

NMR による固体中の多光子吸収過程 II (実験)

萬本義徳・佐藤三雄・秋山宜生

岡山理科大学工学部電子工学科

(1990年9月30日 受理)

1. まえがき

我々は固体中の多光子過程 (multiphoton processes) による電磁波エネルギーの吸収機構を NMR の rotary saturation の方法を用いて系統的にしらべている。まず, NaCl 単結晶中の Na 核の 3 次までの多光子吸収のシグナルを各次数毎に分離して観測することに成功し¹⁾, その後この方法を CaF₂ 単結晶中の F 核に適用して, rotary saturation 法による多光子吸収過程の測定法とその理論的取り扱いの基礎を確立した²⁾。更に, 文献3) では同じ試料についてより詳細な実験結果を紹介し, その理論的解析について述べ, 本紀要の前号⁴⁾ で固体中の多光子吸収過程の理論の集大成を行った。本論文は CaF₂ 単結晶中の F 核の多光子吸収に関してあらゆる角度から得られた実験結果を示すと共に文献4) の理論をもとに実験結果の詳細な解析, 検討を行ったものである。なお本文中の式で (I-**) の記号の付いている式は文献4) からの引用を示している。

2. Rotary Saturation の実験

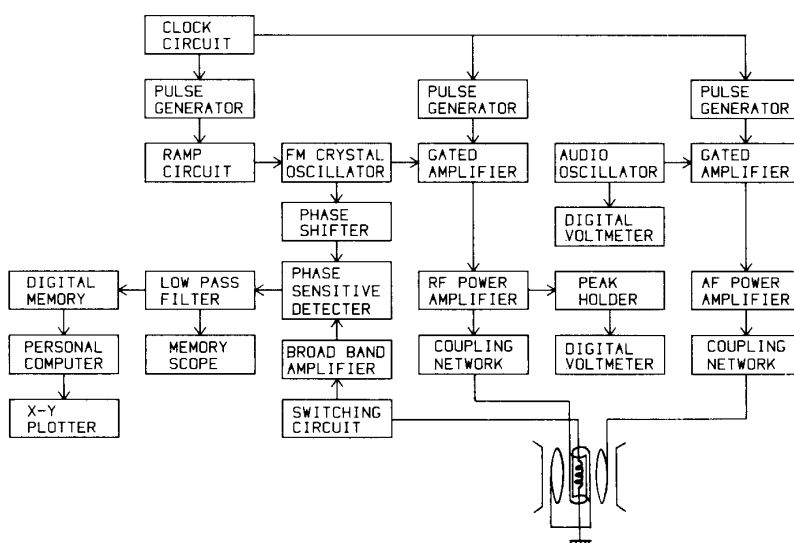


図1 Rotary saturation スペクトロメーターのブロックダイアグラム

実験は通常の pulsed NMR 装置に audio channel を加えたものを使って行った。実験装置のブロックダイアグラムが図 1 に示してある。装置は大別してパルス回路部、高周波送信系、低周波送信系、信号検出部及びデータ処理部よりなっている。この装置は以前、我々が NaCl 単結晶中の Na 核及び CaF₂ 単結晶中の F 核の多光子吸収過程の観測に用いたものである^{1, 2, 3)}。実験に用いられたパルスシーケンスが図 2 に、また第 1, 第 2 回転系、 ρ 系及び実験で用いられた磁場の様子が図 3 に示されている。まず、実験室系の z 軸方向にかけられた静磁場 H_0 中に置かれた試料中のスピン系が十分に熱平衡に達した後、共鳴周波数から充分離れた周波数 ω を持つ高周波磁場 H_1 を x 軸方向にかける。 H_1 の周

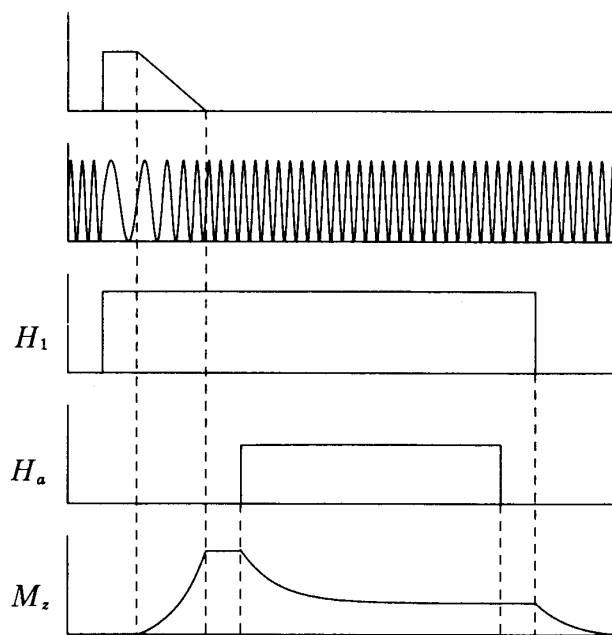


図 2 Rotary saturation 実験で用いられるパルスシーケンス及び第 2 回転系における磁化の変化の様子。

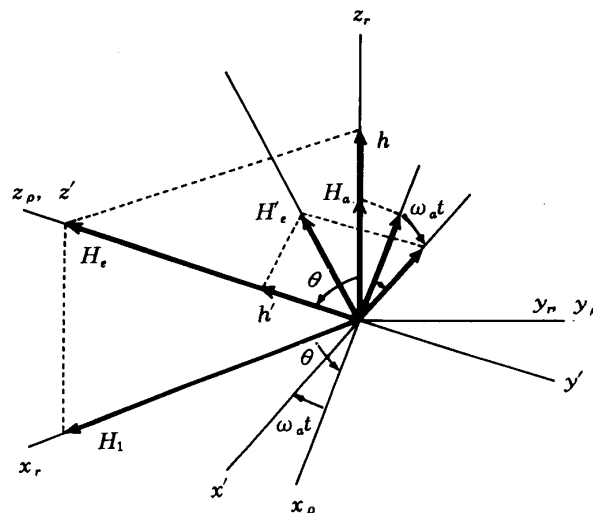


図 3 第 1, 第 2 回転系及び ρ 系と各座標系における磁場の様子。

波数はランプ電圧がかっている間に非共鳴周波数から所定の周波数に戻る様に周波数変調されており、もちろんこのランプ電圧のかかっている時間は断熱条件が成り立つように充分長くしてある。この周波数変調の終わった時点で、磁化 M は図 3 に示されている第 1 回転系の H_e の方向に向く。 H_e と z 軸とのなす角 θ は初期設定時に H_0 と H_1 の大きさを適当に決めることにより、 $\theta = \tan^{-1} [H_1 / (H_0 - \frac{\omega}{\gamma})]$ に従って任意に設定することが出来る。ただし γ は共鳴核の磁気回転比をあらわしている。

