

特別講演等

1. 量子ビームによるナノスケール現象の探索：とくに電子的スパッタリングについて

二次イオン放出はイオン固体相互作用のうちでもっとも興味深くまた応用性に富んだ現象のひとつである。これまでのところ電子的衝突に比べ核的衝突が重要である低エネルギー領域でのイオンビーム誘起二次イオン放出については理解が進み、また、その応用も分析からデバイス製造まで幅広くなされている。放出機構については、たとえば、金属や半導体からの二次イオン放出は Electron Tunneling 模型で、イオン性結合あるいは部分イオン性結合の固体からの二次イオン放出は、その高収率を説明するために提唱された Bond-Breaking 模型で説明がつく。ところが入射エネルギーを上げるにつれ、上に述べた模型では説明できない現象が生じてくる。その例として、たとえば電子親和力の高い元素が正イオンとして観測され、その収率も著しく高い。また、多価の金属正イオンの収率も上昇する。これらはいわゆる Kinetic 模型で説明される。運動エネルギーの高い衝突がターゲット原子間 (TT) で起こり、内殻空孔が形成され、この空孔がスパッター原子の電離を引き起こす。対称な TT 衝突では衝突粒子同士のエネルギー準位が似かよっているため、電子昇位過程を経て内殻電子が容易に励起する。これらの模型では、スパッター粒子の電離機構は全て核的衝突によるカスケード過程に基本がある。

ところがさらに、金属酸化物から放出される O^+ 二次イオンの収率など核的エネルギー付与と相関のないデータも出てきた。つまり、これまでは多価二次イオンの収率についての実験の多くは重イオンにとって核的衝突過程が電子的衝突過程に比べ支配的な数 100 keV 程度以下のエネルギー領域で系統的になされてきたといえる。加えて、巨大有機分子や凝縮性気体では、電子的衝突過程が核的衝突過程に比べ支配的となる MeV エネルギーイオン照射により非常に大きな分子やクラスターの放出が観測され、しかもその収率は電子的阻止能の 2 乗あるいは 3 乗のべき関数で表される。熱スパイク模型、クーロン爆発模型、イオントラック模型や圧力パルス模型などが提唱され、とくに高速重イオンで誘起される巨大有機分子の脱着は分子動力学計算に基づいた圧力パルス模型でよく説明がつく。

以上のように電子的衝突過程が支配するエネルギーの高い領域でのスパッタリング、つまり電子的スパッタリングは他にレーザ、電子あるいは多価イオンでも研究がなされている。おもに凝縮気体や巨大有機分子について研究されていて、結合力の強い化合物についてはアルカリハライドや SiO_2 を除いて研究例が少ない。

そこで、結合の強い化合物について原子状およびクラスター状の二次イオンの放出における電子的衝突の役割を明らかにする目的で、重イオンにおいても電子的阻止能 S_e が核的阻止

能 S_0 を上回る1から5 MeV のエネルギー領域での原子およびクラスターイオンの収率および放出エネルギー分布の測定を行った。このエネルギー領域では核的阻止能が電子的阻止能に比べ非常に小さいことから、多価イオンやクラスターイオン放出における電子的衝突過程が果たす役割が調べられる。入射イオンはSi、ターゲットはAl、Si、III-V族化合物半導体、 Al_2O_3 および SiO_2 である。放出する単原子多価イオンならびにクラスターイオンを飛行時間分析法により測定し、質量分布ならびに二次イオンの放出エネルギー分布を求めた。放出エネルギー分布の精度は0.1eVである。

AlおよびSiの伝導性ターゲットの場合、クラスターの放出は観測されないのに対し、 SiO_2 および Al_2O_3 の不導体ターゲットの場合は質量/電荷比が800u/e程度までのクラスターが観測され、それぞれ $SiO(SiO_2)_x^+$ 、 $Si(SiO_2)_x^+$ と $(SiO_2)_x^+$ および $Al_2O_2(Al_2O_3)_x^+$ 、 $Al_2O(Al_2O_3)_x^+$ と $(Al_2O_3)_x^+$ に組分けされる。また、 SiO_2 ターゲットの場合、クラスター収率のサイズ依存性はべき関数で表されるのに対し、 Al_2O_3 ターゲットでは指数関数依存である。さらに、 SiO_2 ターゲットではクラスターの収率は電子的阻止能のべき関数で示され、指数はクラスターのサイズに依存し、サイズが大きくなるにつれ、指数は大きくなることが判明した。 SiO_2 ターゲットから放出されるクラスター二次イオンの放出エネルギーはクラスターサイズによらずほぼ一定値をとるのに対し、 Al_2O_3 ターゲットではサイズとともに増大する傾向が見られた。このようにクラスターイオン生成はターゲットの物性に依存し、 SiO_2 ではイオントラック模型が適用できるのに対し、 Al_2O_3 では、イオン照射により大量の Al_2O_3 分子が脱着したのち、ターゲット表面極近傍の真空領域で、正電荷イオンを中心に凝集が生じクラスターが生成するものと考えられる。電子的スパッタリングでは個々の原子移動に結びつく運動量移行は非常に小さいこと、またイオン飛跡周辺部の比較的エネルギー付与が小さく、結合電子が部分的に抜け、結合のはずれたnmスケールの領域が集団として放出するため、 SiO_2 クラスターのように固体表面から放出した後もクラスターとして凝集した状態を保つものと考えられる。

伝導体や半導体から放出される原子状イオンの放出エネルギー分布は、非常に幅が広く、しかも非対称で、エネルギーの高い側は指数関数的に減少するテイルをひいている。これは不導体からの一価の原子状あるいはクラスター状イオンでみられるエネルギーの低い幅の狭い分布とはおおいに異なる。原子状イオンについては、ターゲットの伝導性にかかわらず、その最確エネルギーおよび平均エネルギー値はおおむね二次イオンの電荷に比例する。この観測事実から、単原子イオンはターゲットの伝導性に依らず、イオン飛跡部の電離した中心部分から、放出すると考えられる。ただし、導体あるいは半導体の場合は、入射イオンの核的衝突により反跳を受けた原子が、前方にいる電子的エネルギー移行により電離した原子に衝突する少数回カスケードにより、多価単原子イオンが放出すると考えられる。したがって、放出イオンのエネルギーは核的衝突による運動エネルギーに電離したイオン飛跡から受けるクーロン斥力を加えたものとなる。一方、不導体の場合は、イオン飛跡の中和途中においても、解離性結合状態を経て、多価単原子イオンが放出するものと考えられ、この場合は核的衝突による反跳エネルギーは加味されないため、放出エネルギーは比較的小さい。不導体においても伝導体と同様少数回カスケード過程も予想されるが、観測結果としてはその割合は

非常に小さい。

III-V族化合物半導体で見られる現象の複雑さから見て、電子的スパッタリングによる粒子の放出機構はターゲットの精緻な物理・化学的特性に強く依存し、巨大クラスターや多価単原子イオンの生成などにおいて、低エネルギーでの弾性スパッタリングとは著しく異なっている。また、電子的スパッタリングは電子励起を介在することから、導電性固体では起こり難い。

2. 固体内注入イオンの挙動とナノテクノロジーへの応用

イオン注入法により、固体内に微量元素を添加する技術は、半導体への不純物のドーピングをはじめとして、さまざまな分野で開発利用されている。しかしながら、注入したイオンが固体内でどういう挙動を示すか、他の添加物の影響はどうか、注入添加物自身が固体内で溶存しているのかあるいは析出しクラスターやクリスタルなどの量子ドットを形成するのかなど、未だ不明な点も多い。

一方、マイクロエレクトロニクスにおいてはシリコン系デバイス構築技術の蓄積は他を凌駕し、今後ともシリコンを中心に据えた技術開発が進むものと考えられる。しかしながら、シリコン自身の発光特性が非常に悪いという大きな泣き所があるため、シリコンプロセスの中で、発光についてはシリコン以外のもの（GaAs など）が用いられている。環境負荷や資源を考えた場合、シリコンで完結できれば、プロセス工程としては申し分ない。ところで、ここ10年ほどシリコン量子ドットの作成技術が向上するとともに、フォトルミネッセンスやエレクトロルミネッセンスおよびそれらの不揮発性メモリーとしての応用など実用化の可能性が高くなってきた。

ナノメータスケール微結晶の量子状態はバルクの結晶とは大きく異なっている。ナノクリスタルは、その合成法、内部および界面の量子状態、ルミネッセンスの発現など、基礎過程において多くの可能性を秘めた物質である。シリカの内部や表面にシリコンやゲルマニウムのナノクリスタルを形成すると、室温において可視光領域のフォトルミネッセンスが強く観察されることが判明した。量子閉じ込めによると考えられ、ナノクリスタルのサイズが小さいほど、吸収光や発光の波長が短くなると期待される。確かに吸収光の波長はクリスタルのサイズが小さくなるにつれ短くなるが、発光についてはサイズ依存性が見られない。したがって、量子閉じ込めのみでは説明が難しく、ナノクリスタルの界面の状態や界面での発光過程が重要であると考えられる。つまり、界面の制御が重要となる。

