

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K18759

研究課題名（和文）極低エネルギー励起核Th-229の光励起への挑戦

研究課題名（英文）Attempt to Photo-Excitation of Ultra-Low-Energy Excited Nuclei Th-229

研究代表者

菊永 英寿（KIKUNAGA, Hidetoshi）

東北大学・電子光理学研究センター・准教授

研究者番号：00435645

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：質量数229のトリウム（Th-229）にはこれまで知られている原子核の中で最も低い励起エネルギーを持った準安定状態（Th-229m）が存在する。そのエネルギーは7.8 eVと報告されており、他の原子核の励起エネルギーと比べても1000分の1程度となっている。本研究は電子線やレーザーを用いたTh-229の直接励起の可能性を模索している。今回は複数のU-233試料からTh-229を分離して、Th-229の励起研究に用いることができるか調べた。また、真空紫外領域の吸収スペクトルを測定できる測定装置を製作して、直接励起実験用の試料の作成を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究には、数eVの励起エネルギーを持つ特異な原子核状態であるTh-229mの直接励起の観測を目指すという基礎科学的な意義がある。今回、新たに入手することができたTh-229試料は原子核時計を含むTh-229研究に用いられるだけでなく、娘核種に核医学分野で注目されるAc-225など有用RIを含むため、本研究以外にも利用価値は大きい。また、本研究で開発された真空紫外照射・測定装置は、固体試料の真空紫外領域の吸光を簡便に測定することができ、今後目指していくTh-229直接励起研究のための基礎データ取得に役立つ。

研究成果の概要（英文）：Thorium with a mass number of 229, has a metastable state (Th-229m) with the lowest excitation energy of any nucleus known to date. The energy is reported to be 7.8 eV, which is about 1/1000 of the excitation energies of other nuclei. Our research is exploring the possibility of direct excitation of Th-229 using electron beams or lasers. In this study, we isolated Th-229 from several U-233 samples and investigated the possibility of using them for Th-229 excitation studies. In addition, we developed an apparatus to measure absorption spectra in the vacuum ultraviolet region and attempted to prepare samples for direct excitation experiments.

研究分野：核化学

キーワード：核異性体 トリウム 核励起

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

質量数 229 のトリウム (Th-229) にはこれまで知られている原子核の中で最も低い励起エネルギーを持った準安定状態 (Th-229m) が存在する。そのエネルギーは 7.8 eV [1] と報告されており、他の原子核の励起エネルギー ( ~ 数 keV ) と比べても 1000 分の 1 程度と桁で低くなっている。このエネルギーは 163 nm の真空紫外光に相当し、外殻軌道電子とのみ相互作用できるエネルギー領域である。そのため、化学形により Th-229m の半減期が大きく変化する [2]、通常同位体で電子状態は大きくは変わらないが基底状態と励起状態で外殻電子の状態が変化する [3] などの特異な現象が予測されている。このような性質を持っている Th-229m は核化学、原子物理、核物理などの基礎科学だけでなく、高精度の“原子核時計”に関心を持つ計測学や分光学等の幅広い分野の研究者の注目を集めている。

Th-229m の存在が示唆されてから約 30 年の間、誰も成功しなかった直接検出に成功したという報告が 2016 年についになされた [4]。Th-229m の確かな検出がなされ、崩壊特性が分かりつつある現在、Th-229 の Th-229m への直接励起は原子核時計の実現に向けた最重要課題の一つである。

### 2. 研究の目的

本研究は電子線やレーザーを用いた Th-229 の直接励起の可能性を模索している。その一部として、本課題では、Th-229 を飛散しないように真空紫外光を透過する物質に閉じ込めて、真空紫外光による直接励起を目指す。そのために以下の 2 点を目的として研究を行った。

