

平成18年度 修士論文

Zeolite 細孔中での液体 ^3He の核偏極の研究

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

穴戸智浩

2007年2月9日

概要

スピン偏極標的、偏極ビームを用いて行われてきた高エネルギーの散乱実験は、核子のスピン構造を明らかにするため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) で行われていた核子のスピン構造関数の決定および QCD 等の基本理論の検証のために精密な測定が行われ、名古屋大学、宮崎大学、KEK のグループが協力して偏極標的の開発に力を注ぎ参加してきた。しかし名古屋大学の偏極標的開発グループが解散したため、我々山形大学クォーク核物理研究室では偏極標的開発システムの再構築と共に液体 ^3He 偏極標的の開発を行った。

本論文では多孔質物質 Zeolite 細孔中における液体 ^3He 偏極標的の開発について報告する。気体 ^3He 偏極においてはすでに 70% 程度の偏極度が得られており、気体 ^3He 偏極標的として、すでに実用化されるまでに至っている。一方固体・液体の ^3He 偏極標的については開発の試みは行われているが実用化されるまでにはいたっていない。

我々が開発する液体 ^3He の利点として、流動性と密度が高い点が考えられる。流動性を利用すると、偏極させていない液体標的を導入し偏極させ、それをタンクへ流し込み蓄積させることで、偏極液体標的を連続的に大量に生産することができる。それに加え、標的の厚さを容易に変えることができる。液体 ^3He の密度は気体 ^3He の密度に比べ 662 倍であるため、わずかな体積でも偏極した原子核を多く含む標的を作ることができる。また ^3He は陽子 2 つのスピンが打ち消し合うため、液体 ^3He は密度の高い偏極中性子標的としても期待される。

液体の ^3He 原子核の偏極は、核-電子スピン同時反転を用いた動的核偏極法にて行われる。動的核偏極法では不対電子が必要となる。しかし ^3He は不対電子を持たず、極低温で液体となるため、不対電子を拡散混入させることは非常に難しい。そのため我々は独自のアイデアとして、多孔質材料 Zeolite にあらかじめ不対電子を混入しておく間接混入法をとることにより、液体 ^3He に不対電子を混入させることに成功した。

冷却の際に生じる超流動状態の液体 ^4He のリークに絶え得る Sample Cell を製作し、そこに Zeolite と液体 ^3He を満たしテストを行った。液体 ^3He のみの場合と Zeolite 中に液体 ^3He を入れた場合では、信号の形に違いが現れる。動的偏極法を用いた Zeolite 細孔中での液体 ^3He の偏極度では、熱平衡状態から正偏極約 1.56 倍、負偏極約 0.08 倍という結果を得た。また動的核偏極法では偏極度はマイクロ波に依存するため、その周波数と偏極度との対応を調べた。

目次

| | |
|-------------------------|----|
| 概要 | i |
| 第 1 章 はじめに | 1 |
| 第 2 章 偏極原理 | 2 |
| 2.1 偏極度の定義 | 2 |
| 2.2 熱平衡状態の偏極度 | 2 |
| 2.3 動的核偏極法 (DNP) | 3 |
| 第 3 章 偏極標的システム | 5 |
| 3.1 システムの概要 | 5 |
| 3.2 真空ポンプ・冷却系 | 6 |
| 3.2.1 希釈冷凍法 | 6 |
| 3.2.2 希釈冷凍器 | 7 |
| 3.2.3 真空ポンプ系 | 9 |
| 3.2.4 温度測定系 | 11 |
| 3.3 電磁石系 | 14 |
| 3.4 マイクロ波系 | 15 |
| 3.5 NMR 測定系 | 17 |
| 3.5.1 核磁気共鳴 | 17 |
| 3.5.2 面積比較法 | 18 |
| 3.5.3 NMR 測定システム | 19 |
| 3.5.4 NMR 信号 | 22 |
| 3.6 Sample gas line | 23 |
| 3.7 ESR 系 | 24 |
| 3.7.1 ESR の原理 | 24 |
| 3.7.2 ESR 信号 | 25 |
| 第 4 章 偏極標的への不対電子間接的混入法 | 28 |
| 4.1 フリーラディカル物質 TEMPO | 28 |
| 4.2 多孔質物質 NaY 型 Zeolite | 28 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.3 | Zeolite への TEMPO 混入法 | 31 |
| 4.4 | Zeolite 中でのスピン濃度の決定 | 32 |
| 4.5 | Zeolite 細孔への ^3He の混入 | 34 |
| 第 5 章 | 液体 ^3He の偏極実験 | 36 |
| 5.1 | 実験の流れ | 36 |
| 5.2 | 偏極標的液体 ^3He 用 Sample Cell | 37 |
| 5.3 | 冷却時における Sample Cell の状態 | 39 |
| 5.4 | 液体 ^3He の偏極度測定 | 41 |
| 5.4.1 | 熱平衡信号 | 41 |
| 5.4.2 | 液体 ^3He 偏極度の時間発展 | 42 |
| 5.5 | Zeolite 中での液体 ^3He の動的核偏極 | 44 |
| 5.5.1 | 試料のスピン濃度 | 44 |
| 5.5.2 | Sample Cell 中の Zeolite と液体 ^3He の状態 | 44 |
| 5.5.3 | 熱平衡信号 | 45 |
| 5.5.4 | Zeolite 中での液体 ^3He 偏極度の時間発展 | 47 |
| 5.5.5 | 動的核偏極における周波数依存 | 48 |
| 第 6 章 | まとめ | 51 |
| 付録 A | 異なったスピン濃度の Zeolite を用いた液体 ^3He の偏極実験 | 52 |
| A.1 | 熱平衡信号 | 52 |
| A.2 | 動的核偏極での偏極励起信号 | 53 |
| 謝辞 | | 55 |
| 参考文献 | | 56 |

目次

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | DNP の原理 | 4 |
| 3.1 | 偏極標的システム | 5 |
| 3.2 | ^3He - ^4He 相図 | 6 |
| 3.3 | 希釈冷凍法の原理 | 6 |
| 3.4 | CRYOSTAT の構成図 | 7 |
| 3.5 | 山形大学で使用している CRYOSTAT | 8 |
| 3.6 | 真空ポンプ系 | 9 |
| 3.7 | 各抵抗値と温度の関係 | 12 |
| 3.8 | 温度測定系 | 13 |
| 3.9 | 電磁石系システム | 14 |
| 3.10 | マイクロ波系の回路図 | 15 |
| 3.11 | NMR システム | 19 |
| 3.12 | NMR 測定システムの概略図 | 21 |
| 3.13 | NMR 信号の処理 | 22 |
| 3.14 | 偏極標的液体 ^3He 導入のための Sample gas line | 23 |
| 3.15 | ESR の原理 | 24 |
| 3.16 | TEMPO の構造式 | 25 |
| 3.17 | TEMPO のエネルギー分裂 | 26 |
| 3.18 | n-pentane で溶解した TEMPO の ESR 信号 (微分信号と積分信号) | 27 |
| 4.1 | Zeolite の単位格子 | 29 |
| 4.2 | 加熱直後の Zeolite の空気中での質量変化 | 31 |
| 4.3 | n-pentane 中と Zeolite 中での TEMPO の ESR 信号 | 33 |
| 5.1 | Sample Cell の材料 | 37 |
| 5.2 | Sample Cell 完成図 | 37 |
| 5.3 | PET の構造式 | 38 |
| 5.4 | 液体 ^3He 用 Sample Cell | 38 |
| 5.5 | 冷却時における温度と Sample Cell 中の圧力 | 39 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.6 | ^4He の相図 | 40 |
| 5.7 | 液体 ^3He の熱平衡信号 ($B=2.497\text{T}$ 、 $T=0.87\text{K}$) | 41 |
| 5.8 | 液体 ^3He の熱平衡信号の時間発展 | 43 |
| 5.9 | Zeolite 中の液体 ^3He の熱平衡信号 ($B=2.499\text{T}$ 、 $T=1.43\text{K}$) | 45 |
| 5.10 | 液体 ^3He のみを充填した場合の熱平衡信号 ($T=1.42\text{K}$) | 46 |
| 5.11 | Zeolite と ^3He を充填した場合の液体 ^3He の熱平衡信号 ($T=1.47\text{K}$) | 46 |
| 5.12 | Zeolite 中での液体 ^3He 熱平衡信号の時間発展 | 47 |
| 5.13 | DNP における周波数依存 | 49 |
| 5.14 | DNP を行う前の液体 ^3He の熱平衡信号 | 50 |
| 5.15 | 正偏極時の NMR 信号 | 50 |
| A.1 | Zeolite 中のスピン濃度 $1.3 \times 10^{19}\text{spins/cm}^3$ の場合の液体 ^3He の熱平衡信号 ($B=2.499\text{T}$ 、 $T=1.47\text{K}$) | 52 |
| A.2 | Zeolite 中のスピン濃度 $4.5 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$ の場合の液体 ^3He の熱平衡信号 ($B=2.499\text{T}$ 、 $T=1.54\text{K}$) | 52 |
| A.3 | Zeolite 中のスピン濃度 $4.5 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$ の場合の最大正偏極時の NMR 信号 | 53 |
| A.4 | Zeolite 中のスピン濃度 $4.5 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$ の場合の最大負偏極時の NMR 信号 | 53 |

表目次

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | 抵抗の種類と使用温度領域 | 11 |
| 3.2 | 抵抗の常温での抵抗値と設置場所 | 12 |
| 4.1 | Y 型 Zeolite の詳細 | 29 |
| 4.2 | Zeolite の各原子の原子核の持つスピンと磁気モーメントと自然存在比 | 30 |
| 5.1 | ESR signal condition | 44 |
| 5.2 | 正偏極・負偏極の最大偏極強度とマイクロ波周波数 | 50 |
| A.1 | スピン濃度 4.5×10^{18} spins/cm ³ における正偏極・負偏極の最大偏極強度とマイクロ波周波数 | 54 |

第 1 章

はじめに

スピン偏極標的、偏極ビームを用いて行われてきた高エネルギーの散乱実験は、核子のスピン構造を明らかにするため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) で行われていた EMC、SMC 実験など、核子のスピン構造関数の決定および QCD 等の基本理論の検証のために精密な測定が行われ、名古屋大学、宮崎大学、KEK のグループが協力して偏極標的の開発に力を注ぎ参加してきた [1, 2, 3, 4]。しかし名古屋大学の偏極標的開発グループが解散したため、我々山形大学クォーク核物理研究室では偏極標的開発システムの再構築と共に液体 ^3He 偏極標的の開発を行った。

気体 ^3He 偏極においてはすでに 70% 程度の偏極度が得られており、気体 ^3He 偏極標的として、すでに実用化されるまでに至っている。一方固体・液体の ^3He 偏極標的については開発の試みは行われているが実用化されるまでにはいたっていない [5, 6, 7]。

液体 ^3He の利点として、流動性と密度が高い点が考えられる。流動性を利用すると、偏極させていない液体標的を導入し偏極させ、それをタンクへ流し込み蓄積させることで、偏極液体標的を連続的に大量に生産することができる。それに加え、標的の厚さを容易に変えることができる。液体 ^3He の密度 ($0.082\text{g}/\text{cm}^3$) は気体 ^3He の密度 ($0.00012\text{g}/\text{cm}^3$) に比べ 662 倍であるため、わずかな体積でも偏極した原子核を多く含む標的を作ることができる。また ^3He は陽子 2 つのスピンが打ち消し合うため、密度の高い偏極中性子標的としても期待される。

液体の ^3He 原子核の偏極は、核-電子スピン同時反転を用いた動的核偏極法にて行われる。この方法では 2.5T の均一な高磁場や数百 mK 極低温、核-電子スピン同時反転を起こさせるためのマイクロ波などが必要となる。動的核偏極法では不対電子が必要となる。しかし ^3He は不対電子を持たないため、意図的に不対電子を混入する必要がある。 ^3He は 3.2K 程度で液体となり、不対電子を拡散混入させることは非常に難しい。そのため我々は独自のアイデアとして、多孔質材料にあらかじめ不対電子を混入しておく間接混入法をとった。製作した Sample Cell にその多孔質物質を入れ、標的となる液体 ^3He を満たし偏極実験を行った。

本論文では多孔質物質を用いた間接混入法での液体 ^3He 偏極実験の結果について報告する。

第 2 章

偏極原理

2.1 偏極度の定義

偏極度の定義を述べる。スピン I を持つ同種粒子を磁場中に置くとスピンの特定の方向に並び、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。

$$P_V = \frac{\langle I_z \rangle}{I} \quad (2.1)$$

^3He の場合は $I = \frac{1}{2}$ であり、第三成分が $I_z = +\frac{1}{2}$ と $I_z = -\frac{1}{2}$ の二通りの値をとる。それぞれの準位に属する粒子数を n_+ 、 n_- とするとベクトル偏極度は

$$P_V = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad (2.2)$$

と表せる。

2.2 熱平衡状態の偏極度

周囲と熱平衡状態にあるスピン系について考える。

磁気モーメント $\vec{\mu}$ を持つ粒子は外部磁場 \vec{B} の下で Zeeman 分離する。この粒子のスピンが I のとき、 $2I+1$ 個のエネルギー準位に分裂する。 $I = \frac{1}{2}$ の場合 (^3He 原子核の場合)、2つのエネルギー準位に分裂する。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時 Boltzmann 統計に従い、

$$n_{\pm} = \exp\left(\pm \frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

と表される。 k_B を Boltzmann 定数、 T を系の温度とする。 ^3He の偏極度は

$$P_V = \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \sim \frac{\mu B}{k_B T} \quad (2.4)$$

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

実際に我々が実験で用いる磁場 2.5T、温度 0.5K を代入すると ^3He の偏極度はわずか 0.39% にしかならない。ところが、電子は磁気モーメントが大きいため、99.8% もの偏極度が得られる。通常利用できる磁場、温度で高い偏極度を得るためには、電子の高偏極度を ^3He 原子核に移す動的核偏極法 (DNP=Dynamic Nuclear Polarization) と呼ばれる方法を用いて偏極を励起させる。

2.3 動的核偏極法 (DNP)

標的物質では動的核偏極法 (DNP) によって偏極が励起される。この過程では物質中に自由電子を含んだ常磁性体が必要である。電子は磁気モーメントが大きいため、2.5T、0.5 K の条件下では熱平衡偏極度は 99.8% であり、 ^3He 原子核に比べ非常に高い。動的偏極法はこの高い電子の偏極度を原子核に移す方法である。電子と原子核はお互いにスピン-スピン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結合している電子-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の数 sec に比べ短いため、電子はすぐに元のスピン状態に戻り、別の原子核を反転させることができる。この過程を繰り返すことで原子核の偏極度が増加する。また、マイクロ波の周波数設定によって、正偏極・負偏極が選択できる。以下では動的核偏極法について述べる。

スピン I をもつ原子核とスピン S をもつ自由電子が拡散している系を考える。外部磁場 \vec{B} 中での主なハミルトニアンは次の様に記述される。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{HS} + \mathcal{H}_{HI} + \mathcal{H}_{SI} \quad (2.5)$$

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を表す。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、

$$\mathcal{H}_{SI} = \frac{\hbar\gamma_e\gamma_n}{r^3} \left\{ \vec{S} \cdot \vec{I} - \frac{3(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^2} \right\} \quad (2.6)$$

と表せる。 \vec{r} は電子 - 原子核間を結ぶベクトル、 γ_e, γ_n は電子と原子核の磁気回転比 (gyromagnetic ratio) である。 ^3He 原子核の場合、電子と原子核の Zeeman 分離によってエネルギー固有状態 $|e, ^3\text{He}\rangle$ (e : 電子スピン状態 + と -, ^3He : ^3He 原子核スピン状態 + と -) が混合し新しいエネルギー準位ができる。それらをエネルギーの高い順に示すと、

$$|a\rangle = |++\rangle + \epsilon|+-\rangle \quad (2.7)$$

$$|b\rangle = |+-\rangle - \epsilon^*|++\rangle \quad (2.8)$$

$$|c\rangle = |-+\rangle - \epsilon|--\rangle \quad (2.9)$$

$$|a\rangle = |--\rangle + \epsilon^*|-+\rangle \quad (2.10)$$

となる。 ϵ は極座標表記で $\epsilon = \frac{3\hbar\sqrt{2}\gamma_e}{4r^3B} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi}$ と表せ、これは電子と原子核スピンの結合の強さを表す因子である。

ここで、外部磁場 2.5T、温度 0.5K の条件下にある電子 ^{-3}He スピン系を考える。 $|a\rangle \rightarrow |c\rangle$ 、 $|b\rangle \rightarrow |d\rangle$ の状態遷移は電子-格子緩和によるもので許容遷移と呼ばれ、そのエネルギー差は $h\nu_e$ ($\nu_e = 70.06\text{GHz}$) である。一方、 $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ 、 $|c\rangle \rightarrow |d\rangle$ の状態遷移は核スピン-格子緩和によるもので、そのエネルギー差は $h\nu_{He}$ ($\nu_{He} = 81.09\text{MHz}$) である。また、 $|d\rangle \rightarrow |a\rangle$ 、 $|c\rangle \rightarrow |b\rangle$ の状態遷移は禁止遷移と呼ばれ、電子-核スピン間の双極子相互作用 \mathcal{H}_{SI} によってわずかな確率で遷移可能となる。禁止遷移は許容遷移に比べて $4|\epsilon|^2$ 倍小さい確率で起こる。

この系では、電子スピンは 99.8% 偏極しており、ほとんどすべての電子は $S_z = -\frac{1}{2}$ の状態にある。一方、 ^3He の偏極度は 0.39% 程度にしかない。つまり、熱平衡状態では $|a\rangle$ 、 $|b\rangle$ 状態の占有数はほとんどなく、 $|c\rangle$ 、 $|d\rangle$ 状態にほぼ均等に分布していることになる。

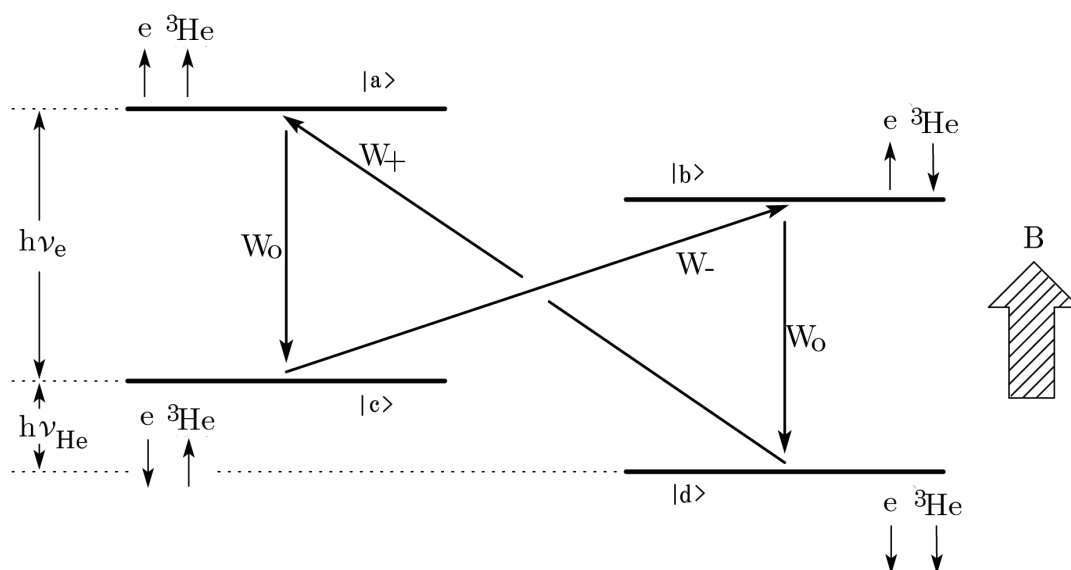


図 2.1 DNP の原理

図 2.1 での e 、 ^3He の矢印は、スピンの向きを示す。 W_+ に対応する周波数 ($\nu_e + \nu_{He}$) のマイクロ波を照射すると、 $|d\rangle \rightarrow |a\rangle$ の遷移が起こり、電子スピンと核スピンは両方同時に反転する。電子は数 msec 程度の緩和時間でスピン反転し平衡状態に戻るので、すぐに $|a\rangle \rightarrow |c\rangle$ の遷移が起こる。核-格子緩和時間は、磁気モーメントが小さく数 sec 程度で、電子-格子緩和時間に比べて十分長い。そのため核スピンの緩和よりも核スピン反転が速く行われ、繰り返されることにより、状態 $|c\rangle$ の占有数が高くなる。すなわち、 ^3He の正偏極が起こる。同様に、 W_- に対応する周波数 ($\nu_e - \nu_{He}$) のマイクロ波を照射すると、 $|c\rangle \rightarrow |b\rangle$ 、 $|b\rangle \rightarrow |d\rangle$ の遷移により、 ^3He の負偏極が起こる。

