

NMR 実験

物理学実験 C

改定 2022 年 5 月 24 日

概要

核磁気共鳴(NMR)実験においてスピンエコー法を利用し、強磁性体 Co 金属中の ^{59}Co の NMR スペクトルを測定する。これよりパルス NMR の基礎原理を理解する。

I 実験の目的

核磁気共鳴は試料に定常的に電磁波を照射し共鳴吸収を観測する定常法 (CW法) と電磁波をパルスの的に照射するパルス法がある。固体の核磁気共鳴では、パルス法で得られるスピンエコー信号を観測することにより NMR スペクトルを得るのが一般的である。ここでは、スピンエコー法を利用して強磁性 Co 金属中の ^{59}Co の NMR スペクトルを測定し、パルス NMR の基礎原理を理解する。

II 核磁気共鳴

原子核を構成要素とする原子や結晶において外部磁場をかけた状態、あるいはかけない状態において高周波磁場 (ラジオ波、マイクロ波) と核スピンとの相互作用によって核のエネルギーレベル間の転移が起こる共鳴現象を核磁気共鳴と呼んでいる。NMR は Nuclear Magnetic Resonance の頭文字をとっている。NMR が 1946 年に Bloch と Purcell の二つのグループによって独立に観測されて以来、NMR は物理学の分野はもちろん化学から医療の分野まで広く利用されている。特に、固体の NMR では原子核スピンと電子スピン系との電氣的・磁氣的相互作用を通して固体の局所的な物理量を得ることが出来る点に特徴がある。

原子核の磁気モーメントを μ_I とすると、それはスピン角運動量 $I\hbar$ に比例し

$$\mu_I = g\mu_N I\hbar = \gamma I\hbar$$

で与えられる。ここで、 g は核の g 因子、 μ_N は核磁子で $\mu_N = \frac{eh}{2M}$ (e :電子の電荷、 M :陽子の質量) であり、これはボーア磁子に対応している。 γ は **nuclear gyromagnetic ratio** (核磁気回転比) と呼ばれ、原子核固有の値を持っている。典型的な原子核について、それらを表 1 に示す。

表 1 : 様々な原子核の特性。

原子核	$\gamma/2\pi$ (MHz/T)	自然存在度 (%)	核磁気モーメント (μ_N)	スピン I ($\hbar$)	電気四重極モーメント Q (10^{-24}cm^2)
^1H	42.5774	99.985	2.79277	1/2	-
^2H	6.5359	1.5×10^{-2}	0.8574	1	2.8×10^{-3}
^{59}Co	10.03	100	4.616	7/2	0.4
^{57}Fe	1.3757	2.14	0.09061	1/2	-

この表から分かるように、自然界には多量に存在する鉄であるが、NMR が可能である ^{57}Fe の自然存在度は ^1H や ^{59}Co に比べてきわめて小さい。 Fe の NMR 測定が難しいことが理解できるであろう。

III 磁場中での孤立スピンの運動

1. 孤立したスピンの運動を古典的に扱う。静磁場 $\mathbf{H}$ をかけた状態では磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_I$ は $\boldsymbol{\mu}_I \times \mathbf{H}$ のトルクを受ける。このときの運動方程式は

$$\frac{d(I\hbar)}{dt} = \boldsymbol{\mu}_I \times \mathbf{H} \quad (1)$$

で与えられ、これは、

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}_I}{dt} = \boldsymbol{\mu}_I \times \gamma \mathbf{H} \quad (2)$$

