



日本のスピン物理学の展望

2021. 2. 23

@ 松江 (online)

偏極標的応用

~中性子散乱による物質の構造解析~



山形大学 D2 三浦大輔
Yamagata University

Session II -3 (16:25 ~ 16:50)

1.研究背景と目的

中性子散乱とスピンコントラスト法

2.核偏極

結晶試料の動的核偏極

3.偏極中性子回折実験

4.まとめ

研究メンバー & 謝辞



岩田高広, 宮地義之



熊田高之, 関根由莉奈, 元川竜平,
中川洋, 大場洋次郎



大原高志, 高田慎一, 廣井孝介



森川利明, 河村幸彦, 大石一城, 鈴木淳一

PAUL SCHERRER INSTITUT



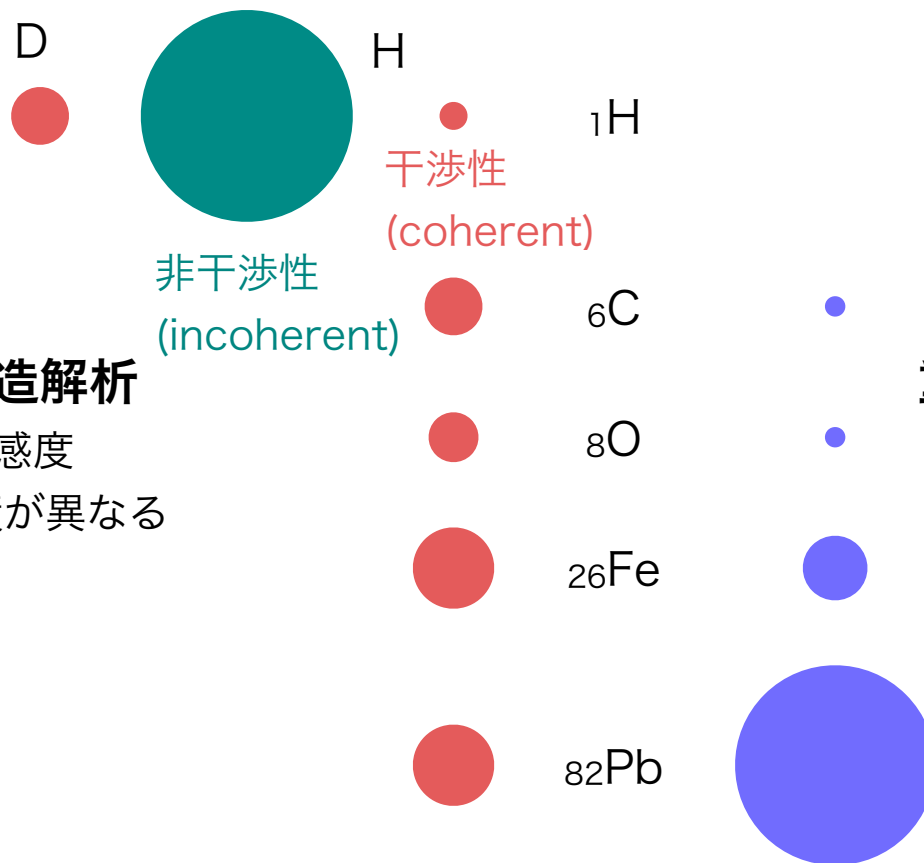
Patrick Hautle

研究背景と目的

水素に感度を持つ中性子散乱

中性子

X線



ソフトマテリアルの構造解析

- ・ 軽元素(特に水素)に感度
- ・ 同位体で反応断面積が異なる

重元素を含む物質の構造解析

KEK, 静かなる観察者より

(<https://www2.kek.jp/ja/newskek/2004/janfeb/neutron2.html>)

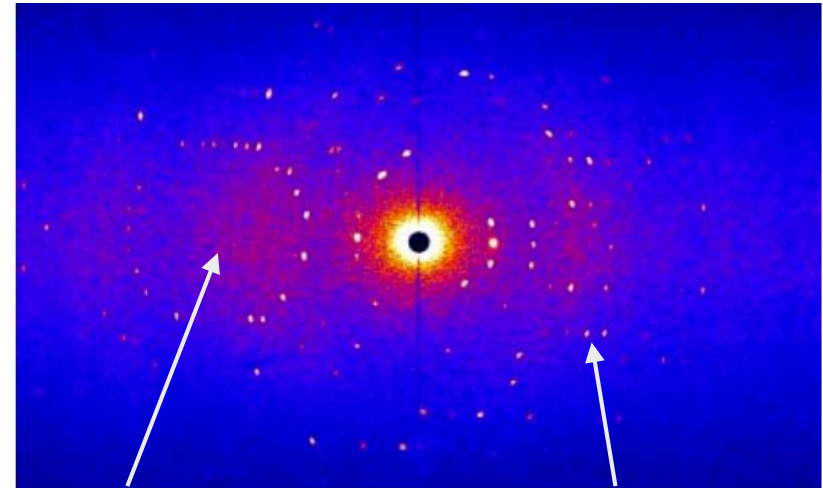
干渉性散乱が位置情報を反映する

干渉性散乱 : non spin flip

構造情報を持つ

非干渉性散乱 : spin flip

構造情報を持たない



非干渉性散乱

干渉性散乱

水素に対する中性子散乱断面積のスピンの依存性

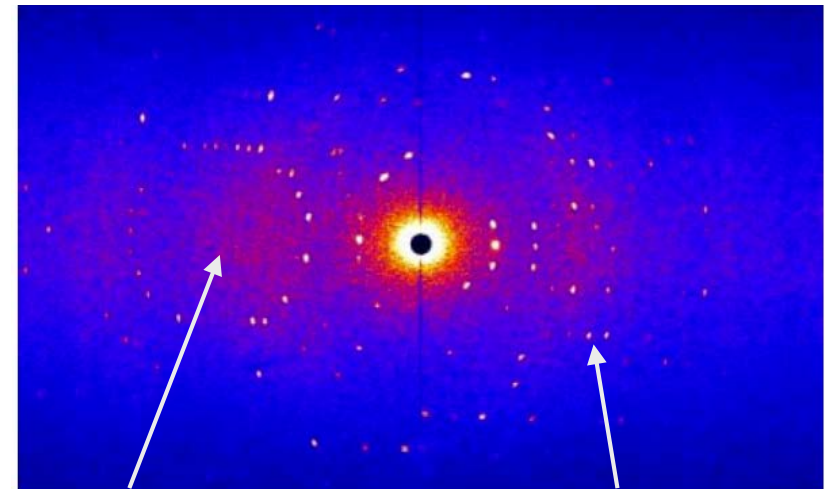
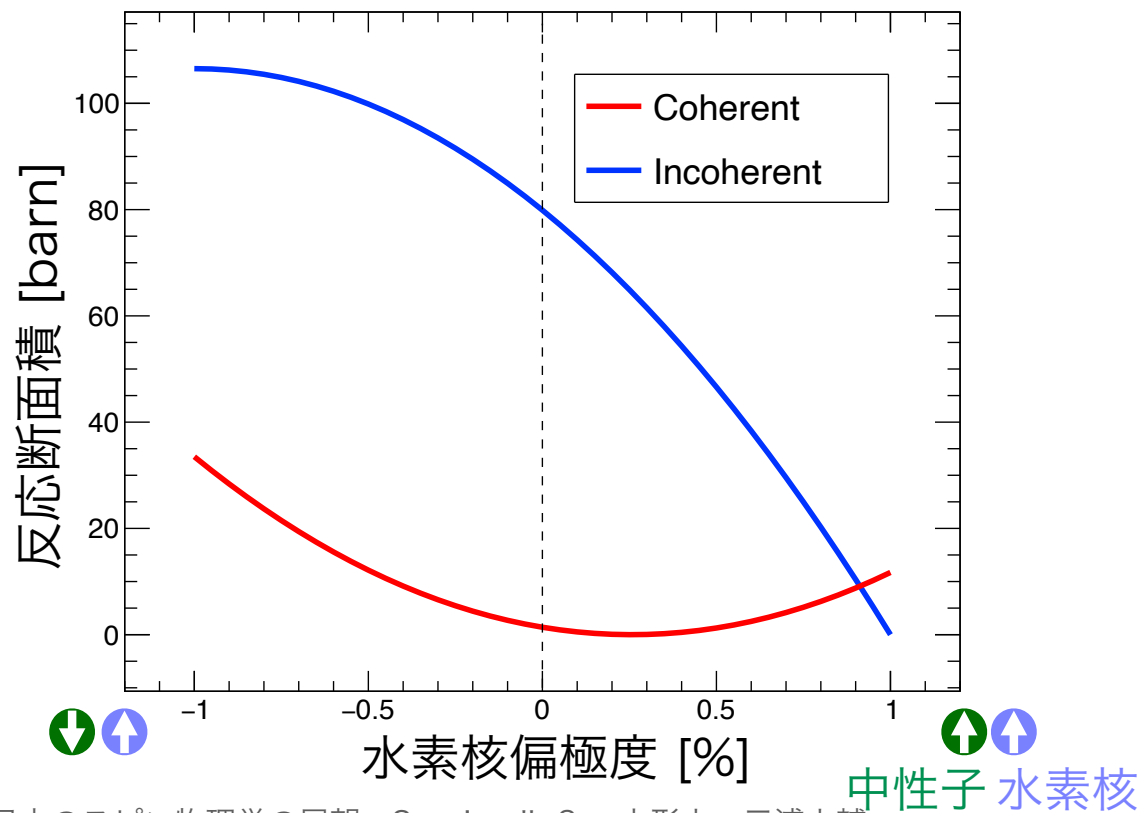
干渉性散乱 : non spin flip

