

修士論文

ビーム照射下における偏極固体陽子標的の偏極
度低下の推定

Estimation of depolarization of polarized solid proton target
under beam irradiation



TOHOKU
UNIVERSITY

東北大学大学院 理学研究科
物理学専攻

松井 貴哉

令和6年

概要

目次

第1章	序論	1
1.1	重陽子-陽子弾性散乱を用いた3体核力の研究	1
1.2	重陽子-陽子弾性散乱に向けた偏極陽子標的の開発	1
1.3	陽子-陽子弾性散乱における放射損傷による減偏極の観測	1
第2章	偏極陽子固体標的	2
2.1	偏極	2
2.2	光励起励起三重項電子スピンを用いた動的核偏極 (Triplet-DNP) の原理	2
2.2.1	パルスレーザによる重水素化ペンタセン電子の偏極	3
2.2.2	電子スピンから ^1H スピンへの偏極移行	5
2.2.3	スピン拡散	6
2.2.4	Triplet-DNP による偏極の蓄積	7
2.3	陽子の偏極信号の検出	7
2.3.1	NMR の基本原理	7
2.3.2	偏極度モニター	11
2.4	偏極生成および測定装置	11
2.4.1	電磁石	11
2.4.2	標的チェンバー	12
2.4.3	パルスレーザ	13
2.4.4	磁場掃引・マイクロ波回路	13
2.4.5	NMR 測定装置	14
2.5	HIMAC における偏極陽子標的のビーム照射試験	14
第3章	減偏極の解析	17
3.1	レート方程式	17
3.2	解析手法	18
3.3	解析結果	18
第4章	考察	20
4.1	緩和項の相対評価	20
4.2	長時間・大強度ビーム照射時の減偏極予想	21

付 録 A Zero Field splitting	23
A.0.1 静磁場下におけるエネルギー	24
参考文献	26
謝辞	27

第1章 序論

1.1 重陽子-陽子弾性散乱を用いた3体核力の研究

1.2 重陽子-陽子弾性散乱に向けた偏極陽子標的の開発

偏極重陽子-陽子弾性散乱によるスピン観測の高精度測定のために、偏極固体陽子標的として低磁場 (~ 0.3 T) 下で項偏極度 ($\sim 30\%$) を達成することが求められる。我々はこれらの条件を達成可能な偏極陽子標的の開発を行ってきた。まず、偏極手法として光励起三重項電子スピンを用いた動的核偏極 (Triplet-DNP) を採用した。Triplet-DNP は低磁場 (~ 0.3 T) 高温 (~ 100 K) 環境で固体陽子標的の偏極を行うことができる手法である。また、標的試料として重水素化ペンタセン ($C_{22}D_{14}$) をドーブしたナフタレン ($C_{10}H_8$) 単結晶を採用した。図にナフタレンと重水素化ペンタセンの構造式を示す。ナフタレンは散乱実験の偏極陽子標的として使用された実績があり、Triplet-DNP を偏極手法として 100 K, 0.3 T の環境下で約 37% の偏極度を達成したことが報告されている。

1.3 陽子-陽子弾性散乱における放射損傷による減偏極の観測

2022 年量研 HIMAC で 200 MeV 陽子ビームを用いた陽子-陽子弾性散乱実験を実施し、その際ナフタレン標的において減偏極が観測された。要因として、ビームと標的結晶との相互作用により結晶構造が破壊されることでスピン-格子緩和時間 T_1 が短くなり、到達偏極度が低くなることが挙げられる。また、ビーム照射によって標的結晶の温度が上昇し、 T_1 が短くなっていることも減偏極の要因として考えられる。本論では、結晶構造の破壊によって蓄積される緩和要因を「積分効果」、温度上昇によってビーム照射中にのみ存在する緩和要因を「強度効果」と呼称し、減偏極のデータをもとに各要因の評価を行う。

第2章 偏極陽子固体標的

我々は、陽子の偏極生成手法として、光励起励起三重項電子スピンを用いた動的核偏極 (Triplet-DNP) を用いている。また、陽子偏極の偏極度測定方法として核磁気共鳴 (NMR) を利用している。本章では、まず陽子の偏極生成原理について説明し、その後 NMR を利用した偏極の検出方法について述べる。

2.1 偏極

静磁場中の水素原子核スピン ($I=1/2$) は $|+1/2\rangle, |-1/2\rangle$ いずれかのエネルギー固有状態となり、この各準位の占有数の偏りを偏極度という。

$$P = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \quad (2.1)$$

一つのスピンの持つ磁化の大きさは

$$\mu = \frac{1}{2} \gamma_H \hbar \quad (2.2)$$

より、全体の磁化の大きさは

$$M = N \mu P \quad (2.3)$$

で表される。

2.2 光励起励起三重項電子スピンを用いた動的核偏極 (Triplet-DNP) の原理

本研究では、偏極陽子標的としてナフタレンに重水素化ペンタセンを少量ドーピングした単結晶を用いている。そして、ナフタレン内の水素原子核 (陽子) の偏極生成手法として光励起励起三重項電子スピンを用いた動的核偏極 (Triplet-DNP) を用いている。この方法では、主に以下の3つの過程により陽子標的の偏極を行っている。

- パルスレーザによる重水素化ペンタセン電子の偏極

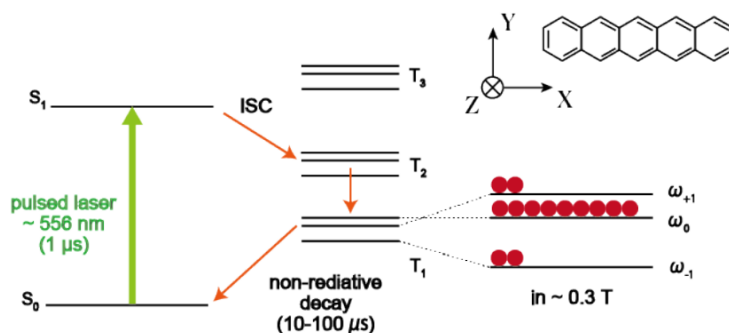


図 2.1: 重水素化ペンタセンのエネルギー準位図

- 電子スピンからナフタレン中の ^1H スピンへの偏極移行
- 偏極拡散

本節では、この3つの過程に沿って Triplet-DNP の基本原理について説明する。

2.2.1 パルスレーザによる重水素化ペンタセン電子の偏極

電子の偏極には、重水素化ペンタセンの光励起励起三重項電子スピン状態を利用している。図 2.1 に重水素化ペンタセンのエネルギー準位を示す。

まず、600 nm 以下の波長のパルスレーザの照射によって、基底状態 (S_0) から励起一重項状態 (S_1) へと重水素化ペンタセンの電子が励起される。この S_1 状態の電子は寿命 ~ 20 ns で大半は基底状態 (S_0) に脱励起するが、わずかに T_2 状態を経由して、最低次のスピン三重項状態である T_1 状態に無放射的に脱励起するものが存在する。

このように、スピン多重度が異なる状態間の無放射遷移は項間交差 (intersystem crossing) と呼ばれる。これは禁制遷移だが、スピン軌道相互作用に起因する状態間の混合により生じる。

項間交差の選択性により、遷移する際に三重項状態の各準位間に占有数の差が生じる。この占有数の差が電子の偏極である。

また、この占有数の差は外部磁場の方向と、重水素化ペンタセン分子の分子軸の間の角度によって変化する。ここでペンタセン分子の分子軸と外磁場の向きを図 2.2 に示すように定義すると、

