

## 化学分析の手段としての放射光メスバウアー分光

従来メスバウアー分光を行うためには、測定したい核種ごとに放射線源を準備する必要があった。近年、放射光源を用いて放射線源で得られるものと同等のメスバウアースペクトルを測定することが可能となった。本稿では、放射光メスバウアー分光法の概略と実例として最近得られた成果を紹介する。

筒井 智嗣, 世木 隆

### 1 緒言

#### 1.1 メスバウアー分光について

メスバウアー分光とは、核 $\gamma$ 線による原子核の共鳴吸収現象であるメスバウアー効果を利用した分光法であり、核磁気共鳴 (NMR) 法と同様に電子系と原子核の相互作用である超微細相互作用を通じて物質の性質を微視的に調べる手法である。メスバウアー効果は R. L. Mössbauer によって  $^{191}\text{Ir}$  核で最初に発見されたが<sup>1)</sup>、その後  $^{57}\text{Fe}$  核や  $^{119}\text{Sn}$  核において発見され、化学、物理や地球科学などに至る幅広い分野で利用されている。図 1 に示すようにこれまでに出版されたメスバウアー分光に関する論文のおよそ 2/3 が  $^{57}\text{Fe}$  核をプローブとした論文であることから<sup>2)</sup>、メスバウアー分光といえば鉄の状態分析という印象をもたれている方も少なくないと思われる。現在約 40 元素 80 核種 (図 2) がメスバウアー分光による物質の分析に利用可能な核種である。適応元素が原子核の性質と強く相関するため原子種における規則性は特にみられず、メスバウアー効果の性質を反映して比較的重い元素に偏在していることがわかる。あえてメスバウアー分光を化学分析によく利用されている

他の実験手法にたとえとすれば、元素選択性、電子状態と格子振動 (フォノン) に関する知見が同時に得られるという視点から、原子核の吸収端を利用した XANES と言え、放射光実験である X 線吸収端近傍構造 (XANES) をご存じの方には直感的に理解できるかもしれない。

化学状態の分析手段としてのメスバウアー分光の利用法は主に二つに大別される。一つは自然界に存在もしくは新たに化学的に合成された試料中に存在するプローブ核元素を含む化合物の状態分析の手段として、もう一つは放射線同位元素 (RI) が核改変する際の後遺効果に関する知見を得る手段として用いられる。研究例が多いのは前者であり、本稿でも基本的に前者に焦点を当てて述べる。

まず、メスバウアー・スペクトルは通常横軸を線源と試料の相対速度、縦軸を観測された  $\gamma$  線の光子数または吸収強度として表されることが多い。これはメスバウアー分光装置において  $\gamma$  線源のエネルギーを走査する際に、ドップラー効果を利用してきたことに依拠している。ドップラー効果を起こさせる速度は後述のスペクトルをご覧いただくとわかるが、光速に対して高々毎秒 cm 程度であり、非常にわずかなエネルギー変化を利用して計測される。化学分析の手段としてのメスバウアー分光として重要な知見は、スペクトルの重心位置からわかる異性体シフト (Isomer shift)、スペクトルの分裂からわかる四極子分裂及び磁気分裂である。異性体シフトは主としてプローブとなる原子の価数状態を反映する。四極子分裂は電子軌道の占有状態などに応じて電子が原子核位置に作る電場勾配 (電場勾配テンソル) の大きさを反映して生じるスペクトルの分裂であり、プローブとなる原子の配位環境に関する知見が主として得られる。磁気分裂は文字通り原子核位置の磁場によるスペクトルの分裂であり、電子が原子核位置に作る内部磁場を知ることによって磁性に関する知見が得られる。

次に、実験に欠かせないのは原子核を励起させ、共鳴

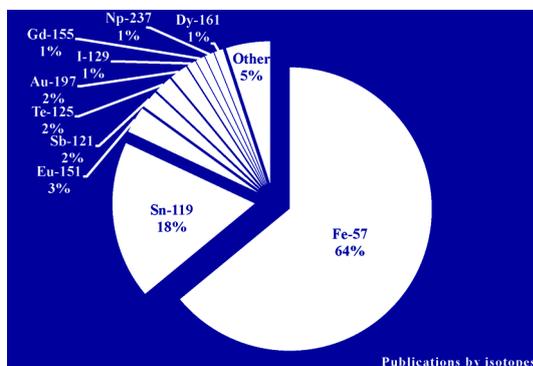


図 1 核種ごとのメスバウアー分光に関する論文出版数割合<sup>2)</sup>

Synchrotron-radiation-based Mössbauer Spectroscopy for Chemical Analyses.

