにより高エネルギーの γ 線を発生させることが可能であり、これを用いた光核反応による核種生成が可能である。 ^{161}Dy メスbauer分光の線源として用いる ^{161}Tb は ^{162}Dy の (γ, p) 反応により生成することが可能である。この実験では、天然の Dy 金属を照射したが、 ^{161}Dy の (γ, p) 反応により ^{160}Tb (半減期 72.3 日) が副生成物となる。これは、 ^{161}Tb より半減期が長く、減衰を待つて影響を小さくすることができないため、Ge 半導体検出器により 25.65keV の γ 線のエネルギー弁別を行った。Fig. 2 はシングルピークの吸収体である DyF_3 を用いて、 ^{161}Dy メスbauerスペクトルを測定したものである。測定温度は室温である。その結果、吸収スペクトルが観測され、 ^{161}Dy メスbauer分光の実験が可能であることが実証された。今後、シングルピークの線源物質の作成や、同位体濃縮などにより測定効率を向上することにより、実用化を目指す予定である。

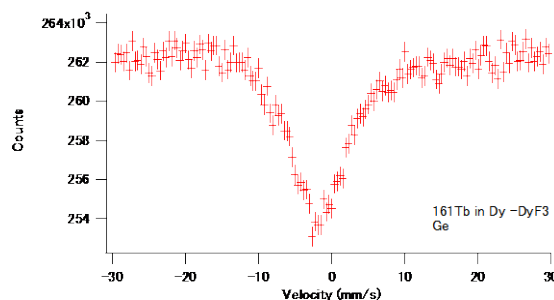


Fig. 2. ^{161}Dy -Mössbauer spectrum of DyF_3 using ^{161}Tb source in Dy metal irradiated at Linac.

3.3 研究炉照射線源による ^{166}Er メスbauer分光実験

Er のメスbauer準位はいくつか知られているが、 ^{166}Er の 80.56keV の準位が主として用いられている[2]。線源としては ^{166}Ho (半減期 26.8 時間) を用いることができ、 ^{165}Ho は天然存在比 100%

のため、天然の Ho を用いて研究炉の中性子照射することにより生成することができる。線源物質はいくつか知られているが、初期の実験では HoAl_2 が用いられている[4]。ここでは Ho と Al の各金属からアーク溶解にて合成した HoAl_2 を用いた。中性子照射は圧気輸送管において 1MW で 5 分の照射を行った。80.56keV のガンマ線は CeBr_3 シンチレーション検出器によりエネルギー弁別を行い、 Er_2O_3 の吸収体を用いて、Er メスバウアースペクトルを測定した (Fig. 3)。 HoAl_2 は約 27K にて強磁性転移を示し、転移温度より低温では磁気分裂のため線源としては適さないため、線源と試料を 40K にして測定を行った。その結果メスバウアースペクトルの測定が十分可能であることが実証された。 HoAl_2 線源を用いた応用実験は可能であるが、 HoAl_2 の転移温度より低温で測定する必要がある場合には、 $\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$ などの他の線源物質を用いる必要がある[5]。

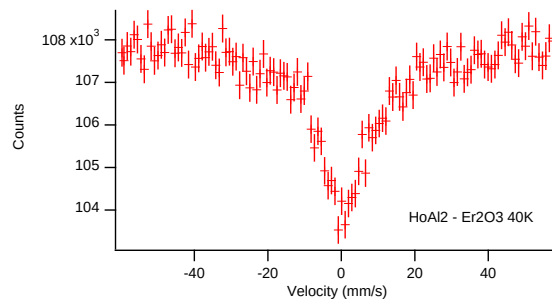


Fig. 3. ^{166}Er -Mössbauer spectrum of Er_2O_3 at 40K using ^{166}Ho source in HoAl_2 irradiated at Reactor.

4. まとめ

本研究では、 ^{161}Dy および ^{166}Er 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。また、ライナックを用いた照射により ^{161}Dy メスバウアー分光の線源の生成が可能であり、研究炉とライナックの相補的な利用により線源の生成が可能であることが確認された。今後、応用実験を行うとともに、他の線源物質の作成や実験手法の効率化などにより、測定手法の向上と分光実験可能な核種の拡大を進める予定である。

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 J. H. Wernick, Phys. Rev. **134**, B503 (1964).
- [5] J. Stöhr and J. D. Cashion, Phys. Rev. B **12**, 4805 (1975).

1,4-ビス(4-ピリジル)ベンゼン型架橋配位子を用いた

鉄(II)集積型錯体のスピנקロスオーバー現象

Spin-Crossover Phenomenon of Iron(II) Assembled Complex
Using 1,4-Bis(4-pyridyl)benzene Type Bridging Ligand

広島大院理¹、広島大 N-BARD²

吉浪啓介¹、中島 寛^{1,2}

K. Yoshinami¹ and S. Nakashima²

¹Graduate School of Science, Hiroshima University

²Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima University

1. はじめに

鉄(II)正八面体型錯体は配位子場強度に応じて高スピン状態(HS, $S=2$) と低スピン状態(LS, $S=0$) の二つのスピン状態を取ることができ、中程度の配位子場強度では、外部からの熱、光、圧力といった刺激により HS 状態と LS 状態を行き来するスピנקロスオーバー(SCO) 現象を発現する。これまでにビス(ピリジル)型架橋配位子を用いた鉄(II)集積型錯体において、多様な集積構造形成や SCO 挙動の変化が見られている。^{[1]~[8]}これらに対して DFT 計算による理論的アプローチから、SCO 現象の発現には鉄に配位している配位子の構造が大きく寄与していることが示唆されている。^{[9][10]}この計算を踏まえて、1,4-ビス(4-ピリジル)ベンゼンにメチル基を導入した架橋配位子を用いて

鉄(II)集積型錯体を合成し、SCO 現象について調査したところ、メチル基を二つ導入した場合、SCO 現象の転移温度が無置換のものより低下し、四つ導入した場合 SCO 現象を発現しなかった。^{[11][12]}そこで本研究では配位子に対する置換基の影響を系統的に調べるため、新たに 3 種類の架橋配位子 **1**、**2** および **3** (Fig.1)、そしてそれらを架橋配位子とし、アニオン性配位子として NCBH_3^- を用いた鉄(II)集積型錯体 **1a**、**2a** および **3a** を合成し、SCO 現象の発現と挙動について調べた。

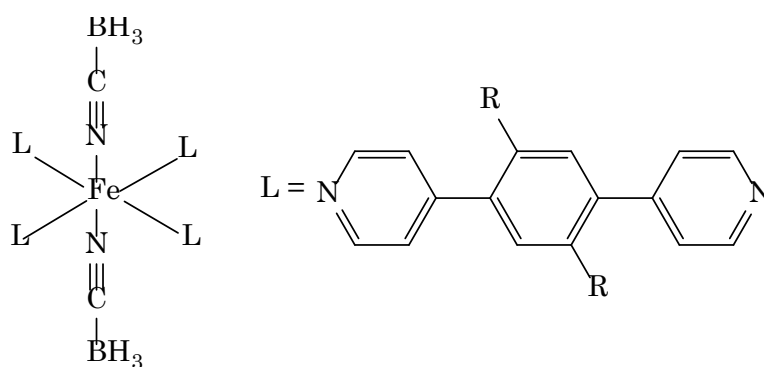


Fig. 1 Description of complex(Left) and bridging ligand(Right).
(R = ethyl(**1**), iso-propyl(**2**) and n-propyl(**3**))

2. 実験

架橋配位子 **1**、**2** および **3** は全て鈴木-宮浦カップリング反応によって合成した(Fig.2)。錯体 **1a**、**2a** および **3a** の合成は溶媒中で硫酸鉄(II)七水和物と 2 当量の NaNCBH_3 から $[\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2]$ をまず合

成し、この溶液に架橋配位子を溶かした溶液を直接混合することによって行った。また単結晶の合成は拡散法によって行った。合成した錯体について、粉末 X 線回折を $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で測定し、得られた単結晶について単結晶 X 線構造解析を行った。スピン状態および SCO 挙動について、メスバウアー分光測定を室温と液体窒素温度で行い、磁化率測定は 10K~300K の範囲で昇温過程と降温過程を 1 サイクル測定した。また得られた磁化率について反磁性補正を行った。

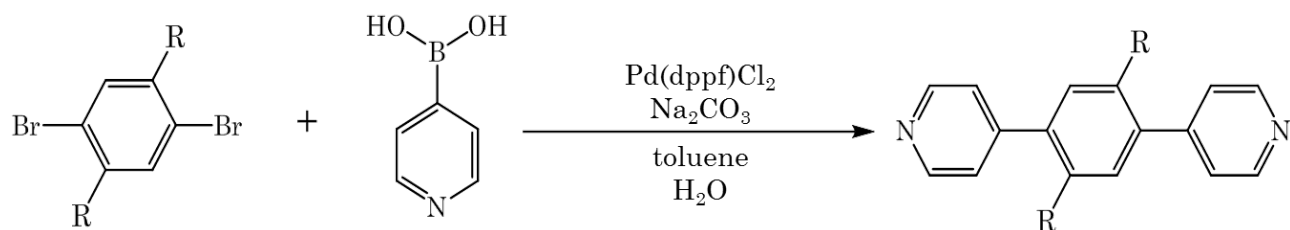


Fig. 2 Reaction scheme of synthesis for each ligand. (R = ethyl(**1**), *iso*-propyl(**2**) and *n*-propyl(**3**))

3. 結果と考察

配位子合成の結果 **1**、**2** および **3** はそれぞれ収率 71%、58%、50% で得られた。錯体は直接混合によって薄緑色(**1a**)、黄白色(**2a**)、黄緑色(**3a**)の粉末が得られ、拡散法から **1a** および **3a** の単結晶が得られた。各錯体の粉末 X 線回折パターンは比較的近いが、一定の違いが見られたことから結晶構造が置換基の導入により変化していると考えられる。室温と低温(78K)でのメスバウアースペクトルを測定したところ、**1a** および **2a** において低温で 2 価鉄イオンの HS 状態と LS 状態の両方が観測されたが、**3a** では HS 状態のみが観測された。この結果から **1a** および **2a** における SCO 現象の発現が示唆される。磁化率測定の結果、**1a** はヒステリシスを伴う不完全な SCO 現象が見られ、転移温度は $T_{1/2\uparrow} = 192\text{K}$ 、 $T_{1/2\downarrow} = 181\text{K}$ であった(Fig. 3)。**2a** は $T_{1/2} = 186\text{K}$ の不完全な SCO 現象を示したが、ヒステリシスは見られず、**3a** では SCO 現象は発現しなかった。この結果から置換基を変更したことで SCO 現象の挙動が変化することがわかった。単結晶 X 線構造解析の結果、**1a** および **3a** はともに 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。配位したピリジンの構造はどちらの錯体においても SCO 現象を示さない局所構造であり、^{[9][10]}これに加えてアニオン性配位子は NCS⁻より配位子場強度の少し大きい NCBH₃⁻を用いたことが不完全な SCO 現象および SCO 現象を発現しなかった原因と考えられる。また **3a** の集積構造中では隣接する配位子の置換基間に立体反発が見られた。LS 状態では鉄と窒素の結合距離が HS 状態と比較して短い。そのため LS 状態をとることで置換基間の距離が短くなり、立体反発が増大し、LS 状態が不安定化されるため **3a** では SCO 現象を発現しないと考えられる。

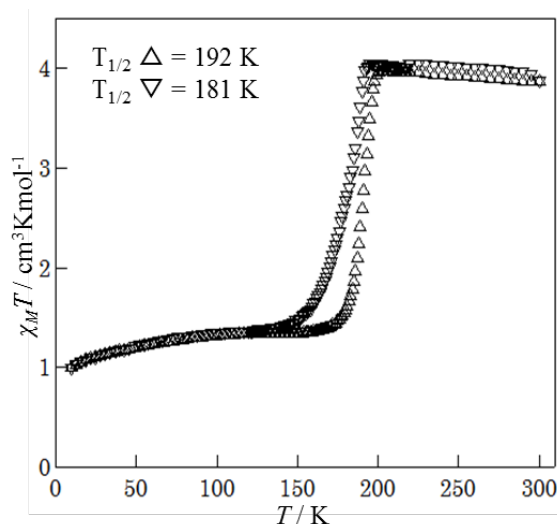


Fig.3 Magnetic property of **1a**.

4. まとめ

本研究において新しい置換基を持つ1,4-ビス(4-ピリジル)ベンゼン型架橋配位子を3種類合成し、それぞれを用いて3種類の錯体を合成した。合成した錯体のスピン状態およびSCO挙動について調べたところ、置換基の違いによってSCO挙動に変化が見られた。単結晶X線構造解析から鉄に配位しているピリジンはSCO現象を発現しないと考えられる局所構造であった。また、アニオン性配位子がNCS⁻より配位子場強度の少し大きいNCBH₃⁻を用いたが、集積構造中に置換基間の立体反発が存在することから、LS状態が不安定化されており、不完全なSCO現象を引き起こし、またSCO現象の発現を阻害していると考えられる。

参考文献

- [1] Real, J. A., et al., *Science*, **268**, 265-267, 1995.
- [2] Moliner, N., et al., *Inorg. Chem.*, **39**, 5390-5393, 2000.
- [3] Halder, G. J., et al., *Science*, **298**, 1762-1765, 2002.
- [4] T. Morita, et al., *Chem. Lett.*, **35**, 9, 1042, 2006.
- [5] M. Atsuchi, et al., *Chem. Lett.*, **36**, 1064, 8, 2007.
- [6] Neville, S. M., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12106-12108, 2009.
- [7] M. Atsuchi, et al., *Inorganica Chimica Acta*, **370**, 82-88, 2011.
- [8] S. Nakashima, et al., *polymers*, **4**, 880-888, 2012.
- [9] M. Kaneko, S. Tokinobu, and S. Nakashima, *Chem. Lett.*, **42**, 1432-1434, 2013.
- [10] M. Kaneko and S. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 1164-1170, 2015.
- [11] Xue-Ru Wu, et al., *Inorg. Chem.*, **54**, 3773-3780, 2015.
- [12] K. Yoshinami, et al., *Radioisotopes*, **66**, 625-632, 2017.

化学的手法による新奇な鉄酸化物ナノ粒子の作製

Production of Iron Oxide Nanoparticles by Chemical Method

東理大理¹、電通大²、理研³

西田直樹¹、天笠翔太¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹

N. Nishida¹, S. Amagasa¹, 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

金属化合物はナノメートルサイズにすることで様々な物性が発現する。鉄化合物も例外ではなく、ナノサイズにすることで、バルク状態では存在が確認できなかった結晶構造を発現することがある[1,2]。さらに、微粒子になることで強磁性体が超常磁性体になることも知られているが、このような超常磁性微粒子は、ドラッグデリバリーシステムや核磁気共鳴画像法 (MRI)、バイオセンシングに応用するための素材として期待されている[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。例えば銀を複合させることによって、反応性が大きく向上することも報告されている[4]。しかし、これまでの複合ナノ粒子では、高温条件や不活性ガス雰囲気下での合成が必要であるなどの課題があった。

本研究では、化学的手法を用いて室温・大気下で銀複合鉄酸化物ナノ粒子を合成し、X 線回折 (XRD)・透過型電子顕微鏡 (TEM)・メスバウアー分光法による測定を行った。

2. 実験

複合ナノ粒子は、硝酸銀と硫酸鉄の濃度比を 1 : 9、2 : 8 で作製した。濃度比が 1:9 のサンプルを S1、2:8 を S2 とする。作製法は硝酸銀と硫酸鉄(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。合成した微粒子は XRD (RIGAKU RINT2500 Cu-K α 線)、TEM (日本電子 JEM-2100)、⁵⁷Co/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

Fig. 1 に XRD 測定の結果を示す。二つのサンプルはともにマグヘマイト (JCPDS Card No.

00-025-1402) と金属銀 (JCPDS Card No. 00-04-0783) で構成されていることが分かった。また、銀フェライト (JCPDS Card No. 00-021-1080 あるいは 00-021-1081) のシグナルは観測されなかった。この結果より、得られたサンプルは銀フェライトのように銀原子が鉄化合物にドーピングされたわけではなく、金属銀とマグヘマイトが分離された状態であることが分かった。また、マグヘマイトのピークはブロードであり金属銀のピークはシャープであった。これは、マグヘマイトのサイズが小さく、金属銀のサイズは大きなことを示している。シェラーの式によるマグヘマイトの平均粒径は S1:5 nm、S2:2 nm であった。一方、金属銀の平均粒径は S1:10 nm、S2:11 nm であった。この結果は、銀の存在量がマグヘマイトのサイズに影響を与えることを示している。

Fig. 2 に TEM 像と得られた粒径分布の結果を示す。2 つのサイズの異なる粒子が観測された。XRD 測定

結果から、10 nm 以下の小さな粒子がマグヘマイト、20 nm 程度の大きな粒子が金属銀であると考えられる。また、マグヘマイトの粒径は S2 のほうが小さく、粒径分布も狭い結果となった。この結果は XRD の結果とも一致した。

XRD 測定では、マグヘマイトとマグネタイト (JCPDS Card No. 00-019-0629) がよく似ているため区別できない。そこで得られたサンプルのメスバウアースペクトルの測定を行った。S1 のメスバウアースペクトルを Fig. 3a 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、ダブルレットと緩和成分が観測された。このダブルレットは、微粒子のサイズが小さいことによる超常磁性ダブルレットである。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、1 成分のセクステットと内部磁場分布が観測された。内部磁場分布は、

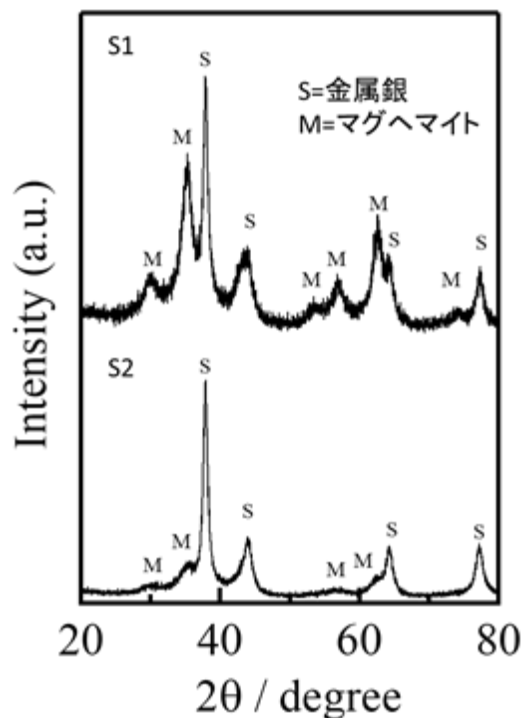


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of as-prepared samples.

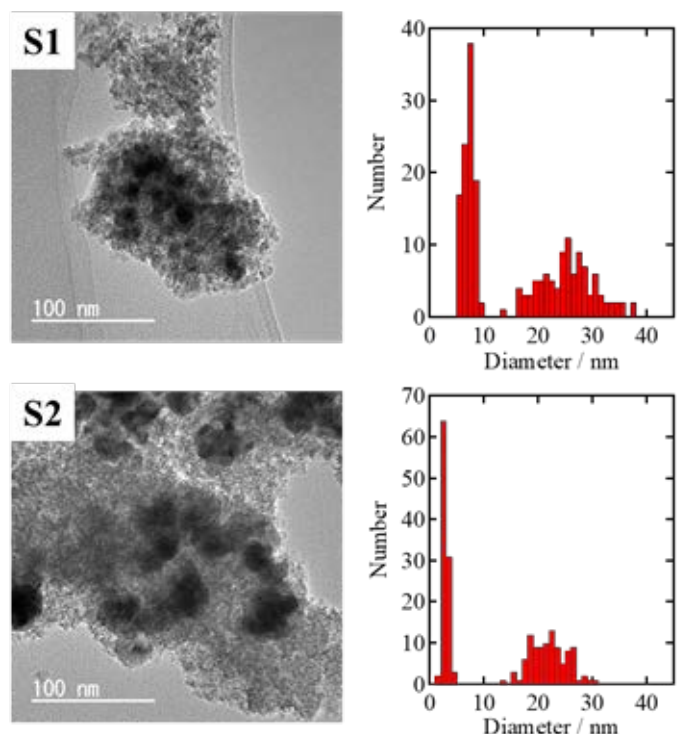


Fig. 2. TEM images and particle size distributions of as-prepared samples.

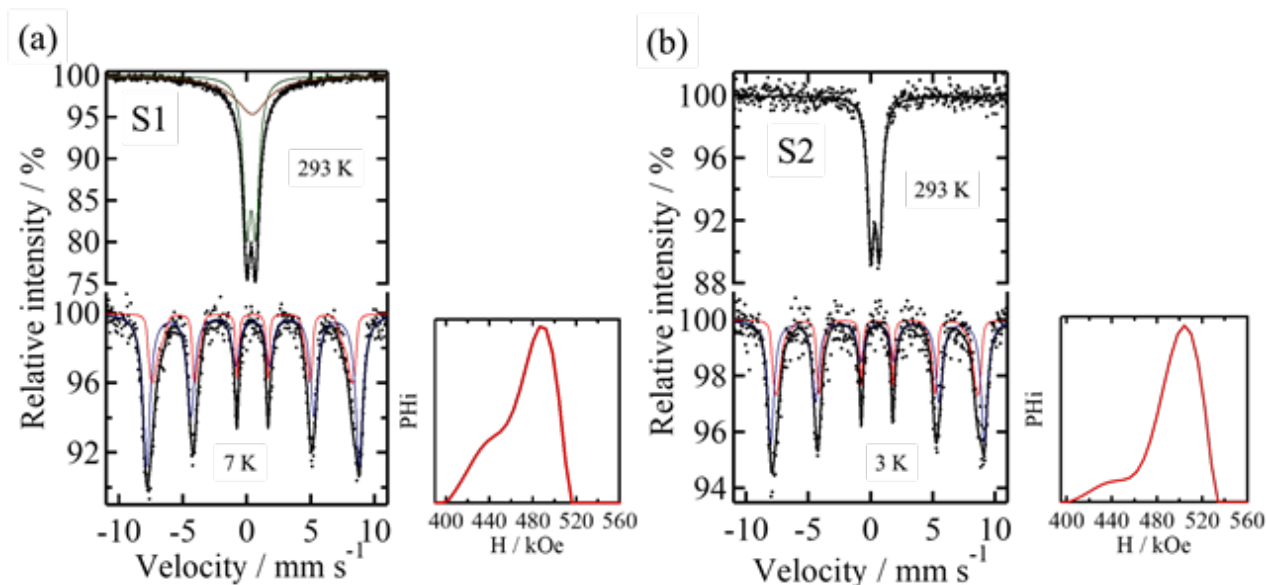


Fig. 3. Mössbauer spectra at different temperatures of (a) S1 and (b) S2.

Table 1 Mössbauer parameters of S1

Component	δ /mms ⁻¹	ΔE_Q /mms ⁻¹	H /kOe	Γ /mms ⁻¹	Yields /%
293 K (i)	0.28(4)	-0.37(35)	516 ^a	0.99(45)	38.7
(ii)	0.33(0)	0.71(1)		0.68(2)	61.3
7 K (iii)	0.45(1)	0.02(1)	516(0)	0.68(2)	67.2
(iv)	0.43(1)	-0.02(2)	486 ^b		32.8

^a Relaxation time $\tau = 0.3$ ns

^b Hyperfine magnetic field at the mode of the distribution

Table 2 Mössbauer parameters of S2.

Component	δ /mms ⁻¹	ΔE_Q /mms ⁻¹	H /kOe	Γ /mms ⁻¹	Yields /%
293 K (i)	0.33(1)	0.67(1)		0.61(1)	
3 K (ii)	0.52(1)	0.02(2)	531(1)	0.63(3)	61.3
(iii)	0.49(1)	-0.01(2)	504 ^a		38.7

^a Hyperfine magnetic field at the mode of the distribution

ナノ粒子表面の格子欠陥に由来すると考えられる[5]。また、メスバウアースペクトルからマグネタ

イトは観測されなかった。

Fig.3b に S2 のメスバウアースペクトルを示す。また、パラメーターを Table 2 に示す。室温では、一つのダブルレットが観測された。マグヘマイト粒子のサイズが小さくなったことにより、緩和時間の長い成分が消失した。また低温のスペクトル (3K) では内部磁場の値が大きくなった。この結果はナノ粒子の結晶性が異なることによる。

銀が不在の場合は、中間体であるマグネタイトの急激な酸化を経て δ -オキシ水酸化鉄になることが以前の我々の研究で見出されている[6]。つまり、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ 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。さらに、銀の代わりに銅を用いた場合は、銅が酸化鉄にドーピングすることにより銅フェライトとなる。2 価の鉄が銅と入れ替わることにより $\text{CuFe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ となる[7]。今回のケースでは、金属銀の存在が中間体であるマグネタイトの急激な酸化を抑制し、緩やかな酸化を経てマグヘマイトになると考えられる。Zhai らは、 $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$ 複合体において、マグネタイト粒子と銀ナノ粒子の相互作用によって、銀ナノ粒子が安定化することを報告している[8]。本研究でも金属銀の存在が、前駆体の急激な酸化を抑制することでマグヘマイト粒子の生成および δ -オキシ水酸化鉄の生成の抑制をしたことが示唆された。金属銀はマグヘマイトナノ粒子の安定性、粒子サイズおよび結晶性を制御する効果があることが分かった。

4. 結論

化学的手法により室温条件下で銀複合マグヘマイトナノ粒子を得た。2 つの異なるサイズのナノ粒子が観測された。10 nm 以下の小さなナノ粒子をマグヘマイト、約 20 nm のサイズを持つ大きな粒子を金属銀とした。マグヘマイトナノ粒子は粒子サイズが小さいため超常磁性を示した。出発物質の銀を増加させることによりマグヘマイト粒子の結晶性が高くなった。マグヘマイトは前駆体の緩やかな酸化によって生成した。

5. 参考文献

- [1] I. Kubono, N. Nishida, Y. Kobayashi, Y. Yamada, *Hyperfine Interact.* **238**, 91 (2017).
- [2] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18299 (2009).
- [3] J. Liu, Z. Zhao, H. Feng, F. Cui, *J. Mater. Chem.* **22**, 13891 (2012).
- [4] G. Lopes, J.M. Vargas, S.K. Sharma, F. Béron, K. R. Pirota, M. Knobel, C. Rettori, R. D. Zysler, *J. Phys. Chem.C* **114**, 10148 (2010).
- [5] Y. Yamada, R. Shimizu, Y. Kobayashi, *Hyperfine Interact.* **237**, 6 (2016).
- [6] N. Nishida, S. Amagasa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, *Appl. Surf. Sci.*, **387**, 996 (2016).
- [7] N. Nishida, S. Amagasa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, *Hyperfine Interact.* **237**, 111 (2016).
- [8] Y. Zhai, L. Han, P. Wang, G. Li, W. Ren, L. Liu, E. Wang, S. Dong, *ACS Nano*. **5**, 8562 (2011).

エチレンおよびアセチレン・マトリックスに注入された Fe原子のインビーム・メスバウアースペクトル

In-Beam Mössbauer Spectra of Fe Atoms Implanted into Ethylene and Acetylene Matrices at Low Temperatures

電通大院¹, 理研², 東理大理³, ICU⁴, 阪大理⁵, 金沢大理工⁶, 北陸大⁷, 放医研⁸

小林義男^{1,2}, 山田康洋³, 久保謙哉⁴, 三原基嗣⁵, 佐藤渉⁶, 宮崎淳⁷, 長友傑²,

高橋賢也¹, 谷川祥太郎¹, 佐藤祐貴子¹, 名取大樹¹, 小林潤司⁴, 佐藤眞二⁸, 北川敦志⁸

Y. Kobayashi^{1,2}, Y. Yamada³, M. K. Kubo⁴, M. Mihara⁵, W. Sato⁶, J. Miyazaki⁷, T. Nagatomo²,

K. Takahashi¹, S. Tanigawa¹, Y. Sato¹, D. Natori¹, J. Kobayashi⁴, S. Sato⁸ and A. Kitagawa⁸

¹Univ. Electro-Communications, ²RIKEN Nishina Center, ³Fac. Sci., Tokyo Univ. Sci., ⁴Int. Christ.

Univ., ⁵Dep. Phys, Osaka Univ., ⁶Ins. Sci. Eng, Kanazawa Univ., ⁷Hokuriku Univ., ⁸Nat. Ins. Radiol. Sci.

短寿命⁵⁷Mn ($T_{1/2} = 89$ 秒) をエチレンおよびアセチレンの低温マトリックスにイオン注入した⁵⁷Feインビーム・メスバウアースペクトルを測定した。得られたメスバウアーパラメータと密度汎関数計算から、エチレン・マトリックスでは $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{Fe}^0, S = 1$), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]^+$ ($\text{Fe}^+, S = 3/2$), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$ ($\text{Fe}^+, S = 3/2$)のFe化学種が生成したと帰属した。アセチレンにおいては, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ ($\text{Fe}^+, S = 3/2$), $[(\text{C}_2\text{H}_2)\text{FeCCH}_2]^+$ ($\text{Fe}^+, S = 3/2$)が生成したことを確認した。

1. 序

単一原子の化学反応は、物質や不均一触媒表面の反応機構や反応生成物に関する有用な情報を提供する。メスバウアー分光法と赤外分光法を組み合わせたマトリックス単離法は、ある条件下での単一原子と気体分子との反応生成物を研究する方法として広く応用されてきた。Parkerら[1]やYamadaら[2]は、蒸発したFe原子とエチレン分子との反応をマトリックス単離法により研究し、⁵⁷Fe吸収メスバウアー分光法と赤外吸収分光法を用いてFe生成物を同定した。主要な生成物は、エチレン濃度に依存して、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ や $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ であったと報告した。van der Heydenら[3]は、4.2 Kに保持したエチレン固体に⁵⁷Coをイオン注入して、発光メスバウアースペクトルを測定した。得られたメスバウアースペクトルは、ダブレットおよびシングレットピークを示し、ダブレットはFeの二重項が C_2H_4 との共有結合から生じたFe化学種と推測した。

これまでに我々は、短寿命⁵⁷Mn ($T_{1/2} = 89$ 秒)のイオン注入を用いたインビーム・メスバウアー分光法を応用して、試料中に孤立したFe原子と酸素分子やメタン分子との反応生成物の帰属とその⁵⁷Feの酸化

状態, スピン状態に関する知見を報告した[4,5]。不活性ガス(Ar, Xe)のマトリックス試料では, ^{57}Fe 周囲の電子状態と配位環境について研究した[6,7]。一昨年, エチレンとアルゴンの混合ガスマトリックス($\text{C}_2\text{H}_4:\text{Ar} = 3:7$)中のFe原子の反応生成物を報告した[8]。反応生成物は $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($\text{Fe}^0, S = 2$)と $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($\text{Fe}^0, S = 3/2$)とした。しかし, メスバウアースペクトルの解釈では, エチレン濃度が低いために不十分である可能性があった。本研究では, エチレンの実験を再検討し, ^{57}Mn からの β 壊変で生じる ^{57}Fe のエチレンおよびアセチレン分子との反応生成物を調べて, そのFe化学種の電子状態およびスピン状態を同定したのでここに報告する。Fe化学種の帰属には, 分子軌道計算結果と比較検討した。

2. 実験

実験は、放射線医学総合研究所 (NIRS) の重イオンシンクロトロン加速器施設 (HIMAC) で行なった。エチレンまたはアセチレンの低温マトリックス試料は, それぞれの高純度ガス (C_2H_4 99.99%、 C_2H_2 99.9%) を2 sccm ($1.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$) の流量で, 15 Kに冷却保持した金属板にゆっくりと吹き付けて凝集して作製した。30時間凝集後の固体ガスマトリックスの厚さは約1mmであった。 ^{57}Mn 核は, ^{58}Fe ビーム ($E = 500 \text{ MeV/nucleon}$) を ^9Be 標的 (25mm厚) に照射して起こる入射核破砕反応で生成する二次ビームとして得た。破砕片に含まれる ^{57}Mn 核を2段のアイソトープ・セパレータ電磁石で分離して最適化した。Pb板とAl板の減衰材でエネルギーを低下した後, ガスマトリックス試料の十分な深さで ^{57}Mn 核を停止させた。 ^{57}Mn イオンは, パルスビーム (パルス間隔: 3.3秒, パルス幅: 0.25秒) で供給される。14.4keVの γ 線測定は, ビームオフ時に検出積算した。 ^{57}Mn ビームの強度は, およそ 1.5×10^6 ppp (particle per spill) であった[9]。

インビーム・メスバウアースペクトルの測定には, ガス充填共鳴検出器である平行平板電子なだれ型検出器 (PPAC) を用いた。カウンターガスにはパーフルオロプロパン (C_3F_8) を用いた。PPACと試料の間に厚さ0.5 mmのプラスチックシンチレータ (BC-400、Bicron) を配置し、 β - γ 反同時計測法を使って ^{57}Mn から放出される β 線によるバックグラウンドを低減した[9]。

3. 結果と考察

14 Kおよび45 Kのエチレンを試料として得た ^{57}Fe ($\leftarrow^{57}\text{Mn}$) インビーム・メスバウアースペクトルをFig. 1に示す。スペクトルは, それぞれ3成分のダブレットまたは2成分のダブレットで解析できた。Yamadaらによるレーザー蒸発とマトリックス単離実験では, Fe原子のクラスター生成による磁気分裂ピークが観測されているが[2], 不安定核 ^{57}Mn をプローブとした実験では観測されなかった。これは, C_2H_4 マトリックス中にFe原子のclusteringなどのFe原子の集合が存在しないことを意味した。ダブレット3成分(a), (b), (c)の面積強度は温度に依存して変化し, 14Kで(a) : (b) : (c) = 60 : 30 : 10であり、45Kでは(a) : (b) : (c) = 50 : 50 : 0となった。面積強度の温度依存性については, Fe化学種の帰属とともに後で説明する。

Feと C_2H_4 の反応生成物の化学種とその分子構造の帰属をするためにDFT計算は, B3LYP/VTZP/CPPPPの基底関数によるORCAプログラム3.0.0を用いて核異性体シフト(δ)と四極子分裂(ΔE_Q)の値を計算し

た [10]。Fe原子と分子が生成する単分子計算では、 Fe^0 ($S=2$)にあるside-on型 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ が HFeC_2H_3 、 HFeCHCH_2 、 H_2FeCCH_2 などのいくつかのFe化学種より安定構造をとることが示された。しかし、side-on型 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ の δ と ΔE_Q の計算値 $\delta = 0.41$ mm/s, $\Delta E_Q = 2.37$ mm/sは、実験で得られたどの成分とも一致しなかった。 C_2H_4 固体中のFe原子の周囲には、2個または複数の C_2H_4 分子がside-onに配位していることが考えられるので、 C_2H_4 結晶の座標をもとにした分子軌道計算を行なった。固相の C_2H_4 ($m.p. = 104$ K)は、単斜晶系体心立方構造の空間群 $P2_1/n$ (C_{2h}^5) ($a = 4.626$ Å, $b = 6.620$ Å, $c = 4.067$ Å, and $\beta = 94.4^\circ$)をとる[11-13]。 C_2H_4 分子に囲まれたFe原子で生成されたFe化学種に関して、メスバウアーパラメータとして得られた異性体シフトと四極子分裂の実験値とDFT計算による結果をあわせて検討した。

得られたメスバウアーパラメータとDFT計算結果をTable 1に、構造最適化で得られたFe化学種の分子構造をFig. 2に示す。 $\delta = 0.40(2)$ mm/s, $\Delta E_Q = 2.24(3)$ mm/sを有する成分(a)は、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (Fe^0 , $S = 1$)であると帰属できた。 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ は、マトリックス単離法を応用した吸収メスバウアー分光実験で報告されたFe種でもある[1,2]。その分子構造は、Fe原子が2つの C_2H_4 分子のほぼ中間に位置し、2つのC-C結合に対して中心位置を占めた。 C_2H_4 分子間の距離は4.08 Åであり、この距離は C_2H_4 結晶格子のc軸 ($c = 4.067$ Å) の長さに一致した。成分(b)と(c)は、励起状態の Fe^+ ($S = 3/2$)からなる $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]^+$ と $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$ と帰属した。(b)の $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]^+$ は、 Fe^+ イオンから等距離に3つの C_2H_4 分子が配位する構造である。DFT計算では、エネルギー値が最低を示した。このことは、温度変化に対する安定性が高いことを示唆しており、メスバウアースペクトルの温度変化の結果と矛盾しない。分子間距離から、Fe原子は C_2H_4 格子のbcc構造の格子間位置に位置すると考えられる。(c)の $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$ の分子構造は、Fe原子の周りに互いに直角に配向したC-C結合を有する C_2H_4 となった。他の2つのFe化学種に比べてエネルギーが高く、温度に対して不安定である。45 Kで測定したメスバウアースペクトルにおいて、成分(c)が消失した実験結果と一致した。

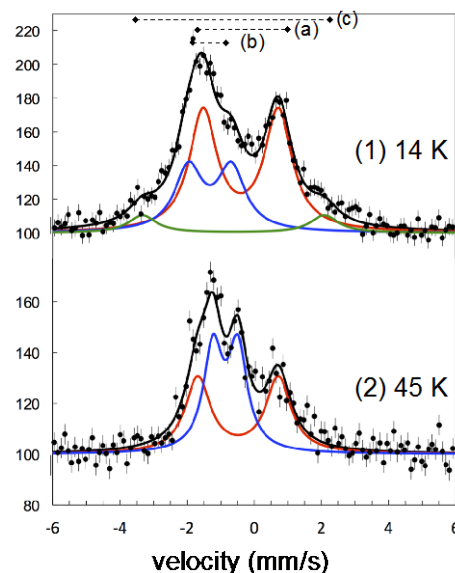


Fig. 1. In-beam emission Mössbauer spectra of ^{57}Fe after ^{57}Mn implantation in a C_2H_4 matrix at (1) 14 K and (2) 45 K. The velocity is given relative to $\alpha\text{-Fe}$ at room temperature. The sign of the velocity scale is opposite to the conventional absorption experiment.

