福井大学リポジトリ
UNIVERSITY OF FUKUI REPOSITORY

Gyrotron FU IVを用いた動的核偏極法の実験技術開発

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2007-12-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 戸田, 充, 大野, 奈津子, 藤田, 敏之, 印牧, 知廣, 光藤, 誠太郎, 小川, 勇, 出原, 敏孝, 藤井, 裕, 千葉, 明朗, TODA, M, OHNO, N, FUJITA, T, KANEMAKI, T, MITSUDO, S, OGAWA, I, IDEHARA, T, FUJII, Y, CHIBA, M メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/1255

研究報告12

Gyrotron FU IV を用いた動的核偏極法の実験技術開発

Development of Experimental Technique for Dynamical Nuclear Polarization with Gyrotron FU-IV

戸田 充[1]、大野奈津子[1]、藤田敏之[1]、印牧知廣[1]、光藤誠太郎[1]、小川 勇[1]、出原敏孝[1]、藤井 裕[2]、千葉明朗[2]

M. Toda[1], N. Ohno[1], T. Fujita[1], T. Kanemaki[1], S. Mitsudo[1], I. Ogawa[1], T. Idehara[1], Y. Fujii[2], M. Chiba[2]

[1]福井大学遠赤外領域開発研究センター

Research Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui

Fukui 910-8507, Japan

[2]福井大学工学部物理工学科

Faculty of Engineering, Department of Applied Physics, University of Fukui

Fukui 910-8507, Japan

Abstract

We are currently developing instruments and techniques for the sub-millimeter wave dynamical nuclear polarization (DNP) experiment. Our sub-millimeter wave DNP system is composed of a sub-millimeter gyrotron (gyrotron FU-IV), a 400 MHz NMR system and a 17 T superconducting magnet. We have developed the DNP probe for the room temperature experiment: ESR detection system has been checked with a Gunn oscillator (f=115 GHz); ^{1}H-NMR detection system has been measured at f = 361 MHz under B = 8.5 T, which corresponds to the ESR field of TE_{32} mode of gyrotron FU-IV. In order to find the standard sample for the DNP experiment, we have also developed an X-band DNP system.

1．はじめに

磁気共鳴の分野において非常によく発達した実験手法として、二重共鳴がある。この方法は、ひとつの共鳴遷移を励起する一方で、同時に他の共鳴遷移を観測するというものである。二重共鳴を行う理由としては、核の分極、信号の増大、複雑なスペクトルの解明などがある。多くのバリエーションがあるが、実験原理を省みると、大きく三つの分野に分けられる[1)]。

一つは、スピン－格子緩和機構を利用するものである。この方法では、熱平衡に保たれているエネルギー準位群を、“共鳴”の技術により特定の準位のみ占有数を強制的に変化させる。結果として、閉じた系におけるエネルギー準位差にもとづく熱平衡状態からは大きく異なった占有数の熱分布が熱緩和過程によって生じる。電子—核二重共鳴（Electron-Nuclear Double Resonance ; ENDOR）、動的核偏極（Dynamical Nuclear Polarization ; DNP）がその例として挙げられる。第二の分野は交差緩和現象に関係するもの、第三の分野はスピン－スピン結合と関係しているが、ここではふれない。

DNP は、初めに Overhauser[2)] によって理論的にその効果が予想された。そして同時期に Carver[3)] によって、金属 Li においてその効果が実験的に確かめられた。Carver の実験は、NMR 周波数 50kHz、ESR 周波数 84 MHz で行われたが、これが非常に低い共鳴磁場で行われていることは、金属の表皮効果を考慮しているという事実もあるが、なによりも電子スピンの偏極を十分おこすに足る出力をもつ光源が高周波領域で少なかったことも理由と考えられる。二重共鳴の開発の歴史は、さまざまな段階があるものの、1950 年頃にはじまり、1970 年頃までには基本的な計測原理の多くが確立されている。

