

平成 19 年度 修士論文

能動核偏極による
液体 ^3He 偏極ターゲットの開発

山形大学大学院 理工学研究科 博士前期課程
クォーク核物理学研究室
田中 昂

平成 20 年 2 月 8 日

概要

高エネルギーの散乱実験において、偏極標的、偏極ビームをもちいることは、核子のスピン構造を明らかにするために非常に有益で、これまでに多くの実験事実を残してきた。1980年代後期から、ヨーロッパ原子核研究機構 (CERN) で行われてきた核子のスピン構造関数および QCD 理論などの基本理論の検証のため精密な測定が行われ、日本においては、名古屋大学、宮崎大学、KEK のグループが協力して偏極ターゲットの開発に力を注ぎ参加してきた。我々は、偏極標的開発システムの構築、偏極方法の考案、液体 ^3He 偏極標的の開発を行っている。液体 ^3He 偏極試料は、医学、化学分野への利用が期待できる。加えて、現在 CERN を中心に進んでいる、グルーオンスピンがどれだけ核子スピンの影響を及ぼしているかを調べる COMPASS 実験への貢献にもつながる、重要な研究である。

本論文では多孔物質 Zeolite 細孔中で行った液体 ^3He の能動核偏極について報告する。 ^3He の場合は、原子核の陽子の二つのスピンが打ち消しあい中性子のスピンが残るため、 ^3He 偏極標的は偏極中性子標的として期待される。これまでに、気体 ^3He に対して 70% 程度の偏極度が得られており、ターゲットとして実用化されるに至っている。一方で個体・液体の ^3He 偏極ターゲットは、開発は試みられてきたが未だ実用化にはほどとおい。

液体 ^3He 偏極ターゲットの利点は、流動性と高密度である。偏極させた液体 ^3He をビームラインに流し込み、散乱実験で用いたのち回収してまた偏極させることができる。加えて、出来上がった液体 ^3He 偏極ターゲットを蓄積することで連続的に大量に生産することができるほか、標的の厚さも任意に調節できる。液体 ^3He の密度は気体の 662 倍なので、わずかな体積でも原子核を多く含むターゲットを作ることができる。

液体 ^3He 原子核の偏極には、核-電子スピンのカップリングを用い、それらを磁場中で同時反転させる能動核偏極法で行う。このためには不対電子が必要となるが ^3He には不対電子がなく、また極低温で液化するので、不対電子を拡散混入させるのは難しい。そこで我々は、多孔物質 zeolite にあらかじめ不対電子を混入しておき、そこに液体 ^3He を流し込むという方法を考案した。これにより液体 ^3He に不対電子をカップリングすることに成功した。また、実験システムの改善、最適な不対電子スピン密度の探索により、昨年までを大きく上回った偏極度を達成した。熱平衡状態のシグナルと比べて面積比で、正偏極約 3.09 倍、負偏極約 2.06 倍という結果を得た。これは現在のところ能動核偏極による液体 ^3He 偏極ターゲットの偏極度としては世界記録である。

目次

第1章	偏極ターゲットに関する理論	6
1.1	スピン偏極度の定義	6
1.2	熱平衡状態の偏極度	6
1.3	能動核偏極法 (DNP)	7
第2章	偏極ターゲット開発システム	9
2.1	システムの概要	9
2.2	真空ポンプ・冷却系	10
2.2.1	オイルフィルター	10
2.2.2	真空ゲージ (RPT100)	11
2.2.3	液体 ^3He 測定用 NMR コイル	12
2.3	Sample Gas 導入系	12
2.3.1	sample gas line	12
2.3.2	Sample Cell	13
第3章	偏極ターゲット試料準備	16
3.1	TEMPO	16
3.2	zeolite	16
3.3	TEMPO の zeolite への混入法	18
3.4	不對電子スピン密度	19
3.5	zeolite 中の不對電子スピン密度	20
3.6	zeolite への ^3He の導入	22
第4章	液体 ^3He 能動核偏極実験	23
4.1	実験の流れ	23
4.2	液体 ^3He 偏極測定	24
4.2.1	DNP 用試料	24
4.2.2	TE(熱平衡) シグナル	25
4.2.3	最高到達偏極度	25
4.2.4	TE シグナル比較	26
4.2.5	ESR 測定	28
4.2.6	偏極増大率のマイクロ波周波数依存	30

第5章 まとめと今後の展望	35
謝辞	37

目 次

1.1	DNP の原理	8
2.1	偏極ターゲットシステム	9
2.2	オイルフィルター	11
2.3	オイルフィルター概念図	11
2.4	RPT100	12
2.5	Sample Gas Line	13
2.6	Sample Cell	14
2.7	Mixing Chamber の温度	15
2.8	Sample Cell 内の圧力	15
3.1	zeolite の単位格子	17
3.2	TEMPO の混入	18
3.3	zeolite の保存	19
3.4	TEMPO を溶かした n-pentane の ESR シグナル	21
3.5	TEMPO を混入した zeolite の ESR シグナル	21
4.1	zeolite 試料の ESR シグナル:2007/2/16 測定	25
4.2	zeolite 中の液体 ^3He の TE シグナル ($B = 2.499T$ 、 $T = 0.90K$)	26
4.3	液体 ^3He の正負最大偏極シグナル	27
4.4	異なる条件での TE シグナルの比較	28
4.5	Sample Cell からの試料の採取	28
4.6	Sample Cell 上端部、中心部、下端部での ESR シグナル	29
4.7	TEMPO を溶かした n-pentane の ESR シグナル	29
4.8	ESR 信号のサンプル	31
4.9	偏極増大率のマイクロ波周波数依存	33
4.10	ESR Line Width	34

表 目 次

3.1 NaY 型 zeolite 詳細	17
4.1 正負最大偏極度の温度・ P_{TE} 面積比・偏極度	26
4.2 ESR condition	30
4.3 正負最大偏極度の温度・ P_{TE} 面積比・偏極度・マイクロ波周波数 . .	34

第1章 偏極ターゲットに関する理論

1.1 スピン偏極度の定義

スピン偏極度の定義を述べる。スピン I をもつある粒子はスピンの方向に並び、その分布に偏りが生じる。この偏りを記述するために各種の偏極度が定義される。ベクトル偏極度 P_V は次式で定義される。

$$P_V = \frac{\langle I_z \rangle}{I} \quad (1.1)$$

^3He 能動核偏極に必要な ^3He と電子について話を進めると、電子、 ^3He 共に $I = 1/2$ であり、 z 成分が $I_z = +1/2$ と $I_z = -1/2$ なので、各エネルギー順位を占める粒子数をそれぞれ n_+, n_- とするとベクトル偏極度は、

$$P_V = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad (1.2)$$

と表わされる。

1.2 熱平衡状態の偏極度

周囲と熱平衡状態にあるスピン系の偏極度を Boltzmann 統計を用いて記述する。

z 軸方向の外部静磁場 \vec{B} の下で、磁気モーメント $\vec{\mu}$ を持ち、互いに相互作用しないスピン系を考える。ゼーマン分離により、スピン I の系は $2I + 1$ のエネルギー順位に分離し、そのエネルギー間隔は、 $\mu_B/I \equiv h\nu$ で等間隔である。これらの準位に存在する相対的な粒子数 n_{\pm} は、系が熱平衡状態になっているとき Boltzmann 統計に従い、

$$n_{\pm} = \exp\left(\pm \frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

と表わされる。 k_B は Boltzmann 定数、 T は系の温度である。

このときのエネルギーの準位は非連続的となり $E_m = -h\nu m$ ($m = -I, -I + 1, \dots, I$) で、 m は磁気量子数である。 ^3He の偏極度は、 $I = 1/2$ なので、

$$P_V = \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \sim \frac{\mu B}{k_B T} \quad (1.4)$$

となり、 $\frac{\mu B}{k_B T} \ll 1$ のとき近似が成り立つ。

このような関係は、物質中の温度が一定である場合のみ有効である。また、核物質固有の、温度に依存した緩和時間で上記の偏極度に近づいていく。実際に行った実験で用いた磁場 $2.5T$ 、温度 $0.9K$ において、 ^3He の偏極度はわずかに 0.22% である。このように通常使用できる磁場と温度の下では熱平衡状態の偏極度は小さく、散乱実験に使用するためには偏極を励起する必要がある。電子は磁気モーメントがおおきいので 99.8% もの偏極度が得られ、この電子の高偏極を ^3He に移す能動核偏極法 (DNP=Dynamic Nuclear Polarization) を用いる。

1.3 能動核偏極法 (DNP)

