

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600022

研究課題名(和文) 電圧印加時のメスバウアー分光法の開発と非平衡磁気状態の観測

研究課題名(英文) Development of electric-field-induced Mossbauer spectroscopy toward observation of non-equilibrium states

研究代表者

岡林 潤 (Okabayashi, Jun)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70361508

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：メスバウアー分光法は、Feの局所電子・磁気状態を調べるのに有力である。本研究課題では、メスバウアー分光法に電圧印加によるスペクトル変化を観測できるように工夫することを試みた。クライオスタット中にて電圧を印加できるシステムを構築した。特に、透過法のみならず転換電子分光法による測定を可能にし、温度変化に伴うデバイワラー因子の詳細な変化を調べることができ、X線吸収分光と直接比較できるようにした。この成果を電圧印加時に展開していくために礎を築くことができた。今後、物性パラメータを増やしたメスバウアー分光の展開に向けた準備を整えることができた点が大きな成果となる。

研究成果の概要(英文)：Mossbauer spectroscopy is a powerful technique to investigate the local electronic and magnetic structures around Fe sites. We have developed novel techniques adding the electric-field induced Mossbauer spectroscopy. We prepared the sample holder for applying the electric field during Mossbauer spectroscopy with conversion electron Mossbauer spectroscopy (CEMS). We obtained the results in the temperature dependent Debye-Waller factors in Mossbauer spectra in novel magnetic complexes, which is comparable to the spectra in X-ray absorption. This research opens up the new basic concept adding the physical parameters of electric field into Mossbauer spectroscopy.

研究分野：Mossbauer spectroscopy

キーワード：Mossbauer spectroscopy external field Debye-Waller factor

### 1. 研究開始当初の背景

メスバウアー分光法は、ガンマ線源を用いた Fe の原子核エネルギー準位間 (14.4 keV) の共鳴吸収を用いた磁気分光法である。励起状態の寿命が短いため、Fe イオンの電子・磁気状態を極めて精度よく検出でき、物理学、化学、生物学、地球科学等の様々な研究分野で用いられている。様々な Fe 化合物についてスペクトルが観測されているが、今までの外部物性パラメータとして、測定温度、化合物の組成 (化学圧力、キャリア濃度)、可視光励起が主流であった。そこで本研究では、研究代表者の独自の発想により、電圧印加時の動作中メスバウアー分光法に着目する。このような物性パラメータを増やしたメスバウアー分光法を確立して、この測定手法を用いて初めて解明できる物理現象に適応することが、本研究の着想である。

物質系として、Fe を含む磁性錯体の温度に依存した高スピン-低スピン間のスピントロクロオーバー転移を示す物質群に着目する。原子間距離の変調が容易な配位系錯体では、外場に対する応答に敏感であることが特徴である。温度によるスピントロクロオーバー以外に、光や電場での応答が判れば、新しい機能性材料の制御についての研究が進展する。研究代表者はいままでに、Fe(Iso-nicotinate) [Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 系の配位子の鎖長に依存した転移温度の変化を磁化測定を用いて観測している。これらの物質への外場印加により電子数を変調し、局所的なヤーンテラー効果や軌道縮退を誘発し、転移温度の変調を実現させることが、新原理による分子磁性デバイスの創出につながる。そのため、外場印加時の電子・磁気状態の解明が望まれているのが現状である。

試料への外場印加の際には、透過法が用いられない場合が多い。特に、電圧を印加する場合には、キャパシタ構造を作製する必要があり、電極や基板からのシグナルを除く必要がある。そのためには、反射型の配置にて測定を行う必要があり、転換電子 (CEMS) 検出法が必要となる。この手法を組み込んだメスバウアーシステムの構築とスペクトルの外場変調は、新たな物性パラメータを加えた測定手法を創出することに繋がる。

### 2. 研究の目的

外場印加時のメスバウアー分光法の創出を目指して、検出器を含めたシステムの作製とスペクトルの解析を詳細に行うことを目的とする。特に、以下の 2 項目を進めるこ

とで、メスバウアー分光における物性パラメータの議論を深化させることを目指す。

- (1) 新規なスピントロクロオーバー錯体を合成し、配位子に依存した磁気応答の違いを明確にする。
- (2) メスバウアー分光および X 線吸収分光での温度変化測定から、構造因子の寄与を詳細に調べ、スピントロクロオーバーとデバイワラー因子の相関を明確にする。

これらを目的として、スペクトルの精密解析法の確立、外場印加によるスペクトル測定に向けた萌芽的な研究を進めていくことを最終的な目標とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 外場印加メスバウアー分光装置の開発