構造情報を持つ

非干渉性散乱 : spin flip

構造情報を持たない

↓ 偏極中性子と水素核偏極標的で
散乱をコントロール

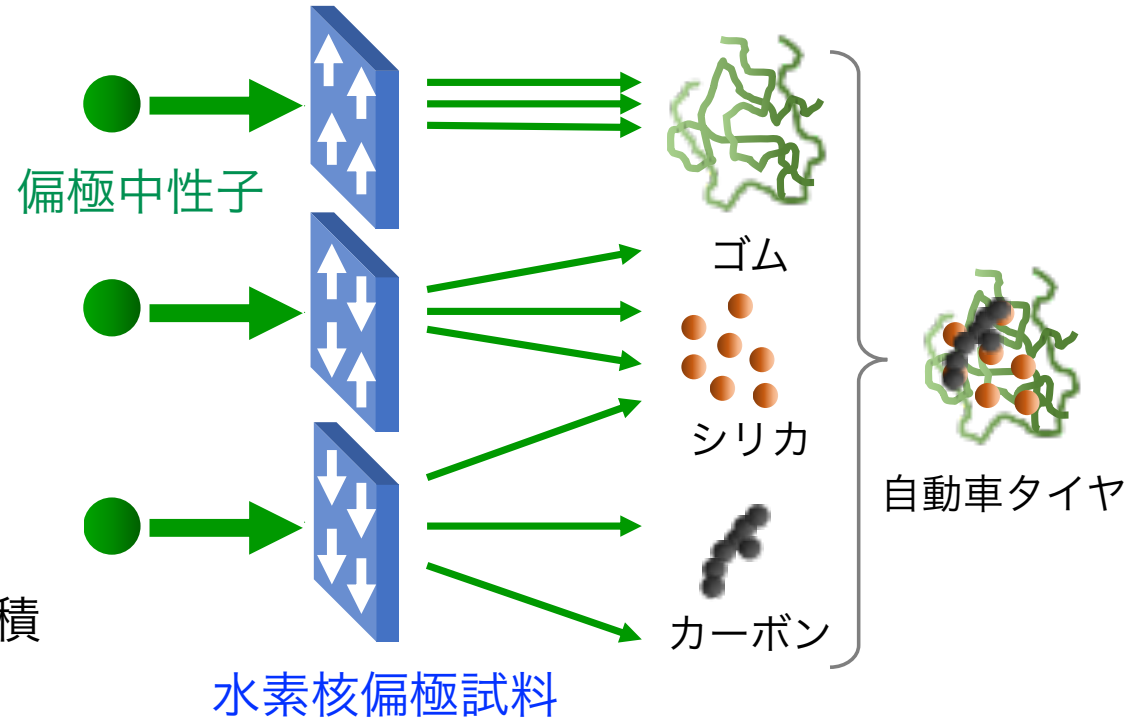
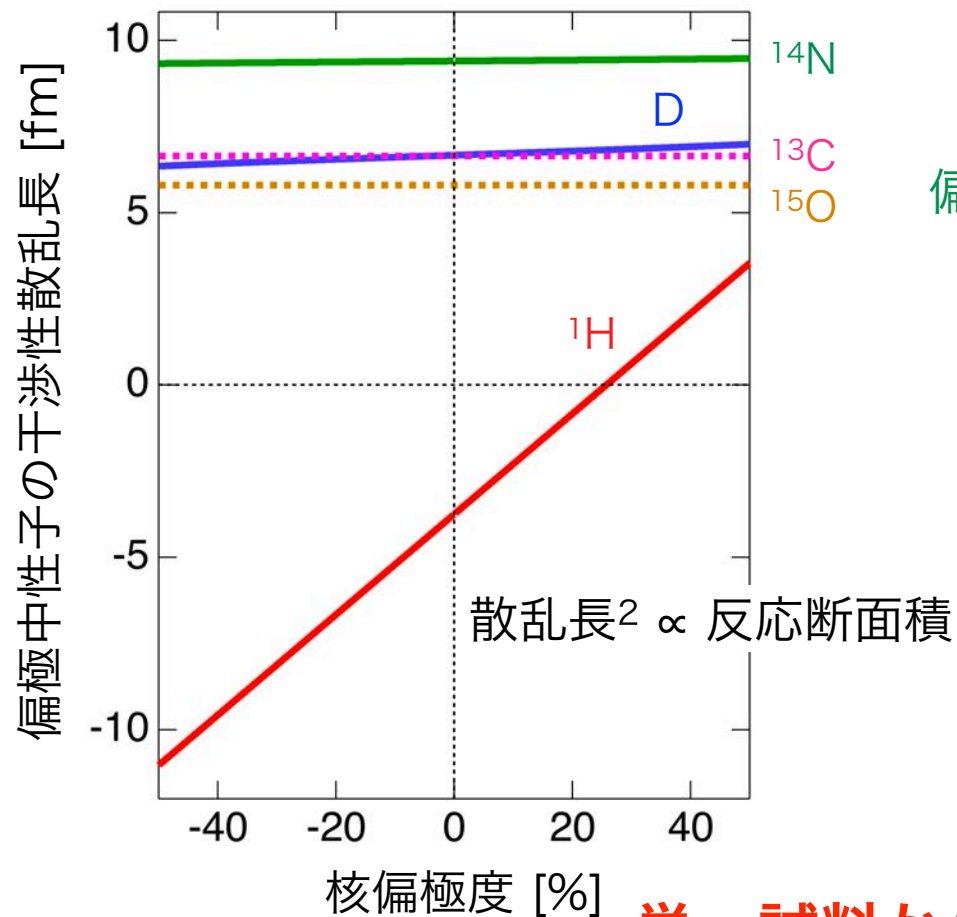


非干渉性散乱

干渉性散乱(ラウエ斑点)

スピンコントラスト法 W. Knop, *et al.*, J. Appl. Cryst., 1989.

偏極中性子の散乱能 水素に対してだけ核偏極度に大きく依存



単一試料から複数の散乱

非偏極では得られない構造情報

小角散乱・反射率の**非晶質試料**の構造解析で成果

Noda, Kumada *et al.*, J. Appl. Cryst., 2016.

