



核四極共鳴において試料コイルの充填係数を最大にする一つの方法とその適用例

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学教育学部 公開日: 2007-11-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 恵下, 斂, 奥野, 正志, 猪野, 進一, 高尾, 伸介, 秋山, 博臣, Okuno, Masashi, Ino, Shinichi, Takao, Shinsuke メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/920

核四極共鳴において試料コイルの充填係数を最大にする 一つの方法とその適用例

恵下敏・奥野正志・猪野進一・高尾伸介・秋山博臣

A Method for Maximizing the Filling Factor of Sampling Coil
of an NQR Oscillator and its Applications

Osamu EGE, Masasi OKUNO, Shinichi INO,
Shinsuke TAKAO, and Hiroomi AKIYAMA

要 旨

核四極共鳴 (NQR) 吸収を測定するにあたり、測定用コイルに充填する試料の量とその効率を実質的に最大 (充填係数を最大) とするために、直接試料中に測定用コイルを封じ込める一つの方法をこころみた。この方法を用いて、(1) 粉末 NQR のゼーマン効果、(2) NQR 振動数の温度依存性の測定をした。その結果、試料が毒物や揮発性の強いもの等特殊なものでないかぎり、一般的にこの方法を用いることが可能であり、この方法は効率がよく、より高感度な測定が可能であることがわかった。

In order to make the filling factor of an NQR sampling coil maximum, a simple technique that the NQR coil was densely enclosed with specimens for observation in a beaker was employed. The NQR's on (1) the Zeeman effect for powder specimen, and (2) the frequency change as a function of temperature, were observed using the technique. It was clarified that this technique could be used unless the specimens were poisons or such special matters, and enhanced the sensitivity of the NQR detection.

1. はじめに

物質中の原子や分子の世界は、非常に小さい原子核とその周囲を複雑に取り囲む電子の雲のような存在 (電子雲) によって構成されている。そしてイオン結合的あるいは共有結合的といったいろいろな原子の結びつきの性質はこの電子雲のありさまによる場合がほとんどである。一方、原子核は通常の電荷の他に磁気双極子 (核磁気モーメント) や電気的四極子 (核四極子) をもつものも多い (^{12}C や ^{16}O のようにどちらももたないものもある)。電子雲は原子核の位置に電場勾配と呼ばれる電位の勾配の勾配にあたる場をつくる (イオン結晶ではその場は0) が、

その場において核四極子は、ちょうど音叉が適当な音波と共鳴して鳴り響くように、やはり適当な電磁波（光の一種）を受けるとそれに共鳴して、エネルギー的に高い状態になる（エネルギー遷移）ことがある。このことを核四極共鳴（NQR）と呼んでいる。NQR測定では、共鳴が起こるときの電磁波の振動数とそのとき吸収される電磁波の量（吸収強度）を測るのが一般的であるが、吸収（あるいは放出）に要する時間を測ることもある。物質が異なれば電子雲のありさまはさまざまに異なり、それらはいろいろな電場勾配を作り出す。しかし、どのような電子雲のありさまの中でも原子核の形状は変化しないので、核四極子は変化しない（核四極子の大きさは核種を特徴づけるように決まっている）。核四極子についてはすでにすべてわかっているのだから、NQR測定から得られる情報はほとんど電場勾配に関するもの、すなわち電子雲のありかたについてのものといえる。電子雲のありかたは物質の性質に強く関係しているのだから、NQR測定は物性研究にとって重要な手段の一つであるといえる。たとえば、核四極子を Q 、電場勾配の大きさを q 、電気素量を e とすると、 e^2qQ は核四極結合定数と呼ばれ、これは化学結合の性質に関する物性定数の一つである。また、電場勾配のもっとも大きい方向を z 方向（その方向の電場勾配の成分を q_z ）とし、それに直角で次に大きい方向を y 方向（その成分を q_y ）とし、それらに直角の方向を x 方向（その成分を q_x ）とすると、 $(q_y - q_x) / q_z$ は電場勾配の非対称定数（ η ）と呼ばれ、物質により $0 \leq \eta \leq 1$ の値をとる。 η は化学結合の対称性に関する重要な情報の一つである。

