

# Development of continuous frequency tunable gyrotoron for dynamic nuclear polarization enhanced nuclear magnetic resonance spectroscopy

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2011-07-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 池田, 亮介, 出原, 敏孝, 小川, 勇, 小菅, 幸介, 竹澤, 圭朗, 塩田, 和也, 齊藤, 輝雄, 松木, 陽, 植田, 啓介, 藤原, 敏道, IKEDA, Ryosuke, IDEHARA, Toshitaka, OGAWA, Isamu, KOSUGA, Kosuke, TAKEZAWA, Yoshio, SHIOTA, Kazuya, SAITO, Teruo, MATSUKI, Yoh, UEDA, Keisuke, FUJIWARA, Toshimichi メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10098/3647">http://hdl.handle.net/10098/3647</a>

## 動的核偏極による核磁気共鳴分光の感度向上のための

### 周波数連続可変ジャイロトロンの開発

池田 亮介<sup>†</sup>, 出原 敏孝<sup>†</sup>, 小川 勇<sup>†</sup>, 小菅 幸介<sup>†</sup>, 武澤 圭朗<sup>†</sup>, 塩田 和也<sup>†</sup>,  
斉藤 輝雄<sup>‡</sup>, 松木 陽<sup>‡</sup>, 植田 啓介<sup>‡</sup>, 藤原 敏道<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> 福井大学遠赤外領域開発研究センター 〒910-8507 福井市文京 3-9-1

<sup>‡</sup> 大阪大学蛋白質研究所 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 1-1

E-mail: rikeda@fir.u-fukui.ac.jp

**あらまし** 蛋白質の構造解析研究にて用いられる核磁気共鳴分光の感度を格段に向上させる動的核偏極法のための光源開発を行っている。効果的に感度向上を得る為には、最適な周波数・出力での入射が必要不可欠である。本来、ジャイロトロンは共振器モード毎に周波数が変化するため周波数は不連続となる。本研究では、従来よりも長い空洞共振器を導入し、最適周波数近傍にて 1.6 GHz 程度の周波数連続可変を実現した。

**キーワード** ジャイロトロン, 周波数連続可変, 動的核偏極, 蛋白質構造解析

## Development of continuous frequency tunable gyrotron for dynamic nuclear polarization enhanced nuclear magnetic resonance spectroscopy

Ryosuke Ikeda<sup>†</sup>, Takatoshi Idehara<sup>†</sup>, Isamu Ogawa<sup>†</sup>, Kosuke Kosuga<sup>†</sup>, Yoshio Takezawa<sup>†</sup>, Kazuya Shiota<sup>†</sup>, Teruo Saito<sup>†</sup>, Yoh Matsuki<sup>‡</sup>, Keisuke Ueda<sup>‡</sup>, Toshimichi Fujiwara<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Research Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui, 910-8507, Japan

<sup>‡</sup> Institute for Protein Research, Osaka University, 565-0871, Japan

E-mail: rikeda@fir.u-fukui.ac.jp

**Abstract** Sub-millimeter wave source is needed to enhance the sensitivity of nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy for complex proteins structure analysis. This method is dynamic nuclear polarization (DNP). The DNP needs irradiation of sub-millimeter wave with the power of several Watt at optimal frequency. Therefore, continuous frequency tunable gyrotrons are required to obtain maximum enhancement. We developed gyrotrons having broadband frequency tunability using a long cavity. The tunable bandwidth was about 1.6 GHz including optimal frequency.

**Keyword** Gyrotron, Frequency tenability, Dynamic nuclear polarization, Protein structure analysis

### 1. 研究背景

蛋白質などの生体高分子の構造解析手法として、核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) 分光法は主要な方法の一つであり、分子量 1 万以上の分子について構成分子の全座標決定が可能となっている。現在、生体分子の働きを原子分解能で知るためには、5 万以上の蛋白質複合体の構造決定を行うことが必要とされている。しかし、測定には一定量の固体試料を用いるため、構成分子が大きくなるほど対象分子数が減少するために NMR 感度は低下する。複雑な蛋白質複合体の構造決定を行うためには、NMR 感度とスペクトル