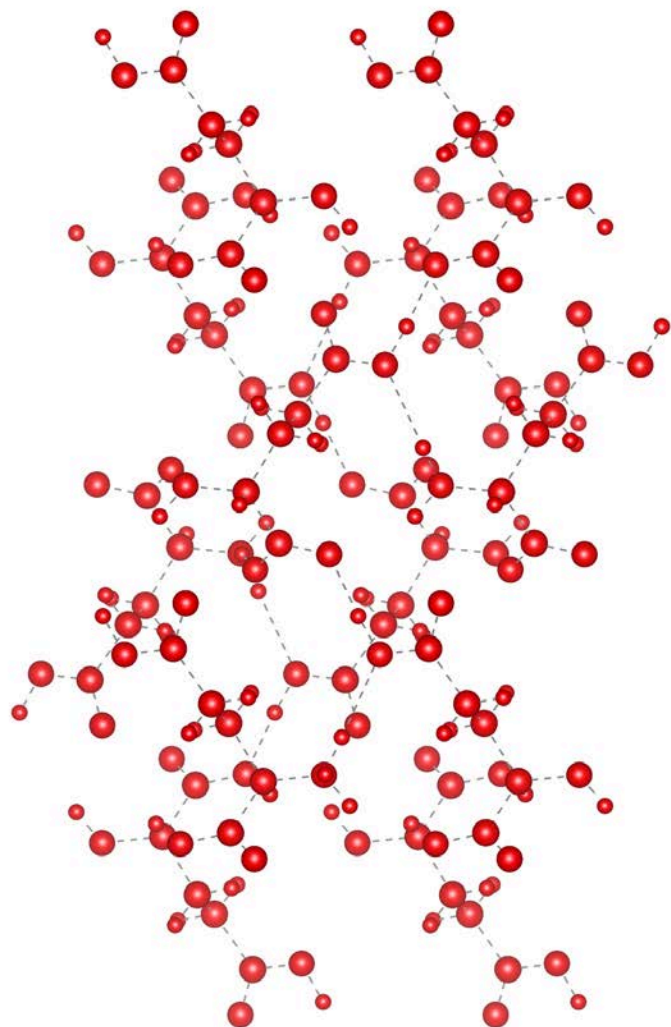
Kumada *et al.* J. Appl. Cryst., 2019.

スピンコントラスト回折法の開発

結晶中の水素の構造因子だけを抽出

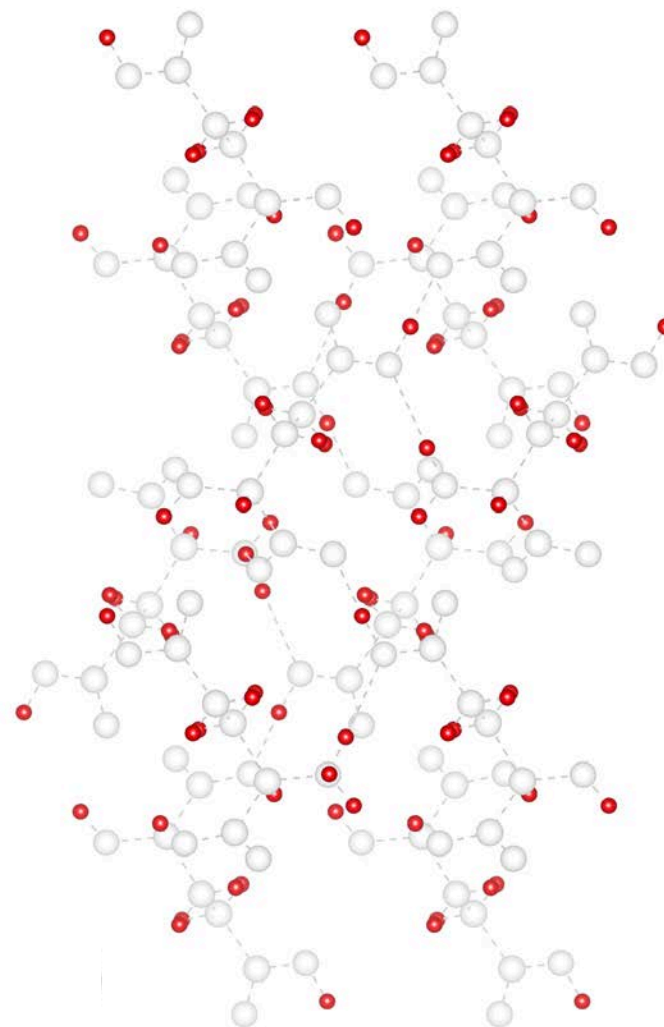
無偏極 (従来法)

原子を区別することはできない



スピンコントラスト法

水素のみに焦点を当てる



核偏極

動的核偏極法 (DNP)

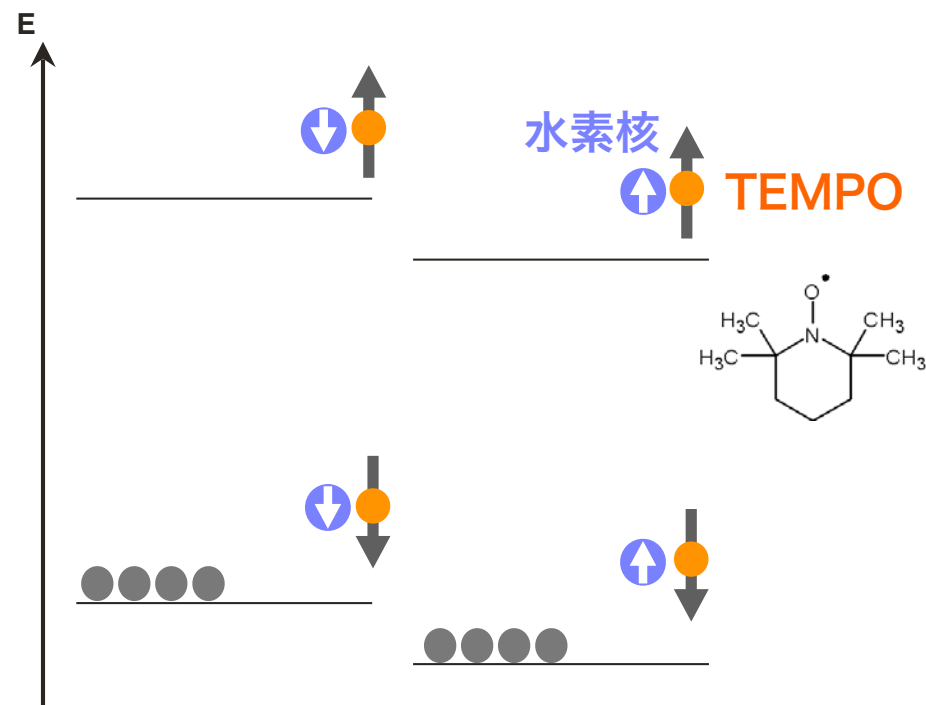
▼ 熱平衡 @3 T, 1 K

電子スピン偏極度 ~ 100%

水素核偏極度 0.2%

● 動的核偏極 (DNP)

試料にフリーラジカル (TEMPO) をドーピング



動的核偏極法 (DNP) では結晶試料の偏極 ×

▼ 熱平衡 @3 T, 1 K

電子スピン偏極度 ~ 100%

水素核偏極度 0.2%

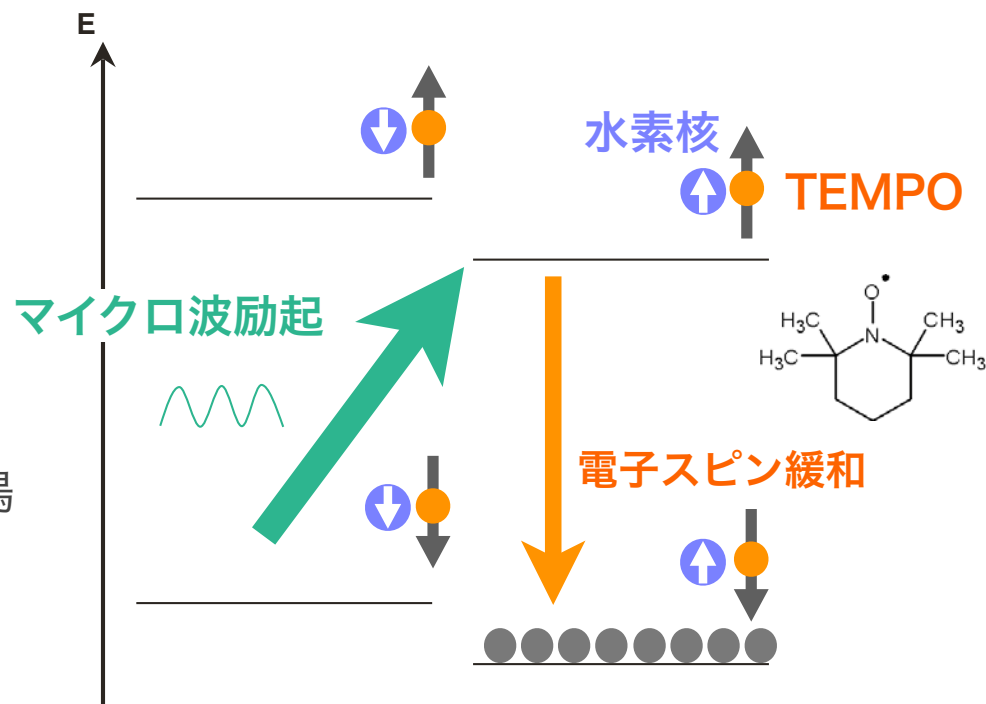
● 動的核偏極 (DNP)

