

ISSN 2434-1088

KURNS-EKR-13

令和二年度

「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 VII」

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

令和 3 年 1 月 15 日 開催
(January, 15, 2021)

編集：小林義男、柴田理尋、谷口秋洋

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

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

はじめに

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

これらの研究分野及び関連する領域に関し、令和3(2021)年1月15日、「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 VII」専門研究会がオンライン形式で開催された。新型コロナウイルスの感染が拡大する最中ではあったが、

- 1)メスバウアー分光法関連
- 2)摂動角相関測定法関連
- 3)陽電子寿命分光法
- 4)ミュオンスピン緩和と β 核磁気共鳴法
- 5)ミュオンを用いた化学状態分析
- 6)不安定核ビーム生成装置開発
- 7)核分光法

等、多彩なテーマが提供された。活発な議論がなされ、各研究分野の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、院生・学生の積極的な参加も頼もしい限りであった。お忙しい中、原稿をお寄せいただいた講演者の方々にお礼を申し上げますと共に、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3(2021)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

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

Regarding these research fields and related fields, on January 15, 2021, the specialist meeting "Nuclear Spectroscopy and Nuclear Properties Using Short-Life RI VII " was held online. Although it was in the midst of the spread of the new coronavirus in Japan, the following talks were presented.

- 1) Mössbauer spectroscopy
- 2) TDPAC (time-differential perturbed angular correlation)
- 3) Positron annihilation lifetime spectroscopy
- 4) μ -SR and β -NMR
- 5) Identification of chemical state using muons
- 6) Development of the radioactive ion beam techniques
- 7) Nuclear spectroscopy

At the meeting, useful information in each research field and know-how of the experimental techniques were exchanged through active discussions, and the positive attitude of graduate students and students was also encouraged.

The editors would like to thank the authors for preparing the manuscripts and hope that this report will contribute to the future progress of each research field.

August, 2021

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) 時間およびエネルギー分析メスバウアー分光法の開発…………… (1)
京大複合研¹、弘前大理工²、京大院理³、JASRI⁴
北尾真司¹、増田亮²、谷口博紀³、田嶋寛介³、依田芳卓⁴、瀬戸誠¹
- 2) Fe-Ag 系 Hofmann 型スピントロニクスオーバー錯体におけるメスバウアー分光法…………… (4)
東邦大理¹、東邦大複合物性センター²
北清航輔¹、高橋正^{1,2}、北澤孝史^{1,2}
- 3) ホフマン型配位高分子錯体の ⁶¹Ni メスバウアー分光…………… (10)
東邦大理¹、東邦大複合物性センター²、京都大学複合原子力科学研究所³
北澤孝史^{1,2}、岡田浩明¹、上田大生¹、小林康浩³、北尾真司³、窪田卓見³、瀬戸誠³
- 4) 高エネルギー核種における放射光メスバウアー分光の無冷媒化…………… (16)
高輝度光科学研究センター¹、茨城大院理工²
筒井智嗣^{1,2}
- 5) 放射性セシウムの除染と土壌中の鉄の酸化還元状態…………… (22)
広島大 N-BARD¹、広島大院先進理工²
中島寛^{1,2}、バスキトリヨノ¹、稲田晋宣¹
- 6) ミュオンを用いた鉄の化学状態分析…………… (24)
阪大院理¹、京大複合研²、阪大 RCNP³、大同大⁴
二宮和彦¹、梶野芽都¹、南部明弘¹、稲垣誠²、工藤拓人¹、寺田健太郎¹、佐藤朗¹、友野大³、川島祥孝³、酒井陽一⁴、高山努⁴、篠原厚¹
- 7) ポジトロニウム寿命測定法を用いた MOFs の空孔の研究…………… (25)
高東邦大理¹、東京学芸大教育²
上田大生^{1,2}、佐藤公法²、北澤孝史¹
- 8) KISS、MRTOF を用いた核分光実験の現状…………… (28)
高エネルギー加速器研究機構 素粒子原子核研究所 和光原子核科学センター
渡辺裕、短寿命核グループ
- 9) 全立体角型クローバー検出器用 β 線検出器の試作と KUR-ISOL でのオンライン試験…………… (31)
名大院工¹、名大 RI センター²、京大複合原科研³
石川陽一郎¹、入江優香¹、金地真穂¹、柴田理尋²、谷口秋洋³
- 10) ハルバッハ配列永久磁石を用いた小型 β -NMR 装置の開発…………… (37)
阪大理¹、新潟大研究推進機構²、新潟大自然³、東京都市大⁴、高知工科大⁵、筑波大⁶、
量研機構⁷
木村容子¹、三原基嗣¹、松多健策¹、福田光順¹、大谷優里花¹、高山元¹、泉川卓司²,

野口法秀³、生越瑞揮³、佐藤弥紗³、高津和哉³、大坪隆³、高橋弘幸⁴、百田佐多生⁵、
奥村寛之⁵、森口哲朗⁶、小沢顕⁶、北川敦志⁷、佐藤眞二⁷

11) 溶液中の β -NMR 分光のための高分解能化について…………… (41)

阪大理¹、東京都市大²、新潟大研究推進機構³、新潟大理⁴、高知工科大⁵、筑波大⁶、
理研仁科セ⁷、量子科学技術研究開発機構⁸
三原基嗣¹、松多健策¹、福田光順¹、若林諒¹、大谷優里花¹、木村容子¹、福留美樹¹、
高山元¹、南園忠則¹、西村太樹²、高橋弘幸²、泉川卓司³、大坪隆⁴、
野口法秀⁴、生越瑞揮⁴、佐藤弥紗⁴、高津和哉⁴、百田佐多生⁵、小沢顕⁶、長友傑⁷、
北川敦志⁸、佐藤眞二⁸

12) 酸化物形燃料電池材料 YSZ 中 ^{19}O のスピン格子緩和時間の温度依存性…………… (45)

阪大理¹、新潟大研究推進機構²、新潟大自然³、東京都市大⁴、理研仁科セ⁵、量研機構⁶、
高知工科大⁷、筑波大⁸
大谷優里花¹、三原基嗣¹、松多健策¹、福田光順¹、若林諒¹、沖本直哉¹、福留美樹¹、
木村容子¹、高山元¹、泉川卓司²、野口法秀³、生越瑞揮³、佐藤弥紗³、高津和哉³、
大坪隆³、西村太樹⁴、高橋弘幸⁴、菅原奏来⁴、Aleksey Gladkov⁵、北川敦志⁶、佐藤眞二⁶、
百田佐多生⁷、奥村寛之⁷、森口哲朗⁸、小沢顕⁸

13) 摂動角相関法を用いたペロブスカイト型酸化物 SrTiO_3 中の酸素イオンダイナミクス測定…………… (49)

金沢大人社¹、金沢大理工²、京大複合研³
小松田沙也加¹、佐藤渉²、大久保嘉高³

CONTENTS

1) Development of Time- and Energy-Resolved Mössbauer Spectroscopy.....	(1)
S. Kitao ¹ , R. Masuda ² , H. Taniguchi ³ , H. Tajima ³ , Y. Yoda ⁴ , and M. Seto ¹	
¹ Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.	
² Graduate School of Science and Technology, Hiroasaki Univ.	
³ Graduate School of Science, Kyoto Univ.	
⁴ Japan Synchrotron Radiation Research Institute	
2) Mössbauer Spectroscopy in Fe-Ag Hofmann-type SCO complex.....	(4)
K. Kitase ¹ , M. Takahashi ^{1,2} and T. Kitazawa ^{1,2}	
¹ Faculty of Science, Toho University	
² Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University	
3) ⁶¹ Ni Mössbauer Spectroscopy for Hofmann-like Coordination Polymers	(10)
T. Kitazawa ^{1,2} , H. Okada ¹ , D. Ueda ¹ , Y. Kobayashi ³ , S. Kitao ³ , T. Kubota ³ and M. Seto ³	
¹ Faculty of Science, Toho University	
² Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University	
³ Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University	
4) Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy on High-Energy Resonant Nuclei using a He-free Cryostat.....	(16)
S. Tsutsui ^{1, 2}	
¹ Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8	
² Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki Univ.	
5) Decontamination of Radioactive Cesium and the Redox State of Iron in the Soil.....	(22)
S. Nakashima ^{1,2} , T. Basuki ¹ , and K. Inada ¹	
¹ Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima Univ.	
² Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.	
6) Non-destructive identification of chemical state for iron compounds by muon.....	(24)
K. Ninomiya ¹ , M. Kajino ¹ , A. Nanbu ¹ , M. Inagaki ² , T. Kudo ¹ , K. Terada ¹ , A. Sato ¹ , D. Tomono ³ , Y. Kawashima ³ , Y. Sakai ⁴ , T. Takayama ⁴ and A. Shinohara ¹	
¹ Graduate School of Science, Osaka University	
² Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University	
³ Research Center for Nuclear Physics, Osaka University	
⁴ Department of Chemistry, Daido University	
7) Probing the Open Spaces in MOFs with Positronium Lifetime Spectroscopy	(25)
D. Ueda ^{1,2} , K. Sato ² , and T. Kitazawa ¹	
¹ Department of Chemistry, Toho University.	
² Department of Environmental Sciences, Tokyo Gakugei University.	
8) Present status of nuclear spectroscopic experiments using KISS and MRTOF	(28)
Y. Watanabe for KEK RNB group	
Wako Nuclear Science Center (WNSC), Institute of Particle and Nuclear Physics, High Energy Accelerator Research Organization	

- 9) Trial productions of β -detector for a 4π clover detector and On-Line experiment using KUR-ISOL (31)
Y. Ishikawa¹, Y. Irie¹, M. Kanaji¹, M. Shibata² and A. Taniguchi³
¹Graduate School of Engineering, Nagoya University
²Radioisotope Research Center, Nagoya University
³Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University
- 10) Development of a Small Beta-NMR System Using Halbach Array Permanent Magnet (37)
Y. Kimura¹, M. Mihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, Y. Otani¹, G. Takayama¹, T. Izumikawa²,
N. Noguchi³, M. Ogose³, Y. Sato³, K. Takatsu³, T. Ohtsubo³, H. Takahashi⁴, S. Momota⁵,
H. Okumura⁵, T. Moriguchi⁶, A. Ozawa⁶, A. Kitagawa⁷, and S. Shinji⁷
¹Graduate School of Science, Osaka University
²IRP, Niigata University
³Graduate School of Science and Technology, Niigata University
⁴Tokyo City University,
⁵Kochi University of Technology
⁶Tsukuba University,
⁷QST
- 11) Improvement of Spectral Resolution for β -NMR Spectroscopy in Liquids (41)
M. Mihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, R. Wakabayashi¹, Y. Otani¹, Y. Kimura¹, M. Fukutome¹,
G. Takayama¹, T. Minamisono¹, D. Nishimura², H. Takahashi², T. Izumikawa³, T. Ohtsubo⁴,
N. Noguchi⁴, M. Ogose⁴, M. Sato⁴, K. Takatsu⁴, S. Momota⁵, A. Ozawa⁶, T. Nagatomo⁷,
A. Kitagawa⁸, and S. Sato⁸
¹Department of Physics, Osaka University
²Tokyo City University
³Institute for Research Promotion, Niigata University
⁴Department of Physics, Niigata University
⁵Kochi Institute of Technology
⁶University of Tsukuba
⁷RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science
⁸National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)
- 12) Temperature dependence of spin-lattice relaxation time of ¹⁹O in oxide fuel cell material YSZ (45)
Y. Otani¹, M. Mihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, R. Wakabayashi¹, N. Okimoto¹, M. Fukutome¹,
Y. Kimura¹, G. Takayama¹, T. Izumikawa², N. Noguchi³, M. Ogose³, Y. Sato³, K. Takatsu³, T. Ohtsubo³,
D. Nishimura⁴, H. Takahashi⁴, S. Sugawara⁴, A. Gladkov⁵, A. Kitagawa⁶, S. Sato⁶, S. Momota⁷,
H. Okumura⁷, T. Moriguchi⁸, and A. Ozawa⁸
¹Graduate School of Science, Osaka University
²IRP, Niigata University
³Graduate School of Science and Technology, Niigata University
⁴Tokyo City University
⁵RIKEN
⁶QST
⁷Kochi University of Technology
⁸Tsukuba University
- 13) Observation of Dynamic Behavior of Indium Doped SrTiO₃ Studied by Means of the Perturbed
Angular Correlation Method (49)
S. Komatsuda¹, W. Sato², and Y. Ohkubo³
¹ Institute of Human and Social Sciences, Kanazawa Univ.
² Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.
³ Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.

令和 2 年度専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究Ⅶ」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 3 年 1 月 15 日(金) 10:00~17:20

はじめに 10:00~10:05

10:05~11:45 (座長 西村克彦)

- | | | |
|---|------|---------|
| 1) 時間およびエネルギー分析メスバウアー分光法の開発 | 北尾真司 | (京大複合研) |
| 2) Fe-Ag 系 Hofmann 型スピントロニクスオーバー錯体におけるメスバウアー分光法 | 北清航輔 | (東邦大院理) |
| 3) ホフマン型配位高分子錯体の Ni-61 メスバウアー分光 | 北澤孝史 | (東邦大理) |
| 4) 高エネルギー核種における放射光メスバウアー分光の無冷媒化(仮題) | 筒井智嗣 | (JASRI) |

---休憩 11:45~12:45---

12:45~14:25 (座長 筒井智嗣)

- | | | |
|--------------------------------|------|-------------|
| 5) 放射性セシウムの除染と土壌中の鉄の酸化還元状態(仮題) | 中島寛 | (広島 N-BARD) |
| 6) Al-Cu 合金中のゼロ磁場ミュオンスピン緩和 | 西村克彦 | (富山大都市) |
| 7) ミュオンを用いた鉄の化学状態分析 | 二宮和彦 | (阪大理) |
| 8) MOF と陽電子寿命法について | 上田大生 | (東邦大院理) |

---休憩 14:25~14:35---

14:35~15:50 (座長 谷口秋洋)

- | | | |
|--|-------|-----------|
| 9) KISS、MRTOF を用いた核分光実験の現状 | 渡辺裕 | (KEK(和光)) |
| 10) 全立体角型クローバー検出器用 β 線検出器の試作と KUR-ISOL でのオンライン試験 | 石川陽一郎 | (名大院工) |
| 11) ハルバツハ配列磁石を用いた小型 β -NMR 装置の開発 | 木村容子 | (阪大理) |

---休憩 15:50~16:00---

16:00~17:15 (座長 谷垣実)

- | | | |
|--|--------|---------|
| 12) 溶液中の β -NMR 分光のための高分解能化について | 三原基嗣 | (阪大院理) |
| 13) 酸化物形燃料電池材料 YSZ 中 ^{19}O の偏極緩和時間の温度依存性 | 大谷優里花 | (阪大院理) |
| 14) 摂動角相関法を用いたペロブスカイト型酸化物 SrTiO_3 中の酸素イオンダイナミクス測定 | 小松田沙也加 | (金沢大人社) |

おわりに 17:15~17:20

令和二年度専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究Ⅶ」
出席者名簿

(順不同・敬称略)

氏名	所属	氏名	所属
松多 健策	阪大	北澤 孝史	東邦大
三原 基嗣	阪大	北清 航輔	東邦大
二宮 和彦	阪大	上田 大生	東邦大
大谷 優里花	阪大	後藤 淳	新潟大
木村 容子	阪大	西村 克彦	富山大
横山 明彦	金沢大	渡辺 裕夫	電通大
佐藤 渉	金沢大	中島 覚	広大
小松田 沙也加	金沢大	久保 謙哉	国際基督教大
高田 真宏	金沢大	筒井 智嗣	JASRI
柴田 理尋	名大	渡辺 裕	KEK
入江 優香	名大		
石川 陽一郎	名大	(所内)	
		大久保 嘉高	
		谷口 秋洋	
		谷垣 実	
		小林 康浩	
		北尾 真司	

(以上 27 名)

時間およびエネルギー分析メスバウアー分光法の開発

Development of Time- and Energy-Resolved Mössbauer Spectroscopy

京大複合研¹、弘前大理工²、京大院理³、JASRI⁴

北尾真司¹、増田亮²、谷口博紀³、田嶋寛介³、依田芳卓⁴、瀬戸誠¹

S. Kitao¹, R. Masuda², H. Taniguchi³, H. Tajima³, Y. Yoda⁴, and M. Seto¹

¹*Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.*

²*Graduate School of Science and Technology, Hirosaki Univ.*

³*Graduate School of Science, Kyoto Univ.*

⁴*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*

1. はじめに

メスバウアー分光は、ある特定の元素（核種）だけについて電子状態や振動状態の情報を抽出することができる非常に強力な分光法として、幅広い分野での応用研究が行われている。本研究所においては、研究用原子炉(KUR)による中性子照射や電子線ライナックの利用により短寿命線源を生成して、多様な核種のメスバウアー分光が可能であり、精力的な研究が行われている。さらに、放射性線源の代わりに放射光施設を用いて、放射光でメスバウアー核種を励起する核共鳴散乱の実験では、従来のメスバウアー分光では実験が難しかった研究手法が急速に展開している。核共鳴散乱の手法を応用し、本研究室で開発された放射光メスバウアー吸収分光法[1]は、放射光を用いることで多様な核種のメスバウアー分光を可能にする研究手法であり、放射光のエネルギー可変性や高輝度性などの特徴を生かして、線源を用いるメスバウアー分光の相補的な研究や、さらに発展させた研究を行うことができ、その実験技術が進展している。

放射光メスバウアー吸収分光法の実験配置の一例を Fig. 1 に示す。この手法により従来のメスバウアー分光法と類似のスペクトルを得ることができるが、測定に用いる実験技術はやや異なっている。検出器としては、時間分解能の非常に高いアバランシュフォトダイオード (APD) を用いて、時間遅れの核共鳴散乱シグナルを、放射光と同期した早い時間成分の電子散乱から時間的に区別して抽出する必要がある。放射光は、透過体と散乱体の2つの試料に入射して、散乱体からの散乱をAPD 検出器で測定することで、メスバウアー吸収スペクトル類似のスペクトルを得ることができる。透過体と散乱体のいずれかを基準物質（シングルピークのメスバウアースペクトルを持つ試料）として使用する。また、透過体と散乱体のいずれかについて、トランスデューサでメスバウアー分光の速度変調を行う。透過体と散乱体の共鳴エネルギーが一致するとき、散乱体からの核共鳴散乱のシグナルが少なくなるため、速度スペクトルに吸収線として観測される。得られる速度スペクトルは、多くの場合、従来のメスバウアー分光の手法で解析することが可能であるが、時間窓の効果がスペクトル形状に影響する場合がある。これまでに、放射光を使用した最先端の実験技術を応用し、さまざまな新規実験

のための実験技術の開発を実施しているが、本研究では、時間およびエネルギーを同時に分析可能な測定系を用いたメスバウアー分光法の開発の現状についての報告を行う。

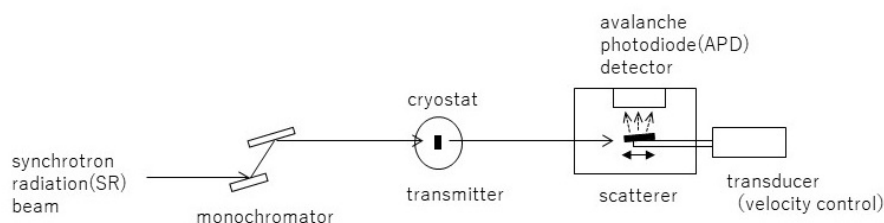


Fig. 1. Typical experimental setup for synchrotron-radiation based Mössbauer spectroscopy.

2. 実験手法

メスバウアー分光法ではメスバウアー核種の励起状態からの特定のエネルギーのガンマ線を用いて実験が行われるが、放射光メスバウアー吸収分光法では、ガンマ崩壊の競合過程である内部転換過程において放出される蛍光 X 線や内部転換電子を検出することで、実験効率を向上させることができる。これまでの実験では放出されるガンマ線、蛍光 X 線、内部転換電子は区別せずに観測に用いられてきたが、これらを区別して観測することで、試料からの異なる情報を得ることができるようになる。APD 検出器においては、シグナルの波高が入射エネルギーに比例していることを用いて、エネルギー分析に利用することができるが、これまでは、APD シグナルのエネルギー分析は積極的には行われていなかった。その理由の一つは、APD の高い時間分解能を維持したままでエネルギー分析をする回路系の構築が難しいことが挙げられる。本研究では、これを実現するために、波高-時間変換器(ATC)を用いて、シグナルの波高情報を時間情報に変換し、シグナルの検出時刻の情報とは別に、波高の情報を持つ時間情報を記録する測定系を構築し、時間とエネルギーを同時に分析する手法を用いる[2]。これまでに、この手法を用いて、 ^{229}Th の第 2 励起状態の核共鳴散乱の観測に成功することができた。この 29.2keV の励起準位の半減期は 82.2ps と非常に短く、また ^{229}Th の放射性ノイズの影響により観測が困難であったが、この手法を用いることで初めて可能となったものであり、原子核時計の研究を進展させる大きな一歩として注目を集めた[3]。本研究は、この手法を応用し、メスバウアー測定の実験手法のために測定系の開発を行ったものである。本研究で用いる信号処理回路系の模式図を Fig. 2 に示した。APD からの信号はプリアンプで増幅し、信号を 2 つに分岐し、一方はディスクリミネータを通して、信号パルスとして取り出し、時間情報を記録するために、マルチチャンネルスケーラ(MCS)の一つのチャンネル(ch1)に入力する。MCS は、FastComtec 社製 MCS6 を使用し、放射光に同期した信号をスタートとして、各チャンネルの信号の入射時刻をスタートからの時間差としてシグナルごとに記録することができる(リストモード)。もう一方は、ATC を通して波高に比例した時間遅れの生じたパルスを生成し、別のチャンネル(ch2)に入力する。ch2 と ch1 の時間差が信号の波高(エネルギー情報)として記録される。ch1 と ch2 の信号の対応付けはデータ解析によって行う。また、トランスデューサの速度に対応する情報は、トランスデューサの速度に同期した信号がタグ変換器を通して、タグ情報として MCS に記録される。したがって、MCS で記録されたデータは、APD に入射したシグナルの、時間情報、エネルギー情報、トランスデューサ速度情報の 3 つの情報を持つデータとして蓄積される。このデータを用いて、測定後にデータ解析により、任意の時間領域、エネルギー領域を取り出して、メスバウアースペクトルとして再構築することが可能となる。

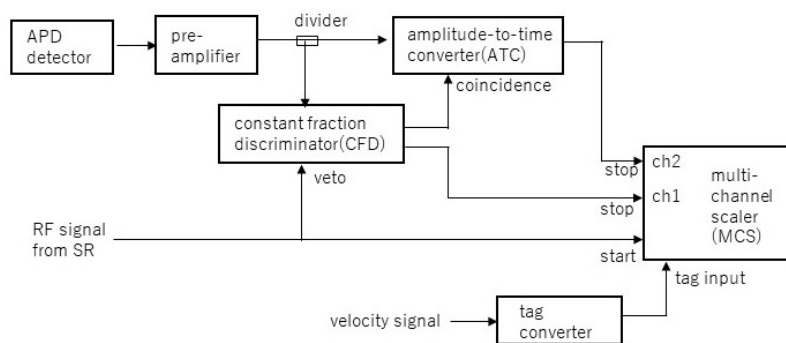


Fig. 2. Schematic diagram for measurement system of time- and energy-resolved Mössbauer spectroscopy.

