

実験 核磁気共鳴 (NMR)

目次

実験	核磁気共鳴 (NMR)	1
1.	スケジュール.....	2
2.	実験の目的.....	3
3.	準備課題.....	3
3-1	NMR.....	3
3-2	磁気モーメントの起源.....	4
3-3	磁気モーメントのエネルギー.....	5
3-4	電磁波の吸収.....	5
3-5	フェルミの黄金律 Fermi's Golden Rule.....	6
3-6	物質の中で電子が作る磁場.....	7
4.	実験手法.....	8
4-1	マグネットの取り扱いにおける危険行為.....	8
4-2	CW法(連続波法)による核スピン信号の観測.....	8
4-3	共鳴周波数の磁場依存性.....	10
4-4	パルス方式のNMRとフーリエ変換.....	10
4-5	パルス法 NMR 検出回路.....	13
4-6	パルス法 NMR とFID 信号 (free induction decay).....	14
4-7	位相敏感検波 (PSD, phase sensitive detection).....	15
4-8	FID 信号の物理的意味.....	16
5.	パルスNMRの測定及び解析、議論.....	17
5-1	FID 信号の観察.....	17
5-2	測定用コンピュータへのデータ取りこみとグラフ表示.....	17
5-3	もう一台のコンピュータによる解析.....	18
5-4	平均化の効果.....	19
5-5	いろいろな試料.....	19
5-6	振動信号のフーリエ変換.....	22
5-7	試料位置と磁場均一度.....	23
5-8	マグネット校正曲線.....	23
5-9	誘導放出と核磁気緩和.....	24
5-10	磁性不純物と核磁気緩和(T_1).....	24
5-11	NQR 信号.....	25
6.	問い合わせ 参考文献など.....	28
6-1	質問.....	28
6-2	研究室見学.....	28
6-3	参考書.....	28

凡例 ◀実験(実際に行ってレポートにまとめる)、●質問(レポートに解答をまとめる)

1. スケジュール

このテーマは 4 週で完結する。スケジュールは以下のとおりであるが、各グループの興味・進捗によって柔軟に変更してよい。特に前期にこのテーマを履修するグループは量子力学の知識が少なく、説明がわかりにくいかも知れない。その際には遠慮なく TA や教員にじっくり質問して欲しい。質問することも実験の重要な目的の一つである*。

✚ [1週目] NMR の基本原理(準備課題の一部)の説明を理解し、連続波法(CW 法)による NMR 測定で、磁場と共鳴周波数の関係を求めてみよう

➡実験 1 連続波法による水の ^1H -NMR 信号の観察 (p. 9)

➡実験 2 連続波法による共鳴磁場と共鳴周波数の関係 (p. 10)

✚ [2週目] パルス方式 NMR の原理を理解し、FID 信号(自由誘導減衰信号)の観測を行う。そしてフーリエ変換によって磁場分布スペクトルを求めてみよう

➡実験 3 硫酸銅水溶液中の ^1H 核の FID 信号の観察 (p. 17)

➡実験 4 いろいろな試料におけるパルス NMR 信号の観察 (p. 19)

➡実験 7 パルス法 NMR 用マグネットの電流と磁場の関係 (p. 23)

✚ [3週目] スピン格子緩和時間の測定から、試料の中に含まれる磁性不純物の量を推定できることを理解し、実際に測定して、用意された硫酸銅水溶液のうち、どれが濃度が一番低いか(色では判らない)をあててみよう

➡実験 8 硫酸銅溶液の濃度と緩和時間の関係 (p. 25)

✚ [4週目] イ)磁場の不均一度の測定、ロ)スピンエコー信号の観察、ハ)零磁場 NQR 信号の観察、ニ)位相敏感検波の原理の理解、の中から興味のあるテーマを選び実験を行う。興味があれば研究用の極低温 NMR 測定装置(3-037)の見学も行う

➡実験 5 マグネットの磁場均一度と位置の関係 (4 週目) (p. 23)

➡実験 6 スピンエコー信号の観察(4 週目) (p. 23)

➡実験 9 ゼロ磁場における NQR 信号の観察 (p. 26)

➡実験 10 同位体(アイソトープ)核種の NQR 信号の観察 (p. 26)

以上で、レポートを提出して実験終了となる。

* 参考書も後藤研(3-337) に何冊か用意してあるので借りに来て欲しい。

2. 実験の目的

核磁気共鳴(NMR)は原子核の持つ微小な磁気モーメントを利用して物質内部の磁場を測定する手段である。磁気モーメントが磁場と平行に向いたときと、逆に向いたときのエネルギー差 $2mH$ に等しいエネルギー $\hbar\omega$ を持つ電磁波を照射すると吸収が起こる。この吸収がおこる周波数 ω から内部磁場の値がわかる。特に複数原子からなる化合物では、それぞれの原子位置における磁場を個別に知ることができる。

物質内部で電子が作り出す磁場は、その物質が、金属か、絶縁体か、常磁性体か強磁性体・反強磁性体か、あるいは超伝導体か半導体か、など、物質の種類によって全く異なっている。よって、内部磁場を調べることでその物質の電子の状態を知ることができるのである。本テーマで、この NMR という微小なテクニックを学ぶことで、物質を研究するとはどのようなことなのかという一端に触れて欲しい。

なお、この実験ではもう一つの大変重要でわかりやすい目的がある。それはオシロスコープ上で見られるパルスNMRの信号の美しさを堪能することだ。

3. 準備課題

3-1 NMR

NMR は nuclear magnetic resonance(核磁気共鳴)の略である。電子スピンの共鳴は、ESR (electron spin resonance)であるし、 μ 中間子の共鳴は μ SR である。ただし μ SR は、muon spin resonance (ミュオンスピン共鳴)、muon spin relaxation (ミュオンスピン緩和)、muon spin rotation (ミュオンスピン回転)と、三つの実験方法の略称である。

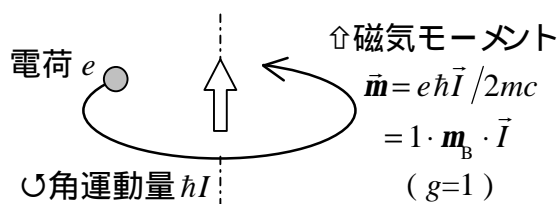
また、MRI は、いまや脳外科の必須アイテムであるが、*magnetic resonance imaging* の略である。Nuclear (核)というワードが入っていないのは、**核**は放射線を連想させ、危ないイメージが付きまとっているから意図的に排除したのだそぞだ。もちろん、この実験を通してわかるように、NMR の実験は核崩壊とは無縁なので、従って幸か不幸か放射線も全く出てこない。

3-2 磁気モーメントの起源

水素 ^1H 、フッ素 ^{19}F の原子核はどちらも有限のスピン角運動量($=\frac{1}{2}\hbar$)を持っている。これは核が「自転」していることを意味している。一般に回転する電荷は角運動量に比例した磁気モーメントを持つ。円周運動の場合は、「ボア磁子」 $m_B \equiv e\hbar/2mc$ と角運動量との単純な積(図 2左)になるが原子核の場合は、「中途半端な定数 $g\hbar/m_N$ 」が付く(図 2右)。この定数は原子核の種類によって全て異なっていて、実験によって求められる。例えば水素 ^1H ($I = \frac{1}{2}$) の磁気モーメントは $m_{^1\text{H}} = 5.58554 \times m_N \times \frac{1}{2}$ (J/T) であることが多くの実験からわかっている[†]。ここで $m_N \equiv e\hbar/2m_p c = 5.05089 \times 10^{-27}$ (J/T) は「核磁子」と呼ばれる定数である。

●Q. 1 炭素 ^{12}C (中性子 6 + 陽子 6) や酸素 ^{16}O (中性子 8 + 陽子 8) の核は $I=0$ でスピン角運動量を持たない。では磁気モーメントは持っているだろうか? そして、NMR の測定は可能だろうか**。ヒント 電荷が回転することで磁気モーメントが生ずる。

図 1 円運動する電荷の磁気モーメント



原子核の磁気モーメント

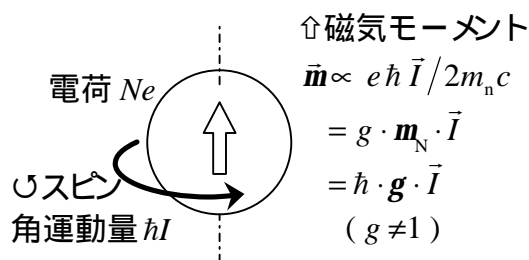
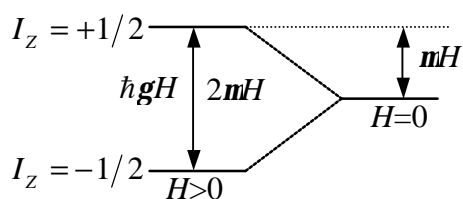


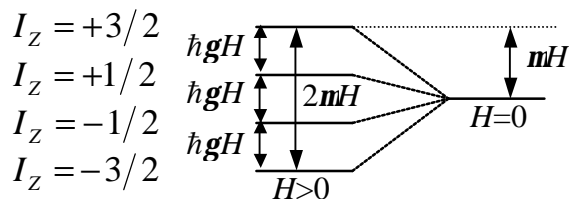
図2 核スピンの磁場中におけるエネルギー準位の分裂 (ゼーマン効果)

NMR の共鳴周波数は、 $\omega = (2m/2\hbar I)H = gH$ である。

$I = 1/2$ の場合:



$I = 3/2$ の場合:



[†] なぜ核スピンの磁気モーメントの値はこんなに中途半端な値なのだろうか。それは陽子が、中性子と p^+ 中間子とに分かれた状態との間で時間的に「ふらふら」揺らいでいるからである。詳しくは物理実験学(磁気共鳴)の講義で。