第 1 回転系で spin 系が熱平衡に達した後、多光子吸収を誘発するための audio 磁場 H_a を実験室系の z 軸方向にパルスのようにかける。audio 磁場の周波数 ν_a が多光子吸収の共鳴条件 (I-31) 式を満足すると図 2 に示されているように磁化 M_z は減少する。 t 秒後に H_a をパルスのように切る。そうするとこのとき、残っている磁化は第 1 回転系の H_e のまわりを才差運動する。磁化の H_e に垂直な成分が充分 dephase した後高周波磁場 H_1 をパルスのようにきる。この時残っている磁化は実験室系の静磁場 H_0 のまわりを才差運動し、自由誘導 (Free Induction Decay; FID) として観測される。この FID 信号はローパスフィルタを通った後、モニタ用のメモリスコープに写し出されると同時にデジタルメモリに入力される。このデジタルメモリは 2048 個のアドレスを有し、最高 50 nsec/word の A-D 変換速度を持っている。我々の実験では最初の 300 アドレスで FID を取り込み、550 アドレス以降でベースラインを取り込むように設定してある。デジタルメモリからの出力はパーソナルコンピュータのメモリに入力される。以上が実験の 1 周期で、これを 10 回繰り返す、その都度デジタルメモリからの出力がコンピュータのメモリに蓄積される。10 回の測定が済むと、コンピュータは FID 信号の平均の最大値とベースラインの平均値との差を X-Y プロッターに出力し、グラフ上に測定点が記録される。今回の実験では 10 回積算で十分な SN 比の改善が得られたことと実験に要する時間との兼ね合いを考慮して積算回数は 10 回とした。なお 10 回の積算によって rotary saturation スペクトルを得るには通常 8 時間を要する。このようにして、audio 磁場の強さ H_a 、audio 磁場のかかっている時間 t 及びスピンの量子化軸が H_0 となす角 θ を適当に設定して audio 周波数 ν_a を変化させて (我々の実験では 8 kHz~58 kHz)、FID 信号を測定することにより $n=1, 2, 3, \dots$ 次の共鳴線のスペクトルを得ることが出来る。図 4 にその 1 例が示してある。また各次数毎に ν_a を共鳴周波数に固定し、パラメータ H_a 、 t 、 θ をそれぞれ独立に変化させて FID を測定することにより多光子吸収の摂動場の強度依存性、時間依存性及び角度依存性のデータを収集出来る。 H_1 の較正は硫酸銅水溶液中の水分子の陽子を用い通常 90° パルス法を用いて行った。また H_a の較正は同じ試料を用い、rf 磁場、audio 磁場が同時にかかっているときの磁化の運動を第 2 回転系で解析することにより行った⁵⁾。すべての実験は室温のもとで行った。

3. 実験結果及び検討

3-1. 局所場の計算及び測定

固体は磁気能率 (magnetic moment) を有する多くの核スピンからなる系である。従って任意の核スピンに注目すれば、そのスピンは外部磁場の他に結晶中の他の総ての核スピンの作る合成磁場を感じることになる。この磁気双極子相互作用 (dipole-dipole interaction) により生じる磁場が局所場 (local field) である。具体的に局所場を計算するには格子和を計算することが必要であるが、CaF₂ 結晶では共鳴核 F 核を I , 非共鳴核 Ca 核を S とすれば $I=1/2$, $S=0$ であるから、格子和の計算に際しては、 $I-I$ 相互作用のみについて行えばよい。CaF₂ 結晶の F 核はそれぞれ $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ と $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ を結晶基とする f.c.c 構造をしており、結果として格子定数 a の $1/2$ を単位とする単純立方格子と見なせる。更に我々の実験では、静磁場 H_0 と結晶軸 [100] を一致させている。こういった条件の下で我々は 226980 格子点について大型計算機を用いて格子和を計算し、局所場として $H_l=2.06$ G を得た。Van Vleck は局所場を求めるために二次能率の方法 (method of second moment) を発表した⁶⁾が、そのときの彼の計算では CaF₂ 結晶中の局所場は $H_l=2.08$ G である⁶⁾。両者の間の僅かな違いは当時と現在との計算機の計算精度の差によると思われる。 H_l の測定は第 1 回転系における断熱消磁法 (ADRF) を用いてなされる。断熱消磁を行った後の磁化は

$$M = M_0 \frac{H_l}{[H_l^2 + H_i^2]^{1/2}} \quad (1)$$

となる。この式から分かるように、高周波磁場の大きさを変化させて、それに対応する磁化 M を測定することにより、 H_l を決めることが出来る。実験の結果、局所場は 2.05 G と決定された。この値は上式の理論値と非常によく合っている。次節以降の多光子吸収過程の解析には計算より求めた $H_l=2.06$ G を用いた。

3-2. 多光子吸収過程の実験結果

多光子吸収過程の実験結果の解析は文献 4) の式 (I-32), (I-33), (I-34), (I-53), (I-54) 式を用いてなされるのでこれらの式を再掲しておく。

$$\frac{M_z^{(n)}(t)}{M_z(0)} = \frac{(nh')^2 + \frac{nh'}{H_e} H_{l\rho}^2}{H_e' + H_{l\rho}^2} + \frac{(H_e \sin \theta)^2 + H_{l\rho} \left(1 - \frac{nh'}{H_e}\right)}{H_e'^2 + H_{l\rho}^2} \times \exp \left[-2W^{(n)}(\omega_a) \frac{H_e'^2 + H_{l\rho}^2}{(H_e \sin \theta)^2 + H_{l\rho}^2 \left(1 - \frac{nh'}{H_e}\right)} t \right] \quad (2)$$

$$\langle \Delta \omega_a^2 \rangle^{(n)} = \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)^2 \langle \Delta \omega^2 \rangle / n^2 \quad (3)$$

$$f^{(n)}(\omega_a) = \frac{n}{\sqrt{2\pi \langle \Delta \omega_a^2 \rangle^{(n)}}} \exp \left(-\frac{n^2 h'^2}{2 \langle \Delta \omega_a^2 \rangle^{(n)}} \right) \quad (4)$$

$$W^{(n)} = \frac{4}{3} \left| \frac{\gamma H_a^n}{2^n H_e^{n-1}} F^{(n)}(\theta) \right|^2 f^{(n)}(\omega_a) \quad (5)$$

$$F^{(1)}(\theta) = \sin \theta \quad (6a)$$

$$F^{(2)}(\theta) = 2^2 \sin \theta \cos \theta \quad (6b)$$

$$F^{(3)}(\theta) = (3^2/2^2) \sin \theta (9 \cos^2 \theta - 1) \quad (6c)$$

$$F^{(4)}(\theta) = (4^4/3^2) \sin \theta \cos \theta (4 \cos^2 \theta - 1) \quad (6d)$$

3-2-1. Rotary Saturation Spectrum

図4に rotary saturation spectrum の典型的な例が示してある。横軸には audio 周波数, 縦軸には磁化の相対強度がとってあり, 用いた実験条件は図中に与えられている。それぞれ次数毎によく分離された吸収線が見られる。audio 磁場の強度は全周波数領域で一定であるが, 摂動時間が共鳴の次数が高くなるに従って長くしてあるのは, 次数が上がれば多光子吸収の遷移確率が極端に小さくなり, 総て同じ条件で実験したのでは高次の吸収線が明瞭に得にくくなることによる。40.5kHz に見られる大きな吸収線は1次の吸収線で, 20.25kHz, 14.0kHz に見られる吸収線はそれぞれ2次及び3次の吸収線である。3次の吸収線が1次の共鳴周波数の正確に1/3のところに現れていないのは静磁場のドリフトによるものと思われる。

