

実験 核磁気共鳴 (NMR)

| | |
|---|----|
| 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(予習)..... | 11 |
| 4-5 パルス法 NMR 検出回路..... | 14 |
| 4-6 パルス法 NMR と FID 信号 (free induction decay)..... | 15 |
| 4-7 位相敏感検波 (PSD, phase sensitive detection)..... | 16 |
| 4-8 FID 信号の物理的意味..... | 17 |
| 5. パルス NMR の測定及び解析、議論..... | 18 |
| 5-1 FID 信号の観察..... | 18 |
| 5-2 測定信号の PC への取り込み..... | 18 |
| 5-3 平均化の効果..... | 19 |
| 5-4 いろいろな試料..... | 19 |
| 5-5 振動信号のフーリエ変換..... | 20 |
| 5-6 試料位置と磁場均一度..... | 21 |
| 5-7 マグネット較正曲線..... | 22 |
| 5-8 誘導放出と核磁気緩和..... | 22 |
| 5-9 磁性不純物と核磁気緩和(T_1)..... | 23 |
| 5-10 NQR 信号..... | 24 |
| 6. 問い合わせ・参考文献など..... | 27 |
| 6-1 質問..... | 27 |
| 6-2 研究室見学..... | 27 |
| 6-3 レポートの書き方..... | 27 |
| 6-4 参考書..... | 28 |
| 7. Appendices (実験装置の取り扱い)..... | 29 |
| 7-1 マグネット及び電源の使用方法..... | 29 |
| 7-1-1 立ち上げ操作の手順..... | 29 |
| 7-1-2 終了操作の手順..... | 30 |
| 7-2 測定用コンピュータへのデータ取りこみとグラフ表示..... | 31 |
| 7-3 「もう一台の」コンピュータへのデータ転送と解析..... | 32 |
| 7-4 フーリエ変換..... | 33 |
| 7-5 Windows におけるグラフ描画について..... | 34 |

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 3 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・進度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 や教員にしっかりと質問して欲しい。「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) またはパルス NMR 測定で、磁場と共鳴周波数の関係を求めてみよう。さらにフーリエ変換法によって磁場分布スペクトルを求めてみよう。

- ➡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)
- ➡実験 3 硫酸銅水溶液中の ^1H 核の FID 信号の観察 (p. 18)
- ➡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 5 マグネットの磁場均一度と位置の関係 (p. 21)
- ➡実験 8 パルス法 NMR 用マグネットの電流と磁場の関係 (p. 22)

✚ [2週目] スピン格子緩和時間 T_1 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、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)を実際に測定して調べてみよう。

- ➡実験 9 硫酸銅溶液の濃度と緩和時間の関係 (p. 24)

✚ [3週目] 物質の中の磁場の不均一が、固体と液体とでどちらが大きいかが調べてみよう。またその原因を考えて見よう。

- ➡実験 6 固体を融解した場合の内部磁場の均一度の変化 (p. 21)
- ➡実験 7 スピンエコー信号の観察 (p. 21)
- ➡実験 10 ゼロ磁場における NQR 信号の観察 (p. 24)
- ➡実験 11 同位体(アイソトープ)核種の NQR 信号の観察 (p. 25)

以上で、レポートを提出して実験終了となる。

*このテキストの最後の方に参考書の一覧を挙げてある

2. 実験の目的

核磁気共鳴(NMR)は原子核の持つマイクロ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 $2\mu H$ 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 というマイクロ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 (ミューオンスピン共鳴)、muon spin relaxation (ミューオンスピン緩和)、muon spin rotation (ミューオンスピン回転)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わっているから意図的に排除したのだそうだ。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 やフッ素 ^{19}F の原子核はどちらもスピン角運動量($=\frac{1}{2}\hbar$)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。円周運動する電子の場合、ボア磁子 $\mu_B \equiv e\hbar/2mc$ と角運動量との単純な積(図 1左)になるが、自転している原子核の場合は核磁子 $\mu_N \equiv e\hbar/2m_p c$ とスピン角運動量 I の積にさらに、中途半端な定数 g が付く(図 1右)。この定数は原子核の種類によって全て異なり、実験で求められる。例えば水素 ^1H ($I=1/2$) では $g=5.58554$ であることがわかっている[†]。

磁場中ではゼーマン効果によってスピンの向く方向によってエネルギー準位が $+\mu H \sim -\mu H$ の範囲に離散的に分裂する(図 2)。隣接する準位のエネルギー間隔は $\Delta E = 2\mu H / (2 \cdot I) = \hbar\gamma H$ である。この係数 $\gamma = \mu/\hbar I$ を核磁気回転比と呼ぶ。

●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。

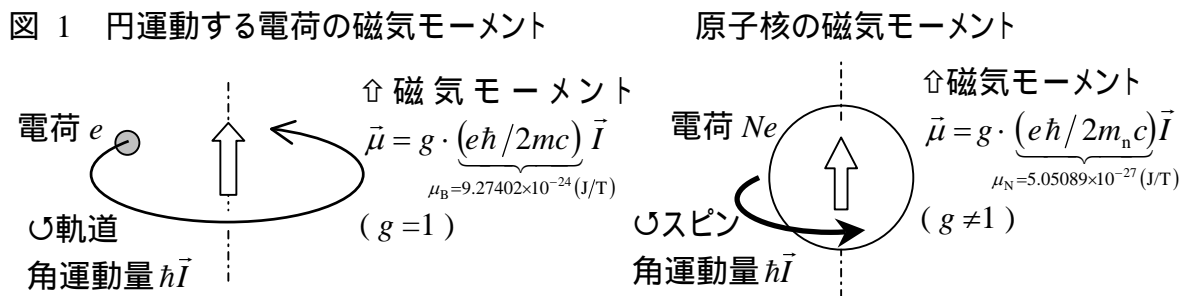
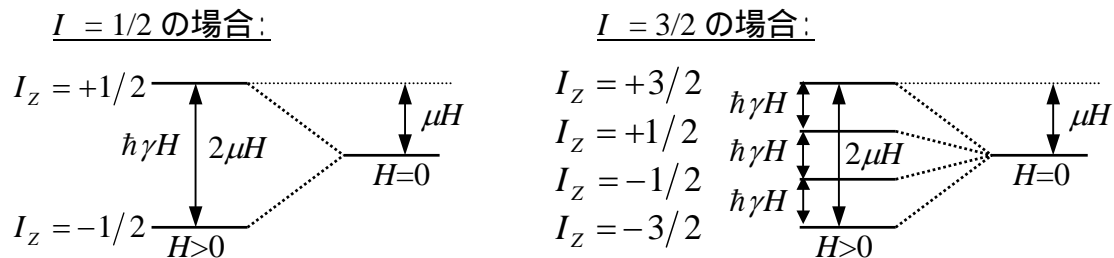


図2 核スピンの磁場中におけるエネルギー準位の分裂 (ゼーマン効果)
隣接準位間隔は $\Delta E = \hbar\gamma H$ (但し $\gamma \equiv \mu/\hbar I$)。



[†] 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 π^+ 中間子とに分かれた状態との間で時間的に「ふらふら」揺らいているからである。

^{**} 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。

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、

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

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ため、比例係数(核磁気回転比)を $\gamma = \mu/\hbar I$ と書けば、

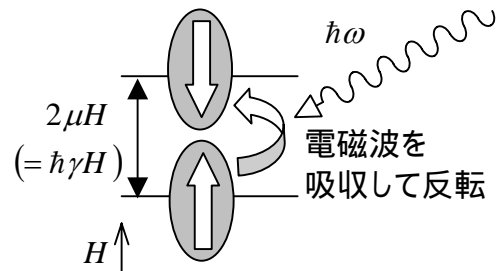
$$E = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}$$

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

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

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 $\hbar\gamma H_0$ と等しいエネルギー $\hbar\omega$ 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 $\omega = \gamma H_0$ 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。表 1 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 ν (MHz)

ここで、 $\nu(\text{MHz}) = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\gamma H_0}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi}$ である。但し、 $H_0 = 1(\text{Tesla})$ 。

| 核(I) | $^1\text{H} (1/2)$ | $^2\text{D} (1)$ | $^{19}\text{F} (1/2)$ | $^{27}\text{Al} (5/2)$ | $^{63}\text{Cu} (3/2)$ | $^{65}\text{Cu} (3/2)$ | $^{57}\text{Fe} (1/2)$ | 参考 $e^- (1/2)$ |
|-------------------------|--------------------|------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------|
| $\gamma/2\pi$ (MH/T) | 42.5774 | 6.53566 | 40.055 | 11.094 | 11.285 | 12.090 | 1.38 | 28024.6 |