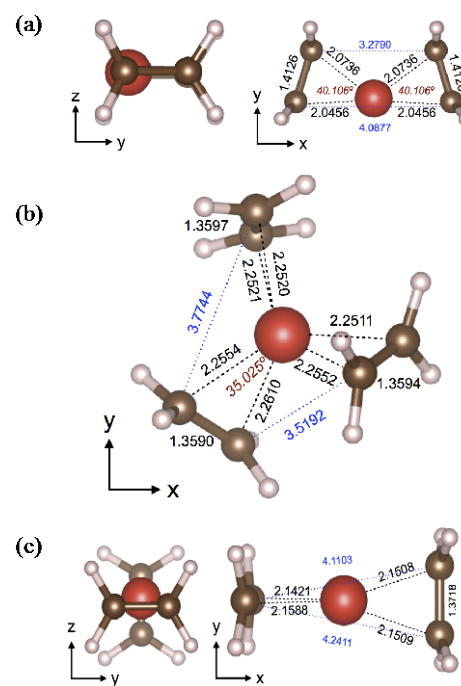


Fig. 2. Optimized geometries of (a) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (Fe^0 , $S = 1$), (b) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]^+$ (Fe^+ , $S = 3/2$), and (c) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$ (Fe^+ , $S = 3/2$).

Fig. 3は、17 Kおよび65 Kで観測したC₂H₂を注入試料としたインビーム・メスバウアースペクトルである。スペクトルは、(d), (e), (f)の3成分のダブレットで解析した。面積強度の比は、温度にほぼ関係なく一定で(d) : (e) : (f) = 45 : 43 : 12となった。C₂H₂との反応生成物の最適化構造は、C₂H₄を用いたDFT計算と同じ要領で行なった。実験およびDFT計算で得たメスバウアーパラメータをTable 2に、Fe化学種の最適化構造をFig. 3に示す。成分(d)と(e)の計算値は、実験で得たメスバウアーパラメータとほぼ一致した。成分(d)と(e)は、それぞれ[Fe(C₂H₂)₂]⁺ (Fe⁺, S = 3/2)と[(C₂H₂)FeCCH₂]⁺ (Fe⁺, S = 3/2)で帰属した。成分(d)のFe原子は、2個の互いに直角に対向したside-on C₂H₂分子をもちC-C結合間の中心からずれた位置にある。2個のC₂H₂分子間の平均長は4.05 Åとなった。成分(e) [(C₂H₂)FeCCH₂]⁺では、Fe原子はC-Fe-Cが180°の平面二配位錯体を形成し、長軸の長さは4.64 Åであった。C₂H₂固体は、a = 6.094 Å、b = 6.034 Å、c = 5.578 Åの斜方晶系空間群P₃の面心立方構造である[14]。これらのFe種の長さは、最近接C₂H₂分子の間の4.289 Åの距離に相応するので、Fe原子はC₂H₂格子の間隙位置に位置すると考えた。

4. まとめ

57Mnのβ崩壊で生成した57Fe原子とエチレンおよびアセチレンとの反応生成物について、インビーム・メスバウアー分光法と密度汎関数計算によって研究した。エチレンとの反応生成物は、Fe(C₂H₄)₂ (Fe⁰, S = 1)と[Fe(C₂H₄)₃]⁺ (Fe⁺, S = 3/2), [Fe(C₂H₄)₂]⁺ (Fe⁺, S = 3/2)の3つのFe化学種に帰属できた。中性のFe原子および+1価のFeイオンは、2つまたは3つのC₂H₄分子をside-onに有する分子構造をとって存在することを明らかにした。アセチレンとの反応生成物は、[Fe(C₂H₂)₂]⁺ (Fe⁺, S = 3/2)と[(C₂H₂)FeCCH₂]⁺ (Fe⁺, S = 3/2)と同定した。第3成分(f)の化学状態は現在検討中である。中性のFe⁰原子は、面心立方構造のC₂H₂格子の八面体または四面体のいずれかの格子間隙位置を占めるのではないかと考えている。

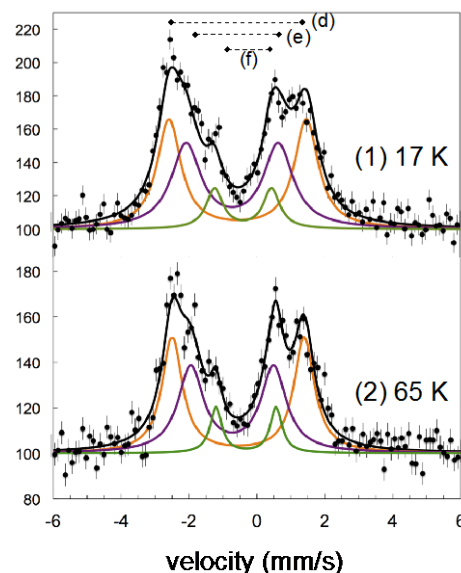


Fig. 3. In-beam emission Mössbauer spectra of ⁵⁷Fe after ⁵⁷Mn implantation in a C₂H₂ matrix at (1) 17 K and (2) 65 K. The velocity is given relative to α-Fe at room temperature. The sign of the velocity scale is opposite to the conventional absorption experiment.

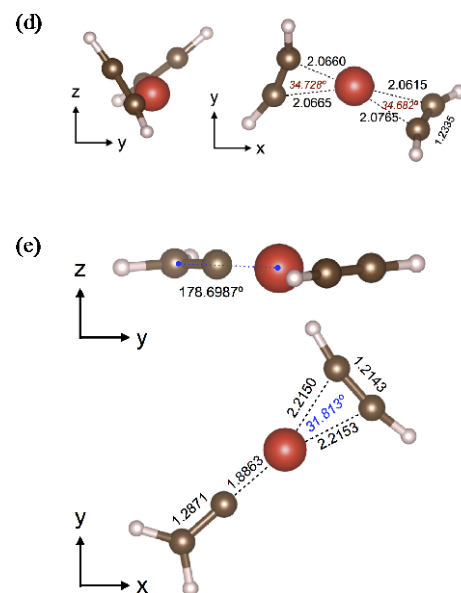


Fig. 4. Optimized geometries of (d) [Fe(C₂H₂)₂]⁺ (Fe⁺, S = 3/2), (e) [(C₂H₂)FeCCH₂]⁺ (Fe⁺, S = 3/2)

Table 1 Observed and calculated Mössbauer parameters in C₂H₄ matrices.

Species	Experimental		Calculated			
	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	S	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm /s)	Energy (Eh)
(a) Fe(C ₂ H ₄) ₂	0.40(2)	2.24(3)	1	0.53	2.66	-1420.7799
(b) [Fe(C ₂ H ₄) ₃] ⁺	1.32(4)	1.28(6)	3/2	0.90	1.55	-1499.1665
(c) [Fe(C ₂ H ₄) ₂] ⁺	0.62(9)	5.43(2)	3/2	0.73	5.10	-1420.5682

Table 2 Observed and calculated Mössbauer parameters in C₂H₂ matrices.

Species	Experimental		Calculated			
	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	S	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm /s)	Energy (Eh)
(d) [Fe(C ₂ H ₂) ₂] ⁺	0.56(2)	4.05(8)	3/2	0.71	4.17	-1418.0649
(e) [(C ₂ H ₂)FeCCH ₂] ⁺	0.72(4)	2.72(2)	3/2	0.68	2.71	-1418.0344

この研究の一部は、科学研究費助成 (C) 25410062 および 16K05012 の補助を受けて行なった。
⁵⁷Mnビームを調製する上でそのイオン源となる⁵⁸Fe富化フェロセンを合成して頂いた東大総合文化 岡
澤 厚 助教と放医研HIMACの運転スタッフのみなさんに感謝します。

参考文献

- [1] S. F. Parker et al., Inorg. Chem. **22**, 2813 (1983).
- [2] Y. Yamada et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. **255**, 419 (2003).
- [3] M. van der Heyden et al., Hyperfine Interact. **29**, 1315 (1986).

- [4] Y. Kobayashi et al., *Hyperfine Interact.* **166**, 357 (2006).
- [5] S. Tanigawa et al., *Hyperfine Interact.* **237**, 72 (2016).
- [6] Y. Yamada et al., *Chem. Phys. Lett.* **567**, 14 (2013).
- [7] Y. Yamada et al., *Hyperfine Interact.* **226**, 35 (2013).
- [8] Y. Kobayashi et al., *Hyperfine Interact.* **237**:151 (2016).
- [9] T. Nagatomo et al., *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **269**, 455 (2011).
- [10] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).
- [11] G. J. H. van Nes and A. Vos, *Acta Cryst. B* **33**, 1653 (1977).
- [12] T. Wasiutynski et al., *J. Chem. Phys.*, **69**, 5288 (1978).
- [13] A. van der Avoird et al., “Ab initio studies of the interactions of van der Waals molecules”, in *van der Waals Systems* (Topics in Current Chemistry), Springer, p1-51 (2005).
- [14] R. K. McMullan et al., *Acta Cryst.*, **B48**, 726 (1992).

^{13}C の β -NMR

β -NMR of ^{13}C

阪大院理¹、新潟大 RI センター²、新潟大³、放医研⁴、高知工大⁵

杉原貴信¹、三原基嗣¹、松多健策¹、福田光順¹、田中聖臣¹、大西康介¹、八木翔一¹、
南園忠則¹、泉川卓司²、大坪隆³、本間彰³、北川敦志⁴、佐藤眞二⁴、百田佐多生⁵

T. Sugihara¹, M. Mihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, M. Tanaka¹, K. Onishi¹, S. Yagi¹,

T. Minamisono¹, T. Izumikawa², T. Ohtsubo³, A. Homma³, A. Kitagawa⁴, S. Sato⁴ and S. Momota⁵

¹Dept. of Phys. Osaka Univ.

²Radioisotope Center, Niigata Univ.

³Dept. of Phys. Niigata Univ.

⁴National Institute of Radiological Science

⁵Kochi Univ. of Tech.

1. はじめに

炭素原子は生体や高分子において非常に中心的な役割を果たす元素であり、その核磁気共鳴 (NMR) は生体分子や高分子などの構造解析および挙動研究に用いられ、工業的にも学術研究においても非常に有益な手法として確立されている。そこで活躍するのは自然存在比 1%程度でスピン 1/2 の ^{13}C であり、その他に自然で存在する ^{12}C や ^{14}C はスピンをもたないため NMR を行うことはできない。一方スピン 1 以上の原子核をプローブとして用いれば、核四重極共鳴 (NQR) によって固体中の原子が置かれた環境についてより詳細な情報を得ることができる。しかしながら、前述のように炭素の安定同位体核にはスピン 1 以上のものが存在せず、これを行うことができない。

β -NMR は β 線放射性核を用いて NMR や NQR を行う手法であり、加速器を用いてスピン偏極した β 線放射性核を生成し試料中に打ち込むことで、非常に高感度の NMR や NQR を行うことができる。この手法を用いれば、スピン 1 以上の安定核が存在しない炭素についても ^{13}C や ^{17}C といったスピン 3/2 の原子核によって NQR を行うことができ、炭素の構造解析や挙動研究に関連した様々な分野に対して大きな貢献ができると考えられる。

NQR を行うためにはプローブとなる原子核の Q モーメントが既知で無ければならないが、現状 ^{13}C も ^{17}C も Q モーメントが未測定である。そこで今回は、加速器によるスピン偏極 ^{13}C 生成に適した一次ビームや生成標的の条件の探索、および Q モーメント測定のために必要な電場勾配をもつ偏極保持試料の探索を行った。右の表 1 にスピンをもつ炭素同位体について半減期 $T_{1/2}$ や核モーメント μ , Q の測定の有無などについてまとめた。なお、 ^{11}C についてはスピン 3/2 で Q モーメントも測られているが、半減期が 20 分と長く、 β -NMR を行うことは難しい。

表 1: スピンをもつ炭素同位体核のパラメータと μ , Q の測定の有無

	I^π	$T_{1/2}$	μ	Q
^{9}C	$3/2^-$	127 ms	○	未測定
^{11}C	$3/2^-$	20 min	○	○
^{13}C	$1/2^-$	stable	○	-
^{15}C	$1/2^+$	2.45 s	○	-
^{17}C	$3/2^+$	193 ms	○	未測定
^{19}C	$(1/2^+)$	46 ms	未測定	-

2. 実験

実験は放射線医学総合研究所の重イオンシンクロトロン加速器施設 HIMAC (Heavy Ion Accelerator in Chiba) で行った。図 1 に示す不安定核ビームライン SB2 [1] に β -NMR 装置を設置して実験を行った。表 2 に示したいくつかの一次ビームと生成標的の組み合わせでスピン偏極した ^{13}C の二次ビーム生成を行い、そのスピン偏極の大きさと収量から偏極ビームを評価する。スピン偏極した二次ビームを得るために角度をつけて生成標的に入射した一次ビームは、様々な核種を

生成するが、そこから ^{9}C のみを SB2 で分離しエネルギーの揃った二次ビームとして β -NMR 装置へと導いた。また、ビームのエネルギーは図 1 に示す Range Adjustment Degrader によって調整され、全ての ^{9}C は確実に試料中へと埋め込まれる。今回偏極確認用のストッパー試料としては Pt 200 μm t (50 μm t $\times$ 4 枚)を用い、また電場勾配をもつ試料としては六方晶である 4H の炭化ケイ素 (4H-SiC) 365 μm t を用いた。炭化ケイ素はダイヤモンド同様中心の C (Si) に対して Si (C)が 4 つ配位した正四面体を積み重ねた結晶構造をしているが、ダイヤモンドと違って多形であり、四面体の並べ方によって 4H, 6H, 3C など異なる単位格子の結晶構造をもつ。

^{9}C ビームは静磁場中に置かれたストッパーへと埋め込まれたのち、上下に置かれた β カウンターによってその β 線が計数される。 β カウンターは上下それぞれ 3 つずつのプラスチックシンチレーターからなり、それら 3 つの同時計測によって、 β 線が計数される。また、ストッパーにはヘルムホルツ型のコイルが巻きつけられており、これに電流を流すことで任意の周波数の高周波(RF)磁場を印加できる。ここで ^{9}C の磁気モーメントは $|\mu[^{9}\text{C}]| = 1.3914(5) \mu_N$ であるため[2]、NMR における RF 磁場としては、静磁場 0.4T のもとで周波数 2827 kHz、FM ± 10 kHz、約 1.2mT の振動磁場を用いた。上下の β 線係数比 $R = N_u/N_d$ について、RF 磁場を印加しない場合と、Adiabatic Fast Passage (AFP) による偏極反転を行った場合との比 $r = R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ から β 線非対称度の変化 $\delta(AP) = (r^{1/2} - 1)/(r^{1/2} + 1)$ を見ることで、偏極の大きさ AP を測定した。ここで、A は β 線非対称係数、P は偏極であり、 ^{9}C の β 線非対称係数は 0.1 程度と非常に小さい。AP 測定では試料中での ^{9}C のスピン-格子緩和時間 (T_1) を長くするため試料を冷却し、4H-SiC については 1 T の静磁場中で $\sim 21\text{K}$ で実験を行った。一方、Pt の場合には表皮厚さと共鳴周波数を考慮して 0.4 T の静磁場中で試料温度 $\sim 30\text{K}$ で実験を行った。このとき表皮厚さは約 20 μm であり、4 枚の 50 μm の Pt foil に両面から RF 磁場が入ると考えられ、NMR を行うのに十分な磁場が得られた。

表 2 : ^{9}C 生成における一次ビームと生成標的の組み合わせ

一次ビーム	生成標的
^{10}B 120A MeV	Be 6mm
	Cu 2mm
	CH ₂ 4.4mm
^{12}C 120A MeV	Cu 2mm
	Be 8mm

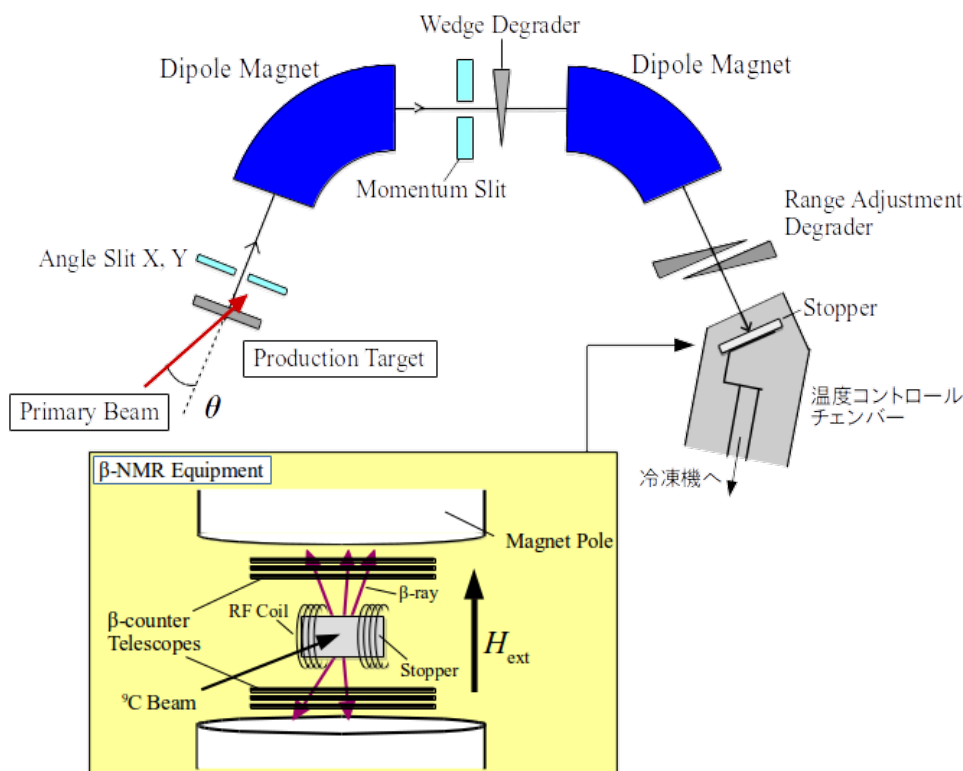


図 1 : HIMAC の SB2 コース、及び下流の β -NMR 装置

3. 結果

表 2 に示したそれぞれの組み合わせについて、生成標的への入射角度 θ と運動量を適宜選び、生成された ^9C ビームについて偏極 AP と β 線の収量を測定した。今回測定した実験の条件についてまとめたものを表 3 に示す。ここで選んだ運動量の表記は、反応に依るエネルギーロスはないとしてターゲットの中心で一次ビームと等しい速度の ^9C に変化した場合の ^9C の運動量を 100%とし、角度と運動量の誤差はそれぞれスリットによるアクセプタンスを示している。また、本実験では途中から β 線の収量を増やすために、 β カウンターの立体角を広げ、ストッパーをビームに垂直な面に対し 45 度傾けて実験を行った。具体的には、 β カウンターの上下それぞれの外側 2 つのプラ

表 3：様々な条件での ^9C 生成と、そのときの AP 及び β 線収量(Yield)

一次ビーム	生成標的	θ	Momentum [%]	AP [%]	Yield [cps]
^{10}B	Be	3.5 ± 0.75	96 ± 2	0.49 ± 1.25	0.52 ± 0.01
	Cu	3.5 ± 0.75	97 ± 2	0.68 ± 1.32	0.28 ± 0.01
	CH_2	3.5 ± 0.75	95 ± 2	0.03 ± 0.85	1.19 ± 0.01
^{12}C	Cu	3.5 ± 0.75	99.3 ± 2	-1.73 ± 1.37	0.46 ± 0.01
		3 ± 0.75	101.3 ± 2	-0.40 ± 1.12	2.12 ± 0.02
		4 ± 0.75	101.3 ± 2	0.11 ± 1.04	2.05 ± 0.02
	Be	2 ± 0.75	106 ± 2	-0.94 ± 0.45	1.35 ± 0.01
		3 ± 0.75	106 ± 2	-1.45 ± 0.82	0.81 ± 0.01

スチックシンチレーターを $60 \times 60 \times 1$ mm から $80 \times 80 \times 1$ mm にして実験を行った。これらの条件ではどれも純度の良い ^9C ビームの生成が確認された。例として ^{12}C ビームと Be ターゲットによる ^9C 生成で得られた β 線の時間スペクトルを図 2 に示す。また、表 3 の種々の条件に対する AP , 収量の結果についてまとめたものを図 3 に示す。HIMAC の 1 次ビーム量ではどれも 1 秒間でせいぜい 2 カウントという苦しい条件ではあったが、 ^{12}C ビームと Be ターゲットによるものが偏極の生成に成功していると考えられたため、この条件 4H-SiC での偏極保持の有無を調べた。ここで図 4 に示すように、今回生成された ^9C ビーム (^{12}C 120A MeV, Be 標的) は以前行われた理研での実験 (^{12}C 67A MeV, C 標的[2]) と比べると、偏極はそれほど変わらずに生成率の高いビームが得られていると考えられ、以前よりも効率の良い実験が可能となるであろう。

4H-SiC での測定は、厚さ $365 \mu\text{m}$ の 4H-SiC 単結晶を用いて行った。また、c 面を静磁場に対して魔法角に傾け、NMR ではなく一次ビームの標的入射角度を反転させ、偏極が逆向きの ^9C ビームとの β 線非対称度を比較することで AP を求めた。このときの AP の時間変化について示したものを図 5 に示す。ここでは時間の前半には偏極が保持していると考えられ、この物質を用いた ^9C の Q モーメント測定の可能性が示唆された。

HIMAC での実験では ^9C の収量が非常に少なく、ここでの Q モーメント測定は非現実的であった。今後はこの実験で探索した良い条件の ^9C ビームと、電場勾配をもち偏極も保持する物質として有力な 4H-SiC を用いた、より高強度なビーム照射が可能な施設での Q モーメント測定実験が望まれる。そして、その先には ^9C を用いた炭素の NQR が実現されるであろう。

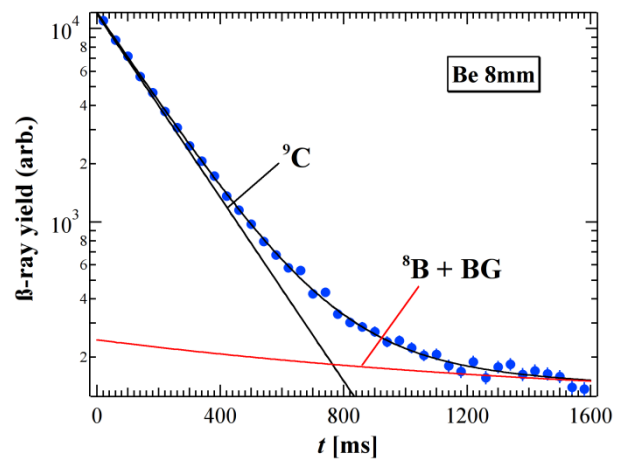


図 2： ^9C 生成で得られる典型的な時間スペクトル

References

[1] M. Kanazawa, A. Kitagawa, S. Kouda, T. Nishio, M. Torikoshi, K. Noda, T. Murakami, S. Sato, M. Suda, T. Tomitani, T. Kanai, Y. Futami, M. Shinbo, E. Urakabe and Y. Iseki, Nucl. Phys. A **746**, 393c (2004).

[2] K. Matsuta, M. Fukuda, M. Tanigaki, T. Minamisono, Y. Nojiri, M. Mihara, T. Onishi, T. Yamaguchi, A. Harada, M. Sasaki, T. Miyake, S. Fukuda, K. Yoshida, A. Ozawa, T. Kobayashi, I. Tanihata, J. R. Alonso, G. F. Krebs and T. J. M. Symons, Nucl. Phys. A **588**, 153c (1995).

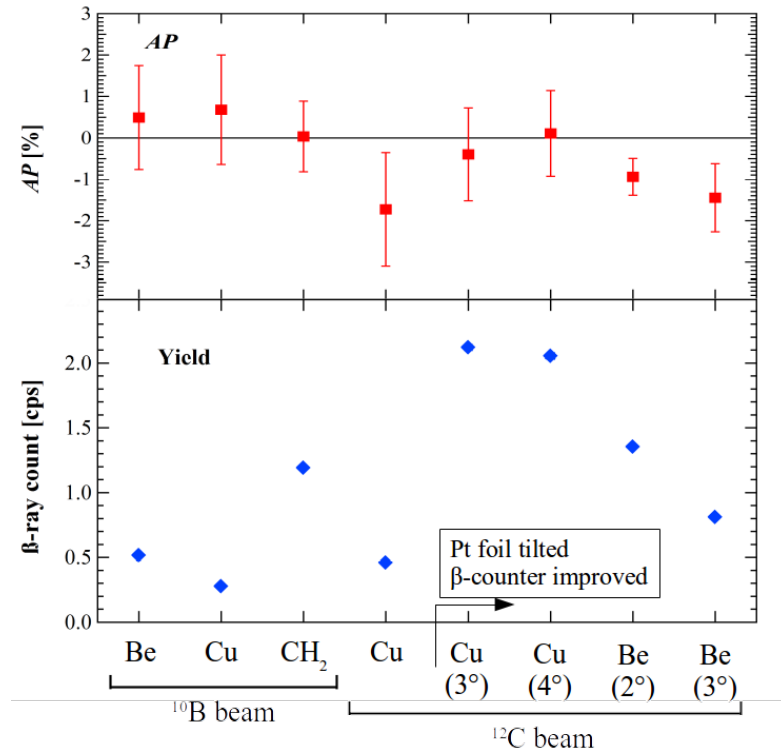


図 3 : 様々な条件での ^9C 生成における AP と Yield

途中から Pt ストッパーを 45 度傾け、 β カウンターの立体角を大きくした。

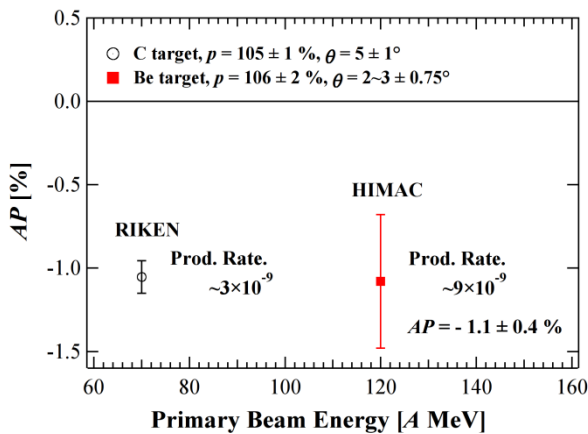


図 4 : 今回の実験と、RIKEN での実験の比較

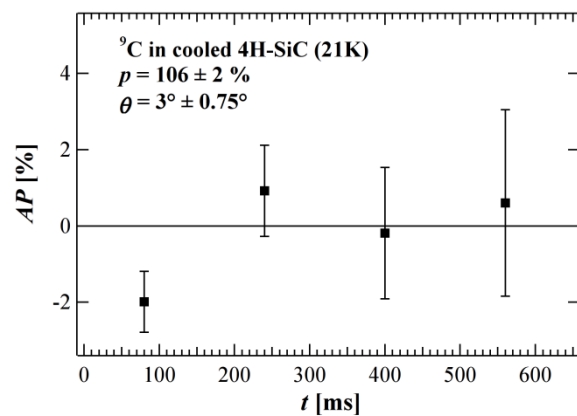


図 5 : ^9C in 4H-SiC における AP の時間変化

(p, n) 逆運動学反応によるスピン偏極 ^{12}N 生成機構

Mechanism of Spin Polarization of ^{12}N via (p, n) Reaction in Inverse Kinematics

阪大理¹、東京都市大²、新潟大研究推進機構³、新潟大理⁴、筑波大数理物質⁵、理研仁科セ⁶、国際基督教大⁷、高知工科大⁸、量子科学技術研究開発機構⁹

三原基嗣¹、杉原貴信¹、松多健策¹、福田光順¹、矢口雅貴¹、岩本昂大¹、若林優¹、大野淳一¹、上庄康斗¹、森田祐介¹、田中聖臣¹、大西康介¹、八木翔一¹、南園忠則¹、西村大樹²、泉川卓司³、大坪隆⁴、長島正幸⁴、酒井拓⁴、阿部康介⁴、小沢顕⁵、丹羽崇博⁵、阿部康志⁶、石橋陽子⁶、長友傑⁶、久保謙也⁷、百田佐多生⁸、北川敦志⁹、佐藤眞二⁹、金沢光隆⁹、取越正己⁹

M. Mihara¹, T. Sugihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, M. Yaguchi¹, K. Iwamoto¹, M. Wakabayashi¹, J. Ohno¹, Y. Kamisho¹, Y. Morita¹, M. Tanaka¹, K. Ohnishi¹, S. Yagi¹, T. Minaisono¹, D. Nishimura², T. Izumikawa³, T. Ohtsubo⁴, T. Ohtsubo⁴, M. Nagashima⁴, T. Sakai⁴, K. Abe⁴, A. Ozawa⁵, T. Niwa⁵, Y. Abe⁶, Y. Ishibashi⁶, T. Nagatomo⁶, K.M. Kubo⁷, S. Momota⁸, A. Kitagawa⁹, S. Sato⁹, M. Kanazawa⁹, and M. Torikoshi⁹

¹Department of Physics, Osaka University

²Tokyo City University

³Institute for Research Promotion, Niigata University

⁴Department of Physics, Niigata University

⁵University of Tsukuba, Institute of Physics

⁶RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

⁷International Christian University

⁸Kochi University of Technology

⁹National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

1. Introduction

ベータ線検出核磁気共鳴 (β -NMR) 法は、不安定核の電磁気モーメント測定を通じた原子核構造研究や、超微細相互作用を通じた物質科学研究等に用いられてきた。核子当たり数十 MeV の重イオン核反応を利用することにより、高いスピン偏極度をもつ不安定核ビームが得られることが Asahi らによって明らかにされ [1]、それ以降世界の主要な重イオン加速器施設では、偏極不安定核ビームを用いて β -NMR 法による核モーメント測定や核物性研究が行われている。これまでに偏極ビーム生成に利用されてきた重イオン核反応は、主には入射核の表面付近の核子が剥ぎ取られる入射核破碎反応 [1] や、標的核から核子を捕らえる核子ピックアップ反応 [2] である。これらの核反応における偏極機構としては、核子が剥ぎ取られたり、あるいは核子を捕獲したりする際にトルクが生じ、従って生成核に軌道角運動量が持ち込まれること、そして入射核と標的核間の相互作用 (核力やクーロン力) により生じる偏向により角運動量の向きに偏りが生じることで理解されている。一方、我々は陽子標的による荷電交換反応 $p (^{12}\text{C}, ^{12}\text{N}) n$ により、 ^{12}C ビームを用いて 短寿命核 ^{12}N ($I^\pi = 1^+$, $T_{1/2} = 11$ ms) の核スピンの約 10% も偏極することを見いだした [3]。この反応による偏極機構は上記とは異なり、核力の基本性質のひとつであるスピン-軌道相互作用により説明できると考えており、逆運動学反応である (p, n) 反応で考えることが理解を助ける。また2体反応により入射核破碎反応などに比べエネルギー幅の狭い偏極不安定核ビームが得られるため、核物性プローブとしても有用である。我々は最近、この反応を利用して生成したスピン偏極 ^{12}N ビームを用いて、液体の水の中に打ち込んだ不安定核の β -NMR 観測に初めて成功した [4]。本稿では、以前行った核子当たり 70 MeV の ^{12}C ビームを用いた測定に加え、今回新たに核子当たり 120 MeV で測定を行い、微分断面積とスピン偏極の角度依存性を導出し、結果に対する定性的な解釈を試みた。また、偏極不安定核ビーム生成の観点から、(p, n) 逆運動学反応の有用性についても考察した。

