

ISSN 2189-7107

KURRI-EKR-18

平成 28 年度
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 III」

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

平成 28 年 12 月 20 - 21 日 開催
(December, 20 - 21, 2016)

編集：小林義男、柴田理尋、大久保嘉高

Edited by : Y. Kobayashi, M. Shibata, and Y. Ohkubo

京 都 大 学 原 子 炉 実 験 所
Research Reactor Institute, Kyoto University

は じ め に

京都大学原子炉実験所の研究用原子炉は中性子を発生するための装置であるが、この中性子を原子核に照射することにより、中性子過剰の不安定な原子核を提供してくれる装置でもある。これらの不安定な原子核は、安定な原子核とは異なる様相を示す。動的な性質を示す原子核の多様な励起構造の研究は物理学の興味深いテーマの 1 つである。また、原子核の静的な電磁氣的性質を用い、超微細相互作用を介して、電子物性の研究を行うことも重要なテーマである。これらの研究分野および関連する領域に関し、「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究」という題目で、原子炉実験所専門研究会の第 3 回目の会合が平成 28 年 12 月 20 日と 21 日の 2 日間にわたって開催された。その内容は、

- 1) 核分光実験関連
- 2) 時間微分型摂動角相関法関連
- 3) β 核磁気共鳴法関連
- 4) メスバウアー分光法関連
- 5) 核共鳴散乱法関連
- 6) ミューオン関連
- 7) 陽電子関連

などである。興味深い研究成果が報告され、それに対して熱心な討論が行われたことは喜ばしいことである。この報告書がこの分野の一層の発展を促す一助となれば幸いである。

平成 29 年 3 月

電気通信大学

名古屋大学アイソトープ総合センター

京都大学原子炉実験所

小林 義男

柴田 理尋

大久保 嘉高

Preface

The research reactor at Research Reactor Institute, Kyoto University is a very useful neutron generator, providing us neutron-rich unstable nuclei by bombarding nuclei with those neutrons. The produced unstable nuclei exhibit aspects distinct from those of stable ones. Nuclear structure studies on a variety of excited states reflecting dynamic nuclear properties are one of fascinating research subjects of physics. On the other hand, some radioactive nuclei can be used as useful probes for understanding interesting properties of condensed matters through studies of hyperfine interactions of static nuclear electromagnetic moments with extranuclear fields. Concerning these two research fields and related areas, the 3rd symposium under the title of “Nuclear Spectroscopy and Condensed Matter Physics Using Short-Lived Nuclei” was held at the Institute for two days on December 20 and 21 in 2016. We are pleased that many hot discussions were made. The talks were given on the followings:

- 1) Nuclear spectroscopic experiments
- 2) TDPAC (time-differential perturbed angular correlation)
- 3) β -NMR (nuclear magnetic resonance)
- 4) Mössbauer spectroscopy
- 5) Nuclear Resonant Scattering
- 6) muon
- 7) positron, etc

We hope that this report will contribute to a progress in the related research fields.

March 2017

Yoshio Kobayashi (The University of Electro-Communications)
Michihiro Shibata (Radioisotope Research Center, Nagoya University)
Yoshitaka Ohkubo (Research Reactor Institute, Kyoto University)

Editors

目 次

- 1) 配位子への置換基導入による鉄(II)集積型錯体のスピントロニクスオーバー現象の変化 (1)
 広大院理¹、広島大 N-BARD²
 吉浪啓介¹、中島寛^{1,2}
- 2) Ethyl Isonicotinate を配位子とするスピントロニクスオーバー錯体 (4)
 東邦大理¹、東邦大複合物性センター²
 椎名瞳¹、高橋正^{1,2}、北澤孝史^{1,2}
- 3) メスバウアー分光から見た鉄混合原子価錯体の電荷移動相転移と磁性 (7)
 豊田理研¹、東大物性研²、東大院総合文化³、東京理科大⁴、電通大⁵
 小島憲道¹、吉田順哉²、岡澤厚³、榎本真哉⁴、小林義男⁵
- 4) メスバウアー分光法を用いたコンドライト隕石の化学的分類法の確立 (16)
 金沢大院自然¹、金沢大理工²、首都大院理工³
 中川真結¹、佐藤渉^{1,2}、白井直樹³、海老原充³
- 5) 陽電子消滅寿命法による酸化亜鉛中の空孔-水素複合体および空孔型欠陥の状態観察 (20)
 金沢大院自然¹、金沢大理工²、阪大院理³
 清水弘通¹、佐藤渉^{1,2}、三原基嗣³、藤澤照功¹、福田光順³、松多健策³
- 6) KUR 低速陽電子ビームラインにおける陽電子消滅実験 (24)
 京大原子炉
 藪内敦
- 7) 水に打ち込まれた短寿命 β 線放射核 ^{12}N の NMR とその新たな応用可能性 (29)
 大阪大理¹、東京理科大²、新潟大 RI センター³、筑波大理⁴、放医研⁵、高知工科大⁶
 杉原貴信¹、三原基嗣¹、島谷二郎¹、松多健策¹、福田光順¹、岩切秀一¹、大野淳一¹、
 田中聖臣¹、山岡慎太郎¹、渡邊浩太¹、田中悠太郎¹、杜航¹、大西康介¹、八木翔一¹、
 上林祥平¹、柳原陸斗¹、中村翔健¹、堀太地¹、南園忠則¹、西村太樹²、泉川卓司³、
 小沢顕⁴、石橋陽子⁴、北川敦志⁵、佐藤真二⁵、取越正巳⁵、百田佐多生⁶
- 8) リチウムイオン電池材料中の ^8Li のベータ NMR (36)
 阪大院理¹、放医研²
 三原基嗣¹、山岡慎太郎¹、田中聖臣¹、田中悠太郎¹、杜航¹、杉原貴信¹、
 上林祥平¹、大西康介¹、八木翔一¹、柳原陸斗¹、堀太地¹、中村翔健¹、福田光順¹、
 松多健策¹、南園忠則¹、北川敦志²、佐藤真二²
- 9) KISS, SLOWRI 施設での低エネルギー核分光研究 (41)
 高エネルギー加速器研究機構和光原子核科学センター¹、筑波大数理物質科学研究科²、
 理化学研究所仁科加速器研究センター³
 宮武宇也¹、和田道治^{1,3}、渡邊裕¹、平山賀一¹、Peter Schury¹、小柳津充弘¹、
 垣口豊¹、木村創大^{2,1,3}、向井もも^{2,1,3}、Murad Ahmed^{2,1}

- 10) フッ素ドーパ酸化スズ薄膜の ^{57}Mn 発光メスバウアースペクトル…………… (45)
 アイスラント¹大¹、東理大²、イソルデ/CERN³、ヨハネス/ケプラー大⁴、
 ウィットウォーターズランド⁵大⁵、ダーバン工大⁶、パリスベアスコ大⁷、クワズル大⁸、
 ブルガリア・アカデミー⁹、デンマーク工大¹⁰
 H. P. グンラッグソン¹、野村貴美²、K. ジョンソン³、A. T. マーテン・ローンゴ⁴、H. マセンダ⁵、
 V. メイソンド⁶、D. ナイドウ⁵、J. シェル³、I. ウンゾ⁷、タ⁷、バルス・ラム^{6,8}、H. ギイスラソン¹、
 P. B. クラストフ⁹、T. E. モーホルト¹⁰、S. オラッフソン¹、B. キュイ¹
- 11) Na_2RuO_3 の ^{99}Ru メスバウアー分光…………… (51)
 電通大院¹、理研仁科センター²、東大院工³
 高橋賢也¹、小林義男^{1,2}、羽場宏光²、大久保将史³、上野秀樹²
- 12) 溶媒中に懸濁した鉄化合物微粒子のレーザー照射による反応…………… (55)
 東理大理¹、電通大²、理研³
 天笠翔太¹、西田直樹¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹
- 13) 化学的手法による新奇な銅-鉄複合ナノ粒子の作製…………… (60)
 東理大理¹、電通大²、理研³
 西田直樹¹、天笠翔太¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹
- 14) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中に導入した不純物位置の超微細場測定…………… (65)
 金大理工¹、一関高専²、阪大院理³、福岡大理⁴、京大原子炉⁵
 佐藤渉¹、小松田沙也加²、越智憲崇³、川田 知⁴、大久保嘉高⁵
- 15) 新しいミュオンビームライン MuSIC-RCNP とミュオン分光…………… (68)
 大阪大学核物理研究センター
 友野大 for the MuSIC-RCNP collaboration
- 16) $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 検出器を用いた低エネルギー励起準位の寿命測定…………… (69)
 名大院工¹、名大工²、名大 RI センター³
 鎌田裕生¹、大野臣悟²、小島康明³、柴田理尋³
- 17) リチウムイオン二次電池の放射光メスバウアー分光測定(Ni-61)…………… (75)
 株式会社 コベルコ科研
 世木隆
- 18) エネルギー分散型 ^{149}Sm 放射光メスバウアー分光を用いた Sm 金属間化合物の価数評価…………… (81)
 高輝度光科学研究センター、電気通信大学¹、国際基督教大学²、首都大学東京³、茨城大学⁴
 筒井 智嗣、中村 仁¹、小林 義男¹、久保 謙哉²、水牧 仁一朗、依田 芳卓、
 山田 瑛³、東中 隆二³、松田 達磨³、青木 勇二³、伊賀 文俊⁴
- 19) 圧力下核共鳴前方散乱実験による EuFe_2As_2 の磁性と超伝導…………… (86)
 兵庫県立大物質理¹、多重極限物質科学研究センター²、KEK 物構研³、JASRI/SPRING-8⁴
 池田修悟^{1,2}、土屋優¹、依田芳卓⁴、張小威³、岸本俊二³、亀掛川卓美³、小林寿夫^{1,2}

CONTENTS

1) The Changing of Spin Crossover Behavior for Iron (II) Assembled Complex by Introduction of Substituent to Ligand K. Yoshinami ¹ and S. Nakashima ^{1,2} ¹ Graduate School of Science, Hiroshima University ² Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima University	(1)
2) Spin Crossover Complex Using Ethyl Isonicotinate as Ligand Hitomi Shiina ¹ , and Masashi Takahashi ^{1,2} , and Takafumi Kitazawa ^{1,2} ¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University ² Research Center for Materials with Integrated Properties Toho University	(4)
3) Study on the Charge Transfer Phase Transition and Magnetism of Mixed-Valence Iron Complexes from the Viewpoint of Mössbauer Spectroscopy N. Kojima ¹ , J. Yoshida ² , A. Okazawa ³ , M. Enomoto ⁴ , and Y. Kobayashi ⁵ ¹ Toyota Physical and Chemical Research Institute ² Institute for Solid State Physics, Univ. of Tokyo ³ Graduate School of Arts and Sciences, Univ. of Tokyo ⁴ Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Univ. of Science ⁵ Division of General Education, Univ. of Electro-Communications	(7)
4) Chemical Classification of Chondrites by Mössbauer Spectroscopy M. Nakagawa ¹ , W. Sato ^{1,2} , N. Shirai ³ , and M. Ebihara ³ ¹ Grad. School Nat. Sci. Tech., Kanazawa Univ., ² Inst. Sci. Eng., Kanazawa Univ., ³ Grad. School Sci. Eng., Tokyo Metropolitan Univ.	(16)
5) Observation of Vacancy-Hydrogen Complexes and Vacancy-Type Defects in ZnO by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy H. Shimizu ¹ , W. Sato ^{1,2} , M. Mihara ³ , T. Fujisawa ¹ , M. Fukuda ³ , and K. Matsuta ³ ¹ Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ. ² Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ. ³ Department of Physics, Osaka Univ.	(20)
6) Positron Annihilation Experiment on KUR Slow Positron Beamline A. Yabuuchi Research Reactor Institute, Kyoto Univ..	(24)
7) NMR of Short-lived β -emitter ^{12}N Implanted in Water and Its New Applicability T. Sugihara ¹ , M. Mihara ¹ , J. Shimaya ¹ , K. Matsuta ¹ , M. Fukuda ¹ , S. Iwakiri ¹ , J. Ohno ¹ , M. Tanaka ¹ , S. Yamaoka ¹ , K. Watanabe ¹ , Y. Tanaka ¹ , H. Du ¹ , K. Onishi ¹ , S. Yagi ¹ , S. Kambayashi ¹ , R. Yanagihara ¹ , S. Nakamura ¹ , T. Hori ¹ , T. Minamisono ¹ , D. Nishimura ² , T. Izumikawa ³ , A. Ozawa ⁴ , Y. Ishibashi ⁴ , A. Kitagawa ⁵ , S. Sato ⁵ , M. Torikoshi ⁵ , and S. Momota ⁶ ¹ Dept. of Phys. Osaka Univ. ² Dept. of Phys. Tokyo Univ. of Science ³ Radioisotope Center, Niigata Univ. ⁴ Dept. of Phys. Univ. of Tsukuba ⁵ National Institute of Radiological Science ⁶ Kochi Univ. of Tech.	(29)

- 8) Beta-NMR of ^8Li in Li-ion Battery Materials (36)
M. Mihara¹, S. Yamaoka¹, M. Tanaka¹, Y. Tanaka¹, H. Do¹, T. Sugihara¹, S. Kambayashi¹,
K. Onishi¹, S. Yagi¹, R. Yanagihara¹, T. Hori¹, S. Nakamura¹, M. Fukuda¹, K. Matsuta¹,
T. Minamisono¹, A. Kitagawa², and S. Sato²
¹Graduate School of Science, Osaka University
²National Institute of Radiological Sciences (NIRS)
- 9) Nuclear Spectroscopy at the KISS and the SLOWRI Facilities (41)
H. Miyatake¹, M. Wada¹, X.Y. Watanabe^{1,3}, Y. Hirayama¹, P. Schury¹, M. Oyaizu¹,
Y. Kakiguchi¹, S. Kimura^{2,1,3}, M. Mukai^{2,1,3}, and M. Ahmed^{2,1}
¹Wako Nuclear Science Center, High Energy Accelerator Research Organization
²Graduate School of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba
³Riken Nishina Center, RIKEN
- 10) ^{57}Mn Emission Mössbauer Spectra of F Doped SnO_2 Film (45)
H. P. Gunnlaugsson¹, K. Nomura², K. Johnston³, A. T. Martin-Luengo⁴, H. Masenda⁵, V. Masondo⁶,
D. Naidoo⁵, J. Schell³, I. Unzueta⁷, K. Bharuth-Ram^{6,8}, H. Gislason¹, P. B. Krastev⁹, T. E. Mølholt¹⁰,
S. Olafsson¹, and B. Qi¹,
¹Univ. Iceland, Icel., ²Tokyo Univ. Science, ³Ph. Dept, ISOLDE/CERN, ⁴Johannes Kepler Univ., Austria,
⁵Univ. Witwatersrand, S. Africa, ⁶Durban Univ. Tech., S. Africa, ⁷Univ. Pais Vasco, Spain,
⁸Univ. KwaZulu-Natal, S. Africa, ⁹Bulgarian Acad. Sci., Bulg., ¹⁰DTU Nutech, Denm.
- 11) ^{99}Ru Mössbauer Spectroscopy of Na_2RuO_3 (51)
K. Takahashi¹, Y. Kobayashi^{1,2}, H. Haba², M. Okubo³, and H. Ueno²
¹Univ. Electro-Commun.
²RIKEN NISHINA Center.
³Univ. Tokyo.
- 12) Reactions of Iron Compound Particles Suspended in a Solvent by Laser Irradiation (55)
S. Amagasa¹, N. Nishida¹, Y. Kobayashi^{2,3}, and Y. Yamada¹
¹Tokyo Univ. of Science
²The University of Electro-Communications
³RIKEN
- 13) Production of Copper-Iron Composite Nanoparticles by Chemical Method (60)
N. Nishida¹, S. Amagasa¹, Y. Kobayashi^{2,3}, and Y. Yamada¹
¹Faculty of Science, Tokyo University of Science
²The University of Electro-Communications
³RIKEN
- 14) Hyperfine Fields at Impurity Nuclei in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (65)
W. Sato¹, S. Komatsuda², N. Ochi³, S. Kawata⁴, and Y. Ohkubo⁵
¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.
²National Institute of Technology, Ichinoseki College
³Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka Univ.
⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka Univ.
⁵Research Reactor Institute, Kyoto Univ.
- 15) Construction of New Beamline, MuSIC and Muon Physics at RCNP, Osaka University (68)
D. Tomono for the MuSIC-RCNP collaboration
Research Center for Nuclear Physics (RCNP), Osaka Univ.

- 16) Life Time Measurement of Low-Energy Levels Using $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ Detector (69)
H. Kamada¹, S. Ohno², Y. Kojima³, and M. Shibata³
¹Graduate School of Engineering, Nagoya University
²School of Engineering, Nagoya University
³Radioisotope Research Center, Nagoya University
- 17) Synchrotron Radiation-Based Ni-61 Mössbauer Spectroscopic Study of (75)
Lithium Ion Rechargeable Battery
Takashi Segi
Kobelco Research Institute, INC.
- 18) Sm Valence State Investigation of Sm Intermetallic Compounds Using Energy-Domain ^{149}Sm (81)
Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy
S. Tsutsui, J. Nakamura¹, Y. Kobayashi¹, M. K. Kubo², M. Mizumaki, Y. Yoda,
A. Yamada³, R. Higashinaka³, T. D. Matsuda³, Y. Aoki³, and F. Iga⁴
Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8
¹University of Electro-Communication, ²International Christian University,
³Tokyo Metropolitan University, ⁴Ibaraki University
- 19) Magnetism and Superconductivity of EuFe_2As_2 Studied by (86)
Nuclear Resonant forward Scattering
S. Ikeda^{1,2}, Y. Tuchiya¹, Y. Yoda⁴, X. Zhang³,
S. Kishimoto³, T. Kikegawa³, and H. Kobayashi^{1,2}
¹Graduate School of Material Science, Univ. Hyogo,
²Center for novel material science under multi-extreme condition,
³KEK-IMSS,
⁴JASRI/SPring-8

配位子への置換基導入による鉄(II)集積型錯体の

スピントロクロスオーバー現象の変化

The Changing of Spin Crossover Behavior for Iron (II) Assembled Complex
by Introduction of Substituent to Ligand

広大院理¹、広島大 N-BARD²

吉浪啓介¹、中島寛^{1,2}

K. Yoshinami¹ and S. Nakashima^{1,2}

¹Graduate School of Science, Hiroshima University

²Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima University

1. はじめに

鉄2価の正八面体型錯体は配位子場強度に応じて高スピン状態と低スピン状態の二つのスピン基底状態をとることができ、中程度の配位子場強度では外部からの刺激によって高スピン状態と低スピン状態を行き来するスピントロクロスオーバー(SCO)現象を発現する。これまで行われてきたビス(4-ピリジル)型架橋配位子を用いた鉄集積型錯体において、DFT 計算を用いた研究により鉄周辺の局所構造が SCO 現象の発現に影響していることが明らかになった。^{[1][2]} Fig. 1 に鉄周辺の集積構造を示した。これまでの報告で SCO を発現するものは、鉄をはさんだ2つのピリジンの二面角が直交するプロペラ型であり、SCO を発現しないものではピリジン環が平行になるパラレル型または一方のピリジンがアニオン性配位子に対して平行となる歪んだプロペラ型である。また 1,4-ビス(4-ピリジル)ベンゼン(bpb)を用いた鉄集積型錯体が報告されており、アニオン性配位子とゲスト分子によって SCO 挙動が変化することが明らかになっている。^[3] 本研究ではピリジンとベンゼンの二面角を変化させることで鉄の局所構造が変化し、SCO 挙動に影響を与えと考え、bpb のベンゼン部分に置換基を導入した架橋配位子を用いた錯体を合成し、SCO 挙動についての研究を行った。

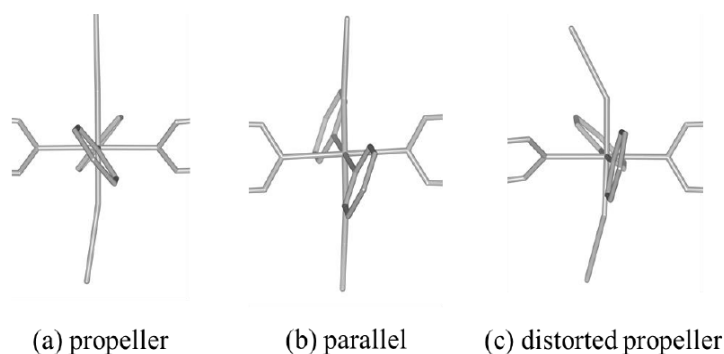


Figure 1 Local structure of complex around iron. (a) SCO-on; (b), (c) SCO-off^{[1][2]}

2. 実験

鈴木宮浦カップリング反応により 1,4-ジメチル-2,5-(4-ピリジル)ベンゼン(dmbpb)と 1,2,4,5-テトラメチル-3,6-(4-ピリジル)ベンゼン(tmbpb)の合成を行った(Fig. 2)。得られた架橋配位、FeSO₄·7H₂O

および RNCX 塩 (X=S, Se, BH₃) を用いて、拡散法および直接混合法による錯体の合成を行った。得られた錯体に対して元素分析、粉末 X 線回折 (PXRD) 測定、単結晶 XRD 解析、メスバウアー分光測定および磁化率測定を行った。

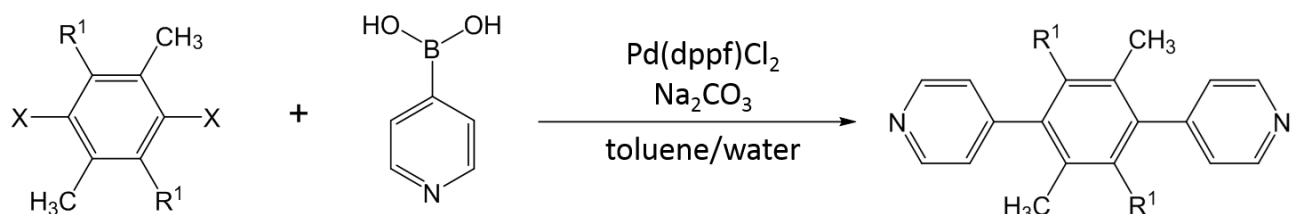


Figure 2 Reaction scheme for synthesis of bridging ligand dmbpb (R¹=H, X=Br) and tmbpb (R¹=CH₃, X=I).

3. 結果と考察

元素分析の結果からそれぞれの錯体の化学式は [Fe(dmbpb)₂(NCX)₂]_n、[Fe(tmbpb)₂(NCX)₂]_n であることが分かった。PXRD の結果、それぞれの架橋配位子系においてアニオン性配位子間で大きなパターンの違いが見られなかった。よって錯体の集積構造はアニオン性配位子によらず同様であると考えられる。また dmbpb 系において拡散法から得られたサンプルと直接混合法から得られたサンプルの PXRD パターンが同様であったことから、合成法によらず錯体の構造は同様であると考えられる。単結晶 XRD から dmbpb 系では X=S、tmbpb 系ではすべてのアニオン性配位子について結晶構造が得られた。単結晶構造から明らかとなった錯体の組成は鉄 1 原子に対して、架橋配位子とアニオン性配位子がそれぞれ 2 分子配位したものであり、この結果は元素分析の結果から得られたものと一致している。それぞれの構造を比較すると、dmbpb 系ではひし形の 2 次元グリッド構造であり、tmbpb 系では平行四辺形がジグザグに並んだ 2 次元グリッド構造であった。これらの 2 次元グリッドが積み重なることにより、層状の結晶構造を形成している。また tmbpb 系では集積構造はアニオン性配位子によらず同様であった。結晶構造から鉄周辺の局所構造は dmbpb 系でプロペラ型、集積構造中において、架橋配位子の置換基間に立体障害が見られ、tmbpb 系では加えて架橋配位子の置換基と隣接する層由来のアニオン性配位子間に立体障害が見られる。この結果、tmbpb 系ではジグザグのグリッド構造を形成したものと考えられる。

メスバウアースペクトルでは dmbpb 系では X=Se および X=BH₃ において温度に依存したスピン転移が観測されており、SCO の発現が示唆された。一方 tmbpb 系ではすべてのアニオン性配位子において、温度によらず鉄は高スピン状態であった。SCO の発現が示唆された dmbpb 系の錯体につ

いての磁化率測定を行った結果、X=Se で不完全なスピン転移、X=BH₃ 系で完全なスピン転移

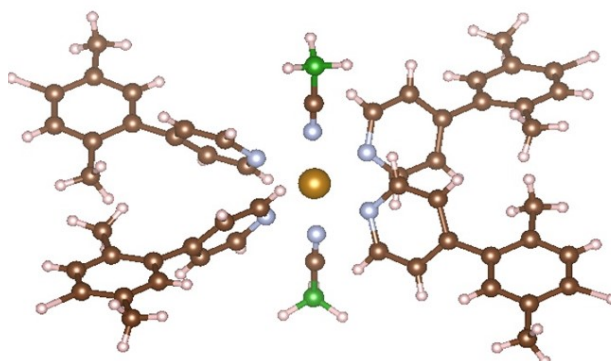


Figure 3 Calculation model of complex [Fe(dmbpb)₂(NCX)₂].

($T_{1/2}=128\text{ K}$)が観測された。これらの結果から架橋配位子の置換基間の立体障害、および架橋配位子とアニオン性配位子間の立体障害、さらには鉄周辺の局所構造が錯体の安定性に影響し、SCO 挙動に影響を与えているものと考えられる。

最後に、結晶構造を用いて Fe 周りのクラスター(Fig. 3)を切り出し、DFT 計算を行った。dmbpb 系ではすべての錯体で、tmbpb 系では $X=S$, Se で実験の SCO 挙動をよく再現したが、tmbpb 系の $X=BH_3$ では実験の挙動を再現できなかった。結晶構造を用いた錯体の構造最適化において、最適化後の構造では置換基間の距離が最適化前と比較して大きくなっていることが分かった。これは集積構造中の置換基間の立体障害を避けることで安定化するためと考えられる。

4. まとめ

本研究においてまずベンゼン部分にメチル基を導入した 1,4-ビス(4-ピリジル)ベンゼン型架橋配位子を合成し、それを用いた錯体の合成を行った。錯体はそれぞれ $[Fe(dmbpb)_2(NCX)_2]_n$ と $[Fe(tmbpb)_2(NCX)_2]_n$ という化学式で表されることが元素分析から分かり、単結晶 XRD 解析から結晶構造および集積構造が明らかとなった。鉄周辺の局所構造は dmbpb 系でプロペラ型、tmbpb 系で歪んだプロペラ型であり、配位子間にはいくつかの立体障害が見られた。メスバウアースペクトル測定および磁化率測定の結果から dmbpb 系では $X=Se, BH_3$ においてスピン転移が見られたが、置換基を導入しない bpb を用いた場合と比較して転移温度の低下が見られ、tmbpb 系ではスピン転移が見られなかった。これは配位子間の反発による錯体の不安定化が原因ではないかと考えられる。また DFT 計算による錯体の SCO 挙動の見積もりはある程度実験の挙動を再現しており、錯体の構造最適化の結果からも配位子間の立体障害が示唆される。

参考文献

- [1] M. Kaneko, S. Tokinobu, and S. Nakashima, *Chem. Lett.*, 42, 1432-1434, 2013.
- [2] M. Kaneko and S. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, 1164-1170, 2015.
- [3] Xue-Ru Wu, et al., *Inorg. Chem.*, 54, 3773-3780, 2015.

Ethyl Isonicotinate を配位子とするスピנקロスオーバー錯体

Spin Crossover Complex Using Ethyl Isonicotinate as Ligand

東邦大理¹, 東邦大複合物性センター²

椎名瞳¹、高橋正^{1,2}、○北澤孝史^{1,2}

Hitomi Shiina¹, and Masashi Takahashi^{1,2}, and ○Takafumi Kitazawa^{1,2}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

²Research Center for Materials with Integrated Properties Toho University

1. はじめに

スピנקロスオーバー(SCO)挙動は Fe^{II} 錯体について多く研究されており、配位高分子錯体についてもまた多く研究されてきている^[1,2]。特にシアノ基は、単座配位子と両座配位子の両方の挙動をすることができる。 $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$)ではシアノ基が単座配位子として挙動する為、平面四配位単核錯体となる。また $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$)を使用したホフマン型 SCO 錯体 $\text{Fe}(\text{L})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{L} = \text{Ligand}; \text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$)ではシアノ基が架橋配位子となり、八面体六配位構造を取る Fe^{II} と四面体四配位構造を取る M を連結している。よって $\text{Fe}(\text{L})_2\text{M}(\text{CN})_4$ は 2 次元層状構造を形成している^[3a]。

配位高分子をホスト骨格に有するホフマン型 SCO 錯体は、二次元ホストの構成金属イオン、ホスト面を支える配位子、層間の空孔に包摂された guest 分子等からなっており、その磁気挙動がこれらの構成要素の多様な組み合わせで興味深い様相を示すことが見出されている^[1-14]。当グループでは、ホフマン型錯体の研究の過程において、珍しい 2 次元構造を有する超分子 SCO 化合物 $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ を見出しており、この化合物は低温で磁気転移を示すことが SQUID とメスバウアー分光法を用いて証明された^[3a]。さらに単結晶構造解析から磁気転移を Fe^{II} イオン周りの配位構造変化を高スピン(HS)と低スピン(LS)間の可逆的変換に関連付けることができた。一方、スペインの Real 教授らのグループは、八面体 6 配位鉄(II)イオンに配位している pyridine を架橋配位子となり得る pyrazine に変えた 3 次元構造錯体 $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{M}(\text{CN})_4]n\text{H}_2\text{O}$ を合成し、室温付近でのスピン転移温度を実現した^[3b]。この結果は、次元性を高めることで格子内の金属イオン間の協同効果が高められ、それに付随して高いスピン転移温度と大きなヒステリシスを実現することが可能なことを示した。これらの研究に触発され、最近では国内、国外の多くの研究グループがこの種の超分子スピנקロスオーバー錯体についての研究に着手している^[1-17]。すなわち、プロトタイプである $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ は多彩な構造展開が可能であり、その構造展開により SCO 挙動の制御へのフィードバックが行える可能性が大きい系である。われわれのグループもその後の研究で、結晶学的に同型なフレームワーク中に立体化学的見地から系統的に選んだ一連の guest 種を包接させ、得られた化合物について広い温度範囲の単結晶構造解析と磁気測定を測定した。その結果、格子とゲストおよびゲスト同士の協同的相互作用(水素結合や $\pi-\pi$ スタッキングなど)が、磁気転移挙動を微妙に影響していることが明らかになってきている。また、近年ゲスト分子のホスト相におけるスピנקロスオーバー挙動への影響に関する研究も盛んになっている^[6-15]。

今回は電気陰性度が比較的高い O 原子を含む pyridine 系配位子がどのように SCO 挙動に影響を与えるかの観点から、Ethyl Isonicotinate を配位子とした平面四配位型新規ホフマン型 SCO 錯体 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)を合成し、これらの 2 錯体についてメスバウアースペクトルを測定したので報告する。

2. 実験

直接法では粉末結晶の合成を行い、蒸気拡散法で単結晶の合成を行った。 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)、クエン酸と 1,3-diaminopropane (緩衝剤) を水に溶かし、Ethyl Isonicotinate を反応させた。粉末結晶で ^{57}Fe メスバウアー分光測定を行った。

3. 結果と考察

得られた錯体 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) は単結晶 X 線構造解析より構造を決定した。 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ の構造を Fig. 1 に示す。 Fe を中心に Ethyl Isonicotinate の N 原子が 2 つ配位しており、エクアトリアル位に 4 つの $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ が架橋した二次元構造をしていることが分かった。 Fe-N の平均結合距離は室温で 2.1989 Å、低温 (85 K) で 1.968 Å と変化し、このことよりこの錯体は SCO を起こすことが示唆された。 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ でも同様の結果を得ることができ、 Fe-N の結合距離は室温で 2.1785 Å、低温で 1.966 Å と変化したので SCO を起こすことが期待された。

$\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ のメスバウアー測定の結果を Fig. 2 に示す。 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ において、290 K では $\text{IS} = 1.05 \text{ mm/s}$ 、 $\text{QS} = 0.95 \text{ mm/s}$ 、77 K では $\text{IS} = 0.46 \text{ mm/s}$ 、 $\text{QS} = 0.30 \text{ mm/s}$ であった。220 K から LS が現れ、205 K 付近でスピン転移が起きていることが分かった。わずかにだが 77 K でも HS 状態の Fe が残っていることが判明した。この錯体のメスバウアー測定より求めた HS 比率と温度の関係では一段階転移を示し、転移率は冷却時 94 % で昇温時 95% だった。面積強度より求めた HS と LS での格子力学的な定数 $M\Theta^2$ は $1.45 \times 10^6 \text{ amu} \cdot \text{K}^2$ (HS: 230-291 K)、 $2.33 \times 10^6 \text{ amu} \cdot \text{K}^2$ (LS: 77-160 K) で、低スピン状態の方が大きいという結果となった。 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ においては、292 K では $\text{IS} = 1.06 \text{ mm/s}$ 、 $\text{QS} = 0.92 \text{ mm/s}$ 、77 K では $\text{IS} = 0.46 \text{ mm/s}$ 、 $\text{QS} = 0.30 \text{ mm/s}$ であった。低スピンのピークは 292 K から現れているが、213 K 付近からスピン転移が起きており、77 K では 100 % スピン転移していることがわかった。この錯体のメスバウアー測定より求めた HS 比率と温度の関係でも一段階転移を示し、転移率は冷却・昇温ともに 100 % だった。各温度での面積強度より、高スピンと低スピンでの格子力学的な定数 $M\Theta^2$ は $1.95 \times 10^6 \text{ amu} \cdot \text{K}^2$ (HS: 230-291 K)、 $3.29 \times 10^6 \text{ amu} \cdot \text{K}^2$ (LS: 77-160 K) で、LS 状態の方が大きい

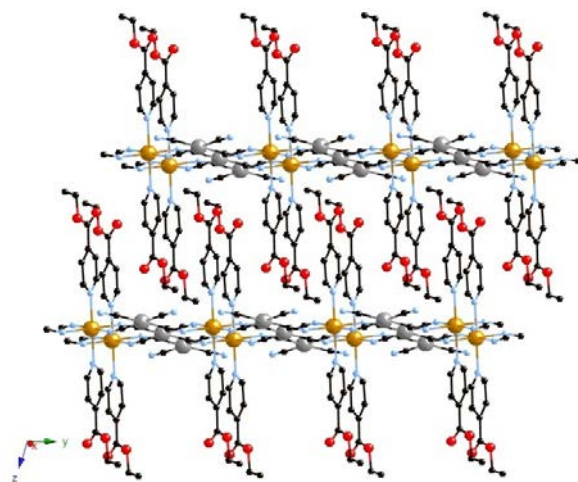


Fig. 1 Crystal structure of $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)

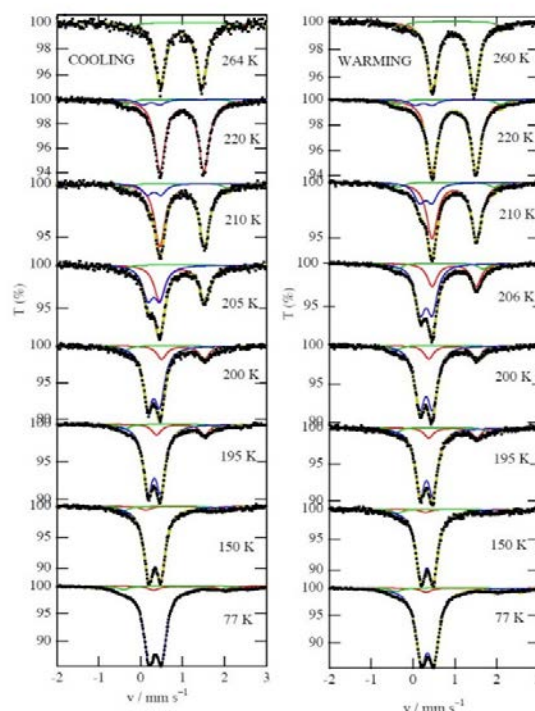


Fig. 2 ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

という結果となった。 $M\Theta^2$ でHSよりもLS状態の方が大きくなった要因として、LS相ではFe-N結合がHS相することを反映していると考えられる。なおISの温度変化から見積もった有効質量 M_{eff} は、 $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ のLS相で226 amu, HS相で86 amu, $\text{Fe}(\text{Ethyl Isonicotinate})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ のLS相で214 amu, HS相で74 amuであった。

Acknowledgement: This work was partly supported by MEXT (Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan)-Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities, 2012-2016. This work was also partly supported by Japan Society for the Promotion Science (JSPS) KAKENHI Grant Number 15K05485.

References

- [1] P. Gülich, H. A. Goodwin, (eds.) Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Topics in Current Chemistry, Springer Verlag, Berlin, 233, 234, 235 (2004).
- [2] Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, Top. Curr. Chem. 233 (2004) 229.
- [3] (a) T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, J. Mater. Chem. 6 (1996) 119, (b) V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, Inorg. Chem. 40 (2001) 3838.
- [4] T. Sato, F. Ambe, T. Kitazawa, H. Sano, M. Takeda, Chem. Lett., 1287(1997)
- [5] T. Kitazawa, M. Takahashi, M. Takahashi, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, M. Takeda, J. Radio. Nucl. Chem. 239 (1999) 285.
- [6] (a) S. M. Neville, G. J. Halder, K. W. Chapman, M. B. Duriska, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 12106. (b) J. J. M. Ammore, S. M. Neville, B. Moubaraki, S. S. Iremonger, K. S. Murray, J-F. Létard, C. J. Kepert, Chem. Eur. J. 16 (2010) 1973. (c) J-B Lin, W. Xue, B-Y. Wang, J. Tao, W-X Zhang, J-P. Zhang, X-M Chen, Inorg. Chem. 51 (2012) 9423. (d) S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 2059.
- [7] N.F. Sciortino, K. R. Scherl-Gruenwald, G. Chastanet, G. J. Halder, K. W. Chapman, J-F. Létard, C. J. Kepert, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 10154.
- [8] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 4767.
- [9] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Boujemaa, K. S. Murray, J-F. Létard, C. J. Kepert, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 10998.
- [10] F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, D. Aravena, E. Ruiz, M. C. Muñoz, M. Ohba, R. Ohtani, S. Kitagawa, J. A. Real, Chem. Comm. 48 (2012) 4686.
- [11] F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Arai, S. Kitagawa, M. Ohba, J. A. Real, Chem. Eur. J. 18 (2012) 8013.
- [12] C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, Chem. Eur. J. 18 (2012) 507.
- [13] (a) T. Kitazawa, M. Takahashi, T. Kawasaki, Hyperfine Interact. 218(2013) 133(b) T. Kitazawa, M. Takahashi, Hyperfine Interact. 226 (2014) 27. (c) T. Kitazawa, T. Kawasaki, H. Shina, M. Takahashi, Croatia Chem. Acta 89(2016) 111.
- [14] (a) G.J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, Science, 298 (2002) 1756. (b) J.A. Real, E. Adres, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Vallet, Science 268 (1995) 265.
- [15] K. Hosoya, S. Nishikiori, M. Takahashi, T. Kitazawa, Magnetochemistry, 2(2016) 1. doi:10.3390/magnetochemistry2010008
- [16] T. Kosone, T. Kitazawa, Inorg. Chim. Acta, 439(2016) 159.
- [17] T. Kitazawa, M. Sekiya, T. Kawasaki, M. Takahashi, Hyperfine Interact. 237(2016) 1. DOI 10.1007/s10751-016-1238-0

メスバウアー分光から見た鉄混合原子価錯体の電荷移動相転移と磁性

Study on the Charge Transfer Phase Transition and Magnetism of Mixed-Valence Iron Complexes from the Viewpoint of Mössbauer Spectroscopy

豊田理研¹、東大物性研²、東大院総合文化³、東京理科大⁴、電通大⁵

小島憲道¹、吉田順哉²、岡澤厚³、榎本真哉⁴、小林義男⁵

N. Kojima¹, J. Yoshida², A. Okazawa³, M. Enomoto⁴, and Y. Kobayashi⁵

¹*Toyota Physical and Chemical Research Institute*

²*Institute for Solid State Physics, Univ. of Tokyo*

³*Graduate School of Arts and Sciences, Univ. of Tokyo*

⁴*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Univ. of Science*

⁵*Division of General Education, Univ. of Electro-Communications*

1. はじめに

金属イオンの配位子場がスピנקロスオーバー領域にある混合原子価錯体では、電荷とスピンの連動した特異な相転移を起こす可能性を持っており、従来のスピノオーバー錯体には見られない新現象が期待される。このような観点から、我々は非対称配位子 (mto = C₂O₃S, dto = C₂O₂S₂, tto = C₂OS₃) を架橋とする鉄混合原子価錯体 A[Fe^{II}Fe^{III}X₃] (A = (n-C_nH_{2n+1})₄N, spiropyran; X = mto, dto, tto) を開発し、(n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (n = 3, 4) では、120 K ~ 140 K においてスピンと電荷の協同効果によって発現する電荷移動相転移を見出し[1,2]、(n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(mto)₃](mto = C₂O₃S)では、Fe^{III}O₃S₃ サイトで起こる動的スピン平衡と Fe^{II}-Fe^{III} 間原子価揺動の協奏現象を見出した[3]。ここでは、(SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃](SP = spiropyran, R = Me, Et, Pr)を対象に、層間にインターカレーされたスピロピラン分子(SP-R)の光異性化が[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の電荷移動相転移および強磁性転移に及ぼす効果をメスバウアー分光法および磁気測定により研究し成果を報告する。

2. (n-C_nH_{2n+1})₄N [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]における電荷移動相転移

(n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]は非対称な配位子(dto)が Fe^{II}と Fe^{III}を交互に架橋し、二次元蜂の巣構造をとっている。Fe^{III}サイトは6個の硫黄原子に取り囲まれ低スピン状態(LS: S = 1/2)をとり、Fe^{II}サイトは6個の酸素原子で取り囲まれ高スピン状態(HS: S = 2)をとっている。[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]層はカチオン層(n-C_nH_{2n+1})₄N⁺をはさんで交互に積層しており、(n-C_nH_{2n+1})₄N⁺の一つのアルキル鎖はFeとdtoで形成された六角形の穴を貫いている[4]。Fig. 1は200 K、77 Kおよび4 Kにおける(n-C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃](n = 3-6)の⁵⁷Feメスバウアースペクトルの変化を示したものである[5]。室温における⁵⁷Feメスバウアースペクトルは、6個の硫黄原子が配位したFe^{III}サイトのLS状態(S = 1/2)、6個の酸素原子が配位したFe^{II}サイトのHS状態(S = 2)として帰属することができる。ところが、n = 3、4においては200 Kから77 Kの間でスペクトルが大きく変化している。77 Kで新たに出現したスペクトルは、LS状態(S = 0)のFe^{II}サイトとHS状態(S = 5/2)のFe^{III}サイト

として帰属することができる。即ち、 $n = 3, 4$ の錯体は室温では、 Fe^{II} は HS 状態 ($S = 2$)、 Fe^{III} は LS 状態 ($S = 1/2$) をとるが、200 K から 77 K の間で Fe^{II} から Fe^{III} へ電子が集団で移動し、低温側では Fe^{II} は LS 状態 ($S = 0$)、 Fe^{III} は HS 状態 ($S = 5/2$) をとることがわかる。このような現象が起こる原因は、高温相と低温相のギブスエネルギー ($G = H - TS$) が非常に近いところにあり、高温相 ($T > 120$ K) において Fe^{II} の t_{2g} 軌道にある下向きスピンの電子が隣の Fe^{III} の t_{2g} 軌道に移れば低温相 ($T < 120$ K) になる。 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3, 4$) で現れた電荷移動相転移は、系全体のギブスエネルギーを最も安定にするために隣接する金属イオン間で電荷を移動させてスピン状態の組替えが起こるものであり、従来のスピncrossオーバー現象の概念を大きく拡張させる現象である[6]。

