β -NMR の基礎と物質研究の新展開

三 原 基 嗣

大阪大学大学院理学研究科 ☎ 560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1 丁目 1

(2016 年 11 月 15 日受付 ; 2017 年 1 月 11 日掲載決定)

Fundamentals of β -NMR and its New Developments in Materials Science Studies

Mototsugu MIHARA

Graduate School of Science, Osaka University,
1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043

(Received November 15, 2016 ; Accepted January 11, 2017)

The β -NMR technique and its application to the study of materials science are introduced. Using some different types of accelerator facility, β -NMR probe nuclei for various elements are useful as a beam with wide energy range, which enables us to select an implantation depth into a sample from surface to bulk. Our recent β -NMR studies on ^8Li in Li ion conductor material $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and ^{12}N in H_2O are presented.

KEYWORDS : β -NMR, NMR, implantation, materials science, radioactive nuclei

1. は じ め に

核スピン I を持つ原子核は、磁場中で $(2I+1)$ 個の準位にゼーマン分裂する。エネルギー分裂は核磁気モーメント μ と磁場 B に比例し、 $\mu B / \hbar$ に等しい周波数の高周波 (radiofrequency, RF) 磁場を印加すると核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance, NMR) が起こる。また、 $I \geq 1$ の原子核は四重極モーメント Q を持ち、電場勾配との相互作用による分裂を引き起こす。NMR 法により、 μ , Q を通して物質内部の電磁場やスピンの緩和現象が観測される。応用範囲は広く、物理、化学、生物、医学など様々な分野で利用されている。従来の NMR では、我々の地球に存在する約 300 種類の天然の原子核のうち核スピンを持つものが原理的にプローブ核として利用可能で、ウラン等一部の長寿命核を除けば安定核が対象となる。

一方、不安定核に目を向けると、その対象は数千種類に広がる。 β 線検出核磁気共鳴 (beta-ray detected nuclear magnetic resonance, β -NMR) 法は、短寿命の β 線放出核を用いた NMR 分光法で、Fig. 1 に示すようにスピン偏

極した核からの非対称な β 線角度分布 $W(\theta) = 1 + AP \cos \theta$ を利用して NMR を検出する。 A は非対称係数と呼ばれ、 β 崩壊に依存する $|A| \leq 1$ の定数、 P は核スピン偏極率である。加速器等で生成した不安定核を物質中に導入して測定を行うため、従来の NMR 法とは大きく異なる特徴がある。Table 1 に β -NMR の基本的な特徴について、従来の NMR との比較とともにまとめた。最も顕

Fig. 1. Illustration for the explanation of the β -NMR principle. Change in β -ray asymmetry due to the nuclear magnetic resonance is detected.

著な特徴は、測定感度が従来の NMR の約 10^{10} 倍と非常に高いことである。 β 線検出と核反応等により得られる高い核スピン偏極により、ごく少数の核スピンで測定可能となり、半導体中のドーパントなど希薄不純物の NMR 観測が可能になる。その他、

- ・試料とプローブの組み合わせを自由に選べる。
- ・インプラネーションにより試料への植え込み深さを制御できる。
- ・複数の放射性同位体の存在により、 I , μ , Q , $T_{1/2}$ などの自由度がある。

といった特色があげられる。近年の不安定核ビーム生成技術の発展によりプローブ核として利用できる核種は増加し、Ti 辺りまでの軽い領域ではほぼすべての元素を網羅している。そして低エネルギービームを用いることにより、表面、界面の研究も可能である。

2 章では、三つの異なるエネルギー領域での β -NMR 実験手法について述べ、3 章で最近の研究の進展について紹介する。

Table 1. Basic properties of β -NMR and conventional NMR.

	β -NMR	conventional NMR
Half life $T_{1/2}$	~ 0.01 – 100 s	∞
Signal detection	β asymmetry	nuclear magnetization
Typical spin polarization	NR : 1–40% OP : 10–100% TF : several%	BD : $\sim 10^{-5}$ (^1H , 300 K, 1 T)
No. of spins	$> 10^8$	$> 10^{18}$

NR : nuclear reaction, OP : optical pumping, TF : tilted foil, BD : Boltzmann distribution.

