

平成20年度 修士論文

# 高分子偏極陽子標的の不對電子濃度の最適化の研究

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グループ

植松秀章

## abstract

Many interesting and important, spin structure and behavior have been studied from the nuclear and particle experiments, by the high energy scattering experiments using polarized spin targets and polarized beams. In Japan, Nagoya Univ., Miyazaki Univ., KEK(High Energy Accelerator Research Organization) have participated in the SMC(Spin Muon Collaboration) at CERN(Conseil Europeen pour la Recherche Nucleaire) since 1989, and have contributed to the measurement of the nucleon spin structure function in order to demonstrate the behavior on the QCD. They are now participating COMPASS(COMMON Muon and Proton Apparatus for Structure and Spectroscopy) collaboration also at CERN since 1997 to measure the gluon spin polarization in the nucleon. But the Polarized Target group in Nagoya Univ. have split up, however, the polarized target system has been reconstructed at Yamagata Univ. And now we Yamagata Univ. Quark nuclear physics laboratory Polarized Target group are researching and developing highly polarized target materials, such as polarized liquid  $^3\text{He}$ , protons in polymer materials.

Last year our group tried to polarize EPM(Ethylene Propylene copolymer) as a polymer polarized proton target using DNP(Dynamic Nuclear Polarization). But the polarization was not enhanced so much as polarized proton targets reported in literature.

The main focus of this thesis is, how to properly estimate the density of radicals, in other words, (electron) spin density, in the polymer polarized proton targets. For polyethylene the density of radicals were estimated by ESR measurement and weight measurement. The reason we used polyethylene are, there are some reports about DNP for polarized polyethylene targets and they were easily available.

We achieved, using DNP method, 8.46% polarization of polyethylene with the spin density of  $2 \times 10^{18}$ spin/cc estimated by ESR measurement. The polarization is still low compared with the reported polarizations (around 40% ), but we could have reached comparable polarization if we had more time and liquid  $^4\text{He}$  . And there is an interesting discovery, all the reported polyethylene target's spin density were the order of  $10^{19}$ spin/cc. Our target's spin density was the order of  $10^{18}$ spin/cc. The reports did not mention how they estimated the spin density, but if they did not estimate it by ESR measurement may be the best spin density is the order of  $10^{18}$ spin/cc because ESR measurement is the most accurate way to measure the spin density.

Last year we tried to polarize EPM with the spin density of the order of  $10^{19}$ spin/cc estimated by ESR measurement. This new discovery will open the doors for the development of highly polarized polymer targets in Yamagata University for now on.

# 目次

<b>第 1 章 偏極原理</b>	<b>1</b>
1.1 偏極度の定義	1
1.2 熱平衡状態 (Thermal Equilibrium) の偏極度	1
1.3 DNP(Dynamic Nuclear Polarization): 動的核偏極法	2
1.3.1 陽子標的の場合	2
<b>第 2 章 偏極標的システム</b>	<b>5</b>
2.1 システム概要	5
2.2 電磁石系	6
2.3 真空ポンプ・冷却系	7
2.3.1 dilution refrigerating: 希釈冷凍法	7
2.3.2 dilution CRYOSTAT: 希釈冷却器	8
2.3.3 真空ポンプ系	9
2.3.4 真空度測定系	10
2.4 温度測定系	11
2.5 マイクロ波系	13
2.6 NMR 系	14
2.6.1 NMR 原理	14
2.6.2 磁化率と偏極度	15
2.6.3 面積比較法	16
2.6.4 NMR 測定システム (Q-meter 方式)	17
2.6.5 NMR 信号	19
2.6.6 温度変化による Q のシフト	20
<b>第 3 章 偏極標的試料の作成</b>	<b>22</b>
3.1 高分子材料	22
3.2 polyethylene	22
3.3 polyethylene へのフリーラディカル混入法	23
3.4 ESR 測定	25
3.4.1 ESR 原理	25
3.4.2 TEMPO	26
3.4.3 TEMPO の ESR 信号	26
3.4.4 ESR 信号積分値	28
3.4.5 溶媒	31
3.5 polyethylene 中の TEMPO	32

3.5.1	polyethylene 中の TEMPO の ESR 信号	32
3.6	不対電子濃度の計算	35
3.6.1	重量比計算法	35
3.6.2	ESR 信号面積比較法	35
3.6.3	両計算方法の比較	37
<b>第 4 章</b>	<b>polyethylene の偏極実験</b>	<b>38</b>
4.1	実験の流れ	38
4.1.1	標的の取り付け	38
4.2	温度推移・冷却能力	40
<b>第 5 章</b>	<b>不対電子濃度の違いによる偏極実験の結果</b>	<b>41</b>
5.1	標的試料詳細	41
5.2	試料 (I) の偏極実験結果	45
5.2.1	TE 状態の NMR 信号	45
5.2.2	マイクロ波照射時の NMR 信号	46
5.2.3	マイクロ波周波数依存性	49
5.2.4	マイクロ波強度依存性	51
5.2.5	緩和時間: $T_1$	51
5.3	試料 (II) の偏極実験結果	54
5.3.1	TE 状態の NMR 信号	54
5.3.2	マイクロ波照射時の NMR 信号	55
5.3.3	熱平衡状態への時間発展	58
5.4	試料 (III) の偏極実験結果	60
5.4.1	TE 状態の NMR 信号	60
5.4.2	マイクロ波照射時の NMR 信号	61
5.4.3	マイクロ波周波数依存性	64
5.4.4	熱平衡状態への時間発展	66
<b>第 6 章</b>	<b>まとめと考察</b>	<b>68</b>
	謝辞	70
	付録 A 必要な物理定数	71

# 目次

1.1	電子-陽子系での Zeeman 分離	3
2.1	偏極システム	5
2.2	電磁石系	6
2.3	希釈冷凍法原理	7
2.4	CRYOSTAT 概念	8
2.5	真空ポンプ系	9
2.6	温度測定系	12
2.7	マイクロ波系構成	13
2.8	$I = \frac{1}{2}$ の配向	14
2.9	NMR システム	17
2.10	NMR 計測システムの接続図	19
2.11	NMR 信号の処理	19
2.12	Q-curve のシフト	20
2.13	インピーダンスのシフト	21
3.1	polyethylene の構造	22
3.2	ガラス密封容器	24
3.3	TEMPO 混入後の polyethylene シート	24
3.4	ESR 原理	25
3.5	TEMPO 構造	26
3.6	TEMPO のエネルギー分裂	27
3.7	TEMPO の ESR 信号	27
3.8	不対電子濃度と信号面積	28
3.9	不対電子濃度の異なる ESR 微分信号スペクトル	29
3.10	不対電子濃度の異なる ESR 積分信号スペクトル	30
3.11	溶媒による差	31
3.12	濃度の異なる polyethylene 中の TEMPO と benzene 溶液の ESR 信号 (微分型)	33
3.13	polyethylene のマイクロ波の吸収	34
3.14	polyethylene 中の TEMPO の時間変化	34
3.15	不対電子濃度のばらつき	36
4.1	標的の取り付け位置	39
4.2	温度推移	40

4.3	still、Mixing Chamber の低温領域の拡大 . . . . .	40
5.1	試料の ESR 微分信号比較 . . . . .	43
5.2	試料の ESR 積分信号比較 . . . . .	44
5.3	polyethylene(I) の TE 信号 . . . . .	45
5.4	DNP 前の TE 信号 . . . . .	46
5.5	最大正偏極時の NMR 信号 . . . . .	47
5.6	最大負偏極時の NMR 信号 . . . . .	48
5.7	到達偏極度のマイクロ波周波数依存性 . . . . .	50
5.8	マイクロ波強度による違い . . . . .	51
5.9	試料 (I) の正偏極からの緩和 . . . . .	52
5.10	polyethylene(II) の TE 信号 . . . . .	54
5.11	DNP 前の TE 信号 . . . . .	55
5.12	最大正偏極の NMR 信号 . . . . .	56
5.13	試料 (II) の DNP による偏極度の時間発展 . . . . .	57
5.14	試料 (II) の TE 信号の時間的发展 . . . . .	58
5.15	polyethylene(III) の TE 信号 . . . . .	60
5.16	DNP 前の TE 信号 . . . . .	61
5.17	最大正偏極の NMR 信号 . . . . .	62
5.18	試料 (III) の DNP による偏極度の時間発展 . . . . .	63
5.19	マイクロ波周波数掃引時の偏極度 . . . . .	64
5.20	マイクロ波周波数掃引時の偏極度増加量のマイクロ波周波数依存性 . . . . .	65
5.21	試料 (III) の TE 信号の時間的发展 . . . . .	67
6.1	名古屋大学の polyethylene 試料の ESR 信号 . . . . .	69

# 表 目 次

2.1	偏極ターゲットシステムの構成 . . . . .	5
2.2	抵抗と使用温度領域 . . . . .	11
2.3	抵抗設置場所と常温での抵抗値 . . . . .	11
3.1	polyethylene の密度 . . . . .	23
3.2	重量比計算 . . . . .	35
3.3	両計算方法での不対電子濃度の違い . . . . .	37
5.1	試料の詳細 . . . . .	41
5.2	ESR 測定器設定と各パラメータ . . . . .	42
5.3	正・負偏極のマイクロ波と NMR 信号面積比と偏極度 . . . . .	47
5.4	Fig. 5.9 補外関数パラメータ . . . . .	52
5.5	正偏極のマイクロ波と NMR 信号面積比と偏極度 . . . . .	55
5.6	Fig. 5.14 補外関数パラメータ . . . . .	59
5.7	正偏極のマイクロ波と NMR 信号面積比と偏極度 . . . . .	61
5.8	Fig. 5.21 補外関数パラメータ . . . . .	66
6.1	各試料のまとめ . . . . .	68

# 第1章 偏極原理

## 1.1 偏極度の定義

スピン  $I$  を持つ粒子のスピンが特定の方向を向き、その分布に偏りが生じた場合、この偏りの度合を表す量が偏極度である。

ベクトル偏極度  $P_V$  は次式で定義される。

$$P_V = \frac{\langle I_z \rangle}{I}$$

例に、陽子の場合  $I = \frac{1}{2}$  なので、 $I_z = +\frac{1}{2}$  と  $I_z = -\frac{1}{2}$  の二通りの値をとる。それぞれの準位にある粒子数を  $n_+, n_-$  とすると、ベクトル偏極度は、

$$P_V = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-}$$

と表せる。

## 1.2 熱平衡状態 (Thermal Equilibrium) の偏極度

スピンに伴い、磁気モーメント  $\mu$  を持つ原子核は外部磁場  $H$  の下で Zeeman 分離する。この核のスピンが  $I$  のとき、 $2I+1$  個のエネルギー準位に分離する。例えば、陽子は  $I = \frac{1}{2}$  なので二つの準位に分離するが、エネルギーが高い準位、低い準位に存在する粒子をそれぞれ、 $n_+, n_-$  とすると、系が熱平衡状態 (TE: Thermal Equilibrium) のとき、Boltzman 統計に従い、

$$n_{\pm} = \exp\left(\pm \frac{\mu_p H}{k_B T}\right)$$

と表せる ( $K_B$ : Boltzman 定数、 $T$ : 系の温度)。よって陽子の偏極度は

$$P_V = \tanh \frac{\mu_p H}{k_B T} \quad (1.1)$$

となる。

$\frac{\mu_p H}{k_B T} \ll 1$  のとき、上式 1.1 は近似的に、

$$P_V \sim \frac{\mu_p H}{k_B T} \quad (1.2)$$

が成り立つ。

実際に我々が実験で用いる磁場  $B=2.5\text{T}$ 、温度  $T=0.5\text{K}$  を式 (1.1) に代入すると、 $P_V = 5.108 \times 10^{-3}$  であり陽子の磁気モーメントが小さいため偏極度はわずか 0.51% にしかならない。これでは実用性が低い。

一方、電子は磁気モーメントが大きく、この環境では式 (1.1) より、99.8% もの偏極度が得られる。我々が通常利用している環境で陽子の偏極度をあげるには、電子の高い偏極度を陽子に移す方法、DNP(Dynamic Nuclear Polarization) 動的核偏極法、を用いて陽子の高偏極度を探究する。

### 1.3 DNP(Dynamic Nuclear Polarization): 動的核偏極法

偏極標的となる物質を DNP を用いて偏極を励起させる。この DNP では標的となる物質中に不対電子を持つ常磁性体を持たせる必要がある。電子は磁気モーメントが大きいため、2.5T、0.5K の熱平衡状態の偏極度は 99.8% であり、陽子と比べ非常に高い。この電子の高い偏極度を隣接する原子核に移し、高い偏極度を得る方法である。電子と原子核は互いに spin-spin 相互作用により結合している。この標的物質に電子の Larmor 周波数に近い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。電子のスピン緩和時間は数 msec で、原子核のスピン緩和時間は数 sec と差があるため、電子はすぐに元の状態に戻り、別の原子核を反転させる。この過程を繰り返すことによって、原子核の偏極度を高めてゆける。また DNP の利点として、マイクロ波の周波数の設定で正偏極、負偏極どちらも得ることができる。

以下では DNP について詳しく述べる。

#### 1.3.1 陽子標的の場合

スピン  $\mathbf{I}$  を持つ原子核とスピン  $\mathbf{S}$  を持つ不対電子が拡散している系を考える。外部磁場  $\mathbf{H}$  中での主なハミルトニアンは次のように表わされる [1]。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{HS} + \mathcal{H}_{HI} + \mathcal{H}_{SI}$$

第一項  $\mathcal{H}_{HS}$  は外部磁場と電子スピン、第二項  $\mathcal{H}_{HI}$  は外部磁場と核スピンの相互作用、第三項は電子スピンと核スピンの双極子-双極子相互作用を表し、

$$\mathcal{H}_{SI} = \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_n}{r^3} \left\{ \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} - \frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right\}$$

であり、 $\mathbf{r}$  は電子-原子核を結ぶベクトル、 $\gamma_e, \gamma_n$  は電子と原子核の磁気回転比 (gyromagnetic ratio) である。磁気回転比とは、 $\gamma \equiv \mu/\hbar I$  で定義される各原子核固有の定数である。この  $\mathcal{H}_{SI}$  は Zeeman 効果に比べ微弱であるため、摂動項として取り扱える。陽子標的の場合、電子-陽子系の Zeeman 分離により、量子化軸成分 (Z 軸) に応じてエネルギー固有状態  $|e, p\rangle$  ( $e$ : 電子スピン状態+, −,  $p$ : 陽子スピン状態+, −, 簡便のため  $\pm 1/2$  の符号のみ) が、4 つのエネルギー状態に分かれる。

それらをエネルギーの低い順に並べると、

$$\begin{aligned} |a\rangle &= | - + \rangle + \varepsilon^* | - - \rangle \\ |b\rangle &= | - - \rangle + \varepsilon | - + \rangle \\ |c\rangle &= | + + \rangle + \varepsilon^* | + - \rangle \\ |d\rangle &= | + - \rangle + \varepsilon | + + \rangle \end{aligned}$$

となる。 $\varepsilon$ は双極子係数と呼ばれる摂動因子であり次式のように表される [1]。

$$\varepsilon = \frac{3\hbar^2 \gamma_e \gamma_n}{2r^3} \frac{1}{\omega_n} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$$

$\theta, \phi$ は  $r$  の量子化軸に対する極座標である。

この電子-陽子系を Fig.1.1 に示す。

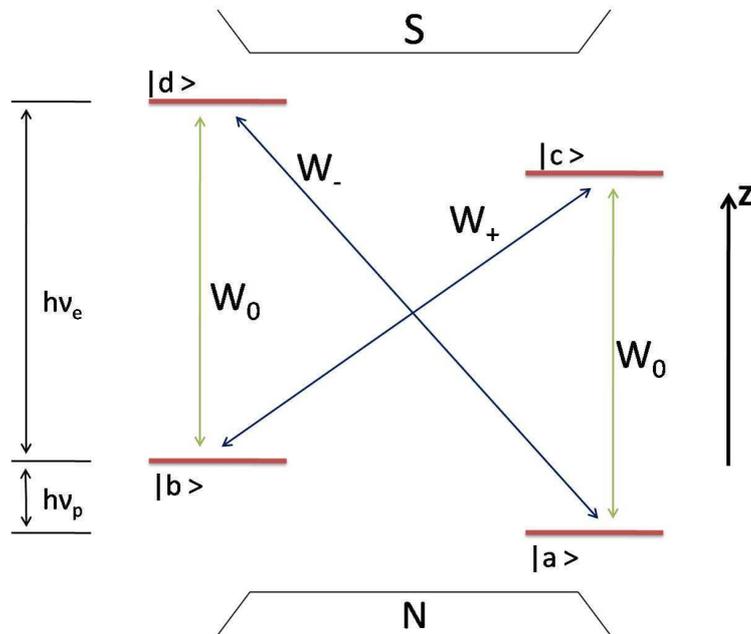


Fig. 1.1: 電子-陽子系での Zeeman 分離

Fig.1.1において  $W_0$ 、 $W_{\pm}$  はそれぞれの準位間のエネルギー差を示しており、 $\nu_e$ 、 $\nu_p$  はそれぞれ電子、陽子の Larmor 周波数である。

準位間の粒子数分布は Boltzman 分布に従うため、我々が実験する環境下での粒子の分布は熱平衡状態で  $|a\rangle$  と  $|b\rangle$  にほぼ均等に分布している。 $|a\rangle \leftrightarrow |d\rangle$ 、 $|b\rangle \leftrightarrow |c\rangle$  間での遷移は、電子-核子間の spin-spin 相互作用を考えない場合は禁止されている。しかし、 $\mathcal{H}_{SI}$  を考慮した場合その禁止は解かれ、可能な遷移に対して  $4|\varepsilon|^2$  の割合で遷移が許される。DNP ではそのエネルギー準位間の差分  $W_{\pm}$  を外部から与えることで高い偏極を得る。この  $W_{\pm}$  に相当するエネルギーはマイクロ波を照射して与える。

例えば、 $W_+$  に対応する周波数  $(\nu_e - \nu_p)$  のマイクロ波を照射すると、電子、陽子ともにスピンの反転を起こし、 $|b\rangle \rightarrow |c\rangle$  の遷移が起きる。すると、電子は数 msec の熱緩和時間

でスピン反転を起こし平衡状態に戻るので、 $|c\rangle \rightarrow |a\rangle$  に遷移する。この過程を繰り返すことで  $|a\rangle$  の占有数が増える。

同様に、 $W_-$  に対応する周波数 ( $\nu_e + \nu_p$ ) のマイクロ波を照射すると、 $|a\rangle \rightarrow |d\rangle$  の遷移が起きる。陽子の熱緩和時間は数 sec と電子の熱緩和時間よりも十分長いので、陽子-格子緩和  $|d\rangle \rightarrow |c\rangle$  よりも電子-格子緩和  $|d\rangle \rightarrow |b\rangle$  が早く起きる。結果  $|d\rangle \rightarrow |b\rangle$  に遷移されこの過程を繰り返すことで  $|b\rangle$  の占有数が増える。

本論文では熱平衡状態を、増やしていく偏極過程  $|b\rangle \rightarrow |c\rangle \rightarrow |a\rangle$  を正偏極、減らしていく偏極過程  $|a\rangle \rightarrow |d\rangle \rightarrow |b\rangle$  を負偏極と呼ぶ。

## 第2章 偏極標的システム

### 2.1 システム概要

第1章で記したDNPで偏極励起を行うのに、極低温、高磁場の下で標的にマイクロ波を照射する。偏極度の測定にはNMR信号を検出する。偏極させる標的はCRYOSTAT(希釈冷凍機)の先端に取り付け、電磁石の中心に設置する。

我々のDNPによる偏極システムは大きく分けると6つのシステムに大別できる。<sup>1</sup>

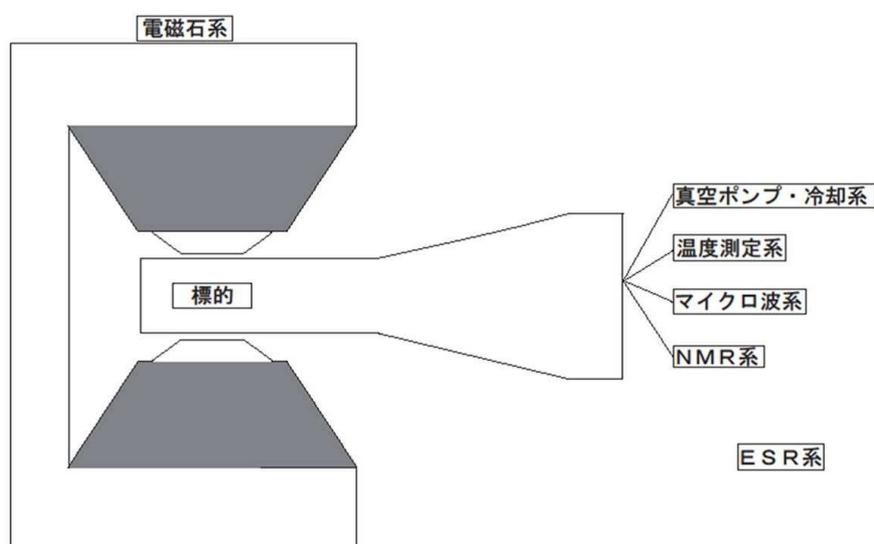


Fig. 2.1: 偏極システム

システム	目的用途
電磁石系	励磁
真空ポンプ・冷却系	高真空・極低温
温度測定系	冷却温度測定
マイクロ波系	マイクロ波供給
NMR系	偏極度測定
ESR系	標的中の不対電子濃度測定

Table 2.1: 偏極ターゲットシステムの構成

<sup>1</sup>ESR系は標的の開発にあたるため3.4章で後述する

## 2.2 電磁石系

電磁石系は、鉄心コイルによる大電流を用いた双極子電磁石とその電源、電磁石冷却用の純水冷却装置とクーリングタワーで構成される。この電磁石は  $\phi 50\text{mm} \times 25\text{mm}$  円柱の領域で均一度 100ppm の最大 2.6T の磁場を作り出す。電磁石に電力 (650A, 25V; @2.5T) を供給する電源は水道水で冷却される。電磁石で発生した熱は電磁石冷却用純水循環装置からの冷えた純水により冷まされる。またその純水は循環装置に戻り、クーリングタワーからの工業用水と熱交換し再び電磁石に送られる。

以下の図が電磁石系の概念図である。

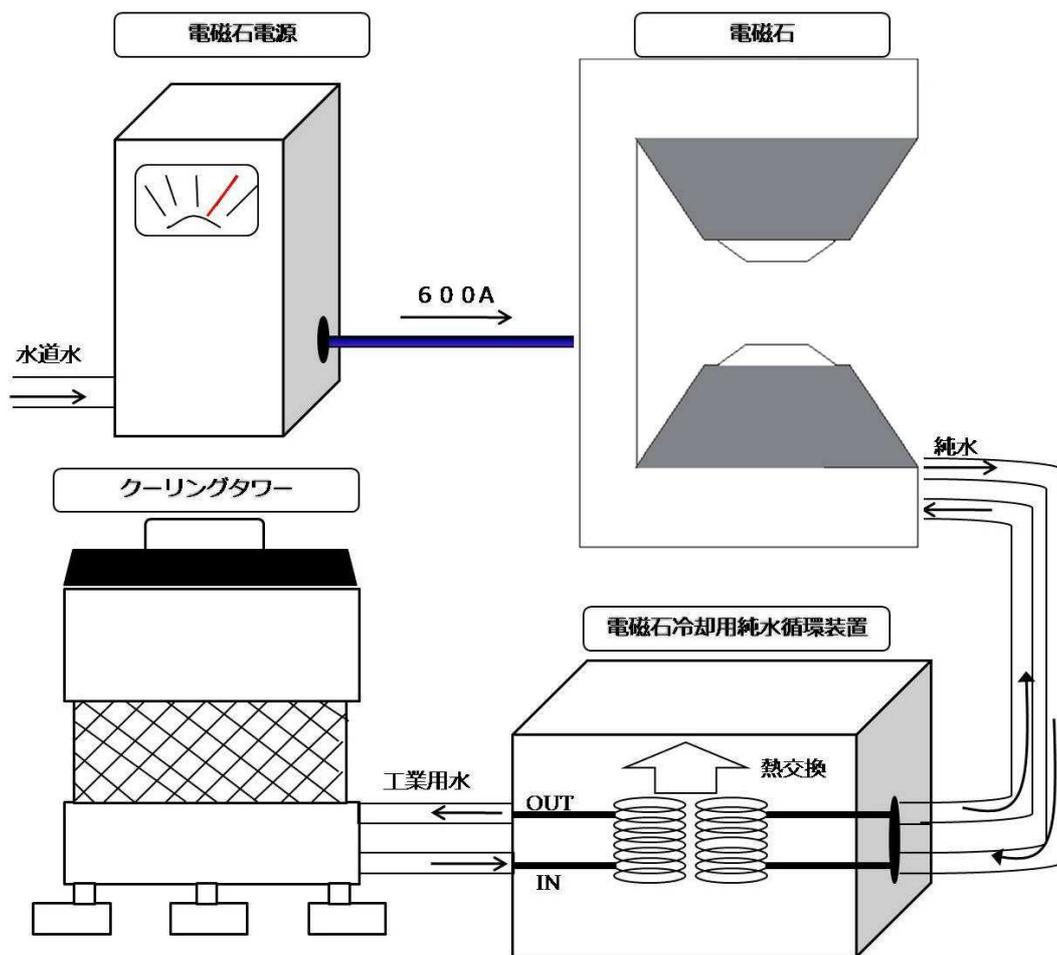


Fig. 2.2: 電磁石系

## 2.3 真空ポンプ・冷却系

我々は標的試料の高偏極を得るのに極低温環境を実現させている。ここでは、その極低温を得るための希釈冷凍法、希釈冷凍機、並びに、冷却を行うための真空ポンプ系を記す。

### 2.3.1 dilution refrigerating: 希釈冷凍法

希釈冷凍法とは液体  $^3\text{He}$  と液体  $^4\text{He}$  の混合液を利用することによって極低温を得る方法である。

純粋な液体  $^4\text{He}$  は 2.17K 以下で超流動状態になる。液体  $^3\text{He}$  と液体  $^4\text{He}$  の混合液は 0.87K 以下で  $^3\text{He}$  濃厚相と  $^3\text{He}$  希薄相の二つの相へ分離する。