2. Experimental

実験方法については以前の報告 [3] で概要を述べている。放射線医学総合研究所 (NIRS) の HIMAC シンクロトロン加速器から供給される ^{12}C ビームを、陽子標的として用いるポリエチレン $(\text{CH}_2)_n$ に入射して ^{12}N を生成した。 ^{12}C ビームのエネルギー 70 および 120 MeV/nucleon に対し標的厚さはそれぞれ 1.2 mm および 4.4 mm で、このときの標的中の平均エネルギーはそれぞれ 68.2 および 115.7 MeV/nucleon となる。生成核 ^{12}N の角度を選択するために、標的直前に置かれたスウィンガー磁石により ^{12}C ビームの入射方向を制御することで角度 θ を決定し、標的下流に設置された二次元の角度スリットにより立体角を制限した。二次ビームライン SB2 [5] 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。ビームラインに設置した検出器により time-of-flight (TOF)- ΔE 法により ^{12}N を識別し、 θ の関数で計数することにより微分断面積を測定した。 ^{12}N のスピン偏極測定は、 ^{12}N ビームを SB2 ビームラインの最終焦点に設置した β -NMR 装置内の Pt 試料中に停止させて行った。偏極保持および β -NMR 測定のために、試料位置には偏極に対し平行もしくは反平行となる鉛直上向きに静磁場 $B_0 = 0.5$ T が印加され、上下に設置した3連の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で β 線を検出した。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。ここで A は β 線非対称係数で、 ^{12}N の場合 +1 となる。 $\alpha = 0$ および π 方向に置かれた検出器の β 線計数比は、 $r(P) = N(0, P)/N(\pi, P) = G(1 + AP)/(1 - AP)$ と表され、 G は検出器の幾何学的非対称度を表す。NMR により偏極を崩したとき $r(0) = G$ となり、 $r(P)$ との比 $R = r(P)/r(0)$ を用いると $AP = (R - 1)/(R + 1)$ により AP が求まる。偏極を崩すためには、高周波 (RF) コイルを用いて、試料位置に RF パルス磁場 B_1 を B_0 に垂直な方向に印加した。ラーモア周波数 $\nu_L = 1742$ kHz を中心に、周波数変調 (FM) ± 5 kHz、掃印時間約 1 ms の B_1 をビームパルスと同期して印加した。ビームパルスは時間幅約 20 ms、3.3 s 周期で供給されるのに対し、サイクルの 2 回に 1 回はビーム開始後 50 ms 間 B_1 を印加した。

3. Results and Discussion

$p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$ 反応における ^{12}N 生成微分断面積の結果を Fig. 1 に示す。重心系の角度 θ_{CM} の関数でプロットし、実験室系の角度 θ_{lab} も示した。ポリエチレン標的における C 核の寄与は、炭素標的による測定を行った結果 $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$ 反応に対し 1/50 程度であった [3]。Figure 1 では C 核の寄与を差し引いた結果を示している。陽子ビームを用いた逆運動学の $^{12}\text{C}(p, n)^{12}\text{N}$ 反応による測定が過去に行われており、今回と近いエネルギーでの測定結果も同様に示した。今回の $E[^{12}\text{C}] = 68.2$ MeV/nucleon の結果は、Goulding らによる $E_p = 61.8$ MeV の結果 [6] とは角度分布の形状は類似しているが、断面積の絶対値は我々の値よりも約4倍大きな値を示している。 $E[^{12}\text{C}] = 115.7$ MeV/nucleon の結果は $E_p = 120$ MeV の Rapaport ら [7] の結果と比較的良好一致を示し、Goulding ら [6] は我々より約 1.5 倍大きな値を示している。我々の結果に関しては、ビーム強度の絶対値の信頼性や、SB2 における ^{12}N の輸送効率について再評価する必要があると考えている。

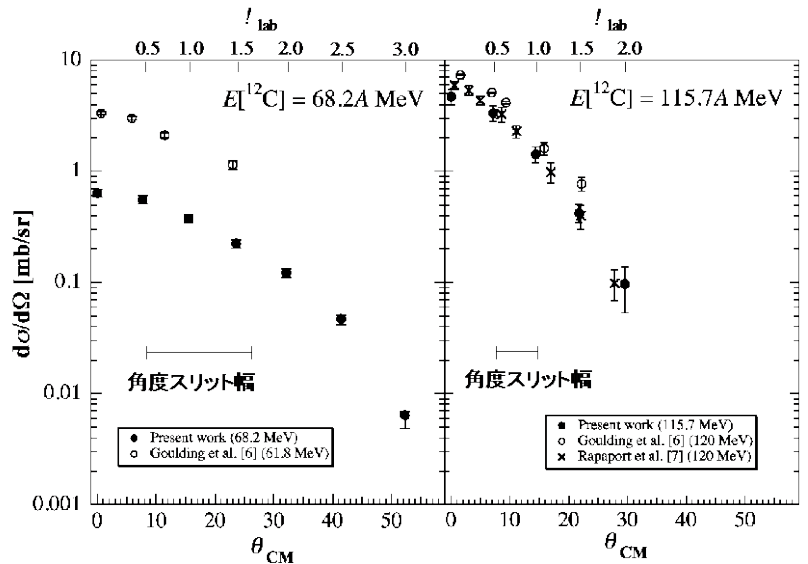


Fig. 1. Differential cross section of the charge exchange reaction $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$. Previous data for (p, n) reaction are also shown.

つぎに ^{12}N スピン偏極 $P[^{12}\text{N}]$ の角度依存性の結果を Fig. 2 に示す。ここで $P[^{12}\text{N}]$ の符号は、 ^{12}C ビームと ^{12}N の運動量をそれぞれ $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$ としたとき、 $\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_f$ の方向を正と定義している。Pt 試料中において ^{12}N のスピン偏極が 100% 保持するという仮定のもとに、 β 線検出器の有限の立体角により非対称度 AP が薄まる効果を補正して $P[^{12}\text{N}]$ の値を求めた。 $E[^{12}\text{C}] = 68.2$ MeV/nucleon においては、 $\theta_{\text{CM}} = 15^\circ$ ($\theta_{\text{lab}} = 1^\circ$) において $P[^{12}\text{N}]$ は極大値約+10%を示し、 $\theta_{\text{CM}} = 35^\circ$ 付近で符号が反転した。これに対し $E[^{12}\text{C}] = 115.7$ MeV/nucleon では、 $P[^{12}\text{N}]$ は極大でもせいぜい +2% であった。

$P[^{12}\text{N}]$ の結果について、Fig. 3-a) に示すような ^{12}C の静止系すなわち逆運動学である (p, n) 反応で考える。今回の実験で示された、 ^{12}N のスピン偏極が正となる条件は、逆運動学においては入射陽子に対して中性子が左前方に放出された場合に対応する。このとき中性子のスピン偏極は、 $P_n = -P[^{12}\text{N}]$ の関係から符号は負となる。ここで ^{12}C (p, n) ^{12}N 反応においては、 ^{12}N の励起準位はすべて非束縛状態でありただちに粒子を放出して別の核に変わってしまうことから、二次ビームとして検出された ^{12}N はすべて $I^\pi = 1^+$ の基底状態への直接遷移、すなわち ^{12}C ($I^\pi = 0^+$) $\rightarrow$ ^{12}N ($I^\pi = 1^+$) ガモフ・テラー (GT) 遷移となる。従ってここではこの過程のみ考えればよい。過去に行われた ^{12}C (p, n) ^{12}N GT 遷移における 0° 方向での偏極移行実験では、ビーム方向に対し垂直にスピン偏極した入射陽子は、広いエネルギー範囲に亘りおよそ $P_n = -0.25 P_p$ の関係を満たし、従って前方では入射陽子とは反対向きにスピン偏極した中性子を放出することが示されている [8]。このことは、今回の左前方に放出された中性子スピンが下向きに偏極するという結果に対し、スピン上向きの陽子が左前方への中性子放出により大きく寄与し、逆にスピン下向きの陽子は右前方への寄与が大きくなることを示唆している。ここで、入射陽子が ^{12}C 標的核近傍で感じる核力ポテンシャル $V(r) = -V_0(r) - v(r)\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ の影響について考えてみる。第一項は中心力、第二項は LS 力と呼ばれるスピン-軌道相互作用によるポテンシャルで、Fig. 3-b) に示すように陽子スピンの上向きの場合は、標的の右側を通ると LS 力は引力として働き、左側では斥力として働くので、上向きスピンは左方向に、逆に下向きの場合は右方向に偏向し易くなると考えられ、このことがスピンの向きによって左右非対称な角度分布を生む原因となる。以上のような描像により、今回の前方での結果が定性的に説明できた。角度が大きくなると偏極が反転することについては、標的の左側と右側の経路における干渉の効果によるものと思われる。微分断面積の形状は干渉パターンを反映しており、LS 力によってやはり左右非対称になると考えられ、その結果左右の形状の違いがスピン偏極に如実に表れているものと考えられる。

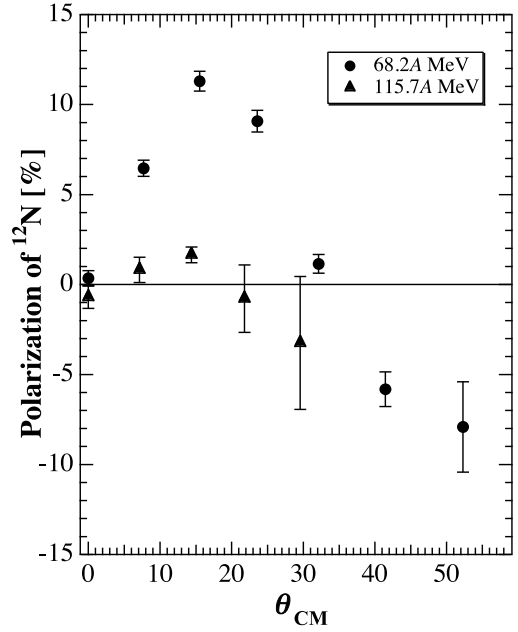


Fig. 2. Spin polarization of ^{12}N produced via the charge exchange reaction p (^{12}C , ^{12}N) n.

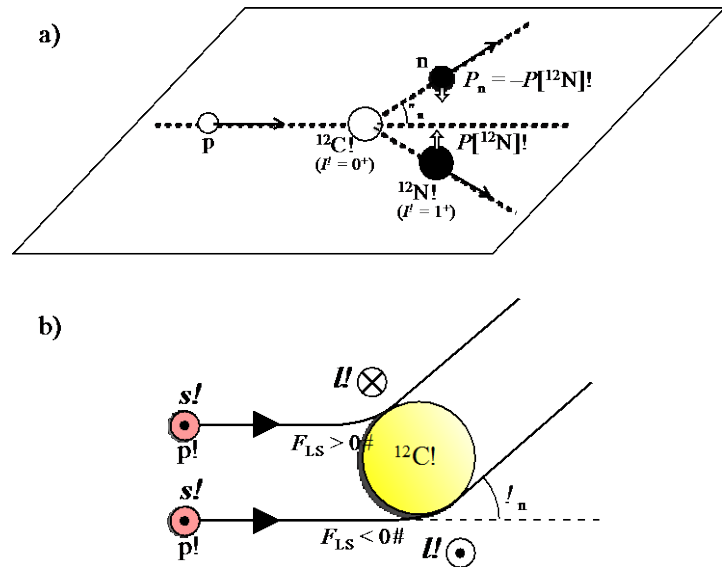


Fig. 3. a) Image of a ^{12}C (p, n) ^{12}N reaction in a rest frame of ^{12}C . b) Trajectory image of a proton with up spin due to spin-orbit interaction between the proton and a ^{12}C nucleus.

最後に、スピン偏極 ^{12}N ビームを β -NMR 測定に利用する場合の測定効率について考察する。ここで指標となるのは、スピン偏極 P と収量 Y より $Y \times P^2$ で表される figure of merit である。今回調べた $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$ 反応については、 ^{12}C ビームのエネルギーは高い偏極が得られた核子当たり 70 MeV を用いる方が 120 MeV よりも圧倒的に有利である。HIMAC で得られる ^{12}C の最大ビーム強度 1.8×10^9 particles per second (pps) を用いて、実験室系の角度を $1^\circ \pm 0.5^\circ$ とした場合、今回用いた標的厚さで得られた β 線の収量は約 60 cps であった。一方、以前調査した入射核破碎反応 $^{14}\text{N} + \text{Be} \rightarrow ^{12}\text{N} + \text{X}$ においては、適切な角度と運動量の選択により 25% ものスピン偏極が得られる [3] が、 ^{14}N の最大ビーム強度 1.5×10^9 pps に対し β 線の収量は約 10 cps であった。両者の figure of merit を比較するとほぼ等しくなり、一定時間の β -NMR 測定で到達する統計精度については変わらない。ただし、 ^{12}N ビームエネルギーの拡がり、 $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$ 反応では標的厚のみで決まり全幅で約 3% となるのに対し、 ^{14}N 入射核破碎反応においては収量を増やすために運動量窓を広げる必要があり約 10% となる。これは ^{12}N の飛程の拡がりに換算するとそれぞれ約 40 mg/cm² および 120 mg/cm² であり、 $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$ 反応を用いた方がより薄い試料に対応可能となる。

以上より、逆運動学による (p, n) 荷電交換反応において、LS 力による偏極機構によりエネルギーの揃ったスピン偏極不安定核ビームが得られることを示した。この反応で生成可能な短寿命核は多数存在するため、様々な元素種の β -NMR プローブ核ビームを提供する新たな手法となることにも期待したい。

References:

- [1] K. Asahi et al., Phys. Lett. B **251**, 488 (1990).
- [2] D.E. Groth et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 202502 (2003).
- [3] M. Mihara et al., Hyperfine Interactions **220**, 83 (2013).
- [4] T. Sugihara et al., Hyperfine Interactions **238**, 20 (2017).
- [5] M. Kanazawa, et al., Nucl. Phys. A **746**, 393c (2004).
- [6] C.A. Goulding et al., Nucl. Phys. A **331**, 29 (1979).
- [7] J. Rapaport et al., Phys. Rev. C **24**, 335 (1981).
- [8] H. Sakai et al., Nucl. Phys. A **579**, 45 (1994).

スピン 1/2 のベータ NMR プロブ核 ^{15}C , ^{17}N の開発

Development of Spin 1/2 Beta-NMR Probe Nuclei ^{15}C , ^{17}N

阪大院理¹、新潟大研究推進機構²、新潟大理³、高知工科大⁴、量子科学技術研究開発機構⁵

三原基嗣¹、南園忠則¹、杉原貴信¹、大西康介¹、八木翔一¹、田中聖臣¹、福田光順¹、松多健策¹、
泉川卓司²、本間彰³、大坪隆³、百田佐多生⁴、北川敦志⁵、佐藤眞二⁵

M. Mihara¹, T. Minamisono¹, T. Sugihara¹, K. Ohnishi¹, S. Yagi¹, M. Tanaka¹, M. Fukuda¹, K. Matsuta¹,
T. Izumikawa², A. Honma³, T. Ohtsubo³, S. Momota⁴, A. Kitagawa⁵, and S. Sato⁴

¹Department of Physics, Osaka University

²Institute for Research Promotion, Niigata University

³Department of Physics, Niigata University

⁴Kochi University of Technology

⁵National 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った [1]。核子当たり数十 MeV のスピン偏極 ^{12}N ビームを生成して大気圧下に置かれた容器内の水試料中にビームを打ち込み、ベータ線検出核磁気共鳴 (β -NMR) 法を用いることにより、水中に停止した ^{12}N の NMR 観測に成功した。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広がった。従来の安定核の液体 NMR 法で知られているように、化学シフト測定は分子構造解析等に決定的な役割を果たしていることから、 β -NMR についても ppm オーダーあるいはそれ以下での精密化学シフト測定が実現すれば、入射イオンが形成した化学種同定に適用可能となる。一般的に液体 NMR においては運動による先鋭化のため狭い線幅のスペクトルが得られるが、 ^{12}N の場合は同様に核スピン $I = 1$ である ^{14}N の NMR で見られるように、四重極相互作用による線幅の広がりやスピン-格子緩和時間 T_1 が短くなること [2] が精密化学シフト測定の妨げとなり得る。安定核においては $I = 1/2$ の ^1H , ^{13}C , ^{15}N の精密 NMR が分子構造解析に活用されていることから、我々は $I = 1/2$ の β -NMR プロブ核による精密化学シフト測定を目指した研究を開始した。そのために、重イオン核反応による短寿命核 ^{15}C ($I = 1/2$, $T_{1/2} = 2.449$ s) および ^{17}N ($I = 1/2$, $T_{1/2} = 4.173$ s) のスピン偏極ビーム生成テストを行った。 ^{17}N については液体の水 (H_2O) およびニトロメタン (CH_3NO_2) 中の β -NMR スペクトル測定も行い、その結果 ^{17}N の核磁気モーメントの精度を上げることに成功した。

2. Experimental

実験は放射線医学総合研究所 (NIRS) の HIMAC シンクロトロン加速器施設で行った。 ^{15}C および ^{17}N はそれぞれ核子当たり 70 MeV の ^{15}N および ^{18}O ビームを用いて、荷電交換反応 $^{15}\text{N} + \text{Be} \rightarrow ^{15}\text{C} + \text{X}$ および入射核破砕反応 $^{18}\text{O} + \text{Be} \rightarrow ^{17}\text{N} + \text{X}$ により生成した。ビーム強度はそれぞれ 1.5×10^9 particles per second (pps) および 1.1×10^9 pps であった。標的にはそれぞれ厚さ 1 mm および 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 3.5 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。 ^{15}C , ^{17}N の核スピン偏極を生じさせるために、標的直前のスウィンガー磁石と D1 により、それぞれ入射ビームに対する角度 θ と運動量 p を制御し、偏極 P を θ および p の関数で測定した。 P の測定は β -NMR 法により行った。 ^{15}C , ^{17}N 二次ビームを 0.1 mm 厚の Al 真空窓から大気中に取り出し減速板を通過させた後、Al 窓から約 40 cm 下流に位置するグラファイト試料に入射させた。2枚のくさび型のアクリル板からなる減速板は厚さ可変で、植え込み深さの微調により試料内部に確実に停止させることが可能である [1]。偏極保持および β -NMR 測定のために、試料位置には偏極に対し平行もしくは反平行となる鉛直上向きに静磁場 B_0 が印加されている。3連の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 ^{15}C , ^{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。ここで A は β 線非対称係数で、 ^{15}C , ^{17}N の場合それぞれ約 -0.4 および約 $+0.25$ となる。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。NMR により偏極を反転させ、このときの計数比 $r(-P)$ 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。偏極反転には、速い断熱過程 (adiabatic fast passage; AFP) を利用した。高周波 (RF) コイルを用いて、試料位置に周波数変調 (FM) をかけたパルス RF 磁場 B_1 を B_0 に垂直な方向に印加する。パルス幅 Δt の間に、ラーモア周波数 $\nu_L (= \gamma B_0/2\pi)$ を中心に $\nu_L - \Delta\nu/2$ から $\nu_L + \Delta\nu/2$ まで周波数を掃引したとき、AFP 条件 $(\gamma B_1)^2 \gg 2\pi\Delta\nu/\Delta t$ を満たせば偏極が反転する。 P 測定時における β -NMR の条件を Table 1 にまとめた。今回使用した ^{15}N および ^{18}O ビームは、時間幅約 100 ms のパルスビームで、周期は ^{15}C , ^{17}N の半減期を考慮してそれぞれ 3.3 s および 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 回に 1 回は偏極反転のためにビーム照射直後に RF を印加した。

上記偏極ビーム生成テストで得られた ^{17}N を用いて、液体の水および無溶媒ニトロメタン中の β -NMR スペクトル測定を行った。液体試料はポリエチレンの袋に密閉した状態で試料ホルダーに取り付けた。磁気モーメント/化学シフト測定は高磁場で行う方が有利であり、我々の装置で得られる最大の磁場 $B_0 = 1$ T で測定を行った。試料位置の静磁場を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が常に一定になるよう調整した。試料位置での B_0 の値はオフラインで測定した磁場分布により較正した。

3. Results and discussion

3.1 Production of polarized ^{15}C and ^{17}N beam

重イオン核反応により生成・分離した ^{15}C および ^{17}N 二次ビームが試料に入射後放出された β 線計数の時間スペクトルを Fig. 1 に示す。時間スペクトルに指数関数を当てはめて得られた半減期はいずれも既知の値と一致しており、高純度の ^{15}C , ^{17}N ビームが生成出来たことを示している。 β 線収量は、下記に述べる偏極生成のために角度や運動量を絞り最適化した場合、 ^{15}C , ^{17}N についてそれぞれ上下カウンターの計数率の合計で約 7 cps および 500 cps であった。

Figure 2 に ^{15}C の運動量分布と角度分布、得られた非対称度 AP と θ の関係、および AP の時間変化を示す。運動量分布では、入射ビームと等しい速度を持つ ^{15}C に対する相対運動量が示されている。陽子ピックアップ過程を伴う $^{15}\text{N} + \text{Be} \rightarrow ^{15}\text{C} + \text{X}$ 反応においては、より減速した場合に大きな角運動量が持ち込まれることを期待して運動量窓 $p/p_0 = (97 \pm 2)\%$ を選択した。そのときの角度分布を測定し、収量が $\theta = 0^\circ$ の半分程度になる $\theta = (2 \pm 0.75)^\circ$ と $(2.5 \pm 0.75)^\circ$ で偏極測定を行った結果、有意な偏極が観測された。 A の符号が負であることから P は正であり、この符号はピックアップ過程における偏極機構で説明がつく。ここで P の符号は、入射ビームと生成核の運動量をそれぞれ $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_f$ としたとき、 $\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_f$ の方向を正と定義している。2 点のデータを足し合わせて、 AP の時間変化をプロットして指数関数で

Table 1. Summary of β -NMR conditions for the measurement of spin polarization for ^{15}C and ^{17}N .

	^{15}C	^{17}N
B_0 (T)	0.25	0.5
B_1 (mT)	0.5	1.3
ν_L (kHz)	6527	2786
$\Delta\nu$ (kHz)	200	200
Δt (ms)	10	40

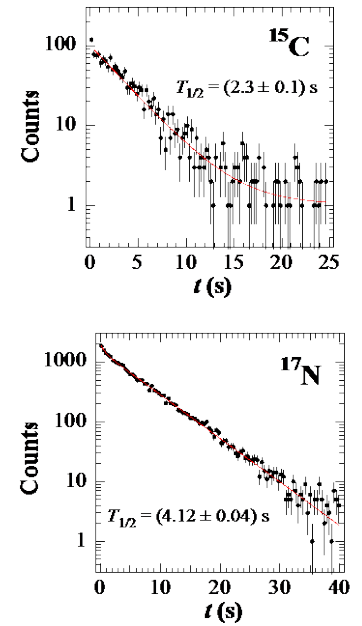


Fig. 1. Typical β -ray time spectra for ^{15}C and ^{17}N .

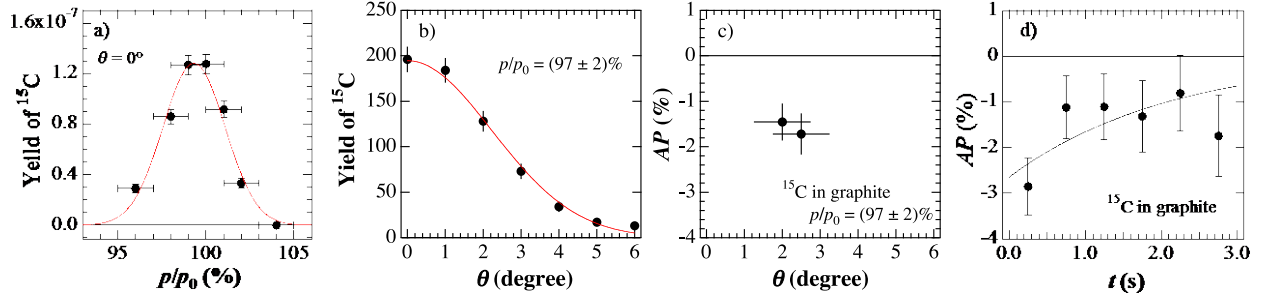


Fig. 2. a) Momentum distribution, b) angular distribution, and c) β -ray asymmetry of ^{15}C produced through the charge exchange reaction, $\text{Be}(^{15}\text{N}, ^{15}\text{C})\text{X}$, using a ^{15}N beam with an energy of 70 MeV/nucleon. d) β -ray asymmetry of ^{15}C in graphite plotted as a function of time.

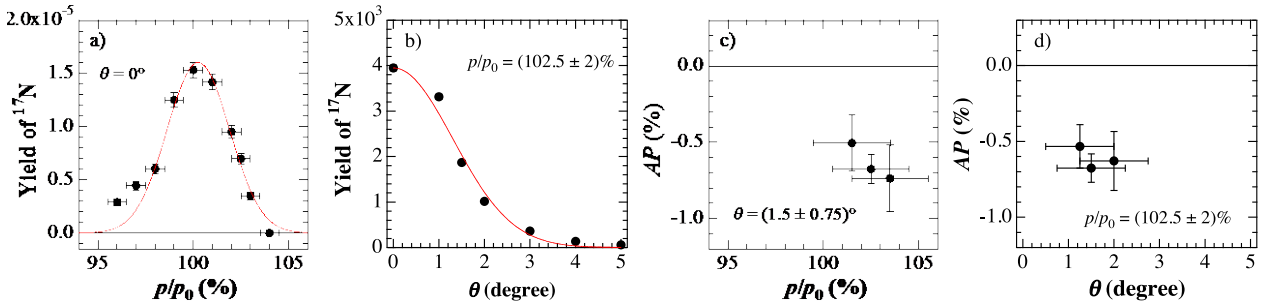


Fig. 3. a) Momentum distribution, b) angular distribution, and c), d) β -ray asymmetry of ^{17}N produced through the projectile fragmentation, $\text{Be}(^{18}\text{O}, ^{17}\text{N})\text{X}$, using a ^{18}O beam with an energy of 70 MeV/nucleon.

fitting した結果、グラファイト中 ^{15}C の室温におけるスピン-格子緩和時間 $T_1 = (2.1^{+3.4}_{-1.3})\text{ s}$ が得られた。また、 $t = 0$ における非対称度 $AP_0 = -(2.6 \pm 0.8)\%$ と求めた。

^{17}N の結果を Fig. 3 に示す。運動量分布のピークに対し高運動量側を選択することにより、入射核破砕反応から予想される負の偏極が観測された。 $p/p_0 = (102.5 \pm 2)\%$, $\theta = (1.5 \pm 0.75)^\circ$ のときの AP の時間変化を Fig. 4 に示す。室温のグラファイト中において $T_1 = (5.9^{+4.1}_{-1.7})\text{ s}$ が得られた。また、 H_2O と CH_3NO_2 についても測定した結果、観測時間窓の範囲では緩和していないように見える。fitting により得られた T_1 の下限値はそれぞれ 14 s および 12 s であった。以前測定した H_2O 中 ^{12}N の T_1 は数十 ms [4] であり、四重極相互作用が働かない ^{17}N ではこれに比べて非常に長くなることが示された。初期偏極は CH_3NO_2 が最も大きく $AP_0 = -(1.5 \pm 0.4)\%$ であった。

3.2 NMR spectra of ^{17}N in H_2O and CH_3NO_2

液体試料 H_2O および CH_3NO_2 中の ^{17}N の β -NMR スペクトルを Fig. 5 に示す。 $B_0 = 1\text{ T}$ で AFP 法による測定を行った。振幅変調 (AM) をかけた RF パルス磁場を適用し、FM 幅 $\Delta\nu$ は H_2O , CH_3NO_2 についてそれぞれ 2.5 kHz および 1 kHz、 B_1 は 0.13 mT および 0.09 mT であった。 H_2O 中のスペクトルは、線幅が FM

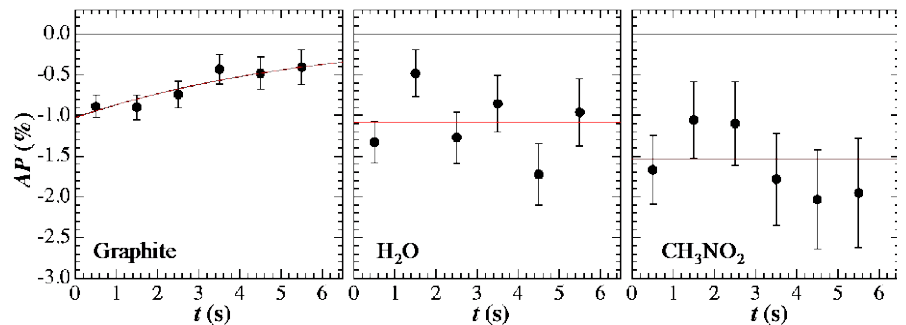


Fig. 4. β -ray asymmetry of ^{17}N in graphite, H_2O and CH_3NO_2 plotted as a function of time.

幅に比べて広いように見える。考えられる要因としては、運動による先鋭化が不十分なため核双極子磁場による広がりが生じる為、または化学シフトの異なる複数の成分が存在する為、あるいはその両方ということが考え得られる。FM 幅を狭め、より細かい周波数マッピングによりスペクトルを測定し、さらにその温度依存性を調べることにより今後詳細が明らかになってくるものと思われる。CH₃NO₂ 中のスペクトルの線幅は FM 幅程度であった。

今回得られた H₂O 中 ¹⁷N の β-NMR スペクトルと、以前の ¹²N の β-NMR の結果、および N 核の化学シフトのデータを用いることにより、物質による化学シフトの違いを全て実験値で補正し、安定核 ¹⁴N を参照値として ¹²N および ¹⁷N の磁気モーメントが求まった。以下にその詳細について述べる。H₂O 中 ¹²N [1] と ¹⁷N の中心周波数から、磁気モーメントの比

$$\left| \frac{\mu[^{17}\text{N}]}{\mu[^{12}\text{N}]} \right| = \frac{(1/2)\nu[^{17}\text{N in H}_2\text{O}]/\nu[\text{C}_5\text{H}_8]}{\nu[^{12}\text{N in H}_2\text{O}]/\nu[\text{C}_5\text{H}_8]} \quad (1)$$

が得られる。ここで $\nu[\text{C}_5\text{H}_8]$ は、プロトン NMR プローブ (Metrolab PT2025) で測定した H₂O 試料位置における共鳴周波数で、プローブに使用されているイソプレンゴム (C₅H₈) 試料中のプロトンが感じる磁場を反映している。 $\nu[^{17}\text{N in H}_2\text{O}]$ の値は、Fig. 5 のスペクトルについて、1成分の Gaussian または Lorentzian を仮定した場合の中心周波数、あるいは2成分を仮定した場合のスペクトルの重心など、いくつかの仮定の下に導出した値の全範囲を誤差に含めて求め、 $|\mu[^{17}\text{N}]/\mu[^{12}\text{N}]| = 0.77379(16)$ が得られた。¹⁴N の磁気モーメントの最も精密な値は、HNO₃ 中の ¹⁴N と H₂O 中プロトンの NMR 周波数比 $\nu[\text{H}^{14}\text{NO}_3]/\nu[\text{H}_2\text{O}] = 0.07226261(1)$ [5] より与えられている。この値との比較により ¹²N と ¹⁴N の磁気モーメントの比を以下のように求めた。

$$\left| \frac{\mu[^{12}\text{N}]}{\mu[^{14}\text{N}]} \right| \cong \frac{\nu[^{12}\text{N in Pt}]/\nu[\text{C}_5\text{H}_8]}{\nu[\text{H}^{14}\text{NO}_3]/\nu[\text{H}_2\text{O}]} \times [1 - (\delta[^{12}\text{N in Pt}] - \delta[\text{H}^{14}\text{NO}_3]) - (\delta[\text{C}_5\text{H}_8] - \delta[\text{H}_2\text{O}])] \quad (2)$$

ここで δ はいわゆる化学シフトで、 $\delta = (\nu - \nu_{\text{ref}})/\nu_{\text{ref}}$ により定義され、参照試料に対する共鳴周波数のシフトを表す。Pt 中 ¹²N の β-NMR より、 $\nu[^{12}\text{N in Pt}]/\nu[\text{C}_5\text{H}_8] = 0.0818334(9)$ が得られた。プロトン NMR プローブの周波数を H₂O の値に換算するための化学シフト補正 $\delta[\text{C}_5\text{H}_8] - \delta[\text{H}_2\text{O}] = 3\text{ppm}$ が Metrolab のテクニカルノート [6] に示されている。 $\delta[\text{H}^{14}\text{NO}_3]$ は液体アンモニアを参照試料とした場合 376ppm [2] である。 $\delta[^{12}\text{N in Pt}]$ は、以前の ¹²N の β-NMR で得られた h-BN に対するシフト $\delta[^{12}\text{N in Pt}] - \delta[^{12}\text{N in h-BN}] = (5.8 \pm 2.1) \times 10^2\text{ppm}$ [6] と、¹⁴N NMR による $\delta[\text{h-B}^{14}\text{N}] = (102 \pm 3)\text{ppm}$ [8,9] により求め、 $\delta[^{12}\text{N in Pt}] = (6.8 \pm 2.1) \times 10^2\text{ppm}$ となる。ここで、h-BN 中 ¹²N の β-NMR においては、打ち込まれた ¹²N が N 置換位置を占めることが四重極相互作用の測定で示されている [10]。以上により $|\mu[^{12}\text{N}]/\mu[^{14}\text{N}]| = 1.13210(23)$ が得られた。反磁場補正を施した $\mu[^{14}\text{N}] = +0.40376100(6) \mu_N$ [5,11] を用いて、 $\mu[^{12}\text{N}] = +0.4571(1) \mu_N$ 、 $|\mu[^{17}\text{N}]| = 0.3537(1) \mu_N$ と決定した。¹⁷N については、GANIL で測定された最新値 $|\mu[^{17}\text{N}]| = 0.3551(4) \mu_N$ [12] よりも高い精度で決定することができた。

3.3 Chemical shifts of N in H₂O and CH₃NO₂

h-BN 試料中における ¹²N の β-NMR 測定結果を用いて安定核の NMR と繋げることにより、N 同位体については、外部から試料中に導入した不安定核の化学シフトが求められる。以前の測定により、 $\delta[^{12}\text{N in H}_2\text{O}] - \delta[^{12}\text{N in Pt}] = -(3.6 \pm 0.5) \times 10^2\text{ppm}$ [1] が得られている。また今回の測定からは、 $\delta[^{17}\text{N in H}_2\text{O}] - \delta[^{17}\text{N in Pt}] = -(3.6 \pm 0.5) \times 10^2\text{ppm}$ [1] が得られている。

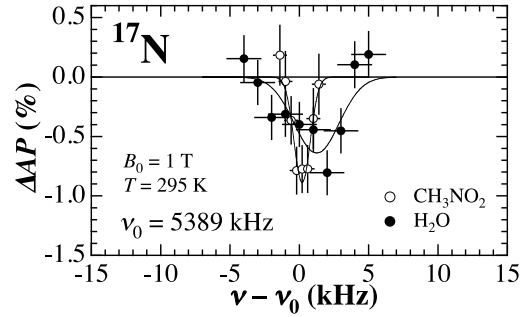


Fig. 5. β-NMR spectra of ¹⁷N in H₂O and CH₃NO₂.

