

ISSN -2434-1088

KURNS-EKR-8

令和元年度
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究VI」
兼「第 11 回 停止・低速 RI ビームを用いた
核分光研究 (SSRI)」

**Proceedings of the Specialists' Meeting on
"Nuclear Spectroscopy and Condensed Matter Physics
Using Short-Lived Nuclei VI"
and Meeting on
"11th Nuclear Spectroscopy Research
Using Stop and Slow Unstable Nuclei (SSRI)"**

令和 2 年 1 月 16 - 17 日 開催
(January, 16 - 17, 2020)

編集：小林義男、柴田理尋、谷口秋洋

Edited by : Y. Kobayashi, M. Shibata, and A. Taniguchi

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

はじめに

原子炉や加速器を利用することで、多様な不安定原子核や素粒子を生成できる。これらの不安定原子核や素粒子は、宇宙核物理や原子核物理の研究対象であるばかりでなく、その静的な電磁気性質を用い、超微細相互作用を介して、電子物性の研究にも広く利用されている。

これらの研究分野及び関連する領域に関し、令和2(2020)年1月16日と17日、「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 VI」専門研究会が、「第11回低速・低速不安定核を用いた核分光研究(SSRI)」研究会と合同で開催された。その内容は、

- 1)メスバウアー分光法関連
- 2)摂動角相関測定法関連
- 3)陽電子寿命分光法
- 4)ミュオンスピン回転/緩和/共鳴法と β 核磁気共鳴法
- 5)不安定核ビーム生成装置開発
- 6)核分光法
- 7)中性子電気双極子測定

等であった。

参加者にとっては、活発な議論を通して、各研究分野の最新動向についての情報を得る良い機会となり、また、院生・学生の積極的な参加も頼もしい限りであった。この報告書が、今後の各研究の進展の一助となれば幸いである。

最後に、今回の研究会にもご参加いただきました東京理科大学山田康洋教授が、去る4月29日に逝去されました。山田教授に哀悼の意を表すと共に、長年に亘る本研究会への貢献に感謝致します。

令和2(2020)年6月

電気通信大学

名古屋大学アイソトープ総合センター

京都大学複合原子力科学研究所

小林 義男

柴田 理尋

谷口 秋洋

Preface

Various unstable nuclei and elementary particles can be generated by using a reactor or an accelerator. These unstable nuclei and elementary particles are not only the targets of nuclear astrophysics and nuclear physics, but are also widely used as useful probes for investigation of electromagnetic properties of condensed matters through their hyperfine interactions.

Regarding these research fields and related fields, on January 16-17, 2020, the specialist meeting "Nuclear Spectroscopy and Nuclear Properties (IV) Using Short-Life RI" was held jointly with the meeting "11th Nuclear Spectroscopy Research Using Stop and Slow Unstable Nuclei (SSRI)". The talks were given on the followings:

- 1) Mössbauer spectroscopy
- 2) TDPAC (time-differential perturbed angular correlation)
- 3) Positron annihilation lifetime spectroscopy
- 4) μ -SR and β -NMR
- 5) Development of the radioactive ion beam techniques
- 6) Nuclear spectroscopy
- 7) n-EDM (Neutron electric dipole moment)

It was a good opportunity to get the latest information on each research field through lively discussions, and the positive attitude of graduate students and students was also encouraged.

We hope that this report will contribute to the future progress of each research field.

It is very sad to announce that Professor Yasuhiro Yamada of Tokyo University of Science, who participated in this meeting, passed away on April 29th. We would like to our condolences and gratitude for his many years of contribution to our meeting.

June, 2020

Yoshio KOBAYASHI (The University of Electro-Communications)

Michihiro SHIBATA (Radioisotope Research Center, Nagoya University)

Akihiro TANIGUCHI (Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science,
Kyoto University)

Editors

目 次

- 1) 放射光メスバウアー分光と X 線吸収分光を用いた価数揺らぎの検証 …… (1)
高輝度光科学研究センター
筒井智嗣
- 2) メタン雰囲気下の鉄レーザー蒸着により生成した準安定炭化鉄の加熱による組成変化 …… (7)
東理大¹、電通大²、理研³
舟橋拓己¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹
- 3) 福島水田土壌のメスバウアースペクトルと放射性セシウムの
土壌から米への移行に関する一考察 …… (13)
広島大 N-BARD¹、広島大院理²
中島覚^{1,2}、グエンタンハイ²、辻本聖也²
- 4) 鉄水素化物における Fe 原子の化学状態 …… (17)
電通大院¹、理研・仁科セ²、東理大理³、ICU⁴、阪大院理⁵、金沢大院理⁶、
東大院総合文化⁷、放医研⁸
佐藤方実¹、小林義男^{1,2}、山田康洋³、久保謙哉⁴、三原基嗣⁵、佐藤渉⁶、長友傑²、
岡澤厚⁷、佐藤祐貴子³、喜地雅人¹、濱野健太郎¹、佐藤眞二⁸、北川敦志⁸
- 5) 酸素 NMR プローブ核 ¹⁹O の開発 …… (21)
阪大院理¹、新潟大研究推進機構²、新潟大理³、東京都市大⁴、
理研仁科セ⁵、量子科学技術研究開発機構⁶
三原基嗣¹、松多健策¹、福田光順¹、若林諒¹、沖本直哉¹、福留美樹¹、泉川卓司²、
野口法秀³、生越瑞揮³、大坪隆³、西村太樹⁴、Aleksey Gladkov⁵、北川敦志⁶、佐藤眞二⁶
- 6) イットリウム鉄ガーネット (YIG) の局所キュリー温度の増加
--- ⁵⁷Mn/⁵⁷Fe 発光メスバウアー分光による観測 --- …… (25)
首都大東京¹、ブルガリア科学アカデミー²、アイスランド大³、ダーバン技術大⁴、クワズル・ナ
タール大⁵、ウィットウォーターランド大⁶、デンマーク技術大⁷、ISOLDE/CERN⁸、ドイスブルグ・
エッセン大⁹、バスク州立大¹⁰
野村貴美¹、クラストフ・P. B²、グンラウグソン・H. P.³、バルスラム・K⁴、クィ・B³、マセン
ダ・H⁶、メールホート・T. E.^{7,8}、ナイドー・D.⁶、オラフソン・S.³、マーチン・ルエンゴ・A.⁹、
ウンゼッタ・I.¹⁰、ジョーンストン・K.⁸、シエル・J.^{8,9}、ギスラーソン・H. P.³
- 7) 放射性トレーサー⁸Li 法で固体電池界面のリチウム拡散は追跡可能か? …… (31)
理研¹、KEK²、JAEA³、NIMS⁴
石山博恒¹、鄭淳讚²、渡辺裕²、平山賀一²、小柳津充弘²、和田道治²、宮武宇也²、西尾勝久³、
牧井宏之³、長明彦³、乙川義憲³、松田誠³、佐藤哲也³、桑田直明⁴、片山一郎¹、高峰愛子¹、
飯村俊¹、上野秀樹¹、木村創大¹、向井もも¹

- 8) KISS での核分光研究 (35)
 高エネルギー加速器研究機構 素粒子原子核研究所 和光原子核科学センター
 宮武宇也、短寿命核グループ
- 9) 放射光を用いたメスバウアー分光の現状と今後 (38)
 京都大学複合原子力科学研究所
 北尾真司
- 10) ^{61}Ni メスバウアー分光 (41)
 京大複合研¹、弘前大理工²、京大院理³
 小林康浩¹、窪田卓見¹、北尾真司¹、齋藤真器名¹、増田亮²、黒葛真行¹、細川修一³、
 田嶋寛介³、梅谷直樹³、瀬戸誠¹
- 11) 配位高分子 Hofmann 型スピントロニック錯体の ^{61}Ni メスバウアー分光 (45)
 東邦大理¹、東邦大複合物性センター²、京都大学複合原子力科学研究所³
 北澤孝史^{1,2}、北清航輔¹、川崎武志¹、小林康浩³、北尾真司³、瀬戸誠³
- 12) スピントロニック錯体 $\text{Fe}(\text{3-cyano-4-methylpyridine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ の
 メスバウアー分光 (51)
 東邦大院理¹、東京電機大²、東邦大学理³
 牧戸良憲¹、小曾根崇²、高橋正³、北澤孝史³
- 13) Fe-Ag 系スピントロニック双安定性 Hofmann 型錯体におけるメスバウアー測定 (55)
 東邦大理¹、東邦大複合物性センター²
 北清航輔¹、高橋正^{1,2}、北澤孝史^{1,2}
- 14) 陽電子寿命測定法を用いた CPL-1 の空孔の研究 (60)
 東邦大理¹、東京学芸大環境科学²
 上田大生^{1,2}、佐藤公法²、北澤孝史¹
- 15) $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ プローブを用いた SrTiO_3 の局所構造観察 (64)
 金沢大人社¹、金沢大理工²、京大複合研³
 小松田沙也加¹、佐藤渉²、大久保嘉高³
- 16) 不安定核スピントロニック緩和を利用した $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中ポーラロンの状態観察 (68)
 金沢大理工¹、金沢大院自然²、金沢大人社³、阪大院工⁴、福岡大理⁵、京大複合研⁶
 佐藤渉^{1,2}、小松田沙也加³、清水弘通²、盛一遼平²、阿部聡^{1,2}、渡辺祥太²、
 小松俊介²、寺井智之⁴、川田知⁵、大久保嘉高⁶
- 17) 摂動角相関法を用いたウルトラファインバブルの内部圧力測定 (72)
 京大複合研¹、京大院理²、京大生存研³、滋賀大教⁴
 谷垣実¹、山倉拓哉²、上田義勝³、谷口秋洋¹、徳田陽明⁴、大久保嘉高¹

- 18) 貫通孔型 clover 検出器を用いた核分裂生成物の核異性体探索と崩壊核分光実験 (77)
名大院工¹、名大RIセンター²、京大複合研³
金地真穂¹、入江優香¹、石川陽一郎¹、柴田理尋²、谷口秋洋³
- 19) 理研 BigRIPS SLOWRI における RF カーペットガスセルの開発 (83)
阪大院理¹、理研仁科セ²、高エネ研³、香港大⁴
飯村俊^{1,2,3}、高峰愛子²、M. Rosenbusch³、和田道治³、S. Chen⁴、J. Liu⁴
P. Schury³、園田哲²、小島隆夫²、渡辺裕³、小田原厚子¹、石山博恒²
- 20) 中性子 EDM 観測のための環境磁場補償装置の開発 (87)
阪大院理¹、所属なし²
松多健策¹、増田康博²、三原基嗣¹、吉田朋美¹

CONTENTS

- 1) Investigation of Valence Fluctuation Behaviors Using Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy and X-ray Absorption Spectroscopy (1)
S. Tsutsui
Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8
- 2) Effects of heat treatments on metastable iron carbide thin films produced by pulsed laser deposition of iron in methane atmosphere (7)
T. Funabashi¹, Y. Kobayashi^{2,3}, and Y. Yamada¹
¹Tokyo University of Science
²The University of Electro-Communications
³RIKEN
- 3) Mössbauer Spectra of Paddy Field Soils in Fukushima and One Consideration Concerning Transfer of Radioactive Cesium from Soil to Rice Plants (13)
S. Nakashima^{1,2}, H.T. Nguyen¹, and M. Tsujimoto¹
¹Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima Univ.
²Graduate School of Science, Hiroshima Univ.
- 4) Chemical states of Fe atoms in Iron hydride (17)
M. Sato¹, Y. Kobayashi^{1,2}, Y. Yamada³, M. K. Kubo⁴, M. Mihara⁵, W. Sato⁶, T. Nagatomo²,
A. Okazawa⁷, Y. Sato³, M. Kiji¹, K. Hamano¹, S. Sato⁸, and A. Kitagawa⁸
¹Graduate School of Engineering Science, The University of Electro-Communications,
²Nishina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN,
³Department of Chemistry, Tokyo University of Science,
⁴Division of Arts and Science, International Christian University,
⁵Department of Physics, Osaka University,
⁶Graduate School of Science, Kanazawa University,
⁷Graduate School of Arts and Science, University of Tokyo,
⁸National Institute of Radiological Science.
- 5) Development of Oxygen NMR Probe Nucleus ¹⁹O (21)
M. Mihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, R. Wakabayashi¹, N. Okimoto¹, M. Fukutome¹,
T. Izumikawa², N. Noguchi³, M. Ogose³, T. Ohtsubo³, D. Nishimura⁴, A. Gladkov⁵,
A. Kitagawa⁶, and S. Sato⁶
¹Department of Physics, Osaka University
²Institute for Research Promotion, Niigata University
³Department of Physics, Niigata University
⁴Tokyo City University
⁵RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science
⁶National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)
- 6) ⁵⁷Mn/⁵⁷Fe Emission Mössbauer Study on Local Increase of Curie Temperature of Y₃Fe₅O₁₂ (25)
K. Nomura¹, P. B. Krastev², H. P. Gunnlaugsson³, K. Bharuth Ram^{4,5}, B. Qi³, H. Masenda⁶,
T. E. Mølholt^{7,8}, D. Naidoo⁶, S. Ólafsson³, A. T. Martín-Luengo⁹, I. Unzueta¹⁰, K. Johnston⁸,
J. Schell^{8,9}, and H. P. Gislason³
¹Tokyo Metropolitan Univ.
²Bulgarian Academy of Sciences

- ³Univ. of Iceland
⁴Durban Univ. of Technology
⁵Univ. of KwaZulu-Natal
⁶Univ. of the Witwatersrand
⁷Denmark Technichal Univ.
⁸Ph Depart., ISOLDE/CERN
⁹Univ. of Duisburg-Essen
¹⁰Univ. of Basque Country

- 7) Can we trace lithium diffusion on interference in between solid electrode
and solid electrolytes in lithium battery?..... (31)
H. Ishiyama¹, S.C. Jeong², Y.X. Watanabe², Y. Hirayama², M. Oyaizu², M. Wada²,
H. Miyatake², K. Nishio³, H. Makii³, A. Osa³, Y. Otokawa³, M. Matsuda³, T.K. Sato³,
N. Kuwata⁴, I. Katayama¹, A.Takamine¹, S. Iimura¹, H. Ueno¹, S. Kimura¹ and M. Mukai¹
¹RIKEN, Nishina Center for Accelerator-Based Science
²Institute of Particle and Nuclear Studies, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
³Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
⁴National Institute for Material Science
- 8) Researches of nuclear spectroscopy at KISS facility (35)
H. Miyatake for KEK RNB group
Wako Nuclear Science Center (WNSC), Institute of Particle and Nuclear Studies,
High Energy Accelerator Research Organization
- 9) Present Status and Future Prospects of Mössbauer Spectroscopy using Synchrotron Radia-tion (38)
S. Kitao
Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University
- 10) ⁶¹Ni Mössbauer Spectroscopy (41)
Y. Kobayashi¹, T. Kubota¹, S. Kitao¹, M. Saito¹, R. Masuda², M. Kurokuzu¹,
S. Hosokawa³, H. Tajima³, N. Umetani³ and M. Seto¹
¹KURNS, Kyoto Univ.
²Faculty of Eng. and Sci., Hirosaki Univ.
³Faculty of Sci., Kyoto Univ.
- 11) ⁶¹Ni Mössbauer Spectroscopy for Hofmann-like Spin Crossover Coordination Polymer..... (45)
T. Kitazawa^{1,2}, K. Kitase¹, T. Kawasaki¹, Y. Kobayashi³, S. Kitao³ and M. Seto³
¹Faculty of Science, Toho University
²Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University
³Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University
- 12) Mössbauer spectroscopy of Spin Crossover Complex Fe(3-cyano-4-methylpyridine)₂[Ag(CN)₂]₂..... (51)
Y. Makido¹, T. Kosone², M. Takahashi³, and T. Kitazawa³
¹Graduate School of Science, Toho univ.
²Faculty of Science and Engineering, Tokyo Denki univ.
³Faculty of Science, Toho univ.
- 13) Mössbauer spectroscopy of Fe - Ag type spin-crossover Hofmann-type complex (55)
K. Kitase¹, M. Takahashi^{1,2} and T. Kitazawa^{1,2}
¹Faculty of Science, Toho University.
²Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University.

- 14) Probing the Open Spaces Channels in CPL-1 with Positron Lifetime Spectroscopy (60)
 Daiki Ueda^{1,2}, Kiminori Sato², and Takafumi Kitazawa¹
¹Department of Chemistry, Toho University.
²Department of Environmental Sciences, Tokyo Gakugei University.
- 15) Observation of Local Fields at the ¹¹¹Cd(\leftarrow ¹¹¹In) probe in SrTiO₃ (64)
 S. Komatsuda¹, W. Sato², and Y. Ohkubo³
¹Institute of Human and Social Sciences, Kanazawa Univ.
²Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.
³Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.
- 16) Polaronic Local Structures in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ Observed through Spin Relaxation of Unstable Nuclei (68)
 W. Sato^{1,2}, S. Komatsuda³, H. Shimizu², R. Moriichi², S. Abe^{1,2}, S. Watanabe², S. Komatsu²,
 T. Terai⁴, S. Kawata⁵, and Y. Ohkubo⁶
¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.
²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.
³Institute of Human and Social Sciences, Kanazawa Univ.
⁴Graduate School of Engineering, Osaka Univ.
⁵Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka Univ.
⁶Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.
- 17) Measurement of the Internal Pressure of Ultrafine Bubble
 Using the Perturbed Angular Correlation Technique (72)
 M. Tanigaki¹, T. Yamakura², Y. Ueda³, A. Taniguchi¹, Y. Tokuda⁴, and Y. Ohkubo¹
¹Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University
²Graduate School of Science, Kyoto University
³Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University
⁴Faculty of Education, Shiga University
- 18) Search for isomers and β -decay spectroscopic studies of fission products
 using a through-hole type clover detector (77)
 M. Kanaji¹, Y. Irie¹, Y. Ishikawa¹, M. Shibata², and A. Taniguchi³
¹Graduate School of Engineering, Nagoya University
²Radioisotope Research Center, Nagoya University
³Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University
- 19) Development of RF Carpet Type Gas Cell in SLOWRI for BigRIPS Beam (83)
 S. Iimura^{1,2,3}, A. Takamine², M. Rosenbusch³, M. Wada³, S. Chen⁴, J. Liu⁴, P. Schury³,
 T. Sonoda², T. M. Kojima², Y. X. Watanabe³, A. Odahara¹, and H. Ishiyama²
¹Graduate School of Science, Osaka Univ.
²Nishina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN
³Wako Nuclear Science Center, IPNS, KEK
⁴Department of physics, The University of Hong Kong
- 20) Compensator of Environmental Magnetic Fields for Neutron EDM Search (87)
 K. Matsuta¹, Y. Masuda², M. Mihara¹, and T. Yoshida¹,
¹Department of Physics, Osaka University
²None

令和元年度 京大複合研専門研究会「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究VI」
兼「第 11 回停止・低速 RI ビームを用いた核分光研究会」プログラム(最終版)

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

令和 2 年 1 月 16 日(木) 13:25~17:35

はじめに 13:25~13:30

13:30~14:45

(座長 小林義男)

- | | | |
|---|------|---------|
| 1) 水素チャージしたアルミ合金のミュオンスピン緩和測定 | 西村克彦 | (富山大工) |
| 2) 放射光メスバウアー分光と X 線吸収を用いた価数の揺らぎの検証 | 筒井智嗣 | (JASRI) |
| 3) メタン雰囲気下の鉄レーザー蒸着により生成した準安定炭化鉄の加熱による組成変化 | 舟橋拓己 | (東理大院理) |

---休憩 14:45~14:55---

14:55~16:10

(座長 谷垣実)

- | | | |
|--|------|-------------|
| 4) 福島水田土壌のメスバウアースペクトルと放射性セシウムの土壌から米への移行に関する一考察 | 中島覚 | (広大 N-BARD) |
| 5) 鉄水素化物における Fe 原子の化学状態 | 佐藤方実 | (電通大院) |
| 6) 酸素 NMR プローブ核 ^{19}O の開発 | 三原基嗣 | (阪大院理) |

---休憩 16:10~16:20---

16:20~17:35

(座長 柴田理尋)

- | | | |
|---|------|------------|
| 7) イットリウム鉄ガーネット(YIG)の局所キュリー温度の増加
--- $^{57}\text{Mn}/^{57}\text{Fe}$ 発光メスバウアー分光による観測 --- | 野村貴美 | (首都大理) |
| 8) 放射性 ^8Li トレーサー法で固体電池界面のリチウム拡散は追跡可能か? | 石山博恒 | (理研仁科センター) |
| 9) KISS での核分光研究 | 宮武宇也 | (KEK(和光)) |

---懇親会 18:00~20:30---

令和 2 年 1 月 17 日(金) 9:00~16:00

9:00~10:15

(座長 佐藤渉)

- | | | |
|--|------|---------|
| 10) 放射光を用いたメスバウアー分光の現状と今後 | 北尾真司 | (京大複合研) |
| 11) ^{61}Ni メスバウアー分光 | 小林康浩 | (京大複合研) |
| 12) 配位高分子 Hofmann 型スピנקロスオーバー錯体の ^{61}Ni メスバウアー分光 | 北澤孝史 | (東邦大理) |

---休憩 10:15~10:25

10:25~12:05

(座長 筒井智嗣)

- | | | |
|---|--------|---------|
| 13) スピנקロスオーバー錯体
$\text{Fe}(\text{3-cyano-4-methylpyridine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ のメスバウアースペクトル | 牧戸良憲 | (東邦大院理) |
| 14) Fe-Ag 系スピン双安定性 Hofmann 型錯体におけるメスバウアー測定 | 北清航輔 | (東邦大院理) |
| 15) 陽電子寿命測定法を用いた CPL-1 の空孔の研究 | 上田大生 | (東邦大院理) |
| 16) $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブを用いた SrTiO_3 の局所構造観察 | 小松田沙也加 | (金沢大人社) |

---昼食 12:05~13:05---

13:05~14:20

(座長 三原基嗣)

- | | | |
|---|------|----------|
| 17) 不安定核スピン緩和を利用した $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中ポーラロンの状態観察 | 佐藤渉 | (金沢大理工) |
| 18) 摂動角相関法を用いたウルトラファインバブルの内部圧力測定 | 谷垣実 | (京大複合研) |
| 19) 貫通孔型 clover 検出器を用いた核分裂生成物の核異性体探索と崩壊核分光実験 | 金地真穂 | (名古屋大院工) |

---休憩 14:20~14:30---

14:30~16:00

(座長 谷口秋洋)

- | | | |
|--|------|------------|
| 20) 理研 SLOWRI-PALIS のための共鳴イオン化用チタンサファイアレーザーおよび高分解能分光法の開発 | 寺林稜平 | (名古屋大工) |
| 21) 理研 BigRIPS SLOWRI における RF カーペットガスセルの開発 | 飯村俊 | (理研仁科センター) |
| 22) 核・物質科学研究への応用を目指した高偏極 RI ビーム生成 (10+5 分) | 高峰愛子 | (理研仁科センター) |
| 23) 中性子 EDM 観測の為に環境磁場補償装置の開発 | 松多健策 | (阪大院理) |

おわりに 16:00~16:05

令和元年度専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究VI」
兼「第 11 回停止・低速 RI ビームを用いた核分光研究会」
出席者名簿

(順不同・敬称略)

氏名	所属	氏名	所属
柴田 理尋	名大	佐藤 渉	金沢大
寺林 稜平	名大	小松田 沙也加	金沢大
金地 真穂	名大	山田 康洋	東理大
入江 優香	名大	舟橋 拓己	東理大
三原 基嗣	阪大	島添 健次	東大
松多 健策	阪大	野村 貴美	首都大
北澤 孝史	東邦大	中島 覚	広大
牧戸 良憲	東邦大	後藤 淳	新潟大
上田 大生	東邦大	久保 謙哉	国際基督教大
北清 航輔	東邦大	西村 克彦	富山大
石山 博恒	理研	宮武 宇也	KEK
高峰 愛子	理研	筒井 智嗣	JASRI
飯村 俊	理研		
小林 義男	電通大	(所内)	
渡辺 裕夫	電通大	大久保 嘉高	
佐藤 方実	電通大	北尾 真司	
		谷口 秋洋	
		小林 康浩	
		谷垣 実	

(以上 33 名)

放射光メスバウアー分光と X 線吸収分光を用いた価数揺らぎの検証

Investigation of Valence Fluctuation Behaviors Using Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy and X-ray Absorption Spectroscopy

高輝度光科学研究センター

筒井 智嗣

S. Tsutsui

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

1. はじめに

価数自由度の有る原子（イオン）が時間的に揺らぐ価数揺動現象は多くの希土類やアクチノイドの金属間化合物において観測される現象として知られ、古くから研究されてきた。希土類化合物においては、希土類イオンの価数自由度がよく知られている元素として Ce、Sm、Eu、Tm 及び Yb の 5 つの元素が存在する。Ce を除く 4 つの元素はメスバウアー核を有している。メスバウアー分光を用いた研究は、観測される超微細相互作用の周波数で決まる時間窓と価数の揺らぎが比較的近いことから、価数揺らぎが直接的な挙動として観測されるという視点で ^{151}Eu や ^{170}Yb などの核種で精力的に行われてきた[1-17]。本研究で取り扱う Sm に関しては、典型的な化合物において ^{149}Sm を中心とした研究が行われてきたが[18-20]、前述の Eu や Yb の化合物に比べれば、過去の研究例は少ない。

^{149}Sm 核のメスバウアー効果は、SPring-8 のような大型の放射光実験においては比較的取り扱いが容易な 22.5 keV で観測される。このため、時間スペクトルが得られる核共鳴前方散乱を利用した実験ではいくつかの報告がある[21-24]。また、近年の実験技術の向上により、実験室で行うメスバウアー分光と同様に横軸をドップラー速度とするエネルギー分散型の測定が可能となった[25, 26]。 ^{149}Sm は Sm^{2+} と Sm^{3+} の異性体シフトの差は 0.9 mm s^{-1} とそれほど大きくないが、共鳴線の自然幅 (1.6 mm s^{-1}) に対して、その変化を十分観測することが可能である[18-20]。

近年、Sm を含む金属間化合物において、興味深い物性を有する物質の報告が相次いでいる。特に、伝導電子の有効質量が電子の静止質量の 100 倍以上となる重い電子と呼ばれる振舞いが観測される物質群では、その研究が精力的に行われてきた Ce や Yb の金属間化合物とは異なる振舞いを示す化合物が近年立て続けに発見されている[27-30]。従来、重い電子的振舞いは磁気的な揺らぎが重要視され、NMR や中性子散乱が大きな役割を果たしてきた。しかしながら、近年発見された Sm の重い電子系化合物では、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁場に鈍感なふるまいを示す重い電子状態の発見以降[31]、磁気的な揺らぎの代わりに価数の揺らぎの重要性が指摘されている[32, 33]。

前述の ^{149}Sm メスバウアー分光の異性体シフトの変化量から、メスバウアー分光で議論可能な価数揺らぎの典型的な時間窓のスケールは MHz オーダーである[34, 35]。また、放射光実験では放射光のメスバウアー分光より簡便な手法で価数の評価が可能な X 線吸収分光の化学シフトで価数を評価すること

も可能である。希土類においては価数変化の議論が実験的にも解析的にも比較的容易である Sm L_{III} 吸収端を利用した X 線吸収分光では、PHz オーダーの時間窓のスケールであることが知られている[36, 37]。時間窓をカメラのシャッター・スピードに喩えれば、シャッター・スピードの遅いメスバウアー分光とシャッター・スピードの早い X 線吸収分光で異なる結果が得られるかどうかで、2 つの価数状態が空間的に分布している混合原子価状態と 2 つの価数状態を時間的に揺らぐ価数揺動状態を区別することが可能となる。本研究では、 Sm 金属間化合物における ^{149}Sm 放射光メスバウアー分光と Sm L_{III} 端 X 線吸収分光測定の結果について示し、これらの実験手法が価数揺動状態の手段として有効であることを紹介する。

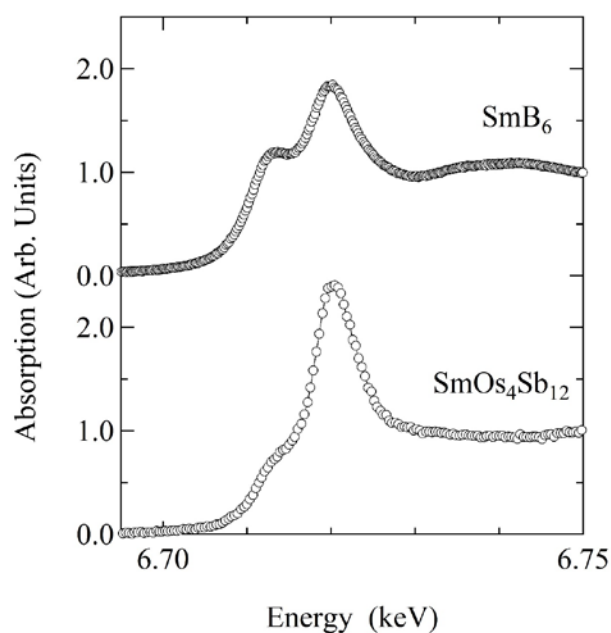


Fig. 1. Sm L_{III} -edge X-ray absorption spectra of SmB_6 and $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ at 300 K.

2. X 線吸収分光

Sm L_{III} 端 X 線吸収分光測定は、SPring-8 の BL01B1 及び BL39XU において行った。X 線吸収分光は試料の前後に検出器を配置し、吸収体近傍での吸収率を計測してスペクトルを得る。価数に応じて吸収率が高いエネルギーが異なることから、吸収ピークの強度比を求めることでプローブとなっている原子の価数を知ることができる。一例として、 SmB_6 と $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の室温での X 線吸収分光スペクトルを Fig. 1 に示す。低エネルギー側に観測されたピークが Sm^{2+} の成分であり、高エネルギー側に観測されたピークが Sm^{3+} の成分である。観測されたスペクトルからいずれの化合物も平均の Sm 価数が Sm^{2+} と Sm^{3+} の中間価数であることがわかる。

3. 放射光メスバウアー分光

^{149}Sm 放射光メスバウアー分光は、SPring-8 の BL09XU において行った。実験配置の詳細については参考文献に示した通りである[38]。クライオスタットに装着した試料を透過した X 線を、ドップラー速度を与えるトランスデューサーに装着した標準散乱体 $^{149}\text{Sm}_2\text{O}_3$ でエネルギー分析してスペクトルを得る。検出器には、X 線の電子散乱と核散乱を区別するのに十分な時間分解能を有するアバランシェ検出器を用いた。また、X 線の電子散乱と核散乱を区別するために、 ^{149}Sm 核の共鳴散乱を検出するのに最適な SPring-8 の 4×84 モードを利用した[39]。ドップラー速度の校正はレーザー・キャリブレーションを使用し、速度ゼロは Sm_2O_3 の異性体シフトを基準とした。

SmB_6 、 SmBe_{13} 及び $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の ^{149}Sm 放射光メスバウアー・スペクトルを Fig. 2 に示す。 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ は無反跳分率が極めて小さいために 20 K で観測されたスペクトル、それ以外の化合物については室温

でのスペクトルを示している。得られたスペクトルはすべてシングル・ラインのスペクトルであり、Sm 価数状態が1つであることを示している。それぞれの化合物の異性体シフトは SmBe₁₃が $-0.02 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ 、SmB₆が $-0.36 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ 、SmOs₄Sb₁₂が $-0.3 \pm 0.03 \text{ mm s}^{-1}$ である。したがって、SmBe₁₃が純粋な3価、それ以外は2価と3価の中間価数であることがわかる。

4. 考察

X線吸収分光と放射光メスバウアー分光で得られた平均価数と異性体シフトの関係について、過去に報告した化合物も含めてまとめると Fig. 3 のようになる。SmOs₄Sb₁₂以外の化合物では、X線吸収で得られた平均価数と異性体シフトの関係はほぼ一直線であることがわかる。このことは得られた平均価数については、2つの結果でほぼ一義的に決まっていることを示している。SmOs₄Sb₁₂に関しては電子・格子相互作用による価数変化の可能性が理論的に指摘されており[32, 33]、一般的には電子間相互作用で説明がつく通常の価数揺動として理解可能な他の化合物と価数揺動やその価数変化の発現機構の違いを反映しているものと思われる。

一方、中間価数を示す全ての化合物に共通する実験結果は、X線吸収分光では Sm²⁺と Sm³⁺に由来する2つの価数状態が観測され、¹⁴⁹Sm放射光メスバウアー分光では中間価数による1つの価数状態が観測されるということである。この実験結果は一見矛盾しているように思えるが、それぞれの計測法が有する計測における時間窓の違いを意識することによって矛盾を解消することができる[40]。すなわち、Sm 価数が時間的に揺らいでいることを示している。

5. まとめ

本研究では、Sm L_{III} 端 X線吸収分光と ¹⁴⁹Sm放射光メスバウアー分光を価数揺動現象が報告されている Sm 金属間化合物を中心とした化合物群に適応して、これらの化合物において Sm 価数が時間的に揺らいでいることを実証することができた。今回は室温のスペクトルだけで議論を行ったが、その温度変化についても議論が可能である。しかしながら、¹⁴⁹Sm核のように価数変化に対する異性体シフトの変化量が小さな核種においては、2次ドップラー・シフトによる温度変化も同時に検討する必要がある

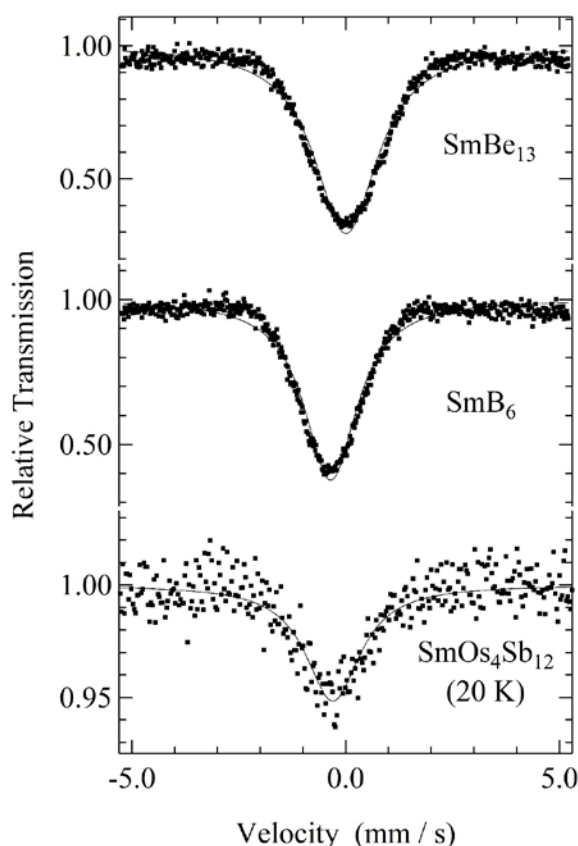


Fig. 2. ¹⁴⁹Sm synchrotron-radiation-based Mössbauer spectroscopy of SmBe₁₃, SmB₆ at 300 K and SmOs₄Sb₁₂ at 20 K.

[41]。 ^{149}Sm の場合には、30 K 以上では 2 次ドップラー・シフトの温度変化はデバイ温度やアインシュタイン温度に依存せず $2.7 \times 10^4 \text{ mm s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度で一定であることが明らかにされており [41]、価数の評価や価数変化の議論は難しい問題ではない。

謝辞

本研究は多くの方々との共同研究によって成果を得ることができた。測定した試料は、首都大学東京の東中 隆二氏、松田 達磨氏、青木 勇二氏、佐藤 英行氏、茨城大学の伊賀文俊氏、東北大学金属材料研究所の清水 悠晴氏、北海道大学の日高 宏之氏、柳澤 達也氏、網塚 浩氏より提供していただいた。また、X線吸収分光については JASRI の水牧 仁一朗氏、新田 清文氏、放射光メスバウアー分光については、東京理科大の天笠 翔太氏、山田 康洋氏、電気通信大学の中村 仁氏、小林 義男氏、JASRI の依田 芳卓氏の協力を得た。また、本研究は SPring-8 の採択課題（課題番号：2005B0127, 2006A1204, 2007B1351, 2008A1127, 2008A1972, 2011A1436, 2012A1333, 2014B1139, 2015B1947, 2016A1413, 2016B1057, 2017A1060, 2017B1275, 2018A1534, 2018B2039）として実施し、科研費基盤（B）（研究課題番号：15H03697）、挑戦的萌芽研究（研究課題番号：15K14170）の援助の下で実施した。

参考文献

- [1] E. Kemly, M. Croft, V. Murgai, L. C. Gupta, C. Godart, R. D. Parks, and C. U. Segre: *J. Magn. Magn. Mater.* **47-48**, 403 (1985).
- [2] G. Wortmann, K. H. Frank, E. V. Sampathkumaran, B. Perscheid, G. Schmiester, and G. Kaindl: *J. Magn. Magn. Mater.* **49**, 325 (1985).
- [3] G. Wortmann, I. Nowik, B. Perscheid, G. Kaindl, and I. Felner: *Phys. Rev. B* **43**, 5261 (1991).
- [4] A. Mitsuda, H. Wada, M. Shiga, and T. Tanaka: *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 5287 (2000).
- [5] E. R. Bauminger, D. Froindlich, I. Nowik, S. Ofer, I. Felner, and I. Mayer: *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1053 (1973).
- [6] M. M. Abd-Elmeguid, Ch. Sauer, and W. Zinn: *J. Phys. C* **18**, 345 (1985).
- [7] A. Scherzberg, Ch. Sauer, M. M. Abd-Elmeguid, and W. Zinn: *Phys. Rev. B* **31**, 106 (1985).
- [8] I. Nowik: *Hyperfine Interact.* **13**, 89 (1983).

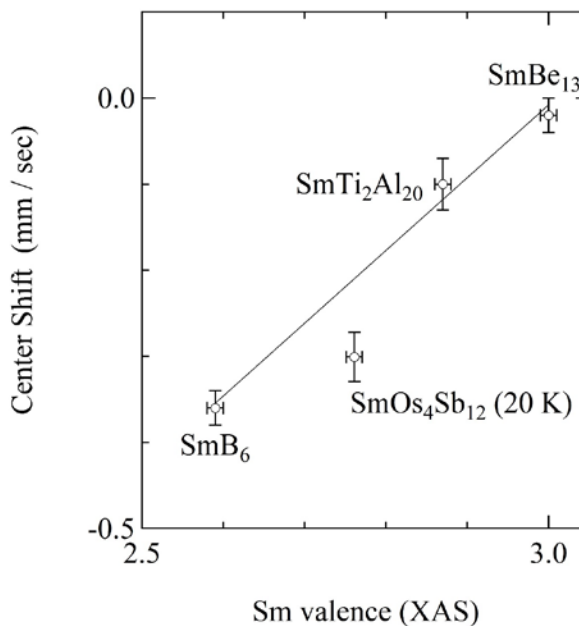


Fig. 3. Plot of the isomer shift value determined by ^{149}Sm synchrotron-radiation-based Mössbauer spectroscopy against Sm valence estimated by X-ray absorption spectroscopy in various compounds. Solid line depicts a guide to the eyes.

- [9] J. A. Hodges and G. Jehanno: *J. Phys. France* **45**, 1663 (1984).
- [10] P. Bonville, P. Imbert, G. Jehanno, F. Gonzalez-Jimenez: *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 1273 (1978).
- [11] P. Bonville, J. A. Hodges, Z. Hossain, R. Nagarajan, S. K. Dhar, L. C. Gupta, E. Alleno and C. Godart: *Euro. Phys. Journal B* **11**, 377 (1999).
- [12] K. Tomala, D. Weschenfelder, G. Czjzek, E. Holland-Moritz: *J. Magn. Magn. Mater.* **89**, 143 (1990).
- [13] S. Patil, R. Nagarajan, C. Godart, J. P. Kappler, L. C. Gupta, B. D. Padalia, and R. Vijayaraghavan: *Phys. Rev. B* **47**, 8749 (1993).
- [14] M. Oura, S. Ikeda, R. Masuda, Y. Kobayashi, M. Seto, Y. Yoda, N. Hirao, S. I. Kawaguchi, Y. Ohishi, S. Suzuki, K. Kuga, S. Nakatsuji, H. Kobayashi: *Physica B* **536**, 162 (2018).
- [15] P. Bonville, C. Godart, E. Alleno, F. Takahashi, E. Matsuoka and M. Ishikawa: *J. Phys. Condens. Matter* **15**, L263 (2003).
- [16] G. v. Eynatten, C. F. Wang, N. S. Dixon, L. S. Frintz, and S. S. Hanna: *Z. Phys. B* **51**, 37 (1983).
- [17] J. W. Ross and E. Tronc: *J. Phys. F: Met. Phys.* **8**, 1617 (1978).
- [18] S. Ofer, E. Segal, I. Nowik, E. R. Bauminger, L. Grodzins, A. J. Freeman, and M. Schieber: *Phys. Rev.* **137**, A627 (1965).
- [19] S. Ofer and I. Nowik: *Nuclear Phys.* **A93**, 689 (1967).
- [20] R. L. Cohen, E. Eibschütz, K. W. West, and E. Buehler: *J. Appl. Phys.* **41**, 898 (1970).
- [21] S. Tsutsui, Y. Kobayashi, Y. Yoda, M. Seto, K. Indoh, and H. Onodera: *J. Magn. Magn. Matter* **272-276**, 199 (2004).
- [22] A. Barla, J. P. Sanchez, B. Malman, B. P. Doyle, and R. Rüffer: *Phys. Rev. B* **69**, 22405 (2004).
- [23] A. Barla, J. P. Sanchez, Y. Haga, G. Lapertot, P. Doyle, O. Leupold, R. Rüffer, M. M. Abd-Elmeguid, R. Lengsdorf and J. Flouquet: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166401 (2005).
- [24] A. Barla, J. P. Sanchez, J. Derr, B. Salce, G. Lapertot, J. Flouquet, B. P. Doyle, O. Leupold, R. Rüffer, M. M. Abd-Elmeguid, and R. Lengsdorf: *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S859 (2005).
- [25] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, Y. Yoda: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 217602 (2009).
- [26] R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, F. Iga, M. Seto: *Appl. Phys. Lett.* **104**, 082411 (2014).
- [27] R. Higashinaka, T. Maruyama, A. Nakama, R. Miyazaki, Y. Aoki, and H. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 093703 (2011).
- [28] A. Yamada, R. Higashinaka, R. Miyazaki, K. Fushiya, T. D. Matsuda, Y. Aoki, W. Fujita, H. Harima, and H. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 123710 (2013).
- [29] K. Fushiya, T. D. Matsuda, R. Higashinaka, K. Akiyama, and Y. Aoki: *J. Phys. Soc. Jpn* **83**, 113708 (2014).
- [30] A. Yamada, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, and H. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 103701 (2015).
- [31] S. Sanada, Y. Aoki, H. Aoki, A. Tsuchiya, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 246 (2005).