試料にフリーラジカル (TEMPO) をドーピング

マイクロ波励起による電子・核スピンの二重共鳴

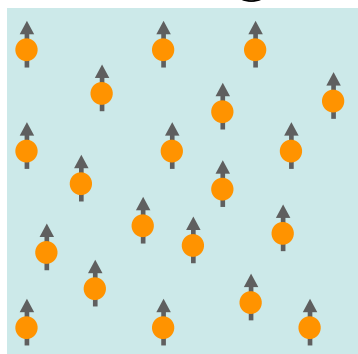
電子スピン偏極を核スピンに移す

→ 数十% の水素核偏極



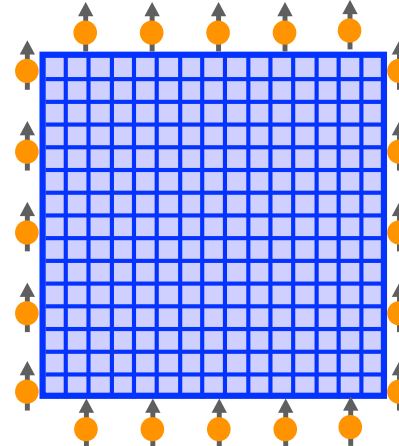
非晶相ではTEMPO 分散

DNP ○



結晶相にTEMPO が入らない

DNP ×



動的核偏極法 (DNP) では結晶試料の偏極 ×

▼ 熱平衡 @3 T, 1 K

電子スピン偏極度 ~ 100%

水素核偏極度 0.2%

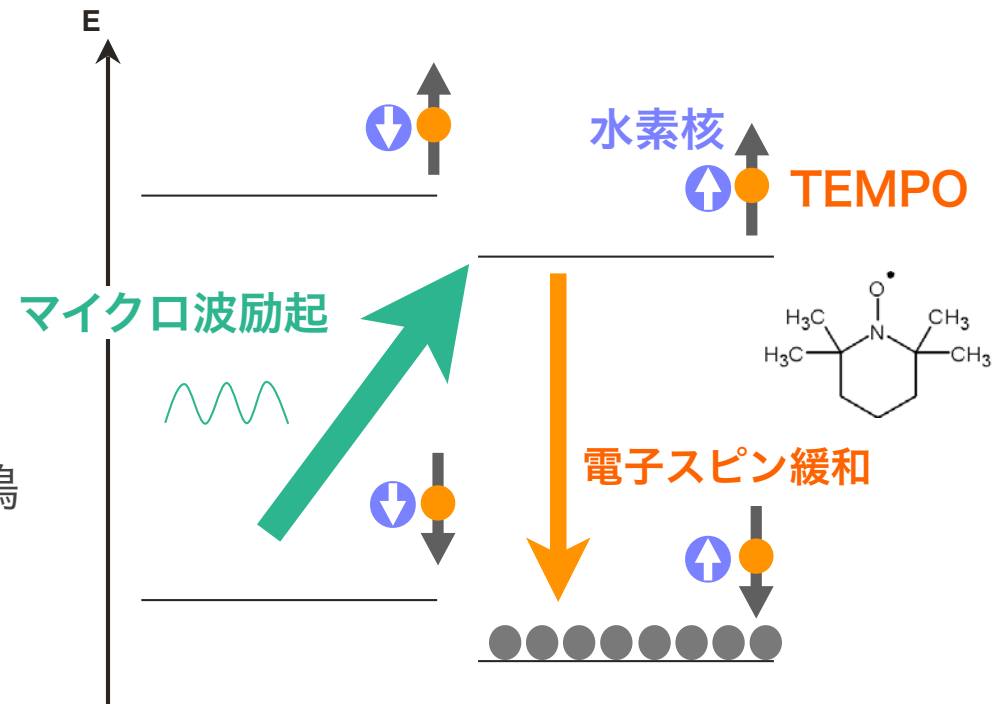
● 動的核偏極 (DNP)

試料にフリーラジカル (TEMPO) をドーブ

マイクロ波励による電子・核スピンの二重共鳴

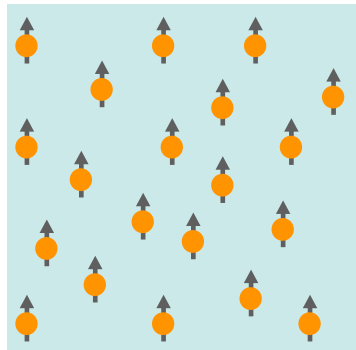
電子スピン偏極を核スピンに移す

→ 数十% の水素核偏極



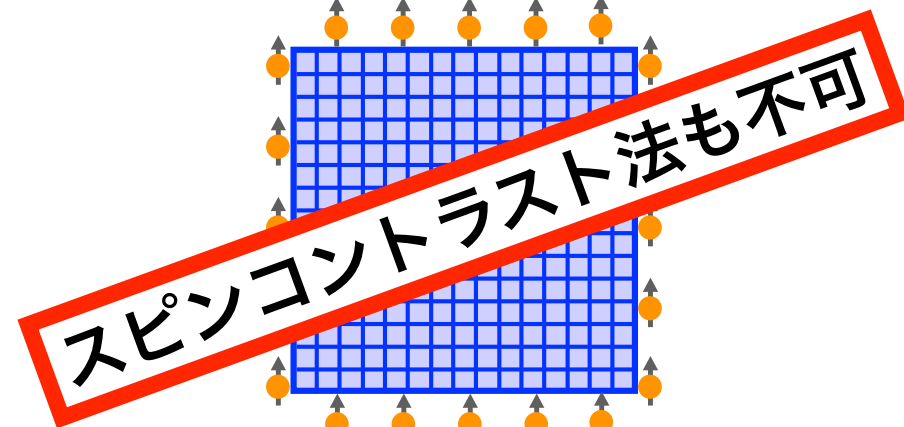
非晶相ではTEMPO 分散

DNP ○



結晶相にTEMPO が入らない

DNP ×



結晶試料の核偏極法：限られた試料でのみ可能

単結晶に常磁性イオンを導入

ex.) LaAlO_3

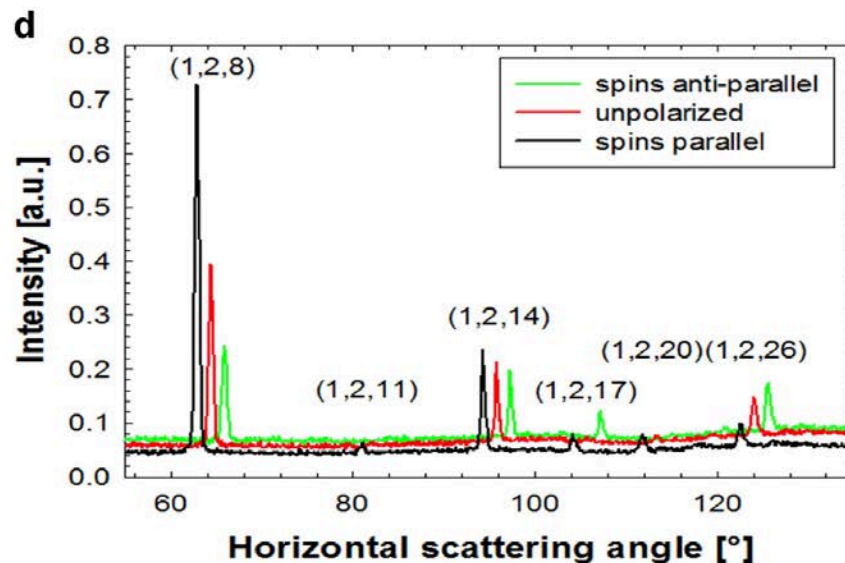
La 偏極度 ~50% @2.35 T, 0.3 K

P.Hautle and M. linuma, NIMA, 2000.

