

核四極共鳴吸収のゼーマン効果を利用した 磁場測定の一方法

恵下敏・西島真一⁺・木村英二⁺⁺・秋山博臣・呉屋博*・禰宜田久男**

A Method for Measuring Magnetic Fields Using the Zeeman Effect on Nuclear Quadrupole Resonance

Osamu EGE, Shinichi NISHIJIMA⁺, Eiji KIMURA⁺⁺, Hiroomi AKIYAMA,
Hiroshi GOYA*, and Hisao NEGITA**

要 旨

一様な静磁場ができることでよく知られているヘルムホルツコイルの中心に塩化シアヌリルの粉末試料を置き、核四極共鳴吸収検出用発信コイルとヘルムホルツコイルの軸を一致させて、塩化シアヌリル中の³⁵Cl核四極共鳴吸収のゼーマン効果を測定した。そしてその吸収波形に生じる二つの凹の周波数と³⁵Cl核の磁気回転比からヘルムホルツコイルの中心磁場を算出し、それを(1)市販の磁束計で同コイルの中心磁場を測定した値および(2)同コイルの電流とその巻数から直接計算した値と比較した。その結果、これら三つの値はよく一致し、粉末試料を用いた核四極共鳴吸収のゼーマン効果の測定が、特に低磁場の測定に、あるいはその確認に有効であることがわかった。

Zeeman effect on the ³⁵Cl NQR of cyanuric chloride was measured, setting an NQR oscillating coil with an ampul containing the powdered cyanuric chloride at the center of a Helmholtz coil in the manner that the two coils were co-axially parallel with each other. The strength of the magnetic field generated by the Helmholtz coil was estimated from the frequencies at the dips of the absorption curve and the gyromagnetic ratio of the ³⁵Cl nucleus. The results obtained by this method were compared to (1) those measured by a Gauss-meter and (2) the values calculated from the current and the winding number of the coil. They were in good agreement with each other, so that the observation of the Zeeman effect on NQR using a powdered sample was especially effective to measure a low magnetic field.

⁺) 宮崎大学大学院教科教育専攻理科教育専修 *) 広島大学付属福山中高等学校

⁺⁺) 宮崎大学教育学部特別教科理科教員養成課程物理学専攻 **) 広島経済大学

§1. はじめに

核スピンの1以上の原子核は電氣的四極子をもち、それらは周囲の電荷分布が核の位置に作る電場勾配との間に、不連続なエネルギー準位を持っている。外部からその準位間のエネルギーに相当する周波数の電磁波を与えて、エネルギー遷移に基づく共鳴吸収を起こさせ、吸収された電磁波の周波数と吸収強度あるいは緩和時間等を測定して、原子・分子の世界の構造や運動を調べていくことを核四極共鳴 (NQR) 分光学という。例えば、核の種類が同じであっても (つまり四極子が同じであっても)、それがいろいろな化合物中に存在したときに、核の周囲の電荷分布が少しでも異なればそれによって核の位置の電場勾配が異なるために、これらのNQRエネルギー準位はやはり異なったものとなる。吸収電磁波の周波数はこの準位間の遷移に対応するので、これを比べることでエネルギー準位の相違 (つまり核の位置における電場勾配の相違) について知ることができる。これまで四極子を持つ種々の核についてNQRが測定されているが、特に ^{35}Cl 核に関する情報が最も多い¹⁻⁹⁾。

NQR測定により電場勾配の非対称性 (軸対称性からのズレ) についても調べることができるが、 ^{35}Cl 核のように核スピン3/2の場合は特別で、NQR吸収線のゼーマン効果を併せ測定する必要がある。その場合、従来より測定対象に単結晶を用いる方法 (SZNQR) が多くなされてきたが、単結晶化しにくいものや常温で液体のものについては測りにくいという欠点があった。そこで粉末試料を用いた核四極共鳴のゼーマン効果 (PZ NQR、パウダーゼーマンNQR) が研究されるようになった¹⁰⁻¹⁷⁾。しかしこの方法は、高感度でドリフトの少ない測定器が必要であると同時に、吸収強度の弱い試料での測定が困難であるという弱点があって、これまでその測定にはかなりの誤差が含まれることもあった。このことはSZNQRのほうがより信頼性が高いと考えられるので、PZ NQRの結果をSZNQRの結果と比べることによって明瞭になるが、ブリッジ回路により積分形で検波する我々の方法ではこれまでのところ、SZNQRの結果と比べて大きな差異は生じていない¹⁸⁻²¹⁾。