と書きかえられる。ベクトル積の定義から、 $\boldsymbol{\mu}_I$ の時間変化は $\mathbf{H}$ に垂直である。もし、 $\boldsymbol{\mu}_I$ が磁場とある傾きをなしているなら、 $\boldsymbol{\mu}_I$ は磁場 $\mathbf{H}$ を軸として歳差運動をする。このとき、 z 軸を $\mathbf{H}$ と同じ向きにとり歳差運動の角速度 $\boldsymbol{\omega}$ に等しい角速度で z 軸の回りに回転する座標系から $\boldsymbol{\mu}_I$ の運動を見たとき、 $\boldsymbol{\mu}_I$ は静止して見える。この回転する座標系を単に回転座標系とよぶ。これに対して最初の座標系を静止座標系あるいは実験室座標系と呼んでいる。式 (2) を任意の角速度 $\boldsymbol{\Omega}$ で回転する座標系を用いて書き替えれば

$$\frac{\delta}{\delta t} \boldsymbol{\mu}_I = \boldsymbol{\mu}_I \times (\gamma \mathbf{H} + \boldsymbol{\Omega}) \quad (3)$$

となる。ここで、 $\frac{\delta}{\delta t}$ は回転座標系での時間微分を意味する。(3)式から $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma \mathbf{H}$ となるように $\boldsymbol{\Omega}$ を選べば回転座標系では、 $\boldsymbol{\mu}_I$ は $\mathbf{H}$ とある角度をなして静止して見える。このときの角速度 $\gamma \mathbf{H}$ はラーモアの角振動数と呼ばれる。

練習 1. $\mathbf{H} = (0, 0, H)$, $\boldsymbol{\mu}_I = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ として(2)式を解き、 $\boldsymbol{\mu}_I$ が歳差運動をすることを示しなさい。また、 $\boldsymbol{\Omega} = (0, 0, \Omega)$ の回転座標系でのスピンの振舞いを考え、(3)式が成り立つことを確かめなさい。

2. 次に、静磁場をかけた状態で、この静磁場に直角に振動磁場をかける場合を考える。静磁場を $\mathbf{H} = (0, 0, H_0)$ 、振動磁場を $\mathbf{H}_1 = (H_1 \cos(\omega t), H_1 \sin(\omega t), 0)$ とする。つまり、 z 軸に静磁場、 $x-y$ 平面内に振動磁場（回転する磁場）がかかっている状態である。この時のスピンの運動を考えるには式(3)と同じように z 軸の回りに ω で回転する座標系から運動を見ると分かりやすい。そうすることによって $\mathbf{H}_1$ は静止した磁場になる。回転軸は z 軸、簡単のため $\mathbf{H}_1$ の方向を x 軸にとることにする。(2)式は

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}_I}{dt} = \boldsymbol{\mu}_I \times \gamma [\mathbf{H} + \mathbf{H}_1(t)] \quad (4)$$

となる。これを、回転座標に移り、成分を使って書き直せば、

$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}_I}{\delta t} = \boldsymbol{\mu}_I \times [\hat{\mathbf{z}}(\omega + \gamma H_0) + \hat{\mathbf{x}}\gamma H_1] = \boldsymbol{\mu}_I \times \gamma [\hat{\mathbf{z}}(\frac{\omega}{\gamma} + H_0) + \hat{\mathbf{x}}H_1] \quad (5)$$

回転座標系で核スピンの運動を見たときは、核スピンは

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = [\hat{\mathbf{z}}(\frac{\omega}{\gamma} + H_0) + \hat{\mathbf{x}}H_1] \quad (6)$$

の静磁場を受けているように見える。すなわち、核スピンは $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ の回りを歳差運動しているように見える。

練習 2. $\mathbf{H}, \mathbf{H}_1$ が存在するときの核スピンの運動を、回転座標系と実験室系で見たときの様子をそれぞれ図に表しなさい。

式(6)において、 $H_0 = -\omega_0/\gamma$ のときスピンは H_1 の回りを角速度 $\omega_1 = \gamma H_1$ で歳差運動することになる。これは z 軸の正の向きから負の向き、そして正の向きと、スピンの向きを反転することに対応している。つまり、エネルギーの吸収と放出を繰り返すことに相当している。これが核磁気共鳴現象である。

