

ISSN 2434-1088

KURNS-EKR-20

令和五年度

「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 X」

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

令和 6 年 2 月 7 日 開催
(February 7, 2024)

編集：小林義男、柴田理尋、谷口秋洋

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

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

はじめに

不安定原子核や素粒子は、宇宙核物理や原子核物理の研究対象であるばかりでなく、その静的な電磁気性質を用い、超微細相互作用を介して、電子物性の研究にも広く利用されている。

これらの研究に携わる者にとって、定期的に互いの研究分野の新しい動向を知ることは非常に有意義なことであり、令和 6(2024)年 2 月 7 日、「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 X」専門研究会がオンライン形式で開催された。

物性研究においては、メスバウアー分光法や摂動角相関測定法による研究及び μ SR 法に関する新たな技術開発、また、原子核物理研究においては、不安定原子核生成装置による核分光実験や中性子電気双極子モーメント測定のための基盤技術開発などの研究に関する講演が提供された。さらに、この専門研究会のテーマと深く関係する国際会議 HYPERFINE 2023 の開催報告、そして、長年本研究会に関与された広島大学・中島寛教授による特別講演があった。

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

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

令和 6(2024)年 9 月

電気通信大学

名古屋大学アイソトープ総合センター

京都大学複合原子力科学研究所

小林 義男

柴田 理尋

谷口 秋洋

Preface

Unstable nuclei and elementary particles are not only the subject of research in astrophysics and nuclear physics, but are also widely used in the study of electronic properties through their static electromagnetic properties and hyperfine interactions.

It is very meaningful for those involved in these studies to regularly learn about new trends in each other's research fields, and the specialist meeting on "Nuclear Spectroscopy and Nuclear Properties Using Short-lived RI (X)" was held online on 7 February 2024.

The talks covered research on, in the field of material science, Mössbauer spectroscopy, perturbed angular correlation measurement and a new technique for μ SR, while in nuclear physics, nuclear spectroscopy experiments using on-line isotope separators and the development of a basic technique for the neutron electric-dipole moment measurement. In addition, there was a report on the international conference HYPERFINE 2023, which is closely related to our research group, and a special lecture by Professor Satoru Nakajima of Hiroshima University, who has been involved in this meeting for many years.

Each presentation was followed by lively discussions and served as a well-functioning venue for learning about the latest trends and technical know-how in various research fields. It also provided an opportunity for postgraduate students to present their results.

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

September 2024

Yoshio KOBAYASHI (The University of Electro-Communications)

Michihiro SHIBATA (Radioisotope Research Center, Nagoya University)

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

Editors

目 次

1) ^{197}Au メスバウアー分光における無反跳分率測定	(1)
京大複合研 ¹ 、福島大共生システム理工 ² 小林 康浩 ¹ 、大橋 弘範 ² 、瀬戸 誠 ¹	
2) 金属パラジウム中の水素と空孔型欠陥のダイナミクス	(5)
金沢大理工 ¹ 、金沢大院自然 ² 、京大複合研 ³ 佐藤 渉 ^{1,2} 、古本 雅之 ² 、清水 弘通 ² 、大久保 嘉高 ³	
3) イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 中の酸化物イオンの局所状態	(8)
阪大理 ¹ 、ミュンヘン大 ² 、新潟大研究推進機構 ³ 、新潟大自然 ⁴ 、東京都市大 ⁵ 、量研機構 ⁶ 、 高知工科大 ⁷ 三原 基嗣 ¹ 、大谷 優里花 ¹ 、小倉 昌子 ² 、松多 健策 ¹ 、福田 光順 ¹ 、福留 美樹 ¹ 、 木村 容子 ¹ 、高山 元 ¹ 、杉崎 堯人 ¹ 、田口 諒 ¹ 、泉川 卓司 ³ 、野口 法秀 ⁴ 、 大坪 隆 ⁴ 、西村 太樹 ⁵ 、高橋 弘幸 ⁵ 、北川 敦志 ⁶ 、佐藤 眞二 ⁶ 、百田 佐多生 ⁷	
4) (特別講演) 二核フェロセン誘導体の混合原子価状態	(12)
広島大 N-BARD ¹ 、広島大院先進理工 ² 中島 覚 ^{1,2}	
5) HYPERFINE 2023 報告	(18)
所属無し 松多 健策	
6) 環境磁場のアクティブシールド	(22)
所属なし ¹ 、阪大院理 ² 松多 健策 ¹ 、増田 康博 ¹ 、三原 基嗣 ²	
7) Muon Spin Imaging Spectroscopy の開発	(26)
大阪大理 ¹ 、TRIUMF ² 、大阪電通大 ³ 、東京都市大 ⁴ 、九州大 ⁵ 、金沢大 ⁶ 、東京農工大 ⁷ 、 Open-it ⁸ 、KEK ⁹ 杉崎 堯人 ^{1,2,8,9} 、小嶋 健児 ^{2,8} 、三原 基嗣 ^{1,8} 、木村 容子 ^{1,8} 、溝井 浩 ^{3,8} 、 高山 元 ¹ 、西村 太樹 ⁴ 、田中 聖臣 ^{5,8} 、石谷 壮史 ¹ 、Gerald Morris ² 、 Donald Arseneau ² 、Rahim Abasalti ² 、Deepak Vyas ² 、福田 光順 ¹ 、佐藤 渉 ⁶ 、 安田 瑠奈 ⁷ 、田口 諒 ¹	
8) KISS でのレーザー核分光 II	(32)
KEK ¹ 、理研 ² 、ソウル国立大 ³ 、IBS ⁴ 、京大複合研 ⁵ 平山 賀一 ¹ 、向井 もも ² 、渡辺 裕 ¹ 、Peter Schury ¹ 、Hyunsuk Choi ³ 、JunYoung Moon ⁴ 、 橋本 尚志 ⁴ 、飯村 俊 ² 、小柳津 充広 ¹ 、鄭 淳讃 ¹ 、庭瀬 暁隆 ¹ 、田島 美典 ² 、 谷口 秋洋 ⁵ 、和田 道治 ¹ 、宮武 宇也 ¹	

- 9) KUR-ISOL を用いた微量短半減期核分裂 生成物 ^{157}Nd の崩壊 γ 線の同定…………… (38)
名大院工¹、名大 RI センター²、京大複合原科研³
榊原 祥馬¹、久我 拓海¹、柴田 理尋²、谷口 秋洋³
- 10) 中性子インビーム・メスバウアー分光の現状…………… (43)
電通大院¹、理研²、ICU³、金沢大院⁴、阪大院⁵、東京電機大⁶、原研機構⁷
吉田 実生¹、小林 義男^{1,2}、久保 謙哉³、木本 周平¹、佐藤 渉⁴、三原 基嗣⁵、
宮崎 淳⁶、長友 傑²、渡辺 裕夫¹、邱 奕寰⁷、大澤 崇人⁷

CONTENTS

1) Recoilless Fraction on ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy ······	(1)
Y. Kobayashi ¹ , H. Ohashi ² and M. Seto ¹	
¹ KURNS, Kyoto Univ.	
² Faculty of Symbiotic Systems Science, Fukushima Univ.	
2) Dynamics of Hydrogen Atoms and Open-volume Defects in Palladium ······	(5)
W. Sato ¹ M. Furumoto ² H. Shimizu ² , and Y. Ohkubo ³	
¹ Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.	
² Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.	
³ Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.	
3) Local states of oxide ions in yttria stabilized zirconia (YSZ) ······	(8)
M. Mihara ¹ , Y. Otani ¹ , M. Ogura ² , K. Matsuta ¹ , M. Fukuda ¹ , M. Fukutome ¹ , Y. Kimura ¹ , G. Takayama ¹ , T. Sugisaki ¹ , R. Taguchi ¹ , T. Izumikawa ³ , N. Noguchi ⁴ , T. Ohtsubo ⁴ , D. Nishimura ⁵ , H. Takahashi ⁵ , A. Kitagawa ⁶ , S. Sato ⁶ , S. Momota ⁷	
¹ Department of Physics, Osaka University	
² University of Munich	
³ Institute for Research Promotion, Niigata University,	
⁴ Graduate School of Science and Technology, Niigata University,	
⁵ Tokyo City University	
⁶ National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)	
⁷ Kochi University of Technology	
4) Mixed-Valence State of Binuclear Ferrocene Derivatives ······	(12)
S. Nakashima ^{1,2}	
¹ Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima Univ.	
² Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.	
5) HYPERFINE2023 report ······	(18)
K. Matsuta (No Affiliation)	
6) Active Shield for Environmental Magnetic Fields ······	(22)
K. Matsuta ¹ , Y. Masuda ¹ , M. Mihara ² ,	
¹ None	
² Department of Physics, Osaka University,	
7) Development of Muon Spin Imaging Spectroscopy ······	(26)
T. Sugisaki ^{1,2,8,9} , K. M. Kojima ^{2,8} , M. Mihara ^{1,8} , Y. Kimura ^{1,8} , Y. Mizoi ^{3,8} , G. Takayama ¹ , D. Nishimura ⁴ , M. Tanaka ^{5,8} , S. Ishitani ¹ , G. Morris ² , D. Arseneau ² , R. Abasalti ² , D. Vyas ² , M. Fukuda ¹ , W. Sato ⁶ , R. Yasuda ⁷ , R. Taguchi ¹	
¹ Department of Physics, Osaka University	
² CMMS, TRIUMF	
³ Osaka Electro-Communication University	
⁴ Tokyo City University	
⁵ Faculty of Arts and Science, Kyushu University	
⁶ Kanazawa University	
⁷ Tokyo University of Agriculture and Technology	
⁸ Open-it	
⁹ IMSS, KEK	

- 8) Laser spectroscopy at KISS (32)
 Y. Hirayama¹, M. Mukai², Y.X. Watanabe¹, P. Schury¹, H. Choi³, J.Y. Moon⁴, T. Hashimoto⁴,
 S. Iimura², M. Oyaizu¹, S.C. Jeong¹, T. Niwase⁵, M. Tajima², A. Taniguchi⁶, M. Wada¹,
 and H. Miyatake¹,
¹Wako Nuclear Science Center (WNSC), Institute of Particle and Nuclear Studies,
 High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
²RIKEN Nishina Center
³Soul National University
⁴Rare Isotope Science Project (RISP), Institute of Basic Science (IBS)
⁵Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University (KURNS)
- 9) Identification of β -delayed γ -rays of a short-lived fission product ^{157}Nd using an Isotope Separator
 On-Line KUR-ISOL (38)
 S. Sakakibara¹, T. Kuga¹, M. Shibata² and A. Taniguchi³
¹Graduate School of Engineering, Nagoya University
²Radioisotope Research Center, Nagoya University
³Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University
- 10) Current Status of Neutron In-beam Mössbauer spectroscopy (43)
 M. Yoshida¹, Y. Kobayashi^{1,2}, M. K. Kubo³, S. Kimoto¹, W. Sato⁴, M. Mihara⁵, J. Miyazaki⁶,
 T. Nagatomo², Y. Watanabe¹, I. Chui⁷, and T. Osawa⁷
¹Grad. Sch. Eng. Sci., Univ. Electro-Comm.
²RIKEN Nishina Center
³Int. Christ. Univ.
⁴Inst. Sci. Eng., Kanazawa Univ.
⁵Dep. Phys., Osaka Univ.
⁶Tokyo Denki Univ.
⁷JAERI

令和 5 年度専門研究会
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 X」プログラム

於:オンライン開催 (Zoom)
() 内は講演時間と質疑応答(5 分)を含む

令和 6 年 2 月 7 日(水) 10:00～15:45

はじめに 10:00～10:05

10:05～11:35 (座長) 筒井智嗣

- | | | | |
|--|--------|------|-----|
| 1) ^{197}Au メスバウアー分光における無反跳分率測定 | (20 分) | 小林康浩 | 京大 |
| 2) 金属パラジウム中の水素と空孔型欠陥のダイナミクス | (25 分) | 佐藤 渉 | 金沢大 |
| 3) イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 中の酸化物イオンの局所状態 | (20 分) | 三原基嗣 | 阪大 |
| 4) 中性子インビーム・メスバウアー分光の現状 | (25 分) | 吉田実生 | 電通大 |

---昼休憩 11:35～13:10---

13:10～14:25 (座長) 佐藤 渉

- | | | | |
|------------------------------|--------|------|-----|
| 5) (特別講演) 二核フェロセン誘導体の混合原子価状態 | (40 分) | 中島 寛 | 広島大 |
| 6) HYPERFINE 2023 報告 | (15 分) | 松多健策 | 元阪大 |
| 7) 環境磁場のアクティブシールド | (20 分) | 松多健策 | 元阪大 |

---小休憩 14:25～14:35---

14:35～15:40 (座長) 谷口秋洋

- | | | | |
|--|--------|------|-----|
| 8) Muon Spin Imaging Spectroscopy の開発 | (20 分) | 杉崎堯人 | 阪大 |
| 9) KISS でのレーザー核分光 II | (20 分) | 平山賀一 | KEK |
| 10) KUR-ISOL を用いた微量短半減期核分裂 生成物 ^{157}Nd の崩壊 γ線の同定 | (25 分) | 榊原祥馬 | 名大 |

おわりに 15:40～15:45

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

(順不同・敬称略)

氏名	所属	氏名	所属
小林義男	電通大	平山賀一	KEK
渡辺裕夫	電通大	筒井智嗣	JASRI
吉田実生	電通大	小島憲道	豊田理化学研究所
石谷壮史	阪大		
三原基嗣	阪大		
杉崎堯人	阪大		
松多健策	元 阪大	(所内)	
柴田理尋	名大	小林康浩	
榊原祥馬	名大	谷垣実	
後藤淳	新潟大	谷口秋洋	
佐藤渉	金沢大		
小松田沙也加	金沢大		
中島覚	広島大		
久保謙哉	ICU		

(以上 20 名)

^{197}Au メスバウアー分光における無反跳分率測定

Recoilless Fraction on ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy

京大複合研¹、福島大共生システム理工²

小林康浩¹、大橋弘範²、瀬戸誠¹

Y. Kobayashi¹, H. Ohashi and M. Seto¹

¹KURNS, Kyoto Univ.

²Faculty of Symbiotic Systems Science, Fukushima Univ.

メスバウアー分光は原子核の無反跳共鳴吸収を利用して、核準位の超微細構造、ひいてはその超微細構造を作り出している電子状態を測定する手法である。原子核の共鳴を用いているため、目的とする元素(原子核)のみの微視的な情報を得ることができ、物理、化学、生物、地学、材料科学など幅広い分野で測定手段として用いられている。核の無反跳共鳴現象は、1958年にR. L. Mössbauerによって発見された。原子核が脱励起して γ 線を放出する時、 γ 線の運動量に応じた反跳を原子核が受けるため、放出される γ 線はエネルギーの一部がそちらに割かれ共鳴吸収は起きないというのがメスバウアー効果発見以前の常識であった。しかし、固体の中ではこの反跳がフォノンの励起として受け止められるため、フォノン1個のエネルギーよりも反跳のエネルギーが小さい時には無反跳で共鳴吸収が起こる確率が存在することをメスバウアー氏は発見し、この確率は無反跳分率もしくはラム・メスバウアー因子と呼ばれる。なお、この確率はX線や中性子の回折におけるデバイ・ワラー因子と同等のものである。

メスバウアー効果が起こるためにはいくつかの条件が必要となる。まず、 γ 線源と吸収体がともに固体であることが必要となる。液体や気体では反跳エネルギーをフォノンの励起として受け止めることはできない。また、フォノンの影響が少ない低温において無反跳分率は高くなりメスバウアー分光測定はより容易になる。また、 γ 線のエネルギーが比較的強く反跳エネルギーが小さいということが必要である。メスバウアー効果が観測できる γ 線のエネルギーは数keV～100keV程度であり、これは γ 線としてはかなりエネルギーが低いと言える。メスバウアー分光を測定できる核として最も良く知られているのが ^{57}Fe である。 ^{57}Fe は第一励起状態のエネルギーが14.4keVと非常に低く、最もメスバウアー分光を測定しやすい核のひとつと言える。一方、我々の研究室では研究用原子炉での中性子照射により線源を作成することができ、またその作成した線源を取り扱うことができる設備を持つという利点を生かして ^{197}Au 、 ^{129}I など短寿命の線源を必要とする核種のメスバウアー分光測定を行い、共同利用にも供している。

先に述べたとおり無反跳分率はフォノンの状態を反映するパラメータであり、逆に無反跳分率を測定することにより結晶格子や原子の結合についての情報を得ることができる。しかし ^{57}Fe メスバウアー分光測定では室温でも十分に無反跳分率がほぼ飽和していて変化割合が小さい場合がほとんどで、無反跳分率の測定を積極的に行っている例は多くはない。一方、 ^{197}Au メスバウアー分光測定は使用する γ 線のエネルギーが77.4keVと ^{57}Fe に比べると高く、70K以下の低温での測定が必要となる。例えば、Auの微粒子においては無反跳分率が低下することが報告されている[1]。また、直線2配位を取る Au^{1+} の化合物は平面4配位を取る Au^{3+} の化合物に比べて無反跳分率が小さいことが知られており[2]、スペクトル上の面積割合から各

状態の原子数比を求める場合には注意が必要である。微粒子などの結合状態を調べることと、スペクトル面積割合から成分割合を求める場合の精度の向上を目的として、簡便な方法で無反跳分率およびデバイ温度を求めることを試みた[3]。

メスバウアースペクトルの吸収面積は吸収体の中の共鳴に關与する原子核の数と無反跳分率の積となる。しかし未知試料の場合や複数の状態のスペクトルが重なり合う場合など、共鳴に關与する原子核の数を正確に得ることが難しい場合も少なくない。そのため、無反跳分率の温度変化の違いからデバイ温度を求めることを試みる。無反跳分率 f はデバイモデルによって以下の式で近似される[4]。

$$f = \exp \left[-\frac{3E_R}{2k\theta_D} \left\{ 1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{u du}{e^u - 1} \right\} \right]$$

ここで E_R は反跳エネルギー、 T は温度、 θ_D はデバイ温度である。この式に基づいて計算した ^{197}Au メスバウアー効果における無反跳分率の温度変化を図1に示す。デバイ温度が低くなると無反跳分率が小さくなり、温度変化における変曲点も低温側にシフトする。各温度における吸収面積を基準となる温度(今回は20K)での吸収面積によって規格化してその温度変化の違いを比較すれば、試料中の共鳴核の量を知らずとも測定したいスペクトル成分のデバイ温度を求めることができる。

この測定方法が有効であるか検証するために金属Au箔、Auが3価で平面四配位となる $\text{Au}(\text{OH})_3$ 、1価で直線二配位となる Au_2S の3種の試料についての測定を行った。 $\text{Au}(\text{OH})_3$ は HAuCl_4 水溶液に Na_2CO_3 を加え、沈殿として生成した物を乾燥させて試料とした[5]。 Au_2S は HAuCl_4 水溶液に NaHS 水溶液を加えて配位子交換を行った後、 HCl 水溶液を加えて沈潜を生成させ、それを乾燥させて試料とした。 ^{197}Au メスバウアー分光測定は線源は、 ^{196}Pt 金属箔へのKUR圧気輸送管による中性子照射にて $^{196}\text{Pt}(n,\gamma)^{197}\text{Pt}$ 反応で生成した ^{197}Pt を用いた。線源の半減期は18時間で、作成後2～3日間使用できる。メスバウアー分光測定は線源と試料を冷却するヘリウム冷凍機付きのクライオスタットを用いた。線源と試料は同一の試料槽内(ヘリウムガス1気圧)にあり、その温度はほぼ同じである。スペクトルの温度変化は試料や線源の位置が変化したことによるカウント数の変化などを避けるために、一連の測定では試料や線源には手を触れずに温度だけを変化させて測定を行った。

図2に得られたメスバウアースペクトルを示す。 $\text{Au}(\text{OH})_3$ のスペクトルは試料の分解によって生じた金属Auの成分を含むが、この成分は

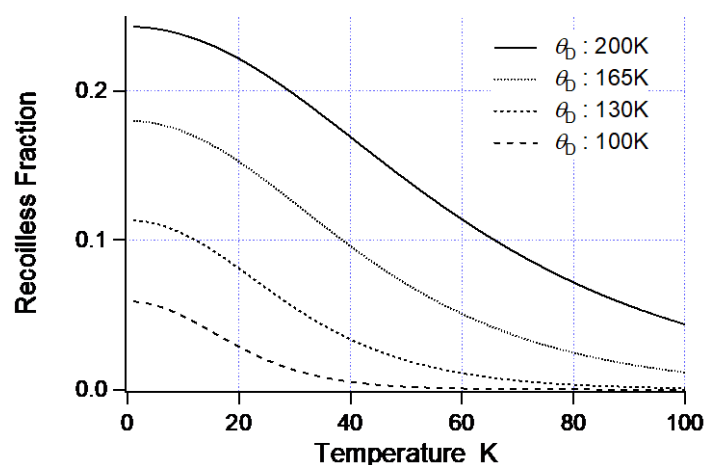


図1 様々なデバイ温度を仮定した場合の無反跳分率の温度変化

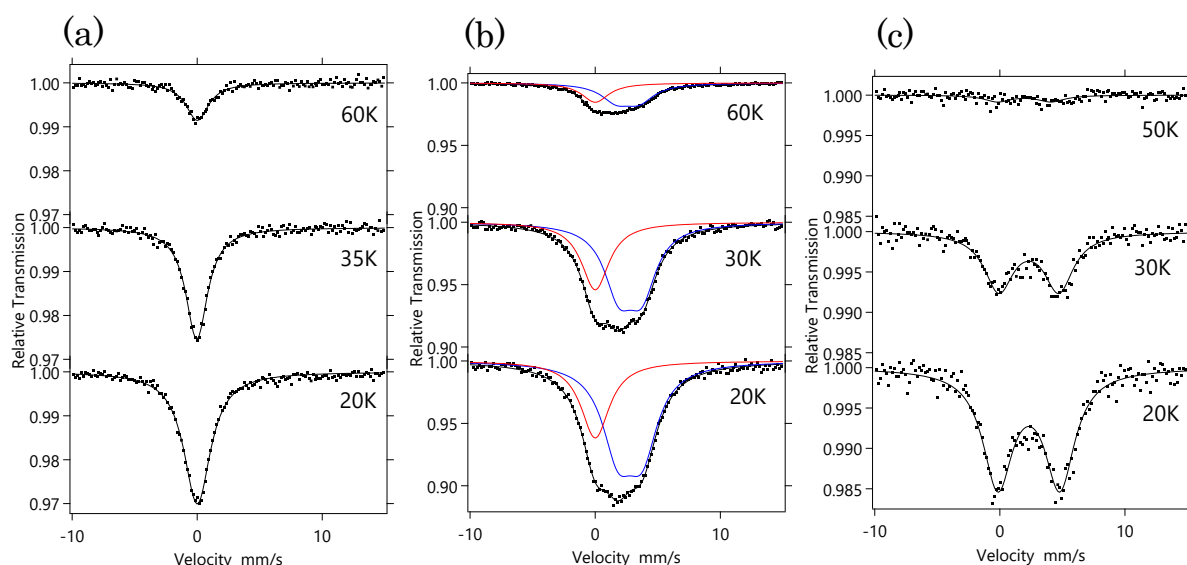


図2 (a)金属 Au、(b)Au(OH)₃、(c)Au₂S の ¹⁹⁷Au メスバウアースペクトルの温度変化。Au(OH)₃ のスペクトルには不純物として金属 Au が含まれている。