図 2.3 より、ペンタセン分子の長軸と外磁場が平衡であるときに各準位間の電子の占有数の差が最大になることがわかる。この時の三重項状態での占有数の割合は $N(+1):N(0):N(-1)=12\%:76\%:12\%$ である [1]。偏極生成過程で用いるのは3つの副準位の占有数の差であるので、この2つの副準位だけを考える。この時、占有数の偏りの最大値は以下のように表される。

$$P_{\max} = \frac{N(0) - N(-1)}{N(0) + N(-1)} = \frac{76(\%) - 12(\%)}{76(\%) + 12(\%)} = 73(\%) \quad (2.4)$$

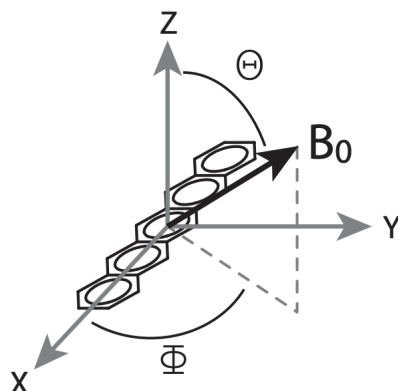


図 2.2: ペンタセン中の ZFS テンソルの主軸系

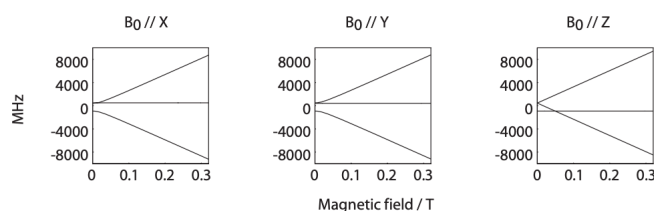


図 2.3: ペンタセン分子軸と三重項副順位間の占有数の差 [1]

この偏りは外磁場の方向とペンタセンの分子軸との間の角度だけに依存しており、外磁場の強さや温度には囚われないため高温、低磁場中でも 73% の電子偏極 (P_e) を得ることができる [1]。そして最後にこの T_1 状態の電子は基底状態 S_0 に脱励起する。 T_1 状態では副順位間で寿命も異なる。温度 100 K で報告されている値は $m_s = 0$ の時には $26\mu\text{sec}$ で、 $m_s = \pm 1$ の時には $83\mu\text{sec}$ である [2]。

通常のペンタセンでも偏極は可能であるが、本研究では重水素化されたペンタセンを用いている。これはペンタセンの代わりに重水素化ペンタセンをナフタレンにドーピングすることで、偏極度が向上することが確認されているからである [3]。ペンタセン中の ^1H スピンは電子スピンの非常に近くに位置しているので、電子スピンと強く結合し、電子 ^1H 偏極交換の担い手になっている。しかし、同時に電子から非常に強い緩和を受けているため、 ^1H スピンの緩和時間を押し下げている。そこで、重水素化ペンタセンを用いることでこの緩和を抑制し、偏極度を向上させることができる。なおこれにより偏極交換は、遠くにある（結合強度の小さい）ナフタレン中の ^1H スピンと行わなければならないが、ICP パラメータの調整次第で、通常のペンタセンとほぼ同等の効率で偏極交換ができる。

2.2.2 電子スピンから ^1H スピンへの偏極移行

電子スピンと ^1H スピン間の偏極交換には、Integrated Corss Polarization 法 (ICP) と呼ばれる方法を用いる。この方法では、以下の式 2.5 を満たすとき、電子スピンの高偏極状態が ^1H スピンへと移行される。

$$\omega_{effe} = \omega_{0H} \quad (2.5)$$

ここで ω_{0H} は ^1H スピンのラーモア周波数、 $\omega_{effe} = \sqrt{\omega_{1e}^2 + \Delta\omega_e^2}$ は電子スピンの実効磁場強度で、 ω_{1e} は電子スピンのラビ周波数、 $\Delta\omega_e$ はオフセット周波数である。つまり、電子スピンの実効的なラビ周波数と ^1H スピンのラーモア周波数を一致させることが偏極移行のための条件であり、式 2.5 は Hartmann-Hahn 条件と呼ばれる。この Hartmann-Hahn 条件を満たした時、電子スピンと ^1H スピンの超微細結合ハミルトニアンがフリップフロップ項を持ち、電子スピンの偏極が ^1H スピンへ移行される。しかし、電子スピンの共鳴周波数は、核スピンとの超微細結合によって不均一に広がっている (図 2.4)。そのため、個々のスピンパケットが感じる実行磁場はそれぞれ異なり、マイクロ波を電子スピンに照射しても一部の電子しか Hartmann-Hahn 条件を満たすことができない。この問題は、Henstra の静磁場を掃引するというアイディアにより解決された [4]。

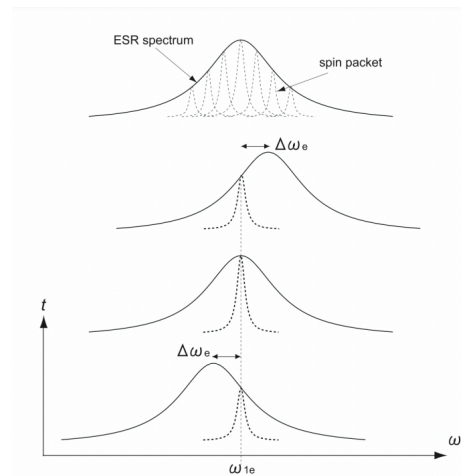


図 2.4: 電子スピンパケットの拡がり と電子スピン共鳴の磁場掃引

この方法では、図 2.4 のように、電子スピンの共鳴周波数が、照射するマイクロ波周波数よりも低くなる磁場から高くなる磁場まで掃引する。Henstra らはこの方法を Integrated Solid Effect (ISE) と名付けた [7]。磁場掃引を含めた ICP のシーケンスを図 2.5 に示す。

磁場掃引を中心磁場 B_0 、掃引幅 B_S で、 τ_S の間行う場合、磁場の時間変化 $B_0(t)$ は以下の式 2.6 のように書ける。

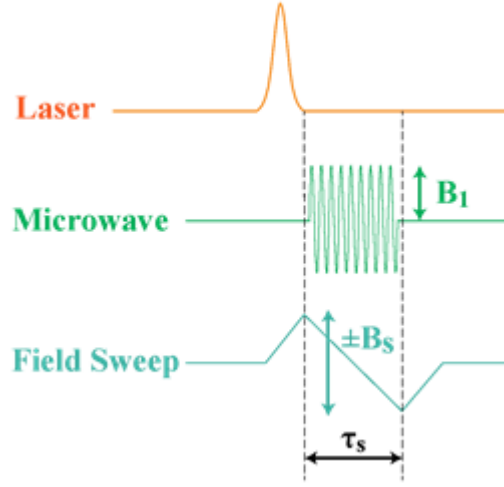


図 2.5: ICP シークエンス

$$B_0(t) = B_0 \pm \frac{B_s}{\tau_s} \left(t - \frac{\tau_s}{2} \right) \quad (2.6)$$

磁場の掃引が以下の式 2.7 で表される断熱条件を満たすときに、電子スピンパケットは実効磁場の方向にロックされていく [44]。

$$\gamma_e \frac{dB_0(t)}{dt} \ll \frac{\omega_e^2}{\sin \alpha(t)} \quad (2.7)$$