3-3 磁気モーメントのエネルギー

磁場中では、核磁気モーメントと磁場との相互作用エネルギー(ゼーマンエネルギー)は、核磁気モーメントの方向に依存し

$$E = -\vec{m} \cdot \vec{H}$$

である。上で述べたように、核磁気モーメントとスピン角運動量は比例しているの、比例係数を g と書けば、

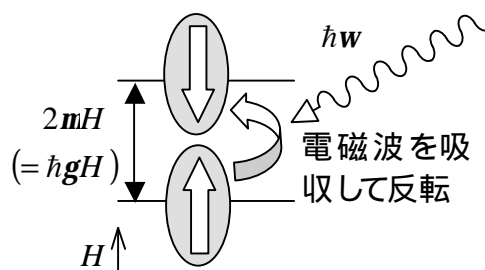
$$E = -g\hbar\vec{I} \cdot \vec{H}$$

となる。ここで磁場を z 軸方向 $\vec{H} = (0, 0, H_0)$ とすれば、

$$E = -g\hbar I_z H_0$$

となる。量子力学によれば I_z は $-I, -I+1 \sim +I-1, +I$ までの離散的な値をとる(図2)。

図3 NMRの共鳴条件 ($I=1/2$ の場合)



3-4 電磁波の吸収

エネルギー準位間隔 hgH_0 と等しいエネルギー hw を持つ電磁波を照射すると、磁場方向を向いた核磁気モーメントはエネルギーを吸収し反転し、高いエネルギーの状態に遷移する(図3)。原子核と言うと、通常、非常に大きなエネルギーを連想するが、このエネルギーは極めて小さい。理由は、原子核は電子に比べて重い(数万~数十万倍)のでゆっくり回転しているため、磁気モーメントが小さいからである。MRIが安全と言われるのはこのためだ。

この周波数 $w = gH_0$ をNMRの共鳴周波数と呼ぶ。これから物質内部の磁場が求められる。同じ磁場でも核種によって共鳴周波数は全く異なっている。以下に主な原子核のスピン角運動量の大きさと、1テスラの磁場中における共鳴周波数を挙げておこう

表1 主な原子核のスピン角運動量と、1テスラの磁場中における共鳴周波数 n (MHz)

ここで、 n (MHz at 1T) = $w/2\pi = \underbrace{g H_0}_{1T} / 2\pi = g/2\pi$ である。

^1H ($1/2$)	^2D (1)	^{19}F ($1/2$)	^{27}Al ($5/2$)	^{63}Cu ($3/2$)	^{63}Cu ($3/2$)	^{57}Fe ($1/2$)	参考 e^- ($1/2$)
42.5774	6.53566	40.055	11.094	11.285	12.090	1.38	28024.6

* * 同位体元素 ^{13}C や ^{17}O (ガス1リットルで百万円程度)がNMR用として売られている。

●Q.2 水素核 ^1H 及びフッ素核 ^{19}F を1テスラの磁場中に置く。このときの共鳴周波数のエネルギーを求めよう。そして、それを温度(K)や eV の単位に換算してみよう。

ヒント ^1H 及び ^{19}F 核の磁気モーメントの大きさは、§ 3-3より $2.79277 m_N$ 及び $2.62835 m_N$ である。但し、核磁子 $m_N = 5.05089 \times 10^{-27}$ (J/T) である。ゼーマンエネルギーは、図 2より $E(J) = 2 \cdot m(J/T) \cdot H(T)$ であるので、それぞれの値を式に単純に代入すればよい。単位の変換は、 $E = hn = k_B T = eV$ などの式を思い出せばよい。物理定数の値は、 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J·s, ($\hbar = 1.0546 \times 10^{-34}$ J·s), $k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J·K $^{-1}$, $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C などを使うとよい。

3-5 フェルミの黄金律 Fermi's Golden Rule*

上で述べた電磁波の吸収を量子力学の言葉で云うとどうなるだろうか。時間に依存した摂動論を使うと、大変すっきりと説明される。つまり

■ 主ハミルトニアン: $H = \hbar g I_z H_0$

■ H の固有状態: $|I_z\rangle$

■ 摂動ハミルトニアン: $V = \hbar g I_x h_1 e^{i\omega t}$ (但し、 $h_1 e^{i\omega t}$ は振動磁場)

に対し、主ハミルトニアン H だけが存在している場合は、 $|I_z\rangle$ は安定な状態(固有状態)であるが、これに摂動ハミルトニアン V が加わると異なる固有状態間に遷移(ある状態から、別の状態に変化する)が起きるのである。この遷移確率は、フェルミの黄金律(Fermi's Golden Rule) によって与えられ、

$$W_{I_z \rightarrow I'_z} = \frac{2\pi}{\hbar} \mathbf{d} \left(E_{I'_z} - E_{I_z} - \hbar\omega \right) \left| \langle I'_z | V | I_z \rangle \right|^2 \quad \text{である。}$$

‡ これは、核崩壊のエネルギー (たとえば、陽子一つが完全にエネルギーに変わると約 1 GeV 程度であるし、中性子崩壊の際のベータ線でも約 0.78MeV である) に比べて非常に小さなエネルギーである。なぜ、こんなに小さいのだろうか。それは、核が重いために、ゆっくり回転しており、結果として「小さな」磁気モーメントを持つためである。

*まだ量子力学で習っていないければ心配せず、TA 又は教員にいろいろ聞いて予習としよう

このように、フェルミの黄金律は、

遷移確率 エネルギー保存則の 関数×摂動ハミルトニアン¹の行列要素
という形をしている。今の場合、遷移は $|I_z\rangle \rightarrow |I_z \pm 1\rangle$ についてのみ許される。なぜかとい
うと 摂動ハミルトニアン V に含まれる I_x は昇降演算子を用いて $I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-)$ と書け、

$$V|I_z\rangle \propto I_x|I_z\rangle \propto A|I_z+1\rangle + B|I_z-1\rangle$$

となるからだ。よって、可能な遷移(行列要素 0)は隣接準位間の遷移であることがわかる。

3-6 物質の中で電子が作る磁場

原子核は、外からかけた磁場だけではなく、物質
内部の電子が発生した磁場も感じている。物質内部の
トータルな磁場を H_0 、外から印加した磁場を H_{ext} 、物
質中の電子が発生した磁場を H_{int} とすると図 4 から

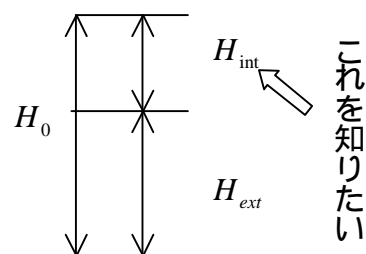
$$H_0 = H_{int} + H_{ext} = (1 + K)H_{ext}$$

の関係があり H_{int} の H_{ext} に対する比 $K = H_{int}/H_{ext}$ を
発見者の W. D. Knight の名をとってナイトシフト* という

NMR の目的は、物質内部の電子が作る磁場 H_{int} の、絶対値やゆらぎ、方向、温度依
存性などを測定することで、物質の中での電子の興味ある振る舞い(強磁性、反強磁性、超
伝導、近藤効果、スピングラス、スピングャップ、etc.) を知ることである。

●Q. 3 共鳴周波数からではなく、吸収信号の強さからわかる情報は何か。吸収信号の強
さから 試料に含まれる水分含有量の測定を行う原理(薬品や食品会社、そして脳外科など
の医療現場で広く行われている) を考えてみよう ヒント 試料が多ければ信号も強い。

図4 印加磁場と内部磁場



* 絶縁体や化学物質などにおける小さなシフトはケミカルシフトと呼ばれるが、両者は全く
同じものである。フェルミ縮退した自由電子による大きなシフトを特にナイトシフトと呼ぶ。

4. 実験手法

4-1 マグネットの取り扱いにおける危険行為

危険 一般に、マグネットの電源は電流が流れた状態で絶対に切ってはならない。電流を必ずゼロにしてから切る。もし、電流が流れた状態で電源スイッチ(SW)を切ると、電源やマグネットが破壊、あるいは火災の危険性すらある*。

理由はマグネットのインダクタンス L は数十 H(ヘンリー) と大きいため、電流の値が急激に変化すると、自己誘導によって、大きな逆起電力 $V = L \cdot dI/dt$ が発生するからである。

4-2 CW 法(連続波法)による核スピン信号の観測

核の信号観測の方法は大別して二つある。一つは連続波法(CW 法, *continuous wave*)でもう一つはパルス法である。本実験ではこの両方について学ぶ。図5にCW法の原理図を示す。LC共振回路のLの中に入れられた試料の核スピンの吸収を起こすと、エネルギーが吸収され、A点の電圧が下がる。この電圧降下をロックイン増幅器**を用いて雑音を除去して感度良く検出しようというものである。

ロックイン増幅器の原理は、一言で言うと磁場の大きさを、ある周波数 w で変調し、同じ周波数成分を持った信号だけを取り出すということだ。まず、磁場変調の振幅 h_1 は十分に小さいとして、 $u(H)$ をテイラー展開すると

$$u(H) = u(H_0 + h_1 \cos wt) \approx u(H_0) + \left. \frac{\partial u}{\partial H} \right|_{H=H_0} \times h_1 \cos wt$$

となるので 参照信号 $\cos(wt+q)$ をかけて積分すれば、

$$\text{出力} = \int u(H) \cos(wt+q) dt \approx \int \underbrace{u(H_0) \cos(wt+q)}_{\text{振動して消える}} + \underbrace{u'(H_0) h_1 \cos wt \cdot \cos(wt+q)}_{q=0 \text{ であれば、} = \cos^2 w \text{ なので有限の値となる}} dt$$

となって、第二項のみが残って、

$$\text{出力} \propto u'(H_0) h_1 \quad \text{という結果が得られる。}$$

* 実際のマグネットには誘導起電力を吸収する大型ダイオードによる保護装置が取り付けられているが、ここではマグネットの取り扱いに関する「基本のお作法」として覚えて置こう

