

# 磁気共鳴とその応用

## Magnetic Resonance and its Application

小池 康博\* 岡部 哲夫\* 宮島 剛\*  
 Yasuhiro Koike Tetsuo Okabe Gō Miyajima

### 内 容 梗 概

分光学の分野で輝かしい成果をあげている磁気共鳴の方法が、物性研究の手段としてきわめて有効なことを Bowers 氏や、Owen 氏が指摘してから<sup>1)</sup>、物理学の他の分野はもとより化学、生物学、医学、工業計測などへの進出はめざましいものがある。

このたび日立磁気共鳴分析計<sup>2)</sup>が新しく製品化された機会に、磁気共鳴の原理・応用などについて述べる。

### 1. 緒 言

磁気共鳴は可視・赤外分光などと同様、分光分析の一種であって、電子あるいは原子核の Zeeman エネルギー準位間の遷移に基づくものである。第1図に示すように電子に関するものは極超短波領域に属し電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance 略して ESR) と呼ばれ、これに対して核に関するものは短波領域にあって核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance 略して NMR) と称されている。

ESRが適用できる物質は遷移元素イオン・遊離基などのように不対電子を含むもの、あるいは故意に不対電子を生成させた物質に限られる\*\*。一方 NMR が適用できる物質は核スピンのない核を含むものであっていずれの場合でも

- (1) 電子や原子核の振舞いを直接かつ適確につかむことができる。
  - (2) 装置の感度と分解能が著しく高い。
- ことがおもな特長である。

### 2. 磁気共鳴の原理<sup>(3)(4)(5)</sup>

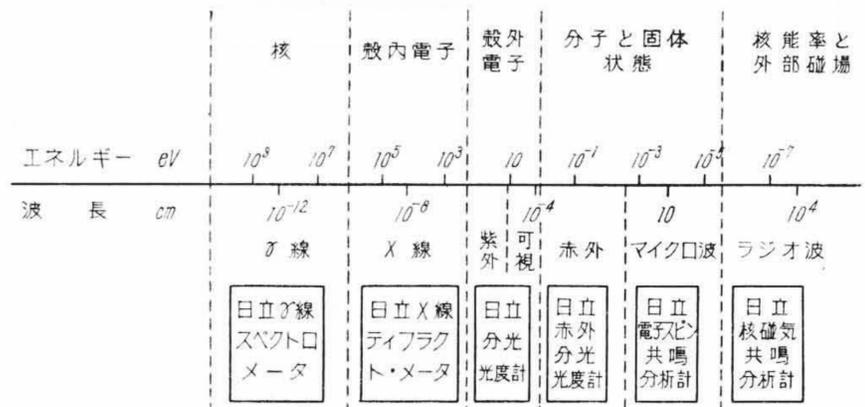
共鳴吸収が生ずる原理は ESR, NMR と同じであるので、NMR の場合を水素核 (プロトン) を例にとって説明しよう。

プロトンは“自転”に伴って角運動量と磁気能率とを有する\*\*\*。通常、物質内のプロトン、スピンはまったくでたらめな方向を向いているので、それらをベクトル的に合成すれば零になってしまうが、直流磁界の中におかれると、これらのスピンは向きが磁界と平行か逆平行であるように配列し、平行な場合は逆平行な場合に比べて小さなエネルギーですむから、プロトンのエネルギー準位は次式で与えられる高低二つに分れたと考えてよい。

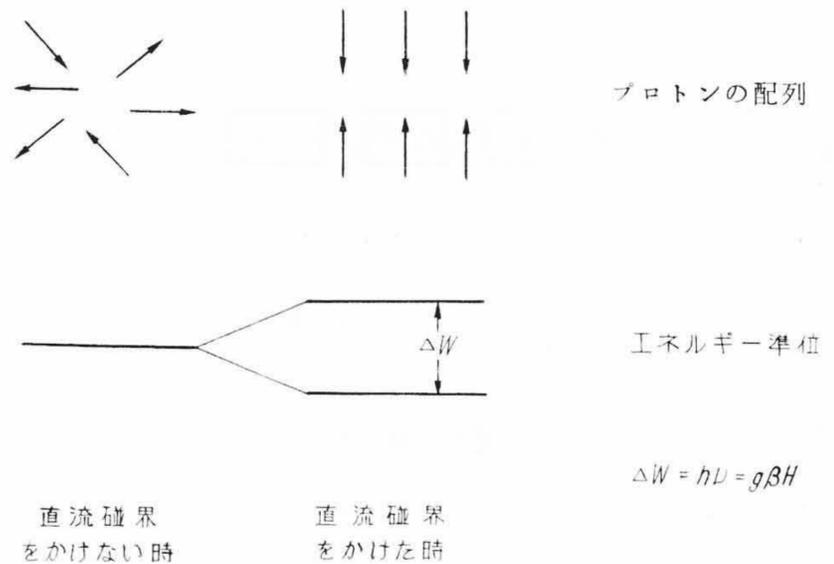
$$W_{(-)} = -\beta H \quad \text{エネルギーの低い状態}$$

$$W_{(+)} = +\beta H \quad \text{エネルギーの高い状態}$$

ある適当な周波数  $\nu$  を持った電磁波をあてると、プロトンの磁気能率と電磁波の振動磁界との相互作用で、 $W_{(-)}$  の準位にあるプロト



第1図 電磁波スペクトル



第2図 プロトンのエネルギー準位

ンは電磁波からエネルギーを吸収して  $W_{(+)}$  の準位に移り、 $W_{(+)}$  の準位にあるプロトンはエネルギーを放出して  $W_{(-)}$  の準位に移る。この時のエネルギー差  $\Delta W$ :

$$\Delta W = W_{(+)} - W_{(-)} = 2\beta H$$

と電磁波の周波数  $\nu$  との関係は、 $h$  を常数として

$$h\nu = \Delta W$$

$\frac{e}{2mc} \hbar l$  である。 $m$  は電子質量、 $e$  は電子の電荷、 $c$  は光速、 $h$  は Planck 常数を  $\pi$  で割ったもの、 $s$  および  $l$  はスピンおよび軌道角運動量の量子数である。一方核については核子自身のスピン核内部における核子の軌道運動に由来する合成スピン、 $I$  を持つ。これに伴う磁気能率は、核質の量を  $M$  として  $\frac{e\hbar}{2Mc} I$  で与えられる。電子と同様、核も核自身の軌道運動による角運動量と磁気能率を生じるが、磁気共鳴で問題にされることはない。スピンはこのように自転運動による角運動量を指すが、自転運動そのものをもスピンと呼ぶことが多い。

\* 日立製作所那珂工場

\*\* 多くの場合電子はスピンが上向きと下向きのものが対になっているが、中には対になっていないものがある。これを不対電子 (unpaired electron) と呼び、ESR の対象になる。故意に不対電子を作る方法としては、たとえば放射線を照射して対になっている電子の一方をはじき飛ばしたり、結合価 (valence) の異なる元素を不純物の形で混入したりする。