ここで $\alpha(t)$ は、静磁場と実効磁場のなす角である。磁場の掃引方向を変えることで、正偏極生成と負偏極生成を変えることができる。

2.2.3 スピン拡散

1H スピンが数多く存在している系の回転座標系のハミルトニアンは、以下の式 2.8 のように書ける。

$$\mathcal{H}_{II} = \sum_{j,k} d_{j,k} [2I_{jz}I_{kz} - \frac{1}{2}(I_{j+}I_{k-} + I_{j-}I_{k+})] \quad (2.8)$$

I_j は j 番目の I スピンのスピン演算子で、 $d_{j,k}$ は j 番目と k 番目の I スピン間の双極子相互作用の結合定数である。 $d_{j,k}(I_{j+}I_{k-} + I_{j-}I_{k+})/2$ はフリップフロップ項であり、お互いのスピンの z 成分を交換させる働きがある。全ての I スピン間で偏極率の交換が行われているため、物質中で偏極率に空間的偏りがある場合には、この交換によってその空間的偏りはならされていく。この熱拡散のような現象はスピン拡散と呼ばれている。

2.2.4 Triplet-DNP による偏極の蓄積

ICP 後、三重項状態は無放射遷移で、元の基底一重項状態 S_0 へと戻る。重水素化ペンタセン近傍に局在する 1H スピンの高偏極状態はスピン拡散により周囲のホスト分子の 1H スピンへ移っていく。ペンタセン近傍の高偏極状態が標的サンプル全体に拡散した後、再びパルスレーザによる光励起、マイクロ波照射による ICP を行えば、さらに高偏極状態を積み重ねることができる。この過程を何度も繰り返していくことで、 1H スピンに高偏極状態を蓄積することができる。飯沼・武田らは、Triplet-DNP による 1H スピン偏極率 P の上昇の様子を、偏極生成時定数 T_D とレーザ照射時の偏極緩和時定数 T_{1laser} を用いて、以下の式のようなレート方程式で表現できることを示した [5]。

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{T_D}(P_e - P) - \frac{1}{T_{1laser}}(P - P_{th}) \quad (2.9)$$

ここで、 P_e は電子スピンの偏極率、 P_{th} は 1H スピンの熱平衡状態の偏極率である。また、 T_{1laser} は 1H スピンのスピン-格子緩和時間 T_1 と、 1H スピンとの偏極交換に使われなかった残留偏極電子による緩和 T_e を用いて以下の式 2.10 のように表せる。

$$\frac{1}{T_{1laser}} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_e} \quad (2.10)$$

本実験条件では P_{th} は非常に小さいため、 P_{th} を無視して式を解くと以下の解 2.11 を得る。

$$P(t) = \frac{P_e}{1 + \frac{T_D}{T_{1laser}}} \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{1}{T_D} + \frac{1}{T_{1laser}} \right) t \right) \right] \quad (2.11)$$

2.3 陽子の偏極信号の検出

陽子の偏極信号の検出には、NMR 法を利用する。

2.3.1 NMR の基本原理

ゼーマン相互作用

スピン I は Z 軸方向にかけられた静磁場 $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$ 中で、式 2.12 のゼーマン相互作用によってエネルギー分裂が生じる。

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = -\gamma B_0 I_Z = \omega_{0I} I_Z \quad (2.12)$$

ここで、 γ は磁気回転比、 ω_{0I} はラーモア周波数である。またスピン演算子 $\mathbf{I} = (I_x, I_y, I_z)$ は、パウリ行列：

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

を用いて式 2.14 で表される。

$$I_x = \frac{\sigma_x}{2}, I_y = \frac{\sigma_y}{2}, I_z = \frac{\sigma_z}{2} \quad (2.14)$$

さらに、スピン昇降演算子 I_+, I_- を以下の式 2.15 で定義する。

$$I_+ = I_x + iI_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, I_- = I_x - iI_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

密度演算子と回転座標系

現実的な多粒子状態を考える場合、全ての粒子状態について一つ一つ記述することは不可能である。そこで、以下の式で定義される密度演算子を導入する。

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \mathbb{N}^{-1}(|\psi_1\rangle \langle \psi_1| + |\psi_2\rangle \langle \psi_2| + \dots) \\ &= \overline{|\psi\rangle \langle \psi|} \end{aligned} \quad (2.16)$$

スピン状態の密度演算子 ρ の時間発展は、リウビル-フォンノイマン方程式 2.17 で記述できる。

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = i[\rho(t), \mathcal{H}] \quad (2.17)$$

ハミルトニアンが時間依存しない時は、以下の式 2.18 で状態の時間発展が記述できる。

$$\begin{aligned} \rho(t) &= U\rho(0)U^{-1} \\ U &= \exp(-i\mathcal{H}t) \end{aligned} \quad (2.18)$$

NMR によるスピンドYNAMICSを理解しやすくするために、Z 軸まわりに ωI で回転する回転座標系を導入する。回転座標系から見たスピン状態 ρ^R は、以下の式 2.19 で与えられる。

$$\begin{aligned} \rho^R(t) &= U(t)^{-1}\rho(t)U(t) \\ U(t) &= \exp(-i\omega_I I_z t) \end{aligned} \quad (2.19)$$

したがって、回転座標系のハミルトニアンは式 2.20 のように与えられる。

$$\mathcal{H}^R = U(t)^{-1}\mathcal{H}U(t) - iU(t)^{-1}\frac{d}{dt}U(t) \quad (2.20)$$

双極子相互作用

2 スピン (\mathbf{I} スピン、 \mathbf{S} スピン) 間には双極子相互作用が働く。実験室座標系における双極子相互作用のハミルトニアンは、以下の式 2.21 で与えられる。

$$\mathcal{H}_{IS} = b_{IS} \left[\frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}_{IS})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{IS})}{r_{IS}^2} - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \right] \quad (2.21)$$

$$b_{IS} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{IS}^3}$$

ここで、 r_{IS} は核間ベクトル、 r_{IS} は核間ベクトルの長さ、 μ_0 は真空の透磁率、 $\gamma_I \gamma_S$ は \mathbf{I}, \mathbf{S} スピンの磁気回転比を表す。式 2.21 の双極子相互作用ハミルトニアンは、以下の式 2.22 で書き直すことができる [8]。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{IS} &= b_{IS}(A + B + C + D + E + F) \\ A &= (3\cos^2\theta_{IS} - 1)I_Z S_Z \\ B &= -\frac{1}{4}(3\cos^2\theta_{IS} - 1)(I_+ S_- + I_- S_+) \\ C &= \frac{3}{2}\sin\theta_{IS}\cos\theta_{IS}e^{-i\phi}(I_+ S_Z + I_Z S_+) \\ D &= \frac{3}{2}\sin\theta_{IS}\cos\theta_{IS}e^{-i\phi}(I_- S_Z + I_Z S_-) \\ E &= \frac{3}{4}\sin^2\theta_{IS}e^{-2i\phi}I_+ S_+ \\ F &= \frac{3}{4}\sin^2\theta_{IS}e^{2i\phi}I_- S_- \end{aligned} \quad (2.22)$$

