

# 円偏波マイクロ波による電子スピン共鳴

## Electron Spin Resonance with Circularly Polarized Microwave

岡 部 哲 夫\*  
Tetsuo Okabe

### 内 容 梗 概

電子スピン共鳴に使用されるマイクロ波空どう共振器は、通常、そのマイクロ波磁界が直線偏波になっている。もしマイクロ波磁界が円偏波で励振しているような空どう共振器を用いれば、磁気中心の磁気回転比  $\gamma$  の符号を直接決定できることが知られている。筆者は実際に円偏波マイクロ波で励振する空どう共振器を試作し、かつ二、三の試料について  $\gamma$  の符号を確かめる実験を行なったので、その結果を報告する。

### 1. 緒 言

磁気共鳴吸収<sup>(1)</sup>において、直流磁界はスピンの量子化、高周波磁界はスピンのエネルギー準位間の遷移に寄与する。ここで高周波磁界（電子スピン共鳴ではマイクロ波磁界）が円偏波であれば、スピンの磁気回転比  $\gamma = g \frac{e\hbar}{2mc}$  の符号、したがって磁気モーメント  $\mu$  の回転の向きが決定できることは Andrew 氏<sup>(2)</sup>が指摘している。その後、Charru 氏<sup>(3)</sup>や Hutchison 氏<sup>(4)</sup>らが実際に円偏波マイクロ波で励振する空どう共振器を用いて、いくつかの物質について  $\gamma$  の符号を決定する実験に成功している。

筆者の試作した円偏波空どう共振器は、使用する電子スピン共鳴測定装置<sup>(5)</sup>の関係から、Hutchison 氏の製作したものと同様のタイプを採用した。すなわち、TE<sub>10</sub> モード方形導波管の一部に発生する円偏波を取り出して、円偏波 TE<sub>11</sub> モードの円形空どう共振器で励振させるものである。 $\gamma$  の符号を確かめる実験は、DPPH、 $\gamma$  線照射された KCl および X 線照射された琥珀（こはく）酸の各単結晶を用いて行なった<sup>(6)</sup>。

### 2. 理 論

第 1 図に示すように、電子の磁気能率  $\mu$  は直流磁界  $H_z$  を軸に回転しており、マイクロ波磁界の回転面は直流磁界に垂直な面内にあるものとする。マイクロ波の円偏波磁界は

$$H_x = H_1 \cos \varphi(t), \quad H_y = H_1 \sin \varphi(t)$$

なる振動磁界の和として表わされ、

$$H_{\pm} = H_x \pm iH_y = H_1 e_{\pm} i\varphi(t)$$

ここで  $\varphi(t) = \omega t$  で、 $H_+$  は右回り、 $H_-$  は左回りの円偏波に相当する。

ハミルトニアン  $\mathfrak{K}$  は

$$\mathfrak{K} = g\beta H \cdot S = g\beta [H_z S_z + \frac{1}{2}(H_+ S_- + H_- S_+)] \dots\dots\dots (1)$$

であらわされる。ただし  $S_+$ 、 $S_-$  はスピン演算子でそれぞれ

$$S_x + iS_y, \quad S_x - iS_y \text{ である。}$$

シュレーディンガーの方程式は、 $\psi$  を系の波動関数とすると、

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\mathfrak{K}\psi \dots\dots\dots (2)$$

