修士論文

ビーム照射下における固体偏極陽子標的の放射線損傷の推定

Estimation of radiation damage of solid polarized proton targets under beam irradiation

東北大学大学院 理学研究科
物理学専攻

松井 貴哉

令和5年

概要

近年、原子核物理学において、三つの核子間が同時に作用する事で生まれる三体核力が、原子核の様々な性質を理解する上で必要である事が指摘されている。3核子系散乱は、三体核力の詳細な情報を定量的に理解するプローブとして長年に渡り研究が行われてきた。我々のグループでは、中間エネルギーにおける重陽子-陽子弾性散乱に三体核力が現れる事を利用し、カイラル有効場理論に基づく三体核力に定量性を与えることで、精度の高い核力を構築する事を目指している。この為、これまで、系統的な測定が実現していないスピン相関係数の測定を計画している。

スピン相関係数は、偏極ビームを偏極標的に照射し、その散乱の非対称度を測定する事で得られる観測量である。重陽子-陽子弾性散乱のスピン相関係数の高精度測定を実現するためには、偏極固体陽子標的として低磁場 (~ 0.3 T) 下で高偏極度 ($\sim 30\%$) 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) 法を採用した。Triplet-DNP 法は低磁場 (~ 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 ($C_{22}D_{14}$) をドープしたナフタレン ($C_{10}H_8$) 単結晶を採用した。

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。本研究の目的は、観測した偏極度推移に対して緩和要因を仮定し、各緩和要因の寄与を推定することである。

本研究では、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った。強度効果をビーム照射中のみ存在する定数項、積分効果をビーム強度、照射時間に比例する項として偏極度の時間発展を表すレート方程式に取り込み、粒子群最適化 (PSO) 法を用いて 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った結果、もともと存在する緩和項に対して強度効果は約 3 割、積分効果はビーム照射 1 回目はほとんど存在しないが 2 回目の終了時は強度効果と同程度の緩和要因となることがわかった。

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 3

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 3

第2章　偏極陽子固体標的 **4**

2.1 偏極 4

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) 法の原理 4

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 5

2.2.2 電子スピンから ^{1}H スピンへの偏極移行 7

2.2.3 スピン拡散 8

2.2.4 Triplet-DNP による偏極の蓄積 9

2.3 陽子の偏極信号の検出 10

2.3.1 NMR の基本原理 10

2.3.2 偏極度モニター 14

2.4 偏極生成および測定装置 15

2.4.1 電磁石 15

2.4.2 標的チェンバー 15

2.4.3 パルスレーザ 16

2.4.4 磁場掃引・マイクロ波回路 16

2.4.5 NMR 測定装置 16

2.5 HIMAC における偏極陽子標的のビーム照射試験 16

第3章　減偏極の解析 **22**

3.1 レート方程式 22

3.2 解析手法 24

3.2.1 偏極度の外挿 24

3.2.2 パラメータ探索手法の選定 25

3.3 解析結果 26

第 4 章　考察 **28**
4.1　緩和項の相対評価 28
4.2　長時間・大強度ビーム照射時の減偏極予想 29

第 5 章　まとめと展望 **31**

付 録 A Zero Field Splitting **32**
A.0.1　静磁場下におけるエネルギー 34

参考文献 **36**

謝辞 **38**

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

近年、原子核物理学において、三つの核子間が同時に作用する事で生まれる三体核力が、原子核の様々な性質を理解する上で必要である事が指摘されている [1]。

原子核の束縛エネルギーや中性子星を代表とする核物質の性質、少数核子系散乱の観測量などにおいて、二体核力のみでは理論計算と実験値の間に大きな差が生じ、三体核力を考慮してはじめてその差が説明できるようになることが明らかになってきた。例として、図 1.1 に質量数 A = 2–6 の原子核の束縛エネルギーを示す [2]。三核子以上の系において、現実的な二体核力ポテンシャル AV18 を用いた計算結果（青線）は、実験値（緑線）に比べて束縛エネルギーが小さい。それに対し、代表的な三体核力ポテンシャルである Urbana IX を含めた計算結果（赤線）は青線に比べてより実験値を再現している。

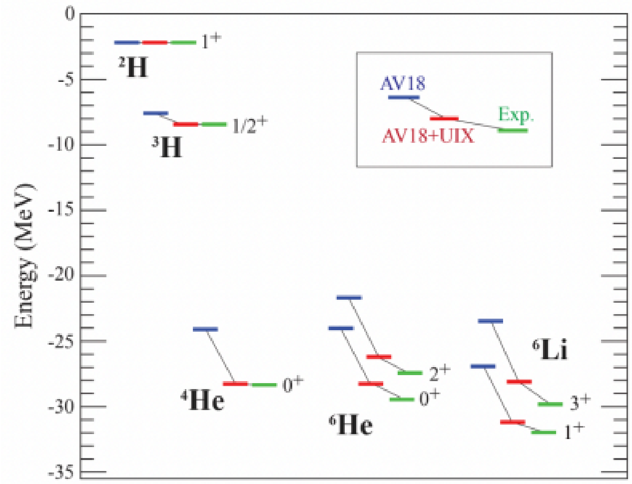

図 1.1: A = 2-6 の原子核の質量数と束縛エネルギーの関係図 [2]。青線が二体核力（AV18）のみの計算、赤線が二体核力（AV18）と三体核力（UIX）を考慮した計算、緑線は実験値を表す。図は参考文献 [14] から引用。

最近になり、カイラル有効場核力理論に基づき三体核力を定式化する研究が進んでいる [3]。カイラル有効場核力理論では、カイラル対称性を陽に破る摂動項で核力場を展開している。これにより、二体核力、三体核力が摂動展開の次数に応じて現れる。三体核力においては、低エネルギー定数を決定する実験が求められてい

る。3核子系散乱は、三体核力の詳細な情報を定量的に理解するプローブとして長年に渡り研究が行われてきた。特に、中間エネルギー(入射粒子のエネルギーが核子あたり100 MeV付近)の重陽子-陽子弾性散乱においては、微分断面積が最小値をとる角度付近において、三体核力の効果が現れる事が知られている [6]。これを受けて理化学研究所の研究グループは、70 MeV-300 MeVでの重陽子-陽子弾性散乱実験を行い、微分断面積 [4, 5, 6, 7]、重陽子のベクトル偏極分解能 iT_{11} とテンソル偏極分解能 T_{22} [4, 5, 6, 8, 9, 10]、スピン偏極移行量 [11] の高精度な測定に成功した。図1.2に70, 135, 250 MeV/nucleonにおける重陽子-陽子弾性散乱の微分断面積と重陽子の偏極分解能の実験結果を示す。実験結果は白丸で示され、二体核力のみを考慮した場合（赤線）と三体核力を含めて考慮した場合（青線、黒線）の厳密理論計算との比較が行われた。70, 135 MeV/nucleonの微分断面積では、実験結果と二体核力のみの理論計算との差が三体核力を含めた理論計算によって説明されることが明らかになった。しかし、より高いエネルギー（250 MeV/nucleon）では三体核力を含めた理論計算でも後方角において実験結果との間に差が生じた。この差異は、散乱における核子の運動量移行が大きい領域では藤田-宮沢型の三体核力以外の要素が見え始めていることを示しており、短距離離型の三体核力が理論計算に含まれていないことが原因であると考えられている [12, 13]。同様にスピン観測量についても三体核力を含めた理論計算では実験結果の説明ができず、三体核力のスピン依存部分に欠陥があることが示された [6, 8]。

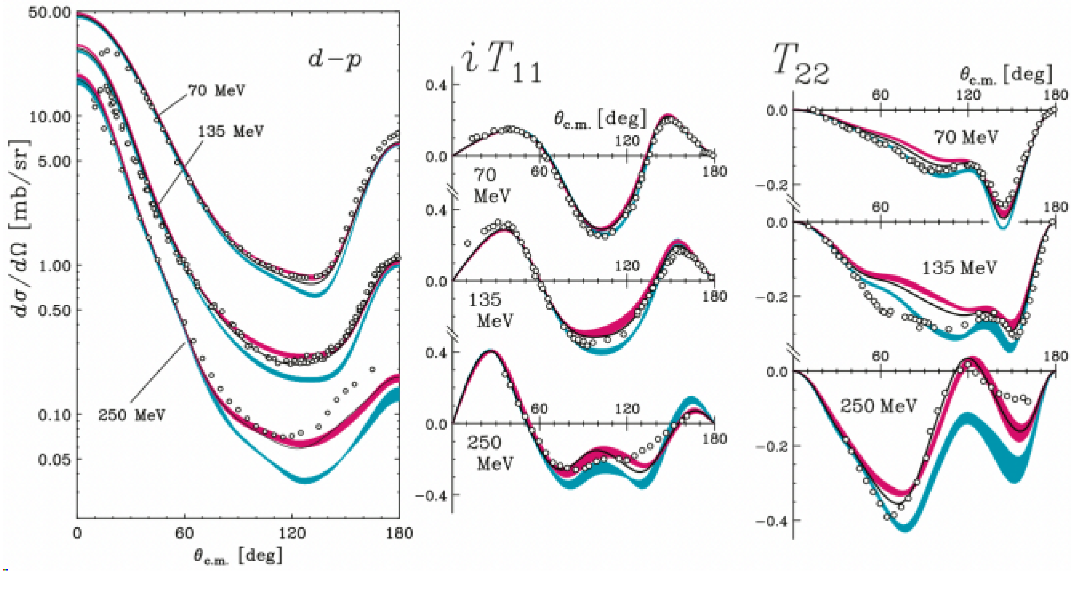

図 1.2: 70, 135, 250 MeV/nucleonにおける重陽子-陽子弾性散乱の微分断面積と重陽子の偏極分解能。青線が二体核力（CD Bonn, AV18, Nijmegen I,II）のみを考慮した理論計算、赤線は二体核力（CD Bonn, AV18, Nijmegen I,II）に三体核力（TM’99）を含めた理論計算、黒線は二体核力(AV18)に三体核力(UIX)を含めた理論計算、白丸が実験結果を示す。