** ロックインアンプは、電気抵抗、帯磁率、光吸収、超音波、超伝導素子(SQUID)など、多くの物性実験において使用される。是非、ここで原理を覚えて置こう 絶対に損はない。

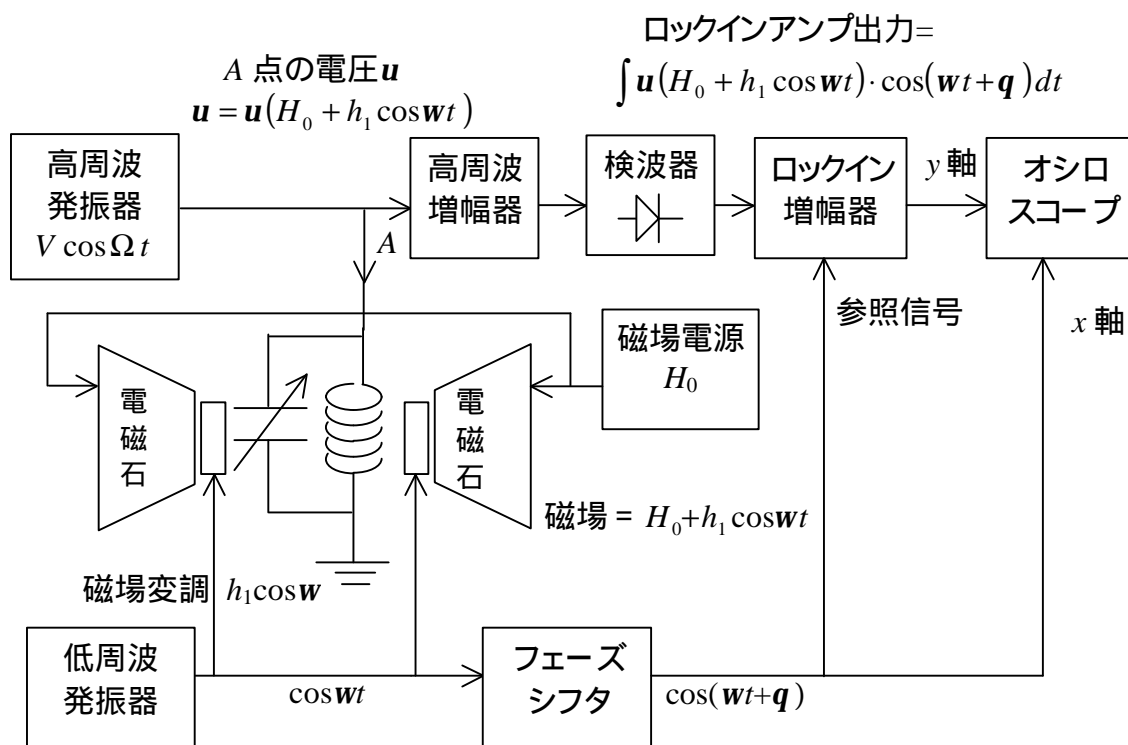
◆実験 1 連続波法による水の ^1H -NMR 信号の観察

まず、連続波法の装置で、水 H_2O の試料(硫酸銅水溶液、濃度はどれでも可)における ^1H 核磁気モーメントの吸収信号を見つけよう。調整ポイントHは、印加磁場 (マグネットに流す電流値)と電磁波の周波数だけであり 操作は簡単である。

ヒント 電磁波強度は AUTO(赤いボタンを押す)、磁場変調強度 *modulation* は中程度(つまみを大体真中)に)とすると探しやすい。表 1の磁場と共鳴周波数の関係を使って周波数と磁場のおよその関係を求めておくと良い。

図5 連続波法 (CW 法)によるNMR 信号検出器

- CW 法の原理：高周波発信器の出力エネルギーが、LC 共振回路に吸収されると A 点の電圧が下がる。その電圧降下をロックイン増幅器を用いて検出する。
- ロックイン増幅器：A 点の電圧が磁場の関数として $u(H_0)$ となっているとする。ここで磁場の値を微小に揺すってやると 微分 $u'(H_0)$ が現れる。これを検出する。



4-3 共鳴周波数の磁場依存性

◆実験 2 連続波法による共鳴磁場と共鳴周波数の関係

異なる磁場(10点程度)で ^1H 核の信号を観測し、磁場 H (T)と周波数 ν (Hz)とを、 x 軸と y 軸にしてグラフにプロットし、最小二乗法で直線近似($E = h\nu = 2mH$)して水素核 ^1H の核磁気モーメントの値 m を求め、文献値と比較せよ。

ヒント 共鳴点における磁場の値 H_0 を正確に求めるには磁場変調($w \sim$ 数十 Hz)の振幅 h_1 をできるだけ小さくする必要がある。理由を述べてその通りにしよう

●Q. 4 ここで、使用している電磁石が理想的なものであればグラフは直線とし、必ず原点を通過するように引くべきである。理由を述べよ。そして、実際に得られたグラフについて、その直線性と原点通過に関して議論せよ。

ヒント おそらくグラフの直線は原点を通過しない。鉄が永久磁石たる所以である。

4-4 パルス方式のNMRとフーリエ変換

これまで習ったフーリエ変換は、解析的な関数のフーリエ変換であり、物理の問題をエレガントに解くための単なる数学的テクニックだった。しかし世の中で多く使われているフーリエ変換は「現実の数列データ」に対する演算であり、目的も数学的テクニックではない。

たとえば、スペクトラルアナライザ、すなわちいわゆる「スペアナ」として多くのオーディオ装置で採用されている音楽データのフーリエ変換の目的は「ある周波数成分の音の強度を調べる」ことである。このようにフーリエ変換される前と後のデータの関係は、 $t \leftrightarrow f$ のようにお互いの逆数になっている。例えば、「距離」のフーリエ変換は波数 k の分布を与える。

本実験では、現実の数列データに対するフーリエ変換について習得することも目的の一つである。まず、 N 個(偶数個とする)の数列データ $(x_0, x_1, \dots, x_{N-1})$ に対するフーリエ変換 $(F_0, F_1, \dots, F_{N/2})$ は、

$$F_j = \sum_{k=0}^{N-1} x_k e^{2\pi i k \cdot j / N}$$

で定義され、フーリエ級数とも呼ばれる。入力データが実数の場合は、

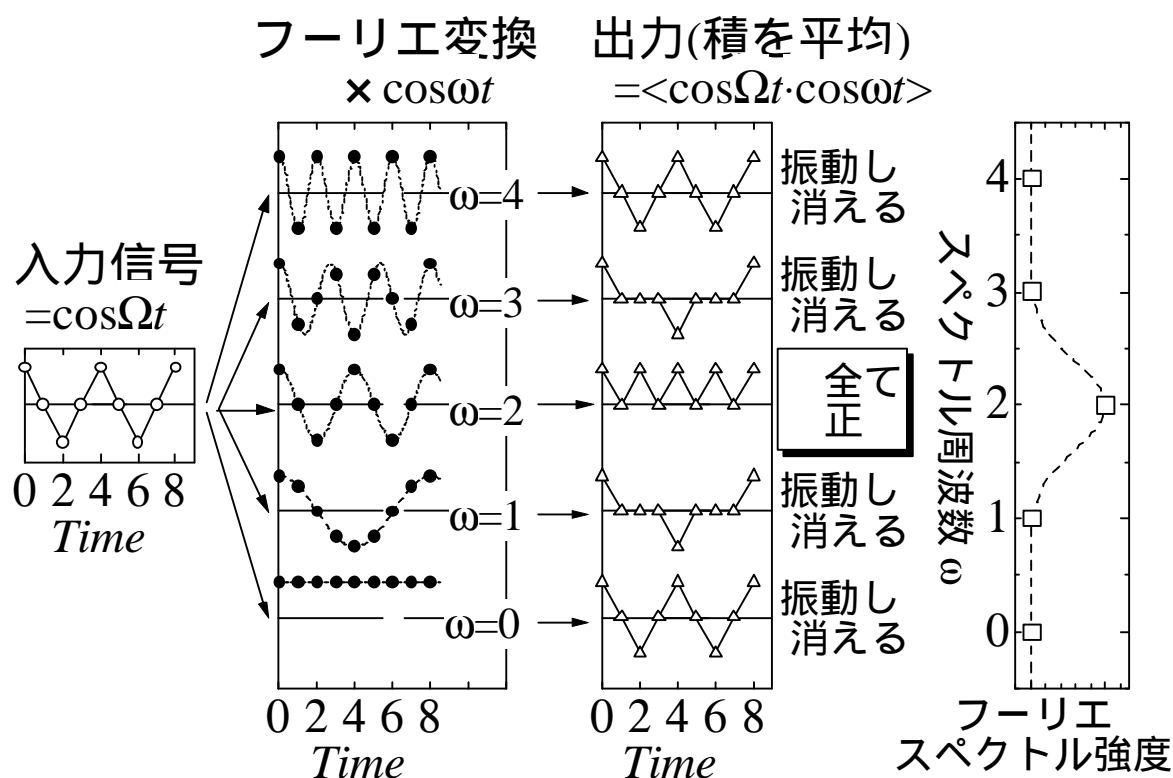
$$F_j = \sum_{k=0}^{N-1} x_k \cos \frac{2\pi k j}{N} + i \sum_{k=0}^{N-1} x_k \sin \frac{2\pi k j}{N}$$

$$= x_0 \cdot 1 + x_1 \cos \frac{2pj}{N} + x_2 \cos \frac{4pj}{N} + \dots + x_{N-1} \cos \frac{4p(N-1)j}{N}$$

$$+ i \cdot \left(x_0 \cdot 0 + x_1 \sin \frac{2pj}{N} + x_2 \sin \frac{4pj}{N} + \dots + x_{N-1} \sin \frac{4p(N-1)j}{N} \right)$$

