

ISSN 2434-1088

KURNS-EKR-18

令和四年度

「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 IX」

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

令和 5 年 1 月 11 日 開催  
(January 11, 2023)

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。

これらの研究に携わる者にとって、定期的に互いの研究分野の新しい動向を知ることは非常に有意義なことであり、令和 5(2023)年 1 月 11 日、「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 IX」専門研究会がオンライン形式で開催された。

物性研究においては、1)メスバウアー分光法や摂動角相関測定法を用いた研究や新たなプローブ核の開拓、2) $\beta$ -NMR 法と  $\mu$ -SR 法を用いた研究や  $\beta$ -MRI の開発、原子核物理においては、3)不安定原子核生成装置の開発、4)核分光実験などの講演が提供された。

各講演において活発な議論があり、多様な研究分野における最新の動向や技術的ノウハウを知る場として十分機能した。また、大学院生に対する成果発表の場ともなった。

最後に、講演者の方々、さらに、お忙しい中原稿をお寄せいただいた執筆者に、お礼を申し上げますとともに、この報告書が今後の各研究の進展に貢献すれば幸いである。

令和 5(2023)年 8 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

A wide variety of unstable nuclei and elementary particles can be produced by using nuclear reactors and accelerators. These unstable nuclei and elementary particles are not only the targets of research in nuclear astrophysics and nuclear physics but are also widely used to study electromagnetic properties of condensed materials through the hyperfine interactions using their static electromagnetic properties.

For those involved in these studies, it is very meaningful to regularly learn about new trends in each other's research fields. The specialist meeting on "Nuclear Spectroscopy and Nuclear Properties Using Short-Lived RI(IX)" was held online on January 11, 2023, with 11 presentations given on the following themes: in the field of material science, 1) Mössbauer spectroscopy and TDPAC, the development of new probe nuclei, 2)  $\beta$ -NMR and  $\mu$ -SR methods, and the development of  $\beta$ -MRI, and in the field of nuclear physics, 3) the development of the radioactive ion beam techniques, 4) nuclear spectroscopy experiments, and so on.

Lively discussions followed each talk, which served as an opportunity to know about the latest trends and technical know-how in the research field, as well as to provide graduate students with a great opportunity to present their research results.

Finally, the editors would like to thank all the speakers and the authors who contribute to the manuscripts, and we hope that this report will be useful for the progress of the related research fields in the future.

August 2023

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) 酸化グラフェン-鉄酸化物複合体のメスバウアースペクトル..... (1)  
広島大 N-BARD<sup>1</sup>、広島大院先進理工<sup>2</sup>  
中島 寛<sup>1,2</sup>、ヌグロホ バングン サトリオ<sup>1</sup>
- 2) 3次元シアノ層状高分子錯体の Ni-61 メスバウアー分光による研究..... (4)  
東邦大理<sup>1</sup>、東邦大複合物性センター<sup>2</sup>、京都大学複合原子力科学研究所<sup>3</sup>  
北清 航輔<sup>1</sup>、北澤 孝史<sup>1,2</sup>、岡田 浩明<sup>1</sup>、上田 大生<sup>1</sup>、小林 康浩<sup>3</sup>、北尾 真司<sup>3</sup>、窪田 卓見<sup>3</sup>、  
瀬戸 誠<sup>3</sup>
- 3) Bi を添加した YIG の CEMS ..... (9)  
電通大院<sup>1</sup>、理研仁科センター<sup>2</sup>  
吉田 実生<sup>1</sup>、渡辺 裕夫<sup>1</sup>、小林 義男<sup>1,2</sup>
- 4) アンモニアボラン H<sub>3</sub>BNH<sub>3</sub> にイオン注入した <sup>57</sup>Fe/<sup>57</sup>Mn インビーム・メスバウアースペクトル .... (13)  
電通大 III類<sup>1</sup>、電通大院<sup>2</sup>、理研仁科セ<sup>3</sup>、ICU<sup>4</sup>、阪大院<sup>5</sup>、金沢大院<sup>6</sup>、東京電機大<sup>7</sup>、  
QST HIMAC<sup>8</sup>  
木本 周平<sup>1</sup>、吉田 実生<sup>2</sup>、伊藤 史菜<sup>2</sup>、小林 義男<sup>2,3</sup>、渡辺 裕夫<sup>2</sup>、久保 謙哉<sup>4</sup>、三原 基嗣<sup>5</sup>、  
佐藤 渉<sup>6</sup>、宮崎 淳<sup>7</sup>、長友 傑<sup>3</sup>、佐藤 眞二<sup>8</sup>、北川 敦志<sup>8</sup>
- 5) Cd<sub>0.75</sub>Fe<sub>2.25</sub>O<sub>4</sub> の磁性とその時間変動..... (17)  
金沢大理工<sup>1</sup>、金沢大院自然<sup>2</sup>  
佐藤 渉<sup>1</sup>、伊東 泰佑<sup>2</sup>
- 6) β線核磁気共鳴法を用いたイメージング法の開発 ..... (20)  
大阪大理<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、大阪電通大<sup>3</sup>、新潟大研究推進機構<sup>4</sup>、新潟大自然科学<sup>5</sup>、東京都市大<sup>6</sup>、  
筑波大<sup>7</sup>、埼玉大<sup>8</sup>、QST<sup>9</sup>、高知工科大<sup>10</sup>、Open-it<sup>11</sup>  
木村 容子<sup>1,11</sup>、杉崎 堯人<sup>1,11</sup>、高山 元<sup>1</sup>、田中 聖臣<sup>2,11</sup>、溝井 浩<sup>3,11</sup>、三原 基嗣<sup>1,11</sup>、  
福田 光順<sup>1</sup>、大谷 優里花<sup>1,11</sup>、福留 美樹<sup>1</sup>、田口 諒<sup>1</sup>、S. Chen<sup>1</sup>、石谷 壮史<sup>1</sup>、宮原 里菜<sup>1</sup>、  
渡辺 薫<sup>1</sup>、泉川 卓司<sup>4</sup>、野口 法秀<sup>5</sup>、高津 和哉<sup>5</sup>、大坪 隆<sup>5</sup>、西村 太樹<sup>6</sup>、高橋 弘幸<sup>6</sup>、  
矢野 朝陽<sup>7</sup>、関 響咲<sup>8,11</sup>、松多 健策<sup>1</sup>、北川 敦志<sup>9</sup>、佐藤 眞二<sup>9</sup>、百田 佐多生<sup>10</sup>
- 7) 放射光による Gd-155 の核励起 ..... (26)  
高輝度光科学研究センター<sup>1</sup>、茨城大学院理工<sup>2</sup>、東京理科大学<sup>3</sup>、電気通信大学<sup>4</sup>、  
東北大学金属材料研究所（現九州大学アイソトープ総合センター）<sup>5</sup>、  
理化学研究所仁科加速器研究センター<sup>6</sup>  
筒井 智嗣<sup>1,2</sup>、金友 拓哉<sup>3</sup>、谷合 亮祐<sup>3</sup>、榎本 真哉<sup>3</sup>、石田 尚行<sup>4</sup>、門脇 瑞斗<sup>2</sup>、  
伊賀 文俊<sup>2</sup>、本多 史憲<sup>5</sup>、永澤 延元<sup>1</sup>、依田 芳卓<sup>1</sup>、小林 義男<sup>4,6</sup>
- 8) ミュオン原子核吸収反応による生成核準位測定..... (31)  
阪大<sup>1</sup>、PSI<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>、ETH Zurich<sup>4</sup>、SUT<sup>5</sup>  
二宮 和彦<sup>1</sup>、浅利 駿介<sup>1</sup>、I-Huan Chiu<sup>1</sup>、吉村 崇<sup>1</sup>、佐藤 朗<sup>1</sup>、Alex Amato<sup>2</sup>、Sayani Biswas<sup>2</sup>、Lars  
Frieder Gerchow<sup>2</sup>、Carlos Vigo<sup>2</sup>、Chennan Wang<sup>2</sup>、Charles Hillis Mielke III<sup>2</sup>、Debarchan Das<sup>2</sup>、Fabian Hotz<sup>2</sup>、  
Thomas Prokscha<sup>2</sup>、Toni Shiroka<sup>2</sup>、Zaher Salman<sup>2</sup>、Zurab Guguchia<sup>2</sup>、Hubertus Luetkens<sup>2</sup>、Katharina von

Schoeler<sup>2</sup>, 新倉 潤<sup>3</sup>, Gianluca Janka<sup>4</sup>, Narongrit Ritjoho<sup>5</sup>

- 9) KISS での核分光研究 ..... (32)  
高エネ研和光センター<sup>1</sup>、理研仁科センター<sup>2</sup>、基礎科学院<sup>3</sup>、立教大<sup>4</sup>、京大複合研<sup>5</sup>  
渡辺 裕<sup>1</sup>、平山 賀一<sup>1</sup>、向井 もも<sup>2</sup>、Peter Schury<sup>1</sup>、庭瀬 暁隆<sup>1</sup>、Jun Young Moon<sup>3</sup>、  
橋本 尚志<sup>3</sup>、Marco Rosenbusch<sup>1</sup>、石山 博恒<sup>2</sup>、木村 創大<sup>2</sup>、飯村 俊<sup>4</sup>、小柳津 充広<sup>1</sup>、  
鄭 淳讚<sup>1</sup>、谷口 秋洋<sup>5</sup>、宮武 宇也<sup>1</sup>、和田 道治<sup>1</sup>、KISS コラボレーション
- 10) JAEA-ISOL における PIN diode を用いた <sup>234m</sup>Np の内部転換電子測定 ..... (39)  
名大院工<sup>1</sup>、名大 RI センター<sup>2</sup>、JAEA<sup>3</sup>、茨城大院理工<sup>4</sup>  
宮澤 達也<sup>1</sup>、柴田 理尋<sup>1,2</sup>、浅井 雅人<sup>3</sup>、塚田 和明<sup>3</sup>、佐藤 哲也<sup>3</sup>、伊藤 由太<sup>3</sup>、青木 涼太<sup>4</sup>
- 11) H<sub>2</sub>O 中に入射した窒素イオンが形成する化学種の分析 ..... (44)  
阪大理<sup>1</sup>、東京都市大<sup>2</sup>、新潟大研究推進機構<sup>3</sup>、新潟大理<sup>4</sup>、筑波大<sup>5</sup>、理研仁科セ<sup>6</sup>、  
量子科学研究開発機構<sup>7</sup>、高知工科大<sup>8</sup>、国際基督教大<sup>9</sup>、高エネ研<sup>10</sup>  
三原 基嗣<sup>1</sup>、木村 容子<sup>1</sup>、大谷 優里花<sup>1</sup>、杉崎 堯人<sup>1</sup>、福留 美樹<sup>1</sup>、高山 元<sup>1</sup>、田口 諒<sup>1</sup>、  
松多 健策<sup>1</sup>、福田 光順<sup>1</sup>、南園 忠則<sup>1</sup>、石谷 壮史<sup>1</sup>、宮原 里菜<sup>1</sup>、渡辺 薫<sup>1</sup>、S. Chen<sup>1</sup>、  
高橋 弘幸<sup>2</sup>、西村 太樹<sup>2</sup>、泉川 卓司<sup>3</sup>、野口 法秀<sup>4</sup>、大坪 隆<sup>4</sup>、小沢 顕<sup>5</sup>、矢野 朝陽<sup>5</sup>、  
長友 傑<sup>6</sup>、北川 敦志<sup>7</sup>、佐藤 眞二<sup>7</sup>、百田 佐多生<sup>8</sup>、久保 謙哉<sup>9</sup>、A. D. Pant<sup>10</sup>、下村 浩一郎<sup>10</sup>、  
幸田 章宏<sup>10</sup>、竹下 聡史<sup>10</sup>

# CONTENTS

- 1) Mössbauer Spectra of Graphene Oxide - Iron oxide Composites ..... (1)  
S. Nakashima<sup>1,2</sup>, and B. S. Nugroho<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima Univ.  
<sup>2</sup>Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.
- 2) <sup>61</sup>Ni Mössbauer Spectroscopy for 3D Coordination Polymers ..... (4)  
K. Kitase<sup>1</sup>, T. Kitazawa<sup>1,2</sup>, H. Okada<sup>1</sup>, D. Ueda<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>3</sup>, S. Kitao<sup>3</sup>, T. Kubota<sup>3</sup>, and M. Seto<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Faculty of Science, Toho Univ.  
<sup>2</sup>Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho Univ.  
<sup>3</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.
- 3) Conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) of Bi-doped YIG ..... (9)  
M. Yoshida<sup>1</sup>, Y. Watanabe<sup>1</sup>, and Y. Kobayashi<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>Grad. Sch. Eng. Sci., Univ. Electro-Comm.  
<sup>2</sup>RIKEN Nishina Center
- 4) In-beam Mössbauer Spectra of <sup>57</sup>Fe Obtained After <sup>57</sup>Mn Implantation into Ammonia Borane ..... (13)  
S. Kimoto<sup>1</sup>, M. Yoshida<sup>2</sup>, M. Ito<sup>2</sup>, Y. Kobayashi<sup>2,3</sup>, Y. Watanabe<sup>2</sup>, M. K. Kubo<sup>4</sup>, M. Mihara<sup>5</sup>,  
W. Sato<sup>6</sup>, J. Miyazaki<sup>7</sup>, T. Nagatomo<sup>3</sup>, S. Sato<sup>8</sup>, and A. Kitagawa<sup>8</sup>  
<sup>1</sup>ClusterIII, Dept. Engi. Sci, Univ. Electro-Commun.  
<sup>2</sup>Grad. Sch. Engi. Sci, Univ. Electro-Commun.  
<sup>3</sup>RIKEN Nishina Center  
<sup>4</sup>Div. Arts Sci., Int. Christ. Univ.  
<sup>5</sup>Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.  
<sup>6</sup>Grad. Sch. Nat. Sci. Tech., Kanazawa Univ.  
<sup>7</sup>Tokyo Denki Univ.  
<sup>8</sup>QST HIMAC
- 5) Magnetism and Its Time Variation of Cd<sub>0.75</sub>Fe<sub>2.25</sub>O<sub>4</sub> ..... (17)  
W. Sato<sup>1</sup> and T. Ito<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.  
<sup>2</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.
- 6) Development of imaging method using  $\beta$ -ray nuclear magnetic resonance ..... (20)  
Y. Kimura<sup>1,11</sup>, T. Sugisaki<sup>1,11</sup>, G. Takayama<sup>1</sup>, M. Tanaka<sup>2,11</sup>, Y. Mizoi<sup>3,11</sup>, M. Mihara<sup>1,11</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>,  
Y. Otani<sup>1,11</sup>, M. Fukutome<sup>1</sup>, R. Taguchi<sup>1</sup>, S. Chen<sup>1</sup>, S. Ishitani<sup>1</sup>, R. Miyahara<sup>1</sup>, K. Watanabe<sup>1</sup>,  
T. Izumikawa<sup>4</sup>, N. Noguchi<sup>5</sup>, K. Takatsu<sup>5</sup>, T. Otsubo<sup>5</sup>, D. Nishimura<sup>6</sup>, H. Takahashi<sup>6</sup>, A. Yano<sup>7</sup>,  
H. Seki<sup>8,11</sup>, K. Matsuta<sup>1</sup>, A. Kitagawa<sup>9</sup>, S. Sato<sup>9</sup>, and S. Momota<sup>10</sup>  
<sup>1</sup>Dept. Phys., Osaka Univ.  
<sup>2</sup>RIKEN  
<sup>3</sup>OECU  
<sup>4</sup>IRP Niigata Univ.  
<sup>5</sup>Dept. Fundamental Sciences Niigata Univ.  
<sup>6</sup>Tokyo City Univ.  
<sup>7</sup>Univ. of Tsukuba  
<sup>8</sup>Saitama Univ.  
<sup>9</sup>QST

<sup>10</sup>KUT  
<sup>11</sup>Open-it

- 7) Nuclear Excitation of Gd-155 Isotope with Synchrotron Radiation..... (26)  
S. Tsutsui<sup>1,2</sup>, T. Kanetomo<sup>3</sup>, R. Taniai<sup>3</sup>, M. Enomoto<sup>3</sup>, T. Ishida<sup>4</sup>, M. Kadowaki<sup>2</sup>, F. Iga<sup>2</sup>, F. Honda<sup>5</sup>,  
N. Nagasawa<sup>1</sup>, Y. Yoda<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>4,6</sup>  
<sup>1</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8  
<sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki Univ.  
<sup>3</sup>Tokyo Univ. of Science  
<sup>4</sup>The Univ. of Electro-Communications  
<sup>5</sup>Institute for Material Research, Tohoku Univ.  
<sup>6</sup>Nishina Center for Accelerator Based Science, RIKEN
- 8) Measurement of excitation level of nuclei generated by muon nuclear absorption reaction ..... (31)  
K. Ninomiya<sup>1</sup>, S. Asari<sup>1</sup>, I. Chiu<sup>1</sup>, T. Yoshimura<sup>1</sup>, A. Sato<sup>1</sup>, A. Amato<sup>2</sup>, S. Biswas<sup>2</sup>, L. Gerchow<sup>2</sup>, C. Vigo<sup>2</sup>,  
C. Wang<sup>2</sup>, C. Mielke<sup>2</sup>, D. Das<sup>2</sup>, F. Hotz<sup>2</sup>, T. Prokscha<sup>2</sup>, T. Shiroka<sup>2</sup>, Z. Salman<sup>2</sup>, Z. Guguchia<sup>2</sup>,  
H. Luetkens<sup>2</sup>, K. Schoeler<sup>2</sup>, M. Niikura<sup>3</sup>, G. Janka<sup>4</sup> and N. Ritjoho<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>Osaka University  
<sup>2</sup>Paul Scherrer Institute  
<sup>3</sup>RIKEN  
<sup>4</sup>ETH Zurich  
<sup>5</sup>Suranaree University of Technology
- 9) Nuclear Spectroscopy Experiments at KISS ..... (32)  
Y.X. Watanabe<sup>1</sup>, Y. Hirayama<sup>1</sup>, M. Mukai<sup>2</sup>, P. Schury<sup>1</sup>, T. Niwase<sup>1</sup>, J.Y. Moon<sup>3</sup>, T. Hashimoto<sup>3</sup>,  
M. Rosenbusch<sup>1</sup>, H. Ishiyama<sup>2</sup>, S. Kimura<sup>2</sup>, S. Iimura<sup>4</sup>, M. Oyaizu<sup>1</sup>, S.C. Jeong<sup>1</sup>, A. Taniguchi<sup>5</sup>,  
H. Miyatake<sup>1</sup>, M. Wada<sup>1</sup>, and KISS collaboration  
<sup>1</sup>Wako Nuclear Science Center (WNCS), Institute of Particle and Nuclear Studies (IPNS),  
High Energy Accelerator Research Organization (KEK)  
<sup>2</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science  
<sup>3</sup>Institute for Basic Science (IBS)  
<sup>4</sup>Rikkyo Univ.  
<sup>5</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ. (KURNS)
- 10) Measurement of internal conversion electron of <sup>234m</sup>Np using PIN diode at JAEA-ISOL..... (39)  
T. Miyazawa<sup>1</sup>, M. Shibata<sup>1,2</sup>, M. Asai<sup>3</sup>, K. Tsukada<sup>3</sup>, T. K. Sato<sup>3</sup>, Y. Ito<sup>3</sup>, and R. Aoki<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.  
<sup>2</sup>Radioisotope Research Center, Nagoya Univ.  
<sup>3</sup>Japan Atomic Energy Agency (JAEA)  
<sup>4</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki Univ.
- 11) Analysis of Chemical Species Formed by Nitrogen Ions injected into H<sub>2</sub>O ..... (44)  
M. Mihara<sup>1</sup>, Y. Kimura<sup>1</sup>, Y. Otani<sup>1</sup>, T. Sugisaki<sup>1</sup>, M. Fukutome<sup>1</sup>, G. Takayama<sup>1</sup>, R. Taguchi<sup>1</sup>,  
K. Matsuta<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>, T. Minamisono<sup>1</sup>, S. Ishitani<sup>1</sup>, R. Miyahara<sup>1</sup>, K. Watanabe<sup>1</sup>, S. Chen<sup>1</sup>,  
H. Takahashi<sup>2</sup>, D. Nishimura<sup>2</sup>, T. Izumikawa<sup>3</sup>, N. Noguchi<sup>4</sup>, T. Ohtsubo<sup>4</sup>, A. Ozawa<sup>5</sup>, A. Yano<sup>5</sup>,  
T. Nagatomo<sup>6</sup>, A. Kitagawa<sup>7</sup>, S. Sato<sup>7</sup>, S. Momorta<sup>8</sup>, M.K. Kubo<sup>9</sup>, A.D. Pant<sup>10</sup>, K. Shimomura<sup>4</sup>,  
A. Koda<sup>10</sup>, and S. Takeshita<sup>10</sup>  
<sup>1</sup>Department of Physics, Osaka University  
<sup>2</sup>Tokyo City University  
<sup>3</sup>Institute for Research Promotion, Niigata University  
<sup>4</sup>Graduate School of Science and Technology, Niigata University

<sup>5</sup>University of Tsukuba

<sup>6</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

<sup>7</sup>National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

<sup>8</sup>Kochi University of Technology

<sup>9</sup>International Christian University

<sup>10</sup>High Energy Accelerator Research Organization (KEK)



**令和 4 年度専門研究会**  
**「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究区」プログラム(最終版)**

於:オンライン開催(Zoom)  
(講演時間 20 分+質疑応答 5 分)

令和 5 年 1 月 11 日(水)10:00~16:50

はじめに 10:00~10:05

10:05~12:10 (座長 佐藤 渉)

- |                                    |      |       |
|------------------------------------|------|-------|
| 1) メスバウアー分光の現状と産業利用に向けた取り組み        | 北尾真司 | (京大)  |
| 2) 酸化グラフェン-鉄酸化物複合体のメスバウアースペクトル     | 中島 覚 | (広島大) |
| 3) 2次元層状高分子錯体の Ni-61 メスバウアー分光による研究 | 北清航輔 | (東邦大) |
| 4) Bi を添加した YIG の CEMS             | 吉田実生 | (電通大) |
| 5) $H_3BNH_3$ のインビーム・メスバウアー分光      | 木本周平 | (電通大) |

---休憩 12:10~13:10---

13:10~15:20 (座長 谷口秋洋)

- |                                       |      |       |
|---------------------------------------|------|-------|
| 6) $Cd_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ の磁性とその時間変動 | 佐藤 渉 | (金沢大) |
| 7) $\beta$ 線核磁気共鳴法を用いたイメージング法の開発      | 木村容子 | (阪大)  |

---小休憩 14:00~14:05---

- |                          |      |         |
|--------------------------|------|---------|
| 8) 放射光による Gd-155 の核励起    | 筒井智嗣 | (JASRI) |
| 9) ミュオン原子核吸収反応による生成核準位測定 | 二宮和彦 | (阪大)    |
| 10) KISS での核分光研究         | 渡辺裕  | (KEK)   |

---休憩 15:20~15:30---

15:30~16:45 (座長 谷垣実)

- |   |      |       |
|---|------|-------|
| 11) JAEA-ISOL における PIN diode を用いた $^{234m}Np$ の内部転換電子測定 | 宮澤達也 | (名大)  |
| 12) 中性子 EDM 測定に向けた環境磁場アクティブシールドの開発                      | 松多健策 | (元阪大) |
| 13) 水中に入射した窒素イオンが形成する化学種の探索                             | 三原基嗣 | (阪大)  |

おわりに 16:45~16:50

令和四年度専門研究会  
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究IX」  
出席者名簿

(順不同・敬称略)

氏名	所属	氏名	所属
小林義男	電通大	渡辺裕	KEK WNSC
渡辺裕夫	電通大	庭瀬暁隆	KEK WNSC(日本学術振興会)
木本周平	電通大	浅井雅人	JAEA
吉田実生	電通大	筒井智嗣	JASRI
伊藤史菜	電通大	小島健司	TRIUMF
木村容子	阪大		
二宮和彦	阪大		
三原基嗣	阪大		
杉崎堯人	阪大	(所内)	
松多健策	元 阪大	北尾真司	
柴田理尋	名大	谷垣実	
宮澤達也	名大	谷口秋洋	
後藤淳	新潟大		
西村克彦	富山大		
佐藤涉	金沢大		
中島覚	広島大		
増田亮	弘前大		
北清航輔	東邦大		
久保謙哉	ICU		

(以上 27 名)

# 酸化グラフェン-鉄酸化物複合体のメスバウアースペクトル

## Mössbauer Spectra of Graphene Oxide – Iron oxide Composites

広島大 N-BARD<sup>1</sup>、広島大院先進理工<sup>2</sup>

中島 覚<sup>1,2</sup>、ヌグロホ バングン サトリオ<sup>1</sup>

S. Nakashima<sup>1,2</sup>, B. S. Nugroho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima Univ.

<sup>2</sup>Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.

