水に打ち込まれた短寿命核¹²NのNMR NMR Detection of Short-Lived β-Emitter¹²N Implanted in Water

版大院理¹、東京理科大²、新潟大 RI セ³、新潟大理⁴、筑波大理⁵、理研⁶、 放医研⁷、高知工科大⁸ 三原基嗣¹、島谷二郎¹、松多健策¹、福田光順¹、矢口雅貴¹、岩元昂大¹、若林 優¹、 大野淳一1、上庄康斗1、森田祐介1、神戸崚輔1、田中聖臣1、篠崎真一1、山岡慎太郎1、 渡邊浩太¹、岩切秀一¹、柳原陸斗¹、田中悠太郎¹、杜 航¹、南園忠則¹、西村太樹²、 泉川卓司³、大坪 隆⁴、鈴木伸司⁷、長島正幸⁴、酒井 拓⁴、阿部康介⁴、中村佳裕⁴、 室岡大樹 4、小沢 顕 5、長江大輔 5、石橋陽子 5、阿部康志 5、丹羽崇博 5、長友 傑 6、 北川敦志 7、佐藤眞二 7、取越正巳 7、百田佐多生 8 M. Mihara¹, J. Shimaya¹, K. Matsuta¹, M. Fukuda¹, M. Yaguchi¹, K. Iwamoto¹, M. Wakabayashi¹, J. Ohno¹, K. Kamisho¹, Y. Morita¹, R. Kanbe¹, M. Tanaka¹, S. Shinozaki¹, S. Yamaoka¹, K. Watanabe¹, S. Iwakiri¹, R. Yanagihara¹, Y. Tanaka¹, H. Du¹, T. Minamisono¹, D. Nishimura², T. Izumikawa³, T. Ohtsubo⁴, S. Suzuki⁷, M. Nagashima⁴, T. Sakai⁴, K. Abe⁴, Y. Nakamura⁴, D. Murooka⁴, A. Ozawa⁵, D. Nagae⁵, Y.Ishibaashi⁵, K. Abe⁵, T. Niwa⁵, T. Nagatomo⁶, A. Kitagawa⁷, S. Sato⁷, M. Torikoshi⁷, and S.Momota⁸ ¹Department of Physics, Osaka University ²Department of Physics, Tokyo University of Science ³Radioisotope Center, Niigata University ⁴Department of Physics, Niigata University ⁵Department of Physics University of Tsukuba ⁶RIKEN Nishina Center ⁷National Institute of Radiological Science ⁸Kochi University of Technology

1. はじめに

液体や高い蒸気圧をもつ試料中での短寿命核の超微細相互作用(HFI)が望まれて久しい.特に窒素原 子ビームは、試料中でのHFIから、物性研究、生体反応研究に有用であると思われる.それに答えるべく、 既に第一段階として三原達が高エネルギー、~60 MeV/u、の¹²N($I=1, T_{1/2}=11$ ms)を荷電交換逆反応で高い 収率で生成に成功しており、しかもP~10%以上という巨大な核スピン偏極を創ることに成功している[1].次 の段階として今回は液体中への窒素ビーム植え込み過程を見るべく、この¹²Nビームを水に植え込んだ.即

ち、この高ェネルギーの¹²N ビームは空気中に引き出す事が出来て、しかも空気中におかれた試料に自由に植え込む事が出来る.

また、ひとたび水中への植え込みが可能となり、これの偏極を 保持出来ると、核研究分野での核偏極現象を研究するという応 用の期待も高い.

2. 実験装置と測定

実験は放射線医学総合研究所 (NIRS) の HIMAC 重/オン加速器 で得られる¹²C ビーム(70 MeV/u)と、Fig. 1.に示す Fragment Separator (SB2) [2] を利用して行われた. 重/オン荷電交換衝突反応、 $p(^{12}C,^{12}N)n$ を利用し、陽子標的はポリエチレン(CH₂)_nを用いた. 入射 ¹²C 方向 からの出射 ¹²N の角度は $\theta = 1^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ である. これは標的直前におか れた磁気 swinger で容易に逆転 ($\theta = -1^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ へ)することが出来 る. 選択された核は運動量分析の後、エネルギー減衰器を通し再度運動 量分析を行い、純粋な ¹²N ビームを得る. ¹²N の ¹²C ビームに対する相対



Fig. 1. Fragment separator and β -NMR equipment at SB2. A set of swinger magnets was installed just before the target to determine the ejection angle.

