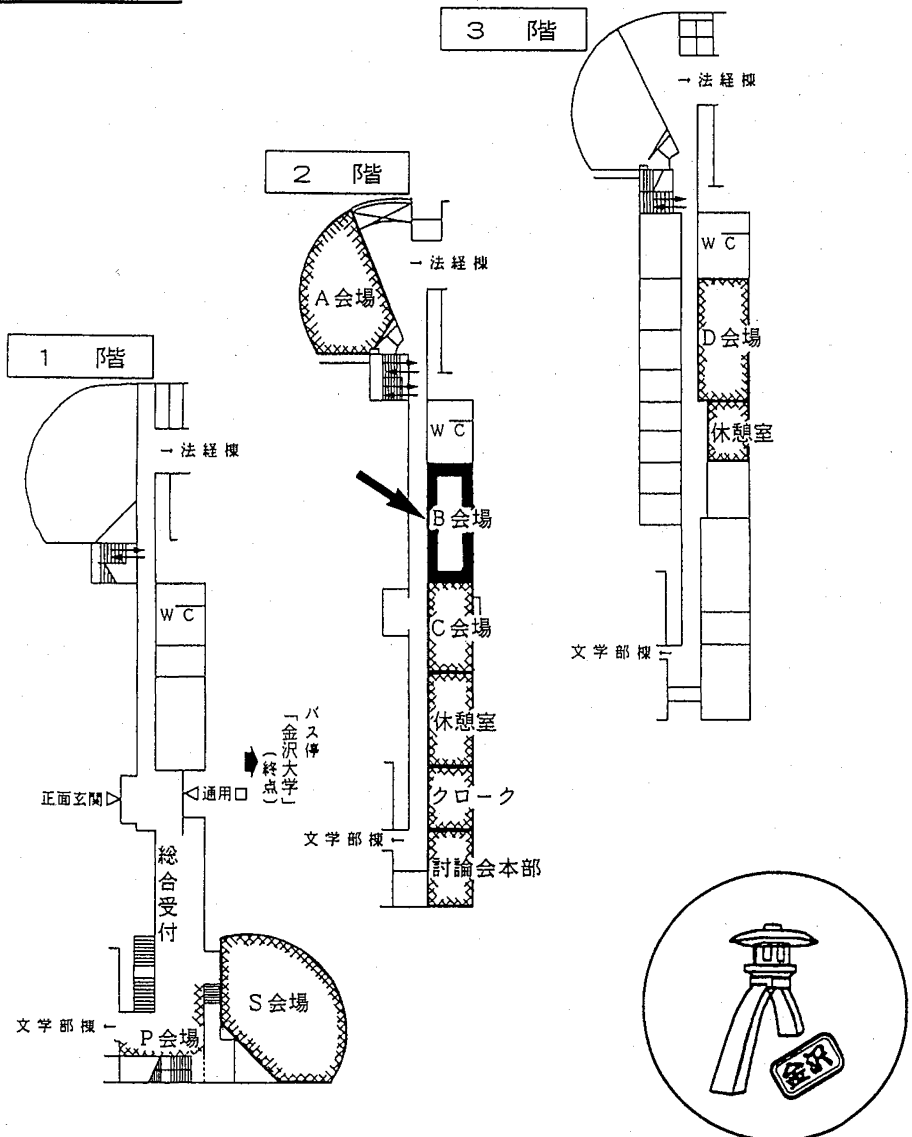


講演発表表

B会場



B 会 場

第1日 10月6日(水)

メスバウア化学 1B01～1B11

第2日 10月7日(木)

メスバウア化学 2B01～2B15

第3日 10月8日(金)

メスバウア化学 3B01～3B09

(原研) ○佐伯正克、中田正美、正木信行

1. はじめに

メスバウア分光法をアクチノイドに関する化学的研究に応用し、各種化合物中の化学状態、磁性、相変化、格子欠陥等についての化学的情報及びアクチノイド親核種の壊変直後の娘核種の電子状態に関する情報を蓄積することを計画した。メスバウア分光法が適用可能なアクチノイドは、Th、Pa、U、Np、Pu及びAmの6元素である。当面は、生成量が特に多く、原子価状態が+3から+7及び金属状態の化合物が存在する、ネプツニウムを対象に研究を進める予定である。ネプツニウムのメスバウア効果は、核異性体シフトが非常に大きく、分解能も良いが、メスバウア γ 線がAm-241等の59.54keVによるため、室温ではメスバウア核の無反跳分率が極端に小さく、極低温に冷却して測定する必要がある。本報告では、ネプツニウムのメスバウア分光研究用に開発したクライオスタットの概要、及びこれを用いた、凍結溶液中のCo-57による予備実験中に見いだした鉄イオンの磁気分裂成分(ここではこの成分を元の状態と異なり、且つ不安定であることから、異常原子価状態と呼ぶことにする)について報告する。

2. 極低温発光メスバウア用クライオスタットとその性能試験結果

Fig.1 に開発したクライオスタットの概略図を示す。線源と吸収体は交換ガス(He)中にあり、ヒーターにより独立に温度制御することが出来る。時間分割発光メスバウア分光法にも用いることが出来るように、3カ所にBe窓を設けた。下側の窓は、メスバウア γ 線用であり、線源脇の窓は、コインシデンス測定時にスタートシグナルとするためのx線測定用である。線源をドライブするシャフトと、吸収体をセットするドライブシャフトのサポートチューブは、液体ヘリウムと液体窒素の2重のジュワー中にセットされる。ジュワーの外径は290mmで高さは830mmであり、液体ヘリウム容量は12リットルである。

到達温度は、クライオスタット線源位置で5.5K、吸収体位置で5.9Kであった。また、液体ヘリウム表面を減圧した場合には、各々2.5Kと2.7Kであった。液体ヘリウムの保持時間は27時間以上であった。試料脇のBe窓の総厚は4mmであるが、14.4keVの γ 線を測定することが出来た、従ってネプツニウムの特性x線はより容易に測定可能なはずである。

3. 凍結水溶液中の鉄の異常原子価状態

(3.1 実験) 上記クライオスタットの性能検査をかねて、Co-57水溶液を用いた予備実験を行った。アマーシャム社より購入した、Co-57(0.1M HCl溶液)から3つの試料を準備した。第1の試料は原液を蒸留水で希釈(塩酸溶液と呼ぶ)し、その0.3mlを分取し、小さなプラスチック容器にいった。第2の試料は、塩酸溶液測定終了後に、濃硝酸0.1mlを加えた(硝酸溶液と呼ぶ)。これらの試料の放射能強度は、約 1.5×10^5 Bqであった。第3の試料は、硝酸溶液測定終了後に、硝酸溶液約1/4を分取した。第1及び第2の試料は、クライオスタットの線源位置に置き、凍結後Fe-57濃縮(90.6%) SUS-310を用い測定した。冷却速度

は10K/min以下であった。第3の試料は、連続流型クライオスタットで時間分割測定を行った。

(3.2 結果と考察)

塩酸溶液については5.5Kから83Kまで、硝酸溶液については5.5Kから150Kまでの測定を行った。得られたスペクトルを、Fe(II)とFe(III)のみとして解析した場合、塩酸溶液中ではFe(III)が $19.5 \pm 1.5\%$ であり、硝酸溶液中では $30.5 \pm 7.3\%$ であった。温度変化による2価と3価の相対値に対する差は認められなかった。凍結溶液中のCo-57のメスバウアスペクトルはかなり研究されており、希塩酸溶液中でも3価は28から34%に達し、硝酸溶液中では72%にもなることが報告されている。更に、Nagy等はスペクトルの速度領域を狭くして解析した場合には、相対的に2価成分が多くなることを報告している。この原因として、磁気分裂を起こしている成分(Fe(III)_{MS})を考慮にいれないからであるとしている。今回得た結果でも、He温度でのスペクトルにはFe(III)_{MS}成分と見られるピークが観察される。35Kで得たスペクトルの解析結果をFig. 2に示す。統計が良くないが、Fe(II)は39%、Fe(III)は26%であり、異性体シフトからは3価と考えられるFe(III)_{MS}は35%であった。凍結溶液中及び6水和錯体について観察される、この成分について、Hoy等、Nagy等及びMulhem等により、 10^{-7} から 10^{-8} 秒の緩和時間であることが報告されているが、正確な値はまだ報告されていない。現在リストモード化した時間分割測定装置によりこの緩和時間を測定中である。

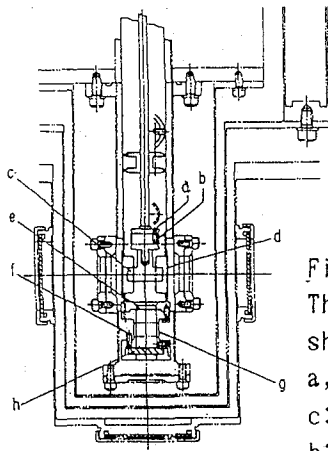


Fig.1

The construction of the driving shaft and support tube
 a,f:Thermocouple, b,g:Heater
 c:Source, d:Be-window, e: Mylar
 h:Absorber

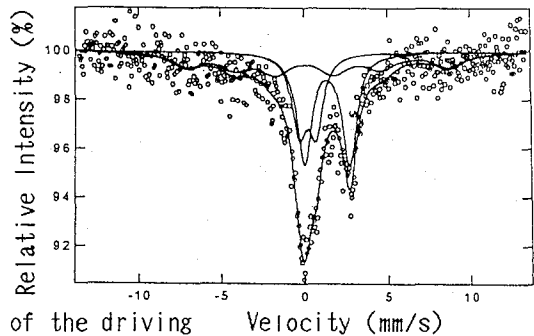


Fig.2

Mössbauer emission spectrum of Co-57 in a dilute HNO₃ at 35K

DEVELOPMENT OF CRYOSTAT FOR MÖSSBAUER EMISSION SPECTROSCOPY AT LOW TEMPERATURE -ITS APPLICATION ON A STUDY OF AN ALIOVALENT Fe(III) IN FROZEN AQUEOUS SOLUTION- Masakatsu SAEKI; Masami NAKADA, Nobuyuki M. MASAKI, Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

The design and capabilities of an experimental setup developed for the Mössbauer emission spectroscopy of Np-237 were described. The capabilities were demonstrated by a study of the Fe-57 Mössbauer effect in frozen solutions. We confirmed the existence of an aliovalent state of Fe-57 at the temperature up to 35K. In order to determine the relaxation time, time differential Mössbauer emission spectroscopy is being attempted.

(原研) ○中田正美、正木信行、佐伯正克

(はじめに)

同時計数メスバウア分光法を用いることにより、 ^{57}Co のEC壊変によって生成した不安定 ^{57}Fe 化学種の時間変化を観測することができる。さらに、データをリストモード化することにより、時間変化に対してより連続的にかつ一度で測定できるようになる。また、得られたデータに対して任意の時間領域を選択し、メスバウアスペクトルに編集できる。このようにして得られたスペクトルは、ドップラー速度軸、時間軸及び計数軸を持った3次元として表すことができる^(1, 2)。

本研究では、さらにADCを1台追加し、エネルギー情報に使用することにより、 γ 、 γ 及びX、 γ 同時計数メスバウアスペクトルを一度に測定することを試みたので報告する。

(実験及び結果)

Fig. 1に測定回路図の一部を示す。測定には、3台のADCを用いた。メスバウアスペクトルのドップラー速度情報は、ドライブコントローラから出力されるCH 0及びCH ADV信号をADC 0に入力することにより得た。時間情報(タイムスペクトル)は、TPHCモジュールから出力される信号をADC 1に入力することにより得た。また、ADC 2にはPHA信号を入力し、エネルギー情報を得た。このエネルギー情報により、STOP信号が γ 線かまたはX線で入力されたかの区別をすることができる。Fig. 2にリストモードで得られたデータのフォーマットを示す。1台のADCからは16ビットでデータが送られ、最初の1ビットはイベント識別、次の12ビットはデータ、最後の3ビットはADC番号である。1イベント毎に速度情報、時間情報、エネルギー情報が、それぞれ16ビットで記録され、48ビットで1イベントとな

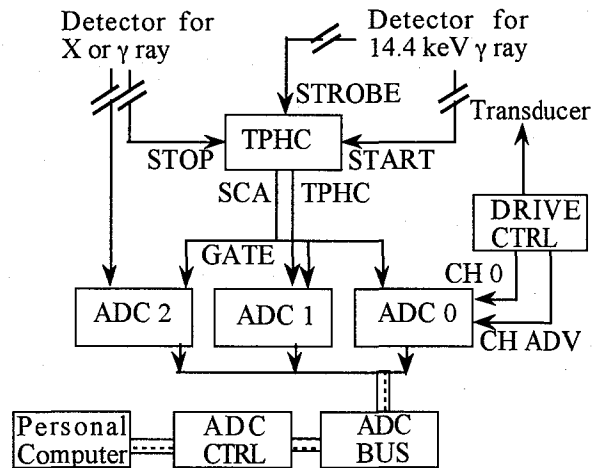


Fig.1. Block diagram of the data acquisition portion of the system for time differential Mössbauer spectroscopy. The remaining detailed were reported previously⁽¹⁾.

る。膨大なデータ量になるので、記録には光磁気ディスクやハードディスクを用いた。時間分解能は、 ^{22}Na の消滅放射線を用いて測定した。時間分解能は3.9 nsであった。

試料は、 ^{57}Co を含んだ3N硝酸溶液を約100 Kで凍結させたものを用いた。冷却器は、APD製Helier-Tranを用いた。結果をFig. 3に示す。ADC 0についてまとめるとFig. 3 (A)のようにメスバウアスペクトルが得られる。また、ADC 1についてまとめるとFig. 3 (B)のようにタイムスペクトルが得られ、ADC 2についてまとめるとFig. 3 (C)のようにエネルギースペクトルが得られる。よって、Fig. 3 (C)のスペクトルから122 keVの γ 線を選択し、ADC 0及びADC 1についてまとめると3次元の γ , γ 同時計数スペクトルが得られる。個々のスペクトルについて詳しくは現在検討中である。今回の実験では、試料をHelier-Tranで冷却したので、X線がかなり止められてしまいX, γ 同時計数スペクトルを示すことはできないが、今回用いた方法により測定できることが確認できた。

```

Odddddddddd000
Odddddddddd001
Odddddddddd010
1dddddddddd000
1dddddddddd001
.....

```

Fig.2. The format of event-by-event data on a disk.

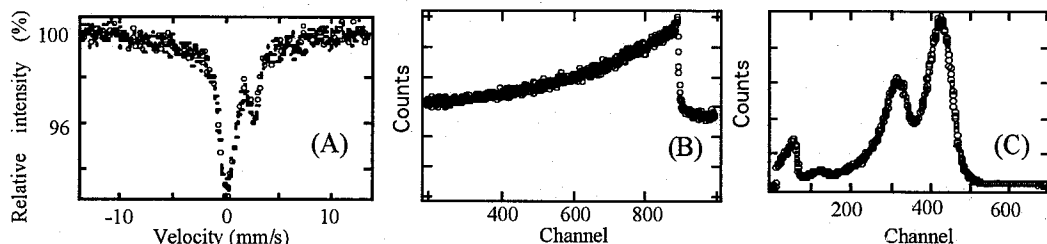


Fig.3. The spectra of ^{57}Co in a dilute HNO_3 were measured by event-by-event mode at 100 K: (A) Mössbauer spectrum integrated ADC 0, (B) time spectrum integrated ADC 1, (C) energy spectrum integrated ADC 2.

(参考文献)

- (1) 中田他、第36回放射化学討論会講演予稿集、P148.
- (2) M.Nakada, N.M.Masaki, M.Saeki, C.Sagawa, Y.Aratono and K.Endo, Hyperfine Interactions, in press.

ENHANCEMENT OF A SYSTEM FOR TIME DIFFERENTIAL MÖSSBAUER EMISSION SPECTROSCOPY WITH EVENT-BY-EVENT MODE

Masami NAKADA, Nobuyuki M. MASAKI, Masakatsu SAEKI, Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

A system for time differential Mössbauer emission spectroscopy was developed. The system was constructed of three ADC modules. One of them was used for energy information. Time differential γ , γ and X, γ coincidence Mössbauer spectra could be simultaneously measured as γ or X ray could be selected from obtained energy information.

(筑波大化) ○ 荘司 準、畑野 隆、池田 竜一

序：近年、固相における分子運動の研究は、固相NMR法の著しい進歩に伴って¹H、²D、¹³C、³¹Pなどの核種についての測定によって盛んに行われ、多くの成果を挙げているが、3価で高スピン型のFeを含む物質では、不対電子の影響により常磁性を示し、核スピン間の遷移が非常に速やかに起こり、NMR測定はたいへん困難となる。一方メスバウアー法では、鉄は最も測定に適した元素であるから、上記のような物質に関しては、メスバウアー法はNMR法と相補的關係にある。本報告では、フェロセン誘導体で、双方の成分に3価のFeを含む錯イオンの会合体である[Fe^{III}(C₅H₅)₂][Fe^{III}Cl₄]に着目して、メスバウアー吸収測定によって両成分イオン中のFeの周囲の局所構造や運動状態などについて考察を試みる。

実験：試料の合成；まず、無水塩化鉄(Ⅲ)を無水エーテルに懸濁させた。これにフェロセンの無水エーテル溶液を加えて攪拌した。析出した沈澱を濾過し、無水エーテル、無水エタノール、再び無水エーテルの順で数回洗浄した。再結晶は無水エタノールから行なった。元素分析を本学分析センターにておこなった。その結果は、C：31.64% (理論値31.30%)、H：2.60% (2.63%)となり、理論値とよく一致した。

粉末X線回折；粉末X線回折は、理学電機社の東京分析センターで292kと350kで測定し、結果は文献値とほぼ一致した。(この物質は、斜方晶系に属し、空間群はPmn2₁、格子定数はa = 13.837Å、b = 11.966Å、c = 8.762Å、Z = 4とすでに報告例がある。)

示差熱分析(DTA)；手製の装置で大気圧よりやや低い窒素ガス中で77kから423kまで昇温で測定したが、この試料については相転移はみられず、397Kに分解点が観測された。このとき、青緑色結晶であった試料が、黄橙色のものに変化した。

示差走査カロリメトリー(DSC)；第二精工舎製SSC-560型の装置で昇温で測定した。この場合でも相転移はみられず、399Kに分解点が見られた。

メスバウアー吸収測定；線源はAmersham製の⁵⁷Co(Pd-foil)160MBqを用い、Elscint社製AME-50型スペクトロメーターにより、純鉄箔基準にて行った。試料はAl製のセルに10mgFe/cm²の厚さに均一になるように充填した。温度制御は、常温以下の場合にはAir Product社製のHeri-Tran型クライオスタットを用いて温度調節を行った。常温以上の場合には、手製の、グラスデュワーびんと温度コントローラーを利用した装置で、シリコンオイルによる加熱をおこなった。測定温度範囲は分解点を考慮して78k - 370kであった。

データ解析；SEIKO EG&G社製の7800型MCAから得られたスペクトルを電算機処理によって解析した。

結果と考察；まず、78Kのスペクトル(振幅±4mm/sec)と解析の仕方をFig. 1に示す。吸収ピークは二つのダブルレットが重なったものと判断でき、吸収が小さく、分裂の広いも

のと、吸収が大きく、分裂の狭いものの組み合わせとして解析をおこなった。会合体成分それぞれについての文献値との比較等により、前者 (site 1 とする) を $[\text{FeCl}_4]^-$ による寄与、後者 (site 2) を $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ によるものと帰属した。異なった温度で得られたスペクトルのいくつかを Fig. 2 に示す。Fig. 3 には面積強度の温度依存性を 78K における面積との比で示した。各 site のピーク面積強度の温度依存性が異なることから、それ

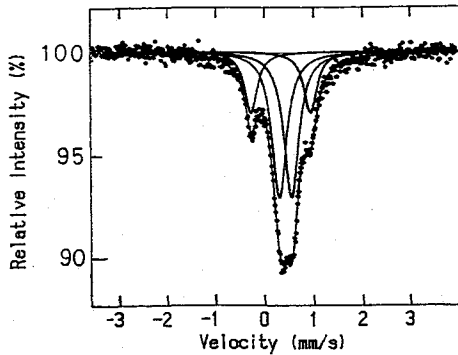


Fig. 1. A Mössbauer Spectrum at 78K and Two Doublets Assigned.

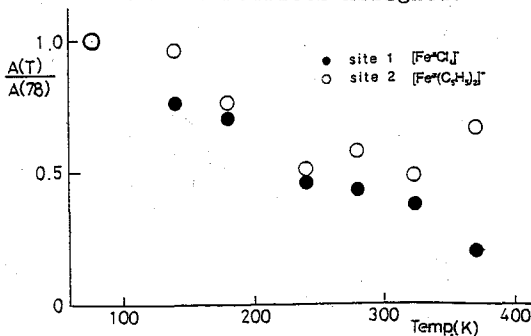


Fig. 3. Temperature Dependence of the Peak Area Shown as the Ratio to That at 78K.

転を行っていると思われる。

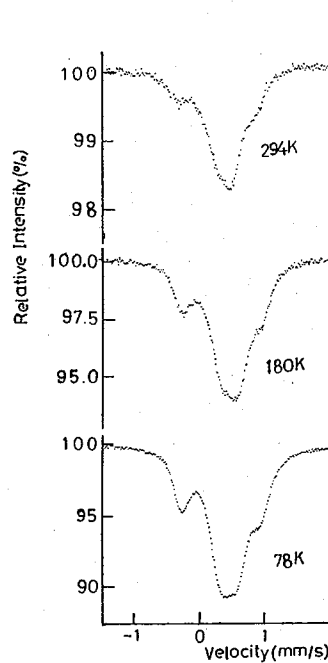


Fig. 2. Mössbauer Spectra at Different Temperatures.

ぞれの成分イオンは異なる運動をしているといえる。 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ は構造の乱れない5員環の5回軸まわりの回転をし、また $[\text{FeCl}_4]^-$ はQSが大きく4つのClのうち一つだけFeとの結合距離の長いものがあり、この結合軸が固定される傾向にあり、この軸のまわりに、他の3つのClが3回軸まわりの回

MOLECULAR DYNAMICS IN $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ BY Mössbauer ABSORPTION SPECTROSCOPY
Hitoshi SHOJI, Takashi HATANO, Ryuichi IKEDA, Department of Chemistry, University of Tsukuba

Molecular dynamics in $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ were investigated by Mössbauer absorption spectroscopy at various temperatures (78K - 370K). The results in DTA and DSC measurements showed no phase transitions in the temperature region observed under 399K of the decomposition point. Mössbauer spectra were analysed as the combination of two doublets correspond to each component of the ion associate. From the parameters, especially temperature dependence of the peak area, it was concluded that two component ions do different rotational motions.

1B04

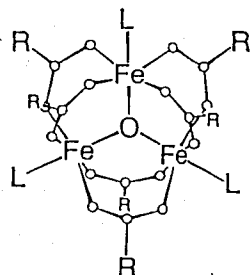
発光メスバウアー分光法による三核カルボン酸錯体の混合原子価状態の研究

(理研¹・都立大理²・マインツ大³) ○佐藤琢真¹・安部文敏¹・

片田元己²・佐野博敏²・S. Deisenroth³・H. Spiering³・P. Gülich³

<序論>

混合原子価三核カルボン酸鉄錯体は、一分子中に Fe^{II} と Fe^{III} 2原子を含み、 $\mu\text{-oxo}$ とカルボン酸に架橋された右図の構造を持つ。この分子の対称性や原子価状態の変化は、興味ある問題であり、これまで、種々のカルボン酸や単座配位子 (H_2O やピリジン誘導体など) を持つ錯体について研究されている。原子価状態の温度依存性には、二つのタイプがあり、温度の上昇と共に原子価の平均化を起こす錯体と起こさない錯体が知られている。我々はこれまで、これら三核鉄錯体の Fe^{II} 原子を Co^{II} 原子で置換した $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2$ 錯体について、 $^{57}\text{Co}(\text{EC})^{57}\text{Fe}$ 壊変後の原子価状態を、発光メスバウアー分光法により研究してきた¹⁾。発光メスバウアースペクトルは、平均化を示す錯体については対応する三核鉄錯体と同様の温度依存性を示しており、壊変後も三核骨格を保持していることが分かるが、平均化を示さない錯体については、三核鉄錯体には見られない、温度に依存した線形の変化が見られる。今回は、平均化を示さないタイプの $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ について、時間微分発光メスバウアースペクトルの結果を報告する。



<実験>

試料の合成方法は以前に報告した通りである¹⁾。発光および吸光メスバウアースペクトルは、通常の方法により測定した。時間微分発光メスバウアースペクトルは、文献の装置により測定した²⁾。

<結果と考察>

図1に $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ 、図2に $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ の吸光および発光メスバウアースペクトルを示した。発光メスバウアースペクトルでは、温度に依存して線形が変化しているのが分かる。この錯体の227Kでの時間微分発光メスバウアースペクトルを図3に示す。スペクトルは、I.S. Q.S. および線幅の広がり、時間積分スペクトルと同一とし、 Fe^{II} 、 Fe^{III} の面積強度の変化のみを仮定して解析した。その結果、0-150 ns と150-320 ns のスペクトルは、同一のパラメーターと面積強度により解析され、時間変化を示さなかった。

発光メスバウアースペクトルに見られる温度依存性については、原子価の平均化や生成した化学種の分布が考えられるが、生成した化学種の環境が、測定した時間範囲内で変化していないことは、時間微分スペクトルの結果から明かとなった。

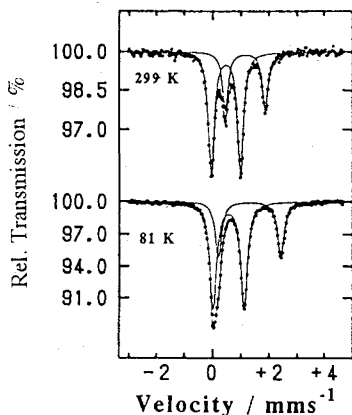


Fig. 1 Absorption Mössbauer spectra of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$

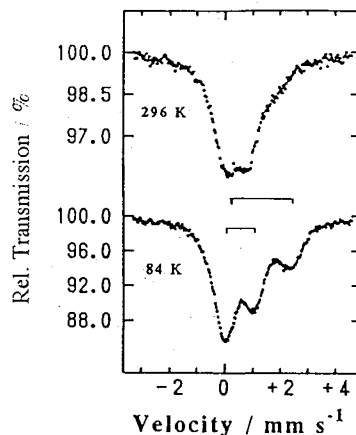


Fig. 2 Emission Mössbauer spectra of $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$

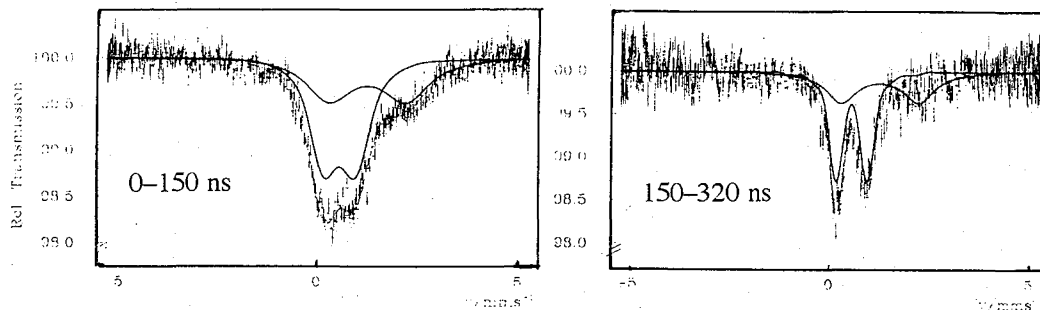


Fig. 3 Time differential emission Mössbauer spectra of $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ at 227K

References

- 1) T. Sato et al., *Hyperfine Interactions*, **70**, 1237 (1992).
- 2) M. Alflen et al., *Hyperfine Interactions* **47**, 115 (1989).

EMISSION MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES ON MIXED-VALENCE STATES OF TRINUCLEAR CARBOXYLATES

Takuma SATO¹, Fumitoshi AMBE¹, Motomi KATADA², Hirotoishi SANO², Sonja DEISENROTH³, Hartmut SPIERING³, Philipp GÜTLICH³, The Institute of physical and Chemical Research¹, Faculty of Science Tokyo Metropolitan University², Johannes Gutenberg-Universität Mainz³.

Time differential emission Mössbauer spectra of $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ were measured at 227K. A time dependind spectral change was not observed up to 320 ns. The results indicates that the chemical environment of decayed species is constant within the time range.

(慈恵医大化・昭和薬大薬・都立大理・東邦大理)

○矢永誠人・遠藤和豊・清水敏夫・中原弘道・高橋正・竹田満洲雄

《緒言》

我々は、以前より、一連の有機アンチモン化合物について、 ^{121}Sb メスバウアー分光法を用いてアンチモン核位置における電子状態について検討してきた。しかしながら、結晶状態で観測されたスペクトルから得られるメスバウアーパラメーターは、必ずしもその分子そのものの電子状態を反映するものではない可能性がある。そこで、本研究では、一連の有機アンチモン化合物 $(\text{RC}_6\text{H}_4)_3\text{SbX}_2$ ($\text{R} = \text{H}, p\text{-CH}_3, p\text{-F}, p\text{-Cl}, p\text{-CF}_3, o\text{-CH}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)について、分子がほぼ孤立して存在すると思われる凍結溶液状態においてメスバウアースペクトルの観測を行い、固体状態での測定より得られたパラメーターとの比較検討を行った。

《実験》

本研究で用いた化合物は、既報の方法および類似の方法により合成した。

^{121}Sb メスバウアースペクトルの測定は、 $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ 線源および試料を20Kに冷却して行った。凍結クメン溶液中での測定では、[化合物分子数]:[溶媒分子数] = 1:150(約0.05M溶液)となるように調整し、凍結溶液測定用のテフロン製セルに入れ、液体窒素により急冷凍結させた後、20Kに冷却し測定を行った。¹⁾

《結果と考察》

Fig. 1に、 $(\text{RC}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$ について多結晶性粉末において測定して得られた異性体シフトと四極子結合定数の値をプロットした。パラ位に置換基が結合した化合物のISは、置換基がない場合よりも正の方向にシフトし、オルト位に置換基が結合したものはその逆の傾向が認められた。これは $(\text{RC}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}_2$ の場合でも同様であった。このように、結晶状態で観測されたスペクトルから得られたパラメーターは、置換基による電子的な効果よりも、芳香環上の置換位置といった立体的な効果を強く反映しているようである。

(C_6H_5) $_3\text{SbCl}_2$ およびパラ置換誘導体について、凍結クメン溶液中での観測より得ら

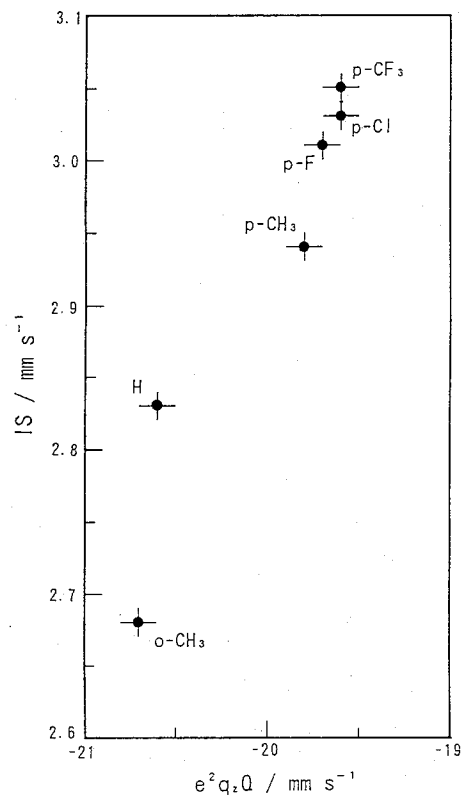


Fig.1 Relationship between isomer shifts (relative to InSb at 20 K) and quadrupole coupling constants of $(\text{RC}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$ ($\text{R} = \text{H}, p\text{-CH}_3, p\text{-F}, p\text{-Cl}, p\text{-CF}_3, o\text{-CH}_3$) observed in polycrystalline form. Computational errors are shown as error bars.