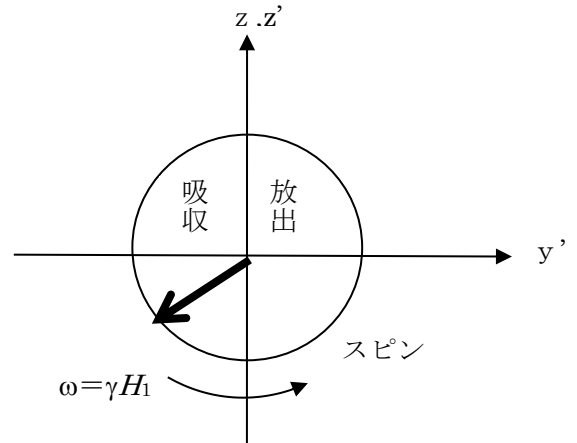


図 1 $H_0 = -\omega_0/\gamma$ のとき、核スピンは H_1 の回りを歳差運動する。

IV スピン・エコー (spin-echo) 法

先に述べたように、静磁場と振動磁場をかけることにより核スピンの向きを反転させることが可能になる。最初、核スピンの向きを向いていたとする。この状態で、振動磁場を x 軸の方向にスピンの $x-y$ 平面に倒れるまでの時間だけかけたとする。核スピンは $x-y$ 面内で z 軸の回りを歳差運動することになる。ここで、 $x-y$ 平面内に検出コイルを置けば、そのコイルには誘導起電力が生じる。

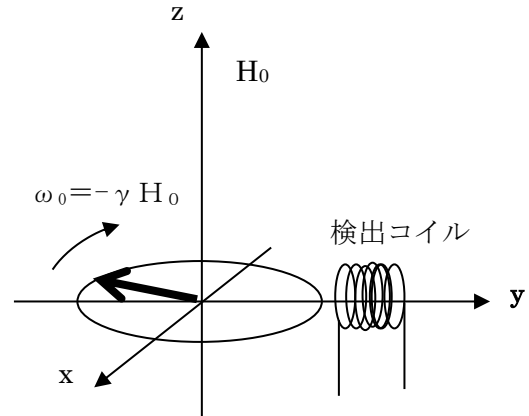


図 2 実験室座標で見たときの核スピンは H_0 の回りを ω_0 で歳差運動する。

次に、 N 個の核スピンの核磁化 $\mathbf{M}$ の運動を考える。静磁場中では N 個の核スピンはボルツマン分布則に従って磁化 $\mathbf{M}$ を生じ、 $\mathbf{M}$ は磁場の方向にそろえる。この状態で静磁場に垂直に高周波磁場 $\mathbf{H}_1$ を t_w 時間だけかける ($\mathbf{M}$ が $x-y$ 平面に倒れるまでの時間)。このままでは $\mathbf{M}$ を形成する個々のスピンの歳差運動の角振動数にわずかの違いがあるため時間の経過に伴って打ち消しあって全体として $x-y$ 平面内の磁化が現れなくなる。この様子を模式的に図 3 に示した。もし、回転座標から各スピンを見たとき、遅れているスピンは時間が経つにつれどんどん遅れ、進んでいるスピンはどんどん進んで行く。つまり、 ω_0 で回転する y' 軸を境として広がって行くように見える。

磁化の減衰に対応して、検出コイルに誘起される起電力もある時定数で減衰して行く。この時定数を T_2^* で表し、現れる信号の減衰を自由減衰 (free decay) と呼んでいる。もし、減衰が早い場合は信号そのものを観測できなくなる。磁性体の場合がこれにあてはまる。このような free decay が早い場合でも信号の検出が可能にするのがスピン・エコー法である。図 4 に模式的に表した。