我々のグループでは、中間エネルギーにおける重陽子-陽子弾性散乱に三体核力が現れる事を利用し、カイラル有効場理論に基づく三体核力に定量性を与えるこ

とで、精度の高い核力を構築する事を目指している。この為、これまで、系統的な測定が実現していないスピン相関係数の測定を計画している。

1.2 重陽子-陽子弾性散乱に向けた偏極陽子標的の開発

スピン相関係数は、偏極ビームを偏極標的に照射し、その散乱の非対称度を測定する事で得られる観測量である。重陽子-陽子弾性散乱のスピン相関係数の高精度測定を実現するためには、偏極固体陽子標的として低磁場 ($\sim$ 0.3 T) 下で高偏極度 ($\sim$ 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 [14, 15]。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) 法を採用した。Triplet-DNP 法は低磁場 ($\sim$ 0.3 T) 高温 ($\sim$ 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 ($C_{22}D_{14}$) をドープしたナフタレン ($C_{10}H_8$) 単結晶を採用した。図 1.3 に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 [16]、Triplet-DNP 法を偏極手法として 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 [17, 18]。

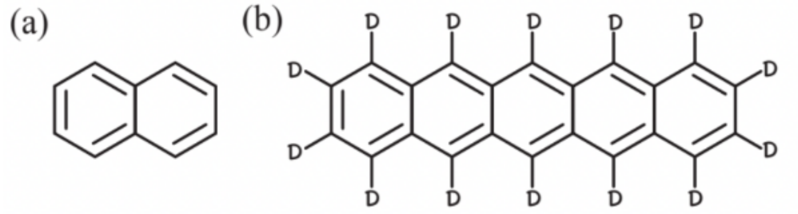

図 1.3: (a) ナフタレン ($C_{10}H_8$) と (b) 重水素化ペンタセン ($C_{22}D_{14}$) の構造式

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」、ビーム照射下の温度上昇による緩和要因を「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) 法を用いている。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 $|+1/2>, |-1/2>$ 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。

$$P = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \tag{2.1}$$

水素原子核の磁気回転比を γ_H とすると一つのスピンの持つ磁化の大きさは

$$\mu = \frac{1}{2}\gamma_H \hbar \tag{2.2}$$

より、全体の磁化の大きさは

$$M = N\mu P \tag{2.3}$$

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) 法の原理

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プ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三重項電子スピンを用いた動的核偏極 (Triplet-DNP) 法を用いている。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。

1. パルスレーザによる重水素化ペンタセン電子の偏極

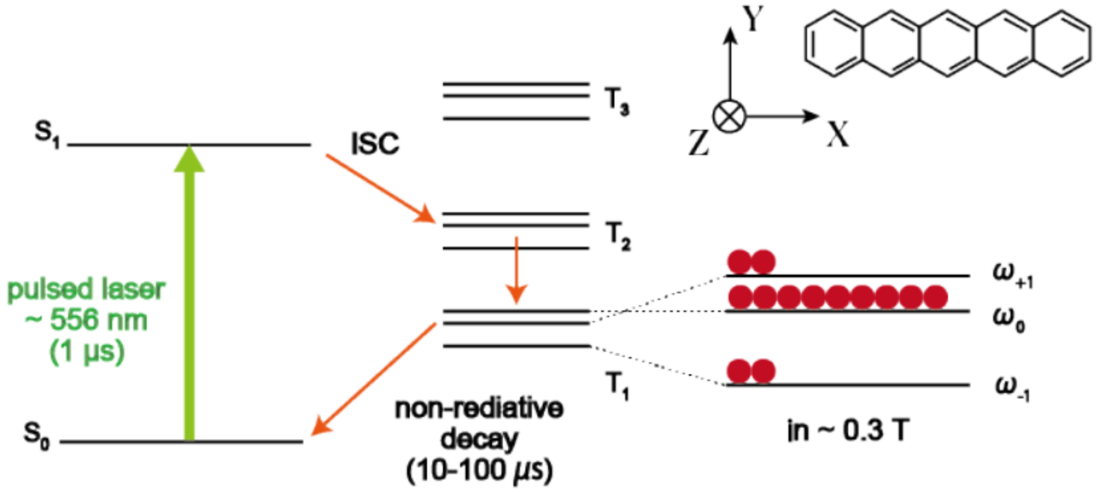

図 2.1: 重水素化ペンタセンのエネルギー準位図

2. 電子スピンからナフタレン中の ^{1}H スピンへの偏極移行

3. 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。この図 2.3 より、ペンタセン分子の長軸と外磁場が平行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 [19]。偏極生成過程で用いるのは 3 つの副準位のうち $m_s = 0$ と $m_s = -1$ の 2 つの準位間の占有数の差であ

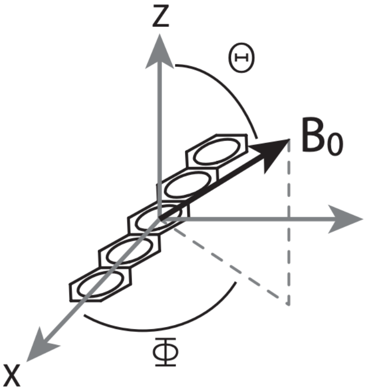

図 2.2: ペンタセン中の ZFS テンソルの主軸系

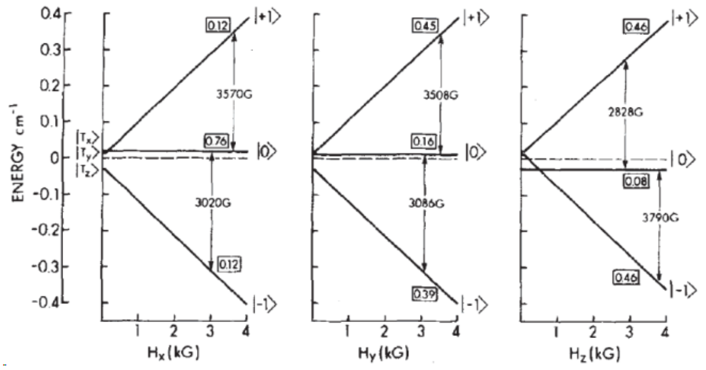

図 2.3: ペンタセン分子軸と三重項副準位間の占有数の差 [19]

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。

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

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 [19]。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 状態では副準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 μsec で、$m_s = \pm 1$ の時には 83 μsec である [20]。

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プすることで、偏極度が向上することが確認されているからである [21]。ペンタセン中の ^{1}H スピンは電子スピンが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 ^{1}H 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、^{1}H 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 ^{1}H スピンと行わなければならなくなるが、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 ^{1}H スピンへの偏極移行

電子スピンと ^{1}H スピン間の偏極交換には、Integrated Cross 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 ^{1}H スピンへと移行される。

$$\omega_{effe} = \omega_{0H} \tag{2.5}$$

ここで ω_{0H} は ^{1}H 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 ^{1}H 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 ^{1}H 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 ^{1}H 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効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 [22]。

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 [26]。磁場掃引を含めた ICP のシークエンスを図 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。

$$B_0(t) = B_0 \pm \frac{B_S}{\tau_S}(t - \frac{\tau_S}{2}) \tag{2.6}$$

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 [27]。

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

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。

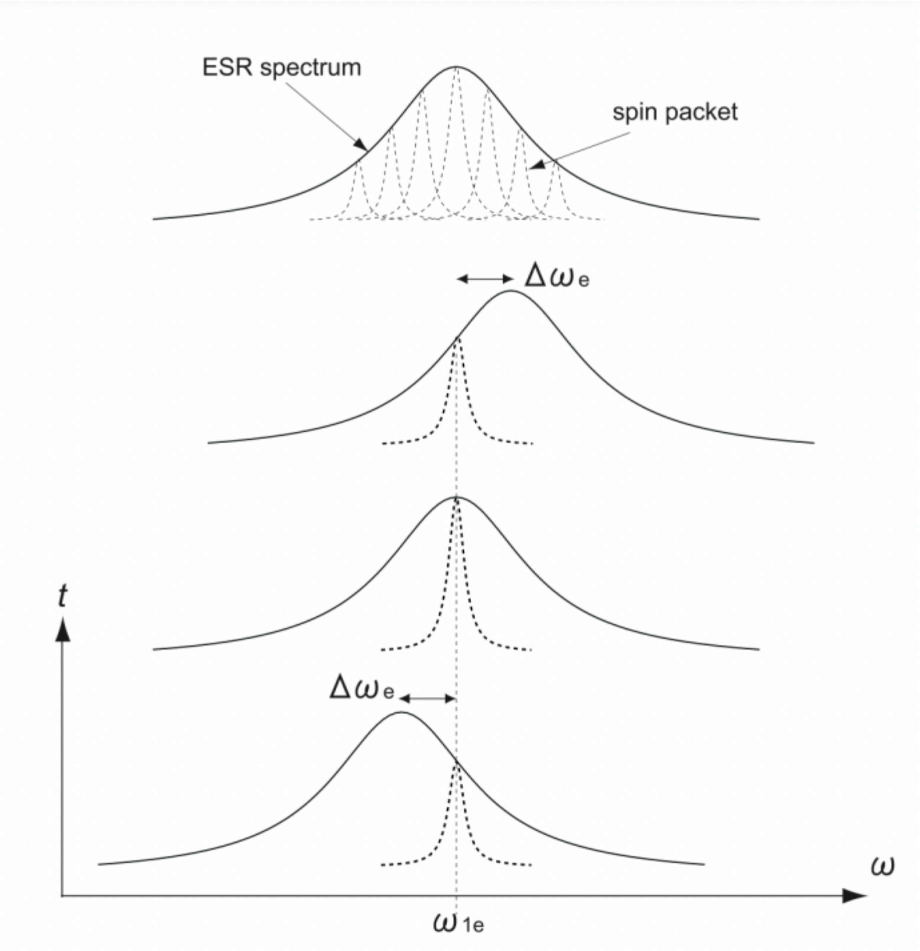

図 2.4: 電子スピンパケットの拡がりと電子スピン共鳴の磁場掃引

2.2.3 スピン拡散

^{1}H 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。

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

I_j は j 番目のスピン I のスピン演算子で、$d_{j,k}$ は j 番目と k 番目のスピン I 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 スピン間で偏極度の交換が行われているため、物質中で偏極度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。