H																	He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Lanthanide (Ln)	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinide (An)	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図 2 メスバウアー分光が可能な各種を含む元素（青地に白抜き）

させるための励起光である。従来化学分析の手段として用いられてきたメスバウアー分光法は市販もしくは原子炉や加速器等で合成した RI を励起光としてスペクトルを測定するものであった。しかしながら、近年の放射光技術の進展に伴い、RI を使用する代わりに SPring-8<sup>3)</sup> のような大強度の X 線源である放射光を利用して放射性同位体の  $\gamma$  線源で測定するスペクトルと同様のメスバウアー・スペクトルが測定できるようになった<sup>4)</sup>。本稿では、放射光を用いたメスバウアー分光の原理について簡単に紹介し、著者らの最近の研究成果を応用例として紹介したい。

### 1.2 核共鳴散乱とは

放射光を励起光としたメスバウアー効果の測定は一般的に核共鳴散乱と呼ばれる。核共鳴散乱には本稿で紹介する放射光メスバウアー分光のほか、核共鳴前方散乱、核共鳴非弾性散乱などの測定手法があり、放射光メスバウアー分光にも特定の原子核のメスバウアー  $\gamma$  線を取り出すことを目的とした特別な単結晶試料からの禁制反射の回折線を利用した核ブラッグ・モノクロメータを用いた手法がある。核ブラッグ・モノクロメータでは禁制反射という特殊な散乱を利用することで電子の散乱と原子核からの散乱を区別するが、放射光がパルス X 線であること（詳細は後述）と、原子核と電子の間で散乱に要する時間が異なることを利用して実験を行っている。各手法について簡単に述べれば、核共鳴前方散乱は核共鳴による X 線が原子核の励起状態から基底状態への遷移の際に核準位の分裂に対応した遷移エネルギーのわずかな差によって生じる量子うなりを時間スペクトルのメスバウアー・スペクトルとして観測する手法であり、核共鳴非弾性散乱は特定元素だけに関する振動（フォ

ノン）スペクトルが得られる手法である。各実験手法の原理や利用法の詳細については日本語を含めていくつかの解説記事があるので、そちらを参考にさせていただきたい<sup>5)6)</sup>。

### 1.3 放射光メスバウアー分光の原理

放射光は実験室で利用される連続光源である X 線源と異なり、ある時間間隔を伴って加速器で生成される大強度のパルス X 線源である。放射光源で得られる X 線は光速に近い電子が曲げられる際に接線方向に放出される。加速器の中で加速度運動している電子は、電子の集合体を形成しており、その電荷の大きさが加速器から放出される X 線の強度となる。また、X 線の物質との相互作用はそのほとんどが電子との相互作用であり、原子核との散乱断面積は電子との散乱断面積に比べて小さい。このため、放射光を励起光とするメスバウアー効果である核共鳴散乱を観測するためには、電子による散乱と区別する必要がある。幸いなことに核共鳴散乱は、原子核の共鳴準位の寿命のために、多くの核種で X 線照射から数 ns から数百 ns 程度遅れて試料から放出される散乱 X 線として観測され、物質中の電子による散乱に比べて 6 桁程度遅い。また、SPring-8 などの第 3 世代放射光源で使用可能な X 線のパルス間隔は数 ns から数百 ns であるために<sup>7)</sup>、Si のアバランシェ・フォトダイオード (avalanche photodiode, APD) 検出器のような高い時間分解能を有する検出器を用いて X 線パルスの来ない空白の時間帯で観測することができる。SPring-8 で放射光メスバウアー分光に利用されているパルス X 線を生み出す加速器内での電子の代表的な時間構造を図 3 に示す。放射光メスバウアー分光実験を行う際には、測定したい原子核の共鳴準位の励起状態の寿命に応じて、

X線パルスの間隔が励起準位の寿命に比べて長すぎない運転モードを選択する。

放射光メスbauer分光測定は、測定する核種ごとに実験の配置が少しずつ異なる。ここでは、後述のケーススタディで紹介する $^{149}\text{Sm}$ 核の実験配置を図4に示す<sup>8)</sup>。核共鳴散乱を観測するために高速の時間分解能を有する検出器が飽和するのを防ぐために、比較的高い指数のSi結晶などを用いて少なくとも100 meV程度、可能であればmeV程度まで単色化する。 $^{149}\text{Sm}$ の場合には、Si(4 4 2)及びSi(16 8 8)という反射指数を利用することで、共鳴エネルギーである22.5 keV近傍で1.6 meVのエネルギー幅まで単色化したX線を試料な