ここで θ_{IS} は Z 軸と核間ベクトルのなす角度である。静磁場下では、系のハミルトニアンは以下の式 2.23 のように書ける。

$$\mathcal{H} = \omega_{0I}I_Z + \omega_{0S}S_Z \quad (2.23)$$

ここで ω_{0I}, ω_{0S} はそれぞれ I スピンと S スピンのラーモア周波数である。I スピンが ω_{0I} で、S スピンが ω_{0S} でそれぞれ回転する座標系、すなわち二重回転座標系における系のハミルトニアンは、以下の式 (B.13) で与えられる。

$$siki \quad (2.24)$$

$|\omega_{0I} - \omega_{0S}| \gg b_{IS}$ 場合、すなわち異種核間の場合、 $\omega_{0I}I_Z + \omega_{0S}S_Z$ は式 2.22 で示される A とは可換で、その他の項とは非可換となる。この非可換な項の時間発展は平均化され、ほとんど状態発展に寄与しないと考える。よって、異核間双極子相互作用は以下の式 2.25 のようになる。

$$siki \quad (2.25)$$

これをセキュラー近似 (secular approximation) と呼ぶ [9]。 $\omega_{0I} = \omega_{0S}$ 場合、すなわち同核間の場合、 $\omega_{0I}(I_Z + S_Z)$ は式 2.22 で示される A, B とは可換で、その他の項とは非可換となる。よって、同核間双極子相互作用は、以下の式 2.26 で与えられる。

$$(2.26)$$

式 2.26 の $\frac{1}{2}(I_+S_- + I_-S_+)$ はフリップフロップ項と呼ばれている。初期状態 $P_I I_Z + P_S S_Z + \frac{1}{4}$ の 2 スピン系にこのフリップフロップ項を $\frac{\pi}{d_{IS}}$ 秒間作用させると、以下の式 2.27 のように、I スピンと S の Z 成分を交換する。

$$siki \quad (2.27)$$

$$siki \quad (2.28)$$

すなわち、フリップフロップ項を作用させることは、偏極率を交換することに対応する。

RF 照射と自己誘導減衰

Z 軸方向の静磁場 B_0 下で、X 軸方向のラジオ波 (RF) 磁場 $B_{1I}(t) = -\frac{2\omega_{1I}}{\gamma_I} \cos(\omega_I t + \phi_I)$ 照射下での、実験室座標系における I スピンのハミルトニアンは、以下の式 2.29 で与えられる。

$$siki \quad (2.29)$$

ω_I は RF 照射のキャリア周波数、 ϕ_I は初期位相である。 ω_{1I} はラビ周波数である。式 2.29 で示したハミルトニアンを回転座標系において書き直すと、以下の式 2.30 のようになる。

$$siki \quad (2.30)$$

この時、回転波近似を用いた。 $\omega_{0I} = \omega_I$ のオンレゾナンス照射の場合、照射位相 $\phi_I = 0^\circ$ で X 軸回りの θ 回転となる。

$$siki \quad (2.31)$$

RF 照射により得られる NMR 信号は量子力学的には、 I_- 演算子の期待値で表される。

$$Tr[\rho I_-] \quad (2.32)$$

1 スピン系の場合、初期状態 $\rho_0 = \frac{1}{2} + P_{th}I_z$ のスピンの $\frac{\pi}{2}$ パルスを作用させると、以下の式 2.33 のようになる。

$$siki \quad (2.33)$$

その後の状態は、以下の式 2.34 のように書き表される。

b

$$siki \quad (2.34)$$

ここでは、 ω_0 は核スピンのラーモア周波数で、 T_2 はスピン-スピン緩和時間を示している。この時、 I_- 演算子の期待値は、以下の式 2.35 のようになる。

$$siki \quad (2.35)$$

これが得られる NMR 信号であり、自由誘導減衰 (Free Induction Decay: FID) と呼ぶ

2.3.2 偏極度モニター

偏極発展・緩和中の陽子偏極度は、NMR 測定系によって常にモニターしている。RF 照射によって磁化を倒すことで、偏極による磁化の大きさの相対値がわかるが、 $\frac{\pi}{2}$ パルスを照射した場合、標的結晶内のスピン偏極は全て破壊されてしまう。そこで、偏極度モニターを行う場合は、RF 照射によるフリップ角を小さく設定する。そうすることで、磁化の大きさ M に対して、 $M \sin \theta$ の FID 信号を観測しつつ、 $M(1 - \cos \theta)$ の偏極状態を残すことができる (図 2.9)。本研究において、フリップ角は $\theta = 12^\circ$ に設定した。この時、磁化の大きさ M に対して約 21% の強度の FID 信号を観測しつつ、1 回の NMR 測定による減偏極は $1 - \cos \theta \sim 2.2\%$ となる。ナフタレン偏極陽子標的の場合、20 分に 1 回程度の測定間隔であればこの減偏極は元に戻る。このように、フリップ角を小さく設定することで、高い偏極を維持したまま偏極度のモニターを行うことができる。

2.4 偏極生成および測定装置

2.4.1 電磁石

本研究では、有限会社タカノ技研製の電磁石を使用した 2.6。コイルの形状や磁極間の隙間 (185 mm) を工夫することで、散乱実験における広角度測定 ($\pm 60^\circ$) を可能にしながら、最大 0.329 T の磁場が印加できるように設計されている。2.6(b) は、製作時の 80 A の電流を印加した時の水平面内の磁場強度分布である。また、2.6(c) は、90 A の電流を印加した時の x 軸方向の磁場強度分布である。ここ

で、標的結晶の中心を原点としており、座標軸は 2.6(a) に示すように z 軸はビームの進行方向に対応する。標的結晶サイズの範囲における磁場の不均一度は $\leq 0.1\%$ を達成した。HIMAC におけるビーム照射試験では、電流を 79.3 A 印加し、磁場強度を 0.299 T に設定した。

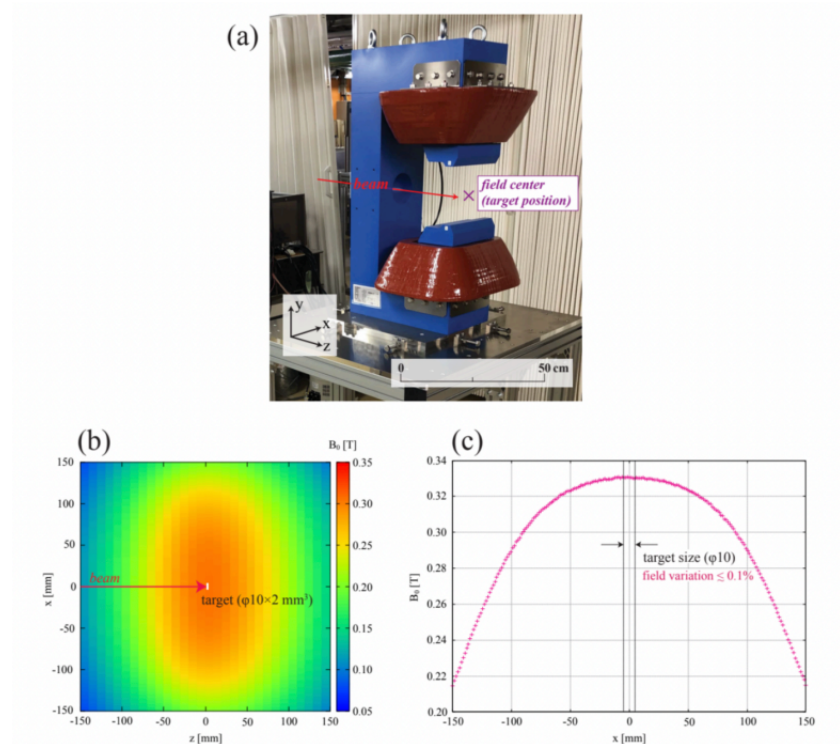


図 2.6: (a) 実際の電磁石の写真。(b)80 A の電流印加時の水平面の磁場強度分布。(c)90 A の電流印加時の x 軸方向の磁場強度分布。標的結晶の中印を原点とする。座標軸は z 軸をビームの進行方向としている。標的結晶サイズの範囲における磁場の不均一度は $\leq 0.1\%$ である。