2. β -NMR 実験方法

2.1 反跳粒子植え込みによる β -NMR

数 MeV の軽イオンビームにより、軽い元素プローブの生成が可能である。核反応により生成したプローブ核を、入射ビームによる反跳エネルギーを利用して試料に植え込む。この方法により試料表面から μm 領域の植え込みが可能である。

我々は、大阪大学の 4.75 MV バンデグラフ加速器施設で Fig. 2 に示す β -NMR 装置を用いて研究を行ってきた。この図に示した ^8Li ($I^\pi = 2^+$, $T_{1/2} = 0.84$ s) の場合、重陽子(d)ビームを ^7Li 標的に入射させ、 $^7\text{Li}(d, p)^8\text{Li}$ 反応により生成して試料に植え込む。スピン偏極は、ビームエネルギーと反跳角を適切に選ぶことにより得られ

Fig. 2. (color online). Schematic drawing of the β -NMR setup at the Van de Graaff facility in Osaka University.

Fig. 3. Nuclear spin polarization of ^{12}B , ^8Li , ^{19}O and ^{20}F in (d, p) reactions examined as functions of deuteron beam energy and recoil angle. (These figures were taken from Ref. 1).).

る。Fig. 3 は、いくつかのプロープ核について偏極が得られる条件を探索した結果である¹⁾。⁸Li の場合、d ビームの入射エネルギー $E_d = 3.5$ MeV, 反跳角 $\theta = 20\text{--}30^\circ$ で 10% 以上, また $E_d = 2.4$ MeV 付近, $\theta = 40^\circ$ でも大きな偏極が得られる。

ここで、プロープ核の植え込み深さについて ⁸Li を例に議論したい。⁸Li の反跳エネルギーは E_d と θ で決まり、スピン偏極が得られる $E_d = 3.5$ および 2.4 MeV の条件では Fig. 4 (a) のようになる。ただし標的は厚みを持つため、標的表面から出てくる ⁸Li のエネルギーは、反跳エネルギーと標的内部から出射するまでのエネルギー損失で決まる。十分に厚い標的の場合、たとえば $E_d = 3.5$ MeV, $\theta = 20^\circ$ では反跳エネルギー約 1.1 MeV から 0 までの連続分布をとる。 E_d と θ を変更すればエネルギー分布の異なる ⁸Li が得られ、したがって植え込み深さを変えることができる。Fig. 4 (b) はいくつかの条件下での、graphite 中の ⁸Li の飛程分布を模式的に表したもので、 μm オーダーで植え込み深さを制御して β -NMR 測定を行うことが可能であることを示している。

その他阪大バンデグラフで実績のあるプロープ核を Table 2 にまとめた。これらについて ⁸Li と同様の実験が可能である。

2.2 高エネルギー重イオンビームの利用

理化学研究所リングサイクロトロンや放射線医学総合研究所のシンクロトロン加速器施設 (Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba, HIMAC) などの大型の重イオン加速器施設は、世界有数の不安定核分離装置^{9,10)}を有しており、様々な元素プロープが開発されている。HIMAC で使用している装置の概要を Fig. 5 に示す。約 100 MeV/核子 (光速の約 40%) の重イオンビームを標的物

質に入射させ、前方に飛び出してくる様々な反応生成粒子の中から、欲しい核種のみを後段の分離装置で分離すると、エネルギーの揃った純度の高い不安定核ビームとしてプロープ核が得られる。生成核の角度と運動量を適切に選ぶことにより、スピン偏極が得られる。

プロープ核は真空のビームラインから大気中に取り出され、 β -NMR 装置内の試料に入射する。エネルギーが

Fig. 4. (a) Recoil energy of ⁸Li in ⁷Li(d, p)⁸Li reaction at deuteron beam energy $E_d = 2.4$ and 3.5 MeV as a function of recoil angle θ . (b) Schematic range distribution of ⁸Li in graphite under typical E_d and θ conditions.