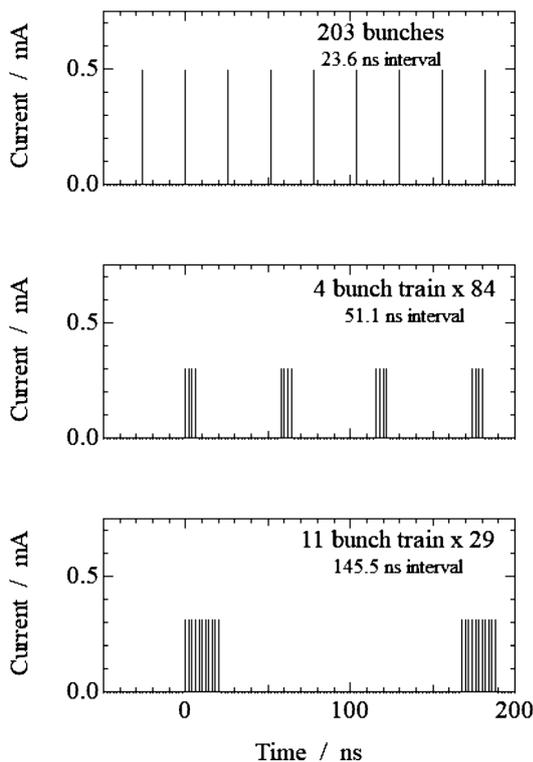


図3 SPring-8における運転モードの一例  
縦軸の電流値の値がパルスX線強度に比例する。

いは標準散乱体である $^{149}\text{Sm}_2\text{O}_3$ に照射する。試料ないしは標準散乱体を透過したX線は、ドップラー効果を利用してエネルギー走査を行うためのトランスデューサーに装着した標準散乱体ないしは試料で散乱されたのち、時間分解能を持つAPD検出器等で散乱X線やメスbauer効果が起こった際に放出される内部転換電子を観測する<sup>4)9)</sup>。このため、スペクトルは実験室で行われるメスbauer分光と同様に横軸が試料と標準散乱体の相対速度、縦軸がX線の強度または透過率として表される。また、APD検出器等の高速検出器で観測した信号は加速器と同期した論理回路を使ってX線が来ない時間帯に検出器で観測された信号だけでスペクトルを測定する。ここで紹介した $^{149}\text{Sm}$ は実験配置として比較的簡単である。例えば、後述のケーススタディとして紹介する $^{61}\text{Ni}$ の場合には、励起光のエネルギーが67 keVと $^{149}\text{Sm}$ の共鳴エネルギー22.5 keVに比べて格段に高いため、メスbauer・スペクトルを観測するために試料も標準散乱体(NiV)も液体窒素温度より低温まで冷却する必要がある。次の章では、ケーススタディとして著者らによる最近の $^{61}\text{Ni}$ 核と $^{149}\text{Sm}$ 核の放射光メスbauer分光の結果を紹介する。

## 2 利用方法

### 2.1 $^{61}\text{Ni}$ メスbauer分光

鉄同様に産業上重要な元素であるニッケルは、メスbauer核種として知られる $^{61}\text{Ni}$ 核を約1.1%含むため、50年ほど前から測定が試みられていた。しかしながら、67 keVの $\gamma$ 線を得る為に必要な $^{61}\text{Co}$ 核(1.65時間)<sup>10)</sup>や $^{61}\text{Cu}$ 核(3.333時間)<sup>11)</sup>の半減期が短く、線源を随時交換しながら実験しなければならないなどの理由によりあまり普及していない。RI線源が不要な放射光メスbauer分光は、このような励起光となる親核が短寿命である核種への実験にも適する。ここでは、リチウムイオン二次電池へ応用した結果について紹介する。

リチウムイオン二次電池は正極と負極の間をリチウム

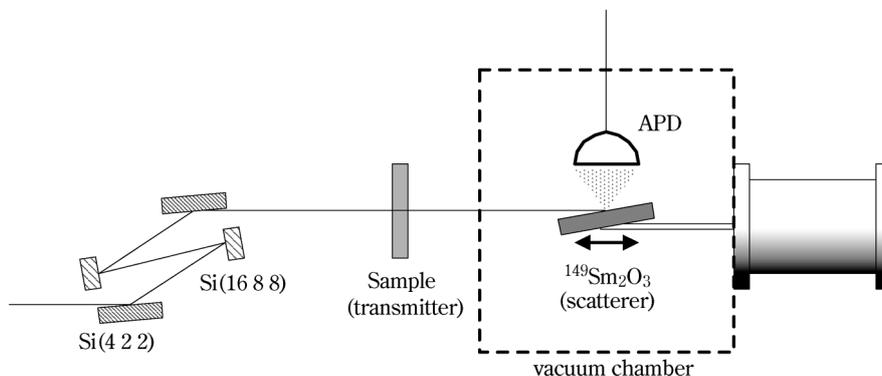


図4  $^{149}\text{Sm}$ 放射光メスbauer分光の実験配置<sup>20)</sup>

Si(4 4 2)及びSi(16 8 8)結晶各一对で構成される高分解能モノクロメータの下流に試料である透過体、 $^{149}\text{Sm}$ を富化した標準散乱体を配置する。