2.4.2 標的チェンバー

2.7 に標的結晶周辺のシステムを示す。標的結晶はテフロン製のサンプルホルダーに装着し、マイクロ波を効率的に標的に照射するための TE011 型共振器の中心に設置した。共振器には磁場掃引用のコイルと NMR 測定用のコイルが取り付けられている。また、標的結晶の角度調整を行うために歯車を用いた回転システムを導入している。図 2.8 に標的チェンバーの模式図を示す。図に示す黒の点線的位置に図 2.7 のシステムが導入されている。ナフタレン標的の昇華を防ぐために液体窒素による冷却を行い、冷却による霜の発生を防止するために真空を引く必要があるため、チェンバーを二重構造とした。

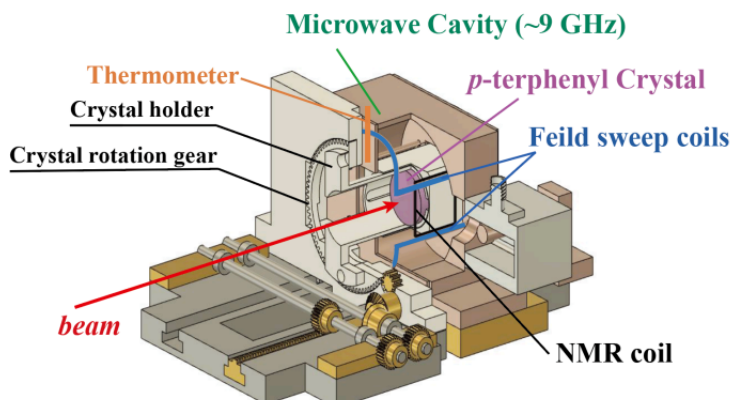


図 2.7: 標的結晶周辺のシステムの模式図

2.4.3 パルスレーザ

パルスレーザは、株式会社 Changchun New Industries Optoelectronics Technology 製の LD 励起固体レーザ (HPL-556-Q-5mJ) を使用した。このレーザは、波長 556 nm、パルス幅約 600 ns に設定され、最大 5 mJ の単一パルスを発生させることができ、10 Hz ~ 4 kHz までの繰り返し動作が可能になっている。HIMAC におけるビーム照射試験では、パルスの出力を 5 mJ、繰り返し周波数を 1.5 kHz に設定した。図 3.9 に示すようにレーザ光は、加速器実験におけるビームとの干渉を避けるために、標的チェンバーの上流側に取り付けられた 2 箇所の光学窓から照射される。また、レーザ光の一部はフォトダイオードに照射し、TTL 信号に変換してマイクロ波照射と磁場掃引のトリガーに使用した。

2.4.4 磁場掃引・マイクロ波回路

レーザ光をトリガーとし、磁場掃引およびマイクロ波の照射を行うようにした。磁場掃引は、ファンクションジェネレーター (NF 社、WF1943A) を用いて三角波 (5 Vpp) を生成し、オペアンプで増幅後マイクロ波共振器内のコイルに入力した。マイクロ波は RF オシレータ (SynthHD, Windfreak Tech., LLC) で生成した。その後ファンクションジェネレータ (F.G.) からレーザ光をトリガーとした矩形波を単極単投 (SPST) スイッチに送り、スイッチを制御することでマイクロ波パルスを整形した。パルス化されたマイクロ波は、RF パワーアンプ (株式会社 アールアンドケー、CA9000BW1G-5060RP) で 400 W まで増幅し、TE011 型共振器へ送った。図 2.9 に Triplet-DNP システムの回路図を示す。

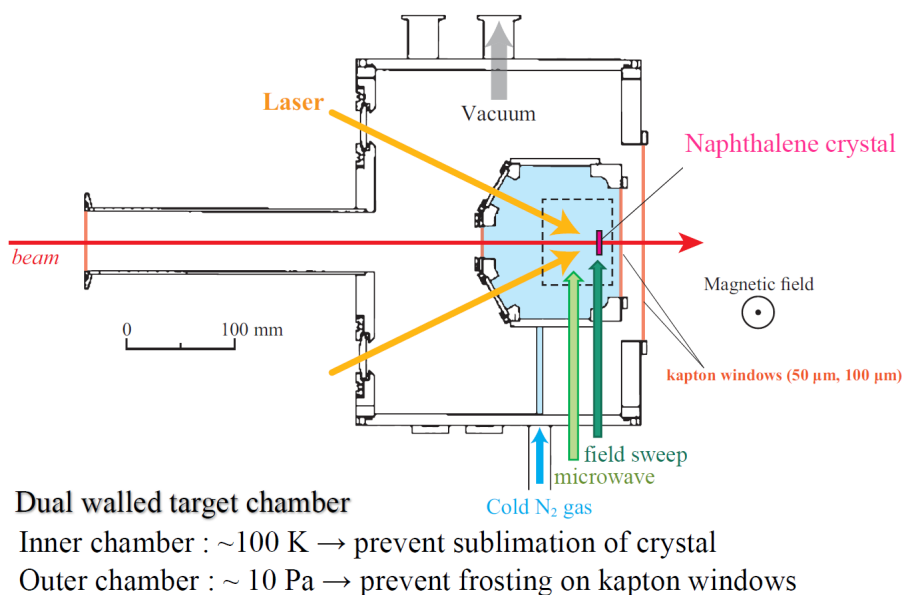


図 2.8: 標的チャンバーの模式図。黒の点線内に図 2.7 のシステムが導入されている

2.4.5 NMR 測定装置

NMR 装置の簡潔な回路図を図 2.10 に示す。RF の照射および FID 信号の検出は、デュプレクサを介することで同じ NMR コイルにて行われる。また、NMR 観測シーケンスの作成や NMR 信号の受信は OPENCORE NMR 分光計 [6] で行っている。回路の共振は、チューナーボックス内の可変コンデンサで調節した。

2.5 HIMAC における偏極陽子標的のビーム照射試験

量子科学技術研究開発機構 HIMAC において、ナフタレン偏極標的に対して 200 MeV の陽子ビームの照射試験を行った。十分偏極発展が飽和した偏極標的に対して陽子ビームを照射し、定期的に NMR 測定によって偏極度をモニターすることで放射損の評価を行った。図 4.6 に 200 MeV の陽子ビーム照射時のナフタレン標的の NMR 信号強度（FID 信号をフーリエ変換後積分した値）を示す。この測定では、 1×10^6 cps のビーム強度で 2 回照射を行い、1 回目では 7.5 h、2 回目では 10 h 照射した。また 20 分に 1 回の頻度でフリップ角を 12° に設定した NMR 測定を行なった。グラフ 2.11 では、ビーム照射直前の NMR 信号強度を 1 としている。赤色のエリアはビーム照射時であることを示している。