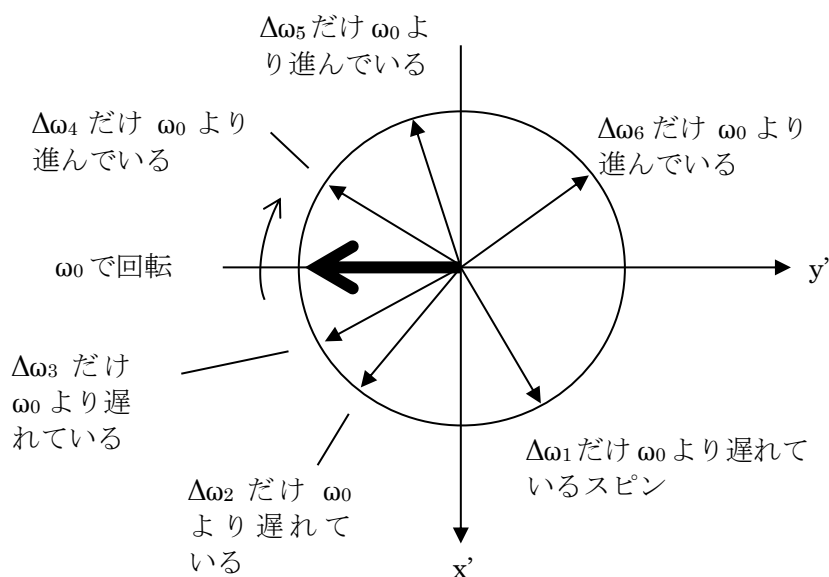


図3 $O-x', y', z'$ 座標は z' 軸を静磁場 H_0 (z 軸にとる) と同じにして角速度 ω_0 で z 軸の回りを回転している。

最初の高周波パルスによって核スピン（核磁化）を z 軸から $x'y'$ 面に倒す。 $\gamma H_1 \cdot t_w = 90^\circ$ であるから、このパルスを 90° パルスと呼んでいる。次に、 τ 時間後に振動磁場 H_1 を $2t_w$ 時間掛ける。このパルスを 180° パルスと呼ぶ。これによってそれぞれのスピンは x' 軸の回りに 180° 回転することになる。 180° 反転した後も同じ角速度で歳差運動するから、 τ 時間後には再びスピンは y' 軸に集まり磁化 M を作る。図5を利用してこのことを説明する。