一方、光デバイスとしてナノクリスタルを応用する場合、フォトルミネッセンスのエネルギーおよび強度を制御する必要がある。このためにはナノクリスタルの粒子径分布や密度を制御し、そろえる必要がある。ナノクリスタルの作成は主に、湿式エッチング、マイクロ波プラズマ解離、RFマグネトロンスパッタリング、シランガスのレーザ分解、アモルフォスシリコンの結晶化などによりなされている。これらはいずれも、シリコンや金属などの基板表面にナノクリスタルを作成するもので、フォトルミネッセンスやエレクトロルミネッセンス

の性能が安定しない。これは、固体表面にナノクリスタルを作成するため、クリスタルの表面状態が安定しないことによる。イオン注入法は誘電体内部にナノクリスタルを合成するもので、粒子径分布や粒子濃度の制御のみならずクリスタル表面が雰囲気さらされないことから、再現性のよい安定した界面の量子状態がえられると予想される。イオン注入法では、基本はイオン注入と熱処理である。イオン注入によりイオン飛程に沿って多数の欠陥が生じるため、熱処理におけるシリコンやゲルマニウム原子の拡散、析出への欠陥の影響が大きい。このため、シミュレーションにおいても、実測をもとに、拡散係数や固溶度などを注入条件に合わせて設定する必要があると考えられる。

シリカにゲルマニウムを注入した場合について、形成されるゲルマニウムナノクリスタルの粒径分布および密度がゲルマニウム注入量、熱処理温度、熱処理時間に対してどのように変わるかについて、シミュレーション計算を行った。その結果、粒径10-15 nmのクリスタルが生成され、粒径および密度は熱処理時間に依存することが判明した。シミュレーション計算に必要な拡散係数および固溶度は注入条件によって大きく影響される。そのため、ゲルマニウムをシリカに注入したのち、熱処理過程でのゲルマニウムの深さ分布の変化をラザフォード後方散乱法により測定し、シミュレーション予測と対比しつつ、拡散係数および固溶度の実効値を求めた。さらに、シミュレーション計算で得られた条件で、ゲルマニウムの注入と熱処理を行い、原子間力顕微鏡で粒径分布を測定した。ゲルマニウムナノクリスタルの粒径は予想に近い20 nmであった。また、透過型電子顕微鏡によっても粒径と結晶性を調べた。

イオン注入法で作成したナノクリスタルの発光効率はまだ十分高いとはいえない。一方、シリコンを注入したシリカを水素雰囲気中で熱処理すれば、発光効率が著しく増加することが判明した。おそらく水素によりクリスタル界面のダングリングボンドが不動態化することによると考えられる。シリコンナノクリスタルを含むシリカ中での水素の挙動については重要であるにもかかわらずほとんど研究されていない。とくに熱処理過程では注入シリコンによって飛程に沿って形成される欠陥が水素挙動に大きな影響を与えられられる。つまり、水素は空孔、添加元素および母材のダングリングボンド、粒界界面でトラップされる。このように、イオン注入した試料は、シリカ母体に加え、シリコンの微小析出物、ナノクリスタル、欠陥からなる複雑な系となるが、処理条件により、系を制御できる。それぞれ系に水素をイオン注入し、水素の捕捉・脱離過程を明らかにした。とくにナノクリスタル界面のシリコンダングリングの水素終端につながる条件を確立した。

シリカ中にシリコンあるいはゲルマニウムを注入した試料について、シリコン注入では720 nm近傍に、ゲルマニウム注入では550 nm近傍に幅広いフォトルミネッセンスが観測された。

Ion Beam Solid Interactions and Application to Nano Technology
IMANISHI, N.

京都大学原子炉実験所における加速器駆動未臨界炉 に関する基礎研究

京大原子炉実験所 三島嘉一郎

1. はじめに

平成14年度、文部科学省が「革新的原子力システム技術開発」提案公募事業を開始した。加速器駆動未臨界炉(ADSR)に関する基礎研究を中心として将来計画の展開を図ろうとしていた京大原子炉実験所は、文部科学省からのサジェスションもあり、北大、阪大、神戸大、高エネルギー加速器研究機構(KEK)及び民間企業(三菱電機、日立、東芝、原子燃料工業)の協力を得て、この公募事業に「FFAG加速器を用いた加速器駆動未臨界炉に関する技術開発」を提案した。幸いにもこの提案は採択され、平成14年度より5カ年計画で技術開発が開始された。この技術開発は、固定磁場・強集束型(FFAG)シンクロトロンを導入し、これを既設の京大臨界集合体実験装置(KUCA)と結合させて、ADSRを構成し、その中性子増倍特性を調べることにより、ADSRの基本的成立性を評価することを目的とする。

ADSRは、1995年(平成7年)にノーベル物理学賞受賞者のC. Rubia博士が安全性の高いエネルギー増幅器として提案し注目された。このADSRが長寿命核種の核変換処理特性に優れているということから、核変換処理を目的としてヨーロッパをはじめ世界各国で研究開発が行われている。わが国でも、原研は、商用炉からの高レベル廃棄物の分離核変換処理用のシステムとしてADSRの研究開発を行っている。一方、原子炉実験所では、当初より、新しいタイプの中性子源としてこのシステムに注目し、研究開発を行ってきた。原子炉実験所の提案の特徴は、比較的安価で加速効率がよく、しかも取り出しエネルギーが可変のFFAGシンクロトロンを使って、ADSRシステムを構築することである。これにより、加速器のビーム電流のみでなくビームのエネルギーを変えることによってもADSRの出力調節が可能となる。

このようなシステムの開発においては、加速器技術開発、未臨界炉技術開発、炉材料技術開発及び除熱技術開発が必要である。当初の提案では、これらの4つの技術開発を一緒に進める計画であったが、提案公募事業の範囲内では予算の関係で、基本的成立性を確認するために必要不可欠の加速器技術開発と未臨界炉技術開発に目的を絞らざるを得なかった。ただし、炉材料と除熱に関する技術開発についても、提案公募事業と並行して進めることとした。

本報告では、提案公募事業による2つの技術開発の状況について紹介し、あわせて原子炉実験所の将来像についても述べる。

2. 加速器技術開発

本提案で開発対象のFFAG加速器は、昭和28年に大川千弘博士が原理を提案した。しかし、陽子加速用のFFAG加速器は、広帯域で高電場強度の高周波加速装置を必要としたため、これが実現したのはKEKの森義治教授らのグループにより、高透磁率金属(MA)を使った高周波加速空洞が開発された後の平成12年である。森教授らは、その成果を踏まえ、平成14年度から文部科学省の「学術創成事業」の一環として、医療を目的とした汎用FFAGの開発を進めている。

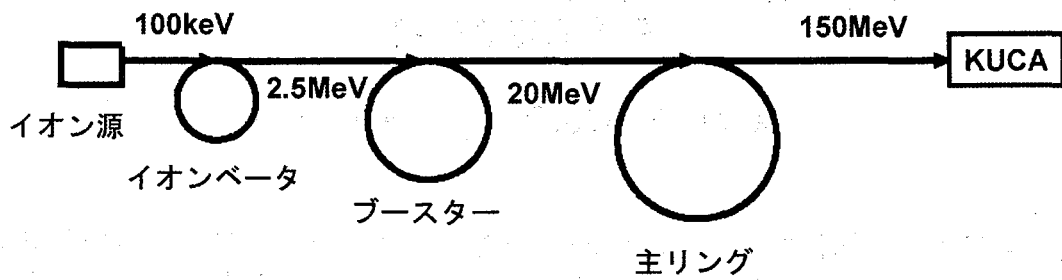


図1 加速器システムの構成

表1 FFAG加速器のシステムパラメータ

	イオンベータ	ブースター	主リング
集束方式	スパイラル	径方向 DFD	径方向 DFD
加速方式	ベータトロン	高周波	高周波
セル数	8	8	12
k値	2.5	4.5	7.6
入射エネルギー	100keV	2.5MeV	20MeV
取出しエネルギー	2.5MeV	20MeV	150MeV
Pext/Pinj	5.00	2.84	2.83
入射軌道半径	0.60m	1.42m	4.54m
取出し軌道半径	0.99m	1.71m	5.12m

一方、本提案公募事業によるFFAG加速器は、エネルギー範囲2.5MeV～150MeVが要求されるため、これを可能とするシステム構成を考える必要がある。この技術開発は、KEK森教授の指導のもとに三菱電機が中心となって進めている。検討の結果、加速器システムの構成は図1のように、イオン源、イオンベータ、ブースター及び主リングより構成され、システムパラメータは

