

ダイヤモンドの NV センターを用いる超高感度 NMR

Super-high-sensitivity NMR by using NV centers in diamond

○磯谷順一¹, 角谷 均², Jochen Scheuer³, Ilai Schwartz³, Qiong Chen³,

David Schulze-Sünninghausen⁴, Patrick Carl⁵, Peter Höfer⁵, Alexander Retzker⁶, Burkhard Luy⁴,

Martin B. Plenio³, Boris Naydenov³ and Fedor Jelezko³

筑波大¹, 住友電工², ウルム大³, カールスルーエ大⁴, ブルカー⁵, ヘブライ大学⁶

J. Isoya¹, H. Sumiya², J. Scheuer³, I. Schwartz³, Q. Chen³, D. Schulze-Sünninghausen⁴,

P. Carl⁵, P. Höfer⁵, A. Retzker⁶, B. Luy⁴, M. B. Plenio³, B. Naydenov³ and F. Jelezko³

Univ. of Tsukuba¹, SEI², Ulm Univ.³, KIT (Germany)⁴, Bruker Biospin (Germany)⁵, Hebrew Univ. of Jerusalem⁶

E-mail: isoja.junichi.fw@u.tsukuba.ac.jp

【背景・目的】NMRは、化学・生化学・医学・材料科学にきわめて有用な分光法である。ところがラジオ波領域の遷移を観測するため、熱平衡では分極（上向きのスピンと下向きのスピンの占有数の差の全体のスピンの数に対する割合）がきわめて小さいことから、感度が低いという弱点がある。最近、単一のNVセンターという小さな（波動関数のひろがり $\sim 1\text{nm}$ ）センサーを用いる高感度、ナノスケール空間分解能のNMRが注目されている。本研究では、NVセンターを磁気センサーとしてではなく、核スピン集団の分極を促進し、通常のNMR測定の高感度化を図ることに用いる。NVセンターの電子スピンは、熱平衡では極低温でなければ得られない分極（96%）が室温・光照射で得られる。本研究ではこの電子スピンの分極を核スピンに移動するという動的核分極（DNP: dynamic nuclear polarization）により、天然存在比結晶のバルクの ^{13}C -NMRシグナル強度の著しい増強を報告するとともに、ナノダイヤモンドを用いての超高感度NMRおよびMRIへの展開を議論する。

【実験方法】試料は、3MeV電子線照射、熱処理（800°C, 2h）を行ったHPHTダイヤモンド単結晶を用いた（ $[\text{NV}]=0.05\text{ ppm}$, $[\text{P1}]=0.4\text{ ppm}$ ）。532nmレーザー照射下のDNP操作およびNMR測定は市販のX-バンド・パルスESR装置（Bruker ELEXIS II）およびBruker Fourier 300を用い、いずれも室温で行った。

【結果】Fig.1にESRスペクトルを示したように、室温・光照射により、NVセンター集団の電子スピンに高い分極が得られた。この分極を高効率でバルク ^{13}C 核スピンに移すために、NOVEL（Nuclear Spin Orientation via Electron Spin Locking）を用いた。パルスESR装置を用い、レーザー光照射下で電子スピンのRabi周波数（ニューテーション周波数）をその磁場における ^{13}C 核スピンのNMR周波数に一致させたマイクロ波パルス（200 μs , 待ち時間10ms）を繰り返し照射しDNPを蓄積した（5min）。その後試料を離れた部屋のNMR装置（7 T）に移動して1ショットの自由誘導減衰（FID: free induction decay）でバルクの ^{13}C 核スピンのNMRシグナルを観測した。ダイヤモンドの ^{13}C 核スピンのスピン格子緩和時間は極めて長いので、DNPを行わない場合のNMRシグナルは試料を磁場中に長時間（13h）保持したのち測定したものである。Fig.2に示したように、DNPにより著しいシグナル増強が得られたことに加えて、短時間でスペクトルが取得できた。この結果は、NVセンターを含むナノダイヤモンドを室温DNP試薬として用いる可能性を示唆するとともに、高分極が得られたナノダイヤモンドをMRIで追跡するという蛍光を用いない生体イメージングへの展開も考えられる。

なお、本研究の一部は科研費基盤(A)26246001・基盤(S)26220903の助成を受けて行われた。

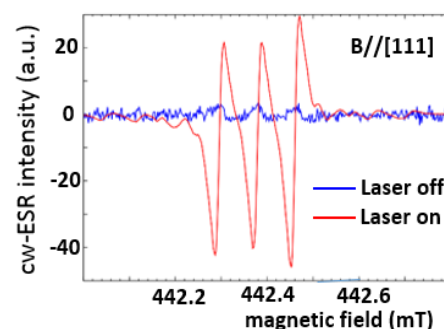


Fig.1 cw-ESR spectra of NV center at room temperature

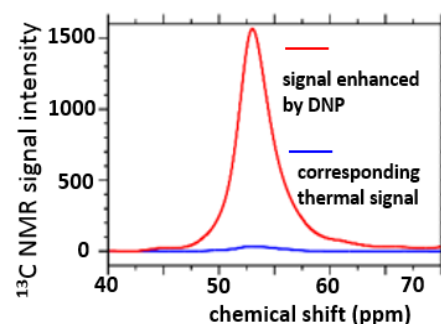


Fig.2 ^{13}C -NMR of bulk carbon at room temperature