- [32] S. Tanikawa, H. Matsuura, and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 034707 (2009).
- [33] K. Fushiya, R. Miyazaki, R. Higashinaka, A. Yamada, M. Mizumaki, S. Tsutsui, K. Nitta, T. Uruga, B. Suemitsu, H. Sato, and Y. Aoki: Phys. Rev. B **92**, 075118 (2015).
- [34] H. H. Wickmann, in *Mössbauer Methodology* ed. I. J. Gruvermann (Plenum Press, New York, 1966), vol **2**.
- [35] M. Blume and J. A. Tjon: Phys. Rev. **165**, 446 (1968).
- [36] B. K. Teo: *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis* (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [37] O. Keski-Rahkonen and M. O. Krause: At. Data Nucl. Data Tables **14**, 139 (1974).
- [38] S. Tsutsui, R. Masuda, Y. Kobayashi, Y. Yoda, K. Mizuuchi, Y. Shimizu, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, F. Iga, and M. Seto: J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 083704 (2016).
- [39] http://www.spring8.or.jp/ja/users/operation_status/schedule/bunch_mode
- [40] S. Tsutsui, M. Mizumaki, and Y. Kobayashi: Hyperfine Interact. **240**, 84 (2019).
- [41] S. Tsutsui, R. Masuda, Y. Yoda, and M. Seto: Hyperfine Interact. **239**, 50 (2018).

メタン雰囲気下の鉄レーザー蒸着により生成した

準安定炭化鉄の加熱による組成変化

Effects of heat treatments on metastable iron carbide thin films
produced by pulsed laser deposition of iron in methane atmosphere

東理大¹、電通大²、理研³

舟橋拓己¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹

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

¹Tokyo University of Science

²The University of Electro-Communications

³RIKEN

1. はじめに

炭化鉄は優れた磁気特性と触媒活性をもつため、様々な産業用途のために広く研究されてきた。炭化鉄には様々な組成があり、炭素量の少ないものではフェライト、オーステナイト、マルテンサイトが知られており、炭素量の多いものでは最も安定なセメントタイト(Fe_3C)の他、Hägg 炭化物 (Fe_5C_2) や Eckstrom-Adcock 炭化物 (Fe_7C_3) は常圧下の相図にはない準安定炭化鉄として知られている。 Fe_7C_3 は高温・高圧下で安定に存在でき、地球の核のような環境で見られると考えられている。 Fe_5C_2 は Fischer-Tropsch 法の副生成物として生成する他[1]、それ自身も Fischer-Tropsch 反応の触媒活性を持つ[2]。その他の応用例としては、カーボンナノチューブ合成の触媒[3]、バイオイメージング[4]などが報告されており、応用面からも極めて重要な物質である。これらの炭化鉄はボールミル[5]、レーザー熱分解[6]、化学気相蒸着法[7]、ソノケミストリー[8]、ポリオール法[9]による合成例があるが、これらの方法では酸化鉄や組成の異なる炭化鉄が混在し、純粋な炭化鉄を得ることは困難である。一方、これ以外にも準安定の炭化鉄として α' - Fe_{16}C_2 、 Fe_4C 、 Fe_2C 、 γ' - FeC などは理論的に予想されているが[10]、実際に合成した例は少なく、構造や物性について更なる研究が求められている。パルスレーザー蒸着法(PLD)は、組成を制御した薄膜を製造するために非常に有用な方法である。金属 Fe のレーザーアブレーションにより、高い並進エネルギーと電子励起状態を持つ Fe 原子からなる金属蒸気が生成し、気相中で雰囲気ガスと反応を起こし、基板上に堆積する。基板温度が低い場合には、表面に堆積した粒子はそのエネルギーが急速に失活し、アモルファスの相を形成する。一方、基板温度が高いと、堆積した粒子は表面で拡散し、核生成と結晶成長が促進される。この手法を用いると、通常の下では得られない炭化鉄種を合成できる場合がある。我々はこれまでに、メタン雰囲気下の PLD において基板温度とメタン圧力を制御し様々な炭化鉄薄膜を合成した[11]。基板温度 300 K ではアモルファスが生成したが、基板温度 573 K のときメタン 4.0 Pa では χ - Fe_5C_2 を、メタン 6.0 Pa では θ - Fe_7C_3 を純粋な薄膜として合成することに成功した。本研究ではアルミニウム基板を用い、基板温度 300 K、メタン圧力 4.0 Pa および 6.0 Pa において生成したアモルファスを出発物として、赤外加熱炉による加熱を行い組成の変化を調べ、蒸着時に基

板加熱を行った場合との比較を行った。

2. 実験

蒸着装置内にメタンガスを流量調整しながら導入し、排気速度を制御することによってメタン圧力を一定にした。Nd:YAG レーザー(New Wave TENPEST 10、532 nm、85 mJ/pulse、10 Hz)を用いて金属 ^{57}Fe 試料に 110000 pulse 照射し、Al 基板(25 mm×25 mm)上に蒸着させた。Al 基板はセラミックヒーターによって加熱し、設定温度(300~673 K)で一定となるように制御した。生成した薄膜を一旦取り出し赤外加熱炉(アドバンス理工、MILA-5000)を用いて Ar フロー下で 1 時間加熱処理を行った。得られた炭化鉄薄膜は $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 線源を用いた透過型メスバウアー分光法と粉末 X 線回折 XRD(RIGAKU RINT2500、Cu-K α 線)により測定した。

3. 結果と考察

本実験で生成したすべての薄膜について、膜厚は蒸着量を $\alpha\text{-Fe}$ に換算して計算により求めると 400(± 10) nm であった。Fig.1 にメタン圧力 4.0 Pa、基板温度 300 K として生成した薄膜を、赤外加熱炉を用いて 1 時間加熱したときの XRD パターンの変化を示す。加熱前 (Fig.1a) は基板に用いたアルミニウム (PDF#04-0787) による回折の他にはブロードな回折のみがみられ、アモルファスが生成している。加熱を行うと回折パターンは変化し、573 K (Fig.1b)で加熱した場合には $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (PDF#04-014-4562) による回折がみられた。また、773 K (Fig.1d)で加熱した場合には $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ (PDF#035-0772)による回折がみられた。673 K (Fig.1c)では主なピークは $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ と一致するがそれ以外のピークもみられ、 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ との混合物であると考えられる。これらを詳細に分析するためにメスバウアー分光測定を行った。Fig.2 にメスバウアースペクトル(室温)を示す。同一の成分で複数のサイトを持つ場合、各サイトの線幅は同じであると仮定してフィッティングを行った。基板温度 300 K で生成した薄膜試料(Fig.2a)では幅の広いスペクトルが得られ、鉄の環境に分布があり、160 kOe で極大となる内部磁場分布がみられた。基板の温度が低い場合には十分に結晶成長が起きずアモルファスが生成した。573 K (Fig.2b)に加熱すると、 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ による 3 組のセクステットの成分[10]に変化した。 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ の完全な結晶では 3 組のセクステットは内部磁場の大きいサイトから順に 2 : 2 : 1 の比となる[1]。本研究で得られたスペクトルの各サイトの比は 2 : 2 : 1 に近い値を持つため、良好な結晶が得られたと考えられる。また 673 K で加熱を行った薄膜試料 (Fig. 2c) は

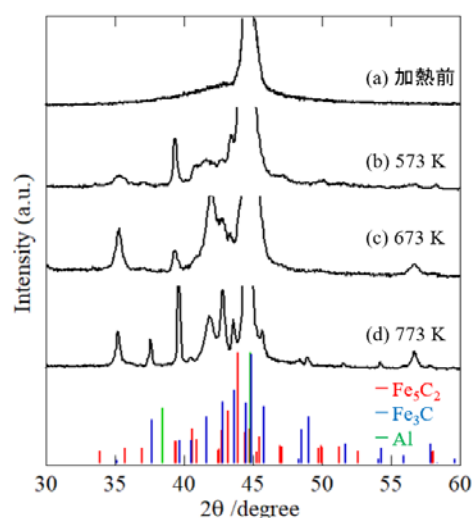


Fig.1 XRD patterns of the films produced by (a) the PLD of Fe onto Al substrates at 300 K in the methane atmosphere of 4.0 Pa, and after annealing at (b) 573 K, (c) 673 K, and (d) 773 K for 1 h.

χ - Fe_5C_2 と θ - Fe_3C の混合物であると帰属された。本来 θ - Fe_3C は 2 組のセクステットをもつ[10]が、それぞれのパラメーターが非常に近いため、半値幅の広い 1 組のセクステットとしてフィッティングした。これら結果は、レーザー蒸着における生成時の基板温度を 573 K、673 K として生成した薄膜と同じ結果である[11]。しかし、スペクトルの半値幅は、今回のアニーリングの場合には $\Gamma = 0.45$ mm/s であるのに対し、蒸着時の基板加熱の場合には $\Gamma = 0.40$ mm/s 程度であり、蒸着時に基板加熱を行うと格子欠陥が少なくなると考えられる。さらに温度を上げて 773 K で加熱を行った薄膜試料 (Fig.2d) はすべて θ - Fe_3C へ組成変化した。

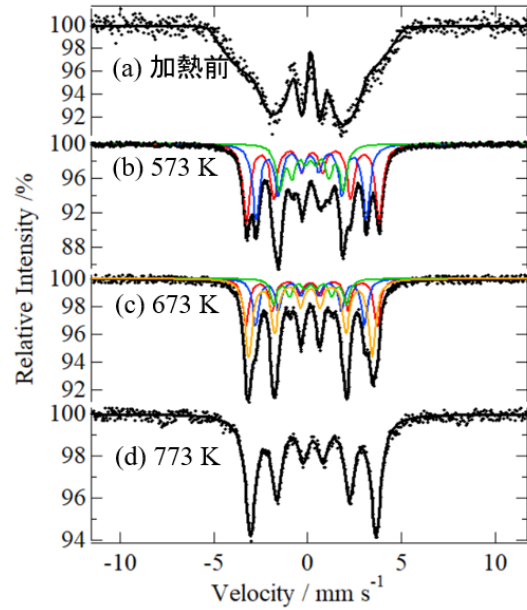


Fig.2 Room-temperature Mössbauer spectra of the films produced by (a) the PLD of Fe onto Al substrates at 300 K in the methane atmosphere of 4.0 Pa, and after annealing at (b) 573 K, (c) 673 K, and (d) 773 K for 1 h.

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

Temperature	Component	δ mm/s	ΔE_Q mm/s	H kOe	Γ mm/s	Yields %
(a) 加熱前	内部磁場分布	0.05 (1)	-0.24 (2)	160		100
(b) 573 K	χ - Fe_5C_2 (I)	0.26 (1)	0.03 (1)	220 (0)	0.45 (1)	39.9
	χ - Fe_5C_2 (II)	0.16 (1)	0.05 (1)	183 (0)	0.45 (1)	37.6
	χ - Fe_5C_2 (III)	0.18 (1)	0.05 (1)	106 (0)	0.45 (1)	22.5
(c) 673 K	χ - Fe_5C_2 (I)	0.18 (1)	0.07 (0)	217 (1)	0.45 (0)	22.9
	χ - Fe_5C_2 (II)	0.13 (0)	0.01 (2)	180 (1)	0.45 (0)	22.2
	χ - Fe_5C_2 (III)	0.15 (0)	0.03 (1)	118 (0)	0.45 (0)	11.9
	Fe_3C	0.29 (1)	0.03 (1)	206 (1)	0.50 (1)	42.9
(d) 773 K	Fe_3C	0.28 (1)	0.01 (1)	208 (1)	0.52 (0)	100

次に、メタン圧力 6.0 Pa、基板温度を 300 K として生成した薄膜を、同様に各温度で 1 時間加熱する実験を行った。このときの XRD パターンの変化を Fig.3 に示す。加熱前 (Fig.3a) はアルミニウムによる回折の他にはブロードな回折のみがみられ、アモルファスが生成している。573 K (Fig.3b) で加熱した場合には χ - Fe_5C_2 による回折が、773 K (Fig.3d) で加熱した場合には θ - Fe_3C による回折に一致するピークがみられるが、回折強度が小さく断定することは難しい。これらを詳細に分析するためにメスバウアー分光測定を行った。Fig.4 にメスバウアースペクトル(室温)を示す。基板温度 300 K (Fig.4a) では同様に内部磁場分布成分がみられた。これを加熱したとき、573 K (Fig.4b) では χ - Fe_5C_2 の 3 組のセクステットがみられた。さらに基板温度を上げた 673 K (Fig. 4c) では、 χ - Fe_5C_2 と θ - Fe_3C の混合物が、773 K (Fig. 4d) では θ - Fe_3C のみがみられ、4.0 Pa で生成したアモルファスを加熱した場合と同様の変化を示した。しかし、スペクトルの半値幅は $\Gamma = 0.50 \text{ mm/s}$ とさらに大きくなっている。加熱により結晶中の炭素は減少する傾向がみられるが、加熱の前後で薄膜の質量は変化しておらず、膜外に抜けることは考えにくい。また、グラファイトなど特定の構造としては XRD パターンでみられておらず、アモルファスの状態で薄膜内に混在していると考えられる。これにより、XRD の回折強度の低下やメスバウアースペクトルの半値幅の増大が起きたと考えられる。メタン 6.0 Pa において基板を高温にしてレーザー蒸着した場合、573 K および 673 K では θ - Fe_7C_3 が生成した[11]のに対し、同じメタン圧力で生成したアモルファスを加熱しても θ - Fe_7C_3 ではなく χ - Fe_5C_2 へ組成変化するという差が生じた。基板加熱を行いながらレーザー蒸着をする場合には、レーザーアブレーションで生成した高エネルギーの Fe の

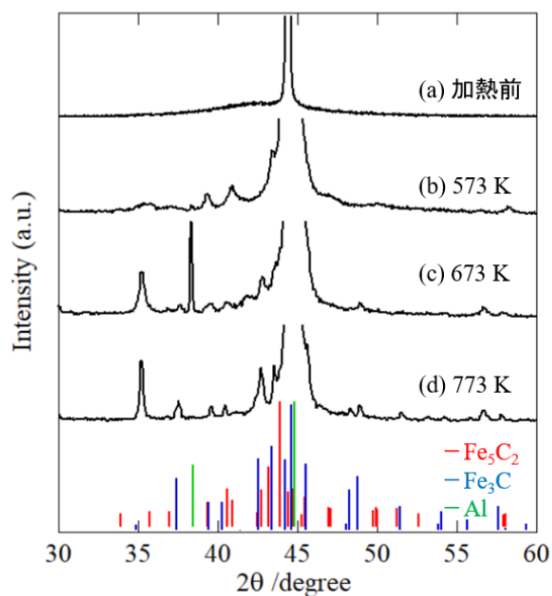


Fig.3 XRD patterns of the films produced by (a) the PLD of Fe onto Al substrates at 300 K in the methane atmosphere of 6.0 Pa, and after annealing at (b) 573 K, (c) 673 K, and (d) 773 K for 1 h.

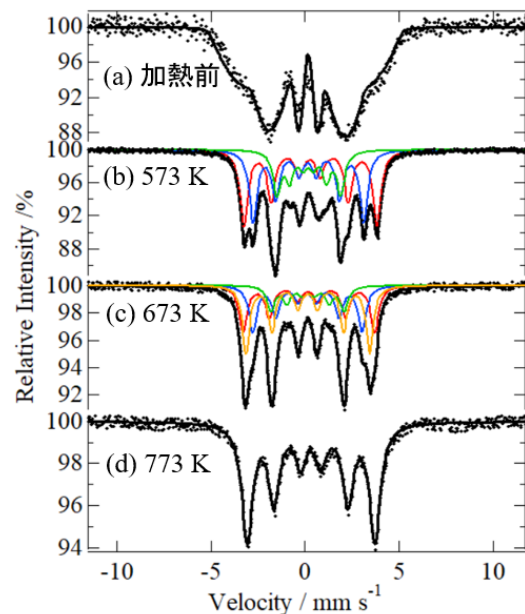


Fig.4 Room-temperature Mössbauer spectra of the films produced by (a) the PLD of Fe onto Al substrates at 300 K in the methane atmosphere of 6.0 Pa, and after annealing at (b) 573 K, (c) 673 K, and (d) 773 K at 1 h.

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

Temperature	Component	δ mm/s	ΔE_Q mm/s	H kOe	Γ mm/s	Yields %
(a) 加熱前	内部磁場分布	0.08 (2)	-0.18 (4)	160		100
(b) 523 K	χ -Fe ₅ C ₂ (I)	0.27 (1)	0.04 (1)	220 (0)	0.50 (1)	39.9
	χ -Fe ₅ C ₂ (II)	0.16 (0)	0.04 (1)	184 (1)	0.50 (1)	37.8
	χ -Fe ₅ C ₂ (III)	0.18 (1)	0.05 (0)	107 (0)	0.50 (1)	22.3
(c) 673 K	χ -Fe ₅ C ₂ (I)	0.16 (1)	0.07 (1)	217 (0)	0.50 (1)	26.4
	χ -Fe ₅ C ₂ (II)	0.13 (0)	0.02 (0)	181 (1)	0.50 (1)	25.6
	χ -Fe ₅ C ₂ (III)	0.14 (0)	0.03 (1)	119 (2)	0.50 (1)	13.7
	Fe ₃ C	0.29 (1)	0.03 (1)	207 (1)	0.52 (1)	34.2
(d) 773 K	Fe ₃ C	0.31 (1)	0.01 (1)	208 (1)	0.60 (1)	100

プラズマが、気相でメタンと反応を起こした後、基板上での拡散・結晶成長や表面反応を経て薄膜が形成するが、一度薄膜を形成したアモルファスを加熱する場合には固相から固相への結晶成長のみの熱反応が起こる。よって、薄膜生成時のメタンの圧力のみで生成物の組成が決定するのではなく、気相から基板上で冷却される過程や表面反応により α -Fe₇C₃ が生成すると考えられる。

4. 結論

メタン雰囲気下の鉄レーザー蒸着により生成したアモルファスの炭化鉄薄膜を、赤外加熱炉を用いて加熱し組成の変化を測定した。XRD とメスバウアースペクトルから、メタン圧力 4.0 Pa、6.0 Pa で生成したアモルファスを加熱するとどちらも、573 K では χ -Fe₅C₂ に変化し、673 K では χ -Fe₅C₂ および θ -Fe₃C が、773 K では最も安定な炭化鉄である θ -Fe₃C へと組成変化が起こった。蒸着時に基板加熱を行った場合にはメタン 4.0 Pa では χ -Fe₅C₂ が、メタン 6.0 Pa では α -Fe₇C₃ が生成した先行研究との比較から、 α -Fe₇C₃ が生成するためには気相から基板上で冷却されて薄膜を形成する過程と表面反応が重要であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] G. L. Caër, J. M. Duois, M. Pljolat, V. Perrichon, and P. Bussiere, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4799-4808 (1982)
- [2] C. Yang, H. Zhao, Y. Hou, and D. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15814–15821 (2012)
- [3] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, and Y. Homma, *Nano Lett.* **8** No.7, 2082-2086 (2008)
- [4] W. Tang, Z. Zhen, C. Yang, L. Wang, T. Cowger, H. Chen, T. Todd, K. Hekmatyar, Q. Zhao, Y. Hou, and J. Xie, *small*, **10**, No. 7, 1245–1249 (2014)

- [5] V. A. Barinov, V. A. Tsurin, and V. T. Surikov, *Phys. Met. Metallogr*, **110**, No. 5, 474–484 (2010)
- [6] C. Jäger, H. Mutschke, F. i, R. i, I. Morjan, F. Dumitrache, R. Barjega, I. Soare, B. David, and O. Schneeweiss, *Appl. Phys. A*, **85**, 53–62 (2006)
- [7] E. P. Sajitha, V. Prasad, S. V. Subramanyam¹, A. K. Mishra, S. Sarkar and C. Bansa, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 046214 (2007)
- [8] R. Miyatani, Y. Yamada, and Y. Kobayashi *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **330** 2, 1503-1506 (2015)
- [9] Y. Yamada, R. Shimizu, and Y. Kobayashi, *Hyperfine Interact.* **237**, 6 (2016)
- [10] X. Liu, S. Zhao, Y. Meng, Q. Peng, A. K. Dearden, C. Huo, Y. Yang, Y. Li, and X. Wen, *Scientific Reports* **6**, 26184 (2016)
- [11] T. Funabashi, Y. Kobayashi, and Y. Yamada, *Hyperfine Interact*, **240: 121**, 1-8 (2019)

福島水田土壌のメスバウアースペクトルと放射性セシウムの土壌から米への移行に関する一考察

Mössbauer Spectra of Paddy Field Soils in Fukushima and One Consideration Concerning Transfer of Radioactive Cesium from Soil to Rice Plants

広島大 N-BARD¹、広島大院理²

中島 覚^{1,2}、グエンタンハイ²、辻本聖也²

S. Nakashima^{1,2}, H.T. Nguyen¹, and M. Tsujimoto¹

¹Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima Univ.

²Graduate School of Science, Hiroshima Univ.

1. はじめに

2011年3月に福島第一原子力発電所の事故が発生した。大変大きな放射線事故は、環境への影響だけでなく、人体への影響や社会的な影響も考慮しなければならない。即ち、福島第一原子力発電所事故からの復興には様々な要因を考慮しなければならない。米は日本や東アジア諸国において主食であり、汚染米の発現は大きな社会的な問題となる。放射性セシウムの環境中での移動や土壌から米への移行、それを食べた時の被ばく線量評価、風評被害などの社会的な問題等、様々な観点からアプローチしなければならない。食品中の放射性セシウムの基準値は 100 Bq/kg であり、すべての米が全袋調査されてきた。したがって、汚染米が流通することはない。事故後9年になるので汚染米発現が問題になることはない。しかしながら、汚染米発現を抑制するにはどうすればよいのかという問題は、引き続き考えておかなければならないことである。セシウムとカリウムは同族元素であり、お互いが競合するので、カリウムを施肥する指導が行われてきた。それは、水田中にカリウムが多く存在すると汚染米の発現が抑制されることが分かっているからである。しかしながら、この相関から外れる場合があることも知られている²⁾。このように、水田中のカリウム濃度だけでは決まらない別の要因があると考えられ、あるいはカリウム濃度に影響を及ぼす因子があると考えられ、さらに詳細な研究が必要となる。

2013年度、福島市の隣接した4枚の水田（上流から順番にA, B, C, Dとする）（図1）の調査を日本放射線安全管理学会が行い、その中の1枚の田（Bの田）で収穫された米で比較的高い放射性セシウムが検出された¹⁾。そしてBの田の⁴⁰K濃度が低いことも分かった。しかし、何故Bの田だけが⁴⁰K濃度が低いのかは分からない。そ

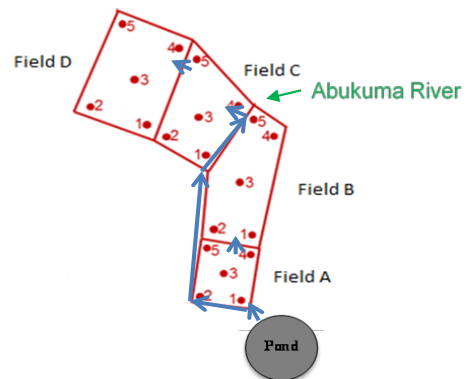


Fig. 1 A view of the paddy fields and a pond as a source of water. The arrow shows a flow of the water from pond. Small amount of water from the Abukuma River enters into Field C-4.

の後、私たちのグループは引き続いてこの田を調査してきた。その結果、水田土壌の粒径分布も放射性セシウムの米への移行に影響を及ぼすことが分かった³⁾。即ち、粒径が75 μm 未満のシルト・粘土成分が増えると土壌から米への移行係数が小さくなり、中程度の粒径の砂成分が増えると移行係数が大きくなる。また、A, B の田は 2015 年から休耕されているが、これまで稲穂から放射性セシウムが観測されなかった C, D の田でも 2015 年には稲穂から放射性セシウムが観測された。これは A, B の田を休耕したことにより、C, D の田でのシルト・粘土成分が水の流れにより移動したためであると推測した。このような休耕の効果が示唆され、シルト・粘土の水田中でのダイナミクスも考慮すべき点であるとされた⁴⁾。2016 年には田植え前から稲刈り直前まで毎月サンプリングを行って、土壌中の放射性セシウム濃度の変化、土壌から根、根から茎、茎から稲穂までの段階的な放射性セシウムの移行を調査した⁵⁾。その結果、土壌での放射性セシウム濃度が下がると ^{40}K 濃度が上昇して相補的であることが分かった。そして土壌から根への吸収は放射性セシウムとカリウムで競争的であるが、根に吸収された後、根から茎、茎から稲穂へは一緒に移行することが示された。そこで本研究では、田の土壌の性質をさらに明らかにするために土壌に含まれる鉄をプローブとするメスバウアー分光法を用いて土壌の酸化的/還元的雰囲気調査した。一部のデータは既に報告しており⁶⁾、その結果を踏まえ、さらに新しいデータも得て、放射性セシウムの土壌から米への移行について考察する。

2. 実験

2014 年に採取した土壌を室温で乾燥後、サンプル量を 430 mg としてメスバウアー測定を行った。さらに室温で乾燥した試料を 105°C で乾燥し、75 μm , 250 μm , 850 μm のふるいを使って分級した。試料量をそれぞれ 430 mg とし、ジオメトリ、測定条件を同じにしてメスバウアー測定した。2018 年に採取した土壌についても、室温、105°C で乾燥後、75 μm , 250 μm , 850 μm のふるいを使って分級し、同様の方法でメスバウアー測定した。

3. 結果と考察

図 2 に水田土壌の典型的なメスバウアースペクトル（室温）を示す。Fe(II), Fe(III), 磁性成分が観測された。磁性成分は大部分がヘマタイトであったが、マグネタイトと考えられる成分がわずかに観測されることがあった。メスバウアーパラメータだけでなく、磁石を近づけると反応する成分がわずかに存在していたのでマグネタイトと判断した。液体窒素温度で測定しても同様のスペクトルを与えたので、超常磁性ではないと判断された。速度軸を $\pm 4.4 \text{ mm s}^{-1}$ でも測定し、Fe(II), Fe(III) の面積強度比を計算した。その結果、B の田では他の田に比べて Fe(II) の割合が低く、B の田は他の田に比

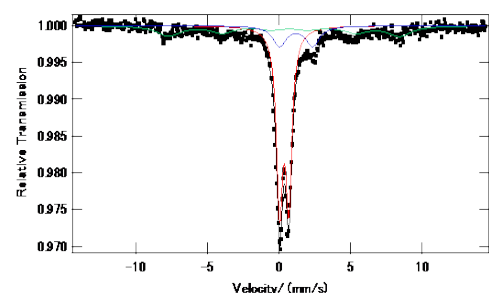


Fig. 2 Typical ^{57}Fe Mössbauer spectrum at room temperature.

べて酸化的であると考えられた。Bの田では他の田に比べて粒径の大きな成分が比較的多く、大きな粒間に閉じ込められた酸素により酸化的になると推測された。さらに、Aの田の水がBの田にゆっくりと流れ込む(図1)ので、その間に酸素が溶存すると考えた。Dの田もCの田に比べればFe(II)の割合が低く、Cの田からBの田へ水がゆっくり流れ込むことで説明できる。そして酸化的な雰囲気では系中のカリウムが溶出しにくくなり、カリウムと競争的なセシウムが溶け出し、稲穂へ移行しやすくなったものと推測した。

2014年の土壌試料を分級したものについてメスバウアー測定した。測定サンプル量を同じにし、測定条件を同じにしたので、スペクトル強度は鉄の含有量に比例することになる。その吸収強度は、75 μm 未満の土壌で大きく、粒径が大きくなると強度が小さくなり、この順番で鉄の含有量が下がってくるのが分かった。これらのメスバウアースペクトルをA, B, C, Dの田で比較した。吸収強度は、75 μm 未満の土壌ではA, B, C, Dの田で違いが認められなかったが、850 μm 以上の土壌ではスペクトル強度に違いが認められた。即ち、A, Bの田ではC, Dの田に比べてスペクトル強度が強く、850 μm 以上の粒径の土壌の鉄含量が高いことが分かった。放射性セシウムは粒径の小さなシルト・粘土成分に強く吸着されることが知られている。したがって、小さな粒径のシルト・粘土からの溶出は容易ではなく、大きな粒径の砂成分から容易に放射性セシウムが溶出すると考えると、そこに存在する鉄成分が放射性セシウムの溶出に参与している可能性が考えられる。これより、土壌中の鉄が放射性セシウムの溶出に影響を及ぼすことが推測された。

2018年に採取した土壌についても分級し、それぞれの土壌試料のメスバウアー測定を行った。なお、A, Bの田は2015年以降休耕している。2014年の試料と同様のメスバウアースペクトルを与えた。A, B, C, Dの田で比較すると、吸収強度は75 μm 未満の土壌ではA, B, C, Dの田で違いが認められなかったが、850 μm 以上の土壌でスペクトル強度に違いが認められた。2014年のサンプルと同様に、A, Bの田ではC, Dの田に比べてスペクトル強度が強かったが、その違いがより顕著になっていた。これも休耕の効果と考えることができる。

4. まとめ

本研究では、福島水田土壌の酸化/還元的雰囲気についてメスバウアー分光法を用いて調査した。隣接する4枚の田でも土壌の酸化/還元的雰囲気が異なることが分かった。酸化雰囲気のある田では米への放射性セシウムの移行が大きくなる傾向があった。分級した土壌のメスバウアースペクトルも測定した。粒径の大きい土壌の鉄含有量は水田間で違いがみられ、この鉄成分が放射性セシウムの米への移行に影響を与える可能性が示唆された。汚染米発現を抑制するにはカリウム肥料を散布することが効果的であるが、その他にも土壌から米への放射性セシウムの移行に影響する要因がある。これらの効果は独立ではなくお互いに何らかの関係があると推測されるが、今後の詳細な研究が必要である。

参考文献

- 1) Saito, T. et al., in Proc Int Symp Environ Monit Dose Estim Resid Accid TEPCO's Fukushima Daiichi Nucl Power Stn (2012).
- 2) Matsuda, N., Nakashima, S., *Jpn. J. Radiat. Saf. Manage.* **13**, 84-91 (2014). (in Japanese).
- 3) Tsujimoto, M., Miyashita, S., Nguyen, H.T., Nakashima, S., *Radiat. Saf. Manage.* **15**, 1-8 (2016).
- 4) Nguyen, H.T., Tsujimoto, M., Miyashita, S., Nakashima, S., *Radioisotopes*, **68**, 13-18 (2019).
- 5) Tsujimoto, M., Miyashita, S., Nguyen, H.T., Nakashima, S., *Radiat. Saf. Manage.*, in press (2020).
- 6) Nguyen, H.T., Tsujimoto, M., Nakashima, S., *Hyperfine Interactions*, **240**, 122 (2019).

鉄水素化物における Fe 原子の化学状態

Chemical states of Fe atoms in Iron hydride

電通大院¹、理研・仁科セ²、東理大理³、ICU⁴、阪大院理⁵、金沢大院理⁶、
東大院総合文化⁷、放医研⁸

佐藤方実¹、小林義男^{1,2}、山田康洋³、久保謙哉⁴、三原基嗣⁵、佐藤 渉⁶、長友 傑²、
岡澤 厚⁷、佐藤祐貴子³、喜地雅人¹、濱野健太郎¹、佐藤眞二⁸、北川敦志⁸

M. Sato¹, Y. Kobayashi^{1,2}, Y. Yamada³, M. K. Kubo⁴, M. Mihara⁵, W. Sato⁶, T. Nagatomo²,
A. Okazawa⁷, Y. Sato³, M. Kiji¹, K. Hamano¹, S. Sato⁸, and A. Kitagawa⁸

¹Graduate School of Engineering Science, The University of Electro-Communications,

²Nishina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN,

³Department of Chemistry, Tokyo University of Science,

⁴Division of Arts and Science, International Christian University,

⁵Department of Physics, Osaka University,

⁶Graduate School of Science, Kanazawa University,

⁷Graduate School of Arts and Science, University of Tokyo,

⁸National Institute of Radiological Science.

1. はじめに

ガス固体試料の内部に高励起状態の金属イオンを注入することで、通常の化学反応とは全く異なる原子価状態、電子状態、結合様式を持った化学種が生成される。これまでに我々のグループは、O₂ [1]、CH₄ [2]、C₂H₄、C₂H₂ [3]、Ar [4]、Xe [5]、SF₆を試料として、これらに重イオン加速器で生成した短寿命不安定核プローブ ⁵⁷Mn(半減期 1.45 分)を直接試料へ注入したインビーム・メスバウアー分光法による研究を行ってきた。

本稿では、固体水素を試料とした ⁵⁷Fe (←⁵⁷Mn)インビーム・メスバウアー分光実験の結果について報告する。次世代のエネルギー源として注目されている水素の安定的な利活用には、水素とその貯蔵材料を構成する元素間の化学的な知見が不可欠である。水素貯蔵材料として鉄等の安価な金属の応用が期待されているが、鉄水素化物についての知見は非常に少ない。インビーム・メスバウアー分光実験および密度汎関数法による理論計算から、固体水素中における Fe 原子の電子状態や配位環境に関する情報を得ることは、両者の物理的・化学的相互作用のみならず材料開発の観点からも重要である。固体水素を試料とした研究では、Pasternak らが ⁵⁷Co をイオン注入した発光 ⁵⁷Fe メスバウアー分光実験による結果を報告している[6]。スペクトルは、線幅の広いダブルレット成分で解析された (Fig. 1)。彼らは、Fe-H 型の鉄水素化物が生成したとしているが、⁵⁷Co は EC 壊変に伴ってオーグメント電子を放出するので Fe 周囲の環境の乱れが線幅の増加をもたらしていると考えられる。一方、本研究で利用した短寿命核 ⁵⁷Mn イオン注入の場合、⁵⁷Mn の β⁻壊変

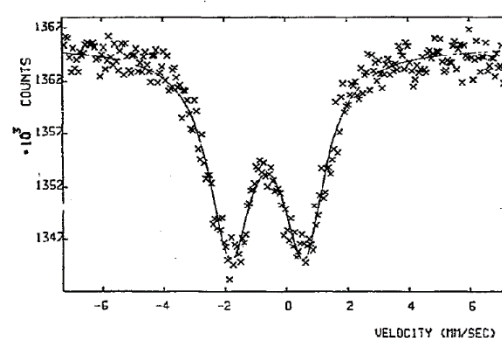


Fig. 1. Mössbauer emission spectrum of ⁵⁷Co implanted in solid hydrogen at 4.2 K. The isomer shift is given relative to α-Fe at room temperature [6].

ではオージェ効果の寄与が小さいため、後遺効果による ^{57}Fe 核周囲の損傷が少ない環境で観測することができる[7]。

2. 実験

実験は、放射線医学総合研究所 (NIRS) 重イオン加速器 HIMAC で行なった。固体水素作製には、本実験用に新規に設計製作した無酸素銅製ターゲットセル (容量 $\phi 30 \text{ mm} \times t 7 \text{ mm}$) を用いた。冷凍機により 7 K に冷却保持されたターゲットセルに、高純度 H_2 ガスを内圧 100 torr に保持しながら導入して、47 時間かけて作製した。ターゲットセルのビーム下流側に Al_2O_3 ガラスの丸窓を設けて、固体水素の生成を目視により確認した (Fig. 2)。固体水素試料の厚みは導入した H_2 ガスの総量からおおよそ 0.5 mm と見積もった。

安定核 ^{58}Fe イオンの一次ビーム (500 MeV/nucleon) と生成標的 ^9Be (27 mm 厚) による入射核破碎反応では多数の不安定短寿命核が生成される。これらの中から目的とする ^{57}Mn を 2 つの電磁石で分離収束後、デグレータにより適当な注入深さとなるように最適化し、固体水素試料に直接注入した。 ^{57}Mn のビーム強度は $2.58 \times 10^5 \text{ ppp}$ であった。メスバウアー γ 線の測定には平行平板電子なだれ型検出器 PPAC を用いた。PPAC の前面にプラスチックシンチレータ検出器 (0.5 mm 厚) を設置し、 ^{57}Mn の β^- 壊変に伴う β 線の計測も同時に行い、 β - γ 反同時計数法により β 線由来のノイズを除去し S/N 比を向上させた。7 K で固体水素試料における ^{57}Fe インビーム・メスバウアースペクトルを 43 時間計測した。



Fig. 2. Solid hydrogen in the target cell

3. 結果と考察

本実験により得られた固体水素試料の ^{57}Fe インビーム・メスバウアースペクトルとメスバウアーパラメータをそれぞれ Fig. 3 と Table 1 に示した。解析は Singlet 1 ($I.S. = -0.66 \text{ mm/s}$)、Doublet 1 ($I.S. = -1.29 \text{ mm/s}$, $Q.S. = 2.59 \text{ mm/s}$)、Doublet 2 ($I.S. = -0.53 \text{ mm/s}$, $Q.S. = 2.43 \text{ mm/s}$) の計 3 成分で行った。各成分の帰属分子を特定するために ORCA 3.0.0 program [8] を用いて密度汎関数法を用いた電子密度計算を行ったところ、いずれも水素分子もしくは水素原子と結合し構造最適化された化合物と比較的良好な一致をみせた (Table 1)。計算により最適化された分子構造を Fig. 4 に示す。

3 成分の中で最も高い面積強度で観測された Doublet 1 は、 Fe^+ に水素 2 分子が side-on 型で結合した $[\text{Fe}(\text{H}_2)_2]^+$ であると帰属した (Fig. 4 (a))。この分子の生成過程として、下に示す反応が考えられる。反応エンタルピーの計算により、発熱反応であることが明らかとなり、エネルギーの観点からも補

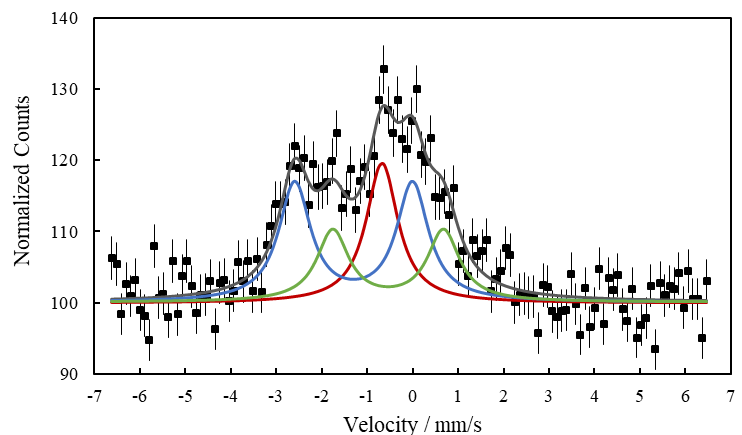


Fig. 3. Mössbauer emission spectra of $^{57}\text{Fe}(\leftarrow^{57}\text{Mn})$ in solid hydrogen measured at 7 K. The isomer shift is given relative to Fe metal at room temperature.

強される結果となった。極低温における反応であるためエントロピーの寄与は極めて小さいと考えられる。

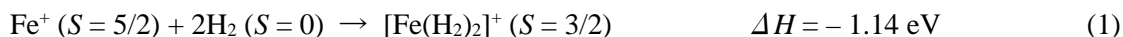
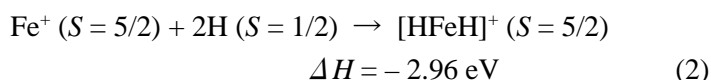


Table 1. Mössbauer parameters of ^{57}Fe ($\leftarrow^{57}\text{Mn}$) in solid hydrogen. The sign of isomer shift is in emission source experiment. Calculated Mössbauer parameters using B3LYP/TZVP+TZV/J. CP(PPP) applied for an iron atom. The isomer shift is given relative to Fe metal at room temperature.