表1のようなものとした。この加速器システムは、陽子ビームのエネルギー範囲は最高150MeV、電流値1 μ A、繰り返し120Hzである。ただし、将来的には、エネルギー200MeV、電流値100 μ A、繰り返し1kHzが可能ないようにしておく。

加速器技術開発は、平成16年度中に加速器を完成させ性能試験を実施することを目標とし、現在、電磁石や制御系等の設計と部品製作が進められている。

3. 未臨界炉技術開発

京都大学原子炉実験所では、これまで、ADSRの概念設計研究とKUCAにおける実験的研究を行ってきた。この概念設計研究を通じて、①加速器ターゲット部で発生した高エネルギー中性子は速やかに減衰して未臨界原子炉に固有の中性子スペクトルを形成し、②理想的な条件の下では500MeVで1mAの陽子を20%低濃縮ウラン燃料装荷の京都大学研究用原子炉(KUR)型炉心の中央部にタングステンターゲットを設置して実効増倍率(k_{eff})を約0.93とすれば、現行KURと同等の5MWの出力を得ることができ、③その際の中性子束分布や出力分布は固定中性子源計算を行わなくても従来通りの固有値計算でほぼ推定できるが、④制御棒を用いて k_{eff} を調整する場合には当該炉の中性子増倍に大きな影響を与える可能性があるので注意を要すること、などが明らかにされた。また、KUCA実験とその解析を通じて、①ADSRにおける中性子増倍は $(1 - k_{eff})$ に反比例することが確認されたが、②当該炉を設計する際に

は、核データを含めた核計算の精度が極めて重要となり、現行の精度では甚だしく不十分なことが改めて強く認識され、③即発中性子減衰定数の実験値と計算値の比較から、当該炉内における中性子の挙動を正確に評価するためには遅発中性子の時間的振る舞いを考慮することが不可欠となることが再認識された。これらのことから、提案公募事業においては、エネルギー可変のFFAG加速器とKUCAとを結合させて構築したADSRにおいて、入射中性子エネルギー依存の中性子増倍特性を調べることを主な目的とした。図2にFFAG加速器とKUCAとを結合させた実験体系の概念を示す。

平成14年度においては、①FFAG加速器を用いたADSR実験に備えて、既設KUCAとKUCA付設加速器（コッククロフト・ウォルトン型）を結合した未臨界炉実験を行い、中性子減衰特性及び中性子増倍特性のデータを取得し、②主として連続エネルギーモンテカルロコードMVPを用いてKUCA未臨界炉実験の解析を行うとともに、③入射中性子エネルギー依存の予備的な核特性計算を、米国で開発されたMCNP-Xコードに基づいて行うとともに、MCNP-Xコードを用いたKUCA未臨界炉実験の解析を行い、MVPを用いた実験解析結果と比較検討した。今後の予定としては、平成17年度にFFAG加速器とKUCAとを結合させ、平成17、18年度においてADSRの中性子増倍特性を調べる実験を実施し、その結果をモンテカルロコードMCNP-X及びMVPにより解析することにより、ADSRの基本的成立性を評価するとともに、ADSR核特性解析手法の検証・確立を図ることとしている。

4. 実験所の将来計画

今年は、原子炉実験所創立40周年に当たる。この40年間、原子炉実験所は、中核施設であるKUR、KUCA等を全国大学・国公立研究機関の共同利用研究施設として開放し、中性子を利用する様々な研究の発展に貢献し、また、大学院の教育にも貢献してきた。KURについては、諸般の事情から平成18年に一旦休止せざるを得ない状況にあり、その後の取り扱いについては今後、文部科学省等と協議することになっている。一方、上記の提案公募事業の一環としてFFAG加速器の導入が進められている。このFFAG加速器は、導入後直ちにKURの代替として利用できるわけではないが、この加速器を設置する予定の建物、コラボレーションリサーチラボは、将来的には、この加速器をアップグレードして、物理実験、化学実験、生物実験、そして医療目的に利用できるよう計画されている。そのような状

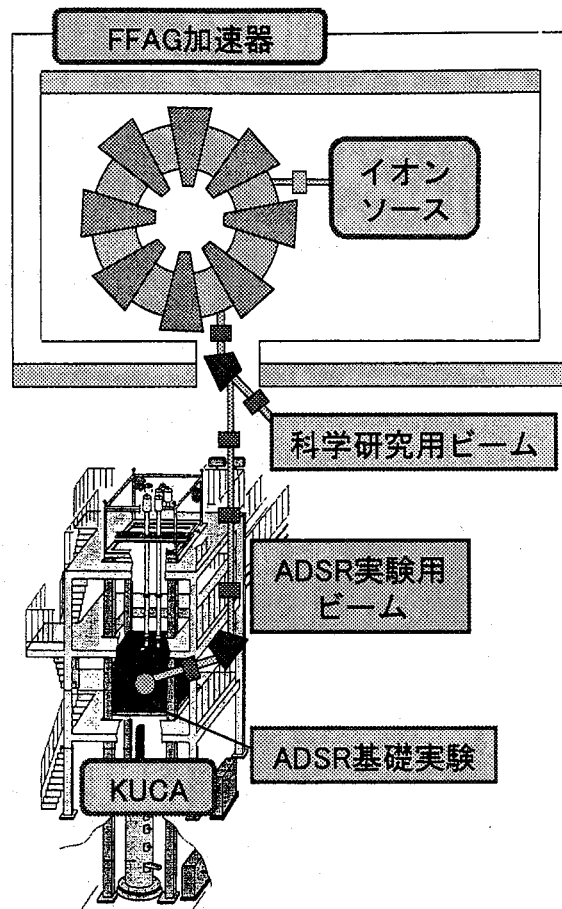


図2 FFAG加速器とKUCAとを結合させたADSR実験体系

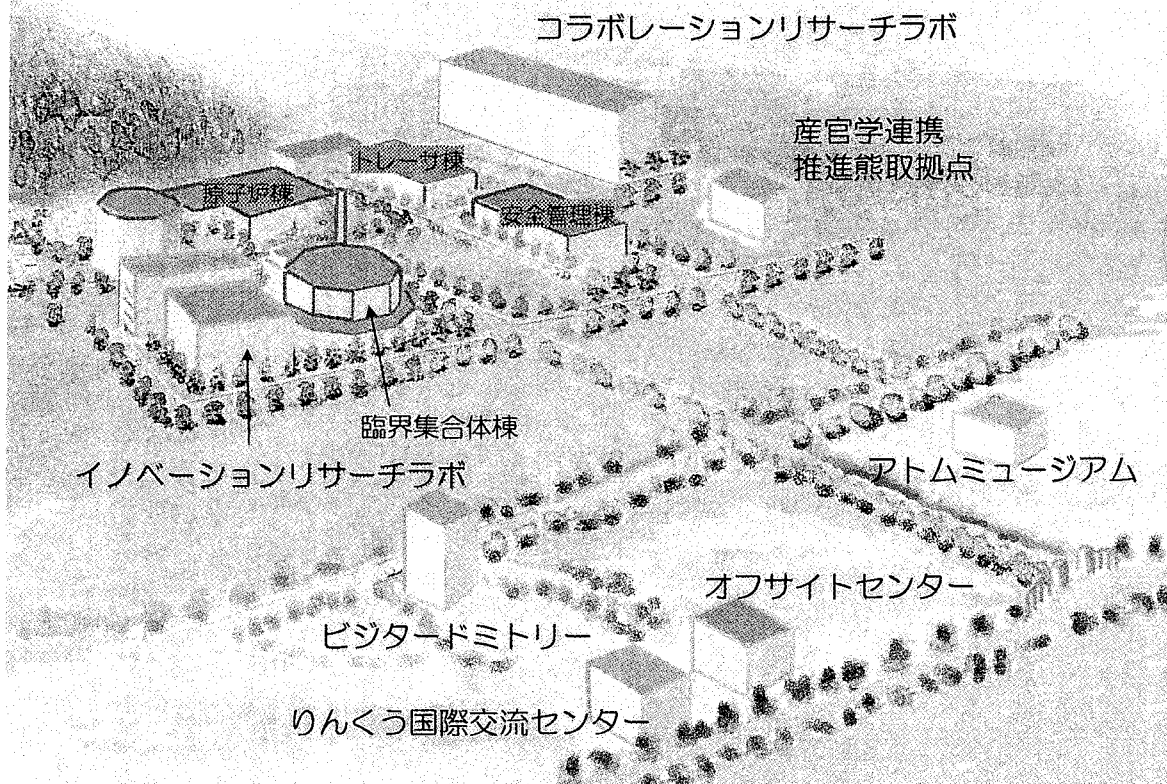


図3 原子炉実験所の将来像

況が実現するまでの間、電子線形加速器その他の周辺実験設備を充実して共同利用研究を維持することとしている。そして、今後も、原子炉実験所は、原子力基礎科学を土台にして加速器・研究炉からの中性子をはじめとする粒子線・放射線の利用による中性子科学、物質科学、生命科学、医学などの中性子利用研究を推進する研究拠点として将来の展開を図る計画である。

5. おわりに

京大原子炉実験所は、文部科学省提案公募事業によって進められている加速器駆動未臨界炉の基礎研究をテコに、核エネルギー研究と中性子利用研究を車の両輪とする新しい研究所に生まれ変わろうとしている。そして、全国大学、国公立研究機関の研究者はもとより、今後は民間企業や地域社会との連携もより緊密にしながら、図3に示すような、革新的な研究を推進する研究拠点（くまとりサイエンスパーク）になることを夢に描いている。

Basic Study on Accelerator-driven Subcritical Reactor at the Research Reactor Institute, Kyoto University
MISHIMA, K.