Table 2. List of β -NMR probe nuclei provided by low energy nuclear reactions at the Van de Graaff accelerator facility in Osaka University.

nuclide	I^π	$T_{1/2}$	reaction	$\mu(\mu_N)$	$Q(\text{mb})$	Ref.
⁸ Li	2 ⁺	0.838 s	⁷ Li(d, p)	1.65340(2)	32.7(6)	1), 2)
⁸ B	2 ⁺	0.770 s	⁶ Li(³ He, n)	1.03579(5)	64.5(14)	2), 3)
¹² B	1 ⁺	20.2 ms	¹¹ B(d, p)	1.00272(11)	13.2(3)	1), 2)
¹² N	1 ⁺	11.0 ms	¹⁰ B(³ He, n)	0.4573(5)	9.8(9)	2)
¹⁶ N	2 ⁻	7.13 s	¹⁵ N(d, p)	1.9859(11)	18(2)	2)
¹⁵ O	1/2 ⁻	122 s	¹⁴ N(d, n)	0.71951(12)	—	2)
¹⁹ O	5/2 ⁺	26.9 s	¹⁸ O(d, p)	1.53195(7)	3.7(4)	1), 2)
¹⁷ F	5/2 ⁺	64.5 s	¹⁶ O(d, n)	4.7213(3)	58(4)	2)
²⁰ F	2 ⁺	11.0 s	¹⁹ F(d, p)	2.09335(9)	42(3)	1), 2)
²³ Mg	3/2 ⁺	11.3 s	²⁴ Mg(³ He, α)	0.5364(3)	114(3)	2), 4)
²⁵ Al	5/2 ⁺	7.18 s	²⁴ Mg(d, n)	3.6455(12)	240(20)	2), 5)
²⁹ P	1/2 ⁺	4.14 s	²⁸ Si(d, n)	1.2349(3)	—	2), 6)
³³ Cl	3/2 ⁺	2.51 s	³² S(d, n)	0.7523(16)	unknown	7)
⁴¹ Sc	7/2 ⁻	0.596 s	⁴⁰ Ca(d, n)	5.431(2)	156(3)	2), 8)

Fig. 5. (color online). Secondary beam line SB2 for production of unstable nuclear beam and β -NMR equipment at HIMAC.

高いため、厚い試料の内部に導入することが可能で、試料直前に置かれたくさび型のエネルギー減衰板により、深さを数十 μm ～数 mm の範囲で制御することが可能となる。また、固体試料だけでなく、液体や嫌気性の試料も容器に閉じ込めた状態で測定することが可能である。試料の温度制御を行う場合は、試料ホルダーをクライオスタットに接続し、RF コイルとともに真空容器内に収めた状態で測定する。

窒素のプロープ核である ^{12}N ($I^\pi = 1^+, T_{1/2} = 11 \text{ ms}$) の高スピン偏極ビームが得られた例について紹介する。70 MeV/核子の ^{12}C ビームをポリエチレン (CH_2)_n 標的に入射させ、中性子と陽子を交換する荷電交換反応 $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$ により生成した ^{12}N の偏極は、Fig. 6 に示すように角度 $\theta = 1^\circ$ において約 10% を示した¹¹⁾。この核反応は二体反応であるため、角度の選択だけでエネルギーの揃ったビームが得られ、かつ高偏極なためプロープ核として非常に有望であることが示された。

2.3 ナノスケールの植え込みによる β -NMR

数十 keV の低エネルギービームにより、nm オーダーの植え込みが可能な β -NMR 施設が、カナダ・トライアンフ (TRIUMF) 研究所の Isotope Separator and Accelerator (ISAC) 施設¹²⁾ と欧州素粒子原子核研究機構 (CERN) の Isotope Separator On-Line Device (ISOLDE) 施設¹³⁾ に設置されている。Isotope Separator On Line (ISOL) 型と呼ばれ、核反応により生成したプロープ核を、停止した状態から静電場で再加速する。加速エネル

Fig. 6. Spin polarization of ^{12}N produced through a charge exchange reaction $p(^{12}\text{C}, ^{12}\text{N})n$ using a ^{12}C beam with an energy of 70 MeV/nucleon.