$\text{CH}_3\text{NO}_2] - \delta[^{17}\text{N in H}_2\text{O}] = -(1.5 \pm 2.0) \times 10^2 \text{ ppm}$ が得られた。これより、 $\delta[\text{N in H}_2\text{O}] = (3.2 \pm 2.2) \times 10^2 \text{ ppm}$, $\delta[\text{N in CH}_3\text{NO}_2] = (1.7 \pm 3.0) \times 10^2 \text{ ppm}$ となった。

4 Summary

核スピン 1/2 の短寿命核 ^{15}C , ^{17}N について、HIMAC で重イオン核反応によりスピン偏極ビームを生成し、 β -NMR 測定を行った。試料中に停止させて測定した結果、 β 線非対称度 AP の絶対値として ^{15}C について 2-3%, ^{17}N については 1.5% 程度が得られた。収量については、 β 線計数率が ^{15}C の場合約 7 cps とやや少ないが、 β -NMR による物質科学研究には利用可能である。 ^{17}N は約 500 cps であり、非常に有望であることが示された。 ^{17}N については液体 H_2O および CH_3NO_2 試料中の β -NMR 測定を行い、四重極相互作用が働かないため半減期に比べて T_1 が十分に長いことが示された。また、NMR スペクトルを測定し、 ^{17}N の磁気モーメントの精度を向上させることに成功した。 β -NMR などによる不安定核の磁気モーメント測定においては、物質中の内部場の情報が不明な場合は精密決定の際に大きな問題となるが、以前行われた h-BN 中 ^{12}N の β -NMR 測定の結果を用いて化学シフト求めることにより、安定核 ^{14}N の磁気モーメントとの比を正確に求めることができた。しかし、化学シフトの基準として用いるにはまだ十分な精度が得られていないため、基準試料の探索を今後継続する予定である。

References:

- [1] T. Sugihara et al., *Hyperfine Interactions* **238**, 20 (2017).
- [2] G.C. Levy and R.L. "Lichter, Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", John Wiley & Sons, Inc., New York (1979).
- [3] M. Kanazawa, et al., *Nucl. Phys. A* **746**, 393c (2004).
- [4] T. Sugihara et al., *KURRI-EKR*-**18**, 29 (2017).
- [5] G.H. Fuller, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5**, 835 (1976).
- [6] P. Keller, "Values of Gyromagnetic Ratios", (2017) (<https://www.metrolab.com/downloads/>).
- [7] K. Matsuta et al., *Hyperfine Interactions* 120-121, 719 (1999).
- [8] G. Jeschke and M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 1282 (1998).
- [9] P. Bertani et al., *Solid State Nucl. Mag. Res.* **61-62**, 15 (2014).
- [10] T. Minamisono et al., *Phys. Lett. B* **420**, 31 (1998).
- [11] N.J. Stone, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **90**, 75 (2005).
- [12] M. De Rydt et al., *Phys. Rev. C* **80**, 037306 (2009).

ミュオンスピン緩和法によるアルミ合金中の原子空孔研究

μ SR Study of Atomic Vacancies in Al Alloys

富山大院理工¹、理研仁科セ²、茨城大工³、東工大院⁴、RAL⁵、NTNU⁶、SINTEF⁷

西村克彦¹、松田健二¹、畠山大智¹、布村紀男¹、松崎禎市郎²、渡邊功雄²、伊藤吾朗³、
橋本明³、里達雄⁴、フランシス プラット⁵、ランディ ホルメシュタット⁶、
シグード ウェナー⁷、カリン マリオアラ⁷

K. Nishimura¹, K. Matsuda¹, D. Hatakeyama¹, N. Nunomura¹, T. Matsizaki², I. Watanabe²,
G. Itoh³, A. Hashimoto³, T. Sato⁴, Francis Pratt⁵, Randi Holmestad⁶, Sigurd Wenner⁶,
and Calin Marioara⁷

¹Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama

²Advanced Meson Science Laboratory, RIKEN

³Faculty of Engineering, Ibaraki University

⁴Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

⁵ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory

⁶Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology

⁷Materials and Chemistry, SINTEF

1. はじめに

世界の自動車燃費基準は今後ますます厳しくなる。環境負荷低減のため輸送機関の軽量化は喫緊の課題である。自動車産業においてエネルギー効率を向上させ、かつ CO₂等の排気ガスを低減させるためにアルミニウム合金等の軽量素材を利用して車体の軽量化を図る動きがある。特に 6000 系 Al-Mg-Si 合金は加工性と比強度が優れており有力な候補になっている。電子顕微鏡やアトムプローブ等の最新の分析機器を利用した微視的組織研究が産学官で活発に行われている[1-5]。Al-Mg-Si 合金の機械的硬さは、人工時効温度と時間と添加元素の濃度に依存する。Al-1.6%Mg₂Si 合金は、200°Cで熱処理すると 3 時間ほどで硬さが最高になる[3]。この合金の機械的・物理的性質は原子空孔(v)と溶質原子で構成される Mg-Si-v クラスタに支配されると考えられているが、それらを定量的に解析する有効な手法は少みあたらない。そこでこの研究では、ミュオンスピン緩和法を応用することにより、6000 系アルミ合金中の原子空孔および Mg-Si-v クラスタの挙動を解明することを目的とした。

2. 実験

ミュオンスピン緩和実験は、Rutherford-Appleton 研究所の RIKEN-RAL ミュオン施設で行った。陽電子の検出にはポート 2 の ARGUS 検出器を利用した。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 とそれに 1.07%の Mg と 0.53%の Si を添加した Al-1.6%Mg₂Si 合金である。Al-1.6%Mg₂Si 試料は、575℃で 1 時間加熱し、氷水で焼き入れした。その後直ちに温度 100℃で 1000 分間、熱処理した試料のデータを 1.6-100C と表記する。焼き入れ直後に液体ヘリウムを使って 20K に冷却した試料のデータを 1.6-AQ と表記する。99.99%Al のデータ(base Al)は、不純物や格子欠陥によるバックグラウンドを評価するために測定した。実験手順や解析方法については、文献を参照願いたい[7-9]。

3. 結果と考察

ミュオンスピン緩和は、質量数 27 のアルミニウム原子核 (²⁷Al: 自然存在率~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。Mg と Si の核磁気モーメントは小さく、濃度も低いので、この試料ではスピン緩和への寄与を無視できる。スピン緩和が起こるには、ミュオンがある格子サイトにトラップされる必要がある。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、1.6-100C と 1.6-AQ 試料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 220K (Fig. 1(a)) では、1.6-100C の緩和が 1.6-AQ の緩和より速い。逆に、300K (Fig. 1(b)) では 1.6-AQ が速くなっている。ミュオンを主としてトラップするサイトの密度と電氣的束縛エネルギーが変化している。

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[7]。最適化パラメータは、ミュオンに作用する双極子磁場幅 Δ (平均値はゼロ)、トラップ率 ν_t 、デトラップ率 ν_d 、初期偏極率 P_0 の 4 つである。Fig. 2 はトラップ率の解析結果である。99.99%Al のトラップ率を差し引いている。トラップ率は、ミュオンがトラップされるまでの平均時間の逆数であり、トラップ位置の密度と電氣的束縛エネルギーに依存する。両試料ともに、40K 付近では大きく、120K 付近で極小値をとることがわかる。この現象は、ミュオンが固溶している Mg や Si が作る浅いポテンシャルに低温 (40K 付近) ではトラップされが、温度が上昇するにつれて熱的励起により再び拡散しているとして理解できる。120K から 300K の間で、トラップ率が極大を示しているが、1.6-100C と 1.6-AQ 試料で差異が見られる。Fig. 3 に 2 つの試料のトラップ率の差分を示した。室温付近で 1.6-AQ 試料のトラップ率が大きいのは、過飽和に残存している原子空孔によるトラップ効果と考えられる。200K 付近で 1.6-100C のトラップ率が大きいのは、Mg-Si-v クラスタがより高密度に有り、ミュオンをトラップするためと推察する。

参考文献

- [1] K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, S. Ikeno, J. Materials Science 35, 179-189, 2000
- [2] S. Kim, J. Kim, H. Tezuka, E. Koyashi, T. Sato, Materials Transactions 54, 297-303, 2013
- [3] 松田、蒲田、藤井、吉田、里、神尾、池野, 軽金属 47, 493-499, 1997
- [4] A. Serizawa, S. Hirose, T. Sato, Metall. Mater. Trans. A39, 243-251, 2008.
- [5] M. Torsæter, H. S. Hasting, W. Lefebvre, C. D. Marioara, J. C. Walmsley, S. J. Andersen, R. Holmestad, J. Appl. Phys. 108, 073527, 2010
- [7] S. Wenner, R. Holmestad, K. Matsuda, K. Nishimura, T. Matsuzaki, D. Tomono, F. L. Pratt, C. D.

Marioara: Phys. Rev. B86, 104201, 2012

[8] S. Wenner, K. Nishimura, K. Matsuda, T. Matsuzaki, D. Tomono, F. L. Pratt, C. D. Marioara, Randi Holmestad, Acta Materialia 61, 6082–6092, 2013

[9] S. Wenner, K. Nishimura, K. Matsuda, T. Matsuzaki, D. Tomono, F. L. Pratt, C. D. Marioara, R. Holmestad, Metall. Mater. Trans. 45A, 5777-5781, 2014

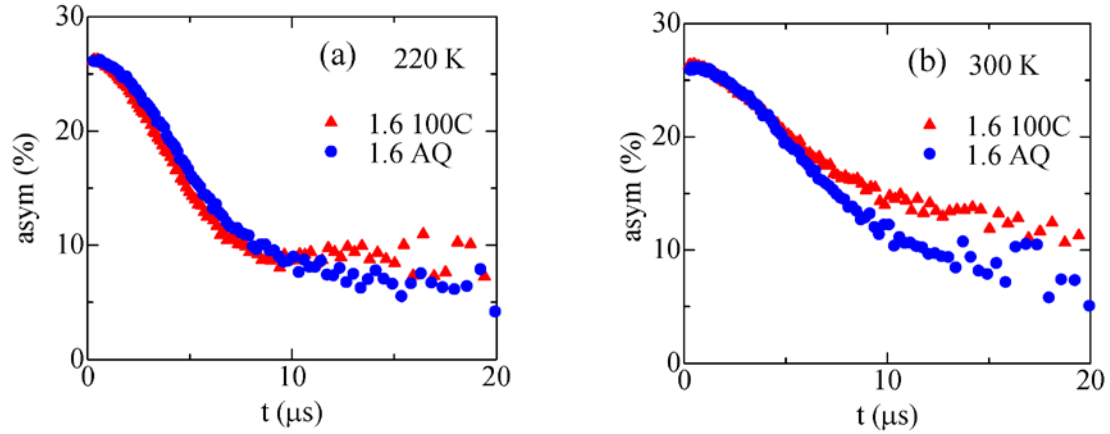


Fig. 1 Zero-field spin relaxation spectra observed at 220 K (left) and 300 K (right) for Al-1.6%Mg₂Si aged at 373 K for 1000 min (triangle) and as quenched (circle).

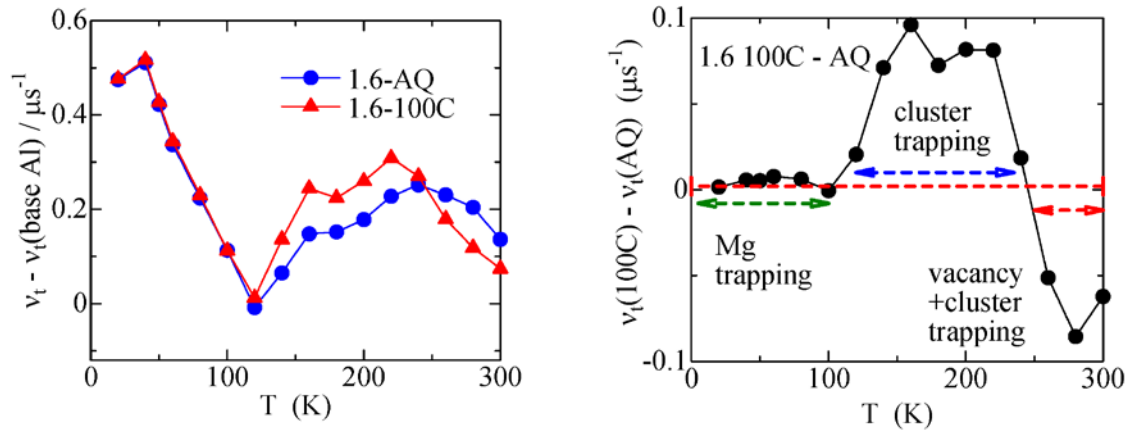


Fig. 2 (left) Temperature dependences of trapping rates (left) for Al-1.6%Mg₂Si aged at 373 K for 1000 min (triangle) and as quenched (circle).

Fig. 3 (right) The differences of the data points in Fig. 2.

重い電子化合物 $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ (T : 遷移金属) における Sm 価数と磁性

Sm Valence States and Magnetic Properties in Heavy Fermion Compounds $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ (T: transition metals) Investigated by ^{149}Sm Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy

高輝度光科学研究センター、電気通信大学¹、東京理科大²、国際基督教大学³、首都大学東京⁴
筒井 智嗣、中村 仁¹、小林 義男¹、天笠 翔太²、山田 康洋²、久保 謙哉³、
水牧 仁一朗、依田 芳卓、山田 瑛⁴、東中 隆二⁴、松田 達磨⁴、青木 勇二⁴

S. Tsutsui, J. Nakamura¹, Y. Kobayashi¹, S. Amagasa², Y. Yamada², M. K. Kubo³,
M. Mizumaki, Y. Yoda, A. Yamada⁴, R. Higashinaka⁴, T. D. Matsuda⁴, Y. Aoki⁴

Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8

¹ University of Electro-Communication, ² Tokyo University of Science

³ International Christian University, ⁴ Tokyo Metropolitan University

1. はじめに

重い電子的振舞いは、伝導電子の有効質量が電子の静止質量の 100 倍以上となる現象であり、希土類やアクチノイドの金属間化合物においてしばしば観測される。従来、この現象は磁気秩序を抑制する近藤効果を通じて発生する磁性の問題として理解されてきたが、近年の量子臨界現象に関する過去の実験の理論的検証の進展[1]により重い電子的振舞いは磁性以外の自由度でもその発現が可能となる低温での残留エントロピーの問題に認識が変わってきた。 Sm 金属間化合物では、磁場に鈍感な非従来型の重い電子化合物として $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ が発見され[2]、本研究の対象物質 $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ (T : 遷移金属) も磁場に鈍感な重い電子化合物として報告された[3]。これらの磁場に鈍感な重い電子的振舞いは、前述の理論を含めて固体物理における一つの課題である量子臨界性の研究において新たな場を提供することになった。

磁場に鈍感な重い電子化合物の $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ と $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の共通点は、Sm の価数が基底状態で磁性を示す 3 価と基底状態で非磁性である 2 価との中間の価数を示すということである。この事実は、価数を PHz オーダーの時間窓で価数を評価することができる X 線吸収分光 (XAS) によって明らかにすることができた[4, 5]。いずれの系においても XAS においては Sm の 2 価と 3 価の成分が観測され、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ と $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ との違いは、XAS で決定された Sm の平均価数が前者では温度変化をするのに対し、後者は温度変化しないことである。また、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の場合には、価数の温度変化が圧力依存性を示すことから[9]、価数の自由度が重い電子的振舞いと強く相関を持っていることが示唆される。一方、 $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の場合には、XAS のスペクトルは $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ と同様に Sm の 2 価と 3 価の成分が観測されているものの、Sm の平均価数の温度変化が一連の化合物で観測されず[5, 7]、XAS の実験結果から価数と重い電子的振舞いととの相関を議論するに至っていない。

$\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の基底状態に関わる物理量は Table 1 のとおりである[3, 7, 8]。低温で観測される磁場に鈍感な相転移は、核比熱から ^{149}Sm 核位置の内部磁場の存在が示唆され、磁気転移であると考えられる。その磁気転移は遷移金属を変えることにより転移温度が変化し、磁気転移温度と ^{149}Sm 核位置の内部磁場

に対して電子比熱係数が負の相関があるように見える[3, 7]。この実験事実は磁気自由度と重い電子的振舞いとの関わりを暗示させる。 ^{149}Sm 核のメスバウアー効果は共鳴エネルギーが 22.502 keV であり、メスバウアー効果としては比較的共鳴エネルギーが低い。このため、比較的広い温度範囲でメスバウアー効果の観測が可能である。また、近年放射光を励起光として横軸をドップラー速度としてメスバウアー・スペクトルの測定が可能になった [9]。詳細は後述するが、 ^{149}Sm 核のメスバウアー効果は MHz オーダーの電荷や磁気の揺らぎの観測が可能であるので、本研究では電荷や磁気の揺らぎのプロブとして一連の $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ ($T: \text{Ti, V, Cr}$) の ^{149}Sm 放射光メスバウアー分光を行った。

Table 1. Physical properties related to the ground states in $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ ($T: \text{Ti, V and Cr}$) [3, 7, 8].

Compound	Transition temperature	Electronic specific heat coefficient
	(K)	(mJ / mol K ²)
$\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$	6.5	150
$\text{SmV}_2\text{Al}_{20}$	2.9	720
$\text{SmCr}_2\text{Al}_{20}$	1.8	1,000

2. ^{149}Sm 放射光メスバウアー実験 [9]

^{149}Sm 放射光メスバウアー分光実験は SPring-8 の BL09XU で行った。SPring-8 の標準アンジュレータで発生した X 線をビームラインに設置された液体窒素冷却の 2 結晶分光器及び 4 結晶のネステッド型高分解能モノクロメータで単色化して試料に照射した。 ^{149}Sm 核共鳴散乱の信号を検出するため、2 nsec 間隔の X 線パルスが 4 つ連続する bunch train が 51 nsec だけ間隔をあけた SPring-8 の 4 bunch x 84 trani モードを選択した[10]。試料を透過した X 線はトランスデューサに装着された $^{149}\text{Sm}_2\text{O}_3$ のアナライザーで散乱された X 線をアナライザーと同じ真空チャンバー中に設置された APD 検出器で計測した[11]。APD 検出器で観測した信号と SPring-8 の加速器の信号を同期させて X 線パルスが入射されてから 20 nsec 以降の核共鳴散乱の信号として取り出した。メスバウアー・スペクトルは核共鳴散乱の信号とトランスデューサの制御に用いるファンクション・ジェネレータと同期させてマルチチャンネル・アナライザーに取り込んで測定した。また、ドップラー速度の校正はレーザー干渉計を用いて行い、速度ゼロは Sm_2O_3 の異性体シフトを基準とした。

3. ^{149}Sm メスバウアー効果における動的超微細相互作用の観測

電子系と原子核の相互作用である超微細相互作用はプロブ核位置での磁気モーメントの大きさや価数を知るための手段として用いられることが多いが、動的な相互作用が観測されることもある。メスバウアー分光は超微細相互作用の観測においては NMR/NQR と相補的關係にあるが、観測される超微細相互作用は多くの場合には静的超微細相互作用であり、電子系の揺らぎに関わる指標となるパルス法の NMR/NQR で得られる緩和時間のような動的物理量を直接計測することは困難である。このため、メスバウアー分光において動的感受率を議論できるのは、動的な超微細相互作用に特徴的なスペクトルが観測される場合や観測されている超微細相互作用が物理的に揺動していることが明らかな場合に限られる。前者の場合には、スペクトルを静的な超微細相互作用として解釈することがほぼ不可能なスペクト

ルが観測され、異性体シフト、電場勾配や内部磁場の時間揺らぎを考慮したモデルで解析を行う必要がある[12]。一方、後者の場合には近似的に静的な超微細相互作用を前提してスペクトルを解釈することが可能で、電子系の揺らぎに関わる部分は主として共鳴線幅の広がりとして議論される。

動的な超微細相互作用が観測された場合の議論において重要となるのが、対象となる時間スケールである。電子物性を議論する際の動的な超微細相互作用では、核の性質に多少依存するが、概ね GHz から MHz オーダーの電子系の揺らぎがその時間スケールの対象となる。本研究で対象となる電子系の揺らぎは Sm 金属間化合物における価数と磁気モーメントの揺らぎであり、 ^{149}Sm 核においては以下のような時間スケールが議論できる。Sm の基底状態は非磁性である 2 価と磁性を有する 3 価であり、前者の異性体シフトはドップラー速度 $\sim -1 \text{ mm/sec}$ 、後者のそれは $\sim 0 \text{ mm/sec}$ （いずれも基準は Sm_2O_3 ）である。また、比熱による磁気エントロピーから期待される Γ_8 基底状態[8]の Sm 核位置での内部磁場が高々 309 T、 Sm^{3+} のフリー・イオンでも高々 450 T である[13-15]。既知である ^{149}Sm 核の基底状態及び励起状態の核磁気モーメントを考慮すれば[16]、 ^{149}Sm 核のメスバウアー分光を用いて議論できる凡その時間スケールは、価数の揺らぎにおいて MHz オーダー、磁気揺らぎにおいて 10 MHz オーダーであることがわかる[3]。

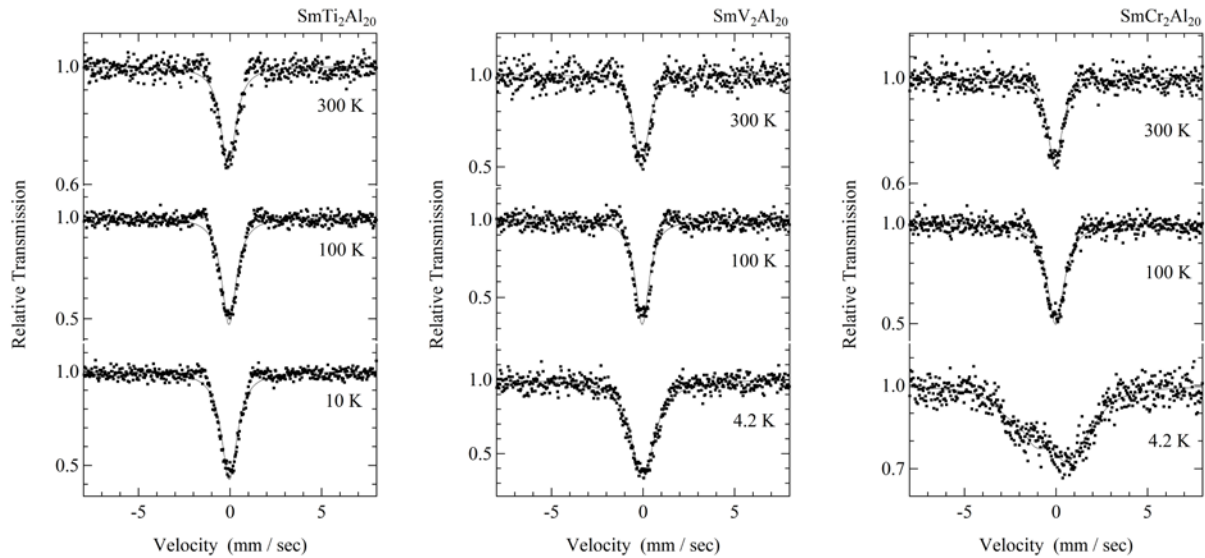


Fig. 1. ^{149}Sm synchrotron-radiation-based Mössbauer spectroscopy of $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ (T: Ti, V, Cr) at selected temperatures.

4. $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の ^{149}Sm 放射光メスバウアー分光

Fig. 1 に $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の ^{149}Sm 放射光メスバウアー・スペクトルを示す。 $\text{SmCr}_2\text{Al}_{20}$ において最低温度の 4.2 K で非対称なスペクトルが観測されるものの、100 K 以上および $\text{SmCr}_2\text{Al}_{20}$ 以外の試料においてはシングル・ラインのスペクトルが観測された。室温のスペクトルから得られる異性体シフトの値は $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ 、 $\text{SmV}_2\text{Al}_{20}$ 及び $\text{SmCr}_2\text{Al}_{20}$ においてそれぞれ $-0.10 \pm 0.03 \text{ mm/sec}$ 、 $-0.09 \pm 0.03 \text{ mm/sec}$ 及び $-0.07 \pm 0.03 \text{ mm/sec}$ であった。これらの値は Sm の価数が一連の $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ において 2 価と 3 価の間の中間価数

状態であることを示しているとともに、その遷移金属依存性は Ti、V、Cr の順に Sm の 4f 電子と伝導電子の混成が強くなっていることを示唆していると考えられる。また、 ^{149}Sm 放射光メスバウアー分光においてシングル・ラインのスペクトルが観測されたことは、Sm の L_{III} 吸収端の XAS において 2 価と 3 価の成分が観測されたことと明らかに異なっており[5]、Sm 価数が観測の時間窓により異なった状態として観測されることを示している。前述のとおり、 ^{149}Sm メスバウアー効果の時間窓が MHz 領域であり、Sm の L_{III} 吸収端の XAS の時間窓が PHz 領域であることを考慮すると[17, 18]、 ^{149}Sm 放射光メスバウアー分光と XAS で得られた結果を矛盾無く解釈でき、 $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ における Sm の価数はいずれの化合物においても揺動していることと結論付けられる。また、Fig. 2 に示すスペクトルの重心位置 (Center Shift, C. S.) の温度依存性はいずれの $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ においても直線的な温度変化を示す。この直線の傾きは ^{149}Sm メスバウアー効果における 2 次ドップラー・シフトの高温極限である $2.7 \times 10^{-4} \text{ mm/sec/K}$ と実験誤差の範囲で一致を示すことから[19]、観測されている温度変化は格子 (フォノン) 系由来であると考えられる。すなわち、直線的なスペクトル重心位置の温度変化を 2 次ドップラー・シフトによるものであると解釈することによって、既知の XAS から見積もった Sm の平均価数が温度変化を示さないことも矛盾しない[5]。

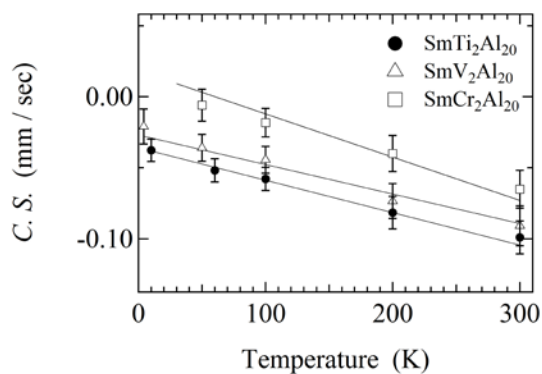


Fig. 2. Temperature dependence of center shifts in $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ (T: Ti, V, Cr). Solid lines are a guide to the eye.

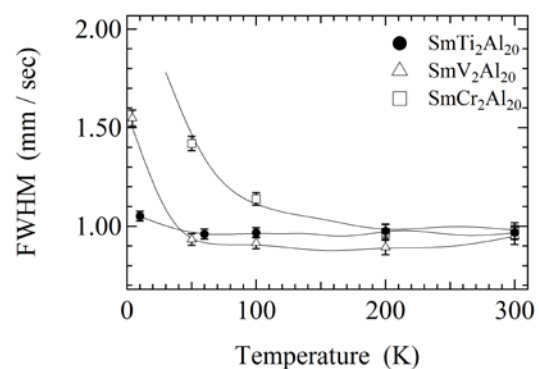


Fig. 3. Temperature dependence of spectral line width in $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ (T: Ti, V, Cr). Solid curves are a guide to the eye.

$\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の ^{149}Sm 放射光メスバウアー・スペクトルでは、電荷や磁気による揺らぎが示唆される線幅の温度変化が観測された。Fig. 3 に $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の ^{149}Sm 放射光メスバウアー・スペクトルの線幅の温度変化を示す。Fig. 3 では明らかに非対称な 4.2 K のスペクトルについては評価しなかったが、それ以外のスペクトルについてはローレンツ関数で解析したときの線幅の温度変化をプロットした。Table 1 に示すように一連の $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の磁気転移温度は最も高い $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ でも 6.5 K であるので、観測されている線幅の広がりには磁気秩序などによる静的な超微細相互作用ではなく、磁気や電荷の揺らぎによる動的な超微細相互作用の効果によるものであると考えられる。また、線幅の広がりには測定したすべての $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ で観測されているが、電子比熱係数の大きさに応じて高温から観測されている。このことから、観測された動的超微細相互作用は重い電子の形成に関わる低エネルギーの揺らぎの可能性が高い。この動的超微細

相互作用の起源については、4.2 K での $\text{SmCr}_2\text{Al}_{20}$ と 3 K での $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ のスペクトルにそのヒントが隠されていると考えられる。4.2 K の $\text{SmCr}_2\text{Al}_{20}$ のスペクトルは分布を考慮した超微細相互作用として 20.5 ± 0.6 T の内部磁場と $e^2qQ_{\text{ex}} = -4.7 \pm 0.6$ mm/sec の四極子相互作用としてスペクトルを再現することができた。但し、線幅は 200 K 以上で観測されている約 1.0 mm/sec 程度の約 2 倍である 1.7 ± 0.2 mm/sec であることを考慮すると、電子系の揺らぎを反映した動的な超微細相互作用が観測されていると解釈することができる。また、 $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ の磁気秩序状態である 3 K において 270 ± 3 T の内部磁場と $e^2qQ_{\text{ex}} = -12.2 \pm 0.2$ mm/sec の四極子相互作用が観測されていることも考慮すると[19]、秩序状態の $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ 及び転移温度直上の $\text{SmCr}_2\text{Al}_{20}$ において観測されている核四極子相互作用はともに磁気モーメントと同時に誘起される電子系の四極子モーメントの寄与によるものと考えられる。したがって、一連の $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の転移温度以上で観測されている線幅の広がり の要因は内部磁場の揺らぎによるものであると考えられる。

5. まとめ

一連の $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ (T : Ti, V, Cr) の ^{149}Sm 放射光メスバウアー分光により Sm サイトの電荷と磁気揺らぎを観測した。Sm サイトの電荷の揺らぎについては、XAS スペクトルと放射光メスバウアー・スペクトルとの差異を観測の時間窓の違いで説明でき、Sm 価数の揺らぎとして MHz オーダーであることが結論付けられた。さらに、スペクトルの線幅に顕著な温度依存性と遷移金属 T 依存性が観測され、Sm 価数の揺らぎとは別の自由度による低周波の揺らぎを示唆する結果が得られた。基本的には結晶構造が同じ一連の $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の電子構造は類似していると考えられることに加えて、 $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ の基底状態でのスペクトルや $\text{SmCr}_2\text{Al}_{20}$ のスペクトルの温度変化を考慮すると、一連の $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ で観測されたスペクトル線幅の温度変化は磁気揺らぎの可能性が高いことが示唆される。また、その磁気揺らぎに起因する線幅の温度変化と電子比熱係数の遷移金属 T 依存性から判断する限り、線幅の増大に起因する揺らぎが $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の重い電子形成機構に大きく関わっていることが示唆される。

謝辞

本研究で行った実験は SPring-8 の課題番号 2015B1947、2016A1413、2016B1057 及び 2017A1060 の下で実施された。本研究は新学術領域 J-Physics (課題番号: 15H05884)、基盤研究 (B) (課題番号: 15H3693, 15H03697)、基盤研究 (C) (課題番号: 15K05178, 16K05454) 及び挑戦的萌芽研究 (課題番号: 15K14170) の科研費の支援を受けて遂行された。

参考文献

- [1] 例えば、S. Watanabe and K. Miyake: Phys. Rev. Lett. **105**, 186403 (2010).
- [2] S. Sanada, Y. Aoki, H. Aoki, A. Tsuchiya, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 246 (2005).
- [3] R. Higashinaka, T. Maruyama, A. Nakama, R. Miyazaki, Y. Aoki, and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 390703 (2011).
- [4] M. Mizumaki, S. Tsutsui, H. Tanida, T. Uruga, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 053706 (2007).
- [5] R. Higashinaka, A. Yamada, R. Miyazaki, Y. Aoki, M. Mizumaki, S. Tsutsui, K. Nitta, T. Uruga, and H. Sato, J. Phys. Soc. Conf. Proc. **3**, 011079 (2014).
- [6] S. Tsutsui, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, H. Maruyama, H. Sugawara, and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 023707 (2013).
- [7] A. Yamada, R. Higashinaka, K. Fushiya, T. Asano, T. D. Matsuda, M. Mizumaki, S. Tsutsui, K. Nitta, T. Ina, T. Uruga, J. Phys.: Conf. Ser. **683**, 012020 (2016).
- [8] A. Sakai, and S. Nakatsuji: Phys. Rev. B **84**, 201106 (2011).
- [9] S. Tsutsui, R. Masuda, Y. Kobayashi, Y. Yoda, K. Mizuuchi, Y. Shimizu, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, F. Iga, and M. Seto: J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 083704 (2016).
- [10] http://www.spring8.or.jp/en/users/operation_status/schedule/bunch_modes
- [11] R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, F. Iga, and M. Seto: Appl. Phys. Lett. **104**, 082411 (2014).
- [12] 例えば、H. H. Wickman, M. P. Klein, and D. A. Shirley: Phys. Rev. **152**, 345 (1966).
- [13] 結晶場やスピン・軌道相互作用が無視できる仮定での Sm 核位置での超微細結合定数は $476 \text{ T} / \mu_B$ [14, 15]。フリー・イオンの Sm^{3+} の磁気モーメントは $0.85 \mu_B / \text{Sm}$ 。
- [14] A. Barla, J. P. Sanchez, Y. Haga, G. Lapertot, B. P. Doyle, O. Leupold, R. Rüffer, M. M. Abd-Elmeguid, R. Lengsdorf, and J. Flouquet: Phys. Rev. Lett. **92**, 066402 (2004).
- [15] S. Ofer, E. Segal, I. Nowik, E. A. Bauminger, L. Grodzins, A. J. Freeman, and M. Schieber: Phys. Rev. **137**, A627 (1965).
- [16] <http://www.medc.dicp.ac.cn/Resources-issotopes/Resource-Sm.php>
- [17] B. K. Teo: EXAFS: Basic Principles and Data Analysis (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [18] O. Keski-Rahkonen and M. O. Krause, At. Data Nucl. Data Tables **14**, 139 (1974).
- [19] S. Tsutsui, Y. Kobayashi, J. Nakamura, M. K. Kubo, S. Amagasa, Y. Yamada, Y. Yoda, Y. Shimizu, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, A. Yamada, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, and Y. Aoki: Hyperfine Int. **238**, 100 (2017).