$\text{La}_2\text{Ng}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

H 偏極度 ~35% @ 2.5 T, 1 K

F.M. Piegsa, *et al.*, J. Appl. Cryst., 2013.



F.M. Piegsa, *et al.*, J. Appl. Cryst., 2013 から引用

タンパク質をラジカル水溶液に浸す

ex.) リゾチーム

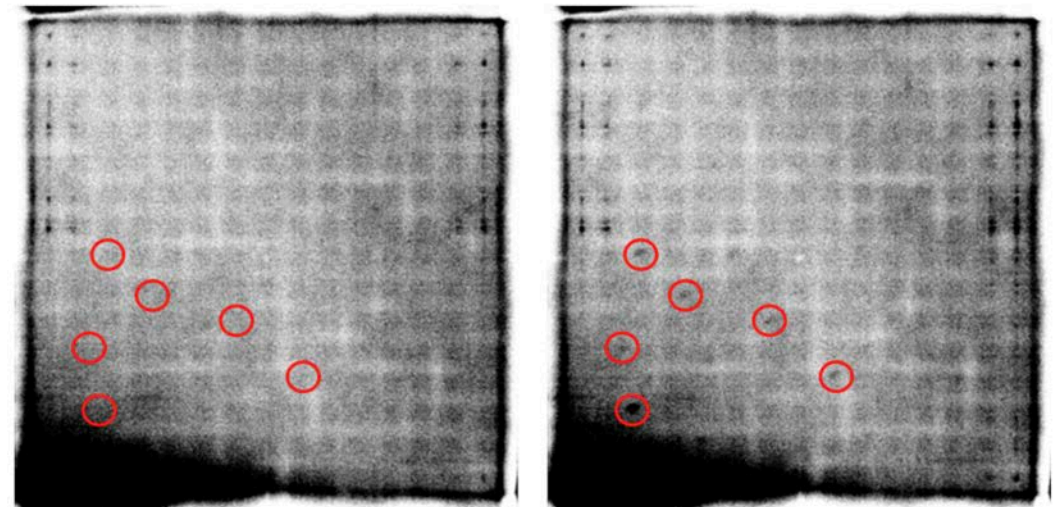
H 偏極度 ~20% @2.5 T, 0.5 K

I. Tanaka, Yamagata group, *et al.*, Acta Cryst. D, 2018.

リゾチーム

H 偏極度 ~50% @5 T, 0.2 K

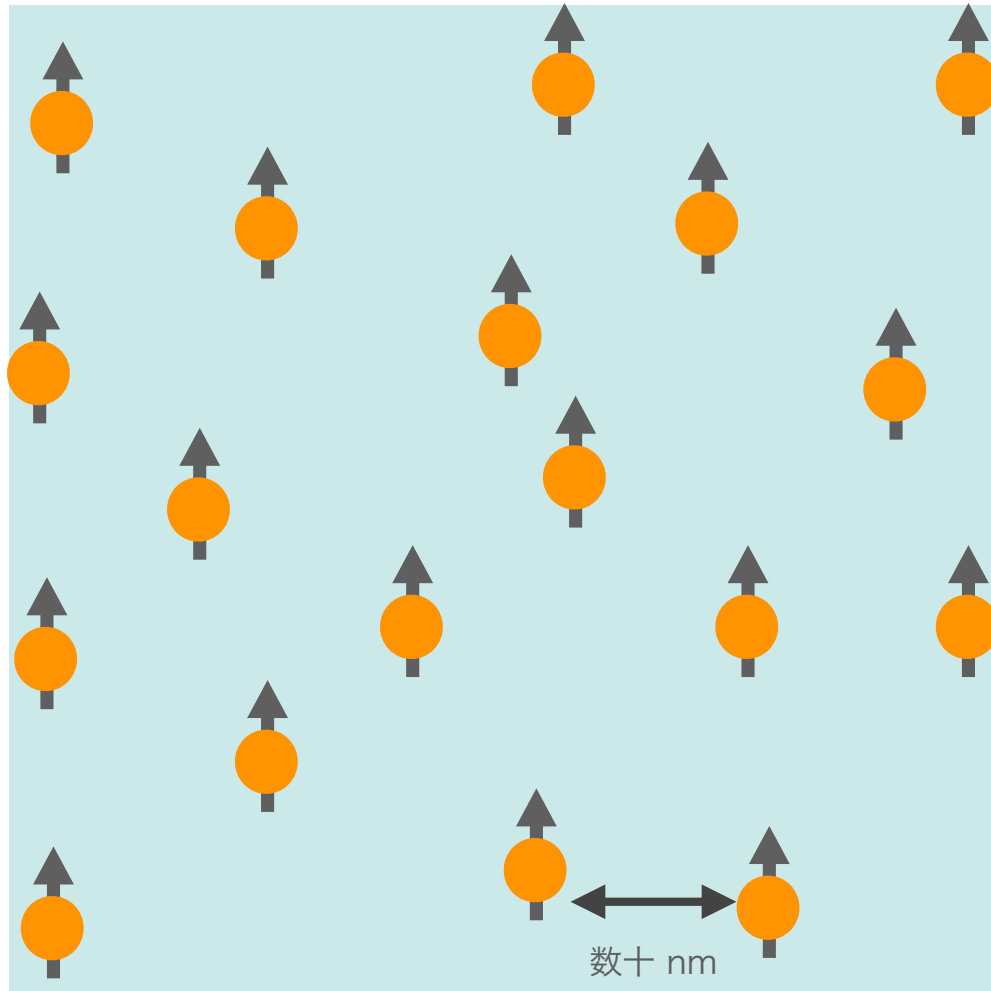
J. Pierce, PSTP 2017.