[†] 強めの永久磁石表面の磁場は 0.1T 程度。学生実験室の鉄芯電磁石の最大磁場は約 1T。

●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 核の共鳴周波数は表 1より、42.5774 と 40.055MHz である。これを単位変換するだけだ。 $E = h\nu = k_{\text{B}}T = eV$ などの式を思い出せばよい。物理定数の値は、
 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, ($\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), $k_{\text{B}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
 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: $H = \hbar\gamma I_z H_0$

■ H の固有状態: $|I_z\rangle$

■ 摂動ハミルトニアン: $V = \hbar\gamma I_x h_1 e^{i\omega t}$ (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、

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

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デルタ関数 × 摂動ハミルトニアンの行列要素
 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

[‡] 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、中性子崩壊の際のベータ線でも約 0.78MeV) 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。

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、隣接準位間の遷移のみで行列要素 0 であることがわかる。

3-6 物質の中で電子が作る磁場

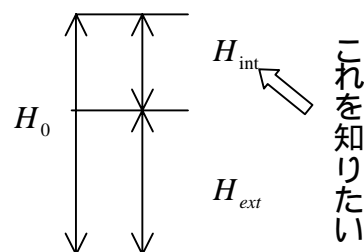
原子核は、外からかけた磁場だけではなく、物質内部の電子が発生した磁場も感じている。物質内部のトータルな磁場を H_0 、外から印加した磁場を H_{ext} 、物質中の電子が発生した磁場を H_{int} とすると図 4 から、

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

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、スピギャップ、スピン液体、スピンのボースアインシュタイン凝縮、*etc.*) を知ることである†。

図4 印加磁場と内部磁場



●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。

* 絶縁体や有機物質などにおける数 ppm 程度の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数%におよぶ大きなシフトを、特にナイトシフトと呼ぶ。自由電子が原子核に直接衝突してスピン反転させる「フェルミ接触相互作用」のためにこんなに大きいのだ。

† H_{int} の測定は極めて高精度のマグネットが必要になるため、学生実験では扱えない。

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。

電源とマグネットの取り扱いの詳細は7-1を参照せよ。

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 ω 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、 $v(H)$ をテイラー展開すると、

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

となるので 参照信号 $\cos(\omega t + \theta)$ をかけて積分すれば、

$$\text{出力} = \int v(H) \cos(\omega t + \theta) dt \approx \int \underbrace{v(H_0) \cos(\omega t + \theta)}_{\text{振動して消える}} + \underbrace{v'(H_0) h_1 \cos \omega t \cdot \cos(\omega t + \theta)}_{\theta=0 \text{ であれば、} \approx \cos^2 \omega \text{ なので有限の値となる}} dt$$

となって、第二項のみが残って、出力 $\propto v'(H_0) h_1$ という結果が得られる。図5にロックイン増幅器を用いた実際の連続波式NMRスペクトロメータの概略を示す。

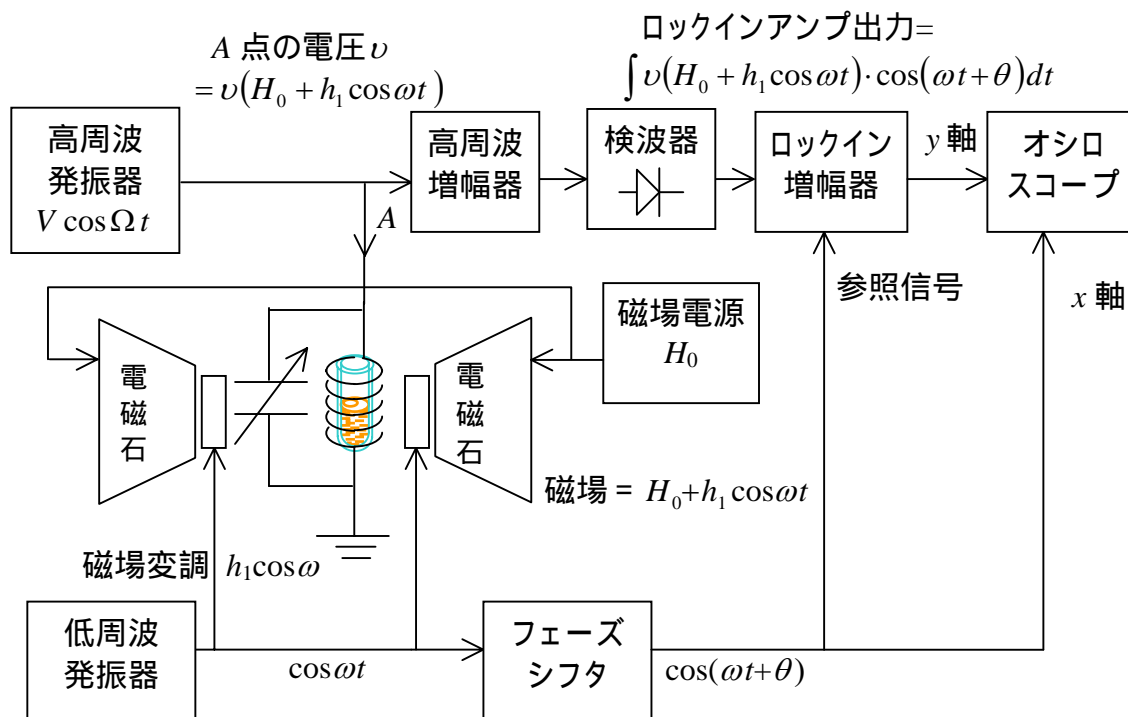
* 実際のマグネットには誘導逆起電力を吸収する大型ダイオードによる保護装置が取り付けられている場合が多いが、ここではマグネットの取り扱いに関する「基本のお作法」として覚えて置こう。

** ロックインアンプは、光、電気、磁性、超音波、超伝導素子(SQUID)など、ほとんど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。

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 $v(H_0)$ 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 $v'(H_0)$ が現れる。これを検出する。



◆実験 1 連続波法による水の ^1H -NMR信号の観察

図5に示した連続波法の装置で、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。共鳴周波数と共鳴磁場の関係は表1及び3-4より、 $\nu(\text{MHz}) = \gamma \times H(\text{mT})$ で与えられる($\gamma = 42.5774$)。調整ポイントは以下の四つだけなので、イ)の磁場をゆっくり調整すれば必ず信号が見つかるはずだ。

- イ) 印加磁場(試料にかける磁場をマグネットに流す電流で調整する。)
- ロ) 磁場変調強度(ロックイン増幅器の modulation はつまみを真ん中程度に。)
- ハ) 電磁波の周波数(核スピンを励起する電磁波を調整する。)
- ニ) 電磁波の強度(赤いボタンを押して AUTO モードにしておくと自動調整。)

危険 前に述べたとおり、必ずマグネットの磁場をゼロにしてから電源を切ること。

ヒント 右図のような信号がオシロスコープ上で観察されるはず。



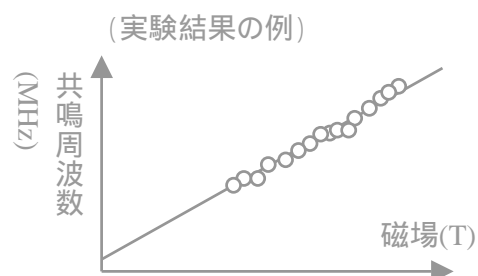
* 実際の装置は「マージナルオシレータ」と言って、自動発振回路の臨界点での「感受さ」を利用している。

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(20点程度)で ^1H 核の信号を観測し、磁場 H (mT) と周波数 ν (MHz) 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($\nu = \omega/2\pi = (\gamma/2\pi)H$)して水素核 ^1H の γ を求め、さらに3-2で述べた $\mu = \gamma\hbar I$ の関係より、核磁気モーメントの値 μ 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($\Omega \sim$ 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^{ゆえん}所以である。

[†] 原子核や素粒子の分野での NMR の役割はひたすら、核磁気モーメントの値を求めることである。これは一見単純すぎる目的に見えるかも知れない。しかし、クォークの概念は、もともと、陽子の異常な核磁気モーメントの大きさを説明するために生まれたのだ。

4-4 パルス方式の NMR とフーリエ変換(予習)