的運動量は 97.5%~99.5% を選択して、今回は P = 8%、を得た. これは 植え込み試料として良く知られている Pt を用いて確認した. このことは、 Separator の記述の後に再度示す. 次に、¹²N を所定の水中に留めるため に、エネルキ^{*}ーを楔形エネルキ^{*}ー減衰器を通過させて調製した. その後、 Defining collimator でビームを絞った. 実効的には Fig. 2. に示すようにウェ ッシ^{*}厚 150 mg/cm²の時に、水 75 mg/cm²の深が必要であった.

このために、ボリエチレンシート(0.125 mm 厚)の袋 2×20×40 mm³に水を封 入した.この場合、入射 ¹²C は 2×10⁹ pps (但し、1 spill は 3.3 s 間、ビーム 時間は 35 ms)で、Catcher に植え込まれた ¹²N は 10³ pps 有り、 β 線の 計数率は、磁場方向上下に置かれた2対のカウンターテレスコープでの合計が ~100 counts/spill と十分大きい、Fig.1. に示したように、ビームの植え込み



Fig. 2. Wedge degrader. The overlap of wedges along the beam path determine the thickness.

過程と、NMR 実行のために強保持磁場 $B \sim 1 T$ を期待されるスピン偏極方向(入射 ¹²C ビームと選択 ¹²N ビームに垂直方向)に掛けてある. ここで、 β 線であるが、¹²N は ¹²N→¹²C + β ⁺ 遷移で β 崩壊して、平均エネルギー $E_{\beta} = 8$ MeV と高く、プラスチック 4 cm を貫通する能力がある. 即ち、Catcher と検出器などの厚さを選ぶときに十分な余裕がある.

さて、Fig.1. で、SB2 の入射位置に標的が配置され、ここでは Fig.1.に示さなかったが、入射ビーム方向を 決める Swinger 磁石(1対の磁石)が配置されている. これにより Separator を幾何学的に固定して、出射角 度を決められる. 即ち、¹²C 入射方向に対して ¹²N ビーム出射角度 θ を容易に設定出来る. 即ち、幾何学対 称から、大きさの等しい正と負の偏極 P_{\uparrow} 、 P_{\downarrow} が Swinger 設定で容易に替えられる.

さらに、スピン偏極 *P* 方向から角度 α 方向へ出る β 線の確率は、 $W(\alpha) = 1 + AP\cos\alpha$ である. ここで、*A* は β 崩壊非対称計数であり、¹²N の場合、A = +1 と極大である. 感度が最高に高い. 偏極方向上下に置 かれた検出器($\alpha = 0 \ge \pi$ 方向)での一定時間内の β 線計数の比は $r(\uparrow) = N(0,P_{\uparrow})/N(0,P_{\uparrow}) \Rightarrow G(1 + 2P_{\uparrow})$ となる. 但し偏極が $|P_{\uparrow}| = 1$ と小さいとして近似した、また *G* は検出器の幾何学的非対称度を示す. こ の様に NMR 検出無しで、即ち Swinger で $\theta = \pm (1^{\circ} \pm 0.5^{\circ})$ を選んで、比を取ることで、 $\Delta = r(P_{\uparrow})/r(P_{\downarrow}) - 1 \Rightarrow 4P$ が容易に測定出来る. これは今回の条件では、40% もの巨大な効果である、但しここでは $P = P_{\uparrow}$ = $-P_{\downarrow}$ とした. Δ の時間変化 (Fig. 3) から偏極の緩和時間が決定出来る. Fig. 3 中青丸白抜きは Catcher 中 に植え込まれた ¹²N 数のプロットで、黒丸白抜きは β 線計数を示す。黒丸が偏極 *AP* の時間変化を表す.