ところで、ここ 2、30 年のうち、ジャイロトロンと呼ばれるミリ波・サブミリ波の高出力光源が著しく進歩し、特に最近、サブミリ波領域で CW 発振する装置の開発に、日本、アメリカ、オーストラリアなどのグループが成功した。福井大学では、1998 年頃、200~300GHz の周波数領域で、数 W の CW 発振が可能なジャイロトロン FU-IV を開発した[4)]。一方、MIT のグループでは、ガン発振器を用いたミリ波領域における DNP 実験など[5)]に早くから取り組み、ジャイロトロンを用いて、$B = 9$ T, $f = 250$ GHz の実験条件で DNP を行い、^{1}H の NMR 信号を 170±50 ほど増大させることに成功した[6)]。

こうした DNP 実験の高周波化の取り組みは、背景としては、蛋白質の構造解析における NMR 法の隆盛が上げられる。蛋白質の構造解析の研究分野において

は、巨大分子中で個々の原子が受ける微妙な内部磁場の違いをスペクトルの高分解能化で明らかにするため、1 GHz の ^{1}H-NMR 装置なども開発されている。動的核偏極法は、こうした取り組みとは異なり、核偏極を増強させることにより NMR 信号を増幅し、これまで計測出来なかった弱いレベルの NMR 信号を観測可能にする重要な実験技術である。20 テスラ前後の高磁場の高分解能 NMR にもなれば、動的核偏極を行うための ESR 周波数は～800 GHz にもなるが、この周波数域で 10 W 以上の CW 出力が可能な光源は、ジャイロトロンのみである。

当研究課題は、大阪大学蛋白工学研究所の藤原助教授からの研究提案を受け、福井大学遠赤外領域開発研究センターで始められた。すでに 400 GHz ジャイロトロンの開発は始まっているが、蛋白質研究用に高度に発達した高分解能 NMR とジャイロトロンを組み合わせる場合、ジャイロトロンに対する周波数の精度の要求が高くなる。大阪大学にある NMR 装置と組み合わせるジャイロトロンの調整を福井大学で行うためにも、遠赤センターとして独自に DNP の技術開発に取り組むことになった。

今年度、この DNP-NMR 測定法の開発を始めるにあたって、1) サブミリ波・室温用プローブの作成、2) X-band・室温用 DNP 実験装置の作成、などを行ったので報告する。

2．動的核偏極の原理

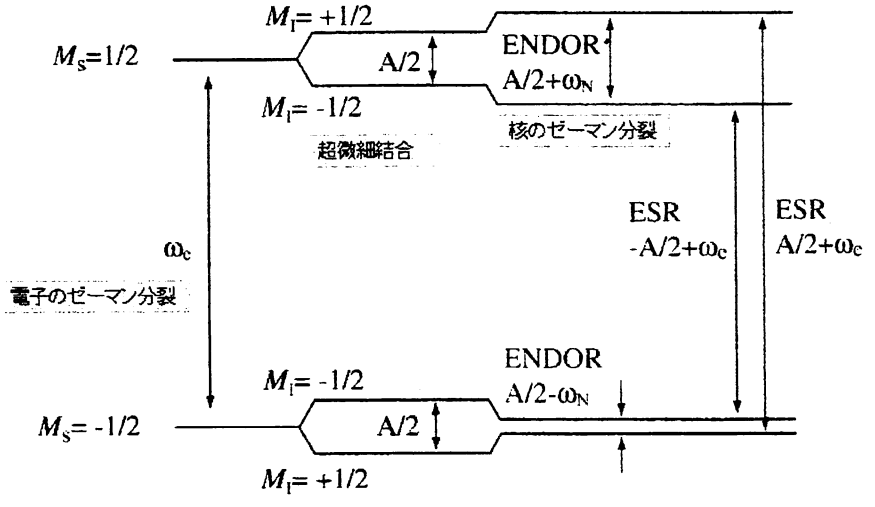

図 1．微細結合した $S=½, I=½$ のエネルギー準位（磁場下）

まず初めに動的核偏極の原理を簡略化して示す。図 1 は、超微細結合した電

子スピン $S = 1/2$、核スピン $I = 1/2$ の系の磁場下におけるエネルギー準位を示す。超微細結合の内容は物質とその状態によって異なる。ハミルトニアンは、

$$H = \gamma_e \hbar(H \cdot S) + A(S \cdot I) - \gamma_N \hbar(H \cdot I) \quad , \quad A > 0, \quad \gamma_N < 0 \tag{1}$$