Mössbauer studies of $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ chalcogenides with properties of colossal magnetoresistance

Z. Klencsár¹, Z. Németh², E. Kuzmann¹, Z. Homonnay², A. Vértes^{1,2}, G. Gritzner³, M. Kühberger³

¹ Research Group for Nuclear Methods in Structural Chemistry, Hungarian Academy of Sciences

² Department of Nuclear Chemistry, Eötvös Loránd University, Pázmány P. s. 1/a, Budapest 1117, Hungary

³ Institute for Chemical Technology of Inorganic Materials, Johannes Kepler University, Altenbergerstraße 69, A-4040 Linz, Austria

Introduction

The discovery of colossal magnetoresistance (CMR) in manganese-based perovskites has stimulated intense research on the chemical and physical basis of the CMR effect [1]. The CMR property of manganites seemed to be explainable by the phenomenon of double exchange and spin disorder accompanying the ferromagnetic metal to paramagnetic insulator transition.

However, the puzzling existence of a considerable intrinsic magnetoresistance reported in FeCr_2S_4 chalcogenide spinels [2] – that do not possess manganese, oxygen, perovskite structure, or even a metal-to-insulator transition – indicates that phenomena other than the double exchange effect should also be considered in the explanation of the effect of magnetoresistance observed in these materials.

In this paper a series of Mössbauer measurements on $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.75, 0.5, 0.25, 0$) chalcogenides will be discussed.

Experimental

The specimen were produced by a solid state reaction. Fe and Cu (powder, p. A., Merck, Germany) were mixed together with Cr (<99%, 300 μm , Merck, Germany) and S (DAB7, Merck, Germany) in exact stoichiometric ratios and ground in agate mortar. The resulting powders were compacted into pellets of 1 cm diameter at a pressure of 500 MPa. The pellets cut into half and then placed inside a quartz tube with an outer diameter of 10 mm and a wall thickness of 2 mm. The tube was evacuated and sealed. The samples were then fired for 12 h at 850 °C using a heating rate of 5 K min^{-1} . The resulting material was ground, the powder was again pressed into pellets with 10 mm diameter and heat-treated a second time with the temperature program given above.

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy measurements were carried in transmission geometry with a conventional constant acceleration type source mover. The γ -rays were provided by a $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ Mössbauer source with an activity of 10^9 Bq. The temperature dependence of the spectra was measured in a flow-through type liquid nitrogen Leybold cryostat. During measurements the temperature of the sample was kept constant with a precision of ± 0.5 K. ^{57}Fe isomer shifts are given relative to α -iron. Mössbauer spectra were analyzed with the 3.0a version of the Mosswin program [3].

Results and discussion

The temperature dependence of the ^{57}Fe Mössbauer parameters characteristic for iron at the tetrahedral site in the sample FeCr_2S_4 ($x = 0$) was published earlier [4]. The Curie temperature (T_c) was found to be about 170 K and the magnetic field was 20 T in this sample at 76 K. The isomer shift (δ) was 0.72 mm s^{-1} at 76 K and it decreased to 0.6 mm s^{-1} when the temperature was increased to room temperature. These parameters confirm the oxidation level of iron (II). Figure 1 shows ^{57}Fe Mössbauer spectra of FeCr_2S_4 at selected temperatures below the Curie temperature [4]. Apart from the subcomponents belonging to iron cations at regular tetrahedral sites, the spectra display two minor components, one sextet and one doublet.

It is known that iron may be situated also in the octahedral site in FeCr_2S_4 [5],[6]. The missing positive charge arising from the replacement of Cr^{3+} by Fe^{2+} may either be compensated by the conversion of Fe^{2+} at the tetrahedral site to Fe^{3+} [5],[6], or by a sulfur vacancy in the neighborhood of the Fe^{2+} cation at the octahedral site

Figure 2 shows the ^{57}Fe Mössbauer spectra of samples $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ where $x = 0, 0.25, 0.5$ and 0.75 . The spectra were recorded at room temperature. For $x \geq 0.5$ the main component of the spectra displays Zeeman splitting showing that the increase in the copper content increases the Curie temperature (T_c) which is shifted above room temperature for $x \geq 0.5$. These results are in accordance with the magnetization measurements carried out by Ramirez *et al.* [2] on a sample with similar composition.

Figure 3 demonstrates a few of the Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ recorded between 76 K and 287 K. The spectra could be decomposed into two components. The minor component ($\sim 10\%$) has an isomer shift of $0.4\text{-}0.5 \text{ mm s}^{-1}$ and a quadrupole splitting equal to $0.8\text{-}1 \text{ mm s}^{-1}$. These parameters suggest that the low intensity doublet is due to a sulphide which does not possess a spinel structure, namely FeS_2 (both pyrite and marcasite) and or even to the superparamagnetic FeS (which has NiAs structure). This impurity may also be a mixture of sulphides or a nonstoichiometric sulphide with one or more cations.

Due to the small area fraction of the doublet component, and because it strongly overlaps with the inner two lines of the sextet, a consistent fit of the spectra could only be achieved by assuming that the isomer shift and quadrupole splitting parameters of the doublet change linearly with temperature, and

that the line width of the doublet does not change with temperature. By simultaneously fitting 15 Mössbauer spectra – taken at different temperatures – these restrictions enabled us to derive the main tendencies of the temperature dependence of the isomer shift and quadrupole splitting parameters of the doublet component as well.

The magnetic field of the main sextet component increases from 23.4 T to 37.2 T with decreasing temperature. The isomer shift values changed from 0.31 mm s^{-1} to 0.43 mm s^{-1} when the temperature was decreased from room temperature to the temperature of liquid nitrogen. These measured δ values prove that we have iron(III) in the sample $x = 0.5$ and consequently, a copper(I) oxidation state. The obtained magnetic field is higher (23.4 T at 287 K and 37.2 T at 76 K) than that measured in the sample without copper: FeCr_2S_4 (20 T at 76 K) but it is much lower than the typical magnetic fields in the high spin iron(III) compounds (45-55 T at 76 K). This contradiction between the measured isomer shifts and magnetic field values may be resolved if we take a covalent bond between sulphur and iron into account and assume that the electronic structure of iron in this sample is: $3d^{5+x}4s^y$ with $x > 0$, $y > 0$.

References

- [1] R. Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2331.
- [2] A. P. Ramirez, R. J. Cava, J. Krajewski, *Nature*, **386**, 156-159 (1997)
- [3] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **210** (1996) 105.
- [4] Z. Klencsár, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vértes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 325-331 (2003)
- [5] P. Gibart, L. Goldstein, L. Brossard, *J. Magn. Magnet. Mat.* **3** (1976), 109.
- [6] A.M. Van Diepen, F.K. Lotgering, J.F. Olijhoek, *J. Magn. Magnet. Mat.* **3** (1976), 117.

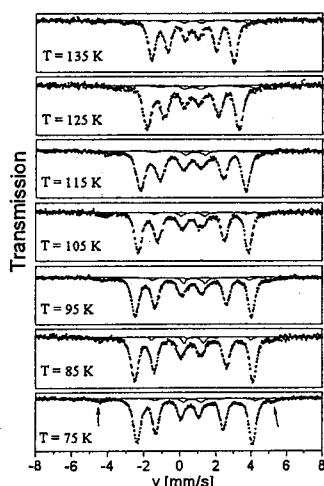


Figure 1. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of FeCr_2S_4 at selected temperatures below the Curie temperature (T_C). Zero velocity corresponds to the isomer shift of α -iron at 290 K

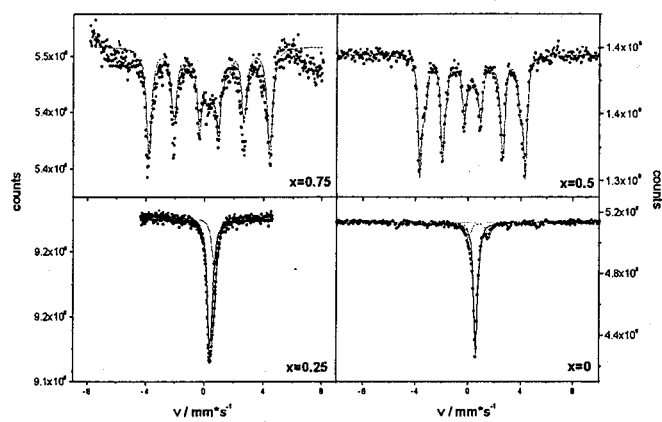


Figure 2. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ at room temperature where $x = 0, 0.25, 0.5$ and 0.75 .