\*\*\* 物質の磁気は電子、核など荷電粒子の回転運動による磁気能率に由来する。電子のないう磁気能率はその軌道運動によるものと、自転運動によるものとに分けられる。この自転運動による角運動量のことをスピンという。スピンによる磁気能率  $\beta_s$  は  $-\frac{e}{mc} \hbar s$  で、軌道角運動量による磁気能率  $\beta_l$  は  $-\frac{e}{2mc} \hbar l$

第1表 原子核の性質

同 位 核	核スピン	共鳴周波数 (MC) H=1,000ガウス	吸 収 強 度 (水素核Hを1とする)
H <sup>1</sup>	1/2	42,577	1.000
Li <sup>7</sup>	3/2	16,547	0.294
Be <sup>9</sup>	3/2	5,983	0.0139
B <sup>11</sup>	3/2	13,660	0.0199
C <sup>13</sup>	1/2	10,705	0.0159
F <sup>19</sup>	1/2	40,055	0.834
Na <sup>23</sup>	3/2	11,262	0.0927
Al <sup>27</sup>	5/2	11,094	0.207
Si <sup>29</sup>	1/2	8,460	0.0785
P <sup>31</sup>	1/2	17,235	0.0664
Cl <sup>35</sup>	3/2	4,172	0.00471
Cl <sup>37</sup>	3/2	3,472	0.00272
Mn <sup>55</sup>	5/2	10,553	0.178
Co <sup>59</sup>	7/2	10,103	0.281
Cu <sup>63</sup>	3/2	11,285	0.0938
Cu <sup>65</sup>	3/2	12,090	0.116
As <sup>75</sup>	3/2	7,292	0.0251
Br <sup>79</sup>	3/2	10,667	0.0786
Br <sup>81</sup>	3/2	11,498	0.0984

で規定され、その共鳴条件は次式で与えられる。

$$h\nu = 2\beta H \dots\dots\dots (1)$$

一方、 $W_{(-)}$ の準位にある1個のプロトンの共鳴吸収の確率と、 $W_{(+)}$ の準位にある1個のプロトンの共鳴放射の確率とは等しいので、観測する系のプロトン全体について実際に $W_{(-)} \rightarrow W_{(+)}$ の遷移が起る割合は、その時の $W_{(-)}$ 、 $W_{(+)}$ の準位にあるプロトンの数 $N_{(-)}$ 、 $N_{(+)}$ に比例すると考えられる。観測する系が熱的に平衡状態にあれば、 $N_{(-)}$ と $N_{(+)}$ とは統計力学における Boltzmann 分布則に従い、 $k$ を常数、 $T$ を絶対温度として

$$N_{(-)} \propto \exp\left\{-\frac{W_{(-)}}{kT}\right\} = \left\{1 + \frac{W_{(-)}}{kT}\right\}$$

$$N_{(+)} \propto \exp\left\{-\frac{W_{(+)}}{kT}\right\} = \left\{1 + \frac{W_{(+)}}{kT}\right\}$$

となるので、プロトンの総数を  $N$ 、 $\beta H/kT = \Delta W/2kT$  を  $\varepsilon$  とおけば、

$$N_{(-)} = \frac{N}{2} (1 + \varepsilon)$$

$$N_{(+)} = \frac{N}{2} (1 - \varepsilon)$$

したがって  $N_{(-)}$  の方が  $N_{(+)}$  より全体の  $\varepsilon = \Delta W/kT$  倍程度多くなるので、 $N_{(-)} \rightarrow N_{(+)}$  の遷移の方が逆の遷移に比べて少し多く、差引きで共鳴吸収が観測されることになる\*。

プロトンの共鳴磁界一周波数の関係は、10,000G—42.58 Mc であるが、核のになう磁気能率  $\beta = \frac{eh}{2MC}$  ( $M$  は核の質量) は核に固有な値をとるので、共鳴磁界一周波数の関係は個々の核によって異なる。主要な核についての共鳴条件、吸収強度などを第1表に示す。

\* この言い方は可視領域の分光学の立場からは必ずしも正しくない。また、共鳴吸収の詳細は (3) (4) (5) を参照されたい。

\*\* 一般に任意の座標  $q$  とそれに共役な運動量  $p$  の“ゆらぎの程度”または不確定度  $\Delta q$ 、 $\Delta p$  に対して  $\Delta p \cdot \Delta q \geq h/2$  が成立することを不確定性原理と呼んでいる。今の問題に準じていえば、時間  $t$  の間で電子のエネルギー  $E$  を測る場合、その不確定度  $\Delta E$  と  $\Delta t$  の間に  $\Delta E \cdot \Delta t \sim h$  の関係がある、ということになる。

\*\*\* 吸収にあずかるスピン以外のものをすべて格子 (lattice) と呼んでいる。ESR の場合、電子スピンのエネルギーを吸収して遷移をするが、周囲の核にエネルギーを放出して熱的に平衡状態に戻る。格子は与えられた温度でその物質に固有な熱振動をしているので、電子とエネルギー授受ができる状態にある。

共鳴条件の式 (1) は、一般には

$$h\nu = g\beta H \dots\dots\dots (2)$$

と書かれ、 $g$  は  $g$ -value と呼ばれている。量子電磁力学によれば、電子のになう磁気能率が純粋にスピンのみに由来する場合、つまり全く自由な電子では  $g$  値は

$$g_e = 2.0023$$

であることが知られておりスピンのほかに電子の軌道運動による磁気能率が加わる場合には  $g_e$  の値からずれてくる。

これに対して NMR の時には、核の軌道運動による磁気能率が問題になることはほとんどない。(前頁脚注\*\*参照)

### 3. 基礎的なことから

前節で明らかのように、電子あるいは核がエネルギー差  $\Delta W$  の遷移をするには、適当な直流磁界  $H$  を与えスピンの配向を行わせてから、 $H$  に相当する周波数  $\nu$  を持った電磁波を、その振動磁界の方向が直流磁界と直角であるように加えてやればよい。共鳴吸収が起ったことは電磁波の出力の変化を観測すればわかる。

次にこのようにして得られた共鳴吸収線はどのように解析され、その結果何がわかるかについて述べよう。

#### 3.1 吸収線の位置

電子あるいは核がエネルギー差  $\Delta W$  の遷移をするための共鳴条件は式 (2) で与えられるから、観測する対象が決れば周波数  $\nu$  と磁界  $H$  の関係が決定するはずである。したがって NMR についていえば、共鳴吸収が起きた時の  $\nu$  と  $H$  を測定し、 $\beta$  を算出すれば質量  $M$  がわかるから、観測している核が何であるかが推察できる。しかし物質内に電気的三重極相互作用、金属の伝導電子による影響などの結晶場がある (すなわち 共鳴磁界 = 直流磁界 + 結晶場の効果) 場合は  $H$  と  $\nu$  の関係が計算どおりににはゆかない。もちろんこのことは逆に物質の内部磁界についての知識を与えてくれることになる。

ESR については内部磁界が存在することのほかに、電子のになう磁気能率がスピンに由来するものと軌道運動に由来するものとの合成であるということが原因となる。つまり  $H$  と  $\nu$  の関係のずれは、NMR の場合主として  $H$  に原因があるのに対して、ESR の場合には  $H$  と  $g$  の双方に原因があるということである。