イオンが行き来することでエネルギーを蓄積するデバイスで、正極としては $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型(空間群: $R\bar{3}m$ )結晶として知られるLiCoO<sub>2</sub>が挙げられる。この材料において遷移金属元素は $3b$ サイトを、リチウムと酸素は $3a$ と $6c$ サイトをそれぞれ占有する。現在、エネルギー密度向上を目的として $3b$ サイトを占有するコバルトの一部をニッケルへ置き換えた三元系正極材料が注目されている<sup>12)~14)</sup>。その代表的な活物質であるLi(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>(NMC), Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>(NMC532), そしてLi(Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub>(NMC811)の放射光メスbauer・スペクトルを図5へ示した。すべて電池とし

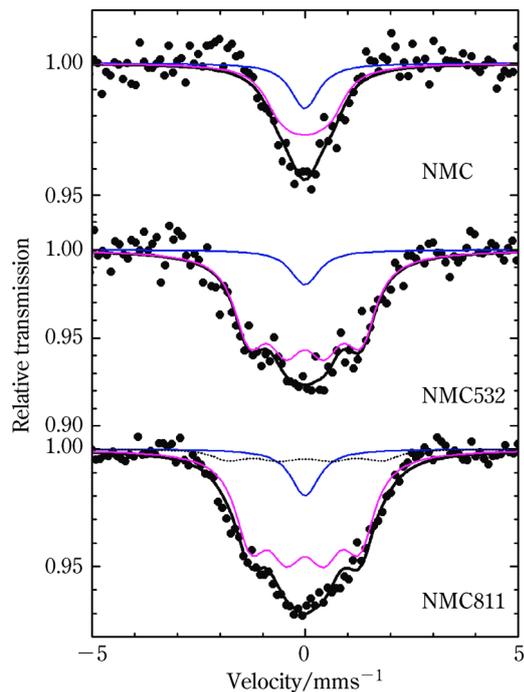


図5 Li(Ni, Mn, Co)O<sub>2</sub>の<sup>61</sup>Niメスbauer・スペクトル(6 K)  
(上)Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>, (中)Li(Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>, (下)Li(Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub>

表1 三元系正極材の<sup>61</sup>Niメスbauerパラメータ

NMC	$B_{\text{int.}}/T$	$I$ (%)
Red	4	75
Blue	—	25
NMC532	$B_{\text{int.}}/T$	$I$ (%)
Red	8	90
Blue	—	10
NMC811	$B_{\text{int.}}/T$	$I$ (%)
Red	8	80
Blue	—	10
Black (dash)	11	10

† ローレンツ関数の半値幅は自然線幅である0.8 mm/sへ、異性体シフトは0 mm/sへそれぞれ固定した。

ては未使用原料である。これらのスペクトルはSPring-8 BL09XUで測定した。<sup>61</sup>Ni核の励起状態の寿命(5.3 ns)を考慮してSPring-8の203バンチモードで実験を行った<sup>7)</sup>。また、解析結果は表1へ示した。NMCは放電状態でNi<sup>2+</sup>を取るため<sup>12)</sup>, 約4Tの内部磁場を持つ赤色成分は高スピンNi<sup>2+</sup>に相当する。三元系正極材では一部のNi<sup>2+</sup>イオンが $3a$ サイトも占有することが知られているが、これは四極子分裂も磁気分裂も観測しない、青色で示されたシングレット成分に帰属される。NMC811の場合、LiNiO<sub>2</sub>へ適用した先行研究のモデルを使い解析した<sup>15)</sup>。主成分は約8Tの内部磁場を持つ磁気分裂成分(赤色)であるが、更に11Tのサブスペクトルも加わる(黒色破線)。このサブスペクトルはNMC532でははっきりしない。放電状態のNMC532とNMC811はNi<sup>3+</sup>が主成分と考えられているが、多種のニッケルが共存する複雑な状態と分かった。

次に、実際に電池として使用したNMCの結果を示す。図6は充電状態が異なるスペクトルを示し、それぞれのメスbauerパラメータとICP発光分光分析により決定したLi濃度 $x$ (at.%)を表2へまとめた。こ