Observed						Calculated	
Species	Int. / %	I.S. / mm/s	Q.S. / mm/s	FWHM / mm/s	I.S. / mm/s	Q.S. / mm/s	
Singlet1	$[\text{Fe}(\text{H}_2)_6]^{3+}$	26.87	-0.66(4)	—	0.85(11)	0.69(9)	—
Doublet1	$[\text{Fe}(\text{H}_2)_2]^+$	45.53	-1.29(5)	2.59(8)	0.85(11)	1.35(9)	2.185
Doublet2	$[\text{HFeH}]^+$	27.60	-0.53(8)	2.43(13)	0.85(11)	0.57(9)	1.609

Doublet 2 は、 Fe^+ に水素原子 2 つが直線形で結合した $[\text{HFeH}]^+$ と帰属した (Fig. 4 (b))。この分子についても同様に反応エンタルピーの計算を行った結果、発熱反応であった。



上記の反応が起こり得る環境には、原子状水素の存在が不可欠であり、水素分子の解離が生じている。水素分子の解離エネルギーは 4.52 eV であるが [9]、 ^{57}Mn が試料中で β^- 壊変した際に ^{57}Fe が受ける反跳エネルギーがおおよそ 40 eV であることを考慮すると、水素分子の解離が起きている可能性は高い。この Doublet 2 の成分については、先述した Pasternak らによる ^{57}Co イオン注入による発光メスバウアー分光実験で報告されている唯一の Doublet 成分 ($I.S. = 0.59(5) \text{ mm/s}$, $Q.S. = 2.4(1) \text{ mm/s}$) とメスバウアーパラメータが一致した[6]。 ^{57}Co 発光メスバウアー分光実験の結果とは異なり、本実験では 3 成分観測されている。この違いは ^{57}Fe の親核の壊変方式に由来すると考えられる。 ^{57}Co は EC 壊変に伴ってオージェ電子を放出し、このオージェ効果によって ^{57}Fe 核周囲の環境が乱され ^{57}Fe 核近傍の水素分子は原子化すると考えられる。したがって、 ^{57}Co 発光メスバウアー分光実験の場合、 ^{57}Fe 核近傍に水素原子が豊富に存在していることから、水素原子結合型の鉄水素化物が支配的になったと考えられる。一方、親核が ^{57}Mn の場合、 β^- 壊変はオージェ効果の寄与が小さいため、 ^{57}Fe 核周囲の損傷が少なく、水素分子が原子化されづらい。これにより、水素分子結合型の鉄水素化物も観測されたと考えられる。

Doublet 3 は、水素 6 分子が side-on 型で結合した $[\text{Fe}(\text{H}_2)_6]^{3+}$ と帰属した (Fig. 4 (c))。分子全体の“形式酸化数”は +3 価であるが、電子密度計算の結果からは中心の Fe 原子の酸化数は +

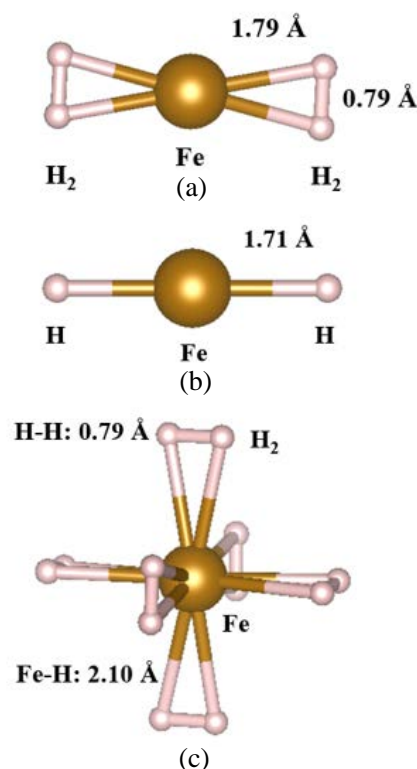
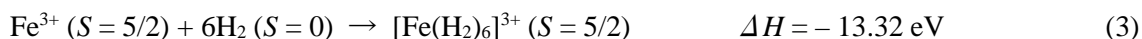


Fig. 4. Optimized geometries of (a) $[\text{Fe}(\text{H}_2)_2]^+$, (b) $[\text{HFeH}]^+$, and (c) $[\text{Fe}(\text{H}_2)_6]^{3+}$ using B3LYP/TZVP+TZV/J. CP(PPP) applied for an iron atom.

1 価になり、残りの電荷+2 価分は周囲の結合水素分子で均等に分け合っていることが分かった。反応エンタルピーの計算も同様に行い、発熱反応であること確認した。



帰属分子における Fe 原子の価数はいずれも 1 価であった。Fe 原子の酸化数については、M. van der Heyden らが、希ガスマトリックスを用いた ^{57}Fe Implantation 発光メスバウアー分光実験で報告した希ガスマトリックス内における ^{57}Fe 原子のイオン化状態の評価方法を適用した[10]。 $^{57}\text{Fe}^{n+}$ イオン ($n \geq 3$) はガスマトリックス内で、隣接するガスマトリックス原子より電子を供与される。この $^{57}\text{Fe}^{n+}$ イオンの還元反応過程は以下の(4)式においてエネルギー的に有利である限り、すなわち、 $\Delta E \geq 0$ である限り進行する。



τ_t は電荷移動過程に要する時間を表し、一般的にこのタイムスケールは ^{57}Fe 核励起準位の平均寿命 τ_γ に比べて十分に短い ($\tau_t \ll \tau_\gamma = 10^{-7} \text{ s}$)。 ΔE は Fe 原子と水素分子のイオン化ポテンシャルの差に相当し、 $n \geq 2$ で正の値をとる。したがって、固体水素試料中で Fe 原子は 1 価をとると推測され、上述した帰属分子に対する解釈を支持している。

4. 結論

インビーム・メスバウアー分光実験用に固体水素試料の作製装置および水素ガスラインの設計・製作を行い、固体水素試料を作製した。重粒子線加速器を用いて固体水素試料における ^{57}Fe インビーム・メスバウアースペクトルを観測した。得られたインビーム・メスバウアースペクトルから Fe 原子が異なる複数の化学状態を取っていることが明らかとなり、その成分は $[\text{Fe}(\text{H}_2)_2]^+$ 、 $[\text{HFeH}]^+$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2)_6]^{3+}$ であることを電子密度計算も併用することで明らかにした。これら 3 成分の帰属結果は先行研究の結果を踏まえても矛盾のない説明を与える。

参考文献

- [1] Y. Kobayashi et al., Hyp. Int., 166, 357-361 (2005).
- [2] S. Tanigawa et al., Hyp. Int., 237: 72 (2016). doi 10.1007/s10751-016-1261-1
- [3] Y. Kobayashi et al., Hyp. Int., 239: 18 (2018). Doi 10.1007/s10751-018-1494-2.
- [4] Y. Yamada et al., Chem. Phys. Lett., 567, 14-17 (2013).
- [5] Y. Yamada et al., Hyp. Int., 226, 35-40 (2014).
- [6] M. Pasternak, M. Van der Heyden and G. Langouche., Chem. Phys. Lett., **104**, 398-400 (1984).
- [7] 小林義男, 表面科学, 31, 230-233 (2010).
- [8] F. Neese, ORCA-an ab initio, density functional and semiempirical program package, ver.3.0.0 (<http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>).
- [9] 水素エネルギー協会, “水素の事典”, 38, 朝倉書店 (2014).
- [10] M. van der Heyden et al., Phys. Rev. B., **36**, 36-42 (1987).

酸素 NMR プローブ核 ^{19}O の開発

Development of Oxygen NMR Probe Nucleus ^{19}O

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

三原基嗣¹、松多健策¹、福田光順¹、若林諒¹、沖本直哉¹、福留美樹¹、泉川卓司²、野口法秀³、生越瑞揮³、大坪隆³、西村太樹⁴、Aleksy Gladkov⁵、北川敦志⁶、佐藤眞二⁶

M. Mihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, R. Wakabayashi¹, N. Okimoto¹, M. Fukutome¹, T. Izumikawa², N. Noguchi³, M. Ogose³, T. Ohtsubo³, D. Nishimura⁴, A. Gladkov⁵, A. Kitagawa⁶, and S. Sato⁶

¹Department of Physics, Osaka University

²Institute for Research Promotion, Niigata University

³Department of Physics, Niigata University

⁴Tokyo City University

⁵RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

⁶National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

1. Introduction

核磁気共鳴 (NMR) は、原子核のスピンと電磁気モーメントに基づく共鳴現象である。これを利用する NMR 分光法は、物質中の特定の元素についての局所的な情報をもたらす、電子構造の解明、分子構造解析や生体画像診断 (MRI) など様々な場面で力を発揮し、物理学、化学、生物学、医学、薬学などの分野で多岐にわたり活用されている。ここで、地球上に豊富に存在する酸素に注目する。酸素は多くの物質中に含まれ大変重要な役割を担う元素であるが、NMR 観測可能な、すなわち核スピン I が有限の値をもつ安定同位体は ^{17}O ($I = 5/2$) のみであり、その天然存在比は 0.038% と非常に小さい。このため、従来の NMR 分光で行われる核磁化による信号検出は困難な状況にある。検出感度を上げるためには高価な ^{17}O 濃縮試料を用意しなければならない。

一方、不安定核に目を向けると、Table 1 に示すように NMR プローブ核となり得る酸素同位体が存在することがわかる。これまでに、 β 線検出核磁気共鳴分光法 (β -NMR 法) により、短寿命酸素同位体 ^{13}O , ^{15}O , ^{19}O , ^{21}O について NMR 観測が実現し、磁気モーメント μ や四重極モーメント Q が決定された[1-6]。これら同位体が新たな酸素 NMR プローブ核として物質科学や生化学研究に利用できる可能性をもっている。スピン偏極した放射性核からの非対称な β 線放出を指標とする β -NMR 法は、従来の方法に比べ 10^{10} 倍以上と格段に高い検出感度での NMR 観測を可能にする。効率よい β -NMR 測定を実現するには、高いスピン偏極度をもち、かつ高強度な同位体ビームを供給できるかが鍵となる。今回我々は、放射性酸素同位体のひとつである ^{19}O の β -NMR プローブ核としての利用を目指して、重イオン核反応のひとつである中性子ピックアップ反応を用いた高偏極 ^{19}O ビームの生成テストを行った。偏極測定は、いくつかの結晶試料中に停止させて行った。各試料中における ^{19}O のスピン-格子緩和時間の測定結果についても報告する。

Table 1. Characteristics of oxygen isotopes as NMR probe nuclei.

Nuclide	I^{π}	$T_{1/2}$	A^*	μ (nm ^{**})	Ref.	Q (mb)	Ref.
^{13}O	3/2 ⁻	8.6 ms	+0.93	1.3891(1)	[1,2]	11.0(13)	[1,3]
^{15}O	1/2 ⁻	122 s	+0.67	0.71951(12)	[1,4]	—	
^{17}O	5/2 ⁺	stable	—	-1.89379(9)	[1]	-25.78	[1]
^{19}O	5/2 ⁺	27 s	-0.67	1.51395(7)	[1,5]	3.7(4)	[1,5]
^{21}O	5/2 ⁺	3.4 s	-(0.4-1)	~1.5	[6]	unknown	
^{23}O	1/2 ⁺	97 ms	unknown	unknown		—	

* β -ray asymmetry parameter

** nuclear magneton

2. Experimental

実験は放射線医学総合研究所 (NIRS) の HIMAC シンクロtron 加速器施設で行った。 ^{19}O の生成は、核子当たり 70 MeV の ^{18}O ビームを用いて、中性子ピックアップ反応 $^{18}\text{O} + \text{Be} \rightarrow ^{19}\text{O} + \text{X}$ により生成した。標的には厚さ 2 mm の Be を用いた。 ^{19}O を分離するために、二次ビームライン SB2 [7] に設置された2台の双極子電磁石 D1, D2 とその中間に置かれたくさび型の Al 減速板 (中心部分の厚さ 1 mm) を通過させ、磁気剛性 $B\rho$ とエネルギー損失 δE による粒子の選別を行った。Figure 1 に示した ^{19}O の運動量分布より、 ^{19}O の収量は入射ビーム (^{18}O) に対し約 4% 減速したところに集中していることがわかった。運動量分布のほぼ全体を含むように運動量窓を設定し、 ^{18}O ビームに対する ^{19}O の出射角度 θ を変えながら ^{19}O のスピン偏極 P の測定を行った。実際には、 θ の変更は、標的前に設置されたスウィンガー磁石を用いて ^{18}O ビームの入射角度を変えることにより行った。

^{19}O の偏極の測定は、SB2 ビームライン最終焦点 (F3) に設置した β -NMR 装置を用いて行った。 ^{19}O は、核子当たり 39 MeV で 0.1 mm 厚の Al 真空窓を出た後、くさび型のアクリル板 2 枚からなる厚さ可変の減衰板と 0.5 mm 厚のプラスチックシンチレータを通過した後、結晶試料内で停止する。測定に用いた試料は、単結晶 TiO_2 (ルチル)、多結晶 CaO 、単結晶 MgO および単結晶 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ) の 4 種類である。偏極保持および β -NMR 測定のために、試料位置には鉛直上向きに静磁場 $B_0 = 0.6$ T が印加されている。プラスチックシンチレータからなるカウンターテレスコープを試料の上下に設置し、 ^{19}O から放出される β 線の検出に用いた。

スピン偏極した核から放出される β 線は非対称な角度分布を示し、 P の方向に対する β 線の放出角度を α とすると、 $W(\alpha) = 1 + AP \cos\alpha$ と表される。従って、上下即ち $\alpha = 0$ および π 方向に置かれた検出器の β 線計数比は、 $AP \ll 1$ の場合 $r(P) = N(0, P)/N(\pi, P) \doteq G(1 + 2AP)$ と表され P に比例する量である β 線非対称度 AP を反映する。ここで G は検出器の幾何学的非対称度を表す。試料位置に設置したコイルに RF 磁場を印加し NMR を引き起こす。共鳴により偏極が $P \rightarrow P'$ に変化した場合の計数比 $r(P')$ について、 $r(P)$ との比をとることにより G が打ち消され、 $r(P)/r(P') - 1 \doteq 2A(P - P')$ により β 線非対称度の変化として NMR が検出される。

ビーム照射、RF パルス印加および β 線計数のサイクルのタイムシーケンスを Fig. 2 に示す。3.3 s 周期、時間幅約 200 ms、強度 4.3×10^9 particles per pulse (ppp) で供給されるパルスビームについて、5 パルス照射-13 パルス休止のサイクルを繰り返し、約 40 s 間の休止中に RF 印加および β 線計数を行った。典型的な RF 磁場の条件は、中心周波数 2806 kHz、周波数変調 (FM) 掃引幅 200 kHz、磁場強度 17-20 G であった。RF パルス印加方法については、立方晶である CaO 、 MgO および YSZ については単一掃引により偏極反転 ($P' = -P$) を引き起こす adiabatic fast passage (AFP) 法を適用した。正方晶の TiO_2 について

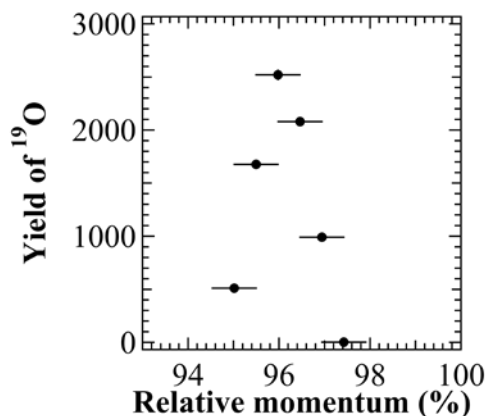


Fig. 1. Momentum distribution of ^{19}O produced via the $^{18}\text{O} + \text{Be} \rightarrow ^{19}\text{O} + \text{X}$ reaction at 70A MeV. The value of 100% in the relative momentum means that the velocity of outgoing ^{19}O is equal to that of incoming ^{18}O during the reaction.

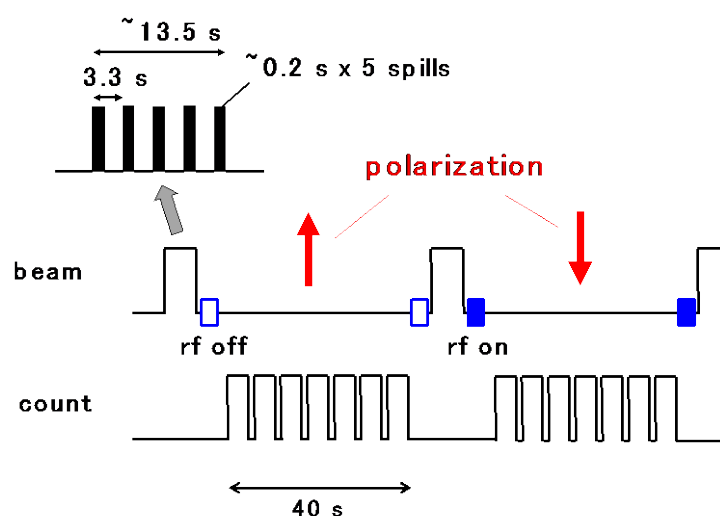


Fig. 2. Time sequence for polarization measurement of ^{19}O .

は、四重極相互作用により共鳴線が複数に分裂するため、連続掃引により偏極を崩す ($P' = 0$) depolarization 法を適用した。前者は FM 掃引時間 10 ms、後者は掃引時間 1 ms \times 50 回の RF パルスを用いた。なお、 TiO_2 中 ^{19}O の共鳴線は、適用した FM 幅の範囲内に十分含まれている [5]。

3. Results and discussion

3.1 Production of ^{19}O

^{18}O 中性子ピックアップ反応により生成した ^{19}O 二次ビームの純度は約 90% で、主な混入核種は ^{17}N であった。試料中に停止後の β 線時間スペクトルの測定結果を Fig. 3 に示す。スペクトルは、 ^{19}O の半減期 27 s でよく説明できており、 β 線はほぼ ^{19}O 由来であることがわかる。

3.2 Angular dependence of ^{19}O polarization

つぎに ^{19}O の収量 Y と MgO 単結晶試料中で観測した β 線非対称度 AP の角度 (θ) 依存性を Fig. 4 に示す。 P の符号は鉛直上向きを正とした。 θ の符号は、入射核 ^{18}O と生成核 ^{19}O の運動量ベクトルをそれぞれ \mathbf{k}_i および \mathbf{k}_f としたとき、 $\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_f$ が鉛直上向き (P が正) となる場合を正とした。 ^{19}O の β 線非対称係数は $A = -0.67$ により負の値をもつため、 P は $\theta > 0$ のとき正となり、 θ を反転させると P の符号も反転することが確認できた。偏極の向きについては、中性子ピックアップ時に ^{19}O に持ち込まれる角運動量の方向と、標的核 ^9Be との間の核力に起因する引力方向への偏向によってよく説明できる。測定の結果より、 β -NMR 測定効率の指標となる figure of merit = YP^2 を出来る限り大きくできる θ の条件として、 $|\theta| = (1.25 \pm 0.75)^\circ$ に決定した。これにより得られる偏極 ^{19}O ビームの強度は約 14 kppp であった。

3.3 Time dependence of ^{19}O polarization

上記の条件で、各試料中におけるビーム照射後の ^{19}O の AP の時間変化を測定した結果を Fig. 5 に示す。保持される偏極の大きさと偏極減衰の速さ、すなわちスピン-格子緩和時間 T_1 が試料によって大きく異なっていることがわかる。得られたデータに対し、ビーム照射および RF 印加中の減偏極と前ビームサイクルからの蓄積の影響を考慮した指数関数を用いて χ^2 -fitting を行い、初期非対称度 AP_0 すなわちビー

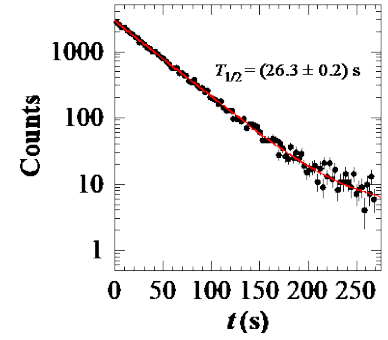


Fig. 3. β -ray time spectrum for ^{19}O .

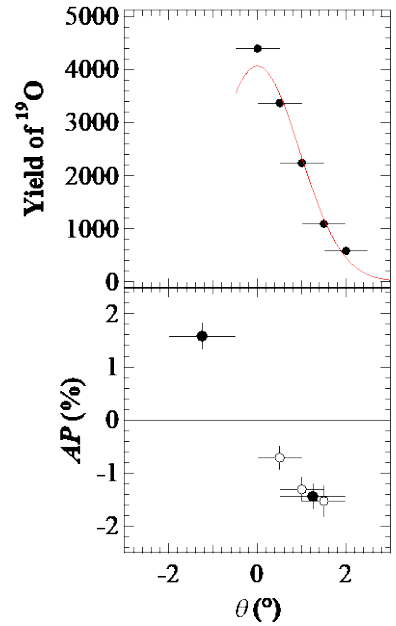


Fig. 4. Yield and β -ray asymmetry AP of ^{19}O vs θ produced via the $^{18}\text{O} + \text{Be} \rightarrow ^{19}\text{O} + \text{X}$ reaction at 70A MeV. AP was measured in MgO single crystal. The horizontal bars represent the width of angular slit.

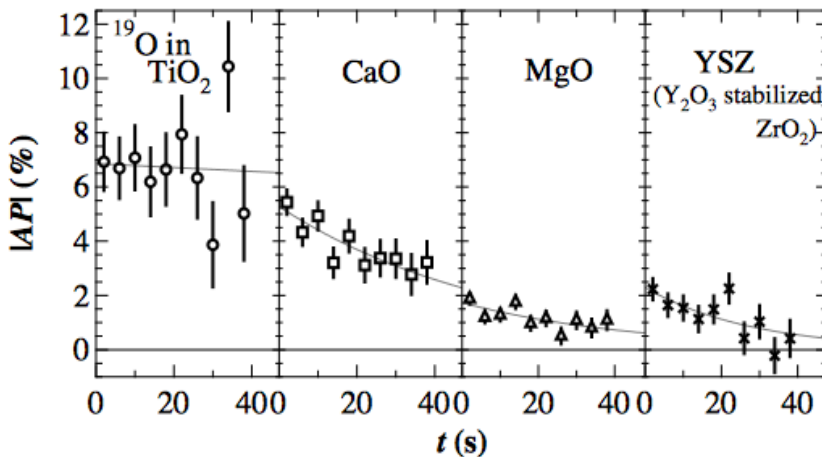


Fig. 5. β -ray asymmetry of ^{19}O in various samples plotted as a function of time after beam irradiation.

μ照射直後の非対称度とスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の値を求めた。結果を Table 2 に示す。TiO₂ と CaO においてともに $|AP_0|$ の値が約 7% であった。すなわち P_0 の大きさに換算すると約 10% となり、¹⁸O ピックアップ反応により高偏極 ¹⁹O が得られることが示された。MgO と YSZ 中においては、初期偏極の大きさはそれぞれ 1/3 および 1/2 程度に下がっており、ビーム照射時間に比べ非常に速く偏極緩和を引き起こす成分が存在することを示している。

Table 2. Initial asymmetry and spin-lattice relaxation rate of ¹⁹O in various samples.

Sample	$ AP_0 $ (%)	$1/T_1$ (10^{-2} s ⁻¹)
TiO ₂ (rutile)	7.0 ± 1.7	< 0.7
CaO	7.1 ± 0.9	1.8 ± 0.5
MgO	2.4 ± 0.5	2.2 ± 0.8
YSZ	3.7 ± 1.0	3.6 ± 1.5

4. Summary

¹⁸O の中性子ピックアップ反応により、約 10% と高いスピン偏極度をもつ ¹⁹O ビームの生成に成功した。ピックアップ反応の特徴によりエネルギー幅が狭く、かつ角度の選択だけで偏極するため収量の損失が少ないことから、高い強度が得られた。本研究により HIMAC で高偏極、高強度 ¹⁹O ビームが供給可能となり、酸素 NMR プローブとして物質科学研究などへの応用に道が拓けた。¹⁹O のエネルギーは核子当たり 39 MeV (全運動エネルギー = 740 MeV) と高エネルギーであることから大気中での測定が可能である。また容易に容器を貫通するため、液体、粉末、嫌気性や揮発性試料などさまざまな状態、性質の試料の測定も行える。今回我々は、酸化物形燃料電池の電解質材料として利用されている YSZ 中の ¹⁹O の T_1 測定を行った。YSZ は非常に高い酸素イオン伝導率を示す材料であり、NMR によるイオン拡散研究は材料評価の観点から重要な知見を与えることが期待されている [8,9]。今後我々は、このような酸素イオン伝導体材料の β-NMR 分光を行う予定である。

References:

- [1] N.J. Stone, Atomic Data and Nuclear Data Tables **90**, 75 (2005).
- [2] K. Matsuta et al., Hyperfine Interactions **97/98**, 519 (1996).
- [3] K. Matsuta et al., Phys. Lett. B **459**, 81 (1999).
- [4] M. Tanigaki et al., Hyperfine Interactions **78**, 105 (1993).
- [5] T. Minanisono et al., Phys. Lett. B **457**, 9 (1999).
- [6] A. Gladkov et al., RIKEN Accel. Prog. Rep. **51**, 74 (2018).
- [7] M. Kanazawa, et al., Nucl. Phys. A **746**, 393c (2004).
- [8] P. Heitjans and S. Indris, J. Phys.: Condens. Matter **15**, R1257 (2003).
- [9] T. Viehhaus et al., Solid State Ionics **177**, 3063 (2006).

イットリウム鉄ガーネット(YIG)の局所キュリー温度の増加

--- $^{57}\text{Mn}/^{57}\text{Fe}$ 発光メスバウアー分光による観測 ---

$^{57}\text{Mn}/^{57}\text{Fe}$ Emission Mössbauer Study on Local Increase of Currie Temperature of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

首都大東京^{*1}, ブルガリア科学アカデミー², アイスランド大³, ダーバン技術大⁴, クワズル・ナタール大⁵, ウィットウォーターランド大⁶, デンマーク技術大⁷, ISOLDE/CERN⁸, ドイスブルグ・エッセン大⁹, バスク州立大¹⁰

野村貴美¹, クラストフ・P.B.², グンラウグソン・H.P.³, バルスラム・K.⁴, クイ・B.³, マセンダ・H.⁶, メールホート・T.E.^{7,8}, ナイドー・D.⁶, オラフソン・S.³, マーチン・ルエンゴ・A.⁹, ウンゼッタ・I.¹⁰, ジョーンストン・K.⁸, シェル・J.^{8,9}, ギスラーソン・H.P.³

K. Nomura¹, P. B. Krastev², H. P. Gunnlaugsson³, K. Bharuth Ram^{4,5}, B. Qi³, H. Masenda⁶,
T. E. Mølholt^{7,8}, D. Naidoo⁶, S. Ólafsson³, A. T. Martín-Luengo⁹, I. Unzueta¹⁰, K. Johnston⁸,
J. Schell^{8,9} and H. P. Gislason³

¹Tokyo Metropolitan Univ., ²Bulgarian Academy of Sciences, ³Univ. of Iceland, ⁴Durban Univ. of Technology, ⁵Univ. of KwaZulu-Natal, ⁶Univ. of the Witwatersrand, ⁷Denmark Technichal Univ., ⁸Ph Depart., ISOLDE/CERN, ⁹Univ. of Duisburg-Essen, ¹⁰Univ. of Basque Country

1. はじめに

単結晶 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)は、絶縁体でキュリー温度($T_c = 559 \text{ K}$)が高い磁気光学結晶である。物質内で数ミリメートルのスピン波伝搬の制御が可能のためにスピントロニクス材料候補の一つになっている[1-5]。YIGの結晶は、 $\text{Fe}_2(\text{Fe}_3)\{\text{Y}_3\}\text{O}_{12}$ で表され、単位式量あたり12面体サイト位置に3つの Y^{3+} イオン(24c)、八面体(Aサイト)位置に2つの Fe^{3+} イオン(16a)と四面体(Dサイト)位置に3つの Fe^{3+} (24d)イオンからなる。VESTA 3 [6]を用いて描いた結晶構造をFig.1に示した。AサイトFe原子とDサイトのFe原子のスピン数は、2:3の割合で反平行に配置されるためにフェリ磁性になる。YIGのメスバウアースペクトルには、これら2つの磁気分裂が現れる。ただしAサイトの磁気分裂は、電場勾配の主軸と内部磁場のスピンとの間の角度が少し異なるためにさらに2つに分けられる可能性もある[7]が、ここではAサイトを2つに区別せずに解析する。

一方、磁性イオンを含まない母材の局所構造の状態を探るには、微量のメスバウアー核 ^{57}Fe をプローブにすることによって可能になる。今までバンドギャブの大きい透明な酸化物半導体、たとえば酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛などに数パーセントの磁性イオンをドーピングすると磁性原子間のスピン交換相互作用でなく、酸素原子の軌道電子を通

して起きる超交換相互作用や欠陥誘起などによるポーラロンの生成により磁氣的性質が出現することがある[8]。Y₃Al₅O₁₂(YAG)酸化物において数%Feのドーブ量で常磁性 doubletsのほか磁気緩和スペクトルが得られる[9]。磁性イオンの注入量がより少ない場合にどのようなふるまいが観察されるか興味を持たれる。Ga₃Gd₅O₁₂(GGG)基盤の4×10⁻⁴at%程度の⁵⁷Mnイオン注入 (⁵⁷Mnは、半減期T_{1/2}:1.5 minでベータ壊変により⁵⁷Feになる)では、磁気分裂ピークは認められず、八面体と四面体サイトに占めるFe²⁺とFe³⁺の doubletsのほか格子間にFe^{2.5+} speciesが認められている[10]。

今回、鉄を多く含むYIG試料に初めて短寿命核種⁵⁷Mn⁺をイオン注入して⁵⁷Feの発光メスバウアー(eMS)スペクトルの測定を行った。そしてそのeMSスペクトルの温度依存の測定結果から、⁵⁷Mnイオン注入したマイクロ領域では結晶バルクのキュリー温度よりも高いキュリー温度を示すことが分かった。ここでは、その概要を紹介する。

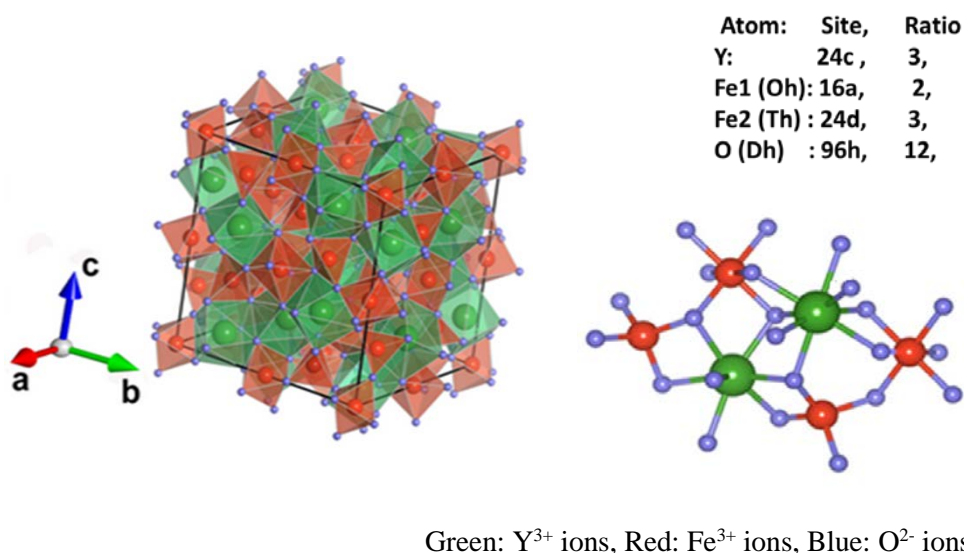


Fig. 1 Crystal structure of YIG and configuration of Y, Fe, and O ions by VESTA 3 program [6]

2. 実験

スイスのヨーロッパ原子核研究施設CERN/ISOLDEにおいて1.4 GeVのプロトンビームをUC₂ターゲットに照射し、その核分裂で生じた多くの核種のうち短寿命核種⁵⁷Mn (半減期T_{1/2} = 1.5 min,) を選択的にレーザーイオン化励起して[11]、~2×10⁸ ⁵⁷Mn⁺/sを50 keVに加速させ、試料の背後からハロゲンランプで加熱したYIGにイオン注入した。798 Kまでの5段階の温度においてeMSスペクトルを測定した。一個のスペクトルの測定時間は約7分であった。

SRIM プログラムによるモンテカルロ計算[12]では、Fig.2のように注入イオン Mn⁺はYIG膜の深さ 24.3 nm でピークに、幅 11.7 nm、深さ 60 nm の範囲に分布する。また、Y, Fe, O イオンの置換エネルギーの閾値は、それぞれ 66 eV, 56 eV, 40 eV とすると[13]

それぞれの欠陥数の比は $Y : Fe : O = 1 : 1.85 : 5.11$ となり、欠陥数は、酸素 O、鉄 Fe、イットリウム Y イオンの順に多くなる。

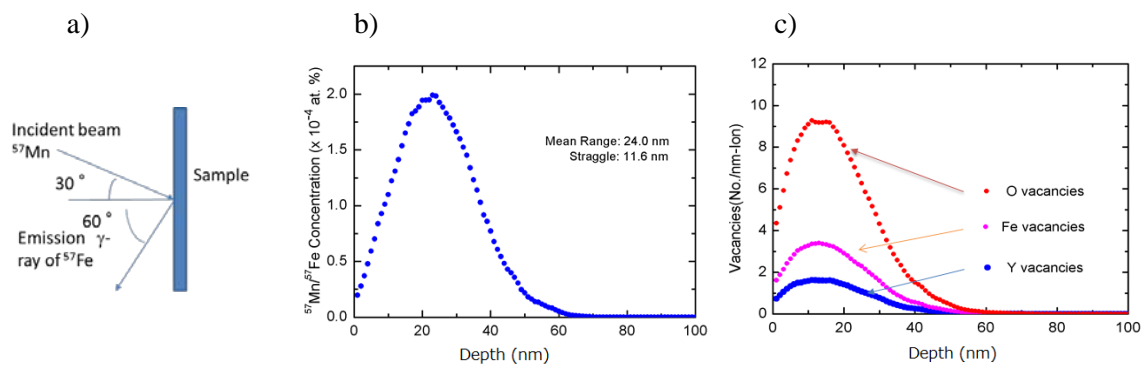


Fig. 2 a) Configuration of incident beam and sample, b) distribution of Mn concentration, and b) the vacancy number distribution of Y, Fe, and O atoms by ion implantation using SRIM program [12].

3. 結果

RT, 434, 511, 605, 704, 798K の各温度で測定したeMSスペクトルをFig.3に示した。eMSスペクトルは、Pseudo-Voigtのピークからなる磁気分裂のsextets および常磁性doubletsとしてMossWinnプログラム[14]を用いて解析した。室温のeMSスペクトルでは、内部磁場の大きいsextetは八面体配置の Fe^{3+} に、内部磁場の小さいsextet は四面体位置の Fe^{3+} に帰属される。これらの強度比は、ほぼ2:3であった。内部磁場の確率分布の極大値を示す内部磁場の温度変化の値を結んで外挿するとキュリー温度 T_c が約651 K と見積もられた(Fig.4 a)。これはバルクの $T_c = 559K$ より高いことを示している。

また、Fig.4 b) のように温度の上昇とともにアイソマーシフト(IS)は減少する。これは、二次ドップラーシフトによるが、600 K以下で少し温度の勾配が緩くなっていることが分かる。

八面体位置の Fe^{3+} の内部磁場分布において低い内部磁場成分が、四面体位置のそれより多く認められたことからイオン注入により四面体よりも八面体の歪みが現れやすいと考えられる。605 Kでのdoubletは、そのISの値が八面体のsextetのISに近く、このdoubletとsextetの面積の和と四面体のsextet面積の比がほぼ2:3になっていることから、八面体の Fe^{3+} の常磁性成分と考えられる。それ以上の高温では、常磁性成分だけになり、四極分裂(QS)の大きいdoublet は、四面体位置の常磁性 Fe^{3+} に相当し、QSの小さいdoublet は、八面体位置の常磁性 Fe^{3+} に相当すると考えられるが、798Kの高温になるとこれらのdoubletsのピーク強度比は2:3から少しズレてくる。

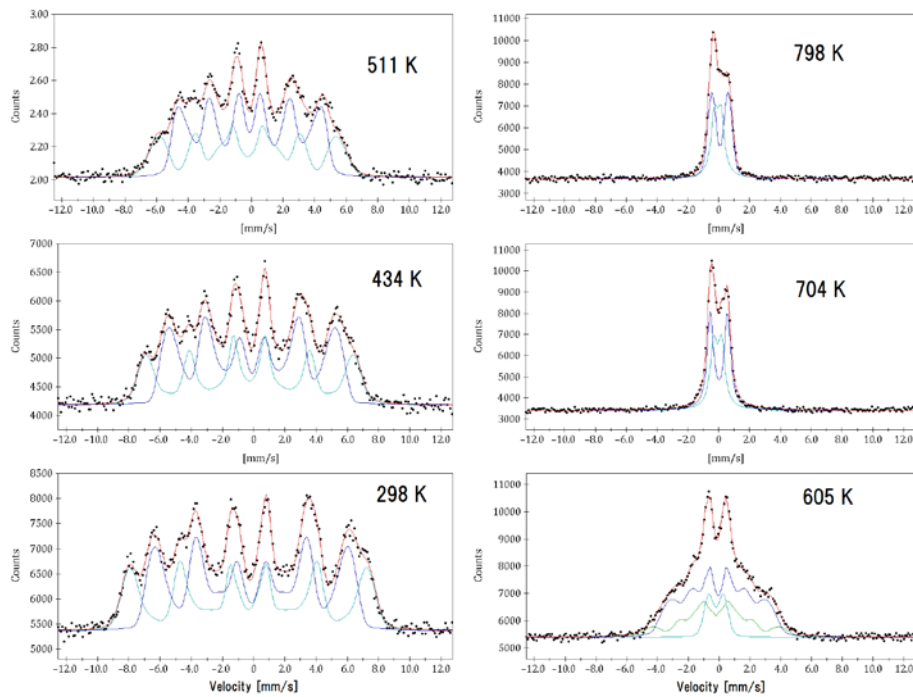


Fig.3 ^{57}Fe emission Mössbauer spectrometric (eMS) spectra of YIG implanted with ^{57}Mn .

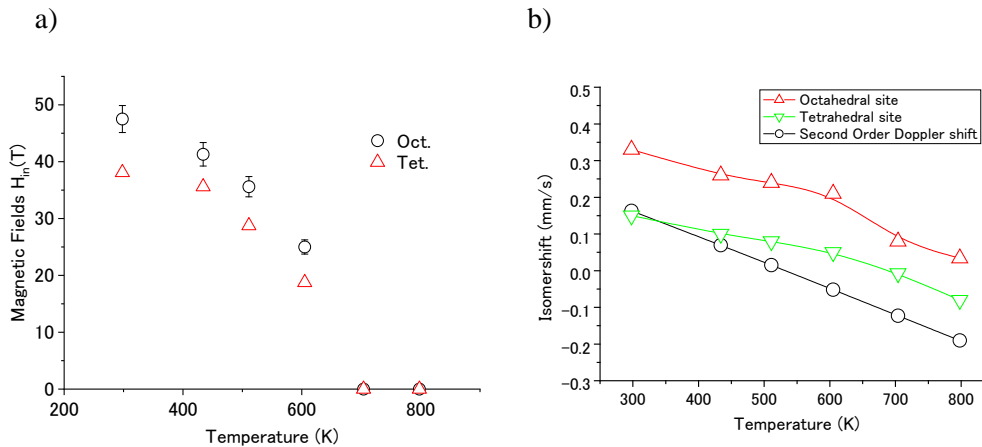


Fig.4 Temperature dependency on magnetic fields (a) and isomer shifts (b) in octahedral and tetrahedral Fe sites.

4. 結論

一般的にはフェリ磁性体にイオン注入すると局所的に結晶構造の歪みや欠陥が生じて、磁気モーメントの向きも乱れ、内部磁場はバルクより小さくなり、キュリー温度も減少する[7]。また、YサイトとFeサイトで元素置換すると磁気特性に影響する[15, 16, 17]。今回、YIG単結晶にごく微量(10^{-4} %) ^{57}Mn のイオン注入した領域では逆にキュリー温度が高くなるのが観測された。この要因としてイオン注入した Mn^{+} イオンは、八面体位置と四面体位置の Fe^{3+} 原子に置換し、すべて酸化されて $^{57}\text{Fe}^{3+}$ になるが、もともと占有していた Fe^{3+} 原子は、

はじき飛ばされて格子間に浸入すると考えられる。つまり、壊変に伴って Mn^{+} から Fe^{3+} になるに伴い格子内に電子注入が起こり、また格子間に侵入する元素による格子内の圧力上昇、アモルファス化[18]や Fe_A-O-Fe_D の角度の変化[19]が生じて、局所的にキュリー温度が高くなったと考えられた。イオン注入により局所的に磁気特性の異なるデバイス作製の可能性が示唆された。なお、Vindaプログラム[20]で解析した磁場分布の平均内部磁場の温度依存から求めたキュリー温度も 651 ± 5 Kであった。詳細は、投稿論文[21]を参照してください。

謝辞

これらの実験において、P. B. Krastevはブルガリア教育研究連邦機構(BMBF)から、H. Masenda, D. NaidooとK. Bharuth Ramは南アフリカのDST/NRFから、そしてB. Qi、H.P. GislasonおよびS.Olafssonはアイスランド大学研究基金から支援を受けた。磁性のコメントについて物質材料研名嘉 節氏に、また、ビームラインの運転に対してISOLDE-CERNの技術者に感謝する。これらの支援に対して謝意を表す。

引用文献

- [1] Tomita S., Kato T., Tsunashima S., Iwata S., Fujii M., Hayashi S., Magneto-Optical Kerr Effects of Yttrium-Iron Garnet Thin Films Incorporating Gold Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006) 167402
- [2] Nistor I., Holthaus C., Development of liquid phase epitaxy-grown (Bi, Gd, Lu)-substituted thin-film iron garnets, *J. Appl. Phys.*, 99 (2006) 08M702
- [3] Chen F., Wang X., Nie Y., Li Q., Ouyang J., Feng Z., Chen Y, Harris VG., Ferromagnetic resonance induced large microwave magnetodielectric effect in cerium doped $Y_3Fe_5O_{12}$ ferrites. *Sci Rep.* 6 (2016) 28206
- [4] Serga A. A., Chumak A. V., Hillebrands B., YIG magnonics, *J. Phys. D*, 43 (2010) 264002
- [5] Vogel M., Chumak A. V., Waller E. H., Langner T., Vasyuchka V. I., Hillebrands B., Freymann G., Optically reconfigurable magnetic materials, *Nature physics*, 11 (2015), 487-493
- [6] Momma K., Izumi F., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 44 (2011), 1272-1276,
- [7] Studer F., Nguyen N., Fuchs G. and Toulemonde M., Ferrimagnetic-Paramagnetic transitions induced by heavy ion irradiation: A Mössbauer investigation, *Hyperfine. Interact.*, 29 (1986) 1287-1291
- [8] Nomura, K. Magnetic Properties and Oxygen Defects of Dilute Metal Doped Tin Oxide Based Semiconductor, *Croat. Chem. Acta* 2015, 88(4), 579–590
- [9] Nomura K., Nemeth, Z. Characterization of Dilute Iron doped Yttrium Aluminum Garnets by Mossbauer Spectroscopy, Chap, 25, p.521 , in *Mössbauer Spectroscopy – Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology*, by Ed. V. K. Sharma, G. Klingelhofer, T. Nishida

(Wiley 2013, US)

- [10] Krastev P. B., Gunnlaugsson H. P., Nomura K., Adoons V., Gerami A. M., Johnston K., Ncube M., Mantovan R., Masenda H., Matveyev Y. A., Mølholt, T. E., Unzueta I., Bharuth Ram, K. Gislason H., Langouche G., Naidoo D., Ólafsson S., ISOLDE collaboration, ⁵⁷Fe Emission Mössbauer Study on Gd₃Ga₅O₁₂ implanted with dilute ⁵⁷Mn, *Hyperfine Interact* (2016) 237:37
- [11] Fedoseyev V. N., Bätzner K., Catherall R., Evensen A. H. M, Forkel-Wirth D., Jonsson O. C., Kugler E., Lettry J., Mishin V. I., Ravn H. L., Weyer G., Chemically selective laser ion source of manganese, *Nucl. Instr. Meth. B*, 126 (1997) 88-91,
- [12] Ziegler, J., Ziegler, M.D., Biersack, J.P., The stopping and range of ions in mater, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 268, (2010) 1818 -1823,
- [13] Ostafiychuk B.K., Fedoriv V.D., Yaremiy I.P., Garpul O.Z., Kurovets V.V., Yaremiy I.C., Implantation of single crystalline iron garnet thin films with He⁺, B⁺, and Si⁺ ions, *Phys. Status Solidi A* 208 (2011) 2108-2114
- [14] Klencsar Z., MossWinn 4.0i program, 2019
- [15] Nomura K., Hanai T., Sadamoto R, Ujihira Y., Ryuo T., Tanno M., Conversion electron Mössbauer spectroscopy of YIG substituted with Bi, Ti, Ga and La, *Hyperfine Interactions*, 84 (1994) 421-426
- [16] Musa, M. A.; Azis, R S; Osman, N. H., Hassan, J., Zangina T., Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet (YIG) and yttrium aluminum iron garnet (YAIG) nanoferrite via sol-gel synthesis, *Results in Physics*, 7 (2017) 1135-1142,
- [17] Banos-Lopez E., Sanchez-De Jesus F., Cortes-Escobedo C.A., Barba-Pingarron A., Bolarin-Miro A., Enhancement in Curie Temperature of Yttrium Iron Garnet by Doping with Neodymium, *Materials* 11(9) (2018) 1652
- [18] Popma Th. J. A., van Diepen A. M., Magnetization and Mössbauer spectra of non-crystalline Y₃Fe₅O₁₂, *Materials Research Bulletin*, 9 (1974) 1119 - 1128
- [19] Noun W., Popova E., Bardelli F., Dumont, Y., Bertacco R., Tagliaferri A., Tessier M., Guyot M., Berini B. and Keller N., Determination of yttrium iron garnet super exchange parameters as a function of oxygen and cation stoichiometry, *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 054411
- [20] Gunnlaugsson H. P., A simple model to extract hyperfine interaction distributions from Mössbauer spectra, *Hyperfine Interact.* 167 (2006) 851-854
- [21] Krastev P. B., Gunnlaugsson H. P., Nomura K. Bharuth Ram K., Qi B, Masenda H., Mølholt T. E., Naidoo D., Ólafsson S., Martín-Luengo A. T., Unzueta I., Johnston K., Schell J. and Gislason H. P., Local increase of the Curie temperature in Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) due to implantation damage, *Applied Radiation and Isotopes* (2019). Available online 4 March 2020, 109121

放射性トレーサー⁸Li法で固体電池界面のリチウム拡散は追跡可能か?