ギー可変なため、表面、界面への植え込み深さ調整を行うことが可能である。TRIUMF はプロープ核をほぼ ^8Li に特化し、勢力的に物性研究を行っている。ISOLDE では β -NMR の生物学への応用を目指し、液体試料中の Mg 同位体の β -NMR 技術開発を行っている¹⁴⁾。いずれも光ポンピング法により、アルカリおよびアルカリ土類元素においては数十 % と非常に高い偏極が得られ、効率の良い測定が可能である。

3. 最近の研究紹介

3.1 リチウムイオン伝導体中 ^8Li の β -NMR

最近我々は、Li イオン伝導物質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 中の ^8Li の β -NMR 測定を大阪大学バンデグラフで行った。LLZ は高い Li イオン伝導度を示しかつ化学的に安定であるため、次世代の固体電解質として全固体電池への利用が期待されている物質である。結晶構造は正方晶 (space group $I41/acd$) または立方晶 (space group $Ia\bar{3}d$) をとるが、室温での Li イオン伝導については立方晶の方が約二桁も速いといわれている¹⁵⁾。しかし ^7Li の NMR では立方晶でも正方晶と同じ伝導率を示した¹⁶⁾との報告もあり、イオン伝導機構の解明が望まれる。

立方晶 LLZ の焼結体に植え込まれた ^8Li のスピン格子緩和時間 T_1 の温度変化を測定した。静磁場は $B_0 = 0.228 \text{ T}$ で、このときの ^8Li のラーモア周波数は $\omega_0/2\pi = 1.43 \text{ MHz}$ である。Fig. 7 (a) にビーム照射直後からのスピン偏極の時間変化を示す。ビームパルス幅 0.1 s の場合、1 s 弱の時定数で緩和する成分が見られる。ビーム幅を 1 s にすると、この成分はビーム照射中に減衰して見えなくなる。しかし、数 s の時定数で緩和する別の成分も存在することが明らかになった。

データに指数関数 [$\propto \exp(-t/T_1)$] を当てはめて各成分のスピン格子緩和率 $1/T_1$ を求め、温度の関数でプロットした結果を Fig. 7 (b) に示す。ここで、Bloem-

Fig. 7. (a) Typical time dependence of ${}^8\text{Li}$ polarization in cubic LLZ. (b) Spin lattice relaxation rate $1/T_1$ of ${}^8\text{Li}$ in LLZ.

bergen, Purcell, Pound (BPP) モデル¹⁷⁾に従ってデータの解釈を試みる。スピンと内部場の相互作用は、Li イオンのジャンプにより揺動し、スピン格子緩和を引き起こす。3次元の等方的な拡散によるスピン格子緩和は、

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

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

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

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

に従うとすると、活性化エネルギー E_a が求められる。式(2)の β ($0 < \beta \leq 1$) はランダムな運動からのずれの効果を表すパラメータで、Li イオンが独立に運動している場合1となる。

式(1)は、 $\omega_0\tau_c = 1$ で $1/T_1$ が極大になるが、実験ではまだ極大が見つかっていない。見つければ、 τ_c^{-1} と温度の関係を決定することができる。 T_1 の短い方の成分について、データを再現するようなパラメータを当てはめた曲線を Fig. 7 (b) に示した。cubic LLZ について ${}^7\text{Li}$ の NMR とインピーダンス法で得られた $E_a = 0.34$ eV, $\tau_{c0} = 10^{-12}$ s¹⁵⁾ を用いると、 $\beta = 0.25$ で再現する。 $\beta = 1$ に固定した場合は、 $E_a = 0.09$ eV となる。現時点では ${}^7\text{Li}$ と同様かどうかはわからない。今後、極大探索のために高温側を測定して明らかにしたいと考えている。

温度依存性の緩やかな、 T_1 が長い方の成分は、 ${}^7\text{Li}$ では報告されていない。インプラネーションによって生じた、本来の Li 格子位置とは異なるサイトに起因している可能性がある。

Fig. 8. (a) β -NMR spectrum of ${}^{12}\text{N}$ in H_2O and Pt at 25°C. (b) Chemical shift of nitrogen nucleus in H_2O and nitrogen compounds.