グラフ 2.11 に示すようにビーム照射時には偏極度が徐々に低下することが確認された。

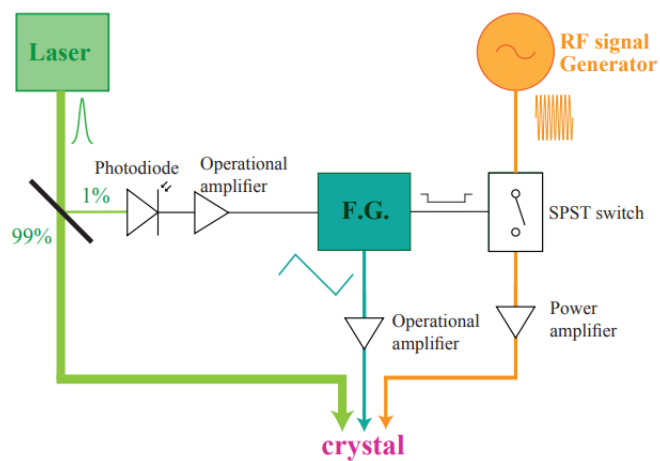


図 2.9: Triplet-DNP システムの回路図

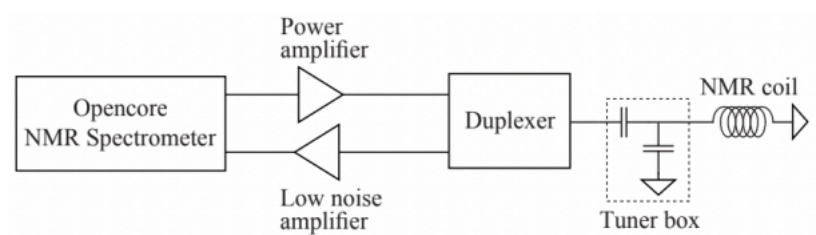


図 2.10: NMR 装置の回路図

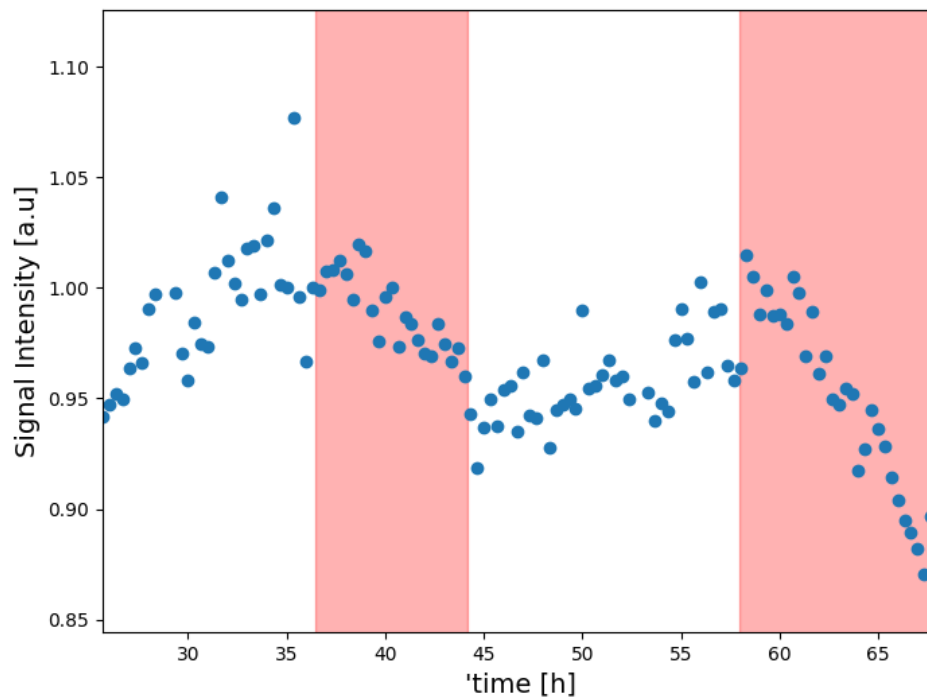


図 2.11: 200 MeV 陽子ビーム照射時のナフタレン標的の NMR 信号強度。ビーム照射直前の NMR 信号強度を 1 とした。赤色の領域はビーム照射時を示している。

第3章 減偏極の解析

本章では、積分効果、強度効果をレート方程式に取り込んだ上で図 2.11 で表される偏極度推移に対してフィッティングを行い、各緩和項の大きさを推定する。

3.1 レート方程式

飯沼・武田らは、Triplet-DNP による ^1H スピン偏極率 P の上昇の様子を、偏極生成時定数 T_D とレーザ照射時の偏極緩和時定数 $T_{1\text{laser}}$ を用いて、以下の式 3.1 のようなレート方程式で表現できることを示した。

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{T_D}(P_e - P(t)) - \frac{1}{T_L}(P(t) - P_{th}) \quad (3.1)$$

ここで、 P_e は電子スピンの偏極率、 P_{th} は ^1H スピンの熱平衡状態の偏極率である。また、 $T_{1\text{laser}}$ は ^1H スピンのスピン-格子緩和時間 T_1 と、 ^1H スピンとの偏極交換に使われなかった残留偏極電子による緩和 T_e を用いて以下の式 3.2 ように表せる。

$$\frac{1}{T_{1\text{laser}}} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_e} \quad (3.2)$$

本実験条件では P_{th} は非常に小さいため、 P_{th} を無視して式 3.1 を解くと以下の解を得る。

$$P(t) = \frac{P_e}{1 + \frac{T_D}{T_{1\text{laser}}}} \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{1}{T_D} + \frac{1}{T_{1\text{laser}}} t \right) \right) \right] \quad (3.3)$$

放射損の効果として以下の強度効果と積分効果を仮定した。

- ・強度効果：ビーム照射下の標的溫度が上昇し、スピン格子緩和時間が減少する
- ・積分効果：ビーム照射によって C-H 結合が外れて不対電子が現れ、偏極緩和要因となる

強度効果をビーム強度に比例する項、積分効果をビーム強度、照射時間に比例する項として式 3.4 のように取り入れた。また、ビームの on/off 切り替えや強度変

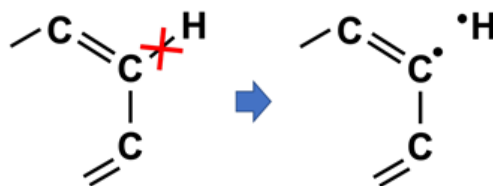


図 3.1: ビーム照射時の C-H 結合切断による不対電子の発生

更の際、温度が平衡に達するのに有限の時間を要することを考慮し、強度効果には補正を行った。この微分方程式は解析解を持たないため、数値計算を用いる。

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{T_D}(P_e - P(t)) - \left(\frac{1}{T_L} + \alpha I t_{beam} + \beta \left[1 - \exp\left(-\frac{t_{switch}}{\gamma}\right) \right] \right) P(t) \quad (3.4)$$

ここで、 α は積分効果の寄与の大きさを表す係数、 β は強度効果の寄与の大きさを表す係数、 γ は温度が平衡に達するまでの時間スケールを表す係数である。また、 t_{beam} はビームの照射時間、 t_{switch} はビーム照射の on/off 切り替えや強度変更時刻からの経過時間を表す。上式は解析的に解くことができないため、数値計算を用いて HIMAC 実験で得られた偏極度推移のデータに対してフィッティングを行うことで、積分効果と強度効果の相対評価を行う。

3.2 解析手法

パラメータ探索には以下の 3 つの手法を検討し、最も精度よくフィットできた PSO 法を採用した。

1. Grid Search
2. Levenberg – Marquardt(LM) 法
3. 粒子群最適化 (PSO) 法 (Particle Swarm Optimize)

3.3 解析結果

PSO 法によるフィッティングの結果、図 3.2 のような曲線が得られた。計算条件を表にまとめた。計算回数及び粒子数は表の値より大きくした場合でも χ^2 に有意な変化 (PSO の性質上、初期パラメータのとり方によるわずかな χ のずれが存在する) が確認できなかったため、計算時間を考慮し、この値とした。