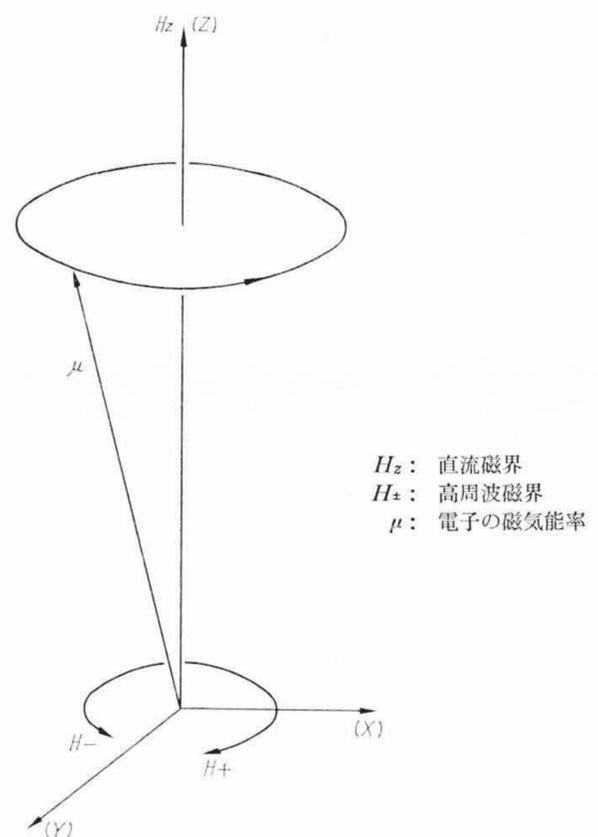
$\hbar$ : プランク常数,  $i$ : 虚数

となる。

この系が摂動項を無視し得るものとするれば、(2)の解は、

$$\psi_{M(+)} = |M\rangle e^{-i \frac{E_M}{\hbar} t} \dots\dots\dots (3)$$

$E_M$ : 固有値  $M$ : 整数, 半整数



第 1 図 直流磁界、高周波磁界における電子の磁気能率

摂動項を無視し得ないときは

$$\phi_M(t) = \sum_{M'=-S}^S a_{M'}(t) |M'\rangle e^{-i \frac{E_{M'}}{\hbar} t} \dots\dots\dots (4)$$

$a_{M'}$ : 固有関数  $S$ : 整数, 半整数

を仮定し、(2)式に代入して計算すると

$$i\hbar a_M'(t) \cdot e^{-i \frac{E_M}{\hbar} t} = - \sum_{M'=-S}^S a_{M'}(t) e^{-i \frac{E_{M'}}{\hbar} t} \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{ただし } \langle M' | M \rangle = \begin{cases} 0 & M' \neq M \\ 1 & M' = M \end{cases}$$

左円偏波  $H_- = H_1 e^{-i\omega t}$  を用いて(5)式を積分する。

$\phi$  は  $t=0$  より出発し、あまり長くない時間内では第 0 近似として

$$\left. \begin{aligned} a_{M'}(t) &\approx 0 \\ a_M(t) &\approx 0 \end{aligned} \right\} M' \neq M \dots\dots\dots (7)$$

なる近似が使われ得るとすれば、第 1 近似として

$$a_M'(t) = \frac{i}{\hbar} H_1 \langle M' | \mu_x | M \rangle \int_0^t e^{i \left( \frac{E_{M'} - E_M}{\hbar} - \omega \right) t} dt \dots\dots\dots (8)$$

が得られる。スピン角運動量の  $x$  成分  $\hbar S_x$  は  $|M\rangle$  に対して

$$\begin{aligned} S_x |M\rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{(S+M)(S-M+1)} |M-1\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sqrt{(S+M+1)(S-M)} |M+1\rangle \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

したがって電子スピンの吸収に対しては、

\* 日立製作所那珂工場

$$a_{M-1}(t) = \frac{1}{2} i H_1 \sqrt{(S+M)(S-M+1)} \frac{e^{i\left(\frac{\mu_z H_z}{S\hbar} - \omega\right)t} - 1}{i\left(\frac{\mu_z H_z}{S\hbar} - \omega\right)} \dots (10)$$

確率振幅  $a_{M-1}^*(t) \cdot a_{M-1}(t)$  を計算すると、

$$\frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 (S+M)(S-M+1) \frac{\sin^2\left(\frac{\mu_z H_z}{S\hbar} - \omega\right)t}{\left(\frac{\mu_z H_z}{S\hbar} - \omega\right)^2} \dots (11)$$

一方、右円偏波  $H_+ = H_1 e^{i\omega t}$  による電子スピンの吸収に対しては、まったく同様にして

$$\frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 (S+M)(S-M+1) \frac{\sin^2\left(\frac{\mu_z H_z}{S\hbar} + \omega\right)t}{\left(\frac{\mu_z H_z}{S\hbar} + \omega\right)^2} \dots (12)$$

