

実験

核磁気共鳴 (NMR)

0 実験の目的

核磁気共鳴(NMR)は原子核の持つ磁気モーメントを利用して物質内部の磁場を直接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、逆に向いたときとのエネルギー差 $2mH$ に等しいエネルギーの電磁波 $h\omega$ を照射することで電磁波の吸収が起こる。どの周波数 ω で吸収が起こるかを測定することで内部磁場の値を知るのである。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が個別にわかる。

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著しく異なっている。よって、内部磁場を調べることでその物質がどのような状態であるかを知ることができるのである。

1 準備課題

1-1 NMR

NMRは何の略か。

1-2 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スピンの角運動量 $\hbar/2$ 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。このため、電荷の回転による磁気モーメントが存在する(図 1)。両者の核磁気モーメントは、スピン角運動量に平行でその大きさは核磁子

図1 原子核の磁気モーメント

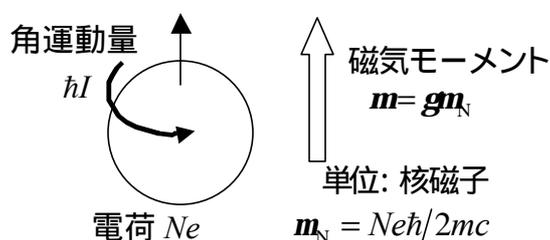
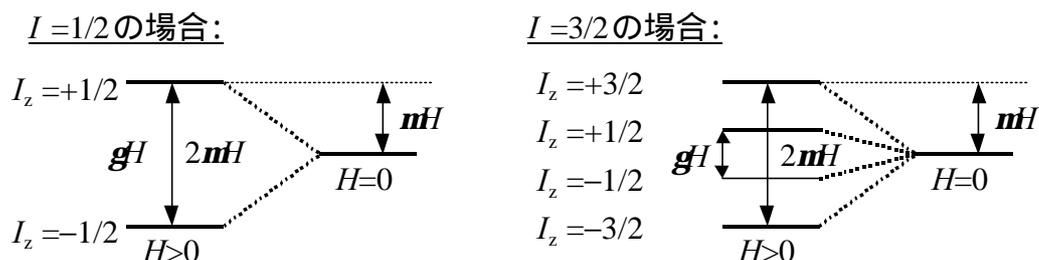


図2 核磁気モーメント(核スピン)の磁場中におけるエネルギー準位



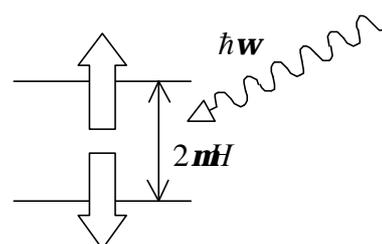
$m_N = 5.05089 \times 10^{-27}$ (J/T)を単位としてそれぞれ、2.79277 及び 2.62835 である。なお、他の核種の核磁気モーメントの大きさ $m_{核}$ (J/T)は理科年表等に記載されている。Q: 炭素 ^{12}C や酸素 ^{16}O の原子核は $I=0$ でスピン角運動量を持たない。では磁気モーメントはどうか、持つだろうか?

1-3 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向く方向に依存し $E = -\vec{m} \cdot \vec{H}$ である。磁気モーメントの大きさは角運動量に比例し、 g を核磁気回転比(原子核の磁気モーメントと角運動量の比)として

$\vec{m} = g\vec{I}$ と書ける。磁場を z 軸方向とすれば、ゼーマンエネルギーは $E = -\hbar g_z H_0 I_z$ となる。量子力学によれば I_z は $-I, -I+1 \sim +I-1, +I$ までの離散的な値のみをとる(図 2)。

図3 NMR の共鳴条件 ($I = 1/2$)



1-4 電磁波の吸収

このエネルギー差と等しいエネルギーを持つ電磁波を照射すると、核磁気モーメントは電磁波のエネルギーを吸収し、高いエネルギーの状態に遷移する。磁気モーメントは磁場と平行の方向から、反対の方向へ近づく。吸収が起こる電磁波の周波数は $\hbar\omega = \hbar g H_0$ である。この周波数を NMR の共鳴周波数と呼ぶ(図 3)。例えば水素を含む物質について、どの周波数で吸収が起るか調べれば、物質内部の水素核位置での磁場 $H_{int} = \omega/g$ がわかることになる。

