

## 核四極共鳴における特殊な測定方法

—いくつかの検波方法とその特徴, 及びこれからの課題について—

恵下 斂

Special Ways of Measuring Nuclear Quadrupole Resonance  
- Several detecting methods and their features, and subjects from now -

Osamu EGE

### 要 旨

核四極共鳴に関してこれまで試行してきたいくつかの変わった種類の検出法についてまとめた。(1) 外部クエンチ方式の超再生発振器からのコヒーレント制御信号を核四極共鳴信号の検出に使うもの。(2) ブリッジ回路を用いた検波方法で, 多回数(理論的に時定数が無限)の積算が可能である。しかも得られる吸収波形は忠実度が高く, 吸収と同時に分散についての情報も含めて検波している可能性がある。(3) ゼーマン効果用の静磁場をON-OFFすることによって, ゼーマン効果を示す基線の上に縦縞状の面積を持った形の核四極共鳴信号が得られる。

### 1. はじめに

核四極共鳴のゼーマン効果を測定することにより, これまで約40種類の分子中原子核の位置における電場勾配の非対称定数を求めてきた。初めのうちは主として単結晶の試料を用いていたが, その後は参考文献[7]-[16]にあるように, もっぱら粉末試料についてのゼーマン効果を取り扱ってきた。

その過程で試行してきたあまり一般的でない測定法について, まだ完成しているとは言えないものも含めて紹介していく。

最近の傾向としては, 核四極共鳴の研究が少なくなり, 核磁気共鳴の分野が多くなったような感じもあるが, 核四極共鳴の分野においてもまだまだやるべきことは残されているようにも思われる。ここでは測定法の面からを中心に, これからのことについてもふれている。

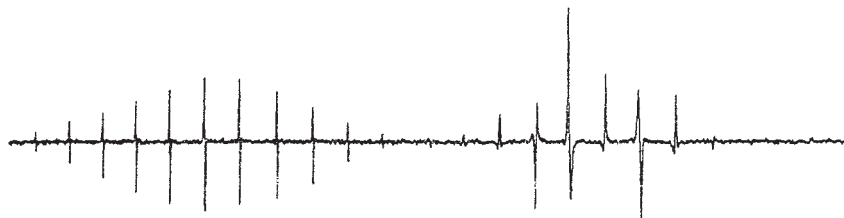
## 2. いくつかの特殊な測定方法

核四極共鳴 (NQR) を観測するための検波方法としては、ラジオ等と同様にコンデンサーやコイルを検波器として使ったものが一般的であるが、ここでは変わった方法をいくつか紹介する。

### (1) 外部クエンチによる超再生制御用の出力を利用した検出

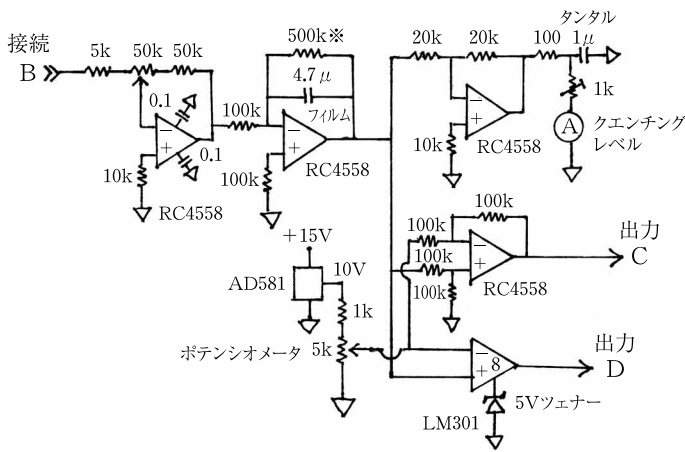
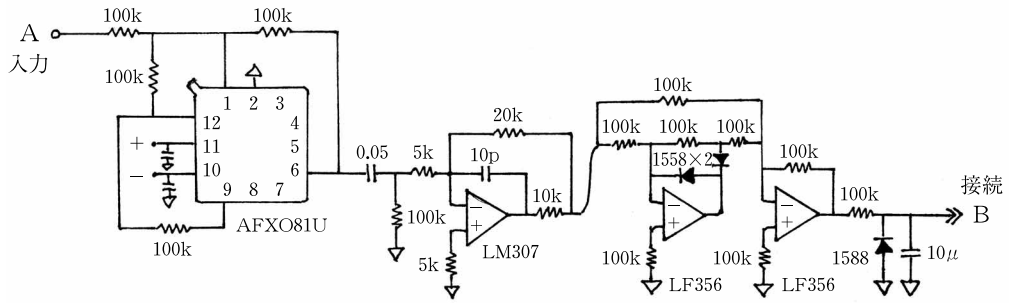
この方法はNQR発振器からの通常の検波出力を用いているが、結果的にそれを高感度化して、しかも広領域にNQR信号として検出することができる。広領域にわたるNQR信号の検出を自動化するためには、パルスモーターを用いて外部クエンチ用発振器（市販の低周波発振器）の周波数ダイヤルを回し、NQR発振器の断続的発振出力（クエンチングレベル）を調整（コヒーレント状態を保つ）しなければならないが、そのパルスモーターを駆動するための出力をNQR信号検出のために使用するという通常の方法とはまったく異なる方法と言える。