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、「スペアナ」あるいは「グライコ[‡]」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。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。他の例ではたとえば、「距離 x 」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

$$(F_0, F_1, \dots, F_{N/2}) \text{ は、 } F_j = \sum_{k=0}^{N-1} x_k e^{2\pi i k j / N}$$

で定義され、 N が有限の場合、フーリエ級数とも呼ばれる。実数データの場合は、

$$\begin{aligned} F_j &= \sum_{k=0}^{N-1} x_k \cos \Delta \omega k j + i \sum_{k=0}^{N-1} x_k \sin \Delta \omega k j \quad ; \text{但し } \Delta \omega \equiv \frac{2\pi}{N} \\ &= x_0 \cdot 1 + x_1 \cos \Delta \omega j + x_2 \cos 2\Delta \omega j + \dots + x_{N-1} \cos (N-1)\Delta \omega j \\ &\quad + i \cdot (x_0 \cdot 0 + x_1 \sin \Delta \omega j + x_2 \sin 2\Delta \omega j + \dots + x_{N-1} \sin (N-1)\Delta \omega j) \end{aligned}$$

となり、 $F_0 \sim F_{N-1}$ はデータの周波数成分 $\omega = 0, \Delta \omega, 2\Delta \omega, \dots, (N-1)\Delta \omega$ の強度を表す。

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。 $N/2$ 個目より後半部分のデータは前半部分の折り返しなので「実質的」に同じである。データ数が少ない(8 個)の場合におけるフーリエ変換の実際を図 6 に図示しておく。

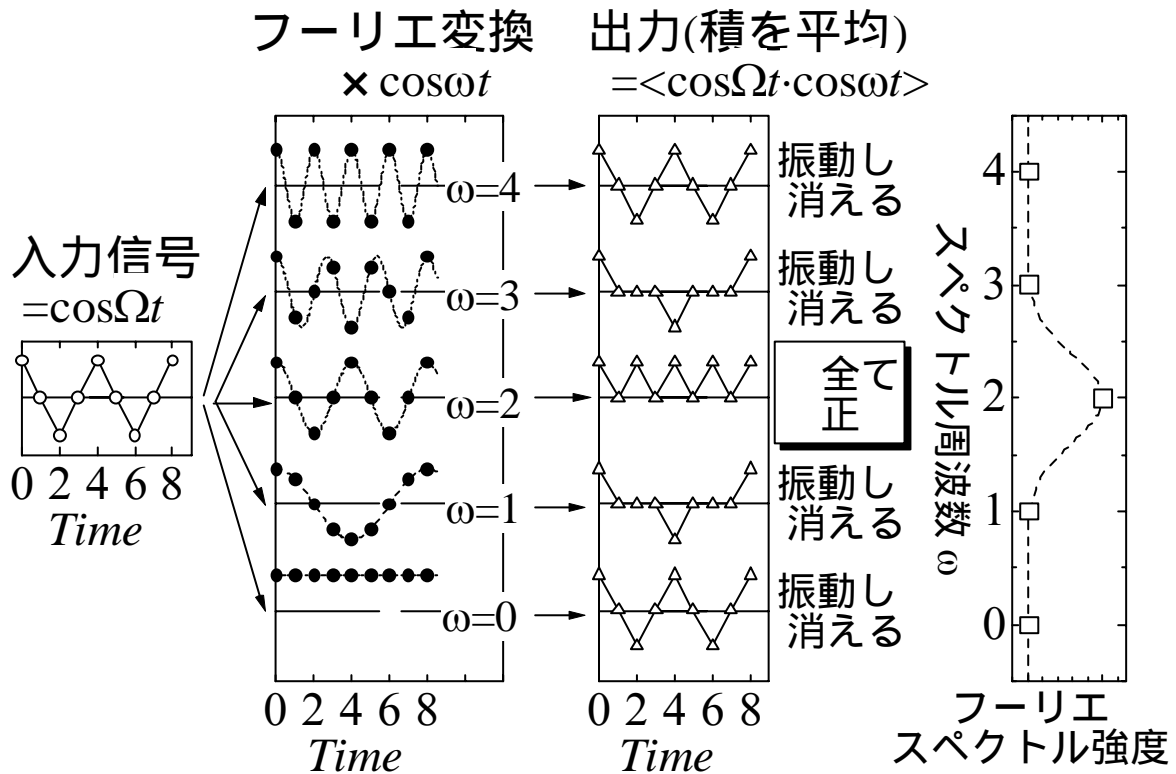
元のデータとフーリエ変換されたデータとの関係は以下の通り。

| | |
|----------------------------|--|
| 時間変化のデータ | フーリエ変換されたデータ(周波数成分) |
| 時刻 $t = 0 \sim T$ (N 個) | 周波数範囲 $f = 0 \sim \frac{N}{2T}$ ($N/2$ 個) |
| 時間間隔 $\Delta t = T/N$ | 周波数間隔 $\Delta f = 1/T$ |

なお、フーリエ変換の和を連続変数に変えて積分区間を $- \sim +$ にしたものがフーリエ積分である。有限個数データをフーリエ積分に当てはめる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。

[‡] スペクトルアナライザ、グラフィックイコライザの略。後者は音楽に合わせて棒グラフが動く装置。

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) 入力データが周波数 $\Omega = 2$ の正弦波($\cos \Omega t$)の場合、 $F(\omega = \Omega)$ のみが有限の値となる。



■ 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

$\cos \omega t$ や $\sin \omega t$ 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。

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

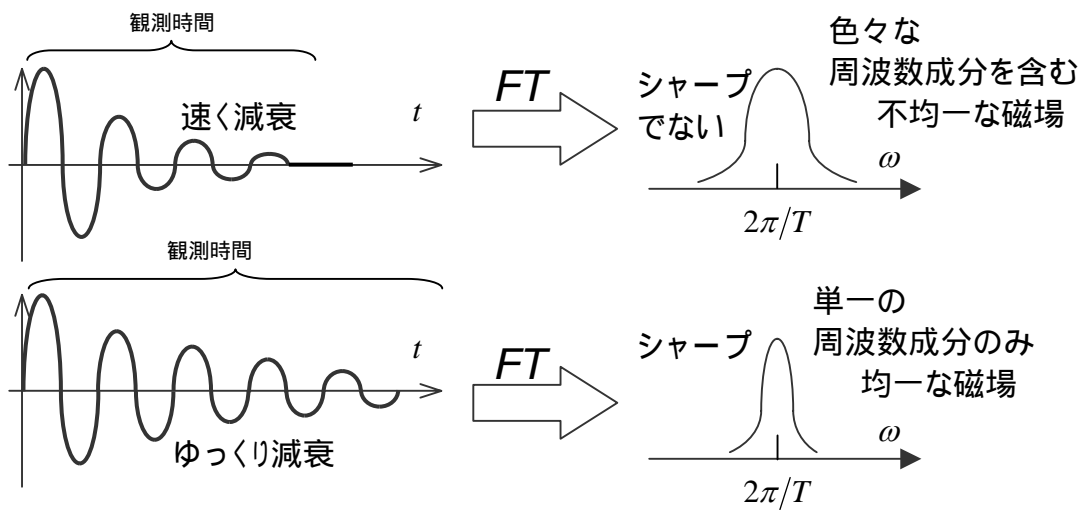
フーリエスペクトルは、 $F(\Omega_1)$ と $F(\Omega_2)$ で有限の値を持つ。

● Q. 5 指数関数的($e^{-\alpha t} \sin \omega_0 t$)あるいはガウス関数的($e^{-\alpha t^2} \sin \omega_0 t$)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、 α 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 $\delta E \cdot \delta t \sim \hbar$ 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。

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

ヒント 不確定性原理とは、エネルギーの誤差 δE と、観測時間 δt 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、 $\delta E \cdot \delta t = \hbar \delta \omega \cdot \delta t$ 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、観測時間(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