能動核偏極法 (DNP) を用いることによって偏極励起を行う。DNP では自由電子を含んだ常磁性体が必要である。電子は ^3He と比べて磁気モーメントが約 1000 倍と非常に大きく、 $2.5T$ 、 $0.9K$ という条件下では、熱平衡状態で 99% を超える高い自然偏極度を示す。能動核偏極法はこの高い電子の偏極を原子核に移す方法である。電子と原子核は互いにスピン-スピン相互作用により結合している。電子の Larmor 周波数と同じ周波数のマイクロ波を照射すると、電子-原子核の同時スピン反転が起こる。反転したスピンの影響で元の向きに戻るまでの時間をスピン緩和時間といい、 (T_1) で表わす。電子のスピン緩和時間 (T_1) は数 msec で、原子核のスピン緩和時間 (数 sec) と比べて短いので、周囲の静磁場の影響で電子はすぐに元のスピン状態に戻り、別の原子核スピンを反転させる。結果的にスピンの一方に偏った原子核が増え偏極度が増加する。電子-原子核のカップリングは、ゼーマン分離によりいくつかのエネルギー状態に分離しており、そのエネルギー差に相当するマイクロ波の周波数を設定することにより正偏極・負偏極が選択できる。

スピン $I = 1/2$ の ^3He 原子核の場合は、電子と原子核系のゼーマン分離によって4つの固有状態が決まる。実際の実験条件である、外部静磁場 $2.5T$ 、温度 $0.9K$ において電子- ^3He スピン系を考える。

図 1.1 の状態遷移の中で、 $|a\rangle \rightarrow |c\rangle$ と $|b\rangle \rightarrow |d\rangle$ は電子-格子緩和によるもので、そのエネルギー差に対応した $h\nu_e (\nu_e = 70GHz @ 2.5T)$ のエネルギーが放出される。この電子-格子緩和時間は数 msec である。一方、 $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ と $|c\rangle \rightarrow |d\rangle$ の状態遷移は核スピン-格子緩和によるものでそのエネルギー差に対応した $h\nu_n (\nu_n = 81MHz @ 2.5T)$ のエネルギーが放出される。この核スピン-格子緩和時間は数 sec 程度である。

そして、 $|d\rangle \rightarrow |a\rangle$ 、 $|c\rangle \rightarrow |b\rangle$ の状態遷移は電子、核スピンの同時スピン反転が起こり通常は禁止遷移であるが、電子-核スピン間の双極子相互作用によってわずかな確率ではあるが遷移可能となる。

この系では電子が 99% 以上の高い偏極度を示しておりほとんどの電子は $S_z = -1/2$ の状態にある。一方で ^3He の偏極度は 0.22% 程度にしかならない、すなわ

図 1.1: DNP の原理

ち、熱平衡状態では $|a\rangle$ 、 $|b\rangle$ の占有率はほとんどなく、 $|c\rangle$ 、 $|d\rangle$ 状態にほぼ均等に分布している。

この系に $|a\rangle \rightarrow |c\rangle$ 間のエネルギー差 W_+ に対応する周波数 ν_+ のマイクロ波を十分な強度で照射すると、状態 $|d\rangle$ は状態 $|a\rangle$ に遷移し、電子スピンと核スピンは両方とも同時に反転する。その後、状態 $|a\rangle$ から状態 $|c\rangle$ へ素早く遷移する。結果として核スピンの向きだけが反転したことになる。この電子はその後またほかの核と相互作用し核スピンを反転させる。状態 $|c\rangle$ は核スピン-格子緩和時間に従って数 sec で状態 $|d\rangle$ に遷移する。しかし電子-格子緩和時間に比べて核スピン-格子緩和時間は十分に長い。核スピンの緩和よりも核スピンの反転が速く行われ、状態 $|c\rangle$ の占有率が高くなる。結果 ^3He の負偏極が起こる。

同様に、この系に W_- に対応する周波数 ν_- のマイクロ波を十分な強度で照射すると状態 $|c\rangle$ は状態 $|b\rangle$ 、そして状態 $|d\rangle$ へと遷移し、結果として ^3He の正偏極が起こる。

このように、能動核偏極法では、照射するマイクロ波の周波数を選択することにより、スピン偏極の向きをコントロールすることが可能である。

第2章 偏極ターゲット開発システム

2.1 システムの概要

第1章で述べた能動核偏極法を用い偏極励起を行うためには、高真空、極低温、高磁場などのさまざまな条件を満たした上でターゲットにマイクロ波を照射しなければならない。このため、ターゲット開発には多くの技術や設備を必要とする。図 2.1 に偏極ターゲットシステムの概要を簡略化して示した。

図 2.1: 偏極ターゲットシステム

ターゲットは cryostat の先端に取り付け、電磁石の中心にセットされる。cryostat にはおおまかに 6 つのシステム・回路が接続されている。

1. 2.5T の高磁場を作り出す電磁石系
2. 高真空・極低温を作り出す真空ポンプ・冷却系。真空ポンプ・冷却系には、He ガスを循環させて cryostat 先端部を極低温にする He ガス循環ライン (通称 3 系) と、cryostat 内での 3 系 He ガスの予備冷却のための液体 ^4He ライン (通称 4 系) がある。
3. cryostat 内の場所ごとの温度を測定する温度測定系。
4. DNP のマイクロ波を供給するマイクロ波系。

5. 偏極度の測定を行う NMR 系。
6. ターゲットとなる ^3He を導入する sample gas line 系。

また、これら 6 つのシステムとは別に、ターゲットに混入された電子の密度・分布状態を調べるための ESR 系がある。

偏極ターゲット開発システムに関して詳しい解説が既にされているので [1] [2]、本章では昨年度以降改善を加えたシステムを中心に説明を行う。

2.2 真空ポンプ・冷却系

液体 ^3He の高偏極を得るためには前述の核スピン-格子緩和時間を長くするためにターゲットを極低温にする。我々は cryostat を使用し、約 0.8K まで温度を下げ、偏極励起を行う。

新たに真空ポンプ・冷却系に新しく導入されたシステムは、 ^3He - ^4He 精製循環装置 (purifier) 中のフィルターと圧力測定用の真空ゲージ RPT100 である。本節ではこの 3 つについて解説する。

2.2.1 オイルフィルター

オイルミスト用のフィルターは 2 種類である。ひとつはロータリーポンプ排気後すぐにとりつけられている非冷却簡易型 OilFilter (sadoru-filter) である。これは大口径のステンレスパイプに紙 (kimwipe) を詰め込んだもので、単純な構造だが数個のフィルターを併用することで十分にオイルミストをトラップする。

もう一種類は冷却型オイルフィルター (osiri-filter) である。図 2.2 の写真は osiri-filter である。

断熱膨張を利用した cryo cooler (AISIN 製 GR-101) でフィルター部を冷却することによりオイルミストを個体化し、フィルター内にある多孔物質 zeolite によってトラップする。図 2.3 はフィルターの概念図である。

フィルターは二層構造になっており、外側は断熱真空層でブルドン管によって大まかな真空度をモニターしている。cryo cooler が冷えてフィルター部に伝わるので、熱伝導がいいようにインジウムをはさんでビス止めされている。入ってきたガスはフィルター内部でパイプの中を流れ、一度フィルター最上部まで送られる。それから zeolite のあるフィルター部を通りオイルはトラップされ、精製された He ガスのみが出ていく。フィルター外壁には白金 (Pt) 抵抗が取り付けられており外部で抵抗値をモニターし、フィルターの温度を測定可能である。cryo cooler による最低到達温度は約 30K だが、実際に実験で用いると温かいガスがフィルターを $1 \sim 10\text{l/sec}$ の割合で通過するので 150K くらいまでしか冷えない。しかしオイルミストのトラップには十分であり、このフィルター採用後はリークやオイルミストによる循環系のトラブルは一度も起きていない。

図 2.2: オイルフィルター

図 2.3: オイルフィルター概念図

2.2.2 真空ゲージ (RPT100)

真空ポンプ系の中で真空度の詳しいモニターが必要な数か所で真空ゲージを用いて真空度の測定を行っている。真空度測定は2種類の真空ゲージを用いて行っており、ひとつはピラニー真空計 (ULVAC 製 GP-1S)、もうひとつはピエゾ & ピラニー真空計 (pfeiffer 製 RPT100) である。

RPT100 は昨年から新たに導入したもので、真空度をデジタル形式で測定し、その真空度に対応してデータを出力している。AD 変換の必要がなく連続的な記録を行えるので重宝する。真空度によりピエゾとピラニーのゲージを切り替えているので、測定範囲も 120000Pa から 1×10^{-2} Pa とひろい。デジタル出力であるため、真空度を的確に読み取ることが可能である。

以下に RPT100 の信号ラインを接続を図示する。PC には RS232 で接続される。

取り込まれた信号は LabVIEW(National Instruments 社) で作成した仮想計測器 (vi) 中で真空度に変換される。これによって真空度測定の自動管理・記録が可能となっている。

図 2.4: RPT100

現在合計 3 台の RPT100 を使用しており、そのうち 2 台の RPT100 が He ガス循環ラインに取り付けられている。purifier に組み込まれているフィルター類がオイルや空気をトラップし、He ガスの流れが悪くなると purifier の前後で圧力に差が生じ、場合によってはフィルターのバイパスや交換が必要になるので、この圧力の差をみるために purifier の前後に 1 台ずつ設置している。