#### 3.2 吸収線の強度

観測される吸収線の強さは吸収にあずかる電子または核の数に比例し、特に吸収線の面積を計算すれば吸収にあずかる電子あるいは核の数を求めることができる。さらに吸収線の面積をある1山について求めれば、その吸収のみに関与している電子あるいは核を求めることが可能である。かくして吸収線の強度は観測している電子や核の定量に使用される。

#### 3.3 吸収線の幅

吸収線の幅が生じる原因としていくつか考えられるが、一般には次の6項に大きく分けられる。

##### 3.3.1 自然幅

Heisenberg の不確定性原理\*\*によれば電子や核が与えられたエネルギー準位で過ごす時間 (寿命) は有限であって、これはそのエネルギー準位が拡がりを持つことを示し、その大きさは  $h/c$  で与えられる。もし  $\tau$  が与えられた準位における核や電子の自然寿命であれば、吸収線の幅は  $1/\tau$  の程度であることが知られている。ただし自然幅はきわめて狭いので実際に問題とされることはほとんどない。

##### 3.3.2 スピン格子緩和<sup>(6)(7)</sup>

電子や核のあるエネルギー準位での寿命を短くする原因としてスピン格子緩和がある。第1節で述べたように、 $N_{(-)} \rightarrow N_{(+)}$  遷移において、正味の  $N_{(-)} \rightarrow N_{(+)}$  遷移をした電子や核は、何ら

かの形でそのエネルギーを放出して、 $W_{(-)}$  の準位に戻す。このエネルギーの放出先が格子振動(前頁脚注\*\*\* 参照)なのでスピン格子緩和と呼ばれこの時寿命  $\tau_{SL}$  をスピン格子緩和時間と称している。 $\tau_{SL}$  が小さければ吸収線の幅が広すぎて観測にかからない。逆に  $\tau_{SL}$  が大きすぎると  $W_{(-)}$ 、 $W_{(-)}$  の準位をしめる電子あるいは核の数が吸収に伴って同数に近づき、吸収の飽和が起る。幅のおもな原因がスピン格子緩和による場合には吸収線の形は Lorentz 形になる。

3.3.3 スピン-スピン緩和

これは電子あるいは核相互間の磁気的な二重極相互作用に由来する幅である。たとえば1個の核に注目すると、他の核の磁気能率に原因する局部磁界  $H_{loc}$  が働いている。その大きさは核間距離を  $r$ 、磁気能率を  $\beta$  とすると

$$H_{loc} \sim \beta / r^3$$

の程度である。 $H_{loc}$  の値は核ごとに異なっているし、 $H_{loc}$  の原因である他の核の状態が時間的に変動するので、 $H_{loc}$  の値はこの大きさの範囲内でたえず変動している。したがって観測している系全体では1個の核に作用している磁界は、直流磁界を中心として  $H_{loc}$  程度の幅を持って分布していることになる。幅のおもな原因がスピン-スピン緩和による場合には吸収線の形は Gauss 形になる。

3.3.4 交換相互作用<sup>(9)</sup>

これは電子の場合に限られるのであるが、対応するような状態にある2個の電子がそれらの間に存在する交換相互作用の結果として、電子状態を交換してしまうために起きる現象である。このために吸収線の合一、微細構造や超微細構造の消失、吸収線の形の変化、線幅の変化などが生じる。

3.3.5 飽和現象

電子や核の遷移を起させる電磁波の入力が大きすぎるとスピン格子緩和によるエネルギーの放出だけでは平衡状態を回復し得なくなる。その結果吸収量が減り始め線幅が広がる。飽和現象は緩和機構とともに物質内でのエネルギーの移動の過程と、格子の熱容量を解明する重要な手がかりになっている。

3.3.6 測定装置の不完全さ

直流磁界の不均一、不安定および電磁波の周波数の不安定などが考えられる。磁界強度が不安定であれば、 $dH$  を不安定度として  $h\nu = g\beta(H \pm dH)$

となるので、本来の線幅に  $dH$  だけ余分な幅が加わることになる。このことは電磁波の周波数不安定についても同じことがいえ、おもに NMR の場合に問題になる。

3.4 吸収線の形

吸収線の形を正確に決めることは、線幅が複雑な事情を持つため困難であり、大体の様子から簡単な曲線に還元して求めている。通常使用されているものは Gauss 形と Lorentz 形であって、おのおのスピン-スピン緩和とスピン格子緩和が幅の原因になる時の形であると考えられる。

3.5 吸収線の分裂

吸収線の分裂は主として微細構造と超微細構造に分けられる。

3.5.1 微細構造 fine structure

ESR の場合、吸収に関与する電子が結晶内にある時には、その結晶電場のために軌道回転が影響を受ける。この影響はスピン軌道相互作用(軌道角運動量とスピンの間に働く磁気的な相互作用)を通じて電子スピンのエネルギー準位に及ぼされる。その結果吸収線は何本かに分れ、構造を持った吸収線になる。このような原因によ

る共鳴線の構造を微細構造という。したがって結晶を直流磁界に対して回転させれば吸収線の微細構造が変化するので、この変化を測定することによって結晶場の解析を行うことが可能である。

NMR についての微細構造は数種類考えられる。いくつかの同種核が異なった状態の電子に囲まれているとき、おのおの核は異なった共鳴周波数(したがって磁界)を持つので吸収線が分裂する。代表的な例がエチルアルコールにおける化学シフトであって第4節に詳述する。微細構造の他の種類は、分子の自由電子のスピンによる磁気能率を通じて、共鳴核と異種核が相互作用を持つために吸収線が分裂する例である。

3.5.2 超微細構造 hyperfine structure

吸収に関与している電子がスピンをもつ核と相互作用をするとき、吸収線は分裂する。このように核と電子の間の相互作用による分裂を超微細構造と呼んでいる。同様のことが NMR についても成立し、それらの例については第5節でふれる。

4. 感度と分解能

次に磁気共鳴の特色である高感度、高分解能、およびそれに関連したことからふれたい。ESR, NMR とも感度は共鳴吸収を検出する方法によって異なり、これに対して分解能はもっぱら電磁波の周波数、したがって磁界の強さを上げ、周波数の安定度および磁界の均一度、安定度を向上させる限界によって決る。

4.1 吸収線の幅

共鳴吸収を測定するには電磁波の周波数を一定にしておいて、共鳴条件で与えられる共鳴磁界を中心とその前後で磁界の強さを一定の速さで変化させる。したがって吸収線の位置とか幅は磁界の強さを単位として、位置は 3,500 G、幅 10 G というようにして表わす。この時の幅の定義にはいくつかあって普通次の2つが使われる。吸収量がその最大値の半分になる点の間隔を磁界で表わした値  $\Delta H$  を半値幅という。後で述べるように吸収線は吸収量の微分形として観測される。この場合その微分の最大を与える磁界の間隔  $\Delta H_{msl}$  を使う。吸収量の微分が最大になる点と吸収量が  $1/2$  になる点との関係は吸収線の形によって変り、