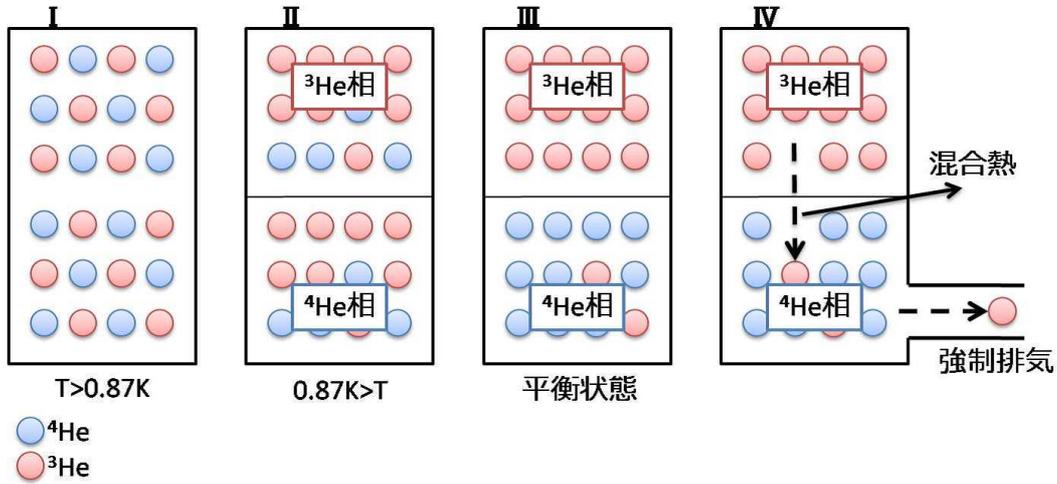


Fig. 2.3: 希釈冷凍法原理

Fig.2.3(I) のように  $T > 0.8\text{K}$  では、 $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  混合液内は  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  が程良く混ざり合っている。しかし 0.87K 以下の温度では、 $^3\text{He}$  を多く含む  $^3\text{He}$  相と  $^4\text{He}$  を多く含む  $^4\text{He}$  相との二つの相へと分離が起きる (II)。このとき、軽い  $^3\text{He}$  相が重い  $^4\text{He}$  相の上部に浮く形になる。さらに温度が下がると、上部は  $^3\text{He}$  濃度が高くなり、一方下部では  $^3\text{He}$  濃度は低くなりやがて平衡状態になる (III)。ここで下部の  $^4\text{He}$  相をポンプで強制排気すると、平衡状態を保とうと  $^3\text{He}$  が上部の相から下部の相へと拡散する (IV)。このとき  $^3\text{He}$  は蒸発するように拡散し、その時混合熱を奪う (吸熱する)。

### 2.3.2 dilution CRYOSTAT: 希釈冷却器

希釈冷却器 (dilution CRYOSTAT) について Fig.2.4 を用いて説明する。この CRYOSTAT 内は二つの冷却系に分けられており、一つは Mixing Chamber の冷却を担う  $^3\text{He}$  系、他方は  $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$  混合ガスを予備冷却するための  $^4\text{He}$  系である。

この  $^4\text{He}$  系は Separator と Evaporator の二つの部屋から構成されている。Separator は Liq.  $^4\text{He}$  dewer から液体  $^4\text{He}$  が供給され 4.2K まで冷却される。Separator 内で  $^4\text{He}$  の気体相と液体相に分離し、気体相を外部に排気する。また Separator の排気ラインは Tube in Tube 構造になっており、内側のチューブに導入された  $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$  混合ガスラインを予冷するようになっている。Evaporator は Separator から導入された液体  $^4\text{He}$  が溜まり、これをポンプで減圧し排気することで蒸発潜熱を奪い 2K 程度まで冷却される。Separator、Evaporator 内には  $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$  流入用ラインがコイル状に巻かれており、 $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$  混合ガスを冷却、液化する。

$^3\text{He}$  系は Still、Mixing Chamber から構成されており、Evaporator で液化された  $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$  液は Still、熱交換器 (heat exchanger)、Mixing Chamber へ導かれる。Mixing Chamber で  $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$  液体は二層に分離し、希釈冷却が行われる。排気される  $^3\text{He}$  は再び heat exchanger を通り、流入液体と熱交換した後、Still にて排気される。

また標的試料はこの Mixing Chamber に取り付けられ冷却される。

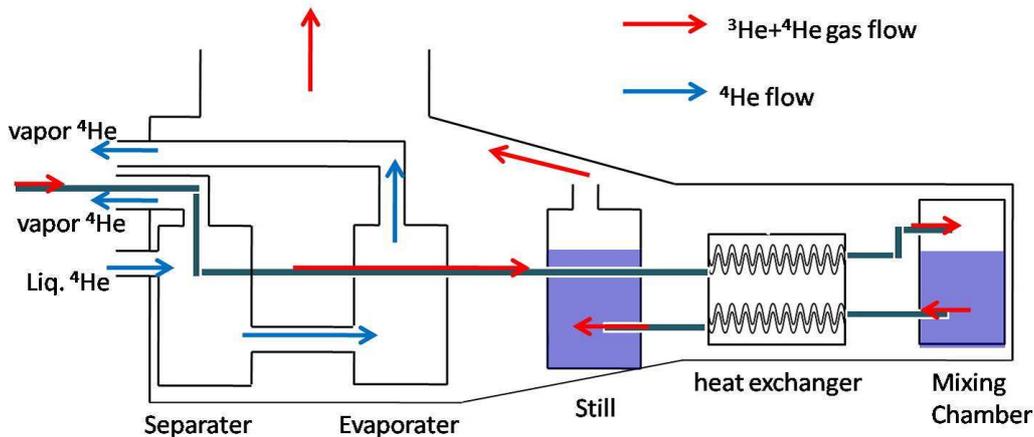


Fig. 2.4: CRYOSTAT 概念

### 2.3.3 真空ポンプ系

真空ポンプ系は Fig.2.5 のように構成されている。

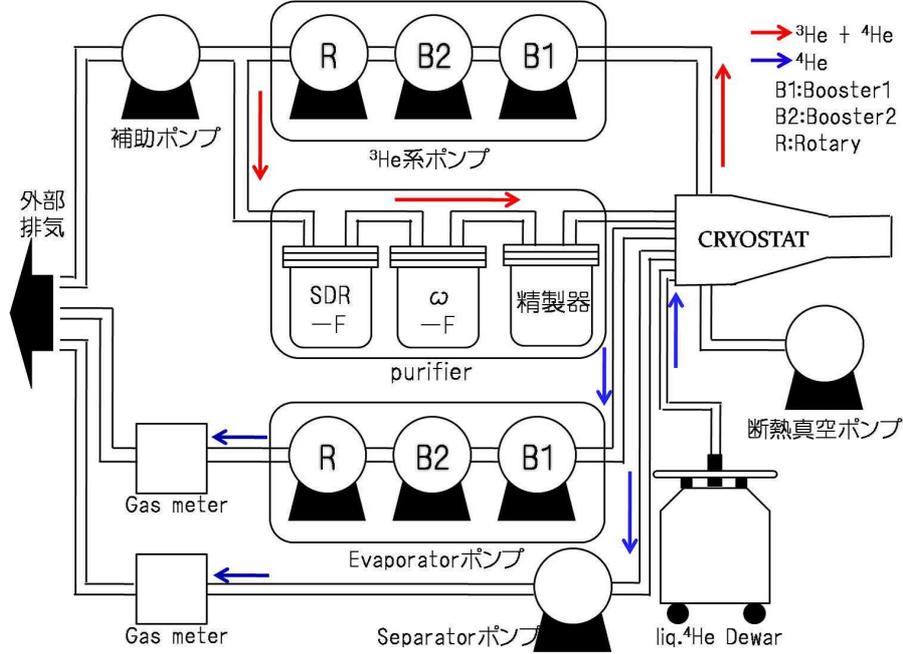


Fig. 2.5: 真空ポンプ系

断熱真空ポンプは、turbo pump(ALCATEL 社製 ATP100) と rotary pump(ALCATEL 社製 2015) の二つのポンプから構成されており、CRYOSTAT のシールド内の断熱真空を作るのに使われる。

Separator 内の  $^4\text{He}$  の気体と液体を分離するために Separator pump(rotary pump AL-CATEL 社製 2003) を用いて Separator 内の  $^4\text{He}$  気体を排気する。Evaporator pump は Evaporator 内の  $^4\text{He}$  を蒸発させるために使用する。より効率よく排気を行い圧力を下げるために、Evaporator pump は Booster1(mechanical booster pump: EDWARDS 社製 EH1200)、Booster2(mechanical booster pump: EDWARDS 社製 EH500、Rotary(rotary pump: EDWARDS 社製 E2M80) の三つのポンプから成る。Separator pump、Evaporator pump によって排気された  $^4\text{He}$  は oil filter と gas flow meter(金門製作所製: N5 号) を通過し外部へと排気される。gas flow meter を用いてガス流量を計測し何 L 液体  $^4\text{He}$  を使用したのか求めることができる。また、CRYOSTAT 外の Separator、Evaporator の排気ライン上に温度計が付けられており、それを用いて Separator、Evaporator の冷却効率を求めることができる [12]。

$^3\text{He}$  系 pump は Still 内の  $^3\text{He}$  を蒸発させ、 $^3\text{He}$  ( $+^4\text{He}$ ) を循環させるために用いる。これらは Booster1(mechanical booster pump: ULVAC 社製 PMB024CM)、Booster2(mechanical booster pump: ALCATEL 社製 R601)、Rotary(rotary pump: ALCATEL 社製 2063H)、補助 pump(ULVAC 社製 GLD165) の四つのポンプから構成されている。Separator、Evaporator 内を通り予冷された  $^3\text{He}$  系ガスは Mixing Chamber を冷却して Still に至った  $^3\text{He}$  をこの  $^3\text{He}$  系 pump で排気し、その  $^3\text{He}$  ガスを purifier にて精製しガス流量計 (HASTING

社製: MASS FLOW METER) 二つを通し再び CRYOSTAT に導入する。なお、ガス流量計は毎秒間のガスの流量を測定する。

purifier とは  $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$  循環ガスを精製するための系である。rotary pump はその構造上、排気にオイルミストが含まれてしまう。このオイルと微小の空気をこの purifier 系で捕獲する。purifier 内には rotary pump 排気口から ‘SDR-F(Sadoru -filter)’、‘ $\omega$ -F(Oshiri -filter)’、‘精製器’ とある。SDR-F は大径パイプ内部に紙製のウエスを詰め込んだもので、これにより大粒のオイルミストの流入を防ごうというものである。 $\omega$ -F はアイシン精機製のクライオクーラーに繋がれ内部にゼオライト粒を含むフィルターである。およそ、110K で冷やすことによりオイルを固化し捕らえる機能がある。また、オイルで内部のガス経路が詰まってしまった場合はバイパス経路が用意されておりフィルターをパージすることが可能である。精製器は内部にゼオライト粒を含むフィルターであり、こちらは精製器外筒を液体窒素に沈ませて冷却する。ここで SDR-F、 $\omega$ -F で捕らえきれなかったオイルミストや空気を捕らえる。精製器は A、B と二つあり一方が詰まった場合他方に切り替えて使用できる。

冷却実験終了時は purifier 内に取り付けられた回収ポンプを用いて  $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$  ガスを貯蔵用タンクに回収する。貯蔵用タンクは二つあり、 $^3\text{He}$ 、 $^4\text{He}$  の沸点の違いを利用し  $^3\text{He}$  リッチ、 $^4\text{He}$  リッチな状態のタンクを作ることができる。

dilution refrigerating を行うさいには  $^3\text{He}$ 、 $^4\text{He}$  のガスの比が重要になるため、ULVAC 社製プロセスガスモニタ Qulee シリーズを用いてガス比を知ることが必要となる [8]。

### 2.3.4 真空度測定系

真空度測定にはピラニー真空計 (ULVAC 社製 GP-1S 型) 及びピラニー & ピエゾ真空計 (PFEIFFER 社製 RPT-100 型) を使用している。

ピラニー真空計は AD コンバータである RBSD-AD(Rabbit House 社) を用いて計測値を PC に取り込む。この RBS-AD は 6 チャンネルの AD コンバータであり、チャンネル番号指定で AD 変換が可能である。また信号の入力電圧は 5V までである。

ピラニー真空計はその真空度に対応した電圧を数 mV 程度出力している。この真空度測定の分解能を高めるため真空計からの出力電圧を OP アンプを用いた増幅回路にかけ 5V を超えない範囲で増幅される。PC に取り込まれた電圧値は LabVIEW(National Instruments 社) で作成された仮想計測器 (vi) 中で真空度に変換される。これにより真空度の自動管理・記録が可能となっている。電圧値を真空度に変換するための関数は、ULVAC より配布されているピラニー真空計のマニュアルに記載されているものを使用している。なお、真空度の測定範囲は 1Pa~2,700Pa である。

ピラニー & ピエゾ真空計は真空度のデジタル出力が可能である。

RPT のシリアルポート (RS232C) は信号、信号 ground、電源 (24V)、電源 ground に対応している。これの信号、信号 ground を PC に接続し、LabVIEW で値を読み込み管理・記録している。測定範囲は 0.01Pa~120,000Pa である。

また断熱真空部の真空度測定用に、冷陰管 & ピラニー真空計 (PFEIFFER 社製 Compact Full Range Gauge Typ.PKR 251) を使用している。これは専用の読み出し機 (PFEIFFER

社製 SingleGauge™) に接続し、真空度を測っている。測定範囲は 0.0005~100,000Pa である。

## 2.4 温度測定系

温度測定には、抵抗の抵抗値が温度によって変化する性質を利用している。温度と抵抗値の関係がわかっているため、抵抗値を見ることで温度を計算することができる。用いる抵抗は白金 (Pt)、カーボン (C)、ルテニウムオキサイド (RuO<sub>2</sub>) の3種類であり、これらの使用できる温度領域は以下の通りである。

Table 2.2: 抵抗と使用温度領域

抵抗	温度領域
Pt	20K~300K
C	0.5K~4K
RuO <sub>2</sub>	0.05~4K

これらの抵抗は CRYOSTAT 内部に設置している。設置場所は Table2.3 のとおりである。偏極度を求めるために最も重要であるのが Mixing Chamber 内の温度である。設置されている抵抗は基本 2 端子抵抗測定であるが、Mixing Chamber の RuO<sub>2</sub> はより正確性を期すため 4 端子抵抗測定を行っている。

Table 2.3: 抵抗設置場所と常温での抵抗値

抵抗	設置場所	RT での抵抗値
Pt	Separator Evaporator Still Mixing Chamber	115Ω
C	Separator Evaporator	109Ω
RuO <sub>2</sub> (RO600)	Still	1000Ω
RuO <sub>2</sub> (RO600A1)	Mixing Chamber	1000Ω

温度換算用関数は、Pt 抵抗については JIS 規格によるもの [16, p.17-18]、C 抵抗は、Shinhachiro Saito 氏と Takashi Sato 氏による論文 [13] の測定データから関数を近似し求めた。また、その測定データに近い抵抗を厳選した<sup>2</sup>、RuO<sub>2</sub> 抵抗は、メーカーの Scientific Instruments, Inc. から添付された温度換算関数を使用している [16, p.17-18]。

実際に抵抗を測定する系の全体図を Fig.2.6 に示す。

抵抗値測定には AVS47(RV-Elektoroniikka 社製)を用いる。この AVS47 [10] とは、GP-IB インターフェイスを通してリモート操作可能な最大 8 つの抵抗を測定できる測定器である。CRYOSAT 内に設置された各抵抗に接続されたケーブルと AVS47 は RESISTOR (CRYOSTAT)CONTROL を通して接続される。RESISTOR (CRYOSTAT)CONTROL は AVS47 と CRYOSTAT を接続するためのコネクタである。また、これには still heater 用の直流電源装置が接続されている。still heater とは still 内にあるカーボン抵抗の一つで

<sup>2</sup>膨大な数の抵抗の測定を 4 年生の岡島君にしてもらった。 [10]

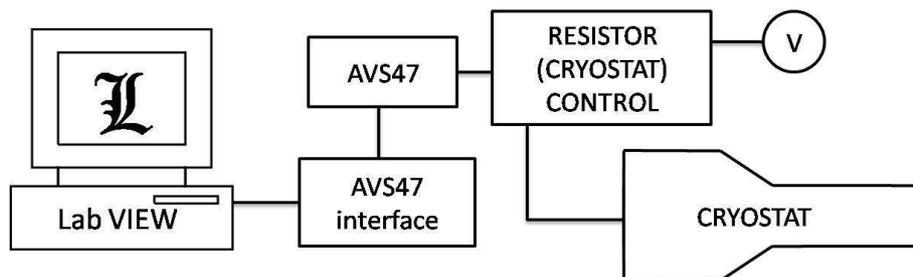


Fig. 2.6: 温度測定系

あるが、温度測定用の抵抗ではなく、逆に電圧を抵抗に与え、抵抗を暖めることでstill内の $^3\text{He}$ を蒸発させ、dillution refrigeratingを促すものである。AVS47は測定channelを8つ持つため、CRYOSTAT内の抵抗の抵抗値を全て測定することが可能である。

AVS47は一つのADCを8channelで共通に使用する構造のため、8つの抵抗を同時に測定することができない。そこで、AVS47とAVS-interfaceとPC側のGP-IB端子を通して測定した抵抗値のデータをPC内に取り込み、LabVIEWを用いて各抵抗の抵抗値から各部屋の温度を計算し、管理、記録、表示している。

## 2.5 マイクロ波系

マイクロ波系はDNPを行うのに必要な高周波を供給するシステムである。このマイクロ波システムは、発信器 (Klystron)、導波管、isolator、可変減衰器 (attenuator)、周波数カウンタ (EIP588)、power meter で構成されている。

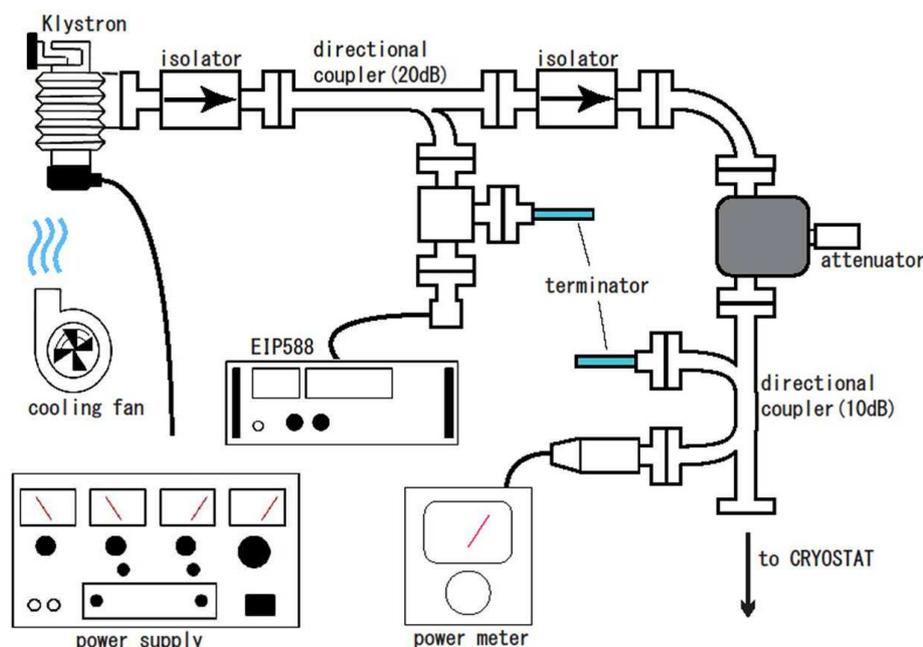


Fig. 2.7: マイクロ波系構成

マイクロ波の発振器としては Klystron(沖セラミック工業: KA-701A 型) を用いた。この Klystron は周波数 68~72GHz の発振が可能で、出力は 300mW である。また電源は Klystron 用電源 (エコー電子: EKS-7500S) を用いている。なお、この回路の導波管はすべて E-band の規格の矩形導波管で統一されているが、CRYOSTAT 内部でのパワー減衰を防ぐため、to CRYOSTAT の部分から E-R band 変換 (導波管断面寸法 E-band:3.5×1.5mm, R-band:7.0×3.4mm) され Mixing Chamber までは R-band になっている。Isolator は矢印の方向のみ波を通す性質を持ち、これにより反射波による Klystron のダメージを防いでいる。送られるマイクロ波の周波数は EIP588(EPI Microwave, Inc. 社製) により測定される。この EIP588 に入るマイクロ波のパワーは  $\frac{1}{300}$ mW 以上 3mW 未満の範囲でなければならない。power meter(HP 社製:432A 型) では最大 10mW までのパワーを測ることができる。パワーは attenuator で調節することができ、その 10dB 分が directional coupler により power meter に導かれ、残りが CRYOSTAT 内部に導入される。このとき注意しなければならないのは、power meter に表示されている値  $a$  が実際に導入されているパワーではないことである。実際に導入されているパワーは、周波数 70GHz のときの補正係数 1.31 を用いて、またこの回路構成の場合 directional coupler も考慮し、 $a \times 1.31 \times 9\text{mW}$  で計算しなければならない。

## 2.6 NMR系

### 2.6.1 NMR原理

核の磁気モーメント $\mu$ は核の自転の大きさ(角運動量) $\hbar I$ に比例する。その磁気モーメントを磁場 $\mathbf{H}_0$ に入れたとき、これに働く位置エネルギーは

$$-\mu \cdot \mathbf{H}_0 = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 = -g \mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0$$

となる。 $\gamma$ は磁気回転比、 $g$ は核の $g$ 因子、 $\mu_N$ は核磁子。

例えば、水素の原子核は陽子一つであり、 $I = 1/2$ を持ち、静磁場中では、磁気量子数 $m = +1/2, -1/2$ の二つの値を取り Zeeman 分離する。Fig.2.8 にこれを示す。

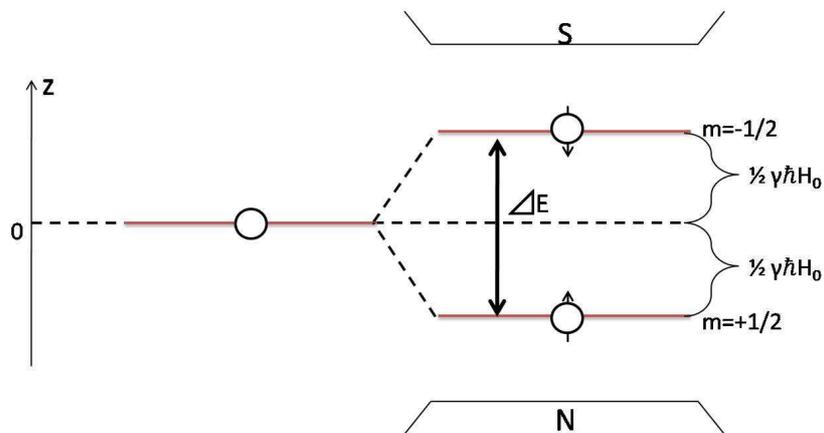


Fig. 2.8:  $I = \frac{1}{2}$  の配向

この2準位間のエネルギー差 $\Delta E$ に対応する電磁波を供給したとき、つまり

$$\Delta E = \hbar \omega = \gamma \hbar H_0$$

のとき、spin 上向きの低エネルギー準位の原子核はこのエネルギーを吸収し励起する共鳴吸収が起こる。また逆に高エネルギー準位の原子核が $\Delta E$ に相当するエネルギーを熱や電磁波として放出し脱励起する誘導放出も起こる。

これを Nuclear Magnetic Resonance(核磁気共鳴)という。

## 2.6.2 磁化率と偏極度

外部磁場  $\mathbf{H}_0$  中で磁気モーメント  $\mu$ 、スピン  $I$  を持つ  $n$  個の原子核の系を考える。  
Zeeman 分離が起こり縮退が解け、核スピンの偏極度  $P_V$  を用いて磁化  $\mathbf{M}$  は、

$$\mathbf{M} = \mu(n_+ - n_-) = \mu n \frac{n_+ - n_-}{n} = \mu n P_V \quad (2.1)$$

と関連づけられる。 $P_V$ 、 $n_+$ 、 $n_-$  は 1.1 節で定義したものである。また磁化  $M$  は静磁化率  $\chi_0$  を用いて

$$\mathbf{M} = \chi_0 \mathbf{H}_0 \quad (2.2)$$

と表せる。

我々は NMR 現象を利用して磁化率を測定し、より正確に偏極度測定を行う。静的な外部磁場に対して垂直な成分 ( $x$  軸方向) をもつ高周波場  $H_x(t) = 2H_1 \text{Re}\{e^{i\omega t}\}$  を加えると磁化率は  $\omega$  に依存した複素数

