

## ROSEリポジトリいばらき（茨城大学学術情報リポジトリ）

Title	超再生型核四重極共鳴分光計の試作
Author(s)	別役, 安子
Citation	茨城大学文理学部紀要, 自然科学(14): 25-30
Issue Date	1963-12
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10109/5425">http://hdl.handle.net/10109/5425</a>
Rights	

このリポジトリに収録されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作権者に帰属します。引用、転載、複製等される場合は、著作権法を遵守してください。

お問合せ先

茨城大学学術企画部学術情報課（図書館） 情報支援係  
<http://www.lib.ibaraki.ac.jp/toiawase/toiawase.html>

## 超再生型核四重極共鳴分光計の試作

別 役 安 子\*

Nuclear Quadrupole Resonance Spectrometer

Yasuko BETSUYAKU

### Abstract

Magnetic resonance spectroscopy is a recently developed branch of the "modern physics" and is as important as the more conventional modern physics experiments. It would, therefore, be desirable to incorporate experiments on the magnetic resonance into a modern physics laboratory. But the equipment producing a homogeneous steady magnetic field needed for nuclear magnetic resonance experiments is so expensive that it is not available for the present in our department. Thus nuclear quadrupole resonance experiments have been intended to study, in which an inhomogeneous electric field generated by the charge cloud of the molecule containing the nucleus under consideration takes the place of the steady magnetic field necessary for nuclear magnetic resonance experiments. The spectrometer designed is of super-regenerative type. Description about the equipment used to observe nuclear quadrupole resonance signals is given, and the results obtained for  $\text{Cl}^{35}$  nucleus are discussed briefly.

### § 1 序

核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance 略して NQR)<sup>1-5)</sup> は、最近発展した電波分光学の一分野であって、分子構造及び結晶構造についての重要な知見を与える。実験的には適当な結晶内でのラジオ波の共鳴吸収として観測されるので、多くの点で核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance 略して NMR)<sup>6-7)</sup> に類似している。核磁気共鳴では、核磁気モーメントに外部から強い静磁場をかけると、磁場に対する異ったモーメントの配向に対応してエネルギー準位の分離が起る。この準位間の遷移に伴うラジオ波のエネルギーの共鳴吸収として観測される。核四重極共鳴では、原子核を含む分子の電子雲によってつくられた不均一な電場が外部磁場の役割を果すので外部磁場は必要としない。原子核の電荷分布が球対称からずれている時、原子核がもつ電気四重極モーメントはこの電場と相互作用する。従って原子核の軸が電場の方向に対して異った配向をとることに対応してエネルギー準位に分離が起る。核四重極共鳴はこの準位間の遷移に伴う共鳴吸収として観測される。

\* 茨城大学文理学部物理学教室

我々の教室に於ても近代物理学の一分野としてこの方面の研究を行うことが望ましい。 $NMR$  は核磁気モーメントを待つ原子核を含む殆どの物質について観測可能であり、応用面も広いが、それには均一度と安定度の非常に良い静磁場をつくる装置を必要とするので現在の所実験が行えない。 $NQR$  は外部磁場を必要としないが、電気四重極モーメントを持つ原子核を含み、適当な大きさの不均一な電場をもつ特定の物質についてしか観測出来ないので応用面に限りがある。装置が廉価で製作と操作が簡単な点を考慮して  $NQR$  の実験を企てた。この報告では、製作を試みた超再生型の分光計について述べる。現在の所、二、三の物質について信号を得ている。これらについて簡単に議論する。

## § 2 超再生型分光計

### A) 超再生検波方式の原理<sup>8-10)</sup>

$NQR$  の検出には、定った周波数の高周波磁場を試料にかけることが必要である。一般に  $NQR$  の実験では、強い四重極相互作用のために観測される核のスピン格子緩和時間が短いので、普通の  $NMR$  の実験より大きい高周波磁場が必要である。検出装置は発振器や増幅器の雑音でおさえ核の信号が検出できる位に鋭敏でなくてはならない。検出すべき周波数は数  $MC$  から  $1000MC$  の範囲である。