この動的核偏極法では、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反転させることが可能である。

また、DNP の機構では、原子核と原子核の間にもスピン-スピン相互作用が存在する。スピンの向きが反平行な原子核の対が、この相互作用で同時スピン反転を起こすことにより、電子付近の高い原子核偏極度が、物質全体に拡散していく。これは、スピン拡散効果と呼ばれる。

第 3 章

偏極標的システム

3.1 システムの概要

第 2 章で記した動的偏極法で偏極励起を行うために、極低温、高真空、高磁場の下で標的 (target) にマイクロ波を照射する。偏極度の測定には NMR 信号を検出することにより行われる。偏極させる標的は CRYOSTAT(希釈冷凍器) の先端に取り付け、電磁石の中心にセットされる。

CRYOSTAT には、大きく分けると 7 つのシステムから成り立ち、高磁場を作り出す電磁石系、高真空・極低温を作り出す真空ポンプ・冷却系、適切なマイクロ波を供給するマイクロ波系、偏極度を測定する NMR 系、偏極標的液体 ^3He 溜めるための Sample Cell へと続く Sample gas line、そして target に混入された電子の分布状態を調べるための ESR 系に分けられる。

この偏極標的システムは 2003 年に名古屋大学のシステムの一部を山形大学に移し、再構築、開発したものである。

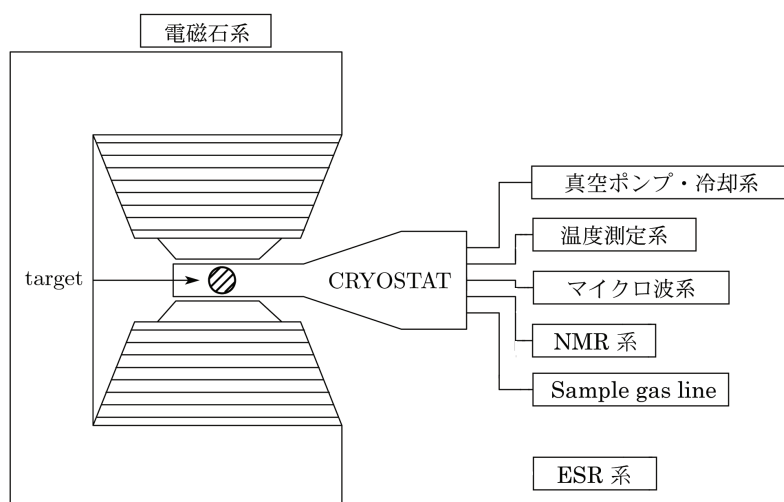


図 3.1 偏極標的システム

3.2 真空ポンプ・冷却系

我々は標的試料である液体 ^3He の高偏極度を得るために極低温にするために、希釈冷凍器を使用している。ここでは、希釈冷凍法の原理と実際に使用している希釈冷凍器について記す。また、冷却を行うための真空ポンプ系、冷却状態の把握を行うための温度測定系について記す。

3.2.1 希釈冷凍法

希釈冷凍法とは液体 ^3He と液体 ^4He 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 ^4He は 2.17K 以下で超流動状態になる。液体 ^3He と液体 ^4He の混合液は 0.87K 以下で ^3He 濃厚相と ^3He 希薄相の 2 つの相へと分裂が起きる。液体 ^3He と液体 ^4He の相図を図 3.2 に示す。

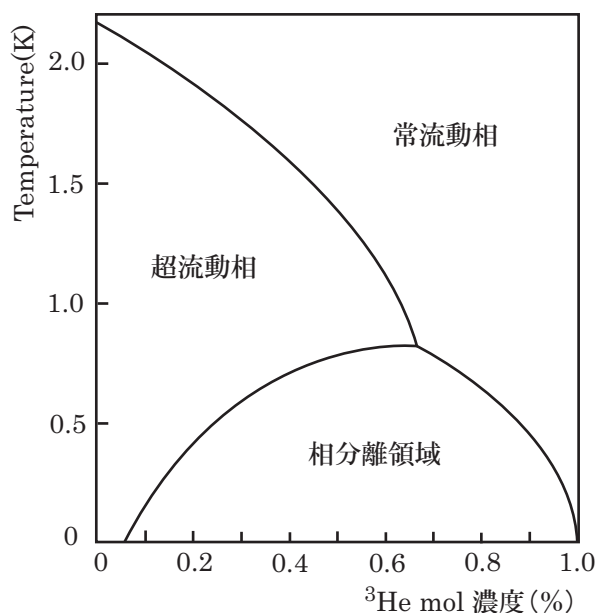


図 3.2 ^3He - ^4He 相図

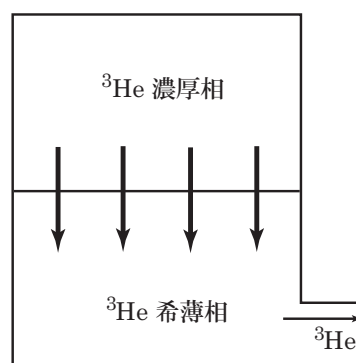


図 3.3 希釈冷凍法の原理

図 3.3 の様に、軽い ^3He 濃厚相が重い ^4He を多く含む ^3He 希薄相の上部に浮く形となる。さらに温度が下がれば下がるほど上部は ^3He の濃度が高くなり、下部では ^3He の濃度は低くなる。絶対零度 (0K) では上部は 100% の液体 ^3He となり、下部は液体 ^4He 内に 6.4% の ^3He を含む状態で平衡状態となる。

ここで ^3He を ^3He 希薄相から強制的に排気すると、平衡状態を保つため上部の ^3He が ^3He 濃厚相から下部の ^3He 希薄相へと拡散が起こる。そのとき ^4He は超流動状態になっているため ^3He は真空中に蒸発していくかのように ^4He と混合し、その際に吸熱 (混合熱) が起こる。

つまり希釈冷凍法とはどんなに極低温でも ^4He 液中には一定量の ^3He が含まれる性質を利用したものである。また、1mK ~ 300mK で大きな冷凍能力があり、この温度下では唯一の方法である。

3.2.2 希釈冷凍器

希釈冷凍法を行うために、 ^3He - ^4He 希釈冷凍器 (Dilution CRYOSTAT) を用いている。この CRYOSTAT 内は、2 冷却系に分けられ、 ^3He - ^4He ガスが循環する冷却回路と ^3He - ^4He ガスを予冷するための液体 ^4He の冷却回路から構成されている。CRYOSTAT の構成図を図 3.4 に示す。

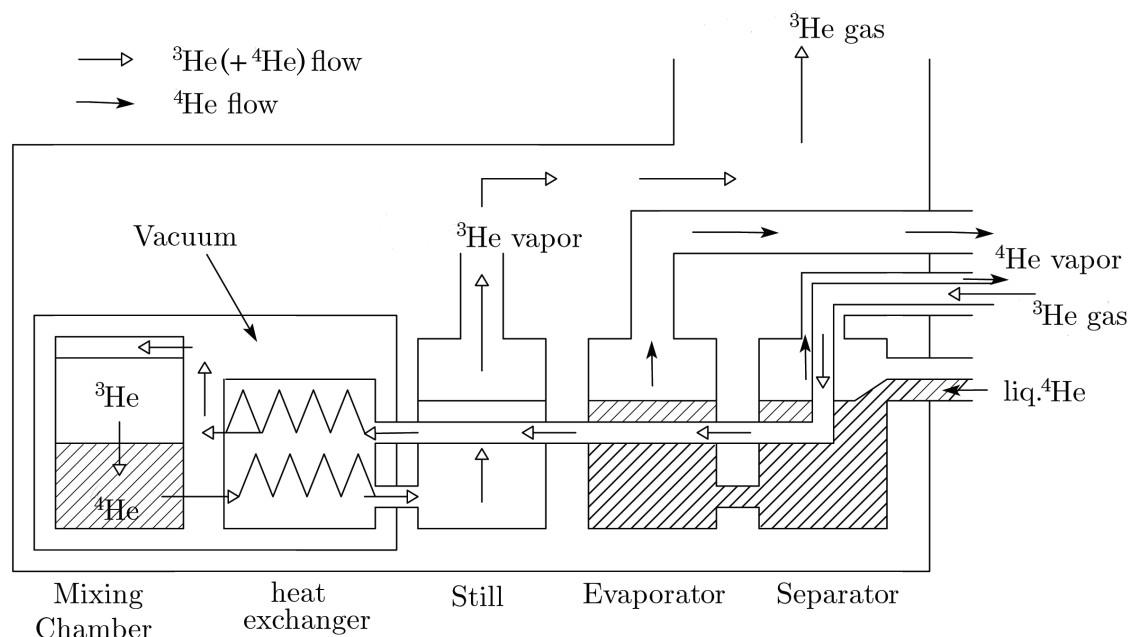


図 3.4 CRYOSTAT の構成図

この 2 冷却系は、Mixing Chamber 内の冷却を担う ^3He 系で、他方は ^3He - ^4He 混合ガスを予備冷却するための ^4He 系である。この ^4He 系は Separator と Evaporator から構成されている。Separator は ^4He Dewar から液体 ^4He が供給されて 4.2K まで冷却される。Separator 内での ^4He のガス相は、Tube in Tube 構造の構造を持つ排気ラインを通り排気される。内側のチューブに導入された ^3He - ^4He 混合ガスを予冷するようになっている。液体は Evaporator に供給され減圧冷却される。そして、Separator、Evaporator 内には ^3He - ^4He 流入用ラインがコイル状に巻かれており、 ^3He - ^4He 混合ガスを冷却、液化する。

^3He 系は Still、Mixing Chamber から構成されており、Evaporator で液化されたガスは Still を通り、熱交換器 (heat exchanger)、Mixing Chamber の順に入る。Mixing Chamber で液体は二相に分離され、希釈冷却が行われる。その後、排気されていく ^3He は heat exchanger を通り流入液体を冷却、熱交換をした後、Still で強制排気される。

図 3.5 は山形大学で使用している CRYOSTAT である。Mixing Chamber は偏極標的、偏極度測定用 NMR コイル、温度測定用抵抗が取り付けられている。動的偏極法を実現するためマイクロ波導波管が CRYOSTAT 内に通っている。導波管は CRYOATAT の入り口でマイラーシートによ

て外気と隔てられ、熱流入を防ぐため Still と Mixing Chamber 間の空間は真空に保たれる。また Mixing Chamber はマイクロ波キャビティを形成するための銅製円筒をかぶせる。

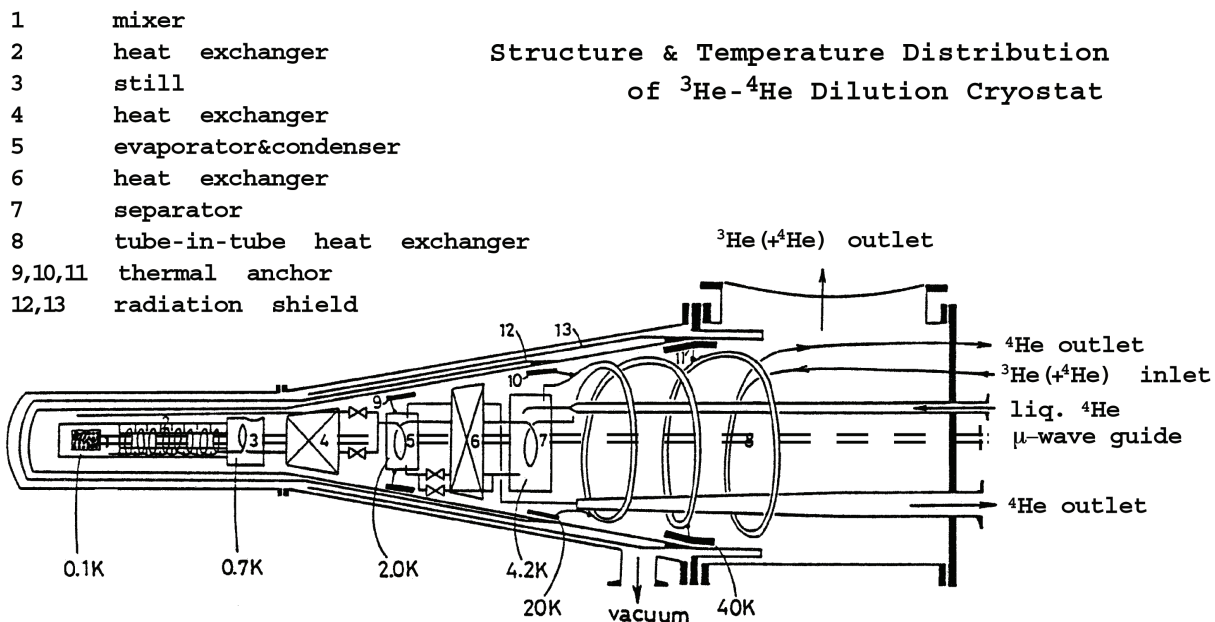


図 3.5 山形大学で使用している CRYOSTAT

3.2.3 真空ポンプ系

極低温に冷却するために必要な真空ポンプ系の概念図を図 3.6 に示す。

Separator 内の ^4He のガスを排気するために Separator Pump(Alcatel 2033) を使う。 ^4He 系 Pump はより効率よく排気を行い圧力を下げるために、Mechanical Booster Pump(EDWARDS EH1200)、Mechanical Booster Pump(EDWARDS EH500)、Rotary Pump(EDWARDS E2M80) の 3 つのポンプから構成されている。Separator Pump、 ^4He 系 Pump によって排気された ^4He は gas flow meter を通過し外部へと排気される。

^3He 系 pump は Still 内の ^3He を蒸発させ、 ^3He を循環させるために使われる。これらは Mechanical Booster Pump(ULVAC PMB-024C)、Mechanical Booster Pump(Alcatel R601)、Rotary Pump(Alcatel 2060H)、補助 pump として Rotary Pump(ULVAC GLD-165) の 4 つのポンプから構成されている。 ^4He 系 Pump によって予冷された Separator、Evaporator 内を通過し、Mixing Chamber を冷却して、Still に至った ^3He をこの ^3He 系 Pump で排気する。そしてその ^3He を Purifier 内のオイルフィルターとモレキュラーシーブスを用いた液体窒素トラップに通して精製し再び CRYOSTAT に導入され、循環し冷却を行う。

断熱真空 Pump は 2 つのポンプから構成され、Turbo Pump(Alcatel ATP-100) と Rotary Pump(Alcatel 2015) は CRYOSTAT のシールド内の真空を作り出すために使われる。

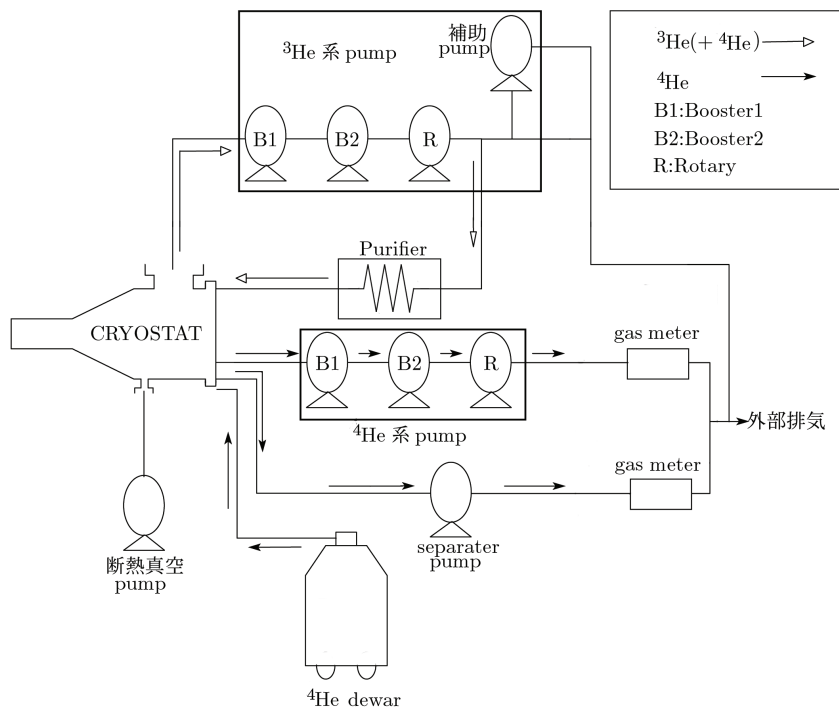


図 3.6 真空ポンプ系

真空度はピラニー真空計 (ULVAC 製 GP-1S 型) とピエゾ&ピラニー真空計 (PFEIFFER VAC-UUM 製 RPT-100 型) で測定している。ピラニー真空計はアナログ形式の真空度測定し、その真空度に対応した電圧を数 mV 程度で出力している。ピラニー真空系の測定範囲は 2700Pa から 1Pa 程度である。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せる。こうして RBS-AD(Rabbit House 製) で AD 変換された電圧値は PC 内に取り込まれる。

ピエゾ&ピラニー真空計は真空度をデジタル形式で真空度を測定し、その真空度に対応してデータを出力している。ピエゾ&ピラニー真空計の測定範囲は 120000Pa から 1×10^{-2} Pa である。デジタル信号であるため、真空度が的確に読み取ることが可能である。

PC に取り込まれた電圧値は 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の自動管理・記録が可能となっている。

また、Separator Pump、 ^4He 系 Pump で排気された ^4He の流量も RBS-AD と LabVIEW を用い自動的に記録・管理を行っている。流量の測定には gas meter(金門製作所製:N5 号) を使用する。この 2 経路の流量を測定することによって、 ^4He dewar 内の残量を把握することができる。

3.2.4 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する。温度と抵抗値の関係がわかっているため、抵抗値によって温度を知ることができる。抵抗は白金 (Pt)、カーボン (C)、ルテニウムオキサイド (RuO_2) の 3 種類を用いている。これらの使用できる温度領域は以下の通りである。

表 3.1 抵抗の種類と使用温度領域

| 抵抗 | 温度領域 |
|----------------------------|------------|
| 白金 (Pt) | 20K ~ 300K |
| 炭素 (C) | 0.5K ~ 4 K |
| 酸化ルテニウム (RuO_2) | 0.05 ~ 4K |

C:松下社製、 RuO_2 :Scientific Instruments,inc. 製

これらの抵抗は CRYOSTAT の内部に設置してある。CRYOSTAT は Separator、Evaporator、Still、Mixing Chamber と呼ばれる 4 つの部屋に分かれている。各抵抗の配置を表 3.2 にまとめておく。

Separator から Mixing Chamber に進むにつれてより低い温度となる。各部屋には 2 つずつ抵抗が設置されており、常温からの温度を知るためにすべての部屋には Pt 抵抗が付けられている。低温での温度を測定するため、Separator と Evaporator には C 抵抗を取り付け、特に低温となる Mixing Chamber と Still には RuO_2 抵抗が取り付けられている。

偏極度を求めるために最も重要であるのが Mixing Chamber 内の温度測定である。基本的に取り付けた抵抗は 2 端子抵抗測定であるが、Mixing Chamber 内の RuO_2 抵抗だけはより正確に抵抗値を測定するために 4 端子抵抗測定を行っている。

また Evaporator 付近の ^3He - ^4He 混合ガスラインの温度を把握できるように C 抵抗が取り付けられている。

表 3.2 抵抗の常温での抵抗値と設置場所

| No. | 抵抗 | 常温 (300K) での抵抗値 (Ω) | 設置場所 |
|-----|----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| (1) | Pt | 110 Ω | 4つの全ての部屋 |
| (2) | C | 110 Ω | Separator、Evaporator、ガスライン |
| (3) | RuO ₂ (RO600) | 1000 Ω | Sill |
| (4) | RuO ₂ (RO600A1) | 1000 Ω | Mixing Chamber |

各抵抗の抵抗値と温度の関係を図 3.7 に示す。

これらの温度変換関数のうち、Pt の関数は JIS 規格によるものである。松下 C は $T \leq 4\text{K}$ のとき、RuO₂(RO600) は $T \leq 20\text{K}$ のとき、RuO₂(RO600A1) は $T \leq 4.2\text{K}$ のときにそれぞれ正確な温度測定ができる。