PZ NQR波形には核の磁気回転比も関係しているのもので、その大きさがわかっている場合には静磁場の大きさを、また逆に静磁場の大きさがわかっている場合には磁気回転比の大きさを知ることができる。磁場の大きさを知るには、ふつう計算による方法と測定による方法があり、それらの結果が一致すれば、一応正しく磁場の大きさを知り得たものと見なされる。市販の測定器を使用して磁場を測定したときには、これまで核磁気共鳴 (NMR) や電子スピン共鳴 (ESR) を用いて確かめる方法がよく行われてきた。しかしNMRやESRではある程度高い磁場を必要とするので、必ずしも低磁場を測定するのに便利であるとは言えなかった。他方ここで行っているPZ NQRから磁場を測定する方法は、せいぜい数十ガウスの低い磁場を用いるので、低磁場の測定あるいはその確認に有効であると考えられる。

§2. 理論とシミュレーション

PZ NQRについての基本的な理論とその吸収波形のコンピューターシミュレーションについてはすでに報告されているが¹⁰⁻²¹⁾、ここではそれをヘルムホルツコイルの磁場測定の場合に適用する方向で、核スピン3/2の場合について検討する。

まず、NQRエネルギーのハミルトニアン演算子は、次のように書かれる。

$$\begin{aligned}\hat{H}_Q &= \frac{eQ}{6} (V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + V_{zz} \hat{I}_z^2) \\ &= \frac{e^2 Q q}{12} \left\{ 3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right\}\end{aligned}\quad (1)$$

ここで、 e は電気素量、 Q は核四極モーメント、 V_{xx} 、 V_{yy} 、 V_{zz} はそれぞれ核の位置における電場勾配の主軸方向成分であり、 $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$ となるようにとられる。 $V_{zz} = e q$ とも書かれる。電場勾配には、おもにP軌道など核の位置に密度を持たない電子軌道が関与すると考えられるので、ラプラスの関係が成り立ち $V_{xx}^2 + V_{yy}^2 + V_{zz}^2 = 0$ である。 \hat{I} は核スピン演算子、 \hat{I}_x 、 \hat{I}_y 、 \hat{I}_z は主軸系における核スピン演算子の成分であり、 \hat{I}_+ は増加演算子、 \hat{I}_- は減少演算子である。 η は電場勾配の非対称定数であり、

$$\eta = \frac{|V_{yy}| - |V_{xx}|}{|V_{zz}|} \quad \text{で定義される。}$$

また、NMRエネルギーのハミルトン演算子は、

$$\begin{aligned}\hat{H}_M &= \gamma \hbar (\hat{I}_x H_x + \hat{I}_y H_y + \hat{I}_z H_z) \\ &= \gamma \hbar H_0 \left\{ \hat{I}_z \cos \theta + \frac{1}{2} \sin \theta (\hat{I}_+ e^{-i\phi} + \hat{I}_- e^{i\phi}) \right\} \quad (i = \sqrt{-1})\end{aligned}\quad (2)$$

と書くことができる。ここで、 γ は磁気回転比、 \hbar はディラック h 、 H_0 は静磁場の大きさ、 H_x 、 H_y 、 H_z はそれぞれ主軸系における静磁場の成分であり、 θ 、 ϕ は主軸系における静磁場の配向角である。したがって、NQRとNMRを合わせた全エネルギーの演算子は、

$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_M \quad (3)$$

となる。もし、静磁場の大きさが小さければ \hat{H}_M を摂動項と考えて、摂動論を適用することができる。

核スピン3/2の固有関数を基底関数として、 $\psi_{3/2}$ 、 $\psi_{1/2}$ 、 $\psi_{-1/2}$ 、 $\psi_{-3/2}$ とすると、 \hat{H}_Q の行列要素は、

	$\psi_{\frac{3}{2}}$	$\psi_{\frac{1}{2}}$	$\psi_{-\frac{1}{2}}$	$\psi_{-\frac{3}{2}}$
$\psi_{\frac{3}{2}}$	3A	0	$\sqrt{3} \eta A$	0
$\psi_{\frac{1}{2}}$	0	-3A	0	$\sqrt{3} \eta A$
$\psi_{-\frac{1}{2}}$	$\sqrt{3} \eta A$	0	-3A	0
$\psi_{-\frac{3}{2}}$	0	$\sqrt{3} \eta A$	0	3A

(4)

である。ここで $A = \frac{e^2 Q q}{12}$ であり、この行列は対角化することができて、 \hat{H}_Q の固有値 E_i と固有関数 ψ_i を新しい基底関数として得ることができる。

$$\begin{array}{c}
 \psi_{\frac{3}{2}}' \\
 \psi_{-\frac{1}{2}}' \\
 \psi_{\frac{1}{2}}' \\
 \psi_{-\frac{3}{2}}'
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \psi_{\frac{3}{2}} \\
 \psi_{-\frac{1}{2}} \\
 \psi_{\frac{1}{2}} \\
 \psi_{-\frac{3}{2}}
 \end{array}
 \begin{array}{cccc}
 3A\rho & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -3A\rho & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -3A\rho & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 3A\rho
 \end{array}
 \quad (5)$$

