

ISSN 2434-1088

KURNS-EKR-22

令和六年度

「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究XI」

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

令和 6 年 12 月 25 日、26 日 開催
(December 25, 26 2024)

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

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、その静的な電磁氣的性質により、超微細相互作用を介して物性の研究にも広く利用されている。これらの研究に携わる者にとって、定期的に互いの研究分野の新しい動向を知ることは非常に有意義である。

令和 6(2024)年 12 月 25、26 日の 2 日間に亘り、「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 XI」専門研究会が、対面とオンラインを併用したハイブリッド形式により開催された。

講演では、メスバウアー分光法や摂動角相関測定法を利用した物性研究、新たなイメージング技術の開発、そして β -NMR 法の生化学研究への応用研究や最新の不安定原子核生成装置を用いた原子核物理の研究に関する講演が提供された。

5 年ぶりの対面開催ということもあり、各講演時だけではなく休憩時間においても活発な議論が交わされた。また、大学院生に対する成果発表の場ともなり、多様な研究分野が集まる情報交換の場として十分に機能した。

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

令和 7(2025)年 11 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

Unstable nuclei and elementary particles are not only subjects of research in astrophysics and nuclear physics, but their static electromagnetic properties are also widely utilized in the study of material properties via the hyperfine interaction.

It is very meaningful for those involved in these studies to regularly learn about new trends in each other's research fields, and the specialist meeting on "Nuclear Spectroscopy and Nuclear Properties Using Short-lived RI (XI)" was held in a hybrid form on December 25 and 26, 2024.

Presentations covered materials science using Mössbauer spectroscopy and perturbed angular correlation measurements, the development of new imaging techniques, the application of β -NMR methods to biochemical research, and nuclear physics research using the latest unstable nucleus production facilities.

As it was the first in-person meeting in five years, there were lively discussions during each presentation and during breaks. It was also a valuable opportunity for graduate students to present their research findings directly to an audience. The meeting effectively facilitated the exchange of information across diverse research fields.

Finally, we would like to thank the speakers and authors who took time out of their busy schedules to write this report.

November 2025

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) ^{166}Er メスバウアー分光の現状と KUR 停止後のメスバウアー分光	(1)
京大複合研 ¹ 、京大院理 ² 、弘前大理工 ³ 、JASRI ⁴ 、岡山大異分野 ⁵ 北尾真司 ¹ 、小林康浩 ¹ 、山下拓之 ² 、増田亮 ³ 、永澤延元 ⁴ 、依田芳卓 ⁴ 、増田孝彦 ⁵ 、 吉村浩司 ⁵ 、瀬戸誠 ¹	
2) Hofmann 型錯体における ^{61}Ni メスバウアー測定による Ni 周辺構造の評価	(4)
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 北清航輔 ¹ 、北澤孝史 ^{1,2} 、小林康浩 ³ 、北尾真司 ³ 、窪田卓見 ³ 、瀬戸誠 ³	
3) Nb をドーピングしたヘマタイトのモーリン転移に関する研究	(8)
広島大院先進理工 ¹ 中島 寛 ¹ 、ラフマン ハビブル ¹	
4) $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ 中 Cd の局所構造と光触媒機能の評価	(13)
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 、谷口秋洋 ³ 、谷垣 実 ³ 、大久保嘉高 ³	
5) $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ のスピングラス挙動	(18)
金沢大理工 ¹ 、金沢大院自然 ² 佐藤 渉 ¹ 、伊東泰佑 ² 、平原 響 ²	
6) 入射 X 線パルス条件に依存する放射光メスバウアー・スペクトル	(21)
高輝度光科学研究センター ¹ 、茨城大学院理工 ² 、九州工業大学 ³ 、 弘前大学院理工 ⁴ 、神戸大学院理 ⁵ 筒井 智嗣 ^{1,2} 、花手 洋樹 ³ 、増田 亮 ⁴ 、永澤 延元 ¹ 、依田 芳卓 ¹ 、 播磨 尚朝 ⁵ 、松平 和之 ³	
7) 液体中のベータ NMR 分光による ^{17}N の化学シフト解析と精密磁気モーメント	(27)
大阪大理 ¹ 、東京都市大 ² 、新潟大研究推進機構 ³ 、新潟大自然 ⁴ 、高知工科大 ⁵ 、 九州大 ⁶ 、筑波大 ⁷ 、量研機構 ⁸ 三原基嗣 ¹ 、木村容子 ¹ 、杉崎堯人 ¹ 、福田光順 ¹ 、高山元 ¹ 、福留美樹 ¹ 、田口諒 ¹ 、 石谷壮史 ¹ 、網谷芽衣 ² 、中村佑生 ² 、福岡知隼 ² 、西村太樹 ² 、泉川卓司 ³ 、大坪隆 ⁴ 、 百田佐多生 ⁵ 、田中聖臣 ⁶ 、小沢顕 ⁷ 、北川敦志 ⁸ 、佐藤真二 ⁸	
8) ミュオンスピニメーキングシステムの開発	(30)
阪大理 ¹ 、TRIUMF CMMS ² 、阪大極限セ ³ 、大阪電通大 ⁴ 、高エ研 ⁵ 、 Open-it ⁶ 、金沢大 ⁷ 、東京都市大 ⁸ 石谷壮史 ^{1,6} 、安田圭吾 ¹ 、小嶋健児 ^{2,6} 、三原基嗣 ^{1,6} 、高山元 ¹ 、杉崎堯人 ¹ 、 木村容子 ¹ 、佐藤朗 ¹ 、福田光順 ¹ 、福留美樹 ¹ 、田口諒 ¹ 、清水俊 ¹ 、 堀江圭都 ¹ 、今井龍之介 ¹ 、井出駿伍 ¹ 、清水克哉 ³ 、加門真佳 ³ 、福島諒 ³ 、 溝井浩 ⁴ 、幸田章宏 ^{5,6} 、神田聡太郎 ^{5,6} 、佐藤渉 ⁷ 、西村太樹 ⁸	

- 9) fcc 金属結晶中で Li, B, N が占める位置 (32)
 京大複合研¹、阪大院理²
 松多健策¹、阪大核物性グループ²
- 10) KISS での核分光研究の現在と将来 (36)
 KEK¹、九大²、理研³、立教大⁴、基礎科学院⁵、近代物理研究所⁶、京大複合研⁷
 渡辺裕¹、平山賀一¹、向井もも¹、シューリピーター¹、木村創大¹、伊藤由太¹、
 庭瀬暁隆²、高峰愛子²、ローゼンブッシュマルコ³、石山博恒³、飯村俊⁴、
 橋本尚志⁵、ムンジュンヨン⁵、宮武宇也¹、和田道治^{1,6}、谷口秋洋⁷、
 KISS コラボレーション

CONTENTS

1) Present Status of ^{166}Er Mössbauer Spectroscopy and Plans for Mössbauer Spectroscopy after shutdown of Kyoto University Reactor	(1)
S. Kitao ¹ , Y. Kobayashi ¹ , H. Yamashita ² , R. Masuda ³ , N. Nagasawa ⁴ , Y. Yoda ⁴ , T. Masuda ⁵ , Y. Yoshimura ⁵ , and M. Seto ¹	
¹ Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University	
² Graduate School of Science, Kyoto University	
³ Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University	
⁴ Japan Synchrotron Radiation Research Institute	
⁵ Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University	
2) ^{61}Ni Mössbauer spectroscopy for evaluation around Ni site of Hofmann-type complexes	(4)
K. Kitase ¹ , T. Kitazawa ^{1,2} , Y. Kobayashi ³ , S. Kitao ³ , T. Kubota ³ , M. Seto ³	
¹ Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.	
² Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.	
³ Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.	
3) Study on the Morin transition in Nb-doped hematite	(8)
S. Nakashima ¹ , H. Rahman ¹	
¹ Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.	
4) Characterization of the Local Structure and Photocatalytic Properties of Cd in $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$	(13)
S. Komatsuda ¹ , W. Sato ² , A. Taniguchi ³ , M. Tanigaki ³ , and Y. Ohkubo ³	
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.	
5) Spin-Glass Behavior of $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	(18)
W. Sato ¹ , T. Ito ² , and H. Hirahara ²	
¹ Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.	
² Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.	
6) Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectra Depending on Incident X-ray Pulse Condition	(21)
S. Tsutsui ^{1,2} , H. Hanate ³ , R. Masuda ⁴ , N. Nagasawa ¹ , Y. Yoda ¹ , K. Matsuhira ³ , H. Harima ⁵	
¹ Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8	
² Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki Univ.	
³ Kyushu Institute of Technology	
⁴ Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University	
⁵ Graduate School of Science, Kobe University	

- 7) Chemical shift analysis and precise magnetic moment of ^{17}N
studied by liquid-state beta-NMR spectroscopy (27)
M. Mihara¹, Y. Kimura¹, T. Sugisaki¹, M. Fukuda¹, G. Takayama¹, M. Fukutome¹, R. Taguchi¹,
S. Ishitani¹, M. Amitani², Y. Nakamura², C. Fukushima², D. Nishimura², T. Izumikawa³, T. Ohtsubo⁴,
S. Momota⁵, M. Tanaka⁶, A. Ozawa⁷, A. Kitagawa⁸, S. Sato⁸
¹Department of Physics, The University of Osaka,
²Tokyo City University,
³Institute for Research Promotion, Niigata University,
⁴Graduate School of Science and Technology, Niigata University,
⁵Kochi University of Technology,
⁶Kyushu University,
⁷University of Tsukuba,
⁸National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)
- 8) Development of Muon Spin Imaging System (30)
S. Ishitani^{1,6}, K. Yasuda¹, K. Kojima^{2,6}, M. Mihara^{1,6}, G. Takayama¹, T. Sugisaki¹, Y. Kimura¹, A. Sato¹,
M. Fukuda¹, M. Fukutome¹, R. Taguchi¹, S. Shimizu¹, K. Horie¹, R. Imai¹, S. Ide¹, K. Shimizu³,
M. Kamon³, M. Fukushima³, Y. Mizoi⁴, A. Koda^{5,6}, S. Kanda^{5,6}, W. Sato⁷ and D. Nishimura⁸
¹Dept. Phys., Osaka Univ.
²CMMS, TRIUMF
³KYOKUGEN, Osaka Univ.
⁴OECU
⁵KEK
⁶Open-it
⁷Kanazawa Univ.
⁸Tokyo city Univ.
- 9) Lattice sites in fcc metal crystals occupied by Li, B, N (32)
K. Matsuta¹ and Nuclear solid state physics group²
¹Kyoto Univ. Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science,
²Department of Physics, Osaka University
- 10) Present and future of nuclear spectroscopy at KISS (36)
Y. Watanabe¹, Y. Hirayama¹, M. Mukai¹, P. Schury¹, S. Kimura¹, Y. Ito¹, T. Niwase²,
A. Takamine², M. Rosenbusch³, H. Ishiyama³, S. Iimura⁴, T. Hashimoto⁵, J.Y. Moon⁵,
H. Miyatake¹, M. Wada^{1,6}, A. Taniguchi⁷, and KISS collaboration
¹Wako Nuclear Science Center, Institute of Particle and Nuclear Studies,
High Energy Accelerator Research Organization.
²Department of Physics, Kyushu University.
³Nishina Center for Accelerator-based Science, RIKEN.
⁴Department of Physics, Rikkyo University.
⁵Heavy-Ion Accelerator Research Institute, Institute for Basic Science.
⁶Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Science.
⁷Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University.

令和 6 年度専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 XI」プログラム

於: 京都大学複合研 第1研究棟 3 階会議室(ハイブリッド開催)

() 内は講演時間と質疑応答(5 分)を含む

12 月 25 日(水)

はじめに 14:30~14:35

14:35~15:50 (座長 久保謙哉)

- | | | |
|--|-------------|-------|
| 1) ^{166}Er メスバウアー分光の現状と KUR 停止後のメスバウアー分光 | (25 分) 北尾真司 | 京大複合研 |
| 2) Hofmann 型錯体における ^{61}Ni メスバウアー測定による Ni 周辺構造の評価 | (25 分) 北清航輔 | 東邦大 |
| 3) 動的スピנקロスオーバー現象と連鎖する磁気相転移 | (25 分) 小島憲道 | 東大 |

---小休憩 15:50~16:00---

16:00~17:10 (座長 谷垣実)

- | | | |
|---|---------------------|-----|
| 4) Nb をドーピングしたヘマタイトのモーリン転移に関する研究 | (20 分) 中島寛 | 広島大 |
| 5) $\text{Sr}_{1-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ 中 Cd の局所構造と光触媒機能の評価 | (25 分 オンライン) 小松田沙也加 | 金沢大 |
| 6) $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ のスピングラス挙動 | (25 分) 佐藤渉 | 金沢大 |

—— 懇親会 17:30~20:00 (図書棟会議室) ——

12 月 26 日(木)

10:00~12:00 (座長 谷口秋洋)

- | | | |
|---|-------------|-------|
| 7) 入射 X 線パルス条件に依存する放射光メスバウアー・スペクトル | (20 分) 筒井智嗣 | JASRI |
| 8) 液体中のベータ NMR 分光による ^{17}N の化学シフト解析と精密磁気モーメント | (25 分) 三原基嗣 | 阪大 |
| 9) ミュオンスピンイメージングシステムの開発 | (20 分) 石谷壮史 | 阪大 |

---小休憩 11:05~11:15---

- | | | |
|--------------------------------|-------------|-----|
| 10) fcc 金属結晶中で Li, B, N が占める位置 | (20 分) 松多健策 | 阪大 |
| 11) KISS での核分光研究の現在と将来 | (25 分) 渡辺裕 | KEK |

おわりに 12:00~12:05

令和五年度専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 X」
出席者名簿

(順不同・敬称略)

氏名	所属	氏名	所属
渡辺裕	KEK	岡林潤	東大
渡辺裕夫	電通大	筒井智嗣	JASRI
北清航輔	東邦大		
石谷壮史	阪大		
三原基嗣	阪大		
壬生攻	名工大		
松多健策	元 阪大	(所内)	
久保謙哉	ICU	小林康浩	
小島憲道	東大	北尾真司	
後藤淳	新潟大	谷口秋洋	
佐藤渉	金沢大	谷垣実	
小松田沙也加	金沢大		
中島覚	広島大		

(以上 19 名)

^{166}Er メスバウアー分光の現状と KUR 停止後のメスバウアー分光

Present Status of ^{166}Er Mössbauer Spectroscopy and Plans for Mössbauer Spectroscopy after shutdown of Kyoto University Reactor

京大複合研¹、京大院理²、弘前大理工³、JASRI⁴、岡山大異分野⁵

北尾真司¹、小林康浩¹、山下拓之²、増田亮³、永澤延元⁴、依田芳卓⁴、増田孝彦⁵、
吉村浩司⁵、瀬戸誠¹

S. Kitao¹, Y. Kobayashi¹, H. Yamashita², R. Masuda³, N. Nagasawa⁴, Y. Yoda⁴, T. Masuda⁵,
Y. Yoshimura⁵, and M. Seto¹

¹*Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University*

²*Graduate School of Science, Kyoto University*

³*Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*

⁴*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*

⁵*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University*

1. はじめに

メスバウアー分光は、ある特定の元素（核種）だけについて電子状態や振動状態の情報を抽出することができる非常に強力な分光法であるが、一般的なメスバウアー分光では、密封線源の入手が可能な ^{57}Fe および ^{119}Sn に関する研究がほとんどである。メスバウアー効果の対象となる原子核準位としては他にも多くの核種が知られており、メスバウアー分光実験への応用が可能であるが、放射性同位元素 (RI) の入手や管理の制限などから、実験が可能な施設は限られている。一方、本研究所は、研究炉 (KUR) による中性子照射および電子線形加速器 (KURNS-LINAC) の利用により多様な短寿命線源を生成でき、これら非密封 RI の取扱設備も整った世界的にも極めて限られた実験環境にある。さらに、SPring-8 などの放射光施設を用いることで線源を準備する代わりに、放射光施設で発生する放射光を用いたメスバウアー分光の実験手法である、放射光メスバウアー吸収分光法に成功し[1]、これを応用した多様な核種のメスバウアー分光研究は発展が著しい。これらの一般的なでない核種のメスバウアー分光においては、実用的な応用実験として展開するためには、核種ごとに適切な線源物質や基準物質を探索して調整し、また実験条件を最適化するため、核種ごとにこれらの研究開発が必要である。

ここでは、希土類元素の一つとして有用な元素である Er に着目し、その ^{166}Er メスバウアー分光の応用研究を目指して、KUR での中性子照射で線源を生成して実施する実験環境開発の現状と、これまで実施されていなかった ^{166}Er の放射光メスバウアー分光にはじめて成功した試行実験について報告する。

Mössbauer isotope	Natural abundance (%)	Excited Energy (keV)	Half life (ns)	Source isotope	Source half life
^{166}Er	33.6(2)	80.577(7)	1.82(3)	^{166}Ho	26.83(2) h

Table 1. Nuclear parameters for ^{166}Er Mössbauer spectroscopy [2].

2. KUR 照射による ^{166}Er メスバウアー分光

Er のメスバウアー分光はいくつかの準位の実験が可能であるが、中性子照射においては、 ^{166}Er の 80.6keV の準位が実用的である (Table.1)。Ho は、 ^{165}Ho の自然存在比が 100%であるため、自然 Ho を用いて、 ^{166}Ho (半減期 26.8h) を生成して線源として使用することができ、副生成物も生成しない。これまで、線源化合物としては、 HoAl_2 を生成して使用し、KUR の圧気輸送管で照射した実験を行ってきた[3]。しかしながら、 HoAl_2 は 25K 程度で磁気分裂により線幅が増大するため、線源を 40K 以下に冷却することができなかった。一方、 $\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$ を利用することで低温でも磁気分裂を生じずに線源として使用することが可能である[4,5]。本研究では、水素化物を作成するために、水素ガスボンベを使用せず、 TiH_2 を加熱することで水素源として使用する簡便な方法を開発し、 $\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$ およびシングルピーク吸収体 ErH_2 を生成した。24K における Er メスバウアースペクトルでも磁気分裂は観測されず、低温でも使用可能なシングルピークの線源として実用化することに成功した (Fig.1) [6]。水素化物の線源は大気中で放置すると劣化によりスペクトルがシングルピークにならないことも確認されたが、真空中デシケータで保管することで、繰り返し照射の実用が可能である。

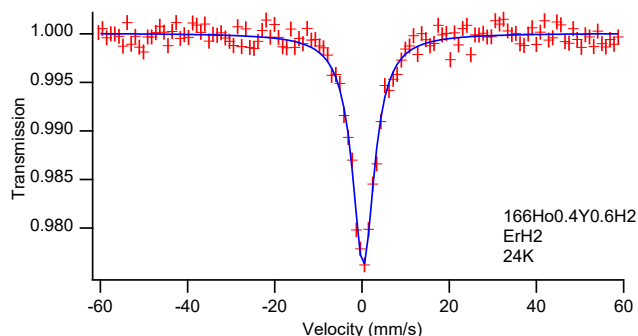


Fig.1. ^{166}Er -Mössbauer spectrum of ErH_2 using ^{166}Ho source in $\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$ at 24K.