Can we trace lithium diffusion on interference in between solid electrode and solid electrolytes in lithium battery?

理研¹、KEK²、JAEA³、NIMS⁴

石山博恒¹、鄭淳讚²、渡辺裕²、平山賀一²、小柳津充弘²、和田道治²、宮武宇也²、西尾勝久³、牧井宏之³、長明彦³、乙川義憲³、松田誠³、佐藤哲也³、桑田直明⁴、片山一郎¹、高峰愛子¹、飯村俊¹、上野秀樹¹、木村創大¹、向井もも¹

H. Ishiyama¹, S.C. Jeong², Y.X. Watanabe², Y. Hirayama², M. Oyaizu², M. Wada², H. Miyatake², K. Nishio³, H. Makii³, A. Osa³, Y. Otokawa³, M. Matsuda³, T.K. Sato³, N. Kuwata⁴, I. Katayama¹, A. Takamine¹, S. Iimura¹, H. Ueno¹, S. Kimura¹ and M. Mukai¹

¹RIKEN, Nishina Center for Accelerator-Based Science

²Institute of Particle and Nuclear Studies, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

³Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

⁴National Institute for Material Science

1. はじめに

リチウムイオン二次電池においてリチウムイオンは電流の担い手であり、電池材料内部のその動的挙動（拡散現象）が電池特性改善の鍵を握っている。電気化学的手法により材料内のリチウム拡散係数は導出可能であるが、測定手法は間接的なものであり、手法の違いによる拡散係数のばらつきが目立つ[1-2]。放射性トレーサー法は、試料中の拡散係数を直接測定する方法であるが、トレーサーを試料に植え込み、その後試料をセクションングして放射線強度を測定するというもので測定にある程度の時間を要するため、リチウムに関しては適当な長さの寿命をもつ同位体がなく、これまで行われてこなかった。そこで、我々は短寿命のリチウム放射性同位体である⁸Li（半減期：0.83秒）のビームを使用し、トレーサーとして固体試料に打ち込んで拡散による⁸Liの動きをβ崩壊の際放出されるα粒子の測定により導く新しい実験手法を確立した[3-5]。これは従来のトレーサー法と異なり、非破壊で1秒程度の寿命をもつ放射性同位体に適用でき、超イオン伝導体のような拡散係数が比較的早い試料（～1秒当たり1 μm程度の移動、10⁻¹⁰cm²/s程度までの拡散係数）に対して有効である。しかし、例えば、リチウム二次電池の電極材料はそれより遅い拡散係数のものが多いと考えられ、この方法より2-3桁程度感度（1秒当たり数十nm程度の移動、～10⁻¹²cm²/s程度の拡散係数）を改善する必要があった。このため、低速⁸Liビームの使用と試料表面に対して小角度でのα粒子検出をすることで測定感度を改善し、より遅い拡散係数を測定可能な手法を考案、10⁻¹²cm²/s程度まで検出下限値を改善できることを実験的に確立した[6-8]。今回は、この改良したリチウム拡散測定手法を用いて、固体電解質と固体電極界面においてリチウム拡散の追跡が可能かどうかについて報告する。

2. リチウム固体電池の固体電極・固体電解質界面におけるリチウム拡散

充放電可能なリチウムイオン2次電池は、携帯電話、ノートパソコンに搭載できる電池として全世界に普及した。さらに環境負荷が少ない再生可能エネルギーの蓄電、次世代電気自動車の電源として高速充放電可能な大容量リチウムイオン2次電池開発は喫緊の課題となっている。一方で、リチウムイオン2次電池は、2013年のボーイング社製航空機の発火事故、2016年のサムスン電子社製携帯電話の全面改修などその安全性に懸念が持たれている。安全性を飛躍的に向上させ、かつ高出力化する1つの手段としてとして可燃性の液体電解質を固体電解質にかえた全固体リチウムイオン電池が注目されておりその開発が世界の研究機関、企業で盛んに行われている。全固体リチウム電池には、液体電解質に比較して固体電解質のイオン伝導度が低いという課題があるが、現在までに様々な新規材料開発が進んでおり、電解質として十分なイオン伝導度がある材料が開発されつつある。しかしながら、全固体電池を実際に組んでみると充放電率やサイクル率が従来のリチウム2次電池と比較して低い。これは、固体電解質/固体電極界面での高い界面抵抗(リチウムイオン移動の律速過程)のためと考えられている。高い界面抵抗の発生要因として、空間電荷層の形成や反応層の形成、原子配列の乱れ、力学的ゆがみ等が考えられ、その発現機構の解明と界面の制御手法開拓が全固体電池開発の鍵を握っており[9]、様々な試みが行われている。高田らは、 LiCoO_2 正極と硫化物固体電解質間にナノスケールでの酸化物固体電解質緩衝層を作ることによって空間電荷層を抑制し界面抵抗の低減を行った[10]。Chuangらは、NMRで電極と固体電解質の製作過程での界面でのリチウム輸送を追跡した[11]。白木らは、 LiCoO_2 電極としてエピキシャル薄膜とPLD法で生成した固体電解質を使用することで、原子配列に乱れがない場合低い界面抵抗が得られることを示した[12]。野村らは電子線により界面で発生する空間電荷層の直接観察に成功し10 nm程度でリチウムイオンが空間電荷層を生成することを示した[13]。また反応層の形成や構成部材の拡散による材質変化等は構造解析による追跡が盛んに行われている[9]。一方で、固体電解質/電極界面でのリチウム律速過程は、上述のように界面10 nm以下程度の領域で発現していると考えられており、リチウムイオンが固体電解質から電極あるいはその逆で界面を横切りどのように移動するかをナノメータスケールで直接かつin situで測定、追跡する手法は現在ない。界面でのリチウム律速過程は上述のように様々な要因で発生しており、その要因探索かつ界面制御設計の指針をえるための直接的な手法として、放射性トレーサー ^8Li 法を適用できないかを検討した。

3. 放射性トレーサー ^8Li 法による固体電池界面でのリチウム拡散挙動追跡

放射性トレーサー ^8Li 法では、同位体分離器(ISOL)から供給される低速(~ 8 keV)の ^8Li を用いて、対象試料中数十nm深さに精度良く植え込む。 ^8Li は拡散により対象試料中で表面からの深さを変える。 ^8Li は、その寿命で β 遅延 α 崩壊をおこし α 線を放出するが、試料表面からの深さに応じて α 線の試料内でのエネルギー損失が変化し、 α 線のエネルギーが変化する。試料表面に対して小角度($\theta = 10^\circ$)に設置したSi検出器で α 粒子を検出する。検出器を小角度に設置することで、試料内での α 粒子の飛程が表面からの深さの $1/\sin \theta$ 倍になるため、数十nm程度の深さ変化に対しても増幅されたエネルギー損失となり、検出器で測定可能なエネルギー変化が得られる。 ^8Li ビームは、1.6秒間試料に照射 (beam on) し、その崩壊を待つために5秒間ビーム照射を止め (beam off)、Si検出器

で α 線を測定する。 ^8Li は、寿命による崩壊までの間、初期の植え込み位置から拡散により移動する。 α 線エネルギースペクトル上で適切な位置の α 線のみを選択しその時間強度変化を追跡、適当な拡散係数を仮定した数値シミュレーションと比較することで、試料中のリチウム拡散係数を得ることが可能である[6]。

対象試料として、固体電解質と固体電極を複層化したものを用いて、その境界面でリチウム拡散係数が変化した場合、どのように α 線の強度が変化するかを数値シミュレーションにより評価した。Fig. 1にリチウム拡散挙動が界面で遅くなった時に測定される α 粒子時間強度変化のシミュレーション結果(低エネルギー領域の α 線のみを選択)を示す。固体電極として LiCoO_2 (LCO、厚さ50 nm)、固体電解質として $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (LVSO、厚さ500 nm)を例にとりそれぞれの物質は適当な拡散係数($5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ と $9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$)を仮定している。界面層厚さは5 nmとしている。 α 線強度は、 ^8Li の寿命による強度変化を差し引くため、拡散係数が0(拡散しない)の場合の強度により規格化している(拡散しない場合、この規格化強度は常に1となる)。 \bullet は界面で拡散係数の変化が起こらない場合、 \square と \blacklozenge はそれぞれ界面で2桁、4桁と拡散係数が固体電極に比較して小さくなった場合である。図のように界面での拡散係数の変化により α 粒子の時間強度変化に明らかな違いが表れる。一方で、界面での拡散係数変化を測定するためには、実際には固体電解質と電極の拡散係数は検出下限($10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$)以上であること、また試料厚さやトレーサー植え込み深さ等の測定条件の探索が必要であり、界面でのリチウム拡散挙動の追跡のため、様々な固体電解質と電極物質の拡散係数測定を行いつつ開拓研究を今後行っていく予定である。

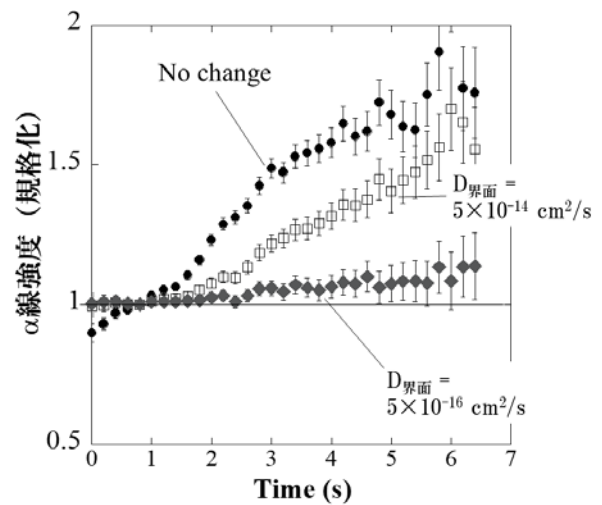


Fig. 1 Simulated time-dependent α ray yields, in the case that diffusion coefficient is changed at the interface.

参考文献

- [1] H. Sato et al.: J. Power Sources **68**, 540, 1997.
- [2] Hui Xia, et al. : J. Power Sources **169**, 1422, 2006.
- [3] S.C. Jeong, et al.: Solid State Ionics **180**, 626, 2009.
- [4] S.C. Jeong, et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 6413, 2008.
- [5] H. Sugai, et al. : Defect and Diffusion Forum **273-276**, 667, 2008.
- [6] H. Ishiyama, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 010205, 2013.
- [7] H. Ishiyama, et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 110303, 2014
- [8] H. Ishiyama, et al. : Nucl. Instrum. Methods B **376**, 379, 2016.
- [9] R. Sugano: 表面科学 **37-2**, 52, 2016.

- [10] K.Takada, et al.: *Electrochemistry* **79-4** 270, 2011.
- [11] Y. Chuang, et al.: *Nature Comm.* **8**, 1986, 2017.
- [12] S. Shiraki, et al.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 41732, 2018.
- [13] Y. Nomura, et al.: *Angew.Chem. Int. Ed.* **58**, 5292, 2019.

KISS での核分光研究

Researches of nuclear spectroscopy at KISS facility

高エネルギー加速器研究機構 素粒子原子核研究所 和光原子核科学センター
宮武宇也、短寿命核グループ

H. Miyatake for KEK RNB group

Wako Nuclear Science Center (WNSC), Institute of Particle and Nuclear Studies, High Energy Accelerator
Research Organization

1. はじめに

KEK 和光原子核科学センター(WNSC)では、理研に設置した元素選択型質量分離器(KEK Isotope Separation System: KISS)の共同利用を行っている。これまでに行ってきた、早い中性子捕獲過程に関連して行われている質量数(A=)195 近傍の中性子過剰短寿命核にたいする寿命測定の状況を報告する。韓国 IBS 研究所と共同で製作・開発してきた多重反射型飛行時間測定式質量分析器(Multi-Reflection Time-Of-Flight Mass Spectrograph: MRTOF-MS)が完成し、KISS beam による実験が行えるようになったので、最近の開発報告を行う。

2. A=195 近傍短寿命核の寿命測定¹⁾

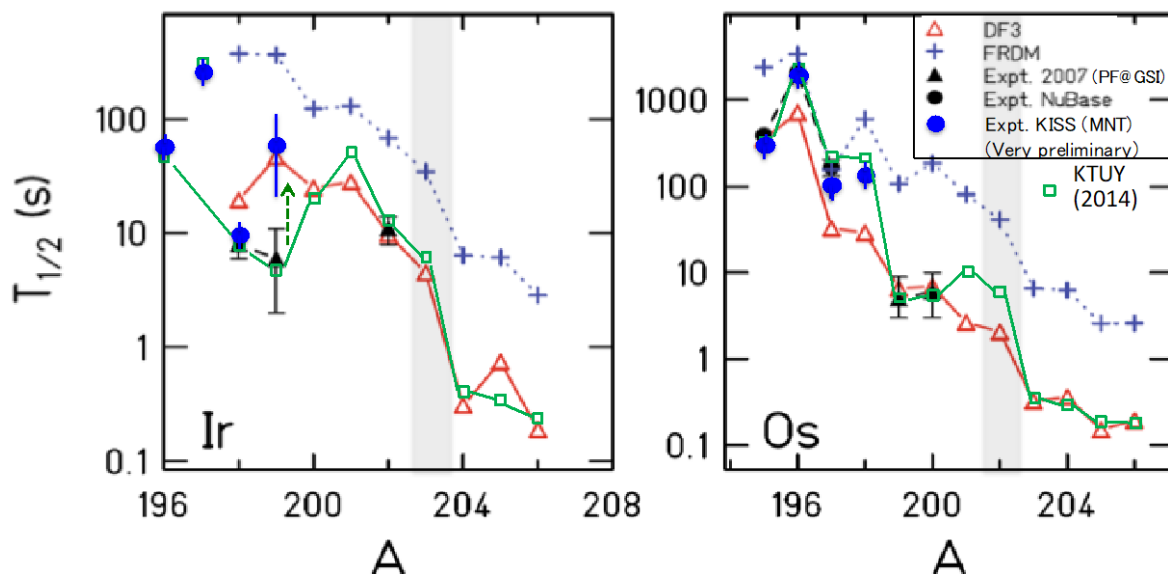


Fig. 1. Comparison with measured half-lives and the predictions. Blue solid circle indicates our results, while black solid circle and triangle are previously measured values. Red triangle, green square, and cross mark are predictions of various models.

KISS では、重イオンビームによる多核子移行反応(Multi-Nucleon Transfer reaction: MNT)²⁾を利用して、生成・測定が困難であった重質量領域の中性子過剰短寿命核に対する核分光研究の場を提供しており、RIBFにおいてユニークな研究成果を生み出している³⁾。Fig. 1 にイリジウムとオスミウムについて、これまで KISS で測定された半減期を含めた測定値と各種モデルによる予測値の比較を示している。FRDM (finite-range droplet model with QRPA)⁴⁾モデル値に比べて、KTUY (empirical model based on the gross theory)⁵⁾、DF3(energy-density functional theory with continuum quasiparticle random-phase approximation)⁶⁾のモデル値は似た振る舞いをしているが、いずれ測定値を統一的に説明できていない。これは $v(3p_{1/2})$ あるいは $v(3p_{3/2})$ から $\pi(3s_{1/2})$ 、 $v(2f_{5/2})$ あるいは $v(3p_{3/2})$ から $\pi(2d_{3/2})$ への第一禁止転移強度を系統的に説明できていないことの反映だと思われる。

測定可能範囲を拡張するため、引き出し効率の画期的向上を目指して、現行のアルゴンガスセルから、高周波カーペットと DC-輸送電場を有する大型ヘリウムガスセルへの変更を検討している。また昨年に着手した In-gas-jet レーザー分光法⁷⁾の開発も引き続き進めていく予定である。

3. KISS-MRTOF の現状

2016 年に始まった韓国 IBS 研究所、RISP プロジェクトとの共同研究において、MRTOF-MS の共同開発・設置が終了した。Fig. 2 の写真に装置の全貌が示されている。KISS のビームは、上流の静電デフレクタによって MRTOF 装置側に割り振られる。従来の崩壊測定での Beam off 時にビームをスイッチすることで MRTOF での質量同時測定が行える。

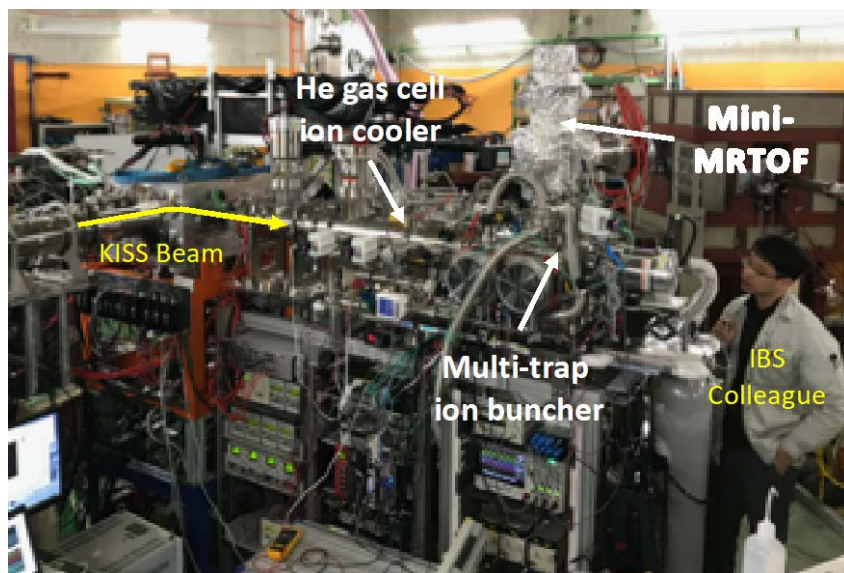


Fig. 2. MRTOF-MS at KISS. It has been completed in the last year and has been utilized in experiments since November, 2019.

これまでの開発から、ヘリウムガスセルからのイオンビームの引出しと MRTOF での測定効率を含む全系の効率が、KISS からの打ち込み量に対して 10%程度となっており、今後の調整によってさらなる向上が見込まれる。またガスセル内に組み込んだイオン源からのセシウムイオンによる MRTOF 調整において、質量分解能 1/200,000 を達成できた。Fig. 3(a)に昨年末のビーム実験 [NP1612-RRC45; Y. Hirayama et al.]で得られた A=194 の同重体(^{194}Pt , ^{194}Os)の飛行時間スペクトルを

示している。両者の質量には、 $2.348 \text{ MeV}/c^2$ の違いがあるが、綺麗に分離されていることがわかる。MRTOF-MS 上流に設置した He gas cell ion cooler は、運動エネルギー20 kV の KISS ビームを窓なしの差動排気環境でヘリウムガス中に打ち込み、熱化させる機能を持っている。今回の実験で、装置内ヘリウムガスとの衝突によって、KISS ビームに含まれる分子状バックグラウンドイオンを分解したり、1価イオンを2価の電荷状態で引き出せる機能を有することがわかった。

実験では In-gas-cell レーザー分光が行われ、MRTOF によるイオンカウンティングで $^{194-196}\text{Os}$ の超微細構造を測定できた (Fig. 3(b))。これは、放射線測定が困難となる長寿命あるいは安定な同位元素の超微細構造測定を可能とするものであり、今後の研究展開に新たな道筋をつけることができた。

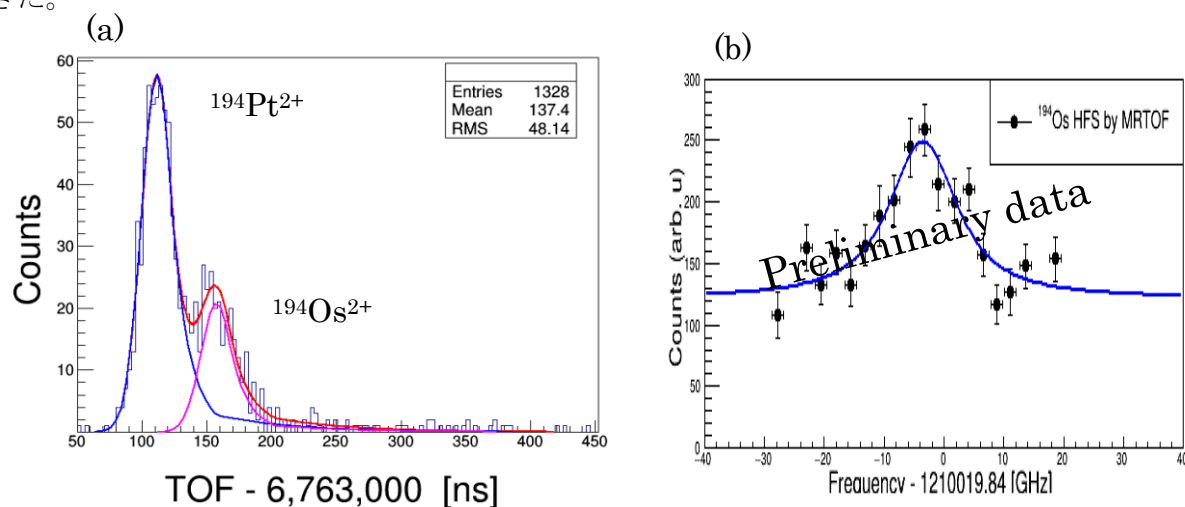


Fig. 3. Time-of-Flight spectrum of ^{194}Pt and ^{194}Os measured by MRTOF during the KISS experiment (a). These isotopes were produced through multinucleon transfer reactions of ^{136}Xe beams and ^{198}Pt target. Hyperfine structure of ^{194}Os ($t_{1/2} = 6.0 \text{ y}$, $I^\pi = 0^+$) measured as a function of laser frequency (b). It is hard to measure by means of the radiation detection.

参考文献

- 1) H. Miyatake et al., AIP Conf. Proc. 1947, 020018 (2018). and Y.X. Watanabe et al., Nuclear Physics News 28, 2-28 (2018).
- 2) X.Y. Watanabe et al., Phys. Rev. Lett. 115, 172503, (2016).
- 3) <http://research.kek.jp/group/wpsc/en/publications.html>
- 4) P. Möller et al., Phys. Rev. C67, 055802 (2003).
- 5) H. Koura et al., Prog. Theor. Phys. 113, 305 (2005).
- 6) I.N. Borzov, Phys. Rev. C67, 025802 (2003).
- 7) S. Raeder et al., Nucl. Instrum. Meth B376, 2016, 382. and R. Ferrer et al., Nature Communications 8, 14520, (2016).

放射光を用いたメスバウアー分光の現状と今後

Present Status and Future Prospects of Mössbauer Spectroscopy using Synchrotron Radiation

京都大学複合原子力科学研究所

北尾真司

S. Kitao

Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

1. はじめに

メスバウアー分光は、ある特定の元素（核種）だけについて電子状態や振動状態の情報を抽出することができる非常に強力な分光法として、幅広い分野での応用研究が行われている。メスバウアー効果の対象となる原子核準位は 100 種類以上が知られていることから、多くの核種のメスバウアー分光実験が可能であるにもかかわらず、一般的なメスバウアー分光では、放射性同位元素の入手や管理の制限から、密封線源により実施可能な ^{57}Fe および ^{119}Sn に限られており、それ以外の核種を用いた実験はほとんど行われていないのが現状である。一方、本研究所では研究炉 (KUR) による中性子照射やライナックの利用により短寿命線源を生成して、多様な非密封の放射性同位元素の取り扱いができる環境が整っているという世界的にも極めて限られた設備を有する。本研究所ではこれまでより、密封線源による ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu のメスバウアー分光の研究に加え、研究炉の照射により生成する短寿命核種の非密封線源を利用した、 ^{125}Te , ^{129}I , ^{197}Au のメスバウアー分光についても、積極的に実施してきた。近年は、さらに多様な核種について、より多様な研究分野のメスバウアー分光を展開することを目指し、新しい核種のメスバウアー分光のための線源の作成手法の確立に取り組んできた。これまでに、ライナックを利用した (γ , p) 反応により線源を生成する ^{61}Ni のメスバウアー分光や、KUR 照射により線源を生成する、 ^{161}Dy , ^{166}Er , ^{169}Tm などのメスバウアー分光については、ほぼ実用可能な線源生成の手法が確立されつつある。

一方、近年、放射光施設を使用したメスバウアー分光の実験技術が著しく進展しており、利用の範囲が広がってきている。従来のメスバウアー分光では、放射性同位元素を線源として使用することが必須であるが、放射光ではメスバウアー核種の励起エネルギーに合わせた X 線を利用することができるため、さまざまな核種の実験が可能になるだけでなく、従来は困難であった条件でのメスバウアー分光実験や、メスバウアー効果を応用した新しい分光法による研究が可能になってきている。すなわち、放射光の特徴である、エネルギー可変性、高指向性、パルス特性、偏光特性などを生かした、メスバウアー分光の範疇にとらわれない新しい実験技術も開発されている。このような放射光を用いたメスバウアー分光を応用した実験手法は核共鳴散乱と呼ばれ、近年、実験技術の開発が急速に進展している。現在、核共鳴散乱実験が行われている放射光施設は理化学研究所の大型放射光施設 SPring-8 および高エネルギー加速器研究機構 KEK の放射光施設 PF-AR が挙げられる。国際的には、フランスの ESRF、アメリカの APS、ドイツの DESY Petra III などが主な研究施設である。これらの放射光施設での研究により飛躍的な成果が得られているが、利用環境が限られていることなどもあり、放射性線源を用いた実験と相補的な活用がなされている。

2. 主な核共鳴散乱実験

メスバウアー分光で用いられる数 keV~数十 keV の X 線は、放射光により Si などの単結晶のモノクロメータで分光して取り出すことができるが、エネルギー幅は、たかだか数 meV かサブ meV の程度にしか分光することができない。放射光を線源の代わりに用いる場合、メスバウアー核種のエネルギー準位の共鳴エネルギー幅は通常 neV の程度であるため、従来のメスバウアー分光の実験とは

異なる実験技術が必要となる。現在、放射光を利用したメスバウアー分光の手法としては、主として以下の3つの方法が行われている。

(1) 核共鳴前方散乱

モノクロメータで分光した放射光に対し、試料を透過させた前方方向に検出器を設置し、時間スペクトルを測定する手法である。検出器は高い時間分解能のものが使用され、通常、アバランシェフォトダイオード (APD) 検出器が用いられる。電子散乱は放射光と同期して放出されるが、核共鳴散乱は原子核の励起準位の寿命をもって放出されるため、時間遅れ成分として検出される。核共鳴前方散乱の時間スペクトルは、複数の原子核準位の崩壊過程の干渉により、単純な指数関数の崩壊曲線とは異なっている。原子核準位の超微細相互作用に起因する時間スペクトルの“うねり”のパターンは量子ビートと呼ばれ、四極子分裂や内部磁場などのメスバウアーパラメータの情報をもつため、メスバウアー分光と同様の情報を得ることが可能である。時間スペクトルには、ダイナミカルビートと呼ばれる多重散乱に起因するパターンも組み合わさるため、一般に時間スペクトルは複雑なパターンを示し、解析が困難な場合がある。さまざまな核種の実験が可能であり、トランスデューサを用いて速度変調する必要がないため、測定効率は高い。

(2) 核分光結晶によるメスバウアー分光

核分光結晶を利用する手法であり、電子散乱は禁制だが、核共鳴散乱は許容の結晶面を用いて核共鳴散乱のエネルギー幅の X 線を取り出すこと (核ブラッグ散乱) で、放射性線源と同様の実験手法を用いて、メスバウアー分光の実験が可能である。吸収スペクトルの解析も従来と同様の手法で行うことができる。純良なエンリッチした核分光結晶を作成する必要があるが、 $^{57}\text{FeBO}_3$ においてしか実用化されておらず、現在、 ^{57}Fe 以外の核種では用いることができない。核分光結晶を速度変調して、メスバウアースペクトルと同様の測定をすることができるため、シンクロトロンメスバウアー線源とも呼ばれており、通常メスバウアー分光では困難な測定条件の実験や、偏光の制御やエネルギー幅の制御などのさまざまな実験技術も進展している。

(3) 放射光メスバウアー吸収分光

透過体と散乱体の2つの試料を用いて、散乱体からの散乱を APD 検出器で測定することで、メスバウアー吸収スペクトルに類似のスペクトルを得る手法である。透過体と散乱体のいずれかを基準物質 (シングルピークのメスバウアースペクトルを持つ試料) として使用する。また、透過体と散乱体のいずれかについて、トランスデューサでメスバウアー分光の速度変調を行う。透過体と散乱体の共鳴エネルギーが一致するとき、散乱体からの核共鳴散乱のシグナルが少なくなるため、速度スペクトルに吸収線として観測される。APD 検出器では時間スペクトルを測定し、放射光と同期する電子散乱を時間的に除去する。得られる速度スペクトルはメスバウアースペクトルに類似しており、多くの場合、従来のメスバウアー分光の手法で解析することが可能であるが、時間窓の効果がスペクトル形状に影響するため、注意を要する場合がある。核種ごとに適切な基準物質を作成する必要があるが、多数のメスバウアー核種で実用的な実験が実施されている。

これらの実験のほか、従来のメスバウアー分光では困難であった実験手法も開発が進展している。核共鳴非弾性散乱は、核共鳴振動分光とも呼ばれる実験手法で、モノクロメータのエネルギーを変化させて、フォノン生成 (消滅) を介して共鳴エネルギーとは異なるエネルギーにおいて共鳴が生じたシグナルを観測することで、特定の核種のフォノン状態密度を測定する手法である。そのほかにも核共鳴散乱を応用したさまざまな応用研究や研究手法の開発が精力的に行われており、実験技術の急速な進展により、メスバウアー分光とは異なる研究分野においても多くの成果が得られている。

3. 現在の実験施設と今後の展開

日本における核共鳴散乱の研究は、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 PF-AR の NE3A ビームラインにおいて核共鳴散乱研究の黎明期から実施されており、世界的にも重要な役割を果たしてきた。PF-AR での研究は NE1A ビームラインに引き継がれて、実験環境が提供されている。一方、1997 年より共用開始された SPring-8 は、ESRF と APS に継いで建設された、世界で最大の放射光施設であるが、SPring-8 の共用開始の当初に BL09XU ビームラインが、核共鳴散乱研究を目的とした共用ビームラインとして建設されたこともあり、世界的にも核共鳴散乱研究の進展に大きく貢献してきた。BL09XU ビームラインは様々なタイプがある核共鳴散乱の実験のセットアップに対応できるような汎用性の高い定盤やゴニオメータなどの各種の実験装置を有している。SPring-8 では他にも核共鳴散乱の実験が可能なビームラインがあり、量子科学技術研究機構の専用ビームラインである BL11XU では、核分光結晶を用いた実験装置の開発が進展しており、さまざまな応用研究が展開されている。また、理化学研究所の専用ビームラインである BL19LXU は、長アンジュレータを有することで BL09XU の数倍の強度が得られるため、強度が不可欠となる核共鳴散乱実験についていくつかの実験課題が採択されている。

近年、放射光施設の世界的な情勢として、放射光施設の高度化により高輝度（低エミッタンス）化を目指す動きが、活発化している。ビームサイズが小さくなることや、コヒーレンスの向上などのメリットが挙げられ、より効率的な実験や、新しい実験手法の発展などへの期待が高まっている。ESRF ではすでに ESRF-EBS と称する高度化後の運転が開始されており、APS においても APS-U と称する高度化計画が進展している。また、中国の HEPS など新しい高輝度放射光施設も建設が進行しており、SPring-8 においても、SPring-8-II と呼ばれる施設の高度化計画への期待が大きく高まっている状況である。このような状況の中、SPring-8 では高輝度放射光施設へのアップグレードを見越した新たな取り組みとしてビームラインの再編と高度化を進める動きが始まっている。核共鳴散乱研究については、すでに施設側とユーザーによるワーキンググループによる検討や、一般参加を含むワークショップなどを通じて、BL09XU での活動を BL35XU に移設して実施することが議論され、実施内容がほぼ決まりつつある。再編により移設される BL35XU ビームラインの光源は、核共鳴散乱でよく利用されている ^{57}Fe , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{119}Sn などのエネルギーにおける強度が大きくなっている一方、25~42keV の範囲の ^{121}Sb や ^{125}Te などのエネルギーでは強度が少なくなり、実験が難しくなる核種が存在する。BL35XU ビームラインは X 線非弾性散乱を主目的として建設されたビームラインであるが、核共鳴散乱実験に使用できる実験ハッチがあり、光学ハッチ内の装置の配置などを調整して、核共鳴散乱実験に使用するモノクロメータを移設することなどにより、使用頻度の高い核共鳴散乱の実験装置を常設し、効率的な実験セットアップの変更を可能にする。このビームラインの移設により、いくつかの実験にとって制限が生じるものの、アップグレードや効率化が期待できる実験も多い。核共鳴散乱実験においても、今後の SPring-8-II を見越して高度化へ向けたさらなる対応が迫られることになり、実験の効率化やより多くの成果を創出する取り組みが求められている。このような核共鳴散乱研究の過渡期においては、関連する研究者の幅が広がることで新たな研究分野の創造も期待され、移設に伴い実験装置の高度化による実験技術の向上の契機ともなりえる。今後の核共鳴散乱研究を発展的に継続するためにも、核共鳴散乱の研究に、より多くの方に興味を持っていただき、参加してもらうことを期待したい。

^{61}Ni メスバウアー分光

^{61}Ni Mössbauer Spectroscopy

京大複合研¹、弘前大理工²、京大院理³

小林康浩¹、窪田卓見¹、北尾真司¹、齋藤真器名¹、増田亮²、黒葛真行¹、細川修一³、
田嶋寛介³、梅谷直樹³、瀬戸誠¹

Y. Kobayashi¹, T. Kubota¹, S. Kitao¹, M. Saito¹, R. Masuda², M. Kurokuzu¹, S. Hosokawa³,
H. Tajima³, N. Umetani³ and M. Seto¹

¹KURNS, Kyoto Univ.

²Faculty of Eng. and Sci., Hirosaki Univ.

³Faculty of Sci., Kyoto Univ.

メスバウアー分光は原子核の無反跳共鳴吸収を利用して、核準位の超微細構造、ひいてはその超微細構造を作り出している電子状態を測定する手法である。原子核の共鳴を用いているため、目的とする元素(原子核)のみの微視的な情報を得ることができ、物理、化学、生物、地学、材料科学など幅広い分野で測定手段として用いられている。

核の無反跳共鳴現象は、1958年にR. L. Mössbauerによって発見された。原子核が脱励起して γ 線を放出する時、 γ 線の運動量に応じた反跳を原子核が受けるため、放出される γ 線はエネルギーの一部がさらに割かれ共鳴吸収は起きないというのがメスバウアー効果発見以前の常識であった。しかし、固体の中ではこの反跳がフォノンの励起として受け止められるため、フォノン1個のエネルギーよりも反跳のエネルギーが小さい時には無反跳で共鳴吸収が起こる確率が存在することをメスバウアー氏は発見した。

このことからわかるように、メスバウアー効果が起こる確率は原子核の性質と結晶格子の性質によって制限される。核の無反跳共鳴が起こるためには、主に以下の条件が必要となる。一つ目は γ 線源と吸収体がともに固体であることが必要となる。液体や気体では反跳エネルギーをフォノンの励起として受け止めることはできない。また、フォノンの影響が少ない低温においてメスバウアー効果は起こりやすくなる。二つ目は γ 線のエネルギーが比較的強く反跳エネルギーが小さいということが必要である。メスバウアー効果が観測できる γ 線のエネルギーは数 keV~100 keV程度であり、これは γ 線としてはかなりエネルギーが低いと言える。三つ目は、励起準位の寿命が適切であることである。励起準位寿命と γ 線のエネルギー幅(スペクトル線幅)は不確定性原理の積の関係にあり、励起準位の寿命が極端に長かったり短かったりする核種はスペクトル測定に適さない。メスバウアー分光測定に適している寿命は1 nsec~100 nsec程度である。四つ目は γ 線源として取り扱い易い親核種が存在することである。数百日~数十年の寿命を持つ親核種は密封されたRI線源として取り扱うことができるが、これよりも短い寿命を持つ線源については、スペクトル測定直前に線源を作成する必要があり、通常のRI施設で扱うことが難しい。

これらの条件を良く満たす核は限られており、これまでにメスバウアー効果が観測された核種は70種ほど、複数のメスバウアー核種を持つ元素があるため元素の数にすると40元素程度である。その中でメスバウアー分光が測定可能な核として最も良く知られているのが ^{57}Fe である。 ^{57}Fe は第一励起状態のエネルギーが

14.4 keVと非常に低いこと、この準位の半減期が97 nsecと比較的長いこと、 γ 線源となる親核 ^{57}Co の半減期270日と取り扱いやすい長さであること、そして何よりもFeが科学と社会において非常に重要で興味深い元素であることから、 ^{57}Fe メスバウアー分光は広く測定が行われている。メスバウアー分光測定の9割以上は ^{57}Fe についての測定である。

^{57}Fe 以外の核種で比較的多くのメスバウアー分光測定が行われているのが ^{119}Sn と ^{151}Eu である。これらはどちらも親核種の半減期が比較的長く、密封RI線源が市販されている。一方、我々の研究室では研究用原子炉での中性子照射により線源を作成することができ、またその作成した線源を取り扱うことができる設備を持つという利点を生かして ^{197}Au 、 ^{129}I など短寿命の線源を必要とする核種のメスバウアー分光測定を行い、共同利用にも供している。研究炉での線源作成によるメスバウアー分光測定を定常的に行っているグループは世界的にも数グループしかなく、我々の研究室の特色となっている。

メスバウアー分光で得られるパラメータは物性研究において非常に有益である。特に元素を特定した情報が得られることから、複数の元素を含む物質に対してそれぞれの元素によるメスバウアー分光測定を行うことができれば非常に強力な情報となる。そこで、我々は原子炉実験所にて新たな核種 ^{61}Ni 、 ^{67}Zn 、 ^{191}Ir 、 ^{161}Dy などこれまであまり測定が行われてこなかった核種のメスバウアー分光測定を目指して開発を行っている。ここでは ^{61}Ni についての現状を報告させていただく。NiはFeと同じく単体で磁性を持つ遷移金属であり、Feを含む物質の研究や機能改善のためにその一部をNi置き換えることも多い。例えば鉄系超伝導体 $\text{Ba}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ はFeの3%をNiに置換することによって超伝導が発現する。このような点からもFeとNiの両方のメスバウアー分光を測定し、それぞれの元素の役割を微視的に測定することは非常に価値があると言える。

^{61}Ni メスバウアー分光の線源に用いる親核種は2種類ある (Fig. 1)。これまでサイクロトロンによる $^{61}\text{Ni}(p,\alpha)^{61}\text{Co}$ 反応、 $^{58}\text{Ni}(\alpha,p)^{61}\text{Cu}$ などで作成した線源を用いることが多かった[1,2]。その一方で ^{61}Co は電子線形加速器で発生した電子線を金属ターゲットへ照射して制動放射で発生する高エネルギーX線による光核反応でも生成可能であり、過去にそれを用いた測定例も存在する[3]。我々は原子炉実験所に設置されている電子線形加速器 (KURRI-Linac) を用いて線源を作成し ^{61}Ni メスバウアー分光を測定することを目指して開発を行った。先に述べた通り ^{61}Ni メスバウアー分光の線源親核種としては ^{61}Co もしくは ^{61}Cu を用いることができ、前者は ^{62}Ni の (γ,p) 反応、後者は ^{63}Cu の $(\gamma,2n)$ 反応で生成が可能である。 ^{61}Co はメスバウアー γ 線である67.4 keVの γ 線を放出する確率が95%と高いが半減期が1.65時間と短い、 ^{61}Cu は目的の γ 線を放出する確率が3%と低い半減期が3.33時間と長いというように一長一短であるため、実際に両方をライナックにて作成し、比較を行った。照射試料 (線源材料) は同位体を富化した ^{62}Ni 及び ^{63}Cu の単体金属7~8 mg、X線コンバーターとしてはPtターゲットを用い、電子線の加速電圧は31 MeV、ビーム電流は190 μA で

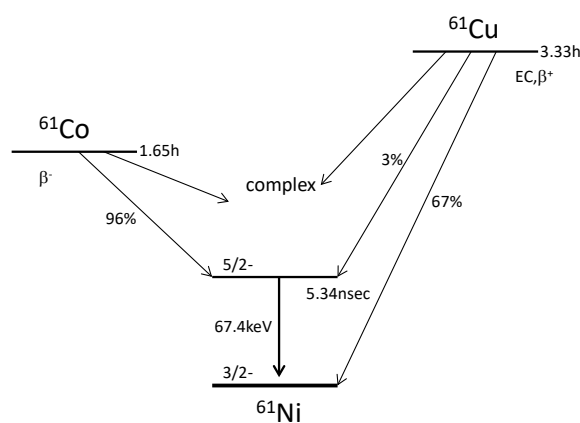


Fig. 1 The schematic drawing of the decay diagram of ^{61}Co and ^{61}Cu .