NQR研究は約50年前に Townes, Dailey¹⁾、Pound²⁾、Dehmelt, Kräger³⁾等によって始められ、Dean⁴⁾、Cohen⁵⁾等によって理論的に確立された。その後この研究はおもに化学の分野で盛んになり、さまざまな化合物に適用されて、現在膨大なデータが蓄積されている（たとえば、大阪大学大型計算機センターの「核四極共鳴（NQR）データベース」）。その中でも比較的容易に測定できるハロゲン核（とりわけ³⁵Cl, ³⁷Cl, ⁷⁹Br, ⁸¹Br核）への適用研究がもっとも多く（例^{6)–8)}、これらで全体の半数以上を占めている。これらの核はスピン $3/2$ をもっており、この場合はNQR共鳴振動数を測るだけで η を求めることができないので、試料の単結晶に静磁場を与えて、そのゼーマン効果を測ることによって η を求めてきた。しかし、物質の中には結晶化しにくいものも多く、常温で液体のものも多い。そこで、粉末試料（液体は凍らせて粉末固体にする）に対してゼーマン効果を測定する方法（PZ NQR）が外山⁹⁾、森野¹⁰⁾等により開発された。しかしながら、この方法で得られる信号波形は微分型（発振器にドリフトがあると波形がシフトして信号積算がむずかしい）あるいは2次微分型で、しかも一部外挿法を使うところがある等、結果的に精度がよくないという問題点があった。そこで我々はブリッジ回路による信号波形を積分型で取り出す方法を開発し¹¹⁾、信号積算平均化装置¹²⁾を用いて、これまでいくつかの化合物について測定してきた^{13)–16)}。その結果得られた η の値は、単結晶に対するゼーマン効果からの値と比べて大きな差異を生じてはいない。

ここでは、試料をNQR検出器に装填する際に、簡単ではあるがもっとも効率よくエネルギー吸収を観測できるよう工夫した方法を用いて、(1) PZ NQRによる η の測定、(2) 共鳴振動数の温度による変化の測定、を適用例として試みている。

2. 実験方法

NQRや核磁気共鳴（NMR）などマイクロの世界の微細な電磁信号を高感度に検知するた

めには、測定用の試料を効率よく検出容器に充填する（できるだけ隙間なく詰める）ことが大切である。よく行われている方法としては、試料をまずガラスアンプルに詰めて、そのアンプルを NQR 検出用コイルに挿入する方法であるが、これだと最大努力してもコイル中を試料で100%埋め尽くすことはできない。そこで、ピーカー内に溶解した試料をそそぎこみ試料が固まるのを利用して、コイルを試料で固めてしまおうか、あるいは、粉末にした試料で検出用コイルを圧縮しながらとじこめると、コイルの中は試料によって非常に高密度に充填される。以下この方法で検出用コイルを準備した。

実験装置は、検出用コイルに電磁波を供給するための発振器と、信号用（発振器用）電源と参照用電源の二電源を用意し、信号電圧と参照電圧の差をアイソレーションアンプで読みとる変形ブリッジ回路と、信号積算平均化装置からなっている。これらを図1に示す。得られた信号は、P Z N Q R の場合にはパーソナルコンピュータに取り込んで、積算や傾きの修正等の処理をして出力される。

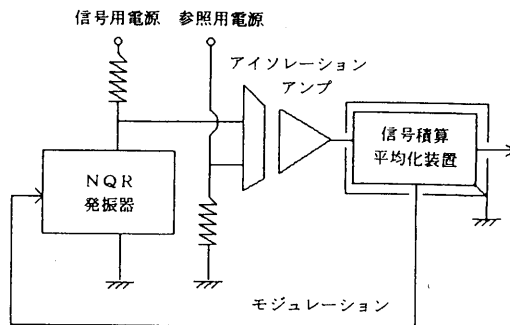
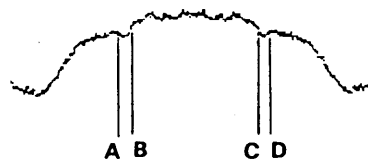


図1 NQR 測定装置

図2 p-ジクロロベンゼン ^{35}Cl 核の P Z N Q R 波形

3. 適用例

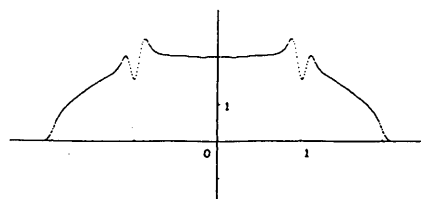
(1) P Z N Q R による η の測定

p-ジクロロベンゼンの ^{35}Cl 核の P Z N Q R 測定による吸収波形を図2に示す。横軸は共鳴振動数を示し、縦軸は吸収強度を示している。測定は常温(24℃)で行った。ゼーマン効果用に加えた静磁場は約15ガウスであり、吸収線の横への広がりには20 kHz程度であった。

図4の波形に見られる二つの凹のエッジA, B, C, Dの間隔から、次式¹⁶⁾

$$\eta = \frac{\overline{AB} + \overline{CD}}{\overline{AC} + \overline{BD}}, \dots\dots\dots (1)$$

より、 η は0.09と求められた。これは単結晶から求められた η の値0.08⁸⁾によく一致している。次に、量子力学の計算¹⁷⁾から求められた $\eta = 0.09$ に対応する吸収波形のシミュレーションを図3に示す。軸のとりかたは上図と同じであるが、静磁場と振動磁場の間の角度(θ)は30度として計算している。このことは、試料をアンプルで供給した場合とちがって、コイルの外側やコイルから少し離れている部分の吸収も考慮に入れてそうしてある。 θ の角度はふつう0に設定して計算するのであるが、ここではその波形よりもより近い波形が得られている。