#### (1) Th-229 の分離・精製

真空紫外光を透過する物質に Th-229 を封入するためにはそれなりの Th-229 量 ( 試料調製法にもよるが十数  $\mu\text{g}$  以上 ) が必要となる。この核種は市販されておらず国内で研究に使用できる量は 1 mg も存在しない。我々は 2016 年に 20 年以上取り扱いが無い U-233 試料 ( U-233 量が 630 mg ) を入手して、そこから約 47  $\mu\text{g}$  ( 約 340 kBq ) の Th-229 を分離した。Th-229 の含有量が高い試料を作るためできるだけ多くの Th-229 を使用したいが、Th-229 は核医学分野で注目されている Ac-225 の親核種でもあるため利用希望が多く、そのことが実験の制約となる。我々は海外から購入してから現在まで取り扱いのない 5.5 g および 1.9 g の U-233 試料の提供を受けることができた。本申請ではこれらから分離を行い、Th-229 試料の増量を目指す。

#### (2) 真空紫外光照射・検出装置の製作と試験

Th-229m を光で励起もしくは検出する場合は、Th-229m の励起エネルギーに相当する 163 nm 付近の真空紫外光を透過する材質で試料を作成する必要がある。本申請では、作成した試料の真空紫外領域の吸光を調べるための簡単な測定装置を作成して、その性能をテストした。

### 3. 研究の方法

#### (1) Th-229 の分離・精製

まず、約 5.5 g の U-233 試料から Th-229 を分離した。U-233 から Th-229 を分離した手順を図 1 に示す。U-233 試料は 7 つのバッチに分かれていたので 1 バッチ ( 1 g 弱 ) ずつ分離を行った。9 M HCl 系に調製した 1 バッチ分の U-233 試料を六等分にして、それぞれ陰イオン交換樹脂カラム ( 10 mL ) に着点した。カラムに 9 M HCl を流し Th-229 を溶離して、1 M HCl を流すことでカラムから U-233 を回収した。回収した U-233 フラクシオンは乾固して保管した。Th-229 フラクシオンは 7 バッチ分集めて蒸発乾固したところ有機物らしい残さが析出したため、conc.  $\text{HNO}_3$  を加えて蒸発乾固

を数回繰り返して、有機物を分解した。残さを 8 M  $\text{HNO}_3$  系に調製して陰イオン交換樹脂カラム ( 2.5 mL ) に着点した。カラムを 8 M  $\text{HNO}_3$  で洗浄した後、1 M HCl により Th-229 を溶出した。さらに Th-229 溶出液を 9 M HCl 系に調製して陰イオン交換樹脂カラム ( 1 mL ) を通すことでウラン同位体を完全

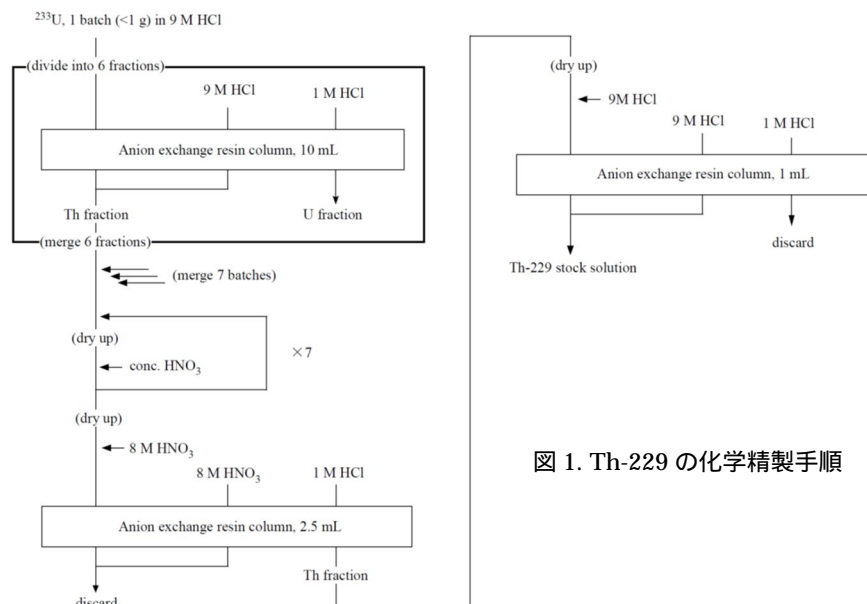


図 1. Th-229 の化学精製手順

に取り除いた。得られた Th-229 フラクシオンに対して  $\gamma$  スペクトロメトリーを行い、193 keV の  $\gamma$  線により Th-229 の定量を行った。