J. Pierce, PSTP 2017 から引用

結晶試料の核偏極法の開発 D.Miura, *et al.*, PTEP, 2019

メカニカルドーピング法：TEMPO を溶解した分散媒に微結晶試料を含浸



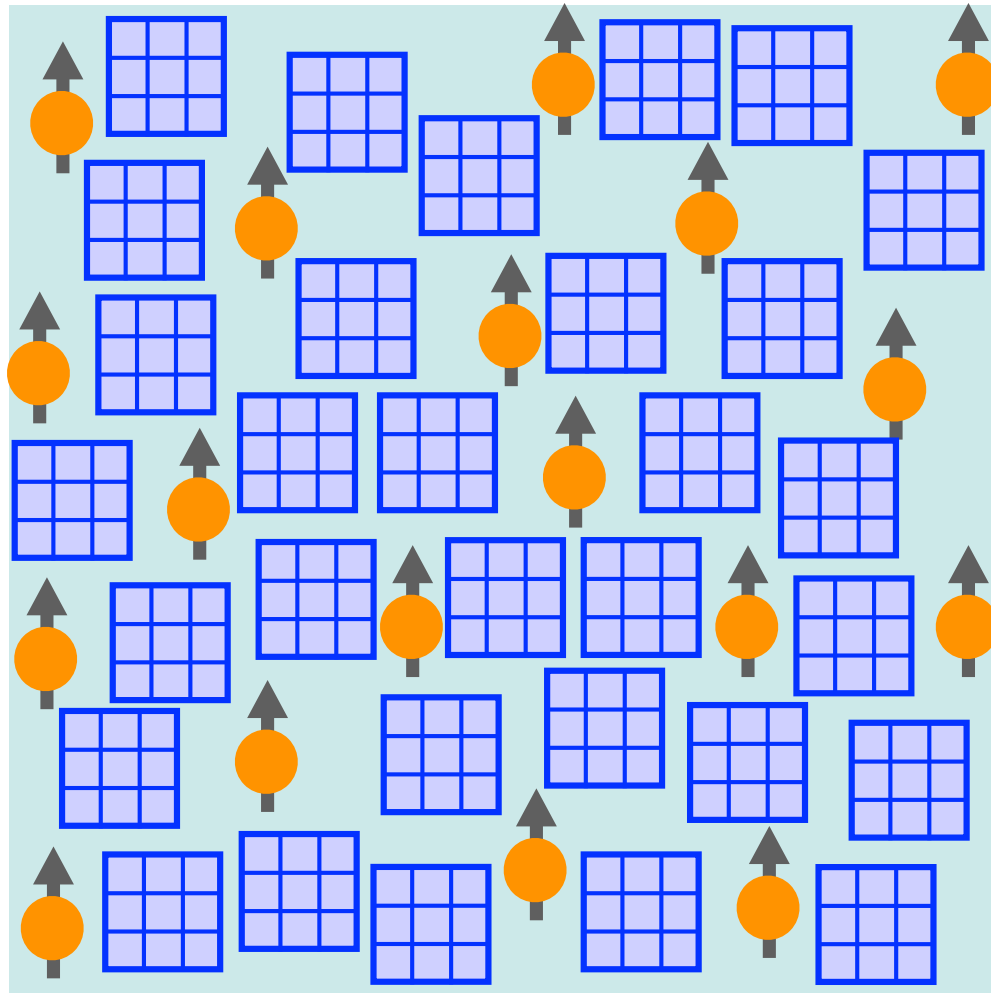
スピン濃度： 2×10^{19} spin/cm³ が適している



TEMPO が偏極励起可能な範囲は数十 nm

結晶試料の核偏極法の開発 D.Miura, *et al.*, PTEP, 2019

メカニカルドーピング法：TEMPO を溶解した分散媒に微結晶試料を含浸



スピン濃度： 2×10^{19} spin/cm³ が適している



TEMPO が偏極励起可能な範囲は数十 nm

エタノール + TEMPO
LaF₃

分散媒と結晶が同程度に偏極

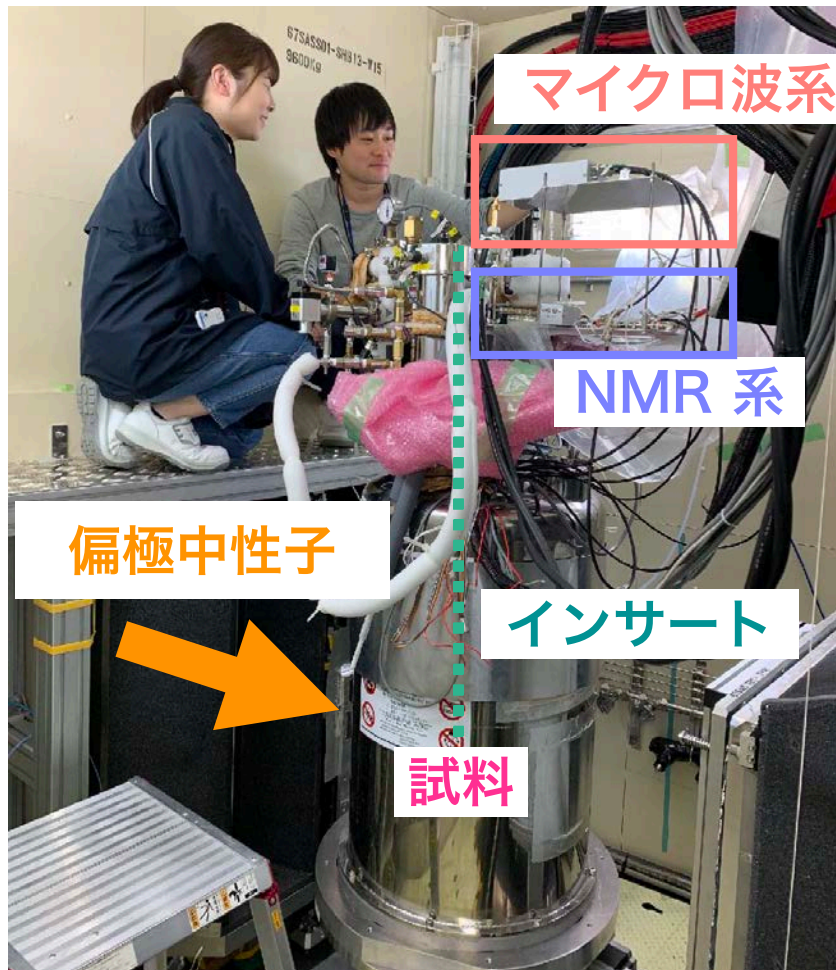


スピンコントラスト回折法の実現へ

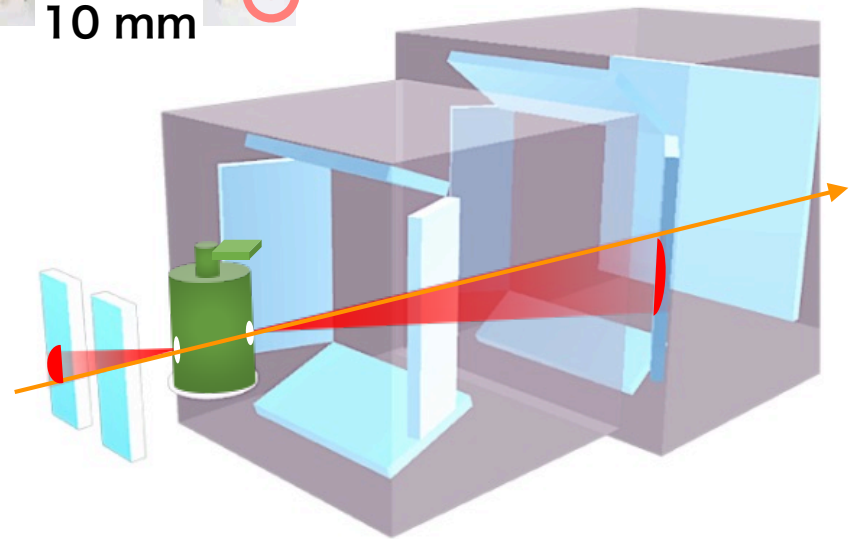
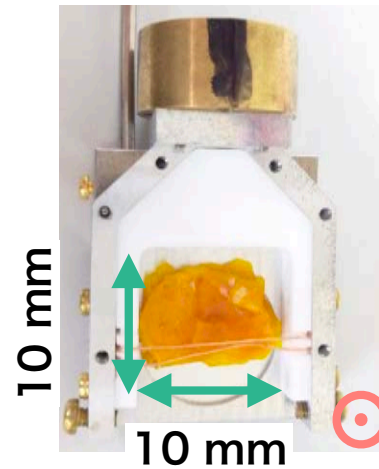
偏極中性子回折実験

D. Miura *et al.*, J. Appl. Cryst., 2021

セットアップ @ J-PARC MLF BL15 大観



グルタミン酸 : d-ポリスチレン = 1:1
 $C_5H_9NO_4$ + TEMPO (0.5 wt%)



磁場 3.3 T, 温度 1.2 K (^4He 冷凍機)

