

〔研究ノート〕

磁場スイッチングによる磁場循環法磁気共鳴

水 谷 幸 平
門 良 一

(平成17年9月12日提出)
(平成17年12月17日修正)

要 旨

磁場循環法磁気共鳴実験のいろいろな方法を分類し、概観する。われわれの実験室の、磁場スイッチングを用いた磁場循環法動的核偏極を行うための実験装置について述べる。ゼロ磁場と低磁場における動的核偏極のいくつかの実験結果を示す。レーザー励起三重項状態の電子スピンを利用した動的核偏極の実験を提案する。

キーワード：磁場循環法磁気共鳴，磁場スイッチング，動的核偏極（DNP），ゼロ磁場および低磁場動的核偏極，レーザー励起三重項状態

1. 磁場循環法磁気共鳴とは

磁気共鳴現象においては、磁場と共鳴周波数とは比例関係にあるので、共鳴スペクトルを観測するために共鳴点近傍で狭い範囲の磁場の掃引や変調（稀には電波の周波数の掃引や変調）を行う以外には、磁場（あるいは周波数）を大きく、また急速に変化させることは通常行わない。電子スピン共鳴（ESR）においてゼロ磁場分離のある場合などは上記の比例関係が成り立たないので、広範囲の磁場掃引を行うことはあるがその速度はゆっくりである。それも電波を連続的にかける定常法の実験においてであって、電波をパルス的にかけて生ずる誘導信号（時間的に減衰する）をフーリエ変換することによってスペクトルが得られるパルス・フーリエ変換法を用いれば、磁場（周波数）の掃引や変調は不要となる。近年は核磁気共鳴（NMR）においてはほぼ100パーセント、ESRにおいても徐々にパルス・フーリエ変換法が定常法に取って代わっている。

磁気共鳴では、磁場（周波数）を高くするほどエネルギー準位の上下でのボルツマン分布数の差が大きくなり、また遷移に伴うエネルギーも大きくなるので感度は向上する。近年は超伝導マグネットの出現と高周波技術の発達によって、実験装置の高磁場化、高周波数化が進み、NMRでは20T（テスラ）、900 MHzを越え、ESRにおいても高磁場に合ったミリ波、サブミリ波帯の装置が開発されている。

1.1 低磁場あるいはゼロ磁場での磁気共鳴

高磁場化が進む一方で、低磁場ないしはゼロ磁場における磁気共鳴の観測の必要性も、主として

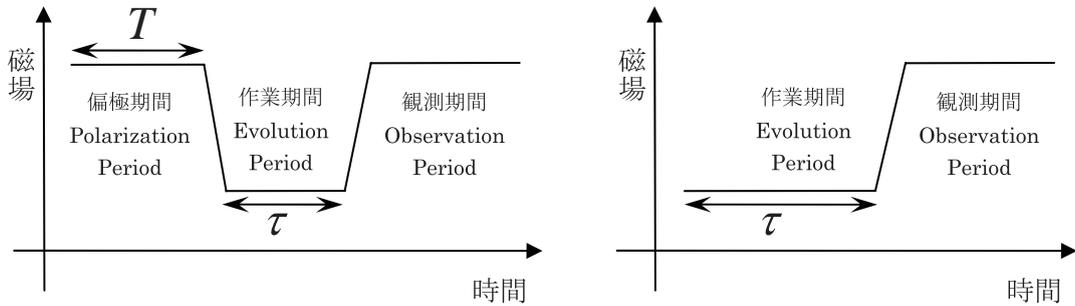
NMRにおいて、大きいのである。固体のNMRにおいては双極子相互作用や四極子相互作用の持つ磁気異方性により、多結晶、非結晶、生体物質などにおいては磁場との角度の違いによって異なるスペクトルの重畳によるいわゆる“粉末パターン”となり、貧弱な情報しか得られない。ゼロ磁場であればそれらの相互作用を異方性なしの純粋なものとして測定できる。また、磁気緩和時間の磁場依存性を調べる場合には低磁場ないしゼロ磁場の測定も必要となる。さらに、超伝導物質を対象とする場合には、臨界磁場というネックがある。また金属試料においては表皮効果があるので高磁場、高周波の利点が減じてしまう。

NMRの場合、本質的に偏極（ボルツマン分布数の差）が小さいので、一時的に偏極を増大させる動的核偏極 Dynamic Nuclear Polarization (DNP) [1] という方法が考案されている。試料中に電子スピが存在する場合、約1000倍大きい電子の偏極を ESR と NMR の二重共鳴の方法で核に移すというものである。NMRの感度を向上させる有効な手段のひとつである。通常の ESR は 10 GHz 以上のマイクロ波帯で行うが、その場合完全な偏極を得るための十分な電力が得にくい。また、試料を入れる空洞共振器（キャビティ）のサイズが小さく、生体試料の実験には不向きである。さらに、マイクロ波の誘電損失があるので水溶液や生体のような誘電率の大きい試料の実験には困難が伴う。

1.2 磁場循環法—2つのタイプ

さて、低磁場ないしゼロ磁場で実験を行おうとしても検出に十分な感度が得られないことはあきらかである。そこで考えられたのが実験過程で磁場の大きさを変化させる磁場循環法 Field-Cycling Method [2,3] である。ここではこの方法を二つのタイプに分けて考えよう。それを図1に示す。第一の方法（図1(a)）は、まず試料を高磁場に十分長い時間 T （核のスピ格子緩和時間 T_1 の約10倍以上： $T \gg T_1$ ）のあいだ置いて偏極させたのち（偏極期間 Polarization Period）、磁場を切り替えて測定したい低磁場（ゼロ磁場）にして必要な作業を行い（作業期間 Evolution Period）、ついで再び高磁場に戻して NMR 信号を観測する（観測期間 Observation Period）ものである。これによって低磁場（ゼロ磁場）での実験で高磁場なみの感度が得られる。第二の方法（図1(b)）は、上述した動的核偏極（DNP）の実験に適するものであるが、低磁場（ゼロ磁場）での二重共鳴によって核に移された偏極を高磁場で感度よく観測できる。この場合は低磁場（ゼロ磁場）での期間は偏極期間でもあり作業期間でもあるわけである。

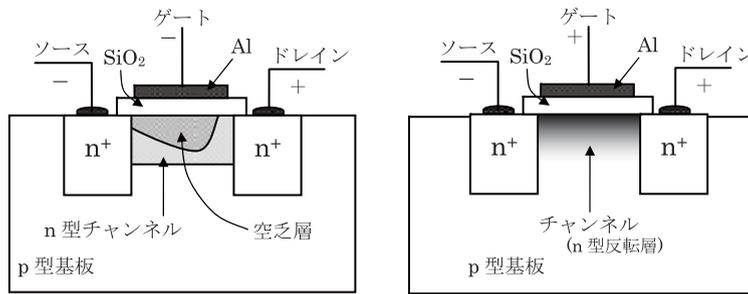
われわれはこの2種類の磁場循環法を、代表的な電子デバイスである MOSFET（MOS型電界効果トランジスタ）[4] の2つのタイプの動作原理になぞらえて、それぞれデプレッション型（Depletion type）、エンハンスメント型（Enhancement type）と呼びたい。図2に MOSFET の構造模式図を示す。デプレッション型 MOSFET ではソースとドレインをつなぐチャンネルに絶縁膜を隔ててバイアス電圧をかけ空乏層を作ることにより電流を制御するが、一方のエンハンスメント型ではチャンネルはもともとなく、先とは逆極性のバイアスをかけて反転層を生じさせチャンネルを作るのである。磁場循環法において観測に必要とされる核の偏極が、MOSFET の電流の通り道であるチャンネルに相当