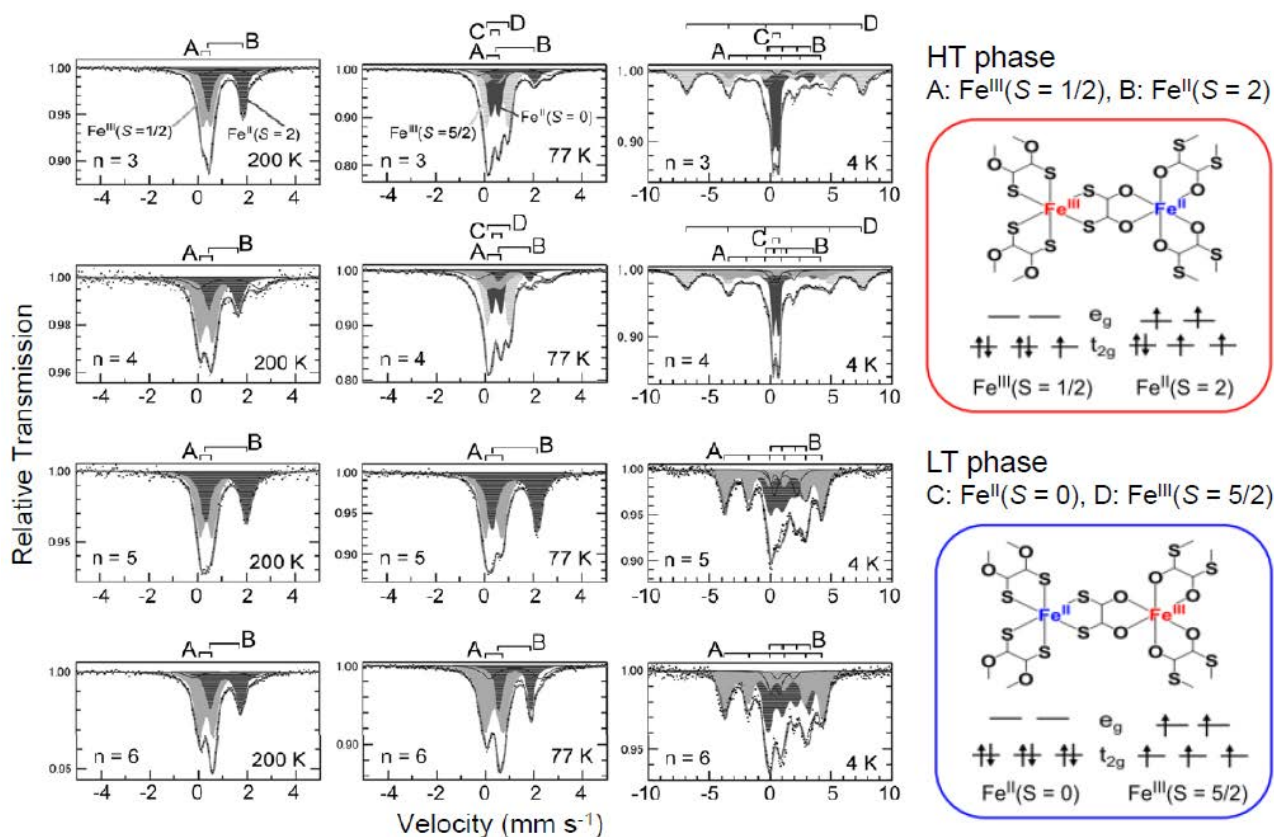


Fig. 1. ^{57}Fe Mössbauer spectra for $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3 - 6$) at 200 K, 77 K and 4 K. A: $\text{Fe}^{\text{III}} (S = 1/2)$, B: $\text{Fe}^{\text{II}} (S = 2)$, C: $\text{Fe}^{\text{II}} (S = 0)$, D: $\text{Fe}^{\text{III}} (S = 5/2)$. [2]

ところが、 $n = 5, 6$ では室温から 4 K まで高温相が安定相であることが Fig. 1 の ^{57}Fe メスバウアースペクトルからわかる。このように、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における電荷移動相転移は対イオンのサイズに著しく依存する。磁性に関しては、 $n = 3 - 6$ のすべての物質において強磁性が発現し、それぞれの転移温度は $T_c = 7$ K, 7 K (& 13 K), 19 K, 25 K である。Fig. 1 における 4 K のスペクトルで明らかなように、 $n = 3, 4$ ではそれぞれ 120 K および 140 K で電荷移動相転移が起こり、低温相のスピン配置 ($\text{Fe}^{\text{II}} : S = 0$, $\text{Fe}^{\text{III}} : S =$

これまで述べてきたように $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 錯体における電荷移動相転移および強磁性転移は対イオンのサイズに著しく依存する。もし、対カチオンとして光異性化分子を導入することができ、固体状態で光異性化反応が起こることができれば、対イオンの光異性化反応を媒介として $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_{\infty}$ のサイズを光で制御することにより $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_{\infty}$ の強磁性、ひいては $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間の電荷移動を制御することが可能となる。この分子設計に基づき、光応答性有機・無機複合錯体 $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($\text{SP} = \text{spiropyran}$)を開発した[7]。Fig. 4 は光応答性有機・無機複合錯体 $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の構成要素であるスピロピラン(spiropyran)および $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の構造を示したものである。

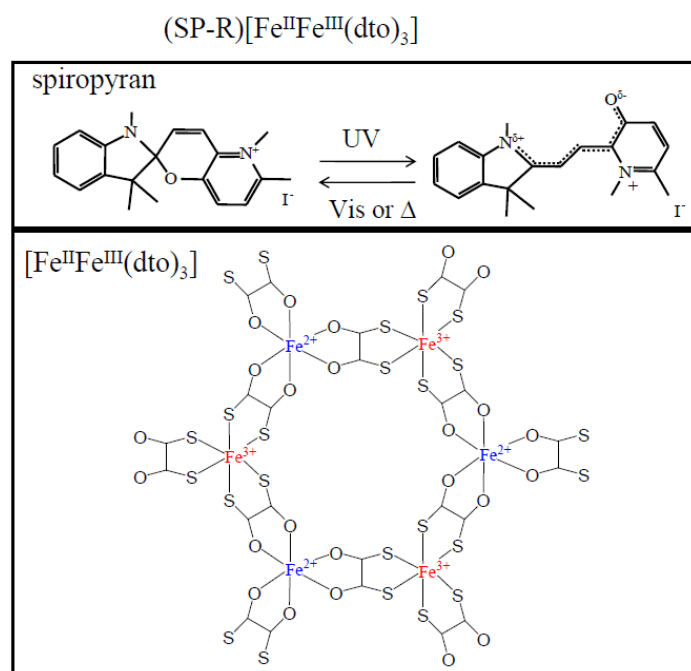


Fig. 4. Schematic representation of spiropyran and $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$

Fig. 5 は光応答性有機・無機複合錯体 $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($\text{SP} = \text{spiropyran}$)の紫外光照射前後の磁化の温度依存性を示したものである[7]。この系では、紫外光照射前は $T_{\text{CT}} \sim 90 \text{ K}$ で電荷移動相転移が起き、 T_{CT} 以下で高温相と低温相の2相が共存し、 $T_{\text{C}}(\text{高温相}) = 22 \text{ K}$, $T_{\text{C}}(\text{低温相}) = 5 \text{ K}$ で2段階の強磁性転移が起こる。ところが、SP閉環体の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に相当する 350 nm の紫外光を照射してゆくと低温相由来の強磁性相($T_{\text{C}} = 5 \text{ K}$)の割合が減少してゆき、紫外光を4時間照射すると低温相がほぼ消滅する。また、低温相の減少に伴って高温相の割合が増加するため、高温相由来の強磁性相($T_{\text{C}} = 22 \text{ K}$)の磁化が増大している。このことは、SP-Meの光異性化に伴う結晶格子の膨張が高温相を安定化させた解釈される。また同様の傾向は 70 K における紫外光照射でも観測された。これは、低温相の $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ に紫外光を照射したことで、SP-Meの光異性化を引き金として Fe^{II} から Fe^{III} への電子の集団移動が発現し、その結果高温相が生じた(光異性化誘起電荷移動相転移)と考えられる[7]。

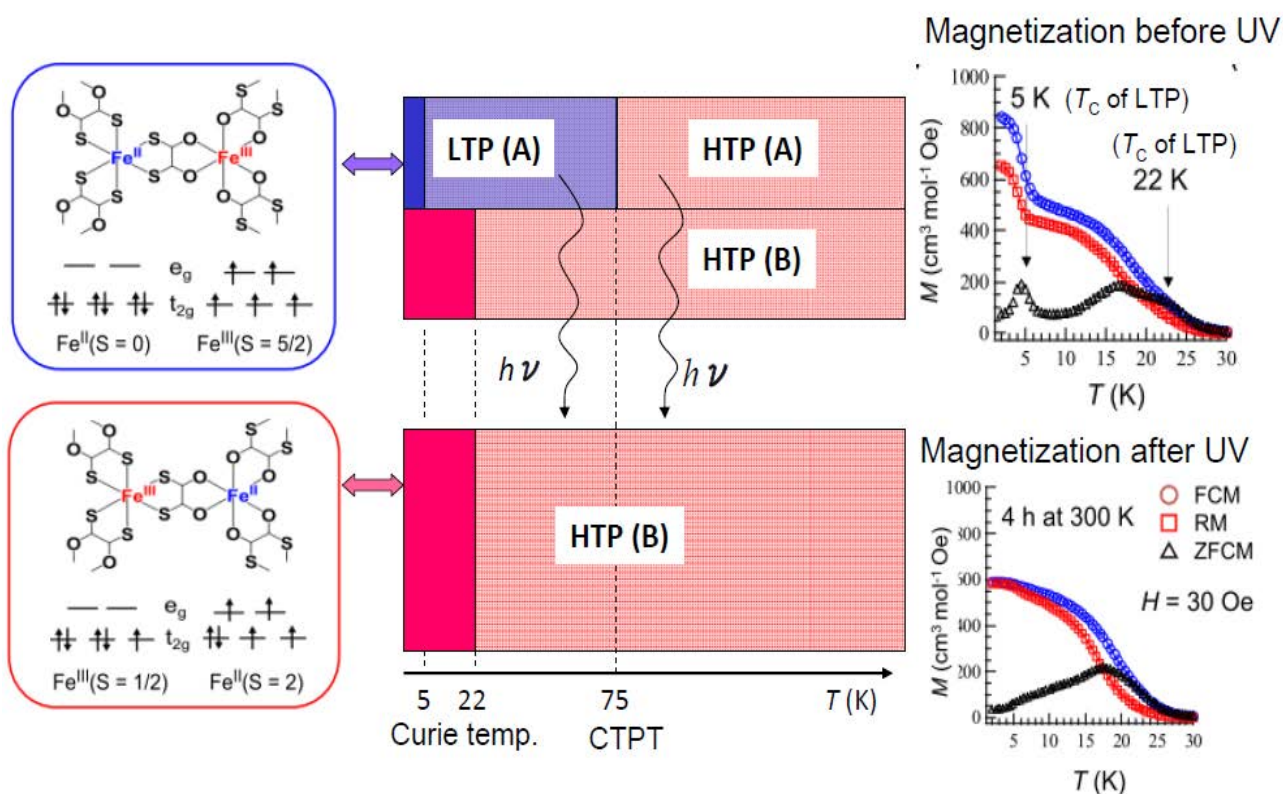


Fig. 5. Temperature dependence of the magnetization for $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ before and after the UV light irradiation (350 nm with half width of 10 nm, 40 mW cm^{-2}) for 4 h at room temperature. FCM: field cooled magnetization, RM: remnant magnetization, ZFCM: zero-field cooled magnetization.

これを証明するため $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における ^{57}Fe メスバウアースペクトルの光照射効果の測定を行った。Fig. 6(a)に $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における紫外光照射前の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを示す[8]。6 Kにおける紫外光照射前の ^{57}Fe メスバウアースペクトルには、高温相に由来する $\text{Fe}^{\text{III}}(S=1/2)$ および $\text{Fe}^{\text{II}}(S=2)$ のスペクトルに加えて、低温相に由来する内部磁場によって6本に分裂した $\text{Fe}^{\text{III}}(S=5/2)$ のスペクトルと非磁性で内部磁場のない $\text{Fe}^{\text{II}}(S=0)$ のスペクトルが現れている。Fig. 6(b)は $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における紫外光照射後の ^{57}Fe メスバウアースペクトルである。強磁性相である6 Kにおけるスペクトルには、内部磁場によって6本に分裂した $\text{Fe}^{\text{III}}(S=5/2)$ のスペクトルと非磁性で内部磁場のない $\text{Fe}^{\text{II}}(S=0)$ のスペクトルが消失している[8]。 $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における紫外光照射は300 Kで行ったものであるが、電荷移動相転移を起こして低温相が出現した状態で紫外光を照射した場合にも紫外光照射時間とともに低温相の成分が減少し、かわりに高温相の成分が増大することが確かめられている[7]。このことは、電荷移動相転移よりも低温で紫外光を照射すると、SP-Meの光異性化に伴う結晶格子の膨張が低温相を不安定化させ、これが Fe^{II} から Fe^{III} への電子の集団移動を引き起こし、その結果低温相が消滅したものと考えられる。

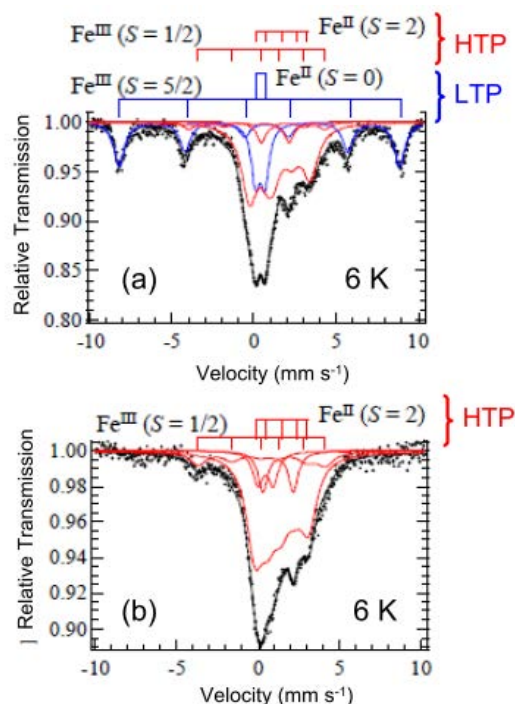


Fig. 6. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ at 6 K before and after UV light irradiation (350 nm with half width of 10 nm, 40 mW cm^{-2}) for 3 h at 300 K [8].

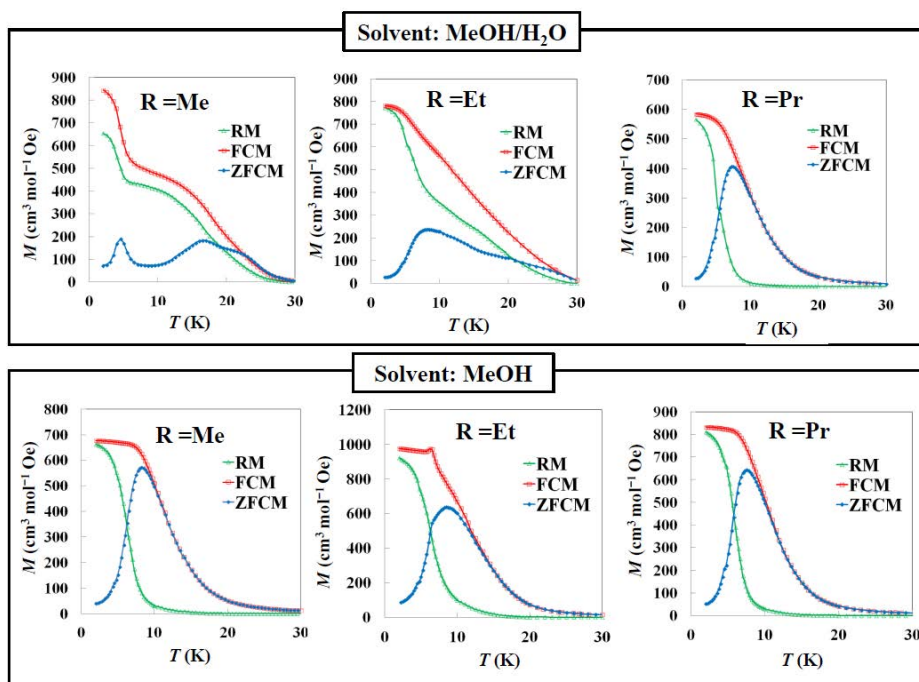
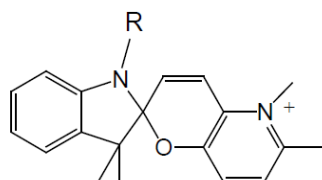


Fig. 7. Temperature dependence of the magnetization for $(\text{SP-R})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($R = \text{Me, Et, Pr}$) synthesized by MeOH/ H_2O and MeOH solvents. FCM: field cooled magnetization, RM: remnant magnetization, ZFCM: zero-field cooled magnetization [9].

以上のように、我々は光異性化分子であるスピロピランを対イオンとして導入した光応答性有機機・無機複合錯体(SP-Me)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]において、(SP-Me)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]に紫外光を照射することにより、SPの光異性化を媒介として[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]層で電荷移動相転移が起こることをメスbauer分光法により証明することができた。これをさらに展開させるため、下記に示す SP-R (R = Me, Et, Pr)を[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の層間に挿入した光応答性有機・無機複合錯体(SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]を合成し、その磁化率および磁化の温度依存性を調べた。



Scheme 1. Molecular structure of SP-R (R = Me, Et, Pr)

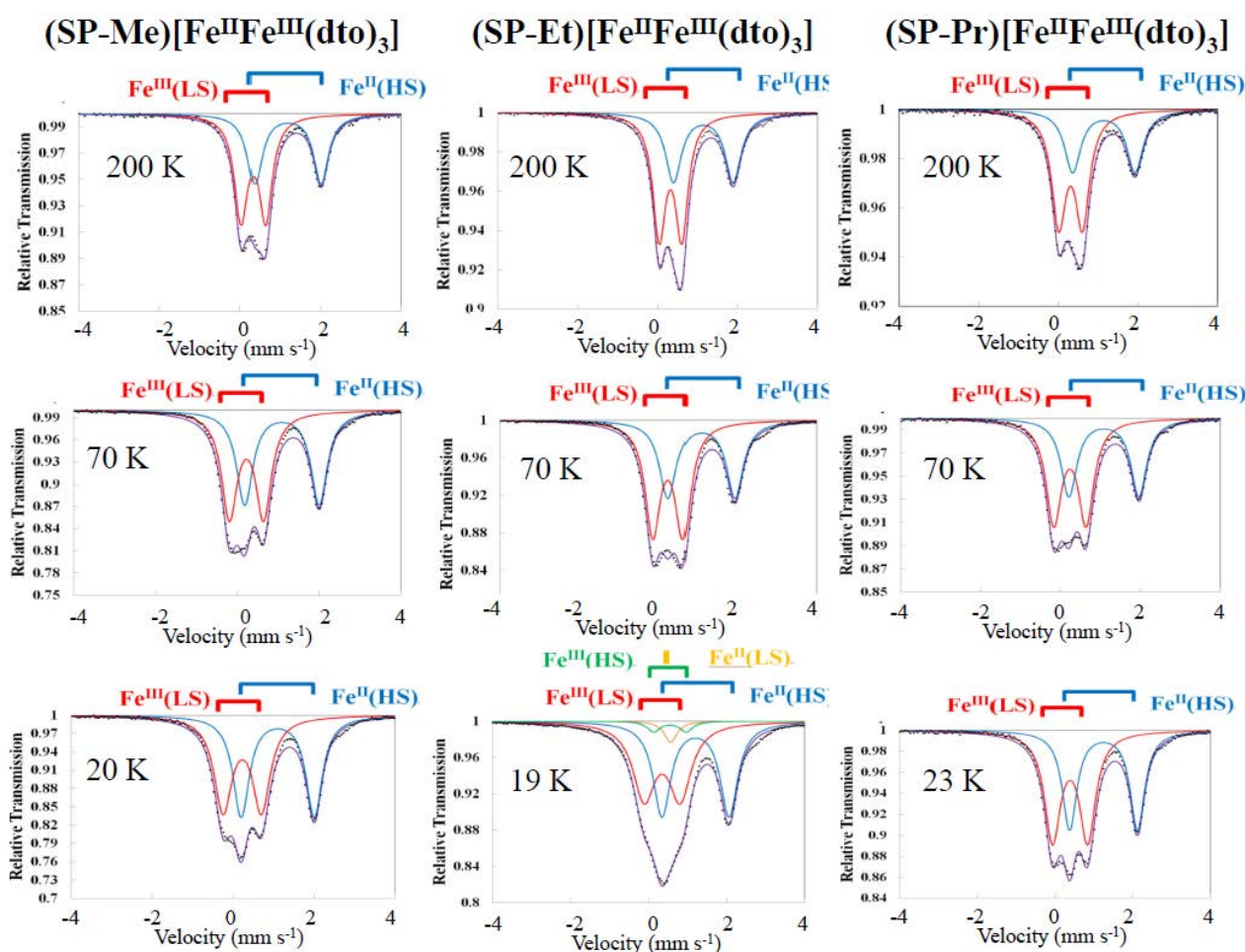


Fig. 8. Temperature dependence of ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum for (SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (R = Me, Et, Pr) synthesized by MeOH/H₂O and MeOH solvents [9].

Fig. 7 に (SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] の磁化の温度依存性を示す[9]。Fig. 7 から明らかなように、強磁性転移の振舞いは SP の置換基 R に著しく依存し、また合成時の溶媒に対しても著しく依存する。溶媒 MeOH/H₂O で合成した場合、R = Me および R = Et では 2 段階の強磁性転移を示す。一方、R = Pr では 1 段階の強磁性転移を示す。磁化率の挙動を調べてみると、R = Me では電荷移動相転移に伴うヒステリシスが磁化率の温度変化に現れるのに対し、不思議なことに R = Et ではヒステリシスが現れない。1 段階の強磁性転移を示す R = Pr においても磁化率にヒステリシスは現れない。この原因を探るため、 $P = 7.3$ GPa における磁化率および磁化の温度依存性を調べたところ、R = Et では電荷移動相転移を反映したヒステリシスが磁化率に現れた。また、圧力の増大とともに $T_c = 25$ K, $T_c = 8$ K を反映した磁化が減少し、新たに 6.5 K に ZFCM の極大を持つ強磁性相が現れた。このことから、常圧における R = Et の 2 段階の強磁性相転移は高温相に起因するものであり、高圧下で現れた 6.5 K の強磁性転移が低温相に起因するものであることが分かった。一方、R = Pr では圧力の増大とともに $T_c = 11$ K を反映した磁化が減少し、新たに 6.5 K に ZFCM の極大を持つ強磁性相が現れた。このことから、常圧における 11 K の強磁性相転移は高温相に起因するものであり、高圧下で現れた 6.5 K の強磁性転移が低温相に起因するものであることが分かった。

一方、溶媒 MeOH で合成した場合、R = Me, Pr では 1 段階の強磁性転移を示すのに対し、R = Et では部分的に電荷移動相転移が起こり、2 段階の強磁性転移が起こっていると思われる。このことを確かめるため、溶媒 MeOH で合成した (SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] の ⁵⁷Fe メスバウアースペクトルを調べた[9]。Fig. 8 は 200 K から 20 K までの ⁵⁷Fe メスバウアースペクトルである。⁵⁷Fe メスバウアースペクトルから明らかなように、溶媒 MeOH で合成した場合、R = Me, Pr では高温相が低温まで安定化しており、この高温相が強磁性を発現させていること、R = Et では部分的に電荷移動相転移が起こるため、2 段階の強磁性転移を起こしていることが分かった。(SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] における強磁性転移および電荷移動相転移が SP の置換基 R に著しく依存し、また合成時の溶媒に対しても著しく依存することを解明するには単結晶の合成と単結晶 X 線構造解析が必要であり、今後の課題である。

4. 結論

配位子場がスピントロニクスオーバー領域にある混合原子価錯体では、系全体の自由エネルギーが最も安定になるようにスピンと電荷が連動して起こる新しい型の相転移現象が期待される。実際、我々は、強磁性を示す鉄混合原子価錯体 (n -C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃](dto = C₂O₂S₂) において室温から温度を下げてゆくと、この物質が絶縁体であるにも係わらず電子が Fe^{II} から Fe^{III} に一斉に集団移動する電荷移動相転移をメスバウアー分光で明らかにした。また、光異性化分子であるスピロピランを対イオンとして導入した光応答性有機・無機複合錯体 (SP-Me)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (SP = spiropyran) において、紫外光を照射することにより、SP-Me の光異性化を媒介として [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] 層で電荷移動相転移が起こることをメスバウアー分光により明らかにすることができた。また、(SP-R)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] における強磁性転移および電荷移動相転移が SP の置換基 R に著しく依存し、また合成時の溶媒に対しても著しく依存することが分かったが、その

メカニズムを解明するには単結晶の合成と単結晶X線構造解析が必要であり、今後の課題である。

この研究は、吉田順哉博士、岡澤厚博士、榎本真哉博士、糸井充穂博士、木田紀行博士をはじめ多くの共同研究者との研究成果であり、ここに感謝を申し上げる。

参考文献

- [1] N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi and Yu. Maeda, *Solid State Commun.*, **120**, 165 (2001).
- [2] M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, K. Kato, K. Osaka and M. Takata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1198 (2006).
- [3] N. Kojima, M. Enomoto, N. Kida and K. Kagesawa, *Materials* **3**, 3141 (2010).
- [4] M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakano, Y. Uwatoko and J. Yamaura, *Solid State Commun.*, **130**, 415 (2004).
- [5] N. Kojima, M. Itoi and Y. Miyazaki, *Current Inorg. Chem.*, **4**, 85 (2014).
- [6] T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima and M. Sorai, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **40**, 4716 (2001).
- [7] N. Kida, M. Hikita, I. Kashima, M. Okubo, M. Itoi, M. Enomoto, K. Kato, M. Takata and N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 212 (2009).
- [8] N. Kida, M. Hikita, I. Kashima, M. Enomoto, M. Itoi and N. Kojima, *Polyhedron*, **28**, 1694 (2009).
- [9] J. Yoshida, Master Thesis (The University of Tokyo, 2013).

メスバウアー分光法を用いたコンドライト隕石の化学的分類法の確立

Chemical Classification of Chondrites by Mössbauer Spectroscopy

金沢大院自然¹、金沢大理工²、首都大院理工³

中川真結¹、佐藤渉^{1,2}、白井直樹³、海老原充³

M. Nakagawa¹, W. Sato^{1,2}, N. Shirai³, and M. Ebihara³

¹Grad. School Nat. Sci. Tech., Kanazawa Univ.,

²Inst. Sci. Eng., Kanazawa Univ.,

³Grad. School Sci. Eng., Tokyo Metropolitan Univ.

1. はじめに

コンドライト隕石は太陽系生成時の母天体の状態を保存しており、この隕石を構成する主成分元素のひとつである鉄は、母天体の生成過程に応じて様々な鉱物形をとる。そのためコンドライト隕石中の鉄含有鉱物の研究は、母天体を取り巻く環境を知る上で大変重要である。本研究では⁵⁷Feメスバウアー分光法を用いて、鉱物組成の異なる様々なコンドライト隕石中の鉄の状態解析を行った。メスバウアー分光法はFeの電子状態に関して高感度な測定が可能であり、試料を固体状態のまま非破壊で測定できるという利点がある。この利点を活かし、コンドライト隕石中の鉄含有鉱物の組成を非破壊で同定するための新たな化学的分類法の確立を目指した。コンドライト隕石の化学的分類は母天体形成時の酸化還元条件を反映していると言われ、エンスタタイトコンドライト(E)、普通コンドライト(H、L、LL)、炭素質コンドライト(C)にグループ分けされる。また、新しいタイプとしてRコンドライト、Kコンドライトも報告されている。この分類は一般的に元素分析などを用いて行われるが、メスバウアー分光法のみを用いて行うことができれば、貴重な隕石の組成を損なうことなく分類を行えるため非常に有意義であると言える。

2. 実験

測定試料のコンドライト隕石の一覧をTable.1に示した。粉末状にした各隕石試料100~200 mgについて透過型⁵⁷Feメスバウアー分光法により室温で測定した。Saratov、Allendeについては6 Kでの低温測定も行った。線源は75 MBqの⁵⁷Co(Rh中に分散させたもの)を使用し、得られたスペクトルは α Feの室温スペクトルにより較正を行った。

Table.1 測定試料
(隕石名と分類)

名前	分類
Saratov	L4
MIL07710	L4
ALH76009	L6
Allende	CV3
MIL091010	CV3
Murchison	CM2
PCA91002	R3.8-5

3. 結果と考察

普通コンドライトLに分類されるSaratovのメスバウアースペクトルをFig.1に示した。成分比が大きいものとして、ケイ酸塩鉱物であるOlivine((Fe, Mg)₂SiO₄)、Pyroxene((Fe, Mg, Ca)SiO₃)に帰属されるdoublet成分が観測された。これらの鉱物にはFe原子が入る金属サイト

が2種類存在するため、各2成分でフィッティングを行った。これに加えて2つの sextet 成分が観測され、各パラメータから Troilite (FeS)と Fe-Ni に帰属された。これらは一般的にコンドライト隕石に含まれる鉱物であり、Saratov と同様に普通コンドライトである MIL07710、ALH76009 においても観測された。これらの成分に加えて、 Fe^{3+} の doublet 成分も観測された。これについて M.I.Oshtrakh ら[1]は、低温で測定を行えば磁気分裂を生じ鉱物が同定できると述べている。そこで本研究室において 6 K での低温測定も行ったが、スペクトル強度が増加したものの新たな成分は観測されず、鉱物の同定には至らなかった。 Fe^{3+} の成分は磁気転移点が 6 K 以下である鉱物か、磁性をもたない鉱物に由来すると考えられる。

炭素質コンドライト CM に分類される Murchison の室温におけるメスバウアースペクトルを Fig.2 に示した。Olivine、 Fe^{3+} の成分に加えて、 $\delta=0.30(2)$ mm/s、 $\Delta E_Q=0.70(5)$ mm/s というパラメータを持つ doublet 成分が 26.3 (8)%観測された。過去の化学分離による組成研究[2]により、Murchison は硫化鉄を含有していることが明らかになっているにも関わらず、普通コンドライトや同じ炭素質コンドライトである CV タイプの Allende、MIL091010 において見られた、Troilite に帰属される sextet 成分は観測されなかった。よって硫化鉄相が Troilite とは異なる鉱物を形成していると予想され、パラメータからこの doublet 成分は Pyrite (FeS_2) であると考えられる。一般的にコンドライト隕石中の硫化鉄は Troilite として析出することが知られているため、Pyrite の存在は CM コンドライトの大きな特徴であると言える。本法は炭素質コンドライトのサブグループを分類することにも役立つと考えられる。

本研究で行った7つのコンドライト隕石のメスバウアー分光測定と、既報のメスバウアー分光研究による文献値 (ex.[3][4]) をもとに、新たなコンドライト隕石の化学的分類法について提案する。一般的に、鉱物形成時の環境における酸化還元条件に基づいて、Olivine、Pyroxene などのケイ酸塩鉱物や、 Fe^{3+} を含む鉱物は「酸化的鉱物」と呼ばれており、Troilite や Pyrite などの硫化鉱物、FeNi などの金属鉱物は「還元的鉱物」と呼ばれている。メスバウアースペクトルにおける各鉱物の成分比、すなわち Fe 原子数比について、横軸に酸化的鉱物の合計、縦軸に還元的鉱物の合計をプロットしたところ、Fig.3 に示す相関を得た。大まかではあるが、コンドライト隕石の種類

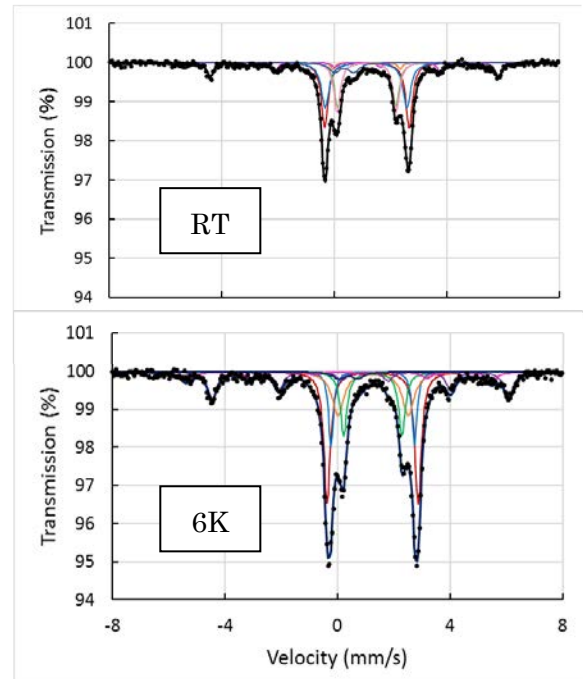


Fig.1 Saratov のメスバウアースペクトル

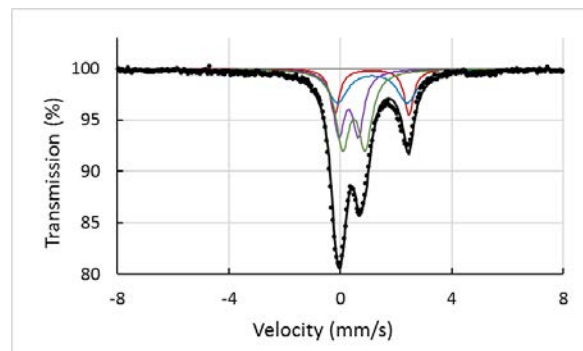


Fig.2 Murchison のメスバウアースペクトル

毎に分別されており、化学的分類の可能性を示唆する結果が得られた。しかし炭素質コンドライトについてはばらつきが大きく、他のタイプのものとの区別が困難であることが分かる。そこで、次に横軸に Olivine、縦軸に Pyroxene の Fe 原子数比をプロットした (Fig.4)。普通コンドライトである H、L、LL タイプでは、Fe は Olivine と Pyroxene どちらにも多く分布していることが分かる。それに対してエンスタタイトコンドライト、炭素質コンドライト、R コンドライトは、Fe が Pyroxene 中にほとんど含まれていないため横軸上付近にプロットされる。この相関により、普通コンドライトとその他のタイプのコンドライトを明確に区別することができる。しかし E、C、R タイプの分類は難しいため、次は横軸に FeNi、縦軸に Troilite や Pyrite の FeS 相の Fe 原子数比をプロットしたところ、Fig.5 に示す相関を得た。エンスタタイトコンドライトは FeNi 相、FeS 相どちらにも多く Fe が分布していることが分かる。これに対し炭素質コンドライト、R コンドライトは Fe の分布がどちらか一方に偏っているという特徴を持つため、すべて縦軸上か横軸上にプロットされる。よってこの相関から、エンスタタイトコンドライトと、炭素質コンドライトまたは R コンドライトを区別することが可能である。しかし R コンドライトは非常に珍しいタイプのものであり、過去にメスバウアー分光研究が行われた例がないため、分類について議論するのが難しい。本研究で測定を行った PCA91002 については、CV タイプのものとスペクトルが非常に類似しており、これらの分類法においても炭素質コンドライトとの区別は困難であった。また、普通コンドライト H、L、LL タイプの分類についても、Fig.3 において大まかな傾向は見られるものの、明確に区別することはできない。これはどの手法を用いても困難であることが知られており、メスバウアー分光法を含めた様々な測定を行い、総合的に判断する必要があると考えられる。

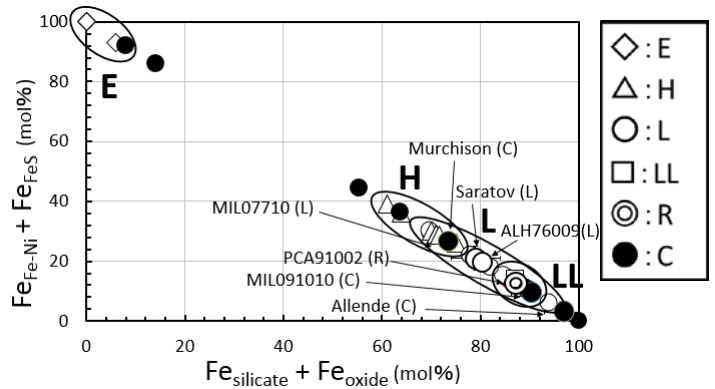


Fig.3 酸化的鉱物中と還元的鉱物中の Fe 原子数比の相関

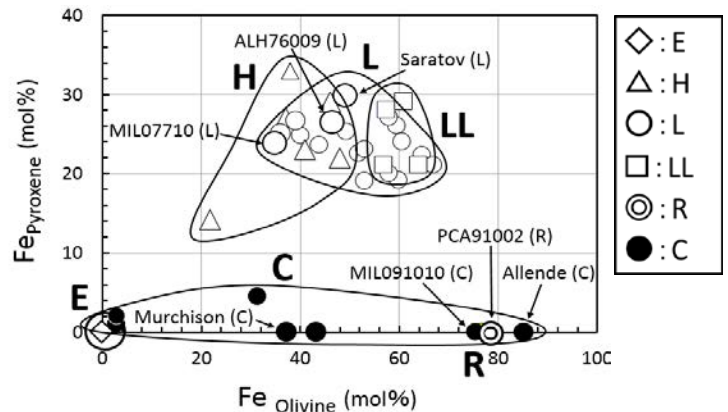


Fig.4 Olivine 中と Pyroxene 中の Fe 原子数比の相関

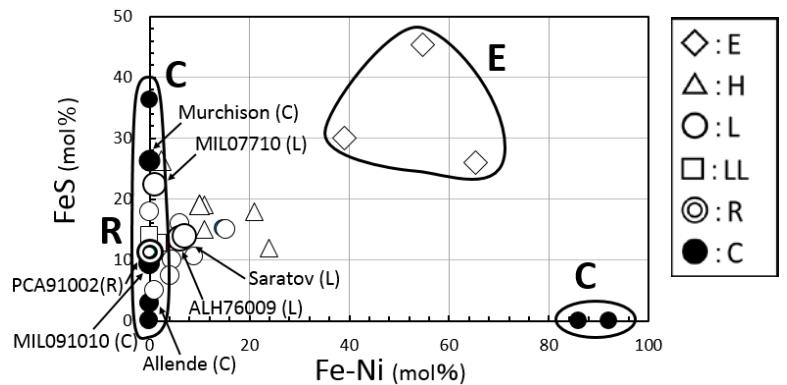


Fig.5 FeNi 中と FeS 中の Fe 原子数比の相関

4. まとめ

本研究では7つのコンドライト隕石についてメスバウアー分光測定を行い、Feの分布を調べた。その結果を応用し、メスバウアー分光法のみを用いて非破壊で行うことのできるコンドライト隕石の化学的分類法の確立を目指した。得られたスペクトルの成分比、すなわちFe原子数比について、酸化的鉱物と還元的鉱物の相関をプロットしたところ、化学的分類の可能性を示唆する結果が得られた。OlivineとPyroxeneの相関から、普通コンドライトとその他のコンドライトを明確に分けることができ、FeNi相とFeS相の相関から、エンスタタイトコンドライトと炭素質コンドライトまたはRコンドライトを分けることができる。しかし炭素質コンドライトとRコンドライトを分類することは現時点では困難であった。また普通コンドライトについても、傾向は見られるものの、H、L、LLタイプを明確に分類することは困難であり、様々な測定法を用いて総合的に判断する必要があると考えられる。本法の有効性を確認するために、今後も引き続きコンドライト隕石を測定していく予定である。

参考文献

- [1] M. I. Oshtrakh *et al.* Meteoritics & Planetary Science **43**, 941-958 (2008).
- [2] E. Jarosewich *et al.* Meteoritics **25**, 323-337 (1990).
- [3] R. Hochleitner *et al.* Meteoritics & Planetary Science **39**, 1643-1648 (2004).
- [4] R.B.Scorzelli *et al.* Hyperfine Interaction **83**, 473-477 (1994).

陽電子消滅寿命法による酸化亜鉛中の

空孔－水素複合体および空孔型欠陥の状態観察

Observation of Vacancy-Hydrogen Complexes and Vacancy-Type Defects in ZnO
by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy

金沢大院自然¹、金沢大理工²、阪大院理³

清水弘通¹、佐藤渉^{1,2}、三原基嗣³、藤澤照功¹、福田光順³、松多健策³

H. Shimizu¹, W. Sato^{1,2}, M. Mihara³, T. Fujisawa¹, M. Fukuda³, and K. Matsuta³

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.

²Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

³Department of Physics, Osaka Univ.

