

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620010

研究課題名(和文) ミュー粒子を用いた新規アプローチによるパラ固体水素のトンネル拡散速度の決定

研究課題名(英文) Determination of hydrogen tunneling diffusion rate in solid hydrogen using muon relaxation method

研究代表者

篠原 厚 (Shinohara, Atsushi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60183050

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体水素中の水素原子の拡散挙動を理解するために、ミュー粒子を利用した $\mu$ SR法に注目した。この実験を実施するに当たり、まずはミュオンと水素の相互作用の素過程を明らかにすることを目的に、ミュー粒子の水素に対する全散乱断面積測定実験を実施した。実験装置のセットアップの構築を行い、加速器のマシントラブルによりビーム実験の機会が非常に限られた状態の中ではあったが、短時間のビーム実験を実施して実験装置の基礎データの取得を行った。また、冷凍機の整備を行い、固体水素中での $\mu$ SR測定のための準備を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aim to determine hydrogen tunneling diffusion rate in solid hydrogen using muon relaxation method. For this purpose, in the first step of this study, we try to investigate the interaction between hydrogen and muon through total cross section measurement. The construction of experimental setup for cross section measurement was completed. This system was consisted of scattering gas cell, beam collimator, vacuum pumps and muon detecting counters. Because of accelerator trouble for J-PARC, the beam time was very limited and only feasibility study for cross section measurement was done. The experimental setup for muon relaxation method for solid hydrogen to determine hydrogen tunneling diffusion was also constructed.

研究分野：放射化学・核化学

キーワード：ミュー粒子 エキゾチック原子 ミュオニウム 散乱断面積 拡散過程 固体水素

## 1. 研究開始当初の背景

極低温中の固体水素中の水素原子は、トンネル効果による引き抜き反応により拡散するという特異なふるまいをする。すなわち  $\langle \text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2 \rangle$  の反応によりトンネル拡散する。水素原子は再結合反応、 $\langle \text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 \rangle$  により消失するが、固体水素の状態（オルト水素、パラ水素の割合）により、拡散速度が異なり結果として再結合反応の速度が大きく変化する。

理論的にはパラ水素の比率が高いほど拡散が速くなり、再結合が起こりやすいとされていたが[T. Miyazaki et al., *J. Phys. Chem. A*, 104, 9403 (2000)]、近年予想に反して高純度パラ水素中で再結合が著しく抑制されることが報告された[T. Kumada et al., *J. Chem. Phys.*, 116, 1109 (2002).]。この解釈として、水素原子の拡散が遅くなっている可能性、再結合の反応速度が低い可能性の二通りの考えができる。しかしながらこの問題には明快な解答が得られていない。その最も大きな問題として、水素原子の拡散速度を直接的に求める方法がないということが挙げられる。

現在までに、高純度パラ固体水素中において水素原子のトンネル拡散速度決定の試みは成功していない。ESR法によるスピン緩和の測定、一酸化窒素を添加した条件でのIR分光法など様々な方法が試みられているが、結論となる明快な結果には至っていない。このことは本研究テーマの水素原子のトンネル拡散速度の決定が、既存の方法論では難しいことを物語っている。

これらの先行研究に対して、本研究ではパラ固体水素中の水素原子の拡散速度を決定するため、ミュオンスピン回転・緩和法 ( $\mu\text{SR}$ ) という新しい観点から研究を進める。 $\mu\text{SR}$ 法はスピン偏極したミュオン粒子 ( $\mu^+$ ) を物質に導入し、微弱な磁場や局所的な磁気的秩序を見る手法である。ミュオン粒子は質量が電子の200倍で正の電荷をもっている。物質中では極低濃度の不純物として、またミュオン粒子は軽い陽子の同位体として見なすことができる。ミュオン粒子はこのような興味深い性質を持っているにもかかわらず、固体水素中の性質を調べるためにミュオン粒子を用いた研究は、これまで行われていない。固体水素を扱った数少ない先行研究では、あくまでミュオン粒子の拡散現象に主眼が置かれており、固体水素の性質は調べられていない[J. H. Brewer et al., *Hyperfine Interact.*, 65, 837 (1990)., W. Higemoto et al., *Phys. Rev. B*, 60, 6484 (1999).]。ミュオン粒子はミュオン粒子自身の拡散速度と、水素原子の拡散速度に依存して、水素原子との相互作用によりスピン緩和するはずである。つまり  $\mu\text{SR}$ 法を用いて、ミュオン粒子の緩和現象を詳細に調べれば、水素原子の拡散速度を決定できると考えた。本研究が完成すれば、初めて水素原子のトンネル拡散速度を決定に成功