得られた Th-229 試料について更に詳細な情報を得るために、U-233 試料中の U-232/U-233 同位体比および得られた Th-229 試料中の Th-228/Th-229 比を求めた。通常 U-233 試料には不純物として U-232 が含まれており、そこから分離する Th-229 試料には Th-228 が含まれる。U-233 試料の一部を分取して、陰イオン交換カラム法で娘核種を除去した。精製した U-233 は Sm キャリアーおよびアンモニア水を加えて、水酸化サマリウム共沈法[5]により同位体測定用  $\alpha$  線源に調製した。 $\alpha$  スペクトロメトリーは Si 検出器 (300 mm<sup>2</sup>)、および 4096 ch の波高分析器を用いて行った。

さらに由来が異なる 1.9 g の U-233 試料についても同様に分離して、U-233 試料および Th-229 試料の同位体比について測定を行った。

## (2) 真空紫外光照射・検出装置の製作

今回、製作したチェンバを図 2 に示す。光源部で発生した真空紫外光は試料位置に設置した試料を通り、その透過光は測定部に置かれた分光器で測定される。光源部から測定部までは真空チェンバになっており、ターボポンプで内部を減圧することができる。試料位置はフランジを取り外して高純度 Ge 半導体検出器などの別の測定器を取り付けることができ、光源部や測定器は試料位置を中心に好きな位置に取り付けることができる。将来的には光源部から入射した光で Th-229 含有試料を照射して様々な測定を行う予定である。今回は光源部に 160 nm 付近に強い光出力が可能なフッ化マグネシウム窓付き重水素ランプ (HAMAMATSU 社製)、測定部に裏面入射型 CCD とグレーティングを備えた検出器 (Ocean Optics 社製) を設置して試験を行った。

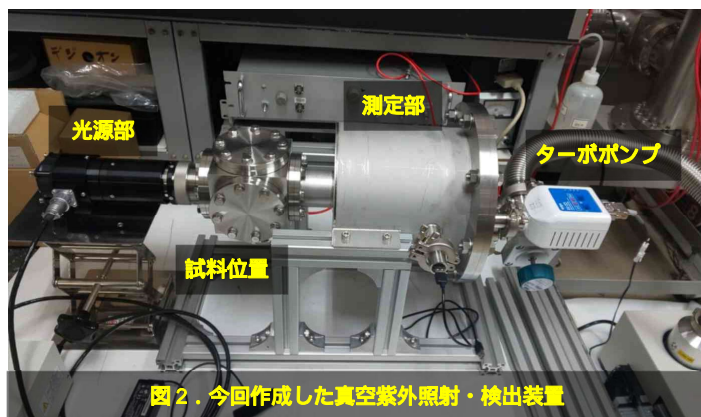


図 2. 今回作成した真空紫外照射・検出装置

## 4. 研究成果

### (1) Th-229 の分離・精製

約 5.5 g の U-233 試料から作成した線源の  $\alpha$  スペクトルを図 3 に示す。 $\alpha$  検出器の計数効率がエネルギーに依らず一定であると仮定すると、Th-228 / Th-229 の原子数比は 2624 ppm と求められた。逐次壊変の式より、U-232 / U-233 の原子数比 ( $N_{232}/N_{233}$ ) および Th-228 / Th-229 の原子数比 ( $N_{228}/N_{229}$ ) の関係式は以下の様に表せる。

$$\frac{N_{228}}{N_{229}} = \frac{\lambda_{228}(\lambda_{233} - \lambda_{229}) N_{232} (e^{-\lambda_{232}t} - e^{-\lambda_{228}t})}{\lambda_{229}(\lambda_{232} - \lambda_{228}) N_{233} (e^{-\lambda_{233}t} - e^{-\lambda_{229}t})}$$