上図・下図とも振動の周期は同じなのでピークの位置は同じ ω になる。

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。

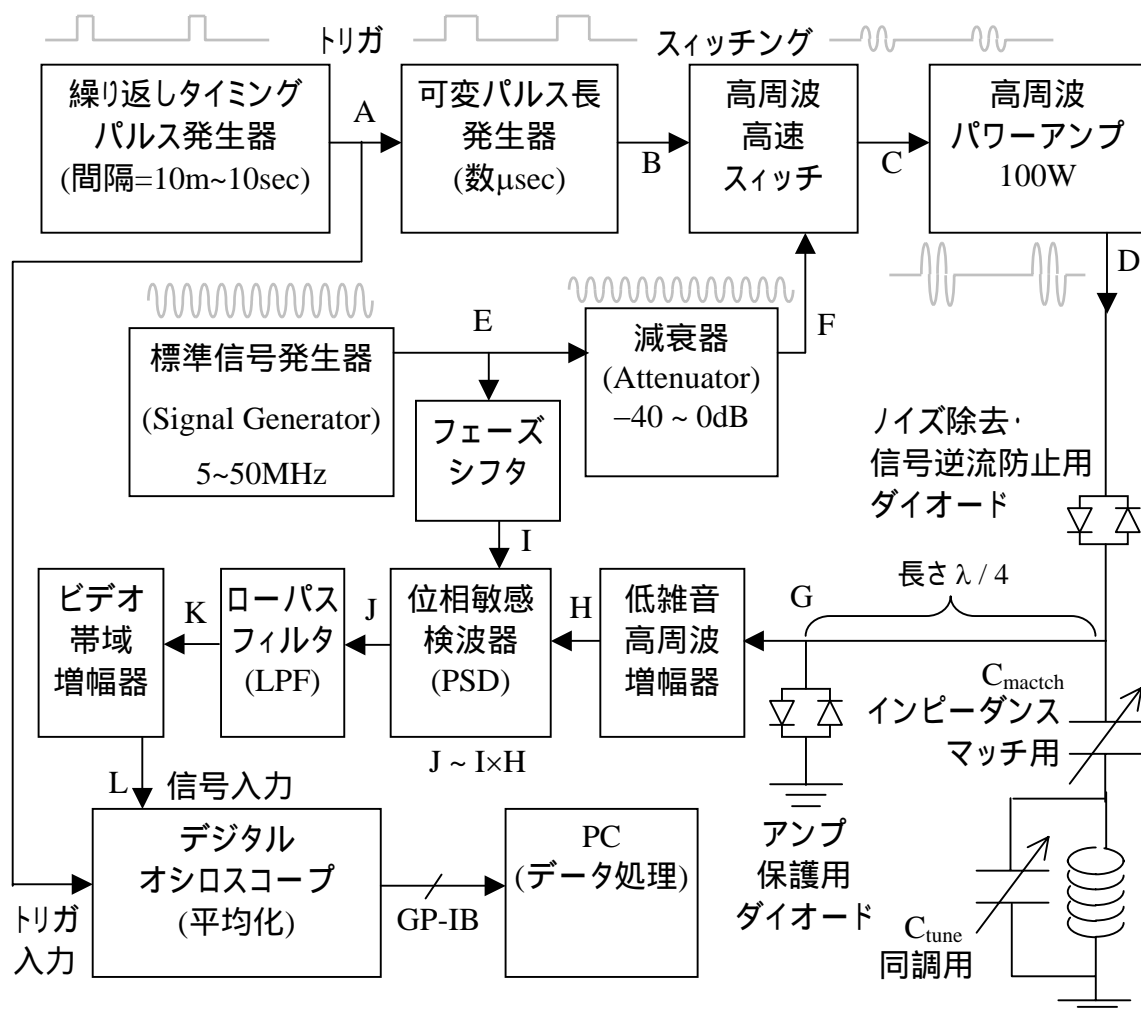
●Q. 6 A~J における波形を図示してみよう。二箇所に配置されている“back to back” 接続の二つのダイオードの働きを自分で説明してみよう。但しそれぞれの働きは異なる。

ヒント 現実のダイオードはたとえ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(図 10を参照)。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



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短い時間だけ、数 kW 程度の強力な電磁波(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。オシロスコープ上で踊る FID 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。

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[†]

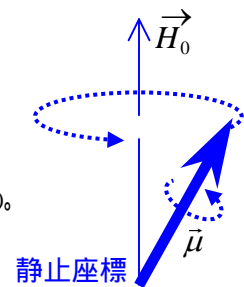
STEP-1 核スピンの磁化の平均を $\vec{\mu}$ とすると、 $\vec{\mu}$ は角運動量 \vec{M} と常に平行で $\vec{\mu} = \gamma \vec{M}$

よって、剛体の運動方程式『角運動量の時間微分 = トルク』より、

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{\mu} \times \vec{H}) \quad \text{静止座標系}$$

となり、重力場中のコマと同様にコリオリ力で倒れずに歳差運動する(上図)。

注) 自転していない磁化(磁場中の方位磁石)の場合は、コリオリ力が働かないので、ゆらゆら揺れるだけ。



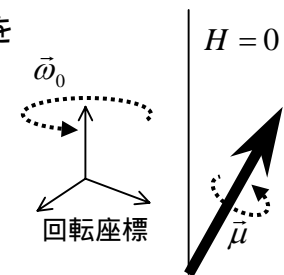
STEP-2 これを z 軸の周りで回転する座標系から見たときの磁化を

$\vec{\mu}^*$ とすると、 $\vec{\mu}^*$ は座標系と逆向きに回ることから、運動方程式は、

$$\frac{d\vec{\mu}^*}{dt} = \gamma \vec{\mu}^* \times \left(\vec{H} - \frac{\vec{\omega}_0}{\gamma} \right) \quad \text{回転座標系}$$

となり、 $\vec{\omega}_0 = \gamma \vec{H}$ では驚くべきことにスピンは磁場を感じない(中図)。

注) 解析力学で習う「ラーモアの定理」の一種と見ても良い



STEP-3 熱平衡状態で $\vec{\mu}^*$ が磁場 \vec{H}_0 と平行に向いた状態で、横方向に磁場 \vec{h}_1 をかけると、

$$\frac{d\vec{\mu}^*}{dt} = \gamma \vec{\mu}^* \times \vec{h}_1 \quad \text{回転座標系}$$

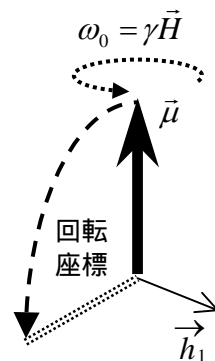
となり、今度は、 \vec{h}_1 の周りに歳差運動を始める(下図)。

STEP-4 スピンが 90 度倒れたところで \vec{h}_1 を切ると、磁化の方向は、

そのまま静止する 回転座標系で見た場合 $\vec{\mu}^*$

xy 平面内で回転 静止座標系で見た場合 $\vec{\mu}$

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。



[†] 図 9 は古典的描像だ。スピンという量子力学世界のプリンセスを、どうして古典世界の式で扱って良いのだろうか。それは、共鳴条件 $\hbar\omega = \hbar\gamma H$ の両辺にあるプランク定数が、キャンセルして見かけ上古典的な式になるからだ。実際、多数のスピンの中核平均値は古典的な式に従って運動する。

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。

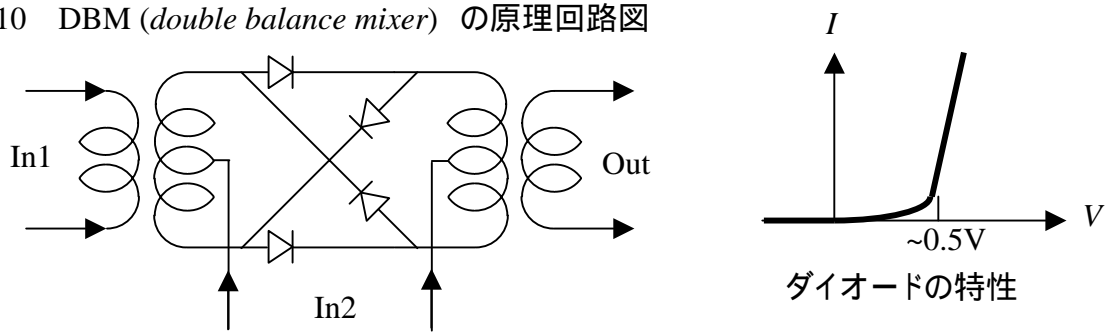
まず、位相敏感検波器(高周波用: 数十 MHz ~ 数十 GHz) とロックイン増幅器(低周波用: 数十 Hz ~ 数 MHz) は慣習的に別の名で呼ばれているが、実は全く同じ原理だ。図 5 で示したロックイン増幅器の原理を思い出して、なぜ掛け算でノイズを除去できるか理解しよう。ただし、パルス NMR における位相敏感検波では、磁場変調の周波数ではなく、印加した高周波そのものと掛け算を行っている。だから出力は微分ではない。

●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。

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、

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 |

* 昨今の携帯電話がこれだけ小型化・高性能化したのはひとえに DBM のおかげだ。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。