(4)式から分かるように第2回転系における n 次の吸収に対する2次能率は

$$\langle \Delta \nu_a^2 \rangle^{(n)} = \langle \Delta \nu_a^2 \rangle^{(1)} / n^2 \quad (7)$$

と表される。上式は n 次の多光子吸収過程の線幅が1次の吸収線の幅の $1/n$ になることを示しており, このことが図4の各吸収線の間にはっきり見られる。

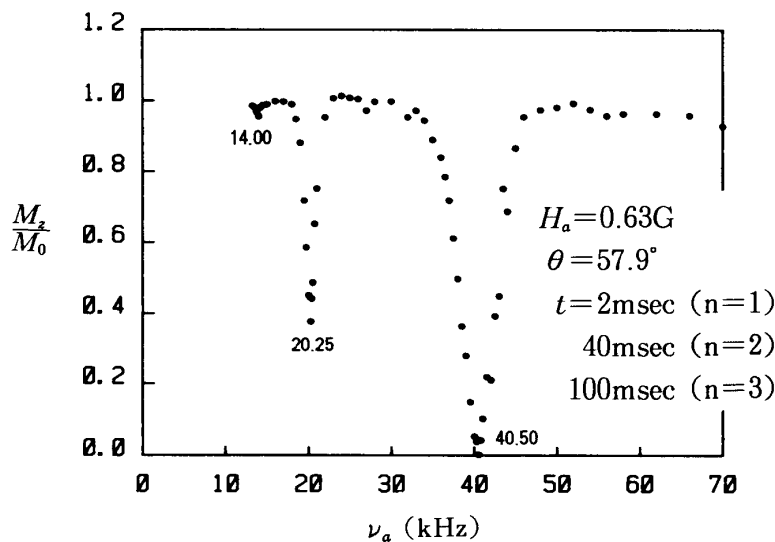


図4 Rotary saturation スペクトラム

3-2-2. 多光子吸収線の線型

1光子及び2光子吸収の線型が図5及び図6に示してある。両図とも横軸には共鳴点からのずれの周波数が、縦軸には磁化の相対強度がとってある。●印は実験結果を表しており、用いられた条件はそれぞれ図中に示してある。点線は(2)式に(3), (4), (5), (6)式を用いて描いた理論曲線で一点鎖線はそれに H_a の存在を考慮したもの、実線はそれに更に H_1 , H_a 磁場の強度分布を考慮して描いた曲線である。 H_a の存在及び H_1 , H_a 磁場の分布の影響についてはそれぞれ3-3-2及び3-3-3節に詳しい議論が与えてある。

以下の図7-12における点線、一点鎖線及び実線は、図5, 6と同じ意味で用いられている。図からわかるように、いずれの場合も共鳴線の幅は実験によるものの方が理論から与えられるものより広くなっており、また共鳴点付近での吸収強度は理論からは零が与えられるが、実験値はなお有限な大きさを残っている。この傾向は3光子吸収の場合にはもっ

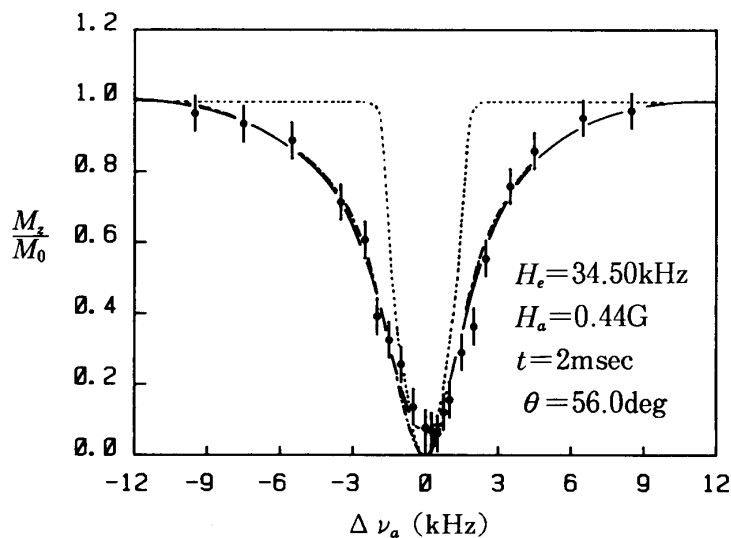


図5 1光子吸収の線形

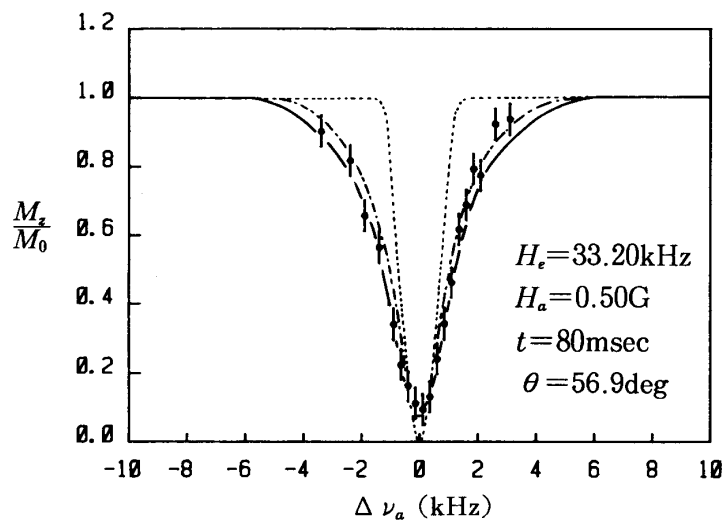


図6 2光子吸収の線形

と顕著である。

3-2-3. 時間依存性

2, 3 次の多光子吸収の吸収強度の摂動時間 t に対する依存性を示す実験結果がそれぞれ図 7, 8 に与えられている。どちらの場合も、縦軸には共鳴点における磁化の相対強度が、また横軸には audio 磁場をかけている時間 t がとってある。用いられた実験条件はそれぞれ図中に示されている。●印が実験データで、点線は式(2)に式(3), (4), (5), (6)を用いて t を変数として描いたものである。どちらの場合も、時間の短い領域では実験値と理論値は比較的良好に一致しているが、摂動時間の長いところでは両者の間にはかなりのずれが見られる。特に 2 光子吸収の場合、理論的には 500 msec. 位で第 2 回転系のスピナー系は摂動場 H_a のもとで充分熱平衡に達しているが、実験値はなお熱平衡に到っていない