(a)「デプレッション型」磁場循環法

(b)「エンハンスメント型」磁場循環法

図1 磁場循環法の2つのタイプ



(a)デプレッション型 MOS FET

(b)エンハンスメント型 MOS FET

図2 MOSFET の構造

するわけである。デプレッション型磁場循環法では偏極期間に作られた偏極の大きさは作業期間での共鳴の起こり方に応じて観測期間では減少するが、エンハンスメント型磁場循環法ではもともとなかったか小さかった偏極が作業期間（偏極期間）において大きく作られるのである。

1.3 断熱条件

いずれの方法においても、磁場の変化は断熱的でなければならない。すなわち、第一に磁場のオン・オフに要する時間は核のスピン格子緩和時間 T_1 にくらべて十分短くなければならない。これは作られた核の偏極が磁場の変化の間に緩和によって減少しない条件である。第二に、磁場ベクトルの変化の角周波数は核の才差運動の角周波数に比べて小さくなければならない。これは核の磁気モーメントが磁場ベクトルの向きに常に沿っている、より正確にいえば磁気モーメントは磁場ベクトルがどう向きを変えようと常にその周りに才差運動をしているという条件である。磁場のオン・オフに要する時間をそれぞれ t_{on} , t_{off} , 磁場ベクトルを \mathbf{B} (その大きさを B のように書く), 核の磁気角回転比を γ とすると上記の断熱条件は次のように書ける [3].

$$t_{\text{on}}, t_{\text{off}} \ll T_1(B)_{\text{min}} \quad (1)$$

$$\left| \mathbf{B} \times \frac{d\mathbf{B}}{dt} \right| / B^2 \ll \gamma B = \omega \quad (2)$$

ただし、ここで \mathbf{B} は実験でかける磁場 \mathbf{B}_0 のほかに核同士の双極子相互作用による局所磁場 \mathbf{B}_{loc} を含んでいることに注意しなければならない。すなわち、

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{loc}} \quad (3)$$

したがって、(2)式の ω をベクトル $\boldsymbol{\omega}$ で表すと次のようになる。

$$\boldsymbol{\omega} = \gamma \mathbf{B} = \gamma (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{loc}}) = \boldsymbol{\omega}_0 + \boldsymbol{\omega}_{\text{loc}} \quad (4)$$

通常の磁場循環法の実験では、磁場の方向は変えずその大きさを変えるだけであるが、(2)式の左辺は厳密にはゼロとしないことに注意すべきである。

磁場の断熱的な減少過程を「断熱消磁」、断熱的な増加過程を「断熱励磁」あるいは「断熱磁化」という。

1.4 磁場循環法の概観

1.4.1 デプレッション型

さて、磁場循環法の歴史は古い。磁気共鳴現象の発見 (ESR : 1944年, NMR : 1945年) ののち数年経って磁場循環法 NMR の最初の実験が行われている (1951年) [5]。LiF の結晶を使ったその実験はデプレッション型のものであるが、ゼロ磁場の期間 τ が短いと偏極期間にできた熱平衡の NMR 信号とほとんど変わらない信号を観測できたことから、格子温度 (試料の温度) とは異なるスピン系独自の温度である「スピン温度」[1,6] の概念が生まれた。すなわち、キューリーの法則から核の磁化 M は

$$M = \frac{CB}{T_L} = \frac{CB_{\text{loc}}}{T_S} \quad (5)$$

と書け (T_L : 格子温度, T_S : スピン温度), $B_{\text{loc}} \ll B$ であるから $T_S \ll T_L$ となり、断熱消磁によりスピン温度を大きく下げることができることになる。

また、 τ を変えることによってゼロ磁場ないし低磁場におけるスピン格子緩和時間 T_1 を測ることもできる。この原理は広く T_1 の磁場依存性の測定に応用され [3], また金属 [7] や超伝導体 [8] の T_1 測定にも使われた。低磁場 (低周波) であれば金属における表皮効果を回避できるし、臨界磁場以下に設定すれば超伝導体の緩和現象を測定できる。

最初に磁場循環法の実験を行ったグループの続く実験 [9] では、作業期間における磁場をゼロから数 mT まで変化させて、オーディオ周波数による低磁場での NMR を、断熱磁化後の NMR 信号

の減少として間接的に観測した。これは最初の二重共鳴の実験であり、断熱消磁によって低下した核のスピンの温度がオーディオ電波によって温められ、その結果信号が減少する、とスピン温度の概念で説明された。

この原理はその後、核四極子共鳴 Nuclear Quadrupole Resonance (NQR) [10] の間接的検出に広く応用された。スピンの1以上の核は四極子モーメントを有し、結晶の電場勾配との相互作用によりゼロ磁場で四極子分裂を起こす。磁場がないのでスピンの $+-$ は縮退したままであるが、分裂した準位間でNMRと同様の原理で共鳴現象が起こる。これを核四極子共鳴(NQR)というのだが、この場合同一の核種でも結晶形がちがうと共鳴周波数が異なるので、物性研究に有用である。四極子モーメントや電場勾配が小さいと周波数が低くなって直接観測が困難となる。また、自然存在度の少ない核や、電場勾配がもともとない立方結晶中の不純物の周りに生じた電場勾配内にある核のNQRも観測しにくい。磁場循環法二重共鳴によって、これら直接観測の困難なNQRが同一試料中に存在する観測容易な核のNMR信号をモニターとして観測された。金属Cu中のAgやZnの不純物の周囲のCu核[11]、NaCl中のK, Br, Ca等の不純物の周囲のNa核[12]、各種誘電体中の ^{39}K 核[13]や ^{14}N 核[14]、いろいろな有機化合物中の ^{17}O 核(自然存在度0.037%) [15, 16] などである。このうち誘電体と有機化合物の実験ではプロトンをモニター核としている。

固体におけるNMRにおいて、核同士の双極子相互作用はやはり共鳴線形に構造をもたらす。四極子相互作用の場合と同様、異方性があるので単結晶の得にくいものでは通常のNMRによっては粉末パターンからの貧しい情報しか得られない。これを克服する新しい磁場循環法として次のような方法がある[17]。断熱消磁過程においていったん B_{loc} より大きい中間の磁場にし、そののち“非断熱的に”磁場を切る。時間 τ ののちに再び非断熱的に磁場を中間磁場に戻し断熱的に励磁する。そうすることによって時間 τ の間核はゼロ磁場で時間推進する(才差運動する)。 τ を段階的に変えて得られた一連のNMR信号をフーリエ変換すれば、ゼロ磁場でのスペクトルが得られるわけである。この方法は、上述のように従来周波数領域における測定であった磁場循環法二重共鳴において時間領域における測定を行ったという点で画期的なものである。結晶水分子のスペクトルや有機物におけるメチル基やベンゼン環のスペクトル分離などに広く応用された。またこの方法は前述のNQRの間接測定にもより有効に適用できることが示されている[18]