1. はじめに

酸化亜鉛(ZnO)は、室温において 3.4 eV の広いバンドギャップを持つ半導体物質であり、その特性のため、発光ダイオードなどの機能性デバイスへの応用が期待されている。しかしながら、未ドーピングにも関わらず、酸素空孔などの固有格子欠陥や不純物元素により *n* 型伝導性を示すため、機能性デバイスのための *p* 型 ZnO の開発において大きな障害となっている。この要因の一つとして不純物水素が挙げられる。不純物水素は ZnO の結晶成長の過程で混入すると言われており、また、少なくとも 0.3 at.% も含有するという報告もある[1]。さらに、理論計算によると、不純物水素に関連する欠陥の形成エネルギーは、ドナーとして寄与する ZnO の固有欠陥である酸素空孔や格子間亜鉛より低いため、不純物水素のドナーとしての寄与は大きいと考えられる[2,3]。また、不純物水素は格子欠陥と複合体を形成し、物性を大幅に変化させる可能性が指摘されている。そこで、本研究では、その一つである亜鉛空孔(V_{Zn}) - 水素複合体($V_{\text{Zn}} + n\text{H}$)に注目した。 V_{Zn} は ZnO 中でアクセプターとして振る舞い、また、希薄磁性を惹起すると指摘されている束縛磁気ポーラロン中心となり得る重要な固有欠陥である[4]。しかしながら、不純物水素が V_{Zn} の近傍に存在する場合、 $V_{\text{Zn}} + n\text{H}$ は優先的に形成され、 V_{Zn} のアクセプターとしての性能が抑制されると言われている[5]。これまで $V_{\text{Zn}} + n\text{H}$ の存在について数多く報告されてきたが、その熱安定性に関する議論はまだ十分ではない。そのため、純粋な ZnO の物性評価や不純物水素の完全除去を目指すにあたり、 $V_{\text{Zn}} + n\text{H}$ の熱安定性に関する知見は必要不可欠である。

本研究では物質中の希薄な空孔型欠陥の状態を評価するため、陽電子消滅寿命分光法(PALS)を採用した[6]。陽電子は物質中の電子と対消滅する際、その寿命は消滅サイトの電子密度に依存する。格子間隙と比較して、空孔型欠陥の電子密度は低いため、空孔型欠陥における陽電子寿命は長くなる。そのため、陽電子寿命から空孔型欠陥の大きさを推定でき、また、その消滅割合から空孔濃度を評価できる。さらに、陽電子は陽イオンの空孔および電気的中性な空孔に局在しやすいため、この利点から ZnO 中の V_{Zn} を特異的に観察できる。

本研究の目的は PALS により ZnO 中の V_{Zn} に捕獲された不純物水素の熱的挙動を明ら

かにすることである。そこで、 $V_{Zn} + nH$ の挙動の明確化を目的として、静電加速器により ZnO 単結晶に $^1H^+$ を照射した。その後、等時アニーリングにより $V_{Zn} + nH$ の熱的挙動を追跡した。

2. 実験

ZnO 中の $V_{Zn} + nH$ の挙動を明確に観測するため、大阪大学の Van de Graaff 加速器により 3.5 MeV の $^1H^+$ を水熱合成 ZnO 単結晶 ($10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$) に照射し、不純物水素の局所濃度を増加させた。計算コード TRIM より、 $^1H^+$ の飛程は約 $44 \pm 3 \text{ }\mu\text{m}$ と見積もられた[7]。PALS 測定には約 500 kBq の ^{22}Na を線源として用い、fast-slow 同時計数回路により測定された。簡単のため、得られた PALS スペクトルをバルクや V_{Zn} などの小さい空孔体積を持つ空隙における陽電子消滅を想定した短寿命成分(Component 1)、空孔クラスターにおける陽電子消滅を想定した長寿命成分(Component 2)および試料表面で生成されたと考えられるポジトロニウムの消滅成分(Component 3)の3成分に分解し、各成分の陽電子寿命(τ_1, τ_2, τ_3)と成分強度(I_1, I_2, I_3)を得た。しかしながら、Component 3の成分強度は非常に小さく、また、この成分はフィッティングの都合上、加えられているため、議論の対象としない。 $V_{Zn} + nH$ の熱的挙動を追跡するため、照射試料に 393-1,773 K の温度範囲で空気雰囲気下、1時間の等時アニーリングを行い、逐次、室温で PALS 測定を行った。

3. 結果と考察

初めに $^1H^+$ 照射の影響について議論するため、 $^1H^+$ 照射前後の ZnO 単結晶から得られた PALS スペクトルを Fig. 1 に示す。解析より得られた短寿命成分と長寿命成分をそれぞれ実線と破線で示した。 $^1H^+$ 照射前の試料より得られた PALS スペクトルから短寿命成分のみ得られ、その陽電子寿命は ZnO 単結晶に多量の V_{Zn} が存在することを示した。 $^1H^+$ 照射後、長寿命成分が出現したことから、照射による空孔クラスターの形成が示された。しかしながら、照射により空孔型欠陥が形成されたにも関わらず、 τ_1 が 200(1) ps から 161(15) ps に減少したことは非常に興味深い。この減少は照射された $^1H^+$ が V_{Zn} に捕獲され、複合体が形成されたことを示唆している。また、理論計算より算出された $V_{Zn} + 2H$ での陽電子寿命 ($\tau_{V_{Zn}+2H} = 156 \text{ ps}$) に近い値であるため、複数個の不純物水素を保持している複合体も存在すると思われる[1]。このことから、 $^1H^+$ 照射により、 $V_{Zn} + nH$ の形成が示唆された。

393-1,773 K の温度範囲で等時アニール処理された $^1H^+$ 照射後の ZnO 単結晶の PALS スペクトルから得られた陽電子寿命 τ および成分強度 I のアニーリング温度依存性を Fig. 2 の(a)と(b)にそれぞれ示す。 V_{Zn} 、 $V_{Zn} +$

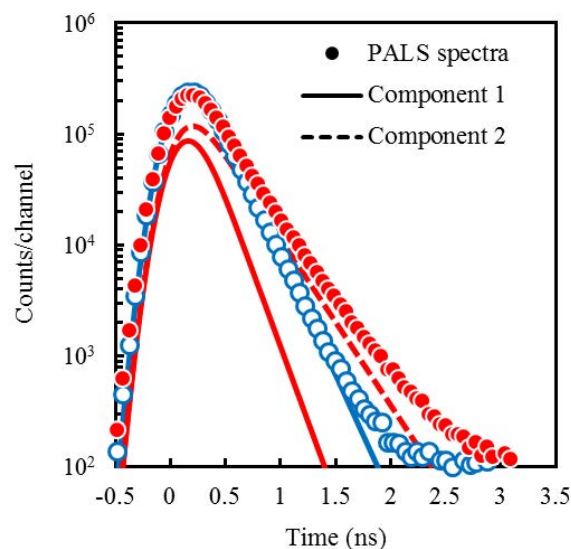


Fig. 1 PALS spectra for single crystal ZnO obtained before (open circles) and after (filled circles) the $^1H^+$ ion implantation.

H および $V_{Zn} + 2H$ における陽電子寿命の理論計算値を破線で示した[1]。また、三角のシンボルは $^1H^+$ 照射前のデータを表す。

393-673 K において τ_1 の増加が観測された。このような寿命の増加に関して 2 つの可能性が考えられる。熱処理による新たな V_{Zn} の形成と $V_{Zn} + nH$ の熱解離である。ここで、673 K 以下のアニール処理では V_{Zn} は形成されないという実験事実より、前者の可能性は棄却される[8]。そのため、この温度範囲における τ_1 の増加は $V_{Zn} + nH$ の解離による、 V_{Zn} の空孔体積の増加を示唆している。また、同温度領域における I_1 の増加は次のように解釈できる。 V_{Zn} に捕獲された不純物水素が H^+ として脱離する場合、 V_{Zn} は相対的に負電荷を帯電することになる。これにより、多くの陽電子が V_{Zn} に局在し、 V_{Zn} での消滅割合が増加する。さらに、この温度域での I_1 の変化は単調増加であるため、段階的な解離過程であると考えられる。

773-1,073 K において τ_1 はほぼ一定であるが、 τ_2 は著しい増加を示した。この温度範囲では空孔クラスター同士が凝集し、巨大な空孔クラスターが形成されたと考えられる。また、凝集によりその数が減少するため、上記の解釈は観測された I_2 の減少傾向と一致する。

興味深いことに、1,173-1,473 K において τ_2 は減少したが、 I_2 はほとんど変化しなかった。 τ_2 の減少から、773-1,073 K の温度範囲で形成された巨大な空孔クラスターが分解したと考えられる。しかしながら、分解過程では空孔クラスターの濃度が増加するため、 I_2 の増加が予想されるが、得られた結果と異なる。そこで、分解過程と同時に空孔クラスターの系外への脱離過程が生じたと仮定する。空孔クラスターが系外へ脱離する場合、その数は減少するため I_2 の減少が期待される。もし、これら 2 つの過程が同時に生じるのであれば、 I_2 の増減が相殺され、一定となり、今回得られた結果を矛盾なく説明できる。また、同様の現象を示した Chen らの実験結果は、この解釈を支持するものである[9]。

1,573-1,773 K の温度範囲における PALS スペクトルから長寿命成分が得られなかったため、高温アニールにより系から空孔クラスターが完全に除去されたことが示された。一方、 τ_1 の温度変化はほとんど見られなかった。この結果に関して、2 通りの解釈が可能である：(1) V_{Zn} の生成および消滅速度が平衡状態になり、試料中に一定量の V_{Zn} が存在する。(2) 高い熱安定性を持つ $V_{Zn} + H$ が存在する。後者については、理論計算や

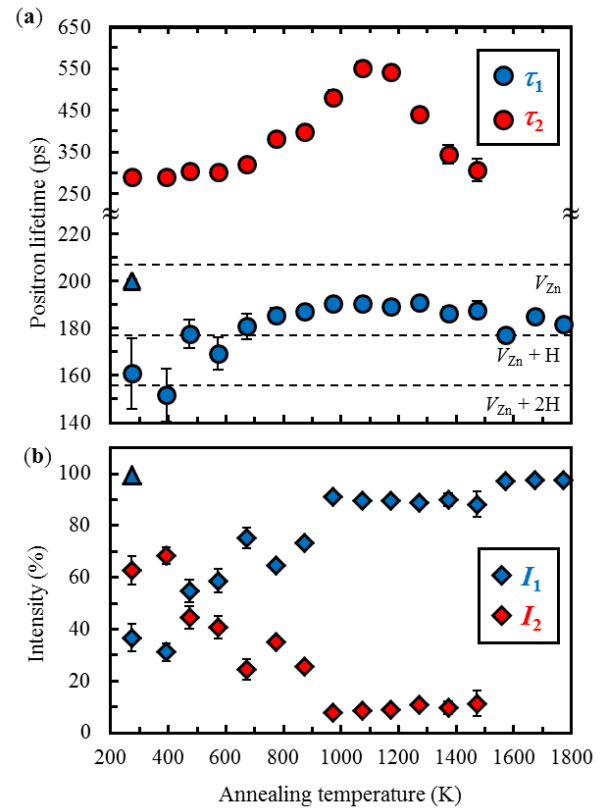


Fig. 2 Annealing-temperature dependence (a) of the lifetimes and (b) of the intensities of positrons. The theoretical lifetimes of positrons annihilating at Zn vacancies (V_{Zn}), at $V_{Zn} + H$ complexes and at $V_{Zn} + 2H$ complexes are shown by dashed lines [1]. The triangle symbols represent the parameters obtained before the $^1H^+$ ion implantation.

実験結果から $V_{Zn} + H$ の高い熱安定性が示唆されているが、現段階では結論づけることはできない[10,11]。そのため、今後の研究においてアニーリング温度に対する V_{Zn} の熱的挙動や ZnO 中の不純物水素濃度の変化を調査することにより、 $V_{Zn} + H$ の熱安定性に関して追究できると考えている。

4. まとめ

本研究では、PALS 法を用いて ZnO 単結晶中の V_{Zn} に捕獲された不純物水素の熱的挙動を追跡した。 $^1H^+$ 照射後、短寿命成分の陽電子寿命 τ_1 の減少から、 V_{Zn} の $^1H^+$ 捕獲による $V_{Zn} + nH$ の形成が示唆された。また、長寿命成分の出現により、照射による空孔クラスターの形成が示された。その後の等時アニーリングでは、 $V_{Zn} + nH$ および空孔クラスターの熱的挙動が観測された。393-673 K において、 $V_{Zn} + nH$ の段階的な解離過程が観測された。773-1,073 K の温度範囲で、空孔クラスター同士の凝集による巨大な空孔の形成が観測され、1,173-1,473 K ではその空孔が分解し、同時に系外へ脱離する過程が示唆された。1,573 -1,773 K における高温アニール処理により系から空孔クラスターが完全に除去された。また、この温度域において 2 つの可能性が指摘された。一つは V_{Zn} の生成および消滅速度が平衡状態となり、試料中に一定量の V_{Zn} が存在するという可能性である。もう一つは高熱安定な $V_{Zn} + H$ が存在するという可能性である。この高温域で得られた結果を結論づけるため、今後 V_{Zn} および不純物水素の熱的挙動に関する調査を行う。

5. 参考文献

- [1] G. Brauer, W. Anwand, D. Grambole, J. Grenzer, W. Skorupa, J. Čížek, J. Kuriplach, I. Procházka, C. C. Ling, C. K. So, D. Schulz, D. Klimm, Phys. Rev. B **79**, 115212 (1-15) (2009).
- [2] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **76**, 165202 (1-22) (2007).
- [3] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Nat. Mater. **6**, 44-47 (2007).
- [4] R. Ponnusamy, S. C. Selvaraj, M. Ramachandran, P. Murugan, P. M. G. Nambissan, D. Sivasubramanian, Cryst. Growth Des. **16**, 3656-3668 (2016).
- [5] Y. Kang, H. Nahm, S. Han, Sci. Rep. **6**, 35148 (1-7) (2016).
- [6] R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner, “Positron Annihilation in Semiconductors Defect Studies”, Springer (1999).
- [7] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler, SRIM, the Stopping and Range of Ions in Matter (2008).
- [8] Z. Q. Chen, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, J. Appl. Phys. **94**, 4807-4812 (2003).
- [9] Z. Q. Chen, A. Kawasuso, Y. Xu, H. Naramoto, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, R. Suzuki, T. Ohdaira, Phys. Rev. B **71**, 115213 (1-8) (2005).
- [10] M. G. Wardle, J. P. Goss, P. R. Briddon, Phys. Rev. B **72**, 155108 (1-13) (2005).
- [11] K. Senthilkumar, M. Subramanian, H. Ebisu, M. Tanemura, Y. Fujita, J. Phys. Chem. C **117**, 4299-4303 (2013).

KUR 低速陽電子ビームラインにおける陽電子消滅実験

Positron Annihilation Experiment on KUR Slow Positron Beamline

京大原子炉

藪内敦

A. Yabuuchi

Research Reactor Institute, Kyoto Univ.

1. はじめに

原子炉を陽電子源に用いた高強度低速陽電子ビームラインが京都大学研究用原子炉（KUR）に新設され[1]、2014 年 4 月には陽電子ビームの初めての取り出しに成功している[2]。2014 年 5 月以降、KUR は新規制基準への適合性確認のため運転を停止しているが、KUR 再稼働後には低速陽電子ビームラインでも共同利用を開始する。本稿では、低速陽電子ビームを用いた陽電子消滅測定を行う意義と、国内の他の高強度低速陽電子ビーム施設と比べた KUR の特徴、KUR 低速陽電子ビームラインの概要について報告する。

2. 陽電子消滅法および低速陽電子ビームを用いた陽電子消滅測定

正の電荷を持つ陽電子は結晶材料中に打ち込まれると、同じく正の電荷を持つ原子核から反発を受ける。そのため完全結晶中では陽電子は格子間位置に広がって存在する。一方で結晶中に原子空孔や空孔集合体などの空孔型欠陥が存在すると陽電子はその位置では原子核からの反発を受けないため、陽電子は空孔型欠陥に捕獲される。通常、原子数比で 10^{-6} の原子空孔が結晶中に存在すると入射した陽電子の一部が原子空孔に捕獲され始め、原子数比で 10^{-4} の原子空孔が存在すると入射した陽電子のほぼ全てが原子空孔に捕獲されることになる。

打ち込まれた陽電子は最終的に電子と対消滅し、511 keV の消滅ガンマ線を 2 本放出する。このとき陽電子が試料中に打ち込まれてから対消滅を起こすまでの時間（陽電子寿命 τ ）は近似的には陽電子の消滅位置における電子密度 n_0 (atomic unit)に反比例し、次式のような関係にある[3]。

$$\tau = \frac{1}{2 \times 10^{23} n_0} \times 10^3 \text{ (ps)}$$

空孔型欠陥での電子密度は格子間位置でのそれよりも小さいことから、空孔型欠陥に捕獲された陽電子の陽電子寿命 τ は、空孔型欠陥に捕獲されずに格子間位置で消滅する場合よりも長寿命化する。また、単原子空孔よりも複空孔、空孔集合体での電子密度はより小さく、そこで消滅する陽電子の寿命もそれを反映して長寿命化し、それぞれ固有の寿命値を持つ[3]。したがって陽電子寿命とその成分強度を計測することで、試料中の空孔型欠陥のサイズと濃度の情報を抽出することができる（陽電子寿命測定）。

また、陽電子と電子との対消滅過程では運動量が保存されることから、消滅ガンマ線のエネルギーは

511 keV から $\pm\Delta E$ だけドップラーシフトする。試料に入射した陽電子は電子と対消滅する段階では熱化しており電子の持つ運動量と比較すると無視でき、消滅ガンマ線放出方向の電子の運動量成分を p_L とすると $\pm\Delta E = \pm cp_L/2$ (c : 光速) で表される。陽電子が空孔型欠陥に捕獲されず格子間位置で消滅する場合は高運動量を持つ内殻電子と消滅する確率が高いのに対し、空孔型欠陥に捕獲されて消滅する場合には低運動量の価電子と消滅する確率が高くなる。陽電子が空孔型欠陥に捕獲されている場合にはドップラーシフト

量の小さいガンマ線の発生量が増えるため消滅ガンマ線エネルギー分布のピーク形状が先鋭化する。このように消滅ガンマ線エネルギー分布を計測し、そのピーク形状を評価することでも試料中の空孔型欠陥のサイズ・濃度に関する情報を抽出することができる (消滅ガンマ線ドップラー幅がり測定)。

上述の測定は一般的には ^{22}Na 密封線源から放出される陽電子をそのまま試料へ入射させて行われる。しかし ^{22}Na 線源から放出される陽電子のエネルギーは単色ではなく 0–540 keV の範囲で分布し、例えば Si の場合では最大でミリメートルオーダーの深さまで侵入する。このような ^{22}Na から放出される陽電子を直接試料へ入射させる方法では、イオン注入等で生じる試料表面近傍の欠陥や基板上に成膜された薄膜試料中の欠陥などを評価することは困難である。そこで、表面近傍や薄膜試料の陽電子消滅測定を行うために、陽電子のエネルギーを単色化した低速陽電子ビームを用いる。Fig. 1 は 1 keV、5 keV、25 keV の陽電子を Si へ入射させた際の侵入深さ分布を示している。陽電子ビームのエネルギーを可変とすることで、ナノメートルからミクロンオーダーの任意の深さへの陽電子の注入が可能になる。

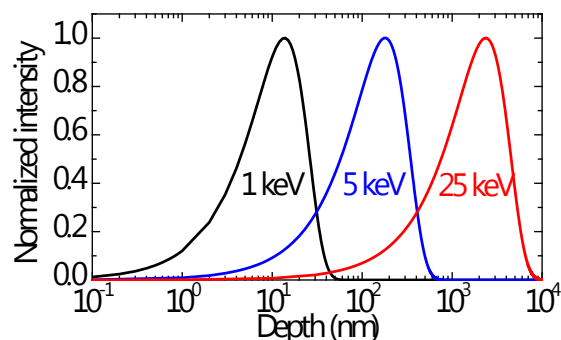


Fig. 1. Positron implantation profiles in silicon calculated for different incident positron energies.

3. KUR 低速陽電子ビームラインの特徴と概要

エネルギーの揃った低速陽電子ビームを得るには数百 keV から MeV オーダーの高エネルギー陽電子を数 eV まで減速する必要がある。このために、陽電子に対して負の仕事関数を持つタングステン等の物質を減速材として用いる。しかしその効率 (低速陽電子への変換効率) は ^{22}Na 線源から放出される陽電子をタングステンで減速する場合で 10^{-4} – 10^{-3} 程度と高くない。そのため ^{22}Na 等の RI を陽電子源とするのではなく、電子加速器や原子炉による対生成を高強度陽電子源として用いた高強度低速陽電子ビーム施設が存在する。日本国内では現在のところ、高エネルギー加速器研究機構 (KEK)、産業技術総合研究所 (AIST)、京都大学原子炉実験所 (KURRI) の 3 か所で高強度低速陽電子ビームを利用することができる。

KEK では 55 MeV 電子線形加速器を利用し $5 \times 10^7 \text{ e}^+/\text{s}$ の低速陽電子ビームが得られている。この低速陽電子ビームは加速器のビーム時間構造と同じ 50 pulses/s (パルス幅 1 μs) のパルス陽電子ビームの形で供給されている。つまりパルス幅 1 μs の間に 10^6 個の陽電子が飛来することになり、このまま陽電子消滅測定を行っても消滅ガンマ線検出器がパイルアップしてしまう。そのため KEK では今のところ、パルスビームのままでも問題のない陽電子回折実験[4]や、パルスビームのほうが都合の良いポジトロニ

ウムビーム開発[5]などに注力している。また、AIST では 70 MeV 電子線形加速器により強度 $1 \times 10^7 \text{ e}^+/\text{s}$ 、パルス周期最大 100 pulses/s の低速陽電子ビームが得られている[6]。AIST ではこのパルス陽電子ビームを用いて陽電子消滅測定を行うため、パルス陽電子ビームをビームライン途中で一旦蓄積した後、少しずつビームライン下流へ流すことで準 DC ビーム化し[7]、それを陽電子寿命測定に適した時間構造に再度パルス化

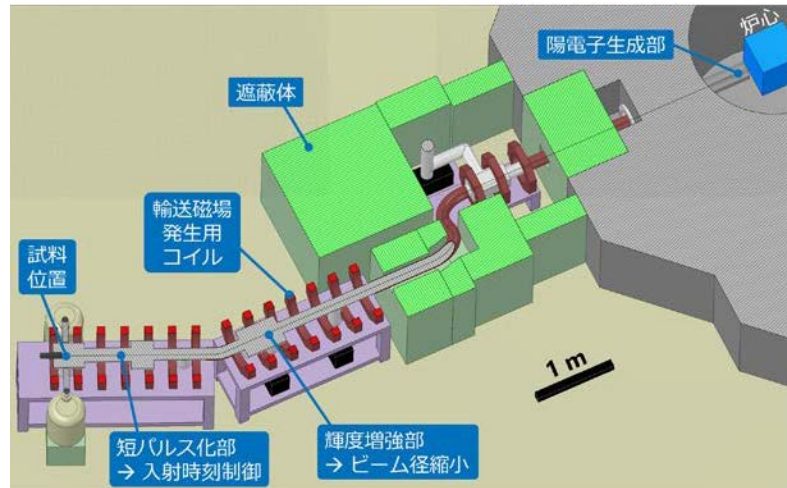


Fig. 2. Bird's-eye view of the KUR slow positron beamline.

して測定に用いている。電子線形加速器のビーム時間構造と同じ構造を持つパルス陽電子ビームとなる KEK、AIST に対し、KURRI では原子炉炉心からのガンマ線を利用して陽電子を発生させるため最初から DC 陽電子ビームが得られるという利点がある。KURRI では 2014 年 4 月時点で、KUR 熱出力 1 MW 運転時に $1.4 \times 10^6 \text{ e}^+/\text{s}$ の強度の低速陽電子ビームが得られている[2]。

KUR に設置された低速陽電子ビームラインの鳥瞰図を Fig. 2 に示す。炉心近傍まで突き出した真空ダクト内の陽電子生成部には厚さ 1 mm のタングステン板が設置されており、これに炉心で発生する MeV オーダーのガンマ線を入射させることで陽電子を対生成している。生成された高エネルギーの陽電子は、陽電子発生部の直後に置かれた厚さ 50 . m のタングステンリボンで構成される減速材へ入射させることでエネルギー数 eV の低速陽電子へ変換される。この低速陽電子は静電場により引き出され、60 G 前後の輸送磁場にガイドされ数十 eV のエネルギーでビームライン下流まで輸送される。ビームダクトは陽電子減速材で減速されないまま飛来する高エネルギー陽電子や炉心からのガンマ線を遮蔽するために途中で湾曲させており、湾曲部を通過後にビームは遮蔽体の外へ取り出される。

電子線形加速器で発生させた陽電子ビームの直径は元の電子ビームと同等の 10 mm 程度となるが、KUR で発生させる陽電子ビームはビーム強度を稼ぐため直径約 30 mm と大きい。このビーム径のままでは陽電子寿命測定に必要な短パルスビームの形成や、測定試料サイズの上で不都合があるため、輝度増強部でビーム径を縮小する。輝度増強部では陽電子ビームを一旦 5 keV まで静電加速し、磁場レンズを用いて直径 30 mm のビームを 5 mm 程度まで集束させて厚さ 150 nm のニッケル単結晶膜に入射させる[8]。ニッケルもタングステン同様、陽電子に対して負の仕事関数を持ち、その値は -1 eV である[9]。したがってニッケル単結晶膜に入射されエネルギーを失った陽電子は 1 eV のエネルギーで真空中に再放出される。これを再び静電場で引き出すことにより直径 5 mm 程度の低速陽電子ビームを得る。その後、陽電子の試料への入射時刻を制御するため（陽電子寿命測定に必要な陽電子の試料への入射時刻を知るため）に陽電子ビームを短パルス化する。これまでに電子ビームを用いたビームパルス化試験により、半値幅 143 ps の短パルスビームが得られることを確認している[10]。Fig. 3 に陽電子ビーム短パルス化装置および陽電子寿命測定の概略図を示す。Fig. 3 に示すように 10 eV で入射した DC 陽電子ビ

ームは短パルス化された後、試料へ打ち込まれる。試料に $-Vs$ の加速電圧を印加することで、陽電子の試料への入射エネルギーを 0–25 keV の範囲で制御することができる。ビームパルス化のタイミング信号（陽電子の試料への入射時刻）と消滅ガンマ線検出信号との時間差を蓄積することで陽電子寿命スペクトルを得る。

KUR 低速陽電子ビームラインでは上記の陽電子寿命測定のほか、陽電子寿命測定と消滅ガンマ線ドップラー幅広がり測定を組み合わせ

せた陽電子寿命-運動量相関（Age-MOMentum Correlation: AMOC）測定や、同時計数ドップラー幅広がり（Coincidence Doppler Broadening: CDB）測定も行えるように整備する計画である。これらの測定では、試料中で陽電子が対消滅する際に 180°対向して放出される 2 本のガンマ線を 2 つの検出器で同時計数するため計数率が大幅に低下し比較的長時間の測定が必要になる。このような実験ではビームの安定性が重要となり、加速器よりも安定な原子炉を陽電子源とする KUR 低速陽電子ビームが有利になることが期待される。

4. まとめ

本稿では KUR に新設された低速陽電子ビームラインについて、国内の他の高強度低速陽電子ビーム施設と比べた場合の KUR の特徴と、その概要について紹介した。これまでに KUR 熱出力 1 MW 運転時に $1.4 \times 10^6 \text{ e}^+/\text{s}$ の低速陽電子ビーム発生を確認している。また、電子ビームを用いた試験により、陽電子寿命測定に必要十分な短パルスビームが得られることも確認した。KUR 再稼働後には Fig. 1 に示すように試料表面から数 μm までの任意の深さを対象にした陽電子消滅測定が可能になる。

本稿ではごく簡単に触れるに留めざるを得なかったが、陽電子消滅法および低速陽電子ビームによる材料分析に関する日本語の解説記事は参考文献[11–13]によく纏められている。低速陽電子ビームを用いた陽電子消滅測定にご興味のある方は装置担当者（yabuuchi@rri.kyoto-u.ac.jp）までご連絡いただければと思います。

謝辞

KUR 低速陽電子ビームシステムの開発は文部科学省原子力システム研究開発事業（安全基盤技術研究開発）「原子炉容器構造材料の微視的損傷機構の解明を通じた脆化予測モデルに関する研究開発」（研究代表者：東北大学永井康介、H24–H27）の一部として実施された。本研究の遂行にご協力頂いた佐藤紘一、徐虬、義家敏正、木野村淳及び所内外の研究協力者の皆様に感謝する。

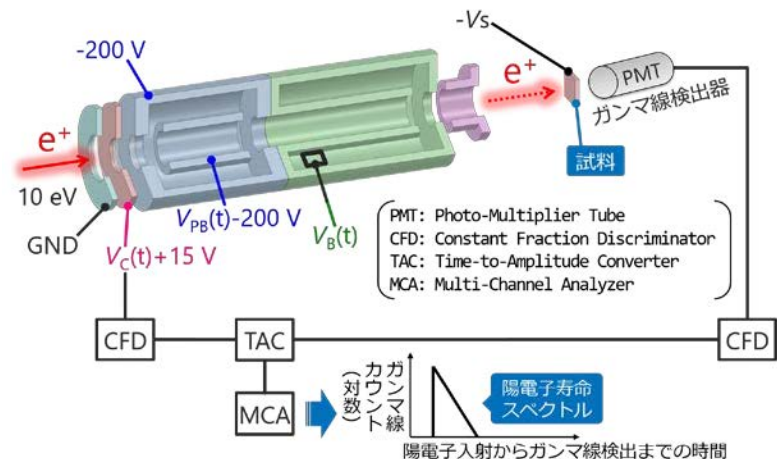


Fig. 3. Schematic diagram of positron beam pulsing unit and positron annihilation lifetime measurement.

参考文献

- [1] Q. Xu, K. Sato, T. Yoshiie, T. Sano, H. Kawabe, Y. Nagai, K. Nagumo, K. Inoue, T. Toyama, N. Oshima, A. Kinomura, and Y. Shirai: J. Phys.: Conf. Ser. **505** (2014) 012030.
- [2] K. Sato, Q. Xu, T. Yoshiie, T. Sano, H. Kawabe, Y. Nagai, K. Nagumo, K. Inoue, T. Toyama, N. Oshima, A. Kinomura, and Y. Shirai: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect B **342** (2015) 104.
- [3] M.J. Puska and R.M. Nieminen: J. Phys. F: Met. Phys. **13** (1983) 333.
- [4] Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, and S. Shamoto: Carbon **103** (2016) 1.
- [5] K. Michishio, T. Tachibana, R.H. Suzuki, K. Wada, A. Yagishita, T. Hyodo, and Y. Nagashima: Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 254102.
- [6] R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, and T. Tomimasu: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L532.
- [7] T. Akahane, T. Chiba, N. Shiotani, S. Tanigawa, T. Mikado, R. Suzuki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, and T. Tomimasu: Appl. Phys. A **51** (1990) 146.
- [8] Y. Kuzuya, N. Oshima, A. Kinomura, A. Yabuuchi, K. Sato, and Q. Xu: J. Phys.: Conf. Ser. **791** (2017) 012012.
- [9] G. Fletcher, J.L. Fry, and P.C. Pattnaik: Phys. Rev. B **27** (1983) 3987.
- [10] A. Yabuuchi, A. Kinomura, Y. Kuzuya, K. Sato, Q. Xu, N. Oshima, and B.E. O'Rourke: J. Phys.: Conf. Ser. **791** (2017) 012013.
- [11] 特集, 陽電子消滅法による材料評価の最近の進展. まてりあ **35** (1996) 91–173.
- [12] 上殿明良, 角谷正友, 石橋章司, 大島永康, 鈴木良一: 陽電子科学 **3** (2014) 3.
- [13] 藤浪真紀, 伊藤賢志: 陽電子科学 **8** (2017) 3.

水に打ち込まれた短寿命 β 線放射核 ^{12}N の NMR とその新たな応用可能性

NMR of Short-lived β -emitter ^{12}N Implanted in Water and Its New Applicability

大阪大理¹、東京理科大²、新潟大 RI センター³、筑波大理⁴、放医研⁵、高知工科大⁶
杉原貴信¹、三原基嗣¹、島谷二郎¹、松多健策¹、福田光順¹、岩切秀一¹、大野淳一¹、田中聖臣¹、
山岡慎太郎¹、渡邊浩太¹、田中悠太郎¹、杜航¹、大西康介¹、八木翔一¹、上林祥平¹、柳原陸斗¹、
中村翔健¹、堀太地¹、南園忠則¹、西村太樹²、泉川卓司³、小沢顕⁴、石橋陽子⁴、北川敦志⁵、
佐藤眞二⁵、取越正巳⁵、百田佐多生⁶

T. Sugihara¹, M. Mihara¹, J. Shimaya¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, S. Iwakiri¹, J. Ohno¹,
M. Tanaka¹, S. Yamaoka¹, K. Watanabe¹, Y. Tanaka¹, H. Du¹, K. Onishi¹, S. Yagi¹,
S. Kambayashi¹, R. Yanagihara¹, S. Nakamura¹, T. Hori¹, T. Minamisono¹, D. Nishimura²,
T. Izumikawa³, A. Ozawa⁴, Y. Ishibashi⁴, A. Kitagawa⁵, S. Sato⁵, M. Torikoshi⁵ and S. Momota⁶

¹*Dept. of Phys. Osaka Univ.*

²*Dept. of Phys. Tokyo Univ. of Science*

³*Radioisotope Center, Niigata Univ.*

⁴*Dept. of Phys. Univ. of Tsukuba*

⁵*National Institute of Radiological Science*

⁶*Kochi Univ. of Tech.*

Abstract

The beta-detected nuclear magnetic resonance (β -NMR) in liquid H_2O has been observed using a short-lived β -ray emitter ^{12}N ($I^\pi = 1^+$, $T_{1/2} = 11\text{ms}$). A nuclear spin polarized ^{12}N beam with an energy of about 20 MeV/nucleon was implanted into an enclosed water sample. About 50% of implanted ^{12}N ions maintained nuclear polarization and exhibited a β -NMR spectrum. Thus the chemical shift of ^{12}N in H_2O relative to ^{12}N in Pt was deduced to be $-(3.6 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ppm}$. The longitudinal spin relaxation rate $1/T_1$ has exhibited external magnetic field dependence, implying the relatively slow motion for H_2O molecules with the correlation time in the order of $\sim 10^{-7} \text{s}$.

1. Introduction

So far, the β -NMR technique has been adopted mostly for use in solid materials. However, in some case, we expect that the NMR detection in liquid samples is easier than in solid ones even with the β -NMR technique as in the case of the conventional NMR, since the fast motion of molecules in solution averages the internal field distribution, resulting in narrowing of NMR lines. Recently, Gottberg et al. carried out the β -NMR in ionic liquid at ISOLDE-CERN using a low energy ^{31}Mg beam implanted into an ionic liquid material, 1-ethyl-3-methyl-imidazolium acetate (EMIM-Ac).[1] Another promising way to realize the detection of

β -NMR in liquid is using a high energy beam that can penetrate a thick window. In the present study, we have performed the β -NMR of short-lived β -ray emitter ^{12}N ($I^\pi = 1^+$; $T_{1/2} = 11\text{ms}$) in H_2O , using a spin polarized ^{12}N beam with high energy enough to make it possible to use an enclosed sample placed in the atmosphere.

2. Experimental

The experiment was performed by using Heavy Ion Accelerator in Chiba (HIMAC) at National Institute of Radiological Sciences (NIRS). The experimental method and the previous works on the β -NMR of ^{12}N in H_2O are described in ref. [2, 3,4]. A spin polarized ^{12}N secondary beam was produced through the $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$ reaction using a 70 MeV/nucleon ^{12}C beam provided by the synchrotron at HIMAC and a 1.2-mm CH_2 target as a proton target. The ^{12}N nuclear spin polarization of about 9% is generated through this reaction by selecting the emerging angle at $\theta = 1^\circ \pm 0.5^\circ$ [2]. The ^{12}N nuclei were separated using the secondary beam course (SB2) [5], which provided the polarized ^{12}N beam at 62 MeV/nucleon with the energy spread of 3.0%. Thus the obtained ^{12}N nuclei were implanted into a liquid H_2O sample through a set of wedge degraders which are wedge shaped acrylic plates and a 1 mm thick Al plate as shown in Fig. 1-(a) to adjust the implantation depth. The schematic drawing of the sample holder is shown in Fig. 1-(b). Distilled water was used as a sample and its thickness was 2 mm, which was enclosed in a Cu holder with a 70 μm thick kapton window.

An external magnetic field $B_{\text{ext}} = 0.5$ or 1 T was applied for the NMR and RF magnetic field B_1 which is perpendicular to B_{ext} was applied by an RF coil to induce NMR. Since the incident ^{12}N beam is slightly deflected by B_{ext} , we adjusted its horizontal position correctly by using dipole and steering magnets of the secondary beam line. The β -rays were detected with two sets of plastic counter telescopes which were placed above and below the sample. The NMR effect was detected by using the asymmetric β -ray distribution from spin polarized nuclei. A pulsed beam with a width of about 20 ms and a cycle of 3.3 s was applied to the present experiment. The time sequence about the beam irradiation, β -ray counting and RF operation and the method to extract the NMR effect are described in ref. [2].

To stop ^{12}N inside the water

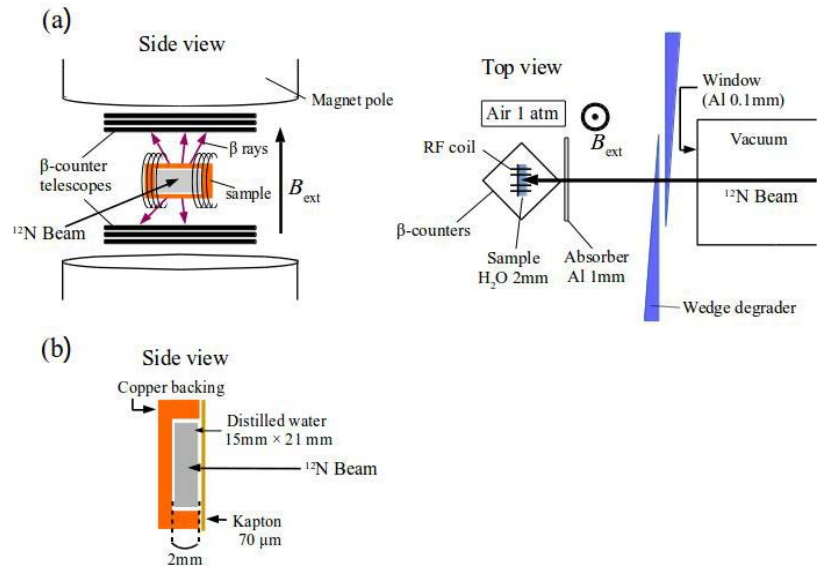


Fig. 1 (a) Experimental set up. (b) Schematic drawing of the water sample holder.

sample, we adjusted the wedge degrader thickness d by measuring the β -ray yield v.s. d as shown in Fig. 2. At around $d = 200\text{--}220 \text{ mg/cm}^2$, the β -ray yield steeply decreases with increasing d , where the ^{12}N beam stops at around the front face of the sample. The shape of the slope reflects the energy distribution of ^{12}N from which we estimated the range spread at about 0.35 mm. Finally, we determined $d = 104 \text{ mg/cm}^2$ where the ^{12}N energy just before the sample becomes about 20 MeV/nucleon and the center of the ^{12}N range distribution moves by nearly 1 mm from the front face. Then, the ^{12}N beam could be stopped in the middle of the H_2O sample.

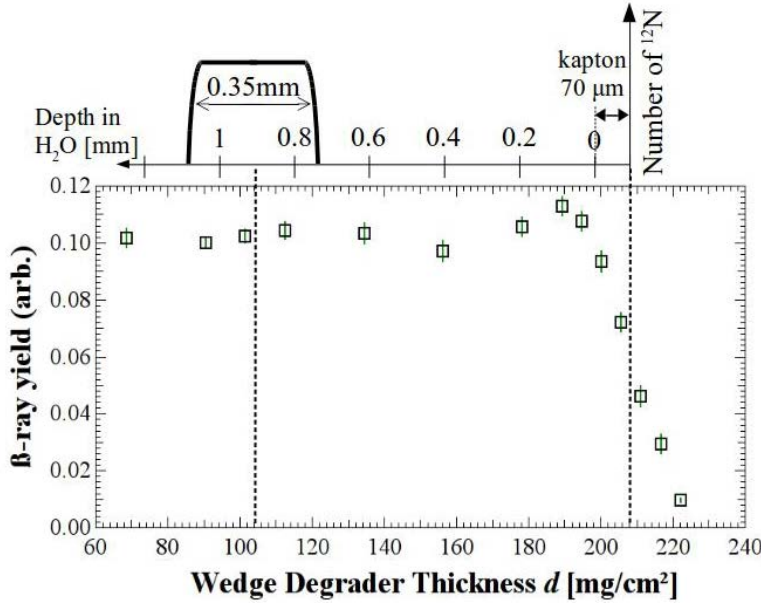


Fig. 2 β -ray yield in wedge degrader thickness adjustment and the schematic depth profile of ^{12}N in water when the wedge degrader thickness was set at 104 mg/cm^2 .

3. Results and discussion

3.1 Spectra of ^{12}N in H_2O

We have successfully measured the NMR spectra of ^{12}N in H_2O at 25°C under $B_{\text{ext}} = 0.5 \text{ T}$ and 1 T by applying monochromatic RF field B_1 as shown in Fig. 3 together with ^{12}N in Pt which we also measured this time. In the horizontal axis, the RF frequency ν is indicated by the difference $\Delta\nu$ from the center of the NMR line ν_{Pt} for ^{12}N in Pt. Since the polarization observed in H_2O was $(4.4 \pm 0.2)\%$ at full effect by applying B_1 with frequency modulation of $\pm 5 \text{ kHz}$ and that in Pt was $(9.1 \pm 0.5)\%$, we could observe the NMR of ^{12}N in H_2O at 25°C for about 50% of implanted ^{12}N ions. Here, we note that relatively small amplitudes of the NMR spectra in Fig. 3 compared to the full effect are due to the relatively weak γB_1 to the line width $\Delta\omega$, where $\gamma = 2\pi \times 3484 \text{ kHz/T}$ is the gyromagnetic ratio for ^{12}N . The NMR lines in H_2O exhibit $\Delta\omega = \sim 5 \text{ kHz}$ FWHM which is broader than those in Pt. It may be due to the quadrupole interaction of ^{12}N in H_2O , while no electric field gradient exists in Pt because of the face center cubic (fcc) symmetry in the crystal structure. The observed line width in H_2O is probably attributed to the averaging of the quadrupole splitting due to the fast motion in H_2O , as in the case of the ^{14}N ($I = 1$) NMR in solution which sometimes indicates relatively wide line widths in the order of kHz [6].

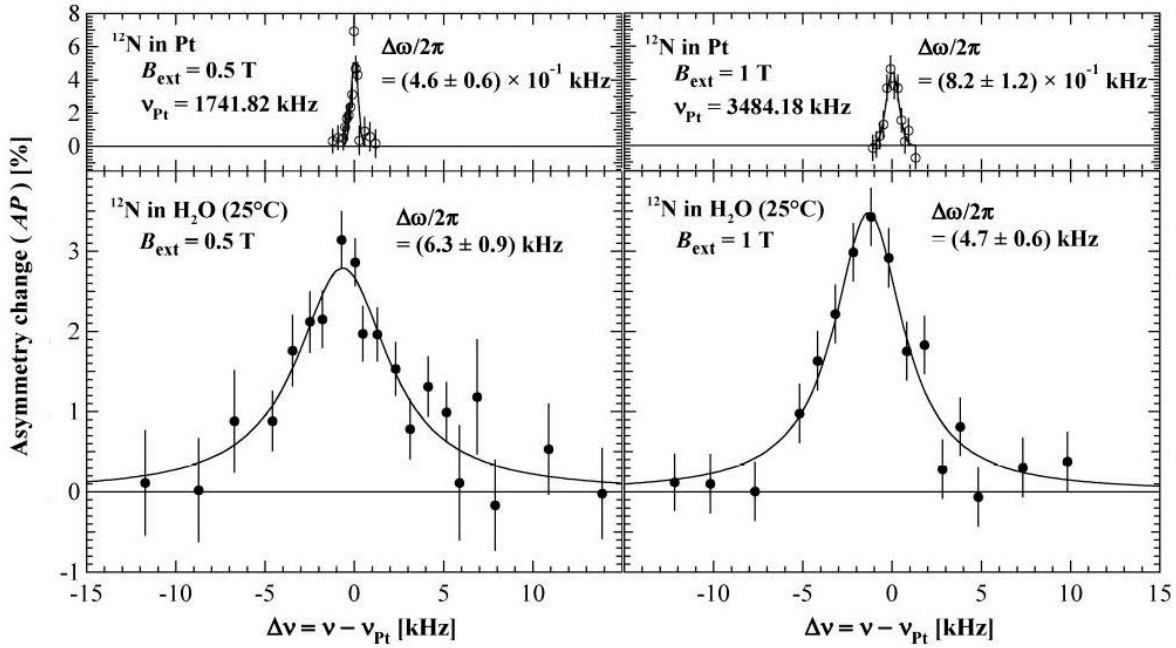


Fig. 3 The β -NMR spectra of ^{12}N in H_2O and Pt at 25°C under external $B_{\text{ext}} = 0.5$ T and 1 T. The monochromatic RF with the field $B_1 = 3 \times 10^{-4}$ T for H_2O , and $B_1 = 2 \times 10^{-5}$ T for Pt were applied. The NMR line widths $\Delta\omega/2\pi$ (FWHM) for each spectrum are indicated.