この方法によるNQR信号の一例（p-ジクロロベンゼンの<sup>35</sup>Cl）を図1に示す。横軸は周波数であり縦軸は吸収強度で、同じp-ジクロロベンゼンのNQR信号であるが、クエンチング状態を少し変えたものを並列している。クエンチング周波数や強度等の条件を変えて調節すると好都合な波形を高感度で得ることができる。

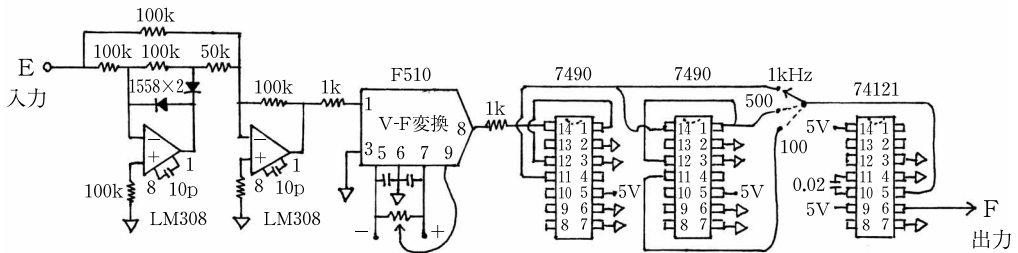


(図1)

これを測定する具体的回路を図2に示す。NQR信号は高周波とクエンチ周波と雑音の三つをベースラインにして、それを上下に波打たせるように信号が乗っている。この波をA端子に入力し、まずフィルター（AFX081Uなど）を通して高域と低域を落とし、扱いやすい周波数にして全波整流し、(図の左右のBは接続)それを積分する。積分回路の印の抵抗は金属皮膜など高精度のものとし、コンデンサーもフィルムコンデンサーなど漏れが少ないものを用いる。積分された信号はいわばクエンチの利きぐあいを示すクエンチングレベルとも呼ばれるものであるが、その大きさを制御するために、何か基準となるものと比較しなければならない。比較する電圧としてたとえばAD581により基準電圧を作り、これと比較して差動増幅器から出力Cとして出力する。また基準と比較してその大小関係はデジタル化したスイッチ信号としてDから出力する。Dはパルスモーターの右回転か左回転かを決定する端子に入力するが、Cの方はアナログからデジタルパルス振動数に変換されて、パルスモーター回転速度制御端子に入力される。その回路の一例を図3に示す。



(図 2)



(図 3)

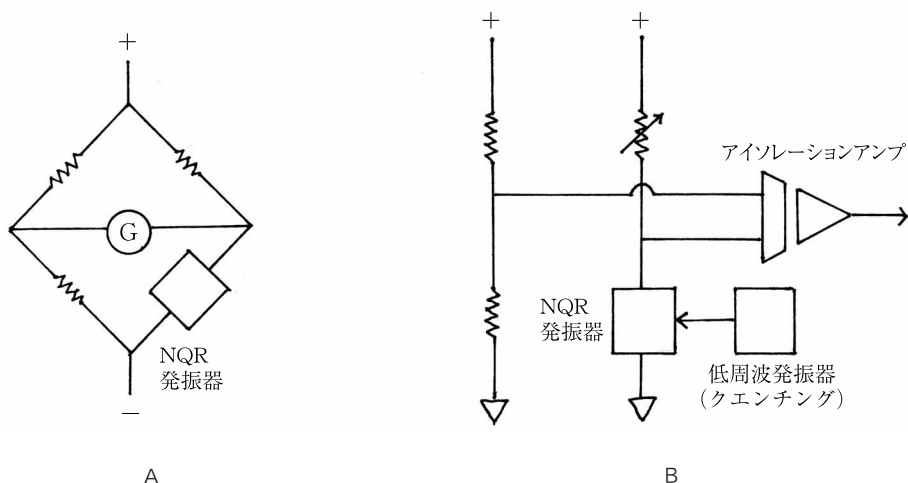
図 2 からの出力 C が E 端子に入り、ここでは F 5 1 0 などの電圧 - 周波数 (V - F) 変換 IC を使ってアナログ - デジタル変換を行うのであるが、C からの出力がいつも正であるとはかぎらないので、その前に全波整流を入れている。V - F 変換器は宿命的にその電源部分にかなりノイズを発生させるので、大小 2 種類のコンデンサをつけるなどして安定化させる必要がある。パルスモーターの動作速度を適当な速度にするためにここではカウンタ 2 段で分周している。最後はワンショットパルスでパルスモーターが動作しやすいパルスの形にして、F 端