$$E_{Q\pm\frac{3}{2}} = 3A\rho \quad E_{Q\pm\frac{1}{2}} = -3A\rho \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 \psi_{\frac{3}{2}}' &= \sqrt{\frac{\rho+1}{2\rho}} \psi_{\frac{3}{2}} + \sqrt{\frac{\rho-1}{2\rho}} \psi_{-\frac{1}{2}} \\
 \psi_{-\frac{1}{2}}' &= -\sqrt{\frac{\rho-1}{2\rho}} \psi_{\frac{3}{2}} + \sqrt{\frac{\rho+1}{2\rho}} \psi_{-\frac{1}{2}} \\
 \psi_{\frac{1}{2}}' &= \sqrt{\frac{\rho+1}{2\rho}} \psi_{\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{\rho-1}{2\rho}} \psi_{-\frac{3}{2}} \\
 \psi_{-\frac{3}{2}}' &= \sqrt{\frac{\rho-1}{2\rho}} \psi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{\rho+1}{2\rho}} \psi_{-\frac{3}{2}}
 \end{aligned}
 \quad (7)$$

ここで $\rho = (1 + \frac{\eta^2}{3})^{-\frac{1}{2}}$ とおいた。

つぎに、 \hat{H}_Q の固有関数を基底関数としたときの \hat{H}_M の行列要素は、 $\frac{B}{\rho}$ ($B = \frac{\gamma \hbar H_0}{2}$) を単位として、

$$\begin{array}{c}
 \psi_{\frac{3}{2}}' \\
 \psi_{-\frac{3}{2}}' \\
 \psi_{\frac{1}{2}}' \\
 \psi_{-\frac{1}{2}}'
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \psi_{\frac{3}{2}}' \\
 \psi_{-\frac{3}{2}}' \\
 \psi_{\frac{1}{2}}' \\
 \psi_{-\frac{1}{2}}'
 \end{array}
 \begin{array}{cc}
 (\rho+2) \cos \theta & \{(\rho-1) e^{i\phi} + \eta e^{-i\phi}\} \sin \theta \\
 \{(\rho-1) e^{-i\phi} + \eta e^{i\phi}\} \sin \theta & -(\rho+2) \cos \theta \\
 -(\rho-2) \cos \theta & \{(\rho+1) e^{-i\phi} - \eta e^{i\phi}\} \sin \theta \\
 \{(\rho+1) e^{i\phi} - \eta e^{-i\phi}\} \sin \theta & (\rho-2) \cos \theta
 \end{array}
 \quad (8)$$

となる。空白部分の行列要素は結果に大きな影響はないものとして省略する。この二つの小行列を対角化し、1次近似の摂動エネルギーと新しい波動関数を求めることができる。

1次近似の摂動エネルギーは、 E_{M_4} についてのみ H_x など静磁場の主軸方向成分による表示も示すと、

$$\begin{aligned}
E_{M_4} &= \frac{B}{\rho} \{ (\rho+2)^2 \cos^2 \theta + (\rho-1+\eta)^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta \\
&\quad + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}} \\
&= \frac{\gamma \hbar}{2\rho} \{ (\rho+2)^2 H_x^2 + (\rho-1-\eta)^2 H_y^2 \}^{\frac{1}{2}} \\
E_{M_3} &= -\frac{B}{\rho} \{ (\rho+2)^2 \cos^2 \theta + (\rho-1+\eta)^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta \\
&\quad + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}} \\
E_{M_2} &= \frac{B}{\rho} \{ (\rho-2)^2 \cos^2 \theta + (\rho+1-\eta)^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta \\
&\quad + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}} \\
E_{M_1} &= -\frac{B}{\rho} \{ (\rho-2)^2 \cos^2 \theta + (\rho+1-\eta)^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta \\
&\quad + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{9}$$

と得られ、新しい波動関数 ξ_i は、

$$\begin{aligned}
\xi_4 &= a_4 \psi_{\frac{3}{2}}' + b_4 \psi_{-\frac{3}{2}}' \\
\xi_3 &= a_3 \psi_{\frac{3}{2}}' + b_3 \psi_{-\frac{3}{2}}' = -b_4^* \psi_{\frac{3}{2}}' + a_4^* \psi_{-\frac{3}{2}}' \quad (a_3 = -b_4^*, \quad b_3 = a_4^*) \\
\xi_2 &= a_2 \psi_{\frac{1}{2}}' + b_2 \psi_{-\frac{1}{2}}' \\
\xi_1 &= a_1 \psi_{\frac{1}{2}}' + b_1 \psi_{-\frac{1}{2}}' = -b_2^* \psi_{\frac{1}{2}}' + a_2^* \psi_{-\frac{1}{2}}' \quad (a_1 = -b_2^*, \quad b_1 = a_2^*)
\end{aligned} \tag{10}$$

