

博士學位論文

論文内容の要旨

および

論文審査の結果の要旨

東邦大学

論文要旨

氏名 河原 朋美

論文題目

動的核偏極を用いた光励起分子の電子三重項状態の寿命測定と陽子・炭素-13 スピン超偏極状態の生成

論文要旨

核スピン偏極は、理学・工学・医療分野において、基礎科学から応用まで広く用いられている現象である。核スピン偏極は、まず電子スピン偏極を生成し、それを移行する事で得られる（動的核偏極法=DNP法）。一般的なDNP法は、2.5 T以上の高磁場・1 K以下の低温という極めて特殊な環境を必要とする。これに対し、近年では芳香族分子の光励起三重項状態を用いた新たな動的核偏極法（triplet-DNP法）が注目されている。この手法は、マイクロ波照射を用いて、光励起電子スピンの高偏極状態を核スピンの核スピンに移す手法である。励起電子スピンの偏極率は実験環境に関わらず70%と大きな値を持つため、0.5 T以下の低磁場・100 K以上の高温下でも、10%を超える大きな核スピン偏極を作り出すことができる。これにより、従来の手法に比べ、核スピン偏極の応用の幅を圧倒的に広げる事ができた。我々はこの手法に基づき、自然界に存在しない不安定原子核の散乱実験の為の核スピン偏極標的を開発してきた。

本研究では常温の環境下において、triplet-DNP法による核スピンの高偏極度化に関する研究を行った。試料として用いたのは、p-ターフェニルにペンタセンをドーピングした単結晶である。まず、効率的に高偏極電子スピンを生成するため、ペンタセンの励起電子スピンの寿命とスピン-格子緩和時間の測定を行った。

励起電子スピンの偏極を陽子偏極率増大比へ射影し、そのレーザーパルス構造に対する依存性を解析した。この結果、三重項状態の各準位はそれぞれ $\tau_0=22.3^{+3.0-1.5} \mu\text{s}$ 、 $\tau_{\pm 1}=88^{+13.19} \mu\text{s}$ という寿命と300 μs 以上のスピン-格子緩和時間を持つ事がわかった。本研究で開発した測定法は、電子スピン共鳴を用いる従来の測定法では不可能であった、寿命・緩和時間の独立決定を可能にした物である。さらにパルスの繰り返し周波数を上げると、前のパルスによって励起された残存電子が新たに励起された電子の偏極率を部分的に打ち消し、実効的に低下させることを実証した。これにより、最適な繰り返し周波数は3.5 kHz程度であることがわかった。

次に、上記で得られた知見を元に、0.3 T・常温で陽子偏極の最大化に取り組んだ。大強度のレーザーを照射すると、試料の温度上昇が陽子のスピン-格子緩和時間の現象と最大偏極率の低下を引き起こすことが、測定から明らかになった。そこで、温度制御システムを組み上げ、試料を283 Kに保つ事で、陽子偏極率15%を得る事に成功した。