また、 ^3He の Sample Gas Line に 1 台取り付けられており、Sample Cell の圧力をモニターしている。これに関しては後で詳しく説明する。

2.2.3 液体 ^3He 測定用 NMR コイル

コイルから Q-メーターまでは同軸の伝送ケーブルで接続されており cryostat 内には 206cm のケーブルが入っている。ケーブルの長さは、コイルから位相検波器 (PSD) に入るまでが $l = \frac{n\lambda}{2}$ となるように調節する。 ^3He については、磁場 2.5T における Larmor 周波数が約 81.09MHz であるので伝送ケーブルはおおよそ、1.23m、2.46m、3.69m を用いる。コイルは $\phi 14 \times 4 \times 2\text{turns}$ 、インダクタンス $\sim 180\text{nH}$ のものを使用した。可変コンデンサは並列に 2 つ取り付けられており静電容量が $C_1 = (0.8 - 14\text{pF})$ 、 $C_2 = (5.5 - 65\text{pF})$ である。

2.3 Sample Gas 導入系

^3He を導入するための Sample Gas 導入系及び Sample Cell について説明する。

2.3.1 sample gas line

sample gas line は ^3He を導入・回収するラインである。冷却された cryostat 先端の Mixing Chamber まで ^3He を導入・回収する。下図は sample gas line の経路図である。

図 2.5: Sample Gas Line

ラインは普段は Rotary Pump で真空状態にしてある。実験時は Mixing Chamber が冷えるまでは真空状態を維持し、液体 He 温度まで下がった時点で storage vessel から ^3He を導入する。Sample Cell 内で液化して液体 ^3He が溜まる。 ^3He はたいへん貴重で高価なので経路破損などにより大気中に漏れることは極力避けたい。そのため over pressure valve が取り付けられておりある圧力以上になった場合は emergency vessel に自動的に ^3He が流れ込む仕組みになっている。Sample Cell 内の ^3He の状態は真空ゲージ (RPT,prani) と Mixing Chamber の温度測定によって知ることができる。

2.3.2 Sample Cell

^3He の液化温度は大気圧で 3.2K という低温なので、あらかじめ cryostat に入れておいて冷却することは困難である。このため冷却がある程度進み、Mixing Chamber が冷え切った時点で Mixing Chamber 中の Sample Cell 内へ気体の ^3He を流し込む。Sample Cell 周辺は極低温 (0.9K) に冷えているので流し込まれた気体 ^3He は順次液化して Sample Cell 内には液体 ^3He が溜まる。下図は実際に実験で用いる Sample Cell である。

冷却時には循環させていた冷却用の $^3\text{He}+^4\text{He}$ 混合ガスが cryostat で冷え、Mixing Chamber は超流動状態の液体 ^3He と液体 ^4He とが溜まった状態になる。Sample Cell はその極低温に耐え、さらに超流動状態の液体 He によるスーパーリークが生じてはならない。くわえて前述の理由の通りあらかじめターゲット物質をセットしておけないので sample gas line への取り付け外しができる必要がある。

Sample Cell は外径 12mm 、厚さ 1.25mm 、長さ 45mm 、容量約 2.5cc である。

チューブ部分はPET(ポリエチレンテレフタレート)で出来ている。真鍮製のつなぎ部分との接着が最も難しい。双方の結合部の加工を行い、二液エポキシ系接着剤スタイキャストを用いて接着した。真鍮部はVCR規格のガスコネクタに銀口ウされており Sample Cell はメス口の VCR ガスコネクタとなる。cryostat 内の sample gas line 先端にはオス口 VCR ガスコネクタが取り付けられており、接合用ガスケットを交換するだけで何度でも取り外し可能である。

図 2.6: Sample Cell

^3He が液化したかどうかの判断は sample gas line の圧力と Mixing Chamber の温度から行う。ある温度において気体が液化する圧力 = 飽和蒸気圧 (vapour pressure) は決まっているので、Sample Cell 内は ^3He が液化するまでは pressure は下がり、液化すると温度が変わらない限りある一定の pressure になる。

図 2.8 は冷却時の cryostat 先端温度をモニターしたものである。Mixing Chamber は 16:00 頃 ~ 20:00 頃は約 1.5K を維持し、22:00 頃 ~ 24:00 頃は約 1.6K である。このときの圧力が下図である。

真空状態の Sample Cell に ^3He ガスを導入すると最初はある一定の圧力になり変化はない。この圧力は strange vessel に入っていたガスの圧力である。しかし液化が始まると次第に圧力は下がってくる。Mixing Chamber の温度が 1.5K のとき Sample Cell 内の圧力は約 4500Pa で一定となる。この圧力が飽和蒸気圧である。Mixing Chamber の温度が 1.6K になったとき圧力は約 6500Pa となる。このように温度が上がれば当然飽和蒸気圧は上がる。圧力が一定になるということはそれ以上液化されていないということなので Sample Cell 内が液体 ^3He で満たされたということになる。この状態になりはじめて DNP を行う準備が整ったということができる。

Sample Cell はスーパーリークにも問題なく耐える。冷却用に循環させている ^4He ガスは、Mixing Chamber の温度が 1.5K のときは超流動状態となる。この状態でまだ ^3He を導入する前の空の Sample Cell の圧力をモニターしたところ真空

図 2.7: Mixing Chamber の温度

図 2.8: Sample Cell 内の圧力

状態に変化はなかった。もしスーパーリークがあれば Sample Cell の圧力は上昇する。

第3章 偏極ターゲット試料準備

DNP には不対電子が必要なので、不対電子をもつ安定なフリーラディカルである TEMPO と ^3He のカップリングを行った。多孔物質である zeolite に TEMPO を混入し、そこに ^3He を満たして ^3He 原子核と不対電子のカップリングを作る。本章では TEMPO、zeolite に関する説明と混入方法の話をする。また DNP に最適な不対電子の量を考察しスピン密度の決定方法についても述べる。

3.1 TEMPO

TEMPO は一般的によく用いられるフリーラディカルである。沸点が 67°C のため気化しやすく高分子材料をターゲットとして用いるときは多くの場合で拡散混入法が使える。これは気体の TEMPO と TEMPO をドープしたいターゲット物質を密閉しておき、次第にターゲットの表面から TEMPO が入り込んでいくというものである。手順が簡単でフリーラディカルのドープとしてはポピュラーなほうだが、 ^3He は常温で気体で極低温で圧力をかけないと固体にはならないので拡散混入法は使えない。

我々は、TEMPO を用いて ^3He 原子核と不対電子のカップリングを作るために、TEMPO と ^3He 原子両方を均一にとらえることが可能な zeolite という多孔物質を用い、間接混入法を行った。

3.2 zeolite

zeolite に TEMPO をあらかじめ混入しておき、そこに液体 ^3He を流し込むことにより間接的に ^3He 原子核と不対電子のカップリングを作り出す。zeolite は構造が規則的で、 SiO_4 四面体の頂点が酸素共有により三次元網目状をしている。大きさが一定の空洞が多数あり、最も大きな空洞をスーパーケージと呼ぶ。通常スーパーケージには水分子などが入っているが、高温処理して水分子を追い出すことによって他物質を吸着させることができる。我々が用いたのは NaY 型 zeolite と呼ばれるもので、スーパーケージの入口直径はおよそ 7.4 \AA で、分子サイズ 7 \AA の TEMPO がちょうど一つは入り、 ^3He 原子ならおよそ 80 個入ることができる。スーパーケージは 1g あたりおよそ 4.7×10^{19} 個/g だけ存在する。

下図に NaY 型 zeolite の単位格子を載せる。

図 3.1: zeolite の単位格子

zeolite にはいくつかのタイプがある。Y 型 zeolite の単位格子は各頂点に Si または Al 原子をもち、その頂点間を結ぶ辺の間にある酸素原子で結合しているソーダライと二重六員環がそれぞれ 10 個、12 個ずつ結合したものである。Si と Al 原子は 1 原子あたり 3 個の酸素原子と結合して四面体型をしている。Si は Si^{4+} なので Si を中心とする四面体は中性となるが、Al は Al^{3+} なので Al を中心とする四面体は全体として陰イオンになる。よってこの zeolite は空洞や孔路中に陽イオン Na^+ を補うことによって全体を中性化している。このため NaY 型 zeolite と呼ばれる。

実際に使用した NaY 型 zeolite は東ソー株式会社:HSZ-300 シリーズ、320NAA である。この zeolite の詳細を以下の表に示す。

表 3.1: NaY 型 zeolite 詳細

Cation Type	Na
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}/\text{mol})$	5.5
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%)$	1.01
$\text{Na}_2\text{O}(\text{wt}\%)$	12.5
SurfaceArea(m^2/g)	700
CrystalSize(μm)	0.3
MeanParticleSize(μm)	6