フィッティングによって除外する。それぞれの試料において得られたアイソマーシフトや四極子分裂の値は過去の文献と一致した[5,6]。どの試料も温度が上昇すると吸収面積は低下するが、Au₂Sにおける面積の低下が他の試料に比べて大きい。図3にこれらの試料の吸収面積を20Kにおける吸収面積で規格化した温度変化と、上記の式で計算した無反跳分率の温度変化を示す。計算値には線源無反跳分率も含めており、線源のデバイ温度には金属白金の値である240Kを用いている[7]。各試料の吸収面積は計算値と同様の傾向を示しており、得られた各試料のデバイ温度は金属Auで169K、Au(OH)₃において166K、Au₂Sにおいて103Kである。なお、このデバイ温度についての最小二乗解析で自由パラメータとして用いたのはデバイ温度のみで、それ以外のパラメータは含んでいない。金属Auのデバイ温度は文献値の164Kに近い値となった[7]。今回用いた測定手法は20Kにおけるスペクトル吸収面積で他の測定温度における吸収面積を規格化するという単純な方法でありながら十分な精度で測定ができていることが分かる。直線2配位のAu₂Sのデバイ温度が平面4配位のAu(OH)₃に比べて小さいこともこれまでの報告と一致する。

この測定を未知試料、例えばAu量の測定が難しい試料に適用するためには吸収体の

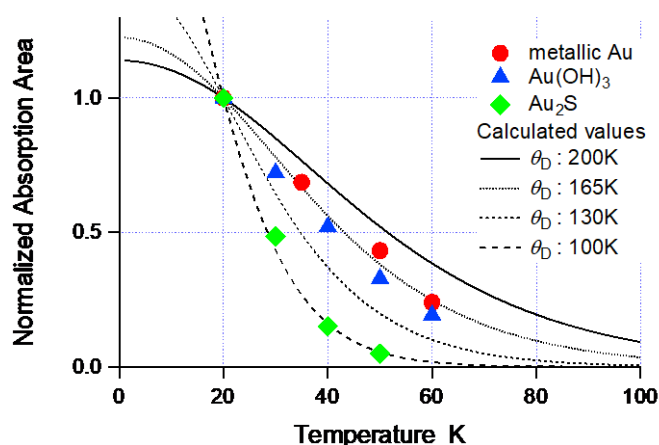


図3 金属 Au および Au 化合物のスペクトルから得られた吸収面積の温度依存性と、各デバイ温度における吸収面積の温度依存性。吸収面積は 20K での値で規格化。

厚さの影響を受けないことが必要となる。そこで厚さ(試料量)の影響についての検証を行った。用いたのはTiO₂上にAu微粒子を担持させたAu/TiO₂担持触媒試料である。今回の測定にはAu量が10wt%と触媒として用いる場合よりも多い試料を用いたが、これはメスバウアー分光の測定しやすさを優先したためである。

同一ロットで作成した試料を10mm径の試料容器に845mg入れた場合と433mg入れた場合のそれぞれの温度変化測定を行った。試料の仕込み値から求めたAuメスバウアー効果における有効厚はそれぞれの試料で2.4および1.2である。得られたメスバウアースペクトルはどちらの場合も金属Auとほぼ同じシングルのピークであった。前述の化合物等の場合と同様の手法にて求めた試料のデバイ温度は試料845mgの場合には150K、試料433mgの場合には159Kであった。厚さに2倍程度の差がある試料でもほぼ同程度の値を得ることができることが確認でき、試料量に大きく依存せずにデバイ温度を求めることができることが明らかになった。Au/TiO₂担持触媒試料で得られたデバイ温度は金属Auの値である164Kよりもやや低くなっているが、これが担体の影響なのか微粒子化することによる影響なのかについてはさらなる測定が必要である。

¹⁹⁷Auメスバウアー分光測定においてスペクトルの吸収面積を基準とする温度における面積で規格化し、その温度変化を計算値と比較するという非常に単純な手法で十分な精度のデバイ温度を求めることが分かった。今後はこの測定手法を金属酸化物担体上のAu微粒子の測定などに応用し、微粒子化による振動状態の変化や担体からの影響について調べる予定である。

参考文献

- [1] M. P. A. Viegars and J. M. Trooster, Phys. Rev. B, **15**, 72 (1977).
- [2] Jan Stanek, J. Chem. Phys. **76**, 2315 (1982)
- [3] Y Kobayashi, H Ohashi, M Kurokuzu, M Seto, Interactions, **245**, 42 (2024).
- [4] Gunther K. Wertheim, *Mössbauer Effect: Principles and Applications* (Academic Press, New York, 1964).
- [5] Daisuke Kawamoto, Hiroaki Ando, Hironori Ohashi, Yasuhiro Kobayashi, Tetsuo Honma, Tamao Ishida, Makoto Tokunaga, Yoshihiro Okaue, Satoshi Utsunomiya, and Takushi Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., **89**, 1385 (2016).
- [6] C.M. Cardile, J.D. Cashion, A.C. McGrath, P. Renders, and T.M. Seward, Geochim. Cosmochim. Acta, **57**, 248 (1993).
- [7] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996).

金属パラジウム中の水素と空孔型欠陥のダイナミクス

Dynamics of Hydrogen Atoms and Open-volume Defects in Palladium

金沢大理工¹、金沢大院自然²、京大複合研³

佐藤渉^{1,2}、古本雅之²、清水弘通²、大久保嘉高³

W. Sato¹ M. Furumoto, H. Shimizu, and Y. Ohkubo³

¹ Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

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

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

1. はじめに

金属パラジウム (Pd) は水素を多量に吸収、放出する特性を持つため、水素貯蔵材料や透過膜への応用が期待されている[1]。Pd は格子間隙に体積比で最大約 1000 倍もの水素原子を貯蔵できるが、多量の水素を吸収した場合、Pd の結晶格子が歪み、金属の脆化を引き起こすことが知られている。Pd の水素貯蔵材としての実用化の為には、格子間隙中の水素の存在状態や熱挙動を理解することが不可欠である。本研究では、Pd 位置の超微細場情報が得られる $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{Ag}\leftarrow^{111,111\text{m}}\text{Pd})$ を金属 Pd 中に導入し、これをプローブとする摂動角相関法 (PAC) によって水素吸蔵 Pd 中での水素原子の動的挙動を観測した。また陽電子消滅寿命分光法 (PALS) によって水素起因性欠陥の種類を考察し、水素の導入が格子に及ぼす影響を調べた。

2. 実験

真空中での熱処理 (1073 K, 5 h) によって格子欠陥を除去した Pd 板 ($5\times5\times0.5\text{ mm}^3$) に、京大原子炉の水圧輸送管にて 6 時間中性子を照射し、試料内にプローブ核を生成した (Fig. 1)。ホットアトム効果等でプローブ周辺の原子配列に乱れが生じた可能性があるため、照射試料を再び真空中で熱処理した。その後、この Pd 試料を陰極とし、0.1 M KOH 水溶液中で電解水素チャージ (5 mAcm^{-2} , 60 h) を行った。水素の吸収量を電解チャージ前後の Pd 試料の質量差から求めたところ、 $\text{PdH}_{0.62}$ の組成を持つことが分かった。

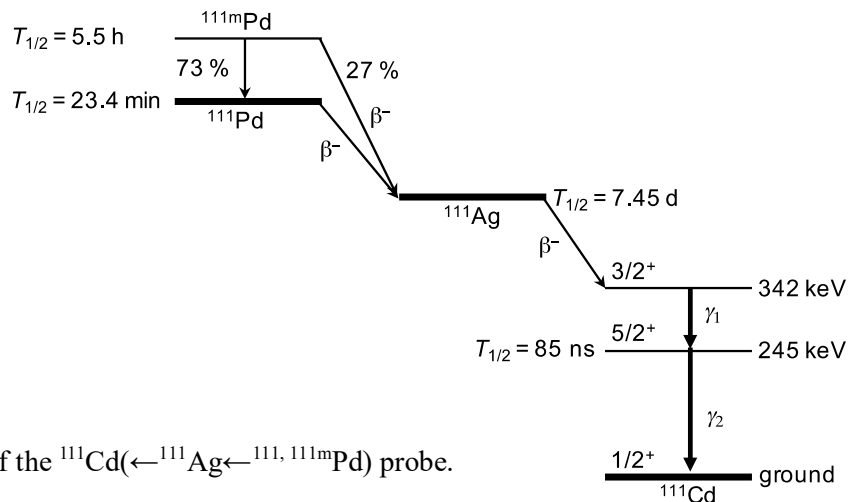


Fig. 1: Simplified decay scheme of the $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{Ag}\leftarrow^{111,111\text{m}}\text{Pd})$ probe.

常温常圧での組成を考慮すると、 β 相が形成されていると考えられる[2]。PAC 測定はこの試料の電解水素チャージ前後で行い、水素吸蔵によるプローブ核位置での局所場の変化を観察した。また、PAC 測定試料と同様の熱処理を行った Pd 試料（中性子未照射）の PALS 測定によって試料内部に存在する水素起因性の格子欠陥に関する情報を得た。

3. 結果と考察

Fig. 2 に中性子照射前後で熱処理をした Pd 試料の PAC スペクトルを示す。カスケード γ 線放出方向の異方性は観測時間の間、ほとんど変化せず、無摂動のスペクトルが観測された。これは中性子照射によって生成された $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{Ag}\leftarrow^{111,111\text{m}}\text{Pd})$ プローブが立方対称の場に存在し、プローブ核位置には有意な電場勾配が存在しないことを示唆している。即ち、中性子照射前後での熱処理によって試料はアニールされ、照射によってプローブ近傍に生成した可能性のある格子欠陥が除去され、プローブ原子は面心立方構造を有する Pd の格子点を占有していると考えられる。

上記の試料に水素を吸蔵させた後に得た PAC スペクトルを Fig. 3 に示す。12 K のスペクトルが示すように、低温ではスペクトルに緩やかな振動成分が観測された。Pd とプローブ核の Cd は非磁性金属であるため、この振動パターンは核外電荷分布がプローブ核位置につくる電場勾配による静的摂動によるものと考え、(1)式の時間微分摂動係数を仮定してスペクトルを解析した。

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

ここで ω_Q は電気四重極周波数、 t はカスケード γ 線 ($\gamma_1 - \gamma_2$) の放出時間差である。 ω_Q には分布を仮定して解析した。解析の結果、120 K 以下では ω_Q の平均中心周波数は $0.72(2) \text{ Mrads}^{-1}$ であり、スペクトルに顕著な温度依存性は観測されなかった。この静的摂動パターンは水素吸蔵によってもたらされものであり、導入された水素がプローブ核位置近傍に電場勾配を発生させた可能性が高い。このことを検証するため、高温側のスペク

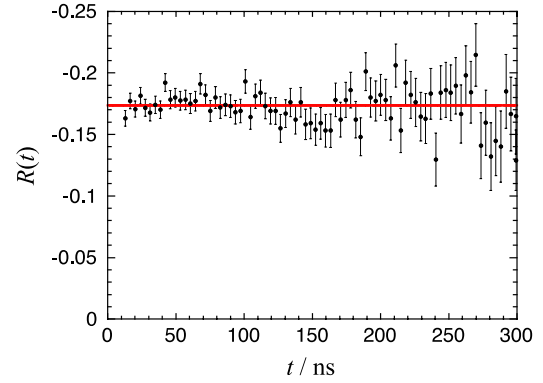


Fig.2: Room-temperature TDPAC spectra of the $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{Ag}\leftarrow^{111,111\text{m}}\text{Pd})$ probe formed in a Pd plate annealed at 1073 K in vacuum before and after the neutron irradiation.

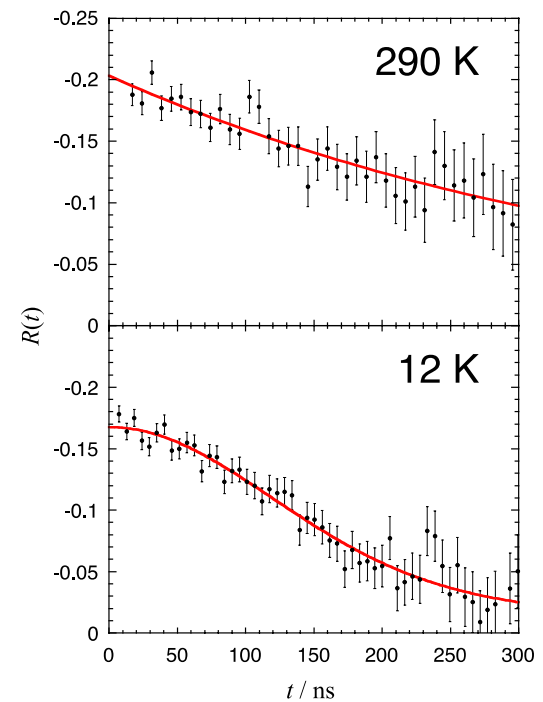


Fig.3: TDPAC spectra of the $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{Ag}\leftarrow^{111,111\text{m}}\text{Pd})$ probe formed in a hydrogen-absorbed Pd plate. Measurement temperatures are shown in each spectrum.

トルの温度依存性を精査した。180 K から室温までの比較的高温での測定では、290 K のスペクトルが示すように、PAC スペクトルが指数関数的に減衰する動的摂動パターンを示したので、(2)式で示す時間微分摂動係数を仮定してスペクトルを解析した。

$$G_{22}^{\text{dynamic}}(t) = \exp(-\lambda t). \quad (2)$$

ここで λ は緩和定数であり、プローブ核と核外場の相対運動の相関時間に比例するパラメータである。従ってスペクトルの指数緩和現象は、水素の熱運動によるプローブ核の核四重極緩和を反映しているものと考えられる。解析の結果、高温側のスペクトルには λ に様な温度依存性が観測された。Fig. 4 は λ を温度の逆数に対してプロットしたものである。各データ点をアレニウスの式 (3)でフィットしたところ、水素の熱運動の活性化エネルギー $E_a = 41(4)$ meV が得られた。

$$\lambda = A \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (3)$$

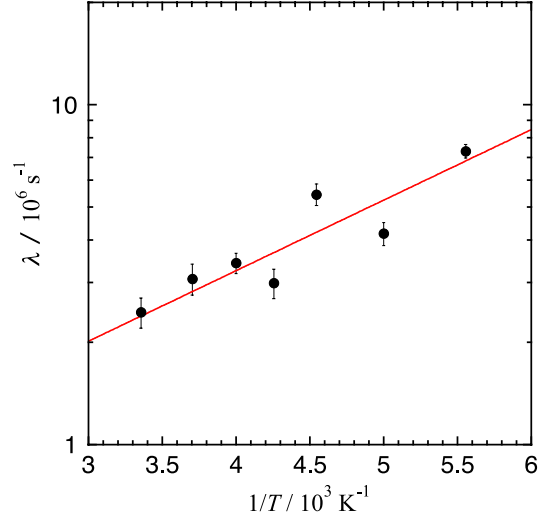


Fig.4: Temperature dependence of the relaxation constant λ . The solid line is the fit to the data with Eq. (3).

k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。以上の観測結果は、180 K 以上の高温では水素が熱運動しており、120 K 以下の低温では水素の運動が凍結していることを示唆している。

一方、PALS 測定においては、熱処理を行った Pd 中の陽電子寿命はバルク位置での消滅を表す 112(1) ps を示したが、その後の電解水素チャージによって陽電子寿命は 183(1) ps 延びた。この値は先行研究によって報告されている Pd 内部に生成した空孔型欠陥 (~200 ps) ならびに転位 (~160 ps) の値の間に位置している。この観測結果は、水素吸蔵によって両欠陥が形成されたことを示唆している。

4. まとめ

本研究では、摂動角相関測定によって Pd 中の水素の存在状態ならびに熱運動を定量的に理解することに成功した。また、水素吸蔵によって生じる構造欠陥のタイプを陽電子消滅寿命分光法によって推定することができた。本研究成果は、水素吸蔵 Pd の実用化にむけて有用な情報になるものと期待される。

【参考文献】

- [1] S. Dekura, H. Kobayashi, K. Kusada, and H. Kitagawa, ChemPhysChem **20**, 1158 (2019).
- [2] H. Akiba, H. Kobayashi, H. Kitagawa, M. Kofu, and O. Yamamuro, Phys. Rev. B **92**, 064202 (2015).

イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 中の酸化物イオンの局所状態

Local states of oxide ions in yttria stabilized zirconia (YSZ)

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

三原基嗣¹、大谷優里花¹、小倉昌子²、松多健策¹、福田光順¹、福留美樹¹、木村容子¹、高山元¹、杉崎堯人¹、田口諒¹、泉川卓司³、野口法秀⁴、大坪隆⁴、西村太樹⁵、高橋弘幸⁵、北川敦志⁶、佐藤眞二⁶、百田佐多生⁷

M. Mihara¹, Y. Otani¹, M. Ogura², K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, M. Fukutome¹, Y. Kimura¹, G. Takayama¹, T. Sugisaki¹, R. Taguchi¹, T. Izumikawa³, N. Noguchi⁴, T. Ohtsubo⁴, D. Nishimura⁵, H. Takahashi⁵, A. Kitagawa⁶, S. Sato⁶, S. Momota⁷

¹Department of Physics, Osaka University

²University of Munich

³Institute for Research Promotion, Niigata University,

⁴Graduate School of Science and Technology, Niigata University,

⁵Tokyo City University

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

⁷Kochi University of Technology

1. はじめに

イットリア安定化ジルコニア (YSZ) は、組成式 $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ で表される酸化ジルコニウムを母体とするセラミックスで、イットリウム添加によりホタル石型構造が安定化するとともに酸素空孔が導入され、空孔を介した酸化物イオン O^{2-} のジャンプが起こるようになる。この特徴により YSZ は O^{2-} イオン伝導体として固体酸化燃料電池 (SOFC) の電解質に利用されている [1]。しかし、SOFC は動作温度が 700–1000 °C と高いため、より低温で機能する電解質材料の出現が望まれている。核磁気共鳴 (NMR) 法は、固体内の原子やイオンの動的性質や局所構造を調べる上で非常に有効な分光法であり、電解質材料の評価においても重要な役割を果たすことが期待されるが、酸素 NMR に限っては、安定同位体で唯一核スピンをもつ ^{17}O ($I = 5/2$) の天然存在比が 0.04% と非常に小さいため、同位体濃縮試料を作製する必要があるといった困難が生じる。そこで我々は、短寿命核 ^{19}O ($I = 5/2$, $T_{1/2} = 27$ s) を利用できる β 線検出核磁気共鳴 (β -NMR) 法に着目した。 β -NMR 法ではプローブ核を試料外部からビームとして注入するため試料中の酸素同位体比は測定感度に全く影響しない。すなわち ^{19}O β -NMR 法は、試料作製に多大なコストと労力を要する ^{17}O NMR 法に替わり、新たな酸素 NMR 分光法として利用できる可能性をもつ。我々はこれまでに、YSZ 中 ^{19}O のスピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性を室温近傍で測定し、その結果得られた平均ジャンプ頻度は、Viehous らにより室温から約 1000 K にかけて行われた ^{17}O NMR の測定結果 [2] と同一の Arrhenius パラメータでよく説明できることを示した [3]。これにより、ビーム入射した ^{19}O の T_1 が YSZ 中の酸素置換位置での振る舞いを反映しており、 ^{19}O が ^{17}O の代替プローブ核としても有効に機能する可能性が示された。

平均ジャンプ頻度の Arrhenius プロットから求められた活性化エネルギー $E_a = \sim 0.3$ eV は、トレーサー法や電気伝導法などのマクロスコピックな測定法で得られた約 1 eV [4–7] よりも大幅に小さな値となった。分子動力学法によるイオン伝導シミュレーションは後者を支持しており [8,9]、NMR の結果は O^{2-} イオン拡散に関与しない未知の速い運動が存在する可能性を示唆している。この問題を明らかにしていく上で、酸素位置の局所構造を反映し、かつスピン-格子緩和を引き起こす揺動場の源となる電場勾配を決定することは重要な鍵となる。そのために今回は YSZ 中 ^{19}O の四重極分裂スペクトルの測定を行った。得られた結果について、酸素位置における平均電場勾配の推定および第一原理計算との比較を行った。

2. 実験

実験は量子科学技術研究開発機構量子医科学研究所のシンクロトロン加速器施設 HIMAC の二次ビームライン SB2 [10] で行った。実験方法は ref. [3] に記載されている内容と同様である。鉛直方向に約 10%

核スピン偏極した ^{19}O ビームを、1 T の静磁場中に置かれた YSZ 単結晶試料中に水平入射させ、試料に対し上下方向に置かれたプラスチックシンチレーション検出器を用いて β 線を計測した。10 mm 角、厚さ 0.5 mm の YSZ 単結晶板を高さ 20 mm x 幅 40 mm となるように 8 枚並べ、結晶方位は c 軸が磁場と平行になるように設置した。測定に使用した YSZ 試料の組成比はおおよそ $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 9 : 1$ ($x \approx 0.1$) で、測定は室温で行った。RF コイルにより静磁場に対し垂直方向に振動磁場を印加したとき、共鳴条件を満たすと偏極率 P が変化する。 β 線放出確率は偏極に対し非対称な角度分布をもつため、上下の β 線計数比をモニターすることにより β 線非対称度の変化 δAP (A は β 崩壊非対称係数) として NMR を検出することができる。

^{19}O は核スピン $I = 5/2$ であるため、四重極相互作用が存在する場合、強磁場下では等間隔に並んだ 5 本の共鳴線 $\nu_i = \nu_0 + (i - 3)\nu_s$ ($i = 1 - 5$) に分裂する。隣接する共鳴線の間隔 $\nu_s (= |\nu_{m+1 \leftrightarrow m} - \nu_{m \leftrightarrow m-1}|)$ は、電場勾配テンソル V_{ij} の対角成分からなるパラメータ $eq = V_{zz}$ 、 $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ ($|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$, $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$) を用いると以下のように表される。

$$\nu_s = \frac{\nu_Q}{2} (3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta \cos 2\phi) \quad (1)$$

ここで、 $\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar} = \frac{3}{20} \frac{e^2qQ}{\hbar}$ 、 Q は ^{19}O の電気四重極モーメント、 θ と ϕ はそれぞれ電場勾配の主軸座標系から見た静磁場の極角と方位角である。本実験では、効率的に四重極分裂を測定するために beta nuclear quadrupole resonance (β -NQR) 法を適用した [11]。隣接する磁気準位間の占有率の交換を引き起こす adiabatic fast passage (AFP) 法を適用し、分裂周波数の試行値 ν_s^t に対応する 5 つの周波数セットのパルス RF 磁場を偏極が反転するまで計 15 個のパルスを順次印加することで、共鳴条件を満たしたときに最大の非対称度変化が得られようになる。中心周波数 $\nu_0 (= \nu_3) = 4670.8$ kHz を固定し、 ν_s^t を変えながら共鳴探索を行った。各 RF パルスの波形は、AFP 条件を満たすよう磁場強度約 1.5 G、時間幅 20 ms、周波数変調 (FM) ± 2 kHz に設定した。

3. 結果と考察

YSZ 中 ^{19}O の β -NQR スペクトルを Fig. 1 に示す。この測定においては、中心周波数 ν_0 に位置する $m = -1/2 \leftrightarrow 1/2$ の遷移が必ず引き起こされるため δAP は常に有限の値をもつ。スペクトルのベースラインが持ち上がっているように見えるのはそのためである。このスペクトルに対し、 ν_s が平均値 $\bar{\nu}_s$ のガウス分布に従うと仮定して以下に示す関数を用いて fitting を行った。

$$\delta AP = a \left\{ e^{-(\nu_s^t - \bar{\nu}_s)^2 / 2\sigma_{\bar{\nu}_s}^2} + r_a e^{-(\nu_s^t - 2\bar{\nu}_s)^2 / 2(2\sigma_{\bar{\nu}_s})^2} \right\} + \text{const.} \quad (2)$$

ここで第2項は、本来の共鳴線を与える ν_s の2倍に相当する ν_s^t の周波数セットを印加したときに現れる偽の効果の寄与である。Fig. 1 に示すように fitting 結果はデータをよく再現しているように見える。これより (2) 式第一項の共鳴スペクトルの部分を抽出することができ、 ν_s の平均値として $\bar{\nu}_s = (5.4 \pm 1.4)$ kHz が得られた。この結果について、 ^{17}O NMR により得られている $e^2qQ/\hbar = 600$ kHz [2] との比較を行ってみる。(1) 式の括弧の中身を含めた形に置き換え、 $\bar{\nu}_s \approx \bar{\nu}_Q/2$ とすると、

$$\frac{|e^2qQ[^{19}\text{O}]/\hbar|}{|e^2qQ[^{17}\text{O}]/\hbar|} = \frac{\frac{20}{3} \cdot 2(5.4 \pm 1.4)}{600} = 0.12 \pm 0.03 \quad (3)$$

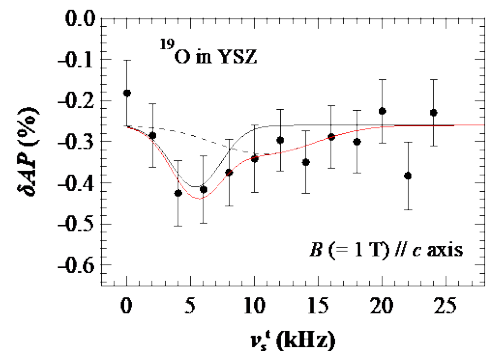


Fig. 1. β -NQR spectrum of ^{19}O in single crystalline YSZ. The red solid curve is the best fit to the data. The black solid and dashed curves represent each component of the function shown in equation (2).