3. 応用実験例

時間およびエネルギー分析測定系により、これまでのメスバウアー分光法を応用した新たな実験や、実験効率の改善を行うことができる。例えば、エネルギー分析を行う手法を用いることで、ガンマ線と、蛍光 X 線、電子を区別して測定することにより、異なる情報を抽出することができるが、これらは試料の異なる深さから放出されるものが観測されるため、深さ分析したメスバウアー分光

に応用できる。また、放射性試料などの放射性ノイズにより測定が難しい試料において、放射性ノイズをエネルギー分析で除去することで測定を実現することができる。また、時間分析を行う手法においては、例えば、測定中に時間変化する試料についての時間ごとのスペクトルの解析や、外部から変化を与えることに対する応答の分析を容易に行うことが可能となる。また、メスバウアースペクトルの分解能は原子核の寿命で決まっているが、時間の遅い成分を用いることで、メスバウアースペクトルの分解能を物理的な限界以上に向上させることができる。放射光メスバウアー吸収分光法では、時間窓の影響によりスペクトルの形状の影響が無視できない場合があるが、実験後に時間窓を最適化して調整することが可能である。また、電子散乱を核共鳴散乱から区別して除く領域(veto 領域)の設定を、実験後に最適条件に設定することができるため、特に半減期の短い核種においては、有効なカウント数を向上させることができ、実験効率の向上に重要な役割を果たす。

時間領域とエネルギー領域の設定を組み合わせた解析も可能であり、本測定系を用いたさまざまな応用実験への展開や、実験効率の向上に活用することができる。これにより、測定前に時間領域やエネルギー領域の条件を設定して、条件を変えるたびに測定を行う必要がないということからも、測定後に条件を抽出して解析に用いることができることは、限られた放射光のマシントイムでの実験効率の向上に寄与する。

応用実験の一例として、深さ分析メスバウアー分光の応用を目指して実験を行った例を示す[4]。Eu²⁺を含むEuSとEu³⁺を含むEuF₃を重ねたモデル試料について、¹⁵¹Eu放射光メスバウアー吸

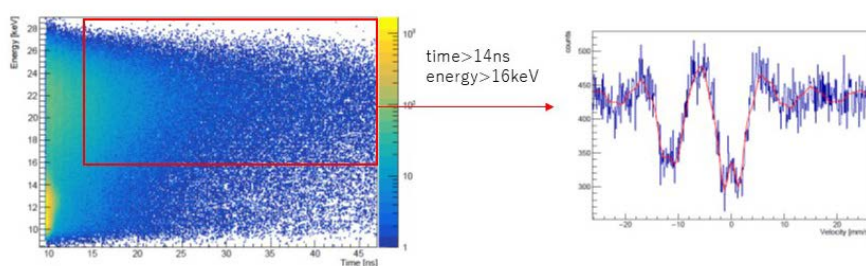


Fig. 3. Reconstructed Mössbauer spectrum from a specific time and energy region.

収分光測定を時間およびエネルギー分析の手法でデータを取得し、任意の時間およびエネルギー領域でメスバウアースペクトルが再構成できることが確かめられた(Fig. 3)。データの詳細については解析中であるが、ガンマ線と蛍光X線をエネルギーで区別することにより、試料の異なる位置からの情報を引き出せる測定系を確立できたといえる。

4. まとめ

本研究で開発した、時間およびエネルギー分析測定系により、任意の時間およびエネルギー領域でのメスバウアーパラメータを抽出することで、従来のメスバウアー分光を発展させた様々な実験に応用ができることが期待できる。本研究では、1素子のAPDを使用したか、これを多素子に拡張する場合、大きな容量のデータが蓄積されることから、多量のデータ処理を効率的に行うプログラムを整備する必要がある。また、シグナルのカウントレートを適正にすることや、APDシグナルをATCに入力する波高などを最適化する必要があり、さまざまな核種や実験条件に応用するためには、より汎用性のある測定系の構成を検討していく必要がある。

参考文献

- [1] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, et al., Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 217602.
- [2] T. Masuda, S. Okubo, H. Hara, T. Hiraki, S. Kitao, et. al., Rev. Sci. Instrum. **88**, (2017) 063105.
- [3] T. Masuda, et. al., Nature **573** (2019) 238.
- [4] 谷口博紀、京都大学大学院理学研究科 2020 年度修士論文

Fe-Ag 系 Hofmann 型スピנקロスオーバー錯体におけるメスバウアー分光法

Mössbauer spectroscopy in Fe-Ag Hofmann-type SCO complex

東邦大理¹、東邦大複合物性センター²

北清航輔¹、高橋正^{1,2}、北澤孝史^{1,2}

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

¹ Faculty of Science, Toho University.

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

1.はじめに

当研究室では、Hofmann 型構造を持つスピנקロスオーバー(SCO)錯体に関する研究を行っている。SCO 現象とは、温度や圧力・光などの要因により、中心金属のspin状態が可逆的に変化する現象のことを指す。SCO 現象を示す錯体に関する研究は各地で行われているが、特に鉄(II)などの d^6 金属イオンの場合、高spin状態では常磁性、低spin状態では反磁性を示すために、分子センサーや分子スイッチなどの機能性材料への応用が期待されている。そのため、特に盛んに研究がおこなわれている。Hofmann 型錯体とは、八面体六配位の 2 価の中心金属 M^{II} ($M = Fe, Co, Cd$ etc.)のエクアトリアル位に直線 2 配位 $[M^I(CN)_2]^-$ ($M^I = Cu, Ag, Au$) または平面 4 配位 $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ ($M^{II} = Ni, Pd, Pt$) が、アキシカル位にピリジン系配位子が配位した構造の高分子錯体のことである。Fig. 1 には、平面 4 配位の $[Ni(CN)_4]^{2-}$ がエクアトリアル位に、アキシカル位に pyridine が配位した錯体 $Fe(pyridine)_2[Ni(CN)_4]$ の構造を示した。この錯体は、Hofmann 型構造を持つ SCO 錯体の最初の報告例である[1]。Fig. 2 には $Fe(pyridine)_2[Ni(CN)_4]$ の磁気挙動・構造を示した。さらに、直線 2 配位の $[M^I(CN)_2]^-$ が配位する場合は、中心鉄 1 原子に対し $[M^I(CN)_2]^{2-}$ 2 分子が配位し、架橋配位子の全長を一边とする二次元配位高分子層を形成する、組成 $Fe(pyridine)_2[M^I(CN)_2]_2$ の SCO 錯体となる[2]。また、 ^{57}Fe Mössbauer 測定は鉄原子のspin状態・価数などの電子状態分析において非常に有力な手法であり、鉄(II)の場合はspin転移によりピークが四極子分裂の大きい二重線から四極子分裂の小さい二重線に変化する。多くの Hofmann 型 SCO 錯体及び関連錯体においても当研究室により報告されており [1-11]、それらの化合物の Mössbauer スペクトルの温度依存性についても報告されている。また、他の研究室によっても関連 SCO 錯体の研究例も多く報告されている。[12-18]。当研究室で過去に報告された Hofmann 型 SCO 錯体の 1 つに、 $Fe(4\text{-methylpyridine})_2[Au(CN)_2]_2$ がある。この錯体は、3 段階のspin転移を示す興味深い SCO 挙動が報告されている。 ($T_c^1 = 216$, $T_c^{21} = 192$, $T_c^{21} = 193$,

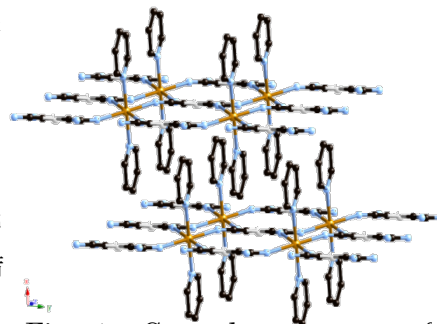


Fig. 1. Crystal structure of $Fe(pyridine)_2[Ni(CN)_4]$

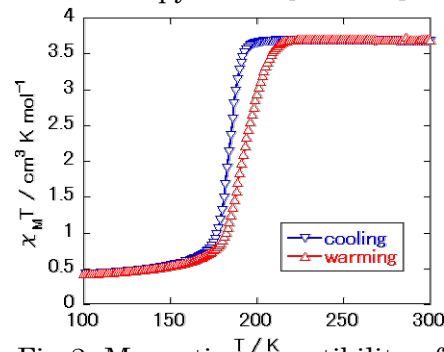


Fig. 2. Magnetic susceptibility of $Fe(pyridine)_2[Ni(CN)_4]$

$T_{c\downarrow}=171$, $T_{c\uparrow}=174$ K)[19]これまで私は、この錯体の配位子を 4-methylpyridine から 4-methylpyrimidine に変えた Hofmann 型 SCO 錯体である $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ の物性評価を行った。 $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ を合成し、その物性評価を行った。[20] 今回は、この錯体の架橋配位子を $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ に変えた $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (以下錯体 1) および配位子を 3,4-dimethylpyridine に変えた $\text{Fe}(\text{3,4-dimethylpyridine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (以下錯体 2) を合成し、その物性を評価した。なお、これらの研究内容は論文雑誌に掲載されている。[21,22]

2.実験

錯体 1 と錯体 2 の粉末結晶の合成法は以下のとおりである。

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

錯体 1 と錯体 2 の単結晶の合成法は以下のとおりである。

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

なお、単結晶試料と粉末結晶試料は同形であることを確認している。

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

3.結果と考察

3.1. 磁化率測定

Fig.3, 4 に錯体 1 及び錯体 2 の磁化率測定のデータを示す。測定は 4 K – 300 K まで 1 K min^{-1} で行った。錯体 1 は 130 – 140 K の間で 6 K のヒステリシスを持った 1 段階のスピンの転移を ($T_{c\uparrow}=138 \text{ K}$, $T_{c\downarrow}=132 \text{ K}$)、錯体 2 については 140 – 180 K の間で 2 段階のスピンの転移を示した。($T_{c1}=170 \text{ K}$, $T_{c2}=145 \text{ K}$) 錯体 2 の 155 K に存在する中間状態では、磁化率が室温での値と低温での値の中間程度の値をとっていた。これら 2 つの錯体の間では、ヒステリシスの有無や転移の段数等のスピン挙動に大きな差があった。この要因としては、錯体 1 は単層構造であるのに対し、錯体 2 は二層構造であることにより半分の鉄原子がスピン転移した状態も取れることが考えられる。また、錯体 1 について走査速度を変化させて測定を行ったところ、走査速度が遅いほどヒステリシス幅が狭くなったことから、この錯体ではスピン転移が比較的遅い可能性がある。

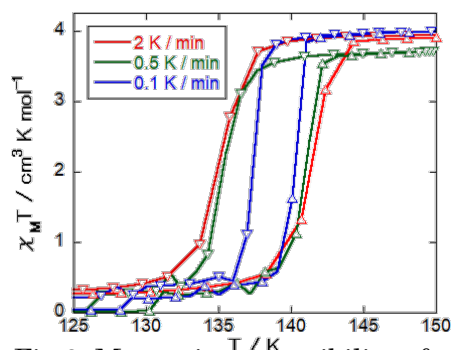


Fig 3. Magnetic susceptibility of $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$

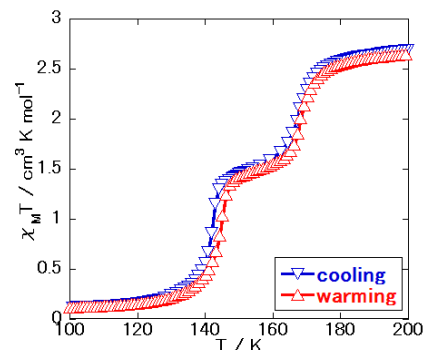


Fig 4. Magnetic susceptibility of $\text{Fe}(\text{3,4-dimethylpyridine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

3.2. 結晶構造

錯体 1 及び錯体 2 について、298 K 及び 100 K での結晶構造を比較した。室温での両錯体の構造を比較すると、錯体 1 は単層の Hofmann 型骨格を持ち空間群が *Pccn* であり、ピリミジン環の鉄に配位していない窒素原子が銀原子と接近していた。これに対し、錯体 2 は親銀相互作用による二層構造を持ち空間群が *P2₁/c* であった。また、錯体 1 については 296 K 及び 100 K での構造を比較すると空間群は同じ *Pccn* であるが、Fe–N(CN)間の結合が 2.148(6) Å から 1.945(7) Å と短くなり、単位胞が 1969.9(4) Å³ から 1826(2) Å³ へ縮小した。これは磁化率測定での挙動を支持する。一方、錯体 2 については 298 K 及び 100 K での構造を比較すると空間群は同じ *P2₁/c* であるが、Fe–N(CN)間の結合が 2.171(4) Å から 1.941(4) Å と短くなり、単位胞が 2228.5(3) Å³ から 2047.8(5) Å³ へ縮小した。[21] また、155 K では両者の中間の値をとっており、これは磁化率測定での中間状態に相当する。

3.3. Mössbauer 測定

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

Table 1. IS , QS and Γ of complex 1

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

295 K 及び 78 K での spectrum の超微細構造パラメーターはそれぞれ高スピン状態鉄(II)の spectrum および低スピン状態鉄(II)の八面体 6 配位構造の超微細構造パラメーターの範囲にある。メスバウアースpectrumより、試料中の鉄原子はすべて鉄(II)として存在し、他の価数の鉄原子は含まれておらず、水が配位した錯体も含まれていないことがわかる。この結果は磁化率測定の結果を支持するものであるが、磁化率測定において観測されたヒステリシスは非常に小さなものとなっている。

このような結果となった要因として、磁化率測定では 1 K min⁻¹ の速度で降温・昇温を行いその時のデータをとった一方で、Mössbauer 測定では 1 つの試料に対し数日かけて測定を行うことにより、熱平衡の状態で測定を行ったという違いがあり、これによりヒステリシスの挙動が変化したことが考えられる。このような挙動は報告例があり[23-27]、これらの錯体では転移温度よりも低温でも高スピン状態が準安定な状態として存在しているとされており、今回の錯体でもこのような要因によりヒス

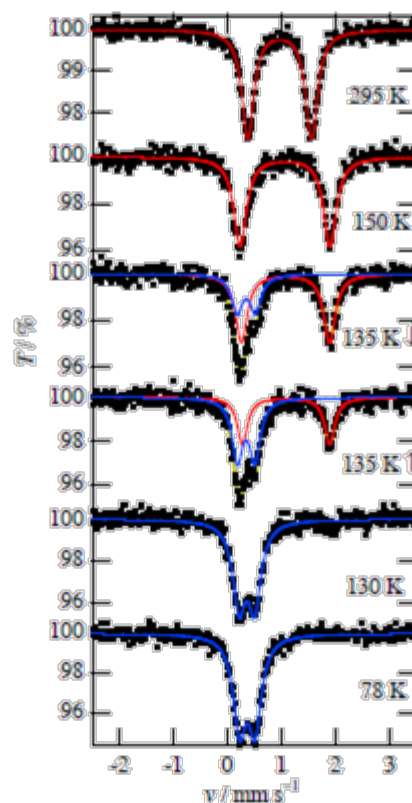


Fig 5. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of Fe(4-methylpyrimidine)₂[Ag(CN)₂]₂

テリシスが非常に小さくなったと考えられる。また、金錯体では軟 X 線による高スピン状態への励起が観測されており [28]、今回の錯体でも同様の現象が起きた可能性もある。

4.まとめ

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

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

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

今回、 ^{57}Fe Mössbauer 測定をすることができなかった錯体 2 については、今後高スピン状態・中間状態・低スピン状態に相当する各温度で Mössbauer 測定を行い、各温度での鉄サイトの状態を分析する予定である。また、 $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ については軟 X 線による高スピン状態の捕捉(SOXIESST)が観測されており [28]、 ^{57}Co を用いた $\text{Co}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ の発光 Mössbauer 測定により核崩壊による低スピン状態から高スピン状態の捕捉(NIESST) [29] が観測されているので、同様なことが $\text{Co}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ で観測されるかを検討することは重要であると考えられる。また $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ においても SOXIESST 現象が観測されており、[28]NIEEST 現象と SOXIESST 現象の関連性を検討していくことも重要であると考えられる。

references

- [1] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki and T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **6**, 119 (1996).
- [2] J. A. Rodríguez-Velamazán, M. Castro*, E. Palacios, and R. Burriel, T. Kitazawa, and T. Kawasaki, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 1256 (2007).
- [3] T. Kitazawa, Y. Sato, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **286**, 431 (1996).
- [4] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **311**, 575 (1998).
- [5] Takafumi Kitazawa, Miwa Takahashi, Masashi Takahashi, Masuo Takeda, Miki Enomoto, Akira Miyazaki, Toshiaki Enoki and Masuo Takeda, *J. Radioanal Nucl Chem.*, **239**, 285 (1999).

- [6] T. Kitazawa, K. Hosoya, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, I. Marchuk, S. M. Filipek, *J. Radioanal Nucl Chem.*, **255**, 509 (2003).
- [7] T. Kitazawa, M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **226**, 27 (2014).
- [8] T. Kitazawa, M. Sekiya, T. Kawasaki and M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **237**, 1 (2016).
- [9] K. Hosoya, S. Nishikiori, M. Takahashi and T. Kitazawa, *Magnetochemistry*, **2**, 1 (2016).
- [10] T. Kitazawa, T. Kawasaki, H. Shiina and M. Takahashi, *Croat. Chem. Acta.*, **89**, 111 (2016).
- [11] T. Kitazawa, T. Kishida, T. Kawasaki and M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **238**, 1 (2017).
- [12] C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. A. Real, and A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.* **18**, 507 (2012).
- [13] L. Piñeiro-López, M. Seredyuk, M. C. Muñoz and J. A. Real. *Chem. Commun.*, **50**, 1833 (2014).
- [14] W. Liu, L. Wang, Y-J. Su, Y-C. Chen, J. Tucek, R. Zboril, Z-P. Ni and M-L. Tong, *Inorg. Chem.*, **54**, 8711 (2015).
- [15] O. I. Kucheriv, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, S. Dechert, M. Haukka, I. O. Fritsky, and I. A. Gural'skiy, *Inorg. Chem.*, **55**, 4906 (2016).
- [16] Y. Meng, Q-Q. Sheng, Md. N. Hoque, Y-C. Chen, S-G. Wu, J. Tucek, R. Zboril, T. Liu, Z-P. Ni, and M-L. Tong, *Chem. Eur. J.*, **23**, 10034 (2017).
- [17] L. Piñeiro-López, F. J. Valverde-Muñoz, M. Seredyuk, M. C. Muñoz, M. Haukka, and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **56**, 7038 (2017).
- [18] N. F. Sciortino, F. Ragon, Y. M. Klein, C. E. Housecroft, C. G. Davies, Guy N. L. Jameson, G. Chastanet, and S. M. Neville, *Inorg. Chem.* **57**, 11068 (2018).
- [19] T. Kosone, I. Tomori, C. Kanadani, T. Saito, T. Mochida and T. Kitazawa, *Dalton Trans.*, **39**, 1719 (2010).
- [20] K. Kitase, T. Kitazawa, *Dalton. Trans.*, **49**, 12210 (Back Cover).
- [21] J. A. Rodríguez-Velamazán, K. Kitase, E. Palacios, M. Castro, Á. Fernández-Blanco, R. Burriel, T. Kitazawa, *Crystals.*, **9**, 433 (2019).
- [22] K. Kitase, D. Akahoshi and T. Kitazawa, *Inorg. Chem.*, (2021) Accepted.
- [23] G. Miller, S. Narayanaswamy, J. L. Tallon and S. Brooker, *New J. Chem.*, **38**, 1932 (2014).
- [24] R. Kulmaczewski, J. Olguín, J. A. Kitchen, H. L. C. Feltham, G. N. L. Jameson, J. L. Tallon, and S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 878 (2014).
- [25] M. Yamasaki and T. Ishida, *J. Mater. Chem. C.*, **3**, 7784 (2015).
- [26] K. Ridier, S. Rat, H. J. Shepherd, L. Salmon, W. Nicolazzi, G. Molnár and A. Bousseksou, *Phys. Rev. B.*, **96**, 134106 (2017).

- [27] K. Ridier, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, G. Molnár and A. Bousseksou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 9139 (2018).
- [28] A. Y. Mohamed, M. Lee, K. Kitase, T. Kitazawa, J-Y. Kim, D-Y. Cho, *Crystals.*, **8**, 433 (2018).
- [29] T. Sato, F. Ambe, T. Kitazawa, H. Sano, M. Takeda, *Chem. Lett.*, **26**, 1287 (1997)

ホフマン型配位高分子錯体の ^{61}Ni メスバウアー分光

^{61}Ni Mössbauer Spectroscopy for Hofmann-like Coordination Polymers

東邦大理¹, 東邦大複合物性センター², 京都大学複合原子力科学研究所³

北澤孝史^{1,2}, 岡田浩明¹, 上田大生¹, 小林康浩³, 北尾真司³, 窪田卓見³, 瀬戸誠³

T. Kitazawa^{1,2}, H. Okada¹, D. Ueda¹, Y. Kobayashi³, S. Kitao³, T. Kubota³ and M. Seto³

¹Faculty of Science, Toho University

²Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University

³Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

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ラス材料になりえる[1-15]。

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アル位に配位する配位子から成る構造を取り、アキシア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。

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。 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、 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。

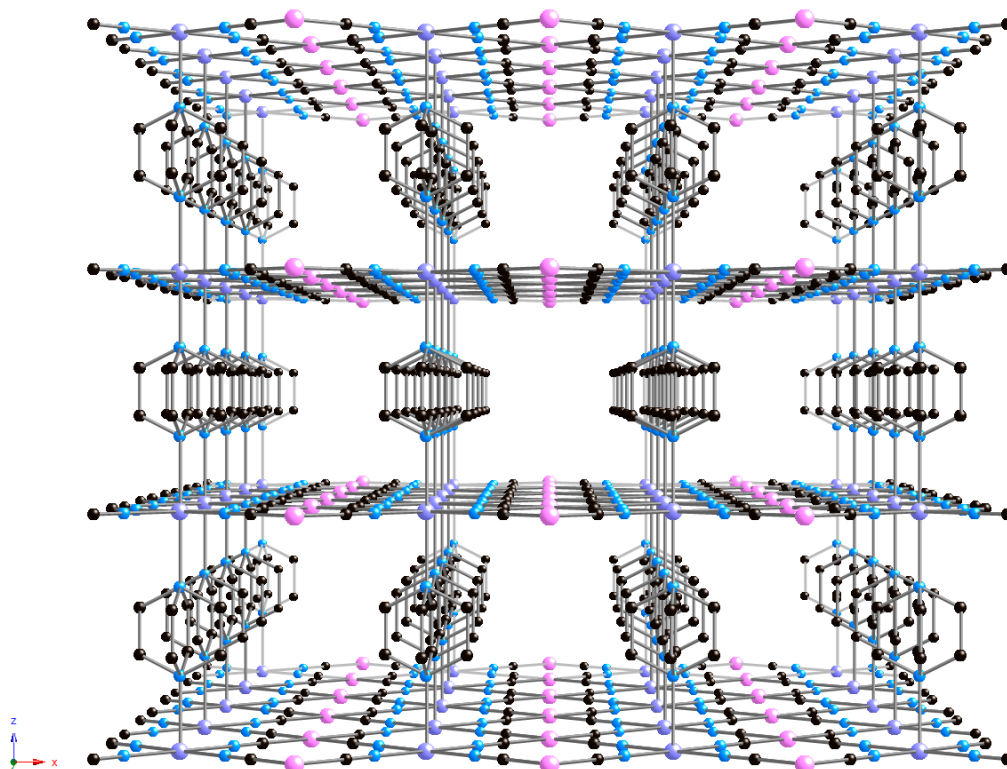


Fig. 1 Structure of 3D Hofmann-like $\{\text{Ni}(\text{Pirazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}_n$ Host frameworks.

現在盛んに行われている Hofmann 型配位高分子スピント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 $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{G}\}_n$ (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 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 Ni^{2+} のアキシアル位の上下に NH_3 が配位し層間にゲスト分子のベンゼンが包接していることが明らかにな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 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 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、 Fe^{2+} に関して高スピン状態から低スピン状態へのスピントスオーバー挙動を示さない。1996 年には、配位子 NH_3 を Pyridine に置き換えた Hofmann 型 2D 錯体である $\{\text{Fe}(\text{Pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ のスピント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]、SOX EISST (soft X-ray induced excited spin state trapping effect)も観測されており[6]、スピント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ントスオーバー錯体、さらにアキシアル位配位子として Pirazine を使用することによりスピントスオーバー 3D 錯体である $\{\text{Fe}(\text{Pirazine})[\text{M}'(\text{CN})_4]\}_n$ ($\text{M}' =$

Ni^{2+} , Pd^{2+} , 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[7-15]。

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[16,17]。その中でも、 ^{61}Ni メスバウアー分光は、金属錯体化学において魅力ある研究手法と考えられる[18,19]。そこで、今回 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、 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 $\{\text{Ni}(\text{Pirazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}_n$ (Fig. 1) を合成し、 ^{61}Ni メスバウアーを測定したので報告する。なお、この化合物はスピ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。直接法と接触法の 2通りの合成法でメスバウアー測定用の試料を用意した。直接法とは、 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ と架橋配位子 Pirazine を含む水-エタノール(1:1)溶液に、攪拌子で攪拌しながら滴下ロートを用いて $\text{Ni}(\text{II})$ イオン水溶液を滴下して沈殿を生じさせて試料を得る方法である。接触法とは、 $\text{Ni}(\text{II})$ イオン水溶液(溶液 A)と、 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ と Pirazine 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。直接法と接触法では、得られる化合物の結晶子サイズが異なることが粉末 X 線回折のピーク半値幅から確認できた。なお、3D Hofmann 型 $\{\text{Ni}(\text{Pirazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}_n$ 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。

^{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%V 合金を (γ, 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

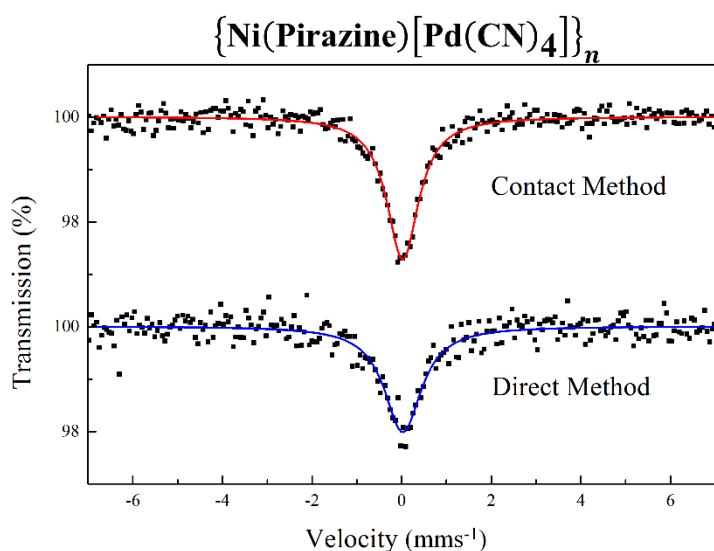


Fig. 2 ^{61}Ni Mössbauer spectra for $\{\text{Ni}(\text{Pirazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}_n$ materials obtained by Contact and Direct methods at 16 K.