となる。ここで、フーリエ変換されたデータの「実質的」個数は元データの半分であることに注意しよう。N/2個目より後半部分のデータは前半部分の折り返しとなっているので「実質的」に不要である。データ数が少ない(8個)の場合にフーリエ変換が具体的にどう計算されて、

図 6 データ数が少ない場合(データ数 8 個)のフーリエ級数の実際(実部のみを示した)



■ フーリエ変換とは 時間変化する入力信号 $f(t)$ に対し、色々な振動数の波

$$\cos \omega t \text{ や } \sin \omega t \text{ を掛けて、積分すること。 } F(\omega) = \int_0^T f(t) \cos \omega t \, dt$$

- ・ $f(t)$ の振動数と ω が一致する場合 $F(\omega)$ は有限の値となる。
- ・ $f(t)$ の振動数と ω が一致しない場合 $F(\omega)$ は零になる (T が長い場合)。

■ フーリエスペクトルとは $F(\omega)$ そのもの。

■ 上の図 $f(t)$ の振動数は $\Omega = 2$ 。これが入力された場合のフーリエ変換。

・ $F(\Omega = 2)$ のみが、有限の値となり、他 $F(\Omega \neq 2)$ は消えてしまっている。

■ 入力信号に複数の周波数が混じっている場合 $f(t) = A \cos \Omega_1 t + B \cos \Omega_2 t$

フーリエスペクトルは、 $F(\Omega_1)$ と $F(\Omega_2)$ で有限の値を持つ。

何を表しているかを図 6に図示しておこう。時刻 $t = 0 \sim T$ における N 個のデータをフーリエ変換すると、そのフーリエスペクトルは周波数 $f = 0 \sim \frac{N}{2T}$ の範囲で、周波数の最小単位は $1/T$ と全サンプリング時間の逆数になる(サンプリング間隔ではない)ことを覚えておこう。

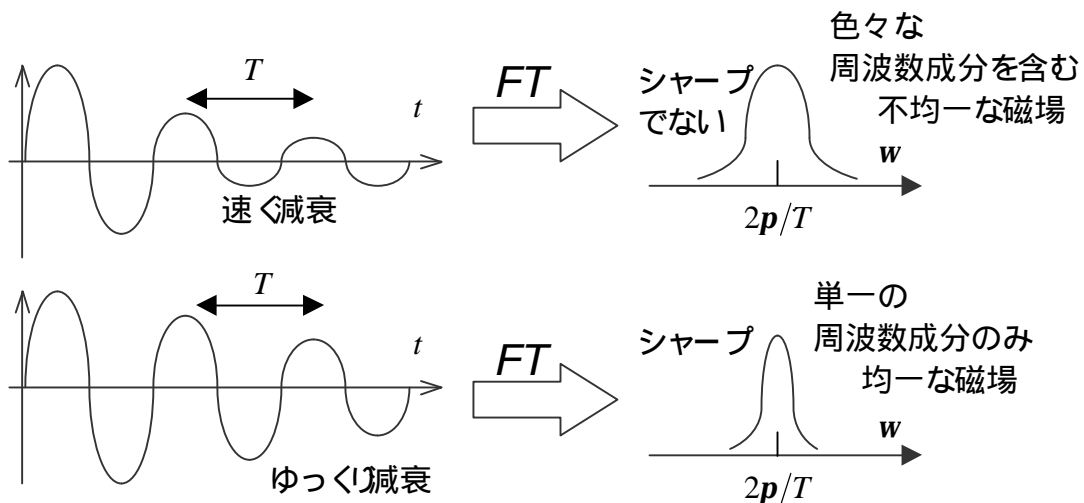
なお、有限個数データのフーリエ変換と、積分区間が $- \sim +$ のフーリエ積分との関係は、有限個数のデータの場合は、周期的境界条件が成り立っている($N+1$ 番目からは1番目と同じデータが繰り返す) と考えるとよい。

●Q. 5 指数関数的($e^{-at} \sin \omega t$)あるいはガウス関数的($e^{-at^2} \sin \omega t$)に減衰する正弦波のフーリエ変換はどのような関数になるか計算してみよう*。次に、速く減衰するものほど、つまり a が大きいほど、そのフーリエ変換は幅の広いピークになることを示し、さらに不確定性原理 $dE \cdot dt \sim \hbar$ も成り立っていることを図 7を見ながら言葉で説明してみよう。

ヒント 不確定性原理とは、エネルギーの誤差 dE と、時間の誤差 dt の積は、必ずプランク定数程度の大きさになり、両方を同時に小さくすることは出来ないというものである。

ここで、 $dE \cdot dt = \hbar d\omega \cdot dt$ であるから、周波数の誤差(図 7の周波数スペクトルの幅)と時間の誤差(あまり速く減衰する減衰振動は周期を正確に決められない) の関係を考えてみよう。

図7 減衰速度の異なる減衰振動のフーリエ変換



* これは非常に簡単な算数だ。後者は $e^{-ax^2} e^{i\omega t} = e^{-a(x-A)^2 + B}$ などを使えば良い。

4-5 パルス法 NMR 検出回路

まず図 8の回路と実際の測定装置系を見比べて信号の流れを把握しよう

●Q. 6 A~J における波形を図示してみよう。二箇所配置されている“back to back”接続の二つのダイオードの働きを自分で説明してみよう。但し、二箇所異なる働きである。

ヒント 現実のダイオードは順方向の電圧であっても、約 0.5V 以上でないと電流は流れない。パワーアンプの出力は非常に大きく (~ 数百 V 程度)、ダイオードを容易に通過するが、NMR の信号は微小な電圧 (~ μV 程度) で、ダイオードを通過出来ない。

●Q. 7 参照高周波信号の位相を変えるフェーズシフタの原理について考えてみよう

ヒント L や C で作られた回路、あるいは同軸ケーブルを伝わる電磁波の位相を考えよう

図8 パルス法によるNMR 測定装置の原理図

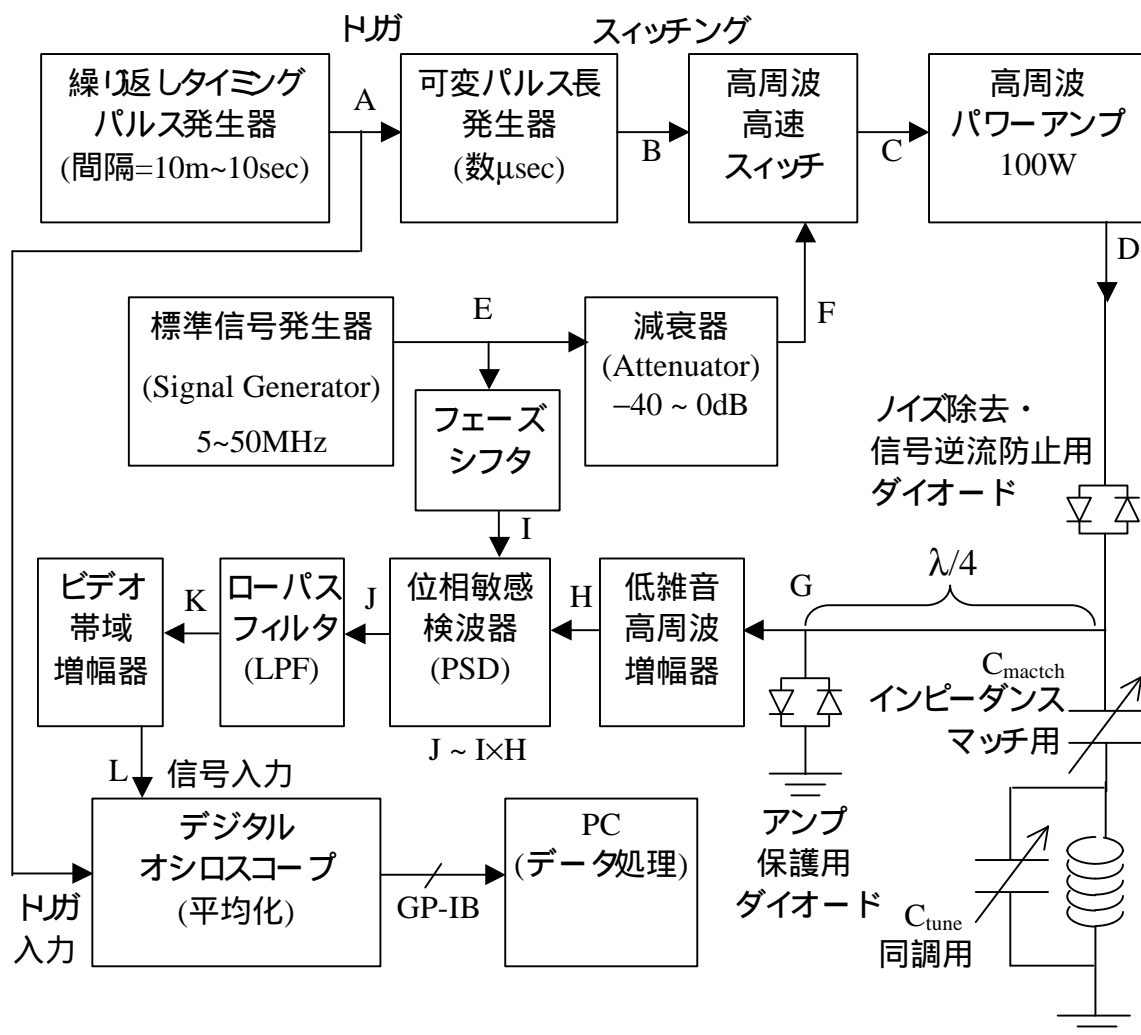


図 9 パルスNMR の測定における核スピンの運動の古典的理解†

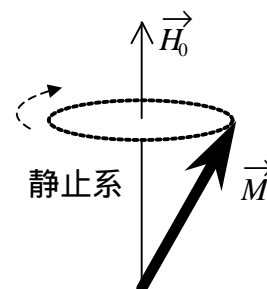
STEP-1 一つ一つの核スピンの磁化の和を $\vec{M} = \sum \vec{m}_i$ とすると 磁場中での運動は、