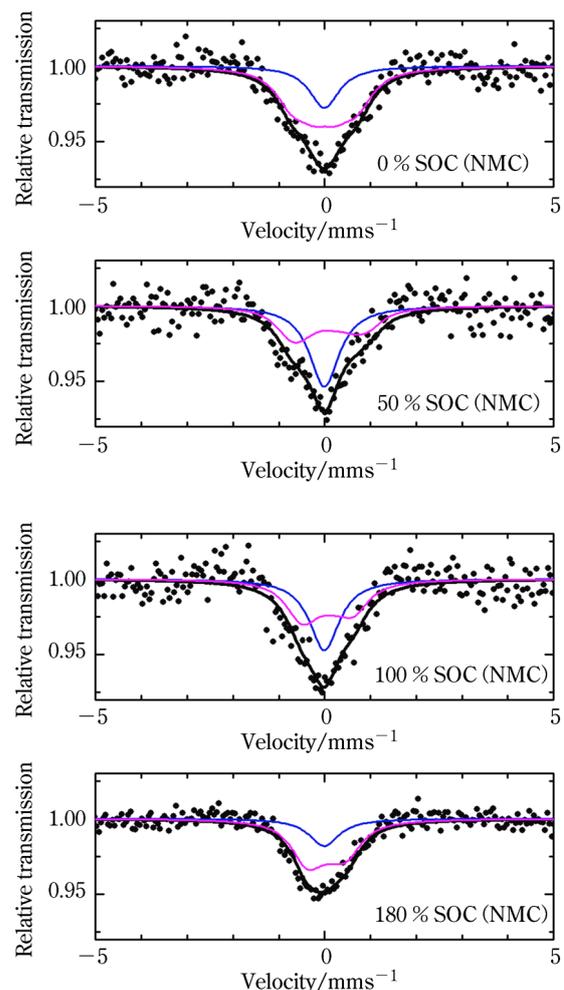


図6 Li<sub>x</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>正極の放射光<sup>61</sup>Niメスbauer・スペクトル(6 K)

表 2 NMC のメスbauerパラメータと Li 量 (at.%)

State of charge (%)	Lithium context $x$ (at.%)	Components	$B_{\text{int.}}/T$	$V_{zz}/10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	$I\%$
0	0.92	Red	4	0	74
		Blue	—	—	26
50	0.68	Red	<1	-21	48
		Blue	—	—	52
100	0.42	Red	0	-16	54
		Blue	—	—	46
180	0.13	Red	0	-12	75
		Blue	—	—	25

† ローレンツ関数の半値幅は自然線幅である 0.8 mm/s へ、異性体シフトは 0 mm/s へそれぞれ固定した。

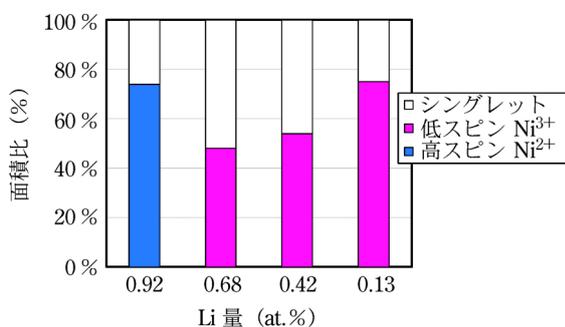


図 7 放射光 <sup>61</sup>Ni メスbauer分光法による、Li<sub>x</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> の電荷補償モデル

ここで State of charge (SOC) とは充電深度を意味する。図 6 の 0 % SOC は未使用の測定結果と良く一致した。これが充電状態になると非対称なスペクトル形状へ変化した。これは、酸素イオンにより八面体的に取り囲まれた Ni イオンが低スピン  $d^7$  電子配置を取り、Jahn-Teller 効果により非零の電場勾配を <sup>61</sup>Ni 核が観測した結果と説明できる。このことは XANES を使った先行研究でも同様の現象が指摘されている<sup>15)</sup>。充電が進むと共に四極子分裂の大きさに比例する電場勾配テンソル  $V_{zz}$  値は Li 濃度と一次の相関を持って増加した。ここまでの解析結果を図 7 へまとめた。50~100 % SOC の間においてニッケルは電荷補償にかかわらないこと、また、過充電状態において低スピン Ni<sup>3+</sup> が過半数を占めると言う、複雑な電荷補償の描像が明らかになった。これはサイト選択性を有する放射光メスbauer分光法ならではの成果と言える。

## 2.2 <sup>149</sup>Sm メスbauer分光

Sm は産業利用という観点では Sm-Co 磁石に代表される磁性材料の構成元素として、学術的には近年特に価数が時間的に揺らぐ価数揺動及びそれに付随して発現す

る新奇な物理現象という観点で注目されている。本稿で紹介する <sup>149</sup>Sm 核は磁性や価数のプローブとして有益な核種である。前述の <sup>61</sup>Ni のように線源となる RI が市販されておらず、実験を行うためには加速器を利用して RI 線源を作成する必要がある。RI 線源として用いられた報告のある <sup>149</sup>Eu は前述の <sup>61</sup>Co と <sup>61</sup>Cu と違って比較的長寿命であり<sup>16)</sup>、メスbauer分光を行うための強い線源を作ることは容易ではない。一方で、共鳴エネルギーは 22.5 keV であり、SPring-8 のような大型放射光施設では十分な入射 X 線の強度が得られ、メスbauer・スペクトルの測定が比較的広範囲の温度域で可能であるという特徴を有している。