ゲットに照射し、そこから発生する制動 X 線を照射し (γ, 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%V 合金の ^{61}Ni メスバウアー測定を行い、そのピーク位置を速度ゼロとした。メスバウアースペクトルは線源及び試料ともに 16 K で測定した。直接法と接触法で得られた 3 次元 Hofmann 型高分子化合物 $\{\text{Ni}(\text{Pirazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}_n$ の ^{61}Ni メスバウアースペクトルを Fig. 2

に示す。これらのスペクトルは正八面体六配位構造のみの 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 $\{\text{Fe}(\text{Pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ のスペクトルより半値幅が狭いスペクトルが得られた。また、接触法で得られた試料の半値幅 0.864 mm/s^{-1} が、直接法で得られた試料の半値幅 1.012 mm/s^{-1} より狭く、試料の均一性が示された。接触法によって合成された試料は、粉末 X 線の結果からもわかるように、結晶子サイズも直接法によって合成された試料に比べて増大しており、より構造が正確に組みあがっていることが予想される。接触法と直接法の異性体シフト δ (vs $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$) / mm s^{-1} はそれぞれ 0.023 と 0.026 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}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[17,18]と一致する。平面四配位より八面体 6 配位の 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 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

今後、スピנקロスオーバー挙動を示す 3 D Hofmann 型 $\{\text{Fe}(\text{Pirazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ および 2D Hofmann 型 $\{\text{Fe}(\text{Pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ の低温付近での ^{61}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 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 Ni^{2+} と正四面体 4 配位 Ni^{2+} が 1:1 の比である 3 D Hofmann 型高分子錯体 $\{\text{Ni}(\text{Pirazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ の ^{61}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 Ni^{2+} のみを含む 2 D Hofmann 型高分子錯体 $\{\text{Ni}(\text{Pyridine})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}_n$ の ^{61}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 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4$. *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 ^{57}Co -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/cryst8110433

- [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 $\{\text{Fe}(\text{4-Methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$ Inorganic Chemistry, **2021** on the web, DOI:10.1021/acs.inorgchem.0c03655.
- [10] Muñoz, M.C.; Real, J.A. Thermo-, piezo-, photo- and chemoswitchable spin crossover iron(II) metallocyanate based coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2068–2093.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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}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
- [15] 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.
- [16] 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
- [17] 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=51025762

[18] Gütlich, P.; Bill E.; Trautwein A.X. (2011) Nickel(^{61}Ni). “Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications” Springer, Heidelberg, pp 237–255

DOI:10.1007/978-3-540-88428-6_7.

[19] Greenwood, N.N.; Gibb, T.C. (1971) Nickel (^{61}Ni) “Mössbauer spectroscopy” pp. 493–497 Chapman and Hall Ltd., London

高エネルギー核種における放射光メスバウアー分光の無冷媒化

Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy on High-Energy Resonant Nuclei using a He-free Cryostat

高輝度光科学研究センター¹, 茨城大院理工²

筒井 智嗣^{1, 2}

S. Tsutsui^{1, 2}

¹ Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8

² Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki Univ.

1. はじめに

放射光メスバウアー分光法は放射性同位体 (RI) 線源を用いて行ってきたメスバウアー分光と同様に、励起光を RI 線源の代わりに放射光源として横軸をドップラー速度、縦軸を透過率としたスペクトルを観測して超微細相互作用を議論する手法である[1]。放射光メスバウアー分光法と RI 線源を用いた従来のメスバウアー分光法との違いは、原子核の励起光に放射光を用いることによって親核を持たない核種にも適応が可能で、原理的に全てのメスバウアー核においてメスバウアー分光が可能であることである。放射光メスバウアー分光法を行うにあたり、励起光である放射光の特徴である高輝度、エネルギー可変性やパルス性については微弱な核共鳴散乱の信号を観測するのに必須であるが、加えて高い指向性や偏光可変性などの放射光の性質を利用した測定も同手法を用いれば利用可能である。

一般にメスバウアー・スペクトルの観測において重要な要素は、メスバウアー分光の発現する確率である無反跳分率である。無反跳分率は、フォノンを励起せずに共鳴吸収現象であるメスバウアー効果が発現する確率であることから、メスバウアー・スペクトルを確実に観測するためにはフォノンの励起を可能な限り抑制できる液体ヘリウム温度程度の低温環境での測定が必須となる。一方で、メスバウアー分光は、RI 線源を使用する場合であれば、RI 線源と試料の間の相対速度を変化させて生じるドップラー効果を利用することでスペクトルを観測している。この時に必要とされる相対速度の大きさは多くの核種において mm/s 程度であるため、ドップラー効果を利用してエネルギーを走査するメスバウアー分光は測定系の振動に対して条件の厳しい実験であると言える。すなわち、低温でメスバウアー・スペクトルを観測させるためには、冷却に伴う振動の影響を取り除いた低温環境下での計測が必須となる。

低温での試料環境を整えるためには、液体ヘリウムを利用する方法とヘリウム循環式の冷凍機を利用する方法が考えられるが、どちらも一長一短である。前者は冷凍能力も高く、基本的に駆動部がないため、メスバウアー分光が最も注意を払う振動の問題は回避できる。一方で、昨今の液体ヘリウムの供給の不安定さとともに、液体ヘリウムを回収し液化する設備を持たない施設では、液体ヘリウムの使用において一回の実験あたり高額の費用を負担する必要がある。後者は液体ヘリウムの供給状況に依らない点で、安定的な実験環境の整備という観点では利点がある。しかしながら、冷凍機を用いる場合には駆動部の存在は避けられず、試料位置の最低到達温度と振動除去の程度は一般的にトレードオフの関係にある。両者の問題を可能な限り回避するため、振動の影響が小さく冷凍能力が確保できるパルスチュー

ブ冷凍機を放射光メスバウアー分光用に導入し、同手法において低温環境と振動除去を両立する環境を整備したので、報告する。この試験測定を行うために、本研究では比較的共鳴エネルギーが高くメスバウアー遷移における励起準位の寿命で決まる自然幅が 0.6 mm/s と比較的狭い ^{193}Ir 核を試験測定として利用した[2]。

2. ^{193}Ir 核のメスバウアー効果

Irにはメスバウアー核として2核種、それぞれの核種で2つの遷移、すなわち4つのメスバウアー遷移が知られている (Table 1)。その4つの遷移うち、 ^{191}Ir 核の第2励起状態 $I = 5/2$ から基底状態 $I = 3/2$ への 129.4 keV の遷移が R. L. Mössbauer によって最初に発見されたメスバウアー効果である[3]。一般に、放射光を励起光とした放射光メスバウアー分光の実験を行う場合には、X線のビーム強度が強く、励起状態の寿命が施設が提供できるパルス間隔程度で、プローブ核の自然存在比が高いことがそのスペクトル観測において有利である。 30 keV を超えるエネルギーでの X 線強度は、多くの放射光施設において、エネルギーが低いほど入射強度は強い。このため、上記の条件を満たす Ir 核プローブを考えると、Table 1 は ^{193}Ir が放射光メスバウアー分光を行う上で最適な核種であることを示している。

Table 1. Nuclear parameters of Ir Mössbauer nuclei [2]

Probe Nuclei	Resonant Energy (keV)	Nuclear Ground State	Nuclear Excited State	Lifetime of the Excited State (ns)	Natural Abundance (%)
^{191}Ir	82.3	$I = 3/2$	$I = 1/2$	3.9	38.5
	129.4	$I = 3/2$	$I = 5/2$	0.09	
^{193}Ir	73.0	$I = 3/2$	$I = 1/2$	6.2	61.5
	138.9	$I = 3/2$	$I = 5/2$	0.08	

3. 実験配置

^{193}Ir 放射光メスバウアー分光は、SPring-8 の BL09XU で実施した[4]。Fig. 1 は挿入光源で発生した X 線をビームラインの前置モノクロメータ Si(3 3 3)反射を用いて分光した後の下流側、試料直前の実験配置を示している。ビームラインに設置された前置モノクロメータの分光結晶では、Si(3 3 3)で分光された X 線以外にほぼ同じ角度で分光される3倍の波長をもつ X 線も同時に取り出される。このため、同時に取り出された長い波長の取り除くために試料直前に配置した Si(2 2 0) を用いてさらに分光して試料に照射する。試料を透過する X 線をトランスデューサ

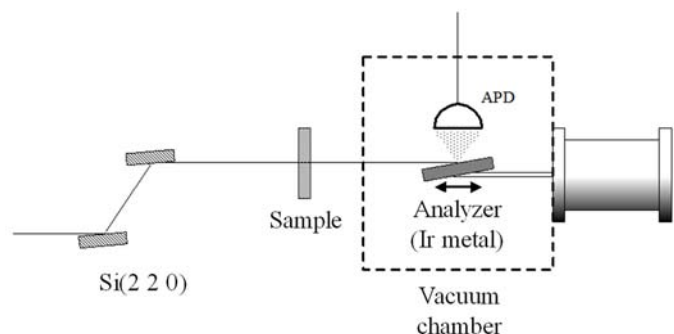


Fig. 1. Schematic drawing of the experimental setup of the ^{191}Ir SR Mössbauer spectroscopy.

ーに装着したアナライザーから散乱される内部転換電子をアナライザーと同一真空中に装着したアパランシェ・フォトダイード検出器 (APD 検出器) で計数し、スペクトルを測定した。試料には、Ir 金属、IrO₂ 及び Ca₅Ir₃O₁₂ を用いた。アナライザーには、シングルラインであることが知られている Ir 金属を使用した[5]。放射光では、その指向性により試料と異性体シフトの基準物質であるアナライザーとの距離を離しても立体角によるビーム強度の減衰が小さいため、試料及びアナライザーはそれぞれ独立したパルスチューブ冷凍機付のクライオスタットで冷却した。このように、試料とアナライザーに対して独立したクライオスタットを用意することで、それぞれの温度を個別に制御できる環境を整備した。

照射される X 線のほとんどは電子と散乱するため、放射光メスバウアー分光測定 of 信号として検知する核共鳴散乱と電子散乱の信号を区別する必要がある。本研究では電子散乱より原子核の寿命により試料から遅れて散乱される核共鳴散乱の信号を観測するために、1.966 ns 間隔の 11 個の X 線パルスが試料に到達した後に 145.5 ns の X 線パルスの間隔を有している SPring-8 の C モードを利用して実験を行った[6]。¹⁹³Ir のように内部転換係数が比較的大きい核種では[2]、共鳴エネルギーの X 線に加えて、L 系列の蛍光 X 線や内部転換電子、Auger 電子が核共鳴を観測するプローブとして利用される。このような内部転換過程で生じる蛍光 X 線や内部転換電子等を観測に用いる場合には、Fig. 1 に示すようにアナライザーと検出器が同一真空チャンバーの中に設置することで効率的な測定が実現できる[7]。一方で、放射光メスバウアー分光においては、スペクトルの線幅や形状に試料やアナライザーの厚さが影響する[8]。できるだけ狭い線幅でのスペクトルを観測するために、本研究では内部転換電子だけをプローブとして観測し、スペクトルを得た。

メスバウアー・スペクトルの速度校正はレーザー干渉計を用いて行った。異性体シフトは、アナライザーに用いた Ir 金属の異性体シフトを基準とした。各スペクトルの測定には凡そ 6 時間要した。

4. 実験結果

Ir 金属及び IrO₂ の ¹⁹³Ir 放射光メスバウアー・スペクトルを Fig. 2 に示す。Ir 金属及び IrO₂ は Lorentz 関数で再現することができた。Ir 金属の異性体シフトを基準とした IrO₂ の異性体シフト (*I. S.*) 及び核四極子相互作用 (*Q. S.*) の大きさは Table 2 の通りである。得られた結果は、報告されている RI 線源によるメスバウアー分光[5]、及び放射光を用いて量子うなりから超微細相互作用を議論する核共鳴前方散乱実験[9]と良い一致を示した。また、冷凍機による振動については、以下に示す結果から本研究で行った ¹⁹³Ir 核においては影響がないと結論付けられる。Fig. 2 から得られた線幅は Ir 金属及び IrO₂ においてそれぞれ 0.78 ± 0.16 mm/s 及び 0.77 ± 0.8 mm/s であった。観測された共鳴線の線幅は、自然幅 0.60 mm/s に比べて 30%程度広い。しかしながら、放射光メスバウアー分光では観測されるスペクトルの線

Table 2. Mössbauer parameters of Ir metal and IrO₂ obtained by ¹⁹³Ir SR-based Mössbauer spectra at 7 K.

Sample	<i>I. S.</i> (mm / s)	<i>Q. S.</i> (mm / s)	FWHM (mm / s)
Ir metal	0.00 ± 0.06	-	0.78 ± 0.16
IrO ₂	- 0.93 ± 0.03	2.63 ± 0.05	0.77 ± 0.08

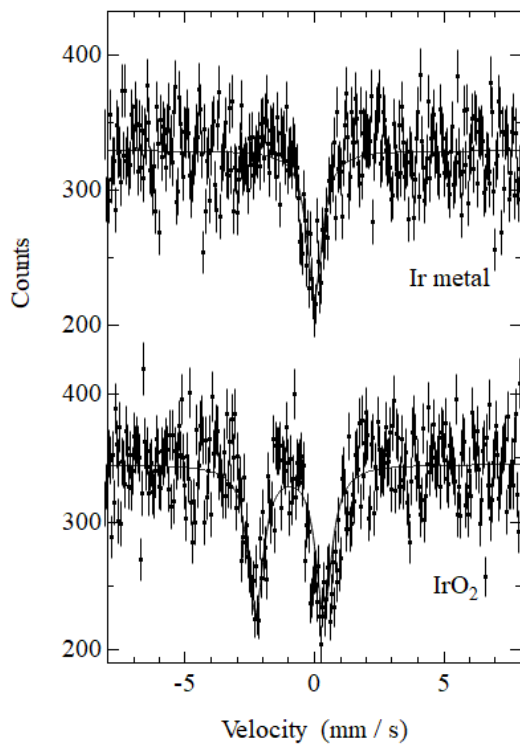


Fig. 2. ^{193}Ir SR Mössbauer spectra of Ir metal and IrO_2 at 7 K.

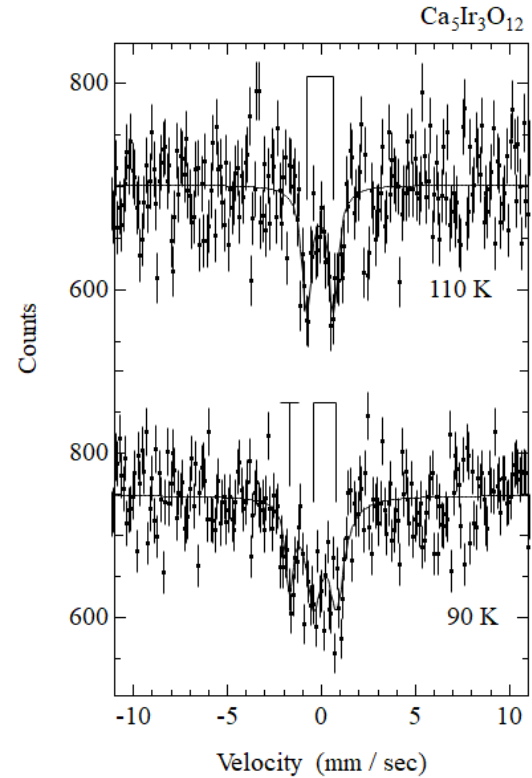


Fig. 3. ^{193}Ir SR Mössbauer spectra of $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ at 110 and 90 K.

幅が入射 X 線のパルス構造や計測する時間窓の長さ (X 線パルス照射後に計測を始める時刻から計測を終了する時刻までの時間) に依存する[8]。 ^{193}Ir 核の第 1 励起準位 (73.0 keV) の励起準位の寿命 6.2 ns と同程度の励起準位の寿命を有する ^{149}Sm 核 (励起準位寿命 : 7.6 ns) を参考にすれば、C モードを利用して、11 個の連続する X 線の最後パルスから 6 ns 以降の信号を積算した場合に期待される線幅は自然幅より 30% 程度広いことが期待される[8, 10]。このことから、観測されたスペクトルの線幅は冷凍機の振動による影響をほぼ受けていないことが明らかとなった。

本研究では、試験測定として $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ の ^{193}Ir 放射光メスバウアー分光測定も行った。 $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ は六方晶系 (空間群 : $P\bar{6}2m$) の結晶構造を有し、 IrO_6 八面体が辺共有し、Ir の部分格子が c 面内において三角格子を形成することが知られている[11]。これまでに 105 K で 2 次相転移を示し、7.8 K で反強磁性秩序を示すことが報告されているが[11]、105 K での相転移の詳細は未解明である。そこで、105 K での相転移の起源を明らかにするために 90 K と 110 K での ^{193}Ir 放射光メスバウアー・スペクトルを測定した。Fig. 3 に示したメスバウアー・スペクトルからわかるように、相転移より高い 110 K では 1 組のダブルットが観測され、相転移より低い 90 K では 1 組のダブルットと 1 本のシングレットでスペクトルを再現することができた。観測された異性体シフト及び核四極子相互作用の大きさは Table 3 の通りである。110 K で観測された異性体シフトは $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ における Ir の形式価数 14/3 価に相当する。また、90 K で観測されたシングレット成分の異性体シフトは 5 価、ダブルット成分の成分の異性体シフトは 4 価に相当する[12]。このことは、105 K の相転移において $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ の Ir の価数が平均価数 13/4 価の中間価数状

Table 3. Mössbauer parameters of $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ at 90 and 110 K obtained by ^{193}Ir SR-based Mössbauer spectroscopy.

Temperature (K)	I. S. (mm / s)	Q. S. (mm / s)	Intensity Ratio (%)
110	- 0.07 $\pm$ 0.05	1.42 $\pm$ 0.09	100
90	- 1.70 $\pm$ 0.07	-	17 $\pm$ 13
	0.20 $\pm$ 0.07	1.21 $\pm$ 0.11	83 $\pm$ 13

態から整数価数である 4 価及び 5 価への電荷不均化を生じていることを示している。

5. まとめ

本研究を通じて、 ^{193}Ir 核による放射光メスバウアー分光においてパルスチューブ冷凍機を用いた He 循環式クライオスタットで測定可能であることが示せた。 $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ の物性については、7.8 K での磁気転移に関する知見を得るための低温での測定を含めて、今後も継続した研究が必要である。一方で、 ^{193}Ir 核のような高エネルギーの共鳴エネルギーを有する核種において同様のセットアップを用いて計測が可能なことも本研究を通じて明らかにすることができた。これまでに報告例のある核種 ^{61}Ni や ^{174}Yb に加えて[7, 13-16]、類似の性質を有する核種、具体的には自然幅が 0.5 mm / s 程度かそれ以上の核種については、試料温度は ~ 7 K 以上、アナライザー温度は ~ 15 K 以上の条件であれば、本稿で報告したような液体ヘリウムを使わずに放射光メスバウアー分光が SPring-8 で実施することが可能である。また、独立したクライオスタットを用意することで、アナライザー側の無反跳分率を維持したままスペクトルを測定することが可能となる。観測されるスペクトルの吸収強度は試料とアナライザー双方の無反跳分率の積に比例することを考えると、本稿で報告した計測系の利点である。核 γ 線が全立体角方向に放射される RI 線源を励起光として利用した場合には、試料と RI 線源の距離が近接させる必要がある。この計測条件では、試料温度の上昇させた場合に RI 線源の温度上昇することも避けられない。本稿で報告した計測系では、放射光の指向性を利用して、RI 線源を用いた実験では困難であった試料温度の上昇に伴う異性体シフトの基準物質であるアナライザーの温度の上昇を避けることが可能となる。その結果、今回導入した He 循環式クライオスタットのシステムを利用することで、高エネルギーの共鳴エネルギーを有する核種でも比較的高温までメスバウアー・スペクトルの測定を行うことも可能となることが期待される。

謝辞

本研究は、JASRI の依田芳卓氏、九州工業大学の花手洋樹及び松平和之各氏との共同研究である。また、本研究を実施するにあたり計測技術に関して助言やご協力いただいた弘前大学の増田 亮氏、兵庫県立大学の小林寿夫氏に感謝いたします。本研究は SPring-8 の採択課題（2020A2024 及び 2020A2078）の下で実施した。

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] N. N. Greenwood and T. C. Gibb: “Mössbauer Spectroscopy”, Chapman and Hall Ltd (1971).
- [3] R. L. Mössbauer: Z. Physik **151**, 124 (1958).
- [4] Y. Yoda, M. Yabashi, K. Izumi, X. W. Zhang, S. Kishimoto, S. Kitao, M. Seto, T. Mitsui, T. Harami, Y. Imai, and S. Kikuta: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. **715**, A467 (2001).
- [5] U. Atzmony, E. R. Bauminger, D. Lebenbaum, A. Mustachi, and S. Ofer: Phys. Rev. **163**, 314 (1967).
- [6] http://www.spring8.or.jp/ja/users/operation_status/schedule/bunch_mode
- [7] R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, F. Iga, and M. Seto: Appl. Phys. Lett. **104**, 082411 (2014).
- [8] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, and Y. Yoda: J. Phys.: Conf. Ser. **217**, 012002 (2010).
- [9] P. Alexeev, O. Leupold, I. Sergueev, M. Herlitschke, D. F. McMorro, R. S. Perry, E. C. Hunter, R. Röhlberger and H.-C. Wille: Sci. Rep. **9**, 5097 (2019).
- [10] S. Tsutsui, R. Masuda, Y. Yoda, and M. Seto: Hyperfine Interact. **239**, 50 (2018).
- [11] M. Wakeshima, N. Taira, Y. Hinatsu, and Y. Ishii: Solid State Commun. **125**, 311 (2003).
- [12] G. Demazeau, D.-Y. Jung, J.-P. Sanchez, E. Collineau, A. Blaise, L. Fournes: Solid State Commun. **85**, 479 (1993).
- [13] R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, K. Hosoi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, and M. Seto: Sci. Rep. **6**, 20861 (2016).
- [14] T. Segi, R. Masuda, Y. Kobayashi, T. Tsubota, Y. Yoda and M. Seto: Hyperfine Interact. **237**, 7 (2016).
- [15] R. Masuda, H. Kobayashi, Y. Aoyama, M. Saito, S. Kitao, H. Ishibashi, S. Hosokawa, T. Mitsui, Y. Yoda, H. Kitagawa, and M. Seto: Hyperfine Interact. **239**, 11 (2018).
- [16] M. Oura, S. Ikeda, R. Masuda, Y. Kobayashi, M. Seto, Y. Yoda, N. Hirao, S. I. Kawaguchi, Y. Ohishi, S. Suzuki, K. Kuga, S. Nakatsuji and H. Kobayashi: Physica B **536**, 162 (2018).

放射性セシウムの除染と土壌中の鉄の酸化還元状態

Decontamination of Radioactive Cesium and the Redox State of Iron in the Soil

広島大 N-BARD¹、広島大院先進理工²

中島 覚^{1,2}、バスキトリヨノ¹、稲田 晋宣¹

S. Nakashima^{1,2}, T. Basuki¹, and K. Inada¹

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

²Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.