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = g\vec{M} \times \vec{H} \quad \text{静止座標系}$$

となり 重力場中のコマと同様にコリオリの力を受けて

磁場 \vec{H}_0 の周りで歳差運動する(右図)。

熱平衡状態では \vec{M} は磁場 \vec{H} の方向を向いて動かない(中図左)。

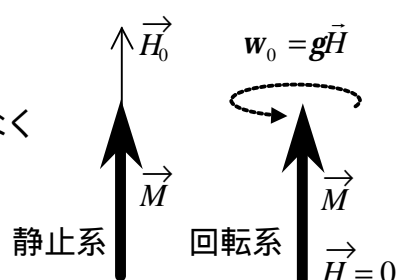


STEP-2 これを \vec{H}_0 と平行な軸の周りで回転する座標座標系から見ると

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = g\vec{M} \times \left(\vec{H} - \frac{\vec{w}_0}{g} \right) \quad \text{回転座標系}$$

と変換され、 $\vec{w}_0 = g\vec{H}$ の条件下ではスピンは磁場を感じなく

なる(中図右)。



STEP-3 横方向から、磁場 \vec{h}_1 をかけると

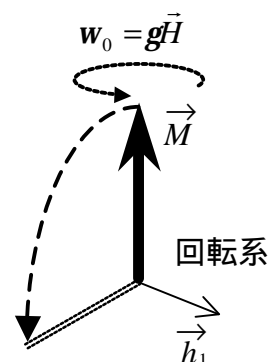
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = g\vec{M} \times \vec{h}_1 \quad \text{回転座標系}$$

となり 今度は、 \vec{h}_1 の周りに歳差運動を始める(下図)。

STEP-4 スピンが90度倒れたところで \vec{h}_1 を切ってやると

そのまま静止する 回転座標系で見た場合

xy 平面内で回転 静止座標系で見た場合



となるので、xy 面内に検出コイルを置けば誘導起電力 (交流) が生じる。これが FID だ。

4-6 パルス法 NMR と FID 信号 (free induction decay)

パルス法 NMR は、数マイクロ秒という極めて短い時間だけ、強力な電磁波(出力は数 kW 程度で、これは地方のテレビ放送局に近い規模)を照射し、その後の核スピン磁化方向

† 図 9 では古典的描像を示した。スピンという量子力学の世界のお姫様をどうして古典的に扱うことができるのであろうか。それは、共鳴条件の式 $hw = \hbar gH$ の両辺にプランク定数が入っているため、キャンセルして、見かけ上古典的な式になるからである。

の時間発展(=どのように時間変化するか)を調べるものである。信号を観察し、オシロスコープ上で踊るFIDの振動信号の発生原理を図9に示した原理図を見ながら理解しよう

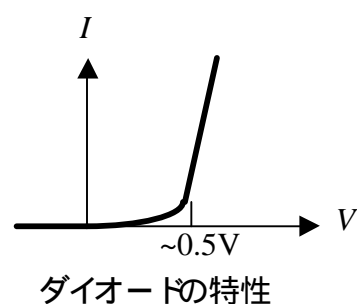
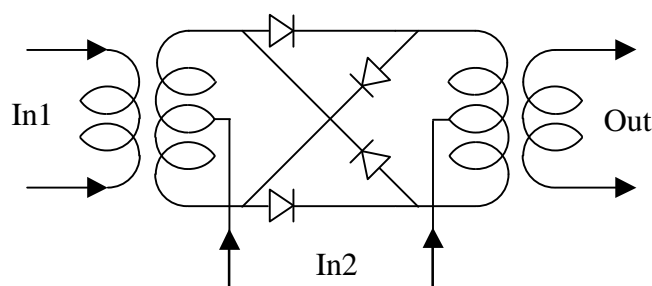
4-7 位相敏感検波 (PSD, phase sensitive detection)

図10に示した位相敏感検波器はDBM (*double balanced mixer*) とも呼ばれ、入力信号と参照信号の積を作るものである。なぜ、掛け算をすると良いのか(信号を感度良く検出できるのか)、そして、そもそもどうして電氣的に掛け算をすることができるのかを考えよう

まず、位相敏感検波器(高周波用:数十 MHz~数十 GHz) とロックイン増幅器(低周波用:数十 Hz~数 MHz) は慣習的に別の名で呼ばれているが、実は全く同じ原理だ。図5で示したロックイン増幅器の原理を思い出して、なぜ掛け算でノイズを除去できるか理解しよう。ただし、パルスNMRにおける位相敏感検波では、磁場変調の周波数ではなく、印加した高周波パルスと同じ周波数の参照信号と掛け算を行っている。だから出力は微分ではない。

●Q.8 図10に示した位相敏感検波器 DBM についてその動作原理を調べてみよう*。
ヒント 出力は厳密な積ではない。In2の符号によってOutの符号(位相)が反転することを説明せよ。なお、当然のことながら、DBMはトランス型の素子であるから、In1およびOutの入出力は交流のみである。In2は直流・交流共に許容である。

図10 DBM (*double balance mixer*) の原理回路図



In2 (入力2)	+1	0	-1
Out (出力)	+In1 In1の電圧が そのまま出る	0 出力は一切 出ない	-In1 In1の電圧が 反転して出る

* デモンストレーション用のDBM (*double balanced mixer*)を用意してあるので興味があれば、教員に申し出よう。これを4週目の実験としてもよい。

次に、この位相敏感検波で、FID 信号がどのように見えるかを考えよう。位相敏感検波においては、位相と周波数の両方が合致していないと出力が現れない。実際、

出力 = $\int \cos(w_1 t + j) \cdot \cos(w_2 t + f) dt$ は、もし積分区間が \pm であれば、
 $\sim d(w_1 - w_2) \cdot \cos(j - f)$ を与える。参照信号と信号の周波数と位相が $w_1 = w_2$ 及び $j = f$ のように完全に合致して初めて出力が出るのだ。だからこそ、観察した信号以外の周波数を持ったノイズを完全に除去できるというわけだ。

もちろん、現実には多少周波数がずれていても、また、参照信号の位相設定 f をどんな値にしても FID 信号は観測される。これはローパスフィルタの効果を弱く、すなわち、積分時間を \pm ではなく短くしているためである。もし、ローパスフィルタの効果を必要以上に強くしてしまう（積分時間が非常に長い）と、振動 FID 信号は消えて見えなくなる。

4-8 FID 信号の物理的意味

FID 信号(*free induction decay*、自由誘導減衰) から得られる物理的情報は何だろうか。信号を、 $\exp(-t/T_2) \cdot \sin(-\Delta w \cdot t)$ とすれば、

- 振動周期 $\Delta w = \boxed{\text{共鳴周波数 } w_0 = gH_0} - \boxed{\text{発信器の周波数 } w}$
- 減衰時間 $T_2 = \boxed{1/(g \times \text{磁場分布 } dH)}$

である。つまり FID の振動周波数は核磁気モーメントの回転周波数 $w_0 = gH_0$ そのものではなく、回転周波数と DBM に入力する参照信号とのビート(うねり)である。

また、もしすべてのスピンの同じ速さ $w = gH$ で回転していれば、FID 信号は減衰せずに振動しつづける(図 7 も参考にするとよい)。磁場 H が分布していて異なる速さで回転するスピンの居るので減衰が起こるのだ[‡]。

[‡] 注意 実は FID 信号の減衰にはもう一つの理由がある。それは、核スピン同士の相互作用による内部磁場のゆらぎだ。つまり、自分の隣の核スピンの上向きか下向きかによって、感じる磁場が異なり、それによっても減衰が起こる。厳密にはこれを T_2^* と言い、本文で示した、磁場の不均一による減衰時間を含めたものを T_2^* と言う。詳しいことは質問してみよう。

5. パルスNMR の測定及び解析、議論

5- 1 FID 信号の観察

▼実験 3 硫酸銅水溶液中の ^1H 核の FID 信号の観察

調整箇所は以下のとおり。装置写真のマニュアルも参考にしよう

ヒント たとえば、共鳴周波数 23.1MHz で、マグネットの設定は 1.28A (約 51.7V)である。

イ) インピーダンスマッチング用キャパシタ C_{match} , ロ) 同調用キャパシタ C_{tune}

同調回路共鳴周波数が NMR 共鳴周波数と一致するように
(これを正確に行うには、ネットワークアナライザやグリッドディップメータ等の専用の測定器が必要となる。本実験では、結果オーライで「ともかく信号が大き見える」ように調整しよう。

ハ) パルス長 t , ニ) パルスパワー h_1

スピンのちょうど90度回転するように。つまり $h/4t = \hbar g h_1$

ホ) プローブの位置

試料がマグネットの中心に来るように

ヘ) マグネット電流 , ト) 周波数 n

NMR 共鳴周波数が発振器の周波数と一致するように $2\pi f = gH$

以上を丁寧に調整し、FID 信号振幅が最大になる条件を探そう。信号を見つけたら、周波数と電流の値を変えて、FID 振動の変化を鑑賞しよう

5- 2 測定用コンピュータへのデータ取りこみとグラフ表示

デジタルオシロスコープのファンクションキーの *math averaging* で平均化回数を指定したあと、トリガモードを *single shot* にして平均化を開始する。平均化の終了(平均化回数オシロスコープの画面に表示されるので容易に判る)を待ったあと、プログラム `g4062tr.exe` で測定用コンピュータ PC-9801RX に取り込む。

PC 操作 C:\¥data>g4062tr 出力ファイル名[↵]

とすれば良い。PC-98 のオペレーティングシステムである MS-DOS の制限より、ファイル名は

半角英数で 8 文字以下でないといけない。出力ファイルの中身の形式は、以下の通りで単
に y 軸の値が並んだだけである。x 軸の値は一切判らないので、自分で、x 軸(時間軸)の
掃引速度をメモしておく必要があることに注意しよう

```
1 番目(左からの) y 軸の値 [↵]
2 番目(左からの) y 軸の値 [↵]
3 番目(左からの) y 軸の値 [↵]
  ⋮
  ⋮
500 番目(左からの) y 軸の値 [↵]
```