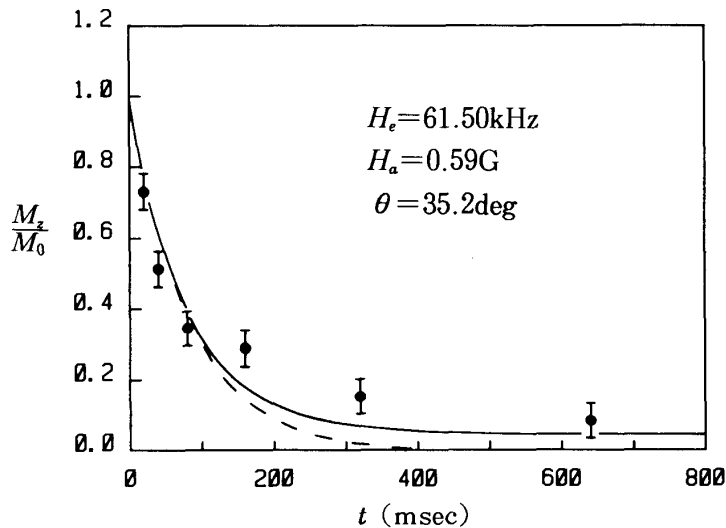


図 7 2 光子遷移の吸収強度の時間依存

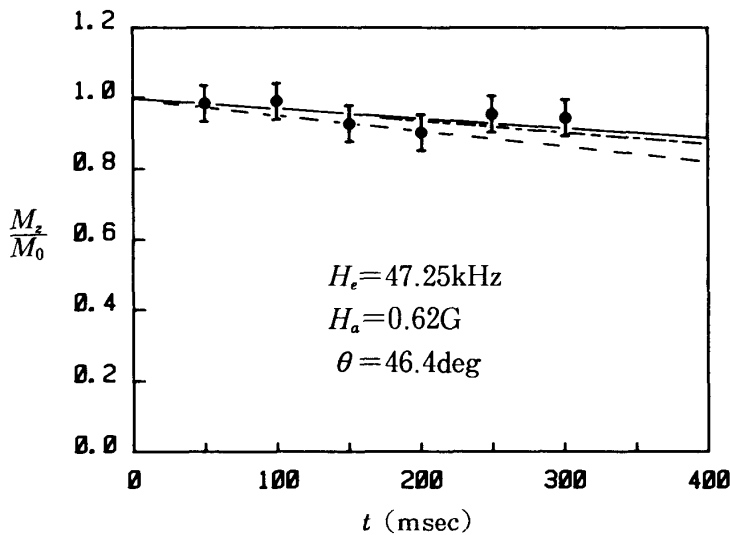


図 8 3 光子遷移の吸収強度の時間依存

ことが分かる。いずれの場合も、理論で予測されるよりも熱平衡に到る特性時間が大きい
か、あるいは何らかの原因で見かけ上熱平衡状態で磁化が完全には零にならないためであ
ると考えられる。

3-2-4. 磁場強度に対する依存性

摂動磁場 H_a の強度に対する多光子吸収の吸収強度の依存性を表す実験結果が $n=2, 3$
についてそれぞれ図9, 10に示してある。どちらの場合も縦軸には共鳴点における磁化の
相対強度が、また横軸には audio 磁場の強さがとってある。用いられた実験条件は図中
に与えてある。●印が実験結果で、点線は3-2-3節と同じ式を用いて、 H_a を変数とし
て描いた理論曲線である。どちらの場合も摂動磁場が小さいところでは実験値と理論値は
合っているが、摂動場が大きくなるにつれて両者のずれは大きくなっていることが分かる。

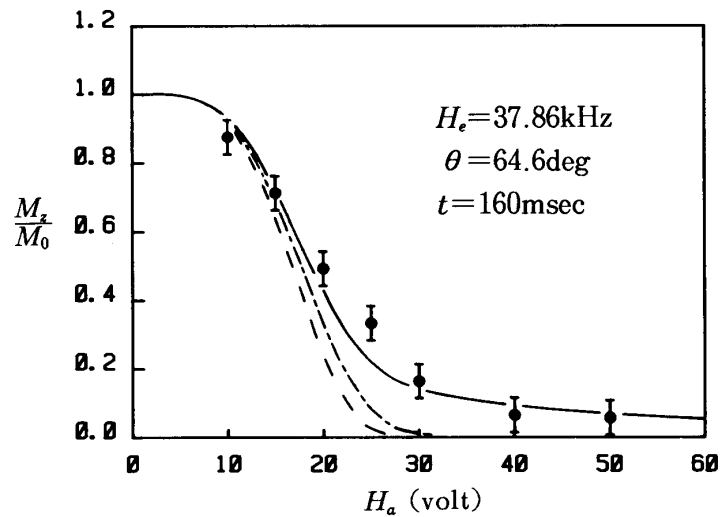


図9 2光子遷移の吸収強度の磁場強度依存

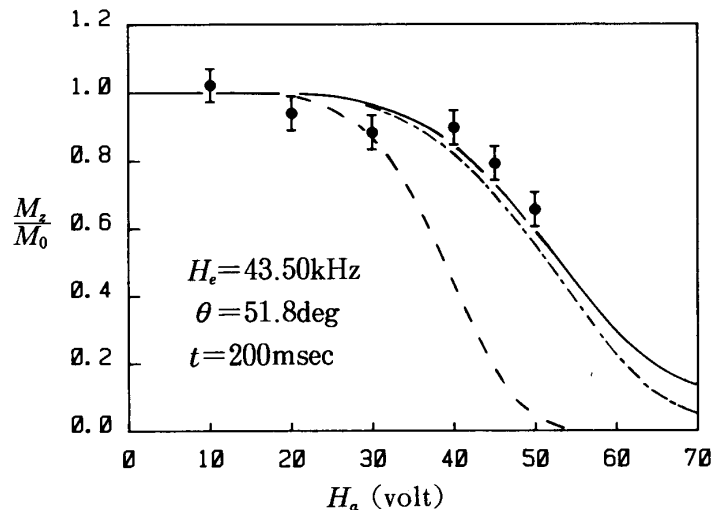


図10 3光子遷移の吸収強度の磁場強度依存

2光子吸収の場合、理論からは $t=160$ msec., $H_a=30$ V で第2回転系のスピnzeーマン系は充分熱平衡に達し、磁化は零になると予想されるが、実験的には磁化は $H_a=50$ V でもなお5%位残っている。3光子吸収の場合、この傾向は一層顕著である。前述の線型、時間変化の場合と考え併せると、このことは第2回転系でスピnzeーマン系が熱平衡に達しても何らかの原因のため、なお磁化は有限な大きさのまま残ることを示唆していると考えられる。

3-2-5. 角度依存性

図11, 12に1次と2次の多光子吸収の角度依存を表す実験結果が示してある。どちらの場合も、縦軸には共鳴点における磁化の相対強度が、また横軸にはスピンの量子化の方向と摂動場の方向とのなす角 θ がとってある。用いられた実験条件はそれぞれ図中に与えら