3.2 水の中 ${}^{12}\text{N}$ の β -NMR

従来の NMR では、液体試料は化学、生物の分野ではしばしば測定に用いられている。液体や生体中の微量元素のはたらきなどを調べる際に、測定感度の高い β -NMR は有効である。高エネルギー偏極不安定核ビームを用いれば、液体試料を容器に入れ、大気中に置いた状態で測定することが可能になる。

HIMAC で開発したスピン偏極 ${}^{12}\text{N}$ ビームを用いて、水の中に打ち込まれた不安定核の NMR 観測に初めて成功し、Fig. 8 (a) に示す NMR スペクトルが得られた。同様に測定した Pt 中とは中心周波数が異なり、内部磁場、いわゆる化学シフトが異なることを示している。化学シフトは、 $\delta = (\nu - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}}$ で定義され、目的の試料の周波数 ν の、参照試料 ν_{ref} からのずれで表される。国際純正・応用化学連合 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) は窒素の場合液体アンモニアを参照試料に推奨している¹⁸⁾。我々の結果を他の窒素化合物と比較するために、化学シフト既知の塩化アンモニウム (NH_4Cl) 粉末¹⁸⁾ 中の ${}^{12}\text{N}$ の β -NMR スペクトルを測定して δ を求めたところ、まだ予備的であるが Fig. 8 (b) のようにアンモニアやニトロ基、硝酸などのそれとは異なる可能性を示した。ここで、 NH_4Cl 中に打ち込まれた ${}^{12}\text{N}$ は窒素と置換することを仮定している。 δ を確定するために、参照試料として窒化ガリウムなど他の窒素化合物による測定を計画している。

4. ま と め

β -NMR プローブ核は広範囲なエネルギー領域でビームとして供給可能であり、物質表面からバルクまで植え込み深さを制御して NMR 探索を行うことが可能である。我々は、LLZ 中 ^8Li のスピン格子緩和率を観測し、電池材料の性能評価にも有用であることを示した。高エネルギー ^{12}N ビームを用いて、水の中の窒素核の化学シフトを求めた。これにより、液体に打ち込まれた様々なイオンの化学状態を探索できる可能性を示した。