出力 = $\int \cos(\omega_1 t + \phi) \cdot \cos(\omega_2 t + \phi) dt$ は、もし積分区間が \pm であれば、
 $\sim \delta(\omega_1 - \omega_2) \cdot \cos(\phi - \phi)$ を与える。参照信号と信号の周波数と位相が $\omega_1 = \omega_2$ 及び $\phi = \phi$ 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 ϕ 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 ∞ 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、 $\exp(-t/T_2) \cdot \sin(-\Delta\omega \cdot t)$ とすれば、

- 振動周期 $\Delta\omega = \boxed{\text{共鳴周波数 } \omega_0 = \gamma H_0} - \boxed{\text{発信器の周波数 } \omega}$
- 減衰時間 $T_2 = \boxed{1/(\gamma \times \text{磁場分布 } \delta H)}$

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 $\omega_0 = \gamma H_0$ 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回転速度 $\omega = \gamma H$ 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)。物質内の磁場 H は分布していて異なる速さで回転するスピンの居るので FID 信号はあっという間に減衰してしまう[‡]。

[†] ある周波数以下の成分のみ透過(pass)させるフィルタのこと。データを時間積分(=時間平均)するのと同じ効果がある。他に、high-pass, band-pass, band-reject, notch などのフィルタがある。

[‡] 実は FID 信号の速い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。

- 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 *All's well that ends well* で「ともかく信号が大きく見える」ように調整しよう)。

- ハ) パルス長 τ , 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、 $\hbar \cdot \frac{\pi/2}{\tau} = \hbar \gamma h_1$

- ホ) プロブの位置(手でずらす)

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 I (7-1参照) , ト) 発振器の周波数 f_0

NMR 共鳴周波数 $f(=\gamma H \propto I)$ が発振器の周波数 f_0 と一致するように。

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少し変え見て、FID 振動の変化を鑑賞しよう。

5-2 測定信号の PC への取り込み

デジタルオシロスコープに表示された信号は、PC に取り込んで解析を行って初めて意味のあるものになる。その手順の概略を下図に示す。 詳細は7-2を参照しよう。

図 10 データ処理の流れ

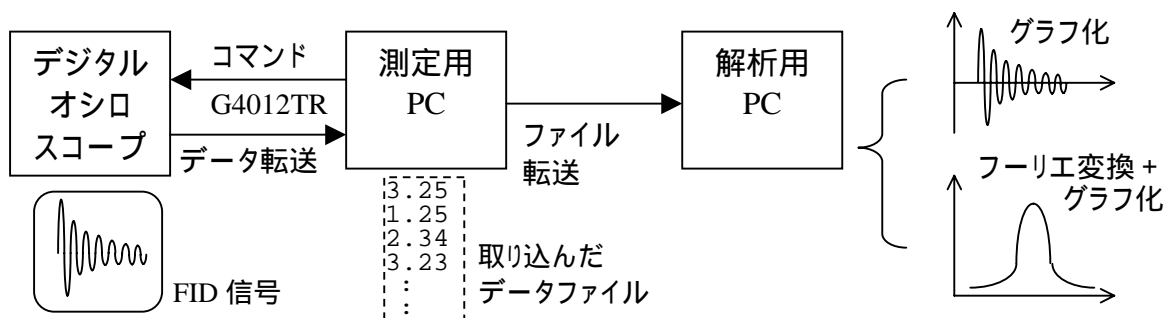
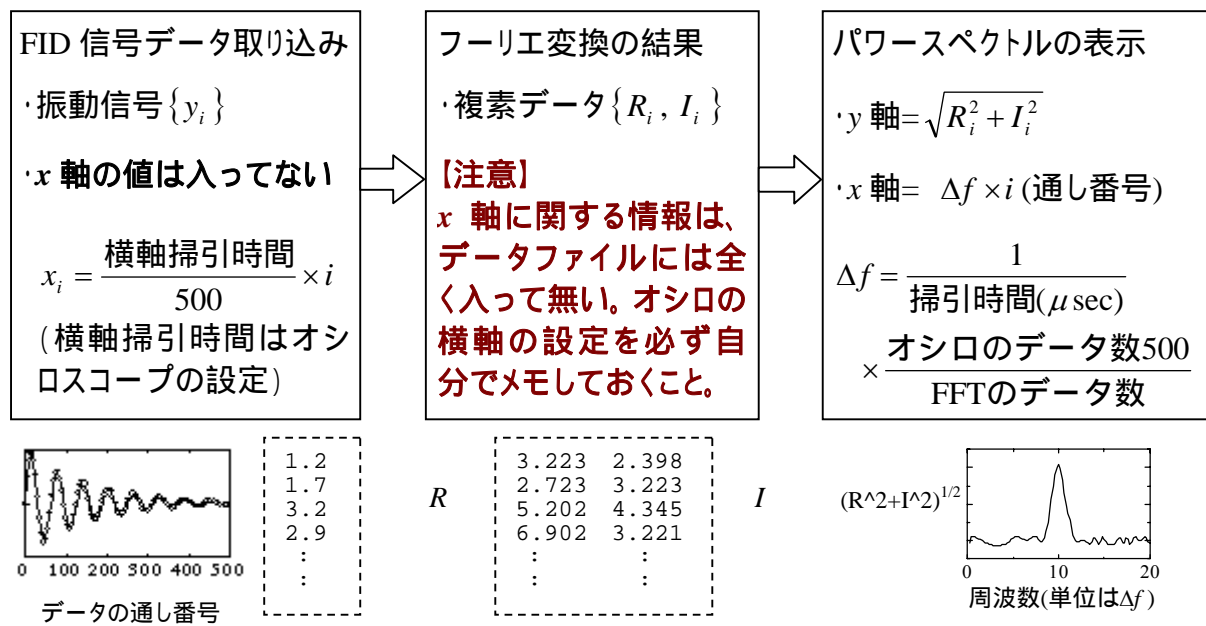


図 12 フーリエ変換によるスペクトル解析の流れ



5-3 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(平均化の回数を 1, 4, 16...などと増やして行き、信号波形に含まれるノイズの大きさを「目」で読み取る)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。

5-4 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

^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 FID (*Free Induction Decay*) 信号を観測し、フーリエ変換でパワースペクトル(実部・虚部の自乗和)を測定してみよう。試料は、水道水、ミネラルウォーター、硫酸銅水溶液、石鹼水、石鹼、グリセリン、パラフィン(ロウ)、エタノール、ポリエチレングリコール、ポリエチレ

* 80年代に出現したデジタルオシロによって測定精度は飛躍的に上昇した。それまではオシロスコープの画面を写真撮影したり、数人が顔を寄せ合って、一瞬の信号を心眼で記憶していたりしたのだ。

ン棒、テフロン棒、 NH_4CuCl_3 (量子スピン磁性体)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、`fft32.exe` (Windows95/98/2000 の MS-DOS プロンプト用), `fft.exe` (MS-DOS 用) を用意してある。詳細は7-2 ~ 7-4。

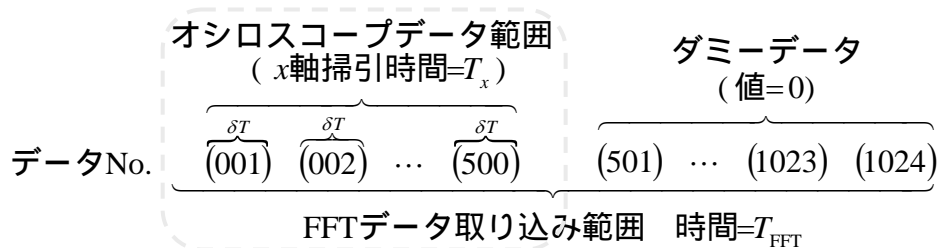
5-5 振動信号のフーリエ変換

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。横軸の単位は上(4-4または、図 13)で示したように、

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

である。共鳴周波数 f_{NMR} は $f_{\text{SG}} \pm \Delta f$ のいずれかであるが、実はどちらかすぐには判らない(図 14)。信号発生器周波数を少しずらし、ピーク位置がどちらにずれるか見て初めて判る。

