

ISSN 2189-7107

KURRI-EKR-6

平成 27 年度  
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 II」

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

平成 27 年 11 月 4 - 5 日 開催  
(November, 4 - 5, 2015)

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 2 回目の会合が平成 27 年 11 月 4 日と 5 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)  $\beta$  核磁気共鳴法関連
- 4) メスバウアー分光法関連
- 5) ミューオン関連

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 28 年 2 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 2nd symposium under the title of “Nuclear Spectroscopy and Condensed Matter Physics Using Short-Lived Nuclei” was held at the Institute for two days on November 4 and 5 in 2015. 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)  $\beta$ -NMR (nuclear magnetic resonance)
- 4) Mössbauer spectroscopy
- 5) muon, etc

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

February, 2016

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) Si 中の短寿命核  $^{29}\text{P}$  の超微細相互作用 ..... (1)  
阪大理  
山岡慎太郎、三原基嗣、松多健策、福田光順、大野淳一、田中聖臣、田中悠太郎、杜航
- 2) 水に打ち込まれた短寿命核  $^{12}\text{N}$  の NMR-II ..... (5)  
阪大院理<sup>1</sup>、東京理科大<sup>2</sup>、新潟大 RI セ<sup>3</sup>、新潟大理<sup>4</sup>、筑波大理<sup>5</sup>、理研<sup>6</sup>、放医研<sup>7</sup>、高知工科大<sup>8</sup>  
三原基嗣<sup>1</sup>、島谷二郎<sup>1</sup>、松多健策<sup>1</sup>、福田光順<sup>1</sup>、矢口雅貴<sup>1</sup>、岩元昂大<sup>1</sup>、若林優<sup>1</sup>、大野淳一<sup>1</sup>、上庄康斗<sup>1</sup>、森田祐介<sup>1</sup>、神戸峻輔<sup>1</sup>、田中聖臣<sup>1</sup>、篠崎真一<sup>1</sup>、山岡慎太郎<sup>1</sup>、渡邊浩太<sup>1</sup>、岩切秀一<sup>1</sup>、柳原陸斗<sup>1</sup>、田中悠太郎<sup>1</sup>、杜航<sup>1</sup>、杉原貴信<sup>1</sup>、大西康介<sup>1</sup>、上林祥平<sup>1</sup>、南園忠則<sup>1</sup>、西村太樹<sup>2</sup>、泉川卓司<sup>3</sup>、大坪隆<sup>4</sup>、鈴木伸司<sup>7</sup>、長島正幸<sup>4</sup>、酒井拓<sup>4</sup>、阿部康介<sup>4</sup>、中村佳裕<sup>4</sup>、室岡大樹<sup>4</sup>、小沢顕<sup>5</sup>、長江大輔<sup>5</sup>、石橋陽子<sup>5</sup>、阿部康志<sup>5</sup>、丹羽崇博<sup>5</sup>、長友傑<sup>6</sup>、北川敦志<sup>7</sup>、佐藤眞二<sup>7</sup>、取越正巳<sup>7</sup>、百田佐多生<sup>8</sup>
- 3) アニオン混晶によるスピנקロスオーバー転移温度の制御 ..... (10)  
広島大院理<sup>1</sup>、広島大 N-BARD<sup>2</sup>  
土手遥<sup>1</sup>、金子政志<sup>1</sup>、井上克也<sup>1</sup>、中島覚<sup>1,2</sup>
- 4) 混合原子価三核鉄フッ素置換安息香酸錯体の結晶構造／分子構造と原子価揺動 ..... (13)  
大同大<sup>1</sup>、東レリサーチセンター<sup>2</sup>、東邦大<sup>3</sup>  
酒井陽一<sup>1</sup>、小木曾了<sup>1</sup>、中本忠宏<sup>2,1</sup>、川崎武志<sup>3</sup>、北澤孝史<sup>3</sup>、高山努<sup>1</sup>、高橋正<sup>3</sup>
- 5) ピラジン誘導体を配位子とするスピנקロスオーバー錯体 ..... (16)  
東邦大理<sup>1</sup>、東邦大複合物性センター<sup>2</sup>  
北澤孝史<sup>1,2</sup>、岸田貴範<sup>1</sup>、関谷円香<sup>1</sup>、高橋正<sup>1,2</sup>
- 6) 不純物をドーブした酸化亜鉛における酸素空孔形成過程の酸素分圧依存性 ..... (20)  
一関高専<sup>1</sup>、金沢大理工<sup>2</sup>、京大原子炉<sup>3</sup>  
小松田沙也加<sup>1</sup>、佐藤渉<sup>2</sup>、大久保嘉高<sup>3</sup>
- 7) クローバー検出器を用いた  $^{156}\text{Nd}$  の崩壊核データ測定 ..... (26)  
名大院工<sup>1</sup>、名大 RI センター<sup>2</sup>、徳島大院医歯薬<sup>3</sup>、京大原子炉<sup>4</sup>  
茶屋隆盛<sup>1</sup>、小島康明<sup>2</sup>、柴田理尋<sup>2</sup>、林裕晃<sup>3</sup>、谷口秋洋<sup>4</sup>
- 8) KISS を用いた核分光実験 ..... (32)  
KEK<sup>1</sup>、IBS<sup>2</sup>、筑波大<sup>3</sup>、東大 CNS<sup>4</sup>、ソウル国立大<sup>5</sup>、理研<sup>6</sup>、ルーヴァン・カトリック大<sup>7</sup>  
平山賀一<sup>1</sup>、宮武宇也<sup>1</sup>、渡辺裕<sup>1</sup>、H. S. Jung<sup>1</sup>、小柳津充広<sup>1</sup>、垣口豊<sup>1</sup>、和田道治<sup>1</sup>、石山博恒<sup>2</sup>、鄭淳讚<sup>2</sup>、向井もも<sup>3</sup>、木村創大<sup>3</sup>、今井伸明<sup>4</sup>、Y. H. Kim<sup>5</sup>、園田哲<sup>6</sup>、P. Van Duppen<sup>7</sup>、Yu. Kudryavtsev<sup>7</sup>、M. Huysse<sup>7</sup>
- 9) 液中レーザーアブレーションによって生成した炭化鉄微粒子のメスバウアースペクトル ..... (36)  
東理大理<sup>1</sup>、電通大<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>  
天笠翔太<sup>1</sup>、西田直樹<sup>1</sup>、山田康洋<sup>1</sup>、小林義男<sup>2,3</sup>

- 10) 化学還元法による $\delta$ -オキシ水酸化鉄微粒子の作製…………… (40)  
 東理大理<sup>1</sup>、電通大<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>  
 西田直樹<sup>1</sup>、天笠翔太<sup>1</sup>、山田康洋<sup>1</sup>、小林義男<sup>2,3</sup>
- 11) ミュオンスピン緩和法によるCsCuCl<sub>3</sub>のカイラリティの検証…………… (45)  
 CROSS<sup>1</sup>、広大院理<sup>2</sup>、青学大理工<sup>3</sup>、KEK-IMSS<sup>4</sup>、放送大<sup>5</sup>  
 大石一城<sup>1</sup>、高阪勇輔<sup>2</sup>、小山朱美<sup>2</sup>、井上克也<sup>2</sup>、小椋隆弘<sup>3</sup>、E. Proskurina<sup>3</sup>、秋光純<sup>2,3</sup>、  
 幸田章宏<sup>4</sup>、小嶋健児<sup>4</sup>、岸根順一郎<sup>5</sup>
- 12) ミュオンによるパラジウム中の空孔形成機構の研究…………… (50)  
 阪大院理<sup>1</sup>、阪大院工<sup>2</sup>、高エネ研<sup>3</sup>、原研<sup>4</sup>  
 三原基嗣<sup>1</sup>、荒木秀樹<sup>2</sup>、水野正隆<sup>2</sup>、下村浩一郎<sup>3</sup>、小林篤史<sup>2</sup>、近藤雅史<sup>2</sup>、髭本亘<sup>4</sup>、  
 門野良典<sup>3</sup>
- 13) マグネタイト中超微細場の摂動角相関測定…………… (54)  
 金大理工<sup>1</sup>、一関高専<sup>2</sup>、京大原子炉<sup>3</sup>  
 佐藤渉<sup>1</sup>、小松田沙也加<sup>2</sup>、大久保嘉高<sup>3</sup>
- 14) Os-189核の核共鳴散乱…………… (58)  
 JASRI/SPring-8  
 筒井智嗣
- 15) オキシ水酸化鉄の粒径とメスバウアースペクトル…………… (64)  
 電通大<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>  
 名取大樹<sup>1</sup>、小林義男<sup>1,2</sup>
- 16) LiHとLiDに<sup>57</sup>Mnイオンを注入したインビーム・メスバウアースペクトル…………… (68)  
 電通大院<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、東理大理<sup>3</sup>、ICU<sup>4</sup>、阪大理<sup>5</sup>、農工大工<sup>6</sup>、金沢大理工<sup>7</sup>、放医研<sup>8</sup>  
 佐藤祐貴子<sup>1</sup>、谷川祥太郎<sup>1</sup>、小林義男<sup>1,2</sup>、山田康洋<sup>3</sup>、久保謙哉<sup>4</sup>、三原基嗣<sup>5</sup>、  
 長友傑<sup>2</sup>、宮崎淳<sup>6</sup>、佐藤渉<sup>7</sup>、佐藤眞二<sup>8</sup>、北川敦志<sup>8</sup>
- 17) ガスマトリックス中で生成する化学種の時間分割メスバウアースペクトル…………… (74)  
 電通大院<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、東理大理<sup>3</sup>、ICU<sup>4</sup>、阪大理<sup>5</sup>、農工大工<sup>6</sup>、金沢大理工<sup>7</sup>、放医研<sup>8</sup>  
 谷川祥太郎<sup>1</sup>、佐藤祐貴子<sup>1</sup>、小林義男<sup>1,2</sup>、山田康洋<sup>3</sup>、久保謙哉<sup>4</sup>、三原基嗣<sup>5</sup>、  
 長友傑<sup>2</sup>、宮崎淳<sup>6</sup>、佐藤渉<sup>7</sup>、北川敦志<sup>8</sup>、佐藤眞二<sup>8</sup>

# CONTENTS

- 1) Hyperfine Interaction of Short-Lived Nucleus  $^{29}\text{P}$  in Silicon ..... (1)  
S. Yamaoka, M. Mihara, K. Matsuta, M. Fukuda, J. Ohno, M. Tanaka, Y. Tanaka, and H. Du  
Dept. Physics, Osaka University
- 2) NMR Detection of Short-Lived  $\beta$ -Emitter  $^{12}\text{N}$  Implanted in Water - II ..... (5)  
M. Mihara<sup>1</sup>, J. Shimaya<sup>1</sup>, K. Matsuta<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>, M. Yaguchi<sup>1</sup>, K. Iwamoto<sup>1</sup>, M. Wakabayashi<sup>1</sup>,  
J. Ohno<sup>1</sup>, K. Kamisho<sup>1</sup>, Y. Morita<sup>1</sup>, R. Kanbe<sup>1</sup>, M. Tanaka<sup>1</sup>, S. Shinozaki<sup>1</sup>, S. Yamaoka<sup>1</sup>,  
K. Watanabe<sup>1</sup>, S. Iwakiri<sup>1</sup>, R. Yanagihara<sup>1</sup>, Y. Tanaka<sup>1</sup>, H. Du<sup>1</sup>, T. Sugihara<sup>1</sup>, K. Onishi<sup>1</sup>,  
S. Kambayashi<sup>1</sup>, T. Minamisono<sup>1</sup>, D. Nishimura<sup>2</sup>, T. Izumikawa<sup>3</sup>, T. Ohtsubo<sup>4</sup>, S. Suzuki<sup>7</sup>,  
M. Nagashima<sup>4</sup>, T. Sakai<sup>4</sup>, K. Abe<sup>4</sup>, Y. Nakamura<sup>4</sup>, D. Murooka<sup>4</sup>, A. Ozawa<sup>5</sup>, D. Nagae<sup>5</sup>, Y. Ishibaashi<sup>5</sup>,  
K. Abe<sup>5</sup>, T. Niwa<sup>5</sup>, T. Nagatomo<sup>6</sup>, A. Kitagawa<sup>7</sup>, S. Sato<sup>7</sup>, M. Torikoshi<sup>7</sup>, and S. Momota<sup>8</sup>  
<sup>1</sup>Department of Physics, Osaka University  
<sup>2</sup>Department of Physics, Tokyo University of Science  
<sup>3</sup>Radioisotope Center, Niigata University  
<sup>4</sup>Department of Physics, Niigata University  
<sup>5</sup>Department of Physics University of Tsukuba  
<sup>6</sup>RIKEN Nishina Center  
<sup>7</sup>National Institute of Radiological Science  
<sup>8</sup>Kochi University of Technology
- 3) Control of Spin-crossover Transition Temperature by Construction of Anion Mixed Crystals ..... (10)  
H. Dote<sup>1</sup>, M. Kaneko<sup>1</sup>, K. Inoue<sup>1</sup>, and S. Nakashima<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>Graduate School of Science, Hiroshima Univ.  
<sup>2</sup>N-BARD, Hiroshima Univ.
- 4) Valence Fluctuation and Crystal Structures/Molecular Structures in Mixed-Valence ..... (13)  
Trinuclear Iron (III, III, II) Fluorine-Substituted Benzoate Complexes  
Y. Sakai, R. Ogiso, T. Nakamoto, T. Kawasaki, T. Kitazawa, T. Takayama, and M. Takahashi  
<sup>1</sup>Daido University, <sup>2</sup>Toray Research Center, <sup>3</sup>Toho University
- 5) Spin Crossover Coordination Compound with Pyrazine Derivatives ..... (16)  
T. Kitazawa, T. Kishida, M. Sekiya, and M. Takahashi  
<sup>1</sup>Faculty of Science, Toho University  
<sup>2</sup>Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University
- 6) Oxygen Partial Pressure Dependence of Formation Process of Oxygen Vacancies ..... (20)  
in Zinc Oxide Doped with Al and In Impurities  
S. Komatsuda<sup>1</sup>, W. Sato<sup>2</sup>, and Y. Ohkubo<sup>3</sup>  
<sup>1</sup> National Institute of Technology, Ichinoseki College  
<sup>2</sup> Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.  
<sup>3</sup> Research Reactor Institute, Kyoto Univ.

- 7) Measurements of Nuclear Decay Data of  $^{156}\text{Nd}$  Using a Clover Detector..... (26)  
 R. Chaya<sup>1</sup>, Y. Kojima<sup>2</sup>, M. Shibata<sup>2</sup>, H. Hayashi<sup>3</sup>, and A. Taniguchi<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University  
<sup>2</sup>Radioisotope Research Center, Nagoya University  
<sup>3</sup>Institute of Biomedical Science, Tokushima University Graduate School  
<sup>4</sup>Research Reactor Institute, Kyoto University
- 8) Nuclear Spectroscopy Using KISS ..... (32)  
 Y. Hirayama<sup>1</sup>, H. Miyatake<sup>1</sup>, Y.X. Watanabe<sup>1</sup>, H.S. Jung<sup>1</sup>, M. Oyaizu<sup>1</sup>, Y. Kakiguchi<sup>1</sup>, M. Wada<sup>1</sup>,  
 H. Ishiyama<sup>2</sup>, S.C. Jeong<sup>2</sup>, M. Mukai<sup>3</sup>, S. Kimura<sup>3</sup>, N. Imai<sup>4</sup>, Y.H. Kim<sup>5</sup>, T. Sonoda<sup>6</sup>, P. Van Duppen<sup>7</sup>,  
 Yu. Kudryavtsev<sup>7</sup>, and M. Huyse<sup>7</sup>  
<sup>1</sup>Wako Nuclear Science Center (WNSC), Institute of Particle and Nuclear Studies,  
 High Energy Accelerator Research Organization (KEK)  
<sup>2</sup>Rare Isotope Science Project (RISP), Institute of Basic Science (IBS)  
<sup>3</sup>University of Tsukuba  
<sup>4</sup>Center of Nuclear Study, The University of Tokyo  
<sup>5</sup>Soul National University  
<sup>6</sup>RIKEN Nishina Center  
<sup>7</sup>KU Leuven
- 9) Mössbauer Spectra of Iron Carbide Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Liquid..... (36)  
 S. Amagasa<sup>1</sup>, N. Nishida<sup>1</sup>, Y. Yamada<sup>1</sup>, and Y. Kobayashi<sup>2,3</sup>  
<sup>1</sup>Tokyo Univ. of Science  
<sup>2</sup>The University of Electro-Communications  
<sup>3</sup>RIKEN
- 10) Production of  $\delta$ -FeOOH Nanoparticles by Chemical Reduction Method ..... (40)  
 N. Nishida<sup>1</sup>, S. Amagasa<sup>1</sup>, Y. Yamada<sup>1</sup>, and Y. Kobayashi<sup>2,3</sup>  
<sup>1</sup>Faculty of Science, Tokyo University of Science  
<sup>2</sup>The University of Electro-Communications  
<sup>3</sup>RIKEN
- 11) Validation of the Chirality in  $\text{CsCuCl}_3$  Probed by Muon Spin Relaxation ..... (45)  
 K. Ohishi<sup>1</sup>, Y. Kousaka<sup>2</sup>, T. Koyama<sup>2</sup>, K. Inoue<sup>2</sup>, T. Ogura<sup>3</sup>, E. Proskrina<sup>3</sup>, J. Akimitsu<sup>2,3</sup>,  
 A. Koda<sup>4</sup>, K.M. Kojima<sup>4</sup>, and J. Kishine<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>Research Center for Neutron Science and Technology, Comprehensive Research Organization  
 for Science and Society (CROSS)  
<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University  
<sup>3</sup>Department of Physics and Mathematics, Aoyama-Gakuin University  
<sup>4</sup>Muon Science Laboratory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator  
 Research Organization (KEK)  
<sup>5</sup>Division of Natural and Environmental Science, The Open University of Japan

- 12) Mechanism of Vacancy Formation in Pd Studied by Muon ..... (50)  
M. Mihara<sup>1</sup>, H. Araki<sup>2</sup>, M. Mizuno<sup>2</sup>, K. Shimomura<sup>3</sup>, A. Kobayashi<sup>2</sup>, M. Kondo<sup>2</sup>, W. Higemoto<sup>4</sup>,  
and R. Kadono<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka University  
<sup>2</sup>Graduate of School of Engineering, Osaka University  
<sup>3</sup>High Energy Accelerator Research Organization (KEK)  
<sup>4</sup>Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
- 13) TDPAC Measurements of Hyperfine Fields in Magnetite ..... (54)  
W. Sato<sup>1</sup>, S. Komatsuda<sup>2</sup>, and Y. Ohkubo<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.  
<sup>2</sup>National Institute of Technology, Ichinoseki College  
<sup>3</sup>Research Reactor Institute, Kyoto Univ.
- 14) <sup>189</sup>Os Nuclear Resonant Scattering for Material Science ..... (58)  
S. Tsutsui  
Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8
- 15) Mössbauer Spectroscopic Study on Particle Volumes of  $\beta$ -FeOOH ..... (64)  
D. Natori<sup>1</sup> and Y. Kobayashi<sup>1, 2</sup>  
<sup>1</sup>Univ. Electro-Comm.  
<sup>2</sup>RIKEN
- 16) In-Beam Mössbauer Spectra of <sup>57</sup>Fe after <sup>57</sup>Mn Implantation into LiH and LiD ..... (68)  
Y. Sato<sup>1</sup>, S. Tanigawa<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>1, 2</sup>, Y. Yamada<sup>3</sup>, M. K. Kubo<sup>4</sup>, M. Mihara<sup>5</sup>, T. Nagatomo<sup>2</sup>,  
J. Miyazaki<sup>6</sup>, W. Sato<sup>7</sup>, S. Sato<sup>8</sup>, and A. Kitagawa  
<sup>1</sup>Univ. Electro-Commun., <sup>2</sup>RIKEN, <sup>3</sup>Tokyo Univ. Sci., <sup>4</sup>ICU, <sup>5</sup>Osaka Univ.,  
<sup>6</sup>Tokyo Univ. Agri. Tech., <sup>7</sup>Kanazawa Univ., <sup>8</sup>NIRS.
- 17) Time-Resolved Mössbauer Spectra Obtained after <sup>57</sup>Mn Implantation in Solid Gas Matrix ..... (74)  
S. Tanigawa<sup>1</sup>, Y. Sato<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>1, 2</sup>, Y. Yamada<sup>3</sup>, M. K. Kubo<sup>4</sup>, M. Mihara<sup>5</sup>, T. Nagatomo<sup>2</sup>,  
J. Miyazaki<sup>6</sup>, W. Sato<sup>7</sup>, A. Kitagawa, and S. Sato<sup>8</sup>  
<sup>1</sup>Univ. Electro-Commun., <sup>2</sup>RIKEN, <sup>3</sup>Tokyo Univ. Sci., <sup>4</sup>ICU, <sup>5</sup>Osaka Univ.,  
<sup>6</sup>Tokyo Univ. Agri. Tech., <sup>7</sup>Kanazawa Univ., <sup>8</sup>NIRS



# Si中の短寿命核 $^{29}\text{P}$ の超微細相互作用

## Hyperfine Interaction of Short-Lived Nucleus $^{29}\text{P}$ in Silicon

阪大理

山岡慎太郎、三原基嗣、松多健策、福田光順、  
大野淳一、田中聖臣、田中悠太郎、杜航  
S. Yamaoka, M. Mihara, K. Matsuta, M. Fukuda,  
J. Ohno, M. Tanaka, Y. Tanaka, and H. Du  
Dept. Physics, Osaka University

### 1. はじめに

Si中にドーパされたP不純物はドナーとして不対電子を伝導帯に提供する。本研究では、Si中でP原子に束縛された不対電子の振る舞いを、Pの核スピンと電子間にはたらく超微細相互作用を通して調査する。Si中のドナー不純物に関する研究は、電子スピン共鳴(ESR)法などいくつかの手法[1-9]で行われてきた。一方、本研究では、結晶中の希薄な不純物の微細構造研究に適している $\beta$ 線検出核磁気共鳴法を用いた[10]。 $\beta$ -NMRは、 $\beta$ 線放射性核をプローブとして用いる非常に検出感度の高いNMRであり、半導体中のドーパントの様に非常に希薄な不純原子核の超微細相互作用の観測を可能にする。本研究では、プローブとして短寿命 $\beta$ 線放射性核 $^{29}\text{P}$  ( $I^\pi = 1/2^+$ ,  $T_{1/2} = 4.142$  s)を用い、n-type Si結晶 ( $6 \times 10^{15}$  Phosphorus/cm $^3$ ) 中において12 K ~ 300 Kの範囲でNMRスペクトルの測定を行った。

$^{29}\text{P}$ 原子に束縛された不対電子スピンと $^{29}\text{P}$ の核スピンの超微細相互作用に起因する共鳴線のシフトの観測を試みたが、測定した温度範囲では確認できなかった。以下では実験で得られた結果とその考察を報告する。

### 2. 実験

実験装置をFig.1に示す。スピン偏極した不安定核を試料に打ち込み、偏極に対し上下に設置した $\beta$ 線カウンターの計数比を測定する。打ち込んだ不安定核が偏極している場合、 $\beta$ 線の放出は角度分布 $W(\theta) = 1 + AP\cos\theta$ に従い、上下非対称になる。ここで、 $P$ は核スピン偏極、 $A$ は非対称計数であり $^{29}\text{P}$ の場合、 $A = -0.33$ である。NMRによる $^{29}\text{P}$ の偏極変化は、 $AP$ の変化として上下カウンターの計数比に現れる。印加した高周波磁場の周波数を変えながら $AP$ の変化量を測定することにより、 $\beta$ -NMRスペクトルが得られる。

本実験では、大阪大学バンデグラフで3.3 MeVの重陽子(d)ビームを用いて、 $^{28}\text{Si}(d,n)^{29}\text{P}$ 反応により $^{29}\text{P}$ を生成した。厚さ約1 mmのSi板のターゲットにdビームを照射後、生成された $^{29}\text{P}$ の反跳角を $30^\circ$ に選択することで、偏極度約4.1(7)%が得られた[11]。

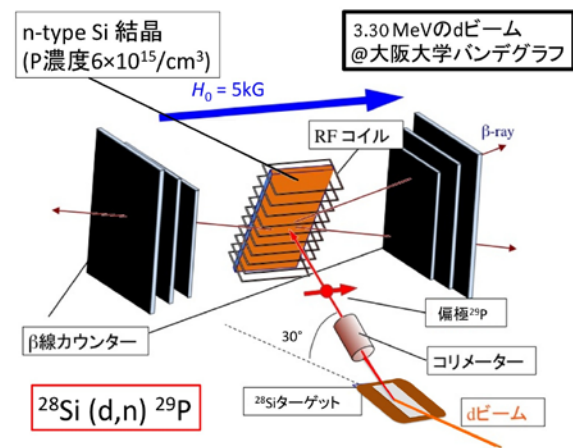


Fig.1: An overview of the experimental setup. A 3.3 MeV deuteron beam was provided by the Van de Graaff accelerator at Osaka University.

### 3. 結果と考察

n-type Si ( $6 \times 10^{15}$  Phosphorus/cm<sup>3</sup>)中に打ち込まれた <sup>29</sup>P の時間スペクトル測定を行なった(Fig.2)。実験で用いた Si 板ターゲット中には、<sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si, <sup>30</sup>Si が含まれ、これらの核種との反応から、<sup>29</sup>P ( $T_{1/2} = 4.14$  s), <sup>30</sup>P ( $T_{1/2} = 2.50$  m), <sup>28</sup>Al ( $T_{1/2} = 2.24$  m)などが生成され、<sup>30</sup>P や <sup>28</sup>Al などが主なバックグラウンドとなる。時間スペクトル測定の結果から、以下の解析では S/N 比のよい 0 ~ 7 s の範囲を用いた。

14 K ~ 300 K の温度領域で、Si 中に打ち込まれた <sup>29</sup>P の偏極保持率測定を行なった(Fig.3)。測定は、中心周波数 9413 kHz で FM が広い場合 ( $\pm 150$  kHz, 50 ms 間印加) と、FM が狭い場合 ( $\pm 5$  kHz, 5 ms 間印加) で行なった。中心周波数から少しずれた位置に共鳴周波数がシフトしている時、FM が狭い場合より、広い場合の方が偏極は大きくなると予想される。しかし、室温での偏極保持率を基準とした Fraction の温度変化を測定すると、温度依存性は小さかった。そのため、 $9413 \pm 150$  kHz の周波数領域内で、 $9413 \pm 5$  kHz の領域外に共鳴周波数がシフトしたわけではないと考えられる。

<sup>29</sup>P に束縛された不対電子による超微細相互作用の大きさ ( $A_{hf}$ : 超微細結合定数) は、過去に行なわれた Si(P) 中における <sup>31</sup>P の ESR の結果  $A_{hf}(^{31}\text{P}) = 117.53(2)$  MHz [8] から、 $A_{hf}(^{29}\text{P}) = 128.26(2)$  MHz と予想される。ここで、<sup>29</sup>P に束縛された不対電子による超微細場に起因する共鳴線のシフトは、電子スピン緩和の速い約数 10 K 以上の温度では、ボルツマン分布に従う電子スピン偏極の重みをつけて、平均化された内部磁場による、 $\omega_L$  (内部磁場 0 の共鳴周波数) からの共鳴周波数のシフト  $\Delta\omega$  [12] [13] は、次式(1)

$$\Delta\omega = -\frac{g\mu_B}{2\mu_N} \frac{I(I+1)A_{hf}}{3kT} \omega_L \quad (1)$$

(ただし、 $g \sim 2$ : 電子の  $g$  因子、 $\mu_B$ : ボーア磁子、 $\mu_N$ : <sup>29</sup>P の核磁子、 $I = 1/2$ : <sup>29</sup>P のスピン、 $k$ : ボル

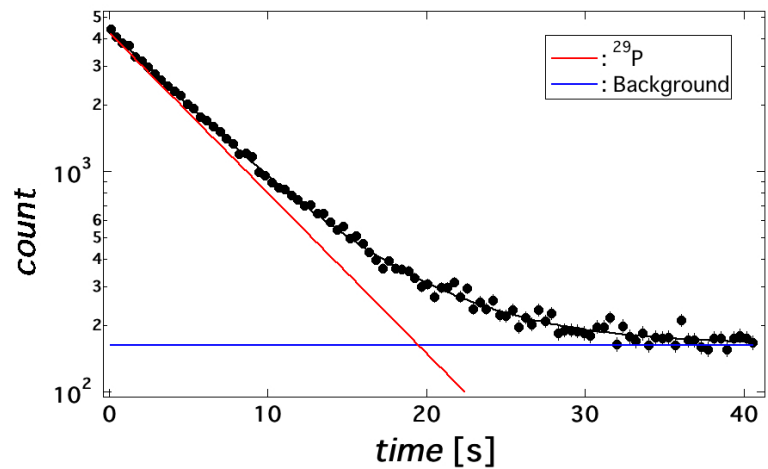


Fig.2: The life measurement of <sup>29</sup>P in n-type Si(P). Black dots are experimental values at 300 K. This red line is the part of <sup>29</sup>P. This blue line is the part of background.

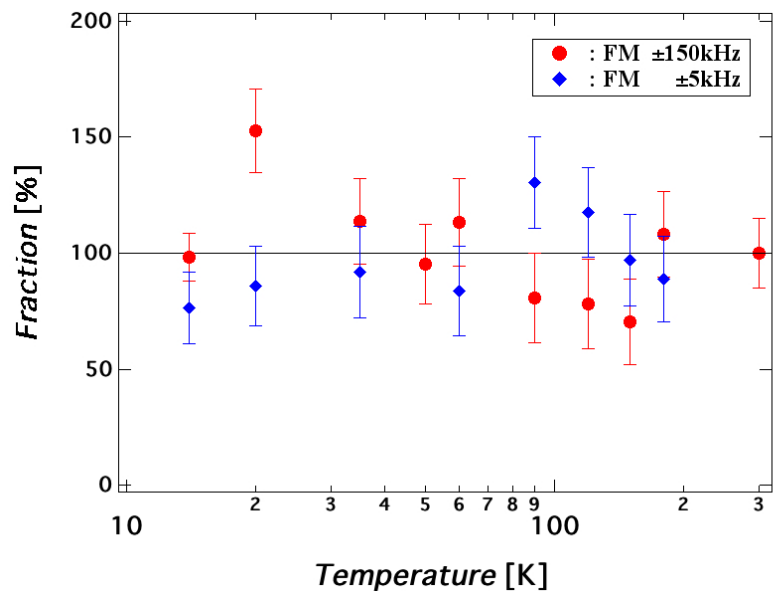


Fig.3: The fraction of the polarization of <sup>29</sup>P in n-type Si(P). This fraction is normalized by the polarization of FM ( $\pm 150$  kHz) at 300 K.

ツマン定数) と表されることが予想される。そのため、中心周波数の共鳴線以外に、例えば、50 K では  $(\Delta\omega/\omega_L)_{50K} \sim 5.8\%$ 、100K では  $(\Delta\omega/\omega_L)_{100K} \sim 2.9\%$  のシフトを期待したが、測定した温度領域では、中心周波数の共鳴線以外に有意な共鳴線は観測されなかった。その理由として、不純物バンドの形成などが考えられる。

不純物バンド形成の可能性については、ドナー電子の有効ボーア半径[14]で考察した。Si(P)中で、1つの不対電子の軌道内には約2000個のSi原子が含まれる。一方、本実験で用いた n-type Si ( $6 \times 10^{15}$  Phosphorus/cm<sup>3</sup>) 中では、P原子に対して約  $10^7$  個の割合で Si 原子が含まれる。そのため、P に束縛された不対電子は十分に孤立しており、不純物バンドの形成の効果は小さいと考える。

また、本実験では観測されなかった共鳴線のシフトは、過去に行なわれた  $\mu$ SR の結果[13]において、Si(P)中における  $\mu$  を使ったアクセプター中心の測定を行い、式(1)の関数に沿った共鳴線のシフトが観測されている。

以上から、本実験では  $^{29}\text{P}$  の  $\beta$ -NMR を用いて、 $^{29}\text{P}$  原子に束縛された不対電子スピンと  $^{29}\text{P}$  の核スピンの超微細相互作用に起因する共鳴線のシフトの観測を試みた。試料 n-type Si ( $6 \times 10^{15}$  Phosphorus/cm<sup>3</sup>) について調査した結果、超微細相互作用の効果は観測されなかった。今後、P 濃度の異なる試料や p 型 Si などを用い、 $\beta$ -NMR スペクトル測定を行なう予定である。

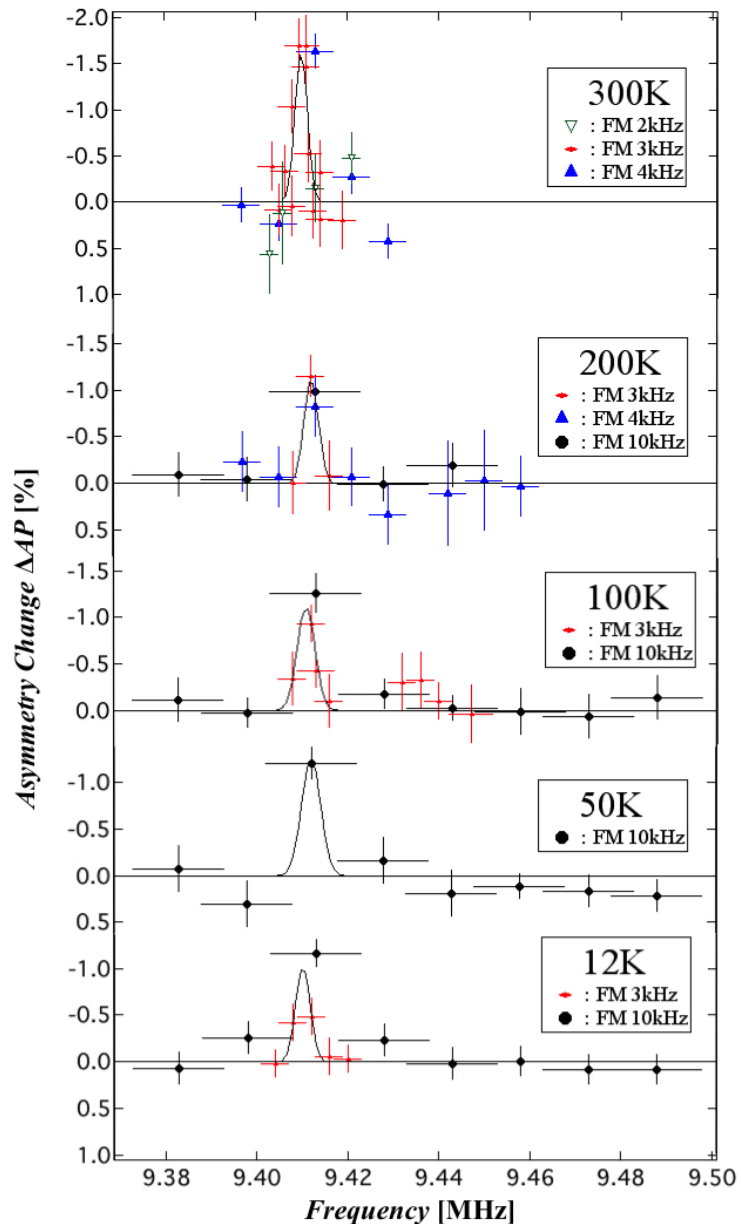


Fig.4: The  $\beta$ -NMR spectrum of  $^{29}\text{P}$  in n-type Si ( $6 \times 10^{15}$  P/cm<sup>3</sup>) at several temperatures. The resonance lines at about 9.413MHz are ones of the Lamor frequencies. These spectrum are at 9.37 MHz ~ 9.50 MHz.

## Reference

- 1: S. Maekawa, and N. Kinoshita, J. Phys. Soc. Japan **20**, 1447 (1965).
- 2: H. Ue, and S. Maekawa, Phys. Rev. **3**, 4232 (1971).
- 3: M. Fujii, A. Mimura, and S. Hayashi, Phys. Rev. Lett. **89**, 206805 (2002).
- 4: H. Alloul, and P. Dellouve, Phys. Rev. Lett. **59**, 578 (1987).

- 5: H. Hayashi *et al.*, Phys. Stat. Sol. **3**, 4388 (2006).
- 6: M.L.W. Thewalt, *et al.*, J. Appl. Phys. **135**, 143 (2000).
- 7: M.L.W. Thewalt, *et al.*, J. Appl. Phys. **101**, 081724 (2007).
- 8: G. Feher, and E. A. Gere, Phys. Rev. **114**, 1245 (1959).
- 9: G. Feher, Phys. Rev. **114**, 1219 (1959).
- 10: 安岡弘志, 本河光博, “磁気測定Ⅱ 共鳴型磁気測定”, 丸善株式会社, 2000.
- 11: M. Yaguchi, M. Mihara *et al.*, Hyperfine Interaction., published online 16 (2013).
- 12: V.N. Gorelkin, T.N. Mamedov, and A.S. Baturin, Phys. B **289-290**, 585 (2000).
- 13: T.N. Mamedov, and V.N. Gorelkin, *et al.*, Phys. B **404**, 808 (2009).
- 14: C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, Wiley, 2004.

# 水に打ち込まれた短寿命核 $^{12}\text{N}$ の NMR - II

## NMR Detection of Short-Lived $\beta$ -Emitter $^{12}\text{N}$ Implanted in Water - II

阪大院理<sup>1</sup>、東京理科大<sup>2</sup>、新潟大 RI セ<sup>3</sup>、新潟大理<sup>4</sup>、筑波大理<sup>5</sup>、理研<sup>6</sup>、放医研<sup>7</sup>、高知工科大<sup>8</sup>  
三原基嗣<sup>1</sup>、島谷二郎<sup>1</sup>、松多健策<sup>1</sup>、福田光順<sup>1</sup>、矢口雅貴<sup>1</sup>、岩元昂大<sup>1</sup>、若林優<sup>1</sup>、  
大野淳一<sup>1</sup>、上庄康斗<sup>1</sup>、森田祐介<sup>1</sup>、神戸峻輔<sup>1</sup>、田中聖臣<sup>1</sup>、篠崎真一<sup>1</sup>、山岡慎太郎<sup>1</sup>、  
渡邊浩太<sup>1</sup>、岩切秀一<sup>1</sup>、柳原陸斗<sup>1</sup>、田中悠太郎<sup>1</sup>、杜航<sup>1</sup>、杉原貴信<sup>1</sup>、大西康介<sup>1</sup>、  
上林祥平<sup>1</sup>、南園忠則<sup>1</sup>、西村太樹<sup>2</sup>、泉川卓司<sup>3</sup>、大坪隆<sup>4</sup>、鈴木伸司<sup>7</sup>、長島正幸<sup>4</sup>、  
酒井拓<sup>4</sup>、阿部康介<sup>4</sup>、中村佳裕<sup>4</sup>、室岡大樹<sup>4</sup>、小沢顕<sup>5</sup>、長江大輔<sup>5</sup>、石橋陽子<sup>5</sup>、  
阿部康志<sup>5</sup>、丹羽崇博<sup>5</sup>、長友傑<sup>6</sup>、北川敦志<sup>7</sup>、佐藤真二<sup>7</sup>、取越正巳<sup>7</sup>、百田佐多生<sup>8</sup>

M. Mihara<sup>1</sup>, J. Shimaya<sup>1</sup>, K. Matsuta<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>, M. Yaguchi<sup>1</sup>, K. Iwamoto<sup>1</sup>, M. Wakabayashi<sup>1</sup>,  
J. Ohno<sup>1</sup>, K. Kamisho<sup>1</sup>, Y. Morita<sup>1</sup>, R. Kanbe<sup>1</sup>, M. Tanaka<sup>1</sup>, S. Shinozaki<sup>1</sup>, S. Yamaoka<sup>1</sup>,  
K. Watanabe<sup>1</sup>, S. Iwakiri<sup>1</sup>, R. Yanagihara<sup>1</sup>, Y. Tanaka<sup>1</sup>, H. Du<sup>1</sup>, T. Sugihara<sup>1</sup>, K. Onishi<sup>1</sup>,  
S. Kambayashi<sup>1</sup>, T. Minamisono<sup>1</sup>, D. Nishimura<sup>2</sup>, T. Izumikawa<sup>3</sup>, T. Ohtsubo<sup>4</sup>, S. Suzuki<sup>7</sup>,  
M. Nagashima<sup>4</sup>, T. Sakai<sup>4</sup>, K. Abe<sup>4</sup>, Y. Nakamura<sup>4</sup>, D. Murooka<sup>4</sup>, A. Ozawa<sup>5</sup>, D. Nagae<sup>5</sup>, Y. Ishibaashi<sup>5</sup>,  
K. Abe<sup>5</sup>, T. Niwa<sup>5</sup>, T. Nagatomo<sup>6</sup>, A. Kitagawa<sup>7</sup>, S. Sato<sup>7</sup>, M. Torikoshi<sup>7</sup>, and S. Momota<sup>8</sup>

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

<sup>2</sup>Department of Physics, Tokyo University of Science

<sup>3</sup>Radioisotope Center, Niigata University

<sup>4</sup>Department of Physics, Niigata University

<sup>5</sup>Department of Physics University of Tsukuba

<sup>6</sup>RIKEN Nishina Center

<sup>7</sup>National Institute of Radiological Science

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

### 1. はじめに

前回の研究会で水中に植え込んだ短寿命核  $^{12}\text{N}$  の超微細相互作用 (HFI) 研究のために行った磁気共鳴の報告をした。これは、水中での HFI から、水中での  $^{12}\text{N}$  イオンの挙動、水の物性研究、核磁気モーメント測定のための新しい測定技術開発、そしてゆくゆくは生体物質の研究に繋がることを狙ったものである。既に、三原達が基礎的な実験技術、高エネルギー、 $\sim 60$  MeV/u、の  $^{12}\text{N}(I = 1, T_{1/2} = 11$  ms) を荷電交換逆反応を用いて高い収率で生成に成功しており、しかも  $P \sim 10\%$  以上という巨大な核スピン偏極を創ることに成功している[1]。前回の報告[2]では、植え込んだ  $^{12}\text{N}$  の 60% 近くが水中で diamagnetic な環境に生き残ったことと、引き続き予備的な磁気共鳴を行ったことを紹介した。

次の研究段階として、今回は  $^{12}\text{N}$  の水中緩和時間の測定、 $\beta$ -NMR 共鳴周波数の精度向上、内部場評価のための基準として、塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )や、Pt 中  $^{12}\text{N}$  の  $\beta$ -NMR の精密測定を行って、Chemical shift を決定した。

### 2. 実験装置と測定器

今回の  $^{12}\text{N}$  の水中緩和時間の測定と、 $\beta$ -NMR 共鳴周波数の精度向上実験は放射線医学総合研究所 (NIRS) の HIMAC 重イオン加速器で得られる  $^{12}\text{C}$  ビーム (70 MeV/u) と、Fig. 1 に示す Fragment Separator (SB2) [3] を利用して行った。重イオン荷電交換衝突反応、 $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$  を利用し、陽子標的にはポリエチレン( $\text{CH}_2$ )<sub>n</sub> を用いてい

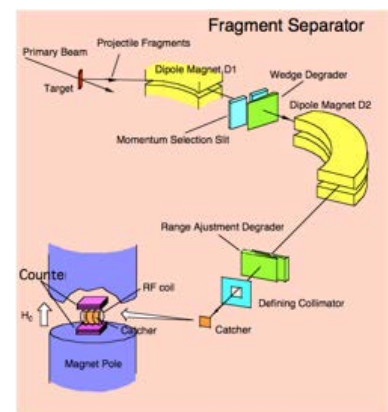


Fig. 1 Fragment separator and  $\beta$ -NMR equipment at SB2. A set of swinger magnets was installed just before the target to determine the ejection angle.