を得る。(11)式と(12)式とを比較すれば容易にわかるように、電子スピンの吸収に対する右円偏波の寄与は、左円偏波のそれに比して、無視し得るほど小さい。それゆえ、円偏波マイクロ波を用いて電子スピン共鳴を観測すれば、左円偏波では吸収信号を観測することができるが、右円偏波では観測することができない。これは一般に電子が  $\gamma < 0$  であることに基づくもので、もし  $\gamma > 0$  であればまったく反対の結果が出てくるはずである。したがって吸収信号がどの向きに回転する円偏波によって観測されるかを調べれば、磁気中心の  $\gamma$  の符号を決めることができよう。

Hutchison 氏らは、磁気的回転エネルギー準位の基底状態がある特殊な電子構造を有する磁気中心では、 $\gamma > 0$  があり得ることを示し、それが  $g < 0$  によるものであると解釈した。(一般には  $\gamma = g \frac{eh}{2mc}$  において、 $e > 0$ ,  $m > 0$ ,  $g > 0$ , および  $c$ ,  $\hbar$  はともに正の常数であることから  $\gamma < 0$  である。) 彼は実際に  $NpF_6$  について実験し、 $g < 0$  であることを確かめ、その電子構造を詳細に解析している<sup>(4)</sup>。

また Bell 氏は半導体 InSb の伝導電子の磁気能率が、 $\gamma > 0$  であることを円偏波マイクロ波による電子スピン共鳴で検出し、この方法が磁気能率の符号決定に有用であることを示している<sup>(7)</sup>。

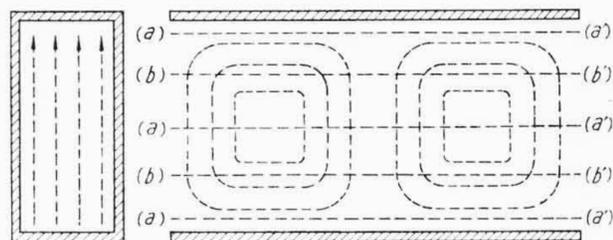
### 3. 装 置

円偏波マイクロ波を得るには種々の方法があるが、筆者は TE 10 モード方形導波管の特定の場所に発生する円偏波を取り出し、これを円偏波 TE 11 モードの円形空どう共振器内で励振させることを試みた。すなわち、TE 10 モード方形導波管は中心と管壁には直線偏波が、その他の場所には円偏波が伝播しているが、一部に円偏波が発生している所がある (第 2 図参照)。

一般に円偏波を得るには直交する X, Y 軸に対して時間的に 90 度だけ位相の異なる等振幅の電(磁)界を設け、これを合成すればよい。導波管内に発生する円偏波磁界の位置もまったく同様にして計算され、マイクロ波の周波数が 9,400 Mc の場合は管壁から約 5.5 mm の所であることがわかる<sup>(8)</sup>。

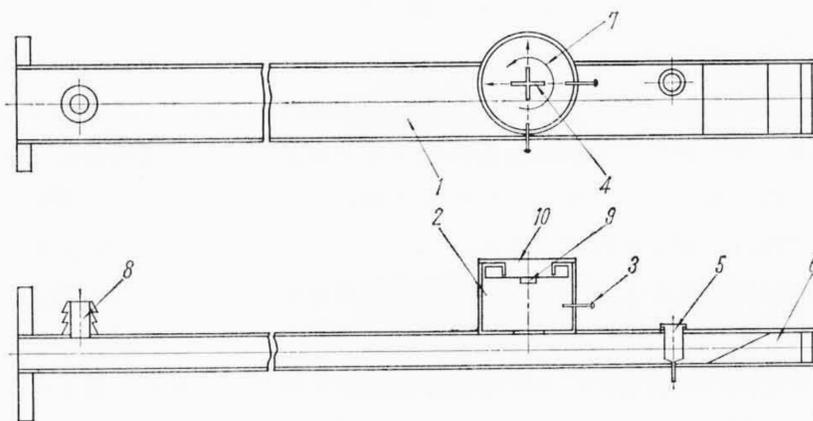
次にこのようにして得られた円偏波マイクロ波を TE 111 モードの円偏波空どう共振器内で励振させるのであるが、マイクロ波磁界の回転面が、マイクロ波の 1 週期で 1 回転するように、90 度位相差板を電界に対して 45 度の方向に入れる。そのそう入量は、ブラウン管上にクライストロンの発振モードと空どう共振器の Q カーブを直視しながら、空どう共振器内に進入した等振幅のマイクロ波の一つを他に対して位相が 90 度遅れるように決定すればよい。90 度位相差板には誘電体か金属針を用いるが、筆者は後者を使った。

