

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13795

研究課題名(和文)メカニカルドーピング法による多核種対応型固体偏極標的の開発

研究課題名(英文)Development of a polarized solid target for various nuclides

研究代表者

岩田 高広 (Iwata, Takahiro)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：70211761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：動的核偏極(DNP)を用いた固体偏極ターゲットでは、標的試料に対する常磁性物質のドーピングが鍵となる。本研究では固体試料をナノサイズまで粉砕した微粉末試料に常磁性物質を含浸させる方法を試みた。フッ化ランタン(LaF₃)を試料として選び、これを粉砕し、常磁性物質(TEMPO)のエタノール溶液を含浸させて試料を作成した。LaF₃はボールミルを用いて最小サイズ20nmまで粉砕し、100nmより大きな粒径の粒子は遠心分離により取り除いた。0.9K、2.5Tの下でDNPを試みたところ、¹⁹F核(sp_n=1/2)の偏極度最大11%程度が得られた。

研究成果の概要(英文)：The key technique in the polarized solid targets based on Dynamic Nuclear Polarization(DNP) employed in nuclear and particle physics experiments is free electron doping into the target material. The LaF₃ sample of nanometer size(down to 20 nm and particles larger than 100 nm were rejected by centrifuge) particles by milling with a ball milling machine and dispersed into a TEMPO radical containing ethanol matrix is prepared. In the DNP test, ¹⁹F polarization of 11% was achieved as the maximum polarization at a magnetic field of 2.5 T and a temperature of 0.9 K.

研究分野：高エネルギー物理学

キーワード：偏極ターゲット 動的核偏極 DNP

1. 研究開始当初の背景

核スピンを制御することで、スピンに関する核構造や相互作用、対称性などのユニークな情報が得られる。固定標の実験では一般に固体偏極標的が広範に用いられてきた。我々がCERNで行っているCOMPASS実験[NIM A 577(2007)455-518]では1 m長の偏極標的を用いて、核子のスピン構造を調べている。これらの偏極励起には能動核偏極(DNP)技術が用いられている(図1参照)。

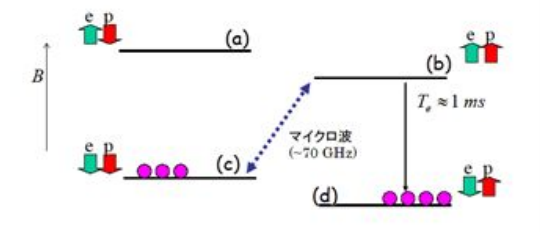


図1 動的核偏極

標的母材中に少量の常磁性物質(不対電子を含む)を分散させ、低温高磁場下での高い電子偏極をマイクロ波を用いて核スピんに移行させ、核偏極を得る方法である。この際、電子による局所的な不均一磁場の生成を避け、効率よくDNPを行うためには、不対電子の均一分散が課題となる。

従来、液体母材(アルコールなど)に不対電子を持つフリーラジカルを溶解拡散させる方法が用いられてきた。この「**ケミカルドーピング法**」では溶解度や母材とフリーラジカルの相性が問題となり、様々な組み合わせを試す必要がある。ところが、適した組み合わせがなかったり、母材が必ずしも常温で液体であるとも限らない。例えば、薄膜状の偏極標的に適した高分子(ポリエチレンなど)は固体であり、この方法には不向きである。これらの問題を改善したのが、液体窒素温度で放射線照射で不対電子を作り出す「**放射線照射法**」である。ところが、照射によって残留酸素がオゾンに変化し、爆発事故が何度も発生した[NIM A526(2004)12-21]。その後、液体アルゴンの利用や、残留酸素を減らす対応により実用化されてはいるが、適切な照射環境や安全への配慮が必要であり、手軽に開発できるものではない。

2. 研究の目的

これらを克服するため、ボールミルを用いた「**メカニカルドーピング法**」を提案し、その有効性の検証を行う。固体母材を数

100nm以下にまで粉碎し、フリーラジカルを混合させ、標的物質を調製する。

この方法は、我々がフィルム状の高分子偏極重陽子標的を開発していた時に発想した。重陽子化ポリスチレンなどの高分子に対して有望なフリーラジカルを溶解できる溶剤が見つからず、期待した偏極度が得られなかった[Li Wang..., T. Iwata..., et al., NIM A 728(2013)36-40]。これに、化学分野の研究者から「メカニカルアロイング(機械的合金法)はどうか?」との示唆を受けた。これはボールミルによって金属をnmレベルで混合し、合金を作る技術であり、最近では固体に対して化学反応を起こさせるメカノケミストリーとして応用が広がっている。そこで、これを偏極標的に応用してはどうかと考えた。

本研究では、適当な固体試料を常温で固体の標準的なフリーラジカルをメカニカルドーピングし、DNPが可能かを確かめる。温度1K、磁場2.5Tで10%以上の核偏極度が得られることを確認する。

