

Title	核四極共鳴スペクトルデータベース
Author(s)	千原, 秀昭
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 1982, 44, p. 39-50
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/65513
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

核四極共鳴スペクトルデータベース

大阪大学理学部

千原秀昭

昭和56年12月からサービスを開始した、核四極共鳴スペクトルのデータベースの内容を紹介し、その検索法を説明する。

I. 核四極共鳴スペクトル (Nuclear Quadrupole Resonance Spectrum)

核四極共鳴スペクトル(略称NQR)は結晶性物質を対象とするラジオ波分光学の一分野である。固体物性の重要な研究手段であると同時に、分子構造の研究、化学結合の研究、結晶物質の同定などに幅広い応用をもつ。高い分解能(10^{-7})を利用して、精密な温度計としての用途も開発され、実用的な機器が市販されている。

核四極共鳴スペクトルの原理と測定方法について簡単に述べる。核スピンの1/2より大きい原子核は核内の電荷分布が四極子(quadrupole)をもつことが知られている。この四極子の大きさ eQ は、核の中心に原点をおき、位置ベクトルを \vec{r}_i で表わすと、

$$eQ = \int \rho_i r_i^2 (3 \cos^2 \theta_i - 1) d\tau_i \quad (1)$$

で定義される。 ρ_i は点 \vec{r}_i の位置の体積素片 $d\tau_i$ の中の電荷密度、 θ_i は \vec{r}_i とスピンの軸との間の角である。この核が結晶内のある点に存在するとき、その点における結晶電場の勾配は9個の成分をもつテンソルで規定される。

$$V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j \quad (x_i, x_j = x, y, z) \quad (2)$$

この電場の原因が全く核外から由来するもの場合には、このテンソルは対角化できて、次の三つの主軸成分で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} V_{ZZ} &= \partial^2 V / \partial z^2 \\ V_{YY} &= \partial^2 V / \partial y^2 \\ V_{XX} &= \partial^2 V / \partial x^2 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで

$$|V_{XX}| < |V_{YY}| < |V_{ZZ}| \quad (4)$$

となるように主軸を選ぶ。z 主軸のまわりに V'' が対称でないとき、

$$\eta = |V_{XX} - V_{YY}| / |V_{ZZ}| \quad (5)$$

によって電場勾配の非対称性を表わす。 η を非対称性定数 (asymmetry parameter) という。

$\eta = 0$ のときは電場勾配が軸対称性をもち

$$\left. \begin{aligned} V_{XX} &= V_{YY} = (1/2) e q \\ V_{ZZ} &= e q \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

の関係がある。さて、核の四極子と電場勾配の相互作用の結果、核スピン I のエネルギーは

$$\left. \begin{aligned} E_m &= A [3m^2 - I(I+1)] \\ A &= e^2 q Q / [4I(2I-1)] \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

で与えられる量子準位を構成する。これらの準位間の遷移は $\Delta m = \pm 1$ の選択律に従うから、遷移振動数は

$$\nu = (3A/h) (2|m| + 1) \quad (8)$$

で与えられる。つまり式(8)の周波数の電波がこの結晶によって吸収され、 m の異なる準位への遷移が起る。これが核四極共鳴スペクトルである。これを観測するには、ふつうは超再生型の発振・検出器を用いるが、最近パルス法や核磁気共鳴(プロトン)との二重共鳴などの方法も使われるようになった。

結晶内の原子核は分子やイオンの一部をなしており、電場勾配の大きさ q はその電子状態を反映する。NaCl における Cl^- イオンのようにほぼ球対称の電荷分布の中に Cl 核がおかれていると、 $q \doteq 0$ である。また HCl 結晶の高温相のように分子回転が速く起っているときも Cl 核のまわりの電荷分布が平均され、 $q \doteq 0$ となる。しかし固定した C-Cl 結合のように Cl の p 電子が結合に使われると q が大きくなり、式(8)の ν は 30-40MHz になる。

