

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686137

研究課題名(和文)核磁気共鳴法を用いたMA含有酸化物における自己照射損傷プロセスの微視的研究

研究課題名(英文)NMR study of aging process of self-radiation damage in minor actinide dioxides

研究代表者

徳永 陽(TOKUNAGA, Yo)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：00354902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,700,000円、(間接経費) 5,910,000円

研究成果の概要(和文)：物質内部の状態を微視的に探ることができる核磁気共鳴(NMR)法を用いて、マイナーアクチニド(ネプツニウム、アメリシウム等)を含む酸化物における自己照射損傷プロセスの研究を行った。研究のため新たに $^{243}\text{AmO}_2$ 粉末試料を準備し、酸素核のNMR測定を行った。熱的アニール効果が小さい低温(1.5K)を利用することで、約一ヶ月という短い時間スケールで結晶の局所的な対称性が低下し、電子状態が不均一かつ急激に変化していく様子を観測することができた。また AmO_2 の低温の磁気状態が、Am元素の磁気モーメントがランダムに配列して固まった状態(スピングラス状態)にあることも明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Aging process of self-radiation damage in minor actinide dioxides has been investigated microscopically by means of ^{170}NMR . In $^{243}\text{AmO}_2$, we have observed a rapid change of the NMR line shape over the short time interval of one month. The result demonstrates that the self-radiation damage rapidly increases the numbers of defect at low temperatures, and further, that the electronic ground state of the system is highly sensitive to the disorder. The NMR data have also revealed short-range, spin-glass-like character for the magnetic transition in this system.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学 原子力学

キーワード：マイナーアクチニド酸化物 核磁気共鳴 自己照射損傷 磁気相転移

1. 研究開始当初の背景

マイナーアクチノイド(MA:ネプツニウム、アメリカシウム、キリウム等)を含む化合物では、MA 元素自身の α 崩壊によって引き起こされる結晶中の格子欠陥の蓄積が、格子定数や熱伝導率といった基礎的な物性データそのものを変化させてしまう。この自己照射効果の問題は MA 含有物質を取り扱う上で不可避であり、欠陥の形成と蓄積のプロセスを正しく理解することは、MA 含有燃料を設計する上で極めて重要である。また通常の(軽水炉商業炉の)使用済燃料保管時にも、照射欠陥による燃料膨れの評価はますます工学的に重要になってきている。

自己照射効果による欠陥生成のプロセスの研究は、これまで主に格子膨張とその熱回復のデータを元に研究が行われてきた。しかしより基礎的な理解を得るためには、微視的な観点から欠陥生成のプロセスを調べることが重要であろう。そこで本研究では自己照射効果を研究する新たな測定手法として、物質内の局所的な変化を直接観測できる核磁気共鳴(NMR)法を提案し、実際にその測定を行った。同様の研究はこれまで国内外で行われておらず、また超ウラン化合物のNMRを実施できるのは、世界でも研究代表者の所属するグループのみであった。

本研究はアクチノイド酸化物の基礎物性の理解にも繋がっており、特にアメリカシウム二酸化物(AmO_2)の低温での磁気相転移の起源は固体物理において長年の問題になっていた。この問題の解決には、まず物質本来の物性と、自己照射に起因する物性とを分離して評価する必要があった。 NpO_2 において、従来にはない新しい磁気状態(磁気八極子秩序)が見いだされており、同じ結晶構造を持つ AmO_2 でも低温の電子状態に高い注目が集まっていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、物質内部を微視的に探ることができるNMR法を用いて、MA含有酸化物燃料における自己照射効果に伴う欠陥の形成と蓄積のプロセスを明らかにすることである。欠陥形成プロセスの基礎的な理解は、今後のMA含有燃料の設計と制御に不可欠である。本研究は同時に固体物理における長年の問題である AmO_2 の電子基底状態の解明にも繋がっている。

3. 研究の方法

NMR法は、原子核と電磁波との共鳴現象を利用して物質内部を微視的に探る測定手段である。その原理は、物理学はもちろん、化学、生物学、医学などの分野で広く応用されている。NMR法で得られる情報は多岐にわた