3. 放射光 ^{166}Er メスバウアー吸収分光

放射光メスバウアー分光実験においては、透過体および散乱体の2つの試料を用いるが、どちらかを基準試料として、どちらかを測定試料とするため、適切な基準物質を選定して実験に使用する必要がある。基準物質としては、メスバウアースペクトルとしてシングルピークとなる化合物が用いられ、無反跳分率が高いものが実験効率を向上させるために有用である。 ^{166}Er メスバウアー分光において放射光実験はこれまで実施されていなかったため、適切な基準物質を探索して準備する必要があるが、低温においてシングルピークを示す Er 化合物として ErH_2 を用いて実験を試行した。実験は SPring-8 の BL35XU ビームラインにおいて実施し、Si333 のビームラインモノクロメータの下流に Si880 チャンネルカットのモノクロメータ、7K に冷却した透過体、15K に冷却した散乱体へと放射光ビームを通して、多素子アバランシュフォトダイオード (APD) 検出器にて測定を行った。本研究では透過体および散乱体の両方に ErH_2 を用いて放射光による ^{166}Er メスバウアースペクトルを初めて観測することに成功した (Fig.2)。しかしながら、 ErH_2 は無反跳分率が低いこともあり、測定に時間を要することがわかった。これを応用実験に展開するためには、シングルピークとなる無反跳分率の高い Er 化合物の探索や、測定系や検出器などの測定効率を向上させ、実験効率を向上させることが必要である。

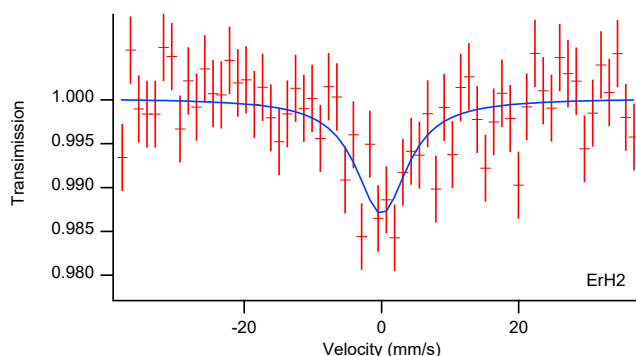


Fig.2. Synchrotron-radiation-based ^{166}Er -Mössbauer spectrum of ErH_2 at 7 K using ErH_2 scatterer at 15 K.

4. KUR 停止後のメスバウアー分光に対する取組

本研究所の独自性のある実験として、これまで中性子照射により線源を作成するメスバウアー実験を行っており、共同利用を含めたさまざまな研究が進展してきたが、2026年5月までにKURが停止することが予定されているため、今後の実験についての検討を進めている。 ^{57}Fe 、 ^{119}Sn 、 ^{151}Eu のメスバウアー分光については、密封線源を用いることができるためKUR停止後も使用可能であることから、線源の継続的な購入や追加購入によりこれを積極的に活用し、対応できる測定件数の増加によりメスバウアー分光の活性化を目指している。また、LINAC照射を用いた線源作成によるメスバウアー分光についてはすでに ^{61}Ni など多数の応用実験が行われているが、KUR停止後も使用可能であることから、他の核種への展開など線源作成手法の開発を継続的に実施していく予定である。

また、将来的な福井サイトにおける新試験研究炉の利用も想定して、メスバウアー分光の継続的な発展を目指した取り組みについても進めている。現段階では新試験研究炉が利用できるまでには長期間が必要であることが予想されるため、日本原子力研究開発機構のJRR-3などの研究炉で照射する手段や、短寿命RI供給プラットフォームを通じた理化学研究所仁科センターなどでの照射線源供給などの手段を用いた線源を用いて、KUR停止後も代替的な実験を実施する予定である。外部機関で照射し、本研究所に輸送して、本研究所で測定をする手法については、新試験研究炉においても同様に実施することができるため、この手法を確立することにより新試験研究炉の活用に向けた研究環境を整えることができる。

さらに、従来のメスバウアー分光を応用した、先進的な実験技術を用いたメスバウアー分光の高度化についても取組みを進めている。検出器シグナルの波高・時間・メスバウアー速度の情報をシグナルごとに記録して、任意の条件でメスバウアースペクトルを再構築する測定系の開発や、線源を集光して試料位置ごとの情報を得る顕微メスバウアー分光法などの、幅広い応用研究を目指した実験技術の高度化を行っている。また、解析手法の高度化や測定装置の高度化、測定自動化による実験効率の向上、無冷媒温度変化測定やガス雰囲気下測定などの試料測定環境の整備と高性能化、一般企業などこれまで利用がなかったユーザーの開拓による共同研究の活性化、放射光メスバウアーとの連携による研究活動の活性化など、さまざまな方向性による研究活動の拡大を推進していくことを目指している。

参考文献

- [1] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, Y. Yoda, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 217602 (2009).
- [2] “Table of Isotopes” 8th ed. 1999 update, R. B. Firestone (Wiley-VCH. 1999).
- [3] S. Nakamura, H. Yokota, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Saito, R. Masuda, M. Seto, *Hyperfine Interact.* **240**, 75 (2019).
- [4] J. Stöhr and J. D. Cashion, *Phys. Rev. B* **12**, 4805 (1975).
- [5] D. B. Prowse, A. Vas and J. D. Cashion, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **6**, 646 (1973).
- [6] S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, T. Kubota, M. Seto, *Hyperfine Interact.* **244**, 10 (2023).

Hofmann 型錯体における ^{61}Ni メスバウアー測定による Ni 周辺環境の評価

^{61}Ni Mössbauer spectroscopy for evaluation around Ni site of Hofmann-type complexes

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

北清航輔¹, 北澤孝史^{1,2}, 小林康浩³, 北尾真司³, 窪田卓見³, 瀬戸誠³

K. Kitase¹, T. Kitazawa^{1,2}, Y. Kobayashi³, S. Kitao³, T. Kubota³, M. Seto³

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

1.はじめに

当研究室では、Hofmann 型構造を持つスピncrossオーバー(SCO)錯体に関する研究を行っている。SCO 現象とは、温度や圧力・光などの要因により、中心金属のスピin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、高スピin状態では常磁性、低スピin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} ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cd}$ etc.)のエクアトリアル位に直線 2 配位 $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) または平面 4 配位 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) が、アキシア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 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ が

エクアトリアル位に、アキシアル位に pyridine が配位した錯体 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 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 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ の磁気挙動・構造を示した。さらに、直線 2 配位の $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ が配位する場合は、中心鉄 1 原子に対し $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ 2 分子が配位し、架橋配位子の全長を一辺とする二次元配位高分子層を形成する、組成

$\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$ の SCO 錯体となる[2]。また、 ^{57}Fe Mössbauer 測定は鉄原子のスピin状態・価数などの電子状態分析において非常に有力な手法であり、鉄(II)の場合はスピin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]。その一方で、Hofmann 型錯体などの架橋配位子である金属シアニドの中心金属には Ni, Au のような Mössbauer 活性な元素が含まれているにも拘わらず Hofmann 型錯体における Fe 以外の Mössbauer 分光法による研究例は極めて少ない。そこで、今回は架橋配位子に $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ を用いた錯体 $\{\text{Fe}(\text{Ethyl isonicotinate})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ 、 $\{\text{Fe}(\text{Ethyl}$

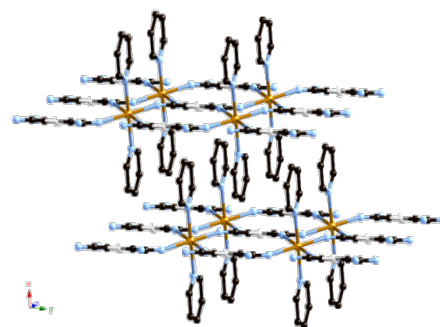


Fig1. Crystal structure of $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

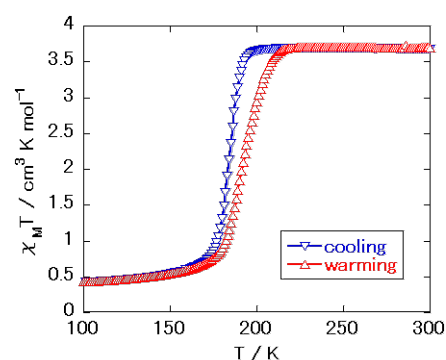


Fig 2. Magnetic susceptibility of $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

isonicotinate)₂[Ni(CN)₄]}及び{Fe(Allyl isonicotinate)₂[Ni(CN)₄]}について、⁶¹Ni Mössbauer 分光法による Ni 周辺の分析を行った。

2.実験

錯体は直接法により合成した。まず、クエン酸三ナトリウムと Fe(II)源である Mohr 塩もしくは Ni(II)源である塩化ニッケル(II)六水和物を容器中で水に溶解し、そこに配位子と K₂[Ni(CN)₄]の水溶液を滴下し、生じた沈澱を濾過した。生成物については、元素分析により目的の組成であることを確認した。得られた錯体について、⁶¹Ni Mössbauer 測定を行った。⁶¹Ni Mössbauer 測定は京都大学複合原子力科学研究所で行った。まず、線形加速器(LINAC)で加速した電子を Pt 板に当て、そこから放出された γ 線を Ni-V 合金中の ⁶²Ni に当て、⁶²Ni(γ, p)⁶¹Co の反応で線源の ⁶¹Co を合成し、この ⁶¹Co を用いて速やかに ⁶¹Ni Mössbauer 測定を行った。

3.結果と考察

⁶¹Ni Mössbauer 分光法では Fig. 3 に示すように 3 つの錯体ともわずかに負の異性体シフト(IS)を示す Singlet ピークが得られ、2 価の平面四角形の Ni サイトの存在を示している。また、Ni(Ethyl Isonicotinate)₂[Ni(CN)₄]のスペクトルにはわずかに正の IS を示す Singlet ピークも観測され、2 価の八面体サイトの Ni の存在も示している。

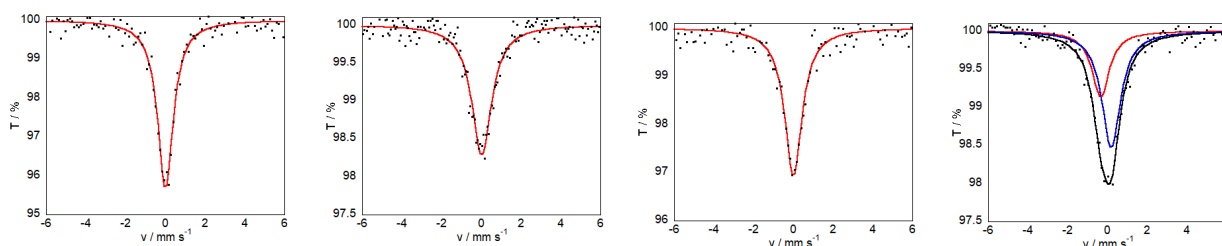


Fig. 3. ⁶¹Ni Mössbauer spectroscopy of Ni₈₆V₁₄ alloy, Fe(Ethyl Isonicotinate)₂[Ni(CN)₄], Fe(Allyl isonicotinate)₂[Ni(CN)₄] and Ni(Ethyl Isonicotinate)₂[Ni(CN)₄]

Table 1. Parameter of ⁶¹Ni Mössbauer spectroscopy

	使用量 [g]	Ni 有効厚み [g cm ⁻²]	IS / [mm s ⁻¹]	HW / [mm s ⁻¹]	Peak area
V ₈₆ Ni ₁₄ 合金		0.0794	0	0.95	0.0416
Fe(Ethyl Isonicotinate) ₂ [Ni(CN) ₄]	0.809	0.116	-0.06	1.21	0.0208
Fe(Allyl Isonicotinate) ₂ [Ni(CN) ₄]	1.969	0.270	-0.002	1.07	0.0329
Ni(Ethyl Isonicotinate) ₂ [Ni(CN) ₄]	1.141	0.326	-0.34 0.19	1.06 1.15	0.00917, 0.0175

⁶¹Ni Mössbauer 分光法は ⁵⁷Fe Mössbauer と比べ高いエネルギーの γ 線を用いるためにごく低温でしか行えず、異性体シフトの幅も数十 μm s⁻¹ オーダーと狭いので得られる情報は少ない。しかしなが

ら、Ni 系化合物の一種である NiCr_2O_4 [19]よりも明らかにスペクトルの強度が小さく、 $\text{IS}=0$ の標準に用いた $\text{Ni}_{86}\text{V}_{14}$ 合金よりも有効厚みが大きいにもかかわらずスペクトル強度が小さいという結果が得られた。これは、 NiCr_2O_4 のような剛直な構造とは異なり、Hofmann 型構造のような配位高分子は骨格が比較的柔軟であり、反跳が起きにくいことによるものであると考えられる。

4.まとめ

今回、架橋配位子に $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ を用いた錯体 $\{\text{Fe}(\text{Ethyl isonicotinate})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ 、 $\{\text{Fe}(\text{Ethyl isonicotinate})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ 及び $\{\text{Fe}(\text{Allyl isonicotinate})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ を合成し、 ^{61}Ni Mössbauer 分光法による Ni 周辺の分析を行った。これらの錯体の ^{61}Ni Mössbauer スペクトルは 2 価の平面四角形の Ni サイトの存在を示し、 $\text{Ni}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ のスペクトルからは 2 価の八面体サイトの Ni の存在も示している。しかし、その強度は小さかった。これは、Hofmann 型構造は骨格が比較的柔軟であり、反跳が起きにくいことによるものであると考えられる。

今回の研究は、京大複合原子力科学研究所の共同利用研究 R6P9-1 を利用して行った。

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] J. Göring, *Z. Naturforsch. A*, **26**, 1931 (1971).

Nb をドーブしたヘマタイトのモーリン転移に関する研究

Study on the Morin transition in Nb-doped hematite

広島大院先進理工¹

中島 覚¹、ラフマン ハビブル¹

S. Nakashima¹, H. Rahman¹

¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.

1. はじめに

マグヘマイトはフェリ磁性体であり有用であるが、高温にすることによりヘマタイトに転移する。ヘマタイトは反強磁性体であるので、磁性体としてではなく顔料や光触媒などとして利用される。マグヘマイトを高温でも磁性体として利用するために、他の金属をドーブしてマグヘマイトからヘマタイトへの転移を抑制しようという研究が古くから行われてきた。私たちはNbをドーブすることにより、マグヘマイトからヘマタイトへの転移を抑制することに成功した^{1,2)}。また、ヘマタイトを触媒とする光フェントン反応の研究も広く行われている。この光フェントン反応は可視光で進行するので、環境中の有害有機物を分解する際に有用である。しかしながら、ヘマタイトを用いた光フェントン反応の反応速度は必ずしも速くない。私たちはヘマタイトにNbをドーブすることにより反応速度の上昇に成功した。^{2,3)}

上記のようにNbをドーブしたマグヘマイトやヘマタイトが有用であることを報告したが、その研究の途中で興味ある現象を見つけた。ヘマタイトは低温では反強磁性であるが温度を上げて260 K程度でモーリン転移し、弱強磁性になる⁴⁾。このモーリン転移に伴ってヘマタイトのメスバウアースペクトルの四極分裂値の符号が逆転する。私たちはメスバウアー分光法を用いてNbをドーブしたヘマタイトで半分の鉄がモーリン転移を起こすが、残り半分の鉄は起こさないことを報告した⁵⁾。Taをドーブした試料でも同様の現象を起こす⁶⁾。しかしながら、半分の鉄がモーリン転移することの詳細は分かっていない。本研究では、半分の鉄がモーリン転移を起こす原因やその機構を解明することを目的とした。

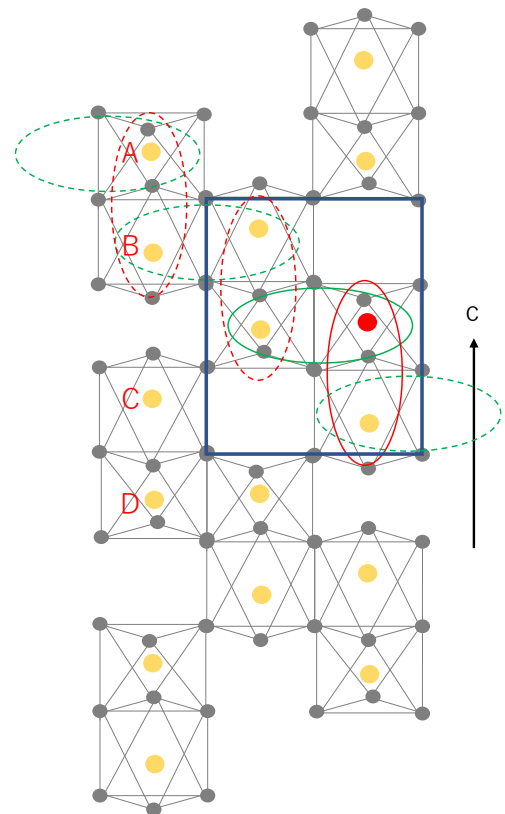


Fig. 1. Schematic diagram of the hematite structure. The Fe in A and B, and the Fe in C and D are crystallographically equivalent. This shows the case where Nb (red circle) is introduced into a lattice site. The combinations in which Nb and Fe (green circle) are released in pairs to form FeNbO_4 are shown by red and green ovals. The effect expands in the crystal as shown in dashed red and green ovals.

2. モーリン転移について

2-1. 反強磁性と弱強磁性

二つのスピン $\mathbf{S}_1$ と $\mathbf{S}_2$ の間に $J_{12}=J_{21}$ となる等方的交換相互作用 $J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$ のエネルギーは $-2J_{12}S_1S_2\cos\theta$ と表される。 $J_{12}<0$ のときは $\mathbf{S}_1$ と $\mathbf{S}_2$ が反強磁性となる。逆に $J_{12}>0$ のときは強磁性となる。

等方的交換相互作用 $J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$ に加えて $J_{12}=J_{21}$ となる反対称交換(Dzyaloshinsky-Moriya)相互作用が働く相互作用は $\mathbf{D} \cdot [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$ と書くことができる。古典的なベクトルで考えると、そのエネルギーは $E_{DM}=\mathbf{D}\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2\sin\theta$ と表される。

もし等方的交換相互作用と Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用の両方が働く場合、 $\theta=0$ あるいは $\theta=\pi$ は全エネルギーの極小点にはなり得ない。もし、 $J_{12}<0$ 、すなわち $\mathbf{S}_1$ と $\mathbf{S}_2$ が反平行なら、 θ が π より少し小さくなる。これが弱強磁性である。また、 $J_{12}>0$ で平行であったとすれば θ は少し角度を作る⁷⁸⁾。

2-2. 結晶構造と Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用

ヘマタイトはコランダム構造をとるが、その構造図を図 1 に示す。Fe が存在する位置 (格子位置) と存在しない位置 (間隙位置) がある。モーリン転移は結晶の対称性の影響を受ける。結晶中で $\mathbf{S}_1$ と $\mathbf{S}_2$ が等価の時、 $\mathbf{S}_1$ と $\mathbf{S}_2$ を入れ替えたときハミルトニアンは不変でなければならない。すなわちこの場合、Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用はなくなる。

ヘマタイトのユニットセルには 4 個の Fe^{3+} が存在する。A と B の Fe、C と D の Fe はそれぞれ結晶学的に等価である。しかしながら、A と C の Fe あるいは A と D の Fe は結晶学的に等価ではない。そのため Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用により弱強磁性となりうる。異方性エネルギーは温度と共に減少するのが一般的であるので、低温では反強磁性であるが、高温にすると Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用を無視できなくなるのでモーリン転移すると考えられる。スピンの向きは、260 K 以上では c 軸に垂直であり、260 K 以下では c 軸方向である。このように Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用には Fe^{3+} の対称性が重要である。

2-3. モーリン転移とメスバウアースペクトル

図 2 にヘマタイトのメスバウアースペクトルを示す。78 K では正の四極分裂値、298 K では負の四極分裂値を持つ。このようにモーリン転移はメスバウアースペクトルの四極分裂値の符号の変化に反映される。この時の四極分裂値の絶対値は 1:2 となる。このようにメスバウアースペクトルの四極分裂値の符号の変化でモーリン転移を追跡できる。

3. Nb をドープしたヘマタイトのモーリン転移に関してこれまでの得られている結果

3-1. モーリン転移する鉄の割合

ヘマタイトを合成する際、導入する Nb の割合を変え、700°C で焼成して Nb をドープしたヘマタイトを得た。そしてそれらのメスバウアースペクトルを測定した。Nb が 0 % と 2 % では、78 K のメスバウアー測定より完全にモーリン転移する。Nb が

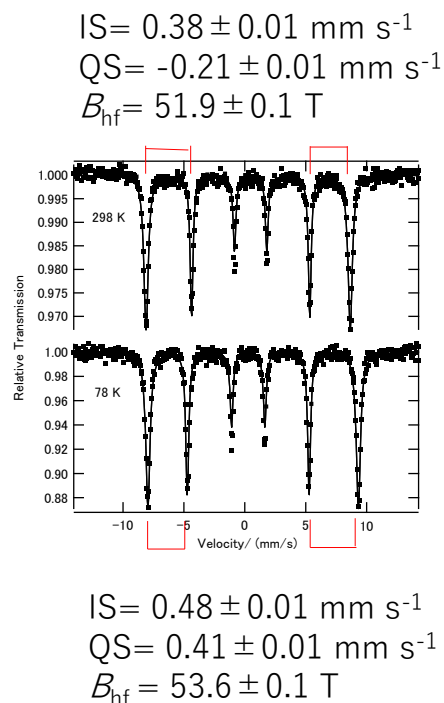


Fig. 2. Mössbauer spectra of hematite with Mössbauer parameters.