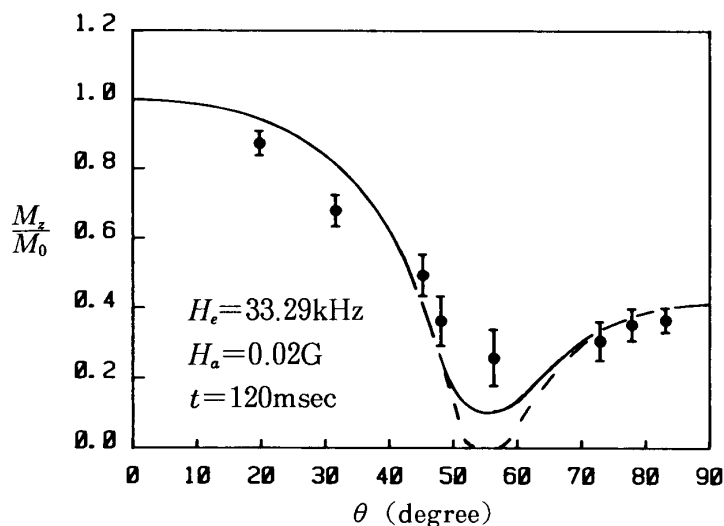


図11 1光子遷移の吸収強度の角度依存

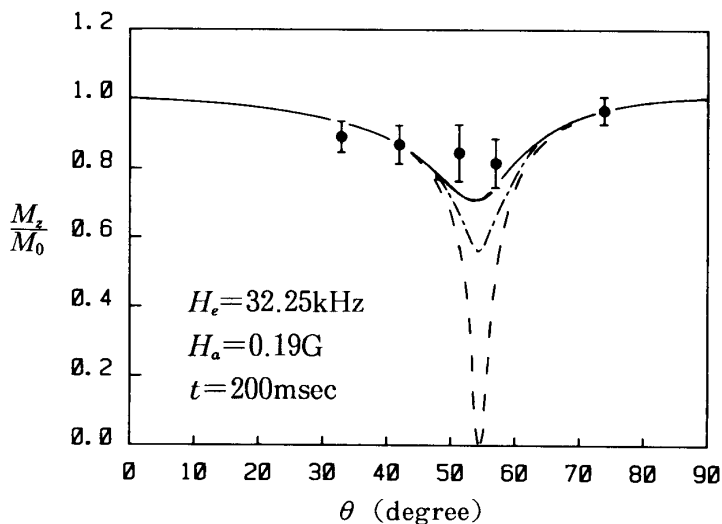


図12 2光子遷移の吸収強度の角度依存

れている。●印が実験結果で、点線は式(2)に式(3), (4), (5), (6)を用いて、 θ を変数として描いた理論曲線である。1光子吸収の場合、magic angle 付近を除いて、実験結果は理論の予測とかなりよく合っているが、特に magic angle 付近では磁化の理論値は完全に零であるにもかかわらず、実験値はかなり大きなままで残っている。2光子吸収の場合も1光子吸収の場合と同様な傾向を示し、magic angle 付近を除いては、実験値と理論値との一致はよいが、magic angle 付近では実験値と理論値は大きく隔たっている。更に2つの図から分かるように、共鳴点での磁化は次数によらず magic angle 付近で極小となる。このことは多光子吸収の遷移確率の角度依存は $F^{(n)}(\theta)$ と $\langle \Delta\omega_a^2 \rangle^{(n)}$ の角度依存の両者によっているが、特に後者の角度依存性の方により強く依存していることを示している。

3-2-6. 半値幅の角度依存性

前節には共鳴点の角度変化の振る舞いが示されていたが、本節では共鳴線の半値幅の角度依存の実験結果を与える。図13は2光子吸収の場合を表している。横軸には第2回転系における磁化と摂動場の方向とのなす角が、縦軸には半値幅がとってある。用いられた実験条件は図中に与えてある。●印は実験データで点線は式(3)より得られる2次吸収に対する半値幅

$$\Delta h'^{(2)} = H_i \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) / 2 \quad (7)$$

を用いて描いた曲線である。もちろん理論値は magic angle で零であるが、実験から得られた半値幅は零になっていないことが分かる。magic angle 付近でもなお残っているこの半値幅を我々は残留線幅 (residual line width) と呼ぶことにする。

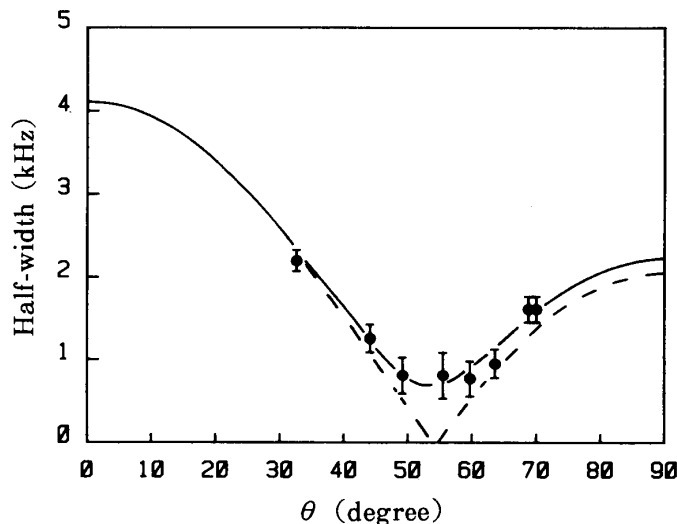


図13 2光子吸収線の半値幅の角度依存

3-3. 実験結果の検討

前節の結果から分かるように、概して多光子吸収過程の磁化は次数によらず、理論で予測されるよりも大きくなっている。特に magic angle 付近ではこのことは顕著である。また共鳴線の幅も magic angle を中心に理論で予測されるよりもかなり広くなる傾向が見られる。このように、文献4)の理論は直接的に多光子吸収過程の実験結果を充分説明しうるものとは言えない。本節ではこの両者の間の不一致の原因を究明し、その結果を考慮して実験結果と理論との比較検討を行う。不一致の原因としては次の3点が考えられる。(1)エネルギーレベルの mixing が遷移確率に及ぼす影響。(2)摂動磁場 H_a の存在。(3)振動磁場 H_1, H_a の不均一さ。(1)は理論式の取り扱い上の問題であり、(2)の原因は rotary saturation 実験では本来避け得ぬ事柄であり、また(3)は H_1, H_a コイルの幾何学的形状からくる実験的原因である。以下、これら3つの原因について順に検討していく。

3-3-1. エネルギー準位の mixing が遷移確率に与える影響

文献4)の図3から分かるように、固体中では磁気双極子相互作用により、スピン量子数 $I=1/2$ の系のエネルギー準位は4つに分裂し、各々の状態を表す0次の波動関数には双極子相互作用の non-secular terms ((I-12)式の C, E 項)を通じて他の状態からの混ざり合いが生じる。文献4)の7節遷移確率の計算で無視したこの混ざり合いの影響を改めて検討してみる。

混ざり合いを考慮した波動関数は2次の摂動計算より求めることが出来、次の様になる。

$$|S\rangle = |m\alpha\rangle + \sum_{m'\alpha'} \frac{\langle m'\alpha' | \mathcal{H}_{SS} | m\alpha \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_{m'}} |m'\alpha'\rangle \quad (8)$$

ここで $|S\rangle$ は摂動を受けた系の波動関数、 $|m\alpha\rangle, |m'\alpha'\rangle$ は0次の波動関数であり、 m は0次のゼーマン量子数、 α はスピンスピン量子数、 $\varepsilon_m - \varepsilon_{m'}$ は0次の状態間のエネルギー固有値の差を表している。また摂動のハミルトニアン \mathcal{H}_{SS} は $\mathcal{H}_{SS} = \sum_M \mathcal{H}^M$ ($M = \pm 1, \pm 2$) と表され、 \mathcal{H}^M は (I-12) 式の C 項及び E 項より

$$\mathcal{H}^{\pm 1} = \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \sum_{j>k} A_{jk\rho} [I_j^\pm I_{kz} + I_{jz} I_k^\pm] \quad (9a)$$

$$\mathcal{H}^{\pm 2} = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta \sum_{j>k} A_{jk\rho} I_j^\pm I_k^\pm \quad (9b)$$

