

ISSN 2434-1088

KURRI-EKR-16

令和三年度

「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 VIII」

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

令和 4 年 1 月 28 日 開催  
(January 28, 2022)

編集：小林義男、柴田理尋、谷口秋洋

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

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

## はじめに

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

これらの研究分野及び関連する領域に関し、令和4(2022)年1月28日、「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 VIII」専門研究会がオンライン形式で開催された。

- 1)メスバウアー分光法関連
- 2)摂動角相関測定法関連
- 3)ミュオンスピン緩和と $\beta$ 核磁気共鳴法
- 4)不安定核ビーム生成装置開発
- 5)核分光法

のテーマから14講演が提供された。各講演においては活発な議論があり、それぞれの分野の最新の動向や技術的ノウハウを知る場として十分機能した。また、院生・学生の積極的な参加も頼もしい限りであった。

お忙しい中、原稿をお寄せいただいた講演者の方々にお礼を申し上げますと共に、この報告書が、今後の各研究の進展に貢献すれば幸いである。

令和4(2022)年8月

電気通信大学

名古屋大学アイソトープ総合センター

京都大学複合原子力科学研究所

小林 義男

柴田 理尋

谷口 秋洋

# Preface

Various unstable nuclei and elementary particles can be generated by using reactors or accelerators. These unstable nuclei and elementary particles are not only the subjects of research in nuclear astrophysics and nuclear physics but are also widely used in studying electromagnetic properties of condensed materials through the hyperfine interactions by utilizing their statistic electromagnetic properties.

On January 28, 2022, the specialist meeting "Nuclear Spectroscopy and Nuclear Properties Using Short-Life RI (VIII) " was held online, and 14 presentations were given on the following themes.

- 1) Mössbauer spectroscopy
- 2) TDPAC (time-differential perturbed angular correlation)
- 3)  $\mu^-$ -SR and  $\beta$ -NMR
- 4) Development of the radioactive ion beam techniques
- 5) Nuclear spectroscopy

There were lively discussions in each presentation, and valuable information in each research field and know-how of the experimental techniques were exchanged. In addition, the positive attitude of the graduate students and students was also encouraging.

The editors would like to thank the authors for contributing the manuscripts and hope that this report will be useful for the progress of the related research fields in the future.

August 2022

Yoshio KOBAYASHI (The University of Electro-Communications)

Michihiro SHIBATA (Radioisotope Research Center, Nagoya University)

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

Editors

## 目 次

- 1) 超分子シアニド架橋錯体の Ni-61 メスバウアー分光 ..... (1)  
東邦大理<sup>1</sup>、東邦大複合物性センター<sup>2</sup>、京大複合研<sup>3</sup>  
北澤 孝史<sup>1,2</sup>、北清 航輔<sup>1</sup>、上田 大生<sup>1</sup>、藤本 大地<sup>1</sup>、新井 駿祐<sup>1</sup>、小林 康浩<sup>3</sup>、  
北尾 真司<sup>3</sup>、窪田 卓見<sup>3</sup>、瀬戸 誠<sup>3</sup>
- 2) 京大複合研におけるメスバウアー分光の現状と今後への取組 ..... (6)  
京大複合研<sup>1</sup>、京大環境安全<sup>2</sup>、京大院理<sup>3</sup>、弘前大理工<sup>4</sup>  
北尾 真司<sup>1</sup>、小林 康浩<sup>1</sup>、黒葛 真行<sup>1</sup>、窪田 卓見<sup>2</sup>、田嶋 寛介<sup>3</sup>、山下 拓之<sup>3</sup>、藤原 拓<sup>3</sup>、  
増田 亮<sup>4</sup>、瀬戸 誠<sup>1</sup>
- 3) 摂動角相関法による SrTiO<sub>3</sub> 中にドーブした Cd の局所構造解析 ..... (10)  
金沢大人社<sup>1</sup>、金沢大理工<sup>2</sup>、京大複合研<sup>3</sup>  
小松田 沙也加<sup>1</sup>、佐藤 渉<sup>2</sup>、谷口 秋洋<sup>3</sup>、谷垣 実<sup>3</sup>、大久保 嘉高<sup>3</sup>
- 4) 酸化亜鉛中 In ドナーの状態制御 ..... (15)  
金沢大理工<sup>1</sup>、金沢大院自然<sup>2</sup>、金沢大人社<sup>3</sup>、京大複合研<sup>4</sup>  
佐藤 渉<sup>1,2</sup>、高田 真宏<sup>2</sup>、清水 弘通<sup>2</sup>、小松田 沙也加<sup>3</sup>、大久保 嘉高<sup>4</sup>
- 5) Bi 置換した YIG のメスバウアースペクトル ..... (18)  
電通大院<sup>1</sup>、理研仁科センター<sup>2</sup>  
吉田 実生<sup>1</sup>、渡辺 裕夫<sup>1</sup>、小林 義男<sup>1,2</sup>
- 6) メスバウアー分光法による Fe-Ag 系シアノ架橋錯体のスピン双安定性の考察 ..... (22)  
東邦大理<sup>1</sup>、東邦大複合物性センター<sup>2</sup>  
北清 航輔<sup>1</sup>、北澤 孝史<sup>1,2</sup>
- 7) Nb をドーブした酸化鉄のメスバウアー分光法を用いた研究 ..... (27)  
広島大院先進理工<sup>1</sup>、広島大 N-BARD<sup>2</sup>  
ラフマン ハビブル<sup>1</sup>、中島 覚<sup>1,2</sup>
- 8) 逆運動学を用いた低エネルギー核反応によるスピン偏極ビーム生成 ..... (30)  
阪大理<sup>1</sup>、筑波大数理物質系<sup>2</sup>、理研仁科セ<sup>3</sup>  
三原 基嗣<sup>1</sup>、大谷 優里花<sup>1</sup>、木村 容子<sup>1</sup>、杉崎 堯人<sup>1</sup>、森口 哲朗<sup>2</sup>、矢野 朝陽<sup>2</sup>、富田 啓介<sup>2</sup>、  
要 直登<sup>2</sup>、小沢 顕<sup>2</sup>、石山 博恒<sup>3</sup>、福留 美樹<sup>1</sup>、高山 元<sup>1</sup>、宇田 隆佑<sup>1</sup>、湯田 秀明<sup>1</sup>、  
福田 光順<sup>1</sup>、松多 健策<sup>1</sup>
- 9) KUR-ISOL におけるクローバー検出器を用いた微量核分裂生成物の崩壊核分光実験  
—<sup>155</sup>Pr の崩壊  $\gamma$  線探索— ..... (35)  
名大院工<sup>1</sup>、名大工<sup>2</sup>、名大 RI センター<sup>3</sup>、京大複合研<sup>4</sup>  
入江 優香<sup>1</sup>、榊原 翔馬<sup>2</sup>、柴田 理尋<sup>3</sup>、谷口 秋洋<sup>4</sup>

- 10) KISS でのレーザー核分光 ..... (40)  
 KEK<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、ソウル国立大<sup>3</sup>、IBS<sup>4</sup>、日本学術振興会<sup>5</sup>、京大複合研<sup>6</sup>  
 平山 賀一<sup>1</sup>、向井 もも<sup>2</sup>、渡辺 裕<sup>1</sup>、Peter Schury<sup>1</sup>、Hyunsuk Choi<sup>3</sup>、JunYoung Moon<sup>4</sup>、  
 橋本 尚志<sup>4</sup>、飯村 俊<sup>2</sup>、小柳津 充広<sup>1</sup>、鄭 淳讚<sup>1</sup>、庭瀬 暁隆<sup>5</sup>、田島 美典<sup>2</sup>、谷口 秋洋<sup>6</sup>、  
 和田 道治<sup>1</sup>、宮武 宇也<sup>1</sup>
- 11)  $\beta$ -NMR 法によるイメージング用プログラムの開発 ..... (45)  
 大阪大理<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、大阪電通大<sup>3</sup>、新潟大研究推進機構<sup>4</sup>、新潟大自然<sup>5</sup>、量研機構<sup>6</sup>  
 杉崎 堯人<sup>1</sup>、木村 容子<sup>1</sup>、高山 元<sup>1</sup>、田中 聖臣<sup>2</sup>、溝井 浩<sup>3</sup>、三原 基嗣<sup>1</sup>、福田 光順<sup>1</sup>、  
 大谷 優里花<sup>1</sup>、福留 美樹<sup>1</sup>、田口 諒<sup>1</sup>、泉川 卓司<sup>4</sup>、野口 法秀<sup>5</sup>、高津 和哉<sup>5</sup>、大坪 隆<sup>5</sup>、  
 松多 健策<sup>1</sup>、北川 敦志<sup>6</sup>、佐藤 眞二<sup>6</sup>
- 12)  $\mu$ -SR 法と  $\beta$ -NMR 法を用いた H<sub>2</sub>O 中の窒素の化学状態の研究 ..... (50)  
 阪大理<sup>1</sup>、東京都市大<sup>2</sup>、新潟大研究推進機構<sup>3</sup>、新潟大理<sup>4</sup>、高知工科大<sup>5</sup>、筑波大<sup>6</sup>、  
 理研仁科セ<sup>7</sup>、量子科学技術研究開発機構<sup>8</sup>、国際基督教大<sup>9</sup>、高エネ研<sup>10</sup>  
 木村 容子<sup>1</sup>、三原 基嗣<sup>1</sup>、松多 健策<sup>1</sup>、福田 光順<sup>1</sup>、若林 諒<sup>1</sup>、大谷 優里花<sup>1</sup>、福留 美樹<sup>1</sup>、  
 高山 元<sup>1</sup>、南園 忠則<sup>1</sup>、西村 太樹<sup>2</sup>、高橋 弘幸<sup>2</sup>、泉川 卓司<sup>3</sup>、大坪 隆<sup>4</sup>、野口 法秀<sup>4</sup>、  
 生越 瑞揮<sup>4</sup>、佐藤 弥紗<sup>4</sup>、高津 和哉<sup>4</sup>、百田 佐多生<sup>5</sup>、小沢 顕<sup>6</sup>、長友 傑<sup>7</sup>、北川 敦志<sup>8</sup>、  
 佐藤 眞二<sup>8</sup>、久保 謙哉<sup>9</sup>、下村 浩一郎<sup>10</sup>、幸田 章宏<sup>10</sup>、竹下 聡史<sup>10</sup>
- 13) 短寿命核<sup>190</sup>を用いた固体酸化物形燃料電池材料  
 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化 ZrO<sub>2</sub> 中における酸化物イオン伝導特性の評価 ..... (56)  
 阪大理<sup>1</sup>、新潟大研究推進機構<sup>2</sup>、新潟大自然<sup>3</sup>、東京都市大<sup>4</sup>、理研仁科セ<sup>5</sup>、量研機構<sup>6</sup>、  
 高知工科大<sup>7</sup>、筑波大<sup>8</sup>  
 大谷 優里花<sup>1</sup>、三原 基嗣<sup>1</sup>、松多 健策<sup>1</sup>、福田 光順<sup>1</sup>、若林 諒<sup>1</sup>、沖本 直哉<sup>1</sup>、福留 美樹<sup>1</sup>、  
 木村 容子<sup>1</sup>、高山 元<sup>1</sup>、杉崎 堯人<sup>1</sup>、田口 諒<sup>1</sup>、泉川 卓司<sup>2</sup>、野口 法秀<sup>3</sup>、生越 瑞揮<sup>3</sup>、  
 佐藤 弥紗<sup>3</sup>、高津 和哉<sup>3</sup>、大坪 隆<sup>3</sup>、西村太樹<sup>4</sup>、高橋 弘幸<sup>4</sup>、菅原 奏来<sup>4</sup>、Aleksey Gladkov<sup>5</sup>、  
 石山 博恒<sup>5</sup>、北川 敦志<sup>6</sup>、佐藤 眞二<sup>6</sup>、百田 佐多生<sup>7</sup>、奥村 寛之<sup>7</sup>、森口 哲朗<sup>8</sup>、小沢 顕<sup>8</sup>、  
 冨田 啓介<sup>8</sup>、要 直登<sup>8</sup>、矢野 朝陽<sup>8</sup>
- 14)  $\beta$  NMR による物性研究 ..... (61)  
 阪大院理  
 松多 健策

# CONTENTS

- 1)  $^{61}\text{Ni}$  Mössbauer Spectroscopy for Supramolecular Bridging Cyanide Complexes ..... (1)  
T. Kitazawa<sup>1,2</sup>, K. Kitase<sup>1</sup>, D. Ueda<sup>1</sup>, D. Fujimoto<sup>1</sup>, S. Arai<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>3</sup>, S. Kitao<sup>3</sup>,  
T. Kubota<sup>3</sup>, and M. Seto<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Faculty of Science, Toho University  
<sup>2</sup>Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University  
<sup>3</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University
- 2) Present Status and Future Projects for Mössbauer Spectroscopy at Institute for Integrated Radiation  
and Nuclear Science, Kyoto University ..... (6)  
S. Kitao<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>1</sup>, M. Kurokuzu<sup>1</sup>, T. Kubota<sup>2</sup>, H. Tajima<sup>3</sup>, H. Yamashita<sup>3</sup>, T. Fujihara<sup>3</sup>,  
R. Masuda<sup>4</sup>, and M. Seto<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.  
<sup>2</sup>Agency for Health, Safety, and Environment, Kyoto Univ.  
<sup>3</sup>Graduate School of Science, Kyoto Univ.  
<sup>4</sup>Faculty of Science and Technology, Hirosaki Univ.
- 3) Local Structure of Cadmium Doped SrTiO<sub>3</sub>  
Studied by Means of the Perturbed Angular Correlation Method ..... (10)  
S. Komatsuda<sup>1</sup>, W. Sato<sup>2</sup>, A. Taniguchi<sup>3</sup>, M. Tanigaki<sup>3</sup>, and Y. Ohkubo<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Institute of Human and Social Sciences, Kanazawa Univ.  
<sup>2</sup>Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.  
<sup>3</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.
- 4) Atomic Level Control of Association-Dissociation Behavior of In Donors in ZnO ..... (15)  
W. Sato<sup>1,2</sup>, M. Takata<sup>2</sup>, H. Shimizu<sup>2</sup>, S. Komatsuda<sup>3</sup>, and Y. Ohkubo<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>Institute of Science and Engineering, Kanazawa Univ.  
<sup>2</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.  
<sup>3</sup>Institute of Human and Social Sciences, Kanazawa Univ.  
<sup>4</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.
- 5) Mössbauer spectra of YIG substituted with Bi ..... (18)  
M. Yoshida<sup>1</sup>, Y. Watanabe<sup>1</sup>, and Y. Kobayashi<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>Univ. Electro-Comm  
<sup>2</sup>RIKEN Nishina Center
- 6) Discussion of spin bistability on Fe-Ag-type cyano bridged complex type using Mössbauer effect ..... (22)  
K. Kitase<sup>1</sup>, and T. Kitazawa<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>Faculty of Science, Toho University  
<sup>2</sup>Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University
- 7) Study on Iron Oxide Doped with Nb Using Mössbauer Spectroscopy ..... (27)  
H. Rahman<sup>1</sup>, and S. Nakashima<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.  
<sup>2</sup>Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima Univ.
- 8) Spin-Polarized Beam Production by Low-Energy Nuclear Reaction Using Inverse Kinematics ..... (30)  
M. Mihara<sup>1</sup>, Y. Otani<sup>1</sup>, Y. Kimura<sup>1</sup>, T. Sugisaki<sup>1</sup>, T. Moriguchi<sup>2</sup>, A. Yano<sup>2</sup>, K. Tomita<sup>2</sup>, N. Kaname<sup>2</sup>,

A. Ozawa<sup>2</sup>, H. Ishiyama<sup>3</sup>, M. Fukutome<sup>1</sup>, G. Takayama<sup>1</sup>, R. Uda<sup>1</sup>, H. Yuta<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>,  
and K. Matsuta<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Institute of Physics, University of Tsukuba

<sup>3</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

- 9)  $\beta$ -decay spectroscopy of rare fission products with a  $4\pi$  clover detector  
using an Isotope Separator On-Line KUR-ISOL - Search for  $\gamma$ -rays in the decay of  $^{155}\text{Pr}$  ..... (35)

Y. Irie<sup>1</sup>, S. Sakakibara<sup>2</sup>, M. Shibata<sup>3</sup>, and A. Taniguchi<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>School of Engineering, Nagoya University

<sup>3</sup>Radioisotope Research Center, Nagoya University

<sup>4</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

- 10) Laser spectroscopy at KISS ..... (40)

Y. Hirayama<sup>1</sup>, M. Mukai<sup>2</sup>, Y.X. Watanabe<sup>1</sup>, P. Schury<sup>1</sup>, H. Choi<sup>3</sup>, J.Y. Moon<sup>4</sup>, T. Hashimoto<sup>4</sup>, S. Imura<sup>2</sup>,  
M. Oyaizu<sup>1</sup>, S.C. Jeong<sup>1</sup>, T. Niwase<sup>5</sup>, M. Tajima<sup>2</sup>, A. Taniguchi<sup>6</sup>, M. Wada<sup>1</sup>, and H. Miyatake<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>RIKEN Nishina Center

<sup>3</sup>Soul National University

<sup>4</sup>Rare Isotope Science Project (RISP), Institute of Basic Science (IBS)

<sup>5</sup>Japan Society for the Promotion of Science (JSPS)

<sup>6</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University (KURNS)

- 11) Development of a program for MRI by means of beta-NMR method ..... (45)

T. Sugisaki<sup>1</sup>, Y. Kimura<sup>1</sup>, G. Takayama<sup>1</sup>, M. Tanaka<sup>2</sup>, Y. Mizoi<sup>3</sup>, M. Mihara<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>,  
Y. Otani<sup>1</sup>, M. Fukutome<sup>1</sup>, R. Taguchi<sup>1</sup>, T. Izumikawa<sup>4</sup>, N. Noguchi<sup>5</sup>, K. Takatsu<sup>5</sup>, T. Ohtsubo<sup>5</sup>,  
K. Matsuta<sup>1</sup>, A. Kitagawa<sup>6</sup>, and S. Sato<sup>6</sup>

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

<sup>2</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

<sup>3</sup>Osaka Electro-Communication University

<sup>4</sup>Institute for Research Promotion, Niigata University

<sup>5</sup>Department of Fundamental Sciences, Niigata University

<sup>6</sup>National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

- 12) Research on the chemical state of nitrogen in  $\text{H}_2\text{O}$  by  $\mu\text{-SR}$  and  $\beta\text{-NMR}$  spectroscopy ..... (50)

Y. Kimura<sup>1</sup>, M. Mihara<sup>1</sup>, K. Matsuta<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>, R. Wakabayashi<sup>1</sup>, Y. Otani<sup>1</sup>, M. Fukutome<sup>1</sup>,  
G. Takayama<sup>1</sup>, T. Minamisono<sup>1</sup>, D. Nishimura<sup>2</sup>, H. Takahashi<sup>2</sup>, T. Izumikawa<sup>3</sup>, T. Ohtsubo<sup>4</sup>,  
N. Noguchi<sup>4</sup>, M. Ogose<sup>4</sup>, M. Sato<sup>4</sup>, K. Takatsu<sup>4</sup>, S. Momota<sup>5</sup>, A. Ozawa<sup>6</sup>, T. Nagatomo<sup>7</sup>,  
A. Kitagawa<sup>8</sup>, S. Sato<sup>8</sup>, M. K. Kubo<sup>9</sup>, K. Shimomura<sup>10</sup>, A. Koda<sup>10</sup>, and S. Takeshita<sup>10</sup>

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

<sup>2</sup>Tokyo City University

<sup>3</sup>Institute for Research Promotion, Niigata University

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

<sup>5</sup>Kochi University of Technology

<sup>6</sup>University of Tsukuba

<sup>7</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

<sup>8</sup>National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

<sup>9</sup>International Christian University

<sup>10</sup>KEK

- 13) Evaluation of Oxide Ion Conduction Properties in Solid Oxide Fuel Cell Material YSZ  
Using Short-Lived Nucleus  $^{19}\text{O}$  ..... (56)  
Y. Otani<sup>1</sup>, M. Mihara<sup>1</sup>, K. Matsuta<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>, R. Wakabayashi<sup>1</sup>, N. Okimoto<sup>1</sup>, M. Fukutome<sup>1</sup>,  
Y. Kimura<sup>1</sup>, G. Takayama<sup>1</sup>, T. Izumikawa<sup>2</sup>, N. Noguchi<sup>2</sup>, M. Ogose<sup>3</sup>, M. Sato<sup>3</sup>, K. Takatsu<sup>3</sup>, T. Ohtsubo<sup>3</sup>,  
D. Nishimura<sup>4</sup>, H. Takahashi<sup>4</sup>, S. Sugawara<sup>4</sup>, A. Gladkov<sup>5</sup>, H. Ishiyama<sup>5</sup>, A. Kitagawa<sup>6</sup>, S. Sato<sup>6</sup>,  
S. Momota<sup>7</sup>, H. Okumura<sup>7</sup>, T. Moriguchi<sup>8</sup>, A. Ozawa<sup>8</sup>, K. Tomita<sup>8</sup>, N. Kaname<sup>8</sup>, and A. Yano<sup>8</sup>  
<sup>1</sup>Department of Physics, Osaka University  
<sup>2</sup>Institute for Research Promotion, Niigata University  
<sup>3</sup>Graduate School of Science and Technology, Niigata University  
<sup>4</sup>Tokyo City University  
<sup>5</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science  
<sup>6</sup>National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)  
<sup>7</sup>Kochi University of Technology  
<sup>8</sup>University of Tsukuba
- 14) Solid State Physics Research via  $\beta$ -NMR ..... (61)  
K. Matsuta  
Department of Physics, Osaka University

## 令和3年度専門研究会

### 「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究Ⅷ」プログラム

於:オンライン開催(Zoom)

(講演時間 20 分+質疑応答 5 分)

令和4年1月28日(金)10:00~18:00

はじめに 10:00~10:05

10:05~11:45 (座長 中島覚)

- |  |              |
|--|--------------|
| 1) 超分子シアニド架橋錯体の Ni-61 メスバウアー分光                     | 北澤孝史 (東邦大)   |
| 2) 京大複合研におけるメスバウアー分光の現状と今後への取組                     | 北尾真司 (京大)    |
| 3) 摂動角相関法による SrTiO <sub>3</sub> 中にドーブした Cd の局所構造解析 | 小松田沙也加 (金沢大) |
| 4) 酸化亜鉛中の In ドナーの状態制御                              | 佐藤渉 (金沢大)    |

---休憩 11:45~13:00---

13:00~14:15 (座長 佐藤渉)

- |   |            |
|---|------------|
| 5) Bi 置換した YIG のメスバウアースペクトル               | 吉田実生 (電通大) |
| 6) メスバウアー分光法による Fe-Ag 系シアノ架橋錯体のスピン双安定性の考察 | 北清航輔 (東邦大) |
| 7) Nb をドーブした酸化鉄のメスバウアー分光法を用いた研究           | 中島覚 (広島大)  |

---休憩 14:15~14:25---

14:25~15:40 (座長 谷口秋洋)

- |  |            |
|--|------------|
| 8) 逆運動学を用いた低エネルギー核反応によるスピン偏極ビーム生成  | 三原基嗣 (阪大)  |
| 9) KUR-ISOL におけるクローバー検出器を用いた微量核分裂生成物の崩壊核分光実験<br>- <sup>155</sup> Pr の崩壊 γ線の探索- | 入江優香 (名大)  |
| 10) KISS でのレーザー核分光   | 平山賀一 (KEK) |

---休憩 15:40~15:50---

15:50~17:05 (座長 谷垣実)

- |  |            |
|--|------------|
| 11) β-NMR 法によるイメージング用プログラムの開発                                    | 杉崎堯人 (阪大)  |
| 12) μ-SR 法とβ-NMR 法を用いた H <sub>2</sub> O 中の窒素の化学状態の研究             | 木村容子 (阪大)  |
| 13) 偏極 <sup>19</sup> O ビームを用いた固体酸化物形燃料電池材料 YSZ 中の<br>酸素イオン伝導率の評価 | 大谷優里花 (阪大) |

---休憩 17:05~17:10---

17:10~17:55 (座長 三原基嗣)

- |                     |           |
|---------------------|-----------|
| 14) ベータ NMR による物性研究 | 松多健策 (阪大) |
|---------------------|-----------|

おわりに 17:55~18:00

令和三年度専門研究会  
「短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究VIII」  
出席者名簿

(順不同・敬称略)

氏名	所属	氏名	所属
松多健策	阪大	小林義男	電通大
三原基嗣	阪大	渡辺裕夫	電通大
杉崎堯人	阪大	吉田実生	電通大
木村容子	阪大	今村慧	理研
大谷優里花	阪大	向井もも	理研
福田光順	阪大	後藤淳	新潟大
田口諒	阪大	中島覚	広大
高山元	阪大	筒井智嗣	JASRI
佐藤渉	金沢大	久保謙哉	ICU
横山明彦	金沢大		
小松田沙也加	金沢大		
藤井光樹	金沢大	(所内)	
内野葉月	金沢大	北尾真司	
渡辺裕	KEK WNSC	谷垣実	
平山賀一	KEK WNSC	小林康浩	
庭瀬暁隆	KEK WNSC(日本学術振興会)	藪内敦	
宮武宇也	KEK WNSC	谷口秋洋	
柴田理尋	名大		
入江優香	名大		
宮澤達也	名大		
北澤孝史	東邦大		
北清航輔	東邦大		

(以上 36 名)

# 超分子シアニド架橋錯体の Ni-61 メスバウアー分光

<sup>61</sup>Ni Mössbauer Spectroscopy for Supramolecular Bridging Cyanide Complexes

東邦大理<sup>1</sup>、東邦大複合物性センター<sup>2</sup>、京大複合研<sup>3</sup>

北澤孝史<sup>1,2</sup>、北清航輔<sup>1</sup>、上田大生<sup>1</sup>、藤本大地<sup>1</sup>、新井駿祐<sup>1</sup>、小林康浩<sup>3</sup>、

北尾真司<sup>3</sup>、窪田卓見<sup>3</sup>、瀬戸誠<sup>3</sup>

T. Kitazawa<sup>1,2</sup>, K. Kitase<sup>1</sup>, D. Ueda<sup>1</sup>, D. Fujimoto<sup>1</sup>, S. Arai<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>3</sup>, S. Kitao<sup>3</sup>,

T. Kubota<sup>3</sup>, and M. Seto<sup>3</sup>

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

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

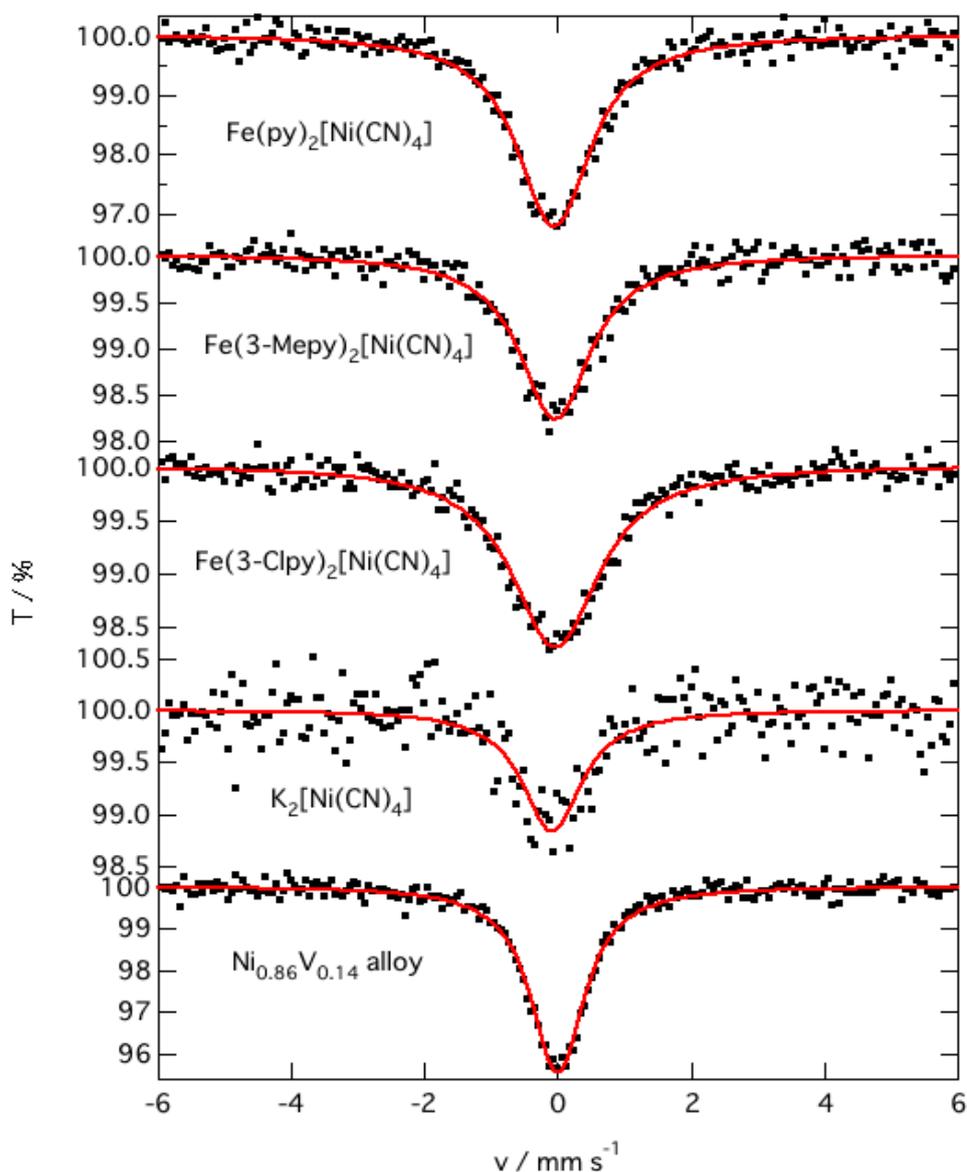
<sup>3</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

$d^4 \sim d^7$  の第一遷移金属錯体は、配位子場の強さを調整することで高スピン状態と低スピン状態の両方をとることが出来る。配位子場が高スピン状態と低スピン状態の間であると、温度、光、圧力、磁場等の外的要因によって基底状態のスピン状態が可逆的に変化する場合があります、この現象をスピントロニクスオーバー(SCO)現象という。SCO 現象を示す化合物は、スピン状態の変化に伴って色や磁化率、構造が変化するため、色覚センサーや磁気記憶媒体、人工筋肉などへの応用が期待されている。

超分子錯体において、Hofmann 型錯体は、歴史的にも広く研究されている[1-18]。当研究室は、 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  の報告[4]以降、 $\text{Fe}(\text{II})\text{M}(\text{II})$  系において様々な pyridine 系配位子を用いた SCO 挙動を示す二次元 Hofmann 型配位高分子錯体  $\text{Fe}(\text{Ligand})_2[\text{M}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$ ) について、研究が行われてきた。 $\text{Fe}(\text{II})$  に配位している Ligand 分子 を変化させると、大きく SCO 挙動が変化することから、機能性材料として注目されている[5-18]。

一方、<sup>57</sup>Fe メスバウアー分光法は、その核種の特長から金属錯体化合物の固体物性研究においては極めて有力な測定手段であるが、その他の核種のメスバウアー分光法も有力な研究手法になることが期待されており、京都大学複合原子力科学研究所内で測定可能な核種メスバウアー分光法は、金属錯体化合物分野において重要な研究分野を開拓していく上で強力な構成核種の局所構造の基礎科学的データを得る意味で必要不可欠な測定手段である。[19-21]。その中でも、<sup>61</sup>Ni メスバウアー分光は、金属錯体化学において魅力ある研究手法と考えられる[22,23]。そこで、今回  $\text{Ni}^{2+}$  の配位様式が多様なことからまず基礎科学的データを得る目的で、2D Hofmann 型高分子錯体として  $\text{Fe}(\text{Ligand})_2[\text{M}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ ) を合成し、<sup>61</sup>Ni メスバウアーを測定したので報告する。直接法と接触法の 2 通りの合成法でメスバウアー測定用の試料を用意した。得られた錯体の同定は、CHN 元素分析、IR 測定、熱重量分析、粉末 X 線回折測定により行なった。その後、液体窒素下での色の変化(室温：白色、液体窒素下：赤紫色)を確認し、SQUID 測定、単結晶 X 線構造解析等を行なっている試料もある。

$^{61}\text{Ni}$  メスバウアー分光測定は以下の手順で行った[19-21]。京都大学複合原子力科学研究所内の



**Fig.1  $^{61}\text{Ni}$  Mössbauer Spectroscopy for Supramolecular Bridging Cyanide Complexes  
 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{3-methyl-pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{3-Cl-pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$**

ライナックにて、 $^{62}\text{Ni}$ -14 at% V 合金を( $\gamma, p$ )反応で  $^{61}\text{Co}$  を生成し、メスバウアー線源を作成した。すなわち、電子線加速器ライナックで31 MeVに加速された電子を X 線コンバータである Pt ターゲットに照射し、そこから発生する制動 X 線を照射し ( $\gamma, p$ ) 反応にて合金内で生成する  $^{61}\text{Co}$  をメスバウアー線源となる。メスバウアー線源は、半減期 100 分なので約 3 時間の測定を繰り返し行った。キャリブレーションは Fe 箔の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定を行った後 Ni-14

at% V 合金の  $^{61}\text{Ni}$  メスバウアー測定を行い、そのピーク位置を速度ゼロとした。メスバウアースペクトルは線源及び試料ともに16 Kで測定を行った。直接法で得られた異なる SCO 挙動を示す 2 次元 Hofmann 型超分子錯体で  $\text{Fe}^{2+}$  イオンが高スピンから低スピンへ 100 % SCO 転移する  $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  [4]と 50 %SCO 転移する  $\text{Fe}(\text{3-methyl-pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  [16,17], 同じく 50 %SCO 転移する  $\text{Fe}(\text{3-Cl-pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  の  $^{61}\text{Ni}$  メスバウアースペクトルを **Fig. 1** に示す。これらのスペクトルは平面 4 配位構造の  $\text{Ni}^{2+}$ のみを含んでおり、異性体シフト  $\delta$  (vs  $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$ ) /  $\text{mm s}^{-1}$  はそれぞれ-0.05(1), -0.04(1), -0.03(1)であり、単核錯体  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  の -0.08(4) より正方向に位置していた。この異性体シフトの傾向は、配位子の違いが関連しているとも考えられるが詳細な検討が必要である。これらのスペクトルの半値幅  $\Gamma$  /  $\text{mm s}^{-1}$  はそれぞれ 1.32(3), 1.29(4), 1.59(4)であり、単核錯体  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  の 1.1(1)より大きく四極子相互作用の違いが関連している可能性があり、これが SCO 挙動の違いに関連している可能性もある。これらのメスバウアーパラメーターは、2 次元 Hofmann 型超分子錯体において、 $\text{Fe}^{2+}$  の SCO 挙動の違いが  $\text{Ni}^{2+}$  の状態に影響を及ぼしている可能性を示唆している。

## References

- [1] Hofmann, K.A.; Kuspert, F.A. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1897**, *15*, 204–207.
- [2] Powell, H.M.; Rayner, J.H. Clathrate Compound Formed by Benzene with an Ammonia-Nickel Cyanide Complex. *Nature* **1949**, *163*, 566–567.
- [3] Iwamoto, T. (1984) The Hofmann-type and related inclusion compounds. In *Inclusion Compounds*; Atwood, J.L., Davies, J.E.D., MacNicol, D.D., Eds.; Academic Press: London, UK, Volume 1, pp. 29–57.
- [4] Kitazawa, T.; Gomi, Y.; Takahashi, M.; Takeda, M.; Enomoto, M.; Miyazaki, A.; Enoki, T. Spin-crossover behavior of the coordination polymer  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4$ . *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*(1), 119–121, DOI:10.1039/JM9960600119.
- [5] Sato, T.; Ambe, F.; Kitazawa, T.; Sano, H.; Takeda, M. Conversion of the Valence States of  $^{57}\text{Fe}$  Atoms Produced in  $^{57}\text{Co}$ -labelled  $[\text{Co}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . *Chem. Lett.*, **1997** 1287–1288, DOI:10.1246/cl.1997.1287.
- [6] Mohamed, A.Y.; Lee, M.; Kitase, K.; Kitazawa, T.; Kim, J.-Y.; Cho, D.-Y. Soft X-ray Absorption Spectroscopy Study of Spin Crossover Fe-Compounds: Persistent High Spin Configurations under Soft X-ray Irradiation. *Crystals* **2018**, *8*, 433, DOI:10.3390/cryst8110433
- [7] Kitazawa, T. Synthesis and Applications of New Spin Crossover Compounds. *Crystals* **2019**, *9*(8), 382, DOI:10.3390/cryst9080382.
- [8] Kitase, K.; Kitazawa, T. A novel two-step Fe–Au type spin-crossover behavior in a Hofmann-type coordination complex  $\{\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$ . *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 12210–12214, DOI:10.1039/D0DT01681K.
- [9] Kitase, K.; Akahoshi, D.; Kitazawa, T. Effects of Both Methyl and Pyrimidine Groups in Fe–Ag Spin-Crossover Hofmann-Type Complex  $\{\text{Fe}(\text{4-Methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$ . *Inorganic Chemistry*, **2021** on the

web, DOI:10.1021/acs.inorgchem.0c03655.