1. はじめに

2011 年 3 月に福島第一原子力発電所の事故が発生した。放射線災害は環境への影響だけでなく、人体への影響、社会への影響が甚大である。このような放射線災害からの復興には一つの学問分野だけでなく、インターディシプリナリーでマルチディシプリナリーなアプローチが重要となる。さらにこの問題は日本一国の問題ではなく、国際的な問題でもある。このような放射線災害からの復興を担える人材を養成するため、大学院リーディングプログラム「放射線災害による人と社会の破綻から復興を担うグローバル人材育成」が広島大学に設置された¹⁾。このプログラムの中で私たちは、日本海、オホーツク海での放射性セシウムの移行^{2~4)}、土壌からコメへの放射性セシウムの移行^{5~8)}、周辺流域から湖への放射性セシウムの移行^{9,10)}を研究してきた。

福島第一原子力発電所事故直後から除染は重要な課題であった¹¹⁾。除染には、物理的除染、化学的除染、生物学的除染がある。これまでは物理的除染が主であった。化学的除染は酸などを使用することが多く、現場で使用するには克服しなければならない課題がある。しかしながら、温和な条件で除染することが可能になれば大変有用となる。生物学的除染は温和な除染が期待されるが、除染効率などに問題がある。私たちは最近、セシウム耐性バクテリアの単離に成功した¹²⁾。このバクテリアは *Bacillus* 属であり、セシウムを吸収する。その吸収の程度は共存する K 濃度に影響を受ける。また、セシウム耐性があるために、逆にセシウム吸収量が少ないことも分かった。しかしながら、このバクテリアによるセシウム除去率は、硫酸を用いた場合と同程度であった。このバクテリアを用いた除染では、土壌は当初中性であったが除染後は少し塩基性になっていた。この変化を理解するために、除染後の土壌の⁵⁷Fe メスバウアー測定を行い、その原因について検討した。

2. 実験

土壌は室温で乾燥し、その後乾燥機を用いて 105℃でさらに乾燥した。この土壌を分級し、粒径が 75 μm より小さい土壌を用いた。この土壌にセシウム (¹³⁷Cs) を吸着させた。バクテリアを用いた除染、硫酸を用いた除染、コントロール実験を行った。土壌 0.5g を 40ml の容器に入れた。バクテリアを用いた除染では、5 ml の濃縮したバクテリア溶液を加え、pH は 7 に調製した。コントロール実験では水を用いて除染した。酸での除染では、4M H₂SO₄を加えて pH を 2 にして除染を行った。バイオシェイカーで 120 rpm、25 °C で攪拌した。サンプルを 0.5, 1, 2, 3, 9, 15 時間ごとに採取して¹³⁷Cs 測定に供した。採取したものを 4000 rpm で 3 時間遠心分離し、上澄み液を濾過して井戸型 NaI シンチレーション検出器 (オートウエル) で¹³⁷Cs 測定を行った。pH は pH メータを用いて測定した。除染後の土壌は通常の方法でメスバウアー測定した。

3. 結果と考察

除染の結果は、論文で報告した結果¹²⁾と同じであった。すなわち、バクテリアを用いた放射性セシウムの除染率は硫酸を用いた場合と同程度であり、水を用いた場合に比べて高かった。pH は最初7であったが、バクテリアを用いて除染した後は、9付近になった。

図1に水を用いて除染した土壌(コントロール)の室温での⁵⁷Fe メスバウアースペクトルを示す。Fe(II)とFe(III)が観測されており、磁性成分

は観測されていない。面積強度よりそれぞれの成分の割合を求めた。その結果、19 %がFe(II)であった。バクテリアを用いて除染した土壌も硫酸を用いて除染した土壌も同様の⁵⁷Fe メスバウアースペクトルを与えた。硫酸を用いて除染した土壌ではコントロールに比べて Fe(II)の割合が減少した。一方、バクテリアを用いて除染した土壌は、コントロールに比べて Fe(II)の割合がわずかに上昇する傾向がみられた。

面積強度の変化はわずかであるため、性急に結論を出すのは危険であるが、次のように考察した。純粋なFe(OH)₃は存在しないとされているが、ここではFe(III)を形式的にFe(OH)₃と記載する。メスバウアースペクトルのわずかな変化より、バクテリアで除染することにより、土壌中のFeは



のような変化が起きた可能性がある。この時生じたOH⁻よりバクテリア除染後の土壌のpHが上昇した可能性がある。

参考文献

- 1) <https://phoenixprogramlp.hiroshima-u.ac.jp>
- 2) Y. Nabae, S. Miyashita, and S. Nakashima, *Radiat. Saf. Manage.*, **15**, 9-14 (2016).
- 3) Y. Nabae, S. Miyashita, and S. Nakashima, *Radiat. Saf. Manage.*, **16**, 8-12 (2017).
- 4) Y. Nabae, M. Tsujimoto, S. Miyashita, and S. Nakashima, *Radioisotopes*, **67**, 573-581 (2018).
- 5) M. Tsujimoto, S. Miyashita, N. T. Hai, and S. Nakashima, *Radiat. Saf. Manage.*, **15** 1-8 (2016).
- 6) M. Tsujimoto, S. Miyashita, H. T. Nguyen, and S. Nakashima, *Radiat. Saf. Manage.*, **19**, 10-22 (2020).
- 7) N. T. Nguyen, M. Tsujimoto, S. Miyashita, and S. Nakashima, *Radioisotopes*, **68**, 13-18 (2019).
- 8) H. T. Nguyen, M. Tsujimoto, and S. Nakashima, *Hyperfine Interactions*, **240**, 122 (2019).
- 9) T. Basuki, S. Miyashita, M. Tsujimoto, and S. Nakashima, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **316**, 1039-1046 (2018).
- 10) T. Basuki, W. C. Bekelesi, M. Tsujimoto, S. Nakashima, *Radiat. Saf. Manage.*, **19**, 23-34 (2020).
- 11) 例えば、<http://khjosen.org/>
- 12) T. Basuki, K. Inada, and S. Nakashima, *AIP-CP*, **2295**, 020007 (2020).

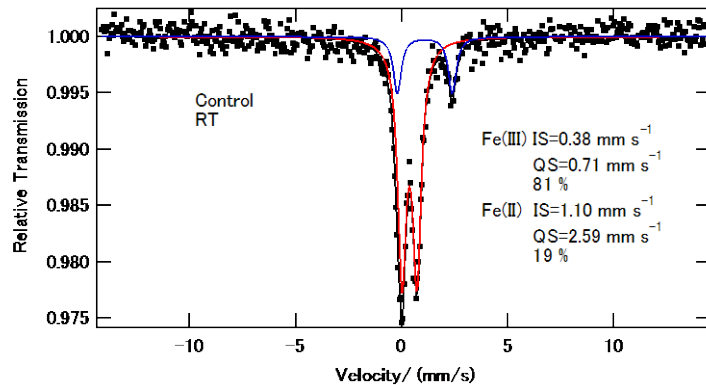


図1 水を用いて除染した土壌の⁵⁷Fe メスバウアースペクトル

ミュオンを用いた鉄の化学状態分析

Non-destructive identification of chemical state for iron compounds by muon

阪大院理¹、京大複合研²、阪大 RCNP³、大同大⁴

二宮和彦¹、梶野芽都¹、南部明弘¹、稲垣誠²、工藤拓人¹、寺田健太郎¹、
佐藤朗¹、友野大³、川島祥孝³、酒井陽一⁴、高山努⁴、篠原厚¹

K. Ninomiya¹, M. Kajino¹, A. Nanbu¹, M. Inagaki², T. Kudo¹, K. Terada¹, A. Sato¹,
D. Tomono³, Y. Kawashima³, Y. Sakai⁴, T. Takayama⁴ and A. Shinohara¹

¹Graduate School of Science, Osaka University

²Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

³Research Center for Nuclear Physics, Osaka University

⁴Department of Chemistry, Daido University

1. はじめに

ミュオンは電子と同じ電荷と、およそ 200 倍大きな質量をもった素粒子である。ミュオンは物質中で原子核に束縛されて原子軌道を作り、ミュオン原子を形成する。ミュオン原子からは、電子の 200 倍高いエネルギーを持ったミュオン特性 X 線が放出される。このような高エネルギーの X 線は、非常に透過力が高く、ミュオン原子を用いた物質内部の非破壊元素分析法の開発が行われている[1]。本研究では、ミュオン原子形成における化学的な影響を利用して、元素分析だけでなく元素の化学状態分析が可能ではないかと考えた。そこで γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の混合物である砂鉄の分析を想定して、それぞれについてミュオン特性 X 線の放出確率を詳細に調べた。

2. 実験

ミュオン実験は、大阪大学核物理研究センター MuSIC-M1 ビームラインにおいて実施した。アルミニウム製のホルダーに γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ を充填し、ミュオンをそれぞれの試料 4 時間照射した。放出されたミュオン特性 X 線を、2 台の Ge 半導体検出器を用いて測定した[2]。

3. 結果と考察

表 1 に得られたミュオン特性 X 線の強度比を示す。 γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ で、鉄のミュオン特性 X 線強度は化学状態により違いがあることが明らかとなった。具体的には、(2p-1s)のミュオン特性 X 線強度で規格化すると、(3p-1s)、(10p>-1s)の強度比は 5%以上異なっていた。これらのミュオン特性 X 線強度に注目することで、砂鉄中の組成を非破壊で調べることが可能であることが分かった。

参考文献

[1] Bull. Chem. Soc. Jpn. **85**, 228-230 (2012).

[2] J. Radioanal. Nucl. Chem. **324**, 403-408 (2020)

表 1 : γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の 1 秒当たりの鉄のミュオン特性 X 線放出強度

	γ -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
Fe(2-1)	144.0 ± 0.9	204.5 ± 1.1
Fe(3-1)	16.8 ± 0.4	22.1 ± 0.5
Fe(4-1)	5.6 ± 0.3	7.9 ± 0.4
Fe(5-1)	3.7 ± 0.3	5.4 ± 0.3
Fe(6-1)	4.0 ± 0.3	5.8 ± 0.3
Fe(7-1)	3.7 ± 0.3	5.2 ± 0.4
Fe(8-1)	2.5 ± 0.3	3.5 ± 0.3
Fe(9-1)	3.3 ± 0.3	4.6 ± 0.3
Fe(>10-1)	12.5 ± 0.5	15.1 ± 0.6

ポジトロニウム寿命測定法を用いた MOFs の空孔の研究

Probing the Open Spaces in MOFs with Positronium Lifetime Spectroscopy

東邦大理¹、東京学芸大教育²

上田大生^{1,2}、佐藤公法²、北澤孝史¹

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

¹Department of Chemistry, Toho University.

²Department of Environmental Sciences, Tokyo Gakugei University.

1. はじめに

Metal Organic Frameworks (MOFs)は金属イオンと有機配位子から成るポリマー型錯体の総称である。MOFs の有用性は構成する金属イオンと有機配位子の選び方次第で細孔サイズを自由にデザインできる点と、自己集積反応で合成できる点にある。また、一部の化合物では吸着前後で細孔サイズの変化する例や[1], 温度や圧力等の外部刺激によって中心金属の磁性が変化する機能のある例[2]も報告されている。その中で, Hofmann 型 MOFs は八面体 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アル位に配位する配位子から成る構造を取り, アキシアル位の配位子に直線的な 2 座配位子である Pyrazine の様な pillar 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[3-6]。3D Hofmann 型 MOFs の一般式は $\{M(\text{pillar})[M'(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cd}$; $M' = \text{Ni, Pd, Pt}$)で表される。

以下中心金属と pillar がわかる形で合成した試料については, 以下のように省略形で記すこととする。「八面体 6 配位中心-平面 4 配位中心 (アキシアル位配位子)」(例: $\{\text{Fe}(\text{Pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n = \text{Fe-Ni (pz)}$)。本研究では, 中心金属を変えた数種類の 3D Hofmann 型 MOFs を 2 通りの方法で合成し, Ps 寿命測定法を用いてその空孔サイズを評価した。

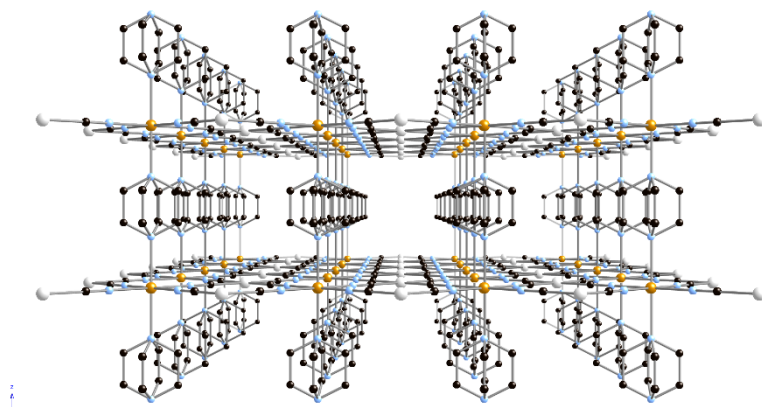


Fig. 1 $\{\text{Fe}(\text{Pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_n$ の構造

2. ポジトロニウム寿命測定法

陽電子と電子が水素元素様に準安定的に結合した状態をポジトロニウム(Ps)と言う。Ps には、陽電子-電子のスピンの平行な o -Ps と、スピン反平行な p -Ps がある。真空中での固有寿命は、 o -Ps が約142 ns, p -Ps が約125 psである。物質中の空孔で o -Ps は空孔を構成する原子に付随する電子と消滅し、寿命が数 ns まで短くなる。この消滅プロセスを o -Ps ピックオフ消滅と言う。 o -Ps ピックオフ消滅の寿命は空孔のサイズと相関するため、この寿命を測定することで、空孔サイズを評価することができる。これを Ps 寿命測定法と言う。本研究では陽電子線源として β^+ 壊変する RI の ^{22}Na を用いた。測定は Fig. 2 に示す装置で行った。 ^{22}Na は β^+ 壊変後 $^{22}\text{Ne}^*$ から速やかに脱励起し、その際 1.28 MeVの γ 線を放出する。この γ 線を陽電子が物質に入射したスタート信号として検出し、物質中の消滅サイトの電子と消滅したときに放出される511 keVの消滅 γ 線をストップ信号とした。デジタルオシロスコープを用いたデジタル計測システムにより、スタート信号とストップ信号の時間差から陽電子平均寿命を求めた。 o -Ps ピックオフ消滅の寿命時間 $\tau_{o\text{-Ps}}$ は Tao-Eldrup のモデルに示される空孔半径 R の大きさに依存する[7-8]：

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

ここで、 $R_0 = R + \Delta R$ であり、 $\Delta R = 0.166 \text{ nm}$ は o -Ps の陽電子が消滅するときを感じる自由体積空間の電子層の厚さを示す。陽電子線源にはカプトン薄膜で覆われた ^{22}Na を使い、試料粉末に埋めて測定を行った。陽電子寿命スペクトルからのサイズ分布は LT コードを用いて評価した[9]。

3. 合成

合成は、直接法と接触法の2つの方法を行った。直接法では、 M^{2+} イオンを含む塩 (1.00 mmol) を水 100 mL に溶かし、滴下漏斗に入れ、 $\text{K}_2[\text{M}'(\text{CN})_4]$ (1.00 mmol) と Pyrazine (1.00 mmol) を水 (50 mL)/エタノール (50 mL) の混合溶媒に溶かした溶液に約1時間かけて滴下しながら攪拌した。この時、滴下量が半分を越したあたりで沈殿が生成し始めた。滴下後は、吸引ろ過し、3時間真空乾燥して粉末結晶を得た。接触法では、0.01 mol/Lの M^{2+} イオン水溶液20 mLを50 mLサンプル管に加え、その上に $\text{K}_2[\text{M}'(\text{CN})_4]$ と Pyrazine がそれぞれ0.01 mol/Lとなっている水/エタノールが1:1の溶媒を用いた溶液をパスツールピペットで注意深く注ぎ2液の間に境界面を形成した。結晶は境界面でゆっくり成長し、約2週間静置することで粉末結晶もしくは単結晶が生成した。吸引ろ過し、3時間真空乾燥して粉末結晶を得た。化合物の同定は、CHN 元素分析、熱重量測定(TG)、および粉末X線回折測定により行った。この方法で Ni-Ni (pz), Ni-Pd (pz), Ni-Pt (pz), Fe-Ni (pz) の4種類を合成した。

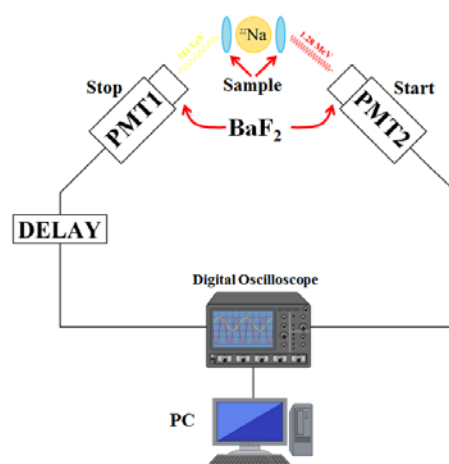


Fig. 2 ポジトロニウム寿命測定の装置

4. 結果と考察

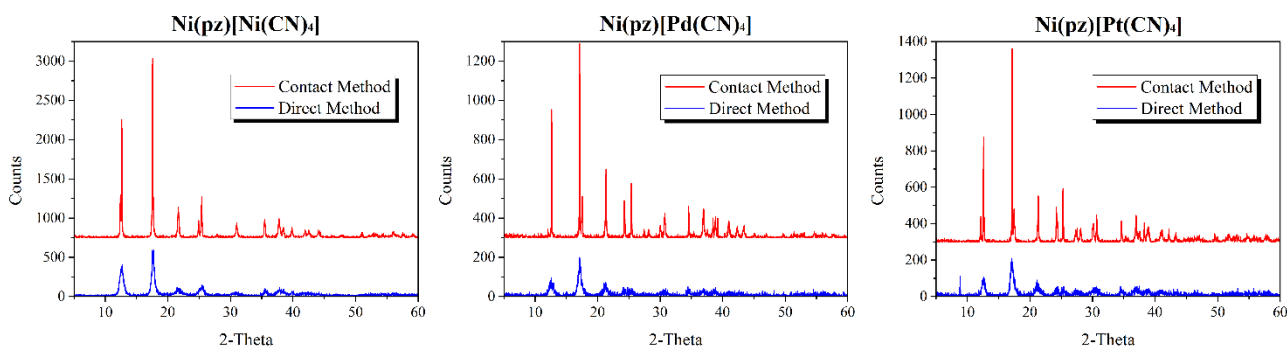


Fig. 3 Ni^{2+} を八面体6配位中心に持つ試料の粉末X線回折測定の結果

Fig. 3に示す粉末X線の結果から、八面体6配位中心が Ni^{2+} の接触法によって合成された試料は直接法によって合成された試料よりもピークの半値幅が明らかに減少しており、シェラーの式より結晶子のサイズが増加していることがわかった。**Fe-Ni (pz)**においても同様の結果が得られており、接触法による合成では系によらず、結晶子サイズの大きな結晶を作ることができる事を確認した。この結果が得られた4化合物8試料に対し行ったPs寿命測定の結果は、**Ni-Ni (pz)**と**Fe-Ni (pz)**に関しては接触法による試料の方が*o*-Psの生成率が增大していた。**Ni-Pd (pz)**では直接法による試料の方で空孔サイズ測定に有意な量の量の*o*-Psの生成が検出できなかった。**Ni-Pt (pz)**では接触法による試料、直接法による試料ともに、測定に有意な量の量の*o*-Psの生成が検出できなかった。このことから、接触法による試料は直接法による試料に比べて空孔量が増加していることがわかった。

5. まとめ

本研究において、3D Hofmann型MOFsの**Ni-Ni (pz)**、**Ni-Pd (pz)**、**Ni-Pt (pz)**、**Fe-Ni (pz)**の4種類を接触法と直接法により合成し、粉末X線回折測定の結果から結晶子サイズの変化を調べた。結果として、接触法による合成では、直接法による合成より結晶子サイズの大きな結晶を作ることができる事を確認した。また、Ps寿命測定の結果から、化合物中の空孔量も接触法による試料の方が多いことが確認できた。多孔質材料として応用していく上で、空孔量の多い化合物である方がその有用性は高く、この合成法がそのような場面で今後利用できることが期待される。

参考文献

- [1] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama and S. Kitagawa: *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 428.
- [2] T. Kitazawa: Synthesis and Applications of New Spin Crossover Compounds, *J. crystals* (2019).
- [3] V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar and J. A. Real: *Inorg. Chem.* **40** (2001) 3838.
- [4] I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martinez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gülich and J. A. Real: *Angew. Chem.* **120** (2008) 6533.
- [5] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakai and S. Kitagawa: *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 4767.
- [6] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellow, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. Létard and C. J. Kepert: *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 10998.
- [7] S. J. Tao: *Chem. Phys.* **56** (1972) 5499.
- [8] M. Eldrup, D. Lightbody and J. N. Sherwood: *Chem. Phys.* **63** (1981) 51.
- [9] J. Kansy: *Nucl. Instr. And Meth. A.* **374** (1996) 235.

KISS、MRTOF を用いた核分光実験の現状

Present status of nuclear spectroscopic experiments using KISS and MRTOF

高エネルギー加速器研究機構 素粒子原子核研究所 和光原子核科学センター

渡辺裕、短寿命核グループ

Y. Watanabe for KEK RNB group

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

1. はじめに

KEK 和光原子核科学センター(WNSC)では理研に設置した元素選択型質量分離器(KEK Isotope Separation System: KISS)^{1), 2)}の共同利用を行っている。KISS は多核子移行(Multi-Nucleon Transfer: MNT)³⁾などの核反応で生成した RI をアルゴンガス中で熱化してレーザー共鳴イオン化により元素選択的にイオンビームとして取り出すことのできるユニークな施設であり、従来の方法ではイオン化が困難であった耐火金属元素の核分光実験を実施している。KISS および韓国基礎科学研究院(IFS)と共同で開発した多重反射型飛行時間測定式質量分離器(Multi-Reflection Time-Of-Flight mass spectrograph: MRTOF)を用いた最近の核分光実験について報告する。

2. ^{195}Os と ^{187}Ta の核異性体のガンマ線核分光

KISS で引き出されたイオンビームは厚さ $12.5\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ蒸着マイラーテープに停止され、壊変により放出されるベータ線、X 線、内部転換電子を多重セグメント式ガス比例計数管(Multi-Segmented Proportional Gas Counter: MSPGC)⁴⁾で検出し、ガンマ線を韓国 IFS との共同研究で設置したクローバー型ゲルマニウム検出器で検出することによりガンマ線核分光を実施している。

Fig. 1 に ^{136}Xe ビームと ^{198}Pt 標的の MNT 反応で生成した ^{195}Os の核異性体の崩壊スキームを示す^{5), 6)}。KISS の測定により半減期 $47(3)$ 秒の核異性体と 4 つのガンマ遷移が新たに発見され、複数のガンマ線の同時計数情報、ガンマ遷移の強度、内部転換係数の計算値(図中の α)⁷⁾から崩壊スキームを構築することができ、プロレート変形した $13/2^+$ からオブレート変形した基底状態の回転バンドへの核異性体遷移が示唆されている。

Fig. 2 は ^{136}Xe ビームと天然 W 標的の MNT 反応で生成された ^{187}Ta の核異性体の崩壊スキームを示している⁸⁾。半減期 $7.3(6)$ 秒の核異性体が初めて観測され、理論計算から $K^\pi = 25/2^-$ の K 核異性体と示唆されており、プロレート変形を保って基底状態まで遷移していること

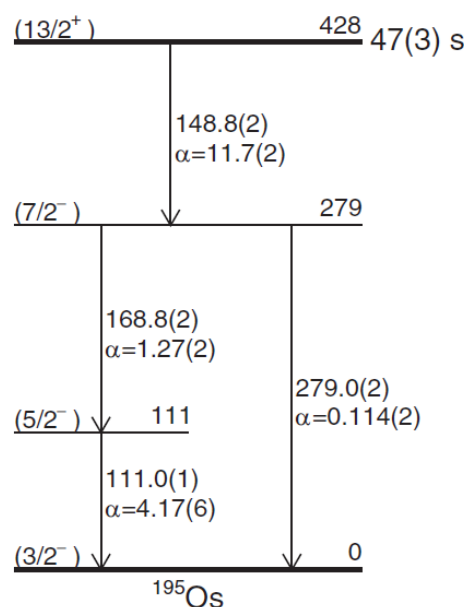


Fig. 1 Level scheme for the decay of the $13/2^+$ isomeric state in ^{195}Os . (from Ref. ⁶⁾)

が分かった。核異性体遷移により生成される $K^\pi = 9/2^-$ の回転バンドでは軸対称性の弱い破れが観測されており、中性子数 116 近傍に予測されるオスミウム同位体のプロレート変形からオブレート変形への変化の兆候が見られている。

3. $^{196,197,198}\text{Ir}$ と $^{194,196}\text{Os}$ のレーザー分光

KISS では RI のイオン化に 2 段階のレーザー共鳴法を用いており、一つ目のレーザーで原子の励起状態に励起させ、二つ目のレーザーでイオン化する。励起レーザーの波長を変えることで超微細構造 (Hyper-Fine Structure: HFS) の測定を行い、同位体シフト、核磁気双極子モーメント、核電気四重極モーメントを導出することができる。 ^{136}Xe ビームと

^{198}Pt 標的の MNT 反応で生成した $^{196,187,198}\text{Ir}$ および $^{194,196}\text{Os}$ に対して超微細構造の測定を行った^{9), 10)}。

$^{196,187,198}\text{Ir}$ では MSPGC でベータ線を検出し、励起レーザーの波長を変化させて HFS スペクトルを測定した。Fig. 3 に ^{197}Ir の HFS スペクトルを示す。フィッティングにより $^{197}\text{Ir} (I^\pi = 3/2^+)$ の磁気双極子モーメントは $\mu = +0.27^{+0.10}_{-0.03} \mu_N$ と決定された。ここで μ_N は核磁子 $\mu_N = 5.05 \times 10^{-27} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ を表す。平均二乗核荷電半径の ^{191}Ir からの変位は測定された同位体シフトより $\delta\langle r_c^2 \rangle^{191,197} = +0.23(2) \text{ fm}^2$ となり、理論模型より四重極変形パラメータは $|\beta_2| = 0.07(2)$ と導出された。 $\beta_2 = +0.07(2)$ において実験で得られた磁気双極子モーメントが理論模型の計算値と良い一致を示し、 ^{197}Ir はプロレート変形していることが示唆された。 $^{196,198}\text{Ir}$ に関しては理論模型と実験データとの比較により、基底状態のスピンパリティが $I^\pi = 1, 2^-$ および $I^\pi = 1^-$ とそれぞれ示唆された。

$^{194,196}\text{Os}$ の超微細構造の測定では ^{194}Os の半減期が 6 年と長く、崩壊事象を計数することが困難である。

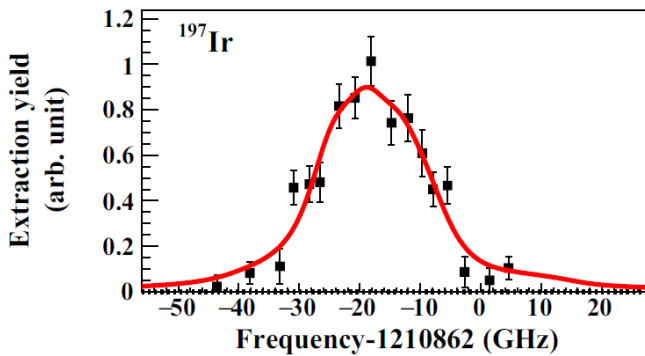


Fig. 3 HFS spectrum for ^{197}Ir with the best fit (red line) (from Ref. ⁹⁾).