$NQR$  の実験にもっとも一般に用いられる検出方法は自己発振検波方式である。この方式では周波数の掃引が比較的簡単なので共鳴周波数のまだ知られていない信号を探すのに便利である。これには再生検波方式と超再生検波方式の二種類がある。再生検波方式の最も感度のよい状態は発振の直前であるが、この点は不安定でここに止めておくのはかなり困難である。そこで超再生検波方式では適当な方法で発振が間歇的に起るようすることによって感度の最もよい発振点の直前の状態を周期的に作り出す。発振直前では回路の利得は  $10^6$  程度であるので、これが超再生検波方式の感度のよい理由となっている。このように発振状態を発振の停止した状態に周期的に変化させることを *quench* するといひ、この周波数を *quench* 周波数という。通常 *quench* 周波数は超可聴周波 ( $10\text{ kc} \sim 100\text{ kc}$ ) を用いる。

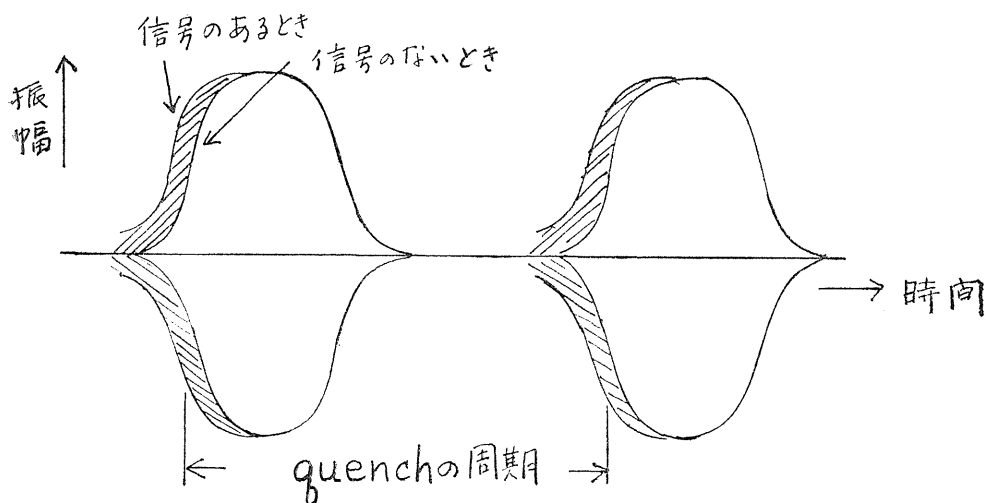
超再生の方法が  $NQR$  の観測をするのに特に適している点は、広い線幅即ち短い緩和時間の共鳴を励起するのに必要な充分大きい高周波磁場もこの方法で与えることができることである。又回路は簡単で組み易く、長時間の測定に対してもあまり神経質に調整しなくても感度が変わらない等の利点がある。

測定しようとする試料を超再生発振器の同調回路のコイルに入れると共鳴状態で二つの性質を示す。

- a) 吸収が起る。これはコイルの  $Q$  の変化をもたらす。
- b) 核磁気誘導の効果。これはコイルに誘導起電力を生ぜしめる。

a) の効果は発振の立上りの時間定数を増加し減衰のそれを減少させる。この結果検出器の出力の積分値の減少をもたらす。これに対して b) は次のような効果を起す。発振周波数が共鳴の条件を満足していない時は、熱雑音が超再生回路の発振を起させる。しかし緩和時間がある程度長いと、核磁気モーメントの歳差運動は共鳴によって一度励起されると  $100\text{ kc}$  程度の *quench* 周波数では *quench* の周期はマイクロ秒の程度なので、*quench* の周期の数倍の間減衰しない。従って発振周波数が共鳴の条件を満足している時には、熱