れた IS および e^2q_zQ の値について、それぞれ、Hammettの置換基定数に対してプロットしたものをFig.2および3に示した。Hammettの置換基定数の増大にしたがって、ISの値は増加し、また、 e^2q_zQ の絶対値は減少した。このことは、凍結溶液状態で得られたメスバウアーパラメーターは、芳香環の置換基の電子的効果を主に反映していると考えられる。ISの値の減少はアンチモン核位置での電子密度の減少を示し、また、 e^2q_zQ の絶対値の減少は核位置での電場勾配の減少を示している。したがって、これらの傾向は、より強い電子吸引基が芳香環のパラ位に結合した場合、アンチモンの5s電子、および5p_x、5p_y電子のいずれもが芳香環側に吸引されることを意味しているものと思われる。

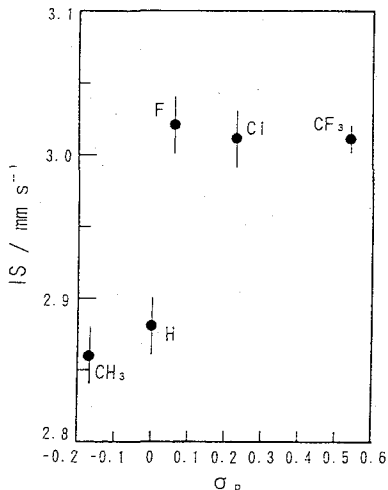


Fig.2 Relationship between isomer shifts (relative to InSb at 20 K) and Hammett constants σ_p for $(p\text{-RC}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3$) observed in frozen cumene solutions. Computational errors are shown as error bars.

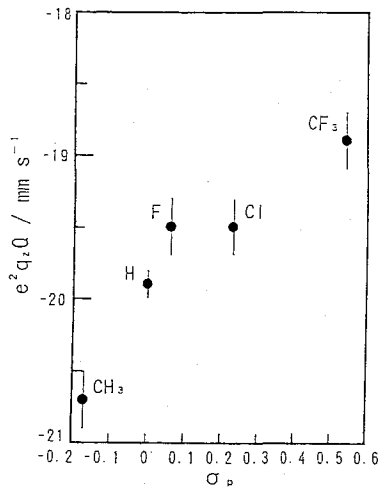


Fig.3 Relationship between quadrupole coupling constants and Hammett constants σ_p for $(p\text{-RC}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3$) observed in frozen cumene solutions. Computational errors are shown as error bars.

《参考》

- 1) 高橋、大山、竹田、第31回放射化学討論会 2C03 (1987).

MOSSBAUER SPECTRA OF ORGANOANTIMONY COMPOUNDS IN FROZEN SOLUTIONS

Makoto YANAGA, Department of Chemistry, The Jikei University School of Medicine

Kazutoyo ENDO, Showa College of Pharmaceutical Sciences

Toshio SHIMIZU, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University

A systematic study of organoantimony compounds, $(\text{RC}_6\text{H}_4)_3\text{SbX}_2$ ($R = \text{H}, p\text{-CH}_3, p\text{-F}, p\text{-Cl}, p\text{-CF}_3, o\text{-CH}_3; X = \text{Cl}, \text{Br}$) was carried out to examine the effect on Mossbauer parameters of the substituent on the aromatic ring. The Mossbauer parameters obtained in polycrystalline form reflected the steric effect caused by position of substituent on the aromatic ring. On the other hand, the spectra observed in frozen cumene solutions indicated the electronic effect caused by substituents.

1B06 ジケトアミンを配位子とするアンチモン錯体の¹²¹Sbメスバウアースペクトル

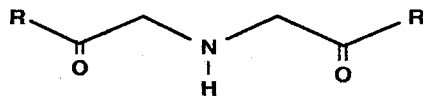
(東邦大理) ○森 秀夫・高橋 正・竹田満洲雄

[はじめに]

最近、超原子価化合物が注目されている。その中で、ジケトアミンを配位子とし、15族を中心元素とする錯体が合成され、その構造と結合が最近明らかにされた^{1) 2)}。ジケトアミンは1個のNと2個のOが同一平面上にあって3座配位し、2組の孤立電子対(E)が存在し、中心原子(X)の周りには10個の原子価電子(N)と3個の配位原子(L)が存在するので、これらの錯体は、N-X-Lの表示では、X=Sbの場合10-Sb-3と表わされる。構造はEを含めて擬三方両錐で2つのEはエクアトリアル面にある。アンチモンの酸化数は、-2と報告されているが¹⁾、配位結合的な考えをすると、これは+1に相当する。アンチモン化合物のアンチモンの酸化数は通常+3と+5で、+1の酸化数は極めて珍しい。従って、Sb(I)化合物のメスバウアースペクトルの報告例はない。そこでこれらの化合物を合成し、¹²¹Sbメスバウアースペクトルの測定を試みた。また、凍結溶液と付加物についても検討した。

[実験]

ジケトアミン (Scheme 1) と塩化アンチモン(III)のTHF溶液を-78°Cでトリエチルアミンで処理する¹⁾ ことによってR=t-BuのときにDitBuADSbOを、R=アダマンチルのときにDiAdADSbOを得た。また、DitBuADSbOをo-Chloranilとジクロロメタン中で反応させる¹⁾ ことによりDitBuADSbO・o-Chloranilを得た。¹²¹Sbメスバウアースペクトルをそれぞれの固体と、DitBuADSbOのクメン凍結溶液について20Kで測定した。異性体シフト(δ)はInSbを基準に表わした。



Scheme 1

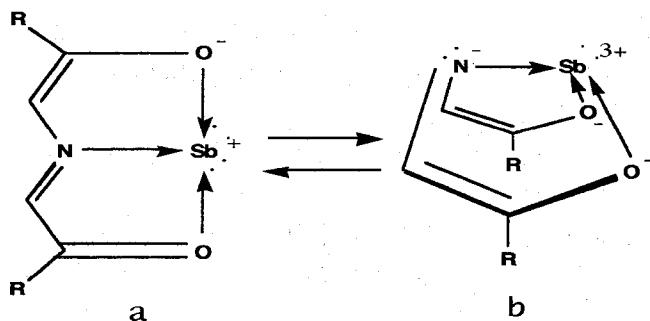
[結果と考察]

得られたスペクトルをFig.1に、パラメーターをTable 1に示す。

DitBuADSbOとDiAdADSbOのδはSb(III)のδより大きい傾向を示し、Sb(V)のδより明らかに小さい、Sb(I) (Scheme 2のa)とするとその電子配置は $5s^2 5p^2$ で、s電子密度は $5s^2$ のSb(III)より小さく、 $5s^0$ のSb(V)より大きいので、Sb(I)化合物のδはSb(III)より大きく、Sb(V)より小さいことが期待され、得られたδはSb(I)の帰属を否定するものではない。凍結溶液にすることによって、擬四

Table 1 ^{121}Sb Mössbauer parameters at 20K

sample	δ/mms^{-1}	e^2qQ/mms^{-1}	η	Γ/mms^{-1}
DitBuADSbO	-4.05	18.5	0.34	3.22
DiAdADSbO	-4.39	18.7	0.20	3.55
DitBuADSbO (frozen solution)	-3.97	16.7	0.36	3.67
DitBuADSbO · o-chloranil	-4.86	17.9	0.40	2.75



Scheme 2

面体Sb (III) 錯体 (8-Sb-3) の生成も考えられ

る。しかし、メスバウアースペクトルには差異は認め

られなかった。これは8-Sb-3の錯体が生成しないか、パラメーターに有為の差が生じないかのいずれかのためである。o-chloranilの付加物の構造は、1つのEを含めて擬三方両錐の10-Sb-4である。より負の δ はアンチモンの酸化数が+3であることを示唆している。

Reference 1) A.J.Arduengo III *et al.*, *J.Am.Chem.Soc.*, 109,627(1987)

2) A.J.Arduengo III *et al.*, *ibid.*, 113,1799(1991)

^{121}Sb MÖSSBAUER SPECTRA OF ANTIMONY COMPLEXES OF DIKETOAMINE
Hideo MORI, Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA, Faculty of Science,
Toho University

^{121}Sb Mössbauer parameters obtained for 10-Sb-3 complexes, DitBuADSbO and DiAdADSbO, do not contradict with oxidation number of +1 for antimony, which is very rare and suggested by Arduengo III *et al.* based upon the crystal structure of DitBuADSbO. The more negative isomer shift for DitBuADSbO·o-chloranil with Sb(III) than DitBuADSbO is a further support for the assignment of Sb(I) in DitBuADSbO.

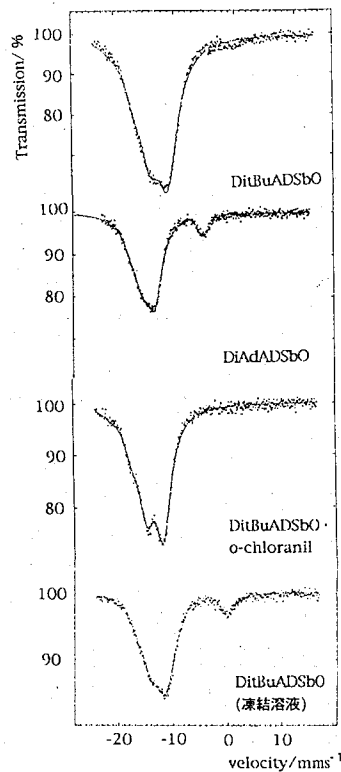


Fig.1 ^{121}Sb Mössbauer spectra at 20K

(東邦大・理) ○糟谷直彦、高橋 正、北澤孝史、竹田満洲雄

われわれは、 R_3SbX_2 型の三方両錐型アンチモン(V)錯体の電子状態を、¹²¹Sbメスバウアースペクトルで研究している。最近、 $C_6H_5 \cdot C(CF_3)_2OH$ がCとOで2座配位した $To1Sb[C_6H_4 \cdot C(CF_3)_2O]_2$ ではアピカル位の酸素がアンチモンの5p電子を引く強さは、電気陰性度から予想されるよりも小さいことを見いだした¹⁾。そこでアピカル位を類縁の含酸素配位子が占める時、アピカル結合の性質がどのように変化するかを明らかにするため、 Ph_3SbL_2 ($HL=CH_3OH, CF_3CH_2OH(Htfet), (CF_3)_2CHOH(Hhfip), Ph(CF_3)_2COH(Hhfab)$)を合成しその¹²¹Sbメスバウアースペクトルを測定した。

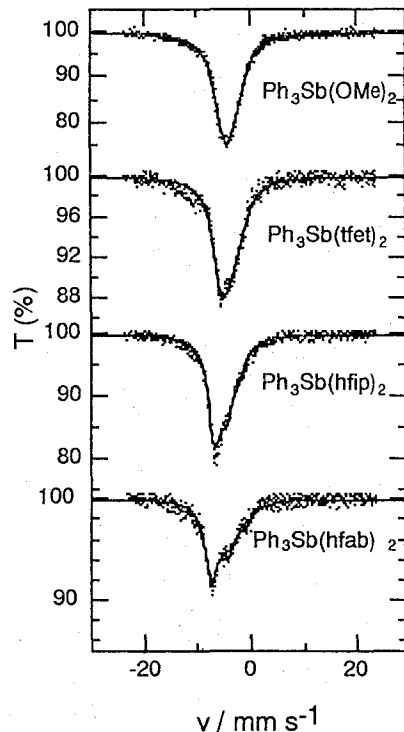
(実験) Ph_3SbL_2 は $Ph_3Sb(OMe)_2$ の合成法²⁾を参考に、対応するアルコキシドと Ph_3SbBr_2 の反応によって得た。酢酸イオン(AcO^-)が配位した $Ph_3Sb(OAc)_2$ も既報により合成した。¹²¹Sbメスバウアースペクトルは約15 mgSb cm⁻²となる量を吸収体として、Ca^{121m}SnO₃ (16MBq)を線源としてメスバウアーコントローラー、Austin Science社 S-600を用いて、20 Kで測定した。異性体シフト(δ)の値は、20KでのInSbの値を基準に表した。

(結果と考察) 得られたメスバウアースペクトルをFig. 1に、メスバウアーパラメーターをTable. 1にまとめた。四極子結合定数(e^2qQ)は全て負であり、アピカル方向よりもエクアトリアル面内により多くのp電子が分布していることがわかる。 e^2qQ は核位置での電場勾配を反映するが、その絶対値は $OMe < tfet < hfip < hfab$ で、アンチモンの5p_z電子のポピュレーションがこの順に減少していることがわかる。これはメタノールのHをCF₃に変えていくことにより、酸素原子の電気的な陰性度が増大

Table. 1 ¹²¹Sb Mössbauer parameters at 20K

compound	δ^*/mms^{-1}	e^2qQ/mms^{-1}	η	$2\Gamma/mms^{-1}$
$Ph_3Sb(OMe)_2$	4.64	-8.6	0	3.62
$Ph_3Sb(tfet)_2$	4.47	-13.9	0	3.31
$Ph_3Sb(hfip)_2$	3.36	-16.0	0	2.48
$Ph_3Sb(hfab)_2$	3.20	-22.1	0	2.78
$Ph_3Sb(OAc)_2$	3.31	-19.3	0.68	2.78

* relative to InSb at 20K.

Fig. 1 ¹²¹Sb Mössbauer spectra of Ph_3SbL_2 at 20K

し、より強くアンチモンの $5p_z$ 電子が配位子側に引かれていることを示している。異性体シフトは、 $\text{OMe} > \text{tfet} > \text{hfip} > \text{hfab}$ の順に減少しているが、 ^{121}Sb では $\Delta R/R < 0$ なので、アンチモン核位置の s 電子密度は $\text{OMe} < \text{tfet} < \text{hfip} < \text{hfab}$ の順に増大している。この順序はHの CF_3 による置換効果から考えられる予想に反している。これは $5s$ 電子密度の直接的变化というよりも、しゃへいの程度の違いによる結果と考えられる。これらの化合物では、LのHを CF_3 に替えていくことにより、アンチモン $5p$ 電子が強く配位子側に引かれていき、 $5p$ 電子によるしゃへいが減少するため s 電子密度が増大しているものと考えられる。したがって配位子が $5s$ 電子を引く強さは、Hを CF_3 にかえてもあまり変化しないと考えられる。同じ様な例はGoelらによって $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{OCOR})_2$ の系でも報告されている³⁾。以上のようにアルコール性酸素を配位原子とする配位子がアピカル位に配位するとき、 $5p$ 電子が引かれる程度は、置換基の電子的効果に依存し、単純に電気陰性度からだけでは予想できないことが解る。ところでアルコール性配位子の酸素原子の電子密度を反映していると思われるものに酸解離定数 pK_a がある。Fig. 2 は e^2qQ の絶対値を pK_a に対してプロットしたものである。興味深いことに、酢酸を含めて両者に良い相関があり、アンチモンの $5p_z$ 電子密度は配位原子に結合した置換基の電子的効果を受けることが再確認できる。

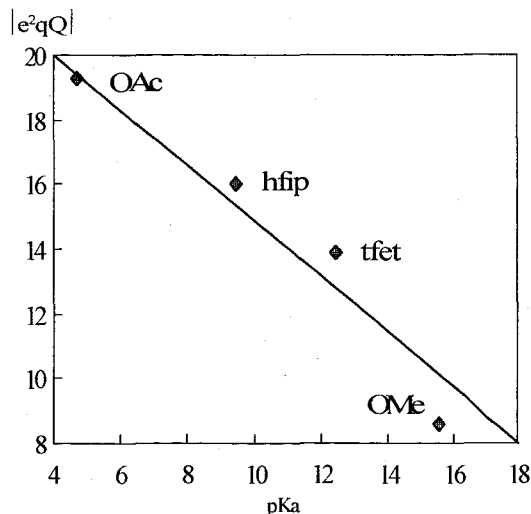


Fig.2 Correlation between pK_a for ROH and $|e^2qQ|$ for $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OR})_2$

(参考文献) 1)柳田保雄, 高橋正, 竹田満洲雄, 小島聡志, 中田尚志, 秋葉欣哉, 伊藤泰男, 第35回放射化学討論会 (1991), 大阪 2)William E. McEwen, George H. Briles, and Brandford E. Giddings, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7079-84 3)Ram G. Goel, John N. R. Ruddick, John R. Sams, *J. Chem. Soc. Dalton.*, 1975, 67-71

ANTIMONY-121 MÖSSBAUER SPECTRA OF TIGONALBIPYRAMIDAL ANTIMONY(V) COMPLEXES WITH METHOXY AND ITS DERIVATIVES AT APICAL POSITIONS

Naohiko KASUYA, Masashi TAKAHASHI, Takafumi KITAZAWA, Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University

The ^{121}Sb Mössbauer spectra of Ph_3SbL_2 ($\text{HL} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}, (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}, \text{Ph}(\text{CF}_3)_2\text{COH}$) at 20K show that the substituents on the oxygen atom of the ligand exert influence on the oxygen's electron withdrawing ability of Sb $5p_z$ electron, whereas oxygen's attraction power of Sb $5s$ electron is not affected by the substituents. A good correlation is observed between the values of $|e^2qQ|$ and pK_a .

われわれは種々のアンチモン(V)化合物の電子状態を,¹²¹Sbメスバウアー分光法により研究してきた。R₃SbX₂(R=Ph, Meなど; X=ハロゲン)とR₄SbXでは四極子結合定数の大きさにかなりの違いがあることは既に知られている。最近われわれはR₃SbI₂(R=CH₃, C₆H₅, p-CH₃C₆H₄, p-CF₃C₆H₄)とPh₄SbIの¹²⁷Iメスバウアースペクトルを測定し, Sb-I結合の性質がかなり違い, 后者ではイオンのであることを示唆した[1]。これを確認する目的で, Ph₄SbIの単結晶X線結晶構造解析を行なった。またR₄SbX型化合物には, Sb-Xの距離がかなり長くR₄Sb⁺が四面体構造をとる場合と, それよりはSb-Xは短いものの長めで歪んだ四面体構造をとる(Sb-X結合を含めれば歪んだ三方両錐構造)場合が知られている。この両者の場合で¹²¹Sbメスバウアーパラメータがどのように異なるかも検討した。さらに擬似鉱物化学(mineralomimetic chemistry)の研究を進めていくうちに(Ph₄Sb)[Cd(CN)₃]を得たので, その構造とメスバウアースペクトルについても報告する。

[実験] Ph₄SbX (X=BF₄, BPh₄, OH, I, Cl, Br, I)は文献記載の方法で合成した。¹²¹Sbメスバウアースペクトルは試料(15 mgSb cm⁻²)および線源(Ca^{121m}SnO₃)を20 Kに冷却して, Austin社製S-600メスバウアースペクトロメータを用いて測定した。解析はtransmission integral法でおこない, 異性体シフトの値は20 KでのInSbを基準に表した。

Ph₄SbIと(Ph₄Sb)[Cd(CN)₃]の単結晶X線回折データはRigaku AFC5Sで測定し, 重原子法で構造を解き, 最小二乗法による精密化を行なった。

[結果と考察] Table 1にPh₄SbIと(Ph₄Sb)[Cd(CN)₃]の結晶学的データを示す。またPh₄SbIと(Ph₄Sb)[Cd(CN)₃]のPh₄Sb⁺の分子構造図をFig. 1に示す。

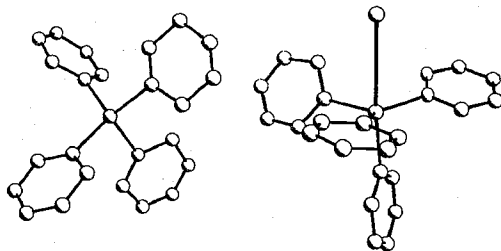


Fig. 1 Molecular structures of Ph₄Sb⁺ in Ph₄Sb[Cd(CN)₃] (left) and Ph₄SbI (right).

compound	Ph ₄ SbI	Ph ₄ Sb·[Cd(CN) ₃]
M	557.08	620.64
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	P2 ₁ /n (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
lattice parameters		
a/Å	16.615(2)	19.807(5)
b/Å	10.582(1)	8.46(1)
c/Å	12.698(2)	31.079(7)
β°	105.514(8)	90.40(3)
Z value	4	8
R	0.039	0.063

compound	δ	e ² qQ
	mm s ⁻¹	mm s ⁻¹
Ph ₄ SbF	4.21	-6.5
Ph ₄ SbCl	3.56	-6.2
Ph ₄ SbBr	3.37	-7.5
Ph ₄ SbI	3.21	-5.1
Ph ₄ SbOH	4.52	-3.4
Ph ₄ SbBF ₄	3.06	0.0
Ph ₄ SbBPh ₄	2.96	0.0
Ph ₄ Sb[Cd(CN) ₃]	2.94	0.0

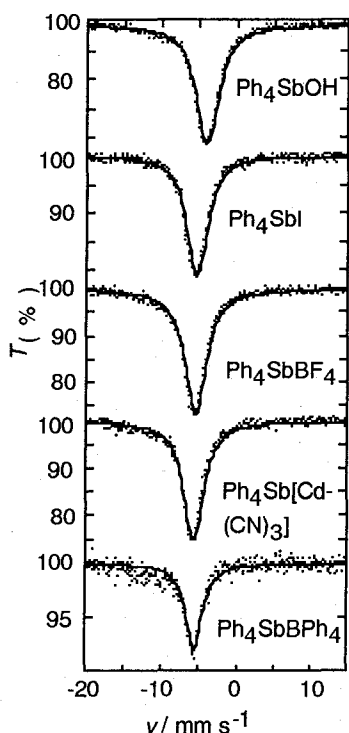


Fig. 2 ^{121}Sb Mössbauer spectra at 20 K for Ph_4SbX .

前者はSb-Iの間に弱い結合があると考えたと歪んだ三方両錐構造であり, $\text{Sb-I} = 3.370(2)$, $\text{Sb-Cax} = 2.160(1)$ Å, $(\text{Sb-Ceq})_{\text{av}} = 2.12(2)$ Åである. またSb-Iの間に有意な結合がないと考えれば, アンチモンまわりはかなり歪んだ四面体構造を形成している. この構造は Ph_4SbI 中のヨウ素はかなりイオンの, ヨウ素原子上には-0.82の電荷があると見積られる ^{127}I メスバウアースペクトルの結果を支持している. 後者は, $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ の一次元鎖間に Ph_4Sb^+ が位置しており Ph_4Sb^+ は四面体構造 $(\text{C-Sb-C})_{\text{av}} = 109(6)^\circ$ となっている. なお $(\text{Sb-C})_{\text{av}} = 2.13(3)$ Åである. しかしアンチモンとシアノ基の距離は $3.20(2)$ Åであり, 多少歪んだ四面体構造となっている. 擬似鉱物化学の観点からは, 対陽イオンとして Ph_4Sb^+ を用いたことにより一次元無限鎖の $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ が構築されたと考えられる[2]. これらの構造解析より対陰イオンの種類が変化すると, 大きくアンチモンまわりの構造が変化することが明らかになった.

Fig. 2に示すように, いずれの化合物も四極分裂がはっきりしない互いに類似した ^{121}Sb メスバウアースペクトルを与える. 解析によってえられたメスバウアーパラメータをTable 2にまとめた. これによると異性体シフト (δ) が 3.0 mm s^{-1} 前後で四極子結合定数 (e^2qQ) が 0 mm s^{-1} の化合物と, それよりも δ が大きく e^2qQ は小さいが有意の値を持つ化合物があることがわかる. 前者は $\text{X}=\text{BF}_4$, BPh_4 , $[\text{Cd}(\text{CN})_3]$ であり, 後者は $\text{X}=\text{OH}$, ハロゲンイオンの場合である. これは Ph_4Sb^+ の分子構造と対応しており, 前者は四面体型構造の化合物, 後者は歪んだ三方両錐型化合物である. 四面体型構造ではアンチモンの三つのp軌道は等しく結合に関与するので e^2qQ は 0 mm s^{-1} になると予想されるが実際に得られた値は解析的に 0 mm s^{-1} となっている. これに対して三方両錐型構造では有意の e^2qQ の値が期待される. 実際その値は $-7.5 - -3.4 \text{ mm s}^{-1}$ であり若干のアンチモン5p軌道の不均衡の存在が確認できる. Ph_4SbI のメスバウアーパラメータはSb-Iの相互作用の存在を示しているが, それは三方両錐型化合物の中では比較的弱い方と思われる.

References

- [1] M. Takeda et al., *Hyperfine Interactions*, in press.
 [2] T. Kitazawa et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1112.

^{121}Sb MÖSSBAUER SPECTRA AND CRYSTAL STRUCTURES OF Ph_4SbX COMPOUNDS
 Takafumi KITAZAWA, Michiyo AKIYAMA, Masashi TAKAHASHI and Masuo TAKEDA
 Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

^{121}Sb Mössbauer parameters for eight Ph_4SbX compounds have been found to be associated with the geometries around Sb atoms: tetrahedral or distorted trigonalbipyramidal coordination.

最近塩化アンチモン(Ⅲ)のクラウンエーテル付加物のX線構造解析がおこなわれた。それによると SbCl_3 分子が15-クラウン-5 (15C5)や18-クラウン-6 (18C6)の5個または6個の酸素原子と相互作用しており, Sb-O の距離は $\text{SbCl}_3 \cdot (15\text{C5})$ で 2.90Å [1], $\text{SbCl}_3 \cdot (18\text{C6})$ で 3.18Å [2]である。この距離の違いは相互作用の強さの違いを反映していると思われ, クラウンエーテルの中心方向を向いていると考えられる孤立電子対の立体化学的活性の程度も異なっていると推定される。そこでこのことを確認するために $\text{SbCl}_3 \cdot (\text{crown})$ (crown = 12C4, 15C5, B15C5 (ベンゾ-15-クラウン-5), 18C6, DB18C6 (ジベンゾ-18-クラウン-6))の ^{121}Sb メスバウアースペクトルを測定し, 合せて $\text{SbCl}_3 \cdot (12\text{C4})$ と $\text{SbCl}_3 \cdot (\text{B15C5})$ のX線構造解析をおこなった。

【実験】 $\text{SbCl}_3 \cdot (\text{crown})$ は, SbCl_3 とクラウンエーテルを 0°C , アセトニトリル中で反応させて得た。 ^{121}Sb メスバウアースペクトルは, $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ (16 MBq)を線源として20 KでAustin Science社製S-600メスバウアーコントローラーを用いて測定した。

X線回折データはRigaku AFC5Sで測定し, 構造を直接法で解いたのち, 最小二乗法で精密化した。結晶学的データ; $\text{SbCl}_3 \cdot (12\text{C4})$: 単斜晶系, 空間群 Pc (No.17), $a=12.053(2)$, $b=7.965(1)$, $c=15.020(2)\text{Å}$, $\beta=90.39^\circ$, $U=1442.1(6)\text{Å}^3$, $Z=4$, $D_x=1.862\text{ g cm}^{-3}$, 2478反射について $R=0.027$, $R_w=0.026$ 。 $\text{SbCl}_3 \cdot (\text{B15C5})$: 単斜晶系, 空間群 $P2_1/c$ (No. 14), $a=9.131(2)$, $b=12.656(3)$, $c=16.438(4)\text{Å}$, $\beta=99.25(2)^\circ$, $U=1875(1)\text{Å}^3$, $Z=4$, $D_x=1.758\text{ g cm}^{-3}$, 1996反射に対して $R=0.057$, $R_w=0.062$ 。

【結果と考察】 Fig. 1に $\text{SbCl}_3 \cdot (12\text{C4})$ と $\text{SbCl}_3 \cdot (\text{B15C5})$ の分子構造を示す。 $\text{SbCl}_3 \cdot (12\text{C4})$ には結晶学的に異なる2種類の $\text{SbCl}_3 \cdot (12\text{C4})$ 分子が存在するが, 分子構造はほとんど変わらない。いずれの付加物も SbCl_3 にクラウンエーテルがかぶさった構造で, 他の

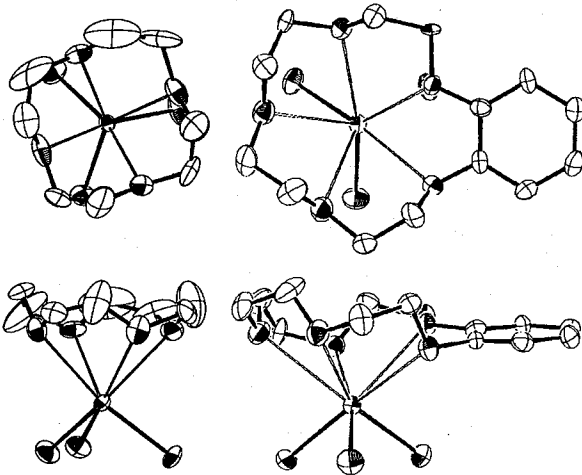


Fig. 1 Molecular structures of $\text{SbCl}_3 \cdot (12\text{-crown-4})$ (left) and $\text{SbCl}_3 \cdot (\text{benzo-15-crown-5})$ (right). Antimony, chlorine and oxygen atoms are shaded.

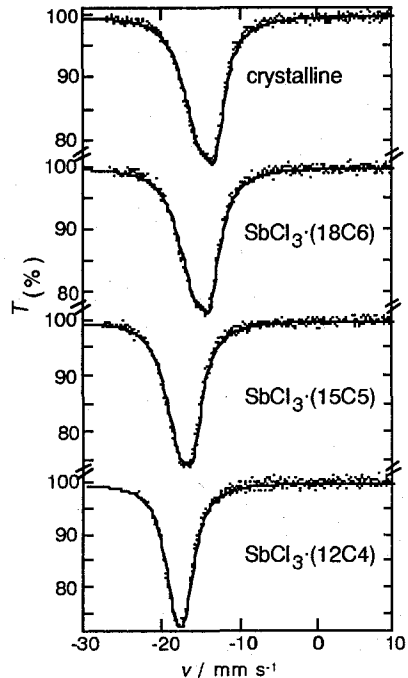


Fig. 2 ^{121}Sb Mössbauer spectra at 20 K for SbCl_3 and its crown ether adducts.