る。入射  $^{12}\text{C}$  方向からの出射  $^{12}\text{N}$  の角度は  $\theta = 1^\circ \pm 0.5^\circ$  である。これは標的直前におかれた磁気 *swinger* で容易に逆転 ( $\theta = -1^\circ \pm 0.5^\circ$  へ、また元の  $+1^\circ$  へ) することが出来る。角度選択された核は運動量分析の後、エネルギーを減衰器で調製した後、再度運動量分析を行い、純粋な  $^{12}\text{N}$  ビームを得る。 $^{12}\text{N}$  の  $^{12}\text{C}$  ビームに対する相対的運動量は 97.5%~99.5% を選択して、今回は  $P = 8\%$  を得た。これは植え込み試料として良く知られている Pt 薄板 ( $50\ \mu\text{m} \times 3$  枚厚) を用いて確認した。このことは、Separator の説明の後に再度示す。次に、 $^{12}\text{N}$  を所定の Catcher (水中) に留めるために、エネルギーを減衰器 (楔形プラスチック板 2 枚) を通過させて調製した。その後、Defining collimator でビームを絞った。実効的には Fig. 2 に示すようにウエッジ厚  $150\ \text{mg}/\text{cm}^2$  の時に、水  $75\ \text{mg}/\text{cm}^2$  の量が必要であった。この Catcher の構造は、ポリエチレンシート ( $0.125\ \text{mm}$  厚) の袋  $2 \times 20 \times 40\ \text{mm}^3$  に水を封入したものである。Beam に関する数値は次のようなものである。即ち、入射  $^{12}\text{C}$  は  $2 \times 10^9$  pps (但し、1 spill は 3.3 s 間、ビーム時間は 35 ms) で、Catcher に植え込まれた  $^{12}\text{N}$  は  $10^3$  pps 有り、 $\beta$  線の計数率は、磁場方向の上下に置かれた 2 対のカウンターテレスコープでの合計が、 $\sim 100$  counts/spill と十分に大きい。Fig. 1 に示したように、ビームの植え込み過程時の偏極保持と、NMR 実行のために強保持磁場  $B = 0.5\ \text{T}$  又は  $1\ \text{T}$  をスピン偏極方向 (入射  $^{12}\text{C}$  ビームと選択  $^{12}\text{N}$  ビームに垂直方向) に掛けてある。ここで  $^{12}\text{N}$  からの、 $\beta$  線は  $^{12}\text{N} \rightarrow ^{12}\text{C} + \beta^+$  遷移で  $\beta$  崩壊して、平均エネルギー  $E_\beta = 8\ \text{MeV}$  と高く、プラスチック 4 cm を貫通する能力がある。即ち、Catcher と検出器などの厚さを選ぶときに十分な余裕がある。

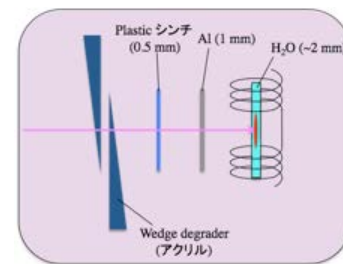


Fig. 2 Wedge degrader. The overlap of wedges along the beam path determine the thickness.

さて、Fig. 1 で示したように、Beam-Line SB2 の入射位置に標的が配置され、ここでは Fig. 1 に示さなかったが、入射ビーム方向を決める Swinger 磁石 (1 対の磁石) が配置されている。これにより Separator を幾何学的に固定して、出射角度を決められる。即ち、 $^{12}\text{C}$  入射方向に対して  $^{12}\text{N}$  ビーム出射角度  $\theta$  を容易に設定出来る。即ち、幾何学対称から、大きさの等しい正と負の偏極  $P_\uparrow, P_\downarrow$  が Swinger 設定で容易に替えられる。

ここで再度、偏極核から放出される  $\beta$  線の非対称分布について説明する。スピン偏極  $P$  方向から角度  $\alpha$  方向へ出る  $\beta$  線の確率は、 $W(\alpha) = 1 + AP \cos \alpha$  である。ここで、 $A$  は  $\beta$  崩壊非対称計数であり  $^{12}\text{N}$  の場合、 $A = +1$  と極大である。偏極の検出感度が最高に高い事を意味する。偏極方向上下に置かれた検出器 ( $\alpha = 0$  と  $\pi$  方向) での一定時間内の  $\beta$  線計数の比は  $r(P_\uparrow) = N(0, P_\uparrow) / N(\pi, P_\uparrow) \doteq G(1 + 2P_\uparrow)$  となる。但し偏極が  $|P_\uparrow| \ll 1$  と小さいとして近似した、また  $G$  は検出器の幾何学的非対称度を示す。この様に NMR を検出せずに、即ち Swinger で  $\theta = \pm(1^\circ \pm 0.5^\circ)$  を選び、比を取ることで、 $\Delta = r(P_\uparrow) / r(P_\downarrow) - 1 \doteq 4P$  が容易に測定出来る。これは今回の条件では、Pt 植え込み試料の時 40% もの巨大な効果である、但しここでは  $P = P_\uparrow = -P_\downarrow$  と近似した。比、 $\Delta$ 、の時間変化から偏極の緩和時間が決定出来る。この方法により、 $\text{H}_2\text{O}$  中  $^{12}\text{N}$  の偏極を Pt と比較して 60% 保持していることを前回確認した [2]。今回は NMR により緩和

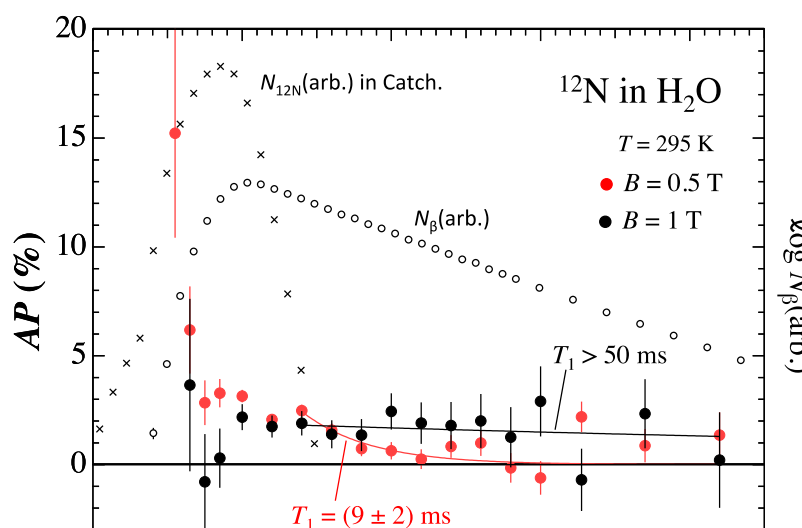


Fig. 3 Time dependence of  $^{12}\text{N}$  polarization  $AP$  (solid circle). The rates of  $^{12}\text{N}$  implanted in the catcher (cross) and  $\beta$  rays (open circle) are also shown.

時間の測定を行い Fig. 3 に示す結果を得た。 Fig. 3 中×印の、 $t = 18$  ms に Peak を作り、30 ms に終了しているカーブは Catcher 中に植え込まれた  $^{12}\text{N}$  の残留数プロットであり、黒丸白抜きで 90 ms まで exponential に減少する計数は  $\beta$  線計数を示しそれぞれグラフ右の log 目盛り (任意スケール) で表記されている。塗りつぶし赤丸が保持磁場  $B = 0.5$  T を用いて測定した、保持された、偏極  $AP$  の時間変化を表す。赤実線が 25 ms から後の  $AP$  が得られた。この場合純水の比抵抗は  $\rho > 10^7 \Omega\text{cm}$ 、温度は  $\sim 295$  K であった。この時、観測時間が  $0 < t < 12$  ms の間で、即ち核反応直後の  $^{12}\text{N}$  のみに近い状態で、もう少し高い統計を必要するとはいえ、大偏極が急激に時間変化して減少している。緩和時間に緩・急 2 成分が見られた。このような 2 成分の緩和は Pt 植え込み試料では見られなかったことである。但し、同様の測定を保持磁場  $B = 1$  T で行ったところ、2 成分の緩和は見られなかった。測定精度の向上が望まれる。

$^{12}\text{N}$  植え込み過程 (ビーム時間中) に、 $^{12}\text{N}$  と水との動的な相互作用が、減偏極に効いていない、即ち静かな植え込みであることに注目したい。前回の研究会で、 $^{12}\text{N}$  の植え込み試料として良く性質の分かった、Pt を用いて調べた保持偏極と比較して、核反応で生成された偏極 60% が水で保持出来たことになったが、今回も残り 40% の行方は未定である。

### $\beta$ -NMR の検出

HIMAC のビーム spill は 3.3 s であり、ビーム時間を 35 ms に選んだ。ビーム・ $\beta$  線計数サイクル (= 1 spill) の 2 回に 1 回、NMR 用に、rf を印可した。即ち、Fig. 4 に示す時間 (即ちビーム時間に加えて、ビーム終了後 10 ms の間) に rf を印加した。NMR には、単色の rf を用いた。この結果を Pt に植え込んだときのスペクトルと共に Fig. 5 に示した。実験条件は印加磁場  $B = 0.5$  T、試料温度  $T = 295$  K、高周波磁場  $B_1 = 3 \times 10^{-4}$  T である。rf の中心値  $\nu_0 = 1742$  kHz の近傍  $\pm 20$  kHz の範囲で精密測定を行った。この場合 FM 幅  $= 0$  kHz である。Fig. 6 に  $B = 1$  T、 $T = 295$  K、 $B_1 = 3 \times 10^{-4}$  T、での NMR 精密測定を示す。黒丸で示したデータが  $\text{H}_2\text{O}$  中  $^{12}\text{N}$  の NMR であり、青丸は、磁場測定のために行った Pt 中  $^{12}\text{N}$  の NMR を示す。 $B_1$  は  $B = 0.5$  T では  $0.2 \times 10^{-4}$  T、 $B = 1$  T では  $0.3 \times 10^{-4}$  T であった。

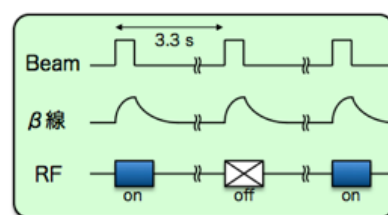


Fig. 4 Time-sequence program for  $\beta$ -NMR. An rf was applied once in every 2 spills during 1 beam time plus 10 ms after the beam end.

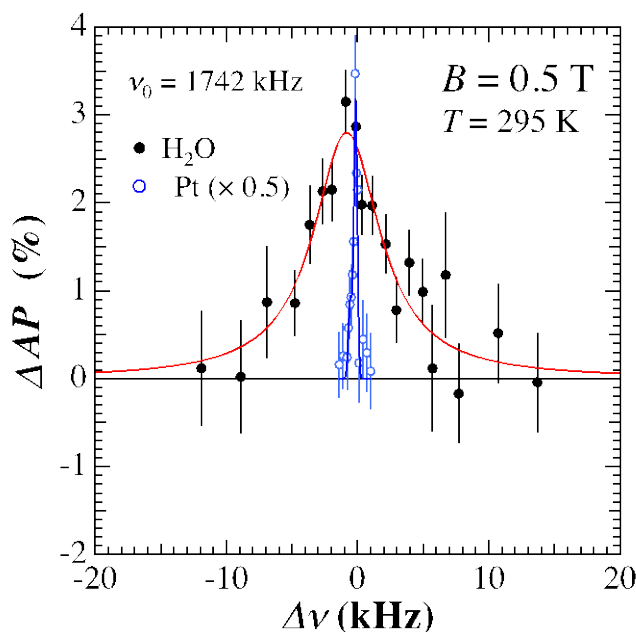


Fig. 5  $\beta$ -NMR spectra of  $^{12}\text{N}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  and Pt. The conditions of the runs were  $B = 0.5$  T,  $T = 295$  K, and  $B_1$  of rf was  $3 \times 10^{-4}$  T for  $\text{H}_2\text{O}$  and  $0.2 \times 10^{-4}$  T for Pt.

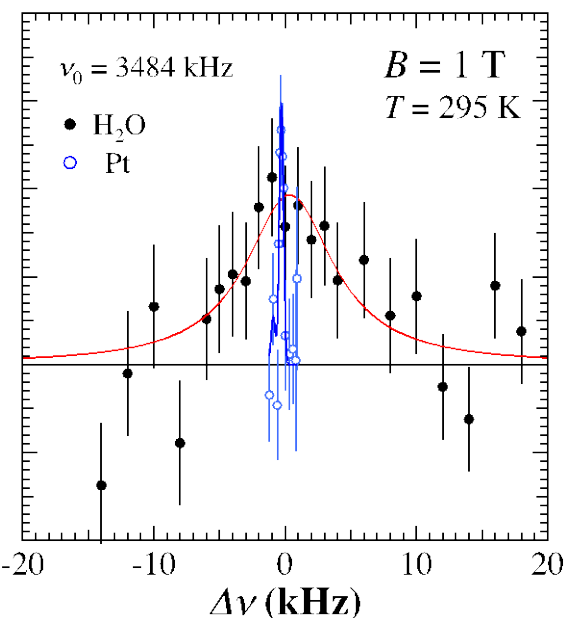


Fig. 6  $\beta$ -NMR spectra of  $^{12}\text{N}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  and Pt. The conditions of the runs were  $B = 1$  T,  $T = 295$  K, and  $B_1$  of rf was  $3 \times 10^{-4}$  T for  $\text{H}_2\text{O}$  and  $0.3 \times 10^{-4}$  T for Pt.

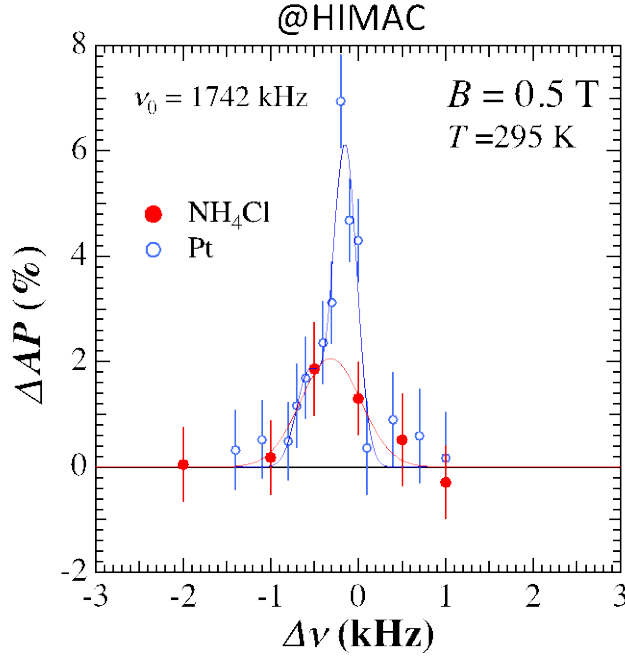


Fig. 7  $\beta$ -NMR spectra of  $^{12}\text{N}$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and Pt measured at HIMAC. The conditions of the runs were  $B = 0.5$  T,  $T = 295$  K, and  $B_1$  of rf was  $3 \times 10^{-4}$  T for  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The spectrum for Pt is the same as that in Fig. 5.

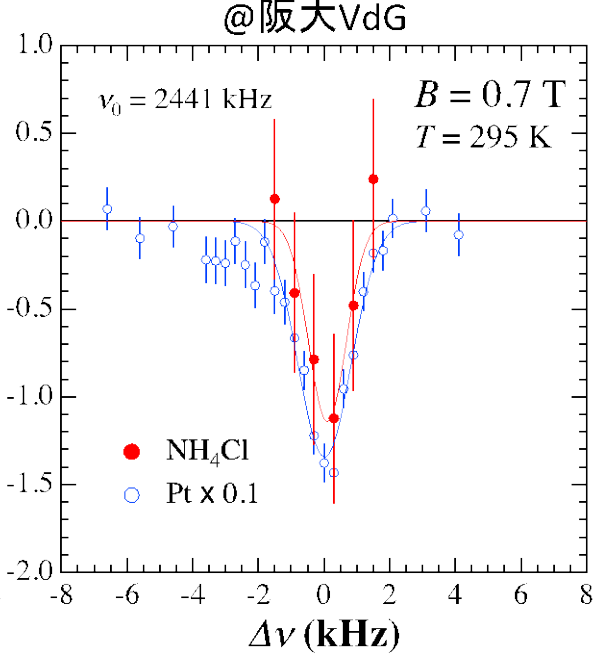


Fig. 8  $\beta$ -NMR spectra of  $^{12}\text{N}$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and Pt measured at Osaka Van de Graaff. The conditions of the runs were  $B = 0.7$  T,  $T = 295$  K, and  $B_1$  of rf was  $1 \times 10^{-4}$  T for both  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and Pt.

$\text{H}_2\text{O}$  中  $^{12}\text{N}$  の NMR 線幅は、 $B = 0.5$  T のとき  $\delta$ (半値幅) = 7 kHz、 $B = 1$  T のとき  $\delta$ (半値幅) = 10 kHz で観測された。rf 強度を考慮すると、Swinger 逆転法で得られた  $\text{H}_2\text{O}$  中に保持された偏極全量が NMR で観測出来た事になり、単一の NMR スペクトルである。余談であるが、Pt 試料は高温による焼鈍を行った。それでも、やや広い裾の広がりが残った。スペクトルの分析から中心周波数が Table 1 のように得られた。

Table 1. Summary of central frequencies (in kHz) deduced from  $\beta$ -NMR spectra of  $^{12}\text{N}$ .

Materials	$B = 0.5$ T	$B = 0.7$ T	$B = 1$ T
$\text{H}_2\text{O}$	1741.17(15)		3484.34(83)
Pt	1741.845(25)	2441.018(46)*	3483.72(27)
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1741.693(65)	2441.10(26)*	

\* Measured at Osaka Van de Graaff.

### Chemical Shifts

同一磁場中に置かれた、 $\text{H}_2\text{O}$  中と Pt 中の  $^{12}\text{N}$  の NMR を検出し、その結果を Fig. 5 と Fig. 6 に示した。測定値を Table 1 と Table 2 に整理した。Larmor 周波数  $\nu_0(^{12}\text{N}$  in  $\text{H}_2\text{O})$  と  $\nu_0(^{12}\text{N}$  in Pt) の周波数差から二つの試料中の Chemical Shift  $\sigma$ 、但し  $B_{\text{int}} = B_{\text{ext}}(1 - \sigma)$ 、で定義される。2 試料、A と B、中の  $^{12}\text{N}$  の Chemical Shift の差を  $\sigma[A-B]$  と定義して表中に与えた。ここで、Pt 中の Chemical Shift は Matsuta たちに依って、基準試料 BN に対し  $\sigma = -(580 \pm 21)\text{ppm}$  [4] と測定されている。

また、HIMAC と阪大 VdG を使って  $T = 295$  K で  $\text{NH}_4\text{Cl}$  及び Pt 中の  $^{12}\text{N}$  の  $\beta$ -NMR を精密検出した。(スペクトルを Fig. 7, 8 に示した。) 実験条件は、HIMAC では  $B = 0.5$  T、阪大 VdG では  $B = 0.7$  T、そして高周波磁場はそれぞれ  $B_1 = 3 \times 10^{-4}$  T 及び  $B_1 = 1 \times 10^{-4}$  T である。Table 1 に測定中心周波数を各試料と実験条件毎に載せた。Table

Table 2. Summary of shifts for the  $\beta$ -NMR spectra of  $^{12}\text{N}$ . The shift is defined as  $\sigma[A-B] = (\nu_A - \nu_B)/\nu_B$ . The values are expressed with the unit of 100ppm.

	$B = 0.5$ T	$B = 0.7$ T	$B = 1$ T	Avr.
$\sigma[\text{H}_2\text{O}-\text{Pt}]$	$-(3.9 \pm 1.4)$		$1.8 \pm 2.4$	
$\sigma[\text{Pt}-\text{NH}_4\text{Cl}]$	$0.87 \pm 0.40$	$-(0.3 \pm 1.1)$	$1.2 \pm 1.8^*$	$-(1.3 \pm 1.0)$
$\sigma[\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}]$				$-(0.6 \pm 1.1)$

\* Result in 2014 [2].



2に各試料毎の中心周波数の差を載せた。

結局、 $\sigma [^{12}\text{N};\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}] = -(60 \pm 110) \text{ ppm}$  という結果を得た。ちなみに、 $\sigma [^{12}\text{N};\text{Pt} - \text{NH}_4\text{Cl}] = (73 \pm 38) \text{ ppm}$  である。この結果を他の化合物、BN、 $\text{MNO}_3$  中窒素原子(イオン)の Chemical Shifts と比較するために、Fig. 9 に表示した。お互いの  $\sigma$  の大きな違いから、今回植え込まれた  $^{12}\text{N}$  は硝酸イオンのような環境には入ってはおらず、水試料の正四面体構造に囲まれている水分子中の O 原子に置換している、 $\text{N}^-$  イオン状態に近い(酸素原子の振りをしている)、と見られる。

全体の Chemical Shift 値の物理化学的な評価は、別稿で考察することにする。

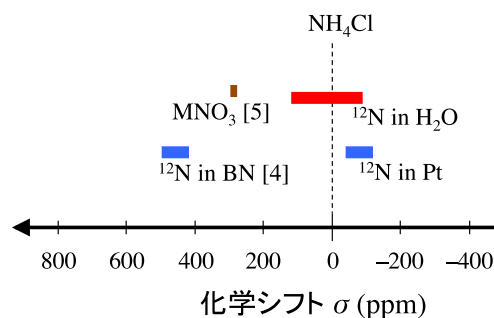


Fig. 9 Chemical shift of  $^{12}\text{N}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  and N nuclei in various materials.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was used as reference. The present result is shown with the red bar. The blue one is the result for BN and Pt by Matsuta et al. [4].

### 3. あとがき

前回の報告で、荷電交換  $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$  反応で  $^{12}\text{N}$  を生成し、しかもスピン偏極が ( $P \sim 10\%$ ) もある  $^{12}\text{N}$  を破砕片セパレータ装置から空気中に引き出す事が出来たこと、また、これを磁場中の NMR 装置(空気中)の中で、空気中に置かれた水 Catcher 中に植え込み留める事に成功したことを報告した。また、このうち偏極(反応で生成した時点での偏極)の 60%をほぼ完全に保持出来て NMR に使えた事を報告してある。今回は更に水中  $^{12}\text{N}$  の  $\beta$ -NMR の精密測定を行い、また、Chemical Shift の基準値を得るために  $\text{NH}_4\text{Cl}$  試料と Pt を用いた測定を阪大 VdG 実験室で行い、きれいな測定が出来た。

偏極を保持した  $^{12}\text{N}$  は全て Diamagnetic な環境におり、Chemical Shift は  $\text{MNO}_3$  中に比べて小さい。少なくとも  $^{12}\text{N}$  が  $\text{NO}_3$  のような結合を作っていないと言えるであろう。偏極を保持出来なかった、残りの、40%の  $^{12}\text{N}$  についての機構解明が期待される。水分子衝突平均時間より早い偏極の破壊の機構があると思われる。水の中で、Free の  $^{12}\text{N}^-$  イオンであるのか、 $^{12}\text{N}$  が  $\text{O}^+$  の振りをしているのか、又は、何れかの形の N を含む分子のイオン状態になっているのか、これからの研究が待たれる。これから先の展望を開くために、緩和時間、NMR 線幅、などの測定を、磁場強度や、試料温度、rf 強度の関数で測定する予定である。植え込み直後の減偏極の機構の解明も併せて進めてゆきたい。

前回の報告で、測定にかからなかった偏極(生成偏極 40%が失われていること)について考察出来なかった。これに関して、Fig. 3 に示した偏極の時間依存性の中で、緩和時間のごく短い成分が、外部保持磁場  $B = 0.5 \text{ T}$  で、見られた。但し、 $B = 1 \text{ T}$  では確認出来なかったので考察には未だ少し早すぎる。しかし、最近 10 年の徳島達による水の物理・化学の研究成果 [6] や、最近の Selberg 達の研究 [7] からの示唆もあり、この残留成分の振る舞いに注目している。彼らの研究では、水には氷と同じ正四面体構造を持つ軽い密度成分の粒と、水素結合が延びて歪んだ、しかも、もっと密度の重い残り成分の混在であることが解ってきている。しかも後者が全液体(水)状態範囲で 7~8 割近くを占めている。ここに注目していたのであるが、今回は上記の理由でこれ以上の考察は出来なかった。

次の段階として、水中  $^{12}\text{N}$  の  $\beta$ -NMR の温度と磁場強度依存性を進める予定である。

### References:

- [1] M. Mihara et al., *Hyperfine Interactions* 220, 83 (2013).
- [2] M. Mihara et al.「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究」専門研究会報告書(平成 26 年度) KURRI-KR-202 (2016) p12.
- [3] M. Kanazawa, et al., *Nucl. Phys. A* 746, 393c (2004).
- [4] K. Matsuta et al., *Hyperfine Interactions* 120-121, 719 (1999).
- [5] S.P. Marburger et al., *J. Mag. Resonance* 154, 205 (2002).
- [6] Y. Harada, T. Tokushima, et al. *PRL* 111, 193001 (2013).
- [7] J.A. Selberg et al. *J. Chem. Phys.* 142, 044505 (2015).

# アニオン混晶によるスピנקロスオーバー転移温度の制御

## Control of Spin-crossover Transition Temperature by Construction of Anion Mixed Crystals

広島大院理<sup>1</sup>、広島大 N-BARD<sup>2</sup>

土手遙<sup>1</sup>、金子政志<sup>1</sup>、井上克也<sup>1</sup>、中島覚<sup>1,2</sup>

H. Dote<sup>1</sup>, M. Kaneko<sup>1</sup>, K. Inoue<sup>1</sup>, and S. Nakashima<sup>1,2</sup>

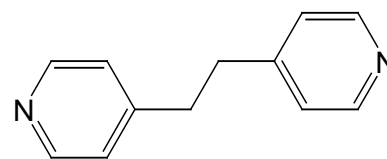
<sup>1</sup>Graduate School of Science, Hiroshima Univ.

<sup>2</sup>N-BARD, Hiroshima Univ.

### 1. はじめに

多孔性集積型錯体は種々の物性発現の源となる金属原子と分子設計性を有する有機配位子を持つとともに、空孔が存在するため、これを利用した物性制御が可能となる。その中でも架橋配位子として1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(bpa)を用いて集積型錯体を合成すると、この配位子の*anti-gauche*の異性に依存して多彩な構造が得られる<sup>1,2)</sup>。そして、メスバウアースペクトルは、構造の違いによって、またアニオンの違いによって、四極分裂値が大きく異なることを示す<sup>2)</sup>。さらに、私たちはこの多彩な集積構造を持つbpa錯体に有機分子を包接することにより鉄錯体においてスピנקロスオーバー挙動を発現させることに成功した<sup>3)</sup>。これは有機分子を包接させることにより鉄周りのピリジン配位子の構造が変化したためである<sup>4,5)</sup>。また、架橋配位子として1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(bpp)、アニオンとしてNCX(X = S, Se, BH<sub>3</sub>)を用いたFe錯体は珍しい二次元相互貫入構造となり、ベンゼンを包接した場合は一次元鎖状構造となる<sup>6,7)</sup>。この時ゲスト分子の吸脱着は可逆的におきるが、ゲスト分子の吸脱着が引き金となって骨格が変化することがこの系の特徴的な点である。また、アニオンとしてNCBH<sub>3</sub>を使用した錯体では、二次元相互貫入構造の場合はスピנקロスオーバー挙動が観測されるが、ベンゼンを包接させた一次元鎖状構造の時は高スピン状態のみを示し、ベンゼン吸脱着に伴う構造変化とスピン状態の変化が同調して起きる。

以上のように多孔性集積型錯体のスピנקロスオーバー挙動を発現させるかどうかは制御できるようになったが、その転移温度の制御は容易ではない。転移温度は配位子場強度を反映する。アニオン配位子の配位子場強度はNCS < NCSe < NCBH<sub>3</sub>の順に大きくなる。もし、一つの鉄原子に異なるアニオンを導入できれば、転移温度を微妙に制御できる可能性がある。これまで、Fe(NCS)<sub>2</sub>(bpp)<sub>2</sub>では高スピン状態を示すのに対し、Fe(NCBH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bpp)<sub>2</sub>ではスピנקロスオーバー挙動を示すことから、NCSとNCBH<sub>3</sub>のアニオンを混合することによりそれぞれのFeがどのようなスピン状態を示すのかを調べてきたが、そのメスバウアースペクトルはFe(NCS)<sub>2</sub>ユニットとFe(NCBH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ユニットの重ね合わせで説明できた<sup>8)</sup>。本研究では、bpa(スキーム1)錯体において同様の研究を行い、Fe(NCS)(NCBH<sub>3</sub>)ユニットが得られないか検討する。



Scheme 1

1,2-Bis(4-pyridyl)ethane (bpa).

### 2. 実験

合成は単純混合法で行った。即ち、水層に溶かした金属、アニオンとエタノール層に溶かした架

橋配位子（ゲスト分子を包接させるときには *p*-ジクロロベンゼンも加える）を直接混合した。その際、30分から1時間ほど攪拌して粉末を得る。単結晶を得る時は、拡散法により合成した。拡散法では下層に水 10 mL に  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 mmol, KNCS と  $\text{NaNCBH}_3$  を合計 1 mmol, 酸化防止のためにアスコルビン酸を適量溶かしたものを使用し、中間層に水とエタノール 10 mL ずつの混合溶媒を、上層にエタノール 10 mL に bpa 1 mmol（ゲスト分子を包接させるときには *p*-ジクロロベンゼンも加える）を溶かしたものを使用し、暗所に保管して1週間待ち、結晶を得る。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. ゲストを包接していない場合

NCS と  $\text{NCBH}_3$  の割合を求めるために、元素分析の CHNS モードで硫黄の割合を中心に、また、他の元素も外れないように NCS の割合を 0.05 ずつずらして元素比を計算し、最もよく合う割合を求めた。その結果、合成時に仕込んだ割合よりも多く NCS が混晶に入る傾向があることが分かった。この結果、合成の際 NCS が  $\text{NCBH}_3$  よりも混晶として入りやすいことが分かる。

NCS と  $\text{NCBH}_3$  を 1 : 1 で仕込んで拡散法を行うと単結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析を行った。その構造は 1 次元鎖状構造であった。その構造は  $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpa})_2$  や  $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpa})_2$  の 1 次元鎖状構造と類似していた。

粉末 X 線回折測定を行った。アニオン比を変えても類似のパターンを示した。(2 0 -2)の回折と(1 1 -2)の回折がアニオンの比を変えると系統的にシフトした。また、回折パターンが  $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpa})_2$  由来と  $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpa})_2$  由来のそれぞれの回折パターンの重ね合わせとはなっていないことから、混合物ではなく、混晶になっていることも確認された。

すべてのアニオン混晶錯体のメスバウアースペクトルを測定した。それらのメスバウアースペクトルは二組のダブレットで解析できた。外側のダブレットの四極分裂値は、NCS の比率が大きい場合は  $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpa})_2$  の値に近く、 $\text{NCBH}_3$  の比率が大きい場合は  $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpa})_2$  の値に近く、NCS :  $\text{NCBH}_3 = 1:1$  が最小値となるように変化した。内側のダブレットの四極分裂値は小さく、 $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpa})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpa})_2$  のどちらにも似ていなかった。内側のダブレットの相対面積は NCS :  $\text{NCBH}_3 = 1:1$  で最大となった。以上のことから、内側のダブレットは  $\text{Fe}(\text{NCS})(\text{NCBH}_3)$  ユニットによることが示唆された。しかしながら、なぜ四極分裂値が小さくなるかはわからない。

$\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpa})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpa})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NCS})_{1.2}(\text{NCBH}_3)_{0.8}(\text{bpa})_2$  の反射スペクトルを測定した。600 nm 付近に d-d 遷移に帰属されると考えられる反射を観測した。それぞれ 596, 648, 613 nm に極大があり、 $\text{Fe}(\text{NCS})_{1.2}(\text{NCBH}_3)_{0.8}(\text{bpa})_2$  では  $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpa})_2$  と  $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpa})_2$  の中間の位置で、またそれらの重ね合わせではなかった。

#### 3-2. *p*-ジクロロベンゼン(*p*-DCB)を包接した場合

NCS と  $\text{NCBH}_3$  の割合を求めるために、元素分析の CHNS モードで硫黄の割合を中心に、また、他の元素も外れないように NCS の割合を 0.05 ずつずらして元素比を計算し、最もよく合う割合を求めた。その結果、1.8~2.0 の *p*-DCB が包接され、合成時に仕込んだ割合よりも多く NCS が混晶に入る傾向があることが分かった。この場合も、合成の際、NCS が  $\text{NCBH}_3$  よりも混晶として入りやすいことが分かる。

NCS と  $\text{NCBH}_3$  を 1 : 1 で仕込んで拡散法を行うと単結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析を行った。その構造は 1 次元鎖状構造であり、*p*-DCB が包接されていた。

粉末 X 線回折測定を行った。Fe(NCS)<sub>x</sub>(NCBH<sub>3</sub>)<sub>(2-x)</sub>(bpa)<sub>2</sub>·n(*p*-DCB)の X が 1.5 から 2 では類似のパターンを示した。

X が 1.5 から 2 のサンプルのメスbauer測定を行った。液体窒素温度では二価高スピン種と二価低スピン種が観測された。二価高スピン種の四極分裂値は、Fe(NCS)<sub>2</sub>(bpa)<sub>2</sub>·2(*p*-DCB)の値に近かった。Fe(NCBH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ユニットが低スピンをとると仮定した低スピン種の割合に比べて、多くの低スピン種が観測された。これは、Fe(NCS)(NCBH<sub>3</sub>)ユニットが存在し、液体窒素温度で低スピンをとるためであると考えられた。

Fe(NCS)<sub>1.6</sub>(NCBH<sub>3</sub>)<sub>0.4</sub>(bpa)<sub>2</sub>·2(*p*-DCB)と Fe(NCS)<sub>1.9</sub>(NCBH<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>(bpa)<sub>2</sub>·2(*p*-DCB)の磁化率測定を行った。どちらも二段階でスピン転移を起こした。これは、Fe(NCBH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ユニットと Fe(NCS)(NCBH<sub>3</sub>)ユニットが存在するためであるが、それらのスピン転移温度を DFT 計算で求め、元素分析で求めた割合を使って比較的良くシミュレーションできることが分かった。

#### 4. まとめ

以上、bpa 錯体ではアニオン混晶にすることで Fe(NCS)(NCBH<sub>3</sub>)ユニットの合成に成功した。*p*-DCB を包接すると二段階でスピン転移が起き、それは Fe(NCS)(NCBH<sub>3</sub>)ユニットが存在するためであった。このように多孔性集積型 bpa 錯体において、アニオン混晶にすることにより、配位子場の制御に成功した。

#### 参考文献

- 1) M. L. Hernández, M. G. Barandika, M. K. Urriaga, R. Cortés, L. Lezama, M. I. Arriortua, and T. Rojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1401.
- 2) T. Morita, Y. Asada, T. Okuda, and S. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 738 (2006).
- 3) T. Morita, S. Nakashima, K. Yamada, and K. Inoue, *Chem. Lett.*, **35**, 1042 (2006).
- 4) M. Kaneko, S. Tokinobu, and S. Nakashima, *Chem. Lett.*, **42**, 1432 (2013).
- 5) M. Kaneko and S. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 1164 (2015).
- 6) M. Atsuchi, H. Higashikawa, Y. Yoshida, S. Nakashima, and K. Inoue, *Chem. Lett.*, **36**, 106 (2007).
- 7) M. Atsuchi, K. Inoue, and S. Nakashima, *Inorg. Chim. Acta*, **370**, 82 (2011).
- 8) H. Dote, H. Yasuhara, and S. Nakashima, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, DOI 10.1007/s10967-014-3676-y.

# 混合原子価三核鉄フッ素置換安息香酸錯体の

## 結晶構造／分子構造と原子価揺動

Valence Fluctuation and Crystal Structures/Molecular Structures  
in Mixed-Valence Trinuclear Iron (III, III, II) Fluorine-Substituted Benzoate Complexes

大工大<sup>1</sup>、東レリサーチセンター<sup>2</sup>、東邦大<sup>3</sup>

酒井陽一<sup>1</sup>、小木曾了<sup>1</sup>、中本忠宏<sup>2,1</sup>、川崎武志<sup>3</sup>、北澤孝史<sup>3</sup>、高山努<sup>1</sup>、高橋正<sup>3</sup>

Y. Sakai<sup>1</sup>, R. Ogiso<sup>1</sup>, T. Nakamoto<sup>2,1</sup>, T. Kawasaki<sup>3</sup>, T. Kitazawa<sup>3</sup>, T. Takayama<sup>1</sup>, and

M. Takahashi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Daido University, <sup>2</sup>Toray Research Center, <sup>3</sup>Toho University

### 1. はじめに

図1 (Figure. 1) に示すように2つのFe<sup>3+</sup>と1つのFe<sup>2+</sup>を、正三角形の(あるいは正三角形に近い)配置で、1分子中にもつ鉄三核ペンタフルオロ安息香酸錯体の結晶は結晶溶媒分子 Sol を取り込む(Fe<sub>3</sub>O(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>·Sol、以下F5·Sol と略記)。我々はこの混合原子価錯体の鉄原子価揺動(トラップ/デトラップ)挙動を<sup>57</sup>Feメスバウアー分光法により研究してきた[1, 2]。最近F5·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に2つの多形(六方晶系と斜方晶系)を合成し、両者において原子価揺動挙動が大きく異なることを報告した[3]。今回は取り込まれるSと多形との関連に焦点をあわせ、鉄三核の部分構造が原子価揺動現象をどのように制御するのかを論じる。

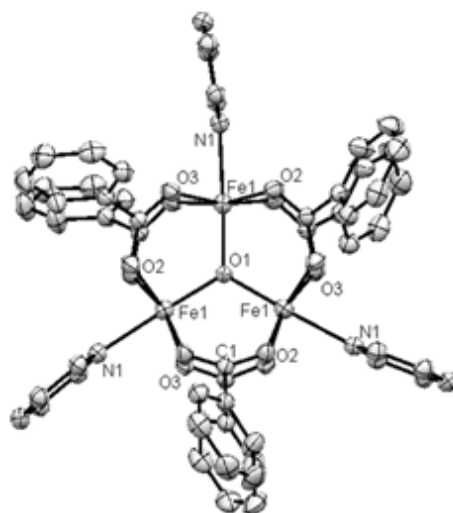


Figure 1. Tri-iron cluster molecular structure in Fe<sub>3</sub>O(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, obtained by single crystal X-ray structure analysis at 123 K in this work. F and H atoms are omitted for clarity.