誤差の取り扱いまでは行えていないため、表には誤差なしで表記している。

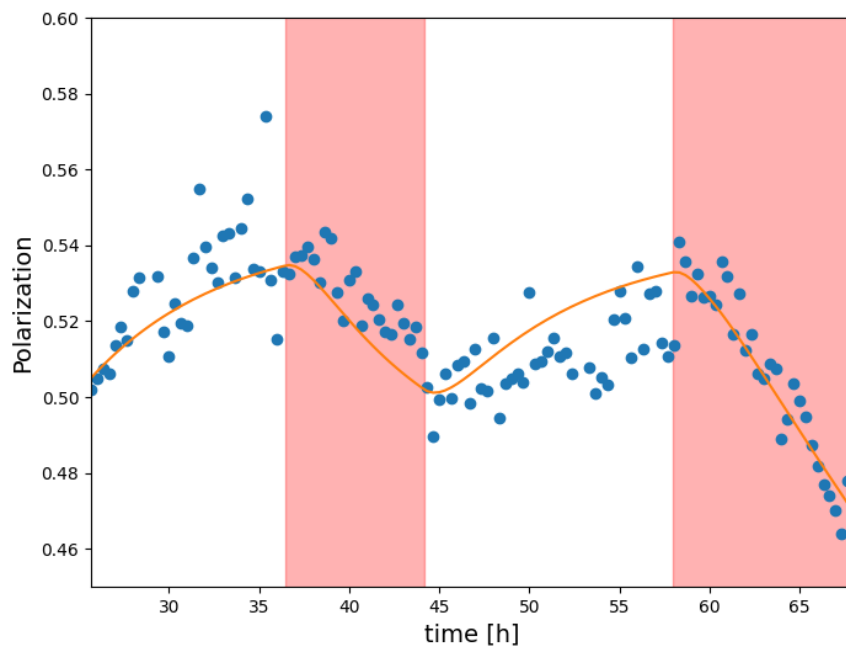


図 3.2: 実験データ (点) と最適パラメータを用いた時のフィット結果 (実線)

第4章 考察

4.1 緩和項の相対評価

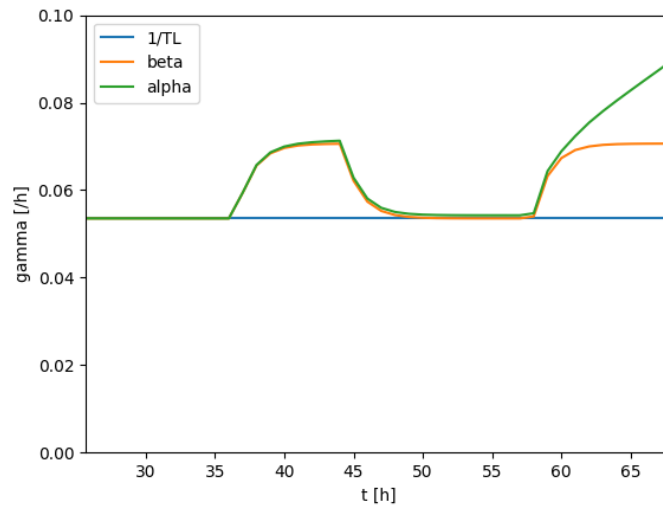


図 4.1: ビーム照射中の緩和効果の比較

(グラフは和の形で表記していることがわかるように修正する) レーザ照射下の偏極緩和項は加速器によるビーム照射の有無にかかわらず存在する。

↓この部分はわかりにくいので後ほど書き直す

・強度効果を定数にした話 (多くの仮定をしているので単純に今回はこう考えました、という話)

強度効果による緩和項は微分方程式中で定数で置いていたため、グラフ中でもビーム照射中のみ一定に寄与している。本論文では強度効果は結晶温度に比例すると仮定している。結晶温度はナフタレンの比熱とビームから与えられた熱量の積となる。ナフタレンの比熱と温度は図 4.2 のような関係を持つことがわかっており [10]、 $0[K] < T < 273[K]$ の範囲で比例関係にあるとみなすことができる。したがって、ビーム照射により一定の熱量を与え続けた場合、標的温度の上昇に伴いナフタレンの温度上昇に必要な熱量も増加し、ある時点で温度は平衡に達すると考えた。温度が平衡に達すると強度効果も固定値となるため、温度が平衡に達するまでの上昇を $\exp(\frac{t}{\gamma})$ として補正したうえで強度効果を定数として微分方程式に

取り込んだ。ただし、本論文ではビーム強度によって達する平衡温度と平衡に達するまでの時間が異なることを考慮できていないため、今後改善が必要である。

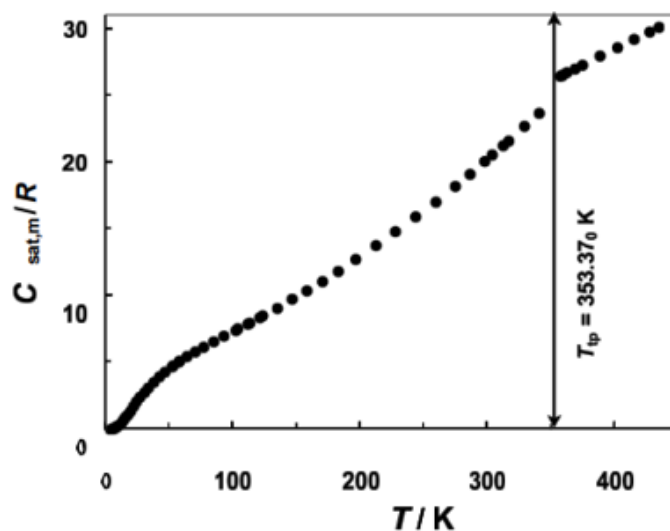


図 4.2: ナフタレンの飽和圧力におけるモル熱容量 [10]

4.2 長時間・大強度ビーム照射時の減偏極予想

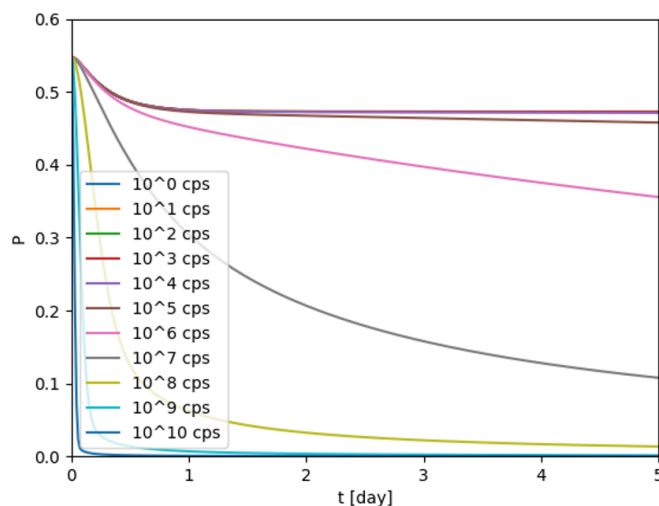


図 4.3: 長時間・大強度ビーム照射時の減偏極予想

本論文における最適パラメータを用いて、各ビーム強度で長時間ビーム照射を行った時の減偏極の様子を計算した。このグラフと先ほどの緩和項比較のグラフ

から、長時間ビーム照射時の減偏極は積分項の効果が支配的となることがわかる。また、ビーム強度 1×10^7 [cps] 以上では24時間で偏極度が5割を下回ると推定できる。今後のビーム照射試験時はビーム強度および照射時間を設定する際にこれらの推定が判断材料となると考えられる。

