

山形大学大学院  
2021 年度 博士論文

微粒子化法による動的核偏極試料を用いた  
スピンコントラスト粉末中性子回折法の開発

理工学研究科 地球共生圏科学専攻 物理学分野

三浦 大輔

主指導教員 岩田 高広

副指導教員 宮地 義之

副指導教員 亀田 恭男

## Abstract

We performed spin-contrast-variation neutron powder diffractometry with a dynamically polarized crystal sample. We also demonstrated that the intensities of neutron diffraction change following proton polarization and, consequently, the structure factor of hydrogen could be observed. Neutron scattering has opposite natures: coherence and incoherence. The former forms diffraction peaks that indicate the crystal sample's structural information, while the latter does a broad background spectrum. In terms of spin dependence, hydrogen is specifically stronger than other nuclei. Therefore, using a spin-contrast-variation method of neutron scattering, we can obtain some structural information about which hydrogen contributes from scattering data that changes depending on the polarization.

Hydrogen in a sample is usually polarized by the dynamic nuclear polarization technique. However, such a technique is only applied to amorphous samples. In order to solve this problem, we recently developed a sample preparation technique by micronization in polarized crystalline samples. This sample preparation makes it possible to develop the spin-contrast-variation neutron powder diffractometry.

To demonstrate the spin-contrast-variation neutron powder diffractometry, we prepared a sample of micronized L-glutamic acid crystals dispersed in a deuterated polystyrene matrix of a polarizing agent. Using this sample, we measured the neutron diffraction intensities at J-PARC. The proton polarization reached 15.2%. We observed the neutron scattering intensities changing in accordance with the proton polarization. The peak intensities behaved with different proton polarization dependence for each peak. It was found that the experimental results were consistent with the calculation using the known structure factor of L-glutamic acid. We confirmed that the hydrogen structure factor could be extracted using the scattering data of different polarizations. This technique is expected to establish a new method of analyzing structures of hydrogen-containing materials that are difficult to be determined by the conventional way of powder diffractometry.

## 要旨

スピコントラスト中性子散乱法は中性子の水素核に対する散乱能のスピ依存性が特異的に強いことを利用した構造解析法である。水素核偏極による偏極中性子の散乱スペクトルの変化から、従来法では得られない水素を中心とした構造情報を引き出せる。従来、スピコントラスト法は試料の偏極技術の制限から非晶質試料に制限されてきた。しかしながらこの制限を、我々は結晶試料を微粒子化させることにより克服することに成功した。本論文は、我々が開発した結晶試料の核偏極技術を用い、スピコントラスト粉末中性子回折法による結晶構造解析の実証に関して記述したものである。

X線が電子との相互作用により散乱するため散乱能が電子数に比例するのに対し、中性子は原子核と核力による散乱のため原子核ごとに散乱能が異なり、水素に高い感度を持つ。したがって、中性子散乱法はタンパクのまわりの水和構造など水素を中心とした構造解析に用いられている。スピ $1/2$ を持つ中性子は原子核スピンの向きに対して2つの散乱能を持ち、干渉散乱と非干渉性散乱を生ずる。干渉性散乱は試料の構造を反映した回折ピークを生じる一方、非干渉性散乱は回折ピークを持たない連続スペクトルでバックグラウンド信号となる。スピコントラスト法は中性子散乱のスピ依存性を水素核偏極によりコントロールし、スピンを標識とした構造解析を可能にする。

水素核偏極は動的核偏極法によって施される。電子の $1/1000$ 程度の磁気モーメントを持つ水素核は、例えば本実験状況と近い外部磁場 $3\text{ T}$ 、試料温度 $1\text{ K}$ の熱平衡状態において偏極度は $0.2\%$ 程度で、本研究のような高い偏極度を必要とする実験では不十分である。一方、電子スピン偏極度は同条件でほぼ $100\%$ に到達する。動的核偏極法は熱平衡状態で実現するこの電子の高偏極度をマイクロ波共鳴により水素核スピンの移す手法であり、水素核スピン偏極度は数十%に増大する。従来原子核実験を主として用いられてきた動的核偏極法だが、近年では核磁気共鳴分光などの構造解析の分野にも展開されている。動的核偏極法では試料に偏極エージェントである不対電子を導入する必要がある。液体試料に不対電子を持つ物資であるフリーラジカルを溶解させる手法が広く用いられている。しかしながら結晶試料の場合、不純物であるフリーラジカルは結晶外に排斥されるため、結晶内に偏極エージェントを導入することができない。したがって動的核偏極法非晶質試料に対して広く用いられてきた。

そのような中、我々は偏極エージェントを含有した分散媒に微粒子化した結晶試料を分散させ、疑似溶解状態にすることで結晶試料に動的核偏極を施す手法の開発に成功した。これまで動的核偏極法の試料への制限からスピコントラスト法も非晶質試料にのみで行

われた手法であったが、この方法により回折法での実現も可能になった。本研究は構造が既知の代表的なイオン性有機結晶である L-グルタミン酸試料に対し、スピンコントラスト粉末中性子回折法原理実証を行った。

数  $\mu\text{m}$  にまで微粒子化した L-グルタミン酸を安定フリーラジカルである TEMPO メタクリレートを含有した重水素化ポリスチレンに分散させた。J-PARC 物質・生命科学実験施設ビームライン 15 にて偏極中性子回折測定を行った。水素核を偏極させておき、中性子の偏極の向きを非反転と反転モードで入射し、正負偏極状態で散乱データを取得した。加えて水素核が無偏極状態での散乱データも取得した。回折ピークに着目し、ピークごとに異なる偏極度依存性を持って強度が変化する結果を得た。得られた回折強度を水素原子核に起因する項と、水素以外の原子核に起因する項に分け、これらの干渉項によってピークごとに異なる偏極度依存性を示すと考察した。非干渉性散乱強度から推定した水素核偏極度を  $15.2 \pm 0.4\%$  と既知の構造因子を用いた計算に基づき、測定された回折強度の偏極度依存性を統計的手法により評価した。標準化残差が  $\pm 2$  の範囲に分布する結果を得たため、スピンコントラスト粉末中性子回折法の原理実証に成功したと結論づけた。また正負偏極、無偏極の散乱データを差分解析することで回折強度を偏極度に依存して変化する水素原子核のみの構造因子、偏極度に依存しない水素原子核以外の構造因子、それらの干渉項を抽出した。既知の構造因子を基に予想される計算値と比較し、測定結果と一致することを確認した。本手法が水素原子核のみの構造因子を直接的に抽出できる手法であると証明し、構造解析としての有用性を示した。

# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>はじめに</b>	8
<b>第 2 章</b>	<b>構造解析のための X 線, 中性子散乱の原理</b>	12
2.1	物質による基本的な散乱	12
2.2	X 線散乱と中性子散乱	14
2.3	スピンコントラスト変調法	25
2.4	回折散乱	28
<b>第 3 章</b>	<b>動的核偏極の原理</b>	31
3.1	偏極度と磁気共鳴	31
3.2	動的核偏極	33
3.3	スピン拡散	34
3.4	結晶試料の動的核偏極法	35
<b>第 4 章</b>	<b>スピンコントラスト粉末中性子回折法</b>	38
4.1	試料作製	38
4.2	スピンコントラスト粉末中性子回折実験セットアップ	43
4.3	中性子散乱強度補正とバックグラウンド信号除去	56
4.4	結晶構造因子と回折強度	59
<b>第 5 章</b>	<b>結果と考察</b>	61
5.1	バックグラウンド信号除去	61
5.2	水素核偏極度の決定	63
5.3	LGA の回折ピーク強度と計算値との比較	67
5.4	水素の構造因子の抽出	77
5.5	課題と今後の展望	79

第 6 章	まとめ	82
付録 A	中性子の波動関数と散乱振幅	85
付録 B	スピン演算子と Pauli のスピン行列	89
B.1	スピン角運動量 . . . . .	89
B.2	Pauli のスピン行列 . . . . .	90
付録 C	結晶の並進対称性による散乱振幅	92
付録 D	拡散方程式	96
D.1	1 次元の拡散方程式 . . . . .	96
D.2	3 次元の拡散方程式 . . . . .	98
付録 E	Sensitive Non-linear Iterative Peak-clipping 法	100
付録 F	中性子静止系で中性子が感じる実効磁場	102

# 目次

1.1	SCV-ND の概念図 . . . . .	9
2.1	入射粒子と物質の基本的な相互作用 . . . . .	13
2.2	散乱ベクトル $Q$ の定義と、散乱の概念図 . . . . .	16
2.3	水素, 炭素, 酸素, 窒素, アルミニウム, カルシウム原子の原子散乱因子 . . . . .	18
2.4	散乱断面積の水素核偏極度依存性 . . . . .	29
3.1	DNP (solid-effect) の概念図 . . . . .	34
3.2	拡散長と縦スピン緩和時間の関係 . . . . .	36
3.3	結晶試料の DNP 法 . . . . .	37
4.1	試料作製の手順 . . . . .	39
4.2	TEMPO と TEMPO メタクリレートの構造式 . . . . .	40
4.3	スピン濃度と真空オープンによる 383 K における脱気処理時間の関係 . . . . .	41
4.4	LGA-dPS 試料の XRD 測定の結果 . . . . .	42
4.5	J-PARC の加速器 . . . . .	44
4.6	Time of flight の原理 . . . . .	45
4.7	J-PARC MLF BL15 大観の全体図 . . . . .	46
4.8	磁気ミラーの概念図 . . . . .	47
4.9	大観の入射中性子偏極度と波長の関係. . . . .	48
4.10	高速断熱通過型 (Adiabatic Fast Passage type, AFP) フリッパーの概念図 . . . . .	49
4.11	中性子スピNFLリッパーのスピNFLリッパー効率と波長の関係 . . . . .	50
4.12	$^3\text{He}$ ガス位置敏感型検出器の概念図 . . . . .	51
4.13	大観 の $Q$ 分解能 . . . . .	52
4.14	DNP 装置の側面図と中性子散乱測定用アルミニウムセル . . . . .	54
4.15	中性子回折法のセットアップの概念図. . . . .	55

4.16	LGA-dPS の $^1\text{H}$ の DNP による NMR 信号強度の時間発展 . . . . .	57
4.17	回折強度の中性子偏極度 100% への補正 . . . . .	58
5.1	無偏極時の試料と試料セル, 試料なしの散乱強度分布と, それらを減算し 試料だけの中性子散乱測定結果 . . . . .	62
5.2	LGA-dPS の SCV-NPD の測定結果 . . . . .	63
5.3	中角バンクで取得した中性子散乱強度 . . . . .	64
5.4	LGA 中の水素の非干渉性散乱強度と水素核偏極度の関係 . . . . .	65
5.5	LGA-dPS の回折ピークとベースライン . . . . .	66
5.6	ベースラインを減算した LGA-dPS の回折強度と VESTA による回折強 度の計算予測 . . . . .	68
5.7	LGA の代表的な回折ピークの $P_{\text{H}}$ による変化 (計算値) . . . . .	70
5.8	LGA の代表的なピークに対する無偏極時の標準化残差 . . . . .	72
5.9	LGA の代表的なピークに対する偏極時の標準化残差 . . . . .	73
5.10	代表的な LGA の回折ピーク強度の測定結果と計算値の核偏極度依存性 の比較 . . . . .	75
5.11	代表的なピークごとの偏極状態に対する残差二乗和 . . . . .	76
5.12	それぞれの構造因子を抽出した結果 . . . . .	78
C.1	$N_j = 5, 25, 50$ のときの Laue 関数 . . . . .	94
C.2	Bragg 条件と Laue 条件による回折現象 . . . . .	95
D.1	$P(x, t)$ のスピン拡散による時間発展. . . . .	99
E.1	snip 法の例 . . . . .	101



# 表目次

2.1	X 線と中性子の波長とエネルギーの関係 . . . . .	15
2.2	原子核の中性子散乱の干渉性散乱長と散乱断面積 . . . . .	24
2.3	X 線散乱と中性子散乱の比較 . . . . .	25
4.1	SCV-NPD の測定条件 . . . . .	56
5.1	無偏極時の LGA の代表的なピーク強度の測定結果と計算値 . . . . .	71
5.2	偏極時の LGA の代表的なピーク強度の測定結果と計算値 . . . . .	73
5.3	無偏極時と偏極時の標準化残差 . . . . .	74
5.4	代表的なピークごとの偏極状態に対する残差二乗和 . . . . .	74

## 第 1 章

# はじめに

動的核偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP)[1-4] は 1960 年代に開発されて以降, 原子核物理や素粒子物理の分野でスピンに依存する相互作用の研究に有用な手法として用いられてきた [5]. DNP は強磁場 (2.5 ~ 5 T), 極低温 (< 1 K) の熱平衡状態で実現する電子偏極度を電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance, ESR) に近いマイクロ波周波数を照射することによって原子核スピンの移す手法である \* [8].

核子構造を解明するために山形大が進めている欧州原子核研究機構 (CERN) での COMmon Muon Proton Apparatus for Structure and Spectroscopy (COMPASS) 実験では DNP を用いた偏極標的に偏極ミュオンビームを照射して散乱断面積のスピン依存性を調べている [9]. 散乱断面積のスピン非対称度から例えばグルーオンスピン, クォーク・グルーオンの軌道角運動量の陽子スピンに対する寄与を解明することができる.

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 信号強度が核偏極度に比例するため, 信号感度の向上のために近年 DNP は NMR や MRI などにも採用されている [10-12]. 2003 年に DNP で偏極させた試料を室温の水に溶解させ, 動物の体内に打ち込み, MRI の高感度化に成功したことが報告された [13]. この成果は測定時の極低温を理由に対象にできていなかった試料系や測定手法に対しても, DNP 適用の可能性を与えた. 最近では試料表面だけを偏極させ, 試料の特定成分だけの NMR 信号強度を増大させるなど構造解析の発展に貢献している [14-17].

1980 年代にはスピンコントラスト変調 (Spin-Contrast-Variation, SCV) 法として中性子散乱による構造解析にも DNP は展開されてきた [18-21]. 中性子は軽元素, 特に水

---

\* マイクロ波を用いず熱平衡状態で行う Brute force 法 [6] が静的偏極法であり, 超強磁場・超極低温 (17 T, 10 mK など)[7] で行われる.

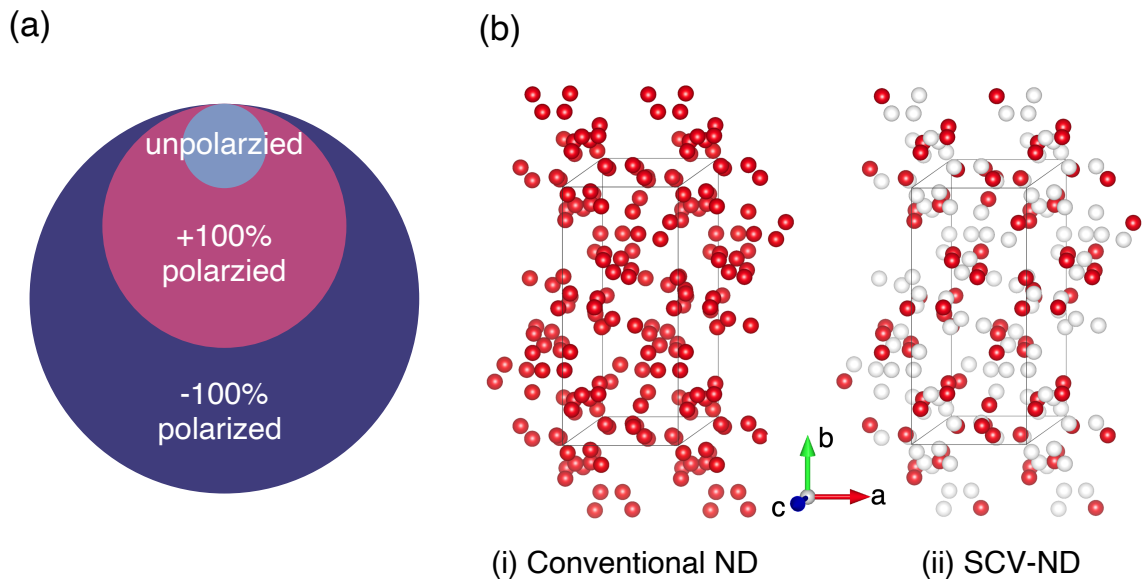


図 1.1 (a) エネルギー meV を持つ偏極中性子の水素に対する散乱断面積を円の大きさとして表した. SCV 法は中性子の水素に対する散乱断面積が水素核偏極度に応じて変化する性質を利用した構造解析法である. (b)  $\beta$  相の L-グルタミン酸の結晶構造. (i) 従来の ND 法では, 結晶中のすべての原子核 (赤球) からの散乱を観測する. (ii) SCV-ND 法では, 水素核偏極度に対して変化しない水素以外の原子核 (白球) を除いて, 水素原子核 (赤球) だけの散乱を選択的に抽出できる.

素に高い散乱能を持つため, 試料中の水素を中心とした構造解析に用いられる. SCV 法は図 1.1 (a) に示すように, 水素に対する中性子の散乱断面積が水素核偏極度に応じて変化する性質を用いた構造解析法である. 従来法で得られる無偏極中性子散乱スペクトルでは複数成分から成る試料系では成分ごとに, または成分間の界面を識別することが困難である. SCV 法は試料中の水素含有成分を水素核偏極によりスピン標識することで, 成分ごとの構造解析を可能にする. SCV 法はこれまで中性子小角散乱 (Small-Angle Neutron Scattering, SANS) と組み合わせた研究が主に行われてきた. 例えば, 水素核偏極させたウシ血清アルブミンを重水素化グリセロール中に溶解し, ウシ血清アルブミン由来の中性子散乱スペクトルが抽出された [18]. SCV-中性子散乱法は水素核偏極度が異なる偏極中性子散乱スペクトルを解析することで, 複数成分で構成される試料の特定成分だけを選択的に切り出すことができる. これまで SCV-SANS を用いて, 重水素化グリセロール中のタンパク質や, 自動車タイヤ中のシリカの形状, 凝集・分散状態などのナノスケールの構造が決定されてきた [19, 20, 22–25]. 最近では中性子反射率法にも SCV 法を組み合わせ,

多層薄膜試料の薄膜表面や界面の構造決定にも有用であると実証された [26].

結晶試料中についても水素核偏極を利用し、回折法に SCV 法を適用できれば、その水素核成分を抽出できる。図 1.1 (b) に例として  $\beta$  相の L-グルタミン酸の結晶構造を示した。従来の中性子回折法 (Neutron Diffractometry, ND) で得られる回折ピークから特定の原子核の情報を抽出することは困難である (図 1.1-(i)). SCV-ND では水素核偏極によって変化した水素核からの散乱だけを選択的に抽出することができる (図 1.1-(ii)). しかしながら、SCV-ND は結晶試料の DNP が困難なためほとんど行われていない。DNP は試料に偏極エージェントとなる不対電子を添加する必要がある。代表的な不対電子の添加法は、2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) などの化学的に安定な不対電子を持つフリーラジカルを液体試料に溶解する方法である。ポリエチレンなどの高分子アモルファスには、密閉容器内で高分子とガス状の TEMPO を封入することで不対電子を添加することができる [27–29]. しかしながら結晶試料には安定フリーラジカルを添加する手法が確立されていない。

これまで原子核実験分野で結晶試料の DNP が行われてきた [5].  $\text{NH}_3$  結晶などは低温環境下で電子線照射を行うことにより格子欠陥を生成することで不対電子が添加された (電子線照射法) [30].  $\text{NH}_3$  結晶中の水素核偏極度は 97% を超える高い到達偏極度を示した。他には結晶中の特定の原子を  $\text{Nd}^{3+}$  などの常磁性イオンに置換して添加する手法がある [31, 32].  $\text{La}^{3+}$  の一部を  $\text{Nd}^{3+}$  に置換した  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (LMN) に対して SCV-ND が行われた。回折強度が中性子スピンの向きと水素核スピンの向きに応じて変化したことが報告されている [33, 34]. しかしながら、これらの結晶試料に対する不対電子の添加方法は SCV-ND 法において課題がある。電子線照射法は生成された不対電子の ESR 線幅が偏極目的核の NMR 周波数に対して十分狭い場合だけ適用できる手法である [35]. また、電子線照射後も格子欠陥の再結合を防ぐため低温を維持せねばならない。常磁性イオンの ESR のスペクトルは試料に依存するため、それぞれの試料ごとに最適な常磁性イオンを見つけなければならない [36]. また常磁性イオンも置換できる元素により制限を受ける。電子線照射法や、常磁性イオンの添加法は原子核実験のように決まった試料に対しては有用だが、構造解析のように多岐にわたる結晶試料に対しては現実的ではない。そのため SCV 法はフリーラジカルを容易に添加できる非晶質に制限される手法にとどまってきた。ただし、TEMPO やヒドロキシ TEMPO 水溶液を結晶内に含有できるタンパク結晶だけは、SCV-ND が可能である [37–39]. リゾチームタンパク質では回折強度が水素核偏極度によって変化したことが報告されている [37].

そんな中、粒径  $\mu\text{m}$  オーダーのグルコースなどの結晶性試料を TEMPO が溶解した有機溶媒に含浸させることで、グルコース結晶中の水素核の DNP (9.4 T, 105 K) に成功し

---

たことが報告されている [40]. この手法は結晶試料にフリーラジカルを添加せずとも, 有機溶媒中の TEMPO から  $\mu\text{m}$  程度の距離の原子核が DNP できることを示している. 近年我々は, 粒径 30 nm 程度に微粒子化した  $\text{LaF}_3$  結晶を TEMPO エタノール溶液に分散させた試料で DNP (2.5 T, 0.9 K) 実験を行なった [41]. この実験で  $\text{LaF}_3$  中の  $^{19}\text{F}$  核偏極度がエタノール中の  $^1\text{H}$  偏極度と同等にまで到達する結果を得た.

本研究の目的は我々が開発した結晶試料の核偏極法を用いた SCV-粉末中性子回折法 (neutron powder diffractometry, NPD) の開発である. 構造が既知で代表的な有機結晶である L-グルタミン酸結晶 (LGA) を用いる. 構造モデルから予想される回折パターンの水素核偏極度による変化と, SCV-NPD 測定で得られる回折パターンが一致することを確認し, 原理実証を行う. 本研究は日本原原子力研究開発機構の DNP 装置 [42] を用いる. DNP 装置を大強度陽子加速器施設 (Japan proton accelerator research complex, J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (Materials and Life Science Experimental Facility, MLF) 中性子ビームライン 15 (大観) に設置し, 偏極中性子回折測定を行う.

第 2 章 では X 線散乱と比較しながら, 中性子散乱と SCV 法について, 第 3 章 で DNP に関してそれぞれの原理について記述する. SCV-NPD 実験のセットアップや試料作製法を第 4 章 に, 実験結果と考察を第 5 章 に記し, 第 6 章 でまとめる.

## 第 2 章

# 構造解析のための X 線, 中性子散乱の原理

本章では構造解析のために用いられる散乱について記述する。第 2.1 節 では構造解析で広く用いられている電子線, X 線, 中性子線を扱い, それぞれの物質との基本的な相互作用を記述する。第 2.2 節 では X 線・中性子散乱の特徴や散乱振幅を議論した後, 構造解析における特徴を記す。第 2.3 節 で本研究テーマであるスピンコントラスト変調 (SCV) 中性子散乱法, 第 2.4 節 で回折散乱について記述する。

### 2.1 物質による基本的な散乱

本節は [1] を参考に記した。ここでは原子間距離に相当する  $\sim \text{\AA}$  の波長を持つ電子線, X 線, 中性子線の物質との散乱について簡単に議論する。物質との散乱機構は入射線の電荷やスピン, エネルギーなどに依存する。例えば電子線を考えると, 電子軌道電子から静電相互作用を受け反発する。したがって電子線は  $1 \mu\text{m}$  よりも厚い試料を透過することができないが, 物質の表面を研究するための良いプローブとなる。透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) や走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM), 走査型プローブ顕微鏡 (scanning probe microscope) は  $\text{nm} \sim \text{\AA}$  領域の表面の構造を観測することができる。

X 線は電荷を持たない電磁波で, 物質の軌道電子と電磁相互作用する。X 線の振動磁場・振動電場と軌道電子との相互作用は, 電子線ほど強くはないため, X 線は電子より高い透過率を持つ。したがって  $\text{mm}$  オーダーの物質や, 物質の内部構造の研究に用いられる。身近な例で言えばレントゲン診断は X 線の高い透過率を利用して, 骨などの身体の内

## 2.1 節 物質による基本的な散乱

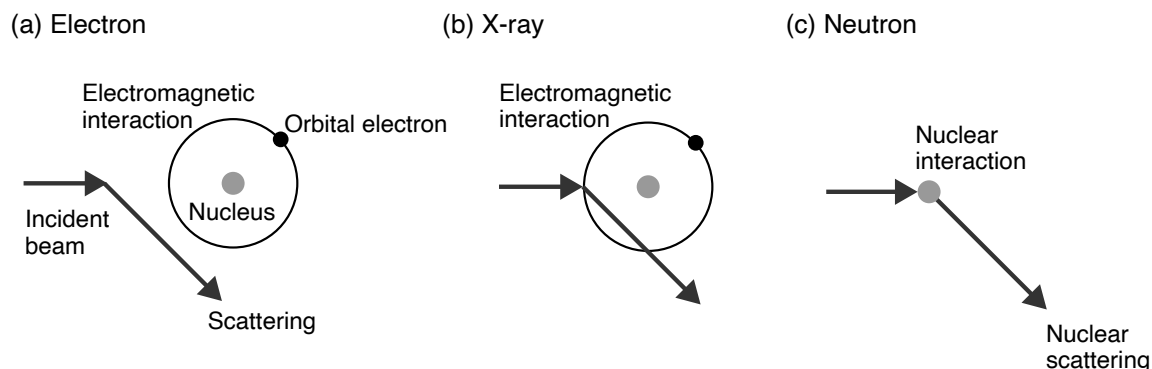


図 2.1 入射粒子と物質の基本的な相互作用. 物質に入射した粒子はそれぞれの特性に従い、相互作用する. (a) 電子線は軌道電子と電磁相互作用する. (b) X 線もまた軌道電子と電磁相互作用するが、その影響は電子線と比べると小さいため、X 線は電子線よりも高い透過能を持つ. (c) 中性子は原子核と核力による核散乱を生ずる.

部情報を得ることができる. 透過だけでなく、散乱した X 線を利用した構造解析も広く行われている. 回折条件として知られる Bragg の条件式,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1.1)$$

を満たしたとき、波長  $\lambda$  を持つ X 線は特定の角度で強め合う. ここで  $n$  は整数である. 散乱角  $\theta$  を特定できれば試料の内部構造を得ることができる. X 線回折法 (X-Ray Diffractometry, XRD) や小角 X 線散乱 (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) などの X 線散乱法は式 (2.1.1) を利用して、試料内の原子間・分子間距離や、溶媒中での媒質の分散や凝集、媒質の形状などナノスケールから  $\text{\AA}$  スケールまでの構造情報を得る手法である.

中性子は電荷的に中性であるため、軌道電子と電磁相互作用はせず、原子核と核力で相互作用する\*. X 線と相互作用は異なるが、XRD や SAXS と同様に中性子回折法や中性子小角散乱法など構造解析に用いられている. 核力の有効範囲は fm であり、電子雲と相互作用する X 線の散乱強度と比べると、中性子散乱強度は弱くなる. 中性子の透過率は X 線よりも大きく、厚い試料でも物質全体の性質の情報を得ることができるが、試料のサイズを大きくしなければ構造解析に十分な散乱強度を得ることができない. 図 2.1 に電子、X 線、中性子の物質との相互作用の概念図を示す.

\* 原子核との磁気相互作用による磁気散乱もあるが、本論文では核散乱を主とするため、割愛する

## 2.2 X 線散乱と中性子散乱

本節は [j2] を参考に, Å の波長を持つ X 線と中性子の散乱機構について記述する. 中性子を中心に記しながら, 両者の散乱の特徴について記述する.

### 2.2.1 低エネルギー中性子の特性

熱平衡状態にある中性子の速度分布は Maxwell 分布に従う. このとき, 中性子の平均エネルギー  $\langle E \rangle$  は,

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.2.1)$$

となる. ここで  $k_B$  は Boltzman 定数 ( $= 8.6173333 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ ),  $T$  は絶対温度である. 中性子の平均エネルギーと中性子の平均運動量  $\langle p \rangle$  の関係は

$$\langle E \rangle = \frac{\langle p \rangle^2}{2m} \quad (2.2.2)$$

であり, 中性子の平均波長  $\langle \lambda \rangle$  が de Broglie の関係より,

$$\langle \lambda \rangle = \frac{h}{\langle p \rangle} = \frac{h}{(3mk_B T)^{1/2}} \quad (2.2.3)$$

で与えられる. ここで  $m$  は中性子の質量 ( $= 939.565 \text{ MeV}/c^2$ ) である.

表 2.1 に中性子のエネルギーと波長の関係をまとめた. 原子間距離に相当する Å オーダーの波長のときのエネルギーは keV オーダーである X 線と比較して, 中性子は meV オーダーである. X 線を使った構造解析では放射ダメージによる試料の損傷や, 試料の温度上昇が懸念される場合もある. 一方, 低エネルギーの中性子はこれらを憂うことなく構造解析を行うことができる. meV オーダーのエネルギーを持つ中性子は熱中性子や冷中性子と呼ばれる<sup>†</sup>. 本論文では 1.5 ~ 7.5 Å の波長を持つ中性子を熱中性子と呼ぶことにする. 熱中性子のエネルギー領域は, X 線に換算するとマイクロ波のエネルギーに相当する. 以降, 中性子は特に断らない限り熱中性子として記述する.

<sup>†</sup> 厳密な定義はなく, エネルギーや波長でおおよそ分けられている. エネルギーの大きい方から超高速中性子, 高速中性子, 中速中性子, 低速中性子, 熱外中性子, 熱中性子, 冷中性子, 超冷中性子がある.



## 2.2 節 X 線散乱と中性子散乱

表 2.1 X 線と中性子のエネルギーと波長の関係. X 線と中性子のエネルギーをそれぞれ  $E_X$ ,  $E_n$  とした.

$\lambda$ (Å)	0.5	1.0	5.0	10.0
$E_X$ (keV)	62	12	6.2	1.2
$E_n$ (meV)	328	82	3.3	0.82

### 2.2.2 散乱

X 線, 熱中性子ともに波動として解釈し物質との弾性散乱を考える. 弾性散乱では, 波が物質により散乱する際エネルギーの交換がなく, 反跳を受けない. したがって乱前後の波数ベクトル  $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$  の大きさが等しく, 散乱時に波長が変化しない.

$$|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.2.4)$$

散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  は図 2.2 (a) に示すように

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (2.2.5)$$

である. ここで散乱角を  $2\theta$  とすると,  $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, \mathbf{Q}$  が成す三角形は, 式 (2.2.4) より, 辺の長さが  $2\pi/\lambda$  の二等辺三角形である. したがって, 散乱ベクトルの大きさは

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2.2.6)$$

である. 散乱ベクトルは実空間での長さの逆数の次元を持ち, 逆空間ベクトルである. 散乱ベクトルと Bragg 条件 (式 (2.1.1)) で与えられる実空間での面間隔  $d$  との関係は,

$$Q = \frac{2\pi}{d} \quad (2.2.7)$$

である.

ここで入射波を複素平面波  $\psi_i(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})$  で与え, 単一の原子との散乱を考える. 入射波は散乱中心と相互作用し, 等方的に散乱される. 入射波と散乱中心との相互作用の点を原点とすれば, 散乱波  $\psi_f$  の波数ベクトル  $\mathbf{k}_f$  は位置ベクトル  $\mathbf{r}$  と平行で, 散乱波は原点から  $r = |\mathbf{r}|$  に向かう球面波となる. 原点にある散乱ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  による散乱振幅  $f(Q)$  は,

$$f(Q) \propto \int \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.2.8)$$

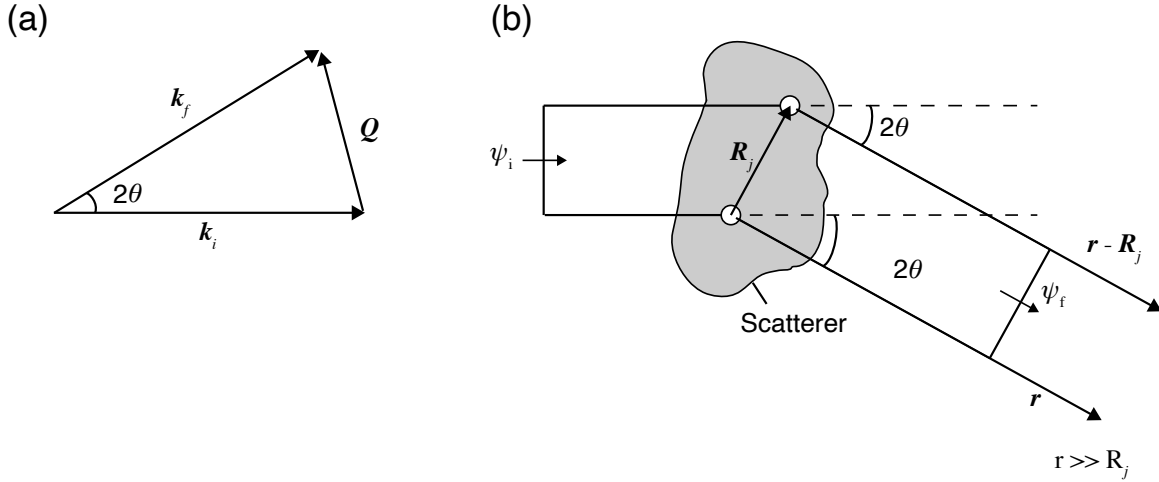


図 2.2 (a) 散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  の定義. (b) 散乱の概念図. 入射波  $\psi_i$  は散乱体内の  $\mathbf{R}_j$  で表される位置に存在する散乱要素と散乱角  $2\theta$  で散乱する. 位置ベクトルの原点を散乱体中の任意の点とする. 散乱波  $\psi_f$  が観測される  $\mathbf{r}$  はすべての  $j$  に対して  $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{R}_j|$  であるため,  $|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}| \approx r$  と近似できる.

であり, 散乱波  $\psi_f$  は

$$\psi_f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{Q}) \frac{\exp(ik_f r)}{r} \quad (2.2.9)$$

で与えられる. ここで  $k_f = |\mathbf{k}_f|$  である. 散乱振幅は X 線と中性子で異なり, それぞれの散乱の特徴が反映される.

続いて多数の原子からの散乱を考える. 散乱振幅  $f(\mathbf{Q})$  を持つ散乱体内の位置  $\mathbf{R}_j$  での散乱ポテンシャルによって散乱した波を原点から距離  $r$  離れた点で観測したとする (図 2.2 (b)). 散乱体の大きさに対して観測点までの距離は十分大きいため,  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j| \approx r$  であり, 散乱ポテンシャルは  $\mathbf{R}_j$  に集中しているとみなし, デルタ関数として処理できる. 入射波と散乱波に物質ポテンシャルが作用しない遠方の領域 (Born 近似) のもとでは, 散乱点  $\mathbf{R}_j$  からの散乱振幅  $F_j(\mathbf{Q})$  は

$$F_j(\mathbf{Q}) \propto f(\mathbf{Q}) \int \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) d^3\mathbf{R} \quad (2.2.10)$$

とみなすことができる. 積分を実行することで,

$$F_j(\mathbf{Q}) = f(\mathbf{Q}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (2.2.11)$$

を得る. 散乱点が離散的に広がっており, 散乱点ごとにポテンシャルが異なることを考慮

すると式 (2.2.11) は,

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{j=1} f_j(Q) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j} \quad (2.2.12)$$

で表される. 位置  $\mathbf{R}_j$  に散乱中心を持つ散乱体の構造を反映しており, 式 (2.2.12) は構造因子と呼ばれている.

### 2.2.3 X 線の散乱振幅と X 線散乱の特徴

軌道電子と電磁相互作用する X 線での構造因子は原子の持つ電子数におおむね比例する. 電子数だけでなく電子の空間分布により散乱振幅が変化するため, 構造因子は電子密度に依存する. 位置  $\mathbf{r}$  における物質内の電子密度を  $\rho(\mathbf{r})$  とすると, 微小体積  $dV$  中には  $\rho(\mathbf{r})dV$  個の電子が存在する. したがって, 散乱中心が連続的に分布していたとすると構造因子は,

$$F(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} dV . \quad (2.2.13)$$

のように表される. このことから X 線に対する構造因子は電子密度の Fourier 変換であることがわかる. 実験的には構造因子の絶対値の二乗が観測されるため, 構造因子を逆 Fourier 変換することで電子密度を決定することができる.

ある 1 つの原子が原点を中心に  $a_0$  の広がりがある電子分布を持つときの構造因子を考える. 電子が原子核のまわりに放射状に広がっているとし, 電子分布を

$$\rho(\mathbf{r}) = f_0 \exp\left(-\frac{r^2}{a_0^2}\right) \quad (2.2.14)$$

で与える. このときの電子分布の 1 次元 Fourier 変換は, Gauss 積分<sup>‡</sup> を用いて

$$\begin{aligned} F(Q) &= \int f_0 \exp(-r/a_0)^2 e^{-iQr} dr \\ &= \sqrt{\pi} a_0 f_0 \exp(-(a_0 Q)^2) \end{aligned} \quad (2.2.15)$$

‡

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2 + bx + c) dx &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{b^2}{4a} + c\right) \end{aligned}$$

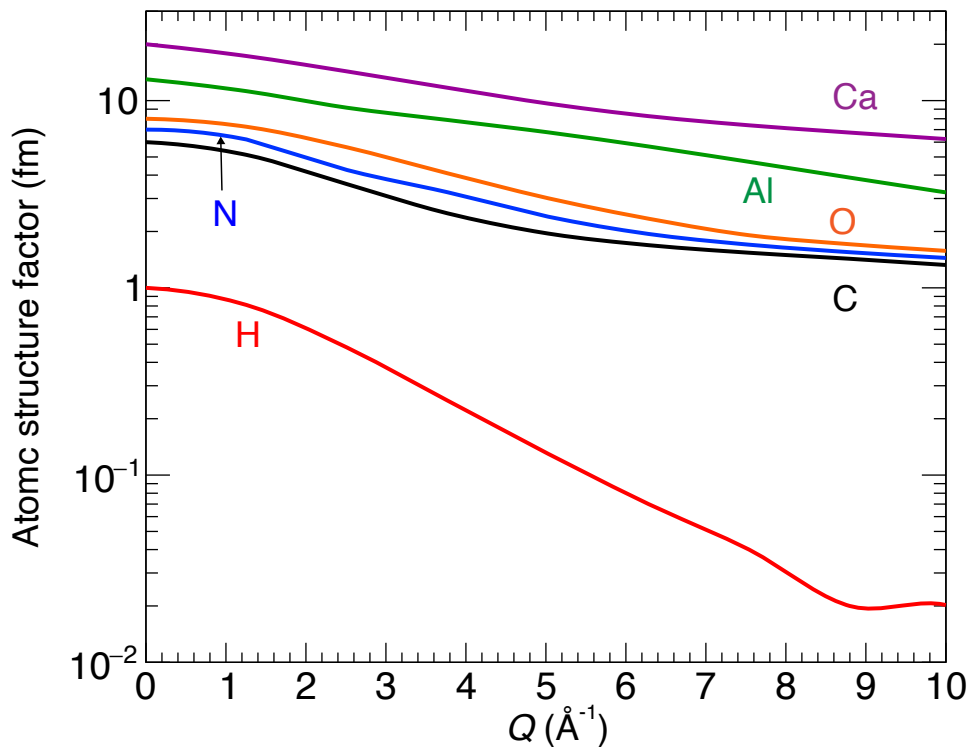


図 2.3 水素, 炭素, 酸素, 窒素, アルミニウム, カルシウム原子の原子散乱因子.