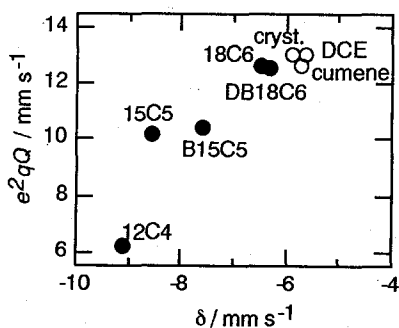
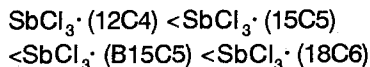


Fig. 3 Relationship between δ and e^2qQ for the crown ether adducts (●), and $SbCl_3$ in solid and in frozen solutions (○).

付加物と類似の構造である。 $SbCl_3$ 部分の構造は他の付加物と本質的に変わらないが、 $(Sb-O)_{av}$ は $SbCl_3 \cdot (12C4)$ で2.81(7)Å, $SbCl_3 \cdot (B15C5)$ で2.96(6) Åである。これまでに知られている付加物を含めると $(Sb-O)_{av}$ は



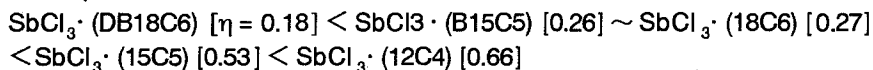
であり、この逆の順にSb-Oの相互作用が強いと思われる。相互作用が強くSb-Oの距離が短くなると孤立電子対の張り出しがおさえられると考えられるので、立体化学的活性は結晶構造からは上記の順に増大すると推定される。

Fig. 2に代表的付加物について ^{121}Sb メスバウアースペクトルを示す。 $SbCl_3$ が付加物を形成することによりスペクトルが変化し、その程度はクラウン環の員数が小さいほど大きい。すなわち図の上から下にいくにしたがって異性体シフト(δ)が負の方向に移動し、同時にスペクトルが対称的となって四極子結合定数(e^2qQ)も減少していることがわかる。

Fig. 3に20 Kでの $\ln Sb$ を基準とした δ と e^2qQ の関係を示す。図には付加物だけでなく、 $SbCl_3$ 結晶や凍結溶液中の $SbCl_3$ の値も含まれている。付加物形成によるパラメータの変化は、 $SbCl_3$ 結晶を溶解することによる分子間に存在するSb-Cl結合の解放に比べて著しく大きい。ところで $Sb(III)$ 化合物ではメスバウアーパラメータが孤立電子対の立体化学的活性の程度に支配され、 δ と e^2qQ に相関があることが知られている。すなわち活性が大きく孤立電子対がp軌道的であるほど、 δ は正の方向に大きく e^2qQ も大きくなる。したがってFig. 3は付加物を形成すると程度の差があるが、孤立電子対の立体化学的活性が変化することを示している。ことに $SbCl_3 \cdot (12C4)$ の値はかなり小さく、立体化学的に不活性な $[SbCl_6]^{3-}$ 塩の値に近づいている。メスバウアーパラメータからみて立体化学的活性は

$SbCl_3 \cdot (12C4) < SbCl_3 \cdot (15C5) < SbCl_3 \cdot (B15C5) < SbCl_3 \cdot (18C6) \sim SbCl_3 \cdot (DB18C6)$ の順に増加すると考えられる。この順序は先のX線構造からの推定と一致している。

非対称定数(η)の値は



であり、孤立電子対が立体化学的に不活性となってくると、もはや電場勾配は孤立電子対のみでは決まらなくなっている。

References [1] E. Hough, D.G. Nicholson and A.K. Vasudevan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 427. [2] N.W. Alcock, M. Ravindran, S.M. Roe and G.R. Willey, *Inorg. Chim. Acta*, **167**, 115 (1990).

^{121}Sb MÖSSBAUER SPECTRA FOR CROWN ETHER ADDUCTS OF ANTIMONY(III) CHLORIDE AND MOLECULAR STRUCTURE OF $SbCl_3 \cdot 12$ -crown-4

Masashi TAKAHASHI, Takafumi KITAZAWA, Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University.

^{121}Sb Mössbauer spectra for the crown ether (12-crown-4, 15-crown-5, benzo-15-crown-5, 18-crown-6, dibenzo-18-crown-6) adducts of $SbCl_3$ at 20 K show that the stereochemical activity of the lone pair of $Sb(III)$ atoms varies with the antimony-crown ether interactions, which is strongest in the 12-crown-4 adduct. X-ray crystal structures of $SbCl_3 \cdot (12$ -crown-4) and $SbCl_3 \cdot (benzo-15$ -crown-5) show that the average Sb-O bond length is 2.81(7) and 2.96(6) Å, respectively, in accordance with the variation of the Mössbauer parameters.

MnM_xSb ($M=\text{Mn, Fe}$)の研究

電通大電子物性 〇中村仁、浅井吉蔵、山田修義
理研 小林義男、安部文敏

【序論】

NiAs型結晶構造を持つ3d遷移金属プニクタイトは様々の磁性を示すことが知られており、Sbをプニクトゲンとする化合物の中ではMnSbだけが強磁性を示す。この化合物は組成比1:1からMnリッチ側に固溶域を持ち、その時、過剰のMnは格子間位置に入ることが知られている。さらにこの格子間位置Mnはそれ自身非磁性であり、最近接の6つの正常格子位置Mnの磁気モーメント ($\sim 3.5\mu_B/\text{Mn}$) を減少させる事も知られている。¹⁾ この系の固溶域全般にわたる磁性を研究することは、金属間化合物の磁性を理解するうえで重要な意味を持つ。

^{121}Sb メスバウアー分光は非磁性原子Sbの原子核をプローブとした実験手法であり、周囲の磁性原子についての情報を得ることができ、Sbを含む強磁性化合物の研究には効果的である。これまで我々は $M=\text{Mn}$ である Mn_{1-x}Sb について、磁化測定および ^{121}Sb メスバウアー分光測定を行ないその磁氣的性質についての研究を行なってきた。²⁾ 格子間位置原子の種類による正常格子位置のMnに与える影響の違いを求めるため、今回 $M=\text{Fe}$ である MnFe_xSb を作成し、磁化測定および ^{121}Sb メスバウアー分光を行ない、 $M=\text{Mn}$ の場合と比較した。

【実験】

MnFe_xSb 試料は $0.053 \leq x \leq 0.222$ の範囲で、電解Mn (99.9%)、Fe sheet (99.99%)、Sb shot (99.999%)をAr雰囲気中でアーク溶解して作成した。粉末X線回折測定の結果、試料は全て単相のNiAs型構造であることが確認され、格子定数 a 、 c は以前の報告¹⁾と同様、Feの濃度 x の増加と共に直線的に変化した。また磁化測定の結果、飽和磁化、キュリー温度ともFeの濃度 x の増加と共に直線的に減少し、その飽和磁化の減少の割合は $M=\text{Mn}$ の時よりも急であった。 ^{121}Sb メスバウアー分光は $^{121\text{m}}\text{SnO}_2$ を線源とし、37.14keVのメスバウアー γ 線の計測にはGe検出器を用いた。測定は、線源、試料共、液体窒素温度に冷却して行なった。

【結果と考察】

得られたスペクトルをFig.1に示す。 $x=0.053$ の試料ではスペクトルは大きな磁氣的分裂を示し、得られた超微細磁場の大きさは、 $x=0.0$ のMnSbのものと同様等しい。 x の増加に伴い、スペクトルは $M=\text{Mn}$ の時と同様、分布を伴った磁氣的分裂を示すようになったが (Fig.2)、 x の増加による平均の超微細磁場 ($\langle H_{\text{STHF}} \rangle$) の減少の割合は、 $M=\text{Mn}$ の時に比べてより顕著であった。これは、磁化の減少の傾向と関連して説明される。また、異性体シフトの値は $M=\text{Mn}$ の場合と同様、 x の増加に伴って緩やかに+の方向に変化し、これはSb原子核位置のs電子密度が x の増加に伴って減少することを示している。

中性子回折実験より、 MnFe_xSb 中のFeは格子間位置に入り、その磁気モーメントは

バルクの磁化と平行に約 $1\mu_B/\text{Fe}$ であることが報告されている。³⁾今回得られた磁化および $\langle H_{\text{STHF}} \rangle$ の x 依存性は $M=\text{Fe}$ の場合、周囲の正常格子位置Mnに与える影響が $M=\text{Mn}$ の場合より大きいとして理解される。

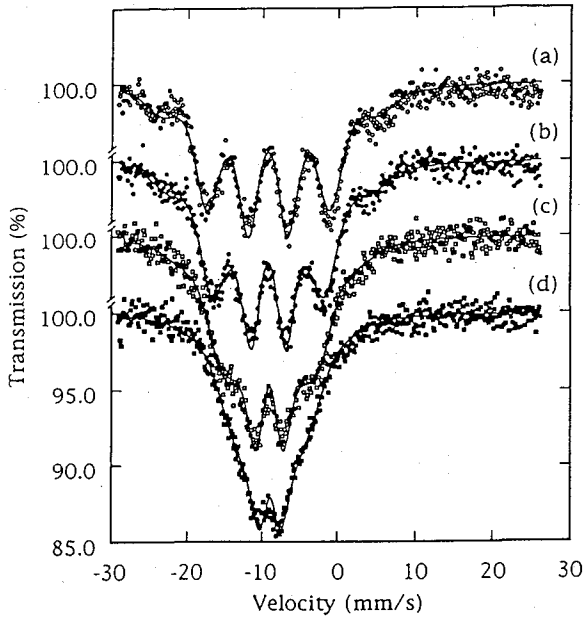


Fig. 1 ^{121}Sb Mössbauer Spectra of MnFe_xSb at 77 K. (a) $x=0.053$, (b) $x=0.105$, (c) $x=0.164$ and (d) $x=0.222$.

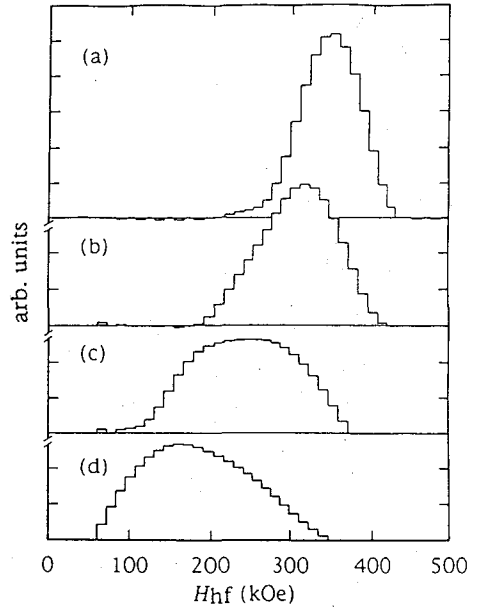


Fig. 2 The distributions of H_{hf} at ^{121}Sb . (a) $x=0.053$, (b) $x=0.105$, (c) $x=0.164$ and (d) $x=0.222$.

【参考文献】

- 1) Y. Yamaguchi and H. Watanabe; J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979)1138.
- 2) J. Nakamura et. al ; Hyp. Int. **68** (1990) 311.
- 3) Y. Yamaguchi and H. Watanabe; J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980)435.

^{121}Sb Mössbauer Study of Ferromagnetic Intermetallic Compounds MnM_xSb ($M=\text{Mn, Fe}$)
Jin NAKAMURA, Kichizo ASAI, Nobuyoshi YAMADA, Dept. Appl. Phys. Chem., Univ. Electro-Commun.

Yoshio KOBAYASHI, Fumitoshi AMBE, The Inst. Phys. Chem. Res.(RIKEN)

^{121}Sb Mössbauer Spectra were measured for ferromagnetic intermetallic compounds MnM_xSb ($M=\text{Mn, Fe}$) with $0.00 \leq x \leq 0.22$. The spectrum of the stoichiometric compound MnSb shows a large hyperfine magnetic splitting with a unique set of parameters. With an increase of interstitial atom content x , the hyperfine magnetic field, H_{hf} , at ^{121}Sb decreases in average in accordance with the decrease of the magnetization, M_s , in both cases of $M=\text{Mn}$ and Fe . However, the x dependences of both H_{hf} and M_s in MnFe_xSb are more pronounced than those in MnMn_xSb .

【序論】

カルコゲナイドスピネル CuCr_2S_4 は金属的電気伝導を示し、また比較的高いキュリー温度を持つ強磁性体 ($T_c \sim 400 \text{ K}$, $M_s = 4.8 \mu_B/\text{C.F.}$) である。イオン配置は正スピネル型でありCrは3+でBサイトを占めると考えられるが、¹⁾ その金属的電気伝導が1+のCuの存在に起因するという報告もある。²⁾ また他のスピネル化合物に比べそのキュリー温度が非常に高いということも興味深く、その強磁性の出現機構に関連するCr-Crの交換相互作用について研究することは重要なことである。このような観点から以前、Okada et al.はCrの一部をSnで置換した $\text{CuCr}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_4$ を作成し、 ^{119}Sn メスバウアー分光による研究を行った。³⁾ $\text{CuCr}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_4$ 中ではSnは4+でCrサイトに入り、Sn核の感じる超微細磁場が約600kOeと非常に大きいことが報告されている。

このCr-Crの交換相互作用についての知見をより深めるために、今回CrをSbで置換した試料を作成し磁化および ^{121}Sb メスバウアー分光測定を行い、 ^{119}Sn メスバウアー分光との比較を行った。酸化物スピネル NiFe_2O_4 についても ^{121}Sb メスバウアー分光を ^{119}Sn メスバウアー分光と相補的に用いた研究が行なわれており、Sb、Snのイオン価数とその核の感じる超微細磁場の値の関係が議論されている。^{4,5)}

【実験】

$\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ 試料は $0.0 \leq x \leq 1.0$ の範囲で、真空中焼結により作成した。粉末X線回折測定の結果、 $0.0 \leq x \leq 0.4$ の試料は全て単相のスピネル型構造であることが確認され、格子定数 a はSbの濃度 x の増加に伴い直線的に増加した。 $x \geq 0.6$ の試料では CuSbS_2 の回折線が現われ単相の試料は得られなかった。また磁化測定の結果、 $x \leq 0.4$ の範囲で、Sbの濃度 x の増加と共にキュリー温度 (T_c)、飽和磁化 (M_s) 共に減少するが、 T_c がほぼ直線的に減少するのに対し M_s はより急激に減少した。 ^{121}Sb メスバウアー分光測定は、線源、試料共、液体窒素温度に冷却し、単相である $x = 0.1, 0.2, 0.4$ の試料について行った。

【結果と考察】

得られたスペクトルをFig.1に示す。 $x = 0.1$ の試料ではスペクトルは分布を伴う大きな磁氣的分裂を示している。スペクトルから超微細磁場 (H_{STHF}) の分布を求めたのがFig.2である。これから H_{STHF} は $\sim 500 \text{ kOe}$ に大きなピークがあり、さらに低磁場側に分布が広がっているのがわかる。 $x = 0.2$ の試料に於ても磁氣的分裂が観測され、その分布のピークは $H_{\text{STHF}} \sim 200 \text{ kOe}$ であった。 $x = 0.4$ の試料ではスペクトルはやや幅の広いシングルラインであり、測定温度が試料のキュリー温度 (約84 K) 近傍であることと矛盾しない。得られた異性体シフトの値は、いずれの試料に於てもSbが3+であることを示した。

$x = 0.1$ の試料について得られた結果を ^{119}Sn メスバウアー分光の結果と比較すると、 H_{STHF} の値はSb核の方がSn核よりも小さい。一方、酸化物スピネル NiFe_2O_4 中では逆に、 H_{STHF} の値はSn核の方がSb核よりも小さいと報告されている。しかし、イオンの価数と合わせて考えると、同一の物質中では価数の大きいイオンの原子核がより大きい超微細

磁場を受けるという共通の傾向が見られる。即ち、

$$\text{Sb}^{5+}(H_{\text{STHF}} = 311 \text{ kOe}) > \text{Sn}^{4+}(H_{\text{STHF}} = 250 \text{ kOe}) \quad \text{in NiFe}_2\text{O}_4$$

$$\text{Sn}^{4+}(H_{\text{STHF}} \sim 600 \text{ kOe}) > \text{Sb}^{3+}(H_{\text{STHF}} \sim 500 \text{ kOe}) \quad \text{in CuCr}_2\text{S}_4$$

これは、Sb、Snの超微細磁場は周囲の磁性イオンからtransferされたものであり、価数の高いイオンのほうがより共有結合性が高いとして定性的に理解される。

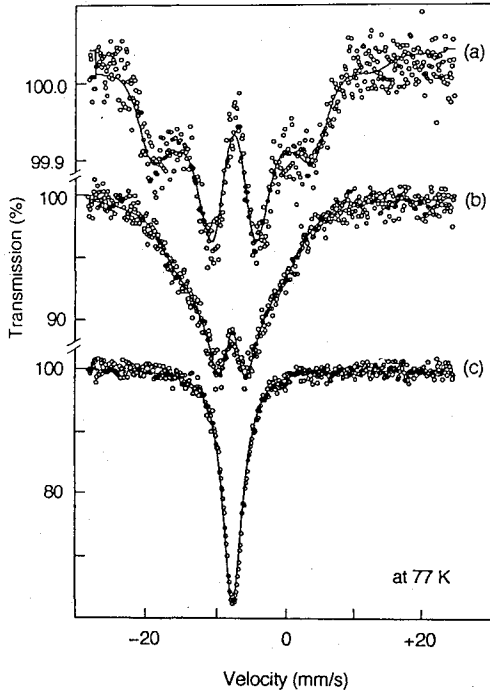


Fig.1 ^{121}Sb Mössbauer spectra of $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ at 77 K.

(a) $x=0.1$, (b) $x=0.2$ and (c) $x=0.4$.

【参考文献】

- 1) F.K. Lotgering and R.P. van Staple; J. Appl. Phys. **39**(1969)417.
- 2) J.B. Goodenough; J. Phys. Chem. Solids **30**(1969)261.
- 3) T. Okada, H. Sekizawa and T. Yamadaya; J. Phys. **40-C2**(1979)299.
- 4) B.J. Evans and L.J. Swartzendruber; Phys. Rev. **B6**(1972)223.
- 5) G.V. Novikov, V.A. Trukhtanov, L. Cser, S.I. Yushchuk and V.I. Gol'danskii; Soviet Phys. JETP **29**(1963)403.

^{121}Sb Mössbauer Spectroscopy of $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$

Jin NAKAMURA, Kichizo ASAI, Dept. Appl. Phys. Chem., Univ. Electro-Commun.

Takuya OKADA, Fumitoshi AMBE, The Inst. Phys. Chem. Res.(RIKEN)

^{121}Sb Mössbauer spectra for a series of ferromagnetic chalcogen spinels $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ were measured at 77 K. The Sb atoms in all samples were found to be in the trivalent state. For the sample of $x=0.1$ a large hyperfine magnetic splitting was observed. The derived value of H_{hf} ($\sim 500\text{kOe}$) is compared with that at ^{119}Sn nuclei in a similar compound $\text{CuCr}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_4$.

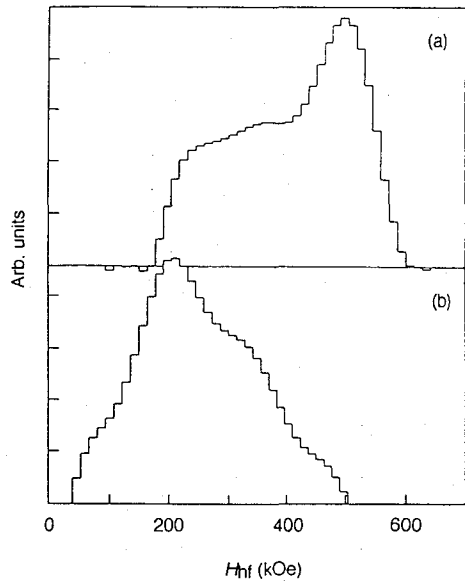


Fig.2 The distributions of H_{hf} at ^{121}Sb .

(a) $x=0.1$ and (b) $x=0.2$.

<はじめに>

遷移金属シアン化物とトリアルキルスズは、シアノ基で架橋された高分子錯体を形成することが知られており、以前我々の研究室においてもメスバウアー分光学的研究を行った¹⁾。この一連の系のなかでシアン化鉄、トリアルキルスズ錯体 $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$ 1 は、3次元高分子錯体であり、その格子中にゼオライトのような1次元方向に延びている空孔が存在することが分かっている。そのため1は、この空孔中にさまざまなカチオンAを取り込み、包接化合物を形成するということが報告され、新しいイオン交換体としても注目されている。本研究では、この $[A(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$ ($A=\text{Cp}_2\text{Fe}^+ 2, \text{Me}_3\text{Sn}^+ 3, \text{Ppy}(\text{polypyrrol}) 4, \text{MV}^{2+}$ (Methylviologen) 5, $\text{NH}_4^+ 6, \text{Et}_4\text{N}^+ 7, \text{etc.}$) で表される種々の高分子錯体を合成し、 ^{57}Fe - および ^{119}Sn -メスバウアースペクトルを測定して、格子振動に関する情報を得たので既報の系も含めまとめて報告する。

<実験>

それぞれの試料の合成は、文献記載の方法²⁾を参考にして行い、元素分析により同定した。メスバウアースペクトルの測定は、線源に $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ および $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ を用いて常法により行った。

<結果および考察>

^{119}Sn -メスバウアースペクトルは、異性体シフト、四極分裂の値とも典型的なtbp構造を支持しており (Table 1)、ホストの構造と一致する。錯体3においては、ホストのスズとゲスト(Me_3Sn^+)のスズとの違いはスペクトル上には現われなかった。 ^{57}Fe -メスバウアースペ

クトルは、錯体1は3価低スピン示したのに対し、錯体2-7は2価低スピンを示し、ゲストのインターカレーションによりホストの鉄の還元が起こっていることが確認された (Table 2)。錯体2については、ホストによるシングレットの他に Cp_2Fe^+ によるシングレットも観測された。

スズの面積強度の温度依存性 (Fig. 1) においては、錯体2-7ではその傾きが錯体1より小さくなり、ゲストが入ったことによりスズの動きが抑さえ込まれていることが示唆され、その傾きの度合い

Table 1 ^{119}Sn -Mössbauer parameters

Complexes	I. S.	Q.S.
1	1.37	3.80
2	1.33	3.53
3	1.36	3.51
4	1.34	3.50
5	1.30	3.45
6	1.32	3.43
7	1.35	3.38

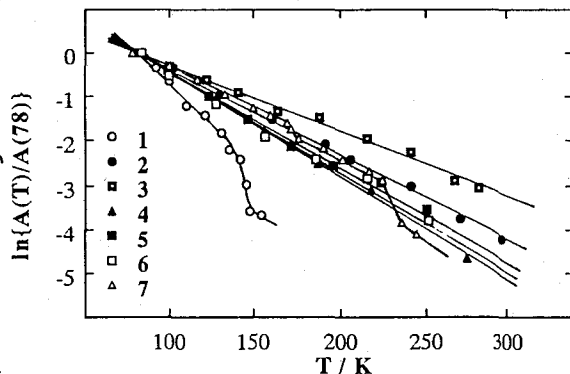


Fig. 1 Temperature dependence of the area under ^{119}Sn -resonance line

も NH_4^+ 等の比較的小さいゲストに比べ Me_3Sn^+ 等の大きいゲストの方が小さくなっておりゲストの大きさが影響していることがうかがえる。また、錯体 7 の場合、エチル基の回転などによるものと思われる相転移の前後において直線が不連続に変化しており、ゲストの運動状態の変化が、かなりスズ原子の格子振動に影響を与えているものと推測される。一方、鉄の面積強度の温度依存性 (Fig.2) については、ホストの錯体 1 に比べゲストの入った錯体 2 - 7 の傾きが大きくなり、スズの場合と対照的な結果となった。これらの結果は、ゲストの挿入により鉄、スズ間でそれらの格子振動にお互い影響を及ぼし合うことを示唆している。錯体 7 における相転移前後の不連続変化はスズの結果と一致しておりこの考えを支持できる。

討論会では、現在測定中の系についてもあわせて報告する。

Table 2 ^{57}Fe -Mössbauer parameters

Complexes	I. S.	Q.S.
1	-0.12	0.46
2	-0.02	-
	0.72	-
3	-0.05	-
4	-0.02	-
5	-0.02	-
6	-0.02	-
7	-0.04	-

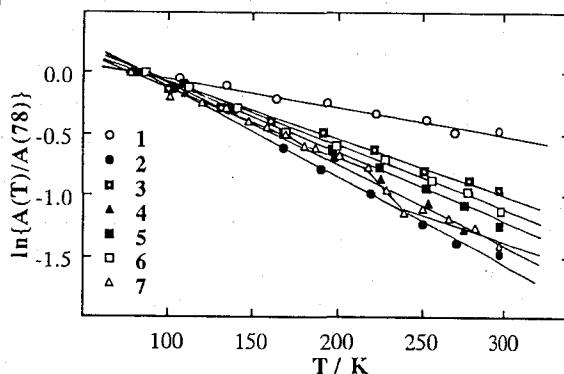


Fig. 2 Temperature dependence of the area under ^{57}Fe -resonance line

References

- 1) M.Katada et al., *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **60**, 911(1987).
- 2) a) S.Eller et al., *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **28**, 1263(1989). b) P.Brandt et al. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **28**, 1265(1989). c) P.Brandt et al., *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **27**, 1521(1988). d) S.Eller et al., *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **29**, 1126(1990).

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF 3-DIMENSIONAL PORIMERIC COMPLEXES $[\text{A}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$

Michitomo FUJITA, Motomi KATADA[†], Satoshi KAWATA, Susumu KITAGAWA, and Hirotoishi SANŌ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

[†]*Radioisotope Research Center, Tokyo Metropolitan University*

The lattice dynamics of the 3-Dimensional polymeric complexes $[\text{A}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ (A=none **1**, Cp_2Fe^+ **2**, Me_3Sn^+ **3**, Ppy **4**, MV^{2+} **5**, NH_4^+ **6**, Et_4N^+ **7**, etc.) have been undertaken by means of ^{119}Sn - and ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopies. The temperature dependences of the area under ^{119}Sn -resonance line of **2** - **7** were smaller than that of host **1**. This means that the motion of tin atoms in these complexes became small by intercalating of the guest cations. On the other hand, in ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopy, the temperature dependences of the area under ^{57}Fe -resonance line of **2** - **7** were larger than that of **1** in contrast with result of ^{119}Sn -Mössbauer spectroscopy.

序

混合原子価三核鉄錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{L})_3]$ は、そのメスバウアースペクトルが温度に依存して平均化することが知られている。その過程は、過剰な電子が3つの鉄サイトを熱励起により行き来するというモデルでは説明できず、非配位の溶媒和分子の配向運動や配位子間の相互作用を通じた協同現象として起こることが明らかにされている。混合原子価三核鉄錯体の殆どは、Lとして水分子かピリジンおよびその誘導体が配位し、ピリジンの場合には隣接する分子間とのスタッキング¹⁾、水分子の場合には配位子間に水素結合を作る²⁾など、分子間の相互作用経路として重要な役割を担っている。旧ソ連のグループは、一連の脂肪族カルボン酸 (R中の炭素数2~4) を配位子とする混合原子価三核鉄錯体を、ほぼ同一の方法で合成しているが、Rが *t*-Buであるピバリン酸の場合についてのみ、Lが水ではなく未解離のピバリン酸が配位したものとして報告している³⁾。しかしながら旧ソ連のグループのデータは必ずしも十分なものとは言えず、構造についても明らかでなかったので、今回メスバウアースペクトルを新たに測定し直し、構造解析も行ったので報告する。

実験

試料の合成は文献の方法³⁾を一部変更して行った。還元鉄2gを30mlのピバリン酸中で加熱し溶解させ、得られた溶液を空气中で室温になるまで放置した。部分酸化が進み濃赤褐色溶液となったところへ、エーテル50mlを加え、ろ過した後窒素雰囲気下でエーテルをゆっくり蒸発させた。1~2日後エーテルが全て蒸発しないうちに結晶を取り出した。構造解析用の結晶は、大きなサイズの結晶から0.3mm角に切り出したものを用いた。

結果

元素分析、TG-DTAおよび赤外吸収スペクトルは $\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$ を支持する結果を示した。合成の際、意識的に水を少量加えても結果は同じであった。表1および図1に室温でのX線構造解析結果を示した。結晶は結晶溶媒を含んでおらず、錯体はターミナル位にはピバリン酸が配位していることがわかった。錯体分子内に直交する2枚の鏡面を持ち、一方は Fe_3O 面上にある。鏡面对称により、ターミナル位のピバリン酸配位子はディスオーダーしており、温度因子が大きいので動的なものと考えられる。また、架橋ピバリン酸アニオンの *t*-Bu基も回転していることが予想される。図2にメスバウアースペクトルを示した。低温では2価と3価が別々に観測される混在原子価状態であるが、室温付近では2価と3価の平均値を示す1種類のダブルレットのみが観測され、平均

Table 1. 結晶学的データ

$[\text{Fe}_3\text{O}\{(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\}_6\{(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}\}_3]$
f.w. = 1096.8
orthorhombic
space group, <i>Cmcm</i> (# 63)
$a = 18.437(1) \text{ \AA}$
$b = 20.339(2) \text{ \AA}$
$c = 173171(1) \text{ \AA}$
$V = 6438.9(9) \text{ \AA}^3$
$R \approx 7\text{-}8\%$

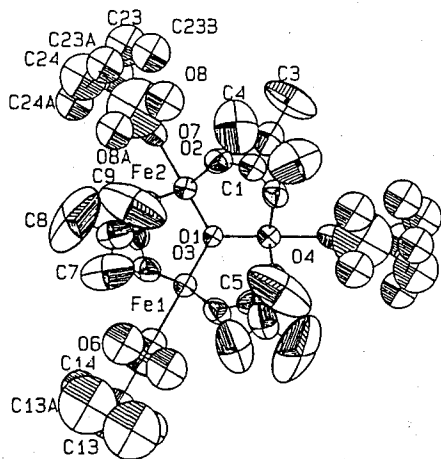


Fig. 1. 錯体のORTEP図

原子価状態を示した。230 K付近に一次相転移が観測され、混在原子価状態から平均原子価状態への移行が終了している。ターミナル配位子の配向運動の平均化現象への影響を明らかにするためには、さらに詳細なデータが必要であろう。

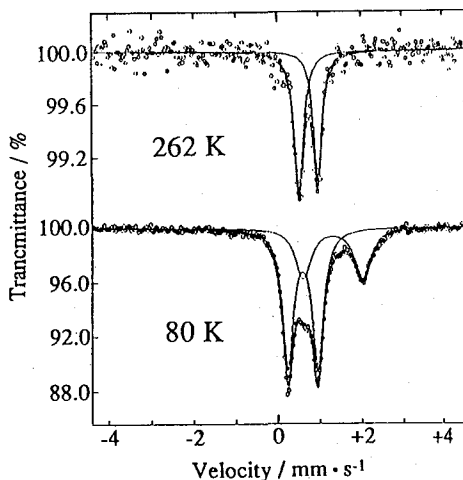


Fig. 2. メスバウアースペクトル

References

- 1) S. E. Woehler et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1063(1987).
- 2) T. Nakamoto et al., *Chem. Lett.*, 1463 (1993).
- 3) N. V. Gerbelev et al., *Zh. Neorg. Khim.*, **31**, 684 (1986).