雑音ではなく試料コイルに生ずる核磁気モーメントによる誘導起電力が超再生回路の発振を起させる役割を演ずるので検出器の出力の増加として信号が観測される。このことを第1図に示す。



第1図 超再生の回路で、共鳴の信号のあるとき、発振がどのように変化するかを図式的に示す。

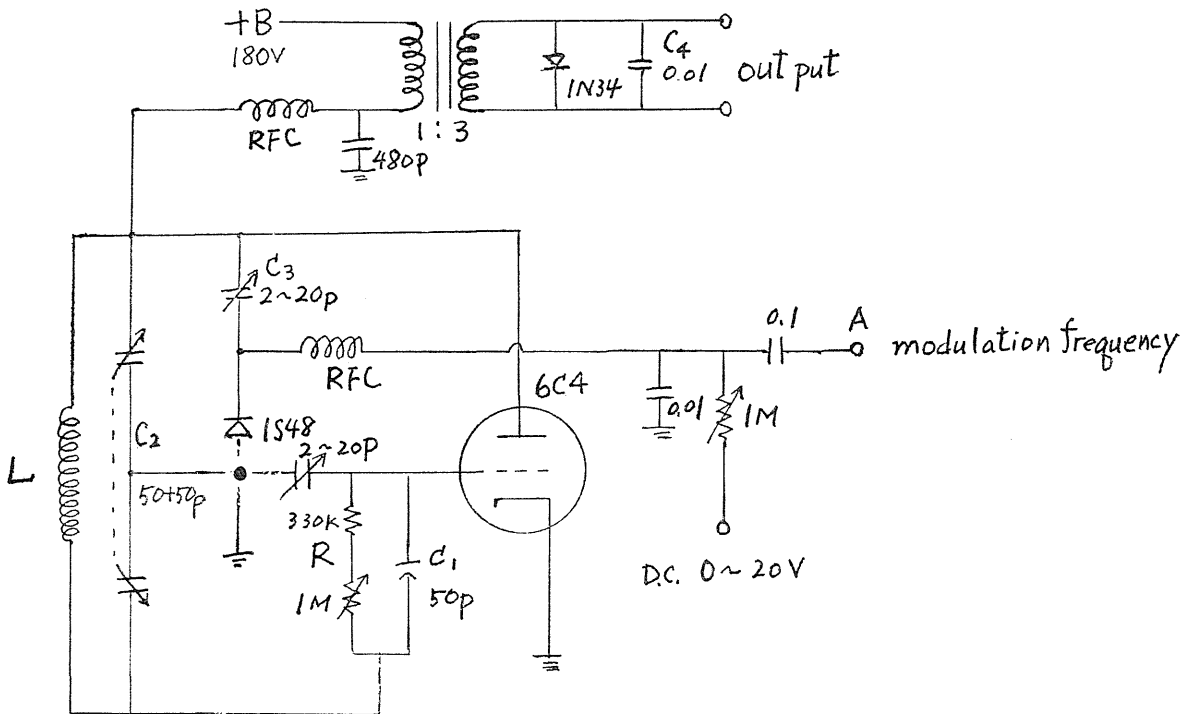
発振が quench 周波数で中断されるために、発振周波数は  $\nu \pm n\nu_q$  ( $\nu$  は中心の発振周波数、 $\nu_q$  は quench 周波数、 $n$  は整数) の成分を含んでいる。従って共鳴も一本ではなく、 $\nu \pm n\nu_q$  の所にも現れる。 $\nu$  の所の共鳴は  $\nu_q$  を変えても出る位置が変わらないが、 $\nu \pm n\nu_q$  の共鳴は  $\nu_q$  を変えることによって位置が変わることから区別することが出来る。

#### B) 超再生型分光計の試作回路

超再生検波方式の quenching の方法には、外部 quench の方法と self quench の方法があるが、回路が簡単な self quench の方法を採用した。製作した回路は第2図に示すようなものである。