TE 11 モード空どう共振器の Q 値は TE 01 モード空どう共振器の



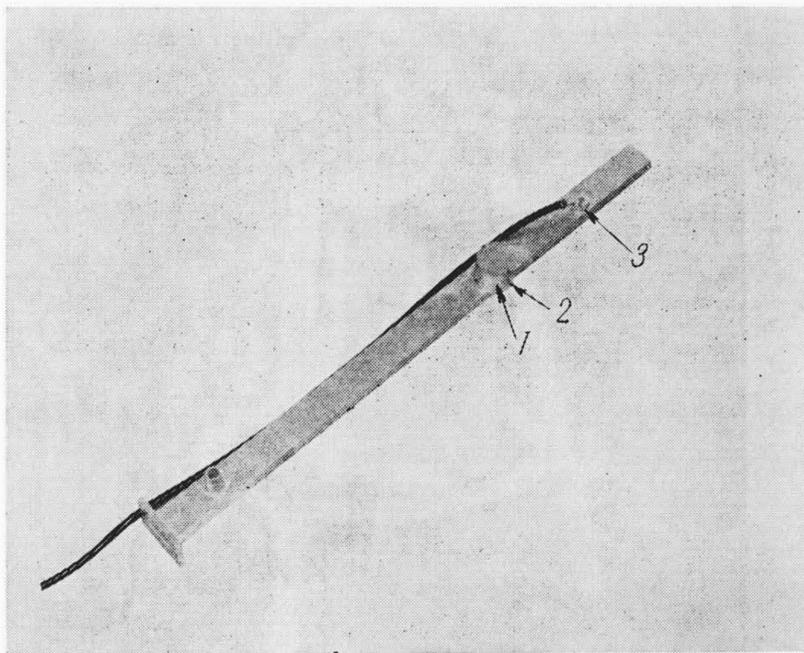
点線：マイクロ波磁界  
破線：(a)-(a') 直線偏波領域  
(b)-(b') 円偏波領域

第 2 図 TE 10 モード方形導波管内のマイクロ波磁界分布



- |              |          |
|--------------|----------|
| 1 方形導波管      | 6 無反射終端  |
| 2 円偏波空どう共振器  | 7 円偏波磁界  |
| 3 位相差板 (金属針) | 8 空気抜き   |
| 4 結合窓 (iris) | 9 試料     |
| 5 鉍石検波器      | 10 可変短絡板 |

第 3 図 円偏波空どう共振器の構造



- 1 : 円偏波空どう共振器 2 : 90度位相差板 3 : 鉍石検波器

第 4 図 円偏波空どう共振器の外観

その半分以下なので<sup>(9)</sup>、工作による Q 値の低下をできるだけ防ぐことを試みた。このためにバフ仕上げ、純銀メッキなどを施し、また可変短絡板と壁面との接触を良くするためにチョーク形の短絡板を採用して、短絡板と壁面とを無接触にした。

これら導波管と空どう共振器との結合は iris coupling によるが、iris の大きさは cutt and try にたよった。iris の形はマイクロ波の電界と磁界の分布からわかるように、円形にするよりも十字形にする方がより効果的である。

また空どう共振器内で「質の良い円偏波」を励振するためには、導波管内のマイクロ波を完全な進行波にすることが必要で、無反射終端の反射をできるだけ小さくしなければならない。

筆者の試作した円偏波励振空どうの構造と外観をそれぞれ第 3 図と第 4 図に示す。

以上、試作した円偏波空どう共振器について述べたが、その仕様

は下に記すとおりである。

理論 Q 値	~12,900
負荷 Q 値	~ 3,000
共振周波数	9,400 Mc
空どう容積	27.1 mmφ × 22.6 mm
検出感度	~10 <sup>16</sup> spins • ΔH

