

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：82118

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K21859

研究課題名（和文）負ミュオンスピン・インジェクションによる非磁性核における核スピン緩和測定法の実現

研究課題名（英文）Realization of Nuclear Spin Relaxation Measurements in Nonmagnetic Nuclei by Negative Muon Spin Injection Method

研究代表者

竹下 聡史（Soshi, Takeshita）

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究機関講師

研究者番号：40450366

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、核スピンを持たない $^{12}\text{C}$ 核において核スピン緩和測定を可能とする極めて画期的な手法（負ミュオンスピンインジェクション法）を実現するものである。シンプルな構造の有機化合物であるエチレンや高分子材料であるポリエチレンに対して本手法を適用し、観測された局所磁場が、一つの水素原子核のスピンと負ミュオンのスピンの2スピン間の双極子相互作用で説明できる事を明らかにした。またこの際、負ミュオンが束縛された炭素が疑似的なホウ素としてふるまっているモデルで実験結果が説明できる事を明らかにした。

以上から、本研究課題により、核スピンを持たない $^{12}\text{C}$ 核における核スピン緩和測定が実現された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、負ミュオンを利用することにより核スピンを持たない $^{12}\text{C}$ 核のサイトにおいて核スピン緩和測定が可能であることを示した。これは、例えば高分子材料の炭素サイトの情報を得ることができ、またミュオンスピン緩和法に特有のMHz領域の情報が得られるということを示しており、極めて画期的な成果である。

研究成果の概要（英文）：This research realizes an extremely innovative method (negative muon spin injection method) that enables nuclear spin relaxation measurement in  $^{12}\text{C}$  nuclei, which do not have a nuclear spin. This method was applied to ethylene, an organic compound with a simple structure, and polyethylene, a polymer material with simple structure, and it was clarified that the observed local magnetic field can be explained by the dipole interaction between the spin of a single hydrogen nucleus and the spin of a negative muon. Also, it was clarified that the experimental results can be explained by a model in which the carbon bound by the negative muon behaves like a pseudo boron. From the above, this research project has realized nuclear spin relaxation measurement in  $^{12}\text{C}$  nuclei, which do not have a nuclear spin.

研究分野：量子ビーム

キーワード：負ミュオンスピンインジェクション 局所磁場 分子ダイナミクス

### 1. 研究開始当初の背景

ゴム弾性を示す高分子、すなわちエラストマー材料では、力学特性と分子運動には密接な関わりがある。例えばエネルギー損失（複素弾性率で定義される損失正接）が MHz 帯において極大を示す（図 1 (a)）。もし、この損失に寄与する分子運動モードが理解できれば、これらの運動モードを抑制/促進させる分子構造の設計が可能となり、革新的エラストマー材料の開発につながると期待される。

MHz 帯における分子運動は、高分子鎖の絡み合いや鎖のセグメント単位の運動など、骨格を形成する炭素鎖が主体的に関わる運動が支配的である（図 1 (b)）。よって、鎖中の炭素をプローブとすることができれば分子運動に関する最も直接的な情報が得られる。

核磁気共鳴(NMR)法は核スピンを持つ  $^{13}\text{C}$  (天然存在比 1.1%) をプローブとして核スピン緩和測定を行うことにより、鎖中の炭素の運動性を観測可能である。しかしエラストマー材料にとって重要な MHz 帯は NMR の特性時間より高周波であるため観測が困難である（図 1 (c)）。もし、何らかの方法で炭素原子位置での MHz 帯における緩和測定を実現し、分子運動モードを同定できれば、エラストマー材料のエネルギー損失制御に対して極めて重要な知見をもたらし、その波及効果は大きい。そして、ミュオンスピンをプローブとして緩和測定を行うミュオンスピン緩和( $\mu\text{SR}$ )法は MHz 帯に感度を持つユニークな手法であるため（図 1 (c)）、エラストマー材料の分子運動の解明する上で非常に強力なツールとなり得る。

### 2. 研究の目的

本研究は負ミュオンによるスピン緩和法を応用することにより、核スピンを持たない  $^{12}\text{C}$  において核スピン緩和測定を可能とする画期的アイデアを実現し、ゴム弾性を示す高分子で重要な MHz 帯における分子運動を同定する手法を確立することを目的とする。