あった。照射を行うライナックのターゲット室は、照射終了直後は放射線量が高く人が立ち入ることができず、通常は数時間かけて放射能の減衰を待ってから試料の取り出しを行う。しかし、半減期1.65時間の ^{61}Co に於いてこの待ち時間による損失は大きい。そこでターゲット室に立ち入らずに照射試料を出し入れするための試料輸送機構を構築し設置した。

こうして作成した ^{61}Co および ^{61}Cu 線源のエネルギースペクトルをFig. 2に示す。測定にはGe半導体検出器を用いている。 ^{61}Co では67 keVのメスバウアー γ 線の強度が最大のピークとして観測されている。 ^{61}Co に加えて ^{57}Ni に由来する γ 線が観測されているが、これは同位体富化した ^{62}Ni に残留していた ^{58}Ni の(γ, n)反応によって生成した物と考えられる。これに対して ^{61}Cu では複雑な準位間遷移に伴う多数の γ 線が観測されており、目的としている67 keVのメスバウアー γ 線の強度もかなり小さく、バックグラウンドも高い。この結果から寿命は短くとも ^{61}Co の方がメスバウアー線源に適している事が分かった。また、メスバウアー分光を行うためには、 γ 線源となる核が準位の超微細構造を持たないシングルピーク状態であることが望ましい。しかし線源材料となるNiは単体で磁性を持つため、そのままでは磁気分裂により12種のエネルギーの γ 線を放出する線源となってしまふ。このためNiを他の金属との合金もしくは化合物とすることにより核超微細構造(今回は磁気分裂)を持たない線源とする必要がある。磁性を持たないNi合金としてはNi-Cr合金やNi-V合金などが知られている。メスバウアー線源とするためには線源材料であるNiの割合が大きいことに加え、合金の状態での照射を行った時にメスバウアー測定に影響を与える余分な放射線が発生しないことが望ましい。CrとVに対して断面積が大きい(γ, n)反応を考えると、Vにおいては天然存在比99.8%の ^{51}V から超長寿命(半減期 1.5×10^{17} 年)の ^{50}V への反応が主となると考えられるのに対し、Crは天然存在比83.8%の ^{52}Cr から半減期27.7日の ^{51}Cr への反応が主となり、この ^{51}Cr から γ 線が放出されると予想される。そのためNi-V合金の方がライナック照射での線源作成には適した材料であると言える。実際に $^{62}\text{Ni}_{86}\text{V}_{14}$ 合金を照射して作成した線源から得られたエネルギースペクトルを測定したところ線源のエネルギースペクトルは ^{62}Ni 単体から作成した線源とほとんど違いは無く、Vの照射による影響はほとんど無いことが確認された。

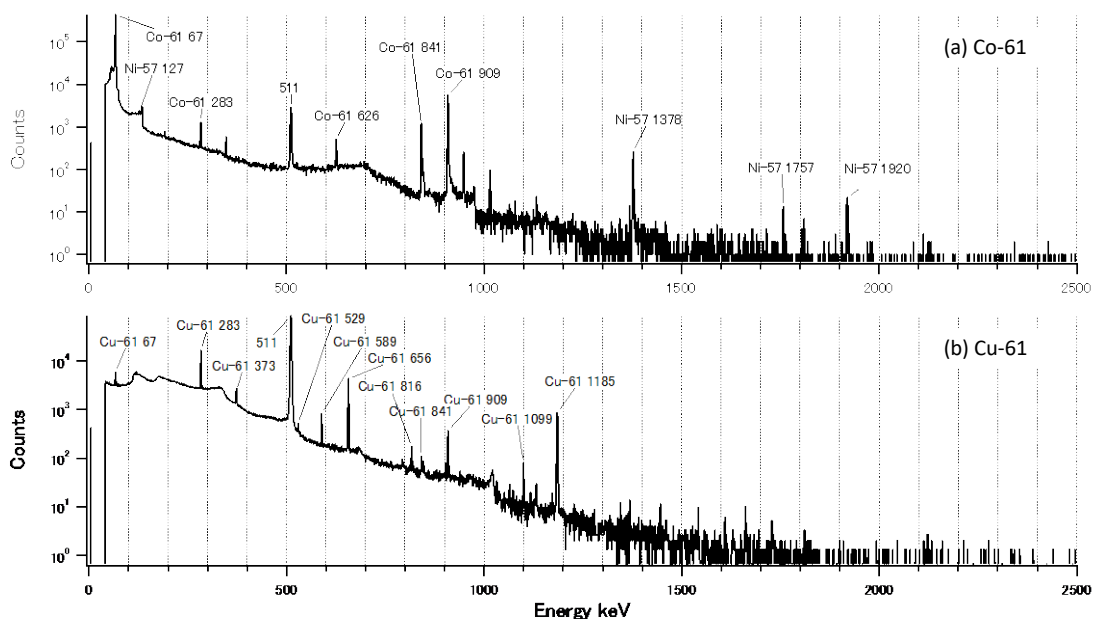


Fig. 2 The energy spectra from (a) ^{61}Co and (b) ^{61}Cu prepared using KURRI-LINAC.

Fig. 3に測定した ^{61}Ni メスバウアースペクトルを示す。シングルピークのNi-V合金を試料とした測定ではピーク半値幅0.9 mm/sが得られた。理論値の0.8 mm/sからの拡がりは小さく、測定に十分な精度を有した線源と言える。またNi-50at%Fe合金のスペクトルにおいても、内部磁場18.9 Tと過去に報告されているメスバウアーパラメータと一致する結果が得られた。測定に必要な試料の量はスペクトル形状にも因るが、試料中のNi量が同位体富化無しなら200 mg~1000 mgあればメスバウアースペクトルが測定できる。単純なスペクトルなら3時間、大きな磁気分裂を示す試料なら9時間~2日でひとつのスペクトルを得ることができる。ただ、 ^{61}Ni 核は励起状態と基底状態の核の大きさの差($\Delta R/R$)が非常に小さいためアイソマーシフトの変化が小さく、 ^{57}Fe での測定のように原子の価数を測定することはかなり難しい。

^{61}Ni メスバウアースペクトルはRI線源を使った測定だけでなく、放射光核共鳴吸収スペクトル測定法によっても測定が可能であるが[4]、それぞれに利点欠点がある。放射光核共鳴吸収スペクトル測定法ではビームのサイズが0.5 mm×0.3 mm程度であるため、小さな単結晶などの試料の測定に於いて有利である。また粉末試料の場合も径が小さなホルダーに試料を詰めることにより厚さを稼ぐことができ、試料が少量で済む。一方で放射光核共鳴吸収スペクトル測定法では「時間窓の効果」と呼ばれるスペクトル形状の歪みが避けられない。RI線源を使った測定ではそのような歪みは発生しないため、複数の成分を含むスペクトルや複雑な形状のスペクトルの測定に於いてはスペクトル解析が比較的単純になるという利点がある。

^{61}Ni メスバウアー測定は ^{57}Fe に比べると、半値幅が広いアイソマーシフトの変化が小さいなどの欠点はあるものの、内部磁場の測定などには威力を発揮する。測定を希望される方は気軽にご相談下さい。

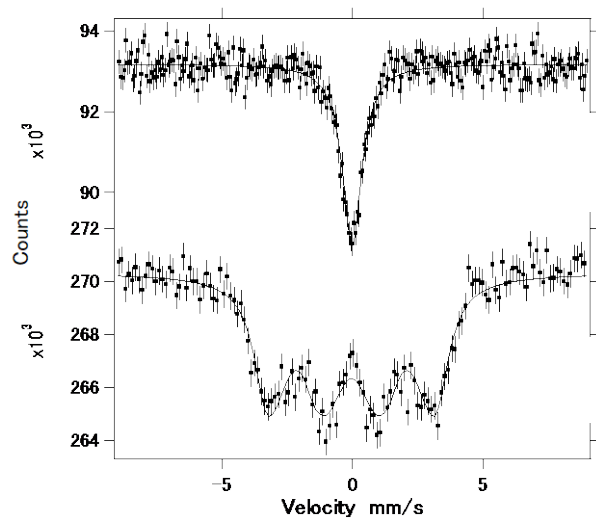


Fig. 3 The observed ^{61}Ni Mössbauer spectra of Ni-V alloy and Ni-Fe alloy.

References

- [1] Felix E. Obenshain and Horst H. F. Wegener, Phys. Rev., 121, 1344 (1961).
- [2] Takuya Okada, Yoshihiko Noro, Yoshio Kobayashi, Hideaki Kitazawa, Fumitoshi Ambe, Phys. Lett. A, 209, 241 (1995).
- [3] Z M Stadnik, P Wang, N Jansen, D Walcher, P Gutlich and T Kanomata, J. Phys.: Condens. Matter, 20, 285227 (2008).
- [4] R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, K. Hosoi, H. Kobayashi, H. Kitagawa and M. Seto, Sci. Rep., 6, 20861 (2016).

配位高分子 Hofmann 型スピncrossオーバー錯体の ^{61}Ni メスバウアー分光

^{61}Ni Mossbauer Spectroscopy for Hofmann-like Spin Crossover Coordination Polymer

東邦大理¹, 東邦大複合物性センター², 京都大学複合原子力科学研究所³

北澤 孝史^{1,2}, 北清 航輔¹, 川崎 武志¹, 小林 康浩³, 北尾 真司³, 瀬戸 誠³

T. Kitazawa^{1,2}, K. Kitase¹, T. Kawasaki¹, Y. Kobayashi³, S. Kitao³ and M. Seto³

¹Faculty of Science, Toho University

²Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University

³Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

金属錯体は、金属イオンと配位子からなり、金属イオンの d または f 電子に由来する磁性や光物性、伝導性など様々な固体物性を発現する。しかし、金属錯体が固体物性の研究対象として研究された歴史は比較的浅いが、近年多くの研究グループが多様な視点から盛んに研究するようになってきている。これは、歴史的に見るとひとつには、化学の分野で固体物性の研究対象が、主にアントラセン等の有機化合物や酸化物やカルコゲナイト等の無機化合物物が主体となっていたからである。

一方、金属錯体は近年、電子状態の多様な中心金属イオンと構造の多様な有機配位子から構成されていることから、それらをうまく組み合わせることにより無機化合物や有機化合物を凌駕する金属錯体の固有の固体物性が大きく期待され、実際多様な固体物性が報告され実用化に向けての研究もみられるようになってきた。遷移金属錯体においては、d または f 軌道の電子配置次第で不対電子を持ちえる可能性があり、これが配位子と精密に相互作用して、多様な磁性や色物性、伝導性などの遷移金属特有の性質も発現し得る。特に、架橋配位子を持つ高分子配位ポリマーは、ゲスト分子の包接現象や金属イオンが多核化することによる複合物性も期待され大きな研究対象となっており、未開拓の分野がまだまだ多く残っている。

金属錯体化合物の固体物性研究においては、各種メスバウアー分光が有力な研究手法になることが期待され、京都大学複合原子力科学研究所内で測定可能な核種メスバウアー分光は、金属錯体化合物分野において新たな研究分野を開拓していく上で、重要である[1]。中でも、 ^{61}Ni メスバウアー分光は、金属錯体化学において魅力ある研究手法と考えられる[2]。特に、分子磁石にもなり得る特異な磁性が発現するニッケル錯体分子磁性体においては有用な情報を得られる可能性が大きいと期待される。

Ni^{2+} 錯体化合物の配位構造は、多様であり、主に正四面体 4 配位構造、平面 4 配位構造および正八面体 6 配位構造をとることが知られている。たとえば、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は正四

面 4 配位構造を、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は平面 4 配位構造を、 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ は正八面体 6 配位構造をとっている。 Ni^{2+} イオンは、8 個の 3d 電子を持ち、正四面体 4 配位構造と正八面体 6 配位構造では、不対電子を 2 個持つ常磁性となり、平面 4 配位構造では不対電子を持たない反磁性となる。平面 4 配位単核錯体である $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\text{H}_2\text{O}$ では、シアニ化物イオンは単座配位子（末端配位子）と挙動し、 Ni^{2+} の電子状態は d^8 で不対電子を持たない反磁性である。

Hofmann 型配位高分子に関する研究は、1897 年に K. A. Hofmann らによって組成式の化学として $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$ (G = ゲスト分子)が報告されたことに端を発しているが[3]、Powell らの単結晶構造解析により八面体 6 配位構造の Ni^{2+} と平面 4 配位構造の $[\text{Ni}(\text{II})(\text{CN})_4]^{2-}$ が連結し、八面体 6 配位構造 Ni^{2+} のアキシャル位の上下に NH_3 が配位し層間にゲスト分子のベンゼンが包接していることが明らかになっている[4]。その後岩本らのグループにより八面体 6 配位の部位が Cd^{2+} である $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ の系列について構造展開された[5]。八面体 6 配位の部位が Fe^{2+} である Hofmann 型包接体である $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ は、 Fe^{2+} に関して高スピン状態から低スピン状態へのスピントロクロソオーバー挙動を示さない。配位子 NH_3 を pyridine に置き換えた Hofmann 型スピントロクロソオーバー二次元錯体である $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ が、報告されて以来[6]、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 部分を $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ に変えた錯体や pyridine 部分を各種ピリジン系配位子に置き換えた錯体やさらに架橋配位子を pyrazine に変えることによりスピントロクロソオーバー三次元錯体である $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{M}(\text{CN})_4]$ (M = Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+})も構造展開され、また架橋配位子として直線 2 配位 $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ (M = Au^+ , Ag^+ , Cu^+)を用いた錯体も報告がされている[6-20]。

Hofmann-like Fe^{2+} 高分子錯体をはじめとする配位高分子錯体においては、 Fe^{2+} イオンは、高スピン状態と低スピン状態の双安定状態を温度、圧力、ゲスト包接等の外部刺激により取り得る。これらの興味あるスピントロクロソオーバー挙動について多くの研究グループにより多方面から精力的に研究がなされている[6-20]。現在、世界各地の研究室で盛んに研究されている Hofmann-like スピントロクロソオーバー化合物群のプロトタイプである配位高分子 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 錯体

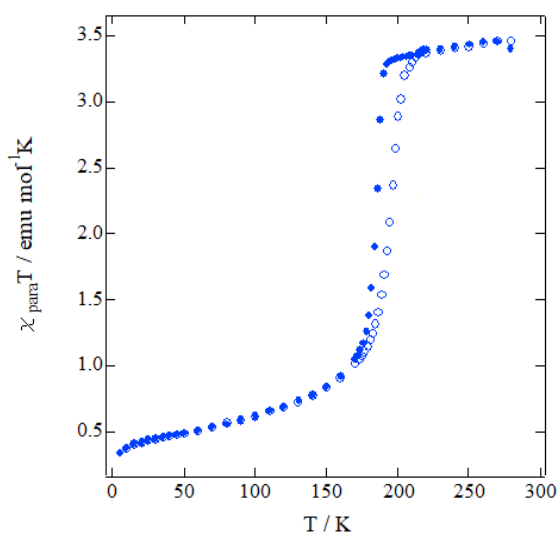


Fig. 1 SQUID data for Hofmann-like Spin Crossover $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

の磁気物性は北澤らにより ^{57}Fe メスバウアー分光法及び SQUID 測定を用いて 1996 年に明らかにされ、Fig.1 に示すように 170 K 付近でヒステリシスを伴うスピנקロスオーバー挙動を示す[6]。Fig. 2 に示すように、その結晶構造においては、シアン化物イオンは架橋配位子として挙動し八面体 6 配位 Fe^{2+} と四面体 4 配位 Ni^{2+} を連結している。それゆえ配位高分子錯体

$\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ は、2 次元層状構造を形成している[6]。磁気転移に伴う Fe^{2+} まわりの配位構造変化が、High Spin (HS) 状態($(t_{2g})^4(e_g)^2$)と Low Spin (LS) の状態($(t_{2g})^6$)間の可逆的変換に関連付けられる。

スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ において、 Fe^{2+} の電子状態が HS 状態から LS 状態に可逆的に変化するとき、 Ni^{2+} の状態がどのように変化しているかいなかの問題はとても興味を持たれるところである。そこで ^{61}Ni メスバウアー分光を行い、スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ の Ni^{2+} の電子状態の情報を得て、 Fe^{2+} のスピנקロスオーバー挙動とどのように関連しているかを明らかにすることを目的として実験を行った。

測定用試料の合成は、配位高分子である Hofmann-type スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 文献記載の方法[6]で合成を行ない、メスバウアー測定用の粉末結晶試料を得た。中心金属としてモール塩を使用し、架橋配位子には平面 4 配位型 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ を使用した。合成法としては、直接法、蒸気拡散法及びフィルター法があるが、今回はメスバウアー測定のため 500 mg 程度の量が必要なため直接法を用いた。緩衝溶液としてクエン酸と 1,3-Diaminopropane、pyridine 系配位子として pyridine、 Fe^{2+} の酸化防止剤としてアスコルビン酸を使用した。合成した錯体について、液体窒素下での色の変化を確認し、CHN 元素分析、IR 測定、熱重量分析及び粉末 X 線回折測定を行い同定した。また、単核錯体 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ も NiCl_2 と KCN の混合水溶液から合成した。

^{61}Ni メスバウアー分光測定は、 ^{62}Ni -14at%V 合金を京都大学複合原子力科学研究所内のライナックにて、 (γ, p) 反応で ^{61}Co を生成させてメスバウアー線源を生成し、メスバウアー測定を行った。電子線ライナックで Pt ターゲットを照射しそこから発生する

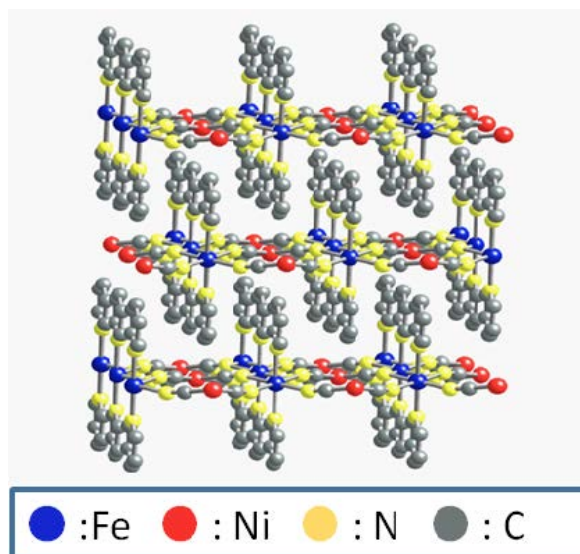


Fig.2 Structure of Hofmann-like Spin Crossover $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

31 MeV の制動 X 線を照射し (γ, p) 反応にて生成する ^{61}Co がメスバウアー線源とした。メスバウアー線源は、半減期 100 分なので約 3 時間の測定を繰り返し行った。キャリブレーションは Fe 箔の ^{57}Fe メスバウアー分光測定を行った後、Ni-14at%V 合金の ^{61}Ni メスバウアー測定を行い、そのピーク位置を速度ゼロとした。メスバウアースペクトルは線源及び試料ともに 16 K で測定した。

測定した ^{61}Ni メスバウアースペクトルを Fig.3 に示す。 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ の異性体シフト δ は、ほぼ ref.2 と一致した。 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ のメスバウアースペクトルは、基本的に $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ のスペクトルと大差なく四極子相互作用と磁気相互作用はなかった。 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ の Ni^{2+} は、平面 4 配位構造をとりそれが反磁性であることと矛盾しない。

$\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ の異性体シフト δ (vs $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$) / mm s^{-1} は、 $-0.05(1)$ であり、 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ の $-0.08(4)$ より若干正方向に位置しているかもしれない。

また、半値幅にも若干の違いがみられる。これは、 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ のシアニ化物イオンは、 Ni^{2+} と Fe^{2+} を架橋する架橋配位子として挙動しているが、 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ のシアニ化物イオンは単座配位子であることと関連している可能性もある。なお ^{61}Ni メスバウアー遷移の特性より、 ^{61}Ni の異性体シフトの変化は、線幅 (0.78 mm/s) に比べて小さいので、このためスペクトルの測定にはかなりの精密さ必要であり、議論には細心の注意を要する。今回の得られた結果で重要な点は、 ^{61}Ni メスバウアースペクトルによりスピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 内の Ni^{2+} は磁性がないことが示されたことである。

今後、スピנקロスオーバー挙動が異なる $\text{Fe}(\text{Ligand})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ および示さない類似 Hofmann 型高分子錯体を測定し、スピנקロスオーバー挙動と Ni^{2+} の電子状態を明らかにしていきたいと考えている。その研究を進展するためには、八面体 6 配位 Ni^{2+} と四面体 4 配位 Ni^{2+} が 1:1 の比である $\text{Ni}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ および八面体 6 配位 Ni^{2+} のみを含む $\text{Ni}(\text{pyridine})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ の ^{61}Ni メスバウアースペクトルの測定および解析を今後行っていきたい。

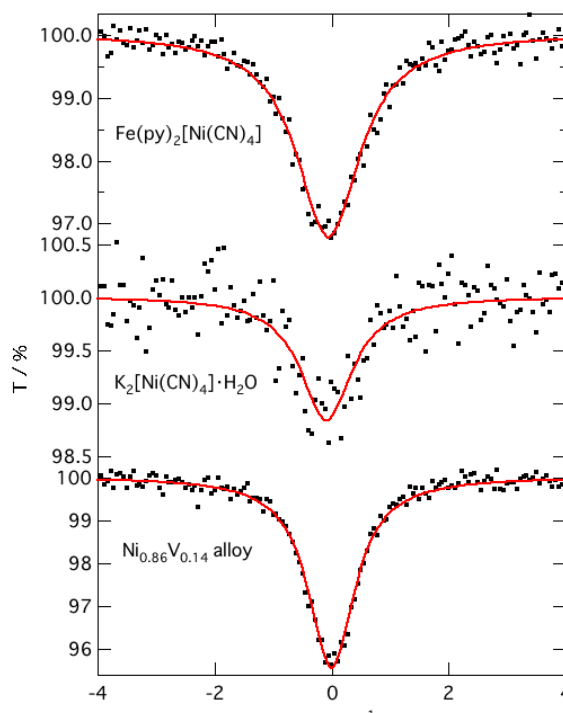


Fig.3 ^{61}Ni Mossbauer Spectra of $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ and $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

References

[1] Kitao, S., Kobayashi, Y., Kubota, T., Saito, M., Masuda, R., Kurokuzu, M., Seto, M., Ishibashi, H., & Hosokawa, S. (2018). Present status of Moessbauer spectroscopy in Kyoto University Reactor (KURRI-EKR--22). Kobayashi, YoshioShibata, Michihiro, Shibata, Michihiro, & Ohkubo, Yoshitaka (Eds.). Japan

https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:50017596

[2] Dale, B. W., Dickison, R.J., Parish, R.V., Chem. Ohys. Letters, **1979**, 64, 375-377.

[3] Hofmann, K.A.; Kuspert, F.A. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1897**, 15, 204–207.

[4] Powell, H.M.; Rayner, J.H. Clathrate Compound Formed by Benzene with an Ammonia-Nickel Cyanide Complex. *Nature* **1949**, 163, 566–567.

[5] Iwamoto, T. The Hofmann-type and related inclusion compounds. In *Inclusion Compounds*; Atwood, J.L., Davies, J.E.D., MacNicol, D.D., Eds.; Academic Press: London, UK, 1984; Volume 1, pp. 29–57.

[6] Takafumi Kitazawa, Yuji Gomi, Masashi Takahashi, Masuo Takeda, Miki Enomoto, Akira Miyazaki, Toshiaki Enoki, "Spin-crossover behavior of the coordination polymer $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CN})_4$ " *J. Mater. Chem.* 1996, **6**(1), 119-121.

<https://doi.org/10.1039/JM9960600119>

[7] Kitazawa, T. Synthesis and Applications of New Spin Crossover Compounds.

Crystals **2019**, 9(8), 382; <https://doi.org/10.3390/cryst9080382> -

<https://www.mdpi.com/books/pdfview/book/1663>

[8] Rodríguez-Velamazán, J.A.; Kitase, K.; Palacios, E.; Castro, M.; Fernández-Blanco, Á.; Burriel, R.; Kitazawa, T. "Structural Insights into the Two-Step Spin-Crossover Compound $\text{Fe}(\text{3,4-dimethyl-pyridine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$."

Crystals **2019**, 9, 316. <https://doi.org/10.3390/cryst9060316>

[9] Mohamed, A.Y.; Lee, M.; Kitase, K.; Kitazawa, T.; Kim, J.-Y.; Cho, D.-Y. Soft X-ray Absorption Spectroscopy Study of Spin Crossover Fe-Compounds: Persistent High Spin Configurations under Soft X-ray Irradiation. *Crystals* 2018, 8, 433

<https://doi.org/10.3390/cryst8110433>

[10] Kosone, T.; Tomori, I.; Akahoshi, D.; Saito, T.; Kitazawa, T. New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding. *Crystals* 2018, 8, 415 <https://doi.org/10.3390/cryst8110415>

[11] Takafumi Kitazawa, Takanori Kishida, Takeshi Kawasaki, Masashi Takahashi, "Spin crossover behaviour in Hofmann-like coordination polymer $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ with ^{57}Fe Mössbauer spectra" *Hyperfine Interact.* 2017, **238**(1), 1-9. DOI:10.1007/s10751-017-1436-4

https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:50001513

- [12] Kosone, T.; Makido, Y.; Okuda, S.; Haigo, A.; Kawasaki, T.; Akahoshi, D.; Saito, T.; Kitazawa, T. Systematic Design of Crystal Structure for Hofmann-Like Spin Crossover Fe(L)₂[Ag(CN)₂]₂ Complexes. *Crystals* **2019**, *9*, 370. <https://doi.org/10.3390/cryst9070370>
- [13] Muñoz, M.C.; Real, J.A. Thermo-, piezo-, photo- and chemoswitchable spin crossover iron(II) metallocyanate based coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2068–2093.
- [14] Sciortino, N.F.; Scherl-Gruenwald, K.R.; Chastanet, G.; Halder, G.J.; Chapman, K.W.; Letard, J.-F.; Kepert, C.J. Hysteretic Three-Step Spin Crossover in a Thermo- and Photochromic 3D Pillared Hofmann-type Metal-Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10154–10158.
- [15] Kucheriv, O.I.; Shylin, S.I.; Ksenofontov, V.; Dechert, S.; Haukka, M.; Fritsky, I.O.; Gural'skiy, I.A. Spin Crossover in Fe(II)–M(II) Cyanoheterobimetallic Frameworks (M = Ni, Pd, Pt) with 2-Substituted Pyrazines. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4906–4914.
- [16] Ni, Z.-P.; Liu, J.-L.; Hogue, N.; Liu, W.; Li, J.-Y.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L. Recent advances in guest effects on spin-crossover behavior in Hofmann-type metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *335*, 28–43
- [17] Hiiuk, V.M.; Shova, S.; Rotaru, A.; Ksenofontov, V.; Fritsky, I.O.; Gural'skiy, I.A. Room temperature hysteretic spin crossover in a new cyanoheterometallic framework. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3359–3362.
- [18] T. Sato, F. Ambe, T. Kitazawa, H. Sano, M. Takeda, *Chem. Lett.*, 1287(1997)
- [19] K. Hosoya, S. Nishikiori, M. Takahashi, T. Kitazawa, *Magnetochemistry*, 2(2016) 1. doi:10.3390/magnetochemistry2010008
- [20] T. Kosone, T. Kitazawa, *Inorg. Chim. Acta*, 439(2016) 159.

スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe(3-cyano-4-methylpyridine)}_2[\text{Ag(CN)}_2]_2$ の

メスバウアー分光

Mössbauer spectroscopy of Spin Crossover Complex $\text{Fe(3-cyano-4-methylpyridine)}_2[\text{Ag(CN)}_2]_2$

東邦大院理¹、東京電機大²、東邦大学理³

牧戸良憲¹、小曾根崇²、高橋正³、北澤孝史³

Y. Makido¹, T. Kosone², M. Takahashi³, and T. Kitazawa³

¹Graduate School of Science, Toho univ.

² Faculty of Science and Engineering, Tokyo Denki univ.

³ Faculty of Science, Toho univ.

1. はじめに

スピנקロスオーバー(SCO)現象とは、d 電子数が 4~7 のイオンを八面体六配位の結晶場におくと、温度や圧力の変化、光照射等の外部刺激によって、電子配置が高スピン(HS)状態と低スピン(LS)状態を可逆的に変化することを言う。スピン転移に伴い、色、構造、磁性等特徴的な変化が見られ、スイッチングデバイス等、幅広い研究が行われている^[1]。ホフマン型化合物は古くから知られている典型的な配位高分子である^[2]。特にホフマン型配位高分子 SCO 錯体は、d⁶ の Fe²⁺錯体がシアン化金属を架橋配位子として、2次元、3次元構造につながった構造のことを言い、HS 状態と LS 状態の双安定状態をとる系で、勢力的に研究が進められている^[3-19]。当研究室では直線二配位型 $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Au}, \text{Ag}$) や平面四配位型 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) の連結部位を持つ SCO 錯体が多く研究されている^[3-12, 18, 19]。本研究では、ピリジン系配位子として 3-cyano-4-methylpyridine を用いて、直線二配位型のホフマン型 SCO 錯体の合成とその物性評価を行った。

2. 実験

直接法で粉末結晶、単結晶の合成を行い、slow diffusion method、フィルター法で単結晶の合成を行った。それぞれの方法で試薬として、中心金属にモール塩(0.1 mmol)、架橋配位子に $[\text{M}(\text{CN})_2]$ (0.2 mmol) ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$)、配位子に 3-cyano-4-methylpyridine (0.3 mmol) を用いた。溶媒には、直接法では水(15~36 ml)のみを用い、slow diffusion method(SD 法)では水とエタノールを任意の割合で混ぜて用いた。錯体 $\text{Fe(3-cyano-4-methylpyridine)}_2[\text{Ag(CN)}_2]_2$ (**1**)^[12]、と同型錯体 $\text{Fe(3-cyano-4-methylpyridine)}_2[\text{Au(CN)}_2]_2$ (**2**) を合成することができた。これらについて、液体窒素による色の変化、CNH 元素分析、熱重量分析、IR 測定、SQUID を用いた磁化率測定、粉末 X 線回折を行った。また、きれいな結晶ができた **1** に関しては、単結晶 X 線構造解析、メスバウアー測定を行った。

3. 結果と考察

3.1. 結晶構造

1 について、298 K と 100 K において構造解析を行った。298 K での **1** の構造の図を Fig.1 に示した。Fe(II)のエクアトリアル位にシアノメタレート[Ag(CN)₂]の N 原子が四つ配位し、アキシアル位に 3-cyano-4-methylpyridine の N 原子が二つ配位した八面体六配位の二次元層状構造を示した。室温では Fe-N 間の結合距離は HS 状態の Fe(II)の結合長であるのに対し、低温で Fe-N 間の結合距離が LS 状態の Fe(II)の結合長となっていた。Ag-Ag 間の結合距離が、292 K で 3.0085(4) Å, 100 K で 2.9489 Å と、銀のファンデルワールス半径の 2 倍(3.44 Å)より短い距離になっていることから、親銀相互作用を生じていると考えた。また粉末 X 線回折の結果を Fig.2 に示した。**1** の単結晶と粉末結晶のデータが非常に近いことから、同形であることを確認した。**2** に関して、良質な結晶を得ることができなかつたので、粉末 X 線回折によって、各スペクトルに同程度の小さい誤差が生じていたことから、**1** と同系構造の Fe(3-cyano-4-methylpyridine)₂ [Au(CN)₂]₂ であることが分かった。

3.2. 磁化率測定及びメスバウアー測定

はじめに、液体窒素による色の変化を確認したところ、**1,2** とともに常温時黄色から、低温時赤色に変化に変化したことから、SCO 現象が起こっていると考えた。次に **1** の ⁵⁷Fe メスバウアースペクトルを測定した結果を Fig.3 に示した。室温では四極子分裂の大きい一種類のダブルレットからなるスペクトルを示し、低温では四極子分裂の小さい一種のダブルレットからなるスペクトルを示し、これは Fe(II)の高スピン状態と低スピン状態に帰属される。以上から中心金属の Fe は、1 サイトの二価であることがわかった。また **1,2** の SUQID 測定による温度依存の磁化率の変化を測定した。錯体 **1** の SQUID による磁化率の温度依存性の結果とメスバウアースペクトルから得られた HS と LS の割合の変化を Fig.4 に示した^[2]。磁化率測定の結果から、230~140 K でスピン転移を起こす、ヒステリシスのない 1 段階の SCO 挙動を示し、100%のスピン転移率を示した。292 K と 78 K の χ_{mT} 値はそれぞれ、3.7, 0.02 cm³Kmol⁻¹ であり、これは HS と LS の χ_{mT} 値となっている。この結果はメスバウアーの結果と一致している。磁化率の変化は、メスバウアーの HS と LS の割合の変化と近い傾きを示して

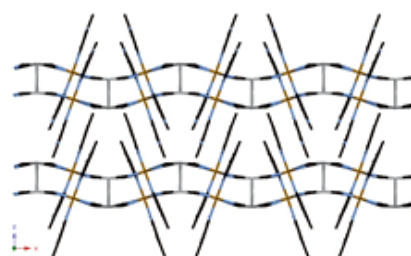


Fig.1 Crystal structure of **1**

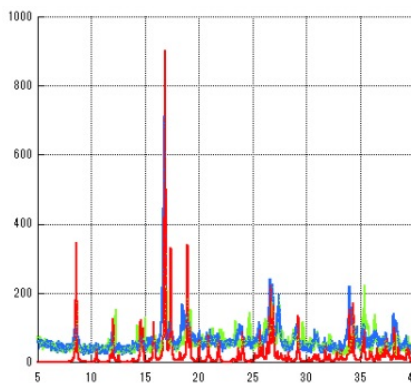


Fig.2 PXRD of **1**

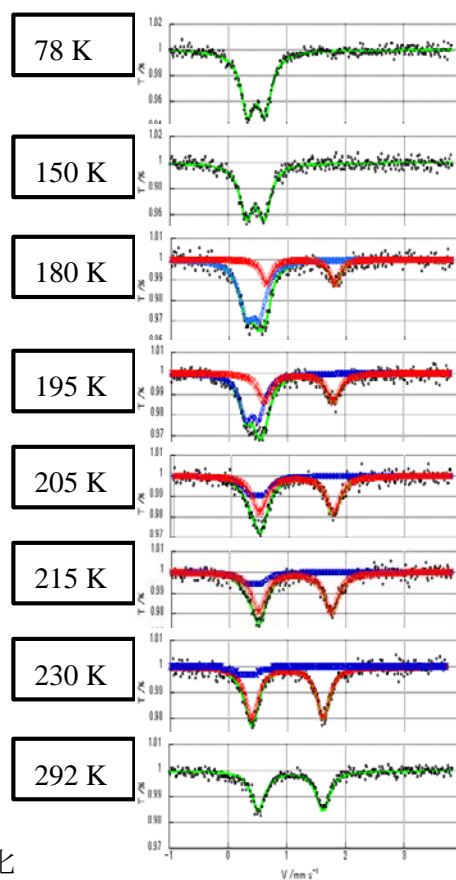


Fig.3 Mössbauer spectra of **1**

いる。メスバウアースペクトルから得られる,HS,LS の比率の温度による変化は,SQUID の磁化率の変化に対応しており,一段階の SCO 現象であることを示している。錯体 2 の SQUID データでは, 125~90 K でスピン転移を起こす, ヒステリシスのない 1 段階の SCO 挙動を示し, 56.1 % のスピン転移率を示した。SQUID データから確認した **1,2** の転移温度が大きく異なっている原因は,単位格子の大きさの違いから,化学圧力の差が生じたからだと考えた。

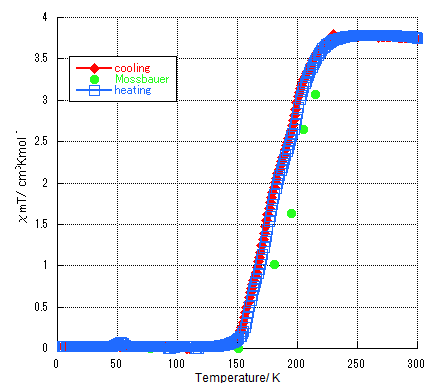


Fig.4 Magnetic susceptibility of **1**

References

- [1] “Synthesis and Applications of New Spin Crossover Compounds”, Takafumi Kitazawa, 8-9, *Crystals* .(2019)
- [2] Hofmann, K.A.; Kuspert, F.A. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **15**, 204–207.(1897)
- [3]Rodríguez-Velamazán, J.A.; Kitase, K.; Palacios, E.; Castro, M.; Fernández-Blanco, Á.; Burriel, R.; Kitazawa, T. *Crystals* , **9**, 316.(2019)
- [4]Mohamed, A.Y.; Lee, M.; Kitase, K.; Kitazawa, T.; Kim, J.-Y.; Cho, D.-Y. *Crystals* , **8**, 433.(2018)
- [5]Kosone, T.; Tomori, I.; Akahoshi, D.; Saito, T.; Kitazawa, T. ,*Crystals* , **8**, 415.(2018)
- [6] Takashi Kosone, Yu Onishi, Syogo Okuda, Ayaka Haigo, Takafumi Kitazawa, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **43**, 245-248.(2018)
- [7] Takafumi Kitazawa, Takanori Kishida, Takeshi Kawasaki, Masashi Takahashi, *Hyperfine Interact.* , **238**, 1-9.(2017)
- [8] Takashi Kosone, Takeshi Kawasaki, Itaru Tomori, Jun Okabayashi, Takafumi Kitazawa, *Inorganics*, **5**, 55/1-55/8.(2017)
- [9] Yusuke Ueki, Jun Okabayashi, Takafumi Kitazawa, *Chem. Lett.*, **46**, 747-749.(2017)
- [10] Takafumi Kitazawa, Takeshi Kawasaki, Hitomi Shiina, Masashi Takahashi, *Croat. Chem. Acta*, , **89**, 111-115.(2016)
- [11] Shoutaro Ueno, Takeshi Kawasaki, Jun Okabayashi, Takafumi Kitazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , **89**, 581-583.(2016)
- [12] Kosone, T.; Makido, Y.; Okuda, S.; Haigo, A.; Kawasaki, T.; Akahoshi, D.; Saito, T.; Kitazawa, T., *Crystals*, **9**, 370.(2019)
- [13]Muñoz, M.C.; Real, J.A. ,*Coord. Chem. Rev.*, **255**, 2068–2093.(2011)
- [14]Sciortino, N.F.; Scherl-Gruenwald, K.R.; Chastanet, G.; Halder, G.J.; Chapman, K.W.; Letard, J.-F.; Kepert, C.J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10154–10158.(2012)
- [15]Kucheriv, O.I.; Shylin, S.I.; Ksenofontov, V.; Dechert, S.; Haukka, M.; Fritsky, I.O.; Gural'skiy, I.A. ,*Inorg. Chem.*, **55**, 4906–4914.(2016)
- [16]Ni, Z.-P.; Liu, J.-L.; Hogue, N.; Liu, W.; Li, J.-Y.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L., *Coord. Chem. Rev.*, **335**, 28–

43.(2017)

[17]Hiiuk, V.M.; Shova, S.; Rotaru, A.; Ksenofontov, V.; Fritsky, I.O.; Gural'skiy, I.A. *Chem. Commun.* **55**, 3359–3362.(2019)

[18]Rodríguez-Velamazán, J.A.; Castro, M.; Palacios, E.; Burriel, R.; Kitazawa, T.; Kawasaki, T. A Two-Step Spin Transition with a Disordered Intermediate State in a New Two-Dimensional Coordination Polymer. *J. Phys. Chem. B* , **111**, 1256–1261.(2007)

[19] Kitazawa, Takafumi; Gomi, Yuji; Takahashi, Masashi; Takeda, Masuo; Enomoto, Miki; Miyazaki, Akira; Enoki, Toshiaki, *J. Mater. Chem.* , **6**, 119-121.(1996)

Fe-Ag 系スピン双安定性 Hofmann 型錯体におけるメスバウアー測定

Mössbauer spectroscopy of Fe – Ag type spin-crossover Hofmann-type complex

東邦大理¹、東邦大複合物性センター²

北清航輔¹、高橋正^{1,2}、北澤孝史^{1,2}

K. Kitase¹, M. Takahashi^{1,2} and T. Kitazawa^{1,2}

¹ Faculty of Science, Toho University.

