



宮崎大学学術情報リポジトリ

University of Miyazaki Academic Repository

核スピン7/2におけるパウダーゼーマンNQR吸収波形-計算とシミュレーション-

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学教育文化学部 公開日: 2007-11-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 恵下, 斂, 前川, 智, 秋山, 博臣, 禰宜田, 久男, Maekawa, Satoru, Negita, Hisao メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/925

核スピン7/2におけるパウダーゼーマンNQR吸収波形

— 計算とシミュレーション —

恵下 敏・前川 智・秋山博臣・禰宜田久男

Powder Zeeman NQR Absorption Wave Forms on a Nuclear Spin of 7/2

— Calculation and Simulation —

Osamu EGE, Satoru MAEKAWA, Hiroomi AKIYAMA,
and Hisao NEGITA

要 旨

核スピン7/2の原子を含む化合物の粉末試料に対する核四極共鳴 (PZNQR) 及びそのゼーマン効果の吸収波形についてシミュレーションを行った。ここでは電場勾配の非対称定数 (η) を求めるために必要な準位 $\pm 1/2$ から $\pm 3/2$ への遷移強度の計算とそのコンピュータプログラミング例について報告する。

この方法ははじめ核スピン3/2に対して具体化され、その後5/2に拡張されてきたものであり、今回は7/2への適用となる。5/2の場合には η が小さいものに対して精度よく測ることができると言えたが、7/2の場合はその傾向がさらに顕著であることがわかった。

We simulated the wave form of the absorption line for the Zeeman NQR on a nuclear spin of 7/2 using a powder specimen. Here, we report the calculation on the transition intensity between the levels $\pm 1/2$ and $\pm 3/2$ and refer to a computer program for the simulation.

This method was first applied to the case of spin 3/2, and then developed to 5/2, and now to 7/2. In the case of 5/2, accurate observations were possible for the region of small η . It is clarified that such tendency is more noticeable in the case of 7/2.

1. はじめに

これまで主に核スピン3/2を含む化合物の粉末試料を用いて、その核四極共鳴吸収のゼーマン効果 (PZNQR) を測定し、核の周りの電荷分布が核の位置につくる電場勾配 (q) と電場勾配の軸対称性を示す非対称定数 (η) を求めてきた [11-15]。その後この方法を核スピン5/2に適用し [16-18]、今回は7/2の場合についてシミュレーションしている [19]。

以前には、測定試料としてよく単結晶が用いられていたが、試料には結晶化しにくいものや

常温で液体のものも多く、そのために測定する対象に限りがあった。PZNQR が開発されて [1, 2]、粉末試料（液体は冷却して固化）で測定できるようになり、測定対象はかなり広がったといえる。しかし、当初は微分型の検波によるものが多く、ドリフトなどがあると波形の積算に弱く、しばしば大きな誤差が入ることもあった [3-10]。我々は波形の積算に適した積分型の検波法を開発し、単結晶の方法と比べて大差ない結果を得ている [11-19]。

核スピン5/2のシミュレーションについてはすでに文献 [17] で述べているので、ここでは重複するところを適当に省略して、核スピン7/2の計算とその特徴について概説する。

2. 理 論

【1】摂動法による計算：

NQRのエネルギー演算子 \hat{H}_Q は、核スピン量子数 I 、電気素量 e 、核四極モーメント Q 、核スピン演算子 \hat{I} 、核スピン成分演算子 $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ 、電場勾配 q 、電場勾配の非対称定数 η 、などにより次のように表される。

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 Q q}{4I(2I-1)} \left\{ (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \eta (-\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right\} = \hat{H}^0 + \eta \hat{H}' \quad \dots\dots\dots (1)$$

二つの部分に分かれた(1)式の、 \hat{H}^0 を非摂動項、 η が関わる \hat{H}' を摂動項として、 \hat{H}_Q の固有値 $E_{l,m}$ と固有関数 $\Psi_{l,m}$ を近似的に計算する。簡単に $\Psi_{l,m}$ を Ψ_m 、 $E_{l,m}$ を E_m と書いて、

$$\hat{H}_Q \Psi_m = E_m \Psi_m \quad \dots\dots\dots (2)$$

となるが、NQRの状態関数 Ψ_m とエネルギー E_m が η のべき級数で展開できるとして、

$$\begin{aligned} \Psi_m &= \Psi_m^{(0)} + \eta \Psi_m^{(1)} + \eta^2 \Psi_m^{(2)} + \dots \\ E_m &= E_m^{(0)} + \eta E_m^{(1)} + \eta^2 E_m^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (3)$$

この式をもとに η の2次の項まで求めていく。

まず0次の固有値方程式と固有値 $E_m^{(0)}$ は

$$\hat{H}^0 \Psi_m^{(0)} = E_m^{(0)} \Psi_m^{(0)}, \quad E_m^{(0)} = A \{3m^2 - I(I+1)\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。次に、1次のエネルギー項については

$$E_m^{(1)} = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_m^{(0)} \rangle = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

となり、状態関数の1次の項 $\Psi_m^{(1)}$ は、球調和関数 $\Psi_m^{(0)}$ で展開して、

$$\Psi_m^{(1)} = \sum_k c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $c_k^{(1)}$ は $k = m \pm 2$ のときのみ値を持ち、略記号

$$\begin{aligned} f(I, m) &= \frac{1}{4} (I^2 - m^2) \left\{ (I+1)^2 - m^2 \right\} \text{ および } A = \frac{e^2 Q q}{4I(2I-1)} \text{ を用いて、} \\ c_{m \pm 2}^{(1)} &= \frac{A f^{\frac{1}{2}}(I, m \pm 1)}{A \{3m^2 - I(I+1)\} - A \{3(m \pm 2)^2 - I(I+1)\}} = \frac{\mp f^{\frac{1}{2}}(I, m \pm 1)}{12(m \pm 1)} \quad \dots\dots (7) \end{aligned}$$

と表される。

したがって、第1近似までの固有値、固有関数は、

$$E_m \cong E_m^{(0)} + \eta E_m^{(1)} = A \{3m^2 - I(I+1)\} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\Psi_m \cong \Psi_m^{(0)} + \eta \Psi_m^{(1)} = \Psi_m^{(0)} + \eta \left\{ -\frac{f^{1/2}(I, m+1)}{12(m+1)} \Psi_{m+2}^{(0)} + \frac{f^{1/2}(I, m-1)}{12(m-1)} \Psi_{m-2}^{(0)} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