### 3. 研究の方法

天然存在比 98.9% である  $^{12}\text{C}$  は核スピンをもたない核（非磁性核）である。非磁性核で核スピン緩和測定を可能にするには、核にスピンを付加する必要がある。本研究ではスピンを付加する方法として以下の負ミュオンスピン・インジェクション法を提案する。負ミュオンは電子の約 200 倍の質量を持つため、試料に打ち込まれる（インジェクションされる）と電子の軌道よりも約 200 倍小さい軌道に入り、原子核に束縛される。また、電荷  $-e$ 、スピン  $1/2$  を持つため、この状態を外から見ると、原子番号  $Z$ 、スピン 0 の原子核が、原子番号  $Z-1$ 、スピン  $1/2$  の原子核(以下疑似核とよぶ)に置き換わったように見える（図 2）。

核スピン緩和測定を行うには、偏極したスピンが必要である。加速器で得られる負ミュオンのスピン偏極は 100% なので、負ミュオンスピン・インジェクションにより導入された疑似核のスピンも一定のスピン偏極を有している。このためスピン緩和測定が可能となる。疑似核のスピン緩和測定においては、通常の  $\mu\text{SR}$  法と全く同じ原理を用いる（以下負ミュオンによる  $\mu\text{SR}$  を  $\mu\text{-SR}$  とする）。すなわち、ミュオンが崩壊する際に放出される電子の空間分布を検出し、スピン偏極度を得るものである。得られた負ミュオンスピン偏極度は疑似核のスピン偏極度そのものであり、その時間変化を測定することで緩和測定が実現する。

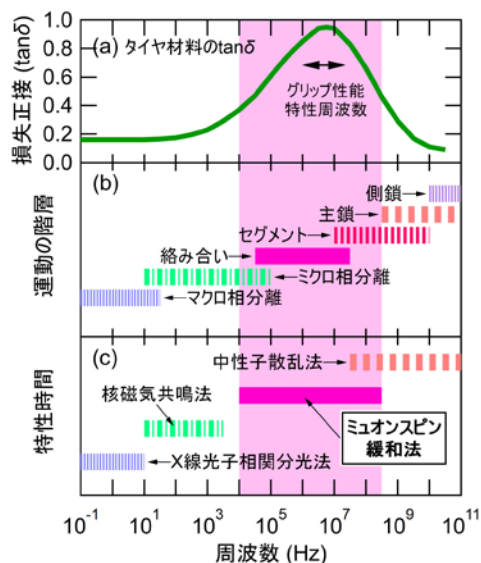


図 1. (a) タイヤ材料における損失正接の周波数依存性の例。グリップ性能の特性周波数帯である MHz 帯に損失極大がみられる。(b) 高分子における運動の階層性。MHz 帯は絡み合い運動、セグメント運動等の炭素鎖の運動が支配的である。(c) 各手法の特性時間。 $\mu\text{SR}$  は核磁気共鳴と中性子散乱のギャップを埋める時間領域に特性時間を有する。

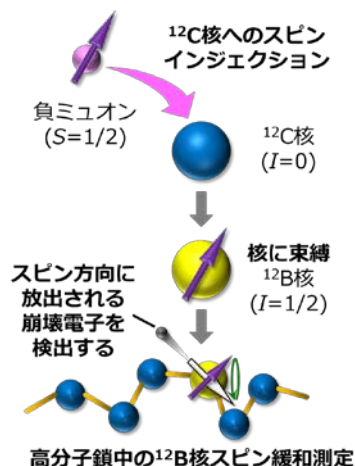


図 2.  $^{12}\text{C}$  核への負ミュオンスピン・インジェクションによる、核スピン緩和測定の概略図。

### 3. 1. 負ミュオンスピン・インジェクションのための負ミュオンビーム調整

負ミュオンスピン・インジェクション法を開発するにあたり、S/N を改善する必要があるため、ビーム調整、及びその効果の検証を行う。

### 3. 2. 単純系有機化合物における負ミュオンスピン・インジェクション法

負ミュオンスピン・インジェクションの基本的な信号の理解のため、まず単純な構造を有する有機化合物において実験を行う。ここでは、2重結合を有するエチレンにおいて実験を行い、負ミュオンインジェクションが系にどのような影響を与え、どのような環境をプローブしているかを調べる。

### 3. 3. 高分子材料における負ミュオンスピン・インジェクション法

さらに高分子における負ミュオンスピン・インジェクションの基本的な信号を理解するために、比較的単純な構造を有する高分子ポリエチレンにおいて実験を行い、同様にどのような環境をプローブしているかを調査する。