っており、それらを組み合わせることで、微視的な電子状態の詳細な議論が可能となる。NMR共鳴がおこる周波数は観測している核(磁気共鳴現象を起こさせる核)の局所環境(局所電子状態)に依存し、その変化に極めて敏感である。同じ原子核でも、局所環境が異なれば、それらはNMRスペクトル上では異なる周波数を持ち、分離して観測される。例えば蛍石構造を持つアクチノイド酸化物では、本来、酸素サイトは全て等価である。従って今回のように ^{17}O 酸素核のNMRを行った場合、すべての酸素核は単一の共鳴周波数を持ち、一本のスペクトルとして観測される。しかしもし結晶内に欠陥や歪みが生じ、それによって局所環境が変化すれば、酸素サイトは等価ではなくなり、異なる共鳴周波数を持つ。その結果、スペクトルの分裂や線幅の増大が観測される。本研究ではこの自己照射に伴うNMRスペクトルの時間変化を継続的に観測することにより、自己照射による欠陥の形成と蓄積のプロセスを微視的に探った。さらに核磁気緩和時間の測定も行い、欠陥周りの局所状態密度の変化も調べた。

自己照射効果による物性値の変化は、通常2年から10年の時間スケールで進行する。例えば $^{243}\text{AmO}_2$ の格子定数は徐々に増大し、約3年かけて飽和値に達する。このため通常はひとつの試料について長期間の研究が必要となる。本研究では3年間という限られた時間内で効率的に研究を進めるため、熱的なアニール効果の少ない低温環境を積極的に利用した。通常、室温では α 崩壊により生じた欠陥は、その大部分が格子の熱的な励起により短期間に回復する。ところが低温ではこのアニール効果が効かなくなり、回復効果は急激に抑えられると考えられる。すなわち試料の冷却温度を変えることで、欠陥蓄積の早さをコントロールできることになる。このような低温での自己照射効果の研究はそれ自体がまだ少なく、学術的な意義も大きい。同時にNMRの信号強度は原理的に温度に反比例するため、低温実験は実験精度の向上という点でも有利である。

4. 研究成果

(1) NMR測定システムの立ち上げ

本研究のため、まず研究に必要な無冷媒冷凍機付クライオスタッドとNMR測定システムの立ち上げを行った。クライオスタッドは既存のNMR用無冷媒マグネットに組み込める仕様とした。東日本大震災の影響を受けたが、最終的には予定していた期間内で装置を立ち上げる事ができた。NMR測定システムの評価のため酸化銅のCu核のNMR信号の観測を行い、十分な測定感度が得られていることを確認した。

(2) $^{239}\text{PuO}_2$ における自己照射損傷効果の微視的検証

プルトニウム含有試料における自己照射損傷効果の評価のため、合成後、約4年間室温保管された $^{239}\text{PuO}_2$ 試料を用いて ^{17}O 核のNMRスペクトル測定を行った。この実験で同時に新規のNMR測定システム全体の評価も行った。実験の結果、スペクトルの線幅が合成直後のものと比較して約3倍広がり、さらに形状がガウス型からわずかに非対称を持ったローレンツ型へと変化していることが確認された(図1)。さらに磁場依存性から、この線幅の広がりには主にナイトシフトの分布を起源としたものであることがわかった。これらの結果は、 ^{239}Pu の α 崩壊に伴う自己照射損傷が試料内に蓄積され、その結果、酸素サイトの微視的環境の違いが生じたことを示している。本研究により、NMR法が自己照射効果の微視的な評価に関して、十分に有効な測定手法であることが確認できた。

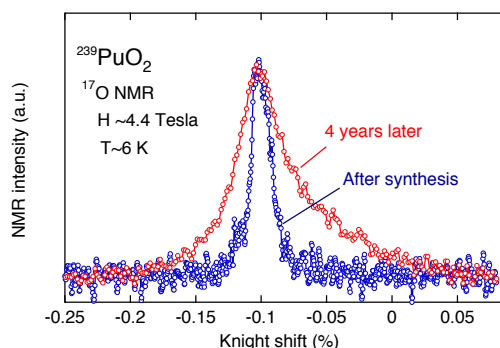


図 1: $^{239}\text{PuO}_2$ 試料で観測された自己照射損傷に伴う ^{17}O 核 NMR スペクトルの時間変化

(3) $^{243}\text{AmO}_2$ における自己照射損傷効果の微視的検証

本研究では新たに ^{17}O 酸素を約90%濃縮した $^{243}\text{AmO}_2$ 粉末試料(約5mg)を準備し、それを密封化して測定を行った。この密封化の作業に10日前後を要した。さらにそれを東北大大洗施設に移送し、ただちにNMR測定を開始した。実験の結果、低温で線幅の狭いスペクトルと大きく広がったスペクトルの2種類が同時に観測された(図2(a))。この結果は、試料内に小さな内部磁場を持つ酸素サイト(A-site)と大きな内部磁場を持つ酸素サイト(B-site)の2つが共存する事を微視的に明らかにしている。