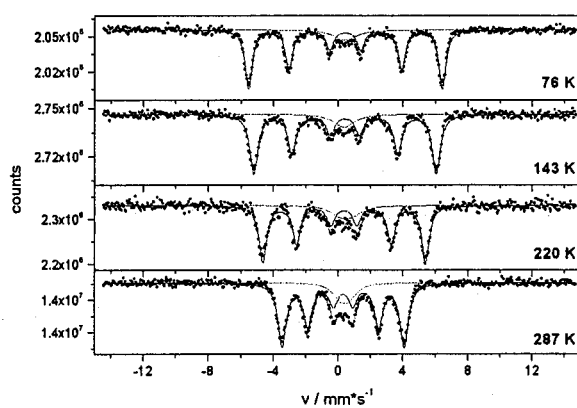


Figure 3. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ at selected temperatures

1998年スーパーカミオカンデグループは大気ニュートリノ観測において、地球の反対側から飛来するような長距離を伝播したミュニュートリノが約半分になっていることを観測しニュートリノ振動が存在することを発表した。この測定は、地球の大気中で作られるニュートリノ（電子ニュートリノ、ミュニュートリノ）の内、電子ニュートリノは予想されたものが観測されているにもかかわらず、ミュニュートリノは地球規模の距離を飛ぶと、約半数が「物質と反応してミュ粒子を生成する」というミュニュートリノの性質が失われ、ミュニュートリノではなくなっているということを示した。この現象は、飛行中にミュや電子ニュートリノ以外（タウニュートリノと思われる）に変化した（振動した）と考えないと説明がつかない。

ニュートリノ振動の可能性は1960年代初頭、牧一中川一坂田氏によって指摘されていたがどのような質量領域で起こるか全く予言できなかった。しかし、スーパーカミオカンデによる大気ニュートリノの結果は、1 GeV 程度のエネルギーを持つニュートリノを数100 km の距離飛ばせばニュートリノ振動を測定できる事を示した。

ニュートリノ振動は、ニュートリノが質量を持っているときにのみ起こる現象であり、微小な質量を探索する、唯一の方法である。ニュートリノ振動は、各ニュートリノ間の混ざり具合とニュートリノ質量の二乗の差で記述できるが、パラメーターとして与えられており、より高次の理論で説明されるべきものである。他の素粒子に比べて極端に小さなニュートリノ質量とその混合を決定することは、将来の素粒子物理学を決定する可能性がある。

加速器を使った実験では、生成直後のニュートリノビームを測定することが出来るとともに、生成とその測定との距離は決まっているため、ニュートリノ振動はミュニュートリノの数の減少とそのエネルギー分布の変化に現れる。

K2K グループは2,001年7月までのデータを解析した。結果、

(1) ニュートリノ振動が起きないと仮定した場合、スーパーカミオカンデで予想される事象数は80.1 (+6.2 -5.4) であるが、観測されたのは56事象であった。

(2) ミュオンだけが観測されたニュートリノ事象29例を使って得られたエネルギー分布は、ニュートリノ振動が無い場合と比較して、特徴的な歪みを示した。

以上の結果から次のような結論が得られた。

(1) ニュートリノ事象の減少とスペクトルの歪みは、同じ Δm^2 を示し、実験結果がニュートリノ振動では無く、統計的ふらつきによるという確率は1%以下である。

(2) ニュートリノ振動とした場合、スーパーカミオカンデの大気ニュートリノの観測結果と非常に良く一致している。

長基線実験が可能であることを示すとともに、世界初の加速器実験により、ニュートリ

ノ振動の存在を99%以上の確率で検証した。またデータはニュートリノ振動に固有なニュートリノエネルギースペクトルの歪みを示唆している。

現在茨城県東海村において、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) が高エネルギー加速器研究機構 (KEK) と原子力研究所 (JAERI) の共同で建設されている。スーパーカミオカンデによる太陽・大気ニュートリノによるニュートリノ振動の発見と K2K による、その検証の後を受け、次期ニュートリノ振動実験が計画されている。J-PARC の50 GeV 陽子シンクロトロンはビーム強度 3.3×10^{14} の50 GeV 陽子ビームを3.5秒で50 GeVまで加速することができる。そこでのニュートリノビーム強度は、現在の KEK12 GeV 陽子シンクロトロンを用いたものの約50倍に達するものと期待されている。

この実験の特長は、

- (1) π 中間子ビームの方向をスーパーカミオカンデから約2~3度ずらすことにより、エネルギーの広がりが少ない、高強度・低エネルギーのニュートリノビームを作る。東海村-神岡間 295km で振動の最大になるようにニュートリノエネルギーを約0.4~0.8 GeV に設定する。
- (2) このエネルギー領域ではニュートリノは準弾性散乱を行うので、二体反応の運動学からニュートリノエネルギーを求めるのが容易である。
- (3) スーパーカミオカンデはこのような低エネルギー反応 (主に一粒子の状態) の測定には高いエネルギー分解能、粒子の同定能を持つ。

この実験によって、次にあげるニュートリノ振動のパラメータ測定精度の飛躍的向上が期待される。

- (1) 未だ検出されていない $\nu_\mu \rightarrow \nu_e$ 振動の探索とその測定。これは第一世代と第三世代の混合を決定する。現在の上限値0.1の約20倍の感度が期待できる。

この探索の重要性は次の二点である。

- ① 三種ニュートリノに於ける全ての混合角が決まることになる。
- ② 大気ニュートリノの結果 ($\sin^2 2\theta_{23}$, Δm^2_{23}) $\sim (1, 2.7 \times 10^3 \text{eV}^2)$ 、太陽ニュートリノの結果 ($\sin^2 2\theta_{12}$, Δm^2_{12}) $\sim (0.8, 10^4 \text{eV}^2)$ を考えると [1]、 $\nu_\mu - \nu_e$ には二つの振動過程が寄与できる。 Δm^2_{12} による振動と Δm^2_{13} による振動の二過程である。これは干渉項 (ニュートリノ・反ニュートリノの振動の違い: CP 非保存) が観測可能である必要条件である。

- (2) $\nu_\mu - \nu_\tau$ パラメータの精密測定。特に第二世代と第三世代の混合を1%の精度で決定する ($\delta \sin^2 2\theta_{23} < 1\%$)

- (3) 中性カレント反応の測定によって、中性カレント反応が減少しているかどうかを測定し、ミューニュートリノが振動した結果が、ステライルニュートリノかタウニュートリノかを測定する。

ニュートリノ質量とその混合は、陽子崩壊とともに数少ない GUT s エネルギースケール

物理学の数少ない実験手段である可能性が大きい。

1987年の超新星ニュートリノ観測によって始まった我が国のニュートリノ研究は、15年後の現在、未発見の電子ニュートリノ—ミューニュートリノ間振動、宇宙の物質・反物質非対称性の謎の解明へむけてCP非保存現象等、素粒子物理学および宇宙物理学の根幹にふれる興味深い課題が多く残されている。

KEK to Kamioka long baseline neutrino oscillation experiment K2K and future experiment
NISHIKAWA, K.