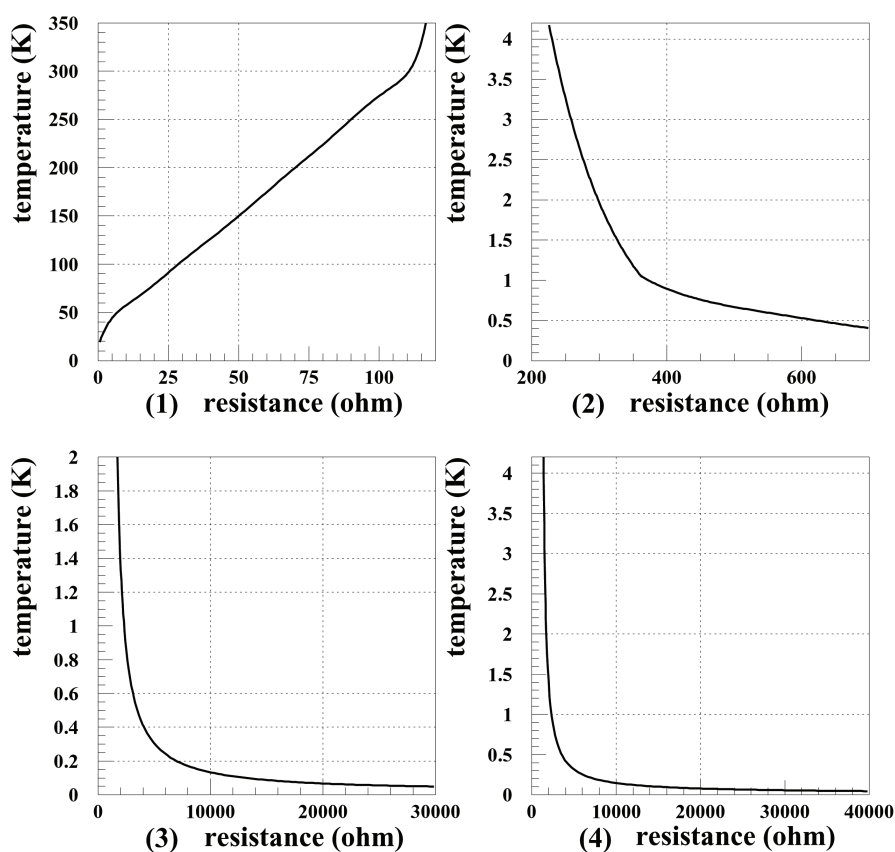


図 3.7 各抵抗値と温度の関係

(1):Pt、(2):C、(3):RuO₂(RO600)、(4):RuO₂(RO600A1)

実際に抵抗値を測定する系の全体図を図 3.8 に示す。

抵抗値測定には AVS47(RV-Elektroniikka 製) を用いる。AVS47 とは GP-IB インターフェイスを通してリモート操作も可能な最大 8 つの抵抗の抵抗値を測定できる計測器である。CRYOSTAT 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。AVS47 は channel を 8 つもつため、CRYOSTAT 内の抵抗の抵抗値をすべて測定することができる。

AVS47 は一つの ADC を 8channel で共通に使用する構造のため、8 つの抵抗値を同時に測定することができない。そこで AVS47 と AVS-interface そして PC 側の GPIB 端子を通して測定した抵抗値のデータを PC 内に取り込んでいる。実際には PC 内に取り込んだデータは LabVIEW 内で処理し、温度のデータとして取り出し温度変化を時間とともに自動的にモニターし記録できるようにしている。

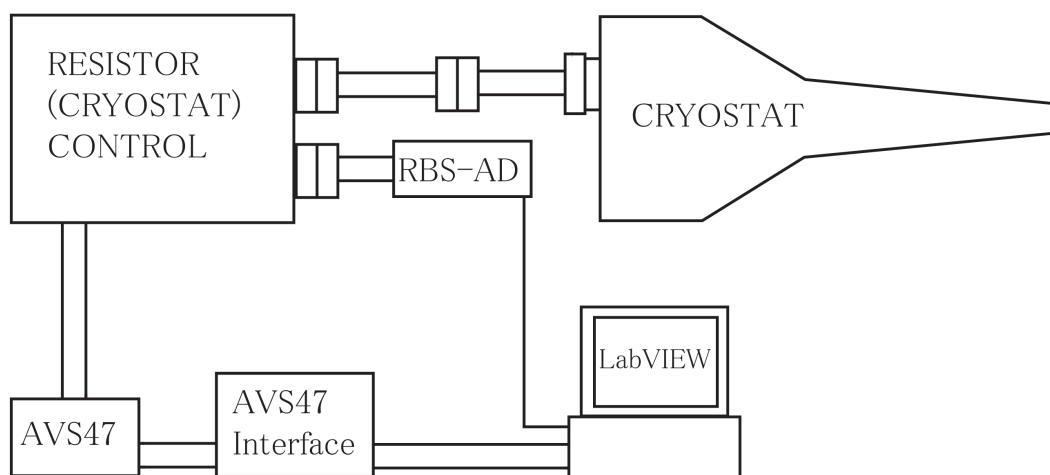


図 3.8 温度測定系

3.3 電磁石系

動的偏極および NMR 信号の測定には磁場の均一性が求められる。

電磁石系は電磁石とその電源、電磁石冷却用の純水循環装置とクーリングタワーで構成される。電磁石系をまとめると図 3.9 のようになる。

この電磁石は $\phi 50\text{mm} \times 25\text{mm}$ 円柱の領域で均一度 200ppm の最大 2.6T の磁場を作り出す。電磁石に 650A/25V を供給する電源は水道水で冷却される。電磁石から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取り除かれる。

また循環装置に戻された純水はクーリングタワーから循環装置に送られてくる工業用水と熱交換し、再度電磁石へ送られる。

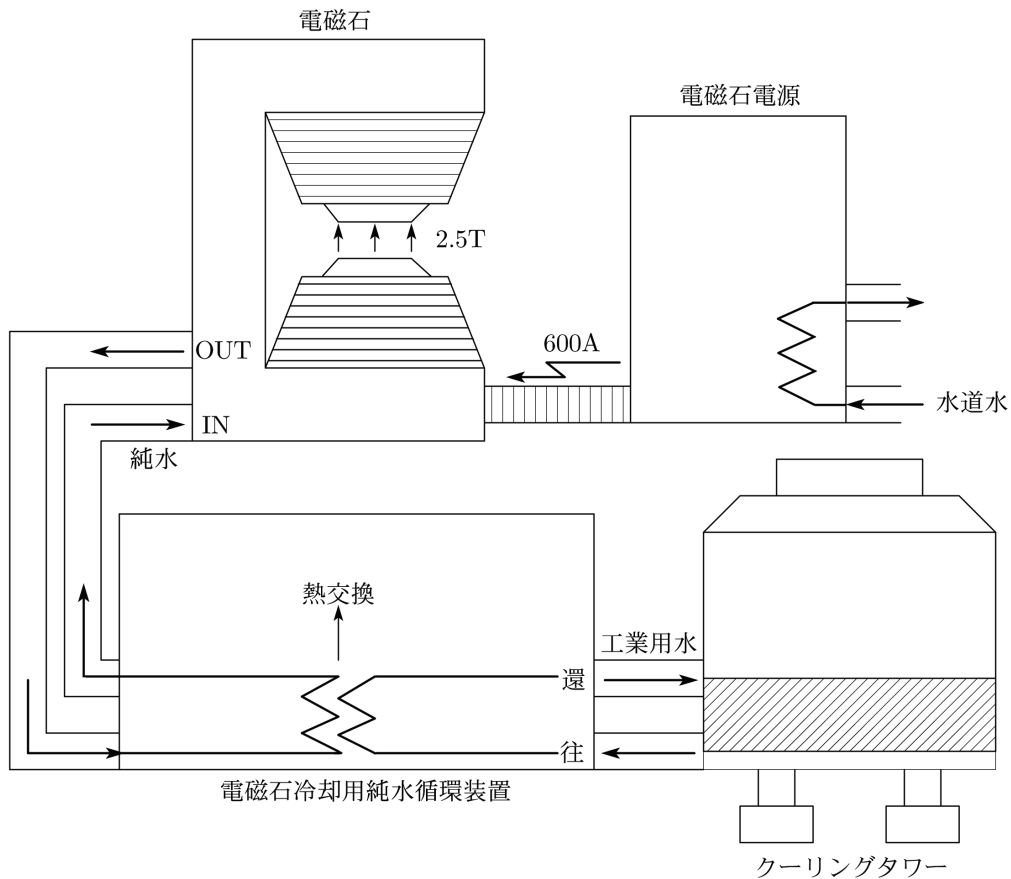


図 3.9 電磁石系システム

3.4 マイクロ波系

マイクロ波系は動的偏極に必要な高周波を供給するシステムである。磁場強度 2.5T に対するマイクロ波周波数は約 70GHz である。

我々の使用したマイクロ波システムは発振器 (Klystron)、導波管、Isolater、可変減衰器 (attenuater)、周波数カウンター (EIP588)、Lock in AMP、Pawer meter から構成されている (図 3.10)。

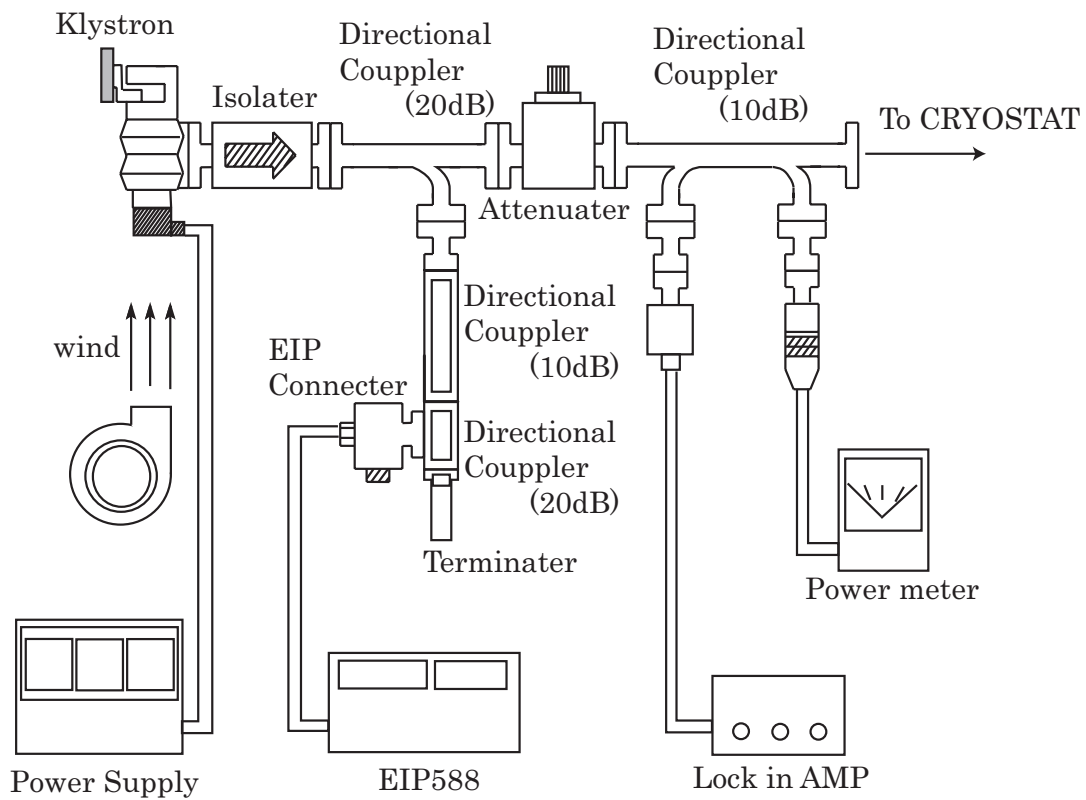


図 3.10 マイクロ波系の回路図

マイクロ波の発振器として Klystron(沖セラミック工業製:型 KA-701A) を用いた。この発振器は周波数 68 -72GHz の発振が可能で、出力電力は 300mW である。Klystron 用電源 (エコー電子:EKS-7500S) を用いて、Klystron を安定に動作させている。

この回路の導波管はすべて E-band の規格を統一し用いている。ただし出力部から CRYOSTAT 内の Mixing Chamber までは、パワーの減衰を防ぐため大きな規格の R-band を用いている。

Isolater は矢印方向のみの波を通すという性質をもつため反射波を防ぐ役割をもっている。

マイクロ波は、Directional Coupler を通り減衰され、EIP588(EIP Microwave,Inc. 製) により常に周波数測定される。EIP588 により感度良く周波数を測定するためには $\frac{1}{300}$ mW 以上 3mW 未満の範囲でマイクロ波を供給しなければならない。

Lock in AMP は偏極標的の中に入っている不対電子による ESR の測定に用いる。導入したマイクロ波の反射を読み取り、電圧を出力する。ESR を測定することにより、DNP に適切なマイクロ波が偏極標的に導入されているかがわかる。また、磁場の決定にも使うことができる。しかし、このシステムはまだ完全ではなく、今後追加構築される。

Power meter(HP 製 Type432A) では最大 10mW までのパワーを測ることができる。パワーは Attenuater によって調節でき、 $\frac{1}{10}$ が Directional Coupler により Power meter に導かれ、残りが CRYOSTAT 内部に導入される。また Power meter に表示されている値 x が実際のパワーを示しているわけではない。周波数が 70GHz のときの correction factor 1.31 を用いて補正をした $x \times 1.31$ mW が実際のパワーである。つまり結果的に CRYOSTAT に導入されているマイクロ波のパワーは $x \times 1.31 \times 9$ mW ということになる。

3.5 NMR 測定系

この節では、核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) についてをまとめ [8]、偏極度測定原理と NMR 測定システムについて述べる。

3.5.1 核磁気共鳴

外部磁場 H_0 (z 軸向き) 中での磁気モーメント μ 、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とけ、核スピンの偏極度 P_V を用いて磁化 M は、

$$M = \mu(n_+ - n_-) = \mu n P_V \quad (3.1)$$

と表せる。 P_V 、 n_+ 、 n_- は 2.1 節で定義したものである。また磁化 M は静磁化率 χ_0 を用いて

$$M = \chi_0 H_0 \quad (3.2)$$

と表せる。

我々は共鳴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なう。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 ω に依存した複素数

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (3.3)$$

と表され、 χ' は分散関数、 χ'' は吸収関数と呼ばれる。高周波場の周波数がスピンの Larmor 周波数領域にあると、磁化率の大きさは劇的に変化する。これは、高周波場の光子が物質中のスピン準位間の遷移を引き起こすからであり、このときスピンは光子を吸収し高いエネルギー準位へ遷移するか、もしくは光子を放出し低いエネルギー準位へ遷移する。もし系全体が正 (負) に偏極していると、全体の収支としてエネルギーの吸収 (放出) が起こる。この現象を核磁気共鳴 (NMR) と呼ぶ。高周波場がコイルによって作られていると、光子の吸収放出に伴う磁気的なエネルギーの変化は、コイルのインピーダンスの変化として現れる。ここで偏極度と磁化率の関係を考える。磁化率は Kramers-Krönig の関係式より [8, p.93]

$$\chi'(\omega) - \chi_\infty = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega} \quad (3.4)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega') - \chi_\infty}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.5)$$

と表される。ここでの $P \int$ はコーシーの主値積分を示し、

$$P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \Rightarrow \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega - \epsilon} + \int_{\omega_0 + \epsilon}^{\infty} \quad (3.6)$$

である。すると静磁化率 χ_0 は

$$\chi'(0) \equiv \chi_0 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega') d\omega'}{\omega'} \simeq \frac{2}{\pi \omega_0} \int_{\omega_0 - \delta}^{\omega_0 + \delta} \chi''(\omega') d\omega' \quad (3.7)$$

となる。この近似は $\chi''(\omega)$ が奇関数であり、 $\omega \sim \omega_0$ ($\omega_0 - \delta \leq \omega \leq \omega_0 + \delta$) でのみゼロ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

$$P_V = \frac{H_0}{\mu n} \chi_0 = \frac{2}{\pi\gamma^2\hbar n I} \int_{\omega_0-\delta}^{\omega_0+\delta} \chi''(\omega') d\omega' \quad (3.8)$$

と表される。 χ'' の積分を面積 (area units) と呼ぶと、偏極度は比例係数 \times 面積の形で表される。

3.5.2 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 (3.8) において、

$$P_V \propto \int \chi''(\omega) d\omega \quad (3.9)$$

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

$$P_V = CS \quad (3.10)$$

となる。ここで比例係数 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事は困難である。

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 (2.4) 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明確に決定される。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、

$$C = \frac{P_{TE}}{S_{TE}} \quad (3.11)$$

このように測定系の較正が行われると、偏極励起後の核磁気共鳴信号の面積 S を求めることにより偏極度は

$$P_V = \frac{P_{TE}}{S_{TE}} S \quad (3.12)$$

と決定される。

3.5.3 NMR 測定システム

吸収関数の検出は、原子核スピンによる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。我々が実際に使っている回路を図 3.11 に示す [9]。コイルのインダクタンスの変化は直列の RLC 共鳴回路と検波器によって検出される。我々は、R、C、アンプ、位相検波回路 (PSD) を備えた ULTRA-PHYSICS 製 Liverpool 型 Q メーターを使用している [10]。

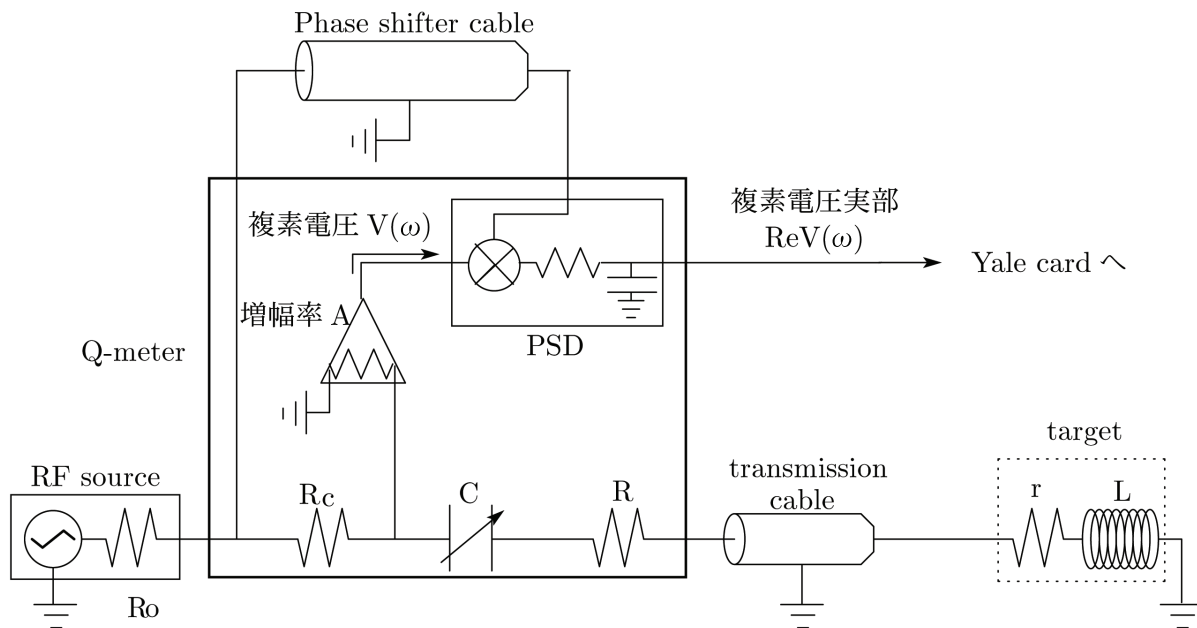


図 3.11 NMR システム

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 方向とする) 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。 η 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 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、

$$\Phi = LI = i_0 \text{Re}\{L[1 + 4\pi\eta\chi]e^{i\omega t}\} \quad (3.13)$$

であり、これは磁化がないときのインダクタンス L がコイル中の試料の磁化により、複素インダクタンス

$$L'(\omega) = L[1 + 4\pi\eta\chi(\omega)] \quad (3.14)$$

に変化したと解釈できる。

高周波発振器を用いて試料となる原子核の Larmor 周波数付近を掃引すると、複素電圧 $V = V(\omega, \chi)$ が発生し、PSD によってこの実数部が検出される。Q-メーター内のコンデンサー C は、同調条件

$$\omega^2 LC = 1 \quad (3.15)$$

が Larmor 周波数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

$$Z_c(\omega) = \{r + i\omega L(1 + 4\pi\eta\chi(\omega))\} \quad (3.16)$$

となり、上の図のようにコイルとコンデンサーを伝送ケーブル (特性インピーダンス Z_0 、伝播係数 γ 、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、

$$Z_t(\omega) = Z_0 \frac{Z_0 \tanh(\gamma l) + Z_c(\omega)}{Z_0 + Z_c(\omega) \tanh(\gamma l)} \quad (3.17)$$

