

物理学実験Ⅱ・Ⅲ 核磁気共鳴 (NMR)

物理学実験Ⅱ・Ⅲ 核磁気共鳴 (NMR)	1
1. スケジュール	2
1-1 実験Ⅱ	2
1-2 実験Ⅲ	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 磁場中における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	8
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 パルス法 NMR 検出回路	9
4-3 パルス法 NMR と FID 信号 (free induction decay)	11
4-4 位相敏感検波 (PSD, phase sensitive detection)	12
4-5 FID 信号の物理的意味	14
5. パルス NMR の測定及び解析、議論	15
5-1 FID 信号の観察	15
5-2 測定信号の PC への取り込み	16
5-3 平均化の効果	16
5-4 いろいろな試料の NMR 信号	16
5-5 振動信号のフーリエ変換	17
5-6 共鳴周波数の磁場依存性	18
5-7 パルス NMR とフーリエ変換	18
5-8 試料位置と磁場均一度	21
5-9 誘導放出と核磁気緩和	22
5-10 磁性不純物と相転移と核スピン緩和率(T_1^{-1})	24
5-11 NQR 信号	25
6. 問い合わせ・PC 操作・参考文献など	27
6-1 レポートの書き方	27
6-2 参考書	28
6-3 PC の操作	29
6-4 質問があれば	30

※凡例一 ◀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

NMR は実験Ⅱ、Ⅲとも、3回で完結する。量子力学を学んでいないと、わかりにくいかも知れない。遠慮なく、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だ*。

1-1 実験Ⅱ

- ✚ [1週目]—NMR の基本原理(準備課題の一部)を理解し、原子核スピンの「FID 信号」を観察しよう。さらに「フーリエ変換」によって「周波数スペクトル」を求め、「共鳴周波数 ω 」と「磁場 H 」をいろいろ変えて周波数スペクトルの変化を調べよう。
- ✚ [2週目]—「NMR の共鳴条件 $\omega = \gamma H$ 」を実験で確かめ、 ^1H (水素)及び ^{19}F (フッ素)の「核磁気回転比 γ 」を求めて表1の文献値と比較してみよう。さらに、試料位置をマグネットの中心からずらして行き、「周波数スペクトル幅」の変化を調べよう。
- ✚ [3週目]—物質の中の「磁場不均一」が、固体と液体とでどちらが大きいかが調べてみよう。水、チョコレート、ステアリン酸、ロウソクなどの「周波数スペクトル幅」を比較しよう。また、試料を温めて融かしたときの変化も見よう。

実験はレポートを提出して終了となる。テキストの簡単な演習問題も、いくつか解いて欲しい(全部でなくとも半分くらいで良い。わからないところは途中まで解いて、どこがわからなかったか説明すればよい)。

1-2 実験Ⅲ

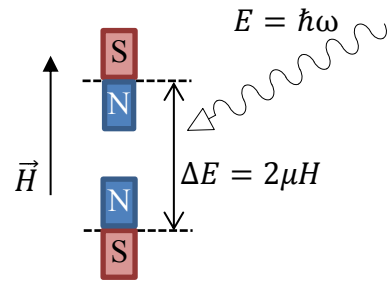
- ✚ [1週目]—実験Ⅱを履修しなかった人。そして、履修はしたけれども忘れてしまった人のために、もう一度一緒に NMR の基本原理を読み、FID 信号を観察しよう。今回は FFT の理解を深めるために、一定磁場で周波数を変えた際の信号の変化を調べよう。
- ✚ [2週目]—物質内の磁場揺らぎによる誘導放出が、スピン縦緩和を支配することを理解し、繰り返し法によって縦緩和時間 T_1 を測定しよう。そして用意された硫酸銅水溶液のうち、どれが濃度が一番低いか(色では判らない)をあててみよう。
- ✚ [3週目]—磁場の空間不均一が大きいと、FID 信号は急速に減衰し見えなくなる。その場合、二つのパルスを印加すると、スピンエコー信号が見える。スピンエコー信号で、高濃度(濃い青色)の硫酸銅水溶液試料の T_1 を *inversion-recovery* 法で測って見よう。

レポートを提出して実験終了となる。Ⅱで出来なかった演習問題をいくつか追加で解く。

*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る。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。NMR というテクニックを学ぶことで、物質を研究するとは何なのか、という一端**に触れて欲しい。

なお、この実験ではもう一つ、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を縦横に踊る NMR 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^- 粒子[†]の共鳴は μ SR 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どっているから意図的に排除されている。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、幸か不幸か放射線は全く出てこない。

** すでにわかっていると思われるが、実は、物理学実験は「実験の練習」ではなく、物理学の複雑な式を、やさしく理解するのが目的だ。例えば数学で習ってもわけのわからなかった(失礼!)フーリエ変換の美しさと楽しさを体感して欲しい。

[†] 電子より約 207 倍重く、陽子の約 1/9 の質量を持ち、加速器で作られる。 μ SR は、muon spin resonance (スピン共鳴)、muon spin relaxation (スピン緩和)、muon spin rotation (スピン回転)と、三つの実験方法の略称である。

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($=\frac{1}{2}\hbar$)を持つ。これは核が自転していることを意味している。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、ボーア磁子 $\mu_B \equiv e\hbar/2mc \approx 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ とスピン角運動量との単純な積(図 1 左)になる。

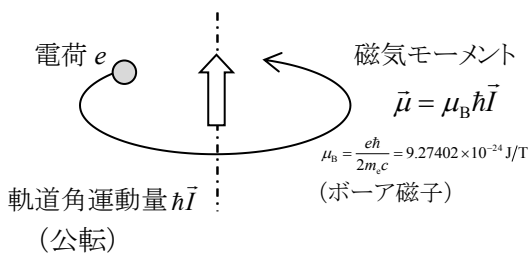
しかし、原子核の場合は、核磁子 $\mu_N \equiv e\hbar/2m_p c \approx 5.05 \times 10^{-27} \text{ J/T}$ とスピン角運動量の積に、さらに中途半端な値の定数 g_N が付く(図 1 右)。この定数 g_N は原子核によって異なる[†]。同位体 (isotope) によっても異なり、 $g_N = 0$ の核も存在する。

つまり、磁気モーメント $\vec{\mu}$ の起源は角運動量 \vec{I} ということである。両者は平行で、

$$\mu = g_N \mu_N \hbar I = \gamma \hbar I$$

と書ける。ここで比例定数 $\gamma \equiv \mu/\hbar I$ を核磁気回転比 (nuclear gyromagnetic ratio) と呼ぶ。

図 1 円運動する電子の磁気モーメント



原子核スピンの磁気モーメント

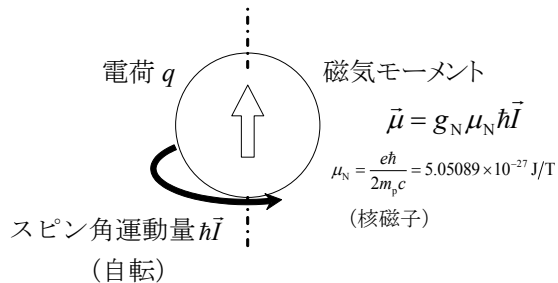
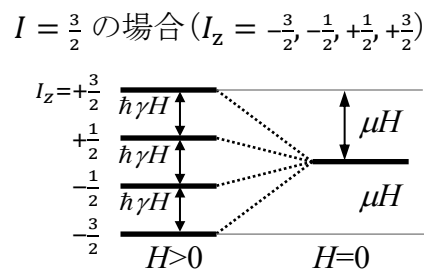
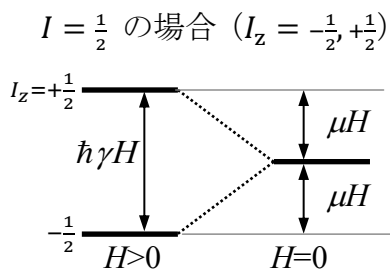


図 2 核スピンの磁場中におけるエネルギー準位の分裂 (ゼーマン効果)

ここで、エネルギーの範囲は $2\mu H$ 、スピン状態 I_z は $-I \sim +I$ の値をとるので、隣接準位間隔は $\Delta E = \hbar \gamma H$ となる。(但し $\gamma \equiv \mu/\hbar I$)。



[†] なぜ核スピンの磁気モーメントの値は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 $p^+ \rightleftharpoons n + \pi^+$ のように時間的に「ふらふら」揺らいでいるからである。

● 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) の核はスピンを持たない ($I=0$ ということ)。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—磁気モーメントは、電荷が回転することで初めて生ずる。