1.4.2 エンハンスメント型

エンハンスメント型磁場循環法は、動的核偏極(DNP)の実験に用いられてきた。金属や半導体において伝導電子のESRとの二重共鳴によって起こるオーバーハウザー効果 Overhauser Effect [19] と呼ばれる型のDNPが磁場循環法によって観測されている[20, 21]。磁場循環法によるDNPでは、偏極を行う低磁場では電子の偏極も低いので不利であるが、オーバーハウザー効果を起こすのに必要なESR遷移の飽和がマイクロ波帯よりUHFやVHF帯の方が容易なのが有利である。前述の、

金属試料の場合の表皮効果を弱めることもできる。また、フリーラジカル溶液においてもオーバーハウザー DNP が可能であり、水溶液の場合マイクロ波帯では誘電損失が大きい UHF, VHF 帯ではそのような不都合がない。

現在、医学の世界で広く用いられている MRI (Magnetic Resonance Imaging 磁気共鳴撮像法) は NMR の原理に基づくものであるが、オーバーハウザー効果による DNP をこれに応用した Proton-Electron-Double-Resonance-Imaging (PEDRI) [22] という方法がある。検査体にフリーラジカル溶液を注射し、二重共鳴による DNP で溶液の廻った部分のイメージングの感度を上げようというものである。「試料」が大きく、水分も多いので磁場循環法が有効である。

オーバーハウザー効果は固体では金属と半導体、液体ではフリーラジカル溶液や常磁性塩溶液のように、電子スピンの試料中にまんべんなく存在する場合に有効な方法である。一方で常磁性不純物を含む固体のように、電子スピンの結晶中に固定されている場合にはオーバーハウザー効果は起こらず、固体効果 Solid Effect [23, 24, 25] という型の DNP が可能である。固体効果においては ESR 共鳴周波数 ω_e そのものではなく $\omega_e \pm \omega_n$ (ω_n は NMR 共鳴周波数) の周波数の電波を照射したときに DNP が起こるのが特徴である。 $\omega_e - \omega_n$ の周波数のときプラスの、 $\omega_e + \omega_n$ のときマイナスの偏極が起こる。固体効果による DNP の観測に磁場循環法が使われた例は、次に述べる四極子分裂を利用した DNP の場合を除いて、ないようである。その理由は、固体では ESR の共鳴線幅 ($\Delta\omega$) が広く、低磁場ではその大きさが NMR 共鳴周波数を上回る ($\Delta\omega > \omega_n$) ので、上述のプラスとマイナスの偏極が相殺されると考えられるためであろう。われわれはこれを確かめるため、低磁場での固体効果の実験を現在行っている (後述)。

DNP は以上に述べたように同一の磁場では約1000倍偏極の大きい電子スピンを利用するのが一般的であるが、ゼロ磁場で大きな四極子分裂を有する別の核を使って行うことも可能である。そのような核はゼロ磁場においてスピンの+と-が縮退しているので厳密には偏極とはいえないが、仮想磁場を想定すると磁場のある場合のスピンの $1/2$ の核と同等な「偏極」をしているとみなすことができる。これを偏極させたい核、たとえばプロトンに移すのである。この場合ゼロ磁場、あるいは四極子核の+-の縮退がゼーマン分離する一歩手前の弱い磁場で作業する必要があるので磁場循環法が有効である。四極子核の NQR 周波数を ω_Q としたとき $\omega_Q \pm \omega_L$ の周波数で正負の最大の偏極を得る。 ω_L は NQR の線幅やプロトンの双極子相互作用の大きさ、緩和時間などによって決まる周波数である。このような DNP をサーマル・ミキシング効果 Thermal Mixing Effect [26] という。 ^{35}Cl [26], ^{79}Br , ^{81}Br [27], ^{127}I [28] のような大きな四極子モーメントを持つ核を含む分子性結晶において DNP が観測されている。

1.4.3 混合型

磁場循環法をデプレッション型、エンハンスメント型の2種類に分けて説明したが、二つの方法を

混合した実験法も考案された [29]. これは 3 種類の核 (A, B, C) が関与する場合に有効で, A は大きな四極子分裂を持つ核 (たとえば ^{35}Cl), B は間接的に共鳴を観測したい弱い四極子核 (たとえば ^{17}O), C は A によって偏極され, B の共鳴観測のモニターになる核 (プロトン) である. デプレッション型における偏極期間での偏極と, エンハンスメント型における作業期間 (偏極期間) における偏極とは結果としては同等であるから, エンハンスメント型の実験において作業期間を二つに分け, 前半の期間で前述のサーマル・ミキシング効果により A 核の NQR 近傍の周波数で C 核を偏極し, 後半の期間で B 核の共鳴を励起し, 断熱励磁ののち C 核の信号の減少を観測して間接的に B 核のスペクトルを得るのである. このいわば三重共鳴の方法で, 自然存在度 0.037% の ^{17}O の NQR が, 塩素を含む有機化合物において観測されている [29].

1.5 磁場循環の技術的方法—磁場スイッチング法と試料移動法

次に, どうやって磁場循環を行うか, すなわち断熱消磁—励磁の技術的な方法であるが, これも二つに大別される. 電氣的に磁場をスイッチングする方法と, 試料を機械的に移動させる方法とである.

前者の磁場スイッチング法 [3, 30] であるが, 通常のマグネットは磁束密度を上げるためコイルに鉄芯を入れるが, 鉄のような強磁性体は大きなヒステリシス現象があるため急速なオン・オフは不可能である. したがってマグネットは空芯コイルでなければならない. 空芯コイルの場合, 超伝導マグネットを除いては磁場強度をあまり大きくできず, せいぜい 0.5T 程度である. また, スwitching 時間をできるだけ短くするためにはコイルのインダクタンスは可能な限り小さくする必要があるため, これも磁場強度を制限する. 超伝導マグネットのスイッチングも行われていて, この場合の磁場強度は 1T 強である.

後者の試料移動法はいわば原始的な方法であって, 最初の磁場循環実験 [5, 9] に用いられている. 移動の方法は, 手で動かす, 電磁モーターによる [12-15], パルス・モーターによる, 圧縮空気による [16, 31], などいろいろ行われているが, 速さでは圧縮空気によるものが最も速い. 試料移動法では磁場強度の大きな超伝導マグネットが使える点が有利である. 欠点としては, 移動の前後での試料位置の再現性に問題があること (特に, 磁場と結晶軸とのなす角度を保たねばならない場合), 低温での実験や温度変化の実験が困難であることがあげられる.

2. 実験装置と実験法

われわれの研究室のスイッチング磁場装置は, (株)サムウェイ製作の広帯域パルス FT-NMR 装置 PROT5000 の付属品として製作されたものである. 関連する付属品としては他に, YAG レーザー, X バンド ESR/DNP 装置がある.