## 4. 研究成果

### 4. 1. 負ミュオンスピン・インジェクションのための負ミュオンビーム調整

大強度陽子加速器施設 (J-PARC)、物質・生命科学実験施設 (MLF)、ミュオン科学実験施設 (MUSE) の D ライン D1 エリアは世界最大強度の負ミュオンビームが利用できる実験施設である。しかし大強度のビームが得られるとはいえ、正ミュオンと比べて信号強度が小さいため、より効率的にビームを利用するために、バックグラウンド信号を減らす必要があった。特に信号を歪ませるバックグラウンド成分の低減が必須であった。そこで、ビームラインのチューニングを行い、その評価を行った[1]。

ビームラインのチューニングにおいては、測定試料以外当たるビームが極力少なくなる様、調整を行った。図3に、ビーム調整前後におけるグラファイト板中の $\mu$ -SR信号を示す。ビーム調整前は、 $10\ \mu\text{s}$ 以降で信号 (Asymmetry) が大きく下がっている様子が見られたが、ビーム調整後は個の歪が全く観測されていないことがわかる。すなわち、ビーム調整により $\mu$ -SR測定するのに十分な質を有するビーム条件を得ることができた。

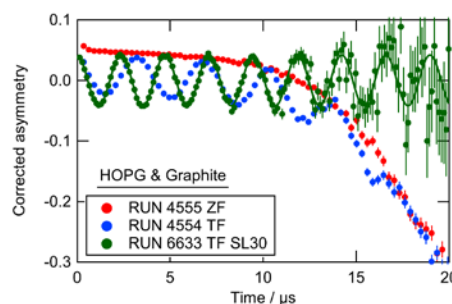


図3. ビームチューニング前 (赤:ゼロ磁場、青:横磁場)、及びチューニング後 (緑:横磁場) の $\mu$ -SRスペクトル。

### 4. 2. 単純系有機化合物における負ミュオンスピン・インジェクション法

まず、負ミュオンスピン・インジェクションを行った場合に、負ミュオンがどのような状態にあるかを明らかにするため、単純な構造を有する有機化合物における $\mu$ -SR測定を行った。ここで、使用した有機化合物はエチレンである。

図4に9Kにおいて得られたゼロ磁場中の $\mu$ -SRスペクトルを示す。このスペクトルにおいて明確な振動成分が観測された。エチレンにおいて磁性元素はないため、このような振動成分の起源は核スピン (エチレンにおいては水素の核スピン) からの磁場と考えられる。ここでは $1/2$ スピン2個による緩和関数 (以下2スピン系緩和関数[2]) により解析を行った。この関数の振動成分から、負ミュオンと水素原子核の距離を決めることができる。実際に解析を行ったところ $^{12}\text{C}$ に束縛された負ミュオンと近接する水素原子核間の距離が $1.202(9)\ \text{\AA}$ であることが明らかとなった。これより推測される負ミュオン化エチレンの構造は、負ミュオンを束縛した $^{12}\text{C}$ は疑似的にホウ素原子とみなせると考えると、 $\text{BH-CH}_3$ の構造が最も結果を説明できるものであった。

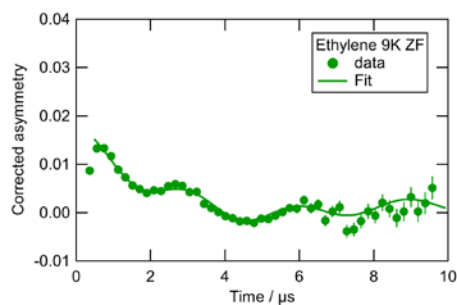


図4. エチレンにおける9Kでのゼロ磁場 $\mu$ -SRスペクトル。振動する成分

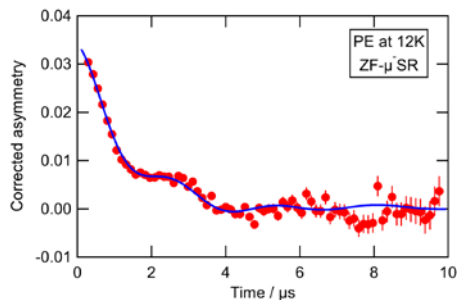


図5. ポリエチレンにおける12Kでのゼロ磁場 $\mu$ -SRスペクトル。エチレンで観測された信号と類似の振動する成分が観測された。

#### 4. 3. 高分子材料における負ミュオンスピン・インジェクション法

単純な構造を有する高分子材料としてポリエチレンにおいて、 $\mu^-$ SR 測定を行った。図5に12Kにおいて得られたゼロ磁場中の $\mu^-$ SR スペクトルを示す。ポリエチレンにおいても、エチレンで観測された信号と同様の振動スペクトルが見られた。ここでも2スピン系緩和関数により解析を行い、負ミュオンと水素原子核の距離を求めたところ1.194(6) Åであった。