AMSによる炭素14年代測定と考古学・歴史学への応用—現状と展望

国立歴史民俗博物館 今村 峯雄

1. はじめに

加速器質量分析法(AMS)による ^{14}C 測定の実用化が実現して、4半世紀を経た。現在、AMS装置をもつ測定機関は、世界で60以上を数えその多くが ^{14}C -AMSに関わっている。測定における高精度化は多くのAMS測定施設での課題であったが、特に、90年代を通じて改善が進み、考古学への応用においても、 β 線法に代わって、AMSによる ^{14}C 測定が主流となっている。

一方、炭素14年代測定法(^{14}C 法)にとって本質的で最大の課題は、大気濃度の経年変化をいかに補正するかであった。この課題は、古木の年輪試料などを用いて、過去の時代の大气中の ^{14}C 濃度の詳細な「暦年校正」データベースを作るという遠大な計画として、40年以上にわたって続けられている。INTCAL98¹⁾の名で知られる最も新しい国際標準データベースは、約10,000BCまでの年輪年代を基準にした10年ごとの高精度 ^{14}C 年代値を含む、過去24,000年のデータを提供している。こうしたことから、 ^{14}C -AMSによる年代測定は、考古学研究や歴史資料研究に、精確な「暦年代」を提供する段階に入ったといえる。ここでは、国立歴史民俗博物館で取り組んでいる研究例を紹介し、現状と課題、今後の展望について若干の考えを述べてみたい。

2. ^{14}C -AMS技術の現在

AMS法による ^{14}C 年代測定では、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (または、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$)の同位体比を測るが、 ^{13}C 、 ^{12}C は電流値、 ^{14}C は重イオン検出器で測定する。それぞれのイオンの検出効率は異なるので、正確な濃度がわかった標準試料を同時測定し検出効率の補正を行う。同位体比の精度を上げるため、加速電圧やレンズ系の変動に対するイオンビームの透過率の変動が最小限になるよう調整する。また、試料の表面状態の差、炭素ビーム生成量の差がビームの拡がりやパスに微妙な差を生むことがあるため試料の均一性も重要である。試料・標準試料間の系統誤差を無くするためである。試料は全て一旦炭酸ガスに転換し、さらに精製した炭酸ガスを一定量の鉄触媒上にグラファイトとして析出させる方法が一般に採られる。

現在、測定精度 ± 0.3 - 0.5% (炭素年代換算で ± 24 - 40 ^{14}C BP)での定常測定が一般的に行われるようになってきている。筆者らが利用している施設の一つである、東京大学AMS施設での例をとると $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比のばらつきは、わずかな ^{12}C 電流依存性を補正して求めると、 0.1% レベルをかなり下回る値である。 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の測定精度も原理的にはこのレベルで可能であることを示している。

3. データの品質管理

前述した、測定精度 ± 0.3 - 0.5% には、試料作製の過程での汚染の影響は含まれていない。実試料測定では、試料作製過程での汚染を、コントロールしかつモニターすることが同様に重要である。試料・標準試料・空試験試料を同条件で作製し測定することが最も望ましいが、実際には、空試験の結果をもとに、現代炭素の汚染の程度を推定して評価している。最近では、測定値の品質管理に対する関心が高まっており、濃度の異なる複数の標準試料とともに、blind sampleの結果を示して、品質保証書を報告データとともに添付している民間測定施設もある。また、多数の測定機関が共通の試料を、前処理を含めてAMSによって測定し、結果を比較することで測定機関の間のデータの信頼性を比較する取り組みも行われている。

4. 応用：考古編年から「実年代」の編年へ

歴博では高精度AMS- ^{14}C 年代測定を活用した歴史資料研究を進めている。その中で、「縄文時代・弥生時代の実年代体系の構築」というテーマで学際的に共同研究プロジェクトをおこなっている。日本考古学では、おもに土器型式による、新旧を基準にした詳細な編年が行われているが、この相対編年による年代の枠組みを、世界史の年代体系と対比できる「暦年代による年代体系」で示すことが直接の目的である。

さて実際の作業では、個々の土器型式に対応する試料の採取(おもに、土器付着炭化物：煮炊きによって生じたと解釈され、土器の製作と非常に近い年代情報を持っているはずである)、観察、前処理、ターゲット作製等をおこなって、AMS- ^{14}C 測定については、民間を含めた外部の機関で測定している。測定した ^{14}C 濃度の測定値、あるいは報告された ^{14}C 年代値から「暦年校正」した年代を求める。

一般には、個別に得られる暦年代の推定値はかなり拡がりを持ったものとなる。これは、「暦年較正データベース」が示す較正曲線が、微細にみると凸凹のある複雑な曲線となっているためである。そこで、相対編年の情報を活用して、推定年代の幅を狭める試みを行っている。

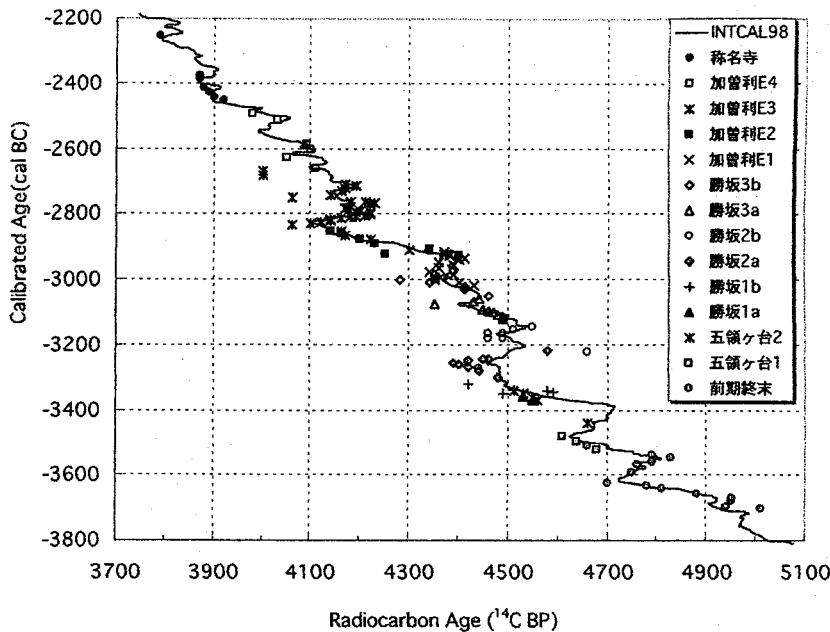


図1. ¹⁴C測定データによる、縄文時代前期週末～中期～後期初頭の考古編年の実年代への変換

図1は関東地方の縄文中期土器について得られたデータ²⁾を、土器編年と暦年代との対応関係で示して、図にしたものである。測定誤差は±40 ¹⁴C BP程度である(¹⁴C BPは、炭素14年代の単位)。それぞれの土器型式は、ある年代幅を持った集団と考え、その集団間の新旧の序列を考慮すると、図のように、土器型式を暦年較正曲線の上に配列することが可能である。型式間には部分的なオーバーラップを考慮しているほか、個々の出土情報や細別編年を考慮することで、それぞれの土器型式集団内での配列も部分的に取り入れてある。

図はまだ試験的な段階であるが、考古編年を系統的に「実年代体系」に変換できることが示されていると思う。

5. 「弥生時代の開始年代」³⁾

我々は、上で示した方法を弥生時代の年代決定にも応用する作業を進めている。現段階では測定例がまだ限られるため、おもに北部九州の土器で得られた解析結果について紹介する。試料は、おもに土器の外部あるいは内部に付いたススないしはスス混じりの焦げである。

焦点となるのは、弥生-縄文移行期の土器群である。この時期の九州北部の土器型式は、黒川(式)、夜白I、夜白IIa、夜白IIb=板付I、板付IIa、板付IIbの順に推移することが、出土の層位などから確認されている(図2参照)。

西暦	中国	韓国	九州北部	従来の年代	西暦
1500		後期	縄文 後期 広田	縄文時代 後期	1500
	商	遼歴	晩期 幸黒川		1000
1000	1072	欣岩里	早期 夜白I ◎夜白IIa	縄文時代 晩期	1000
	西周 770	松菊里	前期 ◎夜白IIb ◎板付I ◎板付IIa ◎板付IIb ◎板付IIc		500
500	403	水石里・勸島	◎城の越 ◎須玖I ◎須玖II		弥生時代 早期
	戦国 221			弥生時代 前期	
	206			弥生時代 中期	
紀元前	前漢 8			弥生時代 後期	紀元前
紀元後	25	原三国時代			紀元後
250	後漢				

◎は、年代を計測した土器型式

図2. 縄文時代晩期～弥生時代の考古編年(藤尾慎一郎氏による)

夜白Ⅰ、夜白Ⅱaは弥生早期、夜白Ⅱbと板付Ⅰは弥生早期と前期の境界に位置づけられている短期間使用された（と考えられる）前期初頭の土器型式である。弥生時代開始の定義は、「本格的に水田耕作が行われるようになった時期」というのが、一般的な解釈である。夜白Ⅱa、夜白Ⅱb、板付Ⅰに相当する試料は、福岡県雀居遺跡・橋本一丁田遺跡、佐賀県梅白遺跡から11点得られ、内訳は9点の土器附着炭化物と水田水路跡の2点の木杭である。

得られた結果は、夜白Ⅱ期に属する6点が2600～2770 ¹⁴C BP、夜白Ⅱb、板付Ⅰの5点中4点が、2560～2660 ¹⁴C BPとなった（年代値のうち1点は、グループから大きくはずれた値を示したので除外してあるが、この試料は炭素回収率が、通常の炭化物の炭素回収率60%に比べ一桁近く7%と低く、土器の破片や鉱物が多く含まれたためその中のdead carbonの影響を受けたと思われる、誤差はいずれも±40 ¹⁴C BP）。後者の年代は従来の定説で前300年頃とされているものであるもので、従来に比べ、約500年遡ることが明らかとなった。これらの土器型式に並行する時期の、韓国や東北地方などの土器からのデータも一部得られ整合性のある結果がでている。