STRUCTURE AND MIXED-VALENCE STATES OF MIXED-VALENCE TRINUCLEAR IRON PIVALATE COMPLEX

Tadahiro NAKAMOTO, Motomi KATADA, Susumu KITAGAWA, Kazutoyo ENDO, Hirotoishi SANO

Mixed-Valence trinuclear iron pivalate complex, which had been synthesized previously by a russian group, was reinvestigated by single crystal X-ray structure analyses and Mössbauer spectroscopy. The trinuclear complex are located on two mutually perpendicular mirror planes. The terminal ligands, L, were confirmed to be non-dissociated pivalic acids, which were disordered dynamically. The Mössbauer spectra showed a temperature-dependent valence detrapping accompanied by a first order phase transition at temperatures around ~230 K.

(九大理, 九環協*)・前田米蔵・○河野耕太・田中信治・高島良正*

(序論) 七座二核化配位子Hbpmpは、高スピン鉄(II, III)混合原子価状態を安定化させることが知られている。主配位子Hbpmpと架橋配位子としてカルボン酸(n=3~7)を用いた錯体は、約240K以上で中心鉄原子間でメスバウアータイムスケール(10⁻⁷s)より速い電子移動が起こり、二価三価平均原子価状態を示すことが知られている。速い電子移動の起こる要因としては、カルボン酸のメチレン鎖の運動による構造の乱れた層の役割や、メチレン鎖が伸びることによる結晶のパッキングの変化等が考えられる。そこで、架橋配位子としてジカルボン酸、及び分子内に回転運動しやすい置換基を含んだカルボン酸を用いて錯体を合成し、これらの分子の修飾が電子移動速度に及ぼす効果を調べた。また、配位子Hbpmpにいろいろな置換基をつけた配位子を用い、同様の考察を行った。

(実験) 今回用いた主配位子をFig. 1に示す。架橋配位子は、主配位子(A), (B), (C)については酢酸(Haca)、バレリック酸(Hvaa)、エナント酸(Hena)であり、(D)についてはジカルボン酸 HOO(CH₂)_nCOOHのうちn=4, 6, 8, 10, 11, 12, 18のもの、およびパラアニス酸 CH₃-O-C₆H₄-COOH、ヒドロケイ皮酸 C₆H₅-CH₂-CH₂-COOHである。

錯体の合成は、窒素気流中で行い、まず鉄(II, II)錯体を合成し、その後空気を吹き込んで目的の鉄(II, III)錯体を合成した。得られた錯体について、元素分析、磁化率測定、サイクリックボルタメトリーなどを行った。

(結果と考察) ジカルボン酸を用いた錯体がいかなる溶媒にも溶解しないこと、およびIRの結果より、Fig. 2に示すように二核錯体を基本骨格とする高分子状錯体を形成していると推察される。次にFig. 3にn=6, 8, 10, 12のジカルボン酸を架橋配位子とする錯体の290Kにおけるメスバウアースペクトルを示す。スペクトル(a), (d)で二価三価に特徴的なピークは現れず、一組のダブルットとなっており、Wickmanの方法により行ったシミュレーションによるとその平均寿命τは3×10⁻⁷s程度である。

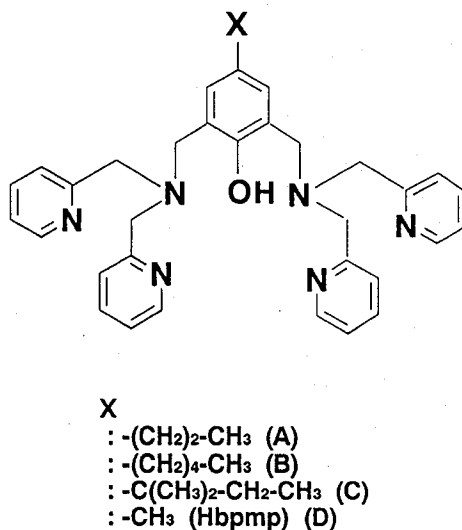


Fig. 1. Molecular structure for the ligands

一方、(b)では二価、三価のピークが確認できる。スペクトル(c)はある程度平均化が起こりその電子移動速度は(b)より速くなっていると思われる。このことから架橋カルボン酸のメチレン鎖が長くなるにつれて電子移動が速くなっていることがわかる。この原因としては、メチレン鎖が長くなり結晶のパッキングがルーズになったためではないかと推察される。

主配位子のX部分の鎖の長さを変えると、カルボン酸をHaca, Hvaa, Henaと変えても錯体を固体として取り出すことが困難になり、(C)を用いた場合は1個のみしか取り出せず、その電子移動は遅いものであった。主配位子(A)を用いた錯体では架橋カルボン酸を変えても電子移動速度はメスバウアータイムスケールより遅いものしか得られなかった。しかし、(B)を用いた錯体では、カルボン酸としてエナント酸を用いた場合に速い電子移動速度を示すことがわかった。この理由については現在考察中である。

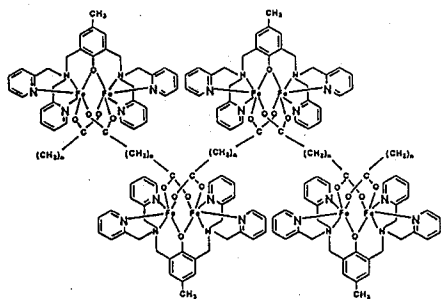


Fig. 2 The structure of $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO})](\text{BF}_4)_2$

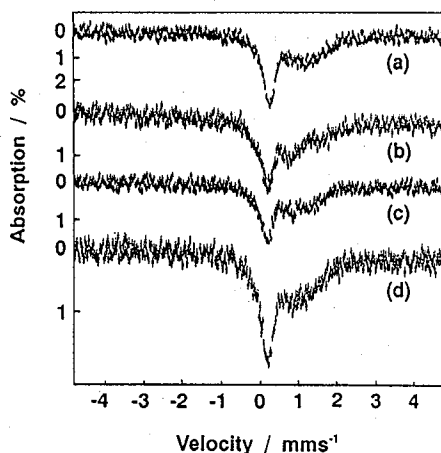


Fig. 3 Mössbauer spectra for (a) $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{sbe})](\text{BF}_4)_2$, (b) $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{dod})](\text{BF}_4)_2$, (c) $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{tri})](\text{BF}_4)_2$ and (d) $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{tet})](\text{BF}_4)_2$ at 290K

EFFECT OF BRIDGED GROUP L AND MODIFICATION OF THE LIGAND ON ELECTRON INTER-EXCHANGE RATES IN $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpmp})\text{L}_2](\text{BF}_4)_2$

Yonezo MAEDA, Kouta KAWANO and Shinji TANAKA, Faculty of Science, Kyushu Univ. Yoshimasa TAKASHIMA, Kyushu Environmental Evaluation Association.

Polymeric mixed valence iron(II, III) complexes were synthesized using Hbpmp and dicarboxylic acid. More rapid electron interexchange rate between center iron atoms in the titled complexes than Mössbauer time scale (about 10^{-7} s) was observed above 240K. The electron interexchange rate is affected by the length of methylene chain of the bridged dicarboxylic acids. The results for complexes with modified Hbpmp are also discussed.

〔序論〕鉄原子の電子基底状態は、まわりの配位子の配位子場の強さに応じて高スピン状態あるいは低スピン状態をとるが、配位子場の強さが中間ぐらいであるとスピנקロスオーバー錯体となり、電子基底状態は温度や圧力などの外的条件によって変化することが知られている。N₄O₂型の配位子をもつ鉄(Ⅲ)錯体のスピנקロスオーバー挙動は、今日までに数多く報告されており¹⁾、そのスピン状態転移挙動の性質は多様であるということが分かっている。

鉄原子の電子状態は配位子場の強さに応じて変わるわけであるから、配位子を様々な置換基で修飾することにより、配位子場の強さをわずかに変化させることができると考えられる。しかし、固体状態においては分子パッキングの効果もあり、配位子場の強さだけでスピנקロスオーバー錯体となるわけではない。そのため、新しいスピנקロスオーバー錯体を得るための経験則は存在せず、数多く合成してみるより他に方策はない。今回は特定の配位子を用いて、置換基および対イオンの両方を考慮しながら系統的に錯体を合成し、スピנקロスオーバー錯体を得るための実験的な新しい手がかりを得ることを目的として実験を行った。

〔実験〕用いた配位子はピリジン-2-アルデヒドとR-*o*-アミノフェノールを縮合させた3座のシッフ塩基で、Fig. 1にその構造を示す。置換基としてはニトロ基、クロロ基、メチル基、メトキシ基、*t*-ブチル基などで、対陰イオンとしては硝酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、ヘキサフルオロフォスホイオン、過塩素酸イオンなどを選んだ。

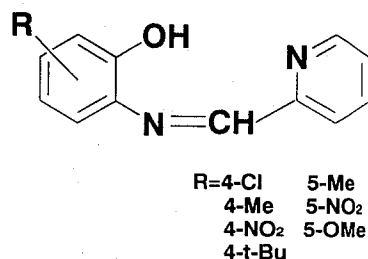


Fig. 1 Structure of ligands

〔結果と考察〕ここで報告する配位子の基本骨格は、ピリジン-2-アルデヒドと*o*-アミノフェノールとの縮合で得られ、これをHpapとする。[Fe(pap)₂]XにおいてX=NO₃⁻あるいはBPh₄⁻のときは高スピン、X=PF₆⁻のときは低スピン、X=ClO₄⁻のときは温度に依存するスピנקロスオーバー錯体となる。このスピנקロスオーバー錯体は大きな温度ヒステリシスを伴うことも以前の報告で明らかにされている²⁾。

そこでこの配位子基にしてFig. 1に掲げる配位子を用いて錯体を合成した。これら約3

0種類の錯体のうちスピントスオーバーを示したものは現在までのところ $[\text{Fe}(5\text{-OMe-pap})_2]\text{ClO}_4$ のみであった。この錯体の有効磁気モーメントの値 (Fig. 2) は78Kで約2.1B. M.、150K~250Kで約3.2B. M.、298Kで約5.9B. M.となり、2つのスピン状態転移点が観測された。これはこの錯体に2種類の異性体が存在し、一つは約150Kで、もう一つは約250Kで低スピンから高スピンへと転移することに起因しているものと判明した。又、Fig. 2において●が温度を下げながら測定したもので、○が温度を上げながら測定したものであり、転移点に約6Kの温度差がみられる。

置換基をそれぞれ変えた効果は $\text{X}=\text{BPh}_4^-$ 、

PF_6^- の錯体は高スピン状態をとりやすく、 $\text{X}=\text{NO}_3^-$ の錯体は高スピンあるいは低スピン状態をとり、 $\text{X}=\text{ClO}_4^-$ の錯体は高スピン、低スピン状態のものもあるがスピントスオーバー挙動を示すものもあった。

[参考文献]

- 1) Y. MAEDA and Y. TAKASHIMA, COMMENTS INORG. CHEM., 1988, VOL. 7, NO. 1, 41.
- 2) H. OSHIO, K. KITAZAKI, J. MISHIRO, N. KATO, Y. MAEDA, and Y. TAKASHIMA, J. CHEM. SOC. DALTON TRANS., 1987, 1341.

EFFECT OF SUBSTITUENTS AND COUNTER IONS ON MAGNETIC BEHAVIOR IN IRON(II) SPIN-CROSSOVER COMPLEXES

Yonezo MAEDA, Shinya HAYAMI, Yoshimasa TAKASHIMA*,

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University,
Kyushu Environmental Evaluation Association*

Many iron(II) complexes with schiff bases derived from Pyridine-2-aldehyde and o-Aminophenol or with modified schiff bases were prepared to find empirical condition for getting spin-crossover complexes systematically. $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4$ and $[\text{Fe}(5\text{-OMe-pap})_2]\text{ClO}_4$ were spin-crossover complexes.

The Iron compounds with complex ligands in chemical structure are inclined to be in high-spin or low-spin states.

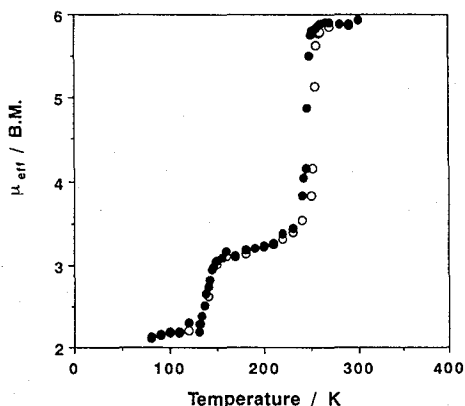


Fig. 2 Temperature dependence of effective magnetic moment for $[\text{Fe}(5\text{-OMe-pap})_2]\text{ClO}_4$

(工技院生命研) ○飯島誠一郎・アシス ハーターチャルジ・水谷文雄
(九大理) 満身 稔、松本尚英、大川尚士

【はじめに】

金属原子M(II)とM'(III)がオキサラト配位子の架橋によって交互に配列した混合金属錯体 $\{NBU_4[MM'(ox)_3]\}_x$ の中には、フェロ磁性、フェリ磁性などのバルクの磁気挙動をとるものがいくつかあり注目されている¹⁻⁴⁾ (NBU_4^+ =テトラ-n-ブチルアンモニウムイオン、 ox^{2-} =オキサライオン)。我々はすでに、(1)M = Fe, M' = Cr、(2)M = Mn, M' = Fe、(3)M = M' = Fe、及び(4)M = Ni, M' = Feについて ⁵⁷Feメスバウアースペクトルを測定し、低温域における磁気分裂構造の出現から、ゼロ磁場下での三次元的磁気配列を確認している⁵⁾。今回は、特に常磁性相でのスペクトル形状に着目して、 $K_3Fe(ox)_3 \cdot 3H_2O$ 及び(5)M = Zn, M' = Feとの比較検討を行った。

【実験】

化合物は、既報に従って合成した^{2,3)}。メスバウアースペクトルの測定は、⁵⁷Co(Rh)を線源として用い、多結晶粉末試料について行った。異性体シフトは、鉄箔を基準とした。

【結果と考察】

$K_3Fe(ox)_3 \cdot 3H_2O$ は、Slow Paramagnetic Relaxationの現れる系として知られており⁶⁾、室温近傍でも、線幅が極めて大きく、またピークの両側にウイングを有する磁気緩和スペクトルを与える。Fig. 1aに78 Kでのメスバウアースペクトルを示した。一方、化合物(1)~(4)はこれとは対照的に、通常の常磁性化合物と同様のシャープな吸収線を与えた。Fig. 1b及びFig. 1cに(2)、(3)の78 Kでのスペクトルを示した。半値幅はいずれも0.28mm/s前後であり、磁気秩序秩序相へ転移する直前の温度(~30 K)まで、半値幅に大きな変化はなかった。 $K_3Fe(ox)_3 \cdot 3H_2O$ ではFe間の距離が大きく、“磁気希釈”が実現しているのに対し、(1)~(4)では、オ

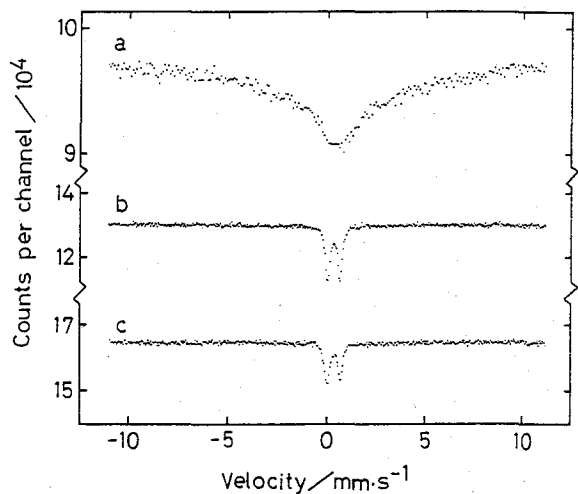
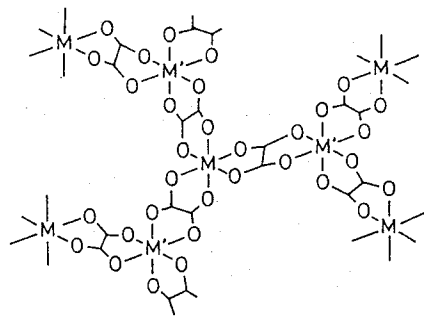


Fig. 1 ⁵⁷Fe Moessbauer spectra of (a) $K_3Fe(ox)_3 \cdot 3H_2O$, (b) Compound 2, and (c) Compound 3 at 78 K.

キサト配位子を介して比較的近距離に存在するM、Fe間（あるいはFe、M'間）で速いスピン緩和が起こっているものと考えられる。

Fe(III)と反磁性のZn(II)が交互に配列した化合物(5)のメスバウアースペクトルをFig. 2に示した。78 Kでのスペクトル (Fig. 2c)の半値幅は0.48mm/sであり ($\Delta E_Q = 0.30$ mm/sを仮定)、同温度での(2)、(3)の2倍弱の大きさを持つが、ブロードニングは顕著ではなかった。温度を4.2 Kまで下げても (Fig. 2d)線形には実質的に変化はなかった。一方、温度をあげると線幅は徐々に減少し (Fig. 2b)、298 Kでは、78 Kでの(2)、(3)と同程度であり、四極分裂が明確に認められるようになった (Fig. 2a)。(5)ではZnが介在するために常磁性中心間の距離が大きくなっているにもかかわらず、磁気緩和に基づく顕著なブロードニングが認められなかったことは、 $K_3Fe(ox)_3 \cdot 3H_2O$ との対比の上で興味深い。

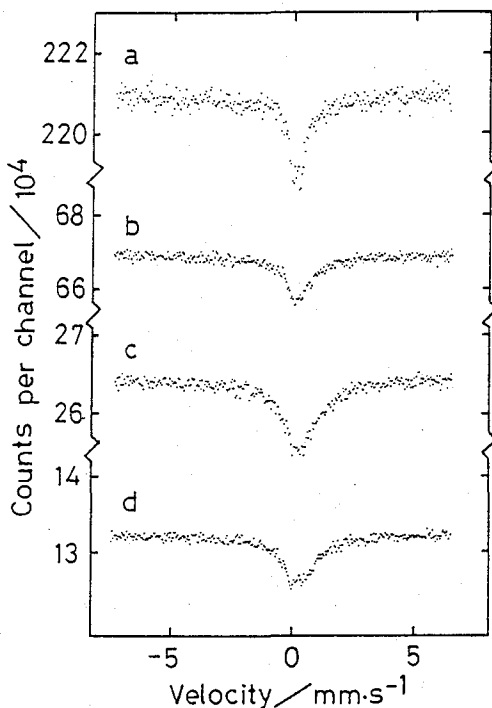


Fig. 2 ^{57}Fe Moessbauer spectra of Compound 5 at (a) 298, (b) 200, (c) 78, and (d) 4.2 K.

References

- 1) Z. J. Zhong et al., Chem. Lett., 1990, 87.
- 2) H. Tamaki et al., J. Am. Chem. Soc., 114, 6974 (1992).
- 3) H. Tamaki et al., Chem. Lett., 1992, 1975.
- 4) H. Okawa et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 233, 257 (1993).
- 5) S. Iijima et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 233, 263 (1993).
- 6) H. Sato et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 1402 (1979).

MOESSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF MIXED-METAL OXALATE COMPLEXES

Seiichiro IIJIMA, Ashis BHATTACHARJEE, Fumio MIZUTANI, National Institute of Bioscience and Human-Technology, Agency of Industrial Science and Technology
Minoru MITSUMI, Naohide MATSUMOTO, Hisashi OKAWA, Faculty of Science, Kyushu University

^{57}Fe Moessbauer spectra were measured for a series of mixed-metal complexes with the formula of $\{NBu_4[M(II)M'(III)(ox)_3]\}_x$ (NBu_4^+ =tetra(n-butyl)ammonium ion, ox^{2-} =oxalate ion). The mixed-metal complexes, including $\{NBu_4[ZnFe(ox)_3]\}_x$, gave sharp absorption lines compared with $K_3Fe(ox)_3 \cdot 3H_2O$, which indicates the existence of fast paramagnetic relaxation processes in these complexes.

【序論】フェロセン誘導体は，メスbauer分光法の研究対象として興味深い化合物である。我々は今まで，シリカゲル上に担持したフェロセン誘導体の吸着状態の研究にメスbauer分光法を応用し，鉄化合物の吸着の研究にメスbauer分光法が有用であることを示した。またフェロセン誘導体は，液晶状態の研究にも応用されているが，これらは液晶化合物にフェロセン誘導体を加えた系で行われており，液晶状態のフェロセン誘導体のメスbauer測定は現在まで報告されていない。本研究では，吸着および液晶状態におけるフェロセン誘導体を，メスbauerスペクトルの共鳴強度の温度依存性により研究した。

【実験】シリカゲル上に吸着したフェロセンカルボン酸と1,1'-フェロセンジカルボン酸はベンゼン中でシリカゲル上の水とフェロセンカルボン酸塩化物および1,1'-フェロセンジカルボン酸塩化物との反応によって得た。真空中1073Kで3時間乾燥させたシリカゲル(比表面積:650m²/g)をそれぞれの酸塩化物の溶液に懸濁させ，溶媒を真空排気によって除いた。これらの試料の吸着状態を検討するため拡散反射FT-IRスペクトルを測定した。液晶化合物のFe(C₅H₅)C₆H₄C₆H₄COOC₁₀H₂₀COOC₆H₄COOC₆H₄OCH₃とFe(C₅H₄COOC₁₂H₈OC₆H₁₁)₂をそれぞれ合成し，その相転移をDSCによって観測した。メスbauerスペクトルは，Wissel 1200 メスbauer分光器を用い，78Kから423Kの温度範囲で測定した。

【結果と考察】1,1'-フェロセンジカルボン酸のベンゼン溶液中にシリカゲルを浸潤して得た試料では，1,1'-フェロセンジカルボン酸は二量体としてシリカゲル上に存在している。しかし，酸塩化物をシリカゲル上の水と反応させ調製した試料では，1,1'-フェロセンジカルボン酸はシリカゲル上に単量体として吸着していることが，拡散反射FT-IRスペクトルによって推定された。メスbauerスペクトルよりシリカゲル上に分散して担持されたフェロセン誘導体の無反跳分率は，ジカルボン酸>モノカルボン酸>フェロセンの順で減少すると考えられる。シリカゲル上に担持したジカルボン酸のメスbauer吸収は298Kにおいても観測されたが，モノカルボン酸およびフェロセンの担持試料のメスbauer吸収はそれぞれ298K，200K以上では観測されなかった。これは，1,1'-フェロセンジカルボン酸が他の化合物より強く吸着されていることを示唆し，ジカルボン酸はその2つのカルボキシル基とシリカゲルのOH基との水素結合によりシリカゲル上に吸着していると推定される。一方，モノカルボン酸は1つのカルボキシル基によってシリカゲルに吸着していると推定され，フェロセンはカルボン酸と異なり，フェロセンのπ電子とシリカゲルのOH基との弱い結合によってシリカゲル上に吸着している。

1,1'-ビス(4'-ベンチルオキシビフェニル)フェロセンジカルボキシレートエステルは，冷却過程138Kから128KにおいてスメクチックC相として存在する。この化合物のメスbauerスペクトルを78Kから298Kの温度範囲で測定した。しかし液晶相を生じる温度範囲が狭いため，スメクチックC相でのこの化合物のメスbauerスペクトルは測定できなかった。

ω-[4-(メトキシフェノキシカルボニル)フェノキシカルボニル]アルキル 4-フェロセニルベンゾエートのDSCの結果をFig. 1に示した。106°CのT_mは結晶-液相の相転移である。

冷却過程での45°Cにおける1番目のピーク T_1 は液相-液晶の相転移であり、19°Cにおける T_2 は液晶-液晶の相転移である。Fig. 2に22°C (295K) から72°C (345K) の温度範囲における ω -[4-(メトキシフェノキシカルボニル)フェノキシカルボニル]アルキル4-フェロセニルベンゾエートの加熱過程および冷却過程で測定したメスバウアースペクトルを示した。この化合物の固体でのメスバウアー吸収は345Kにおいても観測されたが[Fig. 2b]、冷却過程の345Kでは液体状態であり吸収が観測されなかった[Fig. 2c]。液晶状態にあると推定される冷却過程での295Kのこの化合物のメスバウアー吸収は観測されたが[Fig. 2d]、メスバウアー共鳴強度は、同じ温度での固体状態[Fig. 2a]よりかなり小さい。しかし、この化合物は不純物に対して非常に敏感であり、冷却過程での22°Cにおいても不純物の存在により結晶化する可能性がある。したがって、液晶状態の鉄化合物のメスバウアースペクトルの観測は、より詳細な研究が必要である。また、フェロセン誘導体の異性体シフトおよび四極分裂は固体、吸着および液晶状態間で大きな変化は観測されなかった。

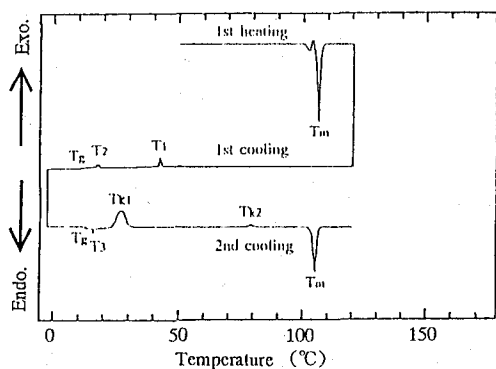


Fig.1 DSC trace of ω -[4-(4-methoxyphenoxy carbonyl)phenoxy carbonyl] alkyl 4-ferrocenyl benzoate. Heating rate, 5°C min^{-1} .

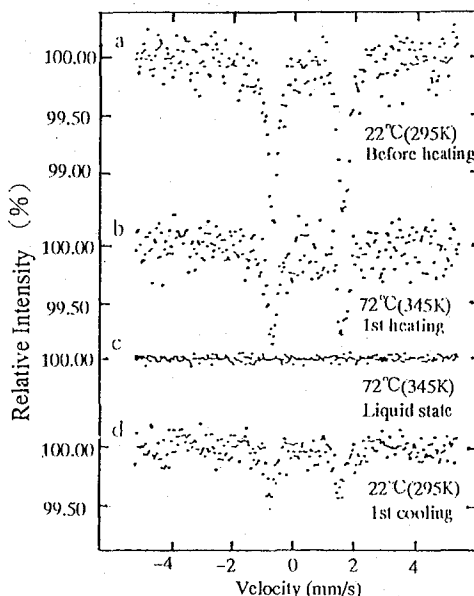


Fig.2 Mössbauer spectra at various temperatures of ω -[4-(4-methoxyphenoxy carbonyl)phenoxy carbonyl] alkyl 4-ferrocenyl benzoate.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF FERROCENE DERIVATIVES IN THE SOLID, ADSORPTION, AND LIQUID-CRYSTALLINE STATES

Toshiki KAKUTANI, Iori KUSUDO, Haruo SATO

Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo

Tomonori HANASAKI, Naotake NAKAMURA

Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University

Mössbauer spectra of ferrocene derivatives in the solid, adsorption, and liquid-crystalline states were measured at temperatures ranging from 78K to 423K. The peak intensities of the Mössbauer spectra of ferrocene derivatives adsorbed on silica gel decreased markedly with an increase in temperature. The Mössbauer absorption of ω -[4-(4-methoxyphenoxy carbonyl)phenoxy carbonyl] alkyl 4-ferrocenyl benzoate at 295K during the cooling process was observed in what was assumed to be the liquid-crystalline state.

(東邦大理, 群馬高専^a, 東海大開発工^b, 東大物性研^c)○高橋 正, 竹田満洲雄, 太田道也^a, 大谷杉郎^b,野澤清和^c, 木下 實^c

最近太田らはピレン(Py)またはアズレン(Az)とフェロセンカルボキシアルデヒド(FCA)からトリアリールメタン型構造を持つ高分子COPNA樹脂を合成し, Py/FCAが室温でも約500 Oeという低い磁場で磁化が飽和する(飽和磁化 $\sim 10 \text{ emu g}^{-1}$) ことを見いだした。4.5 Kでは残留磁化($\sim 3.5 \text{ emu g}^{-1}$)と保持力($\sim 135 \text{ G}$)を持つヒステリシスが観測され, 強磁性体と考えられた。これに対し, Az/FCAでは強磁性的挙動は見られなかった。またPy/FCAとテトラシアノ-*p*-キノジメタン(TCNQ)などとの電荷移動錯体では飽和磁化の増大が観測された。これらの化合物の磁氣的挙動について理解を深める目的で, ^{57}Fe メスバウアースペクトルを測定した。

〔実験〕 Py/FCAとAz/FCAは, PyまたはAzとFCAを酸触媒を加えて反応させて得, 精製して用いた。樹脂錯体はPy/FCAとTCNQ等の電子受容体との反応で得た。

^{57}Fe メスバウアースペクトルは ^{57}Co (Rh)を線源として, 70 \sim 100 mgの試料について, 80 Kと室温で測定した。測定はWissel社製のMDU-1200とDFG-1200を用いておこなった。異性体シフトは室温での鉄箔を基準に表した。

〔結果と考察〕 Py/FCAのメスバウアースペクトルをFig. 1に示す。室温では4種類の鉄化学種の存在が認められ, そのうちのひとつCは磁気分裂を示し, 磁性化学種の存在が確認できる。Cは80 Kでは内部磁場(H_n)の大きさがわずかに異なる2サイトに分離できるので, 磁性化学種には2サイト存在すると思われるが, 室温ではそれが明瞭ではない。 H_n は室温では336 kOeであるが, 80 Kでは504 kOe (C1), 483 kOe (C2)に増大し, 同時に線幅(2Γ)は 2.49 mm s^{-1} から 0.36 mm s^{-1} (C1), 0.83 mm s^{-1} (C2)と狭くなる。これらのことは, Cサイトの鉄原子は室温でも整列したスピンによる磁場を感じているが, 室温ではスピンの完全には秩序状態ではなく, 低温にしていくと整列することを示唆している。このような挙動は超常磁性状態の磁性酸化物などで見られるが, 低磁場で磁化が飽和すること, 後述の異性体シフト(δ)や四極分裂(Δ)の値から見てそのような不純物ではなく, 樹脂固有の磁性化学種によるものと思われる。

磁気分裂したCサイトの室温での δ は 0.5 mm s^{-1} , Δ は $\sim 0 \text{ mm s}^{-1}$ と見積られる。これらの値はフェロセニウムイオ

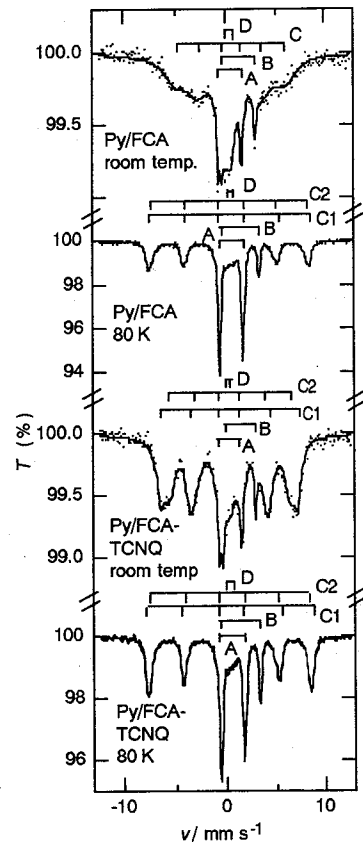
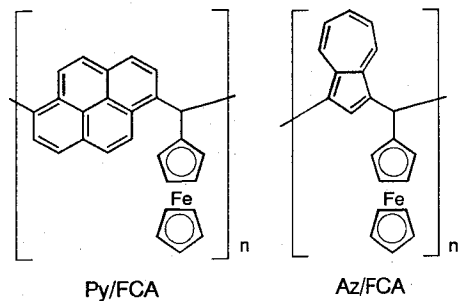


Fig. 1 ^{57}Fe Mössbauer spectra for Py/FCA and Py/FCA-TCNQ.