となり、電気四重極モーメントの比 $|Q[^{19}\text{O}]/Q[^{17}\text{O}]| = 0.14 \pm 0.02$ [12,13] と良い一致を示した。このことは ^{19}O と ^{17}O が互いに等しい電場勾配を感じており、従って T_1 の結果と同様に両者が同じサイトに位置していることを強く支持するものである。また、 ^{19}O 位置の電場勾配の大きさを見積もると、 $|\overline{eq}| = (8 \pm 2) \times 10^{20} \text{ V/m}^2$ となった。

ホタル石型構造の格子位置には本来電場勾配は生じないが、YSZ の場合はイットリウムや酸素空孔の存在が電場勾配の要因となり得る。そこで、第一原理計算を行い実験結果との比較を行った。イットリウム添加による YSZ 内の局所構造の変化を Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [14–16] を用いて計算し、その結果生じた酸素位置の電場勾配を Full-potential Korringa-Kohn-Rostoker Green 関数法 (FP-KKR 法) [17] により計算した。計算するに当たり、実験で使用した典型的な YSZ 試料とほぼ等しい組成比となるよう、Fig. 2(a) に示した $(\text{ZrO}_2)_{26}(\text{Y}_2\text{O}_3)_3$ の螢石型構造のスーパーセルを用いた。32 個の Zr サイトのうち置換した 6 個の Y と、それにより導入された 3 個の O 空孔は、special quasirandom structure [19] を用いて配置した。このスーパーセルを起点に、エネルギー的に最も安定となる原子配置の計算を VASP を用いて行った結果、Fig. 2(b) のような構造緩和が見られた。そしてこのときの各サイトにおける電場勾配の計算を FP-KKR 法により行った。実験結果と比較するために、各酸素位置について得られた電場勾配テンソルを対角化し、実験条件に合わせて c 軸を量子化軸としたときの分裂周波数 ν_s を (1) 式を用いて求めた。Figure 3 は ν_s の計算値をヒストグラム化したものであり、共に示した実験結果から抽出した ν_s の分布と良い一致を示した。従って、酸素 NMR によって観測された YSZ 中における電場勾配は、Y 添加により格子点が変位することで生じたものであると解釈できそうである。

4.まとめ

我々は、スピン偏極 ^{19}O ビームを用いて行った YSZ 単結晶中 ^{19}O の β -NMR 分光により、 ^{19}O の四重極分裂スペクトルの測定に成功した。スペクトルから見積もった電場勾配の大きさは Viehous らによる ^{17}O NMR の結果と良い一致を示しており、以前報告した T_1 の結果と併せて ^{19}O β -NMR と ^{17}O NMR の結果は互いに矛盾なく説明できることが示された。このことは、外部から入射した ^{19}O が YSZ 中に元々存在する酸素と同様に振る舞っていることを強く示唆するものであり、 ^{19}O β -NMR が ^{17}O NMR の代替としても有望であることを示している。

第一原理計算により、酸素位置に電場勾配が生じる要因が Y 添加による構造緩和であることが示唆され、これをもとに行った電場勾配の計算結果は、今回の実験で得られたスペクトルをよく説明できることが示された。今後さらに T_1 の結果から示唆された未知の運動についての議論を進めていく上で、構造緩和に伴う等価なサイトや準安定状態の存在の可能性について、第一原理計算を用いて探索することは興味深い課題である。

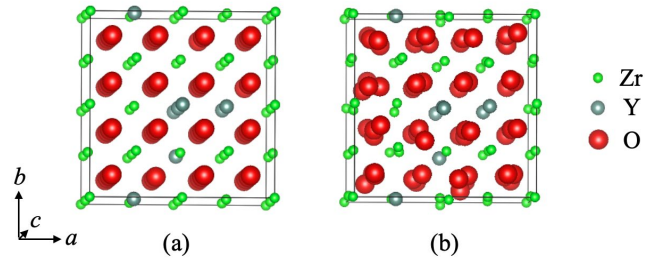


Fig. 2. Supercells of YSZ with composition $(\text{ZrO}_2)_{26}(\text{Y}_2\text{O}_3)_3$ drawn using VESTA [18]. (a) Fluorite-type structure. (b) Most stable structure calculated by VASP.

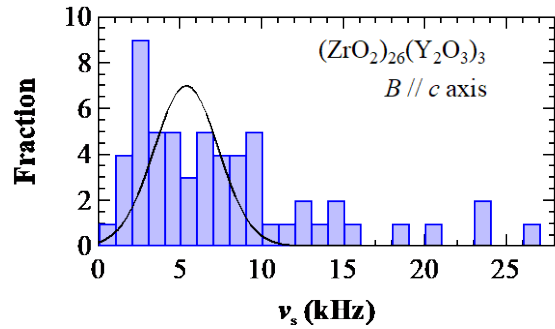


Fig. 3. Histogram of quadrupole splitting frequencies of ^{19}O in YSZ obtained from the electric field gradient tensor calculated by the FP-KKR method. The solid curve indicates a resonance line extracted from the experimental result.

References:

- [1] N. Mahato et al., *Progress Mater. Sci.* **72**, 141 (2015).
- [2] T. Viehhaus et al., *Solid State Ionics* **177**, 3063 (2006).
- [3] Y. Otani et al., *Hyperfine Interactions* **242**, 247 (2021).
- [4] D.S. Tannhauser, J.A. Kilner and B.C.H. Steele, *NIM* **281**, 504 (1983).
- [5] B.K. Kim, S.J. Park and H. Hamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2119 (1993).
- [6] M. Kilo et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 2219 (2003).
- [7] S. Heiroth et al., *Appl Phys A* **93**, 639 (2008).
- [8] Kah Chun Lau, Brett I Dunlap, *J.phys.: Condens. Matter* **23**, 035401 (2011).
- [9] A. Tarancón and A. Morata, *Computational Materials Science* **103**, 206 (2015).
- [10] M. Kanazawa, et al., *Nucl. Phys. A* **746**, 393c (2004).
- [11] T. Nagatomo et al., *Eur. Phys. J. A* **42**, 383 (2009).
- [12] T. Minamisono et al., *Physics Letters B* **457**, 9 (1999).
- [13] N. Stone, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **90**, 75 (2005).
- [14] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [15] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [16] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [17] M. Ogura, H. Akai, *J. Phys. Condens. Matter.* **17**, 5741 (2005).
- [18] K. Momma and F. Izumi, *Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newslett.*, **7**, 106 (2006).
- [19] A. van de Walle et al., *Calphad Journal* **42**, 13 (2013).

二核フェロセン誘導体の混合原子価状態

Mixed-Valence State of Binuclear Ferrocene Derivatives

広島大 N-BARD¹、広島大院先進理工²

中島 寛^{1,2}

S. Nakashima^{1,2}

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

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

1. はじめに

定年退職ということもあり、特別講演の機会をいただいた。これまで、二核メタロセンの研究（特に、二核フェロセン誘導体の混合原子価状態の研究）、集積型錯体のスピントロニクス挙動の研究、Ln/MA 分離の研究、環境放射能研究、ナノ粒子の研究を進めてきた。ここでは二核フェロセン誘導体の混合原子価状態の研究、特に筆者の研究の展開を記述する。

2. 二核フェロセン誘導体の混合原子価状態

同じ分子や組成の中に複数の原子価を持つものを混合原子価化合物という。混合原子価化合物は Robin-Day の分類にしたがって以下の通りにクラス分けされる。

クラス I 金属間に相互作用がほとんどない

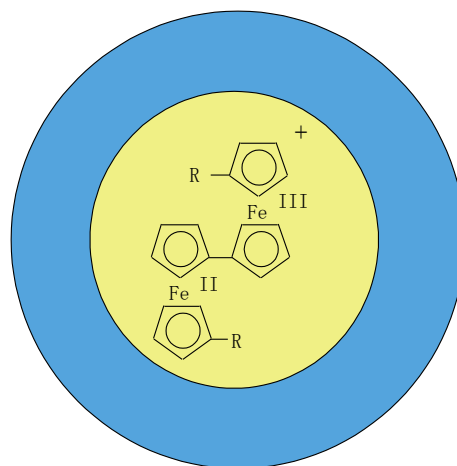
クラス II 原子価間電荷移動吸収帯が現れ、新たな性質が発現する

クラス III 過剰な電子が非局在化する

二核フェロセン誘導体 (Scheme 1) の混合原子価状態はクラス II に分類される。1980 年ごろまでは、メスバウアー分光法により、Fe(II)-Fe(III) の混在の原子価状態と 2.5 価の平均の原子価状態のものしか知られていなかった¹⁻³⁾。そしてその違いが何に由来するかも分かっていなかった。

3. 混合原子価状態を決定する因子

ビフェロセンにエチル基やプロピル基を導入したものをヨウ素で一電子酸化した化合物の混合原子価状態が報告された⁴⁾。これらの混合原子価状態は、メスバウアー分光法により低温で Fe(II) のダブレットと Fe(III) のダブレットが観測され、温度上昇とともに二組のダブレットが近づき平均化する。その際、線幅のブロードニングが観測されないという特徴を持つ。これを受けて、指導教授の佐野先生より研究テーマを提案いただいた。そのため、文献を調べたり、勉強したりして研究を進めることとした。当初は、研究は一向に進まず、自分ができることとできないことがあることを認識した。研究室のメンバーとも相談し、銅鉄主義にならないようにした方がよいとの意見が出され、それを意識すればするほどその罫にはまってしまった。そのためなかなか研究が進まなかったが、まずは合成してみることにした。その結果、合成することの大変さ、メスバウアー分光測定を含めて種々の測定の大変さ、



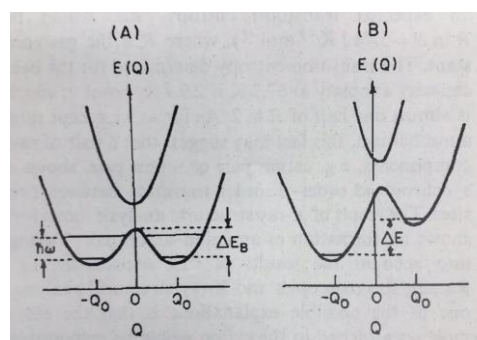
Scheme 1. 混合原子価二核フェロセン誘導体 (R は置換基であり、結晶中での混合原子価化合物の様子を示す。)

さらに得られた結果をどのように解釈するかという大変さを実感した。このような一連の技術を身に着けることの重要性を改めて理解した。

実際に合成し、メスバウアー測定した。銅鉄主義を意識していたため、まずデシル誘導体を合成した。メスバウアー測定より、混合原子価状態の平均化は見られなかった。しかしながら、面積強度の温度変化より無反跳分率の情報が得られることを知った。実際にやってみるものの重要性を改めて知ることになった。自分で出したデータなので、いろいろな角度からデータをチェックした。次に、オクチル基、ヘキシル基、ブチル基を導入した化合物を合成した。化学（科学）研究者らしい着実な研究展開ではないことを改めて実感した。これらの試料のメスバウアー測定より、原子価状態の平均化は観測されなかった。アルキル基を導入すると原子価状態が平均化するものと思っていた。その時はなぜ平均化しないのか分からなかった。興味深いことに、ブチル基を導入した化合物の室温のメスバウアースペクトルは複雑であった。メスバウアースペクトルの点と点の間に点を打つというスムージングという手法を使って、複雑なスペクトルの解釈を試みた。その結果、3種類のダブルレットとなっていることが読み取れた。すなわち、二価、三価、2.5 価を示すダブルレットであると推測された。そのため、試料の再結晶を繰り返し、何度も行っているうちに、針状の結晶と板状の結晶を得た。

針状の結晶は全測定温度範囲で二価と三価が独立に観測され、混在型の原子価状態を示した^{5~7)}。一方、板状の結晶は低温で二価、三価が観測され、温度上昇とともに二組のダブルレットが近づいて平均化する融合型の原子価状態の平均化が観測された。X線構造解析より、針状の結晶ではカチオンの置換基が非対称であった。対アニオンも非対称であり、電荷を比較的多く持つヨウ素とFe(III)の距離が近くなっていた。一方、板状の結晶ではカチオンの二つの置換基の対称性は比較的良好になっていた。対アニオンは7つの位置を6個のヨウ素が同じ割合で占めていた。この結果は、同じ組成でも結晶構造の違いにより混合原子価状態が異なることを示すものである。そして結晶中での混合原子価カチオンの対称性、対アニオンの対称性が混合原子価状態を決定することを示す。

混合原子価状態が平均化する系で単純な構造のエチル基を導入した混合原子価化合物の熱容量測定、IR測定を行った⁸⁾。熱容量測定には10 g以上の試料が必要なので大量に合成した。メスバウアー測定により、報告されているように融合型の原子価状態の平均化を観測した。低波数領域のIRスペクトルより I_3^- イオンの対称伸縮振動、非対称伸縮振動、変角振動を観測した。低温ではこれらの振動をすべて観測でき、 I_3^- アニオンは非対称であることが分かった。温度を上げ、混合原子価状態が平均化する温度では、対称伸縮振動の強度が弱くなり、室温では観測されなくなった。対称性がよくなると対称伸縮振動はIR不活性となる。したがって原子価状態の平均化とともに対アニオンが非対称な構造から対称な構造になったことがわかる。熱容量測定により原子価状態が平均化する温度領域で小さな熱異常が観測された。これはショットキー型の熱異常で解析され、それにわずかに構造相転移が加わると解釈された。以上の結果を総合するとFe(II)-Fe(III)とFe(III)-Fe(II)の状態が低温では等価ではないが、温度上昇により等価になり二つの状態間でトンネル分裂が生じ、それにより平均の原子価状態になること、そしてその分裂間でショットキー型の熱異常が観測されたことになる (Scheme 2)。



Scheme 2. Fe(II)-Fe(III) と Fe(III)-Fe(II) のポテンシャルカーブ (左は等価で右は非等価な場合を示す。)

4. 一連のジアルキル誘導体の混合原子価状態

混合原子価状態を決定する因子をある程度理解できたが、一連のジアルキル誘導体の混合原子価状態を統一的に理解したいと思った^{9~11)}。一連の錯体の粉末X線回折測定を行った。全て低角度側に強度の強い回折が観測された。その傾向はアルキル基が長くなるとより顕著になった。またヘキサンを溶媒としてヨウ素酸化した試料は長めの層間距離をとること、さらにジクロロメタンから再結晶を行うことにより炭素数が偶数の試料では短めの層間距離を取ることがわかった。そして長めの層間距離を取る試料では原子価状態の平均化が起きないのに対し、短めの層間距離を取る試料では温度上昇により融合型の平均化を示すことが分かった。

短めの層間距離を取る試料では、室温よりも高温にすることにより構造相転移が起きることを粉末X線回折測定により明らかにし、長めの層間距離をもつ構造となることが分かった。そのため、この試料は原子価状態の平均化が起らないようになった。さらにこの試料を冷蔵庫の中で1日放置しておくとなぜか短めの層間距離を示す結晶が出現していることが分かった。このことは、層間距離を変えることにより混合原子価状態を制御できることを示すものである。

このアルキル鎖の偶奇性と構造相転移を¹²⁹Iメスバウアー分光法により調査した。短めの層間距離をとる構造では I_3 は $I_B-I_A-I_B$ 型の対称な構造を示したのに対し、長めの層間距離を取る場合は $I_{B1}-I_A-I_{B2}$ 型の非対称な構造となっていることが分かった。

これまで短めの層間距離をとる結晶構造は報告していたが長めの層間距離を取る結晶の構造は分かっていなかった。ヘプチル基の場合とオクチル基の場合で単結晶が得られたので構造解析を行った¹²⁾。混合原子価カチオンの対称性は両者で大きな違いは認められなかった。しかしながら、メスバウアースペクトルよりヘプチル誘導体ではFe(II)-Fe(III)の混在原子価状態のままであったのに対し、オクチル誘導体では融合型の原子価状態の平均化が観測された。両者の違いを明らかにするため結晶中でのパッキング構造を比較した。アルキル基間の相互作用に着目するとヘプチル基の場合はジグザグに相互作用が展開されるのに対してオクチル基の場合は一次元方向に相互作用が展開されているようであった。

ここまでのまとめをすると次のようになる。すなわち、原子価状態の平均化に関して、混合原子価カチオンや対アニオンの対称性の変化で説明できるものと平均化するが対称性がそんなに良くなく、パッキングの効果が大きく働くものがある。

5. π 系を有する系

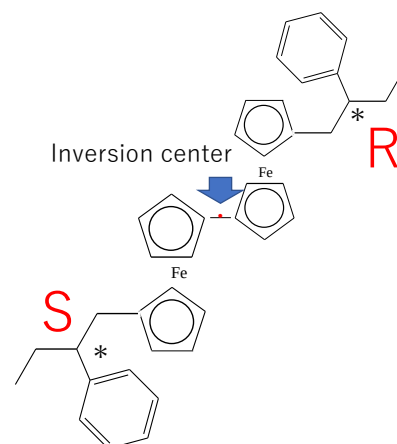
パッキングの効果を積極的に導入するためには π 系の導入が有効である。 α -ナフチルベンジル基または β -ナフチルベンジル基を導入した場合について検討した¹³⁾。 α -ナフチルベンジル誘導体では最初得られた試料では混在型の原子価状態を示したが、試料を一ヶ月間、室温で放置しておくとなより安定な構造となり、平均原子価状態が観測された。この試料は80Kでも平均原子価状態を示し、4.2Kでは二組のダブルレットが観測されたが、その四極分裂値はかなり近いものであった。 β -ナフチルベンジル誘導体でも室温では平均原子価状態を示し、温度を下げると混在型の原子価状態が観測されるが二つの状態はかなり近いままであった。X線構造解析より、混合原子価カチオン間に $\pi-\pi$ 相互作用が示唆された。

対アニオンを三ヨウ化物からテトラシアノエチレン(TCNE)やテトラシアノキノジメタン(TCNQ)に変えて錯体を得た。 α -メチルベンジル誘導体TCNE塩では、低温では混在型の原子価状態を示したが、温度を上げると混在型の二組のダブルレットに平均原子価状態を示すダブルレットが重なり、さらに温度を上げるとその割合が増える共存型の原子価状態の平均化が観測された¹⁴⁾。180K付近から平均の原子価状態の割合が急激に増えだし、面積強度の対数値の変化から、デバイ温度が変化した様子が観測された。また、共存型の原

原子価状態の平均化が観測されるのはパッキングの効果が大きく働く系に発現する傾向があるようである。プロピル誘導体 TCNQ 塩ではヘリウム温度でも平均原子価状態が観測された¹⁵⁾。以上のように混合原子価状態の平均化に及ぼす π 系を導入した効果が認められた。

パッキングの効果は ESR スペクトルの g 値の異方性の大きさにも反映された⁵⁾。単核の FcH^+ の g 値の異方性は大きい、二核錯体にして金属間の相互作用を加えるとその異方性は小さくなる。混合原子価二核フェロセン誘導体では置換基の違いによりその異方性はばらつく。その値に着目すると混在原子価状態を示す試料は異方性が大きくなる傾向がある。それに対して原子価状態の平均化を示す試料は異方性が小さい傾向を示す。これは金属間の相互作用の違いを反映しているものと考えられる。これらの試料をポリメチルメタクリレートという高分子化合物に分散して ESR スペクトルを測定すると異方性の大きさの違いが緩和され、全ての試料で比較的類似した g 値の異方性が観測されるようになった。このことから分子間の相互作用（パッキングの効果）が混合原子価状態に影響を及ぼすことが示された。

ここまでのまとめをすると次のようになる。原子価状態の平均化には融合型と共存型が存在する。結晶構造、混合原子価カチオンの対称性、対アニオンの対称性だけで説明できるものは融合型の平均化を示す傾向があるが、パッキングの効果が大きく働くものは共存型の平均化をする傾向がある。パッキングの効果が重要な働きをするものは、結晶の中で平均化しやすい領域としにくい領域があるものと推測している。



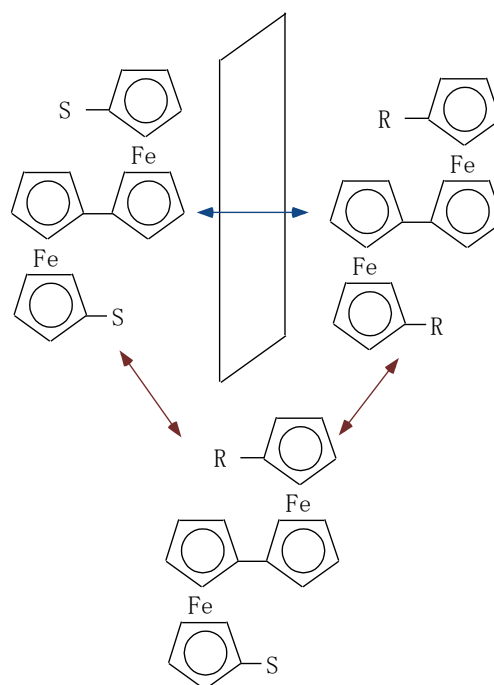
Scheme 3. 対称心を持ちうる (R,S) 錯体

6. キラルな置換基を有する系の混合原子価状態

混合原子価カチオンの対称性の効果とパッキングの効果を分けて考察できないかを検討した。そのためにキラルな置換基を導入することを考えた。右巻きの置換基 (R とする) を対称心で移すと左巻きの置換基 (S とする) になる。したがって (R,S) 錯体は対称心を持ちうる (Scheme 3) が、 (R,R) 錯体や (S,S) 錯体は対称心を持ちえない。それらの鏡像関係を Scheme 4 に示す。

まず、2-メチルブチル誘導体で検討した¹⁶⁾。 (S,S) 体では混在型の原子価状態が観測され平均化が観測されなかった。ラセミ体 ((R,R) 錯体、 (S,S) 錯体、 (R,S) 錯体の全てを含む) では二組のダブルットが観測されたが、その二組のダブルットは温度上昇とともにお互いに近づくことが観測された。しかしながら平均の原子価状態は観測されなかった。

2-フェニルブチル誘導体について検討した^{17~19)}。異なる異性のアシルフェロセン誘導体とアルキルフェロセン誘導体をウルマンカップリングするとジアルキル体、アルキルアシル体、ジアシル体が得られる。これはそれぞれカルボニルを 0 個、1 個、2 個有する。そのためこれらの異性体はカラムクロマト



Scheme 4. 各異性体の鏡像関係

グラフィを用いた分離が容易である。その中からアルキルアシル誘導体を得て水素化リチウムアルミニウムと AlCl_3 で還元すれば (R,S) 体が得られる。一方、 (R,R) 体、 (S,S) 体は容易に得ることができる。

2-フェニルブチル誘導体をヨウ素で酸化すると五ヨウ化物塩が得られた。 (R,S) 体、 (R,R) 体、 (S,S) 体の単結晶が得られた。 (R,R) 体、 (S,S) 体は鏡像の関係にある (Scheme 4)。X 線構造解析より 3 錯体とも類似の構造をしており、五ヨウ化物アニオンが連なって対称な空間を形成していた。その空間のなかに混合原子価カチオンが納まっていた。したがって、 (R,S) 体は対称的な空間の中でうまく収まっていたが、 (R,R) 体、 (S,S) 体ではどちらか一方の置換基が少し歪んでいた。これらのメスバウアースペクトルを室温と 78 K で測定した。 (R,S) 体ではどちらの温度でも平均原子価状態を示した。一方、 (R,R) 体、 (S,S) 体では、混在型の原子価状態を示していたが、二組のダブレットはお互いに近づいていた。平均原子価状態を示すには混合原子価カチオンの対称性が重要であることを示す結果である。