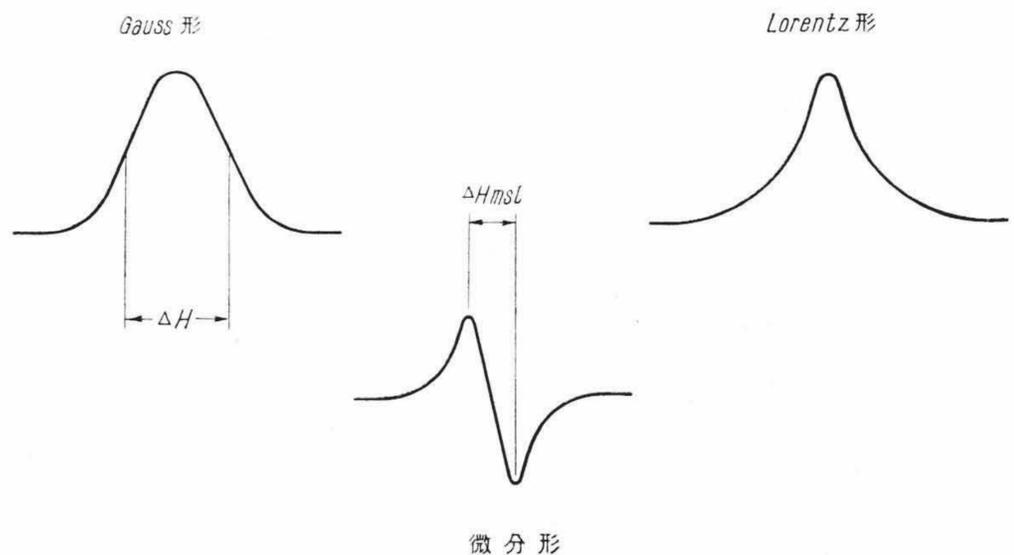
$$\Delta H = 1.18 \Delta H_{msl} : \text{Gauss 形吸収線}$$

$$\Delta H = 1.73 \Delta H_{msl} : \text{Lorentz 形吸収線}$$

の関係がある。

4.2 感度

感度の定義にも二通りあって、検出し得る電子あるいは核の最少量をモル濃度で表わす場合と、吸収にあずかった電子あるいは核の数を吸収線の面積で割って S/N 比で規格化したものが使われる。前者はたとえば  $10^{-5}$  mol、あるいは  $10^{18}$  spin、後者は  $10^{12}$  spin  $\Delta H$



第3図 吸収線の形

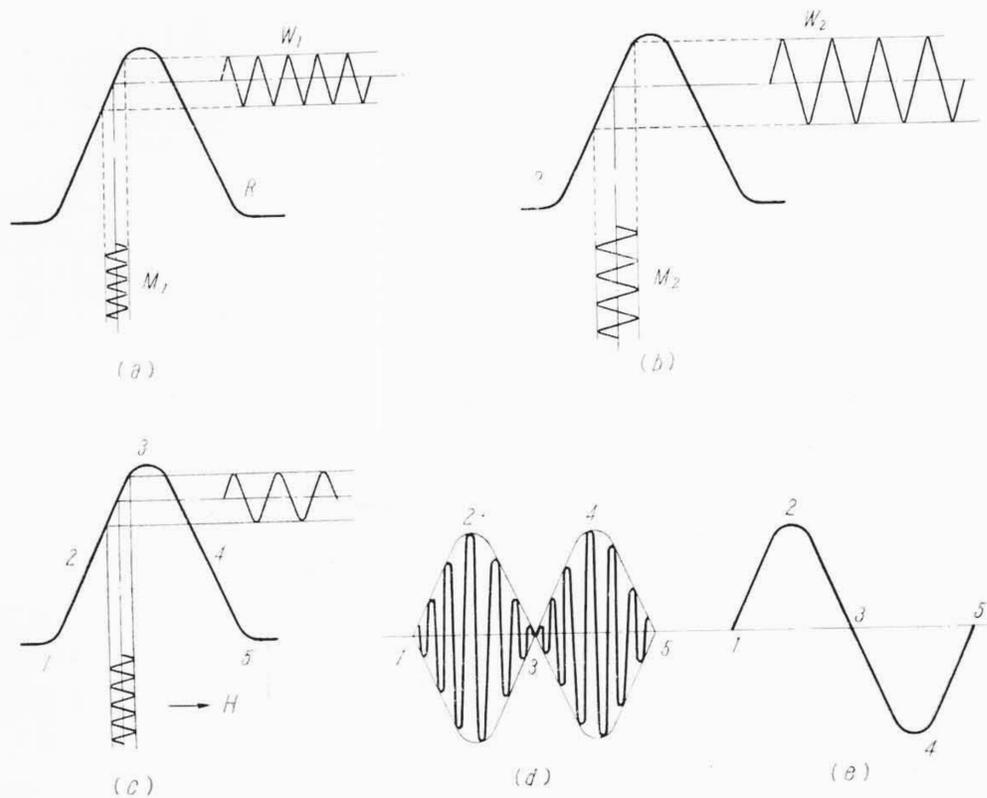
( $JH = 1 \text{ G}$ ) という表示を使っている。

前に述べたように、感度は共鳴吸収を検出する方法に依存するので、ESR、NMRともいろいろな検出法が考えられているが、得られた共鳴吸収のS/N比を良くするために磁界変調法が採用されている。磁界変調とは、直流掃引磁界に適当な周波数の交流変調磁界を重畳し、共鳴吸収を変調磁界の振幅の変化として取り出すものである。振幅変化として取り出された吸収信号は、増幅された後、位相検波回路によって微分曲線の形に直される。この場合、変調磁界の周波数と、位相検波した信号が得られるために雑音が非常に小さくなり、S/N比が著しく良くなる。第4図から容易にわかるように変調周波数を高くすればもとの共鳴吸収線に“より忠実な”微分曲線を得ることができ、変調の振幅を大きくすれば共鳴吸収線を“誇張した”微分曲線を得ることになる。もちろん、変調の周波数や振幅を上げる限界があって、周波数をあげすぎると緩和時間の長い吸収線では rapid passage の条件になってしまい、衛星線 (sattelite) が出てくる。また振幅をあげすぎると幅の拡がり (modulation broadening) を生じる。周波数を上げる限界は、変調周波数を磁界の強さに換算した値が、吸収線の幅の  $\frac{1}{30} \sim \frac{1}{50}$  になるまでである。ESR の場合 diphenyltrinitrophenyl hydrazyl のように幅の狭いものでは 300 KC 以下、 $\text{CuSO}_4$  のように幅の広いものでは 1 MC でも変調できる。

とくに ESR で鉱石検波器による直接検波方式を採用した場合、鉱石検波器がマイクロ波の入射によって通常の熱雑音のほかにフリッカ雑音と呼ばれる半導体特有の雑音を発生する。この雑音は変調周波数の平方根に反比例するので、変調周波数を高めると吸収信号のS/Nが良くなり、したがって感度が向上するという利点がある<sup>(10)</sup>。