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (2.3)$$

と表され、 $\chi'$  は分散関数、 $\chi''$  は吸収関数と呼ばれる。高周波場の周波数が Lamor 周波数領域にあると、磁化率の大きさは劇的に変化する、Lamor 周波数を  $\omega_0$  とすると、 $\omega = \omega_0$  のとき核磁気共鳴がおこる。磁化率  $\chi_0$  は Kramers-Krönig の関係式より [2, p.93]

$$\chi'(\omega) - \chi_\infty = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.4)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega') - \chi_\infty}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.5)$$

と表せる。ここで  $P \int$  はコーシーの主値積分を示し、

$$P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \Rightarrow \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left( \int_{-\infty}^{\omega_0 - \varepsilon} + \int_{\omega_0 + \varepsilon}^{\infty} \right) \quad (2.6)$$

である。すると静磁化率  $\chi_0$  は

$$\chi'(0) \equiv \chi_0 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega'} d\omega' \simeq \frac{2}{\pi\omega_0} \int_{\omega_0 - \delta}^{\omega_0 + \delta} \chi''(\omega') d\omega' \quad (2.7)$$

となる。この近似は  $\chi''(\omega)$  が奇関数であり、 $\omega \sim \omega_0$  ( $\omega_0 - \delta \leq \omega \leq \omega_0 + \delta$ ) でのみ 0 でないことを考慮している。

また、 $\hbar\omega_0 = \mu H_0 / I$ 、 $\mu = \gamma \hbar I$  であることを合わせると偏極度  $P_V$  は、

$$P_V = \frac{H_0}{\mu n} \chi_0 = \frac{2}{\pi \gamma^2 \hbar n I} \int_{\omega_0 - \delta}^{\omega_0 + \delta} \chi''(\omega') d\omega' \quad (2.8)$$

と表される。 $\chi''$  の積分を面積 (area units) と呼ぶとすると、偏極度は比例係数  $\times$  面積の形で表現できる。

### 2.6.3 面積比較法

面積比較法は偏極度が既知の NMR 信号と面積を比較することにより偏極度を決定するものである。式 (2.8) において、

$$P_V \propto \int \chi''(\omega) d\omega \quad (2.9)$$

であるため、偏極度は吸収関数に比例する。つまり、核磁気共鳴を積分した量である信号の面積  $S$  に比例し、

$$P_V = CS \quad (2.10)$$

となる。しかし、比例係数  $C$  は、NMR システムの回路特性などを含んでおり計算から正確な値を求めることは困難である。

そこで、熱平衡状態の NMR 信号を用いて測定系の較正を行う。熱平衡状態の偏極度は式 (1.2) で示されているように冷却温度  $T$  を測定することにより求めることができる。この偏極度を  $P_{TE}$ 、また NMR 信号の面積を  $S_{TE}$  とすると比例係数  $C$  は、

$$C = \frac{P_{TE}}{S_{TE}} \quad (2.11)$$

と表せる。このように  $C$  の較正が行われれば、偏極励起後の NMR 信号面積を  $S$  を求めることにより偏極度を

$$P_V = \frac{S}{S_{TE}} P_{TE} \quad (2.12)$$

と簡単に求めることができる。

## 2.6.4 NMR 測定システム (Q-meter 方式)

吸収関数の検出は、原子核スピンによる NMR コイルのインダクタンスの変化を測定することにより行われる。我々が実際に使用している NMR 回路を Fig. 2.9 に示す [7]。コイルのインダクタンスの変化は直列 LCR 回路と検波器によって検出される。我々は、R、C、増幅器、位相検波回路 (PSD) を内蔵した ULTRA-PHYSICS 社製 Liverpool 型 Q-meter を使用している [4]。

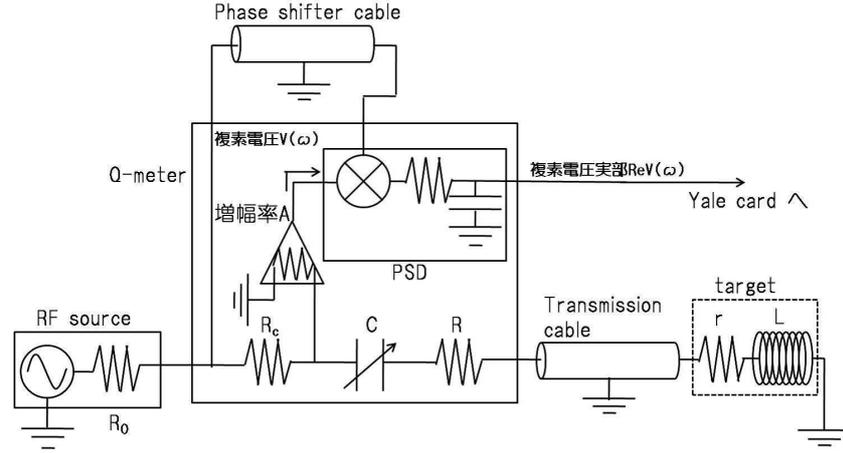


Fig. 2.9: NMR システム

試料を含むコイルに交流電流  $i = i_0 \text{Re}\{e^{i\omega t}\}$  を流すと、コイルの軸方向 ( $x$  軸方向) の磁場  $H_x = 2H_1\{e^{i\omega t}\}$  が生じ、試料中の原子核について磁化  $M_x = 2H_1 \text{Re}\{\eta\chi e^{i\omega t}\}$  を引き起こす。 $\eta$  は充填率 (filling factor) と呼ばれ、コイルの体積に対して試料の体積の占める割合に相当する。試料中の磁化はコイル部に磁場を引き起こし、 $x$  軸方向の磁場は  $H_x + 4\pi\eta M_x$  で、コイル中の電流は  $I = i_0 \text{Re}\{[1 + 4\pi\eta\chi]e^{i\omega t}\}$  となる。コイルを貫く磁束は、

$$\Phi = LI = i_0 \text{Re}\{L[1 + 4\pi\eta\chi]e^{i\omega t}\} \quad (2.13)$$

であり、これは真空中のコイルのインダクタンス  $L_0$  がコイル中の試料の磁化により、インダクタンス

$$L(\omega) = L_0[1 + 4\pi\eta\chi(\omega)] \quad (2.14)$$

に変化したと解釈できる。

高周波発振器を用いて試料の原子核の Larmor 周波数付近を掃引すると、複素電圧  $V = V(\omega, \chi)$  発生し、PSD によってこの実数部が検出される。

Q-meter 内のコンデンサ  $C$  は、同調条件

$$2\pi f_0 = \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (2.15)$$

が Larmor 周波数 ( $f_0$ ) において成り立つように調整を行う。

コイルの抵抗を  $r$  とすると、コイルのインピーダンスは

$$Z_{coil}(\omega) = \{r + i\omega L(1 + 4\pi\eta\chi(\omega))\} \quad (2.16)$$

となり、Fig. 2.9 のようにコイルとコンデンサを伝送ケーブル (特性インピーダンス  $Z_{cable}$ 、伝播係数  $\gamma$ 、長さ  $l$ ) で結ぶと、コイルとケーブルを合わせたインピーダンスは

$$Z_t(\omega) = Z_{cable} \frac{Z_{cable} \tanh(\gamma l) + Z_{coil}(\omega)}{Z_{cable} + Z_{coil}(\omega) \tanh(\gamma l)} \quad (2.17)$$

と表される。よって、静電容量  $C$  のコンデンサと抵抗値  $R$  の減衰抵抗も含めたインピーダンスは、

$$Z(\omega) = R - i \frac{1}{\omega C} + Z_t(\omega) \quad (2.18)$$

であるからして、入力抵抗  $R_a$ 、増幅率  $A$  を持った高周波増幅器の出力電圧は、回路への入力電圧を  $V_0$ 、定常電流抵抗値を  $R_c$  として

$$V(\omega) = A \frac{1}{R_c} \frac{Z(\omega)}{\left\{ \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_c} \right\} Z(\omega) + 1} V_0 \quad (2.19)$$

で表わされる。

式 (2.17) において、伝送ケーブルは回路のインピーダンスに複雑な影響を与えるが、 $n$  を整数、 $\gamma = \alpha + i\beta$  として、 $\beta l = n\pi$  のとき  $\tanh(\gamma l)$  は実数部分のみとなり、ケーブルの影響を最小限にすることができる。 $\beta$  は誘電率  $\epsilon_c$  と

$$\beta = \frac{\omega \sqrt{\epsilon_c}}{c} \quad (2.20)$$

という関係がある。また、 $c$  は光速である。従って、ケーブルの長さ  $l$  は、 $\lambda$  をケーブル中の波長として、

$$l = \frac{n\pi}{\beta} = \frac{n\pi c}{\omega_0 \sqrt{\epsilon_c}} = \frac{1}{2} n\lambda \quad (2.21)$$

を満たすように設定するといいい。つまり、ケーブル長を半波長の整数倍にし定常状態を作るとよい。

位相検波回路 PSD では、LCR 共鳴回路からの信号と phase shifter cable からの信号を掛算し、Low pass filter を通し信号を Yale card へと出力している。出力電圧  $V(\omega)$  は両信号の位相差が 0 のとき最大となり、ノイズは最少になる。この位相差を 0 にするように phase shifter cable の長さを調節する。

Yale card では入力された信号を低周波増幅、DC 成分の除去を行う。また、増幅器の利得は、1、213、334 である。

Larmor 周波数の高周波電圧は PTS250 (Program Test, Inc. 社製) により発振される。この PTS250 は発振周波数をデジタル制御可能で、1MHz から 250MHz の領域において 0.1MHz の精度での発振が可能である。Fig. 2.10 に Q-meter、Yale card、伝送ケーブル、コイル、測定& 解析用 PC (Lab VIEW) の接続図を示す。

コイルから Q-meter までは伝送ケーブルで接続されている。CRYOSTAT 内部には約 206cm の Be-Cu Semi-Rigid の同軸ケーブル (PRECISION TUBE COMPANY 社製 KA50034) が、外部には Semi-Rigid 同軸ケーブル (MICRO-COAX 社製 UT-85) を用いている。この伝送ケーブルの長さを式 (2.21) に合う長さに調節する。

コイルは  $\phi 12.9\text{mm} \times 4.8\text{mm} \times 3\text{turns}$ 、インダクタンス  $\sim 402\text{nH}$  (NF 社製 LCR-meter で計測) を用いた。

また、同調条件式 (2.15) を満たすように、Q-meter 内の可変コンデンサ  $C_1$  (0.8~14pF) と  $C_2$  (5.5~65pF) を調節する。

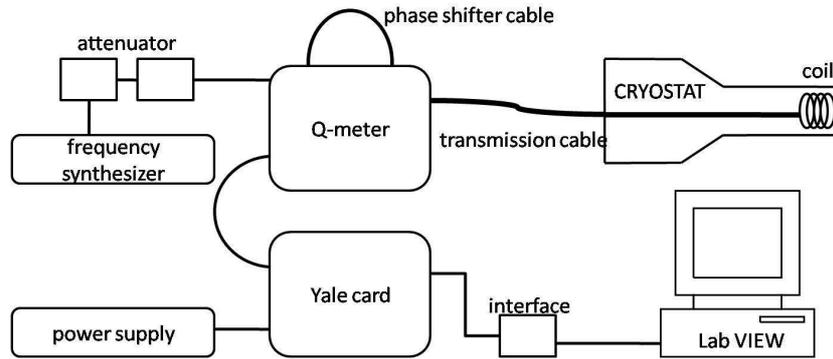


Fig. 2.10: NMR 計測システムの接続図

### 2.6.5 NMR 信号

冷却を行っていない、磁場をかけただけの自然偏極状態で例として NMR 信号とその処理を示す。Fig. 2.11 は、常温での水分子中の陽子の NMR 信号である。

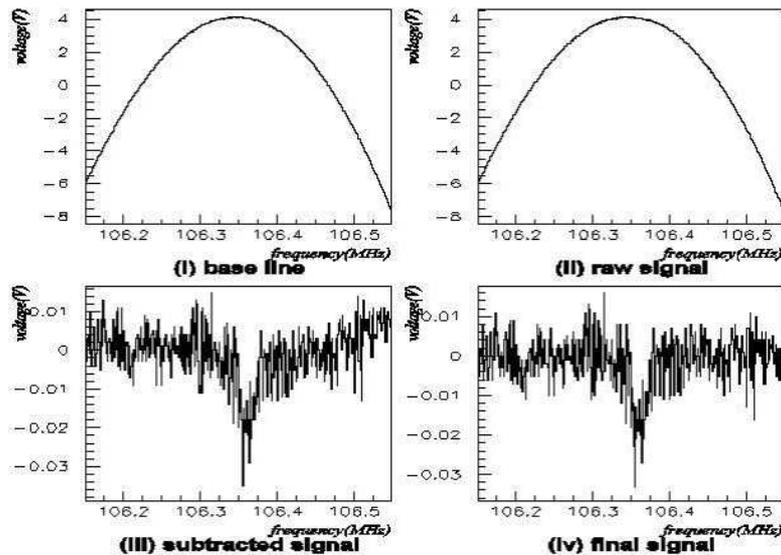


Fig. 2.11: NMR 信号の処理

NMR 信号を検出するにあたって、まず、Q-meter の同調を、磁場 2.5T 下での陽子の Larmor 周波数 106.4MHz に一致するようあらかじめ調整しておく。次に、磁場を変化させて Larmor 周波数が掃引周波数帯から外れるようにする。このとき測定される信号を base line signal (Fig. 2.11,i) とする。そして、本来の磁場に戻し NMR 測定を行う。このとき測定される信号を signal (Fig. 2.11,ii) とする。この signal から base line signal を差し引くと、純粋な NMR 信号である subtracted signal (Fig. 2.11,iii) が得られる。しかし、実際は base line 測定と signal 測定には時間的な差があり、この間の微少な温度変化に伴う回路部品の特性値の変化により Q curve がシフトするため (大きな温度変化での Q-curve のシフトを次節で示す)、この NMR 信号以外を 2,3 次の多項式で fitting し background を取

り除き、最終的に (Fig. 2.11,iv) の NMR 信号を用いて偏極度を求める。DNP による偏極度はこの熱平衡状態の NMR 信号を基に、面積比較法、式 (2.12) を用いて求められる。

### 2.6.6 温度変化による Q のシフト

ここで CRYOSTAT 内の温度変化による Q-curve のシフト Fig. 2.12 を示す。

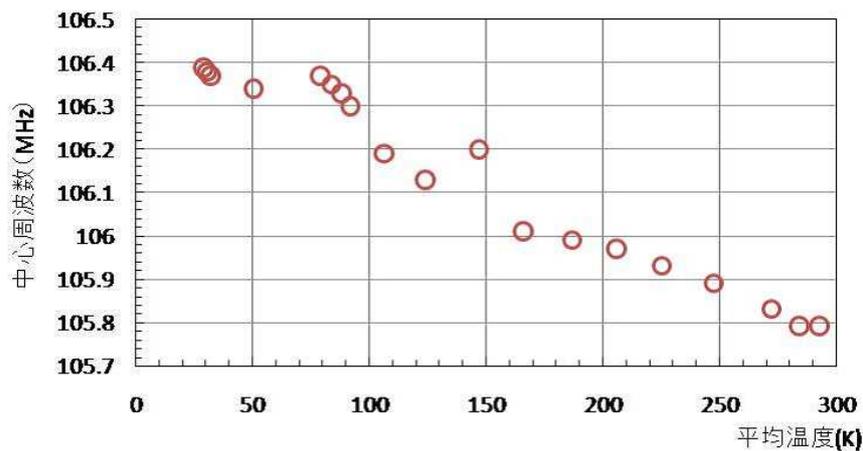


Fig. 2.12: CRYOSTAT 温度変化による Q-curve のシフト

この Q-curve シフト測定は、冷却実験終了後 CRYOSTAT 内を約 30K から徐々に暖め室温になるまで Q-meter の同調を取り、また平均温度は Separator ,Evaporator , still ,Mixing Chamber の温度で平均値をとり、中心周波数は Q-curve の頂点とし行った。

シフトの主な原因は伝送ケーブルの温度変化による特性インピーダンス  $Z_{cable}$  の変化 (Fig. 2.13) だと考えられる。この測定は LCR-meter に NMR 測定に使用する伝送ケーブルと同じ長さの Semi-Rigid 同軸ケーブル (MICRO-COAX 社製 UT-85:長さ ~377cm) に、実際に使用しているコイルを取り付け液体窒素を用いてケーブルを冷やしながらインピーダンスを計測した。計測される値はインピーダンスの絶対値で表される。NMR 信号を検出する上で、Q-curve の安定性は重要であり、また冷却用液体  $^4\text{He}$  の節約のためにも、低温を得る前から Q-meter の同調をしておきたい。そこでこの Fig. 2.12 から CRYOSTAT がまだ高温時に低い周波数で Q を同調させて置くことで低温を得たときに、目的周波数付近に Q-curve がシフトしてくれる。

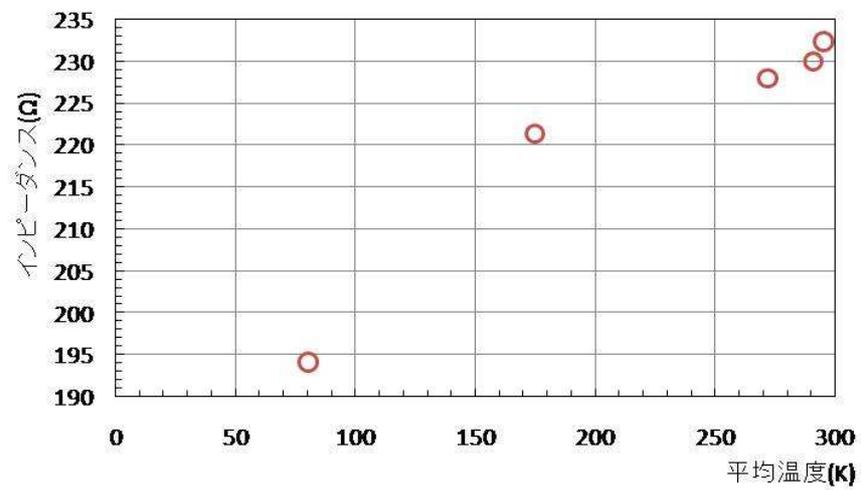


Fig. 2.13: 温度変化による同軸ケーブルのインピーダンスのシフト

## 第3章 偏極標的試料の作成

### 3.1 高分子材料

偏極標的の材料には様々なものが用いられている。

歴史的には偏極陽子標的としてブタノールやアンモニアが用いられている。しかしこれらは標的として製法が液体窒素温度下で行ったり、薄膜状の標的を作れないなどの制約を受ける。そこで、常温での取り扱いが容易で加工がしやすい高分子材料が注目され研究されている [5, 3, 11]。

我々も昨年、偏極高分子陽子標的としてエチレンとプロピレンの共重合体である EPM (Ethylene-Propylene-copolymer) を用いて偏極実験を行い DNP による偏極度 0.9% を実現した [9]。この EPM に対して DNP を行い偏極させたことは世界初であり、また EPM の DNP 偏極度の最高記録ではあるが、世界的に見ると高分子陽子標的の DNP 偏極度としてはかなり低い。報告されている高分子陽子標的の偏極度は 48% [5] や 44% [11] であり我々の記録と大いに差がある。しかし、これらの記録は polyethylene に対して DNP を行ったものである。

そこで、我々はこの EPM の偏極度が低かった理由を検証するために、我々も polyethylene に対し DNP を行い、偏極実験、測定装置や不対電子の混入の仕方の評価等を行った。

### 3.2 polyethylene

polyethylene とは、右図のような構造をしているエチレンが重合した高分子で、日常生活でもポリ袋や包装用フィルムなど様々な用途に利用されている。polyethylene には高密度 polyethylene、低密度 polyethylene とあり、それぞれの密度を Table 3.1 に示す。

偏極標的作成にあたって「ダイリューションファクター」と呼ばれる値が重要になってくる。ダイリューションファクターとは、偏極させる標的核子の含有率を表しており、「偏極標的核子数/全核子数」で計算できる。polyethylene の場合は偏極標的核子は陽子であり、炭素一つ、水素二つが重合しているのでダイリューションファクターは  $1/7=14.3\%$  である。また標的核以外の原子核もスピンを持たない炭素原子核しかないためスピンによる影響がないと考えられる。

polyethylene の欠点としては結晶性が高いことがあげられる。これは、後に述べる不対電子を持つフリーラジカルの均一な混入を妨げる要因である。今回我々が用いた polyethylene は、元からあった詳細不明の polyethylene シート (厚さ:  $17\mu\text{m}$ ) と新たに取り寄せた大倉工業製の polyethylene シート (厚さ:  $30\mu\text{m}$ 、LDPE) である。

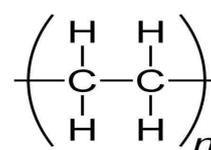


Fig. 3.1: polyethylene の構造

種類	密度 (g/cc)
高密度 polyethylene(HDPE)	0.92~0.96
低密度 polyethylene(LDPE)	0.91~0.92

Table 3.1: polyethylene の密度

### 3.3 polyethylene へのフリーラディカル混入法

我々がDNPを行うために用いたフリーラディカルはTEMPO(第3.4.2節, p.26)である。試料中に含まれる不対電子濃度 (spin density) は重量比から次の式を用いて表される。

$$d_s[\text{spin/cc}] = \frac{\left(\frac{W_T}{N_T}\right)}{\left(\frac{W_M}{\rho_M}\right)} N_a \quad (3.1)$$

$W_T$ 、 $N_T$  は TEMPO の質量と質量数であり、TEMPO の質量数は  $N_T = 156.25\text{g/mol}$  である。 $W_M$ 、 $\rho_M$  は polyethylene 試料の質量と密度 (0.92g/cc) である。また  $N_a$  はアボガドロ数である。DNP では電子スピン緩和時間 (~msec) と核スピン緩和時間 (~sec) との違いを利用するため偏極核子と不対電子の数の比がおおよそ 1000:1 となるように polyethylene と TEMPO の量を決定する。

混入の仕方は、polyethylene と TEMPO を計量し、それらを密封可能なガラス容器に入れ 80°C 下で数時間加熱し、TEMPO を気化させ polyethylene に吸収させる。この方法を熱拡散混入法という。

我々が行った熱拡散混入法は以下の手順のように行った。

1. polyethylene シートを適当な大きさに切り出す
2. 切り出したシートの重量を測定する
3. シートに吸収されている水分を取り除くために恒温槽内で 100°C 強で 1 時間程空焚きする
4. 素早く空焚きしたシートをガラス容器に入れ、さらに真空容器に入れ一日ほど真空引きする
5. 一日経過の後、真空容器内を窒素ガスで大気圧まで置換する
6. polyethylene の重量に応じた TEMPO を素早くガラス容器内に入れ容器の蓋をする。
7. ガラス容器を恒温槽内に入れ 80°C で 20 時間加熱する
8. 20 時間後、加熱を終了し恒温槽内が室温になるまで待ち (約 2 時間程度)、その後取り出す
9. 取り出した試料を、脱酸素剤を敷き詰めた風防付き電子天秤で重量を量る
10. 重量を量り終えたらシートを何点か 1×2cm 程切り取り ESR 測定器に回す
11. 残りのシートは凍結保存容器内にて保存する

手順 4、5 をする理由は、減偏極を引き起こす酸素を polyethylene 内から少しでも取り除くためである。加熱に用いている恒温槽はヤマト科学株式会社製 定温恒温器 DK300 であり、また、ガラス容器は蓋に密閉用シリコンゴムがついているためシリコンに TEMPO が吸着されないようアルミ箔を蓋と容器の間に挟み、蓋を閉じている。手順 6 で注意しなければならないのは、TEMPO が polyethylene に直接接触しないようにすることである。

取り出された polyethylene シートは TEMPO を吸収しわずかに橙色を呈している Fig. 3.3。  
この熱拡散混入を行った polyethylene シートに TEMPO が混入されたか、またどれくらい混入されたか、次節の ESR 測定を用いて評価する。

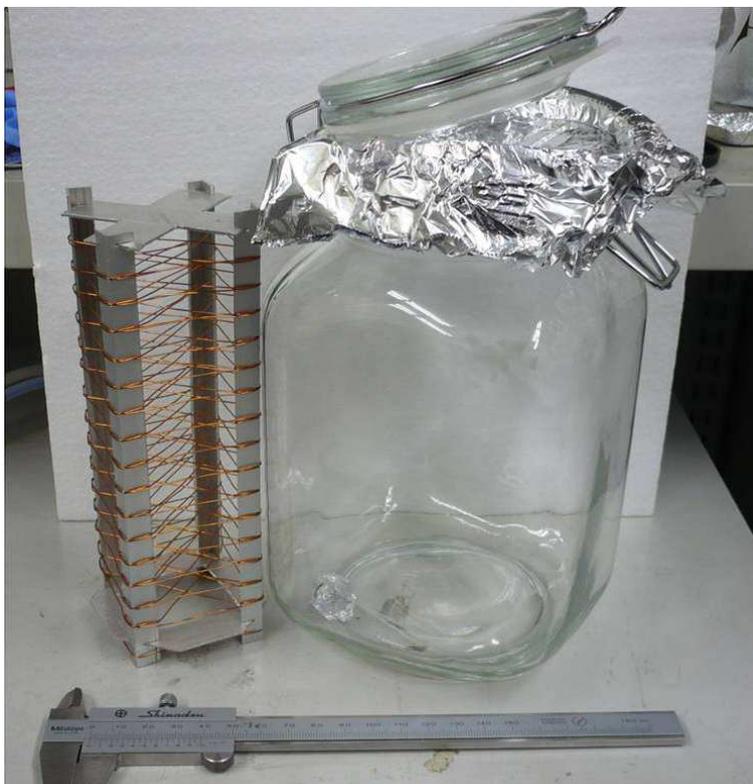


Fig. 3.2: ガラス密封容器



Fig. 3.3: TEMPO 混入後の polyethylene シート ( $3 \times 10^{19}$  spin/cc ESR 面積比較)