3.2 Chemical Shift of ^{12}N in H_2O

To derive the chemical shift of ^{12}N in H_2O relative to ^{12}N in Pt, the center frequencies for each spectrum in Fig. 3 were deduced by the χ^2 -fitting with Gaussian and Lorentzian functions to the data and the fitting function dependence was considered within the error of center frequencies. Here, the definition of the chemical shift in the sample A with respect to the reference sample B is defined as $\delta_{\text{A-B}} = (\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}}) / \nu_{\text{B}}$. As a result, the chemical shifts $\delta_{\text{H}_2\text{O-Pt}}$ were deduced to be $-(3.5 \pm 1.8) \times 10^2 \text{ ppm}$ at $B_{\text{ext}} = 0.5$ T and $-(3.6 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ ppm}$ at 1 T. Since these two values are consistent, we took the average and $\delta_{\text{H}_2\text{O-Pt}} = -(3.6 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ ppm}$ was deduced. In order to discuss the chemical state of ^{12}N implanted into H_2O , it is necessary to compare the present result to the chemical shifts of various nitrogen compounds measured by conventional NMR that are generally displayed with respect to liquid ammonia NH_3 as reference [7]. To deduce $\delta_{\text{H}_2\text{O-NH}_3}$, we measured β -NMR of ^{12}N in a hexagonal (h-) GaN powder sample whose chemical shift is already known by the ^{14}N NMR [8]. Since h-GaN generates the quadrupole splitting for ^{12}N due to $I = 1$, the double-quantum transition spectrum was measured as shown in Fig. 4 and the chemical shift of ^{12}N in h-GaN relative to in Pt, $\delta_{\text{GaN-Pt}} = -(8.1 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ ppm}$ was deduced. Combining $\delta_{\text{GaN-Pt}}$ and $\delta_{\text{H}_2\text{O-Pt}}$, we could obtain $\delta_{\text{H}_2\text{O-GaN}} = (4.6 \pm 0.6) \times 10^2 \text{ ppm}$. Here, when we assume that implanted ^{12}N into h-GaN reside in the substitutional site, the chemical shift of ^{14}N for h-GaN can be replaced to that of ^{12}N in h-GaN. Under this assumption the chemical shift of ^{12}N in H_2O with respect to liquid ammonia $\delta_{\text{H}_2\text{O-NH}_3} = (5.3 \pm 0.6) \times 10^2 \text{ ppm}$ is deduced by using $\delta_{\text{GaN-NH}_3} =$

74.45ppm for ^{14}N [8,9,10]. Here, we assumed the $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ solution has the same chemical shift as $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ since Al and Ga are in the same chemical family [9]. Figure 5 displays chemical shifts of ^{12}N in H_2O and some nitrogen compounds containing H or O atoms which are possible to be formed by implanted ^{12}N ions into H_2O . It shows that the chemical shift of implanted ^{12}N is different from that of any other compound, and it implies that the implanted ^{12}N forms the different chemical state from anything we have already known. To verify the assumption about the ^{12}N site in h-GaN, measurement of the quadrupole coupling constant for ^{12}N in h-GaN by means of the β -ray detected nuclear quadrupole resonance (β -NQR) technique are in progress to compare with that for ^{14}N [11].

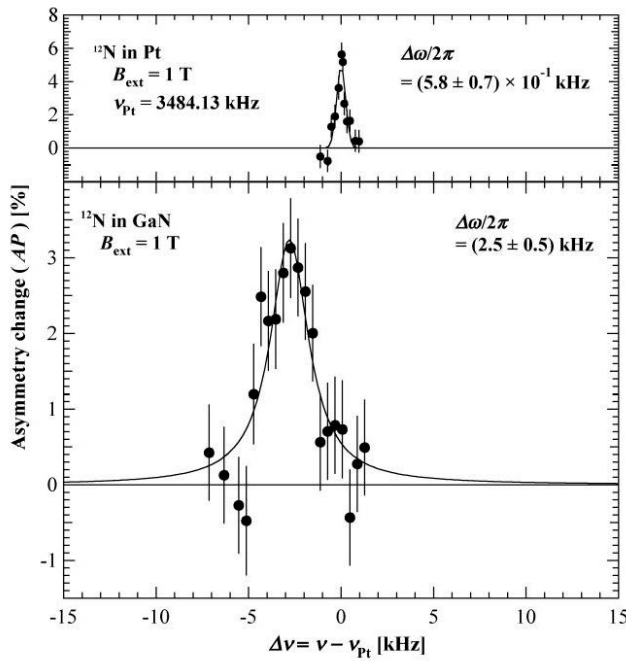


Fig. 4 The β -NMR spectra of ^{12}N in h-GaN and Pt under external $B_{\text{ext}} = 1$ T. The frequency modulated RF of ± 0.2 kHz with the field $B_1 = 4.1 \times 10^{-4}$ T for h-GaN and the monochromatic RF with $B_1 = 2 \times 10^{-5}$ T for Pt were applied. The NMR line widths $\Delta\omega/2\pi$ (FWHM) for each spectrum are indicated.

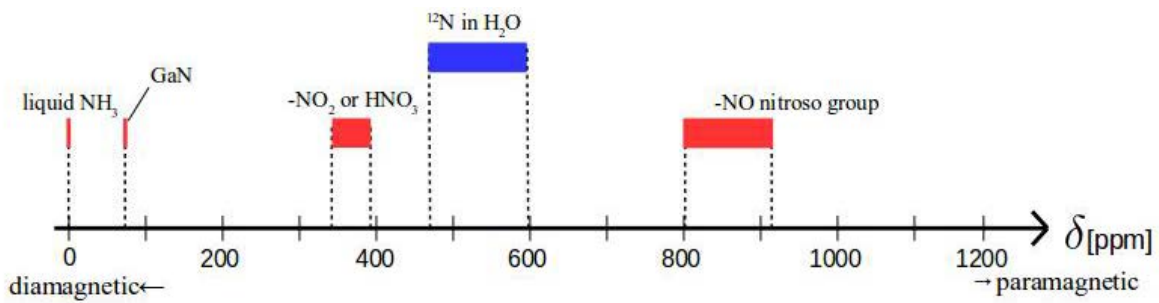


Fig. 5 Chemical shifts of ^{12}N in H_2O by detecting β -NMR and some nitrogen compounds by conventional NMR with respect to liquid ammonia. That of ^{14}N in h-GaN is calculated by using data in ref. [8, 9, 10] and the other data is in ref. [10].

3.3 Longitudinal Relaxation Rate $1/T_1$ for ^{12}N in H_2O

Figure 6 shows the time dependence of polarization for ^{12}N in H_2O at 25°C under $B_{\text{ext}} = 0.5$ T and 1 T. The longitudinal relaxation rate $1/T_1$ were deduced to be $(52.4 \pm 6.0) \text{ s}^{-1}$ at 0.5 T and $(16.7 \pm 6.0) \text{ s}^{-1}$ at 1 T, which indicates a significant difference between two fields. The relaxation might be attributed to the fluctuation of internal fields which caused by the motion, and the B_{ext} dependent relaxation rate suggests the correlation time for the motion is similar or longer than $1/\omega_0 = \sim 10^{-7} \text{ s}$ where ω_0 is the Larmor frequency which is $2\pi \times 3484 \text{ kHz}$ at $B_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$. The correlation time of free water is widely known as $\sim 10^{-12} \text{ s}$ [12] and that between ^{12}N and H_2O is much longer than it. It means that the existence of ^{12}N somehow locally prevents the fast motion of H_2O molecules. To measure the precise correlation time, we have to perform further experiments to measure the temperature dependence of $1/T_1$.

3.4 Future Prospect

In the present work, we have succeeded observing β -NMR in liquid H_2O clearly. Using our technique, it would enable us to study the behavior of isolated atoms or ions in liquid, and perhaps it may be extended to searching for exotic chemical states that cannot be created by natural chemical reactions. In addition, the β -NMR in liquid would be useful for the nuclear physics as a new powerful tool to measure the magnetic moment of unstable nuclei.

References

1. A. Gottberg, M. Stachura, M. Kowalska, M. L. Bissell, V. Arcisauskaite, K. Blaum, A. Helmke, K. Johnston, K. Kreim, F. H. Larsen, R. Neugart, G. Neyens, R. F. G. Ruiz, D. Szunyogh, P. W. Thulstrup, D. T. Yordanov and L. Hemmingsen, 15, 3929-3932 (2014)
2. M. Mihara, K. Matsuta, D. Nishimura, M. Fukuda, M. Yaguchi, K. Iwamoto, M. Wakabayashi, Y. Kamisho, J. Ohno, Y. Morita, T. Izumikawa, T. Ohtsubo, S. Suzuki, M. Nagashima, K. Abe, T. Sakai, S. Momota, A. Ozawa, D. Nagae Y. Ishibashi, Y. Abe, T. Niwa, T. Nagatomo, T. Minamisono, M. K. Kubo, A. Kitagawa, M. Torikoshi, M. Kanazawa and S. Sato, Hyperfine Interact., 220, 83-88 (2013)

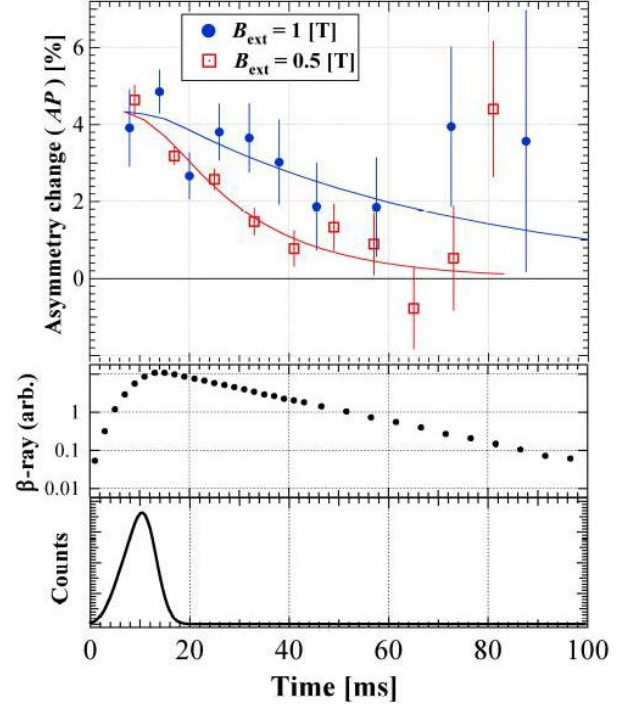


Fig. 6 Time dependence of polarization spectra for ^{12}N in H_2O at 25°C under $B_{\text{ext}} = 0.5$ and 1 T, and β -ray yield and the incoming ^{12}N at that time.

3. M. Mihara, J. Shimaya, K. Matsuta, M. Fukuda, M. Yaguchi, K. Iwamoto, M. Wakabayashi, J. Ohno, K. Kamisho, Y. Morita, R. Kanbe, M. Tanaka, S. Shinozaki, S. Yamaoka, K. Watanabe, S. Iwakairi, R. Yanagihara, Y. Tanaka, H. Du, T. Minamisono, D. Nishimura, T. Izumikawa, T. Ohtsubo, S. Suzuki, M. Nagashima, T. Sakai, K. Abe, Y. Nakamura, D. Murooka, A. Ozawa, D. Nagae, Y. Ishibashi, K. Abe, T. Niwa, T. Nagatomo, A. Kitagawa, S. Sato, M. Torikoshi and S. Momota, KURRI-KR-202, 12 (2015)
4. M. Mihara, J. Shimaya, K. Matsuta, M. Fukuda, M. Yaguchi, K. Iwamoto, M. Wakabayashi, J. Ohno, K. Kamisho, Y. Morita, R. Kanbe, M. Tanaka, S. Shinozaki, S. Yamaoka, K. Watanabe, S. Iwakairi, R. Yanagihara, Y. Tanaka, H. Du, T. Sugihara, K. Onishi, S. Kambayashi, T. Minamisono, D. Nishimura, T. Izumikawa, T. Ohtsubo, S. Suzuki, M. Nagashima, T. Sakai, K. Abe, Y. Nakamura, D. Murooka, A. Ozawa, D. Nagae, Y. Ishibashi, K. Abe, T. Niwa, T. Nagatomo, A. Kitagawa, S. Sato, M. Torikoshi and S. Momota, KUR-EKR-6, 5 (2016)
5. M. Kanazawa, A. Kitagawa, S. Kouda, T. Nishio, M. Torikoshi, K. Noda, T. Murakami, S. Sato, M. Suda, T. Tomitani, T. Kanai, Y. Futami, M. Shinbo, E. Urakabe and Y. Iseki, Nuclear Physics A, 746, 393c-396c (2004)
6. Dinesh and Max T. Rogers, Journal of Magnetic Resonance, 7, 30-35 (1972)
7. P. Bertani, J. Raya and B. Bechinger, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 61-62, 15-18 (2014)
8. J. P. Yesinowski and A. P. Purdy, J. AM. CHEM. SOC., 126, 9166-9167 (2004)
9. B. M. Schmidt, L. C. Brown and D. Williams, Journal of Molecular Spectroscopy, 2, 551-557 (1958)
10. G. C. Levy and R. L. Lichter, 29-32, A Wiley-Interscience Publication (1979)
11. J. P. Yesinowski, phys. stat. sol., (c)2, 7, 2399-2402 (2005)
12. K. Krynickik, Physica, 32, 167-178 (1966)

リチウムイオン電池材料中の ^8Li のベータ NMR

Beta-NMR of ^8Li in Li-ion Battery Materials

阪大院理¹、放医研²

三原基嗣¹、山岡慎太郎¹、田中聖臣¹、田中悠太郎¹、杜航¹、杉原貴信¹、
上林祥平¹、大西康介¹、八木翔一¹、柳原陸斗¹、堀太地¹、中村翔健¹、福田光順¹、
松多健策¹、南園忠則¹、北川敦志²、佐藤眞二²

M. Mihara¹, S. Yamaoka¹, M. Tanaka¹, Y. Tanaka¹, H. Do¹, T. Sugihara¹, S. Kambayashi¹,
K. Onishi¹, S. Yagi¹, R. Yanagihara¹, T. Hori¹, S. Nakamura¹, M. Fukuda¹, K. Matsuta¹,
T. Minamisono¹, A. Kitagawa², and S. Sato²

¹Graduate School of Science, Osaka University

²National Institute of Radiological Sciences (NIRS)

1. はじめに

充電電池として高い性能を示すリチウムイオン二次電池は、電子機器や自動車など広範囲で実用化が進み、その重要性はますます高まっている。そしてさらなる高容量、軽量化や安全性を目指した開発研究が盛んに行われている。正極-電解質-負極間をリチウムイオン(Li^+)が移動することにより充放電を繰り返すリチウムイオン二次電池において、電池材料中での Li^+ の伝導特性は充電電池としての性能を左右する重要な物性のひとつである。核磁気共鳴(NMR)法は、物質内部の原子やイオンの微視的な挙動探索に有効な実験手法であり、 Li^+ の伝導機構の解明においても重要な役割を果たすことが期待される。加えて、 β 線放射性核を NMR プローブ核として用いる β -NMR 法は、従来の NMR に比べ格段に高い NMR 検出感度を有するため、リチウムイオン電池材料においては極めて低いリチウム濃度でも Li^+ の挙動探索を可能にする。また、プローブ核の試料への導入をビーム打ち込みにより行うため、試料への植え込み深さが選択可能である。このため、電池素子の電極・電解質あるいは界面など特定の領域にプローブ核を打ち込み、充放電時におけるその場 NMR 観測を行うことも可能性として期待できる。

本研究では、短寿命 β 線放射性核 ^8Li ($I = 2$, $T_{1/2} = 0.838$ s) の β -NMR により、リチウムイオン電池の固体電解質の候補として注目されている $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)、および負極材料として利用されているグラファイト中の ^8Li のスピン-格子緩和(縦緩和)時間 T_1 の測定を行った。LLZ は高い Li イオン伝導度を示しかつ化学的に安定であるため、次世代の固体電解質として全固体電池への利用が期待されている物質である。結晶構造は正方晶 (space group $I41/acd$) または立方晶 (space group $Ia\bar{3}d$) をとるが、室温での Li イオン伝導については立方晶の方が約二桁も速いと言われている [1]。しかし ^7Li の NMR では立方晶でも正方晶と同じ伝導率を示した [2] との報告もあり、イオン伝導機構の解明が望まれている。一方グラファイトは、リチウムイオン電池の負極として用いられた場合、層状構造により充電時には層間に Li^+ が取り込まれ(インターカレーション)、放電により正極側に移動する。これまでに、グラファイト中における Li 核の T_1 測定については、 Li をインターカレートした状態において ^8Li を用いた測定 [3] が行われたのみであり、放電後の負極のように、 Li をほとんど含まない状態での測定は行われていない。

LLZ 中 ^8Li の T_1 については、以前の報告においてほとんど温度に依存しないことを示した [4] が、今回はより T_1 が短く、かつ温度依存性を示す別の成分の存在を新たに示した。またグラファイトについては、 Li を含まない状態での T_1 測定を今回初めて行った。これらに関し、現時点の状況について報告する。

2. 実験

実験は、LLZ については大阪大学のバンデグラフ加速器施設で、グラファイトについてはこれに加えて放射線医学総合研究所の重イオンシンクロトン加速器施設 HIMAC (Heavy Ion

Accelerator in Chiba)で行った。大阪大学バンデグラフでは、Fig. 1 に示す実験装置により、重陽子(d)ビームを用いて核反応 ${}^7\text{Li}(d, p){}^8\text{Li}$ により ${}^8\text{Li}$ を生成し、反跳エネルギーを利用して試料中に植え込んだ。ビームエネルギー E_d と反跳角 θ を適切に選ぶことにより核スピン偏極 P が得られる。本研究では、 $E_d = 3.5 \text{ MeV}$, $\theta = 20^\circ$ 、および $E_d = 2 - 2.4 \text{ MeV}$, $\theta = 40^\circ$ で実験を行い、このとき前者の条件下では $P = -10\%$ 、後者では $P = 5 - 7\%$ が得られる [5]。試料中における深さ方向の分布は、反跳核 ${}^8\text{Li}$ のエネルギー分布によって決まり、表面から最大飛程までの連続分布となる。最大飛程は前者の条件で約 0.6 mg/cm^2 、後者では約 0.25 mg/cm^2 となる。縦緩和スペクトルの測定は、Fig. 2 に示すように、パルスビーム照射後の β 線非対称度 AP の変化量 $\delta(AP)$ を、ビーム照射後の時間の関数として計測することにより得られた。ここで A は β 線非対称係数で、 ${}^8\text{Li}$ の場合 $-1/3$ となる。 $\delta(AP)$ の値は、偏極方向に対して上下に置かれたシンチレーションカウンターテレスコプの計数比 $R = N_u/N_d$ について、高周波(RF)磁場を印加しない場合と、RF 磁場を印加し adiabatic

fast passage (AFP) による偏極反転を行った場合との比 $r = R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ から $\delta(AP) = (r^{1/2} - 1)/(r^{1/2} + 1)$ により求めた。立方晶 LLZ 試料として、Fig. 1 に示す $15 \text{ mm } \phi$ 、厚さ 3 mm の焼結体（豊島製作所製）を用い、約 $14 \text{ mm } \phi$ の円をくり抜いた銅箔で抑えることにより銅板ホルダー上に固定した。 ${}^8\text{Li}$ のスポットサイズは同様に $15 \text{ mm } \phi$ 程度であり、銅箔の部分に ${}^8\text{Li}$ が入射すれば縦緩和スペクトルを歪める原因となり得る。これを防ぐために、銅箔の部分に偏極を保持しないカプトンフィルムで覆い被せた。グラファイト試料については、 20 mm 角、厚さ 1 mm の板を用いた。銅板は β -NMR 測定用真空チェンバー内に接続され、液体窒素とヒーターにより温度制御が可能となっている。

HIMAC においては、Fig. 3 に示す不安定核ビームライン SB2 [6] に β -NMR 装置を設置して実験を行った。核子当たり 70 MeV の ${}^{12}\text{C}$ ビームを厚さ 3 mm の Be ターゲットに入射させ、前方に飛び出してくる様々な反応生成粒子（入射核破砕片）の中から ${}^8\text{Li}$ のみを SB2 で分離し、エネルギーの揃った二次ビームとして取り出すことができる。これを β -NMR 装置内に置かれた試料中に打ち込んだ。試料直前に置かれた2枚のくさび型エネルギー減衰板により、 ${}^8\text{Li}$ のエネルギーを微調し、試料内部に確実に止めることが可能である。 ${}^8\text{Li}$ の核スピンを偏極させるために、ターゲットから放出される ${}^8\text{Li}$ の運動量と入射 ${}^{12}\text{C}$ ビームに対する角度 θ を適切に選ぶ必要がある。今回、相対運動量 $(112 \pm 2)\%$ において、 ${}^8\text{Li}$ の偏極の角度依存性を Si 試料中に植え込んで測定した結果、Fig. 4 に示すように $\theta = (4 \pm 1)^\circ$ において約 -17% と、以前測定した $\theta = (3 \pm 0.5)^\circ$ での値 [7] よりも2倍程度高い偏極度が得られた。ここで示した偏極の値について、Pt 試料中では Si よりも高い値を示すことが別の実験から分かっており、Pt 中での値に換算するために 1.4 を乗じている。今回新たに得られた偏極 ${}^8\text{Li}$ ビーム生成条件下でグラファイト中 ${}^8\text{Li}$ の T_1 測定を行った。運動量歪 $\pm 2\%$ から

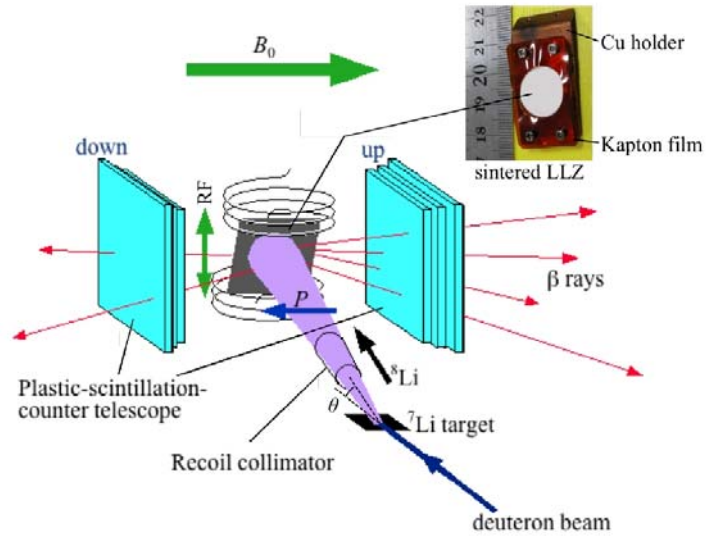


Fig. 1. Schematic drawing of the experimental setup for the β -NMR of ${}^8\text{Li}$ in LLZ at the Van de Graff facility in Osaka University.

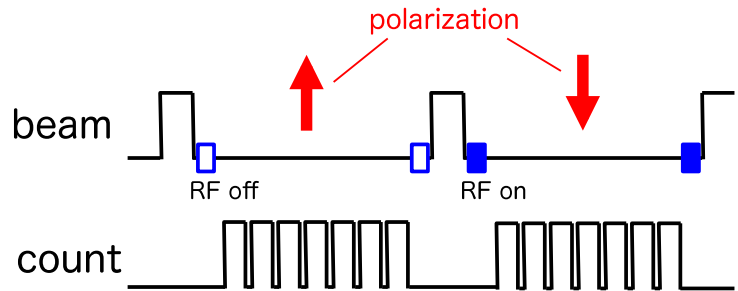


Fig. 2. Schematic drawing of the time sequence for the measurement of the spin-lattice relaxation time.

生じる ^8Li ビームエネルギーの拡がりにより、試料中での ^8Li の停止位置は深さ方向に拡がりをもつ。全ての ^8Li を試料中で停止させるために、1 mm 厚のグラファイト板を 4 枚重ねて設置した。試料温度を室温以上で制御出来るように、試料をヒーター内蔵のセラミック板に固定し、ビーム入射窓と β 線検出用窓の部分以外は内面が断熱材で覆われた Al 製の β -NMR 測定用容器内に取り付けた。縦緩和時間測定は角度反転法により行った。 ^{12}C ビームは、ターゲット上流に設置されたスウィンガー磁石により斜めにターゲットに入射させ、ビームラインの中心軸方向に放出された ^8Li のみをスリットで選別することにより角度を決定する。今回の反応条件では、Fig. 3 に示すように、上流から見て左から右方向に ^{12}C ビームを入射させた場合、 ^8Li の偏極は下向き(-)になる。ここでビーム入射方向を反転させることにより、偏極の絶対値は等しいままで符号のみ反転させることが可能となる。偏極の向きを反転させたときの β 線非対称度 AP の変化量を計測することにより、前述の AFP 法と同様の効果が得られる。

3. 結果と考察

3.1 LLZ 中 ^8Li のスピン-格子緩和

静磁場 $B_0 = 0.228$ T、温度 $T = 180$ – 310 K において LLZ 中 ^8Li の T_1 測定を行った。このときの ^8Li のラーモア周波数は $\omega_0/2\pi = 1430$ kHz であり、AFP 法による偏極反転を引き起こすために ± 100 kHz の周波数変調(FM)をかけた RF 磁場を印加した。Fig. 5 にビーム照射直後からのスピン偏極の時間変化について、いくつか温度での測定結果を示す。ビームパルス幅 1 s では、以前報告した数 s の時定数での緩和 [4] が見られるのに対し、ビームパルス幅を 0.1 s または 0.2 s にすると、ビーム幅 1 s では減衰して見えていなかった短い時定数で緩和する別の成分の存在が明らかになった。データに指数関数 $[\propto \exp(-t/T_1)]$ を当てはめて各成分のスピン格子緩和率 $1/T_1$ を求め、温度の関数でプロットした結果を Fig. 6 に示す。今回新たに発見した T_1 の短い成分については、長い成分に比べ強い温度依存性を示しているのがわかる。この成分について、Bloembergen, Purcell, Pound (BPP) モデル [8] に従ってデータの解釈を試みる。スピンと内部場の相互作用は、Li イオンのジャンプにより揺動し、スピン格子緩和を引き起

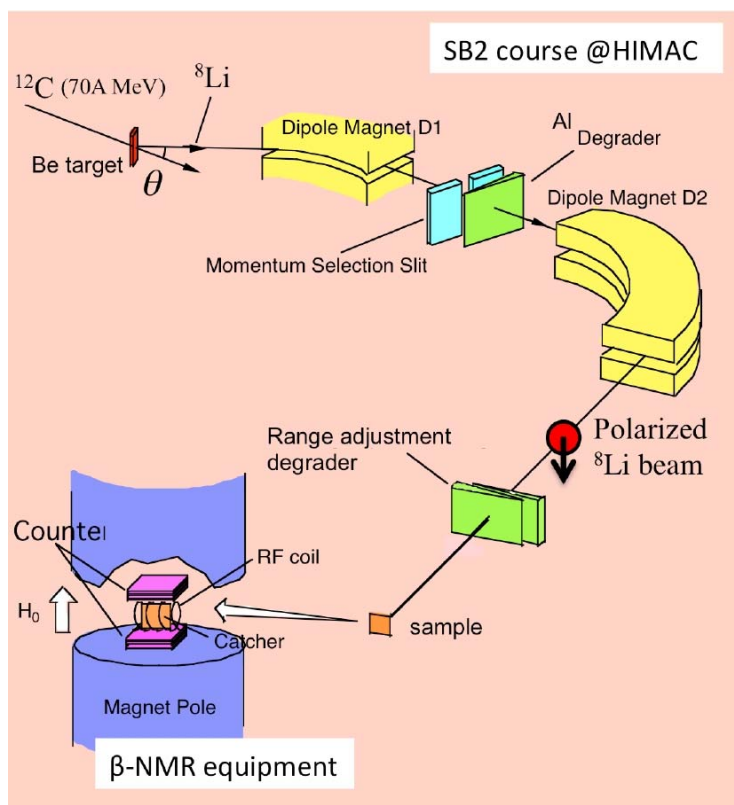


Fig. 3. Schematic drawing of the secondary beam course (SB2) and the β -NMR equipment at HIMAC.

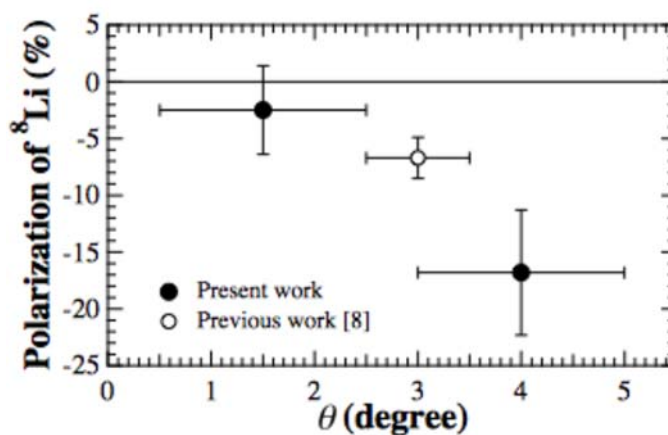


Fig. 4. Spin polarization of ^8Li generated through the projectile fragmentation process of ^{12}C on a Be target at 70A MeV plotted as a function of the angle θ of ^8Li relative to the incident beam at a relative momentum of $(112 \pm 2)\%$.

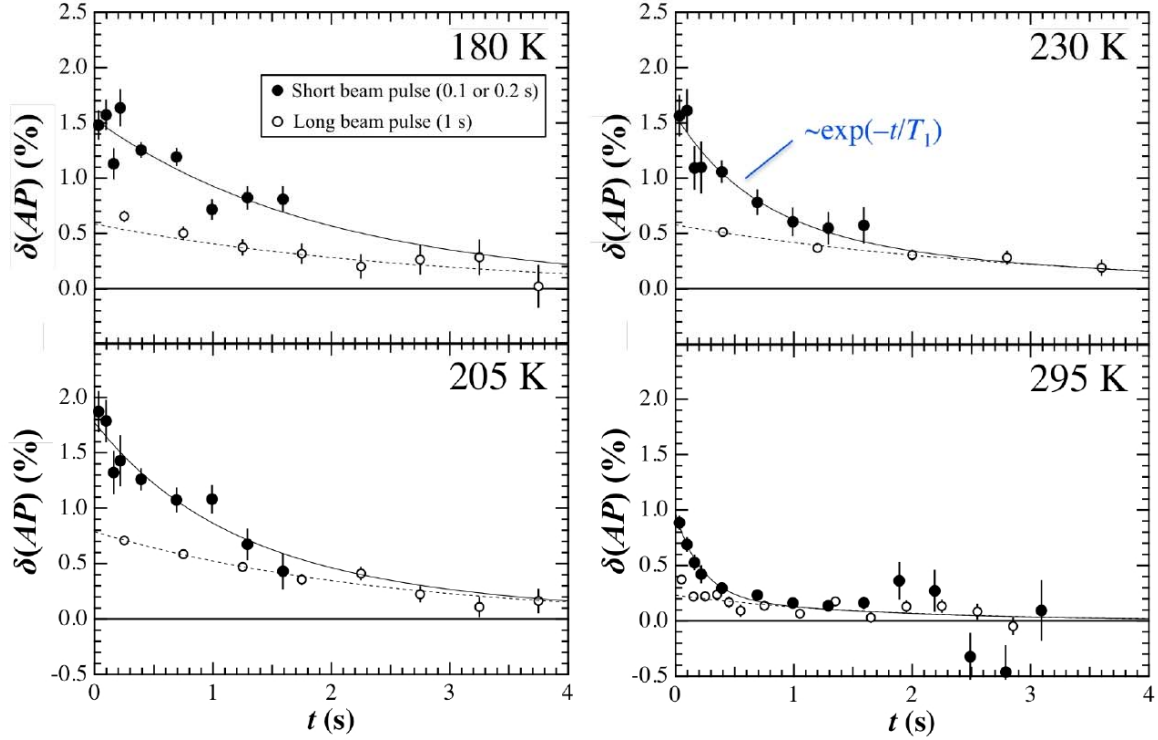


Fig. 5. Typical longitudinal relaxation spectra of ^8Li nuclear spin in cubic LLZ at an external magnetic field $B_0 = 0.228$ T.

こす。3次元の等方的な拡散によるスピン格子緩和は、

$$1/T_1 \propto j(\omega_0) + 4j(2\omega_0) \quad (1)$$

$$j(\omega_0) = 2 \tau_c / [1 + (\omega_0 \tau_c)^{1+\beta}] \quad (2)$$

で表される。 τ_c は運動の相関時間で、その逆数は平均ジャンプ頻度を表し、アレニウスの式

$$\tau_c^{-1} = \tau_{c0}^{-1} \exp(-E_a/k_B T) \quad (3)$$

に従うとすると、活性化エネルギー E_a が求められる。式(2)の β ($0 < \beta \leq 1$)はランダムな運動からのずれの効果を表すパラメータで、Liイオンが独立に運動している場合1となる。式(1)は、 $\omega_0 \tau_c = 1$ で $1/T_1$ が極大になるが、実験ではまだ極大が見つかっていない。見つければ、 τ_c^{-1} と温度の関係を決定することができる。 T_1 の短い方の成分について、データを再現するようなパラメータを当てはめた曲線をFig. 6に示した。立方晶LLZについて、 ^7Li のNMRとインピーダンス法で得られた $E_a = 0.34$ eV、 $\tau_{c0} = 10^{-12}$ s [1]を用いると、 $\beta = 0.25$ で再現する。 $\beta = 1$ に固定した場合は、 $E_a = 0.09$ eVとなる。現時点では ^7Li と同様かどうかは分からない。今後、極大探索のために高温側を測定して明らかにしていく予定である。

3.2 グラファイト中 ^8Li のスピン-格子緩和

$B_0 = 0.228$ T、 $T = 300$ – 550 Kにおいてグラファイト中 ^8Li の縦緩和スペクトルを測定した。室温では $B_0 = 0.5$ Tでも測定を行った。バンドグラフでの測定では、LLZのときと同様FM幅 ± 100 kHzのRF磁場を印加した。Fig. 7に縦緩和

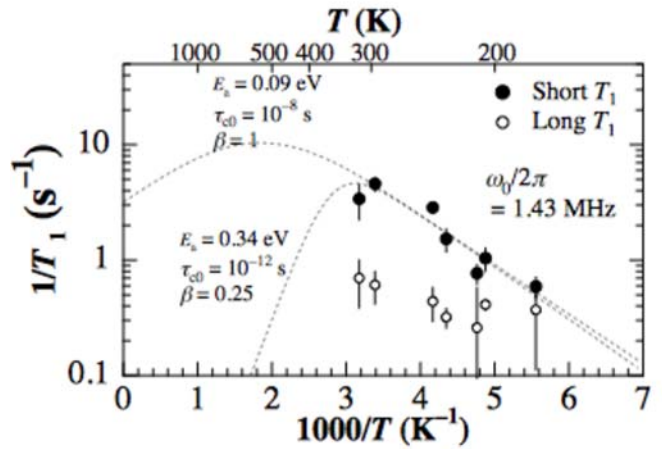


Fig. 6. Spin lattice relaxation rate of ^8Li in cubic LLZ plotted as a function of the reciprocal temperature.

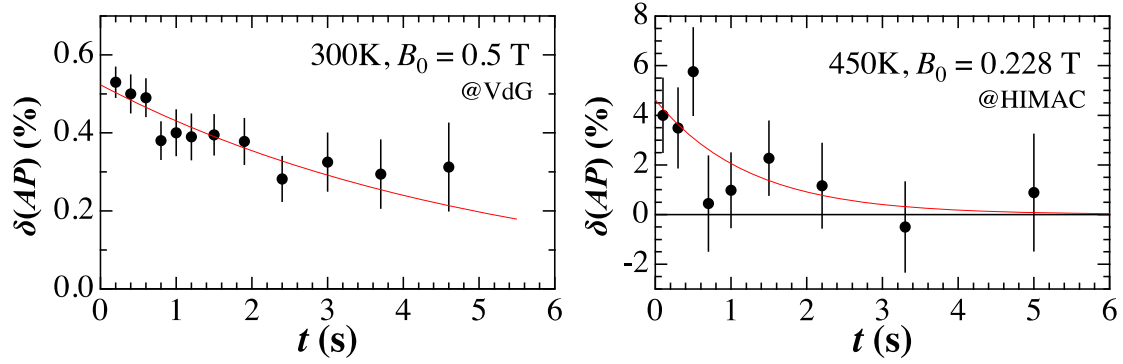


Fig. 7. Typical longitudinal relaxation spectra of ^8Li nuclear spin in graphite.

和スペクトルの例を、またこれらから求めた $1/T_1$ と温度の関係を Fig. 8 に示す。ピームパルス幅は、バンドグラフにおいては 0.1–1 s、HIMAC では約 20 ms であった。まだ誤差が大きい、400–500 K の辺りで $1/T_1$ が極大をもつ可能性を示している。Li をインターカレートしたグラファイト LiC_6 および LiC_{12} においては、 ^8Li の T_1 測定が過去に行われており、 $1/T_1$ の極大とその静磁場依存性が観測されている [3]。グラファイト中 Li^+ の挙動と Li 濃度の関係について明らかにしていくために、本研究を継続して測定精度を向上させ、低 Li 濃度極限におけるグラファイト中 ^8Li の T_1 のデータを提供していく予定である。

謝辞

本研究は、放医研重粒子線がん治療装置の共同利用の一環として行われた。

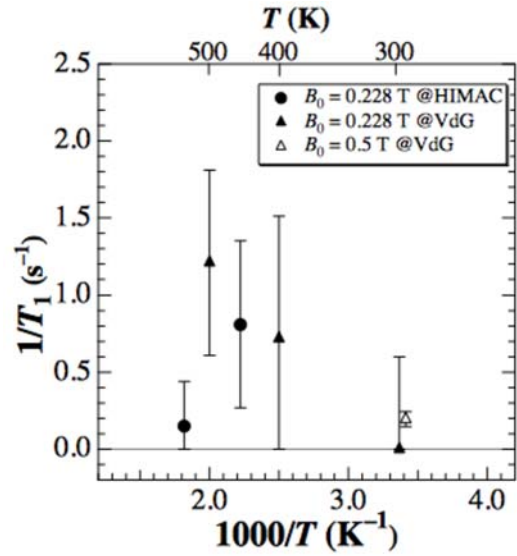


Fig. 8. Spin lattice relaxation rate of ^8Li in graphite plotted as a function of the reciprocal temperature.

References

- [1] H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle, and J. Janek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19378 (2011).
- [2] A. Kuhn, J.Y. Choi, L. Robben, F. Tietz, M. Wilkening, and P. Heitjans, *Z. Phys. Chem.* **226**, 525 (2012).
- [3] A. Schirmer and P. Heitjans, *Z. Naturforsch* **50a**, 643 (1995).
- [4] S. Yamaoka, M. Mihara, K. Matsuta, M. Fukuda, T. Minamisono, M. Yaguchi, J. Ohno, Y. Kamisho, R. Kanbe, S. Shinozaki, and M. Tanaka, *KURRI-KR-202*, 46 (2015).
- [5] K. Matsuta, T. Minamisono, Y. Nojiri, M. Fukuda, T. Onishi, and K. Minamisono, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **402**, 229 (1998).
- [6] M. Kanazawa, A. Kitagawa, S. Kouda, T. Nishio, M. Torikoshi, K. Noda, T. Murakami, S. Sato, M. Suda, T. Tomitani, T. Kanai, Y. Futami, M. Shinbo, E. Urakabe, and Y. Iseki, *Nucl. Phys. A* **746**, 393c (2004).
- [7] M. Mihara, K. Matsuta, M. Fukuda, J. Ohno, M. Tanaka, S. Yamaoka, J. Shimaya, Y. Tanaka, H. Du, T. Sugihara, K. Ohnishi, S. Kambayashi, S. Iwakiri, R. Yanagihara, R. Kambe, K. Watanabe, T. Izumikawa, T. Ohtsubo, M. Takechi, D. Murooka, D. Nishimura, S. Momota, A. Ozawa, D. Nagae, Y. Ishibashi, Y. Abe, T. Nagatomo, T. Minamisono, M.K. Kubo, A. Kitagawa, M. Torikoshi, and S. Sato, *NIRS-M-289/HIMAC-144*, 216 (2016).
- [8] N. Bloembergen, E. Purcell, and R. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).

KISS, SLOWRI 施設での低エネルギー核分光研究

Nuclear Spectroscopy at the KISS and the SLOWRI Facilities

高エネルギー加速器研究機構和光原子核科学センター¹、筑波大数理物質科学研究科²、
理化学研究所仁科加速器研究センター³

宮武宇也¹、和田道治^{1,3}、渡邊裕¹、平山賀一¹、Peter Schury¹、小柳津充弘¹、
垣口豊¹、木村創大^{2,1,3}、向井もも^{2,1,3}、Murad Ahmed^{2,1}

H. Miyatake¹, M. Wada¹, X.Y. Watanabe^{1,3}, Y. Hirayama¹, P. Schury¹, M. Oyaizu¹,

Y. Kakiguchi¹, S. Kimura^{2,1,3}, M. Mukai^{2,1,3}, and M. Ahmed^{2,1}

¹Wako Nuclear Science Center, High Energy Accelerator Research Organization

²Graduate School of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba

³Riken Nishina Center, RIKEN

1. はじめに

高エネルギー加速器研究機構では、和光原子核科学センター(WNSC)を理研に設置し、同 RIBF 施設で開発してきた元素選択型質量分離器(KEK Isotope Separation System: KISS)による共同利用を 2016 年度より開始した。並行して WNSC では、理研との共同研究で多重反射型飛行時間測定式質量分析器(Multi-Reflection Time-Of-Flight Mass Spectrograph: MRTOF-MS)による原子核質量の精密測定を行っている。本レポートでは、KISS や MRTOF-MS の現状を示すとともに、RIBF で開発中の低速短寿命核ビーム供給施設(SLOWRI)の概要と、そこでの精密核分光研究などの展開を期して設置を計画している高純度分光ラインの概要を紹介する。

2. KISS

地上には存在しない不安定な原子核の静的・動的な性質を調べることによって、原子核構造の全体像を把握するとともに、不安定原子核が関与する宇宙物理、物性物理、放射化学などとの学際的研究を拓げていくことが不安定核ビーム科学の趣旨である。研究対象でありプローブともなる不安定原子核の生成方法には、従来融合反応や破砕反応などの核反応が用いられてきたが、質量数が高く中性子過剰な不安定核を生成する手段として、重イオンビームによる多核子移行反応(Multi-Nucleon Transfer reaction: MNT)が最

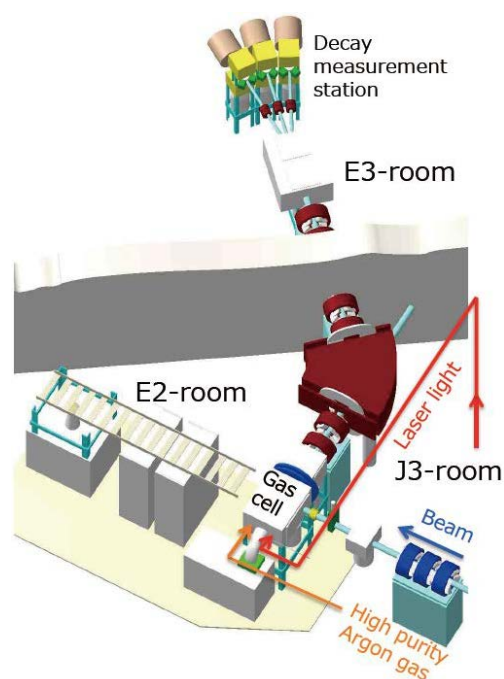


Fig. 1 KEK Isotope Separation System (KISS).