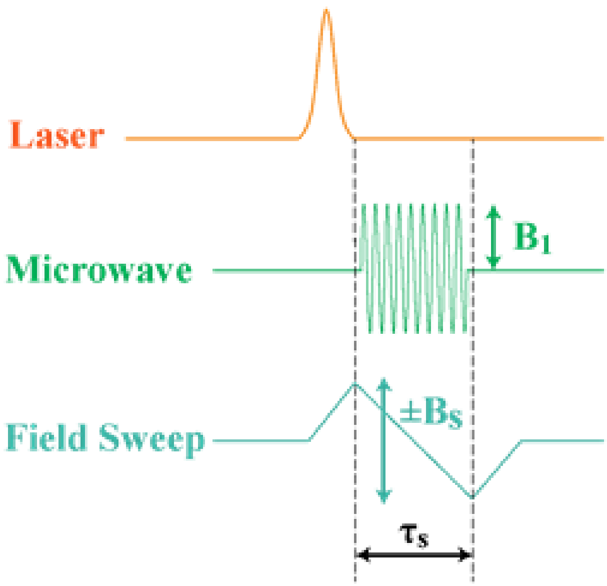

図 2.5: ICP シークエンス

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 ^{1}H 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 ^{1}H スピンへ移っていく。重水素化ペンタセン近傍の高偏極状態が標的全体に拡散した後、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、^{1}H スピンに高偏極状態を蓄積することができる (図 2.6)。

飯沼・武田らは、Triplet-DNP による ^{1}H スピン偏極度 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_L を用いて、以下の式 (2.9) のようなレート方程式で表現できることを示した [23]。

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{T_D}(P_e - P) - \frac{1}{T_L}(P - P_{th}) \tag{2.9}$$

ここで、P_e は電子スピンの偏極度、P_{th} は ^{1}H スピンの熱平衡状態の偏極度である。また、T_L は ^{1}H スピンのスピン-格子緩和時間 T_1 と、^{1}H 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。

$$\frac{1}{T_L} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_e} \tag{2.10}$$

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 (2.9) を解くと以下の解 (2.11) を得る。

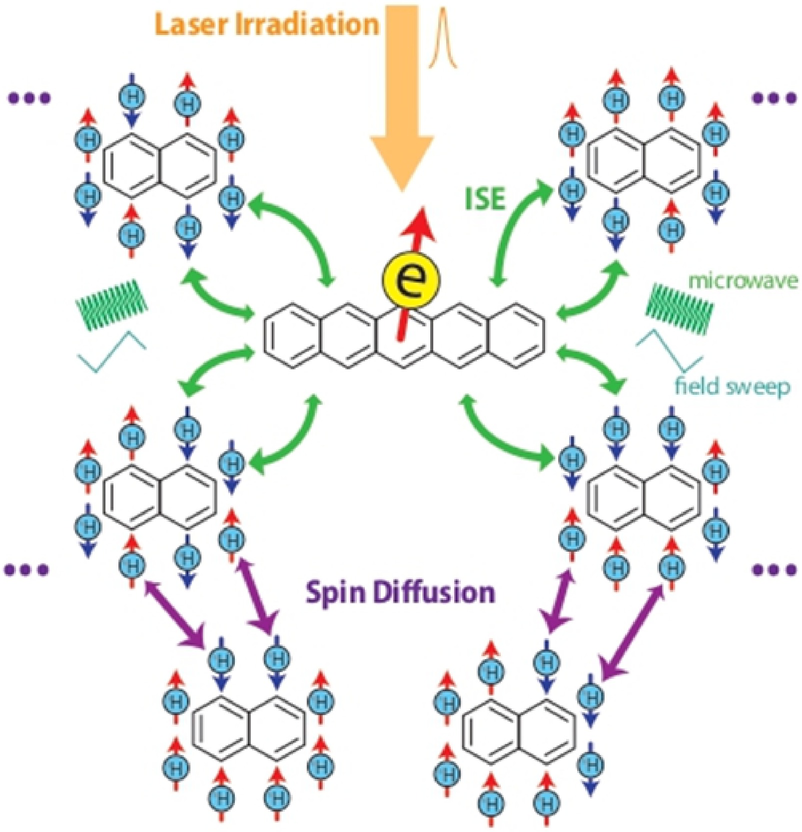

図 2.6: Triplet-DNP を用いた偏極原理

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

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。本節では、最初に NMR の基本原理について説明した後、偏極度のモニター方法について説明する。

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 $\boldsymbol{B_0} = (0, 0, B_0)$ 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。

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

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 $\boldsymbol{I} = (I_x, I_y, I_z)$ は、パウリ行列：

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

を用いて式 (2.14) で表される。

$$I_x = \frac{\sigma_x}{2}, I_y = \frac{\sigma_y}{2}, I_z = \frac{\sigma_z}{2} \tag{2.14}$$

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。

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

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 (2.16) で定義される密度演算子を導入する。

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

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。

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

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。

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

NMR によるスピンダイナミクス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。

$$\begin{aligned} \rho^R(t) &= U(t)^{-1}\rho(t)U(t) \\ U(t) &= \exp(-\mathrm{i}\omega_\mathrm{I}\mathrm{I_Z}\mathrm{t}) \end{aligned} \tag{2.19}$$

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。

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

双極子相互作用

2 スピン（$\boldsymbol{I}$ スピン、$\boldsymbol{S}$ 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。

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{IS} &= b_{IS}\left[\frac{3(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{r_{IS}})(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r_{IS}})}{r_{IS}^2} - \boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}\right] \\ b_{IS} &= -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\gamma_I\gamma_S\hbar}{r_{IS}^3}\end{aligned} \tag{2.21}$$

ここで、$\boldsymbol{r_{IS}}$ 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 $\boldsymbol{I},\boldsymbol{S}$ 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 [27]。

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

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。

$$\mathcal{H} = \omega_{0I}I_Z + \omega_{0S}S_Z \tag{2.23}$$

ここで ω_{0I},ω_{0S} はそれぞれスピン $\boldsymbol{I}$ とスピン $\boldsymbol{S}$ のラーモア周波数である。スピン I が ω_{0I} で、スピン $\boldsymbol{S}$ 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 (2.24) で与えられる。

$$\mathcal{H}^{DR} = e^{i(\omega_{0I}I_Z+\omega_{0S}S_Z)t}\mathcal{H}_{IS}e^{-i(\omega_{0I}I_Z+\omega_{0S}S_Z)t} \tag{2.24}$$

$|\omega_{0I}-\omega_{0S}| \gg b_{IS}$ 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て良い。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。

$$\mathcal{H}^{DR} = d_{IS} 2 I_Z S_Z$$
$$d_{IS} = b_{IS} \frac{3cos^2\theta_{IS} - 1}{2} \tag{2.25}$$

これをセキュラー近似（secular approximation）と呼ぶ [28]。
$\omega_{0I} = \omega_{0S}$、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。

$$\mathcal{H}^{DR} = d_{IS}\left[2I_Z S_Z - \frac{1}{2}(I_+ S_- + I_- S_+)\right] \tag{2.26}$$

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、スピン $\boldsymbol{I}$ とスピン $\boldsymbol{S}$ の z 成分を交換する。

$$U_{FF}\left(P_I I_Z + P_S S_Z + \frac{1}{4}\right)U_{FF}^{-1} = P_S I_Z + P_I S_Z + \frac{1}{4} \tag{2.27}$$

$$U_{FF} = -\exp[-i\pi(I_+ S_- + I_- S_+)] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.28}$$

すなわち、フリップフロップ項を作用させることは、偏極度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スピン I のハミルトニアンは、以下の式 (2.29) で与えられる。

$$\mathcal{H} = \omega_{0I} I_Z + 2\omega_{1I} I_X \cos(\omega_I t + \phi_I) \tag{2.29}$$

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。

$$\mathcal{H} = \Delta\omega_I I_Z + \omega_{1I} I_X \cos(\phi_I) + \omega_{1I} I_Y \cos(\phi_I)$$
$$\Delta\omega_I = \omega_{0I} - \omega_I \tag{2.30}$$

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 $\phi_I = 0°$ で x 軸回りの θ 回転となる。

$$R_X(\theta) \equiv \exp(-i\omega_{1X} I_X t), \theta = \omega_{1I} t \tag{2.31}$$

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。

$$Tr[\rho I_-] \tag{2.32}$$

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

$$\rho = R_X\left(\frac{\pi}{2}\right)\rho_0 R_X^{-1}\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2} - P_{thI} I_y \tag{2.33}$$

その後の状態は、以下の式 (2.34) のように書き表される。

$$\rho(t) = \frac{1}{2} - P_{thI}(I_y \cos(\omega_0 t) + I_x \sin(\omega_0 t))\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \tag{2.34}$$