3.3 TEMPO の zeolite への混入法

本節では TEMPO を zeolite に混入する方法を説明する。TEMPO の混入を効率的に行うために n-pentane を用いる。TEMPO、zeolite 共に固体なのでいくらスーパーケージが TEMPO の分子サイズよりも小さいといってもなかなか混入は難しい。そこで TEMPO を一度 n-pentane に溶かしそこに zeolite を混ぜるという方法をとる。n-pentane は沸点 36 の揮発性なので、TEMPO の混入後に zeolite と TEMPO だけを残して容易に蒸発してくれる。

具体的には以下の手順で TEMPO の混入を行う。

1. 500 の電気炉で zeolite を 8 時間加熱する。
2. 密閉容器に n-pentane 100 ~ 150ml を入れ、そこに TEMPO 3 ~ 5g を溶かし入れる。
3. 電気炉から出して真空保存しておいた zeolite を密閉容器に入れる。
4. スターラー用の磁石を密閉容器にいれ、密閉する。
5. 密閉容器をスターラーに乗せ 8 時間以上攪拌する。

図 3.2: TEMPO の混入

6. draft chamber 内で密閉容器のフタを開け、n-pentane を自然蒸発させる。
7. ある程度蒸発してヒタヒタの状態になったら、密閉容器を真空容器に移してロータリーポンプで真空引きし、残りの n-pentane を蒸発させる。
8. n-pentane 蒸発後も真空容器でこのまま zeolite を保存する。

電気炉で zeolite を加熱するのは、スーパーケージ内に吸着されている空気や水分子を追い出すためである。スーパーケージが空いていればいるほど TEMPO や ^3He 原子が入る余地が生まれ、多くのスピンに対して DNP を行うことができる。zeolite を空気中にさらさないというのは非常に重要で、加熱後の zeolite を真空保存するのも、攪拌後空気に触れさせないで真空蒸発・保存するのも又物質が吸着

図 3.3: zeolite の保存

されるのを防ぐためである。加熱後の zeolite を空気中に放置すると約 4 分の間にもとの質量の 12% 程の空気や水分子を吸着することが分かっている [2]。

TEMPO を均一に zeolite にドープするには最初に n-pentane に TEMPO を溶かすことが大切である。こうすることにより均一に TEMPO が分布した溶媒に zeolite を入れることになり、結果 zeolite 中にも均一に TEMPO が分布することになる。TEMPO が均一に分布しているかどうかは ESR 測定時のシグナルの幅に影響する。

また、zeolite と n-pentane の量も重要で、TEMPO に対して zeolite が少なすぎると目標量の TEMPO を混入できなくなってしまう。そのため zeolite の量は多めにして行うとよい。

3.4 不對電子スピン密度

zeolite の単位体積あたりに入っている不對電子の量を、不對電子スピン密度と呼ぶ。DNP を行うときは zeolite を直接 Sample Cell に入れるので、不對電子スピン密度を調べておいて偏極度と合わせて考察をおこなう。不對電子スピン密度は d_s で表わされ、TEMPO の質量を W_T 、質量数を $N_T = 156.25g/mol$ 、TEMPO を入れる試料 (我々の場合は後述する n-pentane) の質量を W_M 、密度を ρ_M 、アボガドロ数を N_A とすると、

$$d_s = \frac{W_T/N_T}{W_M/\rho_M} \cdot N_A \quad (3.1)$$

で表わされる。ただし、前述の TEMPO がドープされた zeolite の不對電子スピン密度は、すべての TEMPO が混入されているとは判断できないのでこの式で安易に計算してはいけない。しかしすべての TEMPO が zeolite にドープされた場合の理想的な不對電子スピン密度を上式で計算し、後で詳しく述べる zeolite のスピン密度の決定による値と比較考察することは大切である。

理想的な不対電子スピン密度は経験的におよそ $1 \times 10^{19} spins/cc$ と言われている。このスピン密度を目指して TEMPO と zeolite の量を決める必要があるが、実際にどの程度のスピン密度が DNP に適切かはターゲットや実験環境によって異なるので異なるスピン密度で DNP をおこない適正なスピン密度を探索しなくてはならない。

3.5 zeolite 中の不対電子スピン密度

前述のように、TEMPO を zeolite に混入しても一部は吸着されずに逃げてしまう。経験的に吸着される TEMPO は最初に n-pentane に溶かした量の 40 ~ 80% になってしまう。また、ESR 測定では不対電子の存在や分布などはわかるが、スピン密度はわからないので計算で求めなくてはならない。n-pentane に TEMPO を溶かしたときのスピン密度 (d_n) を計算し、それをもとに zeolite 中でのスピン密度を決定する。方法は以下のように行う。

1. n-pentane の体積と TEMPO の質量からスピン密度 (d_n) を計算する。
n-pentane の質量 (W_n)、密度 (ρ_n) とし、(3.1) 式を用いて、

$$d_n = \frac{W_T/N_T}{W_n/\rho_n} \cdot N_A \quad (3.2)$$

2. TEMPO が溶けたされた n-pentane の ESR を測定する。

ESR 測定用の試料管に n-pentane を入れ液面の高さから体積 (V_{nt}) を測定、その後 ESR 測定。n-pentane のスピン密度 (d_n) と体積 (V_{nt}) から、試料管中の n-pentane に含まれている不対電子の数 (N_n) を求める。

$$N_n = V_{nt} \times d_n \quad (3.3)$$

3. 測定した ESR 信号の積分信号のシグナル部分の面積 (S_n) を求める。
4. 積分信号シグナル部の単位面積あたりの TEMPO の個数 (a) を求める。

$$a = \frac{N_n}{S_n} \quad (3.4)$$

5. TEMPO を混入した zeolite の ESR 測定を行い、積分信号のシグナル部分の面積 (S_z) を求める。
6. ESR 測定用試料管内の zeolite に含まれる TEMPO の個数 (b) を求める。

$$b = S_z \times a \quad (3.5)$$

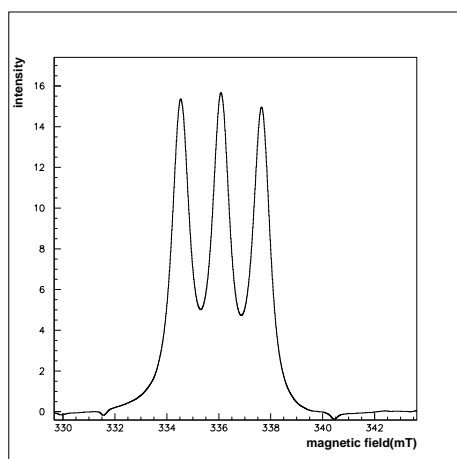


図 3.4: TEMPO を溶かした n-pentane の ESR シグナル

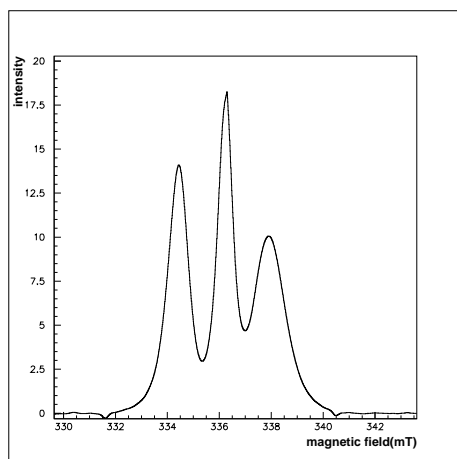


図 3.5: TEMPO を混入した zeolite の ESR シグナル

7. 試料管に入れた zeolite の質量 (m_z) をあらかじめ測定しておく。
8. zeolite にドーブされた TEMPO の総数 (N_z) を求める。
zeolite の総質量 (M_z) とし、TEMPO が均一に zeolite に混入されたとすると、

$$N_z = \frac{M_z}{m_z} \times b \quad (3.6)$$

9. zeolite 中の不対電子スピン密度 d_z を決定する。
zeolite の密度 ($\rho_z = 1.39\text{g/cc}$) から総体積 (V_z) を求める。 d_z は混入された TEMPO の総数を zeolite の総体積で割ればよいので、

$$d_z = \frac{N_z}{V_z} \quad (3.7)$$

以上のように、TEMPO が混入された zeolite 中の不対電子スピン密度は、ESR 信号の面積がスピン密度に比例することを用いて決定される。測定では ESR 測定の gain をそろえなくてはならない。

zeolite のスピン密度決定の流れをまとめると、計算は以下のようにまとめることができ、

$$d_z = \frac{M_z}{V_z} \frac{1}{m_z} \cdot V_{nt} \cdot d_n \cdot \frac{S_z}{S_n} \quad (3.8)$$

ここで、 $V_z = \frac{M_z}{\rho_z}$ より、

$$d_z = \frac{\rho_z}{m_z} \cdot V_{nt} \cdot d_n \cdot \frac{S_z}{S_n} \quad (3.9)$$