近注目されている¹⁾。KISS では、金・白金やウラン・トリウムなどの重元素生成の舞台となった爆発的天体環境を調べるため、これら安定同位体の祖先（滞留核と呼ばれる）である重い中性子過剰不安定核を MNT 反応によって生成し、レーザー共鳴イオン化とオンライン質量分離を組み合わせることで単一の放射性同位元素を高い S/N 比で観測することができる²⁾（図 1 参照）。

これまでの開発的研究によって、測定対象となる中性子過剰な Pt から Yb にかけての滞留核近傍の中性子過剰不安定原子核に対する核分光研究の準備が整った。図 2 には ^{199}Pt の基底状態からのベータ遅延ガンマ線 (542 keV) および励起エネルギーを持つアイソマー状態からの内部転換ガンマ線 (392 keV) の測定結果を示した。この測定から MNT 反応による基底状態とアイソマー状態の生成比が 1:1.4 であることが分かり、KISS によるアイソマー状態の核分光研究の可能性が拓けた。また共鳴イオン化に用いているレーザー波長を掃引することで、基底状態およびアイソマー状態の超微細構造を観測し、核磁気モーメント、電気四重極モーメントや荷電半径のシフト量を導けることも同時に示す事ができた³⁾。

3. MRTOF-MS

MRTOF-MS は、低速同位体イオンをミラー電場内に閉じ込め、その周回飛行時間から質量の精密測定を行う装置である⁴⁾。 10^5 以上の分解能を有し、15 ms 以内の測定時間で 100 個程度のイオン検出により 100 keV 以下で重い質量数領域の原子核質量を決定できる。この装置は現在理研のガス充填型反跳イオン分離器 (Gas-filled Recoil Ion Separator: GARIS II) の焦点面に設置され（図 3）、物理実験が進んでいる⁵⁾。図 4 は Fr から Po 領域の飛行時

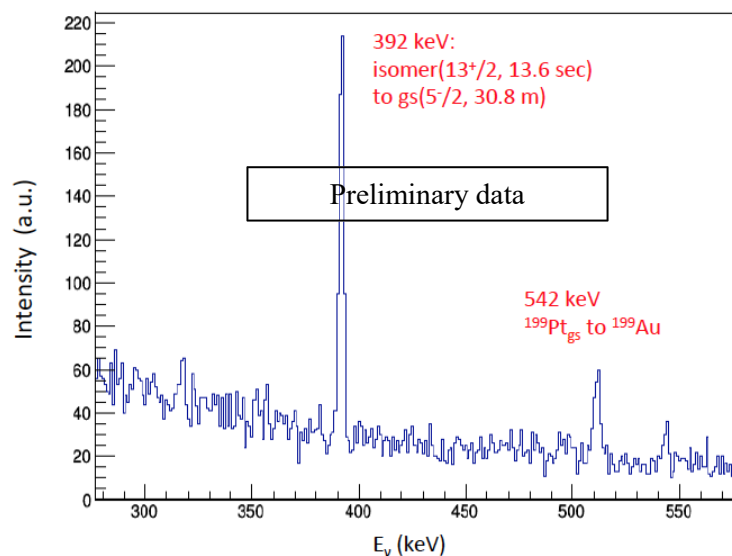


Fig. 2 Gamma-ray energy spectrum of mass- and atomic-number separated ^{199}Pt .

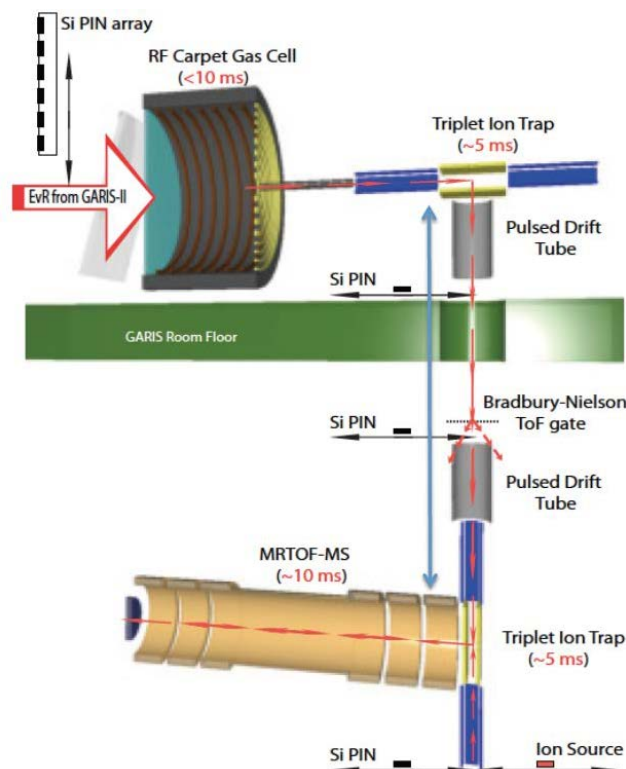


Fig. 3 MRTOF-MS at GARIS II

間スペクトルを示している。73 個検出された ^{205}At の質量が 118 keV の精度で決定できた。今後コンパクトな MRTOF-MS 装置は KISS や下記に述べる SLOWRI 施設⁹⁾にも設置を予定しており、近い将来不安定核の広範な質量測定環境が実現するであろう。

4. 高純度 RI 分光ライン⁷⁾

理研の RIBF 施設では世界最高の RI 生成能力をフルに利用するために、全元素にわたって低エネルギーの不安定核ビームによる精密核分光実験を可能とする SLOWRI 施設

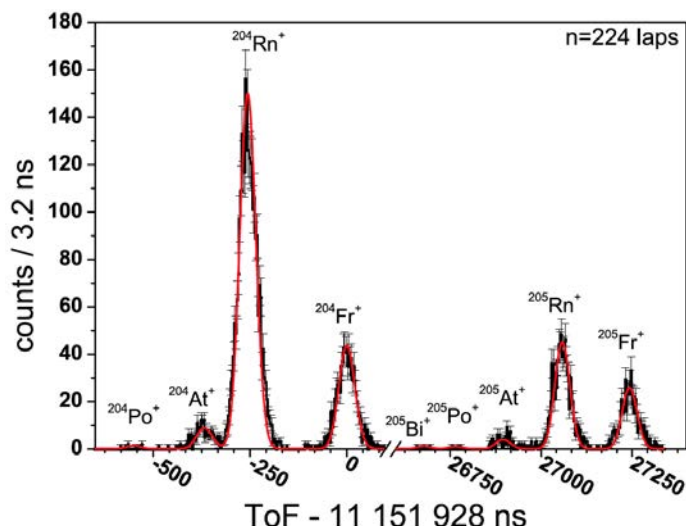


Fig. 4 Time-of-flight spectrum observed using $^{169}\text{Tm}(^{40}\text{Ar}, \text{X})$ reaction at 5.16 MeV/u.

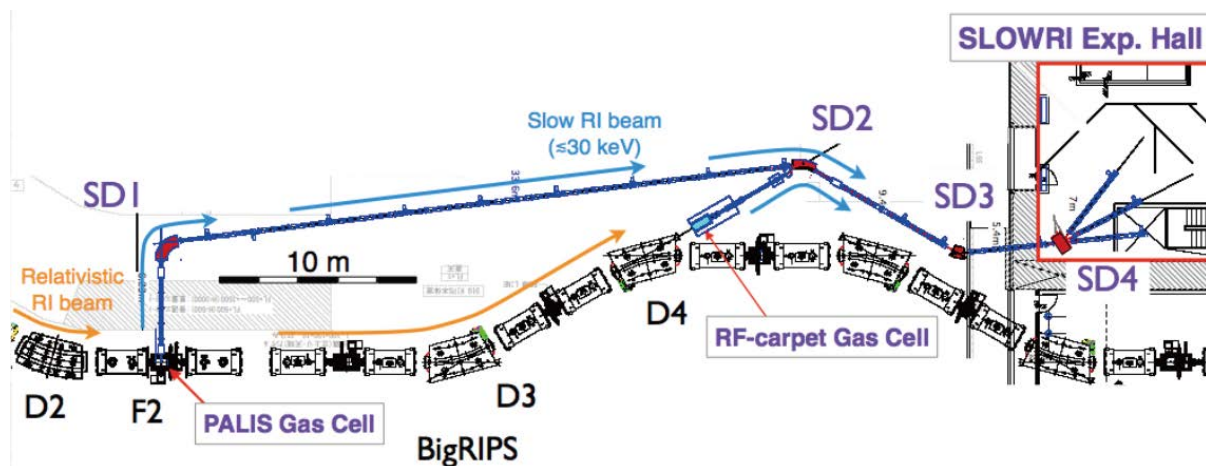


Fig. 5 SLOWRI facility under commissioning at the Riken RI-beam Factory (RIBF).

が開発されている (図 5)。この施設には、破砕反応で生成した高速の不安定核をガス中で減速し、低速 RI ビームに加工できる RF-carpet Gas Cell と PALIS gas cell が組み込まれている。前者は He ガスを減速材に用いることで、不安定核をイオン状態のまま捕獲・制御出来るので、10 ms のうちに低速 RI ビームとしての利用が可能で、安定線から遠く離れた短寿命原子核の核分光実験を可能にする。後者の PALIS ガスセルは、KISS と同様 Ar ガス中で減速させて中性原子化した上で、レーザー共鳴イオン化の手法を使って再イオン化するので、高 S/N 比の RI ビーム供給ができる。なおかつ PALIS は、理研の高速 RI ビーム分離器(BigRIPS)での実験と並行して稼働出来るので、原理的には常時実験を行える環境が生まれる。

WNSC では、SLOWRI によって得られる低速 RI ビーム環境を有効に利用して原子核研究や物性研究、天体核物理研究などを進めるために、SLOWRI 下流に高純度 RI 分光ライン建設の検討を始めた。図 6 は検討途上のものであるが、MRTOF-MS やガスセルクーラーバンチャー、イオンガイ

ド、イオントラップなどのさまざまな低速イオン制御技術を駆使して、数千にのぼる未測定不安定原子核の系統的質量・寿命・崩壊様式測定やレーザー核分光を可能とする装置を設置したいと考えている。

高純度 RI 分光ラインも含めて、KISS, MRTOF-MS, SLOWRI などの施設・装置の利用による研究領域の拡大、実験課題の効率良い遂行、新たな研究課題のプロジェクト化を進めるため、精密核分光のための停止・低速 RI 同好会(SSRI-pns)というユーザーコミュニティを国内外のユーザーを対象に運営している。国内のアクティビティを高めていくためにも、皆さんの要求や提案をそちら⁸⁾にサブミットしていただけるとありがたい。

参考文献

- 1) X.Y. Watanabe et al., "Pathway for the production of neutron-rich isotopes around the N=126 shell closure", Phys. Rev. Lett. 115, 172503, 2016.
- 2) Y. Hirayama et al., "On-line experimental results of an argon gas cell-based laser ion source (KEK Isotope Separation System)", Nucl. Instrum. Meth. B376, 52 2016.
- 3) Y. Hirayama et al., " In-gas-cell laser spectroscopy for magnetic dipole moment of ^{199}Pt toward N= 126", arXiv:1605.03674.
- 4) P. Schury et al., " Status of the low-energy super-heavy element facility at RIKEN", Nucl. Instrum. Meth. B376, 425, 2016.
- 5) P. Schury et al., accepted in Phys. Rev. C
- 6) M. Wada et al, " Slow RI-beams from projectile fragment separators", Nucl. Instrum. Meth B204, 570, 2003. and T. Sonoda et al., "Development of a gas cell-based laser ion source for RIKEN PALIS", Hyp. Int. 216, 103, 2013.
- 7) H. Miyatake, presented in the KEK-PIP Briefing, May 16, KEK Tsukuba;
<https://kds.kek.jp/indico/event/21292/contribution/10/material/slides/0.pdf>
- 8) SSRI-PNS_contact@kek.jp

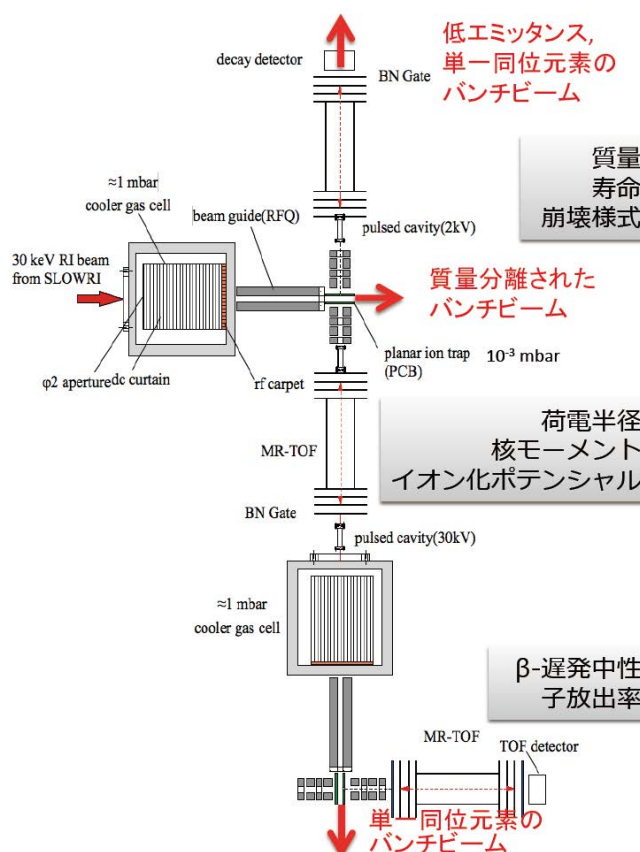


Fig. 6 Pure RI spectroscopy line (under discussion).

フッ素ドープ酸化スズ薄膜の ^{57}Mn 発光メスバウアースペクトル

^{57}Mn Emission Mössbauer Spectra of F Doped SnO_2 Film

¹アイスランド大、²東理大、³ILL/CERN、⁴ヨハネス・ケプラー大、⁵ウィットワタースランド大、⁶ダーバン工大、

⁷パリス・アスロ大、⁸カザルス大、⁹ブルガリア・アカデミー、¹⁰デンマーク工大

H. P. グンラウグソン¹、野村貴美²、K. ジョンソン³、A. T. マーテン・ローンゴ⁴、H. マセンダ⁵、

V. メイソンド⁶、D. ナイドウ⁵、J. シェル³、I. ウンゾータ⁷、バルス・ラム^{6,8}、H. ギイスラソン¹、

P. B. クラストフ⁹、T. E. モーホルト¹⁰、S. オラップソン¹、B. キュイ¹

H. P. Gunnlaugsson¹, K. Nomura², K. Johnston³, A. T. Martin-Luengo⁴, H. Masenda⁵, V. Masondo⁶,
D. Naidoo⁵, J. Schell³, I. Unzueta⁷, K. Bharuth-Ram^{6,8}, H. Gislason¹, P. B. Krastev⁹, T. E. Mølholt¹⁰,
S. Olafsson¹, and B. Qi¹,

¹Univ. Iceland, Icel., ²Tokyo Univ. Science, ³Ph. Dept, ISOLDE/CERN, ⁴Johannes Kepler Univ., Austria,

⁵Univ. Witwatersrand, S. Africa, ⁶Durban Univ. Tech., S. Africa, ⁷Univ. Pais Vasco, Spain,

⁸Univ. KwaZulu-Natal, S. Africa, ⁹Bulgarian Acad. Sci., Bulg., ¹⁰DTU Nutech, Denm.

1. INTRODUCTION

It is well known that fluorine doped tin oxide (FTO) is so superior to tin oxide (SnO_2) as a transparent and electric conductive film with heating resistance. FTO film can be applied to solar cell devices and hydrogen generation electrodes for photocatalysis, whereas SnO_2 has been used as various gas sensors by adding catalysts because SnO_2 is sensitive to flammable gas over room temperature (RT) because the electric conductivity of SnO_2 changes easily by reacting the oxygen of SnO_2 with flammable gas [1, 2]. The H_2 gas sensing mechanism of SnO_2 , Mn and Ni doped SnO_2 with Pd catalysis were studied by ^{119}Sn conversion electron Mössbauer spectrometry (CEMS) [3].

Recently, the semiconductors with a wide band gap are expected to show RT ferromagnetism as spintronics materials by magnetic ion doping [4]. Fe-doped SnO_2 thin films showed the RT ferromagnetism [5]. In order to explain the ferromagnetism observed in SnO_2 , Coey and co-workers developed the model of charge-transfer based dilute ferromagnetic [6, 7]. Some powders of sol-gel synthesized Fe doped SnO_2 also showed the RT ferromagnetism of non-precipitated magnetic materials [8].

When SnO_2 films were implanted with ^{57}Fe at substrate temperatures of RT and 300°C [9], the implanted Fe species existed as Fe(II) and Fe(III) in SnO_2 films, whereas a part of Sn(IV) in SnO_2 film was reduced to Sn(II) in the implanted surface. The implanted sample at RT and the post-annealed sample at 500°C did not show any Kerr effect, but the sample implanted with 1×10^{17} Fe ions/ cm^2 at substrate temperature of 300°C showed Kerr effect although magnetic sextets were not clearly observed in the ^{57}Fe CEMS spectra. The Kerr effect disappeared after annealing. It suggests that the number of magnetic defects produced by ion implantation decreases by annealing. In the case of SnO_2 film implanted with 5×10^{16} Fe ions/ cm^2 at RT, a small intensity of magnetic relaxation peaks appeared in Fe CEMS spectra. It is worth to note that the magnetic relaxation peaks appear easily at low dose of ^{57}Fe ion implantation. It suggests that the dilute magnetism is related with defects between Fe^{3+} ions.

However, in the case of Fe implanted SnO_2 film at the substrate temperature of 500°C , the clusters of magnetite precipitated was clearly detected by ^{57}Fe CEMS [10]. Thus the magnetic origins of Fe doped SnO_2 based semiconductors are divided into two categories: Fe species incorporated into crystal SnO_2 lattice and magnetic materials precipitated at relatively high temperatures. The dilute magnetism of ^{57}Fe doped SnO_2 by depending on the preparation conditions were reviewed [11].

The structural, magnetic, and hyperfine properties of Fe-doped SnO_2 for different concentrations and distributions of the Fe atoms and oxygen vacancies in the rutile SnO_2 host has been studied by *ab initio* calculations [12]. The *ab initio* calculations showed that two Fe ions sharing an oxygen vacancy are

coupled ferromagnetically, forming a bound magnetic polaron (BMP), and that two neighbor BMPs are aligned antiparallel to each other. Electron doping plays a fundamental role mediating the magnetic coupling between the BMP inducing ferromagnetic alignment between the BMPs.

On the other hand, Fe is incorporated as Fe^{3+} state in pure tin oxide (SnO_2) [13], but is of particular importance to identify whether doping can be used to manipulate the charge states of Fe in Fe-doped SnO_2 . It is also important to study as dilute Fe probe on the different properties between FTO and SnO_2 as described above. We have measured the online ^{57}Mn emission Mössbauer spectroscopy (eMS) spectra of SnO_2 film doped with extremely dilute concentrations of Fe ($\sim 5 \times 10^{-4}$ at.%) [14].

Here we show eMS results of fluorine doped SnO_2 (FTO) by implantation of ^{57}Mn , and clarify the difference of SnO_2 and FTO films doped with extremely dilute concentrations of Fe ($\sim 4 \times 10^{-4}$ at.%).

2. EXPERIMENTAL

In this experiment, FTO coated substrate glasses (1mm in thickness) (Solaronix co.) were used for implantation of ^{57}Mn . The electric resistance of FTO film is $10 \text{ } \Omega/\text{cm sq.}$

Beams of ^{57}Mn ($T_{1/2} = 1.45 \text{ min.}$) ions were produced at the ISOLDE facility at CERN by 1.4 GeV proton-induced fission in a heated UC_x target, selected by laser ionization [15], and accelerated to 50 keV. The ^{57}Mn ions were implanted into FTO sample heated from the backside with a halogen lamp. Around $10^{12} \text{ } ^{57}\text{Mn}/\text{cm}^2$ were implanted, corresponding to local concentration of about 4×10^{-4} at.%. Implantation took place at 30° relative to the sample surface normal and eMS spectra were measured at 60° emission angle relative to the sample surface normal with a Parallel Plate Avalanche Detector (PPAD) equipped with stainless steel electrode enriched in ^{57}Fe [16]. The system was calibrated relatively to the eMS spectra of ^{57}Fe in $\alpha\text{-Fe}$ at room temperature.

The Mössbauer spectra obtained of FTO (Fig. 1) have been analysed in terms of the same components used for the analysis of the Mössbauer spectra of SnO_2 [14]: A asymmetric doublet labelled Fe(II) assigned to high spin Fe^{2+} , a symmetric doublet labelled Fe_x , that was tentatively assigned to interstitial Fe in [14] and a magnetic hyperfine field distribution assigned to high spin Fe^{3+} showing slow paramagnetic relaxations, analysed in terms of the EmpBT model [17, 18], where the spin-relaxation rate was assumed to follow a T^2 temperature dependence as expected for Raman process in the temperature range of the data obtained here.

The spectra were analysed using the Vinda program [19]. In the final simultaneous analysis, the isomer-shift of Fe_x was set to follow the second order Doppler shift with temperature and temperature independent linewidth.

3. RESULTS

Mn-57 eMS spectra are shown in Fig. 1. The Gaussian broadening of the left hand leg of Fe(II) is larger than of the right hand leg, as evident from the spectrum obtained at room temperature (cf. Fig. 1). However, due to cross-talk with the Fe_x component at higher temperatures, it is difficult to evaluate the asymmetry accurately. In the final analysis, the broadening of the right hand leg was assumed to be proportional to the broadening of the left hand leg.

The central velocity of the Fe(II) component (Fig. 2) shows a complicated behaviour. The data obtained in SnO_2 below room temperature is consistent with $\delta_{\text{FT}} = 0.885(5) \text{ mm/s}$ while the data obtained above room temperature gives $\delta_{\text{FT}} = 0.79(2) \text{ mm/s}$ [14]. The data obtained in FTO, suggests $\delta_{\text{FT}} = 0.84(1) \text{ mm/s}$ at RT, while there is a gradual shift of the line towards $\delta_{\text{FT}} = 1.02(1) \text{ mm/s}$ at 713 K. This value is similar to the value $\delta_{\text{FT}} = 1.01(1) \text{ mm/s}$ obtained by Nomura et al. [9] after $10^{17} \text{ } ^{57}\text{Fe}/\text{cm}$ implantation of SnO_2 films and annealing at 500°C .

The transition in SnO_2 at $\sim 330 \text{ K}$ was interpreted as due to dissociation of Mn- V_O pairs as evidenced by the decrease of Fe^{2+} at this stage [14]. Presumably, the data obtained here in FTO is above this transition.

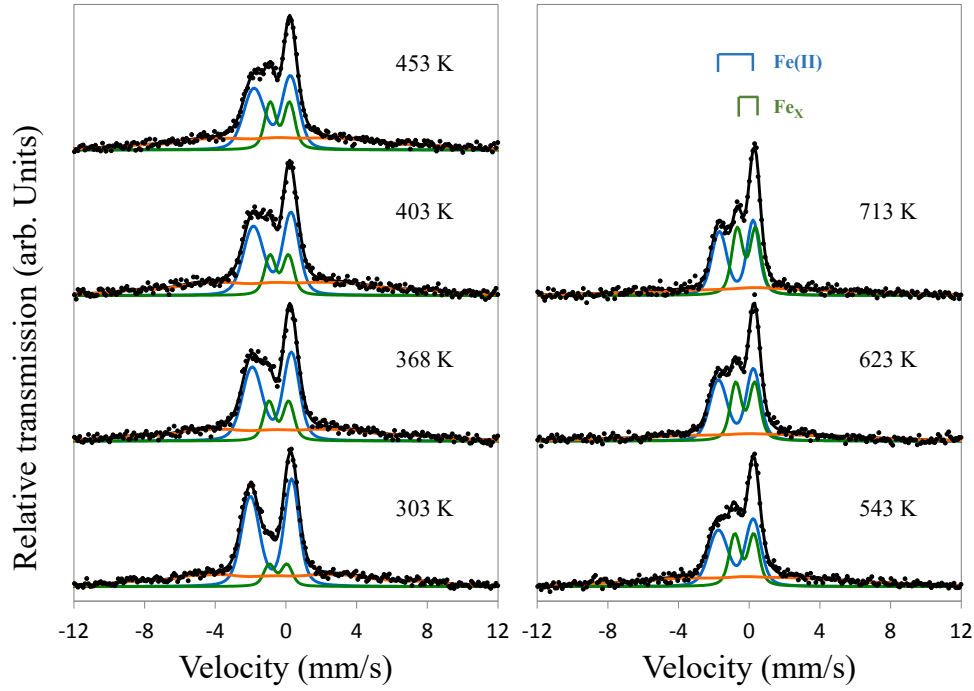


Fig. 1: ^{57}Fe eMS spectra obtained after implantation of ^{57}Mn into FTO samples at the temperatures indicated. The solid lines show the fitting components and their sum. The doublet components in the spectrum obtained at 713 K are indicated with a bar diagram.

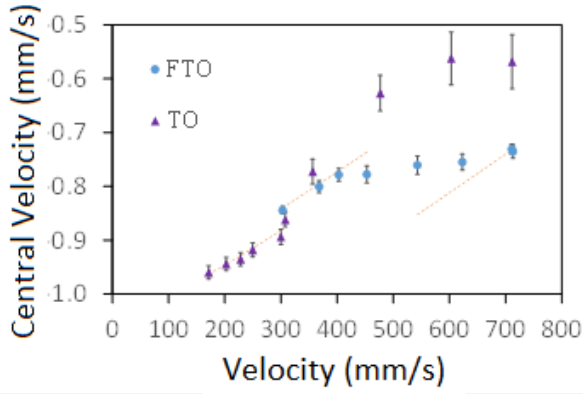


Fig. 3: Quadrupole splitting of Fe(II) in TO (SnO_2) and FTO as a function of temperature.

Fig. 2: Central velocity of the Fe(II) component (negative isomer-shift) as a function of temperature. SnO_2 (TO) data stems from [14]. The dashed lines show different second order Doppler (SOD) shift trends.

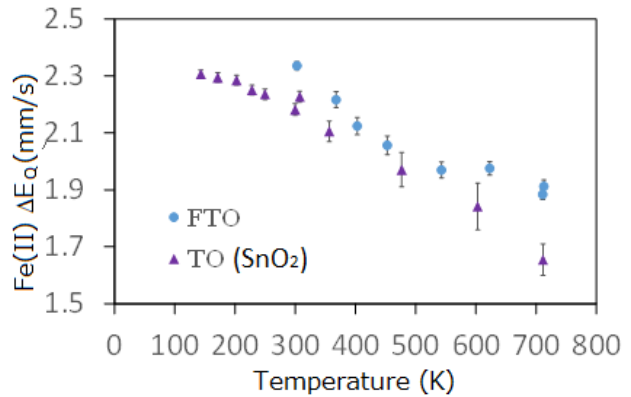


Fig. 4: The additional Gaussian broadening (subtracting the intrinsic linewidth of the detector) of the right hand leg of the Fe(II) component as a function of temperature. The additional Gaussian broadening of the left hand leg was found to be 40(5) % higher than the right hand leg.

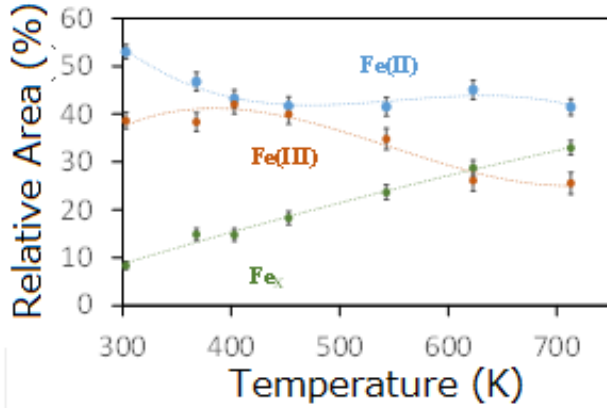
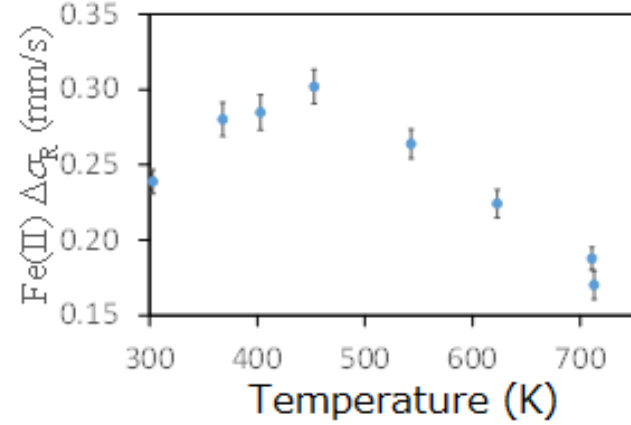


Fig. 5: Relative area of the fitting components in FTO as a function of temperature. The dashed lines are to guide the eye.

The quadrupole splitting of Fe(II) (Fig. 3) is slightly higher in FTO than in SnO₂, but in both cases shows a decrease as expected for temperature dependent population of 3d orbitals as expected for high spin Fe²⁺. The line-width of Fe(II) shows non-straight forward behaviour with temperature, rising to ~450 K, thereafter falling to ~0.17 mm/s at 713 K.

The isomer shift of Fe_X is $\delta_{RT} = 0.44(1)$ mm/s and the quadrupole splitting is temperature independent in the range from 300 to 713 K with $\Delta E_Q = 1.06(2)$ mm/s. These values are indistinguishable from those obtained for the Fe_X component in SnO₂, which had $\delta_{RT} = 0.42$ mm/s and quadrupole splitting that seemed to go from $\Delta E_Q = 1.1(1)$ mm/s at room temperature to $\Delta E_Q = 0.9(1)$ mm/s at 711 K [14]. The additional Gaussian broadening (subtracting the intrinsic linewidth of the detector system) of Fe_X was determined $\Delta\sigma = 0.13(1)$ mm/s, which is higher than that found in SnO₂, but still much narrower than that of Fe(II). The relative areas of the fitting components in FTO (Fig.5) show completely different behaviour than previously reported in SnO₂ [14].

In SnO₂ film, there was a sharp annealing stage at around 330 K where the area fraction of the Fe(II) component was lowered, and the area fraction of Fe(III) increased. The area fraction of Fe_X was ~5% below room temperature, and increased to ~15% at 711 K. The absolute area in FTO shows no features, and the Debye temperature of 400 K is consistent with Debye model.

4. DISCUSSION

It is expected that F replacing oxygen atom would behave as a donor [20]. This would stabilize Fe^{2+} over Fe^{3+} , which is supported by the data obtained here. At $T > 600$ K, the area ratio of $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ in FTO is ~ 1.4 , while it is ~ 0.2 in SnO_2 [14].

The temperature dependence of the isomer-shift (Fig. 2) and linewidth (Fig. 4) of the Fe(II) component can be explained by the presence of Fe^{2+} in three distinct environments:

$\text{Fe}^{2+}\text{-V}_\text{O}$: Damage sites characterized by $\delta_{\text{RT}} = 0.885(5)$ mm/s, where the $2+$ charge state is stabilized by the presence of oxygen vacancies. This is the dominating site at temperatures below room temperature in SnO_2 .

Fe_D^{2+} : Damage sites that does not anneal above 330 K in SnO_2 , characterized by $\delta_{\text{RT}} = 0.79(2)$ mm/s, the dominating component in FTO around room-temperature.

Fe_S^{2+} : Substitutional high-spin Fe^{2+} characterized by $\delta_{\text{RT}} = 1.02(1)$ mm/s, stabilized by F donors, and is the site observed at high temperatures in FTO.

At room temperature in FTO, the spectrum is dominated by the Fe_D^{2+} , and as the temperature is increased, the Fe_S^{2+} component dominate the spectrum obtained at 713 K. In the middle of the temperature range, both components are present. This results in broadening due to mismatch of the hyperfine parameters in the temperature range where the two components are present as shown in Fig. 4.

In Ref.[14], the Fe_X component was interpreted as due to interstitial Fe owing to the $\langle E_\text{R} \rangle = 40$ eV recoil imparted on the daughter ^{57}Fe in the β^- decay of ^{57}Mn despite the fact that the area fraction increased from $\sim 5\%$ at room temperature to $\sim 14\%$ at ~ 700 K. In FTO film, the area fraction of Fe_X increases to $\sim 33\%$ that is inconsistent with recoil produced interstitial Fe. From Fig.5, it is also considered that about 10 % of Fe(II) components change into Fe_X fraction by oxidation and about 10% parts of the relaxation Fe(III) components change into the paramagnetic parts of Fe(III) with the increase of temperature.

However, the temperature independent quadrupole splitting could suggest low-spin iron species, and specifically consistent with Fe^{2+} with $S=1$ state. It is not clear still what could stabilize low spin Fe^{2+} state in FTO.

The intrinsic linewidth of Fe(III) seems considerably higher in FTO than in SnO_2 (compare the RT spectrum in Fig. 1 to the RT spectrum in Ref. [14]). This could suggest that the Fe(III) component in FTO is stabilized by defects causing broadening of the spectral lines, while defect free FTO contains Fe^{2+} . This is in accordance with the conclusions above.

The main conclusion of this work is that fluorine doping of tin-oxide gives rise to Fe^{2+} instead of Fe^{3+} . Part of the iron (33% by spectral area at 713 K) is found in different form, possibly as a low spin Fe^{2+} . These findings suggest that it is possible with moderate F doping in SnO_2 to control the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio to test the hypothesis of charge transfer ferromagnetism in SnO_2 .

References

- [1] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Transparent conductors –a status review", *Thin Solid Films*, 102, 1-46 (1983).
- [2] K. Nomura, Y. Ujihira, S.Sharma, A. Fueda, T. Murakami: Gas sensitivity of metal oxide mixed tin oxide films prepared by spray pyrolysis, *J. Materials Science* 24, 937-941(1989)
- [3] S.S.Sharma, K.Nomura,Y. Ujihira: Characterization of tin oxide films prepared as gas sensors by conversion electron Mössbauer spectrometry, *J. Materials Science* 26, 4104-4109 (1991)
- [4] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura: Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, *Phys. Rev. B* **63**, 195205 (2001).
- [5] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald and M. Venkatesan: Ferromagnetism in Fe-doped SnO_2 thin films, *Appl. Phys. Lett.* 84, 1332 (2004)

- [6] J. M. D. Coey, K. Wongsaprom, J. Alaria, M. Venkatesan: Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 134012 (2008)
- [7] J. M. D. Coey, P. Stamenov, R. D. Gunning, M. Venkatesan, K. Paul: Ferromagnetism in defect-ridden oxides and related materials, *New J. Phys.* 12, 053025 (2010)
- [8] K. Nomura, C. Barrero, J. Sakuma, and M. Takeda: Room-temperature ferromagnetism of sol-gel-synthesized $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ powders, *Physical Review B*, 75, 184411 (2007)
- [9] Kiyoshi Nomura, Helfried Reuther: Nano-structure analysis of Fe implanted SnO_2 films by ^{57}Fe and ^{119}Sn CEMS, *Hyperfine Interact.*, 191, 159–165, (2009)
- [10] K. Nomura, S. Iio, Y. Hirose, H. Reuther, A. Nakanishi: Magnetic behavior and DCEMS study of SnO_2 films implanted with ^{57}Fe , *Hyperfine Interact.*, 217, 37–43 (2013)
- [11] K. Nomura: Magnetic Properties and Oxygen Defects of Dilute Metal Doped Tin Oxide Based Semiconductor, *Croat. Chem. Acta*, 88, 579–590 (2015)
- [12] A.M. Mudarra Navarro, L.A. Errico, A.F. Cabrera, M. Weissmann, K. Nomura and C.E. Rodríguez Torres: Ab initio study of the ferromagnetic response, local structure and hyperfine properties of Fe doped SnO_2 , *J. Phys. Chem. C*, 119, 5596–5603 (2015)
- [13] V. G. Bhide, S. K. Date: Mössbauer effect for ^{57}Fe in SnO_2 , *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 2397–2407 (1969)
- [14] H. P. Gunnlaugsson, K. Nomura, T. E. Mølholt, S. Shayestehaminzadeh, K. Johnston, R. Mantovan, H. Masenda, M. Ncube, K. Bharuth Ram, H. Gislason, G. Langouche, D. Naidoo, S. Ólafsson, G. Weyer, the ISOLDE Collaboration: Characterization of Fe States in Dilute ^{57}Mn implanted SnO_2 , *Hyperfine Interact.* 226, 389–396 (2014).
- [15] V. N. Fedoseyev, K. Bätzner, R. Catherall, A. H. M. Evens, D. Forkel-Wirth, O. C. Jonsson, E. Kugler, J. Lettry, V. I. Mishin, H. L. Ravn, G. Weyer, and the ISOLDE Collaboration, *Nucl. Instr. Meth. B* 126, 88 (1997).
- [16] G. Weyer: In Mössbauer Effect Methodology, Gruverman, I.J., Seidel, C.W. (editors), vol. 10, p. 301. Plenum, New York (1976).
- [17] T.E. Mølholt, R. Mantovan, H.P. Gunnlaugsson, D. Naidoo, S. Ólafsson, K. Bharuth-Ram, M. Fanciulli, K. Johnston, Y. Kobayashi, G. Langouche, H. Masenda, R. Sielemann, G. Weyer and H.P. Gislason, Observation of spin-lattice relaxations of dilute Fe^{3+} in MgO by Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interact.*, 197 (2010) 89–94,
- [18] T. E Mølholt, H. P. Gunnlaugsson, K. Johnston, R. Mantovan, H. Masenda, S. Ólafsson, K. Bharuth-Ram, H. P. Gislason, G. Langouche, G. Weyer and the ISOLDE Collaboration: Spin-lattice relaxations of paramagnetic Fe^{3+} in ZnO , *Physica Scripta*, T148 (2012) 014006,
- [19] H. P. Gunnlaugsson: Spread sheet based analysis of Mössbauer spectra, *Hyperfine Interact.* 237, 79–(2016).
- [20] Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West and J. Boardman: “Electrical and optical properties of fluorine doped tin oxide thin films prepared by magnetron sputtering”, *Coatings*, 4, 732–746 (2014).

Na₂RuO₃ の ⁹⁹Ru メスバウアー分光

⁹⁹Ru Mössbauer Spectroscopy of Na₂RuO₃

電通大院¹, 理研仁科センター², 東大院工³

高橋賢也¹, 小林義男^{1,2}, 羽場宏光², 大久保将史³, 上野秀樹²

K. Takahashi¹, Y. Kobayashi^{1,2}, H. Haba², M. Okubo³, and H. Ueno²

¹Univ. Electro-Commun.

²RIKEN NISHINA Center.

³Univ. Tokyo.

1. はじめに

ルテニウム酸ナトリウム (Na₂RuO₃) は Na イオン電池の電極材料の一つであり、Li イオン電池に代わる次世代電池として注目されている。背景には、Na が天然からの供給源が豊富で入手しやすいことが理由となり、Na イオン電池の電極材料の研究は近年盛んに行なわれている。

Na₂RuO₃ の結晶構造は、焼成時間や温度の条件により、2つの結晶構造、ordered 型と disordered 型、を取ることが報告されている[1,2]。基本的に2つともに Ru⁴⁺と O²⁻からなる八面体が二次元に広がり、その層間に Na⁺が侵入する層状構造を形成するが、RuO₆ の Ru サイトに Na⁺が規則的に位置する ordered 型と、不規則な配置となるのが disordered 型である (Fig. 1)。温度 850°C で 12 時間焼成した場合は disordered-Na₂RuO₃ となり、一方、同じ焼成温度でも焼成時間を 48 時間と長くすると ordered-Na₂RuO₃ を得ることができる。Ru と Na がランダムに入っている disordered 型の方が、電極材料として優れていることが Boisse らによって報告された[2]。本研究では、充放電時における物性を知る上での基礎知見を得ることを目的として、Ru に対して Na 量を欠損した試料を作製し、⁹⁹Ru メスバウアー分光法と X 線回折を行なったので報告する。

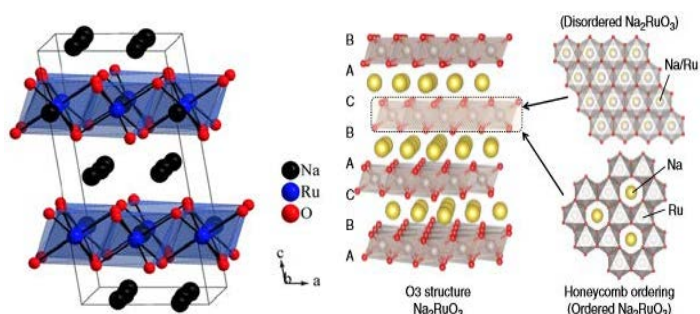


Fig. 1. Crystal Structure of Na₂RuO₃. The left is ordered-Na₂RuO₃[1] and the right is disordered-Na₂RuO₃[2].

Table. 1 Preparation of Na/Ru ratios and sintering periods.

Na : Ru比	48時間焼成		12時間焼成	
	焼成時間 / h	質量 / mg	焼成時間 / h	質量 / mg
2 : 1	49.7	980	12.2	894
1.5 : 1	47.4	931	13.5	925
1 : 1	48.1	943	12.6	941
0.5 : 1	48.4	913	12.1	872
0.2 : 1	-	-	12.9	869

2. 実験

2.1. 試料作製

酸化ルテニウム RuO₄ と炭酸水素ナトリウム NaHCO₃ を Table 1 の Na:Ru 比 (at. %) でそれぞれ秤量して、メノウ乳鉢を用いてアセトンを加えながら十分に粉碎混合

した。これを錠剤成型器でペレットにした後、アルゴン気流中 850℃で焼成した。それぞれ 48 時間と 12 時間の焼成した後メノウ乳鉢で粉碎して、X 線回折と ^{99}Ru メスバウアー分光による材料評価を行なった。

2.2. ^{99}Ru メスバウアー分光

Fig. 2 に ^{99}Ru の壊変図を示す。 ^{99}Ru メスバウアー分光実験は、親核 ^{99}Rh の半減期が 15 日と短いので重イオン加速器で生成する必要があること、加えて、メスバウアー γ 線のエネルギーが 89.7 keV と高いために線源吸収体ともに液体ヘリウム温度に冷却しなければならない等の実験的困難さがともなう[3]。

線源は、富化した金属 ^{99}Ru 粉末 60mg を理研 AVF サイクロロンで、24 時間陽子照射を行い $^{99}\text{Ru}(p,n)^{99}\text{Rh}$ 反応により作製した[4]。Fig. 3 に照射後 3 日間冷却した後に取り出した ^{99}Rh 線源を用いて、金属 Ru を測定したメスバウアースペクトルを示す。スペクトルは、1 成分の線幅の狭いローレンツ曲線 ($\Gamma = 0.30(1) \text{ mm/s}$) でフィッティングすることができたことから、実験で十分に使用できることを確認した。

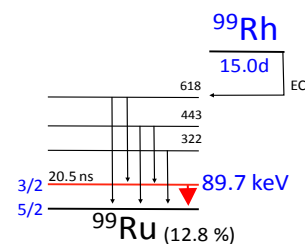


Fig. 2. Decay scheme of ^{99}Ru .