ル分解能の向上が必要不可欠となる。核スピンの比べて遥かに大きな電子スピン分極を核スピんに移動させることで、NMR 感度を向上させる動的核偏極 (Dynamic Nuclear Polarization: DNP) が知られており、30 K の極低温で DNP を行うことで室温に比べて 1000 倍の感度向上が得られる [1]。一方で、高分解能スペクトルを得るには高磁場での DNP を行う必要がある [2]。NMR 感度とスペクトル分解能の向上には、10 T 以上の高磁場にて DNP を行うことが有効となる。この為には、試料へサブミリ波照射することにより電子スピン分極を飽和させることが求められる。これまでサブテラヘル

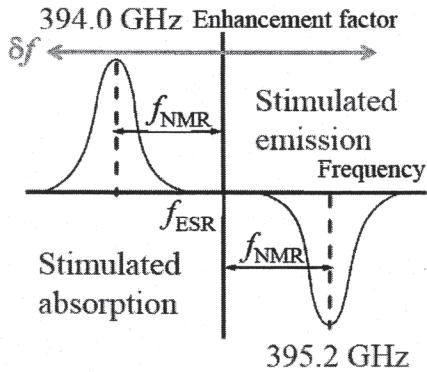


図1 600 MHz NMR の感度向上の周波数依存性

ツ帯の高出力光源が存在しなかったために実現されなかった。可視領域で高強度なレーザーは、テラヘルツ帯では周波数の減少に伴いミリワット程度の微弱な出力となる。また、後進波（BWO）管やクライストロンなどの電子管は、波長程度の微細な内部構造を必要とすることから製造が困難であり、また製作が可能であったとしてもその微細構造により電子ビームの入射が困難となりミリワット程度となる。一方、ジャイロトロンはサイクロトロン共鳴メーザー作用を発振原理とするため、空洞共振器を単純な構造かつ十分な大きさを取ることが出来る。よって、高出力な電子ビームの入射が可能となり数 10W 以上の高出力動作を実現する。

NMR 感度の向上率は、図 1 に示すように周波数に依存する。効果的に感度向上を実現するためには、照射する周波数を電子スピン共鳴周波数  $\pm$  NMR 周波数 (600MHz NMR の場合、 $394.6 \text{ GHz} \pm 0.6 \text{ GHz}$ ) となる最適周波数に一致させなければならない。ジャイロトロンの発振周波数は、共振器形状でほぼ決定されるが製作誤差等により周波数を最適周波数に完全に一致させることは難しい。600 MHz DNP-NMR 分光の為に過去に開発された一般的なジャイロトロン (Gyrotron FU CW II [3]) による感度向上率は 10 倍程度であり、目標とする 100 以上の改善を得るには至っていない[4]。最適周波数での照射を実現するためにも、ジャイロトロンの発振周波数を連続的に変化させ、試料に対して周波数掃引することが重要である。一般的にジャイロト

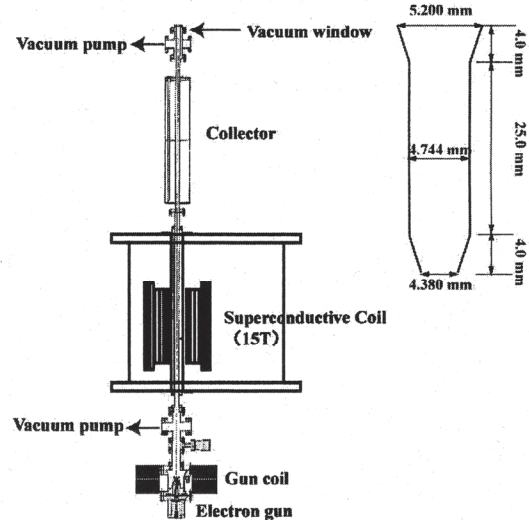


図2 Gyrotron FU CW VI と空洞共振器

ロンは磁場強度に対して発振モードを切り替えることで発振周波数を変化させることが可能であるが、発振モードを変えるたびに周波数が飛び上がる離散的な変化となるため、連続的な周波数掃引を行うには適さない。近年、福井大学遠赤外領域開発センターでは1つの発振モードにおいて連続的に周波数を変えられることを示した[5]。この先行研究に基づき、本研究では 600 MHz DNP-NMR 分光測定のための、1.5 GHz 程度の周波数連続可変性と数 10W の出力を有するジャイロトロン (Gyrotron FU CW VI) の開発を行った。