### 1. はじめに

酸化鉄は古くから様々な分野で利用されている。ヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )は代表的な酸化鉄であり、低温では反強磁性、高温では弱強磁性となり、モーリン転移を示す。これに  $\text{Nb}^{5+}$  を導入したヘマタイトは約半分がモーリン転移を示すが、残り半分はモーリン転移を示さなくなることが報告され<sup>1)</sup>、今でも興味が尽きない。また、ゾルゲル法によって作成したケイ酸塩ガラスは、バンドギャップの小さい  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (2.2 eV) の寄与により、可視光応答型の光触媒になることが確認された<sup>2)</sup>。

炭素で構成されるグラフェンは 2005 年に報告され<sup>3)</sup>、2010 年にはノーベル賞が授与されたことから大変興味深い物質である。酸素官能基が導入された酸化グラフェン(GO)は既に 1958 年に合成されている<sup>4)</sup>。また、さらに古くからの合成法もある<sup>5)</sup>。化学という観点からは、官能基が導入されることにより溶解度が上昇するため、大変興味深い。

一方、2011 年 3 月に福島第一原子力発電所事故が起きた。そして環境中に  $^{137}\text{Cs}$  等の放射性同位元素が放出された。これらの放射性同位元素は環境中を移行し、外部被ばく、内部被ばくの原因となる。飲料水中の放射性セシウムの現行基準値は 10 Bq/ kg である。Ge 半導体検出器を用いても長時間の測定が必要になる。私たちは目で見てわかる方法はないかと興味を持った。もちろん、目で見て観測されるためには mM 程度の濃度が必要だが、まず手始めとして物質開発に取り組むこととした。そして酸化グラフェンナノドットとセシウムグリーン( $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{NO}_8$ )との複合体の合成を行い、発光強度を調べた<sup>6)</sup>。その結果、カチオンの違いにより発光強度の変化の仕方が異なることが分かった。そして、ロジックゲートを工夫することにより、様々な金属イオンを検出できる可能性が示された。

本研究では、有害物の吸着や分解という観点から酸化グラフェンと鉄酸化物の複合体を合成してその機能を研究することとした。

### 2. 実験

マグヘマイト( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )は  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を出発物質とし、酸化プロピレンを加えて攪拌してゲルを作成し、これを乾燥、焼結して得た。酸化グラフェンは、グラファイトを出発原料として合成した。Hammers 法で合成した酸化グラフェンを HGO とし、Brodie's 法で合成した酸化グラフェンを BGO とする。HGO 又は BGO を水に加えて 5 分間超音波処理した。これに NaOH を加えて 5 分間攪拌し、マグヘマイトを加えた後、200°C で 2 時間水熱合成した。これをろ過して複合体を得た。この処理の間に酸素官能基部分が取り除かれるので還元 GO(HGO, BGO)-マグヘマイト複合体する。得られたサンプルは通常の方法でメスバウアー測定した。

### 3. 結果と考察

合成したマグヘマイトのメスバウアーспекトルを図 1 に示す。あわせて内部磁場の分布も示した。78K で主として 51T の内部磁場を持ち、その内部磁場には分布がある。室温では小さな内部磁場の割合が増えていることが分かる。

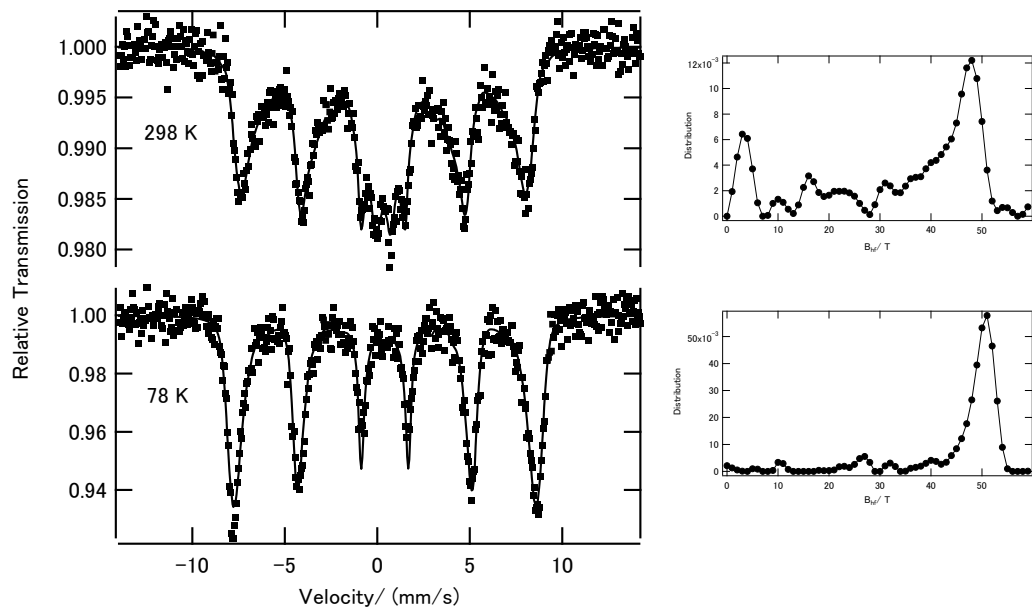


図 1 マグヘマイトの <sup>57</sup>Fe メスバウアーспекトル

還元 GO(HGO, BGO)–マグヘマイト複合体のメスバウアーспекトルを測定した。得られたспекトルはマグヘマイトに加えヘマタイトも共存していた。このことは粉末 X 線回折測定からも確認された。マグヘマイトは 350°C ではヘマタイトに構造変化するが、NaOH を加えて 200°C で水熱合成することにより一部ヘマタイトに構造変化したことになる。ヘマタイトのспекトルはシャープであり、粒径が大きくなっていることが示唆された。還元 HGO–マグヘマイト複合体と還元 BGO–マグヘマイト複合体のメスバウアーспекトルで大きな違いは認められなかった。酸素官能基部分がはがれたため、両者の違いが認められなくなったと推測された。

複合化した効果があるかどうか確認するために GO を加えないでマグヘマイトのみに NaOH を加えて水熱合成した。そのメスバウアーспекトルは還元 GO(HGO, BGO)–マグヘマイト複合体のメスバウアーспекトルと大きな違いはなかった。したがって GO と複合化した顕著な効果は認められない。

この系の利用を考えた。この系はマグヘマイトとヘマタイトが共存するのが特徴である。共存するが試料は全て磁石につくことが分かった。これはマグヘマイトのフェリ磁性によると考えられる。マグヘマイトは準安定状態であるためヘマタイトに構造変化することが知られているので、ナノ粒子の表面部分がヘマタイトに変化し、内側がマグヘマイトであるようなコアシェル構造を推測している。ヘマタイトは光フェントン反応で染料などの分解の触媒となるので、光触媒を行った後、あるいはヘマタイトに有害物を吸着させた後、磁石にて回収することが可能である。

以上、酸化グラフェン–鉄酸化物複合体を合成した。複合化した顕著な効果は現在のところ確認できていないが、有用な応用が可能であると考えられた。

#### 参考文献

- 1) H. Rahman and S. Nakashima, *Applied Physics A*, **128**, 564 (2022).

- 2) Y. Takahashi, S. Kubuki, K. Akiyama, K. Sinkó, E. Kuzmann, Z. Homonnay, M. Ristić, and T. Nishida, *Hyperfine Interact.*, **226**, 747 (2014).
- 3) K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, and A. K. Geim, *PNAS.*, **102**, 10451 (2005).
- 4) W. H. Hummers Jr. and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
- 5) B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **149**, 249 (1859).
- 6) B. S. Nugroho and S. Nakashima, *RSC Advances.*, **12**, 19667 (2022).

### 3次元シアノ層状高分子錯体の Ni-61 メスバウアー分光による研究

#### <sup>61</sup>Ni Mössbauer Spectroscopy for 3D Coordination Polymers

東邦大理<sup>1</sup>、東邦大複合物性センター<sup>2</sup>、京都大学複合原子力科学研究所<sup>3</sup>

北清 航輔<sup>1</sup>、北澤 孝史<sup>1,2</sup>、岡田 浩明<sup>1</sup>、上田 大生<sup>1</sup>、小林 康浩<sup>3</sup>、北尾 真司<sup>3</sup>、窪田 卓見<sup>3</sup>、瀬戸 誠<sup>3</sup>

K. Kitase<sup>1</sup>, T. Kitazawa<sup>1,2</sup>, H. Okada<sup>1</sup>, D. Ueda<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>3</sup>, S. Kitao<sup>3</sup>, T. Kubota<sup>3</sup>, and M. Seto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Toho Univ.

<sup>2</sup>Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho Univ.

<sup>3</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.

遷移金属錯体化合物において、単核錯体が架橋配位子により連結した高分子錯体は、単核錯体では発現できない複合物性を有することより近年大いに注目されている。そのなかで、Hofmann 型包接体と呼ばれる化合物は、よく知られている高分子錯体であり、ホスト骨格高分子錯体が形成する空間にゲスト分子が存在している化合物である。また、ピリジン系配位子がゲスト分子の役割をしている多次元構造をもつ Hofmann 型高分子錯体も知られている。このような Hofmann 型高分子錯体は、金属有機構造体 (MOF : Metal Organic Frameworks) と考えることもでき、金属イオンと有機リガンドが相互作用することで、活性炭やゼオライトをはるかに超える高表面積を持つ多孔質の配位ネットワーク構造をもつ材料となり得る可能性があり、ガス吸着や分離技術、センサーや触媒などへの応用が期待される三次元マイクロポーラス材料になりえる[1-16]。

Hofmann 型高分子錯体は正八面体 6 配位構造をとる金属イオンと平面 4 配位もしくは直線 2 配位構造をとる金属イオンをシアノ基によって架橋された 2D シートと 6 配位中心の金属のアキシャル位に配位する配位子から成る構造を取り、アキシャル位の配位子に直線的な 2 座配位子であるピラー配位子を用いると 3 次元骨格を形成することが知られている。平面 4 配位錯体を用いた 3D Hofmann 型高分子錯体の一般式は  $\{M(\text{pillar ligand})[M'(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ ;  $M' = \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$ ) である。水分子は、ホスト骨格に包接し他のゲスト分子との交換が可能である。

$\text{Ni}^{2+}$ 錯体化合物の配位様式は、配位子の結晶場分裂パラメーターの大きさの違い等の化学的性質の違いから多様であり、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。配位子および合成条件により、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 配位構造をとる。 $\text{Ni}^{2+}$ イオンは $[\text{Ar}]3d^8$ の電子配置を持ち、正四面体 4 配位結晶場と正八面体 6 配位構造結晶場では、不対電子を 2 個持つ常磁性となり、平面 4 配位結晶場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  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  では、強い結晶場を与えるシアノ化物イオンは単座配位子 (末端配位子) と挙動し、 $\text{Ni}^{2+}$ の電子状態は 8 個の 3d 電子が不対電子を持たない反磁性である。

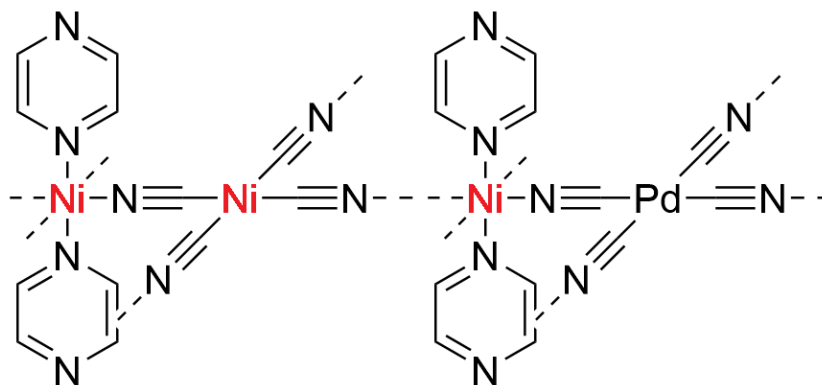


Fig. 1 Structure of  $\{\text{Ni}(\text{Pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$  (left) and  $\{\text{Ni}(\text{Pyrazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}_n$  (right)

現在盛んに行われている Hofmann 型配位高分子スピנקロスオーバー錯体に関する研究は、1897 年に後のベルリン工科大学の教授となる K. A. Hofmann らによって組成式の化学として  $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{G}\}_n$  ( $\text{G} =$  ベンゼン等のゲスト分子) を合成したことに源がある[1]。オックスフォードの結晶化学者 H. M. Powell らの単結晶 X 線構造解析により正八面体 6 配位構造の  $\text{Ni}^{2+}$  と平面 4 配位構造の  $[\text{Ni}(\text{II})(\text{CN})_4]^{2-}$  が連結し、正八面体 6 配位構造  $\text{Ni}^{2+}$  のアキシアル位の上下に  $\text{NH}_3$  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りこの配位高分子錯体が 3 次元空間で把握された[2]。その後、東京駒場の T. Iwamoto らにより正八面体 6 配位の部位が  $\text{Cd}^{2+}$  である  $\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\}_n$  の系列について各種アミン系配位子を用いて劇的に構造展開された[3]。八面体 6 配位の部位が  $\text{Fe}^{2+}$  である Hofmann 型包接体である  $\{\text{Fe}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\}_n$  は、 $\text{Fe}^{2+}$  に関して高スピン状態から低スピン状態へのスピנקロスオーバー挙動を示さない。1996 年には、配位子  $\text{NH}_3$  を Pyridine に置き換えた Hofmann 型 2D 錯体である  $\{\text{Fe}(\text{Pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$  のスピנקロスオーバー現象が発見された[4]。この化合物の NIESST (nuclear decay induced excited spin state trapping effect) や[5]、SOXEISST (soft X-ray induced excited spin state trapping effect) も観測されており[6]、スピנקロスオーバー挙動の機構の解明に大きく貢献している。

平面 4 配位構造の  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  部分を、 $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  もしくは  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  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スピנקロスオーバー錯体、さらにアキシアル位配位子として Pyrazine を使用することによりスピנקロスオーバー 3D 錯体である  $\{\text{Fe}(\text{Pyrazine})[\text{M}'(\text{CN})_4]\}_n$  ( $\text{M}' = \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$ )、架橋配位子として直線 2 配位  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{M} = \text{Au}^+, \text{Ag}^+, \text{Cu}^+$ ) を用いたスピנקロスオーバー錯体も多数報告がされている[7-16]。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ており、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[17,18]。その中でも、 $^{61}\text{Ni}$  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[19,20]。そこで、今回  $\text{Ni}^{2+}$  の配位様式が多様なことからまず基礎科学的データを得る目的で、3D Hofmann 型高分子錯体として、平面 4 配位構造部分も  $\text{Ni}^{2+}$  となる  $\{\text{Ni}(\text{Pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$  (Fig.1 左) および  $\text{Ni}^{2+}$  が八面体 6 配位構造のみで電子配置が  $(t_{2g})_6(e_g)_2$  となる  $\{\text{Ni}(\text{Pyrazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}_n$  (Fig.1 右) を合成し、 $^{61}\text{Ni}$  メスバウアーを測定したので報告する。なお、これらの化合物はスピנקロスオーバー錯

体ではないが、八面体サイトがどのようなメスバウアーパラメーターを示すかの情報を得るのに極めて重要な化合物である。これらの錯体について、接触法でメスバウアー測定用の試料を用意した。接触法とは、Ni(II)イオン水溶液(溶液 A)と、 $K_2[Pd(CN)_4]$ または  $K_2[Ni(CN)_4]$ と Pyrazine を等モル含む水-エタノール(1:1)溶液(溶液 B)を調整したあとに、溶液 A に溶液 B をパスツールピペットで少しずつ表面に注ぎ、液境界面ができるようにしてそのまま静置して試料を得る方法である。なお、3D Hofman 型  $\{Ni(Pyrazine)[Ni(CN)_4]\}_n$  および  $\{Ni(Pyrazine)[Pd(CN)_4]\}_n$  の骨格には、水分子が包接されていることが CHN 元素分析、熱重量分析(TG)および赤外吸収スペクトル測定(IR)により支持された。

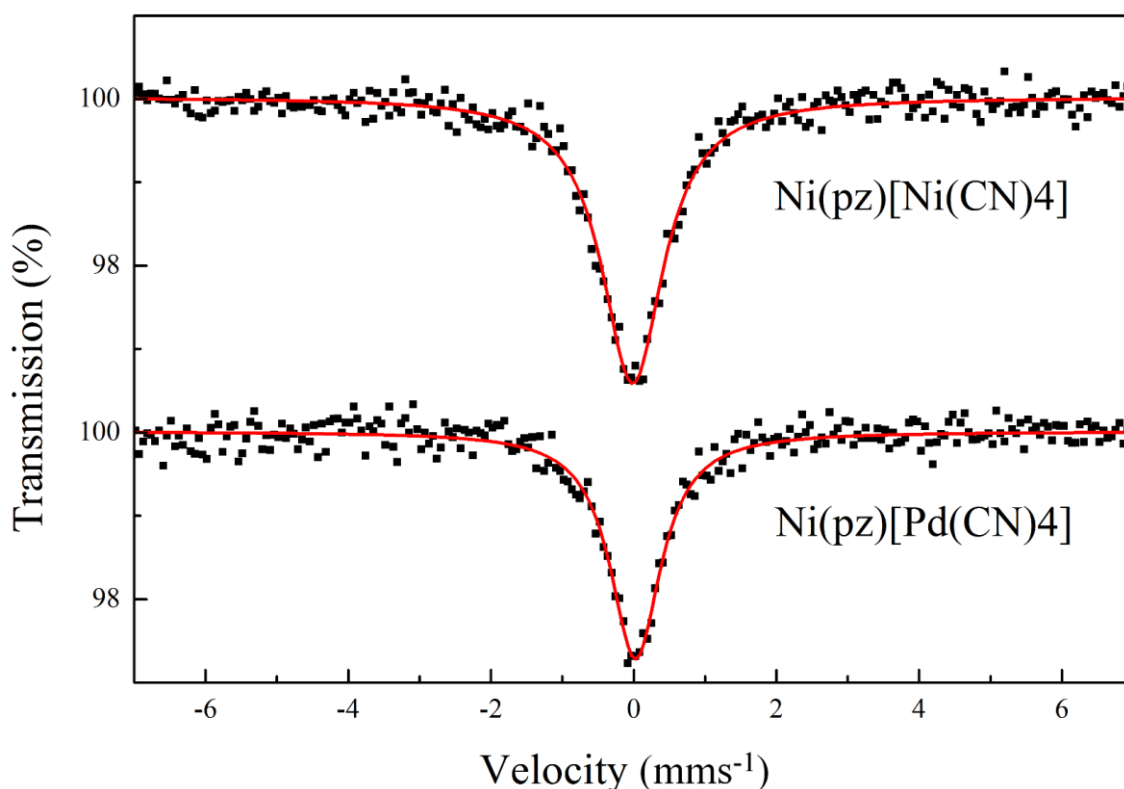


Fig. 2  $^{61}Ni$  Mössbauer spectra for Structure of  $\{Ni(Pyrazine)[Ni(CN)_4]\}_n$  (up) and  $\{Ni(Pyrazine)[Pd(CN)_4]\}_n$  (down) materials obtained by Contact method at **16 K**.

$^{61}Ni$  メスバウアー分光測定は以下の手順で行った。京都大学複合原子力科学研究所内のライナックにて、 $^{62}Ni$ -14at% 合金を( $\gamma$ , p)反応で  $^{61}Co$  を生成し、メスバウアー線源を作成した。すなわち、電子線加速器ライナックで 31 MeV に加速された電子を X 線コンバータである Pt ターゲットに照射し、そこから発生する制動 X 線を照射し ( $\gamma$ , p) 反応にて合金内で生成する  $^{61}Co$  をメスバウアー線源となる。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% 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。接触法で得られた 3 次元 Hofmann 型高分子化合物  $\{Ni(Pyrazine)[Ni(CN)_4]\}_n$  および  $\{Ni(Pyrazine)[Pd(CN)_4]\}_n$  の  $^{61}Ni$  メスバウアースペクトルを Fig. 2 に示す。  $\{Ni(Pyrazine)[Pd(CN)_4]\}_n$  のスペクトルは正八面体 6 配位構造のみの  $Ni^{2+}$ を含むので、平面 4 配位構造の  $Ni^{2+}$ のみを含んでいる  $\{Fe(Pyridine)_2[Ni(CN)_4]\}_n$  の



スペクトルより半値幅が狭いスペクトルが得られた。 $\{\text{Ni}(\text{Pyrazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}_n$ の半値幅は  $0.864 \text{ mm s}^{-1}$  であった。また、異性体シフト  $\Delta$  (vs  $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$ ) /  $\text{mm s}^{-1}$  は  $0.023$  であり、 $\{\text{Fe}(\text{Pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$  の  $-0.05(1)$  と、単核錯体  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  の  $-0.08(4)$  より正方向に位置していた。この異性体シフトの傾向は、 $^{61}\text{Ni}$  メスバウアーが測定されているニッケル錯体化合物の報告例[18,19]と一致する。平面 4 配位より八面体 6 配位の  $\text{Ni}^{2+}$ の方が、異性体シフトが若干大きくなっている。八面体 6 配位の  $\text{Ni}^{2+}$ メスバウアースペクトルの半値幅が小さいのは、四極子相互作用がないことが関連している可能性がある。一方、 $\{\text{Ni}(\text{Pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ の半値幅と異性体シフトはそれぞれ  $0.016/\text{mm s}^{-1}$  と  $1.051/\text{mm s}^{-1}$ であり、見かけ上 Singlet のスペクトルが得られた。この値を $\{\text{Ni}(\text{Pyrazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}_n$ と比較すると半値幅は広がり、異性体シフトは若干小さくなっていた。このような結果になった理由としては、八面体 6 配位の  $\text{Ni}^{2+}$ メスバウアースペクトルとそれよりわずかに異性体シフトの小さい平面 4 配位の  $\text{Ni}^{2+}$ メスバウアースペクトルが重なり合った結果、半値幅の広い Singlet のピークに見えている可能性がある。

今後、スピנקロスオーバー挙動を示す 3D Hofmann 型 $\{\text{Fe}(\text{Pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$  および 2DHofmann 型 $\{\text{Fe}(\text{Pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ の低温付近での  $^{61}\text{Ni}$  メスバウアーの温度依存性の測定を行い、スピנקロスオーバー挙動と  $\text{Ni}^{2+}$ の電子状態を明らかにする研究を進展させたい。その研究を進展するためには、正八面体 6 配位  $\text{Ni}^{2+}$ と正四面体 4 配位  $\text{Ni}^{2+}$ が 1:1 の比である 3D Hofmann 型高分子錯体 $\{\text{Ni}(\text{Pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ の  $^{61}\text{Ni}$  メスバウアー測定を行いたい。さらに、3D Hofmann 型構造と 2D Hofmann 型構造の違いを明らかにする目的で、八面体 6 配位  $\text{Ni}^{2+}$ のみを含む 2DHofmann 型高分子錯体 $\{\text{Ni}(\text{Pyridine})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}_n$ の  $^{61}\text{Ni}$  メスバウアースペクトルの測定も行っていきたい。

## References

- [1] Hofmann, K.A.; Kuspert, F.A. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1897, 15, 204–207.
- [2] Powell, H.M.; Rayner, J.H. Clathrate Compound Formed by Benzene with an Ammonia-Nickel Cyanide Complex. *Nature* 1949, 163, 566–567.
- [3] Iwamoto, T. (1984) 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, Volume 1, pp. 29–57.
- [4] Kitazawa, T.; Gomi, Y.; Takahashi, M.; Takeda, M.; Enomoto, M.; Miyazaki, A.; Enoki, T. Spin-crossover behavior of the coordination polymer  $\text{Fe II}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4$ . *J. Mater. Chem.* 1996, 6(1), 119–121, DOI:10.1039/JM9960600119.
- [5] Sato, T.; Ambe, F.; Kitazawa, T.; Sano, H.; Takeda, M. Conversion of the Valence States of 57 Fe Atoms Produced in 57Co-labelled  $[\text{Co}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . *Chem. Lett.*, 1997 1287–1288, DOI:10.1246/cl.1997.1287.
- [6] 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, DOI:10.3390/cryst811043313
- [7] Kitazawa, T. Synthesis and Applications of New Spin Crossover Compounds. *Crystals* 2019, 9(8), 382, DOI:10.3390/cryst9080382.

- [8] Kitase, K.; Kitazawa, T. A novel two-step Fe–Au type spin-crossover behavior in a Hofmann-type coordination complex  $\{\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$  *Dalton Trans.*, 2020,49, 12210-12214, DOI:10.1039/D0DT01681K.
- [9] Kitase, K.; Akahoshi, D.; Kitazawa, T. Effects of Both Methyl and Pyrimidine Groups in Fe–Ag Spin-Crossover Hofmann-Type Complex  $\{\text{Fe}(\text{4-Methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$  *Inorg. Chem.*, 60, 4717–4722 (2021)
- [10] Kitase, K.; Akahoshi, D.; Kitazawa, T. Guest-triggered “Soma–Iwamoto-type” penetration complex  $\{\text{Fe}(\text{4-methoxypyrimidine})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2\}$ ·Guest (M = Ag, Au) *Dalton Trans.*, 2023, 52, 2571-2579.
- [11] Muñoz, M.C.; Real, J.A. Thermo-, piezo-, photo- and chemoswitchable spin crossover iron(II) metalocyanate based coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 2068–2093.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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, DOI:10.3390/cryst8110415.
- [15] Kitazawa, T.; Kishida, T.; Kawasaki, T.; Takahashi, M. “Spin crossover behaviour in Hofmann-like coordination polymer  $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  with  $^{57}\text{Fe}$  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](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:50001513)
- [16] 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  $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  Complexes. *Crystals* 2019, 9, 370, DOI:10.3390/cryst9070370.
- [17] 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). Proceedings of the specialists' meeting on 'nuclear spectroscopy and condensed matter physics using short-lived nuclei 4'; Kobayashi, Yoshio Shibata, Michihiro, & Ohkubo, Yoshitaka (Eds.). Japan [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:50017596](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:50017596)
- [18] Kitao, S.; Kobayashi, Y.; Kubota, T.; Saito, M.; Masuda, R.; Kurokuzu, M.; Hosokawa, S.; Tajima, H.; Seto, M.; (2019). Present Status of Mössbauer Spectroscopy in Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science (KURRS-EKR-4). Proceedings of the specialists' meeting on “nuclear spectroscopy and condensed matter physics using short-lived nuclei 5”; Kobayashi, Yoshio Shibata, Michihiro, & Ohkubo, Yoshitaka (Eds.). Japan [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?search-option=everywhere&orig\\_q=5102576214](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?search-option=everywhere&orig_q=5102576214)
- [19] Gütllich, P.; Bill E.; Trautwein A.X. (2011) Nickel( $^{61}\text{Ni}$ ). “Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications” Springer, Heidelberg, pp 237–255 DOI:10.1007/978-3-540-88428-6\_7.
- [20] Greenwood, N.N.; Gibb, T.C. (1971) Nickel ( $^{61}\text{Ni}$ ) “Mössbauer spectroscopy” pp. 493-497 Chapman and Hall Ltd., London

# Bi を添加した YIG の CEMS

## Conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) of Bi-doped YIG

電通大院<sup>1</sup>、理研仁科センター<sup>2</sup>

吉田 実生<sup>1</sup>、渡辺 裕夫<sup>1</sup>、小林 義男<sup>1,2</sup>

M.Yoshida<sup>1</sup>, Y. Watanabe<sup>1</sup>, and Y. Kobayashi<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Grad. Sch. Eng. Sci., Univ. Electro-Comm.