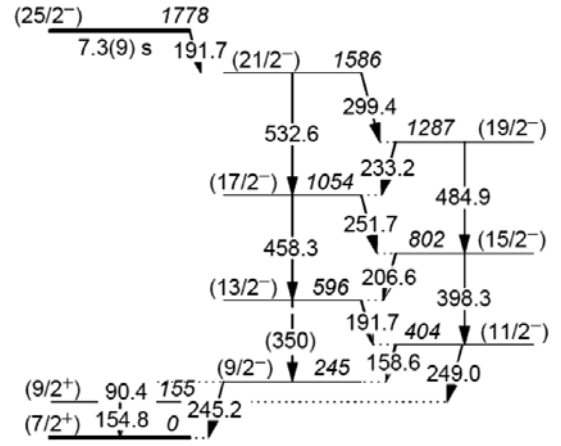


Fig. 2 Level scheme for the decay of the $25/2^-$ isomeric state in ^{187}Ta . (from Ref. ⁸⁾)

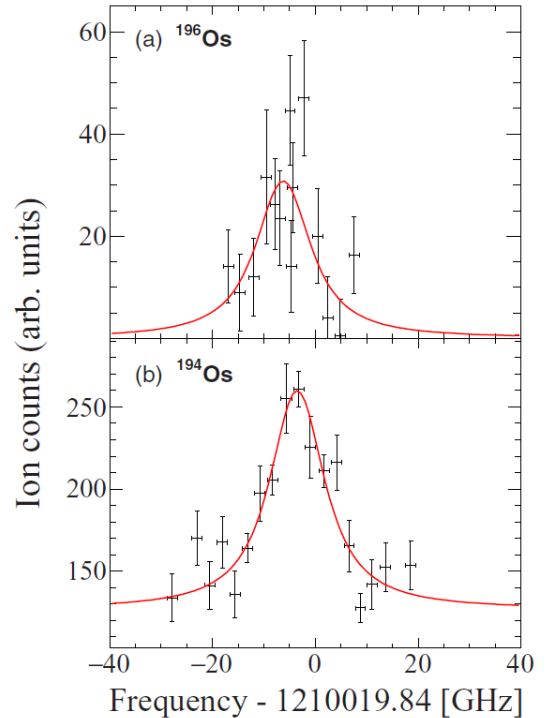


Fig. 4 HFS spectra for (a) ^{196}Os and (b) ^{194}Os with best fits (red lines) (from Ref. ¹⁰⁾).

KISS では韓国 IBS と共同で MRTOF を開発・製作し、12 万の質量分解能を達成している。MRTOF を用いた質量測定でバックグラウンド事象を除去し、 $^{194,196}\text{Os}$ の同位体を弁別して計数することで超微細構造の測定を実施した。Fig. 4 に $^{194,196}\text{Os}$ の HFS スペクトルを示す。導出された ^{194}Os の四重極変形パラメータは理論模型の計算値と良い一致を示し、オブレート変形していることを示唆している。一方、 ^{196}Os の四重極変形パラメータは理論模型の計算値と一致せず、三軸非対称な変形を示唆している。本測定により、寿命の長い希少 RI に対する超微細構造の測定に対して、MRTOF とレーザー共鳴イオン化の組み合わせが有効であることが示された。今後、ガスジェット内イオン化法の確立、レーザーの増強、MRTOF の質量分解能の向上などを行い、より高精度での超微細構造の測定を目指す。

参考文献

- 1) Y. Hirayama *et al.*, Nucl. Instrum. Methods B 353, 4 (2015)
- 2) Y. Hirayama *et al.*, Nucl. Instrum. Methods B 412, 11 (2017)
- 3) Y.X. Watanabe *et al.*, Phys. Rev. Lett. 115, 172503 (2015)
- 4) M. Mukai *et al.*, Nucl. Instrum. Methods A 884, 1 (2018)
- 5) Md. M. Ahmed, Doctoral thesis, Tsukuba Univ. (2019)
- 6) Y.X. Watanabe *et al.*, Phys. Rev. C 101, 041305(R) (2020); 103, 019902(E) (2021)
- 7) T. Kibédi *et al.*, Nucl. Instrum. Methods A 589, 02 (2008)
- 8) P.M. Walker *et al.*, Phys. Rev. Lett. 125, 192505 (2020)
- 9) M. Mukai *et al.*, Phys. Rev. C 102, 054307 (2020)
- 10) H. Choi *et al.*, Phys. Rev. C 102, 04309 (2020)

全立体角型クローバー検出器用 β 線検出器の試作と KUR-ISOL でのオンライン試験

Trial productions of β -detector for a 4π clover detector and
On-Line experiment using KUR-ISOL

名大院工¹、名大 RI センター²、京大複合研³

石川陽一郎¹、入江優香¹、金地真穂¹、柴田理尋²、谷口秋洋³

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

¹Graduate School of Engineering, Nagoya University

²Radioisotope Research Center, Nagoya University

³Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

1. はじめに

質量数 150 近傍の中性子過剰核には、半減期が短く収率が少ないため詳細な崩壊図式がないものが多く、これら核種の測定には、核分裂生成物の搬送量を多くし、高効率な測定をする必要がある。しかし、核分裂生成物の搬送量を多くすると、周辺のバックグラウンド(BG)が高くなり目的核種の強度の弱い γ 線が埋もれてしまう問題がある。そこで、 β - γ コインシデンス測定を行い BG を落とすためのクローバー検出器用の β 線検出器の開発を行った。本報告では、 β 線検出器の特性の評価と、本検出器とクローバー検出器を組み合わせ、京都大学原子炉付置オンライン同位体分離装置(KUR-ISOL)を利用して行った詳細な崩壊図式がない ^{154}Pr の崩壊 γ 線測定について報告する。

^{154}Pr は、KUR-ISOL で Kawase ら[1]によって半減期が 2.3 秒と決められ、その後、同グループの Toh ら[2]によって 9 個の励起準位と 12 本の γ 線を組み込んだ崩壊図式が報告されている。Q 値が 7.7 MeV であるのに対して、励起準位は 2.2 MeV、 γ 線の相対強度が 10%以上のものしか報告されていない。当時と本実験の実験条件を比較すると、ターゲットの ^{235}U の量は 8 倍、中性子束は同程度、Ge 検出器の台数は 3 台であるのに対してクローバー検出器は 1 台で 4 つの Ge 結晶を持ち、1332 keV における検出効率は 3 倍になっていることから、一桁以上効率の良い測定が可能となり、さらに相対強度が小さな γ 線まで見つけられると期待できる。

KUR-ISOL において β 線検出器とクローバー検出器を組み合わせ測定する場合、クローバー検出器の貫通孔に向かい合わせに 2 本の β 線検出器を設置し、その間に不安定核捕集用マイラーテープが確実に通る隙間を確保する必要がある。 ^{154}Pr は収率が非常に小さい核種であるため、できるだけ立体角を大きくすることが望ましい。Sharshar ら[3]の用いた β 線検出器は、72%の立体角、2 MeV 以上の β 線の効率が 35%以上ある。本研究で作成する β 線検出器は、80%以上の立体角と β 線の効率が 40%を持つ β 線検出器を作成した。

2. クローバー検出器と β 線検出器の開発

クローバー検出器(キャンベラ社製)は、4 つの独立した Ge 結晶がクローバー状に配置されており、その中心に貫通孔がある。各結晶の大きさは直径 80 mm、長さ 90 mm で、貫通孔の直径は 15

mm であり、貫通孔中心では 98% の高立体角で測定することが可能である。この貫通孔に β 線検出器を設置することで β 線と γ 線を同時に測定することができる。Fig.1 にクローバー検出器と β 線検出器による β - γ コインシデンスの概念図を示す。クローバー検出器のエネルギー信号は、各結晶から独立に出力され、プリアンプで増幅されたのち、直接 DSP データ収集系(テクノ AP 社製 APV8016)のリストモードで記録される。得られるリストデータには、ADC 番号、エネルギー情報および時間情報が含まれる。これらの情報をもとにして、singles スペクトルと add-back スペクトルが得られる。singles スペクトルとは、それぞれ 4 つの結晶ごとに 4 つの singles スペクトルを作成し、それらを足し合わせて 1 つのスペクトルにしたものである。一方、add-back スペクトルは、同時とみなす時間幅内に、それぞれの結晶に入射した信号のエネルギーを足し合わせて 1 つの信号とみなし、1 つのスペクトルにしたものである。

クローバー検出器の直径 15 mm の貫通孔に不安定核捕集用マイラーテープが通る隙間を 2 mm 確保し、遮光による厚さを考慮してプラスチックシンチレータの厚さは 4.8 mm とした。厚さ 4.8 mm、幅 6.25 mm、長さ 190 mm のプラスチックシンチレータ 2 本を向かい合わせて設置し、先端に $3 \times 3 \text{ mm}^2$ の光電変換素子の Multi-Pixel Photon Counter(MPPC)モジュール(浜松ホトニクス社製)を取り付けた半円筒状の β 線検出器を 2 本作成した。Fig.2 に作成したプラスチックシンチレータと MPPC モジュールを示す。MPPC モジュールはアンプ、高電圧電源回路等で構成されており、フレキシブルケーブルの先端に MPPC がある。プラスチックシンチレータの先端を MPPC と同じ形に設計し、テーパ状にした。狭い場所に設置するため、テフロンシートの反射材(0.4 mm)、ポリエチレンシートの遮光材(0.4 mm)を用いて遮光した。データ収集系 APV8016 の入力仕様に合わせるため、高速プリアンプ(テクノ AP 社製)を用いた。

作成したプラスチックシンチレータの電子のエネルギー損失と γ 線の吸収を Geant4 を用いてモンテカルロシミュレーション計算した。エネルギー損失を、入射単色電子のエネルギーとプラスチックシンチレータに吸収されたエネルギー Spektr のピーク位置のエネルギー差から求めたところ、170 keV 以下の電子は止まっていることがわかった。 β 線検出器の有無による γ 線の検出効率の比から、 γ 線の吸収が数%程度あり、30 keV では 10% 吸収されていることがわかった。

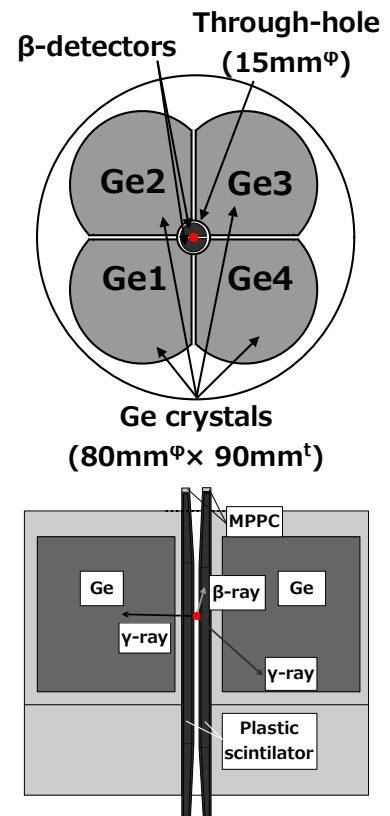


Fig. 1. A schematic drawing of β - γ coincidence measurement setup with a clover detector and β -detectors.

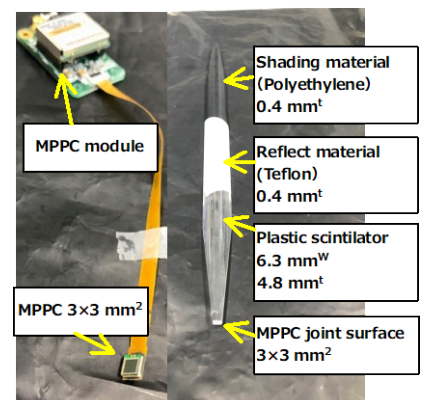


Fig. 2. A MPPC module and a prototype of plastic scintillator.

3. 実験

3-1. β ゲートの効率実験

β ゲートの効果を確認するため、 ^{252}Cf の中性子源による $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$ を利用し、高 BG 条件下(5~7 kcps) で ^{154}Eu (0.5 kcps)による効率測定を行った。 ^{154}Eu を β 線検出器ではさみ、クローバー検出器の貫通孔中心で測定した(Fig.3)。 ^{252}Cf から放出された中性子をポリエチレンで減速させ、塩化ビニルに照射し、 ^{35}Cl の即発 γ 線を BG として利用した。

3-2. オンライン試験実験

KUR-ISOL を用いて ^{235}U の核分裂生成物から、 ^{154}Pr と β 線検出器の特性を評価するための核種を分離して実験を行った。熱中性子束($6 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{s}$)を 72 mg の 93%濃縮 $^{235}\text{UF}_4$ ターゲットに照射し、核分裂生成物から、 β 線検出器の効率を求めるために ^{94}Rb , ^{94}Sr , ^{94}Y , ^{95}Sr , ^{146}La を、目的核種 ^{154}Pr を質量分離した。テープ式捕集装置を用いて、捕集-測定サイクルは各核種の 2 半減期程度に設定し、 ^{154}Pr は 5 kcps で 15 時間測定した。測定器は、鉛 10 cm とハウ素入りポリエチレン 5 cm で遮蔽し、BG 計数率が 0.1 kcps 以下で測定した。

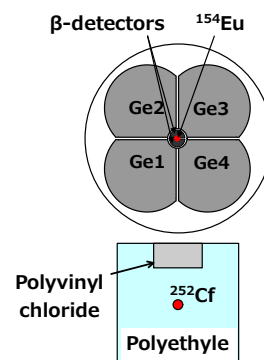


Fig. 3. A geometrical condition of measurement of ^{154}Eu and prompt γ -rays of ^{35}Cl .

4. 解析および結果

4-1. 高 BG 条件下での ^{154}Eu の測定

^{154}Eu と ^{35}Cl の即発 γ 線の singles、 β 線、 β - γ コインシデンススペクトルを Fig.4 に示す。 β 線スペクトルのうちノイズ成分を含んでいないと考えられる領域(100 ch~)を β 線として用いた。次に β 線と γ 線の同時とみなす時間幅を決定するため、 β 線検出器と Ge 検出器の時間の時間差スペクトルを出力した(Fig.5)。その結果、 β 線と γ 線のタイムスタンプのタイミングが前後して時間差がマイナスになっているイベントがあることがわかった。 β 線と γ 線を同時とみなす時間幅を $\pm 100 \sim 1000 \text{ ns}$ で変化させると、時間幅を短くする方が偶然同時成分を減らせているが、短くしすぎると低エネルギーの γ 線のカウントが大きく減った。そのため $\pm 300 \text{ ns}$ に設定し、 β - γ コインシデンスしたときの ^{154}Eu と ^{35}Cl の即発 γ 線の Net/BG 比を比較したところ、 ^{154}Eu が 5~10 倍に効率よく測定できていたことに対し、 ^{35}Cl の即発 γ 線は 1/10 以下であった。

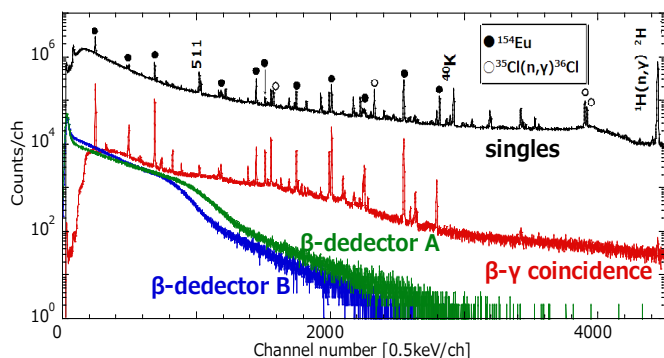


Fig. 4. Singles and β - γ coincidence spectra of ^{154}Eu and prompt γ -rays of ^{35}Cl .

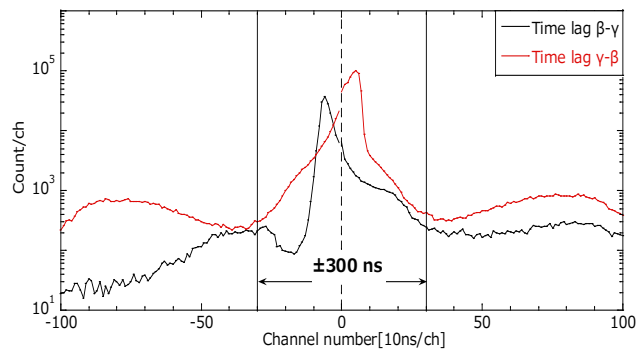


Fig. 5. Time distribution curves of β - γ and γ - β .

4-2. β 線検出器の検出効率

β 線検出器の効率を、 ^{94}Rb , ^{94}Sr , ^{94}Y , ^{95}Sr , ^{146}La を測定した single に対する β - γ コインシデンススペクトルの γ 線ピーク面積の比から求めた。 β - γ コインシデンスの条件は、4-1 章で決定した条件で行った。Fig.6 に β 線検出器 1 本当たりの β 線エネルギーに対する検出効率を示す。オフラインで得られた ^{137}Cs の β 線の結果を滑らかに延長した。その結果、2 MeV の β 線で検出器 1 つ当たり 20% 程度の効率であることがわかった。

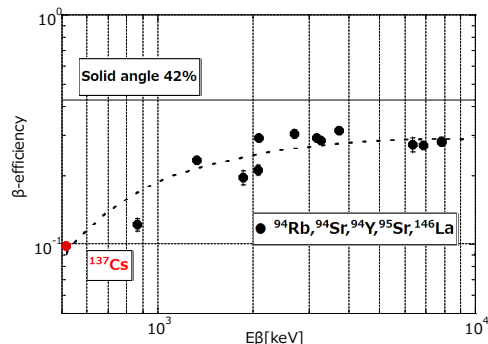


Fig. 6. β -detected efficiency determined using ^{94}Rb , ^{94}Sr , ^{94}Y , ^{95}Sr and ^{146}La .

4-3. ^{154}Pr の崩壊図式の作成

^{154}Pr の崩壊図式作成に向け、X- γ 、 β - γ 、 γ - γ 、 γ 線の半減期の解析を行い ^{154}Pr の崩壊に伴う γ 線を同定し、コインシデンス関係を明らかにした。Fig.7 に β - γ コインシデンススペクトルを示す。 ^{154}Pr の singles スペクトルにおいて、放射化した空気中の ^{41}Ar の β 崩壊に伴う 1293.6 keV の γ 線、放射化したクローバー検出器の表面の ^{28}Al の β 崩壊に伴う 1778.9 keV の γ 線、Ge 結晶の中性子捕獲反応 $^{73}\text{Ge}(n,\gamma)^{74}\text{Ge}$ による即発 γ 線などの炉室内にある KUR-ISOL 特有の BG が見られたが、 β - γ コインシデンススペクトルにおいて落ちていることが確認できた。このスペクトルには、娘核 ^{154}Nd 、孫

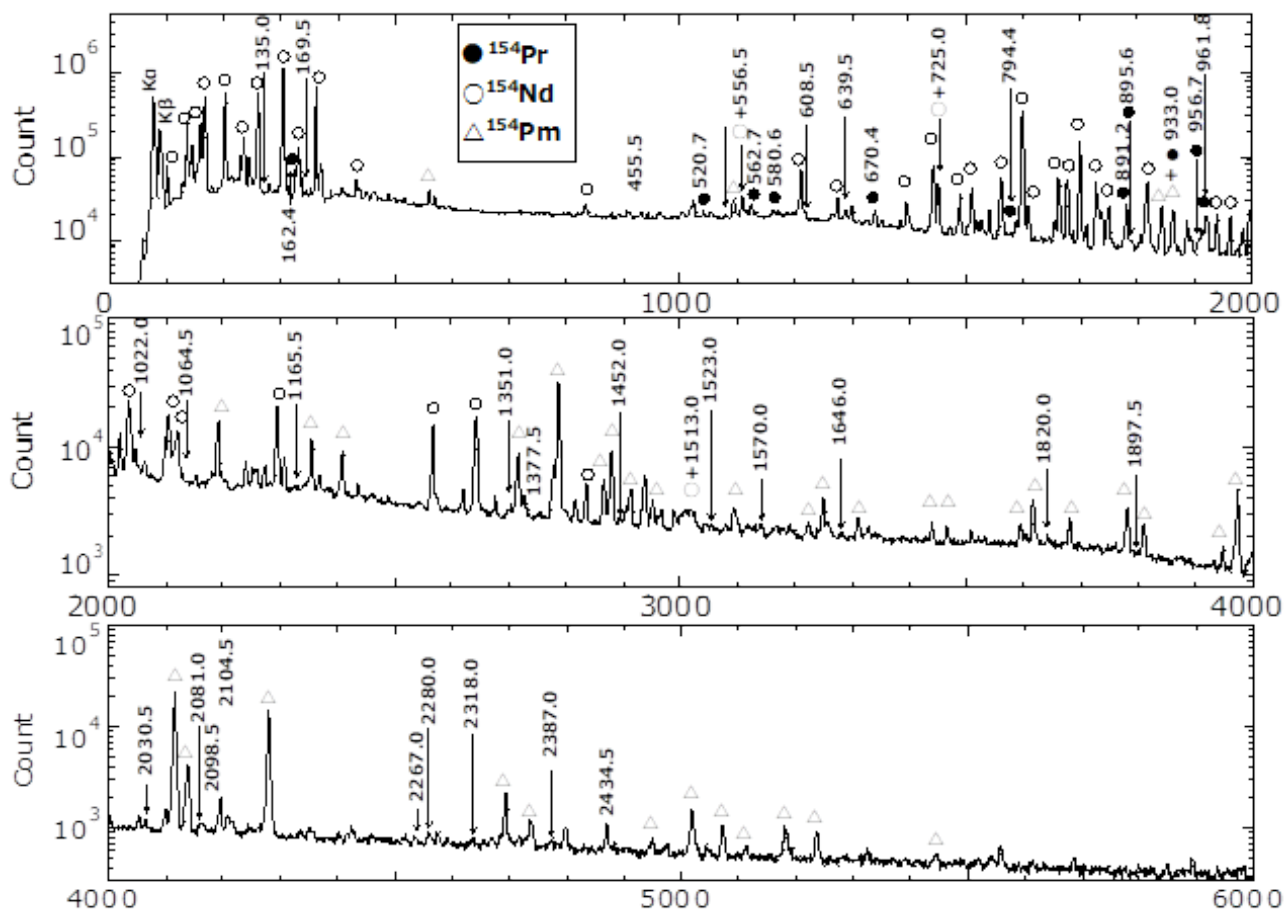


Fig. 7. β - γ coincidence spectrum in the decay of ^{154}Pr .