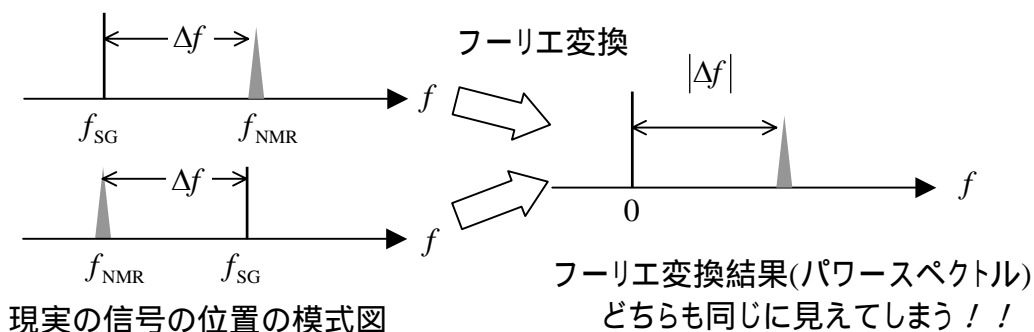
図13 フーリエ変換のデータ数と周波数分解能の関係



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

重要 FFT の周波数分解能 $\delta f =$ データ取りこみ時間を 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



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。

5-6 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

マグネットの磁場均一度が場所によってどう違うか測定してみよう。磁場不均一は、FID をフーリエ変換したピークの幅で与えられる。床に方眼紙を貼りつけて、三脚を数 mm ずつ水平方向にずらして FID を測定し、フーリエ変換して半値幅 (= 磁場不均一) を求める。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、長い時間揃ったままとなり、FID 信号も持続する。

◆実験 6 固体を融解した場合の内部磁場の均一度の変化

パラフィン(ロウソクの原料の一種)は、融点 50 程度である。これを融解し、磁場均一度の変化を調べよう。熱湯に温度計と試料管を数分間浸して溶かした後、熱湯の温度をメモし、直ちに FID 信号を測定する。この作業をお湯が冷めて行く間、繰り返すことによって、線幅の温度変化がわかる。なお、パラフィンは一旦解けると、氷水に浸さないで完全には固化しないので注意。白濁して固化したように見えても固まっていない。(純粋なチョコレートを用いて同様な実験を行っても良い)。

◆実験 7 スピンエコー信号の観察

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、あっというまに核スピン集団の方向が *XY* 面内(磁場と垂直な面内)にばらけたためである。この状態で二つ目のパルスを加えると、しばらく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される場合が多い。スピンエコー法の詳細は TA に聞いてみよう。

5-7 マグネット校正曲線

マグネットの校正は NMR にとって「命」である。3-6 で述べたように印加磁場と真空中の原子核の共鳴磁場との「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いと行かない。研究の最先端もまずマグネットの校正から始まる。

◆実験 8 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する。◆実験 2 と全く同じことをパルス法 NMR でやるだけだ。

ヒント マグネットの電流値(A) = 3 × 定電圧発生器の電圧(V) で与えられる。

●Q. 10 電子が発生する磁場の大きさと温度依存性は、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(パウリ帯磁率)、局在スピンはキュリー磁化(キュリー帯磁率)と呼ばれる。統計力学の参考書で調べてみよう。

5-8 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、§ 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。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。



[‡] 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、「水」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。

^{*} フォトン は Bose 粒子なので回りに仲間の粒子がたくさん居た方が、発生しやすいのだ。誘導放出については、「光物性物理学」(朝倉、櫛田著)が大変わかりやすい。

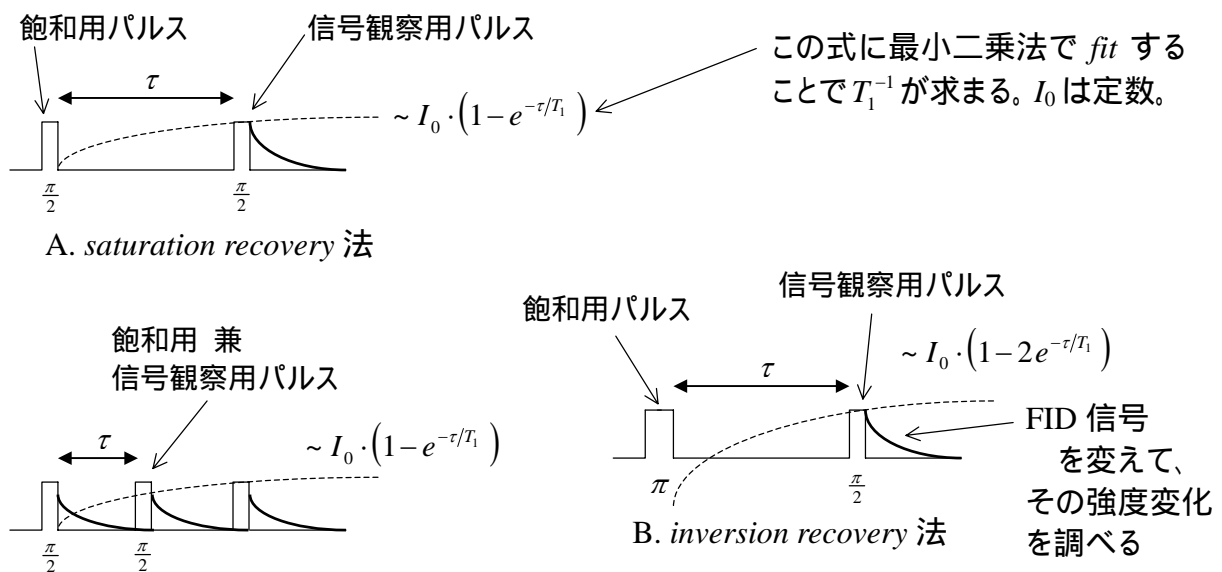
●Q. 11 「誘導放出」について参考書あるいは WEB 検索で調べてみよう。

ヒント レーザーと関係があるかも知れない。

5-9 磁性不純物と核磁気緩和(T_1)

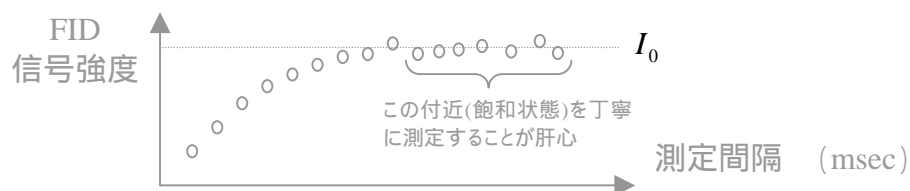
この誘導放出が、どの程度起っているかを核磁気緩和から調べることで、物質内の磁場

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。



C. 繰り返し法 (この方法では、緩和率測定用に特別なパルス列を用いるのではなく、単に測定間隔を変えて、信号強度の変化を見るだけで緩和率が判る)。

繰り返し法による核スピン緩和率の測定結果の例



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。

* 線幅が狭くない場合は、飽和用に数十発のパルス列(*comb* パルスと呼ばれる)が必要。また FID でなく、spin-echo 信号が観察される場合は信号観察用の $\pi/2$ パルスを $\pi/2$ - π パルス列に置き換える。

▼実験 9 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。

●Q. 12 硫酸銅 CuSO₄ 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 Cu²⁺, S⁶⁺, O²⁻である。各電子軌道(1s,2s,2p,3s,3p,3d,...)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。

5-10 NQR 信号

磁場をかけなくても信号が見える試料、パラジクロルベンゼン Cl-●-Cl (~34.2MHz)及び塩素酸カリ KClO₃ (~28.1MHz)、第一酸化銅 Cu₂O(~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[†]。

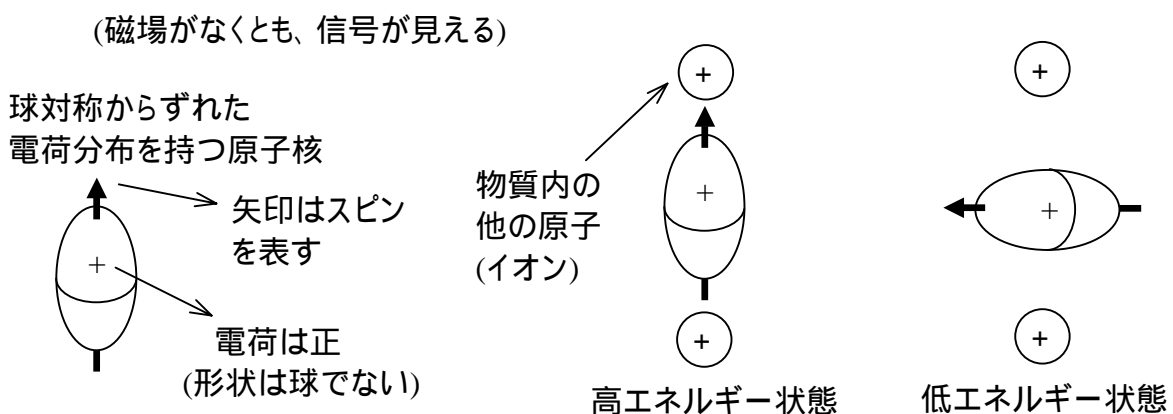
▼実験 10 ゼロ磁場における NQR 信号の観察

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。実はこの信号は ³⁵Cl 核(*I*=3/2)によるもので