<sup>2</sup>RIKEN Nishina Center

### 1. はじめに

希土類鉄ガーネット ( $R_3Fe_5O_{12}$   $R=Y, Eu, Gd, Dy$  以下 RIG とする) は、特色のある磁気特性を示すため、数多くの研究がされている。RIG の結晶構造は、立方晶のガーネット型をとり、 $Fe^{3+}$ イオンは、6 個の酸素に囲まれた  $a$  サイト (八面体位置) と 4 つの酸素に囲まれた  $d$  サイト (四面体位置) に、希土類イオンは  $c$  サイトに入る (Fig. 1) [1]。RIG の単位胞では、 $a$  サイトに位置する  $Fe^{3+}$  が 16 個、 $d$  サイトに位置する  $Fe^{3+}$  が 24 個ある。結晶学的に  $a$ 、 $d$ 、 $c$  の異なるサイトがあるので、一般に  $R_3Fe_5O_{12}$  は、 $\{R_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$  と記述される。RIG は、 $a$  サイトと  $d$  サイトの  $Fe^{3+}$  の磁気モーメントが反平行であるため、フェリ磁性を示す。

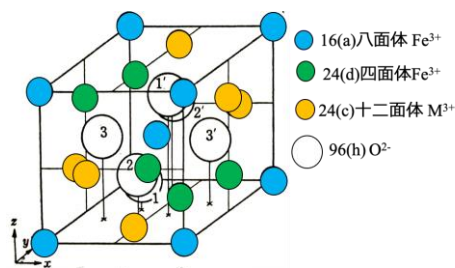


Fig. 1. Crystal Structure of RIG[1].

RIG の中でも、Bi を添加したイットリウム鉄ガーネット (YIG:Bi) は、優れた磁気光学材料として知られ広く応用されている。応用例の一つである光アイソレータは、ファラデー効果により戻り光を防ぐため、光ファイバ等で利用される。本研究の目的は、YIG:Bi を試料とし、Bi による磁気光学効果増大に関する知見を得ることである。

### 2. 実験

YIG:Bi の粉末試料はゾル・ゲル法で、薄膜試料は滴下法とスピコート法により作製した。ゾル・ゲル法では、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  をそれぞれ秤量して純水に溶解後、クエン酸とアンモニア水を加えた。これを  $80^\circ C$  で 2 時間、 $100^\circ C$  で 48 時間乾燥させた後、 $900^\circ C$  空気中で 3 時間焼成した[2]。

薄膜 YIG:Bi は、石英ガラスを基板として作製した。滴下法では上記の 3 つの硝酸塩を溶解した水溶液に、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) とポリビニルピロリドン (PVP) を加えた。この溶液を石英ガラスに滴下し、 $70^\circ C$  1 晩乾燥させ、 $750^\circ C$  1 時間で焼成した[3]。スピコート法では、滴下法と同様の溶液をガラス基板上に滴下し、500 rpm で 5 秒間回転した後、1000 rpm で 30 秒間回転した。これを  $100^\circ C$  で 30 分間乾燥した。この工程を 10 回繰り返した後、 $750^\circ C$  空気中で 1 時間焼成した[3]。粉末 YIG:Bi については、磁化測定、 $^{57}Fe$  メスバウアー分光法、内部転換電子メスバウアースペクトル (CEMS) を測定した。スピコート法で作製した薄膜 YIG:Bi については、XRD、CEMS にて物性評価を行った。

### 3. 結果と考察

ゾル・ゲル法で調製した  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.5, 1.0$ ) の磁化測定を Fig. 2 に示す。それぞれの試料は典型的な強磁性 M-H 曲線を示した。室温での飽和磁化の値は、 $x=0$  で 22.8 emu/g、 $x=0.5$  で 24.1 emu/g、 $x=1.0$  で 25.0 emu/g となった。77 K での飽和磁化の値は、 $x=0$  で 29.9 emu/g、 $x=0.5$  で 30.9 emu/g、 $x=1.0$  で 29.5 emu/g となった。Bi 添加による、飽和磁化の値の顕著な増大は認められなかった。

$\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ ) の 77 K で測定した  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルを Fig. 3 に示す。得られた  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルは、 $a$  サイトと  $d$  サイトに起因する 2 成分の  $\text{Fe}^{3+}$  の磁気分裂で解析でき、スペクトルの面積強度比は、 $\text{Fe}(a) : \text{Fe}(d) = 2 : 3$  となり、Fe の原子数比と一致した。メスバウアーパラメータから、Bi 添加による内部磁場の値の増大は認められなかった。メスバウアーパラメータを Table 1 に示す。

磁化測定と  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルの結果から、YIG バルクの磁性には Bi 添加量は顕著な影響を及ぼしていないことが示された。しかし、Bi を添加した YIG は優れた磁気光学効果を持つ。実際に光アイソレータとして応用されている YIG:Bi は、厚さ 100  $\mu\text{m}$  の薄膜の形状をしていることから、滴下法とゾル・ゲル法による薄膜試料の作製を行った。

滴下法で作製した試料は、YIG 以外に不純物の  $\text{YFeO}_3$  が現れた。スピコート法による YIG は、すべての回折線が YIG で帰属できた。ゾル・ゲル法の YIG と薄膜 YIG、Bi 添加した薄膜 YIG:Bi の XRD を Fig. 4 に示す。

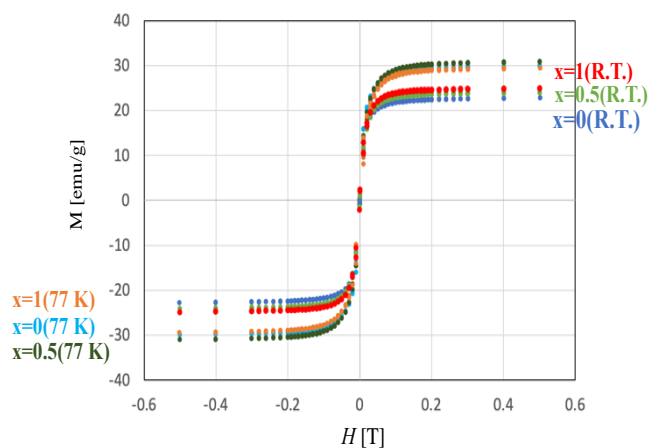


Fig. 2. M-H curve at R.T. and 77 K of  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.5, 1$ ) prepared by the sol-gel method.

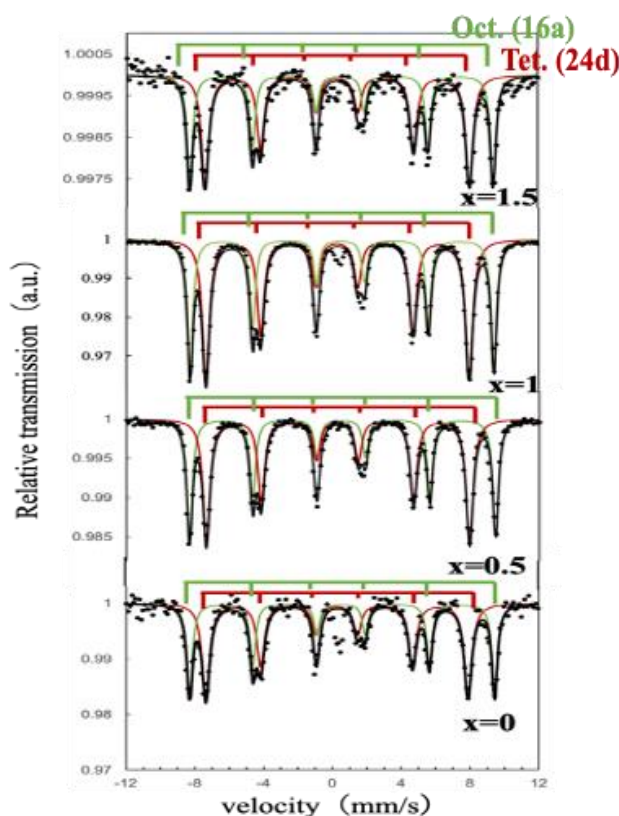


Fig. 3.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra at 77 K of  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5$ ) prepared by the sol-gel method.

Table 1. Summary of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer parameters of  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

doped Bi	site	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	$H_{hf}$ [T]	$\Gamma$ [mm/s]	Area [%]
x=1.5	Tet. (24d)	0.28(2)	0.03(4)	47.9(13)	0.52(6)	56.8(33)
	Oct. (16a)	0.49(2)	0.09(4)	54.9(11)	0.41(5)	43.2(33)
x=1.0	Tet. (24d)	0.27(1)	0.04(2)	47.4(1)	0.51(3)	58.1(18)
	Oct. (16a)	0.50(1)	0.09(2)	54.9(1)	0.39(3)	41.9(18)
x=0.5	Tet. (24d)	0.27(1)	0.04(2)	47.4(1)	0.54	58.3(11)
	Oct. (16a)	0.51(1)	0.08(2)	55.1(1)	0.39(2)	41.7(11)
x=0	Tet. (24d)	0.25(3)	0.03(6)	47.3(20)	0.55(9)	57.5(40)
	Oct. (16a)	0.53(3)	0.04(5)	55.1(18)	0.41	42.5(40)

薄膜 YIG の CEMS と比較するために、ゾル・ゲル法で作製した粉末 YIG:Bi を両面テープに均一に塗布して CEMS を測定した。Fig. 5 に CEMS スペクトルを示す。十分な統計精度は得られなかったが、2 サイトの磁気分裂があると仮定して、得られた CEMS スペクトルをシミュレートした。 $d$  サイトと  $a$  サイトの磁気分裂成分が示唆された。

スピコート法で作製した薄膜 YIG の厚さを重さから見積もると、平均して約 400 nm となった。この薄膜の CEMS を測定し、上記と同様の 2 成分の磁気分裂を仮定して解析した結果を Fig. 6 に示す。生データでは速度  $\sim \pm 4$  mm/s 付近にピークがあると認められた。これらを 6 本の磁気分裂線の両端の 1 番と 6 番に対応すると考えると、内部磁場の値が小さくなってしまい、粉末 YIG:Bi で得られた CEMS と矛盾する。速度  $\sim \pm 4$  mm/s 付近のピークを 6 本の分裂線の 2 番と 5 番のピークであると仮定すると、内部磁場の大きさは Fig. 3 で得た YIG:Bi の値と変わらない結果となった。CEMS の磁気分裂のピーク強度比は、1 番と 6 番のピークに対して、2 番と 5 番のピーク強度が大きいことが認められた。メスバウア

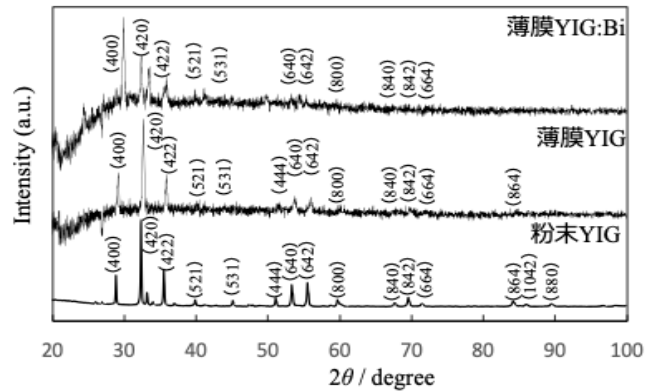


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of a powdered YIG, a YIG thin film, and a  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  thin film.

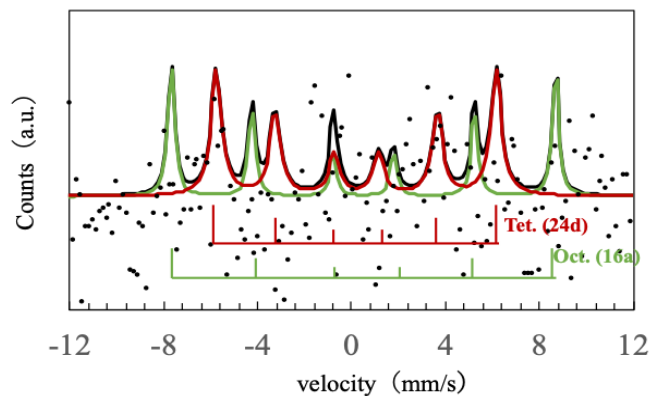


Fig. 5. CEMS spectrum of  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  for 7.8 h.

ースペクトルでは、2番と5番のピーク強度比から、磁気スピン配向を知ることができる[4]。この強度比から、YIG:Bi 薄膜における  $\text{Fe}^{3+}$  のスピンは、面内に配向していることが示唆された。薄膜 YIG:Bi の面に平行に磁場をかけると、 $\text{Fe}^{3+}$  のスピンが整列しやすくなると考えられる。光アイソレータとして使われる YIG:Bi は薄膜であり、永久磁石にて面内配向したスピンが整列することで磁気光学効果増大へとつながることが示唆された。Bi を添加することは、磁気スピンが配向しやすくなる役割を担っていると考えられる。

#### 4. 結論

ゾル・ゲル法で作製した粉末 YIG:Bi は、Bi を添加することにより、YIG のバルクの磁性に何らかの影響を及ぼすと考えていたが、YIG の結晶構造やバルクの磁性に影響を及ぼしていないことを明らかとした。スピコート法により作製した薄膜 YIG:Bi の CEMS から、2つの磁気分裂成分が示唆され、そのピーク強度比は、1番と6番のピークに対して、2番と5番のピーク強度が大きいことが認められた。この結果から、薄膜 YIG の中でスピンは面内に配向していることが示唆された。薄膜 YIG:Bi に弱磁場をかけることにより、面内配向したスピンの揃い、磁気光学効果が増大すると考えられる。

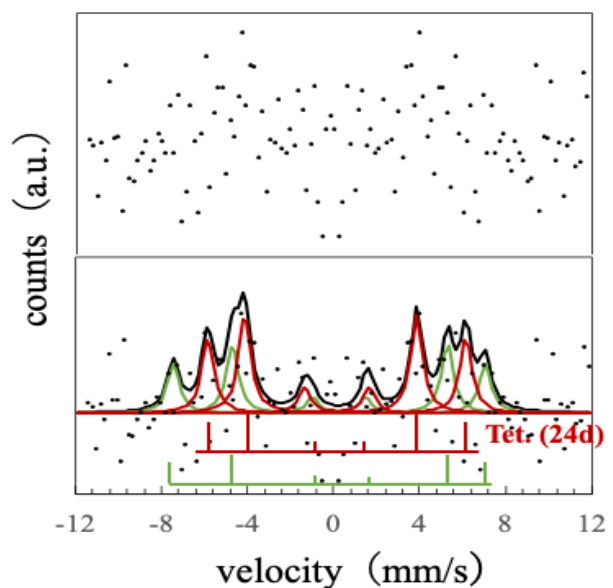


Fig. 6. CEMS spectra of YIG thin film prepared by spin-coated for 8 h.

#### 参考文献

- [1] 近角聡信他編, “磁性体ハンドブック”, 朝倉書店, p656 (1990) .
- [2] M. Niyafar et al., *Physica. Status. Solidi*, **253** (2016) 554.
- [3] V. Dongquoc et al., *Ceram. Int.*, **45** (2019) 20758.
- [4] 藤田英一編, “メスバウア分光入門”, アグネ技術センター, p33 (1999) .

# アンモニアボラン $\text{H}_3\text{BNH}_3$ にイオン注入した $^{57}\text{Fe}/^{57}\text{Mn}$ インビーム・メスバウアースペクトル

In-beam Mössbauer Spectra of  $^{57}\text{Fe}$  Obtained After  $^{57}\text{Mn}$  Implantation into Ammonia Borane

電通大 III類<sup>1</sup>、電通大院<sup>2</sup>、理研仁科セ<sup>3</sup>、ICU<sup>4</sup>、阪大院<sup>5</sup>、金沢大院<sup>6</sup>、東京電機大<sup>7</sup>、  
QST HIMAC<sup>8</sup>

木本 周平<sup>1</sup>、吉田 実生<sup>2</sup>、伊藤 史菜<sup>2</sup>、小林 義男<sup>2,3</sup>、渡辺 裕夫<sup>2</sup>、久保 謙哉<sup>4</sup>、  
三原 基嗣<sup>5</sup>、佐藤 渉<sup>6</sup>、宮崎 淳<sup>7</sup>、長友 傑<sup>3</sup>、佐藤 眞二<sup>8</sup>、北川 敦志<sup>8</sup>

S. Kimoto<sup>1</sup>, M. Yoshida<sup>2</sup>, M. Ito<sup>2</sup>, Y. Kobayashi<sup>2,3</sup>, Y. Watanabe<sup>2</sup>, M. K. Kubo<sup>4</sup>, M. Mihara<sup>5</sup>,  
W. Sato<sup>6</sup>, J. Miyazaki<sup>7</sup>, T. Nagatomo<sup>3</sup>, S. Sato<sup>8</sup>, and A. Kitagawa<sup>8</sup>

<sup>1</sup>ClusterIII, Dept. Engi. Sci, Univ. Electro-Commun.

<sup>2</sup>Grad. Sch. Engi. Sci, Univ. Electro-Commun.

<sup>3</sup>RIKEN Nishina Center

<sup>4</sup>Div. Arts Sci., Int. Christ. Univ.

<sup>5</sup>Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.

<sup>6</sup>Grad. Sch. Nat. Sci. Tech., Kanazawa Univ.

<sup>7</sup>Tokyo Denki Univ.

<sup>8</sup>QST HIMAC

## 1. はじめに

インビーム・メスバウアー分光法は、メスバウアー核  $^{57}\text{Fe}$  の短寿命親核  $^{57}\text{Mn}$  (半減期 1.45 分) を固体試料内に直接イオン注入することで、 $^{57}\text{Mn}$  の $\beta$ 壊変で生成した  $^{57}\text{Fe}$  の第一励起準位から放出されるメスバウアー $\gamma$ 線 (14.4 keV) の共鳴吸収を「その場観察」する分光法である。得られたメスバウアースペクトルから、 $^{57}\text{Fe}$  の電子状態、化学状態、周囲の配位環境といった情報を知ることができる。本研究では、アンモニアボラン  $\text{H}_3\text{BNH}_3$  を注入試料としてインビーム・メスバウアースペクトルを観察した。得られた結果から、生成した  $^{57}\text{Fe}$  化学種について考察を行なった。

$\text{H}_3\text{BNH}_3$  は、室温においては非爆発性・非可燃性の化学的安定性の高い固体である。融点 (*m.p.* 387 K) 以上に加熱すると  $\text{H}_2$  を発生するので水素発生源や水素運搬に適している化合物として近年その誘導体の合成方法などの様々な研究が進められている。しかし、 $\text{H}_3\text{BNH}_3$  の熱分解時に用いるステンレス鋼容器など Fe を含んだ合金との化学反応性に関する報告はされていない。インビーム・メスバウアー分光を用いる手法により、Fe と  $\text{H}_3\text{BNH}_3$  の非平衡環境下における反応生成物の知見を得ることを本研究の目的とした。

## 2. 実験

実験は量子科学技術研究開発機構 (QST) の重イオン加速器施設 HIMAC で行なった。一次ビーム  $^{58}\text{Fe}$  と標的核  $^9\text{Be}$  との入射核破砕反応で生成した多数の不安定短寿命核の中から、 $^{57}\text{Mn}$  を分離・最適化してアンモニアボラン試料に直接注入した。 $\beta$ 線を検出するプラスチックシンチレータ



一検出器と 14.4 keV の  $\gamma$  線を計測する平行平板電子なだれ型検出器 PPAC の  $\beta$ - $\gamma$  反同時計測法により、インビーム・メスバウアースペクトルを得た。試料の温度を 10 K ~ 243 K で保持して、スペクトル測定を行った。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に各温度で得られたインビーム・メスバウアースペクトルを示す。いずれのスペクトルも電場勾配に起因したダブルットの重ね合わせとして、MossWinn [1] で解析を行なった。10 K と 42 K で得たスペクトルでは Doublet 1 (blue) と Doublet 2 (green) の 2 成分で、74 K 以上のスペクトルはさらに Doublet 3 (red) を加えた 3 成分で解析できた。

スペクトル解析による各 Doublet 成分の化学種を同定するために、実験で得たメスバウアーパラメータと ORCA プログラム[2]の密度汎関数理論 (DFT) による計算結果の比較をした。Table. 1 にその結果を示す。DFT 計算結果との比較では、各 Doublet 成分の最低温度におけるメスバウアーパラメータを用いた。本実験は線源実験であるため、異性体シフト  $I.S.$  の符号が反転している。四極子分裂  $Q.S.$  は、実験値の符号は正負のどちらか判断できないため、計算値の絶対値とした。

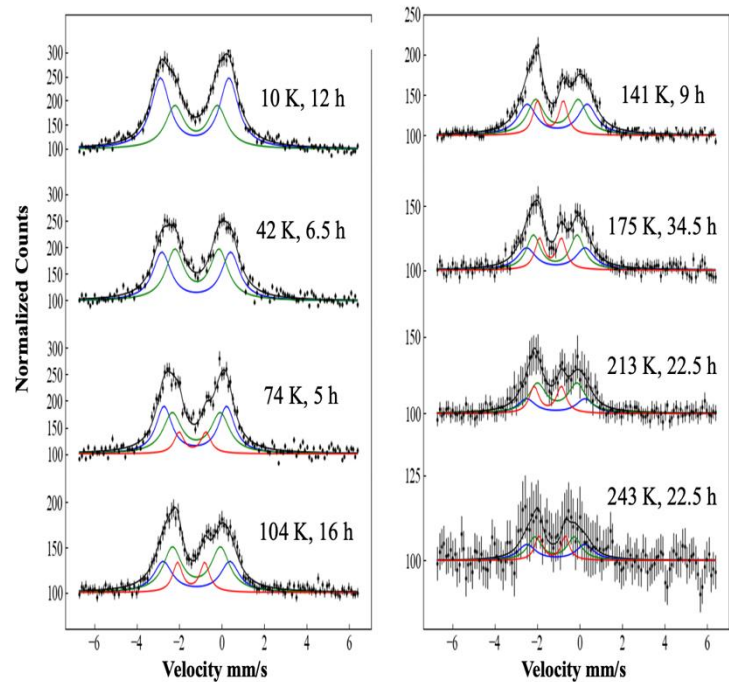


Fig. 1.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra after  $^{57}\text{Mn}$  implantation into  $\text{H}_3\text{BNH}_3$  between 10 K and 243 K.

Table. 1 Comparison of the experimental and calculated values of the Mössbauer parameters.

Components	Experimental		Chemical species	$S$	Calculated	
	$I.S.$ [mm/s]	$Q.S.$ [mm/s]			$I.S.$ [mm/s]	$Q.S.$ [mm/s]
Doublet 1 (blue)	-1.27	3.23	$[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)]^{2+}$	2	1.55	3.27
Doublet 2 (green)	-1.20	2.01	$[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)_2]^{2+}$	2	1.33	2.25
Doublet 3 (red)	-1.37	1.26	$[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)_4]^{2+}$	2	1.38	2.48



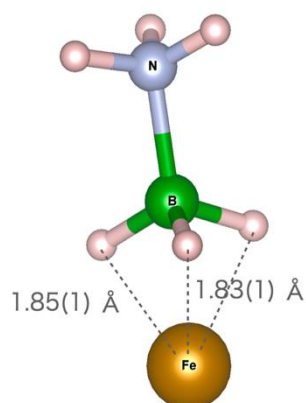


Fig. 2. Optimized molecular structure of  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)]^{2+}$ .

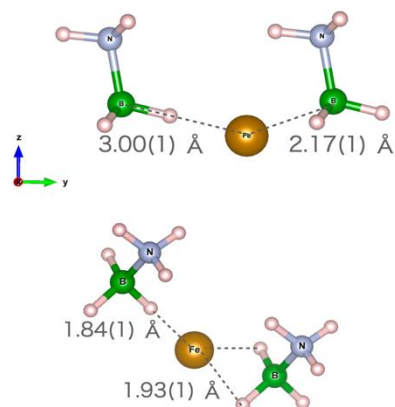


Fig. 3. Optimized molecular structure of  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)_2]^{2+}$ .

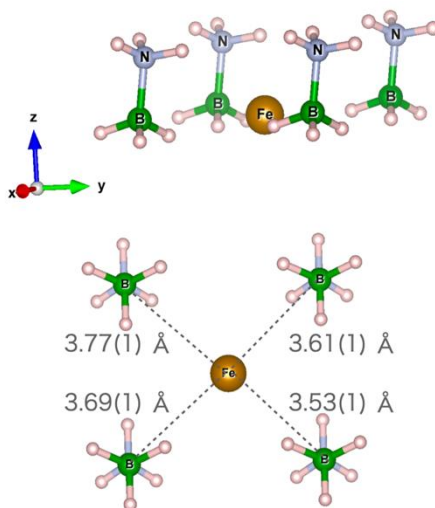


Fig. 4. Optimized molecular structure of  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)_4]^{2+}$ .

