

ねじれた座標系で量子周波数ミキシング

—核磁気共鳴の感度向上にも—

概要

京都大学大学院理学研究科 武田和行 准教授と王雨 同博士課程学生の研究チームは、核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) の新手法として、原子核が持つ磁石 (スピン) を、二軸まわりに同時に回転させて、スピン間で情報をやり取りさせる方策を考案し、実験による実証にも成功しました。

NMR は分子の構造や運動性を調べる事が可能な強力な化学分析の手法です。ナノスケールで隣接する二種類の原子核の間で、量子力学的状態を交換させることによって、原子間の距離を測ったり、測定の感度を上げたりすることができます。ただし、情報のやりとりのためには、それぞれの原子核スピンを高周波磁場によって回転させ、原子核スピンのエネルギーの違いを補償してやる必要がありますが、エネルギー差が比較的大きい場合、この補償は困難でした。そこで研究チームは、他方の、エネルギーが高い側の原子核スピに対して、二重の回転を施す変調高周波磁場を照射しました。回転する座標系の中でさらに別の軸で回転する「ねじれた」座標系の中で、二つの回転による周波数を混合 (ミキシング) させてエネルギー差を補償でき、水素原子核と窒素 15 原子核の間で効率的にスピン状態を交換させることができました。

本成果は、2023 年 4 月 17 日に英国の国際学術誌「*Physical Chemistry Chemical Physics*」誌にオンライン掲載されました。



図：原子核スピンの二軸まわりの同時回転とスピン状態の軌跡のイメージイラスト。

1. 背景

原子核にはスピンと呼ばれる磁石の性質が備わっており、磁場の中に置かれた物質中の原子核スピンの踊る様子を電磁気学的手段によって捕捉して、物質のナノスケール構造や原子の運動に関する情報を得ることができます。これが核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance: NMR）と呼ばれる現象です。NMR は化学分析のみならず、物理学・生物学・工学・医学など、幅広い分野で威力を発揮しています。しかし測定の感度が低いことが弱点で、これまでに NMR の感度向上のために様々な方策が生み出されてきました。その一つが、原子核間でスピン状態を交換する交差分極（Cross Polarization: CP）法です。CP では、水素原子核などの比較的感度が高い核種と、他元素の比較的感度の低い核種の間でスピン状態を交換させることで、後者の感度を改善させることができます。そのためには、両者にラジオ周波数の電磁波を照射して、磁場中でそれぞれの核種が持つエネルギーの差を補償する必要があります。しかし、核種によってはエネルギー差が大きく、効率的に CP を行うことができませんでした。

2. 研究手法・成果

研究グループは、水素原子核スピンに対して、二重に回転を施すことにしました。これは例えるならば、回転する容器の中で、さらに別の軸周りに回転する容器があり、その中に原子核スピンを置くようなものです。あるいは、遊園地にあるロックンロールと呼ばれるアトラクションのように、回転する土台の上でさらに宙返りするゴンドラに原子核スピンを乗せるようなものです。外から見ればゴンドラに固定された座標系はねじれながら回転する複雑な動きを見せます。その狙いは、二軸同時回転によりねじれていく座標系の中で、二つの回転の周波数の和と差に相当する周波数の時間依存性を生み出すことにあります。これはちょうど、高周波信号技術において、異なる周波数の信号を混合（ミキシング）して別の周波数の信号成分を生成するのに似ています。周波数ミキシングを、原子核スピンをを用いて量子力学的に行うわけです。

このような二重回転を施すために、原子核スピンの描くべき軌跡を決めて、量子力学的な時間推進により、まさにその軌跡が描かれるようなラジオ周波数磁場の変調の形状を逆算して、実際に水素原子核に照射することにしました。その結果、水素原子核と窒素 15 原子核の間で CP 現象が効率的に起こってスピン状態が交換し、窒素 15 核の NMR 信号を増強させることに成功しました。実験はアミノ酸の一種であるヒスチジンの粉末試料を用いてデモンストレーションしました。

3. 波及効果、今後の予定

本研究の成果により、従来は低感度のために行いにくかった磁気回転比の低い核種の固体 NMR 測定を促進し、様々な化学物質の構造解析を推進することが期待されます。また、ねじれた座標系で原子核スピンのコミュニケーションする現象は、原子核スピンのダイナミクスの基礎研究にも面白い知見をもたらすことができると考えています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業（JST-CREST）（JPMJCR1873）、文部科学省 光・量子飛躍フラッグシッププログラム（MEXT Q-LEAP）（JPMXS0120330644）の支援を受けて行われました。

<用語解説>

1) **原子核スピン**: 原子核に内在する磁石的性質。マクロに現れる (つまり我々が観測可能な) 諸現象からして、原子核の中に自転する棒磁石のようなものが存在しているとしか思えない。ただし本当は拡大しても何も回転している実体は見出されない。何とも不思議である。

2) **核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR)**: 磁場中に置かれた原子核スピン (の集合体) と電線を巻いたコイルを組み合わせて、前者の回転を利用して後者に発生した起電力を捉える現象。つまり原子核スピンの発電機の一部となっている。原子核スピンの動き方が周囲の化学的環境に影響を受けるため、発電された信号の形状から化学的環境、すなわち構造やダイナミクスを知ることができる。発電機がそのままモーターにもなるように、逆にコイルに電流を与えて、原子核スピンを人為的に操作できることも NMR の面白い特徴である。

3) **交差分極 (Cross Polarization: CP)**: 異なる同位体の原子核スピン間で、スピン状態が交換する現象、または交換させる手法。固体物質の NMR において広く用いられている。

<研究者のコメント>

原子核スピンという「磁石」が与えられた環境の中で時事刻々と方向を変えていく様子は、量子力学の運動方程式を積分して計算できます。一方この研究では、磁石の「踊らせ方」を先に決めておいて、運動方程式を微分して、逆にどのような操作をしたら望むように踊ってくれるかを求めて、実際に実行します。結果が役に立つとかはさておき (笑)、純粋に面白いです。(武田和行)

<論文タイトルと著者>

タイトル: Double nutation cross polarization between heteronuclear spins in solids (二重章動による固体中の異種核スピン間の交差分極)

著者: Yu Wang, Kazuyuki Takeda

掲載誌: *Physical Chemistry Chemical Physics*

DOI: 10.1039/D3CP00755C