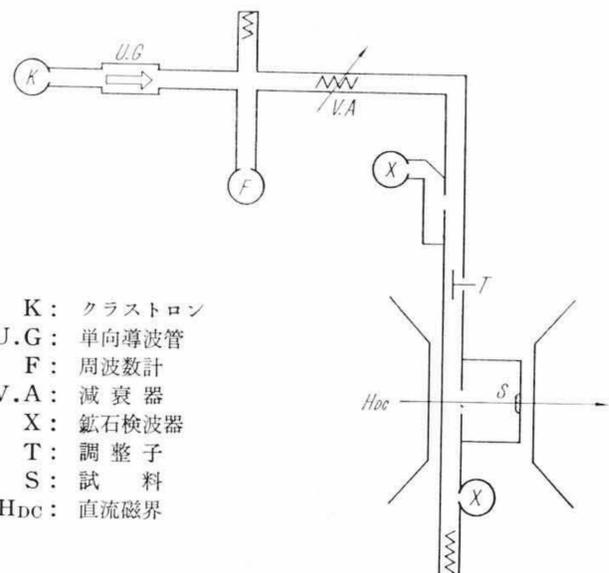
ただし検出感度は円偏波空どう共振器を日立 MPU-3 形電子スピン共鳴分析計に組み合わせて、X線照射された DPPH 粉末の吸収信号により測定したものである。

#### 4. 実験結果

つぎに円偏波マイクロ波による電子スピン共鳴の実験について報告する。円偏波マイクロ波による測定回路は第 5 図に示すとおりである。すなわち、方形導波管内のマイクロ波を完全な進行波にするために、空どう共振器との結合は透過形とし、その終端は可変短絡器ではなく無反射終端である。したがって鉱石検波器の検波能力は、matching がとれないので可変短絡器を用いた場合よりも著しく悪く、検出感度は 3 ないし 4 けた低下する。

左右両円偏波を使いわけけるには二通りの方法がある。第 1 の方法は slide screw tuner により、方形導波管内のマイクロ波（進行波）の位相を π だけずらせるもので、この結果、第 3 図におけるマイクロ波磁界の回転の向きが逆になり、円偏波磁界が反転する。第 2 の方法は直流磁界の極性を変えることにより、電子の磁気能率の配向を反転させるもので、結果的には円偏波磁界の向きが反転することになる。（第 1 図参照）slide screw tuner の操作による左右両円偏波のコントロールは、同一の iris coupling, したがって同一の共鳴条件を得ることが困難なので、筆者は第 2 の方法を採用した。

実験は電子スピン共鳴において標準試料として用いられる diph-



第 5 図 円偏波マイクロ波による測定回路

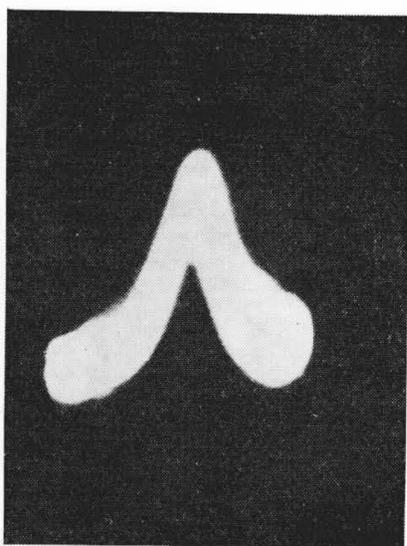
enyl picryl hydrazyl (有機遊離基, 略して DPPH) の磁気回転比  $\gamma$  の符号を確かめることから始めた。試料は空どう共振器内で、最も円偏波磁界の強い可変短絡板の中央におき、室温で測定した。その結果、直流磁界の向きにより強度比がおおよそ 10<sup>2</sup>:1 の吸収信号が得られた。そのブラウン管上の signal を第 6 図に示す。