### 3.4 ESR 測定

#### 3.4.1 ESR 原理

電子は磁気モーメント  $\mu_e$  を持つ。孤立電子の場合  $\mu_e$  の大きさは

$$\mu_e = \frac{eh}{4\pi m} = \frac{e\hbar}{2m} \equiv \mu_B \quad (3.2)$$

で表わされる。スピン演算子  $\mathbf{S}$  を用いると電子の磁気モーメントは

$$\mu_e = -2\mu_B \mathbf{S} \quad (3.3)$$

と表現できる。

この電子に対して外部から静磁場  $\mathbf{H}$  を与えるとそのエネルギーは量子化され、電子は磁場の向きに対し平行 (磁気量子数  $m_s = -\frac{1}{2}$ ) または反平行 ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ) の向きをとり、

$$E = \mu_B H (2m_s) : m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (3.4)$$

のエネルギー準位の Zeeman 分離を起こす。ここで、外部から周波数  $\nu$  を持つマイクロ波を電子に与えると、マイクロ波のエネルギー  $h\nu$  が二つのエネルギー間隔  $\mu_B H - (-\mu_B H) = 2\mu_B H$  に等しくなったとき、つまり

$$h\nu = 2\mu_B H \quad (3.5)$$

のとき、エネルギー準位の低い電子はマイクロ波のエネルギー  $h\nu$  を吸収し上の準位に遷移する。これを ESR (Electron Spin Resonance: 電子スピン共鳴) とよぶ。

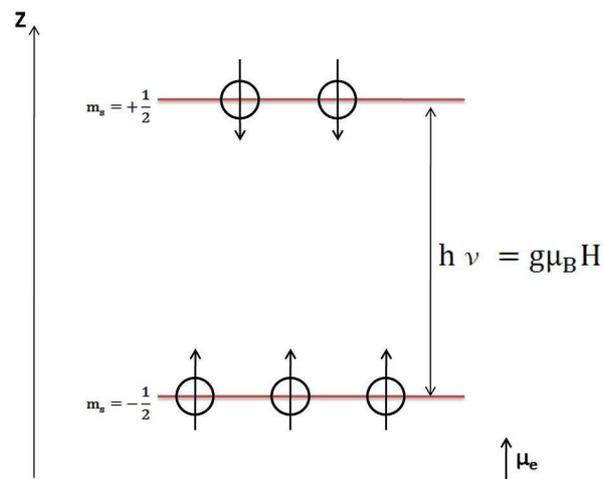


Fig. 3.4: ESR 原理

現実的な系では電子は孤立電子ではなく物質中に複数個あり、

$$g = g_e + \Delta g \quad (3.6)$$

(相対論的補正: $g_e=2.002316$ )、(不対電子の軌道運動, 他の電子からの相互作用: $\Delta g$ )を加味した  $g$  値 (式 3.6) を用いて、

$$h\nu = g\mu_B H \quad (3.7)$$

と一般的には表し、これを ESR の共鳴条件式とよぶ。

$h\nu$  のエネルギーを吸収し遷移をし続けると、上と下の準位の電子数が飽和してしまうが、励起した電子はスピン-格子緩和により一定時間 (室温で  $10^{-(5\sim 8)}$ s) で外部にエネルギーを放出し下の準位に戻るため定常的なエネルギー吸収が維持される。

また不対電子の場合は、周りにある不対電子の磁気モーメントが作る磁場を感じ、共鳴の線幅が広がってしまうので、それも考慮しなければならない。

### 3.4.2 TEMPO

DNP を行うためには、不対電子が不可欠である。

不対電子を持つ安定なフリーラジカル物質として、TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)を用いる。TEMPO は橙色で、融点  $36^\circ\text{C}$ 、沸点  $67^\circ\text{C}$  であり常温では固体である。また、 $67^\circ\text{C}$  で気体となるため、前述した (p.23 第 3.3 節) 熱拡散混入法を行うのに適している。Fig. 3.5 に TEMPO の構造式を示す。

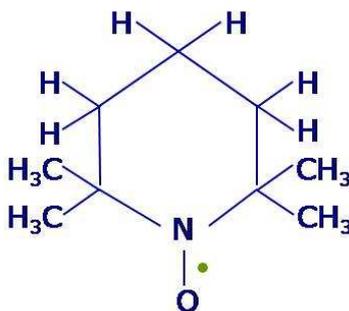


Fig. 3.5: TEMPO 構造

TEMPO の不対電子の近くにはスピン 1 を持つ窒素原子核が存在するため、ESR 測定を行う際の磁場 335mT 程度の磁場では Fig.3.6 のようにエネルギー分裂する。 $M_s = \frac{1}{2}$  と  $M_s = -\frac{1}{2}$  のときで窒素原子核の微細相互作用によるエネルギー分裂の幅が異なる。これは、外部磁場 335mT に比べ、電子の作る磁場と窒素原子核の相互作用の効果が強いために起こる。この各エネルギー準位間のエネルギー差に相当するマイクロ波が吸収されたとき遷移が起こり電子スピン共鳴が起こる。しかし遷移には制約があり、すべてのエネルギー準位間で遷移が起こるわけではなく  $\Delta M_s = \pm 1$ 、 $\Delta M_I = \pm 0$  のみが許容遷移となる。

### 3.4.3 TEMPO の ESR 信号

ESR 測定に我々は、JEOL(日本電子株式会社)製の JES-RE1X を使用する。式 (3.7) よりマイクロ波の周波数を一定にし、磁場を sweep すると前述の三つの遷移の共鳴条件を満たし、三カ所でスピン共鳴が起こり、TEMPO の ESR 信号は 3 つ山の信号スペクトルを示

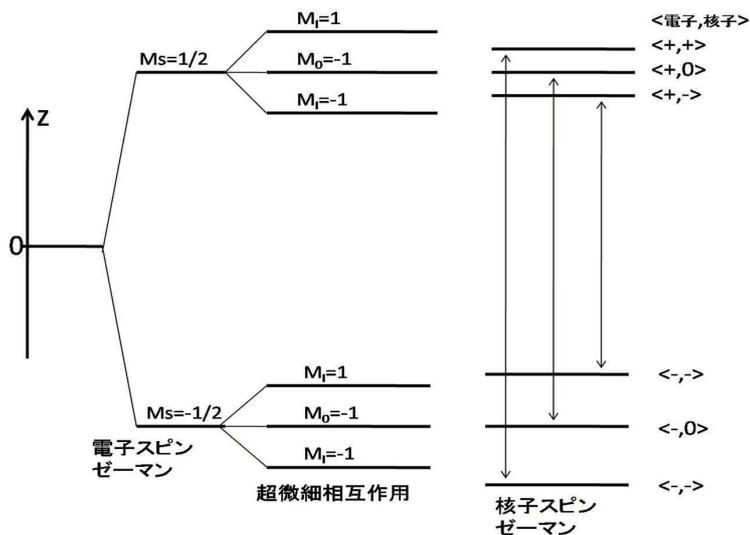


Fig. 3.6: TEMPO のエネルギー分裂

す。実際の TEMPO の ESR 信号は Fig. 3.7 上図のように測定される。この図は溶媒として benzene に TEMPO を溶かし、測定したものである。ESR 信号はそれぞれの磁場の位置での吸収の傾きに比例した信号として得られるため、結果的に微分曲線となる。TEMPO の三つ山以外にわずかに見える 6 本の一つ山スペクトルは ESR マーカー信号で、ESR 空洞キャビティ内の MgO に  $Mn^{2+}$  が熱拡散して作られたものである。

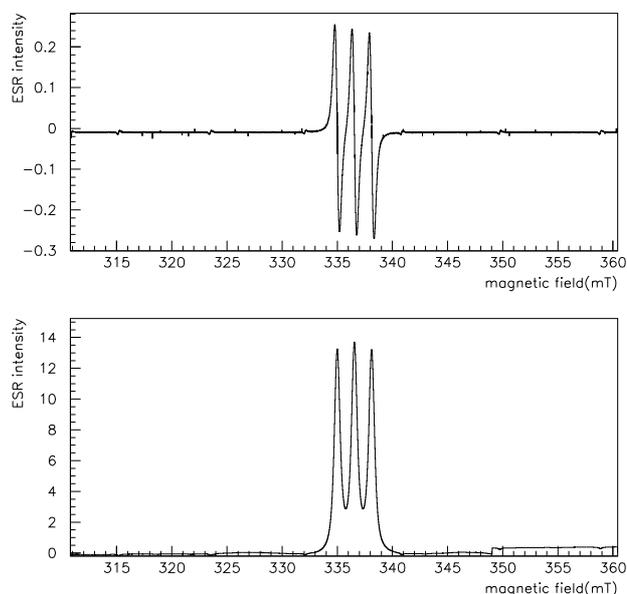


Fig. 3.7: TEMPO の ESR 信号 (上:微分型, 下:積分型)

この6本のスペクトルにおいて、低磁場から数えて4本目のスペクトルの  $g$  値は  $g=1.981$  と決められていて、3本目と4本目のスペクトルの間の間隔は  $8.69 \pm 0.01 \text{mT}$  となっている。つまり、この ESR マーカーを利用することによって簡便な  $g$  値の測定や信号強度の較正も可能である。また Fig. 3.7 下図は上図を積分した曲線である。この積分曲線を、さらに積分し信号部分の面積を求めて面積比較を行う。

ここでこの TEMPO の  $g$  値を ESR の共鳴条件式 (3.7) と TEMPO の ESR 信号を用いて計算しておく。ESR 測定の際のマイクロ波の周波数  $\nu$  は  $9.442 \text{GHz}$ 、中心磁場は ESR 信号より三つ山の中心ピークから  $336.3 \text{mT}$  で、

$$g_T = \frac{h\nu}{\mu_B H} = 71.4484 \times 10^{-9} \times \frac{9.442 \times 10^9}{336.3} \simeq 2.0059 \quad (3.8)$$

となる。また、TEMPO の  $\Delta g$  は  $3.678 \times 10^{-3}$  となる。

### 3.4.4 ESR 信号積分値

ESR 信号の面積比較を行うにあたって、不対電子濃度と ESR 信号の面積の関係を求めなければならない。ESR の吸収強度は試料の不対電子数に比例するので、積分曲線の面積もまた比例する。Fig. 3.8 に不対電子濃度と信号の面積である積分値 (Integrated Value) の関係を示す。

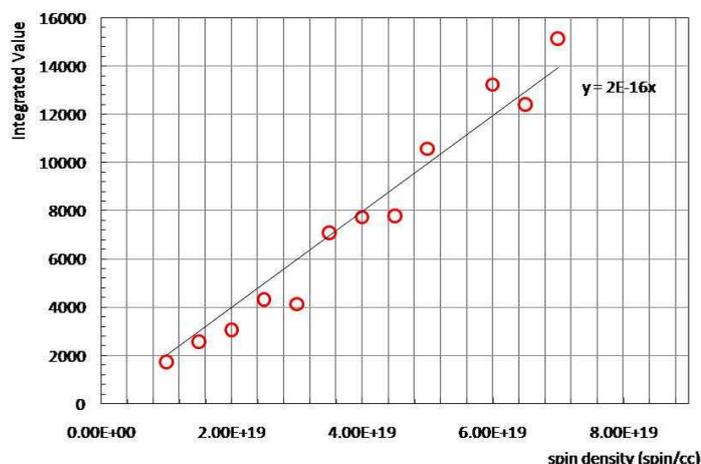


Fig. 3.8: benzene 溶液の不対電子濃度と ESR 信号面積の比較

この測定は benzene に TEMPO を溶かし  $1 \times 10^{19} \text{spin/cc}$  から徐々に濃度を上げてマイクロ波強度、gain 一定で測定した。測定する際に試料管に溶液を入れるが、毎回の測定で試料管に同量の溶液を入れるのは困難であるため積分値に誤差が生まれてしまうものの、不対電子濃度と面積は線形な関係があるといえる。

また、濃度の異なる benzene 溶液の ESR 信号スペクトルの微分曲線、積分曲線を以下に示す。濃度が濃くなるにつれて電子の内部磁場の影響で一つ一つの信号幅が拡がり、重なっていく様子がわかる。

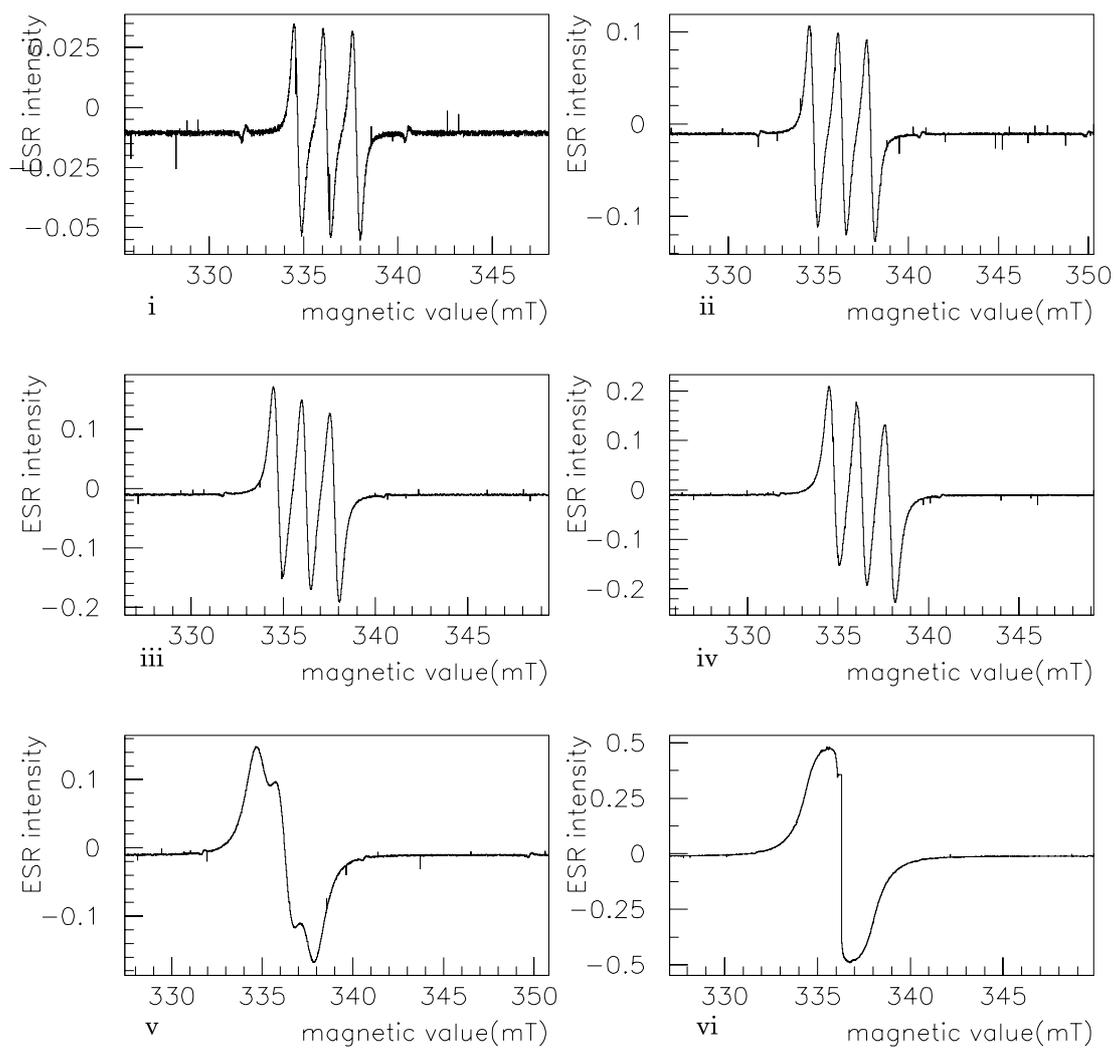


Fig. 3.9: 不対電子濃度の異なる benzene 溶液の ESR 微分信号スペクトル  
 i:  $1\text{E}+18$ , ii:  $3\text{E}+18$ , iii:  $6\text{E}+18$ , iv:  $1\text{E}+19$ , v:  $3\text{E}+19$ , vi:  $6\text{E}+19$  (spin/cc)

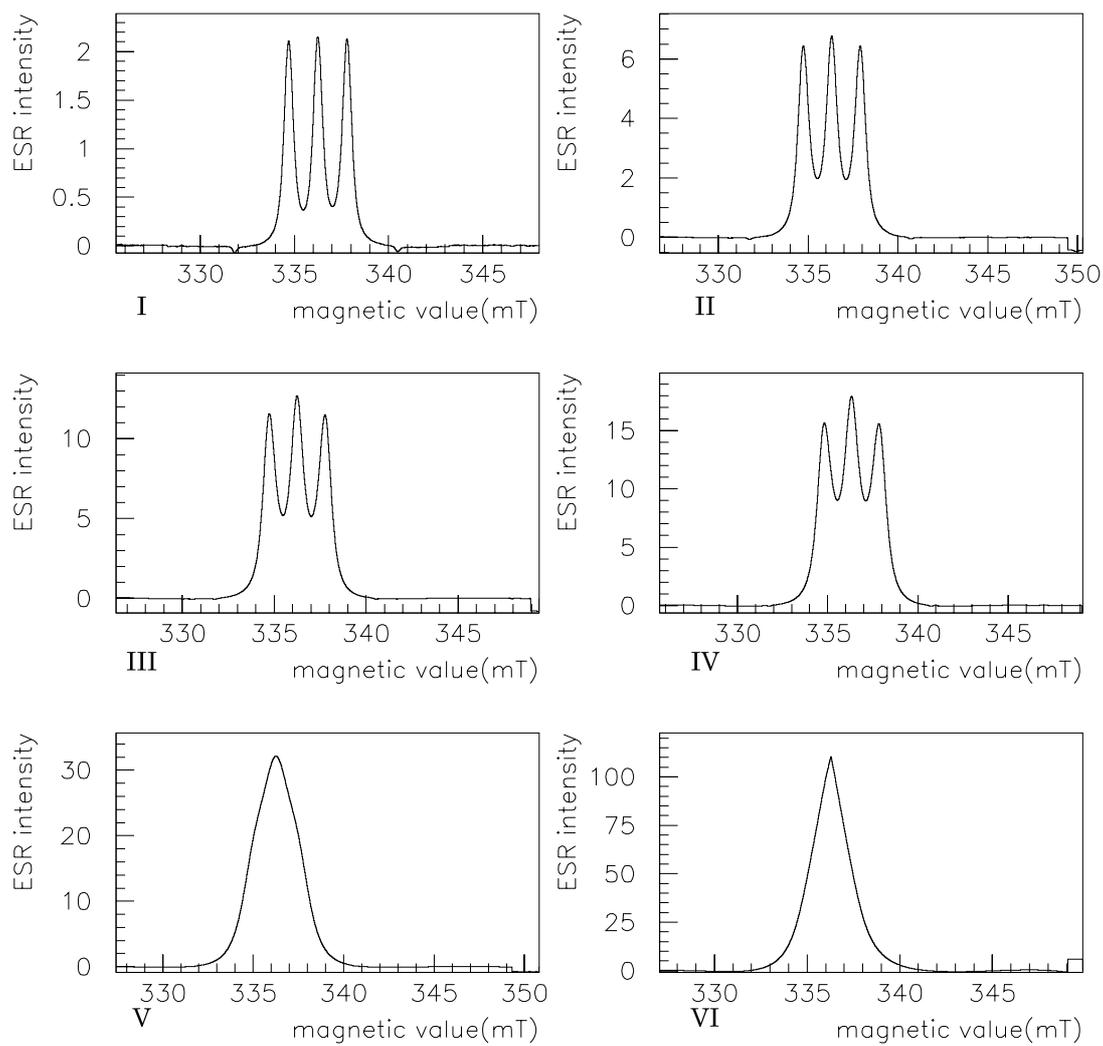


Fig. 3.10: 不対電子濃度の異なる benzene 溶液の ESR 積分信号スペクトル  
 I:  $1\text{E}+18$ , II:  $3\text{E}+18$ , III:  $6\text{E}+18$ , IV:  $1\text{E}+19$ , V:  $3\text{E}+19$ , VI:  $6\text{E}+19$  (spin/cc)

### 3.4.5 溶媒

ここで溶媒の違いによる ESR 信号の差を示す。

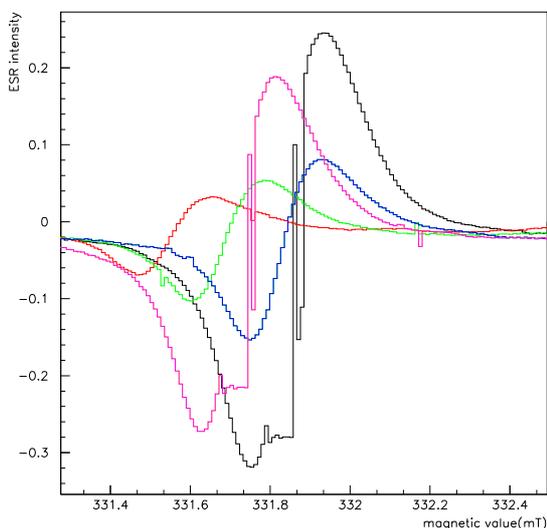


Fig. 3.11: 溶媒による ESR 信号の差: 全て  $Mn^{2+}$  の信号の一つ、赤線; ethanol、緑線; butanol、青線; pentane、紫線; benzene、黒線; 試料管のみ

我々は今まで溶媒として pentane を用いて TEMPO を溶かし、その ESR 信号から信号の較正を行っていた。しかし、今回溶媒の検討を行った結果、ESR 測定を行うには溶液の誘電率が高いと誘電損失が大きくでてしまい、適切な信号を見ることができなくなってしまうことがわかった。Fig. 3.11 は、ethanol、butanol、pentane、benzene のみを試料管に入れ ESR 測定器で測定したもので、測定された  $Mn^{2+}$  信号の一つを拡大したものを並べて重ねて表示したものである。 $Mn^{2+}$  信号を用いた理由は、TEMPO が入っていない純粋な溶媒の誘電損失を見るためである。溶媒に TEMPO が混入している場合は TEMPO がマイクロ波を吸収してしまうため正しく判断ができないと考えた。

照射したマイクロ波強度、測定器の gain とともに一定であるが、試料管のみの  $Mn^{2+}$  信号と各々の  $Mn^{2+}$  信号の強度に差があることがわかる。これは、誘電率の高い溶媒ほど損失がおき、キャビティの Q 値が低下していることがいえる。図より benzene が少量の損失はあるものの、他溶媒よりは少ないのでこれを用いて ESR 信号を較正する。また較正する際、この少量の損失の影響で較正対象の電子濃度が高めに見積もられる可能性があり得る。

## 3.5 polyethylene 中の TEMPO

熱拡散混入法を用いて polyethylene シートに TEMPO を混入したとき、前節の ESR 測定を用いて polyethylene シート中の TEMPO を見るができる。

### 3.5.1 polyethylene 中の TEMPO の ESR 信号

Fig. 3.12 は熱拡散混入法を用いて、polyethylene シートに混入した TEMPO と benzene 溶液の、不対電子濃度別の微分型 ESR 信号である。この benzene 溶液の不対電子濃度は式 (3.1) により計算し、polyethylene 試料の不対電子濃度は後述する ESR 信号面積比較法により求めている。benzene 溶液と比べ、polyethylene 試料も不対電子濃度が上がるにつれてスペクトル幅が広がっていきのわかる。また中心以外のスペクトルが大きくなっているのもわかる。これらは試料中の電子数が増えることで電子による内部磁場が強まったためと考えられる。polyethylene 試料の不対電子濃度をさらに上げて行けば Fig. 3.4.4 の  $v$  や  $v_i$  のようにスペクトルが重なり合うと考えられる。

また、polyethylene シートによるマイクロ波の吸収を見るために 3.4.5 節と同様に、polyethylene シートのみを試料管に入れ ESR 測定器で測定した。Fig. 3.13 にその結果を示す。図より polyethylene シートはマイクロ波を吸収しないことが言える。

また、時間が経過するに従い、polyethylene 中の TEMPO がどれくらい抜けるか、不対電子濃度  $2.18 \times 10^{19}$  spin/cc の 1.5mg の polyethylene シートで、ESR 測定を 24 時間行い調べた (Fig. 3.14)。この測定時の室内環境はエアコンにより  $25^\circ\text{C}$ 、湿度 30% を保ち、試料管を開放状態にしてあった。始め  $2.18 \times 10^{19}$  spin/cc あった試料が 24 時間の経過と共に、 $3.4 \times 10^{18}$  spin/cc にまで減少した。作成した試料から TEMPO が蒸発するのを防ぐため、また、試料が減偏極を引き起こす酸素の吸収を防ぐため、我々は、凍結保存容器 (CRYO ONE Inc. 製 SR-31) 内に液体窒素を充填し、その液体窒素中に試料を保存している。我々の ESR 測定器は、液体窒素内での測定ができないため、液体窒素中で TEMPO が逃げ出すのかどうか上と同様の検証はできないが、液体窒素に保存する前と後での不対電子濃度は  $2.03 \times 10^{19}$  spin/cc と  $2.1 \times 10^{19}$  spin/cc であり、差があまりないため TEMPO は液体窒素中では逃げ出さないと考えられる。