測定時間 各偏極度で5 時間ずつ

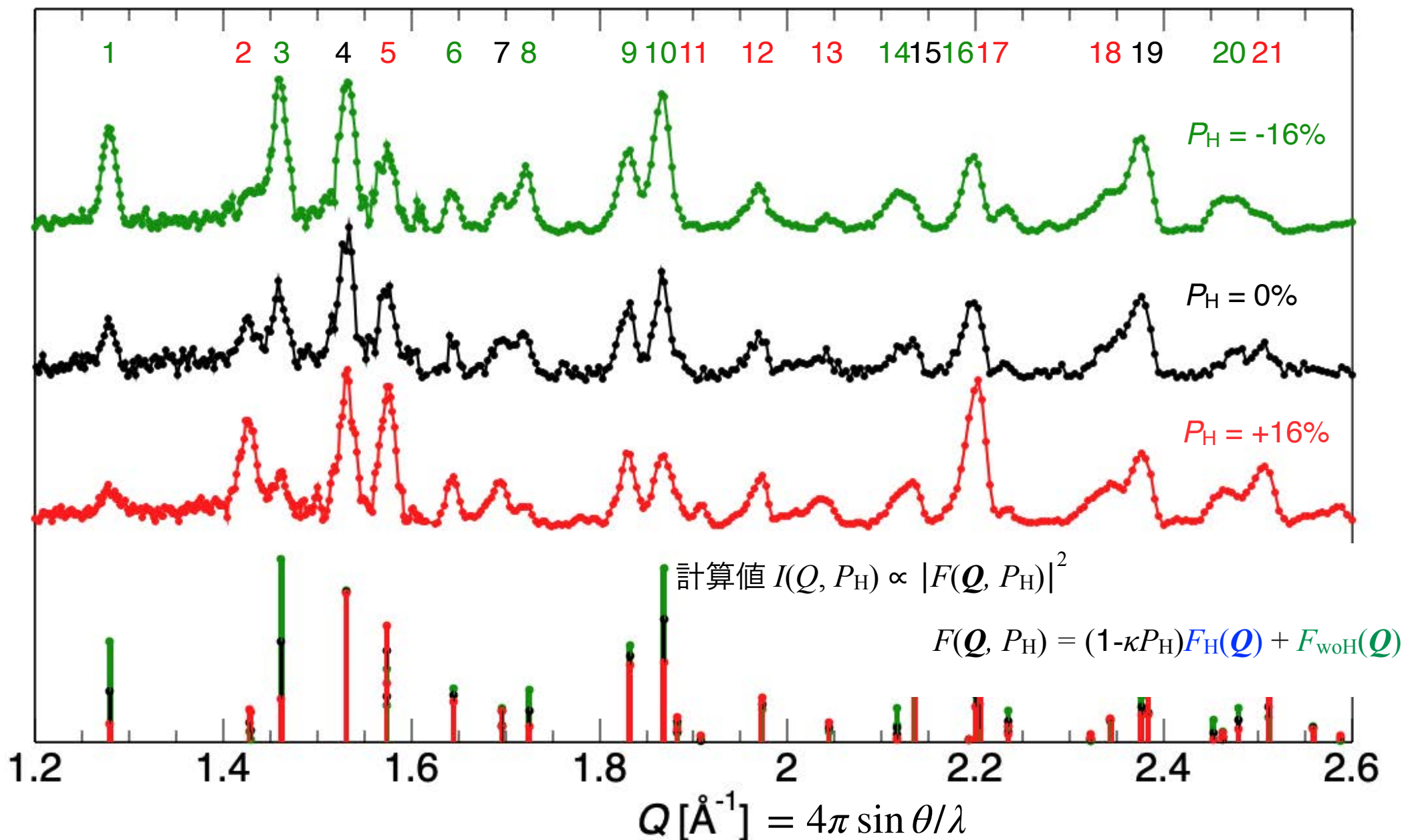
無偏極 ($B = 0$ T)

正負偏極 (偏極中性子の偏極の符号を切り替え)

スピンコントラスト粉末中性子回折法の開発 研究計画審査 三浦

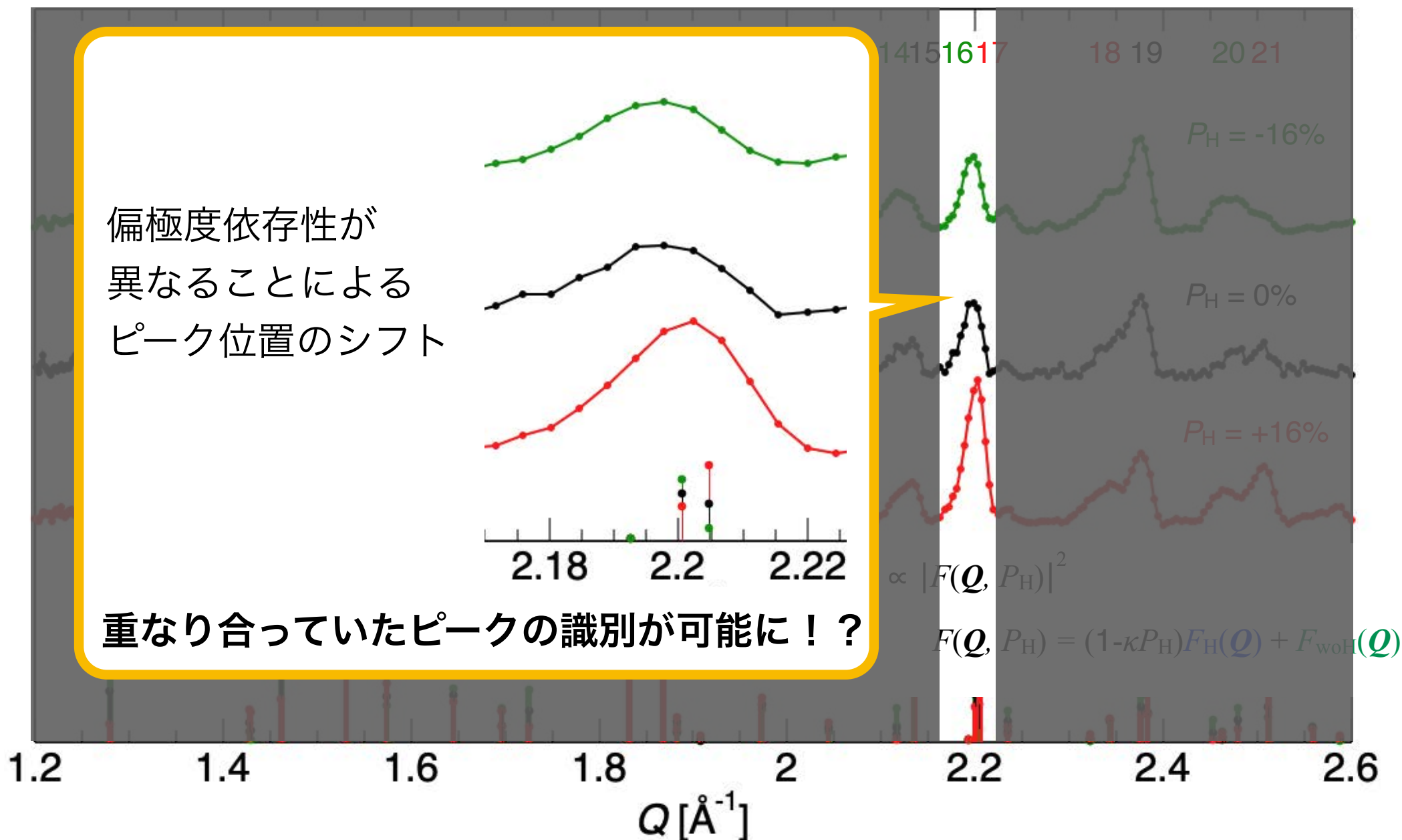
J-PARC MLF プロジェクト課題
2018P0202, 2019P0202, 2020P0202