2-フェニルブチル誘導体をヨウ素で酸化する際、その量を厳密に制御して三ヨウ化物塩をえた。メスバウアースペクトルより、 (R,S) 体では室温では平均原子価状態であり、78 K では混在型の原子価状態を示した。 (R,R) 体、 (S,S) 体では、混在型の原子価状態を示したが、二組のダブレットは五ヨウ化物塩よりも分離していることが分かった。五ヨウ化物塩と三ヨウ化物塩を比較すると五ヨウ化物塩の方が平均化する傾向があることが分かった。次に、三ヨウ化物において (R,R) 体と (S,S) 体を 1 : 1 で混ぜたラセミ体を合成した。そのメスバウアースペクトルは、78 K では混在型のスペクトルに平均型のものがわずかに重ね合わされ、室温では平均の原子価状態となっていた。混合原子価状態に及ぼすパッキングの効果を明確に示した。

パッキングの効果を考察する。2-フェニルブチル誘導体の三ヨウ化物塩と五ヨウ化物塩の構造を (S,S) 体と比較した。三ヨウ化物塩では二つの置換基が *syn* 型であった。五ヨウ化物塩では余分にヨウ素分子が導入されるため、これが置換基を押して *anti* 型になるように強いている様子が見えた。 (S,S) 体は対称心を持ちえないが、擬対称心を持つとし、五ヨウ化物塩の二組のダブレットが近づくことを説明する。

三ヨウ化物塩でラセミ体にするにより原子価状態の平均化が起きることを考察する。 (R,R) 体と (S,S) 体を 1 : 1 で混ぜることにより、さらに三ヨウ化物塩であることにより、それぞれの三ヨウ化物塩間の相互作用は小さくなると考えた。 (S,S) 体は対称心を持ちえないが、パッキングが悪くなり、周囲との相互作用が弱くなると 2 回軸を持つようになり、二つの鉄原子は等価になったものと考えた。このようにパッキングの効果を示すことができた。

7. まとめ

以下、本研究のまとめを箇条書きでまとめる。

- 二核フェロセン誘導体の混合原子価状態を決定する因子は、結晶の中で対称心を持ち得るかどうかで決まる。
- 温度上昇により平均化する系は、温度変化により混合原子価カチオンや対アニオンの対称性が変化する。
- 長鎖アルキル誘導体の系は d 面間隔 (層間隔) が長めの構造と短めの構造がある。
- d 面間隔が長めの層間距離をとる構造は原子価状態の平均化を示さないが、d 面間隔が短めの層間距離を取る構造は原子価状態の平均化を示す。
- 熱的に二つの構造 (長めの層間距離の構造と短めの層間距離の構造) をコントロールできる。そして両方で構造相転移することが分かった。したがって、これにより混合原子価状態を制御できる。
- 混合原子価状態の平均化には融合型の平均化と共存型の平均化が存在する。
- 融合型の平均化は温度変化による対称性の変化でおきる傾向がある。

- 共存型の平均化はパッキングの効果がより大きく効く場合に起きる傾向がある。結晶の中でパッキングの効果がよく効くところとそうでないところ、すなわちまだらになる可能性がある。
- しかしながら、融合型の平均化と共存型の平均化の原因については更なる検討が必要である。
- キラルな置換基を導入することにより対称性の効果とパッキングの効果を分けて議論することが可能である。

謝辞

指導いただいた以下の先生方、一緒に研究した方々を以下に記して感謝する。

佐野博敏先生（都立大）、本山 泉先生（神奈川大）、片田元己先生（都立大）、飯島誠一郎先生（産総研）、岩井久美子先生（都立大）、益田祐一先生（お茶大）、今野美智子先生（お茶大）、徂徠道夫先生（阪大）、酒井 宏先生（甲南大）、奥田 勉先生（広島大）、前田 豊先生（KUR）、上木 裕君（広島大）、中崎真介君（広島大）、堀 明憲君（広島大）、小田 崇君（広島大）

参考文献

- 1) D.O. Cowan and F. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 219 (1970).
- 2) W.H. Morrison, Jr. and D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **14**, 2331 (1975).
- 3) “Mixed-Valence Compounds,” ed by D.B. Brown, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1980).
- 4) S. Iijima, R. Saida, I. Motoyama, and H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1375 (1981).
- 5) S. Nakashima, Y. Masuda, I. Motoyama, and H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1673 (1987).
- 6) 佐藤、中島、渡辺、本山、佐野、日化誌、580 (1985).
- 7) S. Nakashima, M. Konno, H. Sano, *Hyp. Int.*, **68**, 205 (1991).
- 8) S. Nakashima, A. Nishimori, Y. Masuda, H. Sano, and M. Sorai, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 1169 (1991).
- 9) S. Nakashima and H. Sano, *Chem. Lett.*, 1075 (1989).
- 10) S. Nakashima, Y. Ueki, and H. Sakai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 513 (1995).
- 11) S. Nakashima, Y. Ueki, H. Sakai, and Y. Maeda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 139 (1996).
- 12) S. Nakashima, S. Nakazaki, H. Sakai, M. Watanabe, I. Motoyama, and M. Sato, *Inorg. Chem.*, **37**, 1959 (1998).
- 13) S. Nakashima, A. Hori, H. Sakai, M. Watanabe, and I. Motoyama, *J. Organomet. Chem.*, **542**, 271 (1997).
- 14) S. Nakashima, Y. Masuda, and H. Sano, *Chem. Lett.*, 1851 (1988).
- 15) S. Nakashima and H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3012 (1989).
- 16) S. Nakashima, T. Oda, T. Okuda, and M. Watanabe, *Inorg. Chem.*, **38**, 4005 (1999).
- 17) T. Oda, S. Nakashima, and T. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, **637-639**, 820 (2001).
- 18) T. Oda, S. Nakashima, and T. Okuda, *Inorg. Chem.*, **42**, 5376 (2003).
- 19) T. Oda, S. Nakashima, and T. Okuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 2129 (2003).

HYPERFINE2023 報告

HYPERFINE2023 report

所属なし、松多健策
K. Matsuta (No Affiliation)

1. はじめに

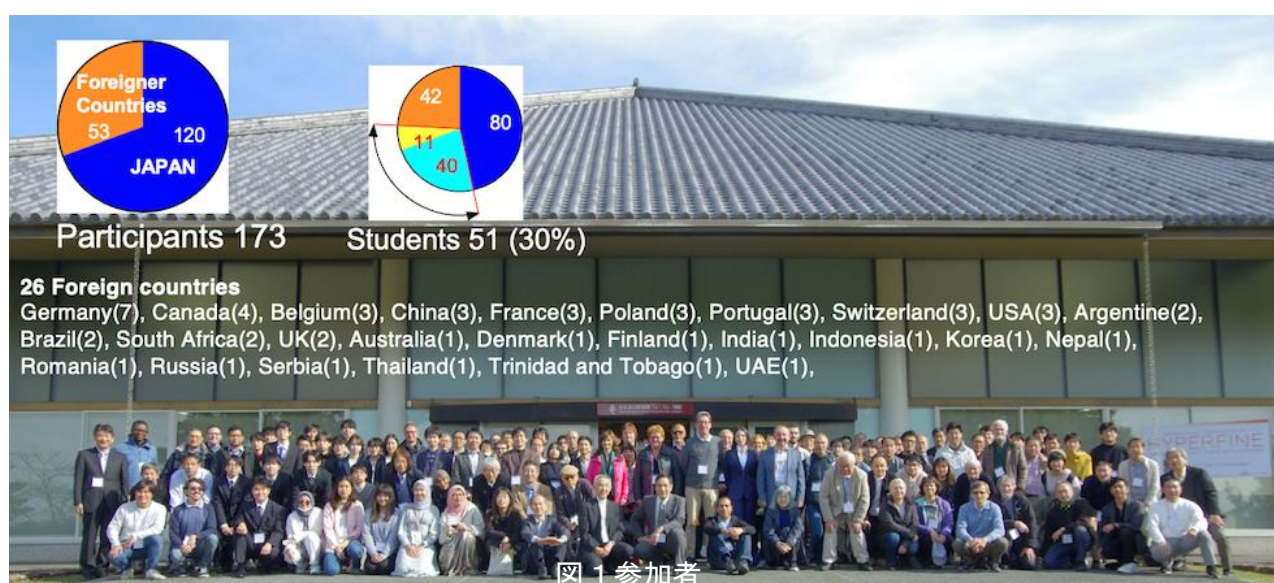
2023 年 11 月 13 日～17 日、奈良春日野国際フォーラムにおいて、International Conference on Hyperfine Interactions and their applications(HYPERFINE2023)国際会議が賑やかに開催された。1992 年大阪大会以来 31 年ぶりに日本での開催となった。

会議は、超微細相互作用関連の幅広いトピックスをカバーし(表1)、主に核物性手法を用いる研究者が一同に会した。表1の招待講演でもわかるとおり、独自のコミュニティーを持つメスバウアーや μ SR の研究者も多数参加があり、磁性、半導体、超伝導等物質科学の他、手法の開発、化学、ソフトマターへのアプローチ等々、バラエティーに富んだ最新の話題が議論された。

幸いコロナ禍はおさまり、原則対面開催とし、事情がある場合のみオンライン参加を認めた。参加費を極力抑え、ソーシャルプログラム込み早割で4万円、学生と退職者は2万円とした。学生や退職者には追加の補助も行った。図1挿入の円グラフのとおり、参加者は総数 173 名で、うち 30%の 51 名が学生であった。ポスドクを含め若手の参加が多数あり、若手支援を充実させた成果があった。円安傾向も手伝って、海外からも 53 名(26 カ国)参加いただけた。なお、常連の研究者の参加も一定数あり、旧知の親交が深まったのも喜ばしい。

表1 会議のトピックスと招待講演者

会議のトピックス	招待講演者 (19件)	
核四重極相互作用	NMR, β -NMR	メスバウアー分光等
メスバウアー分光	水野元博	Hilary Masenda
PAC/PAD	Victoria Karner	三方裕司
LTNO, NMR-ON	三原基嗣	Premaditya Chhetri
μ SR, μ -X 線	レーザー分光、トラップ	μ SR, μ -xray
レーザー分光	木村直樹	藤原理賀
β -NMR, NMR	高峰愛子	伊藤繁和
RBS	南園啓	Jeff Sonier
陽電子	Rodlfo Sanchez	Jennifer Fowlie
核モーメント、核構造	PAC/PAD	二宮和彦
磁性、超伝導、半導体	Heinz Haas	陽電子
DFT など理論等々	島添健次	Laura Damonte



2. 組織

LOC(現地組織委員会 15 名)と、PC(プログラム委員)に久保さんに加わっていただき、それぞれ持ち味を活かした役割を分担していただいた(議長は、松多と大坪)。39名の IAC(国際諮問委員会)と、EC(実行委員会 Chair は Georgi Georgiev 氏)から有益なアドバイスを頂いた。PC は EC と若干名の LOC からなり、IAC からの推薦を受け招待講演者を選定、講演申し込みの中からオーラル発表の選定を行った。

3. 会議プログラム

プログラムは図2左上の概要の通り。今回の特殊事情もあって、特に μ SR や μ 捕獲の分野から発表が多くあった。図2の右、PAC セッションでは、常連の Heinz Haas 氏に電場勾配の温度依存性の精密理論アプローチを招待講演していただいた。Session Chair は若手 Anastasia Burimova 氏にお願いした。 μ SR その他のセッションや、2度のポスターセッションでは飲み物片手に活発な議論が行われた。常連の Nick Stone 氏も最終日オンラインで講演いただいた。休憩時間中、夫人の Jirina Stone 氏共々旧知との会話を楽しんでおられた。氏は核モーメントのデータベース充実に努力されているが、以前は低温核整列(LTINO)でご活躍だった。本会議において、LTINO 関連の発表がなかったのは残念である。会期中に IAC や EC のミーティングもハイブリッドで行った。プロシーディングスを掲載する Hyperfine Interactions の editor の Guido Langouche 氏の会議参加は叶わなかったが、IAC にはオンライン参加された。

	11/13(mon)	11/14(Tue)	11/15(Wed)	11/16(Thu)	11/17(Fri)
10:00-11:00	μ SR μ 捕獲	Laser	μ SR	μ SR メスbauer 磁性 超伝導	陽電子 核モーメント 核構造 Laser
11:00-12:00			遠足		
12:00-13:00			法隆寺 若草山	ポスター 2	19 Invited 32 Oral 114 Posters
13:00-14:00	NMR β -NMR	PAC		理論(DFT, 間接相互作用) バイオ	
14:00-15:00	ウェルカム レセプション	メスbauer 核共鳴散乱		パンケット	
15:00-16:00		ポスター 1			
16:00-17:00		IAC 会議			

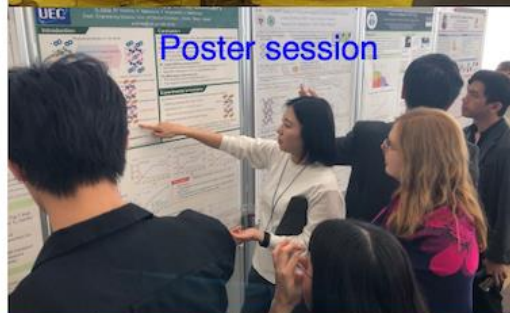


図2 セッションとソーシャルイベント

4. ソーシャルプログラム

会議前日の welcome レセプションでは、持ち込みの寿司とワインで、親交を深めた。会議中盤で法隆寺から若草山へエクスカーション(図2左下)、最終日前日にバンケット(図2の下段中程)を開催した。バンケット中盤、Heinz Haas 氏のスピーチをお願いした。それに答え、やはり常連の Krish Bharuth-Ram, Reiner Vianden 両氏が飛び入りでスピーチいただいた。また、前日の IAC で、次回開催が 2025 年ポーランドのグダンスクに決まったことを受け、議長予定の Marta Marzalek 氏にご紹介いただいた。2025 年はメスバウアーの ICAME 国際会議と合同になるため、IBAME (ICAME の国際委員会) 議長の Ralf Röhlsberger 氏から飛び入りでコメントいただき終始和やかに進行した。派手なアトラクションは控えたが、日本酒の利き酒コーナーを設け、選りすぐりのワインも各種取り揃えた。また余興として、学生による折り鶴の折り方指南(図2中央テーブル上に作品あり)、高速縄跳びが披露された。レセプション、エクスカーション昼弁当、バンケットでは、ベジタリアンやハラル対応にも気をつけた。

5. 若手発表賞

委員の他、参加者にもポスターに投票してもらい、Closing session で若手5名に口頭発表及びポスター発表賞が贈られた(図3上)。

6. 追悼

Closing session では、Hyperfine のコミュニティーで最近お亡くなりになった4人の先生方を偲んで、業績を披露していただいた(図3中央)。メスバウアーの山田先生には、本会議の招致にあたりご尽力いただいたことに感謝している。今回は ICAME との合同にはしなかったが、個人的には、日本での ICAME との合同開催の早期実現もあったと感じた。

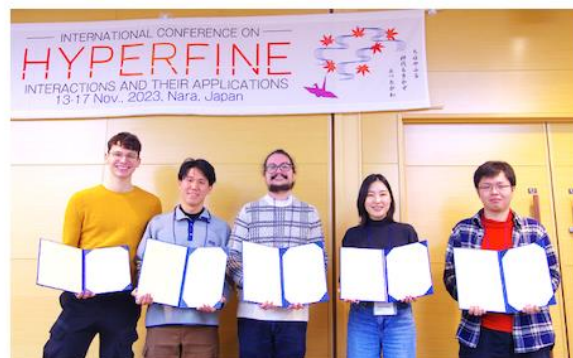
7. 次回の開催地

次回 HYPERFINE2025 はポーランドのグダンスクで ICAME2025と合同で開催される(図3下)。2年後の再会を約した。

8. サポート

	HYPERFINE 2023	後援、サポート
若手研究者支援		京都大学教育研究振興財団
学術プログラム		放射化学会 (共催)
ソーシャルイベント		奈良県ビジターズビューロー
		民間企業

京大教育研究振興財団からの支援により、学生の参加費減免、海外学生への宿泊援助、若手発表賞を実施できた。放射化学会には共催、支援いただき、学術プログラムが充実した。また、奈良県ビジターズビ



Alberto Lopez Garcia
15/8/23
(the director of La PLata lab)

Damonte さんより



Luis Mendoza Zelis
14/6/22
(La Plata Univ.)



山田康洋
29/4/2020
(Tokyo Univ. of Science)

小林さんより



安藤正海
1/5/2023
(KEK)

増田さんより



図3 追悼、若手発表賞、次回開催地

ユーローからの支援、民間企業からの広告料でエクスカーションやバンケットでの利き酒などソーシャルプログラムを盛り上げることができた。

9. その他

VISA の必要な参加者が相当数いた。VISA 発行手続きに関しては、KUR の支援に感謝している。

ロシアーウクライナ情勢対応については、EC と相談の上、参加登録時に下記のように IUPAP 声明尊重への理解を求めた。

(原文は英文)「本学会の主催者は、IUPAP のウェブサイト(https://iupap.org/wp-content/uploads/2022/03/IUPAP_Ukraine_2022_03_01.pdf 及び、https://iupap.org/wp-content/uploads/2022/03/IUPAP_conferences.pdf) で表明されている IUPAP の声明と行動規範を尊重します。本会議の参加者全員に、主催者の見解を尊重し、本会議が科学的研究と知識の共有に重点を置いたものであることを受け入れるよう促します。参加者全員と敬意を持って建設的な対話を行うことに同意してください。」

ロシアからの参加者にはオンラインポスター参加いただけたが、日本への送金も閉ざされており、対応には苦慮した。一定数のオンライン参加者があり、今回の特殊事情のためネット環境整備に労力を割いた。オンラインのポスターのハイブリッド化は、少数であったため会場に PC を置いて対応したが、会場が賑やかで聞き取りにくく、音声伝達に今後の課題がありそうである。

謝辞

各委員の皆さん、参加の皆さんはもちろんであるが、KUR には、LOC 委員を分担する他、VISA 発行手続き、若手支援など大会開催事務の一部を担っていただき、謝意を表したい。

環境磁場のアクティブシールド

Active Shield for Environmental Magnetic Fields

所属なし¹、阪大院理²、松多健策¹、増田康博¹、三原基嗣²

K. Matsuta¹, Y. Masuda¹, M. Mihara²,

¹None, ²Department of Physics, Osaka University,

1. はじめに

宇宙での物質創成には、CP 対称性の破れ、即ち時間反転対称性の破れが必要とされるが、素粒子物理学の標準模型 (SM) が内包する CP の破れでは、物質創成を特徴付けるバリオン非対称 (バリオン数密度 / フォトン数密度) の観測値 6×10^{-10} を説明できない。このため、時間反転対称性を破る中性子電気双極子能率 (n-EDM) は、物質の創成の謎を解く鍵を握っている。現在まで、有限の n-EDM は観測されておらず、最も精度の高い上限値は、 1.8×10^{-26} ecm [1][2][3][4]である。我々はこの精度を一桁上げることを目標にしている。

n-EDM の測定では、超冷中性子を精密な電磁場中に閉じ込め、スピンの歳差運動をラムゼー共鳴法で精密観測する。このため、我々は大強度 UCN 源を開発し[5]、ラムゼー共鳴に成功した[6]。

一様性が完全でない磁場中を UCN が運動すると、歳差運動の位相がバラバラになりスピン偏極の横成分が減衰し、統計精度を悪化させる。また、幾何学的位相効果 (GPE) により、擬似 EDM 効果が発生し[7]、系統誤差を生じさせる。このため、現在の精度を超える 10^{-27} ecm の EDM 測定には、 $1 \mu\text{T}$ 、勾配 0.1 nT/m 以下 (もしくは $10 \mu\text{T}$ 、勾配 1 nT/m 以下) の精密一様磁場が必要になる。このため、 $40 \mu\text{T}$ に上る地磁気を含む環境磁場と磁場勾配を相殺するアクティブ磁気シールド[8][9][10]の開発を行っている。

2. 実験

2-1. 低磁場環境の実現

精密一様磁場は、まず、 $40 \mu\text{T}$ に上る環境磁場をアクティブシールドで相殺したのち、多重の磁気遮蔽により、 10 pT 以下にした上で、球面コイルで一様な磁場を発生する。

2-2. 一次元コイルシステム (PID 制御)

広い範囲で環境からの磁場を相殺するには、平均磁場に加え磁場勾配をも打ち消す必要がある。このための初期試験として、一次元コイルシステム ($1.8\text{m} \times 1.8\text{m} \times 1.8\text{m}$) を構築した (図 1)。このシステムは、一対の正方形のヘルムホルツコイルと勾配コイルで構成される。地磁気成分が大きいほぼ北向に設定した x 軸に沿った磁場 (B_x) と磁場勾配 ($\partial B_x / \partial x$) は、一対の巨大磁気抵抗 (GMR) センサーを用いて測定され、これら磁場センサーからの信号の平均と差がコイルにフィードバックされる。単純なアンプでフィードバックした場合、磁場 $B_x = 22 \mu\text{T}$ を $1/17$ に、磁場勾配 $\partial B_x / \partial x = -8.7 \mu\text{T/m}$ を $1/4$ に抑制できたが、発振が起き、フィードバックのループゲインをこれ以上あげられなかった。これは、コイルの応答時間やセンサーの応答時間がともに約 1ms と遅いためである。

そのため、図1の様に PID 制御を採用して改良した。フィードバックループに一般的な proportional-integral-differential (PID) 制御を採用し、磁場変動を滑らかに制御した。シンプルかつ高速な制御を実現するためアナログ制御を採用し、フィードバック信号を3台のアンプ (比例用、微分回路付き、積分回路付

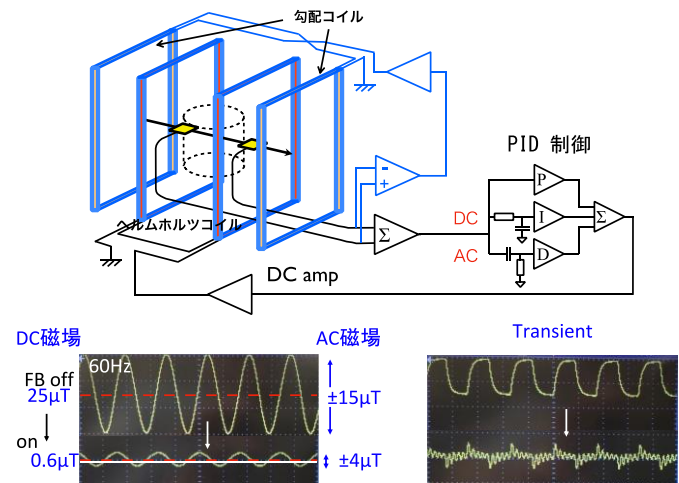


図1 PID 制御の一次元アクティブシールド

き)にそれぞれ通した。これにより、時間に依存する磁場の AC 成分と長期磁場の DC 成分を独立のゲインで制御することが可能になり、発振を抑えて制御することができる。

図 1 左下に示すように、磁場に人為的に大きな変調 ($25 \pm 15 \mu\text{T}$) を加えてシステムをテストした。フィードバックループをオンにした後、磁場は $0.6 \pm 4 \mu\text{T}$ に減少し、直流成分と交流成分はそれぞれ $1/40$ と $1/4$ に抑制できた。この性能は、他の研究機関のアクティブシールドに匹敵するものである。例えば PSI では、 $50 \mu\text{T}$ の均一成分と勾配 $5 \mu\text{T/m}$ から数 μT の磁場勾配までの抑制に成功している[11]。同様に TUM には、外部磁場を $< 5 \mu\text{T}$ に抑制する磁場補償システムがある[12]。図1右下の矩形波の場合、高い周波数成分の抑制については未だ難しいことがわかる。