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

$$Z(\omega) = R - \frac{i}{\omega C} + Z_t(\omega) \quad (3.18)$$

であるから、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、

$$V(\omega) = \frac{AV_0}{R_C} \frac{Z(\omega)}{XZ(\omega) + 1} \quad (3.19)$$

で表される。ここで、 V_0 は回路への入力電圧、 R_C は定電流抵抗値で、 $X = \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_C}$ である。

式 (3.17) 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、 $\gamma = \alpha + i\beta$ として、 n を整数、 $\beta l = n\pi$ の時 $\tanh(\gamma l)$ は実数部分のみとなり、ケーブルの影響を最小限にできる。 β は誘電率 ϵ と

$$\beta = \frac{\omega\sqrt{\epsilon_c}}{c} \quad (3.20)$$

という関係があり、 c は光速である。そこで、ケーブルの長さ l は

$$l = \frac{n\pi}{\beta} = \frac{n\pi c}{\omega_0\sqrt{\epsilon_c}} = \frac{n\lambda}{2} \quad (3.21)$$

に設定すればよい。ここで、 $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega_0\sqrt{\epsilon_c}}$ はケーブル中での波長である。

また、PSD では RLC 共鳴回路からの信号と Phase shifter cable からの信号を掛け算し、Low Pass filter(積分回路) 通過し出力している。2つの位相差が 0 であるとき、測定する電圧 $V(\omega)$ は最大になり、ノイズは最小になる。この条件を満たすように Phase shifter cable の長さを調節する。

図 3.12 は NMR 測定システムの概略図である。このシステムにより NMR 信号は高周波発振器、Q-メーター、Yale card、伝送ケーブル、コイル、PC 内にある LabVIEW の仮想測定器で測定される。

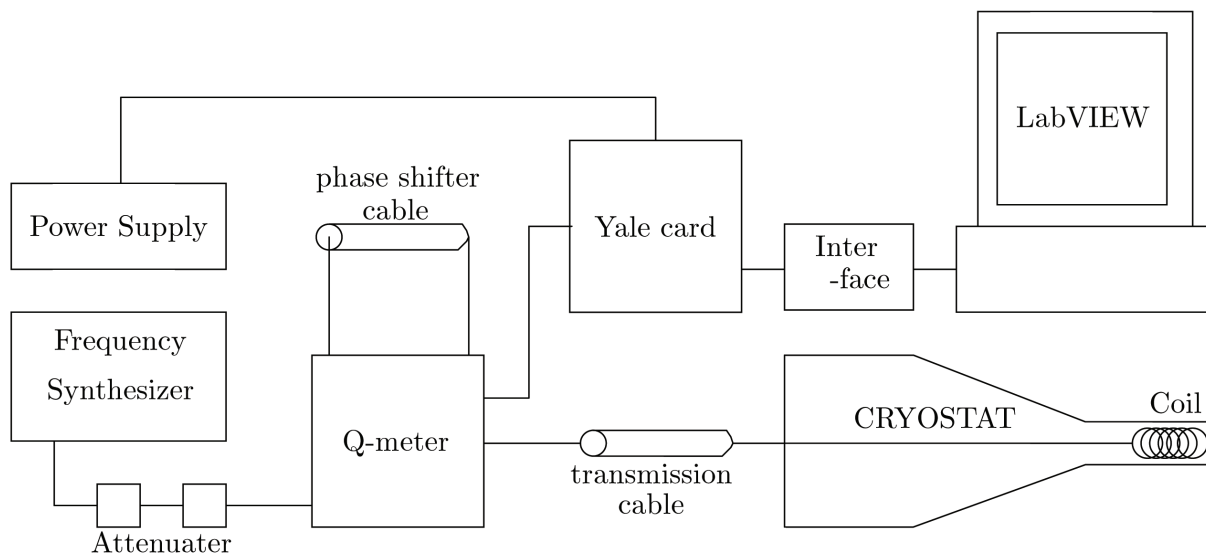


図 3.12 NMR 測定システムの概略図

磁場強度 2.5T に対応する NMR 共鳴周波数(原子核の Larmor 周波数)は ^3He の場合 81.09MHz となる。我々が用いている高周波発振器は、Program Test Source,inc 製シンセサイザー PTS250 である。PTS250 は発振周波数をデジタル的に制御でき、1MHz か 250MHz の領域において 0.1Hz の精度での発振が可能である。

Q-メーターからの増幅、位相検波された信号を DC offset を持つ Yale card に入力される。ここではアンプで増幅でき、1、213、334 倍の 3 通りから選択できる。

コイルから Q-メーターまでは伝送ケーブルで接続されている。CRYOSTAT の内部には約 206cm の Be-Cu Semi-Rigid 同軸ケーブル (PRECISION TUBE COMPANY 製 KA50034)、外側には Semi-Rigid 同軸ケーブル (MICRO-COAX 製 UT-85) を用いている。ケーブルの長さは式 (3.21) で与えられる長さに設定する。実際に ^3He 原子核測定用には $\phi 13\text{mm} \times 2\text{mm} \times 2\text{turns}$ 、インダクタンス $\sim 160\text{nH}$ のコイルを使用する。また可変コンデンサー C は並列に取り付けた 2 つのコンデンサー $C_1(0.8\text{-}14\text{pF})$ と $C_2(5.5\text{-}65\text{pF})$ を用いて、同調条件式 (3.15) を満たすように調節する。

3.5.4 NMR 信号

図 3.13 は動的偏極法を使用していない液体 ^3He の自然偏極状態の NMR 信号である。Q-メータの同調点は測定を行う磁場 2.5T の下での Larmor 周波数 81.09MHz に一致するように調整しておく。ここで磁場を変化させて Larmor 周波数が掃引周波数帯から外れるようにする。2.5T の ^3He の場合、磁場強度の変化は 1 % で十分である。このとき測定される signal を base line(図左上) とし、NMR 信号を含む本来の磁場で測定した signal(図右上) から base line を差し引くと、純粋な NMR 信号である subtracted signal(図左下) が得られるはずである。しかし、現実には base line 測定と信号測定には時間的な差があり、この間の温度変化に伴う回路部品の特性的値の変化により Q-カーブが変形するため、ある background の上に乗った NMR 信号となる。この background を多項式で fitting して取り除き、最終的な NMR 信号 (図右下) が得られる。

DNP を行った後の偏極度は、この熱平衡状態 (TE) の信号を基に、面積比較法により求められる。

また高周波発信器による周波数の掃引は、 ^3He の Larmor 周波数 $\pm 0.2\text{MHz}$ 間を 500 点に分割し、1 回の掃引に要する時間は 62.5msec で行った。

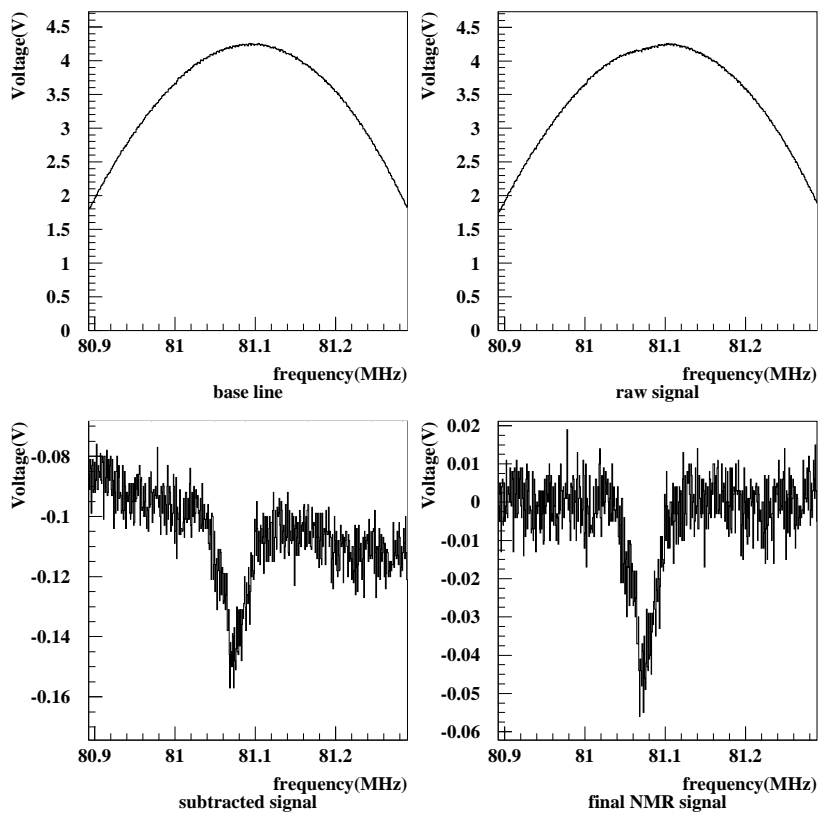


図 3.13 NMR 信号の処理

3.6 Sample gas line

偏極標的となる液体 ^3He を CRYOSTAT 先端 (Mixing Chamber 中) の Sample Cell 内へ導入する。そのための Sample gas line を図 3.14 に示す。

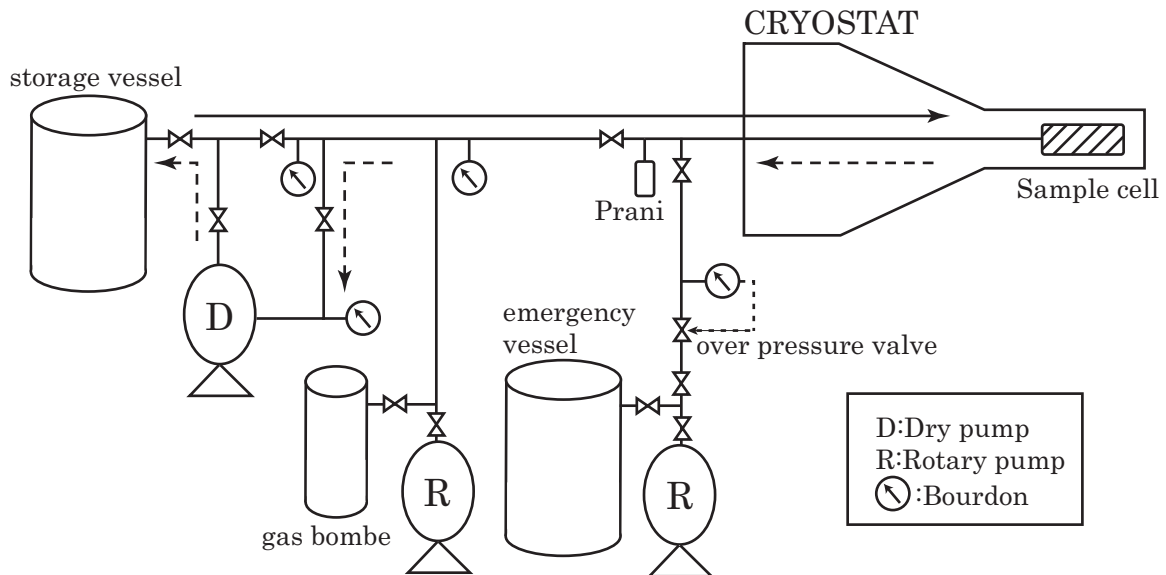


図 3.14 偏極標的液体 ^3He 導入のための Sample gas line

我々が偏極標的としている ^3He は 1atm において 3.2K で液体となるため、あらかじめ Mixing Chamber 内に置いておくことは難しい。そこで Mixing Chamber 内に Sample Cell 設置し、冷却する。Sample Cell が冷え切ったところで、 ^3He の気体を Sample Cell に導入する。CRYOSTAT 内は極低温であるため、Sample Cell に近づくにつれ、 ^3He は気体から液体へと状態変化する。

また偏極実験を行うに gas bombe から storage vessel に適量の気体状態の ^3He を保管している。Sample Cell には storage vessel から導入する。実験終了時には Dry pump を用いて回収し、再び storage vessel に保管する。emergency vessel は Sample gas line の圧力が異常に上昇したときに自動的に流れ込むようになっている非常用経路である。液体 ^3He を溜める Sample Cell については節 5.2 にて詳しく説明する。

3.7 ESR 系

この節では、ESR(電子スピン共鳴)の原理とフリーラディカルを持つ物質とその物質の測定についてまとめる。

3.7.1 ESR の原理

電子を外部静磁場 H の中におくと、Zeeman 分離が起こる。電子は磁気モーメント $\mu_e = eh/4\pi m = e\hbar/2m \equiv \mu_B$ (ボア磁子)をもつ小磁石と考えられる。スピン演算子 S を用いると磁気モーメントは

$$\mu_e = -2\mu_B S \quad (3.22)$$

のように表される。電子は磁場の向きに対し平行(磁気量子数 $m_s = +1/2$)か反平行($m_s = -1/2$)の向きをとり、2つのエネルギー状態しかとれなくなり

$$E = \mu_B H(2m_s) \quad (3.23)$$

となる。ここで、外部から周波数 ν をもつマイクロ波を電子系に与えると共鳴条件

$$h\nu = 2\mu_B H \quad (3.24)$$

を満たすとき、電子はエネルギー $h\nu$ を吸収し、下のエネルギー準位から上の準位に飛び移る共鳴吸収が起こる。これを ESR(電子スピン共鳴)という [11]。逆にエネルギーを熱や電磁波として放出し上のエネルギー準位から下の準位への遷移が起こっている。

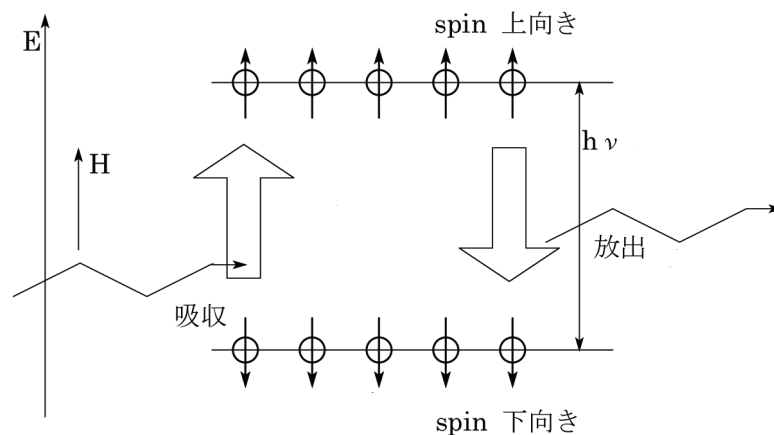


図 3.15 ESR の原理

実際には電子は物質中に複数個あり、他電子との相互作用、軌道運動、相対論的補正を加え一般的な g 値を用いて式を直すと ESR の共鳴条件式は

$$h\nu = g\mu_B H \quad (3.25)$$

となる。エネルギー $h\nu$ の吸収によって次々と遷移を続けるといずれ上と下の準位の電子数が等しくなり吸収しなくなる。しかし、励起された電子はある平均寿命で外部にエネルギーを放出して元の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。

3.7.2 ESR 信号

偏極標的液体 ^3He において 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ディカル物質として TEMPO(2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl) を用いる。TEMPO は橙色で、融点 36、沸点 67 である、常温では固体である。液体 ^3He は 1atm で約 3.2K であるため、拡散混入は難しい。そのため、TEMPO を直接液体 ^3He に混入せず、他物質である多孔質物質に混入させることにした。その物質を液体 ^3He 中に置くことにより間接的に液体 ^3He に TEMPO を混入させることが可能となる。詳しくは第 4 章にて説明する。

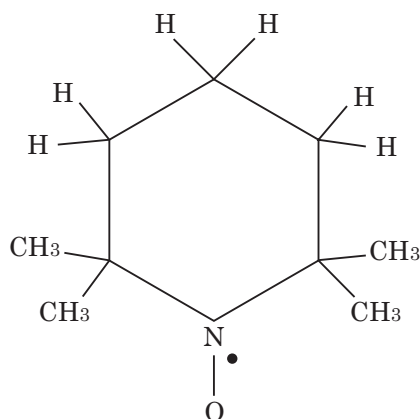


図 3.16 TEMPO の構造式

TEMPO の不対電子 (● は不対電子) の近くには核スピン 1 をもった窒素原子が存在するため、ESR 測定に用いる 335mT 程度の低磁場では図 3.17 のようにエネルギー分裂する。 $M_s = \frac{1}{2}$ と $M_s = -\frac{1}{2}$ のときで窒素原子の超微細相互作用によるエネルギー分裂の幅が異なる。それは外部磁場 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い。 $\Delta M_s \pm 1, \Delta M_I = 0$ となる遷移のみが許容遷移となる。

よって、式 (3.25) から分かる通り、一定磁場のもとでマイクロ波の周波数を sweep すると、3 つのマイクロ波周波数のみ共鳴条件を満たし、3 ヶ所でスピン共鳴が起きる。よって TEMPO の ESR 信号は 3 つ山の形を示す。ESR 測定には日本電子株式会社製 JES-RE1X を使用する。この装置では一定のマイクロ波周波数のもとで磁場を sweep している。

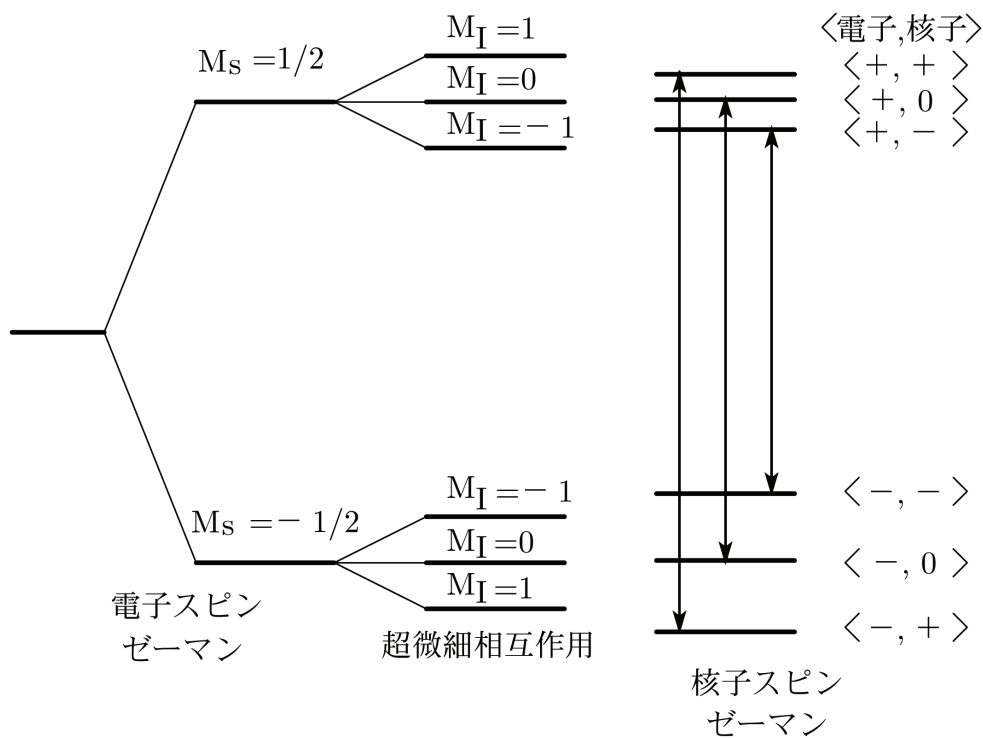


図 3.17 TEMPO のエネルギー分裂

実際の ESR 信号は図 (3.18) の上の図のように測定できる。この図は液体である n-pentane に TEMPO を混入した ESR 信号の微分形と積分形を示す。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、結果的に微分信号となる。TEMPO の ESR 信号である三つ山の他にみられる 6 本のスペクトルは ESR マーカー信号と言われている。ESR マーカー試料は MgO に M_n^{2+} が熱拡散して作られたものであり、 M_n^{2+} の鋭い超微細構造が観測される。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 $g = 1.981$ と決められている。また 3 本目と 4 本目のスペクトルの間隔は $8.69 \pm 0.01 \text{ mT}$ となっている。(ただしこの両信号以外の信号の間隔は周波数によって変化する) つまりこのマーカーを利用することによって g 値の測定や信号強度の較正も可能である。

図 3.18 の下の図は積分信号である。この信号は微分信号を積分したものである。ただし積分信号の面積を計算しやすくするために信号部分以外を 6 次の多項式で fitting し、引き算を行うことによってゼロ点調整を行っている。