### 2. 実験

2つの多形、多数の有機蒸気さらし溶媒和結晶の合成法、メスバウアー、XRD測定については我々の既報[1-3]のとおりである。p-キシレン、4-ピコリン蒸気さらし試料の調製、メスバウアー、XRD測定が追加的に行なわれた。

### 3. 結果と考察

斜方晶系 (orthorhombic) と六方晶系 (Hexagonal) の  $F5 \cdot CH_2Cl_2$  のメスバウアースペクトルの温度依存性を図2に示す。斜方晶系では温度78Kから300Kの範囲で  $Fe^{3+}$  と  $Fe^{2+}$  が区別されて観測されている。一方、六方晶系においては、高温側では鉄イオンの原子価が平均化されて観測されることがわかる。

F5 混合原子価錯体系で、メスバウアー分光で明らかになった鉄原子価の揺動と、XRD測定でわかった結晶状態を一覧図(図2)とした。この系では原子価揺動挙動は、2つに大別される。

タイプ1：高温(室温)メスバウアー測定で原子価デトラップ ( $Fe^{2.7+}$  の平均状態) が観測され、低温では、原子価トラップ ( $Fe^{3+}$  と  $Fe^{2+}$  が区別された状態) が観測されるタイプ、タイプ2：高温(室温)でも低温でも、原子価トラップ ( $Fe^{3+}$  と  $Fe^{2+}$  が区別された状態) として観測されるタイプである。図3に示される試料についてはすべて室温 - 粉末 XRD が測定され

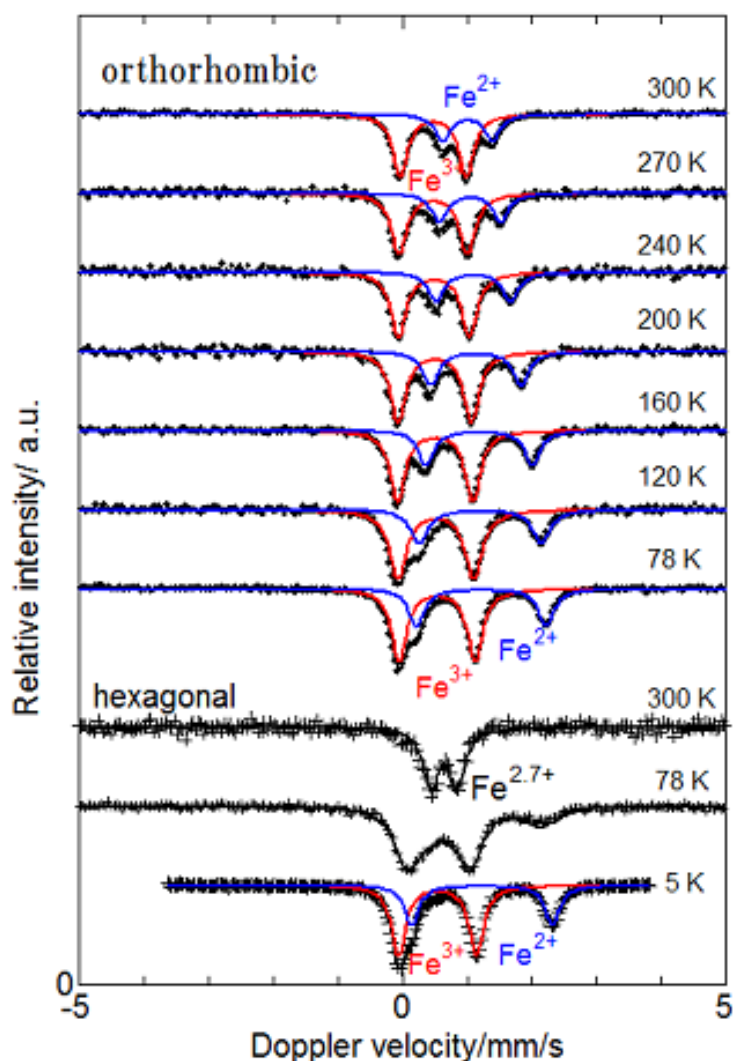
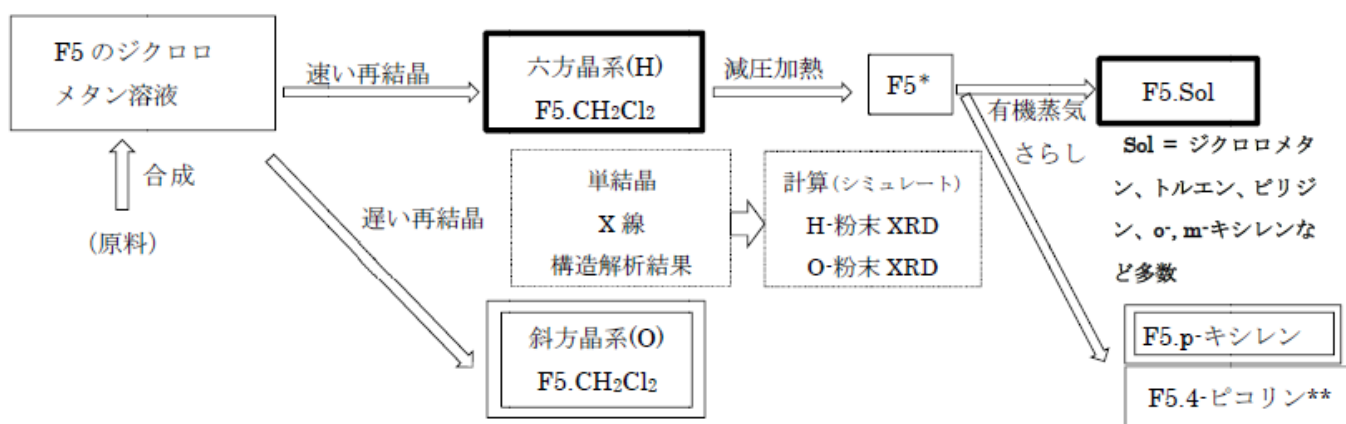


図2、斜方晶系 (orthorhombic) と六方晶系(hexagonal) の  $F5 \cdot CH_2Cl_2$  のメスバウアースペクトルの温度依存性

たが、六方晶系、斜方晶系、あるいは同定できなかったものに3分類された。メスバウアー分光でタイプ1とされたものの結晶形は例外なく六方晶系であった(図3の太線の長

方形)。タイプ2には六方晶系はなく斜方晶系(図3の二重線の長方形)と結晶形は同定できなかったものが2つ(\*, \*\*印)であった。六方晶系と斜方晶系の多形の分子内構造の違いは、3つの鉄イオンが正確に正三角形配置(六方晶系)であるか、わずかにずれているか(斜方晶系)かである。六方晶系であると、タイプ1の原子価揺動を示すことが、蒸気さらしで調製した溶媒和結晶においても明らかとなった。



(すべての結晶試料のメスバウアスペクトルの温度依存性、粉末 XRD (室温) が、実測された。)

図 3. 混合原子価鉄三核ペンタフルオロ錯体の多形溶媒和結晶のメスバウアー分光と XRD 結果の一覧図。太線の長方形は、メスバウアー分光でタイプ 1 に分類され、室温 - 粉末 XRD で六方晶系 (Hexagonal) であった試料である。二重線の長方形はタイプ 2 であり、室温 - 粉末 XRD で斜方晶系 (Orthorhombic) であったものである。タイプ 1、タイプ 2、\*、\*\*印に関しては本文を参照せよ。

#### 4. 参考文献

- [1]. Y. Sakai et al., *Hyp. Int.*, 205 (2012), 1
- [2]. S. Onaka et al., *Dalton Trans.*, 43 (2014), 6711
- [3]. 小木曾了ら、*2014 日本放射化学会年会*で口頭発表 (1B03、名古屋、2014.9)



# ピラジン誘導体を配位子とするスピントロクロスオーバー錯体

## Spin Crossover Coordination Compound with Pyrazine Derivatives

東邦大理<sup>1</sup>, 東邦大複合物性センター<sup>2</sup>

北澤孝史<sup>1,2</sup>, 岸田貴範<sup>1</sup>, 関谷円香<sup>1</sup>, 高橋正<sup>1,2</sup>

T. Kitazawa<sup>1,2</sup>, T. Kishida<sup>1</sup>, M. Sekiya<sup>1</sup>, and M. Takahashi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Toho University

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

### 1. はじめに

スピントロクロスオーバー挙動については、Fe<sup>2+</sup>錯体について多くの研究がなされ、配位高分子錯体についての研究も活発に行われている[1,2]。シアノ基は、単座配位子および両座配位子と挙動することができる。K<sub>2</sub>[Pd(CN)<sub>4</sub>]では、シアノ基は単座配位子（末端配位子）と挙動し平面4配位単核錯体である。ホフマン-ピリジン型スピントロクロスオーバー錯体 Fe(pyridine)<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub> (M = Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>)錯体では、シアノ基は架橋配位子として挙動し八面体6配位 Fe<sup>2+</sup>と四面体四配位 M を連結している。それゆえ

Fe(pyridine)<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub>は、2次元層状構造を形成している[3a]。さらに、pyrazineを用いた場合、pyrazineは架橋配位子としての挙動が可能となり3次元ホフマン-ピラジン型スピントロクロスオーバー錯体 Fe(pyrazine)M(CN)<sub>4</sub>を与えスピントロクロス温度は上昇する。この3次元配位高分子では、pyrazineは八面体6配位 Fe<sup>2+</sup>間を架橋している[3b]。

配位高分子をホスト骨格に有するホフマン型スピントロクロスオーバー化合物は、2次元および3次元ホストの構成金属イオン、ホスト面を支える配位子、空孔に包接されたゲスト分子などからなり、その磁気転移挙動がこれら構成要素の多様な組み合わせによって興味ある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で、めずらしい2次元構造を有する超分子スピントロクロスオーバー化合物 [Fe(pyridine)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>]を見出した[3a]。この化合物が低温において磁気転移を示すことをメスバウアー分光法および SQUID を用いて証明し、さらに、単結晶構造解析によって、磁気転移を2価の鉄イオンまわりの配位構造変化 (High Spin (HS) 状態((t<sub>2g</sub>)<sup>4</sup>(e<sub>g</sub>)<sup>2</sup>)と Low Spin (LS)の状態((t<sub>2g</sub>)<sup>6</sup>)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。最近ではこれらの研究に触発され、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[1-14]。すなわち、プロトタイプである  $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  は、多彩な構造展開が可能であり、その構造展開によりスピנקロスオーバー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ゲスト種を包接させ、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  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{M}(\text{CN})_4]n\text{Guest}$  系において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[6-14]。

また、3次元ホフマン型配位高分子を水素分子貯蔵に応用した研究例も報告されており、注目度が増して

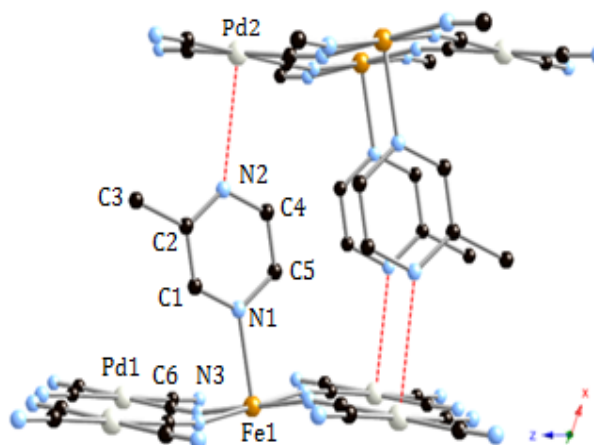


Figure 1 Crystal structure of  $\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

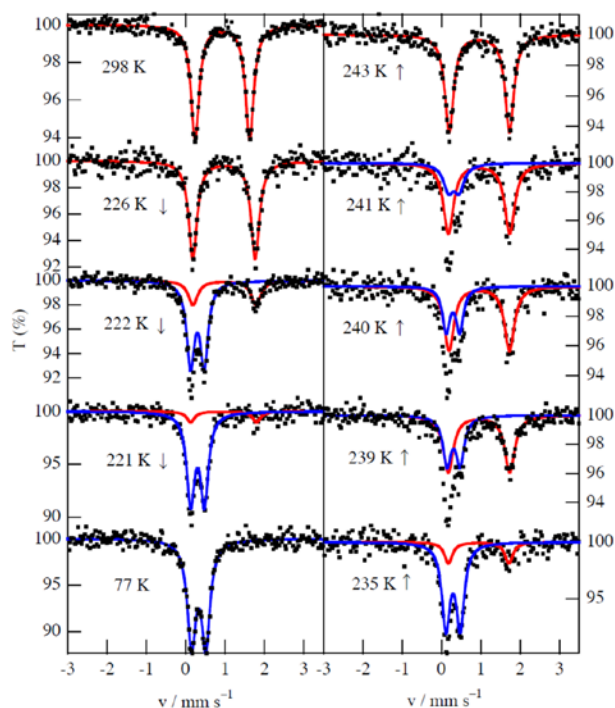


Figure 2  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra for  $\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

いる[15]。

今回、置換基を持つピラジン系配位子がどのようにスピントスオーバー挙動に影響を与えるかの観点から、架橋配位子として共同する可能性もあるが置換基の立体障害のため単座配位子と挙動する可能性がある 2-Methylpyrazine を用いて実験を行なった。予想外に、単座配位子と挙動している新規スピントスオーバー 2 次元錯体  $\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$  を得たので報告する。

## 2. 実験

$\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$  は、直接法では粉末結晶の合成を行った。蒸気拡散法、接触法では単結晶の合成を行った。中心金属としてモール塩を使用し、架橋配位子には平面 4 配位型  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  を使用した。また直接法と蒸気拡散法では緩衝溶液としてクエン酸と 1,3-Diaminopropane、pyrazine 系配位子として 2-Methylpyrazine を使用した。接触法では鉄の酸化防止剤としてアスコルビン酸を使用した。合成した錯体について、液体窒素下での色の変化を確認し、CHN 元素分析、IR 測定、熱重量分析を行い組成が正しい事を示した。 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法測定は、通常の方法で行った。

## 3. 結果および考察

$\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$  の結晶構造図を Figure 1 に示す。2-Methylpyrazine は、 $\text{Fe}^{2+}$  に対して、架橋配位子ではなく単座配位子として挙動しており 2 次元層状構造をとることがわかる。それにより組成における  $\text{Fe}^{2+}$  と 2-Methylpyrazine の比は 1:2 となっている。 $\text{Pd}(2)\text{-N}(2)$  の距離が室温で 3.120 Å であり、弱い相互作用があることが確認された。 $\text{Fe}(\text{2-Methylpyrazine})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$  のメスバウアースペクトルを Figure 2 に示す。高スピンサイトが低スピンサイトに転移していることが分かる。298 K では、ほぼ 100 % が高スピン状態で、77 K ではほぼ 100 % が低スピン状態であることが分かる。降温では 226 K 付近で高スピンから低スピンへのスピン転移が始まり、昇温では 235 K 付近で低スピンから高スピンへのスピン転移が始まっていることがわかる。また、約 20 K 程度のヒステリシスがあることがわかる。 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})$  のスピン転移温度より 40 K ほど高い。これは、 $\text{Pd}^{2+}$  を用いている点と 2-Methylpyrazine が弱く  $\text{Pd}^{2+}$  と相互作用し次元性を若干高めていることが関連しているかもしれない。

## 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, Mi. Takahashi, Ma. Takahashi, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, M., Takeda, *J. Radio. Nucl. Chem.* 239, 285(1999)
- [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. Gaspaer, 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
- [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] T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, Y. Kubota, A. Mishima, M. Ohba, H. Tanaka, K. Kato, J. Kim, J. A. Real, S. Kitagawa, M. Takata, *R.Soc.open sci.* 2, 150006(2015)  
<http://dx.doi.org/10.1098/rsos.150006>

# 不純物をドーブした酸化亜鉛における酸素空孔形成過程の酸素分圧依存性

## Oxygen Partial Pressure Dependence of Formation Process of Oxygen Vacancies in Zinc Oxide Doped with Al and In Impurities

一関高専<sup>1</sup>、金沢大理工<sup>2</sup>、京大原子炉<sup>3</sup>

小松田沙也加<sup>1</sup>、佐藤 渉<sup>2</sup>、大久保嘉高<sup>3</sup>

S. Komatsuda<sup>1</sup>, W. Sato<sup>2</sup>, and Y. Ohkubo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> National Institute of Technology, Ichinoseki College

<sup>2</sup> Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

<sup>3</sup> Research Reactor Institute, Kyoto Univ.

### 1. はじめに

酸化亜鉛(ZnO)は、地殻埋蔵量が多く低コストで安定供給が可能な物質である。既に様々な産業の分野において応用されている ZnO は、その広いバンドギャップ(3.37 eV)から透明電極材料としての利用も可能であるため、エレクトロニクス分野での応用が期待されている。ZnO はドナーとなる 13 族元素(In,Ga,Al)の不純物や試料調製時に形成される酸素空孔といった格子欠陥の存在により半導体物性が向上するといわれているため、ZnO 中の酸素空孔や不純物ドナーが果たす機能、局所構造、その熱的挙動について興味を持たれている。

そこで我々は、ZnO に <sup>111</sup>Cd(←<sup>111</sup>In)を導入し、これをプローブとして用いた γ線摂動角相関(TDPAC)法により ZnO の局在量子構造を研究している。本法では不純物ドナーの <sup>111</sup>In を親核とするプローブを採用することにより、半導体の希薄不純物位置での局所環境を直接調べることが可能である。先行研究において、<sup>111</sup>Cd(←<sup>111</sup>In)プローブに加え巨視量の不純物 Al(非 RI)を導入した ZnO(以下 Al-doped ZnO とする)について摂動角相関測定が行われ、不純物 Al と In はそれぞれの濃度が 100 ppm, 100 ppt と非常に希薄な条件下においても空気中での熱処理中に強い会合状態を形成するものの、真空中での熱処理によってその会合は解離し、In は単独で Zn の置換サイトを占有することが示された。またこの解離現象は、アルゴンガス気流中においても観測され、希薄酸素濃度条件下における熱処理中に ZnO 中に形成する酸素空孔により誘起される可能性が示唆された[1,2]。

一般に、電気伝導性などの半導体物性は格子欠陥に左右される。またその欠陥の存在状態は試料の物理的環境の変化に伴って変わるため、ZnO 中の酸素空孔や不純物の安定性に関する情報は、ZnO の応用面において重要となる。そこで本報告では酸素空孔形成に誘起される <sup>111</sup>Cd(←<sup>111</sup>In)プローブと不純物 Al の解離反応に着目し、異なる温度や時間、雰囲気条件下での熱処理により調製した Al-doped ZnO の摂動角相関スペクトルから、ZnO の酸素空孔形成過程について調べた結果を報告する。

### 2. 実験

はじめに真空中における Al-doped ZnO の酸素空孔形成過程について、熱処理時間依存性を調べた実

験について示す。Al の濃度が Zn の原子数に対し 100 ppm となるように  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  のエタノール溶液をそれぞれ調製し、そのエタノール溶液に ZnO 粉末を加えた。エタノールが完全に蒸発するまで加熱・攪拌して粉末試料を得た。得られた粉末試料を錠剤成型し、空气中 1273 K で 3 時間焼成し、100 ppm Al-doped ZnO のペレットを複数枚作成した。焼成後のペレットに、Zn の原子数に対し約 100 ppt の  $^{111}\text{In}$  塩酸溶液をそれぞれのペレットに滴下し、 $^{111}\text{In}$  を拡散させるため空气中 1373 K で 2 時間焼成した。得られた試料を粉碎し、それぞれ石英管に真空封入して 1123 K で 6000~90000 秒熱処理した。空气中での熱処理により得られた試料と、真空中、1123 K で 6000~90000 秒熱処理した後得られた試料についてそれぞれ室温で TDPAC 測定した。測定には  $\text{BaF}_2$  シンチレータによる 4 検出器法を採用した。

### 3. 結果と解析

Fig. 1 に得られた 100 ppm Al-doped ZnO の TDPAC スペクトルを一部示す。Fig. 1(a)は空气中での熱処理により得られた試料、Fig. 1(b)~(d)は真空中 1123 K で 6000~90000 秒熱処理した後に得られた試料の TDPAC スペクトルである。試料中に磁性原子が含まれていないため、スペクトルはプローブ核( $I=5/2$ )と核外場との電気四重極相互作用を反映する摂動パターンであると考え、軸対称な電場勾配を仮定して次式の時間微分摂動係数  $G_{22}(t)$  を用いて最小二乗法によるフィッティングを行った。

$$G_{22}(t) = S_{2,0} + \sum_{n=1}^3 S_{2,n} \exp\left(-\frac{1}{2} \delta^2 \omega_{Q_n}^2 t^2\right) \cos(\omega_{Q_n} t) \quad (1)$$

ここで  $\omega_Q$  は(2)式のとおりプローブ核位置での電場勾配テンソルの主軸成分  $V_{zz}$  に比例する。

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

Table 1 に TDPAC スペクトルの解析の結果得られたパラメータを示す。Fig. 1(a)について、フィッティングの結果得られた各パラメータの値は先行研究において得られた 100 ppm Al-doped ZnO の TDPAC スペクトルに見られる成分(以下 Component I と記す)のそれらと誤差範囲内で一致した。しかし Fig. 1(b)に見

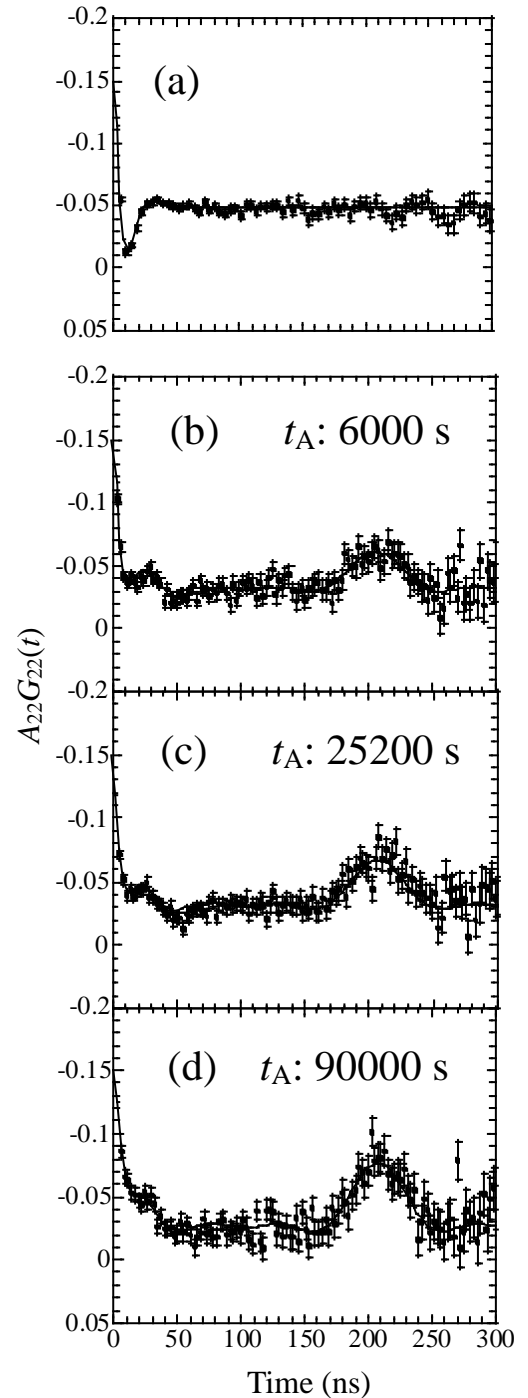


Fig. 1 TDPAC spectra of  $^{111}\text{Cd}$  ( $\leftarrow^{111}\text{In}$ ) embedded in 100 ppm Al-doped ZnO. The annealing time  $t_A$  are indicated.

られるように、真空中 1123 K で 6000 秒熱処理した後の試料の TDPAC スペクトルには、Component I の他に  $t = 200$  ns 周辺にピークを示す新たな振動成分が出現し、プローブ核位置での局所構造変化が見られた。この成分は解析の結果、非 RI の不純物を何も導入していない ZnO 中の Zn サイトを  $^{111}\text{In}$  が単独で置換した際に観測される振動成分(以下 Component II と記す)であることが分った。また Component II は真空中での熱処理時間が長くなるにつれてより顕著に現れ、真空中 1123K で 90000 秒熱処理された 100 ppm Al-doped ZnO の試料については 57%のプローブが ZnO の Zn の置換サイトを単独で占有することが示された。

Table 1 Parameter values obtained by least-squares fits on the TDPAC spectra of  $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$  in 100 ppm Al-doped ZnO.

Annealing time in vacuum (s)	Component	$V_{zz}$ ( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	$\delta$ (%)	Fraction (%)
— <sup>a)</sup>	I	8.0(13)	36(2)	89(2)
6000	I	8.6(14)	33(4)	60(3)
	II	1.7(3)	0	33(2)
25200	I	8.5(14)	31(5)	52(3)
	II	1.7(3)	0	40(2)
90000	I	8.3(14)	24(7)	34(3)
	II	1.7(3)	0	57(2)

a) As prepared in air.

Fig. 2 に真空中での熱処理時間に対する、Component I の成分比を示した。熱処理時間が長くなるにつれ、Component I が指数関数的に減少する傾向が見られる。Component I の減少は  $^{111}\text{In}$  が真空中での熱処理中に Al との会合を解離して Zn の置換サイトへ移動する反応によって生じるものであるが、これは  $^{111}\text{In}$  と Al の解離反応が単純な一次の速度則に従って進むことを示唆している。そこで Component I の成分比を用いて、以下の式(3)から 1123 K における解離反応の速度定数を  $6.0(6)\times 10^{-6}$  s<sup>-1</sup> と見積もった。

$$f_1(t) = f_1(0) e^{-kt}. \quad (3)$$

ここで  $t$  は熱処理時間、 $f_1(t)$  は熱処理時間  $t$  における Component I の成分比を表す。

上述の方法を用い  $^{111}\text{In}$  と Al の解離反応の速度定数について、その温度依存性を調べることで反応の活性化エネルギーを見積もることができる。そこで本研究では、真空中 873~1148 K でそれぞれ熱処理した後に得られた試料の TDPAC スペクトルについて解析し、同様の方法で各温度の速度定数を見積もった。真空中における解離反応の速度定数を温度の逆数に対してプロットした図が Fig. 3(a)である。また、以下のアレニウスの式を用いて最小二乗フィッティングを行い、真空中における解離反応の活性化エネルギー  $E_a$  を  $0.72(6)$  eV と見積もった。

$$k = v_0 \exp \left( \frac{-E_a}{k_B T} \right) \quad (4)$$

#### 4. 考察

先行研究において、不純物を何も導入していない ZnO や Al-doped ZnO に  $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$  プローブを導入した試料について摂動角相関測定が行われた [1-4]。その結果 ZnO については  $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$  プローブが Zn サイトを置換することにより単一の電場勾配 ( $V_{zz} = 1.7(3) \times 10^{21}$  [V/m<sup>2</sup>]) を示す摂動角相関スペクトルが得られた。しかし Al-doped ZnO については Al の導入により ZnO と異なる電場勾配を示す摂動角相関スペクトルが得られ、導入された不純物 Al とプローブは極微量ながらも空気中での焼成による熱拡散の過程で会合状態を形成することが分った。よって ZnO 中の不純物 Al と In の間には非常に強い親和力が働いていることが示唆された。またスペクトルから得られる電場勾配の値が大きな分布をもつことから(スペクトルの中心周波数  $\omega_Q$  は  $\delta = 36(2)\%$  の相対分布幅をもつ)、Al-doped ZnO 中のプローブ核周辺の Al は不規則な局所構造をとっていることがわかった。この不規則な局所構造については、極微量の Al 原子が凝集相を形成して粒界に析出している可能性が考えられる。Fig. 1(a)に見られる摂動角相関スペクトルは、先行研究において得られた Al-doped ZnO の摂動角相関スペクトルを再現し、空気中での試料調製過程において  $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$  プローブと Al は強い会合状態を形成して存在していることが示された。しかし Fig. 1(b)より、プローブと Al が会合している際に観測される成分が減少し、代わりにプローブが単独で ZnO の Zn サイトを占有している際に観測される成分が出現したことから  $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$  プローブと Al の強い会合状態は真空中、1123 K での熱処理において解離し、 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$  は ZnO の Zn サイトへ移

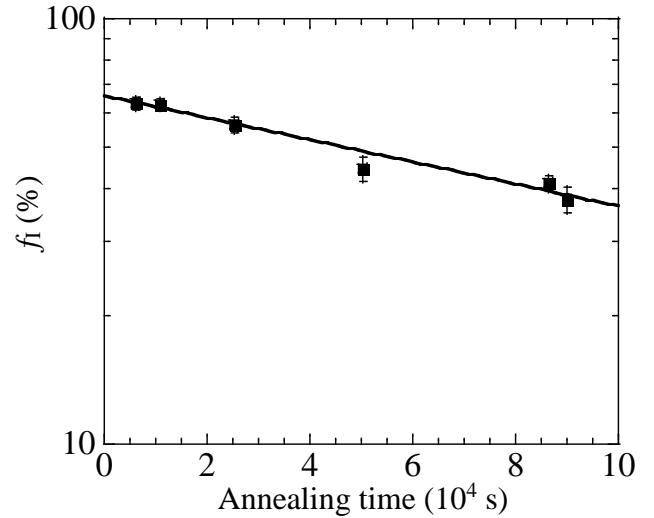


Fig. 2 Fractions of Component I as functions of annealing time. The data were fitted with Eq. (3).

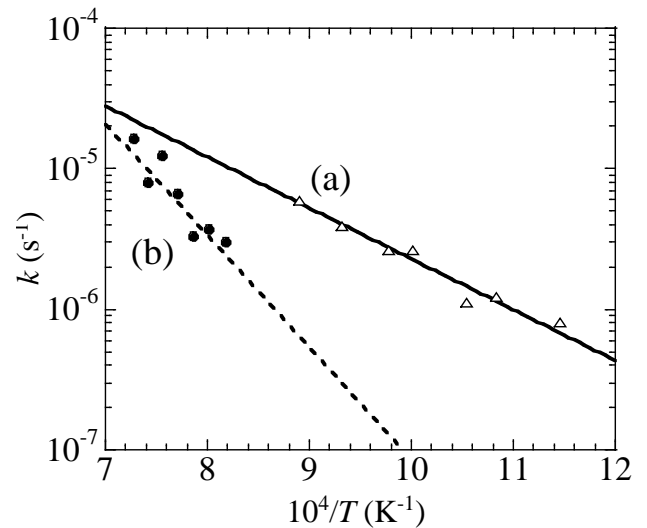


Fig. 3 Temperature dependence of the rate constants,  $k$  observed for the samples annealed (a) in vacuum and (b) in argon gas. An Arrhenius-type equation, Eq. (4), is used for the fit.

動し始めたことを示唆している。またその過程は Fig. 1(d)に示すとおり熱処理時間に依存して促進されることが分った。以上の結果から、ZnO 中に不純物として導入された In と Al は空気中での熱処理によって相互作用し、強い会合状態を形成するものの、真空中での熱処理によってその会合は解離し、In は単独で Zn の置換サイトを占有することが示された。これは不純物の占有サイトが雰囲気依存することを示すものである。

真空中での熱処理によって生じる In と Al の解離の要因は、酸素濃度が希薄な条件下における試料の熱処理が原因であると推測される。一般に酸化物は酸素濃度が希薄な条件下で熱処理されると、試料内部に酸素空孔が生じやすくなる。特にその現象はバルクの酸素に比べ粒界の酸素において顕著であるといわれているため、粒界で不規則な構造を形成していると考えられる Al とその Al と会合している In に隣接する酸素位置に空孔が生じ、電荷の不均衡により局所的に陽イオンが過剰になると推測される[5,6]。そして陽イオン同士のクーロン反発力により、 $^{111}\text{In}$  がより安定に存在可能な ZnO の Zn サイトへ移動すると考えられる。これについて、真空中での熱処理と同様に、酸素濃度が希薄となる不活性ガス(アルゴンガス)気流中で同様の実験をさらに行い、不純物 In と Al の解離が観測されるか確認したところ、真空中と同様の現象が確認された。よって ZnO 中の不純物 Al と In の解離は、希薄な酸素濃度条件下における試料の熱処理によって生じる酸素空孔に誘起されると考えられる。以上の考察から Fig. 3(a)より決定した活性化エネルギー $E_a$ の値 0.72 (6) eV は真空中での ZnO の粒界における酸素空孔形成エネルギーに対応していると考えられる。この値は理論計算によって算出された ZnO 中のバルクの酸素についての酸素空孔形成エネルギー $E_a = 0.8 \text{ eV}$ [7],  $E_a = 1.0 \text{ eV}$ [8]の値と近い値を示している。

酸素空孔形成過程は一般に試料の熱処理時の酸素分圧に依存すると予想されており、それが試料の電気伝導性を制御する原因であると示唆されている。そこで本研究では、酸素分圧による酸素空孔形成エネルギーの変化を調べるため、真空中(0.02 Pa)よりも大きな酸素分圧条件であるアルゴンガス気流中(1 Pa)において、同様の手法により酸素空孔形成エネルギーを見積もったところ、Fig. 3(b)に示す結果が得られた。また酸素空孔形成エネルギーは 1.58(8) eV と見積もられた。この結果は、真空中に比べ酸素分圧が大きいアルゴンガス気流中において、ZnO の酸素空孔形成過程が抑制されることを示し、ZnO の酸素空孔形成過程が熱処理時の酸素分圧に影響されることを示唆している。

#### 4. まとめ

本稿では真空中やアルゴンガス気流中で異なる時間、温度条件で熱処理された Al-doped ZnO について  $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ プローブを用いて TDPAC 測定し不純物 Al と In の解離反応を観測した結果から、ZnO の酸素空孔形成過程について議論した。その結果、真空中、1123 K で異なる時間熱処理された Al-doped ZnO の TDPAC スペクトルの解析により得られた成分比の熱処理時間依存性から、1123 K における不純物 Al と In の解離反応の速度定数を  $6.0(6)\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ と見積もった。さらに同様の手法を用いて得られた速度定数の温度依存性から、真空中における解離反応の活性化エネルギーを 0.72(6) eV と見積もった。Al と In の解離は試料の酸素空孔形成に誘起される現象であると考えられ、この値は酸素空孔形成エネルギーであるとみなされた。この事実は理論計算により算出された ZnO の真空中における酸素空孔形成エネルギー 0.8 eV や 1.0 eV の値と非常に近い値を示していることから示唆された[9]。次に、同様の手法により真空中よりも酸素分圧が大きいアルゴンガス気流中において ZnO の酸素空孔形



成エネルギーを調べたところ、酸素空孔形成エネルギーは 1.58(8) eV となった。この結果はより酸素分圧が大きいアルゴンガス気流中において、ZnO の酸素空孔形成過程が抑制されることを示し、ZnO の酸素空孔形成過程が熱処理時の酸素分圧条件に影響されることを示唆している。ZnO の酸素空孔形成のエネルギーを実験的に見積もる手段は少なく、上記の結果は不純物をプローブとする摂動角相関法によって初めて得られた観測情報であるといえる。

#### 【参考文献】

- [1] S. Komatsuda *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 095001 (2011).
- [2] S. Komatsuda *et al.* J. Radioanal. Nucl. Chem. **303**, 1249 (2015).
- [3] H. Wolf *et al.* Mater. Sci. Forum **10-12**, 863 (1986).
- [4] W. Sato *et al.* Phys. Rev. B **78**, 012107 (2008).
- [5] G. J. Fang *et al.* Phys. Status Solidi (a) **193**, 139 (2002).
- [6] W. Körner *et al.* Phys. Rev. B (a) **81**, 085324 (2010).
- [7] S. Lany *et al.* Phys. Rev. Lett., **98**, 045501 (2007).
- [8] F. Oba *et al.* Phys. Rev. B, **77**, 245202 (2008).
- [9] S. Komatsuda *et al.* J. Appl. Phys. **116**, 183502 (2014)

# クローバー検出器を用いた $^{156}\text{Nd}$ の崩壊核データ測定

## Measurements of Nuclear Decay Data of $^{156}\text{Nd}$ Using a Clover Detector

名大院工<sup>1</sup>、名大 RI センター<sup>2</sup>、徳島大院医歯薬<sup>3</sup>、京大原子炉<sup>4</sup>

茶屋隆盛<sup>1</sup>、小島康明<sup>2</sup>、柴田理尋<sup>2</sup>、林裕晃<sup>3</sup>、谷口秋洋<sup>4</sup>

R. Chaya<sup>1</sup>, Y. Kojima<sup>2</sup>, M. Shibata<sup>2</sup>, H. Hayashi<sup>3</sup>, and A. Taniguchi<sup>4</sup>

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

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

<sup>3</sup>Institute of Biomedical Science, Tokushima University Graduate School

<sup>4</sup>Research Reactor Institute, Kyoto University

### 1. はじめに

質量数 150 近傍の中性子過剰核の崩壊核データ・核構造は、核分裂収率が小さいため十分に調べられていない。その中でも、陽子数と中性子数が共に奇数である奇奇核については、残留相互作用が複雑になるため理論的な解明が進んでおらず、実験データも少ない。しかし、この領域では、奇奇核にアイソマーがあることが報告されており、それをもとに Nilsson 軌道の系統的な解釈がなされている。Shibata らは  $^{156}\text{Nd}$  の崩壊に伴う内部転換電子の測定から  $^{156}\text{Pm}$  に親核と同程度の半減期を持つ 150.3 keV のアイソマーを確認し、K および L 内部転換係数から基底状態への遷移の多重極度を M3 と決定した[1]。さらに、近傍の奇核の系統性と Gallagher-Moszkowski の経験則[2]から、スピン・パリティおよび Nilsson 配位を基底状態は  $4\{\pi 5/2-[532]+v 3/2+[651]\}$ 、励起状態は  $1\{\pi 5/2-[532]-v 3/2+[651]\}$  であると推定した[1]。Sood らは、この領域の奇奇核に対して 2 準粒子の回転子+粒子モデルを適用して理論研究を進めており、Shibata らが報告した 30 本の  $\gamma$  線強度とエネルギー情報をもとに崩壊図式を提案した[3]。しかし、その崩壊図式は  $^{156}\text{Nd}$  の崩壊エネルギー ( $Q_\beta$ ) 3690 keV に対して、544 keV までの励起準位を決定するにとどまっており、Suematsu が提案した崩壊図式[4]と大きく異なっていた。また、Suematsu の提案した崩壊図式も 1611.0 keV までしか励起準位を同定できていない。高エネルギーの励起準位を見落とした場合、 $\beta$  分岐比を励起準位の  $\gamma$  線の強度の差から求める際に、その分の  $\beta$  分岐比を大きく見積もってしまうという問題がある。その結果、 $\log\text{-ft}$  値にもとづくスピン・パリティを誤って推定してしまう可能性がある。

当研究グループでは当該領域の核分光研究を行なっている。過去の研究では、高立体角・大体積のクローバー検出器を用いて、 $Q_\beta$  が 5366 keV の  $^{147}\text{La}$  について、励起準位を 3568 keV まで同定した[5]。本研究では、このクローバー検出器を用いて  $^{156}\text{Nd}$  の崩壊  $\gamma$  線を測定することで、高エネルギーの励起準位の同定および  $\gamma$  線強度を決定し、詳細な崩壊図式の作成を目的とした。本報告書では、励起準位の同定およびコインシデンス測定を用いた  $\gamma$  線の多重極度の同定について報告する。

## 2. 実験

### 2-1. クローバー検出器

本研究室が所持しているクローバー検出器の特徴は 4 つのゲルマニウム結晶が 4 つ葉のクローバーのように配置されており、その中心に貫通孔があることである。クローバー検出器内の結晶の概略図を Fig.1 に示す。各結晶の大きさは直径 80 mm、長さ 90 mm であり、貫通孔の直径は 15 mm である。貫通孔の内壁は厚さ 0.4 mm のアルミニウムで作られている。この貫通孔の中心に線源を設置することで 98% の高立体角で測定することができる。

クローバー検出器の 4 つの各結晶から、それぞれ独立してエネルギー信号が出力され、アンプで増幅された後、VME ベースのデータ収集系で記録される。このとき得られるリストデータには、検出器の識別情報、エネルギー情報および時間情報が含まれている。これらの情報をもとにして、ソーティングすることで singles スペクトルと add-back スペクトルが得られる。ここで、singles スペクトルとは、4 つの各結晶に対応する 4 個のスペクトルを作成し、それらを足しあわせて 1 個のスペクトルにしたものである。add-back スペクトルは、2 つ以上の結晶に同時入射したときの各々のエネルギーをイベント毎に足しあわせて 1 つの信号と見なし、1 個のスペクトルにしたものである。

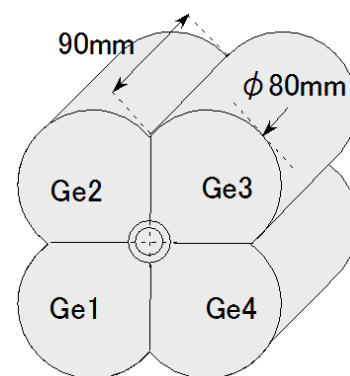


Fig.1. A schematic drawing of Ge crystals of the clover detector.