3.8%でモーリン転移しない鉄が出てくる。7.4%の Nb をドーブすると 50%の鉄がモーリン転移しない。それ以上の Nb を加えてもモーリン転移する鉄の割合は基本的には 50%のままである。 Fe^{3+} を一部 Nb^{5+} で置換すると、電荷を合わせるために一部の Fe^{3+} が系外に放出されると考えている。そのため Nb の割合を増やすと内部磁場がわずかに小さくなる傾向が認められた。

予備的に Nb を 7.4%ドーブした試料の 20 K でのメスバウアースペクトルを測定しており、モーリン転移する割合は、78 K と大きな違いはない結果を得ている⁹⁾。

以上の結果は、モーリン転移する鉄が 50 %の結晶構造が安定構造であることを示唆する。すなわち、室温ではすべての鉄が弱強磁性であるが、温度を下げると反強磁性となる鉄と弱強磁性のままの鉄が 1 : 1 存在する安定相が存在する可能性を示唆する。

3-2. Nb をドーブしたヘマタイトの磁気的特性

9.1 %の Nb を含む $9.1\text{Nb-Fe}_2\text{O}_3$ の磁気的特性について以下のことが分かっている。500°Cで焼成した試料はマグヘマイトである。これはフェリ磁性であり、磁石に引き寄せられる。600°Cで焼成した試料はヘマタイトであり、室温では弱強磁性である。弱磁性体は、本来は磁石にはつかないが、この $9.1\text{Nb-Fe}_2\text{O}_3$ は磁石に引き寄せられる。これは、格子位置の Fe^{3+} が非磁性の Nb^{5+} によって系統的に置換され、フェリ磁性になったものと考えられる。700°Cで焼成した試料は本来の弱強磁性であり、磁石には引き寄せられない。図 1 に示すように格子位置の Nb が Fe と共にヘマタイトの外に放出されて FeNbO_4 を形成するため、ヘマタイトはもはやフェリ磁性的にはなり得ないためであると考えている。

3-3. TEM-eds を用いたキャラクタリゼーション

TEM (透過型電子顕微鏡) -eds (エネルギー分散型 X 線分光法) を用いて $9.1\text{Nb-Fe}_2\text{O}_3$ のキャラクタリゼーションを行った。600°Cで焼成した試料の Fe と Nb の比は、eds より、導入した Fe と Nb の比は 6.6 : 1 であった。試料調製時の比は 10 : 1 であったので、 Nb^{5+} を導入したために Fe^{3+} が一部系外に放出されて電荷を合わせたと考えられる。700°Cで焼結した試料の TEM は比較的大きな粒に小さな粒がついているものだった。eds の結果は、大きな粒での Fe と Nb の比は 18 : 1 であり、Nb の割合が減っていった。一方、小さな粒では Fe と Nb の比はほぼ 1 : 1 であった。粉末 X 線回折測定やメスバウアースペクトルの結果も考え合わせると、小さな粒子は FeNbO_4 であると判断された。すなわち、700°Cで焼成したとき、ヘマタイト中に存在している Nb が Fe を伴って系外に放出され FeNbO_4 になったと考えられる。

また、メスバウアースペクトルと粉末 X 線回折測定より、モーリン転移する鉄としない鉄が共存する場合は FeNbO_4 が共存する。

4. Nb をドーブしたヘマタイトのモーリン転移に関する考察

4-1. Nb の入る位置

ヘマタイト中の Nb が 2 %まではモーリン転移に影響を与えない。 Nb^{5+} はスピンをもたないが、この Nb はまず図 1 の間隙位置に入ると推測される。間隙位置に入った Nb は格子位置の Fe と磁気的な相互作用はしないし、格子位置の Fe と Fe のスピン間の相互作用に影響を与えない。さらに Nb の濃度を上げると格子位置にも入り (図 1)、この Nb は Fe のスピン間の相互作用に影響を与える。その入り方には一定の規則性があり、そのため、600°Cで焼成した試料ではフェリ磁性的になると考えている。

4.2. メスバウアースペクトルから示されること

7.4 %の Nb を含む $7.4\text{Nb-Fe}_2\text{O}_3$ を用いて量的関係を議論した。ドーピングした Nb が全て FeNbO_4 を形成したと仮定する。この場合、ヘマタイト中の Fe は $100-(7.4+7.4)=85.2\%$ となると計算される。したがって、ヘマタイト中の鉄と FeNbO_4 中の鉄の比は $85.2:7.4$ となる。メスバウアースペクトル中の FeNbO_4 の割合は $100 \times 7.4 / (85.2 + 7.4) = 7.99\% (8.0\%)$ と計算される。しかしその割合は、メスバウアースペクトルの面積強度から 6% と求まっている。したがって、両値の差である 2% の Nb がヘマタイト中に残っていることになる。これは TEM-eds の結果と矛盾しない。

一方、2 %の Nb を導入した $2\text{Nb-Fe}_2\text{O}_3$ は 100% モーリン転移する。この試料には FeNbO_4 は存在しない。しかし、上で議論したように、 $7.4\text{Nb-Fe}_2\text{O}_3$ は FeNbO_4 と 2% 程度 Nb を含むヘマタイトが存在し、このヘマタイトは 50% 程度の Fe がモーリン転移を示す。Nb を 2% ドーピングした場合と 7.4% ドーピングした場合でヘマタイト中の Nb の割合がほぼ同じであることを考えると、Nb をドーピングする時の入りやすい位置とそれを取り除く時の取り除きやすい位置が違っていると推測される。すなわち、Nb を導入すると 2% 程度までは間隙位置に入り、それ以上導入すると格子位置に入る。そして、Nb が抜けるときは単独で抜けるのではなく、Nb と Fe が対になり、 FeNbO_4 として抜ける。すなわち、格子位置の Nb と Fe が対になって抜ける。このとき、ヘマタイトの間隙位置に 2% の Nb が導入された状態でも格子位置の欠陥の有無によりヘマタイトの磁性が変わってくると考えられる。

図 3 に 700°C で焼成した試料について横軸に合成時に加えた Nb の割合を、縦軸にメスバウアースペクトルの面積強度から求めた FeNbO_4 の割合をプロットした。全体的な傾向としてメスバウアースペクトルから得られた FeNbO_4 の割合が、合成時に加えた割合よりもわずかに少ないことが分かった。これは、ヘマタイト部分にもわずかに Nb が存在している事を示しており、TEM-eds の結果や上での議論と一致する。

しかしながら、Nb を 40% 導入した時、メスバウアースペクトルの面積強度より FeNbO_4 が 40% 生成していた。これは Nb を多く導入したためにまず FeNbO_4 が生成したためであると考えられる。しかしながら、残り 20 %の Fe がヘマタイトを生成する際

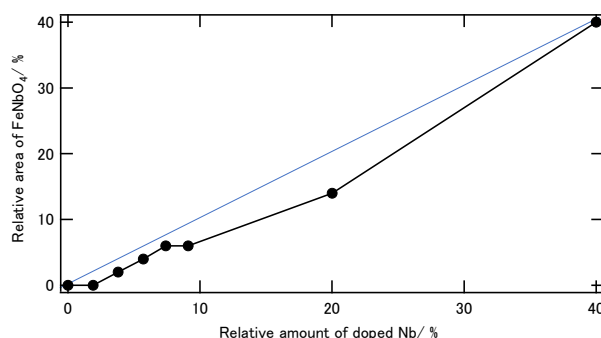


Fig. 3. The relation between the relative amount of doped Nb and the ratio of FeNbO_4 obtained from the Mössbauer spectrum.

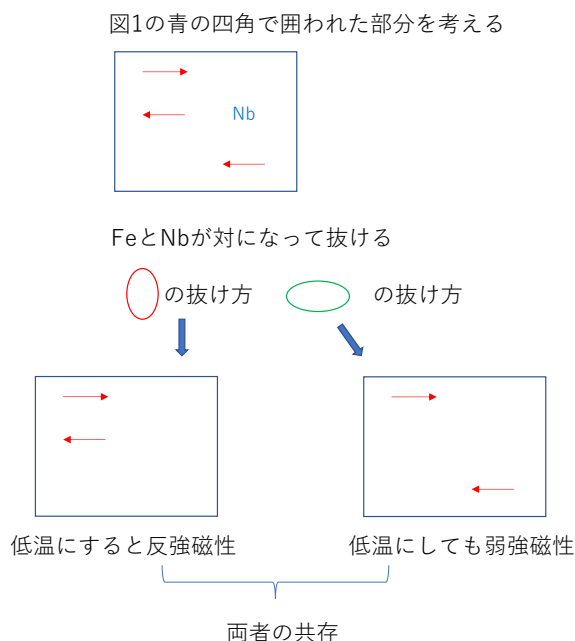


Fig. 4. Proposed mechanism of Fe and Nb defect and coexistence of antiferromagnetism and weak ferromagnetism at low temperatures.

に、誤差程度の Nb が取り込まれたと考えられる。少ない Fe 量にとってはわずかな Nb も無視することができず、58%程度モーリン転移するような結果となったと推測している。

4-3. Nb の抜け方

4-1.で考察したように、Nb を導入すると Nb はまず間隙位置に入り、2 %程度を超えると格子位置に入ると考えられる。そして間隙位置の Nb は Fe の磁性に影響を与えないが、格子位置の Nb は Fe の磁性に影響を与える。一方、Nb がヘマタイトの系外に出るときに FeNbO_4 として出るので、格子位置の Nb が隣の格子位置に存在する Fe を伴って系外に出ると考えられる。

図 1 のヘマタイト構造の模式図中の青色で囲まれた部分を考える。この青色部分を図 4 に示す。格子位置に置換した Nb が Fe と対となって抜けるには 2 種類の抜け方が考えられる。すなわち赤の楕円で囲った抜け方と緑の楕円で囲った抜け方である。赤で囲ったように抜けると結晶学的に等価な二つの Fe が残り、スピンは低温にすると反強磁性的になる。一方、緑で囲ったように抜けると結晶学的に非等価な二つの Fe が残り、スピンは低温にしても弱強磁性のままであると考えられる。抜け方は無作為であるので、両者は 1:1 で共存することになる。また、25%の Fe が Nb で置換されている訳ではない。すなわち、部分的に Nb と Fe が対になって系外へ放出された効果が結晶全体へ波及すると考えられる。図 1 において赤の楕円で示した Fe と Nb が抜けると結晶学的に等価な Fe と Fe が赤破線のように並ぶ。一方、緑の楕円で示した Fe と Nb が抜けると結晶学的に非等価な Fe と Fe が緑破線のように並ぶ。このように考えるとモーリン転移する鉄としない鉄が 1:1 になることが説明できる。

5. まとめ

Nb を 7.4 %以上ドーブしたヘマタイトのメスバウアースペクトルではモーリン転移する鉄としない鉄が 1 : 1 存在するが、本研究ではその原因と機構を考察した。ドーブした Nb はまず間隙位置に入るが 2 %よりも多く導入すると格子位置にも入ると考えられた。そして 700 °C で焼成すると格子位置の Nb が Fe と対になって系外へ放出され、 FeNbO_4 を生じる。その抜け方には 2 種類存在し、結晶学的に等価な Fe を残して抜ける場合と結晶学的に非等価な Fe を残して抜ける場合が考えられる。低温にすると、前者は反強磁性になるが、後者は弱強磁性のままである。その抜け方は 1 : 1 であり、その効果が結晶全体に波及すると考えられ、モーリン転移する鉄としない鉄が 1 : 1 になると考察した。このような安定状態が存在していると考えられる。

参考文献

- 1) H. Rahman and S. Nakashima, J. Magnetism Magnetic Materials, **596**, 171940 (2024).
- 2) S. Nakashima, Interactions, **245**, 335 (2024).
- 3) H. Rahman, B. Zhang, S. Kubuki, and S. Nakashima, Inorg. Chem. Commun., **169**, 113077 (2024).
- 4) F. J. Morin, Phys. Rev., **78**, 819 (1950).
- 5) H. Rahman and S. Nakashima, Applied Phys. A, **128**, 564 (2022).
- 6) H. Rahman and S. Nakashima, Interactions, **245**, 6 (2024).
- 7) I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids, **4**, 241 (1958).
- 8) T. Moriya, Phys. Rev., **120**, 91 (1960).
- 9) S. Nakashima, H. Rahman, and S. Kubuki, unpublished result.

Sr_{1-x}Cd_xTiO₃ 中 Cd の局所構造と光触媒機能の評価

Characterization of the Local Structure and Photocatalytic Properties of Cd in Sr_{1-x}Cd_xTiO₃

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, 谷口秋洋³, 谷垣実³, 大久保嘉高³

S. Komatsuda¹, W. Sato², A. Taniguchi³, M. Tanigaki³, 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(SrTiO₃)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。Ti⁴⁺サイトに対し価数が低い Ga³⁺や In³⁺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を生じて局所構造が変化し、光触媒機能等の物性を向上させると報告されている[1]。このように不純物元素周辺の量子構造が SrTiO₃ の物性を制御する重要な因子となっており、SrTiO₃ 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を原子レベルで解明する必要がある。

そこで我々は、γ線摂動角相関(TDPAC)法を採用し SrTiO₃ 中にドーパされた不純物位置での局所構造を研究している。TDPAC 法において最も一般的で強力なプローブとして ¹¹¹Cd(←¹¹¹In)や ¹¹¹Cd(←^{111m}Cd)がある。本研究の先行研究より、¹¹¹Cd(←¹¹¹In)をプローブとして、In をドーパした SrTiO₃ の TDPAC 測定は既に行われており、SrTiO₃ 中 In の占有サイトと光触媒活性が調べられた。その結果 In は周辺に酸素空孔と思われる欠陥を有する Ti 位置を置換して光触媒活性を向上させることが分かった。また、In の濃度が 1 at. %以上で二次相が形成し、この二次相が光触媒活性を阻害する可能性が示唆された[2]。一方 ¹¹¹Cd(←^{111m}Cd)プローブを用いた SrTiO₃ については Cd の局所構造と光触媒活性に及ぼす影響を調査した例はなく、XRD パターン等から Cd の構造を推測した文献がわずかに存在する程度である[3]。従って本研究では、¹¹¹Cd(←^{111m}Cd)をプローブとして採用し、異なる Cd 濃度で作成した Cd_xSr_{1-x}TiO₃ 試料について TDPAC 測定を行い、Cd の占有サイトを調査するとともに、光触媒活性への影響を調査した。

2. 実験

化学量論組成比で Sr+Cd : Ti=1 : 1 となるように混合した CdCO₃、SrCO₃、TiO₂ の粉末をメノウ乳鉢で混合し、得られた粉末試料を錠剤成型して Cd_xSr_{1-x}TiO₃ の前駆体となるペレットを作成した。Cd のモル比は、x = 0.005, 0.01, 0.04, 0.06, 0.10 となるようにした。¹¹⁰CdO 約 3 mg を ¹¹⁰Cd(n,γ)^{111m}Cd 反応により中性子放射化させた後、6 M の塩酸 10 μL に溶かし、^{111m}Cd 塩酸溶液を作成した。この ^{111m}Cd 塩酸溶液を各々のペレットに滴下し、空气中 1473 K で 1.5 時間焼成して Cd_xSr_{1-x}TiO₃ 試料を作成した。得られた試料を粉碎し室温、空气中で TDPAC 測定した。この試料調製条件で SrTiO₃ の

結晶構造が形成することを確認するため、 ^{111}mCd 塩酸溶液を滴下していない $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 試料($x=0, 0.06, 0.10$)についても別途作成し、XRD 測定した。TDPAC 測定については 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 $\gamma_1-\gamma_2$ 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。

Cd を添加した SrTiO_3 の光触媒活性は、メチレンブルー(MB)の分解を指標として評価した。試料を MB 水溶液に加え、365 nm の紫外光を照射しながら攪拌し、一定時間ごとに MB の極大吸収波長(665 nm)における吸光度を UV-Vis 分光光度計で測定した。MB の分解率は、以下の式により算出した。

$$\text{Degradation Rate} = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \quad (2)$$

ここで、 C_0 は初期の MB 濃度、 C_τ は照射時間 τ 後の MB 濃度である。

3. 結果と考察

Fig. 1 に得られた $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 試料($x=0, 0.06, 0.10$)の XRD スペクトルを示す。 Cd 割合が $x=0.06$ までの試料については SrTiO_3 由来のピークのみ観察されたが、 $x=0.10$ の試料については、 TiO_2 由来のピークが観測された。原料の TiO_2 が未反応のまま存在することを示唆している。いずれの試料においても Cd による二次相由来のピークは見られなかったため、 Cd は均一に分散して SrTiO_3 の結晶構造に取り込まれていることが予想された。そこで、 Cd 位置でのより精密な構造情報について TDPAC 測定結果から議論する。Fig. 2(a)は先行研究で得られた SrTiO_3 中 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ の TDPAC スペクトル、Fig. 2(b)~(e)は本研究で得られた $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 中 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{mCd})$ の 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判断し解

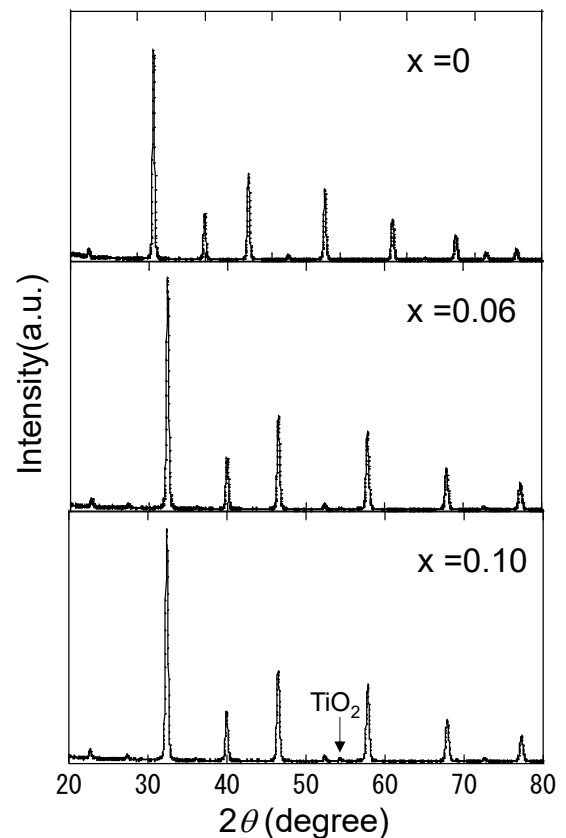


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.06, 0.10$)