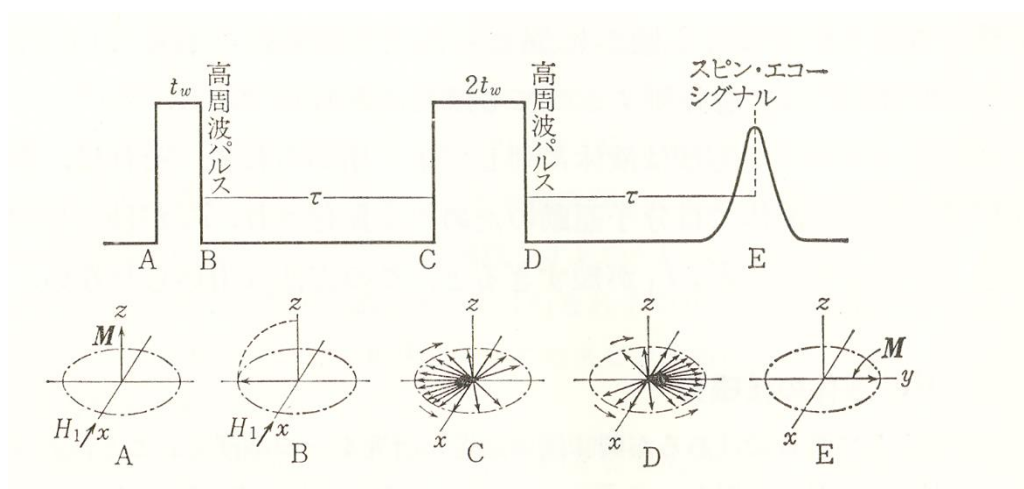


図4 A. はじめ M は静磁場の方向に磁化されている。 B. x 軸に H_1 を t_w 時間かける。 M は x - y 平面に倒れる。 C. その後、角振動数のわずかの違いにより、スピンの歳差運動は乱れ始める。 C-D. ここで、再び $2t_w$ 時間 H_1 をかける。このことによりスピンは 180° x 軸の回り回転することになる。 E. 回転後は再び同じ角振動数で歳差運動するから τ 時間後にはスピンは集まる。従って、 y 軸方向に検出コイルを置けば、起電力、即ちスピン・エコー信号を観測できる。なお、この図で使われている x 、 y 、 z 軸は回転座標である。

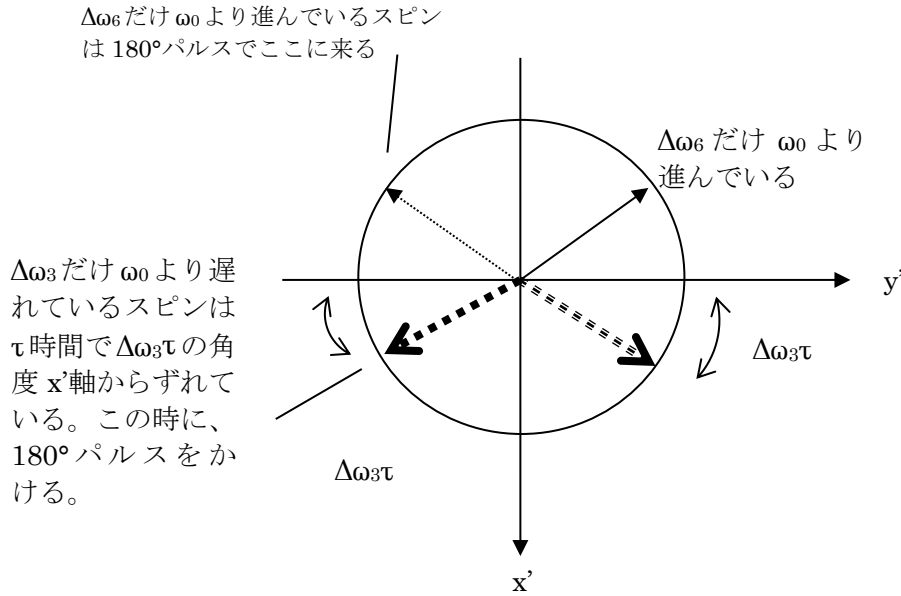


図 5 $\Delta\omega_3$ だけ ω_0 より遅れているスピン (.....➡) は τ 時間で $\Delta\omega_3\tau$ の角度だけ y' 軸からずれている。この時に、 180° パルスをかけるとスピンは(====➡)の位置に来る。スピンは反転する前と同じ角速度、つまり、 $\Delta\omega_3$ だけ遅れた角速度で歳差運動するから τ 時間後に y' 軸にくる。他のスピンも同様であるから、結果として y' 軸に磁化 M が生じることになり、コイルに起電力が生じる。二つの 90° と 180° パルスの時間 t_w と $2t_w$ は τ に比べて十分小さいとしている。

核スピン緩和

スピンエコー法の説明で、核磁化 M はボルツマン分布則に従っているとした。 90° パルスによって倒れたスピンは z 軸の回りを歳差運動するが、時間の経過とともにある時定数で z 軸に向きをそろえる。この時定数を核スピン—格子緩和時間と呼び、 T_1 で表す。核磁化 M は熱平衡状態での磁化 M_0 に指数関数で表される。

$$M = M_0 [1 - \exp(-\frac{t}{T_1})] \quad (7)$$

また、 90° パルスによって倒れたスピンのそれぞれが受ける磁場に時間の変動が無ければ 180° パルスによって生じるスピンエコー信号の強度は時間が経っても減衰しないはずである。しかし実際には 90° と 180° パルスの時間間隔 τ の変化にともなってスピンエコー信号の強度は減衰する。その時定数を T_2 で表し、スピンスピン緩和時間と呼ぶ。スピンエコーの強度 I は