Doublet 1 (blue) は、Fe 原子と  $\text{H}_3\text{BNH}_3$  分子が 1 : 1 で化合した  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)]^{2+}$  の計算結果と良い一致を示した。構造最適化した  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)]^{2+}$  の分子構造を Fig. 2 に示す。Fe 原子は B 原子側の引き寄せられた構造である。 $^{57}\text{Fe}$  の酸化数は +2 価で、スピン多重度は 2 である。Doublet 2 (green) は、Fe 原子と  $\text{H}_3\text{BNH}_3$  分子が 1 : 2 となった  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)_2]^{2+}$  であると帰属できた。その分子構造を Fig. 3 に示す。 $^{57}\text{Fe}$  の酸化数は +2 価で、スピン多重度は 2 である。 $\text{H}_3\text{BNH}_3$  は B-N 配位結合による極性を有し、B 原子はわずかに負に帯電している。これにより、正に帯電した  $^{57}\text{Fe}$  はその極性の影響を受けて B 原子側の偏った位置に存在していると考えられる。この結果は、極性のない炭化水素  $\text{C}_x\text{H}_y$  を用いた実験では見られなかった結果となった[3, 4]。Doublet 3 (red) は、Fe 原子と  $\text{H}_3\text{BNH}_3$  分子が 1 : 4 となった  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)_4]^{2+}$  で帰属できた。その分子構造を Fig. 4 に示

す。 $^{57}\text{Fe}$  の酸化数は+2 価、スピン多重度は2 となった。 $^{57}\text{Fe}$  は、 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)_2]^{2+}$ と同様に  $\text{H}_3\text{BNH}_3$  の極性を受けて B 原子側に引き付けられている。

メスバウアースペクトルの各成分の全面積強度に対する比は、温度上昇とともに Doublet 1 は減少し、Doublet 2, 3 が占める割合が増加した。Doublet 1 で帰属した $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)]^{2+}$ は温度に対して不安定な化学種であろうと考えた。各成分の面積強度の温度変化から、それぞれの化学種のデバイ温度 ( $\Theta_D$ ) を算出した。その結果を Table. 2 に示す。

Table. 2 Debye temperatures of chemical species.

Chemical species	$\Theta_D$ [K]
total	100
$[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)]^{2+}$	93
$[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)_2]^{2+}$	108
$[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)_4]^{2+}$	140

デバイ温度が低い物質ほど、格子振動が励起されやすく化学結合が不安定となる。Table. 2 の結果から、 $^{57}\text{Fe}$  に対する  $\text{H}_3\text{BNH}_3$  の配位数が多い化学種ほどデバイ温度が高くなり、Fe 原子との結合がより安定となることが示された。 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{BNH}_3)_4]^{2+}$ が最も安定な化学種であるが、10 K や 42 K 下ではスペクトルが明確に確認されなかったのは、低温では Doublet 1, 2 の線幅が広いことから Doublet 3 に帰属すべき成分が重なったためと考えられる。 $^{57}\text{Mn}$  が  $\text{H}_3\text{BNH}_3$  マトリックス中で停止した後、 $\beta$ 線による反跳を受けた  $^{57}\text{Fe}$  原子は近傍の  $\text{H}_3\text{BNH}_3$  分子と化合するが、その結合は弱く熱的安定性に乏しい。温度上昇にともなうマトリックス原子の振動により、安定な占有位置に  $^{57}\text{Fe}$  原子が収まるのではないかと予想している。今後は、 $\beta$ 壊変後の時間分解測定をすることで、 $^{57}\text{Fe}$  原子の詳細な動的挙動を観察することができると考えている。

#### 4. まとめ

インビーム・メスバウアー分光法と DFT 計算の併用によって、アンモニアボランに注入した  $^{57}\text{Fe}$  原子が生成する化学種を明らかにした。さらに、各成分のデバイ温度から  $^{57}\text{Fe}$  の結合環境についても理解を深めることができた。

最後に、QST HIMAC の AEC およびオペレータ諸氏の協力に謝辞を述べる。

#### 参考文献

- [1] Z. Klencsar, *Hyp. Int.*, **217** (2013) 117. “MossWinn” program ([www.mosswinn.hu/klencsar](http://www.mosswinn.hu/klencsar)).
- [2] F. Neese, *Comput. Mol. Sci.*, **2** (2012) 73.
- [3] S. Tanigawa et al., *Hyp. Int.*, **237** (2016) 72.
- [4] Y. Kobayashi, et al., *Hyp. Int.*, **239** (2018) 18.

# $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ の磁性とその時間変動

## Magnetism and Its Time Variation of $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$

金沢大理工<sup>1</sup>、金沢大院自然<sup>2</sup>

佐藤 渉<sup>1</sup>、伊東 泰佑<sup>2</sup>

W. Sato<sup>1</sup> and T. Ito<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

<sup>2</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.

### 1. はじめに

スピネル型金属酸化物は、構成金属元素の種類や組成比、およびそれらの占有サイトによって多様な物理的性質を発現するため、機能性材料への応用が期待されている物質である。特に鉄 (Fe) を主成分とするフェライトは、その磁氣的性質が注目されており、物性制御に向けて精力的に研究がなされている。これまでの先行研究において、Fe の一部を非磁性金属の亜鉛 (Zn) やカドミウム (Cd) で置き換えた  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  や  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  などのフェライトは、Zn や Cd が A サイトを占有する正スピネル構造をもち、スピングラスの性質を示すことが報告されている[1-3]。本研究ではこのスピングラスに着目し、その磁気特性を解き明かすことを目的としている。スピングラスが生じる物質には磁氣的なフラストレーションやエイジング現象が観測されているが、これまで巨視的な情報によってのみ議論されることが多かったため、スピングラスがもたらす局所磁性に関しては不明な点が多い。そこで我々は、スピネルの A、B 両サイトに Fe が存在する  $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$  を研究対象とし、バルクの磁性の観測には磁化測定を採用してエイジング現象発現の有無を確認し、原子レベルでの局所磁性観測には  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法を採用し、Fe 原子核位置における超微細場の温度依存性、ならびに熱履歴依存性を調べた。

### 2. 実験

試料は固相反応法によって以下の手順で合成した。原料となる金属酸化物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdO}$ ) を目的の組成となるよう秤量し、乳鉢中で 1 時間混合した。その後混合粉末を錠剤成型し、石英管に真空封入し、1373 K で 45 分焼成した。焼成後、再度試料を粉碎し粉末 X 線回折法によって各々の回折ピークを帰属し、立方スピネル型の試料が合成されたこと、また、二次相が形成されていないことを確認した。

得られた試料に対し、SQUID 素子を搭載した磁気特性測定システムで磁化測定を行った。無磁場冷却 (ZFC) に続いて磁場中冷却 (FC) 過程での測定を 100 Oe の磁場を印加して行った。また、磁化の経時変化を観測するため、温度を 10 K に固定したままで磁化測定を行った。

Fe 核位置での超微細場を透過型  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法で測定した。約 150 mg の粉末試料を高純度 Al 箔上に薄く広げ、カプトンフィルムで覆ったものをクライオスタットのコールドフィンガーに固定し、室温から 10 K の温度範囲で測定した。10 K での測定では、室温から急冷した試料のスペクトルの経時変化と徐冷した場合のスペクトルを観測し、スピングラスの特徴の有無を詳細に調べた。 $^{57}\text{Co/Rh}$  線源の速度は室温の  $\alpha$ 鉄を基準として校正し、スペクトルの解析には MossA を使用した[4]。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 磁化曲線

ZFC と FC の両過程における磁化の温度依存性を観測した。ZFC では一旦無磁場で冷却した試料に 100 Oe の磁場を印加して 300 K まで温度を徐々に上げて磁化を測定した。約 20 K から 80 K 付近の間で急激に磁化が上昇し、ピークを迎え、その後室温に近づくにつれて減少傾向を示している。これは無磁場での冷却によって無秩序にスピンの凍結された状態から 100 Oe の外部磁場のもとで温度が上昇する過程でスピンの配向し、さらに高温では常磁性状態へと変化する過程を観測しているものと考えられる。FC 過程では 300 K から冷却するに従いスピンの配向し、やはり 80 K 付近で配向性がピークを迎え、さらに低温側では再び磁化が低下している。現在、この低温での磁化の低下のメカニズムについて考察中である。

次に試料温度を無磁場で 10 K まで急冷し、温度を保持したまま 100 Oe の磁場を印加した状態で磁化の変動を 24 時間観測した。温度を保持した状態でも磁場印加直後から徐々に磁化の値が増加した。これはスピングラスに見られるエイジングと呼ばれる現象で、急冷によりランダムに配向したスピンの外部磁場の下で熱平衡状態に緩和する過程であると考えられる。

#### 3-2. メスバウアースペクトル

上記の磁化測定はバルクの磁性観測であるため、この磁化の上昇が全体的な内部磁場の増加によるものか、または磁区の成長によるものか、何れか判別ができない。そこで  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法によって Fe 原子核位置での超微細場を測定し、微視的な見地から試料の磁性を評価した。各温度で得られたメスバウアースペクトルを解析し、以下の考察を行った。

室温から 100 K までのスペクトルでは、全ての超微細相互作用パラメータ値を厳密に帰属することができた。すなわち、室温のスペクトルはダブレット 2 成分で解析可能であり、これらは A サイトと B サイトの Fe に帰属することができる。150 K では、上記の 2 成分に加え、新たなダブレットが出現しており、これは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  で観測されるフェルバー転移に類する現象によるものである。B サイト中の  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  間の電子交換速度の低下によって、2 価と 3 価の成分が顕在化したことを示している。100 K まで温度を下げると、広い線幅の磁気分裂成分が出現し、合わせて 4 成分での解析を行った。これは磁気転移が 100 K 付近で起こっていることを示唆する結果である。さらに温度を下げると 50 K では、さらに線幅の広い複数の成分が混在していることを示唆するスペクトルが得られ、厳密なフィッティングは不可能であった。これは磁化測定でも観測されたスピングラスの発現によるものであり、様々な準安定状態の足し合わせに起因するものと考えられる。

室温から 10 K に急冷し、72 時間測定したスペクトルは、3 つの磁気分裂成分と 1 つの常磁性ダブレット成分で解析した。(解析の便宜上、4 成分を仮定したが、実際はさらに多くの成分が混在しているものと推察している。) 24 時間毎のスペクトルを確認したところ、時間変化が観測され、常磁性の成分強度が減少し、磁気分裂成分が成長する現象が観測された。これは、急冷によってランダムに配向したスピンの数十時間という時間スケールで徐々に秩序を形成して配向するエイジング現象を捉えたものである。このような長時間にわたるスピン配向は、我々が知る限り他に類例がなく、本研究において初めて観測された事象である。

上記の結果は 10 K に急冷した場合の観測結果であるが、時間をかけてゆっくり冷却した場合のスピンの配向性も調べた。試料を 1 ヶ月かけて 10 K に徐冷し、メスバウアースペクトルを得たところ、急冷の場合と比べてより顕著な磁気分裂成分が観測された。これは、スピンの配向性が高い熱平衡状態への緩和がより進んだことを示す結果である。また、スペクトルにおける最大の内部磁

場を示す磁気分裂成分の超微細場は急冷した試料で観測された値から変化していない（誤差範囲で一致している）が、面積強度は23%から76%へと著しく増加した。この現象は、試料中の当該成分の磁区が成長したことを示すものであり、試料全体でのスピン配向によるものではないことが明らかとなった。以上の観測結果はバルクの磁化測定からは得られない情報であり、局所場の情報を与えるメスバウアー分光法ならではの成果と言える。

#### 4. まとめ

本研究では非磁性金属元素のCdをAサイトに導入した正スピネルフェライト  $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$  の磁性を巨視的・微視的視点から観測した。磁化測定ではエイジング現象が観測され、試料がスピングラスであることが確認された。また、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定においても磁気転移温度が確認され、磁化測定結果と矛盾しない結果が得られた。急冷によって10 Kまで冷却した試料のメスバウアースペクトルは、数十時間にわたってスピンが秩序化し、配向性が時間の経過と共に高まることを示唆する結果が得られた。また、1ヶ月かけて徐冷した試料では、磁気分裂成分が顕著に現れ、最大の内部磁場を示す成分の面積強度が増加したことは、この成分が属する磁区が成長したことを示唆するものである。

#### 【参考文献】

- [1] H. Mamiya *et al.* Phys. Rev. B **90**, 014440 (2014).
- [2] M. A. Hakim *et al.* Physica B **406**, 48 (2011).
- [3] C. N. Chinnasamy *et al.* J. Appl. Phys. **90**, 527 (2001).
- [4] C. Prescher *et al.* J. Appl. Crystallogr. **45**, 329 (2012).

# β線核磁気共鳴法を用いたイメージング法の開発

Development of imaging method using β-ray nuclear magnetic resonance

大阪大理<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、大阪電通大<sup>3</sup>、新潟大研究推進機構<sup>4</sup>、新潟大自然科学<sup>5</sup>、  
東京都市大<sup>6</sup>、筑波大<sup>7</sup>、埼玉大<sup>8</sup>、QST<sup>9</sup>、高知工科大<sup>10</sup>、Open-it<sup>11</sup>  
木村 容子<sup>1,11</sup>、杉崎 堯人<sup>1,11</sup>、高山 元<sup>1</sup>、田中 聖臣<sup>2,11</sup>、溝井 浩<sup>3,11</sup>、三原 基嗣<sup>1,11</sup>、  
福田 光順<sup>1</sup>、大谷 優里花<sup>1,11</sup>、福留 美樹<sup>1</sup>、田口 諒<sup>1</sup>、S. Chen<sup>1</sup>、石谷 壮史<sup>1</sup>、  
宮原 里菜<sup>1</sup>、渡辺 薫<sup>1</sup>、泉川 卓司<sup>4</sup>、野口 法秀<sup>5</sup>、高津 和哉<sup>5</sup>、大坪 隆<sup>5</sup>、  
西村 太樹<sup>6</sup>、高橋 弘幸<sup>6</sup>、矢野 朝陽<sup>7</sup>、関 響咲<sup>8,11</sup>、松多 健策<sup>1</sup>、北川 敦志<sup>9</sup>、  
佐藤 眞二<sup>9</sup>、百田 佐多生<sup>10</sup>

Y. Kimura<sup>1,11</sup>, T. Sugisaki<sup>1,11</sup>, G. Takayama<sup>1</sup>, M. Tanaka<sup>2,11</sup>, Y. Mizoi<sup>3,11</sup>, M. Mihara<sup>1,11</sup>,  
M. Fukuda<sup>1</sup>, Y. Otani<sup>1,11</sup>, M. Fukutome<sup>1</sup>, R. Taguchi<sup>1</sup>, S. Chen<sup>1</sup>, S. Ishitani<sup>1</sup>, R. Miyahara<sup>1</sup>,  
K. Watanabe<sup>1</sup>, T. Izumikawa<sup>4</sup>, N. Noguchi<sup>5</sup>, K. Takatsu<sup>5</sup>, T. Otsubo<sup>5</sup>, D. Nishimura<sup>6</sup>,  
H. Takahashi<sup>6</sup>, A. Yano<sup>7</sup>, H. Seki<sup>8,11</sup>, K. Matsuta<sup>1</sup>, A. Kitagawa<sup>9</sup>, S. Sato<sup>9</sup>, and S. Momota<sup>10</sup>

<sup>1</sup>Dept. Phys., Osaka Univ.

<sup>2</sup>RIKEN

<sup>3</sup>OECU

<sup>4</sup>IRP NiiGata Univ.

<sup>5</sup>Dept. Fundamental Sciences Niigata Univ.

<sup>6</sup>Tokyo City Univ.

<sup>7</sup>Univ. of Tsukuba

<sup>8</sup>Saitama Univ.

<sup>9</sup>QST

<sup>10</sup>KUT

<sup>11</sup>Open-it

## 1. はじめに

β線検出核磁気共鳴(β-NMR)法を、試料物質の各位置での物性情報を可視化するイメージングに応用する技術であるβ-MRI法の開発を行った。β-NMR法とは、スピン偏極核から放出されるβ線角度分布の非対称性を利用して核磁気共鳴を観測する手法である。磁気共鳴画像(MRI)法[1]は、対象物質内の各位置からの核磁気共鳴(NMR)信号を取得して3次元画像化する手法で、医療などに広く普及している。しかし、検出感度の問題からMRI法に利用されている核種は現状ではほぼ水素核<sup>1</sup>Hのみである[1]。一方、不安定核を用いるβ-NMR法は、従来の安定核を用いるNMR法よりも検出感度が非常に高く、かつビームとして外部からプローブ核を導入可能であることにより、試料物質に含まれる原子核数が少ない場合でもその核種のNMRを観測することができる。多くの核種を利用できるβ-MRI法が実現すれば、水素を含まない物質にもMRI法が利用できるようになり、様々な元素について

物質内部での静的または動的性質を画像化できるようになると期待できる。本研究では、短寿命放射性同位体(RI)からのβ線検出を利用するβ-NMR 法を応用したイメージング法の確立を目指して、β線位置検出器の製作、およびその性能評価を行った。性能評価は量子医科学研究所 HIMAC にて、スピン偏極  $^{12}\text{B}$  ビーム[2,3]を用いて行い、その結果、試料の物質分布を再現したイメージを作成することができた。

## 2. β線トラッキングによるイメージング

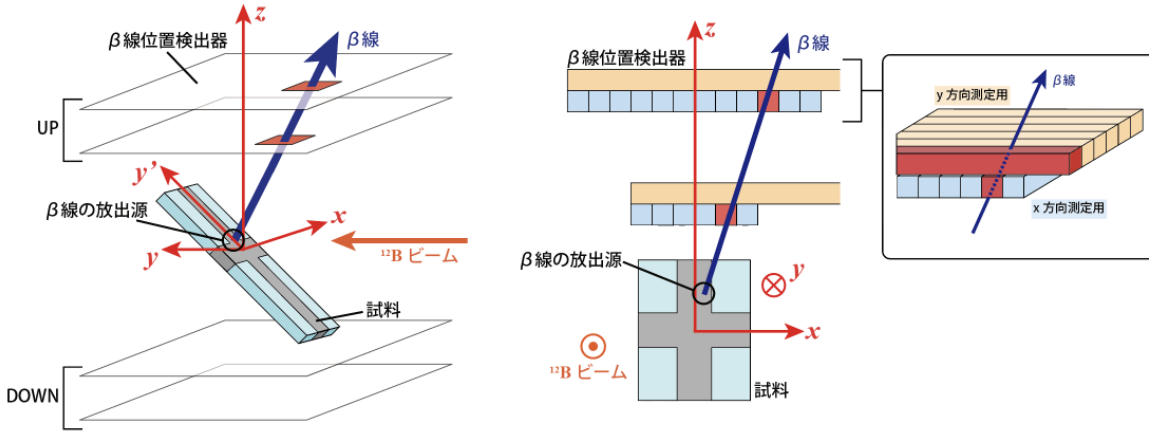


Fig.1 シンチレーションファイバー位置検出器を用いたβ-MRI 法の概念図

本実験では、β線位置検出器を Fig.1 右図に示すようにシンチレーションファイバーで作成し、Fig.1 左図に示すように上下に2層ずつ設置した。1層につき、隙間なく並べた板状のものを2枚互いに直角になるように重ね、どのファイバーがヒットしたかという情報から、各層でのβ線の通過位置を二次元的に決定することができる。また、外側、内側それぞれの層でのβ線検出位置を結ぶことでβ線の軌跡を特定することができる。さらに、エネルギーが揃ったビームを用いることにより、比較的密度が一樣な試料であれば試料内の一定の深さの面内にビームを止めることができる。したがって検出器で特定したβ線の軌跡の直線とβ線放出核が停止した平面の交点を求めることで、試料内におけるβ線放出源位置  $(x,y)$  を特定することができる。

NMR 信号強度によるイメージを作成するためには、試料物質の各位置でのβ線計数非対称度  $AP$  を調べる必要がある。ここで  $A$  はβ崩壊非対称係数で  $^{12}\text{B}$  の場合は  $A = -1$ 、 $P$  は核スピン偏極度を表す。 $AP$  は式(1)で求められる。

$$AP = \frac{\sqrt{R_{off}/R_{on}-1}}{\sqrt{R_{off}/R_{on}+1}} \quad (1)$$

ここで  $R_{on}$ 、 $R_{off}$  はそれぞれ試料に RF 磁場を印加した時、印加していない時のβ線の上下計数比で、RF 印加により偏極を反転させた場合は以下の式(2)(3)によって求められる。

$$R_{off} = \left(\frac{U}{D}\right)_{off} = G \frac{1+AP}{1-AP} \quad (2)$$

$$R_{on} = \left(\frac{U}{D}\right)_{on} = G \frac{1-AP}{1+AP} \quad (3)$$



ここで  $G$  は上下の検出器の検出効率の違いから生じる係数である。以上より、トラッキングにより試料内の各位置での計数  $U(x,y)$  及び  $D(x,y)$  を求めることにより、 $AP$  が位置  $(x,y)$  の関数で求まる。

### 3. $\beta$ 線位置検出器

本実験では、Fig.2 の写真に示すような  $\beta$ 線位置検出器を製作し、 $\beta$ 線の検出に用いた。

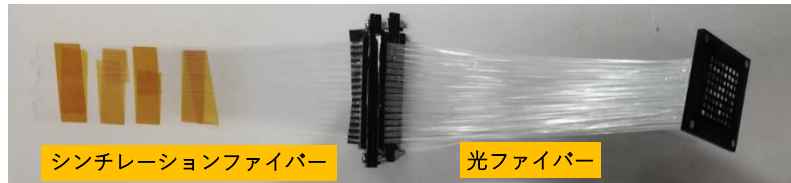


Fig.2 シンチレーションファイバー位置検出器(1層分)

1 mm 角のプラスチックシンチレーションファイ

バー(クラレ、SCSF-78-1.00mmSQ)を Fig.3 のように隙間なく並べ、幅広い面積で  $\beta$ 線を検出できるようにした。ファイバー端の一方は研磨し、2 mm $\phi$ の光ファイバーに接続させた。光ファイバー端面も研磨し、マルチピクセルフォトンカウンター(MPPC、浜松ホトニクス、S13361-3050AE-08)の受光面に接続した。

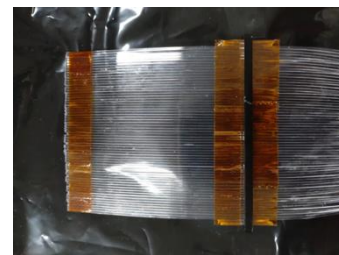


Fig.3  $\beta$ 線検出部

### 4. 実験条件

製作した  $\beta$ 線位置検出器の性能を評価するために、量子医科学研究所重イオンシンクロトロン加速器施設 HIMAC にて、スピン偏極度 20 %の不安定核  $^{12}\text{B}$  ( $I = 1$ ,  $T_{1/2} = 20$  ms,  $A = -1$ ) ビームを生成し、これを用いて実験を行った。本実験で使用した  $\beta$ 線位置検出器周辺のセットアップの図を Fig.4 に示す。試料は電磁石の中心に設置し、試料位置に 0.2 T の静磁場を印加できるようにした。電磁石は、 $\beta$ 線の軌跡を妨げないように、コーン型の穴が開けられている。電磁石の上下には、 $\beta$ 線位置検出器としてシンチレーションファイバーを隙間なく並べた層を、ビーム軸に対して平行な方向とそれに直交する方向にそれぞれ上下2層ずつ、計8層固定した。またその外側にはエネルギーカウンターを設置し、位置検出器を通

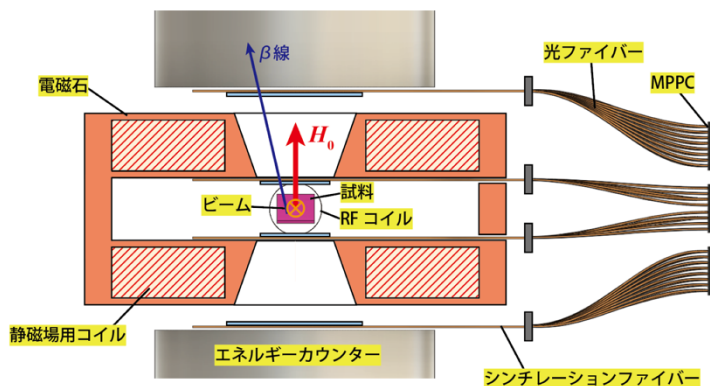


Fig.4 実験に使用した  $\beta$ 線検出器周辺のセットアップ

試料は電磁石の中心に設置し、試料位置に 0.2 T の静磁場を印加できるようにした。電磁石は、 $\beta$ 線の軌跡を妨げないように、コーン型の穴が開けられている。電磁石の上下には、 $\beta$ 線位置検出器としてシンチレーションファイバーを隙間なく並べた層を、ビーム軸に対して平行な方向とそれに直交する方向にそれぞれ上下2層ずつ、計8層固定した。またその外側にはエネルギーカウンターを設置し、位置検出器を通

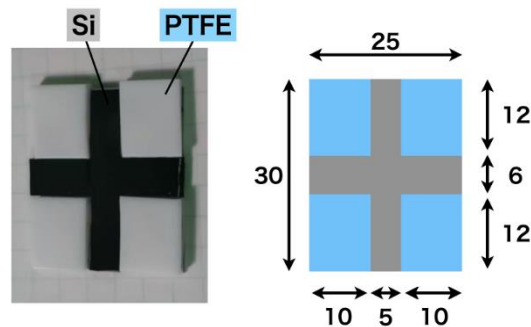


Fig.5 実験に使用した十字型試料



過したβ線のエネルギーを測定できるようにした。

また、試料の物性情報を画像化できるか実証するために試料にはFig.5に示すようなSi、フッ素樹脂 PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)の 2 種類の物質を十字型に組み合わせて製作した厚さ 2 mm の試料を使用した。PTFE 中の  $^{12}\text{B}$  は、過去に行われた PET(ポリエチレンテレフタレート)の結果から NMR 信号に相当する非対称度  $AP$  の値はほぼ 0 になると予想され[4]、それに対して Si 中の  $^{12}\text{B}$  は約 20 %の非対称度が期待できる[5,6]ため、この十字型試料におけるβ線非対称度の分布を画像化すると、Si 部の十字型が再現できると期待できる。

