

1 目的

スピン共鳴装置は医療や物質の分析などにおいて広く用いられる手法である。当実験では電子スピン共鳴を用いて 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルの g 因子の測定, 共鳴曲線の決定, 温度依存性の測定, 地磁気の測定, またヘルムホルツコイル内の磁場分布の測定を行う。また ^1H , ^{19}F の核磁気共鳴を測定し, それぞれの g 因子を測定する。

2 原理

2.1 磁気モーメント

2.1.1 定義

磁気モーメント m は図 1 のように面積 S の周囲を囲む電流 I を用いて

$$m = IS \quad (1)$$

で定義される。磁気双極子モーメントは図 2 のように磁気単極子 $\pm m$ を用いて定義されたが, 磁気単極子は未発見であり, 磁気モーメントがより現実に即した定義だと言える。ここで電流 I が点電荷の円運動によって生じていると解釈すると, 電荷を q , 円運動の半径を a , 速度を v とすると

$$I = \frac{v}{2\pi a} q \quad (2)$$

ここで角運動量は $L = mva$ なので

$$m = \frac{qvS}{2\pi a} = \frac{qv \cdot \pi a^2}{2\pi a} = \frac{qL}{2m} \quad (3)$$

となる。

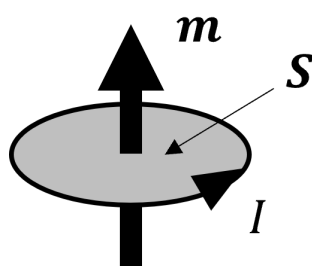


図 1 磁気モーメントの定義

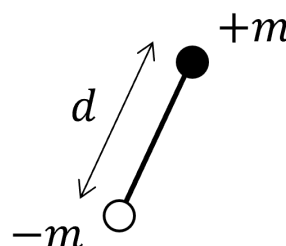


図 2 磁気双極子モーメントの定義

2.1.2 電子, 陽子, 中性子の磁気モーメント

電子や核子において, 軌道角運動量 L は量子化され

$$L = \hbar \sqrt{L(L+1)} \quad (4)$$

と表される。したがってこれらの磁気モーメントの基本量は $q\hbar/2m$ となる。特に m を電子の質量 m_e としたとき $\mu_B = e\hbar/2m_e$ は Bohr 磁子とよばれ、磁気モーメントの基本単位として使われる.. また電子や核子には軌道角運動量の他にスピン角運動量 $s = \pm 1/2$ が存在し、スピン角運動量に由来する磁気モーメントは

$$\mathbf{m} = g\mu_B|\mathbf{s}| \quad (5)$$

で与えられる。ここで g は g 因子と呼ばれ量子電磁気学によれば電子の場合は $g_e \simeq -2.00232$, 陽子の場合は $g_p \simeq 5.586$, 中性子の場合は $g_n \simeq -3.826$ となることが知られている。すなわち軌道角運動量に由来する磁気モーメントの表式に比べて、スピン角運動量に由来する磁気モーメントは定数倍されていることがわかる。

一般には原子核は複数の核子から構成されており、磁気モーメントはそれぞれの核子が持つスピン角運動量の和 $\mathbf{J} = \hbar\mathbf{I}$ に依存する。 \mathbf{I} を用いて原子核の磁気モーメントは

$$\mathbf{m}_n = \gamma\mathbf{J} = \gamma\hbar\mathbf{I} \quad (6)$$

で与えられる。ここで γ は磁気角運動量比と呼ばれ、核種に依存する定数である。

2.2 磁気共鳴の古典的説明

2.2.1 ラーモア歳差運動

前節でみたように磁気モーメントは角運動量 \mathbf{J} に対して

$$\mathbf{m} = \gamma\mathbf{J} \quad (7)$$

という関係にあった。磁気モーメントに磁場 \mathbf{B} を掛けたとき、磁気モーメントが受けるトルク \mathbf{N} は一般に

$$\mathbf{N} = \mathbf{m} \times \mathbf{B} \quad (8)$$

である。したがって角運動量に対する運動方程式 $\dot{\mathbf{L}} = \mathbf{N}$ を用いれば

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{J}}{dt} &= \mathbf{m} \times \mathbf{B} \\ \frac{d\mathbf{m}}{dt} &= \gamma\mathbf{m} \times \mathbf{B} \end{aligned} \quad (9)$$

となることがわかる。ここで磁場を

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

とすると

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \gamma B_0 \begin{pmatrix} m_y \\ -m_x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

となるので一般解は

$$\begin{aligned} m_x &= A \cos(\omega_0 t + \alpha) \\ m_y &= -A \sin(\omega_0 t + \alpha) \\ m_z &= \text{Const} \end{aligned} \quad (12)$$

となる. ここで $\omega_0 = B_0 \gamma$ である. 以上から磁気モーメントは z 方向の磁場中では z 軸回りで回転することがわかる. この運動がラーモア歳差運動である.