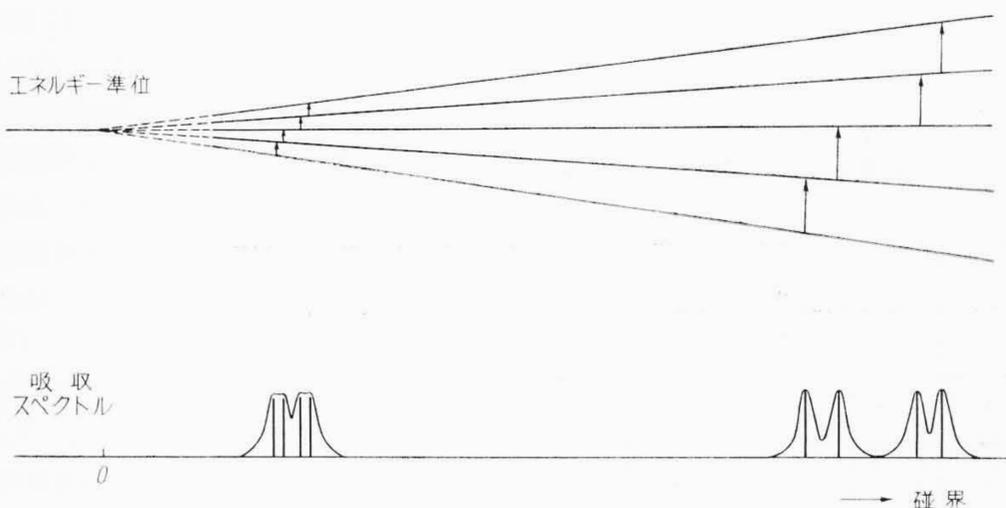
#### 4.3 分 解 能

分解能を上げることは次のようにして考えられる。磁界をかけてスピンの配向をさせエネルギー単位の分裂を起させたとき、実際には第5図のように磁界の強さに依存した分裂のしかたをする。たとえば ESR の場合、電子スピンが結晶場の影響をうけて、磁界をかけてもエネルギー準位が等間隔にならず、いくつかの異なった共鳴周波数を持ち微細構造を示す。さらに常磁性イオンが核スピンを持つときは、電子スピンと核スピンの間に相互作用が働き、結晶場で分裂したエネルギー準位がさらに分裂して超微細構造を示す。このようにわずかな分裂の相異を示すエネルギー準位の間では、直流磁界の不安定、不均一や周波数の不安定のために、そのい。わずかの相違がならされてしまっ吸収線の分離を示さぬものが多この吸収線の分離をはっきり出す、つまり分解能を上げるためには、より強磁界側で安定度、均一度を上げて測定すればよいことになる。NMR 普通 10~30Mc 付近が使用されているが、高分解能はと称するものでは 50~60 Mc ぐらいが使われる。また磁界の均一度を上げるために試料を回転させることが考えられ、 $10^{-8}$ 程度の均一度を得ている。ESRは分解能を上げるために34 Gc, 50 Gcなどのミリ波を使っているが、分解能を上げるためだけでなく、結晶場の影響を受けて磁界をかける前にすでにエネルギー準位が分裂していることがあり、そのときには磁界をかけると分裂が大きくなりすぎ、10 Gc 程度では共鳴条件からはずれて測定にかからぬ場合にも使われる。



(a),(b) は変調の周波数と振幅 ( $M_1, M_2$ ) によって、変調された吸収線 ( $W_1, W_2$ ) の様子が異なることを示す。変調磁界を直流磁界に重畳して (c) の 1.2...5 に掃引すると、(d) のような吸収線が得られる。これを位相検波回路に入れると (e) のような微分された吸収線が得られる。

第4図 磁界変調



第5図 エネルギー準位の磁界による分裂

### 5. 磁気共鳴の応用

ESR や NMR の特長はすでに述べたように、電子や核の振舞いを直接的にしかも高い分解能と感度をもって測定できることである。これらの利点から、本来の分光学の分野はもとより広く物性研究の手段に使われて著しい成果をあげている。たとえば

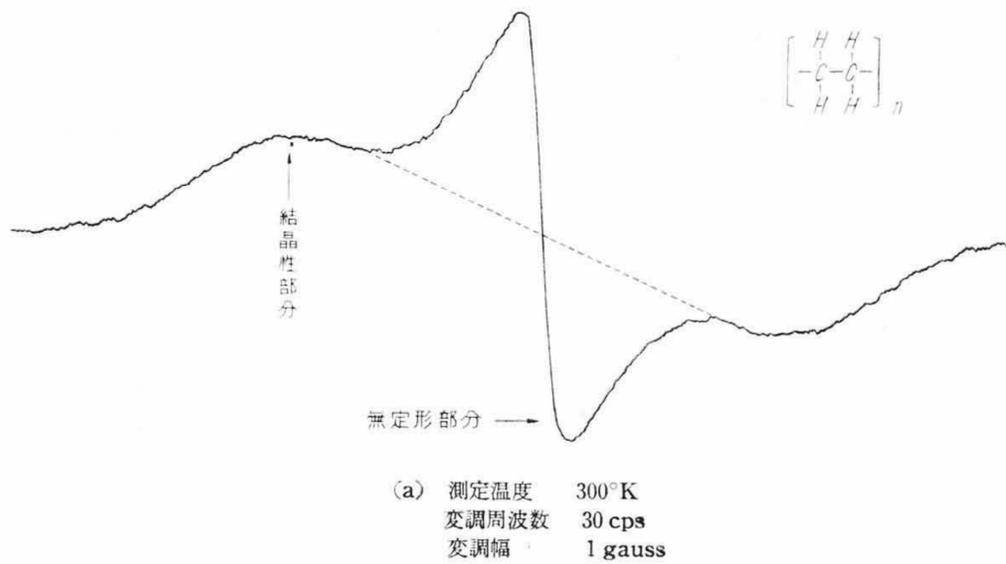
ESR については

- 分子構造
- 電子の交換相互作用
- 不対電子の波動関数
- 化学反応の機構
- 固体中の不純物とその周囲の電子構造
- 金属や半導体の伝導電子や捕獲された電子の状態