観測されるメスbauer・スペクトルの特徴としては、価数によるスペクトルの変化はメスbauer効果の共鳴線幅の半分同程度であるのに対して<sup>17)</sup>、磁性によるスペクトルの分裂は価数によるスペクトルの変化に比べてエネルギー変化として 1 桁以上大きい<sup>18)19)</sup>、磁性体の測定と非磁性体の測定で測定するエネルギー範囲 (ドップラー効果による速度範囲) が大きく異なるという特徴も有している。ここでは、価数が時間的にも空間的にも揺動するため平均価数が中間価数を示す金属間化合物及び低温で磁気秩序を示す金属間化合物の例を示す。スペクトルの測定は SPring-8 の BL09XU で行い、<sup>149</sup>Sm 核の励起準位の寿命 (7.33 ns) を考慮して SPring-8 の 4×84 バンチモードで実験を行った<sup>7)</sup>。

<sup>149</sup>Sm 核では、原子核の励起準位の寿命によって決まる自然幅 (実効的には装置分解能とほぼ同義、1.6 mm s<sup>-1</sup>) 程度ではあるが、スペクトルの重心位置のシフトである異性体シフトにより価数の評価を行うことができる。図 8 には室温での Sm 金属間化合物のスペクトルを示している。Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を基準として、スペクトルの重心位置が、Sm<sup>3+</sup> の時には 0 mm s<sup>-1</sup> 付近、Sm<sup>2+</sup> の時には -0.9 mm s<sup>-1</sup> 付近となる<sup>17)</sup>。このため、図 8 に示す化合物のうち、SmBe<sub>13</sub> を除く化合物では、典型的な Sm<sup>3+</sup> 及び Sm<sup>2+</sup> のスペクトル重心位置からずれている。このことから、Sm の価数は 2 価と 3 価の中間状態であることがわかる<sup>20)21)</sup>。放射光で化学分析の手段としてよく用いられる XANES においては化学シフト及び各成分の強度比によって価数の評価が行われるが、XANES から推定される価数との対応を示したものが図 9 である<sup>22)</sup>。本稿で示した化合物では、直線関係が成り立っており、XANES と同等の精度で価数評価が可能である。一方で、Sm の L 端を用いた XANES ではスペクトルが Sm<sup>2+</sup> と Sm<sup>3+</sup> の 2 成分で構成されているのに対し、図 8 のスペクトルはシングル・ピークのスペクトルである<sup>22)</sup>。これは XANES とメスbauer分光の計測における時間窓の違いを表しており、メスbauer分光のほうが 7~8 桁遅い時間窓で価数を評価する計測であることに起因している。すなわち、XANES とメス

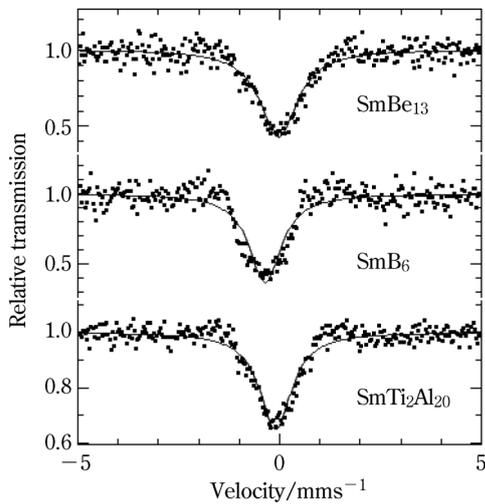


図 8 室温における Sm 金属間化合物の  $^{149}\text{Sm}$  放射光メスbauer-スペクトル

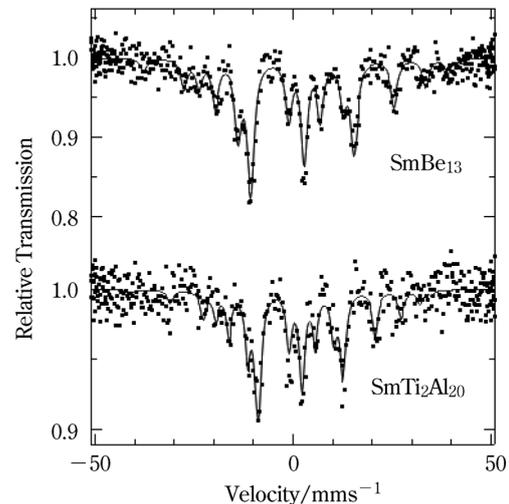


図 10 磁気秩序状態 (3 K) における  $\text{SmBe}_{13}$  及び  $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$  の  $^{149}\text{Sm}$  放射光メスbauer-スペクトル