## 5. 実験結果

### 5-1. β線放出源の分布

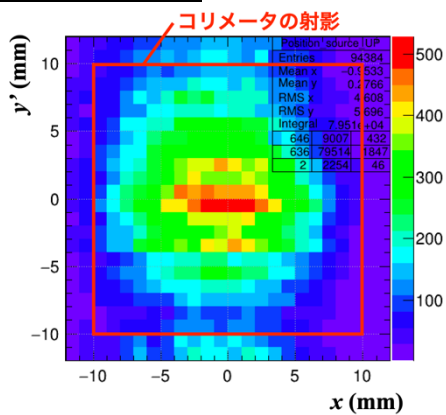


Fig.6 長方形コリメータを用いた場合のβ線放出源分布 ( $E_\beta > 5 \text{ MeV}$ )

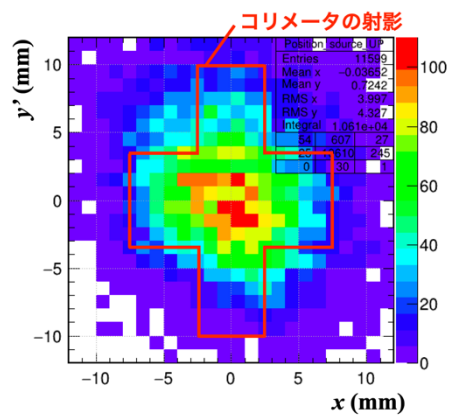
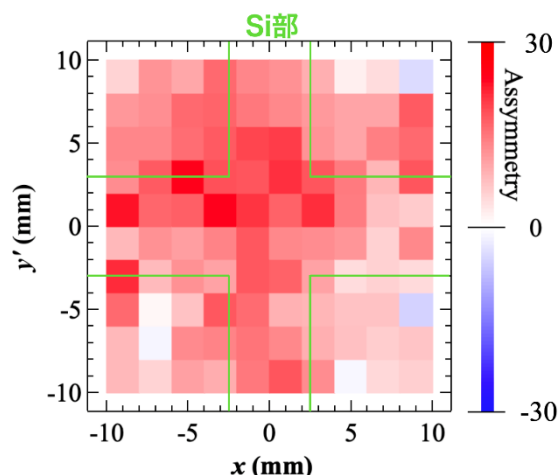


Fig.7 十字型コリメータを用いた場合のβ線放出源分布 ( $E_\beta > 5 \text{ MeV}$ )

製作したβ線位置検出器によって適切にβ線のトラッキングができていているかを評価するために、試料内におけるβ線の放出源位置の分布をイメージングした。コリメータを試料の上流側 30 mm の位置に設置し、コリメータ窓の形状にビームを成形できるようにした。試料は Fig.1 のようにビーム軸に対し  $45^\circ$  傾けて配置しているため、β線放出源の分布はコリメータ形状を縦に $\sqrt{2}$ 倍した大きさに等しくなるはずである。コリメータは  $20 \times 15 \text{ mm}$  の長方形のものと、一辺が  $5 \text{ mm}$  の十字型のものを使用し、その結果それぞれのβ線放出源の分布は Fig.6、Fig.7 のようになった。Fig.6 ではコリメータ形状より分布が小さいが、これはコリメータよりもビームが小さかったことによる。また、Fig.7 では長方形コリメータの分布と比較すると十字型に近い形状になっていることが分かる。

### 5-2. β線計数非対称度 $AP$ の分布

β線のエネルギーが  $5 \text{ MeV}$  以上の時、十字型試料表面におけるβ線非対称度の分布は Fig.8 のようになった。図中の黄緑の線より内側が Si 部であり、周辺の PTFE 部よりも



APが大きくなることが期待される。得られた画像から、解像度はよくないもののSi部の十字型の部分とその周辺よりもAPが大きいように見える。よって、シンチレーションファイバーで製作したβ線位置検出器で、NMR測定を用いて試料の各位置の物性情報を画像化できる可能性が示された。解像度がよくない原因としては、静磁場によるサイクロトロン運動やシンチレーションファイバーによるβ線の多重散乱などが考えられる。

## 6. シミュレーション

AP分布画像の解像度を下げている原因を特定するために、粒子飛跡シミュレーションプラットフォーム GEANT4[7]を用いたシミュレーションを行った。シミュレーションでは実験と同様、検出器、十字型試料(Si+PTFE)、エネルギーカウンター、静磁場用電磁石を配置した。β線エネルギーは、0 から  $^{12}\text{B}$  のβ線最大エネルギー13.4 MeVの間で連続分布をとるとした。また、電磁石により生じる静磁場が位置分解能に与える影響を調べるため、できる限り磁場分布も実験時を再現した。電磁石上下の端の外側の検出器が置かれた場所には 23.6 mT、内側の検出器に挟まれた空間には 230.0 mT の一様磁場がそれぞれ加わっており、電磁石の円錐形の穴の部分には電磁石外側から内側へ直線的に磁場が減少しているとした。トラッキングにより求めたβ線放出源位置の  $x$  座標の値を  $x_i$ 、実際の

放出源の位置を  $x_0$  として、 $x_i - x_0$  の分布について磁場を変化させた場合、及びβ線のエネルギー範囲を変化させた場合で調べた結果を、それぞれ Fig.9、Fig.10 に示す。これらの図から、磁場の有無が検出器の位置分解能に与える効果は小さいことが分かる。また、エネルギーが低いβ線が含まれる  $E_\beta > 1$  MeV での分布の広がり は 3.9 mm (FWHM)、 $E_\beta > 5$  MeV では 3.0 mm (FWHM)、 $E_\beta > 10$  MeV では 1.9 mm (FWHM)であり、β線エネルギーが低いと位置分解能が悪くなることが示されている。

さらに、多重散乱の影響を評価するために、以下の式(4)に示すモリエールの多重散乱式[8]を用いて計算を行った。ここで $\theta_0$ は散乱角度の広がり、 $x/X_0$ は放射長における散乱物質の厚さであり、プラスチックシンチレーションファイバーの材質であるポリスチレンでは  $X_0 = 43.79 \text{ g/cm}^2$ 、使用したプラスチックシンチレータの密度は  $1.03 \text{ g/cm}^3$  である。

$$\theta_0 = \frac{13.6 \text{ MeV}}{\beta c p} z \sqrt{x/X_0} [1 + 0.038 \ln(x/X_0)] \quad (4)$$

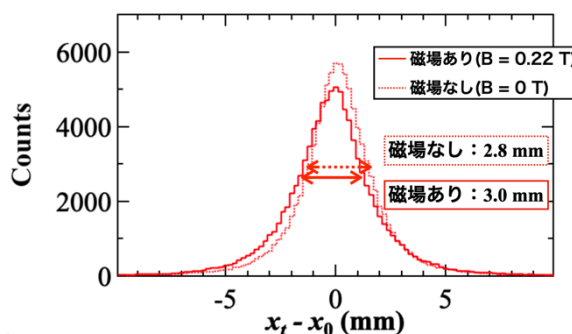


Fig.9 x軸方向における位置分解能の磁場依存性のシミュレーション結果 ( $E_\beta > 5$  MeV)

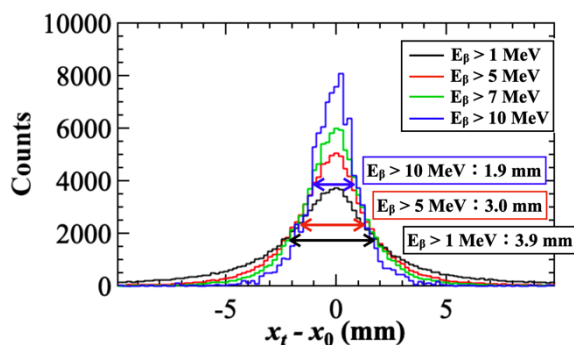


Fig.10 x軸方向における位置分解能のエネルギー依存性のシミュレーション結果

この式から、 $E_{\beta} > 5 \text{ MeV}$  の時、 $\beta$ 線の平均エネルギーが  $8 \text{ MeV}$  であるとして求めた多重散乱による位置分解能の広がり は  $3.1 \text{ mm}$  と求められた。この結果はシミュレーションによる分布の広がり と概ね合致する。よって位置分解能の向上には、試料に入射させる粒子線のエネルギーを高くすることが効果的であることが示された。

## 7. まとめと今後の展望

本研究では、従来の MRI 法よりも幅広い核種の利用が期待される $\beta$ -NMR 法をイメージング手法に応用した $\beta$ -MRI 法の開発を行った。偏極不安定核  $^{12}\text{B}$  ビームを用いた実験では、製作したシンチレーションファイバー検出器によって、異なる材質を十字型に組み合わせた試料の $\beta$ 線計数非対称度  $AP$  の分布が得られ、試料の各位置での物質の違いを再現できる可能性が示された。

解像度が悪くなる主な原因はシンチレーションファイバーによる多重散乱であることがシミュレーションから分かった。この問題点を踏まえ、今後は $\beta$ -NMR 法以外にも、 $\mu\text{SR}$  法をイメージング法に応用する予定である。 $\beta$ 線と比較してミュオンは崩壊陽電子のエネルギーが高いため、検出器 1 層目での多重散乱による $\beta$ 線源位置のずれが  $3.1 \text{ mm}$  から  $0.5 \text{ mm}$  (FWHM)と大幅に抑えられると期待できる。

また、本実験では現時点で複数のファイバーが同時に $\beta$ 線を計数するようなマルチヒットは除外し、各層で 1 本のみがヒットした場合(シングルヒット)のみを用いて解析を行っている。しかしながらシングルヒットのイベント数は少なく、内側、外側の  $x,y$  検出器計 4 枚を通過した $\beta$ 線の検出効率 は約  $25 \%$  と非常に小さい。マルチヒット解析によりイメージング用データの統計量が約 2 倍に向上することが期待できるため、位置の決定精度が上がると考えている。

## 7. 参考文献

- [1] I. Mori et al., CT と MRI -その原理と装置技術-, コロナ社 (2010)
- [2] M. Mihara et al., Hyperfine Interact 220, 83-88 (2013)
- [3] K. Asahi et al., Physics Letters B 251, 488-492 (1990)
- [4] M. Ogura, 修士論文 (大阪大学) (2002)
- [5] T. Izumikawa, 博士論文 (大阪大学) (1999)
- [6] T. Izumikawa et al., Hyperfine Interactions 136/137 599-605 (2001)
- [7] S. Agostinelli et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 506, 250-303 (2003)
- [8] M. Aguilar-Benitez et. al., PARTICLE PROPERTIES DATA BOOKLET, 116-117 (1992)

# 放射光による Gd-155 の核励起

## Nuclear Excitation of Gd-155 Isotope with Synchrotron Radiation

高輝度光科学研究センター<sup>1</sup>、茨城大学院理工<sup>2</sup>、東京理科大学<sup>3</sup>、電気通信大学<sup>4</sup>、  
東北大学金属材料研究所（現九州大学アイソトープ総合センター）<sup>5</sup>、  
理化学研究所仁科加速器研究センター<sup>6</sup>

筒井 智嗣<sup>1,2</sup>、金友 拓哉<sup>3</sup>、谷合 亮祐<sup>3</sup>、榎本 真哉<sup>3</sup>、石田 尚行<sup>4</sup>、  
門脇 瑞斗<sup>2</sup>、伊賀 文俊<sup>2</sup>、本多 史憲<sup>5</sup>、永澤 延元<sup>1</sup>、依田 芳卓<sup>1</sup>、小林 義男<sup>4,6</sup>

S. Tsutsui<sup>1,2</sup>, T. Kanetomo<sup>3</sup>, R. Taniai<sup>3</sup>, M. Enomoto<sup>3</sup>, T. Ishida<sup>4</sup>, M. Kadowaki<sup>2</sup>,  
F. Iga<sup>2</sup>, F. Honda<sup>5</sup>, N. Nagasawa<sup>1</sup>, Y. Yoda<sup>1</sup>, and Y. Kobayashi<sup>4,6</sup>

<sup>1</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8

<sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki Univ.

<sup>3</sup>Tokyo University of Science

<sup>4</sup>The University of Electro-Communications

<sup>5</sup>Institute for Material Research, Tohoku University

<sup>6</sup>Nishina Center for Accelerator Based Science, RIKEN

### 1. はじめに

メスバウアー分光は超微細相互作用を利用して物性を微視的視点で理解する手法の一つである。現在メスバウアー分光を行うための励起光として、放射性同位体と放射光の2つの手法が確立されている。放射性同位体を利用したメスバウアー分光は、横軸をドップラー速度、縦軸を透過率としたエネルギー分散型の計測が主流である。一方、放射光を利用した超微細相互作用の観測には、多核種への利用が可能な手法として時間分散型の核共鳴前方散乱とエネルギー分散型の放射光メスバウアー分光が知られている。これらの手法のうち、放射性同位体を利用したメスバウアー分光と放射光を利用した核共鳴前方散乱の2つの手法に関しては、適用が難しい条件があることが知られている。前者は親核を持たない核種への適用であり、後者は励起準位の寿命が極端に短いもしくは長い核種への適用である。

放射光を励起光としたエネルギー分散型のメスバウアー分光である放射光メスバウアー分光は、現在各国の放射光施設の中で唯一 SPring-8 だけで実施可能な手法である。また、本手法は原理的に全てのメスバウアー核のメスバウアー・スペクトルが、横軸をドップラー速度、縦軸を透過率として観測可能な手法である[1]。これまでに、適当な親核を有さない<sup>40</sup>K[2]や<sup>73</sup>Ge[1]などの核種でのメスバウアー・スペクトルの観測に成功している。さらに、計測回路の時間窓の設定や放射光施設から提供される X 線のパルス間隔によってもスペクトルの形状や線幅が変化することが知られており、放射性同位体を用いたメスバウアー分光では困難である高エネルギー分解能のメスバウアー分光の測定も可能である[3-5]。

このような測定に必要な条件が少ない放射光メスバウアー分光は、物性研究を行うための新たな核プローブの開発に有効な測定手段である。これまでに知られているメスバウアー核は約 40 元素、約 80 核種でその報告がある[6]。メスバウアー核は希土類、5 *d* 遷移金属、軽アクチノイドのほとんどが有して

いることからわかるように、重元素に偏在している。希土類に関しては、Ceを除くすべての元素がメスバウアー核を有している。さらに、Gdについては、Table 1 に示すように、6核種、8遷移においてメスバウアー効果の観測が報告されている[7]。これらのメスバウアー効果の中から、本研究では、共鳴エネルギー、励起準位の寿命及び自然存在比を考慮した際に、超微細相互作用の観測のための好条件がそろっている  $^{155}\text{Gd}$  の 86.54 keV で放射光メスバウアー分光を試みた。

Table 1. Nuclear parameters of Gd Mössbauer isotopes [6].

Isotope	Natural Abundance (%)	Resonant Energy (keV)	Nuclear Spin		Lifetime of the Excited State (ns)	Internal Conversion Factor
			$I_{\text{gd}}$	$I_{\text{ex}}$		
$^{154}\text{Gd}$	2.23	123.07	0	2	1.70	1.1
		60.00	3/2	5/2	0.35	7.5
$^{155}\text{Gd}$	15.0	86.54	3/2	5/2	8.86	0.49
		105.32	3/2	3/2	1.44	-
$^{156}\text{Gd}$	20.6	88.97	0	2	3.17	4.1
$^{157}\text{Gd}$	15.7	64.00	3/2	5/2	662	0.8
$^{158}\text{Gd}$	24.5	79.51	0	2	3.31	5.94
$^{160}\text{Gd}$	21.6	75.3	0	2	3.60	-

## 2. 実験方法

$^{155}\text{Gd}$  の 86.54 keV の放射光メスバウアー分光測定は、SPring-8 の BL35XU で試みた。使用した光学系及び計測系は  $^{193}\text{Ir}$  の 73 keV で使用したものと同じものを利用した[7]。 $^{155}\text{Gd}$  の 86.54 keV のメスバウアー効果を観測するために、ビームラインの 2 結晶分光器 Si(3 3 3)で分光した後、Si(4 4 0)のチャンネルカット結晶で分光した X 線を試料に照射した。

試料には  $^{155}\text{Gd}$  を 90% 富化した  $\text{GdB}_6$  及び  $\text{GdPd}_3$  を用い、6.7 K に冷却した。 $^{155}\text{Gd}$  を 90% 富化し、9 K に冷却した  $^{155}\text{GdB}_6$  をアナライザーとして利用した。検出器には 8 素子の APD 検出器を利用した。 $^{155}\text{GdB}_6$  はトランスデューサーに装着し、 $^{155}\text{GdB}_6$  を覆うように APD 検出器を配置した。

$^{155}\text{Gd}$  の核共鳴散乱を観測するために、SPring-8 の X 線のパルス間隔が 51.1 ns の 4×84 バンチモードを利用した[8]。APD 検出器の信号と加速器の RF 信号を同期させて計測を行った。

## 3. 実験結果

本研究では、Fig. 1 に示すように  $^{155}\text{Gd}$  の 86.54 keV の第 2 励起状態からの核共鳴散乱の信号を観測することができた。Fig. 1 は試料として  $^{155}\text{GdB}_6$  を、アナライザーとして  $^{155}\text{GdB}_6$  を用いて測定した時間スペクトルである。今回実験で使用した SPring-8 の 4×84 バンチモードは 1.96 ns 間隔で提供される X 線パルス群が 51.1 ns 間隔で提供される。このため、4 つの X 線パルス群の最初の X 線パルスが到着時刻

を時間の原点とし、51.1 ns 毎のくり返しを積算することで Fig. 1 のような時間スペクトルを得た。

Fig. 1 は原子核の脱励起に特徴的な時間スペクトルが得られた。8 ns までに得られている急峻な現象は電子散乱による信号の裾である。前述の通り 4 つのパルスによって原子核が励起されているので、その効果を考慮して

$$I(t) = \sum_{j=1}^4 \exp\left(-\frac{(t-j\tau_p)}{\tau_N}\right) \quad (1)$$

という表式で解析し、 $^{155}\text{Gd}$  の第 2 励起状態の寿命を見積もった。ここで、 $\tau_p$  は X 線パルス群の中の X 線のパルス間隔なので、 $\tau_p = 1.96 \text{ ns}$  である。(1)式を用いて得られた原子核の寿命は 9.16 ns であった。この寿命は報告されている寿命 8.86 ns よりも長いことが明らかとなった。

本研究では、さらに過去に報告例のある  $^{155}\text{GdB}_6$  や  $\text{GdPd}_3$  で  $^{155}\text{Gd}$  メスバウアー・スペクトルの観測を試みたが、いずれの化合物においてもスペクトルを観測することができなかった。Fig. 1 は少なくとも放射光を用いて  $^{155}\text{Gd}$  核の第 2 励起状態への核励起が観測可能であることを示唆している。このため、核励起が観測されているにも関わらずメスバウアー・スペクトルが観測されなかった理由について次節で考察する。

#### 4. 考察

Table 1 に示した通り  $^{155}\text{Gd}$  には 3 つのメスバウアー遷移が知られている[6]。最も共鳴エネルギーが大きい遷移は第 3 励起状態 (核スピン : 3/2) から基底状態 (核スピン : 3/2) への 105.3 keV であり、その次に共鳴エネルギーが大きい遷移が本研究で対象とする第 2 励起状態 (核スピン : 5/2) から基底状態への 86.54 keV であり、最も共鳴エネルギーが小さい遷移は第 1 励起状態 (核スピン : 5/2) から基底状態への 60.00 keV である。本研究では、入射 X 線のエネルギーが基底状態と第 2 励起状態の準位間のエネルギーである 86.54 keV なので、第 3 励起状態から基底状態への遷移が核共鳴散乱として観測される可能性は無い。一方で、第 2 励起状態から第 1 励起状態への 26.54 keV の遷移は分枝比が 100 : 1.03 あるので[9]、第 1 励起状態から基底状態への遷移も観測される可能性がある。さらに、Table 1 に示すように第 1 励起状態の寿命が第 2 励起状態の寿命より遥かに短い 0.35 ns であることに加えて[6]、60.00 keV のメスバウアー遷移における内部転換係数が 86.54 keV のメスバウアー遷移に比べて 20 倍程度大きい[6]。このことから、観測された第 2 励起状態からの脱励起による信号は、

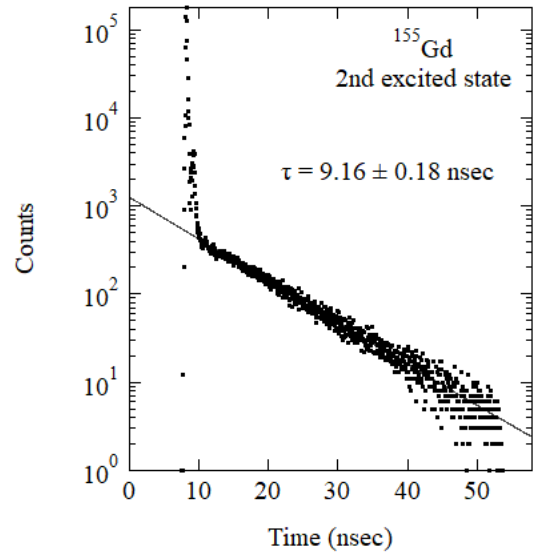


Fig. 1. Nuclear decay signal from the 2<sup>nd</sup> excited state of  $^{155}\text{Gd}$ .

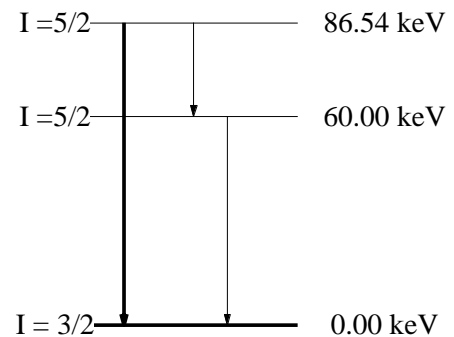


Fig. 2. Nuclear level scheme below 86.54 keV in  $^{155}\text{Gd}$  nuclei.

Fig. 2 に示すような第 2 励起状態から基底状態への直接遷移（図中の太矢印）と第 2 励起状態から第 1 励起状態を経て基底状態へ至る遷移（図中の細矢印）の両者を同時に観測していることが考えられる。

まず、Fig. 1 で観測された核共鳴散乱の信号について考察する。今、86.54 keV のパルス X 線照射後に第 2 励起状態まで励起された  $^{155}\text{Gd}$  核の数を  $f(t)$ 、第 1 励起状態に励起されている  $^{155}\text{Gd}$  核の数を  $g(t)$  とすると、第 2 励起状態の寿命を  $\tau_2$ 、第 1 励起状態の寿命を  $\tau_1$ 、第 2 励起状態から第 1 励起状態への遷移の基底状態への遷移に対する分枝比  $\sigma$  をとして、

$$\frac{d}{dt}f(t) = -\frac{1}{\tau_2}f(t) \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}g(t) = \sigma \frac{d}{dt}f(t) - \frac{1}{\tau_1}g(t) \quad (2)$$

と記述できる。上記の微分方程式を解くと、 $t = 0$ において 86.54 keV のパルス X 線で励起された  $^{155}\text{Gd}$  核の数を  $I_0$ として

$$f(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (3)$$

$$g(t) = \frac{\sigma \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} I_0 \left( e^{-\frac{t}{\tau_2}} - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right) \quad (4)$$

と書ける。(3)式は寿命  $\tau_2$  の単純な核壊変、(4)式は  $\tau_2 \gg \tau_1$  の場合に放射平衡と同等の状態を表す。 $^{155}\text{Gd}$  核の文献値では、Table 1 に示す通り  $\tau_1 = 8.86 \text{ ns}$ 、 $\tau_2 = 0.35 \text{ ns}$  であり [6]、 $\tau_2 \gg \tau_1$  の条件を満たす。さらに、(4)式は  $t \gg \tau_1$  の時には(3)式と同様に寿命  $\tau_2$  の単純な核壊変とみなせる。

実際に、Fig. 1 に示した第 2 励起状態からの脱励起として観測されている信号は、内部転換電子であるので、分枝比  $\sigma$  は核壊変における分枝比に内部転換係数の寄与を乗じたものとなる。一方で、(3)式も(4)式も  $t \gg \tau_1$  の場合には寿命  $\tau_2$  の単純な核壊変とみなせるので、Fig. 1 から得られた寿命は第 2 励起状態の寿命であると言える。

次に、放射光メスbauer・スペクトルが観測されなかった理由について検討する。放射光メスbauer一分光法では、試料である散乱体で前方散乱された X 線を、トランスデューサーに装着されたアナライザーで分析することで、エネルギー分散型のスペクトルを観測している。前段落の考察によれば、核共鳴散乱として APD 検出器で観測されている信号は、第 2 励起状態から基底状態への直接遷移（直接遷移）と第 2 励起状態から第 1 励起状態を介して基底状態への遷移（間接遷移）である。すなわち、前者は 1 つの遷移、後者は 2 つの遷移で構成されることから、APD 検出器で観測されている信号は 3 つの遷移である。また、第 1 励起状態を経由して基底状態へ遷移する過程においては、第 1 励起からの脱励起が可干渉性を保った前方散乱ではなく、少なくとも時間軸において非干渉な核共鳴散乱となる。さらに、直接遷移に関わる 86.54 keV のメスbauer遷移と 60.00 keV のメスbauer遷移を含む間接遷移の分枝比は 100 : 1.03 である [9]。一方で、直接遷移の 86.54 keV のメスbauer遷移に対する 60.00 keV のメスbauer遷移の内部転換係数の比は約 15 倍である [6]。以上のことから、86.54 keV のメスbauer遷移による  $^{155}\text{Gd}$  のメスbauer・スペクトルが観測されなかった可能性として

1. 86.54 keV のメスbauer遷移の可干渉性が短寿命の第 1 励起準位を経由する間接遷移によって部分的に消失したこと

2. 第1励起状態から基底状態への60.00 keVのメスバウアー遷移における内部転換係数の大きいこと
3. 86.54 keVと60.00 keVメスバウアー遷移が区別されずに観測されていること

の3つの要因が考えられる。

## 5. まとめ

放射光を用いて、 $^{155}\text{Gd}$ の第2励起状態から基底状態への86.54 keVのメスバウアー遷移における核励起の観測を試みた。 $^{155}\text{Gd}$ の第2励起状態からの脱励起による核共鳴散乱の信号に成功した。しかしながら、 $^{155}\text{Gd}$ の86.54 keVの遷移を利用した放射光メスバウアー・スペクトルを観測することはできなかった。原因としては、第2励起状態から基底状態へ直接脱励起する信号と60.00 keVの第1励起状態を経て基底状態へ脱励起の信号を同時に観測して、スペクトルの観測を試みたことが原因として考えられる。恐らく $^{155}\text{Gd}$ の60.00 keVのメスバウアー遷移を用いたスペクトルの観測は可能であると思われる。一方で、 $^{155}\text{Gd}$ の第1励起状態の寿命が0.35 nsと短いことから自然幅が広い。このため、精度の良いメスバウアー・パラメータの決定は困難であることが予測される。Gdは他にも4つのメスバウアー遷移が知られていることから、 $^{155}\text{Gd}$ 以外の核プローブを用いてGd核を用いたメスバウアー・パラメータを通じた物性研究を試みたい。

## 謝辞

本研究は科研費19H04408の支援の下で実施しました。また、SPring-8のBL35XUでの核共鳴散乱実験はSPring-8の課題番号2021B1397のもとで実施しました。

## 参考文献

- [1] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, and Y. Yoda: Phys. Rev. Lett. **102**, 217602 (2009).
- [2] T. Nakano, N. Fukuda, M. Seto, Y. Kobayashi, R. Masuda, Y. Yoda, M. Mihara, and Y. Nozue, Phys. Rev. B **91**, 140101(R) (2015).
- [3] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, and Y. Yoda: J. Phys.: Conf. Ser. **217**, 012002 (2010).
- [4] 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).
- [5] S. Tsutsui, R. Masuda, Y. Yoda, and M. Seto, Hyperfine Interact. **238**, 100 (2018).
- [6] N. N. Greenwood and T. C. Gibb: “Mössbauer Spectroscopy”, Chapman and Hall, London (1971).
- [7] S. Tsutsui, H. Hanate, Y. Yoda, R. Masuda, K. Matsuhira, Hyperfine Interact. **242**, 21 (2021).
- [8] [http://www.spring8.or.jp/ja/users/operation\\_status/schedule/bunch\\_mode](http://www.spring8.or.jp/ja/users/operation_status/schedule/bunch_mode)
- [9] R. B. Firestone: *Table of Isotopes*, Ed by V. S. Shirley, John Wiley & Sons (1996).