### 2-2. オンライン実験

本研究の対象である  $^{156}\text{Nd}$  は京都大学原子炉実験所の研究用原子炉に設置されたオンライン同位体分離装置(KUR-ISOL)を用いて  $^{235}\text{U}$  の核分裂生成物から分離して得た。93%に濃縮した 50 mg の  $\text{UF}_4$  をターゲットとし、熱出力 1 MW で熱中性子を照射した。このときに生成した核分裂生成物をヘリウム、窒素、酸素の混合ガスジェットで搬送し、表面電離型イオン源によってイオン化したのち、30 kV の電圧で加速させ質量分離した。

取り出した  $^{156}\text{Nd}$  をマイラーテープに打ち込んで捕集し、貫通孔の中心に周期的に移動させて崩壊に伴う  $\gamma$  線を測定した。捕集と測定は 10 秒のサイクルで行い、計 17.5 時間計測した。貫通孔内では、 $\beta$  線吸収板としてプラスチック板でマイラーテープを挟み込んだ。検出器には、厚さ 10 cm の鉛と中性子を止めるための厚さ 5 cm のホウ素入りポリエチレンを用いて遮蔽した。測定時の計数率は、パイルアップを抑えるために結晶 1 個あたり 2 kcps 程度に留めた。

## 3. 解析方法および結果

今回の測定から、崩壊に伴う  $\gamma$  線の同定、コインシデンス関係、内部転換係数と多重極度の同定を行なった。得られた  $\gamma$  線スペクトルを Fig.2 に示す。このスペクトルには、娘核である  $^{156}\text{Pm}$  からの  $\gamma$  線も含まれている。 $^{156}\text{Nd}$  からの  $\gamma$  線を判別するために 2 種類の方法で解析した。1 つ目は SMS (Spectrum Multi Scaling) 解析を利用して半減期を求める方法である。10 秒のテープサイクルを 1 秒ずつに分割し、10 個のスペクトルを作成した。10 個のスペクトルのそれぞれから  $\gamma$  線のピークカウ

ントを求めることで、Fig.3 のような崩壊曲線を得た。539.2 および 1217.8 keV の $\gamma$ 線は強度が強いが、文献[4]では報告されていない $\gamma$ 線であり、その崩壊曲線から今回はじめて $^{156}\text{Nd}$  の崩壊に伴う $\gamma$ 線であることがわかった。一方、娘核の $\gamma$ 線は 1147.8 keV[6]に示すように明らかに異なる崩壊曲線を示すので区別できる。強度が弱い $\gamma$ 線については、5 秒ずつに分割し、2 点とって $^{156}\text{Nd}$  の崩壊に伴う $\gamma$ 線であるかどうかを判断した。

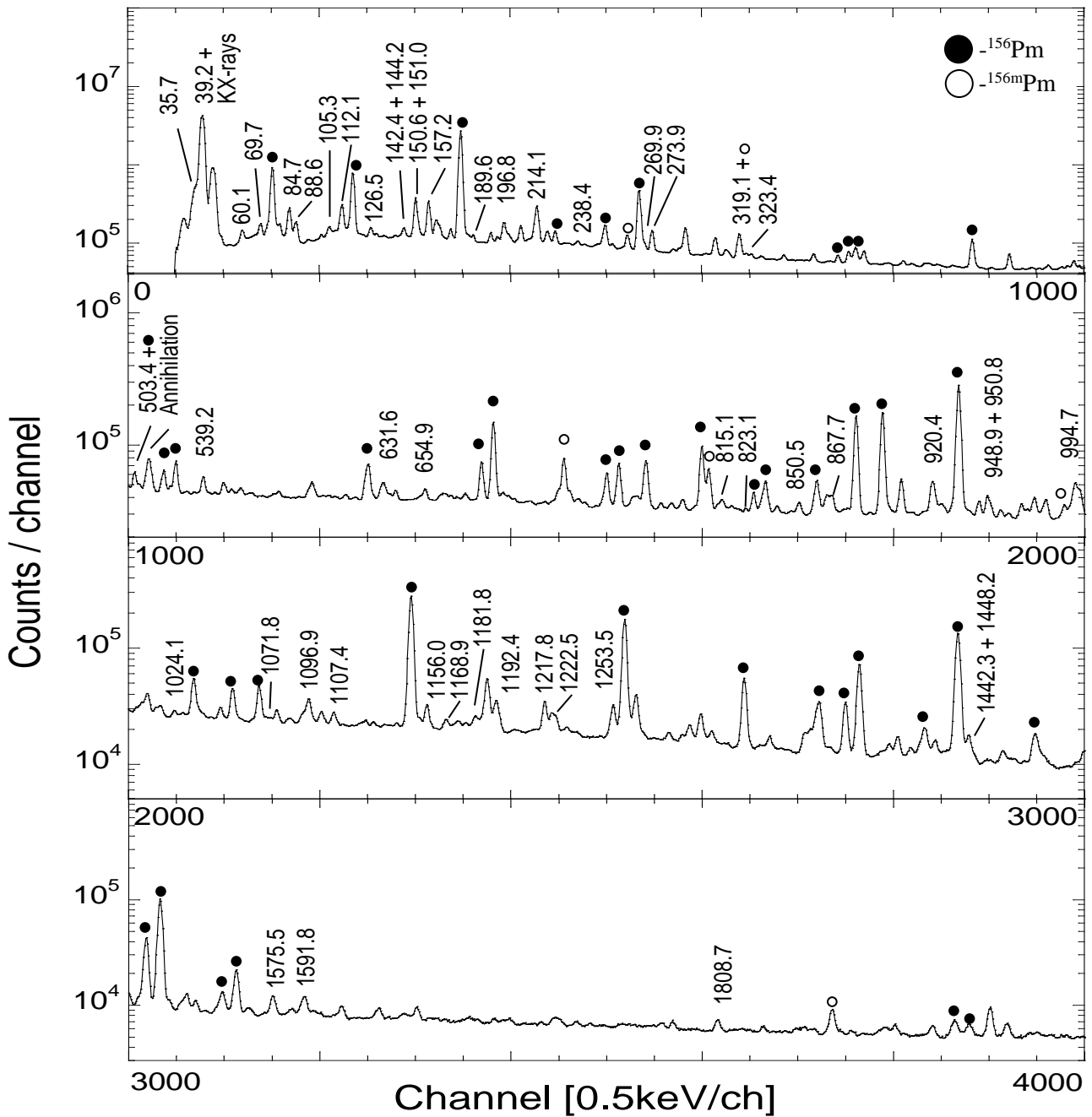


Fig.2. Measured  $\gamma$ -ray singles spectrum. The  $\gamma$ -rays due to the decay of  $^{156}\text{Pm}$  and  $^{156\text{m}}\text{Pm}$  are indicated by closed circles and opened circles, respectively.

2つ目の方法は崩壊に伴って放出される特性X線とのコインシデンス関係を利用する方法である。クローバー検出器には結晶が4つあるので、そのうちの1つをX線検出器、残りの3つをγ線検出器としてコインシデンス関係を解析した。この検出器の分解能ではPmとSmの特性X線を分離することはできないが、相当するX線のピークの低エネルギー側をPmのK<sub>α</sub>X線、高エネルギー側をSmのK<sub>α</sub>X線とみなすことはできる。そのときのコインシデンススペクトルと、その差分スペクトルをFig.4に示す。2つのX線とのコインシデンススペクトルには、共通して現れるピークも存在するが、差分スペクトルを用いた解析により、<sup>156</sup>Nd由来の269.9, 273.9, 284.8, 288.8および319.1 keVのγ線を明確に同定することができた。

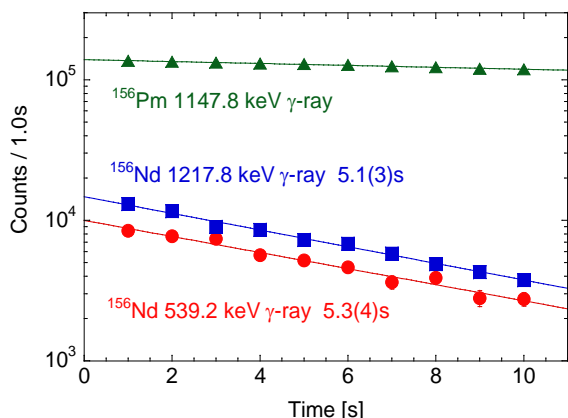


Fig.3. Decay curves of the 1147.8, 1217.8 and 539.2 keV γ-rays.

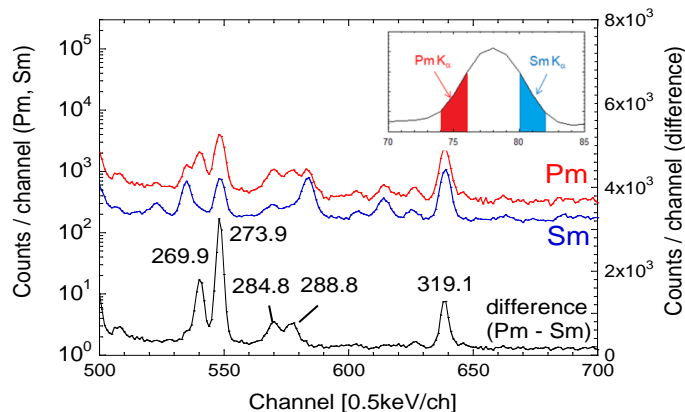


Fig.4. Spectra gated by K<sub>α</sub>X-rays of Pm and Sm, respectively. The inset shows singles spectrum around the K<sub>α</sub>X-ray peak.

次に、γ線のコインシデンス関係の解析と励起準位の同定(エネルギーサムγ線分光法)を行なった。add-back スペクトルでは、励起準位に対応するサムピークが singles スペクトルよりも強調されるので、その2つのスペクトルを比較することで、励起準位の候補を決定することができる。それにより、31個の励起準位を同定した。その中で最も高い励起準位のエネルギーは1893.4 keVだった。励起準位の候補を決定した後、その励起準位のカスケード関係を決定するために、add-back スペクトルに現れたサムピークがどのγ線のエネルギー和に対応しているかを解析した。Fig.5に1611.0 keVのサムピークの例を示す。このスペクトル中のピークは、γ-γコインシデンス関係にあり、エネルギーの和が1611.0 keVに対応している。Fig.5より、539.2 keVと1071.8 keVのカスケード関係を新たに確認した。また、Suematsuが提案した崩壊図式[4]では162.8 keVと1448.2 keV、168.7 keVと1442.3 keVの2つのカスケード関係が同定されているが、それらと一致していることを確認した。他の励起準位に対して同じ解析をし、最終的に82本のγ線を同定した。今回の解析をもとに作成した仮の崩壊図式をFig.6に示す。

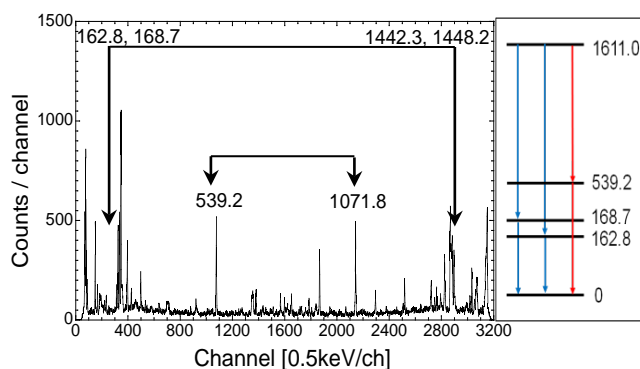


Fig.5. Spectrum gated by the 1611.0 keV sum peak. Each pair of peaks indicates cascade γ-rays de-exciting from the 1611.0 keV level.

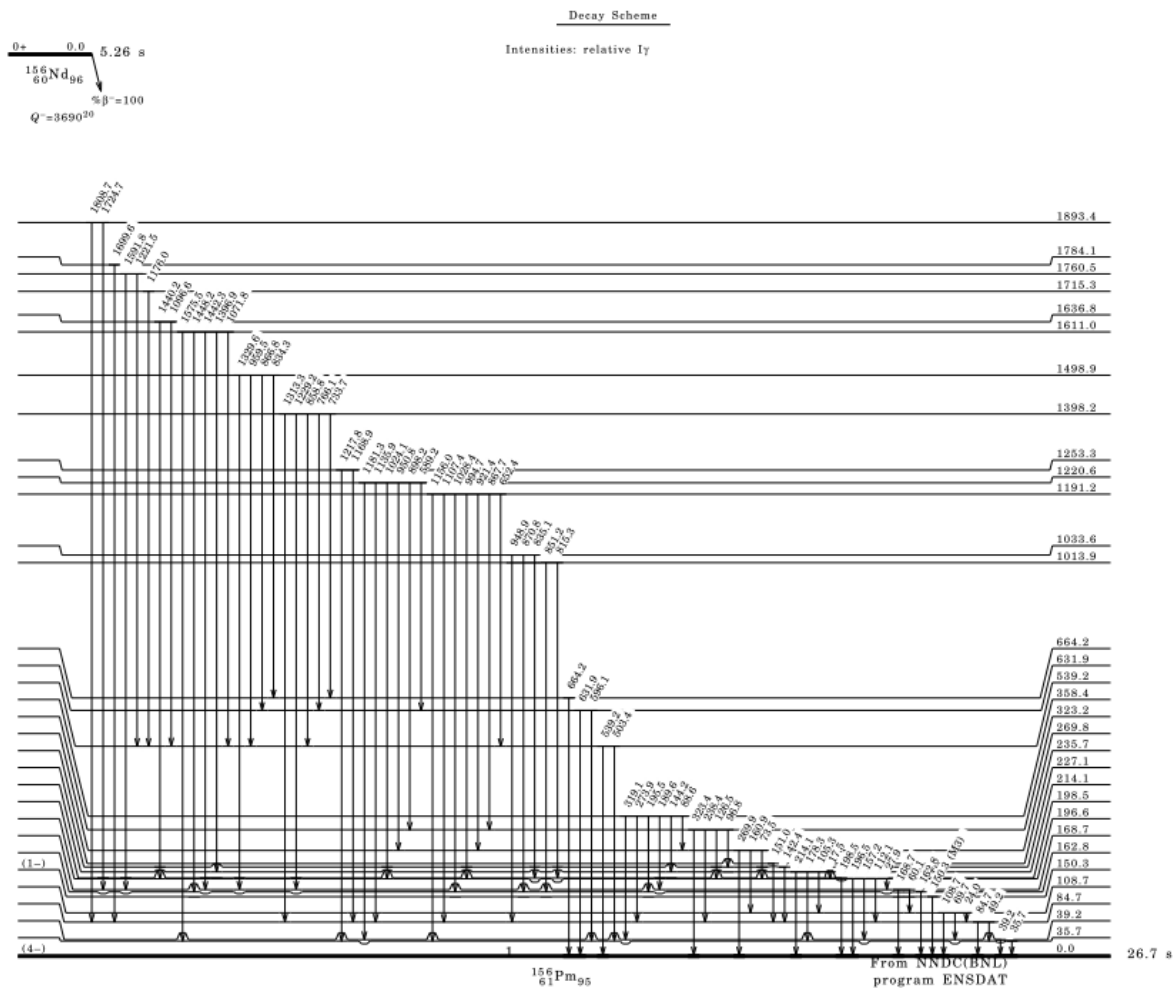


Fig.6. Preliminary decay scheme of  $^{156}\text{Nd}$

最後に、3重コインシデンス関係から K 内部転換係数を求め、 $\gamma$ 線の多重極度を推定した。 $^{156}\text{Pm}$ には、励起準位 358.4 keV から基底状態の間に、273.9 keV $\rightarrow$ 49.2 keV $\rightarrow$ 35.7 keV の3段カスケードがあることが今回の研究で判明している。この内の 273.9 keV と 35.7 keV の2本の $\gamma$ 線にゲートをかけることで 49.2 keV の遷移のみを取り出すことができる。そのときのスペクトルを Fig.7 に示す。このスペクトルから求められる KX 線と 49.2 keV のピークカウントより以下の式で K 内部転換係数 $\alpha_K$ を求めた。

$$\alpha_K = \frac{\left(\frac{C_\alpha}{\varepsilon_\alpha} + \frac{C_\beta}{\varepsilon_\beta}\right) / \omega_K}{\frac{C_{49}}{\varepsilon_{49}}} \quad (1)$$

ここで、C はピークカウント、 $\varepsilon$  は検出効率、 $\omega_K$  は蛍光収率を表している。同様の方法で、7本の $\gamma$ 線について、K 内部転換係数を求めた。この方法で求めた値と理論値[7]を比較し、多重極度を推定した。比較したグラフを Fig.8 に示す。この結果から、49.2, 60.1, 105.3 および 112.1 keV を E1、73.5, 88.6 および 144.2 keV を M1/E2 と推定した。

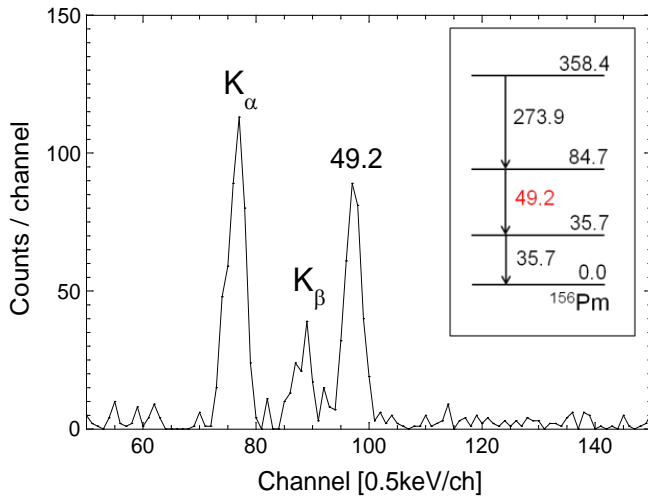


Fig.7. Spectrum gated on the 35.7 and 273.9 keV  $\gamma$ -rays.

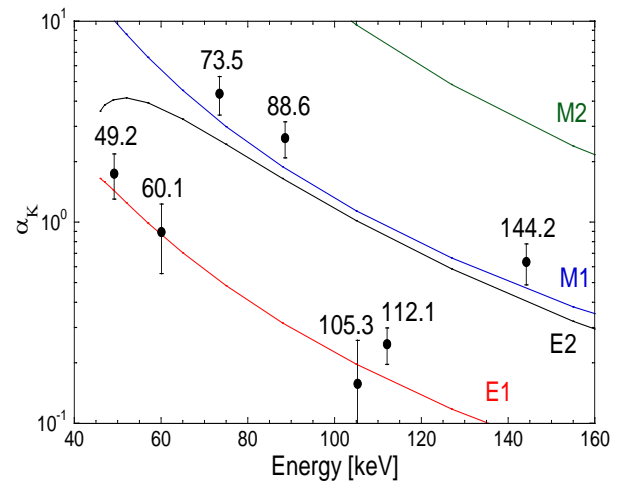


Fig.8. A comparison of experimental K-internal conversion coefficients and the theoretical values[7].

#### 4. まとめ

クローバー検出器を用いて  $^{156}\text{Nd}$  の崩壊 $\gamma$ 線を測定した。今回の研究で、娘核である  $^{156}\text{Pm}$  の励起準位を  $Q_{\beta}$  のほぼ半分に相当する 1893.4 keV まで決定した。31 個の励起準位についてカスケード関係を決定し、82 本の $\gamma$ 線を同定した。3 重コインシデンスより、7 本の $\gamma$ 線について K 内部転換係数を求め、多重極度を推定した。

今後は、singles モードおよび add-back モードの検出効率を決めて、 $\gamma$ 線強度を決定する。このとき、今回決定した崩壊図式にもとづいて、コインシデンスサムの補正を行う必要がある。また、 $\gamma$ 線強度にもとづいて、 $\beta$ 分岐比、log-ft 値を決定して励起準位のスピン・パリティを同定し、より詳しい崩壊図式を提案する。

#### 参考文献

- [1] M. Shibata *et al.*, Eur. Phys. J. A31, 171 (2007).
- [2] C. J. Gallagher *et al.*, Phys. Rev.,111, 1282 (1958).
- [3] P. C. Sood *et al.*, Eur. Phys. J. A48, 136 (2012).
- [4] O. Suematsu, Ms. thesis, Graduate School of Engineering, Nagoya University (2005).
- [5] Y. Shima *et al.*, Nucl. Data Sheets,120, 30 (2014).
- [6] M. Hellström *et al.*, Phys. Rev. C41, 2325 (1990).
- [7] I. M. Band *et al.*, At. Data and Nucl. Data Tables 81, 1 (2002).

# KISSを用いた核分光実験

## Nuclear Spectroscopy Using KISS

KEK<sup>1</sup>、IBS<sup>2</sup>、筑波大<sup>3</sup>、東大CNS<sup>4</sup>、ソウル国立大<sup>5</sup>、理研<sup>6</sup>、ルーヴァン・カトリック大<sup>7</sup>  
平山賀一<sup>1</sup>、宮武宇也<sup>1</sup>、渡辺裕<sup>1</sup>、H. S. Jung<sup>1</sup>、小柳津充広<sup>1</sup>、垣口豊<sup>1</sup>、和田道治<sup>1</sup>、石山博恒<sup>2</sup>、鄭淳  
讚<sup>2</sup>、向井もも<sup>3</sup>、木村創大<sup>3</sup>、今井伸明<sup>4</sup>、Y. H. Kim<sup>5</sup>、園田哲<sup>6</sup>、P. Van Duppen<sup>7</sup>、Yu. Kudryavtsev<sup>7</sup>、  
M. Huyse<sup>7</sup>

Y. Hirayama<sup>1</sup>, H. Miyatake<sup>1</sup>, Y.X. Watanabe<sup>1</sup>, H.S. Jung<sup>1</sup>, M. Oyaizu<sup>1</sup>, Y. Kakiguchi<sup>1</sup>, M. Wada<sup>1</sup>,  
H. Ishiyama<sup>2</sup>, S.C. Jeong<sup>2</sup>, M. Mukai<sup>3</sup>, S. Kimura<sup>3</sup>, N. Imai<sup>4</sup>, Y.H. Kim<sup>5</sup>, T. Sonoda<sup>6</sup>, P. Van Duppen<sup>7</sup>,  
Yu. Kudryavtsev<sup>7</sup>, and M. Huyse<sup>7</sup>

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

<sup>2</sup>Rare Isotope Science Project (RISP), Institute of Basic Science (IBS)

<sup>3</sup>University of Tsukuba

<sup>4</sup>Center of Nuclear Study, The University of Tokyo

<sup>5</sup>Soul National University

<sup>6</sup>RIKEN Nishina Center

<sup>7</sup>KU Leuven

### 1. はじめに

KEKの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、中性子魔法数 $N=126$ 近傍の中性子過剰核のベータ崩壊核分光および原子質量測定を展開を目指して、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。2015年度からKEK、理研、東大CNSで実験課題審査会を共同開催し、2016年度から本格的にKISSの共同利用を開始する。KISSの研究目的、装置の概要と現状、今後の予定について報告する。

### 2. 研究目的

鉄よりも重い元素の半数は早い中性子捕獲過程( $r$ 過程)により生成されたと考えられている[1]。しかしながら、金・白金などの重元素合成が起こる天体環境は未だ特定されておらず、その解明は非常に重要な問題として認識されている。候補となる天体環境は、超新星爆発や中性子星連星の合体が考えられているが、正確な原子核物理量が無いために決め手に欠けている。太陽系の  $r$  過程元素存在比パターンには3つのピークがあり、中性子魔法数 $N=50, 82$ の原子核(滞留核と呼ばれている)が関与する2つのピークについては、ベータ崩壊寿命・質量を測定することで元素合成に関与する天体環境を明らかにできた[2]。最後に残された中性子魔法数 $N=126$ が関与する第三ピークの天体環境を明らかにするためにベータ崩壊寿命と原子質量を測定する。



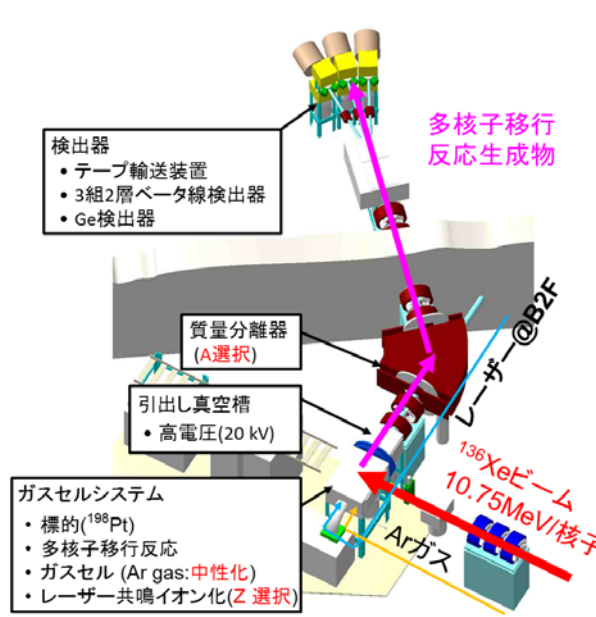
この領域の中性子過剰核を生成・分離することが非常に困難であるため、これまで原子核研究が進んでいなかった。我々はこの領域の中性子過剰核を生成する原子核反応として、現在の世界中の主要な短寿命核施設で採用されている $^{238}\text{U}$ による入射核破碎反応より生成断面積が6桁程度大きいと期待できる多核子移行反応[3]を利用する。原子核反応では一度にたくさんの核種が生成される。その中から希少原子核反応で生成される中性子魔法数 $N=126$ 近傍核(以下、 $N=126$ 核)を高効率・高純度で選択するために、アルゴンガス中でのレーザー共鳴イオン化(原子番号選択)と質量分離器(質量数選択)を組み合わせた元素選択型質量分離器KISS[4]を開発し、理化学研究所の仁科加速器研究センターに設置した。第三ピークを形成する天体環境を目指して、多核子移行反応とKISSを用いて $N=126$ 核の原子核物理量を測定する[5]。

### 3. 元素選択型質量分離器KISS

図1はKISSの概略図である(詳細は文献[4]参照)。KISSはアルゴンガスセルシステム、質量分離器、検出器および地下に設置された元素選択用レーザーから成る。理研のリングサイクロトロンで加速された $^{136}\text{Xe}$ ビーム(ビームエネルギー:  $10.75\text{MeV}/\text{核子}$ 、ビーム強度:  $20\text{ p n A}$ )をアルゴンガスセル内に設置した $^{198}\text{Pt}$ 標的( $6\text{ mg}/\text{cm}^2$ )に照射し、多核子移行反応生成物(以下、TLF)を生成する。

本研究を遂行するに当たりTLFの生成断面積を測定することは非常に重要な課題である。我々は、フランスのGANIL研究所にあるVAMOSスペクトロメータを用いてTLFの生成断面積を評価し、生成断面積計算コード

GRAZINGの予測よりも2倍以上大きいことを確かめ、多核子移行反応を用いた本研究の遂行が可能であることを実証した[6]。



KISS.Fig. 1 : Layout of KISS constructed in

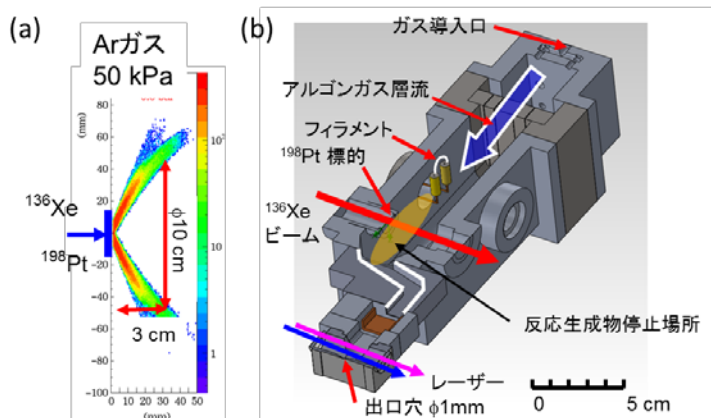


Fig. 2 : (a) cross sectional view of TLF stopping distribution in argon gas with 50 kPa. (b) schematic view of KISS gas cell.

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化で物理量を測定するために隣接した実験室に構築した検出器系まで輸送される。

2011年から設置を開始し、2012年からオフライン試験でレーザーイオン化された原子を引出しKISSの性能試験を開始した。その後、加速器を用いたオンライン試験を行い、KISSの性能確認、性能向上を図っている。

#### 4. KISSの現状と今後の開発予定

$^{136}\text{Xe}$ ビームと $^{198}\text{Pt}$ 標的による原子核反応を利用して、ガスセル内に放出される安定核の弾性散乱 $^{198}\text{Pt}$ および短寿命核 $^{199}\text{Pt}$ と $^{196}\text{Ir}$ をレーザー共鳴イオン化し、引出すことに成功した。安定核 $^{198}\text{Pt}^+$ イオンでKISSガスセルの性能を調べた結果、引出し効率0.15%、ビーム純度99%以上、引出し時間350ミリ秒であった。図3に短寿命核 $^{199}\text{Pt}^+$ と $^{196}\text{Ir}^+$ のベータ崩壊寿命測定結果を示す。誤差の範囲内で文献値[8]と一致していることを確認した。この結果から、引出し効率は期待した値よりも一桁小さいが、中性子魔法数 $N=126$ のベータ崩壊寿命測定を行えることを確認できた。

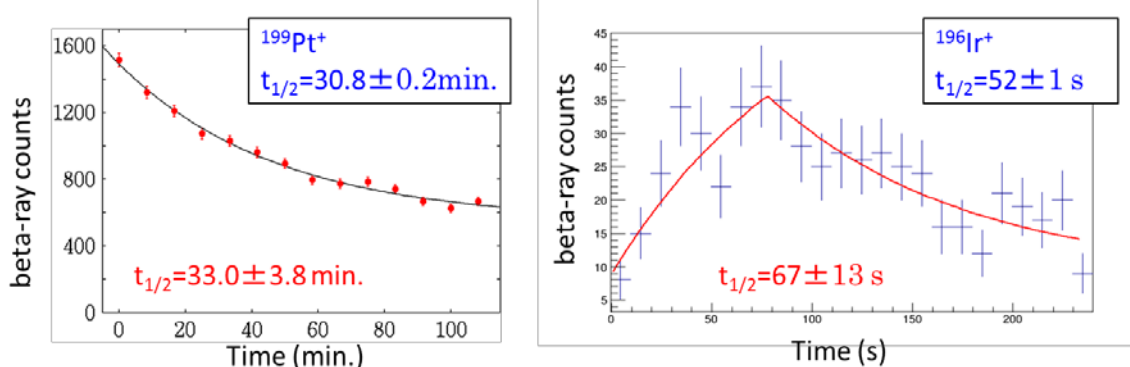


Fig. 3 :  $\beta$ -decay lifetime measurements of  $^{199}\text{Pt}$  and  $^{196}\text{Ir}$  extracted from

レーザー共鳴イオン化時にレーザー波長を走査することで、原子の超微細構造を知ることができ、この情報から原子核の電磁気モーメントを測定することができる。また共鳴波長のピーク値の同位体シフトを測定することで、原子核の荷電半径の情報を得ることができる。KISSではこのようなレーザー核分光も展開していく予定である。

更に中性子過剰核の寿命測定を行うためには、短寿命核の生成量の増大と検出器のバックグラウンドレベルの抑制が必要となる。加速器から最大ビーム強度250 pAまで利用できるが、

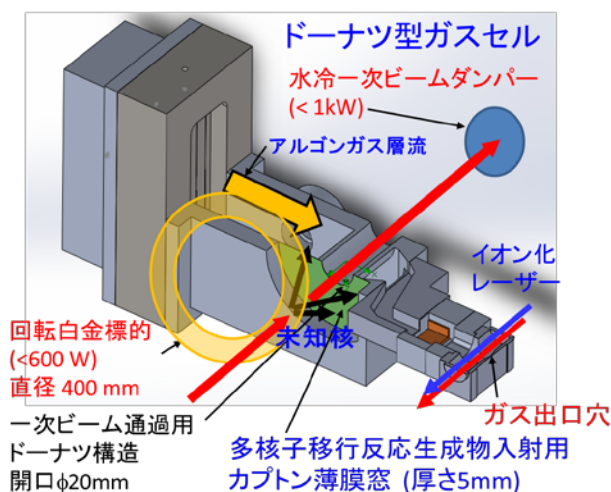


Fig. 4 : Doughnut-type gas cell for the use of intense primary beam.

ガスセルの一次ビーム入射窓が20 pnA以上の際に熱で破損する恐れがある。これを改善するために図4に示した一次ビームをガスセル内に打ち込まないドーナツ型ガスセルを新たに開発する。標的も熱損傷を避けるため回転標的とし、水冷ビームダンプを用意する。また検出器のバックグラウンド源は主に環境ガンマ線であるため、ガンマ線に感度の低いガス検出器を開発する。これによりバックグラウンドレートを現在の0.1cpsから0.01cpsに抑制できる。これらの開発を来年度中に完遂し、より中性子過剰核の寿命測定を遂行していく予定である。

韓国の基礎科学研究院と共同でガンマ線検出器と多重反射型飛行時間測定法による質量分析器の開発も今年度末から開始する。これらを開発することで、KISSでベータ遅発ガンマ線分光および質量測定が可能となる。これらの物理量はベータ崩壊寿命同様に天体環境を特定する上で不可欠な情報であり、滞留核の物理量予測を行う理論模型の向上も期待できる。

## 5. まとめ

太陽系の r 過程元素存在比の第三ピークを形成する天体環境を原子核の立場から明らかにするために、元素選択型質量分離器KISSを理研に設置した。 $^{136}\text{Xe}$ ビームと $^{198}\text{Pt}$ 標的を用いた多核子移行反応で中性子魔法数 $N=126$ 近傍核を生成し、研究計画の第一段階として主にベータ崩壊寿命測定を行う。安定核 $^{198}\text{Pt}$ を用いてKISSの性能試験を行った結果、KISSからの引出し効率0.15%、ビーム純度99%以上、引出し時間350ミリ秒であった。この性能でも十分に中性子魔法数 $N=126$ のベータ崩壊寿命測定を展開することができる。寿命測定を実施する傍ら、更に中性子過剰核を生成するためにドーナツ型ガスセルと低バックグラウンド検出器を開発し、利用可能な短寿命核の生成量増大を図る。

ビームと標的の組合せを変えることで、安定核近傍で核物性研究に利用可能な短寿命核ビームを高純度で生成可能である。ご興味のある方はご連絡([KISS\\_contact@kek.jp](mailto:KISS_contact@kek.jp), \*をアットマークに置き換えてください)お待ちしております。

## 6. 謝辞

本研究は、JSPS科研費23244060, 24740180、ならびに高エネルギー加速器研究機構物質構造研究所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] E.M. Burbidge *et al.*, Rev. Mod. Phys. **29**, 547, 1957.
- [2] K.L. Kratz, *et al.*, Astrophys. J. **403**, 216, 1993.
- [3] C.H. Dasso, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1907, 1994.
- [4] Y. Hirayama, *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. B **353**, 4, 2015.
- [5] S.C. Jeong, *et al.*, KEK Report 2010-2, 2010.
- [6] Y.X. Watanabe, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **115**, 172503, 2015.
- [7] Y. Hirayama, *et al.*, J. Phys. B **47**, 075201, 2014.
- [8] R.B. Firestone, Wiley & Sons, New York, 1996, “Table of Isotopes”.

# 液中レーザーアブレーションによって生成した

## 炭化鉄微粒子のメスバウアースペクトル

### Mössbauer Spectra of Iron Carbide Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Liquid

東理大理<sup>1</sup>、電通大<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>

天笠翔太<sup>1</sup>、西田直樹<sup>1</sup>、山田康洋<sup>1</sup>、小林義男<sup>2,3</sup>

S. Amagasa<sup>1</sup>, N. Nishida<sup>1</sup>, Y. Yamada<sup>1</sup>, and Y. Kobayashi<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Tokyo Univ. of Science

<sup>2</sup>The University of Electro-Communications

<sup>3</sup>RIKEN

#### 1. はじめに

炭化鉄には様々な組成のものが存在し、一般に炭素含有量が多いものは不安定で、構造や物性に関する知見は十分でない。これらの準安定相の炭化鉄は微粒子にすることで安定化する場合がある。溶媒中に設置した固体試料をレーザー照射によって破碎して微粒子を得る液中レーザーアブレーション法は、簡便な微粒子生成法である。レーザーアブレーションによって生じた高温高压の蒸気は溶媒によって急冷されて微粒子となるが、同時に溶媒との反応が起きる。水中で鉄をレーザーアブレーションした場合には、酸化鉄微粒子が生成する[1-4]。また、エタノール中で鉄をレーザーアブレーションすると炭化鉄微粒子が生成するが、大気開放型の容器を用いると、溶存酸素の影響によって酸化鉄も同時に生成してしまう[5,6]。われわれは、密閉型容器を用い、さらに有機溶媒を予め脱気精製して液中レーザーアブレーションを行うと、酸化鉄微粒子を含まない炭化鉄が得られることをすでに報告した[7]。液中レーザーアブレーションによる微粒子生成機構は単純ではなく、液中で浮遊した微粒子がさらにレーザー光を吸収して反応・凝集が促進される場合がある[8]。

ここでは、アルコール溶媒中で鉄をレーザーアブレーションして得られる炭化鉄微粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)とメスバウアー分光法によってしらべた結果について報告する。照射レーザーパルス数によって微粒子の組成が変化することを見出し、レーザー光路上に浮遊する微粒子の反応に関する知見を得た。また、この反応を抑制するために、溶媒を循環させ、生成直後の微粒子をフィルターによって捕集する装置を製作し、同様の測定を行った。

#### 2. 実験

密閉型容器は、試料保持台とレーザー集光用凸レンズ(シグマ光機、SLB40-50P)を取り付けたガラス製セルを自作した。試料保持台に<sup>57</sup>Fe濃縮した金属鉄を取り付け、予め脱気精製した有機溶媒(メタノール、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, 150 mJ/pulse, 10Hz)を用いてレーザーアブレーションし、1~4.5時間照射を行った。この際、5分毎にレーザー集光位置を移動

させドロップレットが生成しないようにした。密閉型容器中で生成した微粒子は容器内壁にあらかじめ設置した濾紙に付着させて捕集した。また、溶媒中に浮遊した微粒子はレーザー光照射後に遠心分離によって捕集し、これらの微粒子を合わせて測定試料とした。また、溶媒循環型容器はこの密閉型容器にダイヤフラムポンプを取り付け、溶媒を循環させながら1時間レーザー光照射を行い、微粒子をフィルター（セルロースアセテート製、孔径  $0.45 \mu\text{m}$ ）上に捕集した。透過型メスbauer分光測定は  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  線源を用いて行った。また粒子の形状、粒径を調べるために TEM(JEOL, JEM-2100)による観察を行った。

### 3. 結果と考察

メタノールとエタノール溶媒中で鉄をレーザーアブレーション（照射時間 1、3、4.5 時間）して生成した微粒子の TEM 像を Fig.1 に示す。全ての TEM 像で、球形の粒子が観測されたが、粒径のばらつきが大きく 1 - 100 nm 程度であった。溶媒の種類やレーザー光照射時間による形状の変化はほとんどなかった。

これらの微粒子のメスbauerスペクトルを室温で測定した(Fig.2 と Fig.3)。メタノール溶媒中で生成した試料のメスbauerスペクトル(Fig.2)は、全てのスペクトルでシングレット、ダブルット、内部磁場分布をもつセクステットの成分がみられた。シングレット( $\delta=0.00 \text{ mm/s}$ )はオーステナイト( $\gamma\text{-Fe}$ )であり、少量の炭素が侵入した金属鉄微粒子と考えられる。ダブルットは常磁性の無定形炭化鉄である。内部磁場分布をもつセクステットの形状は照射時間によって大きく変化し、照射時間 1 時間では  $\alpha\text{-Fe}$  ( $\delta=0.00 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_{\text{q}}=0.00 \text{ mm/s}$ ,  $H=33 \text{ T}$ )が明確にみられた。内部磁場分布成分の最頻値は 20 T 付近であることからセメンタイト( $\text{Fe}_3\text{C}$ )が主成分であると考えられる。

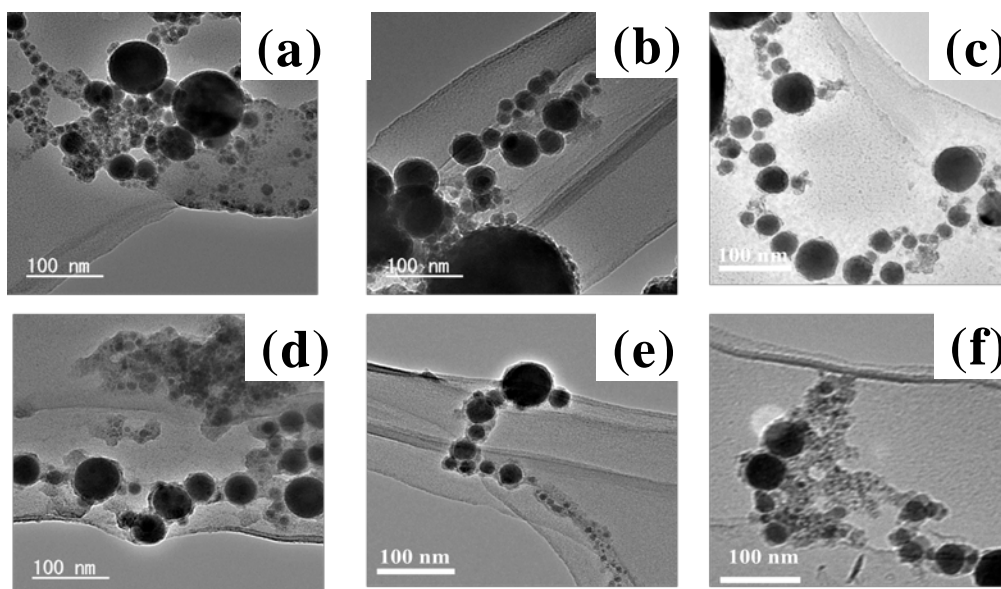


Fig.1 Transmission electron microscope images of the nanoparticles produced by laser ablation in methanol (irradiation times were (a) 1 hr, (b) 3 hr, and (c) 4.5 hr) and in ethanol (irradiation times were (d) 1 hr, (e) 3 hr, and (f) 4.5 hr).