DPPH 粉末の試料で  $\gamma > 0$  に相当する右円偏波による微弱な吸収信号がみられる理由としては、

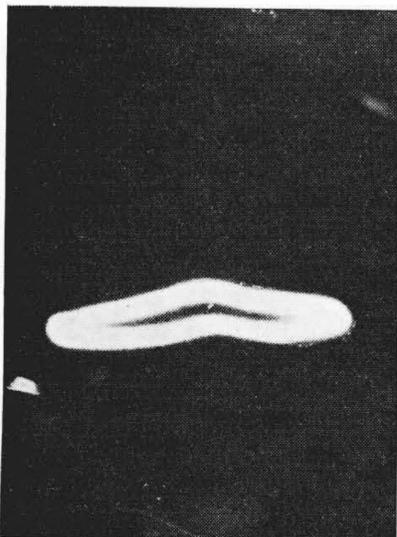
- (1) TE<sub>11</sub> モード空どう共振器内に直線偏波マイクロ波が混入する可能性、または空どう共振器内の円偏波率が低いこと
- (2) (12) 式で示される円偏波による量子効果

の 2 点が考えられるが、第 2 の理由については、10 GC における電子スピン共鳴の左右両円偏波による確率振幅の比が 10<sup>10</sup> 程度なので、その可能性は乏しいと思われる。したがって  $\gamma > 0$  なる吸収信号は第 1 の理由によるものであろう。

つぎに筆者は KCl 単結晶に  $\gamma$  線を室温で照射して生じた磁気中心の  $\gamma$  の符号を調べた。使用した  $\gamma$  線は Co-60 によるもので、その線量は 5 × 10<sup>7</sup> レントゲンに相当する。試料の大きさは 3 × 3 × 2 mm で、その上に DPPH 粉末を  $\gamma < 0$  のマーカーとしておいた。その吸