3-3 磁場中における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 $\vec{\mu}$ の方向に依存し、

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

である。上で述べたように、核磁気モーメントベクトル $\vec{\mu}$ とスピン角運動量ベクトル \vec{I} (念のため \vec{I} の方向は回転軸に並行) は比例しているので、比例係数を $\gamma = \mu/\hbar I$ と書けば、

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

となる。この γ を核磁気回転比と呼ぶ。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、スピン角運動量の z 成分 I_z は $-I, -I+1 \sim +I-1, +I$ までの離散的な値¹をとる(図 2)。これを角運動量の量子化と呼ぶ。よって、磁場中でのエネルギーが離散的な値となる。隣接した準位間のエネルギー差は、

$$E = -\gamma \hbar (I_z + 1) H_0 + \gamma \hbar (I_z) H_0 = \gamma \hbar H_0$$

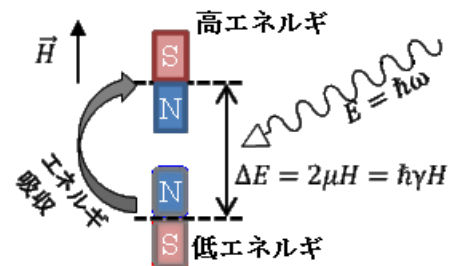
と書かれる。これをゼーマン分裂と呼ぶ。

● Q. 2 次ページの表1の核種それぞれについて I_z の取り得る値を示せ(簡単な問題だ)。

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、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

図 3 NMR の共鳴条件 ($I=1/2$ の場合)



**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。

¹ これは、水素原子のエネルギー固有値が主量子数(1s 軌道、2s 2p 軌道、3s 3p 3d 軌道...)によって飛び飛びの値をとるのと同じことである。これを量子化という。量子化は原子に限らず、調和振動子や井戸型ポテンシャルなど、ミクロな領域に閉じ込められた粒子で起こる。

常、高い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はるかに重い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。

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 γ を挙げる。周波数 $\omega = \gamma H_0$ をNMRの共鳴周波数と呼ぶ。 ω を測定し、表1の γ を代入すると、物質内部の磁場 H_0 が求められる。つまり、NMRは物質内部を見ることができるのだ。

表1 主な原子核のスピン角運動量と磁場 $H_0 = 1 \text{ Tesla}$ [†]での共鳴周波数

この周波数をそのまま γ と呼ぶことが多い(正確には $\gamma/2\pi$)。

核(I)	¹ H (1/2)	² D (1)	¹⁹ F (1/2)	²⁷ Al (5/2)	⁶³ Cu (3/2)	⁶⁵ Cu (3/2)	⁵⁷ Fe (1/2)	参考 e ⁻ (1/2)
γ (MH/T)	42.5774	6.53566	40.055	11.094	11.285	12.090	1.38	28024.6

● Q. 3 水素核¹H及びフッ素核¹⁹Fを0.5テスラの磁場中に置く。共鳴周波数(MHz)を求めよう。逆に、共鳴周波数25.5MHzで共鳴を起こす磁場(T)を、¹H及び¹⁹Fについて求めよう。

● Q. 4 前問の共鳴周波数の25.5MHzを温度(K)の単位に換算してみよう。結果は室温に比べて大きいだろうか、小さいだろうか[‡]。

ヒント— $E = h\nu = k_B T$ の関係式、そして、定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, ($\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 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。すなわち、

■ 主ハミルトニアン: $\mathcal{H} = \hbar\gamma I_z H_0$

■ \mathcal{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)

[†] 強めの永久磁石表面の磁場は約0.1T。学生実験室の鉄芯電磁石の最大磁場は約1T、研究用超伝導マグネットは約20T。

[‡] 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1GeV程度、中性子崩壊の際のベータ線でも約0.78MeV)に比べても、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」磁気モーメントしか持たないためである。

^{*} 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。

に対し、主ハミルトニアン \mathcal{H} だけが存在している場合は、 $|I_z\rangle$ は時間に対して安定な状態(≡固有状態)であるが、これに小さな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こと)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 \propto エネルギー保存則のデルタ関数 \times 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、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 $\neq 0$ であることがわかる。また、演算子 I_z では遷移を起こせないことにも着目しよう。よって振動磁場は大きな静磁場 H_0 に対して垂直に印加する必要があるのだ(図5)。

● Q.5 スピン演算子ミニマム(詳しいことは量子力学で勉強しよう)

核や電子のスピン角運動量演算子の z 成分 \hat{I}_z に対する固有状態を $|m\rangle$ とする。角運動量の大きさ I は粒子に固有な値で、定数である。例えば表1に示すように ^1H 核は $I = \frac{1}{2}$ である。

イ) m を \hat{I}_z の固有値とすると、 $\hat{I}_z|m\rangle = m|m\rangle$ であり、 $|m\rangle$ を \hat{I}_z の固有状態と呼ぶ。

ロ) m は $-l, \dots, l-1, +l$ という、飛び飛びの値のみを取る(角運動量の量子化)。

ハ) $|m\rangle$ は \hat{I}_x, \hat{I}_y の固有状態ではないので、 \hat{I}_x, \hat{I}_y を $|m\rangle$ に作用させると状態が変わる。

ニ) 昇降演算子 $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ は、 $\hat{I}_\pm|m\rangle = C_m^\pm|m\pm 1\rangle$ の性質を持つ。

ホ) $C_m^\pm = \sqrt{(I \mp m)(I \pm m + 1)}$ である。 $C_{\mp l}^\pm = 0$ は簡単に示せる。

ヘ) $I = \frac{1}{2}$ の場合は、 $C_{\mp 1/2}^\pm = 1$ となり、簡単である。

ト) $|m\rangle$ は、 $\hat{I}^2 = \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2$ の固有状態にもなっているが、 \hat{I}^2 の固有値は $m(m+1)$ 。

チ) $[\hat{x}, \hat{p}] = [\hat{x}, \frac{\hbar\hat{\alpha}}{i}] = i\hbar$ 及び、角運動量の定義 $\hat{I} = \vec{x} \times \vec{p}$ から、 $[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z$ が導かれ、さらに、 $[\hat{I}_z, \hat{I}_\pm] = i\hat{I}_\mp$ が得られる。これらを使うと昇降演算子の性質ロ)~ト)が導かれる。

3-6 物質の中で電子が作る磁場

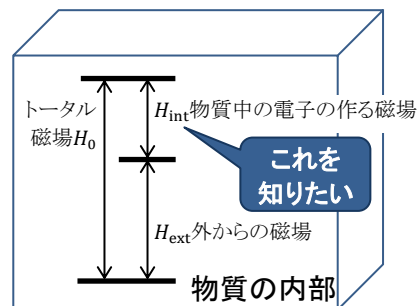
原子核は、外からかけた磁場だけではなく、物質内部の電子が発生した磁場も感じている。物質内部のトータルな磁場を H_0 、外から印加した磁場を H_{ext} 、物質中の電子が発生した磁場を H_{int} とすると図 4 から、

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

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 の名からナイトシフト*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、物質の中における電子の興味ある振る舞い(例えば超伝導など)を知ることである[†]。

図 4 印加磁場と内部磁場



● Q. 6 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だろうか。

ヒント—試料が多ければ信号も強い。実は、MRI は体の中の水分量を測定している。

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は絶対に ON・OFF してはならない。

電流を必ずゼロにしてから電源入・切を行う。もし電流が流れた状態で電源スイッチを切ると、電源やマグネットが破壊、あるいは火災の危険性がある*。理由はマグネットのインダクタンス L が大きく、電流が急激に変化すると、大きな逆起電力 $V = L \cdot di/dt$ が発生するからである。

* 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} の絶対値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。

* 水冷マグネット、超伝導マグネットのいずれにおいても必要な「基本のお作法」だ。

4-2 パルス法 NMR 検出回路

まず図 5 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。^{はあく}

- 1) 送信パルス系 (赤テープの同軸ケーブル) →
スピンを回転させるための高周波パルスが発生させる。標準信号発生器の連続波を高周波スイッチで数 μ のパルスにカットし、パワーアンプで数百 W に増幅する。
- 2) DC パルス型 (白テープの同軸ケーブル) ⇒
上の送信パルスを作るためのタイミング (パルス幅と間隔) を決めるための、デジタル信号系。オシロスコープのトリガもこれでかける。
- 3) 信号受信系 (青テープの同軸ケーブル) →
スピンの回転することで、ソレノイドに発生した誘導電圧を低雑音増幅器で数百万倍に増幅し、位相敏感検波 (= 同期検波) によって高感度に信号を検出する。位相敏感検波については4-4を参照のこと。
- 4) 参照信号系 (橙テープの同軸ケーブル) →
上で位相敏感検波を行う際の参照信号を、前もって標準信号発生器の出力を分岐して作っておく。