した研究となる。

これらの研究を進めるにあたって、ミュオン粒子と物質の相互作用、特に水素との相互作用を知ることが重要である。しかしながら、ミュオンと物質の相互作用の素過程を調べた研究は驚くほど少ない。これまでミュオン粒子の物質との散乱断面積は実験的には調べられておらず、阻止能のデータがわずかに数例取られているのみである[H. Daniel et al., *Physics Letter A* 191, 155 (1994)., F. J. Hartmann et al., *Hyperfine Interaction* 101/102, 623 (1996).]。これら限られた研究から、物質とミュオンの相互作用について非常に興味深い事実がすでにわかっている。カプトン箔に対する阻止能の研究では、100 eV以下の領域で正電荷のミュオン粒子の阻止能が、同一速度の陽子の阻止能よりも2桁近く低いということが報告されている。

固体水素中の化学反応は、生命の起源として有力視されている宇宙空間での化学反応と大きく関係している。特に水素原子の拡散・消失現象は有機分子生成の時間スケールに大きく影響する。本研究の成果により、生命の起源の議論に大きな寄与ができると期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまでの先行研究で用いられてきた、ESR法による不対電子検出という方法に代わる新しいアプローチ、 $\mu\text{SR}$ 法により水素原子の拡散速度を決定することを最終的な目的とする。

この目的を達成するために、まずはミュオン粒子と水素との相互作用の素過程を調べることが目的とし、散乱断面積の測定実験システムの開発と散乱断面積測定実験を行う。

そして高純度パラ水素試料へのミュオン粒子 ( $\mu^+$ ) 照射実験による、 $\mu\text{SR}$ 法による拡散速度の決定を行う。

## 3. 研究の方法

現在、ミュオン粒子の利用ができる施設として、国内の茨城県 J-PARC (大強度陽子加速器施設) があり、本研究ではそこでの実験を想定して実験計画を立てた。

ミュオン粒子の散乱断面積を測定する実験では、電子や陽電子の全散乱断面積測定と同様の実験セットアップを整備して行う[K. Floeder et al., *Journal of Physics B* 18, 3347-3359 (1985).]。具体的には、長さ100 mmのガスセルに、試料をリークバルブにより導入し、ガスセル下流に設置した検出器でのガスの存在の有無によるミュオンのカウント数の変化から、散乱断面積を決定する。散乱断面積の測定対象としては、水素分子となるが、まずは希ガス原子を用いたテスト実験を実施する。

固体水素中の拡散速度決定の研究には、ミ

ミュオンスピン回転・緩和法 ( $\mu$ SR) を用いる。 $\mu$ SR法とは、物質中に加速器で生成したスピン偏極したミュオン粒子 ( $\mu^+$ ) を打ち込み、ミュオン粒子のスピン回転周波数やスピン緩和から、ミュオン粒子位置における磁場の大きさや揺らぎを測定する手法である。具体的な手法としては、ミュオン粒子が平均寿命  $2.2 \mu\text{s}$  で崩壊する際に、陽電子をスピンの方向に放出しやすいという性質があるため、陽電子の放出方向の非対称パラメーターの時間変化を調べることで、スピンの回転周波数や緩和時間を直接的に調べることができる。また  $\mu$ SR法の大きな特徴として、ミュオン粒子は生成時にスピン偏極したものを入射しているので、外部磁場が必要ない条件で測定が可能である。またスピンの方向に対して、縦もしくは横方向から磁場をかけることも可能である。特に本研究のようにミュオン粒子のスピンが拡散により動的に変化する場合、これに打ち勝つ強い縦磁場をかけることで動的な磁場による緩和が起こっているかの判定が可能となる。このように物質中の拡散による微小な状態変化を検出するに当たり、本研究で採用する  $\mu$ SR法は最適である。

測定対象は、高純度パラ固体水素に少量のオルト重水素を混合したサンプル (p-H<sub>2</sub> + o-D<sub>2</sub>) および高純度パラ固体水素のみのサンプル (pure p-H<sub>2</sub>) の2種類である。