$$I = I_0 \exp(-\frac{2\tau}{T_2}) \quad (8)$$

で与えられる。ここでの τ は図 4 の τ である。

スピングル子緩和時間 T_1 は核スピン系が格子系と何らかの相互作用を通して熱平衡に達す

るまでの時間の目安であるから、 T_1 を測定することによりその相互作用に関する情報を得ることができる。また、スピンスピン緩和の原因の大きなものは核スピンの受ける磁気双極子磁場である。固体の中で核は周りからの磁気双極子磁場を受ける。そのほかにスピン格子緩和の影響も受ける。これらの緩和時間は原子核が同じ核種であっても物質が異なれば異なってくる。核スピン緩和の機構を知ることはさらに進んだ学習になり、本学生実験の範囲を超える。

V 磁性体の NMR

Co 金属は $T_c=1395\text{ K}$ で強磁性に転移する。このような磁性体の中では磁気モーメントは秩序状態にあるため、原子核は磁気転移点以下の温度では外部磁場をかけなくてもある磁場 H_{int} を“見る”。従って、 $\omega = \gamma H_{\text{int}}$ の角振動数で共鳴する。この磁場を内部磁場あるいは超微細磁場と呼んでいる。内部磁場の大きさは物質によって大きく異なる。それに伴って、共鳴周波数 ($\nu = \omega/2\pi$) は $\sim\text{MHz}$ から $\sim\text{GHz}$ にもなる。つまり、原子核の見る内部磁場は外部磁場より大きな磁場になるのが普通である。

磁性体の NMR では外部磁場を変化させて共鳴信号を観測する代わりに、周波数 (角振動数) を変えて共鳴信号を観測する。得られる NMR スペクトルは内部磁場の分布に対応している。

練習 3. 強磁性体の内部磁場の原因をあげて簡単に説明しなさい。

VI 実験

注意

実験開始にあたって装置を ON にするとき、以下のことに注意すること。
受信機と高周波電力増幅器を ON にするときは、

1. 定電圧電源
2. 高周波電力増幅器

の順に SW を ON にする。

実験を終了するときは

1. 高周波電力増幅器
2. 定電圧電源

の順に SW を OFF にする。

この順番を間違わないようにすること。

1. この実験では強磁性 Co 金属を使って

1. ^{59}Co の NMR スペクトルを外部磁場をかけないで測定する。このようにして得られるスペクトルをゼロ磁場スペクトルと呼ぶことがある。
2. 次に、スピンスピン緩和時間を図 6 のように、
 - (1) 最も強い共鳴信号が得られた周波数
 - (2) その両脇の周波数で測る。

矢印で示されている 3 つの周波数でそれぞれ測定して、 T_2 を求める。

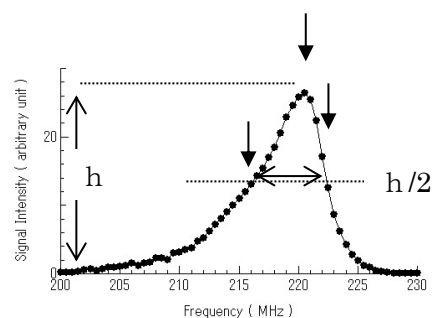


図 6 T_2 を測定する周波数を ↓ で示した。

2. 実験 I ゼロ磁場スペクトル測定 (スピリエコー強度の周波数依存性)

- ① 次の順番で装置を ON の状態にする。**注意**でも述べたように、定電圧電源と高周波電力増幅器の ON にする順番を間違わないようにすること。

- (1) 定電圧電源の SW1 を ON
- (2) オシロスコープ ON
- (3) 周波数カウンター ON

パルスタイマーの frequency つまみで周波数は 220 MHz 程度にしておくこと。この時点でオシロスコープの画面に輝線が見えるはずである。見えなければ教員、または TA に連絡せよ。