- [10] Muñoz, M.C.; Real, J.A. Thermo-, piezo-, photo- and chemoswitchable spin crossover iron(II) metallocyanate based coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2068–2093.
- [11] Sciortino, N.F.; Scherl-Gruenwald, K.R.; Chastanet, G.; Halder, G.J.; Chapman, K.W.; Letard, J.-F.; Kepert, C.J. Hysteretic Three-Step Spin Crossover in a Thermo- and Photochromic 3D Pillared Hofmann-type Metal-Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10154–10158.
- [12] Hiiuk, V.M.; Shova, S.; Rotaru, A.; Ksenofontov, V.; Fritsky, I.O.; Gural'skiy, I.A. Room temperature hysteretic spin crossover in a new cyanoheterometallic framework. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3359–3362.
- [13] Kosone, T.; Tomori, I.; Akahoshi, D.; Saito, T.; Kitazawa, T. New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding. *Crystals* **2018**, *8*, 415, DOI:10.3390/cryst8110415.
- [14] Kitazawa, T.; Kishida, T.; Kawasaki, T.; Takahashi, M. “Spin crossover behaviour in Hofmann-like coordination polymer  $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  with  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra” *Hyperfine Interact.* **2017**, *238*(1), 1-9. DOI:10.1007/s10751-017-1436-4  
[https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:50001513](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:50001513)
- [15] Kosone, T.; Makido, Y.; Okuda, S.; Haigo, A.; Kawasaki, T.; Akahoshi, D.; Saito, T.; Kitazawa, T. Systematic Design of Crystal Structure for Hofmann-Like Spin Crossover  $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  Complexes. *Crystals* **2019**, *9*, 370, DOI:10.3390/cryst9070370.
- [16] Gábor, M.; Guillon T.; Moussa, N. O.; Rechignat, L.; Kitazawa, T.; Nardone, M.; Azzedine, B.; “Two-step spin-crossover phenomenon under high pressure in the coordination polymer  $\text{Fe}(\text{3-methylpyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ” *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*(1-3), 152-156. DOI:10.1016/j.cplett.2006.03.053
- [17] Kitazawa, T.; Eguchi, M.; Takeda, M.; “Crystal structures of two-dimensional coordination polymer  $\text{Fe}(\text{methylpyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ” *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci Tech. A*, **2000**, *341*, 527-532 DOI:10.1080/10587250008026193
- [18] T. Kitazawa, M. Takahashi, M. Takahashi, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, M. Takeda “ $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer spectroscopic and magnetic study of a spin-crossover polymer complex,  $\text{Fe}(\text{3-chloropyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ” *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, *239*(2), 285-290. DOI:10.1007/BF02349498
- [19] Kitao, S.; Kobayashi, Y.; Kubota, T.; Saito, M.; Masuda, R.; Kurokuzu, M.; Seto, M.; Ishibashi, H.; Hosokawa, S. (2018). Present status of Moessbauer spectroscopy in Kyoto University Reactor (KURRI-EKR-22). Proceedings of the specialists' meeting on 'nuclear spectroscopy and condensed matter physics using short-lived nuclei 4'; Kobayashi, Yoshio Shibata, Michihiro, & Ohkubo, Yoshitaka (Eds.). Japan  
[https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:50017596](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:50017596)
- [20] Kitao, S.; Kobayashi, Y.; Kubota, T.; Saito, M.; Masuda, R.; Kurokuzu, M.; Hosokawa, S.; Tajima, H.; Seto, M.; (2019). Present Status of Mössbauer Spectroscopy in Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science (KURRS-EKR-4). Proceedings of the specialists' meeting on “nuclear spectroscopy and condensed

matter physics using short-lived nuclei 5”; Kobayashi, Yoshio Shibata, Michihiro, & Ohkubo, Yoshitaka (Eds.). Japan

[https://inis.iaea.org/search/search.aspx?search-option=everywhere&orig\\_q=51025762](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?search-option=everywhere&orig_q=51025762)

[21] Kitazawa, T.; Kitase, K.; Kawasaki, T.; Kobayashi, Y.; Kitao, S.; Seto, M. <sup>61</sup>Ni moessbauer spectroscopy for Hofmann-like spin crossover coordination polymer

Proceedings of the specialists' meeting on 'nuclear spectroscopy and condensed matter physics using short-lived nuclei 6' and meeting on '11th nuclear spectroscopy research using stop and slow unstable nuclei (SSRI)' [KURNS-EKR--8](#)

[https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:52059581](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:52059581)

Also available from [https://www.rri.kyoto-u.ac.jp/PUB/report/09\\_kurns/temp/kurns-ekr-008.pdf](https://www.rri.kyoto-u.ac.jp/PUB/report/09_kurns/temp/kurns-ekr-008.pdf)

[22] Gütlich, P.; Bill E.; Trautwein A.X. (2011) Nickel(<sup>61</sup>Ni). “Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications” Springer, Heidelberg, pp 237–255

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

[23] Greenwood, N.N.; Gibb, T.C. (1971) Nickel (<sup>61</sup>Ni) “Mössbauer spectroscopy” pp. 493-497 Chapman and Hall Ltd., London

# 京大複合研におけるメスバウアー分光の現状と今後への取組

## Present Status and Future Projects for Mössbauer Spectroscopy at Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

京大複合研<sup>1</sup>、京大環境安全<sup>2</sup>、京大院理<sup>3</sup>、弘前大理工<sup>4</sup>

北尾真司<sup>1</sup>、小林康浩<sup>1</sup>、黒葛真行<sup>1</sup>、窪田卓見<sup>2</sup>、田嶋寛介<sup>3</sup>、山下拓之<sup>3</sup>、藤原拓<sup>3</sup>、増田亮<sup>4</sup>、瀬戸誠<sup>1</sup>

S. Kitao<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>1</sup>, M. Kurokuzu<sup>1</sup>, T. Kubota<sup>2</sup>, H. Tajima<sup>3</sup>, H. Yamashita<sup>3</sup>, T. Fujihara<sup>3</sup>, R. Masuda<sup>4</sup>, and M. Seto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.

<sup>2</sup>Agency for Health, Safety, and Environment, Kyoto Univ.

<sup>3</sup>Graduate School of Science, Kyoto Univ.

<sup>4</sup>Faculty of Science and Technology, Hirosaki Univ.

### 1. はじめに

メスバウアー分光は、ある特定の元素（核種）だけについて電子状態や振動状態の情報を抽出することができる非常に強力な分光法であるが、一般的なメスバウアー分光では、<sup>57</sup>Fe および <sup>119</sup>Sn に関する研究がほとんどである。メスバウアー効果の対象となる原子核準位は 100 種類以上が知られており、本来は多くの核種のメスバウアー分光実験への応用が可能であるが、放射性同位元素 (RI) の入手や管理の制限から、比較的取扱が容易な密封線源の入手可能な核種に限られていることが一因である。一方、本研究所は、研究炉 (KUR) による中性子照射および電子線形加速器 (KURNS-LINAC) の利用により多様な短寿命線源を生成でき、これら非密封 RI の取扱設備も整った世界的にも極めて限られた実験環境にある。このため、本研究所ではこれまでより、密封線源による <sup>57</sup>Fe, <sup>119</sup>Sn, <sup>151</sup>Eu のメスバウアー分光の研究に加え、KUR の照射で (n,γ) 反応により生成する短

Mössbauer isotope	Energy (keV)	Half life (ns)	Source isotope	Source half life	Obtaining reaction (KUR)	(LINAC)
<sup>61</sup> Ni	67.4	5.34	<sup>61</sup> Co	1.65h	—	(γ,p)
<sup>121</sup> Sb	37.1	3.46	<sup>121</sup> Te	16.8d	(n,γ)	(γ,n)
			<sup>121m</sup> Te	154.7d		
<sup>125</sup> Te	35.5	1.48	<sup>125m</sup> Te	57.4d	(n,γ)	(γ,n)
<sup>127</sup> I	57.6	1.95	<sup>127</sup> Te	9.35h	(n,γ)	(γ,n)
			<sup>127m</sup> Te	109d		
<sup>129</sup> I	27.8	16.8	<sup>129</sup> Te	69.6m	(n,γ)	(γ,n)
			<sup>129m</sup> Te	33.6d		
<sup>157</sup> Gd	63.9	460	<sup>157</sup> Eu	15.2h	—	(γ,p)
<sup>161</sup> Dy	25.7	29.1	<sup>161</sup> Tb	6.88d	(n,γ)→β <sup>*</sup> )	(γ,p)
<sup>166</sup> Er	80.6	1.82	<sup>166</sup> Ho	26.8h	(n,γ)	(γ,p)
<sup>169</sup> Tm	8.41	4.08	<sup>169</sup> Er	9.4d	(n,γ)	(γ,n)
<sup>170</sup> Yb	84.3	1.61	<sup>170</sup> Tm	128.6d	(n,γ)	(γ,p)
<sup>180</sup> Yb	93.3	1.5	<sup>180m</sup> Hf	5.5h	(n,γ)	(γ,n)
<sup>193</sup> Ir	73.0	6.09	<sup>193</sup> Os	30.1h	(n,γ)	—
<sup>197</sup> Au	77.4	1.91	<sup>197</sup> Pt	19.9h	(n,γ)	(γ,n)

Table 1. Mössbauer isotopes in preparation obtained by irradiation at KUR or LINAC (including plans)

\*)<sup>161</sup>Tb is obtained by β-decay of <sup>161</sup>Gd.

寿命核種の非密封線源を利用した、新しい核種のメスバウアー分光の線源の作成手法の確立に取り組んできた。また、将来的に KUR の運転停止が見込まれることから、KUR を利用しない線源の生成手法として、KURNS-LINAC を利用して、電子線を Pt ターゲットに照射して高エネルギーのガンマ線を発生させ、 $(\gamma, n)$  または  $(\gamma, p)$  の光核反応により線源生成したメスバウアー分光実験についても取り組んできた。Table 1 は、新たなメスバウアー分光実験を試行中（検討中含む）の核種である[1]。これらの多様な核種のメスバウアー線源生成手法を実用化することにより、多種の元素のメスバウアー分光法が可能になり、多様な分野における高度な応用研究を積極的に展開することが期待できる。これまで、いくつかの核種について、線源作成の試行を行い、メスバウアー分光の実用化に向けた実験を行ってきたが、ここでは、新規に実用実験を目指して線源の作成や改良を行った  $^{161}\text{Dy}$ 、 $^{166}\text{Er}$  および、 $^{180}\text{Hf}$  のメスバウアー実験の現状について報告する。

## 2. 新たなメスバウアー核種の線源開発の現状

### 2.1 $^{161}\text{Dy}$ メスバウアー分光

Dy にはメスバウアー効果が観測されるいくつかの準位が知られているが、 $^{161}\text{Dy}$  の 25.65 keV が最も実験に都合がよく、多くの実験が行われてきた[2]。線源としてはβ崩壊で  $^{161}\text{Dy}$  に崩壊する  $^{161}\text{Tb}$  (半減期 6.88 日) を用いることができる。KUR の照射においては、 $^{160}\text{Gd}$  の中性子照射により  $^{161}\text{Gd}$  (半減期 3.7 分) が生じ、 $^{161}\text{Gd}$  のβ崩壊により  $^{161}\text{Tb}$  を生成することができる。メスバウアー吸収スペクトルに分裂が生じない（シングルピークの）線源物質はいくつか知られているが、少量の Gd を Mg に固溶させた合金が線源として使用されていた[3]。一方、 $\text{GdF}_3$  もシングルピークの線源化合物として有用であると考えられるが、中性子照射により生成した Dy を  $\text{GdF}_3$  中で安定化させるために、 $\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{F}_3$  が線源物質として提案され[4]、線幅の狭い実用的な線源として利用することができる。この線源化合物はフッ酸を用いてフッ化物を作成する必要があり、やや手間がかかる。ここでは、Gd 粉末を Al 粉末と混合して固化した線源について、線源物質としての実用可能性について検証を行った。 $^{161}\text{Tb}$  線源は KUR の長期照射または水圧輸送管照射で生成できる。Gd としては、同位体濃縮していない自然のものを使用したため、副生成物として  $^{159}\text{Gd}$  (半減期 18.5 時間) が生成するが、照射から数日待つてから使用することにより副生成物を減衰させることができる。シングルピークの吸収体として室温の  $\text{DyF}_3$  を用いて  $^{161}\text{Dy}$  メスバウアー分光を測定したところ、Gd 粉末の線源は 25 K の低温においても磁気分裂が観測されなかった (Fig.1)。Gd 粉末を固化した線源により、実際的にシングルピークの線源として実用可能であることが確認できた。Gd 粉末は市販の試薬であり、使用後に再照射せずに、容易に線源を準備できるため、線源の取り扱いにおいて実用的である。

### 2.2 $^{166}\text{Er}$ メスバウアー分光

Er のメスバウアー分光はいくつかの準位の実験が可能であるが、中性子照射においては、 $^{166}\text{Er}$  の 80.6 keV の準位が実用的である[2]。Ho は、 $^{165}\text{Ho}$  の自然存在比が 100% であるため、自然 Ho を用いて、 $^{166}\text{Ho}$  (半減期 26.8 h) を生成して線源として使用することができ、副生成物も生成しない。これまで、線源化合物としては、 $\text{HoAl}_2$  を生成して使用し、KUR の圧気輸送管で照射した実験を行ってきた[5]。しかしながら、 $\text{HoAl}_2$  は 25 K 程度で磁気分裂により線幅が増大するため、線源を 40 K

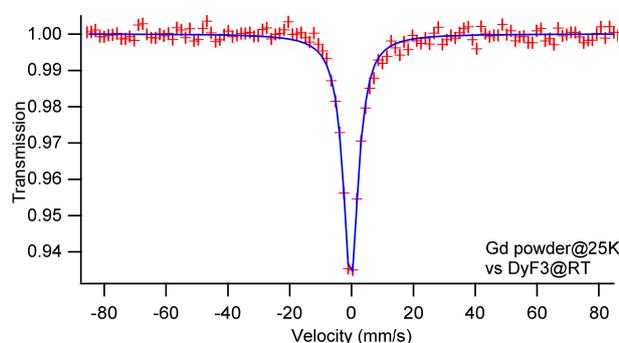


Fig. 1.  $^{161}\text{Dy}$ -Mössbauer spectrum of  $\text{DyF}_3$  at room temperature using  $^{161}\text{Tb}$  source in Gd powder at 25K.

以下に冷却することができなかった。一方、 $\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$  を利用することで低温でも磁気分裂を生じずに線源として使用することが可能である[6,7]。本研究では、水素化物を作成するために、水素ガスポンプを使用せず、 $\text{TiH}_2$  を加熱することで水素源として使用する簡便な方法を開発し、 $\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$  およびシングルピーク吸収体  $\text{ErH}_2$  を生成した。24 K における Er メスバウアースペクトルでも磁気分裂は観測されず、低温でも使用可能なシングルピークの線源として実用化することに成功した(Fig.2)。水素化物の線源は1、2週間の実験測定期間中は使用できるが、長期間放置すると劣化によりスペクトルがシングルピークにならないため、線源を再使用することは難しいことも確認された。

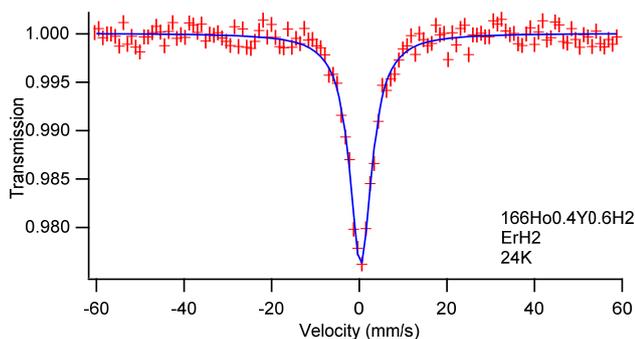


Fig.2.  $^{166}\text{Er}$ -Mössbauer spectrum of  $\text{ErH}_2$  using  $^{166}\text{Ho}$  source in  $\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$  at 24 K.

### 2.3 $^{180}\text{Hf}$ メスバウアー分光

Hf のメスバウアー準位としては複数の準位があるが、いずれもエネルギーが高く、線源の半減期が短いこともあり、応用研究はあまり進んでいない[2]。ここでは  $^{180}\text{Hf}$  の 93.3 keV の準位を用い、5.5 h の半減期を持つ  $^{180\text{m}}\text{Hf}$  を線源とした実験が可能かどうかの検証を行った。自然 Hf は  $^{179}\text{Hf}$  を 13.6% 含有し、KUR の圧気輸送管照射により、 $^{180\text{m}}\text{Hf}$  を生成することができる。線源候補物質として、HfC を用いて、線源および吸収体として使用した。これを用いて、 $^{180}\text{Hf}$  メスバウアースペクトルの測定を行い、おおよそシングルピークを示す吸収スペクトルが観測できた (Fig.3)。この線源により、ある程度の応用実験が可能であると期待できるが、今後の実用実験のためには、スペクトルの検証や、線源の開発を要すると思われる。

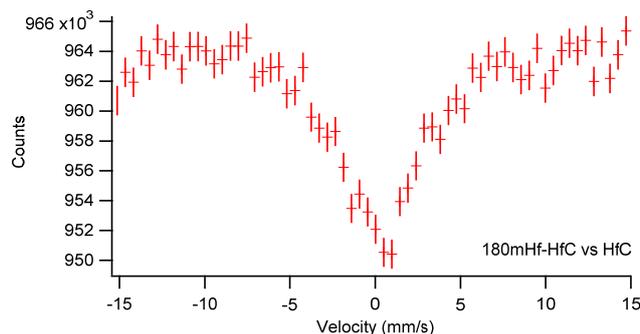


Fig.3.  $^{180}\text{Hf}$ -Mössbauer spectrum of HfC using  $^{180\text{m}}\text{Hf}$  source in HfC at 22K.

### 3. 今後のメスバウアー分光に対する取組

本研究では、KUR 照射により線源を作成し、シングルピーク線源物質およびシングルピーク吸収体を用いて、メスバウアー分光が実施可能であることを検証した。シングルピーク線源物質の生成手法は類似の化合物の生成手法に応用できるため、他の核種の実験への応用や、LINAC 照射の場合の線源作成手法の応用のためにも有用である。そのため、KUR 実験が可能な限り、線源化合物の生成をするための手法を確立する実験を行っていく予定である。

一方、KUR は 2026 年 5 月までに停止することが予定されているため、代替の実験手法を検討する必要がある。LINAC を用いた線源生成については KUR 停止後も可能であるため、これを用いた線源作成手法の開発に取り組んでおり、すでに  $^{61}\text{Ni}$  などいくつかの応用実験を開始している。医療用サイクロトロンについては、実験照射へ応用できることが決まっているが、照射ビームポートの整備を行う必要があり、今後の照射実験を想定した加速器による (p,n) 反応などでの線源作成手法を検討していく予定である。また、将来的には福井サイトに建設予定の研究炉を使用できる可能性が

あるが、利用できるまでには長期の期間が必要であるため、現段階では代替的な線源入手の手段を検討する必要がある。日本原子力研究開発機構の JRR-3 などの研究炉で照射する手段や、短寿命 RI 供給プラットフォームを通じた理化学研究所仁科センターなどでの照射線源供給などの手段を検討中である。

さらに、従来のメスバウアー分光を応用した、先進的な実験技術を用いたメスバウアー分光の高度化についても取組みを進めている。検出器シグナルの波高・時間・メスバウアー速度の情報をシグナルごとに記録して、任意の条件でメスバウアースペクトルを再構築する測定系の開発や、線源を集光して試料位置ごとの情報を得る顕微メスバウアー分光法などの、幅広い応用研究を目指した実験技術の高度化を行っている。

また、そのほかにも、電子状態計算による解析手法の高度化や、一般企業との共同研究の活性化、放射光メスバウアーとの連携による研究活動の活性化など、さまざまな方向性による研究活動の拡大を目指す予定である。

#### 参考文献

- [1] “Table of Isotopes” 8<sup>th</sup> ed. 1999 update, R. B. Firestone (Wiley-VCH. 1999).
- [2] “Mössbauer Spectroscopy” N. N. Greenwood and T. C. Gibb (Chapman and Hall, London, 1971).
- [3] G. J. Bowden, D. St. P. Bunbury, J. M. Williams, Proc. Phys. Soc. **916**, 12 (1967).
- [4] R. L. Cohen and H. J. Guggenheim, Nucl. Instr. Methods **71**, 27(1969).
- [5] S. Nakamura, H. Yokota, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Saito, R. Masuda, M. Seto, Hyperfine Interact. **240**, 75 (2019).
- [6] J. Stöhr and J. D. Cashion, Phys. Rev. B **12**, 4805 (1975).
- [7] D. B. Prowse, A. Vas and J. D. Cashion, J. Phys. D: Appl. Phys. **6**, 646 (1973).

# 摂動角相関法による SrTiO<sub>3</sub> 中にドーブした Cd の局所構造解析

Local Structure of Cadmium Doped SrTiO<sub>3</sub>  
Studied by Means of the Perturbed Angular Correlation Method

金沢大人社<sup>1</sup>、金沢大理工<sup>2</sup>、京大複合研<sup>3</sup>

小松田沙也加<sup>1</sup>、佐藤渉<sup>2</sup>、谷口秋洋<sup>3</sup>、谷垣実<sup>3</sup>、大久保嘉高<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup> Institute of Human and Social Sciences, Kanazawa Univ.

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

<sup>3</sup> Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.

## 1. はじめに

チタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)は立方晶に属し、中心対称性を有するペロブスカイト酸化物である。Ti<sup>4+</sup>サイトに対し価数が低い Ga<sup>3+</sup>や In<sup>3+</sup>等の不純物元素が置換されると、ドーパント近傍に電荷補償の酸素欠陥 V<sub>O</sub>を生じて量子構造が変化し、光触媒機能等の物性を向上させると報告されている[1]。ほかにも Sr<sup>2+</sup>をイオン半径の小さい Cd<sup>2+</sup>等の元素で置換し結晶格子の歪みを生じることで強誘電体としての性質を示す可能性も示唆されている[2]。このように不純物元素の占有状態が SrTiO<sub>3</sub>の物性を制御する重要な因子となっており、SrTiO<sub>3</sub>の物性を精密に制御・設計するには、微量導入された不純物元素の占有サイトを原子レベルで解明する必要がある。

そこで我々は、 $\gamma$ 線摂動角相関(TDPAC)法を採用し SrTiO<sub>3</sub>中にドーブされた不純物位置での局在量子構造を研究している。TDPAC法において最も一般的で強力なプローブとして <sup>111</sup>Cd( $\leftarrow$ <sup>111</sup>In)や <sup>111</sup>Cd( $\leftarrow$ <sup>111m</sup>Cd)がある。先行研究より、<sup>111</sup>Cd( $\leftarrow$ <sup>111</sup>In)をプローブとした TDPAC測定は既に行われており、SrTiO<sub>3</sub>中 Inの占有サイトが調べられている。その結果 Inは均一に分散して3種類の占有サイトを占めることがわかった。一方 <sup>111</sup>Cd( $\leftarrow$ <sup>111m</sup>Cd)プローブを用いた SrTiO<sub>3</sub>の TDPAC測定については先行研究例がなく、Cdの占有サイト情報については、XRDパターンやバルクの物性測定から推測した文献がわずかに存在する程度である[2]。従って本研究では、<sup>111</sup>Cd( $\leftarrow$ <sup>111m</sup>Cd)をプローブとして採用し、異なる Cd濃度で作成した Cd<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>試料について TDPAC測定を行い、Cdの占有サイトを調査した。本稿では、SrTiO<sub>3</sub>中にドーブされた Cdの占有サイトとその濃度依存性について報告する。

## 2. 実験

化学量論組成比で Sr+Cd : Ti=1:1となるように混合した CdCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>の粉末をメノウ乳鉢中で混合し、得られた粉末試料を錠剤成型して Cd<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>の前駆体となるペレットを作成した。Cdの割合は、x = 0.005, 0.04, 0.06, 0.10, 0.20となるようにした。<sup>110</sup>CdO約3 mgを<sup>110</sup>Cd(n, $\gamma$ )<sup>111m</sup>Cd反応により中性子放射化させた後、6 Mの塩酸10  $\mu$ Lに溶かし、<sup>111m</sup>Cd塩酸溶液を作成した。この<sup>111m</sup>Cd塩酸溶液を各々のペレットに滴下し、空气中1473 Kで1.5時間焼成して Cd<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>試

料を作成した。得られた試料を粉砕してセラミックス管に入れ、室温、空气中で TDPAC 測定した。この試料調製条件で SrTiO<sub>3</sub> の結晶構造が形成することを確認するため、<sup>111m</sup>Cd 塩酸溶液を滴下していない Cd<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> 試料 (x = 0, 0.06, 0.10, 0.20) についても作成し、XRD パターンを調べた。TDPAC 測定については BaF<sub>2</sub> シンチレータによる 4 検出器法を採用した。本分光法は、プローブからカスケード壊変で放出される  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  の同時係数を計数することで、 $\gamma_1$ - $\gamma_2$  の角度異方性の時間変動を  $\gamma$  線の放出時間差  $t$  の関数として観測し、電場勾配や磁場に関する情報を得る手法である。4 検出器系を用いる場合の角度異方性は、理論的に以下の関数で表される。

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

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

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に得られた Cd<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> 試料 (x = 0, 0.06, 0.10, 0.20) の XRD スペクトルを示す。Cd 割合が x = 0.06 までの試料については SrTiO<sub>3</sub> 由来のピークのみ観察されたが、x = 0.10, 0.20 の試料については、TiO<sub>2</sub> 由来のピークが観測された。Fig. 2 は XRD の解析結果から算出した格子定数の Cd 割合依存性をプロットしたグラフである。Fig. 2 より、SrTiO<sub>3</sub> の格子定数は、Cd 割合の増加に伴い減少する傾向がみられた。XRD パターンに Cd 由来の二次相が見られないことと、SrTiO<sub>3</sub> の格子定数が Cd 割合に依存して変化することから、ドーパした Cd は SrTiO<sub>3</sub> の結晶構造に取り込まれていることが示唆された。続いて格子定数が Cd 割合の増加に伴い減少する要因について、イオン半径から考察する。Sr<sup>2+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、O<sup>2-</sup> のイオン半径は、それぞれ 1.13 Å、0.68 Å、0.97 Å、1.40 Å である。従って Cd<sup>2+</sup> が Sr<sup>2+</sup> サイトを置換すると格子定数は小さくなり、Ti サイトを置換すると格子定数は大きくなると予想され

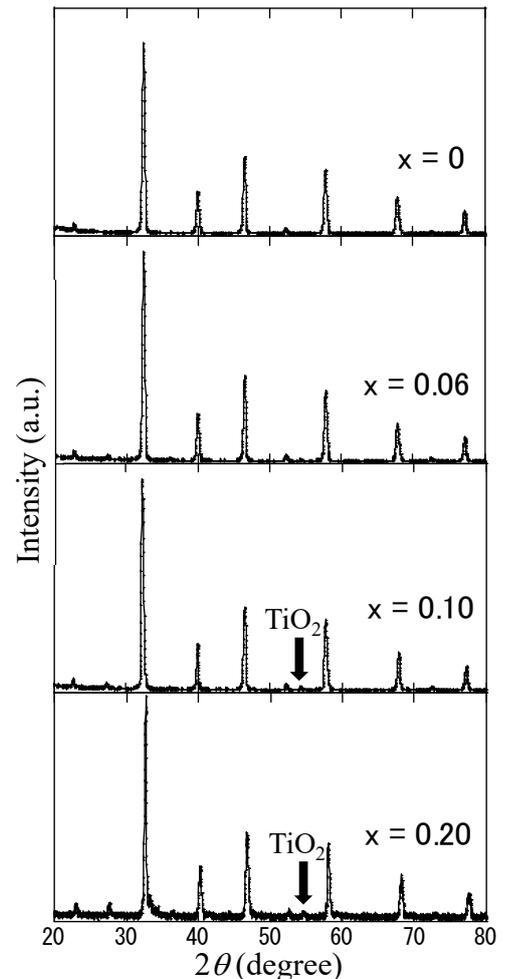


Fig. 1 XRD patterns of Cd<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (x = 0, 0.06, 0.10, 0.20)

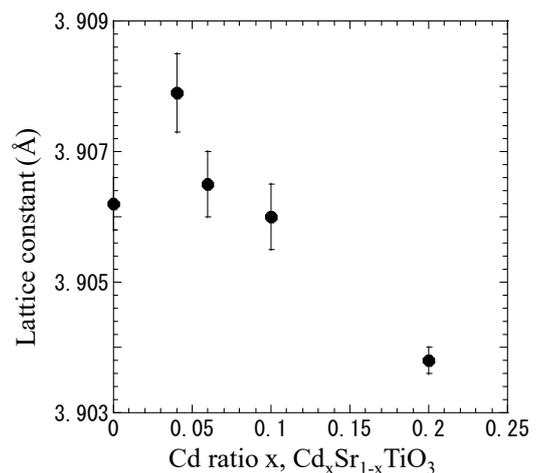


Fig. 2 Lattice constant as functions of Cd ratio x

る。しかし、 $\text{Ti}^{4+}$ サイトに $\text{Cd}^{2+}$ が置換する場合は価数のずれが生じるため、電気的中性条件を保つための酸素空孔が生じる可能性を考える必要がある。最もイオン半径が大きい $\text{O}^{2-}$ が空孔となれば、格子は収縮し格子定数は小さくなると予想される。従って格子定数の変化からは、Cdの占有サイトを特定することは難しいため、以下のTDPAC結果と併せて議論する。Fig. 3(a)に、参考のために先行研究で得られた $\text{SrTiO}_3$ 中 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ のTDPACスペクトルを、Fig. 3(b)~(f)に本研究で得られた $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 中 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ のTDPACスペクトルを示す。試料中に磁性原子が含まれていないため、スペクトルはプローブ核( $I = 5/2$ )と核外場との電気四重極相互作用を反映する摂動パターンであると考え解析を行った。Table 1に解析の結果得られたパラメータの値を示す。Fig. 1(a)について、先行研究より $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ プローブは $\text{SrTiO}_3$ 中で3種類の占有サイトに位置し、3種類の電場勾配の値を示すことが分かった。そのうちの1つの成分は電場勾配値がゼロであり、対称性の高い立方晶 $\text{SrTiO}_3$ 中のSrもしくはTiサイトを置換したと考えられるが、残りの2つのサイトは $1.68(27) \times 10^{22} \text{ V/m}^2$ 、 $1.76(28) \times 10^{22} \text{ V/m}^2$ の電場勾配値を示した。Inをはじめとする3価の金属イオンは、 $\text{SrTiO}_3$ 中で $\text{Ti}^{4+}$ サイトを置換することや、その近傍には電気的中性を保つために酸素空孔が形成すると多くの文献で報告されている[3]。従って残り2つの電場勾配から考えられるInの占有サイトは、 $\text{Ti}^{4+}$ 位置を置換したIn近傍に酸素空孔が存在する可能性が高い。 $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 中 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ の占有サイトとその周辺の局所構造については、Fig. 3(b)~(f)のTDPACスペクトルよりCd濃度依存性があることが分かった。Fig. 3(b),(c)については、分布の非常に大きな2つの電場勾配を仮定して解析した。この結果から、Cd割合 $x = 0.005, 0.04$ においてはCd位置の局所構造が非常に不規則であることが示唆された。Fig. 3(d)~(f)はすべて異なる3種の電場勾配値を仮定して解析した。Table 1より、得られた3種類の電場勾配値は $\text{SrTiO}_3$ 中 $^{111}\text{In}$ を測定したFig. 3(a)の解析で得られた3成分とそれぞれ誤差範囲内で一致した。従って $x=0.06 \sim 0.20$ の $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 試料において、一部の $\text{Cd}^{2+}$ は近傍に欠陥等が存在しない対称性の高い立方晶ペロブスカイト構造中の

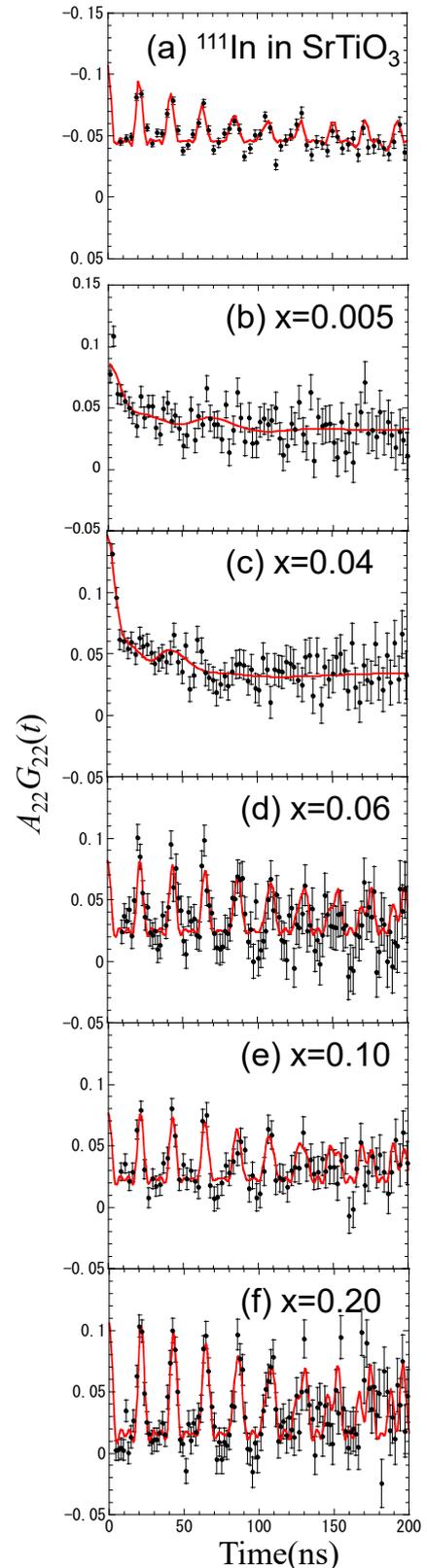


Fig. 3 TDPAC spectra of  $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$  in  $\text{SrTiO}_3$ , and  $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$  in  $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  at room temperature.