であり, X 線に対する散乱振幅は  $Q$  が大きくなるにつれて Gauss 関数的に減少する. X 線に対する散乱振幅は原子散乱因子と呼ばれる. 原子散乱因子と電子分布は互いに Fourier 変換で結ばれるため, 原子散乱因子の  $Q$  の増大に伴う減衰は実空間での電子分布が広く裾野を引いていることに起因する.

式 (2.2.15) では電子が原子のまわりに放射状に分布していると仮定し, Fourier 変換により原子散乱因子を導いたが, 実際の原子は様々な軌道電子を含めた電子集団である. 電子密度を決定するには, 原子ごとに Schrödinger 方程式を解く必要がある. 電子が 1 つである水素原子に限り Schrödinger 方程式を厳密に解くことができるが, 水素を除く多電子系の原子では厳密に解くことができない (多体問題). そこで多電子系にする原子散乱因子は, Hartree-Fock 法などによる電子分布の近似計算結果を Fourier 変換することで求められる. 電子分布を幅が異なる Gauss 関数と定数項の和に近似し, 原子散乱因子を以下の近似式で求めている [j3, j4].

$$F(Q) = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-B_i^2 Q^2) + C. \quad (2.2.16)$$

ここで  $A_i, B_i$  は原子ごとに決まる因子,  $C$  は定数,  $n$  は重ね合わせる Gauss 関数の数である. これらの因子の具体的な値は  $n = 4$  の場合は [43] に,  $n = 5$  の場合は [44] にそれぞれまとめられている. 図 2.3 に  $n = 4$  の場合の値を用いて計算した水素, 炭素, 酸素, 窒素, アルミニウム, カルシウム原子の原子散乱因子を示す.  $Q = 0 \text{ \AA}^{-1}$  では原子散乱因子は原子が持つ電子数と同じ値になる. 電子分布が原子散乱因子に反映されるため, 原子散乱因子の  $Q$  に対する変化は原子によって異なる. 水素の原子散乱因子に注目すると,  $Q$  の増大に伴う減衰が, 水素以外の原子と比較すると大きい. これは電子が K 殻 (1s 軌道) に分布し軌道半径が短いため, 原子散乱因子の減衰の寄与が少ないためである. 水素以外の原子核では電子が L 殻 (2s, 2p 軌道) や M 殻 (3s, 3p 軌道など) に分布し, 軌道半径が長くなるため原子散乱因子の  $Q$  の増加による減衰度合いが強くなる. 最外殻が L 殻である炭素, 窒素, 酸素の原子散乱因子に注目すると,  $Q > 6 \text{ \AA}^{-1}$  の領域では原子散乱因子の減衰が穏やかになり, 内殻電子の電子数に相当する 2 の値に収束していく. 以上から X 線の散乱振幅の特徴として,

1. 電子数 (原子番号) に比例
2.  $Q$  の増大と共に減衰

が挙げられる. したがって, X 線散乱は鉄鋼材料など電子数が多い重元素で構成される試料の構造解析を得意とする. 軽元素にも散乱能は持つものの, 例えば炭素と酸素など電子数が近い原子からの散乱を区別することが困難である. また電子数で散乱能が決まるため同位体の区別ができない.

### 2.2.4 中性子の散乱振幅

本節は [45] を参考に記述する. 中性子は核力によって原子核と散乱する<sup>§</sup>. 核力は  $\sim \text{fm}$  程度の短距離相互作用で,  $\sim \text{\AA}$  の大きさを持つ中性子波長に対し十分に小さい. Fermi は原子核からの散乱を記述するために, 散乱振幅を原子核の半径  $b$  として解釈し, 疑ポテンシャル

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\delta(\mathbf{r}). \quad (2.2.17)$$

を導入した [46, 47]. ここで  $m$  は中性子質量である. 電子との相互作用による X 線散乱の構造因子と電子密度の関係を議論したとき (第 2.2.3 節) と同様に考えると, 中性子散乱

<sup>§</sup> 他に中性子と原子核の磁気双極子モーメントによる dipole-dipole 相互作用があるが, 本論文では磁性体を扱わないため, 核力による相互作用のみ議論する.

に対する構造因子と核力ポテンシャルの関係は, 電子密度を Fermi の擬ポテンシャルに置換することで

$$f(\mathbf{Q}) = \int \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\delta(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dV \quad (2.2.18)$$

を得る. したがって中性子の構造因子は核力ポテンシャルの Fourier 変換であることがわかる. 式 (2.2.18) の右辺は,  $\int \delta(\mathbf{r}) dV = 1$  であることを利用し,

$$\begin{aligned} \int \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\delta(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dV &= \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \int \delta(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dV \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

となる. 適切に規格化された波動関数 (第 A 章) を与えることで,  $2\pi\hbar^2/m$  は打ち消され, 中性子の散乱長として  $b$  を得る. 核力ポテンシャルは実空間でデルタ関数として振る舞うため, 中性子散乱の散乱振幅は逆空間では定数となる. 散乱断面積  $\sigma$  は微分散乱断面積を全立体角で積分すればよく, 散乱振幅が定数であるため, 積分が容易に実行でき,

$$\sigma = 4\pi |b|^2 \quad (2.2.20)$$

を得る.

散乱長は複素数で与えられ, 実部が散乱, 虚部が吸収因子に相当する. 中性子の吸収反応は, 原子核が中性子を吸収 (捕獲) し複合核を形成した後に  $\gamma$  線を放出する (n,  $\gamma$ ) 反応である. 中性子の速さを  $v$  としたとき, 中性子吸収反応確率は  $1/v$  則に従うため, 厳密には散乱振幅は波長に依存する複素関数である. しかしながら, ほとんどの原子核で吸収因子の大きさは散乱因子の大きさに対して十分に小さい. 例えば水素核では散乱因子と吸収因子の比は  $\text{Im}(b)/\text{Re}(b) \approx 10^{-3}$  である. そのためほとんどの原子核では吸収因子を無視し, 散乱長は実定数として扱うことができる. 複素関数として扱わなければならないのはヘリウム 3, ホウ素, カドミウムなど吸収因子が大きい原子核の場合である. ヘリウム 3 の場合,  $\text{Im}(b)/\text{Re}(b) \approx 10^3$  である. 中性子吸収反応が無視できない原子核に対しては波長を変数とする複素関数として扱う必要があるが, これらを含む試料系で散乱による構造解析を行うのは困難になる.

散乱長は定数として扱うことができるが, 核力による相互作用は核スピンに応じて変化する. したがって散乱長はスピン依存性を持つ. 中性子と原子核の散乱は, それぞれのスピンが散乱前後で変化しないスピン非反転散乱と変化するスピン反転散乱がある. 原子核スピンが「上向き」に揃っている散乱体に中性子を入射したときを考える. 入射中性

## 2.2 節 X 線散乱と中性子散乱

子が原子核とスピン非反転散乱した場合、散乱前後で中性子スピンと原子核スピンの向きが変化しない。散乱体内の原子核はすべて「上向き」のままであるため、どの原子核が中性子散乱を起こしたか特定することができず、スピン非反転散乱過程でのすべての振幅が干渉を生じる。したがって、スピン非反転散乱過程で生じる散乱が試料の構造情報を反映した回折ピークを作る。この過程が干渉性散乱と呼ばれる。入射中性子が原子核とスピン状態を交換するスピン反転散乱の場合、散乱を起こした原子核スピンの「下向き」に反転する。散乱に関与しなかった原子核スピンは「上向き」であるため、散乱を生じた原子核が特定される。このとき、散乱に寄与した原子核は特定されたただ1つの原子核だけであるため、スピン反転散乱過程では散乱波は干渉せず、なだらかに強度が変化する連続スペクトルを示す。スピン反転散乱過程が試料の構造情報を反映しない非干渉性散乱を生じさせる。非干渉性散乱は小角散乱や回折法ではバックグラウンド信号として扱われる<sup>¶</sup>。

ここでは核スピン  $I = 1/2$  を持つ水素核を例に中性子とのスピン反転散乱、スピン非反転散乱の  $s$  波成分について考える。水素核スピンと中性子スピンの状態を  $|p, n\rangle$ 、それぞれのスピン状態を  $+$ 、 $-$  で記述する。水素核スピンと中性子スピンの合成スピンの状態が 1 (スピン三重項) の状態を  $|1\rangle$ 、0 (スピン一重項) の状態を  $|0\rangle$  で表す。合成スピンの組み合わせは、

$$|p, n\rangle = \begin{cases} |+, +\rangle = |1\rangle, \\ |+, -\rangle = (|1\rangle + |0\rangle) / \sqrt{2}, \\ |-, +\rangle = (|1\rangle - |0\rangle) / \sqrt{2}, \\ |-, -\rangle = |1\rangle \end{cases} \quad (2.2.21)$$

と書くことができる。スピン非反転散乱は以下の4つの散乱である。

$$\begin{aligned} \langle +, + | +, + \rangle &= \langle 1 | 1 \rangle, \\ \langle +, - | +, - \rangle &= (\langle 1 | 1 \rangle + \langle 0 | 0 \rangle) / 2, \\ \langle -, + | -, + \rangle &= (\langle 1 | 1 \rangle + \langle 0 | 0 \rangle) / 2, \\ \langle -, - | -, - \rangle &= \langle 1 | 1 \rangle. \end{aligned} \quad (2.2.22)$$

スピン反転散乱は以下の2つの散乱である。

$$\begin{aligned} \langle +, - | -, + \rangle &= (\langle 1 | 1 \rangle - \langle 0 | 0 \rangle) / 2, \\ \langle -, + | +, - \rangle &= (\langle 1 | 1 \rangle - \langle 0 | 0 \rangle) / 2. \end{aligned} \quad (2.2.23)$$

スピン非反転 (Non Spin-Flip) 散乱が生じる確率振幅  $W_{\text{NSF}}$  とスピン反転 (Spin-Flip) 散乱が生じる確率振幅  $W_{\text{SF}}$  は、合成スピンの状態が 1 のときと、0 のときの散乱長をそれぞれ

<sup>¶</sup> 非干渉性散乱から得られる自己相関関数を用いて分子内の運動や、粒子の拡散などの解明を目的とする中性子非弾性散乱法による構造解析法では信号として扱われる [48, 49]

$b_1, b_0$  とすると

$$\begin{aligned} W_{\text{NSF}} &\propto \frac{3}{4}b_1 + \frac{1}{4}b_1 \\ W_{\text{SF}} &\propto b_1 - b_0 \end{aligned} \quad (2.2.24)$$

である。干渉性散乱はスピン非反転散乱過程で生じる。したがって中性子の干渉性散乱長  $b_{\text{coh}}$  は、スピン非反転散乱確率振幅に比例し、合成スピン状態の散乱長の加重平均  $\langle b \rangle$  で与えられ、

$$\begin{aligned} b_{\text{coh}} &= W_{\text{NSF}} = \frac{3}{4}b_1 + \frac{1}{4}b_1 \\ &= \langle b \rangle \end{aligned} \quad (2.2.25)$$

を得る。干渉性散乱断面積  $\sigma_{\text{coh}}$  は干渉性散乱長の二乗に比例するため、

$$\sigma_{\text{coh}} \propto \left( \frac{3}{4}b_1 + \frac{1}{4}b_0 \right)^2 \quad (2.2.26)$$

で与えられる。全散乱断面積  $\sigma_{\text{tot}}$  は

$$\sigma_{\text{tot}} \propto \langle b^2 \rangle = \frac{3}{4}b_1^2 + \frac{1}{4}b_0^2 \quad (2.2.27)$$

である。全散乱断面積を干渉性散乱断面積と非干渉性散乱断面積  $\sigma_{\text{inc}}$  に分け、

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}} \quad (2.2.28)$$

とすると、非干渉性散乱断面積として以下を得る。

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{inc}} &= \sigma_{\text{tot}} - \sigma_{\text{coh}} \\ &= \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \\ &\propto (b_1 - b_0)^2 . \end{aligned} \quad (2.2.29)$$

上記では水素を例に核スピン 1/2 の原子核と中性子の散乱長と散乱断面積について記述した。ここからは核スピン  $I$  の原子核に一般化して記述する。原子核, 中性子 (スピン  $s = 1/2$ ) が取りうるスピンの状態数は  $2I + 1$  と  $2s + 1 = 2$  であり、核スピンと中性子スピンの合計  $2(2I + 1) = 4I + 2$  通りの組み合わせがある。合成スピン  $J_{\pm} = I \pm 1/2$  となるそれぞれの状態数は  $2I + 2, 2I$  である。したがって、 $J_{\pm}$  を取る確率  $g_{\pm}$  はそれぞれ

$$\begin{aligned} g_+ &= \frac{I + 1}{2I + 1} \\ g_- &= \frac{I}{2I + 1} \end{aligned} \quad (2.2.30)$$



である。合成スピン  $J_{\pm}$  時の散乱長を  $b_{\pm}$  とすれば、干渉性散乱長はその加重平均で与えられるため、

$$\begin{aligned} b_{\text{coh}} &= g_+ b_+ + g_- b_- \\ &= \frac{I+1}{2I+1} b_+ + \frac{I}{2I+1} b_- \end{aligned} \quad (2.2.31)$$

となる。干渉性散乱断面積  $\sigma_{\text{coh}}$  と全散乱断面積  $\sigma_{\text{tot}}$  はそれぞれ、

$$\sigma_{\text{coh}} \propto \langle b \rangle^2 = (g_+ b_+ + g_- b_-)^2, \quad (2.2.32)$$

$$\sigma_{\text{tot}} \propto \langle b^2 \rangle = g_+ b_+^2 + g_- b_-^2 \quad (2.2.33)$$

である。非干渉性散乱断面積  $\sigma_{\text{inc}}$  は式 (2.2.28) と同様に全散乱断面積を干渉性散乱断面積と非干渉性散乱断面積に分け、式 (2.2.32) と式 (2.2.33) を代入して計算することで以下を得る。

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{inc}} &\propto g_+ g_- (b_+ - b_-)^2 \\ &= \frac{I(I+1)}{(2I+1)^2} (b_+ - b_-)^2. \end{aligned} \quad (2.2.34)$$

以上より中性子の核スピン  $I$  の原子核に対する干渉性散乱長と全散乱断面積、干渉性散乱断面積、非干渉性散乱断面積はそれぞれ、

$$\begin{aligned} b_{\text{coh}} &= \langle b \rangle = \frac{I+1}{2I+1} b_+ + \frac{I}{2I+1} b_-, \\ \sigma_{\text{tot}} &= 4\pi \langle b^2 \rangle = 4\pi \left( \frac{I+1}{2I+1} b_+^2 + \frac{I}{2I+1} b_-^2 \right), \\ \sigma_{\text{coh}} &= 4\pi \langle b \rangle^2 = 4\pi \left( \frac{I+1}{2I+1} b_+ + \frac{I}{2I+1} b_- \right)^2, \\ \sigma_{\text{inc}} &= \sigma_{\text{tot}} - \sigma_{\text{coh}} = 4\pi \left( \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) = 4\pi \frac{I(I+1)}{(2I+1)^2} (b_+ - b_-)^2 \end{aligned} \quad (2.2.35)$$

で与えられる。なお、散乱断面積の係数  $4\pi$  は式 (2.2.20) より導出された。

**■水素原子核と重水素原子核に対する散乱長** 以下では水素原子核とその同位体である重水素原子核を例に干渉性散乱断面積と非干渉性散乱断面積の具体的な数値を用いて、中性子散乱の特徴について記述する。水素核の場合、スピン三重項の散乱長は  $b_+ = 10.82$  fm, スピン一重項の散乱長は  $b_- = -47.42$  fm である [50]。したがって、中性子の水素核に対する干渉性散乱長は

$$b_{\text{coh}} = \frac{3}{4} b_+ + \frac{1}{4} b_- = -3.74 \text{ fm} \quad (2.2.36)$$

表 2.2 原子核の中性子散乱の干渉性散乱長と散乱断面積 [54]. \* $\lambda = 1.8 \text{ \AA}$  の値

Nucleous	$I$	$b_{\text{coh}}$ (fm)	$\sigma_{\text{coh}}$ (barn)	$\sigma_{\text{inc}}$ (barn)	$\sigma_{\text{abs}}$ (barn)*
$^1\text{H}$	1/2	-3.74	1.76	79.88	0.33
$^2\text{D}$	1	6.67	5.60	2.04	0.00052
$^{12}\text{C}$	0	6.65	5.56	0	0.0035
$^{14}\text{N}$	1	9.37	11.03	0.50	1.91
$^{16}\text{O}$	0	5.81	4.23	0	0.00010

であり, 干渉性散乱断面積と非干渉性散乱断面積は,

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{coh}} &= 4\pi \times b_{\text{coh}}^2 = 1.76 \text{ barn} , \\ \sigma_{\text{inc}} &= 4\pi \times \frac{3}{4} \times \frac{1}{4} (b_+ - b_-)^2 = 79.88 \text{ barn}\end{aligned}\tag{2.2.37}$$

となる. 重水素の場合, 核スピンは 1 であり, 中性子との合成スピンは  $I + 1/2 = 3/2$  と  $I - 1/2 = 1/2$  のスピン四重項と二重項を取る. それぞれの確率は  $g_+ = 2/3$ ,  $g_- = 1/3$  である.  $b_+ = 9.53 \text{ fm}$ ,  $b_- = 0.98 \text{ fm}$  [50] を用いると, 干渉性散乱長は

$$b_{\text{coh}} = \frac{2}{3}b_+ + \frac{1}{3}b_- = 6.67 \text{ fm}\tag{2.2.38}$$

であり, 干渉性散乱断面積と非干渉性散乱断面積はそれぞれ

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{coh}} &= 4\pi \times b_{\text{coh}}^2 = 5.60 \text{ barn} , \\ \sigma_{\text{inc}} &= 4\pi \times \frac{2}{3} \times \frac{1}{3} (b_+ - b_-)^2 = 2.04 \text{ barn}\end{aligned}\tag{2.2.39}$$

である. 水素原子核と重水素原子核の他に, 表 2.2 に本研究で用いた原子核に対する中性子の散乱長や散乱断面積をまとめた.  $\sigma_{\text{abs}}$  は  $\lambda = 1.8 \text{ \AA}$  時の吸収 (absorption) 断面積である. 中性子の散乱長や散乱断面積の測定は 1970 年頃から行われ, ほとんどの原子核に対して実験的に求められており, その結果がまとめられている [51–55]. 以上の議論のように中性子の散乱振幅は,

- 原子核で固有の値を持ち, 軽元素にも感度がある
- 同位体特異性がある
- 干渉性散乱と非干渉性散乱 2 つの値を持つ

の特性がある.

## 2.3 節 スピンコントラスト変調法

表 2.3 X 線散乱と中性子散乱の比較.

X 線	プローブ	中性子
電磁相互作用	相互作用	核力
比例	散乱振幅の $Z$ 依存性	原子核ごとに固有
なし	同位体効果	あり
なし	核スピン依存性	あり
鉄鋼などの重元素を含む材料	得意とする試料	軽元素を主とするソフトマテリアル

■X 線と中性子散乱の比較 X 線と中性子線散乱それぞれの特徴を表 2.3 にまとめた. 電磁相互作用で原子核の電子雲と散乱する X 線は, 散乱振幅が原子番号 (電子数) に依存するため, 金属などの重元素の構造解析に優れたプローブである. X 線の波長が数Å に対して電子分布が広がっているため, 逆空間で  $Q$  の増大と共に原子散乱因子は減衰する. 電子との相互作用であるため同位体での識別ができず, 原子番号が近い原子による散乱の区別ができない. 一方, 原子核と核力で相互作用する中性子は軽元素にも感度がある他, 同位体の識別が可能であるため, ソフトマテリアルの構造解析において有用なプローブである. 中性子の原子核に対する散乱長は原子核と中性子の合成スピンのみに依存する.

中性子, 原子核スピンそれぞれをスピン偏極技術により制御することで, 散乱長を変化させることができる. この性質を利用した構造解析法がスピンコントラスト変調中性子散乱 (spin contrast variation, SCV) 法である. 次節で SCV 法について記述する.

## 2.3 スピンコントラスト変調法

SCV 法は中性子の散乱能が中性子スピンと核スピンの向きに依存して変化する性質を用いた構造解析法である. 本節は [56] を参考に記述した. スピン依存性を考慮した散乱長  $b$  は式 (2.2.35) で与えられるスピンの非依存な干渉性散乱長  $b_{\text{coh}}$  とスピンに依存する項  $b_S$  を用いて

$$b = b_{\text{coh}} + b_S (\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) \quad (2.3.1)$$

で与えられる. ここで  $\mathbf{I}$  は核スピン,  $\mathbf{s}$  は中性子スピンであり, 核スピンと中性子スピンの量子化軸を同じとする. 核スピンと中性子スピンの内積は,  $s = 1/2$  として,

$$(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s})_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \left( I \pm \frac{1}{2} \right) \left( I \pm \frac{1}{2} + 1 \right) - I(I+1) - \frac{3}{4} \right\} \quad (2.3.2)$$

で与えられる. スピン多重項に対する散乱長  $b_+, b_-$  (第 2.2.4 節) との関係は

$$\begin{aligned} b_+ &= b_{\text{coh}} + b_S (\mathbf{I} \cdot \mathbf{s})_+ = b_{\text{coh}} + b_S \frac{I}{2} \\ b_- &= b_{\text{coh}} + b_S (\mathbf{I} \cdot \mathbf{s})_- = b_{\text{coh}} - b_S \frac{I+1}{2} \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

であり, 散乱長のスピンの依存する項との関係は以下のようなになる.

$$b_S = \frac{2(b_+ - b_-)}{(2I + 1)}. \quad (2.3.4)$$

水素核と重水素核に対する中性子散乱長のスピン依存項  $b_{S, H}$  と  $b_{S, D}$  は, 式 (2.2.36) と式 (2.2.38) で用いた  $b_+, b_-$  の値を用い, 式 (2.3.3) より

$$b_{S, H} = 58.24 \text{ fm} \quad (2.3.5)$$

$$b_{S, D} = 5.7 \text{ fm} \quad (2.3.6)$$

となる. スピン依存項と無偏極時の干渉性散乱長 (表 2.2) の比を取ると  $|b_{S, H}/b_{\text{coh}, H}| = 15.6$ ,  $|b_{S, D}/b_{\text{coh}, D}| = 0.9$  であり, 水素核に対する散乱長のスピン依存性は重水素核と比較して大きい. 実際, 水素核の散乱長のスピン依存性は他の原子核と比べて特に大きく, 散乱長のスピン依存性は水素核に対して特異的な性質とみなすことができる.

ここからは散乱体からの散乱を考える. 散乱体中の  $i$  番目の散乱中心に対して散乱長が

$$b_i = b_{\text{coh}} + b_S (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{s}) \quad (2.3.7)$$

で与えられた場合, 全散乱断面積  $\sigma_{\text{tot}}$  は

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tot}} &\propto \langle b_i^2 \rangle \\ &= \langle b_{\text{coh}}^2 + 2b_{\text{coh}}b_S (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{s}) + b_S^2 + (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{s})^2 \rangle \\ &= b_{\text{coh}}^2 + 2b_{\text{coh}}b_S \langle \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{s} \rangle + b_S^2 + \langle (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{s})^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

第 2 項については, 核スピン偏極度を  $P$ , 中性子偏極度を  $p$  とすると,

$$\langle \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{s} \rangle = \frac{pPI}{2} \quad (2.3.9)$$

である. 式 (2.3.8) 中の第 3 項は Pauli のスピン行列に対する関係式 (第 B 章) から,

$$(\mathbf{s} \cdot \mathbf{I}_i)^2 = \frac{1}{4} \mathbf{I}^2 + i \frac{1}{2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{I} \times \mathbf{I}) \quad (2.3.10)$$

である。また、スピン演算子の関係より

$$\langle \mathbf{I}_i^2 \rangle = I(I+1) \quad (2.3.11)$$

$$\langle \mathbf{I}_i \times \mathbf{I}_i \rangle = i\mathbf{I} \quad (2.3.12)$$

が成立するため、

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{s} \cdot \mathbf{I})^2 \rangle &= \frac{1}{4} \langle \mathbf{I}_i^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle \mathbf{s} \cdot \mathbf{I}_i \rangle \\ &= \frac{1}{4} I(I+1) - \frac{pPI}{4} \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

となる。以上から全散乱断面積は

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tot}} &\propto \langle b_i^2 \rangle \\ &= b_{\text{coh}}^2 + b_{\text{coh}} b_S pPI + \frac{b_S^2}{4} (I(I+1) - pPI) \end{aligned} \quad (2.3.14)$$

に帰着する。

続いて  $i$  番目と  $j$  番目の散乱中心による干渉項  $\langle b_i b_j \rangle_{i \neq j}$  を考えると、

$$\begin{aligned} \langle b_i b_j \rangle &= \langle \{b_{\text{coh}} + b_S (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S})\} \{b_{\text{coh}} + b_S (\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{S})\} \rangle_{i \neq j} \\ &= b_{\text{coh}}^2 + b_{\text{coh}} b_S (\langle \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{s} \rangle + \langle \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{s} \rangle) + b_S^2 \langle (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{s}) (\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{s}) \rangle_{i \neq j} \end{aligned} \quad (2.3.15)$$

となる。第3項は式 (2.3.10) の関係を用いることで

$$\langle (\mathbf{s} \cdot \mathbf{I}_i) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{I}_j) \rangle = \frac{1}{4} \langle \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \rangle + i \frac{1}{2} \langle \mathbf{s} \cdot (\mathbf{I}_i \times \mathbf{I}_j) \rangle \quad (2.3.16)$$

となる。ここで

$$\langle \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \rangle_{i \neq j} = P^2 I^2 \quad (2.3.17)$$

$$\langle \mathbf{I}_i \times \mathbf{I}_j \rangle_{i \neq j} = 0 \quad (2.3.18)$$

であるため、干渉性散乱断面積  $\sigma_{\text{coh}}$  は

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{coh}} &\propto \langle a_i a_j \rangle_{i \neq j} \\ &= b_{\text{coh}}^2 + b_{\text{coh}} b_S pPI + \frac{b_{\text{coh}}^2 P^2 I^2}{4} \end{aligned} \quad (2.3.19)$$

を得る。非干渉性散乱断面積  $\sigma_{\text{inc}}$  は

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{inc}} &= \sigma_{\text{tot}} - \sigma_{\text{coh}} \\ &\propto \frac{b_S^2}{4} (I(I+1)pPI - P^2 I^2) \end{aligned} \quad (2.3.20)$$

と求められる.

スピンコントラスト変調法で対象となる水素核に注目すると, 水素核スピンの中性子と同じ向きに偏極しているとして<sup>||</sup>, 散乱長  $b_H$  は  $\Delta b_H \equiv b_{S,H}/4$  (式 (2.3.6)) と定義し

$$\begin{aligned} b_H(P_H) &= \langle b(P_H) \rangle \\ &= b_{\text{coh}} + \frac{b_{S,H}P_H I}{2} \\ &= b_{\text{coh}} + \Delta b_H P_H \\ &= -3.74 + 14.56P_H \text{ fm} \end{aligned} \quad (2.3.21)$$

と表すことができる.

図 2.4 に中性子偏極度を 100% としたときの水素核の干渉性散乱断面積と非干渉性散乱断面積, およびそれらの和である全散乱断面積の水素核偏極度との関係を示す. 通常の中性子散乱法では水素核偏極度は 0% であり, 干渉性散乱断面積と非干渉性散乱断面積はそれぞれ 1.8, 80.3 barn である. 干渉性散乱断面積は水素核偏極度に対して,  $P_H = 25\%$  で 0 の頂点を持つ二次関数となる. 非干渉性散乱断面積は, 水素核が完全に中性子スピンと平行に揃う  $P_H = 100\%$  の場合, 0 barn となる一方, 水素核が完全に中性子スピンと反平行に揃う  $P_H = -100\%$  の場合, 非干渉性散乱断面積が 106.5 barn まで増加する.

SCV 法は図 2.4 に示した中性子の干渉性散乱断面積が水素核偏極度に依存する性質を用いた構造解析法である. 中性子散乱スペクトル中から水素核偏極度に依存して変化した散乱成分を抽出することで, 従来法では得られない散乱体中での水素核が寄与する構造情報を得ることができる.

## 2.4 回折散乱

本節では結晶の周期性によって生じる回折散乱について記述する. 単位胞の基底ベクトル  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  とすると, 格子ベクトル  $\mathbf{l}$  は

$$\mathbf{l} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (l_1, l_2, l_3 \text{ は整数}) \quad (2.4.1)$$

である. 単位胞の体積  $v_0$  と基底ベクトルの間には

$$v_0 = \mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] \quad (2.4.2)$$

<sup>||</sup> 原子核実験では核スピン偏極度は磁場に対して定義するのが一般的である.

## 2.4 節 回折散乱

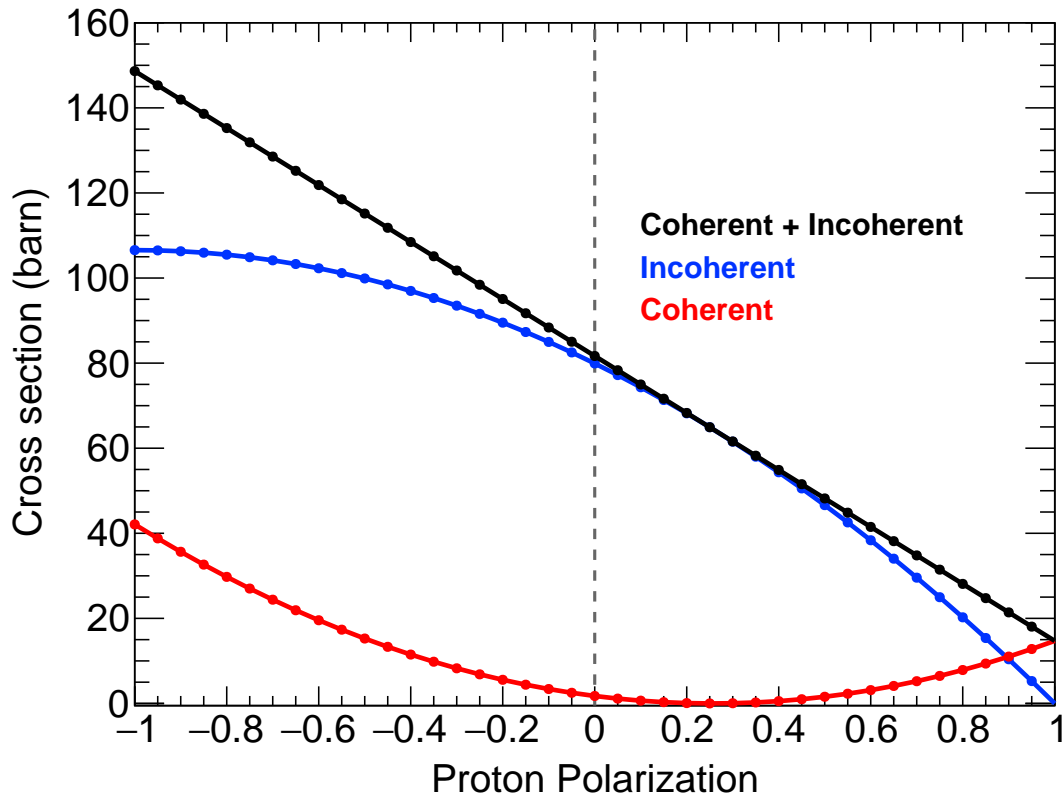


図 2.4 散乱断面積の水素核偏極度依存性. 水素核偏極度の正負 ( $P_H$ ) は中性子スピンと平行か反平行かで定義した. なお, 中性子偏極度は 1 とした. 従来法では  $P_H = 0$  であるため, 非干涉性散乱断面積は 80.3 barn, 干涉性散乱断面積は 1.8 barn である. 非干涉性・干涉性散乱断面積双方が水素核偏極度によって 2 次関数として変化する. 水素核スピンが中性子スピンと反平行に偏極するにつれて ( $P_H \rightarrow -1$ ), 非干涉性散乱断面積・干涉性散乱断面積は増加し, それぞれ 106.5 と 42.1 barn に到達する. 水素核スピンが中性子スピンと平行に偏極するにつれて ( $P_H \rightarrow +1$ ) 非干涉性散乱は減少し,  $P_H = +1$  では 0 barn になる. 干涉性散乱断面積は  $P_H = +0.25$  で 0 barn の頂点を持つ 2 次関数として変化する,  $P_H = +1$  で 14.7 barn となる. 非干涉性散乱断面積と干涉性散乱断面積の和である全散乱断面積は水素核偏極度に対して 1 次関数として変化する.

の関係がある. 逆格子ベクトル  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  を以下のように定義する \*\*.

$$\tau_1 = \frac{2\pi}{v_0} [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3], \quad \tau_2 = \frac{2\pi}{v_0} [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1], \quad \tau_3 = \frac{2\pi}{v_0} [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]. \quad (2.4.3)$$

\*\* 本研究では固体物理学で一般的に用いられる記法を用い,  $\tau_i$  に  $2\pi$  を含んだ形で記した. 結晶学では一般的に用いられている逆格子ベクトル  $\mathbf{h}$  には  $2\pi$  を含まない形で定義されることが多く,  $\tau = 2\pi\mathbf{h}$  である.

例えば逆格子ベクトル  $\tau_1$  は実空間ベクトル  $[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]$  で定められる面の法線ベクトルに平行である。逆格子ベクトルは実空間での結晶の格子面に相当する。これらの逆空間ベクトルで定められる逆格子単位胞の体積は

$$\tau_1 \cdot [\tau_2 \times \tau_3] = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \quad (2.4.4)$$

となる。回折散乱は Laue 条件

$$\mathbf{a}_i \cdot \tau_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.4.5)$$

を満たす特定の散乱ベクトル  $\mathbf{Q}_n$

$$\mathbf{Q}_n = l_1\tau_1 + l_2\tau_2 + l_3\tau_3 \quad (2.4.6)$$

だけで生じ、他の散乱ベクトルの値では 0 となる。したがって回折強度  $I(\mathbf{Q})$  はデルタ関数で与えられ (第 C 章),

$$I(\mathbf{Q}) \propto |F(\mathbf{Q})|^2 \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_n) \quad (2.4.7)$$

となる。本論文では、回折強度を単に

$$I(\mathbf{Q}) \propto |F(\mathbf{Q})|^2$$

のようにデルタ関数を省略して記述する。



---

## 第 3 章

# 動的核偏極の原理

本研究で用いるスピンコントラスト変調 (SCV) 法は, 中性子の水素核に対する散乱長を核偏極により変化させる手法と第 2 章 で述べた. 本章では核偏極を実現する手法として動的核偏極 (DNP) の原理について説明する. ここでは水素核が持つスピン  $I = 1/2$  の粒子を対象とする. 第 3.1 節 では偏極度の定義, 熱平衡状態での電子と水素核偏極度について, 第 3.2 節 では DNP の原理について記述する. 第 3.3 節 ではスピン拡散機構を, 第 3.4 節 では本研究で採用している結晶試料の DNP 法についてまとめた.

### 3.1 偏極度と磁気共鳴

本研究で扱う中性子, 水素核共にスピンの  $1/2$  であるため, ここではスピン  $1/2$  の粒子を扱い, 偏極度や磁気共鳴について記す. 磁気モーメントを持つ粒子は外部磁場  $B$  中でスピン磁気量子数  $m = \pm 1/2$  に応じて 2 つのエネルギー準位に Zeeman 分裂する. ここでは磁気量子数  $+1/2$  を  $+$ ,  $-1/2$  を  $-$  として表記する. 熱平衡状態 (Thermal equilibrium, TE) では  $|\pm\rangle$  を専有する粒子数  $N_{\pm}$  は Boltzman 分布

$$N_{\pm} \propto \exp\left(\frac{\pm\mu B}{k_B T}\right) \quad (3.1.1)$$

に従う. ここで,  $\mu$  は粒子の磁気モーメント,  $T$  は試料の絶対温度である. 偏極度  $P$  を以下のように定義する.

$$P \equiv \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \quad (3.1.2)$$

式 (3.1.1) と (3.1.2) を用いて, TE 時の偏極度  $P_{\text{TE}}$  は

$$P_{\text{TE}} = \tanh\left(\frac{\mu B}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (3.1.3)$$

となる. ここで電子と水素核を例に本研究での実験条件 [42] に近い  $B = 3.3 \text{ T}$ ,  $T = 1 \text{ K}$  での電子スピン偏極度  $P_{\text{TE}}^{\text{e}}$  と水素核偏極度  $P_{\text{TE}}^{\text{H}}$  を考える. 自由電子の磁気モーメント  $\mu^{\text{e}} = -928.476 \times 10^{-26} \text{ J/T}$ , 陽子の磁気モーメント  $\mu^{\text{H}} = 1.410 \times 10^{-26} \text{ J/T}$  を用いて,  $P_{\text{TE}}^{\text{e}}$  と  $P_{\text{TE}}^{\text{H}}$  はそれぞれ,

$$\begin{aligned} P_{\text{TE}}^{\text{e}} &= -97\% \\ P_{\text{TE}}^{\text{H}} &= 0.3\% \end{aligned}$$

となる. このように TE 状態で電子は十分偏極する一方, 電子の 1/1000 程度の磁気モーメントしか持たない原子核の偏極度は僅かである.