この回路ではグリッド回路の抵抗  $R$  の値が大きくとってあるので、発振電圧が大きくなってグリッド電流が流れだすと急速にグリッド・バイアス電圧が低下し、遂には真空管はカット・オフの状態になってしまう。このカット・オフの状態から  $C_1$  が放電するにつれて、 $RC_1$  の時定数でバイアス電圧が増加し、発振点の直前まで真空管の状態が回復する。この時熱雑音又は核の信号があると再び発振を始める。このようにして間歇的に発振をくり返す。quench の周波数は時定数  $RC_1$  で決る。

発振周波数は  $L$  と  $C_2$  を含む tank 回路によって決るので、 $L$  と  $C_2$  を適当に選ぶことによって必要な周波数で発振させることができる。 $L$  として直径 1 cm、長さ 2cm、20回一重まきのコイルを用いると 30MC 附近の発振を起す。更に  $C_2$  を変えることによって目的の周波数に同調させる。試料は  $L$  の中に入れる。



第 2 図 製作した超再生発振器の回路図

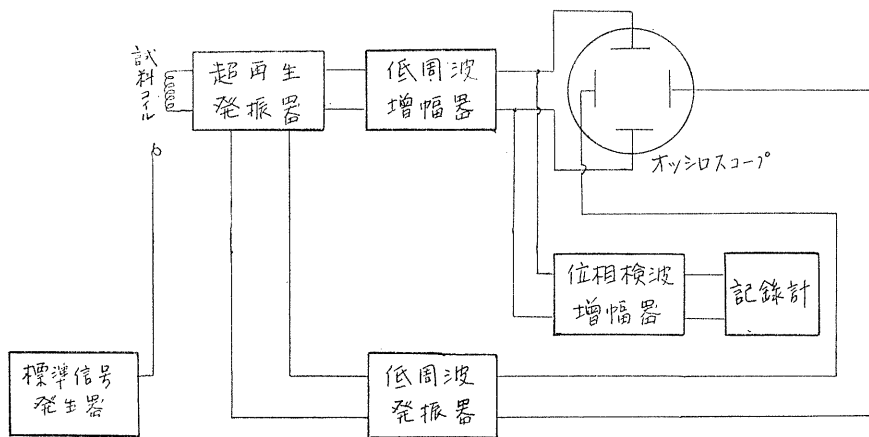
1S 43 は電圧可変容量シリコン P N 合金接合型ダイオードである。本質的には半導体ダイオードでかなり大きな容量を持つものである。バイアスを 0V から 20V まで変えるとき、容量は 12pf から 55pf まで変る。これによって外部から A 点を通じて低周波を送ると、高周波発振に低周波の周波数変調をかけることができる。C<sub>2</sub> は直流成分を阻止し、高周波に対しては必要以上に大きい 1S 48 ダイオードの容量を小さくする。又 C<sub>3</sub> によって変調幅を調節することができる。ダイオード 1N 34 はガウスの誤差函数の二次微分の形をした信号を歪んだガウス形に変え、信号対雑音比を 1 ないし 1.5 向上させる。C<sub>4</sub> は信号から quench 周波数の大部分をとりぬく働きをする。

発振周波数は標準信号発生器からの信号を検出することにより測定する。

測定に用いた装置のブロックダイアグラムを第 3 図に示す。

超再生発振器の高周波発振に低周波の周波数変調をかけることにより発振周波数を共鳴周波数のまわりに変化させて、信号を低周波で取り出す。信号は直接か、あるいは低周波増幅器を通した後、オシロスコープの縦軸に入れる。オシロスコープの横軸を変調周波数と同じ周波数で掃引するとブラウン管上に信号を見ることができる。