$\text{Sr}^{2+}$ 及び  $\text{Ti}^{4+}$ サイトを置換する一方で、ほとんどの  $\text{Cd}^{2+}$ はその近傍に酸素空孔が生じている  $\text{Ti}^{4+}$ サイトを置換していることが示唆された。また、Fig. 1 の XRD パターンについて、Cd の割合が高い  $x = 0.10, 0.20$  の  $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  試料において、試料調製に用いた原料の  $\text{TiO}_2$  由来のピークが観測されたことについても、Ti サイトを Cd が置換した分だけ原料の  $\text{TiO}_2$  が残存したと考え、TDPAC 結果から示唆される考察内容と整合性が取れている。大きな電場勾配値が 2 種存在する理由については、結晶内における酸素空孔の形成パターンが 2 種あることに起因すると考えているが、これについては今後、理論計算を用いてより詳細に検討する必要がある。

#### 4. まとめ

本研究では、先行研究で得られた  $\text{SrTiO}_3$  にドーピングした In の占有サイト情報に加え、新たに Cd の占有サイトに着目し、様々な Cd 割合で調製した  $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  中  $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$  の局所構造を観測した。その結果 Cd は、Cd 割合 6%未満では不規則な局所構造をとること、6%以上では 3 種類の占有サイトを規則的に占有することが分かった。またその占有サイトは、先行研究で得られた In の 3 種類の占有サイトと同様であることが分かった。3 成分のうち 1 つは対称性の高く欠陥のない Sr および Ti 置換サイトであった。残りの 2 成分については、 $\text{Cd}^{2+}$  が  $\text{Ti}^{4+}$  を置換し、その近傍に置換に伴う価数のずれを補償するために生ずる酸素空孔が形成している可能性が示唆された。 $\text{SrTiO}_3$  中には  $\text{Cd}^{2+}$  と同価数でイオン半径の大きさも近い  $\text{Sr}^{2+}$  サイトがあるにも関わらず、一部の  $\text{Cd}^{2+}$  は  $\text{Ti}^{4+}$  を占有し、近傍に酸素空孔を生じていることが示唆された。固体酸化物形燃料電池の電極などに用いら

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

Sample	Probe	$V_{zz}$ ( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	$\delta$ (%)	$f$ (%)
(a) $\text{SrTiO}_3$	$^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$	0	-	44(2)
		17.6(28)	0	16(1)
		16.8(27)	0	40(1)
(b) $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ( $x = 0.005$ )	$^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$	4.89 (98)	21 (1)	41 (1)
		0.889(221)	37 (10)	30(9)
(c) $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ( $x = 0.04$ )	$^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$	7.42 (14)	27 (7)	53 (7)
		1.06 (27)	82 (12)	42 (8)
(d) $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ( $x = 0.06$ )	$^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$	0	-	30 (8)
		16.3 (26)	0	44 (5)
		16.9 (27)	0	26 (5)
(e) $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ( $x = 0.10$ )	$^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$	0	-	28 (8)
		16.4 (27)	0	41 (5)
		17.0(27)	0	31 (5)
(f) $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ( $x = 0.20$ )	$^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$	0	-	16 (15)
		16.9 (28)	0	48 (10)
		17.5 (28)	0	36 (10)

れる酸素イオン伝導体は、一般に不純物の置換に伴い生じる酸素空孔を介してイオン伝導性を制御するが、 $\text{Cd}^{2+}$ が  $\text{SrTiO}_3$  中で  $\text{Ti}^{4+}$ を置換し酸素空孔を生じるという本研究の観測結果は、 $\text{SrTiO}_3$ を用いた固体酸化物形燃料電池の材料設計における新たな指針を与える情報となると期待される。今後は理論計算等との整合性を確かめ、占有サイト情報についてより詳細に調べる予定である。

#### 【参考文献】

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

# 酸化亜鉛中 In ドナーの状態制御

## Atomic Level Control of Association-Dissociation Behavior of In Donors in ZnO

金沢大理工<sup>1</sup>、金沢大院自然<sup>2</sup>、金沢大人社<sup>3</sup>、京大複合研<sup>4</sup>  
佐藤渉<sup>1,2</sup>、高田真宏<sup>2</sup>、清水弘通<sup>2</sup>、小松田沙也加<sup>3</sup>、大久保嘉高<sup>4</sup>

W. Sato<sup>1,2</sup>, M. Takata<sup>2</sup>, H. Shimizu<sup>2</sup>, S. Komatsuda<sup>3</sup>, and Y. Ohkubo<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.

<sup>3</sup>Institute of Human and Social Sciences, Kanazawa Univ.

<sup>4</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ.

### 1. はじめに

3.4 eV のバンドギャップをもつため透明電極への応用が期待されている酸化亜鉛 (ZnO) は、格子間亜鉛や酸素空孔などの格子欠陥に起因して *n* 型半導体としての性質を示す。また、これら内因性の物性に加え、ZnO は不純物の添加によって光学特性や電気伝導性が大きく変化するため、不純物の存在状態を把握し制御することは、半導体物性の向上を目指すうえで大変重要である。

我々はこれまで、ZnO 中でドナーとして機能することが期待されている第 13 族元素のインジウム (In) を不純物として添加した In-doped ZnO (IZO) を合成し、<sup>111</sup>Cd ( $\leftarrow$ <sup>111</sup>In) をプローブとする  $\gamma$  線摂動角相関 (PAC) 法で ZnO 中の不純物 In 周辺の局所構造を調べてきた。先行研究において固相反応法によって導入された不純物 In は、ZnO 中でスピネル型化合物の ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を基本骨格とするナノ構造体を形成し、この構造体が ZnO 中に均一に分散していることを明らかにした[1-3]。しかし低温の PAC スペクトルに現れる後遺効果は、プローブ位置で伝導電子が散乱されることを示唆しており、このナノ構造体の存在は電気伝導の妨げとなっている。In をドナーとして機能させ、電気伝導性の向上を図るためには、In 原子一つ一つを Zn 置換位置に固溶させ、In<sup>3+</sup>イオンとして伝導電子を放出させる必要がある。13 族元素の導入の試みに関する一連の研究の中で我々は、ZnO 中で形成された In や Al の構造体が、真空中で熱処理することによって部分的に分解し、不純物イオンが熱拡散の過程で Zn を置換して固溶する現象を捉えた[4,5]。この現象は、次のように説明できる。真空中で熱処理する過程で構造体中の酸素が解離して系外に放出され、このことによって局所的に電荷バランスが崩れ、構造体中に残ったカチオンが二次的に解離して拡散するというシナリオである。この真空焼成法は、In を Zn の格子位置に導入してドナーとして機能させるための有効な手段であるが、ナノ構造体からすべての In を解離させることができるのは、In 濃度が希薄 ( $\leq 0.01$  at.%) な場合に限られるという課題が残った。

本研究では、より高濃度 (0.5 at.%) で導入した In が形成するナノ構造体からほぼすべての In を解離させて熱拡散によって Zn 格子位置に導入し、電気伝導度を飛躍的に向上させる手法の開発に成功したので報告する。

### 2. 実験

硝酸インジウムのエタノール溶液を調製し、この溶液に ZnO 粉末を加え、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。In イオン濃度は Zn 原子数に対して 0.5 at.% となるように調製した。これらの粉末試料を錠剤成形して、空气中 1273 K で 3 時間焼成し、0.5 at.% In 含有

ZnO (IZO) を得た。その後、IZO 試料に市販の  $^{111}\text{In}$  塩酸溶液を滴下し、空气中 1373 K で 2 時間焼成して  $^{111}\text{In}$  を導入した。焼結試料を粉砕し、石英管に真空封入して  $^{111}\text{Cd}$  ( $\leftarrow^{111}\text{In}$ ) をプローブとする PAC 測定を行った。Fig. 1 に  $^{111}\text{Cd}$  ( $\leftarrow^{111}\text{In}$ ) プローブの崩壊図を示す。カスケード  $\gamma$  線の測定には  $\text{BaF}_2$  シンチレーターによる 4 検出器法を採用した。

ZnO 中に形成された  $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$  様のナノ構造体から In を「救出する」方法として採用したのは、先行研究[4, 5]と同じく真空中で熱処理する手法であるが、本研究では In の完全固溶を目指し、石英管中に真空で封じた試料を 1273 K に加熱し、これを室温に戻して開封して PAC 測定を行い、その後再び別の石英管に真空封入して熱処理をした後に PAC 測定するという操作を複数回繰り返した。この方法によって PAC スペクトルの真空での熱処理時間依存性を調べた。

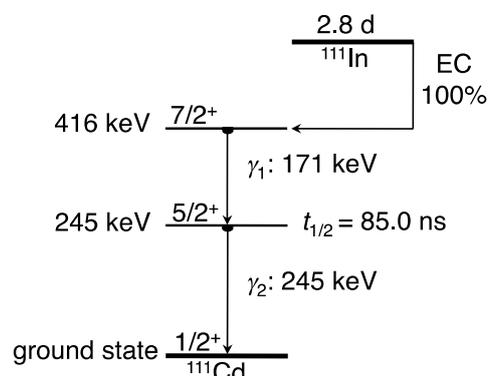


Fig. 1 Simplified decay scheme of  $^{111}\text{Cd}$  ( $\leftarrow^{111}\text{In}$ ).

### 3. 結果と考察

様々な熱処理時間後に室温で得られた PAC スペクトルを Fig. 2 に示す。スペクトルには二つの異なる周波数成分が観測された。先行研究で示したとおり[3]、高周波数成分はナノ構造体中のプローブに、低周波数成分は Zn 位置を占有したプローブに帰属される。空气中で処理しただけのスペクトル (Fig. 2(a)) には高周波数成分のみ観測されているが、真空での熱処理時間が長くなるにつれて、低周波数成分が成長している (Fig. 2(b))。14 時間の熱処理を施した試料のスペクトルには、高周波数成分はほとんど観測されない (Fig. 2(c))。真空での熱処理時間を長くする程ナノ構造体の熱分解が促進し、より多くの In が熱拡散によって Zn 位置を占有したことを示唆する結果である。

In の固溶状態と電気伝導度との相関を調べるため、放射性  $^{111}\text{In}$  を導入せずに、上記の PAC 測定の試料と同様の熱処理過程で合成した IZO について電気伝導度を測定したところ、4 時間の焼成時間で電気伝導度がおおよそ  $10^3 \text{ S/cm}$  に達し、それ以上長く熱処理しても伝導度は変化しなかった。この結果は、固溶する  $\text{In}^{3+}$  の濃度と伝導度は相関しないことを意味しており、当初の予測に反するものである。そこで我々は、4 時間で頭打ちになる電気伝導度は、真空での熱処理によって IZO 試料の表面から酸素が脱離し、Zn リッチな金属に近い状態になっているためであると考えた。この仮説を検証するため、X 線光電子分光法 (XPS) によって、IZO と同様に真空焼成した ZnO 試料の表面の電

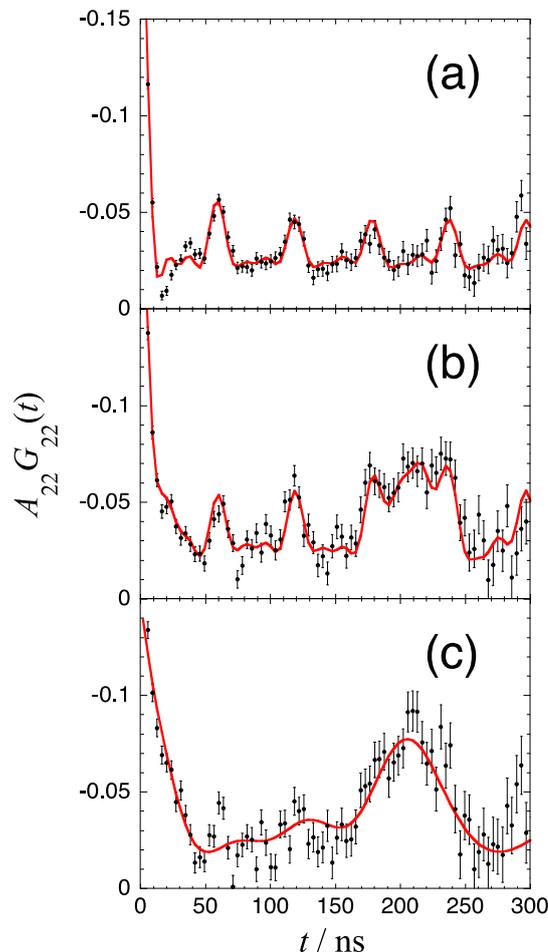


Fig. 2. Room-temperature PAC spectra of  $^{111}\text{Cd}$  ( $\leftarrow^{111}\text{In}$ ) in IZO heat treated in vacuum (a) for 0 h, (b) for 8 h, and (c) for 14 h.

子状態を観察した。その結果、試料表面が Zn 金属状態に近くなっていることが明らかとなり、我々の仮説が立証された。

XPS の結果を踏まえ、酸素欠損が生じた表面に再び酸素を回復されることによって試料全体を均一な IZO にするため、試料を再び空气中で焼成することにした。しかし空气中で熱処理する場合、温度が問題となる。空气中で過度の温度で熱処理すると、再び In のナノ構造体が生成するためである。そこで我々は、上記の方法で In を完全に固溶 (Zn を置換) させた  $^{111}\text{In}$  を含む試料を予め合成し (Fig. 2(c) のスペクトルを得た試料の再合成)、この試料を空气中で様々な温度で熱処理し、熱処理毎に室温で PAC 測定を行った。その結果、 $700^\circ\text{C}$  を超える温度で再び高周波成分がスペクトルに現れることが分かった。そこで、真空中で各熱処理時間で作成したそれぞれの IZO 試料 (表面が Zn 金属様の試料) を空气中  $700^\circ\text{C}$  で焼成し、焼成時間に対する電気伝導度を測定したところ、それぞれの試料においてある一定の伝導度で下げ止まりとなった。空气中での熱処理によって金属状になっていた表面に酸素が徐々に充填され、十分に酸素が再充填された時点で伝導度が一定となったことを示唆している。これらの一定値を IZO の真空中での焼成時間に対してプロットすると、両者のきれいな相関関係が観測された。さらに、Fig. 3 に示すとおり、PAC スペクトル中の固溶 In の成分強度とこれら電気伝導度の一定値も同様に相関することが明らかとなった[6]。

#### 4. まとめ

本研究では、ZnO 中に導入した  $\text{In}^{3+}$  イオンを ZnO 中でドナーとして寄与させるべく、熱処理によって  $\text{In}^{3+}$  イオンの熱拡散挙動を制御してほぼ完全固溶させることに成功した。Zn 位置を占有して固溶状態となった  $\text{In}^{3+}$  イオンの濃度と電気伝導度は正の相関を示すことが明らかとなり、 $\text{In}^{3+}$  イオンをほぼ完全にドナーとして導入することに成功した。 $\text{In}^{3+}$  イオンの状態を原子レベルで観察しながら制御した例は本研究が初めてである。本法は今後、ZnO を含めた不純物半導体の基礎物性研究、ないしは材料開発に資するものと期待している。

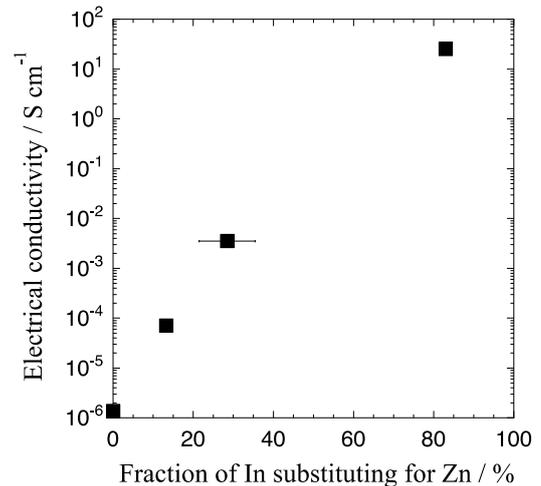


Fig. 3 Electrical conductivity of IZO as a function of the fraction of In ions substituting for Zn on the lattice position.

#### 【参考文献】

- [1] W. Sato, Y. Itsuki, S. Morimoto, H. Susuki, S. Nasu, A. Shinohara, and Y. Ohkubo, Phys. Rev. B **78**, 045319 (2008).
- [2] W. Sato, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo, Phys. Rev. B **86**, 235209 (2012).
- [3] W. Sato, S. Komatsuda, Y. Yamada, and Y. Ohkubo, Phys. Rev. B **90**, 235204 (2014).
- [4] S. Komatsuda, W. Sato, and Y. Ohkubo, J. Appl. Phys. **116**, 183502 (2014).
- [5] W. Sato, H. Shimizu, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo, J. Appl. Phys. **124**, 105101 (2018).
- [6] W. Sato, M. Takata, H. Shimizu, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo, submitted for publication.

# Bi 置換した YIG のメスバウアースペクトル

## Mössbauer spectra of YIG substituted with Bi

電通大院<sup>1</sup>, 理研仁科センター<sup>2</sup>

吉田実生<sup>1</sup>, 渡辺裕夫<sup>1</sup>, 小林義男<sup>1,2</sup>

M. Yoshida<sup>1</sup>, Y. Watanabe<sup>1</sup>, and Y. Kobayashi<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>RIKEN Nishina Center

### 1. はじめに

希土類鉄ガーネット ( $R_3Fe_5O_{12}$ ,  $R =$  希土類元素, 以下 RIG とする) は、3 価の希土類イオンと Fe イオンで構成され、特色のある磁気特性を示すため、数多くの研究がされている。RIG の結晶構造は、立方晶のガーネット型をとり、Fe イオンは、6 個の酸素に囲まれた  $a$  サイト (八面体位置) と 4 つの酸素に囲まれた  $d$  サイト (四面体位置) に、希土類イオンは  $c$  サイトに入る (Fig.1) [1]。RIG の単位胞では、 $a$  サイトは 16 個、 $d$  サイトは 24 個ある。結晶学的に  $a, d, c$  の異なるサイトがあるので、一般に  $R_3Fe_5O_{12}$  は、 $\{R_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$  と書くことが出来る。RIG は、 $a$  サイトと  $d$  サイトの  $Fe^{3+}$  の磁気モーメントが反平行であるため、フェリ磁性体を示す。

Bi を添加したイットリウム鉄ガーネット (YIG:Bi) は、光アイソレーターとして応用されている。光アイソレーターは、直線偏光と円偏光によって、戻り光を防ぐ役割を果たす。本研究では、光アイソレーターの母材として使われる YIG:Bi を試料とした。

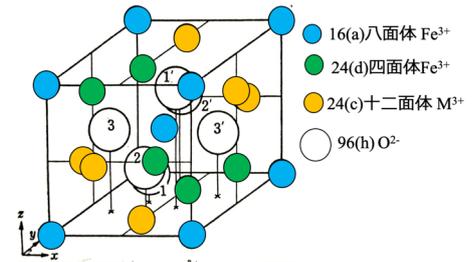


Fig. 1. Crystal Structure of RIG[1].

これまで、YIG:Bi メスバウアースペクトルは数多く報告されてきた[2, 3]。しかし、室温の報告が多いことや実際の応用例の光アイソレータは、弱磁場で使われることから、本研究の目標は、詳細な Bi 添加量や温度変化、弱い磁場を外から与えた環境で  $^{57}Fe$  メスバウアースペクトルを測定することで YIG:Bi の磁性について知見を得ることである。本稿では、固相反応とゾル・ゲル法により YIG:Bi を作製し、 $^{57}Fe$  メスバウアー分光法、粉末 X 線回折、SQUID により、物性評価を行ったので報告する。

### 2. 実験

$Bi_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$  の  $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$  の 5 種類の試料を固相反応とゾル・ゲル法を用いて作製した。

固相反応では、 $Y_2O_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  をそれぞれ化学両論比で秤量し、混合粉碎して、 $1200^\circ C$  4 h で仮焼成を行い、 $1200^\circ C$  10 h で本焼成を行った[4]。ゾル・ゲル法では、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  をそれぞれ秤量して、純水に溶解後クエン酸とアンモニ

ア水を加えた。これを 80°C 2 h、さらに 100°C 48 h で乾燥させ、900°C 3 h で焼成した。作製した試料について、 $^{57}\text{Fe}$  メスbauer一分光法、粉末 X 線回折、SQUID で物性評価を行った。

### 3. 結果と考察

固相反応で調製した Bi 未添加の YIG について述べる。X 線回折パターンから YIG と帰属できた (Fig. 2)。Fig. 3 に示したメスbauerアスペクトルは、 $d$  サイト (四面体位置) と  $a$  サイト (八面体位置) の  $\text{Fe}^{3+}$  の 2 成分の内部磁場で解析できた。面積強度は、3:2 となっており、 $d$  サイトと  $a$  サイトの Fe の数と一致した。Table 1 にメスbauerパラメーターを示す。磁化測定は、典型的な磁気ヒステリシス曲線を描き、飽和磁化は、24.8 emu/g となり、すでに報告されている結果と矛盾していない (Fig. 4)。

Table 1 Mössbauer parameters of YIG in the solid-state reaction.

温度 [K]	site	Int. [%]	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	$H_{\text{hf}}$ [T]	$\Gamma$ [mm/s]
R.T.	tet. (24d)	62.7(20)	0.15(1)	0.05(2)	39.5(1)	0.61(3)
	oct. (16a)	37.4(20)	0.39(1)	0.02(3)	48.8(1)	0.49(4)
77 K	tet.	62.6(27)	0.27(1)	0.02(3)	47.3(1)	0.55(4)
	oct	37.4(27)	0.50(1)	0.05(4)	55.2(1)	0.48(6)

固相反応により作製した YIG:Bi 試料では、未添加試料と同様の X 線回折パターンが現れたため、ゾル・ゲル法による作製を行った。

$\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) をゾル・ゲル法により調製した。 $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$  の資料の X 線回折パターンから、YIG で帰属できた。さらに、Bi の添加量が増加すると低角側に回折線がシフトした (Fig. 5)。

Fig. 6 の X 線回折パターンの強度が一番強い (420) を元に格子定数と体積を求めた (Fig. 6)。格子定数は、Bi を添加量が増加するにつれて、12.38 Å から 12.47 Å に増加し、体積も同様に増加した。これにより、格子定数が 3 次元的に広がっていることが明らかとなった[5]。

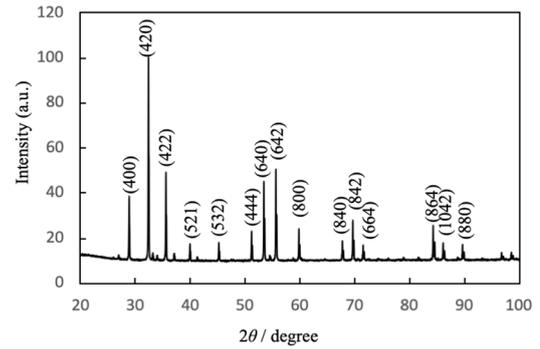


Fig. 2 X-ray powder pattern of YIG prepared by the solid-state reaction.

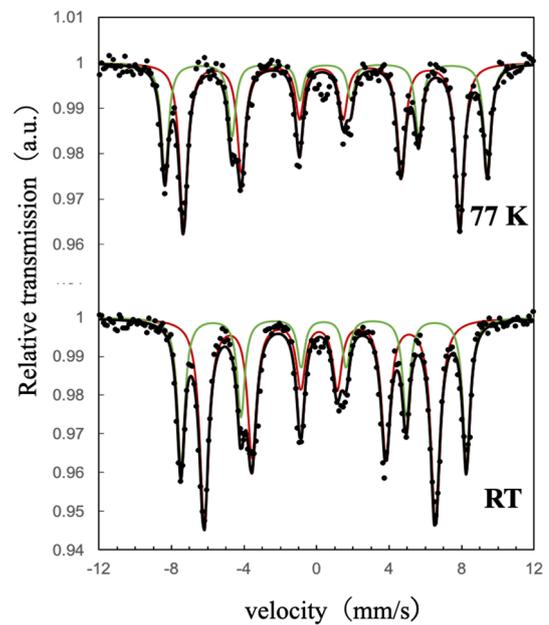


Fig. 3  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of YIG prepared by the solid-state reaction.

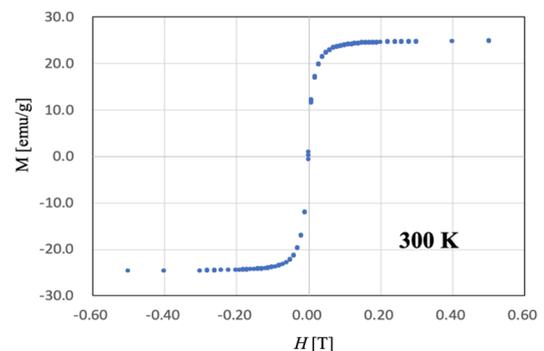


Fig. 4 M-H curve at 300 K of YIG prepared by the solid-state reaction.

$x=0$  と  $x=1$  の 77 K のメスバウアースペクトルについて議論する (Fig. 7)。ゾル・ゲル法で調製した  $x=0$  のメスバウアーパラメーターは、固相反応のそれらとほぼ同様の結果となった。Table 2 に  $x=0$  のメスバウアーパラメーターを示す。

Table 2 Mössbauer parameters of YIG in solid phase reaction ( $x=0$ ).

site	Int. [%]	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	$H_{hf}$ [T]	$\Gamma$ [mm/s]
tet. (24d)	57.4(29)	0.25(3)	0.03(4)	47.3(14)	0.54(6)
oct. (16a)	42.6(29)	0.53(2)	0.07(4)	55.1(12)	0.41

$x=1$  のメスバウアースペクトルでは、スペクトルの端に膨らみが見えたため、さらに 1 成分を加えた 3 成分として解析した。この結果、 $a$  サイトの強度比が小さくなったが、 $a$  サイトと新成分の強度比を足すと約 40% となった。これは、 $a$  サイトの鉄が何らかの相互作用によって、別のサイトに移行したことが示唆された。YIG では、陽イオンが入るのは、Y がある  $c$  サイトしかない。そのため、 $a$  サイトの鉄は、Y の  $c$  サイトに置換したと考えている。

Table 3 Mössbauer parameters of YIG doped with Bi prepared by the sol-gel method ( $x=1$ ).

site	Int. [%]	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	$H_{hf}$ [T]	$\Gamma$ [mm/s]
tet. (24d)	58.6	0.33(2)	0.04(4)	47.6(12)	0.55(5)
oct. (16a)	34.3	0.55(1)	0.07(4)	54.7(13)	0.41(6)
	7.1	0.35(1)	-0.02(18)	57.5(67)	0.4

磁化測定の結果から、 $x=0$  と  $x=1$  はどちらも、磁気ヒステリシス曲線を得た。印加磁場 0.2 T でほぼ飽和して、その飽和磁化はそれぞれ  $x=0$  では 22.8 emu/g、 $x=1$  では 25.0 emu/g となり、Bi 添加によって飽和磁化が増加した。

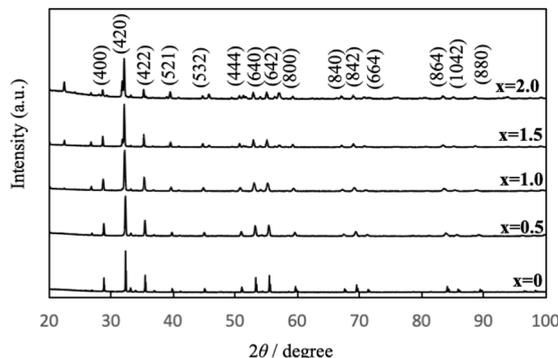


Fig. 5 X-ray powder patterns of YIG doped with Bi in sol-gel method.

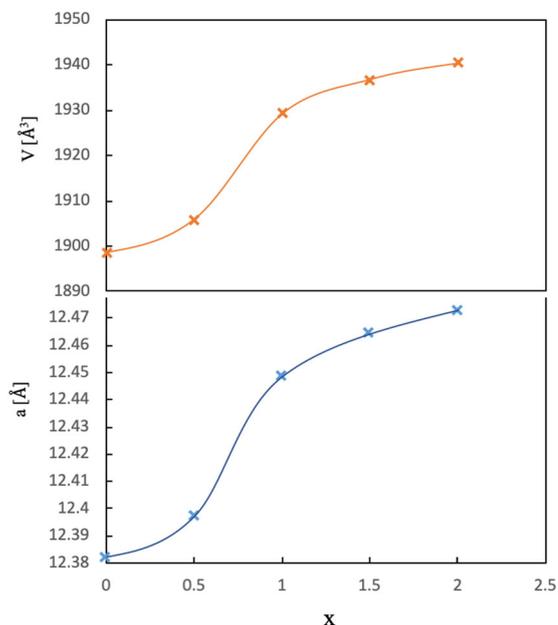


Fig. 6 Lattice constants and unit cell volume of  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

#### 4. 結論

固相反応で合成した  $Y_3Fe_5O_{12}$  と Bi 添加した  $BiY_2Fe_5O_{12}$  を X 線回折パターンとメスバウアースペクトルから YIG と帰属することができた。 $BiY_2Fe_5O_{12}$  の X 線回折パターンでは、Bi 添加による格子定数の変化が認められなかったため、ゾル・ゲル法で実験を行った。ゾル・ゲル法では、 $Y_3Fe_5O_{12}$  と Bi 添加した  $Bi_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$  を合成した。X 線回折パターンから、Bi 添加量によって格子定数が増加した。 $BiY_2Fe_5O_{12}$  の 77 K でのメスバウアースペクトルは、3 成分の内部磁場で解析できた。 $a$  サイトの  $Fe^{3+}$  が  $Y^{3+}$  の  $c$  サイトへの再配置が示唆された。 $BiY_2Fe_5O_{12}$  の飽和磁化は、YIG のそれより増加した。その原因は、メスバウアースペクトルの第 3 成分が関与しているのではないかと示唆された。

Bi を添加することで YIG の磁性や結晶構造にどのような影響を与えるか、詳細な知見を得ることを今後の課題である。

#### 参考文献

- [1] 近角聡信他編, “磁性体ハンドブック”, 朝倉書店, p656 (1990) .
- [2] K. Nomura et al., Hyp. Int., 84 (1994) 421.
- [3] M. Niyafar et al., Physica. Status. Solidi, 253 (2016) 554.
- [4] 村瀬琢他, ”YIG フェライト焼結体の粒成長について”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 48 (2000) 160.
- [5] G.P. Espinosa, J. Chem. Phys. ,37 (1962) 2344.

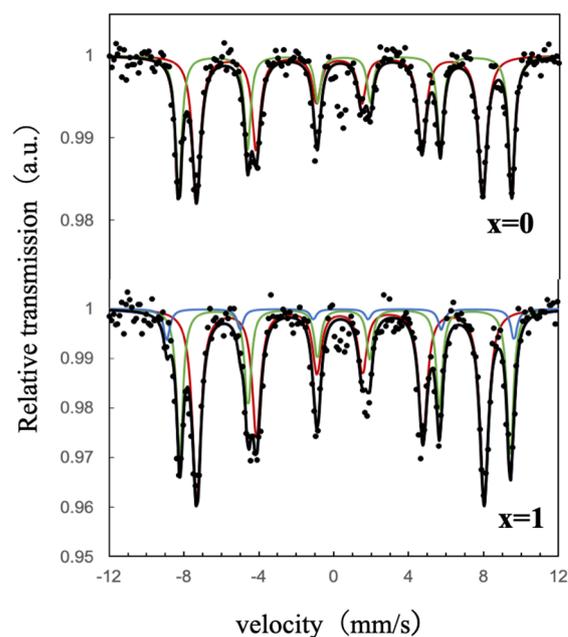


Fig. 7  $^{57}Fe$  Mössbauer spectra at 77 K of YIG prepared by the sol-gel method ( $x=0, 1$ ).