赤実線が 25 ms から後の *AP* に Best fit した緩和の 時間依存性である. この結果 $T_1 = (19 \pm 6)$ ms と比較 的長いスピン格子緩和時間が得られた. この場合水は 純水(比抵抗 $\rho > 10^7 \Omega$ cm)、室温 (*T*~295 K)、外部 保持磁場 *B* = 1T であった. ¹²N 植え込み過程(ビーム 時間)での、¹²N と水との動的な相互作用が、減偏極に 効いていない、即ち静かな植え込みである、ことに注 目したい. この偏極の時間変化から、 T_1 が得られて、 植え込み直後の H₂O 中保持された偏極(停留=植え 込み直後)が *P*= 4.5% と分かった. これを、¹²N の植え 込み試料として良く性質の分かった、Pt を用いて調べ た保持偏極と比較して、核反応で生成された偏極の 60%が水で保持出来たことになる. 物理化学的には、 この残りの 40%の行方が研究の対象である.



Fig. 3. Time dependence of ¹²N polarization *AP* (solid circle). The rates of ¹²N implanted in the catcher (blue open circle) and β rays (black open circle) are also shown.

β-NMR の検出

HIMAC のビーム spill は 3.3 s であり、ビーム時間は 35 ms に選んだ. ビーム・ β 線計数サイクル (= 1 spill) の 2 回に1回、NMR 用に、rf を印 可した. 即ち、Fig. 4 に示す時間(即ちビーム時間に加えて、ビーム終了 後 10ms の間)に rf を印加した. NMR の rf には、まず Chemical shift や他の原因による NMR 線幅の拡がりを考慮して、 FM(frequency modulation) ±20 kHz を掛けてこの間の NMR 効果の 積分を行った. この結果を FM ±5 kHz の結果と共に Fig. 5 に示し た. 実験条件は印加磁場 B=1T、試料温度 T=295 K、高周波磁場



Fig. 5. β -NMR spectra of ¹²N in H₂O. The conditions of the runs were, B = 1 T, $T(H_2O) = 295$ K, B_1 of rf = 0.3×10^{-4} T. FM widths of rf for black and red full circles were ±20 kHz, and ±5 kHz, respectively.

 $B_1 = 0.3 \times 10^{-4} \text{ T}$ 、rf の FM 幅を、黒丸の場



Fig. 4 . Time-sequence program for β -NMR. An rf was applied once in every 2 spills during 1 beam time plus 10 ms after the beam end.



Fig. 6. β -NMR spectra of ¹²N in H₂O (red full circle) and Pt (blue open circle). The conditions of the runs were, B = 1 T, $T(H_2O, Pt) = 295$ K, B_1 of rf = 0.15 × 10⁻⁴ T. FM widths of rfs for both were 0 kHz, respectively.

合が ±20 kHz、赤丸の場合が ±5 kHz のように、Fig.5 に幅として示してある. 測定誤差の範囲で、NMR シ グナルの大きさは FM 幅に依存しない. 線幅は期待通りに狭かった. rf の中心値 v_0 = 3484 kHz の近傍 ±25 kHz の範囲で精密測定を行った. この場合 FM 幅 = 0 kHz である. Fig. 6 に rf に FM を掛けないときの精 密測定を示す. 赤丸で示したデータが H₂O 中 ¹²N の NMR であり、青丸は、磁場測定のために行った Pt 中 ¹²N の NMR を示す. 実験条件は、印加磁場 B = 1 T、資料温度 T = 295 K、高周波磁場 B₁ = 0.15 × 10⁴ T、rf の FM 幅 = 0 kHz. 赤丸が ¹²N の H₂O 中の NMR,青丸が ¹²N の Pt 中の NMR を示す. H₂O 中 ¹²N の NMR が狭い線幅、 δ (半値幅) = 2.5 kHz、で観測された. rf 強度を考慮すると、Swinger 逆転法で得 られた H₂O 中に保持された偏極全量が NMR で観測出来た事になり、単一の NMR スペクトルである. 余談 であるが、Pt 試料は高温による焼鈍を行ったのであるが、充分ではなかった事が、やや広い裾の拡がりか ら分かった. スペクトルの分析から中心周波数と線幅が次のように得られた.