さらに同じ試料を低温状態に約一ヶ月保管しスペクトルがどのように変化するかを調べた(図2(b))。その結果、初期に観測されていたA-siteとB-siteという2つのサイトのうち、A-siteのスペクトルが消失し、それに伴いB-siteのスペクトル強度が増加していることが確認された。すなわち、一ヶ月という予想以上に短い時間スケールで自己損傷が進み、それによって結晶内に微視的な乱れが生じ、同時に試料全体に渡って電子状態も大きく変化していることが確認された。室温では α 崩壊により生じた欠陥は、その大部

分が格子の熱的な励起により短期間に回復するが、低温ではこのアニール効果が効かないため、回復効果が急激に抑えられ、このような短時間で損傷効果が蓄積されたものと考えられる。

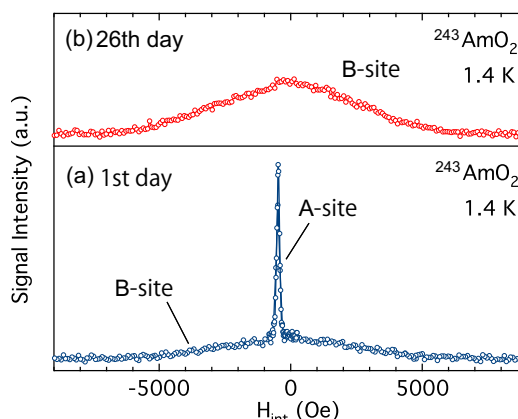


図 2: $^{243}\text{AmO}_2$ 試料で観測された自己照射損傷に伴う ^{17}O 核 NMR スペクトルの時間変化。(a) NMR 実験 1 日目(試料合成から 13 日目) (b) 26 日目に同条件で測定。

(4) AmO_2 の低温での磁気状態の解明

今回観測された B-site のスペクトルは、ほぼ(二等辺)三角形に近い形をしている。そこで AmO_2 の蛍石構造を想定したコンピュータシミュレーションを行い、このスペクトル形状がどのような内部磁場の分布に対応するかを調べた。その結果(図3)、三角形形状のスペクトルが、最も乱雑な内部磁場の分布を仮定した場合に良く再現されることがわかった。すなわち酸素サイトに生じている内部磁場は試料内で均一ではなく、サイトごとにゼロから有限値まで大きな幅を持つことが示された。

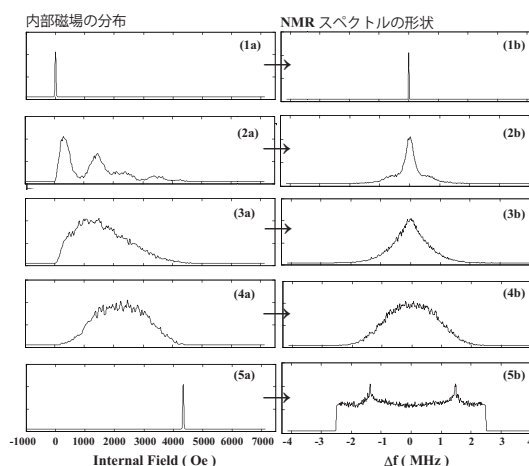


図 3: 種々の内部磁場分布に対応する NMR スペクトル形状のコンピュータシミュレーションの結果。 AmO_2 で観測された三角形のスペクトル(3b)は、最もランダムな内部磁場の分布(3a)を仮定した場合に再現されている。

この NMR スペクトルのシュミレーション結果と、別に測定した核磁気緩和率の測定結果をあわせると、AmO₂ 電子基底状態は、Am の磁気モーメントがランダムに配列し固まった、いわゆるスピングラス状態にある事が示された。この結果は UO₂、NpO₂、PuO₂ の基底状態のいずれとも異なっており、全く違う磁気状態が実現していることが明らかになった。

(5) Np_{0.85}U_{0.15}O₂ における乱れの効果の微視的検証

AmO₂ 試料で観測された 2 つの酸素サイトの起源を理解するために、同じ蛍石型の結晶構造を持つ NpO₂ の Np サイトの一部を U で置換した Np_{0.85}U_{0.15}O₂ を準備し、酸素核 NMR 測定を行った。Np サイトを U で置換することで、人為的に結晶内に乱れを生じさせ、それによる NMR スペクトルの変化を調べ、AmO₂ との比較を行った。その結果、Np_{0.85}U_{0.15}O₂ でも低温において AmO₂ の B-site と非常に良く似た三角形の幅の広いスペクトルが観測されることがわかった。