パラ水素は磁性を持たず、オルト重水素は磁性を持つ。ミュオン粒子のスピンはパラ水素中の拡散ではスピン緩和しないが、オルト重水素が含まれている場合、オルト水素の持つ磁場に出会いスピン緩和が起こる。パラ水素中でオルト重水素は動かないため、トラップされるまでの時間はミュオン粒子の固体水素中での拡散速度によって決まるはずで、ミュオン粒子の緩和時間からミュオン粒子の緩和時間が決定できる。

次に pure p-H<sub>2</sub> について  $\mu$ SR を測定し、同様にしてミュオン粒子のスピン緩和の時間変化を観測する。ミュオン粒子は水素原子が作る欠陥にトラップされスピン緩和する。トラップされるまでの時間は水素原子の拡散とミュオン粒子の拡散の両方の寄与があるが、先に求めたミュオン粒子の固体水素中での拡散速度を決定しているので、その寄与を除くことにより水素原子の拡散速度を求めることができる。

#### 4. 研究成果

本研究期間では、H27年度中はJ-PARCが施設のトラブルで実験の実施ができず、またH26年度に関しても非常に限られたマシンタイムの状況で、十分なビーム利用の実験ができなかった。

ミュオンと物質の相互作用を調べる、断面積測定の実験について優先して実験を遂行し、図1に示すような断面積測定のための実験セットアップを構築した。

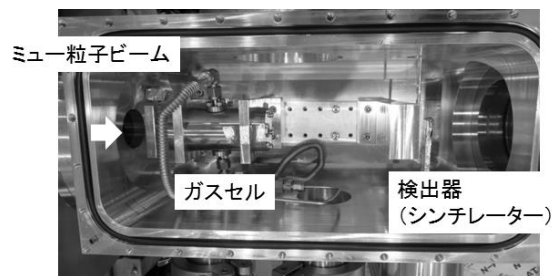


図1：本研究課題で構築した実験セットアップ

この実験セットアップのもと、ガスセルを真空の条件、およびアルゴン  $1.7 \text{ Pa}$  を充填した条件で、ミュオン粒子照射実験を行った。ミュオン粒子の入射エネルギーは  $1.5 \text{ MeV}$  を選定し、照射時間はそれぞれ5時間ずつである。

この照射実験の結果、測定時間が限られていたために散乱断面積の導出はできなかったが、装置の妥当性や、水素分子散乱実験に向けた各種の基礎データを得ることができた。

固体水素中の水素の拡散速度を求めるための、 $\mu$ SR実験については、先に述べたように加速器施設のトラブルにより、マシンタイムの実施を行うことができなかった。しかしながら冷凍機の整備と、それに付随した固体水素  $\mu$ SR実験に向けた実験セットアップの整備を行うことができた。

#### 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 7件)

① K. Ninomiya, M. Inagaki, M. K. Kubo, T. Nagatomo, W. Higemoto, N. Kawamura, P. Strasser, K. Shimomura, Y. Miyake, S. Sakamoto, A. Shinohara, T. Saito

"Negative muon induced elemental analysis by muonic X-ray and prompt gamma-ray measurements"

J. Radioanal. Nucl. Chem., in press

10.1007/s10967-016-4772-y (査読有)

② G. Yoshida, K. Ninomiya, M. Inagaki, W. Higemoto, N. Kawamura, K. Shimomura, Y. Miyake, T. Miura, K. M. Kubo, A. Shinohara

"Chemical Environmental Effects on Muon Transfer Process in Low Pressure Mixture Gases; H<sub>2</sub> + CO and H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>"

Radioisotopes 65 113-118 (2016)

10.3769/radioisotopes.65.113 (査読有)

③ K. Ninomiya, M. K. Kubo, T. Nagatomo, W. Higemoto, T. U. Ito, N. Kawamura, P. Strasser, K. Shimomura, Y. Miyake, T. Suzuki, Y. Kobayashi,

S. Sakamoto, A. Shinohara, T. Saito  
"Nondestructive Elemental Depth-Profiling  
Analysis by Muonic X-ray Measurement"  
Anal. Chem., 87 (2015) 4597-4600  
10.1021/acs.analchem.5b01169 (査読有)