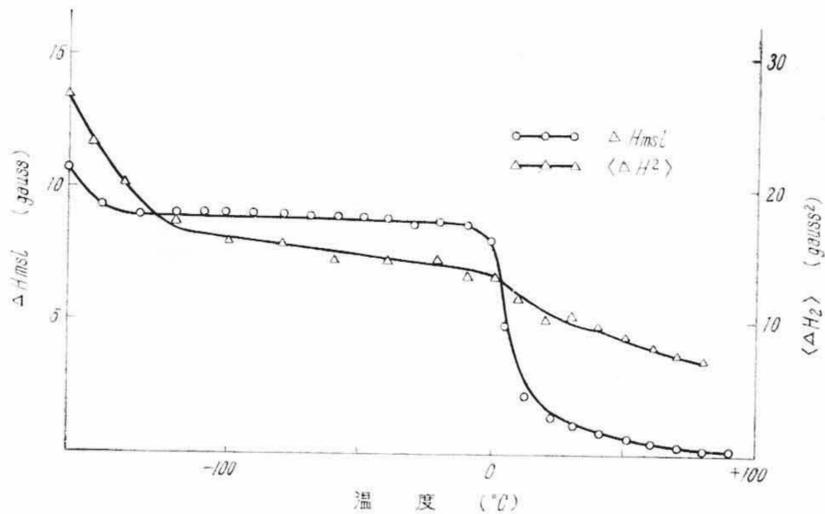
NMR については

- 分子構造
- 化学シフト
- Knight Shift
- 吸着水の検出と機構
- 電氣的四重極相互作用
- 溶媒効果

などの解明に役だっている。また第1,2節で明らかのように、ESR

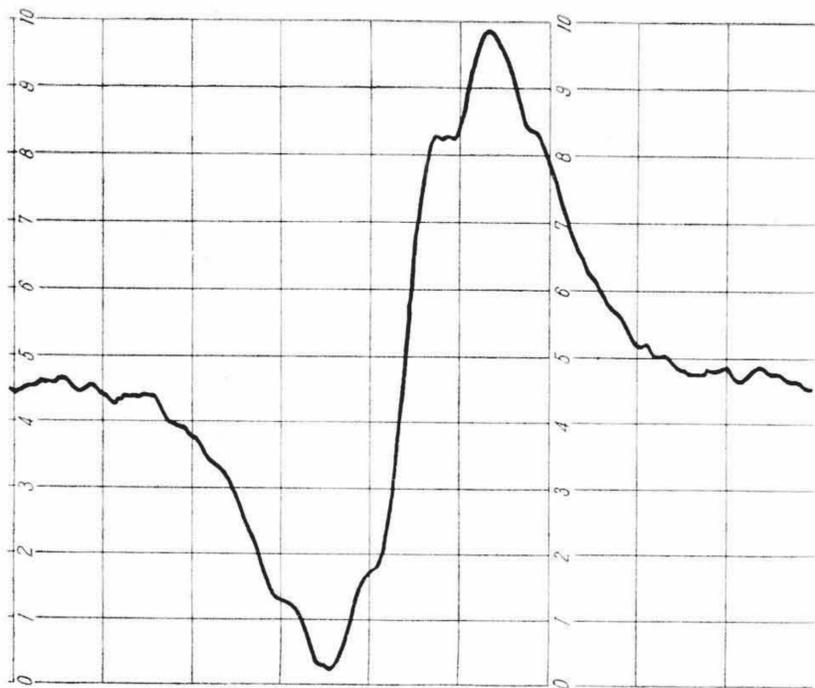


第6図 ポリエチレンのH核共鳴



(b) 吸収幅  $\Delta H_{msl}$  と二次能率  $\langle \Delta H^2 \rangle$  の温度依存性

第6-(b)図 ポリプロピレンのH核共鳴



測定温度 300°K  
変調周波数 30cps  
変調幅 6 gauss  
9400 MC, 3500 gauss  $g=2.0$

第7図  $\gamma$ 線照射したポリエチレンの電子スピン共鳴

と NMR は相補的であるので、適当な条件のもとでは同一の研究に双方を併用することが多い。以下、いくつかの例をあげ、基礎的なことから結びつけて話を進めよう。

5.1 高分子材料の研究

高分子物質の研究については、すでに数多く報告され、分子構造、重合過程、架橋、結晶化度、分岐度などの解析に利用されている。その方法としては試料の温度を変化させ、また放射線を照射しながら共鳴吸収を測定することがふつう行われている。このほかに構造の類似する化合物のデータや、溶媒を組織的に変えて溶媒効果をも

測定し、比較検討することも重要である。

ここではポリエチレン (PE) とポリビニルアルコール (PVA) などの固体高分子を取り上げて説明しよう。

PE ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )<sub>n</sub> は結晶質と非結晶質とが混在しており、結晶質中の H 核共鳴と非結晶質中の H 核共鳴との2本の吸収線を与える。これら2本の吸収線は吸収の位置が同じで、幅は前者が広く後者が狭い重複した構造を持つ。吸収線の形は Gauss 形でスピンスピン緩和に由来するものである。今、試料の温度を低温から徐々に上げていくと、束縛の弱い非結晶質中の H 核共鳴線が熱運動による尖鋭化を始め、少し遅れて結晶質中の H 共鳴線が尖鋭化を起し、ともに吸収線の形は Lorentz 形となる。(第6図参照) 一方 PE 中には

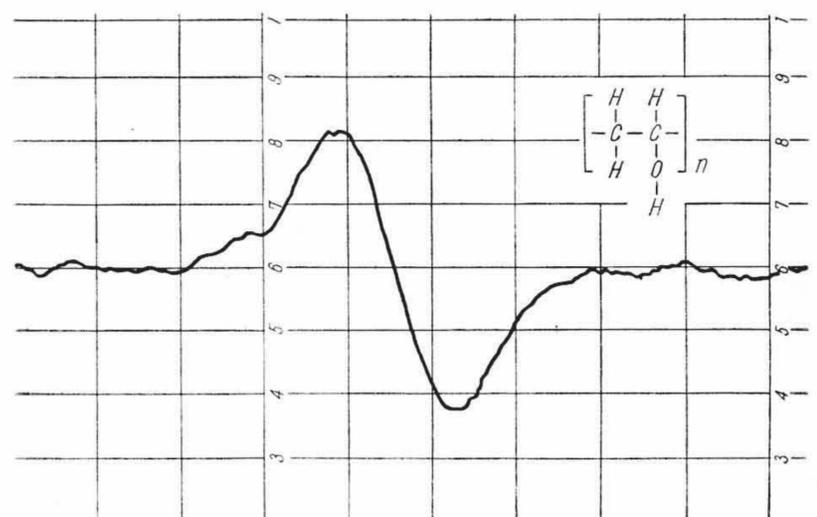
不対電子が存在しないので、ESR 吸収線は観測されない。しかしたとえば  $\gamma$  線を照射すると結合の手が破れて不対電子を生じ、観測の対象となる。しかも周囲の H 核と相互作用をするので、吸収線は6本の超微細構造を示す。結合の破れる場所は超微細構造から C-H 間と考えられる。

これに対して PVA も結晶質と非結晶質が混在しているので、PE と同じような2本の H 核共鳴線が得られる。ただし、結晶質中の H 核には2種類あるので、試料温度を低温から上げていった場合、結晶質 H 核のうち束縛のゆるい側鎖についた H 核が、主鎖についた H 核に先じて尖鋭化を始める。PVA を  $\gamma$  線で照射すると3本の超微細構造を持つ ESR の吸収線が得られる。中央の吸収線は安定で、長時間放置された試料および長期にわたって照射された試料では、中央の吸収が強く時間とともに他の吸収線が中央に移行するので、3本構造は結晶性部分に関係し、中央の部分は非結晶部分に属し、しかも結合の破れは C-C 結合の部分と考えられる。