共鳴現象を利用し,  $|-\rangle \rightarrow |+\rangle$  と遷移させることで核偏極度を大きくすることを考える. Zeeman 分裂している状態で  $|-\rangle$  と  $|+\rangle$  の 2 準位間のエネルギー差

$$\Delta E = 2\mu B \quad (3.1.4)$$

に相当する電磁波を照射する. 電磁波の周波数  $\nu$  は

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2\mu B}{h} \quad (3.1.5)$$

であり, Larmor 周波数として知られている. Larmor 周波数を持つ電磁波による共鳴は原子核スピンを対象とした場合が核磁気共鳴 (Nuclear Spin Resonance, NMR), 電子スピンを対象とした場合が電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance, ESR)\* と呼ばれる. 印加磁場  $B = 3.3 \text{ T}$  では, ESR と水素核の NMR の Larmor 周波数  $\nu_{\text{ESR}}$  と  $\nu_{\text{NMR}}(\text{H})$  はそれぞれ

$$\begin{aligned} \nu_{\text{ESR}} &= 92.48 \text{ GHz} \\ \nu_{\text{NMR}}(\text{H}) &= 140.50 \text{ MHz} \end{aligned}$$

である. Larmor 周波数に相当する電磁波を照射することで共鳴現象により, 粒子数が多い状態数から, 粒子数が少ない状態数へと遷移する. 電磁波による励起と緩和速度が平衡になった時点で, それ以上の偏極度には到達しなくなり, 1 量子数の系では TE を超える偏極状態を得ることができない. 次節で記述する 2 量子系を利用した DNP 法により, 熱平衡状態を超える原子核の超偏極状態を得ることができる.

\* Electron Paramagnetic Resonance (EPR) と同義である.

## 3.2 動的核偏極

DNP は TE 状態で実現する電子の高偏極度を、電子・核スピン二重共鳴による二量子遷移で核スピンの移す手法である。DNP による原子核の偏極機構には Overhauser-effect[57–59], solid-effect[60, 61], cross-effect[62, 63], thermal mixing[64, 65] が挙げられる。ここでは偏極目的核を水素核として、solid-effect を例に DNP の原理について記述する。

DNP では偏極エージェントとなる不対電子を試料中に添加する必要がある。不対電子と水素核の系を考え、それぞれの磁気量子数を  $m_e$ ,  $m_H$  とし、状態を  $|m_e, m_H\rangle$  と記す。図 3.1 に示すように TE 状態では  $|-, +\rangle$  と  $|-, -\rangle$  を専有する粒子数が支配的である。スピン相互作用は Zeeman 相互作用である  $|-, +\rangle \leftrightarrow |+, +\rangle$ ,  $|-, +\rangle \leftrightarrow |-, -\rangle$ ,  $|+, -\rangle \leftrightarrow |+, +\rangle$ ,  $|+, -\rangle \leftrightarrow |-, -\rangle$  などの 1 量子状態を交換するスピン-フリップ遷移が許容される一方、不対電子と水素核スピンの双極子・双極子相互作用である  $|-, +\rangle \leftrightarrow |+, -\rangle$  や  $|-, -\rangle \leftrightarrow |+, +\rangle$  の 2 量子状態を交換するスピン-フロップ遷移は禁制である。DNP では、周波数 ( $\nu_{\text{ESR}} + \nu_{\text{NMR}}$ ) のマイクロ波を照射すると、双極子・双極子相互作用が増大し、禁制遷移であった 2 量子遷移を生じさせ、 $|-, +\rangle \rightarrow |+, -\rangle$  へと粒子を遷移させる。その後、状態は電子スピンの緩和により  $|+, -\rangle \rightarrow |-, -\rangle$  へ、核スピンの緩和により  $|-, -\rangle \rightarrow |-, +\rangle$  へと遷移していく。この過程の中で、核スピンの緩和速度よりもマイクロ波励起による遷移速度が十分に大きければ、水素核は磁気量子数が  $-$  を持つ  $|\pm, -\rangle$  の状態数が増加して磁場と反平行に偏極し、熱平衡状態を超える超偏極状態を得ることができる。同様に  $|-, -\rangle \rightarrow |+, +\rangle$  に相当するマイクロ波周波数 ( $\nu_{\text{ESR}} - \nu_{\text{NMR}}$ ) を照射することで、核スピンは印加磁場と平行に偏極する。solid-effect では、 $\nu_{\text{ESR}}$  を中心に  $\nu_{\text{NMR}}$  分だけずれたマイクロ波周波数で偏極度が成長する。

DNP での 2 量子遷移確率は不対電子と水素核スピンと双極子-双極子相互作用の強さで決まるため、電子スピン濃度が高いほど核スピン偏極励起速度が早くなる。一方でスピン濃度が高くなるにつれ、不対電子による局所振動磁場により、縦スピン緩和時間が早くなるため到達核スピン偏極度の大きさが小さくなる。DNP において不対電子の濃度は  $2 \times 10^{19}$  spin/cm<sup>3</sup> 程度が適していると知られている [66, 67].

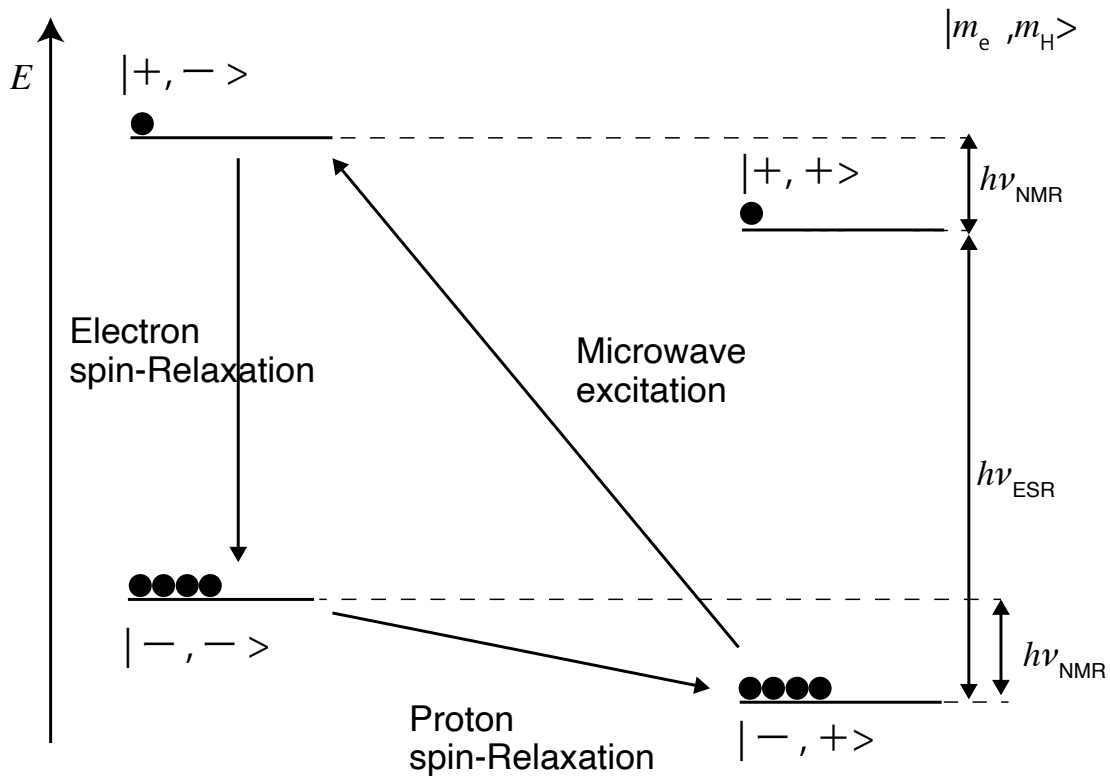


図 3.1 DNP (solid-effect) の概念図. 不対電子と水素核の系での Zeeman 分裂. エネルギー準位を  $|m_e, m_H\rangle$  として表記した.  $\nu_{\text{ESR}} \pm \nu_{\text{NMR}}$  の周波数を持つマイクロ波を照射すると, 電子スピン・水素核スピン双方が反転する. その後電子スピン緩和, 核スピン緩和が生ずるが, マイクロ波励起遷移確率  $\gg$  核スピン緩和確率であれば, 水素核偏極が実現する.

### 3.3 スピン拡散

フリーラジカル近傍で DNP により偏極した核スピンはスピン拡散により, 同種原子核に双極子-双極子相互作用で伝播する. 核スピン偏極度を位置  $\mathbf{r}$  と時刻  $t$  の関数とした  $P(\mathbf{r}, t)$  とすれば拡散機構は拡散方程式

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\Delta P(\mathbf{r}, t) \quad (3.3.1)$$

に従う。ここで  $D$  は拡散係数 ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) である。拡散方程式を解けば (第 D 章 参照), 拡散長

$$r_0 = \sqrt{2Dt} \quad (3.3.2)$$

を得る。拡散長は単位時間の中に偏極が拡散する距離を与える。偏極は  $t \rightarrow \infty$  で試料全体に拡がりそうであるが, 実際はそうではない。DNP により励起された偏極は, 以下で定義される縦スピン緩和時間  $T_1$  で熱平衡状態の偏極度  $P_{\text{TE}}$  に緩和する。

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t-t_0}{T_1}\right) + P_{\text{TE}}. \quad (3.3.3)$$

ここで  $P_0$  は時刻  $t_0$  での偏極度である。超偏極が実現する領域は, 縦スピン緩和時間で定められる拡散長  $r_0$  にとどまり,

$$r_0 = \sqrt{2DT_1} \quad (3.3.4)$$

となる [68].

スピン拡散係数の直接的な測定はほとんど行われていないが,  $\text{CaF}_2$  単結晶を用いスピン拡散係数の測定が行われてきた [69, 70]. 結晶面で違いがあるが, 試料温度 1 K で  $^{19}\text{F}$  のスピン拡散係数は  $2 \sim 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  である [68, 71–73]. また, ポリスチレン-ポリブタジエン共重合体を用い, アモルファス状態にける室温での  $^1\text{H}$  のスピン拡散係数が  $1 \sim 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  との報告もある [74]. 図 3.2 に  $D = 3, 5, 7, 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  として  $0 < T_1 < 120$  分の範囲で拡散長を計算した結果を示す。スピン拡散係数が  $\sim \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  であれば, DNP で対電子から移動した水素核偏極が半径数 100 nm 程度の範囲に存在する他の水素核に拡散する。我々はスピン拡散を利用し, 従来の技術では DNP が適用できなかった結晶試料に対して有効となる偏極試料作成法を開発した。以下ではこの作成法について記述する。

### 3.4 結晶試料の動的核偏極法

従来法では結晶試料に不純物である TEMPO を添加することができず, 図 3.3 (a) に示すように TEMPO は結晶外に存在する。我々が開発した結晶試料の偏極技術は, スピン拡散の範囲以内に微粒子化した結晶試料を TEMPO を含んだ分散媒に分散させることで結晶内に TEMPO を添加せずとも結晶内の原子核の DNP を実現させる技術である。

微粒子化による DNP 法は図 3.3 (b) に示すように, 結晶試料の粒径を TEMPO が直接偏極励起可能なナノオーダーまで微粒子化し TEMPO 溶液中に分散させる。図では結

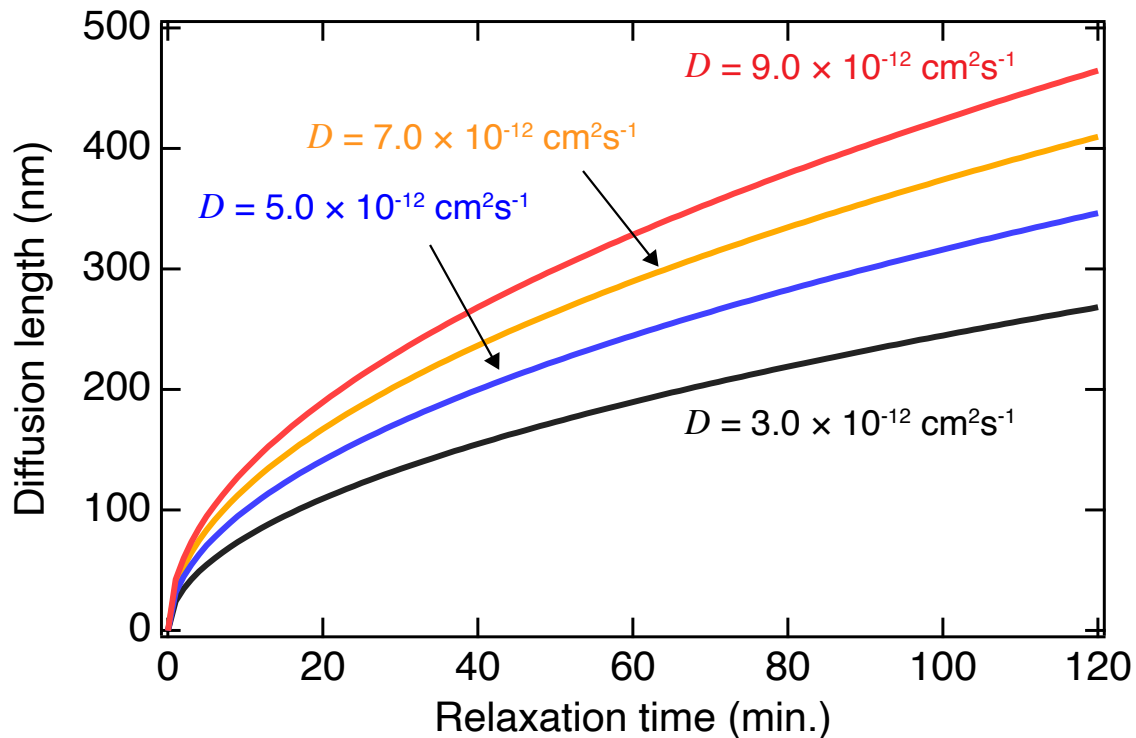


図 3.2 拡散長と縦スピン緩和時間の関係. 拡散係数  $D = 3, 5, 7, 9 \times 10^{12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  として計算した. スピン偏極は縦スピン緩和時間で与えられる領域内に拡散する.

晶試料の粒径を 20 nm とした. TEMPO 近傍で生じた核スピン状態が第 3.3 節で議論したスピン拡散により, 結晶表面から数百 nm の距離にある結晶内の他の核に伝播し, 結晶内の核スピン偏極が実現する [41].

結晶内には TEMPO が存在しないため, 原子核は TEMPO の不対電子による振動磁場を受けないため, 縦スピン緩和時間は分散媒と比較し長くなる [75, 76]. したがって拡散長も大きくなり, 数百 nm より広い領域に結晶表面からの偏極状態が伝播する. グリセロール中に分散したグルコース結晶での試料の場合, 印加磁場 9.4 T, 試料温度 105 K において粒径数百  $\mu\text{m}$  のグルコース結晶内の水素核が偏極したと報告されている [40]. 本研究の実験環境である 3.3 T, 1 K においても, 粉末回折法で一般的に用意される粒径数  $\mu\text{m}$  の結晶内には十分に結晶表面からの偏極が伝播すると考えられる. したがって, 本研究では数  $\mu\text{m}$  程度にした結晶試料を TEMPO 含有分散媒に分散させた試料を準備する.

### 3.4 節 結晶試料の動的核偏極法

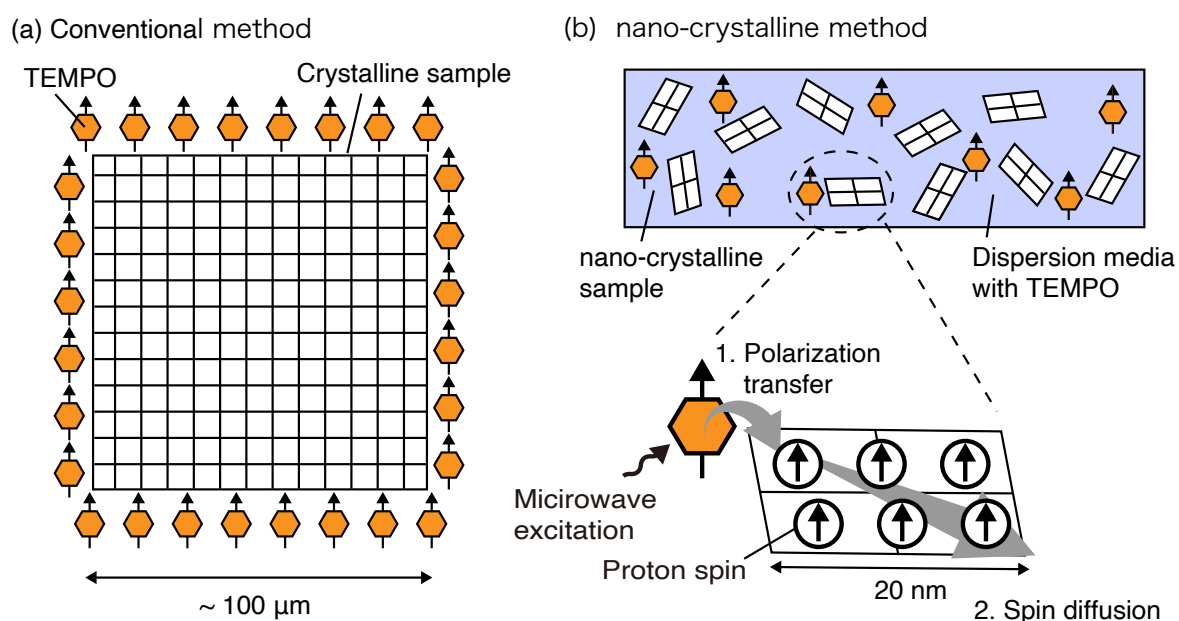


図 3.3 結晶試料の DNP 法. (a) 従来法. 結晶試料 (粒径  $100 \mu\text{m}$ ) 内に TEMPO は添加できず, 結晶表面に TEMPO が局在してしまう. (b) 微粒子化による手法. 偏極ソースである TEMPO が偏極励起可能なナノスケールまで結晶試料を微粒子化する. マイクロ波励起により, TEMPO 近傍の水素核スピンの偏極した後, スピン拡散により結晶内に伝播する.

## 第 4 章

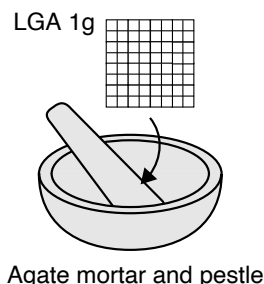
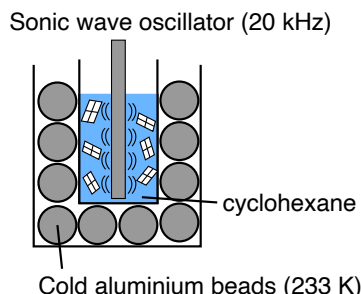
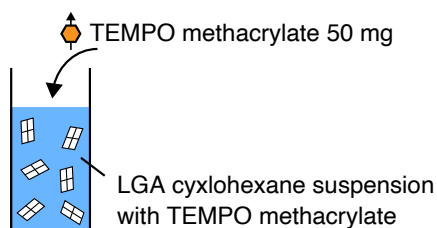
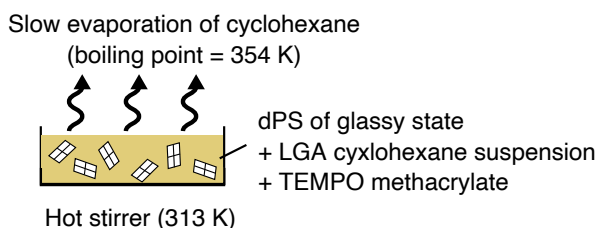
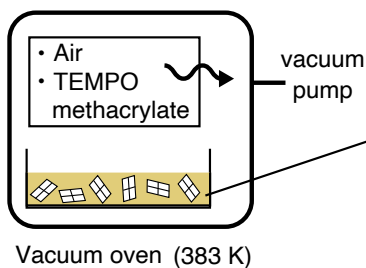
# スピンコントラスト粉末中性子回折法

スピンコントラスト変調中性子回折 (SCV-NPD) 法による測定は大強度陽子加速器施設 (Japan proton accelerator research complex, J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (Materials and Life Science Experimental Facility, MLF) 中性子ビームライン (大観)[77] にて行った。第 4.1 節 では  $\beta$  相の L-グルタミン酸 (L-glutamic acid, LGA) 結晶の試料作製について記す。第 4.2 節 では大観全体の幾何学的配置と、磁気ミラーによる偏極中性子の生成や中性子の位置検出器、動的核偏極 (DNP) 装置の設置方法について記述する。第 4.3 節 と第 4.4 節 では回折強度のデータ補正と、結晶構造因子の取り扱いについて議論する。

### 4.1 試料作製

本研究では、微粒子化した LGA を重水素ポリスチレン (dPS) に分散した試料を用意した。dPS にはフリーラジカルである TEMPO メタクリレートを含有させた。試料作製手順は図 4.1 に示すように、(a) LGA の微粒子化と (b) TEMPO メタクリレートと微粒子化 LGA の dPS への分散から成る。LGA の微粒子化と、TEMPO メタクリレートと微粒子化 LGA の dPS への分散の詳細をそれぞれ第 4.1.1 節 と第 4.1.2 節 に記述する。第 4.1.3 節 で結晶相を調査するために行った X 線回折 (XRD) 測定について記す。



**(a) LGA micronization****(i) Milling****(ii) Sonic wave irradiation****(b) Impregnation of dPS with micronized LGA****(i) Dissolving TEMPO methacrylate****(ii) Mixing glassy dPS with the suspension & Evapulating cyclohexane****(iii) Deaeration****(c) Characterization**

- ESR measurements for determination spin density when elapsed time was 0, 3, 6, 12 hours.
- XRD measurements for determination LGA phase

図 4.1 試料作製の手順. (a-i) メノウ乳鉢と乳棒で LGA を数  $\mu\text{m}$  の粒径まで微粒子化する. (a-ii) 微粉末 LGA の再凝集を防ぐため, 超音波を照射しシクロヘキサンの分散させる. 超音波照射に伴うシクロヘキサンの蒸発による LGA の凝集を防ぐため, 233 K に冷やしたアルミビーズで試料を冷やしながら行う. (b-i) TEMPO メタクリレート LGA シクロヘキサン懸濁液に溶解させる. (b-ii) 予めガラス化した dPS に (b-i) で用意した試料を混合する. 313 K に加熱しながら攪拌し, シクロヘキサンを徐々に蒸発させながら LGA と TEMPO メタクリレート LGA を dPS に分散させる. (b-iii) 真空オーブンで 383 K に加熱しながら真空引きを行い, 試料から酸素を取り除く. (c) ESR 測定と XRD 測定を行い, スピン濃度と作製した LGA の結晶相を同定する.

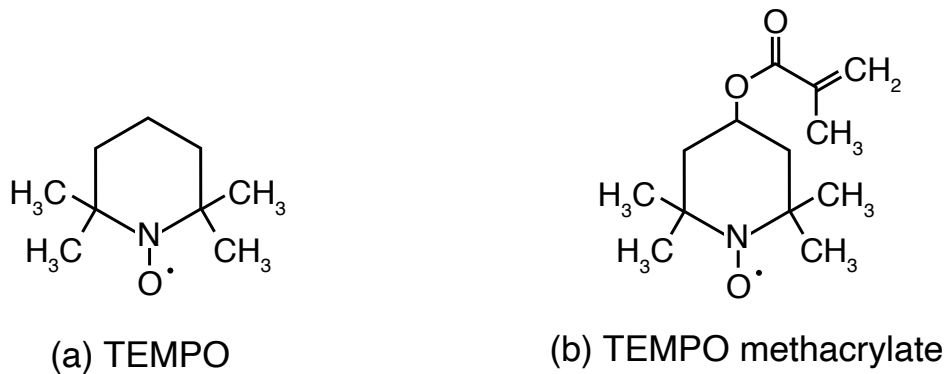


図 4.2 TEMPO と TEMPO メタクリレートの構造式. それぞれ 1 つの不对電子を持つ.

#### 4.1.1 LGA の微粒子化

500 mg の LGA ( $C_5H_9NO_4$ , 56-86-0, Fujifilm Wako Pure Chemical Corporation, Japan) をメノウ製の乳棒と乳鉢ですりつぶし, 微粉末とした. 微粉末化の際に試料の粒径が小さくなる一方, すりつぶされた時の圧力により LGA が凝集する. そこで粉末 LGA の凝集をほどこき, 微粉末を得るため超音波を照射した. LGA を溶解しないシクロヘキサン ( $C_6H_{12}$ , 110-82-7, Fujifilm Wako Pure Chemical Corporation, Japan) 15 mL に分散し, 超音波照射を行った. 超音波照射による温度上昇に伴うシクロヘキサンの蒸発, および蒸発による LGA の凝集を防ぐために, LGA シクロヘキサン懸濁液をアルミビーズで冷却しながら超音波を照射した. 超音波発生装置 (QsonicaQ500; WakenBtech) を周波数 20 kHz, 出力 150 W で 10 秒照射, 20 秒インターバルで計 30 分間運転し, 数  $\mu\text{m}$  の粒径を持つ微粉末 LGA シクロヘキサン懸濁液を得た.

#### 4.1.2 TEMPO メタクリレートと微粒子化 LGA の dPS への分散

分散媒として 1 g の重水素化ポリスチレン (p2015-dPS,  $M_w = 970$ ,  $M_w/M_n = 1.10$ , Polymer Source, dPS) を採用した. ポリスチレンは LGA と反応せず LGA の結晶構造を担保できることに加え, 核偏極の報告があるため本研究の分散媒に適している. ポリスチレンの水素からの非干渉性散乱を抑制するため, 重水素化物を用いた. フリーラジカルは TEMPO メタクリレート ( $C_{13}H_{22}NO_3$ ), 730297, Sigma-Aldrich) を採用した. TEMPO メタクリレートは TEMPO にメタクリル酸メチル官能基が修飾されたものであり, TEMPO と同様に 1 つの不对電子を持つ (図 4.2). 本研究での試料作製では, 後で

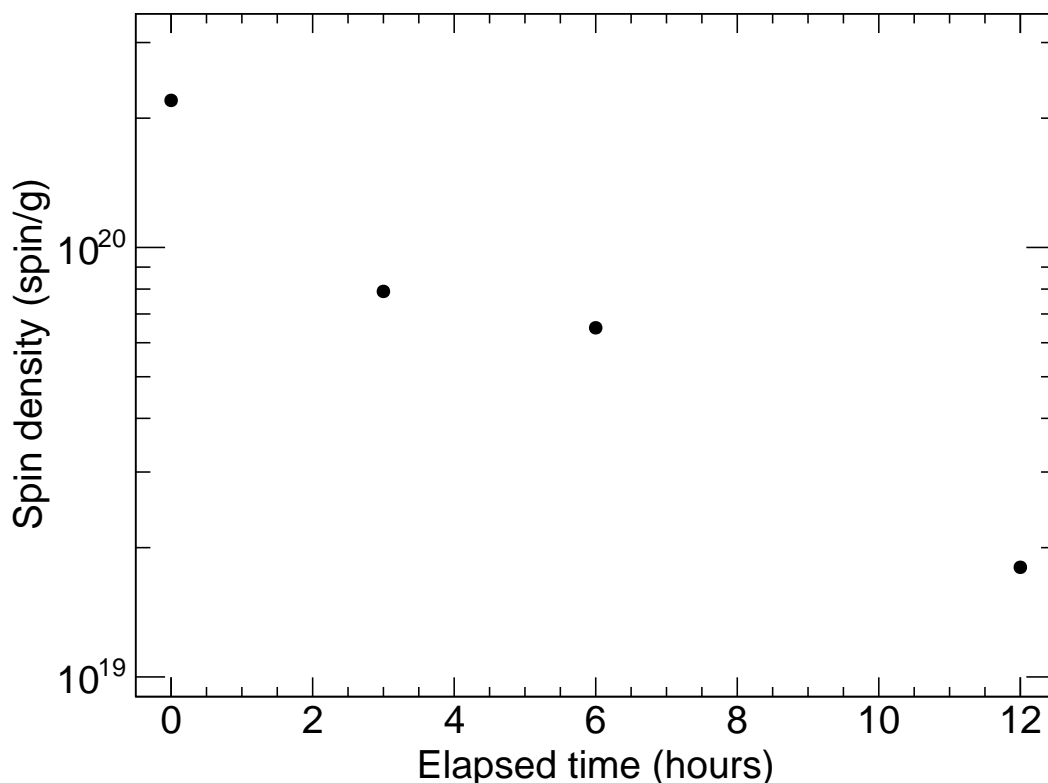


図 4.3 スピン濃度と真空オープンによる 383 K における脱気処理時間の関係. 予め DNP に適したスピン濃度よりも濃い  $22 \times 10^{19}$  spin/g に調製し, 12 時間脱気処理をすることで  $1.8 \times 10^{19}$  spin/g の LGA-dPS 試料を得た.

記述するように真空引きによる脱気処理を行う. 真空引きの際, TEMPO の大部分が試料から抜け出してしまふ. しかしながら, 分子量が大きい TEMPO メタクリレートは抜け出しにくくスピン濃度の調整が容易である. したがって本研究ではフリーラジカルとして TEMPO メタクリレートを用いた. 第 4.1.1 節 で準備した LGA シクロヘキサン懸濁液に TEMPO メタクリレート 50 mg を溶解させた. dPS を 383 K で加熱しガラス化させた後, TEMPO メタクリレートを溶解した LGA シクロヘキサン懸濁液と混合した. この時点での dPS に対するスピン濃度は DNP に適するとされる濃度よりも濃い  $22 \times 10^{19}$  spin/g であるが, 脱気処理の際に TEMPO メタクリレートの一部が試料外に抜け出す.

dPS のガラス状態を保ちながら混合試料をホットスターラーで攪拌し, LGA と TEMPO メタクリレートの dPS への分散を行った. 同時にシクロヘキサンを蒸発させて排除した. シクロヘキサンの沸点は 354 K であり, 383 K であれば十分に蒸発するが急激な蒸発は微粉末 LGA の凝集を引き起こす. したがって加熱温度を 313 K に下げ dPS

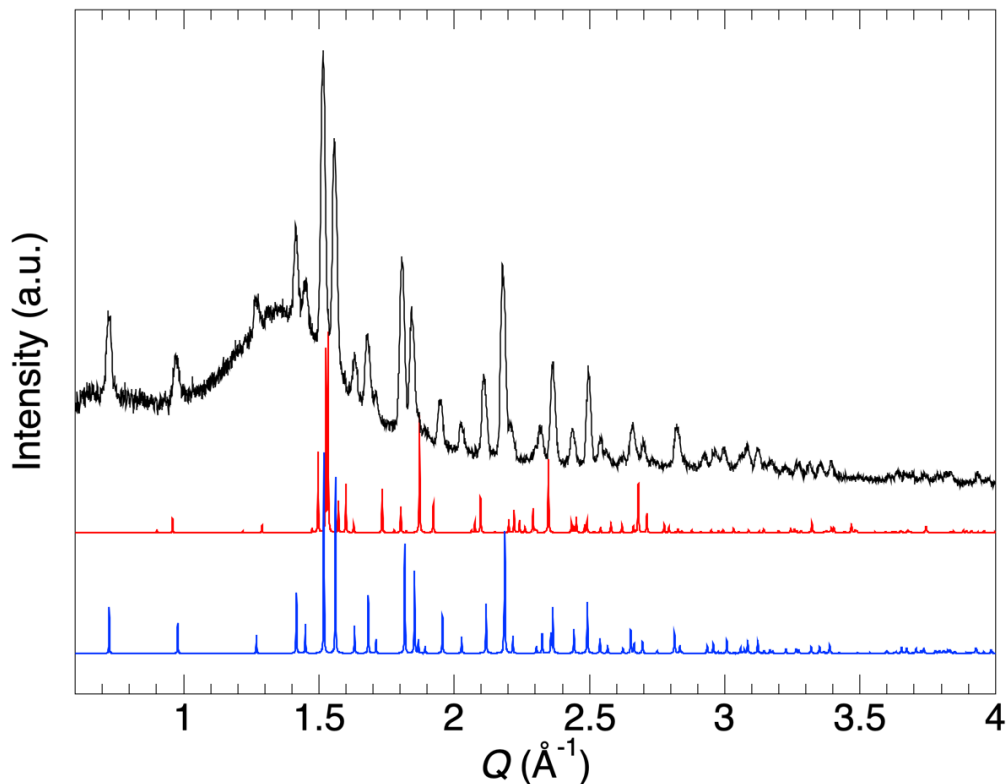


図 4.4 LGA-dPS 試料の XRD 測定の結果. dPS の幅が広い散乱スペクトルが  $0.6 < Q < 2.3 \text{ \AA}^{-1}$  で観測された. dPS の散乱の上に, LGA のシャープな回折構造 (回折ピーク) が観測された. 得られた XRD ピークの  $Q$  は  $\beta$ -LGA のシュミレーションを再現したため, 本試料の LGA は  $\beta$  相と考えられる.

が固化するまでにシクロヘキサンを徐々に蒸発させ, TEMPO メタクリレートと LGA を dPS に分散させた.

シクロヘキサンが蒸発した後, 脱気処理をした. 試料中に混入している酸素は磁性を持つため水素の核スピン緩和時間を短くするため, 偏極度の低下を招く [67, 78]. そこで LGA と dPS 混合試料を真空オーブン (VO-320, ADVANTEC) 内で 383 K で加熱し, dPS を再度ガラス化させ, 真空引きを行った. 真空引きにより空気とともに TEMPO メタクリレートも試料から抜け出し, スピン濃度は  $22 \times 10^{19} \text{ spin/g}$  から減少していく. DNP に適しているとされる  $2 \times 10^{19} \text{ spin/g}$  になるまで真空引きを行った. 脱気処理時間 3, 6, 12 時間で数 mg サンプルングし, 電子スピン共鳴 (ESR, JES-PX1050, JEOL LTD.) によりスピン濃度を測定した. スピン濃度と脱気処理時間との関係を図 4.3 に示す. 12 時間脱酸素処理を施したところでスピン濃度  $1.8 \times 10^{19} \text{ spin/g}$  を得たため, 脱

気処理を終了した。その後、中性子回折測定用に高さ 10 mm, 幅 15 mm, 厚さ数 mm のシートを窒素雰囲気下の真空オープン内 (383 K) で形成し、加熱をやめ固化させた。固化したシートを 4 枚重ね、全試料厚約 3 mm の LGA-dPS 試料を形成した。

### 4.1.3 X 線回折による LGA 結晶相の決定

LGA-dPS 試料中の LGA の結晶構造を調査するために、X 線回折 (XRD) 測定 (Miniflex600, Rigaku) を行った。図 4.4 の黒で示す散乱スペクトルは室温で Cu- $\alpha$  の特性 X 線 ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) を用いた XRD の結果を示す。赤と青で示すスペクトルは  $\alpha$ -LGA と  $\beta$ -LGA のシミュレーションの結果である。シミュレーションは Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA) [79] に  $\alpha$  [80, 81] と  $\beta$ -LGA [82] の crystallographic information file (CIF) [83] を読み込ませて行った。観測された  $Q = 0.72, 1.42, 1.45 \text{ \AA}^{-1}$  などの回折ピークは  $\alpha$ -LGA の VESTA シミュレーションでは生じないが、 $\beta$ -LGA のシミュレーション結果と一致した。したがって本試料の LGA は  $\beta$  相が支配的であると考えられる。以降、LGA は  $\beta$  相とみなして議論する。

## 4.2 スピンコントラスト粉末中性子回折実験セットアップ

### 4.2.1 J-PARC MLF のパルス中性子と Time of flight 法

J-PARC は図 4.5 に示すように 400 MeV リニアック, 3 GeV ラピッド・サイクル・シンクロトロン, 50 GeV シンクロトロンの加速器で構成される [84, 85]。陽子はリニアックで 50 Hz の繰り返しで 400 MeV まで加速される。リニアックから半分の 25 Hz 分の陽子パルスビームが核変換実験施設、残り半分が 3 GeV シンクロトロンに導かれる。3 GeV シンクロトロンで加速された陽子ビームの 1/20 が 50 GeV シンクロトロンでさらに加速され、素粒子・原子核実験のハドロンホール、およびニュートリノ実験施設で利用される。残りのパルス陽子ビームが MLF に入射される。数 % のパルス陽子ビームはミュオン施設に導かれ黒鉛標的に照射され、ミュオンビームとして利用される。残りすべてが水銀標的に照射され、核破碎反応を通じてパルス中性子に変換される。3 GeV シンクロトロン全体から取り出される電流は  $333 \mu\text{A}$ , 毎秒  $10^{15}$  個程度の陽子が水銀標的に入射される。エネルギー 3 GeV の陽子 1 個あたり、約 60 個の中性子が発生する。したがって、MLF では毎秒  $6 \times 10^{16}$  個程度の中性子が生成される。

水銀標的に生じた核破碎反応後の中性子のエネルギーは反射材や減速材を用い、中性子散乱利用に適した  $\sim\text{meV}$  まで低下される。熱中性子はコリメータを通して各々のビー

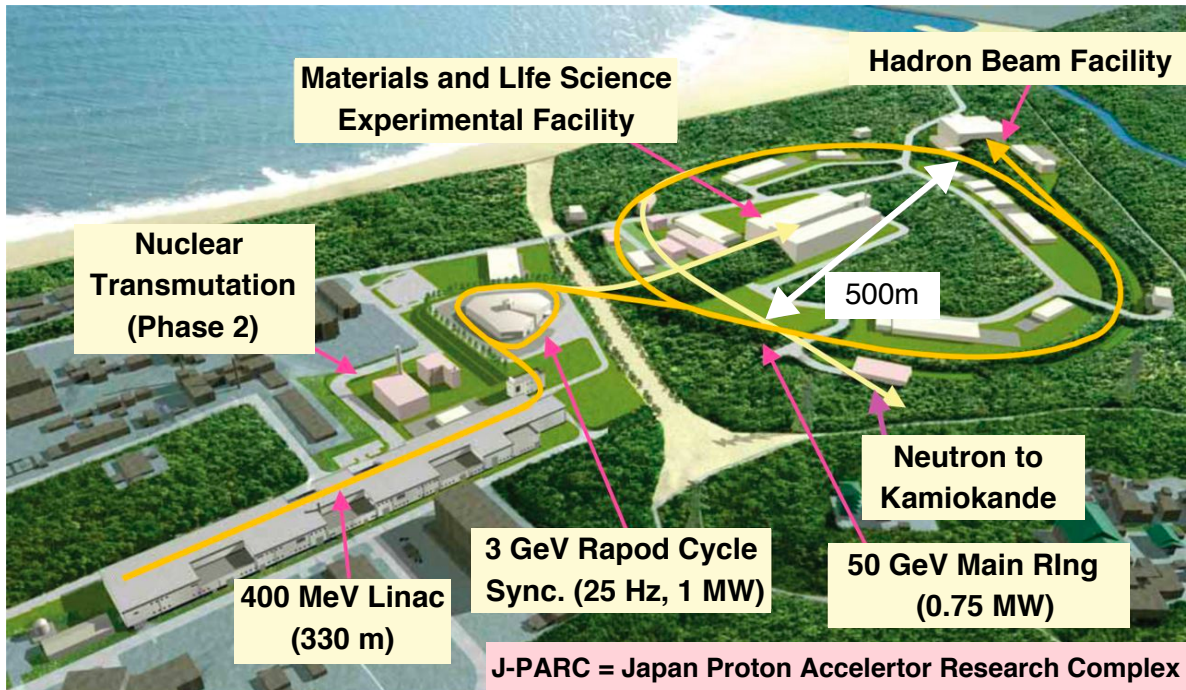


図 4.5 J-PARC の加速器 [84]. 400 MeV リニアックで加速された陽子は 25 Hz おきに 3 GeV シンクロトロンに輸送される. 3 GeV ラピッド・サイクル・シンクロトロンで加速されたパルス陽子ビームが MLF の水銀標的に入射され, 核破碎反応を経て中性子に変換される.

