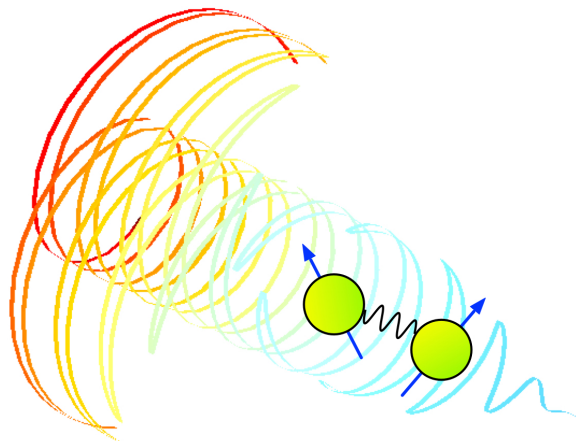


# 原子核スピンの新しい秩序

## —あり得ない領域で実現したスピン冷却—

### 概要

京都大学大学院理学研究科 武田和行 准教授と 鈴木康平 同博士課程学生の研究チームは、固体核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) において、原子核が持つ磁石 (スピン) を断熱消磁冷却して局所的に揃える新たな方策を考案し、実験実証にも成功しました。このスピン冷却法は、高速試料回転下でも実行可能である点が最大の特徴です。高速回転は、原子核スピンの相互作用を消去して測定の分解能を上げることができる、化学分析としての固体 NMR に欠かせない操作です。しかし、回転により消失する相互作用はスピン冷却に本質的な役割を果たします。このため、スピン冷却と高速試料回転による高分解能化学分析は両立できないと考えられてきました。研究チームは視点を大胆に変え、二重回転でねじれ続ける座標系で断熱消磁が実行できれば、この制約を回避できることに気づき、振幅と位相に細かく変調を施したラジオ周波数磁場を原子核スピンに照射して、冷却状態を生成させることに成功しました。この成果は、原子核スピンが発現した新秩序を発見した物理学的な意義と、冷却による固体 NMR の感度向上への期待という化学的な意義を持ちます。本成果は、2025 年 10 月 28 日に米国の国際学術誌 *Physical Review Letters* 誌にオンライン掲載されました。



図：原子核スピンのペアが変調ラジオ波磁場の照射を受けて局所的に揃っていくイメージ図。

## 1. 背景

NMR は分子の構造や運動性を調べることができる強力な実験手法です。原子核はそれぞれ磁石のような性質(スピン)を持っていて、強い磁場中に置かれた磁石たちはその向きに沿って整列します。整列した磁石を上手いこと操り、コイルの中で磁石が回転することで生じる誘導起電力を観測するのが NMR です。NMR は原子核を直接観測する手法であり、磁石が回転する速度やその分布には原子核の周りの情報がたくさん含まれています。NMR 技術発展の化学的/生物学的な成果として、タンパク質の構造解析や MRI(Magnetic Resonance Imaging)等が挙げられます。また物理学的な成果として挙げられる一つに、断熱消磁による冷却効果の発見(1950 年代)があります。これは、「強い磁場に沿って整列しているスピン(磁石)にかかる磁場を消磁することで、スピンの"磁石どうしの相互作用"による弱い磁場に沿って整列する。整列させる磁場の低下に伴って核スピンの温度が下がり、結果的にスピンを含む物質自体も冷却される。」というものです。この核断熱消磁と呼ばれる冷却手法は、バルク物質でミリケルビン以下の超極低温を達成できる唯一の方法です。

断熱消磁を達成するうえで重要な"磁石どうしの相互作用"ですが、化学分野における固体物質の NMR では、相互作用が分解能低下を引き起こすので、何とかしてこの相互作用を消そうとする努力が積み重ねられてきました。今最も一般的な解決策は、固体試料を高速回転することで、磁石どうしの位置をランダムにして消してしまおうというものです。近年では空気圧技術の発展により毎秒 10 万回転を超える回転が可能になり、固体試料でも相互作用を除いた高分解能固体 NMR が可能になりました。しかしながら、この高速回転による高分解と、断熱消磁は原理的に両立しません。"磁石同士の相互作用"を除去することで高分解能を達成している高速回転技術と、"磁石同士の相互作用"によって成立する断熱消磁法の両立は真っ向から対立しています。私達はこの矛盾を解決する新たな手法を開発しました。

## 2. 研究手法・成果

二つを両立させるため、私達はスピンの二重の磁場による回転を施すことにしました。アイデアは、一方の回転で相互作用を復活させると同時に、もう一方の磁場を消磁することで断熱消磁を行うというものです。これは、一方の回転を基準とする特殊な座標系で、断熱消磁を行うことに相当します。このような二重回転を施すために、私達は二重回転の動きを表す方程式からラジオ周波数磁場の変調形状を逆算し、実際に水素原子に照射しました。その結果、高速回転条件下で相互作用を復活させるような照射条件の時、断熱消磁によって磁化が消失し、断熱励磁によって磁化が復活することを見出しました。これは特殊な座標系での新たな秩序が存在し得ることを意味します。

鍵となるのは、ラジオ周波数磁場を照射して 2 つの直交軸の周りで核スピンを同時に回転させることです。一方のスピン回転は、試料回転中の正弦相互作用を回復するように調整され、継続的に印加されます。一方、もう一方のスピン回転は徐々に減速され、最終的には消滅します。我々は、入れ子変換を適用した新しい基準系で断熱消磁を行うという新しいアイデアを考案し、驚くべきことに、磁化は消失しましたが、逆の操作によって回復することを見出しました。これは、試料回転下で数百ミリ秒にも及ぶ期間にわたって保持される、スピン系に秘められた秩序の存在を裏付けるものです。この研究は、高分解能固体 NMR 測定条件下で核スピンを冷却し、感度向上につながるだけでなく、スピン温度の概念に深遠な示唆を与えるものであり、スピンドYNAMIX の高度な量子制御によって実現されたため、化学と物理学の両面に関心を集めるものと考えています。

## 3. 波及効果、今後の予定

未開領域で実現した原子核スピン冷却と秩序の生成はまだ発見したばかりです。この現象が、多様な物質でど

のような性質を持ちどれくらいの時間持続するのかなどの物理学的な興味は尽きず、今後も研究を展開していく予定です。また、この成果は固体 NMR の感度向上にも直結するため、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が推進されることも期待できます。

#### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は、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) 固体 NMR:** 固体状態の物質を計測する NMR。分析対象物質を溶媒に溶解させて測定を行う溶液 NMR と相補的な役割を担う。溶解により興味ある機能や物性が消失する場合や、溶液状態では分子運動により平均化する相互作用の情報を取得する場合に有効である。相互作用を人為的に量子操作して構造情報を選択的に取得することができるのが大きな特徴である。

**3) 断熱消磁冷却:** 外部との熱のやり取りをせずに磁場を減衰させることで原子核スピンの冷却する現象。冷却効果は原子核を含む物質にも伝播する。巨視的な物質を最も低温まで冷却できる方策である。

##### <研究者のコメント>

これまで不可能と思われていたことを可能にできた点において、非常に面白いと感じました。この成果は NMR 分光学の発展に資するだけでなく、量子技術の分野にも効果をもたらすと考えています。渾身の一撃です。(武田和行)

##### <論文タイトルと著者>

タイトル: Secular Dipolar Order of Nuclear Spins in Rotating Solids (回転固体における原子核スピンの永年双極子秩序)

著者: Kohei Suzuki, Kazuyuki Takeda

掲載誌: *Physical Review Letters* DOI: 10.1103/qt29-gskn