となる (*は複素共役をとる)。ここで係数 a_i 、 b_i はそれぞれつぎのようになる。

$$\begin{aligned}
a_4 &= \frac{\{ (\rho-1) e^{i\phi} + \eta e^{-i\phi} \} \sin \theta}{\sqrt{|\lambda_4 - (\rho+2) \cos \theta|^2 + |\{ (\rho-1) e^{i\phi} + \eta e^{-i\phi} \} \sin \theta|^2}} \\
b_4 &= \frac{\lambda_4 - (\rho+2) \cos \theta}{\sqrt{|\lambda_4 - (\rho+2) \cos \theta|^2 + |\{ (\rho-1) e^{i\phi} + \eta e^{-i\phi} \} \sin \theta|^2}} \\
a_2 &= \frac{\{ (\rho+1) e^{-i\phi} - \eta e^{i\phi} \} \sin \theta}{\sqrt{|\lambda_2 + (\rho-2) \cos \theta|^2 + |\{ (\rho+1) e^{-i\phi} - \eta e^{i\phi} \} \sin \theta|^2}} \\
b_2 &= \frac{\lambda_2 + (\rho-2) \cos \theta}{\sqrt{|\lambda_2 + (\rho-2) \cos \theta|^2 + |\{ (\rho+1) e^{-i\phi} - \eta e^{i\phi} \} \sin \theta|^2}}
\end{aligned} \tag{11}$$

ここで、 λ_4 、 λ_2 は (8) 式の小行列の固有値で

$$\begin{aligned}
\lambda_4 &= \{ (\rho+2)^2 \cos^2 \theta + (\rho-1+\eta)^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta \\
&\quad + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}} \\
\lambda_2 &= \{ (\rho-2)^2 \cos^2 \theta + (\rho+1-\eta)^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta \\
&\quad + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{12}$$

である。

したがって、1次近似まで含めた全エネルギー ($\hat{H}_Q + \hat{H}_M$) の準位 E_i は、

$$\begin{aligned}
 E_4 &= 3A\rho + \frac{B}{\rho} \{ (\rho+2)^2 \cos^2\theta + (\rho-1+\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \\
 E_3 &= 3A\rho - \frac{B}{\rho} \{ (\rho+2)^2 \cos^2\theta + (\rho-1+\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \\
 E_2 &= -3A\rho + \frac{B}{\rho} \{ (\rho-2)^2 \cos^2\theta + (\rho+1-\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \\
 E_1 &= -3A\rho - \frac{B}{\rho} \{ (\rho-2)^2 \cos^2\theta + (\rho+1-\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \tag{13}
 \end{aligned}$$

と得られる。

(13)式で示されるエネルギー状態にある原子核に、準位間のエネルギーに相当する周波数の電磁波 (rf-field) をあてるとエネルギーを吸収してより高いエネルギー状態に遷移する。ここでは $E_1 \rightarrow E_4$ 、 $E_2 \rightarrow E_4$ 、 $E_1 \rightarrow E_3$ 、 $E_2 \rightarrow E_3$ の四つの遷移が考えられ、吸収される電磁波の周波数はそれぞれ、

$$\begin{aligned}
 \nu_{14} &= (E_4 - E_1) / h \\
 &= \nu_Q \rho + \frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho+2)^2 \cos^2\theta + (\rho-1+\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad + \frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho-2)^2 \cos^2\theta + (\rho+1-\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \\
 \nu_{24} &= (E_4 - E_2) / h \\
 &= \nu_Q \rho + \frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho+2)^2 \cos^2\theta + (\rho-1+\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad - \frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho-2)^2 \cos^2\theta + (\rho+1-\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \\
 \nu_{13} &= (E_3 - E_1) / h \\
 &= \nu_Q \rho - \frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho+2)^2 \cos^2\theta + (\rho-1+\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad + \frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho-2)^2 \cos^2\theta + (\rho+1-\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \\
 \nu_{23} &= (E_3 - E_2) / h \\
 &= \nu_Q \rho - \frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho+2)^2 \cos^2\theta + (\rho-1+\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad - \frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho-2)^2 \cos^2\theta + (\rho+1-\eta)^2 \cos^2\phi \sin^2\theta \\
 &\quad + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2\phi \sin^2\theta \}^{\frac{1}{2}} \tag{14}
 \end{aligned}$$