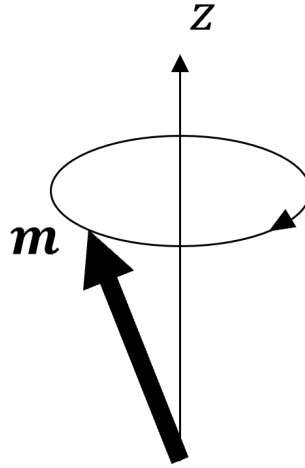


図 3 ラーモア歳差運動

2.3 磁気共鳴の量子論による解釈

前節では古典的な磁気モーメントが定常磁場の元では歳差運動を示すことが示された. これを量子系で考える. 磁場 B 中にある磁気モーメント m のハミルトニアンは

$$H = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \quad (13)$$

である. ここで磁気モーメントとして (6) 式を, 磁場として (10) 式を用いると

$$\begin{aligned} H &= -\gamma \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} \\ &= -\gamma B_0 J_z \\ &= -\omega_0 J_z \end{aligned} \quad (14)$$

となる. ここで角運動量としてスピン $s_{\pm} = \pm \hbar/2$ を考えるとエネルギー固有値は

$$E_{\pm} = \pm \frac{\hbar \omega_0}{2} \quad (15)$$

となり縮退が解けている. また準位間のエネルギーは $\hbar \omega_0$ となり, これはラーモア歳差運動の各振動数と同じ角振動数の光のエネルギーに相当する. このことから磁場中にあるスピン由来の磁気モーメントは角振動数 ω_0 の光を吸収し, 励起状態に遷移できることが示唆される.

3 実験方法

3.1 ESR 測定実験

3.1.1 ESR 測定装置概略

図 4 に ESR 測定装置の概略を示す。ヘルムホルツコイルは水平方向に自由に回転できるようになっている。また試料台はレールになっておりヘルムホルツコイル内を軸方向に平行移動できる。更にレールを動径方向に付け直せば動径方向にも平行移動できる。ここでは試料としてラジカルを持ちかつ化学的に安定である 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) を用いた。試料はヘルムホルツコイル (b) の内部に置かれ、その磁場を受ける。正弦波発振器は低周波 (数十 Hz) の信号を出力し、これによってヘルムホルツコイルは磁場の大きさを掃引する。試料に巻きつけられたコイル (a) はマージナル発振器からの信号によって一定の電磁波 (角振動数 ω) を発生させる。ヘルムホルツコイルの発生させる磁場が ω/γ のとき、共鳴条件が満たされ共鳴が起きる。またマージナル発振器の発振周波数は周波数カウンタで監視される。またオシロスコプの Ch1 にはシャント抵抗の両端電圧、Ch2 にはマージナル発振器の Signal 信号が入力され、それぞれヘルムホルツコイルに流れる電流とマージナル発振器の出力信号を監視することになる。共鳴が起きる時コイル (a) の発生させる電磁波は吸収されるため、インダクタンスが低下する。インダクタンスの低下により (a) に流れる電流が増えるため、そのピークを測定することで ESR を検出できる。