ムラインに運ばれ, 中性子ビームとして利用される. 中性子ビームは 3 GeV シンクロトロンに合わせて 40 ms の幅を持つパルス中性子かつ, おおよそ 1 ~ 100 meV (波長 0.1 ~ 10 Å) のエネルギー分布を持つ白色中性子である.

パルス中性子の波長は飛行時間 (Time Of Flight, TOF) 法により決定される. 図 4.6 に示すように, 中性子が減速材を通過した時刻を  $t_0$ , 減速材から試料位置までの距離を  $L_1$  とする. 中性子が  $L_1$  の距離を飛行した後に試料と散乱し, 試料位置から距離  $L_2$  に設置された検出器で  $t_1$  後に観測されたとする. このとき経過時刻  $t_1 - t_0 = \Delta t$  と波長  $\lambda$  の関係は以下のようなになる.

$$\Delta t = \frac{\lambda(L_1 + L_2) m_n}{h}, \quad (4.2.1)$$

$$\lambda = \frac{h\Delta t}{m_n(L_1 + L_2)}.$$

ここで  $m_n$  は中性子の質量,  $h$  は Planck 定数である. TOF 測定により, 0.1 ~ 10 Å の領域で中性子波長を決定できる.

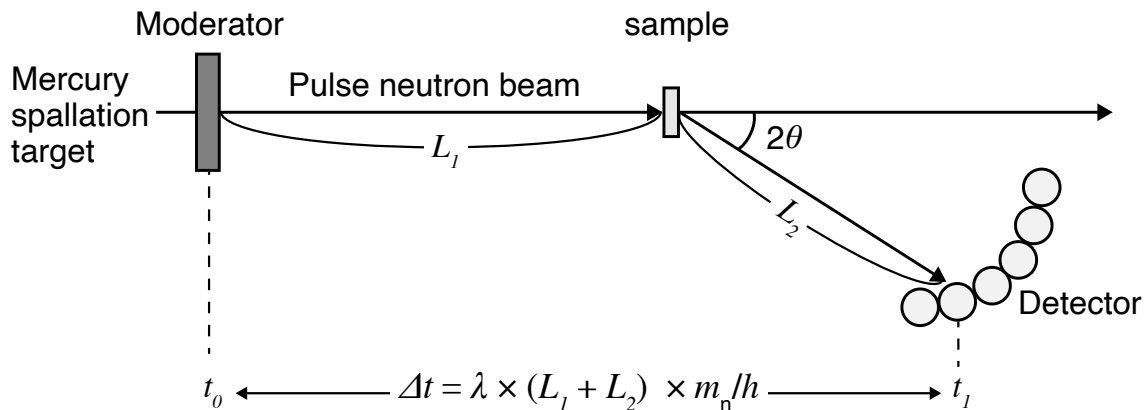


図 4.6 TOF 法の原理. 減速材から検出器までの距離  $L_1 + L_2$  をパルス中性子の飛行時間  $\delta t$  を測定する. de Brogli の関係から波長を決定することができる.

#### 4.2.2 J-PARC MLF 大観

中性子小角・広角散乱装置を備えた大観は偏極中性子を照射でき、DNP 装置を設置できるビームラインである [77, 86]. 結晶回折用装置ではないが、回折散乱が生じる広角散乱 ( $1 \sim 10 \text{ \AA}^{-1}$ ) も測定できる. 図 4.7 に大観の全体図を示す. (a) に示した光学系では T0 チョッパー, 3 台のディスクチョッパー, スリットで構成される. T0 チョッパーは, 25 Hz おきに核破砕反応で生じる高エネルギー中性子や  $\gamma$  線などを遮断する. ディスクチョッパーは, 中性子窓付きの回転体である. ディスクチョッパーの回転速度を調整することで不要な低エネルギー中性子を遮断し, 数  $\text{\AA}$  の波長を持つ中性子を選択する. また光学系にはビームプロファイルを整形する鉄製コリメータ, 磁気ミラー偏極子, 四極磁石と六極磁石を用いた中性子レンズが設置されている. これらを組み合わせ用いることで大観では, 通常非偏極中性子ビーム, 偏極中性子ビーム, 超集光中性子ビームを試料に照射することができる. 試料と散乱した中性子を下流の真空層内に設置された検出バンクで検出する.

図 4.7 (b) は試料と検出器バンクの配置の側面図である. 減速材から試料位置までは 14.35 m である. 大観の中性子検出系は小角, 中角, 高角, 背面の 4 つの検出器バンクで構成される. それぞれ試料位置から 5.6, 3.5, 1.2 および 0.6 m の距離に設置されている. 検出器には  $^3\text{He}$  ガス位置敏感型検出器 (Position Sensitive Detector, PSD) が採用されている. 入射中性子強度を測定する  $\text{N}_2$  ガスビームモニタ 1 と, 透過中性子強度を測定する同様のビームモニタ 2 が設置されている. 以下では偏極中性子を生成する磁気ミラー偏極子と, 中性子の位置検出器である  $^3\text{He}$  ガス比例計数管について記述する.

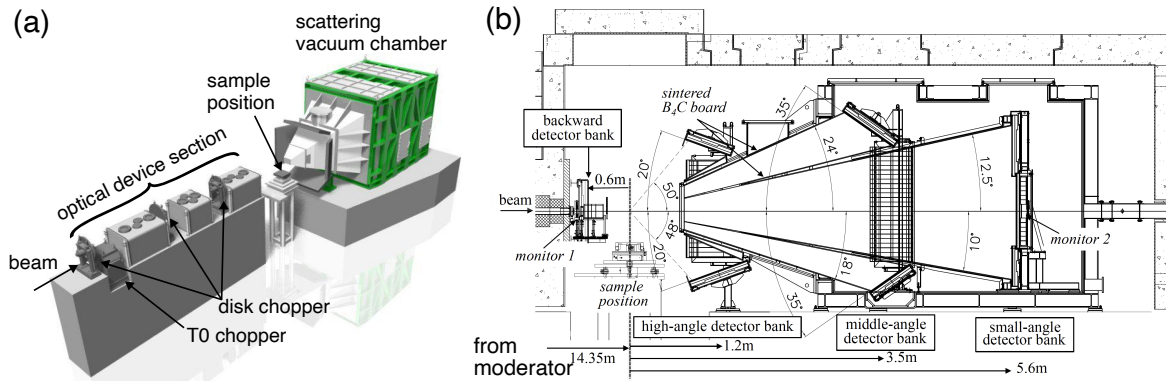


図 4.7 J-PARC MLF BL15 (大観) の全体図 [77]. (a) 中性子光学系が備えられており, T0 チョッパーとディスクチョッパーで利用する中性子の波長領域を決める. 光学系にはコリメータ, 磁気ミラー, 中性子レンズが設置され測定に応じて入射中性子の状態を決める. 本研究では磁気ミラーを用い, 偏極中性子を入射した. (b) は大観の検出器の配置の側面図である. 本研究では試料位置から 0.6 m 下流に設置されている背面バンクと 3.5, 5.6 m 上流に設置されている中角バンクと小角バンクで中性子を検出した.

### 磁気ミラー偏極子

磁気ミラー偏極子は中性子の光学的性質と, 中性子の散乱長のスピン依存性を用いることで偏極中性子を生成する装置である [87–89]. 中性子は光と同様に鏡面反射, 屈折など光学的性質を持つ. 中性子が原子核に入射される時, 散乱長に比例したポテンシャルを受け中性子のエネルギーが減少する. すなわち中性子の波長が変化するため, 散乱長が光学的性質での屈折率に相当する. また, 第 2 章 では省略したが, 中性子は磁気モーメントを持つため, 電子の磁気モーメントと磁気相互作用により磁気散乱を生ずる. 磁性材料との散乱の場合, 中性子の散乱長は Fermi の疑ポテンシャル (式 (2.2.17)) に磁性材料からの実効磁場が加わり, 磁場に対してスピン依存性を持つ. 散乱長が光学的には屈折率に相当するため, 磁化の向きに応じて全反射臨界角が変わることを意味する.

外部磁場中でのシリコン基板と鉄と単層膜からの磁気散乱を考える. 中性子のシリコンに対する全反射臨界は  $0.05^\circ/\text{\AA}$  である [90]. 鉄に対する全反射臨界角は中性子スピンの向きが鉄の磁化の向きと平行時は  $0.12^\circ/\text{\AA}$ , 反平行時は  $0.6^\circ/\text{\AA}$  である [90]. したがって, 波長  $1\text{\AA}$  の中性子を入射角を  $0.6 < \theta < 0.12^\circ$  で磁化した鉄に入射すると, 磁場と平行スピンを持つ中性子は Bragg 反射する一方, 反平行スピンを持つ中性子は透過する. すなわち鉄を透過した中性子は磁場と反平行スピンの揃っており, 偏極状態を得ることができる.



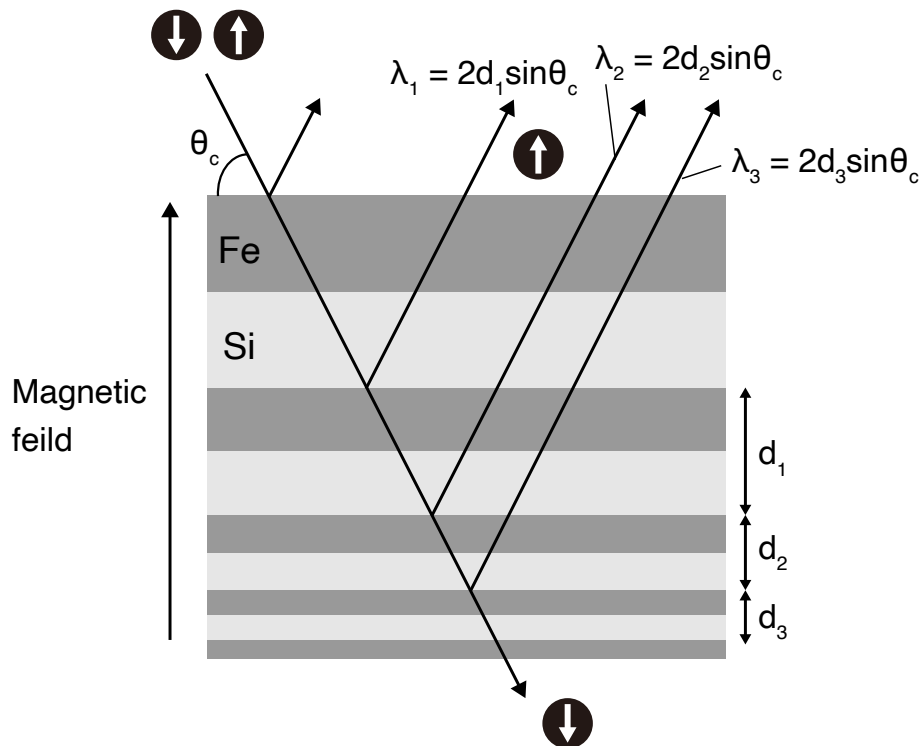


図 4.8 Fe-Si スーパーミラーの概念図. 磁場中で Fe が磁化する. スーパーミラーは中性子の全反射臨界角が磁性体の磁化の向きとスピン依存性を持つことを利用して中性子を偏極させる. 膜厚が異なる Fe-Si を積層することで広い波長の中性子の偏極を可能にする.

鉄・シリコン単層膜では、特定の波長しか Bragg 反射できないが、図 4.8 に示すように膜厚  $d$  が異なる鉄・シリコン層を積層することで、パルス中性子のように波長に幅を持つ中性子に対しても Bragg 反射条件を満たすことができる. 大観では鉄とシリコンの膜厚を変えながら積層したスーパーミラーが中性子偏極デバイスとして採用されている(図 4.8)[77, 84]. 図 4.9 に大観の入射中性子偏極度と波長  $\lambda$  の関係を示す. 低エネルギー ( $\lambda > 2.5 \text{ \AA}$ ) の中性子では偏極度が 90% を超える一方,  $\lambda < 2.5 \text{ \AA}$  の波長を持ちエネルギーが高くなると中性子偏極度が低下する. 本研究では  $1.6 \text{ \AA}$  から  $7.5 \text{ \AA}$  までの範囲の波長を持つ偏極中性子を用いた. 最短波長  $\lambda = 1.6 \text{ \AA}$  では中性子偏極度は 60% 程度である.

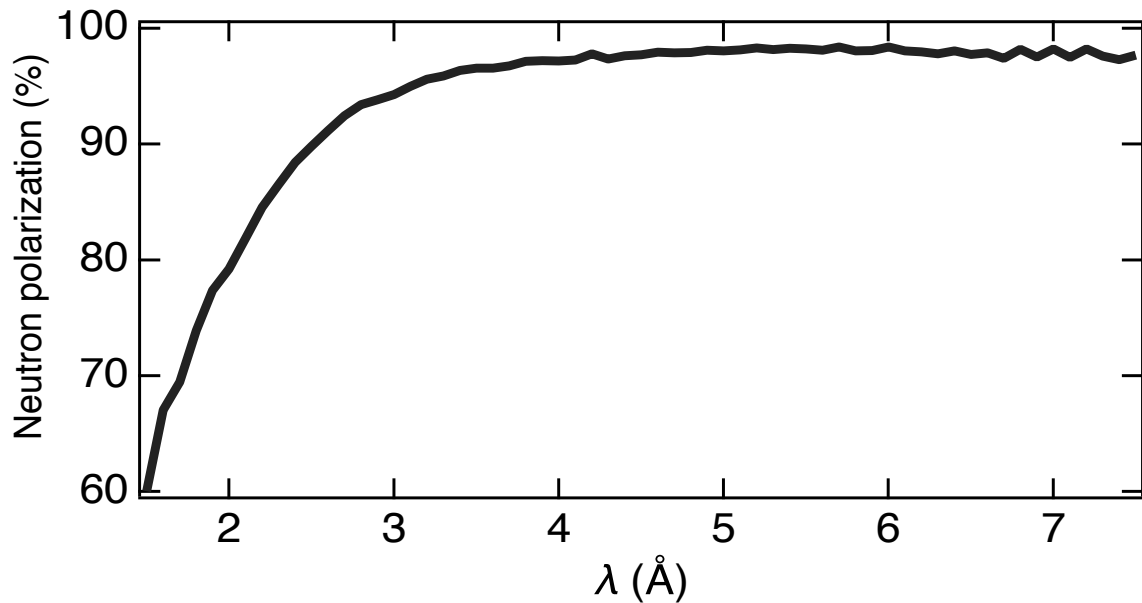


図 4.9 大観の入射中性子偏極度と波長の関係. 2.5 Å よりも長い波長を持つ中性子の偏極度は 90% を超える一方, それよりも短い波長を持つ中性子の偏極度は波長が短くなるに連れ減少する.

### 中性子スピントリッパー

前節で記述した Fe-Si スーパーミラーによって生成された偏極中性子のスピンの向きをスピントリッパーを用い 180° 反転できる. 本研究ではスピントリッパーの off, on を切り替え, 中性子スピンを反転させた偏極中性子を試料に入射した. 試料中の水素核偏極の向きは一定であるが, 中性子スピンの向きに応じて 2 種類の偏極中性子散乱を測定した. 大観には高速断熱通過型 (Adiabatic Fast Passage type, AFP) フリッパー [91, 92] \* が設置されている.

図 4.10 に AFP フリッパーの概念図を示す. AFP フリッパーは図 4.10 (a) に示すように, 静磁場  $B_0$  を生じさせる 2 つのソレノイドコイル (Guide field coils) と静磁場に垂直に角速度  $\omega_L$  の回転磁場  $B_1$  を生じさせる RF コイルから成る. 中性子が  $x$  軸方向に通過するとし, 静磁場  $B_0$  は図 4.10 (b) に示すように  $x$  が大きくなるにつれて減少する勾配磁場となっている. RF コイルによる回転磁場が  $x_0 \sim x_1$  に亘って発生している.  $x_0 \sim x_1$  の中点  $x_c$  での静磁場の値を  $B_c$  とする. 図 4.10 (c) には  $\Delta B = B_0(x) - B_c$  を

\* 磁場勾配型フリッパー (Gradient-RF flipper) とも呼ばれる.

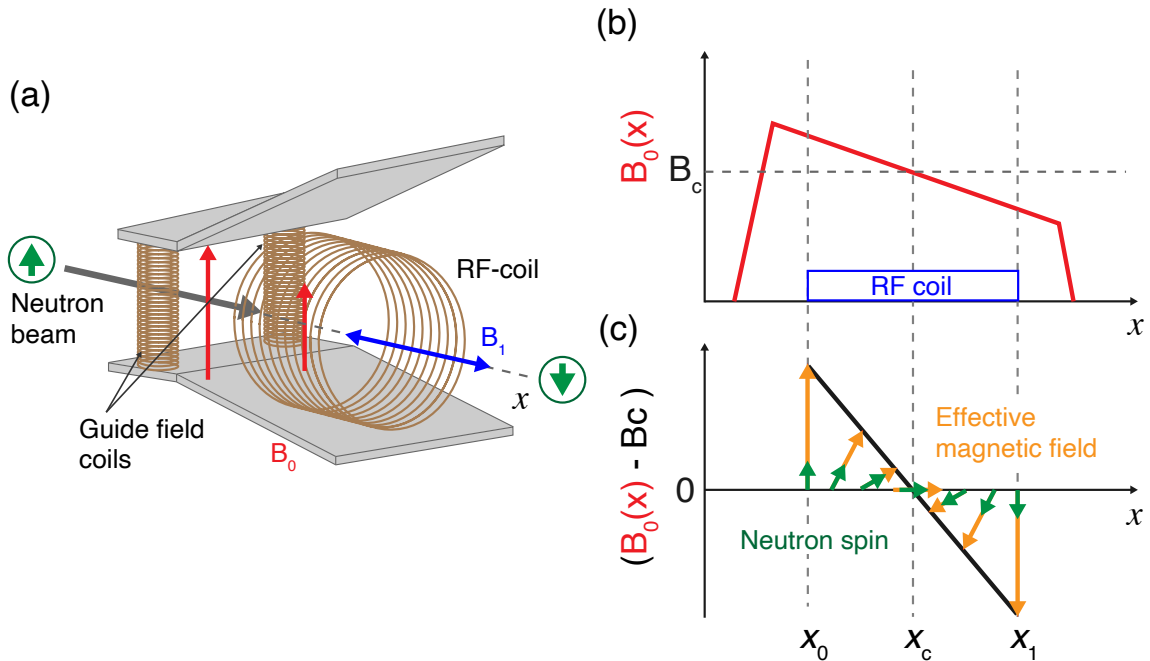


図 4.10 AFP フリッパーの概念図. (a) AFP フリッパーの構成. 静磁場を生成するコイルと、それに垂直な回転磁場を生成するコイルからなる. (b) 静磁場の磁場強度. 中性子の進行方向にわたって勾配磁場  $B_0(x)$  をかける. 交流磁場が  $x_0 < x < x_1$  の領域で生じる. 交流磁場を生成するコイルの中点  $x_c$  で、交流磁場の角速度と中性子の Larmor 歳差運動の角速度が一致する静磁場  $B_c$  がかかっている. (c)  $B_0(x)$  と  $B_c$  の差分 (黒), 回転座標系での有効磁場 (オレンジ), 中性子スピンの追従の様子 (緑). 断熱条件を満たしている場合、中性子スピンの追従し、AFP フリッパーは中性子スピンを反転させる.

示した.  $\Delta B$  は  $x_0 \leq x < x_c$  の領域で  $\Delta B(x) \geq 0$ ,  $x_c \leq x < x_1$  の領域で  $\Delta B(x) \leq 0$  である. ただし,  $|B(x_0) - B(x_1)| \gg B_1$  である. 静磁場を回転軸とした回転座標系で中性子が感じる磁場について記述する. 実験室系での静磁場を  $z$  軸とし, 磁場強度  $B_c$  での Larmor 周波数での回転座標系から見ると, 静磁場は角速度  $\omega_L$  で回転している. 中性子が感じる実効磁場は  $\mathbf{B}_{\text{eff}}(x, t) = \Delta B(x)\mathbf{e}_z + B_1\mathbf{e}'_1$  である (第 F 章). ここで  $\mathbf{e}'_1$  は時刻  $t$  での回転座標系での回転磁場の向きを表す単位ベクトルである.  $|\Delta B(x)| \gg B_1$  のとき中性子スピンの  $\mathbf{B}_{\text{eff}}(x, t)$  に追従する. 中点より上流側では  $\Delta B(x) > 0$  であるため, 中性子スピンの  $B_0$  方向から,  $B_1$  方向へと傾いていく. 中点より下流側では  $\Delta B(x) < 0$  であるため, 徐々に  $B_0$  の反対方向へと中性子スピンの傾く. このようにして AFP フリッパーは中性子スピンを反転させる装置である.

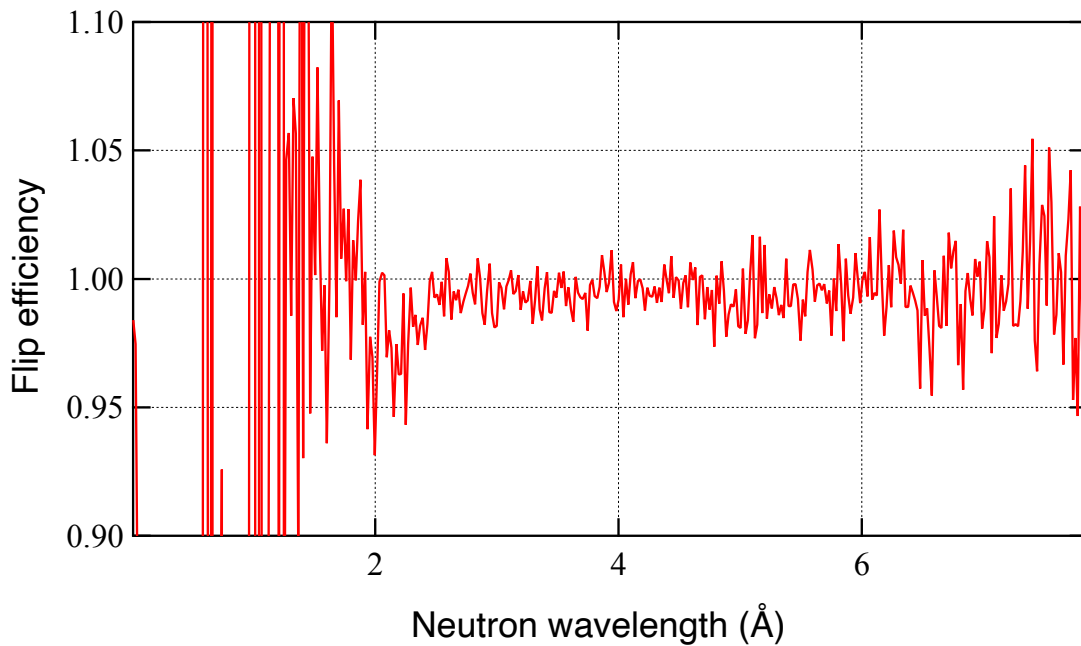


図 4.11 中性子スピントリッパーのスピントリップ効率と波長の関係. 測定の都合上, 2 Å より短い波長領域でのスピントリップ効率は測定できていない. 2 Å より長い波長領域ではスピントリップ効率は 1 とみなすことができる.

図 4.11 に大観のスピントリッパーのスピントリップ効率と中性子波長の関係を示す. 波長が 2 Å より長い領域ではスピントリップ効率が 1 であるとみなすことができる. 反転効率測定の都合上, 2 Å より短い波長領域でのスピントリップ効率は測定できていない. AFP フリッパーの反転できる速度の上限は, 回転座標系で考えた磁場の変化が Larmor 歳差運動よりも遅くスピントリッパーが断熱的に磁場追従できるかで決まる. 大観は入射される偏極中性子すべての波長領域 (1.0 Å ~ 7.5 Å) でスピントリップ効率が 1 となるように AFP フリッパーが設計されている. 本研究では図 4.11 の結果では測定できていない 1.6 Å から 2.0 Å の波長領域のスピントリップ効率を 1 として取り扱い, スピントリッパーの切り替えで中性子偏極度が変化しないとして議論を進める.

### $^3\text{He}$ ガス位置敏感型検出器 (PSD)

散乱角は PSD を用いて決定される. PSD の動作原理の概念図を図 4.12 に示す. 直径 8 mm の円筒形状の中に  $^3\text{He}$  ガスが約 6 MPa, もしくは 20 MPa 封入されており, その中心に電極として直径 11  $\mu\text{m}$  のニクロム抵抗線が張られている. 円筒は接地され, 抵抗線には 1.5 kV ( $^3\text{He}$  圧 6 MPa), もしくは 1.7 kV ( $^3\text{He}$  圧 20 MPa) 程度の電圧が印加さ

## 4.2 節 スピンコントラスト粉末中性子回折実験セットアップ

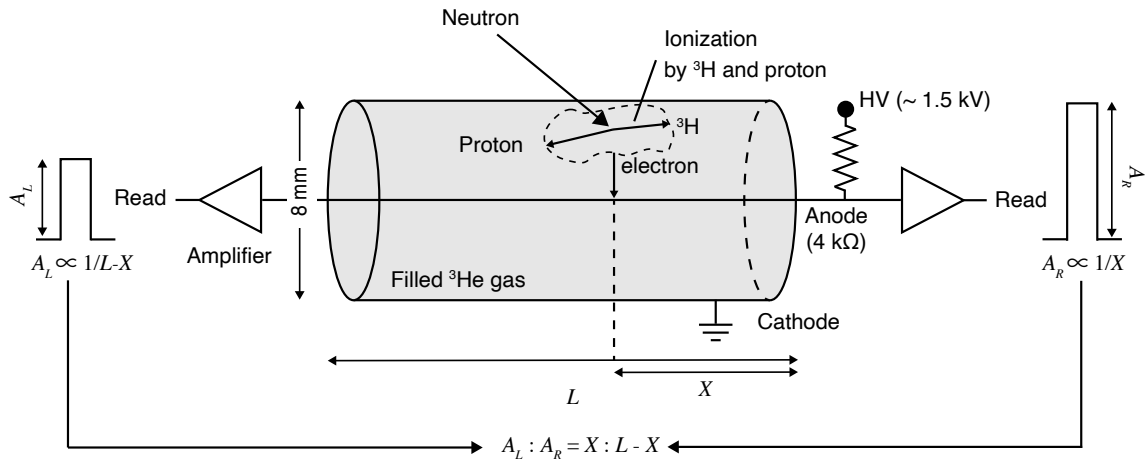


図 4.12  $^3\text{He}$  ガス位置敏感型検出器の概念図.  $^3\text{He}$  ガスで満たされた検出器に中性子が入射すると,  $n + ^3\text{He} \rightarrow ^3\text{H} + p + 0.764\text{MeV}$  反応を起こす. 生成物である  $^3\text{H}$  と陽子が  $^3\text{He}$  ガスをイオン化させ, 電子が生じる. 生じた電子は HV で印加されている陽極に寄せられ, 電気信号を生じる. 両端で増幅器を介して電気信号を読み取った信号強度の逆比が中性子の入射位置となる.

れる. PSD の全長は検出器バンクごとに異なるが, 中性子が 8 mm 径円筒に入射すると  $^3\text{He}$  に ( $n, p$ ) 反応,



によって吸収される. 中性子は電荷を持たないため, 中性子が検出器に入射しただけで  $^3\text{He}$  をイオン化させることはないが, 生成された  $^3\text{H}$  と  $p$  が  $^3\text{He}$  をイオン化し, 1 次電子が生成される. 1 次電子は  $^3\text{He}$  をイオン化させ 2 次電子が生じ, 生じた電子は陽極に引き寄せられる. 陽極近傍で電子なだれが生じ, 陽極の両端では生成したイオン化で生じた電子数に比例する電気信号強度が得られる. ここで陽極の抵抗線の長さを  $L$ , 電子が到達した箇所を  $X$  とする.  $X$  に到達した電子により生成された電気信号は,  $X$  から両端までの長さに応じた抵抗成分に反比例する. 左端と右端で読み出さる電気信号強度  $A_L, A_R$  の比が  $A_L : A_R = X : L - X$  となり, 中性子位置を決定することができる.

■**検出器バンク** PSD をある散乱角  $2\theta$  の範囲に格納した PSD 群を検出器バンクと呼ぶ. 大観は前方散乱を検出する小角・中角・高角バンクと, 後方散乱を検出する背面バンクを備えている (図 4.7 (b)). 前方散乱用検出器バンクは, ビーム進行方向に対して上下左右の検出器群に分かれており, それぞれのバンクの検出器群ごとに PSD の全長や  $^3\text{He}$  の充填圧が異なる. PSD の全長は, 小角左右側で 1000 mm, 上側で 800 mm, 下側で 500 mm,

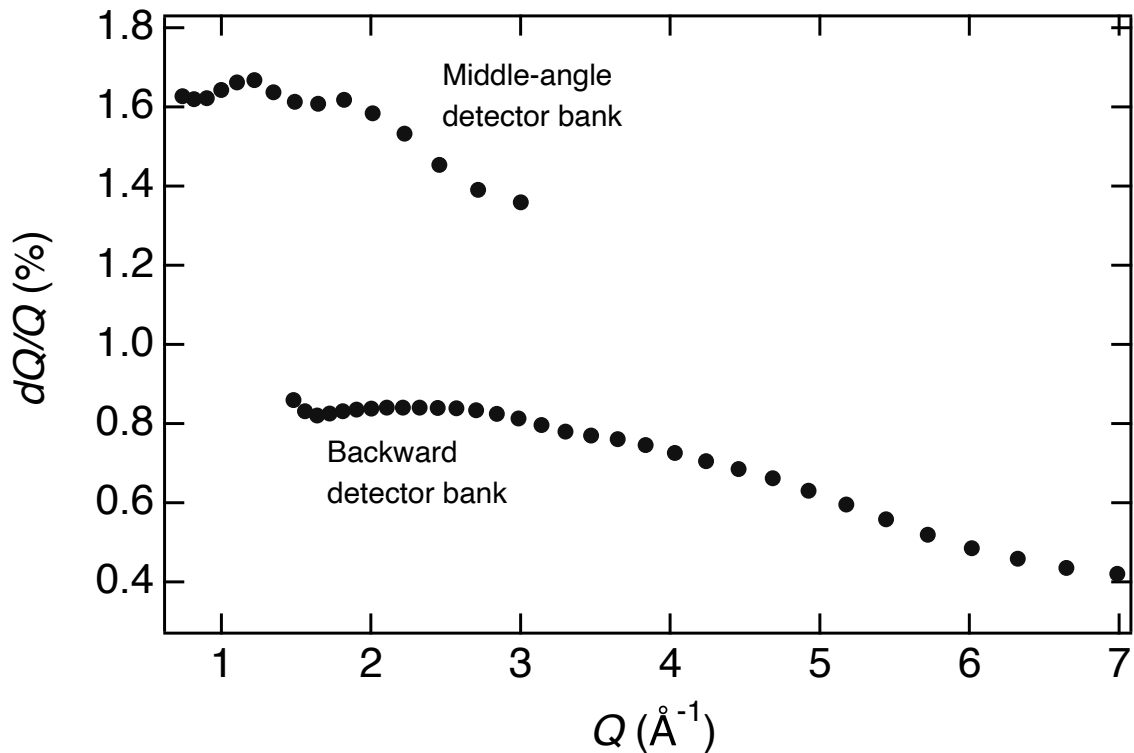


図 4.13 大観の  $Q$  分解能  $dQ/Q$  と  $Q$  の関係. 本研究での  $Q$  分解能はガウス関数の半値全幅に相当する. 中角バンク, 背面バンクごとにそれぞれプロット間を内挿して, 分解能関数  $D(Q)$  を得た.

中角左側と下側で 600 mm, 右側と上側で 800 mm, 広角左側で 800 mm, 上側で 600 mm である. なお, 広角右側と下側にはまだ PSD は格納されていない. 背面バンクには全長 800 mm の PSD が用いられている. また, 小角バンクだけは超小角散乱を検出できるよう上下左右に加え, 中心部検出器郡を備えており, ここには全長 300 mm の PSD が格納されている. 小角中心部と背面バンクには  $^3\text{He}$  充填圧 20 MPa の PSD, その他のバンクには  $^3\text{He}$  充填圧 6 MPa の PSD が用いられている. 本研究で利用したバンクは中角右側バンクと背面バンクである. 中角バンクの散乱角  $2\theta$  の検出可能領域は  $11.5^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ , 背面バンクで  $141^\circ \leq 2\theta \leq 165^\circ$  である. それぞれの PSD は設置された幾何学的配置から中性子の散乱角が決まり, TOF 法と合わせて波長を得ることができるため (第 4.2.1 節), 散乱ベクトル  $Q$  を決定することができる.

大観の  $Q$  分解能  $dQ/Q$  を図 4.13 に示す. バンクごとに  $Q$  分解能が異なり, 中角バンクでは  $dQ/Q \leq 0.02$  背面バンクで  $dQ/Q \leq 0.01$  である. 本研究では図 4.13 のデータに対して適当な曲線で内挿し, バンクごとに分解能関数  $D(Q)$  を得た. 検出可能領域が重

なっている  $1.5 < Q < 3.0 \text{ \AA}^{-1}$  の領域では、散乱強度データの計数が支配的な方を選択し、 $Q < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  の領域では中角バンク、 $Q > 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  では背面バンクの  $Q$  分解能を採用し、解析を行う。中角バンクと背面バンクの検出感度は、標準試料 (glassy carbon) を用いて較正した。

### 4.2.3 DNP 装置

図 4.14 (a) に DNP 装置の側面図を示す。DNP に用いる電磁石 (JMTC-3.5T/50/SP; JASTEC) はヘルムホルツコイルによる冷凍器一体型装置であり、開口角  $\pm 15^\circ$  を有する。本研究では中心位置に 3.3 T 程度の磁場強度を生成する。磁場均一度は直径 25 mm、高さ 8 mm の円筒形の範囲で  $5 \times 10^{-5} \text{ T/cm}$  が担保されている。試料空間には電磁石の冷却用  $^4\text{He}$  槽からニードルバルブの開閉によって液体  $^4\text{He}$  が供給される。試料空間を 2 台のブースターポンプ (SMB-C06 and SMB-C25; Shinko Seiki) とスクロールポンプ (NeoDry60E; Kashiyama) で減圧することで、試料空間の温度は 1.2 K に到達する。試料はインサートロッドの先端に試料セルを取り付けることで試料空間に設置される。インサートロッドは直径 7 mm の円筒形マイクロ波導波管 (W-band) を中心に設計されている。ガン発振器 (VCO-10-9415-10RI, VCSS) と増幅器 (AMP-10-01300, Millitech) で生成された周波数 94 GHz、パワー 70 mW のマイクロ波が導波管を介して試料に照射される。インサートロッドは DNP 用マイクロ波導波管の他に試料空間の  $^4\text{He}$  液面計、Cernox 測温抵抗体、水素核偏極度モニタ用 NMR 同軸ケーブルを備えている。偏極度は NMR 信号強度に比例するため、中性子散乱実験測定中の標的偏極度変化を NMR 信号測定によりモニタした。偏極度の値は非干渉性散乱測定結果を用いて別途評価する。

図 4.14 (b) に試料セルの模式図を示す。試料セルは中性子透過率の高いアルミニウム製台形型セル (下辺 30 mm, 上辺 19 mm, 高さ 35 mm, 厚さ 11 mm) である。直径 16 mm の中性子窓を持つ。アルミニウムセルの上部には直径 7 mm の穴が空いており、マイクロ波導波管と接続される。NMR 測定のためにアルミニウムセルの中には NMR 測定用コイルを設置する必要がある。本研究ではテフロン製スパーサーにテフロン導線を 2 回巻き、NMR 測定用コイルとした。テフロンはマイクロ波を吸収しない物質であり、また水素を含まないため水素による非干渉性散乱を抑えることができる。コイルを同軸ケーブルに接続し、NMR 回路で信号強度を読み出す。図 4.14 (c) は試料セルに格納した LGA-dPS 試料の写真である。中性子窓、NMR 測定コイルと被るように LGA-dPS 試料 (高さ 10 mm, 幅 15 mm, 厚さ 5 mm 程度) を設置した。インサート挿入時には試料セルを厚さ 1 mm のアルミニウム製の蓋で覆う。

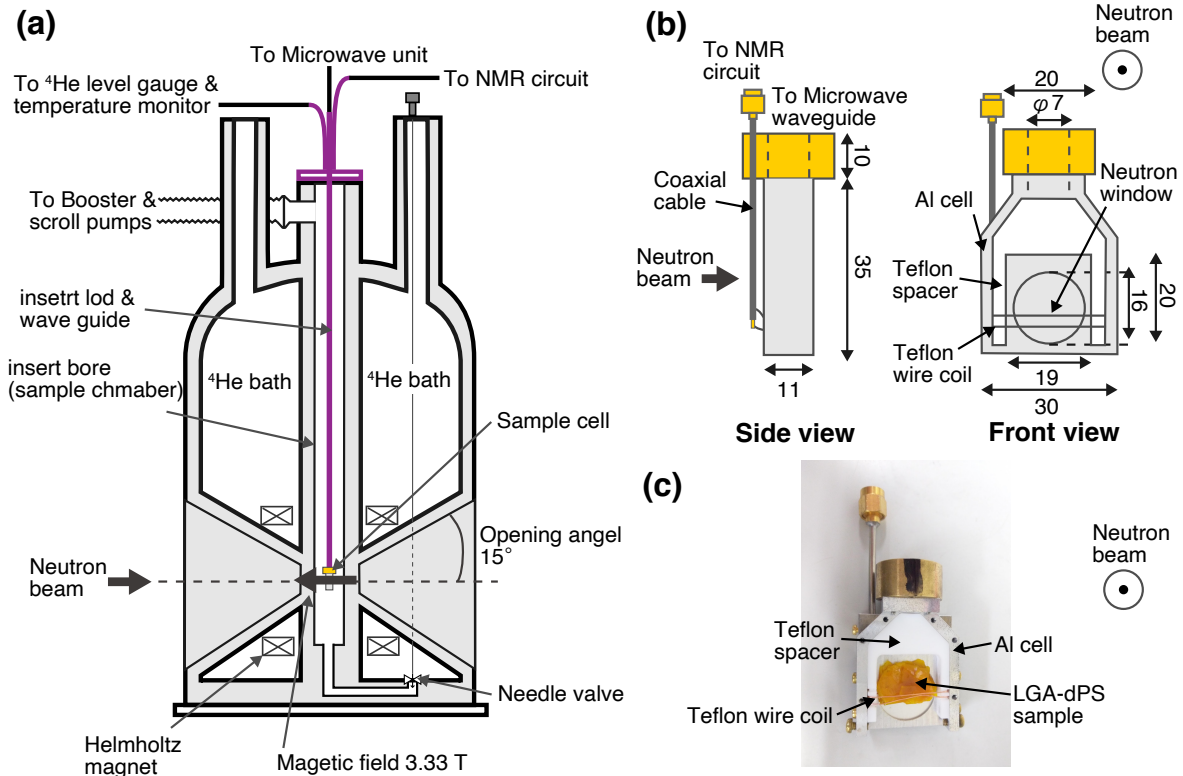


図 4.14 (a) DNP 装置の側面図. 電磁石は冷凍機一体型装置であり, 開口角は  $\pm 15^\circ$ , 磁場中心位置で 3.3 T の磁場が生成する. インサートロッドの先端に試料を格納した中性子散乱測定用セルを取り付け, 試料空間に試料が設置される. マイクロ波導波管, 偏極度測定用 NMR 系のケーブル, 試料空間の  $^4\text{He}$  液面計や測温抵抗体からのケーブルなどもインサートロッドを介している. 試料空間内をブースターポンプとスクロールポンプにより減圧することで, 温度は 1.2 K に到達する. (b) 中性子散乱測定用アルミニウムセルの側面図と正面図. 中性子の透過率が高いアルミニウムを採用して設計されている. 偏極度測定用 NMR ピックアップコイルを設置するために, テフロンスペーサーを用いた. (c) 中性子散乱測定用アルミニウムセルに格納した LGA-dPS 試料. LGA-dPS を  $10 \times 15 \times 5$  mm (高さ  $\times$  幅  $\times$  厚さ) に形成した.