双安定性を示す Hofmann-like 高分子錯体

Hofmann-like Coordination Polymers with Bi-stable States

東邦大理¹、東邦大複合物性センター²

北澤孝史^{1,2}、関谷円香¹、高橋正^{1,2}

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

¹Faculty of Science, Toho University

²Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University

1. はじめに

高スピン状態と低スピン状態の双安定状態を温度、圧力、ゲスト包接等の外部刺激によりとりえるスピנקロスオーバー挙動については、 Fe^{2+} 錯体について多くの研究がなされ、Hofmann-like 高分子錯体をはじめとする配位高分子錯体についての研究も活発に行われている[1-17]。数多くのシアノ金属錯体が知られているが、それらの金属錯体ではシアノ基は、単座配位子および両座配位子と挙動することができ、磁気物性とも大きく関連している。 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ では、シアノ基は単座配位子（末端配位子）と挙動し平面 4 配位単核錯体であり、 Ni^{2+} の電子状態は d^8 で不対電子を持たない反磁性である。現在世界的に多くの研究室で盛んに研究されている Hofmann-like スピנקロスオーバー化学物群の原型であるホフマン-ピリジン型スピנקロスオーバー錯体

$\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})$ 錯体の磁気物性は当グループでメスバウアー分光法及び SQUID 測定により 1996 年に明らかにされ、その結晶構造においては、シアノ基は架橋配位子として挙動し八面体 6 配位 Fe^{2+} と四面体四配位 Ni^{2+} を連結している。それゆえ配位高分子錯体 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ は、2 次元層状構造を形成している[3a]。さらに、2 座配位子である pyrazine を用いた場合、pyrazine は架橋配位子としての挙動が可能となり 3 次元ホフマン-ピラジン型スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{M}(\text{CN})_4$ を与えスピン転移温度は上昇する[3b]。なお、ref. 3a より ref. 3b の方が、圧倒的に引用数が多い。この 3 次元配位高分子では、pyrazine は八面体 6 配位 Fe^{2+} 間を架橋しておりゲストを取り込むことができる空孔ができ、ゲスト応答性のスピנקロスオーバー挙動を示す[8,9]。

配位高分子をホスト骨格に有するホフマン型スピנקロスオーバー化合物は、2 次元および 3 次元ホストの構成金属イオン、ホスト面を支える配位子、空孔に包接されたゲ

スト分子などからなり、その磁気転移挙動がこれら構成要素の多様な組み合わせによって興味ある様相を示すことが見出されている[1-23]。当グループでは、ホフマン型包接対の研究の過程で、8面体サイトに Fe^{2+} を用いることで、めずらしい 2 次元構造を有する超分子スピנקロスオーバー化合物 $[\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ を発見し(Figure 1)、系統的に研究を展開している。これらのスピנקロスオーバー化合物においては、低温において磁気転移を示すことをメスバウアー分光法および SQUID を用いて特性評価を行い、さらに、単結晶構造解析の手法を用いて、磁気転移を 2 価の鉄イオンまわりの配位構造変化 (High Spin (HS) 状態 $((t_{2g})^4(e_g)^2)$ と Low Spin (LS) の状態 $((t_{2g})^6)$ 間の可逆的変換に関連付けることを行なっている。

次元性を高めることによりスピントランジション温度の上昇を狙う観点から、スペインのバレンシア大のグループは、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トランジション温度を実現した。実用性の観点からは、スピントランジション温度が室温付近でヒステリシスが大きいことが重要であると考えられており、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、

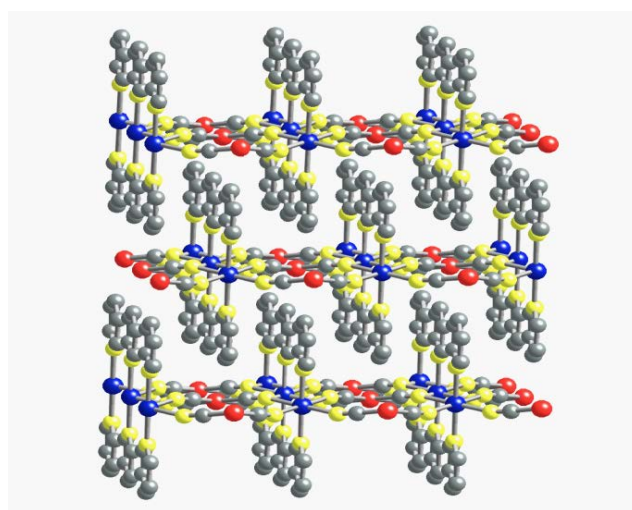


Figure 1 Crystal structure of Spin Crossover $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

それに付随して高いスピントランジション温度と大きなヒステリシスを実現することが可能なことを示したことは大きな成果であった。最近ではこれらの研究に触発され、国内、国外の多くの研究グループがこの種の超分子スピנקロスオーバー錯体についての研究に着手している[1-23]。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スピנקロスオーバー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同的相互作用(水素結合や $\pi-\pi$ 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 $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{M}(\text{CN})_4]n\text{Guest}$ 系においてゲスト分子のホスト相におけるスピ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[6-14]。また、

3次元ホフマン型配位高分子を水素分子貯蔵に応用した研究例も報告されており、注目度が増している[15]。今回、置換基を持つピラジン系配位子がどのようにスピנקロスオーバー挙動に影響を与えるかの観点から、架橋配位子として共同する可能性もあるが置換基の立体障害のため単座配位子と挙動する可能性がある 2-Methylpyrazine を用いて実験を行なった。予想外に、単座配位子と挙動している新規スピנקロスオーバー2次元錯体 $\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ を得たので報告する。

2. 実験

$\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

は、直接法では粉末結晶の合成を行った。蒸気拡散法、接触法では単結晶の合成を行った。中心金属としてモール塩を使用し、架橋配位子には平面4配位型 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ を使用した。また直接法と蒸気拡散法では緩衝溶液としてクエン酸と 1,3-Diaminopropane、pyrazine 系配位子として 2-Methylpyrazine を使用した。接触法では鉄の酸化防止剤としてアスコルビン酸を使用した。合成した錯体について、液体窒素下での色の変化を確認

し、CHN 元素分析、IR 測定、熱重量分析を行い組成が正しい事を示した。 ^{57}Fe メスbauer分光法測定は、通常の方法で行った。

3. 結果および考察

$\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ の粉末 X 線回折パターンは、すでに単結晶 X 線構造解析で構造が明らかになっている $\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ と類似のパターンを示すことより類似な構造をしていると考えられる。すなわち、2-Methylpyrazine は、 Fe^{2+} に対して、架橋配位子ではなく単座配位子として挙動しており2次元層状構造をとると考えられる。それにより組成における Fe^{2+} と 2-Methylpyrazine の比は 1 : 2 となっている。これは、元素分析からも支持される。 $\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ のメスbauerスペクトルを Figure 2 に示す。高スピンサイトが低スピンサイトに転移していることが分かる。298 K では、ほぼ 100 %が高スピン状態で、77 K ではほぼ 100 % が低スピン状態であ

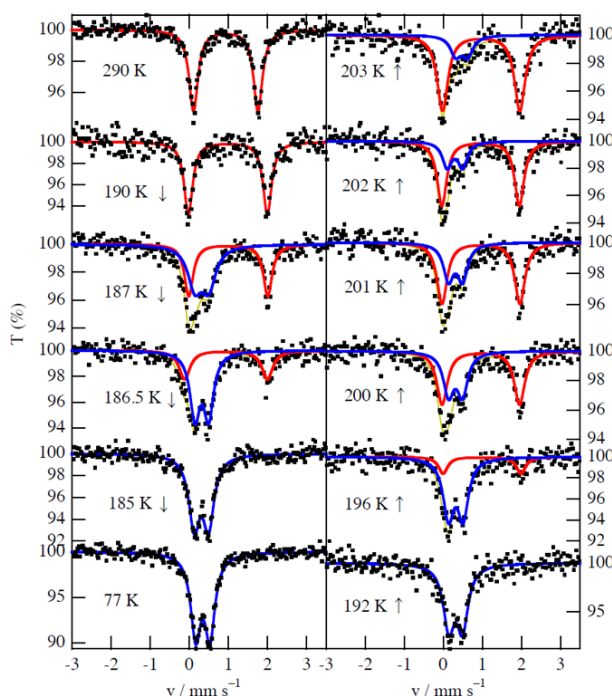


Figure 2 ^{57}Fe Mössbauer spectra for $\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

ることが分かる。降温では 190 K 付近で高スピンから低スピンへのスピン転移が始まり、昇温では 196 K 付近で低スピンから高スピンへのスピン転移が始まっていることがわかる。また、約 10K 程度のヒステリシスがあることがわかる。 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ のスピン転移温度より 20 K 程度高い。これは、2-Methylpyrazine が弱く Ni^{2+} と相互作用し次元性を若干高めていることが関連しているかもしれない。

今回、2-Methylpyrazine は二座配位子となりえるので架橋配位子とし 3 次元構造をとる可能性もあるが、2-Methylpyrazine 配位子は pyridine 配位子と同様に単座配位子と挙動し組成 $\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ の新規なスピנקロスオーバーが得られることが明らかになった。このスピנקロスオーバー錯体は、Hofmann-like スピנקロスオーバー高分子錯体化合物群のさらなる発展の可能性を示すものである。

Acknowledgement: This work was also partly supported by Japan Society for the Promotion Science (JSPS) KAKENHI Grant Number 15K05485.

References

- [1] P. Güthlich, 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. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 4767.
- [9] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Boujemaa, K. S. Murray, J-F. Létard, C. J. Kepert, J Am. Chem. Soc. 131 (2009) 10998.
- [10] F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, D. Aravena, E. Ruiz, M. C. Muñoz, M. Ohba, R. Ohtani S. Kitagawa J. A. Real, Chem. Comm., 48 (2012) 4686.

- [11] F. J. Muñoz-Lara, A. B. 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)
<https://doi.org/10.1007/s10751-013-0939-x>
- [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] T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, Y. Kubota, A. Mishima, M. Ohba, H. Tanaka, K. Kato, J. Kim, J. A. Real, S. Kitagawa, M. Takata, R. Soc. open sci. 2, 150006(2015)
<http://dx.doi.org/10.1098/rsos.150006>
- [16] K. Hosoya, S. Nishikiori, M. Takahashi, T. Kitazawa, Magnetochemistry, 2(2016) 1.
doi:10.3390/magnetochemistry2010008
- [17] T. Kosone, T. Kitazawa, Inorg. Chim. Acta, 439(2016) 159.
- [18] T. Kosone, T. Kawasaki, I. Tomori, J. Okabayashi, T. Kitazawa, Inorganics, 5 (2017), 55/1-55/8. doi:[10.3390/inorganics5030055](https://doi.org/10.3390/inorganics5030055)
- [19] T. Kitazawa, T. Kishida, T. Kawasaki, M. Takahashi, Hyperfine Interact. 238 (2017), 1-9.
<https://doi.org/10.1007/s10751-017-1436-4>
- [20] Y. Ueki, J. Okabayashi, T. Kitazawa, Chem. Lett. 46 (2017), 747-749.
- [21] T. Kitazawa, T. Kawasaki, H. Shiina, M. Takahashi, Croat. Chem. Acta, 89(2016), 111-115.
- [22] Fu-Ling Liu, Dong Li, Li-Jie Su and Jun Tao, Dalton Trans., 2018, Advance Article <http://dx.doi.org/10.1039/C7DT04205A>
- [23] Kitazawa, T., Sekiya, M., Kawasaki, T. et al. Hyperfine Interact (2016) 237: 29.
<https://doi.org/10.1007/s10751-016-1238-0>

鉄混合原子価錯体における連結異性と電荷移動相転移に及ぼす効果の メスバウアー分光研究

Study of the Linkage Isomerization and Its Influence on the Charge Transfer Phase
Transition for Iron Mixed-Valence Complexes by Means of Mössbauer Spectroscopy

豊田理化学研究所

小島憲道

N. Kojima

Toyota Physical and Chemical Research Institute

1. はじめに

金属イオンの配位子場がスピントスオーバー領域にある混合原子価錯体では、電荷とスピンの連動した特異な相転移を起こす可能性を持っており、従来のスピントスオーバー錯体には見られない新現象が期待される。このような観点から、我々は非対称配位子 ($\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}$, $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$, $\text{tto} = \text{C}_2\text{OS}_3$) を架橋とする鉄混合原子価錯体 $\text{A}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}_3]$ ($\text{A} = (n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}$, spiropyran ; $\text{X} = \text{mto}, \text{dto}, \text{tto}$) を開発し、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3, 4$) では、120 K ~ 140 K においてスピンと電荷の協同効果によって発現する電荷移動相転移を見出し[1,2]、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ ($\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}$) では、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトで起こる動的スピン平衡と $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間原子価揺動の協奏現象を見出した[3]。 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ は非対称な配位子(dto)が Fe^{II} と Fe^{III} を交互に架橋し、二次元蜂の巣構造をとっている。 Fe^{III} サイトは6個の硫黄原子に取り囲まれ低スピン状態(LS : $S = 1/2$)をとり、 Fe^{II} サイトは6個の酸素原子で取り囲まれ高スピン状態(HS : $S = 2$)をとっている。 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 層はカチオン層 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ をはさんで交互に積層しており、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ の一つのアルキル鎖は Fe と dto で形成された六角形の穴を貫いている[4]。この系は、架橋配位子が非対称であり、 dto における配位原子の硫黄原子および酸素原子はそれぞれ柔らかい塩基および硬い塩基であることから、合成温度および溶媒の条件によっては dto が反転して連結異性を部分的に起こす。ここでは、 ^{57}Fe を96%に濃縮した純鉄を出発原料として用い、酸素原子が配位した Fe^{II} サイトを ^{57}Fe で置換した錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ および硫黄原子が配位した Fe^{III} サイトを ^{57}Fe で置換した錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\ ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を合成し、連結異性の生じる条件を調べた。

2. $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ および $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\ ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の合成

Fe^{III} サイトを ^{57}Fe で置換した錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\ ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ は下記の方針で合成した。

【 $\text{K}_2(\text{dto})$ ($\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$) の合成】

まず氷浴中の塩化オキザリル(COCl_2)にドデカンチオール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ を滴下することにより、 $\text{C}_2\text{O}_2(\text{S}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ を合成する。その後、70 °Cで攪拌し、未反応物質と副生生物の

塩酸を完全に追い出した後、室温まで放冷した。次に $\text{C}_2\text{O}_2(\text{S}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ に対して水硫化カリウムKHSを溶かした脱水メタノール溶液滴下した後、50℃まで加熱し攪拌することにより白色沈殿の $\text{K}_2(\text{dto})$ が生成した。

【 $\text{KBa}[^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の合成】

最初に ^{57}Fe を硝酸に溶かし $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を合成した。次に $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を蒸留水に溶かし、そこに蒸留水に溶かした $\text{K}_2(\text{dto})$ を加えると、溶液は黒色に変化した。その溶液を濾過して FeS などの不純物を取り除いた後、濾液に BaBr_2 水溶液を加えると直ちに黒紫色の沈殿が析出した。十分攪拌した後、氷浴にて結晶を析出させることにより $\text{KBa}[^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を得た。

【 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}} ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の合成】

窒素気流中で2:3の水/メタノール混合溶媒に $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NBr}$ およびアスコルビン酸を溶かす。その溶液に対して、2:3の水/メタノール混合溶媒に $\text{KBa}[^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を溶かした溶液を徐々に滴下することにより、黒色沈殿が析出する。吸引濾過して得た黒色沈殿に対して、水とメタノールの混合溶液とジエチルエーテルで洗浄した後、真空乾燥をしての $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}} ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を得ることができた。

【 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の合成】

最初に窒素気流中で ^{57}Fe を塩酸に溶かし $^{57}\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を合成した。次に窒素気流中で2:3の水/メタノール混合溶媒に、 $^{57}\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NBr}$ およびアスコルビン酸を溶かした溶液に対して、2:3の水/メタノール混合溶媒に $\text{KBa}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を溶かした溶液を徐々に滴下することにより $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を得ることができた。

Fig. 1 に $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}} ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 合成の概略図を示す。

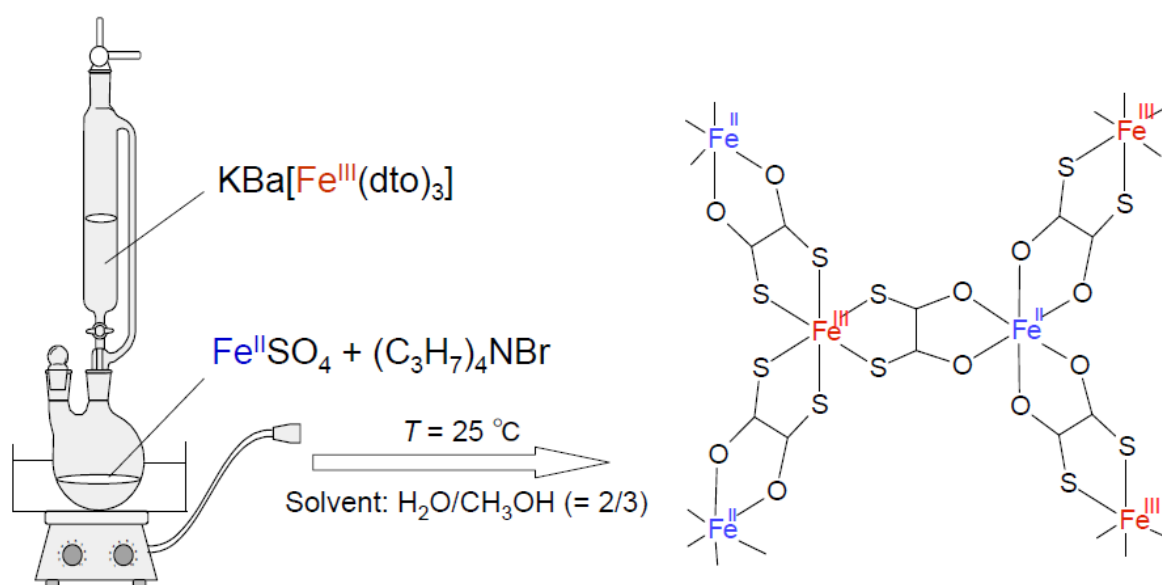


Fig. 1. Schematic representation of the synthesis for $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$.

3. $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ および $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}} ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の ^{57}Fe メスバウアース

ペクトル

$(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ において、非対称配位子の dto を架橋として Fe^{II} と Fe^{III} が交互に結合して二次元蜂の巣格子を形成している。 dto における配位原子の硫黄および酸素はそれぞれ柔らかい塩基および硬い塩基であることから、合成温度および溶媒の条件によっては dto が反転して連結異性を部分的に起こす。この連結異性を定量的に調べるため、 ^{57}Fe を 96% に濃縮した純鉄を出発原料として用い、酸素原子が配位した Fe^{II} サイトを ^{57}Fe で置換した錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ および硫黄原子が配位した Fe^{III} サイトを ^{57}Fe で置換した錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\ ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を合成し、 ^{57}Fe メスバウアースペクトルを調べた。Fig. 2 は $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\ ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ および $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ において予想される ^{57}Fe メスバウアースペクトルである。 $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ サイトでは $S = 1/2$ の低スピン状態とそれに起因する小さな四極子分裂を伴ったスペクトル、 $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ サイトでは $S = 2$ の高スピン状態とそれに起因する大きな四極子分裂を伴ったスペクトルが期待される。

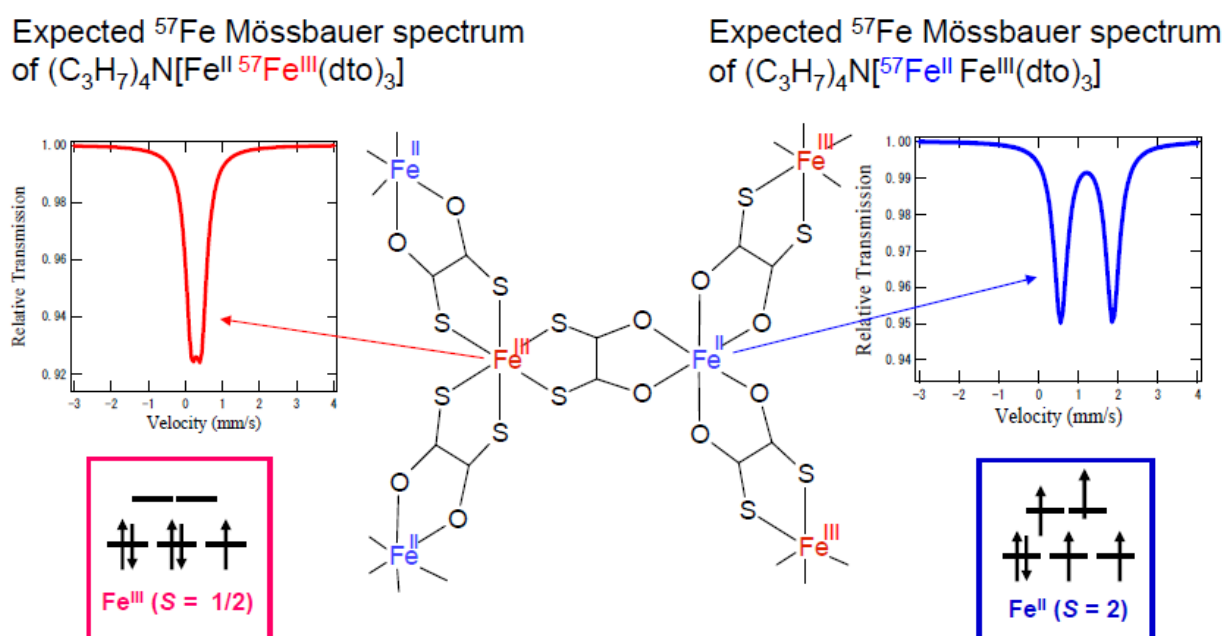


Fig. 2. Schematic representation of the honeycomb network structure of $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ and the expected ^{57}Fe Mössbauer spectra of $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ and $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ sites.

Fig. 3 は $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\ ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ および $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における ^{57}Fe メスバウアースペクトルである。200 K において、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\ ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ のスペクトルは $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ ($S = 1/2$) のスペクトルに帰属され、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ のスペクトルは $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ ($S = 2$) のスペクトルに帰属される。この系の温度を 200 K から低温に下げて行くと、120 K 付近でスペクトルが劇的に変化するが、120 K 以下で $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\ ^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ および $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ に新しく出現したスペクトルは、それぞれ $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_6$ ($S = 0$) および $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ ($S = 5/2$) に帰属される。この解析により、120 K 付近で起こる変化は Fe^{II}

から Fe^{III} に電子が一斉に集団移動する電荷移動相転移に起因するものであることを実証することができた。

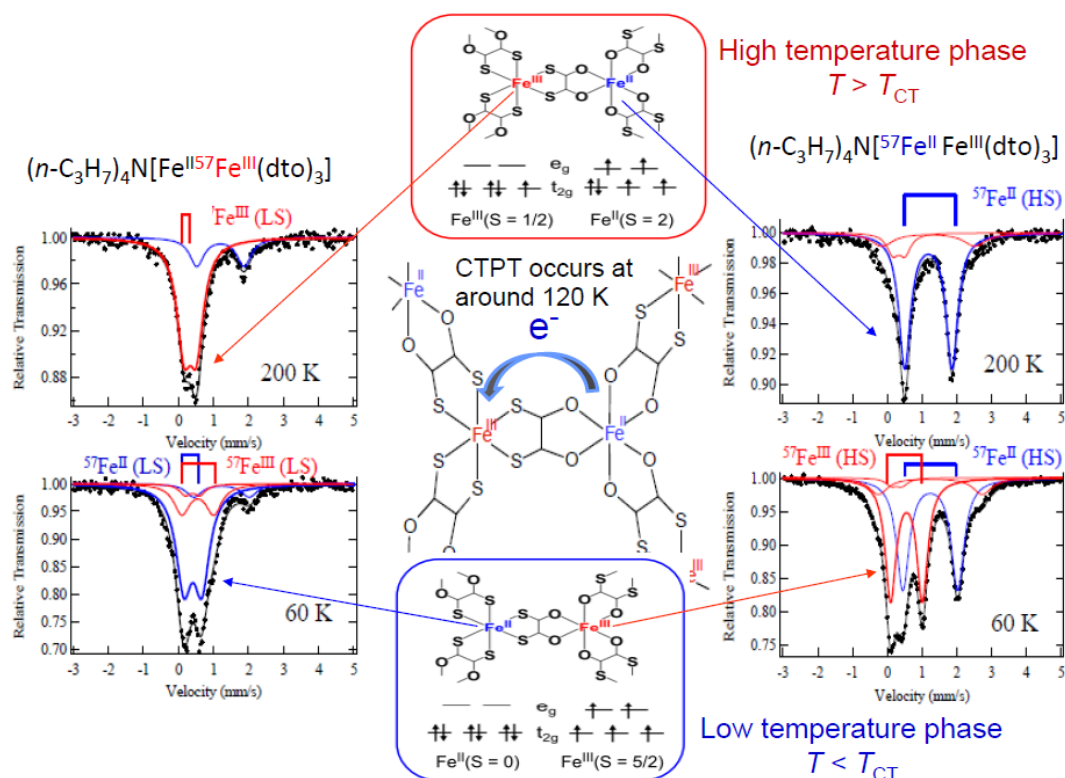


Fig. 3. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ synthesized at 10°C and $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ synthesized at 30°C.

4. ^{57}Fe メスバウアー分光法による $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における連結異性の解析

Fig. 4 は溶媒をメタノール、合成温度条件を 10°C および 40°C に設定して合成した $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトルの比較である。合成条件が 10°C の場合、200 K におけるスペクトルは、 $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ ($S = 2$) に帰属される大きな四極子分裂のあるダブルットが主成分である。なお、合成条件が 10°C で合成した $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ のスペクトルで、60 K で出現する新たなスペクトルは $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ ($S = 5/2$) に帰属されるスペクトルである。

ところが、合成条件が 40°C の場合、170 K におけるスペクトルは、 $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ ($S = 1/2$) に帰属されるスペクトルと $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ ($S = 2$) に帰属されるスペクトルがほぼ 1 : 1 の割合で共存しており、合成の温度条件に著しく依存していることが分かる。これは、96% に濃縮した ^{57}Fe を用いて $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を合成して ^{57}Fe メスバウアー分光を行ったことにより明らかになったことである。なお、合成条件が 40°C の場合のスペクトルは ^{57}Fe を濃縮しないで合成した $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ のスペクトルと殆どかわらない。なお、合成の温度を変えても 120 K 付近で電荷移動相転移が起こるため相転移温度前後でスペクトルが大きく変化する。

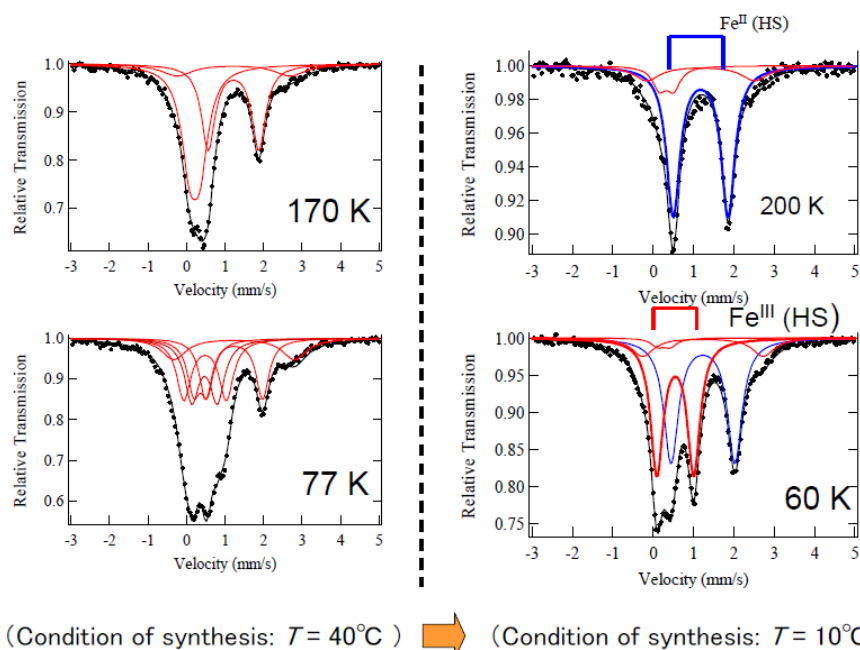


Fig. 4. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ synthesized at 10°C and 40°C .

Fig. 5 は溶媒をメタノール、合成温度条件を 30°C および 40°C に設定して合成した $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトルの比較である。合成条件が 30°C の場合、 200 K におけるスペクトルは、 $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ ($S = 1/2$) に帰属される小さな四極子分裂のあるダブルットが主成分である。なお、合成条件が 30°C で合成した $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N} [\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ のスペクトルで、 60 K で出現する新たなスペクトルは $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_6$ ($S = 0$) に帰属されるスペクトルである。

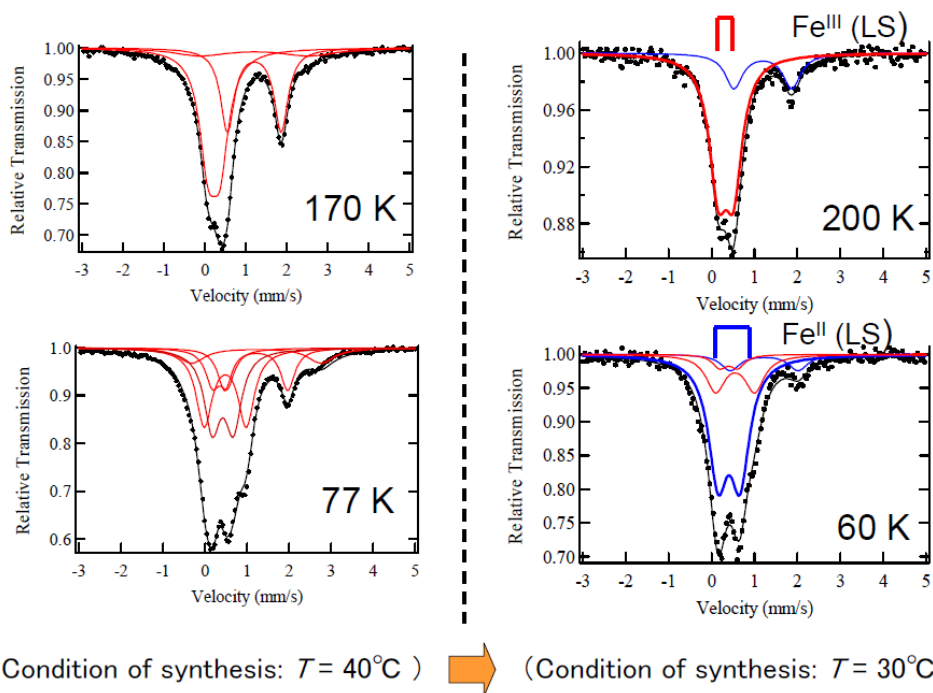


Fig. 5. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ synthesized at 30°C and 40°C .

ところが、合成条件が 40℃ の場合、170 K におけるスペクトルは、 $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ ($S = 1/2$) に帰属されるスペクトルと $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ ($S = 2$) に帰属されるスペクトルがほぼ 1 : 1 の割合で共存しており、合成の温度条件に著しく依存していることが分かる。なお、合成条件が 40℃ の場合、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ のスペクトルは $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ のスペクトルと殆どかわらない。なお、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ において、合成の温度を変えても 120 K 付近で電荷移動転移が起こるため相転移温度の前後でスペクトルが大きく変化する。

Fig. 6 は、溶媒および合成温度の条件を変えて合成した $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における ^{57}Fe メスバウアースペクトルの変化を示したものである。溶媒をメタノール、合成温度条件を -20℃ で合成した場合、 $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ ($S = 1/2$) サイトが 87.5%、 $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ ($S = 2$) サイトが 8% を占めている。溶媒をメタノール、合成温度条件を -20℃ から 25℃ に上げて合成した場合、 $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ ($S = 1/2$) サイトが 78.0% に減少し、 $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ ($S = 2$) サイトが 8.0% から 15.8% に増加している。次に合成温度条件を 25℃ に固定し、溶媒をメタノールからメタノールと水の混合溶媒 (3 : 2) で合成した場合、 $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ ($S = 1/2$) サイトと $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ ($S = 2$) サイトの比率が 44.5% と 45.5% となり、 ^{57}Fe を濃縮しないで合成した $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ のスペクトルと殆ど変わらないことが分かった。

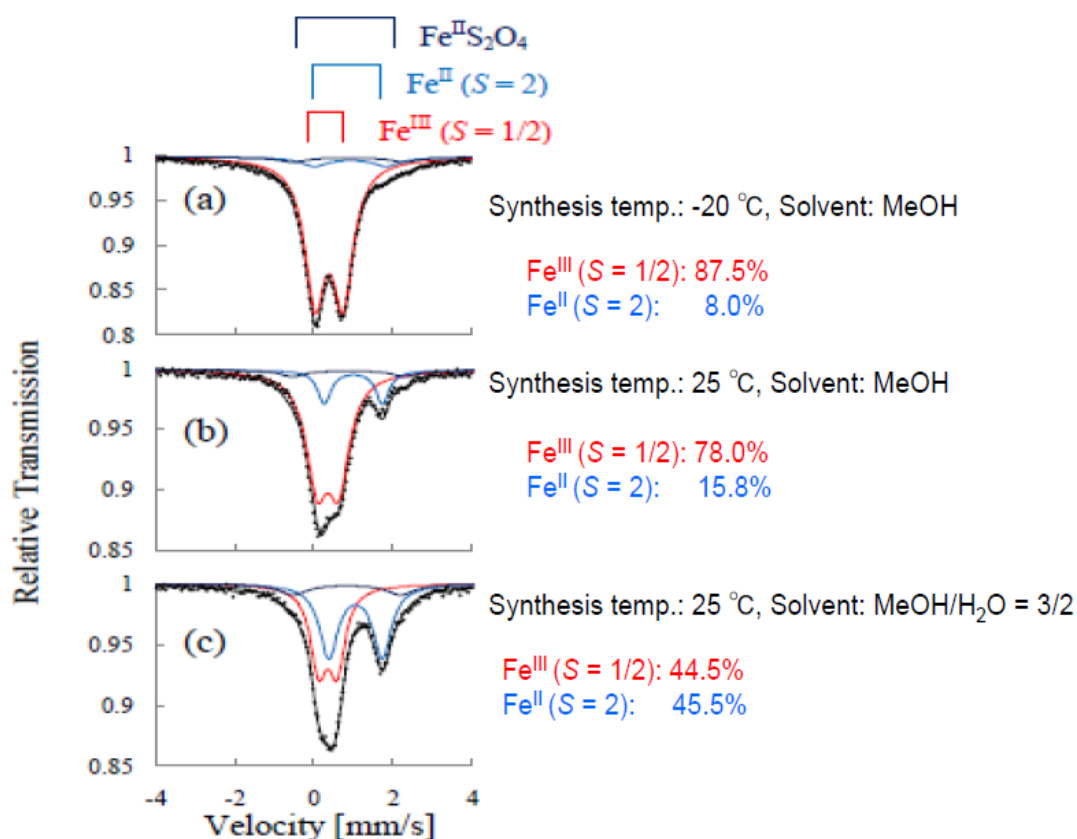


Fig. 6. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ at 300K under various synthesis conditions [5].