照射時間を3時間とすると明確な $\alpha$ -Feは消滅し、内部磁場の大きい内部磁場成分が見られた。照射時間が4.5時間の試料では内部磁場の大きい成分が減少し、 $\text{Fe}_3\text{C}$ が主成分になった。メタノールを溶媒とした場合には、レーザーアブレーション直後に金属鉄と炭化鉄の混合物が得られるが、液中で微粒子がさらにレーザー照射されることによって炭化が促進されて、 $\text{Fe}_3\text{C}$ が主成分となることが示された。

エタノール溶媒中で生成した試料のメスバウアースペクトル(Fig.3)は全てダブルレットとセクステットの組み合わせでフィットできた。ダブルレットは無定形炭化鉄である。1時間照射で得られるセクステットの成分( $\delta = 0.19 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_q = 0.03 \text{ mm/s}$ ,  $H = 20 \text{ T}$ ,  $\Gamma = 0.70 \text{ mm/s}$ )は $\text{Fe}_3\text{C}$ と帰属でき、これは3時間照射の試料でも見られ、半値幅がやや大きくなった( $\Gamma = 1.00 \text{ mm/s}$ )。これは $\text{Fe}_3\text{C}$ に格子欠陥が生じたためであると考えられる。4.5時間照射では内部磁場分布を持った成分となった。エタノール溶媒中ではレーザーアブレーション直後に生成する微粒子は主に $\text{Fe}_3\text{C}$ であるが、微粒子が液中でレーザー照射されることによって次第に格子欠陥が増大していくことが示された。

レーザー照射時間が短い段階では、メタノール溶媒中では $\text{Fe}_3\text{C}$ の生成量がごく僅かであるのに対し、エタノール溶媒中では $\text{Fe}_3\text{C}$ が主成分となった。これはエタノールの方が炭素の供給速度が大きいためであると考えられる。メタノール溶媒中でも照射時間が長くなると $\text{Fe}_3\text{C}$ が増大し、溶媒中に浮遊する微粒子のレーザー照射によって炭素供給が進むことがわかった。

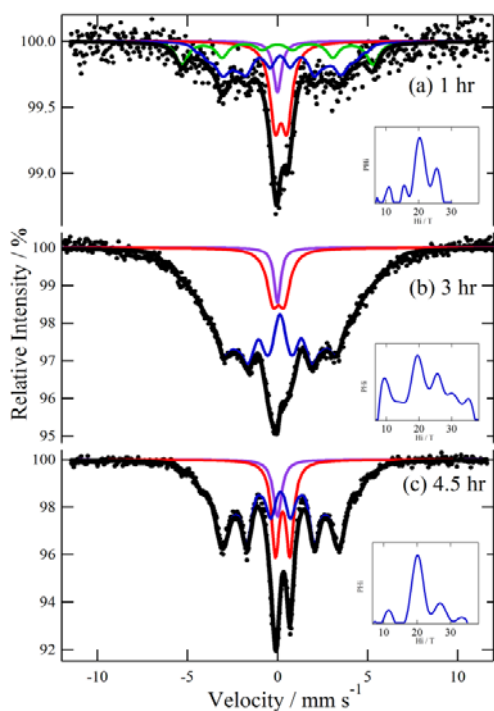


Fig.2 Mössbauer Spectra of nanoparticles produced by laser ablation in methanol. The distributions of hyperfine magnetic fields are indicated on the right-hand side.

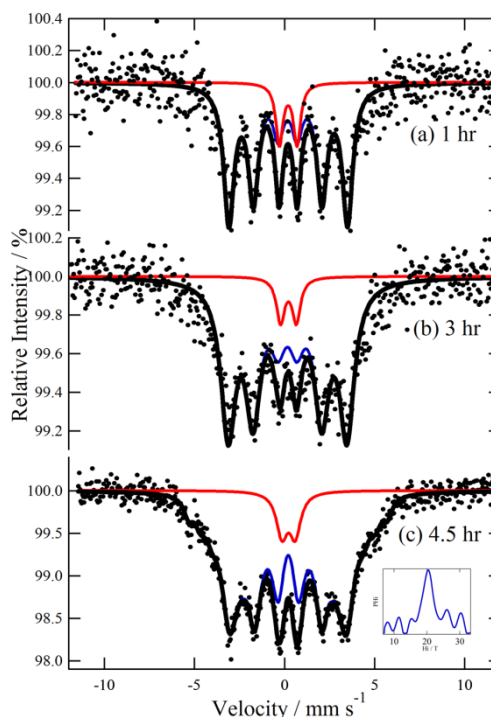


Fig.3 Mössbauer Spectra of nanoparticles produced by laser ablation in ethanol. The distributions of hyperfine magnetic fields are indicated on the right-hand side.

生成した微粒子のレーザー照射による反応を防ぐために、循環型容器を用いて微粒子を生成した (Fig.4 と Fig.5)。メタノール溶媒中で得られた微粒子(Fig.4)は密閉容器中で1時間レーザー照射して得られた試料(Fig. 2a)と同様のスペクトルが得られており、微粒子へのレーザー照射の影響が少ないことがわかる。これに対し、エタノールを溶媒とした試料(Fig.5)では $\text{Fe}_3\text{C}$ の他に内部磁場分布を持つ成分がみられた。これは、密閉型容器を用いて1時間レーザー照射して得られた試料(Fig.3a)とは異なるものである。循環型容器を用いた場合には微粒子の捕集効率が上がっており、密閉型容器の実験では捕集できなかった微小な粒子も捕集されるようになり、粒径が小さく格子欠陥・表面成分が多い内部磁場分布をもつ微粒子も測定されるようになったためと考えられる。

#### 4. 結論

メタノール・エタノール溶媒中で鉄をレーザーアブレーションして球形微粒子(1-100 nm)を生成した。メタノール溶媒中では $\gamma\text{-Fe}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、アモルファスが得られ、エタノール溶媒中では $\text{Fe}_3\text{C}$ とアモルファスが得られた。溶媒中に浮遊する微粒子にレーザー照射すると生成粒子の組成が変化することが分かった。レーザーアブレーション直後に生成する微粒子の組成は、溶媒からの炭素の供給速度の差に依存することが示された。溶媒循環型容器を用いた実験では微粒子の捕集効率が大幅に上昇した。この場合にも、メタノール溶媒中では $\gamma\text{-Fe}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ を含み、エタノール溶媒中では $\text{Fe}_3\text{C}$ が主成分となることが分かった。

#### 参考文献

- [1] P. Liu, W. Cai, and H. Zeng, *J. Phys.Chem.C* **112**, 3261-3266 (2008)
- [2] T. Iwamoto, and T. Ishigaki, *J. Phys.:Conference Series* **441**, 012034 (2013)
- [3] P. Maneeratanasarn, T. V. Khai, S. Y. Kim, B. G. Choi, and K. B. Shim, *Phys. Status Solidi A* **210**, No.3, 563-569 (2013)
- [4] B. K. Pandey, A. K. Shahi, J. Shah, R. K. Kotnala, and R. Gopal, *App. Sur. Sci.* **289**, 462-471 (2014)
- [5] V. Amendola, P. Riello, and M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. C* **115**, 5140-5146 (2011)
- [6] L. Franzel, M. F. Bertino, Z. J. Huda, and E. E. Carpenter, *App. Sur. Sci.* **261**, 332-336 (2012)
- [7] T. Matsue, Y. Yamada, Y. Kobayashi, *Hyp. Interact* **205**, 31-35 (2012)
- [8] T. Tsuji, T. Yahata, M. Yasutomo, K. Igawa, M. Tsuji, Y. Ishikawa, and N. Koshizaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3099-3107 (2013)

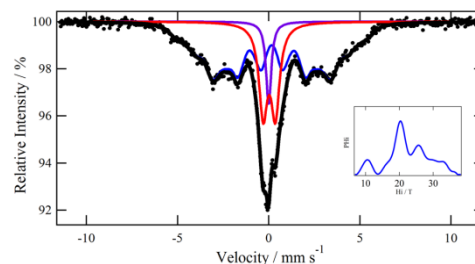


Fig.4 Mössbauer Spectra of nanoparticles produced by laser ablation in methanol using the circulation vessel.

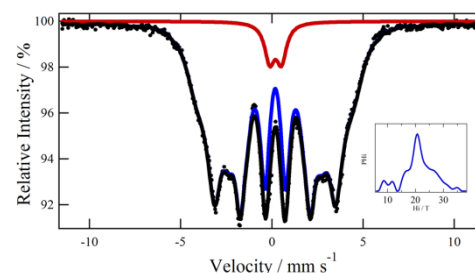


Fig.5 Mössbauer Spectra of nanoparticles produced by laser ablation in ethanol using the circulation vessel.

# 化学還元法による $\delta$ -オキシ水酸化鉄微粒子の作製

## Production of $\delta$ -FeOOH Nanoparticles by Chemical Reduction Method

東理大理<sup>1</sup>、電通大<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>

西田直樹<sup>1</sup>、天笠翔太<sup>1</sup>、山田康洋<sup>1</sup>、小林義男<sup>2,3</sup>

N. Nishida<sup>1</sup>, S. Amagasa<sup>1</sup>, Y. Yamada<sup>1</sup>, and Y. Kobayashi<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Tokyo University of Science

<sup>2</sup>The University of Electro-Communications

<sup>3</sup>RIKEN

### 1. はじめに

金属化合物はナノメートルサイズにすることで様々な物性が発現する。鉄化合物も例外ではなく、ナノサイズにすることで、バルク状態では存在が確認できなかった結晶構造を発現することがある[1,2]。さらに、微粒子になることで強磁性体が超常磁性体になることも知られているが、このような超常磁性微粒子は、ドラッグデリバリーシステムや核磁気共鳴画像法 (MRI)、バイオセンシングに応用するための素材として期待されている[3]。

一方、オキシ水酸化鉄は  $\alpha$ -FeOOH (Goethite)、 $\beta$ -FeOOH (Akaganeite)、 $\gamma$ -FeOOH (Lepidocrocite)、 $\delta$ -FeOOH (Feroxyhyte) が知られている。 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -オキシ水酸化鉄は反強磁性を示すのに対し、 $\delta$ -オキシ水酸化鉄のみがフェリ磁性を示す[4]。また、 $\delta$ -オキシ水酸化鉄は自然界ではあまり存在せず、報告例も少ない。近年、この  $\delta$ -オキシ水酸化鉄の微粒子も少ないながら、いくつかのグループが研究しており、微細化することで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[5,6]。

このような鉄微粒子はこれまで様々な手法で作製されてきたが、従来の手法では、大掛かりな装置が必要な場合や、高温に熱さないと粒子が生成されないといった欠点があった。しかし、化学還元法ではビーカー内で反応を終えることができるなど、非常に簡便な手法である。また、金属化合物微粒子を安定に保護するためには適切な分子を選択する必要がある。ゼラチンはアミノ酸の重合体であり、酸素透過性が低いことから、金属微粒子を安定に保護する生体高分子としてよく知られている[7,8]。

本研究では、化学還元法を用いてゼラチンを保護分子として  $\delta$ -オキシ水酸化鉄微粒子を合成し、X線回折 (XRD)・透過型電子顕微鏡 (TEM)・メスbauer分光法、超伝導量子干渉磁束計(SQUID)による測定を行った。

### 2. 実験

塩化鉄 (2 g)と酒石酸ナトリウム (2.3 g)、ゼラチン (0.4 g)、水 (50 mL)、水酸化ナトリウム (3 g)、精製水 (50 mL)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黒い沈殿物を得た。得られた沈



殿物を吸引ろ過により水とエタノールにて洗浄し、微粒子を得た。ろ過の過程で黒い沈殿物は赤褐色へと変化した。合成した微粒子は XRD (RIGAKU RINT2000 Cu-K $\alpha$  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、SQUID (Quantum Design MPMS-XL)により分析した。

### 3. 結果

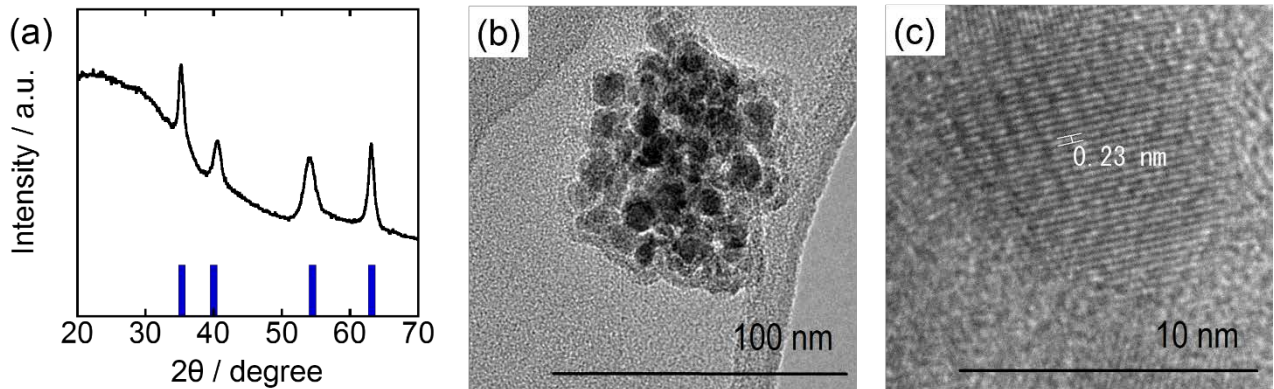


Fig. 1. (a) X-ray diffraction pattern of  $\delta\text{-FeOOH}$  nanoparticles. (b) TEM image of  $\delta\text{-FeOOH}$  nanoparticles. (c) HR-TEM image of the  $\delta\text{-FeOOH}$  nanoparticle.

Fig. 1(a)に XRD 測定の結果を示す。得られたサンプルは、主に  $\delta$ -オキシ水酸化鉄であることが分かった (JCPDS Card No. 13-87)。さらに得られた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。さらに TEM 像 (Fig. 1(b)) では、10 nm 程度の粒径を持つ微粒子が観察された。そして、微粒子表面にゼラチンが覆っていることも見て取れた。このゼラチンが微粒子表面を覆うことで微粒子を保護していることが示唆された。そして、この微粒子の HR-TEM 像を Fig. 1(c)に示す。微粒子の格子間隔が 0.23 nm であることが分かった。この格子間隔は過去の研究における  $\delta$ -オキシ水酸化鉄の格子間隔とも一致した[6]。よって微粒子は HR-TEM 像からも  $\delta$ -オキシ水酸化鉄であることが確認された。

この試料のメスバウアースペクトルを Fig. 2 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と緩和成分が観測された。バルクの  $\delta$ -オキシ水酸化鉄はフェリ磁

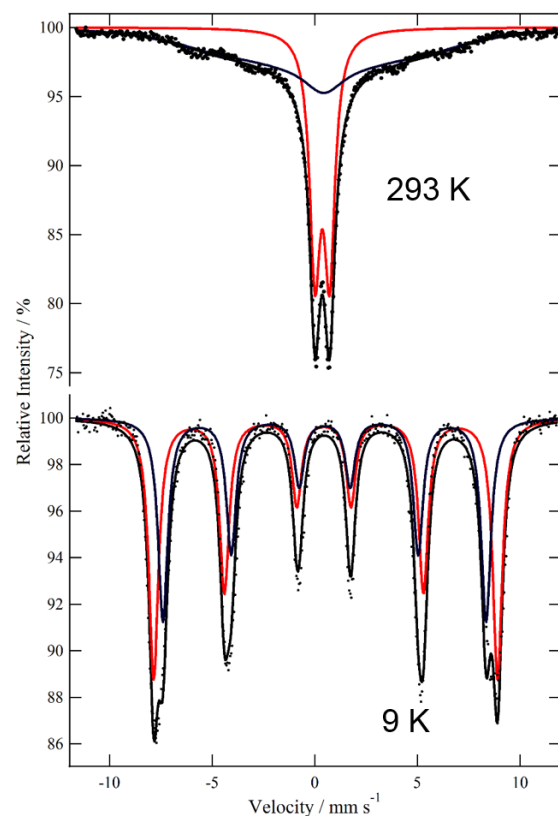


Fig. 2. Mössbauer spectra at different temperatures of  $\delta\text{-FeOOH}$  nanoparticles.

Table 1 Mössbauer parameters of  $\delta$ -FeOOH nanoparticles.

Component	$\delta$ /mms <sup>-1</sup>	$\Delta E_Q$ /mms <sup>-1</sup>	$H$ /kOe	$\Gamma$ /mms <sup>-1</sup>	Yields /%
293 K $\delta$ -FeOOH (A)	0.36 (5)	0.71 (4)		0.62 (8)	57
$\delta$ -FeOOH (B)	0.39 (6)	-0.07 (5)	365 (9)	0.99 (7)	43
9 K $\delta$ -FeOOH (A)	0.48 (6)	0.08 (2)	519 (1)	0.56 (2)	56
$\delta$ -FeOOH (B)	0.47 (8)	-0.01 (0)	487 (7)	0.57 (3)	44

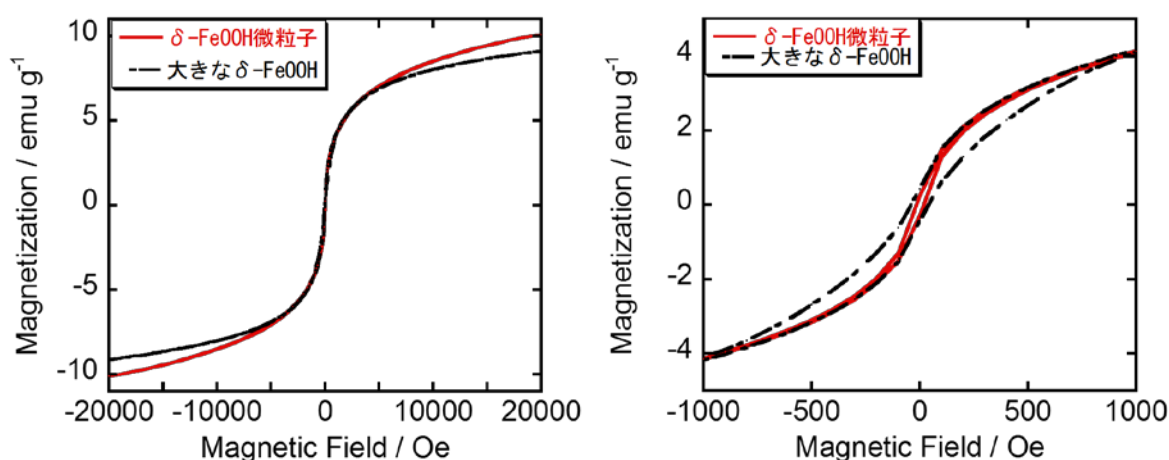


Fig. 3. Magnetic hysteresis diagrams of  $\delta$ -FeOOH nanoparticles and kept at laboratory for 2 months.

性であるので、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(9 K)でメスバウアースペクトルの測定を行ったところ、2成分のセクステットが観測された。また、2つ目の成分 ( $\delta$ -FeOOH (B)) は以前の研究で、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。これらより、得られた微粒子は超常磁性であることが分かった。

これらの微粒子は、2 ヶ月経つと大きく成長してしまうことが TEM 像、XRD の結果から明らかになった。そこで、作製直後の微粒子 (微粒子) と 2 ヶ月後のサンプル (大きな  $\delta$ -FeOOH) の SQUID 測定を行った。Fig. 3 に SQUID 測定の結果を示す。磁気ヒステリシスは微粒子になることで減少した。よって SQUID 測定からも微粒子が超常磁性を示すことを確認した。また、保磁力と飽留磁化は以前の異方性な

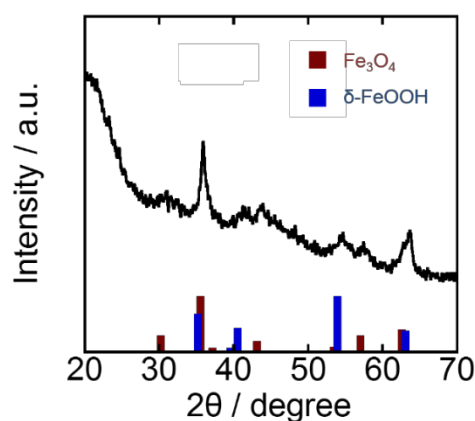


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of sample before filtration.

$\delta$ -オキシ水酸化鉄微粒子の値よりも小さな値であった[5]。

$\delta$ -オキシ水酸化鉄の生成機構を考察するために、洗浄前の沈殿物の解析を行った。Fig. 4に洗浄前のサンプルのXRD測定の結果を示す。 $\delta$ -オキシ水酸化鉄のピークだけでなく、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のピークが観察された (JCPDS Card No. 19-629)。一方、主成分であると思われる $\text{Fe}(\text{OH})_2$ はアモルファスであるため観測されなかった。そこで、酸化前の沈殿物を溶液中に保持したまま凍結させてメスバウアースペクトルを測定した。Fig. 5に洗浄前のサンプルのメスバウアースペクトルの結果を示す。また、Table 2にパラメーターを示す。60 Kでは1組のダブルットと4組のセクステットとしてフィットした。ダブルットは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、4組のセクステットはそれぞれ $\delta$ -オキシ水酸化鉄と $\text{Fe}_3\text{O}_4$ として帰属した。さらに、9 Kのメスバウアースペクトルでは、 $\delta$ -オキシ水酸化鉄と $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の

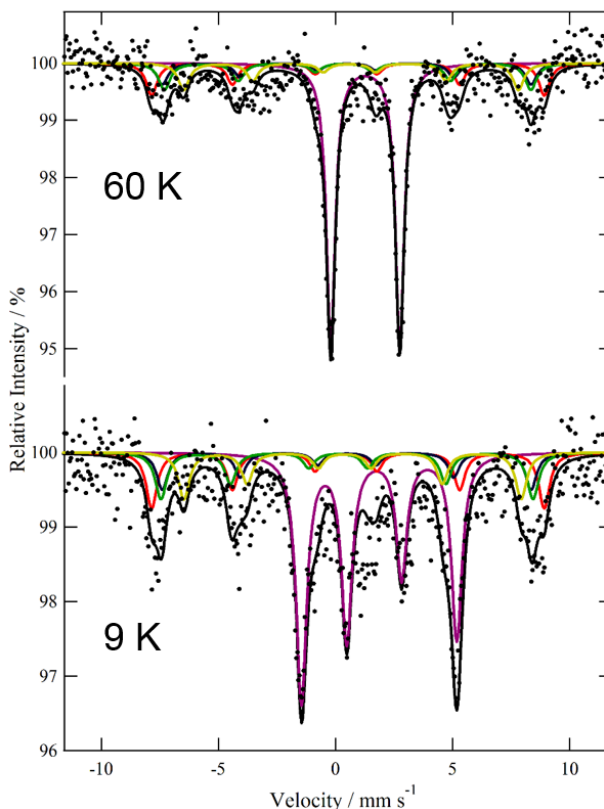


Fig. 5. Mössbauer spectra at different temperatures of sample before filtration.

Table 2 Mössbauer parameters of sample before filtration.

Component	$\delta$ /mms <sup>-1</sup>	$\Delta E_Q$ /mms <sup>-1</sup>	$H$ /kOe	$\Gamma$ /mms <sup>-1</sup>	Yields /%
60 K $\delta$ -FeOOH (A)	0.48 (6)	0.08 (2)	519 (1)	0.56 (2)	14
$\delta$ -FeOOH (B)	0.47 (8)	-0.01 (0)	487 (7)	0.57 (3)	10
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (A)	0.44 (1)	0.14 (5)	484 (5)	0.59 (0)	12
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (B)	0.62 (6)	0.06 (7)	442 (6)	0.57 (0)	12
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1.27 (0)	2.94 (7)		0.45 (4)	52
9 K $\delta$ -FeOOH (A)	0.48 (6)	0.08 (2)	519 (1)	0.56 (2)	15
$\delta$ -FeOOH (B)	0.47 (8)	-0.01 (0)	487 (7)	0.57 (3)	10
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (A)	0.29 (9)	0.37 (6)	492 (0)	0.59 (0)	13
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (B)	0.55 (7)	0.33 (4)	446 (0)	0.57 (0)	13
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1.27 (0)	2.39 (4)	205 (3)		49

セクステットに加え、大きな4本のピークが観測された。過去の研究では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の低温のメスバウアースペクトルは、スピンの重なることにより6本のピークではなく見かけ上4本のピークとして観測されることが知られている[9]。よって今回のサンプルも、4本のピークは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ であることが分かった。XRD、メスバウアースペクトルの結果より、 $\delta$ -オキシ水酸化鉄は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が酸化して生成したものであることが分かった。

#### 4. 結論

化学還元法により $\delta$ -オキシ水酸化鉄微粒子を合成した。得られた微粒子は10 nm程度のサイズであり、室温で超常磁性を示した。また微粒子になることで、磁気ヒステリシス・保磁力・飽和残留磁化が小さくなることが明らかとなった。溶液中の塩化鉄の還元によって $\text{Fe}(\text{OH})_2$ とマグネタイトが生成し、空気中での急激な酸化によって $\delta$ -オキシ水酸化鉄が生成したと考えられる。

#### 5. 参考文献

- [1] R Shimizu, I Kubono, Y Kobayashi, Y Yamada, *Hyperfine Interact.* **231**, 115 (2015).
- [2] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18299 (2009).
- [3] NA Frey, S Peng, K Cheng, S Sun, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2532 (2009).
- [4] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000)
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] T. Yonezawa, K. Kamoshita, M. Tanaka, T. Kinoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 1389, (2008).
- [8] T. Yonezawa, N. Nishida, A. Hyono, *Chem. Lett.* **39**, 548 (2010).
- [9] H. Miyamoto, T. Shinjo, Y. Bando, T. Takada, *J. Phys. Soc. Japan.* **23**, 1421 (1967).

# ミュオンスピン緩和法による $\text{CsCuCl}_3$ のカイラリティの検証

## Validation of the Chirality in $\text{CsCuCl}_3$ Probed by Muon Spin Relaxation

CROSS<sup>1</sup>、広大院理<sup>2</sup>、青学大理工<sup>3</sup>、KEK-IMSS<sup>4</sup>、放送大<sup>5</sup>

大石一城<sup>1</sup>、高阪勇輔<sup>2</sup>、小山朱美<sup>2</sup>、井上克也<sup>2</sup>、小椋隆弘<sup>3</sup>、E. Proskurina<sup>3</sup>、秋光純<sup>2,3</sup>、  
幸田章宏<sup>4</sup>、小嶋健児<sup>4</sup>、岸根順一郎<sup>5</sup>

K. Ohishi<sup>1</sup>, Y. Kousaka<sup>2</sup>, T. Koyama<sup>2</sup>, K. Inoue<sup>2</sup>, T. Ogura<sup>3</sup>, E. Proskurina<sup>3</sup>, J. Akimitsu<sup>2,3</sup>,  
A. Koda<sup>4</sup>, K.M. Kojima<sup>4</sup>, and J. Kishine<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Research Center for Neutron Science and Technology, Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS)

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University

<sup>3</sup>Department of Physics and Mathematics, Aoyama-Gakuin University

<sup>4</sup>Muon Science Laboratory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

<sup>5</sup>Division of Natural and Environmental Science, The Open University of Japan

### 1. Introduction

In recent years, numerous experimental and theoretical studies have focused on chiral helimagnets in which antisymmetric Dzyaloshinskii-Moriya interactions induce a long-range modulation of the magnetic order. This interest derives from the fact that these materials provide an opportunity to observe stable magnetic topological structures, such as skyrmions in  $\text{MnSi}$  [1],  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  [2], and  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  [3], and a spiral helimagnetic ordering that can be deformed by an external field such as the chiral soliton lattice [4]. This lattice is observed when a magnetic field is applied perpendicular to the helical axis in  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$  [5]. One of the most interesting aspects of the study of chiral helimagnets is the relation between crystallographic chirality and magnetic structure. For example, the crystal structure of  $\text{MnSi}$  (space group  $P2_13$ ) is known to take only left-handed chirality, and the magnetic structure of  $\text{MnSi}$  is also left handed. However, there is little information about the relation between the crystallographic and magnetic structures because making a crystal with a single helical domain is difficult.

Figure 1 shows the crystal structure of  $\text{CsCuCl}_3$ ; it has a chiral crystal structure with space groups  $P6_122$  (right handed) and  $P6_522$  (left handed). Magnetization measurement shows an antiferromagnetic response at the transition temperature  $T_N = 10.5$  K, and unpolarized neutron diffraction studies show a helimagnetic ordering along the  $c$ -axis below  $T_N$ . To determine the ratio of the right- and left-handed helimagnetic domains, in a right-handed  $\text{CsCuCl}_3$  crystal, researchers have performed polarized neutron diffraction experiments [6,7]. However, the results are in complete disagreement. The conventional crystallization techniques used in these studies have been suggested to not produce single crystals with a single crystallographic chirality but rather produce racemic crystals that contain both right- and left-handed

crystallographic domains [8]. Recently, our group has succeeded in controlling crystallographic chirality and has obtained mm-sized single crystals of  $\text{CsCuCl}_3$  [9]. X-ray diffraction measurements show that each crystal only adopts either a right- or left-handed crystallographic chirality. To clarify the relation between the crystallographic and magnetic structures from the perspective of the internal fields at muon sites, we performed muon spin rotation ( $\mu\text{SR}$ ) measurements.

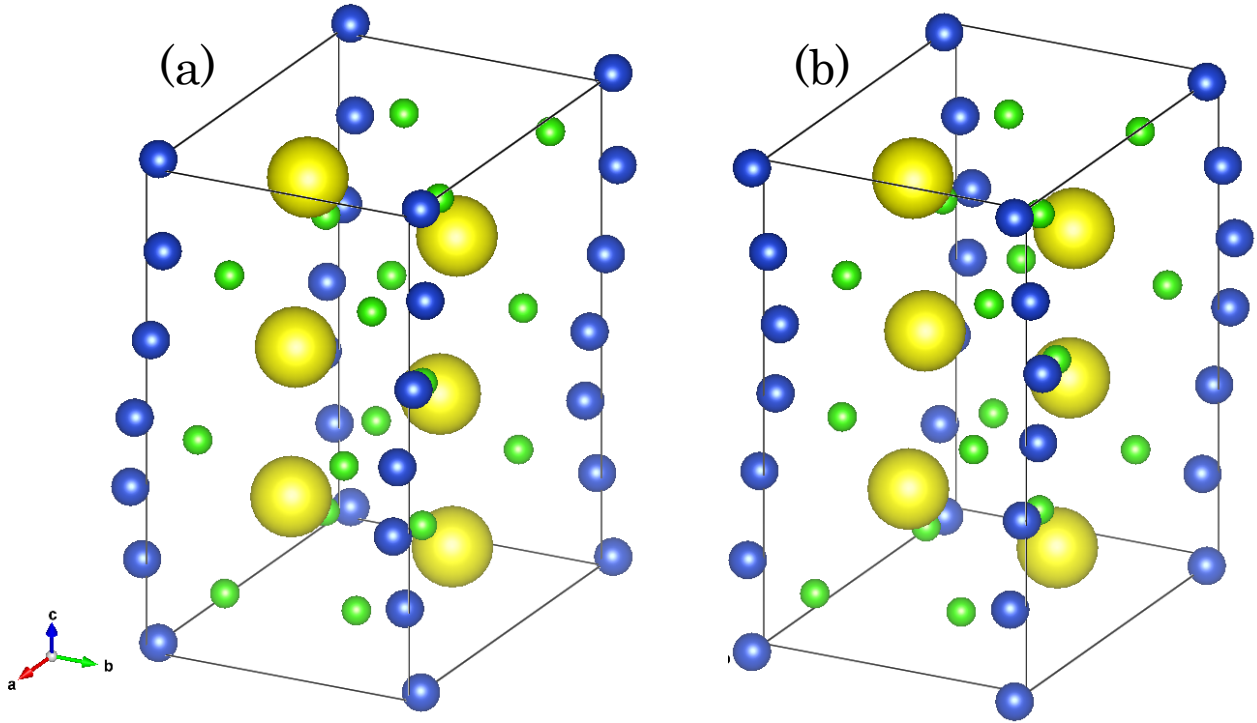


Fig.1: The crystal structure of  $\text{CsCuCl}_3$ . (a) Right-handed structure with space group  $P6_122$  and (b) left-handed structure with space group  $P6_522$ . The yellow, blue, and green balls represent Cs, Cu, and Cl, respectively.

## 2. Experiments

We obtained single-crystalline samples of right- and left-handed  $\text{CsCuCl}_3$  from an aqueous solution containing  $\text{CsCl}$  and  $\text{CuCl}_2$  by slowly evaporating the slightly acidified solution [9]. For the  $\mu\text{SR}$  experiment, we focused a beam of approximately 100% spin-polarized muons on a target sample. After stopping nearly instantaneously at interstitial sites, we observed that each muon precesses under an internal field  $B$  with a frequency of  $2\pi f = \gamma_\mu B$  ( $\gamma_\mu = 2\pi \times 135.54$  MHz/T). When the muon decays, an energetic positron is emitted preferentially along the muon spin direction. As a result, we could monitor the time evolution of the muon spin using accumulated positron time histograms. We performed  $\mu\text{SR}$  measurements under zero field (ZF- $\mu\text{SR}$ ) at the D1 beamline at the Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC)/Muon Science Establishment (MUSE), Tokai, Japan and at the general purpose surface-muon instrument (GPS) at the Paul Scherrer Institute (PSI), Villigen, Switzerland. Single crystals were first mounted on a thick silver sample



holder (J-PARC/MUSE) or on a thin sheet of Mylar film (PSI, where background free spectra can be obtained) and were then loaded into the  $^4\text{He}$  gas flow cryostat. We mainly performed ZF- $\mu\text{SR}$  measurements at temperatures between 2 K and 20 K, and performed additional measurements above  $T_N$  under a transverse field (= 5 mT) to calibrate the instrumental asymmetry.

### 3. Results and Discussion

Figure 2 shows the time spectra of the muon spin polarization  $AP_z(t)$  observed in (a) the left-handed and (b) the right-handed single-crystalline samples under zero field above and below  $T_N$ . The ZF- $\mu\text{SR}$  spectra exhibited Gaussian damping at 20 K, indicating that there was a contribution from randomly oriented nuclear moments. We also observed muon spin precession signals for both the left- and right-handed crystals under zero field below  $T_N$ , which indicates the presence of long-range magnetic ordering. We analyzed the data below  $T_N$  by the function as follows:

$$AP_z(t) = \sum_{i=1}^2 A_i^{osc} \exp(-\sigma_i^2 t^2) \cos(2\pi f_i t + \varphi) + A^{non} G_z^{KT}(t) \exp[-(\lambda t)^B],$$

where  $A_i^{osc}$  and  $A^{non}$  are the asymmetries (volume fractions) of the oscillating and non-oscillating components,  $G_z^{KT}(t)$  is the Kubo-Toyabe function [10] initially characterized by Gaussian decay  $\sim \exp[-(\Delta t)^2]$  and then followed by a recovery of the asymmetries to 1/3, where  $\Delta$  is the rms width of the field distribution arising from the nuclear moments,  $f_i$  is the muon spin precession frequency,  $\sigma_i$  and  $\lambda$  are the relaxation rates, and  $B$  is the power of the exponent. Temperature dependence of the frequencies are shown in Fig. 3. It exhibits a sharp reduction with increasing temperature toward the  $T_N$ .

Figure 4 shows a diagram of the possible relations between the crystallographic and magnetic chiralities. For example, Figs. 4(a) and 4(b) represent the cases in which the crystallographic and magnetic structures

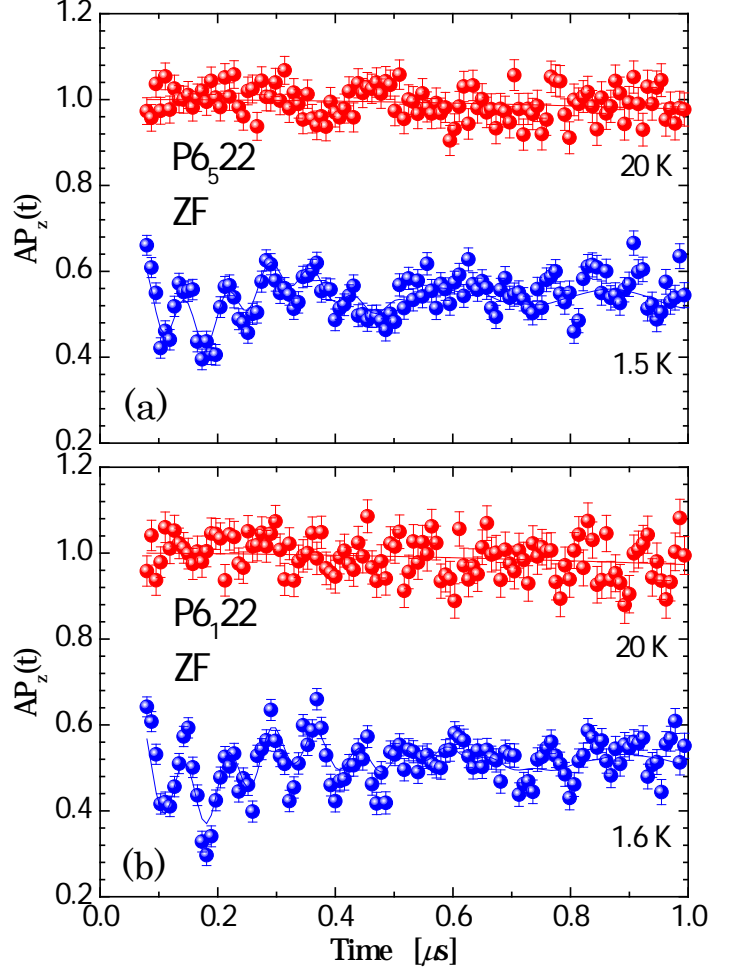


Fig. 2: ZF- $\mu\text{SR}$  time spectra obtained below and above  $T_N$  for (a) the left-handed and (b) the right-handed single-crystalline samples.

have the same chirality. In this case, the internal magnetic field at the muon site should be the same for each crystallographic isomer. On the other hand, Figs. 4(a) and 4(c) represent the case in which only the crystallographic structure takes chirality, suggesting that the internal magnetic fields at the muon site should be different.