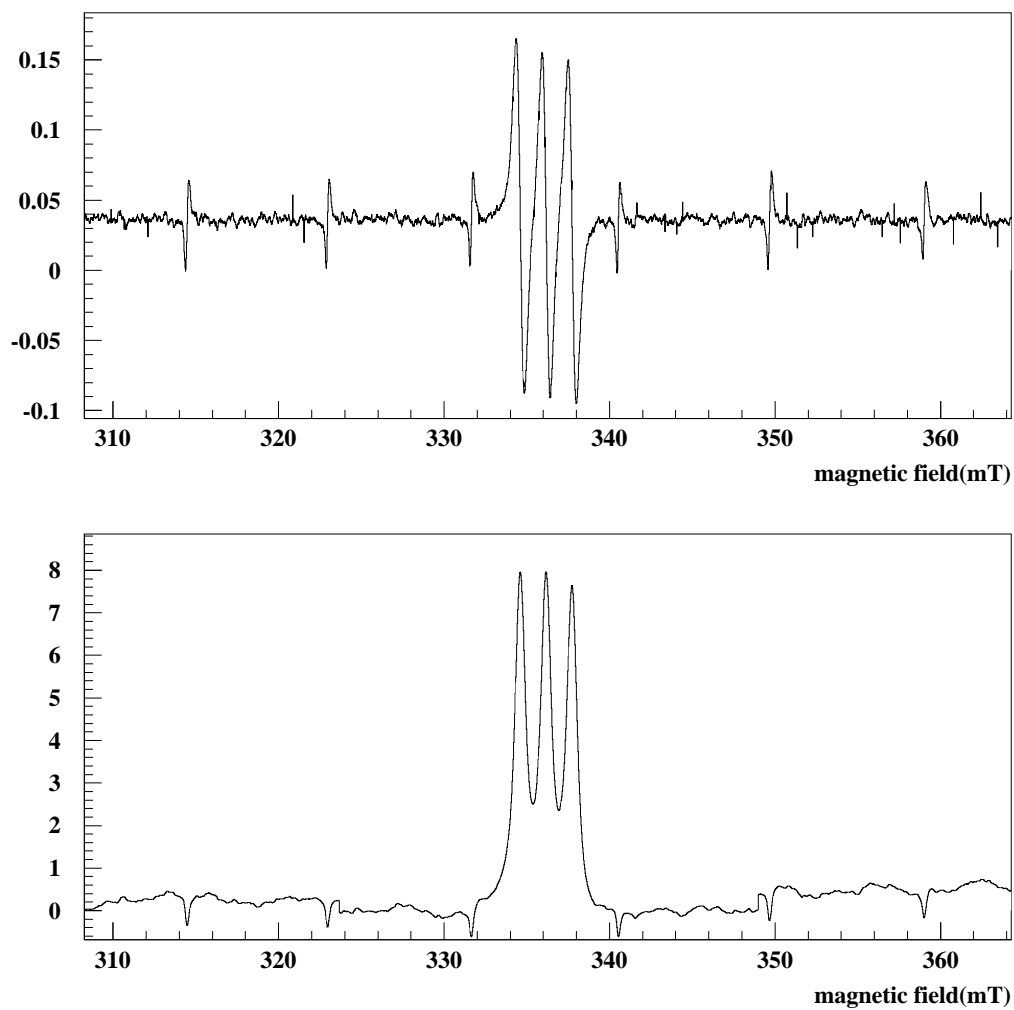


図 3.18 n-pentane で溶解した TEMPO の ESR 信号 (微分信号と積分信号)

第 4 章

偏極標的への不対電子間接的混入法

この章では、液体 ^3He をさせるための DNP に必要なフリーラディカルである TEMPO、TEMPO を捕らえておく多孔質物質である Zeolite、それらの混入法について説明する。そして Zeolite と TEMPO を入れた後の液体 ^3He が含まれる量を推定する。

4.1 フリーラディカル物質 TEMPO

節 3.7.2 で述べた様に偏極標的液体 ^3He において 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ディカル物質として TEMPO(2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl) を用いる。TEMPO は橙色で、融点 36、沸点 67 である、常温では固体である。

動的偏極法は電子スピン緩和時間 (数 msec) と核子スピン緩和時間 (数 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よそ 1000:1 となるように TEMPO の量を決める。試料中に含まれる不対電子の濃度は次のスピン濃度 d_s を用いて表される。

$$d_s = \frac{\left(\frac{W_T}{N_T}\right)}{\left(\frac{W_M}{\rho_M}\right)} \cdot N_A \quad (4.1)$$

W_T 、 N_T は TEMPO の質量と質量数であり、質量数は 156.25g/mol である。 W_M 、 ρ_M は試料の質量と密度、 N_A はアボガドロ数である。

4.2 多孔質物質 NaY 型 Zeolite

DNP を行うためには不対電子が必要となる。そのため液体 ^3He に TEMPO などのフリーラディカルを混入させたい。しかし液体 ^3He は 1atm において 3.2K であるに対し TEMPO の融点は 36 であり、その拡散混入は容易ではない。またフリーラディカルを混入する以外に、電子線照射で原子間の結合を切断し、不対電子をつくり出す方法も存在する。しかしこれは多原子分子にのみ適用でき、単原子分子の ^3He には適用できない。

そこで直接液体 ^3He に TEMPO を混入せず、他物質に TEMPO を混入することにした。それを液体 ^3He 中においては、間接的な形であるが液体 ^3He に TEMPO が混入できたことになる。

TEMPO を均一に混入させることができるような構造を持ち、TEMPO だけでなく液体 ^3He も含むことができる空間を持つ物質を用いる。構造が規則的であり、空洞の大きさが一定である多孔質物質 Zeolite を用いることにした。

図 4.1 に Zeolite の単位格子を示す。Zeolite とは SiO_4 四面体の頂点が酸素共有により三次元網目状構造をした物質である。そして主空洞と呼ばれる空間をもつ。通常は主空洞内に水分子などを含んでいるが、それを除去し異なる物質を取り込める吸着作用をもっている。この性質を利用し、あらかじめ TEMPO を混入させ、後に液体 ^3He を含ませる。

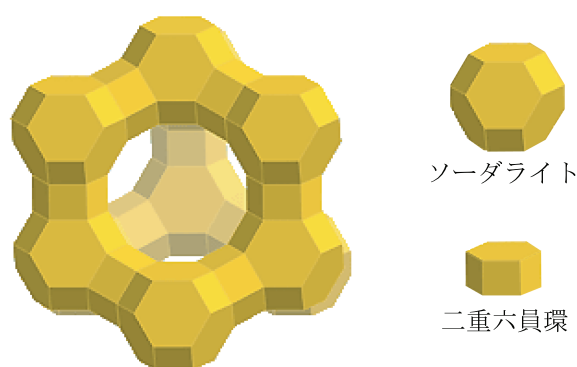


図 4.1 Zeolite の単位格子

実際に用いた Zeolite は NaY 型 Zeolite である。Y 型以外にも A 型、X 型など主空洞のサイズにより様々な種類のものが存在する。Y 型の場合は主空洞の入り口が約 7.4 \AA である。TEMPO が局所的に混入されてしまうことを防ぐために TEMPO の大きさ約 7 \AA に合った主空洞を持つ NaY 型 Zeolite を用いる。

我々が使用した Y 型 Zeolite(東ソー株式会社:HSZ-300 シリーズ、320NAA) の詳細を表 4.1 に示す。

表 4.1 Y 型 Zeolite の詳細

| | |
|--|-----------|
| Cation Type | <i>Na</i> |
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol/mol})$ | 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 |
| Surface Area(m^2/g) | 700 |
| Crystal Size(μm) | 0.3 |
| Mean Particle Size(μm) | 6 |

一般的な Zeolite の化学式は $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{(192-n)}\text{O}_{384} \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ ($n = 48 \sim 76$) であり、表 4.1 から $n \simeq 51$ と求められる。図 4.1 に示すように各頂点に Si 又は Al 原子をもっており、その頂点間を結ぶ辺の間にある酸素原子で結合して構成されるソーダライトと二重六員環がそれぞれ 10 個、12 個ずつ結合したものがいわゆる Y 型ゼオライトの単位格子となっている。Si そして Al 原子は 1 原子当たり 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の Na^+ を補うことによって全体を中性化している。これにより NaY 型 Zeolite と呼ばれる。

また、使用している Zeolite の各原子の原子核の持つスピンと磁気モーメント (μ/μ_N)、自然存在比 (%) を表 4.2 にまとめておく。

表 4.2 Zeolite の各原子の原子核の持つスピンと磁気モーメントと自然存在比

| 原子 | スピン | 磁気モーメント (μ/μ_N) | 自然存在比 (%) |
|------------------|---------------|-------------------------|-----------|
| ^{16}O | 0 | 0 | 99.762 |
| ^{17}O | $\frac{5}{2}$ | -1.89371 | 0.038 |
| ^{18}O | 0 | 0 | 0.2 |
| ^{23}Na | $\frac{3}{2}$ | +2.21752 | 100 |
| ^{27}Al | $\frac{5}{2}$ | +3.64141 | 100 |
| ^{28}Si | 0 | 0 | 92.23 |
| ^{29}Si | $\frac{1}{2}$ | -0.55525 | 4.67 |
| ^{30}Si | 0 | -0.55525 | 3.10 |

4.3 Zeolite への TEMPO 混入法

構造が規則的な Zeolite の主空洞に TEMPO を混入する方法について説明する。

最終的に Zeolite に TEMPO を混入するわけだが、Zeolite は固体であるため、固体の TEMPO を均一に混入することは難しい。我々が行う混入法は、揮発性の液体である n-pentane(沸点約 36)を用いて行う。

まず、Zeolite を 500 で加熱し、主空洞内の水分子を除去する。つぎに、ビンの中で TEMPO と n-pentane を混ぜ合わせる。その後に Zeolite を入れる。TEMPO は n-pentane に比べ、Zeolite に対して吸着されやすいため、攪拌されながら均一に Zeolite に吸着されていく。

ここで注意する点として 3 つ述べておく。1 つ目は TEMPO と n-pentane を初めに混ぜ合わせることである。Zeolite と n-pentane を初めに混ぜ合わせてしまうと、TEMPO の入るスペースがなくなってしまう。2 つ目は、n-pentane に比べ Zeolite の量を多めすることである。n-pentane 100ml に対し、Zeolite は 3g 以上が望ましい。n-pentane に比べ Zeolite の量が圧倒的に少ないと TEMPO が Zeolite に吸着されにくくなる。3 つ目は、すばやく行うことである。Zeolite が空気に触れている時間が長ければ長いほど、主空洞に他の物質が吸着されてしまう。加熱後の空気中の Zeolite の質量変化を図 4.2 に示す。Zeolite は加熱後、真空中で保存したものをういたため、真空を破る際に時間を要し、空気に触れて約 5 分後から測定した。測定開始の質量を m_0 、Zeolite の変化した質量を δm とし、縦軸は m_0 を基準としたときの質量比 $(m_0 + \delta m)/m_0$ を示したものである。

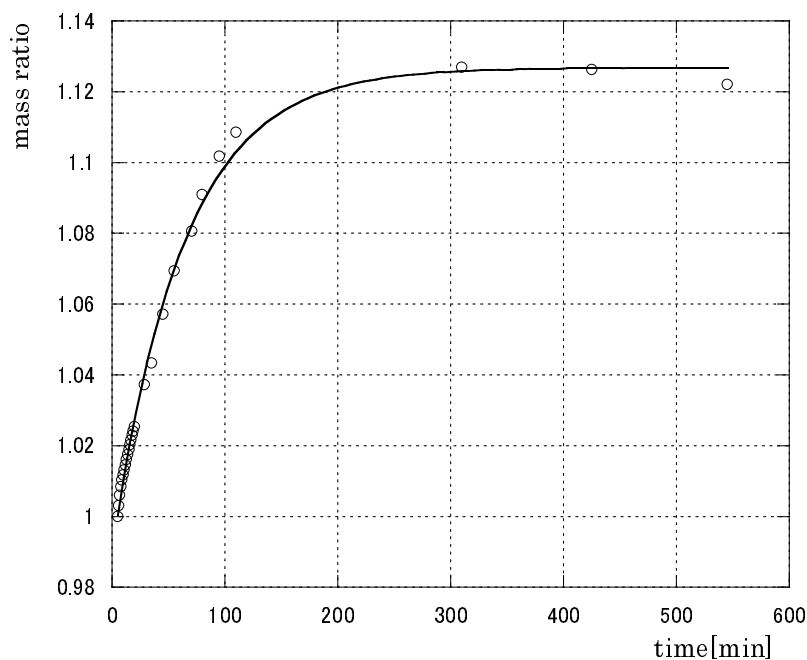


図 4.2 加熱直後の Zeolite の空気中での質量変化

このプロットを $f(t) = a \exp(-(t-b)/c) + d$ で fitting した。各パラメータは、 $a = -0.301$ 、 $b = -48.6$ 、 $c=62.9$ 、 $d=1.12$ となった。Zeolite 空孔に吸着される際の時定数は約 63 分であった。

3 物質を混ぜ合わせた後、スターラー用の磁石も入れ、ピンをしっかりと密閉する。ピンをスターラーに乗せ 8 時間以上攪拌する。スターラー用の磁石は TEMPO の吸収や削れて混入してしまわないように、ガラスで加工されている。

攪拌後 n-pentane を蒸発させる。n-pentane は TEMPO に比べ圧倒的に沸点が低いため、蒸発させてやることにより TEMPO が混入された Zeolite が得られる。この TEMPO の混入法はよく化学の分野で用いられるものである [12]。n-pentane はある程度 draft chamber 内で蒸発させ、Zeolite の量より少し多い状態で真空中に移す。その真空中で蒸発・保管する。

4.4 Zeolite 中でのスピン濃度の決定

この方法では、混入しようと試みた TEMPO の一部が Zeolite に安定に吸着されず、n-pentane の蒸発と共に逃げてしまう。TEMPO の量は初めに入れた量の 40~80% 程度に減少してしまう。それに加え、Zeolite 中の TEMPO が真空中でも逃げていかないことが分かっている [13]。また ESR 信号より直接スピン濃度が分からないため、計算によって求める必要がある。よって TEMPO を混入した Zeolite のスピン濃度の求め方を以下にまとめる。

まず n-pentane に TEMPO を混入した場合の ESR 信号を測定する。n-pentane は液体のため TEMPO は均一に混入され、式 (4.1) によりそのスピン濃度を決定する。今回は $(100 \pm 1)\text{cm}^3$ の n-pentane に $(8.2 \pm 0.1)\text{mg}$ の TEMPO を混入したのでスピン濃度は

$$3.1 \times 10^{17} \text{spins/cm}^3$$

となる。ESR 測定には TEMPO を混入した n-pentane $(0.020 \pm 0.001)\text{cm}^3$ (測定上の誤差 $\pm 5\%$) を用いたので測定した n-pentane 中には

$$0.0203 \times 3.1 \times 10^{17} \simeq 6.4 \times 10^{15} \text{個}$$

の TEMPO が含まれていることになる。このとき TEMPO の個数に比例する ESR 積分信号 (図 4.3 上図) の面積は (1388.18 ± 100) であった。よって ESR 信号の単位面積当たりの TEMPO の個数は

$$\frac{6.4 \times 10^{15}}{1388.18} \simeq 4.61 \times 10^{12} \text{個/単位面積}$$

となる。出来上がった Zeolite $(5.9 \pm 1)\text{mg}$ の ESR 積分信号 (図 4.3 下図) の面積は 6465.06 であった。よってこの Zeolite 5.9mg には

$$6465.06 \times 4.61 \times 10^{12} \simeq 2.98 \times 10^{16} \text{個}$$

の TEMPO が混入されたことになる。Zeolite に TEMPO がほぼ均一に混入されたとすると、今回作成した全 Zeolite $(4325.2 \pm 0.1)\text{mg}$ には

$$2.98 \times 10^{16} \times \frac{4325.2}{5.9} \simeq 2.18 \times 10^{19} \text{個}$$

の TEMPO が含まれていることになる。Zeolite の密度¹1.38g/cm³ から Zeolite の体積を求めると

$$4.3252 \div 1.38 \simeq 3.13\text{cm}^3$$

なので、最終的に TEMPO を混入した Zeolite のスピン濃度は

$$2.18 \times 10^{19} \div 3.13 \simeq 6.96 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3 \quad (4.2)$$

と求めることができる。測定上の誤差を考慮するとスピン濃度は $(7.0 \pm 0.9) \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$ となる。

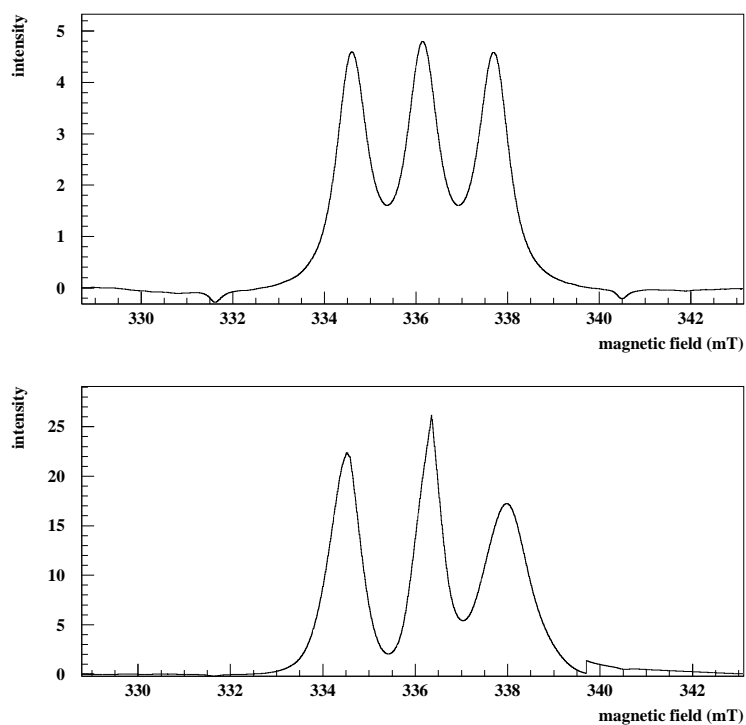


図 4.3 n-pentane 中と Zeolite 中での TEMPO の ESR 信号

¹ [14] lattice constant: $a=24.7665$

4.5 Zeolite 細孔への ^3He の混入

Zeolite 中の TEMPO のスピンの濃度が仮に 1.0×10^{19} spins/cm³ であるとき、主空洞の約 85% の空間に液体 ^3He が入り込むスペースが残っている。そこで、Zeolite の細孔中に入り込むと考えられる ^3He の量を見積もる。

はじめに ^3He 原子を球と仮定すると直径は 3 Å 程度であり、その体積は 1.41×10^{-29} m³/個 となる。同様に主空洞も球に近似する。直径 13 Å の主空洞の体積は 1.15×10^{27} m³/個 となる。またソーダライトの内部も球と近似すると、直径 8.58 Å の体積は、 0.33×10^{27} m³/個 となる。

主空洞一個あたりに ^3He 原子は

$$\frac{1.15 \times 10^{-27}}{1.41 \times 10^{-29}} \simeq 81 \text{ 個} \quad (4.3)$$

入り込み、ソーダライトには

$$\frac{0.33 \times 10^{-27}}{1.41 \times 10^{-29}} \simeq 23 \text{ 個} \quad (4.4)$$

入り込むことができる。

ここで、実際に TEMPO を含む Zeolite 中に ^3He が混入する量を求める。Zeolite 1g 当たりの主空洞の数は 4.7×10^{19} 個/g、Zeolite の密度は 1.38g/cm³ である。また液体 ^3He の密度は 0.082g/cm³ である。

Zeolite 中のスピンの濃度 1.0×10^{19} spins/cm³ と Zeolite の密度 1.38g/cm³ を用いると、Zeolite 1g 当たりに TEMPO は 7.2×10^{18} 個/g 含まれる。TEMPO が含まれていない主空洞の数は 39.8×10^{18} 個/g で、その空の主空洞に ^3He は 3.22×10^{21} 個 入ることになる。 ^3He について 3g/mol を用いると、Zeolite 1g 当たり全ての主空洞には ^3He は

$$3.22 \times 10^{21} \text{ 個} \times \frac{3\text{g}}{6.02 \times 10^{23} \text{ 個}} \simeq 16.05\text{mg} \quad (4.5)$$

入り込むことができる。また、Zeolite 1cm³ 当たりの主空洞に ^3He は 22.3mg 入る。

Zeolite 中の主空洞はソーダライト 10 個に囲まれている。またソーダライトも主空洞 10 個に囲まれている。すなわち、Zeolite 1g 当たりの主空洞の数と同等の数のソーダライトが含まれることになる。したがって、Zeolite 1g のソーダライトには ^3He は 1.1×10^{21} 個 入り、液体 ^3He は

$$1.1 \times 10^{21} \text{ 個} \times \frac{3\text{g}}{6.02 \times 10^{23} \text{ 個}} \simeq 5.48\text{mg} \quad (4.6)$$