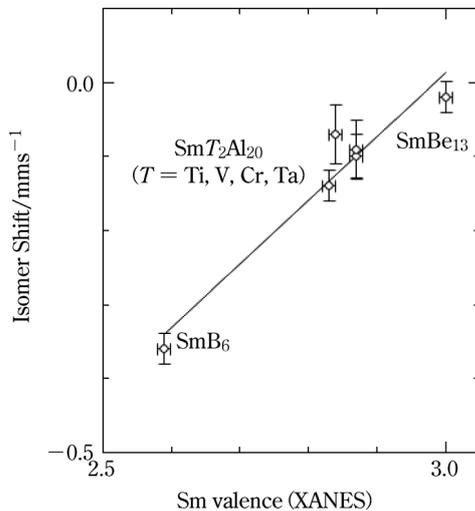


図 9 室温における Sm 金属間化合物の  $^{149}\text{Sm}$  放射光メスbauer-スペクトルの異性体シフト (Isomer Shift) と XANES から推定した価数の関係  
実線は最小 2 乗フィッティングの結果を示す。

bauer-分光の違いは Sm 価数が時間的に揺動していることの直接証拠となっている。

次に磁性のプロープとしての例を示す。磁性によるスペクトルの変化は価数によるスペクトルの変化に比べると格段に大きい。さらに、 $^{149}\text{Sm}$  核では核スピンの基底状態から核スピンの基底状態への遷移に伴う共鳴吸収を観測する。磁性体の場合には、原子核の準位が磁気モーメントの出現による Zeeman 分裂のために原子核の基底状態と励起状態が分裂し、許容される 18 本の遷移が観測される。また、各遷移の強度は、原子核の基底状態と励起状態のスピ量子数と遷移に伴うその変化量で決まる Clebsch-Gordan 係数で決まっている。分裂幅から磁気モーメントの大きさにおおむね比例関係にある原子核位置での内部磁場を知ることができ、

図 10 に示した  $\text{SmBe}_{13}$  及び  $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$  ではそれぞれ  $329 \pm 3\text{T}$ ,  $270 \pm 3\text{T}$  であった<sup>23)</sup>。

### 3 今後の展望

本稿では放射光メスbauer-分光の有用性に関して、著者らの研究例を示しながらそのほんの一部について紹介した。冒頭で放射光メスbauer-分光を原子核の吸収端を利用した XANES にたとえたが、一般的にメスbauer-分光は結晶学的に同じサイトでも異なる電子状態であれば、個々のサイトの電子状態を議論できるという点で XANES に比べて優位な測定であるといえる。一方で、原子核をプローブとしているために、実験で使用するエネルギーやそれぞれの原子核で得られる知見がすべての核種で等価でないという点は初めて利用するには少々ハードルが高い。例えば、共鳴エネルギーの高い核種ではスペクトル測定可能な温度域が低温に限られることやメスbauer-分光で得られる各パラメータの観測しやすさが核種に依存するという点である。この点は、RI 線源を用いたメスbauer-分光と変わりはない。放射光メスbauer-分光の測定技術は現在も日進月歩で進んでおり、確立された手法としてきちんと書かれた教科書はまだない。このため、既に確立された RI 線源を用いた実験に関する教科書<sup>24)~26)</sup>と併用しながら、分析手法の一つとして役立てていただきたい。

### 謝辞

まず、本稿を執筆する機会を与えていただきました東京理科大学の宮村一夫先生、東邦大学の森田耕太郎先生に感謝申し上げます。本研究は、 $^{61}\text{Ni}$  核の研究においては瀬戸 誠氏、小林康浩氏 (京都大学)、増田 亮氏 (弘前大学)、坪田隆之氏 (コベルコ科研)、 $^{149}\text{Sm}$  核の研究においては天笠翔太氏、山田康洋氏 (東京理科大学)、小林義男氏、中村 仁氏 (電気通信大

学), 山田 瑛氏, 東中隆二氏, 松田達磨氏, 青木勇二氏 (首都大学東京), ビームライン全般に関して依田芳卓氏 (高輝度光科学研究センター) との協力の下で行われました。本稿に示した実験結果はSPring-8のBL09XUでの実施課題の成果 (課題番号: 2013B1505, 2014A1552, 2014B1629, 2015B1947, 2016A1413, 2016A1498, 2016B1547, 2016B1057, 2017A1060, 2017B1275, 2018A1534) です。また, 科研費基盤 (S) (研究課題番号: 24221005) 及び科研費基盤 (B) (研究課題番号: 15H03697), 挑戦的萌芽研究 (研究課題番号: 15K14170) の支援の下で本研究は実施されました。