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。

$$Tr[\rho(t) I_-] = P_{thI} \tag{2.35}$$

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、$\frac{\pi}{2}_x$ 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 2.7)。

本研究において、フリップ角は $\theta = 12°$ 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。

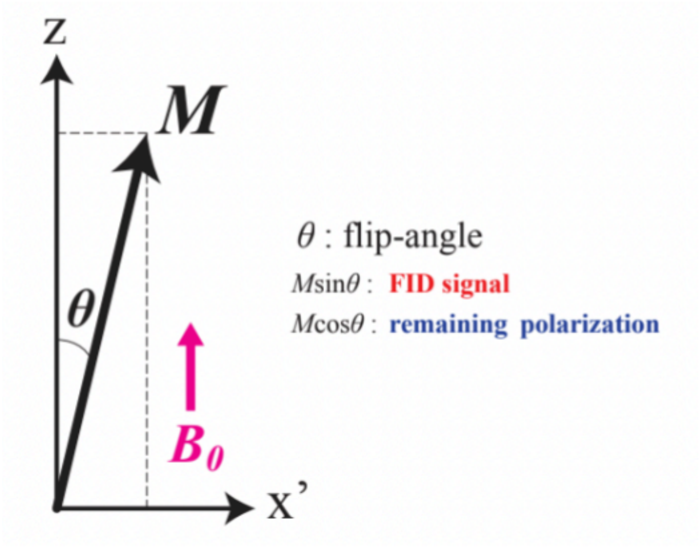

図 2.7: フリップ角 θ における磁化の模式図

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 (図 2.8)。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 (±60°) 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。図 2.8(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、図 2.8(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、座標軸は図 2.8(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。

2.4.2 標的チェンバー

図 2.9 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 2.10 に標的チェンバーの模式図を示す。図に示す黒の点線の位置に図 2.9 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。

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 2.10 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 2.11 に Triplet-DNP システムの回路図を示す。

2.4.5 NMR 測定装置

NMR 装置の簡潔な回路図を図 2.12 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 [25] 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 2.13 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、1×10^6cps 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。オレンジ色のエリアはビーム照射時であることを示している。

図 2.13 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。

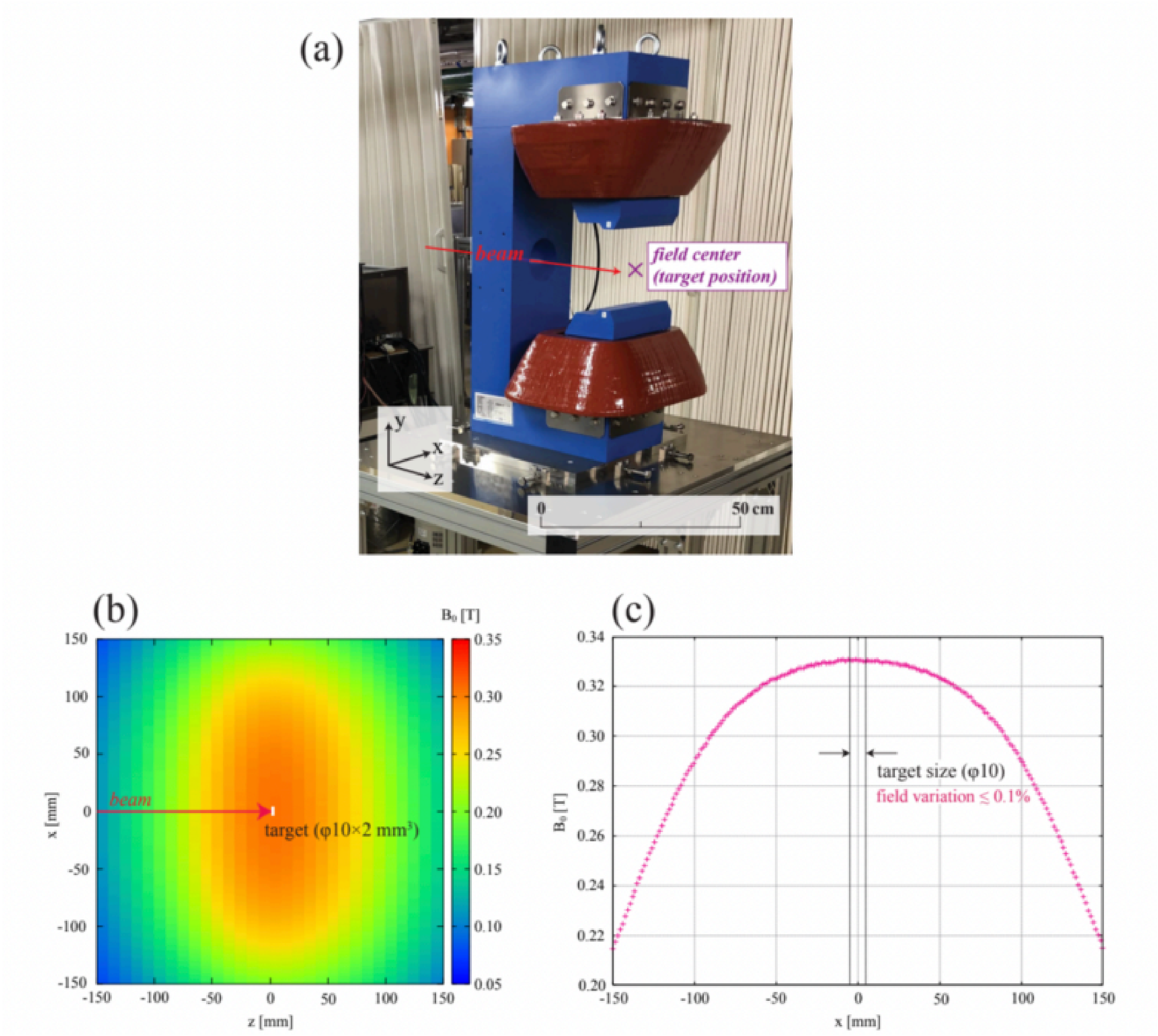

図 2.8: (a) 実際の電磁石の写真。(b)80 A の電流印加時の水平面の磁場強度分布。(c)90 A の電流印加時の x 軸方向の磁場強度分布。標的結晶の中印を原点とする。座標軸は z 軸をビームの進行方向としている。標的結晶サイズの範囲における磁場の不均一度は $\leq 0.1\%$ である。