2-3. ゼロ磁場領域を広げる追加のペアコイル

均質な磁場を作る球状のコイルの最も単純な近似はヘルムホルツ型のコイルであるが、位置に関する二次の項までしかゼロにできない。そこで、ヘルムホルツ・コイルの外側に 2 つの小さなコイルを追加し、近似をあげ、より均質な磁場を発生させるテストを行った。この 4 コイル・システムでは 4 次の項までゼロにできる。その結果、図2の様に、より広いゼロ磁場領域が達成され、磁場を 1 桁抑制できる領域は、現 1.8m のテストシステムで $\pm 0.5\text{m}$ から $\pm 0.8\text{m}$ にまで拡大した。

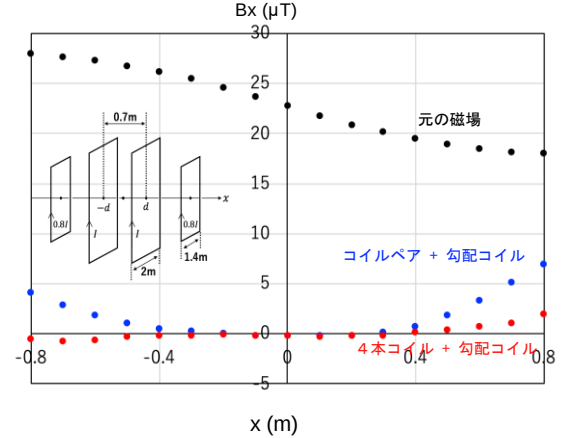


図 2 4 コイルの性能

2-4. 勾配テンソルと非干渉フィードバック

1次元システムを3次元に拡張する場合、3次元的な環境磁場を位置の1次までで展開すると、

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

で、中心磁場の各成分 B_x, B_y, B_z と、3行3列の磁場勾配テンソルの各要素をともにゼロにする必要があることがわかる。ここで、磁場勾配については、 $\text{div} \mathbf{B} = 0$ ($\frac{\partial B_x}{\partial x} + \frac{\partial B_y}{\partial y} + \frac{\partial B_z}{\partial z} = 0$)、 $\text{rot} \mathbf{B} = 0$ ($\frac{\partial B_x}{\partial y} = \frac{\partial B_y}{\partial x}$, $\frac{\partial B_y}{\partial z} = \frac{\partial B_z}{\partial y}$, $\frac{\partial B_z}{\partial x} = \frac{\partial B_x}{\partial z}$) であり、磁場勾配テンソルは対角要素の和がゼロの対角行列である。このため、独立要素は、勾配テンソルの対角要素のうちの2つ、例えば、 $\frac{\partial B_x}{\partial x}$ と $\frac{\partial B_y}{\partial y}$ 、それと、非対角要素の $\frac{\partial B_x}{\partial y}$, $\frac{\partial B_y}{\partial z}$, $\frac{\partial B_z}{\partial x}$ の計5要素とわかる。中心磁場の自動保障は比較的容易だが、勾配テンソルの対角要素の制御は $\text{div} \mathbf{B} = 0$ の要請から、簡単ではない。

前節で述べた1次元勾配コイルのペアでは、3つの対角要素をすべて含む複雑なテンソルとなる。この状況は、図3 (a)に示す様に、磁力線が目的の方向に流れ出すため、他の2つの方向からそれぞれ半分ずつ流れ込む必要があり、図3 (a)下部の様に全ての対角要素を含む複雑なテンソルとなる。一方、対角成分を2つだけ含む4重極配置を使えば、図3 (b)に示すとおり、より単純な磁場勾配テンソルを生成できる。ここでは、磁力線は一方向からだけ流入し、注目する方

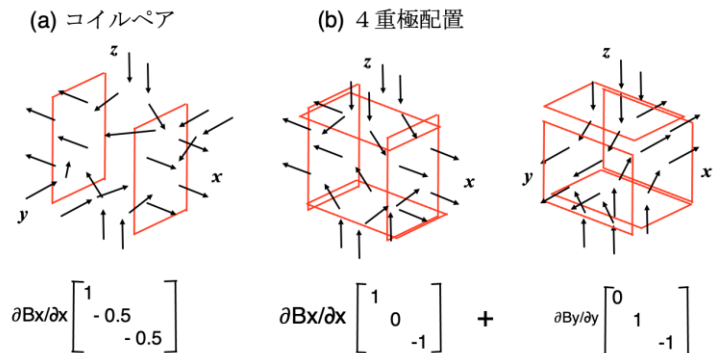


図 3 磁場勾配の対角要素の制御

向に流れ出る。この様に 4 重極配置にすれば、x 方向と y 方向を別々に制御するなど、磁場勾配が互いに干渉しない制御を容易に実現できる。

システムの性能を図4に示す。この図には勾配テンソルの 3 つの対角成分が示されている。左端の①の場合を見ると、大きな負の $\partial B_x/\partial x$ と正の $\partial B_z/\partial z$ は、フィードバックオンで抑制され、 $\partial B_y/\partial y$ を含めすべての対角要素が数 $\mu\text{T/m}$ 以下になる。さらに $\partial B_y/\partial y$ を印加しても、3 つの要素はすべて打ち消される②。負の $\partial B_y/\partial y$ 値でも同様である③。キャンセルが不完全なのは、GMR センサー間の不均衡から生じる。これは、センサーの時間依存オフセットドリフトに起因する。性能向上には、このオフセット・ドリフトを制御・調整する必要がある。

上述の対角要素間のカップリングは、 $\text{div}B = 0$ に起因する。非対角要素にはこのような結合は発生しないため、3 つの非対角成分を別々に制御することが可能であり、図5の様な 45 度傾いた 4 重極コイルで実現でき、実験で確認済みである。

2-5. 内部に置かれた磁性体の影響

実際の EDM 実験では、図 1 の破線で示すように、アクティブシールド内部に受動シールドが設置される。これにより、磁場が乱され、自動制御に悪影響を及ぼしかねない。このため、磁性体の影響を詳しく調べた。実際の磁気シールドは、図6の右挿入図に示すように、小さな煙突のある円筒形である。z 軸は上向きとする。

一般に、磁気シールド表面に垂直な磁場はエンハンスされ、平行成分はクエンチする。その結果、磁力線は磁性体表面に垂直になる。図6は測定値であり図中、a) は両端が開いた単純な円柱、b) は閉じた円柱、c) はこれら 2 つの形状を組み合わせた実際のシールドに近いものについての表面に垂直な磁場である。磁場は無限大に規格化され、距離はシールドの半径で規格化されている。a) b) と c) は同様で、表面に平行な磁場、つまり B_x と B_y である。表面に近いほど、エンハンスやクエンチの度合いが増加するが、単調に変化し、シールドの外側のセンサーによるゼロ磁場検出に深刻な影響はないとわかった。

表面に向かって B_z がエンハンスされる度合いは、クエンチの約 2 倍であった。これは、x 方向と y 方向からの流れ $\partial B_x/\partial x$ と $\partial B_y/\partial y$ が合流して z 方向に流れ出すため、 $\text{div}B = 0$ から、総流量はゼロになる。

3. まとめ

フィードバックループに PID 制御を導入し、特に磁場の直流成分に対する抑制率を改善した。磁場勾配の対角成分は、単純なコイルペアではなく 4 極コイルを用いて制御し、成分間の干渉を切り離れた。アクティブシールド内部の磁気シールドの影響は、ゼロ磁場検出に大きな問題にはならない。

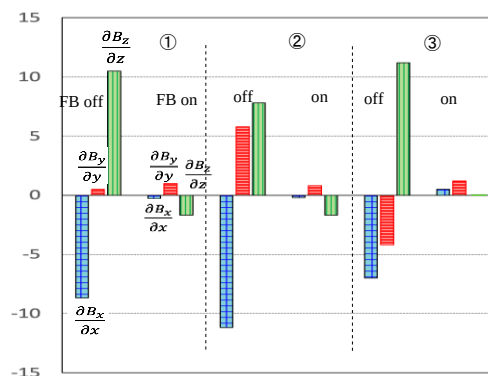


図 4 勾配テンソル対角要素

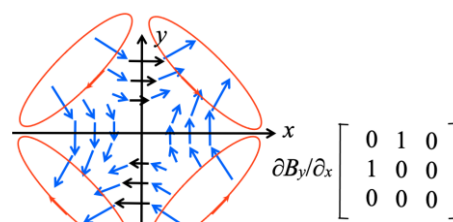


図 5 非対角要素

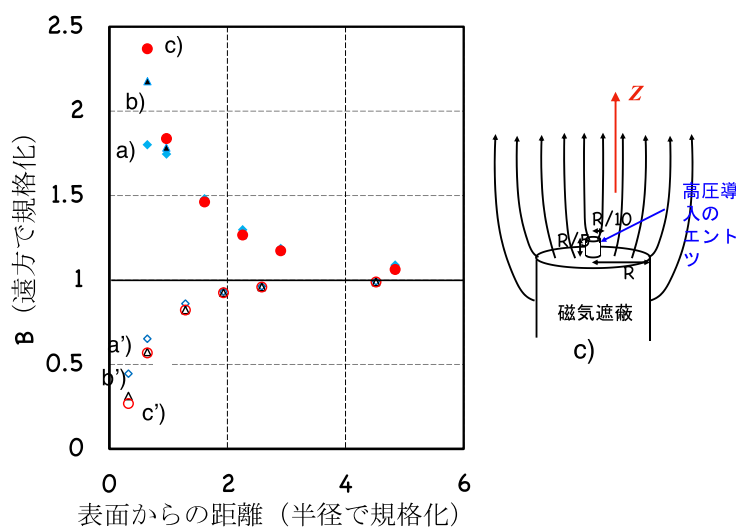


図 6 磁性体の影響

謝辞

本研究は日本学術振興会科研費 JP21224007 の助成を受けた。

References:

- [1] C. Abel, S. Afach, N.J. Ayres, C.A. Baker, et.al., Phys. Rev. Lett. 124, 081803 (2020).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.081803>
- [2] C.A. Baker, D.D. Doyle, P. Geltenbort, K. Green, M.G.D. Grinten, P.G. Harris, P. Iaydjiev, S.N. Ivanov, D.J.R. May, J.M. Pendlebury, J.D. Richardson, D. Shiers, K.F. Smith, Phys. Rev. Lett. 97, 131801 (2006).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.131801>
- [3] Pendlebury, et al., Phys. Rev. D. 92, 092003 (2015)
<https://doi.org/10.1103/PhysRevD.92.092003>
- [4] A.P. Serebrov, E.A. Kolomenskiy, A.N. Pirozhkov, et al., Phys. Rev. C 92, 055501 (2015)
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.92.055501>
- [5] Y. Masuda, K. Hatanaka, S.C. Jeong, S. Kawasaki, R. Matsumiya, K. Matsuta, M. Mihara, Y. Watanabe, Phys. Rev. Lett. 108, 134801 (2012) .
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.134801>
- [6] K. Matsuta, Y. Masuda, et al., Hyperfine Interact **220**, 89 (2013).
<https://doi.org/10.1007/s10751-013-0855-0>
- [7] Y. Masuda, K. Asahi, K. Hatanaka, et al., Phys. Lett. **A376**, 1347 (2012) and references therein.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2012.02.056>
- [8] K. Matsuta, Y. Masuda, M. Mihara, Hyperfine Interact. 240, 89 (2019) .
<https://doi.org/10.1007/s10751-019-1625-4>
- [9] K. Matsuta, Y. Masuda, M. Mihara, proc. 平成 30 年度「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 V」 Dec.18-19, 2018, KUR, 38 (2019).
- [10] 松多他、令和元年度「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 VI」及び「第 11 回 停止・低速 RI ビームを用いた核分光研究(SSRI)」(KURNS-EKR-8) (2020) 87 頁
- [11] C. Abel, N.J. Ayres, G. Ban, et.al.: , Eur. Phys. J. C 83, 1061 (2023) .
<https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-023-12225-z>
- [12] P. Fierlinger, Journal of large-scale research facilities A45, 1 (2015) .
<https://doi.org/10.17815/jlsrf-1-47>

Muon Spin Imaging Spectroscopy の開発

Development of Muon Spin Imaging Spectroscopy

大阪大理¹、TRIUMF²、大阪電通大³、東京都市大⁴、九州大⁵、金沢大⁶、東京農工大⁷、Open-it⁸、KEK⁹

杉崎堯人^{1,2,8,9}、小嶋健児^{2,8}、三原基嗣^{1,8}、木村容子^{1,8}、溝井浩^{3,8}、高山元¹、西村太樹⁴、田中聖臣^{5,8}、石谷壮史¹、Gerald Morris²、Donald Arseneau²、Rahim Abasalti²、Deepak Vyas²、福田光順¹、佐藤渉⁶、安田瑠奈⁷、田口諒¹

T. Sugisaki^{1,2,8,9}, K. M. Kojima^{2,8}, M. Mihara^{1,8}, Y. Kimura^{1,8}, Y. Mizoi^{3,8}, G. Takayama¹, D. Nishimura⁴, M. Tanaka^{5,8}, S. Ishitani¹, G. Morris², D. Arseneau², R. Abasalti², D. Vyas², M. Fukuda¹, W. Sato⁶, R. Yasuda⁷, R. Taguchi¹

¹Department of Physics, Osaka University

²CMMS, TRIUMF

³Osaka Electro-Communication University

⁴Tokyo City University

⁵Faculty of Arts and Science, Kyushu University

⁶Kanazawa University

⁷Tokyo University of Agriculture and Technology

⁸Open-it

⁹IMSS, KEK

1. はじめに

Muon spin relaxation/rotation/resonance (μ SR) 法は、物質内部の局所磁場の情報を抽出できる実験手法で、広い分野で利用されている[1]。しかしながら、従来の μ SR 法に用いられる検出器には位置分解能がないため、試料全体の情報しか引き出すことができない。もし試料の各位置での μ SR スペクトルを得られれば、現在磁気共鳴画像 (MRI) で利用されているように、物質の性質の違いを区別するによって試料のイメージング画像を作成できるだろう。

μ SR 分光を用いたイメージングは、N. Kaplan らによって過去にも試みられた[2]。彼らは、試料全体に勾配磁場を印加し、試料を少しずつ回転させて何度もデータ取得を行うことで試料のイメージング画像を取得した。一方本研究では、勾配磁場の印加や試料の回転なしにイメージングを行えるよう、位置分解能を持った検出器を新たに開発した。

我々は正ミュオン (μ^+) ビームを利用し、この検出器を用いた実証実験を実施した。 μ^+ の崩壊から放出される陽電子をトラッキングし、試料各位置の μ SR スペクトルを求めることによって、結果として試料のイメージング画像を取得することに成功した。

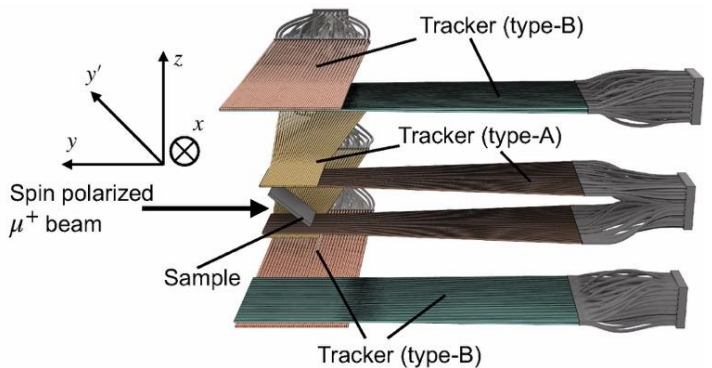
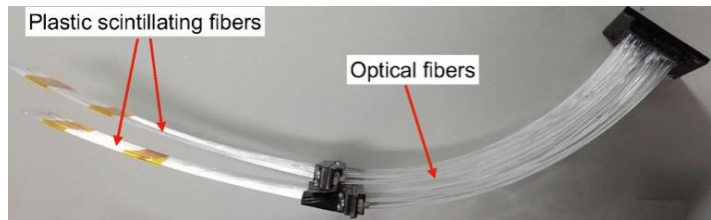


Fig. 1: Image of all the trackers setup

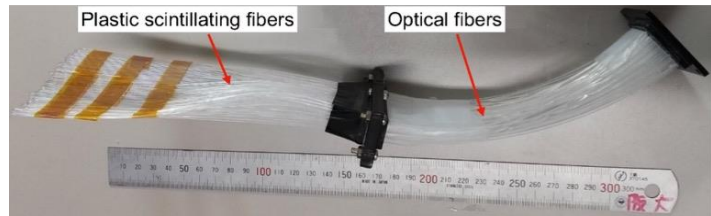
2. 位置検出器 (トラッカー)

先述の通り、我々は μ SR法によるイメージング (muon spin imaging) を実現させるために、プラスチックシンチレーションファイバー (PSF) [3]と光ファイバー、Multi Pixel Photon Counter (MPPC) arrays[4]を組み合わせ、新たに陽電子位置検出機 (ファイバートラッカー) を製作した。このトラッカーは μ SR分光にそのまま適用できるものである (Fig. 1 参照)。このファイバートラッカーは β -MRIの研究[5][6]に用いられているものと全く同じものである。ファイバートラッカーの写真を Fig. 2 に示す。トラッカーは試料上下に設置される2組の検出器からなる。さらにこの1組はそれぞれ、1 mm 角の PSF が直行しするように設置された2層の2次元読み出し陽電子検出器である。すなわち、1組の検出器には内側と外側の層が存在することとなるが、このとき内側の層には 32×32 本の PSF、外側の層には 64×64 本の PSF がそれぞれ用いられている。Figure 2-a、Fig. 2-b に示すように、2種類のトラッカーが存在し、type-A は内側、type-B は外側の層にそれぞれ用いるものである。

これらのトラッカーにより陽電子をトラッキングしてその放出源の位置、すなわち試料内での μ^+ の停止位置を求めることができる。Figure 3 に陽電子放出源の位置の求め方を示す。我々が実験で使った μ^+ ビームは、その運動量が $29.8 \text{ MeV}/c$ とその試料内での飛程が 1 mm に満たない、いわゆる「表面ミュオンビーム」だったため、 μ^+ の停止位置は試料表面の存在する平面上であったと考えることができる。実験では、試料を $x-z$ 平面に対して 45° 傾けて設置したので、 μ^+ の停止した平面の方程式は $z = y$ と表すことができる。したがって、陽電子放出源の位置は、内側、外側層での2箇所の検出位置から求められる直線と、 $z = y$ 平面との交点となる。陽電子トラッキングを用いたイメージングの方法に関しては、ref. [7] に詳しく記述されているのでそちらを参照されたい。



(a): Type-A; A tracker used for two inner layers (see text)



(b): Type-B; A tracker used for an outer layer (see text)

Fig. 2: Photos of trackers before being shaded.

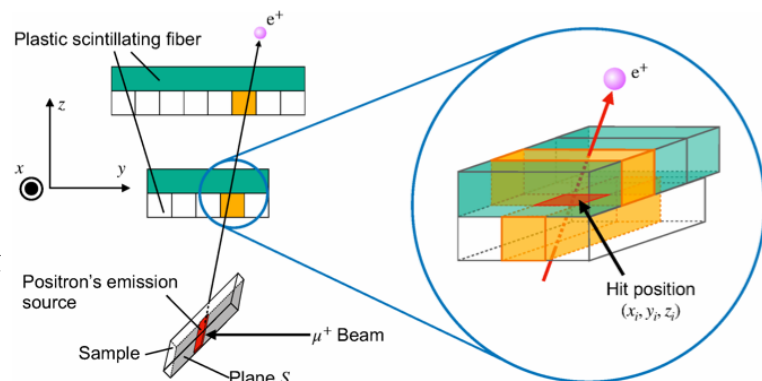


Fig. 3: How to find the coordinate that e^+ passes through the inner layer. The coordinate on the outer layer is also determined in the same way. From these two coordinates, a straight line along the trajectory can be sought. Plane S corresponds to the surface of the sample where μ^+ stops. Source position is determined by the intersection of S and the straight line.

3. 実験

実験は、カナダの TRIUMF 研究所[8]にある M20C ビームライン[9]で、Table 1 に示した条件の μ^+ ビームを用いて実施した。実験 setup の概略図と写真を Fig. 4 に示す。全てのトラッカーと試料は、ビームライン終端に設置されたアクリル製のチェンバーに固定した。加えて、合計 5 つのプラスチックシンチレーション検出器が設置された。うち 1 つは試料の直前に設置され、入射 μ^+ のタイミング計測用に使用した。残り 4 つは試料上下にそれぞれ 2 台ずつ、トラッカーシステムとの同時計数によるトリガー信号作成用としてだけでなく、従来の μ SR 法によるデータ取得用の検出器として使用した。さらに、横磁場 μ SR (TF- μ SR) のデータを取得するために、試料全体に約 11 G の静磁場をヘルムホルツコイルによって印加した。この静磁場の向きは μ^+ ビームのスピンの向き、すなわちビーム軸に対して垂直に設定した。

新たに開発された検出器システムによる

muon spin imaging の実証実験のため、我々は Fig. 5 に示すような Ag と SiO₂ を組み合わせた試料 (Ag+SiO₂ 試料) を製作し計測した。

本試料を製作した理由は、Ag と SiO₂ 中での μ^+ の振る舞いが大きく異なるということが既によく知られており、これらの違いを試料内の位置ごとに見分ける狙いがあったためである。Ag 中では μ^+ はそのまま存在し、反磁性を示す。これを Mu^+ と表す。一方で SiO₂ 中では、 μ^+ は電子と結合し電氣的に中性のミュオニウムと呼ばれる状態を形成することがある[10]。ミュオニウムは常時性を示し、 Mu^0 と表される。低磁場極限では、 Mu^+ と Mu^0 の磁気回転比はそれぞれ以下の値となる。

$$\frac{\gamma_{Mu^+}}{2\pi} = 0.13 \text{ MHz/G}$$

$$\frac{\gamma_{Mu^0}}{2\pi} = 1.4 \text{ MHz/G}$$

すなわち、同じ磁場中では、 Mu^0 のスピンは Mu^+ のそれよりも約 100 倍速い周期で歳差運動することがわかる。したがって、低磁場 TF- μ SR スペクトルを Ag+SiO₂ 試料の各位置で求めることで、Ag と SiO₂ の違いを区別することができる。

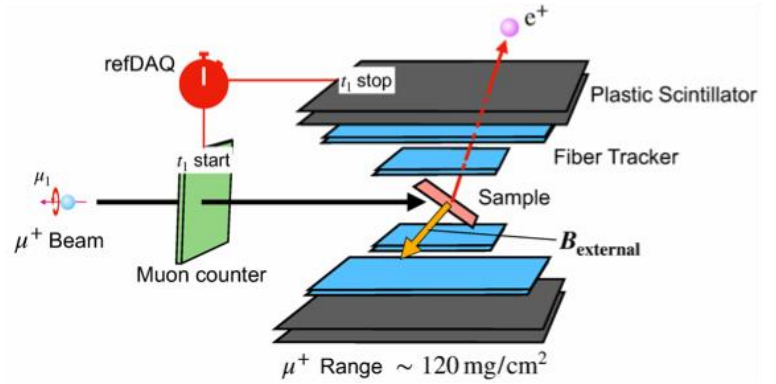
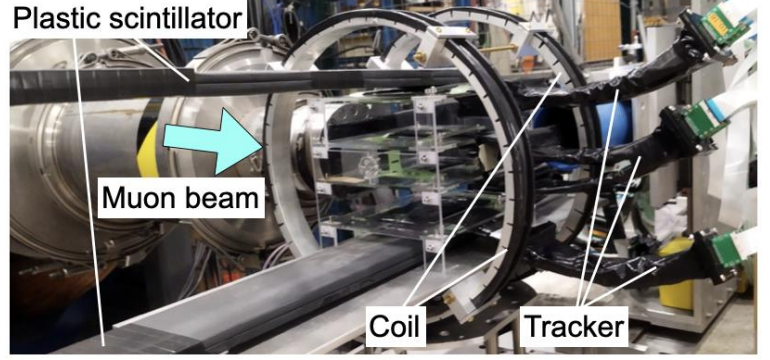


Fig. 4: Photo and schematic view of the experimental setup.