本研究にて、図 1 に示すメスバウアー分光システムを立ち上げた。特に、CEMS 検出器を導入した、外場印加システムを構築した。試料ホルダーの設計では、様々な外場印加に対応できるように拡張性を持たせている。学内の放射線管理区域内にてメスバウアー装置を立ち上げ、低温にてメスバウアー分光測定が可能な無振動冷凍機も備えたシステムを設計した。放射線源として <sup>57</sup>Co を用い、効率的にメスバウアー分光測定を行えるシステムを設計した。ネットワーク経由による遠隔操作による測定シーケンスを設定できる点は、測定条件の設定のために管理区域への入室を必要としないシステムとして必要となる。

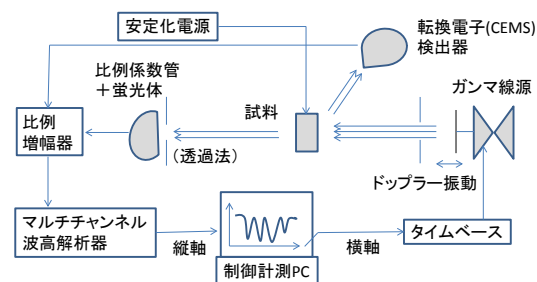


図 1: メスバウアー分光システムの概略図。

#### (2) 新規スピントロクロオーバー錯体の合成と構造物性の評価

Fe<sup>2+</sup>を中心としたスピントロクロオーバー錯体の合成を進め、配位子の異なる試料を作製し、単結晶構造解析 (XRD)、SQUID による磁化測定を進めた。Fe と Au を用いたシアノ基架橋型の錯体、Ni, Pd, Pt と電気陰性度の異

なるイオンを用いた錯体の合成を系統的に行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 新規スピントスオーバー錯体の作製

溶液合成による蒸気拡散法を用い、 $\text{Au}(\text{CN})_2$  と  $\text{FeCl}_2$ 、Ligands 分子の混合による単結晶の育成を行った。合成した単結晶錯体の一例を図 2 に示す。Fe-CN-Au-による 2 次元ネットワークを形成し、上下に isonicotinate 分子が配位する構造となった (錯体 1)。縦方向の配位子分子の鎖長により、スピントスオーバー転移温度の変化を観測した。これは、Fe-CN-Au-ネットワークから成る 2 次元層の間隔を制御し、共同効果および局所的な格子歪がスピントスオーバーに関与することを示している。また、Au-Au 間の親金性相互作用も効いている。

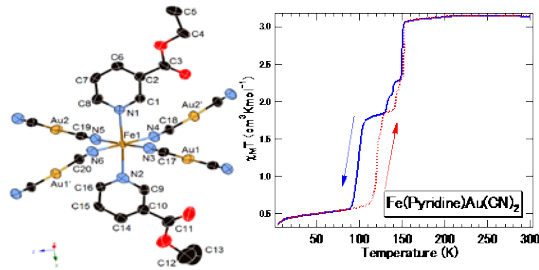


図 2: スピントスオーバー錯体(錯体 1)の模式図と磁化特性。

東京大学低温センターにて測定した SQUID では、明確な高スピン(HS) - 低スピン(LS)転移を観測できた。中には、多段階の転移を示す錯体も存在し、その起源を明確にする必要がある。

X 線吸収分光(XAFS)の温度変化測定を行った。EXAFS からは、最近接原子間距離も算出できる。XAFS では、Fe では HS-LS 転移に

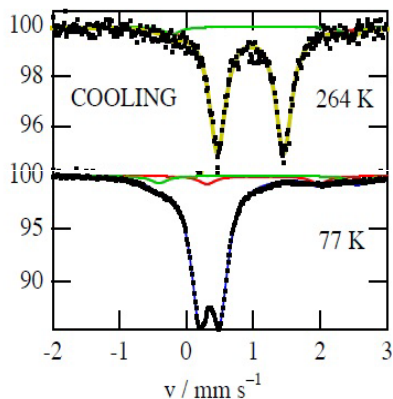


図 3: 錯体 1 の温度に依存したメスバウアー分光スペクトル。

よるピークシフトを観測したが、他イオン側では、スペクトルの変化は見られない。これは、スピントスオーバーが Fe サイトにおいてのみ変調され、Au イオンでは HS-LS 転移に伴い電子状態に変化がないことを示している。EXAFS の解析から Fe 周囲の構造が判るが、XRD から求めたものとほぼ一致した結果となった。メスバウアー分光では、高温では、HS による不対電子の影響により、2 本のピークが観測された。一方 LS では、不対電子が存在せず、1 本のメスバウアー分光スペクトルとなる (図 3)。