子から出力され、パルスモーターの駆動端子に入力される。

もちろんデジタルICはC-MOSなど最近のものを用いる。またこの方法を行うにあたって特別に注意すべきことは、パルスモーターと外部クエンチ用発振器のダイヤルを直結してはならないということ、つまり何かのきっかけでたまたまクエンチングレベルのバランスが崩れることが起きたとき、ネジで直結していると強力なパルスモーターの回転によって、外部クエンチ用低周波発振器のダイヤルを振り切らせて壊すことにもなりかねない。そこで、パルスモーターの軸と低周波発振器のダイヤル軸を連結するジョイントに一工夫するのであるが、ジョイントのネジ穴に前もって消しゴムなどの一片を抵抗として入れておき、ネジは強くないよう適度に締めて、軸が振り切れたときに、すべて回ることができるようにしてやる。そうすることで、パルスモーターが低周波発振器のダイヤルを回しきった場合でも、その後は空回りをしてくれて、器械が壊れるのを避けることができる。

## (2) ブリッジ回路での積分型の検波

NQR信号を検出(検波)するブリッジ回路を図4に示す。Aはブリッジ検波の原理図であり、Bは二電源とアイソレーションアンプによってそれを実現させた実際の回路である。

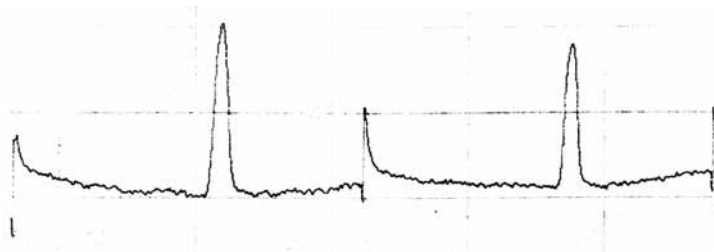


(図4)

この回路の特徴は、試料を含む発振器全体をブリッジ回路の中に入れて、共鳴時の発振回路のインピーダンスの変化をホイートストーンブリッジ型の回路で検出するもので、検出されるNQR信号として積分型の吸収線が得られる。

通常のコイルやコンデンサーでの検波では変化する信号しかとらえることができないのに対して、ブリッジ検波では共鳴吸収したまま(電圧が下がったまま)で留まることができる。つまり時定数を無限大にできるので、シグナルアベレージャー等と併用すると積算回数を理論上は無限に多くとることができる。図5にこの回路で検出されたNQR信号の一例を示す。二つの信号は同じ $\text{NaClO}_3$ の $^{35}\text{Cl}$ のNQR信号であるが、増幅度を少し変えている。いずれも横軸は周波数を、縦軸は吸収強度をとっている。それぞれ波形はほぼ左右対称であり、超再生検波

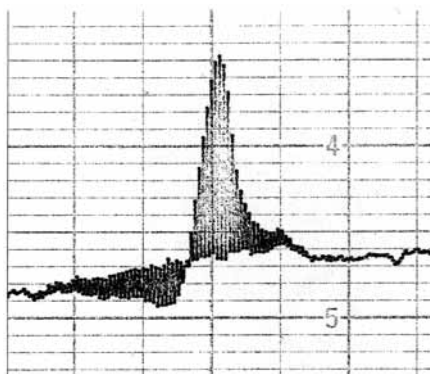
でも忠実度の高い波形が得られることがわかる。



(図 5)

(3) ゼーマン効果用の静磁場を断続させて得た波形

ゼーマン効果用の静磁場を断続させて得た波形を図 6 に示す。これは(2)のブリッジ回路を用いて、p-ジクロロベンゼンの粉末試料に静磁場を断続的に加えて得られた<sup>35</sup>ClのNQR信号で、ゼロ磁場と静磁場の間を行き来する縦縞の線で構成されている。

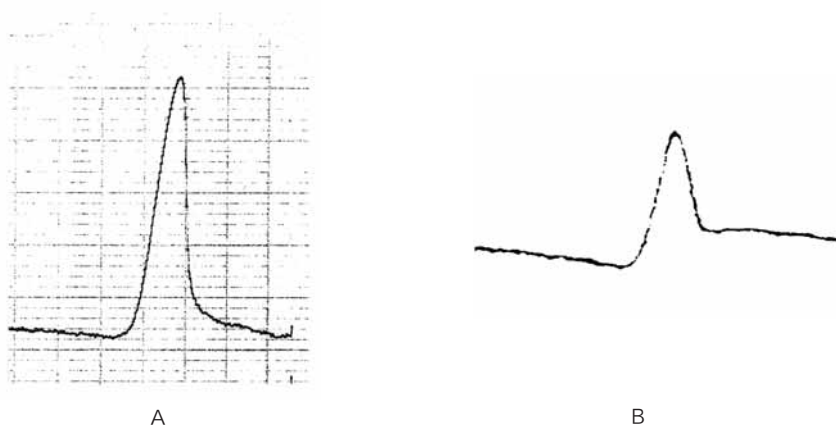


(図 6)