析を行った。Table 1 に解析の結果得られたパラメータの値を示す。Fig. 1(a)について、先行研究より $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ プローブは SrTiO_3 中で 3 種類の占有サイトに位置し、3 種類の電場勾配の値を示すことが分かった。そのうちの 1 つの成分は電場勾配値がゼロであり、対称性の高い立方晶 SrTiO_3 中の Sr もしくは Ti サイトを置換したと考えられるが、残り 2 種のサイトは $1.68(27) \times 10^{22} \text{ V/m}^2$ 、 $1.76(28) \times 10^{22} \text{ V/m}^2$ の場勾配値を示した。In をはじめとする 3 価の金属イオンは、 SrTiO_3 中で Ti^{4+} サイトを置換すること、その近傍には電気的中性を保つために酸素空孔が形成しやすいと多くの先行研究で報告されている[3]。従って残り 2 種の In サイトは、近傍に酸素空孔が存在し対称性が崩れた Ti^{4+} 置換サイトの可能性が考えられる。 $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 中 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ の占有サイトとその周辺の局所構造については、Fig. 2(b)~(e)の TDPAC スペクトルより Cd 濃度依存性があることが分かった。Fig. 2(b),(c)については、分布の非常に大きな 2 つの電場勾配を仮定して解析した。この結果から、Cd 割合 $x = 0.005, 0.04$ においては Cd 位置の局所構造が非常に不規則であることが示唆される。Fig. 2(d),(e)は分布の無い 3 種の電場勾配値を仮定して解析した。Table 1 より、得られた 3 種類の電場勾配値は SrTiO_3 中の ^{111}In を測定した Fig. 2(a)の解析で得られた 3 成分とそれぞれ誤差範囲内で一致した。従って $x=0.06 \sim 0.10$ の $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 試料において、 Cd^{2+} は一部対称性の高い Sr^{2+} および Ti^{4+} サイトを置換するものの、ほとんど Ti^{4+} サイトを置換しその近傍に酸素空孔を生じることが示唆された。また、Fig. 1 の XRD パターンについて、Cd の割合が高い $x = 0.10$ の $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 試料において、試料調製に用いた原料の TiO_2 由来のピークが観測されたことについても、Ti サイトを Cd が置換した分だけ原料の TiO_2 が残存したと考え、TDPAC 結果から示唆される考察内容と整合する。電場勾配値が 2 種存在する理由については、結晶内における酸素空孔の形成パターンが 2 種あることに起因すると考えているが、これについては今後、理論計算を用いてより詳細に検討する必要がある。

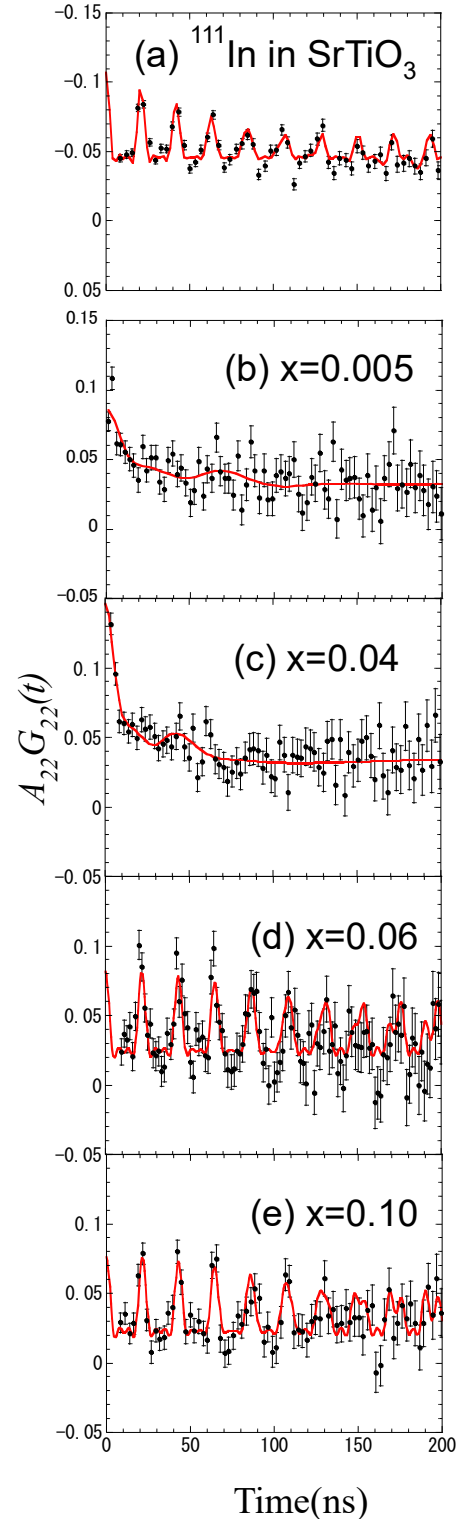


Fig. 2 TDPAC spectra of $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ in SrTiO_3 , and $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ in $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ at room temperature.

Fig.3 は不純物を添加していない undoped SrTiO₃、In をドーパントとした SrTiO₃、Cd をドーパントとした SrTiO₃ の光触媒活性を示す。undoped SrTiO₃ に比べ、In または Cd を添加した SrTiO₃ では光触媒活性の向上が確認された。さらに In 添加試料と Cd 添加試料の間では、Cd を添加した SrTiO₃ の方がより高い光触媒活性を示す傾向が示された。これは、Cd²⁺ が Ti⁴⁺サイトを置換する際に生じる電荷補償のための酸素空孔が、In³⁺の置換に比べて多く形成される可能性を示している。先行研究においては、酸素空孔の存在が光触媒活性の向上に寄与することが報告されており[4]、本結果もこれに合致する。従って Cd は SrTiO₃の光触媒特性を高めるうえで、In よりも有効なドーパントである可能性が示唆された。

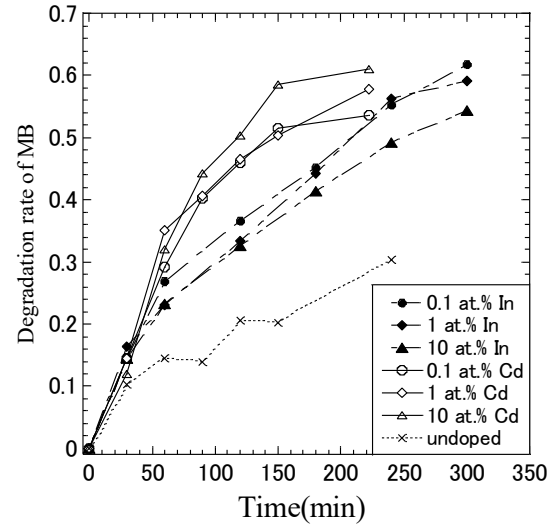


Fig. 3 The degradation rates for the undoped SrTiO₃, In-doped SrTiO₃, and Cd_xSr_{1-x}TiO₃ samples for methylene blue.

Table 1 Hyperfine interaction parameter values obtained by least-squares fits on the TDPAC spectra

Sample	Probe	V_{zz} (10^{21} V/m ²)	δ (%)	f (%)
(a) SrTiO ₃	¹¹¹ Cd($\leftarrow$ ¹¹¹ In)	0	-	44(2)
		17.6(28)	0	16(1)
		16.8(27)	0	40(1)
(b) Cd _x Sr _{1-x} TiO ₃ (x = 0.005)	¹¹¹ Cd($\leftarrow$ ^{111m} Cd)	4.89 (98)	21 (1)	41 (1)
		0.889(221)	37 (10)	30(9)
(c) Cd _x Sr _{1-x} TiO ₃ (x = 0.04)	¹¹¹ Cd($\leftarrow$ ^{111m} Cd)	7.42 (14)	27 (7)	53 (7)
		1.06 (27)	82 (12)	42 (8)
(d) Cd _x Sr _{1-x} TiO ₃ (x = 0.06)	¹¹¹ Cd($\leftarrow$ ^{111m} Cd)	0	-	30 (8)
		16.3 (26)	0	44 (5)
		16.9 (27)	0	26 (5)
(e) Cd _x Sr _{1-x} TiO ₃ (x = 0.10)	¹¹¹ Cd($\leftarrow$ ^{111m} Cd)	0	-	28 (8)
		16.4 (27)	0	41 (5)
		17.0(27)	0	31 (5)

4. まとめ

本研究では、先行研究で得られた SrTiO₃ にドーパした In の占有サイト情報に加え、新たに Cd の占有サイトに着目し、様々な Cd 割合で調製した Cd_xSr_{1-x}TiO₃ 中 ¹¹¹Cd($\leftarrow$ ^{111m}Cd)の局所構造を観測した。その結果 Cd は、Cd 割合 6%未満では不規則な局所構造をとること、6%以上では規則的な 3 種類の占有サイトに位置することが分かった。またその占有サイトは、先行研究で得られた In の 3 種類の占有サイトと同様であることが分かった。3 成分のうち 1 つは対称性の高く欠陥のない Sr およ

び Ti 置換サイトであった。残りの 2 成分については、 Cd^{2+} が Ti^{4+} を置換し、その近傍に置換に伴う価数のずれを補償するために生ずる酸素空孔が形成している可能性が示唆された。また、光触媒活性の評価により、Cd をドープした SrTiO_3 は、undoped SrTiO_3 および In ドープ試料と比較して高い活性を示した。この結果は、Cd ドーピングにより導入される酸素空孔の増加が光触媒反応に寄与している可能性を示しており、Cd が SrTiO_3 の光触媒活性向上に有効なドーパントであることを示唆する。今後は理論計算等との整合性を確かめ、占有サイト情報についてより詳細に調べる予定である。

【参考文献】

- [1] H. Lyu *et al.* Chem. Sci. **10**, 3196 (2019).
- [2] S. Komatsuda *et al.* Interaction 245 **37**, (2024).
- [3] E. Padmini *et al.* Solid State Commun. **302**, 113716 (2019).
- [4] P. Andreasson *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 19178 (2020).

$\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ のスピングラス挙動

Spin-Glass Behavior of $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$

金沢大理工¹, 金沢大院自然²

佐藤渉¹, 伊東泰佑², 平原響²

W. Sato¹, T. Ito², and H. Hirahara²

¹ Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

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

1. はじめに

スピネル型金属酸化物は、構成金属元素の種類や組成比、およびそれらの占有サイトによって多様な物理的性質を発現するため、様々な機能性材料への応用が期待されている物質である。特に鉄(Fe)を主成分とするフェライトは、その磁氣的性質が大いに注目されており、物性制御のためには基礎理学的な性質の理解が不可欠である。非磁性金属の亜鉛(Zn)やカドミウム(Cd)を主成分とする ZnFe_2O_4 や CdFe_2O_4 などのフェライトにおいては、Zn や Cd が四面体の A サイトを占有する正スピネル構造をもち、磁性元素の Fe がパイロクロア格子を形成する B サイトを占有することによって起因してスピングラスの性質を示すことがこれまでの先行研究において報告されている[1-3]。スピングラスが生じる物質には磁氣的なフラストレーションやエイジング現象が観測されているが、スピンの振る舞いを理解するためには、バルク磁性と超微細場を観測し、微視的な物理現象が巨視的な物性に及ぼす影響や相関を調べる必要がある。そこで我々は、スピネルの A、B 両サイトに Fe が存在する $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ を合成し、SQUID 素子によるバルクの磁化測定と ^{57}Fe の透過型メスバウアー分光法による局所磁場測定を行い、巨視的・微視的磁性の温度変化ならびに熱履歴依存性を調べることによってスピンの挙動を追跡した。

2. 実験

試料は固相反応法によって以下の手順で合成した。原料となる金属酸化物(Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CdO)を目的の組成となるよう秤量・混合した。その後混合粉末を錠剤成型し、石英管に真空封入し、1373 K で 45 分焼成した。焼成後、再度試料を粉砕し粉末 X 線回折法によって各々の回折ピークを帰属し、立方スピネル型の試料が合成されたこと、また、二次相が形成されていないことを確認した。得られた試料に対し、Fe 核位置での超微細場を透過型 ^{57}Fe メスバウアー分光法で測定した。約 150 mg の粉末試料を高純度 Al 箔上に薄く広げ、カプトンフィルムで覆ったものをクライオスタットのコールドフィンガーに固定し、室温から 10 K の温度範囲で測定した。10 K での測定では、室温から急冷した試料のスペクトルの経時変化と徐冷した場合のスペクトルを観測し、スピングラスの特徴の有無を詳細に調べた。 $^{57}\text{Co/Rh}$ 線源の速度は室温の α -鉄を基準として較正し、スペクトルの解析には MossA を使用した[4]。

上記の合成試料に対して、SQUID 素子を搭載した磁気特性測定システム用い、無磁場冷却(ZFC)に続いて 100 Oe を印加した磁場中冷却(FC)過程での磁化測定を行った。また、磁化の経時変化を観測するため、100 Oe の磁場中および無磁場で温度を 10 K に固定し、それぞれの磁化の時間変化を追跡した。

3. 結果と考察

3-1. 磁化曲線

ZFC と FC の両過程における磁化の温度依存性を観測した。ZFC では一旦無磁場で冷却した試料に 100 Oe の磁場を印加して 300 K まで温度を徐々に上げて磁化を測定した。約 20 K から 80 K 付近の間で急激に磁化が上昇し、ピークを迎え、その後室温に近づくにつれて減少傾向を示している。これは無磁場で冷却によって無秩序にスピンの凍結された状態から 100 Oe の外部磁場のもとで温度が上昇する過程でスピンの外部磁場によって配向し、さらに高温では常磁性状態へと変化する過程を観測しているものと考えられる。FC 過程では 300 K から冷却するに従いスピンの配向し、やはり 80 K 付近で配向性がピークを迎え、さらに低温側では再び磁化が低下している。B サイトを占有する Fe のスピン同士のフラストレーションが顕在化したものと考えられ、スピングラス試料の典型的な挙動を示している。

次に試料温度を無磁場で 10 K まで急冷し、温度を 10 K で保持したまま 100 Oe の磁場を印加した状態で磁化の変動を 24 時間観測した。温度を保持した状態でも磁場印加直後から徐々に磁化の値が増加した。これはスピングラスに見られる等温残留磁化 (Isothermal Remanent Magnetization, IRM) と呼ばれる現象で、急冷によりランダムに配向したスピンの外部磁場の下で熱平衡状態に緩和する過程である。時間に対する磁化の変化を次の(1)式で解析したところ、28 時間の時定数で緩和していることがわかった。これは通常観測されているスピングラスの緩和時間と比較して異常に長く、多数の準安定状態の存在を示唆する結果である。

$$M(t) = M_0 - M_r \exp\left[-(t / \tau_r)^{1-n}\right] \quad (1)$$

ここで $M(t)$ は磁化、 $M(0)$ は固有磁化 (intrinsic magnetic component)、 M_r はスピングラス磁化 (glassy magnetic component)、 τ_r はスピングラス時定数 (glassy time constant)、 t は経過時間である[5]。

さらに無磁場で室温から 10 K まで急冷した試料を無磁場のまま 10 K で温度を固定して磁化測定したところ、磁化は微小 ($\sim 10^{-4}$ emu g⁻¹) ながらランダムに上下する現象が観測された。10 K の熱エネルギーによって、磁区もしくはスピンの準安定状態間を遷移する現象を観測しているものと解釈できる。以上の結果より、急冷された $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ は 10 K においてスピングラス状態にあり、無磁場では試料全体の磁化は増加しないが、100 Oe の外部磁場が印加されると、28 時間という時定数でゆっくりとスピンの配向し、磁化が増加すると解釈できる。

3-2. メスバウアースペクトル

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

室温から 100 K までのスペクトルでは、全ての超微細相互作用パラメータ値を合理的に解釈することができた。すなわち、室温のスペクトルはダブレット 2 成分で解析可能であり、これらは成分強度によって A サイトと B サイトの Fe に帰属することができる。150 K では、上記の 2 成分に加え、新たなダブレットが出現した。B サイト中の Fe^{3+} と Fe^{2+} 間の電子交換速度の低下によって、2 価と 3 価の成分が顕在化したと解釈できる。この結果、試料は、 $(\text{Cd}^{2+}_{0.75}\text{Fe}^{3+}_{0.25})_{\text{A}}[\text{Fe}^{2+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}_{1.75}]_{\text{B}}\text{O}_4$ の組成として金属が両サイトに分配していることが明らかとなった。(常磁性状態でも電子交換と凍

結が起こりうるか、検証する必要がある。) 100 K まで温度を下げると、広い線幅の磁気分裂成分が出現し、合わせて4成分での解析を行った。これは磁気転移が100 K 付近で起こっていることを示唆する結果である。さらに低温の50 K ではより線幅の広い複数の成分が混在していることを示唆するスペクトルが得られたが、厳密な解析は不可能であった。これは磁化測定でも観測されたスピングラスの発現によって、メスバウアースペクトルが複雑化したためであると解釈できる。

室温から10 K に急冷し、72 時間測定したスペクトルは、3つの磁気分裂成分と1つの常磁性ダブルレット成分で解析した。(解析の便宜上、4成分を仮定したが、実際はさらに多くの成分が混在しているものと推察している。) 24 時間毎の3つのスペクトルを確認したところ時間変化が観測され、時間の経過とともに常磁性の成分強度が減少し、磁気分裂成分が成長する現象が観測された。これは、急冷によってランダムに配向したスピンの数十時間という時間スケールで徐々に秩序を形成して配向する現象を捉えたものである。このような長時間にわたるスピン配向は、我々が知る限り他に類例がなく、本研究において初めて観測された事象である。上述のように、試料の急冷後に無磁場、10 K で観測した磁化は微小なフラクチュエーションが起こったが全体的として増加することはないことを勘案すると、時間の経過とともに磁区が成長し、それぞれの磁区がランダムに配向していると考えれば磁化曲線とメスバウアースペクトルを矛盾なく説明できる。

上記の結果は10 K に急冷した場合の観測結果であるが、時間をかけてゆっくり冷却した場合のスピンの配向性も調べた。試料を1ヶ月かけて10 K に徐冷し、メスバウアースペクトルを得たところ、急冷の場合と比べてより顕著な磁気分裂成分が観測された。これは、スピンの配向性が高い熱平衡状態への緩和がより進んだことを示す結果である。また、スペクトルにおける最大の内部磁場を示す磁気分裂成分の超微細場は急冷した試料で観測された値から変化していない(誤差範囲で一致している)が、面積強度は23%から76%へと著しく増加した。この現象は、試料中の当該成分の磁区が成長したことを示すものである。

4. まとめ

本研究では非磁性金属元素のCdをAサイトに導入した混合スピネルフェライト $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ の磁性を巨視的・微視的視点から観測した。100 Oeの外部磁場を印加し、10 K で温度を固定したIRM測定では磁化の増加が観測された。また、無磁場で10 K での磁化は時間的に微小なフラクチュエーションを示したが、一様な磁化の変化は観測されなかった。いずれの観測結果も試料がスピングラスであることを支持している。10 K まで急冷した試料の ^{57}Fe のメスバウアースペクトルは、数十時間にわたってスピンが秩序化し、磁気秩序が時間の経過と共に高まることを示唆する結果が得られた。また、1ヶ月かけて徐冷した試料では、磁気分裂成分が顕著に現れ、最大の内部磁場を示す成分の面積強度が増加したことは、この成分が属する磁区が成長したことを示唆するものである。以上の観測結果より、試料全体でスピンが配向する強磁性的な現象ではなく、成長する磁区がランダムに配向するスピングラス特有の事象であることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] H. Mamiya *et al.* Phys. Rev. B **90**, 014440 (2014).
- [2] M. A. Hakim *et al.* Physica B **406**, 48 (2011).
- [3] C. N. Chinnaamy *et al.* J. Appl. Phys. **90**, 527 (2001).
- [4] C. Prescher *et al.* J. Appl. Crystallogr. **45**, 329 (2012).
- [5] J. Mao *et al.* J. Mag. Mag. Mater. **435**, 179 (2017).

入射 X 線パルス条件に依存する放射光メスバウアー・スペクトル

Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectra Depending on Incident X-ray Pulse Condition

高輝度光科学研究センター¹, 茨城大学院理工², 九州工業大学³,
弘前大学院理工⁴, 神戸大学院理⁵
筒井 智嗣^{1,2}, 花手 洋樹³, 増田 亮⁴, 永澤 延元¹, 依田 芳卓¹,
播磨 尚朝⁵, 松平 和之³
S. Tsutsui^{1,2}, H. Hanate³, R. Masuda⁴, N. Nagasawa¹, Y. Yoda¹,
K. Matsuhira³, H. Harima⁵

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

²Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki Univ.