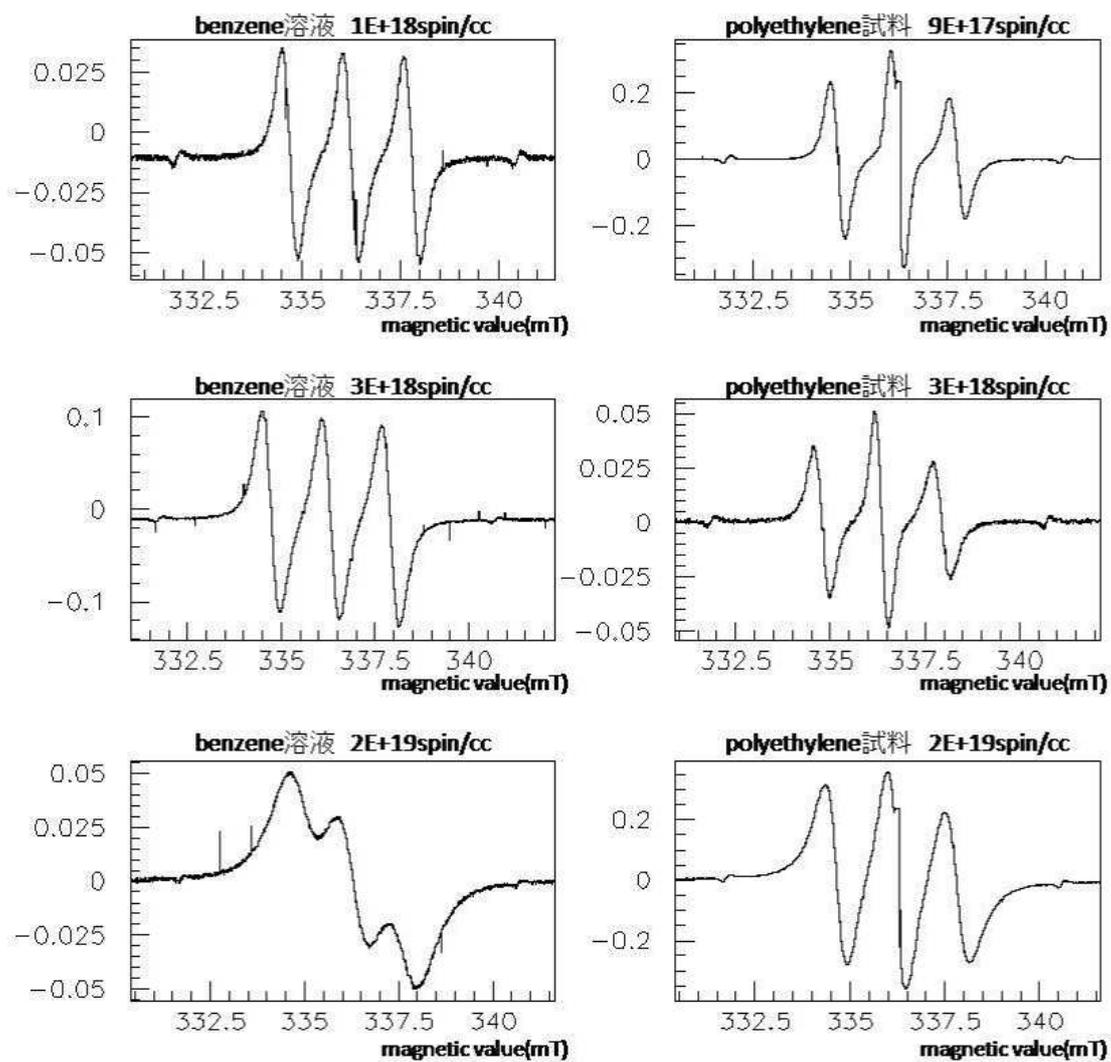


Fig. 3.12: 濃度の異なる polyethylene シート中の TEMPO と benzene 溶液の ESR 信号 (微分型)

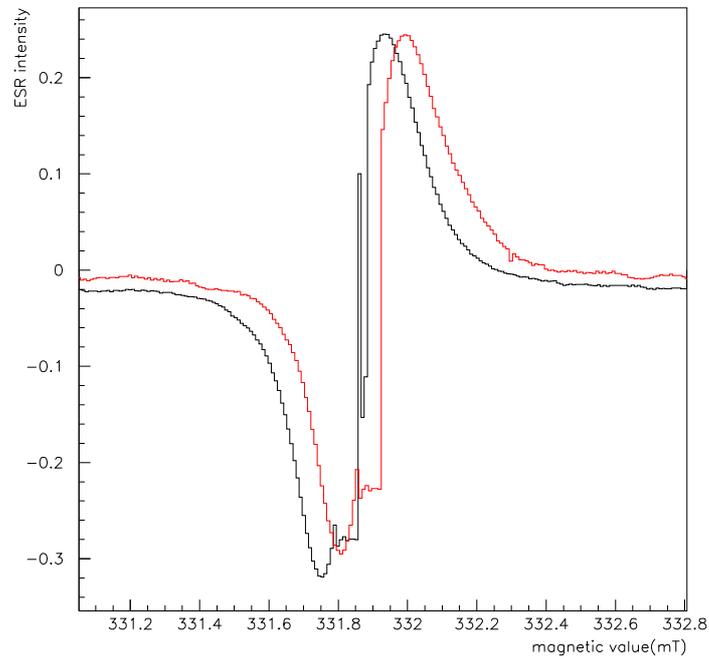


Fig. 3.13: polyethylene のマイクロ波の吸収  $Mn^{2+}$  信号の拡大、  
 黒; 試料管のみ、赤; polyethylene シート

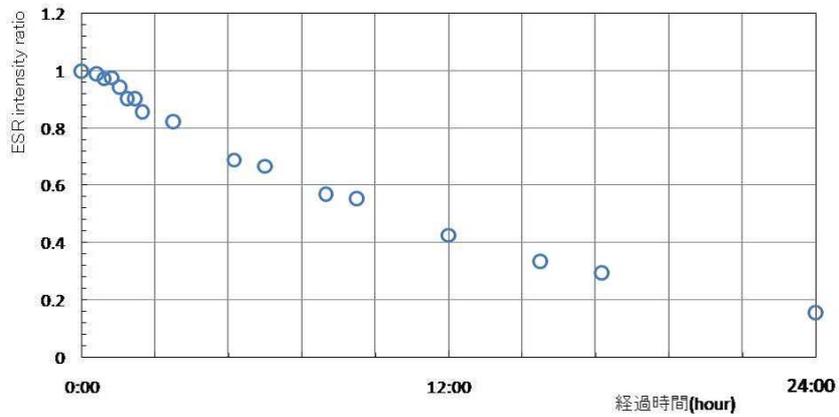


Fig. 3.14: polyethylene 中の TEMPO の時間変化

### 3.6 不対電子濃度の計算

報告されている DNP を用いる最適な不対電子濃度は  $10^{19}$  spin/cc 台であり [11]、また、我々もこれに習い、 $10^{19}$  spin/cc 台となるように polyethylene シートと TEMPO を調整した。

第 3.3 節 の混入法で polyethylene シートに TEMPO を吸収させた後、我々は以下の二つの方法を参考してシートの不対電子濃度を求めている。

1. 重量比計算法
2. ESR 信号面積比較法

#### 3.6.1 重量比計算法

重量比計算法とは式 (3.1) を用いて行う計算方法である。

第 3.3 節 の熱拡散混入を行う前の polyethylene シートの重量と密度を式 (3.1) に代入し、目的の不対電子濃度になるように TEMPO の重量を計算して、密封し加熱する。

我々が作成した試料の一つを例にすると、

混入前のシート重量 0.9989g と TEMPO 8.5mg (式 (3.1) による計算は  $3.01 \times 10^{19}$  spin/cc) を密封容器内で  $80^\circ\text{C}$  で 20 時間加熱した。取り出したシートの総量は 1.0040g であった。Table 3.2 にまとめておく。

Table 3.2: 重量比計算

polyethylene シート	TEMPO	加熱後の総量	総量とシート重量の差	不対電子濃度
998.9mg	8.5mg	1004.0mg	+5.1mg	$3.01 \times 10^{19}$ spin/cc

この重量比計算法は、重量のみを基準にしているため、加熱後シートが確実に TEMPO を吸収しているかがわからなく、確実なシートの不対電子濃度を求めることはできない。また、空焚きや真空引きを行ってはいるがシート中の水分等を排除しきれずにいて、それが加熱中にシートから抜け出し、重量の増加量と混入 TEMPO 量が合わないと考えられる。

#### 3.6.2 ESR 信号面積比較法

ESR 信号面積比較法とは、不対電子濃度が既知の標準試料の ESR 積分信号面積と、試料のそれを比較方法である。これには、第 3.4.4 節にある ESR 積分信号の面積の比例関係を利用し不対電子濃度を計算する。計算例を以下にまとめる。

まず、標準試料として benzene に TEMPO を溶かし、その溶液の ESR 信号を測定する。1cc の benzene に TEMPO 2.6mg を溶かすと、式 (3.1) から不対電子濃度は

$$1.0 \times 10^{19} \text{ spin/cc} \quad (3.9)$$

となる。この溶液を試料管に  $4 \times 10^{-3}$ cc 入れ ESR 測定すると、試料管内には

$$1.0 \times 10^{19} \text{ spin/cc} \times 4 \times 10^{-3} \text{ cc} = 4 \times 10^{16} \text{ 個} \quad (3.10)$$

の TEMPO が含まれていることになり、また ESR 積分信号の面積は 4023.82 であった。よって ESR 積分信号の面積あたりの TEMPO の個数は

$$\frac{4 \times 10^{16} \text{ 個}}{4023.82} \simeq 9.94 \times 10^{12} \text{ 個/面積} \quad (3.11)$$

となる。前節と同じ熱拡散混入を行った polyethylene シート (重量比計算で不対電子濃度  $3.01 \times 10^{19}$  spin/cc) から 1.3mg シートを切り取り ESR 測定を行い、その ESR 積分信号の面積は 600.888 であった。よってこの 1.3mg の polyethylene シート中には

$$600.888 \times 9.94 \times 10^{12} \text{ 個/面積} \simeq 5.97 \times 10^{15} \text{ 個} \quad (3.12)$$

の TEMPO が吸収されたことになる。TEMPO が均一に polyethylene シートに吸収されたたすとすると、全 polyethylene シート 998.9mg には

$$5.97 \times 10^{15} \text{ 個} \times \frac{998.9 \text{ mg}}{1.3 \text{ mg}} \simeq 4.59 \times 10^{18} \text{ 個} \quad (3.13)$$

吸収されており、polyethylene の密度を 0.92g/cc として、全 polyethylene シートの体積は  $998.9 \text{ mg} \div 0.92 \text{ g/cc} = 1.08 \text{ cc}$  なので、全 polyethylene シートの不対電子濃度は

$$4.59 \times 10^{18} \text{ 個} \div 1.08 \text{ cc} \simeq 4.23 \times 10^{18} \text{ spin/cc} \quad (3.14)$$

と求められる。

この計算を、polyethylene シート片何点かで行い最終的に平均を求めそれを不対電子濃度とする。面積比較法では、ESR 測定した試料に関しては確実な不対電子濃度を求められる。しかし、我々が実際に標的試料として用いる polyethylene シート全てを細かく切り取り、ESR 測定できないため、試料の確実な不対電子濃度の測定はできない。

Fig. 3.15 に、同じシートから切り出した ESR 試料の不対電子濃度のばらつきを示す。

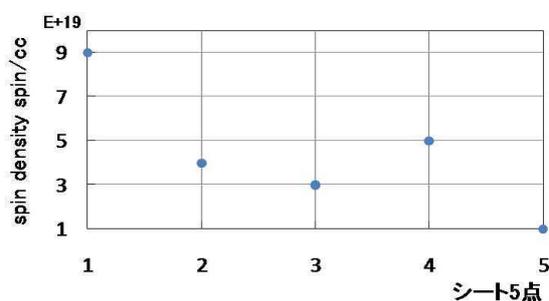


Fig. 3.15: 不対電子濃度のばらつき

このばらつきは、polyethylene シートが場所により結晶化度が異なり TEMPO が局在してしまっているからと考えられる。この TEMPO の局在化から、ESR 測定のサンプルが

たまたま適した不対電子濃度を有しており、それをシート全体の不対電子濃度と考えてしまい、結果適切な不対電子濃度ではない試料を作成してしまう可能性がわずかではあるが  
あり得る。

### 3.6.3 両計算方法の比較

このように2種類の不対電子濃度の計算が存在する。以下に同じ試料に対してこの二つの計算法を行った結果をまとめる。

Table 3.3: 同じ試料に対する両計算方法での不対電子濃度の違い

計算方法	不対電子濃度	補足
重量比計算	$3.01 \times 10^{19}$ spin/cc	どの程度試料が TEMPO を吸収しているかは不明
ESR 面積比較	$4.23 \times 10^{18}$ spin/cc	試料の電子数を計測しているので確実

Table 3.3 から見てわかるように重量比と ESR 比較では不対電子濃度に一桁もの差を出してしまっている。作成した試料の不対電子濃度の確実性を求め、我々は ESR 面積比較法で不対電子濃度を決定している。

## 第4章 polyethyleneの偏極実験

我々は、我々のDNPによる偏極標的開発システムの評価のために、polyethyleneの偏極実験を行った。この章では、偏極実験の大まかな流れ、そしてその実験結果を述べる。

### 4.1 実験の流れ

偏極実験を行うには、前述したシステム全てを駆使する。以下に我々が行っている偏極実験の大まかな流れを示す。

1. polyethyleneシートにTEMPOを熱拡散混入する
2. TEMPOを混入したpolyethyleneシートをESRを用いて不対電子濃度を計算する
3. 適した不対電子濃度であれば試料として凍結保存容器に保存する
  - ※ ここまでは実験の前に行っておく
4. 試料をCRYOSTAT先端にあるNMRコイルに取り付け、CRYOSTATをセットする
5. CRYOSTAT内を液体窒素を用いて予冷する
6. CRYOSTAT内部が液体窒素温度に達した後、内部を完全に排気する
7. 液体 $^4\text{He}$ を真空ポンプを用いてEvaporator、Separator内に満たす
8. Evaporator、Separatorが冷えたら $^4\text{He} + ^3\text{He}$ 混合ガスをCRYOSTAT内に循環させる
9. ガスの流量を調節しながら低温を維持できるように調節する
10. 低温に達したら電磁石を起動し高磁場を発生させる
11. 磁場が安定したらNMRシステムを用いて試料のTE信号を測定する
12. 試料にマイクロ波を照射しDNPを行う
13. 試料のNMR信号を測定しTE信号の面積と比較する

#### 4.1.1 標的の取り付け

標的試料であるpolyethyleneシートは以下のように取り付ける。

作成した試料を凍結保存容器から取り出し、素早く折り曲げCRYOSTAT先端のNMRコイルに挿入する。挿入後マイクロ波キャビティ、テフロンジャケットを取り付け液体窒素による予冷を開始する。Fig. 4.1に取り付けの図を示す。

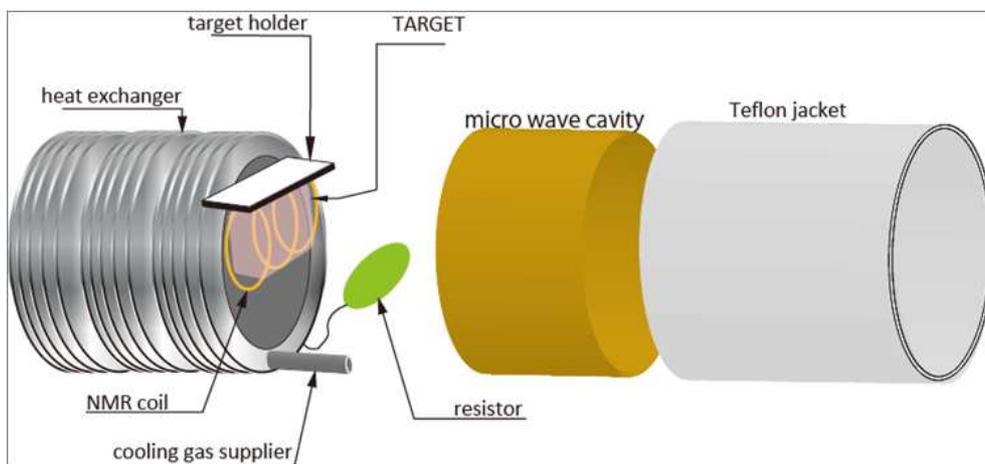


Fig. 4.1: 標的の取り付け位置

## 4.2 温度推移・冷却能力

前節の手順より冷却開始から冷却終了までの温度推移を Fig. 4.2 に示す。赤色の線が Separator、緑が Evaporator、紫が still、水色が Mixing Chamber の温度を示している。また、CRYOSTAT 先端部の Mixing Chamber 及び still が低温に達した時間を拡大表示したところを Fig. 4.3 で示す。

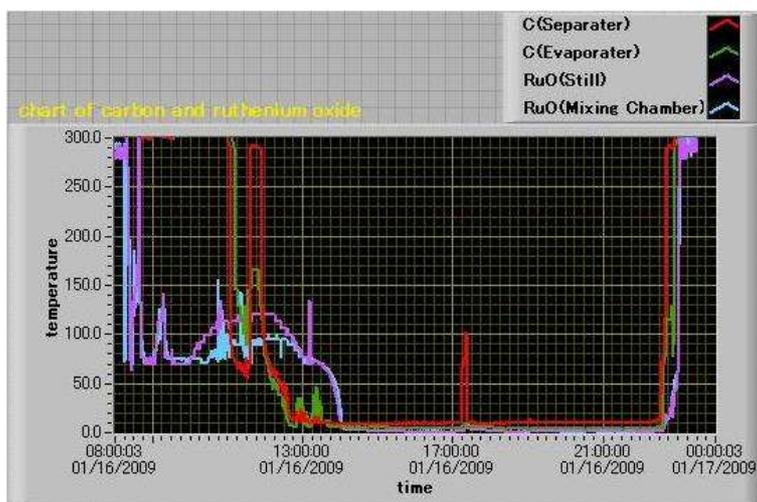


Fig. 4.2: 温度推移

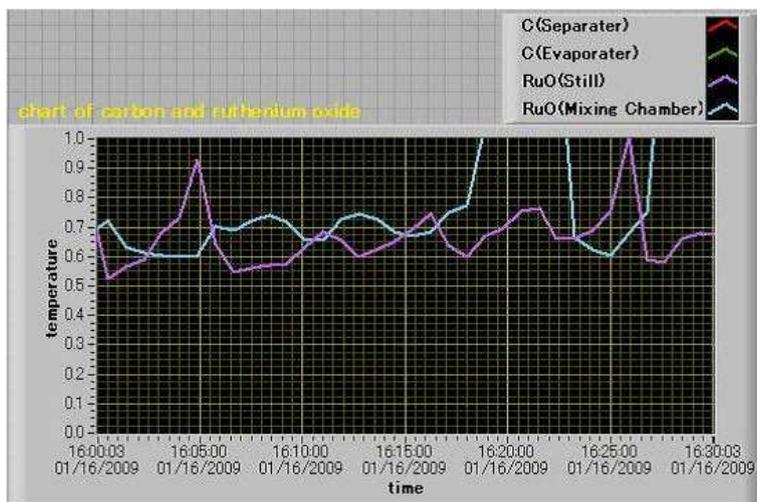


Fig. 4.3: still、Mixing Chamber の低温領域の拡大

Fig. 4.3 は Mixing Chamber を dilution refrigerating により 0.6K まで冷却したことを示している。最近の冷却実験では毎回 dilution refrigerating により 0.6K まで冷却、およそ 1mW の冷却能力で安定動作できるようになった。また、 $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  混合ガスの  $^3\text{He}$ 、 $^4\text{He}$  の割合と流量、Mixing Chamber 内の  $^3\text{He}$  の排気を促すための still heater の電圧を調節することでさらに低温を得ることが可能であると考えられる。

## 第5章 不対電子濃度の違いによる偏極実験の結果

我々は、不対電子濃度の異なる試料に対し偏極実験を行い、DNP に最適であると報告されている不対電子濃度 [3, 5, 11] よりも一桁低い試料で高い偏極度を得た。

この章では、各試料の実験結果を示し比べていく。

### 5.1 標的試料詳細

実際に実験で用いた標的試料の詳細を述べる。

これから述べる測定に用いた試料は、実験室に元からあった詳細不明の polyethylene シート (I)、大倉工業製 polyethylene シート (II)、(III) に第 3.3 節で示した方法を用いて TEMPO を混入したものである。Table. 5.1 に試料の詳細、また Table. 5.2 に ESR 測定の詳細を記す。Table. 5.2 でいう信号幅とは微分型信号での中心磁場の最大と最小値を示す位置の間隔  $H_{pp}$  である。

Table 5.1: 試料の詳細

試料 No.	(I)	(II)	(III)
一枚の大きさ	2.5cm×2cm×17 $\mu$ m	5cm×5cm×30 $\mu$ m	
枚数	14 枚	15 枚	
重量	0.128g	1.0517g	1.0137g
TEMPO	17.5mg	5mg	2.5mg
熱拡散混入後の総重量	0.168g	1.055g	1.0153g
重量増	40mg	3.3mg	1.6mg
重量比不対電子濃度	$3.93 \times 10^{20}$ spin/cc	$1.6 \times 10^{19}$ spin/cc	$8.74 \times 10^{18}$ spin/cc
ESR 面積比較不対電子濃度	$3.24 \times 10^{19}$ spin/cc	$2.13 \times 10^{18}$ spin/cc	$8.68 \times 10^{17}$ spin/cc
試料保存方法	液体窒素内に凍結保存		
室温, 湿度	15°C, 60%	21°C, 30%	22°C, 30%

全て ESR 測定を基に、

試料 (I):  $3.24 \times 10^{19}$  spin/cc、試料 (II):  $2.13 \times 10^{18}$  spin/cc、試料 (III):  $8.68 \times 10^{17}$  spin/cc と決め、標的試料とした。

また、各試料の ESR 信号と  $1 \times 10^{19}$  spin/cc の benzene 溶液の ESR 微分信号を Fig. 5.1 に、積分信号を Fig. 5.2 に示す。

Table 5.2: ESR 測定器設定と各パラメータ

ESR spectrometer setting			
試料 No.	(I)	(II)	(III)
center magnetic field	336mT		
sweep width	$\pm 25\text{mT}$		
field modulation width	0.32mT		
receiver gain	$\times 10$		
time constant	0.01s		
RF power	10mW		
RF frequency	9.441GHz	9.440GHz	9.440GHz
ESR sample mass	0.9mg	1.2mg	1.1mg
parameter			
g 値	2.0079	2.0069	2.0078
中心磁場	335.94mT	336.07mT	335.92mT
信号幅	0.62mT	0.41mT	0.39mT

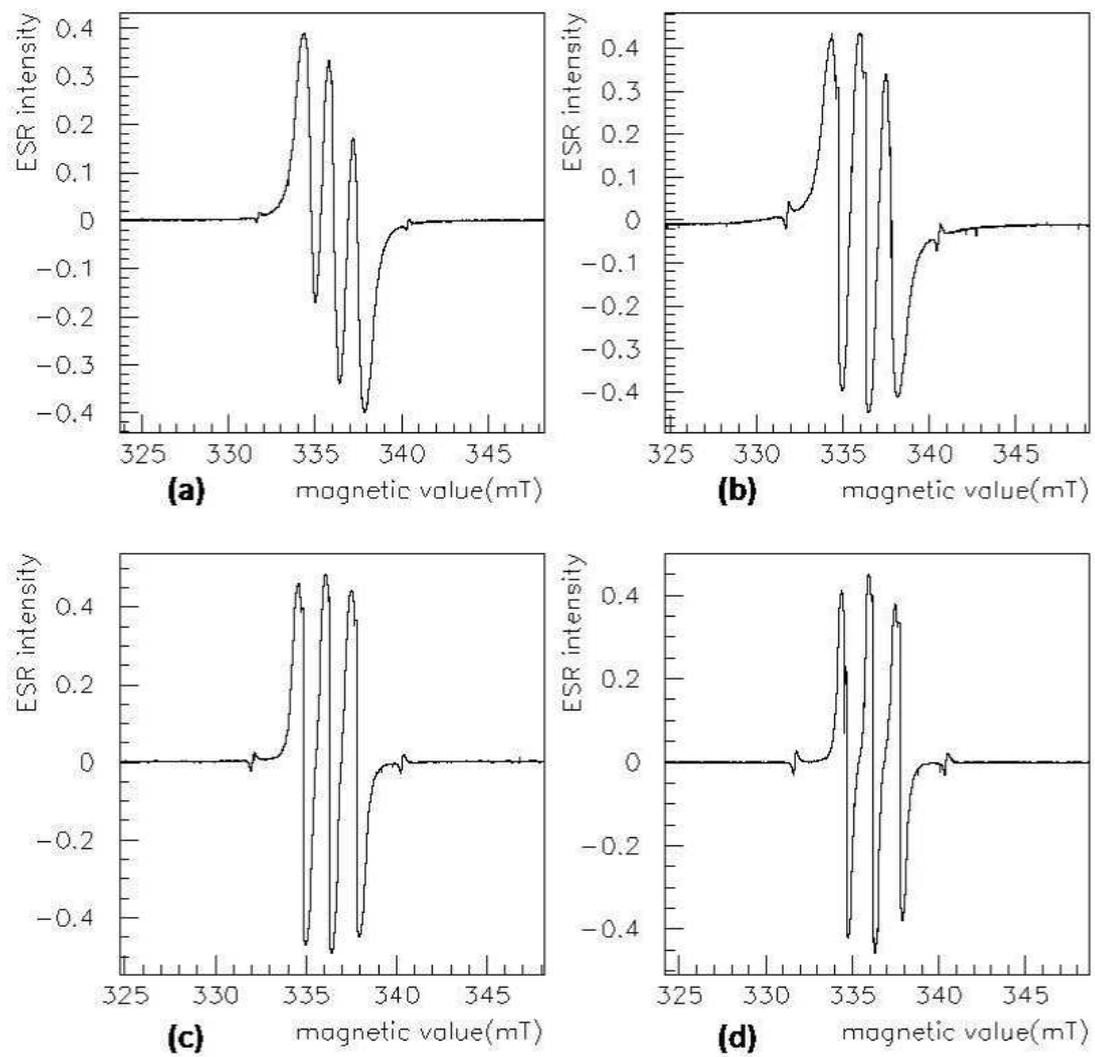


Fig. 5.1: 試料の ESR 微分信号比較 (a:benzene 溶液 ( $1 \times 10^{19}$ spin/cc)、 b:I、 c:II、 d:III)