(b): Schematic view of the experimental setup.

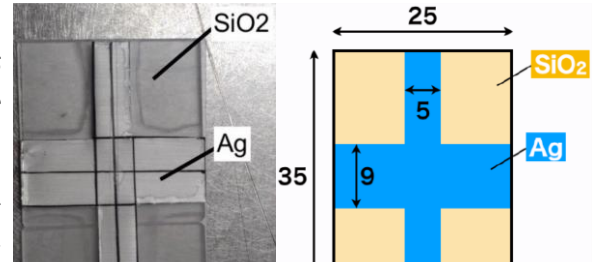


Fig. 5: (a) Photo and (b) drawing of Ag+SiO₂ sample

Table 1: μ^+ beam conditions

Momentum	Energy	Polarization	Intensity	Beam Size
29.8 MeV/c	4.12 MeV	$\sim 100\%$	~ 800 muons/s	Circle 20 mm in diameter

4. 実験結果

本研究で得られたデータは、CERN によって開発されたデータ開発ツール”ROOT”[11]によって解析を行なった。まずは、陽電子トラッキングから得られた μ^+ ビームプロファイルを図 6 に示す。Figure 6 には、期待される試料の縁の位置、そして Ag と SiO₂ の境界の位置も示してある。より細かいピクセルに分割してデータ解析を行えるほどに十分な統計量は得られなかった。よって、図 6 に示した境界線にしたがって 9 つの領域 (00—09) にこのビームプロファイルを分割し、データ解析を進めた。

そして、各領域での陽電子非対称度の時間発展 $A(t)$ は以下の式で求められる。なお、 i を各領域の番号、 $N_U(t)$ と $N_D(t)$ をそれぞれ、時刻 t での試料の上側と下側での陽電子検出数とした。

$$A^i(t) = \frac{N_U^i(t) - N_D^i(t)}{N_U^i(t) + N_D^i(t)}$$

各領域の $A(t)$ を求めた結果を図 7 に示す。Figure 7 においては、全てのスペクトルは以下の関数 $f(t)$ で fitting されている。ここで、 $A(0)$, ω , x_0 , C は全て fitting 関数のパラメータである。

$$f(t) = A(0) \sin\{\omega(t - x_0)\} + C$$

また図 8 には、図 7 のスペクトルの振幅を 2 次元ヒストグラムにプロットした結果を示す。

Figure 7 にあるように、中央と隣接する十字の部分に相当する 5 つの領域の振幅は、四隅の領域のそれよりも大きくなっていることがわかる。ここで、これらのスペクトルのビンは Mu^0 スピンの

「速い」歳差運動を観測するには小さすぎるため、周期約 $7 \mu\text{s}$ の Mu^+ スピンの「遅い」歳差運動のみを観測できることに注意されたい。ここで、領域ごとの Mu^+ の数すなわち Ag と SiO₂ の違いを反映していることから、この結果はイメージング画像として納得のいく結果でありそうである。

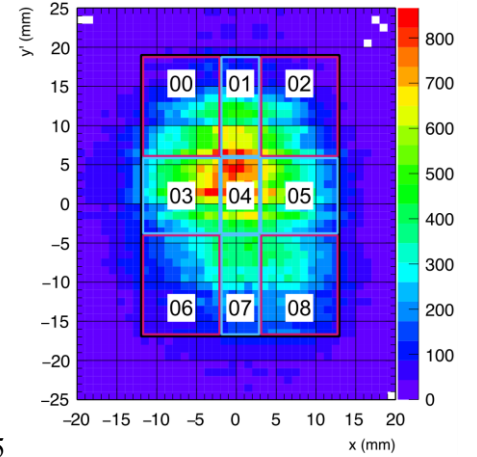


Fig. 6: Divided the profile obtained by tracking positrons of Ag+SiO₂ sample.

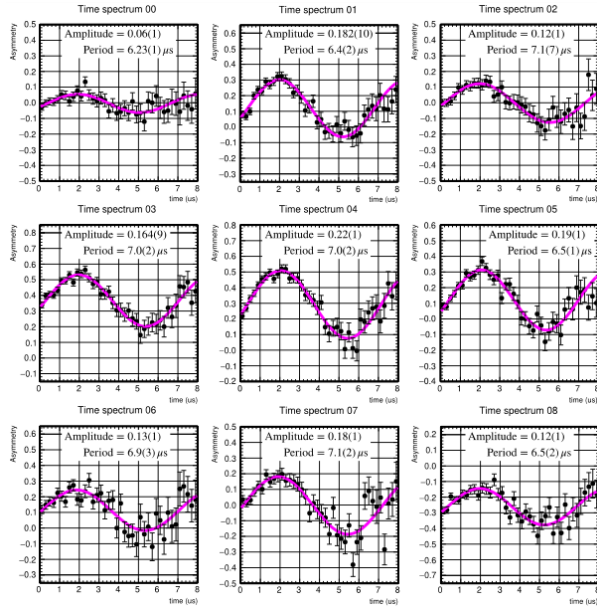


Fig. 7: Time spectra of asymmetry $A(t)$ for each area. Numbers on the title of each spectrum correspond to the ones in Fig. 6. Amplitudes $A(0)$ and periods $T=2\pi/\omega$ from $f(t)$ are mentioned on all the time spectra.

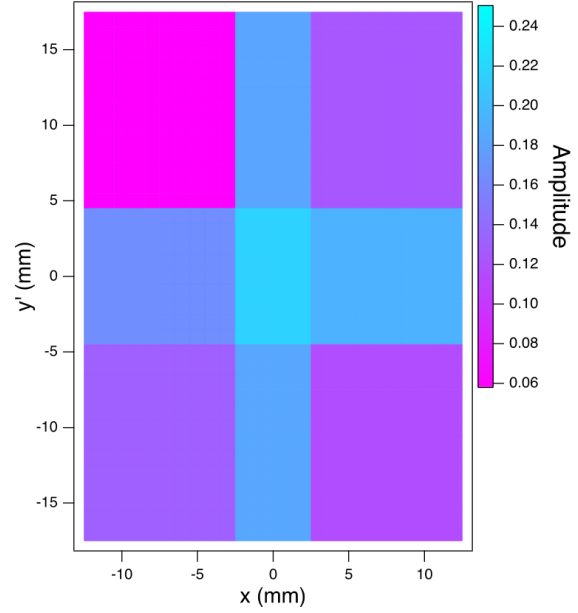


Fig. 8: Visualized amplitudes of μ SR time spectra at nine areas of $\text{Ag}+\text{SiO}_2$ sample

SiO_2 中で Mu^0 が形成されたことを確認するため、十字部分の 5 つの領域 (01, 03, 04, 05, 07) と四隅部分の 4 つの領域 (00, 02, 06, 08) の結果をそれぞれ足し合わせ、そのスペクトルの初めの 2 μs を拡大し、周波数 $\nu_{\text{Mu}^0} = 15\text{MHz}$ と推定される Mu^0 スピンの「速い」歳差運動の存在を確かめた。このとき、2 つのスペクトルは 1 ビン 0.025 μs とした。

得られた 2 つのスペクトルに対してフーリエ変換 (FFT) を施し、それぞれのスペクトルがどんな周波数成分を持つのかを確認した。その結果を Fig. 9 に示す。これより、15 MHz のピークは四隅部分の結果にのみ見られることがわかる。以上より、十字部分には他に注目されるピークの存在がないことから、この結果は四隅部分すなわち SiO_2 中での Mu^0 の形成を強く示唆するものとなった。

結果として、Fig. 8 に示すように、Fig. 7 に示したスペクトルの振幅を 2 次元ヒストグラムにプロットすることによって、“ $\text{Ag}+\text{SiO}_2$ ” 試料のイメージング画像を再構築することに成功した。

5. まとめ

今回、物質の分布が基地の試料に関してはイメージング画像の再構築を行うことに成功した。今後は、隕石試料のような、物質の分布が全く未知のもののイメージング画像の構築を目標としたい。

現状のトラックの検出効率や位置分解能はそれぞれ 40%、3 mm と、決して良いとは言えない。そこで、PSF と光ファイバーとの接続の改善をしたり、新たにガスチェンバーなどの検出器を導入し

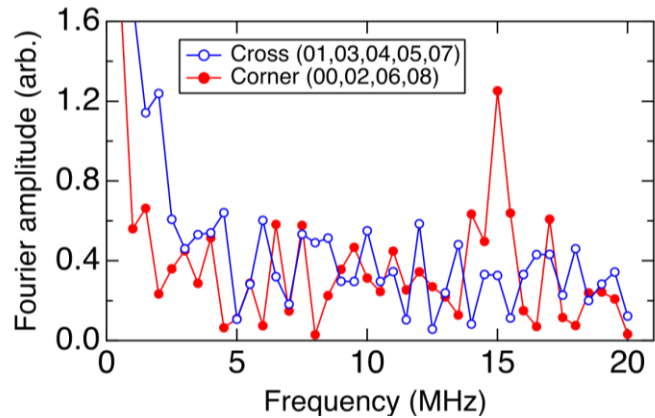


Fig. 9: Result of FFT. The red solid circle indicates the FFT spectrum of integrated TF- μ SR spectra in the corner (00, 02, 06, and 08) areas. The blue open circle indicates the one in the cross (01, 03, 04, 05, and 07) areas.

たりすることでこれらを向上させる必要がある。

究極の目標としては、この技術を医学や天文学など、他分野の方々にも使っていただきたいと考えている。また、muonic X-ray analysis など、他の実験手法とも組み合わせることで本研究をより発展させていきたい。

References:

- [1] Stephen J. Blundell, Roberto De Renti, Tom Lancaster, Francis L. Pratt, “Muon Spectroscopy - An Introduction”, OXFORD UNIVERSITY PRESS (2022)
- [2] N. Kaplan et al, 87, 1031-1041 (1994)
- [3] Kuraray Co., Ltd., “Plastic Scintillating Fibers”,
https://www.kuraray.com/uploads/5a717515df6f5/PR0150_psf01.pdf (2023)
- [4] Hamamatsu Photonics, “MPPC (Multi-Pixel Photon Counter) arrays S13361-3050 series”,
https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99_SALES_LIBRARY/ssd/s13361-3050_series_kapd1054e.pdf (2023)
- [5] Y. Mizoi et al., VIETNAM CONFERENCE ON NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY-15, 302-306 (2023)
- [6] Y. Mizoi et al., Interactions 245, 20 (2024)
- [7] G. Takayama et al., To be published in Interactions (2024)
- [8] TRIUMF, “TRIUMF Canada's particle accelerator centre”, <https://triumf.ca> (2023)
- [9] Centre for Molecular and Materials Science, TRIUMF, “Centre for Molecular and Materials Science, TRIUMF”, <https://cmms.triumf.ca> (2023)
- [10] J. H. Brewer et al., Physica B 239-240, 425-427 (2000)
- [11] CERN, “ROOT Data Analysis Framework”, <https://root.cern>

KISSでのレーザー核分光II

Laser spectroscopy at KISS

KEK¹、理研²、ソウル国立大³、IBS⁴、京大複合研⁵

平山賀一¹、向井もも²、渡辺裕¹、Peter Schury¹、Hyunsuk Choi³、JunYoung Moon⁴、橋本尚志⁴、
飯村俊²、小柳津充広¹、鄭淳讃¹、庭瀬暁隆¹、田島美典²、谷口秋洋⁵、和田道治¹、宮武宇也¹
Y. Hirayama¹, M. Mukai², Y.X. Watanabe¹, P. Schury¹, H. Choi³, J.Y. Moon⁴, T. Hashimoto⁴, S. Iimura²,
M. Oyaizu¹, S.C. Jeong¹, T. Niwase⁵, M. Tajima², A. Taniguchi⁶, M. Wada¹, and H. Miyatake¹,

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

²RIKEN Nishina Center

³Soul National University

⁴Rare Isotope Science Project (RISP), Institute of Basic Science (IBS)

⁵Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University (KURNS)

1. はじめに

KEK和光原子核科学センター(WNSC)は、重元素合成の天体環境を原子核物理の立場から明らかにするため、理化学研究所仁科加速器研究センターに元素選択型質量分離器KISS(KEK Isotope separation system)を設置した[1,2,3]。これまで中性子魔法数 $N = 126$ 近傍および ^{238}U 近傍の中性子過剰核を、低エネルギー(10.75 MeV/核子) $^{136}\text{Xe}/^{238}\text{U}$ ビームとPt(Ir, W)標的による多核子移行反応で生成し、その核構造研究としてベータ崩壊核分光、精密質量測定およびレーザーイオン化核分光をKISSにて展開してきた[3,4]。ここではレーザーイオン化核分光について報告する。

2. 研究目的

レーザー核分光法により測定される超微細相互作用 (Hyper fine structure : HFS) スペクトルを解析することで、原子核理論を介さずに原子核の電磁気モーメントおよび同位体シフトを直接決定できる。電磁気モーメントから原子核の波動関数を知ることができ、一粒子軌道および原子核形状の変化から核内相互作用について研究を進めることができる。また測定した同位体シフト量からは原子核の荷電半径および電気四重極変形度 β_2 を導出することができ、同じく核構造研究を進める上で重要な物理量を導出できる。レーザー核分光法による詳細な核構造研究を進めることで、この領域での原子核模型の予測精度向上に寄与し、元素存在比の第3ピークを形成する中性子魔法数 $N = 126$ の滞留核、およびウラン近傍の中性子過剰核について精密な半減期・質量予測を実現し、金・白金等の重元素を合成する天体環境・ウランの起源となる天体環境の解明を目指している。

3. 元素選択型質量分離器KISSでのレーザー共鳴イオン化核分光法

我々が着目している原子番号 $Z = 70-78$ の重元素は高融点元素となっており、従来の同位体分離器

(ISOL)施設で、レーザー核分光に適した数十keVの低エネルギービームを供給することが非常に困難であるため、中性子過剰核についてはほとんど実験データがない。しかし、我々が開発したKISSでは、高融点元素の中性子過剰核をアルゴンガスセルで捕集し、レーザー共鳴イオン化法を併用することで、低エネルギービームとして利用できる。そのため、現在、唯一、高融点元素のレーザー核分光を実施できる施設となっている。KISSでは2色のレーザー照射によって短寿命核のレーザー共鳴イオン化を行う。波長可変色素レーザー(~ 250 nm または ~ 385 nm)を使って最外殻電子を元素固有の励起状態に遷移させ、大強度の波長固定エキシマレーザー(308 nm)で電子を第一イオン化ポテンシャルよりもエネルギーの高い状態へと遷移させることでイオン化する。その際に、励起レーザー波長を掃引することにより超微細相互作用分布を測定し、レーザー共鳴イオン化核分光法により得られる核データを取得する。

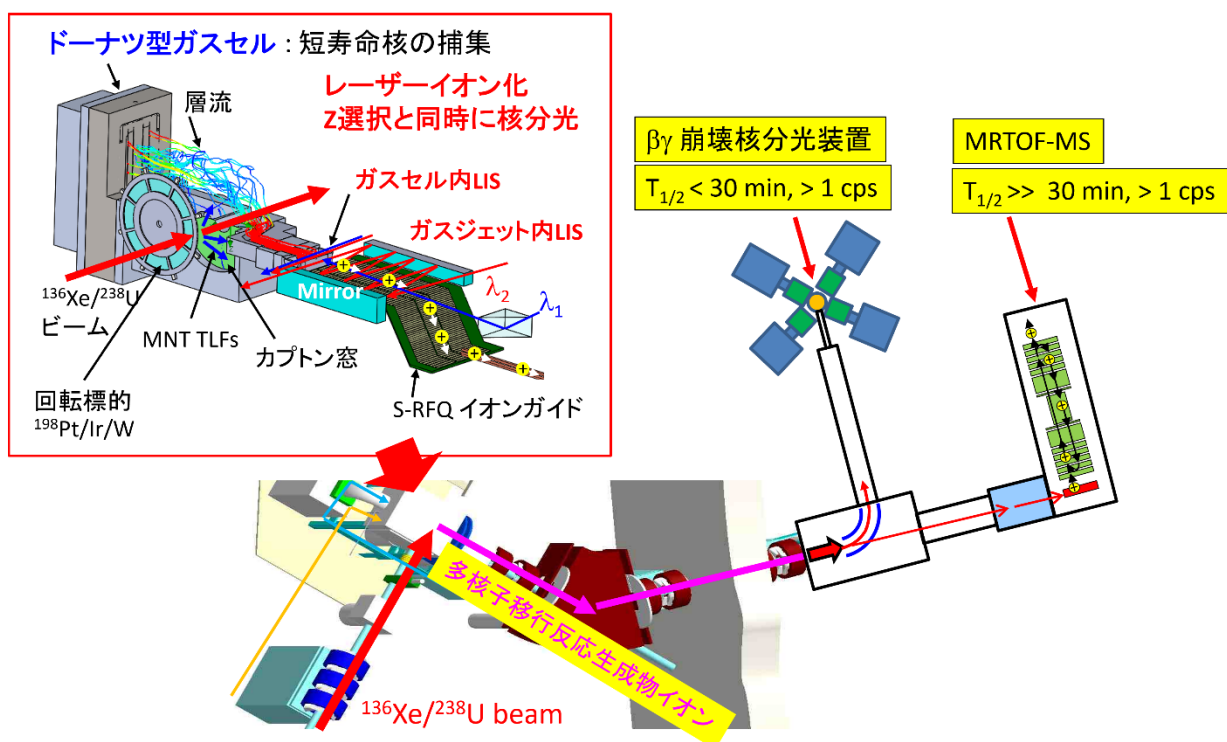


Fig. 1. Schematic views of doughnut-shaped argon gas cell and KISS.

Fig. 1にKISS装置[1]に導入したドーナツ型ガスセル[2]を示す。理化学研究所のリングサイクロトロンで10.75A MeVに加速した $^{136}\text{Xe}/^{238}\text{U}$ ビームを $^{198}\text{Pt}/\text{Ir}/\text{W}$ 標的に照射し、多核子移行反応[5]で短寿命核を生成する。この原子核反応は、現在の世界中の主要な短寿命核施設で採用されている ^{238}U による入射核破碎反応より生成断面積が3桁程度大きい[5]という特徴がある。また多核子移行反応では一度にたくさんの核種を生成できる。それらの中から希少原子核反応で生成される中性子魔法数 $N = 126$ 近傍核(以下、 $N = 126$ 核)を高効率・高純度で選択するために、アルゴンガス中で捕集・熱化・中性化させる。中性の短寿命核はアルゴンガスの層流を利用してガスセル出口まで輸送される。出口近傍でガスセル内レーザー共鳴イオン化 (Laser Ionization Spectroscopy : LIS) 法を用いることで、

研究対象の元素だけを選択的にイオン化しビームとして取り出す。また中性短寿命核をガスジェットとしてガスセル外に取り出し、ガスジェット内レーザー共鳴イオン化核分光を行うことで更に高精度なレーザー核分光を実施できる。

KISSは、レーザーによる原子番号選択と質量分離器（質量数選択）を組み合わせた元素選択型質量分離器(Fig. 1参照)である。ガスセルから引き出した短寿命核イオンは多重極高周波イオンガイドで低真空環境から高真空環境に、ビームエミッタンスを向上させながら輸送されて、高電圧20 kVで加速されてイオンビームとして引出される。その後、双極電磁石の磁場(質量分解能 $M/\Delta M = 900$)を用いて質量数を選別し、低バックグラウンド環境下で物理量を測定するために隣接した実験室に構築した $\beta\gamma$ 崩壊核分光装置または精密質量測定装置MRTOF-MSに輸送される。崩壊測定中にビームを静電ディフレクターでMRTOF-MSに振り分け輸送することで、一度の測定で同時に半減期と質量測定を行える環境を整備している。収量が多く、半減期の短い ^{199}Pt 、 $^{196-198}\text{Ir}$ 同位体については、その崩壊時に放出される放射線（ β 線や γ 線）計測数をレーザー波長の関数として測定することでレーザー共鳴イオン化核分光[6,7]を行ってきた。またMRTOF-MSではイオン検出することで、その飛行時間測定による精密質量測定から粒子識別が可能となる。そのため、半減期が30分以上の核種(^{194}Os 、 ^{200}Pt 同位体)や、生成量が少ない核種(^{201}Pt 同位体)についても相補的に効率良くレーザー共鳴イオン化核分光[8,9]を行える。

4. KISSでのレーザー共鳴イオン化核分光結果：Pt同位体($Z = 78$)

KISSでのガスセル内レーザー共鳴イオン化分光法の最初の実証実験として、 $^{199g,199m}\text{Pt}$ ($Z = 78$, $N = 121$) のレーザー分光を実施し、測定された磁気モーメント、同位体シフト、平均二乗荷電半径の変化 $\delta\langle r^2 \rangle$ 、および四重極変形度 ($|\langle \beta_2^2 \rangle|^{1/2}$) の値について議論した[6]。中性子数が 126 に近づくにつれて球形に近づくため、 $|\langle \beta_2^2 \rangle|^{1/2}$ の系統的な傾向は減少傾向にある。この傾向は、 $N \geq 119$ の水銀同位体で測定された傾向と類似していた。系統的な形状変化の中性子数依存性を調べるために、MRTOF-MSを応用したレーザー共鳴イオン化法を用いて、 ^{200}Pt ($I^\pi=0^+$ 、 $T_{1/2} = 12.6(3)$ 時間)および ^{201}Pt ($I^\pi = (5/2^-)$ 、 $T_{1/2} = 2.5(1)$ 分)のレーザー分光を $N = 126$ に向けて継続的に実施したので、その結果[9]を報告する。

Fig. 2 (a)-(c)は、それぞれMRTOF-MSで測定した $^{198,200,201}\text{Pt}$ の飛行時間スペクトルを示している。この周辺核の質量は精密に測定されているので、報告されている同位体質量を用いてスペクトルを解析することで、レーザー共鳴イオン化されたPt同位体が正しく測定出来ていることを確認した。レーザー共鳴から外れるとイオン化数は減少する。飛行時間スペクトルのフィッティングによる系統誤差を抑える代わりの解析手法として、飛行時間スペクトルにゲートを設けてその領域内のイオン数を評価した。Pt同位体イオン数の励起レーザー波長依存性を測定した結果として、各々の同位体のHFSスペクトルを左図(d)-(f)に示す。安定核 ^{198}Pt は $I^\pi=0^+$ であるため、その共鳴曲線はガスセル内レーザー共鳴イオン化法の応答関数に相当する。この応答関数を用いて、 $^{200,201}\text{Pt}$ のHFSスペクトルを同時解析（同時フィッティング）することで系統誤差を抑えることができる。 $^{200,201}\text{Pt}$ のHFSスペクトルには、MRTOF-MSで観測される主なバックグラウンドとして励起レーザー波長に依存しないAu同重体イオンが混ざり込んでいる。 ^{201}Pt ($N = 123$)のHFSスペクトル解析では、残念ながら統計

量及び低レーザー分解能の問題で、 $N=126$ 近傍の中性子軌道から期待される核スピン $I^\pi = 1/2^-, 3/2^-, 5/2^-$ をカイ二乗検定から有意に決めることができなかった(Fig. 2(f)参照)。そこで同位体シフト量から求めた荷電半径の変化量 $\delta\langle r^2 \rangle$ の系統性から候補となる核スピンと磁気モーメントを導出した。Fig. 3に同位体シフト量から導出した荷電半径の変化量 $\delta\langle r^2 \rangle$ と液滴模型を仮定した際の四重極変形度を示す。 $N=126$ に近づくにつれ球形になる($|\beta_2|$ が小さくなる)ことから、 ^{200}Pt の結果はその系統性を示している。 ^{201}Pt に着目すると、同様の系統性を示しているのは $I^\pi = 1/2^-, 5/2^-$ の場合である。

$I^\pi = 1/2^-$ を仮定したHFSスペクトル解析から導出した磁気モーメントは $\mu_I = +0.44(7) \mu_N$ であり、同スピン・パリティを持つ近傍核の磁気モーメント $+0.60 \mu_N$ から 2.3σ はずれている。一方、 $I^\pi = 5/2^-$ の場合は $\mu_I = +0.86(21) \mu_N$ となり、これは $N=123$ の同調体で同じスピン・パリティをもつ ^{203}Hg ($Z=80, N=123$) の磁気モーメント $\mu_I = +0.84895(3) \mu_N$ とよく一致している。これらの系統性の結果から、 ^{201}Pt について $I^\pi = 5/2^-$ 、 $\mu_I = +0.86(21) \mu_N$ を強く示唆する結果[9]を得た。

5. KISSでのレーザー共鳴イオン化核分光結果：Re同位体($Z=75$)

変形した原子核の基底状態に着目すると、その多くはプロレート変形しており、オブレート変形している原子核の種類が少ないことが実験的に知られている。ただその原因が何に起因するのか、未だ理論的には解釈されていない。そのため、

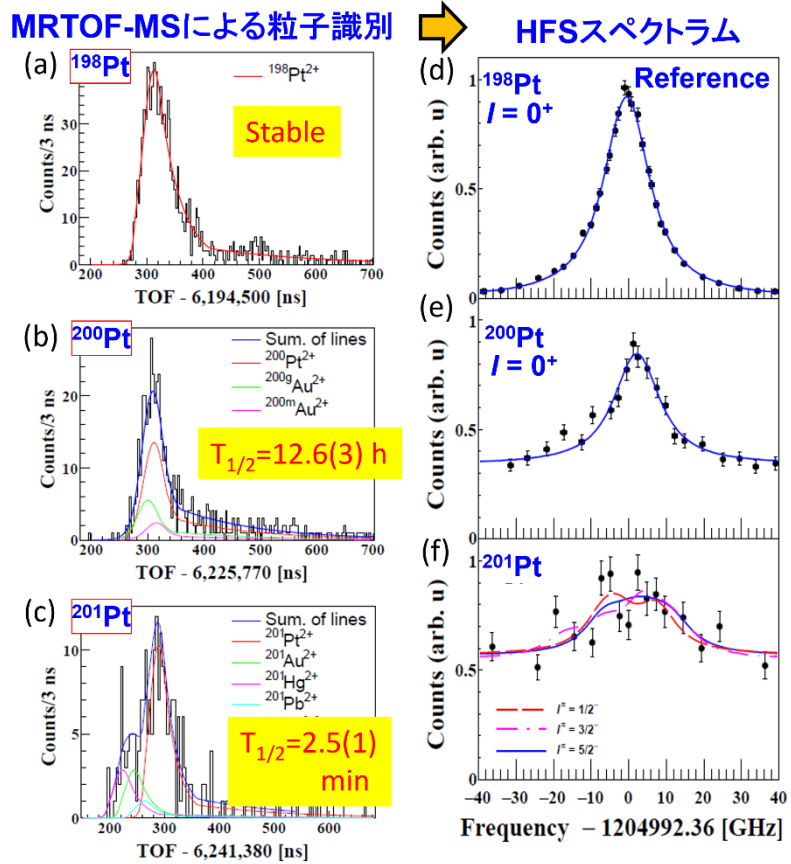


Fig. 2. Measured TOF spectra by using MRTOF-MS and the HFS spectra of $^{198,200,201}\text{Pt}$.