と得られる。

同様に、第2近似まで求めると、その固有値と固有関数は、

$$E_m \cong A \{3m^2 - I(I+1)\} + 0 + A\eta^2 \left\{ \frac{f(I, m-1)}{12(m-1)} - \frac{f(I, m+1)}{12(m+1)} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

$$\begin{aligned} \Psi_m \cong & \left[1 - \frac{1}{288} \left\{ \frac{f(I, m-1)}{(m-1)^2} + \frac{f(I, m+1)}{(m+1)^2} \right\} \right] \Psi_m^{(0)} - \frac{\eta f^{1/2}(I, m+1)}{12(m+1)} \Psi_{m+2}^{(0)} \\ & + \frac{\eta f^{1/2}(I, m-1)}{12(m-1)} \Psi_{m-2}^{(0)} + \frac{\eta^2 f^{1/2}(I, m+1) f^{1/2}(I, m+3)}{288(m+1)(m+2)} \Psi_{m+4}^{(0)} \\ & + \frac{\eta^2 f^{1/2}(I, m-1) f^{1/2}(I, m-3)}{288(m-1)(m-2)} \Psi_{m-4}^{(0)} \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

と得られる。各項の係数をあらためて略記号

$$\begin{aligned} c_m &= 1 - \frac{1}{288} \left\{ \frac{f(I, m-1)}{(m-1)^2} + \frac{f(I, m+1)}{(m+1)^2} \right\} \\ c_{m\pm 2} &= \mp \frac{\eta f^{1/2}(I, m\pm 1)}{12(m\pm 1)} \dots\dots\dots (12) \\ c_{m\pm 4} &= \frac{\eta^2 f^{1/2}(I, m\pm 1) f^{1/2}(I, m\pm 3)}{288(m\pm 1)(m\pm 2)} \end{aligned}$$

で表すと、 Ψ_m は漸化的に

$$\Psi_m \cong c_{m-4} \Psi_{m-4}^{(0)} + c_{m-2} \Psi_{m-2}^{(0)} + c_m \Psi_m^{(0)} + c_{m+2} \Psi_{m+2}^{(0)} + c_{m+4} \Psi_{m+4}^{(0)} \dots\dots\dots (13)$$

のようにまとめて表示される [17]。

【2】核スピン7/2の場合への適用：

これまでの計算（第2近似）を核スピン7/2の場合に適用すると、NQRエネルギーは次のように $\pm m$ で縮退して得られる。それらは後のゼーマン効果のエネルギーと区別するため、 E_{Qm} のように表しておく。

$$E_{\pm 7/2} = A \left(21 + \frac{7}{10} \eta^2 \right) = E_{Q\frac{7}{2}} \dots\dots\dots (14)$$

$$E_{\pm 5/2} = A \left(3 + \frac{5}{2} \eta^2 \right) = E_{Q\frac{5}{2}} \dots\dots\dots (15)$$

$$E_{\pm 3/2} = A \left(-9 + \frac{93}{10} \eta^2 \right) = E_{Q\frac{3}{2}} \dots\dots\dots (16)$$

$$E_{\pm 1/2} = A \left(-15 - \frac{25}{2} \eta^2 \right) = E_{Q\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (17)$$

また、状態関数（第2近似）は、(11), (12), (13)式より、球調和関数を用いて具体的に

$$\begin{aligned}\Psi_{\frac{7}{2}} &= c_{-\frac{1}{2}}\Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)} + c_{\frac{3}{2}}\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)} + c_{\frac{7}{2}}\Psi_{\frac{7}{2}}^{(0)} + c_{\frac{11}{2}}\Psi_{\frac{11}{2}}^{(0)} + c_{\frac{15}{2}}\Psi_{\frac{15}{2}}^{(0)} \\ &= \frac{\sqrt{35}}{180}\eta^2\Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{21}}{30}\eta\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{7}{600}\eta^2\right)\Psi_{\frac{7}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots(18)\end{aligned}$$

$$\Psi_{\frac{5}{2}} = \frac{5\sqrt{3}}{36}\eta^2\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{5}}{6}\eta\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{5}{72}\eta^2\right)\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots(19)$$

$$\Psi_{\frac{3}{2}} = -\frac{5\sqrt{3}}{12}\eta^2\Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{15}}{3}\eta\Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{169}{200}\eta^2\right)\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)} - \frac{\sqrt{21}}{30}\eta\Psi_{\frac{7}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots(20)$$

$$\Psi_{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{35}}{36}\eta^2\Psi_{-\frac{7}{2}}^{(0)} - \frac{\sqrt{15}}{3}\eta\Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{65}{72}\eta^2\right)\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)} - \frac{\sqrt{5}}{6}\eta\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots(21)$$

$$\Psi_{-\frac{1}{2}} = -\frac{\sqrt{5}}{6}\eta\Psi_{-\frac{5}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{65}{72}\eta^2\right)\Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)} - \frac{\sqrt{15}}{3}\eta\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{35}}{36}\eta^2\Psi_{\frac{7}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots(22)$$

$$\Psi_{-\frac{3}{2}} = -\frac{\sqrt{21}}{30}\eta\Psi_{-\frac{7}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{169}{200}\eta^2\right)\Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{15}}{3}\eta\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)} - \frac{5\sqrt{3}}{12}\eta^2\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots(23)$$

$$\Psi_{-\frac{5}{2}} = \left(1 - \frac{5}{72}\eta^2\right)\Psi_{-\frac{5}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{5}}{6}\eta\Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)} + \frac{5\sqrt{3}}{36}\eta^2\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots(24)$$

$$\Psi_{-\frac{7}{2}} = \left(1 - \frac{7}{600}\eta^2\right)\Psi_{-\frac{7}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{21}}{30}\eta\Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{35}}{180}\eta^2\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots(25)$$

のように得られる。

ここで、これらの状態関数を新しく基底にして、スピン演算子を行列表示すると、それらは表1から3までとなるが、そこでは後述のゼーマン効果のエネルギーをとり扱うために、 $+m$ と $-m$ の行と列を隣り合わせにしている。また、表の後に近似計算に使う要素のみ具体的に示しておく。