とおく。電子のゼーマン分裂、超微細結合、核のゼーマン分裂によって、図 1 のように 4 つのエネルギー準位に分かれる。

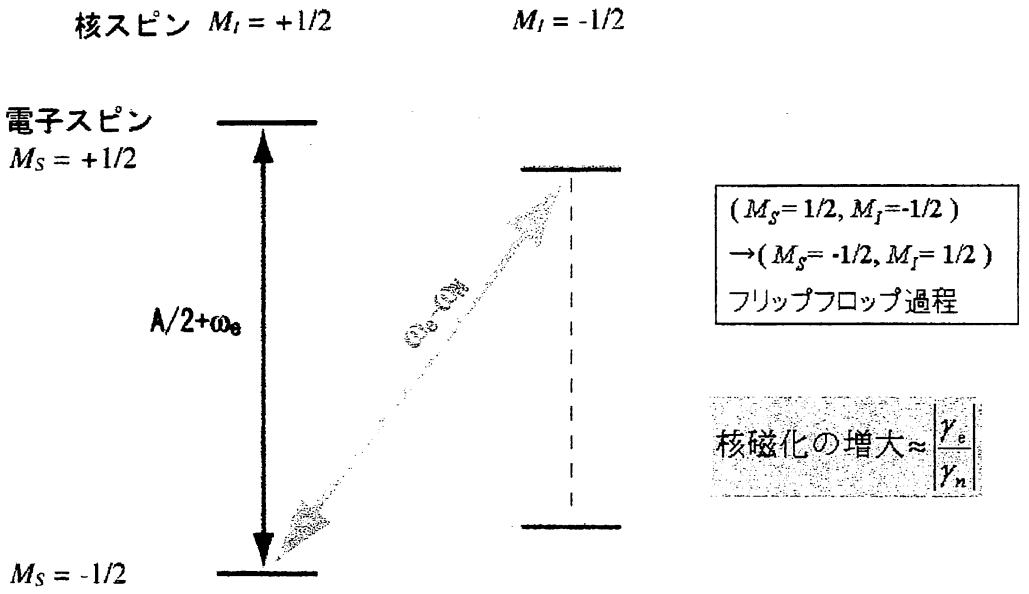

図 2. 動的核偏極のメカニズム

ここで、たとえば図 2 において、核スピンが 1/2 の二つの準位間に相当する遷移を共鳴で励起させると、これら二準位間に熱分布の変化が生じる。この励起状態は、たとえば金属内の電子のように、超微細相互作用を通して多くの原子核と磁気的な結合が強い場合、一つの電子スピンの反転が多くの核スピンの反転を伴うフリップフロップ過程が進行することで熱緩和が進むと考えられる。その結果、電子スピンの緩和現象により核スピンの偏極が促進し、核磁化はおおよそ、核と電子の磁気モーメントの大きさの比程度まで増大する。

3．サブミリ波 DNP 実験システム

ジャイロトロン FU-IV から得られるミリ波、サブミリ波の発振モードを図 3 に、そして、17T 超伝導磁石と組み合わせた ESR システムを図 4 に示す。

SCM磁場(T)	モード	周波数(GHz)	出力(W)
7.53	TE_{02}	207.5	4.5
7.95	TE_{61}	221	2.0
8.52	TE_{32}	238.3	20.1
9.06	TE_{13}	252	9.8
9.14	TE_{71}	253.6	3.2
10.53	TE_{23}	295	11.6
10.88	TE_{03}	301.9	17.1

図 3. Gryroytron の発振モード[4)]