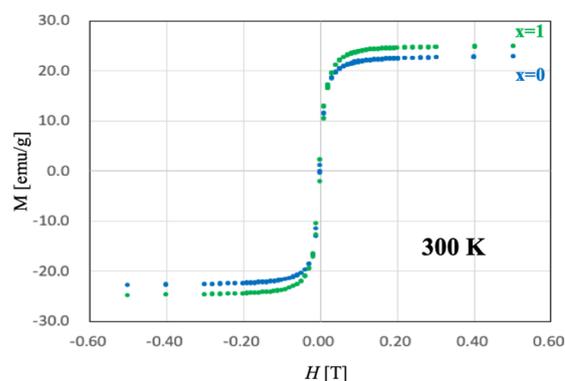


Fig. 8 M-H curve at 300 K of YIG prepared by the gel method ( $x=0, 1$ ).

# メスバウアー分光法による Fe-Ag 系シアノ架橋錯体のスピン双安定性の考察

Discussion of spin bistability on Fe-Ag-type cyano bridged complex type using Mössbauer effect

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

北清航輔<sup>1</sup>、北澤孝史<sup>1,2</sup>

K. Kitase<sup>1</sup>, and T. Kitazawa<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

当研究室では、Hofmann 型構造を持つスピncrossオーバー(SCO)錯体に関する研究を行っている。SCO 現象とは、温度や圧力・光などの要因により、中心金属のスピン状態が可逆的に変化する現象のことを指す。SCO 現象を示す錯体に関する研究は各地で行われているが、特に鉄(II)などの d<sup>6</sup> 金属イオンの場合、高スピン状態では常磁性、低スピン状態では反磁性を示すために、分子センサーや分子スイッチなどの機能性材料への応用が期待されている。そのため、特に盛んに研究がおこなわれている。Hofmann 型錯体とは、八面体六配位の 2 価の中心金属 M<sup>II</sup> (M = Fe, Co, Cd etc.)のエクアトリアル位に直線 2 配位[M<sup>I</sup>(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (M<sup>I</sup> = Cu, Ag, Au) または平面 4 配位[M<sup>II</sup>(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (M<sup>II</sup> = Ni, Pd, Pt) が、アキシシャル位にピリジン系配位子が配位した構造の高分子錯体のことである。Fig. 1 には、平面 4 配位の [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>がエクアトリアル位に、アキシシャル位に pyridine が配位した錯体 Fe(pyridine)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]の構造を示した。この錯体は、Hofmann 型構造を持つ SCO 錯体の最初の報告例である[1]。Fig. 2 には Fe(pyridine)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]の磁気挙動・構造を示した。さらに、直線 2 配位の[M<sup>I</sup>(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>が配位する場合は、中心鉄 1 原子に対し [M<sup>I</sup>(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 2 分子が配位し、架橋配位子の全長を一边とする二次元配位高分子層を形成する、組成 Fe(pyridine)<sub>2</sub>[M<sup>I</sup>(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の SCO 錯体となる[2]。また、<sup>57</sup>Fe Mössbauer 測定は鉄原子のスピン状態・価数などの電子状態分析において非常に有力な手法であり、鉄(II)の場合はスピン転移によりピークが四極子分裂の大きい二重線から四極子分裂の小さい二重線に変化する。多くの Hofmann 型 SCO 錯体及び関連錯体においても当研究室により報告されており [1-11]、それらの化合物の Mössbauer スペクトルの温度依存性についても報告されている。また、他の研究室によっても関連 SCO 錯体の研究例も多く報告されている。[12-18]。当研究室で過去に報告された Hofmann 型 SCO 錯体の 1 つに、Fe(4-methylpyridine)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>がある。この錯体は、3 段階のスピン転移を示す興味深い SCO 挙動が報告されている。(T<sub>c1</sub> = 216, T<sub>c2</sub> = 192, T<sub>c3</sub> = 193,

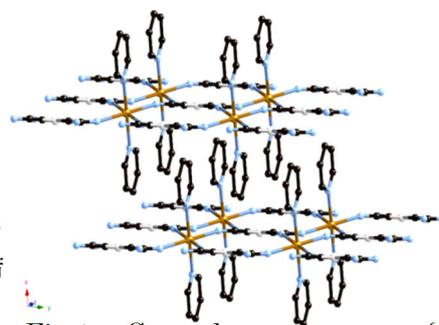


Fig.1 Crystal structure of Fe(pyridine)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]

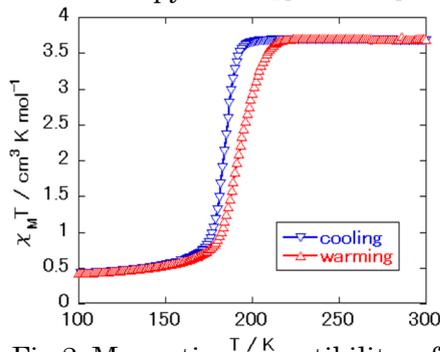


Fig.2 Magnetic susceptibility of Fe(pyridine)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]

$T_c^{3d} = 171$  K,  $T_c^{3f} = 174$  K)[19]これまで私は、この錯体の配位子を 4-methylpyridine から 4-methylpyrimidine に変えた Hofmann 型 SCO 錯体である  $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  の物性評価を行った。[20]また、この錯体の架橋配位子を  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  に変えた  $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  を合成し、その物性評価を行った。[21]今回は、この錯体の架橋配位子を  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  に変え、配位子を 3,4-dimethylpyridine に変えた  $\text{Fe}(\text{3,4-dimethylpyridine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (以下錯体 1) を合成し、 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光法によりその物性を評価した。

## 2. 実験

錯体 1 の粉末結晶の合成法は以下のとおりである。

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

錯体 1 の単結晶の合成法は以下のとおりである。

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

なお、単結晶試料と粉末結晶試料は同形であることを確認している。

合成した単結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を、粉末結晶を用いて磁化率測定、 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光法を行った。

## 3. 結果と考察

### ● 3.1. 磁化率測定

Fig.3 に錯体 1 の磁化率測定の結果を示す。測定は 4 K – 300 K まで  $1 \text{ K min}^{-1}$  で行ったところ、140 – 180 K の間で 2 段階のスピントランスを示した。[22] ( $T_c^1 = 170$  K,  $T_c^2 = 145$  K) 錯体 2 の 155 K に存在する中間状態では、磁化率が室温での値と低温での値の中間程度の値をとっていた。この錯体は二層構造であることにより半分の鉄原子がスピントランスした状態も取れることが考えられる。

### ● 3.2. 結晶構造

錯体 1 について、298 K 及び 100 K での結晶構造を比較した。298 K では親銀相互作用による二層構造を持ち空間群が  $P2_1/c$  であった。298 K 及び 100 K での構造を比較すると空間群は同じ  $P2_1/c$  であるが、 $\text{Fe} - \text{N}(\text{CN})$  間の結合が  $2.171(4) \text{ \AA}$  から  $1.941(4) \text{ \AA}$  と短くなり、単位胞が  $2228.5(3) \text{ \AA}^3$  から  $2047.8(5) \text{ \AA}^3$  へ縮小した。[22]また、155 K では両者の中間の値をとっており、これは磁化率測定での中間状態に相当する。

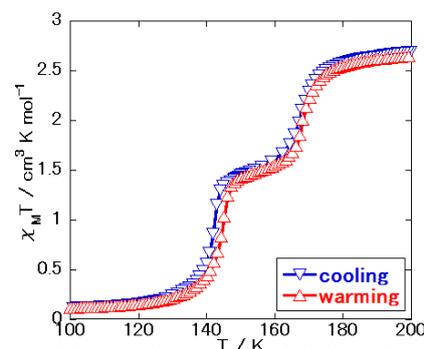


Fig. 3 Magnetic susceptibility of Complex 1

● 3.3.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光法測定

Fig.4 に錯体 1 の室温での  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光法のスペクトルを示す。

Table 1. IS, QS of complex 1

	IS / mm s <sup>-1</sup>	QS / mm s <sup>-1</sup>	Rate
HS?(赤)	0.65745	1.35758	52.63%
LS?(青)	0.57511	0.07843	47.37%

磁化率測定の結果は Fe サイトは室温では全て高スピン状態として存在していることを示しているが、Mössbauer 分光法では室温で二種類の鉄サイトの存在が示唆される。これについて高スピン状態とみられるピークと低スピン状態とみられるピークについて、異性体シフト(IS)と四極子分裂(QS)の値に注目すると、HS 状態とみられるピークについては QS が比較的大きく、さらに IS の値が低い。さらに黒点で示している生データについては左右非対称であるようにも見えることから、Doublet と Singlet として帰属することが適切ではない可能性を考え、ラプラス分布に従う Doublet 二つとして帰属すると Fig. 5 のようになった。

Table 2. IS, QS of complex 1 (redo fitting)

	IS / mm s <sup>-1</sup>	QS / mm s <sup>-1</sup>	Half Width	Rate
HS(赤)	0.9729	0.7224	0.2078	55.15%
LS?(青)	0.2477	0.4953	0.3298	44.85%

この帰属によると、錯体 1 は Mössbauer 分光法での測定の際に 44.85 %の鉄サイトでスピン遷移が起きているということになる。その要因としては、 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光法で使用する  $^{57}\text{Fe}$  の励起状態から基底状態への遷移により放出される以下のエネルギーの X 線( $\gamma$  線)が考えられる。

$$136 \text{ keV } (I = 5/2 \rightarrow 1/2), 121.6 \text{ keV } (I = 5/2 \rightarrow 3/2), 14.4 \text{ keV } (I = 3/2 \rightarrow 1/2)$$

これらのうちいずれかのエネルギー差に相当する X 線により室温で低スピン状態または中間のスピン状態に励起したと考えられる。励起先のスピン状態は  $S = 0$  の低スピン状態であると考えられるが、QS が比較的大きいことから  $S = 1$  の中間状態の可能性も完全には否定できない。また、他の温度でもこの分光法を行ったところ、Fig. 6 のように 78 K では低スピン状態に相当するピークのみが現れたが、他の温度では比較的 QS が大きく、IS の値が低いピークと Singlet とみられるピークが現れた。

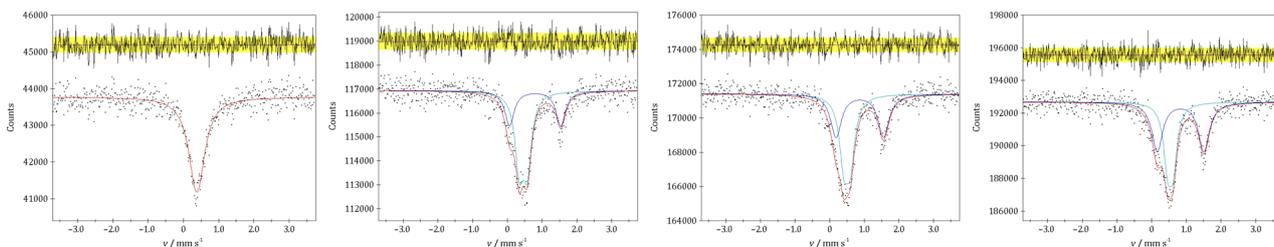


Fig. 6 Mössbauer spectroscopy of Complex 1 (at 78 K, 153 K, 158 K and 163 K)

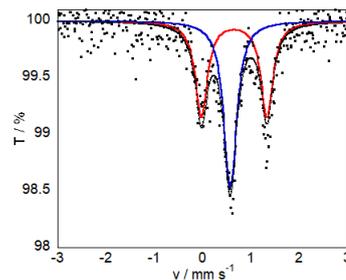


Fig.4 Mössbauer spectroscopy of Complex 1

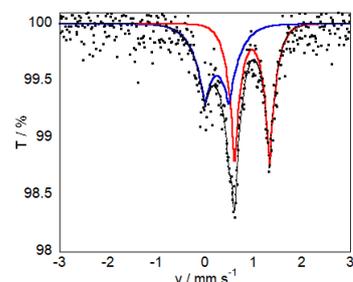


Fig.5 Mössbauer spectroscopy of Complex 1 (redo fitting)

Table 3. IS, QS of complex 1

		IS / mm s <sup>-1</sup>	QS / mm s <sup>-1</sup>	Half Width	Rate
78 K	LS	0.369(6)	0.08(10)	0.52(4)	1
153 K	LS?	0.449(5)	0.229(9)	0.295(17)	0.6507
	HS?	0.789(10)	1.47(2)	0.325(3)	0.3493
158 K	LS?	0.492(5)	0.187(12)	0.31(2)	0.536
	HS?	0.858(8)	1.372 (16)	0.38(2)	0.464
163 K	LS?	0.533(5)	0.158(12)	0.28(2)	0.4568
	HS?	0.827(7)	1.344(14)	0.38(2)	0.5432

これらについて、153 K から 163 K の間については 298 K の結果と同様に X 線により高スピン状態の Fe サイトが低スピン状態または中間のスピン状態に励起したためであると考えられる。

#### 4.まとめ

今回、3,4-dimethylpyridine を配位子とした錯体 1 を合成し、その物性を評価した。まず、この錯体は親銀相互作用による二層構造をとっていた。

次に、錯体 1 は 2 段階 SCO 現象を示した。これは二層構造であることによるものであると考えられる。

また、錯体 1 の <sup>57</sup>Fe Mössbauer 測定では、室温においても通常の室温で高スピン状態を示す錯体のものとは異なるスペクトルが得られ、室温でも低スピン状態とみられるピークが観測された。これは <sup>57</sup>Fe Mössbauer 分光法における長時間の X 線の照射によって高スピン状態から低スピン状態のようなスピン状態へのスピン励起現象が生じたためであると考えられる。

Fe(4-methylpyrimidine)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> については軟 X 線による高スピン状態の捕捉(SOXIESST)が観測されており [23]、<sup>57</sup>Co を用いた Co(pyridine)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] の発光 Mössbauer 測定により核崩壊による低スピン状態から高スピン状態の捕捉(NIESST) [24] が観測されているので、同様なことが Co(4-methylpyrimidine)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>] で観測されるかを検討することは重要であると考えられる。また Fe(pyridine)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] においても SOXIESST 現象が観測されており [23]、NIESST 現象と SOXIESST 現象の関連性を検討していくことも重要であると考えられる。

#### references

- [1] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki and T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **6**, 119 (1996).
- [2] J. A. Rodríguez-Velamazán, M. Castro\*, E. Palacios, and R. Burriel, T. Kitazawa, and T. Kawasaki, *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 1256 (2007).
- [3] T. Kitazawa, Y. Sato, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **286**, 431 (1996).
- [4] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **311**, 575 (1998).

- [5] Takafumi Kitazawa, Miwa Takahashi, Masashi Takahashi, Masuo Takeda, Miki Enomoto, Akira Miyazaki, Toshiaki Enoki and Masuo Takeda, *J. Radioanal Nucl Chem.*, **239**, 285 (1999).
- [6] T. Kitazawa, K. Hosoya, Y. Gomi, M. Takahashi and M. Takeda, I. Marchuk, S. M. Filipek, *J. Radioanal Nucl Chem.*, **255**, 509 (2003).
- [7] T. Kitazawa, M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **226**, 27 (2014).
- [8] T. Kitazawa, M. Sekiya, T. Kawasaki and M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **237**, 1 (2016).
- [9] K. Hosoya, S. Nishikiori, M. Takahashi and T. Kitazawa, *Magnetochemistry*, **2**, 1 (2016).
- [10] T. Kitazawa, T. Kawasaki, H. Shiina and M. Takahashi, *Croat. Chem. Acta.*, **89**, 111 (2016).
- [11] T. Kitazawa, T. Kishida, T. Kawasaki and M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, **238**, 1 (2017).
- [12] C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. A. Real, and A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.* **18**, 507 (2012).
- [13] L. Piñeiro-López, M. Seredyuk, M. C. Muñoz and J. A. Real. *Chem. Commun.*, **50**, 1833 (2014).
- [14] W. Liu, L. Wang, Y-J. Su, Y-C. Chen, J. Tucek, R. Zboril, Z-P. Ni and M-L. Tong, *Inorg. Chem.*, **54**, 8711 (2015).
- [15] O. I. Kucheriv, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, S. Dechert, M. Haukka, I. O. Fritsky, and I. A. Gural'skiy, *Inorg. Chem.*, **55**, 4906 (2016).
- [16] Y. Meng, Q-Q. Sheng, Md. N. Hoque, Y-C. Chen, S-G. Wu, J. Tucek, R. Zboril, T. Liu, Z-P. Ni, and M-L. Tong, *Chem. Eur. J.*, **23**, 10034 (2017).
- [17] L. Piñeiro-López, F. J. Valverde-Muñoz, M. Seredyuk, M. C. Muñoz, M. Haukka, and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **56**, 7038 (2017).
- [18] N. F. Sciortino, F. Ragon, Y. M. Klein, C. E. Housecroft, C. G. Davies, Guy N. L. Jameson, G. Chastanet, and S. M. Neville, *Inorg. Chem.* **57**, 11068 (2018).
- [19] T. Kosone, I. Tomori, C. Kanadani, T. Saito, T. Mochida and T. Kitazawa, *Dalton Trans.*, **39**, 1719 (2010).
- [20] K. Kitase, T. Kitazawa, *Dalton. Trans.*, **49**, 12210 (2020) (Back Cover).
- [21] K. Kitase, D. Akahoshi and T. Kitazawa, *Inorg. Chem.*, **60**, 4717 (2021).
- [22] J. A. Rodríguez-Velamazán, K. Kitase, E. Palacios, M. Castro, Á. Fernández-Blanco, R. Burriel, T. Kitazawa, *Crystals.*, **9**, 433 (2019).
- [23] A. Y. Mohamed, M. Lee, K. Kitase, T. Kitazawa, J-Y. Kim, D-Y. Cho, *Crystals.*, **8**, 433 (2018).
- [24] T. Sato, F. Ambe, T. Kitazawa, H. Sano, M. Takeda, *Chem. Lett.*, **26**, 1287 (1997)

# Nb をドーピングした酸化鉄のメスバウアー分光法を用いた研究

## Study on Iron Oxide Doped with Nb Using Mössbauer Spectroscopy

広島大院先進理工<sup>1</sup>、広島大 N-BARD<sup>2</sup>

ラフマンハビブル<sup>1</sup>、中島寛<sup>1,2</sup>

H. Rahman<sup>1</sup>, and S. Nakashima<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima Univ.

### 1. はじめに

鉄の酸化物には多くの化学形が存在するが、通常みられる化学形はマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、マグヘマイト( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )、ヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )である。このような酸化物は無毒、低コスト、光に対する安定性、磁性という特徴があり、触媒、センサー、MRI 材料、吸着材、顔料などで利用されている。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁性は、低温では反強磁性であり高温では弱強磁性となり、その間をモーリン転移により転移する。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はフェリ磁性体である。酸化鉄を磁性体として用いるときの問題点がある。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ は容易に酸化されて  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  になる。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は準安定状態であり、加熱により  $300^\circ\text{C}$ から  $400^\circ\text{C}$ で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に相転移する。粒径によって転移温度が変化し、小さなサイズのもの低温で相転移する。粒径が小さいと凝集するという問題点もある。熱的不安定性を克服するためにコーティングする方法や他の物質をドーピングする方法がある。コーティングは酸性条件で効率よく保護するが、磁性の減少という欠点がある。ドーピングは安定性があり、磁性も熱的に安定であるが、粒径が大きくなることがある。これは応用にとって好ましくないこととなる。ニオブ (Nb) は第 5 族の金属であり、光触媒、センサー、コーティング材料、電極として用いられている。この Nb は化学的に安定であり、耐腐食性に優れ、再利用率が高い。Nb を酸化鉄にドーピングした研究は少なく、光触媒の研究などに限られる<sup>1)</sup>。また、ナノ粒子にすると比表面積が大きくなり触媒活性が上昇し、また拡散性が向上するので目的物質の均一性がよい。さらに透過性が向上するので光を利用しやすいし、蛍光発光を利用したバイオセンサーにも利用される。

本研究では、Nb をドーピングして $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の安定化を目指した。さらに、Nb をドーピングすることにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のモーリン転移の制御を行った。

### 2. 実験

酸化鉄ナノ粒子の合成は次の通り行った。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かし、また  $\text{NbCl}_5$ をエタノールに溶かし、両者を混合してプロピレンオキシドを加えた。Nb は、0、2、4、6、8、10 at.%となるように調製した。プロピレンオキシドの物質量は金属 (Fe と Nb) の物質量の 10 倍とした。数時間でゲルができ、乾燥させたのち、様々な温度 ( $300^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ ) で焼成した。

得られた試料の粉末 X 線回折(PXRD)測定、メスバウアー測定、透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. Nb ドーピングによる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の安定化

合成した試料の PXRD 測定を行った。Nb が 0%と 2%では、 $300^\circ\text{C}$ で焼成すると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成していた。 $350^\circ\text{C}$ で焼成すると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への転移が始まっていることが分かった。 $500^\circ\text{C}$ で焼成すると完全に

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に転移していた。一方、Nbが4%、6%、8%、10%では、500°Cで焼成した試料では大部分が $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ であった。Nbを導入することにより $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を安定化できることが分かった。500°Cで焼成した試料の粒径は、シェラーの式を用いて計算し、Nbが0%と2%では35 nm程度、4%、6%、8%、10%では13 nm程度であった。これらの試料のメスバウアー測定を室温で行った。Nb<sup>5+</sup>のような価数の大きな金属をドーピングすることにより、電荷を中性に保つためにFe<sup>3+</sup>がFe<sup>2+</sup>に還元される可能性が示唆されたが<sup>2)</sup>、すべての試料でFe(II)を示すスペクトルは観測されなかった。Nb<sup>5+</sup>のイオン半径は64 pmでFe<sup>3+</sup>のイオン半径(64.5 pm)と同程度であり、Nb<sup>5+</sup>はFe<sup>3+</sup>八面体サイトに導入されたものと推測している。そして電荷の中性のために一部のFe<sup>3+</sup>は系外に放出されたと考えている。Nbが0%と2%では $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の大きな内部磁場を示したのに対し、4%、6%、8%、10%では $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の少し小さな内部磁場を示した。さらに緩和成分も見られた。また、Nbを10%含む試料の焼成温度を変えた試料の室温でのメスバウアー測定を行った。300°Cで焼成した試料はダブルレットが大部分であったが、500°Cで焼成した試料では $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のセクステットがメインとなり、700°Cで焼成した試料では $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のセクステットがメインとなり、さらに新たなダブルレットが現れた。このダブルレットはFeNbO<sub>4</sub>であると考えられた。これらのTEM観察を行った。500°Cで焼成した試料では粒系が14 nm程度のナノ粒子が観測された。これはPXRDの結果とよい一致を示した。700°Cで焼成した試料では比較的大きな粒に小さな粒が付着していた。小さな粒のエネルギー分散型X線分析装置(eds)よりFeとNbの強度比が1:1であり、これがFeNbO<sub>4</sub>であると考えられた。大きな粒のedsではNbの割合が大きく減少していた。

### 3-2. Nbドーピングによる $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のモーリン転移の制御

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の典型的なメスバウアースペクトルをFig.1に示す。1番2番ピークの吸収位置の差と5番6番ピークの吸収位置の差を取ったものが四極分裂値であるが、室温と液体窒素温度で符号が逆転する。低温では上向きスピンの下向きスピンの[111]軸方向に並んだ反強磁性であるが、室温ではこのスピンの軸が少しだけ傾き合成したスピンの向きが(111)面を向く。そのために電場勾配の符号が逆転する。この転移がモーリン転移である。

Nbをドーピングした $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のメスバウアースペクトルでは、室温では一組のセクステットであったものが、液体窒素温度では二組のセクステットとして解析できるものがあった。四極分裂値より、一つはモーリン転移により反強磁性になったものであり、もう一方は転移を起こさずに弱強磁性のままのものであることが分かった。Nbをドーピングすることによりモーリン転移が抑制されることが分かった。そしてその程度はNbのドーピング量とも関係することが分かった。

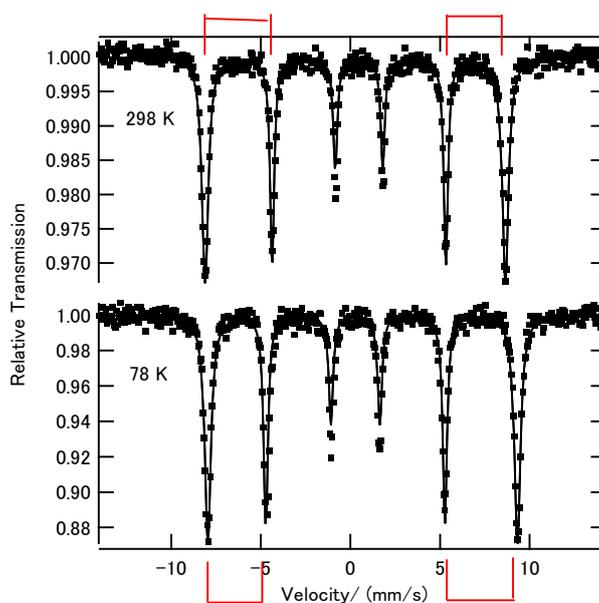


Fig.1 <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 4. まとめ

本研究では、Nb をドーピングすると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が安定化することが分かった。Nb を多く含む試料を高温で焼成すると $\text{FeNbO}_4$  が系外に出ることが分かった。さらに Nb をドーピングすることにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のモーリン転移が抑制されることが分かった。

#### 参考文献

- 1) I.L.O. Brasileiro, V.S. Madeira, C.P. De Souza, A.L. Lopes-Moriyama, M.L.R.D.A. Ramalho, A.A.D. Araujo, Development of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  photocatalysts by a Pechini sol-gel route: Structural, morphological and optical influence, Mater. Res. Express. 6 (2019) 015043.
- 2) C. Sanchez, M. Hendewerk, K.D. Sieber, G.A. Somorjai, Synthesis, bulk, and surface characterization of niobium-doped  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  single crystals, J. Solid State Chem. 61 (1986) 47–55.

# 逆運動学を用いた低エネルギー核反応によるスピン偏極ビーム生成 Spin-Polarized Beam Production by Low-Energy Nuclear Reaction Using Inverse Kinematics

阪大理<sup>1</sup>、筑波大数理物質系<sup>2</sup>、理研仁科セ<sup>3</sup>

三原基嗣<sup>1</sup>、大谷優里花<sup>1</sup>、木村容子<sup>1</sup>、杉崎堯人<sup>1</sup>、森口哲朗<sup>2</sup>、矢野朝陽<sup>2</sup>、富田啓介<sup>2</sup>、  
要直登<sup>2</sup>、小沢顕<sup>2</sup>、石山博恒<sup>3</sup>、福留美樹<sup>1</sup>、高山元<sup>1</sup>、宇田隆佑<sup>1</sup>、湯田秀明<sup>1</sup>、福田光順<sup>1</sup>、  
松多健策<sup>1</sup>

M. Mihara<sup>1</sup>, Y. Otani<sup>1</sup>, Y. Kimura<sup>1</sup>, T. Sugisaki<sup>1</sup>, T. Moriguchi<sup>2</sup>, A. Yano<sup>2</sup>, K. Tomita<sup>2</sup>, N. Kaname<sup>2</sup>,  
A. Ozawa<sup>2</sup>, H. Ishiyama<sup>3</sup>, M. Fukutome<sup>1</sup>, G. Takayama<sup>1</sup>, R. Uda<sup>1</sup>, H. Yuta<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>,  
and K. Matsuta<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Institute of Physics, University of Tsukuba

<sup>3</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

## 1. はじめに

スピン偏極した不安定核の非対称なβ線放出角度分布を指標として核磁気共鳴 (NMR) を観測する β-NMR 法は、高偏極の放射性同位体 (RI) を用いることにより、従来の安定核を用いる NMR 法に比べ  $10^{10}$  倍以上もの高い NMR 検出感度が得られる。ビームとして偏極 RI を物質中に注入することにより、NMR プローブ元素と試料物質の組み合わせを自由に選択できるという特長も併せ持つ。従って、物質中にごく僅かしか含まれない不純物元素や、そもそも核スピン  $I (\neq 0)$  を持つ安定同位体の天然存在比が小さい元素など、従来の NMR 法では十分な感度を得ることが困難な物質環境下にある元素においてもβ-NMR 法であれば適用可能となる。地上に最も多く存在する元素のひとつである酸素は、さまざまな物質や生体を構成し、あらゆる場面で重要な役割を担っている。従って、酸素核による NMR 分光は、物理、化学、生物、医学など様々な分野に有益な情報をもたらすことが期待されるが、酸素の安定同位体の中で唯一核スピンをもつ  $^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ) の天然存在比が 0.038% と小さく NMR 検出感度が低いため、水素核  $^1\text{H}$  の NMR のように広く普及するという状況には至っていない。最近我々は、従来の  $^{17}\text{O}$  NMR 法に置き換わり、酸素の RI を用いたβ-NMR 法の活用を目指した研究を行っている。量子医科学研究所の重イオン加速器施設 HIMAC の不安定核ビームライン [1] では、重イオン核反応により偏極度約 10% の高偏極  $^{19}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ,  $T_{1/2} = 26.9$  s) ビームの生成に成功し [2]、酸化物形燃料電池材料に利用されている  $\text{Y}_2\text{O}_3$  安定化  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) 中に注入した  $^{19}\text{O}$  のスピン-格子緩和時間測定に利用した [3]。しかし、HIMAC と同様の不安定核ビームラインを有し、偏極 RI ビームを供給できる加速器施設は世界に数箇所しか存在しない。数少ない大型施設だけでなく、小型の加速器施設でも偏極 RI ビームを供給できればβ-NMR 法の利用範囲が広がることが期待できる。本研究では、過去に調べられた低エネルギー中性子移行反応  $^{18}\text{O}(d, p)^{19}\text{O}$  による偏極  $^{19}\text{O}$  生成条件をもとに、その逆運動学を利用することによりエネルギーの揃った偏極  $^{19}\text{O}$  ビームが生成可能であることを実証する実験を行った。

## 2. $^{18}\text{O}(d, p)^{19}\text{O}$ 反応による偏極 $^{19}\text{O}$ 生成と逆運動学反応

β-NMR 法の黎明期の 1960 年代以降、低エネルギーにおける (d, p)、(d, n)、( $^3\text{He}$ , n)、( $^3\text{He}$ , α) などの核子移行反応を用いてさまざまな偏極 RI が生成され、これら不安定核の電磁気モーメント測定などがβ-

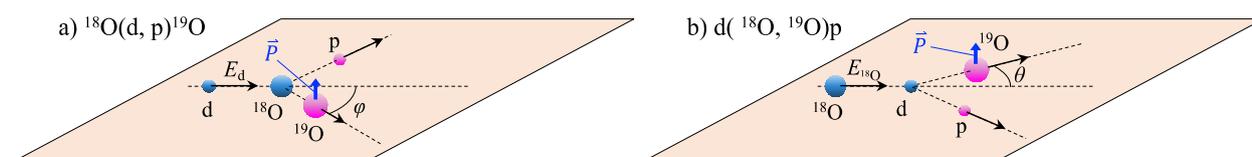


Fig. 1. Schematic diagram of a) the  $^{18}\text{O}(d, p)^{19}\text{O}$  reaction and b) its inverse kinematics  $d(^{18}\text{O}, ^{19}\text{O})p$  reaction.

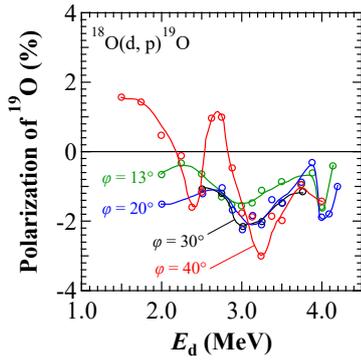


Fig. 2. Spin polarization of  $^{19}\text{O}$  produced via the  $^{18}\text{O}(\text{d}, \text{p})^{19}\text{O}$  reaction measured as functions of the incident deuteron energy  $E_d$  and the recoil angle  $\phi$  of  $^{19}\text{O}$  [5].

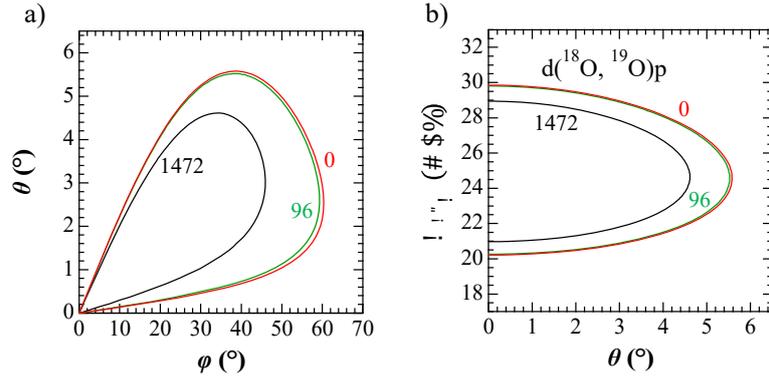


Fig. 3. a) Relation between the recoil angle  $\phi$  and the emerging angle  $\theta$  of  $^{19}\text{O}$  produced via the  $^{18}\text{O}(\text{d}, \text{p})^{19}\text{O}$  reaction and that in inverse kinematics, respectively, at an energy of 2.9 MeV in the center of mass system. b) Energy of  $^{19}\text{O}$  vs  $\theta$  under the same condition a). The numbers shown in the graph represent the energy levels of  $^{19}\text{O}$  in keV. The shaded area represents the conditions under which optimal  $^{19}\text{O}$  polarization is expected.