Q: 水素核 ^1H 及びフッ素核 ^{19}F を1テスラの磁場中に置く。このときの核磁気モーメントのエネルギー準位のゼーマン分裂(磁気モーメントが磁場方向を向いたとき $I_z = +1/2$ と逆方向を向いたとき $I_z = -1/2$ のエネルギーの差)を周波数(Hz)の単位で求めよ。さらにそれを温度(K)やeVの単位に換算してみよ。

1-5 フェルミの黄金律

前項を量子力学的に云うと、主ハミルトニアン $H = \hbar g_z H_0 I_z$ とその固有状態 $|I_z\rangle$ に対し、振動磁場 $V = \hbar g_x h_1 e^{i\omega t}$ を時間に依存した摂動として与え、異なる固有状態への遷移を調べ

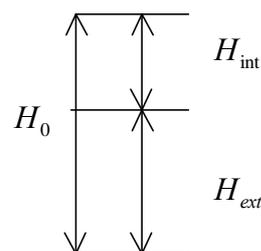
べるものである(h_1 は振動磁場の振幅)。ある固有状態から別の固有状態への遷移確率は、フェルミの黄金律によって与えられ、 $W_{I_z \rightarrow I_z'} = \frac{2\pi}{\hbar} \mathbf{d}(E_{I_z'} - E_{I_z}) \left| \langle I_z' | V | I_z \rangle \right|^2$ である。

Q: 遷移は $|I_z\rangle \rightarrow |I_z \pm 1\rangle$ についてのみ許されることを示せ。ヒント 摂動ハミルトニアン V に含まれる I_x は、 $= \frac{1}{2}(I_+ + I_-)$ と書ける。

1-6 物質の中で電子が作る磁場

図4 印加磁場と内部磁場

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 $H_0 = \omega/g$ 、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} とすると右図から、



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

の関係があり、 H_{int} の H_{ext} に対する比 $K = H_{\text{int}}/H_{\text{ext}}$ 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を求め、その絶対値やゆらぎ、方向、温度依存性などから、電子の振る舞いを調べることである。

Q: 逆に、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(薬品や食品会社で広く行われている)を考えてみよ。