v_0 (¹² N in H ₂ O)	$= (3483.4 \pm 0.5) \text{ kHz}$	δ(半値幅) = (2 ± 1) kHz
$v_0 ({}^{12}N \text{ in Pt})$	$= (3484.0 \pm 0.4) \text{ kHz}$	δ(半値幅) = (1.6 ± 0.4) kHz

Chemical Shifts

同一磁場中に置かれた、H₂O 中と Pt 中の ¹²N の NMR を検出出来た(Fig. 6)ので $v_0(^{12}$ N in H₂O)と $v_0(^{12}$ N in Pt) の周波数差から二つの試料中の Chemical Shifts σ 、但し $B_{int} = B_{ext}(1 - \sigma)$ で定義される、の差 が判明した. ここで、Pt 中の Chemical Shift は Matsuta たちに依って、 $\sigma = -(580 \pm 21)$ ppm [3]と測定され

ている. これを参照して、現在の結果と併せて σ (¹²N in H₂O) = -(410 ± 180)ppm という結果を得る. 参考のために、この結果を他の化合物中の Chemical Shifts と比較して、Fig. 7 に表示した.

全体の Chemical Shift 値の物理化学的な評価 は、別稿で考察することにする.

3. あとがき

荷電交換 *p*(¹²C,¹²N)*n* 反応で ¹²N を生成し、し かもスピン偏極が(*P*~10%)もある ¹²N を破砕片セパ レータ装置から空気中に引き出す事が出来た.ま た、これを磁場中の NMR 装置(空気中)の中で、 空気中に置かれた水 Catcher 中に植え込み留め







る事に成功した.また、このうち偏極(反応で生成した時点での偏極)の 60%をほぼ完全に保持して NMR に使えた.このことは、下記に示す NMR の結果と合わせて、液体や、蒸気圧の高い生体等を生きたまま 研究試料として研究出来ることが明らかになった.最近、CERN の ISOLDE において同様の目的で開発 が行われ、短寿命核³¹Mg の低エネルギービームを用いてイオン液体中の β-NMR 検出に成功した [4]. 一方本研究は、高エネルギー偏極ビームを利用することで、より簡単かつ確実に液体試料中の β-NMR を 実現できることを証明し、新しい場、研究方法を作ったと言って良い.

水中で、水分子同士の衝突の頻度が 10^{12} Hz と期待されているので、¹²N の最終位置、それが、自由で あれ、分子に捕まっておれ、減偏極に関わる相互作用は相殺し会って効かないだろうし、NMR の線幅も 狭い状態で観測出来るだろうという見込みは、充分に正確であった. そして、スピン格子緩和時間が $T_1 \sim 19$ ms と長いことも、実用のために特記される. 但し生成偏極の 40%が失われていることが、出射角度逆転 (Swinger を利用して)の方法で、わかった. どのような時間で減偏極しているかという事も含めて、その理由 の、これからの追求が望まれる.

偏極を保持した¹²N は全て Diamagnetic な環境におり、NMR 線幅数 kHz で検出されている. これは、どのような植え込み位置、置換位置を仮定したとしても水中では強い電場勾配と超微細磁場があり得るので、これを相殺する運動先鋭化(平均化)が起こっていたことを意味するのだろう. 偏極を保持出来なかった、残りの、40%の¹²N についての機構解明が期待される. 水分子衝突平均時間より早い偏極の破壊の機構があると思われる. 水の中で、Free の¹²N[±] イオンであるのか、¹²N が O⁺の振りをしているのか、又は、何れかの形の N を含む分子のイオン状態になっているのか、これからの研究が待たれる. これから先の展望を開くために、緩和時間、NMR 線幅、などの測定を、磁場強度や、試料温度、rf 強度の関数で測定する予定である. 植え込み直後の減偏極の機構の解明も併せて進めてゆきたい.

References:

- [1] Mihara et al., Hyperfine Interactions 220 (2013) 83.
- [2] M. Kanazawa, et al., Nucl. Phys. A746, (2004) 393c.
- [3] Matsuta et al., Hyperfine Interactions 120-121 (1999) 719.
- [4] A. Gottberg et al., ChemPhysChem. 15 (2014) 3929.