NMR 法により行われてきた [4]。偏極  $^{19}\text{O}$  の生成については、Fig. 1-a に示す中性子移行反応  $^{18}\text{O}(\text{d}, \text{p})^{19}\text{O}$  において、重陽子 d の実験室系の入射エネルギー  $E_d$  と、生成された  $^{19}\text{O}$  の反跳角度  $\phi$  の関数として  $^{19}\text{O}$  の偏極度  $P$  が測定され、Fig. 2 に示すような結果が得られている [5]。最適条件として  $E_d = 3.25$  MeV、 $\phi = 40^\circ$  において  $P = \sim -3\%$  が観測され、この条件下で  $^{19}\text{O}$  の磁気双極子モーメントおよび電気四重極モーメントの測定が行われた [6]。次に、Fig. 1-b に示すような入射粒子と標的を入れ替えた逆運動学  $\text{d}(^{18}\text{O}, ^{19}\text{O})\text{p}$  反応について考える。順運動学において  $E_d = 3.25$  MeV に相当する重心系のエネルギーは 2.9 MeV であり、逆運動学における実験室系の  $^{18}\text{O}$  の入射エネルギー  $E_{^{18}\text{O}}$  に換算すると 29 MeV となる。このときの  $^{19}\text{O}$  の放出角度  $\theta$  と  $\phi$  の関係は、運動量とエネルギー保存則を基に計算すると Fig. 3-a のようになる。ここでは中性子移行反応により  $^{19}\text{O}$  の基底状態 ( $I^\pi = 5/2^+$ )、第 1 励起状態 ( $I^\pi = 3/2^+$ ; 96 keV) および第 2 励起状態 ( $I^\pi = 1/2^+$ ; 1472 keV) が生成された場合について示している。 $\phi = 40^\circ$  に対応するのは、反応により基底状態に直接フィードした場合  $\theta = 5.5^\circ$  付近となる。そしてこのときに放出される  $^{19}\text{O}$  のエネルギー  $E_{^{19}\text{O}}$  は、Fig. 3-b に示した  $E_{^{19}\text{O}}$  と  $\theta$  の関係から約 24.5 MeV となる。さらに、 $^{19}\text{O}$  の第 2 励起状態から上のエネルギー準位を経由した場合は全て  $\theta = 4.6^\circ$  よりも前方に放出されることがわかる。このことは、 $\theta = 5.5^\circ$  付近を選択することによりエネルギーの揃った偏極  $^{19}\text{O}$  が得られることに加えて、第 1 励起状態を除いては、励起状態を経由し脱励起により減偏極した  $^{19}\text{O}$  を除去できることも示している。

### 3. 実験

実験は、筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門の静電加速器施設 (UTTAC) の 6 MV タンデム加速器を使用して行った。実験装置の概略図を Fig. 4 に示す。エネルギーが 30 MeV、強度が 100–200 nA の  $^{18}\text{O}^{4+}$  ビームで重陽子ターゲットを照射し、 $\text{d}(^{18}\text{O}, ^{19}\text{O})\text{p}$  反応により生成した  $^{19}\text{O}$  を  $\text{TiO}_2$  試料中に停止させた後、 $\beta$ -NMR 法により  $^{19}\text{O}$  のスピン偏極度を放出角度  $\theta$  の関数で測定した。重陽子ターゲットとして厚さ 1  $\mu\text{m}$  の重水素吸蔵チタン箔  $\text{TiD}_x$  を使用した。400  $^\circ\text{C}$ 、約 220 Torr の重水素ガス雰囲気中で Ti 箔を約 75 分間加熱することにより重水素吸蔵を行った。Fig. 4 の写真に示すようにターゲットは Cu 製のホルダーに固定され、ビームサイズはホルダーに空けられた 3 mm  $\phi$  の穴の大きさに絞られるようになっている。ホルダーは水冷式のフランジに固定してターゲットチェンバー内に設置した。ターゲットチェンバーを回転台に固定し、ビーム上下流に接続された真空ダクトの向きを変えられるようにした。ターゲットチェンバーが自由に回転できるよう、上流側のビームラインとの接続には溶接ベローズを使用した。下流側には、本研究のために新たに製作した超小型  $\beta$ -NMR 装置を設置した。この装置の性能については、既に量子医科学研究所の HIMAC 施設で偏極  $^{19}\text{O}$  ビームによる試験を行い確認済みである [7]。外径 84 mm のドーナツ型の形状を持つハルバツハ配列永久磁石 (SUPERMAGNETMAN, HB0080) を用いることにより、内径 40 mm の空洞の中央部分に約 0.5 T の一様な静磁場が発生している。真空ダクトの下流にコリメータ、ストッパー試

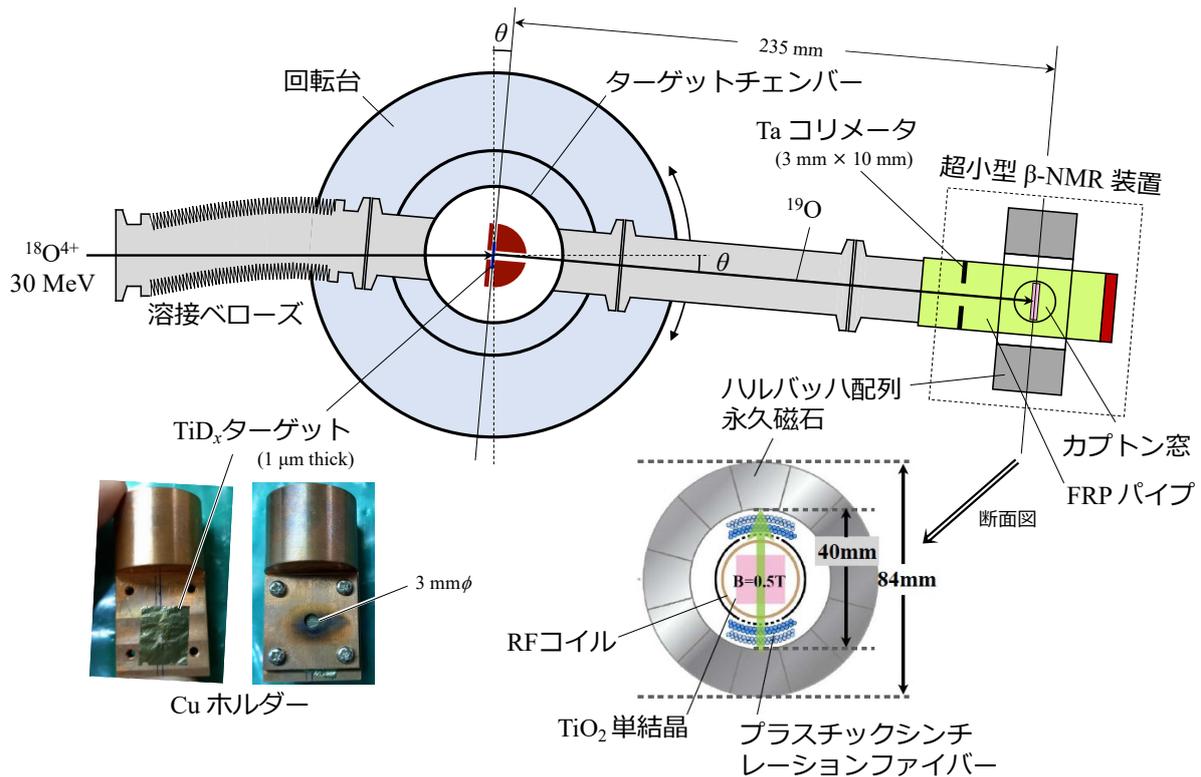


Fig. 4. Experimental setup for the measurement of spin polarization of  $^{19}\text{O}$  produced by the  $d(^{18}\text{O}, ^{19}\text{O})p$  reaction.

料および RF コイルを内蔵した繊維強化プラスチック (FRP) 製のパイプを接続し、ストッパー試料が磁石空洞の中心に来るよう、磁石の位置を調整した。ストッパー試料としてはルチル型  $\text{TiO}_2$  単結晶を使用した。FRP パイプにはβ線検出のために試料の上下にカブトン窓を設け、パイプと磁石空洞部分の隙間に 1 mmφ のプラスチックシンチレーションファイバー (クラレ, SCSF-78) で製作したカウンターテレスコープを上下に 1 組ずつ挿入した。このβ-NMR 装置は非常にコンパクトであるため、ターゲットチェンバーとの位置関係を保ったまま、回転台を回転させるだけで容易に  $\theta$  のみ変更することが可能となる。

$^{19}\text{O}$  の偏極度  $P$  は、β線の非対称度  $AP$  を測定することにより得られる。ここで  $A$  はβ崩壊非対称係数であり、 $^{19}\text{O}$  の場合  $A = -0.7$  である。ビーム照射 40 s – β線計測 40 s のサイクルを繰り返し、2 サイクルに 1 回はビーム照射と計測時間の間に RF 磁場を印加して adiabatic fast passage (AFP) により偏極を反転させた。このときのβ線の上下カウンターの計数比  $U/D$  を RF 磁場 on と off のサイクルについてそれぞれ  $r_{\text{on(off)}}$  =  $(U/D)_{\text{on(off)}}$  とすると、 $AP = \{(r_{\text{off}}/r_{\text{on}})^{1/2} - 1\} / \{(r_{\text{off}}/r_{\text{on}})^{1/2} + 1\}$  により非対称度が求められる。

#### 4. 結果とまとめ

まず試料位置に Si 検出器を設置し、 $^{18}\text{O}$  ビームを  $\text{TiD}_x$  ターゲットに入射させたときに  $\theta = 5^\circ$  の方向に出てきた粒子のエネルギースペクトルを測定した。その結果を Fig. 5 に示す。最も大きなピークは、ターゲットによって散乱された  $^{18}\text{O}$  ビームによるものであり、その低エネルギー側に現れた小さなピークが反応により生成された  $^{19}\text{O}$  であると推定できる。 $^{18}\text{O}$  のピークの右側がやや膨らんでいるのは、入射  $^{18}\text{O}$  ビームよりもやや高いエネルギーを持つことが予想される  $^{16}\text{N}$  もしくは  $^{19}\text{F}$  によるものと思われる。次にストッパー試料から放出されたβ線の時間スペクトルを Fig. 6 に示す。スペクトルはほぼ  $^{19}\text{O}$  の半減期で説明できているが、 $^{16}\text{N}$  と constant のバックグラウンドを仮定することによりデータをよく説明できることが示された。

Fig. 7 に  $^{19}\text{O}$  のβ線非対称度  $AP$  とβ線の収量を  $\theta$  の関数で測定した結果を示す。角度依存性は、ビーム上流から見て左方向と右方向の両方について測定した。 $\theta = 5.5^\circ$  付近で  $AP$  は有意な値を示し、角度を左右反転させると絶対値はほぼ等しく、符号は反転することが確認できた。先行研究から予想される偏極度は、逆運動学反応においては左方向に放出された場合に鉛直上向きを正とすると  $P = -3\%$  である [5]。今

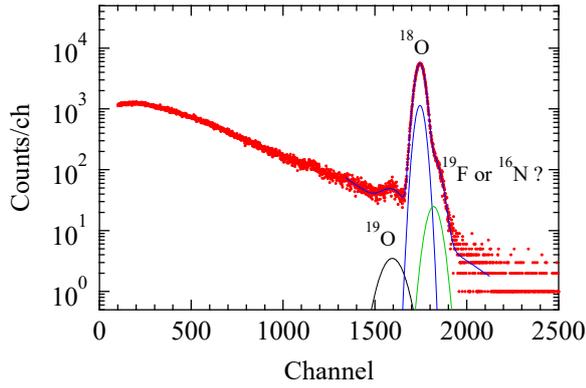


Fig. 5. Energy spectrum of particles emitted at an angle  $\theta = 5^\circ$  when a 30-MeV  $^{18}\text{O}$  beam is injected into a  $\text{TiD}_x$  target.

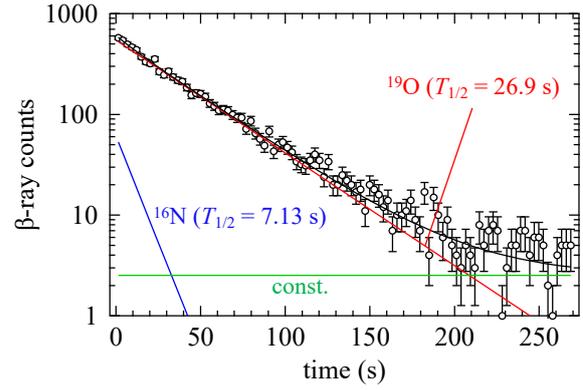


Fig. 6. Time spectrum of  $\beta$  radiation emitted from nuclides stopped at the stopper material after irradiating the  $\text{TiD}_x$  target with a  $^{18}\text{O}$  beam.

回の結果は、左(右)方向で  $AP$  の符号は正(負)で、絶対値は約 2%あった。 $A = -0.7$  を考慮すると偏極の向き、大きさ共におおよそ予想と一致したと言える。 $\beta$ 線の収量は、 $\theta = 5.5^\circ$ 付近ではビーム強度約 200 nA の時に平均で約 30 cps であった。

以上より、低エネルギー中性子移行反応  $^{18}\text{O}(d, p)^{19}\text{O}$  の逆運動学により、エネルギーが揃った偏極  $^{19}\text{O}$  が得られることが実証された。 $^{19}\text{O}$  のエネルギーは約 25 MeV であり、このときの飛程は Si 試料中の場合約 15  $\mu\text{m}$  となる。一方順運動学の場合は、 $^{19}\text{O}$  の反跳エネルギーは約 1 MeV と低く、かつターゲット中でのエネルギー損失によりエネルギーが広がり、試料に注入した場合の飛程は表面から 1  $\mu\text{m}$  付近までの連続分布をとる。また反跳角の広がりが大きいため標的から遠ざかると試料を大きくする必要があり、かといって近づければターゲットからのバックグラウンドを遮蔽する必要が出てくるなど様々な制限が生じる。逆運動学の利用により、偏極 RI の収量が前方に集中し、エネルギーの揃ったビームとして供給可能となるため、物質科学利用の観点からは、試料サイズが小さくて済み、かつプローブ核を確実に試料内部に注入できるという利点に繋がる。また、これまでに様々な核種について、低エネルギー核子移行反応による偏極 RI 生成法が調べられてきた [4,8]。これを基に逆運動学を利用することにより、タンデムやサイクロロンなどの比較的小型の重イオン加速器を用いれば、様々な偏極 RI ビームが供給可能になると期待できる。

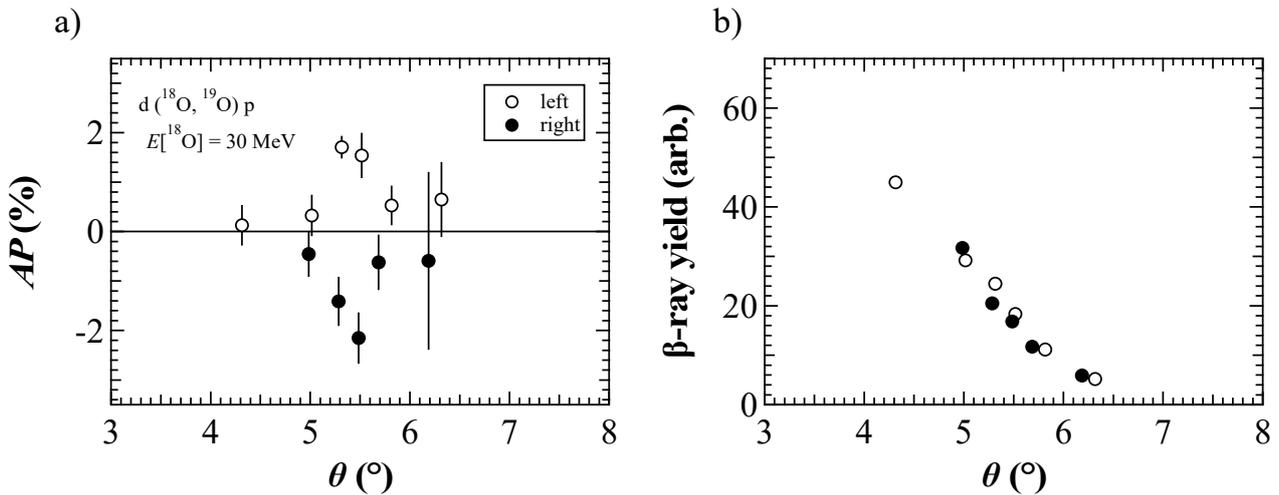


Fig. 7. a)  $\beta$ -ray asymmetry  $AP$  and b)  $\beta$ -ray yield of  $^{19}\text{O}$  produced in the  $d(^{18}\text{O}, ^{19}\text{O})p$  reaction measured as a function of the emerging angle  $\theta$ . The left (right) indicates the case where the  $^{19}\text{O}$  nuclei are emitted in the left direction when viewed from the upstream of the beam. The sign of  $AP$  is defined positive for vertical upward direction.

## References:

- [1] M. Kanazawa, et al., Nucl. Phys. A **746**, 393c (2004).
- [2] M. Mihara et al., KURNS-EKR-**8**, 21 (2020).
- [3] Y. Otani et al., Hyperfine Interactions **242**, 47 (2021).
- [4] 南園忠則, "磁気測定 II", 第7章, 安岡弘, 本河光博編, 丸善株式会社 (2000).
- [5] K. Matsuta et al., Nucl. Instrm. Methods. Phys. Res., Sect. A **402**, 229 (1998).
- [6] T. Minamisono et al., Phys. Lett. B **457**, 9 (1999).
- [7] Y. Kimura et al., Hyperfine Interactions **243**, 1 (2022).
- [8] 三原基嗣, 表面科学 **38**, 188 (2017).

# KUR-ISOL におけるクローバー検出器を用いた微量核分裂生成物の崩壊核分光実験 — $^{155}\text{Pr}$ の崩壊 $\gamma$ 線探索—

$\beta$ -decay spectroscopy of rare fission products with a  $4\pi$  clover detector using an Isotope Separator

On-Line KUR-ISOL - Search for  $\gamma$ -rays in the decay of  $^{155}\text{Pr}$  -

名大院工<sup>1</sup>、名大工<sup>2</sup>、名大 RI センター<sup>3</sup>、京大複合研<sup>4</sup>

入江優香<sup>1</sup>、榑原翔馬<sup>2</sup>、柴田理尋<sup>3</sup>、谷口秋洋<sup>4</sup>

Y. Irie<sup>1</sup>, S. Sakakibara<sup>2</sup>, M. Shibata<sup>3</sup>, and A. Taniguchi<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>School of Engineering, Nagoya University

<sup>3</sup>Radioisotope Research Center, Nagoya University

<sup>4</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

## 1. はじめに

質量数 150 近傍の中性子過剰核には、半減期が短く核分裂収率が少ないため詳細な崩壊図式がないものが多い。 $^{155}\text{Pr}$  は Wu らによって半減期が 1.49 s[1]と提案されており、Hwang らによって $^{252}\text{Cf}$ の自発核分裂を利用して娘核 $^{155}\text{Nd}$ の励起準位が報告されている[2]が、未だ崩壊 $\gamma$ 線が測定されていない。 $^{155}\text{Pr}$ の崩壊 $\gamma$ 線を測定することは、研究対象領域の拡大、さらには新同位元素の同定につながる。微量 $\beta$ 崩壊核の同定には弱い $\gamma$ 線を測定する高効率 Ge 検出器と $\beta$ 線検出器による $\beta$ - $\gamma$ コインシデンス測定が必要である。石川[3]によって開発されたクローバー用 $\beta$ 線検出器を改良し、 $^{155}\text{Pr}$ の崩壊 $\gamma$ 線を探索した。

## 2. 実験

### 2.1 KUR-ISOL

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

### 2.2 測定

測定は、Fig.1 のようにクローバー検出器の貫通孔に、 $\beta$ 線検出器として半円筒状のプラスチックシンチレータを 2 本設置した。クローバー検出器は、4 つの独立した Ge 結晶をクローバー状に有し、中心に

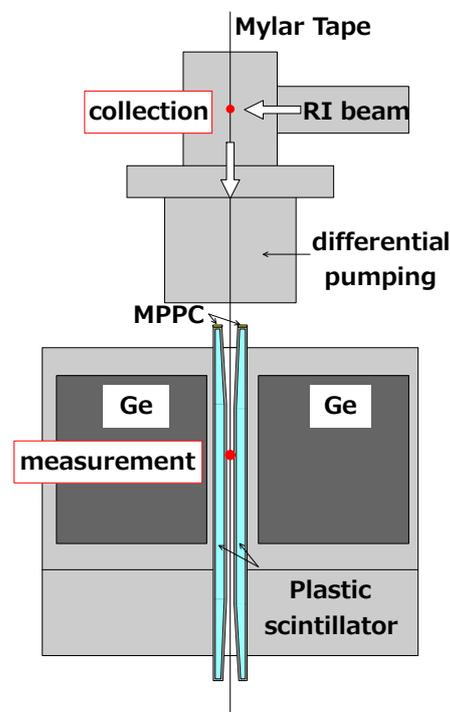


Fig. 1. A schematic drawing of  $\beta$ - $\gamma$  coincidence measurement setup with a clover detector and  $\beta$  detectors.

直径 15 mm の貫通孔を持つ多結晶型 Ge 検出器である。98%の立体角をもち、微量な核種の崩壊 $\gamma$ 線や高エネルギーの $\gamma$ 線と準位を測定するのに有効である。シンチレータは、 $\gamma$ 線の感度を減らすため、石川が試作した半径 6mm の半円柱型 に対して厚さ 1.0 mm とし、先端には 3×3 mm の光電変換素子 Multi-Pixel Photon Counter(MPPC) モジュール(浜松ホトニクス社製)を取り付け、高速プリアンプ(テクノ AP 社製)を介してデータ収集系に入力した。シンチレータとライトガイドは、核異性体の可能性を排除するために 300 keV 程度までの内部転換電子を止めることを考慮し、厚さ 0.4 mm のテフロンシート反射材と厚さ 0.4 mm のポリエチレンシートの遮光材で全面を覆った[Fig.2]。データ収集には、高計数率に対応したタイムスタンプ式 DSP(デジタルシグナルプロセッシング)データ収集系 APV8008 と APV8016(テクノ AP 社製)を用い、イベントごとに時間情報、波高、ADC 番号(Ge 結晶とプラスチックシンチレータ)をリストモードで記録し、測定終了後に解析した。検出器全体は、炉室内の中性子による捕獲 $\gamma$ 線のバックグラウンドを落とすために、鉛 10 cm とその外側にホウ素入りポリエチレン 5 cm を置いて遮蔽した。そのときの計数率は 0.1 kcps 以下であった。

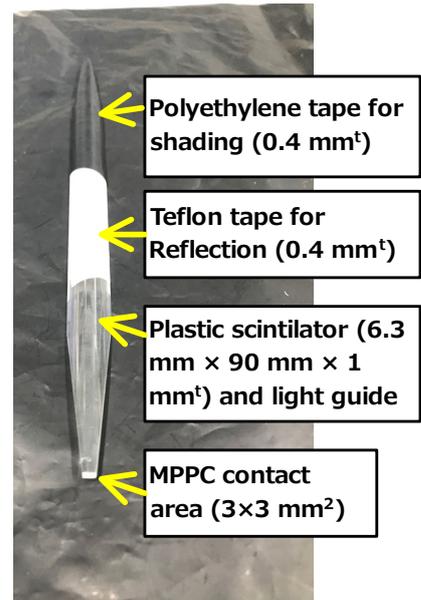


Fig. 2. A plastic scintillator for  $\beta$ -particle detection.

$\beta$ 線検出器の効率を求めるために  $^{94}\text{Rb}$ ,  $^{94}\text{Sr}$ ,  $^{94}\text{Y}$ ,  $^{95}\text{Sr}$ ,  $^{146}\text{La}$  と、目的核種の  $^{155}\text{Pr}$ 、その近傍核である  $^{153}\text{Pr}$  を測定した。また、質量数 155 の測定では、隣接する質量 154 が混じらないことを確認した。捕集テープに打ち込まれる量と親核と娘核の崩壊連鎖による存在割合から、目的核種  $^{155}\text{Pr}$  の半減期の報告値 (1.49s)に対して、捕集-測定を 2.5 s - 2.5s と 5 s - 5 s の 2 つのサイクルで行った。そのときの計数率はいずれも 0.3 ~ 0.5 kcps、測定時間は、それぞれ、16.5 h、11 h であった。

### 3. 解析・結果

#### 3.1 $\beta$ 線検出器の性能

$\beta$ 線検出器の効率を、 $^{94}\text{Rb}$ ,  $^{94}\text{Sr}$ ,  $^{94}\text{Y}$ ,  $^{95}\text{Sr}$ ,  $^{146}\text{La}$  の single スペクトルに対する $\beta$ - $\gamma$ コインシデンススペクトルの $\gamma$ 線ピーク面積の比から求めた。Fig.3 に $\beta$ 線検出器 1 本当たりの $\beta$ 線エネルギーに対する検出効率を示す。2 MeV の $\beta$ 線で検出器 1 つ当たり 20%程度の効率で、石川[3]と比較すると、少し小さいがほぼ同じ効率であった。

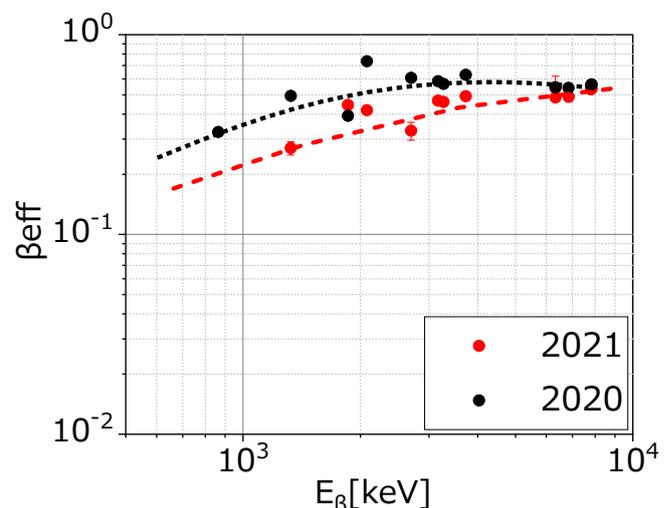


Fig.3 Comparison of efficiency of  $\beta$  detectors with measurements of  $^{94}\text{Rb}$ ,  $^{94}\text{Sr}$ ,  $^{94}\text{Y}$ ,  $^{95}\text{Sr}$  and  $^{146}\text{La}$ .

#### 3.2 $^{155}\text{Pr}$ の $\beta$ - $\gamma$ 解析

$\beta$ - $\gamma$ コインシデンスをすることで BG を低減させ、強度の弱い $\beta$ 崩壊に伴う $\gamma$ 線を強調させることができた。 $\beta$ 崩壊に伴う $\gamma$ 線かどうかを確認するために $\beta$ - $\gamma$ コインシデンススペクトルを解析した。Fig.4 に  $^{155}\text{Pr}$ ,

$^{155}\text{Nd}$ ,  $^{155}\text{Pm}$  の崩壊に伴う  $\gamma$  線の  $\beta$ - $\gamma$  コインシデンススペクトルを示す。これは 5 s - 5 s のテープサイクルで、コインシデンスタイムは 500 ns、 $\beta$  線のゲート範囲はシンチレーション検出器の全エネルギー領域に設定したスペクトルである。 $^{155}\text{Nd}$  の  $\gamma$  線では、報告されている  $\gamma$  線のうち最も放出率が低いものまで同定することができたが、 $^{155}\text{Pr}$  の  $\gamma$  線については、文献[2]から期待される 59.8 keV の  $\gamma$  線を含めて、同定には至らなかった。

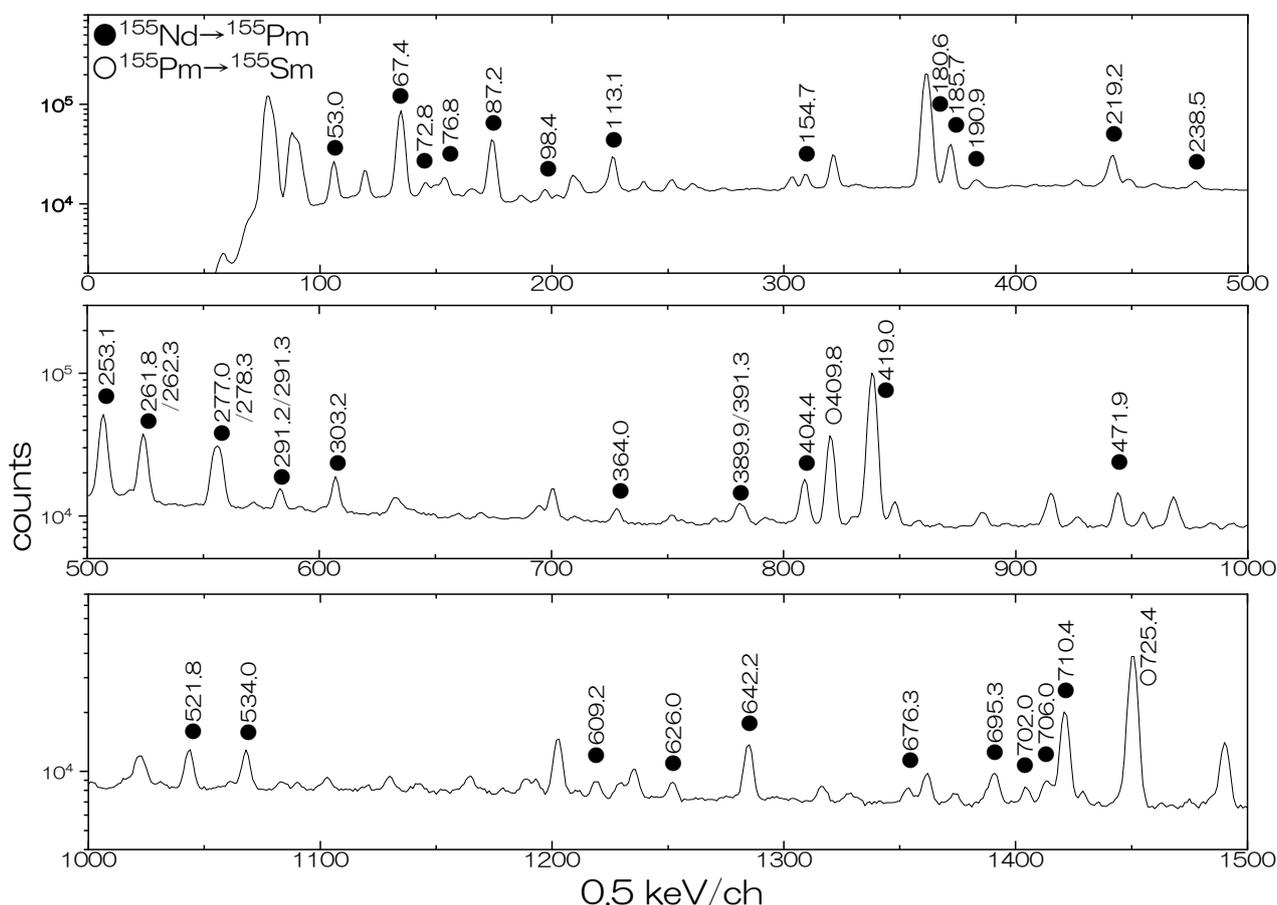


Fig. 4.  $\beta$ - $\gamma$  coincidence spectrum in the decay of  $^{155}\text{Pr}$ .

### 3.3 X- $\gamma$ 解析

コインシデンス関係にある特性 X 線を利用して、スペクトルに見られるピークはどの核種由来の  $\gamma$  線かを同定した。Fig.5(a)に X 線領域のみを拡大した singles スペクトルを示す。また、点線の上にはそれぞれの元素の特性 X 線の位置を示している。特性 X 線領域である 65 ~ 98 ch を、2 ch (1 keV) ごとにゲートをかけて見られるピークを解析した。Fig.5(b)に違いが顕著であった 74 - 75 ch、76 - 77 ch、80 - 81 ch のゲートスペクトルを示す。娘核と孫核については同定することができたが、 $^{155}\text{Pr}$  の  $\gamma$  線の同定には至らなかった。

### 3.4 X線領域の解析

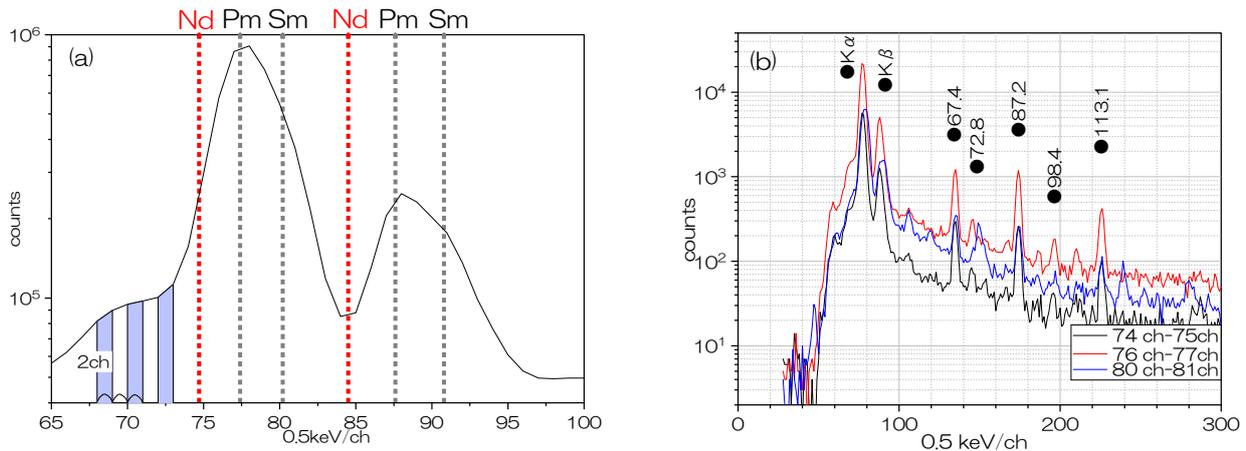


Fig. 5. X-ray region of singles spectrum (a) and X- $\gamma$  coincidence spectrum in the decay of  $^{155}\text{Pr}$  (b).