ここで、 n 番目のデータの x 軸 (= 時間) の値は、

$$n \times \text{デジタルオシロスコープの } x \text{ 軸掃引時間範囲} / 500$$

で与えられる。

注意 測定時の x 軸掃引時間は必ずノートにメモしておくこと。この掃引時間の値はフー
リエ変換したデータから、共鳴周波数を求める際に必要になる。

次に、取り込んだデータをコンピュータ画面上でグラフ表示する*。

PC 操作

graph コマンドで、

```
C:\¥data>graph -n ファイル名 x y i r 1 b 2 a 0 500 * * f 3 0 4 1 g 1[↵]
```

とすればよい。ここで r 1 はシンボルの大きさ、a 0 500 * * は表示範囲 (x 軸は 0~500、y 軸
は自動設定)、f 3 0 4 1 は x, y 軸の数字キャプションの表示形式(全桁数と小数点桁数)、g 1
はグリッド表示、等である。詳しくは graph /help[↵]で調べよう

5-3 もう一台のコンピュータによる解析

本実験で使用しているパソコンは極めて古いものであるが、GP-IB インタフェースによる測
定装置からのデータの取り込みなどの目的には十分な機能・速度を有する。しかし、データ
の解析・グラフ化には、他の新しいパソコンを使用した方が便利な場合がある。そのための

* Windows に転送してグラフ化した方が簡単。但し、x 軸の掃引時間はしっかりメモしよう

方法を二つ記すると

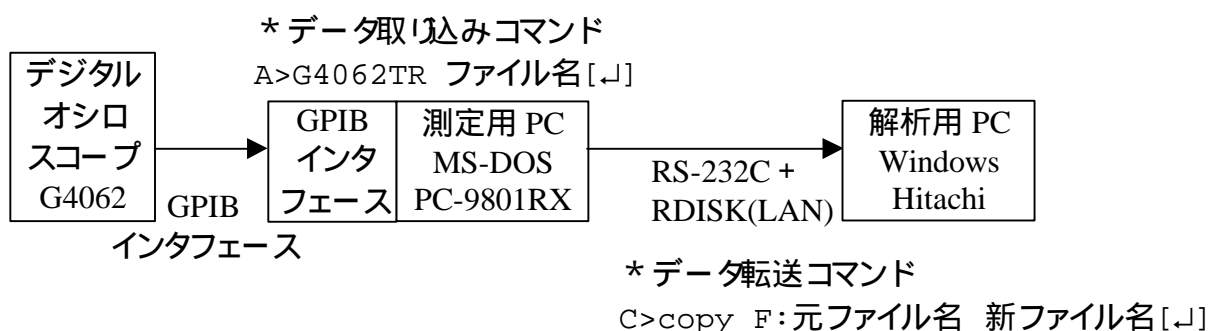
- 1.4MB のフロッピーディスクにデータをコピーする。 >> これは自明な方法である。
- ネットワーク(LAN)で他のパソコンと接続する。

であるが、本実験では後者を採用する。データの流れを図 11に模式的に示す。

RDISK というソフトウェアを使用すると Windows95/98 の DOS コンソール画面から、接続された MS-DOS パソコンのハードディスクの中身を見ることが出来る。ネットワークで接続されたコンピュータのハードディスクの中身を直接アクセスするソフトウェアを“NFS” (*network file system*) という Windows における「ファイルの共有」の機能も一種の NFS だ。

注意 Windows(解析用マシン)の Rdisk 用-DOS 窓からは PC-9801(測定用マシン)のハードディスク(A ドライブ)は、別の名前(F ドライブ)として見えることに注意。

図 11 測定器からPC へのデータの流れ



5-4 平均化の効果

●Q.9 平均化の回数 N を増やして行くとノイズの大きさはどのように減って行くだろうか*。

統計学の結果と 観察した結果が大体一致するかどうか確かめよう

ヒント 正規分布している集団の標準偏差は、 $1/\sqrt{N}$ に比例することを思い出そう

5-5 いろいろな試料

▼実験 4 いろいろな試料におけるパルスNMR 信号の観察

* 80 年代のデジタルオシロの出現によって測定精度は飛躍的に上昇した。それまでは、画面の写真撮影や、数人が顔を寄せ合って一瞬だけ現れる信号を心眼で記憶していたのだ。

^1H あるいは ^{19}F を大量に含むと思われる色々な試料を実際に試料孔に差し込んでみて、FID (*Free Induction Decay*)信号を観測し、フーリエ変換でそのパワーペクトルを測定してみよう。水道水、ミネラルウォーター、石鹼水、石鹼、グリセリン、ポリエチレン棒、 NH_4CuCl_3 (磁性体)などを用意してある。

複素高速フーリエ変換(FFT)プログラムは、`fft.exe` (MS-DOS 用), `fft32.exe` (Windows95/98/2000 用)を用意してある。

PC 操作 使用法は `fft` で以下のように画面に表示される。

(Windows における DOS 窓の場合は、`fft32`)

A>`fft`

usage:- `fft src dest(x|xy|0x)(data|*)(skip#)(r|n)(0|r) (output#)`

`src` (source) = 入力データファイル名

`dest` (desitination) = 出力データファイル名

`x|xy|0x` = 入力データ形式の指定。実数データのみの場合は `x`

`data` = 入力データ数(2,4,8,16,32,64,128,256,512,1024,2048,4096,8192...)

`skip#` = 入力データファイルの先頭読み飛ばし行数

`r|n` (reverse|normal) = 逆フーリエ変換か、正フーリエ変換かの指定

`0|r` (zerro|rare) = 周波数ゼロ成分を除去する(zero)か、しない\rare)かの指定

典型的な指定パラメタは、

`fft test test.f x 1024 0 n 0 512`

でよい。この場合、ファイル `test` から 1024 点のデータを先頭から(読み飛ばし無し)、読み込み (もし、ファイル `test` 内のデータが足りなければゼロとして読み込む)、正フーリエ変換を行い、周波数ゼロ成分 (= 全ての入力データの平均値)は無意味なので強制的にゼロとし、512 点の出力データをファイル `test.f` に書きこむことになる。

なお、高速フーリエ変換(FFT)でのデータ点数は、2 の倍数に限られる。また、データ取りこみ点数が多いほど、周波数分解能が良くなるので、実際のデータ数 (= 500 点)に比べて少し大きくて、かつ 2 の倍数にしておくのが良い(今の場合は 1024 点)。

FFT の出力ファイル形式は以下に示すように、データの実部、虚部 $\{R_i, I_i\}$ である。

実部 0 0 0 1	虚部 0 0 0 1	[↵]
実部 0 0 0 2	虚部 0 0 0 2	[↵]
:	:	[↵]
:	:	[↵]
実部 1 0 2 4	虚部 1 0 2 4	[↵]

この FFT 出力ファイルには、 x 軸(周波数軸)の情報は一切含まれていない。 x 軸の単位は、

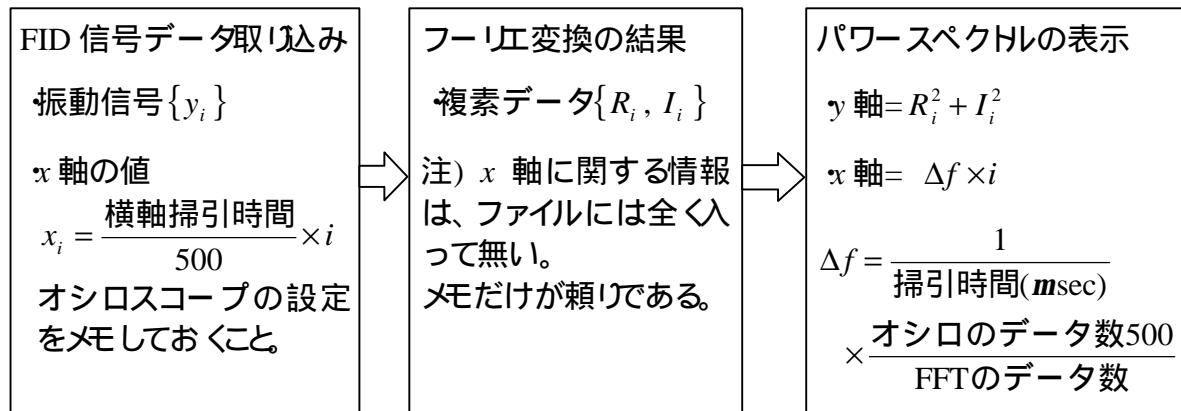
$$\Delta f \text{ (MHz)} = (\text{FFTを行ったデータの取り込み時間})^{-1}$$

$$= \left(\text{オシロスコープ掃引時間(msec)} \times \frac{\text{FFTのデータ数(通常1024程度)}}{\text{オシロスコープのデータ数(=500)}} \right)^{-1}$$

である。パワースペクトルは y 軸として実部² + 虚部² をプロットする(図 12)。

PC 操作 前項の graph コマンドでパワースペクトルを計算・表示するには、
graph -n ファイル名 p s i r 1 b 2 a 0 500 * * f 3 0 4 1 g 1 [↵] などとすればよい。

図 12 フーリエ変換によるスペクトル解析の流れ



しかし、これも Windows マシンで、sma4win や、Excel 等のグラフ描画ソフトを使用した方が簡単かも知れない。

5-6 振動信号のフーリエ変換

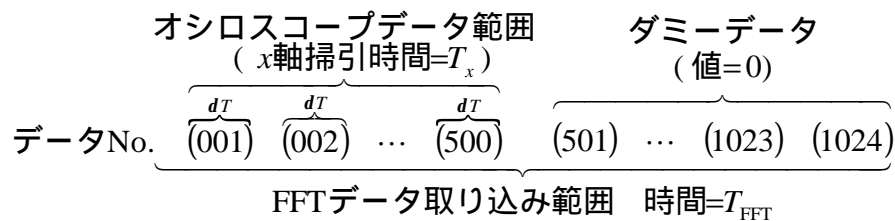
パワースペクトルにおけるピークの位置は、FID 信号の周波数と信号発生器の周波数 f_{SG} の差を表している。単位は上で述べたように、

$$\Delta f = 1 / (\text{オシロスコープの } x \text{ 軸掃引時間} \times \text{FFT の入力データ数} / 500)$$