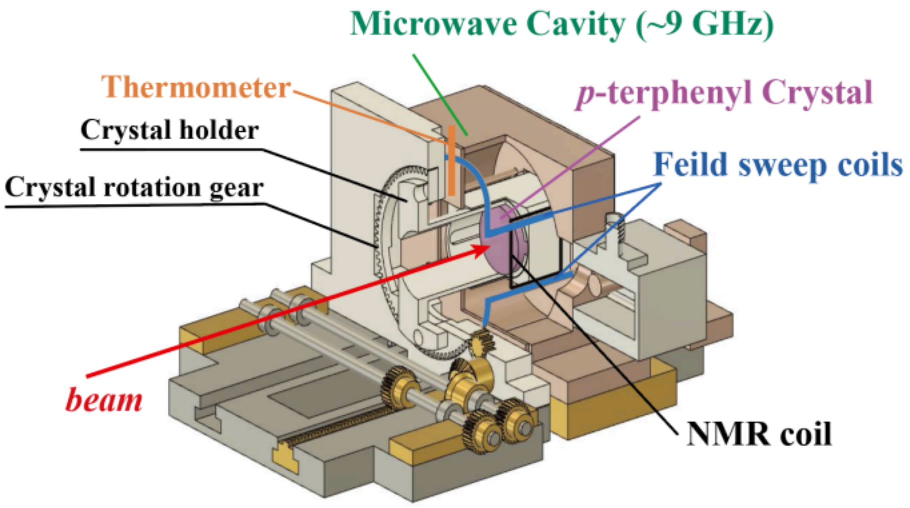

図 2.9: 標的結晶周辺のシステムの模式図

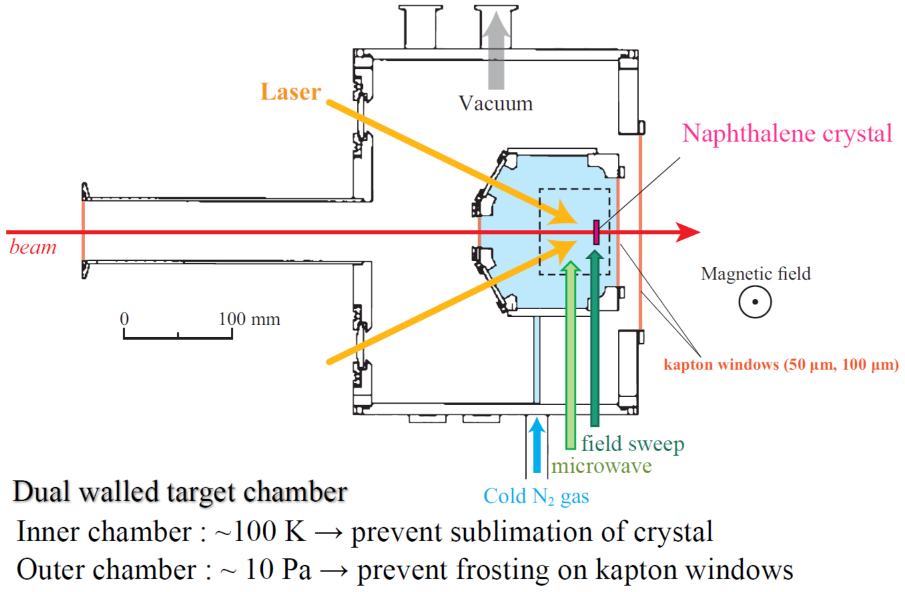

図 2.10: 標的チャンバーの模式図。黒の点線内に図 2.9 のシステムが導入されている

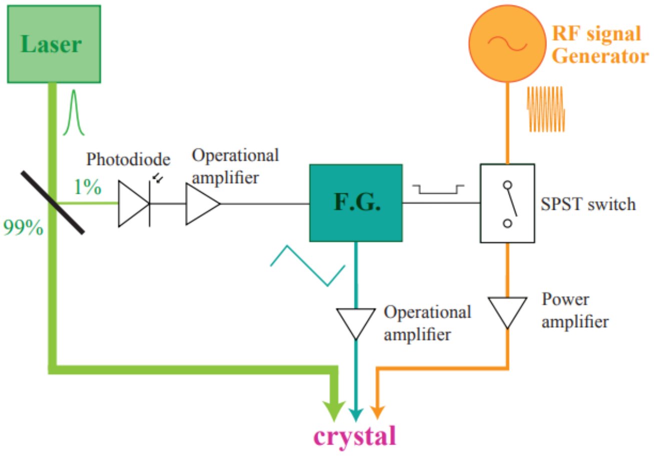

図 2.11: Triplet-DNP システムの回路図

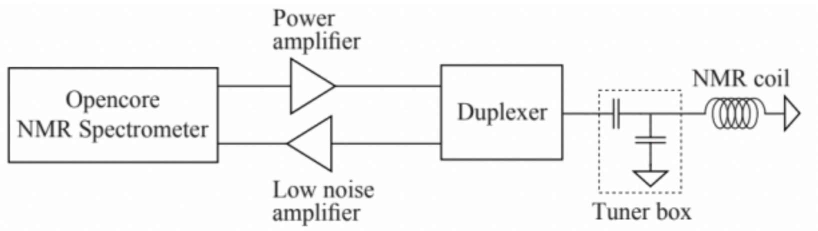

図 2.12: NMR 装置の回路図

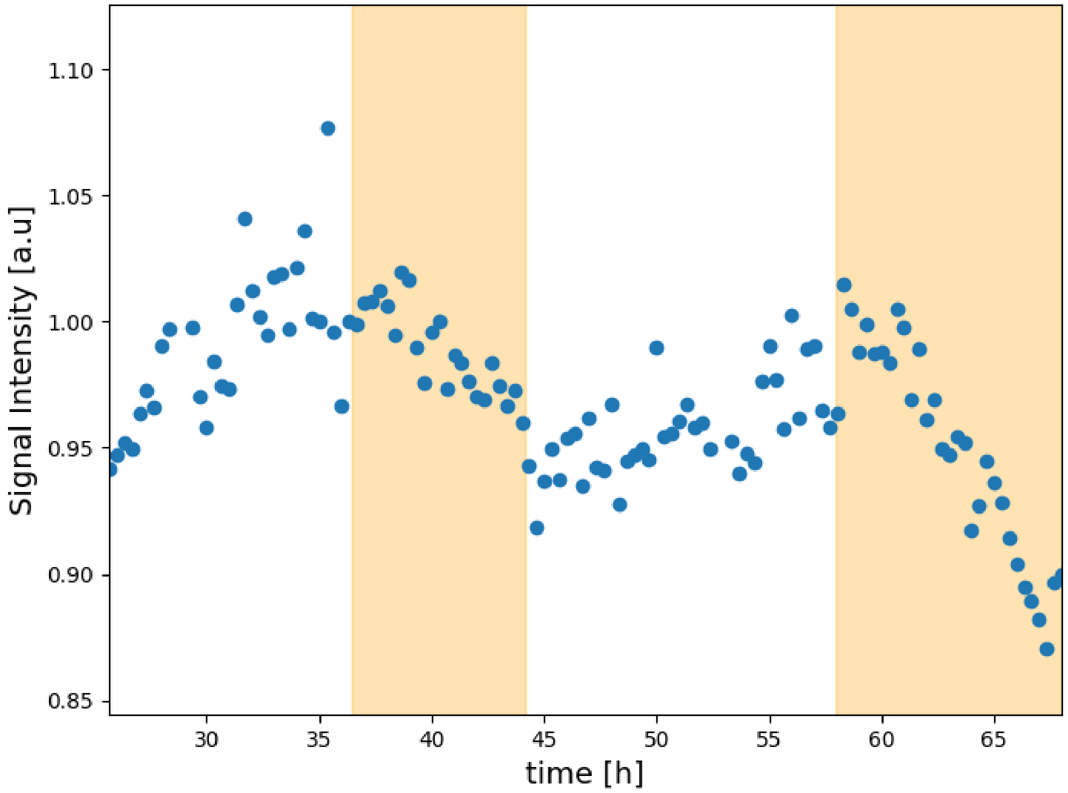

図 2.13: 200 MeV 陽子ビーム照射時のナフタレン標的の NMR 信号強度。オレンジ色の領域はビーム照射時を示している。

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 2.13 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 ^{1}H スピン偏極度 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_L 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 [23]。

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

ここで、P_e は電子スピンの偏極度、P_{th} は ^{1}H スピンの熱平衡状態の偏極度である。また、T_L は ^{1}H スピンのスピン-格子緩和時間 T_1 と、^{1}H 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。

$$\frac{1}{T_L} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_e} \tag{3.2}$$

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。

$$P(t) = \frac{P_e}{1 + \frac{T_D}{T_L}} \left[1 - \exp\left(- \left(\frac{1}{T_D} + \frac{1}{T_L} \right) t \right) \right] \tag{3.3}$$

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
  強度効果は、ビーム照射中にのみ存在する偏極緩和効果として取り入れた。要因として、ナフタレン標的の偏極度は図 3.1 のような温度依存性を持つことがわかっており、ビーム照射によって標的温度が上昇すると偏極度が減少すると推定した。

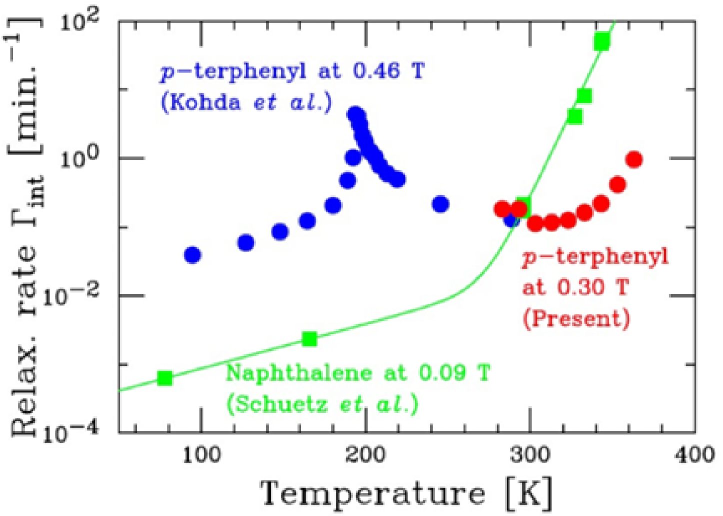

図 3.1: ナフタレンと p-ターフェニルのスピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性 (図は参考文献 [24] より引用)

- 積分効果
  積分効果は、ビーム照射によって蓄積される偏極緩和効果として取り入れた。要因として、ビーム照射によって図 3.2 のようにナフタレン分子中でノックアウト反応が生じ、C-H 結合が外れて不対電子が現れ、偏極緩和効果となることを推定した。

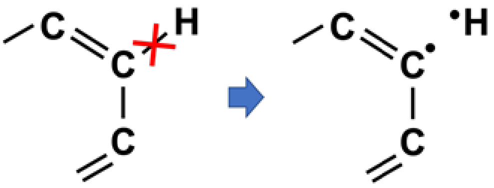

図 3.2: ビーム照射時の C-H 結合切断による不対電子の発生

強度効果をビーム照射中のみ存在する定数項、積分効果をビーム強度、照射時間に比例する項としてビーム照射時を式 (3.4), ビーム照射後を式 (3.5) のように取り入れた。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。

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

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{T_D}(P_e - P(t)) - \left(\frac{1}{T_L} + \alpha I t_{beam} - \beta \exp\left(-\frac{t_{switch}}{\gamma}\right)\right) P(t) \quad (3.5)$$

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である。ここでは、ビームの on/off 切り替えの際、標的温度が平衡に達

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。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

3.2.1 偏極度の外挿

ナフタレン偏極標的を用いて、レーザ繰り返し周波数 3 kHz における偏極発展および偏極緩和時間測定を行った。得られた測定結果から時定数を求め、偏極度の推定を行った。以下の図 3.3, 3.4 に偏極発展・緩和時間測定の結果を示す。各データ点は偏極発展については 20 分ごと、偏極緩和についてはレーザを照射した状態で 30 分ごとにフリップ角 $\theta = 12^\circ$ の RF パルスを照射して得られた NMR 信号強度 (FID 信号をフーリエ変換後積分した値) を示している。式 (3.3) から、偏極発展は式 (3.6) を用いてフィッティングを行い、偏極発展時定数 T_B を得た。また偏極緩和は以下の式 (3.7) を用いてフィッティングを行い、緩和時定数を得た。