³Kyushu Institute of Technology

⁴Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University

⁵Graduate School of Science, Kobe University

1. はじめに

約 50 年前に Ruby によって放射性同位体を使わずに放射光でメスバウアー分光測定が可能になるという提案がなされたが[1]、第 3 世代放射光源の出現と放射光計測技術の進展によりその提案が現実のものとなってきた。X 線の原子核による散乱断面積は電子の散乱断面積よりも大きい、共鳴線のバンド幅が neV から μeV 程度と非常に狭いため、X 線を励起光としたメスバウアー効果による原子核の散乱は X 線の電子による散乱よりも著しく弱い散乱強度となる。このため、放射光によるメスバウアー効果の観測には電子散乱と核散乱を区別して計測することが根本的に求められる。幸いなことに、メスバウアー効果を伴う核共鳴散乱は原子核の励起寿命が散乱の律速となるため、原子核の励起寿命よりも十分長い間隔を有するパルス X 線を照射することによって、電子散乱と核散乱を区別することができる。核共鳴散乱を用いて超微細相互作用を観測する手段としては、パルス X 線の時間構造を利用して超微細相互作用を反映した量子うなりを観測する方法と基準物質の共鳴エネルギーとの相対的なエネルギーとして観測する方法がある。前者は放射光で一度に励起された原子核が脱励起する際に放出される可干渉な γ 線のエネルギー差で生じる量子うなりを観測する（核共鳴前方散乱）。このため、その量子うなりで構成された時間スペクトルが簡単になる（解析しやすい）ように、原子核の励起準位よりも十分長い間隔を有するパルス X 線となる加速器の運転モードを選択することが多い。後者では、後述する運転モードによるスペクトル形状の変化というよりも核共鳴散乱の信号強度の検出を最適化するという観点で適切な X 線パルス間隔となるような運転モードを選択する。このように、放射光を用いたメスバウアー・スペクトルの観測においては、核ブラッグ・モノクロメータを利用する実験を除いて、ある一定の X 線パルス間隔が必要となるために加速器の運転モードと密接な関わりを有する実験となる。

本研究では、synchrotron-radiation-based Mössbauer spectroscopy (SR-based Mössbauer spectroscopy) として報告されている手法[2]を放射光メスバウアー分光法として、その入射 X 線パルス条件の依存性について議論する。この放射光メスバウアー分光法では、一定間隔で入射 X 線が試料に照射されるため、所謂 transmission integral として試料や線源での有効厚みが十分薄い場合にローレンツ関数

で近似できるスペクトル形状とは異なる。本研究で実施した ^{193}Ir 核の 73 keV 遷移の場合、シングルラインのスペクトルでは Fig. 1 に示すようなバックグラウンドが波打ったようなスペクトル形状となる。このスペクトル形状は、報告されている ^{151}Eu 核でも同様のスペクトルとなっており、核種に依存する振舞いではない[3]。また、核共鳴散乱の信号の取得時間を変えると見かけの線幅も変わることが知られており、ピークの半値幅だけで議論するのであれば、原理的にはメスbauer遷移の励起寿命で決まる自然幅よりも狭い線幅のスペクトルの観測が可能となり、信号強度が十分な場合には線源を用いた実験よりもピーク位置を精度よく決定できる。以上は、実験条件の変化によるスペクトルの変化であるが、本研究では物質固有の電子状態に依拠したスペクトルの X 線パルス条件依存性について議論する。

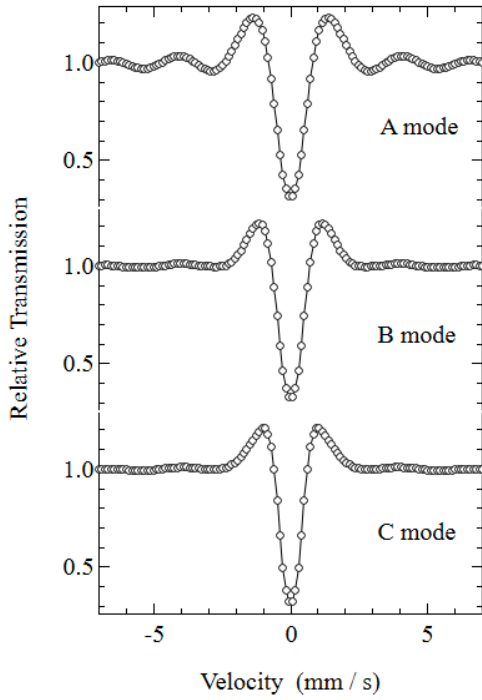


Fig.1. Simulated SR-based ^{193}Ir Mössbauer spectra and their operation dependence in SPring-8. Detecting time window is as large as possible in each operation.

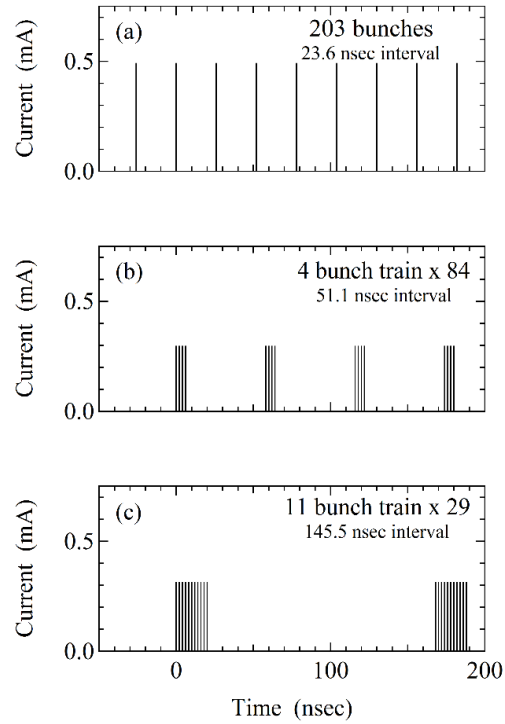


Fig. 2. Time structure of X-ray pulses in each operation mode of SPring-8 [10]. The current in mA corresponds to the intensity of the X-ray pulse as a function of time in nsec.

本研究で対象とする物質は、105 K と 7.8 K で逐次相転移を示す $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ である[4]。化学式から推定される Ir の形式価数は+4.67 価であり、結晶構造は IrO_6 八面体が辺共有して c 軸に 1 次元鎖を形成し、また ab 面内で三角格子を組んでいることから、この物質中でフラストレーションが存在する。この物質の逐次相転移に関しては現在までに、105 K の相転移が構造相転移（電気トロイダル双極子秩序）であり[5,6]、7.8 K の相転移は磁気転移であることが明らかとなっている[7]。また、 ^{193}Ir 放射光メスbauer分光により 105 K での相転移では Ir の価数が中間価数の+4.67 価から 4 価と 5 価に電荷不均化を起こすことが明らかとなっている[8]。本研究では、105 K 近傍でのスペクト

ルの入射 X 線パルス条件依存性について議論する。

2. 実験方法

^{193}Ir の 73 keV 遷移の放射光メスバウアー分光測定は、SPring-8 の BL09XU 及び BL35XU で試みた。使用した光学系は、ビームラインの 2 結晶分光器 Si(3 3 3) で分光した後、ビームラインの 2 結晶分光器 Si(1 1 1) で分光された 3 倍の波長の X 線を除外するために、2 結晶分光器と試料の間に Si(2 2 0) または Si(4 4 0) のチャンネルカット結晶を配置して、 ^{193}Ir の共鳴エネルギーの X 線を得た。 ^{193}Ir の自然存在比が 61.5% であることから、シングルラインのスペクトルであることが知られている Ir 金属をアナライザーとして利用した[9]。検出器には 8 素子の APD を利用した。Ir 金属はトランスデューサーに装着し、Ir 金属を覆うように APD 検出器を配置した[10]。

本研究では、SPring-8 の A モード (203 bunch filling)、B モード (4 bunch $\times$ 84 train filling) 及び C モード (11 bunch $\times$ 29 train filling) を用いてスペクトルの観測を行った[11]。各運転モードの電流値のパターンは Fig. 2 の通りである。放射光施設における電子ビームの蓄積電流値はビームラインで利用可能な X 線のビーム強度に比例しているので、Fig. 2 の電流値のパターンが X 線入射強度の時間構造と等価である。ドップラー速度の校正はレーザー干渉計を用いて行った。また、各

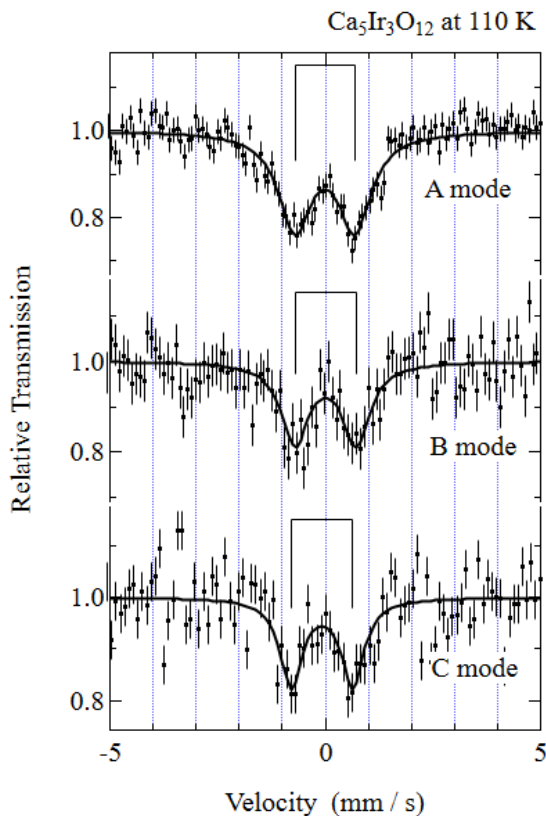


Fig. 3 Operation mode dependence of SR-based ^{193}Ir Mössbauer spectra of $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ at 110 K.

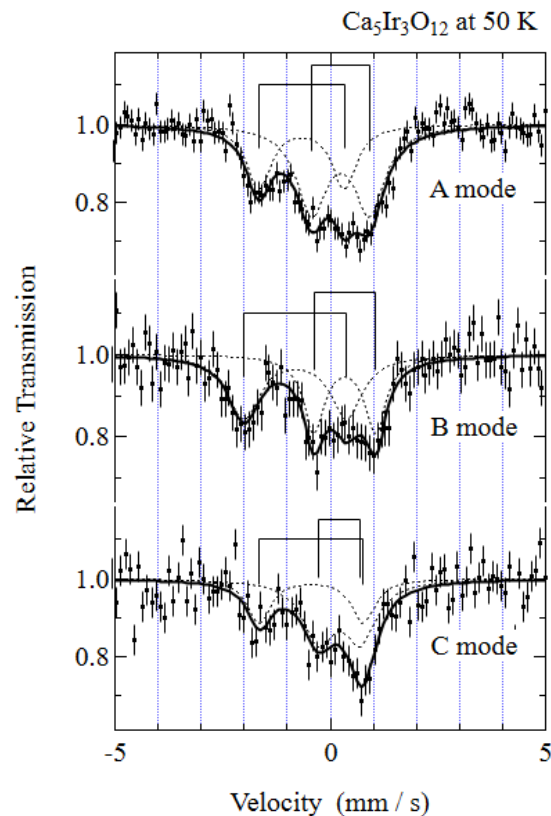


Fig. 4 Operation mode dependence of SR-based ^{193}Ir Mössbauer spectra of $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ at 50 K.

運転モードにおいて、異性体シフトのゼロ位置となる Ir 金属の異性体シフト、 IrO_2 のスペクトルでの異性体シフト及び核四極子相互作用が等しいことを確認し、実験を行った。

3. 実験結果及び考察

Fig. 3 及び Fig. 4 に $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ の ^{193}Ir 放射光メスバウアー・スペクトルを示す。前者のスペクトルは 120 K で測定し、後者のスペクトルは 90 K で測定した。それぞれの温度で観測された 3 つのスペクトルは、試料に照射される X 線のパルス間隔だけが異なる。Fig. 3 で示した 120 K のスペクトルは、いずれも 1 組のダブルットで構成される。得られるメスバウアー・パラメータは 3 つの入射 X 線パルス条件で実験誤差を越えた違いはなく、既報の異性体シフトと価数の関係[12]から Ir の形式価数である $\text{Ir}^{4.66+}$ であることを示す。一方、Fig. 4 に示した 90 K のスペクトルは、いずれも見かけ 3 つの吸収線で構成されるように見えるスペクトルは核四極子相互作用による分裂を伴う 2 組のダブルットで構成され、観測されたスペクトル成分の異性体シフトから低速度側の成分が Ir^{4+} 、高速度側の成分が Ir^{5+} に対応する。既報では、 Ir^{4+} の成分をシングルライン、 Ir^{5+} の成分をダブルットとして解析していたが、電荷不均化が起こっている結論については本稿と既報の解釈は矛盾しない。既報の解析の場合には、不對電子を有する Ir^{4+} の方が不對電子を持たない Ir^{5+} よりも電場勾配が小さくなってしまうため、その解釈が難しい。一方、本稿での解析の場合には、 Ir^{4+} サイトと Ir^{5+} サイトの電場勾配の違いを単純に不對電子の有無による違いで説明することができる。また、 Ir^{4+} サイトと

Table 1. Incident X-ray pulse condition dependence of synchrotron-radiation-based ^{193}Ir Mössbauer parameters in $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ at 7, 90, and 120 K.

Incident X-ray pulse condition	Temperature (K)	Isomer shift (mm / s)	Quadruple interaction, e^2qQ (mm / s)
203 bunch filling (A mode)	7	-0.60 $\pm$ 0.03 (Ir^{4+}) +0.26 $\pm$ 0.02 (Ir^{5+})	4.12 $\pm$ 0.11 (Ir^{4+}) 2.67 $\pm$ 0.09 (Ir^{5+})
	50	-0.66 $\pm$ 0.03 (Ir^{4+}) +0.24 $\pm$ 0.03 (Ir^{5+})	3.98 $\pm$ 0.10 (Ir^{4+}) 2.69 $\pm$ 0.08 (Ir^{5+})
	110	-0.01 $\pm$ 0.02	2.78 $\pm$ 0.07
4 bunch train x 84 filling (B mode)	6	-0.69 $\pm$ 0.04 (Ir^{4+}) +0.35 $\pm$ 0.02 (Ir^{5+})	4.65 $\pm$ 0.14 (Ir^{4+}) 2.90 $\pm$ 0.09 (Ir^{5+})
	50	-0.81 $\pm$ 0.05 (Ir^{4+}) +0.33 $\pm$ 0.03 (Ir^{5+})	4.73 $\pm$ 0.17 (Ir^{4+}) 2.87 $\pm$ 0.12 (Ir^{5+})
	110	-0.00 $\pm$ 0.04	2.85 $\pm$ 0.15
11 bunch train x 29 filling (C mode)	7	-0.64 $\pm$ 0.03 (Ir^{4+}) +0.20 $\pm$ 0.03 (Ir^{5+})	4.06 $\pm$ 0.13 (Ir^{4+}) 2.41 $\pm$ 0.10 (Ir^{5+})
	50	-0.44 $\pm$ 0.16 (Ir^{4+}) +0.21 $\pm$ 0.15 (Ir^{5+})	4.84 $\pm$ 0.62 (Ir^{4+}) 1.94 $\pm$ 0.54 (Ir^{5+})
	110	-0.07 $\pm$ 0.05	2.84 $\pm$ 0.17

Ir^{5+} サイトの電場勾配の違いは最近の第一原理計算の結果と矛盾しない[13]。各スペクトルで観測される線幅の違いは、入射 X 線のパルス条件及び核共鳴散乱の信号を取得するための観測時間窓の違いで概ね説明することができる[3, 14]。

観測されたスペクトルを静的な超微細相互作用として解析を行ったメスbauer・パラメータはそれぞれ Table 1 のようになる。一見してわかることは、120 K では得られるメスbauer・パラメータは入射 X 線のパルス条件に実験誤差を越えた差異が見られないのに対して、90 K で得られるメスbauer・パラメータには入射 X 線のパルス条件に有意な差が見られることである。まず、入射 X 線による影響は参考文献 3 に記載された通りスペクトル形状に現れる。このことは既に ^{151}Eu 核や ^{149}Sm 核で報告・実証され[3,14]、入射 X 線のパルス条件は共鳴吸収が観測される吸収線の位置には影響を及ぼさないことも実証されている。次に、入射 X 線による影響を考える。入射 X 線のパルス条件が区別できる ns レベルで考えれば、試料への X 線の照射量は確かに時間依存する。しかしながら、 μs より長い時間スケールで入射 X 線の照射量を考えると、非共鳴の X 線光子も含めて X 線のビーム強度は 1 秒あたり高々 $10^{10}\sim 10^{11}$ 程度であると見積もられる。このことから、スペクトルの変化が X 線の照射強度であることは考えにくい。以上のことから、入射 X 線のパルス条件によるメスbauer・パラメータの違いは入射 X 線によって電子状態が変化したものではなく、動的な超微細相互作用の時間変化が入射 X 線のパルス間隔と同等であることで観測すると考える方が適切であると思われる。さらに、Fig. 5 に 7 K (B モードのスペクトルだけ 6 K) で測定したスペクトルでも Table 1 に示したパラメータとともに入射 X 線のパルス条件に依存した差異が観測されており、フラストレーションによる揺らぎが低温まで残っていることを示唆する結果であると考えられる。

4. まとめ

本稿では、放射光メスbauer・スペクトルで入射 X 線のパルス条件によって違いが観測されることを報告した。この結果は全ての化合物で放射光メスbauer・スペクトルが入射 X 線のパルス条件によって異なることを示しているわけではなく、本研究の対象物質である $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ のように化合物としてフラストレーションの自由度を有する物質で特異的に観測できた結果であると考えている。実際に、 $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ の 120 K でのスペクトル以外に、Ir 金属では Fig. 1 に示したようなスペク

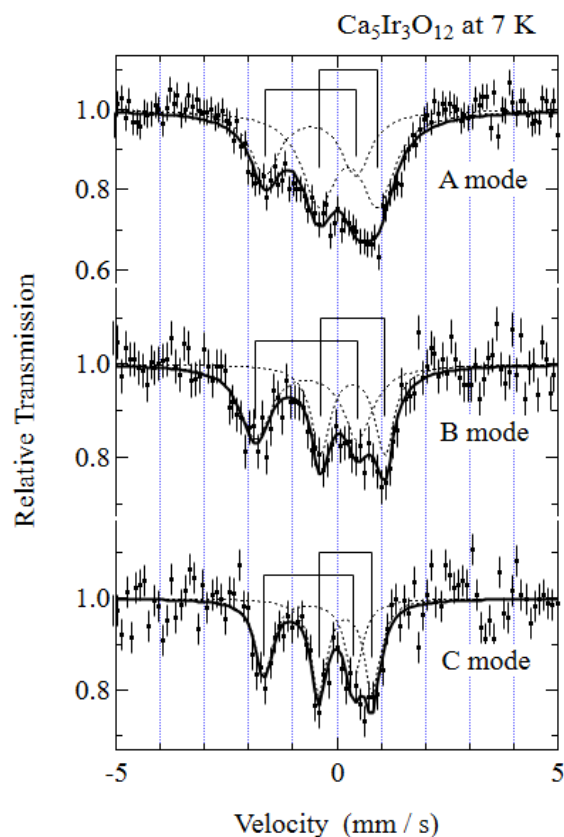


Fig. 5. Operation mode dependence of SR-based ^{193}Ir Mössbauer spectra of $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ at 7 K.