表1: \hat{I}_x の行列

	$\Psi_{\frac{7}{2}}$	$\Psi_{-\frac{7}{2}}$	$\Psi_{\frac{5}{2}}$	$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$\Psi_{-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{\frac{7}{2}}$	0	0	$I_{x\frac{75}{22}}$	0	0	$I_{x\frac{7}{2}-\frac{3}{2}}$	$I_{x\frac{71}{22}}$	0
$\Psi_{-\frac{7}{2}}$	0	0	0	$I_{x\frac{75}{22}}$	$I_{x\frac{7}{2}-\frac{3}{2}}$	0	0	$I_{x\frac{71}{22}}$
$\Psi_{\frac{5}{2}}$	$I_{x\frac{75}{22}}$	0	0	$I_{x\frac{5}{2}-\frac{5}{2}}$	$I_{x\frac{53}{22}}$	0	0	$I_{x\frac{5}{2}-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	0	$I_{x\frac{75}{22}}$	$I_{x\frac{5}{2}-\frac{5}{2}}$	0	0	$I_{x\frac{53}{22}}$	$I_{x\frac{5}{2}-\frac{1}{2}}$	0
$\Psi_{\frac{3}{2}}$	0	$I_{x\frac{7}{2}-\frac{3}{2}}$	0	0	0	$I_{x\frac{3}{2}-\frac{3}{2}}$	$I_{x\frac{31}{22}}$	0
$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$I_{x\frac{7}{2}-\frac{3}{2}}$	0	0	$I_{x\frac{53}{22}}$	$I_{x\frac{3}{2}-\frac{3}{2}}$	0	0	$I_{x\frac{31}{22}}$
$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$I_{x\frac{71}{22}}$	0	0	$I_{x\frac{5}{2}-\frac{1}{2}}$	$I_{x\frac{31}{22}}$	0	0	$I_{x\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{-\frac{1}{2}}$	0	$I_{x\frac{71}{22}}$	$I_{x\frac{5}{2}-\frac{1}{2}}$	0	0	$I_{x\frac{31}{22}}$	$I_{x\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}$	0

$$I_{x\frac{5}{2}-\frac{5}{2}} = \frac{10}{9}\eta^2, \quad I_{x\frac{3}{2}-\frac{3}{2}} = 5\eta + \frac{5}{6}\eta^2, \quad I_{x\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = 2 - 5\eta - \frac{35}{18}\eta^2$$

表2: \hat{I}_y の行列

	$\Psi_{\frac{7}{2}}$	$\Psi_{-\frac{7}{2}}$	$\Psi_{\frac{5}{2}}$	$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$\Psi_{-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{\frac{7}{2}}$	0	0	$I_{y\frac{75}{22}}$	0	0	$I_{y\frac{7}{2}-\frac{3}{2}}$	$I_{y\frac{71}{22}}$	0
$\Psi_{-\frac{7}{2}}$	0	0	0	$-I_{y\frac{75}{22}}$	$-I_{y\frac{7}{2}-\frac{3}{2}}$	0	0	$-I_{y\frac{71}{22}}$
$\Psi_{\frac{5}{2}}$	$-I_{y\frac{75}{22}}$	0	0	$I_{y\frac{5}{2}-\frac{5}{2}}$	0	0	0	$I_{y\frac{5}{2}-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	0	$I_{y\frac{75}{22}}$	$-I_{y\frac{5}{2}-\frac{5}{2}}$	0	0	$-I_{y\frac{53}{22}}$	$-I_{y\frac{5}{2}-\frac{1}{2}}$	0
$\Psi_{\frac{3}{2}}$	0	$I_{y\frac{7}{2}-\frac{3}{2}}$	$-I_{y\frac{5}{2}-\frac{5}{2}}$	0	0	$I_{y\frac{3}{2}-\frac{3}{2}}$	$I_{y\frac{31}{22}}$	0
$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$-I_{y\frac{7}{2}-\frac{3}{2}}$	0	0	$I_{y\frac{53}{22}}$	$-I_{y\frac{3}{2}-\frac{3}{2}}$	0	0	$-I_{y\frac{31}{22}}$
$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$-I_{y\frac{71}{22}}$	0	0	$I_{y\frac{5}{2}-\frac{1}{2}}$	$-I_{y\frac{31}{22}}$	0	0	$I_{y\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{-\frac{1}{2}}$	0	$I_{y\frac{71}{22}}$	$-I_{y\frac{5}{2}-\frac{1}{2}}$	0	0	$I_{y\frac{31}{22}}$	$-I_{y\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}$	0

$$I_{y\frac{5}{2}-\frac{5}{2}} = i\frac{10}{9}\eta^2, \quad I_{y\frac{3}{2}-\frac{3}{2}} = i(5\eta - \frac{5}{6}\eta^2), \quad I_{y\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = i(2 + 5\eta - \frac{35}{18}\eta^2), \quad i = \sqrt{-1}$$

表 3 : \hat{I}_z の行列

	$\Psi_{\frac{7}{2}}$	$\Psi_{-\frac{7}{2}}$	$\Psi_{\frac{5}{2}}$	$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$\Psi_{-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{\frac{7}{2}}$	$I_{z\frac{77}{22}}$	0	0	0	$I_{z\frac{73}{22}}$	0	0	$I_{z\frac{7}{2}-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{-\frac{7}{2}}$	0	$-I_{z\frac{77}{22}}$	0	0	0	$-I_{z\frac{73}{22}}$	$-I_{z\frac{7}{2}-\frac{1}{2}}$	0
$\Psi_{\frac{5}{2}}$	0	0	$I_{z\frac{55}{22}}$	0	0	$I_{z\frac{5}{2}-\frac{3}{2}}$	$I_{z\frac{51}{22}}$	0
$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	0	0	0	$-I_{z\frac{55}{22}}$	$-I_{z\frac{5}{2}-\frac{3}{2}}$	0	0	$I_{z\frac{55}{22}}$
$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$I_{z\frac{73}{22}}$	0	0	$-I_{z\frac{5}{2}-\frac{3}{2}}$	$I_{z\frac{33}{22}}$	0	0	$I_{z\frac{3}{2}-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	0	$-I_{z\frac{73}{22}}$	$I_{z\frac{5}{2}-\frac{3}{2}}$	0	0	$-I_{z\frac{33}{22}}$	$-I_{z\frac{3}{2}-\frac{1}{2}}$	0
$\Psi_{\frac{1}{2}}$	0	$-I_{z\frac{7}{2}-\frac{1}{2}}$	$I_{z\frac{51}{22}}$	0	0	$-I_{z\frac{3}{2}-\frac{1}{2}}$	$I_{z\frac{11}{22}}$	0
$\Psi_{-\frac{1}{2}}$	$I_{z\frac{7}{2}-\frac{1}{2}}$	0	0	$-I_{z\frac{51}{22}}$	$I_{z\frac{3}{2}-\frac{1}{2}}$	0	0	$-I_{z\frac{11}{22}}$