以上述べたように、非対称配位子である dto を架橋とする鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ において、 Fe^{II} および Fe^{III} を別々に ^{57}Fe で濃縮した錯体 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ および $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトルが合成温度および合成温度に依存することを見出した。この系は、架橋配位子が非対称であり、 dto の配位原子である硫黄原子および酸素原子は柔らかい塩基および硬い塩基であることから、硫黄原子および酸素原子はそれぞれ低原子価の Fe^{II} および高原子価の Fe^{III} に結合する傾向がある。このため、合成温度および溶媒の条件によっては溶液中において、 dto が 180° 反転して連結異性 ($\text{Fe}^{\text{III}} - \text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} - \text{O}_2\text{C}_2\text{S}_2 - \text{Fe}^{\text{II}}$) を部分的に起こすことが考えられる。この連結異性は溶液中において、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 配位結合を切って dto が 180° 反転して $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{O}_2\text{C}_2\text{S}_2$ の結合を形成するため、活性化エネルギーを超える必要がある。合成温度を高くすることにより連結異性の割合が増加するのはこのためである。連結異性 ($\text{Fe}^{\text{III}} - \text{O}_2\text{C}_2\text{S}_2 - \text{Fe}^{\text{II}}$) を起こした状態で錯体が析出すると、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_6$ ($S = 0$) および $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ ($S = 5/2$) の状態が形成されるが、この状態は 120 K 以下でのみ安定な状態であり、室温付近では熱力学的に不安定なため、固体状態で電荷移動を起こし、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ ($S = 1/2$) および $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ ($S = 2$) となる。この連結異性とそれに連鎖する電荷移動現象を Fig. 7 に示す。

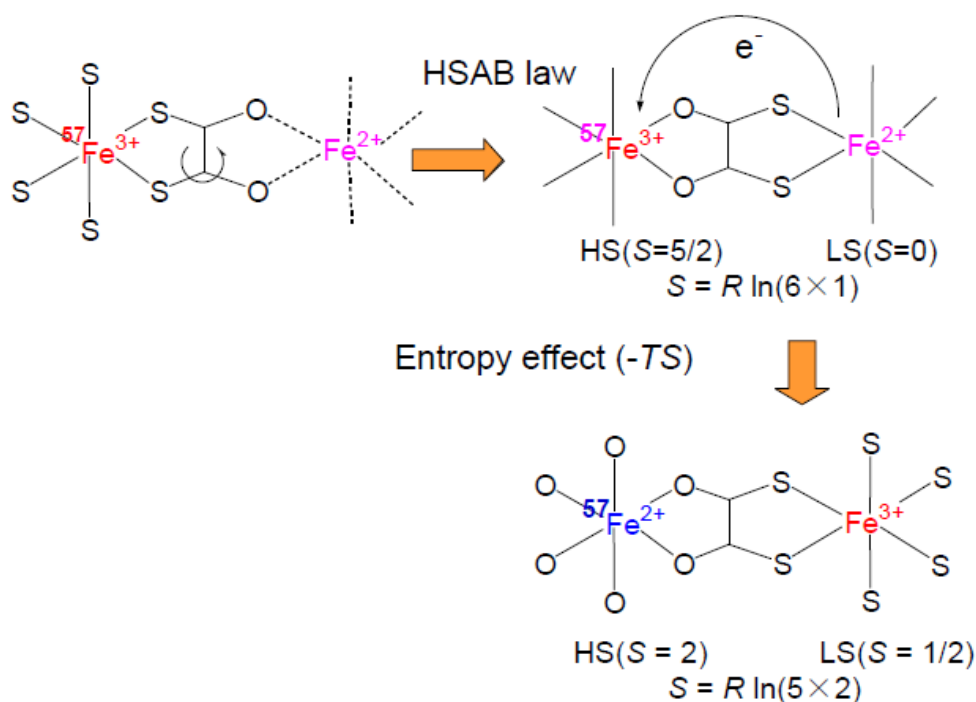


Fig. 7. Schematic representation of the linkage isomerization and its successive charge transfer under the precipitation process of $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$.

4. 結論

配位子場がスピנקロスオーバー領域にある混合原子価錯体では、系全体の自由エネルギーが最も安定になるようにスピンと電荷が連動して起こる新しい型の相転移現象が期待される。実際、我々は、強磁性を示す鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$) において室温から温度を下げてゆくと、この物質が絶縁体で

あるにも係わらず電子が Fe^{II} から Fe^{III} に一斉に集団移動する電荷移動相転移をメスバウアー分光で明らかにした。この系は、架橋配位子が非対称であり、dto における配位原子の硫黄原子および酸素原子はそれぞれ柔らかい塩基および硬い塩基であることから、反応溶液中において dto が反転して連結異性を部分的に起こすことが考えられるが、 ^{57}Fe を 96% に濃縮した純鉄を出発原料として用い、酸素原子が配位した Fe^{II} サイトを ^{57}Fe で置換した錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ および硫黄原子が配位した Fe^{III} サイトを ^{57}Fe で置換した錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を合成し、連結異性の生じる条件を定量的に調べた。その結果、合成温度および溶媒の条件によっては溶液中において、架橋配位子の dto が 180° 反転して連結異性 ($\text{Fe}^{\text{III}} - \text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} - \text{O}_2\text{C}_2\text{S}_2 - \text{Fe}^{\text{II}}$) を部分的に起こすことを明らかにした。また、連結異性 ($\text{Fe}^{\text{III}} - \text{O}_2\text{C}_2\text{S}_2 - \text{Fe}^{\text{II}}$) を起こした状態で錯体が析出すると、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_6$ ($S = 0$) および $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ ($S = 5/2$) の状態が形成されるが、この状態は 120 K 以下でのみ安定な状態であり、室温付近では熱力学的に不安定なため、固体状態で電荷移動を起こして $\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ ($S = 1/2$) および $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ ($S = 2$) となることを明らかにした。

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

参考文献

- [1] N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi and Yu. Maeda, *Solid State Commun.*, **120**, 165 (2001).
- [2] M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, K. Kato, K. Osaka and M. Takata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1198 (2006).
- [3] N. Kojima, M. Enomoto, N. Kida and K. Kagesawa, *Materials* **3**, 3141 (2010).
- [4] M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakano, Y. Uwatoko and J. Yamaura, *Solid State Commun.*, **130**, 415 (2004).
- [5] K. Kagesawa, N. Kida, Y. Ono, M. Enomoto and N. Kojima, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **217**, 012034 (2010).

スピネル型化合物中 ^{111}Cd の核スピン緩和 Nuclear Spin Relaxation of ^{111}Cd in a Spinel Compound

金大理工¹、一関高専²、京大原子炉³

佐藤 渉¹、小松田沙也加²、大久保嘉高³

W. Sato¹, S. Komatsuda², and Y. Ohkubo³

¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

²National Institute of Technology, Ichinoseki College

³Research Reactor Institute, Kyoto Univ.

1. はじめに

スピネル型酸化物 (AB_2O_4) は、その構成金属元素や占有サイトによって多様な電氣的・磁氣的性質を示すため、スピントロニクスやドラッグデリバリーシステム、充電式電池など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。スピネル型酸化物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、スピネル型酸化物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、最も単純な組成で自然界に存在する四酸化三鉄（マグネタイト）を対象として、そのマトリックス中に放射性的の $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ 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 (858 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調べる上で非常に興味深い結果である。本研究では、他のスピネル型化合物においても同様に不純物のダイナミクスが観測されるか否かを調べることを目的として、インジウム酸カドミウム (CdIn_2O_4) を対象に実験を行った。

2. 実験

CdIn_2O_4 の粉末試料は次に述べる固相反応で合成した。 CdO に等しい物質量の In_2O_3 を混合し、錠剤成型後に空气中で 1373 K で焼結した。その後焼結試料について粉末 X 線回折測定を行った結果、スピネル型の結晶構造由来の回折ピークのみを示すパターンが得られ、目的とする試料が合成されていることを確認した。

合成した試料に 100 kBq の $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ 塩酸溶液を滴下し、空气中で再び 1373 K で焼成し、PAC 測定を行った。 $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブは、京大原子炉において ^{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。この放射性的の粉末 $\text{Cd}(^{111\text{m}}\text{Cd})\text{O}$ を合成試料と混合し、錠剤成型後に空气中で 1373 K で焼結して試料中にプローブを拡散させ、PAC 測定を行った。両プローブの壊変図を Fig. 1 に示す。PAC 測定には BaF_2 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。

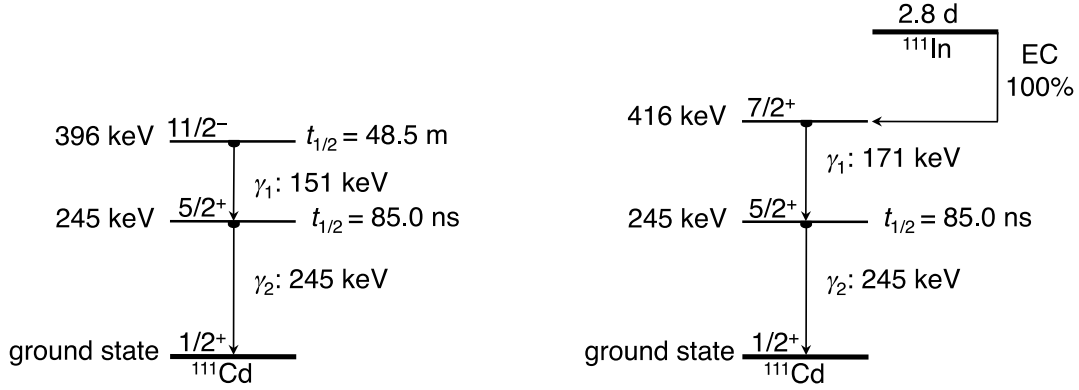


Fig. 1. Simplified decay schemes of ^{111}Cd arising from $^{111\text{m}}\text{Cd}$ and ^{111}In .

3. 結果と考察

i) $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブの結果

Fig. 2 に CdIn_2O_4 中に導入された $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブの室温での PAC スペクトルを示す。スペクトルは、核外電荷がプローブ核位置に作る電場勾配との電気四重極相互作用を反映した周期的パターンを示している。従って、次の(2)式に示す時間微分摂動係数を用いてスペクトルの解析を行った。

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

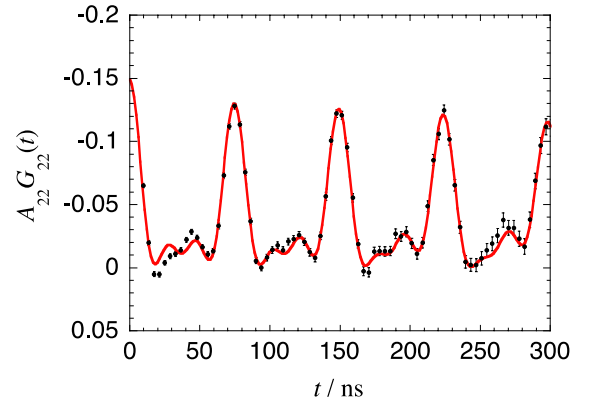


Fig. 2. PAC spectrum of $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ in CdIn_2O_4 obtained at room temperature.

ここで $\sigma_{2,n}$ は非対称パラメータ η の関数であり、 ω_n は、例えば $\eta = 0$ の場合に $\omega_1 = 6\omega_Q$ 、 $\omega_2 = 12\omega_Q$ 、 $\omega_3 = 18\omega_Q$ として記述できる電気四重極周波数 ω_Q に関する周波数である。また、解析では ω_n に分布 δ を仮定した。スペクトルの解析結果を Table 1 に示す。得られた電場勾配 (V_{zz}) の値は、 $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブが B サイトを占有していることを示唆している。我々は先行研究において Fe_3O_4 中で $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブは室温では A サイトを特異的に占有することを報告したが[1]、本研究では異なる結果が得られた。 CdIn_2O_4 は正スピネルであり、In イオンは B サイトを占有していることを考慮すると、本研究の結果はむしろ予測に合致する結果である。

Table 1. Hyperfine interaction parameter values obtained by a least-squares fit on the room-temperature PAC spectrum of $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ in CdIn_2O_4 .

ω_Q (Mrad s ⁻¹)	$ V_{zz} $ (10 ²¹ V m ⁻²)	η	δ (%)
14.04(1)	4.8(8)	0.10(3)	1.2(2)

ii) $^{111}\text{mCd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブの結果

CdIn_2O_4 中に導入された $^{111}\text{mCd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブの室温および 77 K における PAC スペクトルを得た。B サイトを占有する $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブに対して $^{111}\text{mCd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブは同一元素である Cd が占有する A サイトに取り込まれると予想される。A サイトは四面体位置であるため、一般に電場勾配は極めて小さいと考えられ[2]、先行研究の結果からも[1]、無摂動に近いスペクトルが得られると予想した。しかし、得られたスペクトルは予測と異なり指数関数的な減衰を示した。プローブ核に摂動を与える核外電荷が速い相対運動によってプローブ核スピンの揺動を与える場合、角相関スペクトルは動的摂動によって指数関数的に減衰することが知られている[3]。本研究では、スペクトルが速く緩和する現象が観測されたため、核外場の比較的遅い相対運動を仮定して、次の(3)式で与えられる時間微分摂動係数による解析を行った[4]。

$$G_{22}(t) = \exp(-t/\tau_c) G_{22}^{\text{static}}(t) \quad (3)$$

(3)式において、 τ_c は相関時間であり、これを含む指数関数減衰項が静的摂動係数に掛かっている。(3)式による解析結果はスペクトルをよく再現した。この結果は、 CdIn_2O_4 中の A サイトの Cd 核スピンの PAC 測定を観測窓の時間スケールで核外場の相対運動によって揺動していることを示唆しており、予想とは全く異なる結果である。さらに、この核スピン緩和現象が核外電荷の熱運動による場合、スペクトルに温度依存性が現れると考えられるが、パラメータの解析値には顕著な温度変化はなく、このことも想定外の結果である。観測された核スピン緩和を誘起するメカニズムについて、現在考察中である。今後、より広い温度範囲で PAC 測定をして温度依存性の有無を確認する。また、この現象が他のスピネル化合物においても同様に観測されるかどうか検討する予定である。

【参考文献】

- [1] W. Sato, T. Ida, S. Komatsuda, T. Fujisawa, S. Takenaka, and Y. Ohkubo, J. Appl. Phys. **129**, 145104 (2016).
- [2] A. F. Pasquevich, Phys. Status Solidi B **242**, 1771 (2005).
- [3] A. Abragam and R. V. Pound, Phys. Rev. **92**, 943 (1953).
- [4] W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, K. Asai, and F. Ambe, Phys. Rev. B **58**, 10 850 (1998).

CaF₂ に注入された Fe 原子のインビーム・メスバウアースペクトル

In-Beam Mössbauer Spectroscopy of ⁵⁷Fe after ⁵⁷Mn Implantation into CaF₂

電通大院¹, 理研², 東理大理³, ICU⁴, 阪大理⁵, 金沢大理工⁶, 北陸大⁷, 放医研⁸
高濱矩子¹, 小林義男^{1,2}, 山田康洋³, 久保謙哉⁴, 三原基嗣⁵, 佐藤渉⁶, 長友傑²,
宮崎淳⁷, 佐藤眞二⁸, 北川敦志⁸

N. Takahama¹, Y. Kobayashi^{1,2}, Y. Yamada³, M. K. Kubo⁴, M. Mihara⁵, W. Sato⁶, T. Nagatomo², J. Miyazaki⁷, S. Sato⁸ and A. Kitagawa

¹Univ. Electro-Communications, ²RIKEN Nishina Center, ³Faculty of Science, Tokyo Univ. Sci., ⁴ICU, ⁵Department of Physics, Osaka Univ., ⁶Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ., ⁷Hokuriku Univ., ⁸National Institute of Radiological Science

1. はじめに

インビーム・メスバウアー分光法は、重イオン加速器で調製した短寿命核 ⁵⁷Mn ($T_{1/2} = 1.45$ min) を固体試料に直接注入し、⁵⁷Mn の β^- 壊変で生成した ⁵⁷Fe が放出するメスバウアー γ 線をその場で計測する実験手法である。物質中における孤立した ⁵⁷Fe 原子の電子状態や原子価状態、占有位置、動的振る舞いに関する情報をオンラインで得ることが可能である [1,2]。

レンズなどの光学材料として用いられるフッ化カルシウム CaF₂ は、高純度であることが要求される。製造時や保存時に極微量に混入する典型的な不純物元素として Fe 原子があげられる。Fe 原子の挙動への知見は CaF₂ に含まれる極微量不純物イオンについての理解を深めることに繋がる。本稿では、CaF₂ を試料としたインビーム・メスバウアースペクトルを得たので報告する。

2. 実験

実験は、放射線医学総合研究所重イオン加速器 HIMAC で行った。安定核 ⁵⁸Fe (核子あたり 500 MeV) の一次ビームを生成標的の ⁹Be 金属板 (厚さ 27 mm) に衝突させると入射核破砕反応が起こる。生成した数多くの核破砕片から、質量分離装置で 1 個のプロトンが剥ぎ取られた ⁵⁷Mn を 2 段の電磁石で分離収束後最適化して試料へ導いた。適当な厚さの Al 減衰板とデグレーダを通過させ、測定試料内で停止させた。クライオスタット中の金属基板に 2 cm² × 2 mm 厚の単結晶 CaF₂ を設置し、13, 20, 40, 60, 77, 119, 150, 169, 190, 230K の計 10 点の試料温度で測定した。

メスbauer- γ 線の測定は、メスbauer効果を利用した平行平板電子なだれ型検出器PPACで行なった。PPAC内部の吸収体 ^{57}Fe 富化ステンレススチールが、 ^{57}Mn の β^- 壊変後に生成する ^{57}Fe の第一励起準位から放出される14.4 keVの γ 線を共鳴吸収した後、脱励起の際に内部転換電子を放出する。この内部転換電子をアナログ信号に変換することでインビーム・メスbauerスペクトルを得ることができる。さらに、4つのプラスチックシンチレータ(Bicron 製、厚さ0.5 mm)を試料の周囲に配置した。PPAC直前のプラスチック

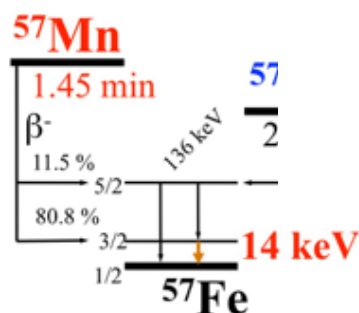


Fig.1. Decay scheme of ^{57}Mn .

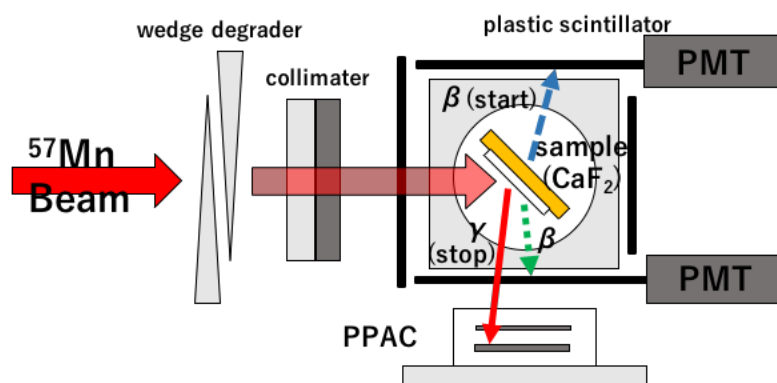


Fig. 2. Schematic layout of in-Beam Mössbauer Spectrometer [4].

シンチレータで ^{57}Mn の β^- 壊変に伴う β 線を計測し、 β - γ 反同時計数法によりバックグラウンドを低減するとともに、 β - γ 同時計数法によりイベントと時間のデータを同時に蓄積した[3].

3. 結果と考察

3.1. 全時間積分メスbauerスペクトル解析

CaF_2 の結晶構造を Fig. 3.に示す。 Ca^{2+} が面心立方格子をつくり、その間隙の正四面体4配位位置にFが入る構造をしている。立方晶系の空間群 F_{m3m} の構造で、格子定数は $a = 5.46 \text{ \AA}$ である。

試料温度 13K での全時間積分メスbauerスペクトルを Fig. 2 に示す。温度変化に伴う各成分を検討して第一近似として3つの doublet (D1, D2, D3)で解析した。各温度における線幅については、3成分とも同じ値としてフィッティングを行なった。得られたメスbauerパラメータの、他の測定温度で矛盾が生じない解析をするこ

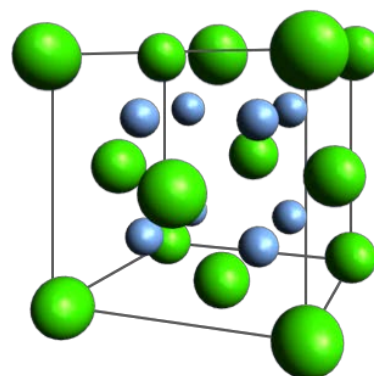


Fig. 3. Crystal structure of CaF_2 .

とができた．メスバウアースペクトルを測定したすべての時間積分メスバウアースペクトルを Fig. 4 に，それぞれのメスバウアーパラメータを Table 1 に示す．

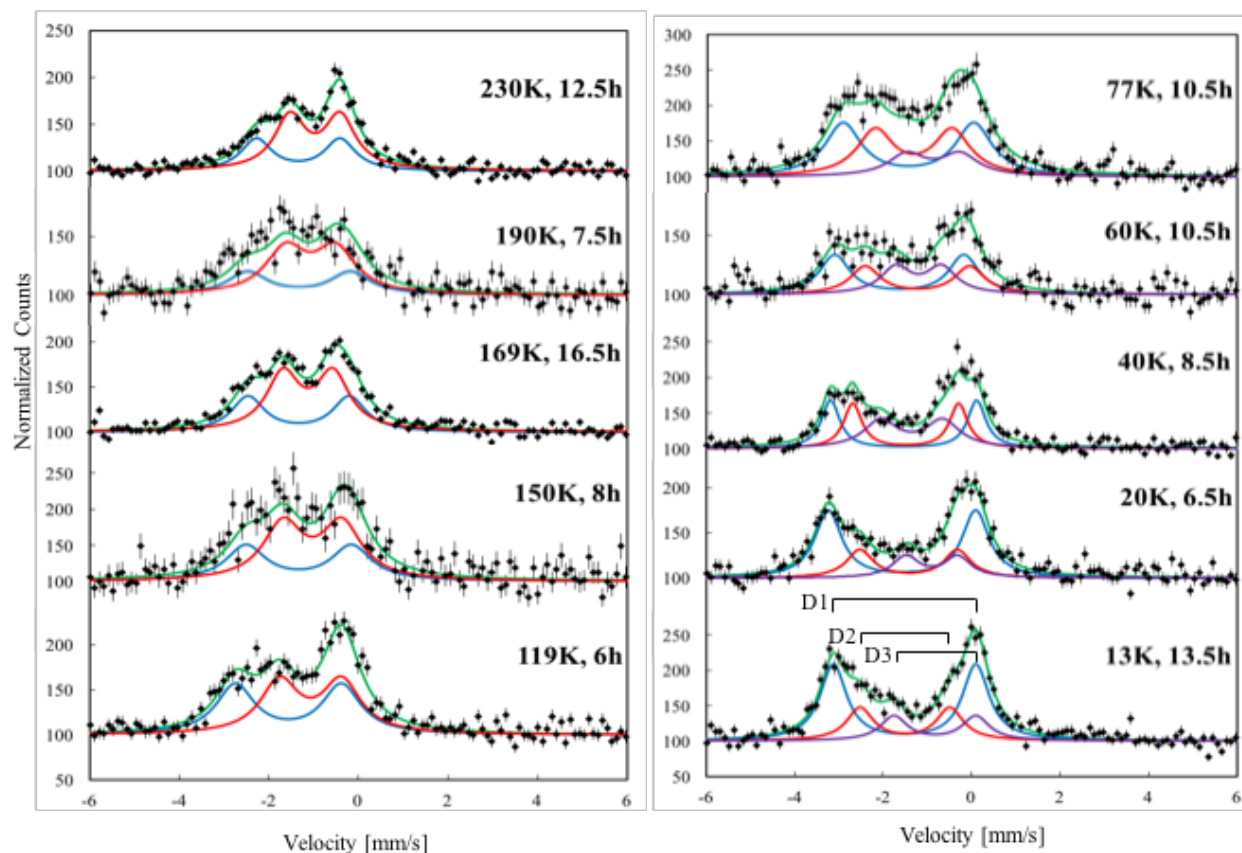


Fig. 4. In-beam Mössbauer spectra of ^{57}Fe obtained on ^{57}Mn implantation in CaF_2 between 13 and 230K. The isomer shift is given relative to $\alpha\text{-Fe}$ at room temperature. The sign of velocity is opposite to the conventional absorption experiment.

Table 1. Obtained and calculated Mössbauer parameters

	obtained at 13 K			calculated		
	I.S. [mm/s]	Q.S. [mm/s]	Intensity [%]	I.S. [mm/s]	Q.S. [mm/s]	Site
D1	1.62(3)	3.22(8)	57.06	1.45	4.116	Ca^{2+} substitutional
D2	1.62(5)	2.03(12)	24.46	1.22	1.981	interstitial
D3	0.94(10)	1.85(20)	18.48	-	-	-

3.2. DFT 計算との比較による配位環境の判断

DFT 計算は、混成汎関数 B3LYP, 基底関数 TZVP および TZV/J, Fe については B3LYP CP(PPP) を適用して行った [5]. メスバウアーパラメータと DFT 計算より, D1 は Ca^{2+} 位置を置換して F-イオン 8 個に取り囲まれた $^{57}\text{Fe}^{2+}$ (HS), D2 は fcc 構造における中心の格子間隙位置にある $^{57}\text{Fe}^{2+}$ (HS) であると説明できた. D3 については計算中である.

3.3 メスバウアーパラメータと温度変化

アイソマーシフト, 四極子分裂, 面積強度比のそれぞれの温度変化を Fig. 5. に示す. 直線は eye guide である.

アイソマーシフトは, 二次ドップラーシフトに従って, 温度上昇につれて負から正の方向へとシフトした. 13K から 230K でアイソマーシフトの変化は $+0.28\text{mm/s}$ (D1) であった.

面積強度は, 13K では D1 と D2 の面積強度比が 3 : 1 であるが, 160K 付近では逆転し 230K では 2 : 3 となった. 面積強度の温度変化から, 低温では Fe 原子は, 電荷を補うように Ca^{2+} 置換位置を占有するが, 温度上昇にともなって格子間隙位置に移行することが実験より明らかとなった. 高温では格子欠陥やひずみの再配列が起こり, より安定な格子間隙に Fe^{2+} が入ると考えた. Fe は Ca^{2+} サイトから格子間隙位置に追い出されることが実験から明らかとなった.

四極子分裂は, 温度上昇にと

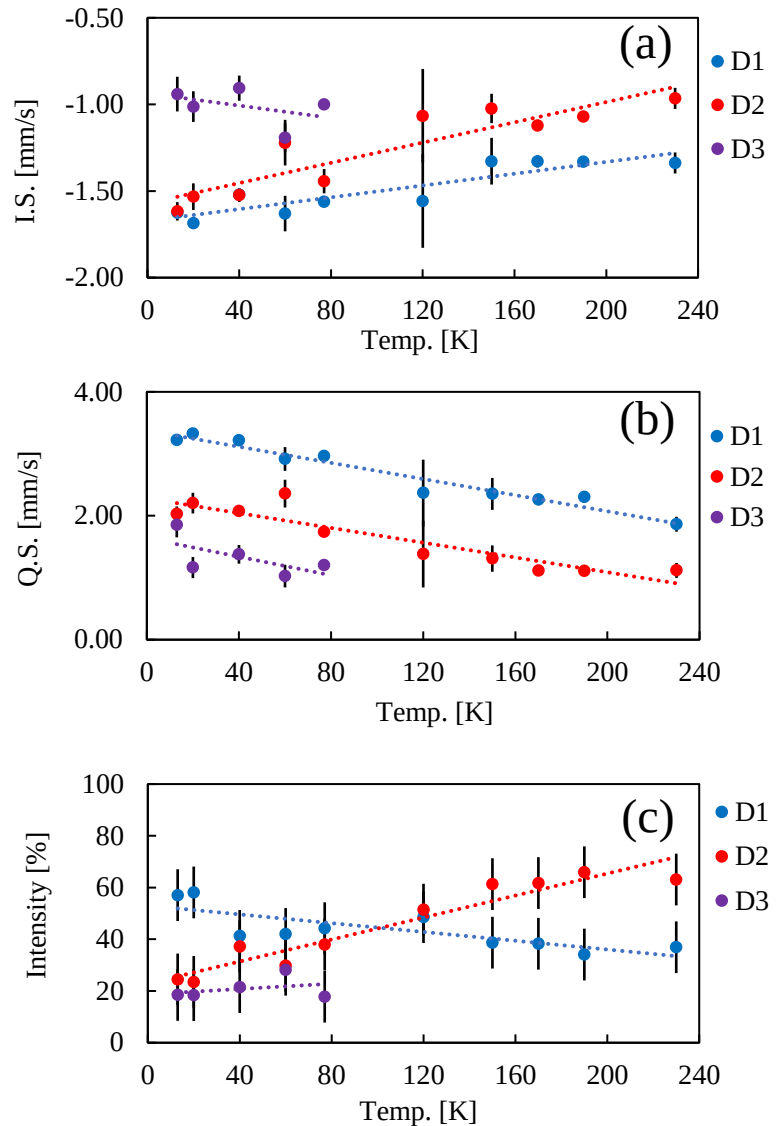


Fig. 5. Temperature dependences of (a) isomer shifts, (b) quadrupole splittings and (c) relative area intensities of Fe atoms.

もなう格子欠陥の修復や原子の再配列のために, 3.22 mm/s (13K, D1)から 1.86 mm/s (230K, D1)へ値が減少することと矛盾しない.

4. まとめ

CaF₂に短寿命核 ⁵⁷Mn をイオン注入して, 13~230K のインビーム・メスバウアースペクトルを測定した. D2 成分である格子間隙位置を占める Fe²⁺の面積強度が温度に対してほぼ比例して増加し, D1 成分である Ca²⁺を置換した成分は減少した. 極微量 Fe イオンの CaF₂での占有位置に関する知見を得ることができた. D3 成分の解釈と温度変化ならびに時間分解測定について検討している.

なお, 本研究の一部は科研費基盤 C16K05012 の補助を受けた.

5. 参考文献

- [1] Y. Kobayashi, “Chapter 3. In-Beam Mössbauer Spectroscopy Using a Radioactive Beam and a Neutron Capture Reaction”, in Mössbauer Spectroscopy – Applications in Chemistry, Biology, Nanotechnology, ed. by V. K. Sharma, G. Klingelhöfer, and T. Nishida, John Wiley & Sons, New Jersey (USA) p.58-70 (2013).
- [2] 小林義男, 表面科学, 31, 230-236 (2010).
- [3] Y. Kobayashi et al., Hyp. Int., 198, 173–178 (2010).
- [4] T. Nagatomo et al., Hyp. Int., 204, 125–128 (2012).
- [5] M. Römelt et al, Inorg. Chem, 48, 784-785 (2009).