図 5 パルス法による NMR 測定装置の原理図

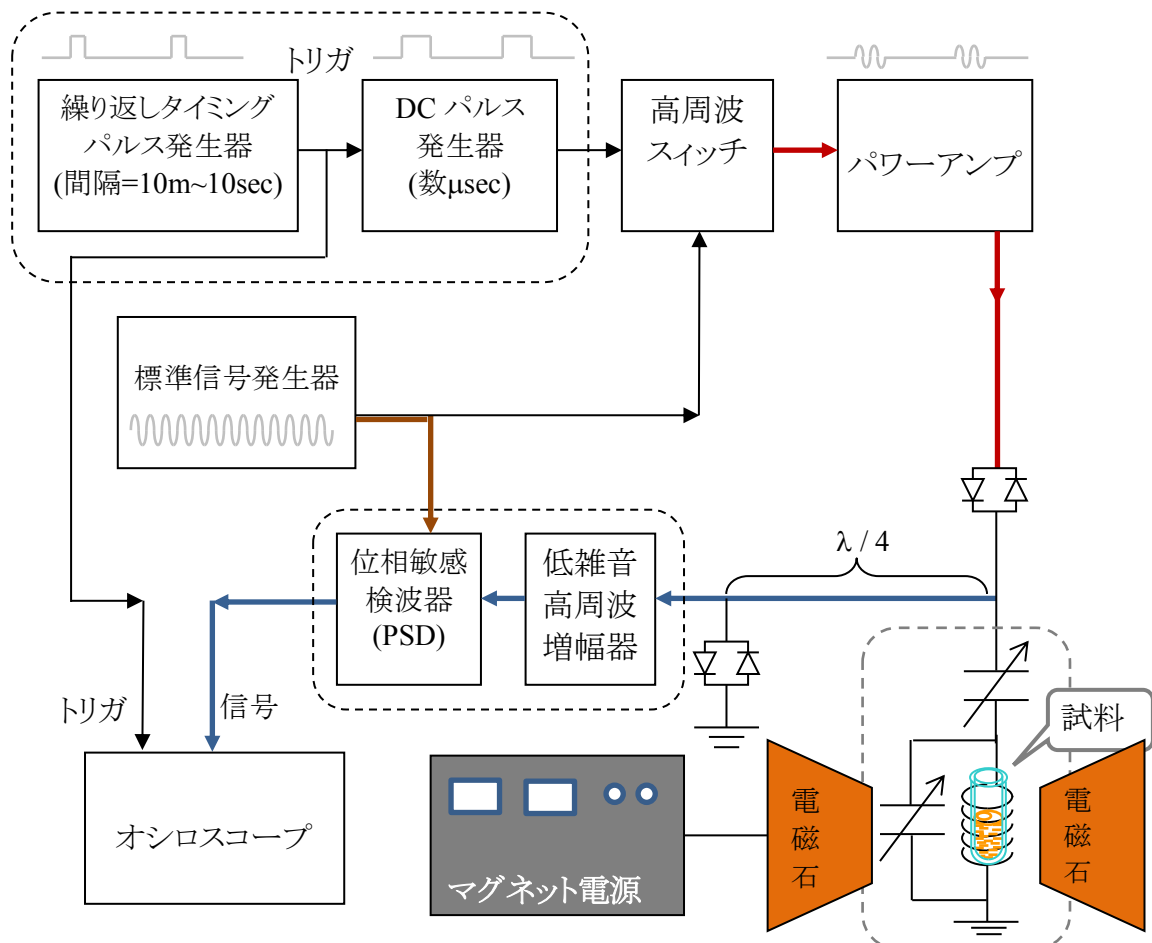


図 6 パルス NMR における核スピンの運動の古典的理解†

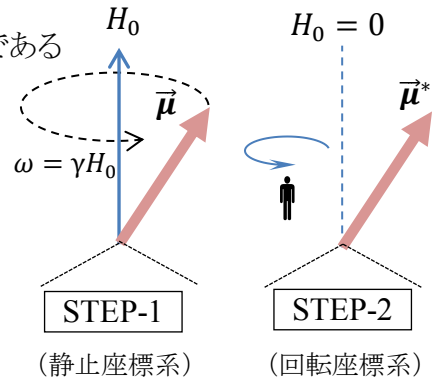
STEP-1 磁気モーメント $\vec{\mu} = \hbar\gamma\vec{I}$ に働くトルクは $\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0$ である

剛体の運動方程式 $\dot{\vec{I}} = \vec{T}$ より、静止座標系では

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\hbar \frac{d\vec{I}}{dt} = \gamma\vec{T} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{H}_0)$$

となり、重力場中のコマと同様、倒れずに $\omega = \gamma H_0$ で歳差運動 (但し、この歳差運動は位相がランダムなので検出不可)

注) 自転していない磁化 (例えば方位磁石) は、ゆらゆら揺れるだけである。

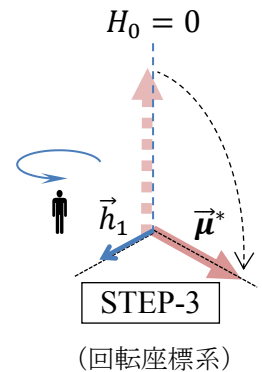


STEP-2 z 軸の周りで角速度 ω_0 で回る、回転座標系から

見たときの磁化を $\vec{\mu}^*$ とすると、 $\vec{\mu}^*$ は静止しているので、

$$\frac{d\vec{\mu}^*}{dt} = \gamma\vec{\mu}^* \times 0 = \gamma\vec{\mu}^* \times \left(\vec{H}_0 - \frac{\vec{\omega}_0}{\gamma} \right) \text{ となり、}$$

見かけの磁場 $-\vec{\omega}_0/\gamma$ が働いて打ち消しているように見える

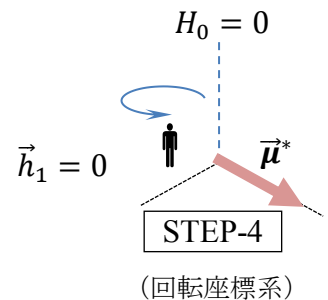


STEP-3 回転座標系で、横方向に静磁場 \vec{h}_1 をかけると、

$$\frac{d\vec{\mu}^*}{dt} = \gamma\vec{\mu}^* \times \vec{h}_1$$

となり、 \vec{h}_1 の周りに歳差運動を始め、xy 平面に向かって倒れる。

(\vec{h}_1 は、静止座標系では xy 面内の回転磁場である)



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

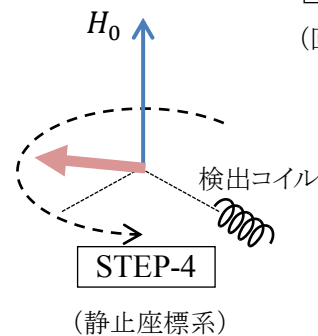
回転座標系では $H_0 = 0$ なので、スピンはそのまま静止。

静止座標系では、xy 平面内で \vec{H}_0 の周りに回転する。

この回転は位相が揃っている (コヒーレント)。なぜなら、STEP-2 で一斉に倒したから。

よって、xy 面に検出コイルを置けば誘導起電力が生じる。

これが FID 信号だ。



● Q. 7 図 5 の二箇所に配置されている“back to back” 接続のダイオードの働きを説明してみよう。ヒント—現実のダイオードは順方向でも、約 0.5V 以上でないと電流は流れない (図 7 右図)。パワーアンプの出力は数百 V 程度と大いが、NMR 信号は数 μV 程度と小さい。

†図 6 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 $\hbar\omega = \hbar\gamma H$ の両辺のプランク定数がキャンセルし、見かけ上古典的な式になるからだ。実際、多数のスピンは平均値は古典的な式に従って運動する。*もちろん、シュレディンガー方程式をきちんと解いてもよい (量子力学 II 清水清孝)。

● Q. 8 参照高周波信号の位相を調整するフェーズシフタは、種々の原理があるが、一番簡単なのは同軸ケーブルの長さを変えることである。例えば、半波長の同軸ケーブルを直列に挿入すると、位相は 180 度変わる。