われわれのスイッチング磁場装置は, 前章で述べたエンハンスメント型の磁場循環法実験を目的と



図3 空芯マグネット

したもので、主としてゼロ磁場あるいは低磁場における DNP 実験を行うためのものである。観測期間での磁場は NMR 感度の点から大きいに越したことはないが、磁場スイッチング回路を簡単にするため最大0.1Tにとどめた。

2.1 空芯マグネット

内径165 mm, 外径338 mm, 間隔 (両コイルの中心間で) 116 mm の水冷式ヘルムホルツ・コイルである。コイル間の作業スペースは60 mm である。図3に写真を示す。

コイル端子間抵抗	0.100 Ω/2 コイル
コイルのインダクタンス	3.17 mH
最大磁場	0.1T 以上 (電流値200A のとき)
磁場均一度	10^{-4}

2.2 空芯マグネット電源

電流設定はパネル面のスイッチにより、パネル面のダイヤルによる設定と、外部直流電圧 (最大 10 V) による設定のどちらかに切り替えることができる。磁場スイッチングを行うときは後者を使う (次節「電流設定コントローラー」参照)。

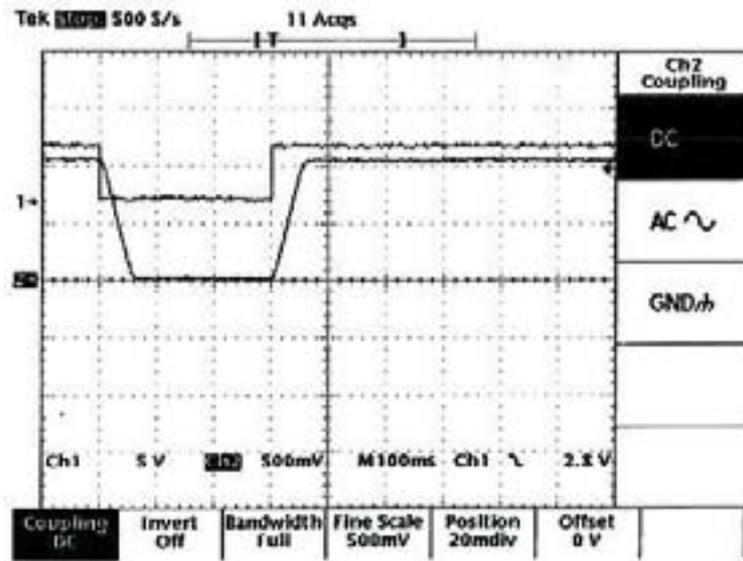


図4 マグネットのスイッチング特性
 Ch1：入力信号 (TTL)
 Ch2：ガウスメーター出力

最大電流	200 A	
電流リップル	0.0032% (出力電流 200 A, 出力電圧 21 V)	
電流安定度	0.004% (出力電流 200 A)	
電流応答時間	0→200 A	61.4 ms
	200→0 A	58.8 ms
磁場応答時間	0→0.1T	65 ms
	0.1→0T	65 ms

ホール素子を用いた磁場測定器 (ガウスメーター) による磁場応答特性を図4 にグラフで示す。磁場上昇特性は NMR で見ると、65 ms 以降20 ms 程度振動したのち落ち着いていることが判明した。

2.3 空芯マグネット電源用電流設定コントローラー (磁場スイッチング装置)

0~10V の直流電圧を TTL レベル (5V) の3ビット・パラレル信号で HL, LL, 0 の3段階に設定し、空芯マグネット電源の外部電圧入力端子につないで電流設定を行う回路。HL と LL はこの装置のパネル面のダイヤルで自由に電圧値を設定できるが0は0Vに固定である。これを用いることによって磁場をゼロ以外に2つの任意の値に設定できるわけである。この装置に外部タイミング回路から TTL 信号を送って磁場スイッチングを行う。

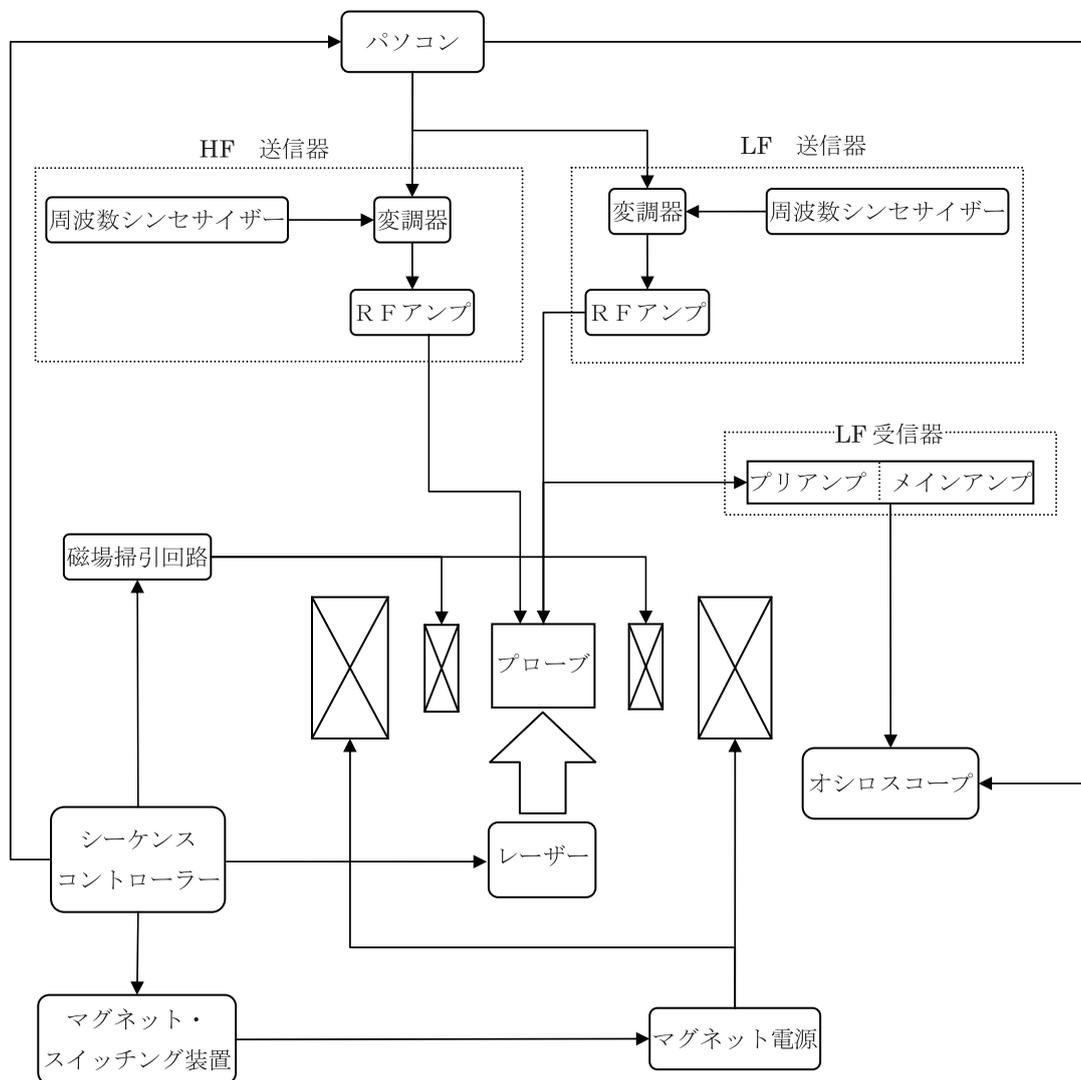


図5 磁場スイッチングDNP実験装置のブロック・ダイアグラム

2.4 実験装置のブロックダイアグラム

図5にDNP実験装置の構成をブロックダイアグラムで示す。基本的にはESR（あるいはNQR）とNMRとの二重共鳴装置と、スイッチング磁場装置の組み合わせである。二重共鳴装置はPROT5000を使う。HF系は電子スピン（あるいは四極子核スピン）の共鳴を飽和させ、LF系はそれにより偏極した核（プロトン）のNMR信号を観測する。HF系の周波数は実験の種類により50～300 MHzの範囲で変わるが、LF系は最大磁場0.1Tに対応するプロトンの共鳴周波数4 MHzに固定される。レーザーと磁場掃引装置は後述するレーザー励起三重項状態を利用したDNPの実験のためのものである。