これによって多核種の偏極標的が実現し、実験の多様性が広がる。例えば中性子を用いた偏極複合核共鳴反応において標準モデルで予想されない時間反転対称性の破れを調べる実験がJ-PARCで構想されている(KEK-2015S12、代表者:名大 清水裕彦、現在1-stageで承認)。ここでは¹³⁹La、⁸¹Br、¹¹⁷Sn、¹³¹Xeなどの固体偏極標的が必要とされるが、これらを含む化合物の多くが常温で固体である。本方法が有効に働けば、実験の実現性が高まる。

3. 研究の方法

DNP(原理を右図に表示)のための偏極標的物質の調製には母材への常磁性物質の均一なドーピングが必須である。そのため、母材やフリーラジカル化合物の組み合わせに依存する「**ケミカルドーピング法**」と安全性に十分な注意が必要なため限定的な母材への応用にとどまっている「**放射線照射法**」が開発されてきた。

本研究ではこれらの方法の問題点の克服が期待される「**メカニカルドーピング法**」を提案する。これは、最近**化学合成分野で試みられてきているボールミルを用いたメカノケミストリーの手法を異なる分野における手法として用いる点で、極めて斬新なアイデア**である。

これまでの研究で、母材中の偏極目的核の数に対して、混合する不対電子の数を約 0.1%にすれば比較的高偏極度が得られることが知られている。これに基づくと、母材を 100nm 以下のサイズまで粉碎した微粒子毎に、数 10 個程度のフリーラディカル分子を吸着させ、結果的に母材中に一様分散させる必要がある。偏極試料（母材とフリーラディカル化合物）をジルコニアなどの重いボールと共に同様の素材でできた容器の中に入れ、ボールミル装置によって、高速の自転と公転を加える。結果として、微粒子への粉碎、混合を実現するのがメカニカルドーピングである。

この方法では、(1)母材の微粒子化が実現できるか、(2)フリーラディカルが母材中に均一に分散されるか、などがチャレンジングな課題である。

微粒子化の状況は、電子顕微鏡でおおよその大きさを確認後、粒度分布計で定量的に評価する。均一分散の程度は電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルの広がりによって確認する。その後、実際に DNP での到達偏極度を調べる。

この方法の見通しが立てば、様々な核種を含む偏極標的が実現する。偏極核融合実験、時間反転非対称性を調べる実験など、素粒子原子核実験の多様性が飛躍的に大きくなる。あるいは、シンチレータ物質に応用すれば偏極アクティブターゲットなどの開発への道が開ける。さらに、医学分野で最近注目されている超偏極 MRI への応用も展望できる。これは DNP などによって偏極度を数 10%程度まで偏極させた核を用いることで、MRI の感度を従来の 1 万倍以上に向上させる手法 (超偏極核 MRI) である。また、構造工学分野での応用も展望される。例えば、 ^{13}C リッチなドライアイスに対し低温でメカニカルドーピングを行い、 ^{13}C 核を偏極させたのち、ガス化して、構造物に吹きかける。そして、MRI と同様の手法でイメージングを行えば、構造物内のクラックを非常に高感度でとらえられ、構

造物の欠陥を明らかにすることができる。

4. 研究成果

素粒子原子核実験分野で用いられてきた動的核偏極 (DNP) を用いた固体偏極ターゲットでは、試料に対する常磁性物質のドーピングが鍵となる。本研究ではこれまで主に用いられてきた、液体試料に常磁性物質を溶解する「化学的ドーピング法」に対して、固体試料をナノサイズまで粉碎した微粉末試料に常磁性物質を含浸させる方法を試みた。これによって、従来の化学的ドーピング法では利用できないと考えられてきた、難溶性で結晶性の試料に対しても様々な核種の偏極ターゲットが実現される可能性を探った。これまでに、結晶性で融点が摂氏 1000 度を超えるフッ化ランタン (LaF_3) を試料として選び、これを粉碎し、エタノールに常磁性物質としてフリーラディカルの TEMPO を溶解した溶液を含浸させて試料を作成した。萌芽的段階の本研究では偏極度測定が比較的容易な ^{19}F 核 (spin=1/2、abundance=100%) に対して DNP を試みる。

LaF_3 は遊星ボールミルを用いてエタノールを加えて粉碎された。ボールミルではジルコニア製の 12cc の容器とボールを用いた。粉碎の効率はボールの径によって大きく変化する。径の大きなボールは大きなサイズの試料粒子に大きな衝撃を与え、粉碎するが、極端に細かくするのは難しい。一方、小さな径のボールは大きな粒子を小さくすることは難しいが、細かい粒子をより細かくすることができる。結局、径 5mm のボールを 160 個と径 1mm のボールを 2500 個、混合することで、効率良く微粒子が得られることが分かった。最終的に、遊星ミルの公転回転数を 600rpm で 9 時間運転することで、最小サイズ 20nm までの微粒子が得られた。1 回の粉碎では 5g の原料が用いられ、最終的に数 g の偏極用試料