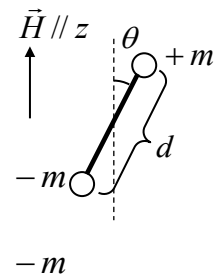
さて、世界中で最も良く使われている同軸ケーブル RG-58U は、ケーブルを伝わる電磁波の速さ²は、真空中の値 ($2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$) の 66% であることがわかっている。ここで 100MHz の電磁波が、1m の長さの RG-58U を伝わると、位相は何度ずれるだろうか？

4-3 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 6 図 6 に示した原理図を見ながら理解しよう。

● Q. 9 磁気モーメントの磁場中でのエネルギー $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ の導出

磁気モーメント $\vec{\mu}$ を、長さ d の棒の両端に仮想磁荷 $+m, -m$ が付けられたものと定義し、その大きさを $\mu = md$ とする。右図のように磁場中に回転



できるように置かれた磁気モーメントのポテンシャルエネルギー U を、電気双極子とのアナロジー(類推)によって求める。二つの仮想磁荷 $+m, -m$ それぞれのポテンシャルを $\pm mHz$ として、両者の和 U を計算しよう。ヒント— $z = \frac{1}{2}d \cos \theta$ だ。簡単な計算。

● Q. 10 トルクの導出

トルクとは剛体を回転させる力であり、 $\vec{T} = \vec{r} \times \vec{f}$ で定義される。前問において、磁気モーメントにかかるトルク $\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{H}$ を導出し、トルクの大きさが最大になるような磁気モーメントの方向を求めよう。 ヒント—トルク \vec{T} は、並進力 $\vec{f} = -\nabla U$ とのアナロジーから、大きさ $T = -\partial U / \partial \theta$ 、方向は回転軸方向、と求められる。まず、大きさを求めて、外積の定義 $\vec{A} \times \vec{B} = AB \sin \theta$ からベクトル形式に変換しよう。

² これを同時ケーブルの「短縮率」と呼ぶ。短縮率は、同軸ケーブルの種類(絶縁材の誘電率)によって異なる。

● Q. 11 古典力学でのトルク方程式の導出

トルクの働く剛体が従う方程式「トルク方程式 $\vec{T} = \dot{\vec{L}}$ 」を導出しよう。但し \vec{L} は角運動量 ($\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$) である。ヒント—ニュートンの運動方程式 $\vec{f} = \dot{\vec{p}}$ に左から \vec{r} を外積でかけよう。

● Q. 12 磁場中での磁気モーメントの運動方程式 $\dot{\vec{\mu}} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H}$ の導出

前問のトルク方程式の左辺に、前々問の結果 $\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{H}$ を代入し、右辺に、磁気モーメントの由来を表す式 $\gamma \vec{L} = \vec{\mu}$ を代入しよう。

● Q. 13 磁場中での磁気モーメントの運動

前問の運動方程式を、 $\vec{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ 、 $\vec{H} = (0, 0, H)$ において成分毎に整理して解こう。

ヒント— x 成分の式を微分して、 y 成分の式に代入すれば良い。

解は、 μ_0 及び θ を積分定数として、 $\vec{\mu} = (\mu_0 \sin \theta \cos \gamma H t, \mu_0 \sin \theta \sin \gamma H t, \mu_0 \cos \theta)$ となる。この運動をラーモア歳差運動(Larmor precession)と呼ぶ。

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

図 7 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。ここでは、

イ) なぜ、掛け算をすると良いのか(≡なぜ、信号を感度良く検出できるのか)

ロ) どうやって電氣的に掛け算をすることができるのか

の二点について学ぶ。

まず、位相敏感検波器(高周波用: 数十 MHz ~ 数十 GHz) とロックインアンプ³ 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。両者ともに、信号 $\sin \omega t$ と参照信号 $\sin \Omega t$ の積を作る。乗算の結果は和積の公式により、

$$2 \sin \omega t \sin \Omega t = \cos (\omega - \Omega) t - \cos (\omega + \Omega) t$$

³ 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、ここで原理をマスターして置こう。絶対に損はない。

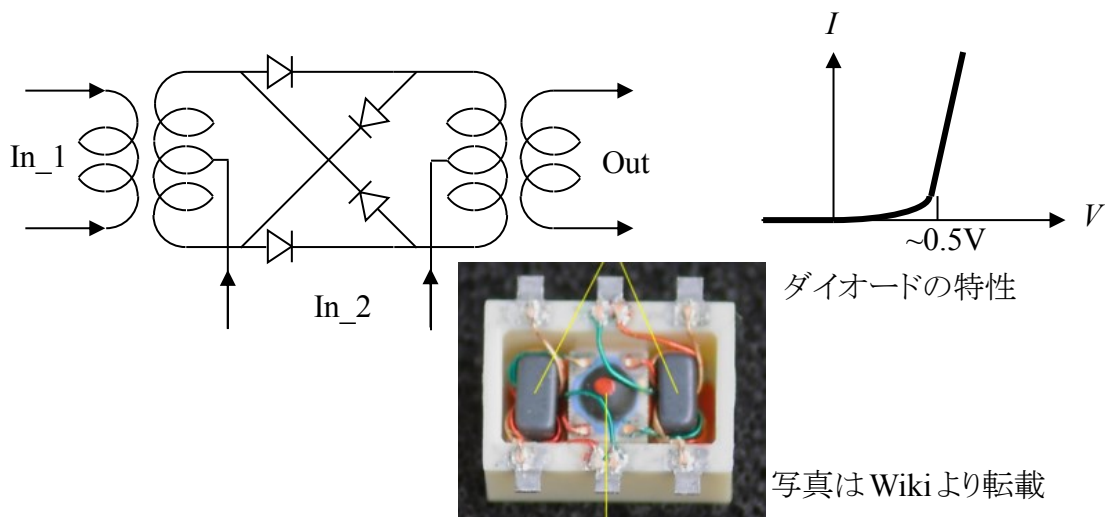
となるので、ローパスフィルタ⁴を通して平均化すると、振動数の大きな右辺二項目は消え、一項目のみが残る。つまり、位相敏感検波においては、参照信号の周波数に極めて近い信号のみが検出される。信号以外の周波数を持ったノイズを完全に除去できるというわけだ。これがメリットである。

もちろん現実には、多少周波数がずれていても 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(≡積分時間を長くし過ぎる) と、振動 FID 信号は消えて見えなくなる。

● Q. 14 図 7 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。In_2 の電圧の符号によって 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、In_1 および Out の入出力は交流のみである。In_2 は直流・交流共に許容である。

図 7 DBM (double balance mixer) の原理回路図



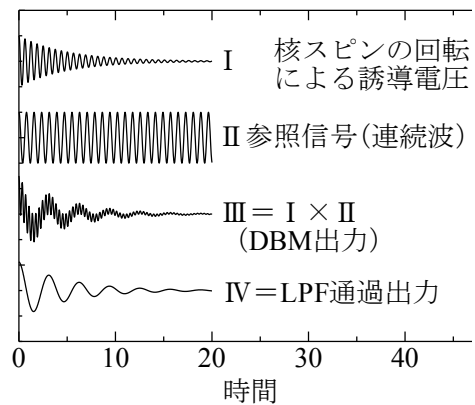
In_2 (入力 2)	+1	0	-1
Out (出力)	+In_1	0	-In_1
	In_1 の電圧がそのまま出る	出力は一切出ない	In_1 の電圧が反転して出る

⁴ 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 などの種類のフィルタがある。

* 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) をラボに用意してあるので、興味があれば教員に申し出よう。

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。オシロスコープで観察される減衰振動(FID信号)は、図8に示すように、核スピンの回転してコイルに誘起される信号そのもの(I)ではない。あくまで参照信号(II)とのビート(うねり)である。同期検波(=掛け算)後の信号(III)は、両者の周波数の差と和の両方を含んでいるが、ローパスフィルタ(LPF)を通すと、差の周波数、すなわち低い周波数のみを含んだFID信号(IV)が観測される

図8 核スピンの回転信号と、オシロスコープ上で見えるFID信号との関係



4-5 FID 信号の物理的意味

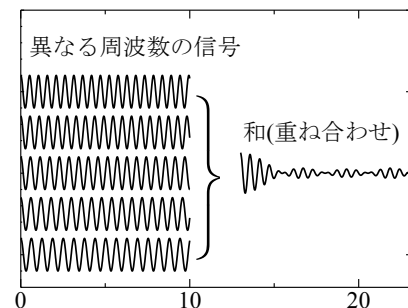
FID 信号(*free induction decay*、自由誘導減衰) から得られる物理的情報は何だろうか。オシロスコープで見える信号を $\exp(-t/T_2) \cdot \sin(-\Delta\omega \cdot t)$ とすれば、