#### 4.2.4 SCV-NPD 測定

本研究では結晶構造の回折ピークが観測される  $Q > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  を主として測定するために, 図 4.15 に示すように DNP 装置を大観に設置した. 前方散乱を中角バンクで, 後方散乱を背面バンクで検出できるように DNP 装置をビーム軸に対して  $19^\circ$  回転させて大観の試料位置に設置した. 波長  $1.6 < \lambda < 7.5 \text{ \AA}$  の中性子を用いると, 中角バンクで



## 4.2 節 スピンコントラスト粉末中性子回折実験セットアップ

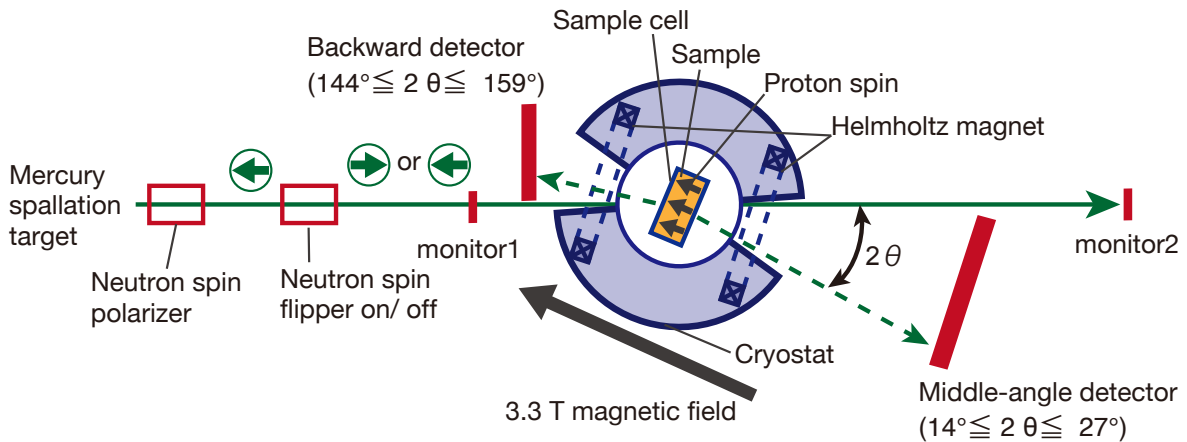


図 4.15 中性子回折法のセットアップの概念図 (上面). 水銀標的で生じた核破碎反応による中性子を spin polarize (磁気ミラー) で偏極中性子を生成する. spin flipper (AFP フリッパー) により中性子スピンの向きをビーム進行方向に沿って平行か反並行に変え, 偏極中性子を照射できる. 大観の試料位置に DNP 装置をビーム軸に対して  $19^\circ$  回転させ設置し, LGA-dPS 標的の水素核を偏極させる (3.33 T, 1.2 K). 試料で散乱した中性子を位置検出器 Middle-angle detector と Backward detector で検出する.

$0.2 < Q < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ , 背面バンクで  $1.6 < Q < 7.5 \text{ \AA}^{-1}$  の領域を測定することができる. 水素核はビーム軸から  $19^\circ$  傾いた磁場に平行に偏極する. 入射される偏極中性子のスピンの向きはビーム軸に平行であるが, 磁場に従って中性子スピンの向きが回転し, 試料位置では磁場の方向に対する偏極状態となっている.

以下では SCV-NPD の測定条件について記す. 表 4.1 に測定条件をまとめた. 本研究では試料, DNP の有無, 中性子スピンのフリッパーを組み合わせ, 4 つの測定条件で測定を行った. どの測定条件においても偏極中性子を照射した. 入射中性子強度はモニタ 1 によって測定され (第 4.2.2 節), 入射中性子強度の規格化に利用されている. LGA 中の水素核が無偏極時の中性子散乱は印加磁場 0 T, 試料空間内温度 1.2 K, 中性子スピンのフリッパーを off の条件で中性子散乱イベントを 450000 キッカー分<sup>†</sup>測定した. このときの回折強度を  $I_{\text{meas}}^0$  とする. その後水素核偏極状態での中性子散乱を取得するため, 3.33 T の磁場を印加し, 試料空間内温度 1.2 K の状況で 93.93 GHz のマイクロ波を照射し, 磁場に対し平行の向きに水素核を DNP により偏極させた. NMR 測定によって得られた水素核

<sup>†</sup> イベント数に相当する. 3 GeV シンクロトロンで周回する陽子は, 規定のエネルギーに到達するとキッカー電磁石により, 周回軌道から「蹴り出され」MLF の水銀標的へと照射される. 本論文では中性子イベントが 90000 キッカー分で積算 1 時間の照射に対応する.

表 4.1 SCV-NPD の測定条件.

Intensity ID	Sample	DNP	Spin flipper	kicker
$I_{\text{meas}}^0$	LGA-dPS + cell	No	off	450000
$I_{\text{meas}}^+$	LGA-dPS + cell	Yes	off	450000
$I_{\text{meas}}^-$	LGA-dPS + cell	Yes	on	450000
$I_{\text{cell}}$	cell	—	off	22500

偏極度の時間発展を図 4.16 に示す. 経過時間 8 時間程度で水素核偏極度の成長が止まったと判断し, 偏極中性子散乱測定を開始した. 中性子のスピンの向きをスピントリッパーにより切り替え, LGA 中の水素核スピンの向きに対して中性子スピンの向きが平行の場合と反平行の場合の中性子散乱データを取得した. はじめにスピントリッパーを off の状態でデータを取得した. この場合, 入射される中性子は偏極 LGA 中の水素核と平行に偏極している. スピントリッパーを on にし, 中性子スピンを反転させた場合, 偏極 LGA 中の水素核と反平行の向きに偏極した中性子が入射される. 中性子スピンの向きが水素核スピンの向きと平行時を +, 反平行時を - とし, 測定した回折強度をそれぞれ  $I_{\text{meas}}^+$ ,  $I_{\text{meas}}^-$  とする. どちらの場合もキッカー数は 450000 である. 上記の測定にはセルからの散乱も含まれるため, 試料を取り外した散乱強度を測定し, セルによる散乱強度を減算できるようにした. LGA-dPS 試料だけを取り除き 22500 キッカー分測定し, バックグラウンド信号として  $I_{\text{cell}}$  を得た. 散乱強度はそれぞれのキッカー数で補正されるため, バックグラウンドの減算などの演算処理をそのまま行える.

### 4.3 中性子散乱強度補正とバックグラウンド信号除去

表 4.1 で示した条件で得られた散乱強度は波長ごとに中性子計数が規格化, 中性子検出器の波長による検出効率依存性について補正されている<sup>‡</sup>. 中性子散乱強度 ( $I^{0,\pm}$ ) にはセルや空気からの散乱などバックグラウンド信号が含まれている. バックグラウンド信号を取り除くため, それぞれの散乱強度から以下のように  $I_{\text{cell}}$  を減算した結果を LGA-dPS からの観測散乱強度  $I_{\text{obs}}^{0,\pm}$  とする.

$$I_{\text{obs}}^{0,\pm} = I_{\text{meas}}^{0,\pm} - I_{\text{cell}} . \quad (4.3.1)$$

<sup>‡</sup> MLF で開発が進められている解析ソフトウェア Utusemi で行われた [93, 94]

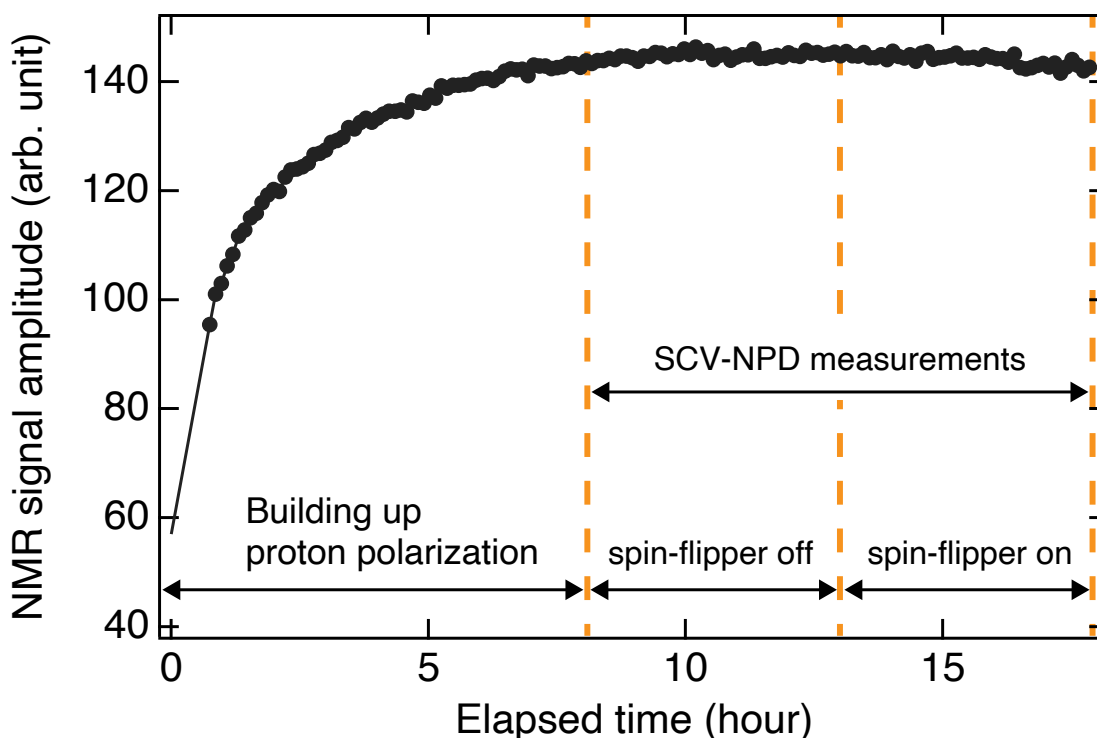


図 4.16 LGA-dPS の  $^1\text{H}$  の DNP による NMR 信号強度の時間発展. 水素核偏極度が経過時間 8 時間程度まで成長した. 成長が止まったと判断した後, 中性子散乱を測定した. 中性子散乱測定中も水素核偏極度は一定であった.

図 4.17 (a) に散乱強度の中性子波長  $\lambda$ , 散乱ベクトルの大きさ  $Q$  に対する相対強度分布を, 中角および背面バンクに対してそれぞれ示す. 図 4.17 (a) に示すように, 例えば  $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$  に対する散乱強度は  $1.6 < \lambda < 3.0 \text{ \AA}$  の波長での散乱データが含まれる. 中性子偏極度は波長依存性を持つため (図 4.9), 中角バンクのように広い波長領域のデータからある  $Q$  に対する散乱強度を決定する際, 中性子偏極度の補正を必要とする. 散乱ベクトルの大きさ  $Q_i$  での散乱強度  $I_i$  で表し, 波長  $\lambda_j$  ごとの強度データ  $I_{ij}$  とする. 中性子散乱断面積は中性子偏極度の 1 次関数であるため (式 (2.3.14) - (2.3.20)), 波長  $1.6 \sim 7.5 \text{ \AA}$  のイベントを  $0.2 \text{ \AA}$  幅のビンに分け, 各ビンの波長を  $\lambda_j$  として, 補正後の散乱強度  $I_{ij}$  を以下のように定義する.

$$I_{ij}^{\pm} = \frac{I_{\text{obs } ij}^{\pm} + I_{\text{obs } ij}^{\mp}}{2} + \frac{I_{\text{obs } ij}^{\pm} - I_{\text{obs } ij}^{\mp}}{2p(\lambda_j)}. \quad (4.3.2)$$

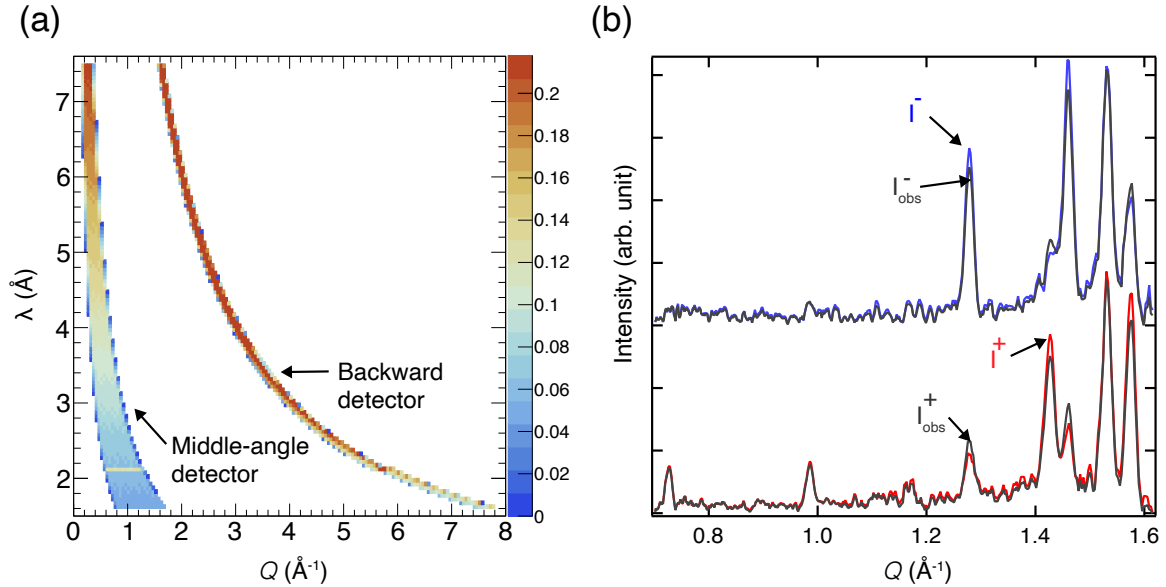


図 4.17 (a) 中角および背面バンクの中性子波長と散乱ベクトルの大きさに対する相対強度分布. (b) 散乱強度の中性子偏極度 100% への補正. 補正前の散乱強度を灰, 補正後の散乱強度を青と赤で示した. 中性子波長と  $Q$  のビン幅はどちらも  $0.05 \text{ \AA}$ ,  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  である.  $Q = 0.76, 0.98 \text{ \AA}^{-1}$  の 2 つのピークでは補正前後で強度に変化はないが,  $Q > 1.27 \text{ \AA}^{-1}$  のピークでは補正前後で強度が変化した.

ここで  $p(\lambda_j)$  は波長  $\lambda_j$  の中性子偏極度である (図 4.9). 中性子強度の波長依存性は既に補正されているため, 波長に対する平均を取る.

$$I_j^k = \langle I_{i,j}^k \rangle \quad (k = +, -). \quad (4.3.3)$$

図 4.17 (b) に中角バンクで測定した観測散乱強度  $I_{\text{obs}}$  と中性子偏極度を補正した散乱強度  $I^\pm$  を示す.  $Q = 1.27, 1.42, 1.45 \text{ \AA}^{-1}$  などのピーク強度が補正前後で変化しているのに対し,  $Q = 0.76, 0.99 \text{ \AA}^{-1}$  のピーク強度は変化していないことがわかる. 中角バンクで検出された  $Q > 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  の領域の散乱強度は, 波長が  $2.3 \text{ \AA}$  よりも短い中性子によるものである (図 4.17 (a)). この領域では中性子偏極度は 60% まで低下する (図 4.9). 一方  $Q < 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲は波長が  $2.3 \text{ \AA}$  よりも長い中性子との散乱であり, 中性子偏極度は 90% から 98% である. このため, 波長  $2.3 \text{ \AA}$  よりも短い中性子による生じた  $Q > 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  の領域の散乱強度は補正の効果が顕著に現れたと考えられる<sup>§</sup>.

<sup>§</sup> 背面バンクでも  $Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$  の領域で測定された散乱強度は中性子波長が  $2 \text{ \AA}$  よりも短いため, 補正の

## 4.4 結晶構造因子と回折強度

式 (2.2.12) より中性子散乱での構造因子は

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_j b_j \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (4.4.1)$$

で与えられる。結晶試料の構造因子は単位胞中の原子の和で与えられ、

$$F_{\text{unitcell}}(\mathbf{Q}) = \sum_j g_j b_j \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (4.4.2)$$

結晶構造因子と呼ばれる。ここで  $g_j$  は単位胞中  $j$  番目の原子の占有率であり、 $j$  番目の原子が結晶中で同原子サイトを占有する割合である。また結晶構造因子は回折強度だけを考慮するもので、 $b_j$  は干渉性散乱長である。結晶構造因子には原子の熱振動に伴う回折強度の減少を表す Debye-Waller 因子を必要とするが、本研究では DNP により試料温度が 1.2 K の極低温に到達し、原子の熱振動は無視できるため、この因子を必要としない。以降では結晶構造因子を単に、 $F(\mathbf{Q})$  と記す。

本研究では結晶構造描写ソフト VESTA で cif (crystallographic information file) を読み込むことで、 $\beta$  相の LGA の結晶構造因子を得た。SCV-NPD 法では中性子の水素核に対する散乱長  $b_{\text{H}}$  が水素核偏極度  $P_{\text{H}}$  の関数になるため、結晶構造因子も水素核偏極度の関数として考慮しなければならない。水素核偏極度を考慮した結晶構造因子  $F(\mathbf{Q}, P_{\text{H}})$  は水素核の散乱長を水素核偏極度に応じた値とすることで得ることができる。しかしながら VESTA では散乱長を変更することができない。そこで本研究では、水素核偏極時の結晶構造因子を計算する場合、占有率を無偏極時の散乱長と偏極時の散乱長との比、

$$g_{\text{H}} = \frac{b_{\text{H}}(P_{\text{H}})}{b_{\text{H}}(0)} \quad (4.4.3)$$

として結晶構造因子を求めた。なお、水素核以外の LGA 中に含まれる原子核の偏極度による散乱長の変化は水素核と比較して十分に小さいため、無視した。

極低温による格子の熱収縮を考慮するため、無偏極時の測定結果  $I^0$  の回折ピークの  $Q$  の値を VESTA で与えられる計算結果と比較した。VESTA による計算結果の  $Q$  を 0.3%

---

効果が現れると予想される。しかしながら、第 5.2 節 で議論するように  $Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$  の領域では LGA の回折ピークはバックグラウンド信号に埋もれてしまったため、補正による効果を確認することができなかった。

減らすことで測定結果の回折ピークが生じる  $Q$  の値を再現した。以降では VESTA で与えられる回折ピークの  $Q$  は 0.3% 減らしたものとして扱う。

結晶構造因子  $F(\mathbf{Q}, P_H)$  から予想される回折強度  $I(\mathbf{Q}, P_H)$  は

$$I(\mathbf{Q}, P_H) = A \frac{m(\mathbf{Q})}{Q^2} |F(\mathbf{Q}, P_H)|^2 \quad (4.4.4)$$

で与えられる。ここで  $A$  は分子数や測定時の感度補正などの規格化因子、 $m(\mathbf{Q})$  は多重因子、 $Q^{-2}$  は Lorentz 因子である [95]。

■**多重因子** ミラー指数 ( $hkl$ ) が異なるにも関わらず面間隔  $d$  が同じ場合、面指数の違いを区別できず同じ  $Q$  に回折が生じることを考慮する因子である。多重因子はミラー指数と結晶系や対称性により決まる。LGA は斜方晶、空間群  $P2_1$  に分類される。VESTA では単位胞の結晶構造因子とは別に、結晶構造の並進対称性から決まる多重因子が得られる。

■**Lorentz 因子** 測定結果と構造因子から計算される回折強度を比較する際に必要となる因子である。VESTA で得られる結晶構造因子は指定した中性子波長に関するものであり、 $F(\mathbf{Q}, P_H)|_\lambda$  である。本研究では中性子波長に幅を持つパルス中性子での測定を行ったため、波長に関して和をとった結晶構造因子を考慮する必要がある。これを比較的簡単に得るために、 $\lambda \propto 1/Q$  より、 $\Delta\lambda = (1/Q^2)\Delta Q$  を利用し、Lorentz 因子とした。使用した中性子波長領域での回折条件をすべて満たすように、最短波長 1.6 Å での結晶構造因子を VESTA で取得し、 $1/Q^2$  を作用させ、形式的にパルス中性子に対する結晶構造因子  $F(\mathbf{Q}, P_H)$  を得た。

---

## 第 5 章

# 結果と考察

本章では測定結果について記述する。第 5.1 節で LGA-dPS からの散乱成分だけを抽出するために、試料セルや空気からの散乱に起因するバックグラウンド信号除去の結果について記す。第 5.2 節では LGA 結晶中の水素核偏極度の決定について記述する。本研究では非干渉性散乱の測定結果に基づき、水素核偏極度を決定した。第 5.3 節では得られた回折強度と、既知の結晶構造因子から予測される回折強度の計算値を比較し、原理実証の成否を議論する。第 5.4 節で水素核偏極度の異なる 3 つの回折強度測定結果を用い、水素構造因子や水素核以外の原子核の構造因子を抽出する方法を記述する。スピコントラスト変調中性子回折 (SCV-NPD) 法の課題や今後の展望について第 5.5 節で記述する。

### 5.1 バックグラウンド信号除去

図 5.1 に試料セルを含む LGA-dPS 試料の中性子散乱強度、および試料を除いて試料セルだけの場合の中性子散乱強度を示す。後者 (図中紫の曲線) には試料セルのアルミニウムの回折ピークと、空気からの散乱と考えられる  $Q$  に対して右肩あがりのベースラインが共に観測された。LGA-dPS 試料と試料セルの散乱強度 (図中緑の曲線) からバックグラウンドを減算し、LGA-dPS 成分だけからの散乱を抽出した (図中黒の曲線)。バックグラウンド減算をしても試料セルのアルミニウムからの回折ピークの残余が測定された。しかし、減算後はアルミニウムからの散乱強度を 1/5 程度になったため、バックグラウンドも同程度にまで抑えることができたと考えられる。アルミニウムの回折ピークが生じる  $Q = 2.8, 3.1, 4.5, 5.2, 6.3, 6.9 \text{ \AA}^{-1}$  を除いて、LGA の回折ピークを議論するには問題ないと判断した。

図 5.2 にバックグラウンド減算後の異なる水素核偏極度に対する中性子散乱強度  $I^{\pm,0}$  を

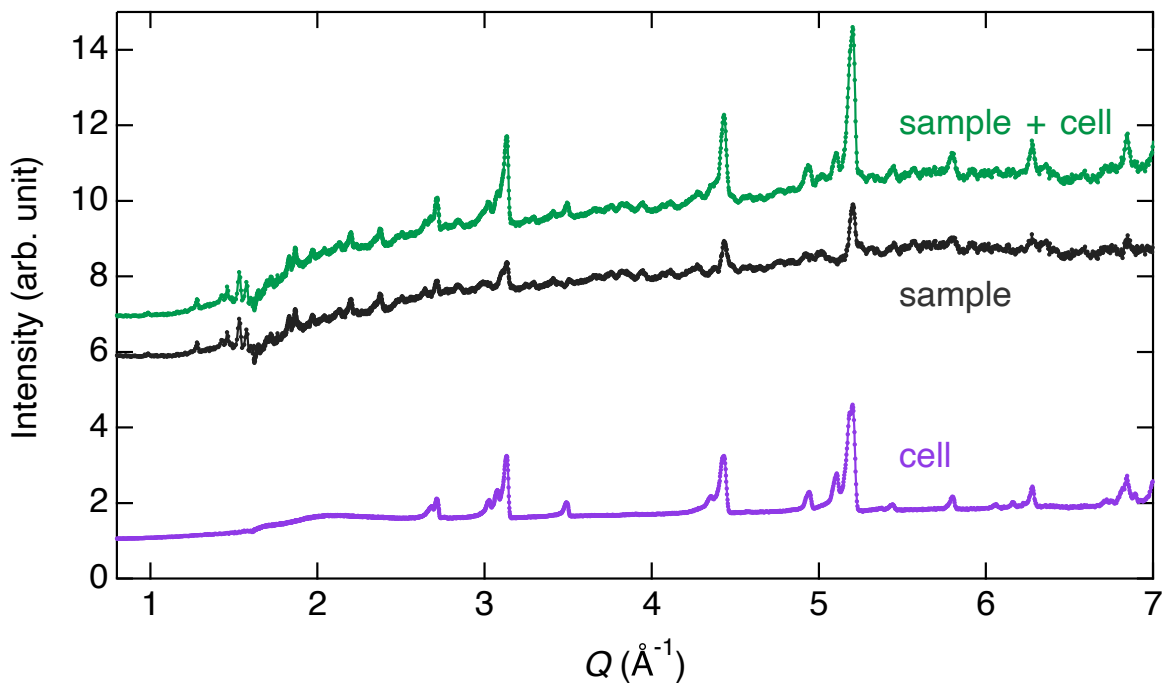


図 5.1 無偏極時の試料とセル (緑), 試料なしの測定結果 (バックグラウンド, 紫) と, バックグラウンド成分を減算し, 試料による散乱だけを抽出した散乱強度分布 (黒). 減算後にも 1/5 程度のバックグラウンド成分の残余がある.

示す. アルミニウムからの回折ピークが生じる  $Q$  領域を灰色で示した.  $Q$  の値とともに緩やかに増大する連続スペクトル (ベースライン) の上に, LGA-dPS からの回折ピークが確認された. ベースラインは中性子スピンに対する水素核偏極に応じて異なる強度を示した. ベースライン強度は LGA の非干渉性散乱に起因する. 非干渉性散乱強度は水素核偏極度に依存するため (式 (2.3.20)), ベースラインも水素核偏極度に応じて変化したと考えられる. そこで回折ピークの議論の前にベースラインに着目し, 非干渉性散乱強度変化と水素核偏極度の関係について議論する. なお dPS 中の重水素の非干渉性散乱長は小さく, 偏極度依存性も小さいため dPS の非干渉性散乱については無視し, LGA 中の水素核だけを対象とし非干渉性散乱強度について議論する.



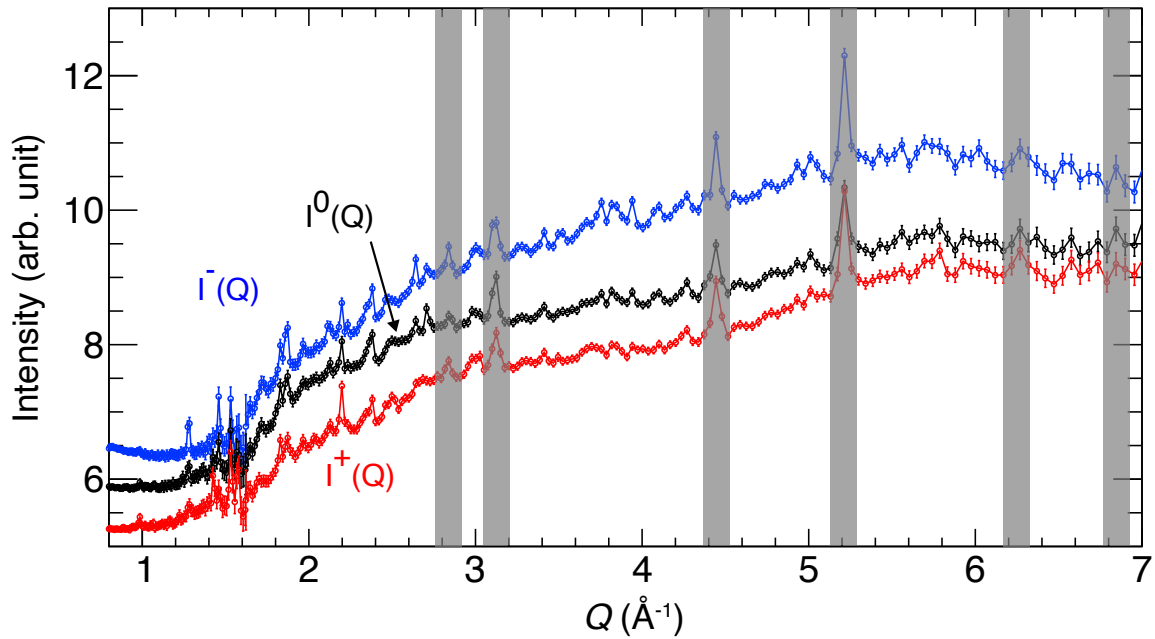


図 5.2 LGA-dPS の SCV-NPD の測定結果. LGA の回折ピークが LGA の非干渉性散乱や dPS の散乱から成るベースライン上に観測された. 非干渉性散乱強度が水素核偏極度  $P_H$  に依存するため, ベースライン強度も水素核偏極度によって変化した. 灰色で塗りつぶしている範囲は試料セルのアルミニウムからの回折ピークが生じる  $Q = 2.8, 3.1, 4.5, 5.2, 6.3, 6.9 \text{ \AA}^{-1}$  である.  $I^{\pm,0}$  はバックグラウンドを減算した結果であるが, その残余が観測された.

## 5.2 水素核偏極度の決定

非干渉性散乱断面積 (式 (2.3.20)) から非干渉性散乱強度と水素核偏極度  $P_H$  の関係は, 無偏極時の非干渉性散乱強度を  $I_0$  とすると以下のようなになる.

$$I_{\text{inc}}(P_H) = I_0 \left( 1 - \frac{2}{3}P_H - \frac{1}{3}P_H^2 \right). \quad (5.2.1)$$

ただし中性子偏極度 100% である.

非干渉性散乱強度は回折ピークが生じない  $Q$  の範囲の散乱強度に該当する. 図 5.2 に示したように  $Q$  が大きくなるにつれて LGA の回折ピークが多く生じ, 隣接するピークと重なる. また  $1.0 < Q < 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  の領域では dPS からの干渉性散乱が生じ (図 4.4), ベースラインから LGA の非干渉性散乱強度を議論することが難しくなる. したがって

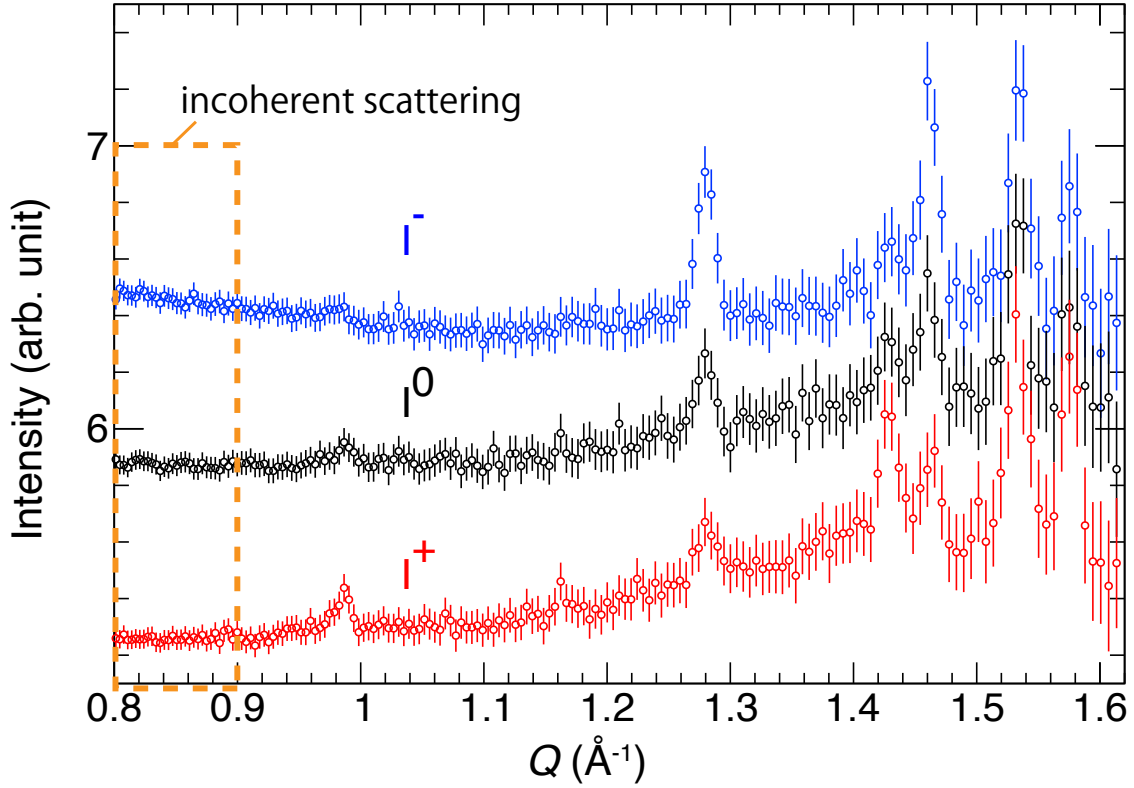


図 5.3 中角バンクで取得した中性子散乱強度. LGA 中の水素核偏極度を非干渉性散乱強度から決定するため, LGA の回折ピークや dPS の干渉性散乱などが含まれない  $0.8 < Q < 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  の領域の散乱データを非干渉性散乱強度として選択した.

$Q < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の領域の中性子散乱強度を非干渉性散乱強度として取り扱う.

図 5.3 に中角バンクで測定した中性子散乱強度測定結果を示す.  $0.8 < Q < 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  や,  $1.0 < Q < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$  など回折ピークが生じない範囲がある一方,  $Q > 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  の領域では回折ピークが重なり合っている. dPS からの散乱が生じず, LGA の回折ピークを含まない  $0.8 \leq Q \leq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲の散乱強度を LGA による非干渉性散乱のみとみなす.

