

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540361

研究課題名（和文）ネプツニウム化合物の新奇量子状態の Np-237 メスバウアー分光解析

研究課題名（英文）Np-237 Mössbauer Spectroscopy on the exotic quantum states of Neptunium compounds.

研究代表者：

本間 佳哉 (HOMMA YOSHIYA)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00260448

研究成果の概要（和文）：酸化物を原料とするカップリングリダクション法を用いた $^{241}\text{Am-Pd}$ 合金線源の製造法を確立し、 ^{237}Np メスバウアー線源として高分解能をもたらすことを実証した。強放射能、高エネルギー γ 線対応の分光器の開発を合わせて行い、定常的な ^{237}Np メスバウアー分光測定システムを我が国で初めて開発した。

研究成果の概要（英文）：We demonstrate that the $^{241}\text{Am-Pd}$ alloy produced by the coupling reduction process of AmO_2 and Pd powder brings a high resolution ^{237}Np Mössbauer spectrum. We built up the ^{237}Np Mössbauer spectroscopy system for applying solid state physics of the transuranium compounds and the nuclear fuels.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
2012 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：Mössbauer spectroscopy, actinide, 5f electrons, neptunium, ^{237}Np , ^{241}Am

1. 研究開始当初の背景

^{237}Np メスバウアー分光は、マイナーアクチノイドである Np の価数状態、電荷状態、磁気状態を敏感に観測できるプローブである。メスバウアー効果が発見された数年後には着手され、1970 年代には G.M. Kalvius により定常的な分光技術として確立した。アメリカ、ヨーロッパ、ロシアの主要原子力機関においてその分光法は普及したが、冷戦後は、欧州超ウラン元素研究所 (ITU) においてその技術が継承されるのみとなった。我が国では、日本原子力研究所の佐伯、中田らが 1990 年

代前半に ^{237}Np メスバウアー分光に着手した。Np 錯体の価数評価に対して一定の成果を収めたが、ロシアから購入した ^{241}Am 金属線源 (200 MBq) の劣化により、Np 磁性化合物や酸化燃料の評価を行うには至っていない。その後 2003 年より東北大学と日本原子力研究所のメンバーにより我が国初の超ウラン化合物の物性研究が開始され、東北大・金研・大洗センター・アクチノイド元素実験棟において多数の Np 金属間化合物の単結晶が育成された。NpTGas 系化合物では多段磁気転移が観測され、また NpPd₅Al₂ では Np 化

化合物の超伝導が発見された。それら 5f 電子が関わる新奇物性の起源解明のために Np サイトを直接観測できるプローブとして ^{237}Np メスbauer分光の利用が望まれた。そこで東北大・金研・大洗センターにメスbauer分光器を設置し研究が開始されたが、ドイツマインツ大学より譲渡された $^{241}\text{Am}\text{-Th}$ 線源の劣化が確認され、計画が一時頓挫していた。

^{237}Np メスbauer分光では γ 線による反跳効果と α 線による後遺効果をいかに押さえて核共鳴を起こさせるかが鍵である。つまり (1) ドップラー変調のために機械振動している ^{241}Am 線源を低温で安定保持すること、(2) ^{241}Am 核が乱れない結晶マトリックスに分布していることが重要である。これら条件にかなう強放射性的な ^{241}Am を含む良質の線源は購入が不可能なため、国内の原子力研究施設で線源を製造する基盤技術から着手する地道な研究が求められていた。

2. 研究の目的

本研究の第 1 の研究目的は、高分解能 ^{237}Np メスbauer分光の開発し、我が国の超ウラン物性研究用に寄与することである。その主なプロセスは良質の線源を開発製造することにある。さらに第 2 の研究目的は、マイナーアクチノイドである Np、Am の振る舞いを評価するプローブとして ^{237}Np 発光メスbauer分光技術を我が国に適用し、アクチノイド物性物理ならびに核燃料工学に寄与することである。