入り込むことができる。

主空洞とソーダライトをまとめると、Zeolite 1g 当たり液体 ^3He は

$$16.1\text{mg} + 5.48\text{mg} \simeq 21.5\text{mg} \quad (4.7)$$

の量が入り込むといえる。つまり、Zeolite のスピンの濃度が 1.0×10^{19} spins/cm³ とするときの Zeolite 1g 当たりの液体 ^3He の密度は $\rho_{z\text{He}}=21.5\text{mg/g}$ となる。また Zeolite 1cm³ 当たりの液体

^3He の密度は 29.8mg と求められる。Zeolite 中での ^3He の数は

$$29.8 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3 \times \frac{6.02 \times 10^{23}}{3\text{g}} \simeq 2.0 \times 10^{21} \text{個} \quad (4.8)$$

と求められ、Zeolite 中での ^3He の数と TEMPO(不対電子) の数の比は 200 : 1 程度である。しかし、実際には Zeolite の主空洞に混入された TEMPO の隙間にも混入すると思われるため、上で求めた量より多く混入されると考えられる。

第 5 章

液体 ^3He の偏極実験

我々は、液体 ^3He を偏極させるため、高磁場、極低温の環境を作り出し、マイクロ波を用いて動的核偏極を行った。液体 ^3He の間接的混入に必要な試料として Zeolite に TEMPO を混入させ、偏極テストにおいて NMR を用いて偏極度を測定する。

Zeolite を入れ液体 ^3He を満たすための Sample Cell を製作し、冷却時の Sample Cell の状態を観察する。また、Sample Cell に液体 ^3He だけを満たした場合と、Zeolite を入れ、液体 ^3He を満たした場合について実験テストを行った。

5.1 実験の流れ

実際の実験では、高磁場、極低温の環境において液体 ^3He 偏極標的にマイクロ波を照射し、動的核偏極を行う。そのため、あらかじめ Zeolite に TEMPO を混入させ、Sample Cell 中に設置しておく必要がある。

偏極実験において、細かい点は数多くあるため大まかな流れだけを示す。

1. 実験に用いる Zeolite に TEMPO を混入させる
2. 混入後の Zeolite の ESR 信号を測定し、スピン濃度を計算する
3. Zeolite を Sample Cell に入れ、CRYOSTAT の先端に取り付ける
4. CRYOSTAT を電磁石にセットし、液体窒素を用いて予備冷却する
5. CRYOSTAT 内が液体窒素温度に達した後、窒素を完全に排気する
6. Separator と Evaporator に液体 ^4He を導入し、 ^3He 系に ^4He を循環させる
7. 十分に冷却できたところで、電磁石により磁場を作り出す
8. Sample Cell に偏極用 ^3He ガスを導入し、十分に液体 ^3He を満たす
9. 動的核偏極法を用いる前に熱平衡状態で TE 信号を測定する
10. 偏極試料にマイクロ波を照射し動的核偏極を行う
11. NMR 信号を測定する

5.2 偏極標的液体 ^3He 用 Sample Cell

動的核偏極法を行うために、偏極標的 ^3He と TEMPO を混入させた Zeolite を CRYOSTAT 先端の Sample Cell の中に導入する。

Sample Cell は冷却時において Mixing Chamber 内に置かれ、周りを超流動状態の液体 ^4He と液体 ^3He で満たされる。その際の極低温に耐えることができ、超流動状態の液体 ^4He によるリークを生じさせないことが条件となる。

以上のような性質を持ち、取り外し可能な Sample Cell を製作した。Sample Cell は液体 ^3He を溜めるため、図 5.1 の右から PET(ポリエチレンテレフタレート)、真鍮、ナット、ステンレスの部品を銀ロウと二液エポキシ系接着剤スタイキャスト (1266) を使い接合した(図 5.2)。Sample Cell の寸法は外径 12mm、厚さ 1.25mm、長さ 45mm で、容量は約 2.5cc である。

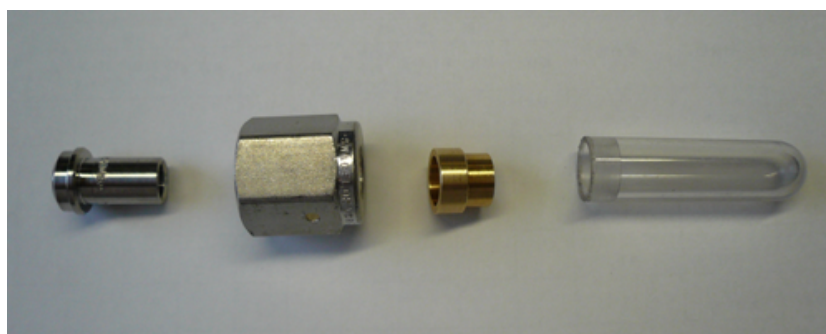


図 5.1 Sample Cell の材料

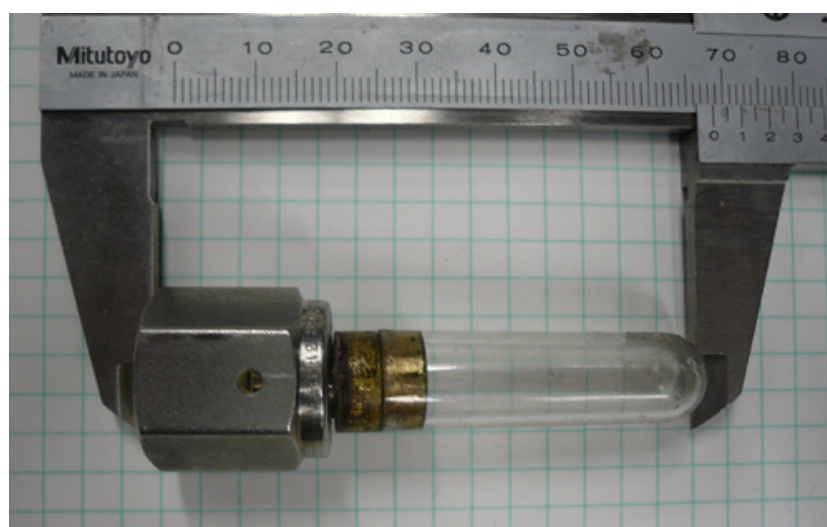


図 5.2 Sample Cell 完成図

Sample Cell に用いた一般的は PET の構造式を図 5.3 に示す。

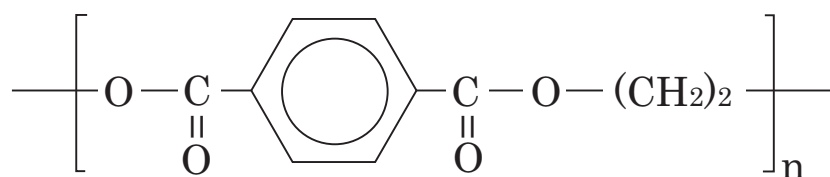


図 5.3 PET の構造式

図 5.4 は Sample Cell に Sample gas line を接続し、Mixing Chamber 内に設置したときの図である。Mixing Chamber にはマイクロ波キャビティを形成するための銅製円筒をかぶせる。それに加え、冷却用の液体 ^3He - ^4He を溜めるためのテフロンジャケットを装着する。

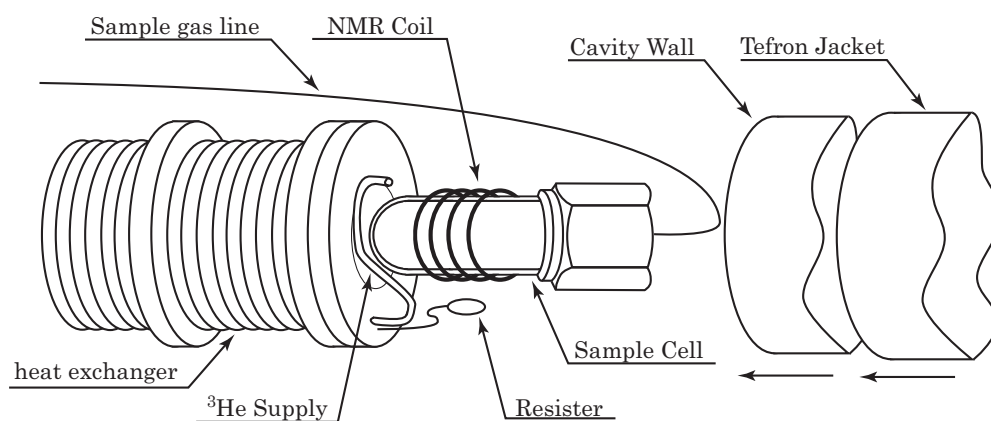


図 5.4 液体 ^3He 用 Sample Cell

5.3 冷却時における Sample Cell の状態

Sample Cell 内には、あらかじめ精製した Zeolite を入れておく。冷却されてから偏極標的 ^3He ガスを導入し、Sample Cell 内で液化する。

図 5.5 は Sample Cell(Mixing Chamber 内) の温度が 10K 以下での各部の温度変化を示したものである。

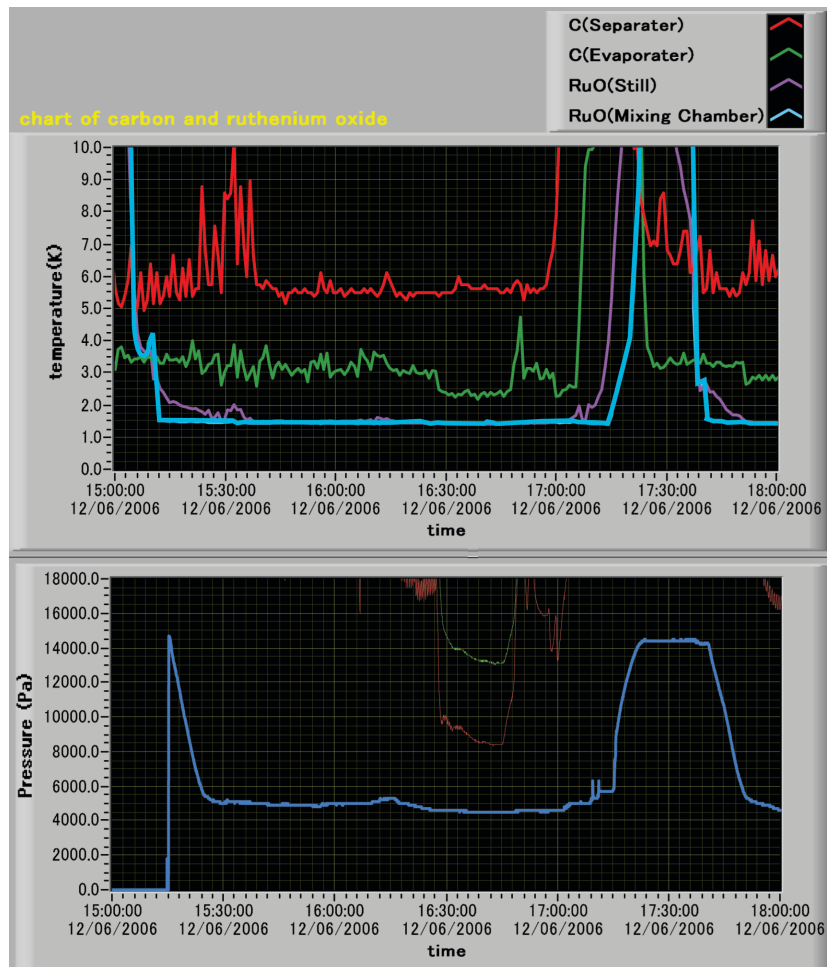


図 5.5 冷却時における温度と Sample Cell 中の圧力

上の図は 4 つの部屋の温度のモニター。下の図は同時刻での Sample Cell 内の ^3He の圧力。

Mixing Chamber の温度が下がってくると同時に ^3He ガスを Sample Cell に導入した。Sample Cell の温度は RuO_2 (Mixing Chamber) の温度から得られる。Sample gas line に標的となる ^3He ガスを満たす。はじめ Sample Cell 内の圧力は 14500Pa 程度だったが、温度が下がるにつれ、 ^3He ガスが液化し始める。Sample Cell 内の圧力は、 ^3He の 1.4K での飽和蒸気圧 (約 5000Pa) で一定となる [15]。つまり、Sample Cell 内に ^3He の液体が満たされたことになる。したがって、偏極標

的液体 ^3He として測定可能となる。

また ^4He は 1atm において 4.2K で液体となり、2.17K で超流動状態となる。この実験では、Mixing Chamber の圧力は 1atm 以下、8000Pa 以上で行い、1.5K 程度まで冷却されている。このとき液体 ^4He は超流動状態である (図 5.6)。すなわち、今回製作した Sample Cell は、極低温に耐えることができ、超流動状態の液体 ^4He によるリークを抑えることに成功したといえる。

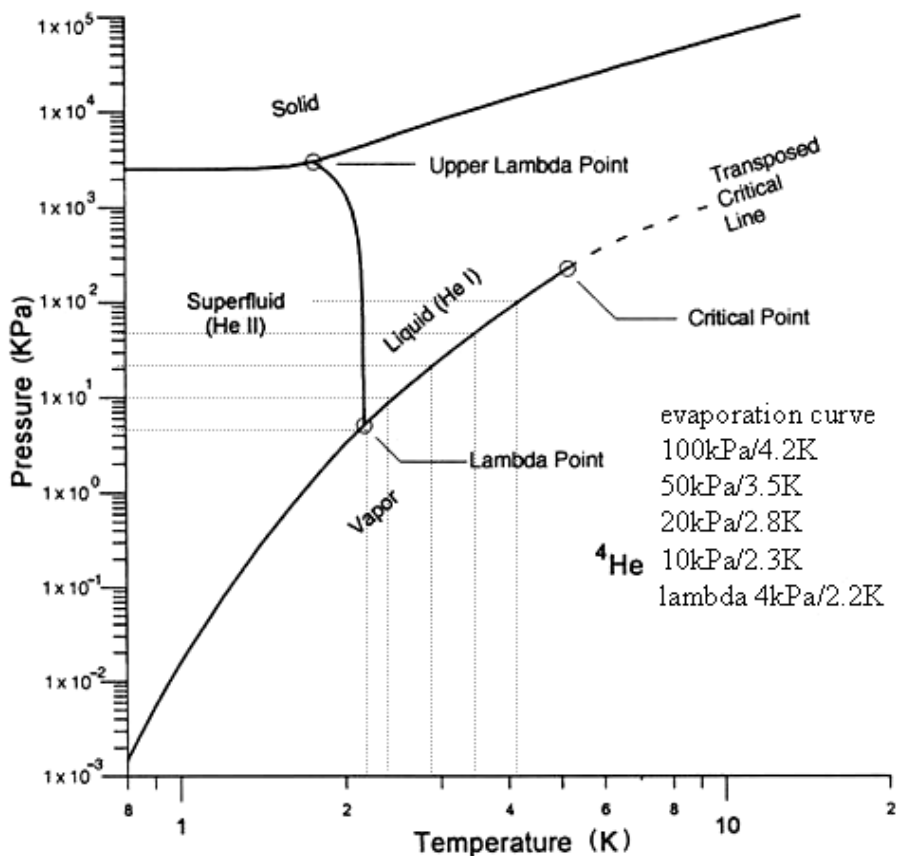


図 5.6 ^4He の相図

5.4 液体 ^3He の偏極度測定

液体 ^3He 偏極実験の結果を報告する。液体 ^3He は Sample Cell の中に充填され、図 5.4 で示したようにコイル ($\sim 160\text{nH}$) の中に Sample Cell を挿入した。磁場は実験によって磁場調節して測定を行ったため、測定データ毎に磁場を示す。

我々は、まず Sample Cell 中の液体 ^3He のみを充填した場合の実験を行った。実験において、Sample Cell には液体 ^3He だけを導入し、温度 ($0.86 \pm 0.02\text{K}$)、磁場 ($2.497 \pm 0.001\text{T}$) の条件で液体 ^3He の偏極度の時間発展を測定した。

5.4.1 熱平衡信号

図 5.7 は ^3He 系の Booster Pump を用いて、温度 0.87K のときの液体 ^3He の熱平衡状態 (TE) の NMR 信号である。1 回の掃引で得られる NMR 信号は白色雑音の影響で S/N が悪いため、多数回の掃引の後に平均操作を行い信号を出している。この信号は 1000 回掃引 (約 1 分を要する) で行った。

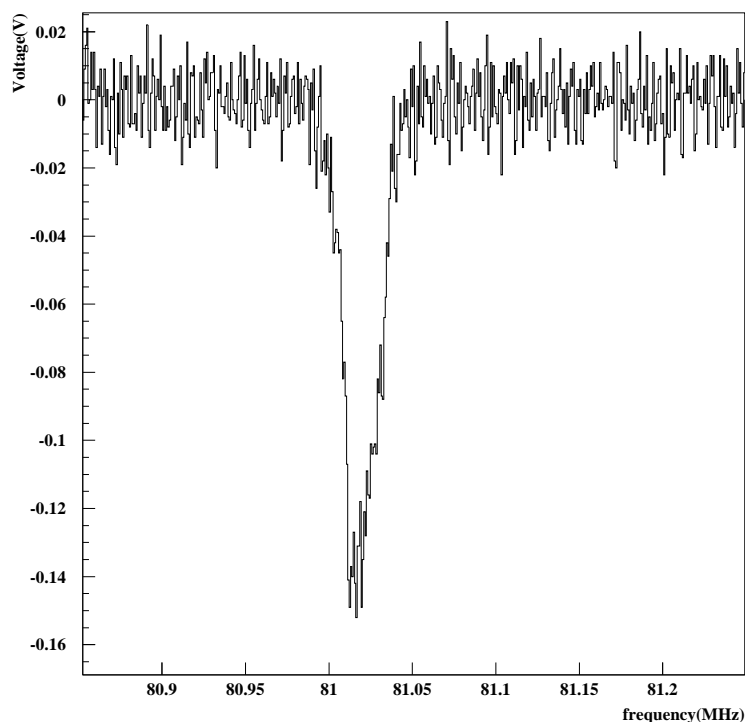


図 5.7 液体 ^3He の熱平衡信号 ($B=2.497\text{T}$ 、 $T=0.87\text{K}$)

5.4.2 液体 ^3He 偏極度の時間発展

液体 ^3He の偏極度の時間発展を測定するために、一旦磁場をゼロにし、再び磁場を戻し、NMR 信号の変化を調べた。

図 5.8 にて時間経過に対しての NMR 信号の面積 S (NMR 信号の各周波数での電圧を加えた量で、単位には物理的意味がない) を白丸で示す。

各測定点の誤差は次のようにして求めた。液体 ^3He のスピン緩和時間が数十秒と短いことが予想されたため、100 回掃引 (約 5 秒を要する) で行った。それによりノイズがキャンセルされず fitting のズレが生じたため時間が経過し熱平衡状態に達したと思われる 500 秒以降のデータから偏差 σ を求め、各測定点の誤差とした ($\sigma = 0.343$)。このときの熱平衡信号の面積の平均を最終的な熱平衡信号の面積 S_{TE} とすると $S_{TE} = 3.677 \pm 0.343$ となる。

図 5.8 を見ると、面積の時間発展は次の関数形を持っていると考えられる。

$$S(t) = a \exp\left(-\frac{t-b}{c}\right) + d \quad (5.1)$$

そこで得られたデータをこの関数で fitting した。その結果、各パラメータは、 $a = -1.49$ 、 $b=127$ 、 $c=214$ 、 $d=3.92$ となり、スピン緩和時間は 210 秒程度であった。液体 ^3He のスピン緩和時間は ^3He が接している容器に依存してしまうことがわかっている [16]。