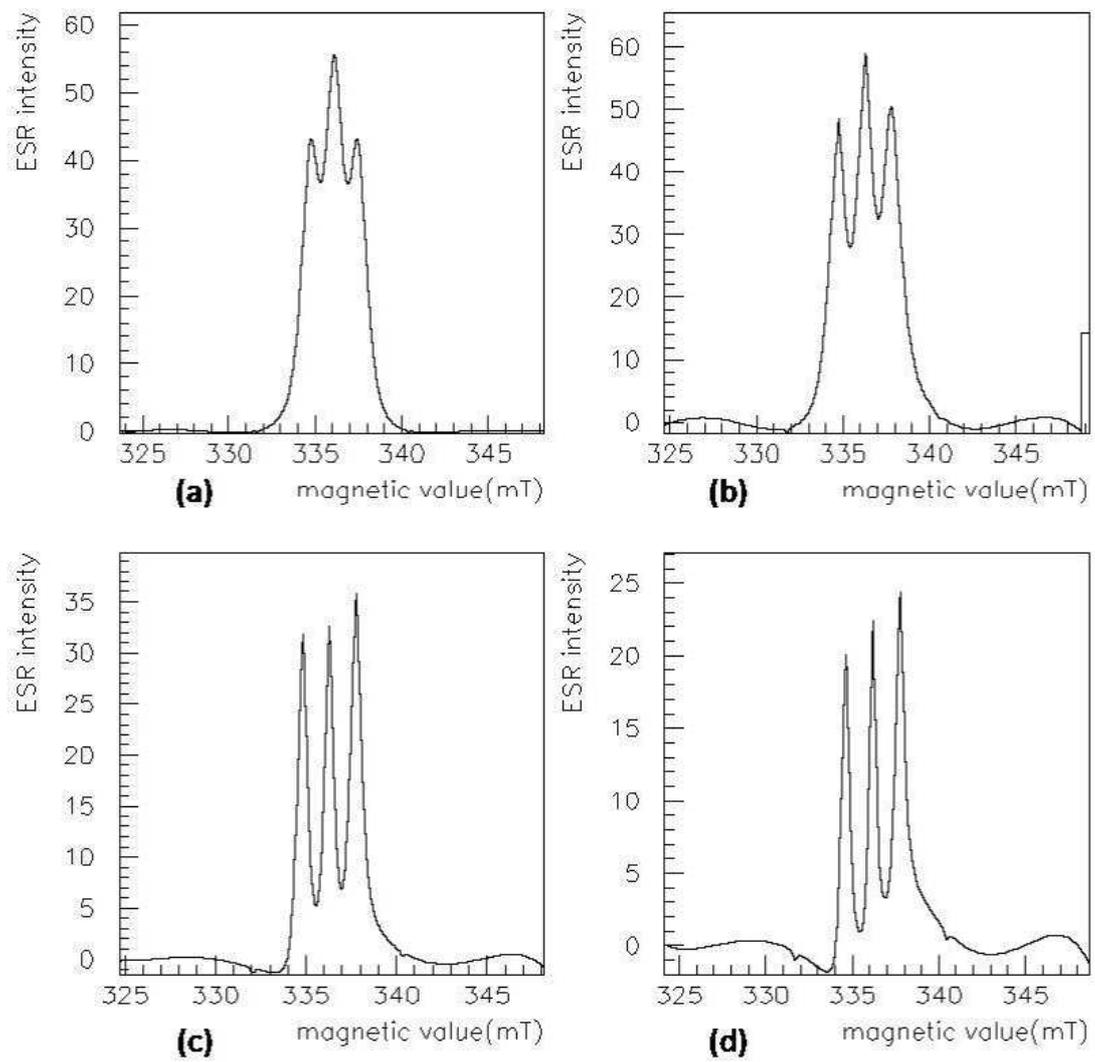


Fig. 5.2: 試料の ESR 積分信号比較 (a:benzene 溶液 ( $1 \times 10^{19}$ spin/cc)、 b:I、 c:II、 d:III)

## 5.2 試料 (I) の偏極実験結果

ここでは不対電子濃度  $3.235 \times 10^{19}$  spin/cc の polyethylene シート試料 (I) 0.168g (14 枚) に対し、2008 年 12 月 5 日に行った偏極実験の結果を示す。

### 5.2.1 TE 状態の NMR 信号

Fig. 5.3 は dilution refrigerating を用いて温度 0.85K、磁場 2.5T の環境での不対電子濃度  $3.235 \times 10^{19}$  spin/cc の polyethylene シートの熱平衡 (TE) 状態の NMR 信号である。

1 回の掃引で得られる NMR 信号は white noise の影響で S/N 比が悪いため、多数回の掃引後に平均操作を行い信号を出している。この TE 信号は 1000 回の掃引を行い磁場を入れてから一時間経過の後測定した。

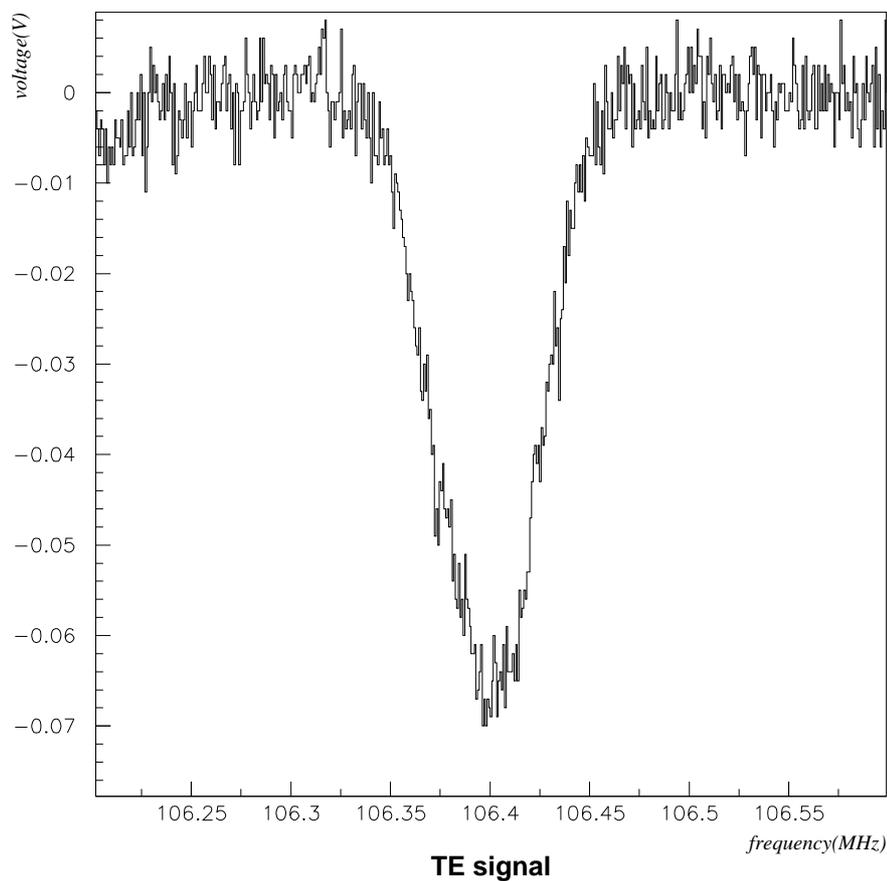


Fig. 5.3: polyethylene(I) の TE 信号 (温度:0.85K、磁場:2.5T)

## 5.2.2 マイクロ波照射時の NMR 信号

ここでは標的試料に DNP を適用した結果を示す。

温度 0.85K、磁場 2.5T 環境下の試料に、磁場を入れてから一時間経過の後に、周波数 69.98GHz、強度 30mW のマイクロ波を約 2 分間照射したところ正偏極度は最大値に達した。また、周波数 70.3GHz、強度 10 m W のマイクロ波を約 2 分間照射したところ負偏極度は最大値に達した。

以下にマイクロ波を照射する前の NMR 信号 (Fig. 5.4)、最大正偏極 (Fig. 5.5)、最大負偏極 (Fig. 5.6)、各偏極度 (Table 5.3) を示す。NMR 信号は全て 500 回の掃引を用いて測定した。Fig. 5.6 の負偏極の励起信号の中心周波数が TE 信号とズレているのは、磁場がシフトしたからだと考えられる。また、照射したマイクロ波の強度は CRYOSTAT 直前の導波管での強度であり、Mixing Chamber までは減衰させる装置は取り付けはないが、導波管による減衰で直前と Mixing Chamber とでは強度が異なる可能性もあり得る。

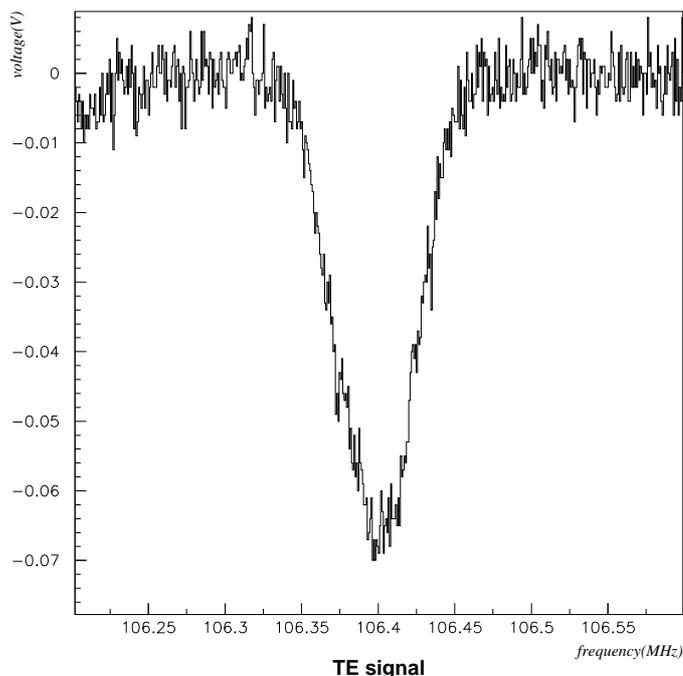


Fig. 5.4: DNP 前の TE 信号 (温度:0.85K、磁場:2.5T)

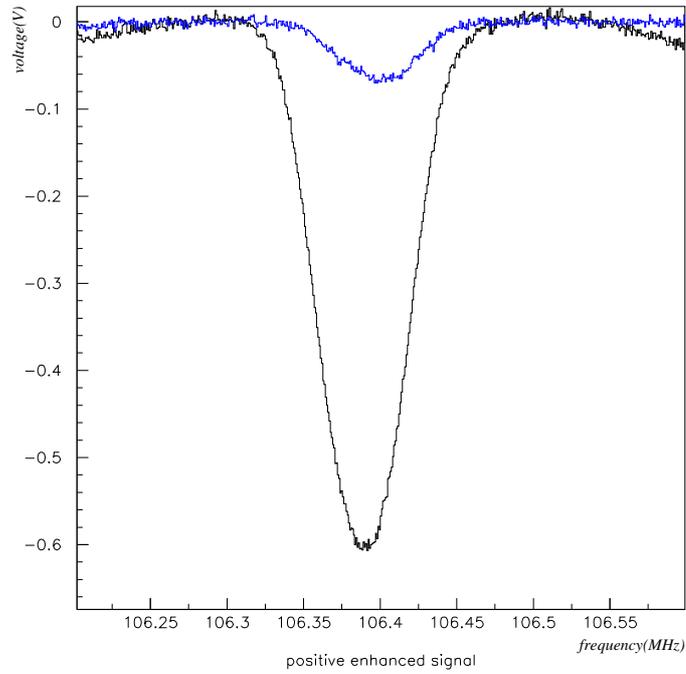


Fig. 5.5: 最大正偏極時のNMR 信号 (青:TE 信号、黒:励起信号)

Table 5.3: 正・負偏極のマイクロ波と NMR 信号面積比と偏極度

状態	マイクロ波	$S/S_{TE}$	偏極度
TE	—	1	0.3%
正偏極	69.98GHz, 30mW	10.06	3%
負偏極	70.3GHz, 10mW	-6.41	-1.9%

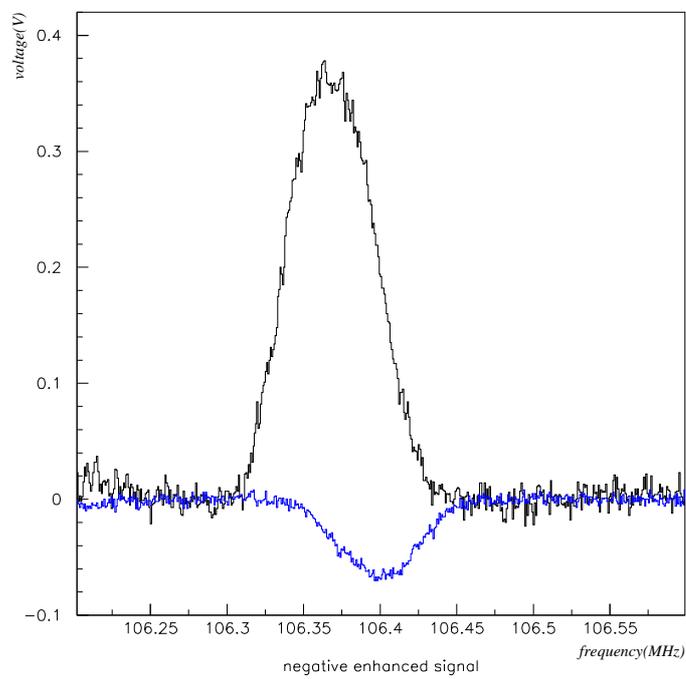


Fig. 5.6: 最大負偏極時の NMR 信号 (青:TE 信号、黒:励起信号)

### 5.2.3 マイクロ波周波数依存性

DNP ではマイクロ波周波数を変えることで正・負偏極を選択的に得ることができる。第 1.3 節で述べたように、電子の Larmor 周波数から陽子の Larmor 周波数を引いた周波数を送れば正偏極、電子の Larmor 周波数から陽子の Larmor 周波数を足した周波数を送れば負偏極となる。ここで注意しなければならないのは、用いる電子が孤立電子ではなく TEMPO の不対電子であることである。TEMPO の  $g$  値 ( $g_T$ ) と孤立電子の  $g$  値は異なるので (第 3.4.2 節) 我々が使用している磁場強度 2.5T のときのそれぞれの Larmor 周波数は、

$$\nu_T = \frac{g_T \mu_B H}{h} \approx 70.184 \times 10^9 \text{ Hz} \quad (5.1)$$

$$\nu_p = \frac{2\mu_p H}{h} \approx 106.443 \times 10^6 \text{ Hz} \quad (5.2)$$

となる。

実際の偏極実験時の磁場は電磁石に流す電流の大きさや、温度によって変化するため 2.5T から若干ずれてしまう。ある磁場  $B$  に対応する Larmor 周波数を  $\nu$ 、 $B'$  に対応するものを  $\nu'$  とすると、 $\nu \propto B$  より、 $B' = \frac{\nu'}{\nu} B$  となり、磁場のズレを  $\nu_p$  の計算値 (式 (5.2)) と実測値 (Fig. 5.4 の中心周波数:106.4MHz) から算出できる。よって、実際の磁場強度は、

$$B' = \frac{106.40}{106.443} \times 2.5 = 2.49899 \text{ T} \quad (5.3)$$

である。また、この実際の磁場の TEMPO の中心周波数は式 (3.7) より、

$$\nu_T = \frac{g_T \mu_B \times B'}{h} = 70.1557 \text{ GHz} \quad (5.4)$$

となる。

この両者の実際の中心周波数から正・負偏極を起こす最適な DNP 周波数  $\nu$  は、

$$\nu = \begin{cases} \nu_T - \nu_p = 70.05 \text{ GHz (正偏極)} \\ \nu_T + \nu_p = 70.26 \text{ GHz (負偏極)} \end{cases} \quad (5.5)$$

と求められる。

しかし、実際に、最大に正・負偏極を起こした周波数は Table 5.3 の通りである。Fig. 5.7 にマイクロ波周波数と NMR 信号面積比の関係を示す。この測定は周波数 69.65~70.45GHz、強度 10mW のマイクロ波を各測定点の偏極度が伸びきるまで照射し、NMR 信号は 500 回の掃引で行った。

また、同図に式 (5.5) の計算される周波数の位置とその差を赤で、実際に最大正・負偏極を起こした周波数の位置とその差を青で、TEMPO の実際の中心周波数を  $\nu_{\text{TEMPO}}$  として記す。

計算される周波数差 (212MHz) と実際の周波数差 (320MHz) の違いは ESR Line Width [15] の影響だと考えられる。ESR Line Width は電子の内部磁場によって ESR 信号が持つ広がりの中で、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ずれた周波数にあってもスピン遷移が起きる。

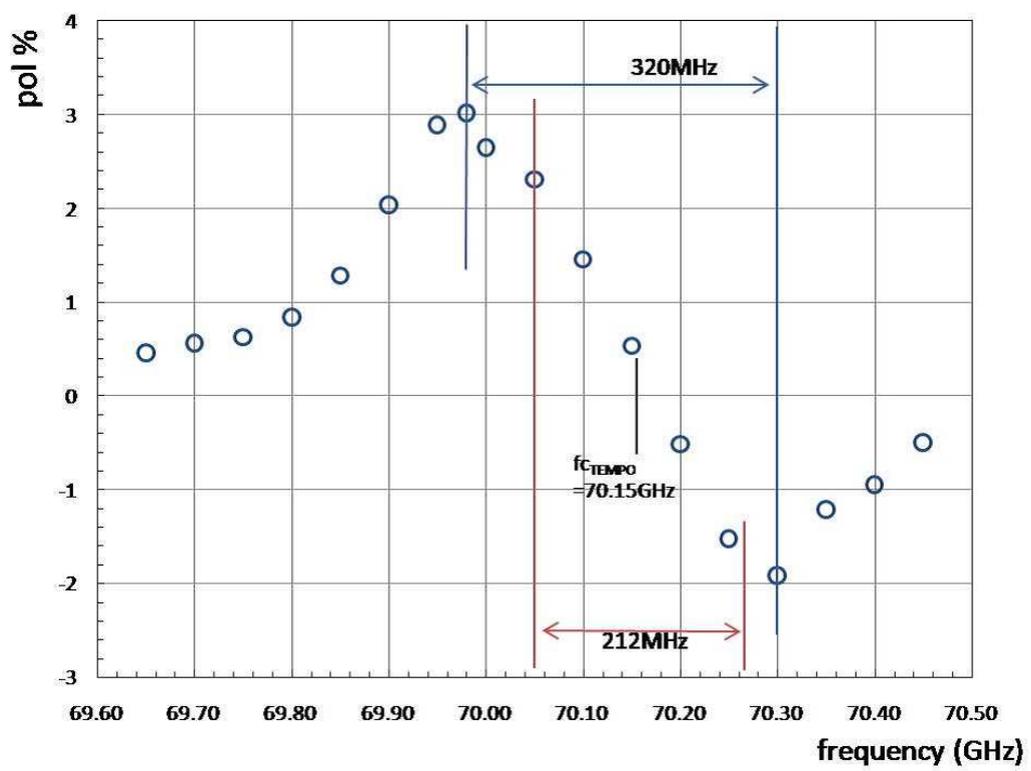


Fig. 5.7: 到達偏極度のマイクロ波周波数依存性

### 5.2.4 マイクロ波強度依存性

試料に送るマイクロ波の強度を選択することで適切な DNP を行うことができると考えられる。そこで我々はマイクロ波の強度を徐々に変えて DNP を行ってみた。Fig. 5.8 に 0 から 10mW の範囲でマイクロ波を送りそのときの NMR 信号面積 (S) の変化を示す。このとき送信していたマイクロ波周波数は最大負偏極を起こした 70.3GHz で、NMR 測定は 100 回の掃引で測定した。また、0mW の時に信号面積が負になっているのは、下に凸の NMR 信号を負の面積として出すようにしているからである。10mW 以上の強度を試さなかったのは、冷却に使用している液体  $^4\text{He}$  が無くなってしまったからである。

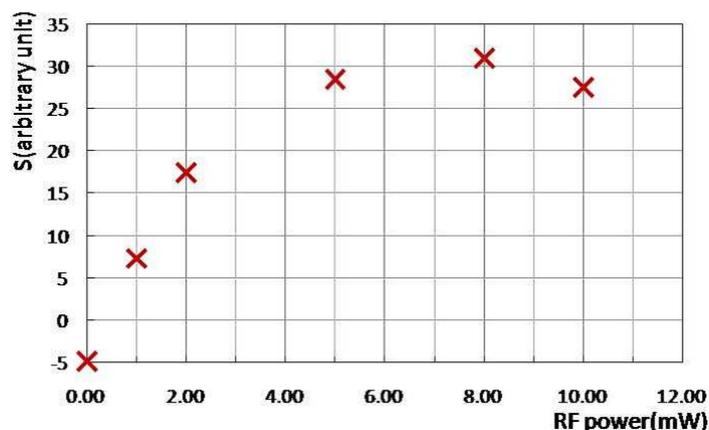


Fig. 5.8: マイクロ波強度の違いによる NMR 信号面積の違い

この図より、このとき用いた不対電子濃度  $3.235 \times 10^{19}$  spin/cc の試料に対しては 8mW のマイクロ波強度がもっとも DNP を行うのに適していると考えられる。しかし、マイクロ波を送るということは、エネルギーを与えるということであり、Mixing Chamber の温度を上げてしまうことにつながり、偏極度を下げてしまいかねないので、周波数を一定にしたまま適宜強度を調節し温度を見ながら DNP を行うのがよいと考える。

### 5.2.5 緩和時間: $T_1$

緩和とは非平衡状態にある系が平衡状態に戻ることであり、緩和時間とはそれに要する時間のことである。ここでは、スピン-格子緩和による縦緩和にかかる時間  $T_1$  についてみる。マイクロ波 69.98GHz、40mW を 7 分間照射して正偏極を起こし、そこからマイクロ波を切り、TE 状態への緩和をみた。緩和の過程を Fig. 5.9 に経過時間と NMR の信号面積で示す。NMR 測定は各信号 100 回の掃引で測定した。また、ノイズによる面積の誤差  $\delta S$  を、信号のスペクトル部以外の電位 0 を中心とした電位の偏差  $\sigma$  をもとめ、それを各チャンネル数 (497ch) のルートをかけたものとして付けた。このときの  $\delta S$  は  $\delta S = \sigma \times \sqrt{497} = 0.2028$  であった。

また緩和に要する時間 ( $T_1$ : spin-格子緩和時間) を Fig. 5.9 に関数 (5.6) で補外すること

で求めた。

$$S_{TE}(t) = a \cdot \exp\left(-\frac{t-b}{c}\right) + d \quad (5.6)$$

この関数は最終的な 0.99K での熱平衡状態の NMR 信号面積を求めるのにも用いた。補外した関数のこの試料 (I) のパラメータは以下の Table 5.4 の通りである。

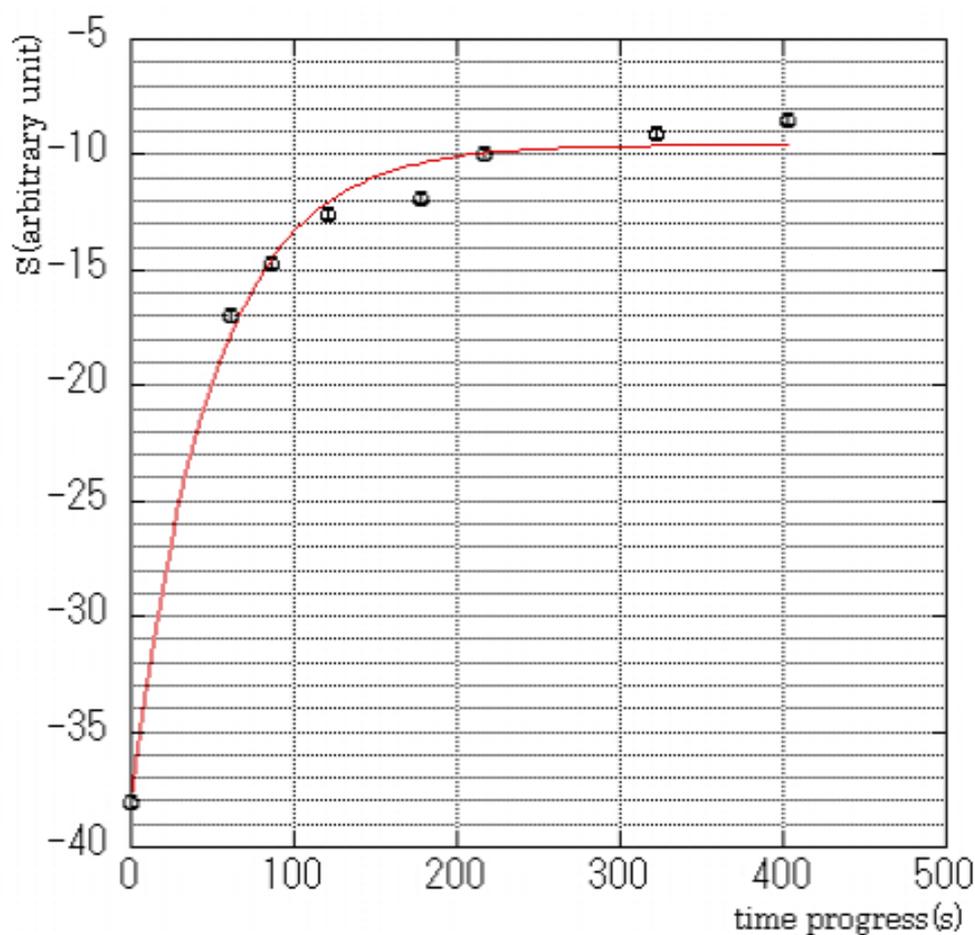


Fig. 5.9: 試料 (I) の正偏極からの緩和

Table 5.4: Fig. 5.9 補外関数パラメータ

	測定温度	測定点	a	b	c(T <sub>1</sub> )	d
Fig.5.9	0.95~0.99K	8点	-3.8793	98.629	49.52	-9.5679