実際には (3.9) 式により zeolite 中のスピン密度を決定する。

3.6 zeolite への ^3He の導入

TEMPO がドーブされたスピン密度 1.0×10^{19} の zeolite1cc 中に入ることができる ^3He 原子の個数は、 5.88058×10^{21} 個/cc である [2]。

同体積中の不対電子と ^3He 原子核の個数の比をとると、1 : 580 である。実際に Sample Cell にどの程度 zeolite を入れるかは ^3He が入る余地をどのくらい残すかということにつながり、zeolite のスピン密度と同様に重要である。zeolite の量を少なくすればより多くの ^3He を試料にできるが、不対電子に対してあまりに ^3He が多くなると DNP がうまくいかないおそれがある。一定のスピン密度で zeolite の量を変えて DNP を行い、結果を考察するのが望ましい。

第4章 液体³He能動核偏極実験

本章では、DNPによる偏極励起実験の方法と実験結果を述べ考察する。

実験は約100lの液体⁴Heを消費するまでをひとくくりとして、およそ15~20時間を要する。液体³HeのDNPは、山形大学においては2年前から試みられており、昨年、液体³HeのTE(熱平衡状態)シグナルを山形大学において実験システム構築後初めて観測した。また、zeoliteに³Heを導入するという手法では世界で初めてTE(熱平衡状態)シグナルを観測し、DNPによる偏極励起にも成功し、最高偏極度0.3%を記録した。

しかし残念ながら0.3%では偏極ターゲットとしては偏極度が低くまだ実用には遠い段階なので、本年以降は改善点を模索し偏極度を上げることを目標としている。

4.1 実験の流れ

偏極実験の流れを説明する。実験ではこれまで説明したシステムを活用し、偏極励起を促す。

1. 実験に用いる zeolite に TEMPO を混入する。
2. TEMPO を混入した zeolite の ESR を測定し、スピン密度を求めておく。
3. zeolite を cryostat 先端に取り付ける。

厳密に言えば、ここまでの手順は実験開始の前日までに行っておく内容である。

4. cryostat 先端を液体窒素に浸けて予備冷却する。
5. 循環系に cryostat を組み込み液体窒素を流し入れて予備冷却する。
6. cryostat が液窒素温度に達したら液体窒素を送るのを止め、蒸発するのを待つ。
7. ⁴He 系の Separator と Evaporater に液体⁴Heを流し入れ、ポンプ引きながらそれぞれを冷やす。

8. ^3He 循環系に $^3\text{He}+^4\text{He}$ 混合ガス (場合によっては ^3He ガス、または ^4He ガスのみ) を真空ポンプを使い循環させる。
9. 循環している He ガスと、液体 ^4He の量や流し方を調節して、cryostat 先端の Mixing Chamber を目的の温度 (約 1K) まで下げる。
10. 電磁石を起動し、CRYOSTAT 先端部分に磁場を作る。
11. sample cell line より偏極用 ^3He を Sample Cell に導入する。
12. Sample Cell 内で ^3He が液化して溜まったことを確認し、TE シグナルをとる。
13. 偏極試料にマイクロ波を照射して能動核偏極を行う。
14. NMR 信号を測定する。

以上が大まかな流れだが、実験課程の要所要所で細かい手順がある。また液体 ^4He や循環 He ガスの量を調節して温度を下げる箇所や、照射するマイクロ波の周波数調節、NMR のチューニングなどはそれなりのテクニックを必要とする

4.2 液体 ^3He 偏極測定

液体 ^3He 能動核偏極によって行った液体 ^3He 偏極ターゲット開発の結果を報告する。前述のように DNP によって偏極励起された液体 ^3He の偏極度は NMR によってシグナルをとり決定される。本節では、偏極実験によって得られた NMR シグナルをもとに実験の考察・ターゲットの評価を行う。

4.2.1 DNP 用試料

実験では TEMPO を混入した zeolite 試料を用い DNP を行った。この zeolite は前回実験時 (2007 年 2 月 23 日) に一度用いたもので、実験終了後は cryostat 先端に取り付けたまま、Sample Cell の中で約 8 ヶ月真空保存されていた。TEMPO は真空中にあっても zeolite から抜けないことは分かっている [1]、そのままの試料を使っても問題はないと考えた。

図 4.1 は 2007 年 2 月 23 日実験の一週間前に ESR 測定した試料の積分シグナルである。

シャープな三つ山が観測でき、TEMPO が均一に zeolite に分布されていることが確認できる。このとき計算した zeolite 中における TEMPO のスピン密度は 4.5×10^{18} spins/cc である。ESR 測定からしばらくの時間経過はあるが、このスピン密度であると考えて、前回と同条件で高偏極を出すことを目的として偏極実験を行った。この点に関しては後で詳しく述べる。

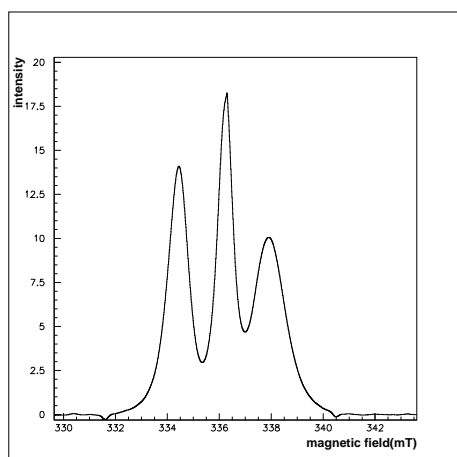


図 4.1: zeolite 試料の ESR シグナル:2007/2/16 測定

4.2.2 TE(熱平衡) シグナル

偏極励起の初期段階として、マイクロ波照射前に TE シグナルを観測した。バックグラウンドを差し引いて fitting したシグナルを図 4.2 に示す。

TE シグナル測定時の Sample Cell 温度は $0.9K$ 、磁場は $2.499T$ である。1000 回の掃引によって得られたシグナルである。左右が少し崩れたシグナルで、幅も少し広い。前回実験時の TE シグナルと比較するとだいぶ異なる結果となった。この点に関しては後で詳しく比較・考察する。

TE 状態での偏極度は (1.4) 式より、

$$P_{TE} = \frac{\mu B}{k_B T} = 0.22\% \quad (4.1)$$

である。

4.2.3 最高到達偏極度

今回の実験で行った DNP による偏極励起の最高到達偏極度を述べる。偏極励起は、TE と同じ側にシグナルを成長させる正偏極 (positive enhance) と、逆方向にシグナルを成長させる負偏極 (negative enhance) があり、マイクロ波の周波数によって選択できる。昨年までの最高偏極度は正偏極度 0.3% と負偏極 -0.2% であった。

マイクロ波は、磁場 $2.5T$ における電子スピンの Larmor 周波数である約 $70GHz$ 周辺の周波数領域で、最適な周波数を探る。この点に関しても後で詳しく説明する。

図 4.3 に正負偏極度最高のシグナルを載せる。

左図が正偏極度最大、右図が負偏極度最大のときのシグナルである。TE 状態でのシグナルの面積を S_{TE} 、偏極度を P_{TE} 、えられた NMR シグナルの面積を S とすると、偏極度 P は、

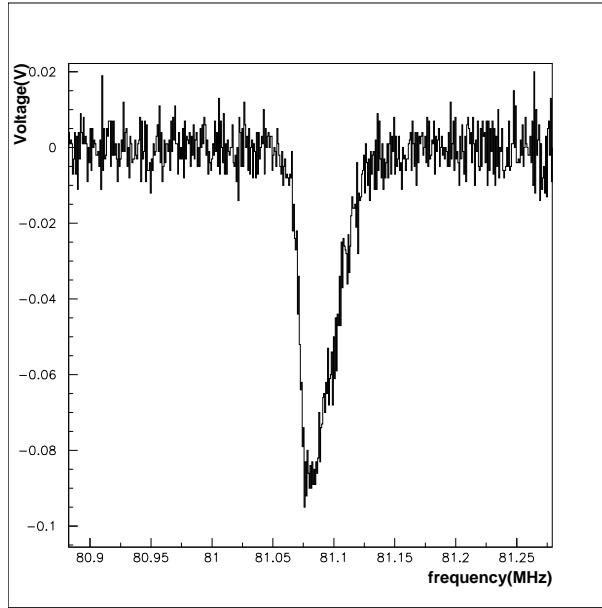


図 4.2: zeolite 中の液体 ^3He の TE シグナル ($B = 2.499T$ 、 $T = 0.90K$)

$$P = \frac{S}{S_{TE}} P_{TE} \quad (4.2)$$

によって導かれる。正偏極度は 0.67%、負偏極度は 0.45% で、どちらも昨年までの最高偏極度を 2 倍以上の値となった。これは現時点で DNP によって得られた液体 ^3He 偏極度では世界記録である。

参考のために最大偏極度記録時の温度、偏極増大率 (enhancement) として定義されてる TE シグナルとの面積比 $\frac{S}{S_{TE}}$ 、偏極度を合わせて表 4.1 にまとめる。