である。(8)式の第2項は rotary saturation の実験では $H_{1\rho}/H_e$ の order である。(8)式を用いて得られる mixing を考慮した新しい波動関数を、改めてスピン系の始状態、中間状態及び終状態を指定する波動関数として、(I-46)式に用いれば、一次の吸収に対する遷移確率は

$$W^{(1)}(\omega_a) = \frac{4\pi}{3} \left| \frac{\gamma H_a}{2} F^{(1)}(\theta) \right|^2 f^{(1)}(\omega_a) \quad (10)$$

ただし

$$\left| F^{(1)}(\theta) \right|^2 = \sin^2 \theta \left[1 + \frac{3}{16} \left(\frac{H_{l\rho}}{H_e} \right)^2 \times (48 \sin^4 \theta - 63 \sin^2 \theta + 16) \right] \quad (11)$$

となる。(6a)式と較べて分かるように、エネルギー準位の mixing の影響は角度関数 $F^{(1)}(\theta)$ の第2項に表れる。ただし上述の計算では $H_{l\rho}/H_e$ の3次以上の項は省略してある。

同様の摂動計算をすれば2次の吸収に対する角度関数は

$$\left| F^{(2)}(\theta) \right|^2 = (2^2 \sin \theta \cos \theta)^2 \left[1 + \left(\frac{H_{l\rho}}{H_e} \right)^2 \times (25 \sin^4 \theta - 21 \sin^2 \theta + 3) \right] \quad (12)$$

となる。(11), (12)式の詳しい導出は別の機会に報告する。mixing を考慮した角度関数としないそれとの2乗の比を $C^{(1)}$, $C^{(2)}$ とすれば

$$C^{(1)} = 1 + \frac{3}{16} \left(\frac{H_{l\rho}}{H_e} \right)^2 (48 \sin^4 \theta - 63 \sin^2 \theta + 16) \quad (13)$$

$$C^{(2)} = 1 + \left(\frac{H_{l\rho}}{H_e} \right)^2 (25 \sin^4 \theta - 21 \sin^2 \theta + 3) \quad (14)$$

となる。上の2つの式は式(10)から分かるように、mixing を考慮した遷移確率としないそれとの比でもあり、第2項を通して mixing の影響が現れることを示している。図14には、この規格化された遷移確率の値 $W_N^{(1)}$, $W_N^{(2)}$ を縦軸にとり、横軸に角度をとったときの様子が描かれている。有効磁場には、我々の実験での典型的な値 33.2 kHz が用いてある。実線が1次の吸収、破線が2次の吸収に対する W_N をそれぞれ表している。図から分かるように、 $W_N^{(1)}$, $W_N^{(2)}$ は $\theta=0^\circ$ で共に最大偏移18.5%を与える。 $W_N^{(1)}$ の場合は角度の増加と共に偏移は小さくなっており、 $W_N^{(2)}$ の場合は最初は角度の増加と共に偏移は減少するが33.5°で小さな極点が現れ、60°以上では偏移は角度と共に増加している。我々の実験は1次の吸収については、20°~80°の角度範囲で行われ、この間の最大偏移は8.9%であり、2次吸収の場合は30°~70°の角度範囲で行われ、この間の最大偏移は2.7%である。いずれの場合にも magic angle 付近では偏移は0であり、mixing による遷移確率への影響はないことが分かる。

次にこういったエネルギー準位の mixing が実際に観測される磁化にどの程度影響するかを調べてみる。図15に、mixing を考慮した2光子吸収の角度変化の様子が示してある。破線は(2)式に(3), (4), (5), (6)式を用いて描いたものであり、実線は(6)式の代わりに(12)式を用いて描いたものである。データは図12からとったものである。mixing の影響は40°及び70°付近で僅かに見られるだけで、図から2つの曲線は角度の全領域で殆ど重なっていることが分かる。この傾向は1光子吸収についても見られる。従ってエネルギー準位の mixing は rotary saturation 実験ではその結果に殆ど影響しないと結論される。このことは本章の3-2-5の結果からも分かるように、磁化の角度依存性には $F^{(n)}(\theta)$ よりも $\langle \Delta \omega_a^2 \rangle^{(n)}$ の角度依存性の方が強く影響しており、 $F^{(n)}(\theta)$ に数%寄与する mix-

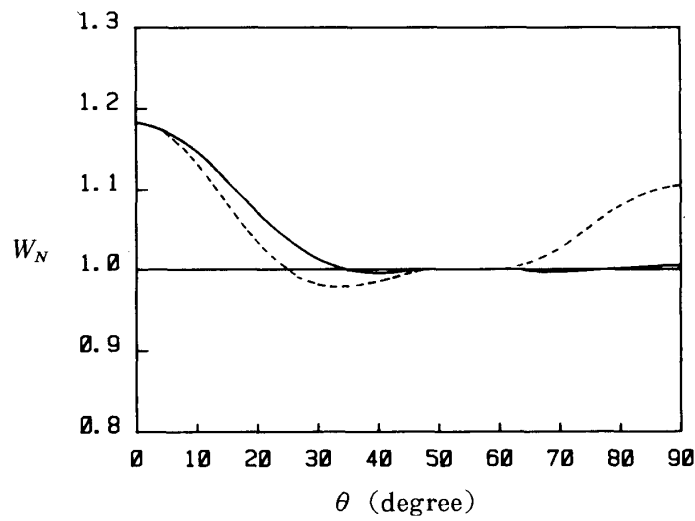


図14 1光子及び2光子吸収の規格化された遷移確率の角度依存

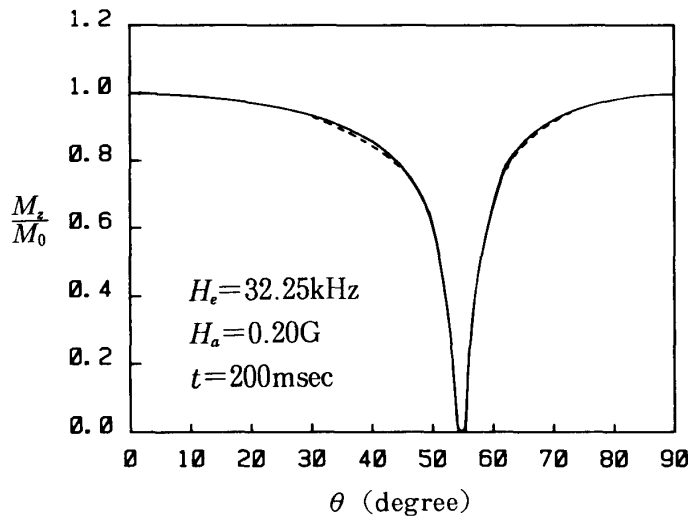


図15 エネルギー準位の mixing を考慮した2光子遷移の吸収強度の角度依存

ing を考慮しても、これは相対磁化には殆ど影響しないからだと考えられる。

3-3-2. 摂動場 H_a が半値幅に及ぼす影響

rotary saturation 実験では audio 磁場 H_a の使用は不可欠である。本節ではこの H_a 磁場が多光子吸収線の線幅、特に残留線幅に与える影響について議論する。