トルの見かけの線幅が入射 X 線のパルス条件での変化だけが観測され、 IrO_2 でも核四極子相互作用による分裂幅は実験誤差範囲内で入射 X 線のパルス条件の依存性は観測されなかった。

謝辞

本研究は科学研究補助金基盤研究 (B) (課題番号 : 19H04408, 23K22454 及び 22H01183) の支援の下で実施しました。また、SPring-8 の BL09XU および BL35XU での核共鳴散乱実験は SPring-8 の課題番号 2020A2024、2020A2078、2022A1462 及び 2023A1124 のもとで実施しました。

参考文献

- [1] S. L. Ruby, J. Phys. **C6**, 209 (1974).
- [2] S. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, and Y. Yoda, Phys. Rev. Lett. **102**, 217602 (2009).
- [3] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, and Y. Yoda, J. Phys.: Conf. Ser. **217**, 012002 (2010).
- [4] M. Wakeshima, N. Taira, Y. Hinatsu, Y. Ishii, Solid State Commun. **125**, 311 (2003).
- [5] H. Hanate, T. Hasegawa, S. Hayami, S. Tsutsui, S. Kawano, and K. Matsuhira, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 063702 (2021).
- [6] H. Hanate, S. Tsutsui, T. Yajima, H. Nakao, H. Sagayama, T. Hasegawa, and K. Matsuhira, J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 063601 (2023).
- [7] I. Franke, P. J. Baker, S. J. Blundell, T. Lancaster, W. Hayes, F. L. Pratt, and G. Cao, Phys. Rev. B **83**, 094416 (2011).
- [8] S. Tsutsui, H. Hanate, Y. Yoda, and K. Matsuhira, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 083701 (2021).
- [9] U. Atzmony, E. R. Bauminger, D. Lebenbaum, A. Mustachi, S. Ofer and. J. H. Wernick, Phys. Rev. **163**, 314 (1967).
- [10] S. Tsutsui, H. Hanate, Y. Yoda, R. Masuda, and K. Matsuhira, Hyperfine Interact. **242**, 21 (2021).
- [11] http://www.spring8.or.jp/en/users/operation_status/schedule/
- [12] G. Demanzeau, D.-Y. Jung, J.-P. Sanchez, E. Collineau, A. Blaise, L. Fournes, Solid State Commun. **85**, 479 (1993).
- [13] S. Tsutsui, H. Harima *et al.*, in preparation.
- [14] S. Tsutsui, R. Masuda, Y. Yoda, and M. Seto, Hyperfine Interact. **239** 50 (2018).

液体中のベータ NMR 分光による ^{17}N の化学シフト解析と 精密磁気モーメント

Chemical shift analysis and precise magnetic moment of ^{17}N studied by liquid-state beta-NMR spectroscopy

大阪大理¹、東京都市大²、新潟大研究推進機構³、新潟大自然⁴、高知工科大⁵、九州大⁶、
筑波大⁷、量研機構⁸

三原基嗣¹、木村容子¹、杉崎堯人¹、福田光順¹、高山元¹、福留美樹¹、田口諒¹、
石谷壮史¹、網谷芽衣²、中村佑生²、福嶋知隼²、西村太樹²、泉川卓司³、大坪隆⁴、
百田佐多生⁵、田中聖臣⁶、小沢顕⁷、北川敦志⁸、佐藤眞二⁸

M. Mihara¹, Y. Kimura¹, T. Sugisaki¹, M. Fukuda¹, G. Takayama¹, M. Fukutome¹, R. Taguchi¹,
S. Ishitani¹, M. Amitani², Y. Nakamura², C. Fukushima², D. Nishimura², T. Izumikawa³, T. Ohtsubo⁴,
S. Momota⁵, M. Tanaka⁶, A. Ozawa⁷, A. Kitagawa⁸, S. Sato⁸

¹Department of Physics, The University of Osaka,

²Tokyo City University,

³Institute for Research Promotion, Niigata University,

⁴Graduate School of Science and Technology, Niigata University,

⁵Kochi University of Technology,

⁶Kyushu University,

⁷University of Tsukuba,

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

1. はじめに

液体中の核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、運動による先鋭化により通常は固体中に比べて共鳴線幅が格段に狭くなる。このことにより、安定核を利用する従来の溶液 NMR 分光法は分子構造解析などにおいて欠かせない測定手法として広く普及している。一方、不安定核を用いる β 線検出核磁気共鳴法 (β -NMR 法) においては、最近ようやく生化学研究を目的とした液体中の β -NMR 分光が行われるようになってきた [1-3]。我々は、高エネルギーのスピンの偏極不安定核ビームを、容器内に密閉した水試料中で停止させることにより、水中の β -NMR スペクトル測定に初めて成功した [4]。

その後、核スピン $I = 1/2$ 、半減期 $T_{1/2} = 4.2$ s の短寿命核 ^{17}N を用いて β -NMR スペクトルの高分解能化を図り [3]、水中に入射した窒素イオンが形成する化学種を、化学シフト解析により同定することを目指した研究を行っている。今回は、 ^{17}N β -NMR により水中における ^{17}N の化学シフトを広範囲にわたり探索した結果と、化学シフトの参照試料として有望視していたシアン化カリウム (KCN) 水溶液試料の測定結果について報告する。加えて、一連の測定を通して ^{17}N の磁気双極子モーメントを高精度で決定することが出来たことについても報告する。

2. 実験

実験は、量子科学技術研究開発機構量子医科学研究所のシンクロトロン加速器施設 HIMAC の二次ビームライン SB2 [5] で行った。実験方法は ref. [3] に記載されている内容と同様である。鉛直方向に核スピン偏極した ^{17}N ビームを、0.8 T の静磁場中に置かれた液体試料中に水平入射させ、試料に対し上下方向に置かれたプラスチックシンチレーション検出器を用いて β 線を計測した。液体試料は 1 mm 厚、試料サイズが約 $20 \times 20 \times 3$ mm³ となるガラスセル内に密閉した。 ^{17}N ビームは核子当たり 53 MeV で β -NMR 装置直前の真空ダクトから大気中に取り出され、厚さ可変の楔型アクリル製エネルギー減衰板とビーム計数用プラスチックシンチレータを通過した後、液体試料の中央付近で停止する。ビームサイズは試料の直前に設置したコリメータにより 15×15 mm² に絞った。ビームが停止する領域の静磁場の一様性は ± 3 ppm 以内に収められている。ビーム軸と平行

に設置したソレノイド状の RF コイルを用いてパルス状の振動磁場 (π パルス) を印加することにより、共鳴条件を満たしたときに偏極が反転する [6]。β線放出確率は偏極に対し非対称な角度分布をもつため、上下のβ線計数比をモニターすることによりβ線非対称度の変化 ΔAP (A はβ崩壊非対称係数) として NMR を検出することができる。

3. 結果と考察

化学シフト換算で約 1000ppm と広い範囲にわたり分解能 90ppm で共鳴探索を行った結果、Fig. 1-a) に示すように複数の共鳴線が見つかった。ここで、スペクトルの分解能すなわち共鳴線の幅は、RF 磁場の強度を変えることにより調整可能である。5 成分を仮定して fitting を行った結果はデータを概ね再現しているように見える。さらに、信号の大きい 4310.6 kHz 付近と 4312.8 kHz 付近のピークについて、分解能を 20ppm に上げて測定を行った。Fig. 1-b) に示す通り統計誤差は依然大きい、90ppm のスペクトルと矛盾は無さそうに見える。4310.6 kHz 付近については近接した 2 成分が存在し、4312.8 kHz 付近は単一成分のみからなると仮定して fitting を行ったところ、得られた 3 組の中心周波数と非対称度 ΔAP の値は、90ppm のスペクトル解析で得られた値と概ね一致した。これらについては両スペクトルの結果の平均をとり、残り 2 成分については 90ppm のスペクトルの結果を用いることにより、5 成分の非対称度の絶対値 $|\Delta AP|$ と中心周波数の関係を求め、Fig. 2 に示した。一連の結果から、少なくとも 5 種類の異なる化学種が形成され、それらの化学シフトと生成比に関する知見が得られたことが示される。

加えて、KCN 水溶液中のスペクトルと、2 成分 fitting により得られた $|\Delta AP|$ と中心周波数の値をそれぞれ Fig. 1-c) と Fig. 2 に示す。KCN 水溶液中の共鳴線は、H₂O 中のそれらとは異なる周波数であることを示しており、KCN 特有の化学状態に由来するものと思われる。可能性としては $C^{17}N^-$ イオンと $HC^{17}N$ 分子の形成が考えられる。ここで両者の化学シフトの差を求めると (22 ± 7) ppm となり、この値は ^{15}N NMR により得られている 21.9ppm [7] と良い一致を示した。以上より、KCN 水溶液に入射した ^{17}N イオンは化学シフト既知の $C^{17}N^-$ イオンと $HC^{17}N$ 分子を形成し、従って KCN 水溶液が ^{17}N 化学シフトの参照試料として機能することを強く示唆する結果となった。

今回の結果から KCN 水溶液中 ^{17}N の化学種が同定できたとすると、反磁場補正を正確に行うことが可能となるため、 ^{17}N の磁気双極子モーメント $\mu[^{17}N]$ を高い精度で決定することが可能となる。 $\mu[^{17}N]$ は以下の関係式を用いることにより、

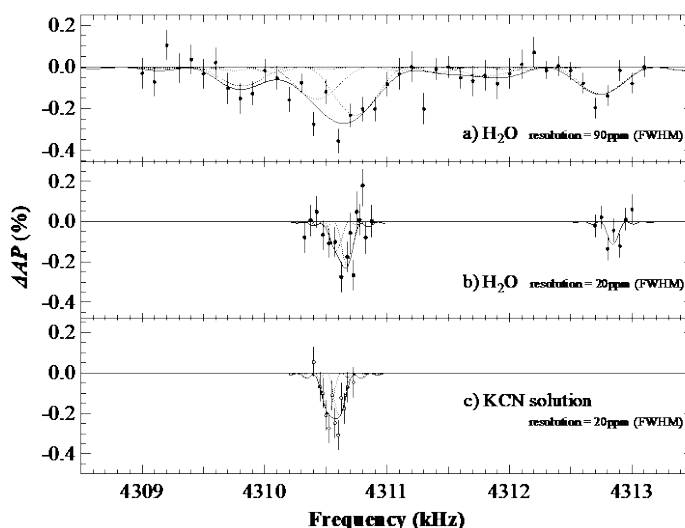


Fig. 1. β-NMR spectra of ^{17}N in a) H₂O with the spectral resolution of 90ppm (FWHM), b) H₂O and c) KCN solution with the resolution of 20ppm (FWHM),

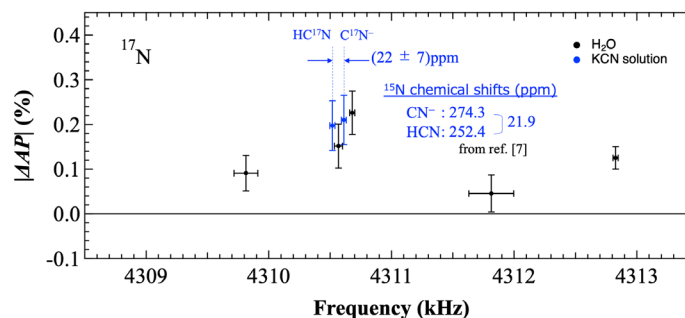


Fig. 2. β-ray asymmetry change $|\Delta AP|$ plotted as a function of resonance frequencies deduced from the β-NMR spectra of ^{17}N in H₂O and KCN solution.

$$\mu[^{17}\text{N}] = \frac{\nu_{^{17}\text{N}}[\text{in KCN}]}{\nu_{^1\text{H}}[\text{isoprene}]} \frac{1 - \sigma_{\text{H}}}{1 - \sigma_{\text{N}}} \mu[^1\text{H}]$$

と表すことができる。ここで、 $\nu_{^{17}\text{N}}[\text{in KCN}]$ は KCN 水溶液中 ^{17}N のスペクトルの共鳴周波数、 $\nu_{^1\text{H}}[\text{isoprene}]$ は磁場モニターに使用したプロトン NMR の周波数である。 ^{17}N と ^1H それぞれの化学環境下での磁気遮蔽係数 σ_{N} および σ_{H} を用いて反磁場補正を行うことにより、 ^{17}N と ^1H の磁気モーメントの比を求めることができる。これに ^1H の磁気モーメント $\mu_{^1\text{H}} = 2.792847356(23)\mu_{\text{N}}$ [8] を乗じることにより ^{17}N の磁気モーメントを決定することができる。 σ_{N} は、 CN^- イオンと HCN の化学シフトの値 [7] と、理論計算を元に算出した窒素核に対する遮蔽係数 [9] から求めることができる。同様に、NMR プローブに使用されているイソプレングムの化学シフト [10] と理論計算 [9] から σ_{H} が求まる。結果として、

$$\mu[^{17}\text{N}] = 0.3534268(15) \mu_{\text{N}}$$

となり、約 4ppm の精度で ^{17}N の磁気モーメントを決定することができ、以前報告された実験値 [11] よりも誤差を約 1/300 倍小さくすることができた。

4. まとめ

我々は、液体試料中における短寿命核 ^{17}N の β -NMR 分光により、水中に入射した窒素イオンが少なくとも 5 種類の化学種を形成することを示した。 ^{17}N の化学シフトを決定するためには、シフトの基準となる参照試料を見つけることが必要であるため、有望視していた KCN 水溶液について測定を行った。その結果、入射 ^{17}N イオンが形成する化学種が C^{17}N^- イオンと HC^{17}N 分子である可能性が非常に高いことが示され、KCN 水溶液が参照試料として機能することを強く支持する結果となった。さらにこの結果から、 ^{17}N の反磁場補正が非常に正確に行えるようになり、 ^{17}N の磁気双極子モーメントを高い精度で決定することにも繋がった。水中に入射した窒素イオンの化学種同定を行うためには、 β -NMR スペクトルの高分解能化と高統計測定を実現させる必要がある。そのために、今後は高強度 RI ビームの供給が可能な理化学研究所リングサイクロトロン加速器施設の RIPS で実験を継続する予定である。

References:

- [1] R.D. Harding et al., Phys. Rev. X **10**, 041061 (2020).
- [2] R.M.L. McFadden et al., Angew. Chem. Int. Ed. **61**, e202207137 (2022).
- [3] M. Mihara et al., Hyperfine Interactions **242**, 49 (2021).
- [4] T. Sugihara et al., Hyperfine Interactions **237**, 138 (2017).
- [5] M. Kanazawa, et al., Nucl. Phys. A **746**, 393c (2004).
- [6] M. Mihara et al., Hyperfine Interactions **240**, 113 (2019).
- [7] R. Wasylishen, Can. J. Chem. **60**, 2194 (1982).
- [8] P. J. Mehr et al., Rev. Mod. Phys. **80**, 633 (2008).
- [9] M. Jaszunski et al., Prog. Nucl. Mag. Res. Spec. **67**, 49 (2012).
- [10] P. Keller, <https://www.metrolab.com/wp-content/uploads/2017/03/Values-of-Gyromagnetic-Ratios.pdf> (2017).
- [11] M. De Rydt et al., Phys. Rev. C **80**, 037306 (2009).

ミュオンスピンイメージングシステムの開発

Development of Muon Spin Imaging System

阪大理¹、TRIUMF CMMS²、阪大極限セ³、大阪電通大⁴、高エ研⁵、
Open-it⁶、金沢大⁷、東京都市大⁸
石谷壮史^{1,6}、安田圭吾¹、小嶋健児^{2,6}、三原基嗣^{1,6}、高山元¹、杉崎堯人¹、
木村容子¹、佐藤朗¹、福田光順¹、福留美樹¹、田口諒¹、清水俊¹、
堀江圭都¹、今井龍之介¹、井出駿伍¹、清水克哉³、加門真佳³、福島諒³、
溝井浩⁴、幸田章宏^{5,6}、神田聡太郎^{5,6}、佐藤渉⁷、西村太樹⁸

S. Ishitani^{1,6}, K. Yasuda¹, K. Kojima^{2,6}, M. Mihara^{1,6}, G. Takayama¹,
T. Sugisaki¹, Y. Kimura¹, A. Sato¹, M. Fukuda¹, M. Fukutome¹,
R. Taguchi¹, S. Shimizu¹, K. Horie¹, R. Imai¹, S. Ide¹, K. Shimizu³,
M. Kamon³, M. Fukushima³, Y. Mizoi⁴, A. Koda^{5,6}, S. Kanda^{5,6},
W. Sato⁷ and D. Nishimura⁸

¹Dept. Phys., Osaka Univ.

²CMMS, TRIUMF

³KYOKUGEN, Osaka Univ.

⁴OECU

⁵KEK

⁶Open-it

⁷Kanazawa Univ.

⁸Tokyo city Univ.

1. はじめに

μ SR 法とは、スピン偏極ミュオンビームを用いる分光法である。ミュオンのスピン軸に対し非対称に放出される陽電子の検出を利用して、ミュオンスピンの運動を観測する手法であり、物質内部の磁場を探索するための物性手法の一つとして広く利用されている。しかし、従来の μ SR 法では位置感度のない検出器を用いるため、試料全体の物性しか測定することができない。

2. 実験

そこで、我々は位置分解能を持つ検出器を用いた、ミュオンスピンイメージング法という新たな手法の開発を行なった。この手法では、ミュオンと陽電子の飛跡をトラッキングすることで、試料中のミュオンの停止位置を決定することができ、試料の微小領域における μ SR 測定が可能となる。そして、試料位置ごとの μ SR スペクトルの解析を行うことにより、様々な μ SR パラメータを用いた試料の 3 次元イメージングが可能となる。

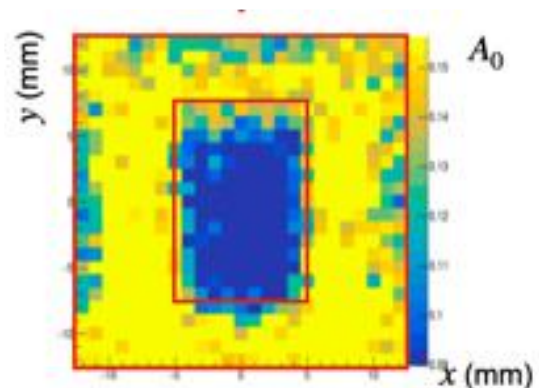


Fig.1. 試料の 2 次元イメージング

3. 結果と考察

本研究では、既知の物質を組み合わせた試料の2次元イメージングを行った。結果として、Al + Al₂O₃ 試料について、微小領域で作成した μ SR スペクトルに優位な差を確認することができた。また、さらなる解析により、 μ SR スペクトルの回転振幅を用いて2次元イメージングを 1.0×1.0 mm² ピクセルで作成し、Al + Al₂O₃ 試料の分布を再現することに成功した (Fig.1)。

fcc 金属結晶中で Li, B, N が占める位置 Lattice sites in fcc metal crystals occupied by Li, B, N

京大複合研¹、阪大院理²

松多健策¹、阪大核物性グループ²

K. Matsuta¹ and Nuclear solid state physics group²,

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

²Department of Physics, Osaka University

1. はじめに

物質内に植え込まれた希薄な不純物核（プローブ核ともいう）の NMR から、物質内部の電子スピンによる、超微細磁場やナイトシフト、格子が作る電場勾配やホスト核からの双極子磁場を観測することができる。これらの研究にとっては、プローブ核が結晶中のどの位置を占めるかは重要である。今回 fcc 金属結晶中の軽い不安定プローブ核が占める結晶位置について、これまでに得られている実験データをもとに再考する。

希薄不純物核の NMR では、 β 線を指標とする β NMR 法が有効である。Fig1.は、これまで我々が開発してきた β NMR プローブを核図表上に表したものである。青でマークしたものは安定核である。赤、オレンジ、黄色、ピンクは我々が磁気モーメントや電気四重極モーメントを決定した核種で、物性研究のプローブ核として利用できる。これ以外に、レーザーグループが測定したアルカリ金属の不安定核や、他のグループが測定した、安定線から遠い不安定核のプローブもあるが、ここでは省略する。Fig.1 のプローブ核には、比較的エネルギーの低いバンデグラフなどの加速器でも高生成率で生成でき、物性研究への応用に向けたプローブが多数ある。

さて、fcc 金属結晶中のプローブ核の占める結晶位置については、NMR 共鳴線の核双極子幅を精密に観測することで、我々を含めいくつかのグループが精力的に実験を進めてきた[1-8]。これらの実験で得られた知見を再考することとする。