As shown in Fig. 3,  $\mu$ SR measurements in the left-handed crystals indicate that no effective difference exists between the local magnetic structures of the left- and right-handed crystals, suggesting that they are a pair of complete optical isomers in terms of their crystallographic and magnetic structures.

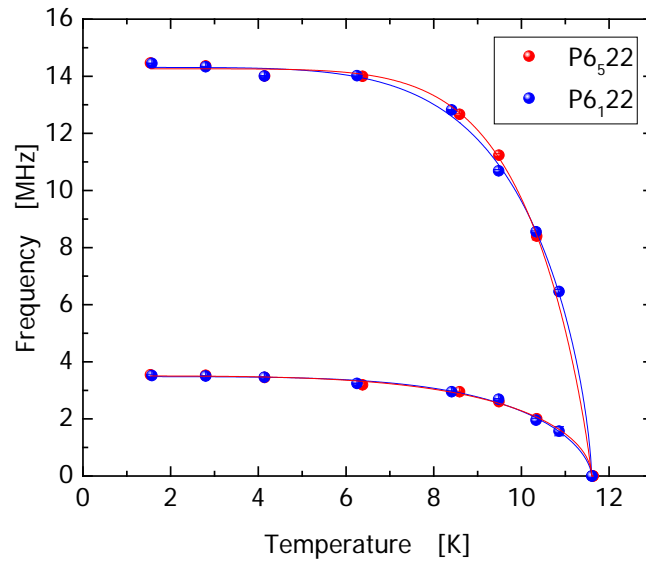


Fig.3: Temperature dependence of the precession frequency in the left- and right-handed samples.

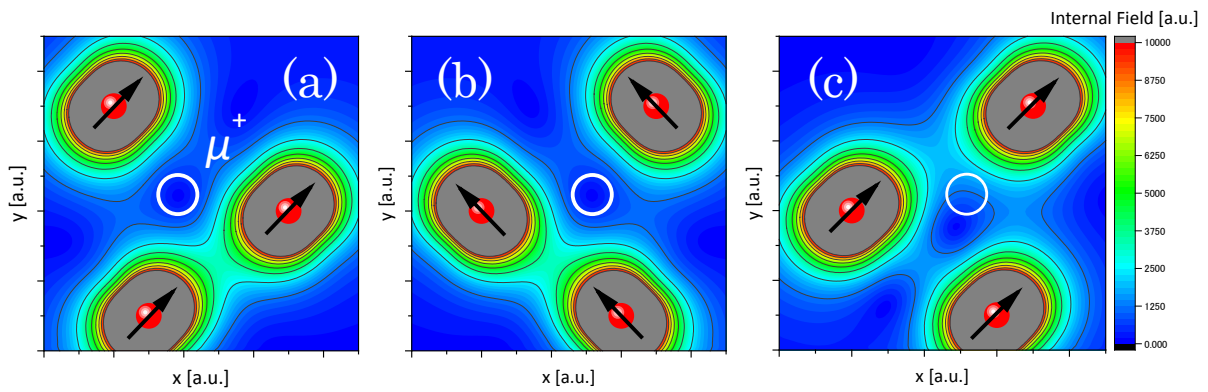


Fig.4: Contour map of the internal magnetic field distribution of the relation between crystallographic and magnetic chiralities. The red balls and black arrows show the magnetic ions and moments, respectively. White circles show the muon sites. (a) and (b) indicate that both the crystallographic and magnetic structures take chiralities. (a) and (c) indicate that only the crystallographic structure takes chirality.



#### 4. Conclusions

We performed  $\mu$ SR measurements in single-crystalline CsCuCl<sub>3</sub> samples of each chirality to determine their local magnetic properties. We observed muon spin precession signals under zero field below  $T_N$  in both samples, indicating the presence of long-range magnetic ordering. We obtained identical  $\mu$ SR results in each crystal, indicating that they are a pair of complete optical isomers with respect to their crystallographic and magnetic structures.

#### References

- [1] S. Mühlbauer *et al.*, *Science* **323** (2009) 915.
- [2] P. Milde *et al.*, *Science* **340** (2013) 1076.
- [3] S. Seki *et al.*, *Science* **336** (2012) 198.
- [4] I. E. Dzyaloshinskii, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **46** (1964) 1420.
- [5] Y. Togawa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 107202.
- [6] K. Adachi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49** (1980) 545.
- [7] V.P. Plakhty *et al.*, *Physica B* **385-386** (2006) 288.
- [8] H. Osumi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 8718.
- [9] Y. Kousaka *et al.*, *J. Phys.: Conf. series* **502** (2013) 012019.
- [10] R. Kubo and T. Toyabe, In R. Blinc, editor, *Magnetic Resonance and Relaxation*, North-Holland, Amsterdam (1967).

# ミュオンによるパラジウム中の空孔形成機構の研究

## Mechanism of Vacancy Formation in Pd Studied by Muon

阪大院理<sup>1</sup>、阪大院工<sup>2</sup>、高エネ研<sup>3</sup>、原研<sup>4</sup>

三原基嗣<sup>1</sup>、荒木秀樹<sup>2</sup>、水野正隆<sup>2</sup>、下村浩一郎<sup>3</sup>、小林篤史<sup>2</sup>、近藤雅史<sup>2</sup>、髙本亘<sup>4</sup>、門野良典<sup>3</sup>

M. Mihara<sup>1</sup>, H. Araki<sup>2</sup>, M. Mizuno<sup>2</sup>, K. Shimomura<sup>3</sup>, A. Kobayashi<sup>2</sup>, M. Kondo<sup>2</sup>, W. Higemoto<sup>4</sup>, and R. Kadono<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka University

<sup>2</sup>Graduate of School of Engineering, Osaka University

<sup>3</sup>High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

<sup>4</sup>Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

## 1. Introduction

Hydrogen storage materials which can reversibly charge or discharge hydrogen have been attracting researchers because of their potential applicability in the hydrogen energy technology. One of the problems in the hydrogen storage materials is the degradation of the hydrogen absorption capacity by the cycling of hydrogen absorption-desorption processes. So far we have been studying the mechanisms of vacancy formation in hydrogen storage alloys by means of the positron annihilation lifetime spectroscopy and found significant increasing of the positron lifetime after hydrogenation in Pd-Ag and La-Ni alloys [1-3], suggesting that huge amount of vacancies or vacancy clusters are formed through the hydrogenation. The relation between the vacancy formation and the hydrogen-capacity degradation for LaNi<sub>5</sub> after hydrogen absorption-desorption cycles was also examined and the result shows significant capacity degradation after hundreds of cycles together with increasing vacancies [3]. From this result, we consider excess vacancies induced by hydrogenation possibly cause the trapping of hydrogen at the vacancy sites and results in decreased amount of hydrogen that can be reversibly controlled.

The positive muon with a spin of one half and a mass of about 1/9 of the proton is a unique probe as a light isotope of hydrogen, that can extract a local internal magnetic field in materials with extremely high sensitivity. We expect precise Knight shift measurements of muons injected into hydrogen storage alloys are quite useful to explore the local environment of hydrogen atoms, because the Knight shift can sense the local electronic structure in metals and is often specific to a particular atomic configuration surrounding the probe atom. As the first step toward the study of hydrogen behavior in the presence of hydrogen-induced vacancies in hydrogen storage alloys, we have performed muon spin rotation ( $\mu$ SR) experiments to measure the Knight shift in Pd into which vacancies were induced through hydrogen absorption-desorption processes.

## 2. Experimental

### 2.1 Pd sample preparation

To examine the effect of hydrogen-induced vacancies in Pd by  $\mu$ SR, three kinds of Pd samples were prepared by applying some treatments based on the previous work on the positron lifetime spectroscopy in Pd [1], which are summarized in Table 1. The first one is a bulk Pd sample obtained by pretreatment, that was the one before hydrogen absorption and named “Untreated”. The second one named “EC & evacuated” was obtained with treatments of electrolytic-charging (EC) and evacuation to induce vacancies through the hydrogen absorption-desorption processes. The third one named “Post-annealed” was prepared by annealing the “EC & evacuated” sample at 723 K where the positron lifetime measurement suggested vacancies are recovered whereas dislocations still

Table 1. Summary of Pd sample treatments prepared for the present muon Knight shift and positron lifetime measurements.

Sample name	Contents of treatment		
	pretreatment	EC & evacuation	post-annealing at 723 K
Untreated	○	×	×
EC & evacuated	○	○	×
Post-annealed	○	○	○

remain [1]. The samples were obtained from a commercial 99.95% pure Pd plate (Nilaco co.) with a thickness of 1 mm and was cut into  $5 \times 5$  mm for the  $\mu$ SR experiment by means of the electric discharge machining. To check the presence of vacancies after each treatment, another two sets of samples with the size of  $10 \times 10$  mm were also prepared for the positron-annihilation lifetime measurements in which a  $^{22}\text{Na}$  source was sandwiched with a pair of sample plates. Initially, all the sample plates were pretreated to remove defects by buffing and annealing at 1173 K for 12 h and then cooled down in 24 h. The mean positron lifetime  $\tau_m$  of the “Untreated” sample was 111 ps which is nearly the same as the one in bulk Pd [1] as shown in Fig. 1, demonstrating almost defect-free Pd was prepared by the pretreatment. The hydrogen absorption into Pd was done by electrolytic-charging in which a voltage of 2.4 V was applied between Pt and Pd electrodes immersed in 6M-KOH solution for 24 h. We expect the sample became palladium hydride  $\text{PdH}_x$  with almost saturated hydrogen content ( $x = \sim 0.6$ ) by this treatment. The charged Pd was evacuated for 24 h to remove hydrogen and then the “EC & evacuated” sample was obtained. The post-annealing was done by annealing at 723 K for 2 h and then cooled down in 5 h. After the treatment,  $\tau_m$  was drastically changed as shown in Fig. 1. The “EC & evacuated” sample gave  $\tau_m$  of  $\sim 180$  ps which is consistent with the previous result [1] and confirmed that a number of vacancies were induced by the hydrogen absorption-desorption processes. The post-annealing reduced  $\tau_m$  by about 10 ps which is smaller than in the case of the previous study showing the reduction of about 40 ps [1]. This is probably because time to reach 723 K from room temperature was about 100 min which is rather short compared with that in the previous study and therefore the vacancy recovery might be incomplete.

## 2.2 Muon Knight shift measurement

The muon Knight shifts in three Pd samples with the above treatments were measured at 10–300 K by means of the  $\mu$ SR technique using the HiTime spectrometer at TRIUMF [4]. In order to measure the high transverse field muon spin rotation (HTF- $\mu$ SR), a transversely spin-polarized positive muon beam which passed through a muon counter was injected into the sample where an external magnetic field  $B_{\text{ext}}$  of 2, 4, or 7 T was applied along the beam axis. Positrons emitted preferentially to the muon spin direction at the moment of decay were detected by four sets of positron counters to observe the precession of muon spins in a plane perpendicular to  $B_{\text{ext}}$ . The HTF- $\mu$ SR time spectrum was constructed by using the time difference between muon and positron signals. Muons which passed outside of the Pd sample were stopped within a  $\text{CaCO}_3$  sample plate with the size of  $8 \times 8$  mm which was used as a frequency reference. A thin plastic scintillator plate was attached between the Pd and  $\text{CaCO}_3$  samples as a veto counter to identify which sample was the one in which muons stopped, so that the HTF- $\mu$ SR spectra for each sample were obtained simultaneously.

## 3. Results and discussion

Typical fast Fourier transform (FFT) of HTF- $\mu$ SR time spectra in Pd are shown in Fig. 1, which shows striking change after the treatment of hydrogen absorption-desorption processes. Whereas only single peak has been observed for the “Untreated” sample, another peak has emerged at higher frequency side after the

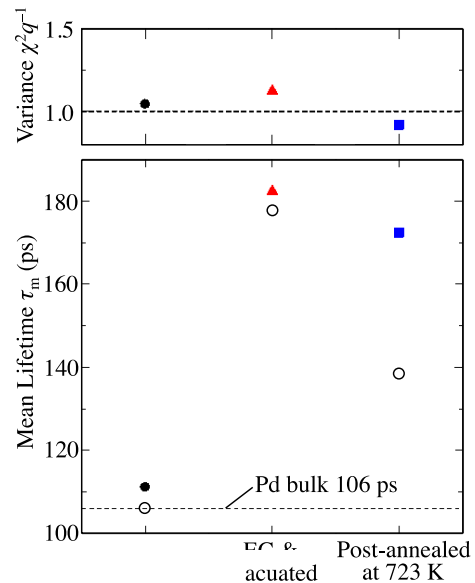


Fig. 1 Mean positron-annihilation lifetimes in Pd before and after sample treatments. Hydrogen was absorbed by electrolytic charging (EC) and then desorbed by evacuation to introduce vacancies. Post-annealing was performed to induce the recovery of vacancies. The solid symbols are for the samples with the same treatment as those for the present  $\mu$ SR experiment. The result from the previous study [1] is also shown with the open circles.

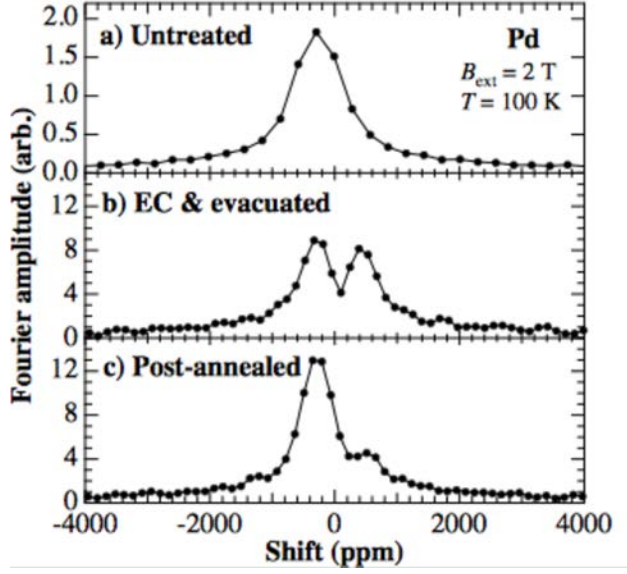


Fig. 2 Typical fast Fourier transform (FFT) spectra of HTF- $\mu$ SR frequencies in Pd at 100 K relative to a reference sample  $\text{CaCO}_3$  under an external field of 2 T. Pd samples of a) untreated, b) electrolytically charged (EC) with hydrogen and then evacuated, and c) post-annealed at 723 K were examined. Relatively broader line width for the untreated Pd sample is due to a shorter time window than for others.

treatment. This new peak, however, decreases its fraction by post-annealing. In order to deduce muon Knight shifts, the following function consisting of two frequency components was fitted to the HTF- $\mu$ SR time spectra in Pd,

$$A(t) = A_1 \exp(-\lambda_1 t) \cos(\omega_1 t + \phi) + A_2 \exp(-\lambda_2 t) \cos(\omega_2 t + \phi), \quad (1)$$

where  $A_i$  ( $i = 1, 2$ ) is the partial asymmetry for each component,  $\lambda_i$  is the muon spin relaxation rate, and  $\omega_i/2\pi$  is the muon spin rotation frequency which is proportional to the internal magnetic field at each muon site. The muon Knight shift  $K_\mu$  was deduced from the frequency shift relative to the reference,  $(\omega - \omega_0)/\omega_0$ , as

$$K_\mu = (\omega - \omega_0)/\omega_0 + 4\pi(D - 1/3)\chi_{\text{Pd}}. \quad (2)$$

The second term denotes correction for the demagnetization and Lorentz fields, where  $D$  is the demagnetization coefficient and  $\chi_{\text{Pd}}$  is the bulk susceptibility of Pd [5]. According to the present configuration of the Pd sample,  $D$  was estimated to be  $0.75 \pm 0.06$ .

The values of  $K_\mu$  plotted as a function of temperature are shown in Fig. 3. For the “Untreated” sample, single-component fit ( $A_2 = 0$ ) well reproduced the data differently from the case of the other samples. All three samples gives roughly equal  $K_\mu$  for the lower frequency component, which is also in agreement with the previous result for pure Pd [6] as the  $K_\mu - \chi_{\text{Pd}}$  plot is shown in Fig. 4. The evaluation of the experimental Knight shifts is in progress by comparing with the ab initio Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) band structure calculation [7]. Assuming a hydrogen impurity atom is located at the octahedral interstitial site in face-centered-cubic Pd, the calculation gives the Knight shift of about  $-200$  ppm at the hydrogen site as a preliminary value, which seems consistent with the present muon Knight shift for the lower frequency component. The higher frequency component emerged after the treatment gives positive  $K_\mu$  of  $+(200-400)$ ppm. This fact suggests that there is no  $\text{PdH}_x$  phase remained after the hydrogen absorption-desorption processes, otherwise  $K_\mu$  of a few tens ppm should be observed according to the previous study of muon and proton Knight shifts in  $\text{PdH}_x$  at  $x = 0.6-0.9$  [8].

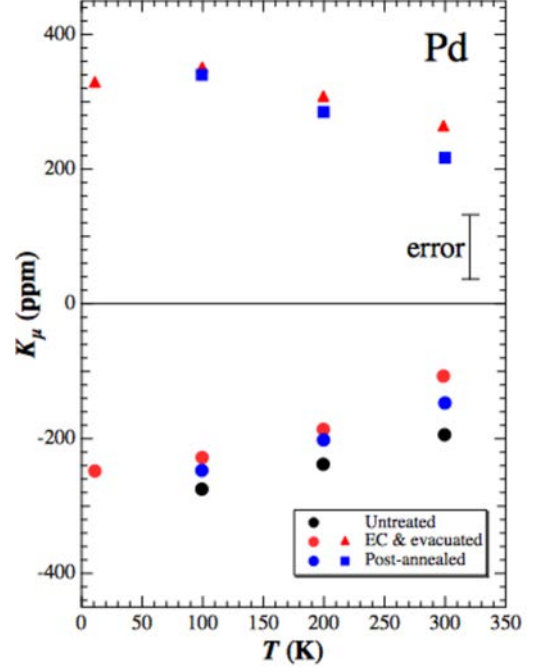


Fig. 3 Temperature dependence of the muon Knight shifts  $K_\mu$  in Pd.

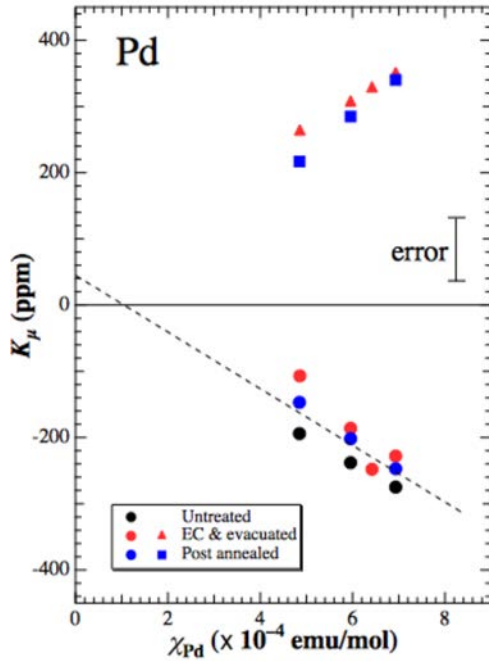


Fig. 4 Muon Knight shifts  $K_\mu$  in Pd plotted as a function of the bulk susceptibility  $\chi_{Pd}$  [5] ( $K_\mu$ - $\chi_{Pd}$  plot). The dotted line shows a fit to the previous data for pure Pd by Gyax et al. [6].

The fraction of each component was deduced from the partial asymmetry  $A_i$ . Since the total asymmetry  $A_1 + A_2$  was nearly constant independent of the sample treatment and temperature, no other component is considered to exist than the ones above mentioned. The fraction of muons showing positive  $K_\mu$  was about 45% for the “EC & evacuated” sample and was reduced to about 20% by post-annealing as shown in Fig. 5. This seems to be consistent with the behavior of positron lifetime which suggested the vacancy formation induced by hydrogen absorption and the partial recovery of vacancies by the post-annealing. The positive  $K_\mu$  component observed in the present  $\mu$ SR experiment may be strongly related with a local atomic structure at a muon site associated with the hydrogen-induced vacancies. The KKR calculations taking account of the formation of hydrogen-vacancy complexes [9] are now in progress to understand the present  $K_\mu$  results.

In summary, the present muon Knight shift measurements have exhibited the emergence of a new component after the hydrogen absorption-desorption processes other than the ones previously identified in bulk and hydrogenated Pd, that may be reflecting some atomic configuration strongly associated with the hydrogen-induced vacancies.

### Acknowledgements

We would like to thank the TRIUMF staff for their technical support during the  $\mu$ SR experiment. This work was partly supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research “23600007” by Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

### References

- [1] K. Sakaki, T. Yamada, M. Mizuno, H. Araki, and Y. Shirai, *Mat. Trans.* **43**, 2652 (2002).
- [2] K. Sakaki, R. Date, M. Mizuno, H. Araki, and Y. Shirai, *Acta Materialia* **54**, 4641(2006).
- [3] H. Araki, R. Date, K. Sakaki, M. Mizuno, and Y. Shirai, *phys. stat. sol. (c)* 3510 (2007).
- [4] <http://cmms.triumf.ca/>
- [5] H.C. Jamieson and F.D. Manchester, *J. Phys. F: Metal Phys.* **2**, 323 (1972).
- [6] Gigax et al., *Solid State Comm.* **38**, 1245 (1981).
- [7] Akai, H. et al., *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **101**, 11 (1990).
- [8] Gigax et al., *J. Less-Common Metals* **101**, 97 (1984).
- [9] O. Yu et al., *Phys. Rev. B* **80**, 024101 (2009).

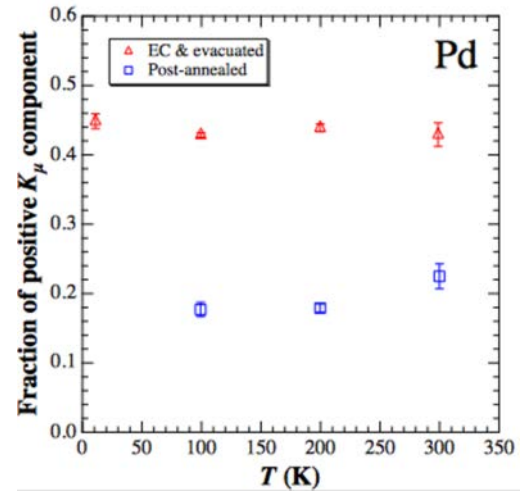


Fig. 5 Fraction of muons showing the positive Knight shift in Pd after the hydrogen absorption-desorption processes and the post-annealing at 723 K.

# マグネタイト中超微細場の摂動角相関測定 TDPAC Measurements of Hyperfine Fields in Magnetite

金大理工<sup>1</sup>、一関高専<sup>2</sup>、京大原子炉<sup>3</sup>  
佐藤渉<sup>1</sup>、小松田沙也加<sup>2</sup>、大久保嘉高<sup>3</sup>

W. Sato<sup>1</sup>, S. Komatsuda<sup>2</sup>, and Y. Ohkubo<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>National Institute of Technology, Ichinoseki College

<sup>3</sup>Research Reactor Institute, Kyoto Univ.

## 1. はじめに

マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は自然界に鉱物として存在する磁性体であり、豊富な資源を反映して触媒や顔料などの材料として広く用いられている物質である。結晶は酸素原子の立方最密充填構造をもつ2種類の副格子からなる逆スピネル型をとる。その内の1つは酸素が形成する四面体構造の中心位置 (A サイト) を  $\text{Fe}^{3+}$  イオンが占有しており、またもう1つは酸素の八面体位置 (B サイト) に  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  が1対1で存在しており、サイトを含めた組成式は  $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$  で記述される。マグネタイトには2つの特徴的な転移温度がある。1つはフェリ磁性-常磁性転移を示す Curie 温度 ( $T_C = 858 \text{ K}$ )、もう1つは金属-絶縁体相転移を示す、いわゆる Verwey 温度 ( $T_V \sim 120 \text{ K}$ ) である。近年、マグネタイトの磁氣的性質や高い電気伝導性を利用したスピントロニクスやドラッグデリバリーシステムの分野における応用が多いに期待されている。従って、磁性や電気伝導性を制御することがマグネタイトの実用に向けた喫緊の課題であり、物性制御の手法として様々な観点から検討がなされている。

我々はマグネタイトに非磁性の不純物原子を導入することによって磁性や電気伝導性を制御する可能性に着目している。非磁性不純物原子の導入による物性の制御に関しては、既に40年以上もの歴史があり、実際に古くから磁性の向上等の報告がなされている[1]。磁性や伝導性を制御する上で、導入される不純物原子が存在し得るサイトを特定してその安定性に関して知見を得ることは、基礎研究として不可欠である。よって、本研究では不純物サイトの情報を高感度で与え得る摂動角相関法をマグネタイトの局所構造研究に採用した。これまでの先行研究において、 $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  プローブ核位置での電磁場の測定から In の局所環境が議論されているが、得られた情報とその解釈が報文によって異なっており、占有サイトさえ一致した見解には至っていない[2-5]。これは、1) 得られる摂動パターンに複数の成分が存在すること、さらに2) スペクトルの振幅が摂動時間の経過と共に徐々に矮小化 (damping) する傾向を示し、プローブが様々なサイトに分布して存在していることを示唆する測定結果となっていることに起因している。そこで本研究では、 $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  プローブの試料への導入時における雰囲気や加熱温度、時間の最適条件を決定して摂動パターンを観測した。本研究では  $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  の摂動角相関スペクトルとの比較によって  $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  の占有サイトを決定することに成功したので報告する。

## 2. 実験

約 3 mg の  $^{110}\text{Cd}$  で富化した酸化カドミウム ( $\text{CdO}$ ) を京都大学原子炉実験所の研究用原子炉で中性子照射し、 $^{110}\text{Cd}(n, \gamma)^{111m}\text{Cd}$  反応により放射性  $^{111m}\text{Cd}$  を生成した。この放射性酸化カドミウム  $\text{Cd}(^{111m}\text{Cd})\text{O}$  を粉末  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  とめんのう乳鉢中で混合した。その後、この混合粉末を錠剤成型して石英管



に真空封入し、1173 K で 45 分間焼成した。石英管を開封し、再び試料を別の石英管に真空封入して、各温度で摂動角相関測定を行った。

錠剤成型した粉末  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に市販の  $^{111}\text{In}$  塩酸溶液を適量滴下し、乾燥後石英管に真空封入して 1373 K で 3 時間熱処理を行い、 $^{111}\text{In}$  を試料中に拡散させた。その後石英管を開封し、再び試料を別の石英管に真空封入して、各温度で摂動角相関測定を行った。

本研究では、カスケード  $\gamma$  線の角度  $\theta$  および  $\gamma_1 - \gamma_2$  の放出時間差  $t$  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  $\gamma$  線の放出方向の異方性の時間変動  $A_{22}G_{22}(t)$  を得た。

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

Figure 1 に示すとおり、両プローブは親核が異なるので、熱処理によって拡散して占有するサイトは異なる可能性があるが、外場の摂動を受ける中間準位が共通しているのと同じサイトを占める場合は同じ摂動パターンが得られる。

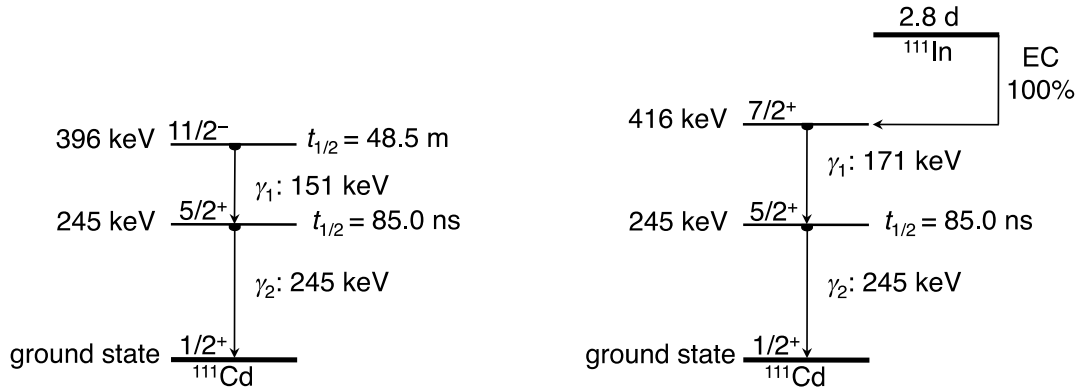


Fig. 1. Simplified decay schemes of  $^{111}\text{Cd}$  arising from  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  and  $^{111}\text{In}$ .

### 3. 結果と考察

#### 3.1. $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブの占有サイト

マグネタイト中に導入された  $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  プローブの摂動角相関スペクトルを Fig. 2 に示す。室温 ( $< T_c$ ) で得られた Fig. 2(b) のスペクトルには、明瞭な摂動パターンが観測された。フェリ磁性を示す温度での摂動であるので、Fe のスピン配向によって生じる磁場が酸素イオンを介してプローブ核位置に伝えられる磁場 (supertransferred hyperfine magnetic field,  $B_{SHMF}$ ) との磁気双極子相互作用を反映した摂動であると見なし、次の時間微分摂動係数  $G_{22}(t)$  によって解析を行った。

$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} [1 + 2\cos(\omega_L t) + 2\cos(2\omega_L t)] \quad (2)$$

ここでは電場勾配による摂動を考慮せずに解析を行ったが、Fig. 2(b) に示すとおり、結果はデータを良く再現している。(2)式で  $\omega_L$  はラーモア周波数であり、 $\omega_L = g_N \mu_N B_{SHMF} / \hbar$  の関係から室温にお

けるプローブ核位置での局所磁場を求めたところ、 $B_{SHMF} = 11.70(4)$  Tであった。プローブ核に電場勾配が作用しているかどうかを判断するには、磁場の影響がない $T_c$ 以上でのスペクトルが有力な手がかりとなる。Fig. 2(a)は873 Kでの測定によって得られたスペクトルである。歳差運動を反映する振動成分は存在せず、無摂動状態のスペクトルである。従って、室温のスペクトルから予想されたように、 $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブは電場勾配のない立方対称のサイトに存在していることが明らかとなった。一般にスピネル構造の場合、四面体位置のAサイトは立方対称であることが知られている[6]。従って、 $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブはマグネタイトへの導入時の熱拡散の結果、Aサイトを占有することが明らかとなった。

### 3.2. $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブの占有サイト

マグネタイト中に導入された $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブの摂動角相関スペクトルをFig. 3に示す。室温でえられたFig. 3(b)のスペクトルは、Fig. 2(b)のそれと摂動パターンが酷似している。この $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブの場合も(2)式を用いて解析を行った結果、プローブ核位置での磁場は $B_{SHMF} = 11.70(4)$  Tとなり、 $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ の場合と大変良い一致を示した。この観測結果は、 $^{111}\text{In}$ も $^{111m}\text{Cd}$ と同様にAサイトを占有していることを示している。

室温での摂動パターンは両プローブで良い一致を示したが、Fig. 3(a)に示すとおり高温では $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ の場合と異なるスペクトルが得られた。異方性を保ちながら、一定の摂動を示す振動成分が現れている。測定温度が $T_c$ 以上であることから、このスペクトルにはFig. 2(a)に見られる無摂動成分(第1成分)に加えて電気四重極相互作用による静的摂動成分(第2成分)が寄与していると解釈し、二成分解析を行った。この結果、第1成分の割合が83(1)%, 第2成分の割合が17(1)%であることが分かった。 $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ の場合と異なり、高温では $^{111}\text{In}$ イオンがAサイトから熱エネルギーによって抜け出し、電場勾配が存在するより対称性の低いサイトに移動したことを示唆する結果である。

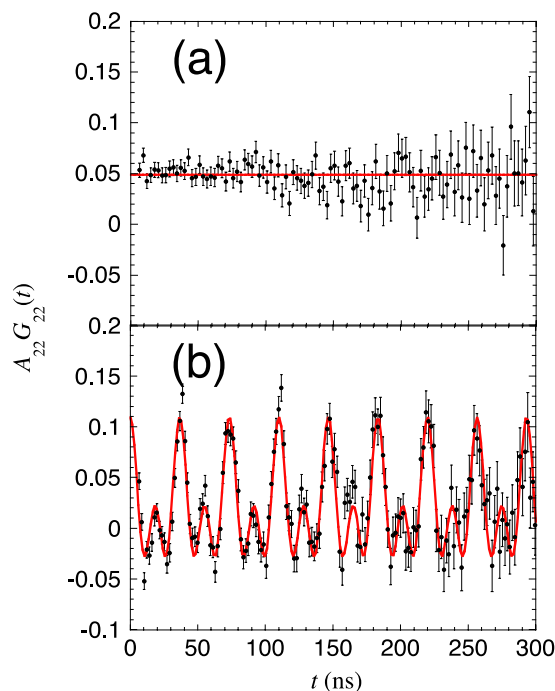


Fig. 2. TDPAC spectra of  $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtained (a) at 873 K and (b) at R.T.

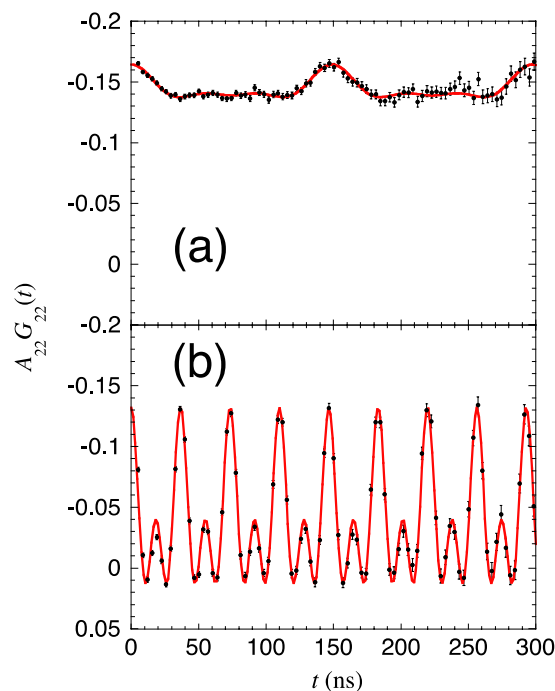


Fig. 3. TDPAC spectra of  $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtained (a) at 900 K and (b) at R.T.



#### 4. まとめ

本研究では、マグネタイト中に放射性の  $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  と  $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  を極微量の不純物として導入し、これをプローブとする摂動角相関法によってそれぞれの不純物の存在サイトの同定を試みた。 $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  は、室温と 873 K でともに電場勾配のない四面体位置 (A サイト) に存在することが明らかとなった。 $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  の場合でも、室温では  $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  と同様に In イオンが A サイトを占有していることを明確に示す結果が得られた。しかし、900 K での測定において、摂動角相関スペクトルには外場がつくる電場勾配が作用する第 2 の成分が存在することが示唆された。これは、熱エネルギーによって In が A サイトから他のサイトに移動したことを示している。即ち、A サイトでのポテンシャルエネルギーは Cd イオンに比べて In イオンがより高いと解釈することができる。この結果はマグネタイト中の非磁性不純物原子の安定性に関わる興味深い結果である。今後はより詳細な実験データを取得し、電場勾配による静的摂動を示す第 2 成分の帰属を行う予定である。

#### 【参考文献】

- [1] H. N. Ok and B. J. Evans, *Phys. Rev. B* **14**, 2956 (1976).
- [2] K. Asai, T. Okada, and H. Sekizawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 4325 (1985).
- [3] Z. Inglot, D. Wiarda, K. P. Lieb, T. Wenzel, and M. Uhrmacher, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 4569 (1991).
- [4] A. F. Pasquevich, S. M. Van Eek, and M. Forker, *Hyperfine Interact.* **136/137**, 351 (2001).
- [5] I. T. Matos, B. Bosch-Santos, G. A. Cabrera-Pasca, and A. W. Carbonari, *J. Appl. Phys.* **117**, 17D511 (2015).
- [6] A. F. Pasquevich, *Phys. Stat. Sol. (b)* **242**, 1771 (2005).

# Os-189 核の核共鳴散乱

<sup>189</sup>Os Nuclear Resonant Scattering for Material Science

JASRI/SPring-8

筒井智嗣

S. Tsutsui

Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8

## 1. はじめに

核共鳴散乱実験は Ruby による提案に始まり [1]、1970 年代後半以降の先駆的な研究を経て [2-5]、ESRF [6]、APS [7]、SPring-8 [8] に代表される大型第 3 世代放射光施設の供用開始以降、発展的に進められてきた。核共鳴散乱における手法的な特徴は、放射光という高輝度パルス X 線を利用して、従来のメスバウアー分光で行われてきた超微細相互作用が核共鳴前方散乱を用いて量子うなりとして観測できることに加えて、元素を選択したフォノン状態密度が核共鳴非弾性散乱を用いて直接観測できることが特徴として挙げられる [9, 10]。このほか、最近になって放射光を励起光として、ドップラー速度を横軸とした放射光メスバウアー分光の実施が可能となり [11]、少なくともこれまでに報告されているすべてのメスバウアー核におけるメスバウアー分光測定が放射光を用いて原理的に行えるようになった。

メスバウアー分光を行うための最低限の設備がある環境においては、<sup>57</sup>Fe などの市販の放射線源で実験が行える核種について線源の準備に対して特段の注意を払う必要が無い。しかしながら、市販の放射線源のない多くのメスバウアー核においては、測定を行おうとする研究者自身が線源を自身で調整する必要がある。放射光源を励起光とするメスバウアー分光では、放射光の一つの特徴であるエネルギー可変性を利用して観測したいメスバウアー遷移の波長を取り出すことができるので、基本的に放射線源の調整をする必要が無い。例えば、本研究で紹介する <sup>189</sup>Os 核では、放射線源を利用した場合に <sup>189</sup>Ir の電子捕獲後に観測される 3 つのメスバウアー遷移のうちの一つ、核スピン 1/2 から 3/2 の M1 遷移である 36.179 keV のメスバウアー遷移 [12] のエネルギーに放射光の波長を合わせるだけで基本的にはそのメスバウアー効果を観測することができる。

<sup>189</sup>Os メスバウアー効果は、共鳴エネルギーだけに着目すれば、以前に非弾性散乱実験を行ったことがある共鳴エネルギーが 37.15 keV の <sup>121</sup>Sb に共鳴エネルギーが近く [13]、共鳴エネルギーという観点では決して困難な核種ではない。大きな違いは励起準位の寿命である。<sup>121</sup>Sb が 3.5 nsec (半減期) であるのに対し、<sup>189</sup>Os は 0.72 nsec である。この励起準位の寿命が核共鳴の観測を困難にしている。核共鳴散乱では、X 線と物質との相互作用の大部分を占める電子との相互作用に対して核共鳴の脱励起の際に核の寿命だけ遅れて放出される X 線を検知することで観測が可能である。このため、この励起準位の寿命の短さが電子散乱と核散乱を区別する過程で、<sup>189</sup>Os の核共鳴散乱の観測を困難にしている。

Os をはじめとする 5d 遷移金属元素を含む化合物では、相対論効果による強いスピン・軌道相互作用が 5d 電子に影響し、興味深い物性が出現することから近年酸化物を中心に精力的な研究が進められて

いる。非常に大まかな言い方をすれば、5d 電子の性質は遍歴的な 4d 電子と局在的な 3d 電子の間と位置付けられる。一方、メスバウアー分光による物性研究を考えた場合には、3d、4d 及び 5d 遷移金属の全てにおいて既知のメスバウアー核が存在するのは Fe、Ru 及び Os が属する VIII 属だけであって、この属ではメスバウアー分光による d 電子の性質の違いによる系統的な研究が可能である。 $^{57}\text{Fe}$  は線源である  $^{57}\text{Co}$  が市販で調達可能であり、 $^{99}\text{Ru}$  は国内では理化学研究所の加速器を用いた研究として多くの実績があるが[14]、Os についてはいずれのメスバウアー核においても、著者が知る限りでは少なくとも国内においてメスバウアー分光測定がすぐに実施可能な状況ではない。このような背景のもと、本研究ではパイロクロア構造を有する酸化物のうち、その特徴的な結晶構造に起因した超伝導が観測された  $\beta$  型パイロクロア化合物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 及び all-in-all-out 型の反強磁性構造を有する  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  について、前者では  $^{189}\text{Os}$  核を用いた核共鳴非弾性散乱を、後者ではエネルギー分散型放射光メスバウアー分光を行った。実験は全て SPring-8 の BL09XU で行った。

## 2. $\beta$ 型パイロクロア化合物の $^{189}\text{Os}$ 核共鳴非弾性散乱

$\beta$  型パイロクロア化合物は Yonezawa らによって発見され、Fig. 1 のようなカゴ構造を有する超伝導体である[15-17]。Os と O で構成されたカゴに内包されるアルカリ金属を変えることで超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が系統的に変化することから、カゴ構造に内包されるアルカリ金属が超伝導発現機構に大きく関わっていることが示唆される。また、格子比熱の詳細な解析からアルカリ金属の振動モードである  $T_{2g}$  ないしは  $T_{1u}$  と呼ばれるフォノン・モードが、超伝導の発現機構や電気伝導に大きく関わっていることが指摘されている[18]。すなわち、アルカリ金属の振動モードが超伝導に直接関与していると考えられる。一方で、圧力下の実験から超伝導の発現には立法対称であることも必要条件であることが示唆されている[19, 20]。この事実は、立方晶の安定性、Os と O で構成される立法対称性の安定も超伝導の発現に必要であることを暗示している。本研究は、カゴ構造の安定性と超伝導発現機構に関する知見を得るために、Os 原子に関わるフォノン状態密度が直接観測可能な  $^{189}\text{Os}$  核共鳴非弾性散乱を行った。

核共鳴非弾性散乱実験で用いた光学系は Fig. 2 のとおりである。試料の直前にほぼ背面反射に近い  $\text{Si}(21\ 11\ 11)$  を配置することで 36.179 keV に対して 2.8 meV のエネルギー分解能を達成している。また、 $\text{Si}(21\ 11\ 11)$  のような非常に高次のブラッグ反射では

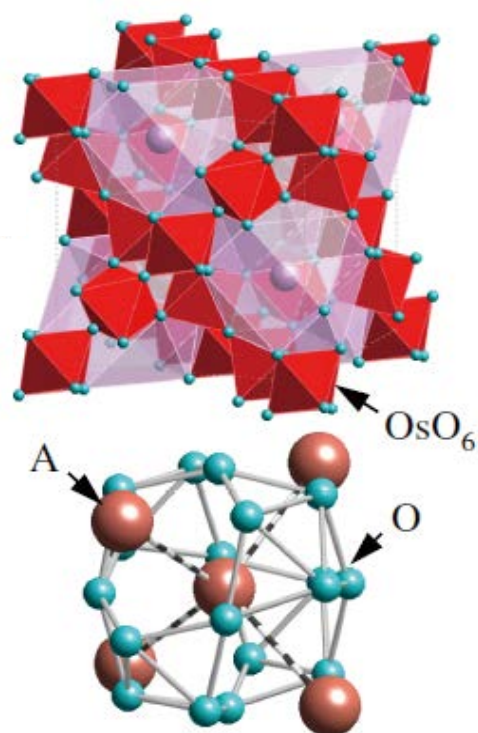


Fig. 1. Crystal structure of  $\beta$ -pyrochlore compounds [18]. Local structure around alkaline (A) atoms is shown below the crystal structure.