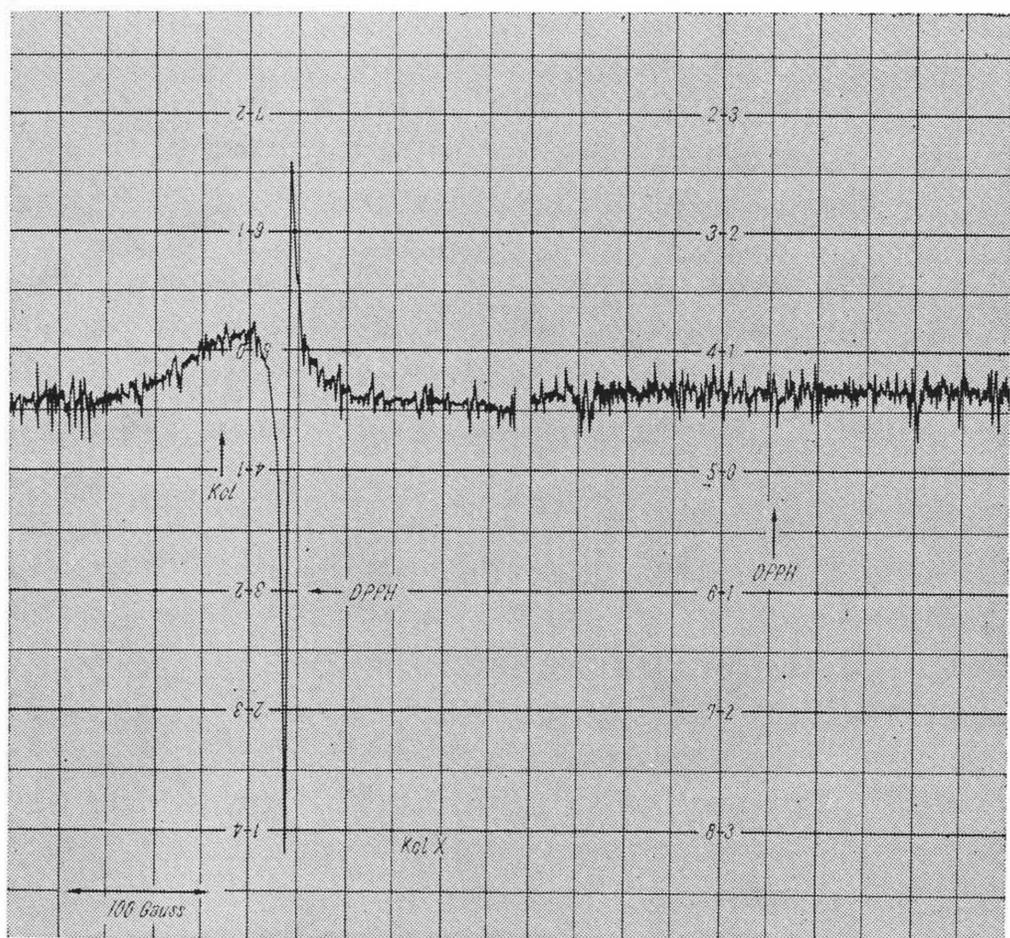


左円偏波による吸収信号, 飽和を起こしている



右円偏波による吸収信号

第 6 図 DPPH 粉末の円偏波マイクロ波による吸収信号



左図を「左」円偏波による吸収信号, 分散曲線になっている  
右図を「右」円偏波による吸収信号, わずかに吸収を起こしている

第 7 図  $\gamma$  線照射された KCl 単結晶の円偏波マイクロ波による吸収信号

取信号を第7図に示す。

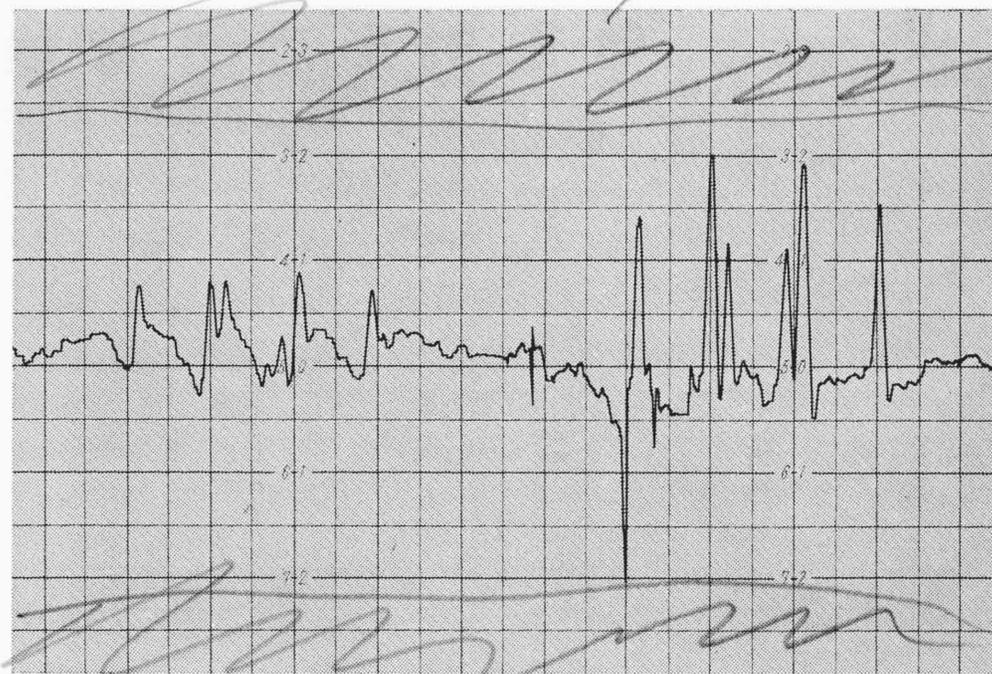
上記 KCl 単結晶に生じた磁気中心は左円偏波で共鳴を起し、したがって  $\gamma < 0$  であることがわかった。この磁気中心は可視光領域のスペクトルから F-center と M-center によるものであることが知られるが、この実験からこの磁気中心の基底状態（磁気回転エネルギー準位に関する）の電子構造が縮退しているとか、その他特別なエネルギー状態にあるのではなく、DPPH など遊離基における不対電子の電子構造と同じであると考えて良いことがわかった<sup>(4)(6)</sup>。