2 実験手法

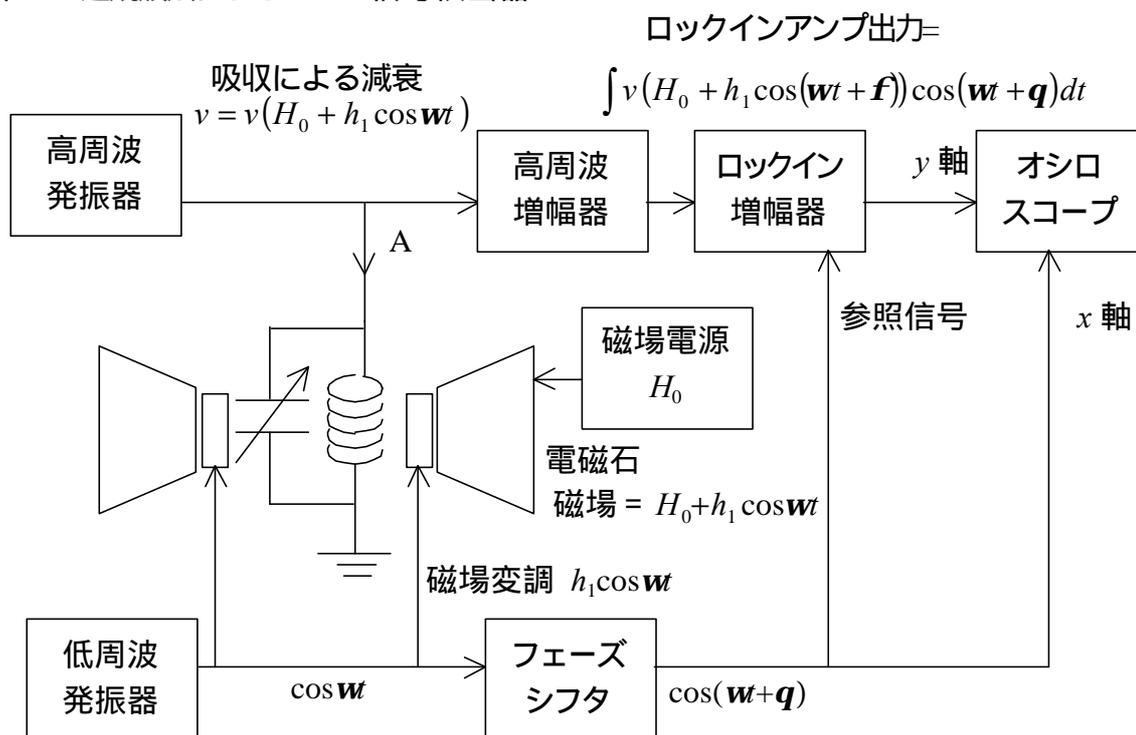
2-1 マグネットの取り扱いにおける危険行為

マグネットの電源は電流が流れた状態では絶対に切ってはならない。電流値を必ずゼロにしてから切ること。もし、有限の電流が流れた状態で電源スイッチ(SW)を切ってしまうと、電源装置が破壊されてしまうことがある。 Q: その理由を述べよ。ヒント ソレノイドによる自己誘導。マグネットのインダクタンスは数十 H とかなり大きい。

2-2 核スピン信号の観測方法

核の信号観測の方法には二つある。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。

図5 連続波法による NMR 信号検出器



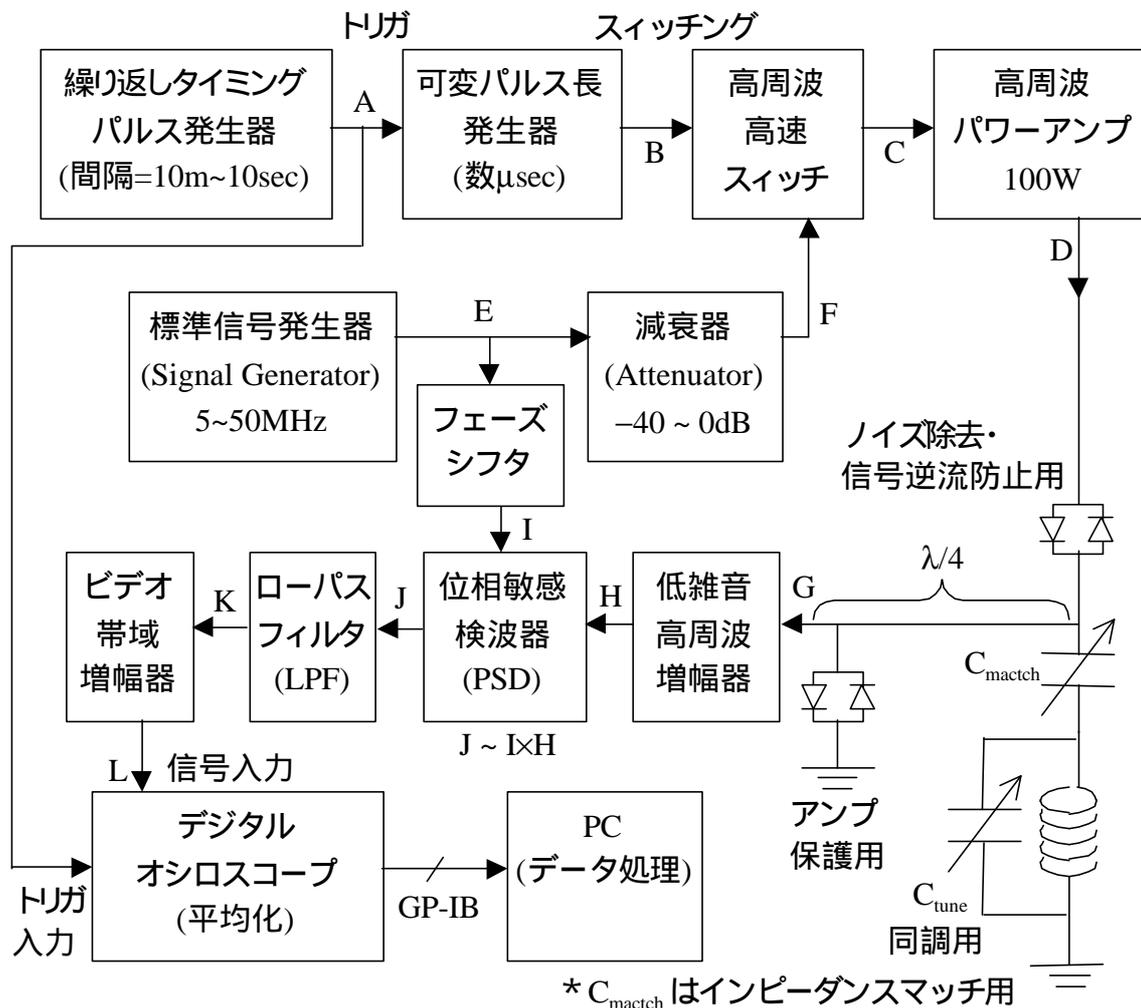
LC 共振回路の L の中に入れられた試料の核スピンの吸収が起こると、エネルギーが吸収され、A 点の電圧が下がる。これを感度良く検出しようというものである。雑音を除去するために、ロックイン増幅器を用いている。ロックイン増幅器の原理は磁場の大きさを周波数 ω で変調し、その周波数成分のみの信号を取り出すものである。Q: 図 5 の積分式から、ロックインアンプの出力を計算せよ。 q と f がどのような条件のときに、出力が現れるか。但し磁場変調の振幅 h は十分に小さいものとする。 **実験** まず、連続波法で水 H_2O の試料を用い、印加磁場と電磁波の周波数を適宜調整し、 1H 核磁気モーメントによる吸収信号を見つけよ。