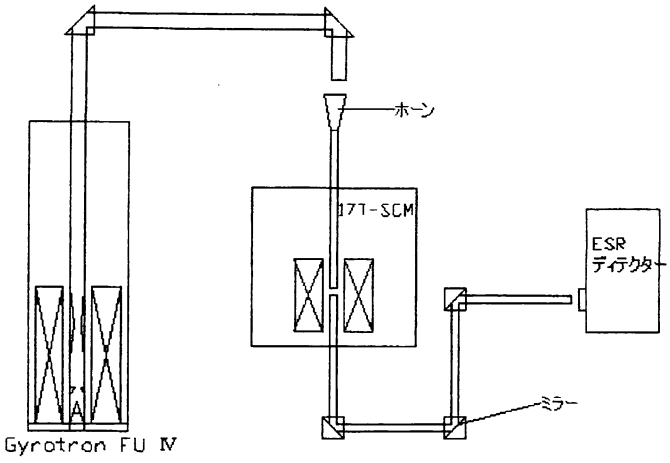

図 4. サブミリ波 ESR システム

図 4 においてジャイロトロンから発振されたサブミリ波は、導波管、ホーンを伝わってサンプルに照射され、透過法によって、ESR 吸収が検出される。これら伝送系が完成しているか調べるために、115GHz のガンダイオードを用いて、DPPH 粉末で ESR 測定を行った。ジャイロトロンを利用した ESR 実験としては、過去に、パルス磁場と組み合わせた例がある[7)]。

図 5 に、サンプル周辺の NMR 測定系、そして図 6 に写真を示す。図 6 において白いケーブルが NMR 用同軸ケーブルである。2 T 電磁石を用いて、NMR 周波数 11 MHz で DPPH 試料からのプロトン NMR 信号を測定し、システムのチェックを行った。また、実際の DNP 実験に際しては、NMR 周波数 360 MHz で、DPPH 試料のプロトン信号を測定した。

まずは、238GHz（TE_{32} モード）のサブミリ波を用いて、DPPH の ESR の磁場挿引測定を試みた。ところが、超伝導磁石の挿引時間のスケールでは、ジャイロトロン出力の時間的変動が、DPPH サンプルの ESR 吸収の信号に勝ってしまい、ESR 信号を取り出すことが出来なかった（図 7）。今後、ノイズに埋もれた ESR 信号を測定するシステムを作るため、磁場変調測定系を整備する予定である。