結晶内に等価でない位置を占める同種の核が、単位胞あたり n 個あるとき、共鳴線の数 n の倍数になる。これらの帰属の決定には、小さな外部磁場のもとでおこる単結晶のゼーマン効果を利用する。

$I = 3/2$ のときはゼーマン効果を利用して $e^2 q Q$ (核四極結合定数) と η を決定する。 $I = 1$, $I > 3/2$ のときは 2 本以上のスペクトル線が期待できるので、外部磁場なしに粉末試料で $e^2 q Q$ と η を決定できる。

核四極共鳴の周波数は温度や圧力の関数である。一般に温度の上昇とともに周波数が下がる。ま

た圧力の上昇とともに周波数は上昇する。もし結晶に構造の異なる多形があったり、ある温度を境として構造が変化する多形（相転移）が存在すると、共鳴周波数もそれに伴って変化する。

II. データベースの内容

結晶の核四極共鳴スペクトルおよび関連情報を物質ごとに1レコードとして収容している。結晶形が異なるときは同一組成でも、べつの物質として扱う。収容しているデータ要素はつぎのとおりである。

1. CAS登録番号：化学物質を登録するための一義的な背番号。67564-76-5のようにハイフンを含め、現在は10ケタ。この番号から物質名と分子式を知るためには、CAS Registry Handbook, Number Section
を見よ。また系統名から登録番号を知るためには、Chemical Abstracts, Chemical Substance Index
を見よ。慣用名から登録番号を知るためには、CAS Registry Handbook, Common Names (マイクロフィッシュ)
を見よ。登録番号 ↔ 構造式の相互対照のためには、CAS Online サービスを利用すればよい。
2. 分子式：Hill システムによる。すなわち、CとHがともに含まれている物質については、C 6 H 3 C L 9 O 3のようにまずCとHをかき、その他の元素はabc順に並べる。それ以外の場合は全元素をabc順に並べる。原子数が1のとき元素記号のうしろに1をかく。たとえば塩化水素はCL 1 H 1である。水和物の水は分ち書きとする。また分子間化合物も分ち書きとし、成分間にピリオドを入れる。原則として、観測している核種を含む成分を先に書く。例. As 1, C 2 H 1 C L 3 O 1. 1/2 (D 2 O 1)
3. 物質名：IUPAC命名法、CAS命名法、慣用名等の異名(synonym)を含む。ギリシャ文字は英語で綴ってある。原則としてアメリカ綴りによる。ギリシャ文字を指定するため、前後にピリオドを置く。コンマのうしろはスペース一つあける。たゞし置換位置番号を区切るコンマのときはスペースをあげない。
例. 3-CHLORO-. ALPHA., . ALPHA., . ALPHA. -TRIFLUOROTOLUENE
ΔCUPRATE(3-), ΔTETRAKIS(CYANO-C)-, ΔTRIPOTASSIUM,
Δ(T-4)-

4. 共鳴周波数：

共鳴核の質量数、測定温度、周波数(MHz単位) がいっている。1982年入力の中から、測定方法を追加する。測定温度と周波数は実数として扱う(32MHzは32.MHzと書く)。質量数は整数である。測定温度については、原報の記載と次の対応がある。

5000. K	………	液体窒素温度
6000. K	………	液体空気温度
7000. K	………	ドライアイス温度
8000. K	………	室温
9000. K	………	測定温度の記載がない

測定方法については次の記号を用いる。

CW法	………	C
パルス法	………	P
二重共鳴法	………	D
NMR法	………	M
その他	………	E
記載なし	………	X(不明を含む)

5. 結晶形： PHASE I, ALPHA FORM など原報での記載にしたがう。

6. 文献： 著者名は姓、名のイニシャルをコンマ、ピリオドなしで記す。

例. CHIHARA△H, BROWN△T△L

雑誌名はCODEN(6字)、略誌名、巻号年、ページの順に収容してある。

7. キーワード： 文献データベースとしても使えるようにキーワード語句を与えてある。

8. 備考： 文献ごとに、その文献に記載のある関連事項をREMKのフィールドに記載した。

III. データベースへのアクセス手順

1. 阪大計算センターへの利用申請： 既に阪大センターを利用しておられる方以外は、阪大センター共同利用係で申請して、課題番号(USERID)とパスワードをもらって下さい。