## 2. ジャイロトロン及び計測機器

本研究の為に開発を行った Gyrotron FU CW VI は、図 2 に示すようにマグネトロン入射型電子銃、空洞共振器、コレクター、真空窓の各部がフランジによって接合された組み立て管となっている。ジャイロトロン管上部と下部には真空排気口があり、金属ベローズによって接続されたターボ分子ポンプにより、管内真空度は  $10^{-6} \text{ Pa}$  程度の高真空に保たれている。真空度や接合部での歪み等の点では真空封じ切り管にやや劣るものの空洞共振器形状の改良やモード変換器の内蔵化など改修のための有利性を持つ。電子銃は、3極管方式となっ

ており、カソード電圧およびアノード電圧を各々制御することが出来る。補助磁場コイルは、最大300 Aにて中心磁場強度200 mTの発生が可能となっている。電子銃から放射された電子ビームに電子サイクロトロン運動を与える主磁場を発生するマグネットとして、15 Tのヘリウムフリー超伝導マグネットを使用した。15 Tのマグネットを使用することで400 GHz帯での基本波発振が可能となる。基本波発振は2次高調波発振に比べて高出力が望める点やモード競合を考慮する必要がほとんどなく単一モードの発振が容易な点から、周波数連続可変性の実現が得やすいと期待した。周波数連続可変性を有する空胴共振器の形状設計は、発振中に共振器形状を機械的に変化させるか、最初から特徴的な共振器形状とする方法がある。本研究では、後者の手法にて周波数連続可変性を実現する。空胴共振器の発振周波数は

$$f = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{\chi'_{mn}}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi q}{L}\right)^2} \quad (1)$$

で表わされる。ここで、 $c$ は光速、 $\chi'_{mn}$ は $m$ 次のベッセル導関数の $n$ 番目の根、 $a$ は共振器半径、 $L$ は共振器長、 $q$ は軸方向モード数である。共振器長を長くとることにより、式(1)から分かるように軸方向モードの間隔が接近し、磁場掃引により発振が停止する前に隣り合うモードに移り連続発振となると考えられる。加えて、高次軸方向モードの発振は共振器出口にて生じる反射波（後進波）の電界と電子ビームとの相互作用を起こし、軸方向モード間の発振を途切れることなく生むと考えられている[4]。本ジャイロトロン空胴共振器形状は、図2に見られるようにシンプルな円筒形であるが、共振器長及び共振器半径は25.0 mmと2.372 mmとなっている。その比は、10倍以上と従来のジャイロトロンに比べて大きい。600 MHz DNP-NMRへの応用のため、ターゲット周波数は394.6 GHzとし、発振モードはTE<sub>0,6</sub>モードである。

本研究における発振出力測定には、焦電型検出器による実時間信号測定と水負荷への電力吸収による出力測定を用いた。また、周波数測定は、スペクトラムア

ナライザー（Anritsu MS710C）、シンセサイザー（Hewlett Packard 83711B）、2倍倍器とハーモニックミキサー（Virginia Diodes WR2.8HM/WR6.5HM）を組み合わせたヘテロダイン受信システムでの高精度周波数測定を行った。

### 3. 発振特性と周波数連続可変性

今回開発を行った空胴共振器の発振特性を調べるために、磁場強度 $B_0 = 3 \sim 15$  Tでの焦電型検出器による発振出力測定を行った。図3にカソード電圧 $V_k = -12$  kV、ビーム電流 $I_b = 300$  mA、補助磁場コイル電流 $I_g = 150$  A、繰り返し周波数5 Hz、Duty比20%での測定結果を示す。数値計算によって得られた軸方向モード数 $q = 1$ における各TE $m,n,1$ モードの発振開始電流との比較を行うと、ほぼ期待された磁場強度での発振が確認された。発振周波数は、磁場強度に応じて発振モードを変えつつ段階的に変化している。また、ハイパスフィルターを通すことで二次高調波動作による発振についても測定を行い、発振出力と発振電流の比較から同様の結果が得られている。空胴共振器の製作誤差を調べる為に、2次高調波動作における発振周波数と式(1)から求められる周波数の比較を行い、半径誤差につい