2. 双極子幅

プローブ核の位置での磁場は、主に近接のホスト核からの双極子磁場（Fig.2 参照）により広がり、幅を持つ。この NMR 共鳴スペクトルの双極子幅は、van Vleck により、 $\Delta\omega^2 = \frac{1}{3}\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar S(S+1) \sum_i \frac{(3\cos^2\theta_i - 1)^2}{r_i^6}$ と与えられている[9]。ここで r_i はプローブ核から見たホスト核の位置、 θ_i は磁場とのなす角である。これから、双極子磁場は不純物とホスト核の詳細な位置関係と磁場の方向により変化することがわかる。プローブ核の特定の結晶位置について、結晶軸に対する磁場の方向を変えて NMR 線幅を観測すれば、結晶位置により異なるパターンを示すことになる。これを想定される結晶位置での NMR 線幅のパターンと比較すれば、プローブ核がどの結晶位置を占めるのかがわかる。

β NMRで使えるプローブ核

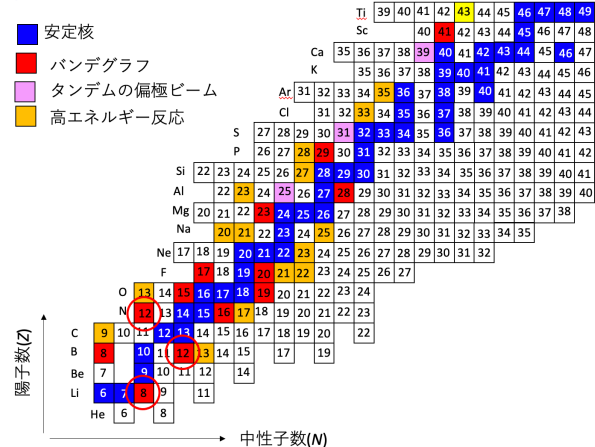
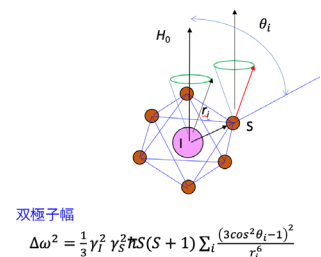


Fig. 1. ベータ NMR で使えるプローブ核



双極子幅

$$\Delta\omega^2 = \frac{1}{3}\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar S(S+1) \sum_i \frac{(3\cos^2\theta_i - 1)^2}{r_i^6}$$

Fig. 2. 双極子幅の原因

3. 実験

NMR 線幅は β NMR 法で観測された。Fig. 3 のように、バンデグラフ加速器から供給される 1.5~3.5 MeV d ビームまたは 3 MeV ^3He ビームを用いて、 $^7\text{Li}(d,p)^8\text{Li}$, $^{11}\text{B}(d,p)^{12}\text{B}$, または $^{10}\text{B}(^3\text{He}, n)^{12}\text{N}$ 反応により、 ^8Li , ^{12}B , ^{12}N を生成し、反応角を選別することで、生成された不安定核を反応平面に垂直方向にスピン偏極させる。そして、反跳エネルギーを利用して、Cu や Al の単結晶に植え込む。偏極保持のため、標的からサンプルの置かれた領域には磁場がかけられている。スピン偏極に対して、平行と反平行方向に放出される β 線を検出器で測定し、その計数比の非対称から、スピンの方向がわかる。磁場に対して垂直方向にかけた高周波磁場で、スピンを崩し、この計数比の変化から NMR が検出できる。単結晶のサンプルは、 (-110) 面を切り出し、電解研磨の上、図のように、3 種の軸 $\langle 001 \rangle \langle 111 \rangle \langle 110 \rangle$ が磁場と平行になる 3 条件で実験を行った。

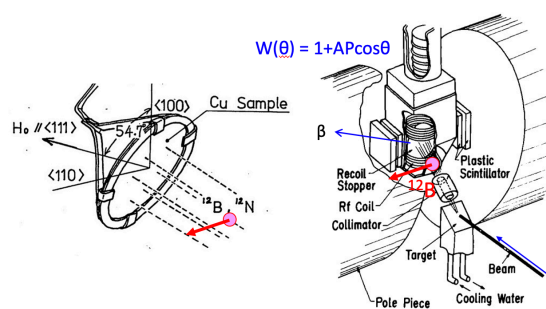


Fig. 3. 実験装置

4. 結晶内位置の決定

代表的な結晶軸 $\langle 001 \rangle \langle 111 \rangle \langle 110 \rangle$ を含む (-110) 面内で磁場方向を z 軸から 90 度まで変えながら、NMR 線幅を観測すると、Fig. 4 のようになる。図中の曲線は置換位置と 2 種の格子間隙位置での双極子幅の計算値である。双極子幅はプローブ核の結晶位置により角度依存のパターンが大きく異なるため、このパターンから結晶位置の同定がなされた。比較的小さいイオン半径の大きな ^8Li については Cu 中 Al 中いずれも置換位置 (S) を占める [7,8]。一方、イオン半径が比較的小さい ^{12}B , ^{12}N については、Al 中 Cu 中の格子間隙位置を占め、中でも Al 中の ^{12}N については 4 面体位置 (T) [8]、他は八面体位置 (O) と報告されている [1,2,3,4,6]。ただし、Cu 中の ^{12}B については、一定程度置換位置の成分が含まれていると報告されている [2,4]。

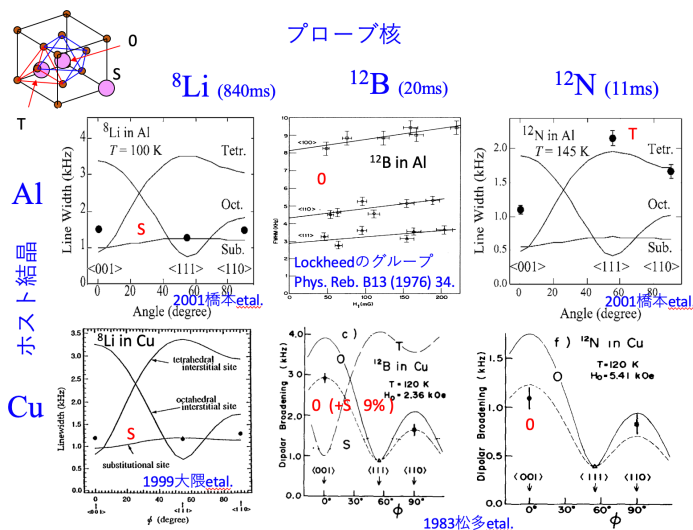


Fig. 4. Al, Cu 中の ^8Li , ^{12}B , ^{12}N の NMR 線幅

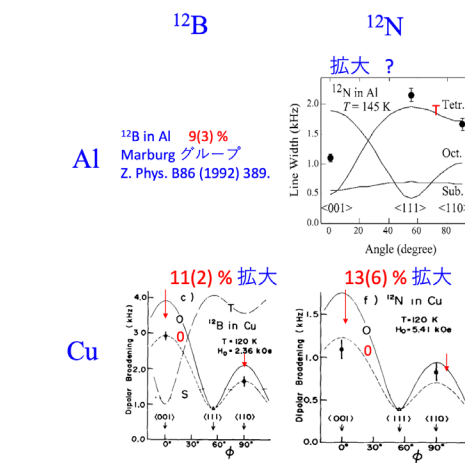


Fig. 5. ^{12}B , ^{12}N による Al, Cu 結晶格子の拡大

5. 格子拡大の程度

これらのうち、Al や Cu に植え込まれた ^{12}B と ^{12}N に対しては、観測された双極子幅は、推定される幅に比べ狭く、プローブとホスト間の距離が予定より離れていることを示した。これから格子間隙位置について、結晶格子の拡大が Fig. 5 のように約 10% 程度と解析されている。Al 中の ^{12}N に

関しては、論文中に格子拡大の記述はないが、線幅のデータからは、拡大は大きくないことがうかがえる。

6. 原子半径による考察

双極子幅の観測からこれまでに得られている結晶位置の実験結果をまとめたが、この結果を原子半径で、定性的に説明が可能である。ここで素朴な仮説を立て、Fig.6のように2種の格子間隙、八面体位置と四面体位置の作る隙間に内接する半径を導出してみると、OctはTetに比べ広く、また、Cuに比べAlの間隙は大きいことがわかる。

プローブ核については、Liは原子半径がかなり大きくNが小さい。間隙は0.6 Å以下であるから、原子半径1.5 ÅのLiは入りにくい。一方、Nは原子半径が0.7 Åと小さく、間隙に入り易く、最も間隙の小さなAl中の四面体位置の間隙0.3 Åが、押し広げられれば入る可能性がある。

実験からわかっている格子間隙位置について、このシンプルモデルに基づいて、原子半径まで格子を拡大すると仮定すれば、格子の拡大がどれほどになるかを計算し、実験値と比較した(Fig.7)。モデル計算は概ね実験値より大きくなっている。モデルの精密化は今後の課題である。

拡大が小さいほど無理なくその位置に入れるものと考えられるが、AlとCuでの間隙の広さの違いはわずかで、いずれもO位置の方が無理がない。この違いで、 ^{12}N が占める結晶位置がTになるのかOになるのかがはっきり分かれるのは理解しにくい。今後の課題であるが、イオンの価数が関係している可能性が否定できない。

7. 線幅の温度変化と活性化エネルギー

^{12}N のCu内での共鳴線幅の温度変化を

Fig.8の左図に示す。結晶軸によらず、450K前後で急激に線幅の先鋭化が起きていることがわかる。<111>軸について、線幅 $\Delta\omega$ からジャンプレート $1/t_c$ を計算し、 $\ln(1/t_c)$ を $1/T$ に対するプロットの傾きから(Fig.8右図)、活性化エネルギーは0.20(3) eVと導出できる。文献[3]にあるAl中の

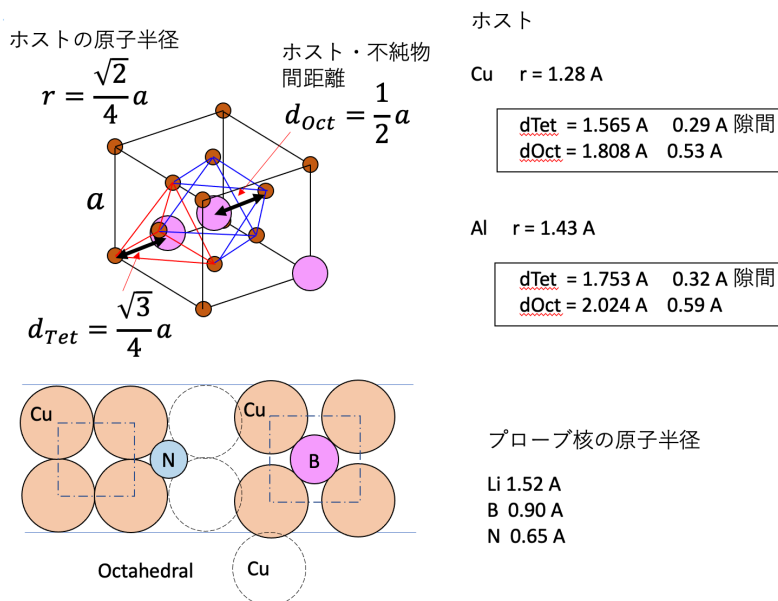


Fig. 6. fcc 金属結晶中のプローブ核の位置の考察

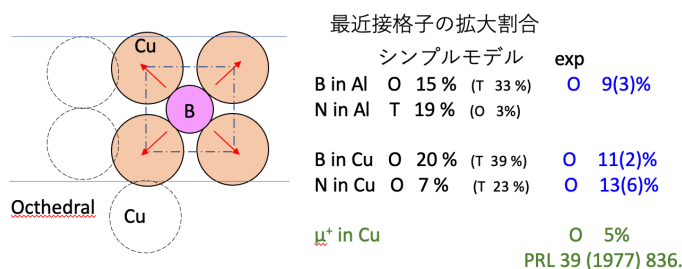


Fig. 7. シンプルモデルによる格子拡大
カッコ内は、他の結晶位置の場合

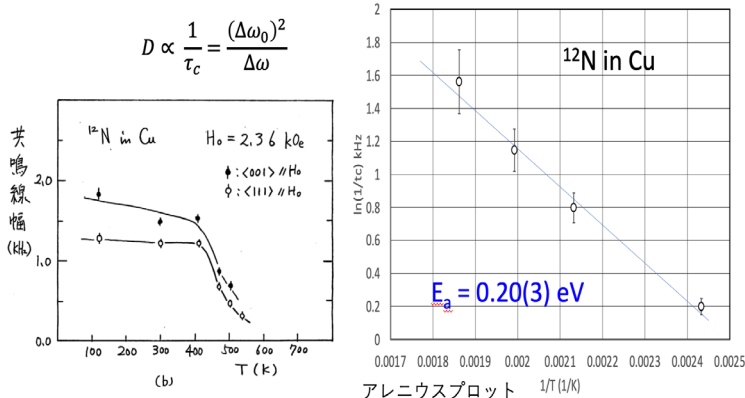


Fig. 8. 線幅の温度依存性

^{12}B の場合も同様に、350K 前後で急激に先鋭化が起きている。活性化エネルギーは同程度と考えられる。

8. まとめ

NMR 共鳴線の双極子幅から fcc 結晶 Al, Cu 中の不純物 ^8Li , ^{12}B , ^{12}N の結晶位置が同定されている。原子半径の大きな Li はいずれも置換位置を占め、原子半径の小さな N は間隙の小さな四面体位置でも Al の結晶中なら入ることが、定性的には理解出来る。これに伴い格子拡大も理解できそうであるが、イオン価数やイオン半径が関係している可能性があり今後の課題である。Cu 中の ^{12}N の線幅の先鋭化の温度依存性から、活性化エネルギーが 0.2(3)eV とわかった。

謝辞

本研究は阪大バンデグラフの核物性グループの永年の研究成果である。研究に関わった全ての方に感謝する。

文献

- [1] T.K. McNab and R.E. McDonald, Phys. Rev. B13 (1976) 34-38. (^{12}B in Cu, Al)
- [2] R.E. McDonald and T.K. McNab, Phys. Latt. 63A (1977) 177-178. (^{12}B in Cu)
- [3] T.K. McNab, J.D. Perez and R.E. McDonald, Phys. Rev. B18 (1978) 92-101. (^{12}B in Al, T dep.)
- [4] T. Minamisono, Y. Nojiri and K. Matsuta, Phys. Lett. 94A (1983) 312-316. (^{12}B and ^{12}N in Cu)
- [5] E. Jaeger, B. Ittermann, H.-J. Stoeckmann, K. Buerkmann, et. al., Phys. Lett. A123 (1987) 39-42. (Cross Relaxation)
- [6] E. Jaeger, K. Buerkmann, B. Fisher, et al., Z. Phys. B86 (1992) 389-395. (^{12}B in Al expansion 8.8(30)%)
- [7] F. Ohsumi, K. Matsuta, M. Mihara et al., Hyperfine Interact. 120/121 (1999) 419-422. (^8Li in Cu)
- [8] K. Matsuta, K. Hashimoto, S. Kudo et al., Hyperfine Interact. 136/137 (2001) 503-507. (^8Li ^{12}N in Al)
- [1] J.H. van Vleck, Phys. Rev. 74 (1948) 1168.

KISS での核分光研究の現在と将来

Present and future of nuclear spectroscopy at KISS

KEK¹、九大²、理研³、立教大⁴、基礎科学院⁵、近代物理研究所⁶、京大複合研⁷
渡辺裕¹、平山賀一¹、向井もも¹、シューリピーター¹、木村創大¹、伊藤由太¹、
庭瀬暁隆²、高峰愛子²、ローゼンブッシュマルコ³、石山博恒³、飯村俊⁴、
橋本尚志⁵、ムンジュンヨン⁵、宮武宇也¹、和田道治^{1,6}、谷口秋洋⁷、
KISS コラボレーション

Y. Watanabe¹, Y. Hirayama¹, M. Mukai¹, P. Schury¹, S. Kimura¹, Y. Ito¹, T. Niwase²,
A. Takamine², M. Rosenbusch³, H. Ishiyama³, S. Iimura⁴, T. Hashimoto⁵, J.Y. Moon⁵,
H. Miyatake¹, M. Wada^{1,6}, A. Taniguchi⁷, and KISS collaboration

¹Wako Nuclear Science Center, Institute of Particle and Nuclear Studies, High Energy Accelerator Research Organization.

²Department of Physics, Kyushu University.

³Nishina Center for Accelerator-based Science, RIKEN.

⁴Department of Physics, Rikkyo University.

⁵Heavy-Ion Accelerator Research Institute, Institute for Basic Science.

⁶Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Science.

⁷Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University.

1. はじめに

高エネルギー加速器研究機構(KEK)素粒子原子核研究所は埼玉県和光市の理化学研究所(理研)仁科加速器科学研究センター(仁科センター)内に和光原子核科学センターを設置し、共同利用施設元素選択型質量分離装置(KEK Isotope Separation System、KISS)[1]を運用している。KISS で進めている核分光研究の現在と将来について報告する。

2. 元素選択型質量分離装置 KISS

Fig. 1 に KISS の概略図を示す。本装置は、理研仁科センターRIBF 施設の線形加速器 RIRAC2 と

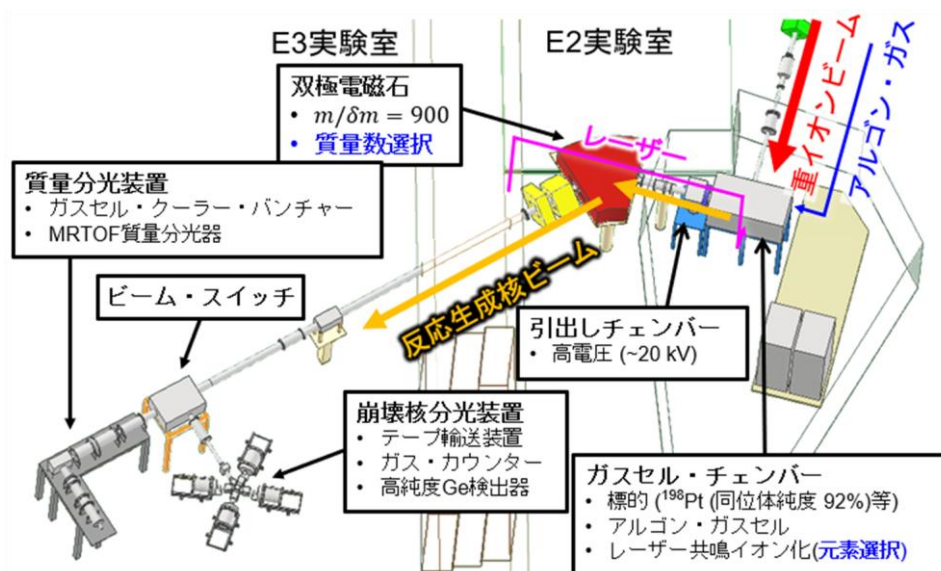


Fig. 1 Schematic view of EK Isotope Separation System.