である。図 13 に説明を示す。なお、オシロスコープのデータ 500 点に、ダミーデータを加えて、1024 点として FFT 演算しているのは分解能を上げるためのゼロフィリング(zero-filling)という基本的なテクニックである。このような FFT データの扱い方も本テーマで体得して置こう

NMR 共鳴周波数は、信号発生器周波数 f_{SG} に、このピーク位置の周波数ずれを加えるか差し引いたものである。実は、どちらかはすぐには判らない(図 14)。信号発生器周波数を少しずらして、ピーク位置がどちらにずれるか調べて、初めて判る。

図13 フーリエ変換のデータ数と周波数分解能の関係

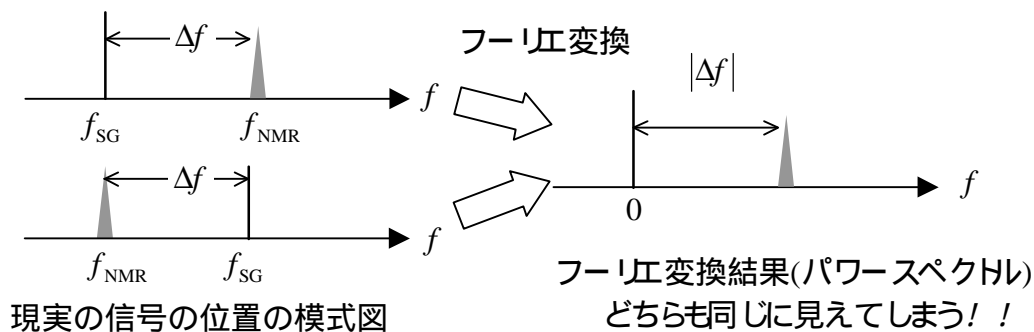


- T_x = オシロクの水平軸つまみでセット : オシロクの x 軸掃引時間
- $dT = T_x / 500$: オシロクの1ドットあたりのデータ取り込み時間
- $T_{\text{FFT}} = dT \times 1024$: FFT のデータ取り込み全時間
- $df = 1/T_{\text{FFT}}$: FFT の周波数分解能

重要 FFT の周波数分解能 = データ取り込み時間を1周期とするような周波数

例) $200\mu\text{s}$ にわたってデータを取り込む場合 : 分解能 = $1/200\mu\text{s} = 5\text{kHz}$

図14 フーリエ変換スペクトルのピーク位置とNMR 共鳴周波数の関係



5-7 試料位置と磁場均一度

◆実験 5 マグネットの磁場均一度と位置の関係 (4 週目)

マグネットのどの位置に試料を置けば、最も磁場均一度が高くなるか調べ、グラフにしてみよう。床に方眼紙か定規を貼りつけて三脚を少しずつ水平方向にずらして FID 信号を測定し、フーリエ変換して半値幅を求めればよい。グラフは、横軸 = 水平方向 (cm)、縦軸 = 半値幅 (kHz) としよう

ヒント 図 7 及び Q.12 に示すように、 xy 平面に倒されたスピン集団は、磁場均一度が高いほど、位相が揃ったまま、長い時間回転し続ける。磁場の不均一度が大きければ大きいほど、速く減衰する。

◆実験 6 スピンエコー信号の観察 (4 週目)

試料位置を磁場中心からずらして行くと、だんだん、減衰が速くなり、しまいには全く信号が見えなくなる。これは、磁場不均一が大きくなり、あっという間に核スピン集団の方向がバラけたためである。この状態で、二つ目のパルスを印加すると、二つのパルス間隔だけ遅れてピーク信号が観測される。これは、「スピンエコー信号」と呼ばれる。

磁性体を始めとする多くの固体では、物質内で電子が作る磁場の不均一度が大きいため、この FID 信号は全く現れず (振動する前に減衰してしまう)、スピンエコー信号のみが観測場合が多い。スピンエコー法の詳細はもし興味があれば TA に聞こう

5-8 マグネット校正曲線

実はマグネットの校正は物性研究用の NMR にとって「命」である。印加磁場と信号が観測された磁場との「差」が、物質内部の電子が作り出した磁場 (ナイトシフト) であり、これを調べる[‡]ことが、超伝導や磁性の物性研究に役立つのであるが、そのためにはマグネットが精度良く校正されていなければならない。研究の最先端でもまずマグネットの校正から始まる。

◆実験 7 パルス法 NMR 用マグネットの電流と磁場の関係

共鳴周波数とマグネットの電流の関係をグラフにし、校正曲線を求めよう。磁場の値は試料の位置に敏感なので磁場均一度が最も高い位置に試料を固定しよう

[‡] 通常は純水の中の ^1H はシフトが小さいのでこれをゼロとみなして校正を行う。もちろん、「氷」自体の研究を行う際には、ゼロとみなすことは出来ず、もっと精度を上げる必要がある。

ヒント ▶実験 2 と全く同じやり方でよい。

●Q. 10 電子が発生する磁場の大きさど温度依存性は、その電子の状態によって異なっている。金属中の伝導電子(自由電子)の発生する磁化はパウリ磁化、局在スピンはキュリー磁化と呼ばれる。統計力学の参考書で詳しく調べてみよう

5-9 誘導放出と核磁気緩和

電磁波のエネルギーを吸収して逆向きに向いた磁気モーメントはその後どうなるだろうか。古典力学では、高い位置の質点は手を離すと直ちに低い位置に落下する。しかし、量子力学の世界では、厳密にエネルギー保存則が満たされないとたとえ到達点が低いエネルギーの状態であっても「落ちない」のである。これはどうしてかというところ § 3-5 で述べたフェルミの黄金律の式の中のデルタ関数が、エネルギー保存則が満たされない遷移確率を厳密に零にしているのである。

実は逆向きに向いている磁気モーメントが一旦吸収した電磁波を再び放出して、磁場方向を向くと言うプロセス「自然放出」が起る確率は極めて小さく、ほとんど起こらないと考えても良い。しかし、現実の物質内部では電子や原子核の運動による磁場のゆらぎが存在しており、その磁場ゆらぎによる「誘導放出」が頻繁に起る。これを核磁気緩和という。

●Q. 11 「誘導放出」について参考書あるいは WEB 検索で調べてみよう

5-10 磁性不純物と核磁気緩和(T_1)

この誘導放出が、どの程度起っているかを核磁気緩和から調べることで、物質内の磁場の揺らぎの大きさがわかる。揺らぎをもたらすものとしては、例えば物質内に含まれる磁性を持った原子・分子があり、これらの量を知ることができるのである。

▶実験 8 硫酸銅溶液の濃度と緩和時間の関係

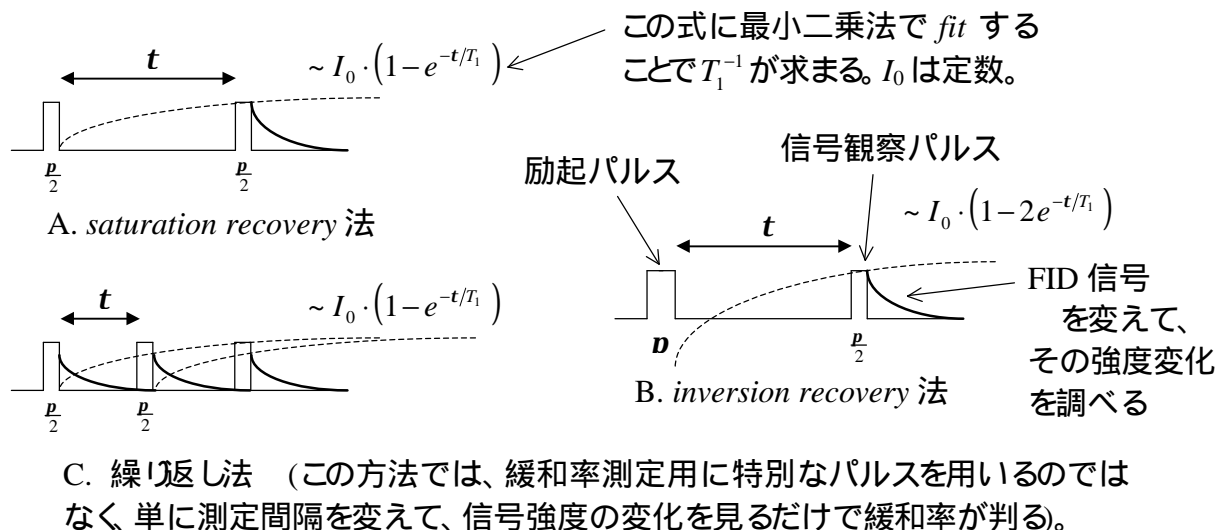
異なる濃度の硫酸銅溶液における ^1H 核の緩和時間を測定し、濃度による変化を

*要するに周りが騒がしいと、自分もだらけてしまうというところらしい……

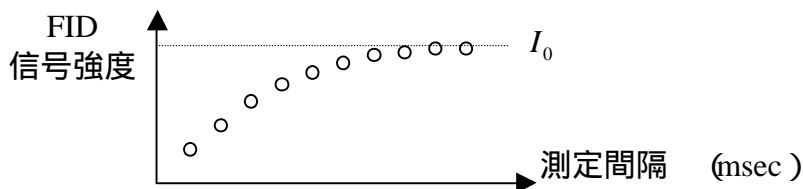
調べよう 濃度は最も濃いものが飽和で、順々に半分程度としてある。

ヒント 濃度の高い試料については緩和が速過ぎて繰り返し法では測れず、*saturation-recovery* (飽和回復法)を用いる必要がある。図 15を見て挑戦してみよう