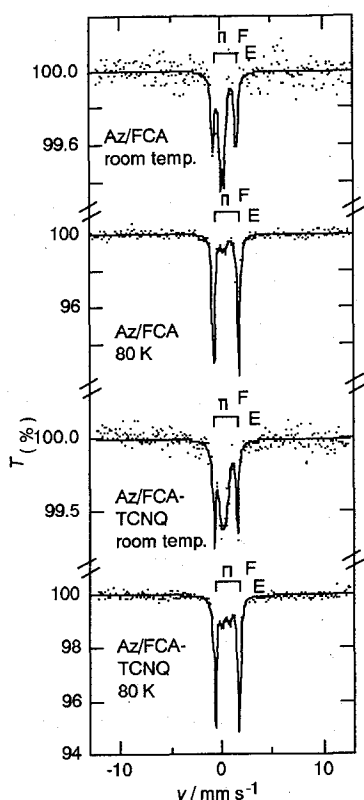


Fig. 2 ^{57}Fe Mössbauer spectra for Az/FCA and Az/FCA-TCNQ.

相対面積を比べると、TCNQ錯体の方がPy/FCAよりも大きく、TCNQ錯体の方が磁化が大きいことと対応している。磁性化学種C1, C2の起源については現在検討中である。

Fig. 2に示すようにAz/FCAのメスバウアースペクトルはPy/FCAとは対照的であり、2種類の化学種のみを含む。室温のEは $\delta=0.45$, $\Delta=2.33\text{mm s}^{-1}$ であり、錯体中のフェロセン部分に、 $\delta=0.20$, $\Delta=0.40\text{mm s}^{-1}$ のFはフェロセニウムイオン部分に帰属され、それぞれPy/FCAのAとDに対応すると思われる。Az/FCAは80 Kでも磁気分裂を示さず、またAz/FCA-TCNQでもやはり磁性化学種は観測されていない。

^{57}Fe MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON THE MAGNETIC BEHAVIOUR OF TRIARYLMETHANE-TYPE RESIN CONTAINING FERROCENYL GROUP

Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University,
Michiya OTA, Gunma College of Technology,

Sugio OTANI, School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University,

Kiyokazu NOZAWA, Minoru KINOSHITA, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

^{57}Fe Mössbauer spectra show the presence of ferromagnetic species with $\delta = 0.3 - 0.5\text{mm s}^{-1}$ and $\Delta \approx 0\text{mm s}^{-1}$ in the triarylmethane-type resin derived from pyrene (Py) and ferrocenecarboxaldehyde (FCA) and in its charge transfer complexes even at room temperature. The large values of internal field for the Py/FCA and Py/FCA-TCNQ resins (336 - 422 kOe) are increased to ca. 500 kOe at 80 K. In contrast, no magnetic species is observed for the resins prepared from azulene and FCA.

ン (Cp_2Fe^+) やMiller達が発見したデカメチルフェロセンの電荷移動型磁性体の高温でのパラメータに近く、磁性は樹脂中の酸化されてできたフェロセニウムイオン部分が担っているものと推定される。室温のDサイトの δ と Δ はそれぞれ0.3, 0.5 mm s^{-1} でモノマーの Cp_2Fe^+ が樹脂中の秩序状態にないフェロセニウムイオン部分と思われる。Aの室温での δ と Δ は0.43と2.32 mm s^{-1} であり、その値はフェロセンと一致し、樹脂中のフェロセン側鎖部分に帰属できる。室温でのBの δ は1.28 mm s^{-1} , Δ は3.31 mm s^{-1} であり、S=2のFe(II)化学種と思われる。

Py/FCAのTCNQ, テトラシアノエチレン, ジクロロジシアノ-*p*-ベンゾキノン錯体は極めて類似したメスバウアースペクトルを与える。TCNQ錯体のスペクトルをFig. 1に示す。TCNQ錯体でもやはり磁性化学種の存在が明らかである。室温のPy/FCAでは明瞭でなかった2サイトがPy/FCA-TCNQでは観測され、室温での H_n は422 kOe(C1), 372 kOe(C2)とPy/FCAよりも大きくなっている。いっぽう 2Γ は0.86 (C1), 1.30 (C2) mm s^{-1} とPy/FCAよりも狭い。室温のTCNQ錯体では、Py/FCAそのものよりもスピンの整列していることを示している。これに対し、80 KのスペクトルはPy/FCAと類似しており、 H_n は515 kOe (C1), 495 kOe (C2)である。室温でのA, B, C, D各サイトの δ と Δ はPy/FCAとほとんど変わらず、Py/FCA-TCNQの磁性は本質的にはPy/FCAと同じ機構で発現しているものと推測される。同一温度でのCの

(広島大理) 中島 覚、○上木 裕、西村辰郎、酒井 宏

【緒言】長鎖アルキル基を有する二核フェロセン誘導体三ヨウ化物は層構造をとっているが、その層間距離は、アルキル基の炭素数が偶数のものについては、再結晶の方法によって長短二種類が存在し、奇数のものについては唯一長めとなる。さらに中心鉄の原子価状態は、層間距離の短いものは温度に依存する原子価の平均化を示すのに対し、層間距離の長いものは温度に依存しない混在原子価状態をとることを我々は前回報告した。¹⁾ 今回は炭素数10および11の長鎖アルキル基を有する試料を用いて、層間距離と原子価状態の関係を検討し、さらにイオン間の微妙な相互作用を知るために、ベンゼン環を含む長鎖アルキル基の誘導体も合成した。

【実験】今回試料に用いた1',1''-ジデシル(C=10)、1',1'''-ジウンデシル(C=11)、1',1''''-ビス(4-ペンチルベンジル)、および1',1''''-ビス(4-ヘキシルベンジル)ピフェロセンは、以前報告された合成方法²⁾により合成し、¹H-NMRスペクトルにより同定した。またそれらの三ヨウ化物は、n-ヘキサン中化学量論的にヨウ素を用いて酸化して得た。さらにその一部をジクロロメタンから冷蔵庫内で再結晶した。粉末X線回折パターンは室温でCuK α 線を用いて測定した。⁵⁷Fe-メスバウアースペクトルは、⁵⁷Co(Rh)を線源とし、80K~298Kの温度範囲で測定した。得られたスペクトルは最小二乗法で解析し、異性体シフト値および四極子分裂値を求めた。なお異性体シフト値は純鉄基準とした。

【結果および考察】炭素数が10および11の両試料とも、X線回折パターンより層構造をとっていることが確認された。Fig.1に炭素数と層間距離との関係を前回までの報告も含めて示す。炭素数が奇数である11の場合は、ヘキサンおよびジクロロメタン両溶媒からの試料とも長めの層間距離であったのに対し、炭素数が偶数である10の場合はヘキサンでは長めのもの、ジクロロメタンでは短めのもの、の長短2種類の層間距離が観測された。Fig.2にジクロロメタンから再結晶して得た炭素数10の試料のメスバウアースペクトルの温度変化を示す。低温では鉄の2価と3価を示す2組のダブルレットが観測され、それが温度の上昇に伴い徐々に平均化していくいわゆる平均型の原子価状態を示している。一方、炭素数10のヘキサンからの試料、および炭素数11の試料は、いずれも80K~298Kの温度範囲で2組のダブルレットが観測され、温度に依存しない混在型の原子価状態をとる。これらの実験事実は前回までの我々の報告に一致する。すなわち、長鎖アルキル基を有する二核フェロセン誘導体三ヨウ化物において、炭素数が偶数の場合は長短2種類の層間距離を示し、奇数の場合は長めの層間距離を示す。長めの層間距離を取るものは混在型となり、短めの層間距離を取るものは平均型となる。なお、ベンゼン環を含む長鎖アルキル基の誘導体については現在検討中である。

なかしまさとる、うえきゆたか、にしむらたつろう、さかいひろし

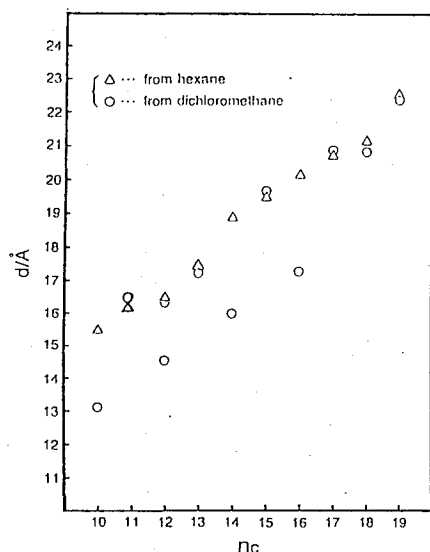


Fig.1. The dependence of inter-layer distances on numbers of carbon atoms in the alkyl chain.

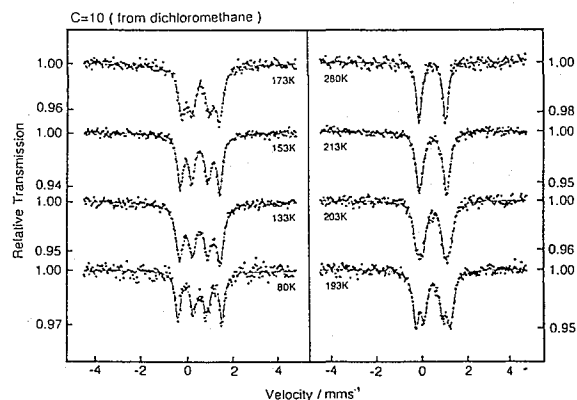


Fig.2. Variable temperature Mössbauer spectra of 1',1'''-didecylbiferrocenium triiodide obtained from dichloromethane.

- 参考文献 1) 中島, 上木, 酒井, 第36回放射化学討論会, 1B03, 八王子 (1992).
 2) S.Nakashima and H.sano, Hyperfine Interactions, 53, 367 (1990).

MIXED-VALANCE STATES OF BIFERROCENIUM TRIIODIDES WITH LONG ALKYL CHAINS (III)

Satoru NAKASHIMA, Yutaka UEKI, Tatsuro NISHIMURA, Hiroshi SAKAI, Faculty of Science Hiroshima University

X-ray powder diffraction and Mössbauer spectroscopy have been applied to 1',1'''-didecylbiferrocenium triiodide and 1',1'''-diundecylbiferrocenium triiodide which have layer structures. The former obtained from hexane possesses longer inter-layer distance and exhibits temperature independent trapped-valance state. Upon recrystallization from dichloromethane the crystals with shorter inter-layer distance precipitate and exhibit valence detrapping depending on temperature. The latter compounds obtained from hexane and dichloromethane indicate a trapped-valance state in the temperature range of 80 to 300K.

(都立大理・埼玉大分析セ*) ○片田 元己、林 由紀子*、佐藤 勝*

【はじめに】

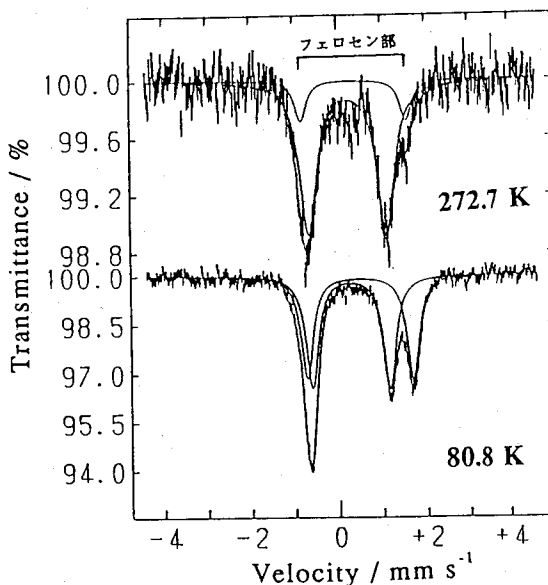
多核金属錯体の混合原子価状態については、ビフェロセン誘導体をはじめとして、これまでに多くのメスバウアー分光学研究がなされてきた。しかしながら、配位環境や金属原子の異なる混合原子価状態に関する研究はほとんどない。本研究では、配位環境の異なる多核錯体として、幾つかの配位子の異なる鉄(II)及びルテニウム(II)フェロセニルアセチリド錯体を合成し、主として、格子力学的挙動に関して考察すると共に、一電子酸化体については、混合原子価状態についても検討した。

【実験】

鉄錯体は、 $(C_5R_5)L_2Fe$ ($R=H, CH_3$; $2L=CO, dppe, PPh_3$)とフェロセニルアセチリドのTHF溶液に、メチルリチウムをゆっくり加えることによって得、ルテニウム錯体は、 $RuCl(dppe)$ とフェロセニルアセチリドのメタノール溶液から得た。一電子酸化体は $FcHPF_6$ 、 DDQ 、 $TCNQ$ などにより酸化することによって得た。精製はアルミナクロマトグラフィーによって行い、化合物の同定はC、H、N元素分析によって行った。メスバウアースペクトルの測定は $^{57}Co(Rh)$ を線源として常法により行った。

【結果と考察】

代表的なメスバウアースペクトルを図1及び2に示す。図1から明らかなように、 $(\eta-C_5H_5)(dppe)Fe(CCFc)$ のフェロセン部のスペクトルの温度依存性は大きく、室温近傍ではかなり分子運動が激しくなっているものと思われる。一方、配位子がカルボニルの場合には、Fe(II)の部分とはほぼ同じ強度を示し、特にサイトによる違いは見られない。配位子が $dppe$ ($Ph_2PCH_2-CH_2PPh_2$)の場合には、配位子がかさ高いためフェロセン部は相対的に空き間が大きくなり、その結果分子運動が容易になったものと推定される。配位子が異なると、一電子酸化において酸化されるサイトが異なる。 $dppe$ の場合には、Fe(II)部分が、COの場合にはフェロセン部分が酸化される。 $(\eta-C_5H_5)(dppe)Fe(CCFc)PF_6$ 塩のメスバウアースペクトルの温度変化を測

Fig. 1. Mössbauer spectra of $(\eta-C_5H_5)(dppe)Fe(CCFc)$.

定したところ、中性の場合と同様にフェロセン部分の温度依存性の方が大きく、塩の状態においても、フェロセン部分の方が運動しやすいことが分かった。一方COの場合には、フェロセン部分が酸化されるため、中性のものと直接比較することは難しいが、一電子酸化体におけるスペクトルの温度依存性はほぼ同じであった。このことは、CO錯体場合には、分子運動が分子全体として行われていることを示唆しており、非常に興味深い。

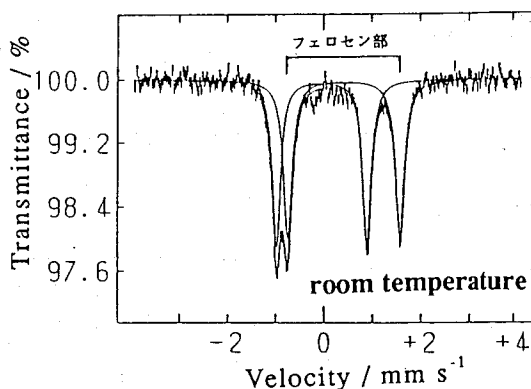


Fig. 2. Mössbauer spectrum of $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CCFc})$.

$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeSnX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}$ or Ph) の場合には、 ^{57}Fe 及び ^{119}Sn のメスバウアースペクトルの温度変化から求められたデバイ温度が一致したことより、分子全体が一つの振動子として熱振動していることが結論されている¹⁾。この場合には、FeとSn原子が直接結合しており、予測されることであるが、 $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CCFc})$ の場合には、CC結合を介しており、直接の結合はないが、結果的には $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ 部及びフェロセン部の鉄は同程度の運動性を有していることが分かった。混合原子価状態については、サイト間の相互作用はほとんどなく、それぞれ固有のメスバウアーパラメータが観測された。Ru錯体の一電子酸化では、フェロセン部分が酸化されたスペクトルが得られたが、通常のフェリシニウム塩の場合と異なり、比較的大きな四極分裂を示した。このことからルテニウム-鉄間での相互作用が示唆されるが、その程度はそれほど大きくない。

References

- 1) H. Sano and H. Yamamoto, Chem. Lett., 1977, 67.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF Fe(II) AND Ru(II) FERROCENYLACETYLIDE COMPLEXES

Motomi KATADA, Yukiko HAYASHI, Masaru SATO, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University and Chemical Analysis Center, Saitama University

The ferrocenylacetylde complexes $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CCFc})$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$; $2\text{L}=\text{CO}$, dppe, PPh_3) were prepared and oxidized with FCHPF_6 , DDQ or TCNQ. From the temperature dependence of recoil-free fraction for iron sites in $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Fe}(\text{CCFc})$, the difference of vibrational motion for iron atoms was found, while the motion of iron atoms in $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CCFc})$ was almost the same at room temperature.

(東大理) ○梅村泰史、葉袋佳孝、富永健

【序】 Y型ゼオライトは直径約 13Å の細孔をもつアルミノケイ酸塩である。一方、トリス{2-(アミノメチル)ピリジン}鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は、結晶や溶液中で、温度や圧力によりスピン状態が高スピン \leftrightarrow 低スピンと変化するスピントロニクスオーバー現象を示す。高スピン \rightarrow 低スピンの変化には、Fe-N(配位原子)間の距離が短くなることや、3回軸まわりのねじれ角が大きくなるなどの構造的な変化をとともなう。この錯体を立体的に規制された空間に閉じ込めたときのスピン挙動は興味深い。そこで、錯体の大きさと同程度の細孔をもつY型ゼオライト中にこの錯体を合成し、温度に対するスピン状態の変化を調べた。

【試料】 Fe^{2+} でイオン交換したゼオライトを AMP 水溶液中でかくはんし細孔中に錯体を合成する。上澄み液を除き洗浄した後、NaCl 水溶液中でかくはんし錯形成していない鉄を除く。こうして得られた緑褐色のゼオライトを真空中で乾燥して試料とした。

【結果と考察】 室温および78Kにおける試料のメスバウアースペクトルを、 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 多結晶のスペクトルとともに図1に示す。ダブルットAはピーク位置並びに試料を空気にさらしても残存することなどからゼオライトのイオン交換サイトに位置する Fe^{3+} イオンと考えられる。ダブルットBおよびCはAMP溶液中でかくはんした後に現れるので、いずれもAMP錯体によるものと思われる。ダブルットCは室温の $[\text{Fe}(\text{AMP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 多結晶(高スピン)のスペクトルと類似している。鉄まわりの配位子が fac型に規制されている $[\text{Fe}(\text{6-mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ は同様のダブルットを示す。従って、ダブルットCはゼオライト細孔中の fac型の $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ と考えられる。ダブルットBの高エネルギー側のピーク位置は室温で 2.19 mm/s である。mer型である $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ では、高エネルギー側のピークは室温で 2.00 mm/s に位置する。ダブルットBのピーク位置はこれより大きい値となって完全には一致しないが、mer型の $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ によると推定される。ゼオライト中の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ には大きなひずみがかかっていることを以前見いだした。 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ の擬3回軸とゼオライト細孔の3回軸が一致した状態で存在するならば、fac型をとるとゼオライト格子からのひずみを受けないが、mer型だと $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と同様にひずみを受けると予想される。 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ 多結晶に比べ、ダブルットBが大きなQ.S.を示すのはこのひずみによると考えられる。78Kにおける試料のスペクトルでは、ダブルットCの強度が減少しかつシングルットDが現れている。シングルットDのピーク位置は、78Kにおける $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ 多結晶(低スピン)のピーク位置と一致しfac型による吸収と考えられる。従って、ゼオライト中の fac型錯体は、室温では高スピンであるが、78Kでは一部が低スピン状態に変化していると思われる。磁化率測定の結果(図2)、220Kから70Kにかけて χT の値が徐々に減少した。これはゼオライト中の fac型錯体のスピン状態の変化に対応している。変化の温度範囲が広いのは、ゼオライト中で錯体が孤立して存在しており分子間の相互作用が弱まっているためと考えられる。

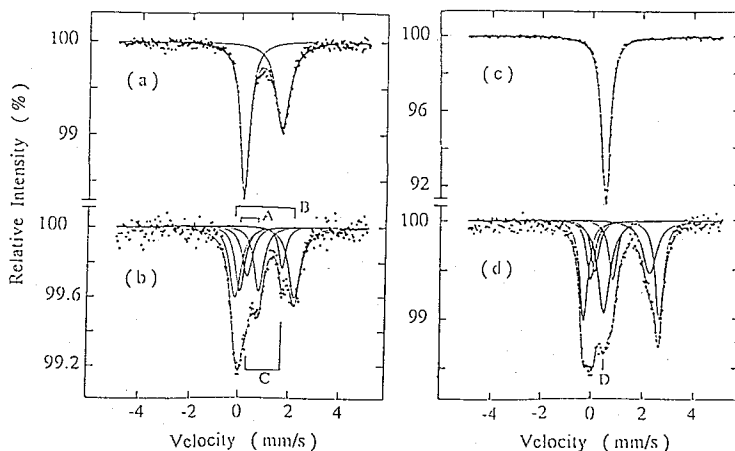


Fig.1
Mössbauer spectra of
[Fe(AMP)₃](ClO₄)₂
(a) at R.T. and (c) at 78K,
and [Fe(AMP)₃]²⁺ in
zeolite Y (b) at R.T. and
(d) at 78K.

ゼオライト中のmer型と思われる
[Fe(AMP)₃]²⁺ についてはメスバウアースペクトルの測定温度範囲(室温~78K)ではスピン状態の変化は見られなかった。これはmer型をとるとゼオライト格子によりねじれ角が小さくなる方へひずみを受け、高スピン状態が有利になるためと考えられる。fac型だと3つのピリジン環を12員環開口部より突き出しひずみを受けず、このため錯体の構造変化が可能で、スピン状態の変化が観測されたと考えられる。

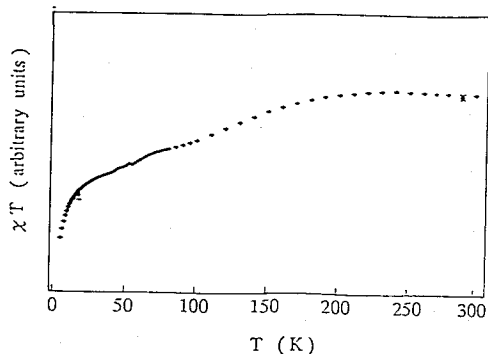


Fig.2 Temperature dependence of susceptibility ($\chi T-T$ plot) for [Fe(AMP)₃]²⁺ in zeolite Y.

Spin-State Equilibrium of Tris(2-(aminomethyl)pyridine)iron(II) in Zeolite Y
Yasushi UMEMURA, Yoshitaka MINAI, and Takeshi TOMINAGA
School of Science, the University of Tokyo

[Fe(AMP)₃]²⁺ was synthesized in supercage of zeolite Y. The Mössbauer spectra of the sample showed three doublets A, B, and C at room temperature, and one singlet D besides them at 78K. The doublet A was assigned to free Fe³⁺ ion at ion-exchange site, doublet B was to mer-[Fe(AMP)₃]²⁺, and both doublet C and singlet D were to fac-[Fe(AMP)₃]²⁺. The spin state of mer-[Fe(AMP)₃]²⁺ was high-spin over the temperature range from room temperature to 78K, whereas the spin state of fac-[Fe(AMP)₃]²⁺ changed from high-spin to low-spin with decreasing the temperature. The Mössbauer results were in accordance with magnetic susceptibility measurements. Difference in spin-state between the mer- and the fac-[Fe(AMP)₃]²⁺ may be related to distortion of the complexes by zeolite lattice.

2B11

ハイドロタルサイト層間および表面上の鉄シアノ錯体の メスバウアースペクトル

(東大理) 笹原 亮・○薬袋佳孝・梅村泰史・富永 健

【はじめに】

粘土鉱物やゼオライトに吸着、イオン交換された金属錯体の構造や電子状態は担体との相互作用などにより影響を受ける可能性がある。この点に着目して、担体上の金属錯体のメスバウア一分光法などによるキャラクタリゼーションが試みられてきた。しかし、粘土鉱物やゼオライトの多くは陽イオン交換体であり、系に導入し得る金属錯体は一般に陽イオン性のものに限られる。

これに対して、ハイドロタルサイト $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}A_{x/N}^{N-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($0.16 \leq x \leq 0.33$, $0.2 \leq M^{3+}/M^{2+} \leq 0.5$) は層状構造をとる粘土鉱物としては例外的に層間や表面に陰イオンを吸着しうるサイトを持ち、陰イオン交換体として知られている。これは、2価のカチオン (M^{2+}) の一部が3価のカチオン (M^{3+}) によって置換され、各層が正電荷を帯びるためである。陰イオンに対する高い親和性のために、層間や表面への陰イオン錯体の導入が比較的容易な特徴がある。本講演では、ハイドロタルサイトの層間や表面における $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ などの鉄シアノ錯体のメスバウア一分光法によるキャラクタリゼーションについて報告する。

【実験】

所要の濃度の硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム水溶液を混合し、65°Cで18時間加熱攪拌して白色の沈殿を得た。粉末X線回折、赤外吸収スペクトル、熱分析などから、 $\text{Mg}:\text{Al}=3:1$ のハイドロタルサイト $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の生成を確認した。ハイドロタルサイトまたはその熱分解生成物 (480°C) を脱気した水中で鉄シアノ錯体と反応させて、ハイドロタルサイト層間、表面に錯体を吸着させた。層間距離の変化を粉末X線回折により求めて、層間への錯体の導入を確認した。ハイドロタルサイトと反応した鉄錯体の量は反応後の溶液中に残った錯イオンを比色定量することにより求めた。ハイドロタルサイト上の錯体のキャラクタリゼーションにはメスバウア一分光法、赤外分光法を用いた。メスバウアースペクトルは吸収法により測定し、非線形最小二乗法によるカーブフィッティングでメスバウアーパラメーターを求めた。

【結果と考察】

ハイドロタルサイトは加熱により層間水、ホスト層の水酸基、陰イオン等を失って NaCl 型のマグネシウムアルミニウム複酸化物を生成する。この酸化物は水溶液中で陰イオンを層間に取り込みハイドロタルサイト構造に戻る性質がある。ハイドロタルサイトの熱分解生成物と反応させることによって層間に導入された $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ のメスバウアースペクトルを図1aに示す。層間距離の拡大がみられることから、錯体の多くは層間に取り込まれていると考えられる。スペクトル中の各吸収はメスバウアーパラメーターから低スピンの $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ に帰属された。 $\text{Fe}(\text{III})$ の異性体シフトは $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 塩の値とほぼ一致しているが、四極分裂の値は大きくなっており、層間への導入に依る影響と考えられる。 $\text{Fe}(\text{II})$ については、異

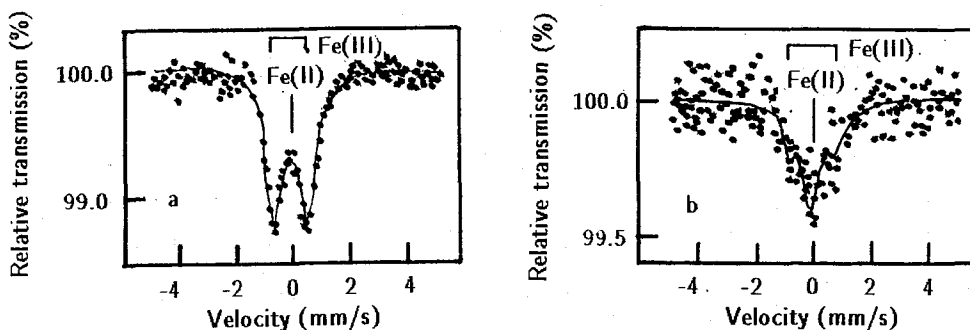


Fig. 1. Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ on hydrotalcite: at interlayer (a) and surface (b).

性体シフトが $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 塩に比べてやや小さくなる傾向もみとめられた。この成分については、層間での圧力によって $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ が還元されて生成することがメスバウアー分光法などのデータから提案されており、生成率等について検討を加えることとした。

ハイドロタルサイトに $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を水溶液中で反応させた場合のメスバウアースペクトルを図 1b に示す。層間距離の変化はほとんどみとめられず、錯体はハイドロタルサイトの表面に存在しているものと考えられる。担持量については熱分解で生成した複酸化物と反応させた場合に比べて著しく小さくなった。Fe(II) の吸収強度は Fe(III) に対して大きくなっており、Fe(II) への還元が層間でなくハイドロタルサイトと水溶液との固液界面で起きていることが示唆された。

錯体の担持量と Fe(II) の生成量の関係についてさらに詳しく調べると、複酸化物との反応で錯イオンを層間に導入した試料では担持量の低い場合に Fe(II) の割合が大きくなる傾向がみられた。ハイドロタルサイトの反応で調製した試料ではさらに担持量が低くなり、Fe(II) の割合もより大きくなっている。この結果は Fe(II) の還元はハイドロタルサイトの表面で進み、層間では Fe(III) として存在することを示唆する。Fe(II) への還元機構についてはさらに検討を加えている。

ハイドロタルサイトに吸着された他の鉄錯体のメスバウアースペクトルについても講演では報告する予定である。

MÖSSBAUER SPECTRA OF CYANOFERRATE COMPLEXES AT INTER-LAYER AND SURFACE OF HYDROTALCITE

Akira SASAHARA, Yoshitaka MINAI, Yasushi UMEMURA, and Takeshi TOMINAGA

Department of Chemistry, School of Science, the University of Tokyo

Cyanoferrate complexes adsorbed on hydrotalcite were characterized by iron-57 Mössbauer spectroscopy. Quadrupole splitting of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ at interlayer of hydrotalcite was larger than those of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ salts. Proportion of Fe(II) species in the spectrum of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ adsorbed on hydrotalcite depended on degree of intercalation and loading amount of the complex ion. The reduction reaction may take place at the surface of hydrotalcite contacting with aqueous solution of the complex ion.