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

である。もしすべてのスピンの同じ速さ $\omega = \gamma H$ で回転し続ければ、FID 信号は減衰せずに振動し続ける。

しかし、物質内の磁場 H の値は分布していて異なる速さで回転するスピンの居るため、図9に示すようにFID 信号はあっという間に減衰してしまう^{*}。この、およその減衰時間(信号の大きさが $1/e$ になるところと定義)が T_2^* である。

図9 異なる周波数の重ねあわせ



^{*} 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 1 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などの専用の測定器が必要
となる。本実験では、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

⇒ スピンがちょうど90度回転するように。つまり、 $\hbar \cdot \frac{\pi/2}{\tau} = \hbar \gamma h_1$
(これも、ともかく信号が大きく見えるように決めよう)。

ホ) プローブの位置 (手でずらす)

⇒ 試料がマグネットの中心に来るように位置を合わせる

ヘ) 磁場 H (マグネット電流 I) , ト) 標準信号発生器の周波数 ω_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。

※磁場の値(単位 Tesla)は Hall センサー THS119 で、読み取る。

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。一旦、大体合わせたあと、
信号を見ながら、もう一度精密に微調整するとよい。

さらに、図 5 の NMR 測定装置原理図に、上の調整箇所がどの装置に対応するのか書き
入れてみよう。

▼実験 2 周波数 ω_0 と磁場 H (マグネット電流) の値をゆつくりと、

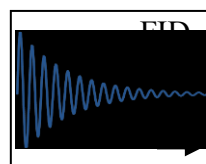
$$\gamma H \gg \omega \rightarrow \gamma H \gtrsim \omega \rightarrow \gamma H \approx \omega \rightarrow \gamma H \lesssim \omega \rightarrow \gamma H \ll \omega$$

のように変えて行ったとき、FID 信号の振動数と振幅がどのように変化するかスケッチして、
まとめよう。(ω_0 を一定にして H を変えるか、 H を一定にして ω_0 を変える)

5-2 測定信号の PC への取り込み

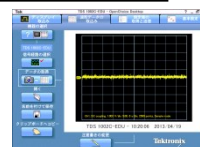
デジタルオシロスコープに表示された信号は、PC に取り込み、解析を行って、初めて意味のあるものになる。

- 1) OpenChoiceDesktop でデータを PC に転送
- 2) テキスト形式でファイル保存
- 3) sma4win で読み込んでグラフ化する
⇒FID 信号(横軸は時間)
- 4) コマンドプロンプトの FFT32 でフーリエ変換
- 5) sma4win で読み込んでグラフ化する
⇒フーリエスペクトル(横軸は周波数)
(X 軸=numbering、Y 軸= $\sqrt{\#0001^2+\#0002^2}$)

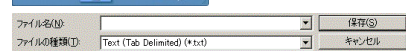


オシロスコープ
で積算する

OpenChoiceDesktop
で Windows に転送

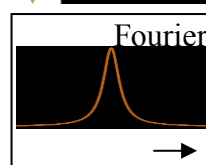


TXT モードで保存



```

C:\jkl\20130418-fft32
fft32 -fast Fourier Transform on #in02, 1997 March 1 T. Goto,
===== fft source(s) dest struct(r/r) data# skip# rin 0/r out#(h)
parameters:
  source(s) ..... source file name(s) for src. r and src. l,
  dest(r) ..... destination file name(r) for repeating condition,
  data# ..... data structures: r/r 0/1/r (only r is valid for r/s off/on),
  data# ..... data number(1,2,4,...25788), * for read to the file end,
  skip# ..... skip lines at the top (0 from the top),
  rin ..... bit shift (binomial/reverse),
  offset ..... suppress zero (0/Rare),
  output# ..... output number (* for all, -h for half),
C:\jkl\20130418-fft32 117.0.txt 117.0.fft 000r 4086.17 n r -h
read(000r4086).mit.fft[12450789101112],sh1fft(r),write(2048),done.
  
```



FFT 実行

PC (Windows)
で表示、解析する

5-3 平均化の効果

● Q. 15 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。

ヒントー 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 いろいろな試料の NMR 信号

◆実験 3 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入れて 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 $\sqrt{\#0001^2+\#0002^2}$) を測定してみよう。

試料は、本学の水道水、ミネラルウォーター、硫酸銅水溶液、アルコール、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、ポリエチレン棒、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 (Windows の DOS プロンプト用)を使う。

* 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。

5-5 振動信号のフーリエ変換

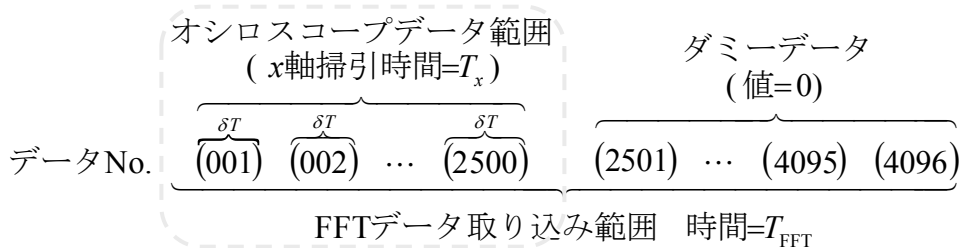
パワースペクトルにおけるピークの位置は、FID 信号の周波数と信号発生器の周波数 f_{SG} の差を表している。横軸の単位は図 10 で示すように、

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

である。共鳴周波数 f_{NMR} は $f_{SG} \pm \Delta f$ のいずれかであるが、どちらかはすぐには判らない⁵(図 11)。周波数を少しずらし、ピークがどちらにずれるか見て初めて判る。

オシロスコープのデータ 2500 点を無理やり 4096 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)というテクニックである。

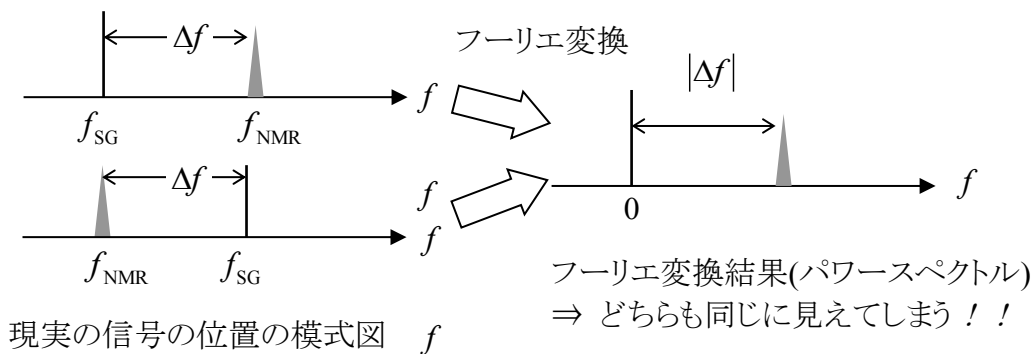
図 10 フーリエ変換のデータ数と周波数分解能の関係



- 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
- $\delta T = T_x / 2500$: オシロの1ドットあたりのデータ取り込み時間
- $T_{FFT} = \delta T \times 4096$: FFT のデータ取り込み全時間
- $\delta f = 1/T_{FFT}$: FFT の周波数分解能

重要 FFT の周波数分解能 $\delta f = \text{データ取りこみ時間を1周期とするような周波数}$
 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 11 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

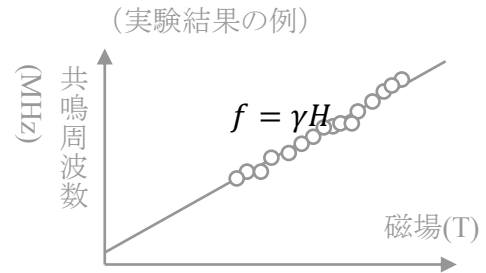


⁵ Quadrature detection という技法を使うとこの問題は回避され、ピーク位置が直ちに判明する。これは、位相検波の cos 成分と sin 成分を複素数に見立てて、複素フーリエ変換を行うのである。後藤研の研究用 NMR はこれを実装している。

5-6 共鳴周波数の磁場依存性

▼実験 4 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して水素核 ^1H の γ を求め、表1の文献値と比較せよ[†]。



●Q. 16 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。

5-7 パルス NMR とフーリエ変換

これまで講義で習ったフーリエ変換の多くは、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であろう。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