核 ^{154}Pm の γ 線も含まれており、 ^{154}Pr と娘孫核の γ 線を区別するために X 線でゲートをかかけた。2 つの K_{α} X 線とのコインシデンススペクトルの差分をとることで ^{154}Pr 由来の γ 線を同定した。また、テープサイクル 5 秒で測定したリストデータを 0.5 秒毎に分割して、 γ 線の半減期を求めて ^{154}Pr の γ 線を同定した。新たに見つけた 284.8, 2434.5 keV の γ 線と先行研究で報告された 162.4, 670.7 keV の γ 線の半減期は、 ^{154}Pr の半減期 2.3(1) s[1]と一致したため、 ^{154}Pr 由来の γ 線と同定した(Fig.8)。

本実験で得られた ^{154}Pr の 162.4 keV の γ 線でゲートをあけたスペクトルと Toh ら[2]が行った実験の同様のスペクトルを Fig.9 に示す。794.3 keV の γ 線に着目すると、Toh らのスペクトルでは、46 時間測定してピークの高さが 65 カウントであるのに対して本実験のスペクトルでは、15 時間測定して 1200 カウント程度あり、約 60 倍効率が上がっている。この要因としては、測定の効率が 30 倍になったことと、 γ - γ コインシデンスに用いた Ge 検出器の組み合わせが 3 通り (3 台)から 6 通り(結晶 4 個)と 2 倍になったからだと考えられる。Toh らのスペクトルでは確認できなかった 135.0, 169.5, 455.5 keV の γ 線(Fig.9 中の●)が確認できた。

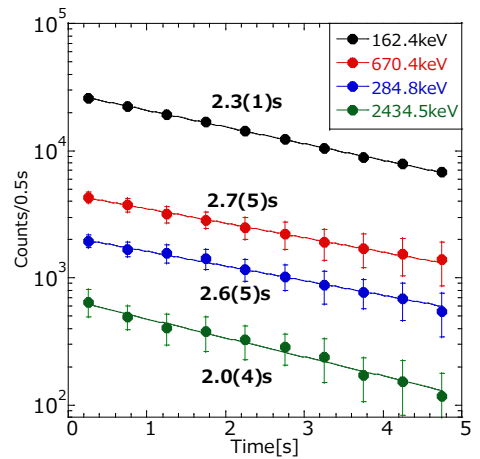


Fig. 8. Decay curves of γ -rays of ^{154}Pr .

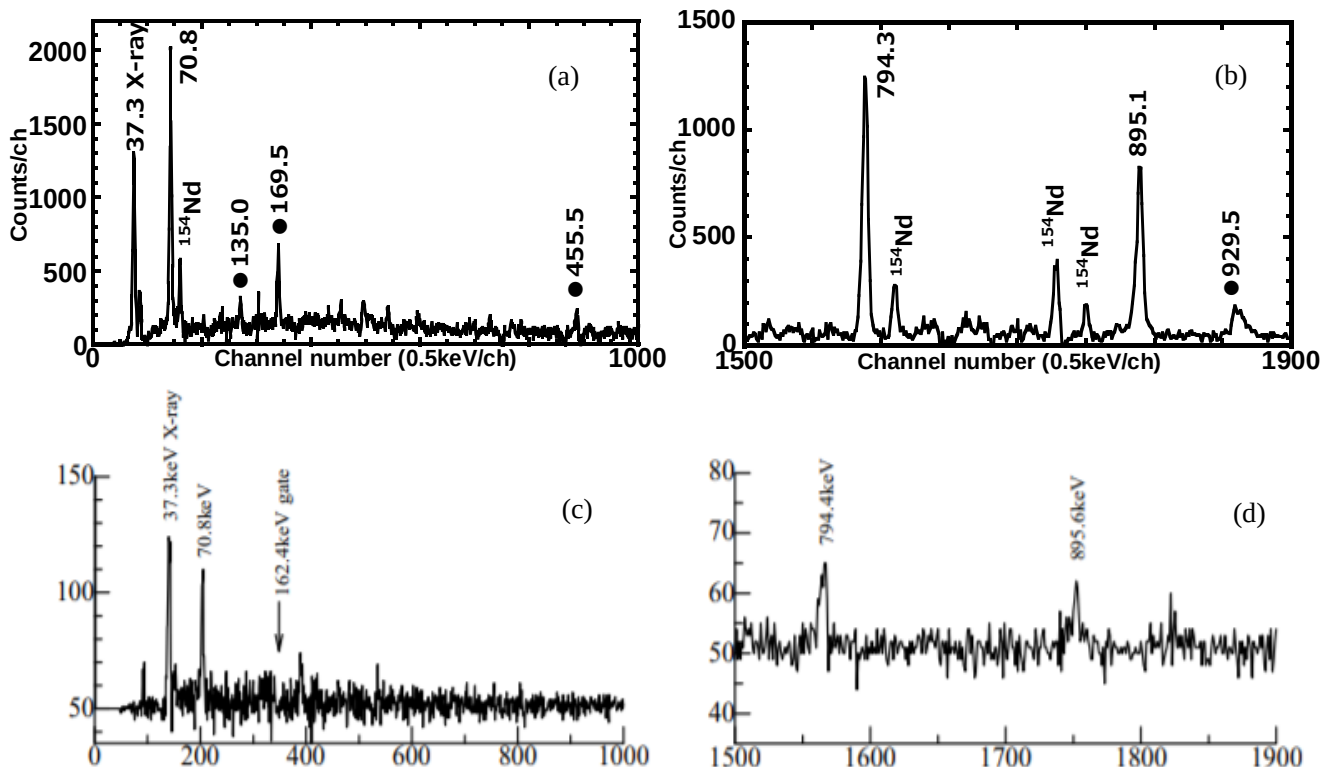


Fig. 9. Coincidence spectrum gated by the 162.4 keV γ -ray in the decay of ^{154}Pr . (a) and (b) were obtained in this experiment. (c) and (d) were obtained in the experiment by Toh *et al*[2].

β - γ 、X- γ 、 γ 線の半減期の解析から ^{154}Pr の γ 線と同定した γ 線のカスケード関係を解析することで、Fig.10 に示す崩壊図式を作成した。Fig.10 の黒線で示す先行研究の崩壊図式[2]に対して新たに 16 個の励起準位と 43 本の γ 線を赤線で組み込んだ。

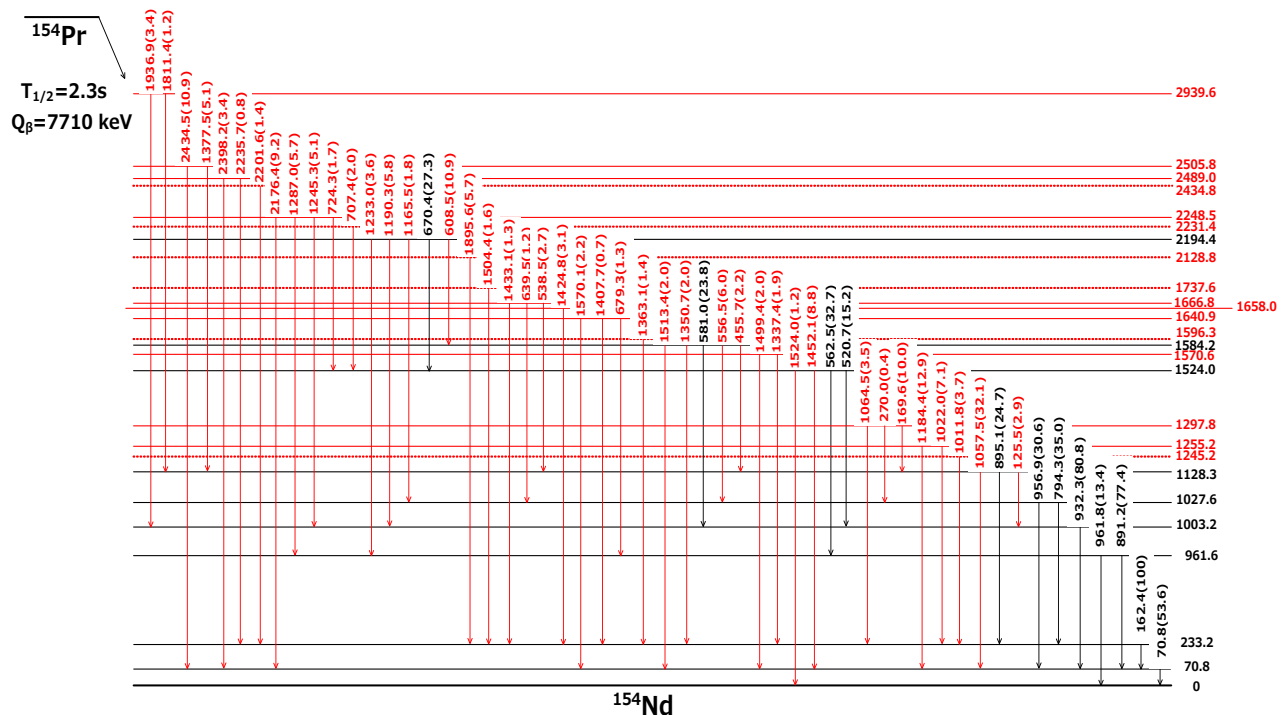


Fig. 10. Decay scheme of ^{154}Pr .

5. まとめ

全立体角型クローバー検出器用に、立体角 84% の β 線検出器を作成した。2 本の β 線検出器を合わせた効率は 2 MeV の β 線でおおよそ 40% であった。4.8 mm 厚さのプラスチックシンチレータによる γ 線の吸収が数% 程度あり、さらに薄く設計して γ 線の吸収を減らす必要がある。線源の 10 倍高い BG 条件下で β - γ コインシデンスすることで、singles では埋もれていた ^{154}Eu の弱い γ 線を見つけることができ、 β ゲートの有効性が示せた。現状では、 β 線検出器と Ge 検出器のデータ収集系での時間設定が最適化できていないため、解析が複雑になっている。 β -X- γ コインシデンス解析を行うために最適化する必要がある。

^{154}Pr の崩壊図式は、先行研究より高エネルギーの励起準位・ γ 線を含めた 16 個の励起準位と 43 本の γ 線を組み込んだ。これらに加え 14 本の γ 線を ^{154}Pr の γ 線と同定したが、崩壊図式に組み込めていない。今後、コインシデンス関係を解析して、より詳しい崩壊図式を作成する。

参考文献

- [1] Y. Kawase *et al.*, Z. Phys. A 330,231(1988).
- [2] Y. Toh *et al.*, Z. Phys. A 355,345-346(1996).
- [3] T. Sharshar and K. Okano, Kyoto Univ. Res. Reactor Inst. Prog. Rep. (1991).

ハルバッハ配列永久磁石を用いた小型 β -NMR 装置の開発

Development of a Small Beta-NMR System Using Halbach Array Permanent Magnet

阪大理¹、新潟大研究推進機構²、新潟大自然³、東京都市大⁴、高知工科大⁵、筑波大⁶、
量研機構⁷

木村容子¹、三原基嗣¹、松多健策¹、福田光順¹、大谷優里花¹、高山元¹、泉川卓司²、
野口法秀³、生越瑞揮³、佐藤弥紗³、高津和哉³、大坪隆³、高橋弘幸⁴、百田佐多生⁵、
奥村寛之⁵、森口哲朗⁶、小沢顕⁶、北川敦志⁷、佐藤眞二⁷

Y. Kimura¹, M. Mihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, Y. Otani¹, G. Takayama¹, T. Izumikawa²,
N. Noguchi³, M. Ogose³, Y. Sato³, K. Takatsu³, T. Ohtsubo³, H. Takahashi⁴, S. Momota⁵,
H. Okumura⁵, T. Moriguchi⁶, A. Ozawa⁶, A. Kitagawa⁷, and S. Shinji⁷

¹Graduate School of Science, Osaka University

²IRP, Niigata University

³Graduate School of Science and Technology, Niigata University

⁴Tokyo City University, ⁵Kochi University of Technology

⁶Tsukuba University, ⁷QST

1. はじめに

我々は、 β 線検出核磁気共鳴(β -NMR)法を用いて不安定核の核磁気モーメント測定や核物性研究を行っている。 β -NMR法とは偏極不安定核を用いたNMR分光法の一つで、スピン偏極核の β 線放出角度分布の非対称性を利用して核磁気共鳴を観測する方法である。 β -NMR測定を行う際に用いる装置の概念図をFig.1に示す。静磁場中に置かれたストッパーに偏極不安定核を埋め込むと、その核は非対称的に β 線を放出する。次にストッパーに埋め込んだ核にRF(高周波)コイルを用いて振動磁場を印加し、核磁気共鳴が起こると偏極が崩れる。すると β 線非対称度が変化するため、ストッパーの上下における β 線計数比の変化によって核磁気共鳴が観測できる。共鳴周波数から核磁気モーメントなどを求めることができる。

より幅広い分野で β -NMR法での研究を行うには、様々な加速器施設で測定できる環境が望まれる。しかし、通常使用される静磁場発生用電磁石は非常に大きく重いいため、新たに装置を導入する際の手間やコストが大きくなる。そのため、本研究ではより様々な条件、分野で測定できる環境を目指し、非常に小型で運搬が容易な β -NMR装置を開発した。小型化にあたっては、ハルバッハ配列永久磁石を用いた。開発した装置の性能評価は、放射線医学総合研究所 HIMAC で生成した不安定核 ^{19}O ($T_{1/2} = 27.0$ s, $I = 5/2$) ビーム[1]を用いて行った。

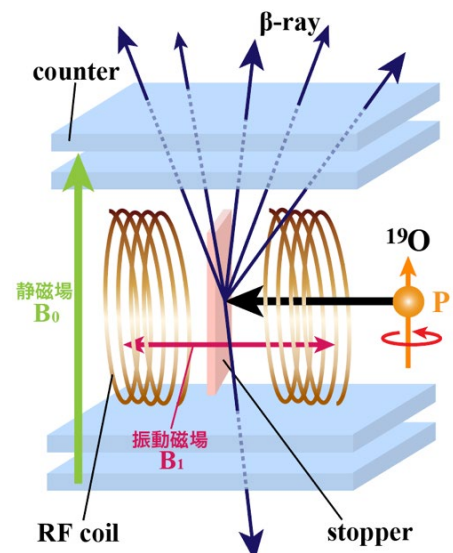


Fig.1 Schematic drawing of the β -NMR experiment.

2. 装置開発

2-1. ハルバツハ配列磁石

従来の装置では静磁場の生成に電磁石を用いていたが、本実験では装置を大幅に小型化するためにハルバツハ配列永久磁石を採用した。ハルバツハ配列とは磁極の方向を最適化することで特定方向への磁場強度を最大にする配列で[2, 3]、プロトン NMR による実証実験が既に行われている[4, 5]。

今回用いた磁石 (SuperMagnetMan : HB0080) は Fig. 2 のような円筒形ハルバツハ配列にネオジム磁石が並べられ、円筒内部にはほぼ一様な約 0.5 T の静磁場が生じている。この磁石は直径 84 mm、内径 40 mm、幅 25.4 mm、重さ約 1 kg と非常に小型ながら、 β -NMR 法により未知の核磁気モーメントを求めたり、物性研究を目的としたスピン格子緩和時間の測定などを行ったりするには十分な磁場一様性が得られるという利点がある。今回使用した $10 \times 10 \text{ mm}^2$ のコリメータ通過後のビームサイズにおける磁場分布をホールプローブで測定したところ、Fig. 3 のようになった。この結果から、ビームスポット内の磁場分布の広がりは約 $\pm 2\%$ 以内に収まっていることが分かった。また、ホールプローブで測定した磁石の中心位置における磁場の値をプロトン NMR プローブで較正した結果、中心磁場の絶対値は 0.5224 T であった。

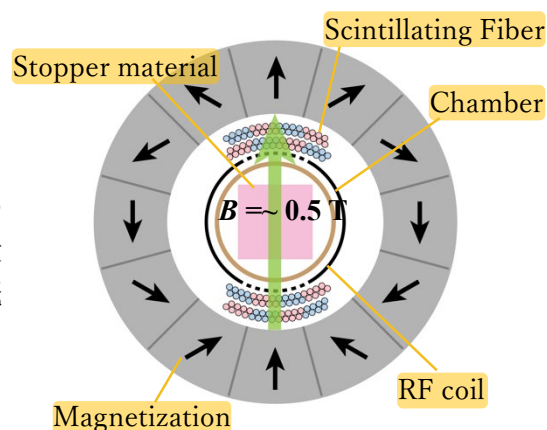


Fig.2 Cross section of the cylindrical Halbach array magnet. Each component for the β -NMR is confined inside the cylinder.

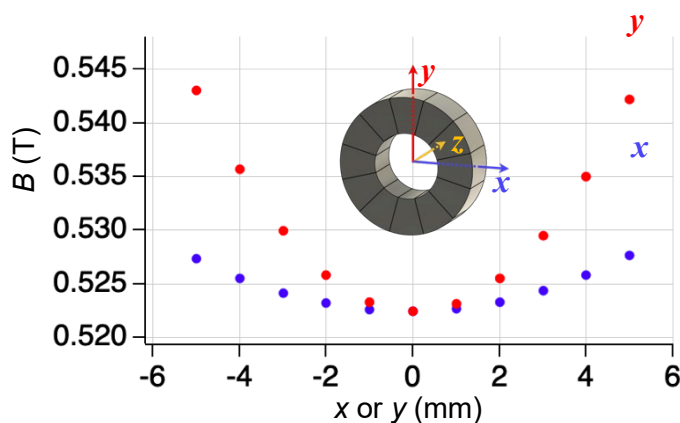


Fig.3 Magnetic field distribution inside the cylinder at $z=0$.

2-2. シンチレータ

β 線検出には直径 1 mm のプラスチックシンチレーションファイバー (クラレ : SCSF78-1.00mm-D) を用いた。採用した理由は、シンチレータをハルバツハ配列永久磁石の円筒内部に収める必要があるため、Fig. 2 のように円筒に沿って並べることができるシンチレーションファイバーは板状シンチレータよりも立体角を大きくできるからである。

検出器 1 段につきシンチレーションファイバー 16 本を 2 層重ね、エポキシ樹脂で Fig. 4 のように結合した。ファイバーは俵積み重ねることで計数漏れを防ぐことができるようにした。コインシデンス測定ができるように、ストッパー上下にそれぞれ 2 段ずつ検出器を固定した。シンチレーションファイバーは 1 本ずつカプトンチューブ内で光ファイバーと接続した。その際、各ファイバーは端面を研磨し、エポキシ樹脂で接着した。

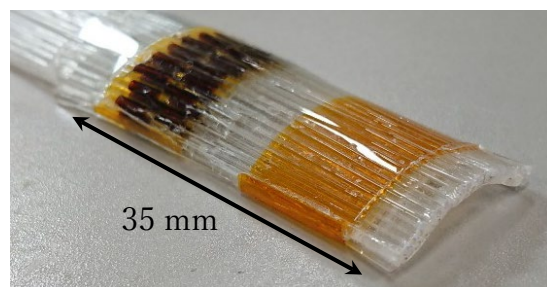


Fig.4 A curved β -ray counter fabricated by using plastic scintillating fibers.

2-3. MPPC

シンチレーション光の信号変換には MPPC (マルチピクセルフォトンカウンター、浜松ホトニクス: C13368-3050EA-16) を用いた。出入力数は 16ch で、計 128 本の光ファイバーを 1ch につき 8 本に分割し、 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ の受光面に入力させた。分割は Fig. 2 で色分けしたように隣接したシンチレーションファイバーが同じ ch に入力されるようにした。光ファイバー端面はほぼ鏡面に研磨し、MPPC 受光面に接触させた。 ^{90}Sr β 線源を用いて測定した検出効率は、約 90% であった。

3. 実験

開発した装置は、HIMAC 2 次ビームライン SB2[6] にて実際に β -NMR 測定に使用することで性能評価した。この測定では、2 次ビームに偏極 ^{19}O 、ストッパーにはルチル型 TiO_2 単結晶を用いた。ここで、四重極相互作用による共鳴線の分裂が最も小さくなるよう、 $\langle 001 \rangle$ 軸が静磁場と平行になるように結晶軸をセットした[7]。1 次ビームには 70 MeV/u の ^{18}O を使用し、Be 2 mm のターゲット中で中性子ピックアップ反応を起こして ^{19}O を生成した。装置のセットアップの概略図を Fig. 5 に、写真を Fig. 6 に示す。実験は大気中で行ったが、 ^{19}O のエネルギーは十分に高いため、飛行中の荷電状態は常に 8^+ であり、電子捕獲による減偏極は起こらない。

測定ではビーム照射 40 s、RFon 100 ms、 β 線計数 70 s、ビーム照射 40 s、RFOff 100 ms、 β 線計数 70 s のサイクルを繰り返し行った。RFon 時と RFOff 時のストッパー上下の検出器の β 線計数比 $R_{\text{on(off)}} = (U/D)_{\text{on(off)}}$ より、次の式を用いて β 線非対称度の変化 ΔAP を計測した。

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

ここで A ($= -0.7$) は ^{19}O の β 線非対称係数、 P は偏極度を表す。RF 磁場の周波数を変えながら、 ΔAP を観測することにより NMR スペクトルを測定した。

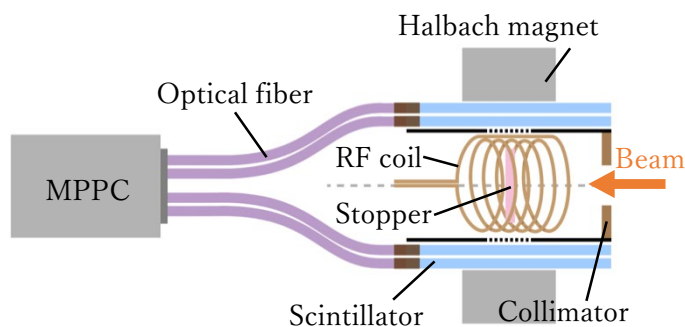


Fig.5 Overview of the new experimental set up using the Halbach magnet.

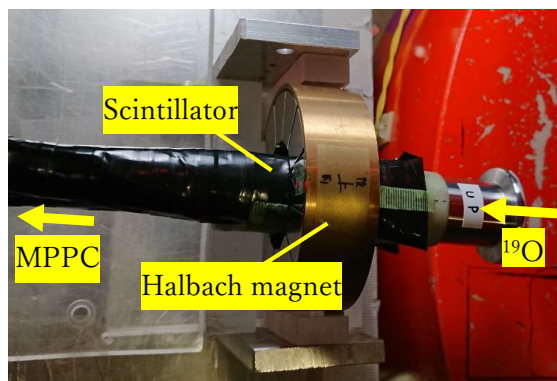


Fig.6 Picture of the new β -NMR system.

4. 結果と今後の展望

実験の結果、得られた NMR スペクトルは Fig. 7 のように明確なピークを示した。スペクトルをガウシアンでフィッティングすることにより、共鳴周波数 $\nu_L = (2412 \pm 20)$ kHz が得られた。

この結果から ^{19}O の核磁気モーメント μ を次の式により求めた。

$$\mu = \frac{h\nu_L}{IB_0}$$

静磁場 B_0 としては、 x, y 方向の磁場分布から求めたビームスポット内における平均磁場の値を用いた。この時、ストッパーの位置が磁石の中心からビーム進行(z)方向に ± 3 mm 程度ずれている可能性があったため、 z 方向の磁場分布を B_0 の系統誤差に含めた。その結果、 $B_0 = (0.526 \pm 0.008)$ T となった。この値を用いることにより ^{19}O の核磁気モーメント $\mu = (1.505 \pm 0.027) \mu_N$ が得られた。過去に Minamisono らによって測定された値は $\mu = (1.53189 \pm 0.00007) \mu_N$ [7] であり、今回の結果と誤差範囲内で一致した。以上より、今回我々が開発した装置で β -NMR を観測することに成功し、核磁気モーメントは 2% 以下の精度で決定できることが示された。

さらに、この装置を筑波大学タンデム加速器(UTTAC)施設で用いるための開発を現在行っている。UTTAC では低エネルギー核反応を用いるため、生成した不安定核の偏極が電子捕獲により減少する可能性がある。減偏極を抑えるために、装置全体に偏極保持用の弱いガイド磁場をかけ、さらに傾斜薄膜法により偏極を増大させる方法を検討中である。この装置を用い、燃料電池利用が期待されている高酸素イオン伝導体材料中の ^{19}O のスピン格子緩和時間測定を目指している。

また、シンチレーションファイバーと MPPC を用いたことにより、大まかに 1 次元の β 線位置情報を得ることができた。将来的に、 β 線トラッキングを利用して 3 次元イメージング(MRI)を行うための開発研究を計画しており、今回はその基礎データを獲得することもできた。

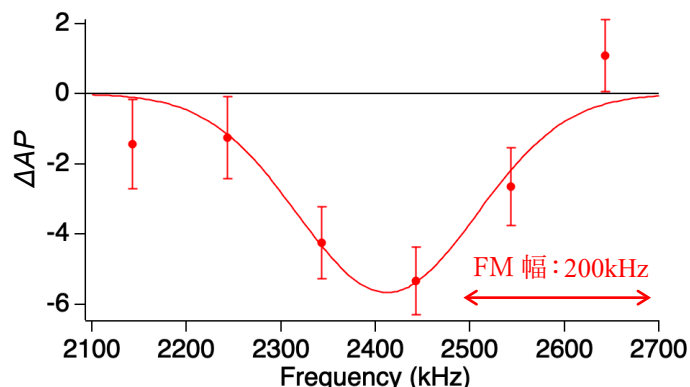


Fig.7 β -NMR spectrum of ^{19}O in TiO_2 obtained by the new system.