本来、理想的(乱れない)な蛍石型構造をもつ結晶では、近接するアクチノイドイオンからの内部磁場は、酸素サイトで互いに打ち消し合い、結果的にほぼゼロとなる。これは AmO₂ の A-site や NpO₂ で観測された線幅の狭いスペクトルに対応する。一方、Np_{0.85}U_{0.15}O₂ での NMR の結果は、結晶内に乱れや(欠損、歪み)が生じると、その影響で結晶内での局所対称性がくずれ、結果として大きな内部磁場を持つ酸素サイトが現れることを示している。従って AmO₂ の B-site の起源も、同様に自己損傷効果により生じた結晶内の乱れ(欠損および歪み)を反映したものと推測される。

(6) 本研究成果の意義、波及効果

今回 NMR を用いて欠陥形成プロセスに関わる微視的な情報を得ることができた。特に AmO₂ の研究では、最初に NMR 測定を実施した時点(合成から 13 日後)で、すでに 2 種類の酸素サイトが観測されている。このことは初期(合成後 1-2 週間程度の時間スケール)の自己照射損傷(室温)の影響が予想以上に強く、微視的にはすでに電子状態が大きな影響を受けていることを示唆している。さらに低温では時間の経過とともに B サイトが急激に増加するが、このことは欠陥生成の影響が局所的ではなく、その影響が周囲に広く伝搬し、結晶全体に電子状態の大きな変化を生じさせていることを示している。

本研究で得られた自己照射損傷効果に関する微視的情報は、今後の燃料設計に有用である。また第一原理計算を用いた燃料の物性評価において、絶対零度での電子状態(電子基底状態)は計算の出発点となる。その意味でも今回 AmO₂ の電子基底状態が実験的に明らかになった意義は大きい。

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 4 件)

- ① Y. Tokunaga, T. Nishi, S. Kambe, M. Nakada, Y. Homma, H. Sakai and H. Chudo, NMR Study on AmO₂: Comparison with UO₂ and NpO₂, Journal of Physical Society of Japan, 査読有、Suppl. A 80 (2011) SA110-1-3.
- ② Y. Tokunaga, H. Sakai, S. Kambe, H. Chudo, M. Osaka, S. Miwa, T. Nishi, M. Nakada, A. Itoh and Y. Homma, Solid-State NMR Study on Actinide Dioxides, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有、1444 (2012) 149-158. DOI:10.1557/opl.2012.1001
- ③ Russell E. Walstedt, Yo Tokunaga, Shinsaku Kambe, NMR Studies of Actinide Oxides—a Review, Comptes rendus Physique, 査読有、(2014) in press.
- ④ Yo Tokunaga, Tsyoshi Nishi, Masami Nakada, Akinori Itoh, Hironori Sakai, Shinsaku Kambe, Yoshiya Homma, Fuminori Honda, Dai Aoki, and Russell E. Walstedt, Self-radiation effects and glassy nature of magnetic transition in AmO₂ revealed by ¹⁷O-NMR, Physical Review B, 査読有、(2014) in press.

[学会発表] (計 5 件)

- ① Yo TOKUNAGA, NMR study of various actinide system, International workshop “J-Actinide meeting 2011” (招待講演)、2011 年 9 月、東北大学東京分室(東京)
- ② 徳永陽、NMR による多極子秩序の観測、日本物理学会 2011 年秋季大会(招待講演)、2011 年 9 月、富山大学(富山)
- ③ Yo TOKUNAGA, Solid-State NMR Study on Actinide Dioxides, 2012 MRS Spring Meeting (招待講演)、2012 年 4 月、サンフランシスコ(米国)
- ④ Yo TOKUNAGA, Low temperature electronic properties of actinide dioxides probed by ¹⁷O-NMR, EURACT-NMR Workshop 2013 (招待講演)、2013 年 7 月、カールスルーエ(ドイツ)
- ⑤ 徳永陽、AmO₂ における磁気相転移と自己照射損傷効果の NMR による研究、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月、東海大学(平塚)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徳永 陽 (TOKUNAGA, Yo)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・
原子力科学研究部門

先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：00354902