【序】 インビーム・クーロン励起メスbauer分光法 (In-beam Coulomb excitation Recoil Implantation Mossbauer Effect method [ICRIME]) は、高エネルギーの重イオンとの反応によりクーロン励起された短寿命のメスbauer励起状態を直接生成し、同時にこのプローブ原子を測定試料に反跳エネルギーを利用してインプラントーションし、メスbauer効果を測定するものである。この方法は、励起状態にあるメスbauerプローブ原子 (例えば ^{57}Fe 、 ^{119}Sn 、 ^{151}Eu など) を高エネルギーで注入直後、放出されるメスbauer γ 線を数百ns程度の時間のみ測定するので、従来のメスbauer分光法に比べ、以下のような非常に興味ある特徴を有する。

- (1) プローブとなる元素は基本的にあらゆる物質に注入することができるので、固溶体を作らない系 (例：ナトリウム中の ^{57}Fe など) でも、注入直後の孤立したプローブの状態に関するミクロな情報を得ることができる¹。
- (2) 試料によってはメスbauerプローブ原子を直接格子間位置に打ち込むことができるので、格子間プローブ原子の動的振る舞い (例：格子間の局所的cage jumpなど) をスペクトル線幅の増加や超微細相互作用の緩和現象に着目して直接観測できる²。
- (3) 重イオンパルスビームを用いてメスbauerプローブ原子の励起状態を生成するので、時間分割測定が比較的容易に実行できる。

このように、インビーム核物性は、通常のインプラントーションの実験と異なり、注入された原子自身がプローブとして物理的・化学的状態についての情報を与え、注入直後のダイナミクスを追うのに非常に有用な手法である。吉田とR. Sielemannらは、これまでにインビームメスbauer分光法を改良し発展させ、金属中の高速拡散の研究等²に多くの成果を上げてきたが、化合物試料への応用は (二、三の化合物半導体を除いて) 全く行なわれていない。

本研究では、この手法を有機化合物固体試料 (ポリテトラフルオロエチレン、Teflon[®]) に初めて応用した結果について考察する。

【実験】 実験は、Hahn-Meitner-Institut Berlinにある重イオン加速器VICKSIに設置されている専用ビームラインで行なった。このVICKSIは、加速した重イオンを1~2 nsのパルス幅のシングルバンチビームで引き出すことが可能で、またパルス間隔も変えられるという特徴を持っている。今回利用した重イオンは、 $^{40}\text{Ar}^{6+}$ ($E = 110 \text{ MeV}$) である。

市販のテフロンシート (Goodfellow社、0.285mm厚、porosity 40%) を約20×40mm大に切断し、透過型測定用サンプルホルダーに取付けた。これにフロー型液体ヘリウムクライオスタットを挿入して温度調節を行ない、100 Kと10 Kでメスbauerスペクトルを測定した。

14.4 keVの検出器には、グラフィイトと ^{57}Fe 濃縮ステンレススチールからなるアセトンガスを充填した平行平板アバランシェカウンターを用いた。ビームに対して左右対称に検出器を置き、測定終了後2つの検出器のデータを加算して解析を行なった。

【結果と考察】得られた2つのメスバウアースペクトル(Fig. 1)は f が著しく小さいものではあるが、共に線幅の広い非対称な形を呈した。解析の結果、10 Kのスペクトルは、 $Q.S.=1.7\text{mm/s}$ 、 $I.S.=1.1\text{mm/s}$ のダブルット(A)と $I.S.=0\text{mm/s}$ の幅の広いシングレット(B)の2成分からなることが示唆された。

AとBの面積強度比は約5:1であった。主成分Aのメスバウアーパラメータを既知の鉄のフッ化物³と比較すると、テフロン中にある鉄の存在状態は Fe^{2+} と Fe^{3+} の平均したものであると推測される。さらに、詳細な議論を行なう。

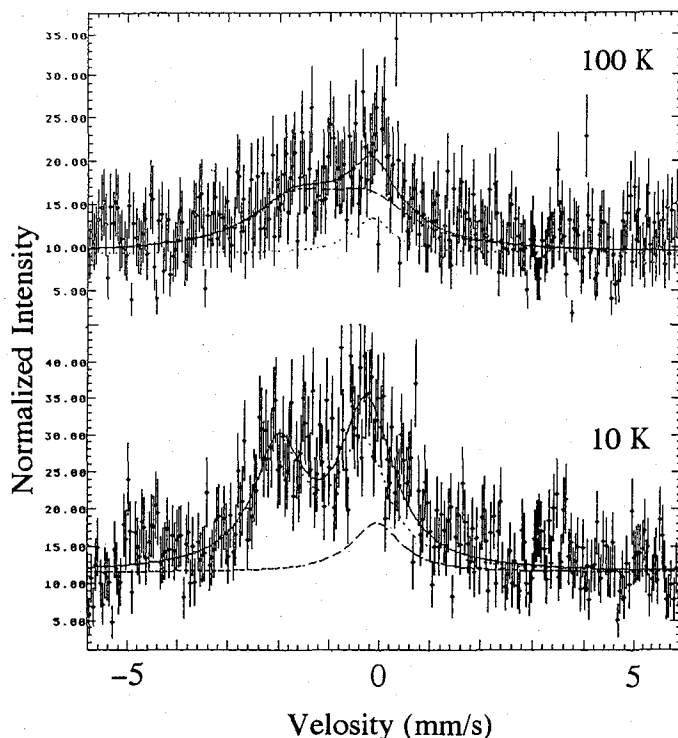


Fig. 1 Mössbauer spectra of ^{57}Fe implanted into polytetrafluoroethylene at 100 K (above) and 10 K (below). The sign of the abscissa is the reverse of ordinary absorption spectra.

REFERENCES:

- /1/ B. KECK; Ph. D. Dissertation, T.H. Darmstadt (1992).
- /2/ Y. Yoshida, M. Menningen, R. Sielemann, G. Vogl, G. Weyer, and K. Schröder, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 195 (1988).
- /3/ N.N. Greenwood, A.T. Howe, and F. Menil, *J. Chem. Soc. (A)*, 2218 (1971).

Chemical behavior of ^{57}Fe atoms in polytetrafluoroethylene by in-beam Mössbauer spectroscopy Yoshio KOBAYASHI,^A Yutaka YOSHIDA,^B Rainer SIELEMANN,^C Lars WENDE,^C and Fumitoshi AMBE,^A *The Institute of Physical and Chemical Research,*^A *Shizuoka Institute of Science and Technology,*^B and *Hahn-Meitner-Institut Berlin.*^C

The in-beam Mössbauer technique is first applied to an investigation of the chemical behavior of ^{57}Fe atoms in organic compounds. Mössbauer spectra were measured at 10 and 100 K after the recoil implantation of Coulomb excited ^{57}Fe into a sample of polytetrafluoroethylene. The chemical state of ^{57}Fe atoms is discussed compared with the Mössbauer parameters of iron fluorides.

(信州大教育・*信州大工)○三沢雅志・村松久和・北島罔夫*

【緒言】

粘土を構成する鉱物の一つである雲母は電気絶縁体や、車の塗装など工業材料として今日広く使われている。しかし膨潤性、耐熱性などの特徴を持つ雲母を人工的に合成しようという試みがなされてきている。本研究は昨年度に引続いて、遷移金属元素固有の性質を持つマイカセラミックスの性質を探る一環として、六配位位置に Fe^{2+} と Fe^{3+} を置換したフッ素雲母の合成を行い、メスバウアースペクトルを用いて調べた。

【実験】

試料はすべて固相反応法で合成した。原料試薬($SiO_2, MgO, MgF_2, LiF, KF, FeO, Fe_2O_3$) 400mgを秤取、乾式で5分、湿式(エタノール中)で5分混合した後、75MPaで5分間加圧成形し、120°Cで24時間乾燥させた。そして成形体を酸素中で白金容器に封入し800°C~900°Cで12時間焼成した。得られたFe置換フッ素雲母について ^{57}Co を線源として種々の温度でメスバウアースペクトルを測定した。

【結果と考察】

今回合成した3種の試料の組成と合成条件を表1に示す。まず① $KFe^{3+}Li_2(Si_4O_{10})F_2$ のメスバウアースペクトルを図1に示す。 Fe^{3+} に帰属されると思われるQ Sの小さいダブルレットが2種類みられる。フッ素雲母は結晶構造的には四面体層(T_1)——八面体層(O)——四面体層(T_2)——層間域(I)といった重なり方をしており、この試料の Fe^{3+} はO層に存在しているものと思われる。またフェライト層も形成していると思われる。次に② $KFe^{2+}MgLi(Si_4O_{10})F_2$ について。このメスバウアースペクトルを図2に示す。この試料は昨年測定した溶融法によるSAK-1¹⁾と同じ原料を使用して上記の方法で合成したものであるがSAK-1のメスバウアースペクトルに比べてO層における Fe^{2+} が大部分を占めている。これは今回行った合成法はSAK-1の方法と比べて、 Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化が

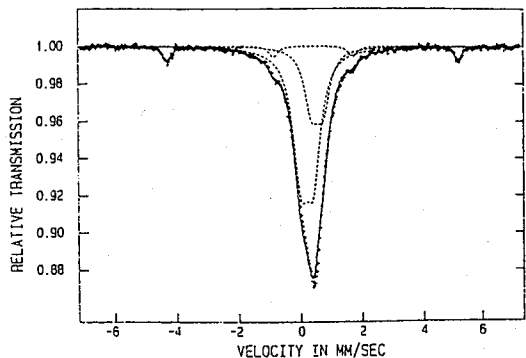


Fig. 1 Mössbauer spectrum of $KFe^{3+}Li_2(Si_4O_{10})F_2$.

Table 1 Batch compositions and reaction conditions

	Batch composition	temperature	atmosphere
①	$KFe^{3+}Li_2(Si_4O_{10})F_2$	800°C	O_2
②	$KFe^{2+}MgLi(Si_4O_{10})F_2$	900°C	O_2
③	$KFe^{2+}_{2.6}(Si_4O_{10})F_2$	800°C	O_2

おこりにくいと思われ。また測定温度が100Kから300Kに上昇するにつれてQSが約0.6mm/sec減少しているのは、SAK-1とおなじように Fe^{2+} 化合物における四極子分裂の温度依存性によるものと思われる。③ $KFe^{2+}_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ について。このメスバウアースペクトルを図3に示す。このスペクトルは上の②と同じように大部分を Fe^{2+} の成分で占められており、 Fe^{2+} が酸化されたと思われる Fe^{3+} がわずかに存在している。またフェライト層も形成されていると思われる。そしてこの試料には低温で現れていたダブルレットが約113Kを境にしてシングルピークに変っている。このピークの温度依存性については、現在検討中である。

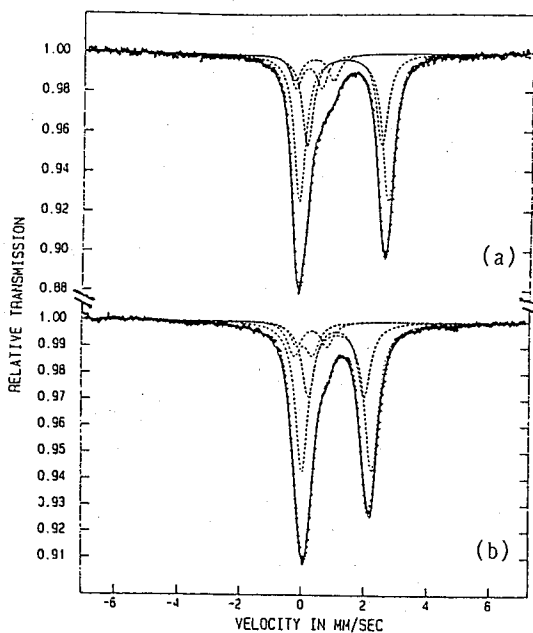


Fig. 2 Mössbauer spectra of $KFe^{2+}MgLi(Si_4O_{10})F_2$ at (a)100K and (b)room temp.

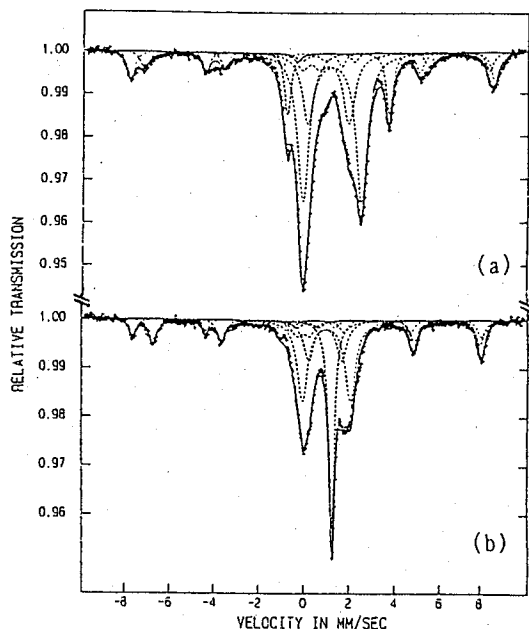


Fig. 3 Mössbauer spectra of $KFe^{2+}_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ at (a)100K and (b)room temp.

参考文献

- 1) 村松ほか、第36回放射化学討論会講演予稿集(都立大)、1B05、(1992)

MÖSSBAUER SPECTRA OF SYNTHETIC Fe-FLUOROMICAS(2).

Masashi MISAWA, Hisakazu MURAMATSU and Kunio KITAJIMA*

Department of Chemistry, Faculty of Education, Shinshu University

*Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University

Mössbauer spectra of synthetic Fe-fluoromicas have been measured. Samples were prepared by a solid phase reaction at 1073K or 1173K using high purity materials of SiO_2 , MgO , MgF_2 , LiF , KF , Fe_2O_3 or FeO . Mössbauer spectra showed two, four or five pairs quadrupole dablets which are attributed to two Fe^{3+} and/or Fe^{2+} ions being located in octahedral sites.

(信州大教育、高エネ研*) ○伊東 誉・村松 久和・三浦 太一*

【はじめに】

PVA (ポリビニルアルコール) と、Fe (II)、Fe (III) を含む塩化鉄の混合溶液を、強アルカリにすると、マグネタイト (Fe_3O_4) が微粒子化されてPVA中に分散し、褐色透明な磁性フィルムが得られる事が知られており、機能性高分子として注目されている。強アルカリにする際、水酸化ナトリウムを滴下しながら、攪拌するが、攪拌速度を変化させることによって性質の異なるマグネタイト含有PVAフィルムが生成され、空气中攪拌 (100~700回転/分) においては、攪拌速度を下げる程、より強い磁性を持ったフィルムが生成されることが見出されている。今回は、回転速度と、マグネタイト含有PVAフィルムの磁性及び、マグネタイトの粒子径との関係について、さまざまな条件で生成したフィルムを比較、検討することにより、PVA中でのマグネタイトの存在状態について調べた。

【実験】

PVA (重合度2000) と Fe^{2+} 、 Fe^{3+} を含む混合溶液に、水酸化ナトリウムを攪拌しながら滴下する。このとき90℃に保ちながら、空气中での攪拌と、窒素気流中での攪拌について、回転数、攪拌時間を変えて実験を行った。沈殿物は遠心分離機で除き、セルロースの透析チューブで透析し、濃縮した後シリコンゴムシート上にて乾燥、製膜した。得られたフィルムを吸収体にメスバウアースペクトルを測定し、マグネタイト微粒子中の鉄の電子状態、内部磁場の強さを調べた。また、粉末X線回折装置によって、 $2\theta = 35.6^\circ$ のマグネタイトからの (3, 1, 1) 回折ピークを測定し、その半値幅から粒子径を見積もった。

【結果と考察】

空气中攪拌 (100~700回転/分) でのマグネタイト含有PVAフィルムのメスバウアースペクトルを、図1に示す。回転数を小さくして作ったフィルムのほうが、マグネタイト粒子の成長を示す磁気的分裂がみられた。これは、攪拌の回転数を上げるに従い鉄イオンが空气中の酸素と接する割合が増え、マグネタイトの生成の原料である Fe^{2+} の酸化を促進し、結果としてマグネタイトの生成を阻害していることが原因であると予想された。

図2は、同じ450回転/分での、空气中攪拌と、窒素気流中攪拌のメスバウアースペクトルである。酸素の存在しない系での攪拌においてマグネタイトの成長を示す磁気的分裂が認められる。マグネタイトは、 Fe^{2+} と Fe^{3+} が1:2の酸化物である。そこで、加える Fe^{2+} と Fe^{3+} の比を変化させ、 Fe^{2+} を過剰に加えた時と、そうでないときの粒子径の比較を行った結果、 Fe^{2+} を過剰に加えた場合には粒子径は大きく、そうでない場合には、空气中攪拌による Fe^{2+} の酸化でマグネタイトの生成量が減少し、結果的に結晶成長が遅延し、粒子径は小さくなることが確認された。

粉末X線回折による粒子径の測定により、マグネタイトの粒子径は100~200Åであり、

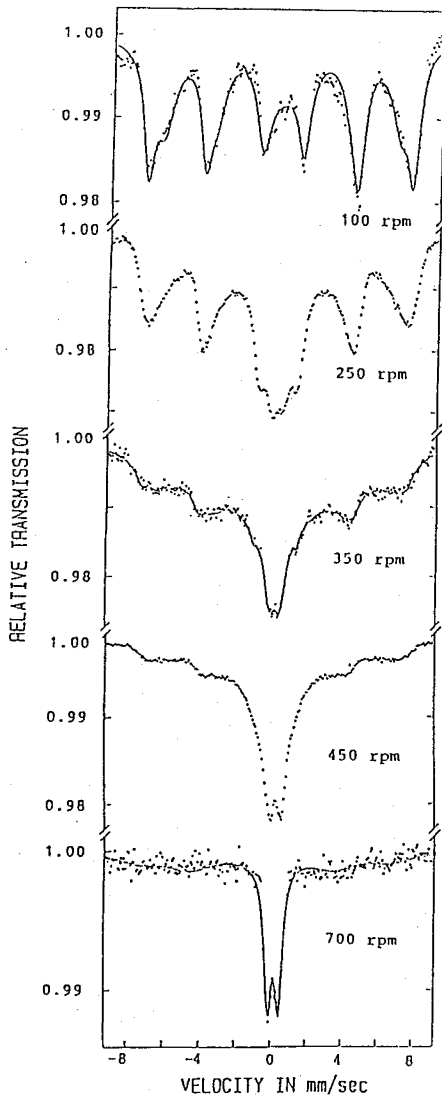


Fig. 1 Mössbauer spectra of magnetic PVA films which were formed at different stirring speeds under the aerobic condition.

窒素気流中で、回転数を小さくした方が粒子径がより大きくなる傾向がみられた。この傾向は、メスバウアースペクトルの常磁性及び磁氣的成分の比の変化とも一致していた。また窒素気流中での攪拌時間を長くするほど粒子径が大きくなる傾向があり、粒子がしだいに成長していることが推測された。

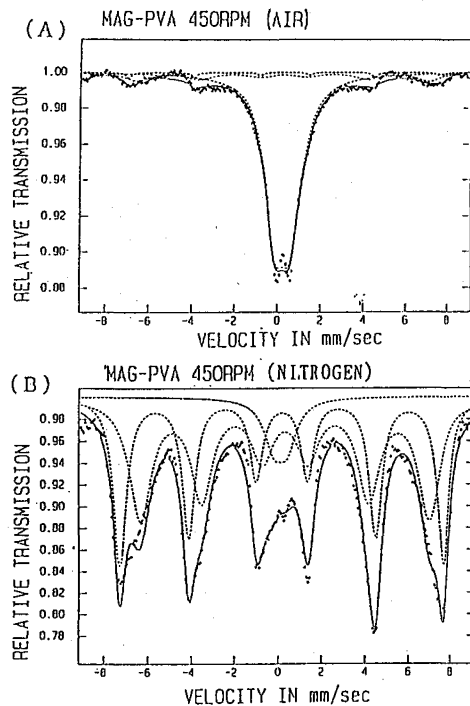


Fig. 2 Mössbauer spectra of magnetic PVA films formed at the stirring speed of 450 rpm
(A) under the aerobic condition
(B) under a nitrogen atmosphere

MAGNETITE MICROCRYSTALS DISPERSED IN A POLYVINYL ALCOHOL FILM

Homare ITO, Hisakazu MURAMATSU, Department of Chemistry, Faculty of Education, Shinshu University. Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics.

The formation of magnetite microcrystals in an aqueous solution containing stoichiometric quantities of iron chlorides and polyvinyl alcohol (PVA) at 90°C has been studied by means of the Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. Under the aerobic condition, since the Fe^{2+} ions initially added with a stoichiometric amount were gradually oxidized in the solution at higher stirring speed, the crystal growth became slower. Under a nitrogen atmosphere no effect of the stirring speed was observed at all.

(九大理・福岡大工*・九環協**) 西田 哲明・○大原 雅和
松本 泰國*・高島 良正**

硝酸塩ガラスや硫酸塩ガラスに代表されるイオンガラスは、陽イオンと陰イオンのランダムなパッキングによりガラスが形成され、網目形成イオン(NWF)と酸素の共有結合によりガラス骨格が形成されている酸化物ガラスとは異なる物性や機能性を有することが予想される。例えばガラスは通常絶縁体であり電気伝導度は $10^{-13}\text{ S cm}^{-1}$ 以下であるが、今回報告する硝酸塩ガラス($x\text{KNO}_3 \cdot (100-x)\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)は、 10^{-8} S cm^{-1} 程度の電気伝導度を有する。そこで本研究では、硝酸塩ガラスの局所構造と、電気伝導度およびガラス転移温度(T_g)に関する知見を得る目的で、メスバウアース分光法、赤外分光法(F T - I R)、電気伝導度測定、および示差熱分析(D T A)を用いた研究を行い、併せて γ 線照射による構造研究を行った。

【実験】 $x\text{KNO}_3 \cdot (100-x)\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ で示される硝酸塩ガラスは、試薬特級の KNO_3 および $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を精秤し十分混合した後、白金るつぼに入れ、窒素ガスを流した電気炉中(600°C)で3時間溶融することにより調製した。溶融物を銅板上に流し込み、これを上下から挟む急冷法により無色透明なガラス試料が、 $22 \leq x \leq 60$ の組成範囲で得られた。電気伝導度は、ガラス試料($10 \times 3 \times 2\text{ mm}$)の両端に銀ペースト電極を付け、直流法により温度を上げながら($40 \sim 120^\circ\text{C}$)電気抵抗を測定することにより求めた。D T Aは粉末にしたガラス試料と標準物質($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)を別々の白金セルに入れ、室温から 300°C までの加熱範囲で測定を行い、ガラス転移温度(T_g)を決定した。I Rスペクトルは粉末にした少量のガラス試料をK B rと共に、めのう乳鉢を用いて粉碎し、 $400 \sim 4300\text{ cm}^{-1}$ の範囲で室温で測定を行った(F T - I R使用)。メスバウアースペクトルの測定は、鉄イオンを拡散した粉末試料を用いて定加速度法により行い、基準物質としては金属鉄を用いた。 ^{60}Co - γ 線照射は室温で $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5\text{ Gy}$ の線量範囲で照射を行った。

【結果と考察】 D T Aの測定から得られ

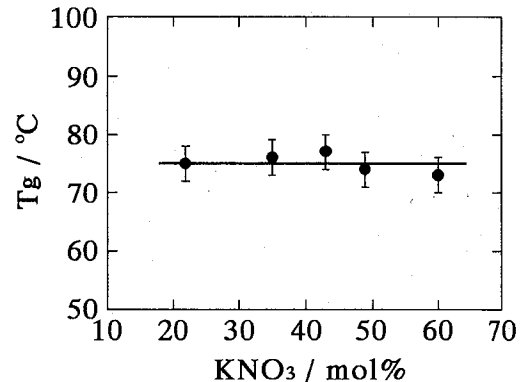
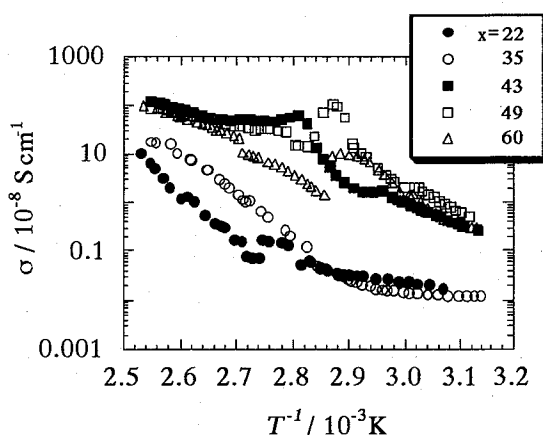


Fig. 1 Glass transition temperature (T_g) of the $x\text{KNO}_3 \cdot (100-x)\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ glasses.

た T_g は KNO_3 濃度 (組成) に依存せず、ほぼ一定の値 ($75 \pm 2^\circ C$) を示す (Fig. 1)。このことは、硝酸塩ガラスが NO_3^- イオンと K^+ および Sr^{2+} イオンのランダムなパッキングにより形成されるため、酸化物ガラスで通常観測される骨格の構造変化が存在しないことを示している。また赤外吸収スペクトルの測定結果も DTA の結果を支持しており、ガラス組成の違いに基づく構造変化は見られず NO_3^- の



二重縮重 (E^-) 伸縮振動 (ν_3) は全てのガラスにおいて 1386 cm^{-1} に観測される。

Fig. 2 The electrical conductivity (σ) plotted against the reciprocal temperature of the $xKNO_3 \cdot (100-x)Sr(NO_3)_2$ glasses.

また 1270 cm^{-1} 付近に試薬では見られない新しいピークが観測されるが、これはアラレ石型構造の KNO_3 結晶では観測されなかった $K^+ - O^- \leftrightarrow NO_2$ の伸縮振動がガラス形成により初めて観測されたもので、 KNO_3 濃度と共に増大している。これらのガラスに熱処理あるいは $^{60}Co-\gamma$ 線照射を行うと、この赤外ピーク強度は熱処理時間または γ 線量と共に減少することから、熱処理および γ 線照射により結晶化が起きていると結論される。このガラスの電気伝導度を測定すると、 T_g 近傍で電気伝導度の不連続な挙動が見られ (Fig. 2)、 T_g を境にして活性化エネルギーに大きな違いがあることが分かった。このことも $K^+ - O^- - NO_2$ 結合に関係していると考えられる。また鉄イオンを拡散したガラスのメスバウアースペクトルについても報告する予定である。

ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND ^{57}Fe -MÖSSBAUER SPECTRA OF NITRATE GLASS

Tetsuaki NISHIDA and Masakazu OHARA, Faculty of Science, Kyushu University.
Yasukuni MATSUMOTO, Faculty of Engineering, Fukuoka University.
Yoshimasa TAKASHIMA, Kyushu Environmental Evaluation Association.

It is generally known that ionic glass is constituted by random packing of cations and anions which are ionically bonded to each other. Absence of the covalent $-O-NWF(\text{network former})-O-$ Bonds produces interesting physical properties such as high electrical conductivity and low glass transition temperature (T_g). A new $K^+ - ONO_2$ bond was observed as a result of glass formation. Mössbauer results of iron-diffused sample will be reported.

3B01

レーザー照射及び γ 線照射により結晶化したガリウム酸塩ガラスの
赤外及び ^{57}Fe -メスバウアースペクトル

(九大理・九環協*・北大電子研**) 西田 哲明・○久富木 志郎
高島 良正*・三上 結**・八木 駿郎**

酸化アルミニウム(Al_2O_3)や酸化ガリウム(Ga_2O_3)を含有するガラスは赤外線を透過する性質を持っており、ガラス転移温度(T_g)付近での熱処理で生じる結晶化により赤外透過能が顕著に減少することがこれまでの研究から分かっている¹⁾。今回の研究ではガリウム酸塩ガラスの結晶化のメカニズムについて詳細な情報を得るために、外部からのエネルギー源としてレーザー光と ^{60}Co - γ 線を照射して試料を結晶化させ、その局所構造の変化について比較検討を行う目的で赤外透過及び吸収スペクトルとメスバウアースペクトルの測定を行った。

【実験】

ガリウム酸塩ガラス($60\text{CaO} \cdot 40\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $60\text{CaO} \cdot 39\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラス)は試薬特級の CaCO_3 、 Ga_2O_3 、 Fe_2O_3 を秤量し、電気炉中で 1550°C 、2時間の溶融によりそれぞれ調製した。試料へのレーザー光の照射は Ar^+ レーザー(483 nm, 1 W)を用いて照射時間を変化させる(8&32 sec)ことにより行った。また ^{60}Co - γ 線照射は調製した試料について $0 \sim 1 \times 10^7$ Gyの範囲で行った。レーザー照射と ^{60}Co - γ 線照射後の試料について、赤外透過スペクトルの測定を行った。また赤外吸収スペクトルとメスバウアースペクトルの測定では粉碎した試料を用いた。

【結果と考察】

Fig. 1 に ^{60}Co - γ 線照射による $60\text{CaO} \cdot 40\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの赤外透過スペクトルの透過率の変化を示した。照射前に約35%あった透過率は 1×10^5 Gy照射を行ったところで減少を始め、 7×10^6 Gy以上の照射により透過率はほぼ一定となった。この結果は熱処理による結晶化により赤外透過率が減少した最近の結果¹⁾に類似している。X線回折によりこの結晶相は主として CaO 相と Ga_2O_3 相であることが確認された。 ^{60}Co - γ 線照射により結晶化した試料の赤外吸収スペクトルでは結晶化によるものと思われる吸収ピークの高波数側へのシフトが見られたが、それは熱処理によるものほど顕著ではなかった。また照射線量に伴うメスバウアースペクトルの変化から既存のガラス相に対する結晶相の面積強度の増加が観測された。

次にレーザー照射による $60\text{CaO} \cdot 39\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの赤外透過スペクトルの変化をFig. 2 に示した。レーザー照射により試料中には結晶化していないガラス相中にクレーター状の結晶相が点在しており透過光がガラス相を透過したときは図中の(a)の、また透過光が結晶相を透過したときは(b)のスペクトルが得られた。レーザー照射によるこの

ガラスのメスバウアースペクトルはFig. 3 (c)に示すように $\text{Fe}^{3+}(\text{T}_d)$ の形成により非対称になり、既存のガラス相中に新たに結晶相が生成することが確認された。また生成した結晶相はX線回折から、熱処理により生ずる CaGa_2O_4 相に加えて $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ 相($\text{CaO}/\text{Ga}_2\text{O}_3=60/40$)が存在することが分かった。以上の結果からガリウム酸塩ガラスでは異なる結晶相が異なるメカニズムにより生成することが分かった。

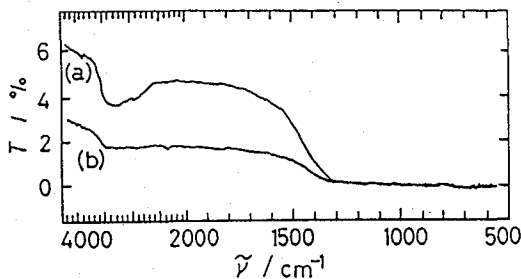


Fig. 2. Change of the IR-transmission spectra of the $60\text{CaO}\cdot 39\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3$ glass caused by the Ar^+ -laser (483 nm) irradiation for 32 s under the output power of 1 W. (a) non-damaged area, (b) crystallized area.