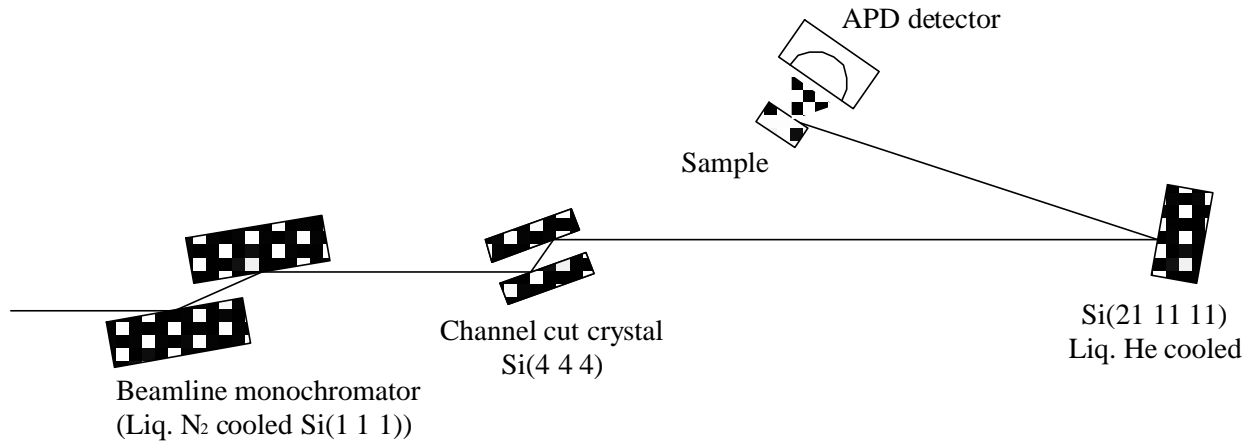


Fig. 2. Experimental setup of  $^{189}\text{Os}$  nuclear resonant inelastic scattering.

Debye-Waller 因子の寄与が大きい。このため、 $\text{Si}(21\ 11\ 11)$  反射の結晶は反射強度を可能な限り大きくするために液体ヘリウムで 20 K まで冷却して実験を行った。

$\beta$  型パイロクロア化合物で観測された 300 K での  $^{189}\text{Os}$  核共鳴非弾性散乱スペクトルを Fig. 3 に示す。短寿命であることが大きく起因して、観測された核共鳴散乱の信号強度は弾性散乱ピーク位置で凡そ 1 cps 程度であった。解析の結果、得られたスペクトルのうち多重散乱の寄与が小さく、これは格子比熱の結果と比較で言えば、Os サイトの Debye 温度が比較的高いことを示唆している。核共鳴非弾性散乱のスペクトル解析から得られる無反跳分率の大きさは  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  で  $0.3 \pm 0.1$ 、 $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  で  $0.5 \pm 0.1$  であって、デバイ・モデルで考えるとそれぞれ 250 K 及び 325 K に相当する。すなわち、この実験結果は後者に比べて前者の方が  $\text{OsO}_6$  のカゴが比較的軟らかいことを意味し、 $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の方が構造的に不安定であることを示唆している。

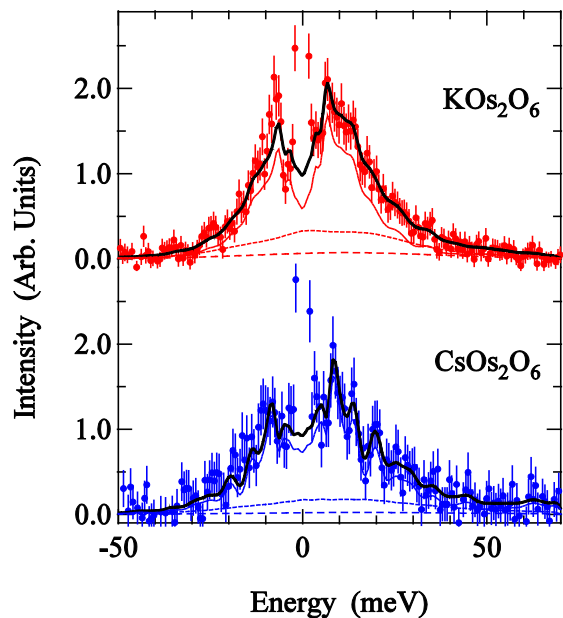


Fig. 3.  $^{189}\text{Os}$  nuclear resonant inelastic scattering spectra of  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K}, \text{Cs}$ ) at 300 K. Markers are experimental data with the experimental error. Solid and broken curves are fitting results and one-phonon, two-phonon and three-phonon contributions.

### 3. $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の放射光メスバウアー分光

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  は、磁気的なフラストレーションやバンドの高縮重度を許すパイロクロア格子が内在する結晶構造を有しており、スピン・アイス[21, 22]や磁気単極子といった特異な物性が報告されている[23]。

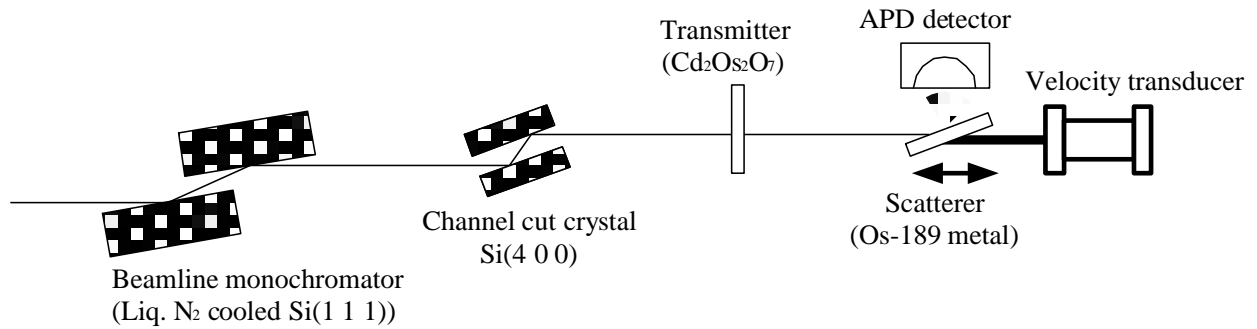


Fig. 4. Experimental setup of synchrotron radiation Mössbauer spectroscopy using  $^{189}\text{Os}$  nuclei.

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の既知の物性としては、227 K で反強磁性秩序とともに、金属絶縁体転移を起こすことが知られている。Os の形式価数は 5d 電子が Os あたり 3 個ずつ配置された 5 価であり、反強磁性秩序については共鳴 X 線回折実験を用いて既に調べられている [24]。その結果、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の反強磁性秩序は磁気モーメントが all-in-all-out 型の磁気構造を有していることが Yamaura らによって明らかにされている。しかしながら、共鳴 X 線回折実験では共鳴効果を利用しているために、磁気構造に関する知見は得られるものの、中性子回折のように磁気モーメントの大きさを定量的に議論することが困難である。メスbauer分光法では核位置の内部磁場の大きさから磁気モーメントの定量的な議論が可能である。そこで、本研究ではエネルギー分散型放射光メスbauer分光法を用いて、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の磁性について調べた。

エネルギー分散型メスbauer分光法は、Fig. 4 のような実験配置で行った。BL09XU 常設の 2 結晶分光器の下流に  $\text{Si}(4\ 0\ 0)$  の channel cut 結晶を配置し、その下流に透過体とトランスデューサに装着された散乱体を配置した。20 K まで冷却した試料である  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ を透過体とし、散乱体には室温の Os 金属を用いてスペクトルの観測を行った。ドップラー速度の較正にはレーザー・キャリブレーションを利用した。核共鳴の観測のために、検出器には時間分解能が高く、ダイナミック・レンジの範囲が大きい APD 検出器を用いた。また、実験には X 線パルスの間隔が約 20 nsec である 203 バンチ・モードを選択し、パルス X 線観測後 5 nsec より遅い信号だけを取り込んでスペクトル測定を行った。

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の  $^{189}\text{Os}$  メスbauer・スペクトルは Fig. 5 のようになった [25]。得られたスペクトルは内部磁場と四極子相互作用が共存することを示している。解析によって得られたメスbauer・パラメータは異性体シフトが 0.7 mm/sec、四極子相互作用が -6.2 mm/sec 内部磁場が 28.8 T であった。特に、内

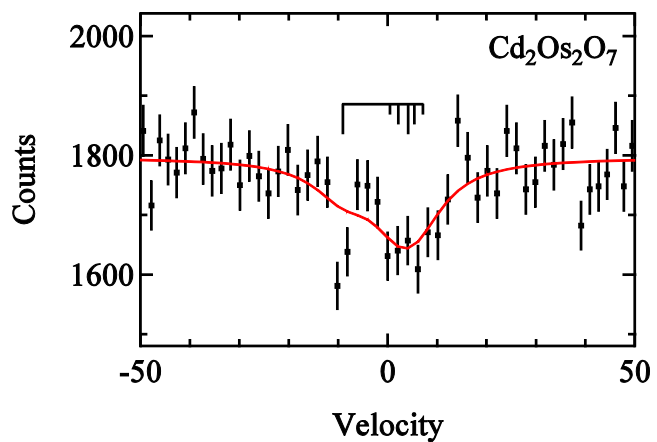


Fig. 5.  $^{189}\text{Os}$  synchrotron radiation Mössbauer spectrum of  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  at 20 K [25]. Markers are experimental data with the error bar. Red curve depicts fitting result.

部磁場の観測は  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  が磁気秩序を示していることを直接示唆する結果である。しかしながら、このスペクトルの測定には4日間のビームタイムを要し、磁気モーメントが主たる秩序変数であるかどうかについては議論できなかった。

#### 4. まとめ

$^{189}\text{Os}$  核共鳴散乱を用いて、Os 化合物の電子物性や格子物性を調べられることについて本研究を通じて示すことができた。一方で、 $^{189}\text{Os}$  のような短寿命励起状態を有する核種では量子うなりによる超微細相互作用の観測が困難である。したがって、このような短寿命励起準位を有するメスバウアー核の物質科学への応用を考える際に、測定時間の短縮は必要不可欠な解決課題であるといえる。一つの解としては入射 X 線強度の向上が考えられるが、こちらについては加速器全体の改造や BL の主要部分の改造といった全体のユーザーに関わる部分が大きく、実現へのハードルは決して低いとはいえない。もう一つの解としては、計測系の技術革新が考えられる。こちらについては、既に解決法の糸口が見えている。例えば、Masuda らによって確立された内部転換電子収量計測による核共鳴散乱の検出 [26] がそれを解決するための最善の方法の一つである。残念ながら、本実験はこの手法が開発される前に行われたために、1 スペクトルに4日という放射光実験としては途方もない時間を要することになった。しかしながら、最近行った  $^{149}\text{Sm}$  核を用いた同種の実験では内部転換電子を信号として取り込むことによって検出効率が1桁以上向上することが明らかとなり、内部転換係数の大きな核種に対して短時間で放射光メスバウアー・スペクトルが観測できる手段も確立されつつある[27]。特に、本報告書の後半に示したエネルギー分散型放射光メスバウアー分光は、従来の核共鳴前方散乱では困難であった短寿命核における超微細相互作用への応用だけでなく、これまで親核がないために実施できなかった新たな核種へのメスバウアー分光への道を開くことが期待される。

#### 謝辞

本研究は、東京工業大学元素戦略センターの山浦淳一氏、高輝度光科学研究センターの依田芳卓氏、兵庫県立大学の小林寿夫氏、池田修吾氏、京都大学原子炉実験所の瀬戸 誠氏、北尾真司氏、東京大学物性研究所の廣井善二氏らとの共同研究である。各氏による実験試料の提供や実験への参加、有益な議論に対してここに謝意を表したい。また、報告した核共鳴散乱実験は、SPring-8 の BL09XU において一般課題（2008B1477、2011A1128）のもとで実施した。

#### 参考文献

- [1] S. L. Ruby, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **35**, C6-209 (1974).
- [2] S. L. Cohen, G. L. Miller and K. W. West, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 381 (1978).
- [3] A. N. Artemyev, V. A. Kalbannik, Yu. N. Kazakov, G. N. Kulipanov, E. A. Melehko, V. V. Sklyarevsky, A. N. Skrinsky, E. P. Stepanov, V. B. Khlestov and A. I. Chechin, *Nucl. Instrum. Methods* **152**, 235 (1978).
- [4] A. I. Chechin, N. V. Andronova, M. V. Zelpukhin, A. N. Artem'ev and E. P. Stepanov, *JETP Lett.* **37**, 633 (1983).
- [5] E. Gerdau, R. Ruffer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C. P. Klages and J. P. Hannon, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 835 (1985).

- [6] European Synchrotron Radiation Facility の略。施設の詳細は <http://www.esrf.eu>
- [7] Advanced Photon Source の略。施設の詳細は <https://www1.aps.anl.gov>
- [8] Super Photon Ring 8 GeV の略。施設の詳細は <http://www.spring8.or.jp>
- [9] M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta, X. W. Zhang and M. Ando, Phys. Rev. Lett. **74**, 3828 (1995).
- [10] W. Sturhahn, T. S. Toellner, E. E. Alp, X. Zhang, M. Ando, Y. Yoda, S. Kikuta, M. Seto, C. W. Kimball and B. Dabrowski, Phys. Rev. Lett. **74**, 3832 (1995).
- [11] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitui and Y. Yoda, Phys. Rev. Lett. **102**, 217602 (2009).
- [12] F. Wagner, G. Kaindl, H. Bohn, U Biebl, H. Schaller, and P. Kienle, Phys. Letters, **28B**, 548 (1969).
- [13] S. Tsutsui, H. Kobayashi, and Y. Yoda, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 065003 (2007).
- [14] Y. Kobayashi, J. Phys.: Conf. Ser. **217**, 012023 (2010).
- [15] S. Yonezawa, Y. Muranaka, and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1655 (2004).
- [16] S. Yonezawa, Y. Muranaka, Y. Matsushita and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 819 (2004).
- [17] S. Yonezawa, Y. Muranaka, and Z. Hiroi, J. Phys.: Condens. Matter **16**, L9 (2004).
- [18] Z. Hiroi, J. Yamaura and K. Hattori, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011012 (2012).
- [19] H. Ogusu, N. Takeshita, K. Izawa, J. Yamaura, Y. Ohishi, S. Tsutsui, Y. Okamoto and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 114710 (2010).
- [20] T. Isono, Y. Hara, D. Iguchi, Y. Machida, K. Izawa, S. Tsutsui, T. Matsuoka, Y. Ohishi, B. Salce, J. Flouquet, H. Ogusu, J. Yamaura and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SA041 (2011).
- [21] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske and K. W. Godfrey, Phys. Rev. Lett. **79**, 2554 (1997).
- [22] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan and B. S. Shastry, Nature **399**, 333 (1999).
- [23] Y. Machida, S. Nakatsuji, S. Onoda, T. Tayama and T. Sakakibara, Nature **463**, 210 (2010).
- [24] J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima and Z. Hiroi, Phys. Rev. Lett. **108**, 247205 (2012).
- [25] J. Yamaura, H. Ohsumi, K. Sugimoto, S. Tsutsui, Y. Yoda, S. Takeshita, A. Tokuda, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Seto, I. Yamauchi, K. Ohgushi, M. Takigawa, T. Arima and Z. Hiroi, J. Phys.: Conf. Ser. **391**, 012112 (2012).
- [26] R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, F. Iga and M. Seto, Appl. Phys. Lett. **104**, 082411 (2014).
- [27] S. Tsutsui, Y. Kobayashi, Y. Yoda, R. Masuda, M. Seto *et al.*, in preparation.

# オキシ水酸化鉄の粒径とメスバウアースペクトル

## Mössbauer Spectroscopic Study on Particle Volumes of $\beta$ -FeOOH

電通大<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>

名取大樹<sup>1</sup>、小林義男<sup>1,2</sup>

D. Natori<sup>1</sup> and Y. Kobayashi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Univ. Electro-Comm.

<sup>2</sup>RIKEN

### 1. はじめに

鉄は日常生活に直結した元素で、材料としては主に建物や架橋などの構造材料として利用されている。近年では、鉄鋼材料の高耐候性に関する研究と開発が盛んに行われている。鉄が腐食して生成する典型的な化合物はオキシ水酸化鉄であり、 $\alpha$ -FeOOH (Goethite)、 $\beta$ -FeOOH

(Akaganéite)、 $\gamma$ -FeOOH (Lepidocrocite) の3相 (以下、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相) が知られている。いずれもFe原子を中心に6つのO原子が配位したFeO<sub>6</sub>八面体を基本単位とした化合物である。 $\alpha$ 相と $\gamma$ 相はFeO<sub>6</sub>八面体が緻密となる結晶構造をとり、一方、 $\beta$ 相はトンネル状の空孔を持つ結晶構造を有している。 $\beta$ 相はそのトンネル構造の中に塩化物イオンを内包しており、海浜地域など塩化物イオンが存在する環境下で生成される[1]。

しかし、鉄の腐食に関しては十分に理解されていない点が数多く残っている。特に $\beta$ 相は、生成温度や塩濃度、pHなどの条件がその物性に大きな影響を及ぼすことは知られているが、いまだ物理的・化学的性質や生成条件については深い理解には至っていない。本研究の目標は、反応温度やpHの異なる条件で調製した $\beta$ 相を<sup>57</sup>Feメスバウアー分光、X線回折、透過型電子顕微鏡観察、EPMAを用いて物性の評価を行ない、生成環境が与える影響を明らかにすることにある。本稿では、反応温度と $\beta$ 相の粒径分布、ならびに塩素イオン含有量について実験を行なったので報告する。

### 2. 実験

塩化鉄(II)二水和物を蒸留水に溶かして1.6 mol/L FeCl<sub>2</sub>水溶液を調整した。これを、25°Cで5日間連続攪拌して、加水分解反応によりオキシ水酸化鉄を得た。攪拌後、自然沈降しない上澄みのみをデカンテーションで取り分け、遠心分離と蒸留水による洗浄を繰り返し行ない、メンブレンフィルター (孔径: 0.025  $\mu$ m) を用いて限外濾過をした。これを風乾して試料① (pH=1.6) とした。同様に、1.6 mol/L FeCl<sub>2</sub>水溶液を40°Cで6日間連続攪拌して得たものを試料② (pH=1.6)、1.6 mol/L FeCl<sub>2</sub>水溶液に0.4 mol/L NaOH水溶液を少量滴下してpH=1.8とした溶液を25°Cで14日間攪拌したものを試料③とした。

3つの試料①～③について、<sup>57</sup>Feメスバウアー分光、透過型電子顕微鏡 (JASCO JEM 2010)、粉末X線回折 (リガク Ultima III)、EPMA (JASCO JXA-8530F) により物性評価を行なった。



### 3. 結果と考察

透過型電子顕微鏡により調整した $\beta$ 相の結晶の形状と粒径を観察した。Fig. 1とFig. 2に、試料②と③のTEM像をそれぞれ示す。試料②では、 $300\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ 程度の針状結晶であり、針状の形は $\beta$ 相に見られる特徴であった [1]。試料③の結晶は、試料②と同様に針状結晶の他に、ウロコ状の結晶を確認した。針状結晶は $150\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ 程度と試料②より小さく、ウロコ状結晶は $200\text{ nm} \times 80\text{ nm}$ 程度であった。 $\gamma$ 相は“レピドロサイト”とも呼ばれ、これは“ウロコ”を意味している。試料③のTEM像に見られるウロコ状結晶の形状は $\gamma$ 相の特徴と一致する。しかし、 $\alpha$ 相もウロコ状または針状結晶になると報告されており、結晶の形状からだけではその構造を正確に議論することは難しい[2,3]。

試料①～③のX線回折をFig. 3に示す。試料①と②の回折線は $\beta$ 相であるとことを確認した。試料③では、 $\beta$ 相の回折線は確認できず、 $\alpha$ 相または $\gamma$ 相と一致した。いずれのスペクトルもバックグラウンドが7000 cps程度で高い。用いたX線源はCu-K $\alpha$ 線 ( $\lambda = 1.54\text{ \AA}$ )で、Feの吸収端の波長 ( $1.74\text{ \AA}$ )よりも短く、試料中のFe原子

が入射X線を吸収して蛍光X線を発する。試料から発生した蛍光X線がノイズとなってバックグラウンドを引き上げていると考えた。また、試料②、③についてはバックグラウンドがブロードで回折線の線幅が太いのは、試料の非晶質性に由来すると思われる。試料①と②の線幅を比較すると、試料②の方が①よりも広く表れた。試料②の粒子は①の粒子よりも小さいと考えられる。これは、上述のTEM観察と矛盾しない結果である。

試料の293 Kと77 Kにおける $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルをFig. 4とFig. 5に示す。スペクトル解析は、Prescher *et al.*が開発したプログラム“MossA”で行なった [4]。 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相の3つのオキシ水酸化鉄はいずれも反強磁性であるが、ネール温度が

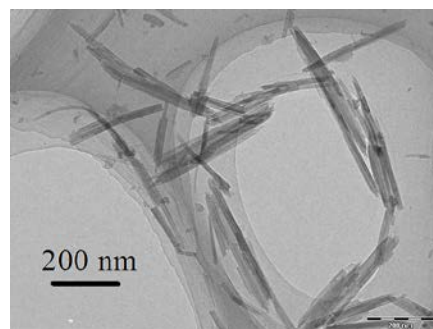


Fig.1. TEM image of sample ②.

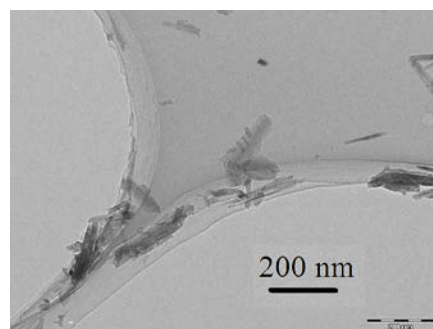


Fig.2. TEM image of sample ③.

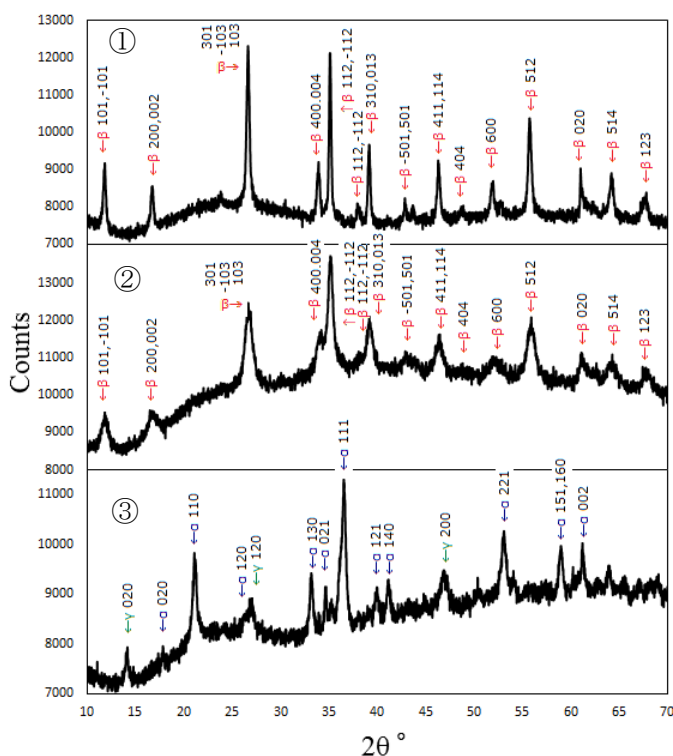


Fig.3. XRD patterns of samples of ①, ②, and ③ at RT.

異なるためにメスバウアースペクトルの温度変化よりそれぞれの帰属が可能であるので、室温と 77 K でメスバウアースペクトルを測定した。Table 1 に報告されているネール温度を示す [5]。

Table 1 Néel temperatures of  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ -FeOOH [5]

	Néel temp. /K
$\alpha$ -FeOOH	385 - 395
$\beta$ -FeOOH	280 - 290
$\gamma$ -FeOOH	50 - 60

293 K で観測したメスバウアースペクトルの解析では、那須らによる報告を参考とした。彼らの $\beta$ 相のメスバウアースペクトル解析では、 $\beta$ 相にはトンネル空孔をもつ結晶構造に由来して Fe サイトが 3 成分あると報告している [5]。これを参考にして、293 K で得た試料①のメスバウアースペクトルは、四極分裂の大きさが異なる 2 成分の常磁性ダブルレットで解析し、3 成分のうち 2 つの成分は室温では区別ができないと解釈した。試料②のスペクトルは、線幅の広い吸収線となった。試料①

Table 2 Mössbauer parameters at 293 K.

	Temp. /K	I.S. /mm/s	Q.S. /mm/s	FWHM /mm/s	Hhf /T
①	293	0.38(1)	1.07(1)	0.35(2)	-
		0.37(1)	0.23(1)	0.30(4)	-
		0.39(3)	1.20(10)	0.90(90)	-
②	293	0.39(3)	0.41(20)	0.52(60)	-
		0.40(3)	-0.05(10)	0.95(35)	8.4(8)
③	293	0.37(2)	0.67(5)	0.94(7)	-
		0.36(5)	-0.25(9)	1.57(15)	35.6(3)

Table 3 Mössbauer parameters at 77 K.

	Temp. /K	I.S. /mm/s	Q.S. /mm/s	FWHM /mm/s	Hhf /T
①	77	0.49(8)	-0.89(3)	0.52(35)	45.1(12)
		0.50(3)	-0.59(9)	0.31(20)	46.7(4)
		0.49(1)	0.00(7)	0.30(8)	47.0(2)
②	77	0.60(5)	-1.01(16)	0.44(25)	44.9(5)
		0.53(5)	-0.50(6)	0.51(50)	46.6(6)
③	77	0.52(3)	0.00(35)	0.50(23)	46.7(2)
		0.60(3)	1.07(6)	0.78(10)	-
		0.52(2)	-0.25(4)	0.83(7)	49.4(1)

の 2 成分では十分な $\chi^2$ 値が得られなかったことから 3 成分で解析を行なった。第 3 成分は 77 K のスペクトルを参考にして、第ゼロ近似として小さな内部磁場分布を持つ成分と仮定

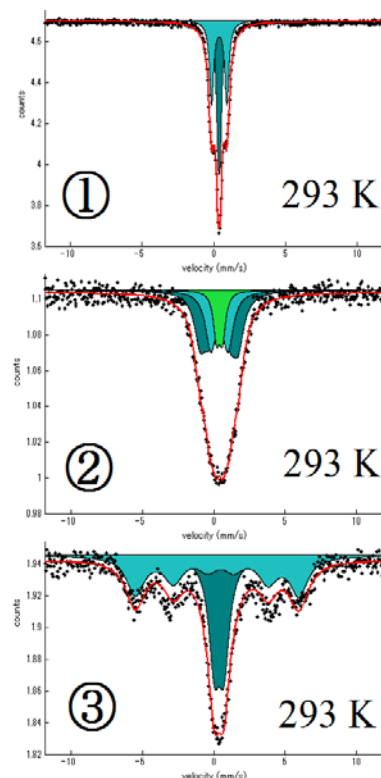


Fig. 4.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of samples of ①, ②, and ③ at 293 K.

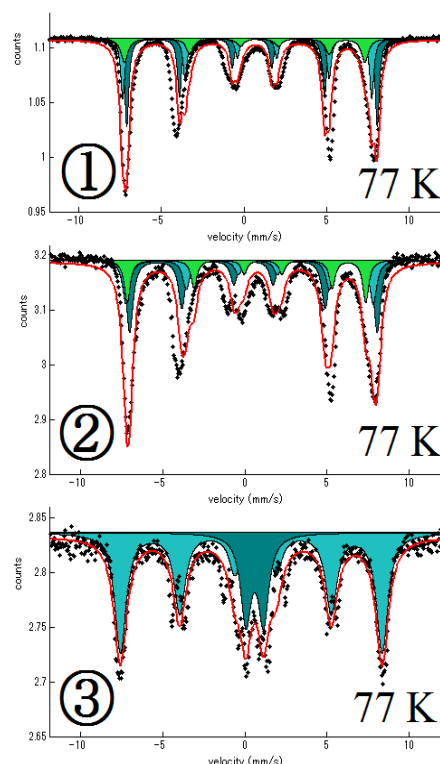


Fig. 5.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of samples of ①, ②, and ③ at 77 K.

して解析をした。試料①と②のスペクトルに磁気分裂ピークが明確に観測されなかったことは、この条件下で生成したオキシ水酸化鉄はβ相あるいはγ相であることを示唆している。一方、試料③については、線幅の広い磁気分裂の成分と常磁性成分を観測した。室温で磁気分裂を示したことからα相を含んでいることが考えられる。第ゼロ近似として2成分で解析したところ、磁気分裂の大きさからα相であることが示唆された。

77 K で測定したメスバウアースペクトルには、試料①～③のすべてに磁気分裂ピークがあらわれた。試料①と②については、β相由来の磁気分裂した3成分で解析できた。試料③については、293 K 同様α相であると帰属できた。内部磁場の大きさが分布しているのは、TEM 像の観察結果から粒径が最大でも 200 nm 程度であり、十分細かい粒子であるためである。磁気分裂成分のほかに、 $I.S.=0.60$  mm/s の常磁性ピークがある。この成分は、XRD の結果とあわせて考えるとγ相によるものと帰属した。線幅が広がったダブレットとなるのは、ネール温度が 50～60 K であるために磁気緩和によるものと考えられる。

EPMA で試料中の原子数比 Cl/Fe を求めた。標準試料を無水塩化鉄(II)とし、Cl 原子と Fe 原子の定量を行なった。その結果を Table 4 に示す。高木は、β相の Cl/Fe 比は 0.05～0.14 で、これを下回るとβ相の結晶構造が保持できなくなると報告している[1]。今回調整した試料①と②の Cl/Fe 比は 0.09、0.22、β相を確認できなかった試料③は 0.02 となった。これらは、高木の報告と矛盾しない結果となった。

Table 4 Atomic number ratios of Cl against Fe.

	Cl / Fe
①	0.09
②	0.22
③	0.02

#### 4. 結論

β相に含まれる塩素量は、調製する出発物質や反応様式の違いではなく、調製温度の違いのみでも変化し、粒径に由来する物性に影響を与えることを明らかにした。293 K および 77 K のメスバウアースペクトルにおいて、3成分の解析では完全に成分の帰属までは至らなかったが、報告された3成分とは異なる成分も存在すると示唆された。取り込まれる塩素量や粒径を制御することは本調整法では難しいが、塩素量と粒径の差異がβ相の物性にどのような影響を与えるのかを今後の課題としたい。

#### 参考文献

- [1] 高木順子, “塩化物イオン内包型鉄さびの結晶構造と体積分布に関する研究”, 学習院大学学位論文 (2012).
- [2] 黒川晴己, 水溶液中でのゲータイト粒子の合成に関する研究, 慶應義塾大学学位論文 (2008).
- [3] S. Nasu, T. Uemura, and T. Tasaki, *Hyp. Int.*, **139/140** (2002) 175-182.
- [4] C. Prescher *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **45** (2012) 329-311.
- [5] 那須三郎, *Zairyo-to-Kankyo*, **54** (2005) 45-52.

# LiH と LiD に $^{57}\text{Mn}$ イオンを注入したインビーム・メスバウアースペクトル In-Beam Mössbauer Spectra of $^{57}\text{Fe}$ after $^{57}\text{Mn}$ Implantation into LiH and LiD

電通大院<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、東理大理<sup>3</sup>、ICU<sup>4</sup>、阪大理<sup>5</sup>、農工大工<sup>6</sup>、金沢大理工<sup>7</sup>、放医研<sup>8</sup>  
佐藤祐貴子<sup>1</sup>、谷川祥太郎<sup>1</sup>、小林義男<sup>1,2</sup>、山田康洋<sup>3</sup>、久保謙哉<sup>4</sup>、三原基嗣<sup>5</sup>、長友 傑<sup>2</sup>、  
宮崎 淳<sup>6</sup>、佐藤涉<sup>7</sup>、佐藤眞二<sup>8</sup>、北川敦志<sup>8</sup>

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

<sup>1</sup>Univ. Electro-Commun., <sup>2</sup>RIKEN, <sup>3</sup>Tokyo Univ. Sci., <sup>4</sup>ICU, <sup>5</sup>Osaka Univ., <sup>6</sup>Tokyo Univ. Agri. Tech.,  
<sup>7</sup>Kanazawa Univ., <sup>8</sup>NIRS

## 1. はじめに

インビーム・メスバウアー分光法は、 $^{57}\text{Fe}$  の親核である短寿命核  $^{57}\text{Mn}$  ( $T_{1/2} = 1.45$  m) を固体試料に直接注入し、物質中における孤立したプローブ原子の電子状態や原子価状態、結合状態、占有状態や拡散状態に関する情報をオンラインで得ることができる手法である [1,2]。  $^{57}\text{Mn}$  の $\beta$ 壊変で放出される $\beta$ 線とメスバウアー $\gamma$ 線の $\beta$ - $\gamma$ 同時計数法を応用することで、 $\beta$ 壊変後のプローブ核の時間分解測定が可能となる [3]。NaCl型結晶構造をもち、水素エネルギーの貯蔵物質として注目されている水素化リチウムLiHと水素の同位体である重水素化リチウムLiDを試料とした時間分解インビーム・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

実験は、放射線医学総合研究所重イオン加速器HIMACで行なった。一次ビーム $^{58}\text{Fe}$ を核子あたり500 MeVに加速し、生成標的 $^9\text{Be}$  (27 mm厚)に衝突させ、入射核破砕反応により不安定核 $^{57}\text{Mn}$  (半減期1.45 min)を生成した。質量分析装置で分離・収束して、適当な厚さの減衰版を通過させた後、試料表面から深さ約250  $\mu\text{m}$ の領域で停止させた。試料は、クライオスタット中の基板に約10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 3 mmのLiH片およびLiD片をすき間なく敷き詰めたものを用いた。BN/Cヒーターで温度578 Kに保持して測定した。

メスバウアー $\gamma$ 線の測定は、平行平板電子なだれ型検出器 (PPAC) で行なった。 $\beta$ 線測定には、プラスチックシンチレータ (Bicron 製、厚さ0.5 mm) と光電子増倍管を用い、これを試料の周りに3台配置した。 $\beta$ - $\gamma$ 時間分解測定は、プラスチックシンチレータで観測した $\beta$ 線をスタート信号と

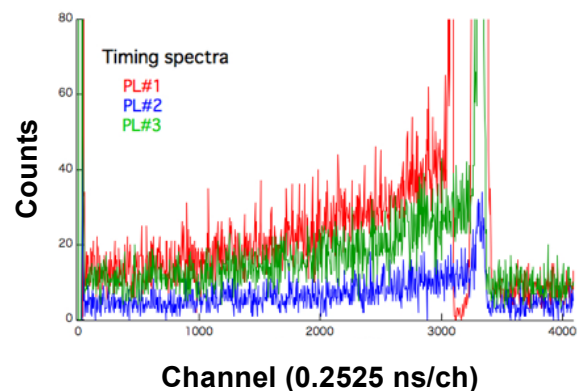


Fig. 1. Timing spectra between  $\beta^-$  and  $\gamma$ -rays after  $\beta$ -decay of  $^{57}\text{Mn}$  at 578 K.