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

1.はじめに

当研究室では、Hofmann 型構造を持つスピントスオーバー(SCO)錯体に関する研究を行っている。SCO 現象とは、温度や圧力・光などの要因により、中心金属のスピン状態が可逆的に変化する現象のことを指す。SCO 現象を示す錯体に関する研究は各地で行われているが、特に鉄(II)などの d⁶ 金属イオンの場合、高スピン状態では常磁性、低スピン状態では反磁性を示すために、分子センサーや分子スイッチなどの機能性材料への応用が期待されている。そのため、特に盛んに研究がおこなわれている。Hofmann 型錯体とは、八面体六配位の 2 価の中心金属 M^{II} (M = Fe, Co, Cd etc.)のエクアトリアル位に直線 2 配位[M^I(CN)₂]⁻ (M^I = Cu, Ag, Au) または平面 4 配位[M^{II}(CN)₄]²⁻ (M^{II} = Ni, Pd, Pt) が、アキシカル位にピリジン系配位子が配位した構造の高分子錯体のことである。Fig. 1 には、平面 4 配位の [Ni(CN)₄]²⁻ がエクアトリアル位に、アキシカル位に pyridine が配位した錯体 Fe(pyridine)₂[Ni(CN)₄]の構造を示した。この錯体は、Hofmann 型構造を持つ SCO 錯体の最初の報告例である[1]。Fig. 2 には Fe(pyridine)₂[Ni(CN)₄]の磁気挙動・構造を示した。さらに、直線 2 配位の[M^I(CN)₂]⁻ が配位する場合は、中心鉄 1 原子に対し [M^I(CN)₂]⁻ 2 分子が配位し、架橋配位子の全長を一边とする二次元配位高分子層を形成する、組成 Fe(pyridine)₂[M^I(CN)₂]₂ の SCO 錯体となる[2]。また、⁵⁷Fe Mössbauer 測定は鉄原子のスピン状態・価数などの電子状態分析において非常に有力な手法であり、鉄(II)の場合はスピン転移によりピークが四極子分裂の大きい二重線から四極子分裂の小さい二重線に変化する。多くの Hofmann 型 SCO 錯体及び関連錯体においても当研究室により報告されており [1–11]、それらの化合物の Mössbauer スペクトルの温度依存性についても報告されている。また、他の研究室によっても関連 SCO 錯体の研究例も多く報告されている。[12–18]。当研究室で過去に報告された Hofmann 型 SCO 錯体の 1 つに、Fe(4-methylpyridine)₂[Au(CN)₂]₂がある。この錯体は、3 段階のスピン転移を示す興味深い SCO 挙動が報告されている。(T_{c1} = 216, T_{c2} = 192, T_{c3} = 193,

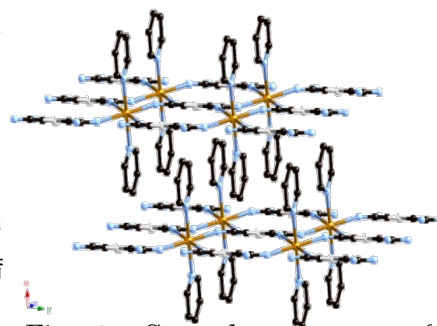


Fig. 1. Crystal structure of Fe(pyridine)₂[Ni(CN)₄]

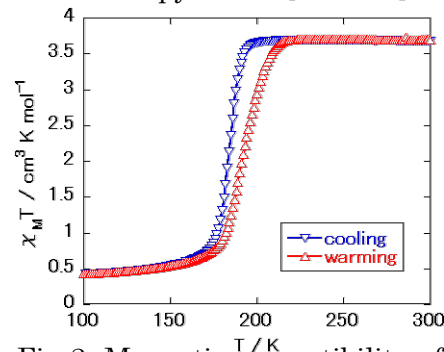


Fig. 2. Magnetic susceptibility of Fe(pyridine)₂[Ni(CN)₄]

$T_c^{\downarrow} = 171$ K, $T_c^{\uparrow} = 174$ K)[19] 昨年の報告会では、この錯体の配位子を 4-methylpyridine から 4-methylpyrimidine に変えた Hofmann 型 SCO 錯体である $\text{Fe}(4\text{-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ 及び $\text{Fe}(4\text{-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ を合成し、その物性評価を行った。[20] 今回は、 $\text{Fe}(4\text{-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (以下錯体 1) の配位子を 3,4-dimethylpyridine に変えた $\text{Fe}(3,4\text{-dimethylpyridine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (以下錯体 2) を合成し、その物性を評価した。

2. 実験

錯体 1 と錯体 2 の粉末結晶の合成法は以下のとおりである。

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

錯体 1 と錯体 2 の単結晶の合成法は以下のとおりである。

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

なお、単結晶試料と粉末結晶試料は同形であることを確認している。

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

3. 結果と考察

3.1. 磁化率測定

Fig.3, 4 に錯体 1 及び錯体 2 の磁化率測定のデータを示す。測定は 4 K - 300 K まで 1 K min^{-1} で行った。錯体 1 は 130 - 140 K の間で 6 K のヒステリシスを持った 1 段階のスピンの転移を ($T_c^{\uparrow} = 138$ K, $T_c^{\downarrow} = 132$ K)、錯体 2 については 140 - 180 K の間で 2 段階のスピンの転移を示した。 ($T_c^1 = 170$ K, $T_c^2 = 145$ K) 錯体 2 の 155 K に存在する中間状態では、磁化率が室温での値と低温での値の中間程度の値をとっていた。これら 2 つの錯体の間では、ヒステリシスの有無や転移の段数等のスピン挙動に大きな差があった。この要因としては、錯体 1 は単層構造であるのに対し、錯体 2 は二層構造であることにより半分の鉄原子がスピン転移した状態も取れることが考えられる。

3.2. 結晶構造

錯体 1 及び錯体 2 について、298 K 及び 100 K での結晶構造を比較した。室温での両錯体の構造を比較すると、錯体 1 は単層の Hofmann 型骨格を持ち空間群が $Pccn$ であり、ピリミジン環の鉄に配位していない窒素原子が銀原子と接近していた。これに対し、錯体 2 は親銀相互作用による二層構造を

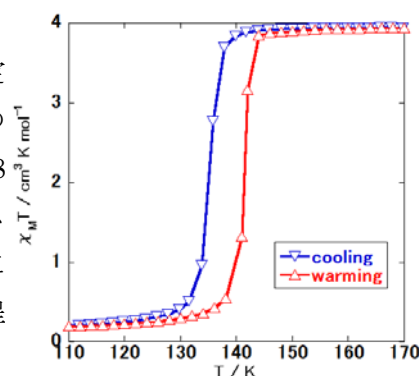


Fig 3. Magnetic susceptibility of $\text{Fe}(4\text{-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$

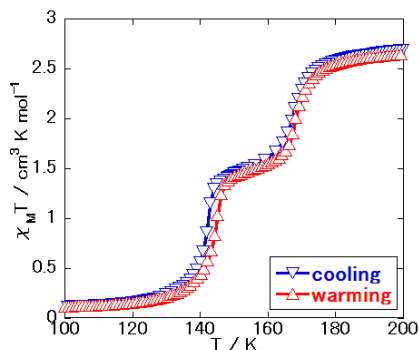


Fig 4. Magnetic susceptibility of $\text{Fe}(4\text{-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

持ち空間群が $P2_1/c$ であった。また、錯体 1 については 296 K 及び 100 K での構造を比較すると空間群は同じ $Pccn$ であるが、Fe–N(CN)間の結合が 2.148(6) Å から 1.945(7) Å と短くなり、単位胞が 1969.9(4) Å³ から 1826(2) Å³ へ縮小した。これは磁化率測定での挙動を支持する。一方、錯体 2 については 298 K 及び 100 K での構造を比較すると空間群は同じ $P2_1/c$ であるが、Fe–N(CN)間の結合が 2.171(4) Å から 1.941(4) Å と短くなり、単位胞が 2228.5(3) Å³ から 2047.8(5) Å³ へ縮小した。[21] また、155 K では両者の中間の値をとっており、これは磁化率測定での中間状態に相当する。

3.3. Mössbauer 測定

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

Table 1. IS, QS and Γ of complex 1

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

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

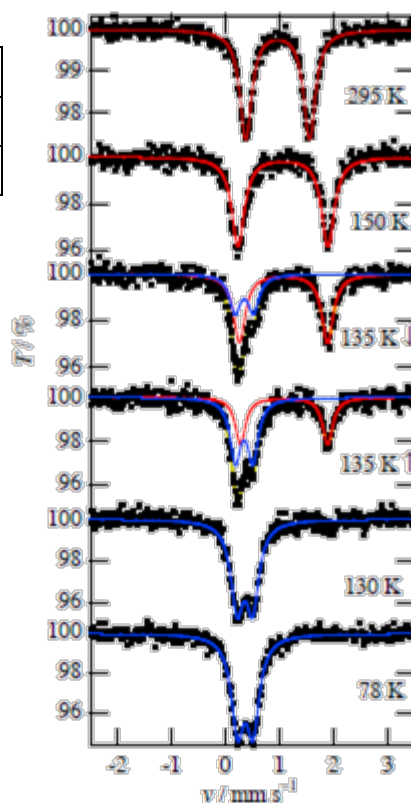


Fig 5. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of Fe(4-methylpyrimidine)₂[Ag(CN)₂]₂

4.まとめ

今回、4-methylpyrimidine および 3,4-dimethylpyridine を配位子とした錯体 1 及び錯体 2 を合成し、その物性を評価した。まず、両錯体の結晶構造を比較すると、錯体 1 は単層構造であるのに対し、錯体 2 は親銀相互作用による二層構造をとっているという違いが見られた。

次に、両錯体は共に SCO 挙動を示すが、両者はその挙動が大きく異なることが示された。錯体 1 は 1 段階の SCO であり、錯体 2 は 2 段階 SCO であり、大きく転移温度も異なっている。これは、錯体 1 は単層構造であるのに対し、錯体 2 は二層構造であることによるものであると考えられる。

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

今回、 ^{57}Fe Mössbauer 測定をすることができなかった錯体 2 については、今後高スピン状態・中間状態・低スピン状態に相当する各温度で Mössbauer 測定を行い、各温度での鉄サイトの状態を分析する予定である。また、 $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ については軟 X 線による高スピン状態の捕捉(SOXIESST)が観測されており [27]、 ^{57}Co を用いた $\text{Co}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ の発光 Mössbauer 測定により核崩壊による低スピン状態から高スピン状態の捕捉(NIESST) [28] が観測されているので、同様なことが $\text{Co}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ で観測されるかを検討することは重要であると考えられる。また $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ においても SOXIESST 現象が観測されており、[27]NIEEST 現象と SOXIESST 現象の関連性を検討していくことも重要であると考えられる。

references

- [1] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki and T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **6**, 119 (1996).
- [2] J. A. Rodríguez-Velamazán, M. Castro*, E. Palacios, and R. Burriel, T. Kitazawa, and T. Kawasaki, *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 1256 (2007).
- [3] T. Kitazawa, Y. Sato, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **286**, 431 (1996).
- [4] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **311**, 575 (1998).
- [5] Takafumi Kitazawa, Miwa Takahashi, Masashi Takahashi, Masuo Takeda, Miki Enomoto, Akira Miyazaki, Toshiaki Enoki and Masuo Takeda, *J. Radioanal Nucl Chem.*, **239**, 285 (1999).
- [6] T. Kitazawa, K. Hosoya, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, I. Marchuk, S. M. Filipek, *J. Radioanal Nucl Chem.*, **255**, 509 (2003).
- [7] T. Kitazawa, M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **226**, 27 (2014).
- [8] T. Kitazawa, M. Sekiya, T. Kawasaki and M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **237**, 1 (2016).
- [9] K. Hosoya, S. Nishikiori, M. Takahashi and T. Kitazawa, *Magnetochemistry*, **2**, 1 (2016).

- [10] T. Kitazawa, T. Kawasaki, H. Shiina and M. Takahashi, *Croat. Chem. Acta.*, **89**, 111 (2016).
- [11] T. Kitazawa, T. Kishida, T. Kawasaki and M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **238**, 1 (2017).
- [12] C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. A. Real, and A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.* **18**, 507 (2012).
- [13] L. Piñeiro-López, M. Seredyuk, M. C. Muñoz and J. A. Real. *Chem. Commun.*, **50**, 1833 (2014).
- [14] W. Liu, L. Wang, Y-J. Su, Y-C. Chen, J. Tucek, R. Zboril, Z-P. Ni and M-L. Tong, *Inorg. Chem.*, **54**, 8711 (2015).
- [15] O. I. Kucheriv, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, S. Dechert, M. Haukka, I. O. Fritsky, and I. A. Gural'skiy, *Inorg. Chem.*, **55**, 4906 (2016).
- [16] Y. Meng, Q-Q. Sheng, Md. N. Hoque, Y-C. Chen, S-G. Wu, J. Tucek, R. Zboril, T. Liu, Z-P. Ni, and M-L. Tong, *Chem. Eur. J.*, **23**, 10034 (2017).
- [17] L. Piñeiro-López, F. J. Valverde-Muñoz, M. Seredyuk, M. C. Muñoz, M. Haukka, and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **56**, 7038 (2017).
- [18] N. F. Sciortino, F. Ragon, Y. M. Klein, C. E. Housecroft, C. G. Davies, Guy N. L. Jameson, G. Chastanet, and S. M. Neville, *Inorg. Chem.* **57**, 11068 (2018).
- [19] T. Kosone, I. Tomori, C. Kanadani, T. Saito, T. Mochida and T. Kitazawa, *Dalton Trans.*, **39**, 1719 (2010).
- [20] 北清航輔, 北澤孝史, 高橋正, "4-methylpyrimidine を配位子とするスピנקロスオーバー高分子錯体" pp.15-20 平成 30 年度「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 V」, KURNS-EKR-4 (2019)
- [21] J. A. Rodríguez-Velamazán, K. Kitase, E. Palacios, M. Castro, Á. Fernández-Blanco, R. Burriel, T. Kitazawa, *Crystals.*, **9**, 433 (2019).
- [22] G. Miller, S. Narayanaswamy, J. L. Tallon and S. Brooker, *New J. Chem.*, **38**, 1932 (2014).
- [23] R. Kulmaczewski, J. Olguín, J. A. Kitchen, H. L. C. Feltham, G. N. L. Jameson, J. L. Tallon, and S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 878 (2014).
- [24] M. Yamasaki and T. Ishida, *J. Mater. Chem. C.*, **3**, 7784 (2015).
- [25] K. Ridier, S. Rat, H. J. Shepherd, L. Salmon, W. Nicolazzi, G. Molnár and A. Bousseksou, *Phys. Rev. B.*, **96**, 134106 (2017).
- [26] K. Ridier, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, G. Molnár and A. Bousseksou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 9139 (2018).
- [27] A. Y. Mohamed, M. Lee, K. Kitase, T. Kitazawa, J-Y. Kim, D-Y. Cho, *Crystals.*, **8**, 433 (2018).
- [28] T. Sato, F. Ambe, T. Kitazawa, H. Sano, M. Takeda, *Chem. Lett.*, **26**, 1287 (1997)

陽電子寿命測定法を用いた CPL-1 の空孔の研究

Probing the Open Spaces Channels in CPL-1 with Positron Lifetime Spectroscopy

東邦大理¹、東京学芸大環境科学²

上田 大生^{1,2}、佐藤 公法²、北澤 孝史¹

Daiki Ueda^{1,2}, Kiminori Sato², and Takafumi Kitazawa¹

¹Department of Chemistry, Toho University.

²Department of Environmental Sciences, Tokyo Gakugei University.

1. はじめに

金属イオンを架橋配位子で連結し多次元構造を有する配位高分子は、空孔を有することにより、その空孔にゲスト分子を脱着することにより新規な複合物性を発現できる機能性材料として注目されている。そのような配位高分子の中で、Coordination pillared-layer (CPL) metal-organic framework (MOF) はジャングルジム型の配位高分子であり、Cu(II)とピラジンジカルボン酸から成る二次元シートを直線二配位の柱状配位子が架橋した構造をしている[1]。この柱部分が最も短いものはピラジンを用いた CPL-1 であり、CPL-2 以降ではジピリジル系の分子を用いて柱の長さを変化させていく。CPL は多孔性材料であり水素や二酸化炭素、アセチレンなどの小さな分子を吸着することがで

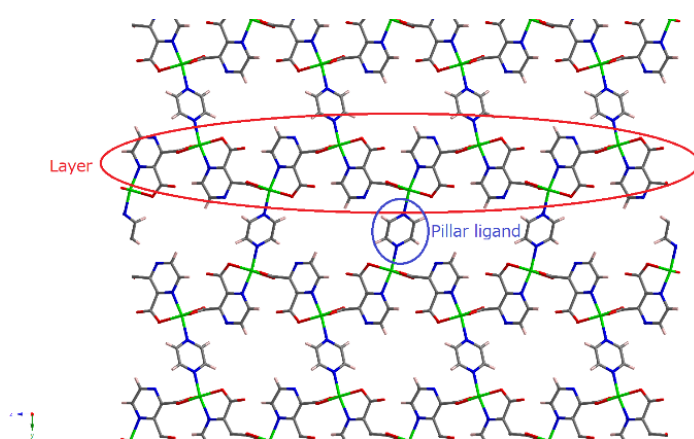


Fig. 1 Schematic illustration of CPL-1 drawn with the crystallographic data available from Cambridge Crystallographic Data Center

きるため、分子篩やガス貯蔵材として利用することが期待されている[2-4]。そのため CPL は単結晶 X 線構造解析による先行研究とその構造データが報告されてきた。Cambridge Crystallographic Data Center の結晶構造データによると CPL-1 には二次元シートに対して平行な方向に ~ 0.6 nm、垂直な方向に ~ 0.4 nm の楕円型の筒状空孔が空いている[5]。しかし、CPL は二次元シート間の柱の長さが長くなるに連れて結晶性が悪くなるため、この CPL-1 以外のものでは単結晶のデータは報告されてなく、粉末 X 線回折を用いた Rietveld 分析から構造決定を行われてきた[6-7]。そこで、粉末試料のまま空孔のサイズ評価を行える分析法として陽電子寿命測定法が知られている。陽電子を当てると MOF 中では*ortho*-ポジトロニウム (*o*-Ps)、

para-ポジトロニウム (*p*-Ps)、陽電子のままの 3 形態があり、それぞれ異なる消滅時間を示す。*o*-

Ps は空孔壁面からの電子とピックオフ消滅をするため、陽電子寿命スペクトルから *o*-Ps の消滅時間を求め、空孔のサイズ分布を得ることができる。本研究では、CPL-1 の粉末を合成し元素分析、粉末 X 線回折により同定した後、陽電子寿命測定から得たサイズ分布が X 線構造解析によるデータと一致するか比較した。

2. 合成

合成は、自己集積化反応により、基本的に文献の方法によって行った。原料となるすべての試薬は Sigma-Aldrich から購入し、さらなる精製なしに用いた。CPL-1 の組成式は $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pz})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (pzdc = 2,3-pyrazine dicarboxylic acetate; pz = pyrazine) で表される[8]。まず、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.00 mmol) を水 100 mL に溶かし、滴下漏斗に入れ、 Na_2pzdc (1.00 mmol) と pz (0.50 mmol) を水 (50 mL) /メタノール (50 ml) の混合溶媒に溶かした溶液に約 1 時間かけて滴下しながら攪拌した。この時、滴下量が半分を越したあたりで青色の沈殿が生成し始めた。滴下後は、メンバランズフィルターを用いて吸引ろ過し、2 時間真空乾燥して青色粉末を得た[9-11]。化合物の同定は、元素分析および粉末 X 回折測定により行った。

3. 測定

陽電子寿命測定法はオングストロームスケールの自由体積を特定するために行なった。試料に注入された陽電子の一部は電子-陽電子の束縛状態である Ps を形成する。一重項の *p*-Ps は電子と陽電子のスピンの逆平行であり、三重項の *o*-Ps はスピンの平行な状態であり、1 : 3 の割合で生成する。したがって、試料中では *p*-Ps、*o*-Ps、自由陽電子の 3 つの状態が存在している。*p*-Ps は 511 keV の 2 本のガンマ線を放出し、 ~ 125 ps で消滅する。自由陽電子は極性基などの負に帯電している部分に捕まり ~ 450 ps で 2 光子を放出して消滅する。*o*-Ps の陽電子は MOF 空孔中の壁面に束縛されている電子の一つと 2 光子消滅する。この寿命はオングストロームスケールの空孔に局在化してからおよそ数 ns である。この過程のことを *o*-Ps のピックオフ消滅と言い、寿命時間 $\tau_{o\text{-Ps}}$ は Tao-Eldrup のモデルに示される自由体積半径 R の大きさに依存する[12-13] :

$$\tau_{o\text{-Ps}} = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right]^{-1} \quad (1)$$

ここで、 $R_0 = R + \Delta R$ であり、 $\Delta R = 0.166$ nm は *o*-Ps の陽電子が消滅するときを感じる自由体積空間の電子層の厚さを示す。陽電子線源にはカプトン薄膜で覆われた ^{22}Na を用い、試料粉末に埋めて測定を行った。陽電子寿命スペクトルからのサイズ分布は LT コードを用いて評価した[14]。

4. 結果と考察

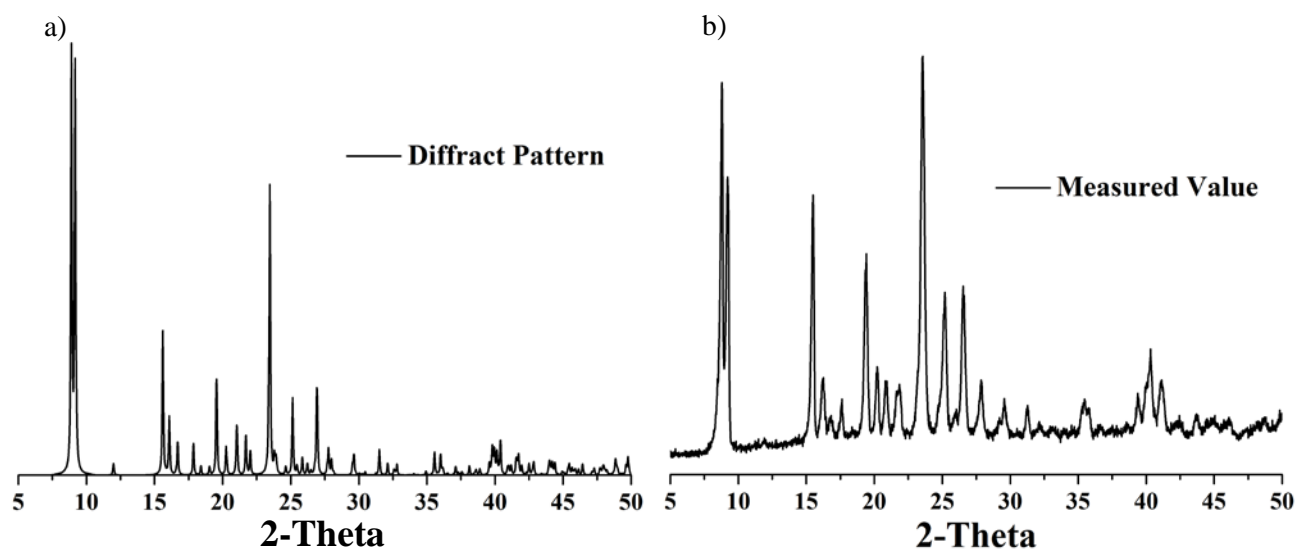


Fig. 2 a) Simulated and b) experimental X-ray powder diffraction diagrams of CPL-1 after drying in vacuum.

合成した CPL-1 は、既報の結晶学的データからも空孔を有する配位高分子である。粉末 X 線パターンからそれが支持される。その空孔は等方的な球状な空間でなく異方的な棒状な空間である。Fig. 2 は合成した CPL-1 の粉末 X 線回折のパターンを既報の結晶学的データからのシミュレーションと比較したものである [5,8]。それぞれのピーク位置はシミュレーションと一致した。CHN 元素分析の結果と粉末 X 線回折の結果から合成物は CPL-1 であると同定した。陽電子寿命測定法により、オングストロームスケールの CPL-1 の自由体積を見積もったところ、CPL-1 に存在する空孔のサイズは、分布を示しており、 ~ 0.24 nm を中心に広がっている。この空孔サイズは、ref.2 の結果と矛盾していない。この空孔サイズは他に報告されている MOF である zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 の持つ空孔サイズ (~ 0.95 nm) などと比べてもかなり小さいことがわかる [15]。また、CPL-1 を構成する二次元シート間の幅は ~ 0.4 nm であり、二次元シートに対して平行な方向、すなわち柱配位子間の距離は ~ 0.6 nm である。Ps はより径の短い方向に拡散律速することを考えると、Ps は二次元シートに対して平行な方向のサイズを見ており、このデータは X 線回折で見た空孔サイズとおよそ一致していると言える。サイズ分布の広がりが多い事は柱配位子であるピラジンが上下の二次元シートとの間で架橋配位し、その方向でソフトに空孔が伸縮し、空孔サイズが分布していることが考えられる。あるいは、元素分析にずれがあることにより、空孔空間に水分子が部分的に包接されている可能性も示唆される。

5. まとめ

本研究において、CPL-1 を合成し、そのオングストロームスケールの空孔を陽電子寿命法を用いて観測した。結果として、Ps は ~ 0.24 nm という他の MOF よりも小さな空孔を観測し、拡散方向を楕円型の一方向だけ捉えて分布を得ることができた。一方、単結晶 X 線構造解析のデータから

は、 $\sim 0.4 \text{ nm} \times \sim 0.6 \text{ nm}$ の空孔があることがわかっており、陽電子が観測している空孔は結晶学的空孔とは異なることがわかった。

このことから、陽電子寿命測定法は CPL MOF の二次元シート間の空孔特性を観測できる強力なツールとして利用できることがわかった。

参考文献

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. -I. Noro: *Angew. Chem.* **43** (2004) 2334.
- [2] Z. Fang, G. Lidong, G. Bixuan, L. Liangying, Z. Zhiguo, Y. Qiwei, Y. Yiwen, S. Baogen, R. Qilong and B. Zongbi: *ACS appl. Mater. Interfaces.* **11** (2019) 28197.
- [3] D. Li and K. Kaneko: *J. Phys. Chem. B.* **104** (2000) 8940.
- [4] L. M. Foo, R. Matsuda and S. Kitagawa: *Chem. Mater.* **26** (2014) 310.
- [5] <https://www.ccdc.cam.ac.uk>
- [6] E. Nishibori, M. Takata, K. Kondo, M. Sakata, Y. Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakata and N. Ikeda: *J. Phys. Chem. Solids.* **62** (2001) 2095.
- [7] H. M. Rietveld: *J. Appl. Cryst.* **65** (1969) 2.
- [8] M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka and K. Seki: *Angew. Chem.* **38** (1999) 140.
- [9] R. Kitaura, R. Matsuda, Y. Kubota, S. Kitagawa and M. Kobayashi: *J. Phys. Chem. B.* **109** (2005) 23378.
- [10] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, V. Belosludov, C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe and Y. Mita: *Nature* **436** (2005) 238.
- [11] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, C. Kobayashi, S. Horike and M. Takata: *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 14063.
- [12] S. J. Tao: *Chem. Phys.* **56** (1972) 5499.
- [13] M. Eldrup, D. Lightbody and J. N. Sherwood: *Chem. Phys.* **63** (1981) 51.
- [14] J. Kansy: *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. A.* **374** (1996) 235.
- [15] Louis Longley, Sean M. Collins, Shichun Li, Glen J. Smales, Ilknur Erucar, Ang Qiao, Jingwei Hou, Cara M. Doherty, Aaron W. Thornton, Anita J. Hill, Xiao Yu, Nicholas J. Terrill, Andrew J. Smith, Seth M. Cohen, Paul A. Midgley, David A. Keen, Shane G. Telfer and Thomas D. Bennett: *Chem. Sci.* **10** (2019) 3592.

$^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ プローブを用いた SrTiO_3 の局所構造観察

Observation of Local Fields at the $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ probe in SrTiO_3

金沢大人社¹, 金沢大理工², 京大複合研³

小松田沙也加¹, 佐藤 渉², 大久保嘉高³

S. Komatsuda¹, W. Sato², and Y. Ohkubo³

¹ Institute of Human and Social Sciences, Kanazawa Univ.

² Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

³ Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.

1. はじめに

チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)は立方晶に属し、中心対称性を有するペロブスカイト酸化物である。頂点共有した TiO_6 酸素八面体の空隙に Sr サイト原子が充填された構造を持ち、光触媒材料や熱電材料、圧電帯等の幅広い応用が期待されている物質である。 Ti^{4+} サイトに対し価数が低くイオン半径の小さい Ga^{3+} や In^{3+} 等の不純物元素が置換されると、ドーパント近傍に電荷補償の酸素欠陥 V_o を生じたり、結晶格子の収縮による歪みが生じることで量子構造が変化し光触媒機能等の物性を向上させると報告されている[1]。一方で3価の不純物元素が Sr^{2+} の位置を置換してドナーとして電気伝導性向上へ寄与する可能性も示唆されている。このように不純物元素の占有状態が SrTiO_3 の物性を制御する重要な因子となっており、 SrTiO_3 の物性をより精密に制御・設計するには、微量導入された不純物元素の占有サイトと果たす機能を原子レベルで調べた情報が必要不可欠である。

そこで我々は、 SrTiO_3 に $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ を導入し、これをプローブとして用いた γ 線摂動角相関 (TDPAC) 法により SrTiO_3 の局在量子構造を研究している。本研究では TDPAC 測定のプロープであり、かつ SrTiO_3 の有力な不純物元素の一つである $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ を用いることで SrTiO_3 中の不純物の存在状態を原子レベルで直接観測することができる。本稿では SrTiO_3 中 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ の摂動角相関スペクトルを異なる温度で測定した結果を示し、 SrTiO_3 中の In の占有サイトと、その温度依存性について報告する。

2. 実験

化学量論組成比で $\text{Sr} : \text{Ti} = 1 : 1$ となるように、 SrCO_3 と TiO_2 の粉末を測り取り、メノウ乳鉢を用いて1時間混合して得られた粉末試料を錠剤成型した。Ti の原子数に対し約 100 ppt の ^{111}In 塩酸溶液をペレットに滴下し、空气中 1473 K で 24 時間焼成した。得られた試料を粉碎して石英管に入れ、室温から 1000 K の範囲で TDPAC 測定した。 ^{111}In 塩酸溶液を滴下していない試料についても同時に作成して XRD 測定を行い、 SrTiO_3 が生成していることを予め確認した。摂動角相関測定には BaF_2 シンチレータによる4検出器法を採用した。本分光法は、プローブからカスケード壊変で放出される $\gamma_1 - \gamma_2$ 線の同時係数を計数することで、 $\gamma_1 - \gamma_2$ の角度異方性の時間変動を γ 線の放出時間差

t の関数として観測し、電場勾配や磁場に関する情報を得る手法である。4 検出器系を用いる場合の角度異方性は、理論的に以下の関数で表される。

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

ここで A_{kk} は角相関係数といい角度異方性の大きさを表す。 $G_{kk}(t)$ は時間微分摂動係数であり、摂動に関するすべての情報を含んでいる。 $N(\theta, t)$ は遅延同時計数値である。

3. 結果と考察

Fig. 1 に得られた SrTiO₃ の TDPAC スペクトルを示す。Fig. 1(a)～(d) は各測定温度で測定した試料の TDPAC スペクトル、Fig. 1(e) は Fig. 1 (a)～(d) 測定後、再び試料を室温に戻して得られた TDPAC スペクトルである。試料中に磁性原子が含まれていないため、スペクトルはプローブ核 ($I = 5/2$) と核外場との電気四重極相互作用を反映する摂動パターンであると考え解析を行った。静的な時間微分摂動係数 $G_{22}^{\text{static}}(t)$ は以下の式で表される。

$$G_{22}^{\text{static}}(t) = \frac{1}{5} \left[1 + \frac{13}{7} \cos(6\omega_Q t) + \frac{10}{7} \cos(12\omega_Q t) + \frac{5}{7} \cos(18\omega_Q t) \right] \quad (2)$$

ここで ω_Q は(3)式のとおりプローブ核位置での電場勾配テンソルの主軸成分 V_{zz} に比例する。

$$\omega_Q = - \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (3)$$

室温で測定したスペクトルについては軸対称な電場勾配を仮定し、次式で表される 3 つの成分を仮定した(4)式で最小二乗フィッティングを行った。

$$G_{22}(t) = f_1 G_{22}^{\text{static I}}(t)_{\omega_1} + f_2 G_{22}^{\text{static II}}(t)_{\omega_2} + (1 - f_1 - f_2) \quad (4)$$

Table 1 に解析の結果得られたパラメータを示す。 $f_1, f_2, 1 - f_1 - f_2 (= f_3)$ の成分で表される 3 つの電場勾配は、分布が見られないことから、プローブは 3 種類のサイトを均一に占有していることが示唆された。またそのうちの f_3 成分は電場勾配値が 0 の横軸に平行な無摂動のスペクトルパターンであった。立方晶ペロブスカイト構造をとる SrTiO₃ 中の Sr や Ti サイト位置の電場勾配は本来 0 であることから、この f_3 成分は欠陥の無い Sr もしくは

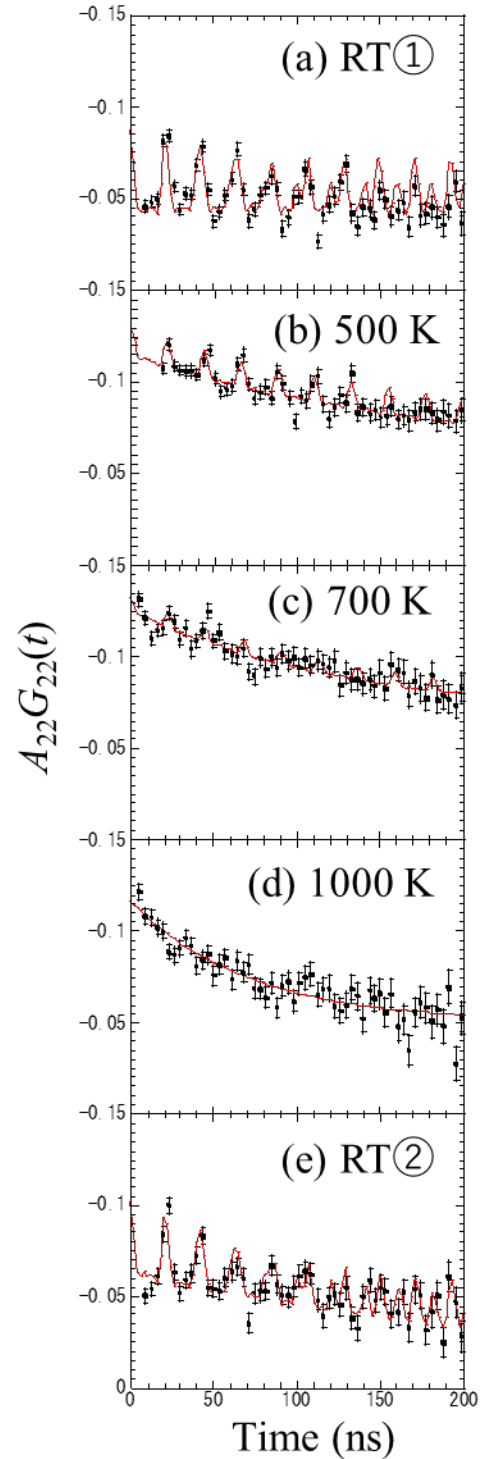


Fig. 1 TDPAC spectra of ¹¹¹Cd (← ¹¹¹In) in SrTiO₃. The annealing temperature are indicated.

Ti サイト位置を置換した $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ 由来の成分であると考えられる。残りの f_1, f_2 の 2 成分の占有サイトの候補として、電場勾配の値が 0 ではないことから、格子間隙を占有しているか、もしくは近傍に欠陥が存在する Sr, Ti サイトを占有している可能性が挙げられる。スペクトルの解析結果から、これら 2 成分の電気四重極周波数には分布がなく、プローブは均一に 2 種類のサイトを占有していることから、 ^{111}In は Sr, Ti の 2 種類のサイトを占めており、かつ近傍に欠陥が存在する状態 (以後、 $^{111}\text{In-defect}$ と表す) である可能性が高いと考えられる。先行研究において、 Ti^{4+} の位置に 3 価の陽イオンが置換すると、その置換サイト近傍に電荷補償のため酸素空孔が形成することが報告されている [2] ことも $^{111}\text{In-defect}$ の形成を示唆している。またそのときプローブ近傍に存在する defect として有力な候補は酸素空孔だと考えられる。

Fig. 1(b)~(d) について、500~1000 K の高温で測定したスペクトルはいずれも指数関数的に減衰する成分 (f_4 とする) を含んでいる。これはプローブ核外場がプローブの中間準位に対して高速で変動する場合に観測される典型的な現象であり、プローブ核が動的な摂動を受けていることを示唆している。動的な時間微分摂動係数 $G_{22}^{\text{dynamic}}(t)$ は以下の式で表される。

$$G_{22}^{\text{dynamic}}(t) = \exp(-\lambda t) \quad (5)$$

ここで λ は緩和定数であり、プローブ核と核外場との相関時間に比例する。Fig. 1(b)~(d) は、静的な時間微分摂動係数 $G_{22}^{\text{static}}(t)$ と動的な時間微分摂動係数 $G_{22}^{\text{dynamic}}(t)$ を含む (6) を用いて解析した。

$$G_{22}(t) = f_1 G_{22}^{\text{static I}}(t)_{\omega_1} + f_4 G_{22}^{\text{dynamic}}(t) + (1 - f_1 - f_4) \quad (6)$$

500 K~700 K は、室温で観測された 3 成分のうち、 $^{111}\text{In-defect}$ 由来と考えられる f_1, f_2 の成分割合が大きく減少し、引き換えに動的摂動成分 f_4 が出現した。さらに測定温度が高い 1000 K の TDPAC スペクトルでは、 $^{111}\text{In-defect}$ 成分である f_1, f_2 は完全に消失し、動的摂動成分 f_4 と電場勾配 0 の成分 f_3 のみとなった。この解釈として、500 K 以上の高温では $^{111}\text{In-defect}$ 状態が解離し、酸素空孔であると考えられる defect が熱拡散することでプローブ核が動的摂動を受けた可能性が考えられる。この解釈は、温度が高くなるにつれてスペクトルの緩和が遅くなっている現象とも矛盾しない。この現象は高温になればなるほど、defect の熱拡散頻度が増加して相関時間が短くなったためと解釈

Table 1 Parameter values obtained by least-squares fits on the TDPAC spectra of $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ in SrTiO_3 .

	ω_1 (10^6 rad s^{-1})	f_1 (%)	ω_2 (10^6 rad s^{-1})	f_2 (%)	ω_3 (10^6 rad s^{-1})	f_3 (%)	λ (10^6 s^{-1})	f_4 (%)
RT①	48.9(1)	32.8(13)	52.1(2)	16.4(15)	0	50.8(20)	—	—
500 K	47.2(2)	10.9(11)	—	0	0	46.7(90)	5.77(231)	42.4(90)
700 K	46.0(3)	5.6(14)	—	0	0	50.1(57)	7.48(192)	44.3(57)
1000 K	—	0	—	0	0	42.7(27)	14.0(21)	57.3(27)

できる。高温での TDPAC 測定後、温度を再び室温に戻して同じ試料を室温測定すると、初めに室温で観測した成分をほとんど再現したことから、この一連の反応は温度に対して可逆的に変化する現象であることも分かった。

4. まとめ

本稿では SrTiO₃ 中 ¹¹¹Cd(←¹¹¹In) の摂動角相関スペクトルを異なる温度で測定した結果を示し、SrTiO₃ 中の In の占有サイトと、その温度依存性について議論した。その結果、室温測定で得られた TDPAC スペクトルより、In は SrTiO₃ 中に均一に分散して 3 種類の占有サイトを占めることが分かった。そのうちの 1 成分は SrTiO₃ の完全結晶中の Sr もしくは Ti サイトのいずれかを置換している成分であると考えられ、この成分は温度による依存性は殆ど見られなかった。残りの 2 種類の占有サイトについては、In が Sr と Ti サイトをそれぞれ占有し、そのすぐ近傍に欠陥が存在している In-defect の状態である可能性が示唆された。Ti⁴⁺ の位置に 3 価の陽イオンが置換すると、その置換サイト近傍に電荷補償のための酸素空孔が形成すると報告されていることから、この defect は酸素空孔である可能性が最も高いと考えられる。また、500 K 以上の高温では In-defect 由来の成分が消失して引き換えにスペクトルの緩和現象が観測された。これは In-defect 状態が高温で解離して defect が熱拡散する現象を観測したことを示唆する。今後はこの高温での defect の熱拡散について、より詳細な温度依存性のデータを取得し拡散頻度を定量的に調べる予定である。

【参考文献】

- [1] H. Lyu *et al.* Chem. Sci. **10**, 3196 (2019).
- [2] P. Andreasson *et al.* Phys. Rev. B **80**, 212103 (2009).

不安定核スピン緩和を利用した $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中ポーラロンの状態観察

Polaronic Local Structures in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Observed through Spin Relaxation of Unstable Nuclei

金沢大理工¹、金沢大院自然²、金沢大人社³、阪大院工⁴、福岡大理⁵、京大複合研⁶
佐藤 渉^{1,2}、小松田沙也加³、清水弘通²、盛一遼平²、阿部 聡^{1,2}、渡辺祥太²、
小松俊介²、寺井智之⁴、川田 知⁵、大久保嘉高⁶

W. Sato^{1,2}, S. Komatsuda³, H. Shimizu², R. Moriichi², S. Abe^{1,2}, S. Watanabe², S. Komatsu²,
T. Terai⁴, S. Kawata⁵, and Y. Ohkubo⁶

¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

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

³Institute of Human and Social Sciences, Kanazawa Univ.

⁴Graduate School of Engineering, Osaka Univ.

⁵Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka Univ.

⁶Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.