#### 文 献

- 1) R. L. Mössbauer : *Z. Physik*, **151**, 124 (1958).
- 2) Mössbauer Effect Data Center から提供.
- 3) <http://www.spring8.or.jp> (高輝度光科学研究センター).
- 4) M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, Y. Yoda : *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 217602 (2009).
- 5) 例えば, 瀬戸 誠 : 表面科学, **31**, 224 (2010).
- 6) M. Seto : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 021016 (2013).
- 7) <http://www.spring8.or.jp/en/users/operationstatus/schedule/bunchmodes> (高輝度光科学研究センター).
- 8) S. Tsutsui, R. Masuda, Y. Kobayashi, Y. Yoda, K. Mizuuchi, Y. Shimizu, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, H. Iga, M. Seto : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**, 083704 (2016).
- 9) R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, F. Iga, M. Seto : *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 082411 (2014).
- 10) F. E. Obenshain, H. H. F. Wegener : *Phys. Rev.*, **121**, 1344 (1961).
- 11) H. Sekizawa, T. Okada, S. Okamoto, F. Ambe : *J. Phys. Colloques*, **32**, C1-326 (1971).
- 12) H-Joo Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y-Kook Sun : *J. Power sources*, **233**, 121 (2013).
- 13) N. Yabuuchi, T. Ohzuku : *J. Power Sources*, **119**, 171 (2003).
- 14) W-Sub Yoon, M. Balasubramanian, K. Y. Chung, X-Qing Yang, J. McBreen, C. P. Grey, D. A. Fischer : *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17479 (2005).
- 15) V. Ksenofontov, S. Reiman, D. Walcher, Y. Garcia, N. Doroshenko, P. Gütlich : *Hyperfine Interact.*, **139/140**, 107 (2002).
- 16) V. P. Alfimenkov, N. A. Lebedev, Yu. M. Ostanevich, T. Ruskov, A. V. Strelkov : *Soviet Physics JETP*, **19**, 326 (1964).
- 17) R. L. Cohen, E. Eibschütz, K. W. West, E. Buehler : *J. Appl. Phys.*, **41**, 898 (1970).

- 18) S. Ofer, E. Segal, I. Nowik, E. R. Bauminger, L. Grodzins, A. J. Freeman, M. Schieber : *Phys. Rev.*, **137**, A627 (1965).
- 19) S. Ofer, I. Nowik : *Nuclear Phys.*, **A93**, 689 (1967).
- 20) S. Tsutsui, R. Masuda, Y. Kobayashi, Y. Yoda, K. Mizuuchi, Y. Shimizu, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, F. Iga, M. Seto : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**, 083704 (2016).
- 21) S. Tsutsui, Y. Kobayashi, J. Nakamura, M. K. Kubo, S. Amagasa, Y. Yamada, Y. Yoda, Y. Shimizu, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, A. Yamada, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki : *Hyperfine Interact.*, **238**, 100 (2017).
- 22) S. Tsutsui, R. Masuda, Y. Yoda, M. Seto : *Hyperfine Interact.*, **239**, 50 (2018).
- 23) S. Tsutsui, M. Mizumaki, Y. Kobayashi : *Hyperfine Interact.*, **240**, 84 (2019).
- 24) 佐野博敏, 片田元己 : “メスバウアー分光学 基礎と応用”, (学会出版センター), (1996).
- 25) 藤田英一 : “メスバウアー分光入門 —その原理と応用—”, (アグネ技術センター), (1999).
- 26) N. N. Greenwood, T. C. Gibb : “*Mössbauer Spectroscopy*”, (Chapman and Hall Ltd.), (1971).

#### 筒井智嗣 (Satoshi TSUTSUI)



公益財団法人高輝度光科学研究センター (〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)。大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》種々の放射光実験を横断的に利用した物質機能の解明。《主な著書》S. Tsutsui and M. Nakada : Study of Exotic Uranium Compounds using  $^{238}\text{U}$  Mössbauer Spectroscopy in *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology* (Edited by Virender K. Sharma, Göstar Klingelhöfer and Tetsuaki Nishida), (John Wiley & Sons), pp. 123-140, (2013)。《趣味》古典芸能 (特に, 能楽), 史跡巡り。  
E-mail : satoshi@spring8.or.jp

#### 世木 隆 (Segi TAKASHI)



(株)コベルコ科研 計算科学センター (〒651-2271 神戸市西区高塚台 1-5-5), 大阪大学大学院基礎工学研究科。博士後期課程修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》実験および解析に対する機械学習技術の応用。《趣味》博物館めぐり。  
E-mail : segi.takashi@kki.kobelco.com