文 献

- 1) K. Matsuta, T. Minamisono, Y. Nojiri, M. Fukuda, T. Onishi and K. Minamisono : Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., Sect. A **402**, 229 (1998).
- 2) N.J. Stone : At. Data Nucl. Data Tables **90**, 75 (2005).
- 3) T. Sumikama, T. Nagatomo, M. Ogura, T. Iwakoshi, Y. Nakashima, H. Fujiwara, K. Matsuta, T. Minamisono, M. Fukuda and M. Mihara : Phys. Rev. C **74**, 024327 (2006).
- 4) K. Matsuta, T. Onishi, M. Fukuda, T. Minamisono, H. Akai, M. Sasaki, T. Yamaguchi, T. Miyake, K. Sato, K. Minamisono, F. Ohsumi, Y. Muramoto, S. Oui, C. Ha, K. Tanaka, K. Kidera, A. Morishita, A. Kitagawa, M. Torikoshi, M. Kanazawa, T. Nishio, S. Koda, T. Ohtsubo, S. Fukuda, Y. Nojiri, S. Momota, A. Ozawa, K. Yoshida, T. Suzuki, T. Kobayashi, I. Tanihata, S.S. Hanna, J.R. Alonso, G.F. Krebs and T.J.M. Symons : Hyperfine Interact. **120/121**, 673 (1999).
- 5) K. Matsuta, M. Mihara, T. Nagatomo, R. Matsumiya, S. Momota, T. Ohtsubo, T. Izumikawa, H. Hirano, S. Takahashi, D. Nishimura, J. Komurasaki, A. Kitagawa, M. Kanazawa, M. Torikoshi, S. Sato, M. Fukuda, T. Minamisono, T. Sumikama, K. Tanaka, M. Takechi, D. Ishikawa, S.A. Pahlovy, M. Nagao, Y. Nojiri, J.R. Alonso, G.F. Krebs and T.J.M. Symons : Hyperfine Interact. **180**, 65 (2007).
- 6) M. Yaguchi, M. Mihara, M. Fukuda, D. Nishimura, H. Uenishi, K. Iwamoto, M. Wakabayashi, J. Ohno, Y. Kamisho, Y. Morita, T. Minamisono and K. Matsuta : Hyperfine Interact. **220**, 79 (2013).
- 7) K. Matsuta, K. Arimura, T. Nagatomo, K. Akutsu, T. Iwakoshi, S. Kudo, M. Ogura, M. Takechi, K. Tanaka, T. Sumikama, K. Minamisono, T. Miyake, T. Minamisono, M. Fukuda, M. Mihara, A. Kitagawa, M. Sasaki, M. Kanazawa, M. Torikoshi, M. Suda, M. Hirai, S. Momota, Y. Nojiri, A. Sakamoto, M. Saihara, T. Ohtsubo, J.R. Alonso, G.F. Krebs and T.J.M. Symons : Nucl. Phys. A **746**, 493c (2004).
- 8) T. Minamisono, K. Matsuta, K. Minamisono, S. Kudo, M. Ogura, S. Fukuda, K. Sato, M. Mihara and M. Fukuda : Hyperfine Interact. **136/137**, 225 (2001).
- 9) T. Kubo, M. Ishihara, N. Inabe, H. Kumagai, I. Tanihata and K. Yoshida : Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., Sect. B **70**, 309 (1992).
- 10) M. Kanazawa, A. Kitagawa, S. Kouda, T. Nishio, M. Torikoshi, K. Noda, T. Murakami, S. Sato, M. Suda, T. Tomitani, T. Kanai, Y. Futami, M. Shinbo, E. Urakabe and Y. Iseki : Nucl. Phys. A **746**, 393c (2004).
- 11) M. Mihara, K. Matsuta, D. Nishimura, M. Fukuda, M. Yaguchi, K. Iwamoto, M. Wakabayashi, Y. Kamisho, J. Ohno, Y. Morita, T. Izumikawa, T. Ohtsubo, S. Suzuki, M. Nagashima, K. Abe, T. Sakai, S. Momota, A. Ozawa, D. Nagae, Y. Ishibashi, Y. Abe, T. Niwa, T. Nagatomo, T. Minamisono, M.K. Kubo, A. Kitagawa, M. Torikoshi, M. Kanazawa and S. Sato : Hyperfine Interact. **220**, 83 (2013).
- 12) R.F. Kiefl, W.A. MacFarlane, G.D. Morris, P. Amaudruz, D. Arseneau, H. Azumi, R. Baartman, T.R. Beals, J. Behr, C. Bommas, J.H. Brewer, K.H. Chow, E. Dumont, S.R. Dunsiger, S. Daviel, L. Greene, A. Hatakeyama, R.H. Heffner, Y. Hirayama, B. Hitti, S.R. Kreitzman, C.D.P. Levy, R.I. Miller, M. Olivo and R. Poutissou : Physica B **326**, 189 (2000).
- 13) W. Geithner, U. Georg, S. Kappertz, M. Keim, A. Klein, P. Lievens, R. Neugart, M. Neuroth, L. Vermeeren, S. Wilbert and the ISOLDE Collaboration : Hyperfine Interact. **129**, 271 (2000).
- 14) A. Gottberg, M. Stachura, M. Kowalska, M.L. Bissell, V. Arcisauskaitė, K. Blaum, A. Helmke, K. Johnston, K. Kreim, F.H. Larsen, R. Neugart, G. Neyens, R.F. Garcia Ruiz, D. Szunyogh, P.W. Thulstrup, D.T. Yordanov and L. Hemmingsen : ChemPhysChem **15**, 3929 (2014).
- 15) H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle and J. Janek : Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 19378 (2011).
- 16) A. Kuhn, J.Y. Choi, L. Robben, F. Tietz, M. Wilkening and P. Heitjans : Z. Phys. Chem. **226**, 525 (2012).
- 17) N. Bloembergen, E. Purcell and R. Pound : Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- 18) P. Bertani, J. Raya and B. Bechinger : Solid State Nucl. Magn. Reson. **61-62**, 15 (2014).