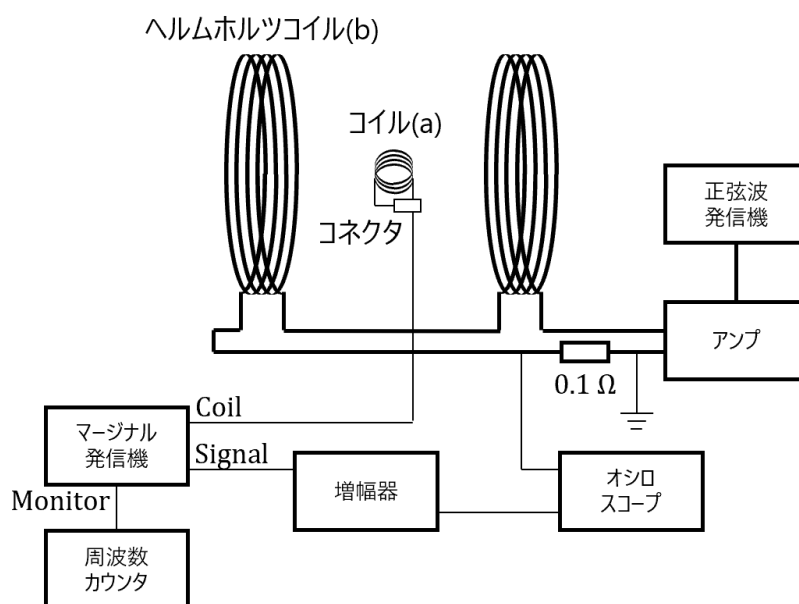


図 4 ESR 測定装置

3.1.2 配線, 準備

図のように各部品同士をケーブルで接続する. ケーブルは BNC コネクタの同軸ケーブルである. 次にコイル (a) をポリウレタン線を巻くことで作成した. コイルは直径 7.95 mm のガラスチューブに巻きつけることで作成した. このときマージナルコイルや同軸ケーブルの寄生容量を 100 pF 程度とすると, 20 MHz で発振させるためにはコイルの単位長さあたりの巻数 n を

$$n = \frac{1}{2\pi f} \sqrt{\frac{1}{\mu_0 C l S}} \simeq 920 \quad (16)$$

程度にすれば良いことになる. 試料の長さは 12 mm 程度なので, 巻数は

$$920 \times \frac{12}{1000} \simeq 11.0 \quad (17)$$

程度になる. 作成したコイルをコネクタに半田付けした. 次に全機器の電源を投入した. 最後にコイルと試料を装置にセットした後, 周波数カウンタの値を見て発振周波数が 20 ± 1 MHz 程度になるようにコイルの巻き数や同軸ケーブルを調整した.

3.1.3 g 因子の測定

ヘルムホルツコイルがその中心に作る磁場は

$$B = \left(\frac{4}{5}\right)^{3/2} \frac{\mu_0 I}{R} \quad (18)$$

である. また電流測定用のシャント抵抗は 0.1Ω であり, コイルの巻数は 200 なのでオシロスコープの Ch1 の電圧を V_{ch1} とすれば

$$B = \left(\frac{4}{5}\right)^{3/2} \frac{\mu_0 \cdot 200 \cdot 10V_{ch1}}{R} \quad (19)$$

となる. また磁場の共鳴条件は (5) と $\omega_0 = B_0 \gamma$ の関係から

$$|B_0| = \frac{\omega_0 \hbar}{g \mu_B} \quad (20)$$

となる. したがってピーク頂点での V_{ch1} とそのときの周波数カウンタの値を記録すれば (19) と (20) より g 因子を算出できる. ここで次節の手順を用いて外部磁場の影響を取り除いた値を計算に用いた. ここではマージナル発振器の発振周波数を 23 MHz, 17 MHz, 20 MHz 程度に変更し, それぞれの周波数で g 因子を測定した.

3.1.4 外部磁場の影響の除去

実際の実験系ではヘルムホルツコイルによる磁場 B_0 の他に地磁気などの外部磁場 B_{ext} が存在する. 外部磁場は本来 $V_{ch1} = 0$ を基準に左右対称に現れるはずだったピークを左右どちらかに平行移動させる. したがってピークが $V_{ch1} = 0$ を基準に対称になるように全体を平行移動させるこ

とで外部磁場の影響を除くことができる。これにはピークにおける V_{ch1} の値を V'_{ch1} , V''_{ch1} (ただし $V'_{ch1} > V''_{ch1}$) とすれば

$$\pm \frac{V'_{ch1} - V''_{ch1}}{2} \quad (21)$$

を用いれば良い。また $V_{ch1} = 0$ からのピークの平行移動量

$$\overline{V_{ch1}} = \frac{V'_{ch1} + V''_{ch1}}{2} \quad (22)$$

は外部磁場の寄与に依るものだったので (19) 式から

$$B_{\text{ext}} = \left(\frac{4}{5}\right)^{3/2} \frac{\mu_0 \cdot 2000 \overline{V_{ch1}}}{R} \quad (23)$$