弥生時代早期初頭に属する夜白Ⅰ期のデータを欠いており、遺跡数、あるいは試料数についてもさらに増やす必要があるが、弥生時代の始まりが、少なくとも前9世紀以前であることは間違いない。弥生時代の始まりは、これまで中国における戦国時代との関わりで理解されていたので、弥生時代の理解の仕方を、むしろ殷や西周の時代との関係で見直す必要がでてくるなど、弥生時代の見方に対する根底的な変革を求められるかもしれない⁴⁾。

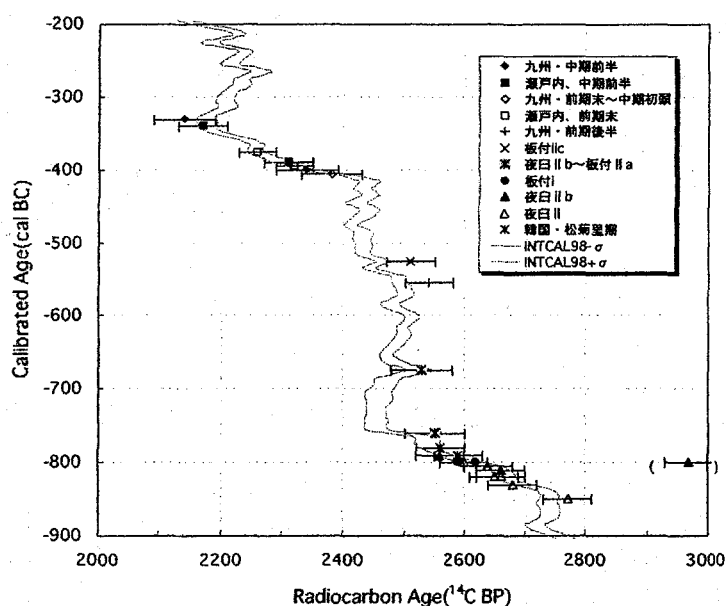


図3. 北部九州の弥生時代遺跡の年代測定結果の例（一部瀬戸内地方の試料を含む）

6. 歴史時代の資料年代

¹⁴C年代測定の高精度化が進むことにより、歴史研究にも新たなフロンティアが拓ける。歴史研究では、一般に高い暦年代精度が要求されるが、¹⁴C濃度変化の特性を利用するウィググルマッチ法を援用した年代測定法は、条件を適切に選べば、測定誤差±10～20年での暦年代決定が可能である。我々は、名古屋大学との共同研究で、出雲大社境内から出土した古代神殿の巨大柱の年輪試料を利用して、その築造時期を±13年で特定している。年代をこの程度まで絞り込むと学術上様々な有用性を生む。

単一試料の測定値に基づいて精確な暦年代値を得ることは現状では限られた条件でのみ可能であるが、史資料は大きな研究対象である。実証研究の一手段として高精度年代測定が歴史時代の遺物の研究にもっと利用されてよい。名古屋大学の小田寛貴による古文書の一連の年代研究⁴⁾は、その端緒として今後の研究の展開が期待される。和紙は、セルロースそのものであり、年代測定試料として優れ、擬文書の検討を含め、歴史資料としての情報価値の向上に寄与できる。歴博においても、紙試料の年代測定を歴史研究に活用する計画を進めている。

7. 課題と展望

ア) 総合化

年代測定の考古学・歴史学への応用という面から考えると、人文科学と自然科学での温度差は依然大きく、まずこの谷間を埋めることが大事ではないか⁵⁾。

自然科学では、年代測定という方法論が1分野のサブ・セクションになりうるのに対し、人文科学

では「年代」を決めることは作業の一過程に過ぎず、結果を出す過程には、ほとんどの人の興味がないという問題がある。実際、年代は考古学や歴史学の文脈で語られなければならないし、新旧の流れの中で議論するのが考古学や歴史学であるので、絶対年代が得られなくても、比較的狭い範囲での議論に限れば、self-consistentな研究が成り立つのである。

しかし、考古研究や歴史資料研究での年代測定作業は、①試料の選択、②測定対象となる事象との同時性の確認、③測定試料からの汚染物質の除去、④測定精度・確度とその品質管理、⑤暦年校正、の人文・自然科学の両者がかかわる一連の総合的作業である。この一連のことが、正しく行われなければ、誤った情報を得ることになる。これまでのあり方に反省をみるとすると、それぞれの情報のフィードバックを欠いていたことではないだろうか。矛盾するデータが放置されたままではなかったか。論理的な整合性を総合的に追究することが研究の基礎である。

イ) 学際化

考古学の特殊性もあるが、年代データは測定者の手を放れて利用されることも多い。したがってデータの信頼性が重要な課題である。それぞれの分野の研究者は、その分野の常識を通して他分野を理解するという事は、避けられないと思われる。そこで、信頼性を得るには、相互に情報をフィードバックさせ、相互の理解の程度を向上させることが必要である。4、5でのべた縄文中期や弥生の年代では、考古編年と¹⁴C年代との間には整合性がある。このことは、得られた年代そのものに対しては理解を示す考古研究者が多いという結果に現れている。

ここに述べた問題は、年代測定というサブ分野の中の、個別の方法論相互の関係にも当てはまる。たとえば、年輪年代法と¹⁴C法は独立して発展してきたものであるが、現在は相互に補完する年代測定法として定着している。日本では、当初年輪年代法の結果と¹⁴C法の結果との間の矛盾が言われることがあった。しかし、奈良文化財研究所の光谷拓実氏との共同研究で、日本の木材を使って得た較正曲線はINTCAL98によく一致することが確認され⁶⁾、こうした懸念は現在、完全に解消している。

ウ) 高度化

考古学・歴史学の応用を念頭に考える場合、¹⁴C-AMS年代測定における高度化の課題は、おもに高感度化と高精度化である。ここでは省略するが、最近では、試験的には0.01 mg Cの年代測定が可能となっている。

高精度化についての展望はどのように考えたらよいであろうか。現在の年代測定の基盤となっている「暦年較正データベース」は誤差が10~20¹⁴C BP (約0.1~0.2%)である。したがって測定誤差を0.1%ほどに小さくすることは意味があるはずである。しかし、地域差による、¹⁴C濃度のズレはあり得るし、実際、我々の測定でも30年移動平均でみた場合、一時的に約30¹⁴C BP (0.3~0.4%)程度の差が存在する時期がある⁶⁾。そうしたことを考慮すると、非常に精密な年代測定のためには、地域ごとの「暦年較正データベース」が必要になってくる。INTCAL98までに40年余を要したことを考えると、その実現にはかなりの時間を要するであろう。

したがって当分は、複合的なアプローチが最も効果的ではないかと考える。すなわち、wiggler-matchingや、年輪年代法、考古編年法などを併用することによる年代推定の高精度化である。このためには、研究の一層の総合化、学際化をはからねばならない。

なお、本研究の一部は、科学研究費補助金・基盤研究(A)(1)(課題番号13308009)の成果によるものである。

参考文献

- 1) Stuiver, M. et al.、Radiocarbon, 40 (1998)1041.
- 2) 小林謙一・今村峯雄・坂本稔、日本考古学協会第69回総会研究発表要旨(2003)29-32.
- 3) 春成秀爾・藤尾慎一郎・今村峯雄・坂本稔、日本考古学協会第69回総会研究発表要旨(2003)65-68.
- 4) Oda, H., Masuda, T., Niu, E. and Nakamura, T., J. Radioanal. And Nucl. Chem., 255(2003)375-379.
- 5) 今村峯雄、『考古学と化学をむすぶ』東京大学出版会、pp. 55-82、2000.
- 6) Sakamoto, M., Imamura, M., van der Plicht, J., Mitsutani, T and Sahara, M., Radiocarbon, in press.