3. 研究の方法

図 1 の壊変図で明らかなように ^{237}Np メスbauer分光には ^{237}U 線源と ^{241}Am の線源を用いる方法がある。 β 壊変を伴う ^{237}U の方が、マトリックス内にダメージをもたらす α 壊変を伴う ^{241}Am よりも無反跳分率が高く、短時間では大きな吸収が得られるが ^{237}U は高濃縮の ^{236}U を中性子照射する必要があるし、しかも半減期もきわめて短いため、 ^{241}Am を線源とした ^{237}Np メスbauer分光が一般的である。しかし、アルファ壊変は ^{241}Am 線源そのものに後遺効果をもたらすため、どのような線源マトリックス中に励起状態の

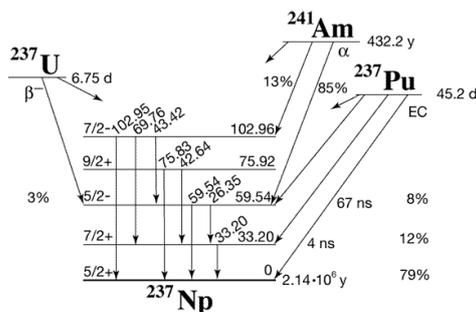


図 1. ^{237}Np メスbauerの壊変図

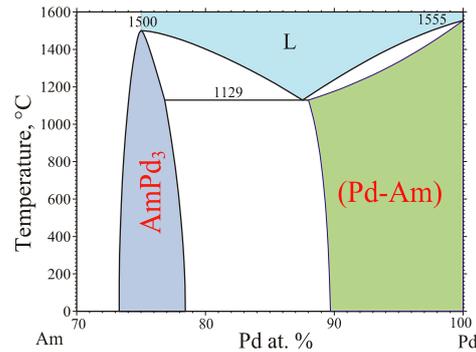
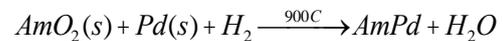


図 2. Am-Pd 2 元系状態図

^{237}Np が存在するのにかよって、スペクトルの形状が大きく異なる。

以上の条件を満たす ^{241}Am 線源がこれまでいくつか提案されてきた。 $^{241}\text{Am}\text{-Th}$ 合金が線幅の狭いシングルピークを示す良好な線源であることが報告されているが、経年変化などが未知数である。そこで、 ^{241}Am 金属線源が比較的半値幅が狭く、長期間利用可能な標準線源として ITU などでは現在も利用されている。しかし、Am 金属単体は化学的に活性で大気中では急激に酸化するため、密封の製造技術が問題となる。一方、酸化物線源はアルファ壊変により生成された複数の Np 価数状態がスペクトルに反映されてしまい、単一のピークは得られない⁽⁵⁾。また、酸化しにくい $^{241}\text{Am}\text{-Cu}$ 合金や $^{241}\text{AmPt}_5$ 金属化合物も検討されているが、単相とならないために線幅が広がっている。

そこで、我々は、単相が得られる Am 合金を検討した。Am の 2 元系状態図は、実験の制約から数少ない組み合わせで知られているだけであるが、図 2 に示す Am-Pd 系が報告されている。この状態図は AmO_2 酸化物と Pd の粉末試料を還元雰囲気中でカップリングリダクション法により決定されている。ここで注目すべき点は、Pd への Am の固溶限は 10% にも達していることであり、この範囲では Pd の fcc 格子の中に Am を均一に分散させることが可能である。カップリングリダクション法は



で示されるように雰囲気ガス調整可能な電気炉だけで作製可能なため、酸化物としてのみ入手可能な Am をグローブボックス内で作業するには適しており本実験でも採用した。まずは日本原子力研究開発機構・原子科学研究所(東海)の Pu 研究棟で取り扱い可能なまずは 37MBq の微量な ^{241}Am で予備実験をした。カップリングリダクション法の予備実験としては CeO_2 、 Gd_2O_3 、 UO_2 と Pd の反応性を X 線回折により確認した。