ここで、 $\lambda_{228}$ ,  $\lambda_{229}$ ,  $\lambda_{232}$ ,  $\lambda_{233}$  は、それぞれ Th-228, Th-229, U-232, U-233 の壊変定数、 $t$  は求める成長時間である。 $N_{232}/N_{233}$  は U-233 試料の  $\alpha$  スペクトロメトリーから 22.8 ppm と求められており、 $t$  について解くと、U-233 から Th-229 を成長させた時間は約 57.5 年となる。

5.5 g の U-233 から 57.5 年間 Th-229 を成長させると、9.85 MBq の Th-229 が生成しているはずである。しかしながら、Th-229 試料中の Th-229 量は 3.5 MBq であり、回収率は約 36% であることがわかった。これは Th-229 試料を陰イオン交換カラム法で U-233 から分離しているが、Th-229 試料には U-233 を中性子照射で製造するときの標的核由来と考えられる Th-232 が多く含まれているため、陰イオン交換カラムが飽和して、吸着せず流れ出たことが原因だと考えられる。また、Th-232 が含まれている分、U-233 の重量が想定よりも少なかった可能性もある。現在、U-233 から Th-229 の分離手順を精査して、分離の際に出てきた各フラクシオンの中から Th-229 を再回収することで 8 MBq 近い Th-229 が得られている。

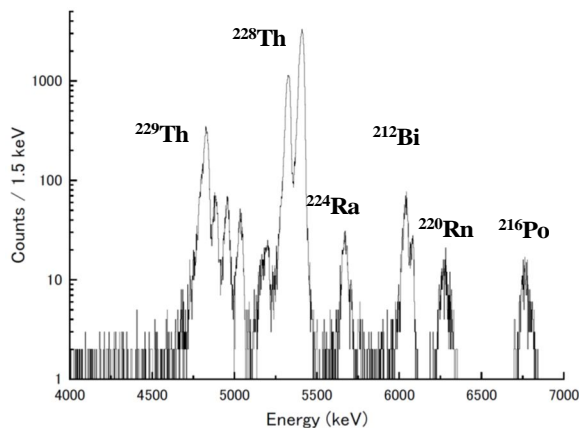


図 3. 得られた Th-229 試料の  $\alpha$  スペクトル

1.9 g の U-233 試料も同様に分離を行い、約 3.5 MBq の Th-229 試料を得ることができた。Th-228 / Th-229 の原子数比は 22.7 ppm であり、上記 5.5 g の U-233 から得られた Th-229 試料と比べて Th-228 放射エネルギーが 1/100 程度である。Th-229 の真空紫外光の直接検出を試みる上では、放射線による周辺物質の励起は測定の大きな妨害になる。Th-228 / Th-229 の原子数比が 241 ppm で Th-228 と Th-229 の放射エネルギーが同程度になる。1.9 g の U-233 試料から得られた Th-229 試料は Th-228 の放射エネルギーが Th-229 の 1/10 程度であり、周辺物質の励起に関しては特に問題にならないと考えられる。しかしながら、この Th-229 試料を乾固したときや塩基性にしたときに、目視できる程度の Th-232 と思われる残さや沈殿が含まれていた。

一連の Th-229 分離・精製で分かったことは、購入してから手つかずの U-233 試料には、Th-229 の他にそれよりもずっと多い Th-232 が含まれていることである。どのような実験を行うかにもよるが、Th-229 の検出のためには他のトリウム同位体を含まない Th-229 試料が望ましい。これを得るためには、U-233 試料からトリウム同位体を除去して、そこから成長する Th-229 を集めることが必要である。今回の分離で得られた、Th を除去した 1.9 g の U-233 を数年放置することで質の良い Th-229 試料を得ることができる。この分離を引き続き行って行くことで次の Th-229 実験に繋げていく予定である。