付 録 A Zero Field splitting

電子スピン三重項状態は外磁場のない場合でも磁気双極子相互作用によって縮退が解けることが知られている。三重項状態の電子スピン $\mathbf{s}_{1,2}$ スピン間距離 r とすると磁気双極子相互作用ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{SS} = \frac{\mu}{4\pi} g^2 \beta_B^2 \left(\frac{\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{r}_1)(\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{r}_2)}{r^5} \right) \quad (\text{A.1})$$

$$\mathcal{H}_{SS} = \mathbf{s}_1 \cdot M \cdot \mathbf{s}_2 \quad (\text{A.2})$$

M が (A.1) を満たすには

$$M = \frac{\mu}{4\pi} \frac{g^2 \beta_B^2}{r^5} \begin{pmatrix} r^2 - 3x^2 & -3xy & -3xz \\ -3yx & r^2 - 3y^2 & -3yz \\ -3zx & -3zy & r^2 - 3z^2 \end{pmatrix}$$

となればよい。 M は実対称行列なので直交行列による対角化が可能であり、対角化後の行列を

$$D = \begin{pmatrix} D_X & & \\ & D_Y & \\ & & D_Z \end{pmatrix}$$

と定義すると、 D の対角和は固有値の和と等しいため

$$\text{tr}(D) = D_X + D_Y + D_Z = r^2 - 3x^2 + r^2 - 3y^2 + r^2 - 3z^2 = 0 \quad (\text{A.3})$$

直交行列はペンタセン分子の軸方向 X,Y,Z に対応する。

$$\mathcal{H}_F = \mathbf{s}_1 \cdot D \cdot \mathbf{s}_2 \quad (\text{A.4})$$

$$= D_X s_{1X} s_{2X} + D_Y s_{1Y} s_{2Y} + D_Z s_{1Z} s_{2Z} \quad (\text{A.5})$$

ここで、 s_i はスピン 1 のパウリ行列である。

$$s_X = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} & 1 & \\ 1 & & \\ & & 1 \end{pmatrix}, s_Y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} & -i & \\ i & & -i \\ & i & \end{pmatrix}, s_Z = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

$$s_X^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, s_Y^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & & -1 \\ & 2 & \\ -1 & & 1 \end{pmatrix}, s_Z^2 = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{\mathcal{F}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} D_X + D_Y + 2D_Z & & D_X - D_Y \\ & 2(D_X + D_Y) & \\ D_X - D_Y & & D_X + D_Y + 2D_Z \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} D_Z & & D_X - D_Y \\ & -2D_Z & \\ D_X - D_Y & & D_Z \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

$$= \begin{pmatrix} D & D - E \\ E & D \end{pmatrix} - \frac{2}{3} \begin{pmatrix} D & \\ & D \\ & D \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

$$= D(s_Z - \frac{1}{3}s(s+1)) + E(s_X^2 - s_Y^2) \quad (\text{A.9})$$

となる。このハミルトニアンについて固有値方程式を解くと

$$\begin{cases} E_X = \frac{1}{3}D - E \\ E_Y = \frac{1}{3}D + E \\ E_Z = -\frac{2}{3}D \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

ここで、 $D = \frac{2}{3}D_Z, E = \frac{1}{2}(D_X - D_Y)$ である。

ペンタセンにおいて $D = 1381 \text{ MHz}, E = -42 \text{ MHz}$ より

$$\begin{cases} X = E_X = 502 \text{ MHz} \\ Y = E_Y = 418 \text{ MHz} \\ Z = E_Z = -921 \text{ MHz} \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

となる。このように、三重項状態のペンタセン電子スピンは磁気双極子相互作用により縮退が解け、これをゼロ磁場分裂 (Zero Field Splitting) という。

A.0.1 静磁場下におけるエネルギー

静磁場中のスピンは次式で表されるゼーマンエネルギーを持つ。

$$\mathcal{H}_Z = g\beta B_0 S_Z = \omega_S S_Z \quad (\text{A.12})$$

ここで、 β ($2\pi \cdot 14 \text{ GHz} \cdot \text{rad/T}$) はボーア磁子、 $g(\sim 2)$ は g 因子である。従って、静磁場中の三重項状態の電子スピンの持つエネルギーは下式となる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ZFS} + \mathcal{H}_Z \quad (\text{A.13})$$

$$= D(S_Z^2 - \frac{2}{3}) + E(S_X^2 - S_Y^2) + \omega_S S_Z \quad (\text{A.14})$$

このハミルトニアンに対応する固有値 $\omega_{+1}, \omega_0, \omega_{-1}$ は図 2.2 のようなペンタセン分子の対称軸に対する磁場の向きに依存し、磁場がいずれかの主軸と平行の時、エネルギー固有値を解析的に求めることができる。

以下に各静磁場の向きにおけるエネルギー固有値をまとめる。(いずれこれらも導出したい)

1. $\Theta = 90, \Phi = 0 (B_0 \parallel X)$

$$\omega_{+1} = \frac{Y+Z}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}(Y-Z)^2 + \omega_S^2} \quad (\text{A.15})$$

$$\omega_0 = X \quad (\text{A.16})$$

$$\omega_{-1} = \frac{Y+Z}{2} - \sqrt{\frac{1}{4}(Y-Z)^2 + \omega_S^2} \quad (\text{A.17})$$

$$(\text{A.18})$$

2. $\Theta = 90, \Phi = 90 (B_0 \parallel Y)$

$$\omega_{+1} = \frac{Y+Z}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}(Y-Z)^2 + \omega_S^2} \quad (\text{A.19})$$

$$\omega_0 = Y \quad (\text{A.20})$$

$$\omega_{-1} = \frac{Y+Z}{2} - \sqrt{\frac{1}{4}(Y-Z)^2 + \omega_S^2} \quad (\text{A.21})$$

$$(\text{A.22})$$

3. $\Theta = 0 (B_0 \parallel Z)$

$$\omega_{+1} = \frac{Y+Z}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}(Y-Z)^2 + \omega_S^2} \quad (\text{A.23})$$

$$\omega_0 = Z \quad (\text{A.24})$$

$$\omega_{-1} = \frac{Y+Z}{2} - \sqrt{\frac{1}{4}(Y-Z)^2 + \omega_S^2} \quad (\text{A.25})$$

$$(\text{A.26})$$

参考文献

- [1] David J. Sloop, Hsiang-Lin Yu, Tien-Sung Lin, and S. I. Weissman. Electron spin echoes of a photoexcited triplet: Pentacene in p-terphenyl crystals. *Journal of Chemical Physics*, 75:3746 – 3757 (1981).
- [2] Masataka Iinuma. “dynamic nuclear polarization at high temperature for polarized proton target” . Ph. D Thesis, Kyoto University (1997).
- [3] 立石健一郎, 博士論文, 大阪大学 (2013).
- [4] Henstra, A., Dirksen, P. Wenckebach, W. T., *Physics Letters A* **134**, 134-136 (1988).
- [5] K. Takeda, Doctor’ s thesis, Kyoto University (2003).
- [6] K. Takeda, *Journal of Magnetic Resonance* **192**, 218-229 (2008).
- [7] Henstra, A., Lin, T. S., Schmidt, J. Wenckebach, W. T., *Chemical Physics Letters* **165**, 6-10 (1990).
- [8] Abragam, A. *Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon, Oxford, 1961).
- [9] Levitt, M. H. *Spin dynamics, Basics of nuclear magnetic resonance* (John Wiley and Son, Chichester, 2001).
- [10] *J. Chem. Thermodynamics* **2002**, 34, 1873 – 1884

謝辭