図3 $\eta = 0.09$ の P Z N Q R シミュレーション波形

(2) NQR 振動数の温度による変化の測定

温度の変化にともなう NQR の共鳴振動数が変化することを利用して、最近では NQR 温度計が作られている。NQR 温度計は温度を振動数に変えて 5～6 桁の有効数字で読みとるので、非常に精密な温度計と考えられる。ここでは o-ニトロクロロベンゼンと p-ニトロクロロベンゼンの ^{35}Cl 核の NQR 共鳴振動数の温度による変化について、測定結果を図 4 に示す。温度の変化（横軸）に対する振動数の変化（縦軸）を示しているが、上の推移が o-ニトロクロロベンゼンで、下が p-ニトロクロロベンゼンについてのものである。温度は液体窒素温度から常温近くまでとられているが、どちらも常温に近づくにつれて吸収線は弱く横に広がっていきやがて消失している。どちらの推移にも大きな変化が認められないので、相変化がなく、単調に推移していると考えられる。

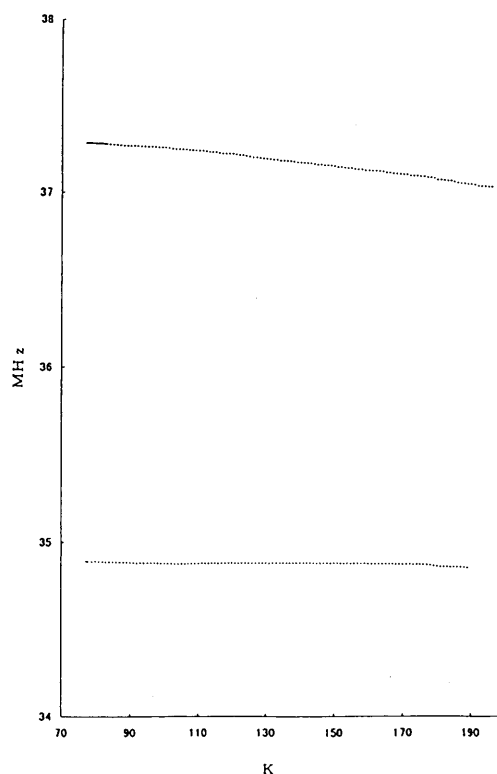


図 4 o-ニトロクロロベンゼン（上）および p-ニトロクロロベンゼン（下）の ^{35}Cl 核 NQR 振動数の温度による変化

4. 結 論

この方法は簡単に充填率をあげることができるものであり、十分な量の試料が用意できるときは、試してみる価値があるものと思われる。ただし、試料については開放系となるので、試料が毒物や劇物であったり、揮発性その他の特殊な場合には、この方法は不適当と考えられる。

またこの方法ではコイルの中の吸収だけでなく、コイルの外側で起こる吸収についても拾ってしまうので、特に波形を問題にするような場合、その点も考慮に入れておくことが必要である。PZ NQR の波形においても、わずかではあるが、そしてそのことが結果に重大な影響を与えてはいないが、得られた波形の中に θ が 0 でない波形も少し混入していると思われる。

しかし、この方法により得られた η の値が、単結晶ゼーマン効果からの値とよい一致を示していることと、PZ NQR による η の数値測定としてははじめて 0.1 よりも小さい値が測定された点から、この方法により、NQR の測定感度がかなり向上し、測定精度が向上したものと考えられる。

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.Okuda, H.Terao, O.Ege, and H.Negita, J.Chem.Phys.,52,5489(1970).
- 7) T.Okuda, H.Terao, O.Ege, and H.Negita, Bull.Chem.Soc.Jpn.,43,2398(1970).
- 8) O.Ege and A.Tashima, Mem.Fac.Educ.Miyazaki Univ.Nat.Sci.,38/39,177(1976).
- 9) M.Toyama, J.Phys.Soc.Jpn.,14,1727(1959).
- 10) Y.Morino and M.Toyama, J.Chem.Phys.,35,1289(1961).
- 11) O.Ege, J.Sci.Hiroshima Univ.,A46,21(1982).
- 12) O.Ege, H.Goya, and H.Negita, J.Sci.Hiroshima Univ.,A44,263(1980).
- 13) O.Ege and H.Negita, Z.Naturforsch.,45a,599(1990).
- 14) O.Ege and H.Negita, Mem.Fac.Educ.Miyazaki Univ.,Nat.Sci.,63/67,1(1990).
- 15) O.Ege, S.Hamai, and H.Negita, Z.Naturforsch.,47a,401(1992).
- 16) O.Ege, S.Hamai, and H.Negita, J.Mol.Struct.,345,139(1995).
- 17) O.Ege, S.Nishijima, E.Kimura, H.Akiyama, H.Goya, and H.Negita, Mem.Fac.Educ.Miyazaki Univ.,Nat.Sci.,97,13(1995).

(1997年9月30日 受理)