次に原子力研究開発機構・大洗工学センターの AGF 施設が所有するプルトニウム酸化

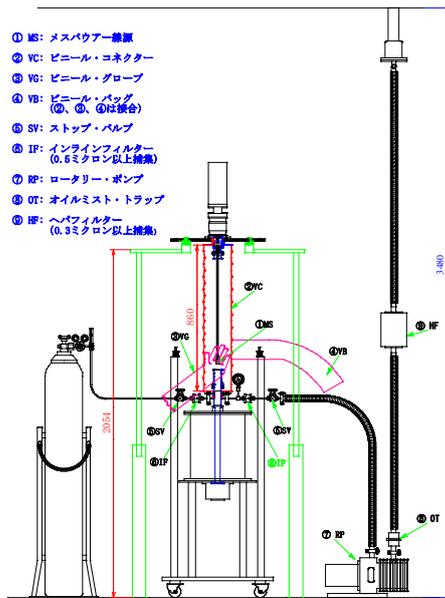


図 3. ^{237}Np メスバウアー分光器

物 PuO_2 が経年で ^{241}Am を含むことに着目し、同じカップリングリダクション法で Pd-10%(Pu,Am)合金の製造を試みた。4mg のプルトニウム酸化物で 110MBq の ^{241}Am が含まれる。合金化前の (Pu,Am) O_2 と合金化後の Pd-5%(Pu,Pd) のメスバウアー線源としての性能を評価した。

Np 化合物の電子状態解析ツールとしての ^{237}Np メスバウアー分光には、ギガオーダーの高強度線源が望ましい。そこで 3GBq までの非密封 ^{241}Am をメスバウアー分光器内で使用する許可申請を文部科学省に提出した。さらに非密封 α 核種である ^{241}Am の体内被曝を避けるために、分光器と冷凍機を改良し、図 3 に示すような線源の着脱時にバッグイ・バッグアウトできるシステムを導入した。専用のビニールバック、ならびに線源にドブラー速度を与える加振機 (トランスデューサ) を上下動する架台システムを設置した。

4. 研究成果

合金化の評価

予備実験として、非放射性 CeO_2 、 Gd_2O_3 酸化物を Pd と 1200°C 固相反応させ、混合比の評価を行った。X線回折の結果を図 5 (a), (b) に示す。状態図は多数報告されていて、Ce の Pd に対する固溶限は 11% であり、 CePd_5 と CePd_3 の金属間化合物が存在する。25%Ce-Pd の混合比では CePd_3 が形成しても矛盾がないが未反応の CeO_2 の回折ピークだけが観測された。しかし、固溶範囲内の 5%Ce-Pd は、Pd のピークだけで、しかも格子は広がっていることから、Ce が Pd に均一に固溶した合金が形成していることがわか

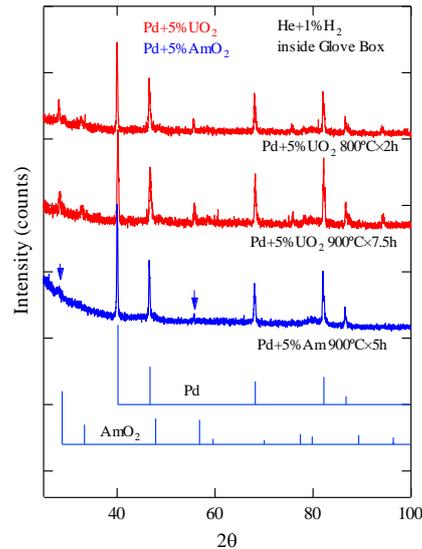


図 4 カップリングリダクション法で合成した U-Pd 系および Am-Pd 系合金の X線回折

る。一方、Gd の場合は Pd に対する固溶限は 7% と低く、 CePd_7 と CePd_3 の金属間化合物が存在する。そのため、5%Gd-Pd では Gd は殆ど Pd に固溶したが、未反応の Gd_2O_3 が検出された。固溶限を超えた 25%Gd-Pd では相は不均一となりブラッグピークは不明瞭となった。