Prの崩壊に伴って放出されるX線(Ndの特性X線)が存在し、 $\beta$ 線とコインシデンスしていれば、 $^{155}\text{Pr}$ が存在していることを証明できる。まず、 $^{155}\text{Pr}$ より収率の大きい核種である $^{153}\text{Pr}$ でNdの特性X線の位置を確認した。Fig.6(a)に示す。次に、SMS(Spectrum Multi Scaling)解析でX線領域の時間変化を追った。分割したスペクトルの始めの0.0-0.5sスペクトルから0.5-1.0s, 1.0-1.5s, 1.5-2.0s, 2.0-2.5sをそれぞれ差し引きした。始めより減衰が大きいほど、より強調されて表示されるはずであるが、Fig.6(b)に解析結果を示す(0.0-0.5sをSMS1, 0.5-1.0sをSMS2...とし、0.0-0.5sのスペクトルから0.5-1.0sのスペクトルを差し引いたものをSMS1-SMS2と表記)。Fig.6(b)の $^{153}\text{Pr}$ のX線領域の $^{153}\text{Pr}$ のX線領域を比較しても、Ndの特性X線は確認できなかった。

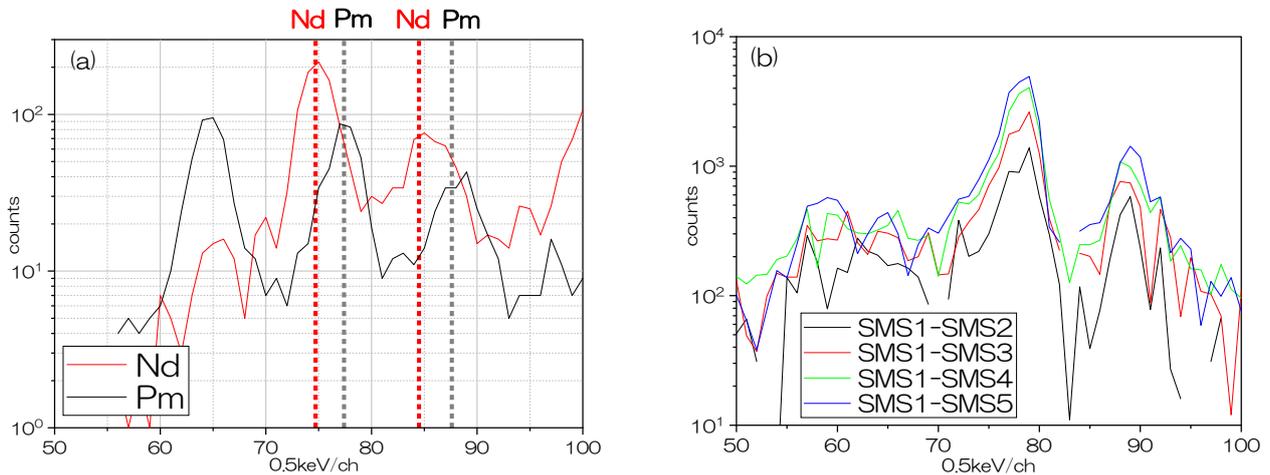


Fig. 6. Coincidence spectrum gated by  $\gamma$ -rays (a) and deducted SMS spectra (b).

### 4. 考察

今回、 $^{155}\text{Pr}$ が確認できなかった原因として、半減期が報告値より短い、放出率が想定より小さい、核分裂収率が低いことなどが考えられる。核分裂収率は[4]の値を採用し、 $\gamma$ 線放出率を1~100%、半減期を

0.2~2 s と変えたときの測定開始時の計数率を見積もった。 $^{153}\text{Pr}$ 、 $^{154}\text{Pr}$ 、 $^{155}\text{Nd}$  の測定データから ISOL の搬送効率、イオン化効率、引出効率等を見積もり、それを用いて  $^{155}\text{Pr}$  の期待されるカウントを推定した。Fig.7 には、仮定した放出率に対する  $^{155}\text{Pr}$  の崩壊 $\gamma$ 線として 59.8 keV の計数率を、半減期を変えて示している。推定では、 $^{155}\text{Pr}$  の崩壊 $\gamma$ 線は数千カウント得られる予定であった。点線は、娘核の  $^{155}\text{Nd}$  の崩壊 $\gamma$ 線の測定限界を示しており、目的の原子核の放出率が 10%程度とすると、半減期の下限値が 0.6 s と見積もられるが、核分裂収率が文献[4]よりも小さい可能性などを考慮しても 1 s 以下ではないかと考えられる。

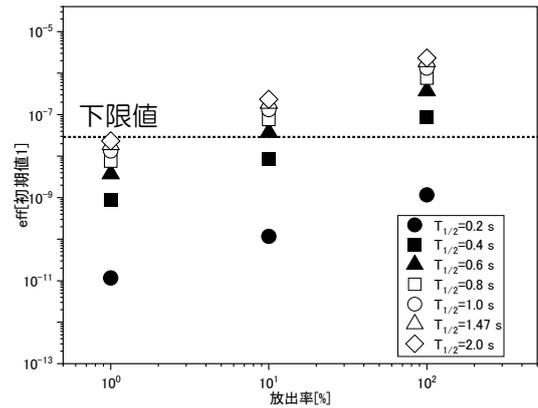


Fig.7 Estimation of expected counting rate of  $\gamma$ -ray in the decay of  $^{155}\text{Pr}$  for emission probabilities and half-life values.

## 5. まとめ

プラスチックシンチレータによる $\beta$ 線検出器と Clover 検出器を組み合わせ  $^{155}\text{Pr}$  の崩壊 $\gamma$ 線を探索したが、確認できなかった。この結果から、半減期が報告されている値より短いのではないかとということが予想される。娘核の  $^{155}\text{Nd}$  については、7本の $\gamma$ 線と1個の励起準位を新たに同定した。

現在の測定体系では  $^{155}\text{Pr}$  を同定することは困難と思われるので、捕集テープの移動時間を早くすることや、インビーム位置に Clover を設置する等、測定体系の改良が必要である。

## 参考文献

- [1] J. Wu *et al.*, Phys. Rev. Lett. 118, 072701 (2017)
- [2] J. K. Hwang *et al.*, Phys. Rev. C78, 014309 (2008)
- [3] 石川陽一郎、名古屋大学大学院工学研究科、修士論文(2021)
- [4] <https://www.ndc.jaea.go.jp/cgi-bin/FPYfig>

# KISSでのレーザー核分光

## Laser spectroscopy at KISS

KEK<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、ソウル国立大<sup>3</sup>、IBS<sup>4</sup>、日本学術振興会<sup>5</sup>、京大複合研<sup>6</sup>

平山賀一<sup>1</sup>、向井もも<sup>2</sup>、渡辺裕<sup>1</sup>、Peter Schury<sup>1</sup>、Hyunsuk Choi<sup>3</sup>、JunYoung Moon<sup>4</sup>、橋本尚志<sup>4</sup>、  
飯村俊<sup>2</sup>、小柳津充広<sup>1</sup>、鄭淳讚<sup>1</sup>、庭瀬暁隆<sup>5</sup>、田島美典<sup>2</sup>、谷口秋洋<sup>6</sup>、和田道治<sup>1</sup>、宮武宇也<sup>1</sup>

Y. Hirayama<sup>1</sup>, M. Mukai<sup>2</sup>, Y.X. Watanabe<sup>1</sup>, P. Schury<sup>1</sup>, H. Choi<sup>3</sup>, J.Y. Moon<sup>4</sup>, T. Hashimoto<sup>4</sup>, S. Iimura<sup>2</sup>,  
M. Oyaizu<sup>1</sup>, S.C. Jeong<sup>1</sup>, T. Niwase<sup>5</sup>, M. Tajima<sup>2</sup>, A. Taniguchi<sup>6</sup>, M. Wada<sup>1</sup>, and H. Miyatake<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>RIKEN Nishina Center

<sup>3</sup>Soul National University

<sup>4</sup>Rare Isotope Science Project (RISP), Institute of Basic Science (IBS)

<sup>5</sup>Japan Society for the Promotion of Science (JSPS)

<sup>6</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University (KURNS)

### 1. はじめに

KEK和光原子核科学センター(WNSC)は、重元素合成の天体環境を原子核物理の立場から明らかにするため、理化学研究所仁科加速器研究センターに元素選択型質量分離器KISS(KEK Isotope separation system)を設置した[1,2,3]。これまで中性子魔法数 $N = 126$ 近傍の中性子過剰核の核構造研究として、ベータ崩壊核分光、精密質量測定およびレーザーイオン化核分光をKISSにて展開してきた[3]。ここではレーザーイオン化核分光について報告する。

### 2. 研究目的

レーザー核分光法を用いることで、原子核の電磁気モーメントおよび同位体シフトを測定することができる。電磁気モーメントから原子核の波動関数を知ることができ、一粒子軌道および原子核形状の変化から核内相互作用について研究を進めることができる。また測定した同位体シフト量からは原子核の荷電半径および電気四重極変形度 $\beta_2$ を導出することができ、同じく核構造研究を進める上で重要な物理量となっている。レーザー核分光法による詳細な核構造研究を進めることで、この領域での原子核模型の予測精度向上に寄与し、元素存在比の第3ピークを形成する中性子魔法数 $N = 126$ の滞留核について精密な半減期・質量予測を実現し、重元素合成の天体環境の解明を目指している。

### 3. 元素選択型質量分離器KISSでのレーザー共鳴イオン化核分光法

我々が着目している原子番号 $Z = 70-78$ の重元素は高融点元素となっており、レーザー核分光に適した数十keVの低エネルギービーム生成は、従来の同位体分離器(ISOL)では非常に困難であるた

め、中性子過剰核についてはほとんど実験データがない。しかし、我々が開発したKISSでは、高融点元素もレーザー共鳴イオン化法を用いることで、低エネルギービームとして利用可能なため、精密核分光を実施できる。KISSでは2色のレーザー照射によって短寿命核のレーザー共鳴イオン化を行っている。原子励起用レーザーの波長掃引により超微細相互作用分布を測定することで、レーザー核分光を行い、核データを取得する。もう一色のレーザーはイオン化レーザーとして使用している。

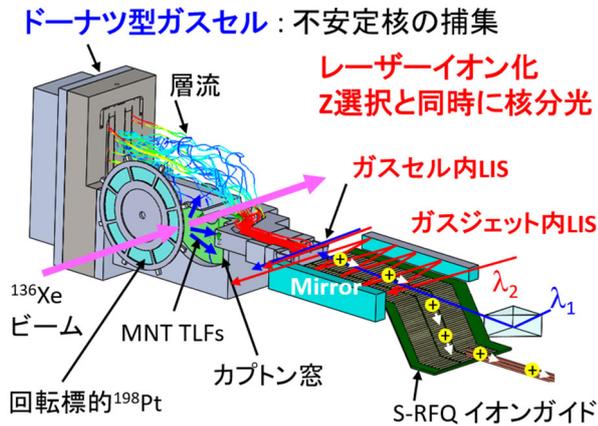


Fig. 1 Schematic view of KISS gas cell.

せる。中性の短寿命核はアルゴンガスの層流を利用してガスセル出口まで輸送される。出口近傍でガスセル内レーザー共鳴イオン化法を用いることで、研究対象の元素だけを選択的にイオン化しビームとして取り出す。また中性短寿命核をガスジェットとしてガスセル外に取り出し、ガスジェット内レーザー共鳴イオン化核分光を行うことで更に高精度なレーザー核分光を実施できる。

Fig. 2にレーザーによる原子番号選択と質量分離器（質量数選択）を組み合わせた元素選択型質量分離器KISSを示す。ガスセルから引き出した短寿命核イオンは多重極高周波イオンガイドで低真空環境から高真空環境に、ビームエミッタンスを向上させながら輸送されて、高電圧20 kVで加速されてイオンビームとして引出される。その後、双極電磁石の磁場（質量分解能 $M/\Delta M = 900$ ）を用いて質量数を選別し、低バックグラウンド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崩壊核分

Fig. 1にKISS装置に導入したドーナツ型ガスセル[2]を示す。理化学研究所のリングサイクロトロンで10.75 A MeVに加速した $^{136}\text{Xe}$ ビームを $^{198}\text{Pt}$ に照射し、多核子移行反応[4]で短寿命核を生成する。この原子核反応は、現在の世界中の主要な短寿命核施設で採用されている $^{238}\text{U}$ 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[4]。多核子移行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、アルゴンガス中で捕集・熱化・中性化さ

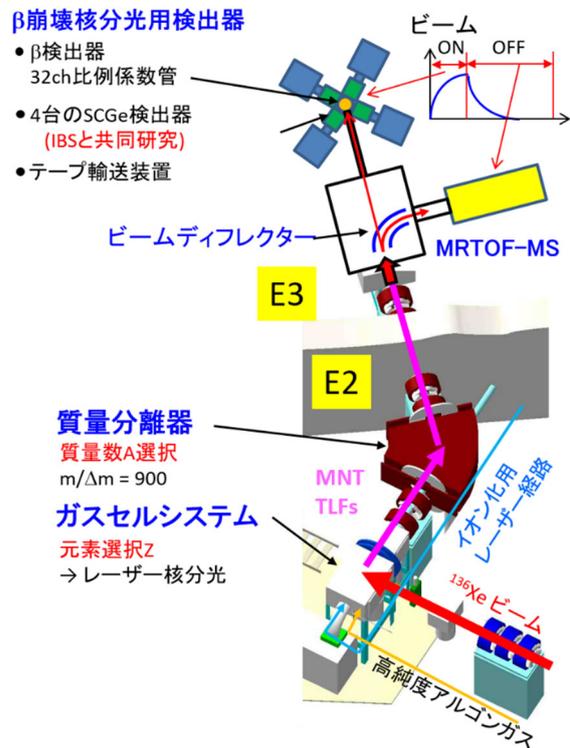


Fig. 2 Schematic view of KISS.

光用検出器または精密質量測定装置MRTOF-MSに輸送される。崩壊核分光中、ビームをMRTOF-MSに輸送することで同時に半減期と質量測定を行える環境を整備した。収量が多く、半減期の短いPt、Ir同位体については、その崩壊時に放出される放射線（ $\beta$ 線やガンマ線）計測数をレーザー波長の関数として測定することでレーザー共鳴イオン化核分光[5,6]を行ってきた。3年前に導入したMRTOF-MSでは、その精密質量測定からイオン数計測による粒子識別を行う。そのため、半減期が30分以上の核種や、生成量が少ない核種についても効率良くレーザー共鳴イオン化核分光[7]を行えるようになった。

#### 4. KISSでのレーザー共鳴イオン化核分光結果

Fig. 3に $^{196-198}\text{Ir}$ 同位体のレーザー共鳴イオン化核分光を行った共鳴スペクトルを示す。粒子同定はベータ崩壊半減期を測定することで行った。共鳴スペクトルは $\beta$ 線強度をレーザー波長の関数として測定することで得られた。 $^{196}\text{Ir}$ はこれまで示唆されていた $I=0^-$ でなく $I=1^-, 2^-$ の核スピンを持つことが、 $^{198}\text{Ir}$ は $I=1^-$ の核スピンを持つことが、測定した磁気モーメントをstrong coupling模型[8]と比較することで判明した。 $^{197}\text{Ir}$ は $I=3/2^+$ の核スピンを持つことがわかっており、解析から初めて磁気モーメントを $+0.27^{+0.10}_{-0.03}\mu_N$ と決めることができた。また測定した同位体シフト量から、荷電半径の変化量および変形度 $\beta_2$ を導出できた。詳細なデータ解析及び核構造議論は参考文献[6]にて報告している。

Fig. 4にMRTOF-MSで測定した $A/q = 97$ の飛行時間(TOF)スペクトルを示す。レーザーイオン化した $^{194}\text{Os}$  ( $T_{1/2} = 6 \text{ y}$ )の価数は1価であるが、MRTOF-MSで同定するために一度、ヘリウムガスセルで熱化する。その際、ヘリウムとの原子衝突により、第二イオン化ポテンシャルがヘリウムの第一イオン化ポテンシャルよりも低い元素は2価のイオンとして引き出される。本実験では標的からの弾性散乱粒子として $^{196}\text{Pt}$ イオンがレーザー照射と無関係に生成されてMRTOF-MSで検出された。この $^{196}\text{Pt}^{2+}$ のTOFから $^{194}\text{Os}$ を精度よく識別できている。 $^{194}\text{Os}$ の半減期は6年と長いため、これまで放射線測定によるレーザーイオン化核分光は不可能であったが、MRTOF-MSの導入によりイオン計測で粒子識別可能となり、オンライン実験中に効率

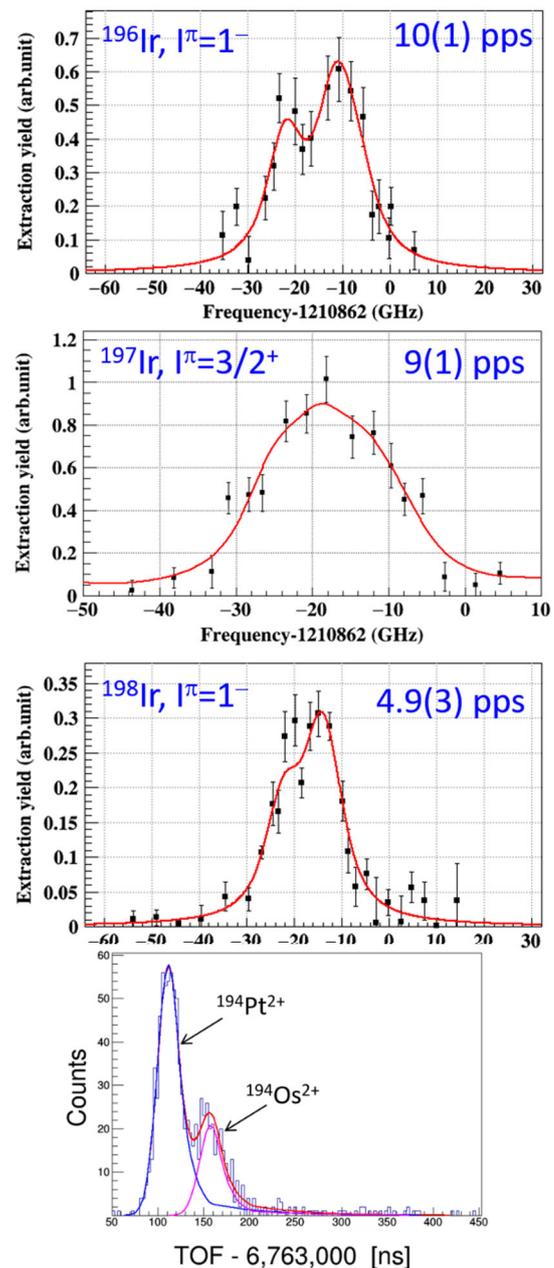


Fig. 4 MRTOF-MS spectrum of  $^{194}\text{Os}$ .

よくレーザー共鳴スペクトルを測定することが可能となった。Fig. 5にMRTOF-MSで測定した $^{194,196}\text{Os}$ のレーザー共鳴イオン化スペクトルを示す。Os同位体は偶偶核のため、ピーク中心値から容易に同位体シフト量を評価でき、変形度を導出できる。今回、 $^{194}\text{Os}$ で得られた $\beta_2 = 0.147(10)$ は理論予測値0.14-0.16と誤差の範囲でよく一致しており、オブレート変形していることが判明した。 $^{196}\text{Os}$ については $\beta_2 = 0.157(15)$ が得られ、理論予測値0.11-0.12よりも大きな値となった。この差の正確な理解には至っていないが、非軸対象変形が関与しているかもしれない。詳細については文献[7]にて議論している。

## 5. まとめ

KISSでは他施設では測定困難な高融点元素、またウラン近傍の中性子過剰核を多核子移行反応で生成し、精密実験に利用可能である。この利点を活かして、短寿命核のレーザー共鳴イオン化核分光を行い、核構造研究を進めてきた。今回報告したガスセル内レーザーイオン化法よりも20倍程度分解能の良いガスジェット内レーザー共鳴イオン化法も開発しており、オフライン試験では高分解能な共鳴スペクトルを得ている[3]。現在、短寿命核への応用を目指して開発を進めている。今後もレーザー共鳴イオン化核分光法で、これらの短寿命核の核構造研究を進めていく。

## 6. 謝辞

本研究は、JSPS科研費No. JP23244060, No. JP24740180, No. JP26247044, No. JP15H02096, No. JP17H01132, No. JP17H06090, No. JP18H03711, No. JP20H00169, No. JP21H04479の研究助成を受けたものです。本実験を遂行するに当たり、RIKEN仁科センターおよび東大CNSによるRIBFの運転および加速器オペレーターのご尽力に感謝致します。

## 参考文献

- [1] Y. Hirayama, *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. B **353**, 4, 2015.
- [2] Y. Hirayama, *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. B **412**, 11, 2017.
- [3] Y. Hirayama, *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. B **463**, 425, 2020.
- [4] Y.X. Watanabe, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **115**, 172503, 2015.
- [5] Y. Hirayama, *et al.*, Phys. Rev. C **96**, 014307, 2017.
- [6] M. Mukai, *et al.*, Phys. Rev. C **102**, 054307, 2020.
- [7] H. Choi, *et al.*, Phys. Rev. C **102**, 034309, 2020.

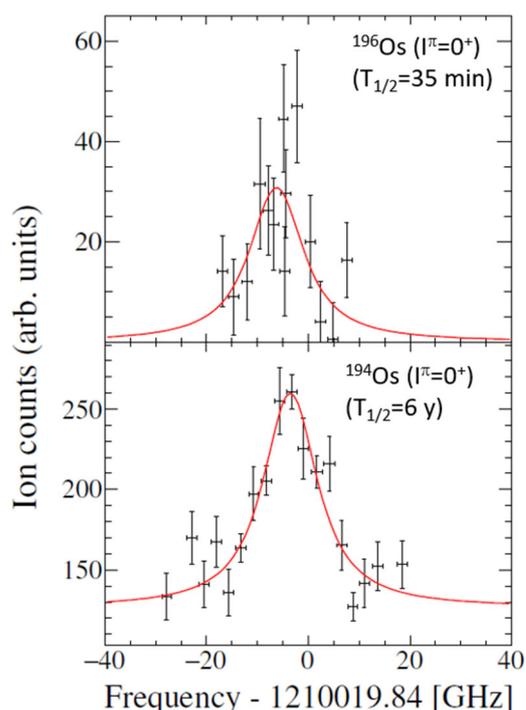


Fig. 5 Laser resonance spectra of  $^{194,196}\text{Os}$ .

[8] A. Bohr and B. Mottelson, *Nuclear Structure Volum II:Nuclear Deformations* (World Scientific Publishing Co.Pte. Ltd., Singapore, 1988).

# β-NMR法によるイメージング用プログラムの開発

Development of a program for MRI by means of beta-NMR method

大阪大理<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、大阪電通大<sup>3</sup>、新潟大研究推進機構<sup>4</sup>、新潟大自然<sup>5</sup>、量研機構<sup>6</sup>  
杉崎堯人<sup>1</sup>、木村容子<sup>1</sup>、高山元<sup>1</sup>、田中聖臣<sup>2</sup>、溝井浩<sup>3</sup>、三原基嗣<sup>1</sup>、福田光順<sup>1</sup>、  
大谷優里花<sup>1</sup>、福留美樹<sup>1</sup>、田口諒<sup>1</sup>、泉川卓司<sup>4</sup>、野口法秀<sup>5</sup>、高津和哉<sup>5</sup>、大坪隆<sup>5</sup>、  
松多健策<sup>1</sup>、北川敦志<sup>6</sup>、佐藤眞二<sup>6</sup>

T. Sugisaki<sup>1</sup>, Y. Kimura<sup>1</sup>, G. Takayama<sup>1</sup>, M. Tanaka<sup>2</sup>, Y. Mizoi<sup>3</sup>, M. Mihara<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>,  
Y. Otani<sup>1</sup>, M. Fukutome<sup>1</sup>, R. Taguchi<sup>1</sup>, T. Izumikawa<sup>4</sup>, N. Noguchi<sup>5</sup>, K. Takatsu<sup>5</sup>,  
T. Ohtsubo<sup>5</sup>, K. Matsuta<sup>1</sup>, A. Kitagawa<sup>6</sup>, and S. Sato<sup>6</sup>

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

<sup>2</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

<sup>3</sup>Osaka Electro-Communication University

<sup>4</sup>Institute for Research Promotion, Niigata University

<sup>5</sup>Department of Fundamental Sciences, Niigata University

<sup>6</sup>National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

## 1. はじめに

現在、磁気共鳴画像法(MRI)の技術が確立され、医療現場では欠かせない画像診断法の1つになっている。MRIは、主に水素核<sup>1</sup>Hについての核磁気共鳴(NMR)を利用し生体内などの様子を画像化する手法である。しかし、水素以外のほとんどの元素については感度の問題によりMRIの実用化には至っていない。一方我々は、放射性同位体(RI)を利用するβ線核磁気共鳴(β-NMR)法を用いて研究を行っており、液体中での<sup>12</sup>Nのβ-NMRスペクトルの測定[1]など、さまざまな成果を挙げてきた。β-NMR法の特長として、安定核のNMR法よりも感度が約 $10^{10}$ 倍以上高いため、測定に必要な原子核の数が非常に少ない点が挙げられる。このため、酸素や炭素といった従来のNMR法では測定が容易ではない元素も、RIを利用するβ-NMR法であれば高い感度で測定可能となる。

そこで我々は、MRIとβ-NMR法を組み合わせたβ-MRI法という新たな手法を考案した。これは静磁場中に設置した試料に偏極不安定核ビームを打ち込み、位置検出器によって試料から放出されるβ線を検出、トラッキングを行いβ線の放出源の位置を特定し、かつβ-NMR法によって試料内部の各位置のNMR信号を取得して画像化するという方法である。β-MRI法が確立すれば、医療分野や物質科学分野での応用をはじめとしたさらなる発展が期待できる。

今回、Fig.1に示す位置検出器を新たに製作し、偏極<sup>12</sup>B( $I=1, T_{1/2}=20$  ms)を用いてβ-MRI法の実証実験を行った。得られた結果について報告する。

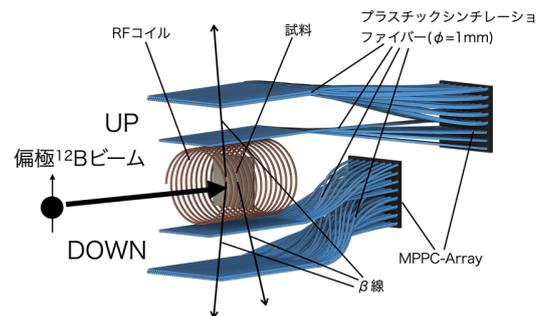


Fig.1. Drawing of beta-MRI equipment.



Fig.2. a) Photograph of the position detectors, stopper, and collimator taken from the upstream of the beam. b) The connection between fibers and MPPC-array.

## 2. 位置検出器

実証実験を行うにあたり、 $\beta$ 線のトラッキングを行うために位置検出器を新たに開発した。Fig. 1に示すように、1 mm $\phi$ のプラスチックファイバーシンチレータ (kurare SCFC-78) 102本を64ch Mulch Pixel Photon Counter (MPPC) -array (浜松ホトニクス、S13361-3050AE-08) に接続した検出器を計2台製作した。ビーム照射用試料の上下に1台ずつ設置し、試料に対し上下方向に放出される $\beta$ 線をそれぞれUP及びDOWN検出器により計数した (Fig.2-a)。このとき、ファイバーの並べ方には工夫を凝らしており、内側の層(1層目)は物質量を増やさないためにファイバー26本を1列に並べ、外側の層(2層目)は検出効率を上げるために38本 $\times$ 2列を俵積みにした。またファイバーとMPPCの接続については、1層目のファイバーはMPPCの素子1chにつき1本ずつ接続し、2層目は上下に隣り合う2本のファイバーをまとめてMPPCの素子1chに接続した (Fig.2-b)。さらに、MPPCに印加するバイアス電圧の制御、MPPCからの信号処理そして波高スペクトルの取得を行うために、MPPCをExtended Analogue Silicon pm Integrated Read Out Chip (EASIROC)モジュール (GNN-630) に接続した。時間スペクトルを取得するために、EASIROCのディスクリミネータ出力を128chマルチヒットTDC (CAEN V1190) に接続した。

## 3. 実験方法

実験では、偏極 $^{12}\text{B}$ ビームを2種類の試料に入射させ、今回製作した位置検出器を用いて

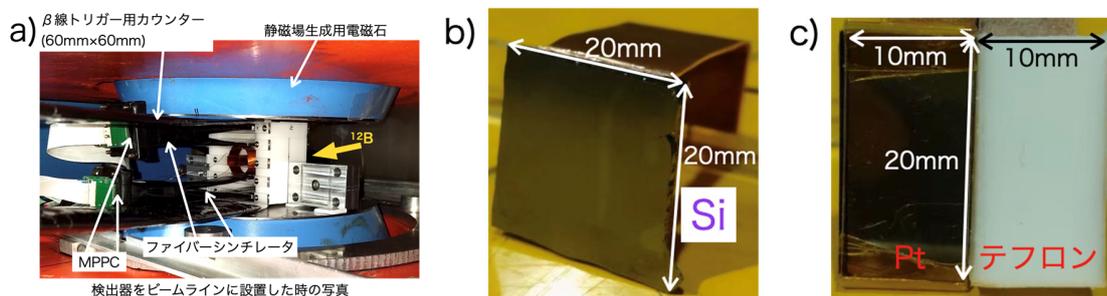


Fig .3. Photograph of a) beta-MRI equipment at HIMAC, b) a Si sample, and c) sample with polytetrafluoroethylene and Pt side by side, taken from the upstream of the beam.

測定を行った。実験装置の写真をFig. 3-aに示す。量子医科学研究所の重イオンシンクロトロン加速器HIMACから供給される核子あたり70 MeVの $^{13}\text{C}$ ビームを2 mm厚のBe標的に入射させ、入射核破碎反応により $^{12}\text{B}$ を生成した。そしてSB2ビームライン[2]で分離した後、 $\beta$ -MRI装置まで運ばれる。 $^{12}\text{B}$ の放出角度と運動量を適切に選択することで核スピン偏極率約20%の $^{12}\text{B}$ ビームが得られる[3]。試料に印加した静磁場は0.223 Tであった。Fig. 3-b, 3-cに示したように、Si (20 mm×20 mm) 試料及び、ポリテトラフルオロエチレン (テフロン) (10 mm×20 mm) とPt (10 mm×20 mm) を組み合わせた試料 (テフロン+Pt試料) の2種類を用いた。また、試料はいずれもCuで製作したホルダーで固定した。NMR用のRFコイルを、その中間に試料が来るように設置した。試料の中心から検出器までの距離は、1層目は17.5 mm、2層目は23 mmになるように設置した。また、確実に試料にビームを当てるために、15 mm×15 mmのコリメータを試料の上流側に設置した。試料ホルダー、コリメータ、コイル、及び位置検出器は全てプラスチック製のチェンバーで固定した。さらに上下の検出器の外側に、 $\beta$ 線検出トリガー信号用のプラスチックシンチレータ (60 mm×60 mm) を1台ずつ設置した。実験では、このプラスチックシンチレータと位置検出器との同時計数事象のみを計測した。

$^{12}\text{B}$ の放出角度は、スウィンガーマグネットによって $^{13}\text{C}$ ビームの入射角度を変えることにより制御できるようになっている。測定のrunごとに角度を反転させることで、 $^{12}\text{B}$ ビームの偏極の向きを反転させることができる。偏極上向きのrun(+)と下向きのrun(-)それぞれで上下の検出器での $\beta$ 線の計数比 $R$ を計測し、さらにその比  $s = R_+/R_-$  をとることにより、 $\beta$ 線非対称度  $AP = (s^{1/2} - 1) / (s^{1/2} + 1)$  を求めた。またRF磁場を用いて、NMRにより偏極を反転させる方法も適用した。ここで、 $A$ は $\beta$ 線崩壊非対称係数で、 $^{12}\text{B}$ の場合は $A = -1$ である。また、 $P$ はスピン偏極度である。 $\beta$ 線のトラッキングと組み合わせることで $AP$ の1次元的な位置情報が得られる。

#### 4. 実験結果とまとめ

Fig. 4に、検出器及び試料をビーム下流側から見た際の図面を示す。今回得られた位置情報は1次元方向のみであるので、 $\beta$ 線の見かけ上の放出源は $z = 0$ 平面上、つまりFig. 4に緑色で示した軸 ( $x$ 軸) 上に存在すると仮定した。またこのとき、試料中心を原点( $x = 0$ )とし、ビーム下流から見て右方向を正と定義した。

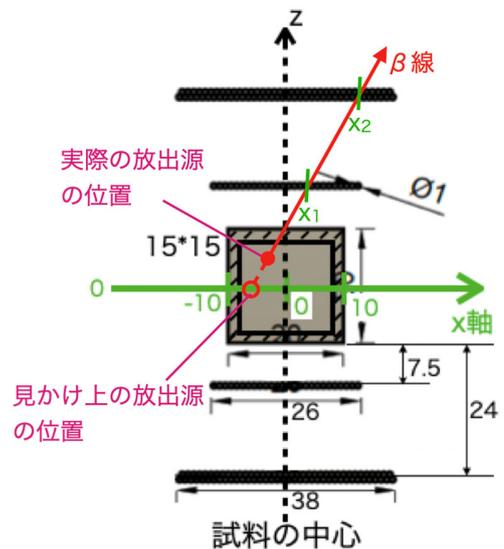


Fig. 4. Drawing of position detectors, stopper, and collimator drawn from the downstream of the beam. The green and dotted lines are the  $x$  axis and  $z$  axis, respectively, with the center of the stopper as the origin.