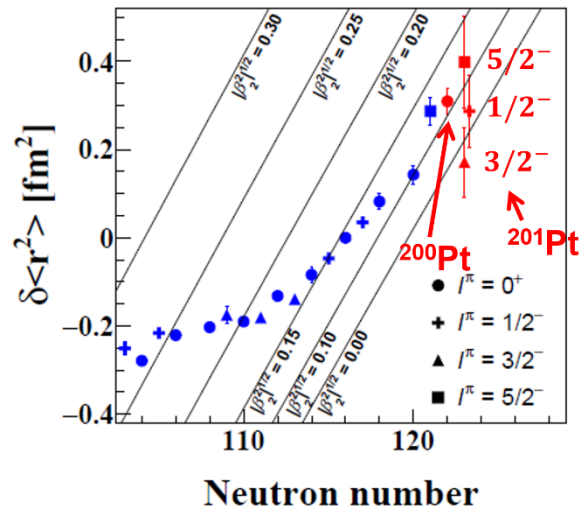


Fig. 3. The change of mean-square charge radii $\delta\langle r^2 \rangle$ of platinum isotopic chain.

核図表上において、原子核の変形が遷移する領域の実験的調査は不可欠となっている。我々が着目している重い高融点元素($Z = 72-78$)においても、中性子数 $N = 116 \sim 118$ 近傍でプロレート変形からオブレート変形に形状遷移することが理論的に予測されており、一部は γ 線核分光等による測定結果からも調べられているが不十分な状況である。

Re 同位体についても同様な形状変化が予測されており、それに付随して陽子軌道が $[402]5/2^+$ から $[411]1/2^+$ に変化することを示唆する $^{192}\text{Re}(N = 117)$ のベータ崩壊核分光実験結果[10]が KISS で得られた。そこで今回、ガスセル内レーザー共鳴イオン化法による HFS スペクトル測定から核スピンを導出する実験を計画した。核スピンを決定するには、基底状態または励起状態の超微細結合定数 A 、 B が大きな値を持つ必要がある。安定核 $^{185}\text{Re}(I^\pi = 5/2^+, \mu_I = +3.1871(3) \mu_N, Q = +2.18(2) \text{ b})$ の原子基底状態 $5d^26s^2\ ^6S_{5/2}$ の超微細結合定数 A_g と B_g は、それぞれ非常に小さな値 $-0.056596067(107) \text{ GHz}$ 、 $+0.0296352(12) \text{ GHz}$ であることがよく知られている。そこで $^{185,187}\text{Re}$ 同位体を用いて、大きな超微細結合定数(A_e/B_e 値)をもつ励起状態探索を最初に行った。

アルゴンガス衝突によるレーザー吸収線幅の圧力広がりを抑えて、共鳴ピークの分離を良くするため、アルゴンガス圧 10 kPa で測定した。Fig. 4(a)、(b)にアルゴンガス圧 10 kPa で測定した $^{185,187}\text{Re}$ のHFSスペクトルを示す。励起状態の超微細相互作用分布がはっきりと確認できるほど大きな超微細結合定数をもつ励起状態 $5d^26s6p\ ^6P_{7/2}$ への遷移(250.9741 nm)を見つけることができた。2つのHFSスペクトルの解析から、 $A_e = +2.066(8) \text{ GHz}$ 、 $B_e = +1.66(20) \text{ GHz}$ を初めて導出することができた。多核子移行反応生成物をアルゴンガスセル内で止めるためには、 70 kPa 程度の圧力が必要となる。この実験条件下で測定した ^{187}Re のHFSスペクトルをFig. 4(c)に示す。 67 kPa の高圧力条件下でも3本の大きな共鳴ピークを確認することができた。この原子遷移を用いることで、HFSスペクトル測定からRe同位体の核スピンを決定できることを確認した。

6. まとめ

KISSでは他施設では測定困難な高融点元素、またウラン近傍の中性子過剰核を多核子移行反応で

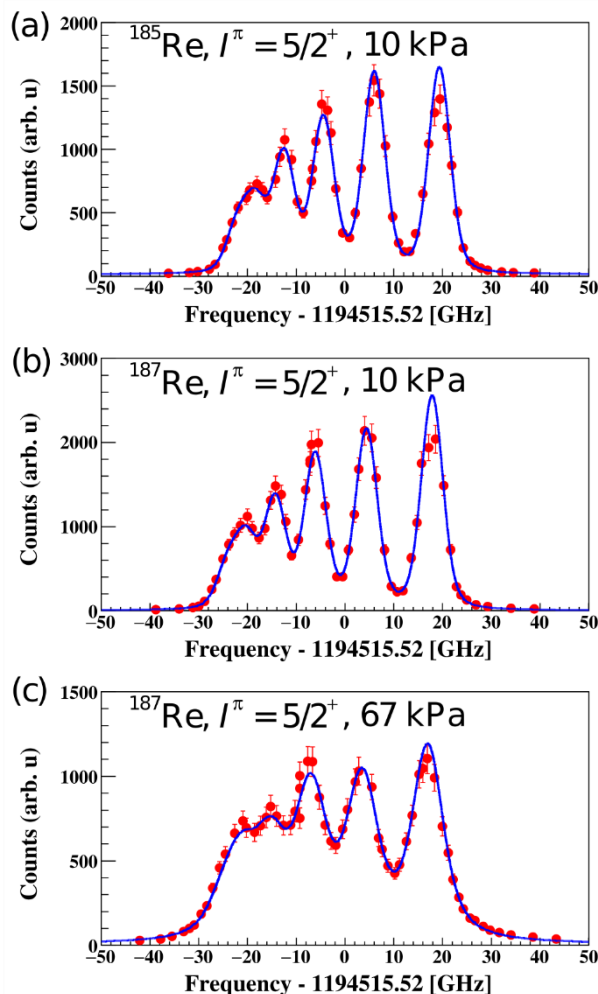


Fig. 4. HFS spectra of $^{185,187}\text{Re}$.

生成し、精密実験に利用可能である。この利点を活かして、短寿命核のレーザー共鳴イオン化核分光を行い、核構造研究を進めてきた。重い高融点元素領域($Z = 72-78$)には、安定核が存在するため、加速器を用いないオフライン試験で事前に原子遷移探索やレーザー波長調整等が容易に行える。この準備をもとにオンライン実験で生成した短寿命核について、ガスセル内レーザー共鳴イオン化法によるレーザー核分光を展開してきた。今後、KISSまたはアップグレードしたKISSにて、更に重いうラン領域でのレーザー核分光も進めていきたいと考えている。ウラン領域には、安定核が存在しないため、事前に準備実験を行うことは非常に困難である。そのため短寿命核を使ったオンライン実験で超微細相結合定数等の原子情報を測定しつつ、原子核の電磁気モーメント、同位体シフトを測定する必要がある。このような測定を実現するために、高分解能コリニアレーザー共鳴イオン化核分光装置の導入を計画している。またアクチノイド元素のレーザー分光を行っている国内外の研究グループとの共同研究を立ち上げることで、効率良く短寿命核のレーザー核分光実験を展開していく予定である。

6. 謝辞

本研究は、JSPS科研費No. JP23244060, No. JP24740180, No. JP26247044, No. JP15H02096, No. JP17H01132, No. JP17H06090, No. JP18H03711, No. JP20H00169, No. JP21H04479J, No. JP22H00136の研究助成を受けたものです。本実験を遂行するに当たり、RIKEN仁科センターおよび東大CNSによるRIBFの運転および加速器オペレーターのご尽力に感謝致します。

参考文献

- [1] Y. Hirayama, *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. B **353**, 4, 2015.
- [2] Y. Hirayama, *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. B **412**, 11, 2017.
- [3] Y. Hirayama, *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. B **463**, 425, 2020.
- [4] T. Niwase *et al.*, Phys. Rev. Lett. **130**, 132502, 2023.
- [5] Y.X. Watanabe, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **115**, 172503, 2015.
- [6] Y. Hirayama, *et al.*, Phys. Rev. C **96**, 014307, 2017.
- [7] M. Mukai, *et al.*, Phys. Rev. C **102**, 054307, 2020.
- [8] H. Choi, *et al.*, Phys. Rev. C **102**, 034309, 2020.
- [9] Y. Hirayama, *et al.*, Phys. Rev. C **106**, 034326, 2022.
- [10] H. Watanabe *et al.*, Phys. Lett. B **814**, 136088, 2021.

KUR-ISOL を用いた微量短半減期核分裂 生成物 ^{157}Nd の崩壊 γ 線の同定

Identification of β -delayed γ -rays of a short-lived fission product ^{157}Nd using an Isotope

Separator On-Line KUR-ISOL

名大院工¹、名大 RI センター²、京大複合原科研³

榊原祥馬¹、久我拓海¹、柴田理尋²、谷口秋洋³

S. Sakakibara¹, T. Kuga¹, M. Shibata² and A. Taniguchi³

¹Graduate School of Engineering, Nagoya University

²Radioisotope Research Center, Nagoya University

³Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

1. はじめに

質量数 150 近傍の中性子過剰核では、 ^{235}U の核分裂収率が少ないこと、半減期が短いことにより、崩壊 γ 線の報告がなく詳細な崩壊図式がないものが多い。 ^{157}Nd は Wu らによって半減期が 1.15 s[1]と提案されており、2023 年に D.J.Hartley らによって崩壊 γ 線の測定がされた[2]。 ^{157}Nd の崩壊 γ 線の測定をすることは研究領域の拡大、新同位体元素の同定につながる。この領域での過去の測定と比較するとクローバー検出器を用いることで検出効率が向上することで、2 倍程度の統計が期待できる。クローバー検出器は、4 つの独立した Ge 結晶をクローバー状に配置し、中心に直径 15 mm の貫通孔を持つ Ge 検出器である。貫通孔中心で 98% の立体角をもち、微量核種の γ 線測定や励起準位の測定に有効である。クローバー検出器の中心部分に β 線検出器を設置して β - γ コインシデンス測定により ^{157}Nd の崩壊 γ 線および娘核の X 線を探索した。

2. 実験

2.1 KUR-ISOL

実験は、京都大学複合原子力科学研究所の原子炉附置オンライン同位体分離装置(KUR-ISOL)で行った。 72mg の 93%濃縮 $^{235}\text{UF}_4$ ターゲットに $6 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{s}$ の 熱中性子束場で照射し、核分裂生成物から目的核種を質量分離した。目的核種は、テープ式自動捕集装置を用いて薄いマイラーテープに打ち込み、捕集-測定を繰り返して測定を行った。テープは差動排気を通して大気中に引き出した。

2.2 測定

測定は、Fig.1 のようにクローバー検出器の貫通孔に、 β 線検出器として 2 本の半円筒状のライトガイドにそれぞれプラスチックシンチレータを貼り付けて設置した。クローバー検出器は、4 つの独立した Ge 結晶をクローバー状に有し、中心に直径 15 mm の貫通孔を持つ多結晶型 Ge 検出器である。98% の立体角をもち、微量な核種の崩壊 γ 線や高エネルギーの γ 線と準位を測定するのに有効である。シンチレ

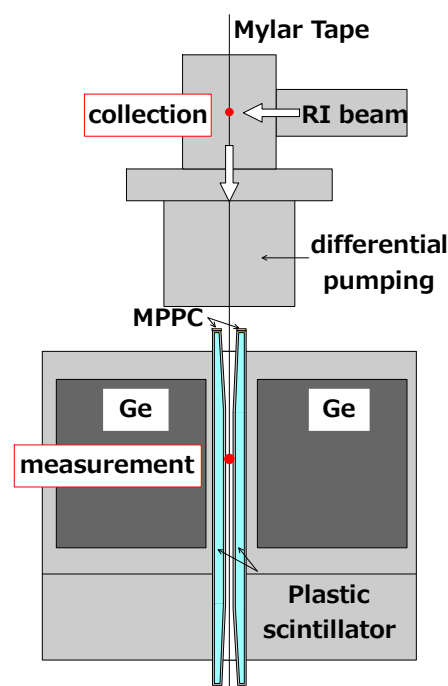


Fig. 1 A schematic drawing of β - γ coincidence measurement setup with a clover detector and β detectors.

ータは、 γ 線の感度を減らすため、半径 6mm の半円柱型ライトガイドに対して厚さ 1.0 mm とし、先端には 3×3 mm の光電変換素子 Multi-Pixel Photon Counter(MPPC)モジュール(浜松ホトニクス社製)を取り付け、高速プリアンプ(テクノ AP 社製)を介してデータ収集系に入力した。シンチレータとライトガイドは、核異性体の可能性を排除するために300 keV 程度までの内部転換電子を止めることを考慮し、厚さ 0.4 mm のテフロンシート反射材と厚さ 0.4 mm のポリエチレンシートの遮光材で全面を覆った[Fig.2]。データ収集には、高計数率に対応したタイムスタンプ式 DSP(デジタルシグナルプロセッシング)データ収集系 APV8008 と APV8016(テクノ AP 社製)を用い、イベントごとに時間情報、エネルギー、ADC 番号(Ge 結晶とプラスチックシンチレーター)をリストモードで記録し、測定終了後に解析した。検出器全体は、炉室内の中性子による捕獲 γ 線のバックグラウンドを落とすために、鉛 10 cm とその外側にホウ素入りポリエチレン 5 cm を置いて遮蔽した。

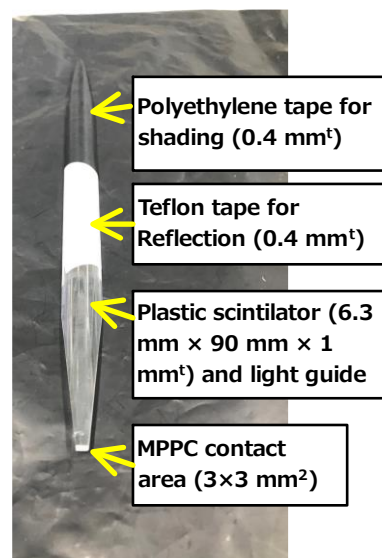


Fig. 2 A plastic scintillator for β -particle detection.

質量数 157 の測定では、隣接する質量 155、156 が混じらないことを確認したうえで、目的核種 ^{157}Nd の半減期の報告値(1.17s)に対して、捕集－測定を 3 s－3s のサイクルで行った。測定時間は 1MW、5MW 合わせて 40 h であった。

3. 解析・結果

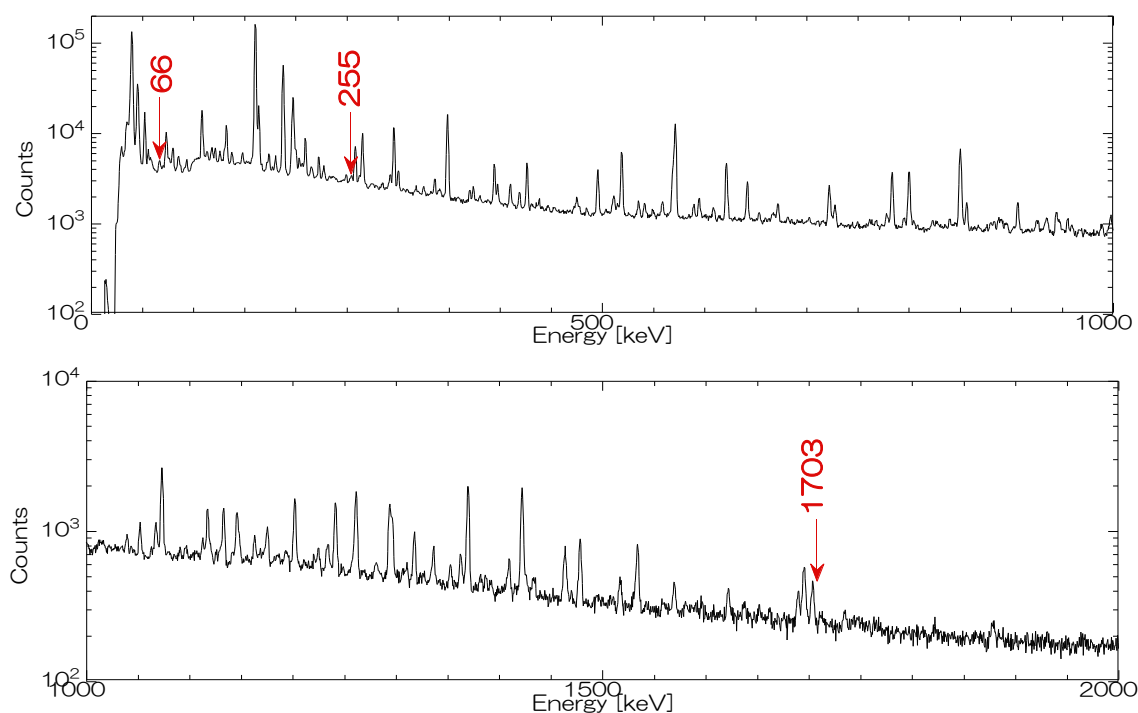


Fig. 3 β - γ coincidence spectrum in the decay of ^{157}Nd .

3.1 β - γ 同時計数解析

β 崩壊に伴う γ 線かどうかを確認するために β - γ 同時計数を解析した。Fig.3 に ^{157}Nd , ^{157}Pm , ^{157}Sm の崩壊に伴う γ 線の β - γ コインシデンススペクトルを示す。これは 3 s-3 s のテープサイクルで、同時計数時間幅は $13\mu\text{s}$ 、 β 線のゲート範囲はシンチレーション検出器の全エネルギー領域に設定したスペクトルである。 ^{157}Nd の γ 線について、文献[2]で報告のある、66keV、255keV、1703keV の γ 線を半減期解析から同定した。

3.2 γ 線の半減期解析

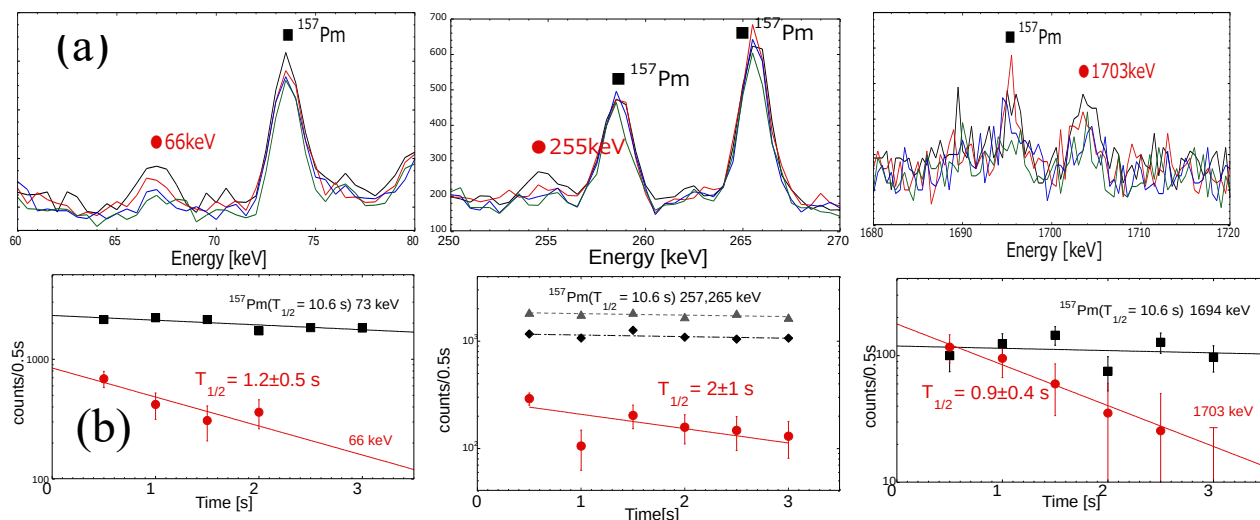


Fig. 4 SMS spectrum (a) and decay curve (b) of γ -rays.