2. 直接阪大センターへアクセスする場合（電話回線）：

交換回線種別	電話番号	伝送速度(BPS)	回線数
阪大吹田構内電話	2861(2891)	300(1200)	10(3)
阪大豊中構内電話	2172	300	6
センター外線（局線）	(06) 876-3241	300	5
	(06) 876-5001	1200	3

- (a) 上記電話番号のどれか呼び、ピーという発信音が聞こえたら送受器を音響カップラーにセットする。端末器は HALF DUPLEX, EVEN PARITY, 英数字, 大文字, リモートにセットしておく。
- (b) CTRLキーを押さえながらAを打つ。または \$\$\$CON, TSS とタイプして、キャリッジリターン（以下 C/R と表示する）。これによって阪大センターからのメッセージが出るから、要求に応じて USERID と PASSWORD を入力すると、

SYSTEM ? で止まるから、
NQR C/R と入力する。

以下、端末器から入力する部分はアンダーラインで示す。これによってNQRデータベースとその検索システムを呼び出すことができる。

3. 国立大学大型センター間ネットワーク（N1ネット）経由の場合：

まず、それぞれのセンターに端末器を接続するが、これにはそのセンターの利用者課題番号とパスワードが必要である。その後ネットワークを開く。

(a) 北海道大学センター経由

READYのシステムメッセージのあとに NTSS C/R を入力する。WHICH HOST ? のメッセージのあとに OSAKA C/R を入力すると JCJ652I ** OSAKA CONNECTED のメッセージが出て阪大センターにつながる。その後は阪大システムからの要求に応じて、USERID と PASSWORD を入力し、SYSTEM ? に対して、NQR C/R を入力すればよい。

終了時には阪大センターの終了コマンド BYE C/R を入力すると阪大の終了メッセージが出る。そこで割り込みキー（BREAK）を押すと、次のメッセージが出力されるので、END C/R を入力する。

!
NTSS > END (C/R)
JCJ 653 I ** OSAKA DISCONNECTED
READY

となって、北大センターのREADYレベルへもどる。

(b) 東北大学センター経由

SOH信号あるいは CTRL + A のかわりに、いきなり \$\$\$ CON, NETWK, ASC
(C/R) を入力すると、東北大センターの USERID と PASSWORD を尋ねられ、
これに返事をするメッセージのあとに

HOST ? OSAKA (C/R)

となる。これによって阪大センターにつながる。

** CONNECTED TO OSAKA **

このあとは阪大センターのメッセージが出るのは(a)と同じ。

終了させるには、阪大センターへのコマンド BYE (C/R) によって阪大から切り離
され、その後 HOST ? レベルへもどる。

(c) 東京大学センター経由

まず東大センターの TSS ジョブを開始した後

>> NTSS (C/R)

によってネットワークが開かれる。

WHICH HOST ? OSAKA (C/R)

OSAKA CONNECTED

によって阪大センターにつながる。

終了させるには、阪大センターのコマンド BYE (C/R) によって阪大センターを終
了させ、割込みキーを押す(東大センターのNTSSレベルに割込みをかける)と

NTSS > END (C/R)

によって >> レベルへもどる。

(d) 京都大学センターおよび名古屋大学センター経由

まず自己センターのTSSを開始する。その後プロンプト記号(@)が出たら、

@ NVT (C/R)

によってネットワークを開く。阪大を呼ぶには OPEN コマンドを使う。

@ OPEN OSAKA (C/R)

終了させるには、阪大センターを BYE (C/R) で終了させた後

@ CLOSE (C/R) で阪大側のネットワークサービスを切り

@ END (C/R) で自己側を終了させる。

(e) 九州大学センター経由

まず九大センターのTSSを開始する。READYメッセージのあと

READY

NVT (C/R)

でネットワークが開かれ、メッセージが出る。プロンプト記号のあと

@ OPEN OSAKA (C/R)