2-3 共鳴周波数の磁場依存性

実験 異なる磁場(10 点程度)で信号を観測し、周波数と磁場とをグラフに xy プロットし、最小二乗法で直線近似し、水素核の核磁気モーメントの値を求め、文献値と比較せよ。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 を極力小さくする必要がある。理由を述べてその通りにせよ。

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。Q: 実際に得られたグラフについて、その直線性

図6 パルス法による NMR 測定装置の原理図



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全く通過しない。鉄が永久磁石たる所以である。

2-4 フーリエ変換

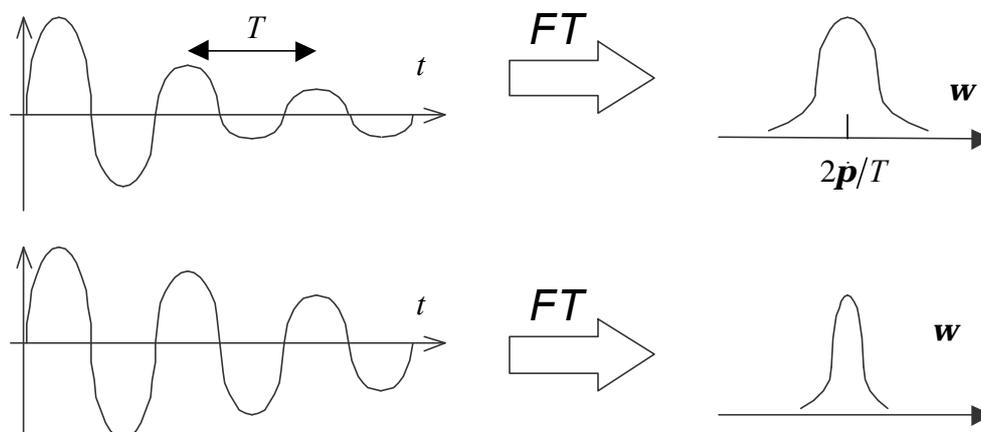
予習 パルス方式の NMR を扱う前に、フーリエ変換について十分に予習しておけ。