$$I_{z\frac{77}{22}} = \frac{7}{2} - \frac{7}{150}\eta^2, \quad I_{z\frac{55}{22}} = -\frac{5}{2} + \frac{5}{18}\eta^2, \quad I_{z\frac{33}{22}} = \frac{3}{2} - \frac{493}{150}\eta^2, \quad I_{z\frac{11}{22}} = \frac{1}{2} - \frac{55}{18}\eta^2$$

【3】 静磁場が付加された場合 (ゼーマン効果) :

次に、静磁場が加えられたときのゼーマン効果のエネルギーを H_M とすると、全エネルギー H は、演算子で

$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_M \quad \dots\dots\dots(26)$$

と表されるが、 H_M については

$$\hat{H}_M = \gamma \hbar \hat{I} \cdot \vec{H}_0 = \gamma \hbar (\hat{I}_x H_{0x} + \hat{I}_y H_{0y} + \hat{I}_z H_{0z}) \quad \dots\dots\dots(27)$$

となる。ここで γ は核の磁気回転比、 \hbar はディラック h 、 \hat{I} は核スピンベクトルの演算子、 \vec{H}_0 は静磁場ベクトルで、 H_{0x} 、 H_{0y} 、 H_{0z} は電場勾配を主軸にしたときの、各軸方向の成分である。

(14)–(17)式と表 1, 2, 3 を使って、 $\hat{H}_Q + \hat{H}_M$ の行列を求めると次表のようになる。ここでは

$\langle \Psi_{\frac{5}{2}} | \hat{H}_Q + \hat{H}_M | \Psi_{\frac{3}{2}} \rangle$ など対角線からはずれた項を近似的に無視している。

表 4 : $\hat{H}_Q + \hat{H}_M$ の行列

	$\Psi_{\frac{7}{2}}$	$\Psi_{-\frac{7}{2}}$
$\Psi_{\frac{7}{2}}$	$E_{\frac{7}{2}} + \gamma \hbar I_{z\frac{77}{22}} H_{0z}$	0
$\Psi_{-\frac{7}{2}}$	0	$E_{-\frac{7}{2}} - \gamma \hbar I_{z\frac{77}{22}} H_{0z}$

	$\Psi_{\frac{5}{2}}$	$\Psi_{-\frac{5}{2}}$
$\Psi_{\frac{5}{2}}$	$E_{\frac{5}{2}} + \gamma\hbar I_{z\frac{55}{22}} H_{oz}$	$\gamma\hbar (I_{x\frac{5}{2}} - \frac{5}{2} H_{Ox} + I_{y\frac{5}{2}} - \frac{5}{2} H_{Oy})$
$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	$\gamma\hbar (I_{x\frac{5}{2}} - \frac{5}{2} H_{Ox} - I_{y\frac{5}{2}} - \frac{5}{2} H_{Oy})$	$E_{\frac{5}{2}} - \gamma\hbar I_{z\frac{55}{22}} H_{oz}$
	$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$\Psi_{-\frac{3}{2}}$
$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$E_{\frac{3}{2}} + \gamma\hbar I_{z\frac{33}{22}} H_{oz}$	$\gamma\hbar (I_{x\frac{3}{2}} - \frac{3}{2} H_{Ox} + I_{y\frac{3}{2}} - \frac{3}{2} H_{Oy})$
$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$\gamma\hbar (I_{x\frac{3}{2}} - \frac{3}{2} H_{Ox} - I_{y\frac{3}{2}} - \frac{3}{2} H_{Oy})$	$E_{\frac{3}{2}} - \gamma\hbar I_{z\frac{33}{22}} H_{oz}$
	$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$\Psi_{-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$E_{\frac{1}{2}} + \gamma\hbar I_{z\frac{11}{22}} H_{oz}$	$\gamma\hbar (I_{x\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} H_{Ox} + I_{y\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} H_{Oy})$
$\Psi_{-\frac{1}{2}}$	$\gamma\hbar (I_{x\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} H_{Ox} - I_{y\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} H_{Oy})$	$E_{\frac{1}{2}} - \gamma\hbar I_{z\frac{11}{22}} H_{oz}$

行列の各ブロックは対角化することができる。固有値を λ_m とし各要素をスピン成分 m で一般的に表すと、 $\lambda_{\frac{1}{2}}$ のみ少し違うが、

$$(E_m + \gamma\hbar I_{zmm} H_{oz} - \lambda_m)(E_m - \gamma\hbar I_{zmm} H_{oz} - \lambda_m) - \gamma\hbar (I_{xm-m} H_{Ox} + I_{ym-m} H_{Oy}) \gamma\hbar (I_{xm-m} H_{Ox} - I_{ym-m} H_{Oy}) = 0 \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$\therefore \lambda_m = E_m \pm \gamma\hbar \sqrt{I_{zmm}^2 H_{oz}^2 + I_{xm-m}^2 H_{Ox}^2 + I_{ym-m}^2 H_{Oy}^2} \quad \dots\dots\dots (29)$$

ここで E_m は E_{Qm} のことであるが、続くゼーマン項を、 $E_{M\pm m}$ とすると、

$$E_{M\pm m} = \pm \gamma\hbar \sqrt{I_{zmm}^2 H_{oz}^2 + I_{xm-m}^2 H_{Ox}^2 + I_{ym-m}^2 H_{Oy}^2} \quad \dots\dots\dots (30)$$