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



[†] NQR 信号が見えるかどうかは、その物質の結晶構造と電子の波動関数の形で決まってしまう。1986年に発見された銅氧化物高温超伝導体の場合、Cu 核の NQR が「たまたま」観測出来たため、零磁場 NQR の研究が飛躍的に進み、高温超伝導のメカニズム解明に大きな役割を果たした。

あるが、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 $\partial^2\phi/\partial x^2$ 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 11 同位体(アイソトープ)核種の NQR 信号の観察

自然界の物質にはいつでもほぼ一定の決まった割合で同位体が含まれている。塩素酸カリにも ^{35}Cl と ^{37}Cl が含まれていて両者の比(自然存在比)はほぼ 76% と 24% である。 ^{37}Cl 核のスピンは $I = 3/2$ で電気四重極モーメント q を持っており、 ^{35}Cl との比は、 $q_{37}/q_{35} = -0.062/-0.079 \approx 0.785$ 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う。

注 ^{35}Cl に比べて ^{37}Cl の自然存在比は 1/3 しかないので、信号がかなり弱いかも知れないが頑張ろう。

●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(有効数字 2 桁でよい)してみよう[‡]。

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

$$\nu(\text{Hz}) = \frac{1}{h} \cdot q^{35} \cdot \left. \frac{\partial}{\partial x^2} \left(\frac{e^*}{x} \right) \right|_{x=1\text{\AA}}$$

を cgs(esu) 単位系で計算すればよい。ここで各定数の esu 単位系(ガウス静電単位系)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 $q^{35} = -0.079 \times 10^{-24} \times e^*$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{esu}$) 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。

[‡] 二回微分して数値を代入するだけの簡単な計算だ。単位は SI では、 $e=1.602 \times 10^{-19}$ (C), $1/4\pi\epsilon_0=10^7/c^2=8.988 \times 10^9$ (m/F), $h=6.626 \times 10^{-34}$ (J·s), $q^{35}=-0.079 \times 10^{-28} \times e$ ($\text{m}^2 \cdot \text{C}$) である。次元は、右辺 $\nu = h^{-1}(4\pi\epsilon_0)^{-1}[\text{m}^2\text{C}][\text{Cm}^{-3}] = h^{-1}(4\pi\epsilon_0)^{-1}[\text{C}^2/\text{m}] = [\text{J}]/h = [\text{Hz}]$ だ。

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が、異なる磁区内のスピンは同じ方向とは限らない。

「磁区」や「交換相互作用」については自分でも調べて見よう。

*おつかれさまでした。後藤研に興味がある場合は遠慮なく 3-335B でコーヒーでもどうぞ。

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)

Urano (2006-2007 年度 TA、大学院生、3-337, 内線 3348)

Uyeda(2004-2005)、Sumikawa (2002-2003)、Inokuti (2000-2001)

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、スピン共鳴、数理物理演習 III (の量子力学)、低温技術 *etc.*) などどうぞ。わかる範囲でお答えします。

6-3 レポートの書き方

✚ 構成は基本的に以下のような4部構成のワンパターンにします。

1.目的(〇〇を学習・習得・理解するため)、2.実験方法・原理(NMR の原理、測定条件)、3.実験データ(事実の淡々とした説明とグラフ)、4.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) (ワンパターンにする理由は読みやすくするためです)

✚ 全てのグラフにはタイトル(何を測ったか)、縦軸、横軸の単位をつけます。測定条件(物質名、パルス長、測定間隔、積算化の回数、オシロスコープの水平軸目盛の単位)も詳しく。

✚ 結果(測定結果)と議論(自分で考えたこと)は分けて書こう。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だ。議論の内容も、「自分で考えたこと」なのか、「参考書に書いてあった話」なのかを明記しておくとうわかりやすいと思う。

✚ グラフを載せただけではレポートになりません。データを文章で説明して初めて意味があるものになります(「比例している」、「一定である」、「指数関数でフィットできた」、等々)。

✚ 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、どこまで聞いたり調べたりして、そして、どこから判らなくなったか、を記しておくとう良いと思う。このテキストや実験方法、説明方法について積極的な改善点の指摘をするのも非常に良いことです。

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”。

「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。NMR の章の著者は「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。

「電波物性」共立出版

原理から実験まで非常に判りやすい。実験手法は少々古い。絶版。

「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。高温超伝導体の話も詳しい。

「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・メゾスコピックまで。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。これにより NMR は超伝導のメカニズムを明らかにしたということで物性研究に多く使われるようになった。

「遍歴電子系の核磁気共鳴」朝山

が絶版になっているので今やこれがスタンダード。特に強相関物質に詳しい。

「遍歴電子系の磁性と超伝導」安岡・川畑

NMR の教科書ではないが内容は NMR の話が多い。高温超伝導と重い電子系の磁性体での NMR の詳しい説明がある。

「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、緩和率測定の特種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、少し古いだが、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。

7. Appendices (実験装置の取り扱い)

本章では、実験装置及び PC の具体的な取り扱いについて説明する。Appendix にする理由は、装置の更新が行われると、それに伴って使い方も変わるからだ。特に PC は数年で更新されてしまうため、学生諸君の持っている最新のノウハウに期待したい。

7-1 マグネット及び電源の使用方法

本マグネット(高野技研製)は1テスラ以上の磁場を発生出来る鉄芯直流電磁石である。消費電力は最大 1kW に及ぶ。もし、電流供給ラインを急に切断するなど、操作を間違えると、数千ボルトに及ぶ逆起電力が発生し、マグネット及び電源装置の焼損、場合によっては火災に至ることがあるので十分に注意して欲しい。

7-1-1 立ち上げ操作の手順

- [1] 直流電源 GR035-030R の電源が切れていることを確認

もし入っている場合は終了手順7-1-2に従って一旦 OFF にする。

- [2] 標準電圧発生器 TR6142 の電源を ON(左端オレンジ色ボタンを押す)

Stand-By 表示が点灯するはず。

- [3] “V”ボタンを押して定電圧モードに切り替える

数値表示の右側に V ランプが点灯するのを確認。

- [4] “9”を押して、数値表示の小数点の位置が“0.000”になるようにする。

次に、黄色いボタンを押して Operate モードにする。

これで、数値表示の各桁下のボタンで各桁の値を上下して電圧を発生できる。

0 . 0 0 0

(キーに書かれている数値は無関係なので注意！)

左端の上下キーは使わない(電圧の変化が速すぎて直流電源を痛めるため)。

- [5] 直流電源 GP035-30R の二つのポテンショメータ(精密ダイヤルのこと)のうち、

左側(ConstVolt)がゼロになっていることを確認してから電源を入れる (左下側のレバーを上げる)。右側のポテンショメータは触らない(8.500 に固定してある)。

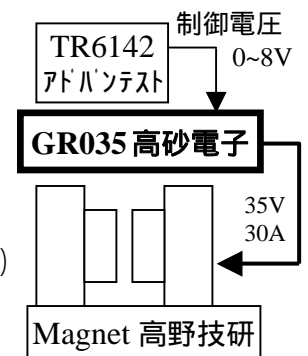


図 16 マグネット装置の接続図

二つのランプが点灯し、左側が緑、右側が赤になるはず。もし点灯しないか、あるいは別の色になっているときは異常事態なので

- a) TR6142 の表示が 0.000
- b) 左側のポテンシオメータは 0(反時計方向廻し切り CCW)
- c) 右側のポテンシオメータは 8.500 固定(触らない)

となっているのをもう一度確認してから、 スタッフを呼びに行け。

[6] 直流電源の左側のポテンシオメータ(CV=ConstVolt)を 5.00 まで上げて固定

[7] 定電圧発生器の数値上下キーで発生電流を制御する。

左端の上下キー(1の位のキー)は触らない。

理由は電圧の変化が速すぎて直流電源を痛めるため。

数値表示は絶対に 8.000(V)を超えてはならない。理由は直流電源の出力が

定格オーバーになり焼損の危険があるため。

[8] マグネットに流れる電流は、

$$\boxed{\text{定電圧発生器の表示(V)} \times 3.0 = \text{直流電源の電流(A)}}$$

という関係がある。正常に制御が行われている場合は、左側のランプ(ConstVolt)は消灯、右側のランプ(ConstCurrent)は赤く点灯している。もし、緑色のランプが点灯している場合は、異常事態なので