それぞれの偏極状態での測定結果と式 (5.2.1) で与えられる散乱強度の残差二乗和  $\chi^2$  を最小とする水素核偏極度を求める. 各偏極状態について  $i$  番目の測定値を  $Q_i$  での非干渉性散乱強度を  $I_{\text{inc},i}^{\pm,0}$ , その誤差を  $\sigma_{\text{inc},i}^j$  とする. 残差二乗和は

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=+,0,-} \left( \frac{I_{\text{inc},i}^j - I_{\text{inc}}(P_{\text{H}})}{\sigma_{\text{inc},i}^j} \right)^2 \quad (5.2.2)$$

であり,  $N$  は  $0.8 \leq Q \leq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  の間の中性子散乱強度データ数 (= 30),  $j$  は SCV-NPD

## 5.2 節 水素核偏極度の決定

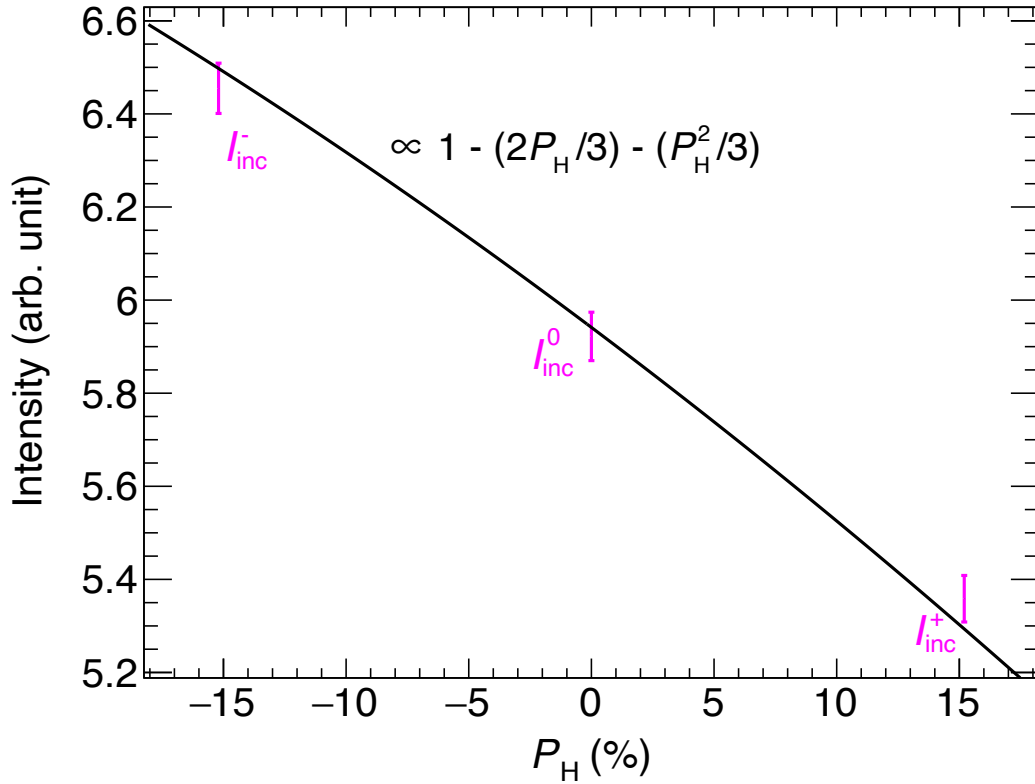


図 5.4 LGA 中の非干渉性散乱強度と水素核偏極度の関係.  $I^{\pm,0}$  はそれぞれの偏極状態時に取得した  $0.8 < Q < 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲での散乱強度の平均値であり,  $I^-$  を  $P_H = -15.2\%$ ,  $I^+$  を  $P_H = +15.2\%$  としてプロットした.  $I^{\pm,0}$  は非干渉性散乱強度の  $P_H$  に対する振る舞いを再現した.

測定時の偏極状態 ( $\pm, 0$ ) である. 本研究では中性子スピントリッパーで中性子スピンを反転させることで,  $P_H$  の正負を切り替えている. 中性子スピントリッパー効率は 1 である (第 4.2.2 節). また SCV-NPD 測定中の水素核偏極度は変化していない (図 4.16). したがって,  $I^{\pm}$  測定時の水素核偏極度の大きさ  $|P_H|$  は等しい. 残差二乗和を計算する際に対象となる全データ数は  $j = +, 0, -$  のそれぞれに対して散乱強度データ数  $N = 30$  が存在するため 90 である. 偏極度に加え, 非偏極時の散乱強度の規格化因子も最適化するため自由度 ndf は 88 である. このような条件で残差二乗和は  $|P_H| = 15.2\%$  のとき最小値  $\chi_{\min}^2 = 108.5$  をとった.  $\chi_{\min}^2$  値を評価するために, 以下で与えられる  $\chi^2$  値を自由度で割った reduced chi-square,  $\chi_r^2$  を考える.

$$\chi_r^2 = \frac{\chi^2}{\text{ndf}}. \quad (5.2.3)$$

残差二乗和の確率分布の平均値は自由度に等しいため, reduced chi-square 値は 1 になることが期待される.  $|P_H| = 15.2\%$  時に reduced chi-square 値は 1.2 であった. このときの  $p$  値 (Probability -value) は 0.07 である. 非干渉性散乱強度の  $P_H$  に対する振る舞いが, 式 (5.2.1) で予想される関係に従っていると言える. 図 5.4 に残差二乗和で最適化された規格化因子を使った非干渉性散乱強度の偏極度依存性を示し,  $|P_H| = 15.2\%$  としたときの  $I_{\text{inc}}^{\pm,0}$  を表示した. 確かに図に示すように  $|P_H| = 15.2\%$  で測定結果をよく再現した.  $P_H$  の誤差を  $\chi^2 = \chi_{\text{min}}^2 + 1$  となる  $|P_H|$  の値と 15.2% の差分とし, LGA 中の水素核偏極度として  $|P_H| = 15.2 \pm 0.4\%$  を得た.

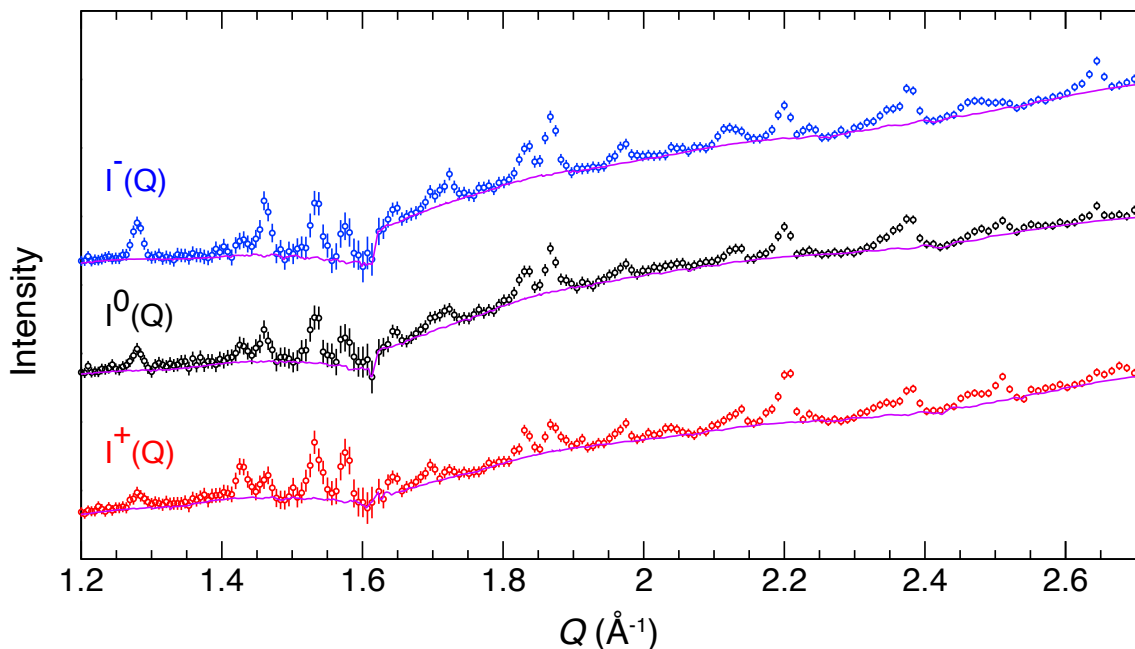


図 5.5 LGA-dPS の回折ピークとベースライン. LGA の回折ピークは紫線で示すベースラインと共に観測された. ベースラインは LGA の非干渉性散乱, dPS の干渉性散乱, 空気による散乱などに起因する. 視認性のため適当にオフセットをかけてプロットした.

## 5.3 LGA の回折ピーク強度と計算値との比較

### 5.3.1 LGA の回折ピークの偏極度依存性

本節では LGA の回折ピーク強度の水素核偏極度に対する変化について議論する。LGA の回折ピークを抽出するために、観測されたベースラインを減算する。図 5.5 に LGA-dPS の  $1.2 \leq Q \leq 2.7 \text{ \AA}^{-1}$  での偏極中性子回折測定の結果を示す。視認性のため適当にオフセットかけてプロットした。この  $Q$  範囲では試料セルのアルミニウムからの回折ピークが生じない。第 5.2 節 での議論の通り LGA の非干渉性散乱強度が水素核偏極度に応じて変化するため、ベースラインの強度も水素核偏極度により変化する。また中角バンクと背面バンクの境界では散乱強度データが不連続となる。したがってベースラインは検出器バンクと試料の偏極状態ごとにそれぞれ独立に求める。ベースラインは SNIP (Sensitive Non-linear Iterative Peak-clipping) 法 [96–98] (第 E 章) を用いて導出した\*(図中紫線)。

図 5.6 (a) は図 5.5 で得られた中性子散乱結果  $I^{\pm,0}$  からベースライン成分を減算した結果である。代表的な回折ピークに #1 ~ #9 の番号をつけた。#1, 3, 7 で示す  $Q = 1.27, 1.46, 1.87 \text{ \AA}^{-1}$  の回折ピーク強度は負偏極測定時で強くなる一方、#2 や #5 で示す  $Q = 1.42, 1.57 \text{ \AA}^{-1}$  の回折ピーク強度は正偏極測定時で強くなった。#4, #6, #9 の  $Q = 1.53, 1.83, 1.97 \text{ \AA}^{-1}$  の回折ピーク強度では水素核偏極度による変化を測定できなかった。#8 で示した  $Q = 1.91 \text{ \AA}^{-1}$  の回折ピークは無偏極では観測できなかったが、正偏極測定時には観測することができた。回折強度が水素核偏極により、増強されたことで初めて観測できるようになったと考えられる。続いて #10 ( $Q = 2.45 \text{ \AA}^{-1}$ ) と #11 ( $Q = 2.50 \text{ \AA}^{-1}$ ) で示す隣接するピークに着目する。図 5.6 (a) に示す無偏極時の結果ではこれらの信号が重なり合い、それぞれを識別することができないが、正偏極時には明瞭に識別することができている。負偏極時にも #10 で示す回折ピーク強度が強くなり、無偏極時と比較して、ピークの識別が容易となった。

以上のように水素核偏極度に対する変化が  $Q$  ごとに異なる結果を得た。以下では回折強度の偏極度依存性が  $Q$  ごとに異なる理由に関して記述する。結晶構造因子  $F(\mathbf{Q}, P_H)$  を  $P_H$  に依存する水素原子核の項  $F_H(\mathbf{Q}, P_H)$  と水素原子核以外 (本研究では, C, N, O) の項  $F_{\text{others}}(\mathbf{Q})$  に分け、

$$F(\mathbf{Q}, P_H) = F_H(\mathbf{Q}, P_H) + F_{\text{others}}(\mathbf{Q}) \quad (5.3.1)$$

\* ROOT (CERN) [99, 100] の TSpectrum BackGround アルゴリズムを用いた

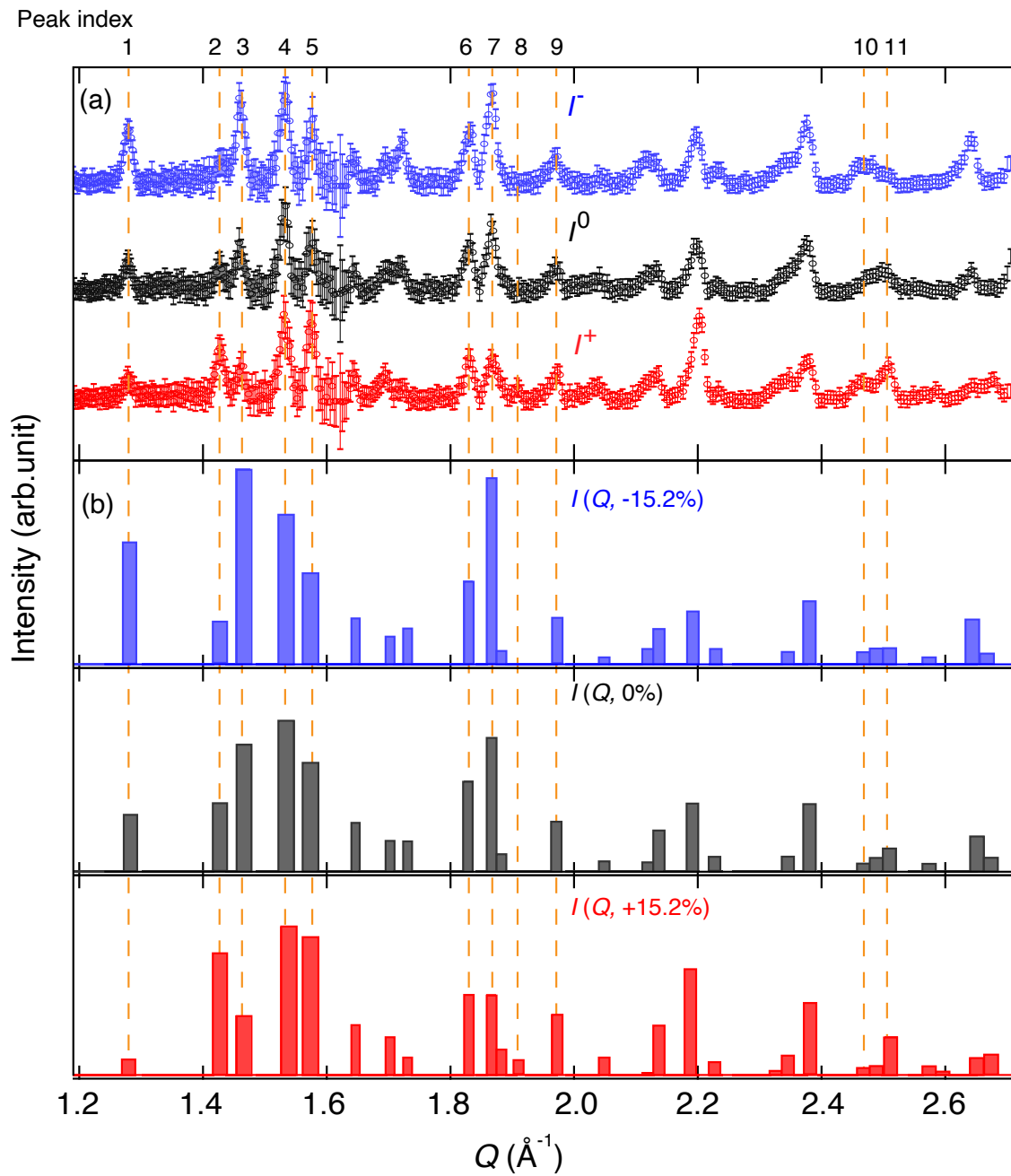


図 5.6 (a) ベースラインを減算した LGA-dPS の回折強度. 回折強度の水素核偏極度に対する振る舞いは  $Q$  ごとに異なる結果を得た. 垂直方向のオレンジの波線で示す代表的なピークに番号を示した. #1, 3, 7 とラベルしたピークは負偏極時 ( $I^-$ ) に, #2, 5, 8 で示すピークは正偏極時 ( $I^+$ ) にそれぞれ回折強度が増大した. #4, 6, 9 とラベルしたピークは無偏極時 ( $I^0$ ) と偏極時で回折強度の変化が観測できなかったピークである. #10, 11 で示したピークは重なり合って観測され, 無偏極時にはそれらの成分ごとに識別できなかったが, 正偏極時には識別できた. (b) は VESTA による既知の LGA の構造因子に基づく回折強度の計算値. 信号幅は大観の  $Q$  分解能 (第 4.2.2 節) とした.

### 5.3 節 LGA の回折ピーク強度と計算値との比較

とする．本論文では  $F_{\text{H}}(\mathbf{Q}, P_{\text{H}})$  を水素構造因子と呼ぶ．ここで水素構造因子は中性子の水素核に対する散乱長  $b_{\text{H}}(P_{\text{H}})$  を用いて，式 (2.3.21) と式 (2.2.12) より，

$$\begin{aligned} F_{\text{H}}(\mathbf{Q}, P_{\text{H}}) &= \sum_{j=1}^N (b_{\text{coh}} + \Delta b_{\text{H}} P_{\text{H}}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \\ &= F_{\text{H}}(\mathbf{Q}) + \sum_{j=1}^N \Delta b_{\text{H}} P_{\text{H}} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \end{aligned} \quad (5.3.2)$$

である．ここで  $F_{\text{H}}(\mathbf{Q})$  は，

$$F_{\text{H}}(\mathbf{Q}) = \sum_{j=1}^N b_{\text{coh}} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (5.3.3)$$

であり，非干渉性散乱を無視し，干渉性散乱だけを考慮した無偏極時の水素構造因子である．水素構造因子は無偏極時との比を取ることで，

$$F_{\text{H}}(\mathbf{Q}, P_{\text{H}}) = \left(1 + \frac{\Delta b_{\text{H}}}{b_{\text{H}0}} P_{\text{H}}\right) F_{\text{H}}(\mathbf{Q}) \quad (5.3.4)$$

のように無偏極時の水素構造因子で記述することができる．ここで  $\kappa = \Delta b_{\text{H}}/b_{\text{coh}}$  とし，式 (5.3.4) の右辺を以下のように記述することができる．

$$F_{\text{H}}(\mathbf{Q}, P_{\text{H}}) = (1 + \kappa P_{\text{H}}) F_{\text{H}}(\mathbf{Q}) . \quad (5.3.5)$$

したがって式 (5.3.1) で与えられる偏極時の結晶構造因子は

$$F(\mathbf{Q}, P_{\text{H}}) = (1 + \kappa P_{\text{H}}) F_{\text{H}}(\mathbf{Q}) + F_{\text{others}}(\mathbf{Q}) \quad (5.3.6)$$

となる．偏極時の回折強度は式 (4.4.4) に式 (5.3.6) を代入することで以下で与えられる．

$$\begin{aligned} I(Q, P_{\text{H}}) &= \frac{m(Q)}{Q^2} \left\{ |F_{\text{others}}(\mathbf{Q})|^2 + (1 + \kappa P_{\text{H}})^2 |F_{\text{H}}(\mathbf{Q})|^2 \right. \\ &\quad \left. + 2(1 + \kappa) \operatorname{Re}[F_{\text{H}}(\mathbf{Q}) F_{\text{others}}(\mathbf{Q})^*] \right\} . \end{aligned} \quad (5.3.7)$$

以上から回折強度は  $Q$  ごとに異なる曲率，頂点を持った  $P_{\text{H}}$  に関する二次関数として記述できる．図 5.7 はピーク番号 #1, 2, 3, 4, 6, 7 の回折強度の計算値  $I_i(P_{\text{H}})$  と  $P_{\text{H}}$  の関係を示したものである． $|F_{\text{H}}(\mathbf{Q})|^2$  が曲率， $\operatorname{Re}[F_{\text{H}}(\mathbf{Q}) F_{\text{others}}(\mathbf{Q})^*]$  が頂点の位置に反映される．水素核からの散乱のみを考えた場合 ( $|F_{\text{others}}| = 0$ )，回折強度の偏極度依存性は  $I \propto (1 + \kappa P_{\text{H}})^2$  となる．その相対的な偏極度に対する振る舞いは，散乱長や散乱断面積は

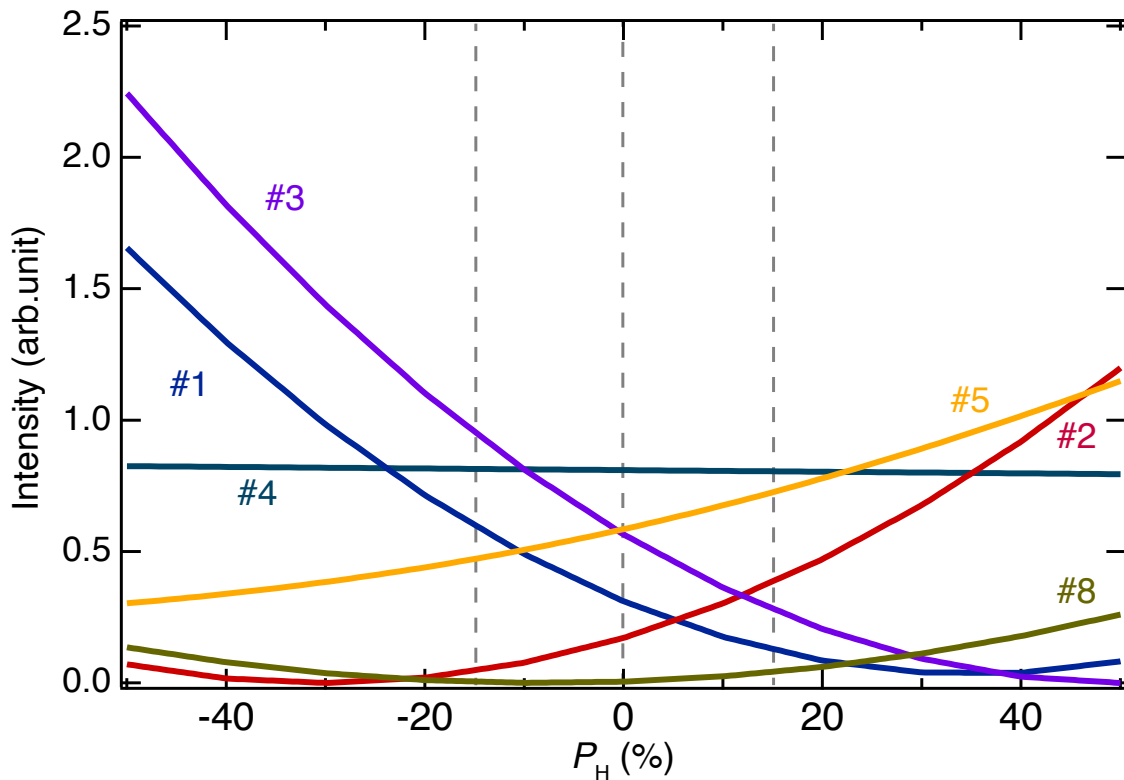


図 5.7 LGA の代表的な回折ピークの  $P_H$  による変化 (計算値). 回折強度は  $P_H$  に対して  $Q$  ごとに異なる曲率, 頂点を持つ二次関数で表される. 垂直方向の灰色破線は本測定時の  $P_H = \pm 15.2\%, 0.0\%$  を表している.

$Q$  によらず一定であるため (第 2.3 節), 回折強度もまた  $Q$  によらず一定になる. しかしながら, 他の原子核の存在により ( $|F_{\text{others}}| \neq 0$ ), それらの干渉項により回折強度が  $Q$  ごとに異なった偏極度依存性を持つことになる. 図 5.6 (a) で示した偏極度依存性が  $Q$  ごとに異なって現れた結果は, 水素構造因子と他の原子核の構造因子の干渉項に起因していると考えられる.

図 5.6 に議論を戻し, SCV-NPD の測定結果と計算値との比較をする. 図 5.6 (b) は式 (4.4.4) で与えられる結晶構造因子から予想される散乱強度である.  $|P_H|$  を 15.2% として計算した.  $Q$  分解能を考慮し信号幅 (第 4.2.2 節) を決め, 信号強度を面積として回折強度計算値を示した. 例えば #1, 3 のピーク強度は, 負偏極時に強くなり, #2, 5, 8 のピーク強度は正偏極時に増大, #4 のピーク強度はほとんど変化しないなど, おおよそ実験結果を再現している. #10 と 11 の隣接するピークの計算値を見ると, +15.2% 時には #11 のピークが, -15.2% 時には #10 のピークが, それぞれ無偏極時に対してピーク強度が増大している. 無偏極時では隣接するピークが重なり合ってしまうそれぞれの成分の識別が難



### 5.3 節 LGA の回折ピーク強度と計算値との比較

表 5.1 無偏極時の LGA の代表的なピーク強度の測定結果と計算値. (\* $i = 4$  で計算値を測定値に規格化した.)

ピーク番号	$Q_i(\text{\AA}^{-1})$	$I_i^0$	$I_i(0)$
1	1.27	$0.31 \pm 0.09$	0.31
2	1.42	$0.29 \pm 0.12$	0.38
3	1.46	$0.69 \pm 0.13$	0.68
4*	1.53	$0.81 \pm 0.17$	0.81
5	1.57	$0.75 \pm 0.20$	0.59
6	1.83	$0.47 \pm 0.09$	0.49
7	1.87	$0.65 \pm 0.09$	0.72
8	1.91	$0.06 \pm 0.08$	0.03
9	1.97	$0.26 \pm 0.08$	0.28

しかつたが、水素核の偏極により識別が可能になったと考えられる。

#### 5.3.2 代表的なピークに対する実験結果と計算予想値の統計的評価

以下では実験結果と計算予想値の適合度を評価し、SCV-NPD の原理実証の是非について議論する。番号  $i$  の回折ピークに対する回折強度を  $I_{\max,i}^j$  をピーク幅内での頂点の強度とし、その誤差を  $\sigma_i^j$  とする。ここで  $j$  は偏極状態  $+, 0, -$  である。ピーク番号  $i$  の  $Q$  を  $Q_i$  とし、結晶構造因子から計算されるピーク番号の回折強度を  $I^j(Q_i)$  を式 (4.4.4) で計算する。偏極状態  $j = \pm$  の場合、偏極度を  $P_H = \pm 15.2\%$ 、 $j = 0$  の場合、 $P_H = 0\%$  とする。なお、隣接する二つのピークが重なり合って構成される #10, #11 については構成するピークごとに頂点での強度を得ることは難しい。したがって、以降ではピークが重なり合わずに観測できた #1 ~ #9 のピークについて議論する。なお、結晶構造因子から回折強度を計算する上で必要となる規格化因子  $A$  は  $Q = 1.53 \text{ \AA}^{-1}$  の #4 のピーク強度から決定した。測定結果と計算値の残差  $I_i^j - I^j(Q_i)$  を測定値の誤差で規格化した標準化残差、

$$z_i^j = \frac{I_i^j - I^j(Q_i)}{\sigma_i^j} \quad (5.3.8)$$

で評価し、SCV-NPD の原理実証について考察する。

測定結果が既知の結晶構造を表しているか確認するために、無偏極時 ( $j = 0$ ) の測定結果を計算値と比較して評価する。無偏極時のピーク番号ごとの回折強度の測定結果と計算

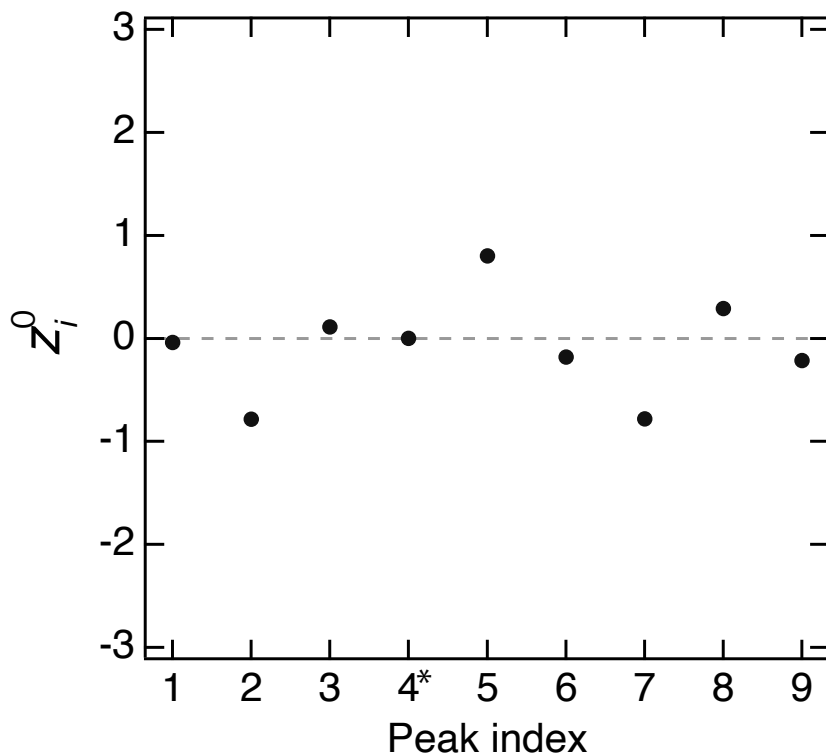


図 5.8 LGA の代表的なピークに対する無偏極時の標準化残差  $z_i^0$ . 標準化残差が  $\pm 1$  の範囲に分布した (\*ピーク番号 4 のデータは規格化に用いたデータ).

値を表 5.1 に示す. 無偏極時の標準化残差  $z_i^0$  をそれぞれのピークごとに計算した結果を図 5.8 に示す. ピーク番号 4 での標準化残差は, 規格化条件に採用したため, 番号に \* でラベルをした. 標準化残差が  $\pm 1$  の範囲に分布し, 測定値は計算値と一致した.

偏極時の回折強度についても同様に標準化残差を用いて, 測定結果と計算値を比較して評価する. 規格化因子  $A$  は無偏極時と共通の値を用いた. 表 5.2 に偏極時のピーク番号に相当する回折強度の測定値と, 計算値をまとめた.

図 5.9 に偏極時の標準化残差  $z_i^\pm$  を求めた結果を示す. それぞれの偏極時の測定で標準化残差が  $\pm 2$  以内の範囲に分布する結果を得た. 無偏極時と比較すると再現性が悪くなったものの, 測定結果は 2 標準偏差以内で計算値と一致していることがわかった. 無偏極時, 偏極時それぞれの標準化残差を表 5.3 にまとめた.

次に回折強度の核偏極度依存性を  $Q_i$  ごとに評価する. 図 5.10 にピーク番号 #1 ~ 9 のそれぞれのピークごとに予想される回折強度の偏極度依存性と  $I_i^j$  を示した. 偏極状態による回折強度の変化が計算モデルと一致するかを確認するために, 以下のように偏極状

### 5.3 節 LGA の回折ピーク強度と計算値との比較

表 5.2 偏極時の LGA の代表的なピーク強度の測定結果と計算値.

ピーク番号	$Q_i(\text{\AA}^{-1})$	$I_i^+$	$I_i(+15.2\%)$	$I_i^-$	$I_i(-15.2\%)$
1	1.27	$0.24 \pm 0.08$	0.08	$0.59 \pm 0.09$	0.65
2	1.42	$0.49 \pm 0.12$	0.65	$0.23 \pm 0.12$	0.22
3	1.46	$0.33 \pm 0.13$	0.31	$0.95 \pm 0.14$	1.14
4	1.53	$0.81 \pm 0.17$	0.81	$0.83 \pm 0.17$	0.81
5	1.57	$0.73 \pm 0.21$	0.73	$0.62 \pm 0.20$	0.48
6	1.83	$0.41 \pm 0.09$	0.43	$0.50 \pm 0.09$	0.54
7	1.87	$0.40 \pm 0.08$	0.42	$0.91 \pm 0.09$	1.07
8	1.91	$0.13 \pm 0.08$	0.07	$0.00 \pm 0.08$	0.03
9	1.97	$0.27 \pm 0.08$	0.32	$0.27 \pm 0.08$	0.24

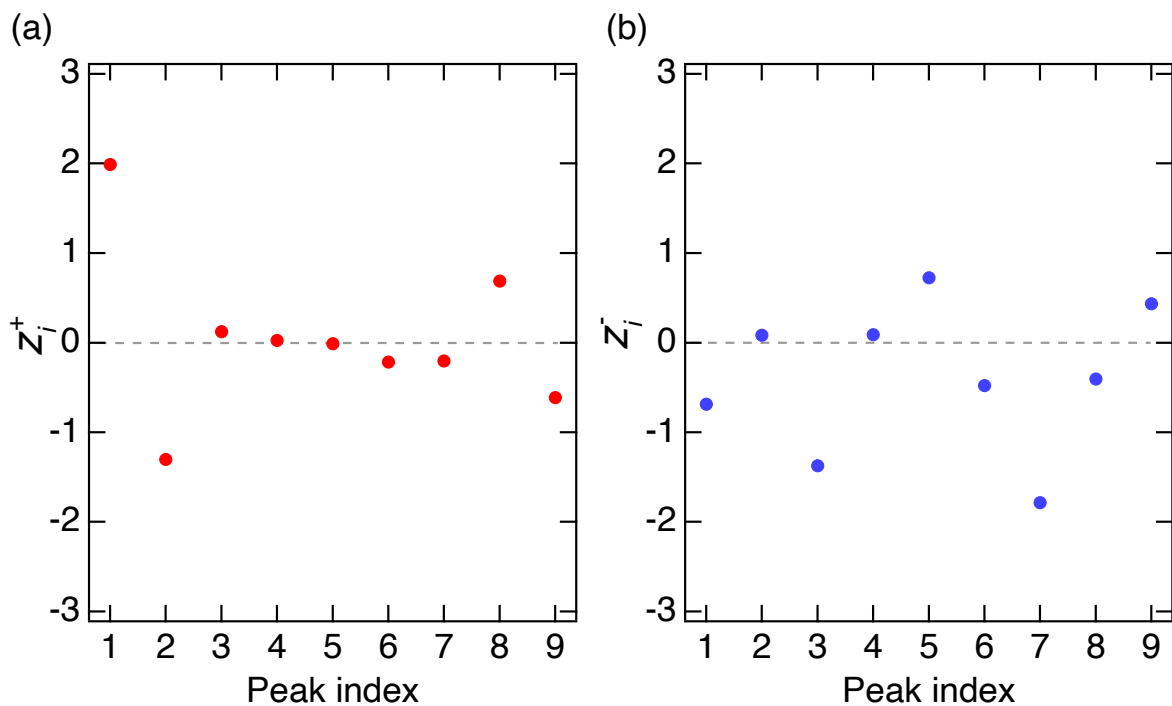


図 5.9 正偏極時の標準化残差  $z_i^+$  (a) と負偏極時の標準化残差  $z_i^-$  (b) はどちらも  $\pm 2$  の範囲に分布した.

表 5.3 無偏極時と偏極時の標準化残差.

ピーク番号	$Q_i(\text{\AA}^{-1})$	$z_i^0$	$z_i^+$	$z_i^-$
1	1.27	-0.04	1.99	-0.69
2	1.42	-0.78	-1.30	0.08
3	1.46	0.11	0.12	-1.37
4	1.53	—	0.03	0.09
5	1.57	0.80	-0.01	0.73
6	1.83	-0.18	-0.21	-0.48
7	1.87	-0.78	-0.20	-1.78
8	1.91	0.29	0.69	-0.40
9	1.97	-0.21	-0.61	0.43

表 5.4 代表的なピークごとの偏極状態に対する残差二乗和.

ピーク番号	$Q_i(\text{\AA}^{-1})$	$(z_i)^2$
1	1.27	4.18
2	1.42	2.31
3	1.46	2.00
4	1.53	0.01
5	1.57	1.16
6	1.83	0.31
7	1.87	2.16
8	1.91	0.76
9	1.97	0.46

態に対する標準化残差の二乗和を取り、残差二乗和を求める.

$$(z_i)^2 = \sum_{j=+,0,-} (z_i^j)^2. \quad (5.3.9)$$

表 5.4 にピーク番号ごとに残差二乗和を求めた結果をまとめ、図 5.11 にグラフとして示す. 確かにどのピークについても測定結果が回折強度の偏極度依存性を再現する結果を得た.

### 5.3 節 LGA の回折ピーク強度と計算値との比較

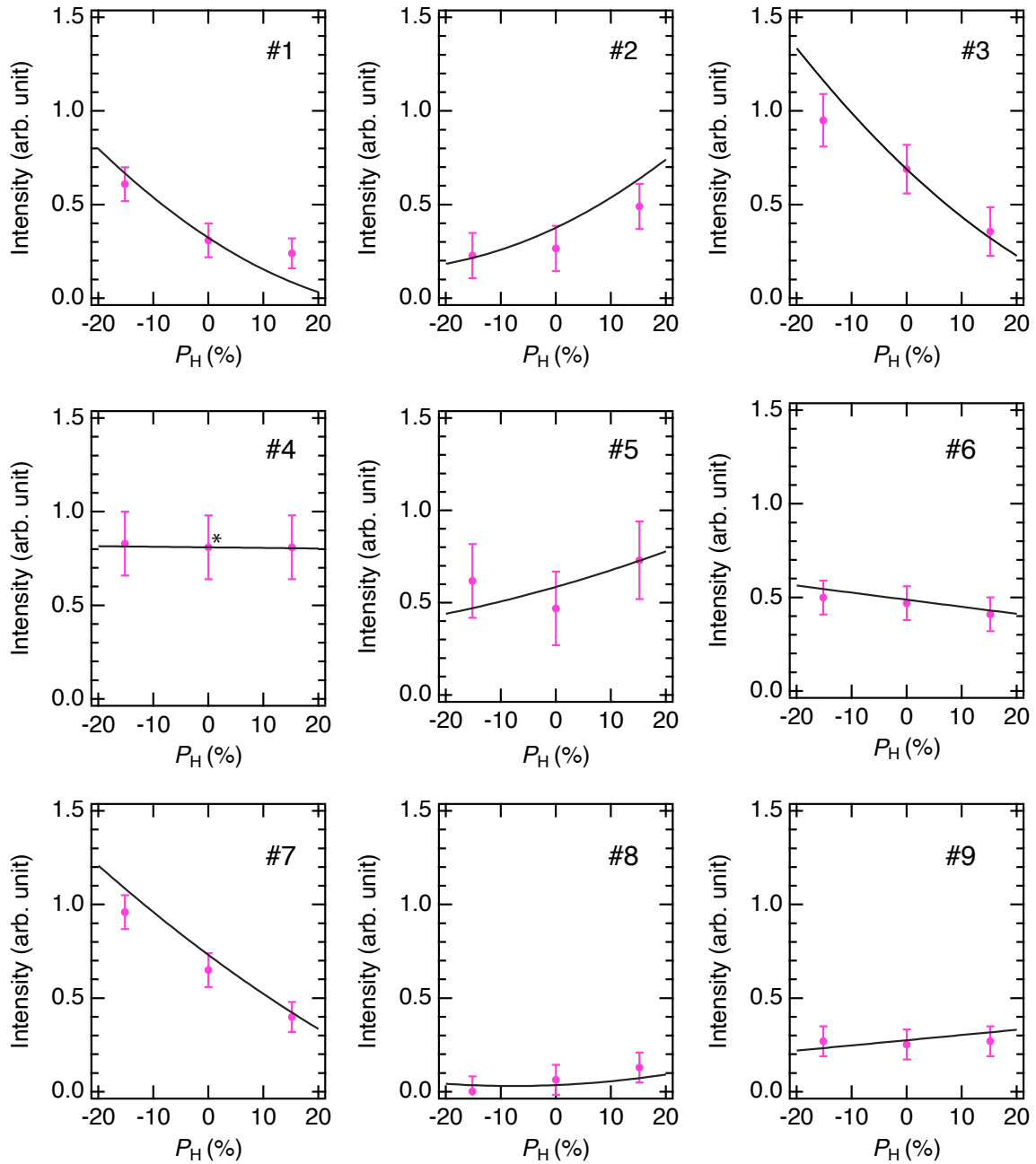


図 5.10 代表的な LGA の回折ピーク強度の測定結果と既知の構造因子から予想される回折強度の水素核偏極度依存性の比較。構造因子からの予想データは#4 の水素核偏極度 0% の強度で規格化されている。

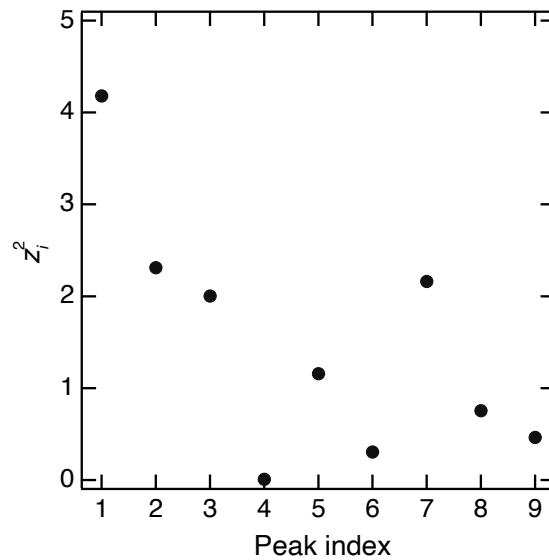


図 5.11 代表的なピークごとの偏極状態に対する残差二乗和.