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

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、

[†] 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。

[‡] 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。

$$F_j = \sum_{k=0}^{N-1} x_k \cos \Delta\omega k j + i \sum_{k=0}^{N-1} x_k \sin \Delta\omega k j \quad ; \text{但し } \Delta\omega \equiv \frac{2\pi}{N}$$

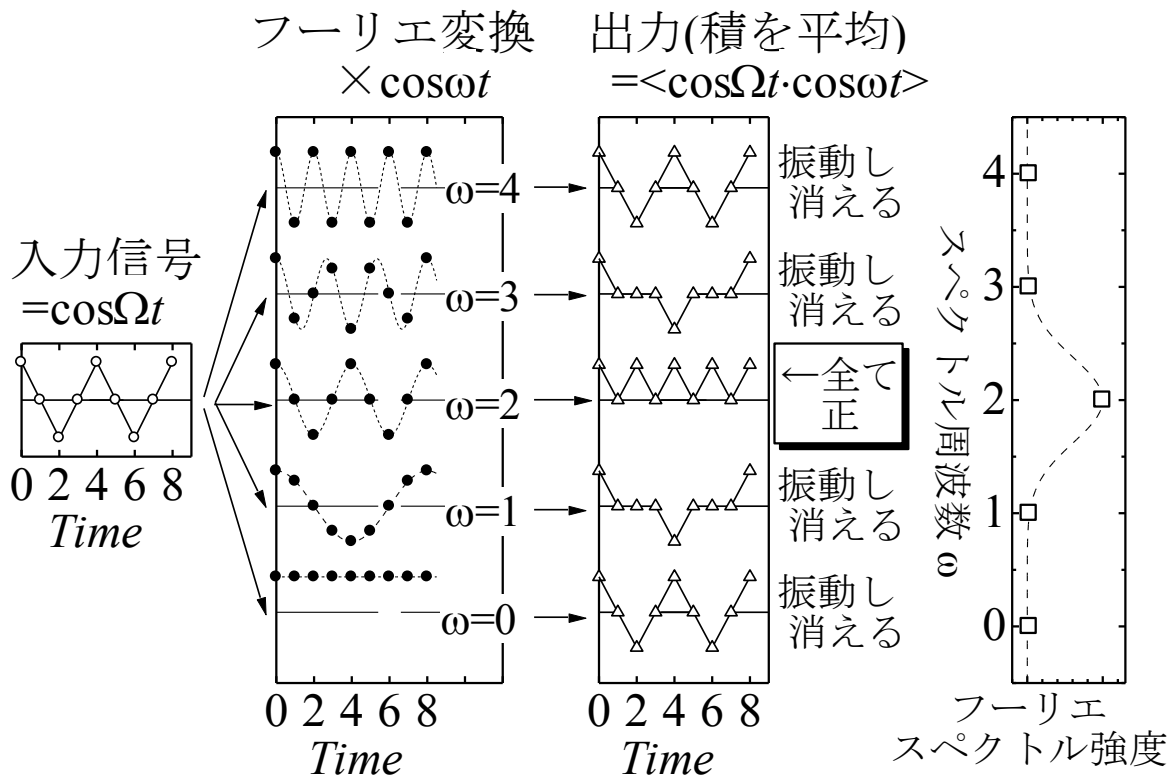
$$= x_0 \cdot 1 + x_1 \cos \Delta\omega j + x_2 \cos 2\Delta\omega j + \dots + x_{N-1} \cos (N-1)\Delta\omega j$$

$$+ i \cdot (x_0 \cdot 0 + x_1 \sin \Delta\omega j + x_2 \sin 2\Delta\omega j + \dots + x_{N-1} \sin (N-1)\Delta\omega j)$$

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。

図 12 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)

※出力は $\omega = \Omega$ のときのみゼロでない。「同じ周波数だけ拾う」、これがFTの原理なのだ。



■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 $\Rightarrow F(\omega)$ は有限の値となる。

・ $f(t)$ の振動数と ω が一致しない場合 $\Rightarrow F(\omega)$ 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 — $f(t) = A \cos \Omega_1 t + B \cos \Omega_2 t$

\Rightarrow 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。

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 12 に示しておく。

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。

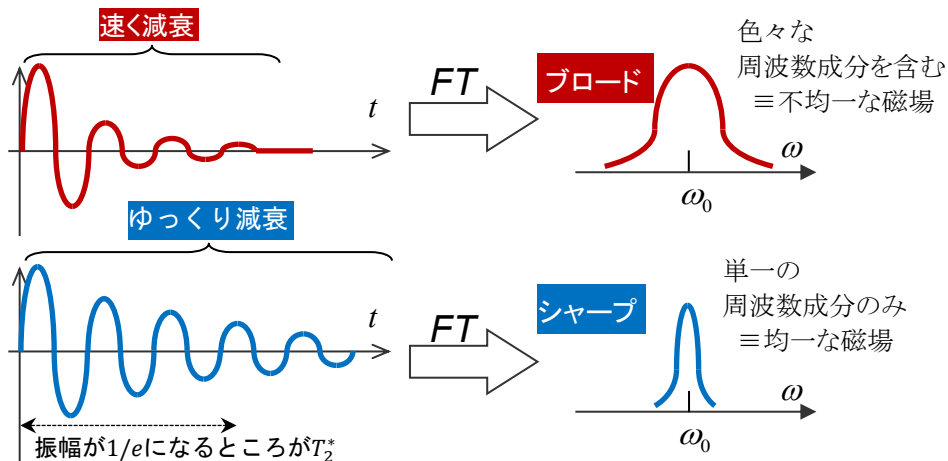
時間変化のデータ	⇔	フーリエ変換されたデータ(周波数成分)
時刻 $t = 0 \sim T$ (N 個)		周波数範囲 $f = 0 \sim \frac{N}{2T}$ ($N/2$ 個)
時間間隔 $\Delta t = T/N$		周波数間隔 $\Delta f = 1/T$

(余談) ちなみに、フーリエ変換の和を連続変数に変えて積分区間を $-\infty \sim +\infty$ 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再び繰り返す) と考えるとよい。

● Q. 17 [計算問題] 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、 α が大きい(速く減衰する)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、また、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 13 を参考にして説明してみよう。
 ヒント— 不確定性原理とは、エネルギーの誤差 δE と、観測時間 δt の積は、必ずプランク定数 \hbar 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、 $\delta E \cdot \delta t = \hbar \delta \omega \cdot \delta t$ に注意しよう。

図 13 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 $e^{-\alpha x^2} e^{i\omega t} = e^{-\alpha(x-A)^2+B}$ などを使えば良い。

5-8 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 13 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 — 運動による先鋭化

パラフィン(ロウソクの原料の一種)は、融点 50°C 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、氷水に浸さないと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実は固まっていない。氷が無ければ、冷凍室から保冷剤を持って来よう。(チョコレートやカカオバターを用いても可)。

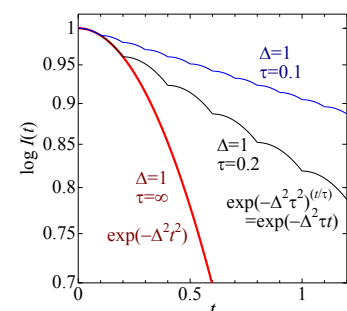
《発展問題： 運動による先鋭化》

通常、時間に対して一定な磁場の不均一はガウス分布をしており、FID 信号強度 $I(t)$ は、そのフーリエ変換である同じガウス関数 $e^{-\Delta^2 t^2}$ に従って減衰する(Δ は定数)。

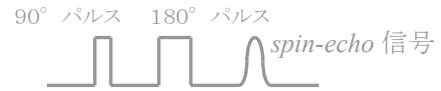
ここで、時刻 τ において、原子・分子の運動により、核の位置がずれたとしよう。するとそこで核スピンのばらけの進行は一旦リセットされ、その時刻 τ での信号強度は、 $I(\tau) = e^{-\Delta^2 \tau^2}$ であり、そこから再び新たなガウス関数で減衰する。すなわち、 $e^{-\Delta^2 \tau^2} e^{-\Delta^2 (t-\tau)^2}$ と言うことになる。

これを繰り返して行くと、時刻 $t \gg \tau$ での信号強度は $I(t) = (e^{-\Delta^2 \tau^2})^{t/\tau} = e^{-\Delta^2 \tau t}$ と、指数関数型になる。このフーリエ変換は、ローレンツ曲線であり、その線幅は、 τ に比例して狭くなる。つまり、高速で運動するもの(液体など)ほど狭い線幅を呈する。これを運動による先鋭化(motional narrowing)と言う。