Q: 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示せ。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(図 7)を説明せよ。

2-5 パルス法 NMR と FID 信号

パルス法は、数マイクロ秒という極めて短い時間だけ電磁波を照射し、その後の核スピン

図7 減衰振動のフーリエ変換



磁化方向の時間発展を調べるものである。図 6 に示した原理図を見ながら TA の講義を聴け。

Q: FID 信号(*free induction decay* 自由誘導減衰)の振動周期と減衰の速さは何を意味しているか説明せよ。特に FID の振動周波数は核磁気モーメントの回転周波数そのものではなく、回転周波数と参照信号とのビート(差)であることを理解し、説明せよ。

2-6 パルス法 NMR 検出回路

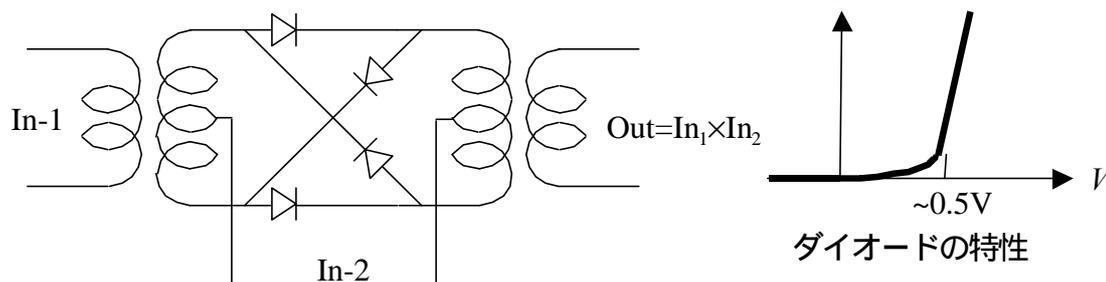
図 6 の回路と実際の測定系を見比べて理解せよ。

Q: さらに、A~J における波形を図示せよ。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理解せよ。但し、二箇所で異なる働きをしている。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 以上でない電流は流れない。

2-7 位相敏感検波

位相敏感検波器(高周波用~数十 MHz)とロックイン増幅器(低周波用~数十 Hz)は慣習的

図8 DBM (double balance mixer) の回路図



に別の名前では呼ばれているが、原理は全く同一のものである。

Q: 図 8に示した高周波用の位相敏感検波器として最もポピュラーな DBM (*double balanced mixer*)についてその動作原理を調べよ。ヒント 掛け算と言っても厳密な積が出力されるわけではない。In-2 の入力 が 1 か -1 によって出力の符号が反転することを説明すれば良い。

2-8 平衡検波器 (DBM, *double balanced mixer*)

DBMにおける検波においては位相が合致していないと出力が現れないはずである。しかし、ゼロビートでない場合(共鳴周波数と信号発生器の周波数が少しずれていて、FID 信号が振動している場合)は、いずれの位相においても FID 信号が見える。これはローパスフィルタの効果を弱くしているためである(積分時間をあまり広くしていない)。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(積分時間を長くしすぎてしまうと)、振動 FID 信号は全く見えなくなってしまう。

Q: 参照高周波信号の位相を変えるためのフェーズシフタの原理について数種類の可能性を述べよ。

3 測定及び解析、議論

3-1 FID 信号の観察

実験 まず水溶液の試料の FID 信号の美しさを堪能せよ。調整箇所は以下のとおり。

- 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}
- ハ) パルス長 t
- ニ) パルスパワー h_1
- ホ) プロープの位置
- ヘ) マグネット電流
- ト) 周波数

以上を調整し、FID 信号振幅が最大になる条件を探し、周波数と電流を微妙に変えて、FID 振動の変化を楽しめ。

コンピュータへの取りこみは、デジタルオシロスコープの“math averaging”で平均化回数

数を指定したあと、“single shot”で平均化を開始する。平均化の終了を待ったあと、

PC 操作 C:¥data>g4062tr 出力ファイル名[↵]