この振動数に相当する局所磁場の大きさを負ミュオンは感じていると仮定して、局所磁場の揺らぎ周波数がどの程度であるかを、各測定温度において見積もった結果を図6に示す。融点に近い特に300K以上の温度領域において、揺らぎ周波数が顕著に大きくなっている様子が得られた。また同じく図6には正ミュオンを用いて測定されたポリエチレンの $\mu^+$ SR より得られた揺らぎ周波数の温度依存性もプロットした。こちらは低温からすでに揺らぎが大きくなっている。しかし正ミュオンの場合は、ミュオンがポリエチレンに科学的に束縛される理由がなく、この場合はミュオン自身の拡散を観測してしまっている可能性が高い。よって、このような系においては負ミュオンを用いた $\mu^-$ SR を実施する方が有効であることが明らかとなった。

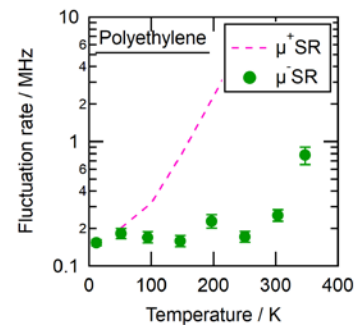


図6. ポリエチレンにおけるゼロ磁場 $\mu^-$ SR 測定の解析から求められた揺らぎ周波数の温度依存性。参考のため正ミュオンを用いた $\mu^+$ SR の結果もプロットした。ダッシュのラインは、正のミュオンによるポリエチレンにおける $\mu^+$ SR 測定で報告された、揺らぎ周波数の温度依存性である[3]。

#### 5. まとめ

我々は負ミュオンを用いた負ミュオンスピン・インジェクション法により、負ミュオンの置かれた化学的環境を明らかにし、またここから得られる揺らぎ周波数を測定する手法の基礎を確立することに成功した。正ミュオンではミュオン自身の拡散を見てしまう様な系においても、負ミュオンを用いれば、負ミュオンが核に束縛されることにより系の分子ダイナミクスを観測可能であることを示した。

#### 参考文献

- [1] S. Takeshita et al., Interactions 245, 38 (2024).  
<https://doi.org/10.1007/s10751-024-01877-2>
- [2] J. H. Brewer et al., Phys. Rev. B 33, 7813(R).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7813>
- [3] F.L. Pratt et al., Physica B, 326 (2003) 34.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01571-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01571-5)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takeshita Soshi, Umegaki Izumi, Tampo Motonobu, Strasser Patrick, Ikedo Yutaka, Koda Akihiro, Higemoto Wataru, Yuasa Takahiro, Kawamura Naritoshi, Miyake Yasuhiro, Shimomura Koichiro	4. 巻 245
2. 論文標題 Negative muon beam status at the D-line of MUSE, J-PARC	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Interactions	6. 最初と最後の頁 38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10751-024-01877-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 竹下聡史, 梅垣いづみ, 幸田章宏, 西村昇一郎, 中村惇平, 神田聡太郎, 下村浩一郎, 門野良典, 瀬戸秀紀
2. 発表標題 高分子における負ミュオンスピン緩和測定
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Soshi Takeshita, Izumi Umegaki, Jun Sugiyama, Koichiro Shimomura, Akihiro Koda, Masatoshi Hiraishi, Shoichiro Nishimura, Jumpei Nakamura, Hiroataka Okabe, Ryosuke Kadono
2. 発表標題 Polymer dynamics and chemical state in negative muon spin relaxation measurement
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹下聡史, 平石雅俊, 幸田章宏, 岡部博孝, 西村昇一郎, 中村惇平, 神田聡太郎, 下村浩一郎, 門野良典, 瀬戸秀紀, 梅垣いづみ, 杉山純
2. 発表標題 負ミュオンスピン緩和法を用いた高分子ダイナミクス測定法の開発
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹下 聡史
2. 発表標題 正負ミュオンによる高分子の $\mu$ SR
3. 学会等名 ミュオン科学研究会「ソフトマター・ミュオニウム・強相関電子系におけるミュオンサイエンスの進展」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹下 聡史
2. 発表標題 負ミュオンスピン回転・緩和・共鳴法の展望
3. 学会等名 第10回「muon科学と加速器研究」
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関