### 5.3.3 これまでの SCV-NPD 測定結果と考察のまとめ

第 5.2 節 では LGA の非干渉性散乱成分に着目した. 非干渉性散乱強度が測定時の中性子スピンに対する水素核偏極度に応じて変化した. 散乱断面積の偏極度依存性から予想される非干渉性散乱強度の  $\chi^2$  を導出し, 水素核偏極度  $P_H$  の評価を行った.  $\chi^2$  の結果から  $|P_H| = 15.2 \pm 0.4\%$  を得た.  $|P_H| = 15.2\%$  としたときの  $\chi^2$  値を自由度で割った reduced chi-square は 1.2 であり, 非干渉性散乱強度は予想される振る舞いと一致した. 本節では LGA の代表的な回折ピークを選択し,  $P_H$  による回折強度の変化について議論した. LGA の回折強度が  $P_H$  に対して増大, 減少, 変化しないなどピークごとに異なる振る舞いをすることを観測した. これらの変化が  $P_H$  によるものか考察するために, 結晶格子因子から予想される回折強度との標準化残差を用いた. 無偏極時では標準化残差が  $\pm 1$ , 偏極時には標準化残差が  $\pm 2$  以内にそれぞれ分布し (表 5.3), 回折強度も計算予想に従っていると結論づけた.  $Q$  ごとに回折強度の  $P_H$  依存性に関して着目したところ, 回折強度は  $P_H$  に対して二次関数として振る舞い, その曲率と頂点はピークごとに異なった. 代表的なピークごとに偏極状態に対して残差二乗和を取り, ピークごとの核偏極度に応じる変化を評価した. 回折強度の測定結果も確かに計算で予想される核偏極度依存性を示した. 以上の結果から, LGA の非干渉性散乱, 干渉性散乱共に核偏極度に対して予想される振る舞いを再現できたと判断し, SCV-NPD の原理実証に成功したと結論づける.

## 5.4 水素の構造因子の抽出

ここでは測定した中性子散乱強度から水素原子核に起因した散乱強度を抽出する。式 (5.3.7) で記述したように、回折強度は偏極度に対して二次関数として振る舞う。その偏極度依存性から曲率と頂点を求めることで、水素の構造因子や水素以外の構造因子を実験的に直接決定することができる。しかしながら時間の限られる中性子散乱実験において、様々な水素核偏極度の値で測定を繰り返し、偏極度依存性を得ることは現実的ではない。

本研究のように試料偏極時に偏極中性子のスピンの向きを反転させて入射することで、試料の偏極状態が一定であるにも関わらず、正偏極、負偏極の 2 種の回折強度を取得できることを利用し、水素の構造因子と水素以外の原子核の構造因子の抽出した結果について記述する。

はじめに式 (5.3.7) の右辺から  $P_H$  に依存しない  $|F_{\text{others}}(\mathbf{Q})|^2$  を以下のように、

$$\frac{1}{2} \frac{I(Q, +P_H) - I(Q, -P_H)}{2\kappa P_H} = \frac{m(Q)}{Q^2} \left\{ |F_H(\mathbf{Q})|^2 + \text{Re}[F_H(\mathbf{Q}) F_{\text{others}}(\mathbf{Q})^*] \right\} \quad (5.4.1)$$

正負偏極時の回折強度データを用いて排除できる。

図 5.12 (a) に式 (5.4.1) 両辺に  $4\kappa P_H$  をかけた後の左辺に対応する測定値 (第 5.3 節, 図 5.6 (a)) と、右辺に相当する既知の構造因子と偏極度を基にした計算結果を示す。水素構造因子  $F_H(\mathbf{Q})$  は、VESTA で cif から構造因子を得る際 (第 4.4 節) に水素以外の原子核の占有率を 0 とすることで、水素を除く原子核の構造因子  $F_{\text{others}}(\mathbf{Q})$  は、水素の占有率を 0 とすることでそれぞれ得た。黒のプロットが測定結果を、オレンジの曲線が計算結果を表している。測定結果と比較できるようにするため、大観の  $Q$  分解能を  $D(Q)$  (第 4.2.2 節) を Gaussian の全半値幅 [77] として畳み込んだ。  $Q = 1.62, 1.97 \text{ \AA}^{-1}$  など測定誤差に対して小さいピークは、誤差に埋もれてしまっている。誤差に対して強度が十分に大きいピークに関して、ピーク位置や強度が計算値と一致した。誤差に埋もれたピークもまた、計算結果でも誤差よりも小さい強度を示しており、測定結果は計算結果を再現する結果を得た。

測定結果と計算結果の一致具合を reduced chi-square で評価する。回折ピークに関してだけ評価したいが、 $Q$  分解能によってピークが広がり隣接ピークとオーバーラップがある。そこで、  $1.2 \leq Q \leq 2.7 \text{ \AA}^{-1}$  の全データを用い、強度が弱いピークも含めて reduced chi-square を求めた。その値は 1.7 であり、測定誤差の範囲で一致していると判断できる。

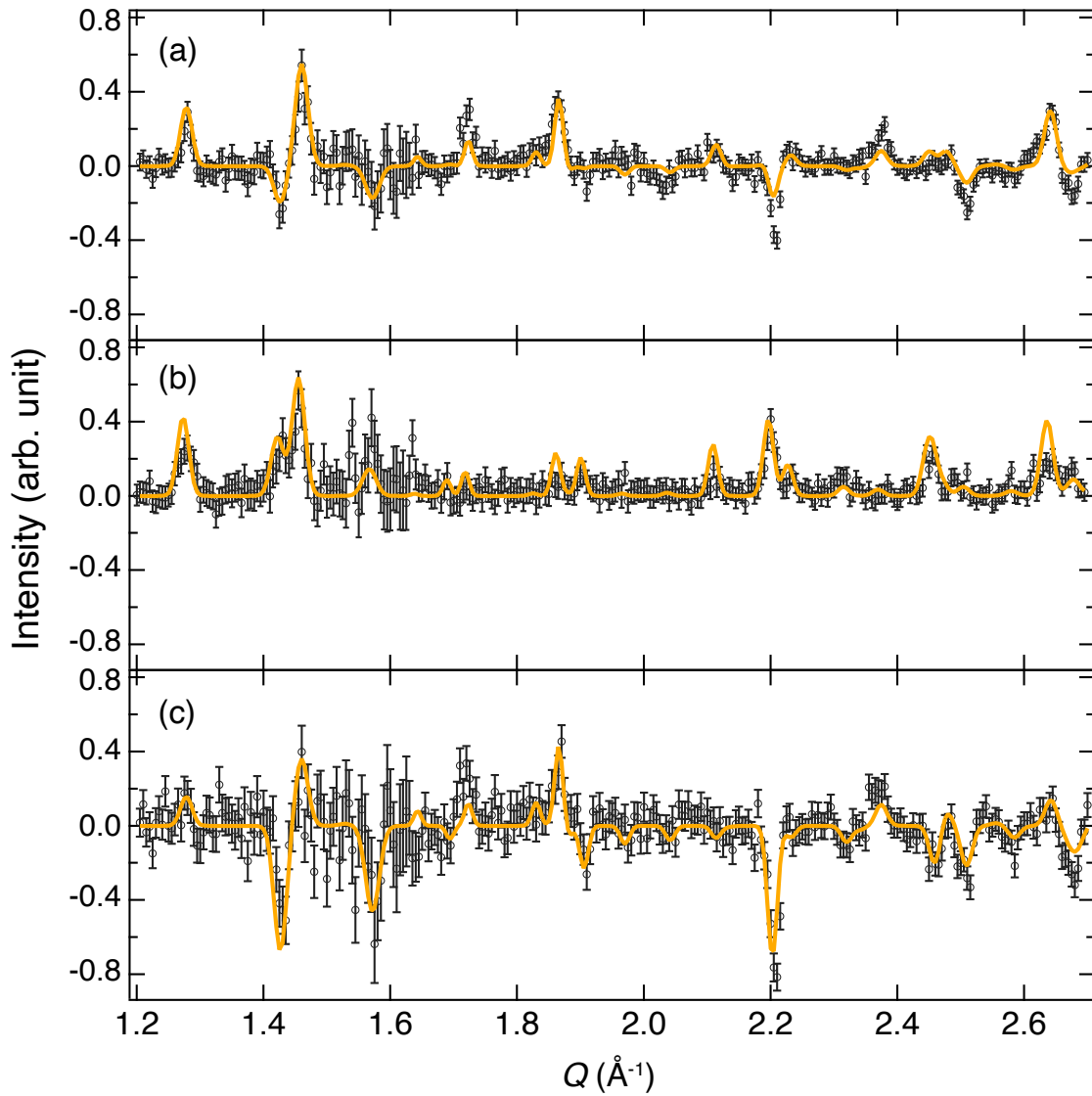


図 5.12 水素の構造因子, 水素以外の原子核の構造因子を抽出した結果. 黒のプロットが (a)  $I(Q, +P_H) - I(Q, -P_H)$ , (b)  $I(Q, +P_H) + I(Q, -P_H) - 2I(Q, 0)$ , (c) (a) - (b), の測定結果を表している. オレンジの曲線が既知の構造因子に基づいて VESTA で与えられる構造因子に大観の  $Q$  分解能を畳み込んだ計算結果であり, (a)  $(4\kappa P_H m(Q)/Q^2) \{|F_H(Q)|^2 + \text{Re}[F_H(Q) F_{\text{others}}(Q)^*]\}$ , (b)  $(4\kappa^2 P_H^2 m(Q)/Q^2) |F_H(Q)|^2$ , (c)  $(m(Q)/Q^2) \text{Re}[F_H(Q) F_{\text{others}}(Q)^*]$  をそれぞれ表す.



次に無偏極時の回折強度を用い、以下のように

$$\frac{1}{2} \frac{I(Q, +P_H) + I(Q, -P_H) - 2I(Q, 0)}{(\kappa P_H)^2} = \frac{m(Q)}{Q^2} |F_H(Q)|^2 \quad (5.4.2)$$

水素の構造因子だけを抽出する。左辺の  $I(Q, 0)$  には  $I_i^0$  を代入した。それ以外のパラメータは式 (5.4.1) で扱った値を用いる。図 5.12 (b) に測定結果と計算値を示す。測定誤差に埋もれてしまう  $Q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  付近などのピークの測定結果は誤差の範囲内で観測できないという計算結果と一致し、誤差に対して大きい強度を示すピークもまた、測定結果が計算値と一致する結果を得た。reduced chi-square は 1.8 であり、測定結果が構造因子から予想される振る舞いをしたことがわかった。

最後に、式 (5.4.1) から式 (5.4.2) を減算し、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left\{ \frac{I(Q, +P_H) - I(Q, -P_H)}{2\kappa P_H} - \frac{I(Q, +P_H) + I(Q, -P_H) - 2I(Q, 0)}{(\kappa P_H)^2} \right\} \\ & = \frac{m(Q)}{Q^2} \text{Re} [F_H(Q) F_{\text{others}}(Q)^*] \end{aligned} \quad (5.4.3)$$

$\text{Re} [F_H(Q) F_{\text{others}}(Q)^*]$  を取り出す。図 5.12 (c) に式 (5.4.3) で得られた測定結果と構造因子に基づいた計算結果を示す。ここでも測定誤差に対して強度が小さい  $Q = 2 \text{ \AA}^{-1}$  付近のピークは、観測できなかった。また中角バンクと背面バンクの境である  $Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  では測定誤差が他の  $Q$  と比べて大きくなり、 $Q = 1.62 \text{ \AA}^{-1}$  のピークも観測できなかった。これらの結果は誤差の範囲内で計算結果と一致しており、測定誤差に対して十分大きいピークも測定結果が計算結果と一致する結果を得た。

核偏極度が異なる 3 つの回折強度データを用い抽出した水素構造因子や水素以外の原子核による構造因子が既知の結晶楕因子を基に計算結果と一致する結果を得た。測定誤差に対して十分に強いピークについては、水素核偏極度に伴う変化から、水素由来の回折ピークを抽出することができた。測定誤差に埋もれしまったピークについては、誤差の範囲内で計算結果と一致した。今後、測定制度の向上が実現することで SCV-NPD 法は水素および、それ以外の原子核による構造因子をそれぞれ独立に決定できると考えられる。

## 5.5 課題と今後の展望

水素核偏極度に応じて回折強度の変化を観測できたが、構造因子の散乱強度を抽出すると信号が誤差に埋もれてしまう領域があった。新 DNP 装置の開発による水素核偏極度の

向上による信号強度の増大, 統計誤差の改善, 新しい中性子偏極技術を組み合わせ, 非干渉性散乱の抑制などによるシグナル/ノイズ (S/N) 比の改善が必須である。

現在新たに設計している 6.7 T DNP 装置により現行装置の 2 倍の磁場強度により水素核の高偏極化が実現すると考えられる。高偏極化により回折強度の変化が大きくなることで図 5.12 で示した構造因子情報がより鮮明に抽出できるようになると期待される。また設計中の 6.7 T 超伝導電磁石の開口角は現行の 3 倍である  $120^\circ$  であり, より広い  $Q$  領域での測定が可能になる。また中性子計数の改善も見込まれ, 統計誤差を抑制できると期待される。この開口角は他施設の SCV 中性子散乱法装置 (スイスの Paul Scherrer Institute で  $210^\circ$ [34], アメリカの Oak Ridge National Laboratory で  $360^\circ$ [25, 101]) と比較すると小さいが, J-PARC でのパルス中性子により同程度の  $Q$  領域を測定することができる。本研究は中性子小角散乱測定用ビームラインで行ったため, 検出可能な散乱角の制限から測定  $Q$  レンジ,  $Q$  分解能が結晶構造解析にとっては最適ではない。将来的には結晶構造解析用ビームラインで行うことにより S/N が改善されるはずである。

また非干渉性散乱の抑制も測定誤差の軽減に寄与する。最近開発が進んでいる  $^3\text{He}$  偏極を用いた中性子スピフィルターを用いることで, 非干渉性散乱が抑制され, S/N が向上すると期待される。これは中性子の  $^3\text{He}$  に対する吸収断面積がそれぞれのスピンの向きに応じて変化する性質を用いた中性子偏極デバイスであり, 他の中性子偏極デバイスと異なり大きいアクセプタンスを持つ。試料近傍の下流に解析子として設置することで,  $^3\text{He}$  の偏極方向と平行の中性子だけが検出器に到達する。干渉性散乱はスピン非反転散乱, 非干渉性散乱はスピン反転散乱であるため, 入射中性子の偏極方向と解析子の  $^3\text{He}$  の偏極方向を揃えることで干渉性散乱を選択的に測定することができるようになり, 非干渉性散乱を大幅に抑制できると期待される。

また, 現状より短波長の中性子の偏極も可能なため, 測定可能となる  $Q$  領域が広がる。現在 J-PARC で広く用いられている磁気ミラーや磁気結晶材料では波長  $\lambda < 4 \text{ \AA}$  で中性子偏極度が大きく減少する性質を持つ反面,  $^3\text{He}$  スピフィルターは結晶構造解析で必要となる短波長  $1 \text{ \AA}$  程度の高エネルギーの中性子でも中性子偏極度 90% 以上が実現する。J-PARC MLF における  $^3\text{He}$  スピフィルターの開発も近年  $^3\text{He}$  偏極度が 85% に達し, 多くのビームラインで実装されるまで進展している [102]。SCV-NPD での検出可能な  $Q$  領域は DNP 装置の開口角により制限されるが,  $^3\text{He}$  スピフィルターを用いることでより広い  $Q$  の領域での測定が可能となり, 統計誤差の改善も期待できる。

SCV-NPD は微粒子化法により調整した DNP 試料によって実現したが, 分散媒体に dPS を利用した。重水素化分散媒を用いることで, 分散媒からの非干渉性散乱を抑制できた一方で幅広い回折が観測された (図 5.2)。分散媒を減少させることで, S/N の改善が期

## 5.5 節 課題と今後の展望

---

待できる。現在分散媒体に多孔質高分子材料を使用することを計画している。例えば最近開発された簡易的に準備できるセルロースナノファイバーゲルの体積充填率は 2 % である [103]。分散媒の体積を抑制した試料調整法を適用し、S/N を改善した SCV-NPD 法の開発が期待される。

SCV-NPD 法は従来法では識別できない重なり合った近接するピークを回折強度のピークごとに異なる水素核偏極度依存性から識別できる。XRD における異常 X 線散乱 (anomalous X-ray scattering, AXS) を利用した手法と類似する [104–106]。AXS は X 線のエネルギーを目的の原子核の吸収端に合わせ、原子散乱因子を変化させることで特定の原子の散乱のみを変化させる手法である。例えば原子散乱因子の値が近い Fe と Ni の系で Fe の吸収端に相当する 7.110 keV の X 線を入射することで、Fe と Ni の識別を行うことができる。しかしながら軽元素の吸収端に合うような低エネルギー X 線の生成は未だ困難である。水素を主成分とした系では、散乱断面積が大きく散乱長を水素核偏極度により制御できる SCV-NPD が適している。本手法は水 [107] や、高分子 [108]、無機物 [109]、生体分子 [110] など水素含有結晶材料の構造解析に貢献できると期待される。また、SCV-NPD 法は水素貯蔵材料などの水素機能性材料の研究にも適用できると期待される。有機結晶では水素原子は特定の原子に化学的に結合している。一方、水素機能性材料の水素原子は捕捉サイトで間で拡散後に分散や凝集するため、モデル構造を想定することが困難である。SCV-NPD では水素構造因子のみ、他の原子核構造因子との干渉項を実験的に直接求めることができる。試料の構造が未知な場合でも水素構造因子から試料中での水素の分散と凝集などの結晶中の水素の状態、水素構造因子と水素以外の原子核による構造因子の積から水素の捕捉サイトを決定できると期待される。

本研究では原理実証にとどまった SCV-NPD 法ではあるが、上記した実験装置の改良や結晶用ビームラインでの測定、新たな中性子偏極デバイスの活用、試料調製法の改善などさらなる研究を重ね、構造解析法として確立されることを期待している。

## 第 6 章

# まとめ

我々が開発した微粒子化による結晶試料の DNP 試料作製法を中性子回折法に展開し、SCV-NPD の原理実証を行った。粒径  $\sim\mu$  オーダーに砕いた LGA を TEMPO メタクリレートを含んだ dPS に分散させた LGA-dPS 試料を用意し、J-PARC MLF 大観にて SCV-NPD 実験を行った。LGA 結晶内の水素核偏極度は、非干渉性散乱強度の変化から  $15.2 \pm 0.4\%$  (磁場強度 3.3 T, 試料温度 1.2 K) と決定した。水素核偏極度の変化とともに LGA の回折強度は増大, 減少, 変化しないなど, 回折強度の水素核偏極度に対する振る舞いが回折ピークごとに異なる依存性を示す結果を得た。従来法 (無偏極状態) では確認できなかった回折ピークが水素核偏極度の変化に伴いピーク強度が増強したことで, 確認できたピークもあった。代表的な LGA の回折ピーク強度データに対する残差自乗和にて評価し, 標準化残差が  $\pm 2$  以内に分布することを確認した。この結果から測定結果が既知の結晶構造因子を基に計算される回折強度と一致しており, SCV-NPD 法の原理実証に成功したと結論づけた。

無偏極, 正負偏極時の異なる偏極状態での回折強度データを用いた解析により, 回折強度から水素核偏極度に依存して変化するパラメータを抽出した。測定誤差に埋もれてしまうピークもあったが, 測定誤差に対して強いピークに対しては水素核由来の回折ピークを抽出すること成功した。結晶構造因子に基づく計算値との一致度を残差自乗和で評価し, 測定結果が計算値を再現したと結論づけた。今後, 測定誤差の減少が実現されれば, SCV-NPD 法は回折強度データから水素構造因子, 水素以外の構造因子それぞれを独立に実験的に決定することができる手法となると期待される。

本研究では原理実証にとどまった SCV-NPD 法を構造解析法の確立するために, S/N 改善が今後の課題である。開口角が広い 6.7 T DNP 装置の開発による試料の高偏極化による信号強度の増強, 回折実験用ビームラインにて  $^3\text{He}$  偏極デバイスを用いた測定, セル

---

ロースナノファイバーなど体積充填率の低い分散媒を用いた試料調製法による誤差の抑制などで S/N 向上を検討している.

# 謝辞

本研究の遂行、本論文の執筆に関し非常に多くの方にご支援いただきました。

主指導教員である岩田高広教授には学部生のころから偏極技術の基礎から、偏極技術の開発、偏極標的の応用に至るまで数え切れないほど多くのご指導をしていただきました。一度就職した後に、博士課程に進学する際にも快く受けてくださり、大変感謝しております。宮地義之教授は、実験・測定原理や、解析アルゴリズムなど多岐にわたり親切・丁寧に指導してくださいました。ありがとうございました。

日本原子力研究開発機構物質科学研究センター階層構造グループの熊田高之グループリーダーには、本研究に従事するにあたり特別研究生として受け入れていただき、また中性子散乱についてご教授していただきました。同グループの元川竜平研究員、中川洋研究員、関根由莉奈研究員、大場洋次郎研究員、大澤崇人研究員、上田祐生研究員には本研究の議論だけでなく、物理学しか知らない私に他分野の研究や手法などを教えていただきました。大変感謝しております。

中性子ビーム実験や結晶構造解析、ビームラインのハード・ソフトウェアに関して日本原子力研究開発機構 J-PARC センター大原高志研究員、高田慎一研究員、廣井孝介研究員、並びに総合科学研究機構の森川利明研究員、河村幸彦研究員、大石一城研究員、鈴木淳一研究員らから非常に貴重な意見を頂戴いたしました。

学部生のころからお世話になった素粒子・原子核実験グループ関係者の皆様に感謝いたします。

最後に博士課程への進学を理解し、支えてくれた両親に感謝いたします。

中性子回折測定は J-PARC MLF のプロポーザル番号 2018P0202, 2020P0202 にて行われました。本研究の一部は JSPS 科研費 15K04706, 18K11926 および特別研究員奨励費 19J23744 の支援を受けて実施されました。

---

## 付録 A

# 中性子の波動関数と散乱振幅

散乱ポテンシャル  $V$  とすると波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$  を持つ中性子が散乱し、波数ベクトル  $\mathbf{k}_f$  となる中性子の微分散乱断面積は

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f} = \frac{1}{\Phi} \frac{1}{d\Omega} \sum_{\mathbf{k}_f} W_{\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f} \quad (\text{A.1})$$

である。ここで  $\Phi$  は入射中性子のフラックス、 $W_{\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f}$  は入射時の波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$  が散乱過程を経て  $\mathbf{k}_f$  に遷移する単位時間あたりの状態数である。この状態数は Fermi の黄金律として知られ、

$$W_{\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{\mathbf{k}_f}(E) \left| \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^*(\mathbf{r}) | V(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \rangle \right|^2 \quad (\text{A.2})$$

である。ここで  $\rho_{\mathbf{k}_f}$  は散乱後の中性子の状態密度、 $\psi$  は波動関数である。はじめに状態密度を計算するために体積  $Y$  の箱に閉じ込められた状態での中性子の散乱を考える。この箱中では de Broglie 波が周期的境界条件となる状態のみが許され、 $\mathbf{k}_i$  空間で波数ベクトルを形成する。その単位の格子の体積は

$$v_{k_i} = \frac{(2\pi)^2}{Y} \quad (\text{A.3})$$

である。終状態の中性子 (質量  $m$ ) が持つエネルギーは

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m} k_f^2 \quad (\text{A.4})$$

であり、その微小要素は

$$dE_f = \frac{\hbar^2}{m} k_f dk_f \quad (\text{A.5})$$

となる. 状態密度の定義より,  $\rho_{\mathbf{k}_f} dE_f$  は立体角  $d\Omega$  中での  $E_f$  と  $E_f + dE_f$  間の状態数であり, 体積要素  $k_f^2 dk_f d\Omega$  中の波数の数である. したがって,

$$\rho_{\mathbf{k}_f} dE_f = \frac{1}{v_{k_f}} k_f^2 dk_f d\Omega . \quad (\text{A.6})$$

が与えられ, 式 (A.3) と式 (A.5) を式 (A.6) に代入することで状態密度

$$\rho_{\mathbf{k}_f} = \frac{Y}{(2\pi)^3} k_f \frac{m}{\hbar^2} d\Omega \quad (\text{A.7})$$

を得る.

次に中性子の波動関数  $\psi$  について記述する. 第 2.2.2 節で議論したときと同様に複素平面波で与える. 中性子密度は  $1/Y$  であるため, その中性子の波動関数は

$$\psi_{\mathbf{k}_i} = \frac{1}{\sqrt{Y}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{A.8})$$

で与えられ, 式 (A.2) の右辺に代入すると, 以下を得る.

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_f | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_i \rangle &= \int \psi_{\mathbf{k}_f}^* V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}_i} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{Y} \int e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} . \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

入射中性子のフラックスは中性子密度と速度の積で与えられ,

$$\Phi = \frac{1}{Y} \frac{\hbar}{m} k_i \quad (\text{A.10})$$

である. 以上から微分散乱断面積は式 (A.1) に式 (A.2), (A.7), (A.9), (A.10) を代入することで,

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \mathbf{k}_f \lambda_f | V | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle|^2 \quad (\text{A.11})$$

で与えられる.

続いて, 核力ポテンシャルの Fourier 変換について記述する. 中性子の座標を  $\mathbf{r}$ ,  $j$  番目の原子核の座標を  $\mathbf{R}_j$  とすると, 原子核からのポテンシャルは  $V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  となる. 散乱体全体からのポテンシャル  $V$  は

$$V = \sum_j V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (\text{A.12})$$



である．ここで  $\boldsymbol{x}_j = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j$  とすると，

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{k}_f \lambda_f | V | \boldsymbol{k}_i \lambda_i \rangle &= \sum_j \int \exp(-i\boldsymbol{k}_f \cdot \boldsymbol{r}) V_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j) \exp(i\boldsymbol{k}_i \cdot \boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \\ &= \sum_j \int \exp\{-i\boldsymbol{k}_f \cdot (\boldsymbol{x}_j + \boldsymbol{R}_j)\} V_j(\boldsymbol{x}_j) \exp\{i\boldsymbol{k}_i \cdot (\boldsymbol{x}_j + \boldsymbol{R}_j)\} d\boldsymbol{r} \\ &= \sum_j V_j(\boldsymbol{Q}_i) \langle \boldsymbol{k}_f | \exp(i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{R}_j) | \boldsymbol{k}_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

ここで

$$V_j(\boldsymbol{Q}) = \int V_j(\boldsymbol{x}_j) \exp(i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{x}_j) d\boldsymbol{x}_j, \quad (\text{A.14})$$

$$\langle \boldsymbol{k}_f | \exp(i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{R}_j) | \boldsymbol{k}_i \rangle = \int \exp(i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{R}_j) d\boldsymbol{R} \quad (\text{A.15})$$

である．式 (A.14) より， $V_j(\boldsymbol{Q})$  が  $j$  番目の原子核による核力ポテンシャルの Fourier 変換であることがわかる．

最後に中性子の散乱振幅について記述する．ここでは  $j = 1$  でラベルされた特定の原子核に着目し，その座標を原点に固定 ( $\boldsymbol{R}_1 = 0$ ) する．式 (A.14) と式 (A.15) を用いることで，

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{k}_f \lambda_f | V | \boldsymbol{k}_i \lambda_i \rangle &= \int \int V(\boldsymbol{r}) \exp(i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{r}) \\ &= \int V(\boldsymbol{r}) \exp(i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

を得る．その微分散乱断面積は式 (A.16) を式 (A.11) に代入することで以下で与えられる．

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \int V(\boldsymbol{r}) \exp(i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \right|^2. \quad (\text{A.17})$$

核力は fm 程度の短距離相互作用で  $\text{\AA}$  の大きさを持つ中性子波長に対し十分に小さいため，核力ポテンシャル  $V(\boldsymbol{r})$  をデルタ関数として以下のように与える．

$$V(\boldsymbol{r}) = a\delta(\boldsymbol{r}) \quad (\text{A.18})$$

ここで  $a$  は実定数である．デルタ関数の積分が  $\int \delta(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = 1$  であることを利用し，式 (A.17) の絶対値の中の項は

$$\int V(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} = a \int \delta(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} = a \quad (\text{A.19})$$

となり, 弾性散乱時の微分散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 a^2 \quad (\text{A.20})$$

である. 本文で述べたとおり核力ポテンシャルは Fermi の疑似ポテンシャル

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\delta(\mathbf{r}) . \quad (\text{A.21})$$

と近似されるため, 式 (A.21) と式 (A.18) を比較することで

$$a = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \quad (\text{A.22})$$

である. 微分散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \quad (\text{A.23})$$

となり, 中性子の散乱振幅は散乱長  $b$  で与えられることがわかる.

---

## 付録 B

# スピン演算子と Pauli のスピン行列

### B.1 スピン角運動量

スピンは角運動量であるため、スピン演算子  $\hat{I}$  は 3 つの成分,  $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$  を持つ. スピン演算子は以下の交換関係を満たす.

$$\begin{aligned} [\hat{I}_x, \hat{I}_y] &\equiv \hat{I}_x \hat{I}_y - \hat{I}_y \hat{I}_x = i\hat{I}_z \\ [\hat{I}_y, \hat{I}_z] &= i\hat{I}_x \\ [\hat{I}_z, \hat{I}_x] &= i\hat{I}_y . \end{aligned} \tag{B.1}$$

上記の交換関係は

$$\hat{I} \times \hat{I} = i\hat{I} \tag{B.2}$$

と記されることもある. また, スピン演算子の自乗は

$$\hat{I}^2 = \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2 \tag{B.3}$$

であり, 式 (B.1) の関係より, 以下の交換関係を満たす.

$$[\hat{I}^2, \hat{I}_j] = 0 \quad (j = x, y, z). \tag{B.4}$$

ここで昇降演算子として

$$\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y \tag{B.5}$$

を導入すると, 式 (B.1) より以下の関係を得る.

$$[\hat{I}_+, \hat{I}_-] = 0 \tag{B.6}$$

$$[\hat{I}_z, \hat{I}_\pm] = \pm \hat{I}_\pm \quad (\text{B.7})$$

$$\hat{I}_\pm \hat{I}_\mp = \hat{I}^2 - \hat{I}_z^2 \pm \hat{I}_z . \quad (\text{B.8})$$

スピン演算子  $\hat{I}_z$  の固有値を  $m$  とした場合を考えると

$$\hat{I}_z \psi = m \psi \quad (\text{B.9})$$

$$\hat{I}_z (\hat{I}_+ \psi) = (m + 1)(\hat{I}_+ \psi) \quad (\text{B.10})$$

となる. 式 (5.4.3) より固有関数  $\psi$  は式 (B.9) を同時に満たす.

$$\hat{I}^2 \psi = a \psi \quad (\text{B.11})$$

ここで  $a$  はスピンベクトルの大きさの自乗である. はじめに,

$$\langle \hat{I}_x^2 \rangle + \langle \hat{I}_y^2 \rangle \geq 0 \quad (\text{B.12})$$

式 (B.3) より,

$$\langle \hat{I}^2 \rangle \geq \langle \hat{I}_z^2 \rangle \quad (\text{B.13})$$

を満たすため, 以下の関係を得る

$$a \geq m^2 . \quad (\text{B.14})$$

式 (B.10) の結果から  $\hat{I}_z$  がとりうる固有値は最大値  $+I$  から最小値  $-I$  までの整数でなければならない. 固有値が最大値をとった ( $m = I$ ) 場合,  $\hat{I}_+ \psi = 0$  であり, 式 (B.8) を用いて以下を得る.

$$\hat{I}_- \hat{I}_+ \psi = 0 = (\hat{I}^2 - \hat{I}_z^2 - \hat{I}_z) \psi . \quad (\text{B.15})$$

また,  $m = I$  のときの式 (B.9) の結果より, 以下を得る.

$$a = \langle \hat{I}^2 \rangle = I(I + 1) \quad (\text{B.16})$$

## B.2 Pauli のスピン行列

以下で定義される Pauli のスピン行列がスピン角運動量の記述のために導入されている.

$$\sigma = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z . \quad (\text{B.17})$$

## B.2 節 Pauli のスピン行列

---

$$\sigma_x \equiv \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \sigma_y \equiv \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \sigma_z \equiv \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.18})$$

この行列の自乗は単位行列に等しい. また, 任意のスピンベクトル  $(\mathbf{A}, \mathbf{B})$  との内積に対して

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A} \times \mathbf{B} \quad (\text{B.19})$$

の関係がある. Pauli のスピン行列に関しては他にも多くの関係式があるが, 本研究では上記の関係式を用い, 中性子の散乱長と核スピンの関係性を導出した.

## 付録 C

# 結晶の並進対称性による散乱振幅

ここでは結晶の並進対称性をポテンシャルに反映させることで、結晶での散乱振幅について記す。位置  $\mathbf{r}$  でのポテンシャルを  $g(\mathbf{r})$  とする。結晶の並進対称性からポテンシャルも並進対称性を持ち、

$$g(\mathbf{r}_n) = g(\mathbf{r}_o + \mathbf{t}_n) \quad (\text{C.1})$$

と表される。ここで  $g(\mathbf{r}_o)$  は原点にある単位格子内でのポテンシャル、 $\mathbf{t}_n$  は結晶の並進対称性

$$\mathbf{t}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}, (n_1, n_2, n_3 \text{ は整数}) \quad (\text{C.2})$$

である。試料全体の散乱振幅  $F_{\text{all}}$  は、

$$F_{\text{all}}(\mathbf{Q}) = \int_o g(\mathbf{r}_o) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_o) dV_o \cdot \sum_{n_1 n_2 n_3}^{N_1 N_2 N_3} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{t}_n) \quad (\text{C.3})$$

のように、単位胞内での積分と結晶の並進対称性の項に分離される。右辺前半の原点にある単位胞内での散乱振幅

$$F_{\text{unitcell}}(\mathbf{Q}) = \int g(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{C.4})$$

とし、式 (2.2.12) で記した構造因子である。  $N_1, N_2, N_3$  は単位胞の数であり、その数はアボガドロ数程度である。散乱強度  $I$  は散乱振幅の二乗に比例する。

$$I \propto |F_{\text{unitcell}}(\mathbf{Q})|^2 \left| \sum_{n_1 n_2 n_3}^{N_1 N_2 N_3} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{t}_n) \right|^2. \quad (\text{C.5})$$

絶対値中の項は Laue 関数,

$$L = \left| \sum_{n_1 n_2 n_3}^{N_1 N_2 N_3} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{t}_n) \right|^2 \quad (\text{C.6})$$

であり, 回折散乱の線幅と強度に関わる因子となる.

本文式 (2.4.6) で示した散乱ベクトルと逆格子ベクトルが以下の関係

$$\mathbf{Q}_n = \boldsymbol{\tau}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (\text{C.7})$$

を満たすときに回折散乱が生じる. この関係より, 式 (C.6) で与えられた Laue 関数は以下のように整理できる.

$$L = \left| \sum_{n_1}^{N_1} \exp(-il_1 n_1) \right|^2 \left| \sum_{n_2}^{N_2} \exp(-il_2 n_2) \right|^2 \left| \sum_{n_3}^{N_3} \exp(-il_3 n_3) \right|^2 \quad (\text{C.8})$$

整理された Laue 関数のそれぞれの項は, 初項 1, 公比  $\exp(il_j n_j)$  の等比数列の和であるため,

$$L = \prod_j^{j=3} L_j, \quad (\text{C.9})$$

$$L_j = \frac{\sin^2(l_j N_j)}{\sin^2(l_j)}$$

と表せる.