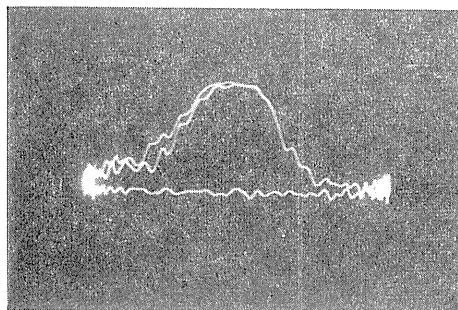
ブラウン管上では観測しにくい弱い信号の場合には、位相検波増幅器を用いて信号対雑音比の向上をはかり、出力信号を直流電圧の変化に変えて記録計上に書かせる。



第3図 装置のブロックダイアグラム

§3 結果とまとめ

製作した装置を用いて塩素を含んだ結晶で  $Cl^{35}$  の NQR を測定した。第4図は塩素酸カリ、 $KClO_3$  粉末内の  $Cl^{35}$  の NQR の信号をブラウン管上で観測した写真である。共鳴周波数は 28.1 MC である。  $KClO_3$  と類似の塩素酸ソーダ  $NaClO_3$  の  $Cl^{35}$  についても同様の信号が 29.9MC で見られる。その他パラディクロルベンゼン  $CH_2Cl_2$  の  $Cl^{35}$  が 34.8 MC で観測できた。



第4図  $KClO_3$  粉末に於る  $Cl^{35}$  の NQR 信号のブラウン管上の写真

$Cl^{35}$  の核スピンは  $I = \frac{3}{2}$  であるが、この場合には共鳴周波数  $\nu$  は次の式で与えられる。<sup>1)</sup>

$$\nu = eQq / 2h \sqrt{1 + \eta^2 / 3}$$

ここで  $e$  は電子の電荷、 $eQ$  は原子核の四重極モーメントで原子核の電荷分布の球対球からのずれを示し原子核固有の性質である。 $q$  は原子核のまわりの電荷が原子核の位置に作る電場勾配テンソルの主値であり、 $h$  はプランクの常数である。 $\eta$  は asymmetric parameter で軸対球のある場合は 0 である。故に共鳴周波数  $\nu$  が求められると四重極相互作用常数  $eqQ$  が求められる。

$q$  は電子の密度  $\rho_{electron}$  と

$$q = \int \rho_{electron} R^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) dv$$

の関係があるので核のまわりの電子雲の形や密度に対する知見が得られ、これらと密接に関係している原子の結合の状態についても知識が得られる。

その他 NQR の実験から次のような知識が得られる。

1) 結晶の中に同じ元素で占められているが等価でない位置があると異った  $q$  の値を与えるので、等価でない位置の数と対称性がわかる。

2) 単結晶の得られる場合には、格子に対する分子結合の方向をゼーマン効果から決めることが出来る。

3) 温度を変えて実験が出来る場合には相転移の測定にも利用出来る。

今後の問題としては、次のようなことが考えられる。回路の定数を変えることなどにより感度の向上をはかる。現在は 30 MC 附近の測定を行っているが、周波数範囲を広げることにより、まだ測定されていない物質、例えば強誘電体中の  $N^{14}$  の NQR の信号を得る予定である。また、外部静磁場を必要としない強磁性物質内の NMR の実験にも適用したい。温度を変えることも考えたい。

### Reference

- 1) T. P. Das and E. L. Hahn, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. Solid State Physics Suppl. I (1958)
- 2) H. G. Dehmelt and Krüger, Naturwiss. **37** 111 (1954)
- 3) R. V. Pound, Phys. Rev. **79** 685 (1950)
- 4) H. G. Dehmelt and Krüger, Z. Physik **129** 401 (1951)
- 5) H. G. Dehmelt, Amer. J. Phys. **22** 110 (1954)
- 6) N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, Phys. Rev. **73** 679 (1948)
- 7) F. Bloch, Phys. Rev. **70** 460 (1946)
- 8) A. Robert, Rev. Sci. Instr. **18** 845 (1949)
- 9) D. Williams, Physica **17** 454 (1951)
- 10) A. L. Schawlow, J. Chem. Phys. **22** 1211 (1954)
- 11) K. E. Weber and J. E. Todd, Rev. Sci. Instr. **33** 390 (1962)