【参考文献】

1) Nishida et al., The 36th Symposium on Radiochemistry(Hachioji), 1B07 (1992).

IR- AND ^{57}Fe -MÖSSBAUER SPECTRA OF CALCIUM GALLATE GLASS CRYSTALLIZED BY LASER AND ^{60}Co - γ RAY IRRADIATIONS

Tetsuaki NISHIDA, Shiro KUBUKI, Faculty of Science, Kyushu University.
Yoshimasa TAKASHIMA, Kyushu Environmental Evaluation Association.
Musubu MIKAMI and Toshirou YAGI, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University.

The Ar^+ -laser irradiation of calcium gallate glass with the composition of $60\text{CaO}\cdot 39\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ resulted in a distinct decrease in the IR transmittance (T) due to the formation of crystalline $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ and CaGa_2O_4 phases. The Mössbauer spectrum of non-irradiated glass comprised a broad doublet due to $\text{Fe}^{3+}(\text{T}_d)$ with the δ , Δ and Γ of 0.20, 1.33 and 1.00 mm s^{-1} , respectively. Additional doublet due to $\text{Fe}^{3+}(\text{T}_d)$ in the $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ phase was observed in the Ar^+ -irradiated glass which had the δ , Δ and Γ of 0.17, 1.32, and 0.75 mm s^{-1} respectively. Decrease in T was also observed after the ^{60}Co - γ ray irradiation with doses $> 10^5$ Gy, and CaO and Ga_2O_3 phases were precipitated.

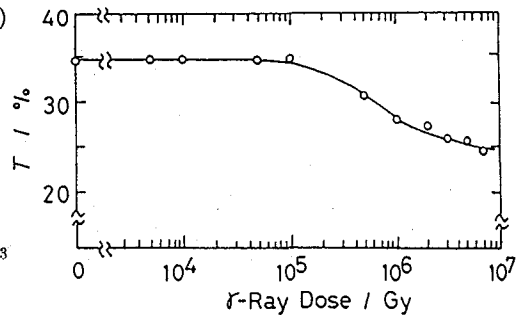


Fig. 1. ^{60}Co γ -ray induced decrease of the IR-transmittance in the $60\text{CaO}\cdot 40\text{Ga}_2\text{O}_3$ glass observed at the wavelength of 1650 cm^{-1} , which corresponds to the "transmission edge."

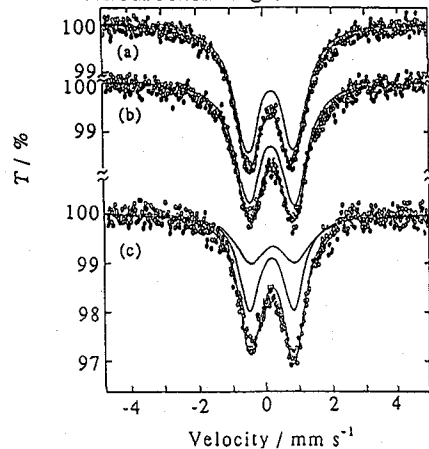


Fig. 3. The Mössbauer spectra of the $60\text{CaO}\cdot 39\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ glass irradiated with the Ar^+ -laser for (a) 0, (b) 8 and (c) 32 s.

3B02

ガンマ線照射を行ったタングステン酸塩ガラスの

^{119}Sn -メスバウアースペクトルとESR

(九大理・都立大RI*・九環協**) ○西田哲明・片田元己*、

磯部敏幸・高島良正**

はじめに

酸化タングステンをベースとするガラスはフォトクロミック特性やエレクトロクロミック特性を有する。これらの特性は W^{5+} の生成と深く関わっているとされている。(例、タングステンブロンズ R_xWO_3 ; $0 < x \leq 1$, $\text{R} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{etc.}$) 従ってタングステン酸塩ガラスにおける W^{5+} の生成機構と結合状態を明らかにすることが、フォトクロミック機構やエレクトロクロミック機構の解明を行う上で重要となる。本研究ではタングステン酸塩ガラスの ^{60}Co γ 線照射により生じる W^{6+} の W^{5+} への還元と、このとき同時に生成される酸素原子上のホール(空孔)を室温におけるESR測定により観測することに成功した。また γ 線照射後の ^{119}Sn -メスバウアースペクトルの測定では異性体シフトの値がプラス側へシフトすることを見いだした。

実験

試料調製: タングステン酸ナトリウムガラス($x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{WO}_3$ および $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (99-x)\text{WO}_3 \cdot ^{119}\text{SnO}_2$)は試薬特級の Na_2CO_3 と WO_3 を精秤、混合し 1000°C で2時間熔融後水で急冷することにより無色透明なガラスを得た。

ガンマ線照射: $1.83 \times 10^3 \text{ Gy h}^{-1}$ で粉末試料に ^{60}Co γ 線照射($\sim 10^6 \text{ Gy}$)を室温で行った。

ESR測定: Xバンド(9.454 GHz)を用いて、変調幅 100 kHz で室温測定を行った。

^{119}Sn -メスバウアー効果: 線源として 5mCi の $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ を、異性体シフトの基準物質として $\text{Ba}^{119}\text{SnO}_3$ を用いた。測定は定加速度法により室温および低温で行った。

FT-IR: 通常のKBr法により、室温測定を行った。

DTA: 温度標準物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いて、昇温速度 5°C min^{-1} で室温から 500°C の範囲で行った。

結果と考察

Fig. 1にはガンマ線照射前後のESRスペクトルを示す。g値が1.65のブロードなシングレット($\Delta H_{pp} = 28.6 \text{ mT}$)およびg値が2.00のシャープなシングレットとダブルットから成る。ブロードなピークは W^{5+} によるもので、水素還元により生成した W^{5+} のESRスペクトル¹⁾と類似している。一方、g値が2.00のシャープなシングレットとダブルットのピーク強度比(5.8)はタングステンの同位体存在比すなわち $(^{180}\text{W} + ^{182}\text{W} + ^{184}\text{W} + ^{186}\text{W}) / ^{183}\text{W} = 5.9$ と一致しており、しかも W^{5+} のピーク強度と対応してシャープなシングレットとダブルットの強度が増すことから、 W-OHC (oxygen hole center)に帰属される。室温で数十日放置の後にもこの W-OHC のESR測定は可能で、減衰曲線から半減期は50日であることが分かった。一方、FT-IRとDTA測定からはガラス骨格を構成する歪んだ WO_4 四面体と WO_6 八面体の割合がガラス組成と共に大きく変化することを明らかにした。 ^{119}Sn -メスバウアースペクトルは1組のシングレットピークから成り、異性体シフトの値は γ 線照射($10^4, 10^5, 5 \times 10^5, 10^6 \text{ Gy}$)により -0.02 mm s^{-1} (照射前)から連続的にシフト($\rightarrow 0.01 \rightarrow 0.03 \rightarrow 0.05 \rightarrow 0.09 \text{ mm s}^{-1}$)することが明らかになった。これは酸素からスズへ負電荷が移動し、5s軌道の電子密度が増加することを反映しており、ESRにより観測されたタ

ングステンイオンの還元とよく対応している。従ってスズ(Sn^{4+})はタングステンと同様の環境(WO_6 八面体の置換位置)にあると結論される。

格子振動の理論曲線(combined Debye and Einstein model²⁾)をメスバウアー効果の低温測定の結果にフィットさせることにより、デバイ温度($\Theta_D=360$ K)とアインシュタイン温度($\Theta_E=180$ K)を求めた(Fig. 2)。デバイ温度 Θ_D の大きさは300 K以上であることから、 Sn^{4+} はガラス骨格を構成する八面体型の W^{6+} と置換した骨格内の位置を占めていることが分かる。この結論は上記の γ 線照射実験の結果と良く一致している。すなわちプローブとして用いているスズや鉄が酸素とガラス骨格を構成する場合には、酸素からこれらの原子へ電荷又は電子移動が起きる。³⁾これに対してスズや鉄がガラス骨格の隙間に静電的に存在する場合には逆向きの反応が起きる。⁴⁾

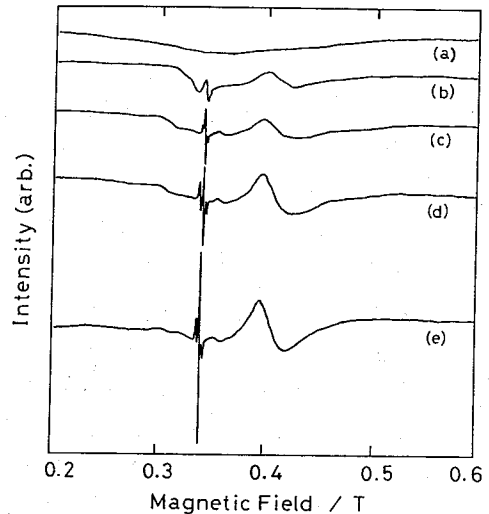


Fig. 1. ESR spectra of the $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 62\text{WO}_3$ glass irradiated with the $^{60}\text{Co}-\gamma$ rays of (a) 0, (b) 10^5 , (c) 5×10^5 , (d) 7×10^5 , and (e) 10^6 Gy.

References

- 1) F. Studer, N. Rih, and B. Raveau, *J. Non-Cryst. Solids*, **107**, 101 (1988).
- 2) T. Nishida, Y. Takashima, M. Katada, Y. Matsumoto, and T. Arakawa, *Physica C*, **191**, 297 (1992).
- 3) T. Nishida, T. Shiotsuki, and Y. Takashima, *J. Non-Cryst. Solids*, **41**, 161 (1980).
- 4) T. Nishida, T. Shiotsuki, and Y. Takashima, *J. Non-Cryst. Solids*, **43**, 123 (1981).

¹¹⁹Sn-MÖSSBAUER AND ESR SPECTRA OF γ -RAY IRRADIATED TUNGSTATE GLASSES

Tetsuaki NISHIDA and Toshiyuki ISOBE,
Faculty of Science, Kyushu University

Motomi KATADA, RI Research Center, Tokyo Metropolitan University

Yoshimasa TAKASHIMA, Kyushu Environmental Evaluation Association

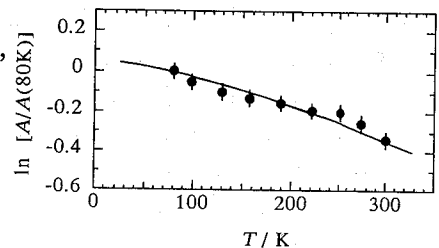


Fig. 2. Absorption area (A) of the Mössbauer spectra of $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot \text{SnO}_2$ glass.

ESR spectra of the γ -ray irradiated $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 62\text{WO}_3$ glass comprised two sets of absorption peaks: one broad singlet due to W^{5+} , and one sharp singlet superimposed on a sharp doublet. The two sharp peaks (singlet and doublet) were ascribed to the W-OHC (oxygen hole center). The Mössbauer spectra of γ -ray irradiated $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 61\text{WO}_3\cdot \text{SnO}_2$ glass showed a step-by-step increase in the isomer shift, indicating the increased 5s-electron density at the Sn^{4+} site. These results suggest that the Sn^{4+} is present at the substitutional site of W^{6+} or W^{5+} .

(九大理・九環協*・都立大RI**) 西田 哲明・○久保田 純一・
 高島 良正*・片田 元己**・市川 聡夫・深見 武・青峰 隆文

西田らは焼結法により得られた $\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Sn})_3\text{O}_{7-y}$ 系超伝導体の低温メスバウアースペクトル測定により、超伝導臨界温度 $T_c(\text{on})$ 付近でCuサイトにフォノンのソフト化が起これ、格子振動数が温度と無関係に一定になることを示した。¹⁾ 一方、焼結法により得られた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}, \text{Sn})_2\text{O}_{8-y}$ 系及び $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}, \text{Sn})_3\text{O}_{10-y}$ 系超伝導体の低温メスバウアースペクトルの測定では、結晶構造の極めて高い二次元性のためフォノンのソフト化は観測されなかった。^{2,3)} 本研究ではBi-系超伝導体のフォノン異常を観測することを目的とし、溶融法により調製したガラスを出発物質とした超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_2\text{O}_{8-y}$ ガラスセラミックス(2212相)を調製した。赤外分光法、示差熱分析および粉末X線回折による試料のキャラクターゼーションと合わせて、得られた超伝導体の低温における ^{119}Sn -メスバウアースペクトルの結果、とりわけフォノン異常について報告する。

【実験】 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_2\text{O}_{8-y}$ 超伝導体(2212相)の調製は以下の要領で行った。まず試薬特級の Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO 、ならびに $^{119}\text{SnO}_2$ を精秤し、混合したものを 800°C で10時間仮焼きした後、溶融法(1250°C で30分間溶融し、その後急冷する)によりガラス試料を得た。このガラス試料を室温から 820°C まで 5°C min^{-1} で昇温加熱してガラスセラミックス試料を調製した。急冷直後の試料はほとんどガラス化しており、熱処理後の試料では2212相が生成していることが粉末X線回折により確認された。メスバウアースペクトルの測定は室温から4Kの範囲で定加速度法で行い、線源として5 mCiの $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ を、異性体シフトの基準物質として BaSnO_3 を用いた。

【結果と考察】 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_2\text{O}_{8-y}$ 超伝導体($T_c(\text{on})=86\text{K}$)のメスバウアースペクトルをFig. 1に示す。スペクトルはシングレットのみで構成され、ISとLWは室温から4Kの範囲でそれぞれ $0.26\sim 0.30\text{ mm s}^{-1}$ と $1.09\sim 1.10\text{ mm s}^{-1}$ であった。ISの値は Sn^{4+} に特徴的なものである。

メスバウアースペクトルの低温における面積強度およびISの温度依存性の測定結果をFig. 2に示す。破線はノーマルフォノンの理論曲線で、デバイモデルとアインシュタインモデルを組み合わせて得られたものである。Eq. 1で Θ_D と Θ_E はそれぞれデバイ温度とアインシュタイン温度で、 $d\ln f/dT$ は $d\ln A/dT$ で近似される。Fig. 2から140K付近で面積強度が一定となり、通常固体の理論曲線から実測値が大きくはずれることから、フォノン異常が起きていることが分かる。

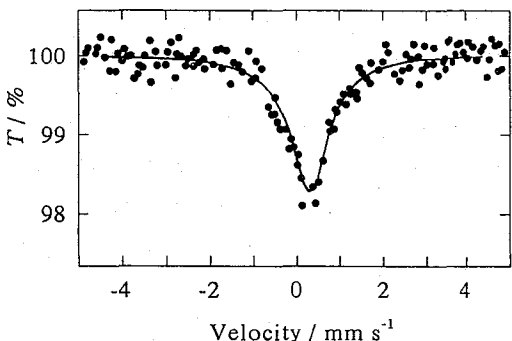


Fig. 1. The Mössbauer spectrum of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_2\text{O}_{8-y}$ superconductor measured at 80 K.

"Combined Debye and Einstein" Model

$$-\ln f = W_D \frac{3E^2}{k\Theta_D Mc^2} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} + W_E \frac{E^2}{k\Theta_E Mc^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta_E/T) - 1} \right). \quad (1)$$

高温側の実測値を理論曲線と比較することにより、デバイ温度(Θ_D)とアインシュタイン温度(Θ_E)の値、240 Kおよび140 Kが求まった。これらの結果はメスバウアープローブである Sn^{4+} が CuO_5 ピラミッド近くの格子間サイトにNWM(Network Modifier)として局在し、格子振動の異常なソフト化(凍結)が超伝導が発現する直前に起きることを示す。

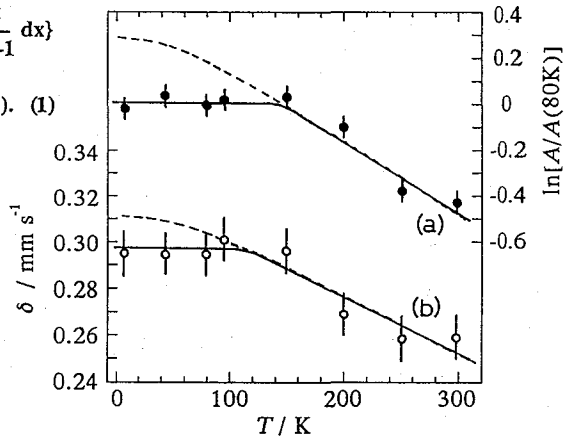


Fig. 2. Change of the absorption area (a) and that of the δ (b) for the Mössbauer spectra of the superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_2\text{O}_{8-y}$. The dotted line refers to the theoretical curve of the "combined Debye and Einstein" model.

【References】

- 1) T. Nishida, Y. Takashima, M. Katada, Y. Matsumoto, and T. Arakawa, *Physica C*, **191**, 297-306 (1992).
- 2) T. Nishida, M. Katada, N. Miura, Y. Deshimaru, N. Yamazoe, Y. Matsumoto, and Y. Takashima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L471-473 (1992).
- 3) T. Nishida, M. Katada, N. Miura, Y. Deshimaru, T. Otani, N. Yamazoe, Y. Matsumoto, and Y. Takashima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L735-738 (1991).

CHARACTERIZATION AND ^{119}Sn -MÖSSBAUER SPECTRA OF SUPERCONDUCTING $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_2\text{O}_{8-y}$ PREPARED BY THE MELTING METHOD
Tetsuaki NISHIDA, Junichi KUBOTA, Fusao ICHIKAWA, Takeshi FUKAMI and Takafumi AOMINE, Faculty of Science, Kyushu University.
Yoshimasa TAKASHIMA, Kyushu Environmental Evaluation Association.
Motomi KATADA, RI Research Center, Tokyo Metropolitan University.

Phonon anomaly was observed below 140 K in the ^{119}Sn -Mössbauer spectra of superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_2\text{O}_{8-y}$ glass-ceramics with the $T_c(\text{on})$ of 86 K. Comparison of the theoretical curve for the normal phonon obtain from the "combined Debye and Einstein" model to the $\ln A$ yielded the Θ_D and Θ_E of 240 and 140 K, respectively. These results suggest that the probe (Sn^{4+}) was located at the interstitial site close to the Cu site, and the softening of the Cu-site vibration could be detected when the superconducting transition took place.

3B04

酸素とフッ素をアニオンとし、スズをカチオンとするガラスの ^{119}Sn -メスバウアー及びFT-IRスペクトル

(九大理・都立大RI*・長岡技科大**) O 西田 哲明・片田 元己*

大沢 直樹**・佐藤隆士**・小松 高行**・松下 和正**

はじめに

酸素とフッ素をアニオンとし、スズをカチオンとするオキシフルオライドガラスはガラス転移温度 (T_g) が低く、有機色素や指示薬等を容易に取り込むことができるので、光メモリーやディスプレイ等への応用も可能である。またこれらのガラスは非晶質の構造と物性の解明を目指した研究テーマとしても興味深い。本研究では $x\text{SnO} \cdot (70-x)\text{SnF}_2 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ で表される一連のオキシフルオライドガラス ($0 \leq x \leq 70$) を調製し、 ^{119}Sn -メスバウアー効果、FT-IR および DSC によりスズイオンの結合状態を明らかにし、ガラスのキャラクタリゼーションを行った。

実験

試料調製: $x\text{SnO} \cdot (70-x)\text{SnF}_2 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス ($0 \leq x \leq 70$) は試薬特級の SnO 、 SnF_2 および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を精秤、混合しアルミナるつぼを用いて 500°C で 1 時間 ($x=0-50$ の場合)、または 800°C で 15 分 ($x=60, 70$) 熔融後、真ちゅう製の鑄型で急冷した。

^{119}Sn -メスバウアー効果: 線源 $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ (5 mCi)、異性体シフトの基準物質としては $\text{Ba}^{119}\text{SnO}_3$ を用いて、定加速度法により測定を行った。

FT-IR: KBr法により、室温測定を行った。

DSC: 温度標準物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ で室温から 500°C まで加熱した。

結果と考察

これらのガラスの ^{119}Sn -メスバウアースペクトルは、Fig. 1に示すように Sn^{2+} による吸収(ダブルレット)と Sn^{4+} による弱い吸収(相対強度が2-3%程度のシングルレット)から成り、いずれの場合にもパラメータは歪んだ八面体の存在を示す。従ってスズはガラス骨格の隙間でイオン結合により網目修飾イオン(network modifier)として存在すると考えられる。FT-IRスペクトル(Fig. 2)では、P-F結合による吸収が 1030 cm^{-1} と 850 cm^{-1} に観測され、 SnO の割合が高くなるほどこのIR強度が弱くなることから、歪んだ $\text{PO}_{4-x}\text{F}_x$ 四面体が PO_4 四面体へ連続的に変化していることが分かる。このことはDSCにより求めた T_g が、 SnO の割合が高くなるにつれて 113°C ($x=0$ の場合)から 249°C ($x=70$)まで連続的に上昇することに対応している。一方このことを確かめるため、低温におけるメスバウアー効果の測定を行ったところ、Fig. 3に示す結果が得られた。高温近似型のデバイモデルを用いてデバイ

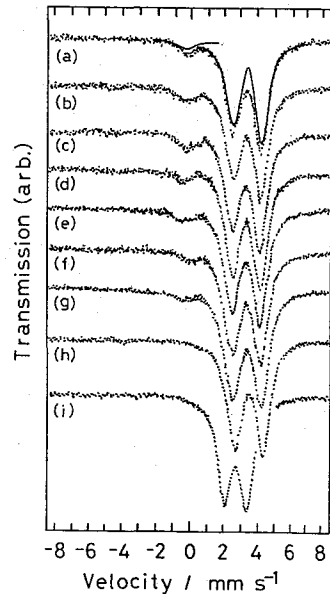


Fig. 1. Mössbauer spectra of the $30\text{SnO} \cdot 40\text{SnF}_2 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ glass measured at (a) 300°K , (b) 275°K , (c) 237°K , (d) 199°K , (e) 160°K , (f) 119°K , and (g) 81°K . (h): SnF_2 and (i): SnO .

温度 Θ_D を求めたところ、146 K ($x=30$ の場合) および155 K ($x=70$) の小さな値であった。これまでの研究によりスズがガラスやセラミックスの骨格を構成する場合には、 Θ_D は300 Kを超える値となる¹⁾。これに対してスズがガラス骨格の隙間に存在する $K_2O-GeO_2-SnO_2$ ガラスでは $\Theta_D = 228-270 K$ ²⁾であり、同じくメスバウアー核種の Fe^{3+} または Fe^{2+} がガラス骨格の隙間に存在する $K_2SO_4-ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3$ ガラスと $BaF_2-ZrF_4-FeF_2$ ガラスの Θ_D はそれぞれ261 K³⁾と183 K⁴⁾であった。よって本研究で得られた小さな Θ_D の値 (146 & 155 K) は、スズがガラス骨格を構成する歪んだ $PO_{4-x}F_x$ 四面体や PO_4 四面体の隙間でイオン結合により緩やかに結合していることを示す。この緩やかな結合の存在が有機分子の取り込みを可能にするものと思われる。

References

- 1) T. Nishida, Y. Takashima, M. Katada, Y. Matsumoto, and T. Arakawa, *Physica C*, **191**, 297 (1992).
- 2) T. Nishida, M. Katada, and Y. Takashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3566 (1984).
- 3) T. Nishida and Y. Takashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2789 (1986).
- 4) T. Nishida, T. Nonaka, and Y. Takashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2255 (1985).

The ^{119}Sn -MÖSSBAUER AND FT-IR SPECTRA OF TIN OXYFLUORIDE GLASSES

Tetsuaki NISHIDA, Faculty of Science, Kyushu University. Motomi KATADA, RI Research Center, Tokyo Metropolitan University. Naoki OSAWA, Ryuji SATO, Takayuki KOMATSU, and Kazumasa MATSUITA, Nagaoka University of Technology.

The ^{119}Sn -Mössbauer spectra of $xSnO \cdot (70-x)SnF_2 \cdot 30P_2O_5$ glasses ($0 \leq x \leq 70$) comprised a doublet due to Sn^{2+} ($\delta = 3.30 \sim 3.36 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta = 1.70 \sim 1.72 \text{ mm s}^{-1}$) superimposed on a less intense singlet peak due to Sn^{4+} with the $\delta = -0.32 \text{ mm s}^{-1}$ with respect to $BaSnO_3$. The Mössbauer parameters of Sn^{2+} were almost comparable to those of $Sn_2P_2O_7$, indicating that the tin was present at the "interstitial" site surrounded by distorted PO_4 tetrahedra. Mössbauer measurements at lower temperatures yielded small Debye temperatures of 146 and 155 K. This reflects the weakly-bonded Sn^{2+} (and Sn^{4+}) at the interstitial sites.

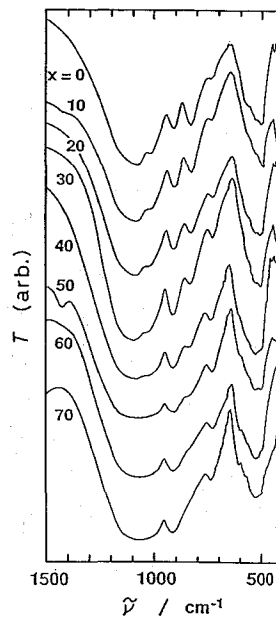


Fig. 2. FT-IR spectra of the $xSnO \cdot (70-x)SnF_2 \cdot 30P_2O_5$ glasses.

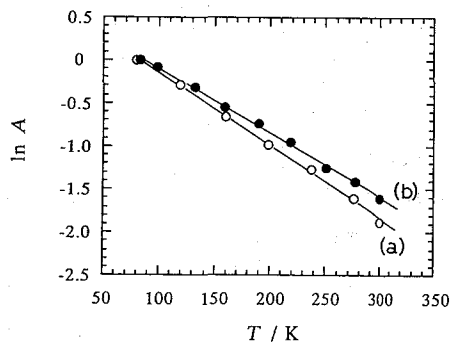


Fig. 3. Temperature dependency of the $\ln A$ in the Mössbauer spectra of (a) $30SnO \cdot 40SnF_2 \cdot 30P_2O_5$ and (b) $70SnO \cdot 30P_2O_5$ glasses.

3B05

メスバウアー分光法による鉄釉薬の研究

(昭和薬大、都立大*、原研東海**) 遠藤和豊、○春田博司、
本田智香子、片田元己*、中田正美**、荒殿保幸**、佐伯正克**

【はじめに】一般に陶磁器の呈色は、素地や釉（うわぐすり）、釉と焼成雰囲気の間を最初とする様々な要因に影響されている。釉は基礎釉とよばれるアルミノケイ酸塩ガラスを基質としており、ガラス相の化学成分の相平衡により透明度が、含有される遷移金属の種類・原子価・配位数によって色が様々に変化する。中でも、鉄は必ずといっていいほど含まれており、釉の呈色に大きく関係しているため、釉中での鉄の存在状態を調べることは、釉を化学的に理解するうえで重要である。そこで、今まで化学試薬から陶芸用材料と同じ鉄の状態ができるか否かを主に、媒溶剤（ CaCO_3 と BaCO_3 ）の濃度と鉄の濃度について検討してきた。本研究では鉄の濃度とその状態に着目し、市販の陶芸用材料から調整した試験体では、前回高かった Fe_2O_3 濃度を低くし、化学試薬から調整した試験体では前回低かった Fe_2O_3 濃度を高くし、鉄の状態についてメスバウアー分光法によって検討を行った。

【実験】

（試験体の調整）

陶芸用材料としては、長石（基本原料）、珪石（粘度の調整）、珪酸鉄（着色剤）、白絵土（融着、泥漿の懸濁）、柞灰、炭酸バリウム（熔媒剤）、酸化錫（酸化防止剤及び媒溶剤）等を用い、鉄の濃度を低くしたものは Fe_2O_3 として6.2wt%とした。一方、化学試薬から調整したものでは Fe_2O_3 を17.0wt%と高くし陶芸用材料と同様の濃度とした。これらの粉末原料をめのう乳鉢で均一に混合し、アルミナ製の坩堝の蓋にのせて、還元雰囲気1200℃で8時間焼成した。

（測定）

試験体をリユーターで表面とbulkに分けて研削し、粉末にした後、粉末X線回折、メスバウアー分光法を行い、また試験体を素地ごと5mm角の大きさに切ったものをEPMA用の試料とした。

【結果と考察】

図1、2に陶芸材料で酸化鉄の濃度を6.2wt%、化学試薬で酸化鉄の濃度を17.0wt%のメスバウアースペクトルを示す。陶芸用材料を用いた Fe_2O_3 濃度を高くした17.2wt%、9.3wt%（添加物; CoO 6.7wt%）の釉では磁気成分が存在するが、 Fe_2O_3 の濃度を6.2wt%と低くした釉では磁気成分は観測されなかった。一方、化学試薬を用いた釉では Fe_2O_3 濃度が4.0～9.1wt%の8試験体ではほとんど観測されなかったが、17.0wt%の試験体ではbulkで3価が観測され、表面側ではヘマタイトが観測され偏析していることが解かった。これらのことから鉄の存在状態は酸化鉄の重量百分率が9.1wt%程度では結晶性ケイ酸鉄中あるいはガラス中に取り込まれるが酸化鉄の量が17.0wt%と高くなると鉄は表面層にヘマタイトとして偏析してくるものと考えられ、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 K_2O 等の添加物の効果で

はなく鉄の濃度の影響を最も大きく受けることが解かった。

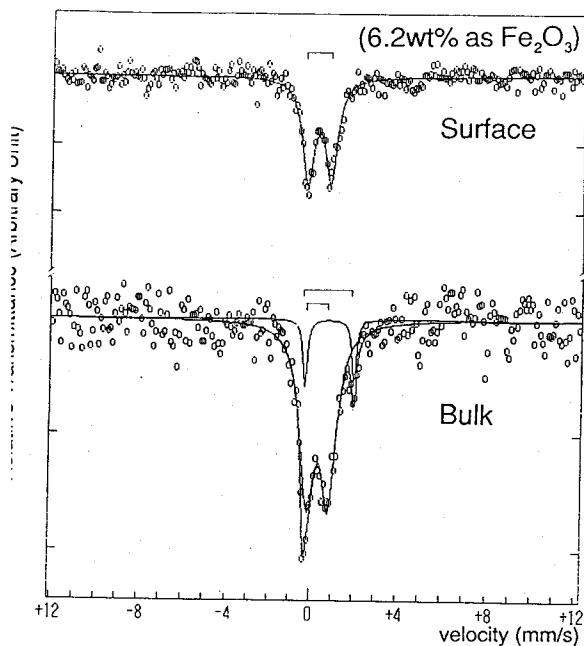


Fig.1 Mossbauer spectra of iron-glaze prepared from commercially available materials for ceramic arts.