図 15 線幅が十分狭い試料*における縦緩和率(T_1^{-1}) の三つの測定方法
いずれも τ を変えて、信号強度の変化を調べ、理論式に *fit* して T_1^{-1} を求める。



繰り返し法による核スピン緩和率の測定結果の例



● Q. 12 硫酸銅はどの原子が磁性を持っているか調べよう

ヒント 各々の原子の価数は Cu^{2+} , S^{6+} , O^{2-} である。各電子軌道 ($1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, \dots$) が閉殻かどうかを調べれば良い。閉殻だと、スピン角運動量・軌道角運動量共にゼロになる。

5- 11 NQR 信号

磁場をかけなくても信号が見える試料、パラジクロロベンゼン $\text{Cl}-\bullet-\text{Cl}$ ($\sim 34.2\text{MHz}$) 及び

* 線幅が狭くない場合は、数十発のパルス列 (*comb* パルスと呼ばれる) が必要。

塩素酸カリ KClO_3 (~28.1MHz)、第一酸化銅 Cu_2O (~26MHz) が用意してある。これらは強磁性体ではなく内部磁場はない。この信号は NQR (nuclear quadruple resonance) と呼ばれる。

◆実験 9 ゼロ磁場における NQR 信号の観察

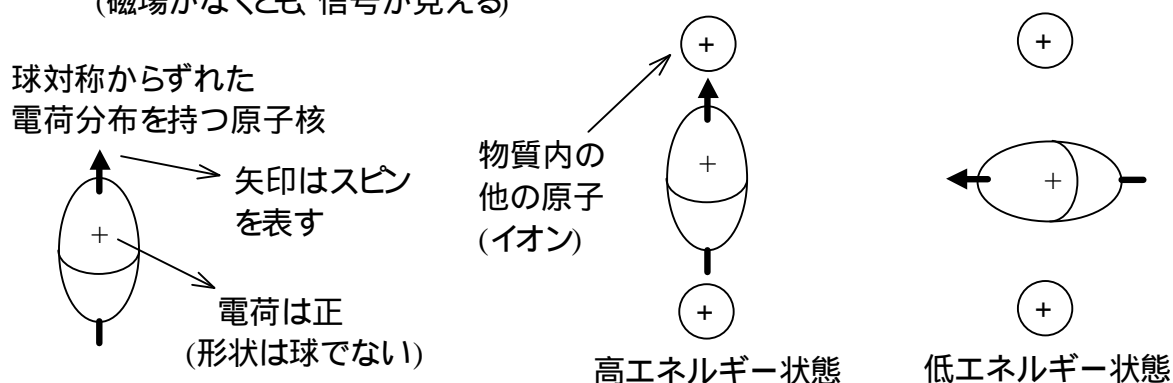
準備してある三種類の試料の FID 信号を探して正確な共鳴周波数を求めよう

注意 塩素酸カリは猛毒であるので取り扱いに注意せよ。

なぜ零磁場で信号が見えるのだろうか。実はこの信号 ($I=3/2$ のは ^{35}Cl 核によるもの

図 16 原子核が持つ電気四重極モーメントと 物質内の電場との相互作用

(磁場がなくとも、信号が見える)



である) は核磁気モーメントのゼーマン効果によるものではなく、物質中の電場勾配 $\partial^2 E / \partial x^2$ と原子核の電気四重極モーメントの相互作用(図 16)によるものである。ひらたく言えば、電場による核スピンのエネルギー準位の分裂を見ているわけで、NMR は物質内の磁場だけでなく、電場(正しくは電場勾配)も測ることができるというわけだ。

◆実験 10 同位体(アイソトープ)核種の NQR 信号の観察

同位体 ^{37}Cl も電気四重極モーメントを持っており ($I=3/2$, 自然存在比約 24%)、両者の比は、 $q_{37}/q_{35} = -0.062/-0.079 \approx 0.785$ である。試料中に含まれる ^{37}Cl 核の共鳴周波数を推定し、実際に見えるかどうか調べよ。注 ^{35}Cl に比べて ^{37}Cl の自然存在比は小さい (~24%) ので信号はかなり弱い可能性がある。

●Q. 13 電子と ^{35}Cl 核が距離 1\AA 離れたところにあるとする。電子が ^{35}Cl 核の位置に作る電

場勾配の大きさとそれによる共鳴周波数を概算してみよう。

ヒント 概算であるからとあえず電場勾配 $f'' = \frac{\partial}{\partial x^2} (e^*/x)$ と四重極モーメント q の積でよく、

$$\nu(\text{Hz}) = \frac{q}{h} \cdot \frac{\partial}{\partial x^2} \left(\frac{e^*}{x} \right) \Bigg|_{x=3\text{\AA}}$$

を cgs(esu) 単位系で計算すればよい。ここで各定数の cgs(esu) 単位系での値は、
 $e^* = 4.8032 \times 10^{-10}$ (esu), $h = 6.62608 \times 10^{-27}$ (erg sec) であり、また、塩素核 ^{35}Cl の電気四重極モーメントは $q_{35} = -0.079 \times 10^{-24} \times e^*$ (cm^{-2} esu) である。

●Q. 14 鉄やニッケルなどの強磁性体では自発磁化による内部磁場のために、零磁場でも信号が見える。良く知っているように、鉄やニッケルなどの永久磁石は、磁化のさせ方で磁石としての強さが大きく異っている。この場合、NMR の共鳴周波数も異なるのだろうか。

ヒント 強磁性体では、それぞれの磁区(数ナノ~数百ナノメートルの領域)の中の電子スピンは交換相互作用によって全て同じ方向を向いている。

* おつかれさまでした。希望者は 3-335B でコーヒーでもどうぞ。

‡ 難しそうに見えるかも知れないが、二回微分して数値を代入するだけだ。是非トライを。

6. 問い合わせ・参考文献など

6-1 質問

質問は、TA、あるいは他の後藤研大学院生、指導教員に遠慮無くどうぞ。

メールでの質問も常時受け付けています。

後藤 (3-335B, 内線 3356, email: gotoo-t@sophia.ac.jp)

住川 (2002- 年度 TA、大学院生、3-337, 内線 3348)

井口 (2000-2001 年度 TA)

6-2 研究室見学

いつでも遠慮無くどうぞ。後藤研では卒研及び大学院進学希望者を常時募集しています。講義の質問 (過去に担当した講義は、統計力学 II、固体物理 II、解析力学、磁気共鳴、数理物理演習 III (の量子力学)、*etc.*) などどうぞ。わかる範囲でお答えしましょう

6-3 レポートの書き方

イ) 構成は基本的にワンパターンで、1.目的 (〇〇を学習・習得・理解するため、*etc.*)、2.実験の方法・原理(NMR の原理、測定条件)、3.実験データ(グラフはここに)、2.議論 (何がわかって何がわからなかったか、問題点の指摘、課題問題の解答)の 4 部構成とします。ワンパターンとする理由は、読みやすくするためです。個性は内容で発揮して下さい。

ロ) 全てのグラフにはタイトル(何を測ったか)、と 縦軸、横軸の単位をつけます。さらに、測定条件も詳しく説明します。

ハ) 結果(測定結果)と議論(自分で考えたことは分けて書きます。実験して得られた結果(データ)は、実験方法にミスが無い限り絶対の真実であり 誰も文句の付けようが無いのに対し、議論は、いくらでも反論される余地があるからです。

ニ) 課題は、全問解く必要はありませんが、どこまで自分で考えて、どこまで聞いたか調べたりして、そして、どこから判らなくなったか、を記しておく方が良いと思います。

6-4 参考書

(いずれも図書館にあります。後藤研でも何冊か貸出用に用意してあります)

核の磁性、上・下」アブラガム、吉岡書店

バイブルとも呼ばれる。古く、難解であるが、物理で NMR と言えばまずこの本。

磁気共鳴の原理、第三版」CP スリクター(益田訳)、シュプリンガー
これもバイブルと呼んで良い。 と は著者名だけでも知って置くと“通”。

電波物性」共立出版

原理から実験まで非常に判りやすい。実験手法は多少古い。絶版。

物性測定の進歩 II」丸善

原理から実験まで非常に判りやすい。著者は有機超伝導体の研究者であると同時に音楽家でもありレコードも出版している。

丸善実験物理学講座、磁気測定 II」丸善

最新の研究のトピックスに関する実験データの解釈方法が主。

丸善実験物理学講座、基礎技術 III」丸善

NMR の実験におけるコンピュータの使い方。拙著(共著)。

核磁気共鳴の基礎」益田

理論の易しい解説。原理から、超伝導、酸化物・メソスコピックまで。益田氏は超伝導の BCS 理論の検証(コヒーレンスピーク)を NMR で行った大先生である。

パルス及びフーリエ変換 NMR」ファラー・ベッカー、吉岡書店

パルス方式 NMR の原理と、緩和率測定の特異なテクニックの詳細。

NMR の書」荒川、丸善

ハンドブック的。新刊。物理分野の NMR に関する記述も多い。

“A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance”, 2nd-ed, Freeman, Longman

アルファベット順のワンポイント集。書評(拙著)が物理学会誌に掲載。

“Experimental Pulse NMR, a Nuts and Bolts Approach”, Fukushima

実践に即した解説、少し古い、ガテン系の貴重な教科書。

“Experimental Techniques in Condensed Matter Physics at Low Temperatures”

(R. C. Richardson) ノーベル賞研究者による超低温での測定技術の解説
超音波で核スピンを励起して NMR を観測する方法についての記述もある。

“Encyclopedia of NMR”

NMR の百科事典。第一章のエッセー集は、歴史、^{うんちく} 蘊蓄を多く含み面白い。