最後に、不安定核の磁気回転比の精密測定の為の基礎実験として、異核への偏極移行を試みた。

triplet-DNP法で得られた陽子偏極を炭素-13に移し、偏極信号を観測する事に成功した。

論文審査の要旨及び審査結果の要旨

2009年入学	研究分野 物性物理学	氏名 河原 朋美
審査委員	(主査) 東邦大学理学研究科 教授 金 衛国 (副査) 同 准教授 箕輪 達哉 同 教授 渋谷 寛 同 教授 酒井 康弘 理化学研究所 主任研究員 上坂 友洋	
(論文題目)		
動的核偏極を用いた光励起分子の電子三重項状態の寿命測定と陽子・炭素-13 スピン超偏極状態の生成		
(論文審査の要旨及び審査結果の要旨)		
<p>核スピンは基本的な物理量で、原子や原子核構造に密接に関係している。不安定核の魔法数等の原子核物理の基本的な現象の解明には、スピン・軌道相互作用等の理解が重要である。不安定核のスピン依存相互作用を研究するためには、偏極した陽子標的が不可欠となる。低温・高磁場の条件で陽子が偏極できるが、実用として、常温・低磁場での陽子偏極標的の開発がかぎとなる</p> <p>近年、芳香族分子を用いて低温や高磁場に依存しない光励起三重項状態の電子偏極を利用した新たな動的核偏極法が研究され、常温・低磁場での陽子偏極標的が開発されている。この方法では、p-ターフェニルにペンタセンをドーブした単結晶にレーザー光の照射によってペンタセンの電子を三重項状態に励起する。この時、異なる磁気量子数を持つ準位間に占有数の差が生じ、この差が電子偏極である。その後、マイクロ波照射と磁場掃引を同時に行い、交差偏極により電子偏極を陽子に移行する。この方法では、高い偏極度を得るためには、使用したレーザーのパルス構造等の条件の最適化が必要で、特に、脱励起過程に関する三重項状態の寿命、緩和過程に関する緩和時間等の基礎的なデータが不可欠となる。しかし、三重項状態の寿命や緩和時間、レーザーのパルス構造への依存性はまだよくわかっていない。</p> <p>本研究では芳香族分子光励起法による常温・低磁場での陽子偏極の基礎的な実験を行った。まず、動的核偏極法を用いて、陽子偏極率のマイクロ波遅延時間依存性、レーザーパルス幅、繰り返し率等のパルス構造依存性を系統的に測定した。そして、レート方程式を用いて、実験データを解析し、三重項状態の寿命とスピン・格子緩和時間を決定した。その結果、三重項状態の寿命はそれぞれ $\tau_0 = 22.3^{+3.0}_{-1.9}$ μs、$\tau_{\pm 1} = 88^{+13}_{-19}$</p>		

μs 、緩和時間は $300 \mu\text{s}$ 以上と分かった。

次に、偏極緩和率と結晶温度との関係を調べ、最適な室温の条件を見出した。温度制御システムを導入し、試料を 283 K に保つ事で、レーザー照射による結晶温度上昇によって緩和率の上昇を抑制することに成功した。そして、実験条件を最適化し、最適な繰り返し周波数は 3.5 kHz 程度であることがわかった。これらの最適実験によって、 0.3 T ・常温で 15% の高い陽子偏極率が得られた。

さらに、NMR 二重共鳴回路を加え、陽子偏極を異核への偏極移行を試みた。振動磁場の強度を調整する事でハートマン・ハーン条件を満たし、動的核偏極法で得られた陽子偏極を炭素-13 に移し、偏極信号を観測する事に成功した。

提出論文は6章から構成されている。第1章で研究背景、第2章で偏極生成、偏極緩和、偏極測定の実験装置と方法の紹介がある。第3章で偏極生成・測定の実験装置と方法の紹介がある。第4章で三重項状態における時間発展の計算、測定、解析、考察及び寿命の決定などが述べられている。第5章で陽子偏極、そして炭素-13偏極の内容がまとめられ、第6章でまとめが書かれている。

本研究は主に以下のような結果を得ていた：

1. ペンタセン分子の三重項状態の寿命及びスピン・格子緩和時間を決定した。三重項状態の寿命と緩和時間は基本的な分光データのみならず、三重項状態における脱励起過程・緩和過程の理解と高偏極率の生成に不可欠である。
2. レーザーパルス構造や結晶温度制御等の実験条件を最適化し、常温・低磁場での高い陽子偏極率が実現した。
3. 陽子偏極を炭素-13 に移し、偏極信号を観測する事に成功した。これは将来的に不安定核への偏極移行、特に医療分野での MRI へ応用する為の炭素-13 偏極の基礎研究となる。炭素-13 の偏極率は、熱平衡状態での陽子の偏極信号を用いて構成し、 0.12% を得た。これは、陽子から炭素-13 への偏極移行効率としては 95% に相当する。高い偏極率の炭素-13 を使用すればより鮮明な診断画像が得られる。

本論文の主要な内容はすでに原著論文にまとめ、日本物理学会の欧文誌 Journal of the Physical Society of Japan に掲載する予定である。関連研究について4編の共著論文（査読あり）が刊行されている。また、演者として国際学会で1回、国内学会で3回、口頭発表した。

以上のように、論文提出者 河原朋美は本研究において、貴重な実験データを提供し、原子・核物理に貢献したと高く評価された。よって、審査委員は一致して博士（理学）の学位を授与するに十分な資格があると認めた。