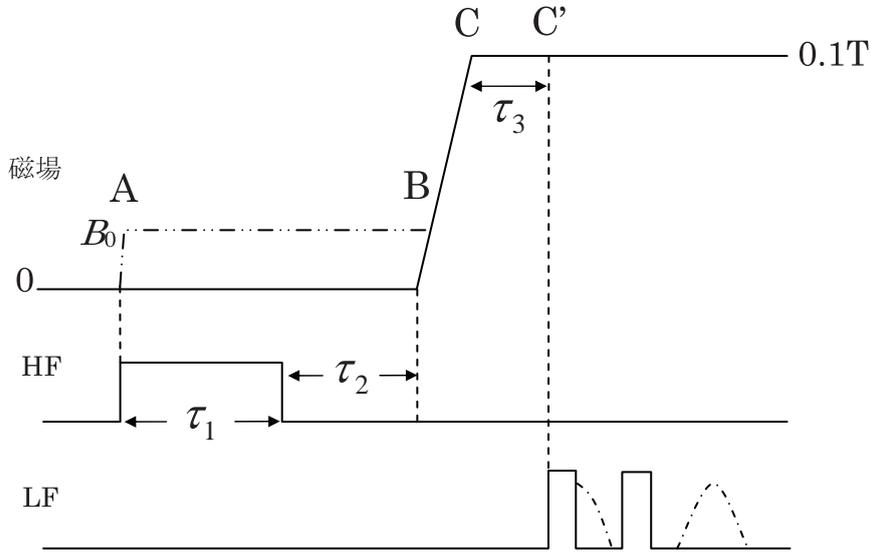


図6 磁場スイッチング DNP のタイム・シーケンス

2.5 実験方法

DNP 実験のタイム・シーケンスを図6に示す．磁場のスイッチング，HF系，LF系のrfパルスのタイミングはPROT5000に付属したシーケンス・コントローラーの信号で行う．シーケンス・コントローラーは以前にわれわれの研究室で自作したものと回路の原理は同じである [32]．

[実験手順]

①タイミングAで電流設定コントローラーのLLで設定した磁場 B_0 にスイッチする．オーバーハウザー効果と固体効果の実験の場合は10mTまでの低磁場に，四極子分裂によるサーマル・ミキシング効果の場合はゼロからせいぜい2mTまでに設定する． τ_1 の間HF系のrfパルスをかける． τ_1 は1～数10秒である． τ_2 は単なるDNP実験の場合はゼロにする．

②タイミングBで0.1Tの磁場にスイッチする．この磁場は電流設定コントローラーのHLで設定しておく．

③前述したスイッチング直後の磁場振動を避けるため，タイミングBより80～100ms後のタイミングC以後にNMRパルスをかける．CとC'の間隔 τ_3 は通常はゼロにしておく．

④シーケンスごとに B_0 を変える（あるいはHF系の周波数を変える）とDNPスペクトルが得られる．

⑤ B_0 （あるいはHF系の周波数）をDNP信号が最大となるように設定して，他の条件は変えずに τ_2 を増やしていけば磁場 B_0 でのプロトンのスピン格子緩和時間 T_1 が測れ， τ_3 を変えれば0.1Tでの T_1 が測れる．また， τ_1 を変えれば偏極時間（偏極の時定数） T_p を測定することができる．

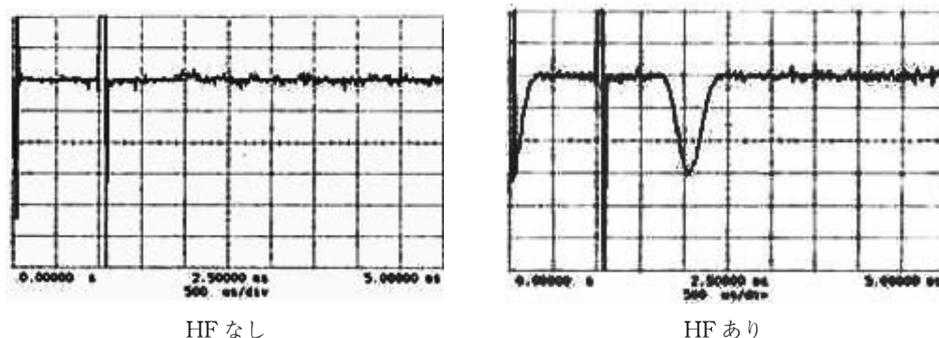


図7 フレミ塩水溶液における磁場スイッチング・プロトン・スピン・エコーの信号 ($B_0=4.95$ mT)

3. 実験結果と実験計画

このスイッチング磁場装置を用いて行ったこれまでの実験結果と、今後の実験計画を要約して述べる。

3.1 フリーラジカル溶液におけるオーバーハウザー効果

DPPH (ディフェニルピクリルヒドラジル) ベンゼン溶液 [33] とフレミ塩 [$K_2NO(SO_3)_2$] 水溶液 [34] とにおいて数 mT の磁場でのオーバーハウザー効果による DNP 実験を行った。DPPH もフレミ塩もよく知られたフリーラジカルであり、ESR の標準試料として用いられるものである。ESR 周波数は 180 MHz である。溶媒中のプロトンの T_1 は数秒あり、磁場スイッチングによるロスは無視しうる。

図7にフレミ塩水溶液におけるプロトン・スピン・エコー信号の、ESR パルスをオフのときとオンのとき (DNP) とを示す。約30倍の増大が見られる。DNP 信号が通常の信号と反対に負になっていることで、電子スピンとプロトンとの結合が双極子双極子相互作用であることがわかる [1]。

図8に DPPH ベンゼン溶液の、図9にフレミ塩水溶液のそれぞれ DNP スペクトルを示した。前者も負の DNP を示す。後者は電子と ^{14}N 核 (スピン 1) との超微細相互作用による 3 本に分裂した ESR 線を反映したスペクトルになっている。

3.2 四極子分裂を利用したサーマル・ミキシング効果

塩素、臭素、沃素などの核は大きな四極子モーメントを有し、分子性結晶中では大きな四極子分裂を起こす。ゼロ磁場でのそのような分裂準位間の共鳴遷移である NQR の共鳴周波数は、塩素35核で 30 MHz、臭素や沃素では数 100 MHz にもなる。ゼロ磁場におけるこれら大きな「偏極」を NQR-NMR の二重共鳴によってプロトンに移すサーマル・ミキシング効果という型の DNP を行った。