# ミュオン原子核吸収反応による生成核準位測定

Measurement of excitation level of nuclei generated by muon nuclear absorption reaction

阪大<sup>1</sup>、PSI<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>、ETH Zurich<sup>4</sup>、SUT<sup>5</sup>

二宮和彦<sup>1</sup>、浅利駿介<sup>1</sup>、I-Huan Chiu<sup>1</sup>、吉村崇<sup>1</sup>、佐藤朗<sup>1</sup>、Alex Amato<sup>2</sup>、Sayani Biswas<sup>2</sup>、Lars Frieder Gerchow<sup>2</sup>、Carlos Vigo<sup>2</sup>、Chennan Wang<sup>2</sup>、Charles Hillis Mielke III<sup>2</sup>、Debarchan Das<sup>2</sup>、Fabian Hotz<sup>2</sup>、Thomas Prokscha<sup>2</sup>、Toni Shiroka<sup>2</sup>、Zaher Salman<sup>2</sup>、Zurab Guguchia<sup>2</sup>、Hubertus Luetkens<sup>2</sup>、Katharina von Schoeler<sup>2</sup>、新倉潤<sup>3</sup>、Gianluca Janka<sup>4</sup>、Narongrit Ritjoho<sup>5</sup>

K. Ninomiya<sup>1</sup>、S. Asari<sup>1</sup>、I. Chiu<sup>1</sup>、T. Yoshimura<sup>1</sup>、A. Sato<sup>1</sup>、A. Amato<sup>2</sup>、S. Biswas<sup>2</sup>、L. Gerchow<sup>2</sup>、C. Vigo<sup>2</sup>、C. Wang<sup>2</sup>、C. Mielke<sup>2</sup>、D. Das<sup>2</sup>、F. Hotz<sup>2</sup>、T. Prokscha<sup>2</sup>、T. Shiroka<sup>2</sup>、Z. Salman<sup>2</sup>、Z. Guguchia<sup>2</sup>、H. Luetkens<sup>2</sup>、K. Schoeler<sup>2</sup>、M. Niikura<sup>3</sup>、G. Janka<sup>4</sup> and N. Ritjoho<sup>5</sup>

Osaka University<sup>1</sup>、Paul Scherrer Institut<sup>2</sup>、RIKEN<sup>3</sup>、ETH Zurich<sup>4</sup>、Suranaree University of Technology<sup>5</sup>

**1. はじめに** 負電荷ミュオン（ミュー粒子）は、その負電荷ゆえに原子核との束縛状態、ミュオン原子を形成する。ミュオン原子形成後、ミュオンは軌道間遷移によりミュオン特性 X 線を放出し、ミュオン 1s 原子軌道へと落ち込む。そしてミュオンは寿命による電子へと壊変するか、弱い相互作用により原子核に吸収され、高励起状態の Z-1 原子核が形成する。

ミュオン原子核吸収反応により、実際に原子核に与えられるエネルギー分布は十分理解されておらず、理論的な取り扱いも完全には成功していない。近年、ミュオン特性 X 線測定による非破壊元素分析研究が展開しており、残留放射能の見積もりやガンマ線による元素分析の可能性など、ミュオン原子核反応の詳細研究が求められている。

**2. 実験** 本実験では、スイス、ポールシェラー研究所における大強度の連続負ミュオンビームを用いて <sup>59</sup>Co のミュオン原子核吸収反応を調べた。0.5 mm 厚の Co 板に 60 分間ミュオンを照射し、放出されるミュオン特性 X 線およびガンマ線をゲルマニウム半導体検出器により測定した。ミュオンのフラックスは  $2.5 \times 10^4$  /s であった。

**3. 結果と考察** 図 1 に得られたスペクトルを示す。ミュオンコバルト原子に由来するミュオン特性 X 線に加えて、ミュオンが原子核に吸収された後に生成した鉄の励起準位からのガンマ線が明瞭に観測された。

ガンマ線の強度から、生成準位の分布を調べたところ、ミュオン原子核吸収反応は( $\mu^-$ , 1n)反応が支配的であり、また第一励起準位への生成確率が最も高いことが分かった。これらの結果は過去の文献値[1]とも整合した。

**参考文献** [1] G. Backenstoss et al., Nucl. Phys. A 162, 541 (1971)

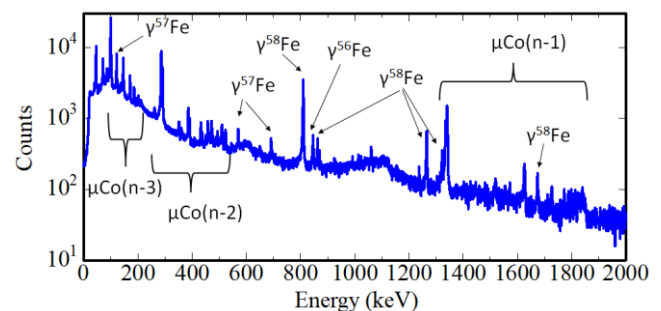


図 1: <sup>59</sup>Co へのミュオン照射で得られたスペクトル  
カッコ内の数字はミュオン特性 X 線放出によるミュオンの主量子数変化を示す

# KISS での核分光実験

## Nuclear Spectroscopy Experiments at KISS

高エネ研和光センター<sup>1</sup>、理研仁科センター<sup>2</sup>、基礎科学院<sup>3</sup>、立教大<sup>4</sup>、京大複合研<sup>5</sup>

渡辺裕<sup>1</sup>、平山賀一<sup>1</sup>、向井もも<sup>2</sup>、Peter Schury<sup>1</sup>、庭瀬暁隆<sup>1</sup>、Jun Young Moon<sup>3</sup>、橋本尚志<sup>3</sup>、Marco Rosenbusch<sup>1</sup>、石山博恒<sup>2</sup>、木村創大<sup>2</sup>、飯村俊<sup>4</sup>、小柳津充広<sup>1</sup>、鄭淳讚<sup>1</sup>、谷口秋洋<sup>5</sup>、宮武宇也<sup>1</sup>、和田道治<sup>1</sup>、KISS コラボレーション

Y.X. Watanabe<sup>1</sup>, Y. Hirayama<sup>1</sup>, M. Mukai<sup>2</sup>, Peter Schury<sup>1</sup>, T. Niwase<sup>1</sup>, J.Y. Moon<sup>3</sup>, T. Hashimoto<sup>3</sup>, M. Rosenbusch<sup>1</sup>, H. Ishiyama<sup>2</sup>, S. Kimura<sup>2</sup>, S. Iimura<sup>4</sup>, M. Oyaizu<sup>1</sup>, S.C. Jeong<sup>1</sup>, A. Taniguchi<sup>5</sup>, H. Miyatake<sup>1</sup>, M. Wada<sup>1</sup>, and KISS collaboration

<sup>1</sup>Wako Nuclear Science Center (WNSC), Institute of Particle and Nuclear Studies (IPNS), High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

<sup>2</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

<sup>3</sup>Institute for Basic Science (IBS)

<sup>3</sup>Rikkyo University

<sup>5</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University (KURNS)

### 1. はじめに

理化学研究所和光キャンパス内に在る高エネルギー加速器研究機構(KEK)素粒子原子核研究所(IPNS)和光原子核科学センター(WNSC)は、仁科加速器科学研究センターの RIBF 施設に元素選択型質量分離装置 KISS (KEK Isotope Separation System)<sup>1)</sup>を設置し、前段の線形加速器 RILAC2 と後段のサイクロトロン加速器 RRC により核子当たり最大 10.75 MeV まで加速した重イオンビームを用いてイオンビーム照射実験を共同利用として実施している。最近の研究から <sup>187</sup>Ta のベータ・ガンマ核分光、<sup>200,201</sup>Pt のレーザー核分光、中性子過剰アクチノイド核の質量分光について報告し、KISS の将来計画を紹介する。

### 2. 研究の目的

天体での元素合成過程の一つである速い中性子捕獲過程(r 過程)は安定核に比べて非常に中性子過剰な原子核を生成して進行すると考えられている<sup>2)</sup>。r 過程経路上で中性子魔法数 126 を持つ中性子過剰核は太陽系の r 過程元素存在度の観測に見られる質量数 195 のピークを形成する重要な原子核であり、またそれよりも重い原子核は核分裂に至る r 過程の最終段階や天然に存在するウランやトリウム起源を含めて r 過程を包括的に理解する上で重要である。しかしながらこれらの中性子過剰核領域は実験的なアクセスが困難なため、その実験研究は安定核の近傍に限られている。中性子魔法数 126 近傍やアクチノイド核周辺の中性子過剰核に対して寿命測定、質量分光、ベータ・ガンマ核分光、レーザー核分光を実施してこの領域での原子核の構造を解明し、r 過程元素合成のより信頼度の高い計算を実現することを目的として KISS は開発された。KISS はこれらの中性子過

剩核領域にアクセスするキーとなる多核子移行反応<sup>3)</sup>を用いた RI の生成と分離に特化した世界で初めての装置である。

### 3. 元素選択型質量分離装置 KISS

KISS は多核子移行反応による RI の生成、ガスセルによる RI の収集、レーザー共鳴イオン化による元素選択、双極電磁石による質量分離を特徴とする装置であり、全体像を Fig. 1 に示す。核子当たり最大 10.75 MeV まで加速された重イオン一次ビームはエネルギー減衰板で減速された後、最適化されたエネルギーで回転標的に照射される。多核子移行反応は入射核と標的核の間で多数の陽子と中性子を移行し合う反応であり、入射核と標的核の近傍の RI を生成することができる。生成された RI はビームに対して有限の角度に核子当たり数 MeV の低エネルギーで放出される。また、角度とエネルギーはそれぞれ広がりを持つ。このような特徴のある生成 RI を効率よく収集するために KISS ではアルゴン・ガスセルを使用している<sup>4)</sup>。RI はポリイミド膜の入射窓を透過してガスセル内に入射し、およそ 1 気圧の高純度アルゴンガス中で停止し、中性原子となる。これらの中性原子はガス流によって運ばれ、ガスセルの出口付近でレーザーが照射される。多核子移行反応では様々な RI が同時に生成されるため、レーザー共鳴イオン化法により特定の元素をイオン化して研究対象の RI を高純度で選択する。これらのイオンは 20 kV の電圧で加速され、双極電磁石で質量数が選択される。このように多核子移行反応で生成される RI を効率的に収集し、特定の同位体を選択した実験を可能にするのが KISS の特徴である。選択された同位体のイオンビームはビーム分配器で振り分けられ、

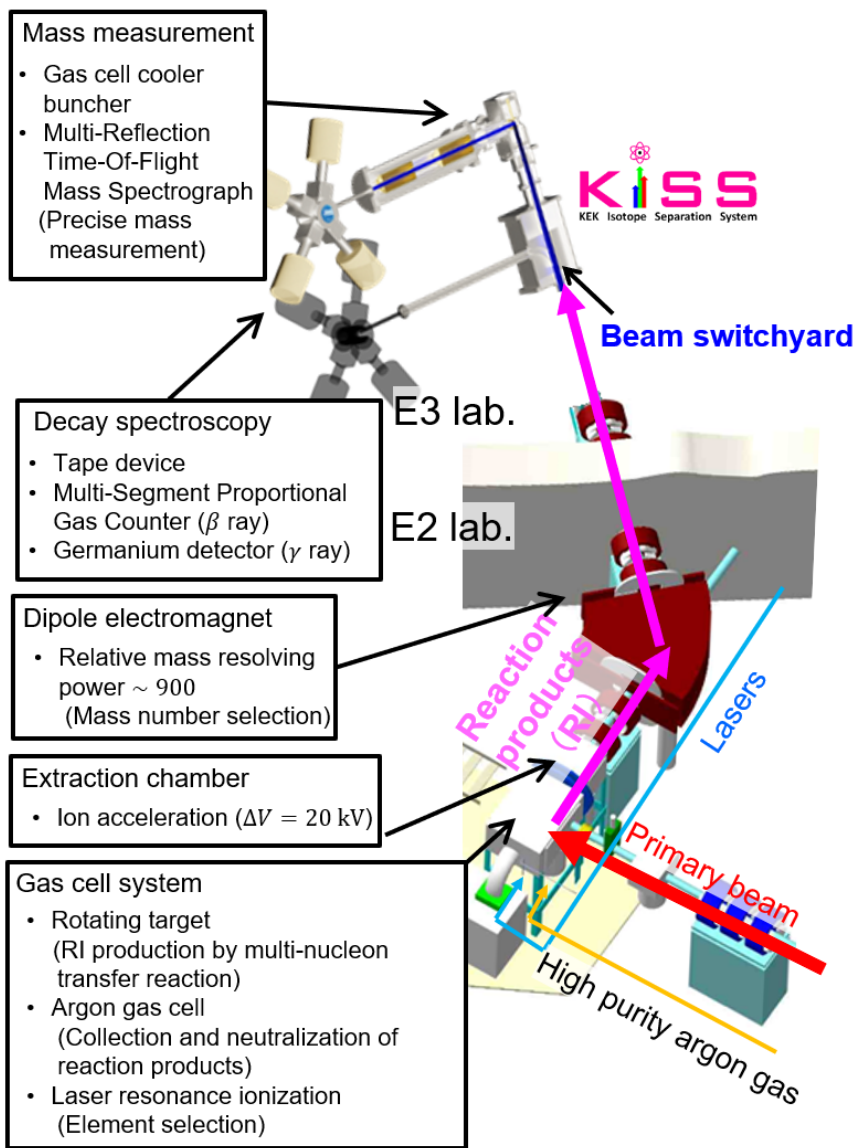


Fig. 1 KEK Isotope Separator System (KISS).

このように多核子移行反応で生成される RI を効率的に収集し、特定の同位体を選択した実験を可能にするのが KISS の特徴である。選択された同位体のイオンビームはビーム分配器で振り分けられ、

崩壊核分光装置でベータ・ガンマ核分光を、質量測定装置で質量分光を行う。

崩壊核分光装置では RI ビームはアルミ蒸着マイラーテープに打ち込まれ、全立体角の 80% を覆うマルチセグメント比例気体計数管(MSPGC)<sup>5),6)</sup>で崩壊ベータ線が検出される。MSPGC はテープに対して同心円状の二層構造を持ち、それぞれの層は 16 本の比例計数管から構成される。計 32 本の比例計数管のヒットパターンを解析することで X 線の検出やベータ線のエネルギー範囲の選択をすることができる。また、韓国基礎科学研究院(IFS)や中国近代物理研究所(IMP)との共同研究として高純度ゲルマニウム・クローバー検出器を MSPGC の周囲に設置し、150 keV のガンマ線に対して 15% の光電ピーク検出効率でガンマ線の測定を実施している。ビーム分配器により RI ビームの入射を切り替えることでベータ線やガンマ線の成長減衰曲線を所定時間繰り返して測定し、寿命を導出する。テープは所定の測定時間ごとに移動させ、先の測定期間に入射した RI の娘核からの崩壊放射線によるバックグラウンドを除去する。

質量測定装置では RI ビームはヘリウム・ガスセル中でイオンのまま停止し、静電場で輸送された後イオントラップで冷却されてバンチビームとして多重反射型飛行時間測定式質量分光器(MRTOF 質量分光器)に入射される<sup>7)</sup>。MRTOF 質量分光器は、一定のエネルギーをもつイオンを 2 つのミラー電極間で複数回反射させて飛行時間を測定することで質量を精密に測定する装置であり、KISS では現在 400 000 程度の質量分解能が得られている。崩壊核分光装置は二次ビームラインに平行なレールに沿って移動することが可能であり、MRTOF 質量分光器の下流に設置することで精密質量測定による同位体の同定と同時に崩壊核分光を行うことを現在準備している。

## 4. 最近の研究結果

### 4.1 <sup>187</sup>Ta のベータ・ガンマ核分光

<sup>187</sup>Ta の基底状態の構造を解明するためにベータ・ガンマ核分光を実施した<sup>8)</sup>。厚さ 5 μm の天然タングステン標的に核子当たり 7.2 MeV に加速した <sup>136</sup>Xe ビームを 50 pA の強度で照射して標的核から RI を生成し、波長 248.571 nm の励起用レーザー光と波長 308 nm のイオン化用レーザー光による共鳴イオン化と質量分離を行って強度 0.7 pps の <sup>187</sup>Ta ビームを引き出した。<sup>187</sup>Ta ビームは崩壊核分光装置に輸送され、1 時間ごとに 30 分のテープへの打ち込みを 52 回繰り返して測定を行った。100 keV 以上のベータ線との同時測定により 6 本のベータ遅延ガンマ線のピークが観測された。同時計数されたベータ線とガンマ線の成長減衰曲線から <sup>187</sup>Ta の基底状態の寿命が 283(10)秒と導出された。これはドイツ重イオン研究所(GSI)の蓄積リング ESR で測定された値 2.3(6)分<sup>9)</sup>とは優位に異なっているが、

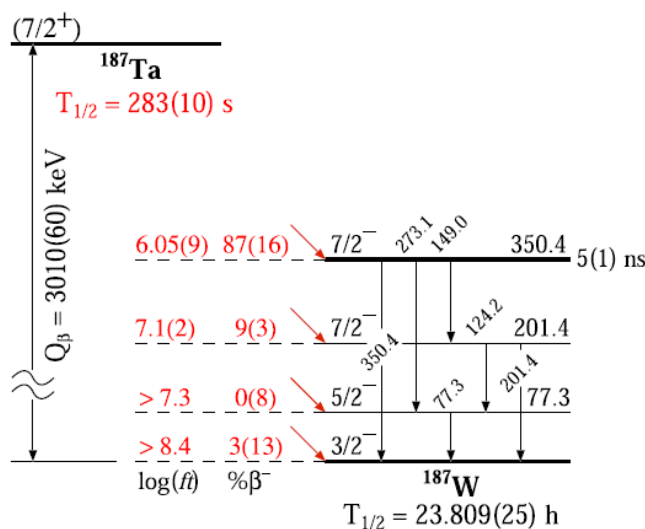


Fig. 2  $\beta$ -decay scheme of <sup>187</sup>Ta. (From Ref. <sup>8)</sup>)

同時計数されたベータ線とガンマ線の成長減衰曲線から <sup>187</sup>Ta の基底状態の寿命が 283(10)秒と導出された。これはドイツ重イオン研究所(GSI)の蓄積リング ESR で測定された値 2.3(6)分<sup>9)</sup>とは優位に異なっているが、

ESRの実験では測定条件が $^{187}\text{Ta}$ に最適化されておらず、直接ベータ線を検出したKISSの測定値は信頼できる。実験で得られた $^{187}\text{Ta}$ のベータ崩壊様式をFig. 2に示す。 $^{187}\text{W}$ の各励起状態へのベータ崩壊の $\log(ft)$ 値は観測されたガンマ線の強度比に内部転換係数を考慮して導出した。得られた $\log(ft)$ 値はすべてのベータ崩壊の分岐が第一禁止遷移であることを示しており、崩壊先のスピン・パリティから $^{187}\text{Ta}$ の基底状態のスピン・パリティが $7/2^+$ であることを示唆している。これは既に知られている $^{183,185}\text{Ta}$ のベータ崩壊様式と比較することで陽子の $\pi 7/2[404]$ 軌道によるものと考えられる。

#### 4.2 $^{200,201}\text{Pt}$ のレーザー核分光

$^{200,201}\text{Pt}$ のレーザー核分光をMRTOF質量分光器でイオン計数して実施した<sup>10)</sup>。MRTOF質量分光器を用いることで半減期が13時間と長い $^{200}\text{Pt}$ や収量の少ない $^{201}\text{Pt}$ に対して崩壊測定に比べて短時間で効率の良いレーザー核分光が可能となった。厚さ $6\ \mu\text{m}$ の $^{198}\text{Pt}$ 標的に核子当たり $10.75\ \text{MeV}$ に加速した $^{136}\text{Xe}$ ビームを $50\ \text{pnA}$ の強度で照射して標的核からRIを生成し、波長 $248.792\ \text{nm}$ の励起用レーザー光と波長 $308\ \text{nm}$ のイオン化用レーザー光による共鳴イオン化と質量分離を行うことで $^{200}\text{Pt}$ ビームと $^{201}\text{Pt}$ ビームをそれぞれ引き出した。RIビームは質量測定装置に輸送され、ヘリウムガス中で二価のイオンに変換された後MRTOF質量分光器で検出された。Fig. 3の左図は $^{201}\text{Pt}^{2+}$ に対して測定された飛行時間スペクトルを示す。測定にはアルゴン・ガスセルで中性化せずにイオンとして残存して引き出された反応生成核が混入するが、MRTOF質量分光器の精密な質量測定により同重体を曲線で示されるフィッティングにより同定することで $^{201}\text{Pt}^{2+}$ を計数することができる。励起用レーザーの波長を変えて $^{201}\text{Pt}^{2+}$ を計数することで測定した超微細構造スペクトルをFig. 3の右図に示す。 $^{201}\text{Pt}$ の基底状態のスピン・パリティ $I^\pi$ は実験的に知られておらず、中性子軌道 $\nu 3p_{1/2}$ 、 $\nu 3p_{3/2}$ 、 $\nu 2f_{5/2}$ にそれぞれ対応する $1/2^-$ 、 $3/2^-$ 、 $5/2^-$ が可能である。図の三つの線はそれぞれの $I^\pi$ を仮定した場合の超微細構造スペクトルのフィッティング結果を示す。フィッティングから得られ

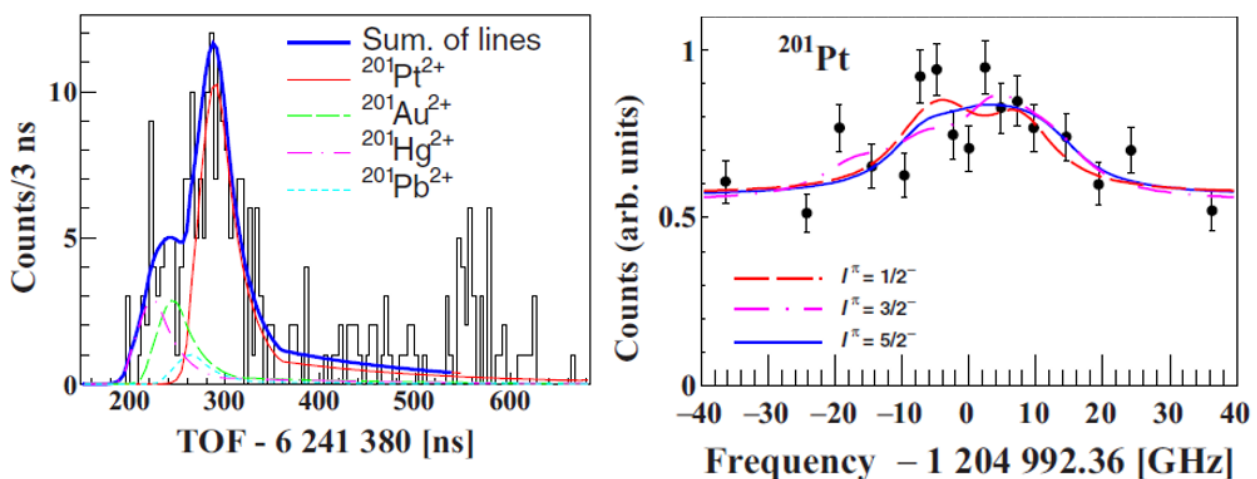


Fig. 3 Left panel: TOF spectrum for ions with mass-to-charge ratios of  $A/q=100.5$  after 350 laps in the MRTOF mass spectrograph. Right panel: laser resonance spectrum of  $^{201}\text{Pt}$ . (Adopted from Ref. <sup>10)</sup>)