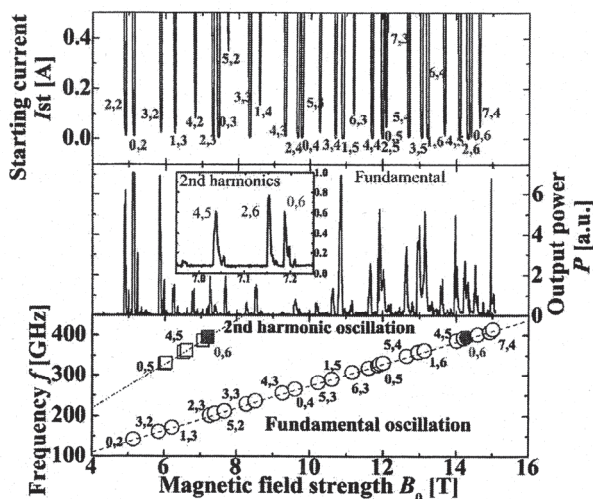


図3 共振器磁場強度に対する基本波および2次高調波の発振開始電流（上）、発振出力（中）および発振周波数（下）。

表1 2次高調波における発振周波数と半径誤差

Mode	$B_{\text{meas}}$ [T]	$f_{\text{meas}}$ [GHz]	$f_{\text{cal}}$ [GHz]	$\Delta a$ [ $\mu\text{m}$ ]
4,5,1	7.0271	386.10	386.45	2.12
2,6,1	7.1497	392.63	392.82	1.17
0,6,1	7.1849	394.68	394.90	1.30

て調べた。図3中段の発振出力に見られるように、基本波動作と比べて発振の立ち上がりが明瞭となっており、発振直後の周波数を軸方向モード数  $q=1$  の周波数として評価を行った。表1に2次高調波動作における発振モード  $\text{TE}_{m,n,1}$  のモード数、測定磁場強度  $B_{\text{meas}}$ 、測定発振周波数  $f_{\text{meas}}$ 、計算した発振周波数  $f_{\text{cal}}$ 、式(1)から逆算した共振器半径の設計値との誤差  $\Delta a$  について示した。この結果から評価した共振器半径は、製作誤差がおよそ  $+1.5 \mu\text{m}$  程度あることが分かった。

次に、周波数連続可変性について調べるために、磁場強度  $B_0 = 14 \sim 14.8 \text{ T}$  における軸方向モード数  $q=1$  における発振開始電流と発振出力、発振周波数を図4に示した。発振開始電流と発振出力は、カソード電圧  $V_k = -12 \text{ kV}$ 、アノード電圧  $V_a = -7 \text{ kV}$ 、ビーム電流  $I_b = 300 \text{ mA}$  での結果である。発振周波数は、カソード電圧  $V_k = -11, -12, -13, -15 \text{ kV}$  にて測定した結果を示している。周波数の各集団は、各々  $\text{TE}_{4,5}$ 、 $\text{TE}_{2,6}$ 、 $\text{TE}_{0,6}$ 、 $\text{TE}_{7,4}$  のモードである。 $\text{TE}_{m,n}$  モードが変わるたびに周波数の大きなジャンプが起きているが、各々の  $\text{TE}_{m,n}$  モードにおいても周波数の緩やかな変化が確認出来る。この緩やかな周波数変化は、各モードの軸方向モード数が変化している為と考えられる。発振出力波形から、 $\text{TE}_{4,5}$  モードから  $\text{TE}_{7,4}$  モードまで連続発振しており、各モードの発振幅が幅広い磁場強度で実現していることが分かる。発振周波数は、カソード電圧の大きさが大きいほど相対論効果により低下するが、その周波数変化幅は約  $0.3 \text{ GHz}$  以下と小さい。これらの測定から設計モードである  $\text{TE}_{0,6}$  モードにて周波数の上昇が確認されており、特に、カソード電圧  $V_k = -12 \text{ kV}$  において比較的幅広い周波数変化が得られたことから本ジャイロトロンの主動作条件とした。