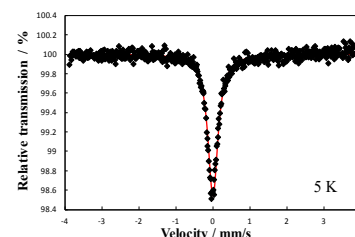


Fig. 3. ^{99}Ru Mössbauer spectrum of Ru metal at 5 K.

3. 結果と考察

3.1. X 線回折パターン

Fig. 4 に Table 1 の条件で焼成した試料の X 線回折パターンを示す。 Na_2RuO_3 の化学量論的組成から Na 量を減少させることにより、48 時間焼成では Na/Ru 比が 1 より小さくなった場合、12 時間焼成では 1.5 以下の Ru rich になった場合に明らかな結晶構造の変化が見てとれた。

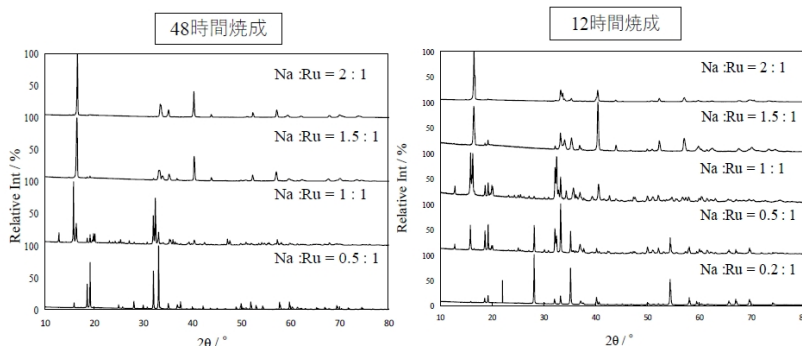


Fig. 4. X-ray powder patterns of Na-Ru oxides obtained by sintering for 48 h and 12 h, respectively.

(i) Na : Ru = 2 : 1

48 時間焼成した試料は、ordered- Na_2RuO_3 のみの single phase となることが示された。一方、12 時間焼成した試料では、 Na_2RuO_3 ではあるが ordered 型と disordered 型が生成していることが示された。

(ii) Na : Ru = 1.5 : 1

Ru の原子数に対して Na を減少させたところ、焼成時間にかかわらず Na_2RuO_3 に加えて NaRu_2O_4 の生成が確認された。 NaRu_2O_4 は、 RuO_6 八面体の稜を共有して広がる間隙に Na イオンが位置する三次元構造となる[5]。XRD の回折ピークの強度比から NaRu_2O_4 の生成割合は、48 時間の焼成では～5%程度、12 時間の焼成では～13%程度とそれぞれ見積もられた。

(iii) Na : Ru = 1 : 1

Na : Ru 比 (at. %) を等量として混合して焼成した試料では、焼成時間に関係なく層状構造をとる Na_2RuO_3 の生成は認められず、 NaRu_2O_4 と $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$ の 2 相の混合物となった。 $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$ は、O 原子が Ru の周囲に 4 配位した RuO_4 を形成し、その間隙に Na イオンが位置する構造をもつ[6]。XRD の結果から、48 時間焼成では $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$ が 95 % を占め残りが NaRu_2O_4 であった。12 時間焼成では $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$ は 70 %、 NaRu_2O_4 が 30 % であった。この混合比で仕込んで焼成して得られた試料だけが、主成分として $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$ であった。

(iv) Na : Ru = 0.5 : 1

48 時間焼成した試料は、 NaRu_2O_4 が 87 % を占め、原料で未反応の RuO_2 が 13 % 残っていた。12 時間焼成では、 NaRu_2O_4 が 46 %、原料で未反応の RuO_2 が 27 %、 $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$ が 27 % と見積もった。

Na/Ru 比を変えて Na 原子数を減少させると、焼結して得られる Ru 酸化物の結晶構造は 2 次元層状構造から 3 次元構造へと変化していく傾向が見られた。Na 原子数が Na : Ru = 1 : 1 を下回ると、層状構造を保てなくなることが XRD から明らかとなった。各試料を構成する化合物の組成式と仕込み量と比べると、Na と Ru の比が一致せず Na 量が足りない。焼成により Na イオンが消失して、仕込み量の組成比から逸脱することが考えられた。

3.2. ^{99}Ru メスバウアー分光

Fig. 5 に各試料の ^{99}Ru メスバウアースペクトルを示す。それぞれのスペクトルは、第ゼロ近似として平均化した一成分の非対称ダブルレットとして解析した。各成分が焼成時間に関わらず Na_2RuO_3 の共鳴吸収強度が他と比較して小さいことがわかる。無反跳分率が小さいことは、二次元層状を形成する RuO_6 が single layer であることや Na イオンが RuO_6 層間から脱離しやすい環境にあることを示唆している。

Na : Ru = 1 : 1 を混合焼成した試料のスペクトルの共鳴吸収強度が最も小さくなった。主成分である $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$ は、Ru 原子の配位構造が、 RuO_4 四面体であるが、この結晶構造が関係しているのかどうかについてはさらなる検討が必要である。Na に対する Ru 量を過剰にした場合には、三次元構造をとる NaRu_2O_4 と RuO_2 が主となるために無反跳分率が大きくなったためであると考えている。

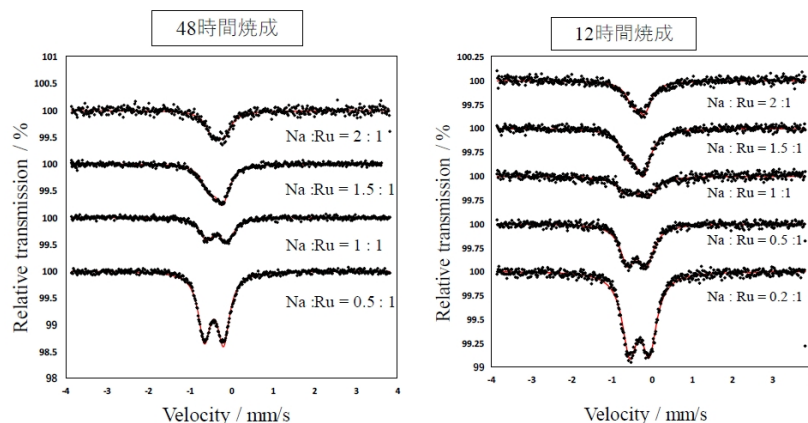


Fig. 5. ^{99}Ru Mössbauer spectra of Na-Ru oxides obtained with various Na/Ru ratios measured at 5 K.

Fig. 6 に、Na/Ru 比に対する四極子分裂 ($Q.S.$) と異性体シフト ($I.S.$) の値の変化を示した。焼成時間とはほぼ無関係に、 $I.S.$ は -0.40 mm/s 付近の値となり、Ru の原子価状態は +4 価であることを示した。Ru は、酸化物中では +2 から +5 までの多様な酸化数をとるが、Na/Ru 比を変化しても安定酸化数は +4 価となった。その $I.S.$ の値は、若干ではあるが Na 量の増加に

ともない増加する傾向を示した。このことは、XRD で見られた NaRu_2O_4 の生成と矛盾しない。Na/Ru 比に対する四極子分裂の結果では、Na 量が少ない試料で電場勾配が大きく、化学量論になる Na_2RuO_3 が最小となった。RuO₆ の歪みは Na 量に依存して変化することが明らかとなった。

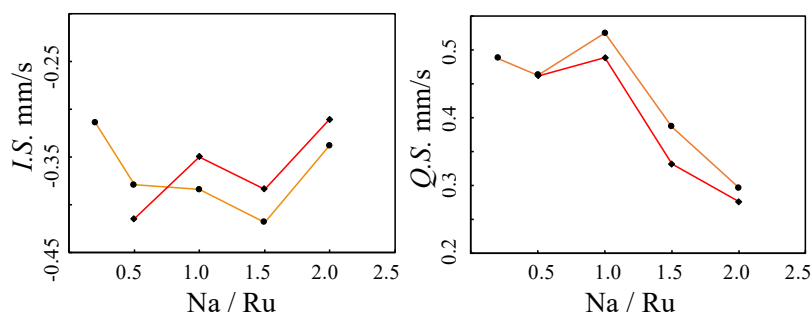


Fig. 6. The relation between Na/Ru ratios and the isomer shifts and the quadrupole splittings of Ru atoms. Red shows the samples obtained by sintering for 48 h, and yellow shows those for 12 h, respectively.

4. まとめ

Na イオン電池の電極材料として応用が期待されている二次元層状構造をもつ Na_2RuO_3 とこれを基に Na/Ru 比 (at. %) を変えた Na-Ru 酸化物を焼成した。合成した酸化物試料を評価するために、 ^{99}Ru メスバウアー分光と X 線回折を行なった。 Na_2RuO_3 では、焼成時間により Ru と Na が規則性をもって配置する ordered 型とランダム配置をする disordered 型となることを確認した。Ru に対する Na 量を減少すると、二次元層状構造から RuO₆ 八面体が 3 次元性を帯びた配列となる結晶構造をとるが、 NaRu_2O_4 や $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$ の Ru⁴⁺ で安定な酸化数となることが示された。Na 量の増減による Ru の電子密度や電場勾配の変化が、電池材料における Na イオンの出入りの評価へつなげることが今後の課題と考える。

参考文献

- [1] K. M. Mogare, “New Ternary and Quaternary Metal Oxides of Ruthenium and Osmium”, *Thesis of Univ. Stuttgart* (2006).
- [2] B. M. de Boisse, *et al.*, *Nature Commun.*, doi10.1038/ncomms11397 (2016).
- [3] O. C. Kistner, *Phys. Rev.*, 144, 1022 (1966).
- [4] Y. Kobayashi *et al.*, *Inorg. Chem.*, 31, 4570 (1992).
- [5] K. A. Regan *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 179, 195 (2006)
- [6] G. Cao *et al.*, *Phys. Rev.*, 53, 12215 (1996).

溶媒中に懸濁した鉄化合物微粒子のレーザー照射による反応

Reactions of Iron Compound Particles Suspended in a Solvent by Laser Irradiation

東理大理¹、電通大²、理研³

天笠翔太¹、西田直樹¹、小林義男^{2,3}、山田康洋¹

S. Amagasa¹, N. Nishida¹, Y. Kobayashi^{2,3}, and Y. Yamada¹

¹Tokyo Univ. of Science

²The University of Electro-Communications

³RIKEN

1. はじめに

液中レーザーアブレーション法を用いると高融点の物質を出発物質としても簡単に微粒子を生成することができる。水中で金属鉄をレーザーアブレーションすると酸化鉄微粒子が生成し[1]、溶媒にエタノールを用いたときには炭化鉄と酸化鉄が同時に生成する [2]。これらの溶媒中には酸素元素が含まれるために、溶媒の分解によって酸素が供給されて酸化鉄が生成したと考えられるが、これまでの液中レーザーアブレーションは大気に解放された溶媒中で行われており、空気酸化が避けられなかった。酸素の影響を避けるために、溶媒に脱気生成した直鎖アルカンを用いて密閉容器中で鉄を液中レーザーアブレーションすると酸化鉄を含まない炭化鉄が生成した[3]。一方、溶媒中に懸濁させた微粒子にレーザー照射を行うと、粒子の凝集[4]や組成変化[5]を起こすことが知られている。これまでの溶媒を静止したまま液中レーザーアブレーションを行った場合には、生成直後の粒子が長時間のレーザー照射によってさらに反応を起こすと考えられる。このため、レーザーアブレーションによって生じた試料 (laser ablation sample; LA) と引き続くレーザー照射によって変化した試料 (laser irradiation sample; LI) を分けて考察する必要がある。LA を得るために溶媒を循環させながらレーザーアブレーションを行い、得られた LA をフィルターで逐次捕集する実験を行った。溶媒循環容器で得られた LA と旧来の溶媒静止容器で得られた微粒子 (LA+LI) を比較したところ粒径と組成に差異が見られた[6]。

ここでは、溶媒循環型容器を用いて生成した微粒子 (LA) と、それらを溶媒へ再懸濁させレーザー照射を行って得られた粒子 (LI) を、メスバウアー分光法、粉末 X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) によってしらべた結果について報告する。

2. 実験

ガラス製の容器にターゲット試料保持台とレーザー集光用凸レンズを取り付け、これにダイヤフラムポンプとフィルター (セルロースアセテート製、孔径 0.45 μm) を接続し、溶媒循環型容器とした。この溶媒循環型容器は大気と遮断されるよう設計した。試料保持台には ^{57}Fe 濃縮した金属鉄を取り付け、予め脱気精製した水またはエタノールを充填した。Nd:YAG レーザーの第二高調波 (Continuum, Surelite I-10, 532 nm, 100 mJ/pulse, 10Hz) を用いて、溶媒を循環させながら 30 分間レーザーアブレーションを行い LA を得た。さらに LA を同様の溶媒へ再懸濁し、レーザー光を集光せずに 3 時

間照射して LI を得た。得られた微粒子(LA と LI)は $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ による透過型メスバウアー分光測定、粉末 X 線回折 (XRD) 、透過型電子顕微鏡 (TEM) により分析した。

3. 結果と考察

Fig.1 に溶媒に水を用いたときの TEM 像を示す。LA (Fig. 1a) は平均粒径が 24 nm の球形粒子と無定形物質が混在して生成した。LI (Fig. 1b) は粒径が 100-500 nm の球形粒子が生成し、LA に比べて無定形物質が減少した。粒径の増大はレーザー光照射により粒子と無定形物質が加熱されて溶融・凝集したためであると考えられる。Fig.2 にそれぞれの XRD パターンを示す。LA では $\alpha\text{-Fe}$ と FeO が生成し、LI では Fe_3O_4 が生成したことが確認できた。Fig.3 に LA のメスバウアースペクトルを示す。293 K では $\alpha\text{-Fe}$ のセクステットと FeO のシングレットが見られ、これらの他にブロードな常磁性ダブレットが見られた。9 K で測定したスペクトルには $\alpha\text{-Fe}$ の他に 3 組のセクステットでフィッティングできた。このうちの 1 つは FeO の磁気分裂によるものであるが、 FeO のメスバウアーパラメーターの文献値 ($\square=1.30 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_{\text{q}}=0.05 \text{ mm s}^{-1}$, $H=38.0 \text{ T}$) [7] に比べて内部磁場が小さくなった。これは微粒子であるために表面の成分が多いためだと考えられる。残り 2 つの磁性成分は Fe_3O_4 によるものと考えられ、室温における常磁性成分はこれらの超常磁性によるものであると考えられる。 Fe_3O_4 は XRD パターンには見られないため、長周期的構造を有しておらず、TEM 像で見られた無定形成分であると考えられる。Fig.4 に LI のメスバウアースペクトルを示す。293 K では Fe_3O_4 の 2 サイトによる 2 組のセクステットと同時にダブレットが見られた。9 K

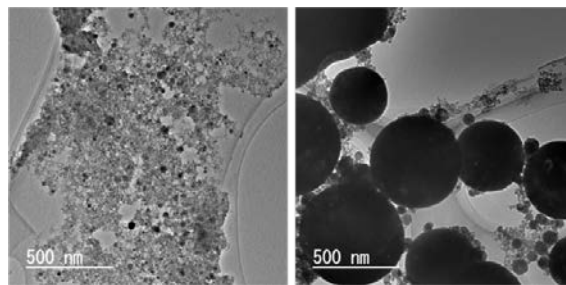


Fig.1 TEM image of the particles produced by (a) laser ablation and (b) laser irradiation in water.

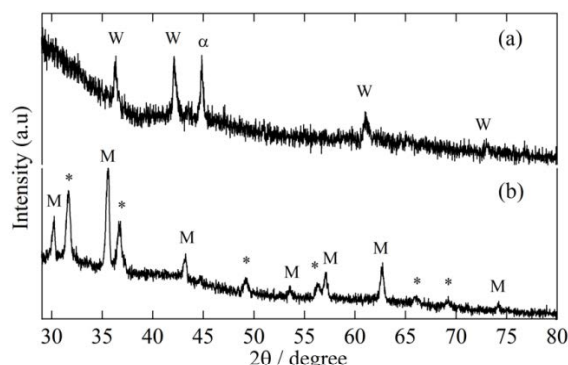


Fig.2 XRD patterns for particles produced by (a) laser ablation and (b) laser irradiation in water. The labels α , W, and M correspond to $\alpha\text{-Fe}$ (PDF#006-0696), FeO (PDF#01-089-0687), and Magnetite (PDF#19-0629). The marks * indicate background of PTFE filter

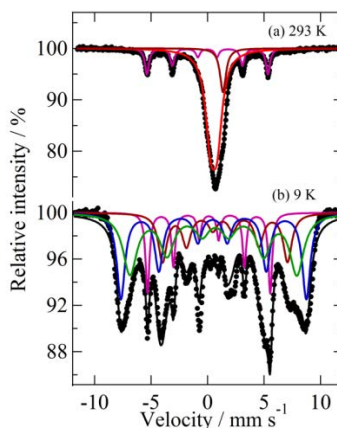


Fig.3 Mössbauer Spectra of nanoparticles produced by laser ablation in water. The spectra were measured at (a) 293 K and (b) 9 K.

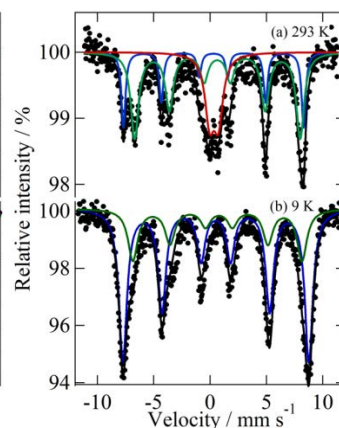


Fig.4 Mössbauer Spectra of nanoparticles produced by laser irradiation in water. The spectra were measured at (a) 293 K and (b) 9 K.

Table 1 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig. 3.

Component	δ mm s ⁻¹	ΔE_Q mm s ⁻¹	H T	Γ mm s ⁻¹	Yields %
(a) α -iron	-0.01(0)	-0.00(0)	33.3(0)	0.43(1)	18.4
FeO	1.45(1)			0.54(2)	11.4
superparamagnetic	0.56(1)	0.58(1)		1.09(1)	70.2
(b) α -iron	0.12(0)	-0.01(0)	33.8(1)	0.41(1)	13.7
FeO	1.45(0)	0.21(1)	34.4(0)	0.92(2)	18.4
Fe ₃ O ₄ (i)	0.49(0)	0.09(1)	51.0(0)	0.87(1)	30.9
Fe ₃ O ₄ (ii)	0.60(1)	-0.17(1)	45.9(1)	1.49(2)	37.0

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

Component	δ mm s ⁻¹	ΔE_Q mm s ⁻¹	H T	Γ mm s ⁻¹	Yields %
(a) Fe ₃ O ₄ (A)	0.31(1)	0.00(2)	49.7(1)	0.43(3)	24.0
Fe ₃ O ₄ (B)	0.65(1)	0.02(2)	45.6(1)	0.84(4)	52.8
superparamagnetic	0.35(2)	0.78(4)		0.99(6)	23.2
(b) Fe ₃ O ₄ (i)	0.52(0)	0.00(1)	51.2(0)	0.85(2)	70.7
Fe ₃ O ₄ (ii)	0.72(2)	-0.14(3)	46.6(2)	1.04(6)	29.3

で測定したスペクトルではダブレットが消失し、2組のセクステットのみでフィッティングができた。Fe₃O₄は本来多数のセクステットとなるはずであるが、スペクトルの線幅が広く、分離することが困難であるため、2成分でフィットした。293 Kで測定したスペクトルのダブレットはFe₃O₄の超常磁性によるものであり、TEM像 (Fig. 1b) に見られた無定形物質によるものであると考えられる。レーザーアブレーションで生成した α -FeとFeO (LA) は水中でのレーザー照射により粒子が加熱され、凝集と同時に表面で水と反応し、Fe₃O₄ (LI) へ酸化されたことが明らかとなった。

Fig.5に溶媒にエタノールを用いたときのTEM像を示す。LA (Fig. 6a) は平均粒径18 nmの球形粒子と無定形物質が混在して生成した。LI (Fig. 6b) は粒径が20-100 nmの粒子であり、LAに比べて無定形物質が減少したが、溶媒に水を用いたときに比べて無定形物が多く残っている。この無定形物質は鉄と炭素が主成分であり、粒子と同時に凝集は起こるが、粒子を形成する炭化鉄は一般的に炭素含有量が多くなるほど不安定であるため、過剰な炭素は粒子形成に関与しないのだと考えられる。Fig.6にはそれぞれのXRDパターンを示す。LAとLIの両方でFe₃Cが生成し、LIではFeOも見られた。Fig.7にLAのメスバウアースペクトルを示す。293 Kと11 KのどちらにおいてもFe₃Cのセクステットのみではフィットできず、他にFe₃Cに比べて内部磁場の小さい成分 ($\square=0.29(3)$ mm s⁻¹, $\Delta E_Q=0.04(5)$ mm s⁻¹, $H=19.8(3)$ T (11 K)) と大きい成分 ($\square=0.31(2)$ mm s⁻¹, $\Delta E_Q=0.01(3)$ mm s⁻¹, $H=29.4(2)$ T (11 K)) が現れた。内部磁場が小さい成分は、そのパラメーターからFe₇C₃と帰属される。Fe₇C₃は4つのサイトが存在するは

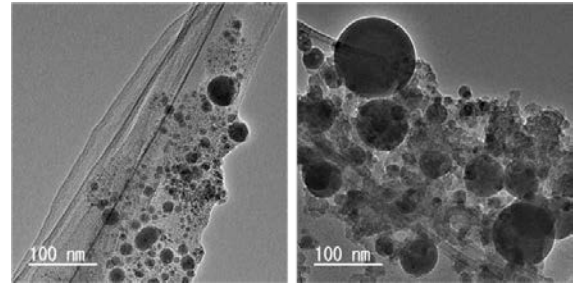
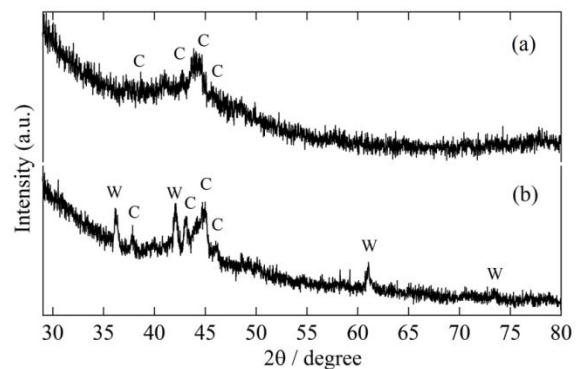


Fig.5 TEM image of the particles produced by (a) laser ablation and (b) laser irradiation in ethanol.

Fig.6 XRD patterns for particles produced by (a) laser ablation and (b) laser irradiation in ethanol. The labels C and W correspond to Fe₃C (PDF #00-0350772) and FeO (PDF#01-089-0687).

ずであるが、強度が小さく、それらを分離することは困難であった。内部磁場の大きい成分については、理論計算による計算値のみが報告されている γ'' -Fe₄C のメスバウアーパラメーターと近い値を示した[8]。 γ'' -Fe₄C は高温で安定な γ -Fe と同じ fcc 構造を有し、それに炭素が侵入した炭化鉄の準安定相であり、液中レーザーアブレーションの高温高圧反応場で生成したのち急冷却され、さらに微粒子化したことで安定に存在していると考えられる。これらの成分は XRD パターンでは見られず長周期的構造を有していないと考えられる。低温測定において Fe₃C の成分比が増加し、Fe₇C₃ の成分比が減少しているのは、Fe₃C の一部はごく小さい粒子であるために、室温下で磁場が小さくなり Fe₇C₃ のピークと重なっていると考えられる。また常磁性ダブレットは低温測定で消失しなかったことから、結晶構造を持たない無定形炭化鉄であることが考えられる。Fig.8 に LI のメスバウアースペクトルを示す。293 K の測定では Fe₃C のセクステットと常磁性ダブレットが 2 組

(D1: $\square=0.17(1)$ mm s⁻¹, $\Delta E_q=0.91(1)$ mm s⁻¹, D2: $\square=0.87(2)$ mm s⁻¹, $\Delta E_q=1.09(3)$ mm s⁻¹) 見られた。11 K の測定で異性体シフトの小さい成分 (D1) はダブレットとして見られたことから、無定形炭化鉄であると考えられる。異性体シフトの大きい成分 (D2) は FeO の磁気分裂を示し、これは XRD パターンと一致した。LA で見られた炭化鉄の Fe₇C₃ や準安定相の γ'' -Fe₄C は LI では見られず、レーザー照射により安定な Fe₃C へ変化したと考えられる。また FeO の生成は出発物質の LA において酸化鉄が見られないことから、レーザー照射中にエタノール分子の酸素が反応したと考えられる。

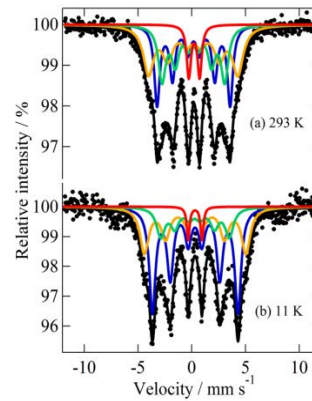


Fig.7 Mössbauer Spectra of nanoparticles produced by laser ablation in ethanol. The spectra were measured at (a) 293 K and (b) 11 K.

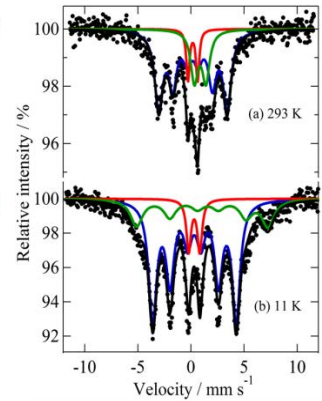


Fig.8 Mössbauer Spectra of nanoparticles produced by laser irradiation in ethanol. The spectra were measured at (a) 293 K and (b) 11 K.

Table 3 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig. 7.

Component	δ mm s ⁻¹	ΔE_q mm s ⁻¹	H T	Γ mm s ⁻¹	Yields %
(a) Fe ₃ C	0.18(1)	0.00(1)	21.1(1)	0.62(4)	30.2
γ'' -Fe ₄ C	0.15(2)	-0.03(2)	25.8(2)	1.19(5)	34.6
Fe ₇ C ₃	0.16(1)	-0.00(2)	18.1(2)	0.83(4)	27.7
amorphous	0.23(1)	1.00(1)		0.47(3)	7.5
(b) Fe ₃ C	0.32(1)	0.01(1)	24.8(6)	0.70(4)	48.6
γ'' -Fe ₄ C	0.31(2)	0.01(3)	29.4(2)	0.99(7)	29.9
Fe ₇ C ₃	0.29(3)	0.04(5)	19.8(3)	0.93(9)	18.0
amorphous	0.31(1)	1.28(2)		0.32(4)	3.5

Table 4 Mössbauer parameters of the spectra shown in Fig.8.

Component	δ mm s ⁻¹	ΔE_q mm s ⁻¹	H T	Γ mm s ⁻¹	Yields %
(a) Fe ₃ C	0.17(1)	0.03(2)	20.0(1)	0.92(3)	70.0
FeO	0.87(2)	1.09(3)		0.84(7)	20.8
amorphous	0.17(1)	0.91(2)		0.37(4)	9.2
(a) Fe ₃ C	0.32(1)	0.01(1)	24.4(0)	0.90(1)	68.0
FeO	1.34(4)	-0.54(7)	38.5(2)	1.39(9)	23.5
amorphous	0.31(1)	1.04(1)		0.52(3)	8.5

4. 結論

溶媒に水を用いたとき LA として平均粒径 24 nm の球形粒子と無定形物質が生成し、それらは α -Fe、FeO、および微小な Fe_3O_4 として得られた。水中に再懸濁させてレーザー光照射すると LI として α -Fe、FeO が酸化、微小な Fe_3O_4 が凝集して一部超常磁性の Fe_3O_4 が得られた。溶媒にエタノールを用いたときには平均粒径 18 nm の球形粒子と無定形物質が LA として生成し、 Fe_3C と長周期的構造を持たない Fe_7C_3 と γ'' - Fe_4C として得られた。エタノール中に再懸濁させてレーザー光照射すると LI として Fe_7C_3 、 γ'' - Fe_4C といった準安定相の炭化鉄が消失し、 Fe_3C のみとなった。また、一部の粒子は FeO に酸化した。以上より、LA と LI を区別して測定することにより、LA ではレーザーアブレーション直後の準安定物質の生成が確認でき、LI による粒径増大と安定構造への変化が明らかとなった。

参考文献

- [1] P. Liu, W. Cai, and H. Zeng, *J. Phys. Chem. C* **112**, 3261-3266 (2008)
- [2] V. Amendola, P. Riello, and M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. C* **115**, 5140-5146 (2011)
- [3] T. Matsue, Y. Yamada, Y. Kobayashi, *Hyp. Interact* **205**, 31-35 (2012)
- [4] T. Tsuji, T. Yahata, M. Yasutomo, K. Igawa, M. Tsuji, Y. Ishikawa, and N. Koshizaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3099-3107 (2013)
- [5] Y. Ishikawa, N. Koshizaki, and A. Pyatenko, *IEEEJ Trans. EIS*, **135**, No. 9, 1066-1070 (2015)
- [6] S. Amagasa, N. Nishida, Y. Kobayashi, and Y. Yamada, *Hyperfine Interact*, **237**, 110 (2016)
- [7] C. Wilkinson, A. K. Cheetham, G. J. Long, P. D. Battle, and D. A. O. Hope, *Inorg. Chem.*, **23**, 3136-3141 (1984)
- [8] X. Liu, S. Zhao, Y. Meng, Q. Peng, A. K. Dearden, C. Huo, Y. Yang, Y. Li, and X. Wen, *Scientific Reports* **6**, 26184 (2016)

化学的手法による新奇な銅-鉄複合ナノ粒子の作製

Production of Copper-Iron Composite Nanoparticles by Chemical Method

東理大理¹、電通大²、理研³

西田直樹¹、天笠翔太¹、小林義男^{2, 3}、山田康洋¹

N. Nishida¹, S. Amagasa¹, Y. Kobayashi^{2, 3} and Y. Yamada¹

¹Faculty of Science, Tokyo University of Science

²The University of Electro-Communications

³RIKEN

1. はじめに

オキシ水酸化鉄は α -FeOOH (Goethite)、 β -FeOOH (Akaganeite)、 γ -FeOOH (Lepidocrocite)、 δ -FeOOH (Feroxyhyte)が知られている。特に、 δ -FeOOH は自然界ではほとんど存在せず、合成も困難であったため報告例も少ない。さらに、 α -、 β -、 γ -FeOOH は反強磁性を示すのに対し δ -FeOOH のみがフェリ磁性を示すなど非常に興味深い物質である[1]。

一方、磁性ナノ粒子の研究は触媒やMRI、ドラッグデリバリーシステムなどの応用への期待から盛んに研究されている。近年、 δ -FeOOH ナノ粒子に関してもいくつかのグループが研究を開始しており、超常磁性を示すことや光触媒への応用の可能性を示唆している[2,3]。

さらに、鉄ナノ粒子に他の金属を複合させた複合ナノ粒子も以前より研究がなされている。異元素を複合させることによる磁性の変化や、バンドギャップの制御など応用面からも重要である。例えば先述の δ -FeOOH にニッケルなどの元素を複合させることによって、光触媒活性が大きく向上することも報告されている[4]。しかし、 δ -FeOOH ナノ粒子はそのままでは不安定であるので保護剤の選択や合成法に工夫が必要であり、特に異元素複合された δ -FeOOH は合成が困難である。従って、複合 δ -FeOOH はこれまでほとんど合成に成功した例がなかったために報告例自体が少なく、異元素がどのサイトに入るかなどの構造に関する議論もされてこなかった。さらに、複合した金属の種類による磁気構造に関する知見も重要ではあるが議論されていない。そのため、大気安定化された複合 δ -FeOOH の系統的な合成と磁気構造の解明が課題であった。

我々は最近、合成が困難であった δ -FeOOH ナノ粒子の簡便かつ大量に合成できる化学的手法を開発した[5]。得られた粒径は従来のナノ粒子よりも小さく、より触媒作用などの効果が期待される。さらに δ -FeOOH ナノ粒子の生成機構についてもこれまでにない反応経路であるマグネタイトからの直接的な酸化であることを発見した。

一方、我々は別の系として鉄と他の金属元素を複合させた複合ナノ粒子の一つである銅フェライト(CuFe_2O_4)ナノ粒子の合成に成功した[6]。この手法はこれまでは高温のアニールが必要などの課題があった銅フェライトナノ粒子を、室温でかつ簡便に合成できる画期的な手法であった。この知見を生かし、他の金属元素が複合された安定な δ -FeOOH ナノ粒子が簡便に合成できると考えた。

本研究では、化学的手法を用いて銅複合 δ -FeOOH ナノ粒子を合成し、X 線回折 (XRD)・透過型電子顕微鏡 (TEM)・メスバウアー分光法による測定を行った。

2. 実験

複合ナノ粒子は、硫酸銅と塩化鉄の濃度比を 2 : 8、1 : 9 で作製した。作製法は硫酸銅と塩化鉄 (II)、酒石酸ナトリウム、ゼラチン、水酸化ナトリウム、精製水をフラスコに入れ溶解させた後、還元剤であるヒドラジン水溶液を 5 分間かけて滴下した。その後、超音波照射を 40 分間行い 1 時間静置することで沈殿物を得た。得られた沈殿物を遠心分離した後、水とエタノールにて洗浄し微粒子を得た。合成した微粒子は XRD (RIGAKU RINT2500 Cu-K α 線)、TEM (日本電子 JEM-2100)、 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 線源を用いた透過型メスバウアー分光法により分析した。

3. 結果

Fig. 1 に XRD 測定の結果を示す。銅と鉄の比が 2:8 で得られたサンプルは、銅フェライト (JCPDS Card No. 34-0425) と金属銅 (JCPDS Card No. 4-0836) で構成されていることが分かった。この結果は、以前に我々が報告した銅の比が 7:3、3:7 で作製したサンプルと一致する結果であった[6]。一方、銅と鉄の比が 1:9 で得られたサンプルは、 δ -FeOOH に近いことが分かった (JCPDS Card No. 13-87)。2:8、1:9 はそれぞれピークの半値幅が広いことから、粒径が小さなことが推察される。Fig. 2 に作製直後のサンプルと 1 カ月間空气中で保管したサンプルの XRD 測定の結果を示す。2:8 のサンプルでは、銅フェライト由来のピークはほとんど変化が見られなかった。これは銅フェライトが空気中でも 1 カ月間安定であることを示している。一方、1:9 のサンプルでは、 δ -FeOOH 由来のピークもほとんど変化が見られなかった。以前の我々の研究では、 δ -FeOOH

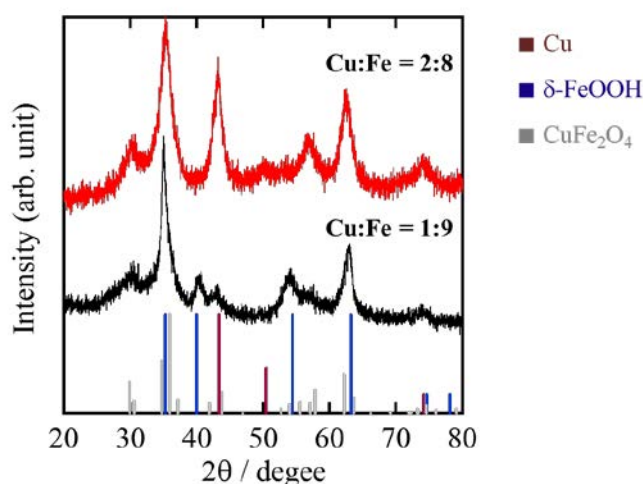


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of as-prepared samples.

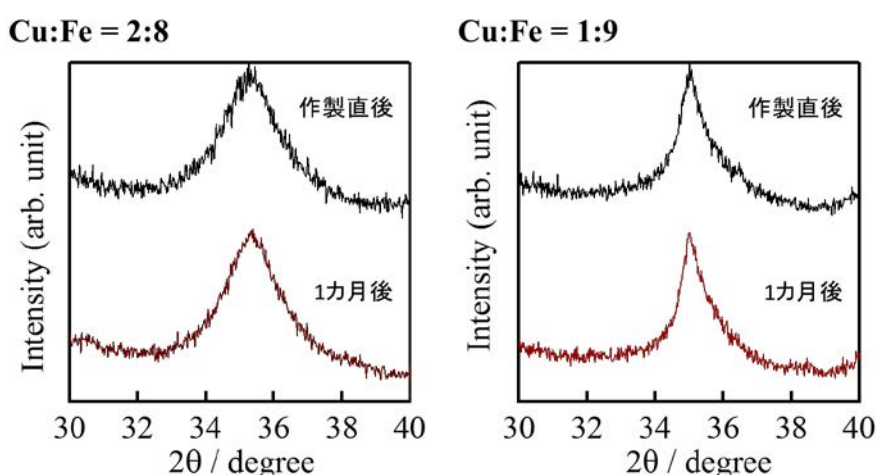


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns obtained from samples immediately after preparation and after storage in the laboratory under air for one month.

ナノ粒子は空气中で保管すると大きく成長することが分かっている[5]。しかし、今回銅を複合させることにより、 δ -FeOOH ナノ粒子が安定化することが分かった。

TEM 像 (Fig. 3) では、それぞれ 10 nm 以下の粒径を持つ微粒子が観察された。銅の割合が少ないサンプルでは粒径が若干大きくなった。

鉄と銅の比が 2:8 で得られたサンプルのメスバウアースペクトルを Fig. 4a に示す。また、得られたパラメーターは Table 1 に示す。室温では、一つのダブルレットが観測された。このダブルレットは微粒子による超常磁性によるものと考えられる。さらに、超常磁性の効果を明らかにするために低温(7 K)でメスバウアースペクトルの測定を行ったところ、3 成分のセクステットが観測された。この 3 成分のパラメーターは以前の銅フェライトナノ粒子のものとほぼ一致した[6]。3 成分の中の 2 成分は銅フェライトの四面体サイト、八面体サイトに対応し、内部磁場が小さな 3 つ

目の成分は、ナノ粒子表面の格子欠陥に由来すると考えられる[6]。

Fig.4b に鉄と銅の比が 1:9 で得られたサンプルのメスバウアースペクトルを示す。室温では、ダブルレットと緩和成分が観測された。1:9 のサンプルは 2:8 に比べて粒子サイズが若干大きいことに起因する。さらに、低温(7 K)で測定したメスバウアースペク

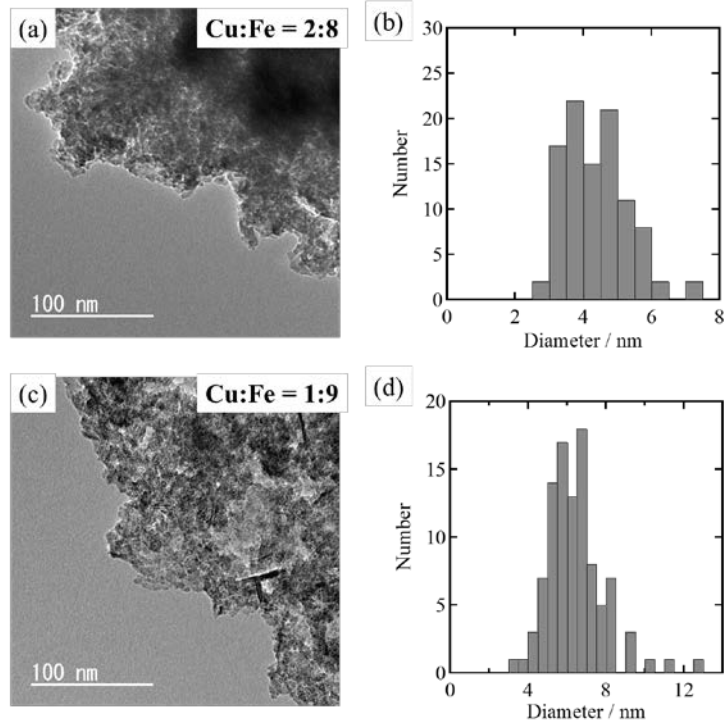


Fig. 3. TEM images and particle size distributions of as-prepared samples prepared with Cu/Fe molar ratios of (a), (c) 2/8 and (b), (d) 1/9.

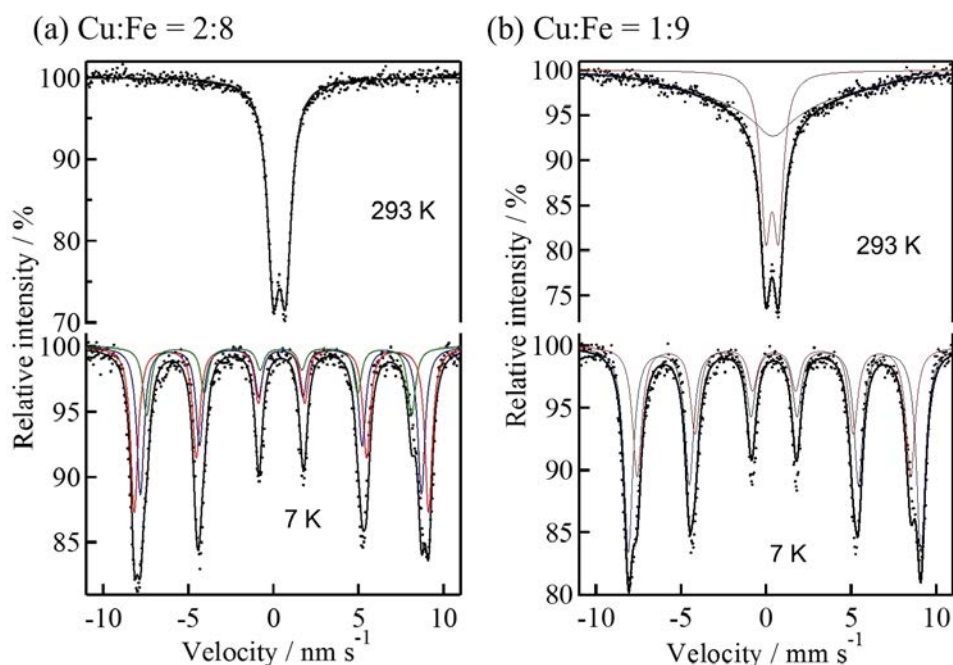


Fig. 4. Mössbauer spectra at different temperatures of as-prepared samples prepared with Cu/Fe molar ratios of (a) 2/8 and (b) 1/9.

Table 1 Mössbauer parameters of copper ferrite nanoparticles.

Component		δ /mms ⁻¹	ΔE_Q /mms ⁻¹	H /kOe	Γ /mms ⁻¹	Yields /%
293 K	CuFe ₂ O ₄	0.34 (0)	0.72 (0)		0.83 (1)	
7 K	CuFe ₂ O ₄ (i)	0.46 (1)	0.00 (1)	536 (1)	0.52 (2)	43.0
	CuFe ₂ O ₄ (ii)	0.42 (1)	0.00 (1)	512 (1)	0.52 (2)	38.2
	CuFe ₂ O ₄ (iii)	0.38 (2)	-0.11 (2)	482 (1)	0.54 (6)	18.8

Table 2 Mössbauer parameters of Cu doped δ -FeOOH nanoparticles.