であり、ここで、 $\nu_Q = \frac{e^2 Q q}{2h}$ 、 $\nu_H = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$ である。 $E_1 \rightarrow E_2$ 、 $E_3 \rightarrow E_4$ の遷移は、今回のように低磁場の場合では非常に低い周波数帯域にあるはずなので問題になくてよい。ゼロ磁場 NQR の周波数 ($\nu_Q \rho$) をゼロと見たてた換算周波数を ν_{ij}' で表すと、

$$\begin{aligned} \nu_{14}' &= \nu_{14} - \nu_Q \rho \\ &= \frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho+2)^2 \cos^2 \theta + (\rho-1+\eta)^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta \\ &\quad + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}} \\ &\quad + \frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho-2)^2 \cos^2 \theta + (\rho+1-\eta)^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta \\ &\quad + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}} \\ \nu_{13}' &= \nu_{13} \rho - \nu_Q \rho \\ &= -\frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho+2)^2 \cos^2 \theta + (\rho-1+\eta)^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta \\ &\quad + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}} \\ &\quad + \frac{\nu_H}{2\rho} \{ (\rho-2)^2 \cos^2 \theta + (\rho+1-\eta)^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta \\ &\quad + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}} \\ \nu_{23}' &= -\nu_{14}', \quad \nu_{24}' = -\nu_{13}' \end{aligned} \quad (15)$$

である。

その遷移確率は、時間に依存する摂動論より、

$$T_{mn} = | \langle \xi_m | \hat{I} \cdot \vec{H}_r | \xi_n \rangle |^2 \quad (m, n = 1, 2, 3, 4) \quad (16)$$

に比例することがわかっている。これは相対遷移確率と呼ばれ、つぎのように書ける。

$$T_{mn} = \sum_{i,j} H_{ri} H_{rj} J_{ij} (E_m, E_n) \quad (i, j = x, y, z; T_{12}, T_{34} \text{ は除く}) \quad (17)$$

$$J_{ij} (E_m, E_n) = \frac{1}{2} [\langle \xi_m | \hat{I}_i | \xi_n \rangle \langle \xi_n | \hat{I}_j | \xi_m \rangle + \langle \xi_n | \hat{I}_i | \xi_m \rangle \langle \xi_m | \hat{I}_j | \xi_n \rangle] \quad (18)$$

ここで、 H_{rx} 、 H_{ry} 、 H_{rz} は rf-field の主軸系における成分である。

J_{ij} は具体的には次のように表される。ただし $J_{xx} (\pm)$ についてのみに(11)式の a_i 、 b_i による表現も示す。

$$\begin{aligned} J_{xx} (\pm) &= \frac{3}{8\rho^2} \left(1 + \frac{\eta}{3} \right)^2 \{ (a_2 a_2^* + b_2 b_2^*) (a_4 a_4^* + b_4 b_4^*) \\ &\quad \pm (a_2 a_2^* - b_2 b_2^*) (a_4 a_4^* - b_4 b_4^*) \\ &\quad \pm (a_2^* b_2 + a_2 b_2^*) (a_4 b_4^* + a_4^* b_4) \\ &\quad \pm (a_2^* b_2 - a_2 b_2^*) (a_4 b_4^* - a_4^* b_4) \} \\ &= \frac{3}{8\rho^2} \left(1 + \frac{\eta}{3} \right)^2 \left[1 \pm \rho^{-2} F_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}} \left\{ \frac{3}{4} \left(1 - \frac{\eta^2}{9} \right) H_z^2 + \frac{\eta}{2} \left[\left(1 - \frac{\eta}{3} \right) H_x^2 + \left(1 + \frac{\eta}{3} \right) H_y^2 \right] \right\} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{yy} (\pm) &= \frac{3}{8\rho^2} \left(1 - \frac{\eta}{3} \right)^2 \left[1 \pm \rho^{-2} F_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}} \left\{ \frac{3}{4} \left(1 - \frac{\eta^2}{9} \right) H_z^2 - \frac{\eta}{2} \left[\left(1 - \frac{\eta}{3} \right) H_x^2 + \left(1 + \frac{\eta}{3} \right) H_y^2 \right] \right\} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{zz}(\pm) &= \frac{\eta^2}{6\rho^2} \left[1 \mp \rho^{-2} F_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}} \left\{ \frac{3}{4} \left(1 - \frac{\eta^2}{9} \right) H_z^2 + \frac{\eta}{2} \left[\left(1 - \frac{\eta}{3} \right) H_x^2 - \left(1 + \frac{\eta}{3} \right) H_y^2 \right] \right\} \right] \\
J_{yz}(\pm) &= \pm \frac{3\eta}{8\rho^4} \left(1 - \frac{\eta^2}{9} \right) \left(1 + \frac{\eta}{3} \right) F_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}} H_y H_z \\
J_{zx}(\pm) &= \mp \frac{3\eta}{8\rho^4} \left(1 - \frac{\eta^2}{9} \right) \left(1 - \frac{\eta}{3} \right) F_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}} H_z H_x \\
J_{xy}(\pm) &= \mp \frac{\eta^2}{4\rho^2} \left(1 - \frac{\eta^2}{9} \right) F_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}} H_x H_y
\end{aligned} \tag{19}$$