- (4) 高周波電力増幅器 SW2 ON

- ② 装置をすべて ON の状態にするとオシロスコープに Co のスピリエコー信号が見えるはずである。この状態で試料がセットしてあるアルミの箱を開け、Co の粉末試料のセット状態を確認する。

次に試料を入れてあるストローを動かすことによって、スピリエコーの強度が変わることをオシロスコープ上で確かめよ。スピリエコーの強度が最大となるようにストローをセットしてアルミのふたをする。アルミのふたをししないとノイズをひろう原因となるから注意をすること。

なお、 90° パルス、 180° パルスの波形が乱れているが、これは回路上の問題であり、実験には影響を与えない。

- ③ パルスタイマーの frequency つまみで周波数を 200 MHz から 230 MHz まで動かし、オシロスコープに現れたスピネコー信号の強度を電圧の単位で読む。オシロスコープでのスピネコーの強度はオシロスコープのダイヤルで適当に調整する。得られたデータは図 6 に示すように縦軸スピネコー強度（電圧単位）、横軸周波数（MHz 単位）でグラフ化せよ。
- ④ スピネコー強度が最大となる周波数を求めよ。この周波数がこの実験に使っている C_0 の共鳴周波数である。

3. 実験 II スピンスピン緩和時間 T_2 の測定

図 6 の矢印で示すように強度が最大の周波数および強度が 1/2 となる周波数 2 箇所、計 3 箇所の周波数でスピンスピン緩和時間 T_2 の測定を行う。

測定方法

周波数を固定し、パルスタイマーの T2 つまみを回し、スピネコー信号をオシロスコープ上で 180° パルスの信号の終わりから $5\ \mu\text{s}$ のところより $2\ \mu\text{s}$ ごとに変え、スピネコー信号の強度の最大値と時間 τ を読み取る。つまみ T2-1 や T2-2 を動かすことによって時間間隔 τ を変えることができる。オシロスコープ上でスピネコー信号を測定しやすいように調整する。

解析方法

- ① 図 8 のように時間を横軸に取り、その時のスピネコー強度の対数を縦軸にとってグラフにする。図 6 の 3 箇所の周波数でこれを行う。理想的には得られたグラフは直線となるが、実際は必ずしもそうならない。そこでできるだけ直線部分を見つけ、その部分の傾きを最小二乗法で決定し、(8) 式を利用してスピンスピン緩和時間 T_2 を求める。スピネコー信号が複数個あるなら、それぞれについて T_2 を求めよ。
- ② スピネコー信号が最大となる周波数については、備え付けの片対数グラフにも手書きでプロットせよ。それもレポートに添付すること。
- ③ 得られた T_2 の値を、備え付けの資料の値と比較せよ。

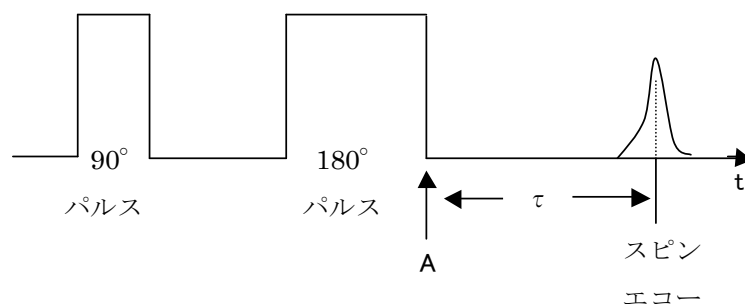


図 7 T_2 の測定の仕方

(90° パルス、 180° パルスの波形は実際は乱れている。 180° パルスの A の時間からスピネコーまでの時間 τ を読み取る。)