具体的には

$$E_{M\pm\frac{7}{2}} = \pm \gamma\hbar \left(\frac{7}{2} - \frac{7}{150} \eta^2 \right) H_z \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$E_{M\pm\frac{5}{2}} = \gamma\hbar \left\{ \left(-\frac{5}{2} + \frac{5}{18} \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(\frac{10}{9} \eta^2 \right)^2 H_x^2 - \left(\frac{10}{9} \eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$E_{M\pm\frac{3}{2}} = \pm \gamma\hbar \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_x^2 - \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (33)$$

$$E_{M\pm\frac{1}{2}} = \pm \gamma\hbar \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_x^2 - \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (34)$$

ここで、この近似的対角化を許す基底関数を $\Psi_{m\pm}$ とすると、

$$\begin{aligned} \Psi_{m+} &= a_m \Psi_m + b_m \Psi_{-m} \\ \Psi_{m-} &= a_{-m} \Psi_m + b_{-m} \Psi_{-m} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (35)$$

であり、その係数 $a_{\pm m}$, $b_{\pm m}$ については、[17] にあるように

$$a_m a_m^* = \frac{1}{2} + \frac{I_{zmm} H_{oz}}{2E_{M+m}}, \quad b_m b_m^* = \frac{1}{2} - \frac{I_{zmm} H_{oz}}{2E_{M+m}} \quad \dots\dots\dots (36)$$

$$a_m b_m^* = \frac{I_{xm-m} H_{ox}}{2E_{M+m}} + \frac{I_{ym-m} H_{oy}}{2E_{M+m}}, \quad a_m^* b_m = \frac{I_{xm-m} H_{ox}}{2E_{M+m}} - \frac{I_{ym-m} H_{oy}}{2E_{M+m}} \quad \dots\dots\dots (37)$$

の関係があり、これらは遷移強度の計算に使われる。

これまでについてまとめると『球調和関数 $\Psi_m^{(0)}$, $\Psi_{m\pm 1}^{(0)}$, $\Psi_{m\pm 2}^{(0)}$ などの混合で、まず縮退した NQR エネルギーの近似的状態関数 Ψ_{-m} が作られ、ゼーマン効果の静磁場が付加されるとその縮退が解け、状態関数 Ψ_{+m} と Ψ_{-m} が混合して、NQR ゼーマン効果のエネルギー状態の近似的状態関数 Ψ_{+m} と Ψ_{-m} が求められる』と言うことができる。

この方法論で、 η を求めるために使われるエネルギー準位はふつう $\Psi_{\frac{3}{2}\pm}$ と $\Psi_{\frac{1}{2}\pm}$ で、これらの準位の遷移だけ具体的に取扱えばよいことになる。これまでの下付符号で核スピンを表す

半整数 $m, n, \dots = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ (mn 式とする) のかわりに、これらにあらためて整数 $k, l, \dots = 1, 2, 3, \dots$ を割り振って (kl 式とする) 表すことにする。そこで4つのエネルギー準位を kl 式で表し、(16), (17), (31)–(34)式を用いて、

$$\begin{aligned} \Psi_4 : E_4 &= E_{Q\frac{3}{2}} + E_{M+\frac{3}{2}} \\ &= A \left(-9 + \frac{93}{10} \eta^2 \right) + \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (38) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_3 : E_3 &= E_{Q\frac{3}{2}} + E_{M-\frac{3}{2}} \\ &= A \left(-9 + \frac{93}{10} \eta^2 \right) + \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (39) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_2 : E_2 &= E_{Q\frac{1}{2}} + E_{M+\frac{1}{2}} \\ &= A \left(-15 - \frac{25}{2} \eta^2 \right) + \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{55}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (40) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_1 : E_1 &= E_{Q\frac{1}{2}} + E_{M-\frac{1}{2}} \\ &= A \left(-15 - \frac{25}{2} \eta^2 \right) - \left\{ \left(-\frac{1}{2} + \frac{55}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \dots\dots\dots (41) \end{aligned}$$

となる。したがって、準位 $\Psi_1 \rightarrow \Psi_4$, $\Psi_2 \rightarrow \Psi_4$, $\Psi_1 \rightarrow \Psi_3$, $\Psi_2 \rightarrow \Psi_3$ に対する遷移周波数を ν_{14} , ν_{24} , ν_{13} , ν_{23} とするが、共鳴波形の中心周波数は常に $E_{\frac{3}{2}} - E_{\frac{1}{2}}$ のところにあるので、そこを 0 とした換算周波数 ν'_{kl} を導入すると、より簡単な表示ができて、

$$\begin{aligned}
\nu'_{14} &= E_{M+\frac{3}{2}} - E_{M-\frac{1}{2}} = E_{M+\frac{3}{2}} + E_{M+\frac{1}{2}} = \nu'_{23} \\
&= \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\
&+ \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(42)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\nu'_{24} &= E_{M+\frac{3}{2}} - E_{M+\frac{1}{2}} = E_{M+\frac{3}{2}} + E_{M-\frac{1}{2}} = \nu'_{13} \\
&= \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\
&+ \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(43)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\nu'_{13} &= E_{M-\frac{3}{2}} - E_{M-\frac{1}{2}} = E_{M-\frac{3}{2}} + E_{M+\frac{1}{2}} = \nu'_{24} \\
&= \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\
&+ \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(44)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\nu'_{23} &= E_{M-\frac{3}{2}} - E_{M+\frac{1}{2}} = E_{M-\frac{3}{2}} + E_{M-\frac{1}{2}} = \nu'_{14} \\
&= \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\
&+ \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(45)
\end{aligned}$$

さらに、ゼーマン分裂する前は同一の準位であった準位間のエネルギー差については（ふつうこの間の遷移は小さくて観測されないが）、それらを ν'_{12} と ν'_{34} とすると

$$\nu'_{34} = E_{M+\frac{3}{2}} - E_{M-\frac{3}{2}} = 2 \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots(46)$$

$$\nu'_{12} = E_{M+\frac{1}{2}} - E_{M-\frac{1}{2}} = 2 \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(47)$$