ここで、(+) は $E_2 \rightarrow E_4$ 、 $E_1 \rightarrow E_3$ の遷移を、(-) は $E_1 \rightarrow E_4$ 、 $E_2 \rightarrow E_3$ の遷移をそれぞれ表しており、また、 $F_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}} = \frac{1}{E_{M_2^1} E_{M_2^3}}$ であり、 $E_{M_2^1}$ 、 $E_{M_2^3}$ は NQR 準位のゼーマン分裂幅である。

具体的には(9)式より、

$$\begin{aligned}
E_{M_2^3} &= \frac{1}{2\rho} \{ (\rho+2)^2 H_z^2 + (\rho-1+\eta)^2 H_x^2 + (\rho-1-\eta)^2 H_y^2 \}^{\frac{1}{2}} \\
E_{M_2^1} &= \frac{1}{2\rho} \{ (\rho-2)^2 H_z^2 + (\rho+1-\eta)^2 H_x^2 + (\rho+1+\eta)^2 H_y^2 \}^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{20}$$

次に、PZNR吸収波形のコンピュータシミュレーションについてであるが、ここでは標準試料として、 η が分かっている塩化シアヌリルの ^{35}Cl 核を使用するので、核スピン3/2で η は0.23 (吸収強度が大きい低周波側のもの) として取り扱う。

この実験では十分細かい粉末試料を用いているので、試料中では塩化シアヌリルの分子が様々な方向を向いていて、空間的に均等に配向していると考えられる。またこの実験の場合、静磁場 H_0 と振動磁場 H_r は同じ方向を向いているので、(15)式に現れる θ 、 ϕ と(17)式の H_{r1} 、 H_{r2} に含まれる θ 、 ϕ は同一にとることができる。さらに実際には θ 、 ϕ が固定されていて、各 ^{35}Cl 核の電場勾配の主軸がいろいろな配向をしているのであるが、ここでは逆に主軸の方が固定されていて、 θ 、 ϕ で示される方向が球面上で均等になるように分布しているとして、(17)式のサンメーションを実行する。実行にあたって、浜井三洋氏のプログラムを基本としているが、 θ 、 ϕ をオイラー角でとらず、均一で小さい正三角形で球面が覆われれていると見たてたときの、正三角形の各頂点(線が交差する点でもある)の θ 、 ϕ をとって、球面における均等性を高めている。 θ 、 ϕ は同時に共鳴周波数も決定するので(15)式で決まる換算周波数を横軸に、上述のサンメーションから求まる相対遷移確率を吸収強度(単位は任意)として縦軸にプロットしたものを図1に示す。図中に T_{mn} で示された三角リボン状の点の広がり(17)式で示される T_{mn} のそれぞれの遷移に対応している。実際の吸収波形においては、分子の熱振動や

NQR測定器の分解能あるいは不純物の影響によって、もっと平均化されてなまった形が得られるとして、ここでも各点にガウス関数をかけてなませたものを図2に示す。

図2に与えられる波形が実際にPZNR測定によって得られる吸収波形に対応すると考えられる。この波形の特徴として換算周波数の中心から左右の対称的な位置に二つの凹が見られる。これら凹の位置は換算周波数においてそれぞれ $\pm\nu_H$ であり、絶対周波数においてゼロ磁場のNQR周波数 ν_{QR} を加えて $\nu_{QR} \pm \nu_H$ となる。このことから、PZNRの周波数波形の二つの凹の位置の周波数を測定すれば、その周波数差の式