で阪大につながる。

終了手続きは京大と同様で

@ CLOSE (C/R)

@ END (C/R) でREADYレベルへもどる。

IV. 検索手順

検索には4段階レベルのコマンドがある。これを一覧表の形で示す。

MODULE	MODE	FIELD	SEARCH WORD の例	
<u>SEARCH</u>	<u>REGISTRY</u>	*	ハイフンを含めて10ケタまでの登録番号	
	<u>FORMULA</u>	*	Hill システムの分子式、CL4C1	
	<u>KEYDATA</u>	NAME		物質名。P-DICHLOROBENZENE
		AUTH		著者名。CHIHARA△H
		JRNL		誌名。JACSAT\$
		KYWD		キーワード。RELAXATION
		REMK		備考。QCC
<u>FREQUENCY</u>	*	質量数と周波数。35△28.0-29.0		

* の部分はFIELDレベルがない。入力コマンドは頭の4文字だけタイプすればよい。あとで説明するAND, OR, DISPLAY, RESTARTもMODEレベルでのコマンドである。

阪大センターにつながった後、NQR データベースを呼ぶには

SYSTEM ? NQR (C/R)

によって

*** WELCOME TO NQR ***

MODULE ?

= SEAR (C/R)

MODE ?

=

の順で検索が始められる。何もタイプしないで (C/R) だけすると一つ上のレベルにもどる。

また ? (C/R) によって案内メッセージが出力される。以下にいろいろな検索例を示す。

1. CAS Registry Number による検索

物質同定の目的には Registry No. が最も確かなので、これがわかっている場合には任意性なしに目的のデータが得られる。またヒットしない (No Data のメッセージが出る) 場合はその物質のデータがデータベース内にあることが確定できる。

(例) MODE ?

= REGI (C/R)

REGISTRY NUMBER ?

= 18854-80-3 (C/R)

RECORD COUNT : 1

SET NUMBER : 1

} まとめて

= REGI 18854-80-3 (C/R)
としてもよい。

この Registry No. をもつデータレコードが1件あって、それをセット1番と名づけた。つまりヒットが1件あったわけである。もしヒットがなければ

NO DATA

REGISTRY NUMBER ?

=

と問合わせてくる。ここでべつの Registry No. を入力してもよいし、その必要がなければ直ちに (C/R) だけすると MODE レベルにもどる。ヒットした場合もセット番号出力後 MODE レベルにもどる。ヒットした内容を出力させたいときは

(例) MODE ?

= DISP 1 (C/R) (セット1をDISPLAYせよのコマンド)

OPTION ?

=

OPTION ? は出力形式の間合せである。ここで ? を入力すると

OPTION ?

= ? (C/R)

出力形式の選び方のリストが出て再び OPTION を問合わせて来る。

OPTION OBJECTS

A : FORM+ NAME + MODE + FREQ

B : FORM+ NAME + MODE + FREQ + REMK

C : FORM+ NAME + MODE + FREQ + AUTH + JRNL

D : FORM+ NAME + MODE + FREQ + AUTH + JRNL + REMK

E : ALL FIELDS OF THE RECORD

OPTION A を選ぶと

(例) OPTION ?

= A (C/R)

FORM 67564-76-5 C7H15CL3N1P1

NAME PHOSPHORIMIDIC TRICHLORIDE, (1-PROPYLBUTYL)-;

.

	NUCLEAR MASS	TEMPERATURE	REFERENCE	FREQUENCY
FREQ	35	77.000000	1	28.332000
				27.808000
				27.732000

のようにデータがプリントされる。数値が実数表示 (F変換) になっているので余分な 0 は無視して頂きたい。

2. 分子式による検索

(例) MODE ?

= FORM (C/R)

FORMULA ?

= C7H15CL3N1P1 (C/R)

} まとめて = FORM_C7H15CL3N1P1 (C/R) としてもよい。

ヒットがある場合、ない場合のメッセージは Registry No. の場合と同様である。そして MODE レベルへ戻る。

分子式検索では前方一致が許される。たとえば分子式が“C7H15”で始まるもの全部を探す(あとどんな元素が何個あってもよい)ことができる。

(例) MODE ?

