

論文内容要旨 (和文)

令和元年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学 専攻 物理学 分野

氏 名 三浦 大輔

印

論文題目

微粒子化法による動的核偏極試料を用いたスピントラスト粉末中性子回折法の開発

スピ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ンの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。スピン $1/2$ 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。スピントラスト法は中性子散乱のスピンの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 T、試料温度1 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%にまで増大する。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質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ントラスト法も非晶質試料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、スピントラスト粉末中性子回折法原理実証を行った。

数 μm 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 ± 2 の範囲に分布する結果を得たため、スピ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。

論文内容要旨 (英文)

令和元 年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学 専攻 物理学 分野

氏 名 三浦 大輔



論 文 題 目 Development of spin-contrast-variation neutron powder diffractometry using a dynamically polarized crystal sample by micronization

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, and so is the spin-contrast method.

In order to solve this problem, we have recently succeeded in developing a sample preparation technique by micronization to polarized crystalline samples. This sample preparation makes it possible to develop the spin-contrast-variation neutron powder diffractometry. With micronized L-glutamic acid crystals dispersed in a deuterated polystyrene matrix of a polarizing agent, we observed the neutron scattering intensities changing in accordance with the proton polarization. The polarization in the crystalline sample was determined $15.2 \pm 0.4\%$ at a 3.3 T magnetic field and 1.2 K sample's temperature as a result of incoherent scattering intensity.

We employed the way of reduced chi-square to compare the diffraction peaks with a calculation using the known structure factor of L-glutamic acid and found that the experimental and calculated results agreed. As a result, we confirmed that spin-contrast-variation neutron powder diffractometry could extract the peaks caused by hydrogen atoms from diffraction peaks by all nucleus due to the variation of peak intensities with polarized scattering data and unpolarized one. 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.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和4年2月1日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 岩田 高広 印
副査 宮地 義之 印
副査 亀田 恭男 印
副査 _____ 印
副査 _____ 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	地球共生圏科学専攻・物理学分野 三浦 大輔		
論文題目	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		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和4年1月21日～ 令和4年2月1日
論文公聴会	令和4年2月1日	場 所	理学部3号館A201教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和4年2月1日
学位論文の審査結果の要旨（1,000字程度）			
本論文は偏極中性子による回折散乱を利用した革新的な結晶構造解析法の開発について記述されたものである。X線に比べ水素に感度が高い中性子での物質構造解析の手法の中で偏極中性子の水素に対する干渉性散乱長が水素核の偏極度に強く依存することを利用して、物質構造を抽出しようとするスピンコントラスト法が知られている。本研究では従来結晶性試料に対して適用不可能と考えられてきた原子核スピン偏極法である動的核偏極法を進展させ、スピンコントラスト法の実現を目指したものである。申請者は微細化した結晶試料を偏極励起のためのフリーラディカルを含む分散媒に分散させ、動的核偏極させる手法を開発している。これを偏極中性子回折散乱のスピンコントラスト法に適用させ、その有用性を実際にJ-PARCの偏極中性子ビームを用いて実証した。本論文はその全体をまとめたものである。 当該博士論文は全112ページからなり、1章の導入において中性子回折でのスピンコントラスト法の意義を述べ、2章においては構造解析のためのX線、中性子散乱の原理、3章に動的核偏極法の原理、4章にスピンコントラスト粉末中性子回折法、5章に結果と考察、6章にまとめが示されている。特に、本研究での重要な偏極中性子回折散乱と動的核偏極の原理とその実証法と結果について詳しく記述されている 本論文の審査では主に研究の重要性、オリジナリティ、研究分野へのインパクト等に関して調べ審査基準に従って判定を行った。動的核偏極法は原子核を効率良く偏極させる普遍的な手法であるが、結晶試料に対する適応条件は極めて限定されていた。これを一般的な結晶に適用可能にした申請者が中性子スピンコントラスト法に応用したオリジナリティは高く評価できる。本研究によって中性子スピンコントラスト法による結晶構造解析法の有効性が世界で初めて実証され、この研究分野へのインパクトの大きさが示されている。 上記のように十分に判定基準を満たしており、合格と判断した。 なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。			
最終試験の結果の要旨			
博士論文公聴会後に主査、副査と申請者との20分程度の面接において質疑応答を行った結果、当該研究内容について深く理解し、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判定し、合格といたしました。			