し、PPAC で計測した $\gamma$ 線をストップ信号とする $\beta$ - $\gamma$ 同時計数法を用いた。PPAC とその直前に置いたプラスチックシンチレータでは、 $^{57}\text{Mn}$  の $\beta$ 壊変に伴う $\beta$ 線によるバックグラウンドを低減するために、 $\beta$ - $\gamma$ 反同時計数法も併せて採用した。同時計数イベントは、時間-デジタル変換機 (time-to-digital converter, TDC) と KEK で開発された KODAQ プログラムで時間情報とともに記録した。Fig. 1 は、PPAC とシンチレータとのタイミングスペクトルである。横軸は、 $\beta$ 線が観測された時間を  $t = 0$  (3320 ch) として $\gamma$ 線の観測された時間を表している (0.2525 ns/ch)。 $t = 0$  付近のプロンプトピークは  $^{57}\text{Mn}$  ビームが試料に注入された時間と幅を示している。PL1 の 3100ch 付近の落ち込みは、 $\beta$ - $\gamma$  反同時計数法で設定した時間窓で、その後の $\gamma$ イベント数は  $^{57}\text{Fe}$  の半減期に伴って減少することが確認できた。

### 3. 結果と考察

LiH の全時間積分スペクトルを Fig. 2 (a)-(6)に示す。我々のグループは、LiH の高温領域でのメスバウアースペクトルを測定して、その結果を報告している [4,5]。メスバウアーパラメータと DFT 計算から、533 K においては、Li 原子を置換しかつその  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  の第一近接の格子欠陥が回復したと考えられる singlet 成分 (面積比 25%、以下同じ)、Li 原子を置換し第一近接に格子欠陥を伴う doublet 成分 (10%)、H 原子を置換して格子欠陥を伴わない  $^{57}\text{Fe}^0$  による singlet 成分 (40%)、H 置換位置にあり格子欠陥を伴う doublet 成分 (25%) の 4 つの成分に帰属できた。623 K では、 $^{57}\text{Fe}$  の Li 置換位置に対応する singlet 成分 (35%) および欠陥を伴う doublet 成分 (5%)、H 置換位置に収まったと考えられる singlet 成分 (50%) および doublet (10%) となった。これらの結果より、本実験の 578 K においても、熱アニール効果が起こり格子欠陥はほぼ修復されていると考え、第ゼロ近似として 2 つの singlet で解析することとした。

上記の全時間積分スペクトルにおける各成分の帰属をもとに、LiH の時間分解スペクトルを解析した。 $\beta$ - $\gamma$ 同時計数法で得られたスペクトルを Fig. 2. (a)-(1)~(5)に示す。スペクトルは、 $\beta$ 線放出時を  $t = 0$  として、 $\gamma$ 線の放出された時刻を 32 ns 間隔で時間分解して抽出したものである。32 ns 毎のスペクトルを 2 つの singlet で解析した観測強度を $\beta$ 壊変時  $t = 0$  からの時間変化を Fig. 3 に示す。 $^{57}\text{Mn}$  はイオン注入して LiH の任意の場所で停止した後、 $\beta$ 壊変し  $^{57}\text{Fe}$  の第一励起準位に遷移する。第一励起準位の平均寿命  $\tau = 140$  ns 経過後、14.4 keV の $\gamma$ 線を放出して基底状態に遷移する。 $\gamma$ 線検出器の PPAC では、吸収体である  $^{57}\text{Fe}$  富化ステンレススチールがこの $\gamma$ 線を共鳴吸収して第一励起準位に遷移し、平均寿命  $\tau = 140$  ns 経過後脱励起過程で内部転換電子を放出する。この内部転換電子を蓄積することでインビーム・メスバウアースペクトルが得られる。 $^{57}\text{Mn}$  から壊変した  $^{57}\text{Fe}$  は、 $\beta$ 壊変の反跳エネルギーにより結晶格子を移動した後に最終占有位置に落ち着くと仮定する。マトリックスである LiH における原子置換や Li あるいは H 原子であるマトリックス原子との相互作用がなく、第一励起準位の平均寿命  $\tau$  だけが時間分割測定に関与する、すなわち第一励起準位の壊

変定数  $\lambda$  [ $s^{-1}$ ] のみで決まるとすれば、PPAC が計測する内部転換電子数  $N_3$  は

$$N_3 = \lambda N_1 t e^{-\lambda t} \quad \dots (1)$$

で表わすことができる。ここで、 $N_1$  は注入した  $^{57}\text{Mn}$  プローブの数、 $t$  は  $\beta$  壊変後の経過時間である。この関係式を Fig. 3 の破線で示す。  $N_3$  が極大となるのは  $\tau = 140$  ns となり、第一励起準位の平均寿命に等しい。しかし、実験値の立ち上がりは明らかに Fig. 3 の破線からの遅れがあり、観測強度の極大も  $\tau = 140$  ns より遅れてあらわれることとなった。この結果は、単純な核遷移と励起のみによるものではなく、核壊変後にマトリックス原子を置換する際に微小な時間が存在することを示唆している。壊変後生成した  $^{57}\text{Fe}$  核がマトリックス原子を置換する速度定数を  $\alpha$  [ $s^{-1}$ ] とすると

$$N_3 = \frac{\lambda N_1}{\alpha} (\alpha t + e^{-\alpha t} - 1) e^{-\lambda t} + \lambda N_2 t e^{-\lambda t} \quad \dots (2)$$

で表わすことができる。ここで、 $N_1$  は注入した  $^{57}\text{Mn}$  プローブの数、 $N_2$  は  $^{57}\text{Mn}$  の壊変後に Li 原子または H 原子を置換した  $^{57}\text{Fe}$  の数である。実験結果を再現する速度定数  $\alpha$  [ $s^{-1}$ ] は、Li 原子の置換では  $\alpha = 5.0 \times 10^7$  [ $s^{-1}$ ]、H 原子の置換では  $\alpha = 1.5 \times 10^7$  [ $s^{-1}$ ] をそれぞれ得た。速度定数  $\alpha$  [ $s^{-1}$ ] の逆数  $1/\alpha$  は、原子置換に要する時間に対応するので、Li 原子の置換に約 20 ns、H 原子の置換には約 70 ns の時間を要すると示唆された。 $^{57}\text{Fe}$  が Li 原子を置換、または H 原子を置換するまでに時間の差が生じるのは、 $^{57}\text{Fe}$  の電子状態と  $\text{Li}^+$  あるいは  $\text{H}^-$  のクーロン相互作用のためと考えた。

LiD では、LiH で得たメスバウアースペクトルとは異なり、全体が幅広いスペクトルとなったために、すでに述べた Li と H の 2 原子を置換した際の 4 成分を用いて解析を行なった。それぞれの成分は、DFT 計算から求めたパラメータを初期値として解析に用いた。D 原子を置換した doublet 成分の四極分裂の値は、最近接と第二近接に起因する値を平均した値を用いた。LiD の全時間積分スペクトルを Fig. 2 (b)-(6) に、 $\beta$ - $\gamma$  同時計数法で抽出した時間分解スペクトルを Fig. 2 (b)-(1)~(5)、観測強度と  $\beta$  壊変後の経過時間の関係を Fig. 3 (b) を示す。LiD では、 $\beta$  壊変後 100 ns 毎の時間窓を設けてスペクトルを解析した。同様に、速度定数  $\alpha$  [ $s^{-1}$ ] を考慮した式(2)で観測強度の時間変化を再現すると Li 原子の置換では  $\alpha = 1.7 \times 10^7$  [ $s^{-1}$ ]、D 原子の置換では  $\alpha = 1.0 \times 10^7$  [ $s^{-1}$ ] となった。その逆数  $1/\alpha$  より、 $^{57}\text{Fe}$  が Li 原子を置換するのに約 60 ns、D を置換するのに約 100 ns を経過することが示唆された。LiD のスペクトルの統計精度は十分ではないが、LiH と LiD で差が生じた原因は、H 原子と D 原子の同位体による効果によると考えている。スペクトルの質を向上することが、今後の課題の一つである。



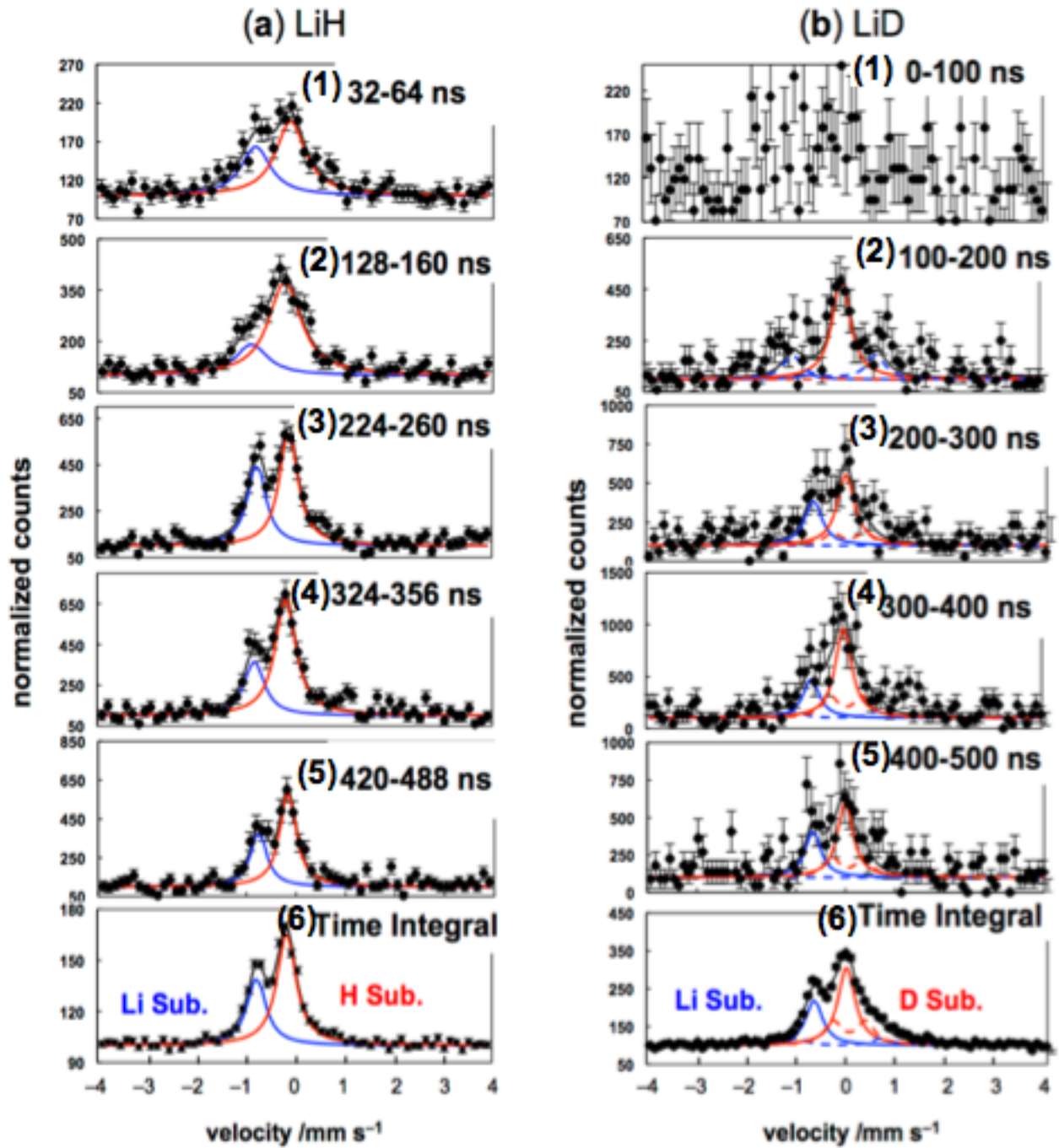


Fig. 2. Time-resolved  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra obtained with the  $\beta$ - $\gamma$  coincidence method at ((1) – (5)) the different elapsed times and (6) the time integral measurements after  $\beta$ -decay of  $^{57}\text{Mn}$  implanted in (a) LiH and (b) LiD, respectively, at 578 K. The isomer shift is relative to  $\alpha$ -Fe at room temperature.



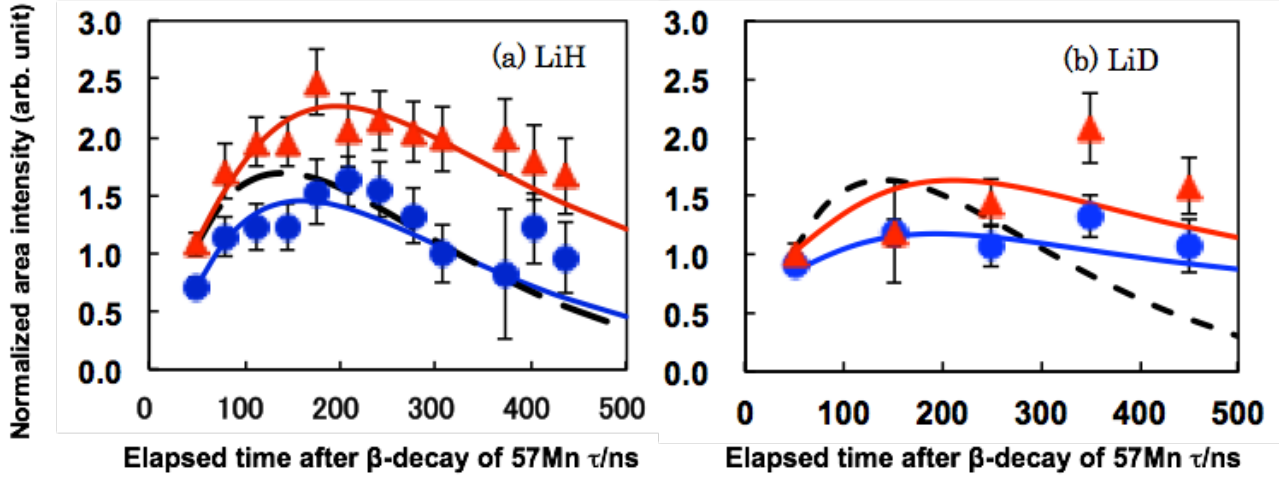


Fig. 3. Normalized resonance area as a function of the elapsed time after  $\beta$ -decay of  $^{57}\text{Mn}$  in (a) LiH and (b) LiD at 578 K.  $\blacktriangle$ : substitutional  $\text{Fe}^0$  ions into the H or D sites,  $\bullet$ : substitutional  $\text{Fe}^{2+}$  ions into the Li sites. The dashed line is calculated using Eq. (1).

Table 1. Mössbauer parameters of  $^{57}\text{Fe}$  after  $^{57}\text{Mn}$  implantation into LiH and LiD at 578 K.

this study	Species	Temp.	IS / $\text{mms}^{-1}$	$ \Delta E_Q $ / $\text{mms}^{-1}$	$\Gamma$ / $\text{mms}^{-1}$
<b>LiH</b>	Li sub. with no defect	578 K	-0.771(14)	-	0.47 (20)
	H sub. with no defect	578 K	-0.162(9)	-	0.47 (20)
<b>LiD</b>	Li sub. with no defect	578 K	-0.66(1)	-	0.44
	Li sub. with a defect	578 K	-0.2(2)	1.69	0.44
	H sub. with no defect	578 K	0.02(1)	-	0.44
	H sub. with a defect	578 K	0.05(3)	0.65	0.44
<b>calculation [2][3]</b>					
<b>LiH</b>	Li sub. with no defect	RT	-0.558	-	-
	Li sub. with a Li defect	RT	-0.577	0.463	-
	Li sub. with a H defect	RT	-0.705	2.091	-
	H sub. with no defect	RT	-0.015	-	-
	H sub. with a Li defect	RT	-0.105	0.534	-
	H sub. with a H defect	RT	-0.105	0.533	-

#### 4. 結論

LiH と LiD を注入試料として、 $\beta$ - $\gamma$ 同時測定法を応用したインビーム・メスバウアースペクトルを測定することに成功した。 $^{57}\text{Mn}$  の $\beta$ 壊変直後から観測した $^{57}\text{Fe}$  時間分解インビーム・メスバウアースペクトルでは、Li 原子を置換した $^{57}\text{Fe}^{2+}$ による成分と H または D 原子を置換した $^{57}\text{Fe}^0$ による成分の観測強度の時間変化は、単純な原子核壊変に伴う励起状態と基底状態間の遷移過程とは異なるという結果を得た。核壊変で生成した $^{57}\text{Fe}$  の試料内での拡散やマトリックス原子との相互作用であるかは考察中であるが、マトリックス原子の置換位置を占有するのに数 10~100 ns を要することが示唆された。

#### 5. 文献

- [1] Y. Kobayashi, “Chapter 3. In-Beam Mössbauer Spectroscopy Using a Radioactive Beam and a Neutron Capture Reaction”, in *Mössbauer Spectroscopy – Applications in Chemistry, Biology, Nanotechnology*, ed. by V. K. Sharma, G. Klingelhöfer, and T. Nishida, John Wiley & Sons, New Jersey (USA) p.58-70 (2013).
- [2] 小林義男, 表面科学, **31**, 230-236 (2010).
- [3] Y. Kobayashi *et al.*, *Hyp. Int.*, **198** (2010) 173–178.
- [4] T. Nagatomo *et al.*, *Hyp. Int.*, **204**, 125–128 (2012).
- [5] J. Miyazaki *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **303**, 1155-1158 (2015).

# ガスマトリックス中に生成した化学種の時間分割メスバウアースペクトル Time-Resolved Mössbauer Spectra Obtained after $^{57}\text{Mn}$ Implantation in Solid Gas Matrix

電通大院<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、東理大理<sup>3</sup>、ICU<sup>4</sup>、阪大理<sup>5</sup>、農工大工<sup>6</sup>、金沢大理工<sup>7</sup>、放医研<sup>8</sup>  
谷川祥太郎<sup>1</sup>、佐藤祐貴子<sup>1</sup>、小林義男<sup>1,2</sup>、山田康洋<sup>3</sup>、久保謙哉<sup>4</sup>、三原基嗣<sup>5</sup>、長友傑<sup>2</sup>、  
宮崎淳<sup>6</sup>、佐藤渉<sup>7</sup>、北川敦志<sup>8</sup>、佐藤眞二<sup>8</sup>

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

<sup>1</sup>Univ. Electro-Commun., <sup>2</sup>RIKEN, <sup>3</sup>Tokyo Univ. Sci., <sup>4</sup>ICU, <sup>5</sup>Osaka Univ., <sup>6</sup>Tokyo Univ. Agri. Tech.,  
<sup>7</sup>Kanazawa Univ., <sup>8</sup>NIRS

## 1. はじめに

インビーム・メスバウアー分光法は、短寿命メスバウアープローブ核  $^{57}\text{Mn}$  (半減期 1.45 分) を固体試料へ直接注入し、試料内で停止したプローブ核から放出されるメスバウアー $\gamma$ 線の共鳴吸収をオンラインで計測することで、核壊変後生成した Fe 原子の電子状態や配位環境などの静的状態や原子ジャンプなどの動的な振る舞いを直接その場観察する手法である [1]。これまでに我々は  $^{57}\text{Mn}$  を用いたインビーム・メスバウアー分光法を、 $\text{KMnO}_4$  [2]や  $\text{LiH}$  [3,4]、希ガス固体 [5,6]に応用し、孤立 Fe 原子の化学状態や動的挙動について報告した。 $^{57}\text{Mn}$  核は、短寿命でかつ壊変様式が周囲の環境への影響が EC 壊変より小さい $\beta$ -壊変であることから、従来の  $^{57}\text{Co}$  を用いたイオン注入実験とは異なる知見も得ることができた。

高い反応性を有し構造が単純な炭化水素である  $\text{CH}_4$ 、および  $\text{CH}_4$  と Ar の混合ガス低温マトリックスを試料としたインビーム・メスバウアー分光実験により、Fe とガスマトリックスの間で exotic な反応生成物を確認した [7]。今回は、 $\beta$ - $\gamma$ 同時計数法を用いた時間分割測定を行ない、生成した化学種の時間依存性について考察したので報告する。

## 2. 実験

実験は、放射線医学総合研究所重イオン加速器 HIMAC で行なった。一次ビーム  $^{58}\text{Fe}$  を核子当り 500 MeV に加速し、生成標的  $^9\text{Be}$  (27 mm 厚) に衝突させた。 $^{58}\text{Fe}$  が Be 標的に衝突した際に、入射核破砕反応により、多数の不安定短寿命核が生成される。これらの中から  $^{57}\text{Mn}$  を破砕片分離装置で分離し最適化した。その後、適当な厚さの減衰板を通過させ、 $^{57}\text{Mn}$  の注入エネルギーを核子あたり 20~30 MeV とした。これにより、 $^{57}\text{Mn}$  プローブ核は試料表面から深さ 250  $\mu\text{m}$  の領域に幅広く分布した。 $^{57}\text{Mn}$  の注入量は、平均  $8.0 \times 10^5$  ppp であった。低温ガスマトリックス試料は、閉サイクル型 He パルスチューブ冷凍機により基板を約 18 K に冷却保持し、これに高純度の  $\text{CH}_4$  ガスまたは Ar ガスを 1.5 sccm で平均 30 時間かけゆっくりと導入し作製した。時間分割測定に用いた試料は、 $\text{CH}_4$  と Ar の混合比を変えた 1:9、3:7、5:5 の 3 種類とした。すべてのガスマトリックスの厚さは、約 2 mm であった。

メスバウアー $\gamma$ 線の測定は平行平板電子なだれ型検出器 PPAC で行ない、 $^{57}\text{Mn}$  の $\beta$ 壊変に伴う $\beta$ 線の検出には試料周囲にプラスチックシンチレータ検出器 (Bicron 製、厚さ 0.5 mm)を用いた。 $\beta$ - $\gamma$ 同時計数測定は、 $\beta$ 線を観測した時をスタート信号 ( $t=0$ ) とし、引き続いて放射されるメスバウアー $\gamma$ 線をスト

ップ信号とした。同時計数イベントは、時間—デジタル変換器コンバータ (TDC)と KEK で開発された KODAQ プログラムで時間情報とともに記録した。 $^{57}\text{Mn}$  の $\beta$ -壊変に伴う $\beta$ 線によるバックグラウンドの低減は $\beta$ - $\gamma$  反同時計測法を採用した [8]。

### 3. 結果と考察

$\text{CH}_4/\text{Ar}$  マトリックスにおける時間分割メスバウアースペクトルを Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 に示す。時間分割測定における $\beta$ - $\gamma$ 同時計数の時間窓は、 $^{57}\text{Mn}$  の $\beta$ -壊変直後から 200 ns 毎とした。線源実験であるため通常の吸収実験とは違い横軸の符号は反転している。 $\text{CH}_4$  10%のマトリックスでは、 $\text{Fe}^+$  ( $3d^74s^0$ ) のシングレット ( $I.S. = -2.13(4)$  mm/s)、および  $\text{Fe}^+$  ( $3d^64s^1$ ) のダブルット ( $I.S. = -0.01(7)$  mm/s,  $Q.S. = 0.8(1)$  mm/s)で解析した (Fig. 1)。 $\text{CH}_4$  30%のマトリックスでは、 $\text{Fe}$  に対し C-H 結合が平面 4 配位である  $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$  (edge)のダブルット ( $I.S. = -1.53(6)$  mm/s,  $Q.S. = 1.85(17)$  mm/s)と C-H 結合が 6 配位した  $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$  (face)のシングレット ( $I.S. = -1.28(32)$  mm/s)、 $\text{Fe}^+$  ( $3d^74s^0$ )、 $\text{Fe}^+$  ( $3d^64s^1$ )で解析した (Fig. 2)。構造異性体である  $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$  (edge)と(face)の分子構造を Fig. 4 に示す。 $\text{CH}_4$  50%のマトリックスでは、 $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$ と  $\text{Fe}^+$  ( $3d^74s^0$ )の 3 成分で解析した (Fig. 3)。これら時間分割測定スペクトルの成分は、先に報告した全時間積分メスバウアースペクトルの  $I.S.$ ,  $Q.S.$ ,  $\Gamma$  の値をもとにした [7,9]。これらの結果より、200 ns の時間窓で抽出したメスバウアースペクトルの面積強度の時間変化を解析した。

$^{57}\text{Mn}$  はガスマトリックスに注入された後、 $\beta$ 壊変して  $^{57}\text{Fe}$  の第一励起状態に遷移してメスバウアー $\gamma$ 線を放出する。PPAC はメスバウアー $\gamma$ 線を共鳴吸収後、内部転換電子を放出することでメスバウアースペクトルが観測される。この一連の $\gamma$ 線遷移と励起課程を一次反応過程と見なし、反応速度定数を $\alpha$ で定義する。プローブ核の壊変定数 $\lambda$ および PPAC  $^{57}\text{Fe}$  の $\lambda$ を考慮し反応速度式を記述すると、 $N_3 = \lambda N_1 \alpha^{-1} (at + e^{-at} - 1)e^{-\lambda t} + \lambda N_2 t e^{-\lambda t} \dots$ (i) と記述できる。 $N_1$ はプローブ核の数、 $N_2$ はマトリックスに捕捉されたプローブ核の $\lambda$ および 1 次反応速度定数 $\alpha$ を経て脱励起したプローブ核の数、 $N_3$ は PPAC による  $^{57}\text{Fe}$  の共鳴吸収数である。 $N_3$ がいわゆるメスバウアーイベント数に相当し、各成分の面積強度を反映する。 $^{57}\text{Mn}$  の $\beta$ -壊変後の経過時間後の時間窓と面積強度の関係を Fig. 5 に示す。点線は (i) 式の  $\alpha$  の関与しない  $^{57}\text{Fe}$  の単純な逐

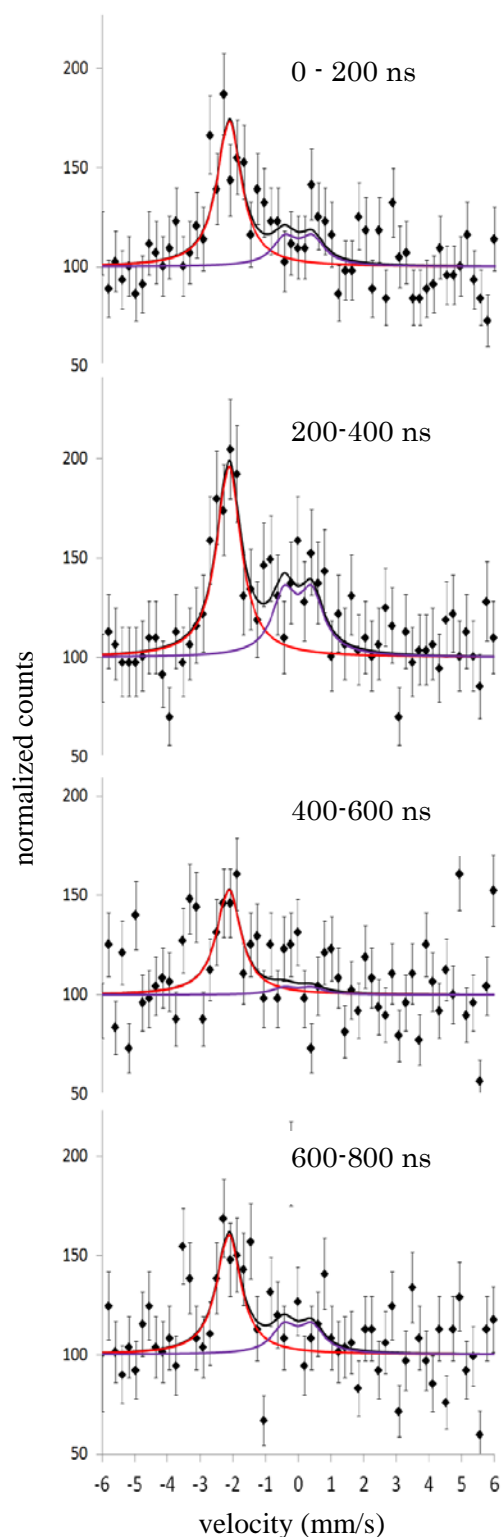


Fig. 1. Time-resolved in-beam Mössbauer spectra of  $^{57}\text{Fe}$  after  $^{57}\text{Mn}$  implantation into the Ar and  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4:\text{Ar} = 1:9$ ) matrix at 18K. The isomer shift is given relative to Fe metal at room temperature.

次壊変を表しており、 $\tau = 140$  ns で極大を示す。CH<sub>4</sub> 10% (Fig. 5(a)) では、Fe<sup>+</sup> (3d<sup>7</sup>4s<sup>0</sup>), Fe<sup>+</sup> (3d<sup>6</sup>4s<sup>1</sup>)はそれぞれ、250 ns, 275 ns 付近で極大を示し、それぞれ  $\alpha^{-1} = 110$  ns,  $\alpha^{-1} = 135$  ns となった。両者の時間差は励起失活過程の有無によるものと考えられる。CH<sub>4</sub> 30% (Fig. 5(b)), CH<sub>4</sub> 50% (Fig. 5(c))の両者については、特に Fe(CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (edge)の面積強度が顕著に 400 ns 以降で極大となることが示唆された。これはマトリックス内での拡散や化学反応を経て、Fe(CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>が生成することによるものと考えられる。

#### 4. 結論

CH<sub>4</sub>および Ar マトリックスに <sup>57</sup>Mn をイオン注入して $\beta$ - $\gamma$ 同時計数法による時間分割インビーム・メスバウアースペクトルを測定した。<sup>57</sup>Mn の $\beta$ 壊変後に設定した時間窓で得られたスペクトルの面積強度の時間変化から、Fe<sup>+</sup> (3d<sup>7</sup>4s<sup>0</sup>), Fe<sup>+</sup> (3d<sup>6</sup>4s<sup>1</sup>)は 200 ns 以降に、マトリックスとの反応生成種である Fe(CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (edge)は 400 ns 付近に極大を示した。この結果から、 $\beta$ 壊変後生成した <sup>57</sup>Fe はマトリックス分子 CH<sub>4</sub> と即座に化学種を生成するのではなく、数 100 ナノ秒の時間を要することが示唆された。これは Fe<sup>+</sup> (3d<sup>7</sup>4s<sup>0</sup>), Fe<sup>+</sup> (3d<sup>6</sup>4s<sup>1</sup>)に比べ、Fe(CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>は共有結合を形成するために化学的相互作用の寄与が大きいためであると考えられる。

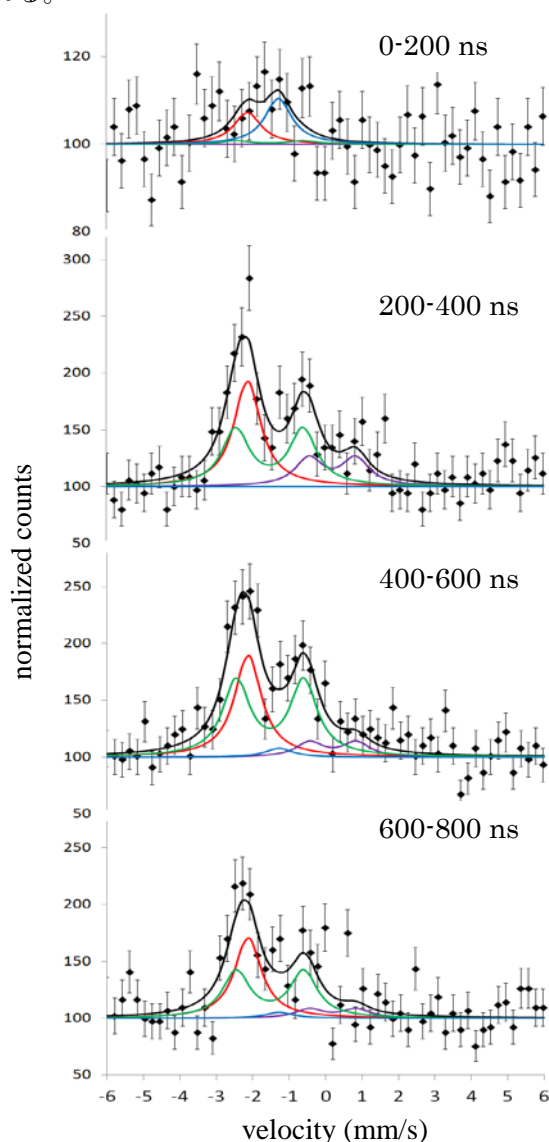


Fig. 2. Time-resolved in-beam Mössbauer spectra of <sup>57</sup>Fe after <sup>57</sup>Mn implantation into the Ar and CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>:Ar=3:7) matrix at 18K.

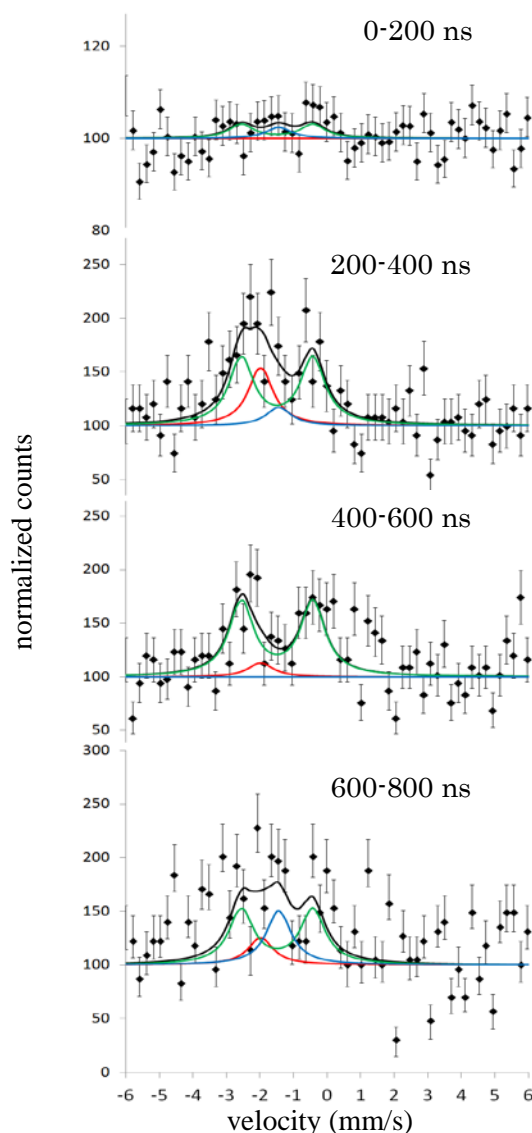


Fig. 3. Time-resolved in-beam Mössbauer spectra of <sup>57</sup>Fe after <sup>57</sup>Mn implantation into the Ar and CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>:Ar=5:5) matrix at 18K.

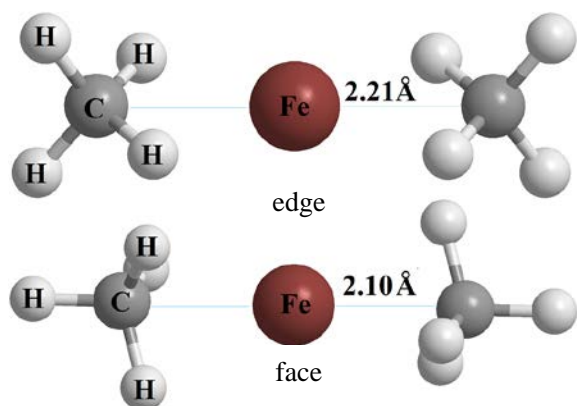


Fig. 4. Optimized geometries of  $\text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$  (edge) and (face) calculated by B3LYP/TZVP/TZV/J/CP(PPP).

### 文献

- [1] Y. Kobayashi, "Chapter 3. In-Beam Mössbauer Spectroscopy Using a Radioactive Beam and a Neutron Capture Reaction", in *Mössbauer Spectroscopy—Applications in Chemistry, Biology, Nanotechnology*, ed. by V. K. Sharma, G. Klingelhöfer, and T. Nishida, John Wiley & Sons, New Jersey (USA), p.58-70 (2013).
- [2] Y. Kobayashi *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 255 (2003) 403-406.
- [3] T. Nagatomo *et al.*, *Hyp. Int.*, 205 (2012) 125-128.
- [4] J. Miyazaki *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 303 (2015) 1155-1158.
- [5] Y. Yamada *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 567 (2013) 14-17.
- [6] Y. Yamada *et al.*, *Hyp. Int.*, 226 (2014) 35-40.
- [7] 谷川祥太郎 他, *KURRI-KR*, 202 (2015) 24-27.
- [8] T. Nagatomo *et al.*, *Nucl. Inst. Meth. B.*, 269 (2011) 455-459.
- [9] S. Tanigawa *et al.*, *Hyp. Int.*, in press.

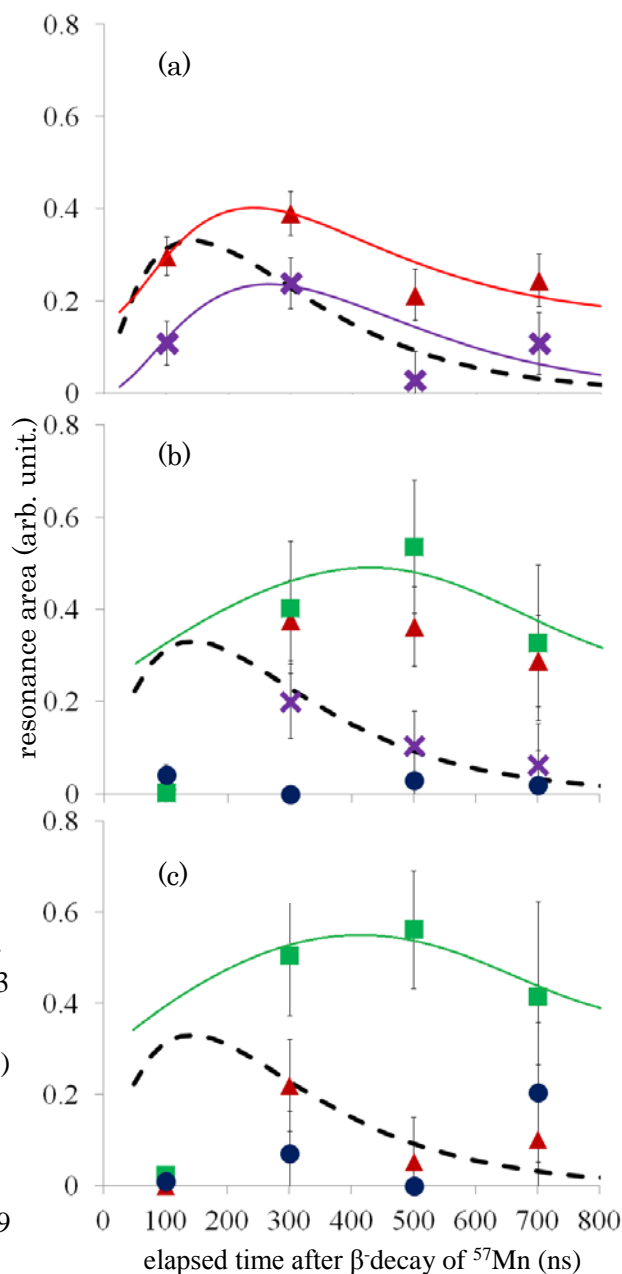


Fig. 5. Time dependences of resonance areas of  $\blacktriangle \text{Fe}^+(3d^74s^0)$ ,  $\times \text{Fe}^+(3d^64s^1)$ ,  $\blacksquare \text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$  (edge) and  $\bullet \text{Fe}(\text{CH}_4)_2^+$  (face) in mixed gas matrices of  $\text{CH}_4$  and Ar with the ratio of (a) 1:9 (b) 3:7, and (c) 5:5, respectively.

**平成 27 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**

於: 京都大学原子炉実験所 事務棟大会議室  
(講演時間 25 分+質疑応答 5 分)

平成 27 年 11 月 4 日(水) 13:20~17:35

はじめに 13:20~13:25

(座長 谷垣 実) 13:25~14:25

- 1) Si 中の短寿命核  $^{29}\text{P}$  の超微細相互作用
- 2) 水に打ち込まれた短寿命核  $^{12}\text{N}$  の NMR - II

山岡慎太郎 (阪大院理)  
南園忠則 (阪大院理)

---休憩 14:25~14:35---

(座長 小林義男) 14:35~16:05

- 3) アニオン混晶によるスピנקロスオーバー転移温度の制御
- 4) 混合原子価三核鉄フッ素置換安息香酸錯体の結晶構造/分子構造と原子価揺動
- 5) ピラジン誘導体を配位子とするスピנקロスオーバー錯体

中島覚 (広大 N-BARD)  
酒井陽一 (大同大)  
北澤孝史 (東邦大理)

---休憩 16:05~16:15---

(座長 谷口秋洋) 16:15~17:35

- 6) 不純物をドーブした酸化亜鉛における酸素空孔形成過程の酸素分圧依存性
- 7) \* クローバー検出器を用いた  $^{156}\text{Nd}$  の崩壊核データ測定
- 8) KISS を用いた核分光実験

小松田沙也加 (一関高専)  
茶屋隆盛 (名古屋大院工)  
平山賀一 (KEK)

---懇親会 18:00~20:00---

平成 27 年 11 月 5 日(木) 9:40~16:40

(座長 小松田沙也加) 9:40~10:40

- 9) 液中レーザーアブレーションによって生成した炭化鉄微粒子のメスバウアースペクトル
- 10) 化学還元法による $\delta$ -オキシ水酸化鉄微粒子の作製

天笠翔太 (東理大理)  
西田直樹 (東理大理)

---休憩 10:40~10:50---

(座長 佐藤 渉) 10:50~11:50

- 11) 偏極中性子回折及びミュオンスピン緩和法による  $\text{CsCuCl}_3$  のカイラリティの検証
- 12) ミュオンによるパラジウム中の空孔形成機構の研究

大石一城 (CROSS)  
三原基嗣 (阪大院理)

---昼食 11:50~12:50---

(座長 三原基嗣) 12:50~13:50

- 13) マグネタイト中超微細場の摂動角相関測定
- 14) Os-189 核の核共鳴散乱

佐藤 渉 (金沢大理工)  
筒井智嗣 (JASRI/SPring-8)

---休憩 13:50~14:00---

(座長 北澤孝史) 14:00~15:00

- 15) 鉄・酸化鉄ナノ粒子の合成と有機物分解性能についての研究
- 16) メスバウアー分光法を用いた光触媒ガラスのキャラクタリゼーション

渡部友佳 (首都大院理工)  
飯田悠介 (首都大院理工)

---休憩 15:00~15:10---

(座長 山田康洋) 15:10~16:40

- 17) オキシ水酸化鉄の粒径とメスバウアースペクトル
- 18) LiH と LiD にイオン注入したインビーム・メスバウアースペクトル
- 19) ガスマトリックス中で生成する化学種の時間分割メスバウアースペクトル

名取大樹 (電通大)  
佐藤祐貴子 (電通大)  
谷川祥太郎 (電通大)

**備考: \* 講演時間 15 分+質疑応答 5 分**



平成 27 年度専門研究会  
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 II」  
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	小松田沙也加	一関工業高専
佐藤 渉	金沢大	小林義男	電通大
飯田悠介	首都大東京	佐藤祐貴子	電通大
渡部友佳	首都大東京	谷川祥太郎	電通大
山田康洋	東理大	名取大樹	電通大
西田直樹	東理大	酒井陽一	大同大
天笠翔太	東理大	平山賀一	KEK
北澤孝史	東邦大	大石一城	CROSS
柴田理尋	名古屋大	筒井智嗣	JASRI
茶屋隆盛	名古屋大	(所内)	
常山正幸	京大	大久保嘉高	
長島 駿	京大	谷口秋洋	
三原基嗣	阪大	谷垣 実	
南園忠則	阪大	齋藤真器名	
山岡慎太郎	阪大	増田 亮	
中島 覚	広大	黒葛真行	

(以上 31 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 28 年 2 月

住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目

TEL (072) 451- 2300