とすることで外部磁場を測定できる。

3.1.5 地球磁場の測定

マージナル発振器の発振周波数は 20 MHz 程度とした。磁北の方向を 0° としてヘルムホルツコイルの方向 θ を 0° から 180° まで 30° 毎に共鳴吸収曲線を測定した。各 θ について (23) 式から外部磁場を計算した。

3.1.6 ヘルムホルツコイル内の磁場分布の測定

マージナル発振器の発振周波数は 20 MHz 程度とした。試料を軸方向に -15 cm から 15 cm まで 1 cm 刻みで移動させ、各点での共鳴吸収曲線を測定した。次に試料台のレールを動径方向に付け直し、動径方向についても同様の測定を行った。

3.1.7 共鳴吸収曲線の測定

マージナル発振器の発振周波数は 20 MHz 程度とした。これまでの実験では共鳴時の磁場の大きさが主な測定対象であったが、ここでは共鳴吸収曲線そのものを測定した。吸収曲線のピークの 1 つを拡大して記録し、ピークの高さと半値全幅を記録した。この吸収曲線に同様のピーク高さと半値全幅のガウス曲線とローレンツ曲線を重ね、実際の吸収曲線がどちらに近いかを検討する。同様の実験を試料の温度を 0°C と -196°C に変えて行った。このとき試料を氷水と液体窒素に浸すことで冷却した。

3.2 NMR 測定実験

3.2.1 NMR 測定装置概略

図 5 に NMR 測定装置の概略を示す。基本的な構成は ESR 測定装置と同じだが、ヘルムホルツコイル (b) と同軸に直流電源と接続されたヘルムホルツコイル (c) が配置されている。(20) 式より核

子の共鳴条件は

$$|B_0| = \frac{\omega_0 \hbar}{g \mu_n} = \frac{2m_n \omega_0}{ge} \quad (24)$$

ここで μ_n はボーア磁子の質量を核子の質量 m_n で置き換えたものである。以上からわかるとおり質量の大きい核子の共鳴吸収を測定するにはより強い磁場が必要になる。これを達成するためヘルムホルツコイル (c) を用いて変動磁場をオフセットし、磁場を強くしている。またヘルムホルツコイル (c) は大電流が流れるため冷却水を流す必要がある。

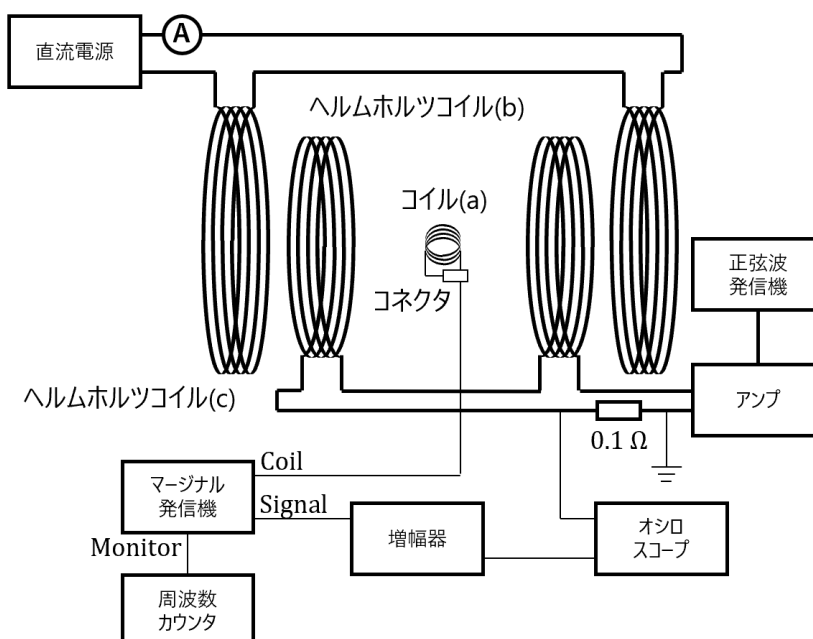


図 5 NMR 測定装置

3.2.2 試料

ここでは水素 (^1H) とフッ素同位体 (^{19}F) の核磁気共鳴を測定した。それぞれ水 (H_2O) 及びフッ素樹脂である Teflon ($-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$) を試料として用いた。また純粋な水の水素の共鳴線幅は非常に狭く、検出が困難なので常磁性イオン (硫酸銅: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び鉄アルミニウムミョウバン: $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) を用いて共鳴線幅を広げた。