References

- [1] M. Mihara et al., KURN-EKR-8, 21-24 (2020).
- [2] K. Halbach, IEEE Trans. Nucl. Sci. **26**, 3882–3884 (1979).
- [3] K. Halbach, Nucl. Instr. Meth. **169**, 1-10 (1980).
- [4] G. Moresi and R. Magin, Concepts Magn. Reson. B **19**, 35-43 (2003).
- [5] H. Raich and P. Blumler, Concepts Magn. Reson. B **23**, 16-25 (2004).
- [6] M. Kanazawa et al., Nucl. Phys. A **746**, 393c-396c (2004).
- [7] T. Minamisono et al., Physics Letters B **457**, 9-16 (1999).

溶液中の β -NMR 分光のための高分解能化について

Improvement of Spectral Resolution for β -NMR Spectroscopy in Liquids

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

三原基嗣¹、松多健策¹、福田光順¹、若林諒¹、大谷優里花¹、木村容子¹、福留美樹¹、高山元¹、南園忠則¹、西村太樹²、高橋弘幸²、泉川卓司³、大坪隆⁴、野口法秀⁴、生越瑞揮⁴、佐藤弥紗⁴、高津和哉⁴、百田佐多生⁵、小沢顕⁶、長友傑⁷、北川敦志⁸、佐藤眞二⁸

M. Mihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, R. Wakabayashi¹, Y. Otani¹, Y. Kimura¹, M. Fukutome¹, G. Takayama¹, T. Minamisono¹, D. Nishimura², H. Takahashi², T. Izumikawa³, T. Ohtsubo⁴, N. Noguchi⁴, M. Ogose⁴, M. Sato⁴, K. Takatsu⁴, S. Momota⁵, A. Ozawa⁶, T. Nagatomo⁷, A. Kitagawa⁸, and S. Sato⁸

¹Department of Physics, Osaka University

²Tokyo City University

³Institute for Research Promotion, Niigata University

⁴Department of Physics, Niigata University

⁵Kochi Institute of Technology

⁶University of Tsukuba

⁷RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

⁸National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

1. はじめに

我々は最近、液体の水に打ち込んだ短寿命核 ^{12}N ($I = 1$, $T_{1/2} = 11$ ms) の β 線核磁気共鳴 (β -NMR) スペクトル測定を行い [1]、さらに核スピン $I = 1/2$ の ^{17}N ($I = 1/2$, $T_{1/2} = 4.173$ s) についても液体中の β -NMR スペクトル測定に成功した [2]。これにより、溶液中に入射したイオンが形成する化学種探索といった、化学や生物学分野とも関連した新たな研究に発展する可能性が広がった。従来の安定核による溶液 NMR においては古くから実証されているように、溶液中の化学種同定には、ppm あるいはそれ以下のオーダーでの精密化学シフトや、スピン-スピン結合に関する情報が有力な手掛かりを与える。これらを観測するためには、十分に線幅の狭い、すなわち高分解能な NMR スペクトルを取得する必要がある、一様性の高い静磁場中で測定を行うことや、四重極相互作用が生じないスピン $1/2$ のプローブ核を用いることなどが要求される。高分解能 β -NMR 分光を行うに当たり、後者については、我々は上述の ^{17}N や ^{15}C ($I = 1/2$, $T_{1/2} = 2.449$ s) のスピン偏極ビームを開発し [3]、生化学や物質科学において様々な場面で重要な役割を果たす窒素および炭素の β -NMR プローブ核の供給が可能となった。一方、静磁場の一様性については、現在向上に向けて装置等の改良を行っているところである。

我々が放射線医学総合研究所 HIMAC 施設で使用している β -NMR 装置について、磁場分布を測定し、その結果をもとに一様性の最も高い位置に試料を設置し直した。これにより ppm オーダーの分解能での β -NMR 分光が実現しつつある。現在の状況と、最近得られた溶液中 ^{17}N の β -NMR スペクトルについて報告する。

2. 磁場分布測定

我々が HIMAC で使用している β -NMR 用電磁石は、直径 200 mm の端面をもつ磁極(ポール)からなる H 型電磁石で、ポールギャップは 84 mm である。

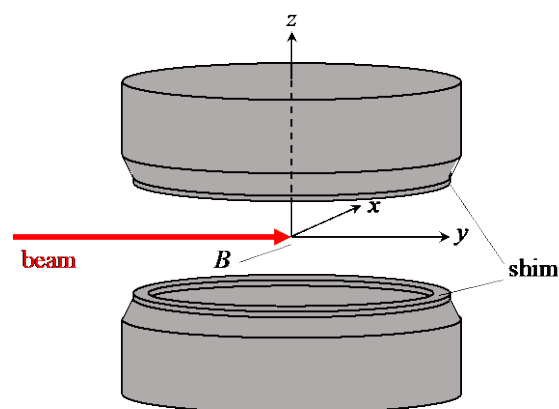


Fig. 1. Schematic view of the magnetic pole.

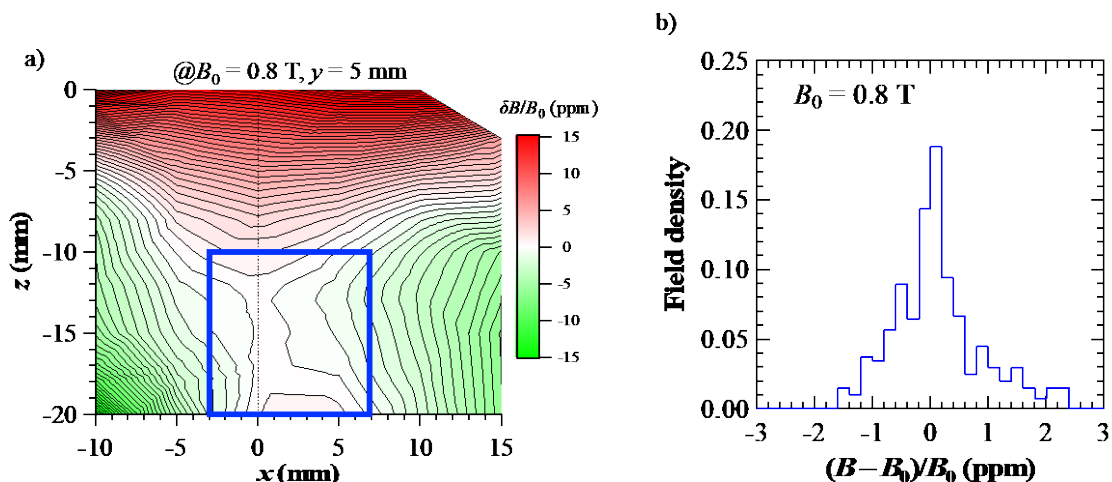


Fig. 2. a) Two-dimensional (x, z) magnetic field distribution at $y = 0.5$ mm and at $B = 0.8$ T. b) Histogram of the magnetic field intensity inside the square shown in a).

最大 1.1 T の磁場を発生することができ、一様性を高めるために円形のシムが取り付けられている。Figure 1に示すように、ポールギャップの中心を原点として、ビーム軸に平行な方向を y 軸、鉛直方向を z 軸、ビーム上流側から見て水平左方向を x 軸と定義し、プロトン NMR プローブ (Metrolab PT2025) を用いて3次元磁場分布測定を行った。

得られた磁場分布の形状は、原点に対称とはならず、一様性の高い、すなわち磁場分布が平坦な場所は下方に大きくずれていることが判明した。中心位置の磁場 0.8 T のときの測定結果を Fig. 2-a に示す。最も一様性の高い場所は、 $(x, y, z) = (2, 5, -15)$ (in mm) の辺りであり、 $y = 5$ mm における (x, z) 分布を等高線で示している。ここで、ビームスポットが 10×10 mm² の場合 (Fig. 2-a の青い四角で囲った領域) の磁場強度のヒストグラムを Fig. 2-b に示すと、分布の幅は FWHM で 1ppm 程度であり、現有の電磁石で ppm オーダーの β -NMR スペクトル測定が可能であることが示された。これはギャップの中心部分に比べ、線幅を約1桁狭くできることを意味している。磁場分布の形状は中心磁場の強さにも依存しており、1 T の場合、一様性は 0.8 T のときよりも悪くなった。これは、リターンヨークの磁化が飽和している箇所が存在しているためであると考えられる。

磁場分布が原点对称からずれる理由はまだ分かっていない。今後は、原因究明に加えて、一様性の向上を目指しシムの形状を最適化するためにも、数値シミュレーションを行うことが必要であると考えている。

3. 実験方法

さまざまな溶液および水の中の ^{17}N の β -NMR スペクトル測定を行った。実験装置の写真を Fig. 3 に示す。HIMAC シンクロトン加速器から供給される核子当たり 70 MeV の ^{18}O ビームを 2 mm 厚の Be 標的に入射させ、入射核破碎反応により ^{17}N を生成した。そして SB2 二次ビームライン [4] で分離した後、 β -NMR 装置まで輸送される。 ^{17}N の角度と運動量を適切に選択することにより核スピン偏極が得られる [2, 3]。液体試料は、磁場分布測定結果に基づき、上述した一様性の高い位置に設置した。印加した静磁場は 0.8 T である。試料は Fig.3 に示したような $20 \times 20 \times 5$ mm³ のガラス容器に密閉し、1 mm 厚のポリエチレン板で作成したホルダーに固定した。ソレノイド型の RF コイルを、その中間に試

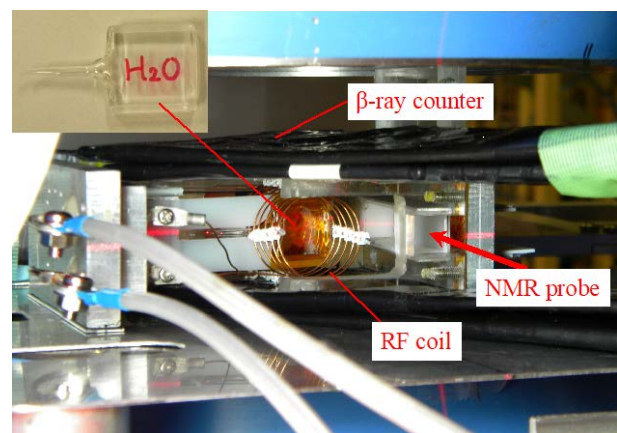


Fig. 3. Photograph of the β -NMR equipment at HIMAC taken from the downstream of the beam line.

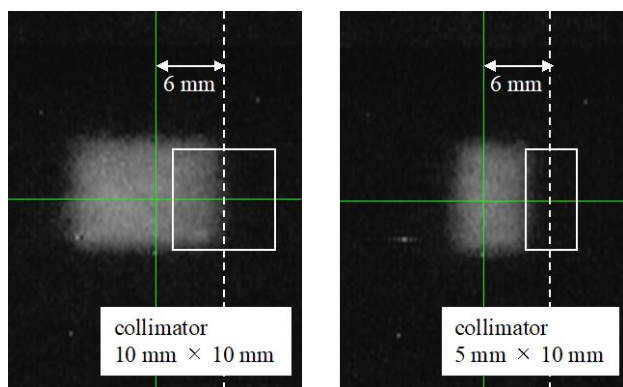


Fig. 4. Example of ^{17}N beam spots at the sample position after passing through a collimator. The green lines indicate the center lines at the sample position.

目的位置にビームを止めるためには、リアルタイムでビーム位置をモニターできるのが望ましい。しかし二次ビームである ^{17}N の強度は 1 パルス当たり 10^4 個程度であり、蛍光板による発光を通常のカメラで撮影するには微弱過ぎる。そのために、高感度カメラ (Watec, WAT-910HX) を使用し、試料位置にプラスチックシンチレータを設置して下流側からビーム像を撮影した。外部からの光がカメラに入らないよう、シンチレータとカメラは遮光した筒の中に収めた。コリメータ通過後のビームスポット画像の例を Fig. 4 に示す。下流側から見て右側に約 6 mm コリメータを移動させると、ビームがほぼ試料の中央に来ることを確認した。スポットの形状が、コリメータに比べてやや横長に伸びているのは、運動量の拡がりにより、磁場中でのビームの軌道も拡がるためであると考えられる。最終的に、最適なコリメータのサイズを 7 mm $\times$ 10 mm と決定した。

NMR スペクトルの測定は、 π パルスによるスピン反転法 [2, 5] を用いて行った。上下の検出器の計数比 r について、RF 磁場 (π パルス) をかけない (off) ときとかけた (on) ときの比 $r_{\text{off}}/r_{\text{on}} (= R)$ をとることにより、 β 線非対称度の変化 $\Delta AP = (R^{1/2} - 1)/(R^{1/2} + 1)$ が NMR 信号強度として求められる。ここで A は β 線非対称計数で、 ^{17}N の場合 $A = +0.25$ である。 P はスピン偏極度である。RF の周波数の関数として ΔAP を測定することにより、 β -NMR スペクトルが得られた。

4. 実験結果とまとめ

様々な液体試料中の ^{17}N の β -NMR スペクトルを Fig. 5 に示す。この中で、 H_2O は以前に静磁場 $B_0 = 1$ T で測定した結果 [2] である。線幅は RF 磁場の強度 $B_1 = 0.140$ μT で決まっており、分解能は FWHM で 200 ppm となる。他の試料は $B_0 = 0.8$ T、 $B_1 = 46$ μT で測定した今回の結果で、FWHM は約 40 ppm まで狭まった。磁場一様性が向上したため、横緩和時間 T_2 が長くなり、 π パルスの時間幅を以前の 0.68 ms から 2 ms まで伸ばしても ΔAP が小さくならず、測定効率が格段に向上した。各溶液試料は窒素を含んでいるため、もし入射した ^{17}N が溶液中の窒素原子と置換した場合、観測されるシフトは、安定核の窒素 NMR から得られた化学シフトと等しくなるはずである。その予想値 [6] を Fig. 5 に示しているが、必ずしも再現しているとは言えなさそうである。今後さらに精密なスペクトルを測定し、詳細を明らかにしていく予定である。

料が来るように設置した。試料の上下には、2 枚のプラスチックシンチレータからなるカウンターテレスコプを設置し、 β 線検出に用いた。試料から 60 mm 上流にコリメータを設置し、 ^{17}N ビームが試料内に収まるようにした。測定中の静磁場の値をモニターするために、Fig. 3 に示すように試料中心から約 30 mm 離れた位置にプロトン NMR プローブを挿入した。ただし、プローブは動作中に磁場を発生し、静磁場に余分な磁場が加わってしまうため、測定中は電源を切った。30 分～1 時間おきに測定を中断し、磁場調整を行うことにより、静磁場のドリフトを 1 ppm 以下に抑えることができた。

静磁場中ではビームが曲がるため、ビームの軌道とコリメータ位置を調整する必要がある。確実に目

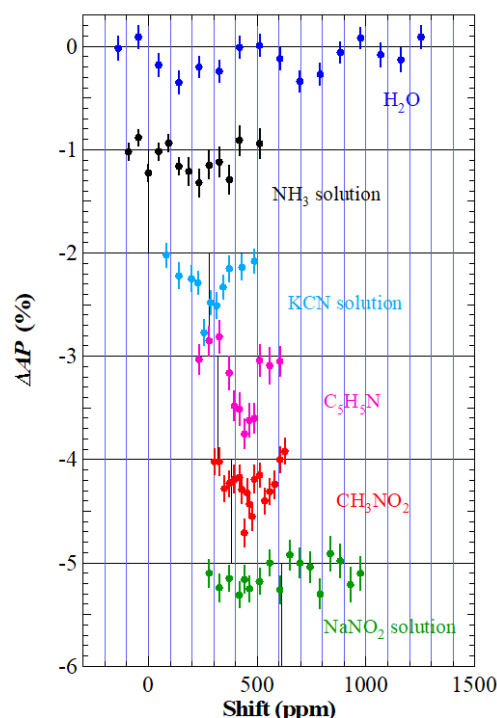


Fig. 5. β -NMR spectra of ^{17}N in various liquid samples, which is shown as a function of the relative frequency shift from the resonance line (4309.4 kHz) in NH_3 solution. The vertical scale is offset for display. The black lines indicate expected shifts from known chemical shifts.

H₂O 中 ¹⁷N のスペクトルについては、Fig. 5 の低周波数側のピークについて高分解能化を図り、 $B_1 = 4.6 \mu\text{T}$ 、パルス幅 20 ms の π パルスを用いて測定を行った。Figure 6 に結果を示す。 B_1 が与える線幅は FWHM で約 40 Hz であり、分解能は 9ppm まで到達した。この共鳴線について、1成分であると仮定して fitting して得られた曲線を Fig. 6 に示したところ、まだ統計誤差は大きい、実験結果の方がやや広がっているようにも見える。スピン-スピン結合により複数のピークを形成している可能性も考えられる。線幅をさらに半分くらいに狭めて測定すれば、構造が明らかになってくると思われる。

今回、現在我々が使用している β -NMR 電磁石の 3次元静磁場分布を測定し、磁場一様性の高い位置を特定した。試料をこの位置に設置し、かつ高感度カメラでビームをモニターすることにより確実に ¹⁷N ビームを試料中に停止させることができた。これにより、ppm オーダーでの高分解能 NMR スペクトル測定が可能になり、H₂O 中の ¹⁷N については FWHM で 9ppm の分解能でのスペクトルが得られた。もう少し分解能を高めれば、スペクトルに内部構造があるかどうか判明すると思われる。今後、数値計算シミュレーションなどを駆使してシムの形状最適化によりさらに磁場一様性を高めることができれば、 T_2 が長く、かつビームスポットをより大きくすることができるようになり、高い効率での高分解能スペクトル測定が可能になると考えている。

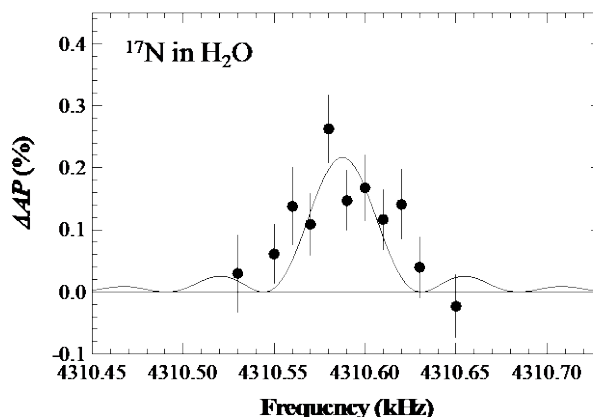


Fig. 6. High resolution β -NMR spectra of ¹⁷N in H₂O. The solid curve is the best fit to the data using a response function for the π -pulse method, assuming a single peak.

References:

- [1] T. Sugihara et al., Hyperfine Interactions **238**, 20 (2017).
- [2] M. Mihara et al., Hyperfine Interactions **240**, 113 (2019).
- [3] M. Mihara et al., KURRI-EKR-22, 26 (2018).
- [4] M. Kanazawa, et al., Nucl. Phys. A **746**, 393c (2004).
- [5] M. Mihara et al., KURNS-EKR-4, 54 (2019).
- [6] G. C. Levy and R. L. Lichter, "Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", John Wiley & Sons, Inc., New York (1979).

酸化物形燃料電池材料 YSZ 中 ^{19}O のスピン格子緩和時間の温度依存性

Temperature dependence of spin-lattice relaxation time of ^{19}O in oxide fuel cell material YSZ

阪大理¹、新潟大研究推進機構²、新潟大自然³、東京都市大⁴、理研仁科セ⁵、量研機構⁶、
高知工科大⁷、筑波大⁸

大谷優里花¹、三原基嗣¹、松多健策¹、福田光順¹、若林諒¹、沖本直哉¹、福留美樹¹、
木村容子¹、高山元¹、泉川卓司²、野口法秀³、生越瑞揮³、佐藤弥紗³、高津和哉³、大坪隆³、
西村太樹³、高橋弘幸⁴、菅原奏来⁴、Aleksey Gladkov⁵、北川敦志⁶、佐藤眞二⁶、百田佐多生⁷、
奥村寛之⁷、森口哲朗⁸、小沢顕⁸

Y. Otani¹, M. Mihara¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, R. Wakabayashi¹, N. Okimoto¹, M. Fukutome¹,

Y. Kimura¹, G. Takayama¹, T. Izumikawa², N. Noguchi³, M. Ogose³, Y. Sato³, K. Takatsu³, T. Ohtsubo³,

D. Nishimura⁴, H. Takahashi⁴, S. Sugawara⁴, A. Gladkov⁵, A. Kitagawa⁶, S. Sato⁶, S. Momota⁷,

H. Okumura⁷, T. Moriguchi⁸, and A. Ozawa⁸

¹Graduate School of Science, Osaka University

²IRP, Niigata University

³Graduate School of Science and Technology, Niigata University

⁴Tokyo City University

⁵RIKEN

⁶QST

⁷Kochi University of Technology

⁸Tsukuba University

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池 (Fig. 1) はクリーンでかつ大きなエネルギーを生み出す可能性を持つ電池として注目されている[1]。この電池材料の電解質のひとつである ZrO_2 安定化 Y_2O_3 (YSZ) 中の酸素イオン伝導率を調べる重要な手法として、安定な原子核を用いる ^{17}O ($I = 5/2$) NMR 法がある。しかし、 ^{17}O 同位体の天然存在比は 0.038% と小さく自然界にごくわずかしかな存在していないため、NMR を検出するためには ^{17}O 濃縮試料が必要である。このため試料作成にコストがかかり、あまり研究が進んでいないという現状がある。そこで我々は不安定核 ^{19}O ($T_{1/2} = 26.9 \text{ s}$, $I = 5/2$) ビームを用いる β -NMR 法により酸素イオン伝導率を決定することを試みている。これが実現すれば試料作成のコストが大幅に減り、従来の実験方法よりも手軽かつ低コストに酸素イオン伝導率を調べる事ができるので、新しい電池材料の開拓がよりスムーズになる可能性がある。最近我々は偏極度約 10% の高偏極 ^{19}O ビームの生成に成功した[2]。今回はこれを用いて YSZ 中 ^{19}O のスピン格子緩和時間 T_1 の温度依存性を測定した。

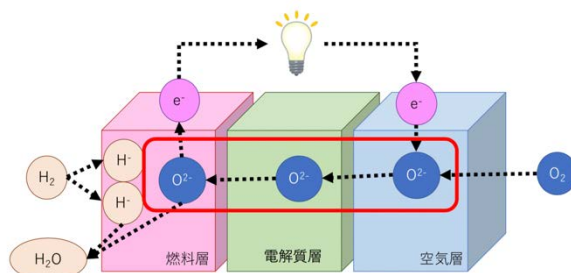


Fig.1. Conceptual diagram of solid oxide fuel cell system.