LaBr₃シンチレータを用いた励起準位の寿命測定

Lifetime Measurement of Excited Levels Using LaBr₃ Scintillator

名大院工¹、名大アイソトープ総合センター²

大野臣悟¹、小島康明²、柴田理尋²

S. Ohno¹, Y. Kojima², and M. Shibata²

¹Graduate School of Engineering, Nagoya University

²Radioisotope Research Center, Nagoya University

1.はじめに

原子核の励起準位の寿命を測定する方法として β - γ 遅延同時計数法がある。この方法では、測定したい励起準位に崩壊する際に放出される β 線と、そこから放出される γ 線をそれぞれ測定し、検出器の応答時間の差より寿命測定を行う。

LaBr₃検出器は数百 keV の γ 線を測定する際、エネルギー分解能はシンチレータでは最もよく(¹³⁷Cs の 662 keV で約 3%)、シンチレーション光の減衰時間も 16 ns と短いため広く使用されている。しかし、低エネルギーの γ 線(もしくは X 線)を測定した場合の寿命測定に使用された例は少ない。最近、¹⁵²Sm の 121 keV($T_{1/2}=1.4$ ns)の準位について 40 keV の KX 線を測定し、時間特性を求めた例[1]と ¹⁰⁹Pd の 291.4 keV($T_{1/2}=136.5$ ps)の準位について 178 keV の γ 線を測定した例[2]が報告されている。当研究室の先行研究においても、¹²⁵Te の X 線と γ 線 35keV の励起準位の半減期を 1.453(11) ns と定めた例[3]がある。LaBr₃検出器で 100 keV 以下の γ 線を測定し、サブナノ秒の半減期を測定した例はほとんどない。そこで、この領域での寿命測定を行うことを本研究での目的とした。本研究では 80 keV の γ 線を放出し、その準位の半減期が 0.454(40) ns [4]という準位をもつ ¹³¹Xe(¹³¹I の β -崩壊の娘核種)を対象とし、80、341 及び 364 keV の 3 つの励起準位の寿命測定を行った。

2.実験

2.1. 測定核種

本実験では ¹³¹Xe の前述した 3 つの励起準位の半減期を測定した。評価値は 80 keV の準位について 0.454 (40) ns [4]である。これは 2 つの報告値 0.496(21) ns [5]と 0.416(20) ns [6]の加重平均であるが、これら 2 つは不確かさを超えて異なっている。341 及び 364 keV の準位の報告値も同様に異なっている[6-8]。過去の研究では、プラスチックシンチレータで γ 線を測定し、半減期を決めている。プラスチックシンチレータではエネルギー分解能が悪く、 γ 線のエネルギー弁別が正しく行えていない可能性があるため、これがばらつきの一因と考えられる。

本実験では ¹³¹I の β -崩壊に伴う β 線と γ 線を、それぞれプラスチックシンチレータと LaBr₃検出器で測定し、その時間差を測定した。さらに、 γ 線弁別用の Ge 検出器を追加した β - γ - γ 遅延同時計数法によってエネルギー弁別性を向上させて寿命測定を行った。

2.2. 測定系

プラスチックシンチレータ(PilotU, 1 mm^l, 50.8 mm^φ, 光電子増倍管 PMT: 浜松ホトニクス 2431-51)、LaBr₃検出器(1.5 inch^l, 1.5 inch^φ, PMT: 浜松ホトニクス R9420-100)、38%同軸型 Ge 検出器の3台の検出器を三角形に配置し、中心に ¹³¹I 線源を設置した。線源と検出器の距離はそれぞれ 1 cm、2 cm、2 cm とした。LaBr₃検出器とプラスチックシンチレータの信号をそれぞれコンスタントフラクショナルディスクリミネーター (CFD、Canberra 2126)で波形処理し、時間差波高変換器(TAC、ORTEC 567)を用いて時間分布曲線を得た。それを Ge 検出器を含む3つのエネルギー信号とともに、タイムスタンプ付きのリストデータとして収集した。この時 TAC のスタート信号をプラスチックシンチレータ、ストップ信号を LaBr₃検出器とした。プラスチックシンチレータ側の CFD は 30 cm の遅延ケーブルを、LaBr₃側には 130 cm のものを接続して、即時曲線の時間分解能が最適となるようワークを調節した。¹³⁷Cs の内部転換電子を用いて、プラスチックシンチレータのエネルギー較正を行った。

2.3. 時間特性

前述の調整後 ¹³⁴Cs を測定し、コンプトン連続部分にゲートをかけ、即時曲線の時間分解能と重心位置のエネルギー依存性を Fig.1 のように得た。

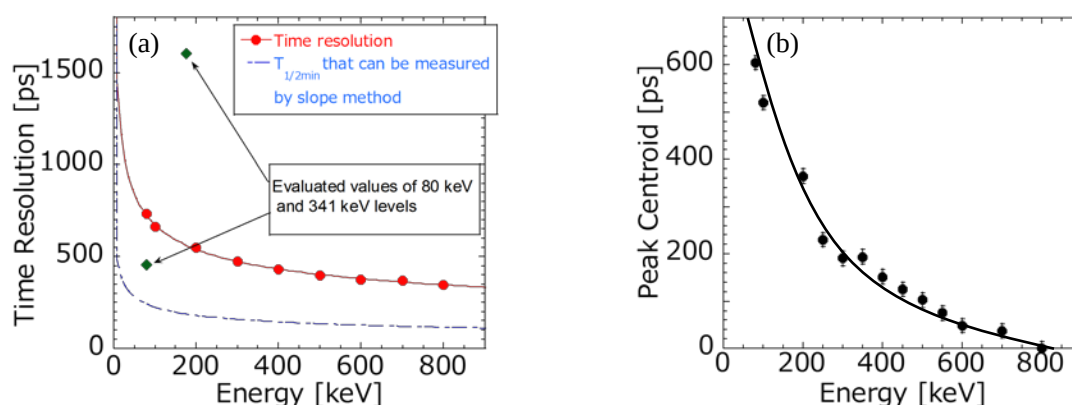


Fig.1 (a) Energy dependence of time resolution and (b) energy dependence of peak centroid.

The peak centroids are the values relative to that for 800 keV.

スロープ法では経験的に時間分解能の 1/3 までの半減期を求められるので、測定対象の半減期に対して十分な時間分解能であることを確認した。重心位置のエネルギー依存性が滑らかであることも確認した。

2.4. ¹³¹I の測定

テフロンシートに ¹³¹I($T_{1/2}=8.02$ d)の液体線源(NaI 水溶液)を垂らし、乾燥後に、ポリエチレン袋に封入したものを ¹³¹I 線源とした。測定開始時に 50 kBq となるように調製し、8 日ごとに新たな線源に交換して約 30 日間測定した。LaBr₃検出器及び Ge 検出器で測定したエネルギースペクトルを Fig.2 に示す。

2.5. ^{131}I の励起準位の寿命測定

2.5.1. 80 keV の準位

^{131}I の崩壊図式の一部を Fig.3 に示す。

80 keV の準位から放出される 80 keV の γ 線を LaBr_3 検出器で測定し、この準位とカスケード関係にある 284 keV の γ 線を Ge 検出器で、その準位へ遷移する β 線をプラスチックシンチレータで測定し、 β - γ - γ 遅延同時計数を行った。その結果、Fig.4 の黒線の時間分布曲線が得られた。黒丸の部分(2070~2160 ch)を最小二乗法でフィッティングし、半減期を 0.468(15) ns と決定した。

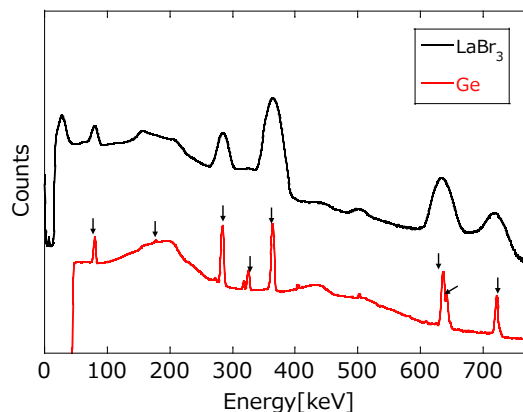


Fig.2 Energy spectra of ^{131}I measured with LaBr_3 (black) and Ge detectors (red).

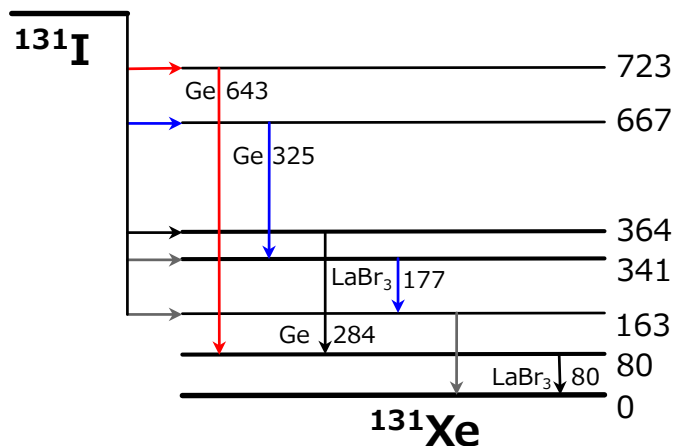


Fig.3 A part of decay scheme of ^{131}I .

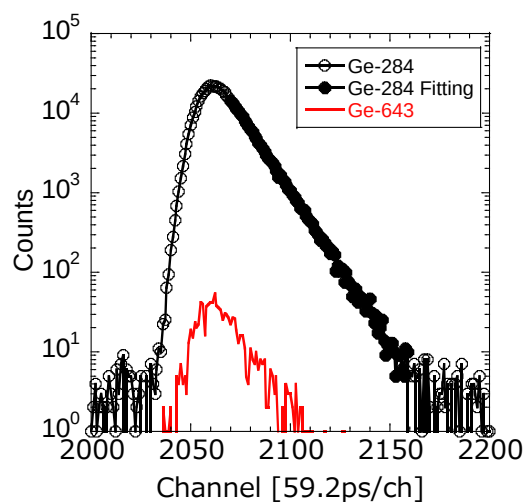


Fig.4 Time distribution curves of the 80keV level gated by 284keV γ -ray (black) and 643keV γ -ray (red).

2.5.2. 364 keV の準位

この準位の半減期を求めるにあたり、重心法を利用した。3重遅延同時計数法によって得られる時間分布曲線の重心位置は、経由する2つの準位の半減期の和を反映している。そこで、Fig.3のように80 keV の γ 線を LaBr_3 検出器で、それとカスケード関係にある 643 keV の γ 線を Ge 検出器で測定し、723 keV の準位に遷移する β 線をプラスチックシンチレータで測定した。なお、723 keV の準位には寿命がないと報告されている[9]。これで得た時間分布曲線(Fig.4の赤線)と2.5.1節で得た時間分布曲線(Fig.4の黒線)の2つの時間分布曲線の重心位置の差をとると、80 keV の準位の半減期は相殺され、364 keV の準位の半減期が得られる。この重心位置の差より、この準位の半減期を 50ps 程度と決定した。

2.5.3. 341 keV の準位

この準位の半減期を測定するには、この準位から放出される 177 keV の γ 線を LaBr₃検出器で測定する必要がある。しかし Fig.2 に示すように、LaBr₃検出器のエネルギースペクトル上には 177 keV の γ 線ピークは確認できなかった。そこで 177 keV の γ 線とカスケード関係にある 325 keV の γ 線(Fig.3 参照)に Ge 検出器でゲートをかけた LaBr₃のスペクトルを得たところ、Fig.5 の赤線のように 177 keV の γ 線ピークが確認できた。これをもとに適切に LaBr₃のゲート範囲を定め、 β - γ - γ 遅延同時計数法によって Fig.6 の時間分布曲線を得て、スロープ法より半減期 2.12(6) ns と決定した。

3.結果と考察

得られた実験データとこれまでの報告値及び評価値を比較したものを Fig.7 に示す。

Fig.7 (a)より、本研究で得られた 80 keV の準位の半減期は 2 つの報告値の間で、評価値を支持する結果となった。1962 年と 1981 年の測定では、プラスチックシンチレータ 2 台を用いて寿命測定をしている。この結果に対して今回の測定はエネルギー弁別が優れた条件で測定を行っているので、その点で信頼性の高い結果を得ることができた。

Fig.7 (b)より、364 keV の準位について、不確かさは大きいですが、その範囲でこれまでの報告値、評価値と矛盾のない結果(50 ps 程度)を得た。

Fig.7 (c)より、341 keV の準位については 1973 年の結果を支持する結果となった。1973 年の測定は 177 keV の γ 線を Ge 検出器を用いて測定しており、1981 年の測定はプラスチックシンチレータを用いている。エネルギー分解能が高い Ge 検出器での測定の結果を支持していることから、エネルギーの弁別が重要であると考えられる。

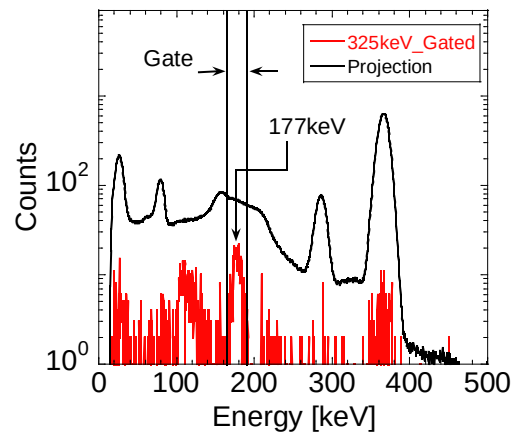


Fig.5 Energy spectra of LaBr₃. Black spectrum is the projection with the plastic scintillator. Red spectrum is additionally gated by 325 keV γ -ray measured with Ge detector.

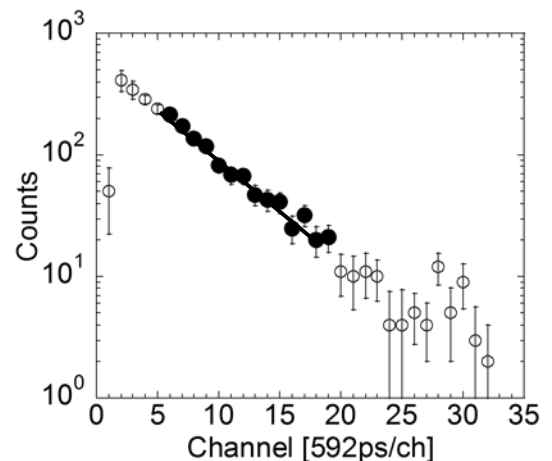


Fig.6 Time distribution curve of the 341 keV level.

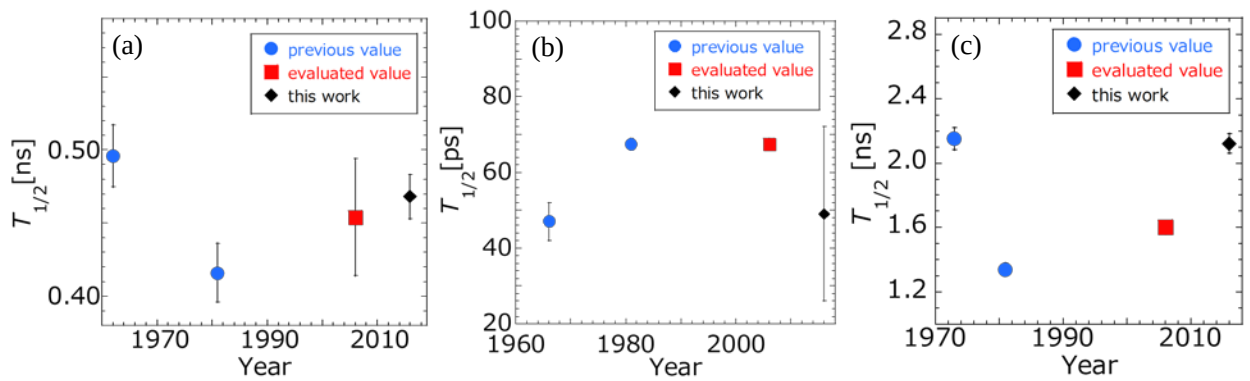


Fig.7 Comparison of previous value, evaluated value and this work about (a) the 80 keV level, (b) the 364 keV level and (c) the 341 keV level.

4.まとめ

本実験において、 ^{131}Xe についてエネルギーを弁別し、80 keV 及び 341 keV の準位について信頼性の高い半減期を決定した。80 keV 及び 364 keV の準位について、LaBr₃検出器で 80 keV の γ 線を測定することでサブナノ秒(0.468(15) ns)の半減期をスロープ法で、50 ps 程度の半減期を重心法で決定することができた。LaBr₃検出器を用いて 100 keV 以下の低エネルギー領域の γ 線を測定することで、サブナノ秒の半減期を測定可能であることがわかった。

参考文献

- [1] J. -M. Régis et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A823, 72 (2016).
- [2] B. Bucher et al., Phys. Rev. C92, 064312 (2015).
- [3] H. Kamada et al., KURRI-EKR-18 (2016).
- [4] National Nuclear Data Center, ENSDF Web site.
- [5] R. S. Weaver, Can. J. Phys. 40, 1684 (1962).
- [6] S. C. Pancholi et al., Phys. Rev. C 24, 2337 (1981).
- [7] S. Gorodetzky et al., Nucl. Phys. 85, 529 (1966).
- [8] H. Engel et al., Z. Phys. 261, 343 (1973).
- [9] D. C. Palmer et al., J. Phys. G: Nucl. Phys. Vol.4, 1143 (1978).

KISS、超微細構造測定と質量測定の実況

Present Status of Hyperfine Structure Measurements and Mass Measurements at KISS

高エネルギー加速器研究機構和光原子核科学センター¹、筑波大数理物質科学研究科²、理化学研究所仁科加速器研究センター³

宮武宇也¹、和田道治^{1,3}、渡邊裕¹、平山賀一¹、Peter Schury¹、小柳津充弘¹、垣口豊¹、木村創大^{2,1,3}、向井もも^{2,1,3}、Murad Ahmed^{2,1}, Junyoung Moon⁴, and Jinhyung Park⁴

H. Miyatake¹, M. Wada¹, X.Y. Watanabe^{1,3}, Y. Hirayama¹, P. Schury¹, M. Oyaizu¹, Y. Kakiguchi¹, S. Kimura^{2,1,3}, M. Mukai^{2,1,3}, M. Ahmed^{2,1}, J.Y. Moon⁴, and J.H. Park⁴

¹Wako Nuclear Science Center, High Energy Accelerator Research Organization

²Graduate School of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba

³Riken Nishina Center, RIKEN

⁴RISP project, IBS, Korea

1. はじめに

KEK 和光原子核科学センター(WNSC)では、2016 年度より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。そこで開発された In-gas-cell レーザー分光法による超微細構造測定の概要と中性子過剰短寿命核の測定結果、更なる高精度測定に向けた開発状況を報告する。また、昨年から本格的測定が始まっ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)による原子核質量の精密測定の現状、韓国 IBS との共同研究のもとに整備が進んでいる KISS-MRTOF の開発状況を紹介する。

2. KISS における超微細構造測定

KISS¹⁾では、2016 年の共同利用開始以来、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、崩壊核分光やレーザー核分光を駆使したユニークな研究成果が生れている³⁾。特に KISS アルゴンガス中で捕獲・中性原子化された短寿命な放射性同位元素のイオン化に用いる 2 色のレーザー光を、そのまま利用する In-gas-cell レーザー分光では、Pt から Hf に至る不揮発性元素の核モーメント、荷電半径シフト量測定などに威力を発揮している。これまでに、¹⁹⁹Pt や ¹⁹⁶⁻¹⁹⁸Ir の測定が行われた^{4,5)}。

In-gas cell レーザー分光では短寿命核原子の基底状態から中間状態へ励起させるレーザー光の波長を変化させ、その後紫外レーザーによりイオン化された短寿命核の生成強度から超微細構造が得られる。強度分布は励起された短寿命核イオンからの β 線及び γ 線の崩壊強度を用いている⁵⁾。図

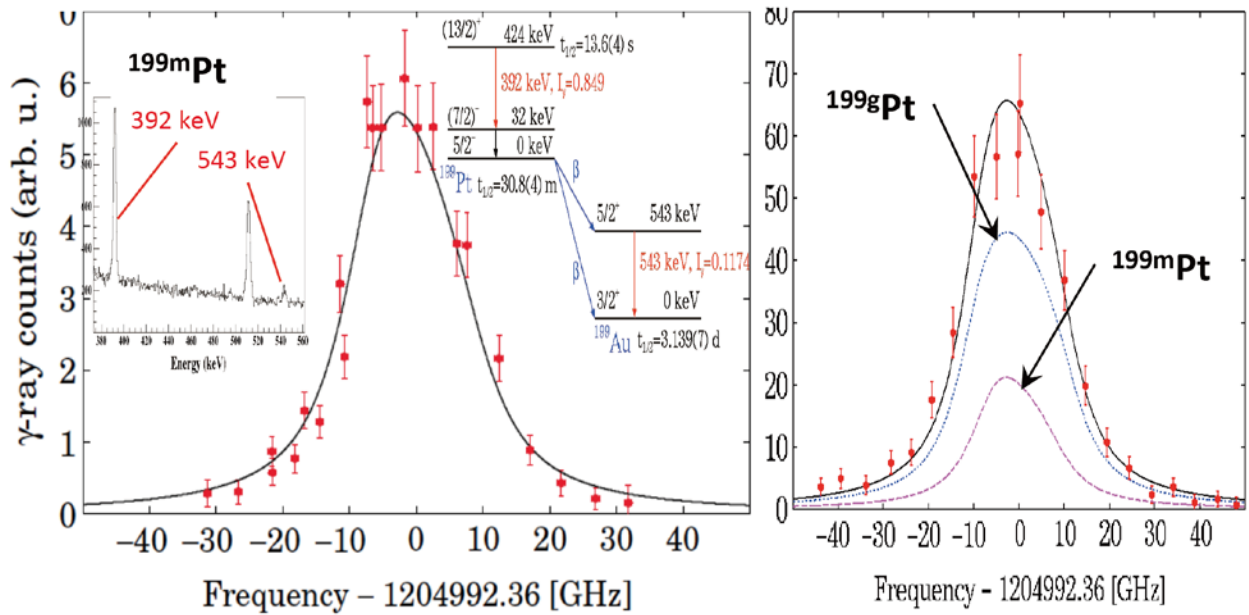


Fig. 1 Hyperfine structures using 392 keV γ -rays (left) and total β -rays (right), respectively, decaying from produced, ionized, and separated radioactive isotope, ^{199}Pt . Blue lines in the right panel indicate resolved components of ^{199}gPt and ^{199}mPt from simultaneous analysis of both measured results.

1に ^{199}Pt の測定例を示した。この同位元素には基底状態と424 keVの励起エネルギーを持つアイソマー状態の存在が知られている。そこでアイソマーからの脱励起 γ 線(392 keV)のみを用いてアイソマー状態の超微細構造を測定し(図1左)、その情報を用いて β 線強度分布における基底状態とアイソマー状態の分離に成功した(図1右)。得られた結果からは、基底状態と励起状態での核変形共存が示唆されている⁴⁾。

In-gas-cell レーザー分光では、KISS アルゴンガスセル中でのレーザーイオン化を利用するために、有効レーザー周波数幅が広がり(~ 12 GHz)、超微細分岐した原子状態を分離できないため、高精度な核磁気モーメントや四重極モーメント測定あるいはスピンパリティの決定が難しい。難点を克服するため、レーザー照射域をガスセルの外側に配置した In-gas-jet レーザー分光⁶⁾装置を準備している(図2)。写真右側のアルゴンガスセル出口にはラバール・ノズルが組み込まれている。これによって均一速度で放出されたガス中に高繰り返し(10kHz)のレーザーを照射し、共鳴イオン化を実現

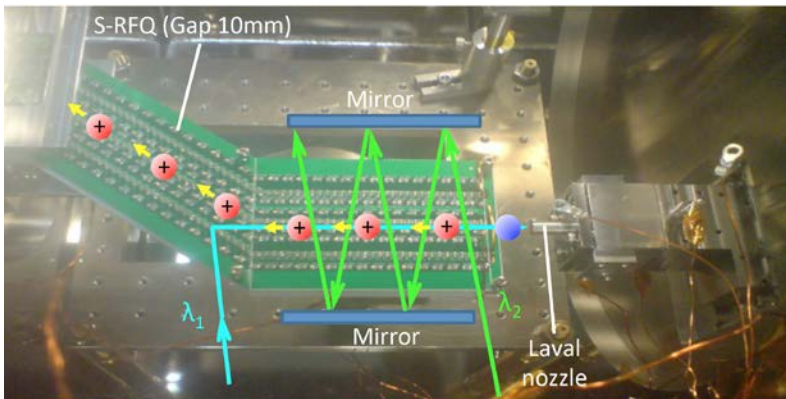


Fig. 2 In-gas-jet laser spectroscopy setup at KISS. Laval nozzle has been installed to realize a supersonic argon gas jet including radioactive neutral atoms. A S-shaped RFQ will guide ions, element-selectively ionized by 2 color lasers, towards a mass-separation area.

する。この手法により有効レーザー周波数幅は 0.3 GHz 程度にまで狭帯域化される。2018 年には、高精度なレーザ分光実験が可能となるであろう。

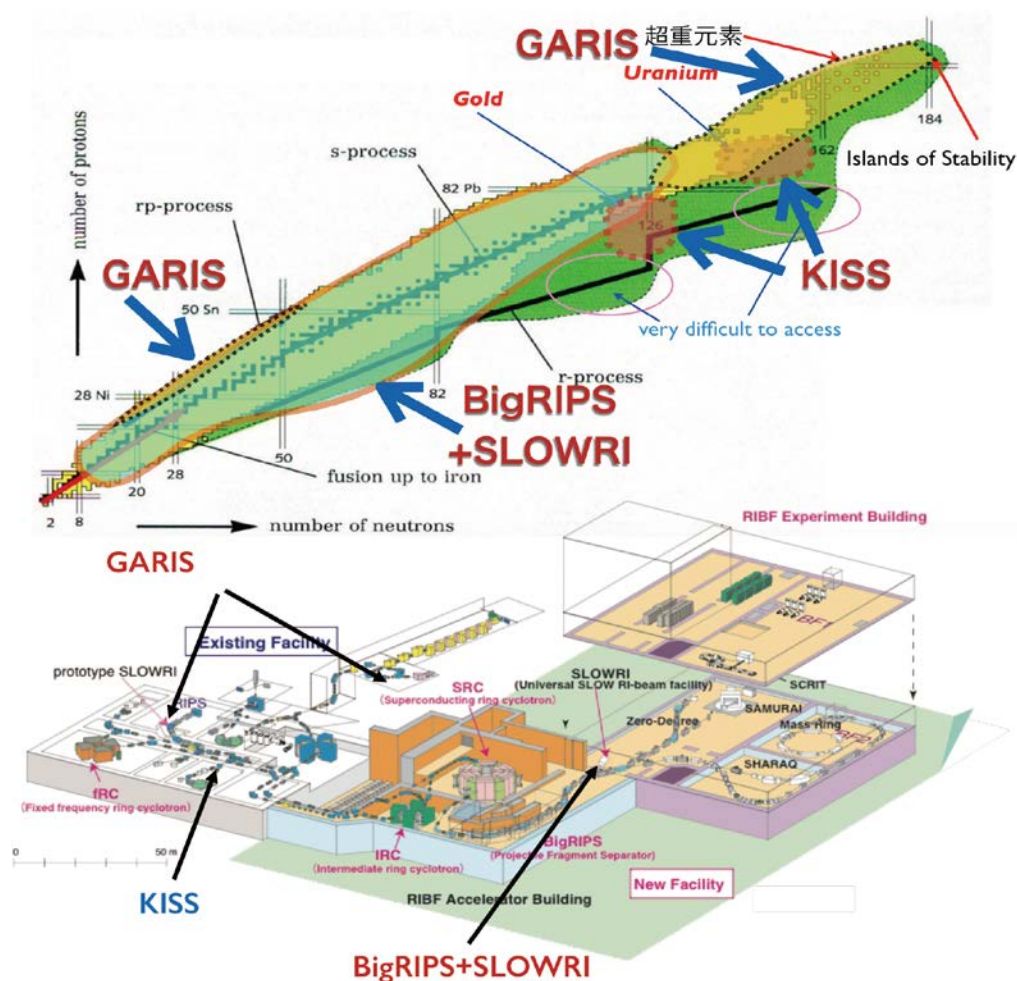


Fig. 3 Extended research areas in a comprehensive mass measurement plan shown in the nuclear map (upper figure). Those will be available with MRTOFs connected to some existing experimental facilities, BigRIPS, GARIS, KISS, and SLOWRI, which are located in the RIBF as shown in its bird's eye view (lower figure).

3. MRTOF-MS による原子核質量の網羅的測定

MRTOF-MS は、低速同位体イオンをミラー電場内に閉じ込め、その周回飛行時間から質量の精密測定を行う装置である⁷⁾。10⁵以上の分解能を有し、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。この装置は理研のガス充填型反跳イオン分離器(Gas-filled Recoil Ion Separator: GARIS II)の焦点面に設置され、これまでに 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に成功した⁸⁾。同時に MRTOF 前段の He⁺イオンガイド入射部を冷却(~200 K)することによって、2 価の重イオンが効率よく測定できることがわかった⁹⁾。今後の超重核領域の装置開発・質量測定の上で重要な知見である。

2017 年度より開始された特別推進研究（代表：和田）では、理研 RIBF 施設の世界最高水準の短

寿命核生成能力をフルに利用して、短寿命原子核の網羅的質量測定を企画している（図3）。これによって、超重核領域における原子核の安定性に対する基本データが蓄積されるとともに新たな超重核同定への途が切り拓かれるとともに、天体における元素合成過程研究に含まれる核データの曖昧さが大きく払拭されるものと期待される。韓国基礎科学院との共同研究でも、上記計画と軌を一にして KISS が得意とする重質量中性子過剰短寿命核の質量測定(KISS-MRTOF)を目指しており、今年度中に予備的実験を開始する。

参考文献

- 1) Y. Hirayama et al., "On-line experimental results of an argon gas cell-based laser ion source (KEK Isotope Separation System)" , Nucl. Instrum. Meth. B376, 52, 2016. and Y. Hirayama et al., "Doughnut-shaped gas cell for KEK Isotope Separation System", Nucl. Instrum. Meth. B412, 11, 2017.
- 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/wncs/en/publications.html>
- 4) Y. Hirayama et al., " In-gas-cell laser spectroscopy of the magnetic dipole moment of the N~ 126 isotope ^{199}Pt ", Phys. Rev. C96, 014307, 2017.
- 5) 向井もも、他、「KISS II: $^{196-198}\text{Ir}$ のレーザー共鳴イオン化核分光」日本物理学会、秋季大会、9/12-15、宇都宮大 and M. Mukai et al., "High-efficiency and low-background multi-segmented proportional gas counter for β -decay spectroscopy", Nucl. Instrum. Meth. A884, 2018, 1.
- 6) 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.
- 7) P. Schury et al., "First online multireflection time-of-flight mass measurements of isobar chains produced by fusion-evaporation reactions: Toward identification of superheavy elements via mass spectroscopy", Phys. Rev. C95, 011305R, 2017.
- 8) Y. Ito et al., "First direct mass measurements of hot-fusion transuranium isotopes with an MRTOF-MS", arXiv:1709.06468v1, S. Kimura et al., "Atomic masses of intermediate-mass neutron-deficient nuclei with 10~ppb-level precision via multireflection time-of-flight mass spectrograph", arXiv:1706.00186, and M. Rosenbusch et al., "New mass anchor points for neutron-deficient heavy nuclei from direct mass measurements of radium and actinium isotopes", arXiv: 1801.02823.
- 9) P. Schury et al., "Observation of doubly-charged ions of francium isotopes extracted from a gas cell", Nucl. Instrum. Meth. B407, 160, 2017.

湿式法による亜鉛-鉄複合酸化物微粒子の合成

Synthesis of Zinc-Iron Oxide Nanocomposite by Wet Chemical Method

東理大¹、電通大²、理研³

伊藤帆奈美¹、天笠翔太¹、西田直樹¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹

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

¹Tokyo University of Science

²The University of Electro-Communications

³RIKEN

1. はじめに

鉄酸化物微粒子は優れた磁性体であり、磁性材料としてドラッグデリバリーや MRI の造影剤など様々な分野で応用されている。オキシ水酸化鉄 FeOOH のなかで、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH が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物性的に特に興味深い物質である[1]。また δ -FeOOH 微粒子は、超常磁性を示すことや光触媒へ応用できることが報告されており、さらなる研究が必要となっている[2,3]。しかし、 δ -FeOOH は自然界にほとんど存在せず、合成手法も限られていた。これまでは、 δ -FeOOH は Fe(OH)₂ の急激な酸化によってのみ得られると考えられてきたが、我々は、Fe₃O₄ の酸化によって合成する新しい反応経路を見出し、液相中で簡便に合成する手法を開発した[4]。

一方、鉄酸化物微粒子に鉄以外の金属をドーピングすると磁性構造を変化させることができ、中でも非磁性の亜鉛をドーピングするとその変化は顕著である[5-7]。亜鉛のドーピング量によって磁性構造を制御できることが報告されており、亜鉛のドーピング量を増加させると磁化や内部磁場は小さくなると予想できる。しかし、亜鉛をごく微量ドーピングした場合には、磁化が増大することが報告されている[5,7]。こうした亜鉛をドーピングした鉄化合物の磁気的性質を研究することは応用面から非常に重要である。本研究では、先行研究の合成手法を用いて亜鉛フェライトを合成し、それを酸化することで亜鉛-鉄複合酸化物微粒子を簡便に合成することを目的とした[4,8]。

2. 実験

塩化亜鉛と塩化鉄四水和物をモル比 7:3、6:4、5:5、4:6、3:7 で混合し、ゼラチン、酒石酸ナトリウム、水酸化ナトリウムとともに蒸留水に溶解した。超音波照射下でヒドラジン水溶液を滴下し、得られた沈殿を遠心分離したのち水とエタノールで洗浄、真空乾燥し、亜鉛-鉄複合酸化物微粒子を得た。ICP 発光分光 ICP-AES(SPS3520UV)、粉末 X 線回折 XRD(RIGAKU RINT2500 Cu-K α 線)、透過型電子顕微鏡 TEM(JEOL JEM-2100)、メスバウアー分光法(⁵⁷Co/Rh 線源)による分析を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に XRD の測定結果を示す。Zn/Fe=7/3、6/4 の試料では ZnFe_2O_4 (JCPDS Card No. 22-1012)または Fe_3O_4 (JCPDS Card No. 19-629)に一致するピークが見られた。 ZnFe_2O_4 と Fe_3O_4 のパターンは非常に似ており、XRD だけでは判別ができない。亜鉛の混合比が小さくなると、Zn/Fe=4/6 の試料で $\delta\text{-FeOOH}$ (JCPDS Card No. 13-87)に一致するピークが現れた。Zn/Fe=5/5 の試料では強度は弱い $\delta\text{-FeOOH}$ に一致するピークが見られた。亜鉛の混合比が最も小さい Zn/Fe=3/7 の試料では $\delta\text{-FeOOH}$ に一致するピークのみが見られた。

Fig.2 に ICP-AES から求めた試料中の Zn/Fe モル比と出発物質の Zn/Fe モル比を示す。XRD から金属亜鉛や亜鉛酸化物などの亜鉛に由来するピークは見られなかったが、全ての試料に亜鉛を含有することを確認した。これより、 Fe_3O_4 や $\delta\text{-FeOOH}$ に確かに亜鉛がドーピングされているといえる。

Fig.3 に TEM 像を示す。亜鉛の混合比の大きい Zn/Fe=7/3、6/4 の試料では 10 nm 程度の球形の粒子が見られた。亜鉛の混合比が小さくなると Zn/Fe=5/5、4/6 の試料で、長軸 100 nm 程度の針状の粒子が現れ、亜鉛の混合比が最小の Zn/Fe=3/7 の試料ではこの針状の粒子のみが見られた。文献では、 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ は球形[5]、 $\delta\text{-FeOOH}$ は針状の粒子であると報告されており[2]、本研究の結果と一致している。球形粒子を仮定したシェラーの式を用いて、XRD パターンから結晶子の大きさを見積もった。Zn/Fe=6/4 の試料では 10 nm と求められ、TEM の結果と一致した。一方、Zn/Fe=3/7 の試料では 11 nm と求められ、TEM の結果とは一致しなかった。これは、Zn/Fe=3/7 の試料は球形粒子ではなく、実際には針状の粒子であったためだと考えられる。

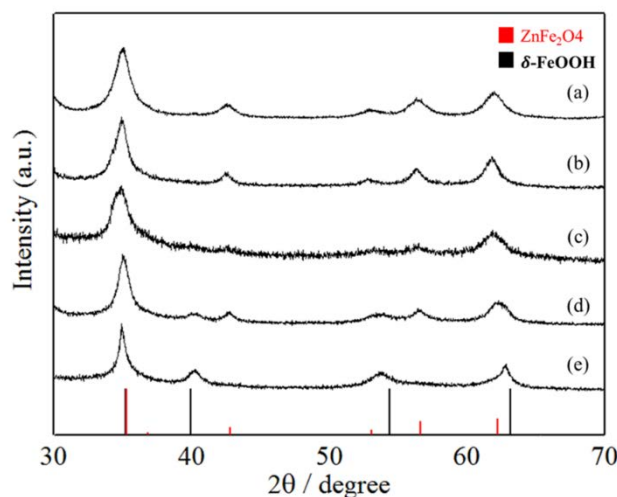


Fig. 1 XRD patterns for the (a), (b), (c), (d), and (e) samples synthesized from mixtures of Zn/Fe = 7/3, 6/4, 5/5, 4/6 and 3/7, respectively.