カソード電圧  $V_k = -12 \text{ kV}$ 、アノード電圧  $V_a = -7 \text{ kV}$ 、

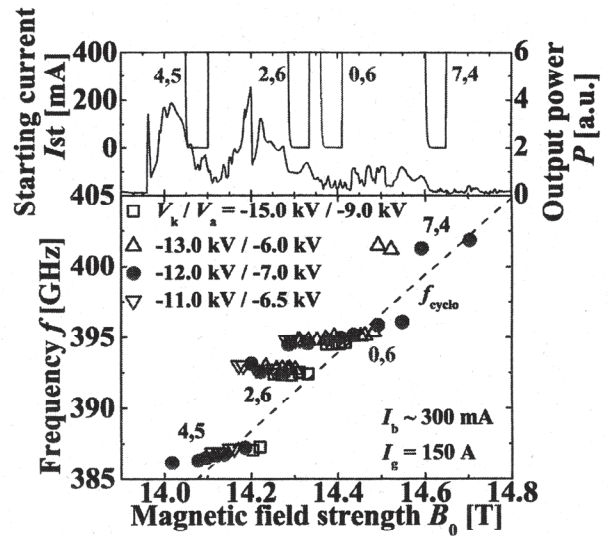


図4  $\text{TE}_{0,6}$  モード近傍における発振開始電流と発振出力(上)、各カソード電圧における発振周波数(下)。

ビーム電流  $I_b \sim 300 \text{ mA}$  における  $\text{TE}_{0,6}$  モードについての詳細な周波数測定と水負荷による発振出力測定の結果を図5に示す。発振は磁場強度幅  $0.25 \text{ T}$  に亘り、最適周波数の一つである  $395.2 \text{ GHz}$  を含む  $394.65 \sim 396.27 \text{ GHz}$  の約  $1.6 \text{ GHz}$  の連続的な周波数変化が得られた。また、発振出力は磁場強度の変化によって  $30 \text{ W}$  から急激に低下しているものの、ほぼ全領域で  $10 \text{ W}$  以上の発振が得られた。この周波数連続可変性は、式(1)より軸方向モードが  $q=5 \sim 6$  の高次数まで連続的に発振することで実現していると考えられる。これは、共振器長を  $25 \text{ mm}$  と一般的なジャイロトロンで使用されている共振器よりも長くした為、高次数の軸方向モードが得やすくなった結果と考えられる。また、軸方向モードが多く発振されただけでは各軸方向モード間の発振が停止する可能性もあるが、そのような結果にはなっていない。これは、ジャイロトロンの共振器内で、電子ビームとその進行方向に逆向きの後進波成分が相互作用し、磁場強度変化に伴い1つの軸方向モードによる発振が終わる前に次の軸方向モードが発振されて周波数も連続的に変化したものと考えている。

2次高調波動作での  $\text{TE}_{0,6}$  モードについても同様の測定を行ったが、周波数可変幅は約  $0.6 \text{ GHz}$ 、発振出

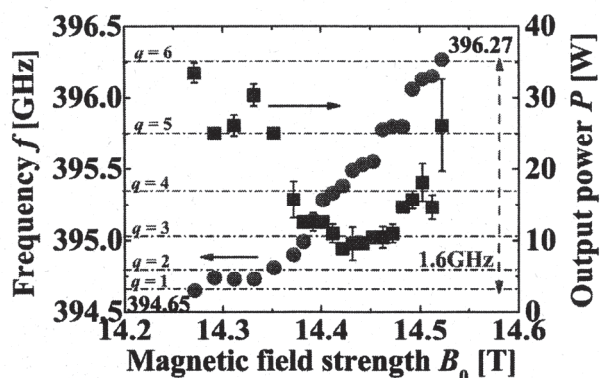


図5 TE<sub>0,6</sub>モードにおける周波数連続可変と水負荷測定による発振出力。

力10W以下と小さい値となっており、基本波動作での周波数可変が優位であることが示された。

#### 4. 発振出力の特性

NMR感度の向上が最大となる最適周波数を含む1.6GHzの周波数連続可変性が確認されたが、実際のDNP-NMR測定では、数時間に亘る発振出力の安定性も必要となる。その為、本ジャイロトロンが発振出力特性について調べた。図5(a)にビーム電流に対する水負荷による発振出力測定の結果を示す。測定は、カソード電圧  $V_k = -12$  kV, アノード電圧  $V_a = -7$  kV, 磁場強度  $B_0 = 14.27$  T,  $14.42$  T,  $14.52$  Tにて行った。発振出力は、ビーム電流  $I_b = 300$  mA周辺にてピークとなる傾向が見られた。ビーム電流量を磁場強度に対して制御することで、10W程度であるが、周波数可変領域において出力の一定化を得ることが出来ると期待される。

次に、発振出力の時間に対する安定性について調べた。磁場強度  $B_0 = 14.27$  Tにおけるビーム電流  $I_b \sim 100$  mA,  $300$  mA,  $400$  mAでの差異および、 $B_0 = 14.42$  Tにおける  $I_b \sim 300$  mAでの出力波形を図5(b)に示す。測定は、カソード電圧  $V_k = -12$  kV, アノード電圧  $V_a = -7$  kV, Duty比50%, パルス周波数10Hzにて10分間行った。発振出力の大きな14.27Tにおける300mAと400mAのケースでは、後半になるにつれての揺動振幅が20~30%程度と大きくなった。一方で、発振出力が低い2ケースでは、揺動振幅が極端に大きくなることはなかった。これらの