これより、緩和時間 T<sub>1</sub> はおよそ 50 秒程度といえる。この試料の緩和時間は名古屋大学のデータ [11, pp. 194] にある温度 0.96K での不対電子濃度  $2.4 \times 10^{19}$  spin/cc の polyethylene 試料の緩和時間約 46 分と比べると遙かに短い。これは、 $1/T_1$  の大きさは周囲の電子の磁

気モーメントによって作られる振動磁場の二乗平均に比例する [14, pp.168]、とあるように電子の数が名古屋大学の試料と比べかなり多かったと考えられる。彼らの報告では不対電子濃度を ESR 面積比較法で求めているため、 $2.4 \times 10^{19}$  spin/cc よりも低い濃度であった可能性が高い。

### 5.3 試料 (II) の偏極実験結果

ここでは不対電子濃度  $2.13 \times 10^{18}$  spin/cc の polyethylene シート試料 (II) 0.291g(4 枚) に対し、2009 年 1 月 30 日に行った偏極実験の結果を示す。

#### 5.3.1 TE 状態の NMR 信号

Fig. 5.10 は dilution refrigerating により温度 0.6K、磁場 2.5T の環境での不対電子濃度  $2.13 \times 10^{18}$  spin/cc の polyethylene シートの熱平衡 (TE) 状態の NMR 信号である。この信号は磁場を入れてから一時間経過の後、1000 回の掃引により得た。

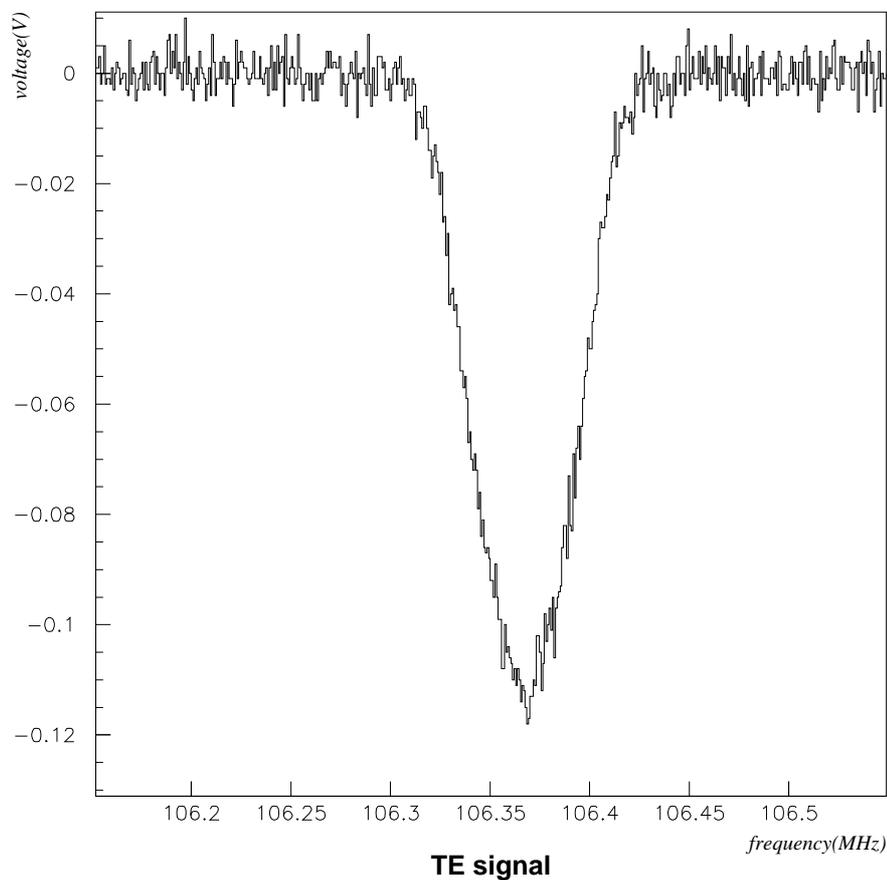


Fig. 5.10: polyethylene(II) の TE 信号 (温度:0.6K、磁場:2.5T)

### 5.3.2 マイクロ波照射時の NMR 信号

ここでは、標的試料に DNP を適用した結果を示す。用いた試料は (II) の  $2.13 \times 10^{18}$  spin/cc の polyethylene シートである。

温度 1.2K、磁場 2.5T 環境下の試料に、周波数 69.98GHz のマイクロ波を約 1 時間 40 分照射したところで、正偏極度の最大値を記録した。マイクロ波の強度は Mixing Chamber の温度を見ながら 2~8mW の間で適宜調整しながら照射した。以下にマイクロ波照射前の TE 状態の NMR 信号 (Fig. 5.11)、最大正偏極の NMR 信号 (Fig. 5.12) 各偏極度 (Table 5.5) を示す。NMR 信号は全て 100 回の掃引で測定した。

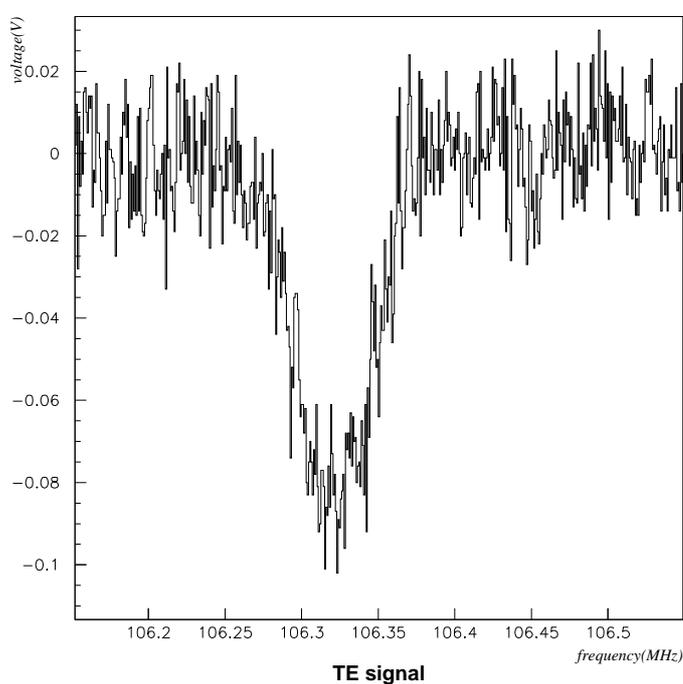


Fig. 5.11: DNP 前の TE 信号 (温度:1.2K、磁場:2.5T)

Table 5.5: 正偏極のマイクロ波と NMR 信号面積比と偏極度

状態	マイクロ波	S/S <sub>TE</sub>	偏極度
TE	—	1	0.21%
正偏極	69.98GHz, 2~8mW	40.29	8.46%

この DNP 測定は冷却用の液体  $^4\text{He}$  が切れてしまい途中で止める他なかったが、止める直前でも偏極度は上がっていたため、液体  $^4\text{He}$  が十分にあればさらに高い偏極度を得られたと考えられる。Fig. 5.13 にマイクロ波照射時から終了時までの偏極度の伸びを示す。図の 40 分から 80 分間に偏極度の発展がないのは、その前にマイクロ波を 8mW の強度で断続して照射していたため、Mixing Chamber の温度が上がってしまったからである。このときの測定時の Mixing Chamber 温度は dilution refrigerating による温度域ではなかったため(この時 1.3K 前後、dilution は 0.87K 以下) 冷却能力が低かった。また、5.3 節と比べると偏極度にだいぶ差がありこの違いは不対電子濃度の差が効いていると考えられる。

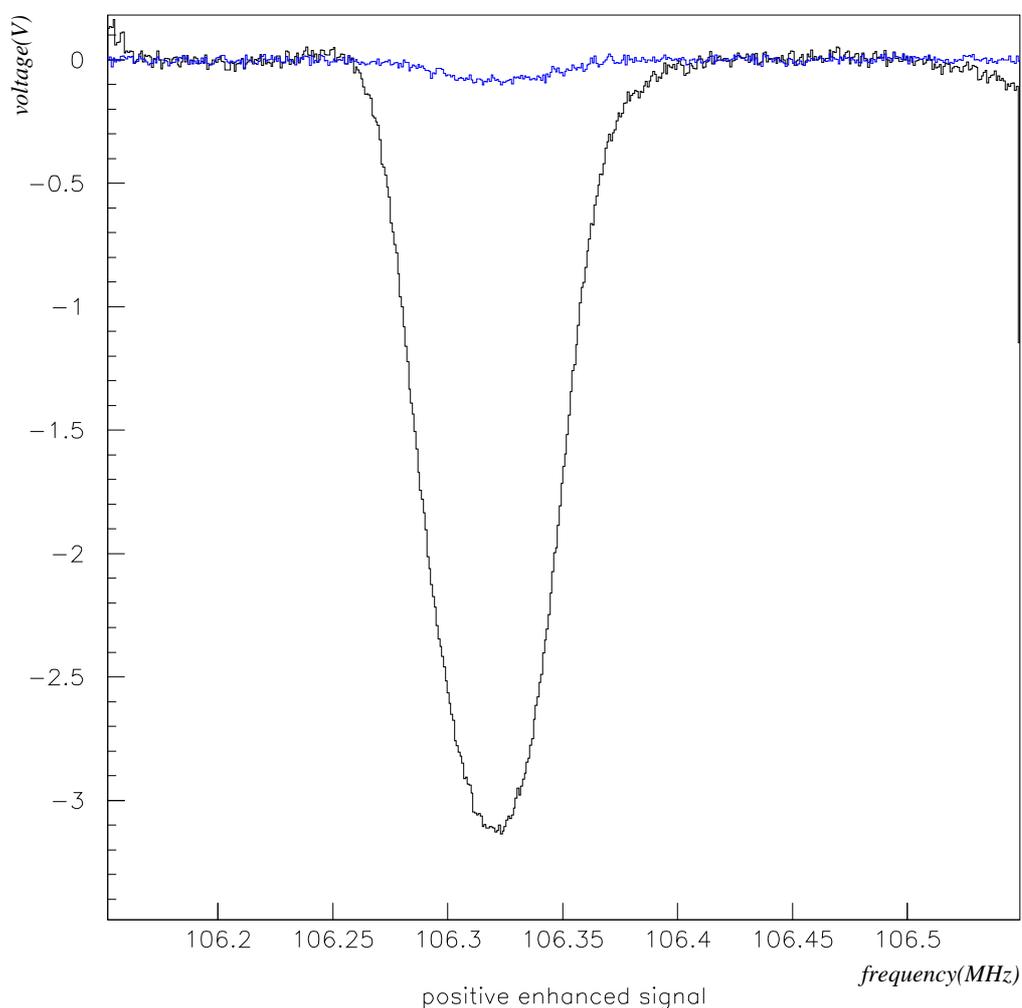


Fig. 5.12: 最大正偏極の NMR 信号 (青:TE 信号、黒:励起信号)

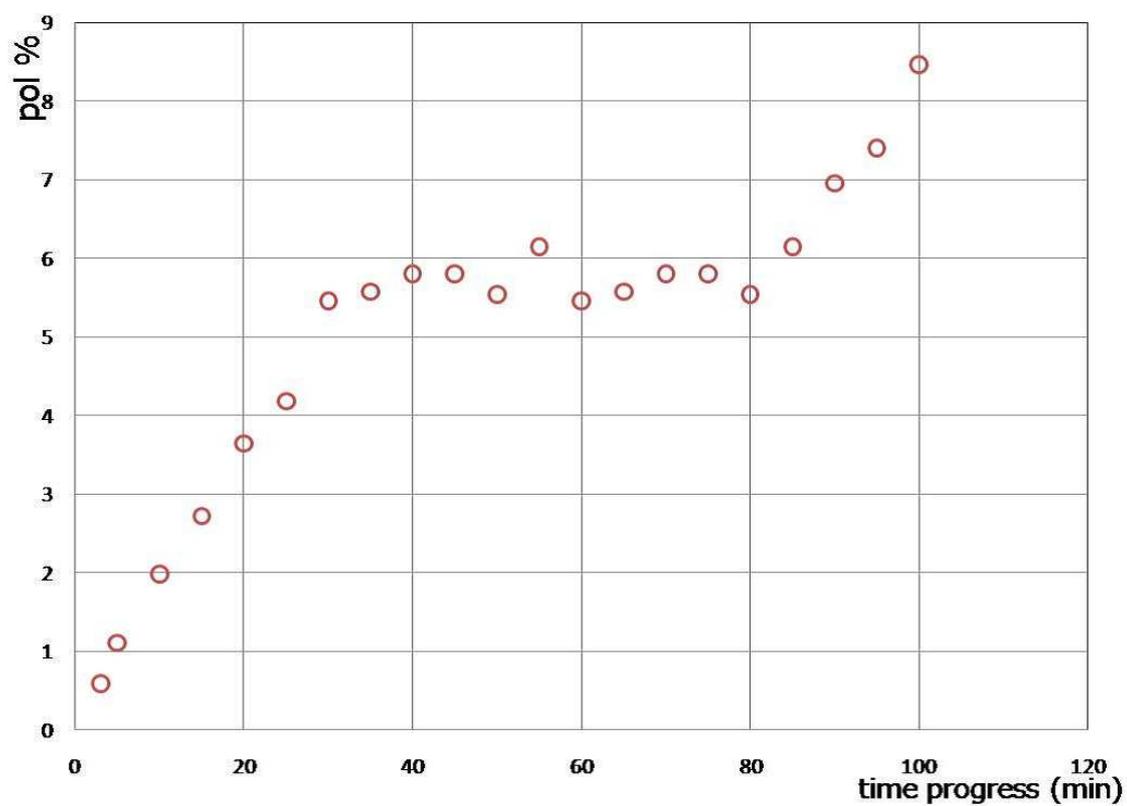


Fig. 5.13: 試料 (II) の DNP による偏極度の時間発展

### 5.3.3 熱平衡状態への時間発展

polyethylene の偏極度の時間発展を測定し、緩和時間を求めた。測定の方法は、すでに励磁をしていたので磁場を一旦落とし偏極を崩した後、数分後 2.5T に励磁したところから各信号 100 回の掃引で NMR 信号の変化を調べた。誤差のつけ方は第 5.2.5 節と同様にし求め、 $\delta S = 0.1939$  であった。

Fig. 5.14 にその変化を、横軸を経過時間、縦軸を信号の面積で示す。こちらは下に凸となっている信号の面積を正としたため、面積は正となっている。

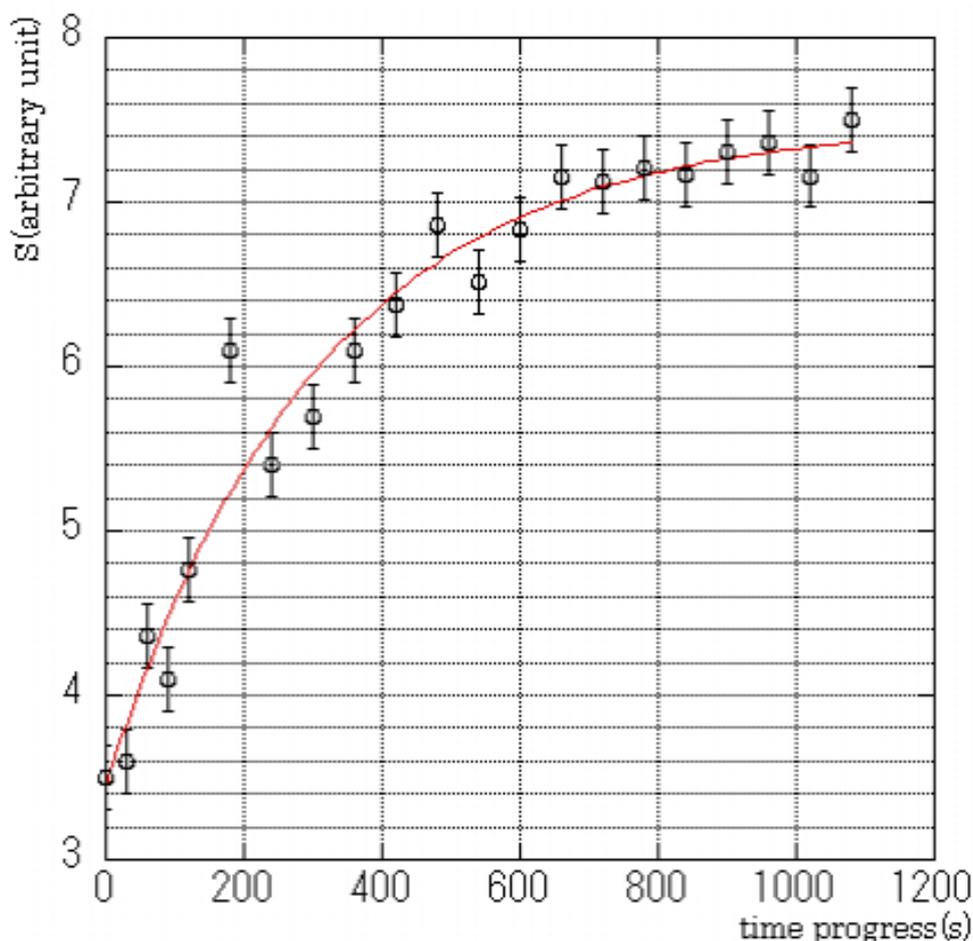


Fig. 5.14: 試料 (II) の TE 信号の時間的发展

またこの図を式 (5.6) で補外し緩和時間と最終的な温度 1.3K での熱平衡状態の NMR 信号面積を求めた。以下の Table 5.6 にこの試料 (II) に補外したときのパラメータを記す。

これより、温度 1.3K でのこの試料 (II) の緩和時間はおよそ 300 秒程度だといえる。第 5.2.5 節の試料 (I) の温度 0.99K での緩和時間  $T_1=190s$  より今回は高い温度 1.3K ながら、緩和時間  $T_1=300s$  であった。試料中の不対電子濃度が減ったため緩和時間が伸びたのだと考えられる。しかし、名古屋大学の緩和時間  $T_1=40$  分と比べると依然として短いため、さらに低い不対電子濃度での測定を試みるべきである。

Table 5.6: Fig. 5.14 補外関数パラメータ

	測定温度	測定点	a	b	$c(T_1)$	d
Fig.5.14	1.3K	21点	-4.2765	-17.79	308.11	7.4819

## 5.4 試料 (III) の偏極実験結果

ここでは不対電子濃度  $8.68 \times 10^{17}$  spin/cc の試料 (III) 0.1168g(2 枚) に対し、2009 年 2 月 4 日に行った偏極実験の結果を示す。

### 5.4.1 TE 状態の NMR 信号

Fig. 5.15 は dilution refrigerating により温度 0.7K、磁場 2.5T の環境での不対電子濃度  $8.68 \times 10^{17}$  spin/cc の polyethylene シートの熱平衡 (TE) 状態の NMR 信号である。この信号は 1000 回の掃引により得た。

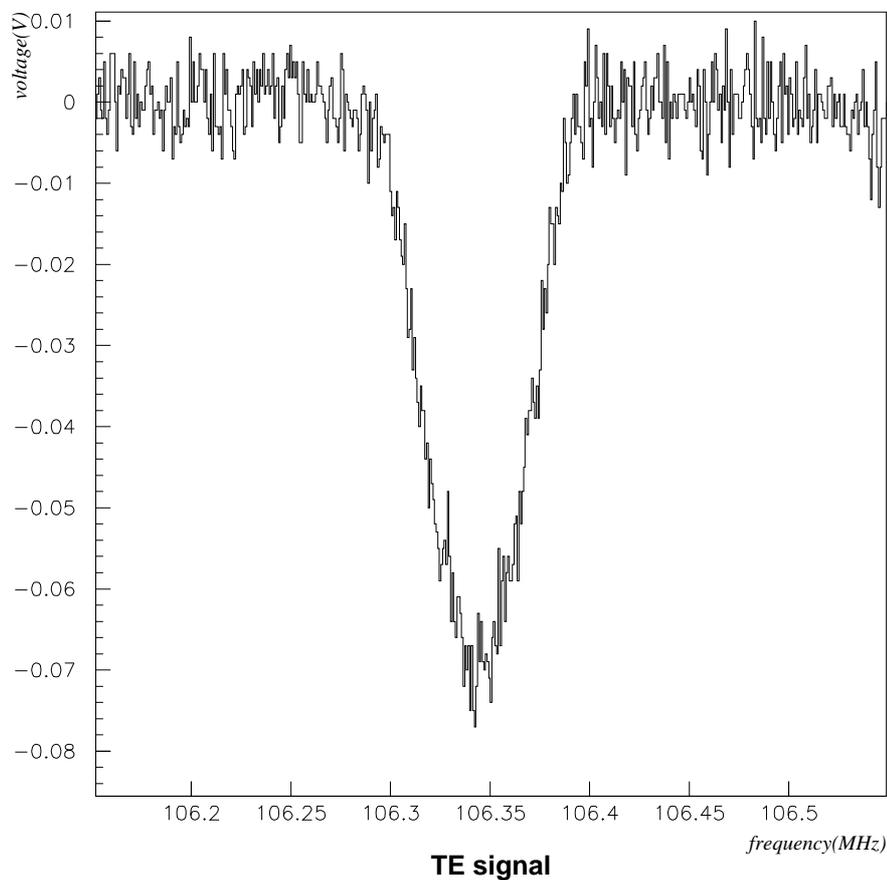


Fig. 5.15: polyethylene(III) の TE 信号 (温度:0.7K、磁場:2.5T)

## 5.4.2 マイクロ波照射時の NMR 信号

標的試料に DNP を適用した結果を示す。

温度 0.81K、磁場 2.5T 環境下の試料 (III) に周波数 69.98GHz、強度 2~30 m W のマイクロ波を一時間程照射したところで最大偏極度を得た。この測定は計測器の不調によりここで NMR 測定を終わらざるを得なかったが、さらに偏極度を励起できたと思われる。以下にマイクロ波照射前の TE 状態の NMR 信号 (Fig. 5.16)、最大正偏極の NMR 信号 (Fig. 5.17) 各偏極度 (Table 5.7) とマイクロ波照射時から終了時までの偏極度の伸びを Fig. 5.18 に示す。NMR 信号は全て 100 回の掃引で測定した。

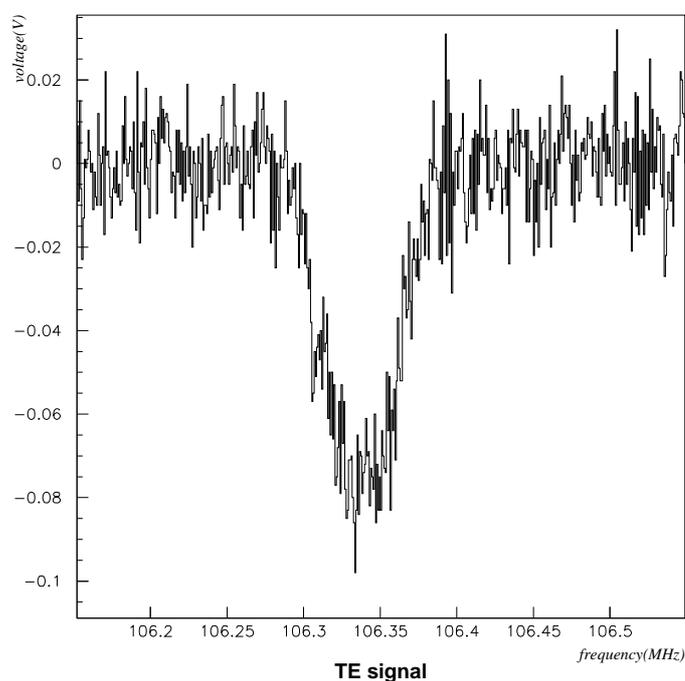


Fig. 5.16: DNP 前の TE 信号 (温度:0.81K、磁場:2.5T)