となる。これらをそれぞれ $E_{M\frac{3}{2}}$ 及び $E_{M\frac{1}{2}}$ と書くと、後述の遷移能率式中の F_{Mmm} は $F_{M\frac{31}{22}}$ と書かれて、次のようになる。

$$\begin{aligned}
F_{M\frac{31}{22}} &= \frac{1}{E_{M\frac{3}{2}} \cdot E_{M\frac{1}{2}}} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \\
&\cdot \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oz}^2 + \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{ox}^2 + \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right)^2 H_{oy}^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(48)
\end{aligned}$$

【4】共鳴線の吸収強度：

核スピン7/2におけるNQR共鳴線の吸収強度についても、5/2の場合と同様に、共鳴周波数 ν_{kl} （ここでは換算周波数 ν'_{kl} ）に対応する遷移確率の相対強度（吸収強度） T_{kl} が次のように求められる。共鳴用ラジオ波の振動磁場を \vec{H}_r とすると、

$$\begin{aligned} T_{kl} &= \left| \langle \Psi_k | \gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_r | \Psi_l \rangle \right|^2 = \gamma^2 \hbar^2 \left| \langle \Psi_k | \hat{I}_x H_{rx} + \hat{I}_y H_{ry} + \hat{I}_z H_{rz} + |\Psi_l \rangle \right|^2 \\ &= \gamma^2 \hbar^2 \sum_{i,j} H_{ri} H_{rj} \frac{1}{2} \left[\langle \Psi_k | \hat{I}_i | \Psi_l \rangle \langle \Psi_l | \hat{I}_j | \Psi_k \rangle + \langle \Psi_l | \hat{I}_i | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \hat{I}_j | \Psi_l \rangle \right] \quad (\text{ここで } i, j = x, y, z) \\ &= \gamma^2 \hbar^2 \sum_{i,j} H_{ri} H_{rj} J_{ij}(k, l) \quad (J_{ij}(k, l) \text{ は遷移能率と呼ばれる}) \dots\dots\dots (49) \end{aligned}$$

$k, l=1, 2, 3, 4$ の準位の間で4つの遷移があるが、 $T_{24} = T_{13}$, $T_{14} = T_{23}$ なので実際には2つの遷移強度を計算すればよいことになる。 ν'_{kl} を横軸にとり T_{kl} を縦軸にとってグラフを描けば、共鳴線の吸収波形が得られる。

遷移能率については、準位 $\pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$ の遷移を対象にするので、タイプIの場合 [17] であり、まず $\pm m \rightarrow \pm n$ の遷移能率 $J_{xx}(\pm)$ を表示したうえで、具体的な係数を代入して、全体の遷移能率について求めていく。

$$\begin{aligned} J_{xx}(\pm m, \pm n) &= \frac{1}{2} \left[\langle \Psi_{\pm m} | \hat{I}_x | \Psi_{\pm n} \rangle \langle \Psi_{\pm n} | \hat{I}_x | \Psi_{\pm m} \rangle + \langle \Psi_{\pm n} | \hat{I}_x | \Psi_{\pm m} \rangle \langle \Psi_{\pm m} | \hat{I}_x | \Psi_{\pm n} \rangle \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\langle a_{\pm m} \Psi_m + b_{\pm m} \Psi_{-m} | \hat{I}_x | \langle a_{\pm n} \Psi_n + b_{\pm n} \Psi_{-n} \rangle \langle a_{\pm n} \Psi_n + b_{\pm n} \Psi_{-n} | \hat{I}_x | \langle a_{\pm m} \Psi_m + b_{\pm m} \Psi_{-m} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle a_{\pm n} \Psi_n + b_{\pm n} \Psi_{-n} | \hat{I}_x | \langle a_{\pm m} \Psi_m + b_{\pm m} \Psi_{-m} \rangle \langle a_{\pm m} \Psi_m + b_{\pm m} \Psi_{-m} | \hat{I}_x | \langle a_{\pm n} \Psi_n + b_{\pm n} \Psi_{-n} \rangle \right] \\ &= \frac{1}{2} \left\{ (a_{\pm m}^* a_{\pm n} \langle \Psi_m | \hat{I}_x | \Psi_n \rangle + a_{\pm m}^* b_{\pm n} \langle \Psi_m | \hat{I}_x | \Psi_{-n} \rangle + b_{\pm m}^* a_{\pm n} \langle \Psi_{-m} | \hat{I}_x | \Psi_n \rangle \right. \\ &\quad \left. + b_{\pm m}^* b_{\pm n} \langle \Psi_{-m} | \hat{I}_x | \Psi_{-n} \rangle) \cdot (a_{\pm n}^* a_{\pm m} \langle \Psi_n | \hat{I}_x | \Psi_m \rangle + a_{\pm n}^* b_{\pm m} \langle \Psi_n | \hat{I}_x | \Psi_{-m} \rangle \right. \\ &\quad \left. + b_{\pm n}^* a_{\pm m} \langle \Psi_{-n} | \hat{I}_x | \Psi_m \rangle + b_{\pm n}^* b_{\pm m} \langle \Psi_{-n} | \hat{I}_x | \Psi_{-m} \rangle) + a_{\pm n}^* a_{\pm m} \langle \Psi_n | \hat{I}_x | \Psi_m \rangle \right. \\ &\quad \left. + a_{\pm n}^* b_{\pm m} \langle \Psi_n | \hat{I}_x | \Psi_{-m} \rangle + b_{\pm n}^* a_{\pm m} \langle \Psi_{-n} | \hat{I}_x | \Psi_m \rangle + b_{\pm n}^* b_{\pm m} \langle \Psi_{-n} | \hat{I}_x | \Psi_{-m} \rangle \right) \\ &\quad \cdot (a_{\pm m}^* b_{\pm n} \langle \Psi_m | \hat{I}_x | \Psi_n \rangle + a_{\pm m}^* b_{\pm n} \langle \Psi_m | \hat{I}_x | \Psi_{-n} \rangle + b_{\pm m}^* a_{\pm n} \langle \Psi_{-m} | \hat{I}_x | \Psi_n \rangle \\ &\quad \left. + b_{\pm m}^* b_{\pm n} \langle \Psi_{-m} | \hat{I}_x | \Psi_{-n} \rangle) \right\} \dots\dots\dots (50) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{タイプ I : } J_{xx}(\pm) &= \frac{1}{2} \left\{ (a_{\pm m}^* a_{\pm n} I_{xmn} + b_{\pm m}^* b_{\pm n} I_{xmn}) (a_{\pm n}^* a_{\pm m} I_{xmn} + b_{\pm n}^* b_{\pm m} I_{xmn}) \right. \\ &\quad \left. + (a_{\pm n}^* a_{\pm m} I_{xmn} + b_{\pm n}^* b_{\pm m} I_{xmn}) (a_{\pm m}^* a_{\pm n} I_{xmn} + b_{\pm m}^* b_{\pm n} I_{xmn}) \right\} \\ &= \frac{1}{2} I_{xmn}^2 \left\{ (|a_{\pm m}|^2 + |b_{\pm m}|^2) (|a_{\pm n}|^2 + |b_{\pm n}|^2) + (|a_{\pm m}|^2 - |b_{\pm m}|^2) (|a_{\pm n}|^2 - |b_{\pm n}|^2) \right. \\ &\quad \left. + (a_{\pm m}^* b_{\pm m} + a_{\pm n} b_{\pm n}^*) (a_{\pm n} b_{\pm n}^* + a_{\pm m}^* b_{\pm m}) + (a_{\pm m}^* b_{\pm m} - a_{\pm n} b_{\pm n}^*) (a_{\pm n} b_{\pm n}^* - a_{\pm m}^* b_{\pm m}) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} I_{xmn}^2 \left\{ 1 \pm \frac{I_{zmm} I_{znn} H_{oz}^2}{E_{Mm} E_{Mn}} \pm \frac{I_{xm-m} H_{ox}}{E_{Mm}} \cdot \frac{I_{xn-n} H_{ox}}{E_{Mn}} \pm \frac{I_{ym-m} H_{oy}}{E_{Mm}} \cdot \frac{I_{yn-n} H_{oy}}{E_{Mn}} \right\} \\
&= \frac{1}{2} I_{xmn}^2 \left\{ 1 \pm F_{Mmn} (I_{zmm} I_{znn} H_{oz}^2 + I_{xm-m} I_{xn-n} H_{ox}^2 + I_{ym-m} I_{yn-n} H_{oy}^2) \right\} \dots\dots\dots (51)
\end{aligned}$$