次に U-Pd 系に対してカップリングリダクション法の熱処理温度、熱処理時間の評価を行った。U の Pd への固溶限は 9% であり、近傍には $\text{U}_{0.11}\text{Pd}_{0.89}$ のラインコンパウンドが存在することを考慮して、混合比は 5%U-Pd とした。まず、管理区域実験室 (金研・大洗センター・アクチノイド棟) のグローブボックス外でグラムオーダーの試料を作製して X線回折を行った。800°C については 1 時間と 10 時間の熱処理を行った。800°C、1 時間の熱処理では殆ど反応が進んでおらず、800°C、10 時間の熱処理でも 3 割程度が反応しているに過ぎない。さらに 1000°C、10 時間の熱処理においても UO_2 の半分強が合金化しているだけで、未反応 UO_2 の合金化には熱処理の温度を上げるか反応時間を増やす必要がある。

以上の結果を踏まえて、日本原子力研究開発機構の Pu 研究棟内のグローブボックス内で、mg オーダーの Pd-5%U および Pd-5%Am に対してカップリングリダクション法を行った。ただし、グローブボックス内では、炉は 900°C までが加熱可能であり、運転時間は日中のみに制限されている。そのような条件で固相反応させた Pd-5%U の X線回折パターンを図 4 に示す。ただし、作業中での試料の減量を恐れて混合直後の X線回折測定を行っていないため合金化度は試算

できなかった。ボックス内で作成した試料の強度比 $I_{111}(\text{UO}_2)/I_{111}(\text{Pd})$ ならびに $I_{111}(\text{AmO}_2)/I_{111}(\text{Pd})$ はいずれもボックス外の結果に比べ大きな値となった。これは微量試料の秤量を十分な精度で行えないために 5% よりも多く酸化物を添加した可能性がある。Pd-5%Am においては酸化物のピークがかなりブロードになっていることから、原料の AmO_2 自身がセルフラディエーションにより変質していたと推測される。このような状況で Pd-5%Am の固相反応における熱処理温度と反応時間は不十分なものであったが、作業工程の制限から、専用のアルミ容器に密閉して ^{241}Am 合金線源とした。

分光器の評価

本研究では分光器の整備も進めた。(1) 冷凍機の機械振動の影響を軽減、(2) 線源駆動系全体を電動で上下動可変、(3) 非密封線源の安全な着脱を実現するために、図 3 に示す専用架台を設置した。付加するドップラー速度が大きい ^{237}Np メスbauer分光では ^{57}Fe メスbauer分光ほどの高分解能は必要としないが、装置分解能は線源の分解能よりはるかに高いことが必須である。 ^{237}Np メスbauer分光装置の性能評価として、冷凍機型クライオスタット内に線源($^{57}\text{Co-Rh}$)と吸収体($\alpha\text{-Fe}$)の双方を装填して実験した。図 5 にこの条件で測定した Fe 箔の ^{57}Fe メスbauer吸収スペクトルを示す。クライオスタットの底に線源が達するように加振棒を長尺に変更すると、線幅は 0.45mm/s から 0.73mm/s に広がった。しかし、 ^{241}Am 線源は最も分解能の高い $^{241}\text{Am-Th}$ 合金でも 2.5mm/s に達するため、この冷凍機型分光器内で ^{237}Np メスbauer分光測定が十分可能である。

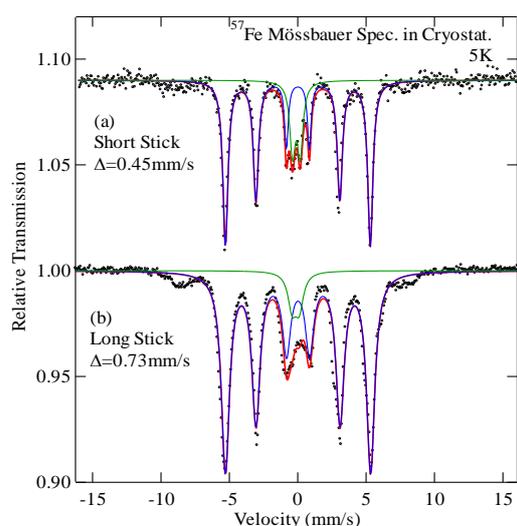


図 5. $\alpha\text{-Fe}$ の ^{57}Fe メスbauer分光 (冷凍機型分光器内で測定)