1. はじめに

ペロブスカイト型マンガン酸化物 (AMnO_3) の中には、磁気転移にともなって電気抵抗が桁違いで変化する超巨大磁気抵抗効果 (CMR) を示す化合物が存在している。従来、CMR の発現機構は Mn^{3+} - Mn^{4+} 間での e_g 電子のホッピングによる二重交換相互作用によって説明されてきたが、電荷や軌道の秩序やナノスケールレベルでの不均質な構造 (inhomogeneous structure) が CMR の磁性発現に関わっているとする研究例も多数報告されている。従って、マンガン酸化物を機能性材料として応用するためには、バルクの物性情報に加えて磁気輸送現象を微視的に調べるのが重要となる。そこで本研究ではマンガン酸化物の中でも顕著な CMR 効果を示す $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_C \sim 250$ K) を研究対象とし、極微量の放射性プローブ核種を試料に導入して、 γ 線摂動角相関法 (PAC) によってプローブ核位置での超微細場を測定した。特に A サイトに導入された金属イオンの種類や濃度によってマンガン酸化物の磁気特性は大きく影響を受けることが知られているため、本研究においても A サイトにプローブを導入して、磁気転移点前後での局所場の変化を観測している。我々の先行研究では、A サイトに導入した ^{140}Ce ($\leftarrow^{140}\text{La}$)核位置における内部磁場が磁気転移の前後で大きく変化することを明らかにしているが[1, 2]、今回の報告は、磁気転移点前後における局所構造変化に関するものである[3]。 Mn^{3+} では1つの e_g 電子によるヤーン・テラー効果が観測されることが知られており、 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ においてもこの効果によって Mn イオン周辺にポーラロンが形成されるとの報告がある。そこで本研究では、A サイトを置換することが期待される ^{111}Cd ($\leftarrow^{111m}\text{Cd}$)プローブを試料に導入して局所場を測定し、非磁性プローブ核周辺の歪んだ電荷分布を感度良く測定することで、磁気転移点前後におけるポーラロンの挙動を追跡した。

2. 実験

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ は次に述べる固相反応で合成した。 La_2O_3 、 MnO_2 および CaCO_3 を当該量秤量して混合し、空气中 1273 K で 12 時間仮焼結した後、再び混合・錠剤成型して空气中 1473 K で 96 時間焼結した。その後、粉末 X線回折法と磁化測定により目的の試料が合成されていることを確認した。 ^{111}Cd ($\leftarrow^{111m}\text{Cd}$)プローブについては、京大複合研の研究用原子炉において ^{110}Cd で濃縮した CdO に

中性子を照射することによって生成した。この放射性の粉末 $\text{Cd}^{(111\text{m})}\text{CdO}$ を $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ と混合し、空气中 1373 K で 45 分間焼結して試料にプローブを導入した。PAC 測定には BaF_2 シンチレータによる従来の 4 検出器法を採用し、室温、201 K、77 K、4.2 K で PAC スペクトルを得た。 $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブの壊変図を Fig. 1 に示す。本研究ではカスケード γ 線の角度 θ および $\gamma_1 - \gamma_2$ の放出時間差 t における遅延同時係数値 $N(\theta, t)$ を次の(1)式で処理することによって、 γ 線の放出方向の異方性の時間変動 $A_{22}G_{22}(t)$ を得た。

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

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

3. 結果と考察

Fig. 2 に $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中に導入された $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111\text{m}}\text{Cd})$ プローブの PAC スペクトルを示す。室温のスペクトル (Fig. 2(a)) では、 T_c よりも高温であることを考慮して、電気四重極相互作用による摂動を仮定して解析を行った。この結果、電場勾配と非対称パラメータの大きな成分 (C1) と両者ともに比較的小さな成分 (C2) の 2 成分で解析することにより、データをよく再現することができた。解析で得られたパラメータを Table 1 に示す。ここで注目すべきは、C1 および C2 の成分強度がほぼ 7:3 の比になっていることである。この割合は、試料中の Mn^{3+} と Mn^{4+} の存在比と一致しており、それぞれの成分に対応するプローブが Mn^{3+} と Mn^{4+} の近傍に存在している可能性を示唆している。即ち、ヤーン・テラー効果は Mn^{3+} 周辺に格子歪みを及ぼすため、 Mn^{3+} の近傍に位置する Cd プローブ核周辺も対称性の低い電荷分布をとっているものと推測できる。

T_c 以下の温度 (201 K) で得られた Fig. 2(b) のスペクトルについては、室温のそれと異なる摂動を示している。解析の結果、C1 成分の振動パターンが消失し、C2 成分のみ残存していることが確認された。解析は以下の(2)式を用いて行った。

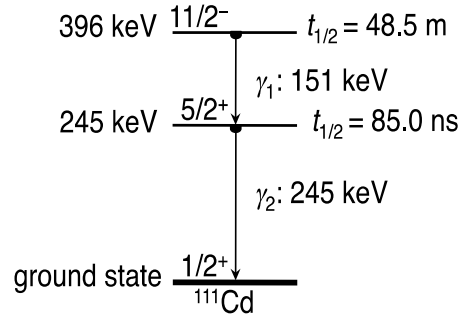


Fig. 1. Simplified decay scheme of $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111\text{m}}\text{Cd})$.

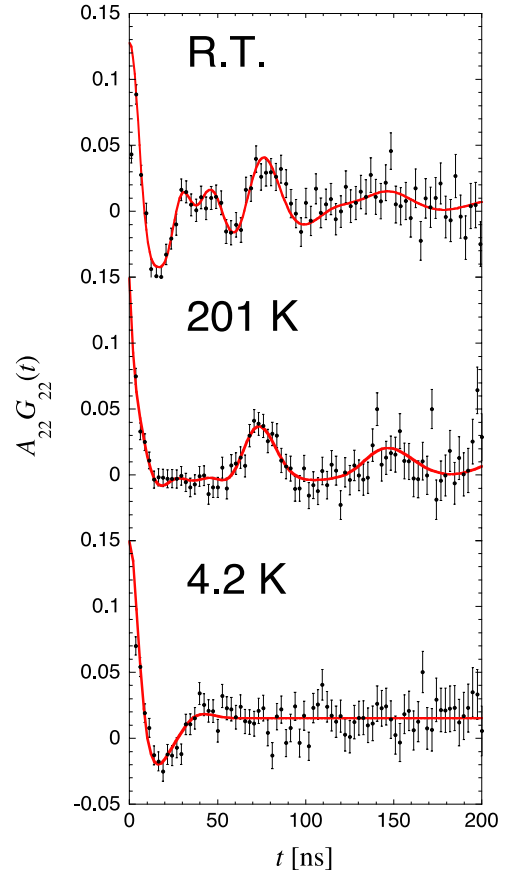


Fig. 2. PAC spectra of $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111\text{m}}\text{Cd})$ in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ measured at temperatures indicated.

Table 1. Hyperfine interaction parameter values obtained by least-squares fits on the TDPAC functions of $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111\text{m}}\text{Cd})$ in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Temp.	Comp.	ω_Q (Mrad s $^{-1}$)	η	δ (%)	λ (10 8 s $^{-1}$)	Fraction (%)	B_{hf} (T)
R.T.	C1	21.0(1)	0.51(1)	14(1)	—	69(1)	—
	C2	14.0(1)	0.19(1)	12(1)	—	31(1)	—
201 K	C1	—	—	—	8.0(53)	63(5)	—
	C2	14.1(2)	0.09(1)	9(2)	—	39(5)	< 0.048
77 K	C1	—	—	—	4.1(9)	59(16)	—
	C2	14.0(1)	0.21(1)	12(1)	—	41(11)	< 0.048
4.2 K	Single	18.7(6)	0.41*	42(4)	—	100	—

*Fixed to the weighted mean value of η at room temperature.

$$G_{22}(t) = f \exp(-\lambda t) + (1-f) \left[\sigma_{2,0} + \sum_{n=1}^3 \sigma_{2,n} \cos(\omega_n t) \right] \quad (2)$$

ここで $G_{22}(t)$ は時間微分摂動係数、 f は C1 の成分比、 λ は核スピンの緩和定数、 σ は非対称パラメータ (η) の関数である。 ω_n は電気四重極周波数 (ω_Q) の関数であり、分布 (δ) を仮定している。測定温度は T_c 以下であるため、内部磁場 (B_{hf}) と電場勾配の存在を仮定して解析を試みたが、 $B_{hf} < 0.048$ T という結果が得られたため、電気四重極相互作用による摂動成分のみで解析した。解析結果を同様に解析した 77 K での結果と共に Table 1 に示す。C1 成分が速い指数関数緩和を示す現象は、プローブ核が相関時間の長いなんらかの動的摂動を受けていることを示唆している。測定温度が T_c 以下の 201 K であることを考慮すると、二重交換相互作用を介する e_g 電子のホッピングがプローブ核近傍の局所場に揺動を与え、これがプローブ核の動的スピン緩和の原因になった可能性が考えられる。

さらに低温 (4.2 K) にすると、PAC スペクトルに再び変化が生じた (Fig. 2(c))。このスペクトルは、周波数分布の大きな単一成分で解析した。Table 1 に解析結果を示す。201 K (および 77 K) で観測された動的緩和現象が 4.2 K で観測されないのは、プローブ核近傍の局所場の揺動が凍結したことを示唆しており、これは e_g 電子の運動にポーラロンによって形成された局所構造が追従できなくなった結果であると推測できる。成分が単一化は、この温度で局所構造の歪みが系全体に広がったことを示唆している。解析によって得られた ω_Q の値 (= 18.7 Mrad s $^{-1}$) が、室温で得られた C1 と C2 の成分比の重み付き平均値と一致することは、この解釈の妥当性を裏付けている。

4. まとめ

ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中の局所場を摂動角相関法によって測定した結果、 T_c 以上では部分的にヤーン・テラーポーラロンによって形成された局所的歪みが存在していることが分かった。 T_c 以下の 201 K と 77 K では、 e_g 電子のホッピング運動が誘起する動的摂動を反映した核スピン緩和現象が観測された。この動的揺動は 4.2 K では凍結し、一様な歪みの構造が系全体に広がったことを示唆するスペクトルが得られた。本研究で得られた局所構造の情報は、 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の物性の詳細な理解に資するものと考えられる。

【参考文献】

- [1] W. Sato, N. Ochi, A. Taniguchi, T. Terai, T. Kakeshita, A. Shinohara, and Y. Ohkubo, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **8**, 89 (2007).
- [2] W. Sato, S. Komatsuda, A. Osa, T. K. Sato, and Y. Ohkubo, *Hyperfine Interact.* **237**, 113 (2016).
- [3] W. Sato, S. Komatsuda, H. Shimizu, R. Moriichi, S. Abe, S. Watanabe, S. Komatsu, T. Terai, S. Kawata, and Y. Ohkubo, *Phys. Rev. B* **100**, 184111 (2019).

摂動角相関法を用いたウルトラファインバブルの内部圧力測定

Measurement of the Internal Pressure of Ultrafine Bubble Using the Perturbed Angular Correlation Technique

京大複合研¹、京大院理²、京大生存研³、滋賀大教⁴

谷垣実¹、山倉拓哉²、上田義勝³、谷口秋洋¹、徳田陽明⁴、大久保嘉高¹

M. Tanigaki¹, T. Yamakura², Y. Ueda³, A. Taniguchi¹, Y. Tokuda⁴, and Y. Ohkubo¹

¹Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

²Graduate School of Science, Kyoto University

³Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University

⁴Faculty of Education, Shiga University

はじめに

泡は我々の生活でも身近なごくありふれた、その機能性が様々な局面で影響し活用される重要な物理現象である。たとえば流体中に発生した泡の消滅に伴うジェット流によるエロージョン（壊食）は機械や配管、スクリーなどの寿命を左右して重大な事故の原因ともなる一方、この効果を利用した洗浄や切断加工も行われている。

こういう泡の中でも近年注目を浴びているのが大きさ $1\ \mu\text{m}$ 未満のウルトラファインバブルである[1]。ウルトラファインバブルが様々な作用をすることは経験的に知られており、橋梁の塩分除去、樹脂加工品や半導体基板の洗浄、土壌や工場排水の浄化作用、農作物や水産物の生育促進や品質向上など産業界の幅広い分野で応用や実用化が進んでいる[2]。

その一方でウルトラファインバブルの基礎的な研究は進んでいない。一般の泡の内部圧力をよく説明するヤング=ラプラス方程式で求めたウルトラファインバブルの内部圧力は他の泡に比べて著しく高い。例えば、常温常圧の水の中に存在する $100\ \text{nm}$ の大きさの泡では 15 気圧にも達し、内部の気体が短時間で溶解して泡が消失してしまう。そのため、ウルトラファインバブルの安定性の議論の上では内部圧力が極めて重要な情報であるが、まだ実験的な観測は行われていない。

このような研究の進まない大きな原因はウルトラファインバブルの大きさが $100\ \text{nm}$ 程度と可視光の波長よりも小さいことで、例えば、可視光の波長より小さいがために光の散乱による間接的な観測しか行えず、同じ大きさの溶媒中のゴミと区別することが著しく困難になる。この直接観測の困難さや内部圧力の問題から、ウルトラファインバブルの存在自体に疑問を持つ研究者もいるのが現状である。

ところで、原子核の励起準位の γ - γ 角相関測定は核構造の研究のための重要な手法で、1960～70年代にヨウ素の同位体の γ - γ 角相関測定が行われている[3][4]。その際、ヨウ素の同位体は Xe ガスに中性子照射して生成した放射性 Xe のベータ崩壊で生成していたが、Berek らは非対称度が Xe ガス圧力に依存することを報告しており[5][6]、これが当時の核構造研究の障害となっていた。しかしこの圧力依存性は、ヨウ素同位体の γ - γ 角相関測定で Xe ガスの圧力決定が可能であることを示している。つまり、Xe でつくったウルトラファインバブル中に圧力依存性が既知の放射性ヨウ素をプローブとして導入して角相関測定すれば、内部圧力を直接測定できることになる。

そこで、今回天然 Xe ガスで生成したウルトラファインバブルについて、中性子照射によりバブル内に生成した ^{125}I の 55 - $188\ \text{keV}$ γ - γ カスケードの角相関測定を行い、内部圧力の決定を試みたので報告する。

実験

ウルトラファインバブルの発生装置として FBG RMUTL-KVM10 を使用し、古河薬品工業製高純度精製水 05-200 中に天然 Xe ガスのウルトラファインバブルを加圧溶解法により生成した。Nanosight LM-10 で測定した平均粒径は $200\ \text{nm}$ であった。このウルトラファインバブル水と比較対象となる天然 Xe の飽和水溶液をそれぞれ $4.5\ \text{cm}^3$ の PP 容器に $4\ \text{cm}^3$ 封入したものを用意して、

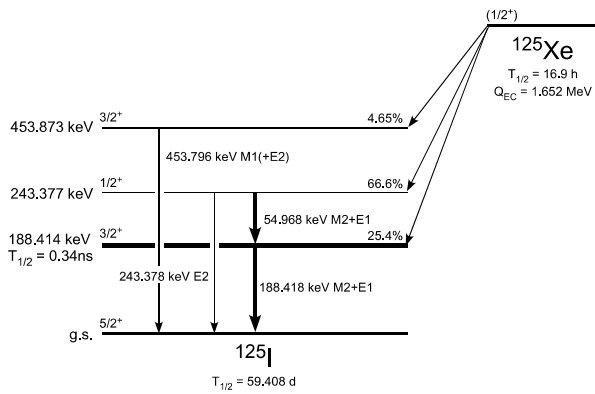


図1 ^{125}I の崩壊図。55 keV – 188 keV の γ - γ 角相関測定をおこなった。

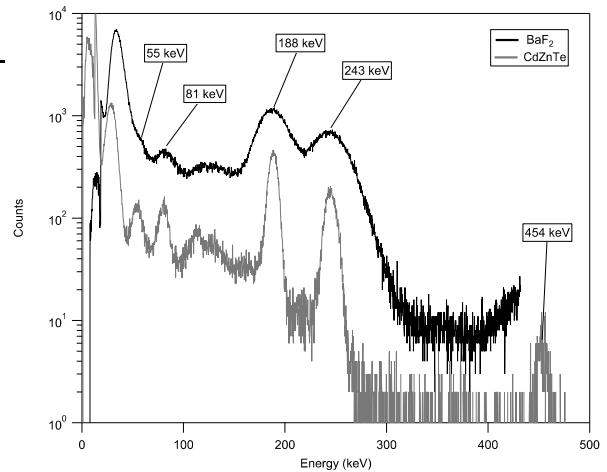


図2 CdZnTe 検出器と BaF₂ 検出器で得られたスペクトル。

京都大学複合原子力科学研究所 5 MW 原子炉の傾斜照射孔 (5 MW 時の中性子束密度は 9.6×10^{11} n/cm²) で照射した。プローブとなる ^{125}I はこの熱中性子照射により $^{124}\text{Xe}(n,\gamma)^{125}\text{Xe}$ で生成された ^{125}Xe (半減期 16.9 時間) の軌道電子捕獲反応により生成される。 ^{125}Xe の崩壊図を図に示す。

原子炉の運転パターンの都合上、飽和 Xe 水試料を 1 MW で 20 時間照射し、その 22 時間後にウルトラファインバブル水試料ともう一つの飽和 Xe 水試料を 5 MW で 4 時間照射した。この時の積算照射量は各試料につき 1.4×10^{16} n/m² である。5 MW 照射で使った試料は 1 MW 照射で使用するものと同時に用意し、5 MW の照射時まで冷蔵庫で約 4°C で保存した。

照射後は容器が放射線損傷で劣化していたため、ドラフト内で開封して新しい PP 容器につめかえた後角相関測定を行った。角相関測定には CdZnTe 検出器 (Kromek 社 GR1-A) と 1.5 inch × 1 inch の BaF₂ 検出器を用いた。CdZnTe 検出器で 55 keV の γ 線を、BaF₂ 検出器で 188 keV の γ 線を検出することで測定系のエネルギー分解能と検出効率を確保した。CdZnTe 検出器と BaF₂ 検出器で測定した γ 線スペクトルを図に示す。2 台の BaF₂ 検出器を 90 度を成すように配置し、CdZnTe 検出器との角度が 180- θ 度と θ +90 度を同時に測定できるようにした。5 MW 時のウルトラファインバブル水のものを図 3 に、1 MW 時の Xe 飽和水のものを図 4 に示す。

角相関の角度依存性は角相関係数 A_{22} および減衰係数 $G_{22}(\infty)$ を用いて

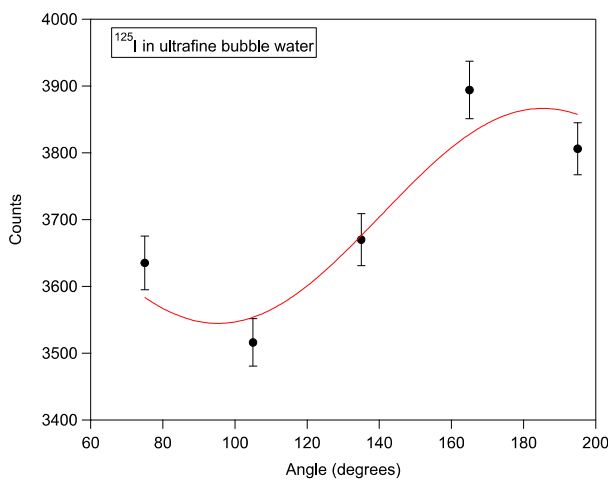


図3 ウルトラファインバブル水中の ^{125}I の角相関

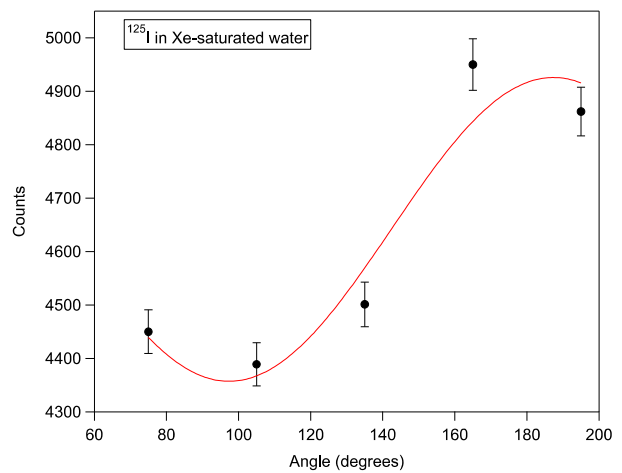


図4 Xe 飽和水溶液中の ^{125}I の角相関

$$\begin{aligned}
W(\theta) &= 1 + A_{22} \overline{G_{22}(\infty)} P_2(\cos \theta) \\
&\propto 1 + \frac{3A_{22} \overline{G_{22}(\infty)}}{2 - A_{22} \overline{G_{22}(\infty)}} \cos^2 \theta \\
&\equiv 1 + b_{22} \cos^2 \theta.
\end{aligned}
\tag{1}$$

と書くことができる。これを得られた角度依存性にフィットしたところ、ウルトラファインバブル中の b_{22} を $+0.091 \pm 0.004$ 、Xe 飽和水溶液の b_{22} を $+0.1305 \pm 0.013$ となった。なお今回の試料が 4.5 cm^3 の PP チューブに封入された体積線源であることや検出器の立体角補正が必要となる。そのための補正係数は、 A_{22} が既知で溶液中でほぼ完全に核整列を保持することが知られている InCl_3 溶液中の ^{111}Cd の角相関測定から 1.860 ± 0.054 となった (図 5)。

また、ウルトラファインバブル水の場合、生成時に水に溶解した Xe が共存する可能性がある。そこでウルトラファインバブル水試料の角相関測定のイベント数と同時照射した飽和 Xe 水試料の角相関測定のイベント数を比較したところ、飽和 Xe 水中に溶解している Xe の量はウルトラファインバブル水中の Xe の $18.25 \pm 0.64 \%$ であることがわかった。以上から、ウルトラファインバブル中の ^{125}I の非対称度 A_U は

$$\begin{aligned}
b_{22} &= \frac{3((1-r)A_U + rA_W)}{2 - ((1-r)A_U + rA_W)} \\
\therefore A_U &= \frac{1}{1-r} \frac{2b_{22}}{3 + b_{22}} - \frac{r}{1-r} A_W,
\end{aligned}
\tag{2}$$

なお、 b_{22} は 5 MW 時のウルトラファインバブル水のもの、 A_W は飽和水の角相関から求めた A_{22} 、 r は 5 MW 照射時のウルトラファインバブル水中に溶解している ^{125}Xe の割合である。(2)にそれぞれの得られた結果を代入し、ウルトラファインバブル中の ^{125}I の $A_{22} \overline{G_{22}(\infty)}$ は $+0.097 \pm 0.020$ が得られた。

結果

Berek らは ^{127}I の 172 keV – 203 keV カスケードの角相関の圧力依存性を報告[6]しているが、その圧力依存性は中間準位の 203 keV 準位における軌道電子捕獲で発生した不対電子との超微細相互作用による核整列の崩れが原因である。今回の測定は ^{125}I の 188 keV 準位を挟む 55 keV – 188

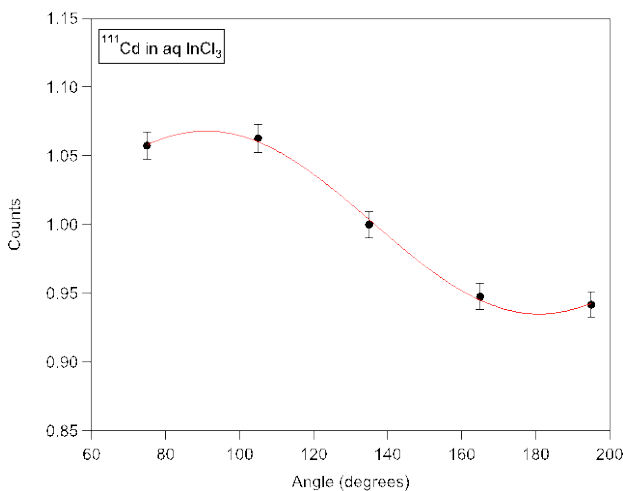


図 5 PP 容器に入れた InCl_3 中 ^{111}Cd の角相関

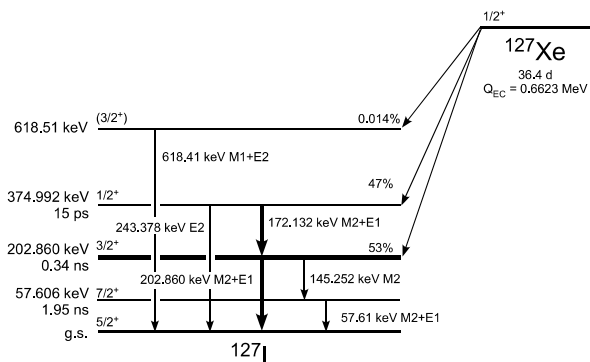


図 6 ^{127}I の崩壊図。203 keV 準位は ^{125}I の 188 keV に対応する。

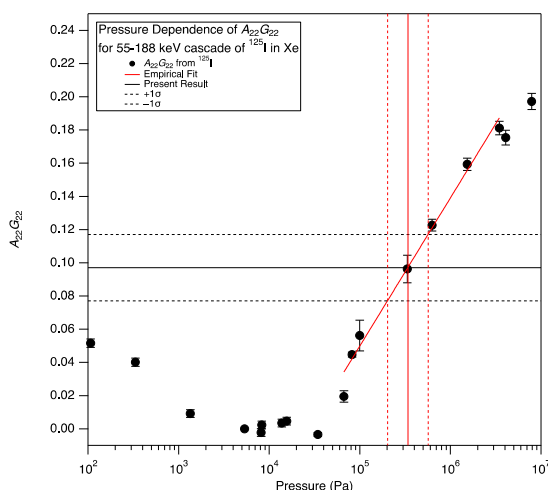


図7 ^{125}I の $A_{22}\overline{G_{22}(\infty)}$ の圧力依存性。Berek らの測定した ^{127}I の 172 keV – 203 keV カスケードの $A_{22}\overline{G_{22}(\infty)}$ の圧力依存性について A_{22} の補正を行って求めたもの。

keV カスケードであり、 ^{127}I の 203 keV 準位と ^{125}I の 188 keV 準位での超微細相互作用が同一であるかどうかについての検討が必要になる。ここで、 ^{125}I も ^{127}I と同じく軌道電子捕獲で生成されること、また両者の励起準位もよく対応づけられ、かつカスケードの中間準位は関連する準位も含めスピンパリティ、半減期、磁気モーメントがよく一致していることから、両者の核構造は未決定の電気四重極モーメントもよく似た値であると考えてよい。以上から中間準位における超微細相互作用は基本的に同一と考えられることから、Berek らの ^{127}I の圧力依存性についてそれぞれの A_{22} の違いを補正するだけで ^{125}I の圧力依存性として良い。このようにして求めた圧力依存性を図に示す。これに実験で得られた $A_{22}\overline{G_{22}(\infty)} = +0.097 \pm 0.020$ を当てはめると、今回のウルトラファインバブルの内部圧力は $3.4^{+2.3}_{-1.3} \times 10^5 \text{ Pa}$ となった。

考察

気泡の内圧については一般にヤングラプラスの関係式が成立することが知られている。これは気泡内の気圧 P_m が、気泡の表面張力 σ および気泡 P_{out} に加わる外圧と釣り合うというもので

$$P_{in} = P_{out} + \frac{4\sigma}{d}, \quad (3)$$

と表される。 d は気泡の直径である。水中にある直径 200 nm の気泡の場合、その圧力は $1.6 \times 10^6 \text{ Pa}$ と見積もることができる。また、Ohgaki らは泡の個数と水密度の変化から、水中の窒素、メタン、アルゴンのウルトラファインバブルの圧力を $6 \times 10^6 \text{ Pa}$ 程度と推定している[7]。今回の結果はこれらの値に比べて非常に小さい。

このズレの原因として、ウルトラファインバブル表面の帯電によるクーロン力の影響が考えられる。大きさ $1 \mu\text{m}$ 以上のマイクロバブルではこのような負の帯電があり、ゼータ電位がマイナス数十 mV 程度になることが知られている。ウルトラファインバブルでも同様に帯電している可能性がある。しかし、今回の圧力差を説明するにはゼータ電位が -1 V におよぶ大きな帯電が必要になる。最近、水中放電により生成したウルトラファインバブルが大きく帯電している可能性が報告されている[8]ことから、ウルトラファインバブルのゼータ電位の測定が待たれる。

本研究はJSPS 科研費 18K03948 の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] E. G. Denis, The fine bubble breakthrough (2014).
- [2] 新井喜博, ARCレポート RS-1007 (2016).
- [3] H. J. Leisi, Nuclear Physics, **76** (1966) 308.
- [4] E. Karlsson, R. Å. Windahl, A. Arnesen, and T. Noreland, Zeitschrift Für Physik A Hadrons and Nuclei, **265** (1973) 65.
- [5] U. Berek, W. Kreisel, H. Schneider, and E. Tierno, Physics Letters A **48** (1974) 79.
- [6] U. Berek, W. Kreisel, H. Schneider, E. Tierno, and H. Wagner, Physics Letters A **55** (1975) 22.
- [7] K. Ohgaki, N. Q. Khanh, Y. Joden, A. Tsuji, and T. Nakagawa, Chemical Engineering Science **65** (2010) 1296.
- [8] T. Sato, S. Uehara, R. Kumagai, T. Miyahara, M. Oizumi, T. Nakatani, S. Ochiai, T. Miyazaki, H. Fujita, S. Kanazawa, K. Ohtani, A. Komiya, T. Kaneko, T. Nakajima, M. Tinguely, and M. Farhat, International Journal of Plasma Environmental Science & Technology **12** (2019) 44.

貫通孔型 clover 検出器を用いた 核分裂生成物の核異性体探索と崩壊核分光実験

Search for isomers and β -decay spectroscopic studies of fission products
using a through-hole type clover detector

名大院工¹、名大 RI センター²、京大複合研³

金地真穂¹、入江優香¹、石川陽一郎¹、柴田理尋²、谷口秋洋³

M. Kanaji¹, Y. Irie¹, Y. Ishikawa¹, M. Shibata² and A. Taniguchi³

¹Graduate School of Engineering, Nagoya University

²Radioisotope Research Center, Nagoya University

³Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

1. はじめに

核分裂生成物中には詳細な崩壊核データがわかっていないものが多く、特に核分裂収率が小さいものは十分に調べられていない。核データの中でも、核異性体の寿命を明らかにすることは核構造を知る上で重要である。本報告では、貫通孔型clover検出器とオンライン同位体分離装置(ISOL)を用いた核分裂生成物の崩壊核分光実験について、新たな核異性体の寿命測定手法の検証と崩壊データがほとんどない¹⁵³Prの崩壊核分光について報告する。

β - γ 遅延同時計数法で核異性体の寿命を測定する場合に、プラスチックシンチレーターとGe検出器を用いると数ナノ秒から数十マイクロ秒まで測定できる。また、最近では、LaBr₃検出器を用いると数百ピコ秒オーダーまでの測定が可能となっている。一般的に β - γ 遅延同時計数法では、数十マイクロ秒オーダー以上の測定には適していない。浅井[1]は、大型BGO結晶を2台向かい合わせた全吸収検出器とタイムスタンプ式データ収集系を用いて、²³⁸Uの陽子誘起の核分裂生成物の中から、収率の低い質量数160以上の希土類核を対象として、得られたスペクトルの γ 線とその準位への β 線の時間差分布から、低計数率条件下で数十マイクロ秒程度の核異性体の寿命測定手法を開発した。本研究で用いた貫通孔型clover検出器は、幾何学的効率が極めて高く、また、エネルギー分解能も良い。それを京大原子炉附置オンライン同位体分離装置(KUR-ISOL)に取り付け、²³⁵U(n,f)反応による核分裂生成物に対して浅井[1]と同様な手法を適用して寿命測定を行い、その方法の適用可能性を検証した。

加えて、¹⁵³Pr ($T_{1/2}=4.3$ s)は、娘核¹⁵³Ndの191.7 keVの準位に、半減期1.06 μ sの核異性体があることがYamadaら[2]によって報告されているが、3本の γ 線のコインシデンス関係と他10本の γ 線のエネルギーを報告されているに過ぎず、崩壊データがほとんど無い核種である。また、同中性子核の系統性により第一励起状態の50 keVがE1遷移であると予測しているが、Simpsonら[3]は、²⁵²Cfの核分裂片と γ 線のコインシデンス測定から、50 keVがM1/E2遷移であると推測しており、両者は食い違っている。オンライン同位体分離装置によって²³⁵Uの核分裂生成物から¹⁵³Prを分離し、前述の手法で核異性体の寿命を再測定するとともに、詳しい崩壊図式を作成することを目的として実験を行った。ここでは、現在までの解析結果について報告する。

2. 実験

2-1. 貫通孔型 clover 検出器と寿命測定手法

貫通孔型 clover 検出器(キャンベラ社製)は、4つの独立した Ge 結晶が 4 つ葉のクローバー状に配置されており、その中心に貫通孔がある。clover 検出器内の結晶の概略図を Fig.1 に示す。各結晶の大きさは直径 80 mm、長さ 90 mm であり、貫通孔のアルミニウムハウジングの直径は 15 mm、厚さは 0.4 mm である。この貫通孔の中心に線源を設置すると、98%の高立体角で測定することが可能である。clover 検出器の各結晶からは、それぞれ独立してエネルギー情報が出力され、プリアンプ信号は直接 DSP データ収集系(テクノ AP 社製 APV8016)で記録される。得られるリストデータには、検出器の識別情報、エネルギー情報および時間情報が含まれる。これらの情報をもとにして、singles スペクトルと add-back スペクトルが得られる。ここで、singles スペクトルとは、4つの各結晶に対応する4個のスペクトルを作成し、それらを足し合わせて1個のスペクトルにしたものである。一方、add-back スペクトルは、ある時間内に、2つ以上の結晶に入射したときを同時と見なし、各々のエネルギーを足し合わせて1つの信号とみなし、1個のスペクトルにしたものである。

また、得られる時間情報から、各事象の時間差を抽出することで、時間差スペクトルを作成できる。Fig.2 に示すように、原子核壊変のようなランダムに起こる事象の時間差は計数率に依存する傾きをもつ指数関数(偶然同時計数)となる。一方、核異性体のような時間相関のあるものを測定して得られる各事象の時間差(β 線と γ 線)も半減期に依存する傾きを持つ指数関数(半減期成分)となる。エネルギー情報から事象を選別することで両者を区別することができる。

2-2. オンライン実験

実験は、KUR-ISOL を用いて、 ^{235}U の核分裂生成物を分離して得たものを測定した。93%に濃縮した 72mg の UF_4 を、熱中性子($\phi_{\text{th}}=3 \times 10^{12} \text{ n}_{\text{th}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)で照射した。このとき生成した核分裂生成物をヘリウム、窒素、酸素の混合ガスジェットで搬送し、表面電離型イオン源によってイオン化したのち、30 kV の電圧で加速させ質量分離した。取り出した測定対象の核種をマイラーテープに打ち込んで捕集し、検出器貫通孔の中心に周期的に移動させて、崩壊に伴う β 線および γ 線を測定した。今回の実験では、マイクロ秒から数十マイクロ秒の核異性体が報告されている ^{95}Sr ($T_{1/2}=23.9 \text{ s}$)、 ^{153}Pr ($T_{1/2}=4.3 \text{ s}$)を測定対象核種とし、測定はそれぞれ5時間、6時間程度行った。また、捕集と測定のコイルはそれぞれ2半減期程度を目安として、それぞれ60秒、10秒で行った。貫通孔では、 β 線吸収板として厚さ6mmで半円筒状の亚克力棒でマイラーテープをはさんだ。検出器は、厚さ10cmの鉛と、その周りに中性子を止めるための厚さ5cmのホウ素入りポリエチレンで遮蔽した。

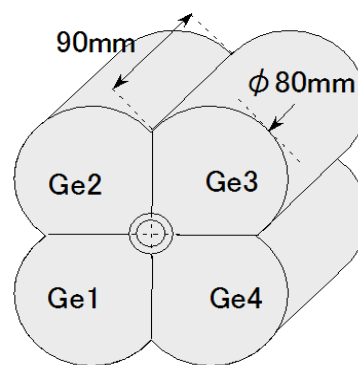


Fig.1. A schematic drawing of Ge crystals of the clover detector.

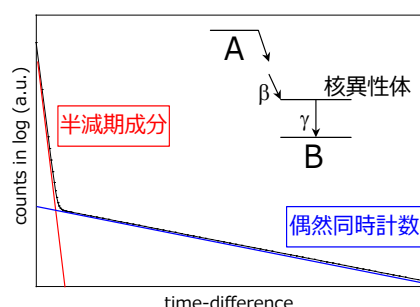


Fig.2. The schematic time distribution curve.

3. 解析方法および結果

3-1.核異性体 ^{95m}Y の寿命測定

^{95}Sr の測定により、得られた singles スペクトルと報告されている崩壊図式の一部を Fig.3 に示す。崩壊図式より、 β 線と 260.6 keV の γ 線の時間差を抽出した時間差スペクトルを on gate として Fig.4 に示す。 β 線の範囲は、 β 線が多く含まれ γ 線の大きなピークが少ない 100~200 keV に設定した。偶然同時計数成分を差し引くために、on gate と偶然同時計数の計数率が同じと考えられる β 線と γ 線の順番を入れ替えたスペクトルを off gate として用いた(Fig.4)。測定時間中の計数率の変化の影響で時間差スペクトルが下に凸の曲線になるが、100 ns 以上では両者はほぼ重なることがわかる。100 ns 以下の範囲では、on gate のカウントが確認でき、on gate から off gate を差し引くことで寿命成分である off gated が得られた。フィッティング結果から、核異性体の半減期 $T_{1/2}=40(12) \mu\text{s}$ が得られたが、評価値 $52.6 \mu\text{s}$ よりも小さな値となった。これは、測定の計数率が高いために、偶然同時計数成分(off gate)が大きかったことが原因と考えられた。

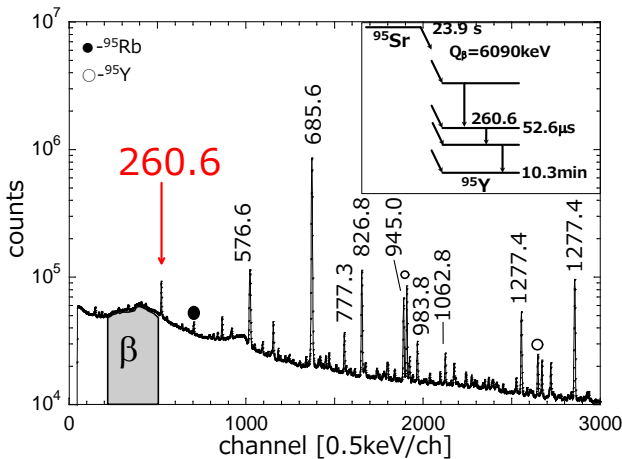


Fig.3. Measured γ -ray singles spectrum of ^{95}Sr and a part of decay scheme.

そこで、リストデータを 0-5、10-15、20-25 kcps の計数率毎に分け、それぞれ時間差スペクトルを求めた(Fig.5)。低計数率条件 0-5 kcps 下では、時間差スペクトルが核異性体による成分と偶然同時計数成分の 2 成分になっていることが確認できるのに対し、高計数率条件下の 20-25 kcps では、2 成分であることが確認できない。それぞれで半減期を求めると、0-5 kcps では評価値と一致する値が得られたが、計数率が高くなると傾きが急になる、すなわち、短めの値になることが判った。収率の低い核種を対象とする場合は、対象核種の量を増やすために、計数率を上げて測定することが必要となる。今後は、効率的な測定ができるような、適切な計数率を検討する必要がある。

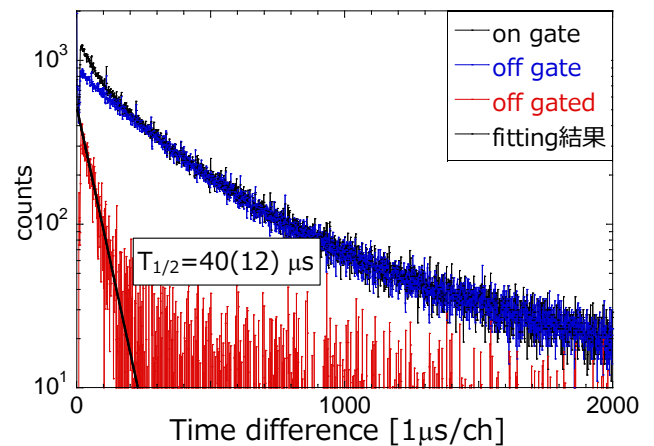


Fig.4. Time distribution curve of β -ray and 260 keV γ -ray.

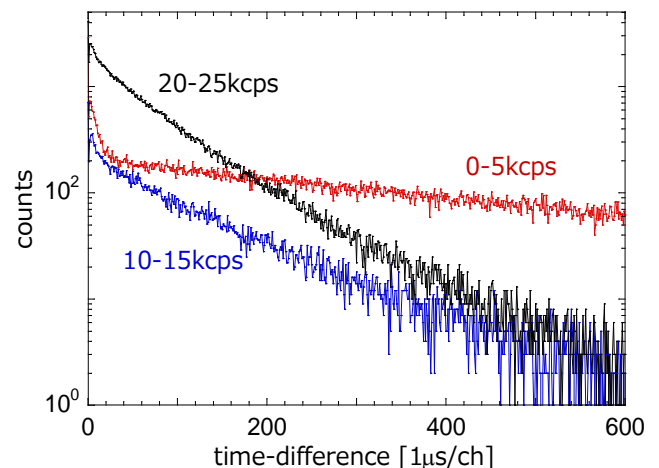


Fig.5. Time distribution curve for each counting rate.