具体的には $m = \frac{3}{2}$, $n = \frac{1}{2}$ として、

$$\begin{aligned}
J_{xx}(\pm) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{15}}{2} + \frac{\sqrt{15}}{2} \eta - \frac{1519\sqrt{15}}{900} \eta^2 \right)^2 \left[1 \pm F_{M\frac{3}{2}\frac{1}{2}} \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right) H_{oz}^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right) \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right) H_{ox}^2 + \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right) \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right) H_{oy}^2 \right\} \right] \dots\dots\dots (52)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{yy}(\pm) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{15}}{2} - \frac{\sqrt{15}}{2} \eta - \frac{1519\sqrt{15}}{900} \eta^2 \right)^2 \left[1 \pm F_{M\frac{3}{2}\frac{1}{2}} \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right) H_{oz}^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right) \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right) H_{ox}^2 - \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right) \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right) H_{oy}^2 \right\} \right] \dots\dots\dots (53)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{zz}(\pm) &= \frac{1}{2} \left(-\frac{2\sqrt{15}}{3} \eta \right)^2 \left[1 \pm F_{M\frac{3}{2}\frac{1}{2}} \left\{ -\left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right) H_{oz}^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right) \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right) H_{ox}^2 + \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right) \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right) H_{oy}^2 \right\} \right] \dots\dots\dots (54)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{xy}(\pm) &= \pm \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{15}}{2} + \frac{\sqrt{15}}{2} \eta - \frac{1519\sqrt{15}}{900} \eta^2 \right) \left(\frac{\sqrt{15}}{2} - \frac{\sqrt{15}}{2} \eta - \frac{1519\sqrt{15}}{900} \eta^2 \right) \\
&\quad \left\{ -\left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right) \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right) + \left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right) \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right) \right\} F_{M\frac{3}{2}\frac{1}{2}} H_{ox} H_{oy} \dots\dots\dots (55)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{yz}(\pm) &= \pm \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{15}}{2} - \frac{\sqrt{15}}{2} \eta - \frac{1519\sqrt{15}}{900} \eta^2 \right) \left(-\frac{2\sqrt{15}}{3} \eta \right) \left\{ -\left(5\eta - \frac{5}{6} \eta^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right) \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right) \left(2 + 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right) \right\} F_{M\frac{3}{2}\frac{1}{2}} H_{oy} H_{oz} \dots\dots\dots (56)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{zx}(\pm) &= \pm \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{15}}{2} + \frac{\sqrt{15}}{2} \eta - \frac{1519\sqrt{15}}{900} \eta^2 \right) \left(-\frac{2\sqrt{15}}{3} \eta \right) \left\{ -\left(5\eta + \frac{5}{6} \eta^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{55}{18} \eta^2 \right) \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{3}{2} - \frac{493}{150} \eta^2 \right) \left(2 - 5\eta - \frac{35}{18} \eta^2 \right) \right\} F_{M\frac{3}{2}\frac{1}{2}} H_{ox} H_{oz} \dots\dots\dots (57)
\end{aligned}$$

(50)–(57)式の $J(+)$ については、 T_{13} と T_{24} ($T_{13} = T_{24}$) に対応していて、縦軸に T をとり、横軸に ν'_{kl} をとると、 ν'_{13} と ν'_{24} に関して左右対称な形をしている。これらは吸収波形の inner pair に相当する。 $J(-)$ については T_{14} と T_{23} ($T_{14} = T_{23}$) に対応してやはり対称的で、outer pair に相当する。

(38)–(44), (50)–(57)式に現れる H_{ox} , H_{oy} , H_{oz} については、電場勾配主軸に対する静磁場 \vec{H}_0 の配向成分

$$H_{ox} = \sin \theta \cos \phi, \quad H_{oy} = \sin \theta \sin \phi, \quad H_{oz} = \cos \theta \dots\dots\dots (58)$$