表 4.1: 正負最大偏極度の温度・ P_{TE} 面積比・偏極度

	温度 (K)	S/S_{TE}	偏極度
最高正偏極	1.1K	3.09	0.67%(世界記録)
最高負偏極	1.0K	2.06	0.45%(世界記録)

4.2.4 TE シグナル比較

異なる条件で得られた TE シグナルの比較を行う。図 4.4 左上は zeolite を用いずに液体 ^3He のみの TE シグナル、その下はスピン密度が $1.3 \times 10^{19} \text{ spins/cc}$ (high

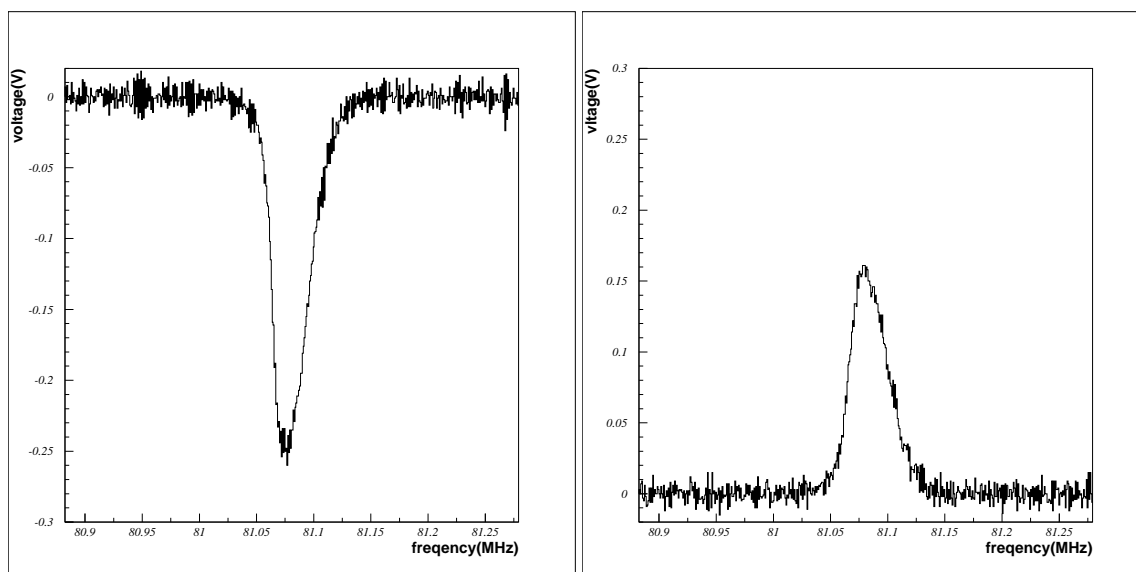


図 4.3: 液体 ^3He の正負最大偏極シグナル

concentration) の TE シグナル、右上はスピン密度が $4.5 \times 10^{18} \text{ spins/cc}$ (low concentration) の zeolite を用いたときの液体 ^3He の zeolite を用いた時の液体 ^3He の TE シグナル、右下は右上と同じ試料を 8ヶ月真空保存した後の TE シグナルで、最高偏極度を記録した実験時のものである。

半値幅は左上から、19.5KHz、17.0KHz、3.65KHz、26.6KHz である。右下のシグナルを除いて見てみると、

- zeolite を用いないで ^3He のみのときは、左右非対称でいびつなシグナルになってしまう。
- zeolite を用いると左右対称のきれいなシグナルになる。
- 不対電子スピン密度によってシグナルの幅が変わる。

などの特徴が見て取れる。だが右下のグラフはこの特徴から外れている。スピン密度 4.5×10^{18} (low concentration) の試料と同じはずなのにシグナルの幅は非常に広くなり、また左右非対称のいびつな形になっている。NMR シグナルの変化にはいくつかのファクターが考えられる。 ^3He 原子核同士の相互作用、ドーブした TEMPO の不対電子が作る内部磁場、スピン密度の違いによる内部磁場の変化などがある。

前回実験に用いた時の試料の ESR 測定を前提として今回の実験を行ったが、NMR シグナルの違いを考えると再度 ESR 測定を行う必要がある。ESR 測定を行い前回実験時の ESR データと比較し、スピン密度や TEMPO の分布状況を調べることで、高偏極度実現の手がかりを模索する。

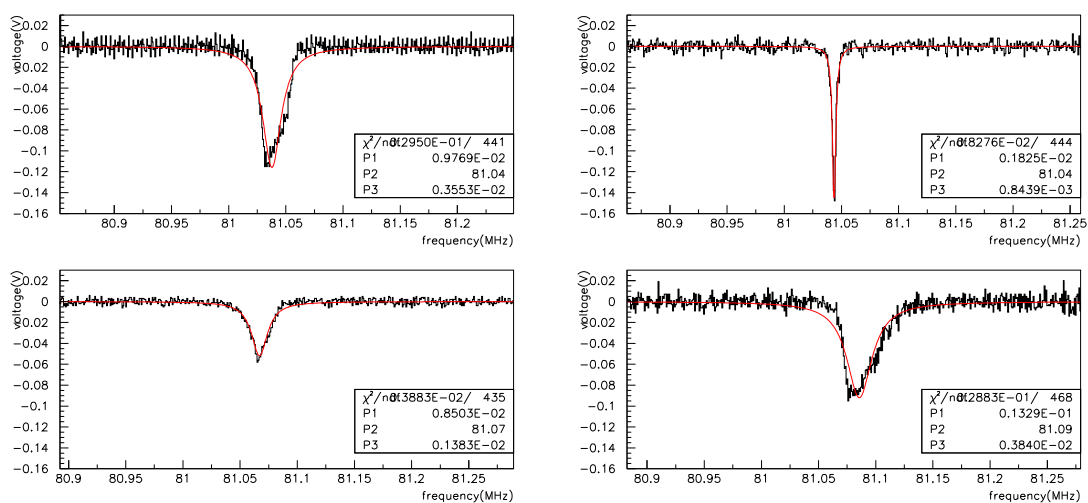


図 4.4: 異なる条件での TE シグナルの比較

4.2.5 ESR 測定

Sample Cell を cryostat から外し、内部にある zeolite を少量とって ESR 測定を行った。

Sample Cell は実験が終わってからも真空引きして内部の zeolite を保存し、大気解放すると同時に ESR 測定を行う。Sample Cell は縦に長いので、内部でのマクロ的な zeolite の粗密も考慮して図 4.5 のように上端部、中心部、下端部からそれぞれ少量の zeolite を抜き取りデータをとった。

図 4.5: Sample Cell からの試料の採取

図 4.6 は左から、上端部、中心部、下端部の ESR シグナルである。それぞれスピン密度が 9.4×10^{17} spins/cc、 6.7×10^{17} spins/cc、 9.3×10^{17} spins/cc である。比較のために 8ヶ月前にとった前回実験時の ESR シグナル(スピン密度 4.5×10^{18}) も載せてある。

また、ESR 測定時の ESR spectrometer を図 4.7 に記す。

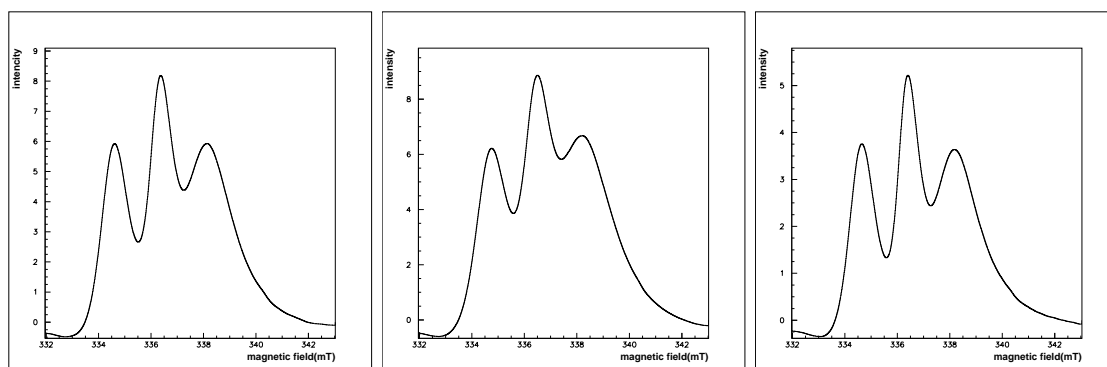


図 4.6: Sample Cell 上端部、中心部、下端部での ESR シグナル

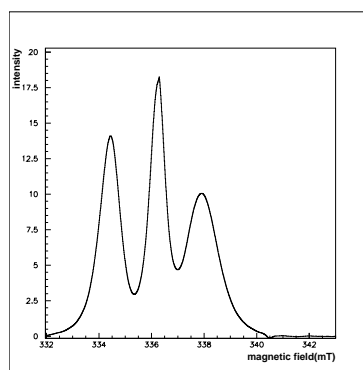


図 4.7: TEMPO を溶かした n-pentane の ESR シグナル

上端部、下端部と比べると中心部のスピン密度が少し低いがそれでもオーダーが約 $\times 10^{17}$ となっている。8ヶ月前の ESR シグナルと比べると、およそ $\frac{1}{4}$ にスピン密度が減少していた。TEMPO は zeolite からは抜けていかないはずだったが、長期間の真空保存によって抜け出したものと考えられる。Sample Cell には ^3He 導入用のパイプがつながっており、その先で封じ切って保存していたため、zeolite が入った Sample Cell と真空の ^3He 導入用パイプが同じ空間にあることになる。そのため、本来はスーパーケージから抜け出さないはずの TEMPO が、パイプ部分の真空にひかれて抜け出し、結果スピン密度の減少につながったのではないかと考えられる。