Application of AMS-¹⁴C Dating for the Problems of Archaeological and Historical Sciences
IMAMURA, M

(阪大院理) 佐藤 渉

【はじめに】

物質科学において対象物質中に存在する不安定原子核をプローブとする手法は、微視的な構造や性質を探るための優れた方法であり、従来より特に凝縮系の物性研究において大きな役割を担ってきた。これらの手法は核と核外場との超微細相互作用を利用する分光法であり、 γ 線摂動角相関法もその一つである。不安定核の壊変に伴ってカスケード状に放出される γ 線の角相関は核種の崩壊特性に応じた異方性をもち、プローブが核外場との電磁相互作用を通じて摂動を受ける場合、異方性に变化が生じる。時間微分型摂動角相関法はこの異方性の時間変化を観測し、プローブ核周辺の局所的な情報を得る分光法であり、固体物性のみならず、液体や気体の研究にも適用が可能である。しかし原理的に本法では放射線放出時の原子核崩壊特性（中間状態の寿命や核スピンの大きさなど）が制約されるため、多種多様な放射性核種のうちプローブとなりうる原子核の種類が限定される。また、化学操作によってプローブを試料へ導入する場合、その親核は数時間以上の寿命をもつことが望ましいため、物性研究に応用可能な原子核はさらにごく一部の核種に限られる。このような現状の中で、ユニークなプローブを採用し、かつ目的物質への導入法を検討することは、研究対象領域を広げる意味において有意義である。

私は、中間レベルの半減期が $t_{1/2} = 5$ ns と短かつ大きな核スピン ($I = 4$) をもつためこれまで物性研究での報告例が少ない ^{140}Ce をプローブとして採用し、金属内包フラーレンの動的挙動および化学状態の研究を行ってきた。また、角相関法をさらに広く物質科学に応用するため新規プローブ ^{19}F を開発し、オンライン測定法を用いてフラーレン C_{60} や高配向熱分解グラファイト (HOPG) の物性研究を試みている。以下にこれらの研究の概要を示す。

【研究概要】

フラーレン類は五員環と六員環のネットワークが球殻状に閉じた構造を持つ炭素の新しい同素体である。本研究ではケージの中空部分に金属原子が取り込まれた金属内包フラーレンの特異な構造が示す物理的・化学的性質に着目した。内包金属原子 ^{139}La の (n, γ) 反応で生成される ^{140}La は β 崩壊によって ^{140}Ce 核に壊変する。これをプローブとして γ 線摂動角相関測定を行い、核と核外場との超微細場を直接観察した結果、固体状態の Ce@C_{82} 、 CeLa@C_{80} 、および Ce@C_{80} は熱活性による回転運動をしていることが明らかとなった。[1-3]

(図 1) この運動はそれぞれの温度で凍結するが、分子運動の凍結温度以下においても温度に依存しない動的摂動が観測され、 ^{140}La の β 崩壊に伴うプローブの反跳運動によるものと結論した。(図 2) また、低温で観測されたプローブ核位置での電場勾配の大きさから、ケージ中で Ce 原子は Ce^{3+} の酸化状態で存在していることが示唆された。

上記の研究に関連して角相関法をさらに広く物質科学に応用すべく、新規プローブの開発を目指している。プローブの親核の化学操作による導入法では数時間の寿命を持つ核に限られるが、加速器によって生成した短寿命核を目的試料に植え込みながらオンラインで測定することができれば、多くの種類のプローブを角相関法に適用できる。新規プローブ開発の第一歩として、理研のリングサイクロトロン施設において ^{22}Ne の入射核破砕反応により $^{19}\text{F}(\leftarrow^{19}\text{O})$ を生成してこれを粉末フラーレン C_{60} 及び HOPG に植え込み、オンライン γ 線

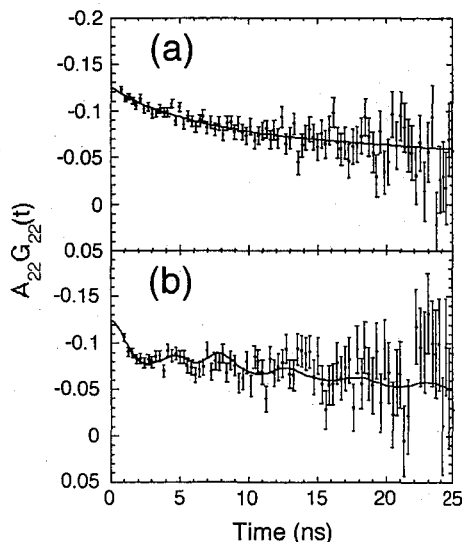


図 1. $^{140}\text{Ce@C}_{82}$ の摂動角相関スペクトル
(a)室温 (b)100 K

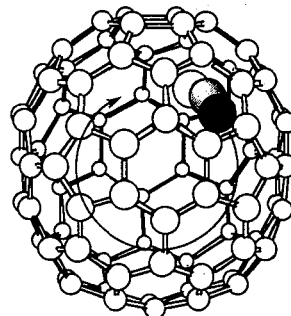


図 2. フラーレンケージ内での ^{140}Ce 原子の運動

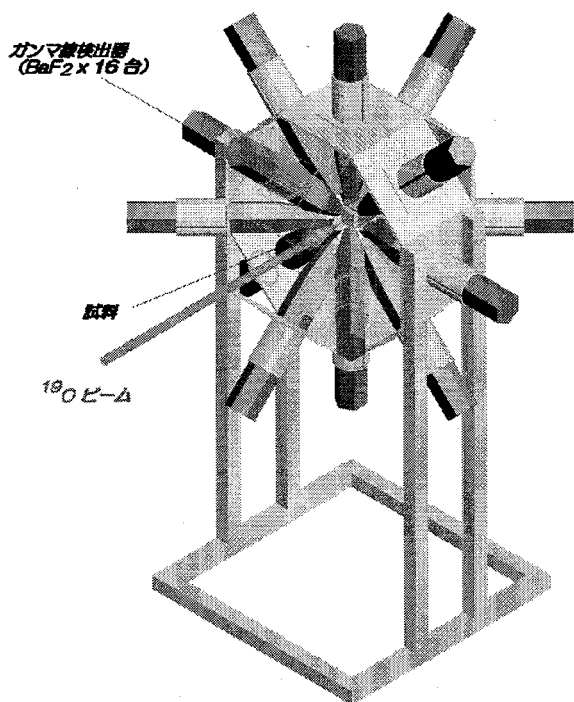


図3. オンライン摂動角相関測定用検出器の配置図
(理化学研究所 上野秀樹博士 提供)

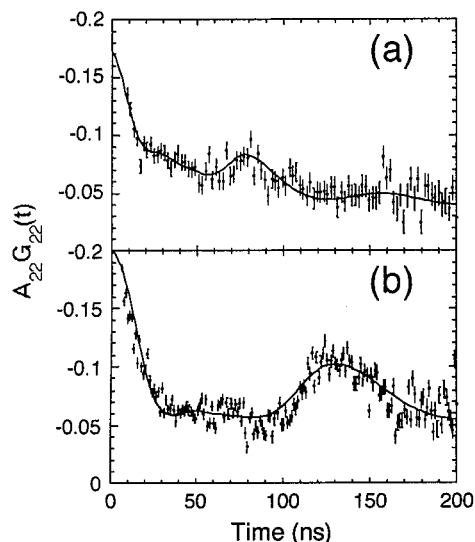


図4. ^{19}F の摂動角相関スペクトル
(a) C_{60} (b) HOPG

摂動角相関測定を行った。測定では、16本の検出器を4つの独立した面に4本ずつ設置して統計精度の向上を図るとともに、測定と平行して検出器面ごとにスペクトルを観察した。図3に検出器の配置を模式的に示す。 C_{60} については時間スケール数百ピコ秒でのプローブ核の動的挙動が観測された。[4] (図4a) また HOPG ではプローブへの静的摂動を示唆する時間スペクトルが観測された。(図4b) HOPG の c 軸方向と検出器面との相対的配置によって角相関スペクトルに明らかな違いが現れており、解析からプローブ核位置での電場勾配の主軸が c 軸方向と一致していることが示された。[5]

【今後の展開】

摂動角相関法をより広く物質科学に応用する上で、様々な元素にわたって新規プローブを開発することは大きな重要性をもつものと考えられる。イオンインプラネーションによるオンライン測定法は親核の寿命の長短にかかわらず適用できるため、強力な研究手段となり得る。現在理化学研究所で建設中の RI ビームファクトリーではウランまでの元素を大強度で加速することによって多種多様な RI を製造することが可能となるため、今後も本法による新規プローブ開発とそれらを利用した物性研究を推進する所存である。

【参考文献】

- [1] W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, K. Kobayashi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, F. Ambe, and K. Asai, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 133 (1998).
- [2] W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, K. Asai, and F. Ambe, *Phys. Rev.* **B 58**, 10850 (1998).
- [3] W. Sato, K. Sueki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, and K. Asai, *Phys. Rev.* **B 63**, 024405 (2001).
- [4] W. Sato, H. Ueno, H. Watanabe, H. Ogawa, H. Miyoshi, N. Imai, A. Yoshimi, K. Yoneda, D. Kameda, Y. Kobayashi, and K. Asahi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **255**, 183 (2003).
- [5] 佐藤他、本要旨集 1A08.

Development of a New TDPAC Method—A Unique Approach to Condensed Matter Physics and Chemistry of Fullerenes

SATO, W.