##### (2) メスバウアー分光の温度依存性からのデバイワラー因子の評価

温度に依存したメスバウアー分光を錯体 1 について行った。HS, LS の成分の面積を温度に対して対数プロットし、図 4 に示す。HS と LS にて傾きが異なる。形状因子  $f$  は、次式で表される。

$$f = \exp \left[ -\frac{3E_R}{2k_B\Theta_D} \left\{ 1 + 4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) \int_0^{T/\Theta_D} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right]$$

$$f = \exp(-2W) = \exp \left[ -\frac{3E_R}{2k_B T} \right] = \exp \left[ -\frac{3E_Y^2 T}{Mc^2 k_B \Theta^2} \right]$$

ここで、 $\Theta$  はデバイ温度を表す。傾きからデバイ温度を導出でき、図中のように、LS では傾きが大きくなる。(縦軸は  $\ln A$  では負であることを注意。) この結果を考察すると、以下のように考えられる。LS 状態では、原子間距離が短くなる。そのため、結晶の密度は高くなる。密度が高いことは、硬いことを意味する。一般にデバイ温度は物質の硬さ(剛性)を表すため、HS, LS での硬さの違いを反映していることになる。HS, LS での硬さの違いについてメスバウアー分光から議論を進め、外場による錯体の硬さの違いを明確に引き出すことに成功した。

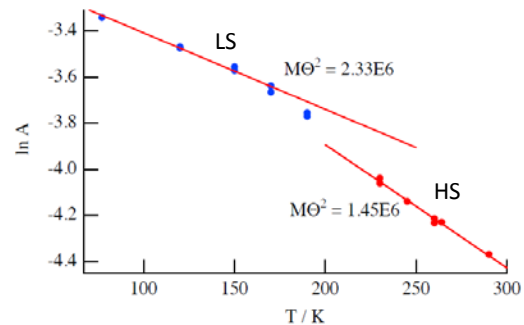


図 4: メスバウアー分光スペクトルの面積強度の温度依存性。

今後は、立ち上げてきたメスバウアー分光装置において、新しい物性パラメータを導入した際のスペクトル測定を実現させ、オリジナルな分光システムの構築を進めていく。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件) (すべて査読有)

- ① 2D spin crossover coordination polymer Fe(hexyl-nicotinate)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. Ueno, J. Okabayashi, and T. Kitazawa, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **89**, 581 (2016). DOI: 10.1246/bcsj.20150411
- ② Ligand 4-X pyridine (X=Cl, Br, I) dependence in Hofmann-type spin crossover complexes: Fe(4-Xpyridine)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, J. Okabayashi, S. Ueno, and T. Kitazawa, Inorganica Chimica Acta, **445**, 17 (2016). DOI:10.1016/j.ica.2016.01.024
- ③ Structural, electronic, and magnetic properties of novel spin crossover complex: Fe(butyl-nicotinate)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Ueno, Shoutaro; Kawasaki, Takeshi; Okabayashi, Jun; Kitazawa, Takafumi, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **88**, 551 (2015). DOI:10.1246/bcsj.20140360
- ④ Temperature-dependent EXAFS study for spin crossover complex: Fe(pyridine)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>, Jun Okabayashi, Shoutaro Ueno, Yuki Wakisaka, Takafumi Kitazawa, Inorg. Chimica Acta 426 (2015) 142. DOI:10.1016/j.ica.2014.11.015
- ⑤ Bis(acetylacetonato)bis(pyrasolato)ruthenate(III) as a redox-active scorpionate ligand, Jun Yoshida, Keisuke Sugawara, Hidetaka Yuge, and Jun Okabayashi, Dalton Transactions 43, 16066 (2014). DOI:10.1039/C4DT02331E
- ⑥ Crystal structure and magnetic properties of the spin crossover complex Fe<sup>II</sup>(ethyl nicotinate)<sub>2</sub>[AuI(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, A. Sugaya, S. Ueno, J. Okabayashi, and T. Kitazawa, New J. Chem. 38, 1955 (2014). DOI:10.1039/CNJO1564E

[学会発表] (計 24 件)