3.2.3 準備

NMR 測定装置の配線は事前に行われていた。電源投入前に冷却水の循環を始める必要がある。冷却水の循環開始後、全機器の電源を投入した。試料は装置内に固定されている。以上で測定準備は完了した。

3.2.4 測定手順

直流電源の電流を 1.2 A から徐々に減らしていき、ピークが現れる上限と下限の電流を記録した。この中央の電流値が共鳴吸収が最大になっている電流とする。同様の測定を ^1H 及び ^{19}F それぞれのピークについて行った。それぞれの共鳴周波数と磁場の強さから g 因子を測定した。ただし電流 I とヘルムホルツコイル (c) の磁場 B は以下の式で対応付けられる。

$$B = 0.4667I + 0.029I^2 - 0.0157I^3 \quad (25)$$

4 結果

4.1 g 因子の測定

図に 17 MHz, 20 MHz, 23 MHz の場合の吸収曲線を示す。ただし 17 MHz の場合は雑音が大きいためウィンドウサイズ 8 での移動平均を掛けた場合を図に示す。各周波数について測定結果は表のようになる。

表 1 g 因子の測定結果

共振周波数 / MHz	ピーク電圧 / mV		ピーク電圧 (外部磁場除去後) / mV	g 因子
	ピーク 1	ピーク 2		
17.178	60	-58	59	1.7
20.865	64	-70	67	1.9
17.178	60	-58	59	1.8

4.2 地球磁場の測定

表に各 θ での測定結果を示す。ここでは地磁気以外の外部磁場は存在しないものとした。また図に θ と地磁気の関係、並びに余弦波での fitting 結果を示す。fitting により地磁気の絶対値はとなった。

4.3 ヘルムホルツコイル内の磁場分布の測定

4.4 共鳴吸収曲線の測定

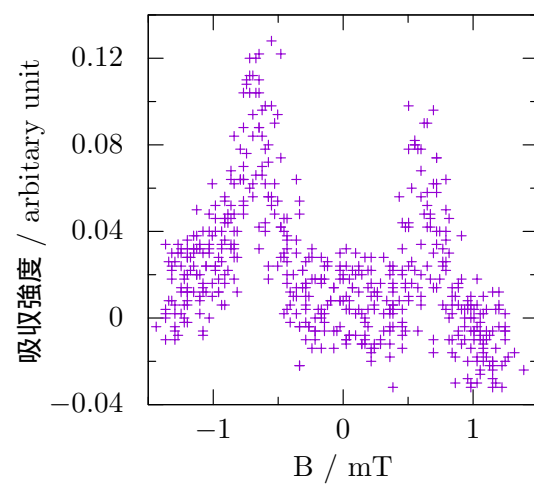


図 6 17 MHz での吸収曲線

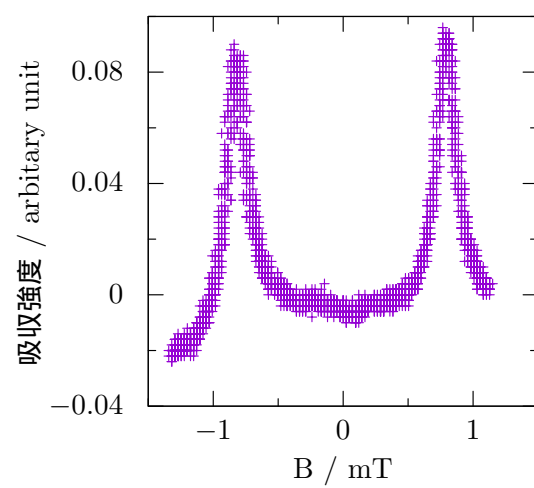


図 7 20 MHz での吸収曲線

表 2 θ と地磁気の関係

$\theta / ^\circ$	ピーク電圧 / mV		$\overline{V_{ch1}} / \text{mV}$	地磁気 / nT
	ピーク 1	ピーク 2		
0	64	-70	-3	-3.6×10^4
30	66	-70	-2	-2.4×10^4
60	66	-70	-2	-2.4×10^4
90	68	-68	0	0.0
120	68	-66	1	1.2×10^4
150	70	-66	2	2.4×10^4
180	70	-66	2	2.4×10^4