縦縞線が作る複雑な形をした面積の上部包絡線は無磁場の積分型吸収線を示し、下の（あるいは逆転して上にもなる）包絡線はゼーマン効果による吸収線形を示している。そしてその間の縦縞の面積もやはり何らかの情報を持っているはずであり、この部分は次の3.と同様に将来への課題の一つと思われる。

3. これからの課題（共鳴波形を吸収と分散に）

図 5 の吸収曲線に加えて、図 7 にも NQR 信号の二例を示す。



(図7)

Aの方はp-ジクロロベンゼンの $^{35}\text{Cl}$ で、Bの方は $\text{SnI}_4$ の $^{127}\text{I}$ のNQR信号である。これらの線形をよく見ると単純に左右対称な積分型ではなく、多少の微分形が混じっているのが見てとれる。ここには何らかの原子核からの情報が含まれているはずであり、それを紐解くのが今後の課題と言える。そしてそこには、例えば参考文献[17]-[19]等にあるように、ローレンツ型の吸収曲線と分散型の曲線に分けて見ると、緩和時間に関する情報が含まれている可能性も期待されて、これらもまた今後の課題と思われる。

#### 4. まとめ

核四極共鳴の研究も測定法や技術的な側面も今後とも発展させるよう継続して追求していくことが大切であり、継続していればまた新しい展開が起きる可能性もあると考えられる。

#### 参 考 文 献

- [1] T. Okuda, H. Terao, O. Ege and H. Negita, *J. Chem. Phys.*, 52, 5489 (1970).
- [2] T. Okuda, H. Terao, O. Ege and H. Negita, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 2398 (1970).
- [3] O. Ege and A. Tashima, *Mem. Fac. Educ. Miyazaki Univ., Nat. Sci.*, 38-39, 177 (1976).
- [4] O. Ege, H. Goya, and H. Negita, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, A44, 263 (1980).
- [5] O. Ege, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, A46, 21 (1982).
- [6] O. Ege and H. Negita, *Mem. Fac. Educ. Miyazaki Univ., Nat. Sci.*, 63-67, 1 (1990).
- [7] O. Ege and H. Negita, *Z. Naturforsch.*, 45a, 599 (1990).
- [8] O. Ege, S. Hamai, and H. Negita, *Z. Naturforsch.*, 47a, 401 (1992).
- [9] O. Ege, S. Hamai, and H. Negita, *J. Mol. Struct.*, 345, 139 (1995).
- [10] O. Ege, S. Nishijima, E. Kimura, H. Akiyama, H. Goya, and H. Negita, *Mem. Fac. Educ. Miyazaki Univ., Nat. Sci.*, 79, 13 (1995).
- [11] O. Ege, S. Nishijima, E. Kimura, H. Akiyama, S. Hamai, and H. Negita, *Z. Naturforsch.*, 53a, 314 (1998).

- [12] O. Ege, M. Okuno, S. Ino, S. Takao, and H. Akiyama, Mem. Fac. Educ. Miyazaki Univ., Nat. Sci., 84, 1 (1998).
- [13] O. Ege, M. Okuno, S. Ino, S. Takao, and H. Akiyama, Mem. Fac. Educ. Miyazaki Univ., Nat. Sci., 86, 1 (1999).
- [14] O. Ege, S. Ino, T. Uchida, and M. Fukunaga, Mem. Fac. Educ. Cult. Miyazaki Univ., Nat. Sci., 2, 1 (2000).
- [15] O. Ege, S. Maekawa, H. Akiyama, and H. Negita, Z. Naturforsch., 57a, 304 (2002).
- [16] O. Ege, S. Maekawa, H. Akiyama, and H. Negita, Mem. Fac. Educ. Cult. Miyazaki Univ., Nat. Sci., 8, 1 (2003).
- [17] O. Ege, Mem. Fac. Educ. Cult. Miyazaki Univ., Nat. Sci., 16, 1 (2007).
- [18] C. P. Slichter (益田・雑賀訳), 磁気共鳴の原理, (岩波, 1966).
- [19] Nippon Kagakukai, 新実験化学講座 3, 基礎技術 2, 磁気, (丸善, 1976).
- [20] H. Negita and Y. Maeda, 核をプローブとする化学物性, 化学増刊 70 (化学同人, 1977).

(2009年 4月30日 受理)