=FORM C7H15\$ (C/R)

のように\$記号をつけると、\$のところは何でもよいことになる。これは塩の無水物と水和物の両方探すときや、分子間化合物の一方だけ指定するときに使うと便利である。ただし分子間化合物の場合はどちらの成分が前に書かれているかわからないから注意がいる。そのようなとき、可能性を並べて、あとでOR論理を用いるとよい。

3. KEYDATAによる検索

KEYDATAのモードには物質名(NAME)、著者名(AUTH)、雑誌名(JRNL)、キーワード(KYWD)、備考(REMK)の各フィールドがあり、検索コマンドの入力方法は同じである。

物質名を例にして説明する。

(例) MODE ?

=KEYD (C/R)

FIELD ?

=NAME P-DICHLOROBENZENE (C/R)

RECORD COUNT ; 1

SET NUMBER ; 2

SEARCH WORD ?

=

SEARCH WORD ? のあとの入力項目は物質名でなければならない。もしここでAUTH CHIHARA と入力したとすると、それは“AUTH CHIHARA”という物質名を探すことになり、NO DATA の返事が来る。

ほかの物質名を探す必要がなければ、=のあと(C/R)だけすれば上のレベルへ戻り、FIELD ? のメッセージが出る。ここでKEYDATAの中のフィールド名と検索語を上例の要領で入力すればよい。もし何も入力せず(C/R)だけすればMODE ? へもどる。

KEYDATAのモードでは検索語に対して前方一致(記号\$)が使える。これは著者名の姓だけしかわからないときに利用できる。またキーワードの単数と複数の両方を検索語にすると、一回の入力でそれが可能になる。

JRNL のフィールドで検索するときは、CODENを使うのがよい。このフィールドのデータは

CODEN JOURNALNAME ; 巻 ; 号 ; 年 ; 始まりページ ; 終わりページ ;
「6文字」 空白 「—— 不定長 ——」

の形式ではいっており、“;”のうしろに空白が一つある。誌名だけ検索するにはCODENのみ用い、例えばつぎのようにする。

(例) FIELD ?

 = JRNL JACSAT\$ (C/R)

のように前方一致を使う。JACSATはJ. Am. Chem. Soc. のCODENである。

4. 共鳴周波数による検索

これはMODEレベルでの入力から始まる。核の質量数と周波数はんいを指定する。質量数の指定を省略するとどの核種でもよいことになり、周波数の上限または下限だけの指定でもよい。

(例) MODE ?

 = FREQ (C/R)

TYPE IN RETRIEVAL CONDITIONS. } まとめて

 = 35 28.0 - 29.0 (C/R) } (C/R) としてもよい。

RECORD COUNT ; 11

SET NUMBER ; 3

TYPE IN RETRIEVAL CONDITIONS.

=

周波数は実数型(小数点をつける)で、上限のみ指定するには

 = 35 - 29.0 (C/R)

とし、下限のみ指定するには

 = 35 28.0 -

とする。上の三例ではそれぞれ $28.0 \leq f \leq 29.0$, $f \leq 29.0$, $28.0 \leq f$ に対応する。

何もタイプせずに (C/R) だけすれば一つ上のレベルへもどる。

5. AND, OR の使い方

AND と OR は生成したSETに対してのみ適用される。これはMODEレベルでのコマンドである。

(例) MODE ?
 =AND (C/R)
 SET NUMBERS ? } まとめて =AND23 (C/R)
 =23 (C/R) } としてもよい。
 RECORD COUNT ; 4
 SET NUMBER ; 5
 MODE ?
 =

もしヒットがなければ、べつの SET NUMBERS を入力するかの問合わせが来る。

(例) MODE ?
 =AND12 (C/R)
 NO DATA
 SET NUMBERS ?
 =23 (C/R)
 RECORD COUNT ; 4
 SET NUMBER ; 5
 MODE ?
 =

AND と OR はどのレベルで作られた SET に対しても適用できる。