Fig. 5に、UP、DOWNの検出器についてそれぞれの位置情報  $x_1$ 、 $x_2$  からトラッキングにより求めた $\beta$ 線の見かけ上の放射源の位置分布を示す。求めたヒストグラムは、UPについては分布の中心が右側に偏っているように見える。また、位置分解能が限りなく良いと仮定した場合のシミュレーションと比較すると、裾が広がっているように見える。これらの原因としては以下のようなことが考えられる。まず、ファイバーの直径や1層目での $\beta$ 線の散乱は位置分解能を悪くする原因として挙げられる。

また現状の解析においては、同一層内で同時に複数の信号が発生するマルチヒットイベントは採用しておらず、全イベントのうち1/4程度のシングルヒットイベントについてしか解析をしていない。さらに、Fig.2 に示したファイバーとMPPCの接続方法から、シングルヒットイベントは $\beta$ 線の放出方向に制限を加えることになり、分布が右寄りに見える原因になっていると考えている。このことを考えるとDOWN側の分布も右側に偏るはずだが、Fig.5-bの分布はそうはなっていない。これは、実験の際にDOWN側の検出器の位置がずれてしまい、検出器の中心の位置とビーム中心とが一致していなかったことが原因で分布が左側にずれ、結果として分布の中心がずれていないように見えているのではないかと考えている。

Si試料とテフロン+Pt試料について、ビームの偏極反転により得られた $\beta$ 線非対称度 $AP$ の位置分布をFig.6に示す。2つの分布を比較すると、Siはほぼ左右対称な分布になっている一方で、テフロン+Ptは非対称な分布になっていることがわかる。Siは試料全体が単一の物質であるが、テフロン+Pt試料は $x = 0$ を境界に物質が変化するためだと考えられる。偏極 $^{12}\text{B}$ ビームを打ち込んだ際に、SiやPtは偏極を保持しやすく $AP \approx 20\%$ となる一方で、テフロンのようなプラスチック材料は偏極をほとんど保持することなく、 $AP \approx 0\%$ となることがわかっている[4]。今回得られた結果はこの性質を反映していることを示唆しており、このことから、 $AP$ の分布を解析することで物質の位置依存性を分析できる可能性が示された。

今後は、 $\beta$ 線の散乱のシミュレーションを行い、マルチヒットイベントの解析を進めていく予定である。

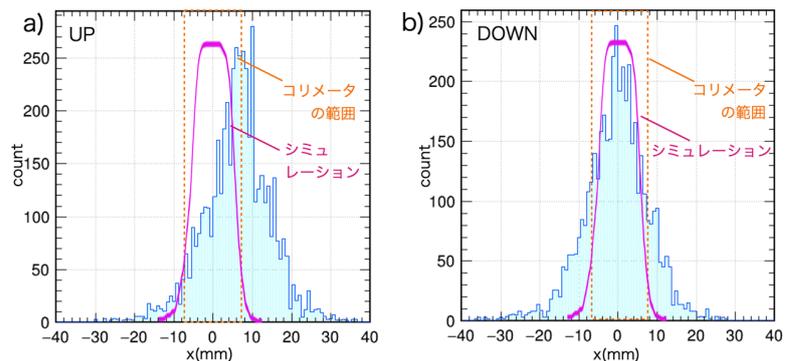


Fig. 5. Histogram of the apparent beta-ray source position along the  $x$  axis after implantation of the  $^{12}\text{B}$  beam into Si, for a) UP and b) DOWN counters.

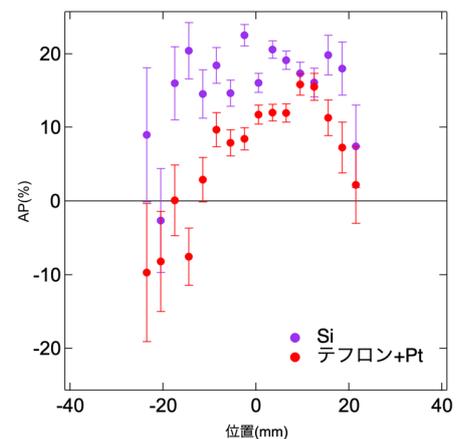


Fig. 6. Beta-ray asymmetry  $AP$  vs horizontal source position  $x$  in the sample.

**References:**

- [1] T. Sugihara et al., *Hyperfine Interactions* **238**, 20 (2017).
- [2] M. Kanazawa, et al., *Nucl. Phys. A***746**, 393c (2004).
- [3] K.Matsuta et al., *Hyperfine interactions* 120/121, 713(1999).
- [4] 上中進太郎, 修士論文, 大阪大学(2000).

# μ<sup>-</sup> SR 法とβ-NMR 法を用いた H<sub>2</sub>O 中の窒素の化学状態の研究

Research on the chemical state of nitrogen in H<sub>2</sub>O

by μ<sup>-</sup> SR and β-NMR spectroscopy

阪大理<sup>1</sup>、東京都市大<sup>2</sup>、新潟大研究推進機構<sup>3</sup>、新潟大理<sup>4</sup>、高知工科大<sup>5</sup>、筑波大<sup>6</sup>、  
理研仁科セ<sup>7</sup>、量子科学技術研究開発機構<sup>8</sup>、国際基督教大<sup>9</sup>、高エネ研<sup>10</sup>

木村容子<sup>1</sup>、三原基嗣<sup>1</sup>、松多健策<sup>1</sup>、福田光順<sup>1</sup>、若林諒<sup>1</sup>、大谷優里花<sup>1</sup>、  
福留美樹<sup>1</sup>、高山元<sup>1</sup>、南園忠則<sup>1</sup>、西村太樹<sup>2</sup>、高橋弘幸<sup>2</sup>、泉川卓司<sup>3</sup>、大坪隆<sup>4</sup>、  
野口法秀<sup>4</sup>、生越瑞揮<sup>4</sup>、佐藤弥紗<sup>4</sup>、高津和哉<sup>4</sup>、百田佐多生<sup>5</sup>、小沢顕<sup>6</sup>、長友傑<sup>7</sup>、  
北川敦志<sup>8</sup>、佐藤眞二<sup>8</sup>、久保謙哉<sup>9</sup>、下村浩一郎<sup>10</sup>、幸田章宏<sup>10</sup>、竹下聡史<sup>10</sup>

Y. Kimura<sup>1</sup>, M. Mihara<sup>1</sup>, K. Matsuta<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>, R. Wakabayashi<sup>1</sup>, Y. Otani<sup>1</sup>,  
M. Fukutome<sup>1</sup>, G. Takayama<sup>1</sup>, T. Minamisono<sup>1</sup>, D. Nishimura<sup>2</sup>, H. Takahashi<sup>2</sup>,  
T. Izumikawa<sup>3</sup>, T. Ohtsubo<sup>4</sup>, N. Noguchi<sup>4</sup>, M. Ogose<sup>4</sup>, M. Sato<sup>4</sup>, K. Takatsu<sup>4</sup>,  
S. Momota<sup>5</sup>, A. Ozawa<sup>6</sup>, T. Nagatomo<sup>7</sup>, A. Kitagawa<sup>8</sup>, S. Sato<sup>8</sup>, M. K. Kubo<sup>9</sup>,  
K. Shimomura<sup>10</sup>, A. Koda<sup>10</sup>, and S. Takeshita<sup>10</sup>

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

<sup>2</sup>Tokyo City University

<sup>3</sup>Institute for Research Promotion, Niigata University

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

<sup>5</sup>Kochi University of Technology

<sup>6</sup>University of Tsukuba

<sup>7</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

<sup>8</sup>National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

<sup>9</sup>International Christian University

<sup>10</sup>KEK

## 1. はじめに

ミュオンは地球上の宇宙線粒子の主成分であり、その宇宙線ミュオンは地表の 70%以上を占める水や氷に入射することがほとんどである。負のミュオン(μ<sup>-</sup>)が H<sub>2</sub>O 中で停止すると、主に酸素原子核に捕捉され、ミュオン酸素原子 Oμ<sup>-</sup> と呼ばれる強い結合状

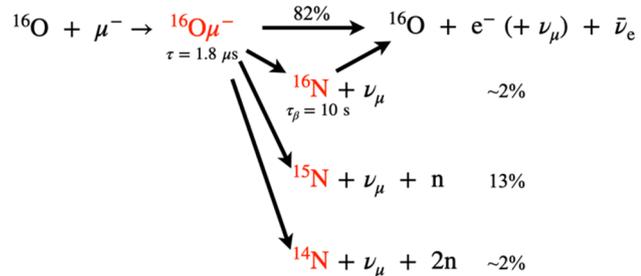


Fig. 1 ミュオン酸素原子  ${}^{16}\text{O}\mu^{-}$  の崩壊様式

態が形成される。最終的に  $O\mu^-$  原子は、Fig. 1 に示す  $^{16}O\mu^-$  の崩壊様式のように、安定な酸素や窒素の同位体になる。80%以上の  $O\mu^-$  原子は、自由ミュオン崩壊と  $^{16}O$  のミュオン捕獲により生成される  $^{16}N$  の $\beta$ 崩壊という2つの崩壊経路を経て、最終的に通常の酸素原子に戻る。残りの15%は中性子放出により安定な窒素同位体  $^{14}N$  と  $^{15}N$  に変化する[1,2]。したがって、海や氷の領域に負の宇宙ミュオンが入射すると、 $H_2O$  中の酸素が窒素に化学的に置換されることになる。 $O\mu^-$  原子は化学的に窒素として振る舞うため平均寿命  $\tau_{O\mu^-} = 1.795 \mu s$ [2]で崩壊するまで、持続的な安定窒素同位体だけでなく、過渡的窒素原子も $\sim \mu s$ 、場合によっては $\sim 10 s$ の間だけ生成されることになる。そこで我々は、 $H_2O$  中で酸素が窒素に置換されたり、過渡的な窒素様原子が生成されたりすることによって、どのような化学種が生成され、それが周囲の化学環境に影響を与えているのか調べるため、 $\mu^-SR$  法と $\beta-NMR$  法という検出感度が高く、プローブ核がごく微量でも測定が可能である2つの測定法を用いた研究を行っている。

## 2. $\mu^-SR$ 法による研究

### 2-1. 原理

$\mu^-SR$ (負ミュオンスピン緩和)法はスピン偏極した負ミュオンの電子放出角度分布の非対称性を利用し、試料中の負ミュオンが打ち込まれた位置における局所磁場や磁場の揺らぎを観測する手法である。偏極率がほぼ100%の高偏極負ミュオンビームを試料に注入すると、試料中に止まった負ミュオンは原子核に束縛されミュオン原子を形成する。この過程で負ミュオンの偏極は約1/6倍に下がるが、自らの磁気モーメントにより周辺の磁場を感じて歳差運動を始める。負ミュオンは電子と反ニュートリノに崩壊し、電子は負ミュオンのスピン偏極方向に対して非対称に放出される。したがってこの放出電子を試料の上流、下流で検出し、その計数比を測定することで負ミュオンが感じた局所磁場を推定することができる。 $\mu SR$  法には $\mu^-SR$  法の他にも正ミュオンを用いた $\mu^+SR$  法があるが、今回の研究では化学状態が窒素と同じである  $O\mu^-$  原子の生成のために $\mu^-SR$  法を用いて実験を行った。また、 $\mu SR$  法では試料に印加する外部静磁場の大きさを変えることによってミュオン停止位置の磁気秩序や内部磁場の大きさなど様々な情報を得ることができる。今回の実験では、外部磁場を印加しないゼロ磁場ミュオンスピン緩和(ZF- $\mu^-SR$ )法と、ミュオンのスピン方向と平行に外部磁場を印加する縦磁場ミュオンスピン緩和(LF- $\mu^-SR$ )法を用いた実験を行った。ZF- $\mu^-SR$  法は停止したミュオンの周りの核や電子が生じさせる磁場による歳差運動を観測するため試料の磁気秩序についての情報が得られ、LF- $\mu^-SR$  法では外部磁場によりミュオンスピンを試料の内部磁場からデカップリングさせて測定することにより内部磁場の大きさを推定することができる。

## 2-2. 実験方法

実験は2021年4月にJ-PARC物質・生命科学実験施設(MLF)内のD1ビームラインで行った。固体(氷)の $\text{H}_2\text{O}$ および $\text{D}_2\text{O}$ を負ミュオンビーム(47MeV/c、ダブルパルス)で照射し、ZFおよびLF- $\mu$ SRスペクトルを測定した。試料は内部が直径50mm、深さ30mmの銅ホルダーに注入してカプトンシートで密閉し、凍結させて作成した。使用した試料の写真をFig. 2に示す。LF- $\mu$ SRスペクトルは200Kの固体 $\text{H}_2\text{O}$ を使用し、外部静磁場を0-100Gで測定を行った。ZF- $\mu$ SRスペクトルでは300Kの液体 $\text{H}_2\text{O}$ 、200Kの固体 $\text{H}_2\text{O}$ 、200Kの固体 $\text{D}_2\text{O}$ を使用した。



Fig. 2  $\mu$ SR測定に使用した $\text{D}_2\text{O}$ 試料

## 2-3. 実験結果

LF- $\mu$ SR測定から得られたスペクトルとフィッティング結果をFig. 3に示す。このフィッティングには式(1)のような関数を使用した。

$$f(t) = G_z(t, v, B_{LF}) \cdot e^{-\lambda t} + \text{const.} \quad (1)$$

ここで $\lambda$ はミュオンスピンの緩和率、 $G_z(t, v, B_{LF})$ は動的ガウシアン久保-鳥谷部関数[3]と呼ばれるミュオン付近の磁場情報を含む式であり、縦磁場 $B_{LF} = 0$ の場合、以下の式(2)、(3)で表される。

$$G_z(t, v, 0) = g_0(t) + \int_0^t g_0(t - \tau) \cdot G_z(t - \tau, v) v \, d\tau \quad (2)$$

$$g_0(t) = \exp(-vt) \cdot G_z^{\text{stat}}(t) \quad (3)$$

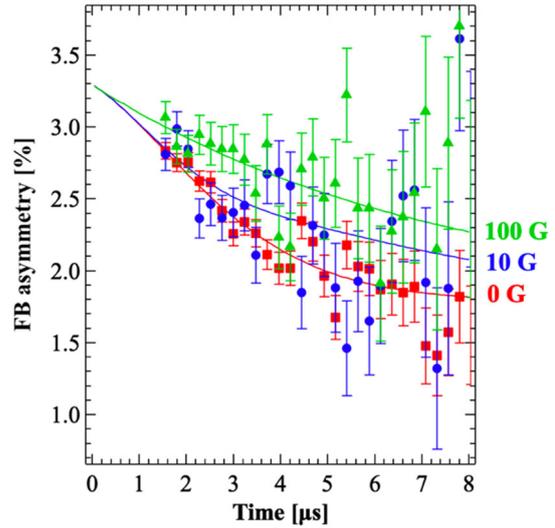


Fig. 3 LF- $\mu$ SR spectrum in solid  $\text{H}_2\text{O}$  (200 K).

ここで  $G_z^{stat}(t)$  は静的な磁場下での緩和関数で、内部磁場の分布幅  $\Delta$  を含む関数であり、 $\nu$  は磁場揺動の平均周波数である。フィッティングの結果、 $\Delta_H = 0.27 \mu\text{s}^{-1}$ 、 $\lambda = 0.14 \mu\text{s}^{-1}$ 、 $\nu = 0.26 \mu\text{s}^{-1}$  が得られた。 $\lambda$  が有限な値をもつ原因としてはまだ特定できていないが、溶存酸素の磁性による緩和が考えられる。

次に、ZF- $\mu^+$  SR スペクトルを Fig. 4 に示す。D<sub>2</sub>O(200K)については、H<sub>2</sub>O(200K)の LF- $\mu^+$  SR スペクトルの解析で得られた  $\lambda$  と  $\nu$  の値を使用してフィッティングした。その結果、固体 D<sub>2</sub>O における内部磁場の分布幅は  $\Delta_D = 0.066 \mu\text{s}^{-1}$  となり、固体 H<sub>2</sub>O の結果、すなわち  $\Delta_H$  の約 1/4 の値が得られた。ここで  $\Delta$  はスピン  $I$ 、磁気回転比  $\gamma_I$  を用いて  $\Delta \propto \sqrt{I(I+1)} \cdot \gamma_I$  と表せることから、 $\Delta_D/\Delta_H = 0.2507$  と予想される。この値は今回の実験結果をよく再現しており、ZF- $\mu^+$  SR スペクトルに水素あるいは重水素の核スピンの寄与していることが示された。

### 3. $\beta$ -NMR 法による研究

#### 3-1. 原理

$\beta$ -NMR( $\beta$ 線検出核磁気共鳴)法は偏極不安定核を用いた NMR 分光法の一つで、スピン偏極核の  $\beta$ 線放出角度分布の非対称性を利用して核磁気共鳴を観測する方法である。静磁場中に置かれたストッパーに偏極不安定核を埋め込むと、その核は非対称的に  $\beta$ 線を放出する。次にストッパーに埋め込んだ核に RF(高周波)コイルを用いて振動磁場を印加し、核磁気共鳴が起こると偏極が変化する。すると  $\beta$ 線非対称度も変化するため、ストッパーの上下における  $\beta$ 線計数比の変化によって核磁気共鳴を観測できる。この方法で化学シフトやスピン格子緩和時間などを求めることで試料の物性情報を得ることができる。

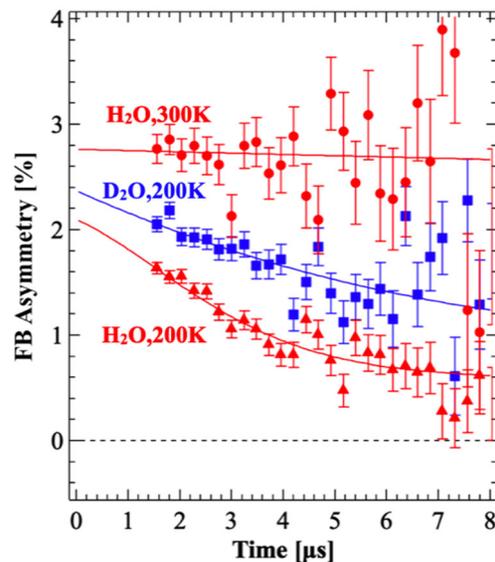


Fig. 4 ZF- $\mu^+$  SR spectrum in solid H<sub>2</sub>O (200 K), liquid H<sub>2</sub>O (300 K) and solid D<sub>2</sub>O (200 K).

### 3-2. 実験方法

$\beta$ -NMR 法を用いた測定は量子医科学研究所の重イオン加速器施設 HIMAC で行なわれ、液体  $\text{H}_2\text{O}$  を偏極不安定核  $^{17}\text{N}$  ( $I = 1/2$ ,  $T_{1/2} = 4.173$  s) で照射して  $\beta$ -NMR スペクトルを測定した。化学状態を同定するためには  $\beta$ -NMR スペクトルをできるだけ高い分解能で観測することが必要であるが、今回は磁場の一様性を高めるために新たにシムコイルを追加した。

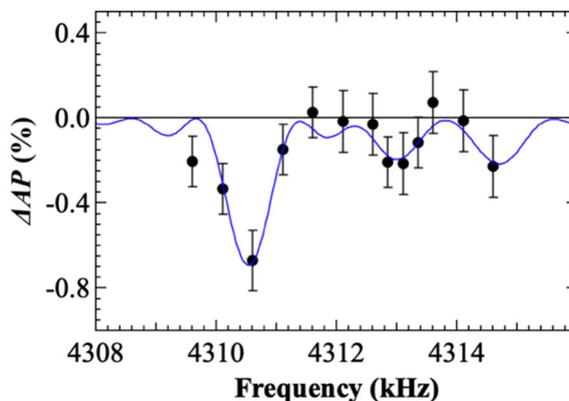


Fig. 5  $\beta$ -NMR spectrum of  $^{17}\text{N}$  in liquid  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3-3. 実験結果

静磁場 0.8 T で測定した  $\beta$ -NMR スペクトルを Fig. 5 に示す。以前から示されていた通り[4]、ピークが 2 つ以上あることから、液体  $\text{H}_2\text{O}$  中において  $^{17}\text{N}$  は互いに異なる少なくとも 2 つの化学状態を形成することが分かる。ただし、4310.5 kHz 付近と 4313 kHz 付近のピークの成分比は以前の測定ではほぼ 1:1 であったのに対し、今回は  $\sim 3.5:1$  と再現しなかった。原因はまだ分かっておらず、今後追求する必要がある。

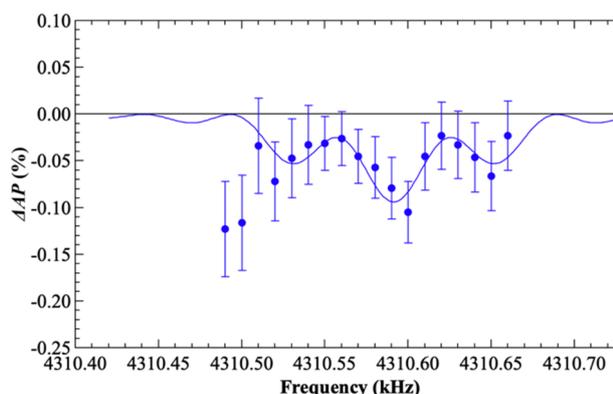


Fig. 6 High resolution  $\beta$ -NMR spectrum of  $^{17}\text{N}$  in liquid  $\text{H}_2\text{O}$  around 4310.5 kHz.

また、4310.5 kHz 付近に現れている大きなピークについてより詳細な構造が分かるよう、RF 磁場強度を下げ、狭い周波数範囲で高分解能測定した結果、Fig. 6 のような  $\beta$ -NMR スペクトルが得られた。複数のピークが現れているように見える。Fig. 6 の曲線は、 $^{17}\text{N}$ - $^1\text{H}$  核間のスピン-スピン結合により triplet に分裂していると仮定してフィッティングした結果で、分裂周波数は約 60 kHz であった。 $^{17}\text{N}$  が  $\text{H}_2\text{O}$  中でアンモニア  $\text{NH}_3$  やアンモニウムイオン  $\text{NH}_4^+$  を形成しているとするそれぞれ共鳴線は 4 本、もしくは 5 本に分裂し、分裂周波数はそれぞれ 76 kHz、もしくは 92 kHz になることが予想される[5,6]。しかし得られたスペクトルはこれらの値では説明できそうにないため、 $\text{NH}_3$  や  $\text{NH}_4^+$  を形成している可能性は低いと思われる。

### 4. 今後の展望

ZF-および LF- $\mu$ -SR 法を用いた測定では、氷の中の負ミュオンについて、近傍の水素や重水素の核スピンに由来する緩和に加えて、電子によると見られる緩和も観測されたが、その由来に関してはまだ特定できていない。そのため、今後は試料中の溶存酸素を除去して酸素

分子による磁性を排除したり、より低温にして分子運動の影響を小さくした測定を計画している。

また $\beta$ -NMR 測定では高分解能測定を継続し、スピン-スピン結合定数や化学シフトを決定して液体 H<sub>2</sub>O に注入された <sup>17</sup>N の化学種を同定したいと考えている。

### **References**

- [1] D.F. Measday, Phys. Rep. **354**, 243 (2001).
- [2] T. Suzuki, et al., Phys. Rev. C **35**, 2212 (1987).
- [3] R. Kubo and T. Toyabe, “Magnetic Resonance and Relaxation”, p.810, ed. By R. Blink, North-Hollano (1967).
- [4] M. Mihara et al., Hyperfine Interactions, **240**, 113 (2019).
- [5] M. Mihara et al., Hyperfine Interactions, **242**, 49 (2021).
- [6] G. C. Levy and R. L. Lichter, “Nitrogen-15 nuclear magnetic resonance spectroscopy”, Wiley, New York (1979).

# 短寿命核 $^{19}\text{O}$ を用いた固体酸化物形燃料電池材料 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ 中における酸化物イオン伝導特性の評価

## Evaluation of Oxide Ion Conduction Properties in Solid Oxide Fuel Cell Material YSZ Using Short-Lived Nucleus $^{19}\text{O}$

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

Y. Otani<sup>1</sup>, M. Mihara<sup>1</sup>, K. Matsuta<sup>1</sup>, M. Fukuda<sup>1</sup>, R. Wakabayashi<sup>1</sup>, N. Okimoto<sup>1</sup>, M. Fukutome<sup>1</sup>, Y. Kimura<sup>1</sup>, G. Takayama<sup>1</sup>, T. Izumikawa<sup>2</sup>, N. Noguchi<sup>2</sup>, M. Ogose<sup>3</sup>, M. Sato<sup>3</sup>, K. Takatsu<sup>3</sup>, T. Ohtsubo<sup>3</sup>, D. Nishimura<sup>4</sup>, H. Takahashi<sup>4</sup>, S. Sugawara<sup>4</sup>, A. Gladkov<sup>5</sup>, H. Ishiyama<sup>5</sup>, A. Kitagawa<sup>6</sup>, S. Sato<sup>6</sup>, S. Momota<sup>7</sup>, H. Okumura<sup>7</sup>, T. Moriguchi<sup>8</sup>, A. Ozawa<sup>8</sup>, K. Tomita<sup>8</sup>, N. Kaname<sup>8</sup>, and A. Yano<sup>8</sup>

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

<sup>2</sup> Institute for Research Promotion, Niigata University

<sup>3</sup>Graduate School of Science and Technology, Niigata University

<sup>4</sup>Tokyo City University

<sup>5</sup>RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

<sup>6</sup>National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

<sup>7</sup>Kochi University of Technology

<sup>8</sup>University of Tsukuba

### 1.はじめに

固体酸化物形燃料電池(SOFC;Fig.1)は発電効率の高い電池として注目されている[1]。SOFC の電解質材料中の酸化物イオン( $\text{O}^{2-}$ )伝導率を調べる重要な手法として、安定核を用いる  $^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ) 核磁気共鳴(NMR)法がある。しかし、 $^{17}\text{O}$  同位体の天然存在比は 0.038%と小さく自然界にごくわずかしかな存在していないため、NMR を検出するためには  $^{17}\text{O}$  濃縮試料が必要である。このため試料作成には多大な労力とコストがかかり、あまり研究が進んでいないという現状がある。そこで我々は不安定核  $^{19}\text{O}$  ( $T_{1/2} = 26.9 \text{ s}$ ,  $I = 5/2$ ) ビームを NMR プロブとして用いる  $\beta$ 線検出核磁気共鳴( $\beta$ -NMR)法により酸化物イオン伝導率を評価することを試みている。プローブ核を外部から試料に導入する  $\beta$ -NMR 法は、濃縮試料を必要としないため、従来の  $^{17}\text{O}$  NMR 法よりも手軽かつ低コストに  $\text{O}^{2-}$  伝導率を調べる事ができ、新たに SOFC 材料の開拓に貢献できる可能性がある。本研究では我々が開発した偏極

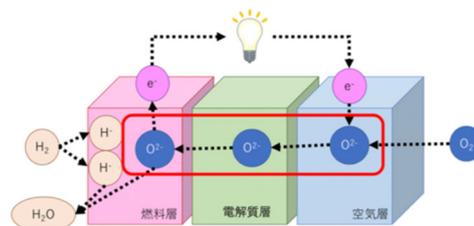


Fig.1 The Conceptual diagram of SOFC.

$^{19}\text{O}$  ビーム[2]を用いて、電解質材料としてよく使われている  $\text{Y}_2\text{O}_3$  安定化  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) 中  $^{19}\text{O}$  のスピン格子緩和時間  $T_1$  の温度・磁場依存性を測定し、酸素の拡散係数や酸化物イオン伝導率について議論を行った。

## 2.実験

実験は千葉県にある量子科学技術研究開発機構量子医科学研究所 HIMAC のシンクロトン加速器と筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門 6MV タンデム加速器施設で行った。例として HIMAC のセットアップを Fig.2 に示す。YSZ 試料に偏極  $^{19}\text{O}$  ビームを埋め込み、そこから放出される  $\beta$ 線を上下に設置したプラスチックシンチレーション検出器で観測した。Fig.3 では冷凍機の中に YSZ 結晶(10 mm×10 mm, 厚さ 0.5 mm)を 6 枚並べてグリースの表面張力で固定して



Fig.3 The picture of YSZ and coil used in HIMAC.

いる。HIMAC と筑波大学で実験を行った時の温度範囲は 263 K~333 K であり、磁場は 0.5 T, 0.6 T, 1.0 T の三種類であった。HIMAC では、70 AMeV の  $^{18}\text{O}$  ビームを Be ターゲットに対して  $\pm 1.25^\circ$  の角度で入射させ、中性子ピックアップ反応により偏極率約 10% の  $^{19}\text{O}$  ビームを生成した。一方筑波大学の  $^{19}\text{O}$  では 30 MeV の  $^{18}\text{O}$  ビームを TiD ターゲットに入射させ、 $d(^{18}\text{O}, ^{19}\text{O})p$  反応により生成し、放出角度  $\pm 5.4^\circ$  を選択することにより偏極率 3% の  $^{19}\text{O}$  ビームが得られた。角度反転により、偏極の向きを反転させることができる。スピン偏極した核から放出される  $\beta$ 線放出確率は式  $W(\theta) = 1 + AP\cos\theta$  に従い、偏極方向に対して非対称な角度分布を示す。ここで、 $A(= -0.67$  for  $^{19}\text{O})$  は  $\beta$ 線非対称係数であり、 $P$  は偏極率である。このため、偏極方向に対し垂直に置かれた上下の検出器の計数比は、 $\beta$ 線非対称度  $AP$ 、すなわち  $P$  を反映する。この性質を利用すると、 $\beta$ 線非対称度の時間変化から YSZ 中  $^{19}\text{O}$  のスピン格子緩和を観測することができる。具体的には、Fig.4 のように例えばビームを 30 s 出した後 80 s 止めるというサイクルを繰り返し、ビーム停止中の上下の検

出器のカウント比  $R_{\text{①}(\text{②})}(t) = \frac{N_{\text{up}}(t)}{N_{\text{down}}(t)}$  から  $\beta$ 線非対称度  $a(t) = \frac{R_{\text{①}}(t)}{R_{\text{②}}(t)} - 1$  を求めることにより、緩和スペクトルが得られた。ただし、サイクル②の beam OFF のタイミングで送っている RF パルスは偏極を反転させるためのものである。HIMAC における測定時間は 1 つの温度・磁場条件につきおよそ 3~4 時間、筑波大学では 40 時間であった。

## 3.結果と考察

得られた YSZ 中  $^{19}\text{O}$  の偏極緩和スペクトルの一例を Fig.5 に示す。このスペクトルは赤青ともに 333 K, 1.0 T の測定条件で得られたものであるが、2 次ビーム  $^{19}\text{O}$  を生成する際に偏極の向きを反転

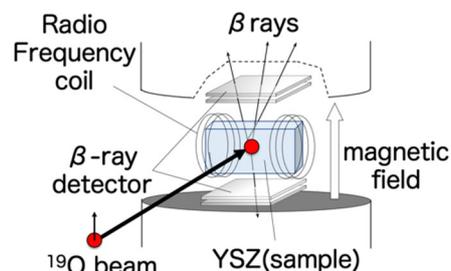


Fig.2 Conceptual diagram of setup.

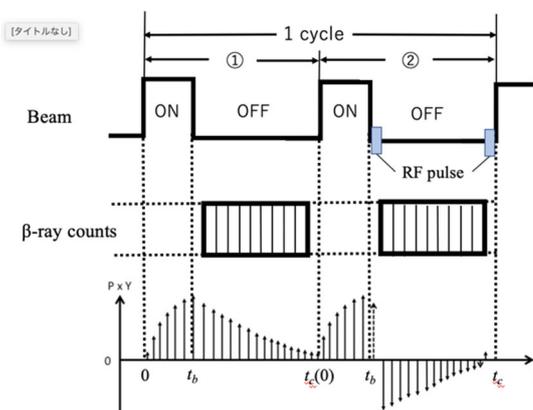


Fig.4 The cycle of beam and  $\beta$ -ray

させている。赤青のデータでは初期非対称度の絶対値と  $T_1$  が共通であるとして同時に Global fitting を行った。fitting 関数の非対称度  $a(t)$  は以下の通りである。

$$a(t) = a_0 \cdot \frac{\lambda}{\lambda + \alpha'} \cdot \frac{1 - e^{-(\lambda + \alpha')t_b}}{1 - e^{-\lambda t_b}} \cdot \frac{1 - e^{-(\lambda + \alpha')t_c}}{1 - e^{-\lambda t_b}} \cdot e^{-\alpha'(t - t_b)} \quad (1)$$

ここで、 $a_0$  は初期非対称度、 $\lambda$  は  $^{19}\text{O}$  の崩壊定数、 $\alpha' (= \frac{1}{T_1})$  は緩和率、そして Fig.4 に示したように  $t_b$  はビームを供給している時間、 $t_c$  はビームを停止してから次に出すまで (1 cycle) の時間、 $t$  は 1 cycle 中での経過時間である。

Fig.6 に示すように、YSZ 結晶内の酸素置換位置には酸素空孔が存在する。YSZ 結晶中にビームとして埋め込まれた  $^{19}\text{O}$  が酸素置換位置に入ったとすると、 $^{19}\text{O}$  はホストの酸化物イオンと同様に、酸素空孔をジャンプしながら結晶内を移動する。ジャンプにより  $^{19}\text{O}$  が受ける電場勾配が変化し、 $^{19}\text{O}$  のスピン偏極が熱平衡状態に向かって緩和すると考えると、酸化物イオンのジャンプ頻度  $1/\tau_c$  と  $^{19}\text{O}$  の偏極緩和時間  $T_1$  は相関関係を持つことになる。この考えに基づいて定式化した BPP モデル[3]を用いると、 $T_1$  を以下の式で表すことができる。

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

ここで、 $\frac{e^2 q Q}{\hbar}$  は四重極結合定数、 $\eta$  は非対称パラメータであり、YSZ の場合は 0 と予想される。 $I (= 5/2)$  はスピン量子数、 $\omega_0 (\propto B)$  はラーモア角振動数、 $1/\tau_c$  はジャンプ頻度である。また、アレニウスの式により、ジャンプ頻度  $1/\tau_c$  は活性化エネルギー  $E_A$  と温度  $T$  を用いて

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_{c0}} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (3)$$

と表すことができるので、これらの式は  $T_1$  に温度依存性と磁場依存性があることを示している。

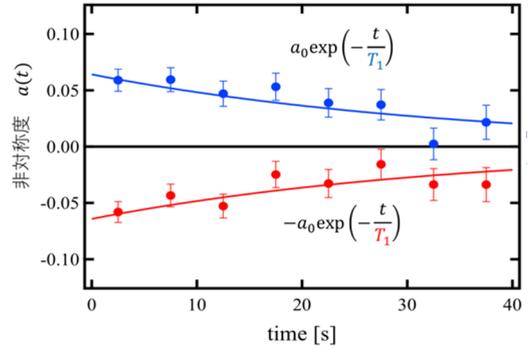


Fig.5 Typical result of the time dependence of  $\beta$ -ray asymmetry for the  $T_1$  measurement of  $^{19}\text{O}$  in YSZ at 333 K, 1.0 T.

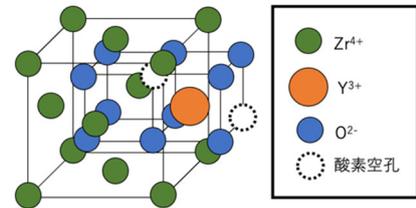


Fig.6 The crystal structure of YSZ.