Laue 関数の性質を示すため, 図 C.1 に任意の  $j$  での  $N_j = 5, 25, 50$  の場合の  $L_j$  を示す. この関数は線幅  $\pi/N_j$ , 最大値  $N_j^2$  を取るが, 図中では最大値が 1 になるように規格化した.  $N_j$  が大きくなるにつれ, 原点を中心としたピークの幅が狭くなり, そのまわりに周期的に生じる副ピーク値も小さくなるのがわかる. 実際の測定では  $N_j$  は  $10^{23}$  程度であるため, 図 C.1 で示した関数よりも遥かにシャープな関数となり, デルタ関数として表すことができる. 式 (C.5) で与えられた散乱強度は

$$I(\mathbf{Q}) \propto |F(\mathbf{Q})|^2 \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_n) \quad (\text{C.10})$$

となる. 散乱強度は  $l_j = n$  近傍を除く領域では 0 である. 回折散乱が生じるのは基底ベクトル  $\mathbf{a}_j$  のすべてが,

$$\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{Q} = 2\pi l_j, (j = 1, 2, 3) \quad (\text{C.11})$$

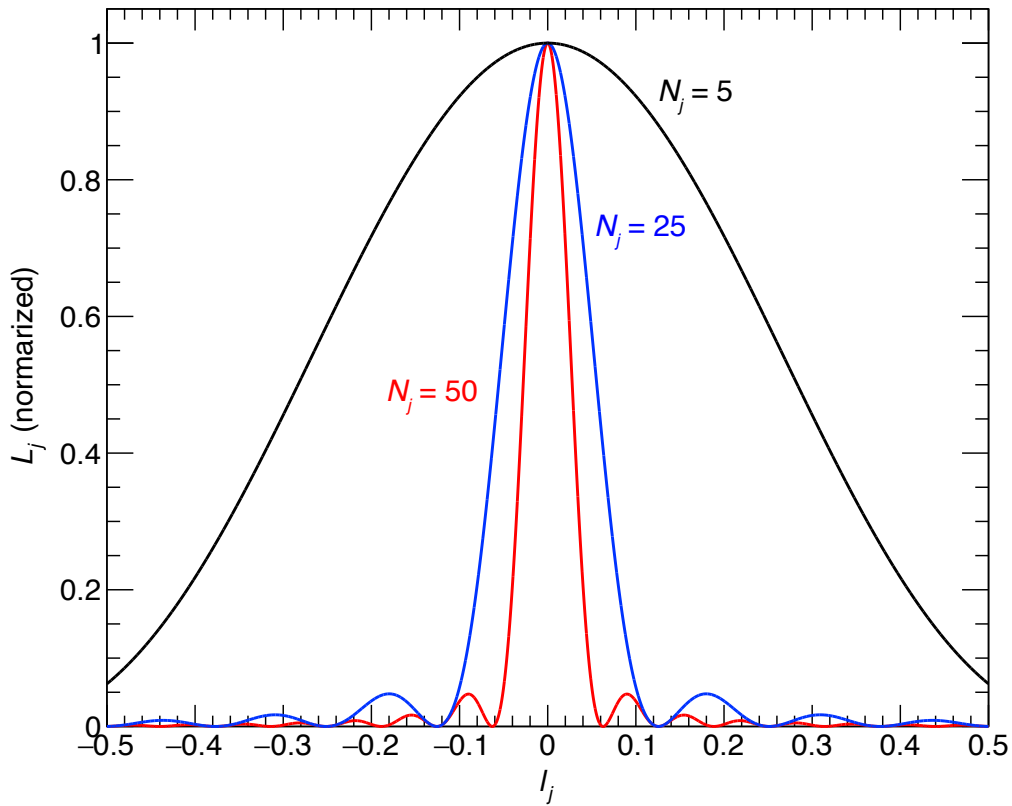


図 C.1  $N_j = 5, 25, 50$  のときの Laue 関数. 最大値が 1 となるように規格化した.  $N_j$  が大きくなるにしたがい,  $l_j = 0$  の主ピーク幅が狭くなり, また副ピークの強度が小さくなる.

を満たしたときであり, Laue 方程式として知られている. ここからは Laue 方程式を用い, 回折条件と知られる Bragg 条件 (式 (2.1.1)) と比較する. 任意の逆格子ベクトルを  $\mathbf{G}$  とすると,

$$(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{G} = 2\pi (l_1 + l_2 + l_3) \quad (\text{C.12})$$

が成り立ち, 式 (C.11) と比較することで,  $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$  を得る. 散乱ベクトルの定義 (式 (2.2.5)) より,

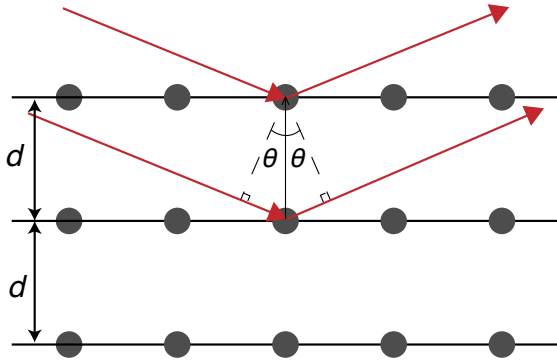
$$\begin{aligned} \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i &= \mathbf{G} \\ \mathbf{k}_i + \mathbf{G} &= \mathbf{k}_f \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

である. 両辺を二乗し, 整理すると

$$k_i^2 + 2\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{G} + G^2 = k_f^2 \quad (\text{C.14})$$



(a) Bragg condition



(b) Laue condition

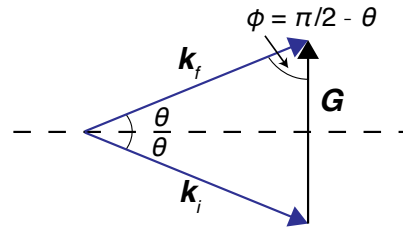


図 C.2 (a) Bragg 条件と (b) Laue 条件による回折現象.

となり、弾性散乱では  $k_i = k_f$ 、また逆格子ベクトルの性質より  $\mathbf{G} = -\mathbf{G}$  であることを利用すると以下の関係を得る.

$$2\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{G} = G^2 . \quad (\text{C.15})$$

この関係は Laue の回折条件と呼ばれる. ここで  $\mathbf{k}_i$  と  $\mathbf{G}$  がなす角度を  $\phi$  とすると, 式 (C.15) は以下のように計算できる.

$$\begin{aligned} k_i \cos \phi &= \frac{1}{2} G \\ \frac{2\pi}{\lambda} \cos \phi &= \frac{1}{2} \frac{2\pi}{d} \\ 2d \cos \phi &= \lambda \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

図 C.2 に Bragg 条件と Laue 条件での回折現象の関係を示す. 図より明らかであるが,  $\phi = \pi/2 - \theta$  であるため, 式 (C.16) は,

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{C.17})$$

となり, Laue 条件は Bragg 条件と等価であることがわかる.

## 付録 D

# 拡散方程式

### D.1 1 次元の拡散方程式

1 次元の拡散方程式は,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{D.1})$$

で与えられ, スカラー量  $P(x, t)$  の  $x$  軸に対して酔歩による時間発展を示す.  $D$  は拡散係数である.  $P(x, t)$  を変数分離し,

$$P(x, t) = X(x)T(t) \quad (\text{D.2})$$

とすれば, 式 (D.1) の両辺は,

$$\frac{1}{DT(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \quad (\text{D.3})$$

のように左辺は  $x$  に非依存, 右辺は  $t$  に非依存の形で書くことができ, 定数とみなすことができる. 定数を  $-k^2$  とすれば, 以下の微分方程式を得る.

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(t)}{\partial t} &= -k^2 DT(t), \\ \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} &= -k^2 X(x). \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

これらを解くと,

$$\begin{aligned} T_k(t) &= T_k(0)e^{-k^2 Dt} \\ X_k(x) &= X_k(0)e^{-ikx} \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

D.1 節 1 次元の拡散方程式

---

を得る. したがって式 (D.1) は

$$P_k(x, t) = P_k(0, 0)e^{-k^2 Dt} e^{-ikx} \quad (\text{D.6})$$

を解に持つ. 式 (D.6) は  $-\infty \leq k \leq +\infty$  の実数で成立する. 式 (D.1) の一般解は, 式 (D.6) で与えられる解すべての線形結合,

$$P(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} P_k(0, 0)e^{-k^2 Dt} e^{-ikx} dk \quad (\text{D.7})$$

である. 初期値  $P(x, 0)$  は  $P_k(0, 0)$  の Fourier 変換で, 逆 Fourier 変換により,

$$P_k(0, 0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, 0)e^{ikx} dx \quad (\text{D.8})$$

の関係がある. ここで式 (D.7) の時間に依存する因子は, 酔歩運動による時間発展のため Gaussian であり, Fourier 積分で以下のように展開できる.

$$e^{-k^2 Dt} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) e^{-ikx} dx \quad (\text{D.9})$$

したがって式 (D.7) は

$$\begin{aligned} P(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x', 0)e^{ikx'} dx' \right] \left[ \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x'')^2}{4Dt}\right) e^{ikx''} dx'' \right] dk \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x', 0) dx' \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x'')^2}{4Dt}\right) dx'' \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x'+x''-x)} dk \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x', 0) dx' \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x'')^2}{4Dt}\right) \delta(x'+x''-x) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x', 0) dx' \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) \end{aligned} \quad (\text{D.10})$$

と書き直せる. ここで以下のように,

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) dx = 1 \quad (\text{D.11})$$

Gaussian は規格化されている. また規格化された  $P(x, t)$  は時間的に保存されており,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, 0) dx \quad (\text{D.12})$$

を満たしている。初期状態を

$$P(x, 0) = P_0 \delta(x) \quad (\text{D.13})$$

とすれば、式 (D.10) は以下ようになる。

$$\begin{aligned} P(x, t) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} P_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x') \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) dx' \\ &= P_0 \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) . \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

したがって、 $P(x, t)$  は  $x$  のまわりに偏差  $x_0 = \sqrt{2Dt}$  だけ拡散する。  $x_0$  は拡散長と呼ばれる。 拡散長まで  $P(r, t)$  が拡散する時間  $t$  は

$$t = \frac{x_0^2}{4D} \quad (\text{D.15})$$

である。

## D.2 3次元の拡散方程式

3次元の拡散方程式は

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 P(\mathbf{r}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P(\mathbf{r}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P(\mathbf{r}, t)}{\partial z^2} \right) \quad (\text{D.16})$$

で与えられる。  $P(\mathbf{r}, t)$  の時間発展は3次元への酔歩によるものである。 1次元の拡散方程式の議論と同様に  $P(\mathbf{r}, t)$  を以下のように変数分離する。

$$P(\mathbf{r}, t) = X(x, t)Y(y, t)Z(z, t) . \quad (\text{D.17})$$

式 (D.16) の両辺は

$$\begin{aligned} &\frac{1}{X(x, t)} \frac{\partial X(x, t)}{\partial t} + \frac{1}{Y(y, t)} \frac{\partial Y(y, t)}{\partial t} + \frac{1}{Z(z, t)} \frac{\partial Z(z, t)}{\partial t} \\ &= D \left( \frac{1}{X(x, t)} \frac{\partial^2 X(x, t)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y, t)} \frac{\partial^2 Y(y, t)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z, t)} \frac{\partial^2 Z(z, t)}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$

となり、以下を満たす。

$$\begin{aligned} \frac{\partial X(x, t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 X(x, t)}{\partial x^2} , \\ \frac{\partial Y(y, t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 Y(y, t)}{\partial y^2} , \\ \frac{\partial Z(z, t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 Z(z, t)}{\partial z^2} . \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

## D.2 節 3 次元の拡散方程式

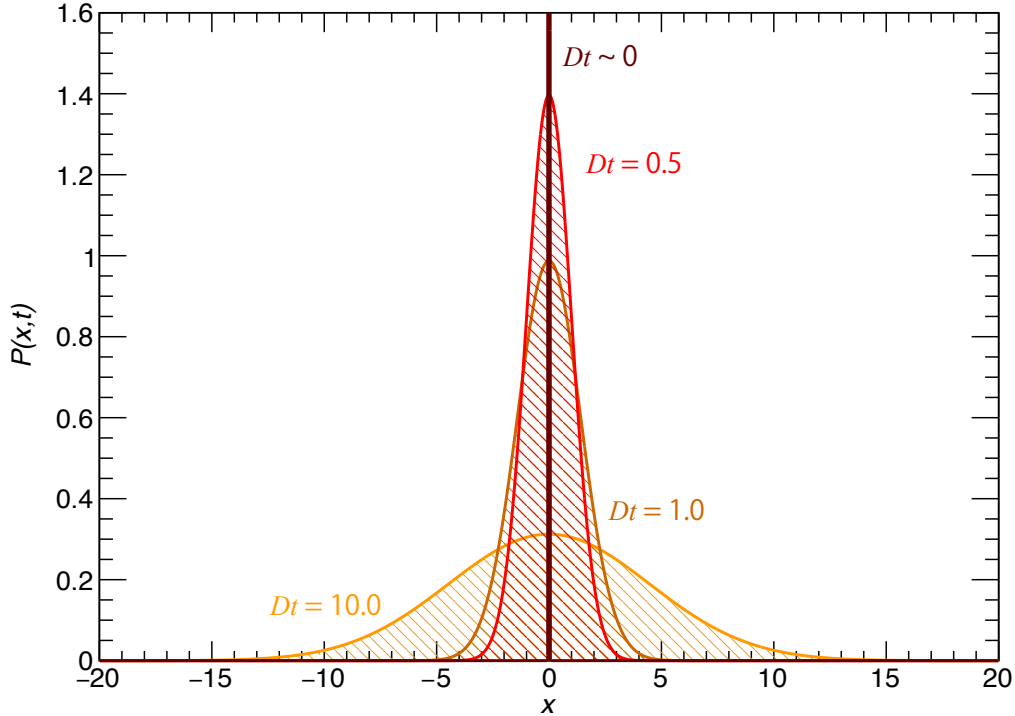


図 D.1  $P(x, t)$  のスピン拡散による時間発展.

これらは  $x, y, z$  それぞれ 1 次元の拡散方程式であるため, 前節の議論が適用できる. 初期値は

$$P(\mathbf{r}, 0) = X(x, 0)Y(y, 0)Z(z, 0) = P_0\delta(x)\delta(y)\delta(z) \quad (\text{D.20})$$

である. 式 (D.14) を用いて 3 次元の拡散方程式の解は,

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, t) &= P_0 \left( \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \right)^3 \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{4Dt}\right) \\ &= P_0 \frac{1}{8(\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}|^2}{4Dt}\right) \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

である. 1 次元のときと同様に,  $P(\mathbf{r}, t)$  は半径  $r_0$  の領域に  $t = r_0^2/4D$  の時間で拡散する.

## 付録 E

# Sensitive Non-linear Iterative Peak-clipping 法

あるベースライン上にピークを含むデータ  $y(i)$  を取得したとする. ここで  $i$  はビンの番号である.  $y(i)$  に含まれるベースライン成分を見積もる SNIP (Sensitive Non-linear Iterative Peak-clipping) 法について記述する. SNIP 法では強度が小さいピークを選択的に強調させながら, 数桁を超える大きな相対強度にも適用させるために,  $y(i)$  に二重対数 (log square root, LLS) 演算子を作用させ,  $v(i)$

$$v(i) = \log \left[ \log \left( \sqrt{y(i) + 1} + 1 \right) + 1 \right] \quad (\text{E.1})$$

を得る. 式 (E.1) で得られた  $v(i)$  を以下のようにアルゴリズムを実行する際に指定する  $m$  の領域にわたって, ビン番号が  $\pm m$  離れたビンの強度  $v(i - m)$  と  $v(i + m)$  の平均と比較し, その最小値を  $v_m(i)$  に格納する.

$$v_m(i) = \min \left( v_{m-1}(i), \frac{v_{m-1}(i - m) + v_{m-1}(i + m)}{2} \right). \quad (\text{E.2})$$

図 E.1 にピーク領域と, ピークのない領域での SNIP の例を示す. ピーク領域ではピーク幅が  $m$  と同等であれば, ピークの裾の部分で  $v_m(i)$  が与えられる. 一方, ピークがない領域では  $v_m(i)$  は  $v_{m-1}(i)$  と等しく変化しない.  $y(i)$  に含まれるベースライン成分  $B(i)$  は  $v_m(i)$  に逆 LLS 演算子を作用させ,

$$B(i) = LLS^{-1}(v_m(i)) \quad (\text{E.3})$$

で得られる.

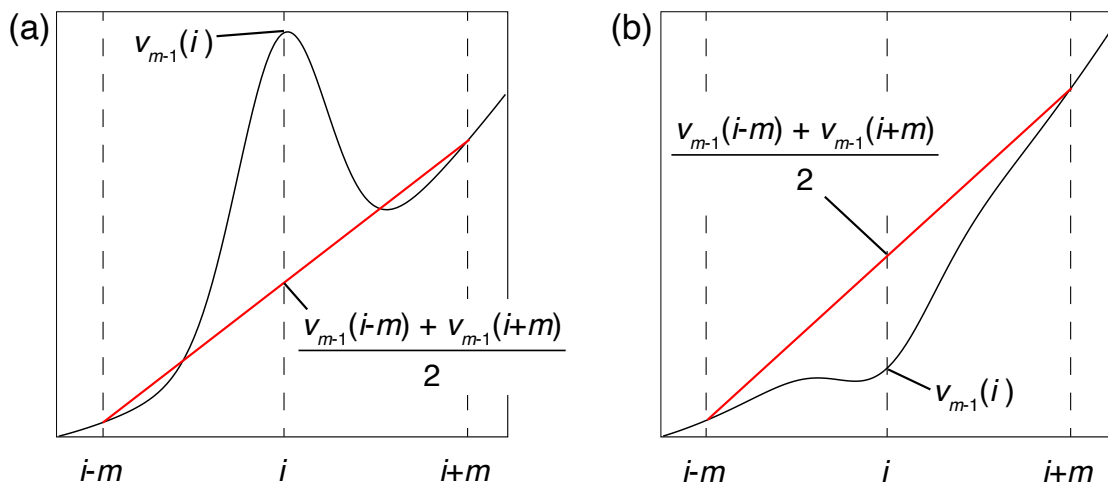


図 E.1 (a) ピーク領域での snip 法の例. (b) ピークのない領域での snip 法の例.

## 付録 F

# 中性子静止系で中性子が感じる実効磁場

中性子の磁気モーメント  $\mu$  は、磁気回転比を  $\gamma_n$  とすれば、静磁場  $B_0$  中でトルク  $\gamma_n \mu \times \mathbf{B}_0$  を受ける。その運動方程式は、

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma_n \mu \times \mathbf{B}_0 \quad (\text{F.1})$$

である。角速度  $\omega_B$  の回転座標系から式 (F.1) で表される運動を観察すると、

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma_n \mu \times \left( \mathbf{B}_0 - \frac{\omega_B}{\gamma_n} \right) \quad (\text{F.2})$$

となる。式 (F.1) と式 (F.2) を比較すると、回転座標系で中性子が感じる実効磁場が  $\mathbf{B}_0 - (\omega_B/\gamma_n)$  であるとわかる。

静磁場を  $z$  軸方向にとり、水平方向に回転磁場  $\mathbf{B}_1 = 2 \cos(\omega_B t) \mathbf{e}_x$  を与える。ここで  $\mathbf{e}_x$  は静止座標系での  $x$  軸方向の単位ベクトルである。回転磁場は以下のように  $xy$  平面を互いに反対に回転する磁場として表すことができる。

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_1 &= \begin{pmatrix} 2B_1 \cos(\omega_B t) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= B_1 \begin{pmatrix} \cos(\omega_B t) \\ \sin(\omega_B t) \\ 0 \end{pmatrix} + B_1 \begin{pmatrix} \cos(-\omega_B t) \\ \sin(-\omega_B t) \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

この 2 つの回転磁場のうち、回転座標系と同じ方向に回転する成分のみを考えると、磁気モーメントが感じる有効磁場は  $B_1 \mathbf{e}'_x$  である。ここで  $\mathbf{e}'_x = \mathbf{e}_x \cos(\omega_B t) + \mathbf{e}_y \sin(\omega_B t)$  で



---

あり, 回転座標系における座標軸方向の単位ベクトルである. 結局, 静磁場と回転磁場が作る回転座標系での中性子の磁気モーメントに対する実行磁場  $B_{\text{eff}}$  が

$$B_{\text{eff}} = \left( B_0 - \frac{\omega_B}{\gamma_n} \right) \mathbf{e}_z + B_1 \mathbf{e}'_x \quad (\text{F.4})$$

で与えられる.

# References

- [1] A. Abragam, W. Proctor, Une nouvelle methode de polarisation dynamique des noyaux atomiques dans les solides, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, **246**, 15, 2253–2256, (1958).
- [2] D. A. Hill, B. A. Hasher, C. F. Hwang, Dynamic polarization of protons in radiation-damaged polyethylene by the solid effect, .
- [3] A. V. Kessenikh *et al.*, Proton polarization in irradiated polyethylenes, .
- [4] C. F. Hwang, D. A. Hill, Phenomenological model for the new effect in dynamic polarization, *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 1011–1014, (1967).
- [5] D. G. Crabb, W. Meyer, Solid Polarized Targets for Nuclear and Particle Physics Experiments, *Annual Review of Nuclear and Particle Science*, **47**, 1, 67–109, (1997).
- [6] M. Seely *et al.*, Polarized targets at triangle universities nuclear laboratory, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **356**, 1, 142–147, (1995).
- [7] M. Tanaka *et al.*, Nuclear spin imaging with hyperpolarized nuclei created by brute force method, *Journal of Physics: Conference Series*, **295**, 012167, (2011).
- [8] A. Abragam, M. Goldman, Principles of dynamic nuclear polarisation, *Rep. Prog. Phys.*, **41**, 3, 395–467, (1978).
- [9] P. Abbon *et al.*, The COMPASS experiment at CERN, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **577**, 3, 455–518, (2007).
- [10] A. S. Lilly Thankamony *et al.*, Dynamic nuclear polarization for sensitivity enhancement in modern solid-state NMR, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **102–103**, 120–195, (2017).
- [11] T. Maly *et al.*, Dynamic nuclear polarization at high magnetic fields, *Chem.*

## REFERENCES

---

- Phys.*, **128**, 5, 052211, (2008).
- [12] D. A. Hall *et al.*, Polarization-Enhanced NMR Spectroscopy of Biomolecules in Frozen Solution, *Science*, **276**, 5314, 930–932, (1997).
- [13] J. H. Ardenkjær-Larsen *et al.*, Increase in signal-to-noise ratio of > 10,000 times in liquid-state NMR, *PNAS*, **100**, 18, 10158–10163, (2003).
- [14] A. Lesage *et al.*, Surface Enhanced NMR Spectroscopy by Dynamic Nuclear Polarization, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 44, 15459–15461, (2010).
- [15] M. Valla *et al.*, Atomic Description of the Interface between Silica and Alumina in Aluminosilicates through Dynamic Nuclear Polarization Surface-Enhanced NMR Spectroscopy and First-Principles Calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 33, 10710–10719, (2015).
- [16] Y. Matsuki *et al.*, Advanced instrumentation for dnp-enhanced mas nmr for higher magnetic fields and lower temperatures, *J. Magn. Reson.*, **264**, 107–115, (2016), Hyperpolarized NMR Comes of Age.
- [17] M. Lelli *et al.*, Fast Characterization of Functionalized Silica Materials by Silicon-29 Surface-Enhanced NMR Spectroscopy Using Dynamic Nuclear Polarization, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7, 2104–2107, (2011).
- [18] W. Knop *et al.*, Polarized neutron scattering by polarized protons of bovine serum albumin in deuterated solvent, *J. Appl. Crystallogr.*, **22**, 4, 352–362, (1989).
- [19] W. Knop *et al.*, Polarised neutron scattering from dynamic polarised targets in biology, *Physica B Condens. Matter*, **174**, 1, 275–290, (1991).
- [20] W. Knop *et al.*, A new polarized target for neutron scattering studies on biomolecules: First results from apoferritin and the deuterated 50S subunit of ribosomes, *J. Appl. Crystallogr.*, **25**, 2, 155–165, (1992).
- [21] H. Stuhrmann, Unique aspects of neutron scattering for the study of biological systems, *Rep. Prog. Phys.*, **67**, 1073, (2004).
- [22] O. Zimmer, H. M. Jouve, H. B. Stuhrmann, Polarized proton spin density images the tyrosyl radical locations in bovine liver catalase, *IUCrJ*, **3**, 5, 326–340, (2016).
- [23] B. van den Brandt *et al.*, Neutron scattering from polarized proton domains, *EPL*, **59**, 62–67, (2002).
- [24] Y. Noda *et al.*, Contrast variation by dynamic nuclear polarization and

## REFERENCES

---

- time-of-flight small-angle neutron scattering. I. Application to industrial multi-component nanocomposites, *J. Appl. Crystallogr.*, **49**, 6, 2036–2045, (2016).
- [25] J. Pierce, Dynamic nuclear polarization for neutron protein crystallography, *Proceedings of Science*, **324**, 10, (2017).
- [26] T. Kumada *et al.*, Development of spin-contrast-variation neutron reflectometry for the structural analysis of multilayer films, *J. Appl. Crystallogr.*, **52**, 5, 1054–1060, (2019).
- [27] B. van den Brandt *et al.*, Dynamic nuclear polarization in thin polymer foils and tubes, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A*, **356**, 1, 36–38, (1995).
- [28] B. van den Brandt *et al.*, DNP with the free radicals deuterated TEMPO and deuterated oxo-TEMPO, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A*, **526**, 1, 53–55, (2004).
- [29] T. Kumada *et al.*, Mesoscale spatial distribution of electron spins studied by time-resolved small-angle and ultras-small-angle neutron scattering with dynamic nuclear polarization: A case of 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-Oxyl (TEMPO) doped in high-density polyethylene, *Chem. Phys.*, **133**, 5, 054504, (2010).
- [30] T. Niinikoski, J. Rieubland, Dynamic nuclear polarization in irradiated ammonia below 0.5 K, *Physics Letters A*, **72**, 141–144, (1979).
- [31] A. Abragam *et al.*, Diffusion de protons polarises de 20 MeV par une cible de protons polarises et mesure preliminaire du parametre Cnn, *Phys. Lett.*, **2**, 7, 310–311, (1962).
- [32] T. J. Schmugette, C. D. Jeffries, High dynamic polarization of protons, *Phys. Rev.*, **138**, A1785–A1801, (1965).
- [33] J. B. Hayter, G. T. Jenkin, J. W. White, Polarized-neutron diffraction from spin-polarized protons: A tool in structure determination?, *Physical Review Letters*, **33**, 12, 696–699, (1974).
- [34] F. Piegsa *et al.*, Polarized neutron laue diffraction on a crystal containing dynamically polarized proton spins, *J. Appl. Crystallogr.*, **46**, 30–34, (2012).
- [35] Goertz *et al.*, Highest polarizations in deuterated compounds, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A*, **526**, 43–52, (2004).
- [36] M. Borghini, Choice of substances for polarized proton targets, *CERN Yellow Report*, **66–3**, 28, (1966).
- [37] J. Zhao *et al.*, Polarized neutron in structural biology - present and future

## REFERENCES

---

- outlook, *Physics Procedia*, **42**, 39–45, (2013).
- [38] I. Tanaka *et al.*, Fundamental studies for the proton polarization technique in neutron protein crystallography, *J Synchrotron Radiat*, **20**, 958–961, (2013).
- [39] I. Tanaka *et al.*, Cryoprotectant-free high-pressure cooling and dynamic nuclear polarization for more sensitive detection of hydrogen in neutron protein crystallography, *Acta Crystallogr. D*, **74**, 8, 787–791, (2018).
- [40] A. J. Rossini *et al.*, Dynamic nuclear polarization NMR spectroscopy of microcrystalline solids, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 40, 16899–16908, (2012).
- [41] D. Miura *et al.*, Dynamic nuclear polarization of  $^{19}\text{F}$  in  $\text{LaF}_3$  nanoparticles dispersed in an ethanol matrix containing a polarizing agent for polarized target applications, , **2019**, 3, (2019), 033D01.
- [42] T. Kumada *et al.*, Dynamic nuclear polarization system for the SANS-J-II spectrometer at JAEA, *Physica B Condens. Matter*, **404**, 17, 2637–2639, (2009).
- [43] E. Prince, *International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*, International Tables for Crystallography, Springer Netherlands, (2004).
- [44] D. Waasmaier, A. Kirfel, New analytical scattering - factor functions for free atoms and ions, *Acta Crystallographica Section A*, **51**, 416–431, (1995).
- [45] G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, 3 edition, (2012).
- [46] E. Fermi, Motion of neutrons in hydrogenous substances, *Ric. sci.*, **7**, 2, 13–52, (1936).
- [47] G. Breit, The scattering of slow neutrons by bound protons. i. methods of calculation, *Phys. Rev.*, **71**, 215–231, (1947).
- [48] B. Nijboer, A. Rahman, Time expansion of correlation functions and the theory of slow neutron scattering, *Physica*, **32**, 2, 415–432, (1966).
- [49] F. Volino, A. Dianoux, Neutron incoherent scattering law for diffusion in a potential of spherical symmetry: General formalism and application to diffusion inside a sphere, *Molecular Physics*, **41**, 2, 271–279, (1980).
- [50] A. Dianoux, G. Lander, *Neutron Data Booklet*, Old City Publishing Science, 2 edition, (2003).
- [51] L. Koester, H. Rauch, E. Seymann, Neutron scattering lengths: A survey of experimental data and methods, *Atom. Data Nucl. Data Tabl.*, **49**, 65–120,

## REFERENCES

---

- (1991).
- [52] S. F. Mughabghab, M. Divadeenam, N. E. Holden, *Neutron Resonance Parameters and Thermal Cross Sections*, New York : Academic Press, 4 edition, (1981).
- [53] S. Mughabghab, *Neutron Cross Sections*, Academic Press, 1st edition, (1984).
- [54] V. F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News*, **3**, 3, 26–37, (1992).
- [55] H. Rauch, W. Waschkowski, *LANDOLT-BÖRNSTEIN, New Series I/16A*, Springer, (2000).
- [56] P. Joshua *et al.*, Dynamic nuclear polarization enhanced neutron crystallography: Amplifying hydrogen in biological crystals, 153–175, (2020).
- [57] A. W. Overhauser, Polarization of Nuclei in Metals, *Phys. Rev.*, **92**, 2, 411–415, (1953).
- [58] T. R. Carver, C. P. Slichter, Experimental Verification of the Overhauser Nuclear Polarization Effect, *Phys. Rev.*, **102**, 4, 975–980, (1956).
- [59] T. R. Carver, C. P. Slichter, Polarization of Nuclear Spins in Metals, *Phys. Rev.*, **92**, 1, 212–213, (1953).
- [60] T. J. Schmutge, C. D. Jeffries, High Dynamic Polarization of Protons, *Phys. Rev.*, **138**, A1785–A1801, (1965).
- [61] A. Abragam, M. Goldman, *Nuclear Magnetism: Order and Disorder*, (1982).
- [62] C. F. Hwang, D. A. Hill, New Effect in Dynamic Polarization, *Phys. Rev. Lett.*, **18**, 4, 110–112, (1967).
- [63] D. S. Wollan, Dynamic nuclear polarization with an inhomogeneously broadened ESR line. II. Experiment, *Phys. Rev. B*, **13**, 9, 3686–3696, (1976).
- [64] M. Borghini, W. de Boer, K. Morimoto, Nuclear dynamic polarization by resolved solid-state effect and thermal mixing with an electron spin-spin interaction reservoir, *Physics Letters A*, **48**, 244–246, (1974).
- [65] W. T. Wenckebach, Dynamic nuclear polarization via thermal mixing: Beyond the high temperature approximation, *J Magn Reson*, **277**, 68–78, (2017).
- [66] M. Pluckthun *et al.*, Polarization measurements of TEMPO-doped butanol targets, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **400**, 133–136, (1997).
- [67] T. O. Niinikoski, *The Physics of Polarized Targets*, Cambridge University Press, (2020).

## REFERENCES

---

- [68] W. Zhang, D. G. Cory, First Direct Measurement of the Spin Diffusion Rate in a Homogenous Solid, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 6, 1324–1327, (1998).
- [69] C. Ramanathan, Dynamic nuclear polarization and spin-diffusion in non-conducting solids, *Appl Magn Reson*, **34**, 3-4, 409–421, (2008).
- [70] W. T. Wenckebach, *Essentials of Dynamic Nuclear Polarization*, Spindrift Publications, (2016).
- [71] I. J. Lowe, S. Gade, Density-Matrix Derivation of the Spin-Diffusion Equation, *Phys. Rev.*, **156**, 3, 817–825, (1967).
- [72] P. Borckmans, D. Walgraef, Irreversibility in Paramagnetic Spin Systems: Free Induction Decay and Spin Diffusion, *Phys. Rev.*, **167**, 2, 282–288, (1968).
- [73] C. Tang, J. S. Waugh, Dynamics of classical spins on a lattice: Spin diffusion, *Phys. Rev. B*, **45**, 2, 748–754, (1992).
- [74] H. W. Meyer, H. Schneider, K. Saalwächter, Proton NMR spin-diffusion studies of PS-PB block copolymers at low field: Two- vs three-phase model and recalibration of spin-diffusion coefficients, *Polym J*, **44**, 8, 748–756, (2012).
- [75] N. Bloembergen, On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice, *Physica*, **15**, 3, 386–426, (1949).
- [76] S. Ganapathy, A. Naito, C. A. McDowell, Paramagnetic doping as an aid in obtaining high-resolution carbon-13 nmr spectra of biomolecules in the solid state, *Journal of the American Chemical Society*, **103**, 20, 6011–6015, (1981).
- [77] S. Takata *et al.*, The design and  $q$  resolution of the small and wide angle neutron scattering instrument (taikan) in j-parc, **8**, 036020, 6, (2015).
- [78] M. G. D. van der Grinten *et al.*, Dynamic proton polarisation on polymers in solution: Creating contrast in neutron scattering, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **356**, 2, 422–431, (1995).
- [79] K. Momma, F. Izumi, *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 6, 1272–1276, (2011).
- [80] S. Hirokawa, A new modification of l-glutamic acid and its crystal structure, *Acta Crystallographica*, **8**, 10, 637–641, (1955).
- [81] M. S. Lehmann, T. F. Koetzle, W. C. Hamilton, Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components. I. Crystal and molecular structure of the amino acid L-Alanine, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8,

## REFERENCES

---

- 2657–2660, (1972).
- [82] J. D. Dunitz, W. B. Schweizer, Anhydrous l-glutamic acid, *Acta Crystallographica Section C*, **51**, 7, 1377–1379, (1995).
- [83] J. D. Dunitz, W. B. Schweizer, Anhydrous l-glutamic acid, *Acta Cryst. C*, **51**, 7, 1377–1379, (1995).
- [84] S. Nagamiya, Introduction to J-PARC, , **2012**, 1, (2012).
- [85] K. Nakajima *et al.*, Materials and Life Science Experimental Facility (MLF) at the Japan Proton Accelerator Research Complex II: Neutron Scattering Instruments, *QuBS*, **1**, 3, 9, (2017).
- [86] T. Shinohara *et al.*, Design and performance analyses of the new time-of-flight smaller-angle neutron scattering instrument at J-PARC, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **600**, 1, 111–113, (2009).
- [87] D. J. Hughes, M. T. Burgy, Reflection of Neutrons from Magnetized Mirrors, *Phys. Rev.*, **81**, 4, 498–506, (1951).
- [88] F. Mezei, Novel polarized neutron devices: Supermirror and spin component amplifier, *Communications on Physics (London)*, **1**, 3, 81–85, (1976).
- [89] O. Schärpf, Thin-film devices and their role in future neutron spectroscopic investigations, *Physica B: Condensed Matter*, **174**, 1, 514–527, (1991).
- [90] J. Daillant, A. Gibaud, *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*, Lecture Notes in Physics, Springer Berlin Heidelberg, (2008).
- [91] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, International series of monographs on physics, Clarendon Press, (1961).
- [92] H. Weinfurter, G. Badurek, Broadband spin inversion of cold and thermal neutrons by improved radio frequency gradient flippers, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **275**, 2, 233–238, (1989).
- [93] Y. Inamura *et al.*, Development Status of Software “Utsusemi” for Chopper Spectrometers at MLF, J-PARC, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, SA031, (2013).
- [94] J. Suzuki *et al.*, Object-oriented data analysis framework for neutron scattering experiments, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **600**, 1, 123–125, (2009).
- [95] M. Shibayama *et al.*, Asymptotic behavior and Lorentz factor for small-angle elastic scattering profiles from preferentially oriented asymmetric bodies, *J. Appl. Phys.*, **66**, 9, 4188–4197, (1989).
- [96] D. D. Burgess, R. J. Tervo, Background estimation for gamma-ray spectrometry,



## REFERENCES

---

- Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **214**, 2, 431–434, (1983).
- [97] C. Ryan *et al.*, SNIP, a statistics-sensitive background treatment for the quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **34**, 3, 396–402, (1988).
- [98] M. Morhac *et al.*, Background elimination methods for multidimensional coincidence gamma-ray spectra, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **401**, 113–132, (1997).
- [99] R. Brun, F. Rademakers, ROOT: An object oriented data analysis framework, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **389**, 81–86, (1997).
- [100] I. Antcheva *et al.*, ROOT — A C++ framework for petabyte data storage, statistical analysis and visualization, *Computer Physics Communications*, **180**, 12, 2499–2512, (2009).
- [101] J. Pierce *et al.*, A prototype system for dynamically polarized neutron protein crystallography, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A*, **940**, 430–434, (2019).
- [102] T. Okudaira *et al.*, Development and application of a  $^3\text{He}$  neutron spin filter at j-parc, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A*, **977**, 164301, (2020).
- [103] Y. Sekine *et al.*, Eco-friendly carboxymethyl cellulose nanofiber hydrogels prepared via freeze cross-linking and their applications, *ACS Applied Polymer Materials*, **2**, 12, 5482–5491, (2020).
- [104] R. H. Friend, A. R. Beal, A. D. Yoffe, Electrical and magnetic properties of some first row transition metal intercalates of niobium disulphide, *Phil. Mag. A*, **35**, 5, 1269–1287, (1977).
- [105] P. H. Fuoss *et al.*, Application of differential anomalous x-ray scattering to structural studies of amorphous materials, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 23, 1537–1540, (1981).
- [106] D. Bazin, L. Guzzi, J. Lynch, Anomalous wide angle X-Ray scattering (AWAXS) and heterogeneous catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **226**, 1, 87–113, (2002).
- [107] K. Komatsu *et al.*, Ice Ic without stacking disorder by evacuating hydrogen from hydrogen hydrate, *Nat. Commun.*, **11**, 1, 464, (2020).
- [108] N. Grishkewich *et al.*, Recent advances in the application of cellulose nanocrystals, *Curr Opin Colloid Interface Sc*, **29**, 32–45, (2017).
- [109] M. Yashima *et al.*, Diffusion path and conduction mechanism of protons in hydroxyapatite, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10, 5180–5187, (2014).

## REFERENCES

---

- [110] A. Y. Kovalevsky *et al.*, Hydrogen location in stages of an enzyme-catalyzed reaction: Time-of-Flight neutron structure of d-Xylose isomerase with bound d-Xylulose, *Biochemistry*, **2008**, 29, 7595–7597, (2008).

---

## 参考文献

- [j1] 竹中 章郎, 藤井 保彦. (2014). X 線・中性子の散乱理論入門, 森北出版.
- [j2] 橋本 竹治. (2017). X 線・光・中性子散乱の原理と応用, 講談社.
- [j3] 野田 幸男. (2017). 結晶学と構造物性, 内田老鶴圃.
- [j4] 中井 泉, 泉 富士夫. (2018). 粉末 X 線解析の実際, 第 2 版, 朝倉書店.