第2回転系において、摂動場 H_a のもとでスピnzeーマン系が熱平衡に達する程充分時間が長いとし、(2)式の第2項を省略し、第1項のみが半値幅に寄与するとすれば、

$$\frac{(nh')^2 + nh'H_{l_0}^2/H_e}{H_e'^2 + H_{l_0}^2} = \frac{1}{2} \tag{15}$$

が得られる。ここで $H_e'^2 = (nh')^2 + (H_a \sin \theta)^2$ であり、我々の実験では $(H_{l_0}/H_e)^2 \ll 1$ であるので、 n 次の多光子吸収線の半値幅 (half-width at half maximum) は

$$\Delta h'^{(n)} = [H_{i\rho}^2 + (H_a \sin \theta)^2]^{1/2}/n \quad (16)$$

となる。(16)式は第2回転系では H_a の存在のため、局所場が見かけ上 $H_{i\rho}$ から $[H_{i\rho}^2 + (H_a \sin \theta)^2]^{1/2}$ になることを示している。上式は

$$\Delta h'^{(n)} = H_i \left[\left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)^2 + \left(\frac{H_a}{H_i} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2}/n \quad (17)$$

と書き換えられ、また、第1回転系における2次能率と第2回転系における n 次の多光子吸収の2次能率の間の関係を与える式(4)は

$$\langle \Delta \omega_a^2 \rangle^{(n)} = \left[\left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)^2 + \left(\frac{H_a}{H_i} \right)^2 \sin^2 \theta \right] \langle \Delta \omega_a^2 \rangle / n^2 \quad (18)$$

のように書き換えられる。式(17), (18)の第2項は magic angle でも残り、これが残留線幅の原因になると考えられる。

上述の議論を実験データの解析に適用してみる。2光子吸収の半値幅の角度依存を表している図13において、点線は(7)式を用いて描いたものである。図から明らかなように、約 45° 以上の角度範囲では(7)式により予測される値は実験値よりかなり小さくなっている。特に magic angle では(7)式は零であるが、実験値はなお有限な大きさのまま残っている。このような両者の間のずれ、特に残留線幅の原因は audio 磁場の存在を考慮した上の議論を用いることにより、よく説明される。図の実線は(17)式を用いて描いたものであり、角度の全領域にわたって、(17)式が半値幅の実験データとよく一致している。このように、 H_a の存在は多光子吸収の共鳴線の幅に大きく影響していることが分かる。次に共鳴の最下点の時間変化、磁場強度及び角度の依存に対する H_a の存在の影響について検討する。

図5-12において一点鎖線で描かれている曲線は、文献4)で導かれた理論式(2)を実験値に適用するに当たり、式中の二次能率には(18)式を用い、また局所場 $H_{i\rho}$ は $H_{i\rho} [1 + H_a/H_{i\rho}]^2 \sin^2 \theta$ と置き換えて、引いたものである。ただし図7及び図11においては H_a の存在を考慮したものと文献4)の理論曲線は殆ど一致する、つまり H_a の存在が文献4)で得られた理論式に殆ど影響していないので、一点鎖線は省略してある。1光子及び2光子吸収の線型を表している図5及び図6は、共に magic angle に近い条件下での実験値であり、文献4)から得られた理論値とは大きくずれているが、 H_a の存在を考慮した一点鎖線は実験値をよく説明している。3光子吸収の時間依存を示している図8においても H_a の存在を取り入れると理論と実験との一致は非常によいことが分かる。同様なことは3光子吸収の吸収強度の磁場強度依存を表している図10についても言える。しかし、2光子遷移の時間依存を表している図7の場合は H_a の存在を考慮しても理論と実験結果の一致は少しも改善されない。これはこの実験が magic angle から非常に離れたところで行なわれたためであると考えられる。同様に2光子吸収の磁場強度依存を表している図9の場合も、 H_a の存在は文献4)の理論式にわずかな改善を与えているに過ぎないが、理由はこの場合も magic angle から離れたところでの実験であるためと考えられる。

以上のことからおおむね (1) H_a の存在は magic angle を中心に多光子吸収の共鳴線の幅及び吸収強度に大きな影響を与えるが, magic angle から離れたところでは殆ど影響を与えない。(2) H_a は半値幅へは大きく影響するが吸収強度にはそれほど大きな影響は与えない。更に, (3) H_a の影響は多光子吸収の次数が高くなるに従って強くなる傾向を示すと結論される。

3-3-3. H_1 , H_a 磁場の不均一さによる影響

通常の NMR 実験に用いられる電磁石は, 磁極間の間隔に対して磁極の径を大きくする等の工夫をして, 磁場の均一度は非常に高くしてある。我々の用いた電磁石の場合も, 極間65mm, 極直径300mm ϕ のもので, 試料の大きさの範囲では静磁場 H_0 の不均一さは局所場に比べて無視しうる程小さい。一方, rotary saturation の実験においては通常の NMR 実験の静磁場に対応するのは第 1 回転系の有効磁場 H_e であり, これを作り出すのは電磁石及び高周波コイルである。今回, 我々の用いた試料の大きさに比較して H_1 コイルの大きさは, 試料の範囲にわたって H_1 磁場の不均一さを無視しうる程に充分大きいとは言えない。本節ではこの不均一さが実験結果に与える影響について吟味し, その影響を除去する方法を検討する。

図 3 から分かるように

$$\tan \theta = \frac{H_1}{h} \quad (19)$$

であり, H_1 の不均一さは磁化 M と摂動場のなす角 θ に直接的に広がりを与える。もちろん h は静磁場 H_0 と rf 周波数 ω とにより与えられるから非常に高い精度で設定しうる。従って H_1 に対する θ の変化の割合は(19)式から

$$\frac{d\theta}{dH_1} = \frac{\cos^2 \theta}{h} \quad (20)$$

となる。一方, (4), (5)式及び図11, 12から分かるように, 多光子吸収の遷移確率は magic angle 付近で非常に大きな角度依存性を持つ。これらのことから H_1 の不均一さは magic angle を中心にそれより少し小さい角度領域で遷移確率に大きく影響すると思われる。

H_1 磁場の不均一さを取り除くために用いられた方法は次の様である。まず, 実験に用いた試料の占める空間を n 個に分割し, H_1 コイルがそれらの n 個の微小空間に作る磁場をそれぞれ計算し, 試料の全空間にわたる H_1 磁場の分布を求める。このとき, 最大出現頻度に対応する磁場の大きさを 1 とし, 他の微小空間の磁場を規格化する。もちろん最大出現頻度に対応する磁場強度を H_1 の校正実験より求めた磁場の大きさとする。次にこのようにして得られた, n 個の微小空間の各々の場所における H_1 に対応する θ を(19)式により計算し, その値を(2), (4)及び(6)の各式に用いて, それぞれの場所における M/M_0 を求める。このようにして得られた n 個の微小空間の相対磁化の大きさの平均をとって