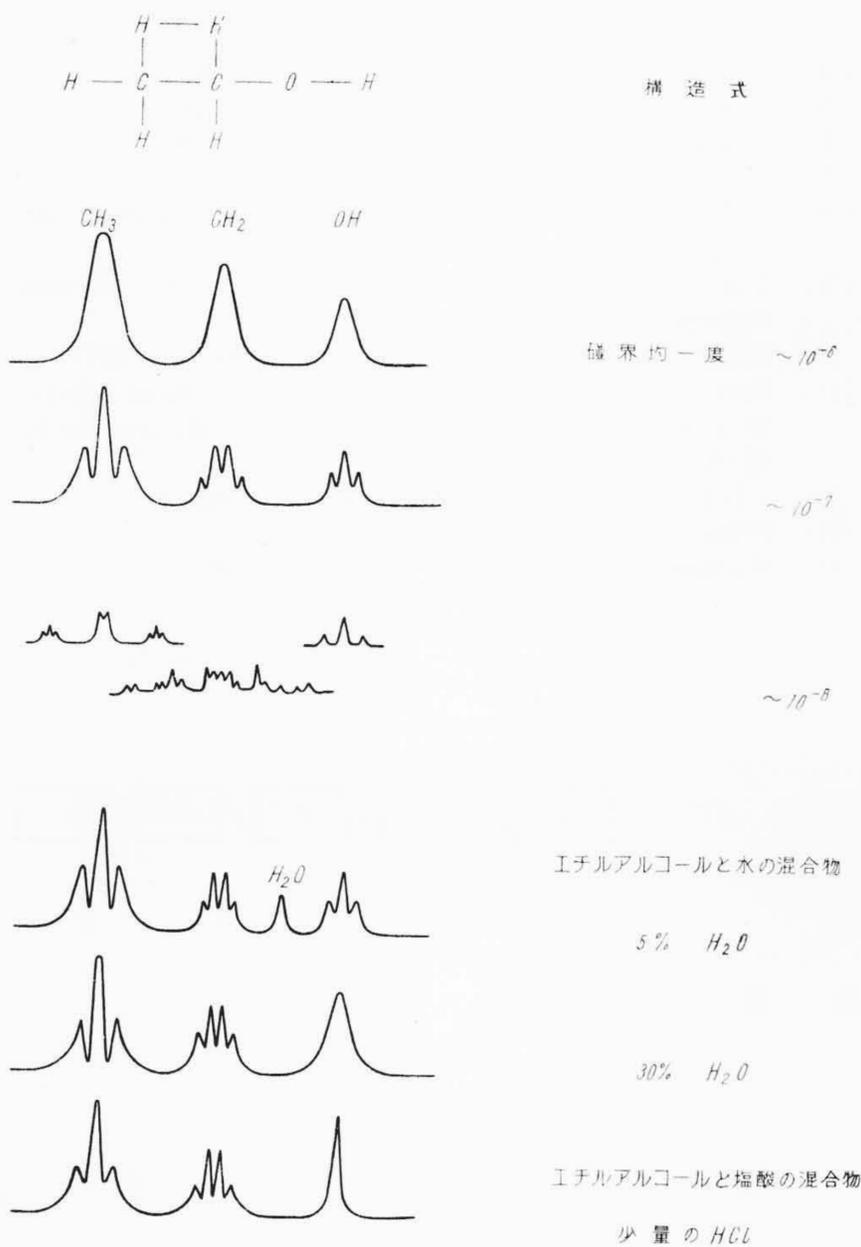
PE と PVA は高分子構造の基本と考えられ、これらの共鳴吸収から複雑な側鎖を持つ高分子構造の解析を行っている。

5.2 アルコールのH-核共鳴<sup>(12)</sup>

溶液試料の吸収線は一般に幅が非常に狭く、その中心の位置は核の種類が一定でも化合物の種類により変化する。また一つの吸収線は同じ分子中の他の核の磁気能率の影響で何本かに分裂していることが多い。したがってこれらを解析することによって、一つの分子中のどの核がいかなる振舞いをしているかを適確に捕えることができる。ただしこの場合は3.5.2で述べたように分裂の相違がきわめてわずかなので分解能の高い、いわゆる高分解能核磁気共鳴測定装置が必要になることはいうまでもない。例をエチルアルコール C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH にとって説明しよう。エチルアルコールの構造式からわかるように、CH<sub>3</sub> 群の H と CH<sub>2</sub> 群の H と OH 群の H とでは電子状態が異なっている。したがって通常の NMR 測定装置では一本の吸収線



第8図  $\gamma$ 線照射したポリビニルアルコールの電子スピン共鳴



エチルアルコールのH核吸収  
第9図 高分解能 NMR 測定例

を与えるのみであっても、高分解能測定装置を使えば吸収線は3本に分れる。その吸収強度の比率はCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, OHのH核の数に比例して3:2:1になっている。さらに分解能を上げるとCH<sub>3</sub>群の吸収は、CH<sub>2</sub>のために3本、CH<sub>2</sub>群の吸収はCH<sub>3</sub>ののために4本、OHの吸収線はCH<sub>2</sub>のために3本に分れ、吸収強度は各々1:2:1, 1:3:3:1, 1:2:1になる。最近、磁場の均一度を10<sup>-9</sup>くらいに上げて測定したものでは、各吸収線はさらに複雑な微細構造を持つことがわかり、理論的にもうまく説明されている。

また、このエチルアルコールをH<sub>2</sub>Oに溶かすと、H<sub>2</sub>Oが19wt%以下の場合はアルコールと水の吸収が別々の所に現われるが、水が19wt%をこえると、この二つの吸収は急速にたがいに近よって両者のほぼ中間の位置に1本の吸収線だけを示す。これはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHの-OHがH<sub>2</sub>Oの-OHと交換反応を起すために微細構造が消失したと考えられている。この現象はH<sub>2</sub>Oだけでなく、酸HClやアルカリNaOHを加えた場合も同じである。なお交換反応の速度の逆数を寿命τと呼び、τの大きさがH<sub>2</sub>O, HCl, NaOHなど加えた量に関係することがわかっている。

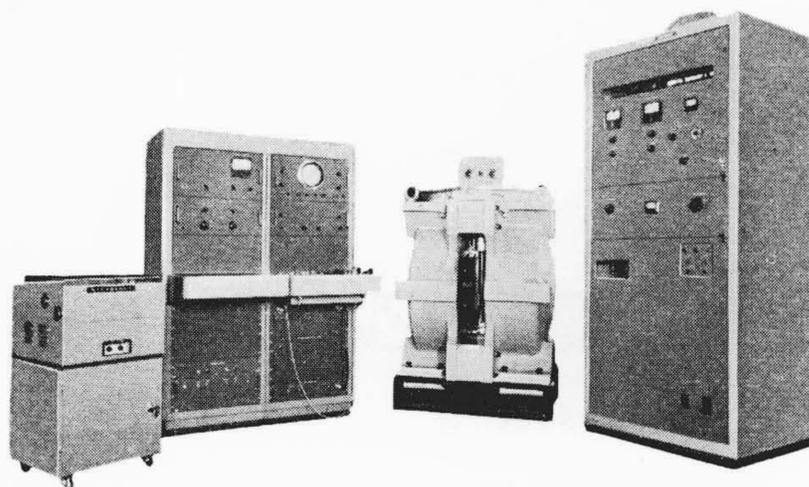
### 5.3 格子欠陥の研究<sup>(13)(14)</sup>

結晶内の不純物としての遷移元素イオンは結晶解析の探針として使われ、また蛍光体の活性中心のように不純物イオンそれ自身としても追求されている。

結晶解析の例として最も詳しく研究されているアルカリ・ハライドを取りあげて説明しよう。アルカリ・ハライドM<sup>+</sup>X<sup>-</sup>の中に入れられた2価の遷移元素イオンM<sup>2+</sup>が結晶格子のどのような所に、どのような価数で入っているか、そのために結晶格子がどのような影響を受けるかが問題になる。結晶を構成する元素と異なる価数を