## (2) 真空紫外光照射・検出装置の製作

今回製作した真空紫外光照射・検出装置で真空紫外領域の測定を行った。その時の分光スペクトルを図 4 に示す。赤から紫の線はチェンバ内の真空度に応じたスペクトルとなっている。160 nm 付近のピーク強度はおおよそ  $10^{-1}$  Pa 程度の真空度から一定となっている。この時の空気の厚みとしては  $40 \text{ ng/cm}^2$  程度であり、水や酸素などの真空紫外領域を起す物質は試料中でこのオーダー以下としなければならない。測定できる波長としては、160 nm 付近のピークを基準とすると、150 nm 付近までは重水素ランプそのもののスペクトルと近い値を示している。それより高エネルギー側は感度が悪くなっているため、本装置は測定試料による 150 nm 付近までの吸光を測定できる装置であることが分かる。

本装置で測定するための試料をフッ化マグネシウム、フッ化リチウム、フッ化カルシウムなど真空紫外領域の光を透過する物質を基材にしてプレス法や加熱法を組み合わせて測定試料を作成しようとしたが、真空紫外領域を透過するような良い試料は未だ作成できていない。現在、高周波加熱炉等も立ち上げて試料作成を進めているところである。

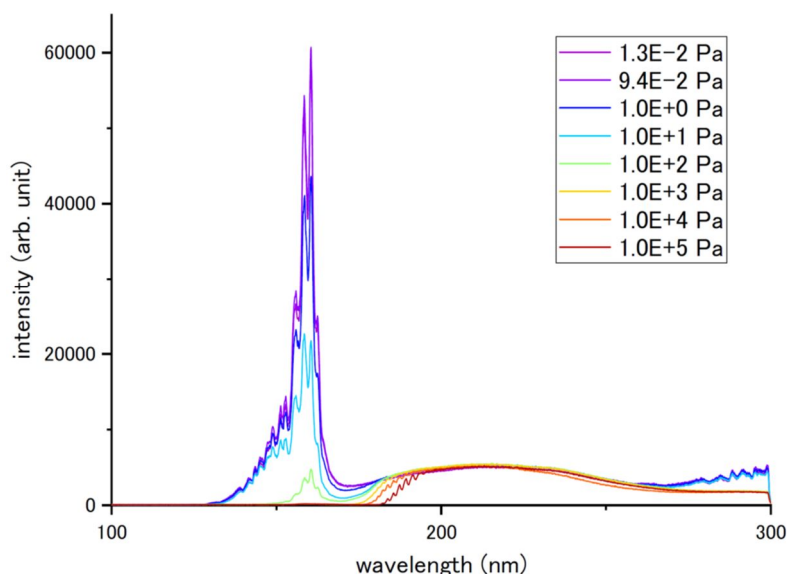


図 4. 真空紫外領域のスペクトル

### < 引用文献 >

- [1] B. R. Beck et al., Phys. Rev. Lett. 98, 142501 (2007); B. R. Beck et al., LLNL-PROC-415170 (2009).
- [2] E. V. Tkalya et al., Phys. Rev. C 61, 064308 (2000).
- [3] E. Peik and C. Tamm, Europhys. Lett. 61, 181 (2003).
- [4] Lars von der Wense et al., Nature 533, 47 (2016).
- [5] H. Kikunaga et al., Appl. Radiat. Isot. 67, 539 (2009).

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 A. Yamaguchi, H. Muramatsu, T. Hayashi, N. Yuasa, K. Nakamura, M. Takimoto, H. Haba, K. Konashi, M. Watanabe, H. Kikunaga, K. Maehata, N.Y. Yamasaki, and K. Mitsuda	4. 巻 123
2. 論文標題 Energy of the 229 Th Nuclear Clock Isomer Determined by Absolute $\gamma$ -ray Energy Difference	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW LETTERS	6. 最初と最後の頁 222501
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.123.222501	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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 菊永英寿, 南部健一
2. 発表標題 原子・原子核励起のための電子線照射装置の開発
3. 学会等名 日本放射化学会第63回討論会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菊永英寿
2. 発表標題 U-233線源の利用
3. 学会等名 2019重元素核化学ワークショップ
4. 発表年 2019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
---------	---------