さらにコハク酸単結晶に X 線照射して生ずる不対電子についても同様の実験を行なった。コハク酸単結晶に X 線照射して生ずる不対電子には 2 種類あることが知られている<sup>(10)</sup>。すなわち、マイクロ波磁界  $H_1$  が小さいときは  $g > g_e$  に相当する吸収信号が観測されるが、 $H_1$  を大きくしていくとこの吸収信号は消失し、代わって  $g < g_e$  に相当する吸収信号が生長してくる。筆者らの興味は両吸収信号の磁気回転比  $\gamma$  の符号の比較であったが、マイクロ波の円偏波空どう共振器への入力がい小さいため、円偏波マイクロ波では  $g < g_e$  に相当する吸収信号を観測することができなかった。現在、クライストロンを大出力のものに切り換え中であるが、完成後ふたたび実験の予定である。 $g < g_e$  の吸収信号については第8図に示すとおり、 $\gamma < 0$  であることがわかった。

5. 結 言

以上、円偏波マイクロ波で励振する空どう共振器を試作し、いくつかの試料について磁気回転比  $\gamma$  の符号を確かめた実験について報告した。問題を要約すると、

- (1) 空どう共振器を円偏波マイクロ波で励振させると、著しく感度が低下する。これは検波方式そのものを検討する余地のあることを示している。
- (2) 本研究では  $\gamma > 0$  である吸収信号を検出することはできなかったが、過去に検出例があり<sup>(4)</sup>、また最近それを行なった論文<sup>(7)</sup>が報告されているので、なおこの問題を追求する余地が残っている。
- (3) 円偏波マイクロ波による電子スピン共鳴は、サイクロトロ



第8図 X線照射されたコハク酸単結晶の円偏波マイクロ波による吸収信号  
右図を「左」円偏波による吸収信号  
左図を「右」円偏波による吸収信号

ン共鳴とともに半導体の電子構造、特に伝導電子の解明に有力な手段となり得ることが予想される<sup>(7)</sup>。

最後に本研究を行なうに当たって、終始激励とご指導を賜わり、また測定試料をいただいた北海道大学理学部渡辺助教授、北海道大学応用電気研究所達崎博士、東京大学物性研究所宮川助教授に深く感謝の意を表わす。

参 考 文 献

- (1) 富田, 伊藤, 阿部: 磁気共鳴吸収 物性物理学講座 7 卷 (昭 33 共立出版)
- (2) E. R. Andrew: Nuclear Magnetic Resonance p. 10 (1955 Oxford Press)
- (3) A. Charru: Ann. de Phys. 5, 1449 (1960)
- (4) C. A. Hutchison et al: Jour. Chem. Phys. 32, 56 (1960)
- (5) 野田ほか: 日立評論 42, 545 (昭 35-5)
- (6) 岡部: 第 17 回物理学会 (昭 37-春)
- (7) R. L. Bell: Phys. Rev. Letters. 9, 52 (1962)
- (8) 末武, 林: マイクロ波回路 217 (昭 33 オーム社)
- (9) Montgomery: Technique of Microwave Measurements 297 (1947 McGraw Hill)
- (10) 東京大学物性研究所: 宮川助教授よりの私信 to be published

第 24 卷 日 立 第 12 号

目 次

- 日立データ処理装置“オートメーションの新チャンピオン”
- DD 51 奥羽線を走る“わが国初の本線用液体式ディーゼル機関車”
- トランシーバーはみんなの無線電話機です
- 小さな働きもの日立電刷子のはなし
- 黒部秘境の大地宮黒部川第四発電所の日立機器
- 広範囲に速度制御ができる日立 IC モーター
- ドライ・リリーフ・オフセット新聞輪転機
- エレベーターいろいろ
- 広範な需要にこたえた小形高能率の荷役装置  
——日立MH形ミニホイスト——
- 電線百話第 24 話「雷さまは電線もねらう」
- 新しい照明施設「丸善ビルの照明」
- 読者の声「ポータブル洗濯機」
- 明日への道標「報道に優美な色彩を加える新方式の多色刷輪転機」
- 日立ハイライト「新鋭オートメ工場が生む日立モーター」
- 日 立 だ よ り

発行所 日立評論社 東京都千代田区丸の内1丁目4番地  
振替口座 東京 71824 番  
取次店 株式会社 オーム社書店 東京都千代田区神田錦町3丁目1番地  
振替口座 東京 20018 番