第10図 NaClにおける格子欠陥の生成



左より 記録計, 分光器, 電磁石, 励磁電源, 各ユニット  
第11図 日立MNB-3B形ブロードライン用核磁気共鳴分析計の全景

もつ不純物イオンの入り方は次のように考えられる。

結晶格子M<sup>+</sup>X<sup>-</sup>の陽イオンM<sup>+</sup>が欠けてその後に不純物イオンM<sup>2+</sup>が入り、電気的な釣り合い (charge compensation) を取る必要から

- M<sup>2+</sup>に最も近いM<sup>+</sup>イオンが欠ける
- M<sup>2+</sup>に次に近いM<sup>+</sup>イオンが欠ける
- 格子間位置に余分な陰イオンX<sup>-</sup>が入る。

などの変化を結晶格子に及ぼす。しかもこれらが不純物イオンM<sup>2+</sup>と結合して複雑な複合中心を作ることが知られている。

第10図に示すようにNaClにMn<sup>2+</sup>を混入した場合、Mn<sup>2+</sup>イオンがNa<sup>+</sup>と置換され、最も近いNa<sup>+</sup>イオンかあるいは次に近いNa<sup>+</sup>イオンが欠けて空格子点となる。この空格子点は見かけ上、正電荷に荷電されていることになるので、これとMn<sup>2+</sup>イオンが相互作用をする結果複雑な微細構造を生じる。容易にわかるように、最も近いNa<sup>+</sup>イオンが欠けた場合と、次に近いNa<sup>+</sup>イオンが欠けた場合とでは異なった吸収線群 (スペクトル) が現われ、しかもこの空格子点は結晶の熱処理の方法に依存し、また温度によって離合集散することが知られている。

## 6. 結 言

磁気共鳴の応用については今後ますますその範囲が広がってゆくことと思われる。たとえば、化学反応が電子のやりとりであることから、反応時に瞬間的に生じる不対電子を低温に冷却、凝固してそのESRを観測し、反応の機構を究明することはすでに行われている。特に医学方面での活躍はめざましく、発癌物質中の不対電子の共鳴吸収を観測して発癌機構を解明することが計画されており、実際にタバコ・ニコチンの場合に成果を上げているようである。また、工業計測機器への応用としては、原子炉の冷却水量の調節がある。H核共鳴の緩和時間と水量 (この場合水の速さ) との関係が一義的に規定されるので、これを利用して吸収信号の強度を水量の目安にしようとするものである。このほかセメントの乾燥機構、ゴムの加

硫度，紙製品の管理，コンデンサの絶縁度など数多くの企画がなされ成果をあげているようである。

測定装置についてはすでに報告があるので割愛し，本質的な事からについてのみふれたが，いずれ機会を見て装置本体ならびに付属品についての研究結果を発表する予定である。第 11 図は日立磁気共鳴分析計の外観を示す。

最後に執筆の機会を与えられ終始ご激励下さった牧野部長に感謝の意を表わすとともに，ご援助下さった関係各位に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

(1) K. D. Bowers, J. Owen: Repts. on Progress in Phys. 18, (1955) 304  
 (2) 野田保他: 日立評論 42, 19 (1960)

(3) E. R. Andrew: Nuclear Magnetic Resonance (1955)  
 (4) F. Bloch: Phys. Rev. 70, 460 & 474 (1946)  
 (5) N. Bloembergen: Phys. Rev. 73, 679 (1948)  
 (6) C. J. Gorter: Paramagnetic Relaxation (1947) Elsevier  
 (7) A. H. Cooke: Repts. Prog. Phys. 13, 276 (1950)  
 (8) N. Bloembergen: Nuclear Magnetic Relaxation (1948) Thesis.  
 (9) J. H. Van Vleck: The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities.  
 (10) G. Feher: Bell. Sys. Tech. Jour. 449 March (1957)  
 (11) Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung Band 1 Heft 1 W. P. Slichter: "The Study of High Polymers by N. M. R."  
 (12) J. D. Roberts: "Nuclear Magnetic Resonance"  
 (13) F. Seitz: Rev. Mod. Phys. 26, 7 (1954)  
 (14) Watkins: Bull. A. Phys. Soc. 1, 324 (1955)



新 案 の 紹 介



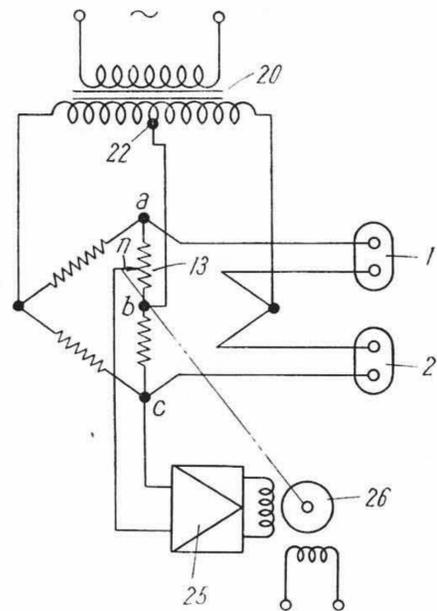
登録新案 第 489403 号

島 田 稔

関 係 湿 度 測 定 装 置

乾湿球により関係湿度を測定する装置に関するものである。従来は乾球の温度を検出する感温抵抗体をその一辺とする一つのブリッジおよび湿球の温度を検出する感温抵抗体をその一辺とする一つのブリッジの二つのブリッジを使用していたのを，本考案では一つのブリッジおよびトランスの組合せにより従来と同じ働きをさせ，しかも装置が簡単で自動平衡電動機を使用するため正確迅速に測定ができるようになった。これを図面で説明すれば 1 が乾球 2 が湿球に相当し，したがって入力トランス 20 の 2 次側の midpoint 22 に接続されたブリッジ頂点 a, c 間の点 b としゅう動抵抗 13 のしゅう動子 n 間には乾球温度に関係した電圧，他方点 b と頂点 c 間には湿球温度に関係した電圧が得られ，この両電圧の差を増幅器 25 で増幅し，平衡電動機 26 を駆動し，これと連結したしゅう動子 n を調整することにより，n の位置によって直接関係湿度を知ることができる。

(手 島)



Vol. 43

日 立 評 論

No. 10

- ◎産業用火力プラント据付上の諸問題
- ◎シリコン移動変電所
- ◎90kW キャンドポンプモータ
- ◎熱間可逆圧延機自動プログラム制御
- ◎エレベータ群の自動制御
- ◎TOプラント空気清浄装置の研究
- ◎防衛庁納滑走路掃除車
- ◎日立自動見当装置について

- ◎アルミ鋳込かご形誘導電動機の異状現象(その1)
- ◎スコット結線によるユニオンメルト熔接
- ◎極低温二元冷凍装置
- ◎12GC帯マイクロ回線用多重端局装置
- ◎12GC帯マイクロ無線電話送受信装置
- ◎テレビチューナ用新形受信管
- ◎ゴムの耐油，耐溶剤性
- ◎ゴム磁石の諸性質について

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