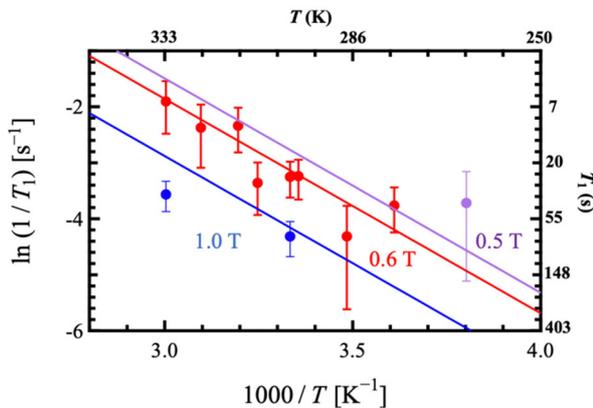


Fig.7 The result of temperature dependence of  $T_1$  for  $^{19}\text{O}$  in YSZ.  $\beta$ -NMR method.

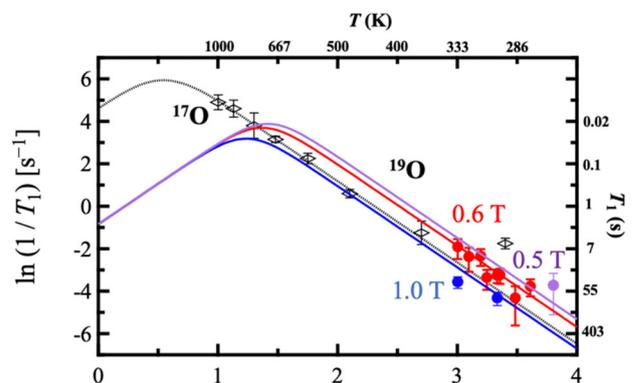


Fig.8 The comparison of the present result of  $T_1$  for  $^{19}\text{O}$  in YSZ with the result by  $^{17}\text{O}$  NMR method[5].

Fig.7はこれまでに測定した各温度  $T$  における  $T_1$  の測定結果をグラフにプロットしたものである。色の違いは静磁場条件の違いであり、紫色が 0.5 T, 赤色が 0.6 T, 青色が 1.0 T のデータである。 $T_1$  は温度・磁場依存性を示し、式(2)(3)を用いた BPP 曲線でうまく fitting できた。YSZ 中の  $^{17}\text{O}$  については  $\frac{e^2qQ}{h} = 600 \text{ kHz}$  と求められており、四重極モーメントを  $Q(^{19}\text{O})$ [4]に置き換えた時の値 (=86.7 kHz)は我々の  $eqQ$  測定の結果と誤差の範囲内で一致していたので、この値を計算に用いた。我々の  $T_1$  の測定結果を Viefhaus 氏らによる  $^{17}\text{O}$  NMR 法の実験結果[5]と比較してみる。Fig. 7 に先行研究の結果[5]を載せたものが Fig.8 である。 $^{17}\text{O}$  NMR 法による  $T_1$  の測定結果と  $^{19}\text{O}$   $\beta$ -NMR 法による  $T_1$  の測定結果が共通のパラメータを元に fitting 出来た。これは  $^{17}\text{O}$  と  $^{19}\text{O}$  は YSZ 結晶中で同様に振る舞う様子を観測出来ていることを示唆している。以上より、両者の結果を異なる温度領域を互いに補完し合う関係にあると言える。ただし、 $^{17}\text{O}$  NMR 法による  $T_1$  の測定結果の中で 1 点だけ室温付近の  $T_1$  が fitting 結果から大きく外れている点があった。Viefhaus 氏らは  $^{17}\text{O}$  NMR では  $T_1$  が長くなる室温のデータの信頼性に問題があると述べている。したがって以下の議論ではこの点を除いて行う。

次に、式(2)を使って Fig.8 の  $T_1$  をジャンプ頻度  $1/\tau_c$  に変換したものが Fig.9 である。赤い直線は式(3)を用いて fitting した結果である。これより

$$\frac{1}{\tau_c} = (3.3 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$E_A = (0.332 \pm 0.005) \text{ eV}$$

と求まった。

最後に、今回得られた  $\tau_c$  から、以下の式(4)(5)を用いて酸化物イオン伝導率  $\sigma$  を推定した。トレーサー法による拡散係数の測定結果からの推定値[6-8]と電気伝導率測定による測定結果[9]、および MD 計算によるシミュレーション結果[10]とともに、結果を Fig.10 に示す。

$$D = \frac{d^2}{6\tau_c} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{n(ze)^2 D}{k_B T} \quad (5)$$

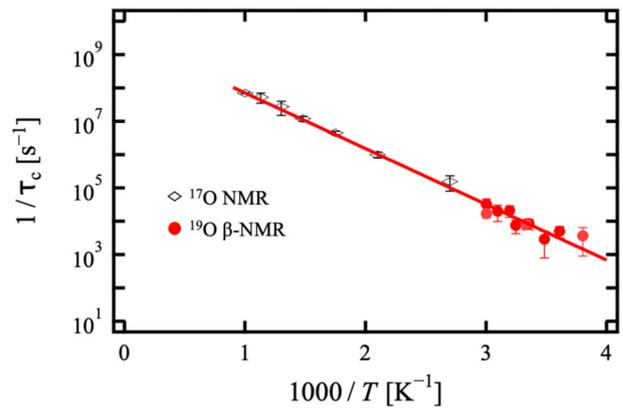


Fig.9 Temperature dependence of the jump frequency  $1/\tau_c$  for oxygen in YSZ derived from  $^{17}\text{O}$  NMR and  $^{19}\text{O}$   $\beta$ -NMR results.

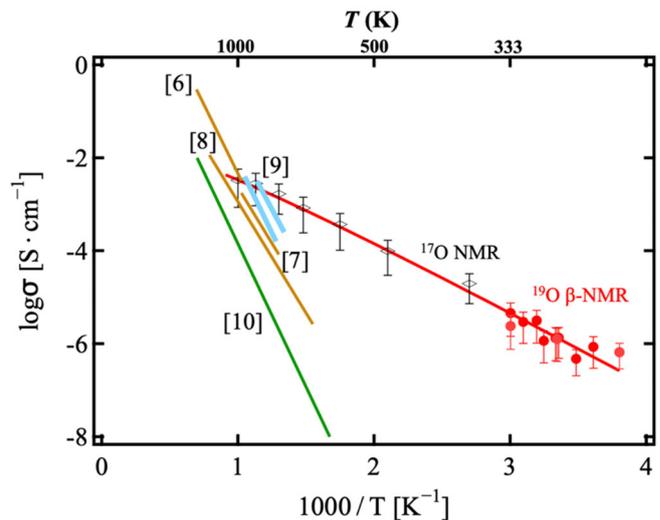


Fig.10 The oxygen ion conductivity  $\sigma$  in YSZ by the previous electrical conductivity measurement (blue lines)[9].

Predicted  $\sigma$  from the present  $\tau_c$  deduced by NMR (red dashed line) and that from diffusion constant by  $^{18}\text{O}$  tracer method[6-8] (brown dashed lines), and also shown together with the result of MD simulation[10].

ここで、 $D$  は酸素の拡散係数、 $d$  はジャンプの距離(格子定数の  $1/2$ )、 $n$  は酸化物イオンの濃度、 $z$  は酸化物イオンの価数、 $k_B$  はボルツマン定数である。Fig.10 の曲線の傾きは活性化エネルギー  $E_A$  を反映しており、電気伝導やトレーサーによる先行研究の結果と我々の NMR 測定による結果とでは  $E_A$  の値がそれぞれ約  $1 \text{ eV}$  と約  $0.3 \text{ eV}$  と大きく異なっているという結論になる。これは、両者が観測している現象が大きく異なっているということを強く示唆している。したがって、先行研究によるマクロスコピックな測定結果が酸化物イオンの寄与するジャンプを正確に反映しているとする、NMR ではそれ以外のダイナミクスをも観測している可能性が高いということになる。ここで、NMR の実験結果を BPP モデル[3]で表すことができたからといって、必ずしも酸化物イオンの拡散、すなわち空間的な移動に寄与するジャンプだけを見ているとは限らないことを述べておく。このモデルの考え方では、酸素位置に電場勾配の揺動が生じることにより核スピン偏極の緩和が生じる。したがって、伝導を担うと考えられている酸素空孔を介した酸化物イオンのジャンプでなくとも、電場勾配を引き起こす何らかの動的挙動があれば緩和が生じる、というわけである。

この度の実験結果により NMR 法では、酸化物イオン伝導を担うジャンプ以外の現象を観測している可能性が高いことが分かった。この結果は、YSZ 中には様々な相互作用が働いており、おそらくそのほかにもまだ解明されていない現象が存在していることを強く示唆している。すなわち NMR が、今まで他の実験では観測出来ていなかったような現象を観測している可能性がある。今後、より短寿命の酸素同位体 ( $^{13}\text{O}$  など) を用いて高温領域の速い緩和時間を観測するなどして  $1/T_1$  の極大値付近を観測することで、何か新しい情報が得られる可能性がある。シミュレーション計算なども導入することで YSZ 内部の現象への理解を深め、我々の  $\beta$ -NMR 法が低温 YSZ 中での酸素イオン伝導率の測定を可能にする大きな第一歩となることを期待している。

## References

- [1] H. Iwai et al., 日本機械学会誌 111 No.1079 (2008)
- [2] M. Mihara et al., KURNS-EKR-8 21-24 (2020)
- [3] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev. 73 (1948) 679.
- [4] T. Minamisono et al., Physics Letters B 457, 9-16 (1999).
- [5] T. Viehhaus et al., Solid State Ionics 177 3063-3068 (2006).
- [6] M. Kilo et al., Physical Chemistry Chemical Physics 5 (2003) 2219-2224.
- [7] D. S. Tannhauser, J. A. Kilner and B. C. H. Steele NIM 281 (1983) 504.
- [8] B. K. Kim, S.J. Park and H. Hamaguchi, J. Am. Ceramics Society 76 (1993) 2119.
- [9] Heiroth S, Lippert Th, Wokaum A and Do beli M (2008) Appl. Phys. A 93 639.
- [10] Kah Chun Lau, Brett I Dunlap, J. Phys. Condense. Matter 23 (2011) 035401.

# βNMR による物性研究

Solid State Physics Research via β-NMR

阪大院理、松多健策

K. Matsuta

Department of Physics, Osaka University

## 1. はじめに

不安定原子核の電磁気モーメントを操作、観測するβNMR法は、1960年代に杉本健三により考案され、その後、磁気モーメントやQモーメントを通じた不安定核の核構造研究や、結晶中の希薄不純物の物性研究に成果を上げてきた。ここでは、阪大グループによる物性研究について述べる。

## 2. βNMR法

βNMR法は、1965年の杉本、溝淵、中井、松田による $^{17}\text{F}$ の磁気モーメント測定に始まる[1]。Fig.1はその装置の概念図である。バンデグラフ加速器から供給された2.3 MeVの重陽子ビームで $\text{SiO}_2$ ターゲットを照射し、陽子移行反応 $^{16}\text{O}(d,n)^{17}\text{F}$ で生成される $^{17}\text{F}$ の角度を選別して左右の対称性を崩すことで、 $^{17}\text{F}$ 核をスピン偏極させ、反跳エネルギーを利用して、 $\text{CaF}_2$ のストッパーに植え込んだ。図の上下方向にかけられた強い磁場で偏極が保持され、上下に置かれた検出器で $^{17}\text{F}$ から放出されるβ線が検出される。偏極したβ放射核からのβ線は偏極方向に非対称に放出され、これを用いて偏極を検出する。ストッパーの周りに置かれたコイルで、高周波磁場を発生させると、磁気共鳴が起きて偏極が崩れ、β線非対称度の変化から共鳴を観測する。

Fig.2のNMRスペクトルから $^{17}\text{F}$ の磁気モーメントが $\mu(^{17}\text{F}, 5/2^+) = 4.7224 \pm 0.0012 \mu_n$ と決まった。反応生成核の偏極度は数%で、熱平衡の偏極に比較して圧倒的に高く、放射線による偏極検出感度も高い。そのため、生成核の収量は多くなくとも、通常のNMRと変わらぬ精度が達成できる。

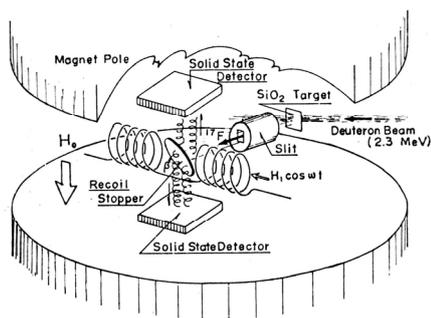


Fig.1. β-NMR apparatus [1]

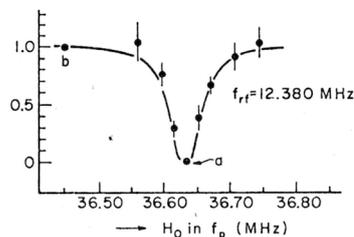


Fig.2. NMR spectrum for  $^{17}\text{F}$  in  $\text{CaF}_2$ [1].

この実験は、当時の阪大中之島キャンパスの理学部で菊池研の伏見康二が初め、戦後、若槻、杉本らが完成させた2.3 MVの手作りバンデグラフにより行われた。その後、阪大理学部の豊中移転に合わせ、1966年、HIVEC社から5 MVバンデグラフ(KN-4000からグレードアップした)を購入して(Fig.3参照)、以降

$\beta$ NMRは5 MVバンデグラフを中心に、杉本、中井、南園、野尻その他により発展、その後、様々な加速器を用いて核構造や物性の研究が行われた。

偏極した不安定原子核は様々な方法で生成するが、 $\beta$ NMRの手法は同じである。近年では、Fig.4に示すように中間エネルギーの重イオン衝突を利用して、様々な不安定核を生成、分離して利用することが盛んに行われる。Fig.4では、放射線医学総合研究所(量子医科学研究所)のHIMACシンクロトロンや理研リングサイクロトロンなどから供給される重イオンを用い、入射核破碎過程で生成される破碎片を、角度選別して偏極させたのち、2セクションからなる分離器で分離して取り出した偏極不安定核ビームを、減速して試料に植え込む。この方法では、安定線から遠く離れた中性子過剰や陽子過剰な核が生成でき、 $\beta$ NMRにより核構造研究に重要な役割を果たすと同時に、寿命や、スピンの異なる様々なプローブ核を物性研究に供給してきた。

低エネルギー核反応から中間エネルギー重イオン衝突がいきなり盛んになった感があるが、生成核の純度に理由がある。低エネルギー核反応では、反応チャンネルが限られ、余計な生成物が生成されにくい。ところが、エネルギーが上がるとチャンネルが多数開いて、バックグラウンドが増えるが、 $\beta$ 線では分けられない。そのため、AVFサイクロトロン領域の重イオン反応などによる研究はなされたが、広がらなかった。さらに高いエネルギーの重イオン衝突になると、全ての生成核は前方集中してビームの様相を呈し、分離し易くなる。偏極については、低エネルギー反応の場合は、複雑な反応過程を反映して、選ぶべき反応角やエネルギーなどは、理論予測が難しいのに対して、入射角破碎過程では、ほぼ幾何学的に決まる核偏極が得られるのも特徴である。



Fig.3. 5MV Van de Graaff accelerator.

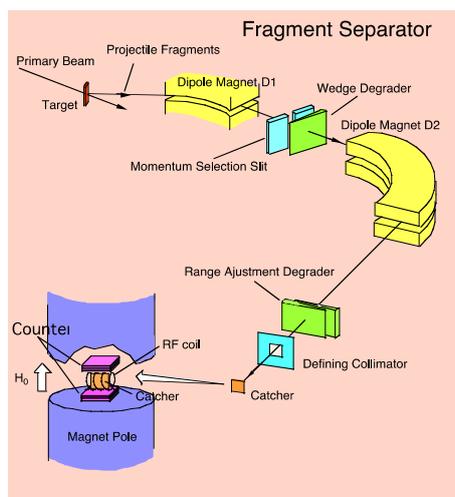


Fig.4. Fragment separator and  $\beta$ -NMR apparatus.

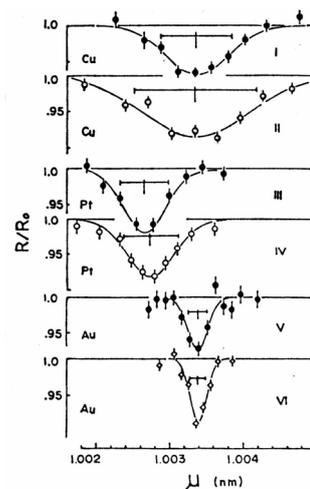


Fig. 5. NMR spectrum of  $^{12}\text{B}$  in various metals.[2]

AVFサイクロ領域の重イオン核子移行反応を利用した生成法、また偏極生成では、偏極させた伝導電子と原子核スピンの相互作用(オーバーハウザー効果)を利用する動的偏極法や傾斜薄膜を通過させ、出射時の非対称電子捕獲を利用する傾斜薄膜法などが研究されたが、趨勢にはならなかった。特に、平均自由行程の短い低エネルギーで働く傾斜薄膜と、減速過程でエネルギーが広がってしまう入射核破碎過程との組み合わせは、相性が良くなかった。ISOL型の不安定核施設においては、逆にエネルギーが低すぎて、薄膜通過に困難が伴う。ISOL型ではレーザーポンピングによる核偏極が相性が良く主流となり、我々も

利用したが、レーザー技術が適用できるアルカリ元素等に限られ、それ以外では難しい。一方、偏極陽子、重陽子を用いた低エネルギー核反応で偏極移行現象を利用する偏極方法もタンデムバンデグラフなどでは利用された。

### 3. プローブ核の開発

新しい 5 MV バンデグラフ加速器導入まもない 1967 年には、 $^{11}\text{B}(\text{d},\text{p})^{12}\text{B}$  反応で生成される偏極  $^{12}\text{B}$  の  $\beta\text{NMR}$  が観測され、Fig.5 のように磁気モーメントが  $\mu(^{12}\text{B}, 1^+) = +1.003(1) \mu_n$  と決定された [2]。図から、金属結晶中の NMR では、ナイトシフトにより共鳴周波数が 1000 ppm 程度ばらつくことがわかるが、これを考慮して磁気モーメントの誤差が決められた。

その後、南園らのスタンフォード大学タンデム加速器での偏極移行反応利用や、入射核破碎過程での偏極現象利用の  $\beta\text{NMR}$  で、これまでに、阪大グループが核モーメント ( $\mu$  及び  $Q$ ) を測定してきた核を Fig.6 の核図表に示した (再測定を含む)。これにより、核構造が明らかにされ、特に、鏡映核におけるアイソスピン対称性を用いた詳細な研究が行われた。これらは、同時に、物性研究におけるプローブ核を供給してきた。阪大以外の測定もあることを考え合わせると、軽核の領域においては、各元素に対応する  $\beta\text{NMR}$  プローブ核が揃っている状況と言える。

$^{27}\text{Si}$  や  $^{39}\text{Ca}$  の  $Q$  モーメント測定において、Si には  $Q$  モーメントを持つ同位体がないこと、Ca には同位体があっても、 $eqQ$  の観測値がないことから、密度汎関数法による KKR 第 1 原理計算での電場勾配 (EFG) の理論予測値が使われた。

測定が遅れていた鏡映核モーメント、 $^{23}\text{Mg}$  の場合は、バンデグラフで反跳核を薄膜に通してエネルギーを選別することで、バックグラウンドを落とし、測定されたが、CERN - ISOLDE グループは、薄膜通過のため、高圧プラットフォーム上に実験装置を載せて苦戦していた。その後、 $Q$  モーメントも入射核破碎過程利用で測定に成功した。

核構造について言えば、極端な陽子過剰核である  $^{9}\text{C}$  のアイソスピン対称性の破れが見つかり、 $^{8}\text{B}$  の巨大  $Q$  モーメントから陽子密度分布のハロー構造が明らかになった。

### 4. 物性研究

#### 4.1. 磁性

1977 年には、既知の  $^{12}\text{B}$  の磁気モーメントを用い、プローブとして強磁性体 Ni 中に植え込み、超微細磁場  $B_{\text{hf}}$  が測定された。バルクの磁化と異なる温度依存性が測定され、2 種類のサイトが判明し、キュリー温度付近でスピン緩和が増大する臨界緩和現象などの発見があった。Fig.7 では、これまでに分かった Fe 中の  $B_{\text{hf}}$  のデータと KKR 第 1 原理計算を比較した [3]。Li, B, N は阪大でのデータである。B までは置換位置と考えられるが、C 以降については、理論値との比較からサイトを特定するのは難しい。 $B_{\text{hf}}$  はフェルミレベルで

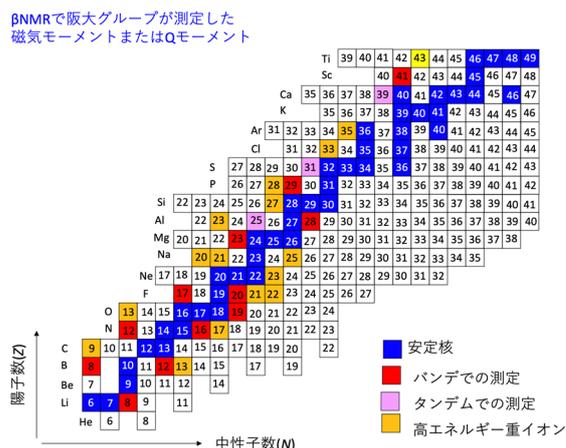


Fig.6.  $\beta\text{-NMR}$  probes developed by Osaka group.

の電子の局所状態密度に比例する。原子番号が1つ上がるごとに、フェルミレベルがわずかずつ増加するから、Fig.7は、横軸をエネルギーに置き換えて考えることができ、 $B_{hf}$ を通じて不純物位置での局所状態密度を観測していることに相当している。

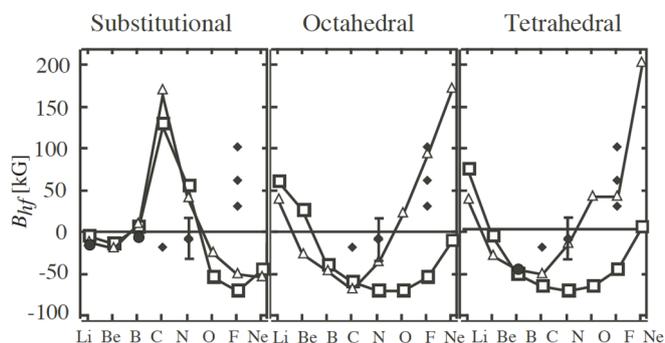


Fig. 7.  $B_{hf}$  for various probe nuclei in Fe. Solid lines are KKR predictions (with (triangle) and without (square) lattice re-arrangement) [3].

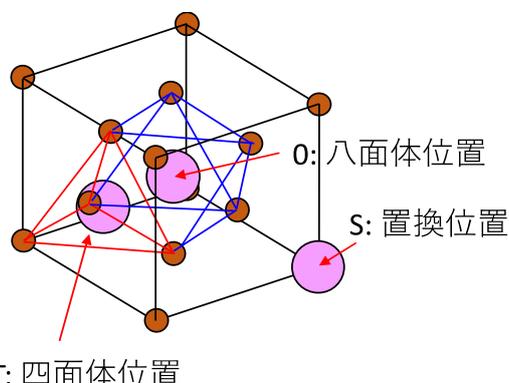


Fig. 8. fcc lattice and possible implantation sites.

#### 4.2. 植え込みサイト

反跳核の植え込みで、プローブ核がどの結晶位置に入るかは重要で、これを特定する方法として、不純物核の周りのホスト核が作る双極子磁場を使う方法が有効である。双極子場は磁場の周りの歳差運動で時間的に揺動し、スペクトルを拡げる。その線幅は、磁場の方向、結晶位置により異なるため、線幅の磁場方位依存性から植え込みサイトを特定できる。

fcc 単結晶 Cu 中に植え込まれた  $^{12}\text{B}$ 、 $^{12}\text{N}$  の線幅を、磁場の方向を  $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 011 \rangle$  の 3 方向に向けて観測した[4]。その結晶軸依存性を、3種の植え込みサイト、置換位置、格子間隙の八面体位置、四面体位置 (Fig. 8 参照)での理論値と比較し、サイトを特定した。Fig. 9 の双極子幅から、Cu 中の  $^{12}\text{B}$  や  $^{12}\text{N}$  は主に八面体位置に入ることがわかり、結晶格子を 10%程度拡大することが明らかになった。ただし、Cu 中の  $^{12}\text{B}$  の一部は置換位置に入ることも明らかになった。

この他、fcc Al 中や bcc の V 結晶中や、 $^8\text{Li}$  プローブなどの研究も行ったが、 $^8\text{Li}$  は、Cu や Al 中では、置換位置を占めていた。Li の比較的大きなイオン半径が要因と考えている。 $^{12}\text{N}$  は Cu 中では八面体位置、Al 中では四面体位置に入る。イオン半径が関係するとしても、詳細のメカニズムや定量的理解が KKR 第一原理計算等により得られることを期待したい。

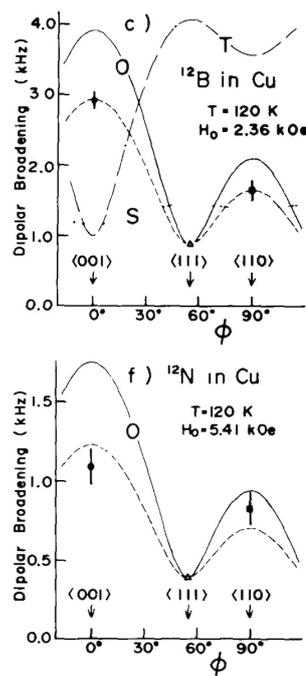


Fig. 9. Dipolar broadening [4].

#### 4.3. ナイトシフト

前節で、遷移金属 Cu, Pt, Au 中の  $^{12}\text{B}$  等のナイトシフトは互いに大きく異なることを示したが、軽核プローブでスッパーに使われる Pt 中ではナイトシフトは大きくないと考えられて来たところ、陽子過剰核  $^{13}\text{O}$  の磁気モーメントの測定実験で、Fig. 10 のように 4000 ppm を超える巨大なナイトシフトが見つかった。ナイトシフト  $K$  は、電子スピとプローブ核のフェルミ接触相互作用による常磁性で生じ、 $B_{hf}$  と同様、フェルミレベルで

の電子状態密度の大きさに比例する。赤井らのKKR第1原理計算によれば、八面体位置の場合、第2周期のLiからB,N,Oと電子が増えるに伴い、フェルミレベルが徐々に増加し、ナイトシフトはPt中電子状態密度分布のエネルギースペクトルを反映してFig. 10実線のように推移する。第3周期でも、同様の推移を繰り返すことがわかる。第2周期のFや第3周期のClなどの測定が期待される。

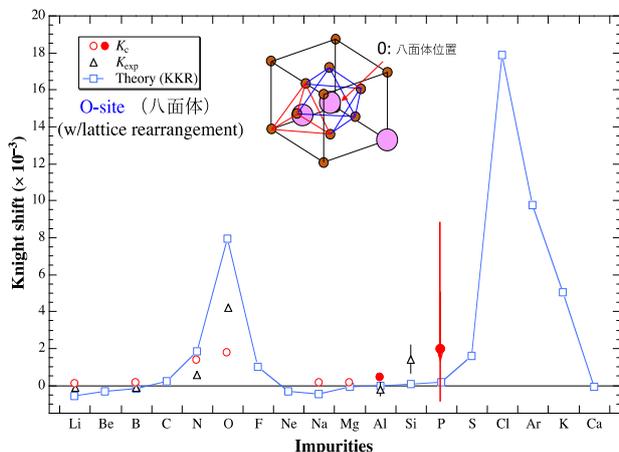


Fig. 10. Knight shifts for probe nuclei in octahedral interstitial site of fcc Pt.

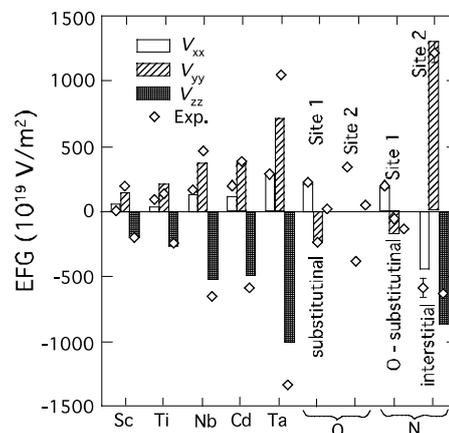


Fig. 11. Experimental EFGs and KKR predictions [5].

#### 4.4. 電場勾配

前述のように、電場勾配の理論予測においても、KKR第1原理計算は威力を発揮する。Fig. 11は、TiO<sub>2</sub>中のプローブ核の受ける電場勾配  $V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}$  (結晶  $c$  軸 $\equiv z$  軸に固定)とその理論予測を示している[5]。<sup>19</sup>Oや<sup>12</sup>Nを用いた $\beta$ NMRの結果では、置換位置のみならず、間隙位置における電場勾配もかなりの精度で再現できている。

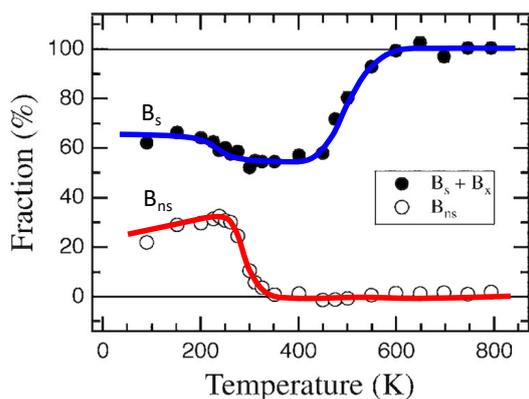


Fig. 12. Temperature dependence of the fractions for 2 different sites of <sup>12</sup>B in Si [6].

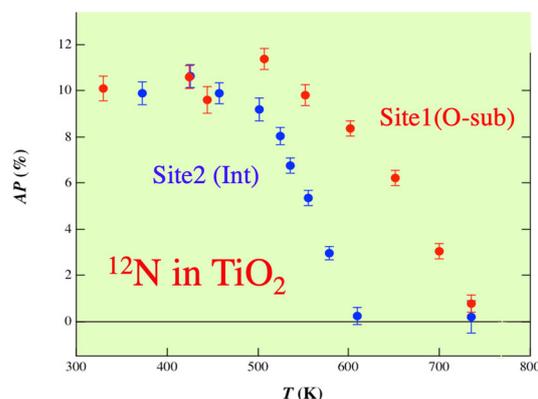


Fig. 13. Temperature dependence of the polarization of <sup>12</sup>N in two different sites in TiO<sub>2</sub>.

#### 4.5. 希薄不純物の拡散等の挙動

Si中に植え込まれた<sup>12</sup>Bの挙動が研究された[6]。低温においては、<sup>12</sup>Bは置換位置の他に、 $\langle 111 \rangle$ 軸方向に電場勾配を待つサイト  $B_{ns}$ を占める。 $B_{ns}$ は、置換位置のBと $\langle 111 \rangle$ の方向に押し出されたSiが、B-Si

のダンベル構造を取ると考えられる。これらは、NMR および NQR スペクトル ( $eqQ$  を変えながら、2 本の NMR 線に高周波磁場をかける方法) から同定された。置換位置に関しては、小さな電場勾配を受けているものがあり、Fig.12 ではこれらをまとめて  $B_s+B_x$  としている。占有率は、低温では  $B_{ns}$  が、高温では  $B_s$  が主になる。 $B_{ns}$  は 280 K 付近で消失するが、 $B_s$  に増減はない。 $B_{ns}$  にとどまったまま、周りの Si が同等のサイト間でジャンプを繰り返すことでスピン緩和することを示している。500 K 以上では、スピン緩和する間も無く Si が B から離脱すると考えられる。

Fig. 13 は、 $TiO_2$  中の  $^{12}N$  の 2 つのサイトの占有率である。置換位置は格子間隙位置より、比較的高い温度までジャンプによる緩和が起きておらず、拡散しにくいことを示している。ただ、間隙位置の  $^{12}N$  が拡散を開始する温度で置換位置の  $^{12}N$  が際立って増加することはなく、緩和機構の詳細の解明が必要である。

## 5. 終わりに

$\beta$ NMR の開発段階においては、物性の理解があつて初めて核手法が開発でき、核物理の理解が深まった。その後、新しいプローブが開発されるに至って、これらプローブを使った物性研究が行えるようになった。そして、ここでは触れなかったが、物性の理解がさらに進んだからこそ、それらを使って、スピン操作の技術が開発され、再度、原子核・素粒子物理学の実験に高度に応用されるようになったと言える。物性及び原子核双方が車の両輪のように協同することで今後も発展するものと考えている。 $\beta$ NMR に限らず、メスバウアー分光、摂動角相関、角分布、 $\mu$ SR、レーザー分光など様々な原子核手法を使った物性研究の分野として、超微細相互作用のコミュニティーがあり、次回の国際会議 Hyperfine2023 は日本開催である。各方面の協力を期待している。

## References:

- [1] K. Sugimoto, A. Mizobuchi, K. Nakai and K. Matsuda, Phys. Lett. 18, 38-39 (1965).
- [2] K. Sugimoto, K. Nakai, K. Matsuda and T. Minamisono, Phys. Lett. 25B, 130-131(1967).  
ibid. J. Phys. Soc. Jpn., 25, 1258-1267(1968).
- [3] M. Sasaki, PhD thesis “Hyperfine Interactions of  $\beta$ -Emitter  $^8Li$  in Ferromagnetic Fe and Ni”, Grad. School of Sci., Osaka Univ., Japan 66 (2000).
- [4] T. Minamisono, Y. Nojiri and K. Matsuda, Phys. Lett. 94A, 312-316 (1983).
- [5] 松多健策、佐藤和則、南園忠則、固体物理 34, 919-930 (1999).
- [6] T. Izumikawa, K. Matsuda, M. Tanigaki, T. Miyake, K. Sato, M. Fukuda, S.Y. Zhu and T. Minamisono, Hyperfine Int. 136/137, 599-605 (2001).

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

発行所 京都大学複合原子力科学研究所  
発行日 令和 4 年 8 月  
住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目  
TEL (072) 451- 2300