3本の γ 線の半減期をスペクトルマルチスケリング(SMS)から求めた。テープサイクル 3s で測定したリストデータを 0.5 秒毎に分割して、それぞれの 6 個の singles スペクトルから崩壊曲線を作成した。 γ 線の 0.5s 毎の SMS スペクトルと崩壊曲線を Fig.4 に示す。娘核とは異なる崩壊曲線を示し、先行研究を支持する結果を得た。

3.3 X線の半減期解析

X線領域は統計量を増やすために 1s 毎のスペクトルを解析した。X線は ^{157}Nd 由来の Pm の $K\alpha$ X線と娘核 ^{157}Pm 由来の Sm の $K\alpha$ X線が重複したピークとなるため、ピークフィッティングを用いて分離した。分割したスペクトルでは収率が大きい ^{157}Pm の成分が多いため Sm のピークに埋もれてしまう。そこで、Pm の X線成分をより強調したスペクトルを解析するため、半減期の違いを利用し、分割した 0s~1s のスペクトルから 1s~2s のスペクトル差し引きすることで、早く減衰する ^{157}Nd 由来の Pm の X線ピークを強調させた。Fig.5 に X線領域の 1s 毎のスペクトルとその差し引きスペクトルを示す。作成した 2 つの差し引きスペクトルを比べると Sm の X線は変化がないのに対し、半減期が短く早く減衰する Pm の X線が減っていることが確認できる。

X線のピークが検出器の分解能の影響で重なってしまうため、フィッティングを以下の通りに行った。

- ① ^{157}Pm の γ_{160} との同時計数スペクトルの X 線領域(Sm の X 線のみ)を 1 成分フィッティング
- ② ①の結果からピークセンターの位置・FWHM の値を決定
- ③ ②の値を用いてそれぞれのスペクトルを 2 成分でフィッティング

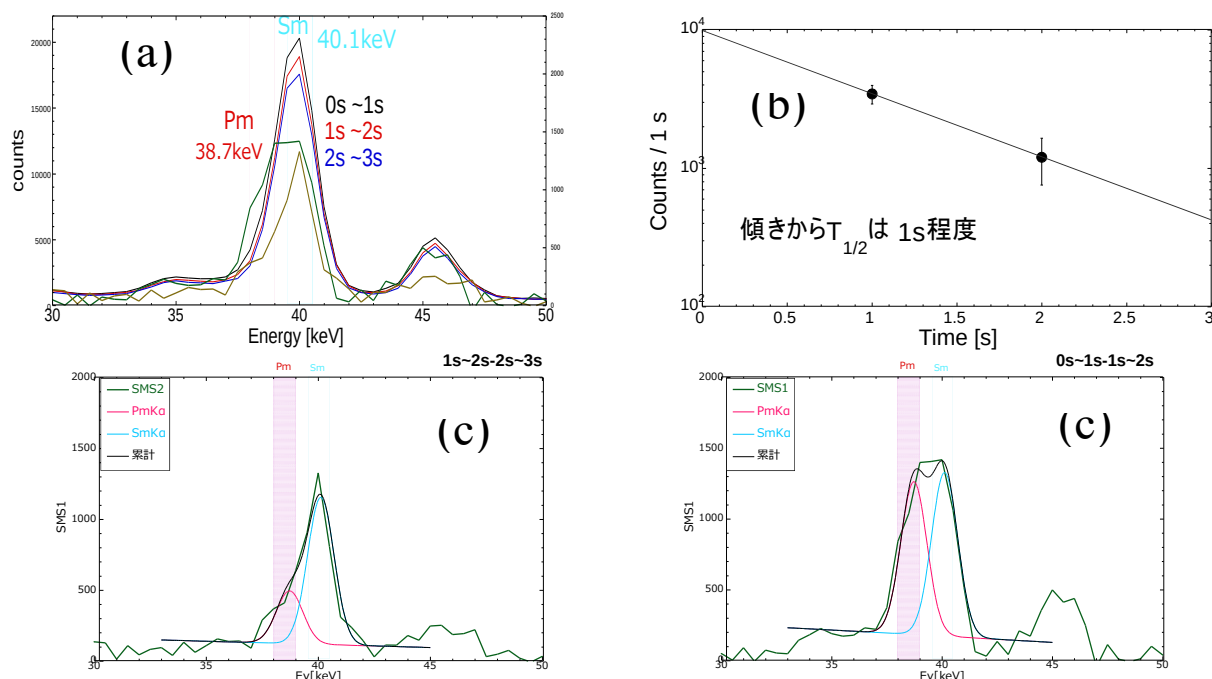


Fig. 5 X-ray region of SMS spectrum (a) and decay curve(b) and fitting result (c).

フィッティング結果とピーク面積をもとに作成した崩壊曲線を Fig.5 に示す。BG の引き方によってピーク面積が変動する分は誤差として評価した。先行研究[2]で報告されている ^{157}Nd の半減期と誤差の範囲で一致した。

3.4 X- γ 同時計数測定の実験

特性X線領域のうち Pm $K\alpha$ X 線のエネルギー域の 75 ch~77 ch と Sm $K\alpha$ X 線のエネルギー域の 79 ch~81 ch との同時計数スペクトルから BG 成分として 70ch~72 ch との同時計数スペクトルを差し引いた off gated スペクトルを作成した。2つの $K\alpha$ X 線とのコインシデンススペクトルでは共通して見えるピークもあるが、その差分をとることで ^{157}Nd 由来の γ 線がないか探索した。差分をとったスペクトルは、統計量の違いから、Sm の $K\alpha$ X 線との同時計数スペクトルを定数倍 ($\times 0.14$) してから Pm の $K\alpha$ X 線との同時計数スペクトルから差し引いた(Fig.6)。娘核についてはピークを確認することができたが、 ^{157}Nd の γ 線は確認できなかった。

4. まとめ

高効率のクローバー検出器を用いて ^{157}Nd の β 崩壊に伴う γ 線と娘核の X 線を同定した。解析を進め

て X 線を確認した段階で、他施設からの論文[2]が発表された。[2]で報告されたものの中で今回同定できなかった γ 線は多いが、それらを確認するには 10 倍程度の統計が必要である。そう考えると、KUR-ISOL で現在可能な実験の限界に到達していると考えられる。一方、 ^{157}Nd と同程度の半減期と核分裂収率である ^{155}Pr ($T_{1/2}=1.47$ s) と ^{153}Ce ($T_{1/2}=865$ ms) については、娘核の収率が 157 に比べると大きいので X 線の混入が大きくなってしまう問題があるが、ゲインを引き延ばすなどして測定すれば γ 線を同定

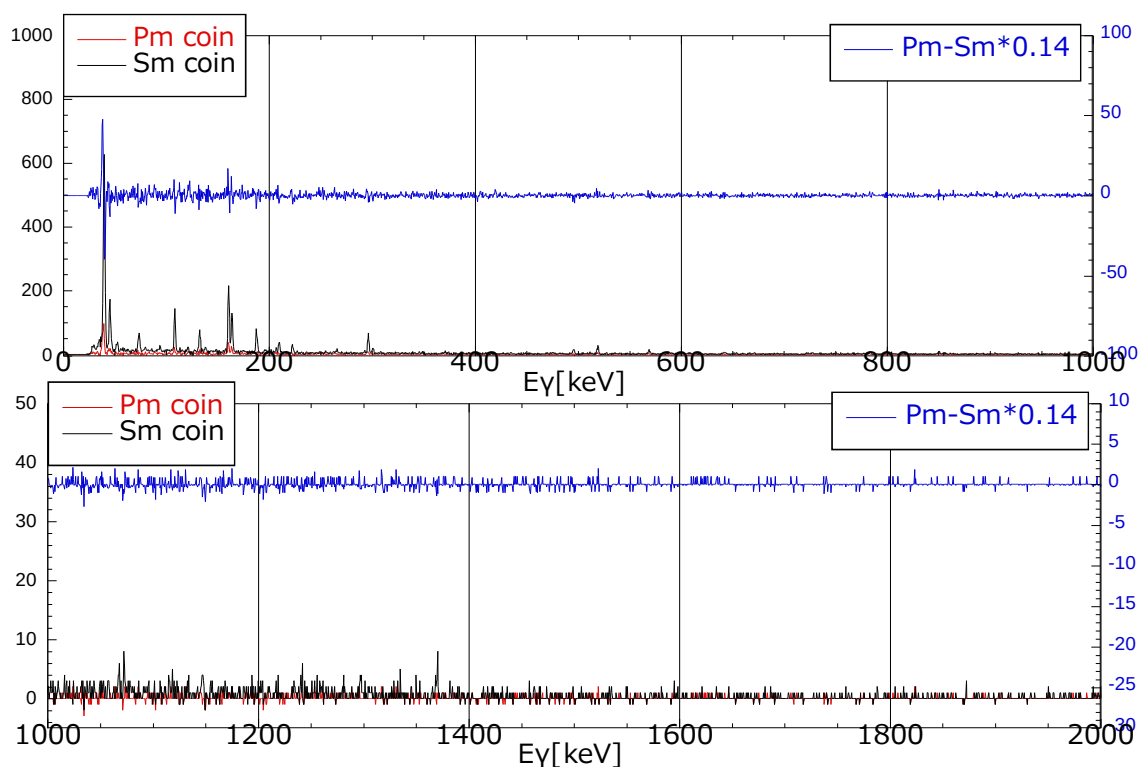


Fig. 6. Coincidence spectra gated by KX-rays.

できる可能性があるかもしれない。

参考文献

- [1] J. Wu *et al*, Phys. Rev. Lett. 118, 072701 (2017)
- [2] D.J.Hartley *et al*, Phys. Rev. C 108, 024307 (2023)

中性子インビーム・メスbauer分光の現状

Current Status of Neutron In-beam Mössbauer spectroscopy

電通大院¹, 理研², ICU³, 金沢大院⁴, 阪大院⁵, 東京電機大⁶, 原研機構⁷

吉田実生¹, 小林義男^{1,2}, 久保謙哉³, 木本周平¹, 佐藤渉⁴, 三原基嗣⁵, 宮崎淳⁶,
長友傑², 渡辺裕夫¹, 邱奕寰⁷, 大澤崇人⁷

M. Yoshida¹, Y. Kobayashi^{1,2}, M. K. Kubo³, S. Kimoto¹, W. Sato⁴, M. Mihara⁵, J. Miyazaki⁶,
T. Nagatomo², Y. Watanabe¹, I. Chui⁷, and T. Osawa⁷

¹Grad. Sch. Eng. Sci., Univ. Electro-Comm., ²RIKEN Nishina Center, ³Int. Christ. Univ., ⁴Inst. Sci. Eng., Kanazawa Univ., ⁵Dep. Phys., Osaka Univ., ⁶Tokyo Denki Univ., ⁷JAERI

1. はじめに

核反応と原子核変換のエネルギーにより、原子は高い励起状態と運動エネルギーを持つ。この過程で生成した「ホットアトム」の固体中での挙動に関する研究は、化学的手法を駆使した破壊的方法で行われていたが、化学操作の段階で化学的物理的状态が変化することがあり、間接的な情報の収集にとどまっていた。我々が開発したインビーム・メスbauer一分光は、脱励起後の⁵⁷Feの動的挙動をその場で観測できる実験手法である。この手法を中性子捕獲反応に応用することで、核反応後の高励起原子の化学状態を非破壊で観察できると考えた。中性子インビーム・メスbauer一分光法は、固体のホットアトム研究の新たな扉を開くと期待される。

本研究は、中性子インビーム・メスbauer一分光法の確立と中性子照射により⁵⁶Feから生成する励起状態⁵⁷Fe*核が生成する新規化学種ならびに動的挙動を解明することを目指している。今回の報告では、東日本大震災によって中性子利用が停止していたビームラインにおいて、S/N比の良いスペクトルを得ることを目的に研究を再開した。

⁵⁶Fe(n, γ)⁵⁷Fe*反応によって生成される⁵⁷Fe*のエネルギー準位図を Fig. 1 に示す。中性子捕獲直後に生成する⁵⁷Fe*核は、最大で約 8 MeV の励起状態に遷移する。その後、短い時間で多数の即発γ線を放出して脱励起し、第一励起準位であるメスbauer準位 14.4 keV に到達する。核反応で生成した励起原子は大きなエネルギーを持ち、結合切断や再配列などにより、新規化学種の生成が予想される。この高励起原子の挙動と新規化学種の生成をインビーム・メスbauer一分光法によって *in situ* で観測することが本研究の目標である。

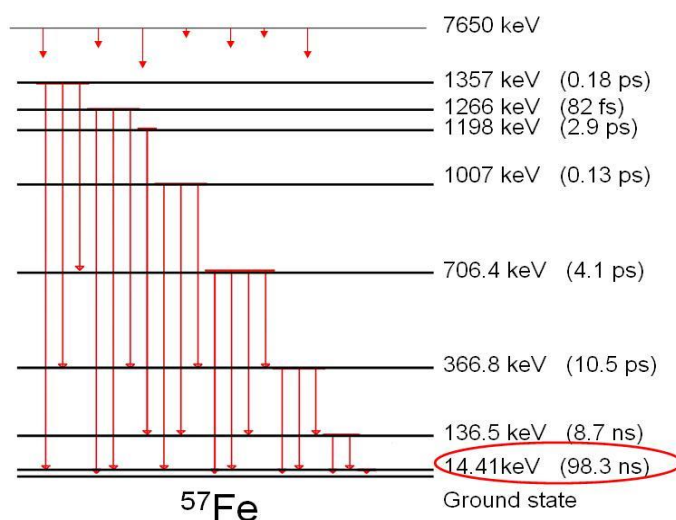


Fig. 1. Energy diagram of ⁵⁷Fe.

2. 実験と結果

実験は、日本原子力研究開発機構原子力科学研究所東海キャンパスの研究用原子炉 JRR3 の即発 γ 線分析装置 PGA で行った[1-3]。JRR3 ビームホールは、2011 年 3 月の東日本大震災により甚大な被害を受けたため、中性子利用研究が約 10 年間中断された。2021 年 2 月に JRR3 の運転が、同年 7 月には供用利用が再開された。震災前はビームラインに中性子集光レンズが設置されていたが、震災後は未設置である。現在の JRR3 における中性子束密度は最大 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。2021 年の供用利用再開後、我々は 5 回の実験を行った。

2021 年 9 月の実験では、震災前に行った実験結果を再現することにあつた。その実験のレイアウトを Fig. 2 に示す。PGA 装置のテフロン箱内にステンレススチール箔 (SS ; $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 25 \mu\text{m}$ 厚) を中性子ビームに対して 45° になるように保持した。中性子を照射試料の方向に導くための Li タイル製コリメータ (穴の大きさ $10 \times 10 \text{ mm}$) を置いた。メスバウアースペクトルの測定には、平行平板電子なだれ型検出器 PPAC を用い、これをテフロン箱の外側に設置した。PPAC は、 ^{57}Fe 濃縮吸収体とグラファイト電極の 2 つの平板を内蔵しており、メスバウアー効果により ^{57}Fe 濃縮吸収体から放出する内部転換電子を計測するガス充填型 γ 線検出器である。PPAC を接続したトランスジュサーを中性子ビームに対して 90° 、ステンレス箔試料の面に対しては 45° に設置した。ステンレス箔試料の中心から PPAC までの距離は 100 mm とした。

上記の実験で得た中性子インビーム・メスバウアースペクトルを Fig. 3 に示す。15 時間室温において測定したが、顕著な吸収線は見られなかった。この理由として、SS 箔試料と PPAC が離れているため立体角が小さくなり十分な計数率が得られなかったこと、さらにテフロン中の F 原子による 14.4 keV - γ 線の吸収率が高いことなどが考えられた。

その後の数回の実験では、PGA に使うテフロン箱を取り外し、PPAC 本体とその周囲をすべて Pb ブロックで囲んで遮蔽し

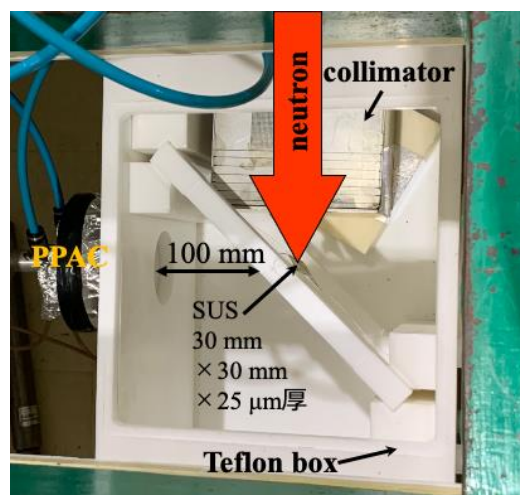


Fig. 2. Layout of the experiment carried out in September 2021.

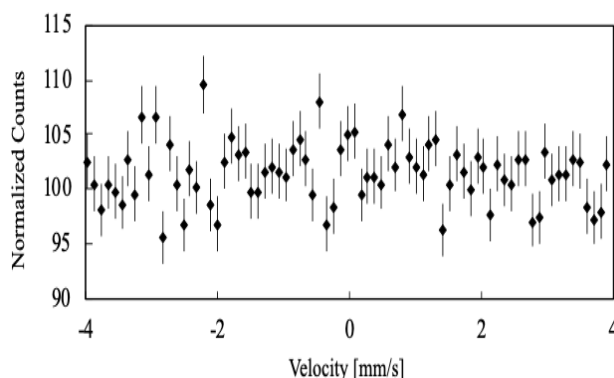


Fig. 3. Neutron in-beam Mössbauer spectrum at room temperature of stainless-steel obtained with the layout in Fig. 2.

たり、PPAC を SS 箔試料から 50 mm まで近づけたりするなどしたが、得られたメスバウアースペクトルの質向上に大きな改善は見られなかった。

2023 年 10 月および 2024 年 1 月の実験ではテフロンボックスを取り外した後、アルミフレームで骨組みを組み立て、これに遮蔽材の Pb ブロックと LiF タイルを設置するレイアウトとした (Fig. 4)。アルミフレームを用いた理由は、実験準備の効率化と再現性を良くし、中性子に照射される物質をできる限り少なくするためである。PPAC を SS 箔試料表面から 50 mm まで近づけられるように SS 箔試料を保持するサンプルホルダーを改良した。PGA ポート下流にレーザー水準器を設置して、中性子ビーム出口と SS 箔試料、PPAC のそれぞれの中心が調整できるようにした。

Fig. 5 に SS 箔試料の上流に中性子コリメータを置いたときと外したときに得られた室温のインビーム・メスバウアースペクトルを示す。コリメータを設置した場合では、バックグラウンドに対するピークの比が 1.06 で、一方外したときでは 1.15 となった。コリメータを入れた方が計数率は高いにもかかわらず、S/N 比が低くなったことは、14.4 keV- γ 線以外のノイズが増大したためと考えられる。PPAC は、14.4 keV- γ 線のメスバウアー効果による内部転換電子を計測する検出器であるが、エネルギー分解能はないので高エネルギー γ 線や散乱中性子由来の光電子や β 線も計測してしまう。これらがノイズ源となりスペクトルのバックグラウンドを押し上げたために S/N 比が低下したのであろうと推測された。Fig. 5 に示したメスバウアースペクトルは 1 成分の singlet で解析したが、線幅は吸収法で得られる線幅 0.30 mm/s よりも広い値となった。室温のみの測定なので詳細はわからないが、中性子照射により第二成分の生成が示唆された。これに関しては、S/N 比の高いスペクトルの温度変化を観測することで明らかにしたい。

Fig. 6 にコリメータを外したときの PGA スペクトルを示す。本研究は、PGA 測定で試料に含まれる元素の定量分析ができ、さらにメスバウアースペクトルから鉄の化学状態も同

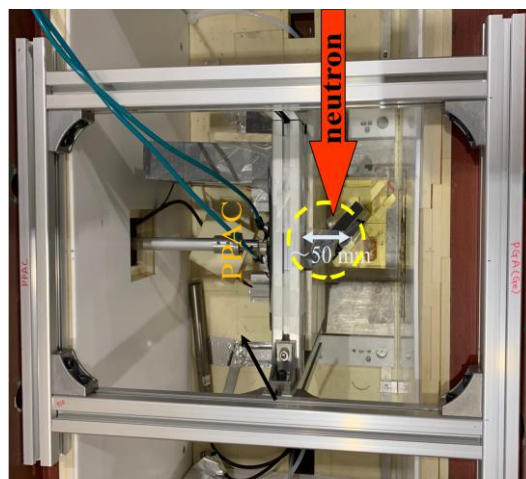


Fig. 4. Layout of the experiment carried out in January 2024.

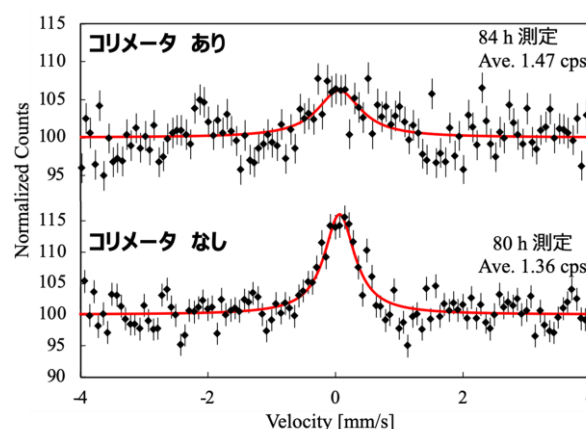


Fig. 5. Neutron in-beam Mössbauer spectra of stainless steel at room temperature in an aligned experimental setup with and without a neutron collimator in this study.

時に分析が可能な新しい実験手法でもある。本実験で使用した試料は典型的な SS304 である。Fe 以外に、Cr と Ni がそれぞれおよそ 18 %、8% 含まれる。代表的な ^{57}Fe 、 ^{53}Cr 、 ^{58}Ni の即発 γ 線ピークをそれぞれ線で示す。微量元素として Mn や Si が 1~2% 未満含まれている。PGA スペクトルの Fe、Cr、Ni、Mn は照射試料の SS 箔由来で、Al は使用したアルミフレーム由来と考えられた。微量な窒素や水素も観測されており、それぞれ空気中および遮蔽体内部のテフロンや水蒸気由来であると考えている。これら以外の元素からの γ 線は観測されておらず、中性子は概ね SS 箔に捕獲された。インビーム・メスバウアースペクトルの S/N 比が優れないのは、 β 線によるものとすれば、 β - γ 同時計数法を採用することで S/N 比の向上が図れるので、その実験を計画している。

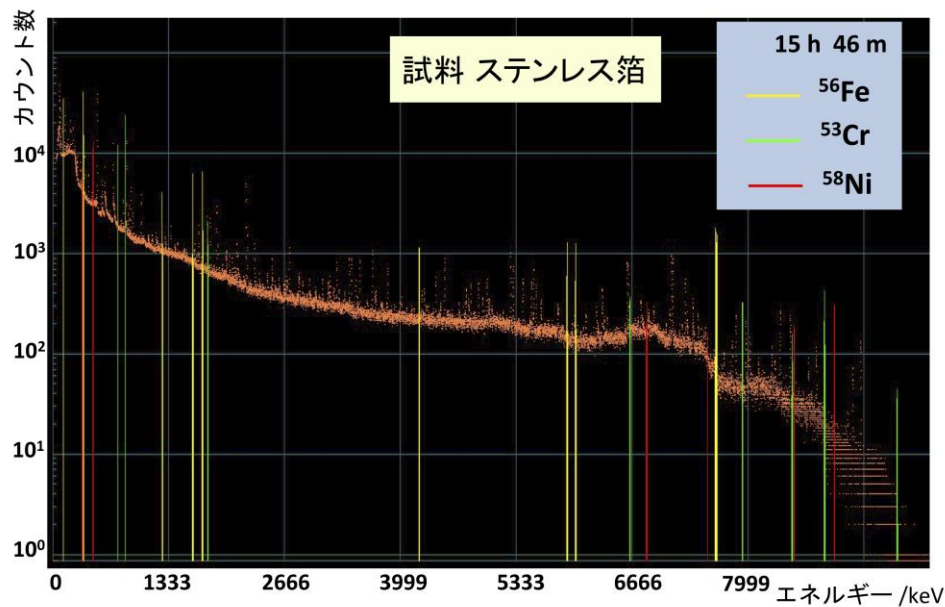


Fig. 6. Prompt γ -ray spectrum of the stainless-steel.

4. まとめ

SS 箔を照射試料とした中性子インビームメスバウアー分光実験を原研 JRR3 の PGA 装置を利用して再開した。実験環境を最適化することで、S/N 比 1.15 のインビーム・メスバウアースペクトルを観測した。今後、遮蔽材の最適な配置や外部からの信号処理を行うことによりメスバウアースペクトルの S/N 比の向上を目指す。

参考文献

- [1] M. K. Kubo et al., Hyp. Int., **166** (2005) 425.
- [2] Y. Kobayashi et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., **272** (2007) 623.
- [3] Y. Kobayashi et al., Hyp. Int., **187** (2008) 49.

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

発行所 京都大学複合原子力科学研究所
発行日 令和 6 年 9 月
住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目
TEL (072) 451- 2300