較正された H_1 磁場に対応する M/M_0 の値とする。実際の H_1 磁場分布の計算には Hewlett-Packard 社のパーソナルコンピュータを用い、数値積分は Romberg の求積法を用いた。

一方 audio 磁場 H_a の不均一さは、通常の NMR の rf 磁場 H_1 に相当するもので rotary saturation 実験における H_1 磁場の不均一さ程には実験結果に大きく影響するとは考えられないが、 H_1 磁場の場合と同様な計算を行い、その試料空間にわたる分布を求め、相対磁化の計算に不均一さの影響を取り込んだ。これらの計算については文献 5) に詳しく述べてある。

前論文の理論に、前節で議論した H_a 磁場の存在と、更に本節で求めた H_1 , H_a 磁場の分布を同時に考慮して描いた曲線が図 5—図 12 の実線で示されたものである。

1 光子及び 2 光子吸収の線型を表している図 5, 図 6 において、実線は周波数の全領域で実験値と非常によく一致していることが分かる。特に点線、一点鎖線は共鳴点で零となり有限な大きさに残っている実験値を説明し得ないのに対して、実線は実験値と非常によい一致を示している。2 光子遷移の吸収強度の時間依存を表している図 7 において、点線は約 400 msec. で零となっているが、実線は充分時間の長いところでも一定の大きさで残り、実験値とよい一致を示していることが分かる。3 光子遷移の時間依存を表している図 8 においても、点線が時間の長いところで実験値とずれるのに対して実線は時間の広い領域にわたり実験値とよく一致している。2 光子遷移の吸収強度の磁場強度依存を表している図 9 の場合、点線、一点鎖線が摂動磁場の弱いところを除いて実験値と大きくずれているのに対して、実線は摂動磁場の全領域で実験値とよい一致を示していることが分かる。

3 光子遷移の磁場強度依存を表している図 10 の場合においては、点線は 2 光子吸収の場合と同様に摂動磁場の強いところでは実験値と大きくずれているが、実線は摂動磁場の全領域で実験値とよく一致している。また一点鎖線も図 9 の場合と違い摂動場の全領域で実験値とかなりよく一致している。これは磁化と摂動場とのなす角が比較的 magic angle に近く前節で述べた H_a の存在が強く影響していることによると考えられる。1 光子遷移の吸収強度の角度依存を表している図 11 の場合、点線は magic angle から離れたところでは実験値と比較的よく合っているが、magic angle 付近では零となり、実験値と大きく違う。(一点鎖線が示されていないのは全角度領域で点線と殆ど重なってしまうためである。) 一方、実線は magic angle 付近で実験値より少し小さいが、角度の全範囲で実験値とかなりよく一致していることが分かる。この傾向は 2 光子吸収の場合にはもっと顕著である。2 光子遷移の吸収強度の角度依存を表している図 12 の場合、点線は magic angle で零となり実験値と大きく違っている。 H_a の存在を考慮した一点鎖線は実験値とかなり近づいており、実線は角度の広い範囲にわたって実験値とよく一致している。

以上のことから次のことが結論される。 H_1 , H_a 磁場の不均一さは(1)多光子遷移の吸収強度に大きな影響を与えるが、共鳴線の幅に与える影響は比較的小さい。また、(2)その影

響は magic angle を中心に広い範囲に及んでおり、更に(3)多光子吸収の次数が高くなるに従って強く現れる傾向がある。

4. まとめ

本研究を通じて次の結論が得られた。

(1) rotary saturation 法には多くの利点があり、固体中の多光子吸収過程の研究には非常に有力な方法である。(2) rotary saturation の実験は通常の NMR 装置に audio チャンネルを加えることによりなすうが、通常の NMR に比べて、実験法、結果の解析共にかなり複雑である。(3) rotary saturation 法では外部振動磁場からのエネルギーの吸収強度を大きく保持したままで、共鳴周波数を低周波領域に換えることが出来、そのため、多光子吸収過程の広い範囲にわたる周波数掃引が可能となる。(4) rotary saturation 法では、電子回路の調整により容易に magic angle を実現させることが出来る。(5) magic angle では理論上局所場は零となり、多光子吸収の共鳴線を次数毎に分離することが可能となる。(6)多光子吸収過程は第 2 回転系での磁化の減少として観測され、また磁化の時間変化は Provotorov の rate equation を解くことにより求められる。(7)多光子吸収の遷移確率は摂動場の強さ、スピンの量子化の方向と摂動場の方向とのなす角に非常に敏感であり、多光子吸収過程の吸収強度及び共鳴線幅は摂動場の強度、角度、摂動時間に強く依存する。(8) rotary saturation 実験においては、audio 磁場の使用は不可欠であり、第 2 回転系における局所場は見かけ上 $H_{l\rho} \left[1 + \left(\frac{H_a}{H_{l\rho}} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}$ になる。その結果、局所場以外に audio 磁場が多光子吸収線の幅を広げる原因となり、特に magic angle 付近ではそれによる線幅への影響は顕著となる。(9)高周波及び低周波磁場の不均一さは多光子遷移の吸収強度にかんがりの影響を与えるが、共鳴線の幅に与える影響は比較的小さい。(10) エネルギー準位の mixing が多光子吸収の遷移確率に与える影響の大きさは高々 $(H_l/H_e)^2$ の order であり、rotary saturation 実験では、その寄与は無視してよい。

参考文献

- 1) Y. Manmoto: K. Utsunomiya, and M. Satoh: J. Phys. Soc. Jpn 43 703 (1977)
- 2) Y. Manmoto and M. Satoh: Proc. Int. J. Quantum Chem. 22 647 (1986)
- 3) Y. Manmoto: J. Magn. Reson. 86 82 (1990)
- 4) Y. Manmoto: M. Satoh and N. Akiyama: Bull. Okayama Univ. Sci. No. 25A 137 (1990)
- 5) Y. Manmoto: J. Magn. Reson. 57 303 (1984)
- 6) J.H. Van Vleck: Phys. Rev. 74 1168 (1948)

Multiphoton Processes in Solids by NMR II (Experiment)

Yoshinori MANMOTO, Mitsuo SATOH and Norio AKIYAMA

*Department of Electronic Engineering
Faculty of Engineering, Okayama University of Science
1-1 Ridaicho, Okayama 700, Japan*

(Received september 30 1990)

The theory of multiphoton processes in solids by a rotary-saturation method in NMR have been proposed by us. In this paper, we apply the theoretical ideas to fluorine nuclei in a CaF_2 single crystal and analyse the experimental results by the theory. We found evidence that (1) the experimental results of multiphoton processes can be explained fundamentally by the theory but cannot be fully; (2) one type of single spin- n photon transitions is taking place, but another type of two spin- n photon transitions is not confirmed yet in this crystal; (3) the linewidths of the multiphoton absorptions are extremely narrow at the magic angle but do not completely vanish because of the presence of a perturbing field; (4) the effects of the energy level mixing through the dipole-dipole interactions on the multiphoton transitions are negligible over a wide range around the magic angle; (5) the inhomogeneity of the rf field used to quantize the spin system in the rotating frame affects considerably the results of the rotary-saturation experiments.