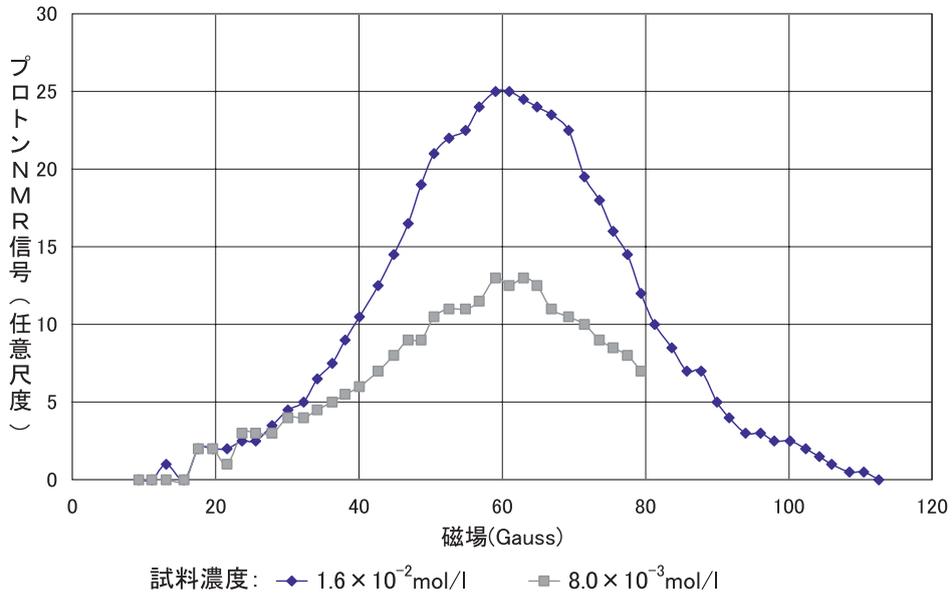


図8 DPPH ベンゼン溶液における低磁場 DNP 曲線

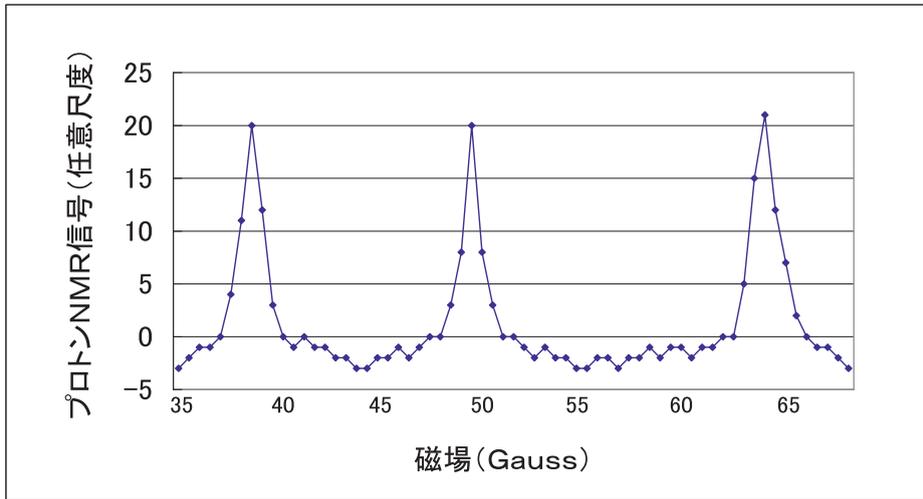
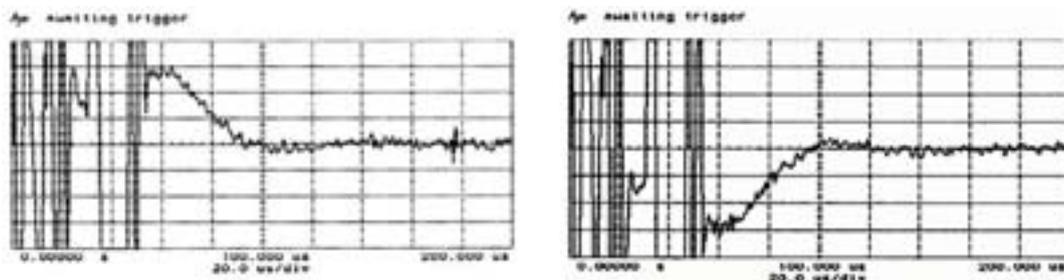


図9 フレミ塩水溶液のDNP 曲線

実験はパラジクロロベンゼン [35] およびパラジプロモベンゼン [36, 37] において液体窒素温度で行われた。図10にパラジクロロベンゼンにおけるプロトン DNP 信号を示す (DNP のない場合の通常の信号は弱くて観測できない)。NQR 共鳴周波数は 34.780 MHz で、ゼロ磁場あるいは 1 mT 程度の弱い磁場をかけ、HF 系の周波数を変えてスペクトルを得る。共鳴周波数よりわずかに低いところで正の極大値、わずかに高いところで負の極大値が観測される。

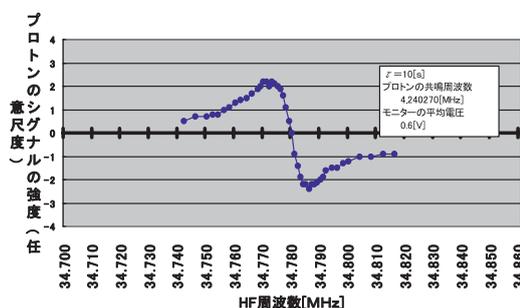


HF 周波数=34.770 MHz

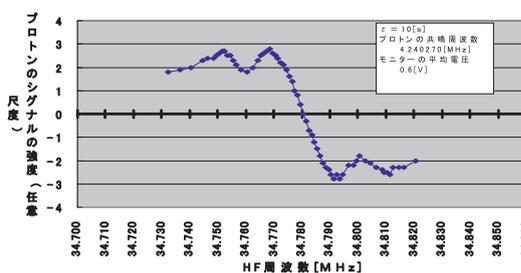
HF 周波数=34.790 MHz

$$(\omega_0/2\pi=34.780 \text{ MHz})$$

図10 パラジクロロベンゼンにおいてサーマル・ミキシング効果 DNP により増大したプロトン信号



(a) $B_0=0$



(b) $B_0=1\text{mT}$

図11 パラジクロロベンゼンのサーマル・ミキシング DNP 曲線

図11(a)はゼロ磁場における DNP スペクトル，図11(b)は 1 mT の磁場における DNP スペクトルである．後者においては，通常の DNP ピークのほかにもう一对のサブ・ピークが観測されている．これは $\omega_0 \pm \omega_p$ (ω_0 : NQR 角周波数, ω_p : かけた磁場でのプロトン NMR 角周波数) のところで起こる固体効果である [38, 25].