Component		δ /mms ⁻¹	ΔE_Q /mms ⁻¹	H /kOe	Γ /mms ⁻¹	Yields /%
293 K	(i)	0.39 (0)	0.01 (0)	345 (0)	1.09 (1)	61.0
	(ii)	0.34 (0)	0.75 (1)		0.72 (4)	39.0
7 K	(i)	0.47 (1)	0.04 (1)	533 (1)	0.62 (3)	60.3
	(ii)	0.45 (1)	-0.01 (2)	498 (1)	0.65 (4)	39.7

Relaxation time $\tau = 2.1$ ns

トルでは、2成分のセクステットが観測された。これらの成分は以前の δ -FeOOH ナノ粒子のパラメーターとほぼ同じであった[5]。以前の研究で、内部磁場が小さな成分 (ii) は微粒子の表面に由来することが分かっており[5]、今回得られた微粒子も同じ傾向が見られた。

以前の我々の研究では、 δ -オキシ水酸化鉄の生成機構は Fe₃O₄ の酸化によるものであることを見出している[5]。つまり、Fe^{II}Fe^{III}₂O₄ における 2 価の鉄が 3 価に変化する際に δ -オキシ水酸化鉄に変化するといえる。一方、銅の割合が大きくなると、2 価の鉄が銅と入れ替わることにより CuFe^{III}₂O₄ となる。2 価の鉄が存在しないので δ -オキシ水酸化鉄が生成されない。銅の割合が少ない場合は、Cu_{1-x}Fe^{II}_xFe^{III}₂O₄ となり、2 価の鉄が洗浄前に存在すると考えられる。この 2 価の鉄が急激に酸化することにより銅が複合された δ -オキシ水酸化鉄が生成されると考えられる。

4. 結論

化学的手法により新奇な銅-鉄複合ナノ粒子を作製した。銅の割合を変化させることで、銅フェライトから銅複合 δ -オキシ水酸化鉄を得た。得られたナノ粒子は 10 nm 程度のサイズであり、超常磁性を示した。また得られたナノ粒子は大気下でも安定であることが分かった。銅複合 δ -オキシ水酸化鉄は 2 価の鉄が急激に酸化することにより生成されると考えられる。

5. 参考文献

- [1] U. Schwertmann, R.M. Cornell, Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000)
- [2] A. Yu. Polyakov, A. E. Goldt, T. A. Sorkina, I. V. Perminova, D. A. Pankratov, E. A. Goodilin, Y. D. Tretyakov, CrystEngComm. **14**, 8097, (2012).
- [3] M. C. Pereira, E. M. Garcia, A. C. da Silva, E. Lorencon, J. D. Ardisson, E. Murad, J. D. Fabris, T. Matencio, T. D. Ramalho, M. V. J. Rocha, J. Mater. Chem. **21**, 10280 (2011).
- [4] T.S. Rocha, E.S. Nascimento, A.C. Silva, H.S. Oliveira, E.M. Garcia, L.C.A. Oliveira, D.S. Monteiro, M. Rodriguez, M.C. Pereira, RSC Adv, **3**, 20308 (2013).
- [5] N. Nishida, S. Amagasa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, Appl. Surf. Sci., **387**, 996 (2016).
- [6] N. Nishida, S. Amagasa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, Hyperfine Interact. **237**, 111 (2016).

La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 中に導入した不純物位置の超微細場測定

Hyperfine Fields at Impurity Nuclei in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃

金大理工¹、一関高専²、阪大院理³、福岡大理⁴、京大原子炉⁵

佐藤 渉¹、小松田沙也加²、越智憲崇³、川田 知⁴、大久保嘉高⁵

W. Sato¹, S. Komatsuda², N. Ochi³, S. Kawata⁴, and Y. Ohkubo⁵

¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

²National Institute of Technology, Ichinoseki College

³Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka Univ.

⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka Univ.

⁵Research Reactor Institute, Kyoto Univ.

1. はじめに

ペロブスカイト型マンガン酸化物 ($AMnO_3$) は磁気転移にともなって電気抵抗が桁違いで変化する超巨大磁気抵抗効果 (CMR) を示すことで知られている。このマンガン酸化物を機能性材料として応用するためには、バルクの物性情報に加えて磁気特性を微視的に調べ、制御することが重要となる。本研究ではマンガン酸化物の中でも顕著な CMR 効果を示す La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ ($T_C \sim 250$ K) を研究対象とし、プローブとして極微量の放射性核種を試料に導入して、 γ 線摂動角相関法 (PAC) によってプローブ核位置での超微細場の観測を行ってきた。先行研究において、 A サイトに導入した $^{140}\text{Ce}(\leftarrow^{140}\text{La})$ 核位置における内部磁場を測定し、 $B_{hf} = 6.9(3)$ T という値を得た[1]。構造が類似する他のペロブスカイト型金属酸化物 (LaFeO₃ および LaCrO₃) の A サイトに導入された非磁性プローブ $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ 位置における内部磁場 ($B_{hf} \sim 0.3$ T) と比較すると、この値はかなり大きいことがわかる[2]。この比較的大きな磁場の由来を明らかにすることは、ペロブスカイト試料の磁性材料への応用の観点において大変意義がある。そこで本研究では、La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ の A サイトを置換することが期待される $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ を試料に導入して局所場を測定し、非磁性プローブ核位置での supertransferred field の有無を調べ、両プローブから得られる結果を比較することによって、 $^{140}\text{Ce}(\leftarrow^{140}\text{La})$ 核位置における超微細場の成因を調べることを目的として実験を行った[3]。

2. 実験

La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ の粉末試料は以下の固相反応で合成した。La₂O₃、MnO₂ および CaCO₃ を化学量論量を秤量して混合し、1273 K での仮焼結後に再び混合・錠剤成型して 1473 K で焼結した。その後、粉末 X 線回折測定によって斜方晶系の結晶構造を確認し、磁化測定により 250 K 付近における常磁性から強磁性への磁気転移を観測し、目的の試料が合成されていることを確認した。 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ プローブについては、京大原子炉において ^{110}Cd で濃縮した CdO に中性子を照射することで親核の ^{111m}Cd を生成した。壊変図を Fig. 1 に示す。この放射性の粉末 Cd(^{111m}Cd)O を La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ と混合し、空气中で 1373 K で焼結して試料にプローブを導入した。PAC 測定には BaF₂ シンチレータによる従来の 4

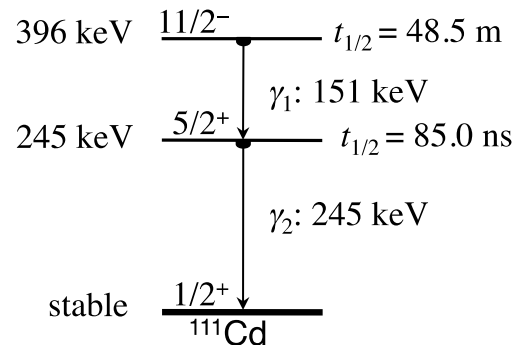


Fig. 1. Simplified decay scheme of ^{111}Cd arising from its nuclear isomer ^{111m}Cd .

検出器法を採用し、磁気的な相互作用を観察することを目的として転移点以下の 77 K で PAC 測定を行った。本研究ではカスケード γ 線の角度 θ および $\gamma_1-\gamma_2$ の放出時間差 t における遅延同時係数値 $N(\theta, t)$ を下記の(1)式で処理することによって、 γ 線の放出方向の異方性の時間変動 $A_{22}G_{22}(t)$ を得た。

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

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

3. 結果と考察

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中に導入された $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111\text{m}}\text{Cd})$ プローブの摂動角相関スペクトルを Fig. 2 に示す。12 配位の Cd^{2+} はイオン半径が 131 pm であり、これは同じ配位環境の La^{3+} (136 pm) や Ca^{2+} (134 pm) と同等のサイズであるため、本プローブ $^{111\text{m}}\text{Cd}$ は La/Ca の A サイトを置換すると考えられるので[4]、この位置での超微細場の情報が得られるものと期待される。Fig. 2 のスペクトルは転移点以下での測定結果であるため、プローブ核は電場勾配に加えて Mn イオンからの supertransferred field にも摂動をうける可能性を考慮して解析を行った。解析結果を Table 1 に示す。プローブ核位置において非常に小さい値ながら、内部磁場 $B_{\text{hf}} < 0.014$ T が観測された。これは隣接する Mn イオンからの supertransferred field が非磁性の Cd に作用していることを示唆する結果である。 $^{111}\text{Cd}-\text{O}-\text{Mn}$ の結合角が 90° に近く波動関数の重なりが小さいため、Mn イオンからのスピン密度の伝播が小さいことを考慮すると[5]、今回観測された非磁性プローブ位置でのこの小さな内部磁場は尤もらしい値といえる。また、本稿の導入部分で触れた同様のペロブスカイト構造をもつ酸化物中での $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111\text{m}}\text{Cd})$ プローブ位置での観測結果とも矛盾しない[2]。

以上の観測結果は、先行研究で報告した A サイトの $^{140}\text{Ce}(\leftarrow^{140}\text{La})$ プローブ核位置におけるそれ ($B_{\text{hf}} = 6.9(3)$ T) よりも遥かに小さな値であり、 ^{140}Ce 位置での大きな局所磁場は何に起因するものかという疑問が生じる。250 K の転移点前後で PAC スペクトルが大きく変化することは[1]、 ^{140}Ce 核が Mn からの supertransferred field を摂動として受けていることを示唆している。 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ は CMR 効果を発現する物質であるため、磁気転移点以下の金属相では伝導電子が生じる。 ^{140}La の

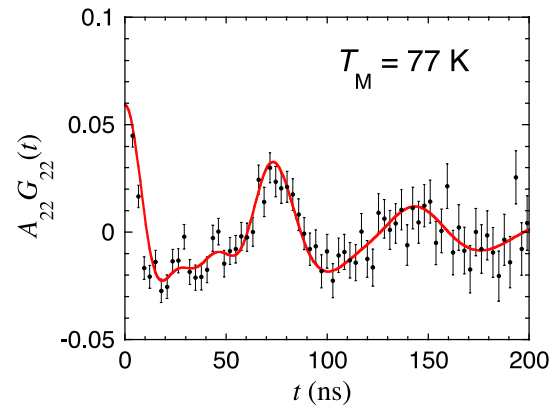


Fig. 2. TDPAC spectrum of $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtained at 77 K.

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

Temperature	B_{hf}	δ	ω_Q	η	Fraction
77 K	< 0.014 T	9.9(11)%	14.0(1) Mrad s ⁻¹	0.21(1)	100%

β -壊変直後の ^{140}Ce は 4 価であるが、伝導電子が豊富な環境では $4f$ 電子が瞬時に原子軌道に供給されて 3 価 ($^{140}\text{Ce}^{3+}$) になることを我々の先行研究で報告した[6]。本研究における $^{140}\text{Ce}(\leftarrow^{140}\text{La})$ プローブでも同様のプロセスが展開され、供給された $4f$ 電子が Mn からの *supertransferred field* によって配向すると考えると、観測された比較的大きな超微細場の成因を説明することができる。解析で得られた超微細場 B_{hf} の分布 δ が約 10% と大きな値を示しているのは、*supertransferred field* が小さいためにスピンの配向が定まらず、この測定温度でも揺動していることを示唆している。

4. まとめ

本研究では、CMR 効果を発現するペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の A サイトにおける局所場を摂動角相関法によって測定した。 A サイトに導入した $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ プローブ核は、非常に小さい ($B_{hf} < 0.014$ T) ながらも隣接する Mn イオンからの *supertransferred field* を感じていることが分かった。しかし先行研究で観測された同じ A サイト位置を占有する $^{140}\text{Ce}(\leftarrow^{140}\text{La})$ プローブ核位置での内部磁場 ($B_{hf} = 6.9(3)$ T) は、上記の値と比較すると二桁以上も大きな値をとる。 ^{140}La の β -壊変直後、金属相の系に豊富に存在する自由電子が $4f$ 電子としてプローブに供給され、*supertransferred field* によってこの $4f$ 電子が配向することが、観測された大きな内部磁場の成因であると結論する。

【参考文献】

- [1] W. Sato, N. Ochi, A. Taniguchi, T. Terai, T. Kakeshita, A. Shinohara, and Y. Ohkubo, J. Nucl. Radiochem. Sci. **8**, 89 (2007).
- [2] R. Dogra, A. C. Junqueira, R. N. Saxena, A. W. Carbonari, J. Mestnik-Filho, and M. Morales, Phys. Rev. B **63**, 224104 (2001).
- [3] W. Sato, S. Komatsuda, A. Osa, T. K. Sato, and Y. Ohkubo, Hyperfine Interact. **237**, 113 (2016).
- [4] A. M. L. Lopes, J. P. Araújo, V. S. Amaral, J. G. Correia, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **100**, 155702 (2008).
- [5] R. L. Rasera, and G. L. Catchen, Phys. Rev. B **58**, 3218 (1998).
- [6] W. Sato, K. Sueki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, and K. Asai, Phys. Rev. B **63**, 024405 (2001).

新しいミュオンビームライン MuSIC-RCNP とミュオン分光 Construction of New Beamline, MuSIC and Muon Physics at RCNP, Osaka University

大阪大学核物理研究センター

友野 大 for the MuSIC-RCNP collaboration

D. Tomono for the MuSIC-RCNP collaboration

Research Center for Nuclear Physics (RCNP), Osaka Univ.

1. 新しいミュオンビームライン MuSIC-RCNP

大阪大学核物理研究センター (RCNP) に新しい DC ミュオンビームライン、MuSIC (Muon Science Innovative Channel) を建設した (図 1)。このビームラインは 20cm の非常に厚いグラファイト標的に陽子ビームを照射してパイオンを大量生成、大立体角の超伝導ソレノイド磁石でパイオンを捕獲、輸送する。このため RCNP が供給する 0.4kW 程度の小さなパワーの陽子ビームから、従来の約 1000 倍の効率で大強度ミュオンビームの生成に成功した[1]。現在はソレノイドの下流に偏向電磁石、四極電磁石、Wien filter からなるビームラインを建設し、実験ポートまでビームを輸送、ビームコミッショニングを行っている。

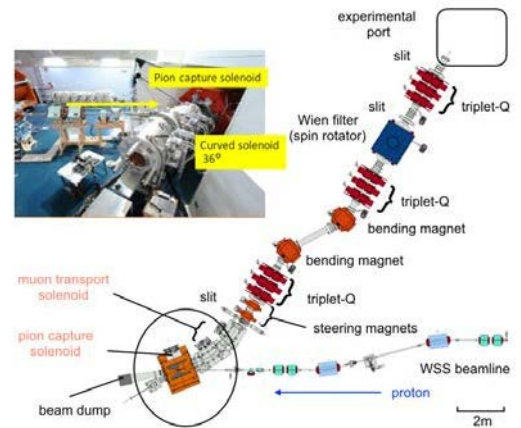


Fig. 1 Layout of MuSIC-RCNP muon beamline

2. ビームラインコミッショニング結果と展望

2016 年度までに運動量 28 - 110 MeV/c のミュオンビームの観測に成功し、陽子ビーム 1 μ A で単位時間あたり 7×10^5 個の 60MeV/c 正ミュオン、 1×10^5 個の 60MeV/c 負ミュオンを観測した。また 3×10^4 個の 28MeV/c 表面ミュオンの観測に成功した。

ここでは、正ミュオンのスピン偏極度の測定結果を示す。ミュオンのアルミニウム標的に止め、スピンと垂直方向に 40 Gauss の磁場をかけてスピン回転を観測、その回転振幅からビームの偏極度を求めた。その結果、ミュオン物性測定 (μ SR) によく用いられる 28MeV/c 表面ミュオン、また 60MeV/c 崩壊ミュオンビームの偏極度はともに約 60% となり μ SR 実験が十分可能な偏極ビームであることが確認できた (図 2)。

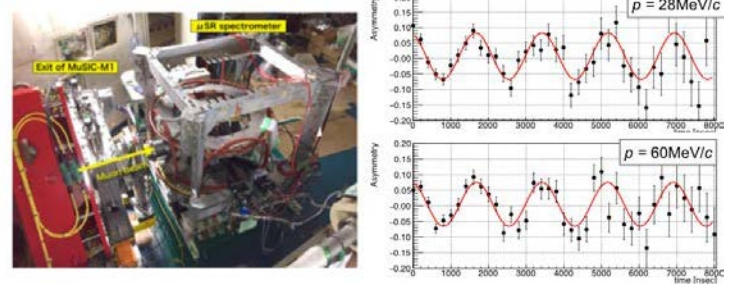


Fig. 2 (left) Photograph of μ SR spectrometer. (right) Spin asymmetry spectra at muon beam momenta of 28 MeV/c (top) and 60 MeV/c (bottom) in the transverse field of 40 Gauss. We stopped muons at an aluminum target and observed μ -e decay time spectra. Spin precession components were extracted from the spectra.

MuSIC ではすでに負ミュオンを用いたミュオン X 線による非破壊元素分析、ミュオン捕獲による原子核研究等が開始され、データ取得を行っている。一方、正ミュオンを用いた μ SR 実験装置も建設中であり、DC ミュオンの新たな研究拠点として着々と準備が進められている。MuSIC によって日本国内で DC ミュオンと J-PARC のパルス状ミュオンの相補的な利用が可能となり、素粒子原子核から物性測定、元素分析等、ミュオン科学の新発展が期待されている。

[1] M. Yoshida et al., IEEE Trans. Appl. Supercond. 21, 1752 (2011).

LaBr₃(Ce) 検出器を用いた低エネルギー励起準位の寿命測定

Life Time Measurement of Low-Energy Levels Using LaBr₃(Ce) Detector

名大院工¹、名大工²、名大 RI センター³

鎌田裕生¹、大野臣悟²、小島康明³、柴田理尋³

H. Kamada¹, S. Ohno², Y. Kojima³, and M. Shibata³

¹Graduate School of Engineering, Nagoya University

²School of Engineering, Nagoya University

³Radioisotope Research Center, Nagoya University

1. はじめに

β - γ (X)及び γ - γ (X)遅延同時計数法により励起準位の寿命を測定するには対象とする励起準位に出入りする放射線を計測し、検出器間の応答の時間差を求める。測定対象が数百 keV の γ 線の場合、検出効率が高い、エネルギー分解能(662 keV で $\sim 3\%$)が良い、シンチレーション光の減衰時間(16 ns[1])が短いといった長所を持つ LaBr₃ 検出器が多用されている[2-4]が、100 keV 以下の低エネルギー領域において LaBr₃ 検出器は使われておらず、この領域での時間特性も明らかになっていない。時間特性のエネルギー依存性を明らかにするには、励起準位に寿命がなく、いくつかのエネルギーの γ 線を放出する核種を測定する必要がある。しかし、低エネルギー γ 線を放出する核種は、励起準位に寿命を持っていることが多いため、即時曲線を得るのには使えない。これが、低エネルギーにおいて LaBr₃ 検出器の時間特性が明らかになっていない原因のひとつである。

低エネルギー領域における即時曲線を得る方法として、高エネルギー γ 線のコンプトン連続部分を用いる方法があるが、Régis ら[5]は検出器の周りに遮蔽体などの構造物が多い場合、コンプトン連続部分で得られた即時曲線の重心位置は、全吸収ピークで得られた即時曲線の重心位置に比べ遅れると報告している。この理由として、低エネルギーにおけるコンプトン連続部には検出器に直接入射する γ 線のほかに周りの構造物からの散乱線の成分があり、それらが直接検出器に入射する γ 線よりも遅れて検出器に入射することを挙げている。

以上のことから検出器周りに構造物がない、すなわち散乱線がない条件下では Régis らの報告した遅れは見られないことが予想される。本研究では、低エネルギー領域において全吸収ピークを得るために ¹³⁴Cs 及びコンバータ法[6]を用い、散乱線が少ない条件下における LaBr₃ 検出器の低エネルギー領域での時間特性、すなわち時間分解能(半値幅)と即時曲線の重心位置を明らかにすることを目的とした。また、¹²⁵Te の 35 keV の励起準位の寿命を ¹²⁵I の EC 崩壊を利用して測定した。

2. 実験

2.1. 実験体系

LaBr₃ 検出器(直径 3.8 cm×高さ 3.8 cm, Canberra 社製)と γ 線検出用のプラスチックシンチレータ(NE-102A,直径 5.1 cm×高さ 5.1 cm)を用い、 γ (X)- γ 遅延同時計数法にて測定を行った。LaBr₃ 結晶は 0.7 mm 厚のテフロンリフレクタと 0.5 mm 厚のアルミ製ハウジング内に収められており、光電子増倍管(PMT)は浜松ホトニクス R6231 である。プラスチックシンチレータは 0.1 mm 厚テフロンリフレクタ、0.2 mm 厚ビニルテープ、0.02 mm 厚アルミ箔で遮光し、PMT は浜松ホトニクス

H2431-51 を用いた。

LaBr₃ 検出器とプラスチックシンチレータは実験台上に 2.5 cm 離して向かい合わせに置き、散乱線をへらすため、遮蔽しない条件で測定をおこなった。

それぞれの検出器からの信号は CFD(Constant Fraction Discriminator, Canberra 2126)を通し、TAC(Time to Amplitude Converter, ORTEC 567)に入力し、TAC の出力と両検出器のエネルギー信号を VME ベースのデータ収集系に入力し、オフラインでソーティングすることで時間分布曲線を得た。それぞれの CFD には、LaBr₃ 側に 3 m の、プラスチック側に 30 cm の遅延線を用い、ウォークを適切に調整した。

2.2. 時間特性実験

遮蔽が無く、散乱線が少ない条件下において、低エネルギー領域で即時曲線を得て、全吸収ピークとコンプトン連続部分で得られる即時曲線の違いの有無を確認するため、実験 1～3 を行った。また、周りの構造物からの散乱線の影響を確認するため実験 4 を行った。

実験 1 : LaBr₃ 検出器とプラスチックシンチレータの間に ¹³⁴Cs 線源を置いて測定した。

実験 2 : 実験 1 の幾何学条件下で、線源と LaBr₃ 検出器間に 5 mm 厚の銅板を置いて測定した。

実験 3 : 実験 1 の幾何学条件下で、線源と LaBr₃ 検出器間に 1 mm 厚の鉛板とタングステン板を置いて測定した。

実験 4 : 実験 1 の幾何学条件下で、検出器の周りを 10 cm 厚のポリエチレンブロックで囲んで測定した。

¹³⁴Cs からは内部転換に伴う Ba の特性 X 線が放出されるが、この X 線の吸収を減らすため、¹³⁴Cs 線源は 12 μm 厚のマイラー膜に放射性溶液を滴下・乾燥させたのち、マイラー膜で密封した。¹³⁴Cs の娘核 ¹³⁴Ba の励起準位の半減期は最大 78 ps[7]であり、予想される時間分解能(~1 ns)と比較し十分短いため、即時曲線を得るのに影響はないと判断した。

2.3. ¹²⁵Te の 35 keV 励起準位の寿命測定実験

¹²⁵I の EC 崩壊娘核である ¹²⁵Te の 35 keV の励起準位の半減期を測定するため実験 5 を行った。

実験 5 : LaBr₃ 検出器とプラスチックシンチレータの間に ¹²⁵I 線源(~9 kBq)を置いて測定した。

ここで、¹²⁵I 線源はガラス濾紙に放射性溶液を滴下・乾燥させたのち、1.3 mm 厚のプラスチック製試験管中に密封した。

3. 結果と考察

3.1. 時間特性

3.2 節において ¹²⁵Te の 35 keV 励起準位の半減期を求める際に、プラスチックシンチレータ側で Te の KX 線(~30 keV)を測定し、ゲートを 30 keV 以下の領域に設定する。したがって、本研究ではプラスチックシンチレータ側のゲートを 30 keV 以下に設定した際の測定系の時間特性について述べる。

実験 1～3 について、プラスチックシンチレータの 30 keV 以下と同時計数した LaBr₃ 検出器のエネルギースペクトルを Fig.1 に示す。実験 1 で得られたエネルギースペクトルには ¹³⁴Ba の内部転換に伴う特性 X 線 32 keV の全吸収ピークがスペクトル中に見られたが、実験 2 においては、それが銅板中で吸収されてしまうため、32 keV 近傍はコンプトン連続部分があるのみであることがわかった。また、実験 3 では ¹³⁴Cs の崩壊に伴うγ線が、鉛板ないしタングステン板中で光電吸収を起こすことにより、鉛ないしタングステンの特性 X 線が発生するため、得られたエネルギースペクトル中に、58 keV (W K_α X 線), 73 keV (W K_β X 線と Pb K_α X 線のダブルレット), 85 keV (Pb K_β

X線)の全吸収ピークが観察された(X線コンバータ法)。

以上のことから、32 keV に関して、全吸収ピークを用いて得られた即時曲線と、コンプトン連続部分を用いて得られた即時曲線が一致するか確認するために、実験 1 と実験 2 で得られた即時曲線を比較し、58,73,85 keV に関しては実験 1 と実験 3 で得られた即時曲線を比較した。

全吸収ピークで即時曲線を得る際は、ピークに重なっているコンプトン連続部分の影響を差し引くため、ピークにゲートを設定して得られた即時曲線から、ピーク近傍のコンプトン連続部分に対し同じ幅でゲートを設定して得られた即時曲線を差し引いた。得られた結果の例として 58 keV 近傍における即時曲線を Fig.2 に示すが、全吸収ピークを用いて得られた即時曲線とコンプトン連続部分を用いて得られた即時曲線に違いがないことがわかる。58 keV 以外のエネルギーについても、全吸収ピークとコンプトン連続部分を用いて得られた即時曲線の時間分解能及び重心位置を比較した。

時間分解能について Fig.3(a)に示すように 100 keV 以下の低エネルギー領域において 1.3~1.7 ns 程度であることがわかり、また全吸収ピークとコンプトン連続部分で 60 ps の不確かさの範囲で一致していることがわかった。重心位置について Fig.3(b)から、100 keV 以下の低エネルギー領域において全吸収ピークとコンプトン連続部分で 60 ps の不確かさの範囲で一致していることがわかった。

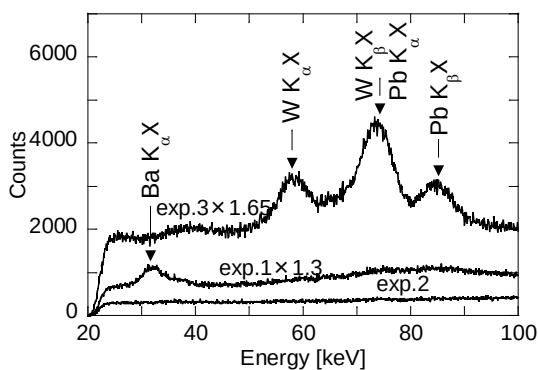


Fig.1 Energy spectra obtained in experiment 1-3.

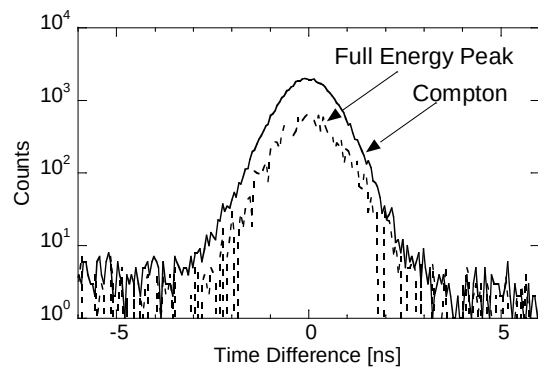


Fig.2 Prompt curves obtained by gating near 58 keV in the LaBr₃ detector.

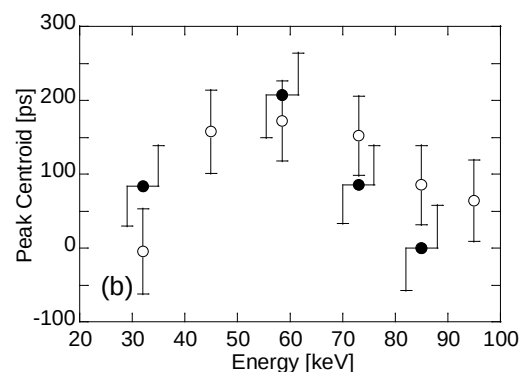
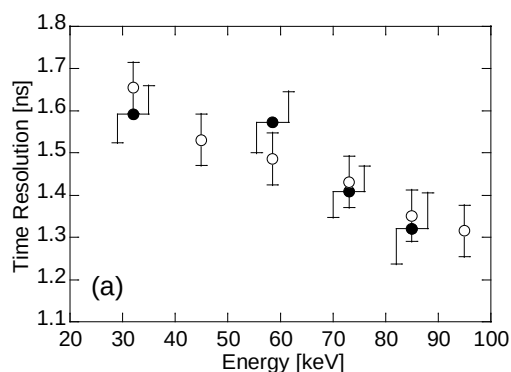


Fig.3 Energy dependence of the time resolutions (a) and peak centroids (b) of the prompt curves. In each figure, the closed and open circles show the values obtained by setting gate on the full energy peak and Compton continuum, respectively.

TAC の動作の温度依存性により、得られた時間特性に時間変化が観察された。測定中の温度変

化は TAC 回路近傍で、 ± 1 °C であり、これにより、時間分布曲線に ± 60 ps のドリフトが発生する[7]。この影響は、不確かさとして Fig.3(a)、(b)中の即時曲線の重心位置及び時間分解能中にも反映されており、不確かさの支配的な要因になっている。

全吸収ピークでもコンプトン連続部分でも即時曲線の形状に違いがないという結果は Régis らの報告[5]と異なっている。この理由は、Régis らが実験を行った検出器周りに構造物が多い条件下と異なり、本研究のような構造物が少ない条件下では、低エネルギー部分のコンプトン連続部分に散乱線成分が少なく、直接検出器に入射する成分が支配的であるからだと説明できる。この説明の妥当性を確認するため、散乱線の多い実験 1 と少ない実験 4 について実験結果を比較した。

Fig.4(a)に実験 1 と実験 4 それぞれにおいて、プラスチックシンチレータ側で 30 keV 以下にゲートを設定し、LaBr₃ 検出器側で全エネルギー領域にゲートを設定して得られた時間分布曲線を示す。散乱線の多い場合は少ない場合と比べ、時間分布曲線中の遅れた成分(0.5~4.0 ns あたり)にイベントが多いことが確認できる。Fig.4(b)に時間分布曲線中の遅れた成分にゲートを設定して得られた LaBr₃ 検出器のエネルギースペクトルを示す。ブロックがある場合はない場合に比べ、200 keV 以下の領域にイベントが多いことが確認でき、これらは散乱線成分であると考えられる。

すなわち、遮蔽体などの構造物が多いと、低エネルギーのコンプトン連続部分に散乱線成分が増え、それが時間分布曲線中の遅れた成分の増加につながることを示された。実際に、実験 1 と実験 4 について、即時曲線の重心位置のエネルギー依存性の違いを求めたところ、100 keV 以下の低エネルギー領域において、散乱線の影響が大きくなるため、ブロックありの条件下で得られた即時曲線は無しの条件下で得られた即時曲線に比べ最大 150 ps 遅れていることが確認できた。

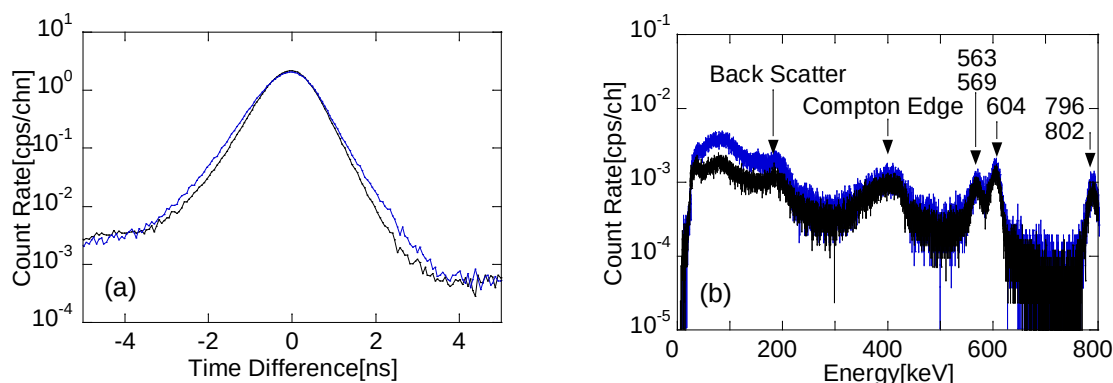


Fig.4 Comparison of time distribution curve obtained by setting gate below 30 keV by plastic scintillator (a) and energy spectrum of LaBr₃ detector obtained by setting gate on the 0.6-3.6 ns in Fig.4-a (b). In each figure, the black line shows the result obtained in experiment 1 and the blue one shows that obtained in experiment 4.

3.2. ¹²⁵Te の 35 keV 励起準位の寿命測定

¹²⁵Te の 35 keV 励起準位の半減期を ¹²⁵I の EC 崩壊を利用して求めた。¹²⁵I の崩壊図式[7]を Fig.5 左上に示す。¹²⁵Te の 35 keV の励起準位の半減期を求めるには、¹²⁵I の EC 崩壊に伴う X 線(以下 X_{EC})と 35 keV の γ 線(以下 γ_{35})の時間差を測定する方法、及び、X_{EC} と 35 keV 励起準位からの内部転換に伴う X 線(以下 X_{IC})の時間差を測定する方法の 2 通りがある。このため、プラスチックシンチレータは X_{EC}(≤ 30 keV の領域)に、LaBr₃ 検出器は γ_{35} ないしは X_{IC} にゲートを設定し、時間分布曲線を得た。得られた時間分布曲線を Fig.5 に示す。Fig.5 中の prompt は ¹³⁴Cs の 35 keV 近傍のコ

ンプトン連続部分にゲートを設定して得られた即時曲線である。また、 $X_{EC}-X_{IC}$ の時間分布曲線について、 X_{EC} と X_{IC} は等しいエネルギーをもち、検出器は両者を区別することができないため、両側にスロープが表れている。

時間分布曲線を得るにあたり、 $LaBr_3$ 結晶中に存在する ^{138}La 由来の放射能の影響を差し引いた。 ^{138}La は EC 崩壊し、1438 keV の γ 線を放出する[7]。したがって、 ^{138}La の EC 崩壊に伴う X 線が $LaBr_3$ 結晶中で全吸収され、1438 keV の γ 線がプラスチックシンチレータ中でコンプトン散乱されれば、即時事象を与えることになる。 ^{138}La の EC 崩壊に伴う X 線が $LaBr_3$ 結晶中で全吸収されると娘核 ^{138}Ba の K 殻電子結合エネルギーである 37 keV に全吸収ピークができる。このため、 ^{125}I 由来の 35 keV のピーク中に ^{138}La 由来の 37 keV のピーク成分が混入する。この影響を差し引くため、線源を置かない状態で、バックグラウンドを測定して得られた時間分布曲線を $X_{EC}-\gamma_{35}$ の時間分布曲線及び即時曲線から差し引いた。

Fig.5 に示された $X_{EC}-\gamma_{35}$ の時間分布曲線のスロープ部分から、35 keV の励起準位の半減期を 1.449(14) ns と決定した。また、 $X_{EC}-X_{IC}$ の時間分布曲線の左右のスロープそれぞれから、1.446(11) ns, 1.459(11) ns と決定した。これらの加重平均をとることにより、1.452(11) ns と求めた。また、 $X_{EC}-\gamma_{35}$ の時間分布曲線と即時曲線との重心位置の差から 1.39(6) ns と決定し、スロープ法で求めた値と不確かさの範囲で一致していることを確認した。評価値は 1.482(8) ns[7]であり、評価値を支持している。過去に報告されている値と今回の値の比較を Fig.6 に示した。1970 年に Marelus ら[11]が 2 台のプラスチックシンチレータを用い 1.45(3) ns の値を報告しており、本研究において得られた値に一番近いが、本研究では、より精度のよい値を得ることができた。

重心法で求めた半減期について、バックグラウンドを測定して得られた時間分布曲線を差し引かずに半減期を求めると 1.35(6) ns の値が得られる。 ^{138}La 由来のバックグラウンドは、 ^{125}I の $X_{EC}-\gamma_{35}$ の時間分布曲線と即時曲線の重心位置の差を小さくする方向に作用するため、バックグラウンドの影響を差し引かないと半減期を過小評価してしまうことがわかった。

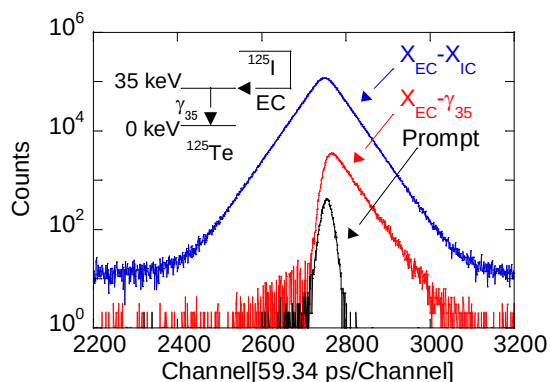


Fig.5 Time distribution curve observed for the 35 keV level in ^{125}Te . The inset shows the decay scheme of ^{125}I .

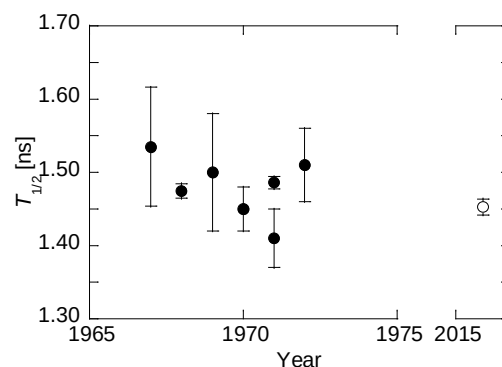


Fig.6 A comparison between the published half-life values[8-16] (closed circles) and our value(open circle) of the 35-keV level in ^{125}Te .

4. まとめ

検出器周りに構造物が少なく、散乱線が少ない条件下における $LaBr_3$ 検出器の時間特性を 100 keV 以下の低エネルギー領域まで明らかにした。低エネルギー領域において時間分解能は 1.3~1.7 ns であった。時間分解能及び即時曲線の重心位置はエネルギーが同じであれば全吸収ピークとコ

ンプトン連続部分で不確かさの範囲内で一致することがわかった。また、 ^{125}Te の 35 keV の励起準位の半減期を 1.453(11) ns と求めた。 ^{125}Te について、スロープ法の値と重心法の値が不確かさの範囲で一致することを確認した。

以上のことより、LaBr₃ 検出器は 100 keV 以下の領域においても、サブナノ秒の半減期をもつ励起準位の寿命測定に適応可能であることがわかった。

5. 今後

エネルギー選別用の Ge 検出器を加えた β - γ - γ 遅延同時計数法を用い、複雑な準位構造を持つ ^{131}Xe の 80 keV, 341 keV 及び 667 keV 励起準位の寿命測定を ^{131}I の β^- 崩壊を利用して行っている。これらの励起準位について、過去にいくつか実験値が報告されているが、それらは大幅にばらついている(例: 80 keV について報告値: 0.496(21) ns[16] と 0.416(20) ns[17]、評価値: $T_{1/2}^{\text{ref}}=0.454(40)$ ns[7], 文献[16,17]の加重平均)。このため、エネルギー分解能の良い Ge 検出器をエネルギー選別に、また時間特性の良い LaBr₃ 検出器をタイミング用検出器に用いることで、信頼性が高く精度のよい値を決定できると考えている。

予備的な解析において、80 keV の励起準位の半減期として 0.453(23) ns の値を得た。これは文献[16]と[17]で報告されている値の平均付近の値を示しており、評価値を支持する値である。341 keV ($T_{1/2}^{\text{ref}}: 1.6$ ns[7]), 667 keV ($T_{1/2}^{\text{ref}}: < 0.5$ ns[7]) 励起準位の半減期に関も同様に決定する予定である。

参考文献

- [1] J. Goldo *et al.*, IEEE trans. Nucl. Sci. 52 (2005) 1805.
- [2] B. Bucher *et al.*, Phys. Rev. C 92 (2015) 064312.
- [3] Y. Kojima *et al.*, Nucl. Instr. Meth. A 659 (2011) 193.
- [4] Y. Kojima *et al.*, Nucl. Data Sheets 120 (2014) 52.
- [5] J. -M. Régis *et al.*, Nucl. Instr. Meth. A 811 (2016) 42.
- [6] K. Kawade *et al.*, Nucl. Instr. Meth. 200 (1982) 583.
- [7] National Nuclear Data Center, ENSDF Web site (<http://www.nndc.bnl.gov/ensdf/>).
- [8] ORTEC 567 Manual.
- [9] H. Voorthuis *et al.*, Physica 33 (1967) 695.
- [10] C. Hohenemser *et al.*, Nucl. Phys. A 109 (1968) 364.
- [11] M. M. Bajij *et al.*, Proc. Natl. Sci. India 36A (1970) 176.
- [12] A. Marelius *et al.*, Nucl. Phys. A 148 (1970) 433.
- [13] P. D. Bond *et al.*, Nucl. Phys. A 163 (1971) 571.
- [14] E. E. Berlovich *et al.*, Sov. J. Nucl. Phys. 12 (1970) 117.
- [15] G. Satyanarayana *et al.*, Can. J. Phys. 50 (1972) 600.
- [16] R. S. Weaver. Can. J. Phys. 40 (1962) 1684.
- [17] S. C. Pancholi *et al.*, Phys. Rev. C 24 (1981) 2337.

リチウムイオン二次電池の放射光メスバウアー分光測定 (Ni-61)

Synchrotron Radiation-Based Ni-61 Mössbauer Spectroscopic Study of Lithium Ion Rechargeable Battery

株式会社 コベルコ科研

世木 隆

Takashi Segi

Kobelco Research Institute, INC.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池の正極活物質は、層状岩塩構造 (α -FeNaO₂ 型) の LiCoO₂ が良く知られているが、現在 Li (Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ (NMC) [1] が広く用いられている。この材料において Ni イオンが酸化還元に関わっている事が知られているが、充電状態の電子状態はあまりはっきり判っていない。今までに報告された NMC の酸化還元機構モデルを表 1 へまとめた。放電状態において Ni、Mn、Co の原子価はそれぞれ高スピン 2 価、高スピン 4 価、低スピン 3 価とされているものの、充電時における Ni の原子価は研究者によって解釈が分かれている。

TABLE 1. The summary of charge compensation models of NMC based on the XAFS measurements.