2. 実験

実験は千葉県にある放射線医学総合研究所の加速器施設 HIMAC 二次ビームライン[3]で行った。セットアップをFig. 2, Fig. 3に示す。YSZ 単結晶試料(10 mm×10 mm, 厚さ 0.5 mm)を4枚並べてAlテープで固定して設置し、そこに¹⁹⁰の偏極ビームを埋め込み、放出されるβ線を観測した。磁場の強さは0.6 Tであった。この時 YSZ 試料のビーム下流側にはセラミックスヒーターを装着し、室温から 200 °C 近くまで温度制御が出来るようにした。¹⁹⁰ 偏極ビームは 70A MeV の¹⁸⁰ ビームを Be ターゲットに対して 1.25° の角度で入射させ、中性子ピックアップ反応を起こすことで生成した。入射角度を反転させることで偏極の向きを反転させることができるので、偏極方向が上向きと下向きの2種類のビームを生成し、これらを用いて T_1 測定を行った。スピン偏極した核から放出されるβ線放出確率は式 $W(\theta) = 1 + AP\cos\theta$ に従い、偏極方向に対して非対称な角度分布を示す。ここで $A(= -0.7 \text{ for } ^{190})$ はβ線非対称係数で、 P は偏極度である。このため、偏極方向に対し上下に置かれた検出器の計数比は、 P の変化を反映する。この性質を利用すると、試料に対し上下に置かれた検出器でβ線を時間 t の関数で計数することで、YSZ 中¹⁹⁰ のスピン格子緩和を観測することが出来る。¹⁹⁰ を上(下)向きに偏極させた時の各時間のβ線の上下のカウント比 $R_{\uparrow(\downarrow)}(t) = \frac{N_{up}(t)}{N_{down}(t)}$ から非対称度 $a(t) = \frac{R_{\uparrow}(t)}{R_{\downarrow}(t)} - 1$ を求めることにより、緩和スペクトルが得られた。本実験では、ビームを 40 s 出した後に 80 s 止めるというサイクルで測定を行った。今回は YSZ の温度を 298 K、313 K、333 K と変化させ、各温度につき偏極上向きと下向きのビームで 1 時間ずつ測定を行った。

3. 結果と考察

今回得られた YSZ 中¹⁹⁰ の偏極緩和スペクトルをFig. 4に示す。温度が高くなるほど緩和が速くなる様子が観測された。Fig. 4 のデータを偏極緩和曲線で fitting し、スピン格子緩和時間 T_1 を求めた。fitting 関数は以下の通りである[4]。

$$\text{ビーム ON 領域: } a_{\text{ON}}(t) = a_0 \cdot \frac{T_1}{\tau} \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)} + C \quad (t \leq 40\text{s})$$

$$\text{ビーム OFF 領域: } a_{\text{OFF}}(t) = a_{\text{ON}}(40) \cdot \exp\left(-\frac{t-40}{T_1}\right) + C \quad (t > 40\text{s})$$

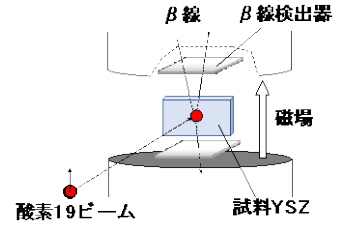


Fig.2. Schematic drawing of the experimental setup.

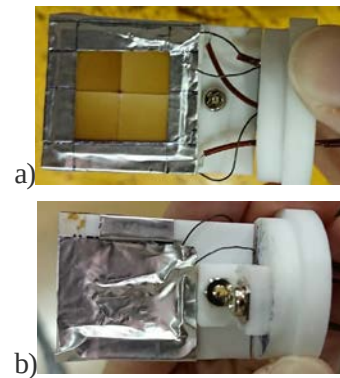


Fig.3. The pictures of YSZ sample holder taken from a) upstream side and b) downstream side. A ceramic heater is attached to the sample.

ここで、 a_0 は初期非対称度、 t はビームを出してから経過時間、 τ ($= 38.8$ s)は ^{19}O の平均寿命、 C は定数である。定数 C をパラメーターとして導入している理由は、上向きに偏極した時と下向きに偏極した時とではビームスポットの位置がずれることにより、ベースラインが0でなくなる可能性があるからである。解析の際には a_0 と C は温度に依存しないと仮定して共通の値とし、3つのスペクトルを同時に fitting した。

Figure 5は各温度 T における実験結果 T_1 をグラフにプロットしたものである。この結果をViefhausらによる ^{17}O NMR 法の実験結果[5]と比較してみる。YSZの結晶構造をFig. 6に示す。YSZ中に埋め込まれた ^{19}O が酸素置換位置に入ったとすると、ホストの酸素イオンと同様に、YSZの結晶内の酸素空孔をジャンプしながら移動すると考えられる。ジャンプする事で ^{19}O の偏極緩和が起こり、酸素イオンのジャンプの頻度、つまり移動の速さは ^{19}O 偏極緩和時間と相関関係を持つことになる。この考え方に基いて定式

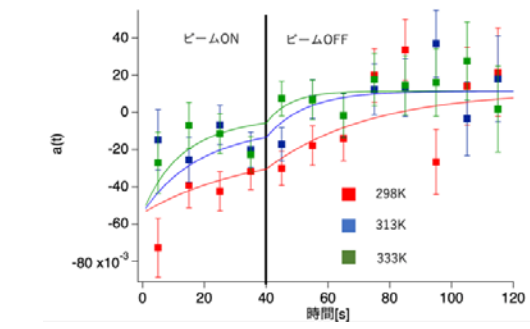
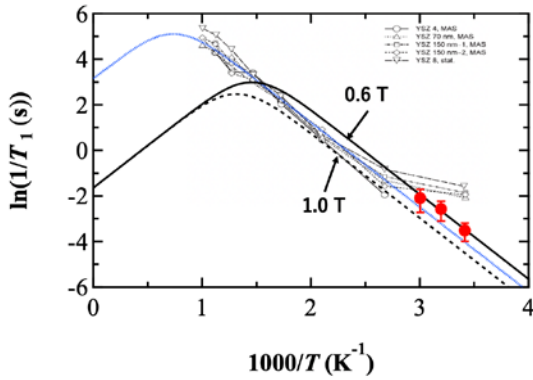


Fig.4. Time dependence of ^{19}O polarization in YSZ.

Fig.5. Temperature dependence of T_1 of ^{19}O in YSZ. The blue curve is the BPP curve deduced from the ^{17}O NMR experiment. The result of ^{17}O NMR experiment is also shown[5]. The black curves are the BPP curve for ^{19}O expected from the ^{17}O result.

化したBPPモデル[6]を用いると、 T_1 を以下の式で表すことが出来る。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{40} \cdot \frac{1}{5} \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \left[\frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \{ J(\omega_0) + 4 J(2\omega_0) \}$$

$$J(n\omega_0) = \frac{\tau_c}{1 + (n\tau_c\omega_0)^2}$$

ここで、 $\frac{e^2 q Q}{\hbar}$ は四重極結合定数、 η は非対称パラメーターでYSZの場合は0である。 I ($= 5/2$)はスピン量子数、 $J(n\omega_0)$ はスペクトル密度、 ω_0 はラーモア周波数、 τ_c はジャンプ頻度の逆数、つまりジャンプの平均時間である。したがって、 T_1 から酸素イオン伝導率を決定付ける物理量である τ_c が得られる。 ^{17}O NMR 法で得られた T_1 の実験値とBPP曲線をFig. 5に示した。ここで、YSZ中の ^{17}O については

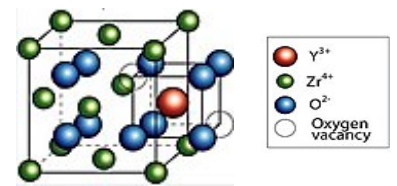


Fig.6. Crystal structure of YSZ.

https://en.wikipedia.org/wiki/Yttria-stabilized_zirconia

$\frac{e^2 q Q}{h} = 600 \text{ kHz}$ と求められており[5]、この式の四重極モーメント Q と ω_0 を今回の ^{19}O の場合[7]に置

き換えて計算し直したものが、Fig. 5 の黒線である。この線と今回の実験結果を比較してみると、誤差の範囲内で一致していることがわかる。これは、最初に仮定した BPP モデルの考え方で、 ^{19}O が酸素空孔をジャンプして移動していることの証明となっている。しかし、今回我々が測定した温度領域では、 ^{17}O の T_1 は BPP モデルから外れている。今回の実験で我々は単結晶を用いていたのに対し、Viefhaus らはナノ粒子結晶を用いていたため、何らかの格子欠陥が T_1 に寄与している可能性も考えられる。

本実験により、YSZ 中にビームとして埋め込まれた ^{19}O がホストの酸素イオンと同様に振舞っている可能性が示された。このことは、 ^{19}O β -NMR 法が新たな酸素イオン伝導率測定法として有望である事を示唆している。今後はさらに統計誤差を小さくしたり、今回とは異なる温度や磁場で測定したりする予定である。YSZ についての研究を通して ^{19}O β -NMR 法を確立することにより、新たな燃料電池材料の開拓へとつながることが期待される。

Reference

- [1] H. Iwai et al., 日本機械学会誌 **111** No.1079 (2008).
- [2] M. Mihara et al., KURNS-EKR-**8** 21-24 (2020)
- [3] M. Kanazawa et al., Nucl. Phys. A**746**, 393c-396c (2004)
- [4] W. A. MacFarlane et al., Phys. Rev. B **92**, 064409 (2015)
- [5] T. Viefhaus et al., Solid State Ionics **177** 3063–3068 (2006)
- [6] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev. **73** (1948) 679.
- [7] T. Minamisono et al., Physics Letters B **457**, 9-16 (1999)

摂動角相関法を用いたペロブスカイト型酸化物 SrTiO_3 中の 酸素イオンダイナミクス測定

Observation of Dynamic Behavior of Indium Doped SrTiO_3 Studied by Means of the Perturbed Angular Correlation Method

金沢大人社¹、金沢大理工²、京大複合研³

小松田沙也加¹、佐藤渉²、大久保嘉高³

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

¹ Institute of Human and Social Sciences, Kanazawa Univ.

² Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

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

1. はじめに

チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)は立方晶に属し、中心対称性を有するペロブスカイト酸化物である。 Ti^{4+} サイトに対し価数が低くイオン半径の小さい Ga^{3+} や In^{3+} 等の不純物元素が置換されると、ドーパント近傍に電荷補償の酸素欠陥 V_O を生じたり、結晶格子の収縮による歪みが生じることで量子構造が変化し光触媒機能等の物性を向上させると報告されている[1]。一方で3価の不純物元素が Sr^{2+} の位置を置換してドナーとして電気伝導性向上へ寄与する可能性も示唆されている。このように不純物元素の占有状態が SrTiO_3 の物性を制御する重要な因子となっており、 SrTiO_3 の物性を精密に制御・設計するには、微量導入された不純物元素の占有サイトと果たす機能を原子レベルで解明する必要がある。

そこで我々は、 SrTiO_3 に $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ を導入し、これをプローブとして用いた γ 線摂動角相関(TDPAC)法により SrTiO_3 の局在量子構造を研究している。先行研究において、 SrTiO_3 中にドーパされた $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ は均一に分散し3種類のサイトを占有することがわかった。そのうちの1つのサイトは電場勾配値がゼロであり、立方晶 SrTiO_3 中の Sr もしくは Ti サイトのいずれかを占めたと考えられるが、残りの2つのサイトは $1.67(27) \times 10^{22} \text{ V/m}^2$ 、 $1.78(27) \times 10^{22} \text{ V/m}^2$ の場勾配値を示した。これらの占有サイトについては、 ^{111}In の Sr 、 Ti サイト置換に伴う電荷補償のため生じた酸素空孔が、 ^{111}In 近傍に存在し、いわゆる In-defect の状態にあることが可能性の一つとして提案された。また占有サイトのほかにも、500 K 以上の試料温度で In-defect 成分の減少とともに、 In 周辺の局所構造が高温で動的変動を起こす現象を観測した。

本稿では、 In-defect 状態をより詳しく解明するために、 In のドーパ濃度を 0.1% に増やした試料を調製し TDPAC 測定した結果を示し、 In ドーパ濃度の上昇に伴って形成する酸素空孔が In-defect 成分に影響を与えるのかを議論する。さらに高温中での TDPAC 測定結果を示し、 In-defect 周辺の局所構造の動的変動についてさらに詳しく調べた結果を報告する。

2. 実験

硝酸インジウムのエタノール溶液を調製し、この溶液中に化学量論組成比で $\text{Sr} : \text{Ti} = 1 : 1$ となるように混合した SrCO_3 と TiO_2 の粉末を加え、エタノールが蒸発するまで加熱・攪拌した。In の濃度は Ti の原子数に対して 0.1% となるように調製した。得られた粉末試料を錠剤成型したあと、Ti の原子数に対し約 100 ppt の ^{111}In 塩酸溶液をペレットに滴下し、空气中 1473 K で 24 時間焼成した。本稿ではあらかじめ非放射性の In を 0.1% 含むこの試料を 0.1 at.% In-doped SrTiO_3 とする。(一方、非放射性の In を含まない試料については undoped SrTiO_3 と記述する。)得られた試料を粉碎して石英管に入れ、室温から 1100 K の範囲で TDPAC 測定した。 ^{111}In 塩酸溶液を滴下していない試料についても同時に作成して XRD 測定を行い、 SrTiO_3 の立方晶ペロブスカイト型構造が生成していることを予め確認した。摂動角相関測定には BaF_2 シンチレータによる 4 検出器法を採用した。本分光法は、プローブからカスケード壊変で放出される $\gamma_1 - \gamma_2$ 線の同時係数を計数することで、 $\gamma_1 - \gamma_2$ の角度異方性の時間変動を γ 線の放出時間差 t の関数として観測し、電場勾配や磁場に関する情報を得る手法である。4 検出器系を用いる場合の角度異方性は、理論的に以下の関数で表される。

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

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

3. 結果と考察

Fig. 1 に得られた 0.1 at.% In-doped SrTiO_3 の TDPAC スペクトルを一部示す。Fig. 1(a)~(c) は各測定温度で測定した試料の TDPAC スペクトル、Fig. 1(d) は Fig. 1(a)~(c) 測定後、再び試料を室温に戻して得られた TDPAC スペクトルである。試料中に磁性原子が含まれていないため、スペクトルはプローブ核 ($I = 5/2$) と核外場との電気四重極相互作用を反映する摂動パターンであると考え解析を行った。静的な時間微分摂動係数 $G_{22}^{\text{static}}(t)$ は以下の式

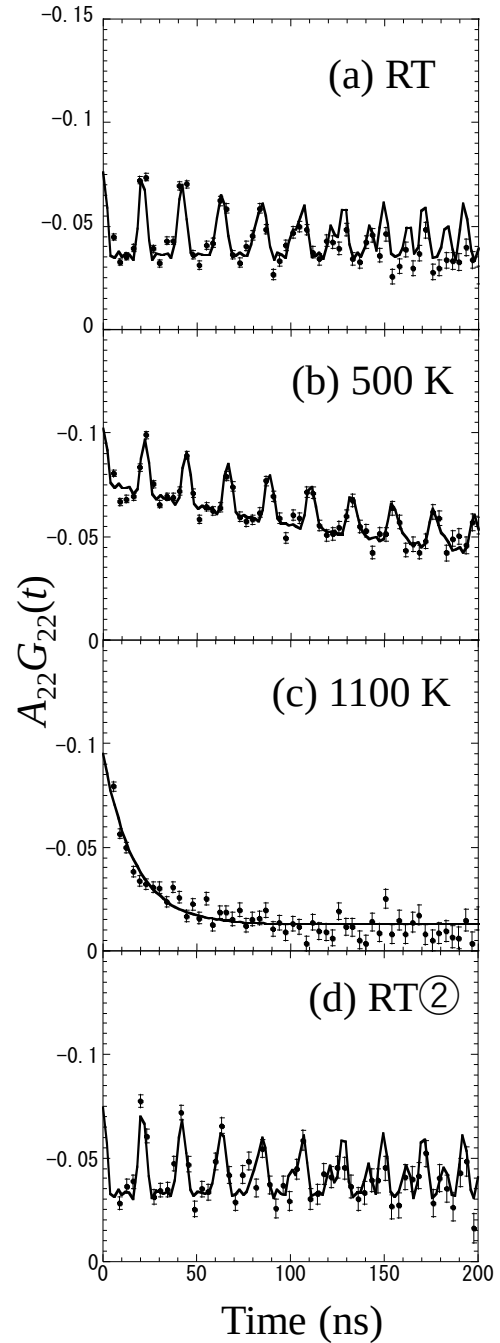


Fig. 1 TDPAC spectra of $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ in 0.1 at.% In-doped SrTiO_3 annealed at 1473 K for 24h. The measuring temperature are indicated.

で表される。

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

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

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

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

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

Fig. 2 には、解析の結果得られた成分比の温度依存性を示した。比較のために先行研究で得られた undoped SrTiO₃ についても示している。 $f_1, f_2, 1-f_1-f_2 (=f_3 \text{ とする})$ の成分比で表される3つの電場勾配成分は、分布が見られないことから、プローブは3種類のサイトを均一に占有していることがわかった。またそのうちの f_3 成分については無摂動のスペクトルパターンであり電場勾配値0の成分である。立方晶ペロブスカイト構造をとる SrTiO₃ 中の Sr や Ti サイト位置の電場勾配は本来0であることから、この f_3 成分は欠陥の無い Sr もしくは Ti サイト位置を置換した ¹¹¹Cd($\leftarrow$ ¹¹¹In)由来の成分であると考えられる。この成分は先行研究において undoped SrTiO₃ の TDPAC スペクトルを測定した際にも観測された。残りの f_1, f_2 の2成分の占有サイトについても、先行研究において undoped を測定したときに得られた電場勾配の値と誤差範囲内で一致した。電場勾配の値が0ではないことから、プローブは格子間隙を占有しているか、もしくは近傍に欠陥が存在する Sr, Ti サイトを占有している可能性が挙げられる。プローブは分布のない2種類のサイトを占有していることから、¹¹¹In は Sr, Ti の2種類のサイトを占めており、かつ近傍に均一な欠陥が存在する In-defect 状態である可能性が高い。先行研究において、Ti⁴⁺の位置に3価の陽イオンが置換すると、その置換サイト近傍に電荷補償のため酸素空孔が形成することが報告されている[2]ことからこの defect は、In ドープに伴い生成した酸素空孔である可能性がある。ここで Fig. 2 より、undoped SrTiO₃ と 0.1 at.% In-doped SrTiO₃ の成分比の温度依存性を比較すると、より多くの In をドープした 0.1 at.% In-doped SrTiO₃ の試料の方が、undoped SrTiO₃ よりも In-defect 成分である f_1, f_2 の値が大きい傾向がみられた。一方で、欠陥のない

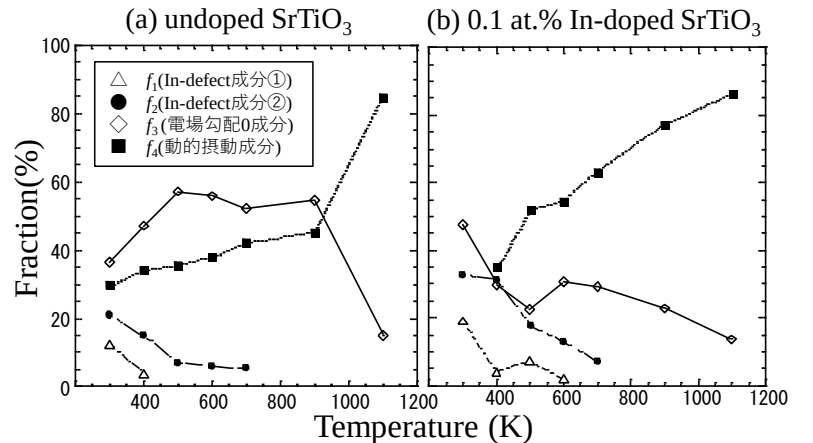


Fig. 2 Temperature dependence of the fraction of TDPAC spectra for (a) undoped SrTiO₃ and for (b) 0.1 at.% In-doped SrTiO₃.

い Sr, Ti を置換した f_3 成分割合が小さいという結果も、In-defect 状態の defect が酸素空孔であることを支持する結果となっている。

Fig. 1(b),(c)について、500～1100 K の高温で測定したスペクトルはいずれも指数関数的に減衰する成分(その成分比を f_4 とする)を含んでいる。これはプローブ核外場がプローブの中間準位に対して高速で変動する場合に観測される典型的な現象であり、プローブ核が動的な摂動を受けていることを示唆している。動的な時間微分摂動係数 $G_{22}^{\text{dynamic}}(t)$ は以下の式で表される。

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

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

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

500 K～700 K では、室温で観測された 3 成分のうち、 ^{111}In -defect 由来と考えられる f_1, f_2 の成分割合が大きく減少し、引き換えに動的摂動成分 f_4 が出現した。さらに測定温度が高い 1100 K の TDPAC スペクトルでは、 ^{111}In -defect 成分である f_1, f_2 は完全に消失し、動的摂動成分 f_4 と電場勾配 0 の成分 f_3 のみとなった。Fig.2 より、より多くの酸素空孔を生じていると予想される 0.1 at.% In-doped SrTiO_3 試料において、動的成分の成分割合が多いことも分かった。この解釈として、500 K 以上の高温では ^{111}In -defect 状態が解離し、酸素空孔である defect が熱拡散することでプローブ核が動的摂動を受けた可能性を考えた。しかしこの現象は高温になればなるほど、defect の熱拡散頻度が増加しプローブと核外場との相関時間が短くなるため、高温になるほど無摂動状態へ近づくはずであり、矛盾が生じる。そこで上記以外の別の要因を探るため、追加実験を行った。Fig.3 に追加実験で得られた 0.1 at.% In-doped SrTiO_3 試料の TDPAC スペクトルを示す。このスペクトルは、試料焼成時間を、これまでの 24 時間から 48 時間に変えて異なる温度で測定した結果である。Fig. 3(b)より、500 K においてこれまでの試料で観測されていた 500 K での動的摂動成分が観測されなかった。Fig. 3(c)より、1073 K では動的摂動成分が観測されたが、緩和定数の値は Fig.1 のものと異なった。また Fig.2 より 900 K 以上で消失した In-defect 由来の成分割合 f_2 が 1073 K の高温条件でもわずかながら観測された。これらの追加実験から、高温での defect の状態や局所構造の動的挙動が試料調製条件に依存して変化する可能性が示唆された。これについては、さらに異なる温度、時間、雰囲気条件で調製した試料の TDPAC スペクトルを得て比較検討する必要がある。

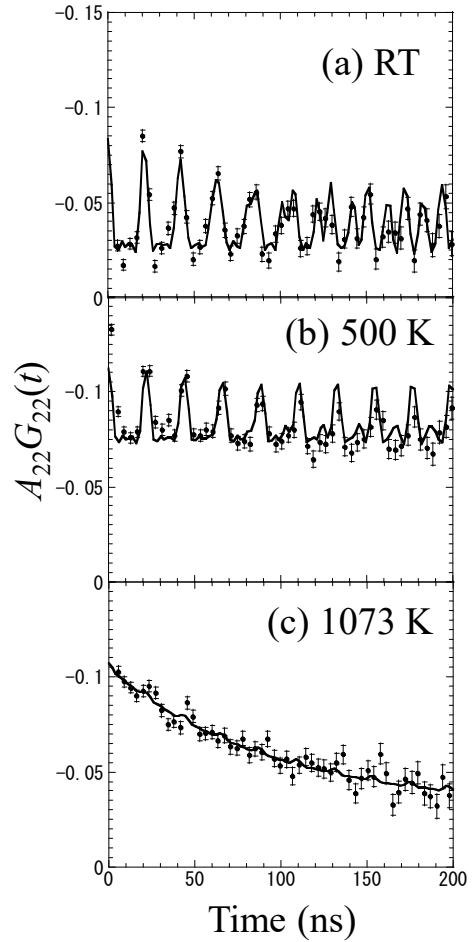


Fig. 3 TDPAC spectra of ^{111}Cd ($\leftarrow ^{111}\text{In}$) in 0.1 at.% In-doped SrTiO_3 annealed at 1473 K for 48h. The measuring temperature are indicated.

4. まとめ

本研究では、先行研究において観測した undoped SrTiO₃ 中 ¹¹¹Cd($\leftarrow$ ¹¹¹In) の 3 種類の占有サイトのうち、結晶中の欠陥成分近傍の占有サイトに着目し、その欠陥の状態と高温での熱的挙動について調べた。0.1 at.% In-doped SrTiO₃ 中 ¹¹¹Cd($\leftarrow$ ¹¹¹In) の摂動角相関スペクトルを異なる温度で測定した結果、欠陥近傍に存在する In の成分割合が上昇し、引き換えに、欠陥のない占有サイトを占める成分割合が減少した。したがって、SrTiO₃ 中を占有する In 近傍に存在する欠陥は In のドーピング濃度に影響して増えることが示唆された。一般に Ti⁴⁺ の位置に 3 価の陽イオンが置換すると、その置換サイト近傍に電荷補償のため酸素空孔が形成することが報告されている[2]ことから In-defect 状態の defect は、In ドーピングに伴い生成した酸素空孔である可能性が考えられる。また、500 K 以上の高温では In-defect 由来の成分が減少し引き換えにスペクトルの緩和現象が観測された。これは In-defect 状態が高温で解離し defect である酸素空孔が熱拡散する現象を観測した可能性が示唆された。しかし、熱拡散が激しい高温になればなるほどプローブ核と核外場との相関時間が短くなると予想される一方で、実際は相関時間が逆に長くなるという観測結果を得た。したがって、スペクトルの緩和成分については、酸素空孔の熱拡散以外の要因を検討する必要がある。今後はこのスペクトルの緩和成分について、試料の焼成温度、雰囲気、時間条件を様々に変化させた試料の局所構造変化から、その要因を解明する予定である。

【参考文献】

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

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 3 年 9 月
住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目
TEL (072) 451- 2300