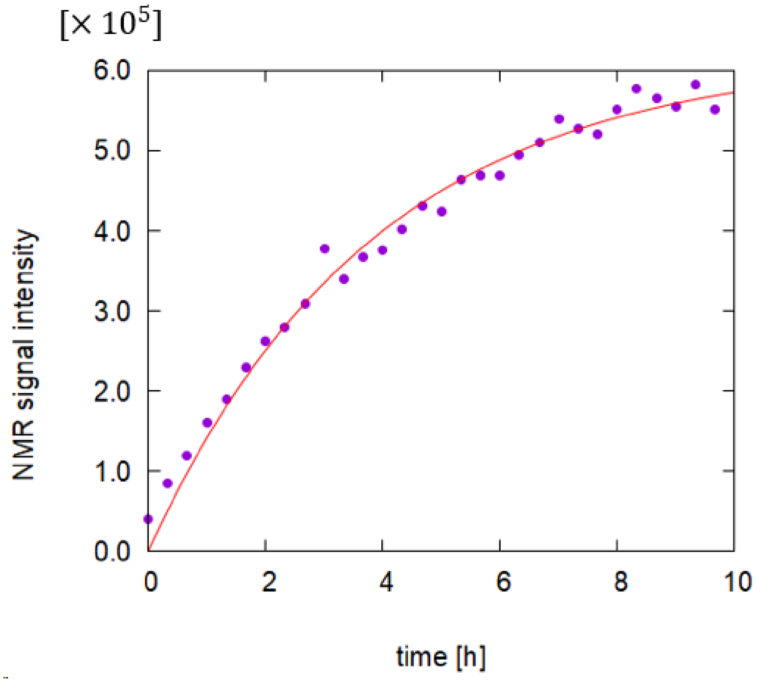

図 3.3: 偏極発展時間の測定結果

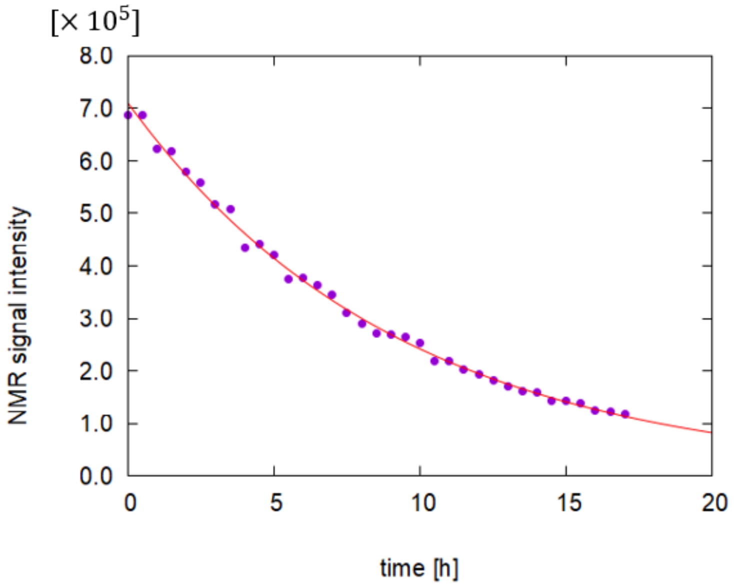

図 3.4: 偏極緩和時間の測定結果

$$f(t) = A\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_B}\right)\right) \tag{3.6}$$

$$f(t) = A\exp\left(-\frac{t}{T_L}\right) \tag{3.7}$$

今回の測定では以下の結果を得た。

$$\begin{aligned} T_B &= 3.85 \pm 0.21 \ [\mathrm{h}] \\ T_L &= 9.28 \pm 0.12 \ [\mathrm{h}] \end{aligned} \tag{3.8}$$

T_B, T_L の値を式 (2.11) に代入し、レーザ繰り返し周波数 3 kHz 時のナフタレン標的の最大偏極度の推定値として以下の結果を得た。

$$P_{max} = 52.7 \pm 2.1\% \tag{3.9}$$

NMR 信号強度と偏極度は比例することから、偏極度 (3.9) と偏極発展のフィッティングより得られた偏極飽和時の NMR 信号強度を用いて NMR 信号強度を推定偏極度に変換し、今後の解析で用いる。ただし、偏極発展後にレーザの繰り返し周波数を変更してさらに偏極発展を行っているため、ビーム照射直前は偏極度 (3.9) よりも高い偏極度となっている。

3.2.2　パラメータ探索手法の選定

パラメータ探索には以下の 3 つの手法を検討し、残渣二乗和が最小となった 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)

PSO 法は関数上で複数の点 (粒子) を各点の最適値 (パーソナルベスト) と粒子群全体の最適値 (グローバルベスト) を記憶しながら各点を動かしていく。i 番目の粒子は毎回移動する際は

- 現在の勾配方向
- これまでのパーソナルベスト位置 p_i に向かう方向
- これまでの N 個全体のグローバルベスト位置 g に向かう方向

これらすべてを足し合わせた方向へ移動する。式で表すと

$$v_i(t+1) = wv_i(t) + c_1r_1(p_i(t) - x_i(t)) + c_2r_2(g(t) - x_i(t)) \tag{3.10}$$

となる。上式における w を慣性項重み、$v_i(t)$ を t 回目の更新時のパラメータ変動の大きさ (速度)、$x_i(t)$ を t 回目の更新時のパラメータの値 (位置)、c_1 をローカル項重み、c_2 をグローバル項重みといい、各項をどの程度考慮するかに応じて決定する。r_1, r_2 は 0 から 1 の間の乱数である。PSO 法は grid search などと比較して多くのパラメータに対して効率的にフィッティングを行うことが可能であることから、ESR スペクトルなどの多変数フィッティングにも使用されている。

3.3 解析結果

まず最初に計算条件を変更しながら複数回探索を行い、残渣二乗和が最小となった時の条件 (表 3.5) を採用した。この時、計算回数及び粒子数は表の値より大きくした場合でも残渣二乗和に、PSO 法のランダム性によって生じる残渣二乗和以上の変動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。次に、この計算条件の下で各パラメータの探索範囲を変更しながら複数回探索を行い、残渣二乗和が最小となったものを最適値 (表 3.6) として採用してプロットしたところ、図 3.7 のような曲線が得られた。

フィッティングは式 (3.4),(3.5) で定義した $T_D, T_L, \alpha, \beta, \gamma$ に初期偏極度 P_0 を加えた 6 パラメータに対して行った。また、100 点の粒子群に対して 30 回更新を行った。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。

パラメータ数	6
粒子数	100
パラメータ更新回数	30
ローカル項重み	0.5
グローバル項重み	0.9
慣性項重み	0.1

表 3.5: 計算条件

パラメータ	探索範囲		最適値
T_D	12.0	12.5	12.29
T_L	18.0	20.5	18.61
P_0	0.490	0.505	0.505
α	$1e^{-16}$	$1e^{-14}$	$3.8e^{-15}$
β	$1e^{-4}$	$1e^{-3}$	$2.5e^{-4}$
γ	70	80	76.4

表 3.6: 探索範囲と結果

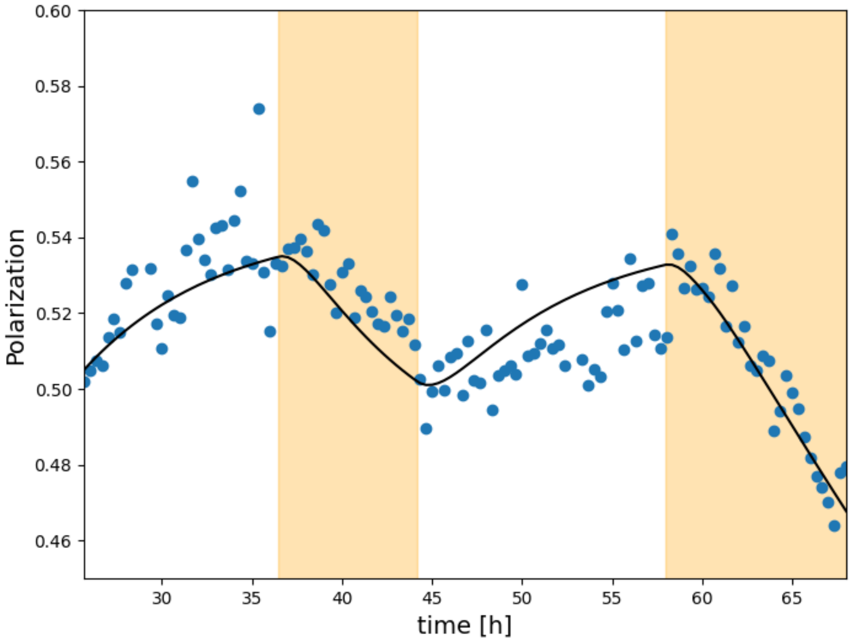

図 3.7: 実験データ (点) と最適パラメータを用いた時のフィット結果 (実線)