$$2\nu_H = \frac{\gamma H_0}{\pi} \quad (21)$$

から、 γ がわかれば静磁場 H_0 を求めることができる。

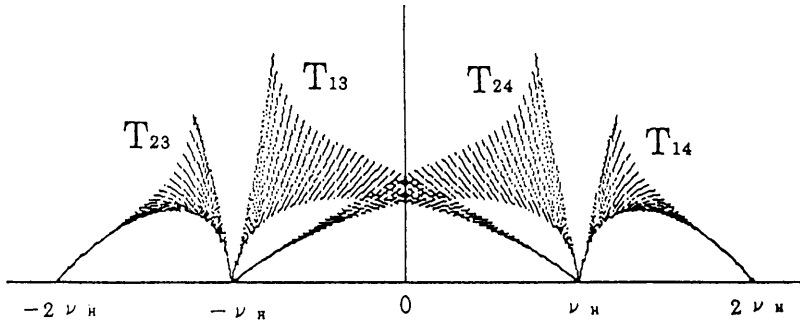


図1. コンピュータシミュレーションによるPZNR吸収強度分布

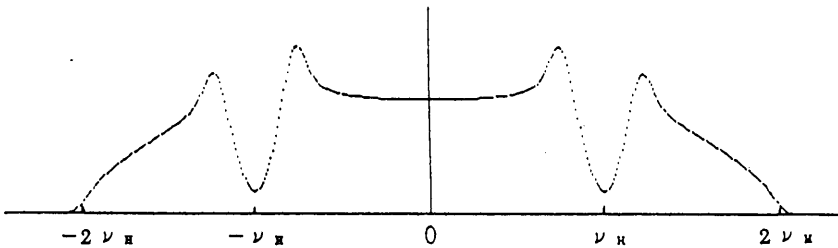


図2. ガウス関数をかけてなませたPZNR吸収曲線

§3. 実験方法

磁場を測る対象として、1mm径のエナメル被覆銅線33×14回巻き2連のヘルムホルツコイルを用意し、まずその中心磁場について市販の磁束計(島津製GK-600)を用いて測定し、次にPZNR法により測定し、最後にヘルムホルツコイルの巻き数とその形状から磁場計算を行った。

PZNR法についてであるが、ヘルムホルツコイルのつくるゼーマン効果用の静磁場とNQR発振器の発振コイルが平行になるようにNQR発振器をとりつけ、塩化シアヌリル粉末を密につめたアンプルを試料として、ゼーマン効果に基づく ^{35}Cl 核のNQR吸収波形の測

定を行った。NQR発振器には楕田型を超再生用に変形したものをを用い、測定は常温で行った。NQR信号は二電源ブリッジ型の回路を介して直流的に検出し、積分型の吸収波形が得られた。こうして得られた複数の波形をさらにシグナルアベレージャーで積算して、そのSN比を改善した。この装置の主な部分の概略を図3に示す。

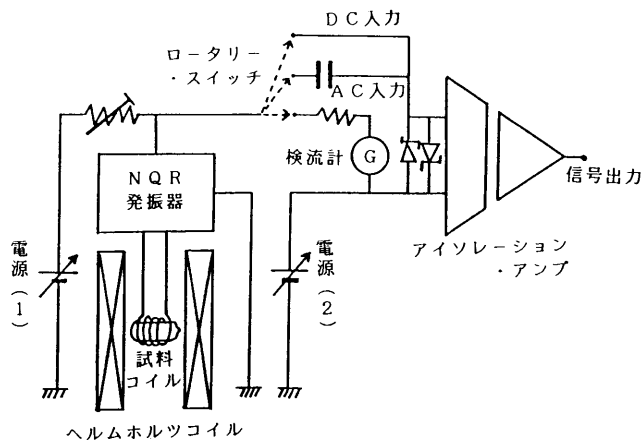


図3. 二電源ブリッジ方式のPZNQR検波回路

§4. 測定結果と考察

塩化シアヌリル中の ^{35}Cl 核についてはPZNQR法によって測れる磁場の範囲が、ヘルムホルツコイルの電流で0.25Aから1.20Aの範囲であったので、その間を0.05Aづつ増やしながらか、中心磁場の強さを求めた。コイル電流に対して、(1) 磁束計、(2) PZNQR法、(3) 計算、から求められた磁場の値をそれぞれ表1に示す。図4はそれをグラフ化したものである。横軸にコイル電流をとり、縦軸には磁場の強さをとって、(1) 磁束計による測定値を○で、(2) PZNQR法によって得られた値を■で、(3) 計算から求めたものは直線で、それぞれ示す。これらの間には非常に良い一致が見られた。このことは、PZNQR法が特に低磁場測定、あるいはその確認に有効であることを示している。

表1. 三つの方法で求められた、電流に対するヘルムホルツコイルの磁束密度

電流 (mA)	PZNQRによる測定値 (G)	計算値 (G)	磁束計による測定値 (G)
250	5.7±0.3	5.56	5.70
300	6.8±0.3	6.67	6.63
350	8.4±0.4	7.78	7.93
400	8.9±0.6	8.89	8.97
450	9.3±0.9	10.01	10.03
500	11.0±1.2	11.12	11.07
550	12.7±0.4	12.23	12.17
600	13.4±0.2	13.34	13.30
650	14.4±0.5	14.45	14.47
700	15.5±1.0	15.56	15.70
750	17.0±0.4	16.68	16.73
800	17.7±0.4	17.79	17.97
850	19.1±0.3	18.90	19.03
900	19.9±0.4	20.01	20.17
950	21.9±0.4	21.12	21.37
1000	22.3±0.5	22.24	22.43
1050	23.6±0.3	23.35	23.73
1100	24.6±0.4	24.46	24.83
1150	26.7±0.3	25.57	25.97
1200	27.7±0.3	26.68	26.97