とすれば良い。出力ファイルの形式は、

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[↵]

であり、 x 軸の値は一切、含んでいない。 n 番目のデータの x 軸の値は、 $n \times$ デジタルオシロスコープの x 軸掃引時間範囲 / 500 で与えられる。このため、測定時の時間軸掃引速度は必ずノートにメモしておくこと。フーリエ変換した後の、周波数のずれを計算する際にも必要になる。

PC 操作 コンピュータ画面上でのグラフの表示は例えば、

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[↵]

である。

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。フロッピーディスクにコピーして、他のコンピュータ(Windows, unix 等)で表示させても良い。

3-2 Q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。

3-3 パルス方式の装置で「いろいろな試料」について ^1H あるいは ^{19}F の FID (*Free Induction Decay*)信号を観測し、フーリエ変換してそのパワーペクトルを求めよ。複素フーリエ変換は、簡便な高速 FFT プログラム `fft.exe` 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。

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 (destination) = 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

図9 フーリエ変換のデータ数と周波数分解能の関係

オシロスコープデータ範囲 ダミーデータ = 0

x 軸掃引時間 T_x

dT

[001] [002] [003] [499] [500] [501][502] [1024]

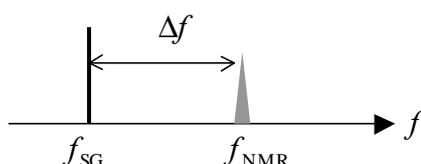
FFT データ取り込み範囲 T_{FFT}

ここで $dT = T_x / 500$ であるので、FFT のデータ取り込み時間は、 $T_{\text{FFT}} = dT \times 1024$

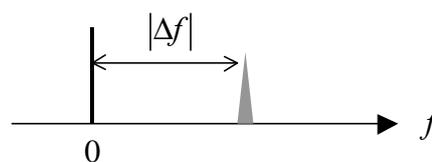
となるので、FFT の周波数分解能は $df = 1/T_{\text{FFT}}$ である。

(云いかえれば FFT の分解能は、データ取りこみ時間を 1 周期とするような周波数であるということになる)。

図10 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



現実の信号の位置の模式図



フーリエ変換結果(パワースペクトル)

典型的な指定パラメータは

```
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 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 件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、データ取りこみ点数は、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)に比べて少し大きな数、すなわち、1024 にするのが良い。

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、虚部のみが入っている。