- a) 左側のポテンシオメータが 5.00 になっているか、
- b) 定電圧発生器 TR6142 の表示が 6.000 を超えていないか、

どうか、もう一度確認してから、 スタッフを呼びに行け。

[9] およその発生磁場の目安

共鳴周波数 21.288MHz の場合、3(V)程度で ^1H 核の信号が見えるはず。この時の電流値は約 9A、磁場値は $H(\text{T})=f(\text{MHz})/42.5774$ である。

7-1-2 終了操作の手順

[1] 直流電源 GP035-030R の $\boxed{\text{左側のポテンシオメータ(ConstVolt)を反時計方向に絞り切る}}$

(左側のランプが緑色に点灯するはず)。

[2] 直流電源 GR035 の電源を OFF(左側のレバーを down)。

[3] 定電圧発生器 TR6142 の電源を OFF(左側のオレンジ色のボタン)

7-2 測定用コンピュータへのデータ取りこみとグラフ表示

ゲールド社デジタルオシロスコープ G4062 のファンクションキー *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(平均化回数は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 Δ 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[↵]

とすればオシロスコープの画面がファイルになる。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[↵]

x 軸の情報はデータに入っていない。
 オシロスコープの横軸の設定(一目盛
 が何マイクロ秒か)を
必ず自分でメモする。

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(4-4, 5-5を参照)。

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。

これを忘れると、フーリエ変換したデータの横軸(周波数)の単位がわからない。

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。

* 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。

ここで r_1 はシンボルの大きさ、 a_0500^{**} は表示範囲 (x 軸は 0~500、 y 軸は自動設定)、 $f3041$ 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。

7-3 「もう一台の」コンピュータへのデータ転送と解析

本実験で使用している測定用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。そのための方法を二つ記すると、

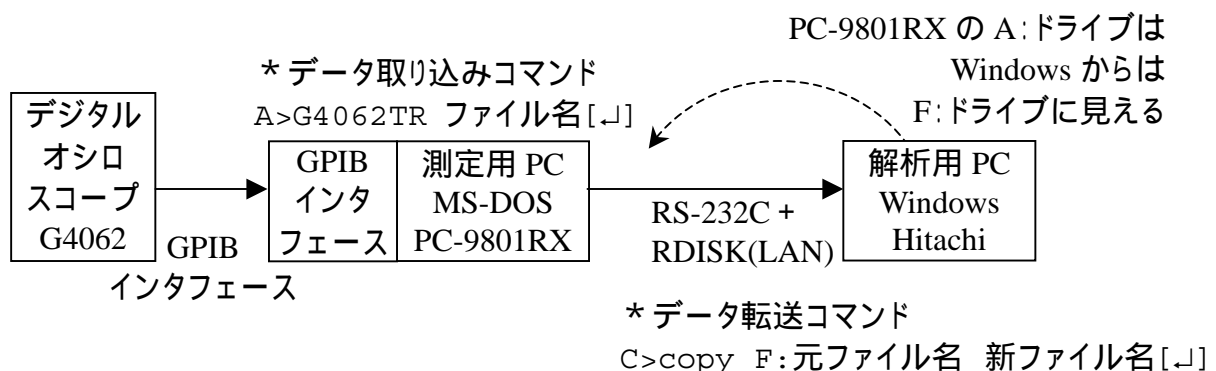
- メディア(USB フラッシュ, CD, etc.)にデータをコピー これは自明な方法。
- ネットワーク(LAN)で他のパソコンと接続する。

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「LAN によるファイルの共有」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 16 測定器から PC へのデータの流れ



7-4 フーリエ変換

PC 操作 使用法は MS-DOS プロンプトを開き、`fft32` と入力すると

以下のように画面に表示される。(MS-DOS の場合は、`fft`)

```
A>fft
usage:- fft src dest(x|xy|0x)(data|*)(skip#)(r|n)(0|r) (output#)
usage:- fft32 src dest(r|ri|0r)(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 = 入力データ形式指定。実数データのみの場合は x (fft32 では r)
 data = 入力データ数(2,4,8,16,32,64,128,256,512,1024,2048,4096,8192...)

fft32 では 32768 まで設定可能
 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
 output# = 出力データ数(入力データ数の半分でよい)

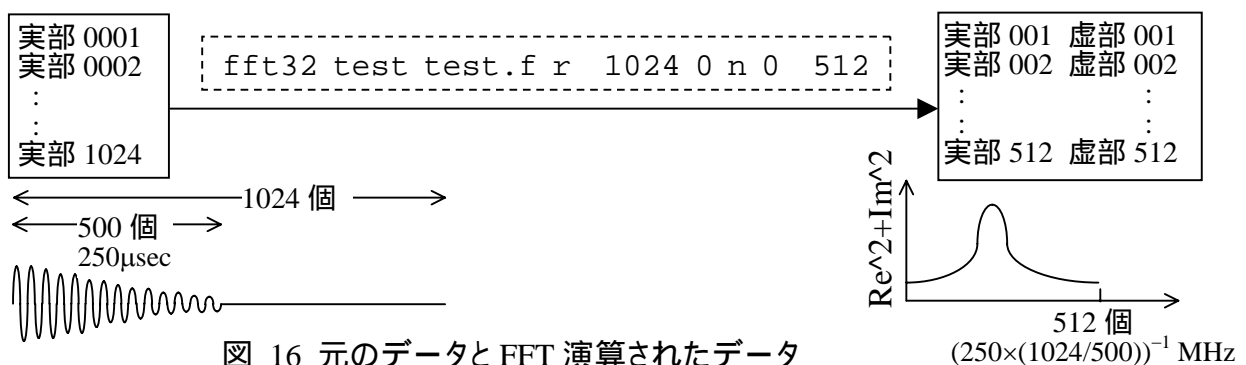
ここで、典型的な指定パラメタは以下のようになる。

PC-98 の場合、`A>fft test test.f x 1024 0 n 0 512`

Windows の場合、`A>fft32 test test.f r 1024 0 n 0 512`

各パラメタの意味は、入力ファイル `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)、正フーリエ変換して、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 ケの出力データをファイル `test.f` に書きこむ、ということだ。

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。入力データ点数が多いほど、周波数分解能が良くなるので、実際のデータ数(= 500 点)に比べて少し多くて、かつ 2 の倍数にしておくのが良い(*zero-filling*)。以下に例を図示する。



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、

$$\Delta f \text{ (MHz)} = (\text{FFTを行ったデータの取り込み時間})^{-1} \\ = \left(\text{オシロスコープ掃引時間}(\mu\text{sec}) \times \frac{\text{FFTのデータ数(通常1024程度)}}{\text{オシロスコープのデータ数}(=500)} \right)^{-1}$$

である。 y 軸は、パワースペクトル (実部² + 虚部²)^{1/2} をプロットする。

PC 操作 測定用 PC 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 r i r 1 b 2 a 0 500 * * f 3 0 4 1 g 1 [↵]`
 などとすればよい。最初のパラメタ `p r` が、データの実部と虚部の自乗和
 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。

7-5 Windows におけるグラフ描画について

Sma4win がお勧め。後藤研究室ではもっぱらこれを使っている。データや数式関数の描画、
 最小二乗法(非線形も可)によるフィットなどを手軽に行えるため、研究には必須のソフトウェア
 であると言って良く、卒研や大学院でも必ず使う。

<http://www.forest.impress.co.jp/library/sma4win.html>

あるいは、

<http://hp.vector.co.jp/authors/VA002995/>

から入手できる。シェアウェアであるので気に入ったら料金を払おう*。

Windows2000/XP へのインストールは Administrator 権限でないと出来ない場合がある。

Power User のままでインストールを行うには、ダウンロードした圧縮パッケージ `sma4w157.exe`
 を `sma4win157.lzh` にリネームして、適当な解凍プログラム(Lhasa や Lhmelt など)で解凍し、
 My Documents など、自分でアクセス可能なフォルダに入れればよい。

この方法は特に、大学の計算機室の PC で Sma4win を使う場合に有効だ。わからなければ、
 本実験の TA や、計算機室の TA に聞いてみよう。

* 後藤は支払い済みである。