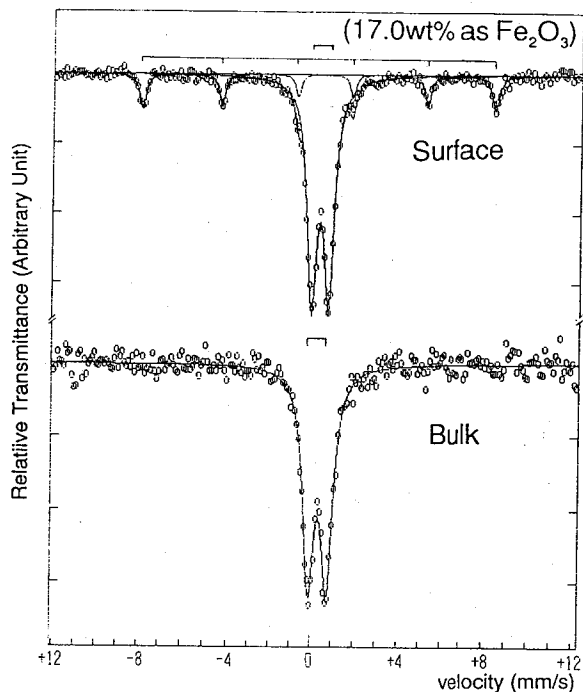


Fig.2 Mossbauer spectra of iron-glaze prepared from chemical reagents.

STUDIES ON GLAZE OF POTTERY BY MEANS OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY AND ELECTRON PROBE MICRO ANALYZER

Showa College of Pharmaceutical Sciences, Kazutoyo ENDO, Hiroshi HARUTA, Chikako HONDA; Motomi KATADA, RI Center, Tokyo Metropolitan University; Masami NAKADA, and Masakatsu SAEKI, Advanced Science Research Center, JAERI, Yasuyuki ARATONO, Department of Chemistry and fuel Research

Iron-glaze was prepared from commercially available materials and from chemical reagents. The chemical states of iron in the glaze were investigated by means of ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy, X-ray diffractometry. The elements distribution was observed by electron probe micro analyzer. Magnetically split components of iron were observed in the samples of iron contents greater than 17.0 wt% (as Fe_2O_3). The samples of iron contents of 5 - 9 wt% showed paramagnetic Fe(III) and Fe(II), depending on the firing atmospheres.

3B06

群馬県西部第三紀火山岩のメスバウアースペクトル

(昭和薬大・薬¹⁾、都立大・理²⁾、群馬大・教養³⁾)

○遠藤和豊¹⁾、山本剛久¹⁾、蛭沼利江子¹⁾、海老原 充²⁾、野村 哲³⁾

【はじめに】 群馬県西部から長野県県境にかけては第三紀中新世以降の火山岩類が存在することが明らかにされている。層序を含めた地質学的な特徴、あるいはK-Ar年代測定法による年代測定と岩石の化学組成がもとめられている。化学組成は、蛍光X線分析法と機器中性子放射化分析法を用いて、主要成分元素は主として前者により、微量元素は後者により分析され、それぞれの元素の分析値は良い一致を示している。試料中には主成分のシリケートがSiO₂として50-65%、鉄はFeOとして4-8%含まれていることが明らかにされている。本研究では、Fe-57メスバウアースペクトル法を用いて岩石中に含まれる鉄化学種のメスバウアースペクトルパラメーターが熱変成、風化等、地質学的な情報に関係づけられるか否かを検討した。

【試料と測定】 前回の測定では群馬県西部から長野県境にかけて、相間川流域 (Am)、本宿 (Mo)、熊倉 (Ku) の地域を選んで、各々の地域から複数個の試料を用いたが、今回は霧積川流域 (Kr) の岩石を試料とした。試料番号は、採取場所ごとにつけられたものを持ちいた。今回メスバウアースペクトルを測定した試料は地質学的な層準、岩石名があきらかにされており、Kr-5,7,8,9,10,11,12,13,15,16,17,19,21の13個である。各々の試料につき鉄として約4-8 mgを含む量の一つの測定試料とした。メスバウアースペクトルは室温で測定しローレンツ関数により最小自乗してパラメーターを求めた。

【結果】 霧積川流域の試料のうち、今回測定した試料はすべて複輝石安山岩溶岩であり、地質学的背景より分類すると、霧積層道全部層グループ、剣の峰層グループ、湯の沢部層グループ、入の湯層グループに分類される。図1にはKr-5, Kr-12, Kr-21のメスバウアースペクトルを示した。図2にはスペクトルのなかでFe(II)/[Fe(II)+Fe(III)]を示した。すべてのグループのメスバウアースペクトルに共通していることは、磁性成分としてマグネタイト (Kr-8はヘマタイト) が、常磁性成分としてFe(III)とFe(II)の存在が認められた。霧積層道全部層グループ (Kr-5,7,8) の中でKr-5,8のスペクトルは、相対面積強度で磁性成分、常磁性成分は他の試料の測定結果とほぼ同じ値を示しているのにFe(II)は他より少なくFe(III)は多いことがわかる。

剣の峰層グループ (Kr-9,10,11,12,13) のなかで比較的特徴があるのは、Kr-10, Kr-11で磁性成分、常磁性成分は他の試料の測定結果とほぼ同じ値を示しているのにFe(II)は他より多く、Fe(III)は他より少ないことがわかる。

入の湯部層グループ (Kr-17,19,21) のスペクトルはいずれも磁気緩和スペクトルと常磁性成分からなることは共通しているが、Kr-17,19とKr-21は異なったスペクトルを示している。Kr-21のスペクトルはマグネタイトの相対面積強度がKr-17 (18.1%) とKr-19 (16.0%) に比べて多い (47.7%) のが特徴的で、Kr-17とKr-19は逆に常磁性成分が極端に多い。Kr-17,19とKr-21はほぼ同じ場所で採集されているのでKr-21だけが、異なった熱変成を受けているとは考えにくい。Kr-17,19とKr-21の違いはKr-21が河床で採集されていることであり、お互いに近い場所でも表面層の状態を反映しているようである。

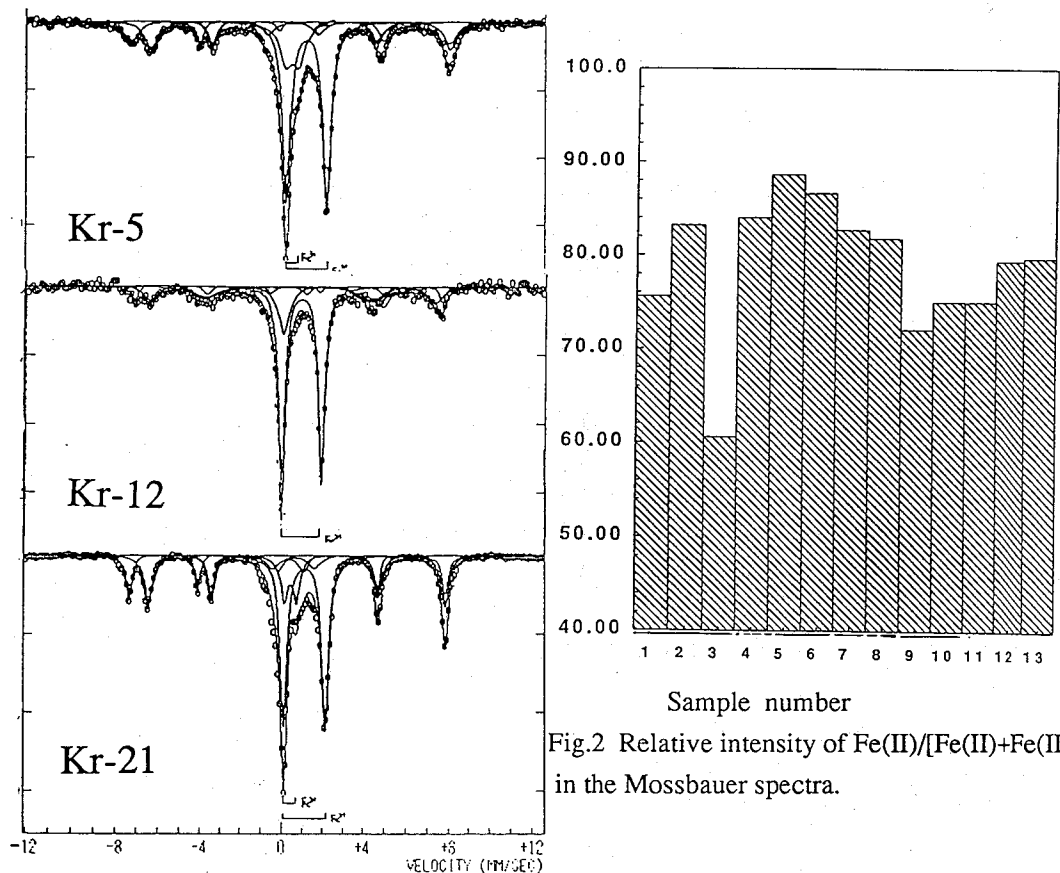


Fig. 1 Mossbauer spectra of Kr-5,12,21 at room temperature.

Fig.2 Relative intensity of Fe(II)/[Fe(II)+Fe(III)] in the Mossbauer spectra.

MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF VOLCANIC ROCKS ALONG THE RIVER KIRIZUMI IN WESTERN PART OF GUNMA PREFECTURE.

Showa College of Pharmaceutical Sciences, Kazutoyo ENDO, Takehisa YAMAMOTO, Rieko HIRUNUMA; Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Mitsuru EBIHARA; Faculty of General Studies, Gunma University, Satoshi NOMURA.

Mossbauer spectra of 13 samples of igneous rocks along the River Kirizumi in western part of Gunma Prefecture, Central Japan were measured at room temperature. All the samples showed similar spectra of magnetically split components, paramagnetic Fe(III) and Fe(II) with different intensities. The relative intensities of magnetic and paramagnetic components were characteristic for geological locations.

(東大教養) ○松尾基之、符 岩、高野穆一郎

【はじめに】 河口域では、都市排水由来の有機物を多く含む堆積物がたまり、嫌気的環境を形成している。その中で、海水起源の硫酸イオンは、微生物あるいは化学的プロセスを経て還元され、悪臭物質の根源である硫化水素等に化学変化する。一方、底泥中に含まれる鉄は河口域の還元雰囲気下で硫化水素と反応すると、硫化鉄へと化学変化する。このことは、底泥中に含まれる鉄化合物が悪臭物質の低減に寄与していることを示す。 ^{57}Fe メスバウアー分光法は、非破壊でしかも *in situ*な状態分析法であるため、これらの化学変化の追跡と鉄化合物の同定に極めて有効な手段と考えられる。本研究では、多摩川河口域で採取した底泥中の鉄の化学状態とその垂直分布について、メスバウアー分光法により興味深い知見を得たので、その結果を報告する。

【実験】 a. 試料 堆積物試料は、1992年11月、東京都と神奈川県の間を流れる多摩川の河口域において、HR型不攪乱柱状採泥器 ($\phi 11\text{cm}$) を使用し、深さ0～約50cmまでのコアを採取した。得られた試料は現地で3cm間隔にカットし、パウチ袋に窒素ガスとともに封入した。遠心分離器により間隙水を抽出した後、窒素ガス中において、湿ったままの状態メスバウアースペクトル測定用ホルダーにマウントした。

b. 測定 メスバウアースペクトルは、AUSTIN SCIENCE S-600 型スペクトロメーターに、1.1 GBqの $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 線源を用いて、室温において測定した。スペクトルの解析は、個々のピークの形状をローレンツ型として、その線形結合によるカーブフィッティングをパーソナルコンピュータによって行った。

【結果および考察】 多摩川河口域において採取した底泥中には黒色層があることから、硫化鉄の形で還元状態の硫黄が固定化されていることが示唆された。図1に、深さ別に採取した底泥16試料中5試料の、室温におけるメスバウアースペクトルを示す。最小自乗フィッティングの結果、これらのスペクトルは、最上段にガイドラインで示したように3組のダブルットと1組のセクステットからなることがわかった。このうちの高スピン2価および3価のダブルットは、ケイ酸塩鉱物や

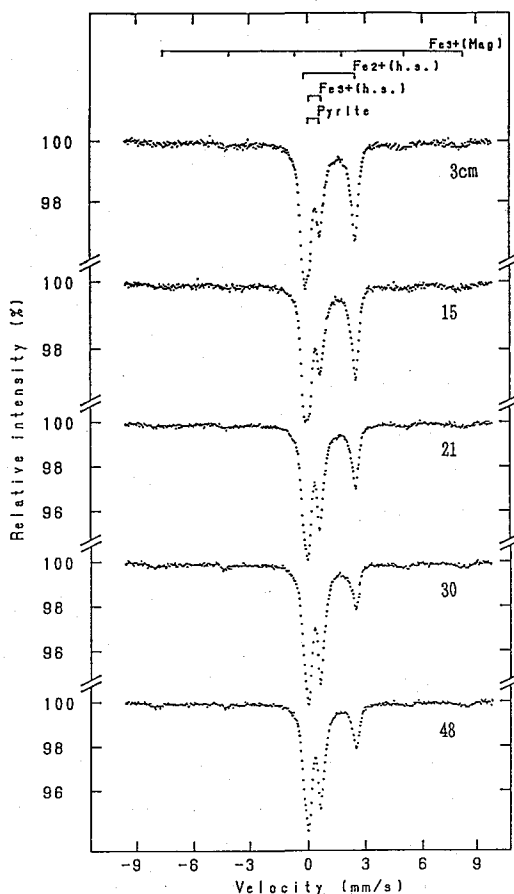


Fig.1 Mössbauer spectra of estuarine sediments in the Tama River.

粘土鉱物等の岩石・土壌に由来する常磁性の鉄であり、磁気分裂セクステットは酸化鉄や鉄の水和化合物と推定された。この他に高スピン3個のダブルットにかなり重なるが、明らかに異性体シフトの小さな第3のダブルットの存在が、特に深い方の3試料において確認された。これらの試料中には、塩酸に不溶で王水に可溶な硫黄化合物が存在することから、この第3のダブルットは低スピン2個の鉄を含むパイライト(FeS_2 : 異性体シフト $\delta=0.315\text{mms}^{-1}$, 四極分裂 $\Delta E_q=0.612\text{mms}^{-1}$)に対応するものと推定された。

メスバウアーピークの相対面積から各成分の垂直分布を見ると、パイライトは表層ではほとんど存在せず、深さ20cm以降で急激に増加していることがわかった(図2)。一方、磁気分裂セクステットの相対面積は、これとは反対に深い方で減少し、この化学状態の鉄が、硫化水素等と化学反応を起こし、悪臭物質の低減に寄与しているものと推定された。また高スピン2個の鉄は、メスバウアーパラメーターの値($\delta=1.14\text{mms}^{-1}$, $\Delta E_q=2.67\text{mms}^{-1}$)より水田土壌に見られた2種類の Fe^{2+} のうち、四極分裂の大きい方のダブルットと類似していることがわかり¹⁾、ケイ酸塩鉱物中の Fe^{2+} が、還元雰囲気下で化学変化を受けたために、 Fe^{3+} になることなく結晶格子中から遊離したものと推定された。

本研究により、河口域の還元態硫黄化合物と底泥中の鉄化合物の反応により、生成する化合物は主にパイライトであることが明らかになったが、常温ではパイライトの合成は難しいため、これらの反応には微生物が関与しているものと考えられる。

【文献】 1) 松尾・小林・立川, 第36回放射化学討論会講演予稿集, p.142-143

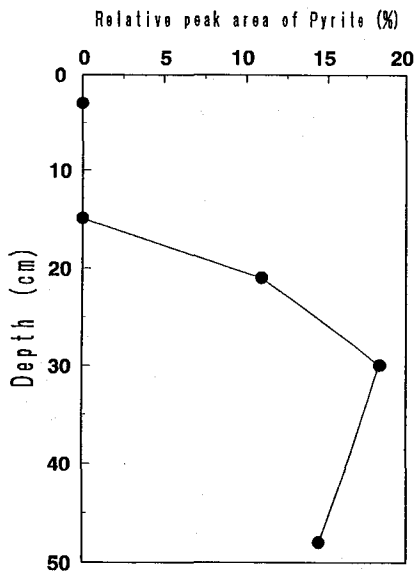


Fig.2 Depth dependence of the relative peak area of pyrite.

⁵⁷Fe MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF ESTUARINE SEDIMENTS IN THE TAMA RIVER

Motoyuki MATSUO, Yan FU and Bokuichiro TAKANO, College of Arts & Sciences, The University of Tokyo

Chemical states of iron and their vertical distribution have been investigated by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy for the estuarine sediments in the Tama River. The Mössbauer spectra of estuarine sediments from surface to 15cm in depth consist of two doublets and one sextet ascribable to paramagnetic high-spin Fe^{2+} , paramagnetic high-spin Fe^{3+} and magnetic Fe^{3+} , respectively; those from the deeper section show another doublet corresponding to pyrite (FeS_2), which includes low-spin Fe^{2+} . A relative amount of magnetic Fe^{3+} decreases with depth, suggesting that this component may be converted to pyrite through reactions with hydrogen sulfide under reducing conditions.

(理研) 陳紹勇、竹松伸、○安部静子、A. Ament、安部文敏

はじめに

海洋環境における鉄及び微量元素の循環を考察する際、海洋堆積物中の鉄の化学状態を知ることは重要である。そこで太平洋の遠洋及び沿岸で採取した海洋堆積物について、鉄のメスbauer一分光による研究を行なった。各試料について選択的リーチング及び化学的リーチングを行ない鉄(III)と鉄(II)の比の変化、磁気成分の割合の変化を追跡した。これらの結果から鉄の各成分の起源(海洋起源または陸起源)を推定した。

実験方法

遠洋堆積物(B18, B26, B32)は中央太平洋で、沿岸堆積物(STN5, T3)は駿河湾と四国沖で採取した物である。各試料の選択的リーチング及び化学的リーチングを行なった後メスbauerスペクトルを室温で測定した。選択的リーチングに用いた試薬はしゅう酸としゅう酸アンモニウム(共に 0.2 mol/dm^3)の混合溶液(pH 3.0, OBと略記する)及び塩酸ヒドロキシルアミン(1.0 mol/dm^3)とクエン酸ナトリウム(0.175 mol/dm^3)の混合溶液(pH 5.0, HCと略記する)である。化学的リーチングに用いた試薬は塩酸($0.2 - 2.0 \text{ mol/dm}^3$)と過酸化水素(1.5%)の混合溶液である。

結果および考察

図1に遠洋堆積物B18のメスbauerスペクトルを示す。B18のスペクトルは常磁性鉄(III) ($IS=0.35 \text{ mm/s}$, $QS=0.57 \text{ mm/s}$)、常磁性鉄(II) ($IS=1.12 \text{ mm/s}$, $QS=2.65 \text{ mm/s}$)、および磁性鉄(III) ($IS=0.4 \text{ mm/s}$, $H_{hf}=510 \text{ KG}$)の成分に分解された。遠洋堆積物B32はB18と同様に常磁性鉄(III)と鉄(II)および磁性鉄(III)のスペクトルを示した。B26は常磁性鉄(III)および鉄(II)のみのスペクトルを示した。

沿岸堆積物STN5は常磁性鉄(II) ($IS=1.13 \text{ mm/s}$, $QS=2.68 \text{ mm/s}$)および常磁性鉄(III) ($IS=0.35 \text{ mm/s}$, $QS=0.70 \text{ mm/s}$)のスペクトルを示した。沿岸堆積物T3のメスbauerスペクトルはSTN5のそれと同様であった。

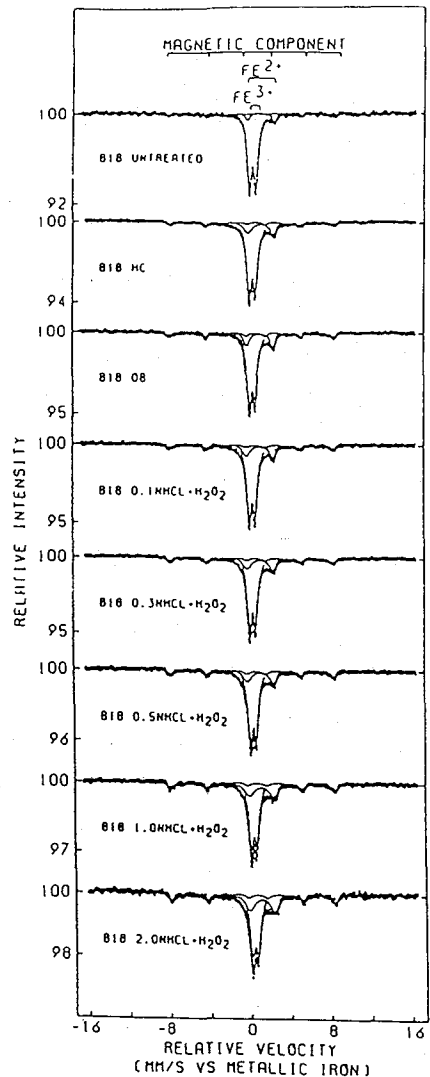


Fig. 1 Mössbauer spectrum of B18

図2に試料をリーチングした後の全鉄含有量および鉄(II)/鉄(III)比を示す。遠洋堆積物の鉄含有量は沿岸堆積物のそれより多く、鉄(II)/鉄(III)比は沿岸堆積物のそれより小さい。珪酸塩鉱物部分の鉄(II)/鉄(III)比は沿岸堆積物の方が遠洋堆積物より大きい。これは両堆積物において珪酸塩鉱物の組成が異なるためと考えられる。実際、これらのX線解析パターンに違いが見られた。

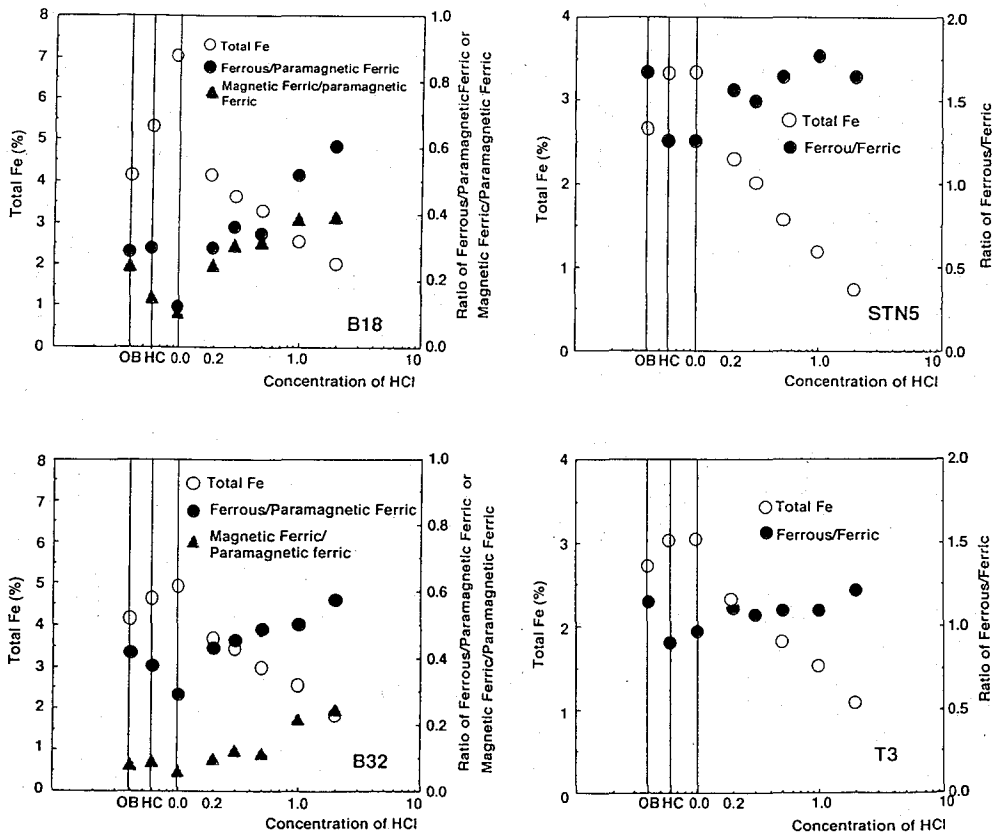


Fig. 2 The contents of Fe and ratios of Fe^{2+}/Fe^{3+}

A MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON IRON IN MARINE SEDIMENTS

Shao Yong CHEN, Noburu TAKEMATSU, Shizuko AMBE, Achim AMENT, Fumitoshi AMBE, *The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)*,

The chemical states of iron in near-shore and deep-sea sediments were investigated by means of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy using selective and chemical leachings. The Fe^{2+}/Fe^{3+} ratios of deep-sea sediments were much smaller than those of near-shore sediments, while the total contents of iron in the former were much higher than those in the latter. This is principally due to the high content of hydrogenous ferric oxyhydroxide in deep-sea sediments. Also in the aluminosilicate fraction, the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratios of deep-sea sediments were smaller than those of near-shore sediments.

〔緒言〕 南極大陸で発見されたいん石は総数一万個を越え、地球全体で発見されたいん石の80%以上を占めている。それら南極いん石は、宇宙化学の研究にとって非常に貴重な試料であるが、発見されるものの中には10⁵年のスケールで地球大気にさらされ、風化した可能性のあるいん石があることが知られている。このよな地球落下後に受けた汚染による変質を明確にすることは、いん石に関する研究を行なうために大変重要な意味をもつ。南極いん石の変質についてはこれまでも報告されてきたが、その中にヨウ素の含有量が非南極いん石に比べて多いもので三桁以上も多く含有しているものがあることが報告されており汚染によるものか否かについて議論されてきた。その後の我々の研究でも汚染によるものである可能性が示され、次第にそのメカニズムについても明らかになってきた。今回我々は、南極いん石で14種のH type コンドライトについてヨウ素および塩素の含有量を中性子放射化分析法により求め、それらと同一いん石中の鉄の化学状態を⁵⁷Fe メスバウアー分光光度法を用いて調べた。鉄の各化学種の相対吸収強度を求め、さらにヨウ素及び塩素含有量との関係を考察した。これによりヨウ素の濃縮メカニズムおよび鉄の風化による変質のより明快な説明が可能となった。

〔実験〕 本研究に使用したいん石試料は国立極地研より配付されたH type コンドライト、Y791428, Y791500, Y75028, Y790461, Y790986, Y791087, Y74082, Y74155, Y74001, Y74371, Y74647, ALH78038, ALH77299 の14種である。ヨウ素及び塩素の定量は、化学分離を伴う中性子放射化分析により行なった。めのう乳鉢で粉碎した試料約100mg (ヨウ素) 及び30mg (塩素) を立教大学原子炉にて照射し、照射終了後ただちに化学分離した。ヨウ素はPdI₂ として、塩素はAgClとして回収しγ線の測定を行なった。回収率は再放射化法により求めた。

メスバウアー測定では⁵⁷Co(Rh)を線源とし、粉末いん石試料約50mgを室温で測定した。解析にはローレンツ関数最小二乗フィッティングプログラムを用いた。また比較標準試料として市販のFeS粉末、鉱物ではolivine, diopside, hyperstheneの測定も行なった。

〔結果と考察〕 南極いん石、14種のH type コンドライトのヨウ素及び塩素の定量結果は、I: 0.06-5ppm, Cl: 90-800ppmの範囲であった。この定量値は非南極H type いん石の報告値にくらべてヨウ素は約20、塩素は約10のファクターで濃縮していることが明らかになった。

メスバウアーの測定では、すべての試料においてほぼ同じ超微細構造のスペクトルが得られた。例としてFig.1にY79142のスペクトルを示した。ここでは二組の磁気分裂が見られるが、FeSの測定値から一つはtoroillite、他方はNi-Fe合金と同定した。このほか三

組の四極分裂が見られ、最も小さいQ.S.は高スピン Fe^{3+} を示し他の二つのQ.S. は高スピン Fe^{2+} を示していることがわかった。 Fe^{3+} の存在は地球上での風化を受けたことを強く示すものである。また Fe^{2+} は olivine, diopside, hyperthene の Fe^{2+} の一部と一致した。さらに、これら troilite、Fe-Ni alloy、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の各いん石中の相対吸収強度とヨウ素の濃度との関係を調べた結果を Figs. 2, 3 に示す。Fig. 2 では Fe^{3+} とヨウ素濃度が正の相関関係にあることがわかる。一方、 Fe^{2+} とは負の相関関係にある。塩素でも同様な関係が見られた。これはいん石が長時間にわたり大気にさらされた間、ヨウ素及び塩素が海水から運ばて、いん石中に付加し、 Fe^{2+} が酸素と水の存在下で Fe^{3+} に酸化されたためにこのような相関がみられると考えられる。これまで風化の問題は大部分が化学分析によって行なわれてきたが、今回鉄の化学状態をメスバウアー分光法で行なった。その結果メスバウアー分光法は試料を再利用できることも含めて南極いん石の地球上での風化と度合を調べる有効な手法であることがわかった。また ppb-ppm レベルの微量元素と % レベルの鉄との相関が得られたことは注目するに値すると考えられる。

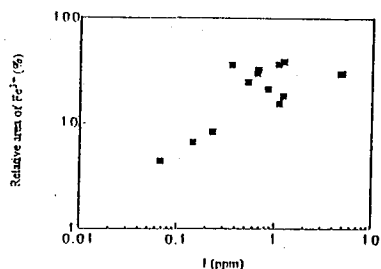


Fig. 2. Correlation between relative absorption spectra area of Fe^{3+} and I

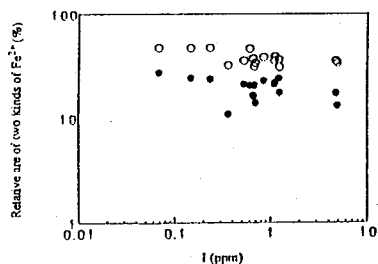


Fig. 3. Correlation between relative absorption spectra area of two kinds of Fe^{2+} and I

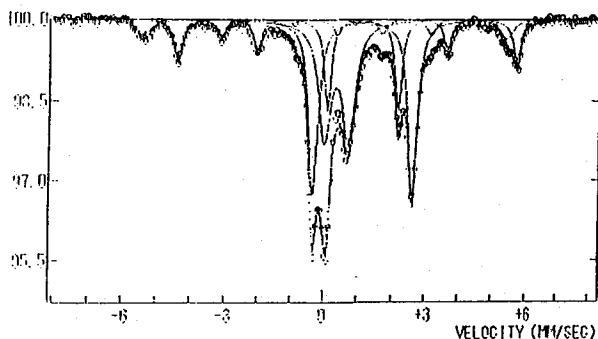


Fig. 1 Mössbauer spectra of Y 791428 at room temperature

STUDIES OF ANTARCTIC METEORITES BY MEANS OF FE-57-MOSSBAUER SPECTROSCOPY AND RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Showa College of Pharmaceutical Sciences, Kazutoyo EENDO ; Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Taeko SHINONAGA, Mitsuru EBIHARA, and Hiromichi NAKAHARA

The chemical states of iron in 14 Antarctic meteorites belonging to H group chondrites were studied by means of Mossbauer spectroscopy. Fe-Ni alloy, troilite, paramagnetic Fe^{3+} , and two kinds of paramagnetic Fe^{2+} were observed in each meteorite. The relative area intensities of Fe^{3+} in the chondrites correlated positively with iodine contents, which were determined by radiochemical neutron activation analysis, and those of two Fe^{2+} -species correlated negatively with the contents.