^{237}Np 発光メスbauer分光測定

数日の測定で高い S/N の発光スペクトルを得るには、GBq オーダーの高強度線源が望ましい。予備実験として行った 37MBq の $^{241}\text{AmO}_2$ に対して Pd との合金化を試みた。ただし吸収体の ^{237}Np の娘核種である ^{233}Pa からの γ 線の方が ^{241}Am よりも高強度になるため、選択的な分光が必要とある。検出効率の高い NaI シンチレータで測定すると両者のスペクトルが重なってしまうので、ここでは半導体検出器を使った。波高分析器を用いて吸収体透過後の 59.54keV の γ 線を選択的に分光可能であった。この条件で測定した ^{237}Np 発光メスbauerスペクトルは図 6 に示すように S/N が悪くピークを判別しにくい、アイソマーシフト -4.2mm/s と -26.7mm/s に半値幅 9.9mm/s と 6.4mm/s の発光ピークが観測された。これらは、 AmO_2 酸化物において α 壊変の後遺効果により生成した Np^{4+} と Np^{5+} の励起準位に対応しているものと考えられる。合金では自由電子のスクリーニングによりアルファ壊変により導入されたイオン状態は直ぐに緩和してしまうと考えられ、合金化が十分に進行していないと推察される。一方、アイソマーシフト -20.6mm/s の位置には半値幅 0.5mm/s のシャープなピークが見られる。これが合金中の ^{241}Am からの発光によるものか、単なるノイズなのか現状では判断が難しい。

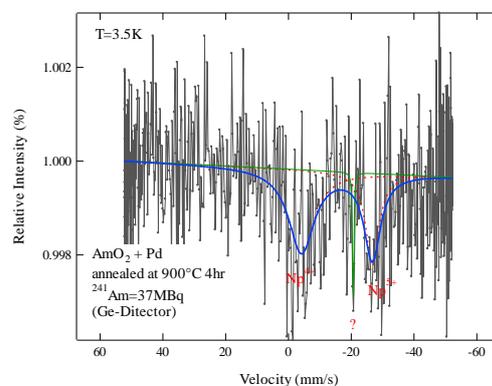


図 6. $(\text{Pu,Am})\text{O}_2$ 酸化物線源に対する ^{237}Np 発光メスbauer分光

AmO_2 の多極子秩序の研究のため、本研究の数年前に JAEA の徳永、逢坂らが $(\text{Pu,Am})\text{O}_2$ 酸化物を東北大・金研のアクチノイド元素実験棟に輸送したので、これを線源とした ^{237}Np 発光メスbauer分光を行った。約 4mg の酸化物の中には ^{241}Pu が β 壊変して生成した ^{241}Am が 110MBq 存在する。やはり線源からの γ 線は吸収体からより強度は弱い、NaI シンチレータで観測可能であった。この領域を選別して測定すると図 7 上段に示す明瞭なダブルレットのメスbauer