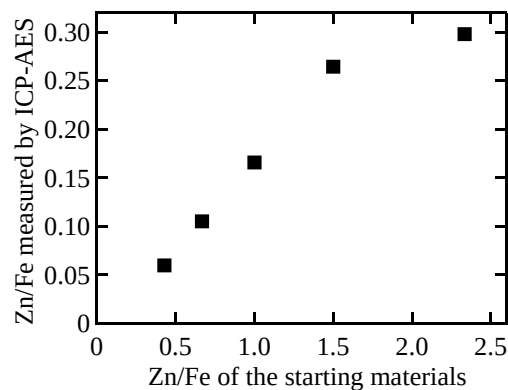


Fig. 2 Relationship between the Zn/Fe molar ratios of the nanoparticles measured using ICP-AES and the nominal molar ratios of the starting materials.

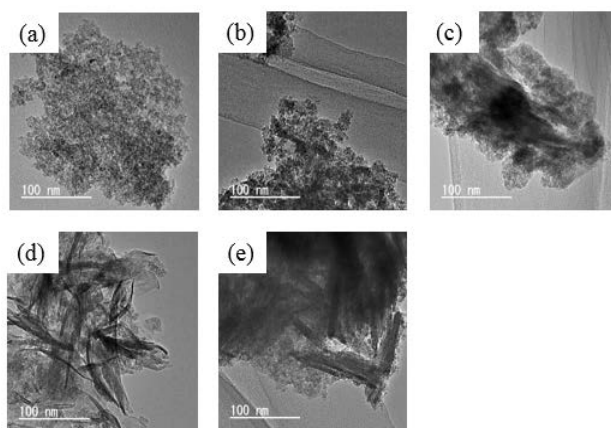


Fig. 3 TEM images of the (a), (b), (c), (d), and (e) samples synthesized from mixtures of Zn/Fe = 7/3, 6/4, 5/5, 4/6 and 3/7, respectively.

Fig.4a に Zn/Fe=6/4 の試料のメスバウアースペクトルを示す。また得られたパラメーターを Table 1 に示す。室温では超常磁性による 1 つのダブルレットが観測された。低温では 2 組のセクステットと内部磁場分布を持つ成分が観測された。2 組のセクステットはそれぞれ $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 中の四面体サイト(A)、八面体サイト(B)に対応している。内部磁場分布を持つ成分は、微粒子の表面や亜鉛ドーブによる格子欠陥と考えた。

$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 中で亜鉛が占めるサイトは、バルクの状態では A サイトである。一方、微粒子では合成方法などによって、A、B の両サイトを占めることが報告されている[9,10]。 Fe_3O_4 では A サイトの鉄と B サイトの鉄の面積比は $\text{Fe}_A/\text{Fe}_B=0.5$ であるので、 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ではメスバウアースペクトルの面積比から見積もることができる[9]。Zn/Fe=6/4 の試料では、 $\text{Fe}_A/\text{Fe}_B=1.7$ であるので、亜鉛は B サイトを占めていると考えられる。

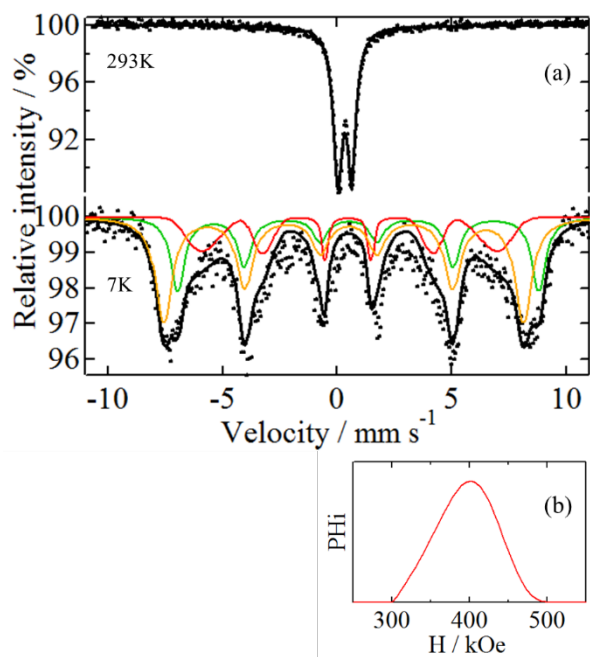


Fig. 4 (a) Mössbauer spectra for the sample synthesized from mixtures of Zn/Fe=6/4 measured at 293 K and 7 K, and (b) the hyperfine magnetic field distribution.

Table 1 Mössbauer parameters obtained at 293 K and 7 K for the sample synthesized from mixtures of Zn/Fe=6/4.

Temperature K	Component	δ mm s ⁻¹	ΔE_Q mm s ⁻¹	H kOe	Γ mm s ⁻¹	Yields %
293	$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.32(0)	0.61(0)		0.66(3)	100
	$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (DHMF)	0.49(3)	0.06(7)	402*		21.5
7	$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (i)	0.39(6)	-0.22(13)	486(1)	0.88(7)	49.5
	$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (ii)	0.70(8)	0.42(16)	488(1)	0.73(10)	29.0

Fig.5a に Zn/Fe=5/5 の試料のメスバウアースペクトルを示す。また得られたパラメーターを Table 2 に示す。室温では超常磁性によるダブルレットが観測された。低温では 3 組のセクステットと内部磁場分布を持つ成分が観測された。2 組のセクステットはそれぞれ $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 中の A サイト、B サイトに対応していて、残りの 1 組は $\delta\text{-FeOOH}$ に対応している。内部磁場分布を持つ成分は、微粒子の表面や亜鉛ドーブによる格子欠陥と考えた。また $\text{Fe}_A/\text{Fe}_B=1.2$ であり、Zn/Fe=6/4 の試料よりも小さくなった。これは、亜鉛の含有比が小さくなったためである。

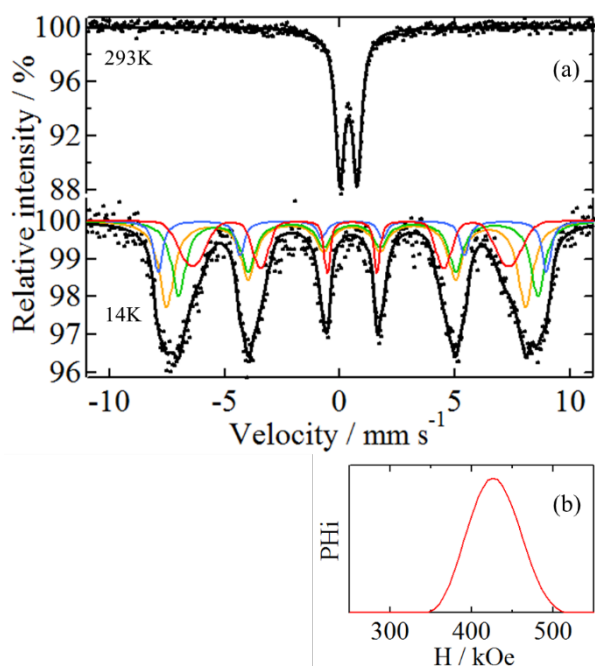


Fig. 5 (a) Mössbauer spectra for the sample synthesized from mixtures of Zn/Fe=5/5 measured at 293 K and 14 K, and (b) the hyperfine magnetic field distribution.

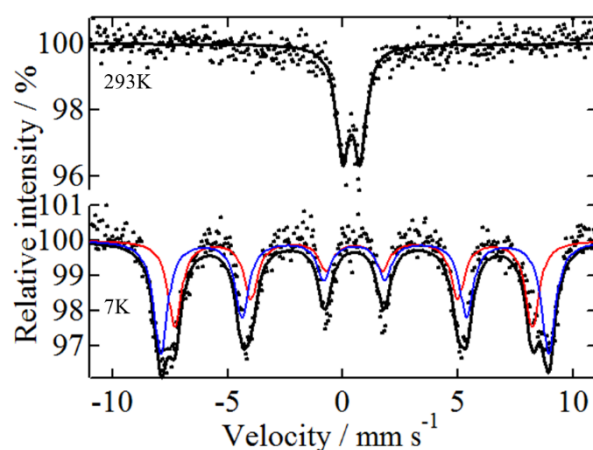


Fig. 6 Mössbauer spectra for the sample synthesized from mixtures of Zn/Fe=3/7 measured at 293 K and 7 K.

Table 2 Mössbauer parameters obtained at 293 K and 14 K for the sample synthesized from mixtures of Zn/Fe=5/5.

Temperature K	Component	δ mm s ⁻¹	ΔE_Q mm s ⁻¹	H kOe	Γ mm s ⁻¹	Yields %
293	Zn _x Fe _{3-x} O ₄	0.37(0)	0.73(0)		0.56(1)	100
	δ -Zn _x Fe _{1-x} OOH					
14	Zn _x Fe _{3-x} O ₄ (DHMF)	0.49(2)	-0.07(4)	426*		23.0
	Zn _x Fe _{3-x} O ₄ (i)	0.39(15)	0.25(30)	483(3)	0.78(10)	35.6
	Zn _x Fe _{3-x} O ₄ (ii)	0.66(16)	0.27(33)	483(3)	0.73(12)	29.0
	δ -Zn _x Fe _{1-x} OOH	0.54(2)	0.00(3)	522(2)	0.45(8)	12.4

Fig.6a に Zn/Fe=3/7 の試料のメスバウアースペクトルを示す。また得られたパラメーターを Table 3 に示す。室温では超常磁性によるダブルレットが観測された。低温では 2 組のセクステットが見られた。これらの成分は先行研究の δ -FeOOH 微粒子のよるパラメーターとほぼ同じであった。内部磁場が小さい成分は、微粒子の表面や亜鉛ドーピングによる格子欠陥であると考えられる。

Table 3 Mössbauer parameters obtained at 293 K and 7 K for Zn/Fe=3/7.

Temperature K	Component	δ mm s ⁻¹	ΔE_Q mm s ⁻¹	H kOe	Γ mm s ⁻¹	Yields %
293	δ -Zn _x Fe _{1-x} OOH	0.36(1)	0.76(2)		0.66(3)	100
7	δ -Zn _x Fe _{1-x} OOH (i)	0.46(2)	-0.07(3)	477(1)	0.70(6)	37.6
	δ -Zn _x Fe _{1-x} OOH (ii)	0.50(1)	0.01(2)	519(1)	0.75(4)	62.4

先行研究から、 δ -FeOOH は前駆体である Fe₃O₄ の急激な酸化によって生成することが見出されている[4]。本研究では、亜鉛の混合比の大きい Zn/Fe=7/3、6/4 の試料ではマグネタイト中の Fe²⁺の多くが Zn²⁺に置換され、急激な鉄の酸化が抑制されて Zn_xFe_{3-x}O₄ が生成したと考えられる。一方、亜鉛の混合比が最小の Zn/Fe=3/7 の試料では、大気に暴露する前は Fe²⁺を多く含む Zn_xFe^{II}_{1-x}Fe^{III}₂O₄ の状態であり、大気に接すると急激に酸化して δ -Zn_xFe_{1-x}OOH が生成したと考えられる。

4. 結論

湿式法により亜鉛-鉄複合酸化物微粒子を簡便に合成した。XRD とメスバウアースペクトルから、亜鉛の混合比の大きい試料では Zn_xFe_{3-x}O₄、亜鉛の混合比の小さい試料では δ -Zn_xFe_{1-x}OOH が生成した。液相で生成するマグネタイト中の Fe²⁺が Zn²⁺に置換されると Zn_xFe_{3-x}O₄ が生成するが、Zn²⁺への置換量が少ないと酸化して δ -Zn_xFe_{1-x}OOH が生成したと考えられる。

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. Y. Polyakov, A. E. Goldt, T. A. Sorkina, I. V. Perminova, D. A. Pankratov, E. A. Goodilin, Y. D. Tretyakov, CrystEngComm. **14**, 8097–8102 (2012)
- [3] M. C. Pereira, E. M. Garcia, A. C. Silva, E. Lorencon, J. D. Ardisson, E. Murad, J. D. Fabris, T. Matencio, T. C. Ramalho, M. V. J. Rocha, J. Mater. Chem. **21**, 10280-10282 (2011)
- [4] N. Nishida, S. Amagasa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, Appl. Surf. Sci. **387**, 996-1001 (2016)
- [5] X. Liu, J. Liu, S. Zhang, Z. Nan, Q. Shi, J. Phys. Chem. C. **120**, 1328–1341 (2016)
- [6] J. Zhu, Z. Nan, J. Phys. Chem. C. **121**, 9612–9620 (2017)
- [7] J. Liu, Y. Bin, M. Matsuo, J. Phys. Chem. C. **116**, 134-143 (2012)
- [8] N. Nishida, S. Amagasa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, Hyperfine Interact. **237**, 111 (2016)
- [9] Y. H. Li, S. Y. An, C. S. Kim, IEEE. T. MAGN. **49**, 7 (2013)
- [10] S. Ferrari, J. C. Apesteguy, F. D. Saccone, IEEE. T. MAGN. **51**, 6 (2015)

液中レーザーアブレーションで生成した炭化鉄微粒子の

レーザー光照射による変化

Effects of Laser Irradiation on Iron Carbide Nanoparticles Produced
by Laser Ablation in Organic Solvent

東理大¹、電通大²、理研³

天笠翔太¹、西田直樹¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹

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

¹Tokyo Univ. of Science

²The University of Electro-Communications

³RIKEN

1. はじめに

液中レーザーアブレーション法は金属固体と適切な溶媒を組み合わせることで目的とする金属化合物微粒子を合成できる簡便な方法である。レーザーアブレーションによって生じた金属プラズマは溶媒分子と高エネルギーで反応しながら冷却されるため、準安定相の化合物を生成が期待できる。鉄をターゲットとした場合、溶媒として水を用いると酸化鉄微粒子が生成する[1]。また、有機溶媒を用いると炭化鉄微粒子が生成するが[2-4]、ビーカーなどを容器とした大気開放型の実験系や溶存気体の影響によって、酸化鉄が同時に生成してしまう欠点がある。さらに生成した微粒子は液中に滞留するため、これがレーザー光に晒されることで別の反応が進行することがあり、特に化合物微粒子はその組成変化が起こることがある。我々はこれまでに、上記の問題点を解決するために、密閉型容器と溶媒の脱気によって酸化鉄の生成を抑制し[5]、溶媒循環型容器を新たに製作して滞留粒子のレーザー光照射を抑制できることを報告した[6]。

一方で、微粒子を懸濁させた溶液へのレーザー光照射も多くの研究がなされており、粒径変化や組成変化が起こることが報告されている[7,8]。しかし、炭化鉄微粒子については報告例がなく、その影響を詳細に調べる必要がある。我々は溶媒にエタノールを用いて鉄のレーザーアブレーションによって生じた試料 (laser ablation sample; LA) と引き続くレーザー照射によって変化した試料 (laser irradiation sample; LI) を比較した結果、LA では準安定相とみられる炭化鉄が生成したのに対し、LI によって粒径の増大と準安定相の消失が起こり、最も安定な炭化鉄である Fe₃C に変化することを報告した[9]。

以上の結果を踏まえて、ここでは溶媒として n-ヘキサンを用いて炭化鉄微粒子を生成し、LA と LI の比較をメスバウアー分光法、粉末 X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM, HR-TEM) によって行った結果について報告する。

2. 実験

ガラス製の容器にターゲット試料保持台とレーザー集光用凸レンズを取り付け、これにダイヤフラムポンプとフィルター (セルロースアセテート製、孔径 0.45 μm) を

接続し、溶媒循環型容器とした。この溶媒循環型容器は大気と遮断されるよう設計した。試料保持台には ^{57}Fe 濃縮した金属鉄を取り付け、予め脱気精製した n -ヘキサンを 200 mL 充填した。Nd:YAG レーザーの第二高調波 (Continuum, Surelite I-10, 532 nm, 100 mJ/pulse, 10Hz) を用いて、溶媒を循環させながら 30 分間レーザーアブレーションを行い、LA を得た。さらに LA を同様の溶媒へ再懸濁し、レーザー光を集光せずに 3 時間照射して LI を得た。得られた微粒子(LA と LI)は $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ による透過型メスbauer分光測定、XRD、TEM、HR-TEM により分析した。

3. 結果と考察

Fig.1 に n -ヘキサンを溶媒に用いて得られた LA 及び LI の TEM 像、HR-TEM 像、及び粒径分布を示す。LA (Fig. 1a) は平均粒径が 13 nm の球形粒子と無定形物質が混在して生成した。HR-TEM 像(Fig.1b) より球状粒子を覆う物質はグラファイト (面間隔 $d=0.35$ nm) であることがわかった。この無定形物質はエタノールを用いた場合[9]に比べて多く見られた。レーザーアブレーションで生成する鉄プラズマは、冷却時に溶媒を分解して化合物微粒子が生成する[1-6, 9]。 n -ヘキサンではエタノールに比べて 1 分子あたりの炭素原子数が多く、過剰な炭素が炭化鉄粒子の周りに生成したと考えられる。LI (Fig. 1c) は粒径分布が広がり、平均粒径は 26 nm に増大した。粒径の増大はレーザー光照射により粒子と無定形物質が加熱されて粒子同士が溶解・凝集したためであると考えられる。

Fig.2 にそれぞれの XRD パターンを示す。LA では Fe_3C のパターンが見られた。一方 LI では、LA に比べて明瞭なパターンが見られなくなった。バックグラウンドと比較すると LA と同様の位置に不明瞭な回折が僅かに見られた。液中レーザーアブレーションでは XRD パターンにあらわれない微小な結晶子が集まった粒子やアモルファスとなることがある[6,9]。それらを詳細に分析するためにメスbauer分光測定を行った。

Fig.3 に LA のメスbauerスペクトルを示す。293 K と 7 K のどちらにおいても Fe_3C のセクステットのみではフィットできず、他の成分の混在がみられた。293 K のスペクトル(Fig.3a)では、 Fe_3C の他に内部磁場分布をもつ成分、常磁性成分、 Fe_3C よりも内部磁場の大きい成分がみられた。内部磁場分布を持つ成分は内部磁場の最頻値が 20 T であり、 Fe_3C の格子欠陥をもつ成分であることが考えられる。常磁性成分は、炭

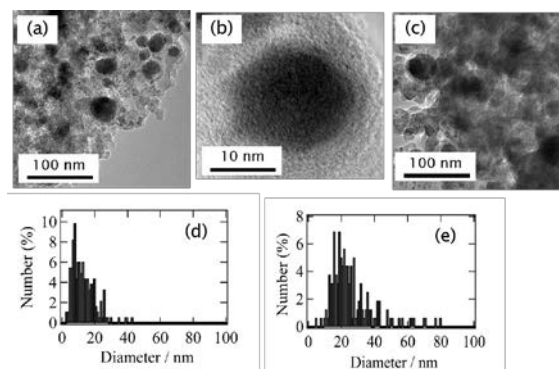


Fig.1 (a) TEM image and (b) HR-TEM image of nanoparticles produced by LA in n -hexane. (c) TEM image of nanoparticles produced by LI of the LA particles suspended in n -hexane. Particle size distribution of the nanoparticles produced by (d)LA and (e) LI.

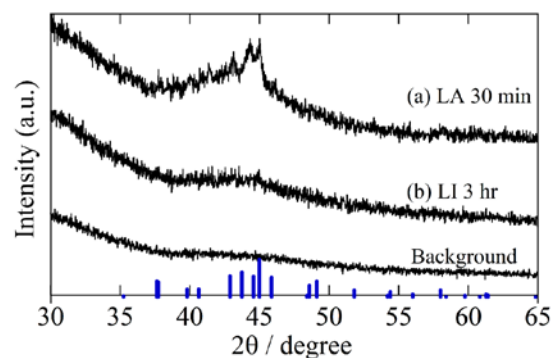


Fig.2 XRD patterns obtained from (a) LA and (b) LI. Bars in the figure denote Fe_3C (PDF#00-035-0772)

化鉄において鉄と炭素のアモルファスとなっているものと、超常磁性によるものであることが考えられる。大きな内部磁場を持つ磁気分裂成分は、 α -Fe より小さな内部磁場を持っている。そのため Fe_3C に比べて炭素固溶量が小さい炭化鉄であると考えられる。7 K で測定したスペクトル(Fig.3b)では Fe_3C 及び内部磁場分布を持つ成分、 Fe_3C よりも内部磁場の大きい成分が見られた。293 K で見られた常磁性成分は消失し、内部磁場分布成分の一部となったと考えられる。面積強度から成分比を見積もると、293 K での内部磁場分布をもつ成分と超常磁性成分の和が、7 K における内部磁場分布をもつ成分がほぼ等しくなった。大きな内部磁場の大きい成分は、293 K 測定の場合と比較して、7 K で内部磁場がさらに大きくなった。準安定相の炭化鉄のメスバウアーパラメーターが理論計算によって予測されており[10]、大きな内部磁場を持つ成分の内部磁場の値は Fe_4C の計算値と近いことがわかった。 Fe_4C は高温で安定な γ -Fe と同じ fcc 構造を有し、四面体サイトまたは八面体サイトに炭素が侵入した構造をもつと考えられている[11]。準安定相の Fe_4C は液中レーザーアブレーションの高温高压反応場で生成したのち急冷却され、さらに微粒子化したことで得られたと考えられる。また、この成分は XRD パターンでは見られず長周期的構造を有していない。

Fig.4 に LI のメスバウアースペクトルを示す。293 K のスペクトル(Fig.4a)では Fe_3C と内部磁場分布をもつ成分、および常磁性成分が見られた。LA で見られた Fe_4C は LI では見られず、レーザー照射により安定な Fe_3C へ変化したと考えられる。

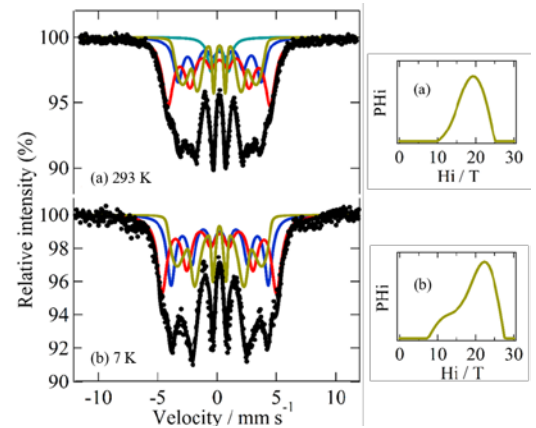


Fig.3 Mössbauer Spectra of LA particles acquired at (a) 293 and 7 K. The distributions of hyperfine magnetic fields are indicated on the right side.

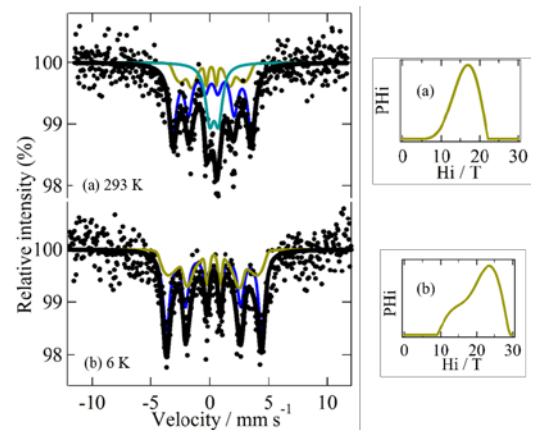


Fig.4 Mössbauer Spectra of LI particles acquired at (a) 293 and 6 K. The distributions of hyperfine magnetic fields are indicated on the right side.

Table 1 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig. 3.

Temp.	Component	δ mm s ⁻¹	ΔE_Q mm s ⁻¹	H T	Γ mm s ⁻¹	Yields %
293 K	Fe_3C	0.19(1)	0.03(3)	21.6(1)	0.88(7)	23
	Fe_4C	0.18(1)	-0.02(1)	26.6(1)	1.10(3)	43
	$\text{Fe}_3\text{C}(\text{DHMF})$	0.18(1)	-0.01(2)	20*		28
	$\text{Fe}_3\text{C}(\text{SPM})$	0.21(1)	1.42(3)		0.70(5)	7
8 K	Fe_3C	0.22(1)	-0.00(2)	25.3(1)	0.81(3)	29
	Fe_4C	0.21(1)	-0.02(2)	29.8(1)	0.98(3)	38
	$\text{Fe}_3\text{C}(\text{DHMF})$	0.18(1)	-0.01(2)	23*		32

Table 2 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig. 4.

Temp.	Component	δ mm s ⁻¹	ΔE_Q mm s ⁻¹	H T	Γ mm s ⁻¹	Yields %
293 K	Fe_3C	0.17(2)	0.05(4)	20.8(2)	0.76(6)	57
	$\text{Fe}_3\text{C}(\text{DHMF})$	0.15(6)	0.06(9)	17*		20
	$\text{Fe}_3\text{C}(\text{SPM})$	0.35(4)	0.74(7)		0.83(18)	23
3 K	Fe_3C	0.32(2)	0.05(4)	25.0(1)	0.69(2)	62
	$\text{Fe}_3\text{C}(\text{DHMF})$	0.28(5)	-0.10(10)	23*		38

この変化は粒子周りの無定形炭素から炭素原子が Fe_4C へ供給されたためである。6 K のスペクトル(Fig.4b)では常磁性成分が消失し、 Fe_3C と内部磁場分布をもつ成分のみが見られた。このことから、293 K のスペクトルにおけるダブレットは超常磁性成分であり、6 K のスペクトルでは内部磁場分布をもつ成分の一部となっていると考えられる。

n-ヘキサンを溶媒としたサンプルにおいて、LI では XRD パターンとメスバウアースペクトルからエタノールとは異なる傾向が見られた。エタノールでは LI 後に平均粒径の増大、XRD パターンが明瞭になり、メスバウアースペクトルでは室温、低温の測定で両方共 Fe_3C の磁気分裂成分のみが観測された。つまり LI で粒径増大に伴い結晶成長が同時に起こった[9]。一方で n-ヘキサンをを用いた場合、平均粒径の増大は見られたが、XRD パターンは不明瞭になり、メスバウアースペクトルでは超常磁性成分が観測された。これらの変化は、結晶成長によっておこるものとは逆の結果であり、LI で結晶子が小さくなったことが示唆された。 Fe_4C から Fe_3C へ組成変化するときには結晶構造が変化し、同時に加熱されて結晶成長が起こると考えられる。そのため、エタノールでは組成変化と結晶成長の両方が見られた。一方、n-ヘキサンをを用いた場合、出発物質である LA は粒子以外の炭素がエタノールに比べて多く生成しており、 Fe_4C から Fe_3C への組成変化は起こるが、結晶成長が十分でないため超常磁性の成分が残っていると考えられる。

4. 結論

溶媒に n-ヘキサンを用いたとき、平均粒径 13 nm の球形粒子と無定形物質が LA として生成し、 Fe_3C と Fe_3C の格子欠陥、及び長周期的構造を持たない Fe_4C として得られた。n-ヘキサン中に再懸濁させてレーザー光照射すると LI として Fe_4C が消失し、 Fe_3C のみとなった。エタノールと比較して LA で無定形炭素が過剰に生成し、また LI での結晶成長が十分に起こらないことが明らかとなった。

参考文献

- [1] P. Liu, W. Cai, and H. Zeng, *J. Phys.Chem.C* **112**, 3261-3266 (2008)
- [2] V. Amendola, P. Riello, and M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. C* **115**, 5140-5146 (2011)
- [3] L. Franzel, M. F. Bertino, Z. J. Huda, and E. E. Carpenter, *Appl. Surf. Sci.* **261**, 332-336 (2012)
- [4] A. Kanitz, J. S. Hoppius, M. del Mar Sanz, M. Maicas, A. Ostendorf, and E. L. Girevich, *ChemPhysChem* **18**, 1-10 (2017)
- [5] T. Matsue, Y. Yamada, and Y. Kobayashi, *Hyperfine Interact.* **205**, 31-35 (2012)
- [6] S. Amagasa, N. Nishida, Y. Kobayashi, and Y. Yamada, *Hyperfine Interact.* **237**, 110 (2016)
- [7] Z. S.-Warkocka, K. Kawaguchi, H. Wang, Y. Katou, and N. Koshizaki, *Nanoscale Res. Lett.* **6**: 226 (7 pages) (2011)
- [8] A. Pyatenko, H. Wang, N. Koshizaki, and T. Tsuji *Laser Photonics Rev.* **7**, No. 4, 596–604 (2013)
- [9] S. Amagasa, N. Nishida, Y. Kobayashi, and Y. Yamada, *Hyperfine Interact.* **238**, 83 (2017)
- [10] 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)
- [11] C.-M. Deng, C.-F. Huo, L.-L. Bao, X.-R. Shi, Y.-W. Li, J. Wang, and H. Jiao, *Chem. Phys. Lett.* **448**, 83–87 (2007)

**平成 29 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 IV」プログラム**

於: 京都大学原子炉実験所 事務棟大会議室

(講演時間 20 分+質疑応答 5 分)

平成 29 年 12 月 20 日(水) 13:45~17:30

はじめに 13:45~13:50

(座長 小林義男) 13:50~14:40

- | | | |
|--|------|---------|
| 1) 京大原子炉におけるメスバウアー分光の現状 | 北尾真司 | (京大原子炉) |
| 2) 1,4-ビス(4-ピリジル)ベンゼン型架橋配位子を用いた鉄(II)集積型錯体のスピנקロスオーバー現象 | 吉浪啓介 | (広大院理) |

---休憩 14:40~14:50---

(座長 中島 寛) 14:50~16:05

- | | | |
|--|------|-----------|
| 3) Mössbauer spectroscopy applications in novel environmental and energy catalysts | 王 軍虎 | (大連化学物理研) |
| 4) 化学的手法による新奇な鉄酸化物ナノ粒子の作製 | 西田直樹 | (東理大理) |
| 5) エチレンおよびアセチレン・マトリックス中に注入された Fe 原子のメスバウアースペクトル | 小林義男 | (電通大院先進) |

---休憩 16:05~16:15---

(座長 谷垣 実) 16:15~17:30

- | | | |
|---|------|--------|
| 6) 炭素 9 の β -NMR | 杉原貴信 | (阪大院理) |
| 7) (p, n)逆運動学反応によるスピン偏極 ^{12}N ビーム生成機構 | 三原基嗣 | (阪大院理) |
| 8) スピン 1/2 のベータ NMR プローブ核 ^{15}C , ^{17}N の開発 | 南園忠則 | (阪大院理) |

---懇親会 18:00~20:00---

平成 29 年 12 月 21 日(木) 9:45~15:15

(座長 三原基嗣) 9:45~10:35

- | | | |
|--|------|------------------|
| 9) ミュオンスピン緩和法によるアルミ合金中の原子空孔研究 | 西村克彦 | (富山大工) |
| 10) 重い電子化合物 $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ (T:遷移金属)における Sm 価数と磁性 | 筒井智嗣 | (JASRI/SPring-8) |

---休憩 10:35~10:45---

(座長 山田康洋) 10:45~12:00

- | | | |
|---|------|---------|
| 11) 双安定性を示す Hofmann-like 高分子錯体 | 北澤孝史 | (東邦大理) |
| 12) 鉄混合原子価錯体における連結異性と電荷移動相転移に及ぼす効果のメスバウアー分光研究 | 小島憲道 | (豊田理研) |
| 13) スピネル型化合物中 Cd-111 の核スピン緩和 | 佐藤 渉 | (金沢大理工) |

---昼食 12:00~13:00---

(座長 谷口秋洋) 13:00~14:15

- | | | |
|--|------|-----------|
| 14) CaF_2 のインビーム・メスバウアー分光 | 高濱矩子 | (電通大院) |
| 15) LaBr_3 シンチレーターを用いた励起準位の寿命測定 | 大野臣悟 | (名古屋大院工) |
| 16) KISS、超微細構造測定と質量測定の実況 | 宮武宇也 | (KEK(和光)) |

---休憩 14:15~14:25---

(座長 北澤孝史) 14:25~15:15

- | | | |
|---|-------|---------|
| 17) 湿式法による亜鉛-鉄複合酸化物微粒子の合成 | 伊藤帆奈美 | (東理大院理) |
| 18) 液中レーザーアブレーションで生成した炭化鉄微粒子のレーザー光照射による変化 | 天笠翔太 | (東理大院理) |

平成 29 年度専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 IV」
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	久保謙哉	国際基督教大
佐藤 渉	金沢大	宮武宇也	KEK, WNSC
西村克彦	富山大学	小島憲道	豊田理化学研
小林義男	電通大	筒井智嗣	JASRI
高濱矩子	電通大	王 軍虎	大連化学物理研究所
山田康洋	東理大		
西田直樹	東理大		
天笠翔太	東理大		
伊藤帆奈美	東理大		
北澤孝史	東邦大	(所内)	
柴田理尋	名古屋大	大久保嘉高	
大野臣悟	名古屋大	瀬戸 誠	
常山正幸	京大	谷口秋洋	
松多健策	阪大	北尾真司	
三原基嗣	阪大	谷垣 実	
南園忠則	阪大	小林康浩	
杉原貴信	阪大	窪田卓見	
中島 覚	広大	薮内 敦	
吉浪啓介	広大	黒葛真行	

(以上 33 名)

KUR REPORT OF
KYOTO UNIVERSITY RESEARCH
REACTOR INSTITUTE

発行所 京都大学原子炉実験所
発行日 平成 30 年 3 月
住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目
TEL (072) 451- 2300