④ M. Inagaki, K. Ninomiya, K. Fujihara, G. Yoshida, Y. Kasamatsu, M. K. Kubo, W. Higemoto, N. Kawamura, T. Nagatomo, Y. Miyake, T. Miura, A. Shinohara  
"Muonic Atom Formation by Muon Transfer Process in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> or C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> and CCl<sub>4</sub> Mixtures"  
JPS Conf. Proc., 8(2015)033004  
10.7566/JSPCP.8.033004 (査読有)

⑤ G. Yoshida, K. Ninomiya, T. U. Ito, W. Higemoto, T. Nagatomo, P. Strasser, N. Kawamura, K. Shimomura, Y. Miyake, T. Miura, K. M. Kubo, A. Shinohara  
"Muon capture probability of carbon and oxygen for CO, CO<sub>2</sub>, and COS under low-pressure gas conditions"  
J. Radioanal. Nucl. Chem. 303 (2015) 1277-1281  
(査読有)

[学会発表] (計 16 件)

① K. Ninomiya; M. K. Kubo; T. Nagatomo; W. Higemoto; N. Kawamura; P. Strasser; K. Shimomura; Y. Miyake; S. Sakamoto; A. Shinohara; T. Saito  
"Non-destructive and three-dimensional bulk analysis using high energy muonic X-rays for archeological artifacts"  
2015 International Chemical Congress of the Pacific Basin Societies (PacifiChem 2015)  
Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015

② K. Ninomiya, M. Inagaki, M. K. Kubo, T. Nagatomo, W. Higemoto, N. Kawamura, P. Strasser, K. Shimomura, Y. Miyake, S. Sakamoto, A. Shinohara, T. Saito  
"Negative muon induced elemental analysis by muonic X-ray and prompt gamma-ray measurements"  
14th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis  
Delft, The Netherlands, August 23-28, 2015

③ 稲垣誠, 二宮和彦, 吉田剛, 佐藤朗, 川島祥孝, 松本侑樹, 河野靖典, 中沢遊, 高久圭二, 下村浩一郎, 髭本亘, 篠原厚  
"RCNP-MuSIC ミュオン源を用いたミュオン特性 X 線測定"  
2015 日本放射化学会年会・第 59 回 放射化学討論会、仙台、2015/9/25-2015/9/27

④ 稲垣 誠, 吉田 剛, 二宮 和彦, 篠原 厚  
"ミュオン散乱の全断面積測定に向けた装置開発"

原子衝突学会第 40 回年会、八王子、2015 年 9 月 28-30

⑤ G. Yoshida, K. Ninomiya, M. Inagaki, W. Higemoto, T. U. Ito, N. Kawamura, K. Shimomura, Y. Miyake, T. Miura, K. M. Kubo and A. Shinohara  
"Muonic atom formation processes for carbon containing molecules"  
The XXIX International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC 2015)、2015 年 7 月 22-28 Toledo Spain

⑥ 稲垣誠、吉田剛、二宮和彦、久保謙哉、髭本亘、河村成肇、三宅康博、三浦太一、篠原厚  
"気体ベンゼンおよびシクロヘキサンに対するミュオン水素原子からのミュオン転移過程"  
第 58 回放射化学討論会、2014 年 09 月 12 日、名古屋

⑦ M. Inagaki, K. Fujihara, G. Yoshida, K. Ninomiya, Y. Kasamatsu, M. K. Kubo, W. Higemoto, N. Kawamura, T. Nagatomo, Y. Miyake, T. Miura, A. Shinohara  
"Muonic atom formation by muon transfer process in benzene and cyclohexane"  
11th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP11)、2014/10/08、仙台

⑧ G. Yoshida, K. Ninomiya, M. Inagaki, T. U. Ito, W. Higemoto, T. Nagatomo, P. Strasser, N. Kawamura, K. Shimomura, Y. Miyake, T. Miura, M. K. Kubo, and A. Shinohara  
"Initial quantum states of captured muon for CO, CO<sub>2</sub> and COS molecules"  
11th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP11)、2014 年 10 月 8 日、仙台

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

篠原 厚 (SHINOHARA Atsushi)  
大阪大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：60183050

### (2) 研究分担者

二宮 和彦 (NINOMIYA Kazuhiko)  
大阪大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号：90512905