スピンコントラスト回折法の結果



Q ごとに異なる偏極度依存性を持って変化

スピンコントラスト回折法の結果



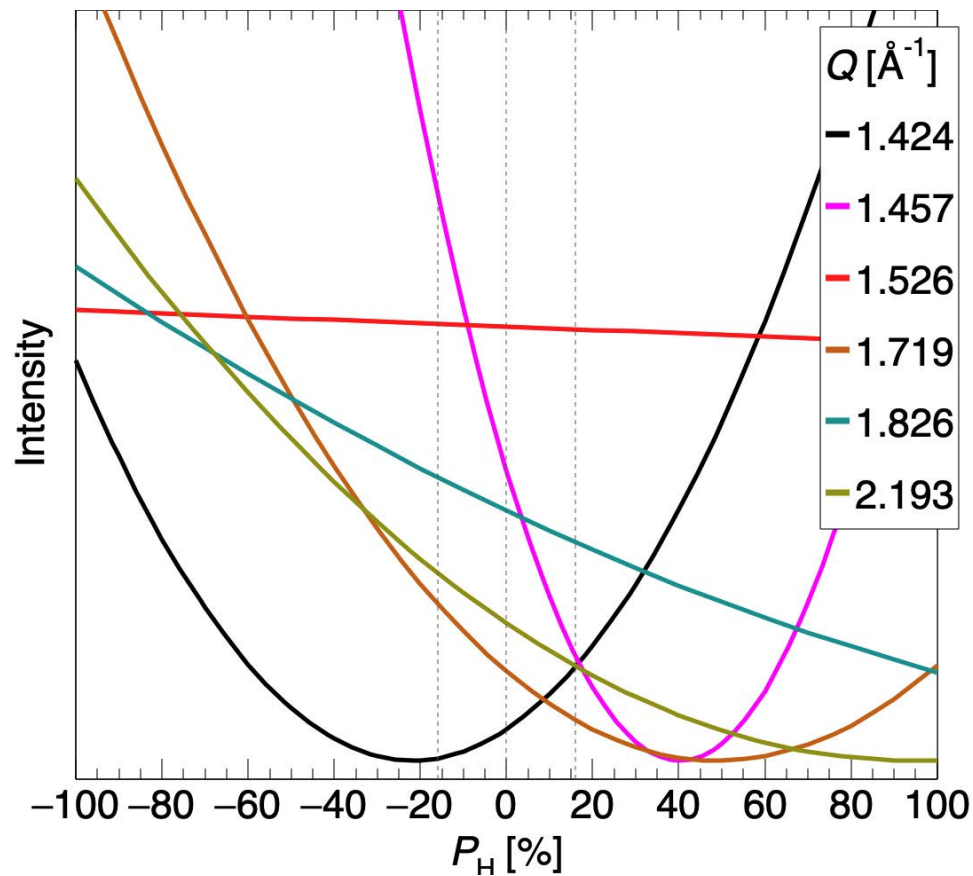
無偏極では得られない構造情報を引き出せる！

偏極度依存性は F_H と F_{woH} の比

$$I(Q, P_H) \propto |F(Q, P_H)|^2$$

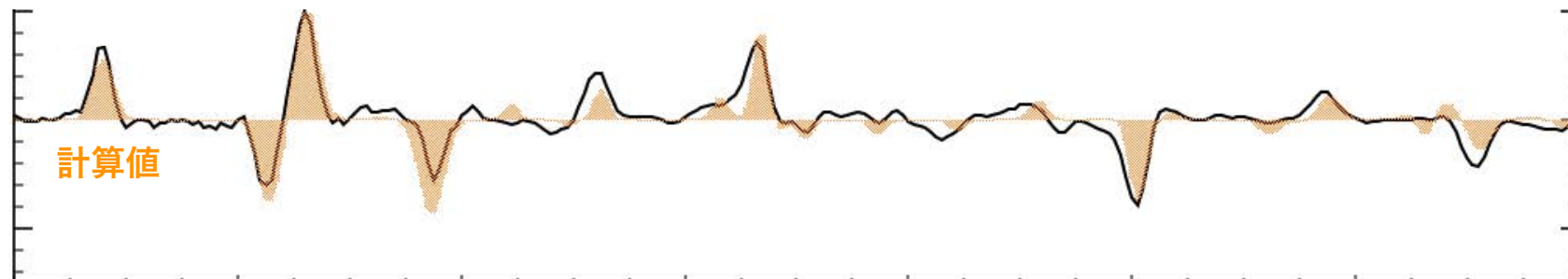
P_H に依存する成分としない成分に分ける

$$F(Q, P_H) = (1 - \kappa P_H) F_H(Q) + F_{woH}(Q) \quad \kappa : \text{比例定数}$$

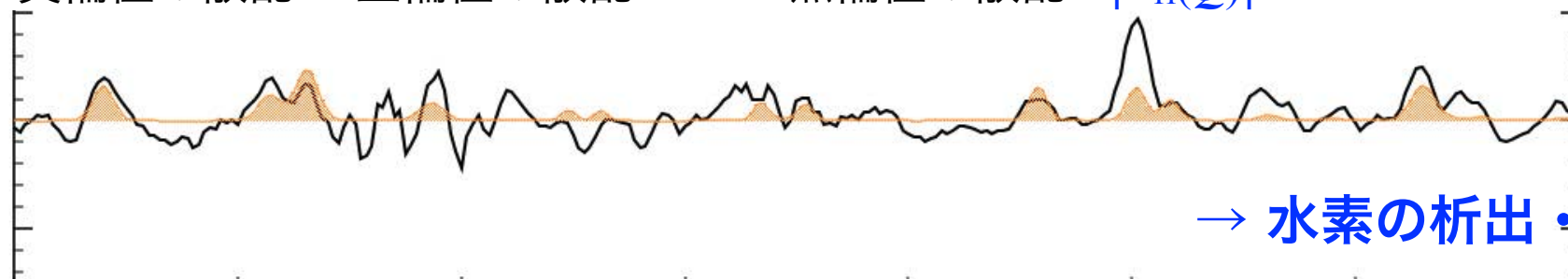


水素の散乱を抽出

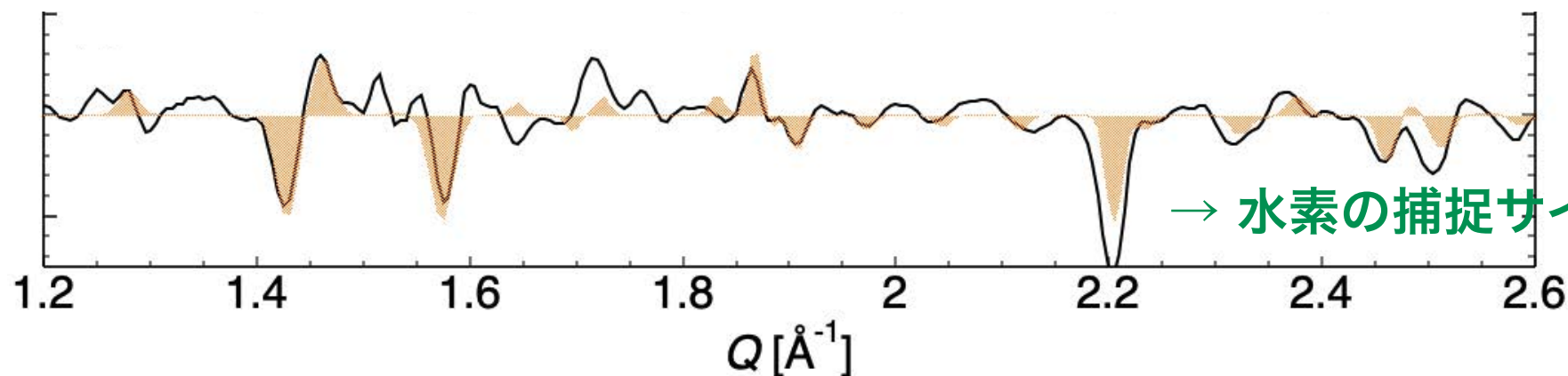
(1) 負偏極の散乱 - 正偏極の散乱 : $|F_H(Q)|^2 + \text{Re}[F_H(Q)F_{\text{woH}}(Q)]$



(2) 負偏極の散乱 + 正偏極の散乱 - $2 \times$ 無偏極の散乱 : $|F_H(Q)|^2$



(3) (1) - (2) : $\text{Re}[F_H(Q)F_{\text{woH}}(Q)]$



まとめと今後の計画

まとめ

- 核偏極標的を中性子構造解析に応用し、
スピンコントラスト法による水素が関与する構造解析法を開発
- TEMPO 分散媒に結晶試料を含浸することで結晶試料のDNP 法の実現
- グルタミン酸- dポリスチレン試料で
スピンコントラスト回折法の原理実証に成功 (水素核偏極度 16%)
@ 3.3 T, 1.2 K

今後の計画

- 6.7 T マグネットの導入 (進行中)
回折ピークの強度変化がより顕著に
→ 水素の析出や分散、補足サイトを決定できるようなS/N へ