右図に色々な運動の速さ τ^{-1} における FID 信号強度の時間変化を示した。この問題は、あのアンダーソン(P. W. Anderson)が、解決したことで特に有名である(日本の雑誌 J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 316. に彼自身の論文が出ている)。



▼実験 7 スピンエコー信号の観察



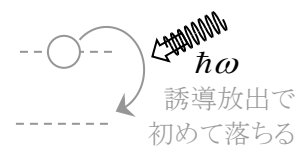
試料位置を磁場中心からずらすと、減衰が速くなり、全く信号が見えなくなる。これは、磁場不均一が大きくなり、核スピンの向く方向がXY面内(磁場と垂直な面内)で「ばらけた」ためである。この状態で二つ目のパルス(180°パルス、最初の90°パルスの二倍)を印加すると、ピーク信号が観測され、これが有名な「スピンエコー信号」と呼ばれるものである。

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、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。

●Q. 18 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。名前の由来を統計力学の参考書で調べてみよう。

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、右図に示すように量子力学の世界では、厳密に全体の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。なぜなら、§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場合は零になるからだ。逆向きに向いている磁気モーメントが勝手に電磁波を放出して、磁場方向を向く「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。

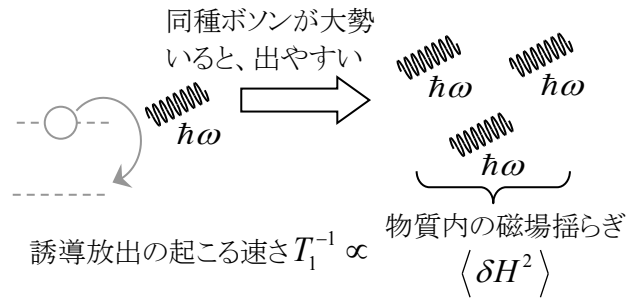


ここで、電磁波すなわち光子(光子)は、Bose粒子(ボソン)であることに注意すると、誘

*光子は Bose 粒子なので、まわりに仲間の粒子がたくさん居た方が、集まり易いのだ。誘導放出については、「光物性物理学」(朝倉、榎田著)が大変わかりやすい。ちなみに、Fermi 粒子(フェルミオン)は、逆にパウリの排他律によって、同種粒子は近づくことが出来ない。

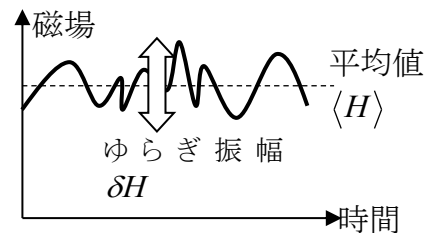
導放出の確率は、周りの同種ボソンの数に比例することがわかる。ここでの同種ボソンとは、同じ周波数を持つ光子であるから、周りの磁場揺らぎ δH が大きいと、誘導放出も速くなる。よって、誘導放出の速さ「緩和率」を時間の逆数として T_1^{-1} と書くと、

$$T_1^{-1} \propto \langle \delta H^2 \rangle \text{ となる。}$$



さて、物質内の磁場は、電子スピンや核スピンのゆらぎによって、時間に対して一定ではなく、フラフラしている(右下図)。これを平均値と揺らぎの和として表すと、

$H = \langle H \rangle + \delta H$ となる。右辺第一項は、NMR の共鳴条件 $\omega = \gamma \langle H \rangle$ から、「信号の見える磁場」として測定され、第二項は、緩和の速さ、すなわち緩和率 T_1^{-1} として測定される。この T_1^{-1} を縦緩和率と呼ぶ。



● Q. 19 なぜ「縦」と呼ばれるのか考えてみよう。

ヒント— スピンは熱平衡状態では、磁場方向を向いている。信号検出のために電磁波が照射されると、逆方向を向くことになる。

● Q. 20 「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。

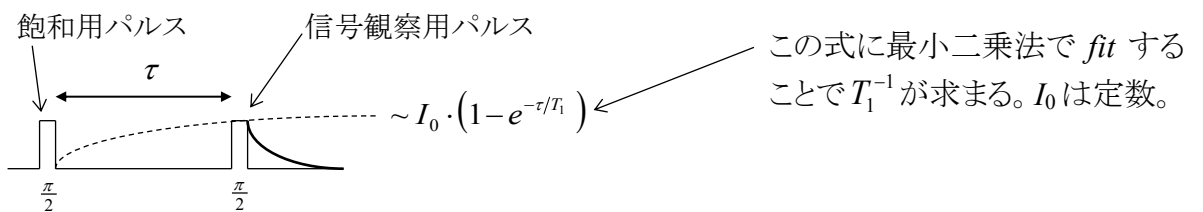
5-10 磁性不純物と相転移と核スピン緩和率(T_1^{-1})

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。磁場揺らぎをもたらすものとしては、 Cu^{2+} や Fe^{2+} 、 Fe^{3+} など磁性を持った原子(不対電子を持った原子)があり、これらの濃度を知ることができるのである。また、相転移の臨界温度付近では、揺らぎが大きくなるため、磁気転移、超伝導、融解など、相転移の検出にも大きな威力を発揮する。

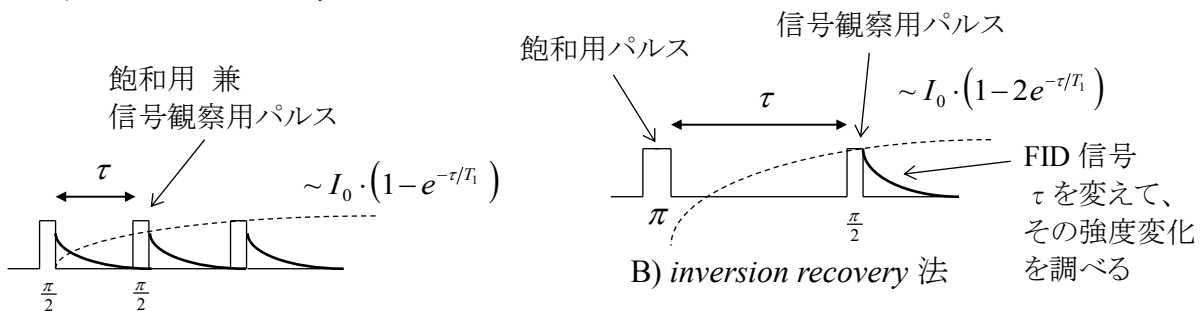
◆実験 8 硫酸銅溶液の濃度と緩和時間の関係

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。

図 14 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。



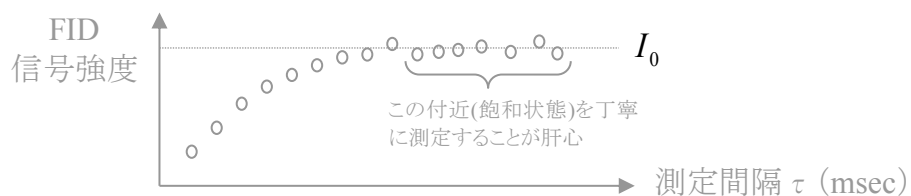
A) *saturation recovery* 法



B) *inversion recovery* 法

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 90° パルスの測定間隔を変えて、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



* 磁性体試料など、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 $\pi/2-\pi$ パルス列に置き換える。

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 14 を見て挑戦してみよう。

● Q. 21 硫酸銅 CuSO_4 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、パラジクロルベンゼン $\text{Cl}-\bullet-\text{Cl}$ ($\sim 34.2\text{MHz}$)及び塩素酸カリ KClO_3 ($\sim 28.1\text{MHz}$)、第一酸化銅 Cu_2O ($\sim 26\text{MHz}$)が用意してある。これらは強磁性体ではなく、物質内部の磁場はない。