```
実部 虚部[↵]
実部 虚部[↵]
: : [↵]
実部 虚部[↵]
```

この出力ファイルにも x 軸(周波数軸)の情報は一切含まれていないので、もともとのデータをオシロスコープから取りこんだ際に、サンプリング時間を別途記録しておくことが絶対必要である。

なお、パワースペクトルを見るには実部² + 虚部² をプロットすればよい。

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[↵]
とすればよい。

3-4 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} の差である。単位は、

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

である。図 9 に説明を示す。

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くかしたものである。実は、どちらかはすぐには判らない。信号発生器周波数を少

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 10)。

3-5 試料位置と磁場均一度

実験 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、グラフにせよ。磁場の強さについても同様に調べてグラフにせよ。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測定せよ。

ヒント 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。

3-6 マグネット較正曲線

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

実はマグネットの較正は物性研究用の NMR にとって「命」である。印加磁場と信号の観測された磁場との差が、物質内部の電子が発生した磁場の平均値(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。

Q: 電子が発生する磁場は、その電子の状態によって著しく異なる。たとえば、金属中の伝導電子(自由電子)はパウリ磁化、常磁性局在スピンの発生はキュリー磁化と呼ばれ、それぞれ特徴的な温度依存性を示す。参考書でそれぞれの温度依存性を調べよ。

3-7 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1-5で述べたフェルミの黄金律の式からもわかるように、式中のデルタ関数が、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、殆ど起こらないと考えて良い。Q: 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。誘導放出について参考書等で調べよ。

3-8 磁性不純物と核磁気緩和

逆にどの程度誘導放出が起るか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。例えば物質内に含まれる磁性を持った原子・分子の量が判る。

実験 異なる濃度の硫酸銅溶液について、「繰り返し法」によって緩和時間を測定し、濃度による変化を調べよ。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 緩和率の著しい差は最も薄いものについてのみ観測可能であろう。他の試料については緩和率が短すぎて繰り返し法では測れず、*saturation-recovery* 法(飽和回復法)を用いる必要がある。*saturation-recovery* 法について TA の説明を聞け。本装置では残念ながら *saturation-recovery* 法は行えない。どのような装置を追加すればよいか考えよ。

(注) 比較的簡単なデジタル回路を追加作製することで可能になる。デジタル回路製作に興味のある者は、是非担当教員に申し出てよ。

Q: 硫酸銅はどの原子が磁性を持っているか調べよ。ヒント 各々の原子の価数は Cu^{2+} , S^{6+} , O^{2-} である。各電子軌道が閉殻かどうかを調べれば良い (レポート)

3-9 NQR 信号

零磁場でも信号が見える試料、パラジクロロベンゼン (~34.2MHz) 及び塩素酸カリ (~28MHz) が用意してある。この共鳴信号は NMR ではなく、NQR(*nuclear quadrupole resonance*)と呼ばれる。**実験** FID 信号を探して正確な共鳴周波数を求めよ。塩素酸カリは猛毒であるので取り扱いに注意せよ。信号は ^{35}Cl 核 ($I=3/2$, 自然存在比約 76%) によるものである。なぜ零磁場で信号が見えるのだろうか。実はこの信号はゼーマンエネルギー分裂によるものではなく、電場勾配 $\partial^2 E / \partial x^2$ と電気四重極モーメント(二つの双極子モーメントが逆さに貼りついたもの)の相互作用によるものである。ひらたく言えば、結晶内の電場によるエネルギー準位の分裂を見ているわけで、逆にいえば、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。

ここで、 ^{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 $q_{37}/q_{35} = -0.062/-0.079$ と判っている。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 に比べて自然存在比が小さい(24%)なので信号はかなり弱い可能性がある。

Q: 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(レポート)

ヒント 電場勾配 f'' と四重極モーメントの積 q でよい。

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

を cgs(esu)単位系で計算すると簡単である。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、塩素核の電気四重極モーメントは ^{35}Cl が $q = -0.079 \times 10^{-24} \times e^*$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{esu}$)、 ^{37}Cl が $q = -0.062 \times 10^{-24} \times e^*$ と判っている (物理学辞典より)。

Q: ちなみに、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、外から磁場を加えなくとも信号が見える。但し、FID 信号は観測出来ないのでスピンエコー法が必要となる。理由及びスピンエコー法の詳細は TA に聞け。

Q: 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、内部磁場や NMR の共鳴周波数も著しく異なっているのだろうか。

* 質問は、TA 後藤研大学院生、あるいは指導教員に遠慮無くどうぞ。

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

井口 (2000 年度 TA、大学院生) (3-337, 内線 3348)

4 参考書 (いずれも図書館にある)

「電波物性」共立出版

原理から実験まで非常に判りやすいが、実験手法に関しては
多少古い。絶版

「物性測定の進歩 II」丸善

原理から実験まで判りやすい。

「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
スタンダード。

「丸善実験物理学講座、磁気測定 II」丸善

データの解釈方法、最新の研究のトピックス

「丸善実験物理学講座、基礎技術 III」丸善

物理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。

「核の磁性、上・下」アブラガム、吉岡書店

古くかなり難しいが理論から実験まで網羅。バイブル。

「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 の原理と特殊なテクニック

“A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance”, 2_{nd}-ed, Freeman, Longman
アルファベット順のワンポイント集

“Experimental Pulse NMR, a Nuts and Bolts Approach”, Fukushima
実践に即した解説、少し古い。

“Experimental Techniques in Condensed Matter Physics at Low Temperatures”
(R. C. Richardson) 超低温(<1K)での各種測定技術の解説