またこの熱平衡状態の偏極度は、温度を測定することにより式 (2.4) から求めることができる。最終的な熱平衡状態のとき測定を通して、温度 $T = 0.86 \pm 0.02\text{K}$ 、磁場 $B = 2.497 \pm 0.001\text{T}$ であった。誤差は冷却系の不安定性に起因している。この条件のときの偏極度は

$$P_{TE} = 0.226 \pm 0.005 \quad (5.2)$$

である。ここで、磁場の安定度は $\delta B/B < 2 \times 10^{-4}$ であるため、誤差は温度のみを考慮した。

He3 TE signal Time Development

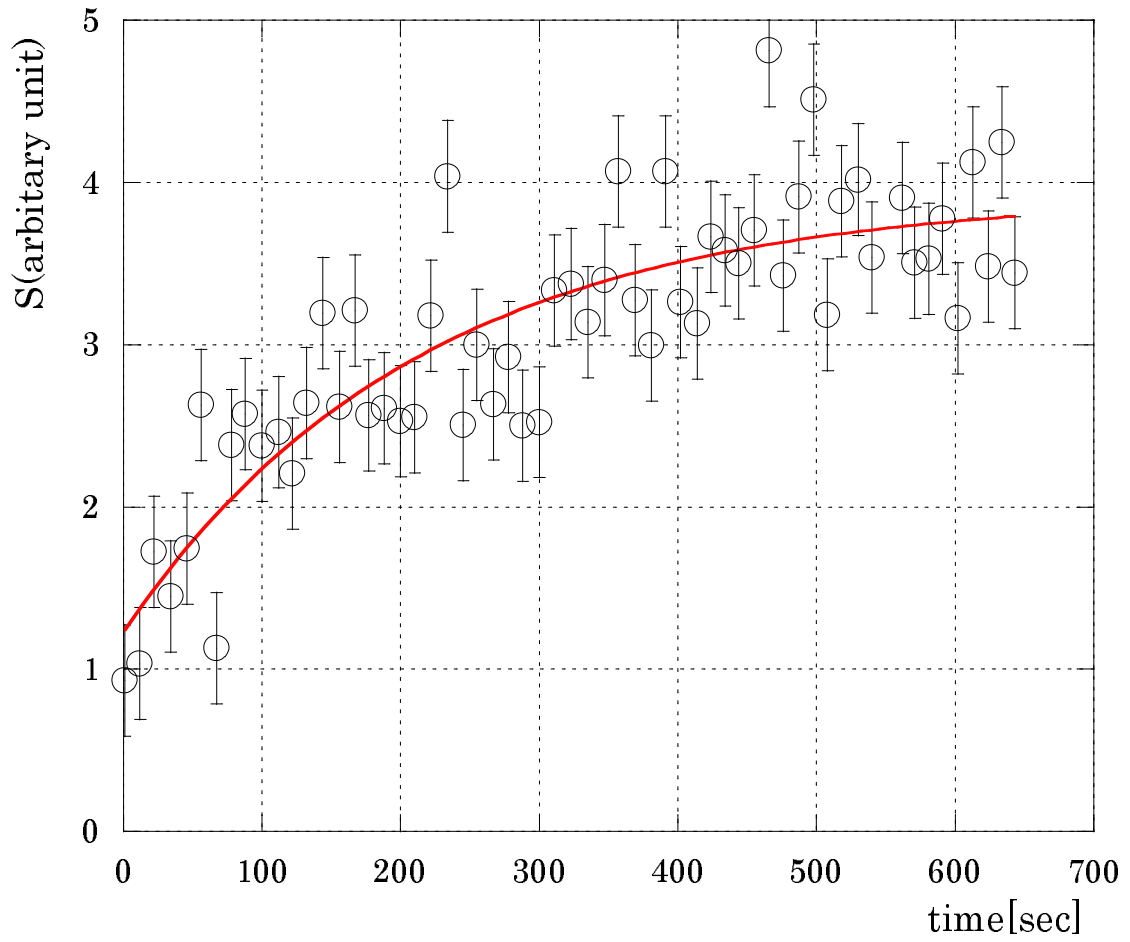


図 5.8 液体 ^3He の熱平衡信号の時間発展

5.5 Zeolite 中での液体 ^3He の動的核偏極

Sample Cell 中に Zeolite と液体 ^3He を満たし、偏極実験を行った。節 5.4 と同様、コイルの中に Zeolite を入れた Sample Cell を挿入し、偏極実験を行った。この節では、Sample Cell 中の Zeolite と液体 ^3He の状態を考え、Zeolite 中での熱平衡信号、その時間発展、動的核偏極法による周波数依存性について報告する。

5.5.1 試料のスピン濃度

実際に実験に用いる試料である Zeolite の詳細情報について述べる。Zeolite には節 4.3 で示した方法を用いて、TEMPO を混入させた。表 5.1 では、TEMPO を混入した試料 Zeolite の詳細情報とその ESR 信号を測定したときの ESR spectrometer の状態を示す。

表 5.1 ESR signal condition

| ESR signal condition | | | |
|----------------------|---|------------------------|----------|
| 作成試料情報 | | Spectrometer setting | |
| Zeolite の質量 | 5611.8mg | Center field | 336mT |
| 密度 | 1.38g/cm ³ | Sweep width | ±25mT |
| TEMPO | 12.6mg | Field modulation width | 0.32mT |
| スピン濃度 | $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{19}\text{spins/cm}^3$ | Receiver gain | 1 |
| n-pentane の量 | 100cm ³ | Time constant | 0.01s |
| 測定時温度 | 20 | Frequency | 9.442GHz |

5.5.2 Sample Cell 中の Zeolite と液体 ^3He の状態

Sample Cell 中において、全体の ^3He の量と Zeolite 中の ^3He の量を推定する。

Zeolite のスピン濃度が $1.3 \times 10^{19}\text{spins/cm}^3$ であるとき、節 4.5 で述べたように Zeolite 1g 当たりの液体 ^3He の密度 ρ_{zHe} を求めると、

$$\rho_{zHe} = 20.66\text{mg} \quad (5.3)$$

となる。Zeolite の密度は $\rho_z = 1.38\text{g/cm}^3$ であるが、TEMPO を含んでしまったため密度が変化してしまったと考えられる。TEMPO を含んだ Zeolite の密度は、スピン濃度 $1.3 \times 10^{19}\text{spins/cm}^3$ 、TEMPO の質量数 156.25g/mol で、密度 7.6mg/cm^3 の増加になる。したがって、Zeolite の密度に比べてとても小さいため、Zeolite の密度は変化しないものとする。

この偏極実験では Zeolite 0.66g を用いて行った。これに対応する Zeolite の体積は 0.48cm^3 となり、Sample Cell 内の Zeolite 外の空間は 2cm^3 程度存在し、そこに液体 ^3He が溜まる。また式

(5.3) を用いて、Zeolite 内の液体 ^3He は 0.2cm^3 程度存在することとなる。Sample Cell 内の全体の ^3He の量と Zeolite 中の ^3He の量の比は

$$R = \frac{\text{Zeolite 中の体積}}{\text{全体の体積}} = \frac{0.2}{2.2} = 0.09 \quad (5.4)$$

である。R が小さな値となっているのは、できる限り Sample Cell 内すべてに Zeolite を満たして実験を行っているので Sample Cell 内に空間があるわけではなく、粒子状の Zeolite を使用しているため粒子と粒子の間に隙間ができているからだと考えられる。

5.5.3 熱平衡信号

前節までに示した様に、スピン濃度 $1.3 \times 10^{19}\text{spins}/\text{cm}^3$ の Zeolite を用いて液体 ^3He の偏極実験を行った。

図 5.9 は温度 1.43K 、磁場 2.499T において Zeolite を入れた液体 ^3He の熱平衡信号を示す。この信号は 1000 回の掃引により得た信号である。

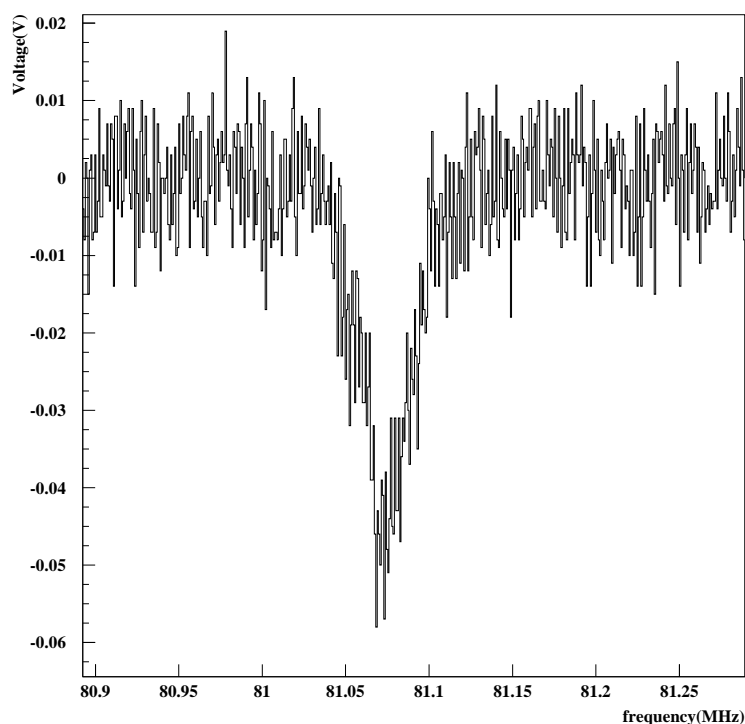


図 5.9 Zeolite 中の液体 ^3He の熱平衡信号 (B=2.499T、T=1.43K)

ここで、Sample Cell に ^3He のみを充填したものと Zeolite と液体 ^3He を充填した場合の液体 ^3He の熱平衡信号を示す。

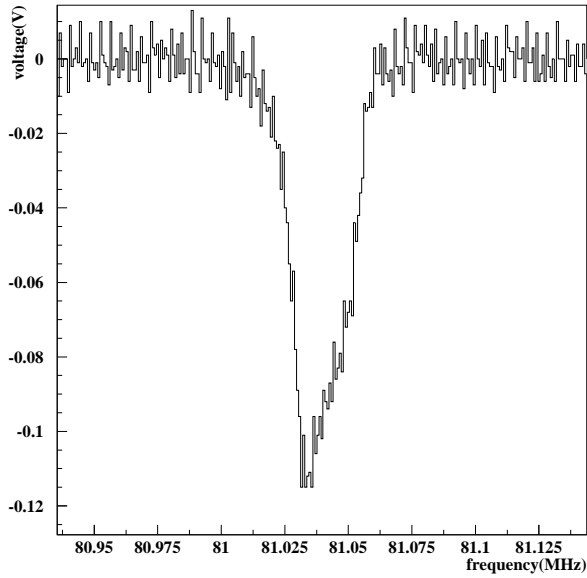


図 5.10 液体 ^3He のみを充填した場合の熱平衡信号 ($T=1.42\text{K}$)

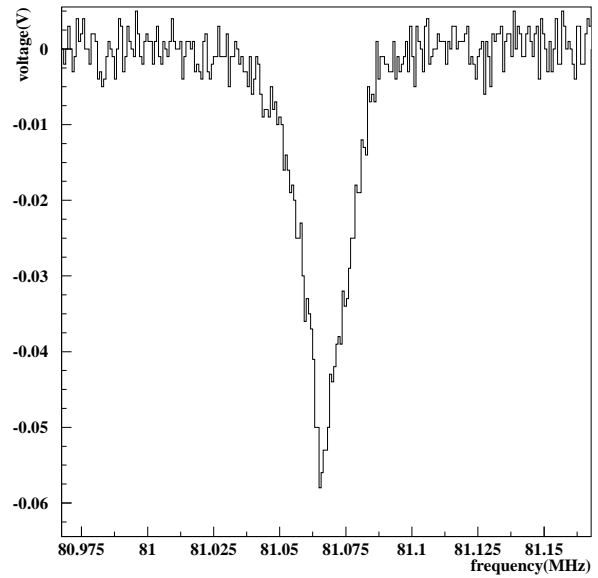


図 5.11 Zeolite と ^3He を充填した場合の液体 ^3He の熱平衡信号 ($T=1.47\text{K}$)

図 5.10 は磁場 (2.498 ± 0.001)T において Sample Cell に液体 ^3He のみを充填し、10000 回掃引したものである。図 5.11 は磁場 (2.499 ± 0.001)T において Zeolite と液体 ^3He を充填し、10000 回掃引したものである。

液体 ^3He のみの熱平衡信号の形は、左右対称ではなく、Zeolite と液体 ^3He を充填した場合の液体 ^3He の熱平衡信号の形は peak が鋭くなっており、それを中心にほぼ対称になっている。

5.5.4 Zeolite 中での液体 ^3He 偏極度の時間発展

Zeolite を含む液体 ^3He の熱平衡信号の時間発展を測定した。節 5.4.2 と同様、磁場をゼロにし、再び磁場を戻し熱平衡信号の測定を行った。温度 $(1.44 \pm 0.02)\text{K}$ 、磁場 $(2.499 \pm 0.001)\text{T}$ の下で、200 回掃引による平均操作を行っている。図 5.12 において熱平衡信号の面積 S を時間経過に対して示す。誤差 σ は節 5.4.2 で述べた方法を用いて、熱平衡状態に達したと思われる 1000 秒以降のデータから求めた。このとき最終的な熱平衡信号の面積は $S_{TE} = 1.981 \pm 0.320$ となる。得られたデータを関数 5.1 で fitting した。その結果、各パラメータは、 $a = -1.38$ 、 $b=78.9$ 、 $c=327$ 、 $d=2.05$ となり、スピン緩和時間は 330 秒程度であった。

またこの温度 $(1.44 \pm 0.02)\text{K}$ に対応する熱平衡状態の偏極度は

$$P_{TE} = 0.135 \pm 0.002 \quad (5.5)$$

となる。

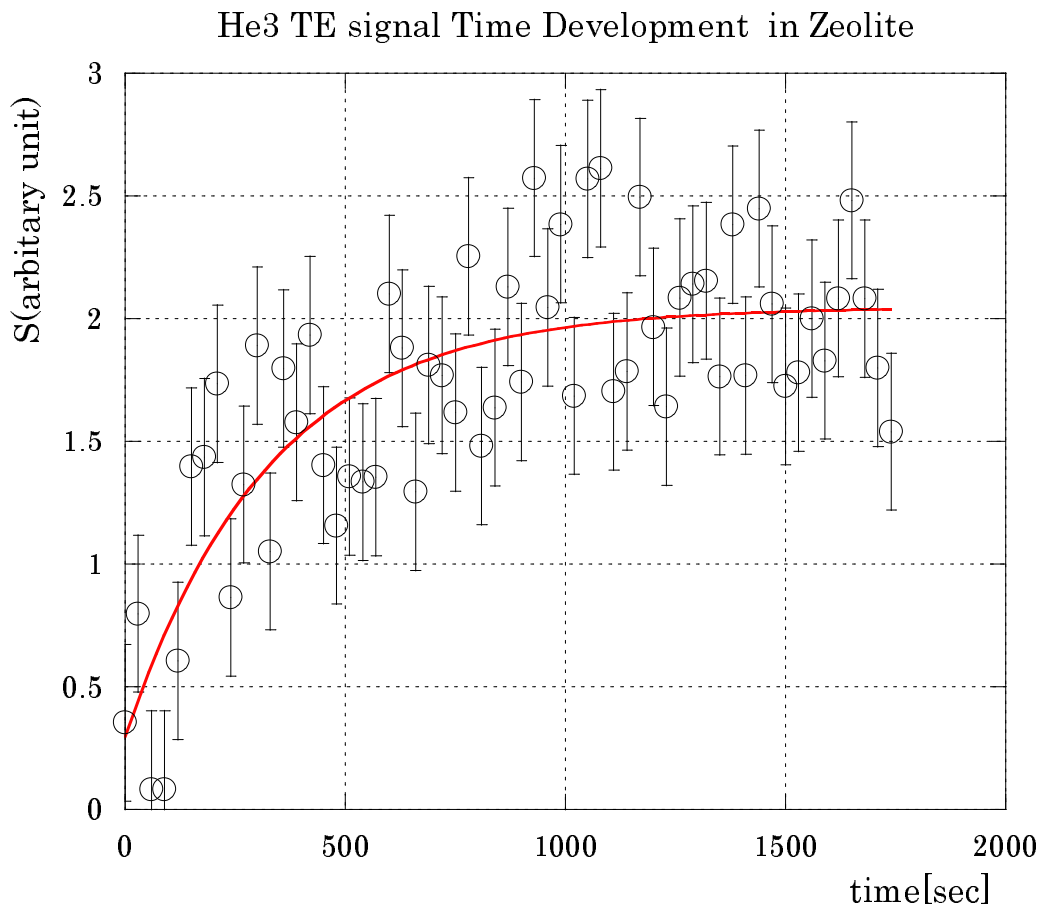


図 5.12 Zeolite 中での液体 ^3He 熱平衡信号の時間発展

5.5.5 動的核偏極における周波数依存

液体 ^3He に対し動的核偏極を用いて偏極度を上げる。そのためにはマイクロ波が必要となる。マイクロ波の低い周波数から高い周波数を測定していくことで、マイクロ波の周波数に対応する偏極度の変化を測定した。

マイクロ波は節 2.3 で述べた様に、電子の Larmor 周波数 ν_e と ^3He の Larmor 周波数 ν_{He} とを足し合わせた周波数を与えることで正偏極させることができるはずである。逆に、引いた周波数を与えることで負偏極させることができる。磁場 2.5T において、電子の Larmor 周波数は 70.25GHz、 ^3He の Larmor 周波数は 81.09MHz である。すなわち、理論的には ^3He はマイクロ波 70.25GHz を中心とし偏極され、正偏極において最もマイクロ波が有効にはたらく周波数と負偏極においての有効にはたらく周波数の差は 200MHz 程度になる。

この偏極実験は温度 $1.46 \pm 0.05\text{K}$ 、磁場 $2.499 \pm 0.001\text{T}$ の条件下で行った。このとき TEMPO の ESR 中心周波数は 70.22GHz である。またマイクロ波の周波数は 69~71GHz の範囲で行い、ある周波数において $\pm 10\text{MHz}$ 程度の安定性をもっている。マイクロ波のパワーは 10~15mW で調節しながら動的格偏極を試みた。しかし Mixing Chamber に実際に入っているマイクロ波の強度を把握できないため、定量的に知ることは難しい。

図 5.13 に動的核偏極を行った際のマイクロ波の周波数に対応する液体 ^3He の偏極強度を示した。

偏極強度 (Polarization Enhancement) は S/S_{TE} で定義し、熱平衡状態の信号の面積 S_{TE} に対し、マイクロ波照射によりどの程度偏極をしたのかを示したものである。偏極された NMR 信号は、マイクロ波を照射後、これ以上偏極しなくなったときの信号を選び出した。

誤差は次のように求める。この NMR 信号の測定は 1000 回の掃引にて平均操作を行っている。図 5.9 において、NMR 信号がないと考えられる左右の領域で、ノイズ電圧の 0V からの偏差 σ_V を計算する。信号領域においても同様のノイズがあると考え、信号領域において $\sigma_S = \sqrt{\sum \sigma_V^2}$ を求め、これを各測定点での面積 S の誤差とした。図 5.9 の NMR 信号での面積の誤差は $\sigma_S = 0.069$ であった。