3-2. ^{153}Pr の崩壊図式の作成

^{153}Pr の崩壊核データの作成に向け、核異性体の半減期測定、励起準位とコインシデンス関係の同定、内部転換係数と多重極度の同定を行った。得られた singles スペクトルを Fig.6 に示す。このスペクトルには、娘核である ^{153}Nd からの γ 線も含まれている。

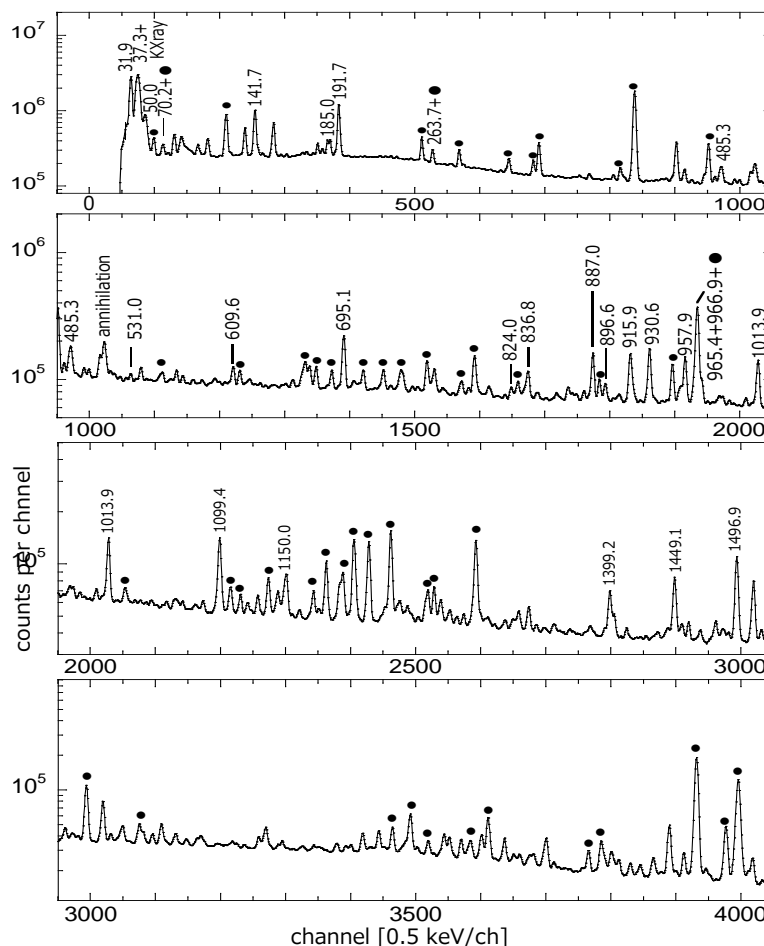


Fig.6. Measured γ -rays singles spectrum in the decay of ^{153}Pr . The γ -rays due to the decay of the daughter nuclide ^{153}Nd are indicated by closed circles.

すでに報告されている 191.7 keV の励起準位の半減期 $1.06(9) \mu\text{s}$ を求めるために、上記の手法を適用した。 β 線(200-250 keV)と 191.7 keV の γ 線の時間差を抽出した時間差スペクトル(on gate)と、 β 線と γ 線の順番を入れ替えたスペクトル(off gate)求めた (Fig.7)。on gate から off gate を差し引くことで半減期成分である off gated を求め、その傾きから、文献値と一致する $T_{1/2}=1.13(10) \mu\text{s}$ が得られた。

次に、 γ 線のコインシデンス関係の解析と励起準位の同定を行った。add-back スペクトルでは、励起準位に対応するサムピークが singles スペクトルよ

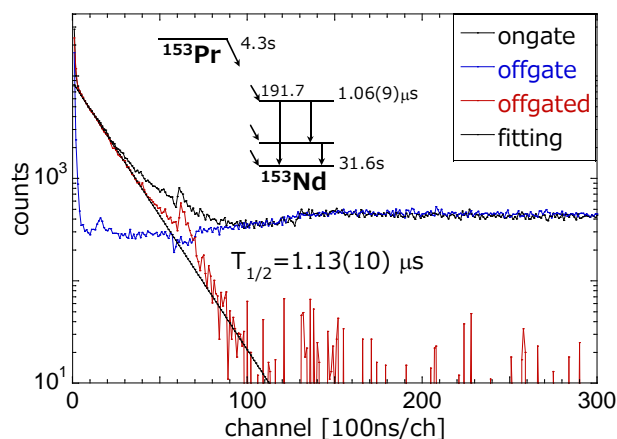


Fig.7. Time distribution curve of β -ray and 191.7 keV γ -ray and a part of decay scheme.

りも強調されるので、2つのスペクトルを比較することで、励起準位の候補を決定した。その励起準位のカスケード関係を決定するために、add-back スペクトルに現れたサムピークがどの γ 線のエネルギー和に対応しているかを解析した。Fig.8 に 887.0 keV のサムピークをエネルギー分析したスペクトルを示す。191.7 keV と 695.1 keV、50.0 keV と 836.8 keV のカスケード関係を新たに確認した。娘核の強度の強い γ 線とコンプトン部分が足し合わされることで、偶然同時計数として現れる偽ピークに注意しながら解析を行った。他の励起準位に対して同様の解析を行い、強い γ 線とのコインシデンス関係から、現在、Yamada ら[2]の報告に対して、新たに 8 つの励起準位と 19 本の γ 線を同定した。今回の解析をもとに作成した暫定の崩壊図式を Fig.9 に示す。

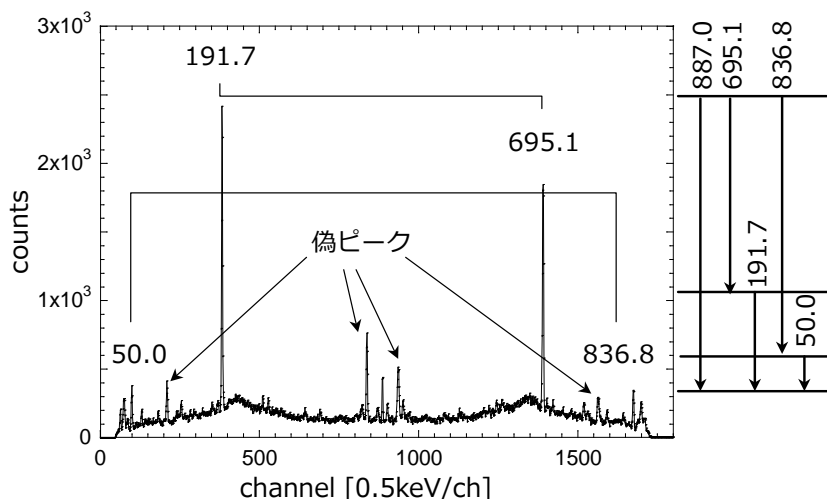


Fig.8. Spectrum gated by the 887.0 keV sum peak. Each pair of peaks indicates cascade γ -rays de-exciting from the 887.0 keV level.

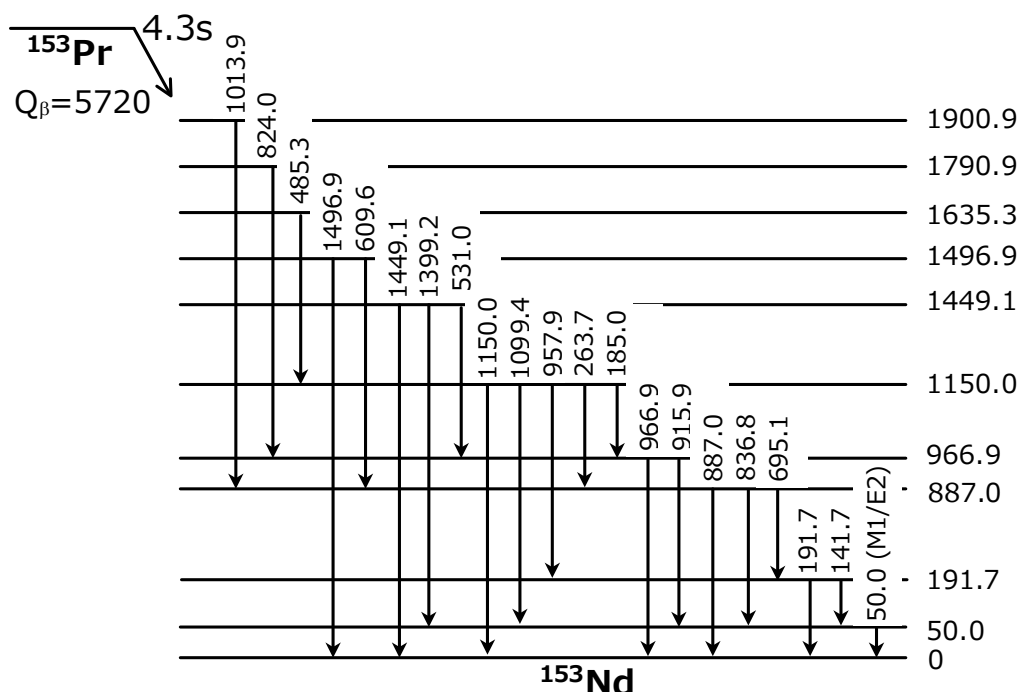


Fig.9. Preliminary decay scheme of ^{153}Pr .

最後に、コインシデンス関係から内部転換係数を求め、 γ 線多重度を推定した。 ^{153}Pr の崩壊図式より、141.7 keV の γ 線にゲートをかけたスペクトル(Fig.10)中の 50.0 keV の γ 線と KX 線のピーク

カウントを求め、以下の式で K 内部転換係数 α_K を求めた。

$$\alpha_K = \frac{\left(\frac{C_{KX}}{\varepsilon_{KX}}\right) / \omega_K}{\frac{C_{50}}{\varepsilon_{50}}}$$

ここで、C はピークカウント、 ε は検出効率、 ω_K は蛍光収率を表している。この方法で求めた値と理論値[4]を比較することで(Fig.11)、50.0 keV の遷移を M1/E2 と決定した。これは、文献[3]を支持する結果となった。

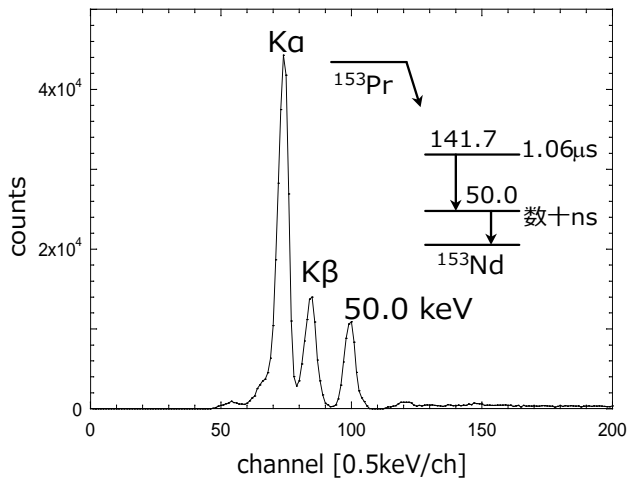


Fig.10. Spectrum gated by the 141.7 keV γ -ray.

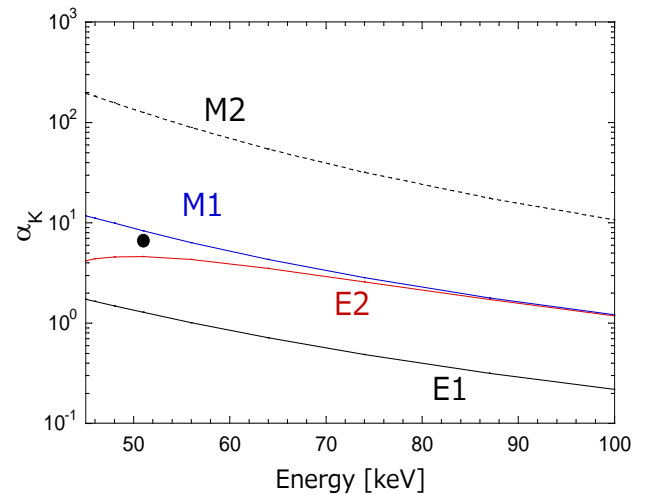


Fig.11. A comparison of experimental K-internal conversion coefficients and the theoretical values[4].

4. まとめ

貫通孔型 clover 検出器とタイムスタンプ式データ収集系を用いて、数十マイクロ秒以下の核異性体の半減期が測定可能であることが分かった。目的とする核異性体の寿命の長さによって測定可能な計数率の限度が異なることが分かり、最も効率的な測定ができる計数率を求めることが必要である。また、 ^{153}Pr の崩壊図式の作成では、新たに 8 つの励起準位と 19 本の γ 線を同定することができた。そして、同時計数により内部転換係数を求め、多重極度を決定することができた。

今後は、カスケード関係をさらに探索したうえで、singles モードおよび add-back モードの検出効率を決めて、 γ 線強度を決定する。また、 γ 線強度にもとづいて、 β 分岐比、 $\log-ft$ 値を決定して励起準位のスピン・パリティを同定し、より詳しい崩壊図式を提案する。

参考文献

- [1] 浅井 雅人, 基礎科学ノート, Vol.17 No1,2009.
- [2] S. Yamada et al., J. Phys. Soc. Jpn. 65, 3390 (1996).
- [3] Simpson et al., Phys. Rev., C81, 024313 (2010).
- [4] I. M. Band *et al.*, At. Data and Nucl. Data Tables 81, 1 (2002).

理研 BigRIPS SLOWRI における RF カーペットガスセルの開発

Development of RF Carpet Type Gas Cell in SLOWRI for BigRIPS Beam

阪大院理¹、理研仁科セ²、高エネ研³、香港大⁴

飯村俊^{1,2,3}、高峰愛子²、M.Rosenbusch³、和田道治³、S. Chen⁴、J. Liu⁴

P. Schury³、園田哲²、小島隆夫²、渡辺裕³、小田原厚子¹、石山博恒²

S. Iimura^{1,2,3}、A. Takamine²、M. Rosenbusch³、M. Wada³、S. Chen⁴、J. Liu⁴、P. Schury³、

T. Sonoda²、T. M. Kojima²、Y. X. Watanabe³、A. Odahara¹、and H. Ishiyama²

¹Graduate School of Science, Osaka Univ.

²Nishina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN

³Wako Nuclear Science Center, IPNS, KEK

⁴Department of physics, The University of Hong Kong

1. はじめに

原子核の質量は陽子と中性子の質量の合計よりも束縛エネルギー分だけ僅かに軽く、それは原子核の構造や安定性の重要な情報を含んでいる。特に中性子過剰核の質量は、未だ謎の多い Fe よりも重い元素を生成する爆発的天体環境内での速い中性子捕獲過程 (r 過程) の解明には不可欠であるが、原子核の質量モデルは中性子過剰領域において不定性が大きいいため、高精度な実験データが渴望されている。したがって我々は中性子過剰核の構造の一般的理解と元素合成の解明に向けて、中性子が非常に多い不安定原子核の系統的な高精度質量測定を目的とし、理研と KEK の共同研究チームで研究・開発を行っている。

理化学研究所仁科加速器科学研究センター RIBF の不安定核ビーム生成・分離器 BigRIPS では、化学的制約の少ない入射核破砕反応という手法で非常に広範囲の不安定核ビームを生成可能であるが、その反面、ビームのエネルギー広がりが大きいため質量測定や電気四重極モーメント測定などの高精度な分析・分光実験には不向きである。そこで我々は、これらの高速不安定核ビームをヘリウムガス中で停止・熱化させ、エネルギー広がり非常に小さな高品質ビームを下流の様々な物理実験へと供給するための装置 SLOWRI (SLOW Radioactive Isotope beam facility) の開発を進めている。本年度はオフライン試験を重ね、ガスセル輸送条件の最適化に主に注力した。

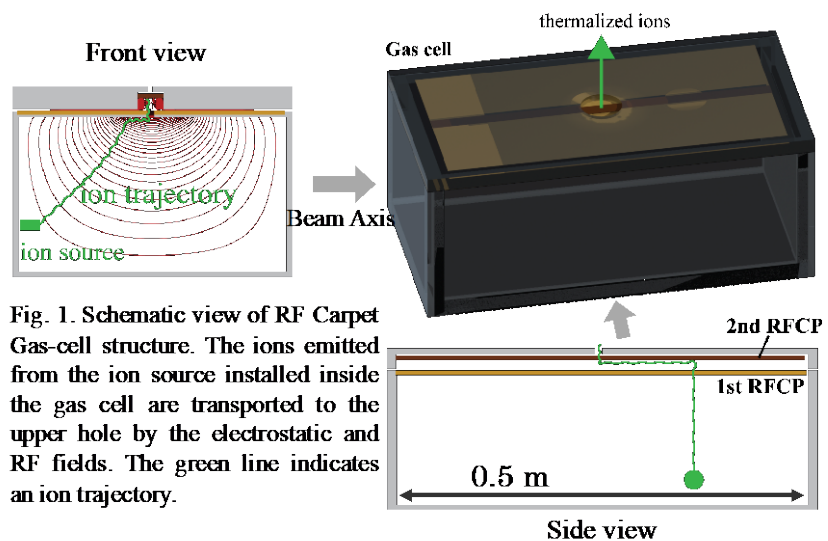


Fig. 1. Schematic view of RF Carpet Gas-cell structure. The ions emitted from the ion source installed inside the gas cell are transported to the upper hole by the electrostatic and RF fields. The green line indicates an ion trajectory.

2. 雨樋構造型 RF カーペット He ガスセル

我々が開発している RF カーペットガスセル[1]の概略を Fig.1 に示す。BigRIPS により生成・分離された高速 RI ビーム(数 100 MeV/u)は、エネルギー減衰板(Al やガラス板、数 mm 厚)によりガスで停止可能なエネルギーまで減速される。その後、真空槽内に設置された He ガスセル(約 133 mbar)に入射し、エネルギー損失した後停止する。停止・熱化した RI イオンはガスセル内の静電場分布に従い RF カーペットまで移動し、RF カーペットにより上部に位置する出口穴 (ϕ 1 mm 未満) まで輸送され、出口で待ち構えている四重極 RF イオンガイドによって下流の実験装置へと、低エミッタンス低速 RI ビームとして供給される。

ガス中で停止したイオンはガスセル内部の静電場による電気力線に沿って出口方向の電極へと移動していくが、そのまま電気力線の終点である電極に衝突してしまうとイオンとして取り出すことができない。そこで我々はイオントラップ技術を応用した RF カーペットを用いて、イオン収集・輸送の仕組みを開発した[2]。RF カーペットは 2 種類の電極が交互に連続して配置された構造になっており、この電極に高周波 (RF) 電場の正位相と逆位相をそれぞれ印加することで、電極近傍において時間平均的に斥力の有効ポテンシャルが生成される[2]。この斥力ポテンシャルによりイオンは電極に衝突することなくカーペット表面近傍で捕集することができ、ここにさらに進行波電場(AF) [3,4]や静電場[2]を印加することで、それらに応じた方向へ輸送可能となる。

我々が目的としている不安定核は生成断面積が小さくまた寿命も短いため、少ない生成核を効率よく短時間で輸送することが鍵となる。BigRIPS ビームのエネルギー広がりにはビーム光学により単色エネルギービームにしたとしても 1MeV/u 以上あり、これらを効率よく停止させるためには 1.5 m 程度の長さのガスセルが要求される。この場合、ビーム軸下流側にイオンを引き出す従来の手法を用いると、①平均的な引き出し時間が大きくなる、②高速 RI ビームの直撃により RF カーペットが帯電し誤作動を引き起こす、③ビームのエネルギー損失により電離された多数の He イオンの空間電荷効果でガスセル内の電場分布が歪みイオンが内壁に押しやられてしまう[5]、などの問題があったが、これらを解決するために、雨樋構造(Fig. 1)を考案した。雨樋構造は静電場電極、1st カーペット、2nd カーペットの 3 つの部分から構成されている。ガス中に停止したイオンはまず、静電場電極により形成された電場 (Fig. 1 の赤い等電位線) に従い 1st カーペットに引き寄せられる。1st カーペットに印加した RF と静電場により樋状の 2nd カーペットへと輸送され、さらに RF と進行電場が印加された 2nd カーペット上を出口穴に向かって進行していく。ちょうど、屋根 (1st カーペット) に降り注いだ雨 (イオン) が雨樋 (2nd カーペット) に流れ込み運ばれていく様子になぞらえ、雨樋構造と呼んでいる。この構造により、①ガスセルの中心近くに出口を配置するため収集時間を短縮化、②ビーム軸と垂直方向へ引き出すためカーペットへのビーム直撃を回避、③静電場で輸送する距離が短くなるため静電場歪みの影響を抑制することが可能となる。我々はまず、同様の構造の 0.5m 長のテストガスセルを作製し実験を行った。

3. 実験

ガスセル内に表面電離型 Cs イオン源を設置して、1st カーペットのイオン輸送試験

を行った。測定は、1st カーペットをファラデーカップとして微小電流計でイオン電流を測定し、1st カーペットに到達するイオン量を求めた。次に 1st カーペットに RF を印加した上で、2nd カーペットをファラデーカップとして同様の測定を行い、2nd カーペットに到達したイオン量を測定、1st カーペットに到達したイオン量に対する比を 2nd カーペットへの輸送効率と定義し、以下の結果に示す様々な条件下でイオン輸送効率を測定した。

一般に RF カーペットは、RF 周波数や印加振幅に加え、封入ガスの移動度（ガス種やガス圧に依存）や輸送イオンの質量電荷比などに応じて安定的にトラップし輸送できる条件が決まってくる[6]。そこで我々は、①ガス圧、②RF 周波数、③輸送イオン種、④ガス種、をそれぞれ変えながら、RF 印加振幅に対する輸送効率を測定した。

4. 結果と考察

ガス圧に対する輸送効率の依存性を Fig.2 に示す。測定時の RF 周波数は約 5MHz で固定した。印加 RF 電圧(横軸)を増加していくと輸送効率が上昇していき、ある効率で飽和し、やがて減少していくことが分かる。この挙動は RF トラップ安定領域の RF 振幅依存性からくるものと考えられるが[6]、特に減少に転じる部分については明確な理解は得られていない。また印加電圧過多になるとカーペット付近で放電が発生し、微小電流計でイオン電流が正確に測定出来なくなるため、測定できたところまでをプロットした。ガス圧 133, 200 mbar で 80%以上の輸送効率を得られた。

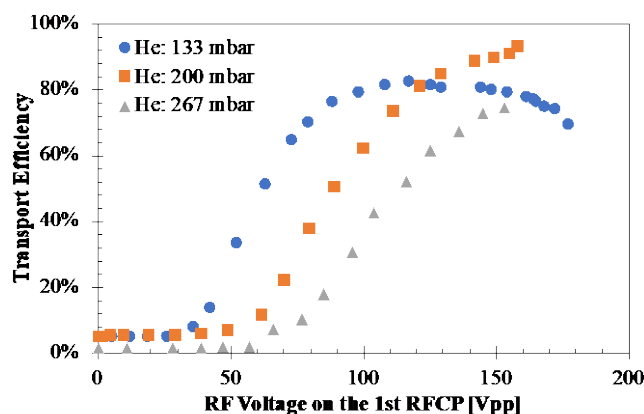


Fig. 2. Cs ion transport efficiency from the 1st to 2nd carpets as a function of RF amplitude on different gas pressure.

次に RF 周波数依存性を Fig.3 に示す。ガス圧は 133 mbar で固定した。大まかに高周波ほど高い輸送効率を得られることが見て取れるが、最も高周波 9 MHz の場合は 90 Vpp 程度の印加電圧で急激に輸送効率が低下し、比較的不安定な挙動であった。総合的に RF が 5 MHz の前後の周波数において十分にトラップできかつ放電も起きにくく、80%以上の高い輸送効率を得られることがわかった。

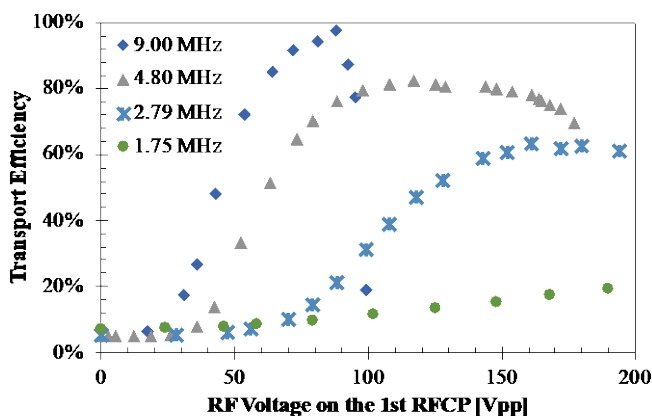


Fig. 3. Cs ion transport efficiency on different RF frequency.

Fig. 4 にイオン種を Cs から K に変更し、K イオンを用いた RF 周波数依存性を示す。ガス圧は 133 mbar で固定している。実際のオンラインでの物理実験で測定したい不安定核の価数は、その化学的性質により 1~3 価ほどバラつくことが予想される。これに伴い質量電荷比は大きく変わるため、Cs⁺(A/Q = 133)だけでなく、より小さな K⁺(A/Q = 39)でも試験を行った。また、我々の

一つの大きな目標である二重魔法数核 ^{78}Ni の質量測定において、 ^{78}Ni は 2 価である可能性が高く ($A/Q = 39$)、本測定は非常に重要である。Cs イオンの結果 (Fig.3) と比較してみると、80%以上の高い輸送効率を得るためには、より高周波(7~8 MHz 程度)が要求されることがわかった。

最後に封入ガスの種類を変えて輸送効率の測定を行った。結果を Fig. 5 に示す。RF 周波数は約 5 MHz に固定した。一般に重いガスほどビームの停止効率は良いが、He ガスと比較するとイオン化エネルギーが小さいことに起因しイオン生存確率は低下する。ガス圧は He ガス 133 mbar と同じ停止効率の Ne ガス 55 mbar、Ar ガス 31 mbar で測定を行った。停止効率の計算は LISE++ [7]を用いた。結果として Ne ガス 55 mbar は He ガスと同じくらいの輸送効率であった。一方で同じガス圧で比較すると Ne ガスは He ガスの 1/4 程度の効率であった。文献[8]の中で議論されているイオン生存確率も考慮すると、He ガスが最適であるという結果が得られた。

5. まとめと展望

我々が現在開発中の RF カーペット型ガスセルは、本年度のオフライン試験によって、80%以上の高い 1st カーペット輸送効率を得られることがわかった。

現在、2020 年春から始まるガスセルのオンライン試験と質量測定に向けて、オンライン試験用ガスセルの組み立て・テスト、さらには、ガスセルの下流に設置する多重反射型飛行時間質量分析器(MRTOF-MS)を共同研究者と開発している。

6. 参考文献

- [1] A. Takamine *et al.*, RIKEN Accelerator Progress Report, **52**, 139 (2019)
- [2] M. Wada *et al.*, Nuclear Instruments and Methods B **204**, 570 (2003)
- [3] G. Bollen, International Journal of Mass Spectrometry **299** 131 (2011)
- [4] F. Arai *et al.*, International Journal of Mass Spectrometry **362** 56 (2014)
- [5] A. Takamine *et al.* Review of Scientific Instruments **76** 103503 (2005)
- [6] S. Schwarz, International Journal of Mass Spectrometry **299** 71 (2011)
- [7] O. B. Tarasov, D. Bazin, Nuclear Instruments and Methods B **266** 4657 (2008)
- [8] P. Dendooven *et al.*, Nuclear Instruments and Methods A **558** 580(2006)

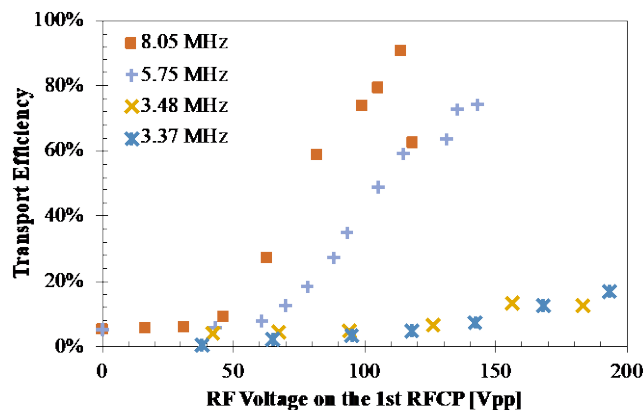


Fig. 4. K ion transport efficiency on different RF frequency.

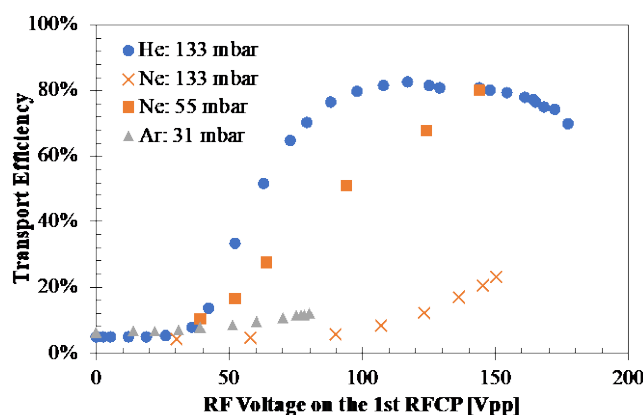


Fig. 5. Cs ion transport efficiency on different gas species.

中性子 EDM 観測のための環境磁場補償装置の開発

Compensator of Environmental Magnetic Fields for Neutron EDM Search

阪大院理¹、所属なし²、松多健策¹、増田康博²、三原基嗣¹、吉田朋美¹

K. Matsuta¹, Y. Masuda², M. Mihara¹, and T. Yoshida¹,

¹Department of Physics, Osaka University, ²None

1. はじめに

宇宙における物質創成には、CP 対称性の破れ、即ち時間反転対称性の破れが必要とされるが、素粒子物理学の標準模型 (SM) が内包する CP の破れでは、物質創成を特徴付けるバリオン非対称 (バリオン数密度/フォトン数密度) の観測値 6×10^{-10} を説明できない。このため、時間反転対称性を破る中性子電気双極子能率 (n-EDM) は、物質の創成の謎を解く鍵を握っていると考えられている。現在まで、有限の n-EDM は観測されておらず、現在の上限値は、 3×10^{-26} ecm [1] である。

n-EDM の測定では、精密な電磁場中で中性子スピンの歳差運動をラムゼー共鳴法で精密観測する[2]。一様性が完全でない磁場中では歳差運動の位相が広がってスピンの横緩和と偏極度が下がり、統計精度を悪化させる。また、幾何学的位相効果 (GPE) と呼ばれるニセの EDM 効果が発生し[3]、系統誤差を生じさせる。このため、現在の n-EDM の精度を超える 10^{-27} ecm の EDM 測定には、 $1 \mu\text{T}$ 、勾配 0.1 nT/m 以下の精密一様磁場が必要になる。精密磁場開発のため、特に $40 \mu\text{T}$ に上る地磁気をはじめとする環境磁場と磁場勾配を補償するアクティブ磁気シールド[4]の開発を行っている。この現状を報告する。

2. 実験

2-1. 低磁場環境の実現

$1 \mu\text{T}$ 、勾配 0.1 nT/m 以下の精密一様磁場を実現するため、まず、 $40 \mu\text{T}$ にも上る環境磁場を補償する必要がある。このうち、多重の磁気遮蔽により、遮蔽内の磁場を、 10 pT 以下にし、このように作り出したゼロ磁場内に、球面 $\cos \theta$ コイルで一様な磁場を発生する。

環境磁場の補償には、複数のコイルを用いて、外部からの磁場に並行で反対符号の磁場を発生させれば良い。このような環境磁場補償装置 (アクティブシールド) の開発を行っている (図1)。

2-2. 磁場と磁場勾配テンソルの補償

地磁気は、日本近辺では、 $46 \sim 47 \mu\text{T}$ に上り、大きな伏角を持つ。実験室内では、建築材料に含まれる鋼材などのために、地磁気はやや減少するが、分布ができ、より複雑になる。また、実験装置など様々な磁場発生源のため、環境磁場は一様ではなく、磁場勾配を持つ。これらの3次元的な磁場と磁場勾配を共に補償するシステムが求められる。

3次元的な環境磁場を位置の1次までで展開すると、

$$\begin{bmatrix} B_x + \delta B_x \\ B_y + \delta B_y \\ B_z + \delta B_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \delta B_x \\ \delta B_y \\ \delta B_z \end{bmatrix} \quad \text{で、}$$

$$\begin{bmatrix} \delta B_x \\ \delta B_y \\ \delta B_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial B_x}{\partial x} & \frac{\partial B_x}{\partial y} & \frac{\partial B_x}{\partial z} \\ \frac{\partial B_y}{\partial x} & \frac{\partial B_y}{\partial y} & \frac{\partial B_y}{\partial z} \\ \frac{\partial B_z}{\partial x} & \frac{\partial B_z}{\partial y} & \frac{\partial B_z}{\partial z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta x \\ \delta y \\ \delta z \end{bmatrix}$$

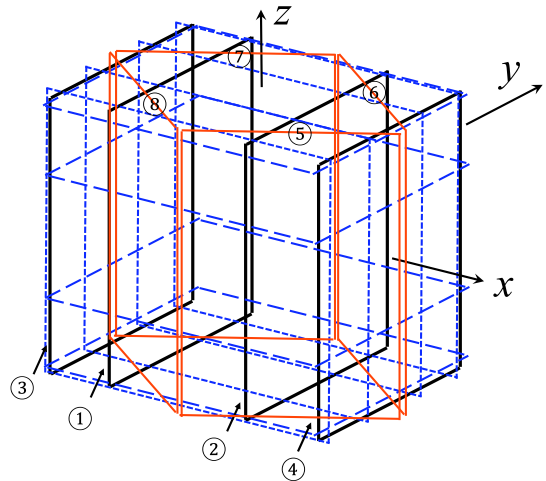


Fig. 1. Schematic view of the present compensation system for environmental magnetic field.

となり、中心磁場の各成分 B_x, B_y, B_z と、3行3列の磁場勾配テンソルの各要素をゼロにする必要があることがわかる。ここで、磁場勾配については、マクスウェル方程式より、

$$\begin{aligned} \text{div}\mathbf{B} = 0 \text{ より、} \\ \frac{\partial B_x}{\partial x} + \frac{\partial B_y}{\partial y} + \frac{\partial B_z}{\partial z} = 0 \\ \text{rot}\mathbf{B} = 0 \text{ より、} \\ \frac{\partial B_x}{\partial y} = \frac{\partial B_y}{\partial x}, \quad \frac{\partial B_y}{\partial z} = \frac{\partial B_z}{\partial y}, \quad \frac{\partial B_z}{\partial x} = \frac{\partial B_x}{\partial z} \end{aligned}$$

が成り立ち、磁場勾配テンソルはトレースがゼロの対角行列になっている。このため、ゼロにする必要があるのは、勾配テンソルの対角要素のうち2つ、例えば、 $\frac{\partial B_x}{\partial x}$ と $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ 、それと、非対角要素の $\frac{\partial B_x}{\partial y}$ 、 $\frac{\partial B_y}{\partial z}$ 、 $\frac{\partial B_z}{\partial x}$ の5要素とわかる。

3軸のうちの一方向、例えば x 方向の1様磁場を作るには、2本の正方形コイル(1.8m x 1.8m)を0.9m間隔で平行に置き(ヘルムホルツ配置、図1のコイル①,②)、磁場勾配 $\frac{\partial B_x}{\partial x}$ は、1.6m間隔で置かれた正方形の勾配コイル(図1のコイル③,④)に電流を逆に流して発生させた。非対角要素 $\frac{\partial B_x}{\partial y}$ の生成には、4重極に配置した4本のコイル(図1のコイル⑤~⑧)を用いた。ただし今回は、他の要素、 $\frac{\partial B_y}{\partial z}$ 、 $\frac{\partial B_z}{\partial x}$ の4重極コイルは用意されていない。

3. 結果と考察

3-1. 磁場と磁場勾配の補償

残留磁場の測定は、約 $0.1 \mu\text{T}$ の感度と分解能を持つ、巨大磁気抵抗(GMR)を利用した磁気センサーで行なった。まず、図2の(a)に示したように、約 $36 \mu\text{T}$ あった中心磁場は、この図では見えないほど小さくなり、ほぼ完全に補償できた。

磁場勾配は図2の(b)に示した。補償以前には、 $10 \mu\text{T/m}$ 程度の大きさで、逆符号の $\frac{\partial B_x}{\partial x}$ と $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ があり、 $\frac{\partial B_y}{\partial y}$ はほぼゼロであった。中心磁場の補償後、磁場勾配に本質的な変化はなかったが、わずかに小さくなった。

次に、勾配コイルに電流を流し、磁場勾配 $\frac{\partial B_x}{\partial x}$ を消すと、元の $\frac{\partial B_x}{\partial x}$ の半分にあたる磁場勾配が垂直方向に発生して、それぞれ $\frac{\partial B_y}{\partial y}$ と $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ に加わり、その結果 $\frac{\partial B_y}{\partial y}$ と $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ は大きさが等しく逆符号となった。

$\frac{\partial B_x}{\partial x}$ と $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ を同時に消すと、 $\frac{\partial B_y}{\partial y}$ もほぼゼロになった。しかし完全ではなく、わずかに補償しきれず勾配が残った。これら理想的な振舞からのズレの原因は、磁場勾配の測定を2点間の磁場の差で求め

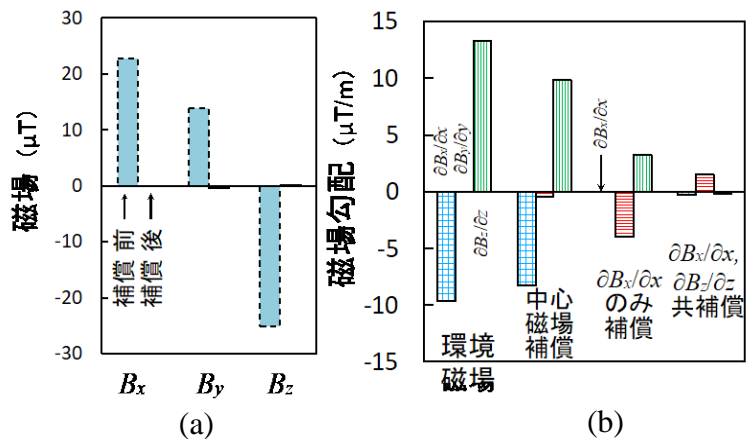


Fig. 2. (a) Magnetic field components at the center, before and after compensation. (b) Magnetic field gradients, evaluated at each steps of the compensation.

ているため、一次以上の項の影響があるためと考えられる。

3-2. 磁場勾配の非対角要素の補償

非対角要素は3つあるが、今回、 $\frac{\partial B_x}{\partial y}$ のみについて補償を行った。図3(a)に示したように、 B_x の y 方向の磁場分布である $\frac{\partial B_x}{\partial y}$ は、小さいながら有限値を示していたが、補償後、 $\frac{\partial B_x}{\partial y}$ はほぼゼロになった。図3(a)の正負の大きな傾きを持つ2つの直線は、それぞれ過剰な補償を行なった場合のグラフで、十分大きな磁場勾配に対応できることを示している。補償後の B_x について、 x, y, z 方向の依存性をまとめた図3(b)は、 $B_x(x)$ 、 $B_x(y)$ の補償がうまく働くことを示している。 $B_x(z)$ は傾きを持ち、今回用意していない $\frac{\partial B_x}{\partial z}$ の補償が必要であることを示している。

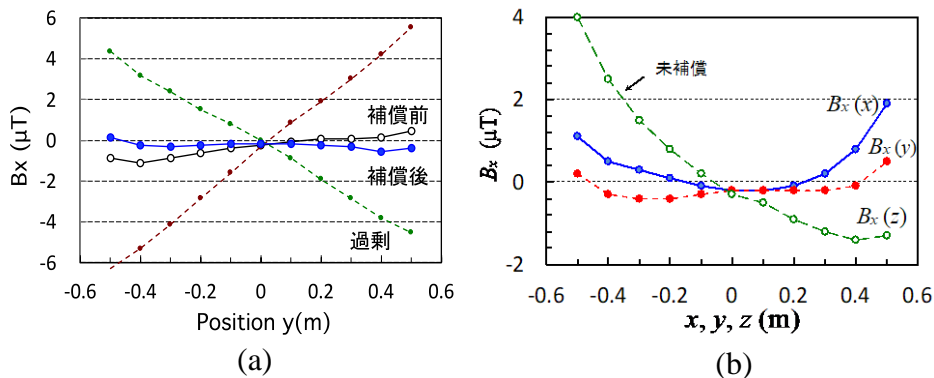


Fig. 3. (a) Compensation of off-diagonal component of the field gradient. (b) x, y, z dependences of B_x .

3-3. 中心磁場補償用コイルの一様性向上

図3(b)の $B_x(x)$ の分布を見ると、中心から離れるに従い残留磁場が大きくなっている。これは、巨大な地磁気の補償にあたり、ヘルムホルツ配置のコイルの発生する磁場に十分な一様性が得られていないことを示している。これを改善するため、さらに一様性の良い磁場を発生させる配置として、4本のコイルによる磁場を計算した。4本のコイルの位置、追加する2本のコイルのサイズや流す電流の最適条件で、図4のような磁場分布となり、一様磁場を発生できる範囲が、ヘルムホルツ配置に比べ概ね2倍に広がることがわかった。今後、コイルの増設により、一様性の向上が見込める。

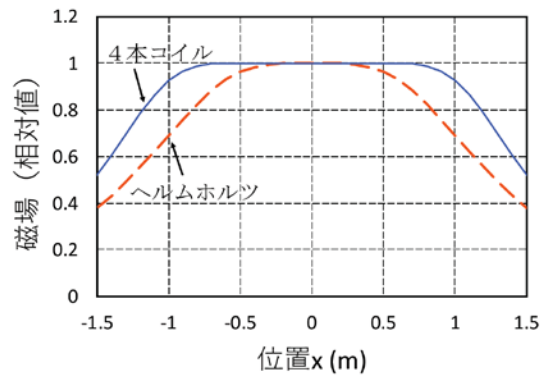


Fig. 4. Distribution of the magnetic field, for the 2 cases of the coil setups.

References:

- [1] C.A. Baker, D.D. Doyle, P. Geltenbort, et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 131801 (2006) and references therein.
- [2] K. Matsuta, Y. Masuda, et al., Hyperfine Interact **220**, 89 (2013).
- [3] Y. Masuda, K. Asahi, K. Hatanaka, et al., Phys. Lett. **A376**, 1347 (2012) and references therein.
- [4] K. Matsuta, Y. Masuda, M. Mihara, proc. 平成 30 年度「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 V」Dec.18-19, 2018, KUR, 38 (2019).

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

発行所 京都大学複合原子力科学研究所
発行日 令和 2 年 6 月
住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目
TEL (072) 451- 2300