3.3 フリーラジカルを添加した固体における固体効果ないしはサーマル・ミキシング効果

固体効果による DNP は広く実験が行われているが，いずれも 0.3T 以上の比較的高磁場においてであり，前述のように ESR の幅 ($\Delta\omega$) が NMR 周波数 (ω_n) を上まわるような低磁場ではほとんど行われていない [39]．(図12参照．磁場の強さに応じて， $\Delta\omega \ll \omega_n$ の場合を「よく分離された固体効果 Well-resolved Solid Effect」, $\Delta\omega \approx \omega_n$ の場合を「微小型固体効果 Differential Solid Effect」と呼ぶ)．われわれは後述するようにレーザー励起三重項状態における大きな非ボルツマン偏極を利用したゼロ磁場ないし低磁場 DNP 実験を準備中であるが，その場合やはり $\Delta\omega \gg \omega_n$ という状況となるので，モデル物質を用いてそのような状況における固体効果 (この場合はサーマル・ミキシング効果というべきか [40]) を調べる必要を感じている．比較的 $\Delta\omega$ の狭い (26 MHz) BDPA (α, γ -ビスディフェニレン- β -フェニルアリル)

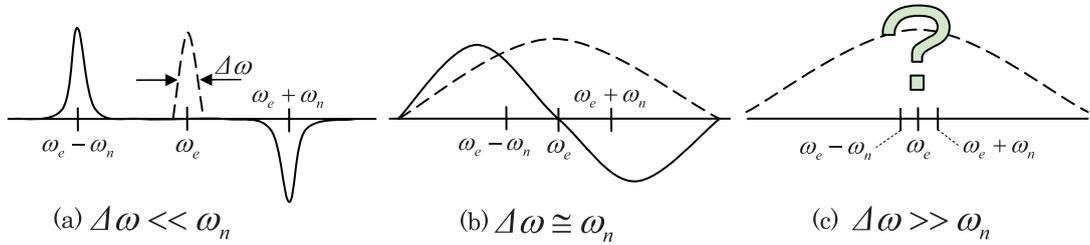


図12 磁場の強さによる固体効果の3つの場合
(点線はESR共鳴線, 実線はDNP曲線)

添加ポリスチレン [41] を用いて, まず 0.3T (ESR 周波数: 9 GHz, $\Delta\omega \approx \omega_n$ である) における通常の (磁場一定の) DNP 実験を行い [42], 固体効果 (微分型) を観測できた. 次いで, 10 mT 程度の低磁場 (ESR 周波数: 300 MHz) において DNP 実験を行っているが, 今のところまだ観測に成功していない.

3.4 レーザー励起三重項状態を利用した DNP

いままで説明した DNP においては, 結果としての核の偏極は, 設定した温度と磁場における電子 (あるいは四極子核) のボルツマン偏極を越えることはできない. したがって大きな核偏極を得るためには電子 (あるいは四極子核) の偏極を大きくしなければならず, そのためには極低温, 高磁場が不可欠になる.

ところが, ある種の分子性結晶においては, 光励起によって生じた三重項状態の電子スピンの励起一重項状態から三重項状態への遷移における選択則によって非常に大きな偏極を得ることが知られている [43] (図13参照). しかもこの偏極は磁場や温度に無関係なのである. この偏極を同一結晶中のプロトンに移すことができれば, 常温, かつ比較的低磁場で通常の DNP によって得られるよりはるかに大きなプロトン偏極が得られることになるが, 問題はこの三重項状態の寿命が大変短い (約 20 μs) ことである. ペンタセン $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ を添加したナフタレン C_{10}H_8 やパラテルフェニル $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ において, パルス・レーザーと組み合わせた巧妙な DNP 実験が行われ [44, 45, 46], 0.3T の磁場, 温度 100 K で最大約 70% という非常に大きなプロトン偏極が得られている. この偏極は原子核実験の偏極ターゲット (Polarized target) として実際に使われた [47]. また, NMR コンピューターへの応用も考えられている [48].

われわれはゼロ磁場ないしは数 mT の低磁場において上記ペンタセン添加結晶における DNP 実験を準備中である [49]. ペンタセンの三重項状態の電子は 85 MHz と 1.4 GHz というゼロ磁場分裂を持つので, 上述した 3.2 のサーマル・ミキシング効果と同じ原理で DNP が可能なはずである. 三重項状態の電子の偏極は上述したように磁場と温度に無関係であるから, ゼロ磁場 (ないしは数 mT の低磁場) において非常に大きなプロトンの偏極が得られることになる. これは低磁場 (低周波) における NMR 実験に飛躍的な感度の向上をもたらし, また上記偏極ターゲットへの応用においても新た

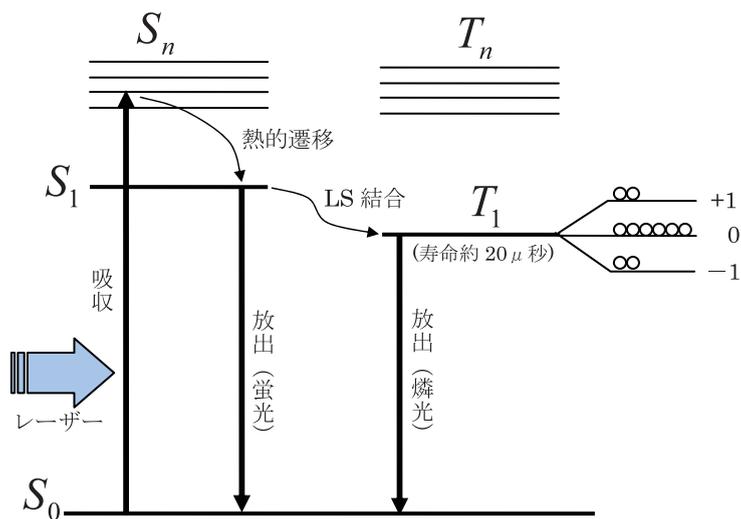


図13 電子スピンの三重項状態への遷移過程

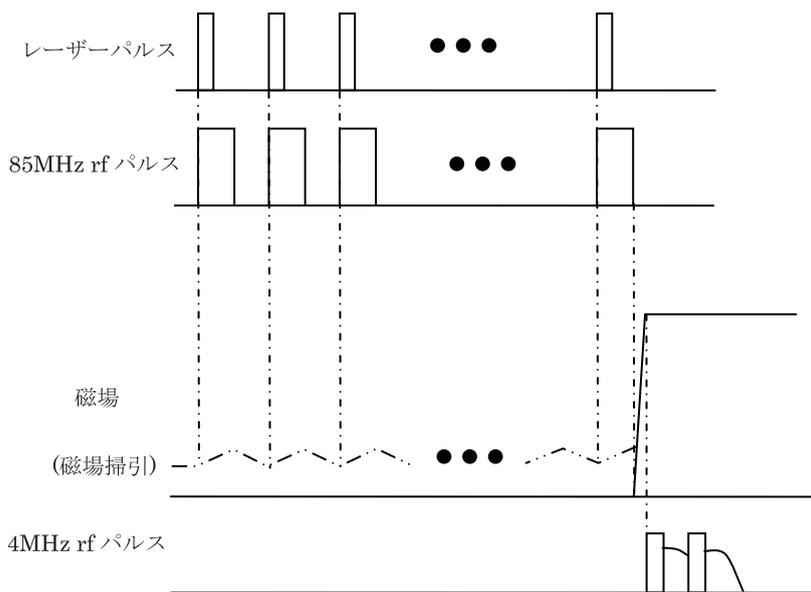


図14 レーザー励起三重項状態を利用したDNPのタイム・シーケンス

な視野を広げるものと思われる。また、磁場のある場合には ESR の飽和とともに高速磁場掃引を行う Integrated Solid Effect (積分型固体効果) [39, 44] という方法によってさらに偏極度をあげることもできると考えられる。図14に、ゼロ磁場および低磁場におけるレーザー励起三重項状態を利用した DNP のタイム・シーケンスを示す。