- ① XAFS による Fe(2-Methylpyrazine)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> のスピントロニクスオーバー現象の元素別観測、関谷、岡林他、放射光学会、2016 年 1 月 11 日、東京大学柏キャンパス(千葉県柏市)
- ② Magnetic properties of Co<sup>2+</sup> ion doped Hofmann-type spin-crossover complex: Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>(3-Fluoropyridine)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、松本、岡林他、PACIFICHEM2015, 2015 年 12 月 18 日, Hawaii (USA)
- ③ 2 次元ホフマン型錯体スピントロニクスオーバー挙動のゲスト制御、植木、岡林他、第 5 回 CSJ

化学フェスタ 2015、2015 年 10 月 14 日、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

- ④ Ethyl Isonicotinate を配位子とする Fe(II)-Pt(II)系 Hofmann 型スピントロニクスオーバー錯体、椎名、岡林他、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、2015 年 10 月 14 日、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
- ⑤ 2-Methylpyrazine による 2 次元配位高分子錯体のスピントロニクスオーバー制御、関谷、岡林他、錯体化学討論会、2015 年 9 月 17 日、奈良女子大 (奈良県奈良市)
- ⑥ イソニコチン酸エチルを配位子とする 2 次元スピントロニクスオーバー錯体、椎名、岡林他、錯体化学会第 65 回討論会、2015 年 9 月 17 日、奈良女子大 (奈良県奈良市)
- ⑦ 2-Methylpyrazine を用いた Hofmann 型スピントロニクスオーバー錯体の XAFS による研究、関谷、岡林他、XAFS 討論会、2015 年 7 月 28 日、高エネ研 (茨城県つくば市)
- ⑧ Ethyl Isonicotinate を用いたホフマン型スピントロニクスオーバー錯体の XAFS による研究、椎名、岡林他、XAFS 討論会、2015 年 7 月 28 日、高エネ研 (茨城県つくば市)
- ⑨ Magnetic and Electronic properties of spin crossover complexes Fe(2-Methylpyrazine)<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub> (M=Ni, Pd)、M. Sekiya, J. Okabayashi et al. ACIN2015、2015 年 7 月 8 日、ブリュッセル (ベルギー)
- ⑩ Crystal structure and magnetic properties of spin crossover complex Fe II (Ethyl Isonicotinate)<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>]、H. Shiina, J. Okabayashi et al. ACIN2015、2015 年 7 月 8 日、ブリュッセル (ベルギー)
- ⑪ 多段階スピントロニクスオーバー転移を示す Fe<sup>2+</sup> を含む磁性錯体の XAFS 測定、岡林他、日本放射光学会、2015 年 1 月 10 日、立命館大学 (滋賀県大津市)
- ⑫ 八面体六配位である Fe<sup>2+</sup> と Co<sup>2+</sup> を含む [Au(CN)<sub>2</sub>]-系ホフマン型錯体、松本、岡林他、化学フェスタ、2014 年 10 月 13 日、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
- ⑬ 4-X-pyridine (X = Cl, Br, I) を配位子とする Fe(II)-Au(I)系 Hofmann 型スピントロニクスオーバー錯体、上野、岡林他、化学フェスタ、2014 年 10 月 13 日、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
- ⑭ 4-X-pyridine (X = Cl, Br, I) を配位子とする Fe(II)-Au(I)系スピントロニクスオーバー錯体の結晶構造及び特性評価、上野、岡林他、錯体化学討論会、2014 年 9 月 17 日、中央大学 (東京都文京区)
- ⑮ Fe<sup>2+</sup> と Co<sup>2+</sup> を含むホフマン型錯体の電子状態と磁性、松本、岡林他、錯体化学討論会、2014 年 9 月 17 日、中央大学 (東京都文京区)
- ⑯ 2-Methylpyrazine を用いたスピントロニクスオーバー Fe(II) 錯体の合成及び物性評価、関谷、岡林他、錯体化学討論会、2014 年 9 月 17 日、中央大学 (東京都文京区)
- ⑰ シアノ基で架橋された FeNi 錯体のスピントロニクスオーバー現象における XAFS とメスバウ

アースペクトルの相関、岡林他、XAFS 討論会、  
2014 年 9 月 2 日、徳島大学（徳島県徳島市）

- ⑱ Structural, electronic, and magnetic properties of novel spin crossover complex:  $\text{Fe}(\text{butyl-nicotinate})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ , S. Ueno, J. Okabayashi et al, International Conference on Molecular Magnets, July 7, 2014, St. Peterburg (Russia)
- ⑲ Temperature-dependent EXAFS study for spin crossover complex:  $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , J. Okabayashi et al. International Conference on Molecular Magnets, July 7, 2014, St. Peterburg (Russia)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/~spectrum/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡林 潤 (OKABAYASHI, JUN)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号：70361508

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし