

偏極キセノン原子の溶液保存法の開発

石川 潔、山本 貴子、今井 宏彦、高木 芳弘、兵庫 県立大学 大学院物質理学研究科

Development of polarized xenon solutions for a spin reservoir

Kiyoshi Ishikawa, Takako Yamamoto, Hirohiko Imai, and Yoshihiro Takagi

Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Koto 3-2-1, Akogun, Hyogo 678-1297

— はじめに —

偏極キセノン (Xe) 原子の NMR 信号は非常に大きく、また、他の核種の信号を増大させることができる。NMR 計測で偏極 Xe 原子を有効に利用するためには、偏極率を 100% に近づけること、時間あたりの生成量を増やすことが大切である。さらに、生成した偏極 Xe 原子を保存できると便利である。偏極 Xe 原子を保存する方法は、1 mT 以上の磁場のもと気体としてガスパックなどに入れる、100 mT 以上で液体窒素で冷却し固体にする、などがある。ここでは、偏極 Xe 原子を溶液にして保存する方法の可能性を探る。保存溶液中の物質を NMR 計測の対象とする実験では、保存性能を最もよく発揮できる。保存性能として、Xe 原子の溶解度とスピン緩和時間に注目し、エタノール- h_6 とエタノール- d_6 を比較した。具体的には、偏極 Xe 原子をエタノールに溶かし、溶液中の信号強度や化学シフト、また、核スピン緩和を測定した。将来はエタノール- d_6 より緩和時間の長い溶媒を使う必要があるが、そのような溶媒では Xe 原子どうしの磁気双極子相互作用が顕著に現れるので均一に分布させる必要がある。そこで、広い温度・粘性率の範囲で Xe 原子の溶解する過程を観測した。

— 実験 —

図 1 に示すように、2 台の半導体レーザーで Xe 原子の核スピンを偏極する。温度を 100 K にした励起容器に、自然同位体比の Xe, He, N₂ 混合ガスを送る。¹²⁹Xe 原子の核スピン偏極率は約 4% である。混合ガスをそのままエタノールの入った試料容器に導いているが、Xe ガス 100% で測定する場合は、He, N₂ ガスを除いて固体 Xe にした後、気化させて使用する。試料容器には 5.4 mT の外部磁場を印加し、冷室素ガスを吹きつけ、温度を 160 - 300 K の範囲で制御する。励起パルス面積は、19° (¹H)、60° (²H)、4° または 3° (¹²⁹Xe) である。スピン緩和時間は、図 1(a) に示す容器で測定した。

図 1(b) のように気液境界面が広いと、液相と気相で Xe 原子の交換が生ずる。気相のスピン緩和時間は長く、それぞれの相において異なる時定数で壁での緩和が起きている。図 1(a) の容器では緩和に占める壁の影響は大きくなるが、溶液中の偏極 Xe 原子が検出コイルの感度範囲内にとどまる形状なので、現象が単純で解析が容易である。溶解過程は、図 1(b) の容器で液体の上方からガスを吹きつけ観測した。

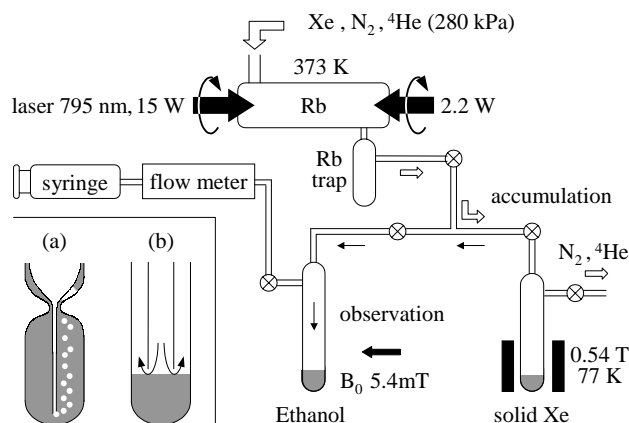


図 1: 実験配置。レーザー光を励起容器の両側から照射し、スピン交換光ポンピングにより Xe 原子を偏極する。外部磁場は 5.4 mT で、共鳴周波数はそれぞれ 230 kHz (¹H)、64 kHz (¹²⁹Xe)、35 kHz (²H) である。

- 1 K. Ishikawa, H. Imai, and Y. Takagi, Phys. Rev. A, Submitted (2004), "Spin relaxation of polarized Xe atoms stored in the deuterated ethanol".
- 2 K. Ishikawa, H. Imai, and Y. Takagi, J. Chem. Phys. **120**, 7602-7606 (2004), "Magnetic resonance imaging of spin-polarization transfer of polarized Xe atoms dissolving into ethanol".