参 考 文 献

- [1] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961).
(邦訳:「核の磁性」, 富田和久, 田中基之訳, 吉岡書店).
- [2] 益田義賢, 「磁気測定」(物理測定技術第3巻, 飯田修一他編集, 朝倉書店, 1967)第5章:核磁気共鳴.
- [3] F. Noack, *Progress in NMR Spectroscopy*, 18, 171 (1986). ここには磁場循環法の文献が網羅されている.
- [4] MOSFET についてはたとえば霜田光一, 桜井捷海, 「エレクトロニクスの基礎・新版」裳華房 (1983).
- [5] R. V. Pound, *Phys. Rev.* 81, 156 (1951).
- [6] M. Goldman, *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*, Clarendon Press, Oxford (1970).
- [7] A. G. Redfield, *Phys. Rev.* 101, 67 (1956).
- [8] L. C. Hebel and C. P. Slichter, *Phys. Rev.* 113, 1504 (1959).
- [9] N. F. Ramsey and R. V. Pound, *Phys. Rev.* 81, 278 (1951).
- [10] T. P. Das and E. L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York (1958).
- [11] A. G. Redfield, *Phys. Rev.* 130, 589 (1963).
- [12] R. E. Slusher and E. L. Hahn, *Phys. Rev.* 166, 332 (1968).
- [13] R. Kado, Y. Takarada and H. Hatanaka, unpublished work.
- [14] R. Blinc, *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance*. 2, 71, Heyden, London (1975).
- [15] Y. Hsieh, J. C. Koo and E. L. Hahn, *Chem. Phys. Lett.* 9, 238 (1971).
- [16] D. T. Edmonds, *Phys. Rep.* 29, 233 (1977).
- [17] D. P. Weitekamp, A. Bielecki, D. Zax, K. Zilm and A. Pines, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1807 (1983).
- [18] L. Emsley and A. Pines, *Lectures on pulsed NMR (2nd Edition) in Nuclear Magnetic Double Resonance* (Ed. B. Maraviglia), North-Holland, Amsterdam (1993).
- [19] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* 92, 411 (1953).
- [20] A. Abragam, J. Combrisson and I. Solomon, *C. R. Acad. Sci.* 246, 1035 (1958).
- [21] R. Hecht and A. G. Redfield, *Phys. Rev.* 132, 972 (1963).
- [22] D. J. Lurie and I. Nicholson, *Proton-electron double-resonance imaging of exogenous and endogenous free radicals in vivo*, in *Nuclear Magnetic Double Resonance* (Ed. B. Maraviglia), North-Holland, Amsterdam (1993).
- PEDRI についてご教示いただいた山形大学工学部小野光弘教授に感謝します.
- [23] A. Abragam and W. G. Procter, *C. R. Acad. Sci.* 246, 2253 (1958).
- [24] E. Erb, J. L. Motchane and J. Uebersfeld, *C. R. Acad. Sci.* 246, 2121 (1958).
- [25] C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* 106, 164 (1957).
- [26] M. Goldman and A. Landesman, *Phys. Rev.* 132, 610 (1963).
- [27] M. Goldman, *Phys. Rev.* 138, A1668 (1965).
- [28] R. Kado, unpublished work.
- [29] R. Kado, Y. Takarada and H. Hatanaka, *Phys. Lett.* 47A, 49 (1974); R. Kado and Y. Takarada, *J. Mag. Res.* 32, 89 (1978).
- [30] A. G. Redfield, W. Fite II and H. E. Bleich, *Rev. Sci. Instrum.* 39, 710 (1968).
- [31] A. Bielecki, D. Zax, K. Zilm and A. Pines, *Rev. Sci. Instrum.* 57, 393 (1986).

- [32] 宝田育久, 京都産業大学論集 第5巻第3号 自然科学系列第5号, 82 (1976).
- [33] 藤野智彦, 正田卓也, 2000年度京都産業大学理学部卒業論文 (2001).
- [34] 奥田匡章, 木下裕之, 2001年度京都産業大学理学部卒業論文 (2002).
- [35] 岡本裕子, 木山明宏, 2003年度京都産業大学理学部卒業論文 (2004).
- [36] 中恵子, 西崎亮, 2002年度京都産業大学理学部卒業論文 (2003).
- [37] 原田拓見, 飯田剛, 2004年度京都産業大学理学部卒業論文 (2005).
- [38] A. Landesman, J. Phys. Chem. Solids, 18, 210 (1961).
- [39] A. Henstra, P. Dirksen and W. Th. Wenckebach, Phys. Lett. A 134, 134 (1988).
- [40] A. Abragam and M. Goldman, *Nuclear Magnetism: Order and Disorder*, Clarendon Press, Oxford (1982).
- [41] M. J. Duijvestijn, R. A. Wind and J. Smidt, Physica, 138B, 147 (1986).
- [42] 人見唯史, 高橋剛史, 2004年度京都産業大学理学部卒業論文 (2005).
- [43] D. Sloop, H.-L. Yu, T.-S. Lin and S. I. Weissman, J. Chem. Phys. 75, 3746 (1981).
- [44] A. Henstra, T.-S. Lin, J. Schmidt and W. Th. Wenckebach, Chem. Phys. Lett. 165, 6 (1990).
- [45] M. Iinuma, I. Shake, R. Takizawa, M. Daigo, H. M. Shimizu, Y. Takahashi, A. Masaïke, and T. Yabuzaki, Phys. Lett. A 208, 251 (1995); M. Iinuma, Y. Takahashi, I. Shake, M. Oda, A. Masaïke, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. Lett. 84, 171 (2000).
- [46] K. Takeda, Thesis (unpublished; 2003); K. Takeda, K. Takegoshi and T. Terao, J. Phys. Soc. Japan, 73, 2313; 2319 (2004).
- [47] M. Iinuma, Thesis (unpublished; 1997).
- [48] 武田和行, 第42回NMR 討論会講演要旨集 (2003).
- [49] 大野良将, 北佳代, 瀬戸川孝志, 1997年度京都産業大学理学部卒業論文 (1998); 松岡友和, 1998年度京都産業大学理学部卒業論文 (1999); 水谷幸平, 2003年度京都産業大学理学部卒業論文 (2004).

Field-cycling Magnetic Resonance by Field-switching

Kouhei MIZUTANI

Ryoichi KADO

Abstract

Various methods of field-cycling magnetic resonance experiment are classified and reviewed. The apparatus of our laboratory for field-cycling dynamic nuclear polarization (DNP) experiment using field-switching technique is described. Some results of zero- and low-field DNP experiment are shown. DNP experiment involving laser-excited triplet state electron spins in zero- and low-field is proposed.

Keywords: field-cycling magnetic resonance, field-switching, dynamic nuclear polarization (DNP), zero- and low-field DNP, laser-excited triplet state.