この「磁場なしで見える信号」は NQR (*nuclear quadrupole resonance*) と呼ばれる[†]。

◆ 実験 9 ゼロ磁場における NQR 信号の観察

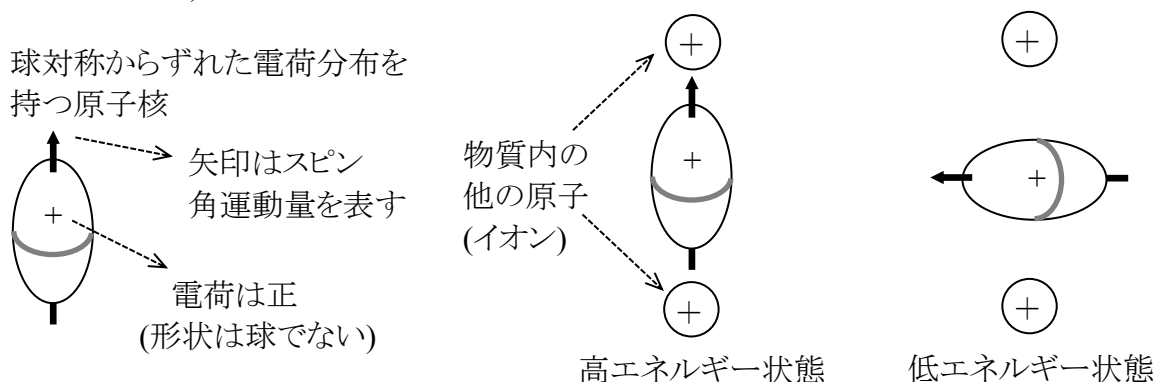
準備してある三種類の試料の FID 信号を探して正確な共鳴周波数を求めよう。

注意 塩素酸カリは猛毒であるので取り扱いに注意せよ。

(コイル中の試料のテープを剥がして取り出したりしなければ大丈夫)

なぜ零磁場で信号が見えるのだろうか。実はこの信号は ^{35}Cl 核 ($I=3/2$)の核磁気モー

図 15 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)



[†] 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年に発見された銅酸化物高温超伝導体の場合、Cu核のNQRが「偶然」観測出来たため、零磁場NQRの研究が飛躍的に進み、高温超伝導の発現メカニズム解明に大きな役割を果たした。

メントのゼーマン効果によるものではなく、核の電気四重極モーメントと物質中の電場勾配 $\partial^2\phi/\partial x^2$ との相互作用(図 15)によるものである。つまり、核スピンのエネルギー準位が、電場によって分裂するようすを見ている。よって、NMR は物質内の磁場だけでなく、電場(正確には電場勾配)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

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_{37} を持っており、 ^{35}Cl のそれ q_{35} 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 24/76 しかないので、信号が弱い頑張ろう。

● Q. 22 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 $\phi'' = \frac{\partial}{\partial x^2} \left(\frac{e^*}{x} \right)$ と四重極モーメントの積でよく、

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

を cgs(esu) 単位系で計算すればよい。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. 23 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が、異なる磁区内の

[‡] 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。

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・PC 操作・参考文献など

6-1 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する。

- 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、相手を読みやすくするためだ。

✚ グラフはまとめた結果だけでなく、実際に測定したスペクトルや FFT の結果、途中の解析のようす(どうやって線幅を決めたかなど)も入れよう。

それにより、どういう実験をしてどういう解析をしたかが他の人に明らかになり、信頼性が格段に増すのだ。

※ もちろん、全ての測定スペクトルを入れる必要はない。それは紙の無駄である。

✚ 全てのグラフにはタイトル(何を測ったか)、縦軸、横軸の単位をつけよう。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)も詳しく書く。

※ あなたのレポートを読んだ人が、自分ひとりで実験出来るくらい詳しく！

✚ 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らない。データを文章で説明して初めて意味がある。(「比例している」、「一定である」、「指数関数でフィットできた」など言葉で説明すること！)。

✚ 課題は、全問解く必要はない、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。

このテキストや実験方法、説明方法について、積極的に改善点の指摘をするのも良い。

6-2 参考書

(いずれも図書館においてある。もし買うなら⑨か②)

- ① 「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 と言えはまずこの本。
- ② 「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。①と②は著者名だけでも知って置くと“通”。
- ③ 「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。
- ④ 「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。
- ⑤ 「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詳しい。 μ SRも説明。
- ⑥ 「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)。
- ⑦ 「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。
- ⑧ 「遍歴電子系の核磁気共鳴」朝山
— ⑦が絶版になっているので、これが良い。特に強相関物質に詳しい。
- ⑨ 「共鳴型磁気測定的基础と応用」北岡
— ⑧も絶版になっているので、最近はこれが良い。
- ⑩ 「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。
- ⑪ 「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。
- ⑫ 「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。
- ⑬ “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。
- ⑭ “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。
- ⑮ “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。
- ⑯ “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。

6-3 PC の操作

フーリエ変換 使用法は DOS プロンプト(CMD)を開き、fft32 と入力すると表示。

```
C>fft32[Enter]
```

```
usage:- fft32 src dest (r|i|0r) (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
 r|i|0 =入力データ形式指定。オシロのデータなら 0000r
 data =データ数(2,4,8,16,32,64,128,256,512,1024,2048,4096,8192,16384,32768)
 skip# =入力データファイルの先頭読み飛ばし行数。オシロのデータなら 17
 r|n (reverse|normal)=逆フーリエ変換(r)か、正フーリエ変換(n)かの指定
 0|r (zerro|raw)=周波数ゼロ成分を除去する(0)か、しない(raw)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。

```
C>fft32 test test.fft 0000r 4096 17 n 0 -h 
```

各パラメタの意味は、入力ファイル test から、先頭 17 行スキップ後、五列目(0000r)の 4096 個のデータを読み込み (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)、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、出力データをファイル test.f.に書きこむ、ということだ。

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、オシロスコープで取り込む実際のデータ数(=2500 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。

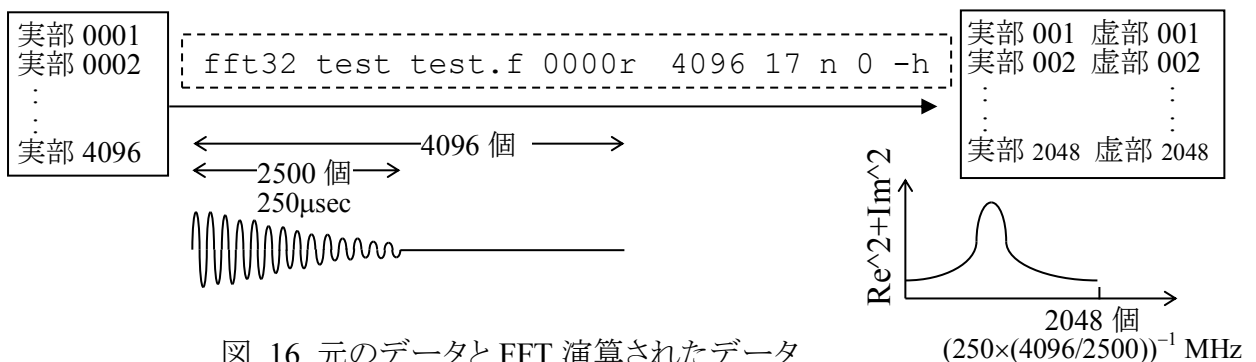


図 16 元のデータと FFT 演算されたデータ

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

$$= \left(\text{オシロスコープ掃引時間}(\mu\text{sec}) \times \frac{\text{FFTのデータ数 (4096)}}{\text{オシロスコープのデータ数(=2500)}} \right)^{-1}$$

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。

その他のコマンド

イ) sma4win データや数式のグラフを作製したり、式変形するのに使用
(コンピュータールーム C 室、G 室にはインストールしてある。
Google で検索するとすぐに見つかる。自分の PC にインストール
することも可能。)



ロ) OpenChoiceDesktop オシロスコープからデータを転送する
(PC に保存する際は必ず『テキスト TXT 形式』にすること)



ハ) TR6142.bat ホール素子の磁場センサーへの電流 (1mA) を設定
(単に、一回、起動するだけで OK)



6-4 質問があれば

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。研究室見学も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 (解析力学や統計力学、量子力学、低温物性など) もどうぞ。

後藤 (3-335B, 内線 3356, email: gotoo-t@sophia.ac.jp)
大学院生の TA の居場所 (3-337, 内線 3348)

2016年度から、春学期＝2年生向け、秋学期＝3年生向け(従来通り)

[過去の TA たち]:

Yagi+Kawase, Yagi+Hosoya (2015)

Matsui+Hosoya+Kobori+Kawase (2014)

Hoshino+Matsui+Hosoya+Kobori (2013)、

Misoka+Kawasaki+Iwatsuki+Muto+Hoshino(+Matsui+Moriya) (2012)、

Atarashi+Shindo+Mori+Kobayashi+Hashimoto+Misoka+Kawasaki (2011)、

Atarashi+Shindo+Mori+Kobayashi(2010)、Doi(2008-2009)、Urano(2006-2007)、

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