る磁気双極子モーメント $\mu$ は $I^\pi = 1/2^-, 3/2^-, 5/2^-$ に対してそれぞれ $+0.44(7)\mu_N$ 、 $-0.83(15)\mu_N$ 、 $+0.86(21)\mu_N$ となった。ここで $\mu_N$ は核磁子 $\mu_N = 5.05 \times 10^{-27} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ を表す。近傍の原子核 $^{205}\text{Hg}$  ( $I^\pi = 1/2^-$ )、 $^{207}\text{Pb}$  ( $I^\pi = 1/2^-$ )、 $^{201}\text{Hg}$  ( $I^\pi = 3/2^-$ )、 $^{203}\text{Hg}$  ( $I^\pi = 5/2^-$ )の磁気双極子モーメントの測定値と比較することで $^{201}\text{Pt}$ の基底状態は $I^\pi = 5/2^-$ と推定される。

### 4.3 中性子過剰アクチノイドの質量分光

核子当たり 10.75 MeV に加速した  $^{238}\text{U}$  ビームを厚さ 6  $\mu\text{m}$  の  $^{198}\text{Pt}$  標的に 30 p nA の強度で照射して入射核から中性子過剰アクチノイド核を生成する実験を実施した<sup>11)</sup>。入射核から生成される RI は核子当たり 5~6 MeV と比較的高いエネルギーを持つため、ガスセルの入射窓の上流に 35  $\mu\text{m}$  のチタン箔を挿入して反応生成核を減速させ、アルゴンガス中での停止効率を最大化した。波長を目的核種に合わせた励起用レーザー光と波長 308 nm のイオン化用レーザー光による共鳴イオン化と質量分離を行って選別された RI ビームは質量測定装置に輸送され、ヘリウムガス中で二価のイオンに変換された後 MRTOF 質量分光器で検出された。Fig. 4 は  $^{241}\text{U}$  と  $^{241}\text{Np}$  の励起用レーザーとしてそれぞれ波長 387.217 nm と 385.062 nm を用いて測定された(a)  $^{241}\text{U}^{2+}$  と (b)  $^{241}\text{Np}^{2+}$  に対する飛行時間スペクトルを示す。励起用レーザーの波長を変えることでそれぞれ  $^{241}\text{U}$  と  $^{241}\text{Np}$  が選択されていることが分かる。 $^{241}\text{U}$  はこれまでに発見されていない同位体であり、多核子移行反応による RI 生成と MRTOF 質量分光器を組み合わせることで初めて同定された。本研究では 19 種類の核種に対して質量測定を行った。Fig. 5 に測定された質量を AME2020<sup>12)</sup> の値からのずれとして示す。灰色と赤色の四角形はそれぞれ AME2020 での質量の実験値と外挿値の誤差を表している。 $^{241}\text{U}$  と  $^{242}\text{U}$  に対して初めて実験的に質量を決定し、 $^{241}\text{Np}$  と  $^{242}\text{Np}$  に対して質量の誤差を向上させた。

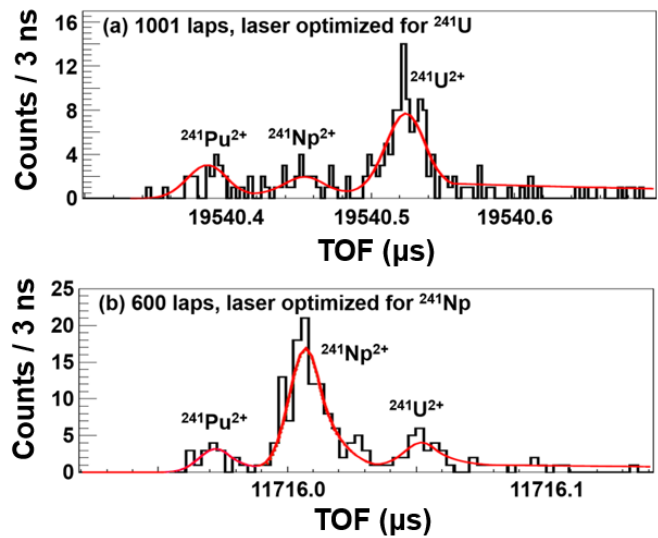


Fig. 4 TOF spectra for ions with mass-to-charge ratio of  $A/q=120.5$  with laser optimized for (a)  $^{241}\text{U}$  and (b)  $^{241}\text{Np}$  after (a) 1001 and (b) 600 laps in the MRTOF mass spectrograph.

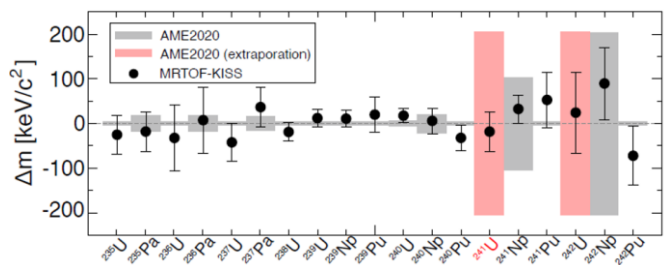


Fig. 5 Difference of the measured masses from those in AME2020. The gray (red) shadows indicate the experimental (extrapolated) uncertainties in AME2020. (From Ref. <sup>12)</sup>)

## 5. 将来計画

WNSCでは研究対象の原子核をより中性子過剰領域に拡大するために将来計画としてKISS-IIを提案している<sup>13)</sup>。現在のKISSでは、入射ビーム強度が数十pnAでアルゴン・ガスセルのレーザー共鳴イオン化の効率が低下する、アルゴン・ガスセルとレーザー共鳴イオン化のシステムでは目的核種の引き出し効率が0.1%程度である、多核子移行反応で広範囲に生成される反応生成核に対して一つの質量数で質量分離された同重体の測定しかできないため質量数の異なるRIに対する測定機会が失われる、という問題点が明らかになってきた。装置の概念図をFig. 6に示すKISS-IIでは、これらの問題点を克服するためにガス充填型ソレノイド電磁石、高周波ヘリウム・ガスセル、可変質量範囲分離器を新たに導入する。反応生成核はガス充填型ソレノイド電磁石により一次ビームから分離され、高周波ヘリウム・ガスセルでイオンのまま停止し、高周波で速やかに引き出されて50kVの電圧で加速される。可変質量範囲分離器は連続する最大5つの質量数の原子核を同時に輸送することができ、中間の質量分散面で目的の質量数を選択することが可能である。選択された質量数のRIは既存のKISSの測定装置で崩壊核分光や質量分光が行われる。ガス充填型ソレノイド電磁石による一次ビームの分離と高周波ヘリウム・ガスセルの導入により、一次ビーム強度を100倍向上させることが可能になり、また高周波ヘリウム・ガスセルはイオンの引き出し効率を10倍向上させる。複数の質量数のRIを同時に輸送してMRTOF質量分光器で同定した後に崩壊核分光を実施することにより、一回のビーム照射実験での測定機会を10倍程度向上させることができる。トータルでKISSに比べて10000倍程度の能率向上が見込まれ、<sup>238</sup>Uビームと天然ウラン標的との多核子移行反応を用いて110種類以上の同位体が新たに発見されることが期待される。

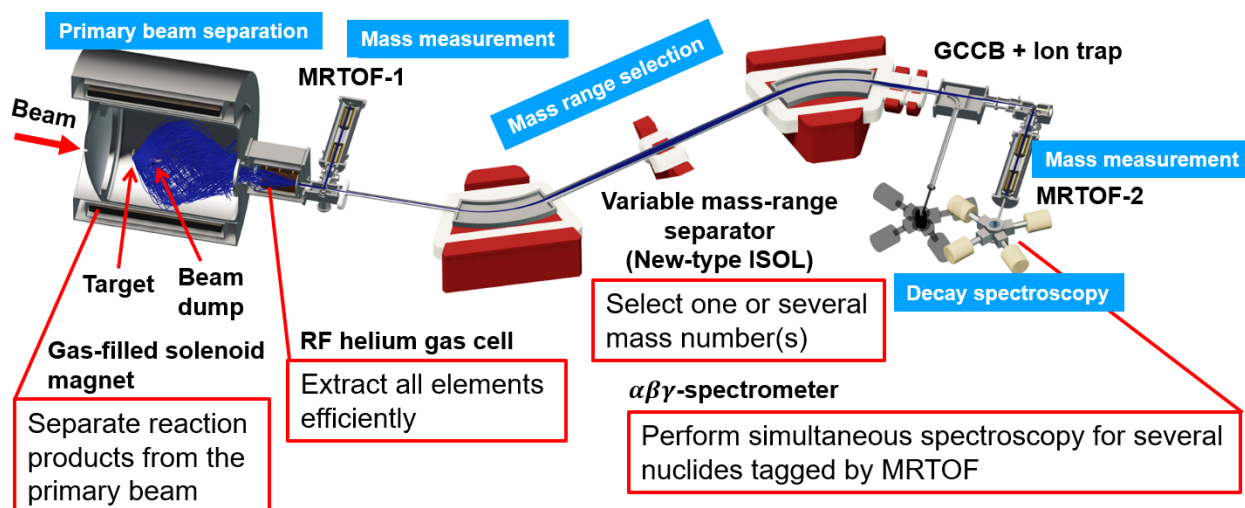


Fig. 6 Conceptual design of the KISS-II facility.

## 6. まとめ

KISSでは中性子魔法数126近傍核および中性子過剰アクチノイド核の核分光を実施し、r過程元素合成の包括的理解を目指している。KISSは多核子移行反応による中性子過剰核の生成、アルゴン・ガスセルによる反応生成核の収集、レーザー共鳴イオン化による元素選択、双極電磁石によ

る質量数選択を特徴とする装置であり、これまで実験が困難であった高融点元素やアクチノイドの中性子過剰核の研究をすすめている。MSPGC と高純度ゲルマニウム検出器による寿命測定やベータ・ガンマ核分光、MRTOF 質量分光器による質量測定、レーザー共鳴イオン化法によるレーザー核分光を実施している。現在提案している将来計画 KISS-II では KISS に対して 10000 倍の能率向上を目指しており、 $^{238}\text{U} + \text{natU}$  の反応系を用いることで 110 種類以上の中性子過剰アクチノイド同位体の発見が期待できる。KISS は KEK の共同利用施設として運用しており、広く実験提案を募集している。

## 7. 謝辞

本研究は、日本学術振興会の科学研究費助成事業 23244060、24740180、26247044、15H02096、17H01132、17H06090、18H03711、20H00169、21J00670、21H04479、22H04946 の支援を受けて実施された。KISS での実験を遂行するにあたり、加速器の運転およびその他便宜の提供に対して理化学研究所仁科加速器科学研究センター、東京大学原子核科学研究センター、および加速器オペレーターに深甚の謝意を表す。

## 参考文献

- 1) Y. Hirayama *et al.*, Nucl. Instrum. and Methods B 353, 4 (2015).
- 2) J.J. Cowan *et al.*, Rev. Mod. Phys. 93, 015002 (2021).
- 3) W.U. Schröder and R. Huizenga, “Damped Nuclear Reactions”, in: D.A. Bromley (Ed.), “Treatise on Heavy-Ion Science, Vol. 2: fusion and quasi-fusion phenomena”, Plenum Publishing Corporation, New York, pp. 115 – 726 (1984).
- 4) Y. Hirayama *et al.*, Nucl. Instrum. and Methods B 412, 11 (2017).
- 5) M. Mukai *et al.*, Nucl. Instrum. and Methods A 884, 1 (2018).
- 6) Y. Hirayama *et al.*, Nucl. Instrum. and Methods A 997, 165152 (2021).
- 7) J.Y. Moon *et al.*, RIKEN Accel. Prog. Rep. 52, 138 (2018).
- 8) M. Mukai *et al.*, Phys. Rev. C 105, 034331 (2022).
- 9) M.R. Reed *et al.*, Phys. Rev. Lett. 105, 172501 (2010).
- 10) Y. Hirayama *et al.*, Phys. Rev. C 106, 034326 (2022).
- 11) T. Niwase *et al.*, Phys. Rev. Lett. (to be published).
- 12) M. Wang *et al.*, Chinese Physics C 45, 030003 (2021).
- 13) T. Aoki *et al.*, KEK Report 2022-2 (2022); arXiv:2209.12649 [physics.ins-det] (2022).



# JAEA-ISOL における PIN diode を用いた $^{234m}\text{Np}$ の内部転換電子測定

## Measurement of internal conversion electron of $^{234m}\text{Np}$ using PIN diode at JAEA-ISOL

名大院工<sup>1</sup>、名大 RI センター<sup>2</sup>、JAEA<sup>3</sup>、茨城大院理工<sup>4</sup>

宮澤 達也<sup>1</sup>、柴田 理尋<sup>1,2</sup>、浅井 雅人<sup>3</sup>、塚田 和明<sup>3</sup>、佐藤 哲也<sup>3</sup>、伊藤 由太<sup>3</sup>、  
青木 涼太<sup>4</sup>

T. Miyazawa<sup>1</sup>, M. Shibata<sup>1,2</sup>, M. Asai<sup>3</sup>, K. Tsukada<sup>3</sup>, T.K. Sato<sup>3</sup>, Y. Ito<sup>3</sup>, and R. Aoki<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University

<sup>2</sup>Radioisotope Research Center, Nagoya University

<sup>3</sup>Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

<sup>4</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

### 1. はじめに

アクチノイド領域の崩壊核データは、生成断面積が小さいことや半減期が短いことが原因で十分に分かっていない。短半減期のアクチノイド領域核の研究として、日本原子力研究開発機構のタンデム加速器附置オンライン同位体分離装置(JAEA-ISOL)を用いた中性子欠損 Am 同位体の崩壊核分光[1-4]がある。その中で鎌田らによって  $^{234m}\text{Np}$  の存在が副次的に確認された[3]。その後、浅井らによって $\gamma$ - $\gamma$ 同時計数測定や Si PIN ダイオードを用いた内部転換電子測定が行われた[5]。Fig.1 に報告された  $^{234}\text{Np}$  の準位図式を示す。浅井らは検出器のエネルギー分解能やノイズが原因で内部転換電子のピークをはっきりと測定できなかった[5]。そこで、より高エネルギー分解能の内部転換電子用検出器の選定、測定に利用されるテープ式捕集装置から発生する電氣的ノイズを排除するための手動式の線源捕集装置の製作を行い、エネルギー分解能の良いデータの測定を行った。測定結果をもとに内部転換係数を導出して理論値との比較から遷移の多重極度を決定し、近傍核の系統性から準位構造の考察を行った。

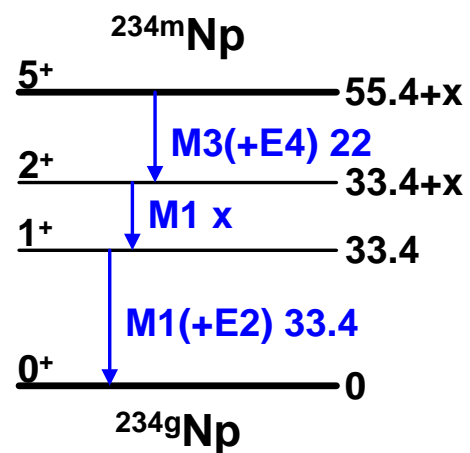


Fig.1. Level scheme of  $^{234}\text{Np}$ .

### 2. 実験

実験は、JAEA のタンデム加速器と JAEA-ISOL を用いて行った。目的核を  $^{232}\text{Th}(^7\text{Li},5n)^{234m}\text{Np}$  反応で生成した。21 枚の  $^{232}\text{Th}$  ターゲット ( $300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) で生成した反応生成物を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 で引き出し、質量分離を行った。目的の質量数 234 のみ線源ホルダーに打ち込み、

測定を行った。この時、生成量が最大となるようにターゲットチャンバーでのエネルギー損失と励起関数の計算を行い、 ${}^7\text{Li}$  ビームの加速エネルギーを 51 MeV に決定した。

Si PIN ダイオード(浜松ホトニクス社製 S1223-01 :  $3.6 \times 3.6 \text{ mm}^2$  厚さ  $80 \mu\text{m}$ )と広エネルギー用 Ge 検出器(CANBERRA 社製 BE6530 : 直径 91.5 mm, 長さ 31.6 mm)を用いて、内部転換電子- $\gamma$ 線同時計数測定を行った。それぞれの検出器のエネルギー分解能は、Ge 検出器は  ${}^{60}\text{Co}$  の 1332.5 keV の  $\gamma$ 線のピークで 1.6 keV、Si PIN ダイオードは  ${}^{241}\text{Am}$  の 59.5 keV 遷移の M 内部転換電子のピークで 1.0 keV であった。Si PIN ダイオードは電子のエネルギー損失を防ぐために窓がないものを使用した。

Fig.2 に測定体系の模式図を示す。ISOL によって質量分離された反応生成物を線源ホルダー①の位置で捕集した。線源ホルダーには  $13 \mu\text{m}$  厚のアルミ箔を巻き、そこにビームを打ち込んだ。捕集後、線源ホルダーを回転させ Si PIN ダイオード正面となる④の位置まで移動させ、測定を行った。この時、線源と Si PIN ダイオード間は 5 mm であった。線源ホルダーは真空チャンバー内にあり、真空窓にカプトン膜を貼り、真空を保った。また Si PIN ダイオードにノイズが入らないようにアルミ箔で遮光を行った。捕集と測定のサイクルは目的核の半減期の 2 倍程度である 1200 秒とし、Iwatsu 社製のタイムスタンプ式データ収集系 A3100 を用いて、時間情報を含むリストモードで 14 時間測定を行った。Ge 検出器と真空チャンバーを覆うように鉛 5 cm と銅 5 mm を置き、遮蔽した。

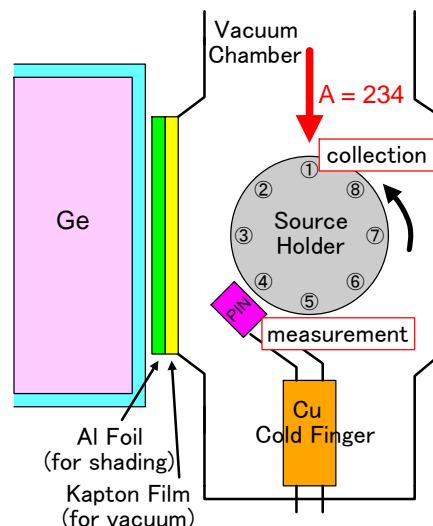


Fig.2. Schematic view of measurement port.

### 3. 結果と考察

Fig3 に Si PIN ダイオードで測定した  ${}^{234\text{m}}\text{Np}$  の内部転換電子のシングルスペクトル(図中青線)と予想されるバックグラウンド(図中赤線)を示す。Fig.4 に Ge 検出器で測定したシングルスペクトルを示す。図中右上に低エネルギー部分を抜き出したスペクトルを示す。目的核以外に反応の副生成物である  ${}^{234}\text{Pa}$  ( $T_{1/2} = 6.70 \text{ h}$ )、 ${}^{234\text{g}}\text{Np}$  ( $T_{1/2} = 4.4 \text{ d}$ ) やルームバックグラウンドが混じることが判った。

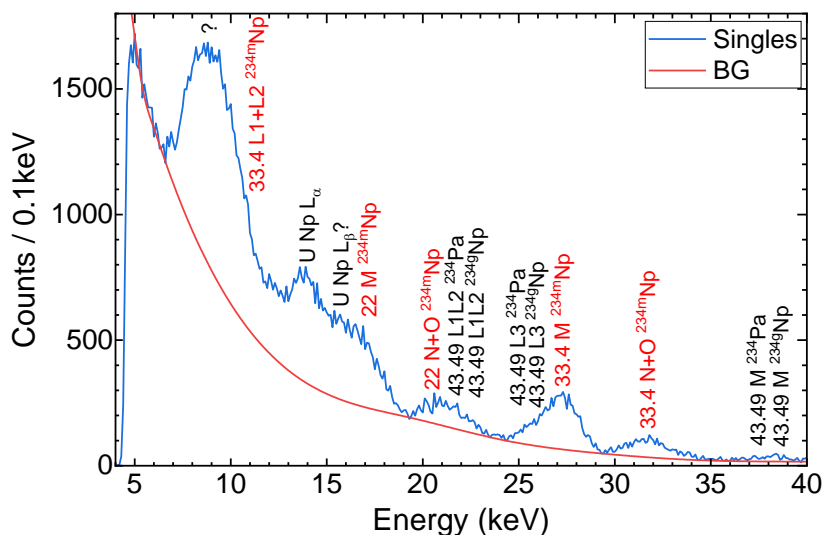


Fig.3. Internal conversion electrons singles spectrum of  ${}^{234\text{m}}\text{Np}$  and expected background curve.

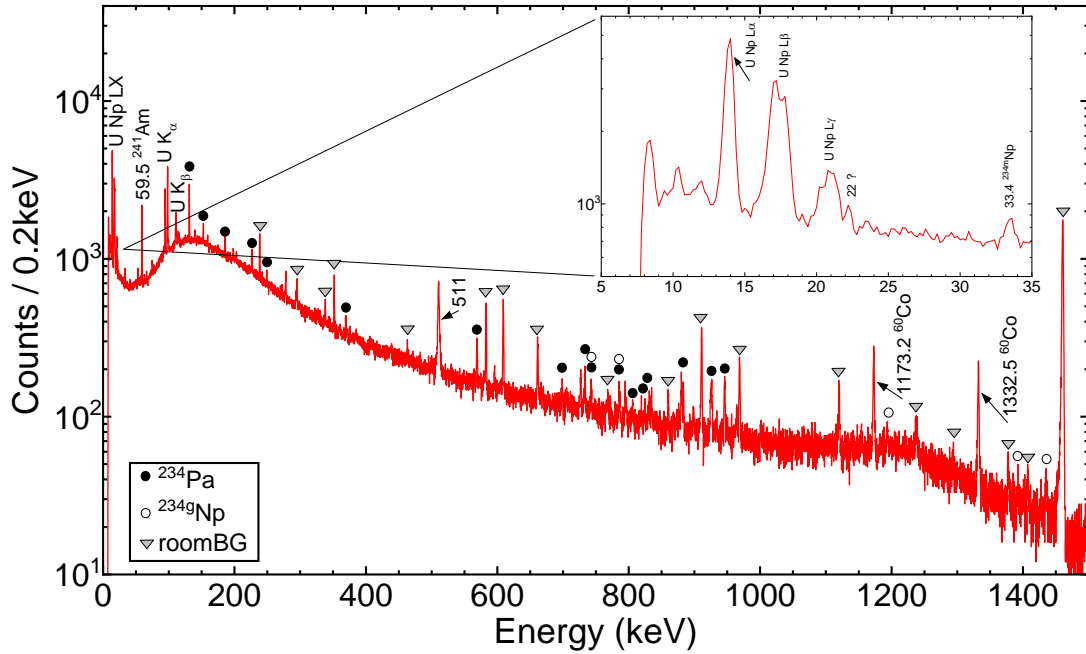


Fig.4.  $\gamma$ -rays singles spectrum of  $^{234m}\text{Np}$ . The upper right figure shows the low-energy portion of the  $^{234m}\text{Np}$  spectrum.

文献[3-5]で  $^{234m}\text{Np}$  として報告のある 33.4 keV の  $\gamma$ 線と核異性体転移によって放出される LX 線、33.4 keV と 22 keV の遷移によって放出される内部転換電子について半減期を求めた。Fig.5 にそれぞれの崩壊曲線を示す。33.4 keV の  $\gamma$ 線については、誤差範囲内で報告値の 8.51 min[5]と一致している。LX 線については、半減期が誤差範囲を超えて長い結果となった。これは  $^{234m}\text{Np}$  よりも半減期が長い副生成物である  $^{234}\text{Pa}$  と  $^{234g}\text{Np}$  の崩壊に伴って放出される U の LX 線が混じっていることが原因と考えられる。内部転換電子についてはいずれも誤差範囲内で報告値と一致した。22 keV の遷移の N+O 電子のピークには、LX 線の時と同様に副生成物の内部転換電子が混じっていることが原因で半減期が長くなったと思われる。33.4 keV の遷移の M 電子のピークについても、同様に副生成物の内部転換電子が混じるが、 $^{234m}\text{Np}$  由来のものに対する割合が少なかったため、影響が出なかったと考えられる。

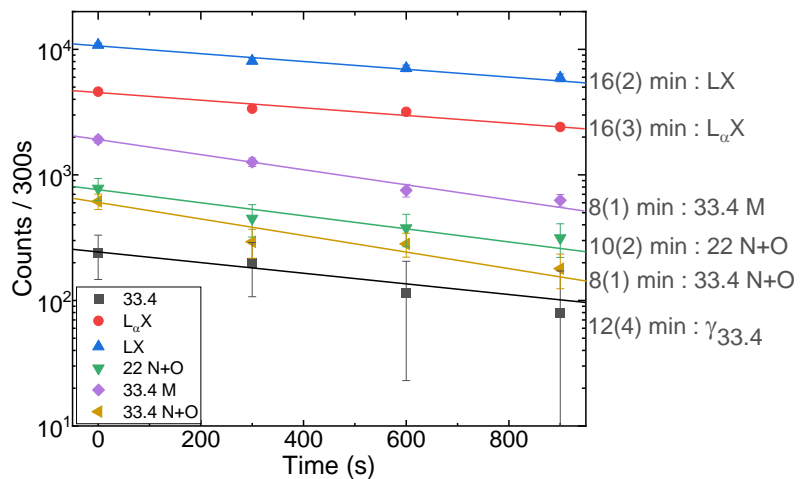


Fig.5. Decay curves of  $\gamma$ -rays, X-rays and internal conversion electrons of  $^{234m}\text{Np}$ .