— 結果と考察 —

図2は、エタノール溶液中の ^{129}Xe 原子核スピンの緩和時間である。あわせて表示している ^2H と ^1H の緩和は、それぞれ電気四重極緩和、磁気双極子相互作用を反映している。これらは、粘性率(η)と同様の温度依存性を示している。エタノール- h_6 中の ^{129}Xe 原子のスピンの緩和も、およそ ^1H と ^2H と同様の温度依存性であり、 ^{129}Xe - ^1H の双極子相互作用が主な緩和要因であることがわかる。これに対しエタノール- d_6 溶液中の ^{129}Xe 核スピンの緩和は、低温では ^1H と ^2H の磁気モーメントに応じた緩和レート比になっているが、室温付近で底上げされたように緩和レートが大きくなっている。粘性率が小さくなって ^2H による緩和が小さくなったが、壁と衝突する頻度が上昇しスピンの緩和していると考えられる。これは、長期間エタノール- d_6 を浸した容器でも同様である。以上より、核磁気モーメントの小さく粘性率の大きな溶媒であれば、より長時間の保存が可能であることが予想される。エタノール- d_6 のままでも、壁の影響を減らすため、容器を大きくし液面が気体に解放されるようにすればよい。気体と接しているためXe原子が交換される効果もあり、飽和溶液にした後1000秒以上は観測を続けられることがわかる。今後は、スピン-回転相互作用や化学シフト異方性の影響を調べるため、温度依存性に加え、スピン緩和の磁場依存性を測定したい。

図3は、固体Xeから気化した偏極Xe原子を図1(b)の容器でエタノール上面に吹きつけたときの、偏極Xe原子分布の1次元投影図である。出口バルブを閉めて圧力を約450 kPaに保っておくと、図3(a)のように、エタノール- d_6 中のXe原子の分布はスピン緩和時間内に一様になったように見える。Xe原子は単原子分子なので溶媒分子より速く移動し、溶液を攪拌しなくても拡散・対流などによって速やかに移動している。しかし、エタノール- h_6 では緩和時間が短すぎて、図3(b)のように均一な分布になる前にスピン緩和している。また同じ温度でも、図3(c)や3(d)のように加圧したのち圧力を下げていくと、表面付近に残る偏極Xe原子が目立つようになる。

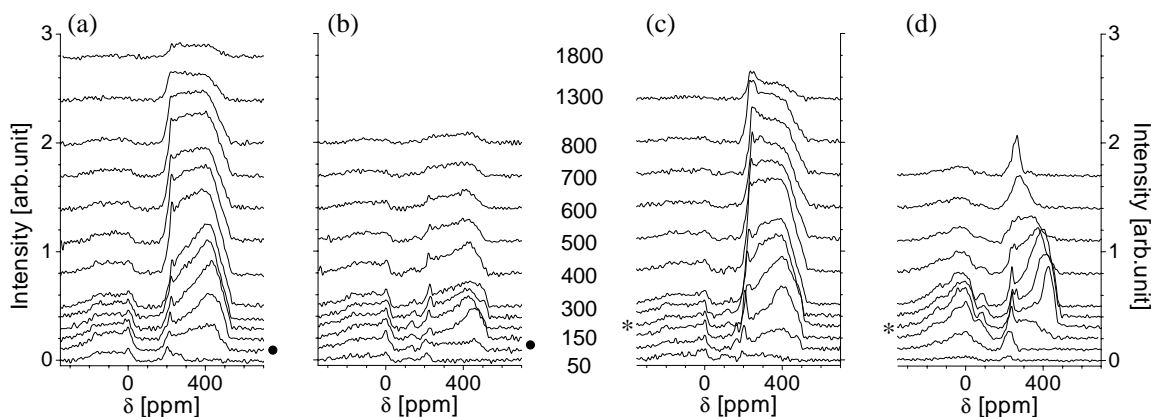


図3: エタノールに溶ける偏極Xe原子の分布と偏極の時間変化。スペクトルは鉛直軸への投影を表わし、左側が気体Xe、右側が溶質Xeのスペクトルである。それらのギャップは、測定温度210 Kにおける化学シフトである。周波数シフトと0.06 mm/ppmから距離が求まる。図中央の数字は、秒単位の時間である。溶媒は、(a), (c) エタノール- d_6 、(b), (d) エタノール- h_6 である。(a), (b) 流速100 cm³/sに達した時点(●)で気体を流すのをやめ、約450 kPaに圧力を保った。(c), (d) 最大流量40 cm³/sに達した(*)あとも最後まで気体を流し続けた。

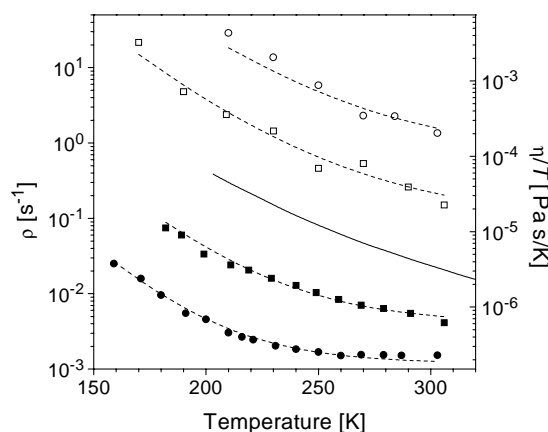


図2: 5.4 mTで測定した核スピンの緩和レート。それぞれ、純粋なエタノール中の ^1H (□)と ^2H (○)、エタノール- h_6 中の ^{129}Xe (■)、そしてエタノール- d_6 中の ^{129}Xe (●)である。実線は、比較のために描いたエタノール- h_6 の η/T である。