NMR 信号を得る過程において、節 3.5.4 で述べたように background の差し引きのために信号のない領域を fitting し、NMR 信号の補正を行う。しかし信号強度が弱く、ノイズ電圧がのってしまうため、信号の端をどの周波数と判断するかによって background の fitting の関数が変化し、信号の面積が変わってくる。そこで、信号の端であると考えられる領域から数点を選び、各点を端と判断した場合について信号面積を求め、各場合の面積の平均は 1.897 となった。この NMR 信号の fitting による面積の誤差は、 $\sigma_S = 0.062$ となる。最終的に NMR 信号の面積 S は、ノイズ電圧による誤差と fitting による誤差を考慮すると、

$$S = 1.897 \pm 0.069 \pm 0.062 \quad (5.6)$$

となる。基準となる熱平衡状態の信号の面積だけでなく、動的核偏極を行った NMR 信号も同様にこの操作を行い、面積と誤差を求めている。

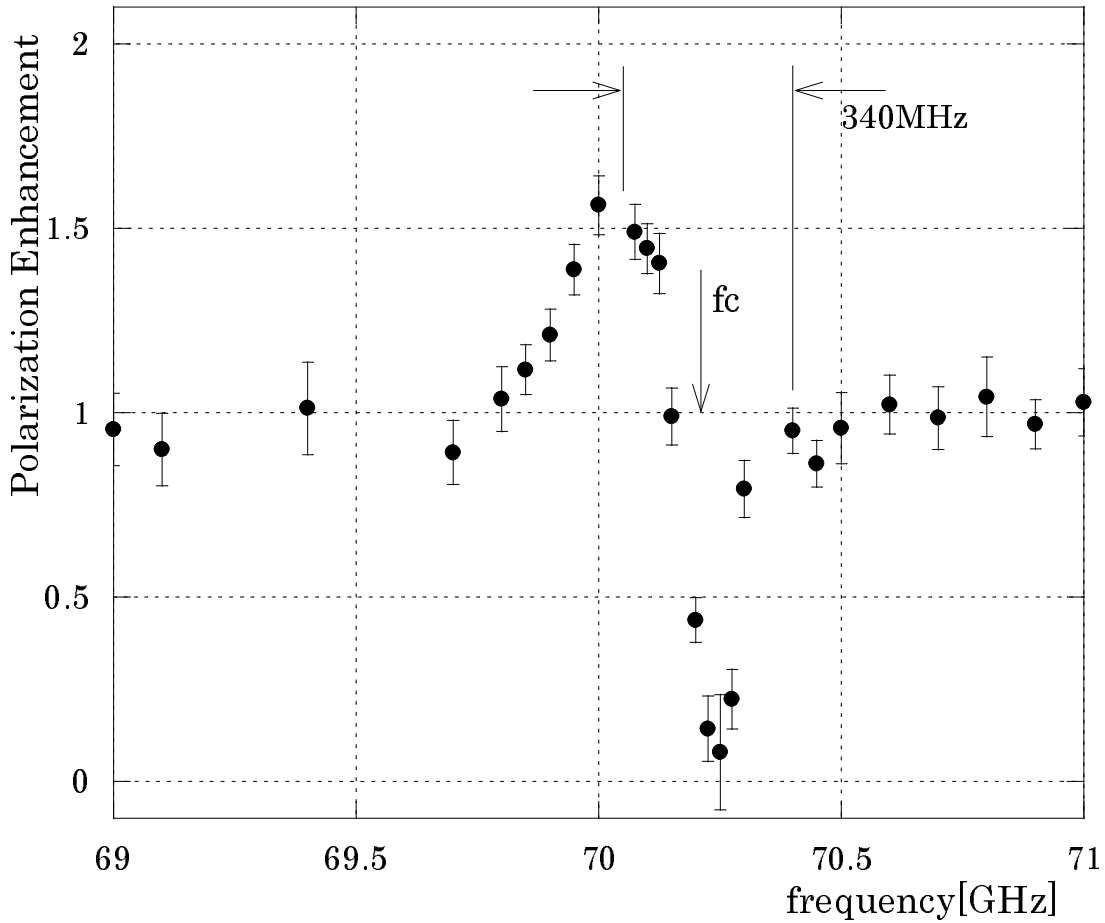


図 5.13 DNP における周波数依存

図 5.13 の矢印で示した周波数 f_c は、磁場 $2.499 \pm 0.001T$ における TEMPO の ESR 中心周波数 ($f_c=70.22\text{GHz}$) である。TEMPO の ESR の Line Width は外部磁場によって変化し、磁場 $2.499T$ で約 340MHz と推定される [18]。その Line Width を実線の幅で示す。

この実験では正に偏極させるより、負に偏極させやすいといえる。また正の偏極強度と負の偏極強度の peak の形が異なっているのは、Zeolite 中において TEMPO の ESR 信号 (図 4.3 下図) の peak が左右非対称であることが影響していると考えられる。

この偏極実験において、TEMPO を Zeolite に混入させ液体 ^3He を動的核偏極させた。Zeolite 中のスピン濃度 $1.3 \times 10^{19}\text{spins}/\text{cm}^3$ を用い、温度 $1.46 \pm 0.05\text{K}$ 、磁場 $2.499 \pm 0.001\text{T}$ で偏極励起を行った時の熱平衡信号 (図 5.14) と正偏極時の NMR 信号 (図 5.15) を示す。また最大偏極ときのマイクロ波周波数と熱平衡信号との偏極度の比を示す (表 5.2)。

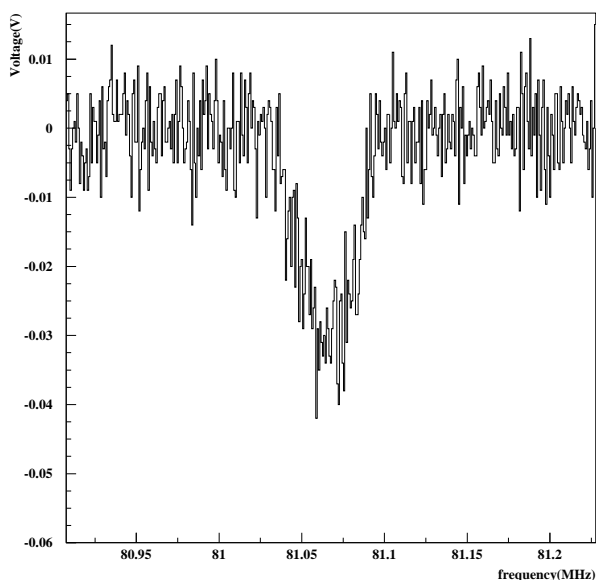


図 5.14 DNP を行う前の液体 ^3He の熱平衡信号

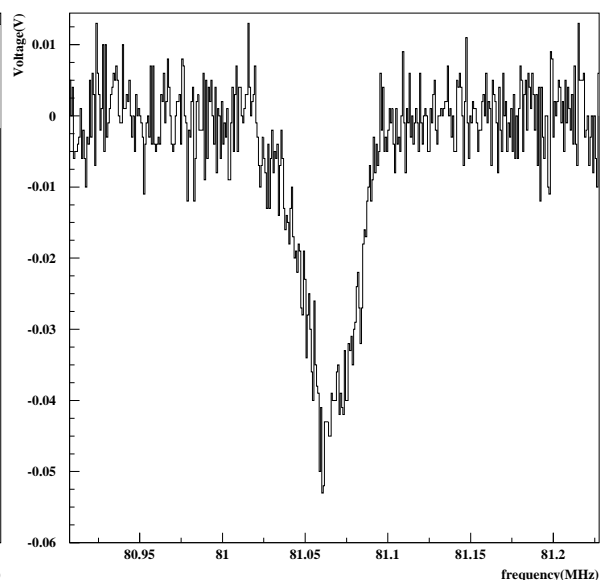


図 5.15 正偏極時の NMR 信号

表 5.2 正偏極・負偏極の最大偏極強度とマイクロ波周波数

| | 温度 (K) | S/S_{TE} | マイクロ波周波数 (GHz) |
|-----|--------|-------------------|----------------|
| 正偏極 | 1.42K | 1.563 ± 0.080 | 70.00 |
| 負偏極 | 1.46K | 0.079 ± 0.156 | 70.25 |

以上より、熱平衡状態に対し最大正偏極は約 1.56 倍、負偏極は約 0.08 倍の偏極強度を得たこととなる。

第 6 章

まとめ

我々は液体 ^3He の偏極させることを目的とし、TEMPO を混入させた Zeolite に液体 ^3He を含ませる間接混入法を用いて偏極実験を行った。

CRYOSTAT の老朽化に伴うリークや温度測定系、真空ポンプ系、マイクロ波系等のシステムの改善、追加構築を行った。

液体 ^3He を溜めておくための Sample Cell を製作し、冷却時において超流動 He^4 によるリークや極低温に耐え得るものができた。Sample Cell 中での液体 ^3He の熱平衡信号と偏極度の時間発展を測定した。以前まで確認できなかった液体 ^3He の熱平衡信号を測定できたことは大きな進歩であり、この Sample Cell により成し得たものである。

液体である n-pentane を用いて不対電子を持つ TEMPO を Zeolite 中に安定に吸着させ、Zeolite のスピン濃度を $1.3 \times 10^{19} \text{spins/cm}^3$ とし、動的核偏極を行った。Zeolite 細孔中に液体 ^3He を含ませ動的核偏極を行い偏極させる実験は、世界でも例がない方法であった。

液体 ^3He の偏極実験は他の実験グループでも行われている。偏極方法は異なり、ショ糖の炭を用いて行った実験グループでは最高正偏極強度が 1.18 倍程度であり [7]、フッ化炭化水素を用いたグループでは最高正偏極強度が 2 倍程度である [17]。

我々は、動的核偏極により熱平衡信号に対し最高正偏極は約 1.56 倍、負偏極は約 0.08 倍の偏極強度を得ることに成功した。それに加え、供給するマイクロ波の周波数に対し動的核偏極による偏極強度の対応を測定できた。

今後の課題をいくつか述べる。

開発途中であるマイクロ波系の ESR 測定が可能になれば、偏極実験中において動的核偏極に有効なマイクロ波を導入されているかどうか、大きな判断材料となる。

より偏極させるために、Zeolite 中の TEMPO のスピン濃度をかえて最適なスピン濃度の調査が必要である。また、Sample gas line を設置したことにより、Mixing Chamber を作るテフロンジャケットに穴を開けてしまっている。これにより希釈冷凍法が使えず、 He^4 を用いて冷却してきた。より低温になることで偏極度が上がり、緩和時間が長くなる。また冷却能力を高めることにより、強度の高いマイクロ波を供給することが可能になり、偏極効率の向上が期待できる。

付録 A

異なったスピン濃度の Zeolite を用いた 液体 ^3He の偏極実験

A.1 熱平衡信号

本論文の提出期限後に偏極実験を行い、より良い結果が得られたため、付録として記述する。

今回の実験では、以前のものとは異なったスピン濃度 $4.5 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$ の Zeolite を用いて液体 ^3He の偏極実験を行った。以下に Zeolite 中のスピン濃度の異なった 2 つの図を示す。

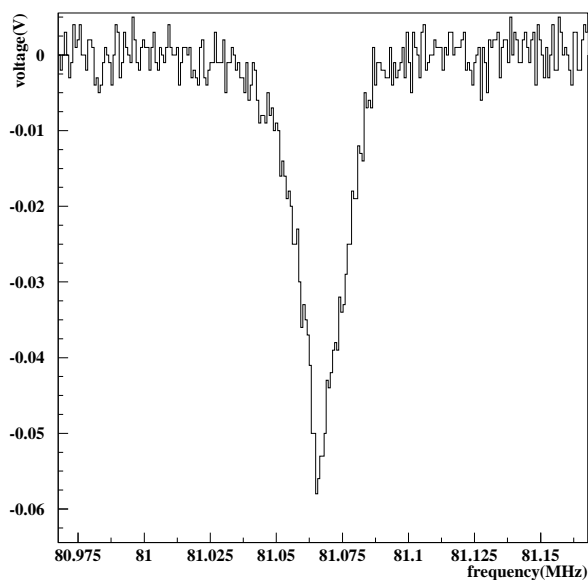


図 A.1 Zeolite 中のスピン濃度 $1.3 \times 10^{19}\text{spins/cm}^3$ の場合の液体 ^3He の熱平衡信号 (B=2.499T、T=1.47K)

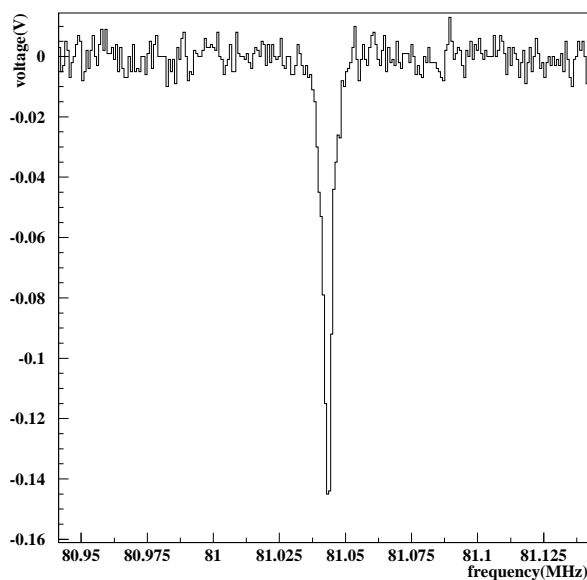


図 A.2 Zeolite 中のスピン濃度 $4.5 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$ の場合の液体 ^3He の熱平衡信号 (B=2.499T、T=1.54K)

図 A.1 では温度 1.47K、磁場 $2.499 \pm 0.001\text{T}$ においてスピン濃度 $1.3 \times 10^{19}\text{spins/cm}^3$ の Zeolite と ^3He を充填した場合の液体 ^3He の熱平衡信号を示す。この信号は 10000 回の掃引により得た信号である。また今回測定した信号として、図 A.2 では温度 1.54K、磁場 2.499T においてスピン濃度 $4.5 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$ の Zeolite と ^3He を充填した場合の液体 ^3He の熱平衡信号を示す。この信号は 1000 回の掃引により得た信号である。

これらの信号の形を比較すると、スピン濃度が小さい図 A.2 の方がピークが鋭くなっている。これはスピン濃度が小さくなったため、Zeolite 中に液体 ^3He がより多く入ることで ^3He 同士の相互作用が小さくなったことと、また不対電子の数が少なくなり、不対電子の内部磁場からの影響が小さくなったことが考えられる。

A.2 動的核偏極での偏極励起信号

この偏極実験において、TEMPO を Zeolite に混入させ液体 ^3He を動的核偏極させた。Zeolite 中のスピン濃度 $4.5 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$ を用い、温度 $1.52 \pm 0.05\text{K}$ 、磁場 $2.499 \pm 0.001\text{T}$ で偏極励起を行った時の最大正偏極時の NMR 信号 (図 A.3) と最大負偏極時の NMR 信号 (図 A.4) を示す。

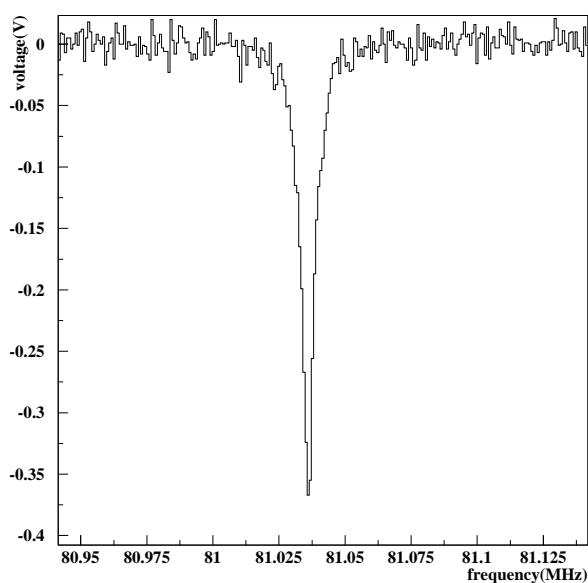


図 A.3 Zeolite 中のスピン濃度 $4.5 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$ の場合の最大正偏極時の NMR 信号

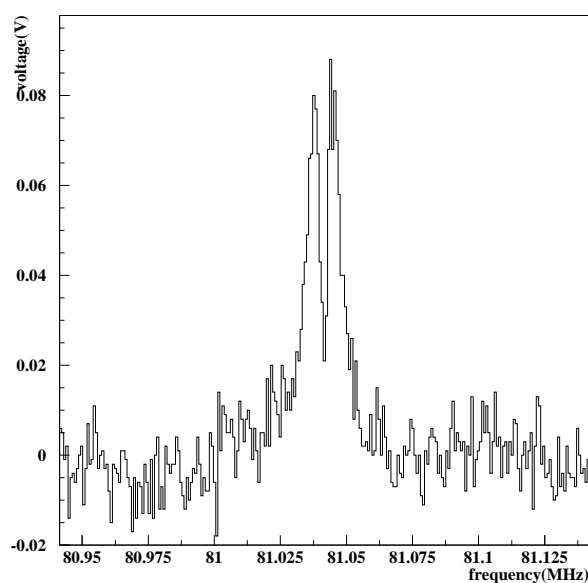


図 A.4 Zeolite 中のスピン濃度 $4.5 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$ の場合の最大負偏極時の NMR 信号

図 A.4 より、信号の中心に比べ、信号の両端がより大きく偏極していることが分かる。これは不對電子の内部磁場の影響を受け、 ^3He の中心周波数からずれたものと考えられる。すなわち、不對電子の近くにある ^3He は照射したマイクロ波により動的核偏極を起こし、大きく偏極し、それを周りの ^3He へのスピン拡散が起こり、このような信号の形となったといえる。

またこのときに得た最大偏極時のマイクロ波周波数と熱平衡信号との偏極度の比を示す (表 A.1)。

表 A.1 スピン濃度 4.5×10^{18} spins/cm³ における正偏極・負偏極の最大偏極強度とマイクロ波周波数

| | 温度 (K) | S/S_{TE} | マイクロ波周波数 (GHz) |
|-----|--------|------------|----------------|
| 正偏極 | 1.54K | 2.34 | 70.0 |
| 負偏極 | 1.57K | -1.59 | 70.2 |

以上より、熱平衡状態に対し最大正偏極は約 2.34 倍、負偏極は約 -1.59 倍の偏極強度を得たこととなり、液体 ^3He の偏極において過去最高の結果が得られた。

謝辞

本論文は作成するあたり多くの方々にご協力をいただきました。この場を借りて感謝の言葉を申し上げたいと思います。

岩田高広先生には本研究に関わるほとんどのことを教えて頂きました。実験や些細な質問にも丁寧にご指導頂き、大変感謝致します。加藤静吾先生、吉田浩司先生、田島靖久先生にはゼミや普段の研究室においてご指導頂き、ありがとうございました。

ドイツの Bochum 大学 Gerhard Reicherz 先生には NMR 測定システムの構築に力添えを頂き、ありがとうございました。KEK の石元茂先生、Bochum 大学 (現山形大学) 堂下典弘先生、近藤薫先生には偏極標的実験に関する助言を頂き、また CERN での生活面でお世話になりました。ありがとうございました。

同大学の有機合成化学研究グループの栗山恭直先生には多孔質材料 NaY 型 Zeolite に関して力添えを頂き、感謝致します。

同大学の量子物性グループの関政文君には自分の研究の合間を縫って Zeolite の加熱に協力して頂きました。ありがとうございました。

そして同研究室におきましては、同じ偏極標的グループの田中昂君、外山幸太君、植松秀晃君、大泉智君には実験での協力に加え、日々お世話になりました。また楽しく実験を行うことができました。同研究室の M2 の上野寛海君、野村卓美君には日頃から大変お世話になりました。加藤泉さん、上林智亮君、佐藤邦彦君、塩津雄人君、滝口耕平君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。ありがとうございました。

最後に本研究だけでなく、日頃の大学生活においてお世話になった方々に心より感謝致します。

参考文献

- [1] 坂中章悟 他, 原子核研究 Vol.30 No.5(1985) 77-88 ”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”
- [2] 山田徳尚 他, 原子核研究 Vol.41 No.2(1994) 141-175 ”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”
- [3] 宮地義之 他, 原子核研究 Vol.41 No.6(1997) 185-202 ”ポリエチレン偏極標的試料の開発”
- [4] 高林直生 他, 原子核研究 Vol.43 No.3(1998) 1-43 ”偏極重陽子化ポリエチレン標的の開発”
- [5] P.P.J.Delheij et al.,328-332,”Dynamic Polarization of Solid³He ”
- [6] G.Tastevin et al.,J.Phys. France 49(1988) 1-6,”Obtaining polarized liquidhelium 3 from optically oriented gas”
- [7] L.W.Engel and Keith DeConde,Phys.Rev.B333(1986) 2035-2037,”Dynamic nuclear polarization of liquid³He in powderedcharcoal”
- [8] A.Avrafram,”Principles of Nuclear Magnetism”,Clarendon Press,Oxford,1961
- [9] 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)
- [10] G.R.Court et al., Nucl.Instr.and Meth. A324 (1993) 433-440, ”A high precision Qmeter for the measurement of proton polarization in polarized targets”
- [11] 大矢博昭・山内淳,”電子スピン共鳴”, 講談社 (1989)
- [12] B.van den Brandt et al. ,Proc. of the 7th Workshop on Polarized Target Materials and Techniques(1994)20-23, ”Magnetic coupling between³He and nuclei in a substrate. A

possible way to polarize bulk ^3He .”

- [13] 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)
- [14] Sang Gu Choi and Song Hi Lee, Bull Korean Chem. Soc. Vol.20, No4(1999) 455
- [15] Frank Pobell, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data(1937) ”Matter and Methods at Low Temperatures”
- [16] Mary Lowe, P.C.Hammen, R.E.Ecke, K.Bedell, and M.Takigawa, New Mexico, Phys.Rev. B374(1988) 2281-2284, ”Nuclear spin-lattice relaxation in ^3He - ^4He mixtures”
- [17] A.Schuhl, S.Maegawa, M.W.Meisel, and M.Chapellier, France, Phy.Rev.Letters 54(1985) 1952-1955 ”Production of Enhanced Liquid ^3He Magnetization by Dynamic Nuclear Polarization.”
- [18] S.T.Goertz, J.Harmsen, J.Heckmann, Ch. *beta*, W.Meyer, E.Radtke, G.Reicherz, Germany, Nucl.Instr.and Meth. A526(2004) 43-52, ”Highest polarizations in deuterated compounds”