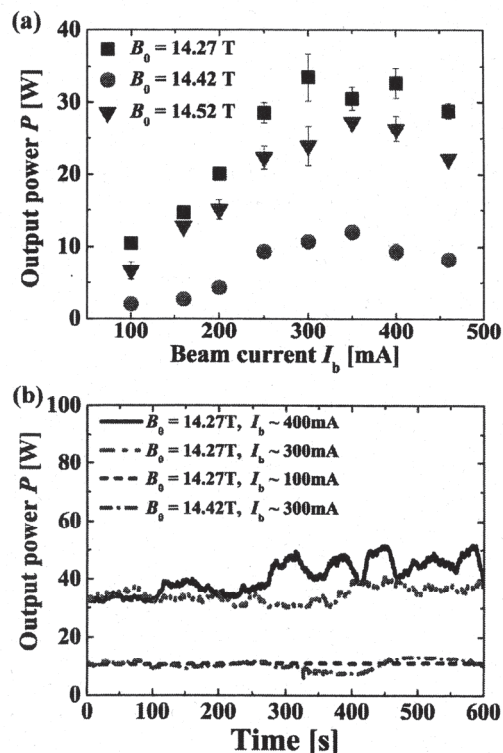


図6 (a)ビーム電流に対する発振出力。(b)10分間における発振出力の時間変化。

結果から、発振出力を10W程度で一定化する場合には、小さな揺動振幅に抑えることが期待できると考える。しかし、数時間に亘る発振の安定化の為には、ビーム電流に対する帰還制御が望ましい。

#### 5. まとめ

本研究では、600MHz DNP-NMR分光測定のための周波数連続可変ジャイロトロン Gyrotro FU CW VIの開発を行った。TE<sub>0,6</sub>モードにおいて394.65~396.27GHzに亘る約1.6GHzの周波数連続可変を実現した。これは、NMR感度向上が期待される395.2GHzを含んでおり、効果的なDNPによるNMR感度の向上が期待出来ると考えられる。また、発振出力は磁場強度の変化に伴い10~30W程度で変化するものの、ビーム電流の制御を行うことで10W程度の出力の一定化が可能と考えられる。試料への照射電力は5W程度であれば良いことから大凡の条件を満たしていると考えられるが、

伝送損失を考えると更なる高出力化を目指していくことも必要である。低伝送損失化の為に、TE<sub>0,6</sub>モードからガウスビームへのモード変換器の内蔵化が望ましい。また、測定の信頼度を向上させるためには、発振出力および周波数の長時間に亘る安定動作が要求される。緩やかな時間変化に対しては電子銃のヒータ電圧を制御してビーム電流の安定化を、急激な変化に対してはアノード電圧による制御が必要となる為、高圧電源の制御システムの構築を行うことも今後の課題である。本研究を完遂させ、周波数連続可変ジャイロトロンによる DNP による NMR 感度の 100 倍以上の向上を実現していく。

#### 文 献

- [1] A. Abragam and M. Goldman, "Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford (1982).
- [2] A.W. Overhauser, "Polarization of Nuclei in Metals", *Physical Review* **92**, 1953, pp. 411-415.
- [3] T. Idehara, I. Ogawa, La Agusu, T. Kanemaki, S. Mitsudo, T. Saito, T. Fujiwara and H. Takahashi, "Development of 394.6 GHz CW Gyrotron (Gyrotron FU CW II) for DNP/NMR at 600 MHz", *Int. J. of Infrared and Millimeter Waves* **28**, No. 6, 433-442 (2007).
- [4] Yoh Matsuki, Hiroki Takahashi, Keisuke Ueda, Toshitaka Idehara, Isamu Ogawa, Mitsuru Toda, Hideo Akutsua and Toshimichi Fujiwara, "Dynamic nuclear polarization experiments at 14.1 T for solid-state NMR", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 5799-5803 (2010).
- [5] T.H. Chang, T. Idehara, I. Ogawa, L. Agusu and S. Kobayashi, "Frequency tunable gyrotron using backward-wave components", *J. Appl. Phys.* **105**, 063304 (2009).