33.4 keV の遷移について、 $\gamma$ 線と内部転換電子の強度比で表される内部転換係数を求め、理論値と比較することによって多重極度を決定した。それぞれのピークに対して、

ガウスフィッティングを行い、ピークカウントを求めた。内部転換電子のピークについては、シングルススペクトルから予想されるバックグラウンドを差し引くことによって得られるスペクトルから求めた。内部転換係数算出にあたり、必要となる $\gamma$ 線と内部転換電子のピーク効率はモンテカルロシミュレーションによる計算値を用いた。M、N+O 内部転換係数を求めると、 $\alpha_M = 23.3(34)$ 、 $\alpha_{N+O} = 9.9(17)$  となった。Fig.6 に求めた内部転換係数を理論値[6]と比較した結果を示す。M 内部転換係数は M1 遷移の理論値と一致し、N+O 内部転換係数は M1 遷移の理論値より少し大きい値となった。従って、33.4 keV の遷移を M1(+E2)遷移と決定した。

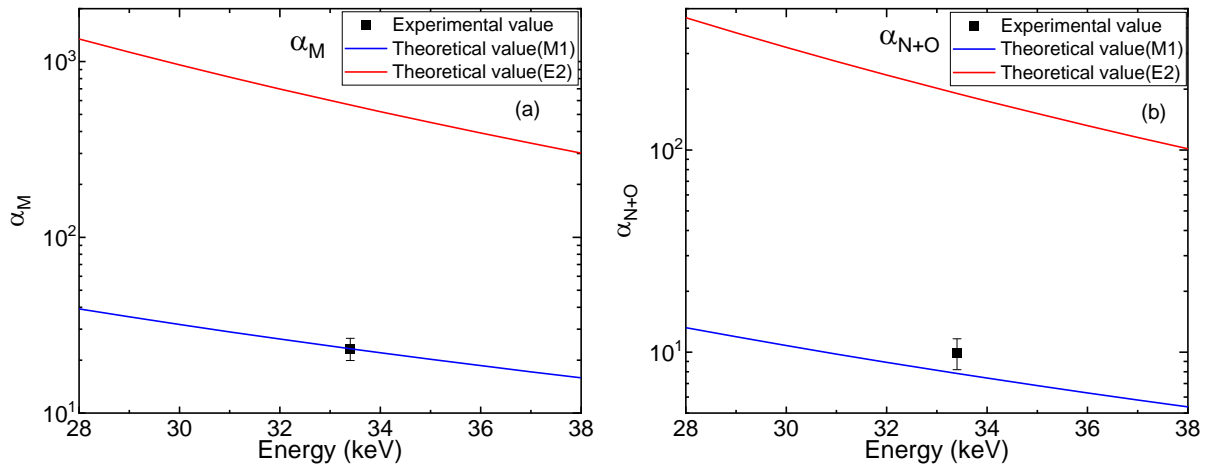


Fig.6. Comparison of experimental internal conversion coefficient and theoretical values. (a) is M- internal conversion coefficient. (b) is N+O- internal conversion coefficient.

22 keV の遷移は、 $\gamma$ 線を観測できず、内部転換係数から多重極度を決定できなかった。そこで、内部転換電子の計算スペクトルを作成し、実験値との比較により、多重極度を推定した。Fig.1 に示すように、22 keV と 33.4 keV の遷移を 1:1 のカスケード関係であると仮定すると、遷移間の強度の関係から

$$I_{\gamma_{22}}(1 + \alpha_{T_{22}}) = I_{\gamma_{33.4}}(1 + \alpha_{T_{33.4}}) \quad (1)$$

が、成り立つ。ここで、

$I_{\gamma_{22}}$ : $\gamma_{22}$ の強度、 $I_{\gamma_{33.4}}$ : $\gamma_{33.4}$ の強度  
 $\alpha_{T_{22}}$ :22 keV 遷移の全内部転換係数  
 $\alpha_{T_{33.4}}$ :33.4 keV 遷移の全内部転換係数である。

(1)式より内部転換電子の強度比を

$$I_{e_{22}} : I_{e_{33.4}} = \frac{\alpha_{i_{22}}}{(1 + \alpha_{T_{22}})} : \frac{\alpha_{i_{33.4}}}{(1 + \alpha_{T_{33.4}})}$$

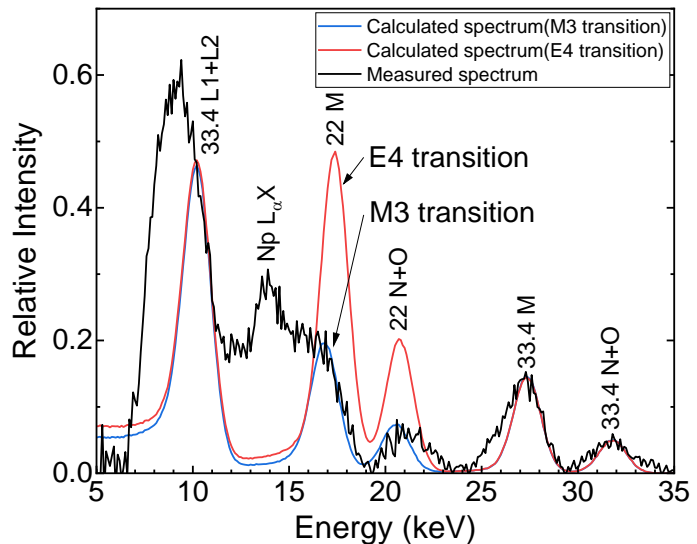


Fig.7. Comparison of measured spectrum and calculated spectra.

と表すことができる。ここで、

$I_{e_{i22}}$ : 22 keV 遷移の  $i$  内部転換電子の強度、 $I_{e_{i33.4}}$ : 33.4 keV 遷移の  $i$  内部転換電子の強度

$\alpha_{i22}$ : 22 keV 遷移の  $i$  殻内部転換係数、 $\alpha_{i33.4}$ : 33.4 keV 遷移の  $i$  殻内部転換係数  
である。

22 keV 遷移を M3 遷移、E4 遷移とした場合、それぞれの強度比に基づいて計算スペクトルを作成した。作成した計算スペクトルを実験値とともに Fig.7 に示す。33.4 keV の遷移を M1 遷移とした場合の内部転換電子の強度で規格化を行った。副生成物の内部転換電子やエネルギー損失の影響があり、実験値を再現していない箇所はあるが、22 keV の遷移の M、N+O の内部転換電子のピークについて、M3 遷移の場合の方が E4 遷移よりも実験値をよりよく再現しているため、多重極度を M3(+E4) と推定した。

$^{234}\text{Np}$  は陽子数 93、中性子数 141 の奇-奇核である。近傍核の Nilsson 軌道の系統性より、基底準位の軌道配位は  $\{\pi 5/2[642]-\nu 5/2[633]\}$  であり、そのスピン・パリティは、対を作らない陽子と中性子のスピンが反平行に組み合わさった  $0^+$  と推定されている [7]。よって核異性体準位は、スピンが平行に組み合わさった  $5^+$  と推定した。

以上より  $^{234}\text{Np}$  は Fig.1 で示すように、スピン・パリティが  $5^+$  の核異性体準位より、 $5^+ \rightarrow 2^+ \rightarrow 1^+ \rightarrow 0^+$  のカスケードで遷移する構造をもつと推定した。

#### 4. まとめ

内部転換電子をエネルギー分解能良く測定する手動式の測定系を製作し、先行研究より分解能の良いシングルスペクトルを得た。33.4 keV の遷移については、内部転換係数を求めることで、多重極度を M1(+E2) と決定した。22 keV の遷移については、内部転換電子の計算スペクトルを実験値と比較することにより、多重極度を M3(+E4) と推定した。近傍核の系統性から、 $5^+ \rightarrow 2^+ \rightarrow 1^+ \rightarrow 0^+$  で遷移する準位構造を持つことを推定した。

今後は、エネルギーを明らかにすることができなかった遷移について、内部転換電子同士の同時計数測定により、同定を行うことを検討中である。また、本研究で製作した測定装置は分解能良く内部転換電子を測定することができ、内部転換係数が大きい核種の測定に有効であるため、アクチノイド領域の別核種に適用できると考えられる。

#### 参考文献

- [1] M. Asai *et al.*, Eur. Phys. J. A 22, 411 (2004).
- [2] M. Asai *et al.*, Eur. Phys. J. A 23, 395 (2005).
- [3] 鎌田裕生, 名古屋大学修士論文 (2018).
- [4] 末川慶英, 九州大学修士論文 (2020).
- [5] 浅井雅人ら, 日本物理学会 2020 年秋季大会, 15aSJ,12.
- [6] Australian National University, BrIcc web site. <https://bricc.anu.edu.au/index.php>
- [7] NNES 14B, 1622 (1949).

# H<sub>2</sub>O 中に入射した窒素イオンが形成する化学種の分析

## Analysis of Chemical Species Formed by Nitrogen Ions injected into H<sub>2</sub>O

阪大理<sup>1</sup>、東京都市大<sup>2</sup>、新潟大研究推進機構<sup>3</sup>、新潟大理<sup>4</sup>、筑波大<sup>5</sup>、理研仁科セ<sup>6</sup>、  
量子科学研究開発機構<sup>7</sup>、高知工科大<sup>8</sup>、国際基督教大<sup>9</sup>、高エネ研<sup>10</sup>  
三原基嗣<sup>1</sup>、木村容子<sup>1</sup>、大谷優里花<sup>1</sup>、杉崎堯人<sup>1</sup>、福留美樹<sup>1</sup>、高山元<sup>1</sup>、田口諒<sup>1</sup>、松多健策<sup>1</sup>、  
福田光順<sup>1</sup>、南園忠則<sup>1</sup>、石谷壮史<sup>1</sup>、宮原里菜<sup>1</sup>、渡辺薫<sup>1</sup>、S. Chen<sup>1</sup>、高橋弘幸<sup>2</sup>、西村太樹<sup>2</sup>、  
泉川卓司<sup>3</sup>、野口法秀<sup>4</sup>、大坪隆<sup>4</sup>、小沢顕<sup>5</sup>、矢野朝陽<sup>5</sup>、長友傑<sup>6</sup>、北川敦志<sup>7</sup>、佐藤眞二<sup>7</sup>、  
百田佐多生<sup>8</sup>、久保謙哉<sup>9</sup>、A. D. Pant<sup>10</sup>、下村浩一郎<sup>10</sup>、幸田章宏<sup>10</sup>、竹下聡史<sup>10</sup>

M. Mihara<sup>1</sup>, Y. Kimura<sup>1</sup>, Y. Otani<sup>1</sup>, T. Sugisaki<sup>1</sup>, M. Fukutome<sup>1</sup>, G. Takayama<sup>1</sup>, R. Taguchi<sup>1</sup>,  
K. Matsuta<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>, T. Minamisono<sup>1</sup>, S. Ishitani<sup>1</sup>, R. Miyahara<sup>1</sup>, K. Watanabe<sup>1</sup>, S. Chen<sup>1</sup>,  
H. Takahashi<sup>2</sup>, D. Nishimura<sup>2</sup>, T. Izumikawa<sup>3</sup>, N. Noguchi<sup>4</sup>, T. Ohtsubo<sup>4</sup>, A. Ozawa<sup>5</sup>, A. Yano<sup>5</sup>,  
T. Nagatomo<sup>6</sup>, A. Kitagawa<sup>7</sup>, S. Sato<sup>7</sup>, S. Momorta<sup>8</sup>, M.K. Kubo<sup>9</sup>, A.D. Pant<sup>10</sup>, K. Shimomura<sup>4</sup>,  
A. Koda<sup>10</sup>, and S. Takeshita<sup>10</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Osaka University

<sup>2</sup>Tokyo City University

<sup>3</sup>Institute for Research Promotion, Niigata University,

<sup>4</sup>Graduate School of Science and Technology, Niigata University,

<sup>5</sup>University of Tsukuba

<sup>6</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

<sup>7</sup>National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

<sup>8</sup>Kochi University of Technology

<sup>9</sup>International Christian University

<sup>10</sup>High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

### 1. はじめに

氷や水の中に高速のイオンが入射した場合、そのイオンが最終的にどのような化学状態を形成するかは興味深い問題である。イオンが高い運動エネルギーを持ち込むことにより、通常の熱平衡状態では起こらないような化学反応を引き起こし、様々な化学種を形成する可能性が考えられる。例えば宇宙空間には、表面が氷で覆われた星間物質、小惑星や衛星などが存在しており、宇宙線や惑星磁気圏で加速されたイオンなどがこれらを照射し続けることが化学進化につながっているのではという議論がなされている [1]。また地球もその表面の約 70%は氷や海水で覆われており、そこには宇宙線ミュオンが絶えず入射している。そのうち負の電荷を持つ負ミュオン  $\mu^-$  ( $S = 1/2$ ,  $\tau = 2.2 \mu\text{s}$ ) は、H<sub>2</sub>O 中に入射するとそのほとんどは酸素原子核に捕捉され、ミュオン酸素原子  $\text{O}\mu^-$  を形成する。そしてそのうち 15%は中性子放出を伴うミュオン捕獲過程  $^{16}\text{O}(\mu^-, \nu_\mu, xn)^{16-x}\text{N}$  により最終的に窒素の安定同位体  $^{14}\text{N}$  と  $^{15}\text{N}$  を生成する [2]。これらの窒素同位体は、崩壊の際にニュートリノや中性子の反跳を受けて高い運動エネルギーをもらうため、地球の海や氷の中での特殊な化学種の形成に寄与しているかもしれない。また近年、 $^{12}\text{C}$  ビームを用いた「粒子線治療」が、癌治療法のひとつとして世界中に普及しつつある [3]。生体内に入射した  $^{12}\text{C}$  ビームが最終的にどのような化学状態に落ち着くのかは今のところ分かっていない。また、人体に入射した  $^{12}\text{C}$  ビームの一部は、核反応により異なる元素に変化する。照射したビーム自身、あるいはビーム照射によって核反応により生成された元素がどのような化学種を形成するのも興味深い問題である。

そこで我々は、エネルギーを持った窒素不純物が、H<sub>2</sub>O 中でどのような化学種を形成するのかを調べるために、負ミュオンスピン緩和 ( $\mu^-$ SR) 法と短寿命核  $^{17}\text{N}$  ( $I = 1/2$ ,  $T_{1/2} = 4.2 \text{ s}$ ) を用いた  $\beta$  線検出核磁気共鳴 ( $\beta$ -NMR) 法による実験を行った。



## 2. 実験

### 2.1 氷の中の $\mu$ -SR

$\text{H}_2\text{O}$  中への負ミュオン入射によって形成されるミュオン酸素  $\text{O}\mu$  原子は、負ミュオンの軌道半径が電子に比べ非常に小さいため化学的には窒素として振る舞う。 $\text{H}_2\text{O}$  中での  $\mu$ -SR 法により、過渡的な擬似窒素である  $\text{O}\mu$  原子の形成を利用して、水中の窒素不純物位置での局所磁場を観測することができる。例えば  $\text{O}\mu$  原子が水素との化学結合を形成した場合には、負ミュオン位置には水素核  $^1\text{H}$  核による双極子磁場(局所磁場)が生じるため、負ミュオンスピン緩和スペクトルは  $\text{O}\mu$  周辺に存在する  $^1\text{H}$  核の幾何学的配置を反映した形状をとる。それに対し、核スピンを持たない酸素としか結合を持たない場合には、局所磁場が生じないため負ミュオンスピン緩和に寄与しない。したがって、負ミュオンスピン緩和スペクトルの形状から、擬似窒素の化学状態をある程度推定することが可能となる。ただし、液体中では分子運動などの動的挙動が平均化を引き起こし、局所磁場の情報が失われるため、分子運動が制限される氷での測定を行った。

実験は前回に引き続き J-PARC/MUSE の D1 エリアで行った [4]。47MeV/c のダブルパルス負ミュオンビームを、固体  $\text{H}_2\text{O}$  または  $\text{D}_2\text{O}$  試料に入射させ、前回の 200 K に加え、今回は 50 K で測定を行った。試料は厚さ 75  $\mu\text{m}$  のカプトン窓を持つ銅容器に密閉した。今回は溶存酸素の有無が負ミュオンスピン緩和に寄与するかを調べるために、窒素ガスによるバブリングで酸素を除去した試料の測定も行ったが、除去しなかった試料との違いは見られなかった。

### 2.2 氷の中の $^{17}\text{N}$ の $\beta$ -NMR

$^{17}\text{N}$  は核スピンの 1/2 であり四重極相互作用による NMR 線幅の広がりが生じないため、高分解能 NMR による精密化学シフト測定が可能となる。化学シフトによる化学種同定を行う場合は、前述の負ミュオンスピン緩和の観測のときとは逆に、液体中のように運動による局所場の平均化が起こる状況でなければ狭い線幅が得られない。本研究では液体  $\text{H}_2\text{O}$  試料中に入射した  $^{17}\text{N}$  の高分解能  $\beta$ -NMR 測定を行った。

実験は量子医科学研究所の重イオンシンクロトン加速器施設 HIMAC の二次ビームライン SB2 [5] で行った。高分解能  $\beta$ -NMR を行うために  $\pi$  パルスによる偏極反転法を開発し、かつ静磁場の一様性を向上させるために装置に改良を加えた。実験方法の詳細は ref. [6,7] を参照されたい。

## 3. 実験結果

### 3.1 氷の中の $\mu$ -SR の結果

50 K で測定した  $\text{H}_2\text{O}$  中のゼロ磁場 (ZF-) 及び縦磁場 (LF-)  $\mu$ -SR スペクトルを Fig. 1 に示す。200 K においても緩和が現れていたが、今回の 50 K での結果に比べると遅い緩和を示しており、運動による平均化が起こっていたものと思われる。得られた ZF- $\mu$ -SR スペクトルはガウシアン的な形状を示していることから、以下に示す関数  $A(t) = A_1 \text{GDKT}(t, \Delta, \nu, B_{\text{LF}}) e^{-\lambda t} + A_2$  でフィッティングした。第1項は動的ガウシアン久保-鳥谷部関数 GDKT に指数関数的な緩和を掛けたものであり、磁場分布幅  $\Delta$ 、内部場の揺動率  $\nu$ 、縦磁場の強度  $B_{\text{LF}}$ 、及び緩和率  $\lambda$  がパラメータとして含まれている。そしてその結果  $\lambda = (0.4 \pm 0.1) \mu\text{s}^{-1}$  が得られた。この値について、氷  $\text{I}_h$  相 [8] における結晶格子をもとに、 $^1\text{H}$  核からの双極子磁場の寄与を計算した結果と比較した。ミュオン酸素が酸素位置を占め、そのミュオン酸素が通常の  $\text{H}_2\text{O}$  分子と同様に2つの水素原子と結合しているとした場合と、ミュオン酸素は水素とは結合しておらず、核双極子磁場はミュオン酸素周辺の水分子中の  $^1\text{H}$  からの寄与のみであるとした場合についての計算結果を Table 1 に示す。実験結果は後者に近い値を示しており、観測されたスペクトルの緩和の紀元はミュオン酸素周辺の氷結晶格子に位置する  $^1\text{H}$  核の双極子磁場であることが示唆さ

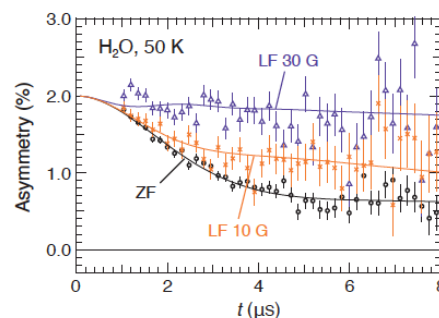


Fig. 1 ZF- and LF- $\mu$ -SR spectra in  $\text{H}_2\text{O}$  at 50 K.

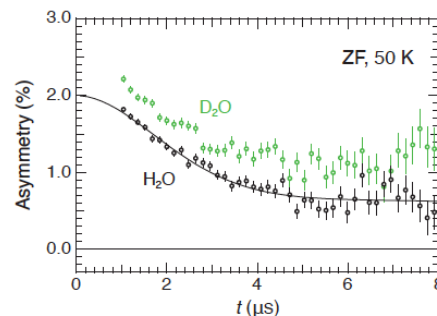


Fig.2 ZF- $\mu$ -SR spectra in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  at 50 K.

れる。ただし、今回のスペクトルは Cu 容器からのバックグラウンドの影響が無視できない 1  $\mu$ s 以内の情報が欠けている。この時間領域のスペクトル形状はミュオン酸素と近接した水素の情報を含んでいる可能性は否定できない。ここで、Fig. 2 に示すように重水 (D<sub>2</sub>O) 試料の ZF- $\mu$ -SR スペクトルを H<sub>2</sub>O と比較すると、まだ誤差が大きいですがスペクトルは振動しているように見える。重水素核 <sup>2</sup>H の核双極子磁場は <sup>1</sup>H の 1/4 程度であるため、D<sub>2</sub>O 中の負ミュオンスピンは H<sub>2</sub>O 中よりもゆっくり回転・緩和するはずである。従って、H<sub>2</sub>O のスペクトルでは 1  $\mu$ s 以内の領域に埋もれていた情報が D<sub>2</sub>O では現れている可能性がある。

Table 1 Calculated and experimental field distribution width  $\Delta$  for negative muon in water ice.

	$\Delta$ ( $\mu$ s <sup>-1</sup> )
calc. w bonding H	2.36
calc. w/o bonding H	0.53
present exp.	0.4 $\pm$ 0.1

### 3.2 水の中の <sup>17</sup>N の $\beta$ -NMR の結果

水中に入射した <sup>17</sup>N の室温での  $\beta$ -NMR スペクトルについて、以前行った 200ppm (FWHM) の分解能での測定からは、少なくとも2種類の化学シフトの異なる成分が見つかり [6]、さらに 9ppm の高分解能測定 (Fig. 3 参照) からスピン-スピン結合による分裂、即ち水素との結合を示唆する成分の存在が示された [4]。今回は、Fig. 3 に示すように 90ppm (FWHM) と以前の約 1/2 の分解能で広範囲にわたる測定を行ったところ、複数本の共鳴線が現れた。また、化学シフト参照試料の探索のために、20ppm (FWHM) での KCN 水溶液と H<sub>2</sub>O の比較測定を、範囲を限定して行った。KCN 水溶液で2本の共鳴線の存在を示唆しており、かつ H<sub>2</sub>O とは周波数が異なっているように見える。まだ詳細は不明であるが、KCN 特有の共鳴線であれば入射 <sup>17</sup>N が置換した KC<sup>17</sup>N が形成された可能性があり、この場合 KCN を化学シフト参照試料として利用できることになる。

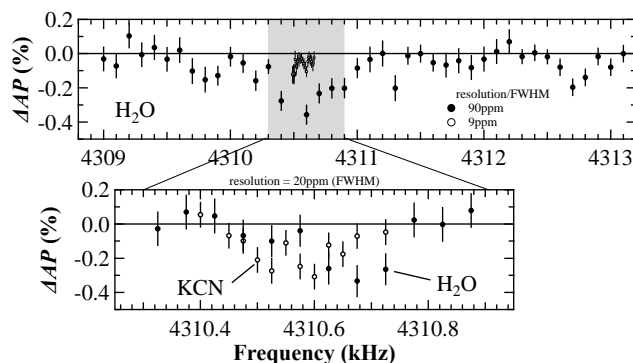


Fig. 3.  $\beta$ -NMR spectrum of <sup>17</sup>N injected into water and KCN solution.

### 4.まとめ

氷 (H<sub>2</sub>O) の中の負ミュオンスピン緩和スペクトルを測定した結果、<sup>1</sup>H 核の双極子磁場によると思われるガウシアン的な緩和が観測された。スペクトルから得られた磁場分布幅  $\Delta$  の値は、氷結晶の各格子位置における <sup>1</sup>H 核からの寄与でおおよそ説明がついた。しかし、D<sub>2</sub>O 試料においては振動成分の存在を示唆しており、ミュオン酸素が水素との何らかの結合状態を形成する可能性が残されている。今後の課題としては、Cu 容器のバックグラウンドを抑え、かつシングルパルスビームを用いて緩和スペクトルの 1  $\mu$ s 以内の情報を引き出すこと、かつ D<sub>2</sub>O 中の負ミュオンスピン緩和スペクトルの高統計測定を行うことが挙げられる。

また水中における <sup>17</sup>N の  $\beta$ -NMR においては、複数本の共鳴線が観測され、従って水中に入射した窒素イオンは様々な化学種を形成している可能性が示された。化学種の同定を行うためには、化学シフトの参照試料の探索が必要である。今回用いた KCN 水溶液はその候補の一つであるが、まだ確証が得られるには至っていないため、他の候補物質の探索も含め引き続き測定を行う予定である。

### References:

- [1] G. Strazzulla et al., *Icarus* **164**, 163 (2003).
- [2] D.F. Measday, *Phys. Rep.* **354**, 243 (2001), T. Suzuki et al., *Phys. Rev. C* **35**, 2212 (1987).
- [3] <https://www.ptcog.site/index.php>
- [4] Y. Kimura et al., *KURRI-EKR-16*, 50 (2022).
- [5] M. Kanazawa, et al., *Nucl. Phys. A* **746**, 393c (2004).
- [6] M. Mihara et al., *Hyperfine Interactions* **240**, 113 (2019).



- [7] M. Mihara et al., *Hyperfine Interactions* 242, 29 (2021).
- [2] M. Mihara et al., *KURNS-EKR-8*, 21 (2020).
- [3] Y. Otani et al., *Hyperfine Interactions* **242**, 47 (2021).
- [4] 南園忠則, "磁気測定 II", 第7章, 安岡弘, 本河光博編, 丸善株式会社 (2000).
- [5] K. Matsuta et al., *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., Sect. A* **402**, 229 (1998).
- [6] T. Minamisono et al., *Phys. Lett. B* **457**, 9 (1999).
- [7] Y. Kimura et al., *Hyperfine Interactions* **243**, 1 (2022).
- [8] V.F. Petrenko and R.W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford, (1999).

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

発行所 京都大学複合原子力科学研究所

発行日 令和 5 年 8 月

住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目

TEL (072) 451- 2300