を得るために9回の粉碎(45gの原料)が行われた。しかし、粉碎後も100nmより大きな粒径の粒子が残存した。これらは偏極に寄与しづらいと考えられたので、遠心加速度2,000gの遠心分離で沈殿管の底に沈殿させた。最終的に、上澄み液だけを採取することで粒径100nm以下の LaF_3 微粒子のみ含むエタノール分散液を選択した。

この状況で粒径分布を、散乱レーザー光時間揺らぎから粒径分布を測定するDLS (Dynamic Light Scattering法)により測定したところ、図1のような分布が得られた。ほぼ、半分以上が粒径40nm以下に分布していることが分かる。

その後、上記の LaF_3 微粒子が分散したエタノールに常磁性物質TEMPOを溶解した。この時、TEMPO濃度はエタノールに対して $2 \times 10^{-19}/\text{cc}$ となっていた。次に、遠心加速度20,000gの遠心分離によって LaF_3 微粒子を容器の底に沈殿させ、上澄みの液を捨て、試料を回収した。このとき、試料はエタノールによって湿った状態であり、微粒子の間にはエタノールが残り、その中にTEMPOが分散されていると考えられた。

この試料をガラス容器に挿入し、石英ウールで蓋をして、クライオスタットに設置しDNPテストに供した。クライオスタットはヘリウム4モードで運転し、試料を1K程度に冷却した。最終的に0.9K、2.5Tの下で100mWの70GHz付近のマイクロ波を照射し、DNPによる偏極励起を試みた。

偏極度はCW-NMRの信号の面積を、マイクロ波を照射しない熱平衡状態の信号面積で較正し、決定した(図2参照)。マイクロ波を入射すると ^{19}F の偏極度は図3に示すように

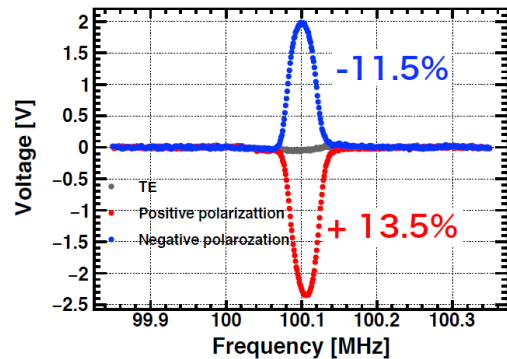


図2： ^{19}F の偏極励起NMR信号(赤と青の曲線)。0V近くの鼠色のカーブは熱平衡信号。

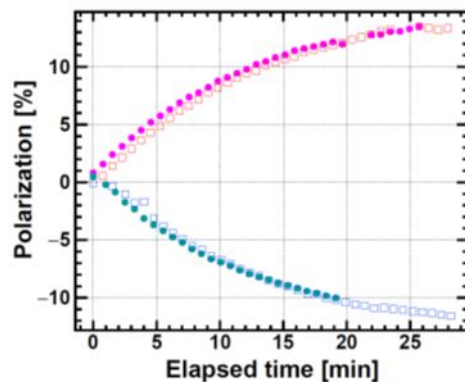


図3： ^{19}F の偏極度。

20分程度で立ち上がり、最終的に最高偏極度+13.5%、-11.5%に達した。また、偏極度のマイクロ波周波数依存性も図4のように調べられた。

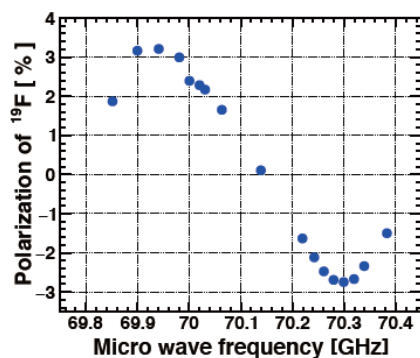


図4： ^{19}F の偏極度のマイクロ波周波数依存性。

この試料の場合、TEMPOとの直接スピン結合するエタノール中の ^1H 核 (spin=1/2)も偏極しているはずと考えられたが、実際にその偏極度を確認したところ、