Table 5.7: 正偏極のマイクロ波と NMR 信号面積比と偏極度

状態	マイクロ波	S/S <sub>TE</sub>	偏極度
TE	—	1	0.31%
正偏極	69.98GHz, 2~30mW	15.99	4.95%

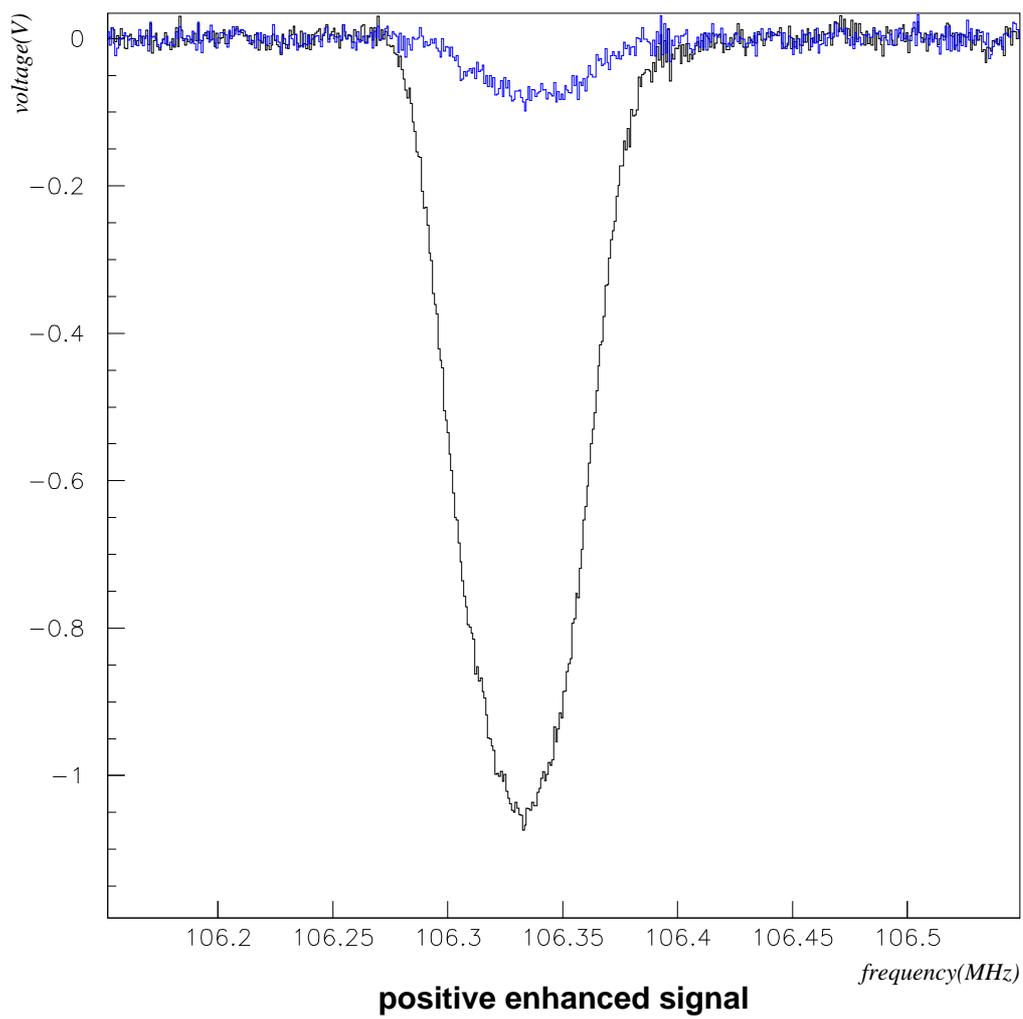


Fig. 5.17: 最大正偏極の NMR 信号 (青:TE 信号、黒:励起信号)

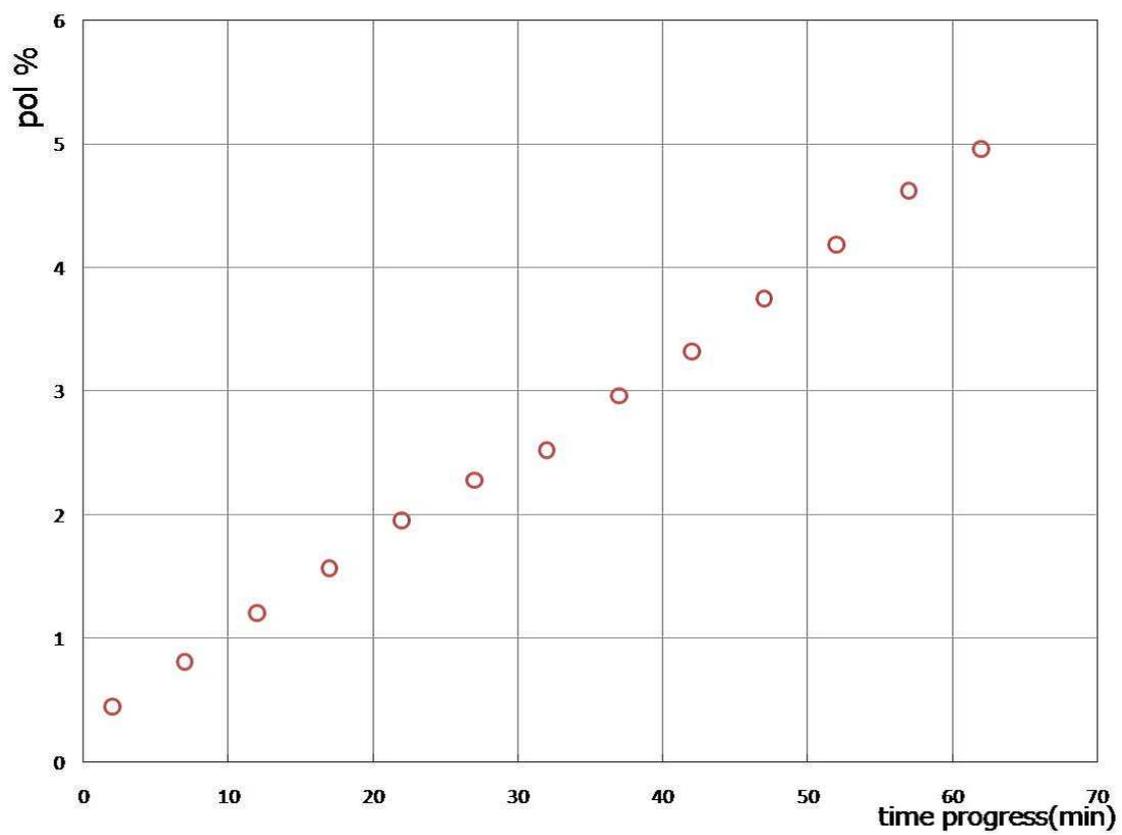


Fig. 5.18: 試料 (III) の DNP による偏極度の時間発展

### 5.4.3 マイクロ波周波数依存性

5.2.3 節で行った、試料のマイクロ波周波数による偏極度の依存性をこの試料でも液体  $^4\text{He}$  に余裕があったので調べることができた。この測定は元々、負偏極を試みていたところから周波数を 70.4GHz から徐々に 0.05GHz ずつずらし強度 5mW のマイクロ波を照射し、各信号 100 回掃引の NMR 測定を各周波数ごとに連続して 3 回行い測定した。各回数ごとの測定結果を Fig 5.19 に示す。

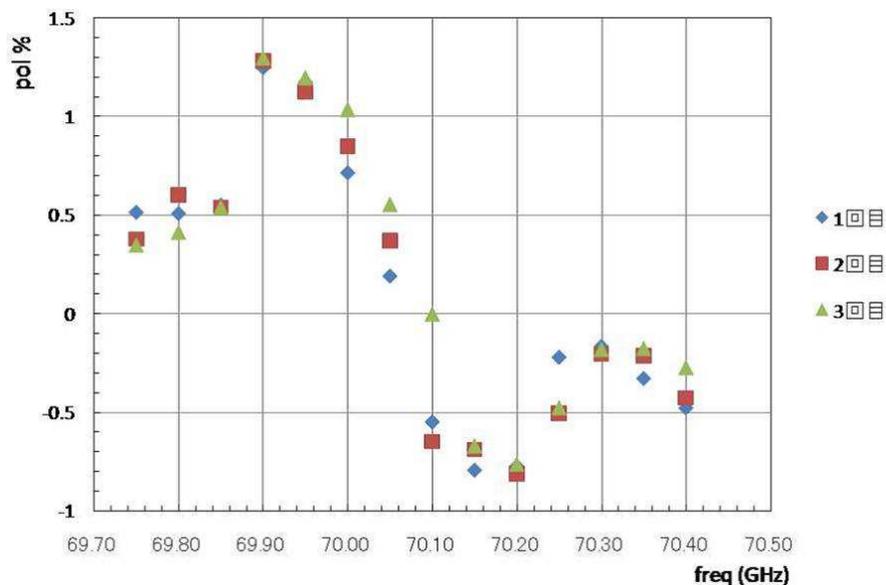


Fig. 5.19: マイクロ波周波数掃引時の偏極度

後述するが、この試料は緩和時間が長いため、この測定の前に行っていた負偏極励起測定時の偏極度を残したまま周波数依存測定をしてしまったと考えられる。そのため Fig 5.19 の各測定点が負の偏極度を上乘せしたままプロットされている。この上乘せられた負偏極の影響を無くすため、ある周波数とその次の周波数での偏極度の増加をみた。これにより、どの周波数が偏極度の増加に寄与しているかがわかる。以下の Fig. 5.20 にその図を示す。

また、5.2.3 節と同様に、このときの実際の磁場を求め、TEMPO の中心周波数を求めると、

$$\nu_T = 70.18\text{GHz} \quad (5.7)$$

でありまた

$$\nu = \begin{cases} \nu_T - \nu_p = 70.08\text{GHz}(\text{正偏極}) \\ \nu_T + \nu_p = 70.29\text{GHz}(\text{負偏極}) \end{cases} \quad (5.8)$$

がこのときの実際の磁場から計算される最適な DNP 周波数である。これらを赤線にて Fig. 5.20 に示しておく。以上より、きちんとした周波数依存のデータではないが、不対電子濃度が小さいため、ESR Line Width の影響が減り、計算された DNP に最適な周波数と実際の周波数が Fig. 5.7 と比べかなり近いことがわかる。

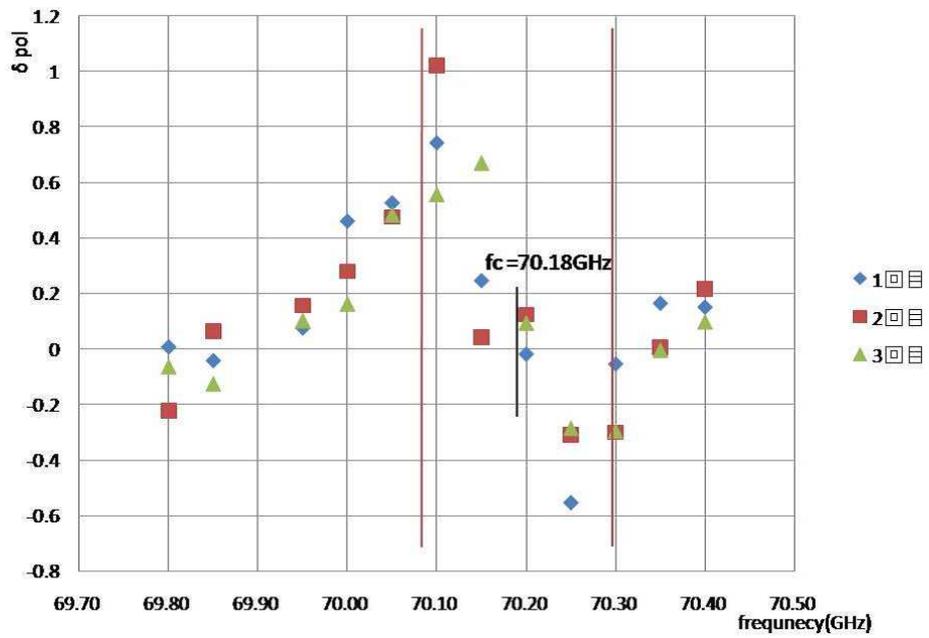


Fig. 5.20: マイクロ波周波数掃引時の偏極度増加量のマイクロ波周波数依存性

#### 5.4.4 熱平衡状態への時間発展

この試料でも偏極度の時間発展を測定し、またそこから緩和時間を求めた。測定の方法は、前節と同様にすでに励磁をしていたので磁場を一旦落とし偏極を崩した後、数分後 2.5T に励磁したところから各信号 100 回の掃引で NMR 信号の変化を調べた。誤差のつけ方は第 5.2.5 節と同様にし求め、 $\delta S = 0.247$  であった。測定は点数が十分取れたと判断し、測定開始から 40 分程経過して終了したが、信号面積はまだまだ増加の傾向が見られた。

Fig. 5.21 にその変化を、横軸を経過時間、縦軸を信号の面積で示す。こちらも下に凸となっている信号の面積を正としたため、面積は正となっている。

またこの図を式 (5.6) で補外し緩和時間と最終的な熱平衡状態の NMR 信号面積を求めた。Table 5.8 にこの試料 (III) に補外したときのパラメータを記す。

これより、温度 0.9K でのこの試料 (III) の緩和時間はおよそ 23 分程度だと言える。この緩和時間は、測定温度が多少異なるが、他の試料 (I) 温度 0.9K で  $T_1=190s$ , (II) 温度 1.3K で  $T_1=300s$ 、に比べかなり長く、試料 (I) の緩和時間と比べると約 7 倍もある。不対電子濃度は約 1/37 倍である。

より長時間、TE 信号の時間発展を測定することであるいはさらに緩和時間が長く計算されたかもしれない。

Table 5.8: Fig. 5.21 補外関数パラメータ

	測定温度	測定点	a	b	c( $T_1$ )	d
Fig.5.21	0.9K	42 点	-5.2786	-392.46	1430.8	5.1722

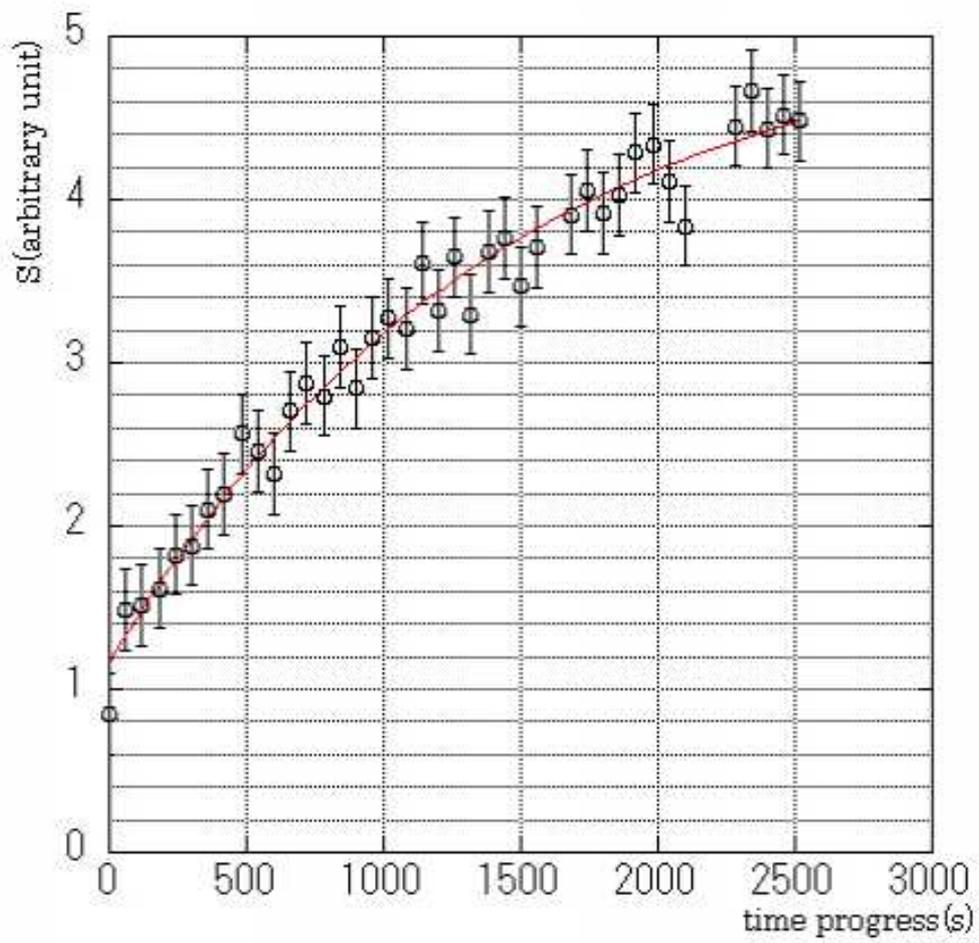


Fig. 5.21: 試料 (III) の TE 信号の時間的发展

## 第6章 まとめと考察

我々は ESR 測定に基づき 3 種類の不対電子濃度の異なる試料を作成し、各々に対して DNP による偏極励起実験を行った。また、山形大学の偏極ターゲットシステムで初めて初めて dilution refrigerating による低温 0.58K を実現し安定して温度 0.6~0.8K、冷却能力~1mW で維持できるようになった。

以下の、Table 6.1 に簡単に我々が行った DNP を用いた偏極励起実験の結果をまとめる。

Table 6.1: 各試料のまとめ

使用試料	polyethylene シート 30 $\mu$ m 厚		
	(I)	(II)	(III)
試料 No.		TEMPO	
混入不対電子			
ESR 面積比較不対電子濃度	$3.24 \times 10^{19}$ spin/cc	$2.13 \times 10^{18}$ spin/cc	$8.68 \times 10^{17}$ spin/cc
試料重量	0.168g	0.291g	0.1168g
照射マイクロ波周波数	69.98GHz/70.3GHz		69.98GHz
到達偏極度	3%/-2.9%	8.46%	4.95%
緩和時間 $T_1$ /測定温度	49s/0.95K	308s/1.3K	1430s/0.9K

結果は不対電子濃度  $2.13 \times 10^{18}$  spin/cc の試料 (II) が最も高い偏極度を出し、時間と冷却用の液体  $^4\text{He}$  に余裕があればさらに高い偏極度を得られていたはずである Fig. 5.13。

この結果は、DNP に最適な不対電子濃度は  $10^{19}$  台であるという報告とは異なっている。Fig. 6.1 に名古屋大学が報告 [11] に掲載した polyethylene 試料の ESR 信号のコピーを載せる。図の上段が不対電子濃度  $1 \times 10^{19}$  spin/cc、中段  $2 \times 10^{19}$  spin/cc、下段  $8 \times 10^{19}$  spin/cc と書かれているが、中段は Fig. 5.1 の (c) の polyethylene 試料 (II) (ESR 測定で  $2.13 \times 10^{18}$  spin/cc) のスペクトルに近い形をしていることから、ESR 測定で不対電子濃度を評価したならば  $10^{18}$  spin/cc 台であったと思われる。またこれから、彼らが不対電子濃度の評価に重量比のみで評価していたと考えられる。

我々、山形大学偏極ターゲットグループは発足当初から ESR 信号の面積比較を用いて試料の不対電子濃度を計算しており、またこの測定方法は信用性も高く広く利用されている [6]。

よって、polyethylene に対しては、 $10^{18}$  台の不対電子濃度が DNP を行うのに最適だと考えられ得る。

この報告との異なりを検証するためには、熱拡散混入以外の方法、例えば、溶剤を用いて polyethylene を溶かしそこに不対電子濃度が重量比計算で  $10^{19}$ 、 $10^{18}$  台とそれぞれなるように TEMPO を加え、二つの試料で DNP 実験を行い検証する、などの方法が考えられる。また、我々が用いた ESR 測定器以外の ESR 測定器でも、同様な重量比計算と ESR 面積比較による不対電子濃度の違いが現れるのか検証も必要であると考えられる。

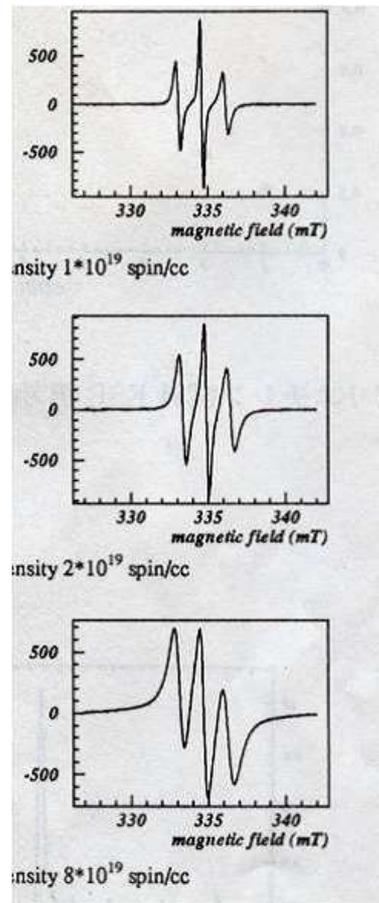


Fig. 6.1: 名古屋大学の polyethylene 試料の ESR 信号。参考文献 [11] より転載

また、今後の課題としていくつか述べる。

ESR測定による不対電子濃度計算で、試料(II),(III)の間の不対電子濃度でより polyethylene に対する DNP に最適な濃度を探るのと、dilution refrigerating による更なる低温を得るために <sup>3</sup>He -<sup>4</sup>He 混合ガスの適切な濃度調整が必要である。低温を得ることで熱平衡状態での偏極度をあげることができ、DNP による偏極度も高くなると考えられる。

これらの発見と改良を山形大学偏極ターゲットグループ発の新たな高分子偏極陽子標的開発の指標にしたい。

## 謝辞

本論文を執筆するにあたり多くの方々のご協力、ご声援を頂きました。  
この場を借りて感謝の言葉を綴らせて頂きます。

岩田高広先生には本研究に関わるいろいろな内容を丁寧にわかりやすく、楽しく指導して頂き、また数々の発表の機会と励ましを頂き誠にありがとうございます。

加藤静吾先生、吉田浩司先生、田島靖久先生にはゼミ並びに日常の生活においてもご指導頂き誠にありがとうございます。

堂下典弘先生、近藤薫先生には偏極実験の行い方、国際会議での発表のあり方を指導して頂き、また CERN、New York 滞在時はお世話になりました。ありがとうございます。

道上琢磨先生には、偏極実験を行う際の多数のマニュアルを作成して頂き、また CERN 滞在時はお世話になりました。ありがとうございます。

同大学の物質生命化学科有機合成化学研究グループの栗山恭直先生には学科の壁を越えた協力と交流をして頂き、また何かと目を掛けて頂き、Bochum, CERN 滞在時も大変お世話になりました。ありがとうございます。

同研究室の上林智亮君には研究室の盛り上げ役をして頂き、またお互いを鼓舞できる相手として居てくれてありがとうございます。また同研究室の学部4年生の大津亜樹さん、岡島学君、久保田尚矢君、酒井琢君、高橋和典君、武蔵晃君、渡辺亮君(五十音順)には、偏極実験のサポートに加え、その他雑用をして頂きありがとうございます。

電磁気学研究室の佐藤太一君には、ESR 測定に欠かせなくなった benzene を分けて頂きありがとうございます。

最後に、家族、友人、先生方、アルバイト先の方々、多くの方のご理解とご協力により、ここまで来ることができたと思います。心より感謝致します。

## 付録A 必要な物理定数

物理量	記号・数値	単位
光速(真空中)	$c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0} = 2.999792458 \times 10^8$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
プランク定数	$h = 6.6260755 \times 10^{-34}$	$\text{J}\cdot\text{s}$
ディラック定数	$\hbar = h/2\pi = 1.05457266 \times 10^{-34}$	$\text{J}\cdot\text{s}$
アボガドロ定数	$N_A = 6.0221367 \times 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
ボルツマン定数	$k_B = 1.380658 \times 10^{-23}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
ボーア磁子	$\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.2740154 \times 10^{-24}$	$\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$
陽子の磁気モーメント	$\mu_p = 1.41060761 \times 10^{-26}$	$\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$

## 参考文献

- [1] A. Abragam and M. Goldman. Principles of dynamic nuclear polarisation. *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 41, No. 395, 1978.
- [2] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, 1961.
- [3] E. I. Bunyatova. New investigations of organic compounds for target with polarized hydrogen nuclei. *Nucl. Instr. and Meth. Phys.*, No. A356, pp. 20–28, 1995.
- [4] G. R. Court, et al. A high precision Q-meter for the measurement of proton polarization in polarized and tubes. *Nucl. Instr. and Meth.*, No. A324, pp. 433–440, 1993.
- [5] B. Van den Brandt, et al. Dynamic nuclear polarization in thin polymer foils and tubes. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys.*, No. A356, pp. 36–38, 1995.
- [6] 大矢博昭, 山内淳. 電子スピン共鳴. 講談社サイエンティフィク, 1989.
- [7] 近藤薫. 微量偏極標的の偏極度測定用 NMR システムの開発. Ph.D. dissertation, 名古屋大学大学院, 理学研究科, 2001.
- [8] 高橋和典. 卒業論文 ガス分析, 2008.
- [9] 外山幸太. 共重合分子を用いた偏極陽子ターゲットの開発. Master's thesis, 山形大学大学院, 理工学研究科, 2007.
- [10] 岡島学. 卒業論文 抵抗測定, 2008.
- [11] Y. Miyachi, et al. ポリエチレン偏極標的試料の開発. *原子核研究*, Vol. 41, No. 6, pp. 185–202, 1997.
- [12] 渡辺亮. 卒業論文 CRYOSTAT の冷却熱効率, 2008.
- [13] S. Saitou and T. Satou. Carbon resistor thermometers. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 46, No. 9, sep 1975.
- [14] 藤原鎮夫ほか. 高分解能核磁気共鳴の基礎. 南江堂, 1966.
- [15] S.T. Goertz, et al. Highest polarization in deuterated compounds. *Nucl. Instr. and Meth.*, No. A526, pp. 43–52, 2004.
- [16] 道上琢磨. 液体  $^3\text{He}$  の能動核偏極の試み. Master's thesis, 山形大学大学院, 理工学研究科, 2006.