第4章　考察

4.1　緩和項の相対評価

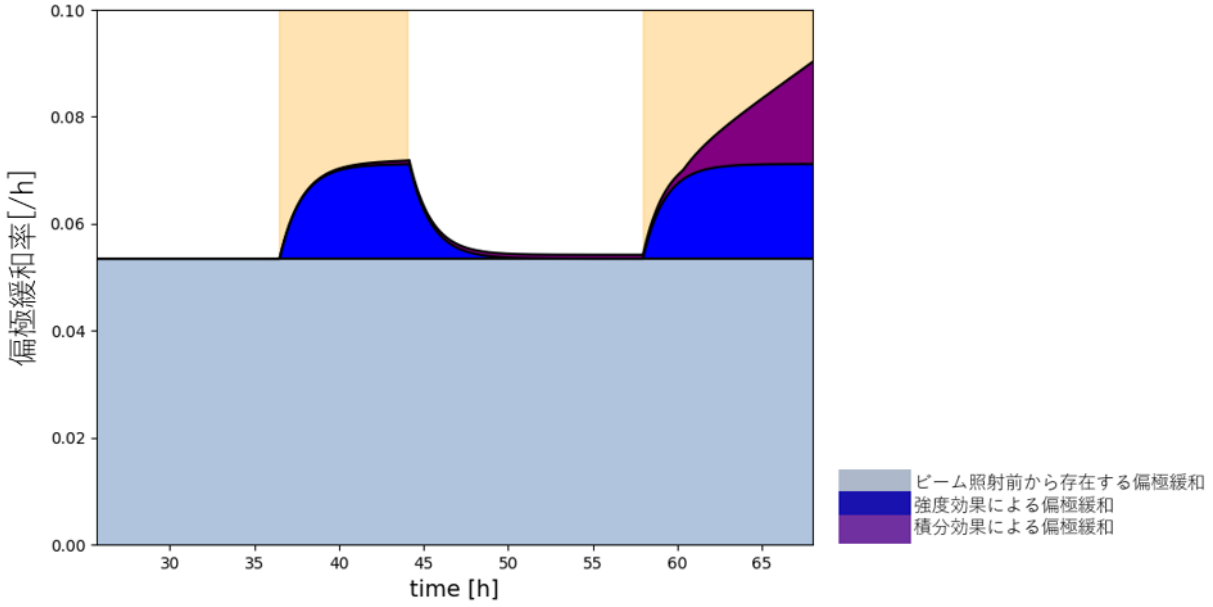

図 4.1: ビーム照射中の緩和効果の比較

3 章で得られたフィッティング結果から緩和項の比較を図 4.1 で示す。横軸が時間、縦軸が緩和項の大きさを示している。水色がビーム非照射時から存在する緩和、青色が強度効果による緩和、紫色が積分効果による緩和を示している。オレンジ色で覆った領域はビーム照射中を示す。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。

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。結晶の温度上昇はナフタレンの熱容量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 [29]、0 [K] $<$ T $<$ 273 [K] の範囲で熱容量は温度に比例す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 $1 - \exp(-\frac{t}{\gamma})$ 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。

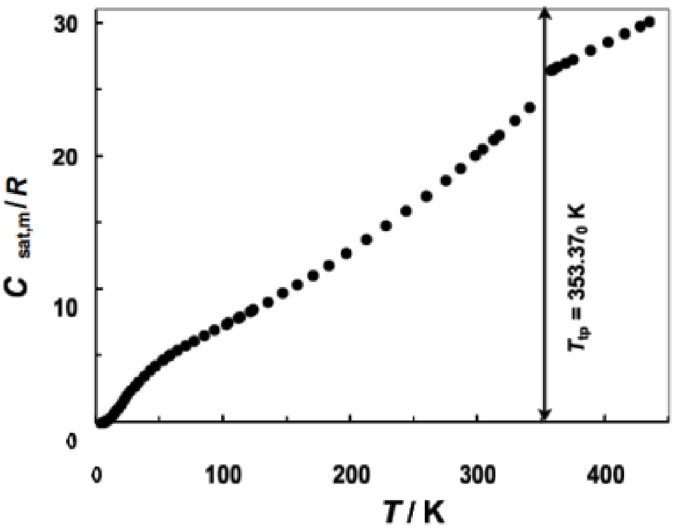

図 4.2: ナフタレンの飽和圧力におけるモル熱容量 [29]

4.2 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 (図 4.3)。このグラフと先ほどの緩和項比較のグラフから、ビーム強度 1×10^6 [cps] 以上では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。

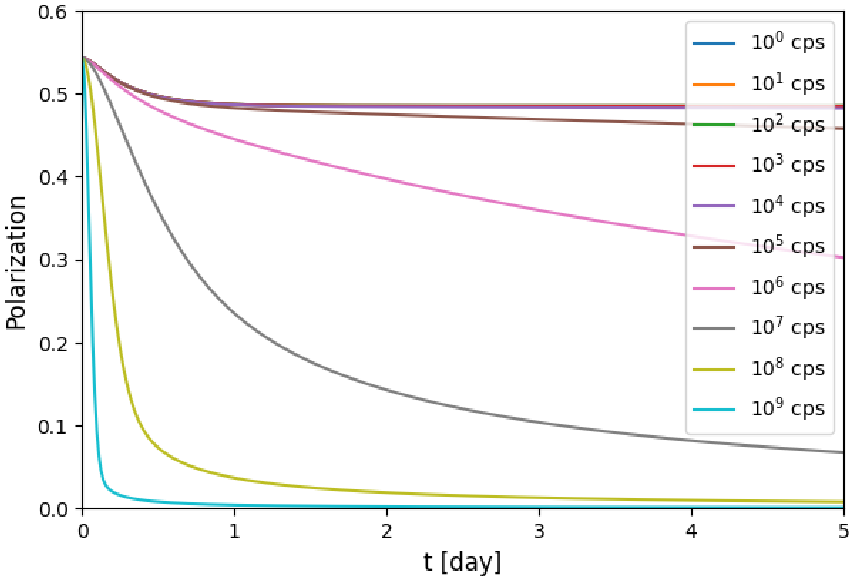

図 4.3: 長時間・大強度ビーム照射時の減偏極予想

第5章　まとめと展望

我々のグループでは重陽子-陽子弾性散乱実験に向けた偏極陽子標的の開発を行ってきた。我々はこれまで偏極陽子標的として重水素化ペンタセンをドープしたナフタレン単結晶、偏極方法として低磁場高温で偏極可能な Triplet-DNP 法を用いてきた。ナフタレンは昇華を防ぐために液体窒素による冷却を行っているが、低温ではビーム照射時の放射損傷により偏極度が徐々に減少することが知られている。我々は HIMAC にて 200 MeV の陽子ビームの照射試験を行い、ナフタレン標的の減偏極を観測した。本研究では放射損傷の要因を強度効果・積分効果の二つに分けてレート方程式に取り込み、今回得られた実験結果に対してフィッティングを行った。フィッティングには残渣二乗和が最小となった PSO 法を採用した。フィッティングの結果、もともと存在する緩和項に対して強度効果は約 3 割、積分効果はビーム照射 1 回目はほとんど存在しないが 2 回目の終了時は強度効果と同程度の緩和要因となっていた。さらに、得られたパラメータを用いて長時間ビーム照射のシミュレーションを行った結果、ビーム強度 1×10^6 [cps] 以上では積分効果が支配的となることが分かった。また、ビーム強度 1×10^7 [cps] 以上では 24 時間で偏極度が 5 割を下回ると推定され、今後のビーム照射試験時の判断材料となると考えられる。

今後は強度効果中の標的温度が平衡に達するまでの時間の補正 γ をビーム強度も考慮した補正に改良する予定である。また、積分効果の原因である結晶構造の破壊は高温で回復することが知られており [30]、我々のグループでは室温下で動作可能な p ターフェニル ($C_{18}H_{14}$) 単結晶を新標的として開発を進め、同標的による長時間ビーム照射試験を予定している。

付 録A　Zero Field Splitting

電子スピン三重項状態は外磁場のない状態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。透磁率 μ、g 因子 $\sim$ 2、ボーア磁子 $\beta_B \sim 2\pi \cdot$ 14 GHz $\cdot$ rad/T、三重項状態の電子スピン $\mathbf{S_i}$, スピンの位置ベクトル $\boldsymbol{r_i}$,2 つのスピン間距離 r とすると磁気双極子相互作用ハミルトニアンは以下の式 (A.1) で表せる。

$$\mathcal{H}_{SS} = \frac{\mu}{4\pi} g^2 \beta_B^2 \left(\frac{\mathbf{S_1} \cdot \mathbf{S_2}}{r^3} - 3\frac{(\mathbf{S_1} \cdot \mathbf{r_1})(\mathbf{S_2} \cdot \mathbf{r_2})}{r^5} \right) \tag{A.1}$$

(A.1) は電子スピンの演算子であることから、式 (A.2) のような行列 M で表すことができる。

$$\mathcal{H}_{SS} = \mathbf{S_1} \cdot M \cdot \mathbf{S_2} \tag{A.2}$$

M が (A.1) を満たすには

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

となればよい。M は実対称行列なので、ペンタセン分子系での軸 (X,Y,Z)(図 A.1) をとることで式 (A.4) 直交行列による対角化が可能である。

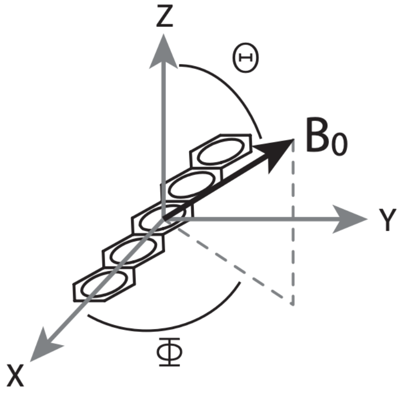

図 A.1: ペンタセン中の ZFS テンソルの主軸系

$$D = \begin{pmatrix} D_X & & \\ & D_Y & \\ & & D_Z \end{pmatrix} \tag{A.4}$$

と定義すると、D の対角和は固有値の和と等しいため

$$Tr(D) = D_X + D_Y + D_Z = r^2 - 3x^2 + r^2 - 3y^2 + r^2 - 3y^2 = 0 \tag{A.5}$$

式 $(A.4)$ を式 $(A.2)$ に代入すると式 $(A.6)$ を得る。

$$\mathcal{H}_{\mathcal{F}} = \mathbf{S_1} \cdot D \cdot \mathbf{S_2} = D_X S_{1X} S_{2X} + D_Y S_{1Y} S_{2Y} + D_Z S_{1Z} S_{2Z} \tag{A.6}$$