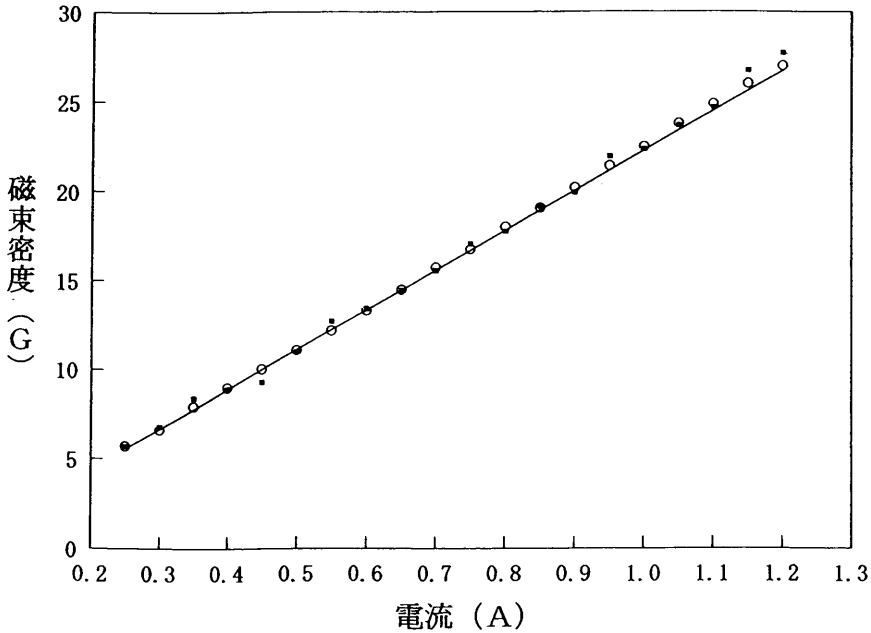


図4. 電流に対するヘルムホルツコイルの磁束密度の変化

今回PZNR法によって測られた塩化シアヌリル中の ^{35}Cl 核の吸収波形を図5に示す。矢印で示されたところが二つの凹で、この点の周波数を測り、 ^{35}Cl 核の磁気回転比 $\gamma = 2.6212 \times 10^3 \text{ G}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と(21)式から磁場の値 H_0 を求めた。



図5. 塩化シアヌリル中の ^{35}Cl 核のPZNR吸収曲線

PZNR法ではブリッジ回路を用いて、NQR信号を積分波形で取り出すようにしている。しかしながら、物質によっては吸収波形に微分形が混じった形を持つことがある。今回も少し混じっていて完全な積分波形ではなかった。しかし、そういった場合でも外部から標準信号を入れてみると、きれいな積分形をしていて、微分形の混じったNQR信号と積分形の外部信号をオシロスコープ上で並べて同時に見ることができることから、NQR信号に微分形が混入することは単に回路的なものではなく、もっと本質的なものが関与していると考えられる。

参 考 文 献

- 1) C.H.Townes and B.P.Dailey, J.Chem.Phys. **17**,782(1949)
- 2) R.V.Pound, Phys.Rev. **79**,685(1950)
- 3) H.G.Dehmelt and H.Kräger, Naturwiss. **37**,111(1950)
- 4) C.Dean, Phys.Rev. **96**,1057(1954)
- 5) M.H.Cohen, Phys.Rev. **96**,1278(1954)
- 6) T.P.Das and E.L.Hahn, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Solid State Phys. Supplement 1 (Academic Press, New York, 1958)
- 7) E.A.C.Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants (Academic Press, New York, 1969)
- 8) 日本化学会編：新実験化学講座3・基礎技術2 磁気 (丸善、1976) 25
- 9) 禰宜田久男、前田 豊：化学増刊70・核をプローブとする化学物性 (化学同人、1977) 29
- 10) M.Toyama, J.Phys.Soc.Jpn. **14**,1727(1959)
- 11) Y.Morino and M.Toyama, J.Chem.Phys. **35**,1289(1961)
- 12) J.Darville, A.Gerard, and M.T.Calende, J.Magn.Reson. **16**,205(1974)
- 13) J.D.Graybeal and P.J.Green, J.Phys.Chem. **73**,2948(1969)
- 14) H.R.Brooker and R.B.Creel, J.Chem.Phys. **61**,3658(1974)
- 15) G.M.Muha, J.Magn.Reson. **53**,85(1983)
- 16) P.J.Bryant and S.Hacobian, Z.Naturforsch. **41a**,141(1986)
- 17) T.Varty, R.J.C.Brown, and F.P.Temme, Z.Naturforsch. **45a**,550(1990)
- 18) O.Ege, J.Sci.Hiroshima Univ.A **46**,21(1982)
- 19) O.Ege and H.Negita, Mem.Fac.Edu.Miyazaki Univ.Nat.Sci. **63-67**,1(1990)
- 20) O.Ege and H.Negita, Z.Naturforsch. **45a**,599(1990)
- 21) O.Ege, S.Hamai, and H.Negita, Z.Naturforsch. **47a**,401(1992)