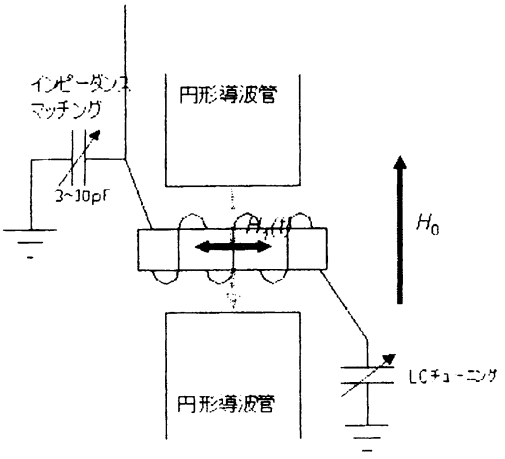

図 5. DNP システムの NMR 測定部

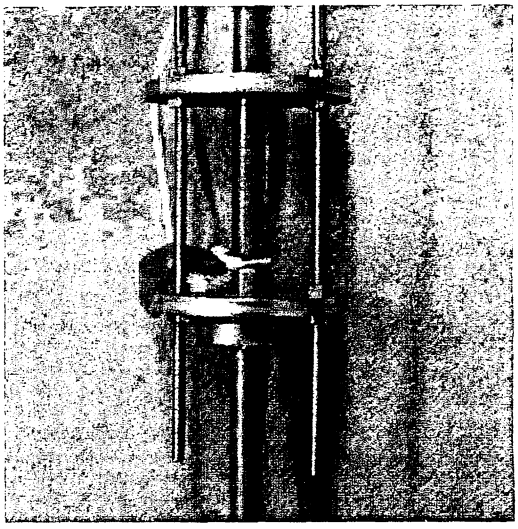

図 6. サンプル周辺部

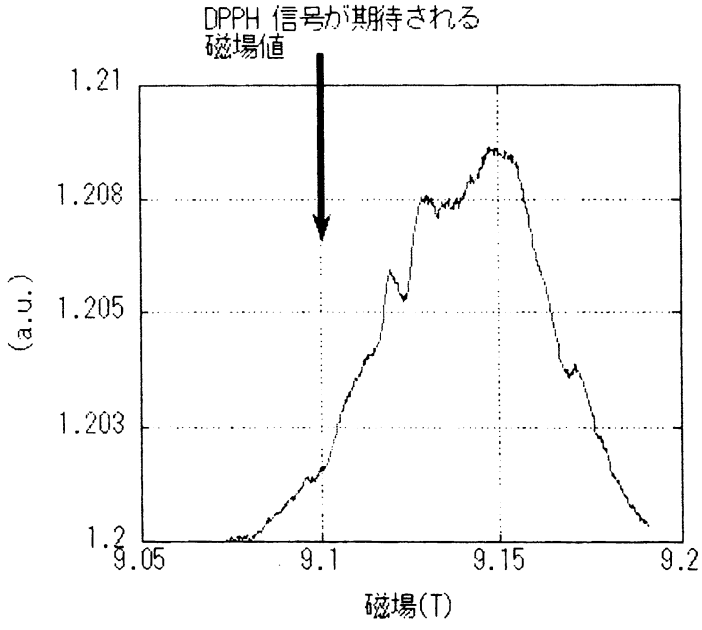

図 7. TE_{32} モードのサブミリ波による DPPH の ESR 測定

4. X-band DNP 実験システム

サブミリ波の DNP 実験を実際に行った過程で、多くの実験的困難が再認識された。1) ジャイロトロン、超伝導磁石、ESR 検出系のためにヘリウムが多量に必要であること、2) これまでに DPPH サンプル単体で動的核偏極が確認された実験はないこと、などである。一般的に DNP 実験は、高分解能、極低温で

行うことが多い実験技術である。しかしサンプルに対しても液体ヘリウムあるいは液体窒素を使う場合には、寒剤の使用が多量になりすぎる事が懸念された。そこで、簡単に DNP 実験を行い、基礎的な実験技術を確立するため、X-band の DNP 実験システムを開発した（図 8、9)。現在、このシステムを用いて、ポリアニリンなど導電性高分子の DNP 実験を行っている。

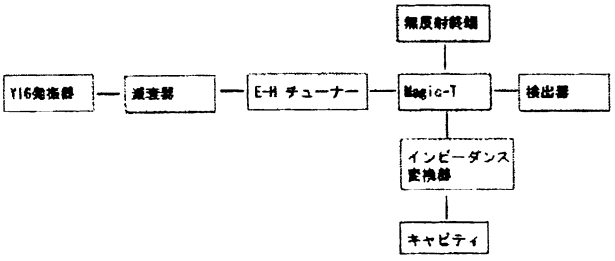

図 8. X-band ESR 測定系

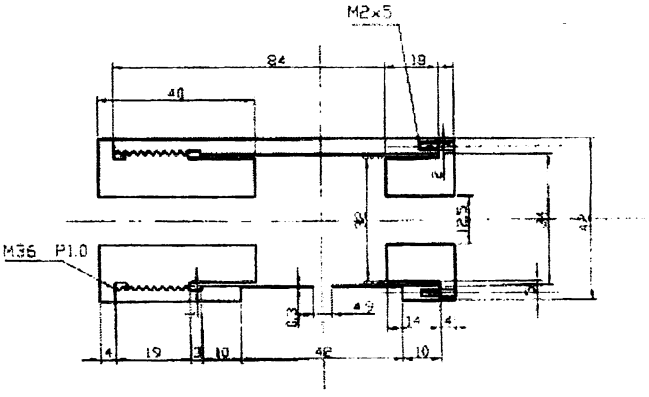

図 9. X-band DNP Cavity 設計図

参考文献

1. C. P. Slichter, 磁気共鳴の原理（Springer Verlag 東京, 1998.7）.
2. A. W. Overhauser, Phys. Rev. **91** (1953) 476.
3. T. R. Carver, Phys. Rev. **92** (1953) 212.
4. T. Idehara, *et al.*, IRMMW **19** (1998) 793-801.
5. G. J. Gerfen, *et al.*, J. Chem. Phys. **102** (1995) 9494-9497.
6. V. S. Bajaj, *et al.*, Journal of Magnetic Resonance **160** (2003) 85.
7. M. Chiba, *et al.*, Physica B **294- 295** (2001) 64-67.