また、8ヶ月前の ESR シグナルと比べ測定した ESR シグナルは、シグナルが幅を持ったために山と山の間が埋まってしまっている。これは電子の Larmor 周波数が幅をもったことを表わしており、広い周波数で共鳴がおこったことを示している。原因として考えられるのは TEMPO の局在化が起こったということだ。電子の磁気モーメントは大きいので、TEMPO の不対電子が局在すると偏った内部磁場が発生してしまう。Larmor 周波数は磁場に比例するので、内部磁場の強いとこ

ろや弱いところがあるとその幅の分 Larmor 周波数も幅を持ち共鳴してしまい、そのため ESR シグナルは幅を持っていしまうと考えられる。

スピン密度の減少と TEMPO の局在化は、zeolite を用いずに ^3He のみを用いて TE をとった状態に近く、NMR シグナルもこれと似ている。高偏極度を得られたのはスピン密度が減少したためではないかと考えられる。NMR シグナルの幅は 4.5×10^{18} spins/cc のときが極めてシャープだったことも考慮すると、高偏極度実現や NMR シグナルを細くするためにはそれぞれ適したスピン密度があると言える。

表 4.2 は ESR 測定を行った時の ESR condition をまとめたものである。

表 4.2: ESR condition

	上端部	中心部	下端部
スピン密度	9.4×10^{17} spins/cc	6.7×10^{17} spins/cc	9.3×10^{17} spins/cc
Center field	336mT	336mT	336mT
Sweep width	± 25 mT	± 25 mT	∓ 25 mT
Field modulation width	0.32mT	0.32mT	0.32mT
Receiver gain	20	20	20
Time constant	0.01s	0.01s	0.01s
Frequency	9.441GHz	9.443GHz	9.442GHz

4.2.6 偏極増大率のマイクロ波周波数依存

偏極度はマイクロ波の周波数に依存する。DNP による偏極励起の中で、マイクロ波の周波数のある範囲で変えながら NMR シグナルをとることによって偏極度とマイクロ波周波数の関係を測定した。

DNP はマイクロ波周波数を変えることにより正偏極と負偏極を選択して励起させることができる。図 1.1 のように、正偏極励起を行いたいときは電子の Larmor 周波数 ν_e から ^3He の Larmor 周波数 ν_{He} を差し引いた周波数のマイクロ波を、負偏極励起を行いたいときは ν_e と ν_{He} を足し合わせた周波数のマイクロ波をそれぞれ照射すればよい。実験のモデルとして磁場 2.5T における ν_e と ν_{He} は、

$$\nu_e = \left| \frac{g_e \mu_B B}{h} \right| = 7.0061332 \times 10^{10} \approx 70.061 \text{GHz} \quad (4.3)$$

$$\nu_{\text{He}} = \left| \frac{2\mu_{\text{He}} B}{h} \right| = 8.1082 \times 10^7 \approx 81.082 \text{MHz} \quad (4.4)$$

よって、大まかにはマイクロ波周波数が 69.9GHz \sim 71.0GHz くらいまでの範囲で DNP を試みればよい。

(4.3) 式はフリーな電子に関する式で、TEMPO の Larmor 周波数はこれとは異なるので注意が必要である。TEMPO はフリーな電子と違い、不対電子の周囲に他の原子核が作り出す磁場が存在する。このため不対電子の g 因子、 $g_e = -2.00231923$ とは値が異なる。TEMPO の g 因子は ESR 測定データから計算する必要がある。下図は TEMPO の ESR 信号である。

図 4.8: ESR 信号のサンプル

図において TEMPO の ESR 信号である三つ山のほかに 6 本のスペクトルがみられる。これは ESR マーカー信号と言われており、MgO に Mn^{2+} が熱拡散して作られた ESR マーカー資料によって現れ、 Mn^{2+} の鋭い超微細構造が観測される。この ESR マーカー信号の 4 本目のマーカーの g 因子が $g = 1.981$ 、また 3 本目と 4 本目のマーカーの差が $6.69 \pm 0.01mT$ と決まっている。これを利用して得られた磁場情報と、ESR 測定時に照射したマイクロ波の周波数から TEMPO の三つ山の中心周波数、すなわち TEMPO の Larmor 周波数を計算する。

TEMPO の g 因子を g_T 、ESR 測定時に照射したマイクロ波の周波数を ν_T 、ESR 測定器の磁場を B_T である。 ν_T は表 (4.2) の値を使い、cryostat 設置時の NMR コイルの位置を考慮して上端部の ESR データを用いる。 $B_T = Centerfield$ は三つ山の中心のピークの、ESR シグナルから正確に測定した $B_T = 336.36mT$ を用いて計算すると、

$$g_T = \frac{\nu_T h}{\mu_B B_T} = -2.0054349 \quad (4.5)$$

となる。 g 因子の符号は磁場に対するスピンの向きを考慮している。この g_T から、 $B = 2.5T$ における TEMPO の ESR 中心周波数 ν_T をもとめると、

$$\nu_T = \frac{g_T \mu_B B}{h} = 7.017035 \times 10^{19} \approx 70.170GHz \quad (4.6)$$

となる。

実際の実験時は磁場は電磁石に流す電流の大きさや、温度によって変わるため $2.5T$ から少しずつれてしまう。ある磁場 B に対応する Larmor 周波数を ν 、 B' に対

応する Larmor 周波数を ν' とすると、 $\nu \propto B$ より $B' = \frac{\nu'}{\nu} B$ となり、磁場のずれは ${}^3\text{He}$ の Larmor 周波数 ν_{He} の計算値と実測値から計算できる。計算値は (4.4) 式から $\nu_{\text{He}} = 81.082\text{MHz}$ 、実測値は図 (4.4) の液体 ${}^3\text{He}$ の NMR シグナルのピークから $\nu'_{\text{He}} = 81.090$ である。よって実際の磁場強度は、

$$B' = \frac{81.082\text{MHz}}{81.090\text{MHz}} \times 2.5\text{T} = 2.4997\text{T} \quad (4.7)$$

である。

TEMPO の中心周波数も同じようにずれて、

$$\nu'_T = \frac{81.090\text{MHz}}{81.082\text{MHz}} \times 7.017035 \times 10^9 = 7.017727335 \times 10^9 \approx 70.177\text{GHz} \quad (4.8)$$

となる。

図 4.9 に、偏極増大率 (Enhancement) の周波数への依存をグラフにして示す。

図 4.9: 偏極増大率のマイクロ波周波数依存

横軸が照射したマイクロ波の周波数 (GHz)、縦軸が TE シグナルとの面積比 S/S_{TE} で表わさせる偏極増大率 (Enhancement) である。Sample Cell の温度は約 $1K$ で、マイクロ波はパワー $60mW$ で照射した。しかし、極低温にマイクロ波を照射すると系の温度は上がるので測定した温度の正確さは悪く、また実際に Mixing Chamber に入っているマイクロ波のパワーは分からないのでこれらの値はあくまで参考データである。NMR シグナルはマイクロ波を照射すると次第に成長するので、ある周波数で何度も NMR データをとり面積の変化がなくなった時点でのシグナルをデータとして採用した。

TEMPO の ESR 中心周波数 $70.177GHz$ を図に示してある。正偏極増大率の最大はマイクロ波周波数が $70.072GHz$ のところで、負偏極増大率の最大は $70.250GHz$ の部分である。依存する周波数情報も含めて以下にまとめる。

正偏極最大と負偏極最大の依存する周波数の差は、計算では、 3He の Larmor 周波数の 2 倍の値なので、 $81.082MHz \times 2 \approx 164MHz$ である。実験の測定値から計算すると $70.250GHz - 70.072GHz \approx 178MHz$ で、計算値にかなり近い。

表 4.3: 正負最大偏極度の温度・ P_{TE} 面積比・偏極度・マイクロ波周波数

	温度 (K)	S/S_{TE}	偏極度	マイクロ波周波数
最高正偏極	1.1K	3.09	0.67%(世界記録)	70.072GHz
最高負偏極	1.0K	2.06	0.45%(世界記録)	70.250GHz