ここで、S_i はスピン 1 のパウリ行列 (式 $(A.7)$) である。

$$\begin{aligned} S_X &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} & 1 & \\ 1 & & 1 \\ & 1 & \end{pmatrix}, S_Y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} & -i & \\ i & & -i \\ & i & \end{pmatrix}, S_Z = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & & \\ & & -1 \end{pmatrix} \\ S_X^2 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & & 1 \\ & 2 & \\ 1 & & 1 \end{pmatrix}, \quad S_Y^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & & -1 \\ & 2 & \\ -1 & & 1 \end{pmatrix}, S_Z^2 = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & & \\ & & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{A.7}$$

したがって、$\mathcal{H}_{\mathcal{F}}$ は以下のように計算することができる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathcal{F}} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} D_X + D_Y + 2D_Z & & D_X - D_Y \\ & 2(D_X + D_Y) & \\ D_X - D_Y & & D_X + D_Y + 2D_Z \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} D_Z & & D_X - D_Y \\ & -2D_Z & \\ D_X - D_Y & & D_Z \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} D & & E \\ & & \\ E & & D \end{pmatrix} - \frac{2}{3} \begin{pmatrix} D & & \\ & D & \\ & & D \end{pmatrix} \\ &= D(S_Z^2 - \frac{1}{3}s(s+1)) + E(S_X^2 - S_Y^2) \end{aligned} \tag{A.8}$$

となる。ここで、$D = \frac{3}{2}D_Z, E = \frac{1}{2}(D_X - D_Y)$ である。このハミルトニアンについて固有値方程式を解くと式 (A.9) を得る。

$$\left\{ \begin{array}{l} X = \frac{1}{3}D - E = -D_X \\ Y = \frac{1}{3}D + E = -D_Y \\ Z = -\frac{2}{3}D = -D_Z \end{array} \right\} \tag{A.9}$$

この磁気双極子相互作用によって外部磁場がない状態で電子スピン三重項状態の縮退が解けることを Zero Field Splitting(ZFS) と呼び、ZFS ハミルトニアンは式 (A.8) で表される。ペンタセンにおいて $D = 1381$ MHz,$E = -42$ MHz であることが ESR 実験よりわかっているので

$$\begin{Bmatrix} X = 502MHz \\ Y = 418MHz \\ Z = -921MHz \end{Bmatrix} \tag{A.10}$$

となる。

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。

$$\mathcal{H}_{\mathcal{Z}} = g\beta B_0 S_Z = \omega_S S_Z \tag{A.11}$$

したがって、静磁場中の三重項状態の電子スピンが持つエネルギーは式 (A.12) となる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\mathcal{ZFS}} + \mathcal{H}_{\mathcal{Z}} \\ &= D(S_Z^2 - \frac{2}{3}) + E(S_X^2 - S_Y^2) + \omega_S S_Z \end{aligned} \tag{A.12}$$

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。

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

$$\omega_{+1} = \frac{Y+Z}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}(Y-Z)^2 + \omega_S^2} \tag{A.13}$$

$$\omega_0 = X \tag{A.14}$$

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

(A.16)

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

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

$$\omega_0 = Y \tag{A.18}$$

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

(A.20)

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

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

$$\omega_0 = Z \tag{A.22}$$

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

$$\tag{A.24}$$

参考文献

[1] W. Hammer, A. Nogga, A. Schwenk, Rev. Mod. Phys. **85**, 197 (2013).

[2] S. C. Pieper et al., Phys. Rev. C **64**, 014001 (2001).

[3] E. Epelbaum, J. Golak, K. Hebeler, H. Kamada, H. Krebs, U.- G. Meißner, A. Nogga, P. Reinert, R. Skibiński, K. Topolnicki *etal.*, Eur. Phys. J. A **56**, 92 (2020).

[4] N. Sakamoto et al., Phys. Lett. B **367**, 60-64 (1996).

[5] H. Sakai et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 5288 – 5291 (2000).

[6] K. Sekiguchi, H. Sakai, H. Witała, W. Glöckle, J. Golak, M. Hatano, H. Kamada, H. Kato, Y. Maeda, J. Nishikawa *etal.*, Phys. Rev. C **65**, 034003 (2002).

[7] K. Sekiguchi, H. Sakai, H. Witała, W. Glöckle, J. Golak, K. Hatanaka, M. Hatano, K. Itoh, H. Kamada, H. Kuboi *etal.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 162301 (2005).

[8] K. Sekiguchi, H. Okamura, N. Sakamoto, H. Suzuki, M. Dozono, Y. Maeda, T. Saito, S.Sakaguchi, H. Sakai, M. Sasano *etal.*, Phys. Rev. C**83**, 061001(R) (2011).

[9] K. Sekiguchi, Y. Wada, J. Miyazaki, H. Witala, M. Dozono, U. Gebauer, J. Golak, H. Kamada, S. Kawase, Y. Kubota *etal.*, Phys. Rev. C **89**, 064007 (2014).

[10] K. Sekiguchi, H. Witala, T. Akieda, D. Eto, H. Kon, Y. Wada, A. Watanabe, S. Chebotaryov, M.Dozono, J. Golak *etal.*, Phys. Rev. C **96**, 064001 (2017).

[11] K. Sekiguchi, H. Sakai, H. Witala, K. Ermisch, W. Glöckle, J. Golak, M. Hatano, H. Kamada, N. Kalantar-Nayestanaki, H. Kato *etal.*, Phys. Rev. C **70**, 014001 (2004)

[12] K. Hatanaka et al., Phys. Rev. C **66**, 044002 (2002)

[13] Y. Maeda et al., Phys. Rev. C **76**, 014004 (2007).

[14] 齋藤由子、修士論文、東北大学 (2022).

[15] 丸田祥輝、修士論文、東北大学 (2023).

[16] M. Hatano *et al.*, Eur. Phys. J. A **25**, s01, 255–258 (2005).

[17] T. Wakui, M. Hatano, H. Sakai, A. Tamii, T. Uesaka, AIP Conf. Proc. **675**, 911 (2003).

[18] T. Wakui *et al.*, Nucl. Instrum. Methods A **526**, 182 (2004).

[19] David J. Sloop, Hsiang-Lin Yu, Tien-Sung Lin, and S. I. Weissman, *Journal of Chemical Physics*, **75**:3746–3757 (1981).

[20] Masataka Iinuma, Ph. D Thesis, Kyoto University (1997).

[21] 立石健一郎, 博士論文, 大阪大学 (2013).

[22] A. Henstra, P. Dirksen, W. T. Wenckenbach, Physics Letters A **134**, 134–136 (1988).

[23] K. Takeda, Doctor's thesis, Kyoto University (2003).

[24] 河原朋美, 博士論文, 東邦大学 (2015).

[25] K. Takeda, Journal of Magnetic Resonance **192**, 218–229 (2008).

[26] A. Henstra, P. Dirksen, W. T. Wenckenbach, Chemical Physics Letters **165**, 6–10 (1990).

[27] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism (Clarendon, Oxford, 1961).

[28] M. H. Levitt Spin dynamics, Basics of nuclear magnetic resonance (John Wiley and Son, Chichester, 2001).

[29] R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, W.V. Steele, J. Chem. Thermodynamics, **34**, 1873–1884 (2002).

[30] T. Wakui, private communications.

謝辞

東北大学および理化学研究所で研究を進めていくにあたり、多くの方々にご指導、ご鞭撻をいただきました。この場をお借りしてお礼申し上げげいたいと思います。

指導教官である関口仁子教授には、自主的に学び、グループの一員として協力し合いながら研究を進める姿勢をご教授いただきました。特に、課題を正しく設定すること、常に情報共有を怠らず助け合いながら研究を進めていくこと、自主的に研究することを熱心にご教授いただきました。これらは授業を受けて決められた範囲の学習をしていた学部生時代では身に着けることのできなかったものであり、研究生活でこれらの重要性を学べたことは私にとって非常に大きな財産になりました。また、研究をお休みさせていただくことになった後も毎週面談を通して私の状態に合わせて無理のないように舵取りをしていただきました。心から感謝申し上げます。

東京工業大学の渡邉跡武助教には、一緒に研究を行う中でログノートの書き方から研究の考察方法に至るまで本当に多くのことをご教授いただきました。また、それ以上に生徒の目線に立って相談に乗っていただいたことで何度も助けていただきました。誠にありがとうございます。

理化学研究所の立石健一郎氏には、教科書からは学ぶことのできない経験をいくつもさせていただきました。実験の方針の立て方からうまくいかない時の対処まで、ただ正解を示すのではなく、自分の頭で考えることを教わりました。実験の難しさと、課題を一つずつ解決して結果が得られた時の喜びは今までの生活では得難いものでした。誠にありがとうございました。

研究室の先輩である齋藤由子氏には、検出器やデータ解析のことなどを何度も丁寧に教えていただきました。また、研究に真摯に取り組む姿を見て何度も奮い立たされました。ありがとうございました。

浦山廉氏をはじめとする原子核グループの同期とは私が理化学研究所で研究するようになるまでですがお世話になりました。4 年生部屋でたわいもない話をしたりセミナー室で一緒に昼食を食べていたのが懐かしいです。博士へ進学する人、就職する人など様々ですが、お互い頑張っていきましょう。

研究室の後輩である鈴木小太郎氏、高橋大智氏、菅原宙希氏には、実験作業時やゼミなど様々な場面でお世話になりました。後半はお休みしていたため同じ標的担当の高橋大智氏には苦労をさせてしまったと思います。ですが、そのおかげで修士論文に専念することができました。本当にありがとうございます。この先も、

お互いに協力し合って研究を楽しんでください。 最後に、私の大学および大学院生活を支えていただいた家族に感謝を述べたいと思います。家族の支えがあったからこそ、私は研究を行い修士論文を最後まで執筆することができました。これからも、研究生活で様々な方に教わったことや学んだことを生かして励んでいきたいと思います。