最大偏極度+13.8%、-11.9%で(図5 参照)
 ほぼ ^{19}F と同程度であった。

ここで、同じ環境下にある複数の核種に
 対して、それらの偏極度を予測する
 Equarl-Spin-Temperature(EST)モデルを
 考える。このモデルによると複数核種を含
 む試料がDNP状況下において、核種のス
 ピンリザーバー間で熱平衡が成り立つこと
 で、それぞれの核種の偏極度 P_i が共通のス
 ピン温度 T_S を用いて

$$P_i = B_I (I g_i \mu_N B / k_B T_S) = B_I (\mu_i B / k_B T_S)$$

 のように表される。ここで、 $B_I(x)$ はスピン I に関する Brillouin 関数で、核の磁気
 モーメントを μ_i としている。特に、 $I = 1/2$
 の場合は、

$$\begin{aligned} P_i &= B_{1/2} (g_i \mu_N B / 2k_B T_S) \\ &= \tanh (g_i \mu_N B / 2k_B T_S) \\ &= \tanh (\mu_i B / k_B T_S) \end{aligned}$$

と表される。ちなみに変数 x が小さい時
 ($x < 0.5$)、 $B_I(x) \approx \frac{I+1}{3I} x$ 、が成り立つ。

結局、このモデルによれば、同じ試料中
 で同じ環境に分布する同程度の磁気モー
 メントを持つ核種は同程度の偏極度を与え
 ることを予測する。このモデルは化学的なド
 ープ法で作成された試料や、電子線を照射
 によるドープされた試料ではすでに実験的
 に検証されている。つまり、これらの場合、
 異なる核種のスピンリザーバー間に熱平衡
 が成立して

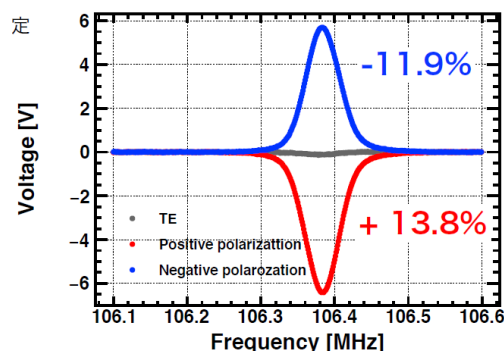


図5 : H1 の偏極励起 NMR 信号 (赤色と
 青色の曲線)。0 V 近くの鼠色のカーブは
 熱平衡信号。

いることを示している。これは、試料中
 の似通った環境に存在する核種については、
 合理的であると考えられるモデルである。
 しかし、本試料の場合、かなり異なる環境
 の下にある核種間、すなわち TEMPO が分
 散したエタノール中の ^1H とそこに分散し
 た LaF_3 微粒子中の ^{19}F との間においても
 成立していることを示している。これは、
 興味深い結果であると言えよう。

これまでの研究でアルコール試料を使っ
 た偏極標的では、試料に水を少量添加した
 り、適当な常磁性物質を探るなど様々な工
 夫によって、 ^1H で 90%以上、重水素 (重
 水素化ブタノール) で 50%以上の偏極度が
 実現されている。その状況で上記の E S T
 モデルが成立しているとする、 ^1H と同程
 度の磁気モーメントを持つ ^{19}F

($\mu_F = 0.94\mu_p$) は、 ^1H と同程度の偏極度
 が期待できる。さらに、重水素化アルコー
 ルを用いて本方法を試みるならば、重水素
 ($\mu_d = 0.153\mu_p$) と磁気モーメントが同程
 度である ^{139}La ($\mu_{La} = 0.14\mu_p$) に対
 しては 50%近い偏極度が期待できることにな
 る。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計4件)

[1]	”Production of a polarizable target using mechanical doping method and trial of dynamic nuclear polarization”, D.Miura, <u>T.Iwata</u> , <u>Y.Miyachi</u> , G.Nukazuka, H.Wauke 2017 International Workshop on Polarized Sources, Targets, and Polarimetry, Oct 16 - 20, 2017, Daejeon, Republic of Korea, presented by D.Miura
[2]	「生体内反応に關与するタンパク質結晶解析のため水素核の動的偏極」 三浦大輔、 <u>岩田高広</u> 、田中伊知郎、 <u>宮地義之</u> 、松田洋樹、糠塚元氣、小松崎直也、日本物理学会@宮崎大学、2016/09/24 (24aSH -9) 三浦大輔による口頭発表
[3]	「メカニカルドーピングによる偏極試料の作成と動的核偏極の試行」三浦大輔、 <u>岩田高広</u> 、 <u>宮地義之</u> 、糠塚元氣 日本物理学会@宇都宮大学、2017/09/12、(12pT12 -13)三浦大輔による口頭発表
[4]	「偏極ターゲットのためのメカニカルドーピングによる偏極試料の作成」 三浦大輔、 <u>岩田高広</u> 、 <u>宮地義之</u> 、糠塚元氣、小野拓也、日本物理学会@大阪大学、2017/03/19、(19pK - 23) 三浦大輔による口頭発表

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

岩田高広 (IWATA TAKAHIRO)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：70211761

(2)研究分担者

(3)連携研究者

宮地義之 (MIYACHI YOSHIYUKI)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：50334511

臼杵 毅 (USUKI TAKESHI)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：70250909