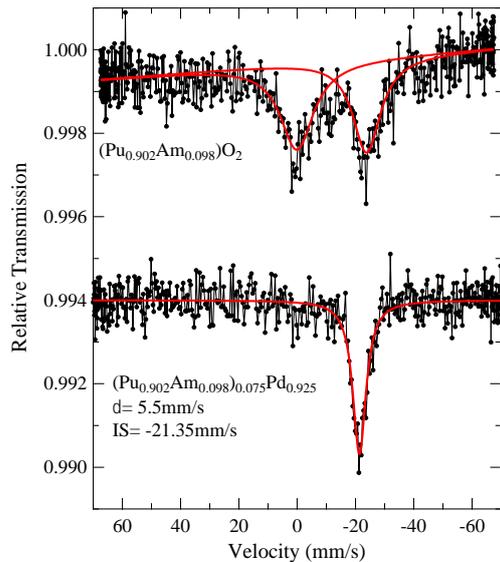


図 7. (Pu,Am)O₂ 酸化物線源に対する ²³⁷Np 発光メスbauer一分光

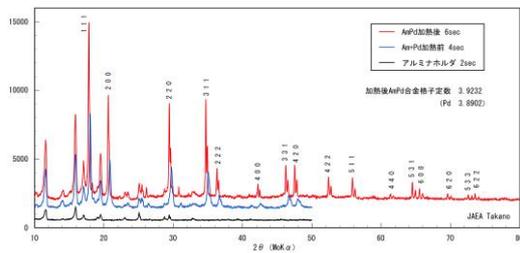
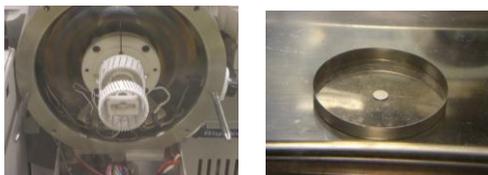


図 8. (Pu,Am)O₂ 酸化物線源に対する ²³⁷Np 発光メスbauer一分光

ペクトルが得られた。酸化物線源特有の 2 本のピークが観測され、固相反応過程における未反応の ²⁴¹AmO₂ からの発光メスbauerスペクトル同様に、Np⁴⁺と Np⁵⁺の励起準位に対応しているものと考えられる。しかし、ピークの位置はそれぞれ -1.1mm/s と -23.8mm/s となっており、混晶の(Pu,Am)O₂と純粋な AmO₂ ではピークの位置が僅かにずれている。この違いは結合状態や欠陥状態を反映しているものと考えられる。

この 110MBq の ²⁴¹Am を含む(Pu,Am)O₂ 酸化物を Pd 粉末と混合して 1000℃ で 10 時間焼成を行った。この Pd-9.25%(Pu,Am)合金線源に対して NpO₂ 吸収体に対する発光メスbauer測定をすると、強度的に一週間の計

測で十分な S/N が得られた。図 7 下段が得られたスペクトルであるが、酸化物でダブルットだったピークはアイソマーシフト 21.35mm/s のシングレットラインとなり、半値幅も最も良いとされている ²⁴¹Am-Th に近いレベルの 5.5mm/s となった。

さらに高強度・高分解能のスペクトルを得るには ²⁴¹Am を GBq 含む Pd-Am 2 元系合金を作る必要がある。そこで日本原子力研究開発機構の NUCEF 施設において、920MBq の ²⁴¹Am を含む Pd-5%Am 合金線源を製造同様のカップリングリダクション法により製造した。図 8 (a)に示す電気炉内蔵の X 線回折装置に Ar-4%H₂ の雰囲気中で 900℃ 5 時間の熱処理を 2 回繰り返した。その結果図 8 (b)に示すペレット状の合金線源が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

(1) H. Chudo, Y. Tokunaga, S. Kambe, H. Sakai, Y. Haga, T.D. Matsuda, Y. Ōnuki, H. Yasuoka, D. Aoki, Y. Homma, R.E. Walstedt

²³⁷Np nuclear relaxation rate in heavy fermion superconductor NpPd₅Al₂
PHYSICAL REVIEW B, 84(9), 094402, (2011).

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.094402

(2) Y. Tokunaga, T. Nishi, S. Kambe, M. Nakada, A. Itoh, Y. Homma, H. Sakai, and H. Chudo

NMR Evidence for the 8.5K Phase Transition in Americium Dioxide.