サイクロトロン加速器 RRC によって核子当たり 10.75 MeV に加速した重イオンビームを標的に照射し、低エネルギー原子核反応で天然には存在しない放射性同位体を合成して収集・分離を行う装置である。E2 実験室に設置されたガスセル・チェンバー内のエネルギー減衰板と標的箔がセットになった回転ホイールに重イオンビームは照射される。回転ホイールは 1 分間当たり 1000 回転し、ビーム照射によるエネルギー減衰板と標的箔の熱損傷を低減させる。KISS では多核子移行反応によって放射性同位体を合成しており、エネルギー減衰板によって反応エネルギーを多核子移行反応に最適なエネルギーに調整している。多核子移行反応はかすり合うように衝突する二つの原子核の間で多数の中性子や陽子を交換する反応であり、かすり角と呼ばれる角度に反応生成核が主に放出される。特定の角度の周りに放出された反応生成核を効率よく収集するためにドーナツ型アルゴンガスセルを開発した[2]。ドーナツ型アルゴンガスセルは標的に対して特定の角度範囲にメッシュ付きのポリイミド窓を備えて反応生成核を透過させる。ガスセル内には 1 気圧程度のアルゴンガスが流されており、反応生成核はアルゴンガス原子との衝突で減速されるとともに、中性な原子に変換される。反応せずに標的を通過した重イオンビームはビームパイプを通してガスセル内に入ることなく下流に輸送され、ビームダンプで停止する。アルゴンガス原子との衝突で熱化された放射性同位体はガス流によって輸送され、ガスセル出口の直前で二色のレーザー光に照射される。レーザー光は励起レーザー光とイオン化レーザー光から成り、励起レーザー光によって特定の元素の放射性同位体のみが励起されたのち、イオン化レーザー光によってイオン化される。このレーザー共鳴イオン化法により、特定の元素のみをイオン化することができる。これらのイオンはガスセル・チェンバー内を多重極高周波イオンガイドによって輸送された後、20 kV の電圧によって加速される。加速されたイオンは双極電磁石によって質量分離される。このようにレーザー共鳴イオン化と双極電磁石によって多核子移行反応で合成される多種類の原子核の中から研究の目的とする特定の核種を選択できるのが KISS の特徴である。

原子番号と質量数が選択された放射性同位体は E3 実験室に輸送され、ビーム・スイッチによって崩壊核分光装置と質量分光装置に振り分けられる。崩壊核分光装置では放射性同位体はアルミ蒸着したマイラーテープに打ち込まれて停止する。テープを取り囲むように設置したマルチセグメント比例気体計数管[3][4]で崩壊ベータ線を検出し、ベータ線核分光実験を実施している。また、韓国基礎科学院(IFS)や中国科学院近代物理研究所(IMP/CAS)との共同研究で高純度クローバー型ゲルマニウム検出器を設置して同時にガンマ線核分光実験を実施してきた。質量分光装置では放射性同位体はヘリウムガスセルに入射し、ヘリウムガス原子との衝突によって減速されて熱化する。ヘリウムガス内では放射性同位体は中性な原子にはならず、イオンのまま熱化され、イオン化ポテンシャルの高低によって二価や三価のイオンに変換される。イオンはヘリウムガスセル内の静電場と高周波カーペットによって輸送されて取り出され、多重極高周波イオンガイドで輸送されて線形ポールトラップとフラットトラップによってバンチ化されて冷却された後、多重反射型飛行時間測定式(Multi-Reflection Time-Of-Flight、MRTOF)質量分光器で精密に質量を測定される。MRTOF 質量分光器は二つのミラー電極間で入射したイオンを反射させることで複数回往復させ、長い距離の飛行時間を測定することで精密に原子質量を測定することが可能であり、KISS の MRTOF 質量分光器では 400 000 の質量分解能を達成している[5]。

3. KISS での核分光実験

KISS ではこれまで中性子魔法数 126 近傍の中性子過剰核の核分光実験を実施してきた。宇宙での元素合成過程の一つである速い中性子捕獲過程(r 過程)は高温で中性子密度の高い爆発的な天体環境下で中性子過剰な原子核を合成して進行し、中性子魔法数 126 の中性子過剰核は太陽系の元素存在度分布に見られる質量数 195 のピークの起源と考えられているが、その領域の中性子過剰核の性質が実験的に測定されておらず、r 過程のメカニズムは十分に解明されていない。KISS では中性子魔法数 126 近傍の中性子過剰核を合成・分離して崩壊核分光、レーザー核分光、質量分光実験を進めている。Fig. 2 に ^{198}Pt 、 $^{\text{nat}}\text{Pt}$ 、 $^{\text{nat}}\text{Ir}$ 、 $^{\text{nat}}\text{W}$ 標的に ^{136}Xe ビームを照射して合成した放射性同位体に対して実施した核分光実験をまとめた。

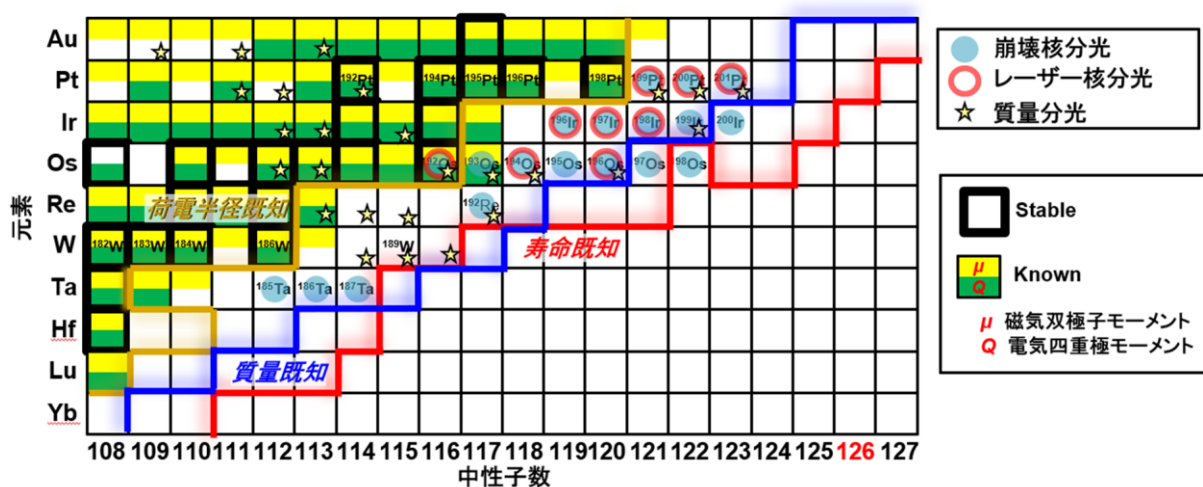


Fig. 2 Radioactive isotopes studied at KISS for decay and laser spectroscopy, and mass spectrometry using ^{198}Pt , $^{\text{nat}}\text{Pt}$, $^{\text{nat}}\text{Ir}$, and $^{\text{nat}}\text{W}$ targets bombarded by ^{136}Xe beam.

3.1. ^{187}Ta 核異性体の崩壊核分光

令和二年度の本研究会において ^{187}Ta の核異性体の崩壊核分光実験の結果について報告した[6][7]。 ^{136}Xe ビームと $^{\text{nat}}\text{W}$ 標的に合成した ^{187}Ta の核異性体を KISS で分離してガンマ線の測定を実施した。 $K=25/2^-$ の高 K 核異性体のガンマ崩壊からの回転バンドのガンマ遷移が観測され、高スピン状態で三軸非対称性が見られるものの、同中性子核 ^{189}Re に比べて陽子数が減少することでベータ変形度が大きくなり、三軸非対称性が抑制されていることが示唆された。その後さらに解析を進めることでこの核異性体 $^{187\text{m}1}\text{Ta}$ に崩壊する第 2 核異性体 $^{187\text{m}2}\text{Ta}$ を発見した[8]。Fig. 3 に観測された $^{187\text{m}2}\text{Ta}$ の崩壊様式を示す。 $^{187\text{m}2}\text{Ta}$ から $^{187\text{m}1}\text{Ta}$ へのガンマ遷移系列として 569 keV と 327 keV のガンマ線が同時計測された。ガンマ線の検出数の成長崩壊曲線をフィッティングすることで半減期を 136(24)秒と導出した。また、

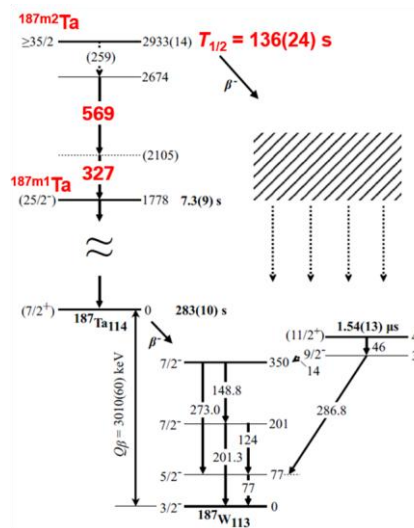


Fig. 3 Decay scheme of the second isomer of ^{187}Ta [8].

ベータ線と ^{187}W のガンマ線の同時計測から ^{187}W の核異性体へのベータ崩壊も観測された。理論計算と比較から $^{187\text{m2}}\text{Ta}$ は 5 準粒子状態のプロレート変形核と示唆された。

3.2.W 同位体の質量分光

^{136}Xe ビームを ^{nat}Ir 標的に照射して合成した放射性同位体に対して MRTOF 質量分光器を用いて精密質量測定を実施した。KISS から引き出されたイオンは質量測定装置のヘリウムガス中で二価のイオンに変換されて MRTOF 質量分光器に入射される。Fig. 4 (a)に MRTOF 質量分光器で測定した質量数 189 に対する飛行時間分布を示す。 ^{189}W ($Z = 74$)から ^{189}Pt ($Z = 78$)の同重体が分離されていることが分かる。Fig. 4 (b)は、励起レーザー光の波長をタングステン(W)に調整した場合のレーザー有り(赤線)とレーザー無し(黒線)の飛行時間分布の比較を示している。レーザー有りの場合に ^{189}W のピークが顕著に見られ、本ピークが ^{189}W であることが確認できる。 ^{189}W の質量測手は本測定が初めてであり、質量超過は $\delta m = -38\,727(71)\text{ keV}/c^2$ であった。本研究では $^{188-190}\text{W}$ を含む 19 核種の質量を測定した。本測定結果を用いて導出しタングステン同位体の二中性子解離エネルギーを Fig. 4 (c)に示す。本原子核領域は変形核領域にあり、プロレート変形からオブレート変形への変形遷移領域でもある。Fig. 4 (c)の破線と点線はそれぞれプロレート変形とオブレート変形を仮定した場合の二中性子解離エネルギーの理論予測値を示している。実線は変形遷移を考慮した二中性子解離エネルギーの理論予測値であり、変形遷移を示唆する実験結果が得られた。

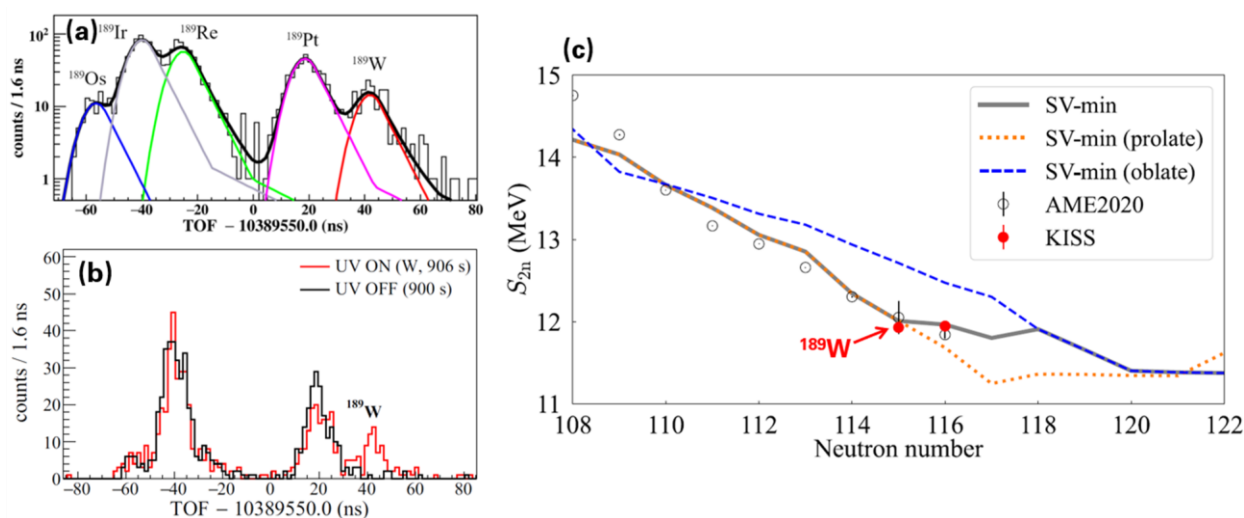


Fig. 4 (a) Time-of-flight spectrum for $A/Q = 189/2$ measured by MRTOF mass spectrograph.

(b) Time-of-flight spectrum with laser-on and off. (c) Two-neutron separation energies of W isotopes [5].

4. KISS-1.5 計画

令和四年度の本研究会において ^{238}U ビームと ^{198}Pt 標的との多核子移行反応で合成した中性子過剰アクチノイド核の質量分光実験の結果を報告した[9][10]。より中性子過剰なアクチノイド核の合成と核分光実験の実施を目指して KISS のアップグレード計画として KISS-1.5 を推進している。Fig. 5 に KISS-1.5 の概略図を示す。これまでの KISS の研究において、目的核種の引き出し効率が 0.1% 程度であり、数 10 pA 以上の入射ビーム強度でレーザー共鳴イオン化の効率が低下することが分

かってきた。また、多核子移行反応は広範囲にわたる放射性同位体を同時に合成できるが、KISSでの原子番号と質量数を弁別する手法では一度に一つの核種の測定しか行うことができない。KISS-1.5では引き出し効率の向上と、複数核種の同時測定を行うことを目指している。そのためにKISS-1.5では高周波ワイヤーカーペットを備えたヘリウムガスセルを使用し、反応生成核をイオンとして熱化して静電場によって高周波ワイヤーカーペットに輸送後、高周波電場で速やかにガスセル出口に輸送する。プロトタイプของガスセルを用いたビーム照射実験では1 pA から 100 pA の入射ビーム強度に対して1%の引き出し効率が確認されている[11]。現在、Fig. 6に示されるドーナツ型高周波ヘリウムガスセルの開発を進めている。ヘリウムガスセルから引き出されるさまざまな核種のイオンはビーム・スイッチによって2つのビームラインに振り分けられる。1つ目のビームラインでは新設するMRTOF質量分光器によって複数核種の放射性同位体に対して精密質量測定を同時に実施する。2つ目のビームラインでは引き出されたイオンは20 kVの電圧で加速され、可変質量範囲分離器(Variable Mass-Range Separator、VMRS)に輸送される。VMRSは2つの双極子電磁石とその間に置かれた複数の四重極磁石により連続した最大5つの質量数のイオンを同時に輸送するこ

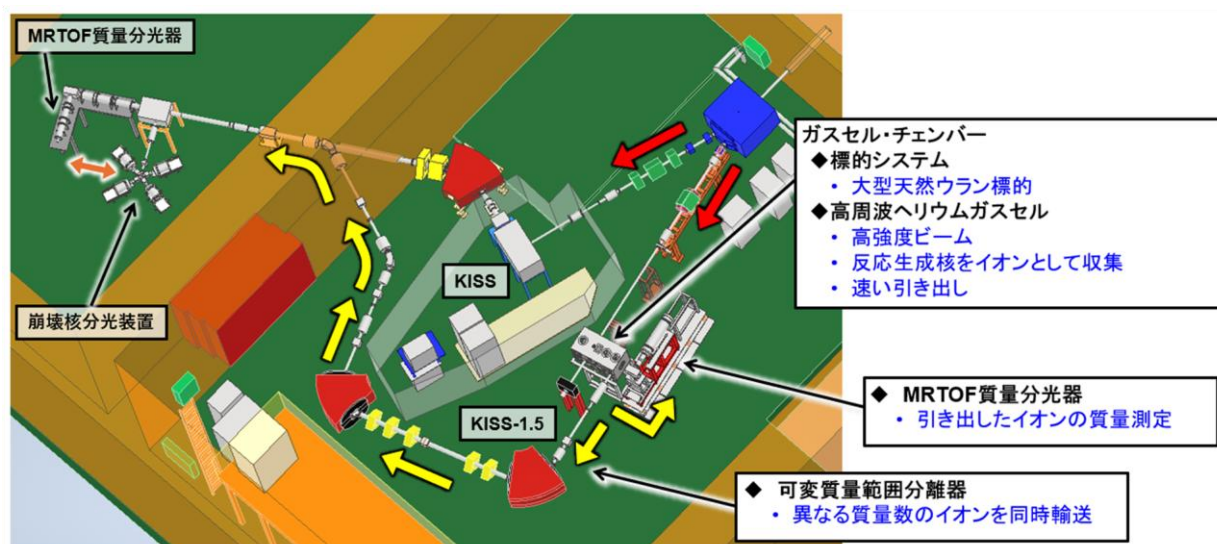


Fig. 5 Schematic view of KISS-1.5 and KISS.

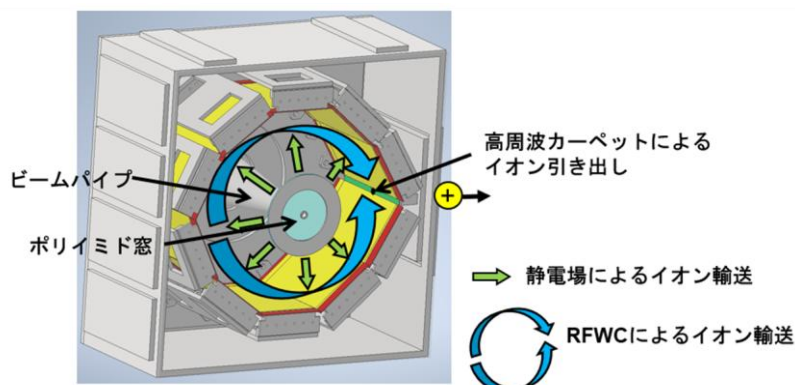
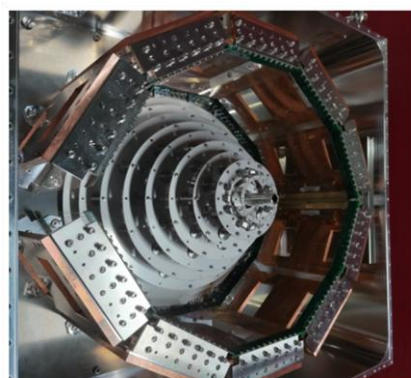


Fig. 6 Photo (left) and schematic view (right) of doughnut-type RF helium gas cell under development.

とができる。2つの双極電磁石の間にある質量分散面に設置するスリットによって単一または複数の質量数を選択する。選択された質量数のイオンは既存の崩壊核分光装置、および質量測定装置に輸送される。崩壊核分光装置を MRTOF 質量分光器の下流に設置することで精密質量測定による核種の同定と崩壊核分光を同時に実施し、一度のビーム照射実験で複数核種に対する測定を行うことを計画している。ヘリウムガスセルの使用による入射ビーム強度の増強と引き出し効率の向上、複数核種の同時測定による測定機会の増大により、KISS と比較して 100 倍以上の測定能率の向上が KISS-1.5 では期待でき、 ^{238}U ビームと天然ウラン標的で合成する中性子過剰アクチノイド核の核分光実験の研究領域を大幅に拡大することを目指す。

5. 謝辞

本研究は、JSPS 科研費 No. 23244060、No. 24740180、No. 26247044、No. 15H02096、No. 17H01132、No. 17H06090、No. 18H03711、No. 20H00169、No. 21H04479、No. 21J00670、No. 22H00136、No. 22H04946、No. 24H00008 の研究助成を受けたものである。本実験を遂行するに当たり、理研仁科センターおよび東大 CNS による RIBF の運転および加速器オペレーターのご尽力に感謝を表明する。

参考文献

- [1] Y. Hirayama *et al.*, Nucl. Instrum. Methods B 353, 4 – 15 (2015).
- [2] Y. Hirayama *et al.*, Nucl. Instrum. Methods B 412, 11 – 18 (2017).
- [3] M. Mukai *et al.*, Nucl. Instrum. Methods A 884, 1 – 10 (2018).
- [4] Y. Hirayama *et al.*, Nucl. Instrum. Methods A 997, 165152 (2021).
- [5] M. Mukai *et al.*, Phys. Rev. C 111, 014322 (2025).
- [6] P.M. Walker *et al.*, Phys. Rev. Lett. 125, 192505 (2020).
- [7] 渡辺裕、短寿命核グループ、令和二年度「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 VII」、28 – 30 (2021).
- [8] J.L. Chen *et al.*, Phys. Rev. C 111, 014304 (2025).
- [9] T. Niwase *et al.*, Phys. Rev. Lett. 130, 132502 (2023).
- [10] 渡辺裕、他、令和四年度「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 IX」、32 – 38 (2023).
- [11] Y. Hirayama *et al.*, Nucl. Instrum. Methods A 1058, 168338 (2024).

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 7 年 11 月
住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目
TEL (072) 451- 2300