0% SOC	50% SOC	100% SOC	出典
Ni ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Co ³⁺	Ni ³⁺ , Mn ⁴⁺ , Co ³⁺	Ni ⁴⁺ , Mn ⁴⁺ , Co ³⁺ , 0	[2]
Ni ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Co ³⁺	Ni ³⁺ , Mn ⁴⁺ , Co ³⁺	Ni ⁴⁺ , Mn ⁴⁺ , Co ⁴⁺	[3]
Ni ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Co ³⁺	Ni ³⁺ , Mn ⁴⁺ , Co ³⁺	Ni ³⁺ , Mn ⁴⁺ , Co ³⁺ , 0	[4]

* State of Charge: SOC

X 線吸収分光法と同様に Ni の電子状態を理解する方法としてメスバウアー分光法が挙げられる。この方法は、プローブ核の原子価だけでなく磁性も明らかに出来るサイト選択性を持った分析方法であり、詳細な Ni の電子状態に関する知見が得られると期待出来る。一方、従来線源として半減期 1.5~3 時間の Cu-61 や Co-61 が用いられていた為に Ni-61 の適用事例はあまり多くないが、最近放射光を用いて Mössbauer スペクトルを得る手法が確立された為、本法を採用した。

2. 測定条件

放射光 Mössbauer 分光法は SPring-8 の BL09XU で実施した。詳細な実験条件は先行研究[5, 6, 7] へ示した通りである。実験はセベラルバンチモード 203 で実施し速度トランスデューサの速度範囲はレーザー干渉計を用い較正し、 $\pm 12 \text{ mm s}^{-1}$ の範囲で駆動させた。サンプルの測定温度は 6K とした。

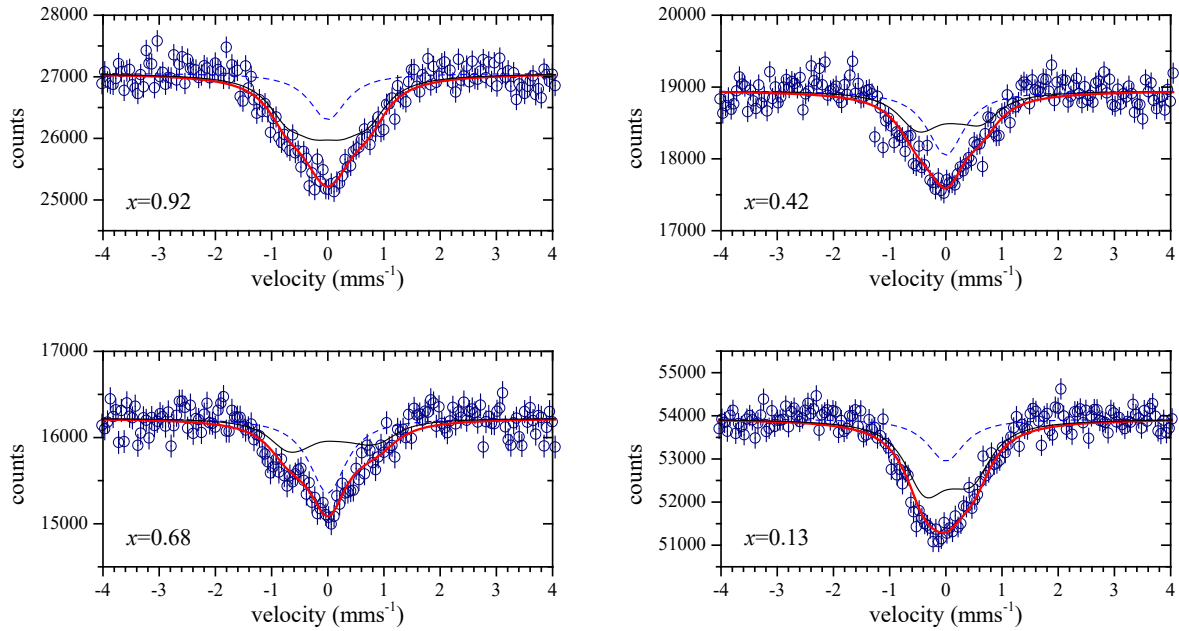
NMC を正極としたリチウムイオン二次電池を作成後[7]、所定の SOC (0, 50, 100, 180 %) へ調製し大気非暴露状態で解体した。Cu K α 線を線源とした粉末 X 線回折測定から R-3m 構造を有する事を確認後、放射光 Ni-61Mössbauer 分光用測定用試料として供した。測定後の試料を ICP 発光分光分析により Li 量を定量した。各試料の SOC と Li 定量結果については表 2 へまとめた。

TABLE 2 Chemical components (at. %) and state of charge (%).

SOC (%)	Li (at. %)	Ni (at. %)	Mn (at. %)	Co (at. %)
0	0.92	0.334	0.339	0.327
50	0.68	0.336	0.333	0.331
100	0.42	0.330	0.334	0.336
180	0.13	0.332	0.338	0.329

3. 測定結果と考察

6K で得た 0, 50, 100, 180% SOC の NMC の Ni-61 Mössbauer スペクトルを FIG. 1 へ示した。全てのスペクトルで 0 速度位置にピークを有するスペクトルが得られた。Ni イオンは酸素原子により八面体的に取り囲まれるが、脱 Li により低スピン Ni^{3+} が形成されると Jahn-Teller 歪みを伴う事が報告されている[2]。50% SOC はスペクトル形状が非対称に変化した。それはこの事が背景にあると考えられる。更に脱 Li が進行した 100, 180% SOC においてはこの非対称性は不明瞭に変化した。

FIG. 1 Ni-61 Mössbauer spectra of $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ at 6 K.

Ni-61 のアイソマーシフトについては文献[8]で調べられている。これによれば Ni^{2+} 価である NiF_2 とほぼ 4 価に近い K_2NiF_6 はそれぞれ $+22 \mu\text{ms}^{-1}$ と $-81 \mu\text{ms}^{-1}$ とされており、Fe-57 の場合と同様に、僅かであるが酸化と共に低速度側へシフトする。FIG. 2 は 0 速度近傍の拡大図を示した(縦軸は任意である)。SOC が増加すると共に Ni の酸化が進行しスペクトルは低速度側へシフトするが、アイソマーシフト量を見積もる為には Ni-61 の富化が必要と予想される。

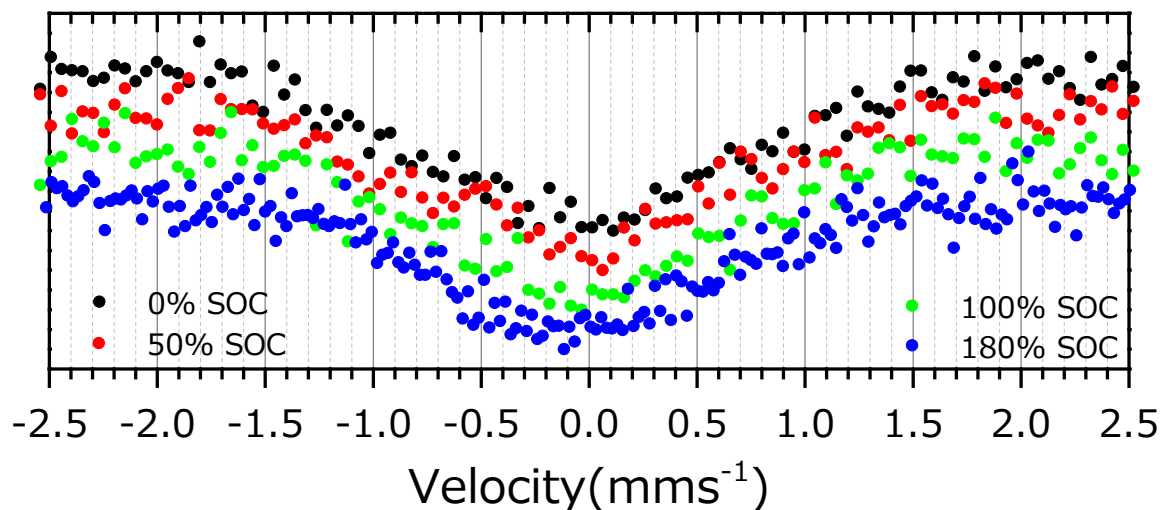


FIG. 2 Ni-61 Mössbauer spectra of $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ at 6 K.

そこで、モデル計算を使ったサブスペクトルの解釈を試みた (FIG. 3)。例えば、高スピンの Ni^{2+} から Ni^{4+} へ変化させると、Hund 則に従いスピン数 S が増大し内部磁場 $B_{\text{int.}}$ は増加すると考えられる。また、八面体環境では低スピン Ni^{3+} と高スピン Ni^{4+} の場合 Jahn-Teller 歪みにより $V_{zz} \neq 0$ が観測されるので非対称なスペクトル形状が得られる。一方で、低スピン Ni^{2+} と Ni^{4+} は singlet 成分に近い形状を示すと考えられる。

以上の知見から実験的に得られたスペクトルの分離を試みた。そこで、文献[2, 3, 4]では Ni^{3+} 成分を含むとされる、50% SOC のスペクトル形状を考察した。先行研究の知見に従い低スピン Ni^{3+} のサブスペクトル一成分でフィットすると、0 速度位置のピークが説明出来ない事が判る。この事は、充電状態の NMC において複数の Ni の状態が含まれる事を示唆する。そこですべての SOC について singlet 成分を追加した。

解析にあたって、アイソマーシフトは 0 mms^{-1} 、自然線幅に近い 0.8 mms^{-1} へ固定した。3 回対称性を有する為非対称パラメータ $\eta = 0$ とした。最小二乗フィットによる解析結果は TABLE 3 へ示した。ここで dashed と solid は FIG.1 へ示したサブスペクトルと対応する。

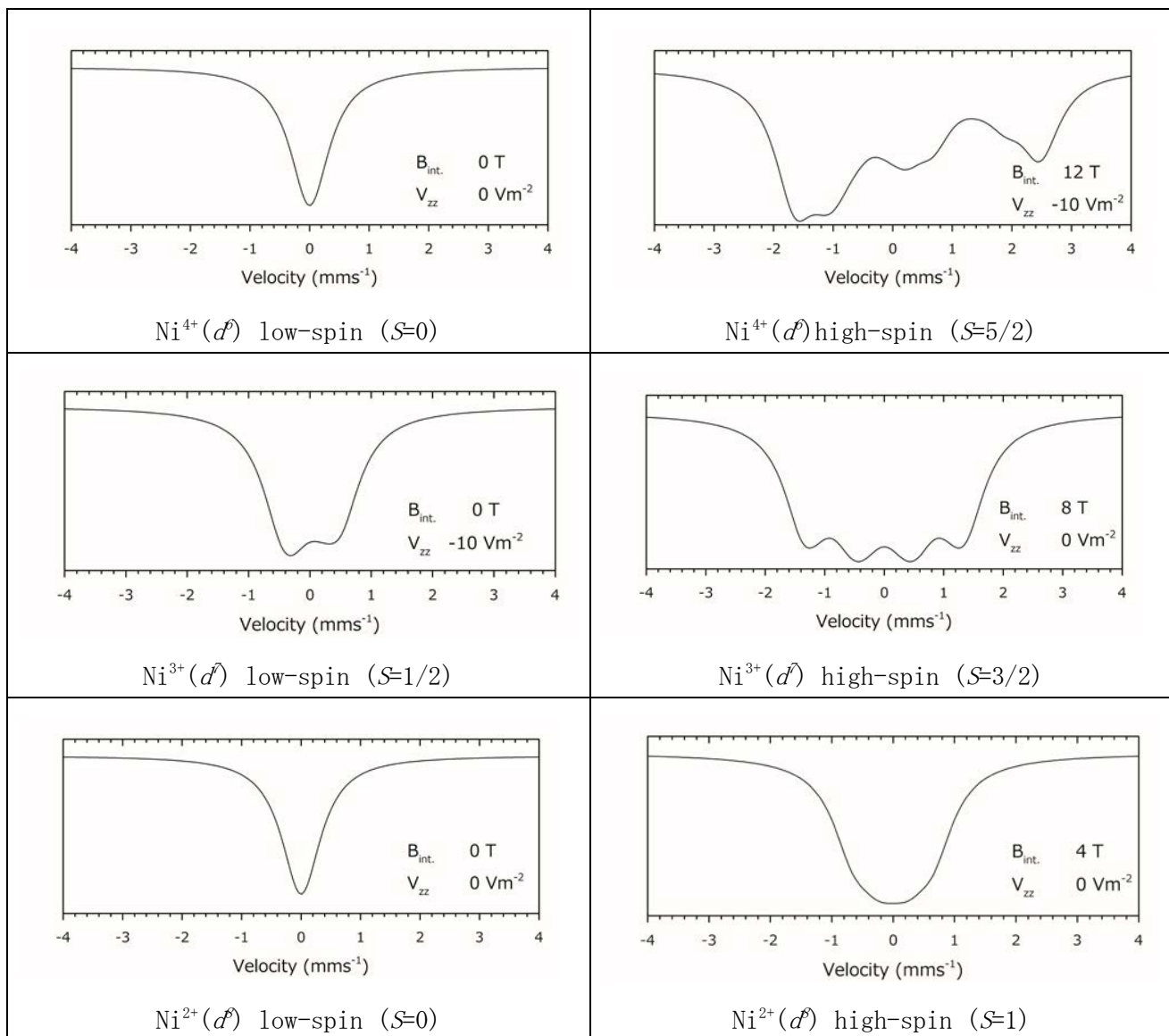


FIG. 3 Calculated Ni-61 Mössbauer spectra at the octahedral coordinates.

○0% SOC

内部磁場 4T を持った磁気分裂成分と singlet 成分でフィッティングでき、それぞれの面積比は 75:25 として見積もられた。放電状態である NMC は Ni^{2+} で構成される事が知られているので、それぞれのサブスペクトルは高スピン Ni^{2+} と低スピン Ni^{2+} として解釈できる。

○50, 100% SOC

非対称成分を有するサブスペクトルは低スピン Ni^{3+} に対応する。この成分と singlet 成分の面積比はほぼ 1:1 に近い状態であった。それぞれの違いは V_{zz} の値が僅かに増加した点が挙げられる。

○180% SOC

過充電領域に相当するスペクトルは、50% SOC の解析モデルで解析を行った。 χ^2 値は 1 に近く良好なフィッティングが出来たと考えられる。この場合、低スピン Ni^{3+} と singlet 成分の面積比に変化が見られ、その結果はおよそ 75:25 に近い結果となった。

TABLE. 3 Obtained Mössbauer parameters of NMC at 6K.

	Li (at. %)		$B_{\text{int.}}$ (T)	V_{zz} ($\times 10^{21} \text{Vm}^{-2}$)	I (%)	reduced χ^2
0% SOC	0.91	dashed	–	–	26	1.299
		solid	4	0	74	
50% SOC	0.68	dashed	–	–	52	1.201
		solid	< 1	–21	48	
100% SOC	0.42	dashed	–	–	46	1.545
		solid	0	–16	54	
180% SOC	0.13	dashed	–	–	25	1.249
		solid	0	–12	75	

V_{zz} と Li 濃度の依存性を FIG. 4 へ示したが、Li 量に対する V_{zz} の線形依存性が確認出来た。

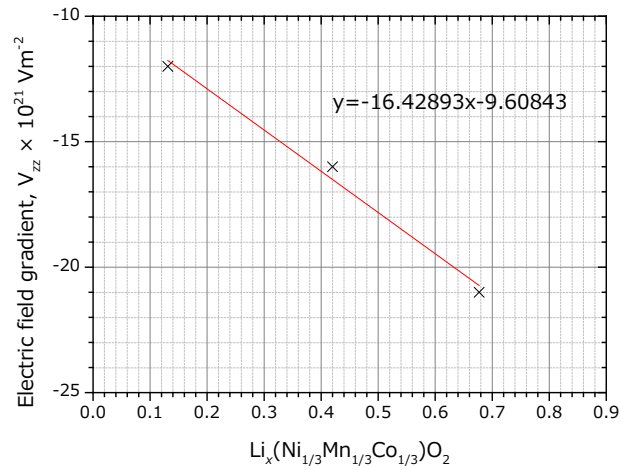


FIG. 4 The dependence of the electric field gradient (10^{21}Vm^{-2}) and the Li components of NMC (at. %).

○まとめと今後の展望

放電状態と充電状態の Ni-61 Mössbauer スペクトルを得た。充電状態に対応する 50% SOC は、単一のサブスペクトルでは説明付られない。低スピン Ni^{3+} と singlet 成分の線形結合で解析出来た事は、充電時の Ni は混合原子価状態である事を意味する。X 線吸収分光法による先行研究において充電時の解釈が異なる背景はこの点が関係していると思われる。この事はサイト選択性を用いた本法ならではの成果と言える。

充電時において non-zero V_{zz} が得られた結果は、一部の Ni が低スピン Ni^{3+} 成分となり Jahn-Teller 歪みを示した結果と考えられる。また、過充電状態 (180% SOC) は Ni^{3+} が 75% を占める結果となった。

一方で、singlet 成分は低スピンの Ni^{2+} か Ni^{4+} のいずれかに対応すると考えられる。エンリッチ試料を用いるか HAXPES 等の手段を援用する方法が考えられる。

4. 参考文献

- [1] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, J. Power Sources, **119**, 171 (2003).
- [2] W.-S. Yoon, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **127**, 17479 (2005).
- [3] A. Deb *et al.*, J. Applied. Phys., **97**, 113523 (2005).
- [4] C. F. Petersburg, *et al.*, J. Mater. Chem. **22**, 19993 (2012).
- [5] M. Seto, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **102**, 217602 (2009).
- [6] R. Masuda, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **104**, 082411 (2014).
- [7] T. Segi, *et al.*, Hyperfine Interact., **237**, 7 (2016).
- [8] R. Gottschall *et al.*, Inorg. Chem., **37**, 1513 (1998).

5. 謝辞

本研究は、京都大学 瀬戸 誠先生、小林 康浩先生、増田 亮先生、そして高輝度光科学研究センター 依田 芳卓様のご協力を得て実施いたしました。

御礼申し上げます。

エネルギー分散型 ^{149}Sm 放射光メスバウアー分光を用いた Sm 金属間化合物の価数評価

Sm Valence State Investigation of Sm Intermetallic Compounds Using Energy-Domain ^{149}Sm Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy

高輝度光科学研究センター、電気通信大学¹、国際基督教大学²、首都大学東京³、茨城大学⁴
筒井 智嗣、中村 仁¹、小林 義男¹、久保 謙哉²、水牧 仁一朗、依田 芳卓、
山田 瑛³、東中 隆二³、松田 達磨³、青木 勇二³、伊賀 文俊⁴

S. Tsutsui, J. Nakamura¹, Y. Kobayashi¹, M. K. Kubo², M. Mizumaki, Y. Yoda,
A. Yamada³, R. Higashinaka³, T. D. Matsuda³, Y. Aoki³, and F. Iga⁴

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

¹ University of Electro-Communication, ² International Christian University,

³ Tokyo Metropolitan University, ⁴ Ibaraki University

1. はじめに

希土類金属間化合物の物性で長年研究されてきたテーマとして、希土類サイトの価数が時間的に揺らぐ価数揺動がある。価数揺動が議論されるのは、化合物中での価数自由度が許される Ce、Sm、Eu、Tm と Yb を含む物質群である。Ce を除く希土類元素は一つ以上のメスバウアー核を有しており、メスバウアー分光に関する研究も行われている。

希土類元素の価数を実験室系の計測手段を用いて評価する方法には帯磁率や格子定数、熱膨張率の測定が挙げられる。上述の Tm を除く希土類元素では、物質中で取り得る 2 つの価数のうち、一方の価数の基底状態だけが磁性イオンであり、帯磁率測定から磁性イオンと非磁性イオンの温度に対する振舞いの違いから希土類サイトの価数を推定することが可能である。また、価数によるイオン半径の違いは単位胞体積の違いをもたらすため、格子定数や熱膨張率を利用して価数変化を知ることが可能である。しかしながら、これらの手法による価数評価は、結晶場準位などの電子構造や f 電子と伝導電子の混成状態などの電子相関による効果が含まれることから、あくまでも定性的評価に過ぎず、定量的に評価することが難しい。

希土類元素の価数をより定量的に評価する手法としては、X 線の吸収端の化学シフトを利用した X 線吸収分光と異性体シフトが観測できる核種を利用したメスバウアー分光などがある。2 つの実験手法の大きな違いは、写真撮影の際の露光時間に相当する観測時の時間窓の違いであり、前者は電子が X 線によって弾き出された後の core hole の寿命である 10^{-16} 秒程度、後者は価数変化に伴う超微細相互作用の変化量に相当する 10^{-9} 秒程度が凡その観測時の時間窓である。価数が時間的に揺らぐ価数揺動現象の観測には、少なくとも観測時間の異なる手法による比較が必要不可欠であり、価数揺動が強い電子相関によってもたらされることから低周波の価数揺らぎが評価できるメスバウアー分光は大変有効な実験手段である。

価数揺動現象の中でも最近注目されているのは Sm 金属間化合物である。その先駆けとなったのは、

非従来型の磁場に鈍感な重い電子的振舞いが観測された $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ であり[1]、最近では $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ である[2]。これらの化合物では先行的に X 線吸収分光による Sm 価数の評価が行われ、Sm の平均価数が中間価数であることが知られている[3-5]。しかしながら、顕著な温度変化を示した前者と異なり、後者は全く温度変化を示さず価数揺動の検証は未だにできていない。最近、放射光を励起光としたエネルギー分散型のメスバウアー分光法が確立され[6, 7]、 ^{149}Sm においても放射光を用いたメスバウアー分光が可能となった[8]。本研究では、古くは近藤半導体として最近はトポロジカル絶縁体として注目されている SmB_6 [9]と磁場に鈍感な重い電子として精力的な研究が進められてきた $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の ^{149}Sm の放射光メスバウアー分光を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験

^{149}Sm 放射光メスバウアー分光は、SPRING-8 の BL09XU で行った。実験配置は Fig. 1 に示すとおりである[8]。アンジュレータで得られた放射光を BL09XU に設置されている液体窒素冷却による 2 結晶分光器で分光し、さらに S/N を向上させるために高分解能モノクロメータで 1.5 meV まで単色化した X 線を試料に照射してスペクトルを測定した。アナライザーの標準散乱体には ^{149}Sm を 90% 富化した Sm_2O_3 を使用した。アナライザーはトランスデューサに装着し、Doppler 速度はレーザー・キャリブレーションで校正した。また、 ^{149}Sm 核共鳴散乱を観測するために、2.0 nsec 間隔の X 線パルスが 4 つ連続する bunch train が、51.1 nsec だけ間隔を空けた SPRING-8 の 4 bunch x 84 train モードを使用した[10]。さらに、自然幅より狭い線幅でスペクトルを測定するために、bunch train の最後のパルスから 20 nsec 以降に検出器で観測された X 線だけを計数してスペクトルを観測した。

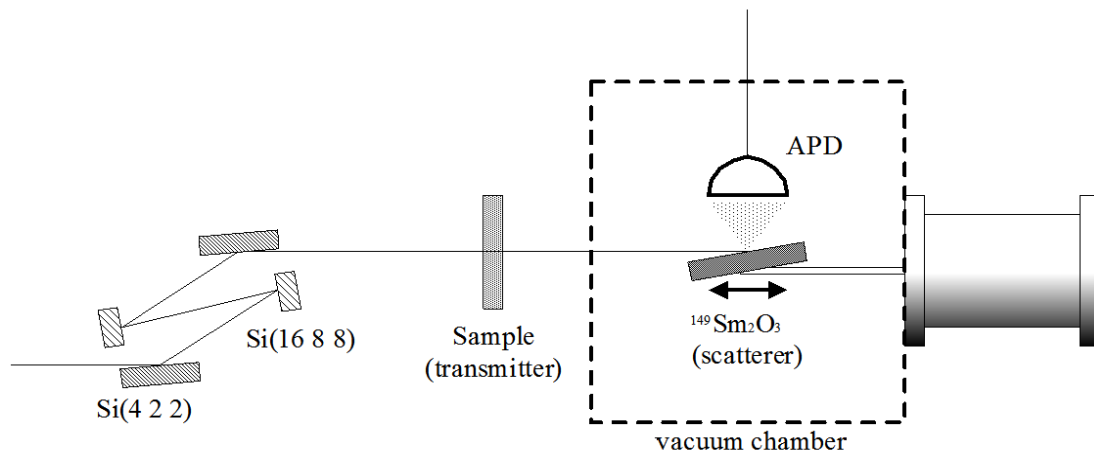


Fig. 1. Schematic drawing of the experimental setup for ^{149}Sm synchrotron-radiation-based (SR-based) Mössbauer spectroscopy at BL09XU of SPRING-8 [8].

3. SmB_6 の ^{149}Sm 放射光メスバウアー分光

SmB_6 は放射線源を用いた ^{149}Sm メスバウアー分光と X 線吸収分光が行われ[11-13]、価数揺動物質であることが知られている。最近の X 線吸収分光では Sm 価数の温度変化が詳細に調べられ[14]、回折実験や熱膨張測定の結果をすべて価数変化として説明できている[15, 16]。 ^{149}Sm メスバウアー分光では比

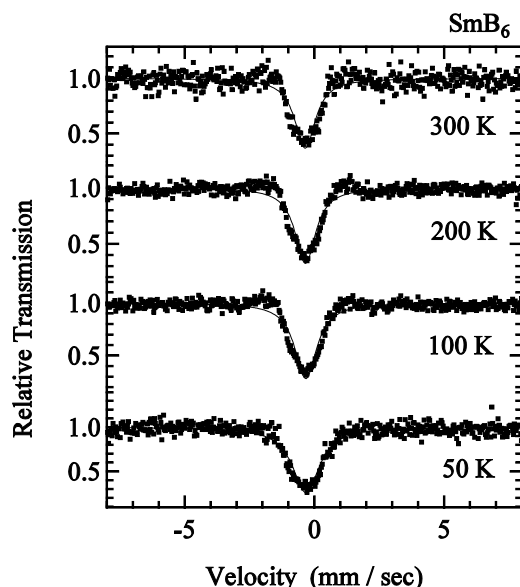


Fig. 2. ^{149}Sm SR-based Mössbauer spectra of SmB_6 at various temperatures.

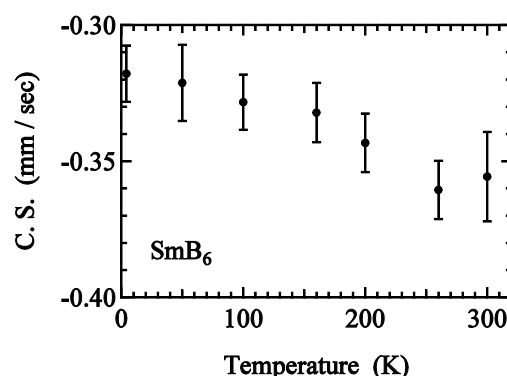


Fig. 3. Temperature dependence of center shift of SmB_6 .

較的広い温度範囲でスペクトルの測定が報告され、異性体シフトの値はすべての温度領域で2価と3価の中間で実験誤差の範囲で温度変化していないことを示唆している[11, 12]。

本研究で行った ^{149}Sm 放射光メスバウアー・スペクトルは、Fig. 2 のようになった。測定したすべての温度域で左右対称なシングル・ピークのスペクトルが観測された。ピーク位置 (center shift, C. S.) の温度変化は Fig. 3 のようになり、異性体シフトが温度変化していることがわかる。この異性体シフトの温度変化は過去に報告されておらず、放射光の持つ指向性と計測系による高エネルギー分解能測定で観測が実現可能となったと考えられる。また、観測された異性体シフトから見積もられる Sm 価数の温度変化は報告されている X 線吸収分光の価数変化とは異なっており、観測の時間窓の違いを考慮すると、Sm 価数が時間的に揺動していることを強く示唆している。

4. $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ ($T = \text{Ti, Ta}$) の ^{149}Sm 放射光メスバウアー分光

$\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ ($T = \text{Ti, Ta}$) は重い電子系物質として知られ、その指標である Sommerfeld 係数の値はそれぞれ 150、3200 mJ / mol K^2 である[5]。この Sommerfeld 係数は磁気自由度を起源とし、磁場印加によって減少する CeCu_6 のような化合物とは異なり[17]、磁場に対してほとんど変化しない。このため、重い電子の発現機構として電荷揺らぎがその候補として考えられている。X 線吸収実験では、Sm 価数はそれぞれの化合物で2価

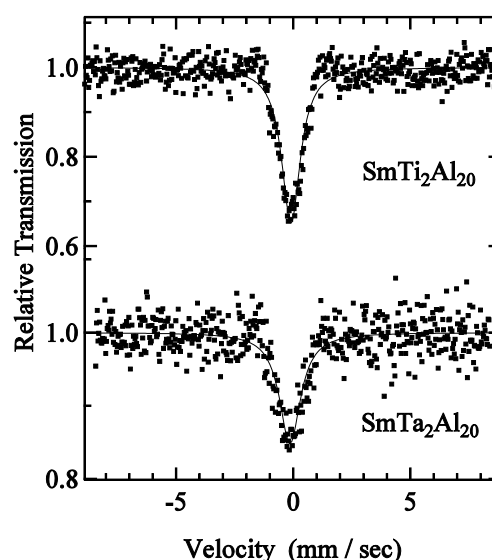


Fig. 4. ^{149}Sm SR-based Mössbauer spectra of $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ and $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$ at 300 K.

と3価の中間価数であるものの温度変化をしないことが既にわかっている[4, 5]。

$\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の室温における ^{149}Sm 放射光メスバウアー・スペクトルは Fig. 4 のとおりであり、 SmB_6 と同様に Sm 価数は混合原子価ではなく2価と3価の中間価数である。このことは $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の Sm 価数は揺動していることを強く示唆する。また、スペクトルのピーク位置 (C. S.) も Fig. 5 のように温度変化を示し、異性体シフトが温度変化し、メスバウアー分光で観測されている Sm 価数が温度変化していることを示している。これらの結果は、 $\text{SmT}_2\text{Al}_{20}$ の Sm 価数が揺動していることを強く示唆し、その重い電子的振舞いの発現機構として電荷揺らぎが有力な候補であることを暗示している。

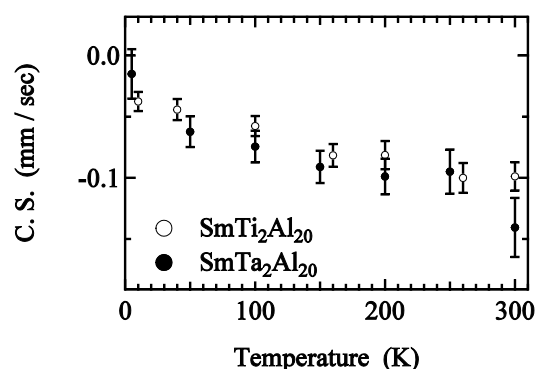


Fig. 5. Temperature dependence of center shift in $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ and $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$.

5. まとめ

^{149}Sm 放射光メスバウアー分光により金属間化合物中の価数に関する知見を得ることができた。過去に報告のあった SmB_6 の結果と本研究の結果を比較すると、 ^{149}Sm のように価数による異性体シフトが小さな核種においては、放射光メスバウアー分光による価数の評価は非常に強力な手段であることがわかった。異性体シフトの誤差における過去の報告との圧倒的な違いは恐らく放射光の持つ指向性と自然幅より狭い線幅が実現できる時分割計測系による相乗効果であると思われる。電子系の相転移に関わる電荷揺らぎがメスバウアー分光の観測窓と同程度であることを考えると、放射光の指向性が利用可能な放射光メスバウアー分光は本研究で対象とした Sm 金属間化合物等の希土類化合物において、電荷揺らぎを媒介とする重い電子的振舞いなどの量子臨界現象の研究において今後有効な実験手段となることが期待される。

謝辞

本研究で行った実験は SPring-8 の課題番号 2016A1281, 2016B1057 の下で実施された。本研究は科研費挑戦的萌芽研究及び基盤研究 (B) (課題番号: 15K14170, 15H03697) の支援を受けて遂行された。最後に、本研究の計測系のセットアップについて協力していただいた京都大学原子炉実験所的小林康浩氏と兵庫県立大学的小林寿夫氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] S.Sanada, Y.Aoki, H.Aoki, A.Tsuchiya, D.Kikuchi, H.Sugawara, and H.Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 246 (2005).
- [2] R. Higashinaka, T. Maruyama, A. Nakama, R. Miyazaki, Y. Aoki and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 390703 (2011).
- [3] M. Mizumaki, S. Tsutsui, H. Tanida, T. Uruga, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 053706 (2007).
- [4] R. Higashinaka, A. Yamada, R. Miyazaki, Y. Aoki, M. Mizumaki, S. Tsutsui, K. Nitta, T. Uruga, and H. Sato, J. Phys. Soc. Conf. Proc. **3**, 011079 (2014).
- [5] A. Yamada, R. Higashinaka, K. Fushiya, T. Asano, T. D. Matsuda, M. Mizumaki, S. Tsutsui, K. Nitta, T. Ina, T. Uruga, J. Phys.: Conf. Ser. **683**, 012020 (2016).
- [6] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, and Y. Yoda, Phys. Rev. Lett. **102**, 217602 (2009).
- [7] R. Masuda, T. Mitsui, K. Itoh, Y. Kobayashi, S. Kitao, and M. Seto, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 034714 (2012).
- [8] S. Tsutsui, R. Masuda, Y. Kobayashi, Y. Yoda, K. Mizuuchi, Y. Shimizu, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, F. Iga, and M. Seto, J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016), 083704,
- [9] M. Neupane, N. Alidoust, S.-Y. Xu, T. Kondo, Y. Ishida, D. J. Kim, C. Liu, I. Belopolski, Y. J. Jo, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, T. Durakiewicz, L. Balicas, H. Lin, A. Bansil, S. Shin, Z. Fisk, and M. Z. Hasan, Nature Com. **4**, 2991 (2013).
- [10] http://www.spring8.or.jp/en/users/operation_status/schedule/bunch_modes
- [11] R. L. Cohen, M. Eibschütz, and K. W. West: Phys. Rev. Lett. **24**, 383 (1970).
- [12] M. Eibschutz, R. L. Cohen, E. Buehler, and J. H. Wernick: Phys. Rev. B **6**, 18 (1972).
- [13] J. M. Tarascon, Y. Ishikawa, B. Chevalier, B. Etourneau, P. Hagenmuller, and M. Kasaya, J. Phys. **41**, 1141 (1980).
- [14] M. Mizumaki, S. Tsutsui and F. Iga, J. Phys: Conf. Ser. **176**, 012034 (2009).
- [15] V. A. Trounov, A. L. Malyshev, D. Yu Chernyshov, M. M. Korsukova, V. N. Gurin, L. A. Aslanov and V. V. Cherysev, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 2479 (1993).
- [16] D. Mandrus, J. L. Sarrao, A. Lacerda, A. Migliori, J. D. Thompson, and Z. Fisk, Phys. Rev. B **49**, 16809 (1994).
- [17] G. R. Stewart, B. Andraka, C. Quitmann, B. Treadway, Y. Shapira, and E. J. McNiff, Jr. Phys. Rev. B **37**, 3344 (1988).

圧力下核共鳴前方散乱実験による EuFe_2As_2 の磁性と超伝導

Magnetism and Superconductivity of EuFe_2As_2 Studied by

Nuclear Resonant forward Scattering

兵庫県立大物質理^A, 多重極限物質科学研究センター^B, KEK 物構研^C, JASRI/SPRING-8^D

池田修悟^{A,B}, 土屋優^A, 依田芳卓^D, 張小威^C, 岸本俊二^C, 亀掛川卓美^C, 小林寿夫^{A,B}

S. Ikeda^{A,B}, Y. Tuchiya^A, Y. Yoda^E, X. Zhang^D,

S. Kishimoto^C, T. Kikegawa^C and H. Kobayashi^{A,B}

^A Graduate School of Material Science, Univ. Hyogo,

^B Center for novel material science under multi-extreme condition,

^C KEK-IMSS,

^D JASRI/SPRING-8

1. はじめに

正方晶 EuFe_2As_2 は、 $T_N^{\text{Fe}} = 190 \text{ K}$ において斜方晶への構造相転移と Fe サイトの磁気秩序を同時に示し、さらに $T_N^{\text{Eu}} = 19 \text{ K}$ で Eu^{2+} サイトが反強磁性に相転移する。加圧により Fe サイトの磁気秩序が急激に減少し、 $P_C = 2.5 \text{ GPa}$ 近傍の圧力領域でバルクの超伝導が発現する。本研究では、核共鳴前方散乱(以下 NFS)実験から超伝導状態での EuFe_2As_2 の磁性の変化を調べた。

2. 実験

^{57}Fe 核 NFS 実験は高エネルギー加速器研究所 BL-NE1 において、また ^{151}Eu 核 NFS 実験については SPRING-8 BL-09XU において測定を行った。ダイヤモンドアンビルセルを用いて加圧を行い、圧力媒体はメタノールとエタノールの混合液である。用いた試料は、 ^{57}Fe を 100% 富化した単結晶試料を用いており、入射 X 線は c 軸方向に平行である。

3. 結果と考察

まず ^{151}Eu 核 NFS 実験から、常圧と同じ磁気構造を持つ Eu^{2+} サイトの磁性と超伝導が共存することが分かった。次に図(a)及び(b)は、 P_C 前後における ^{57}Fe NFS スペクトルである。 P_C 以下は、常圧の磁気構造を仮定して解析することができ、内部磁場の方向は、 c 面内を向いていることが分かった。興味深いことに、超伝導状態である 2.8 GPa においても内部磁場による周期の短い量子振動が観測されており、Fe サイトの磁性と超伝導が共存していることが分かる。さらに常圧の磁気構造では 2.8 GPa の ^{57}Fe スペクトルを解析できず、内部磁場の方向を c 面内から立ち上げることでスペクトルを再現することができる。図(c)に示すように、同じ 2.8 GPa においても超伝導転移温度以上であれば、常圧の磁気構造で解析できる。以上の結果から EuFe_2As_2 は、Eu サイト及び Fe サイトの磁性が超伝導と共存するが、Fe サイトの磁性は磁気構造を変化させることで超伝導と微視的に共存することが明らかとなった。

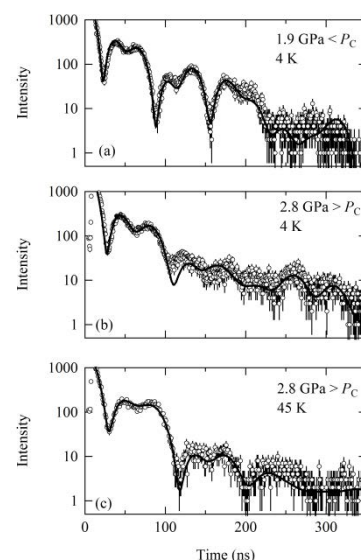


Fig. 1: ^{57}Fe NFS spectra of EuFe_2As_2 under pressure. Black lines represent the best-fit curves.

平成 28 年度 KUR 専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究」プログラム(最終版)

於: 京都大学原子炉実験所 事務棟大会議室
 (講演時間 20 分+質疑応答 5 分)

平成 28 年 12 月 20 日(火) 13:30~17:15

はじめに 13:30~13:35

(座長 中島 寛) 13:35~14:50

- | | | |
|--|------|--------|
| 1) 配位子への置換基導入による鉄(II)集積型錯体のスピנקロスオーバー現象の変化 | 吉浪啓介 | (広大院理) |
| 2) Ethyl Isonicotinate を配位子するスピנקロスオーバー錯体 | 北澤孝史 | (東邦大理) |
| 3) メスバウアー分光から見た鉄混合原子価錯体の電荷移動相転移と磁性 | 小島憲道 | (豊田理研) |

---休憩 14:50~15:00---

(座長 佐藤 渉) 15:00~16:15

- | | | |
|---|------|----------|
| 4) メスバウアー分光法を用いたコンドライト隕石の化学的分類法の確立 | 中川真結 | (金沢大院自然) |
| 5) 陽電子消滅寿命法による酸化亜鉛中の空孔—水素複合体および空孔型欠陥の状態観察 | 清水弘通 | (金沢大院自然) |
| 6) KUR 低速陽電子ビームラインにおける陽電子消滅実験 | 藪内 敦 | (京大原子炉) |

---休憩 16:15~16:25---

(座長 谷垣 実) 16:25~17:15

- | | | |
|--|------|--------|
| 7) 水に打ち込まれた短寿命β放射核 ^{12}N の NMR | 杉原貴信 | (阪大院理) |
| 8) リチウムイオン電池材料中の ^8Li のベータ NMR | 三原基嗣 | (阪大院理) |

---懇親会 18:00~20:00---

平成 28 年 12 月 21 日(水) 9:45~15:40

(座長 筒井智嗣) 9:45~11:00

- | | | |
|---|------|------------|
| 9) KISS、SLOWRI 施設での低エネルギー核分光研究(仮) | 宮武宇也 | (KEK(和光)) |
| 10) フッ素ドーブ酸化スズ薄膜の ^{57}Mn 発光メスバウアースペクトル | 野村貴美 | (東理大) |
| 11) $\text{Na}_{2-x}\text{RuO}_3$ の ^{99}Ru メスバウアー分光 | 高橋賢也 | (電通大院基盤理工) |

---休憩 11:00~11:10---

(座長 山田康洋) 11:10~12:00

- | | | |
|---------------------------------|------|-----------|
| 12) 溶媒中に懸濁した鉄化合物微粒子のレーザー照射による反応 | 天笠翔太 | (東理大院総合化) |
| 13) 化学的手法による新奇な銅—鉄複合ナノ粒子の作製 | 西田直樹 | (東理大理) |

---昼食 12:00~13:00---

(座長 三原基嗣) 13:00~14:15

- | | | |
|---|------|-----------|
| 14) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中に導入した不純物位置の超微細場測定 | 佐藤 渉 | (金沢大理工) |
| 15) RCNP-MuSIC における新しい DC ミューオンビーム開発とミューオン分光 | 友野 大 | (阪大 RCNP) |
| 16) $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 検出器を用いた低エネルギー励起準位の寿命測定 | 鎌田裕生 | (名大院工) |

---休憩 14:15~14:25---

(座長 久保謙哉) 14:25~15:40

- | | | |
|---|------|------------------|
| 17) Ni-61 放射光メスバウアー分光法のリチウムイオン二次電池正極材への応用 | 世木 隆 | (コベルコ) |
| 18) エネルギー分散型 ^{149}Sm 放射光メスバウアー分光を用いた Sm 金属間化合物の価数評価 | 筒井智嗣 | (JASRI/SPRING-8) |
| 19) 圧力下核共鳴前方散乱実験による鉄系超伝導体 EuFe_2As_2 の磁性と超伝導 | 池田修悟 | (兵庫県立大) |

平成 28 年度専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 III」
出席者名簿

(順不同・敬称略)

氏名	所属	氏名	所属
後藤 淳	新潟大学	池田修悟	兵庫県立大
佐藤 渉	金沢大	小林義男	電通大
中川真結	金沢大	高橋賢也	電通大
清水弘通	金沢大	久保謙哉	国際基督教大
竹中聡汰	金沢大	宮武宇也	KEK, WISC
杉本友亮	金沢大	小島憲道	豊田理化学研
盛一遼平	金沢大	筒井智嗣	JASRI
山田康洋	東理大	世木 隆	コベルコ科研
西田直樹	東理大		
野村貴美	東理大	(所内)	
天笠翔太	東理大	大久保嘉高	
北澤孝史	東邦大	谷垣 実	
柴田理尋	名古屋大	藪内 敦	
鎌田裕生	名古屋大	北尾真司	
常山正幸	京大	小林康浩	
小川雄司	京大	齋藤真器名	
三原基嗣	阪大	増田 亮	
杉原貴信	阪大	黒葛真行	
友野 大	阪大		
中島 覚	広大		
吉浪啓介	広大		

(以上 37 名)

KUR REPORT OF
KYOTO UNIVERSITY RESEARCH
REACTOR INSTITUTE

発行所 京都大学原子炉実験所

発行日 平成 29 年 3 月

住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目

TEL (072) 451- 2300