J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010), 053705-1-4

DOI: 10.1143/JPSJ.79.053705

(3) Y. Tokunaga, M. Osaka, S. Kambe, S. Miwa, H. Sakai, H. Chudo, Y. Homma, and Y. Shiokawa

¹⁷O NMR study in (Pu_{0.91}Am_{0.09})O₂.

J. Nuclear Mater. 396 (2010), 107-111.

DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.10.062

(4) Y. Tokunaga, H. Sakai, H. Chudo, S. Kambe, H. Yasuoka, H.S. Suzuki, R.E. Walstedt, Y. Homma, D. Aoki, and Y. Shiokawa,

La substitution effect and hyperfine-enhanced ¹⁴¹Pr nuclear spin dynamics in PrPb₃: ¹³⁹La NMR study in Pr_{0.97}La_{0.03}Pb₃.

Phys. Rev. B 82 (2010), 104401-1-6.

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.104401

(5) Y. Ōnuki, R. Settai, F. Honda, N.D. Dung, T. Ishikura, T. Takeuchi, T.D. Matsuda, N. Tateiwa, A. Nakamura, E. Yamamoto, Y. Haga, D. Aoki, Y.

Homma, H. Harima, and H. Yamagami,
Heavy fermion state and quantum criticality.
Physica B-Condensed Matter 405 (2010) 2194-2199.
DOI: doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.00

(6) H. Chudo, H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, D. Aoki, Y. Homma, Y. Haga, T.D. Matsuda, Y. Ōnuki, and H. Yasuoka
Anisotropic Spin Fluctuations in Heavy-Fermion Superconductor NpPd₅Al₂.
J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010), 053704-1-4
DOI: 10.1143/JPSJ.79.053704

〔学会発表〕(計 6 件)

(1)2013 年 3 月 20 日

日本物理学会春の総会(広島大学)
本間佳哉, 仲村愛, 広瀬雄介, 辺土正人, 仲間隆,
李徳新, 本多史憲, 大貫惇睦, 青木大
EuX₄(X=Al,Ga)のメスバウアー分光

(2)2012 年 9 月 20 日

日本物理学会秋季大会(横浜国立大学)
本間佳哉, 仲村愛, 広瀬雄介, 大貫惇睦, 青木大
EuGa₄のメスバウアー分光

(3)2012 年 3 月 24 日

日本物理学会春の総会(関西学院大学)
本間佳哉, 池田修悟, 小林寿夫, 那須三郎, 芳賀芳範,
四竈樹男
EuFe₂As₂単結晶の ¹⁵¹Eu メスバウアー分光

(4)2011 年 9 月 28 日

ICAME 2011 (Kobe)
Y.Homma, S.Ikeda, H.Kobayashi, S.Nasu, Y.Haga,
and T.Shikama¹
¹⁵¹Eu MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF EuFe₂As₂
SINGLE CRYSTAL

(5)2011 年 9 月 21 日

日本物理学会秋季大会(富山大学)
本間佳哉, 青木大, 中田正美, 芳賀芳範, 神戸振作,
目時直人, 那須三郎, 中村彰夫, 大貫惇睦
メスバウアー分光による NpFeGa₅の磁気構造解析

(6)2010 年 9 月 25 日

日本物理学会秋季大会(大阪府立大学)
本間佳哉, 四竈樹男, 関根ちひろ, 芳賀芳範, 那須三郎
EuFe₄As₁₂ スクッテルダイト化合物のメスバウアー
分光

6. 研究組織

(1)研究代表者 本間 佳哉

(Homma Yoshiya)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 00260448

(2)研究分担者 芳賀 芳範

(Haga Yoshinori)

独立法人日本原子力研究開発機構・先端
基礎研究センター・研究主幹

研究者番号: 90354901

(3)連携研究者 中田 正美

(Nakada Masami)

独立法人日本原子力研究開発機構・原子
力基礎工学研究部門・研究副主幹

研究者番号: 60370441

(4)連携研究者 逢阪 正彦

(Osaka Masahiko)

独立法人日本原子力研究開発機構・大洗
工学センター・研究主幹

研究者番号: 1042147