正負偏極最大における周波数の差が計算値より少し大きくなったのは ESR Line Width による影響だと考えられる。

図 4.10: ESR Line Width

図 4.10 は TEMPO のゼーマン分離を示したものである。ESR Line Width の効果が右図のように現れる。ESR Line Width は電子の内部磁場によって ESR シグナルがもつ広がりである。内部磁場が変化することにより、エネルギー差に対応した周波数から少しだけずれた周波数にあってもスピン遷移が起こる。ESR Line Width の影響は DNP に現れる。DNP を行うとき、正負の偏極励起はそれぞれ適した周波数ピンポイントで行われると考えられるがそれは理想的な (Solid State Model) の場合で、実際は多少幅をもった周波数帯でスピン遷移を起こす。このように、正負偏極最大の周波数差が計算値より少し大きな値となったのは ESR Line Width の効果だと考えられる。前回実験時は正負偏極最大における周波数の差は約 260MHz が、スピン密度が低くなったために前回実験時よりもその影響は抑えられたと考えられる。

第5章 まとめと今後の展望

液体 ^3He 偏極ターゲット開発において、我々の実績をまとめ今後の展望を記す。

液体 ^3He の DNP を行うための準備として、He ガス循環系の各所にみられたリークを解消した。とくに cryostat に送るガスをコントロールするバルブ類と、purifier 内のパイプ、バルブ類に多く、老朽化したバルブやパイプの交換を行い、徹底したリークチェックにより He ガス循環の高真空維持を実現した。これにより冷却用に ^3He ガスの使用が実現し、今後は希釈冷凍法によって冷却時の cryostat 先端温度をさらに下げられる可能性ができた。

purifier に新たに 2 種類のフィルターを導入することにより、オイルミストやエアによって He ガス循環系が詰まるというトラブルが解消された。

NMR 測定用ケーブルの遮蔽・ノイズ対策によりノイズが減り、NMR シグナルがより正確に測定できるようになった。

zeolite 中での ^3He の熱平衡 (TE) シグナルを観測した。

TEMPO がドーブされた zeolite に ^3He を入れるという間接混入法を用い、DNP を行うことによって偏極励起に成功した。偏極度は、正偏極が 0.67%、負偏極が 0.45% でどちらも昨年までをはるかに上回る実績をのこした。また、TE シグナルとの面積比をとった偏極増大率でも、正偏極 3.09 倍、負偏極 2.06 倍を得た。また、DNP において照射するマイクロ波の周波数と偏極増大率との関係を測定した。

zeolite にドーブする TEMPO の不対電子スピン密度が約 9×10^{17} spins/cc、照射するマイクロ波のパワーが 60mW という条件によって達成できたと考えられる。

今後の開発の中で行っていくべきことは主に二つある。

ひとつは、cryostat 先端温度をより下げることである。今年度の実験では冷却用の循環ガスは ^4He を用いたが、 $^3\text{He}+^4\text{He}$ 混合ガスを用いて希釈冷凍を行えばより温度を下げることができ、TE 状態での偏極度があがる。また照射するマイクロ波のパワーをより上げることができるので DNP においてもたいへん有利である。そのためには He ガス循環系を流れる ^3He と ^4He との比をモニターするシステムの構築が必要である。加えて、Sample Gas Line を設けたままで希釈冷凍を行うための cryostat 先端部のテフロンジャケットの工夫と、冷却用の ^3He が NMR 測定されてしまうという問題を解決する必要がある。

もうひとつは zeolite の不対電子スピン密度の適正値を探索することである。これまで不対電子スピン密度は 1.0×10^{19} spins/cc くらいが適正であると言われてきた。だが、 1.3×10^{19} spins/cc、 4.5×10^{18} spins/cc、 9×10^{17} spins/cc、と異なる不対電子スピン密度で実験を行ってきた結果、 9×10^{17} spins/cc のときがもっとも高

偏極を得られている。よって来年以降はより不対電子スピ密度を下げてDNPを行う必要があると考えられる。

現在のように0.7%程度の偏極度では散乱実験のターゲットとしては全く能をなさない。最終目標は100%の偏極度である。優秀な後輩諸君がこの偉業を実現してくれることを願ってやまない。

謝辞

本論文の作成におきまして、多くの方からお力添えを頂きました。この場を借りて感謝を申し上げたいと思います。

岩田高広先生には偏極に関して一から十まで教えていただきました。理論で行き詰ったときや、実験、準備などでも丁寧に指導いただき大変感謝しています。毎度、独特の岩田節に振り回されて雑用ばかりのような気もしていましたが、今思うとそれは、研究に対し能動的に関わっていくためのヒントを与えて下さっていたんだと納得できます。岩田先生がいなければ僕はおそらく修士をとることはできなかったでしょう。名古屋～spring-8の旅行や、焼肉に連れて行ってくださったこと、学会で北海道まで行ったのにご飯は割り勘だったこと、決して忘れません。本当にありがとうございました。

加藤静吾先生、吉田浩司先生、田島靖久先生には、ゼミや研究において多くの指導を頂きました。ありがとうございました。

CERNの近藤薫先生、道上琢磨さんは、実験で行き詰って自暴自棄になっていたときに、素晴らしいアイデアと進むべき道を示してくださいました。お二人のお力添えに感謝いたします。

Bochum大学(現山形大学)の堂下典弘先生には修士論文の発表に際して貴重な助言を何度も頂きました。ありがとうございました。

同研究室の先輩である穴戸智浩さんにはお蕎麦をおごっていただきました。ありがとうございました。

同研究室の偏極ターゲットグループメンバーである外山'emperor'幸太君には、公私共々さまざまな場面において的確な助言をいただきました。同じく偏極ターゲットグループメンバーである植松秀彰君は常に僕の一步先を行くデキル後輩で、実験、論文作成において力添えをいただきました。また、同グループの奥山皓君、熊田寛毅君、高橋利弥君、榊原久志君には実験や準備においてお世話になりました。ありがとうございました。

同研究室の加藤泉さん、上林智亮君、須田真博君、本田城正くんには日々の学生生活でお世話になり、楽しく過ごすことができました。とくに加藤泉さんには、お金がないときに何度もご飯代やお菓子代を立て替えていただきました。ありがとうございました。

最後に、6年の山形大学での生活においてお世話になった方々に心より感謝いたします。

関連図書

- [1] 道上琢磨, 修士論文, "液体 ^3He の能動核偏極の試み", 山形大学 (2006)
- [2] 宍戸智浩, Zeolite 細孔中での液体 ^3He の核偏極の研究", 山形大学 (2007)
- [3] 坂中章吾 他, 原子核研究 Vol.30 No.5 "偏極ターゲット用簡易型ダイリューションクライオスタット" (1985)
- [4] 山田徳尚 他, 原子核研究 Vol.41 No.2 "陽子および重陽子偏極標的装置の開発とマイクロ波変調効果" (1994)
- [5] 宮地義之 他, 原子核研究 Vol.41 No.6 "ポリエチレン偏極標的の開発" (1997)
- [6] 高林直生 他, 原子核研究 Vol.43 No.3 "偏極重陽子化ポリエチレン標的の開発" (1998)
- [7] 近藤薫, 博士論文, "微量偏極標的の偏極度測定用 NMR システムの開発", 名古屋大学 (2001)
- [8] 久武和夫, 岡田利弘, "原子物理概論", 朝倉書店, (1975)
- [9] 畔津明仁 他 "トランジスタ技術、実例と実験で学ぶノイズ対策技法", CQ 出版社 (1998)
- [10] 荒田洋治, "NMR の書", 丸善 (2001)
- [11] 藤原鎮男, 額田健吉, 中川直哉, 清水博, "高分解能核磁気共鳴の基礎", 南江堂 (1962)
- [12] Tomohiro Uesaka, Hideyuki Sakai, Akihiro Yoshimi, Koichiro Asahi, "Polarized Sources and Targets", World Scientific (2005)
- [13] P.P.J. Delheij et al., "Dynamic Polarization of solid ^3He "
- [14] G. Tastevin et al., J.Phys.France 49, "Obtaining polarized liquid helium 3 from optically oriented gas" (1988)
- [15] L.W. Engel and Keith DeConde, Phys.Rev.B333, "Dynamic nuclear polarization of liquid ^3He in powdered charcoal" (1986)

- [16] A.Schuhl,S.Maegawa,M.W.Meisel,and M.Chapellier,France,Phy.Rev.Letters5417,"Production of Enhance Liquid ^3He Magnetization by Dynamic Nuclear Polarization"(1985)
- [17] B.van den Brandt et al.,Proc.of the 7th Workshop on Polarized Target Materials and Techniques,"Magnetic coupling between ^3He and nuclei in a substrate.A possible way to polarize bulk ^3He "(1994)
- [18] St.Goertz,W.Meyer,G.Reicherz,"Polarized H,D and ^3He Target for Particle Physics Experiments"(2002)