であり、粉末試料の場合には θ , ϕ をあらゆる方向で均等になるようにとって計算することになる。他方、(49)式に現れる振動磁場 (NQR 用ラジオ波) \vec{H}_r の成分 H_{rx} , H_{ry} , H_{rz} は、同様に

$$H_{rx} = \sin \theta' \cos \phi', \quad H_{ry} = \sin \theta' \sin \phi', \quad H_{rz} = \cos \theta' \dots\dots\dots (59)$$

と書かれるが、(58)式とは別の θ' , ϕ' を設定できるようにしておかなければならない。

また、 $\eta = 0$ の場合は、 η がかかる項がゼロとなるので、遷移能率は次のように簡単になる。

$$J_{xx} = J_{yy} = \frac{15}{8} \left\{ 1 + \frac{\cos \theta}{2(16 - 15 \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}}} \right\} \dots\dots\dots (60)$$

$$J_{zz} = J_{xy} = J_{xz} = J_{yz} = 0 \dots\dots\dots (61)$$

したがって、

$$T_{24} = T_{13} = \frac{15}{8} \left\{ 1 + \frac{\cos \theta}{2(16 - 15 \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}}} \right\} \sin^2 \theta' \dots\dots\dots (62)$$

$$T_{23} = T_{14} = \frac{15}{8} \left\{ 1 - \frac{\cos \theta}{2(16 - 15 \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}}} \right\} \sin^2 \theta' \dots\dots\dots (63)$$

それらに連動する換算振動数は

$$\nu'_{24} = \nu_{13} = \frac{1}{2} \left\{ 3 \cos \theta - (16 - 15 \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}} \right\} \dots\dots\dots (64)$$

$$\nu'_{23} = \nu_{14} = \frac{1}{2} \left\{ 3 \cos \theta + (16 - 15 \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}} \right\} \dots\dots\dots (65)$$

となる。

3. コンピュータ・シミュレーションとまとめ

実際の粉末試料を用いた実験では、静磁場 \vec{H}_0 と振動磁場 \vec{H}_r がそれぞれある一定の方向を向いていて、それに対してたくさんの粉末結晶がいろいろな方向をまんべんなく向いているのであるが、シミュレーションする場合は、単結晶が一定の方向を向いていて、それに対して静磁場 \vec{H}_0 が空間的に均一に分布し、振動磁場 \vec{H}_r は \vec{H}_0 の 1 本いっぱいに対して一定の角度で円錐状にそれを取り巻くようにあるとして計算することになる。

静磁場 \vec{H}_0 と振動磁場 \vec{H}_r が同じ方向を向いている場合、つまり \vec{H}_r と \vec{H}_0 のなす角度が 0° の場合が文献 [1, 2, 5, 9] に取り扱われているが、ここでは静磁場 \vec{H}_0 と振動磁場 \vec{H}_r の角度を変えてシミュレーションする有限要素の一つの方法について述べる。

球から正三角形に似た球表面の $1/8$ を切りとり、その範囲だけで計算したものを (8 倍してもよい) 球全体として代表させる。その正三角形様の各辺をそれぞれ $1/64$ に当分割し、その分割点から相対する 2 辺のそれぞれ対応する分割点で線を引くと、 $1/8$ の球表面が小さな $2(1 + 2 + 3 + \dots + 63) + 64$ 個の小正三角形で隙間なく覆いつくされる。それらの線の交点でもあるすべての小正三角形の各頂点に静磁場 \vec{H}_0 が存在するとして、まず交点すべての座標 θ , ϕ

を決定する。交点の数は $(1 + 2 + 3 + \dots + 64)$ 個 (近似的でよい) あることになる。

次に座標 θ' , ϕ' の決定であるが、静磁場と振動磁場のなす角度 β を $0 \sim 90^\circ$ まで自由にプログラム設定できるようにする。すなわち各交点つまり各静磁場 \vec{H}_0 のまわりには、静磁場を均等に取り囲み $64/90^\circ$ 単位で広がった正六角形がかならず存在するので、 β に $64/90$ をかけて指定されるその正六角形の各頂点を座標 θ' , ϕ' とすることで、振動磁場の方向が得られる。振動磁場の方向はできるだけ多くとると、よい近似が得られるのではあるが、プログラミング上の制約もあって、ここでは必要最少限の6個となっている。したがって計算する全方向 (データ) の数は $(1 + 2 + 3 + \dots + 64) \times 6$ 個となる。

実験で得られる吸収波形は、熱振動や不純物による格子の歪みなどの原因で、また検出器の分解能により、ある程度なまったものとなる。プログラムの作成でも現実の波形に近づけるため、計算で得られる吸収強度の一つひとつにガウス関数をかけて適当になまらせる必要がある。

静磁場 \vec{H}_0 の θ , ϕ とそれに一定の角度を持たせた振動磁場 \vec{H}_r の θ' , ϕ' からなる吸収強度を示す(49)式と、それらに対応する換算周波数を示す(38)–(41)式を計算し、横軸に換算周波数をとり縦軸に吸収強度をとって、グラフを描かせるコンピュータ・プログラムを作成し、シミュレートした波形を以下に示す。

① $\eta = 0$ (very small) の場合、 $\beta = 0^\circ$ と $\beta = 90^\circ$ について図1に示す。それらの波形はスピン5/2の場合よりもっと左右が反り上がった形となっているが、どちらも5/2の場合とよく似ている。なお、プログラムについて、 $\eta = 0$ の場合は別途作成しなければならない。そうしないと、コンピュータ内部では0の代わりに極小値を代入するためか、次の η が small の場合と同じく角を持った波形を出力する。しかし、そのことから η について very small であるか small であるかの区別が際立っていることがうかがわれる。

② η が small で $\beta = 0^\circ$ の場合の代表として、 $\eta = 0.0001$ の波形を図2に示す。凹みが見れるべきところに、逆に角のような凸が生じることで、3/2, 5/2の場合とよく似ている。しかし5/2の場合よりもっと極端に、 $\eta = 0$ でないかぎり、 η をどこまで小さくしても角は消えないように思われる。

③ η がそれより大きくなると、やはり $\beta = 0^\circ$ で、3/2, 5/2の場合と同様に凹みが生じる。図3に $\eta = 0.05$ の波形を示す。5/2の場合と同様A, B, C, ..., Fは波形上の特徴的

点であり、それらの点と η との関係は図中の式のように決まるので、これらの式から η を算定

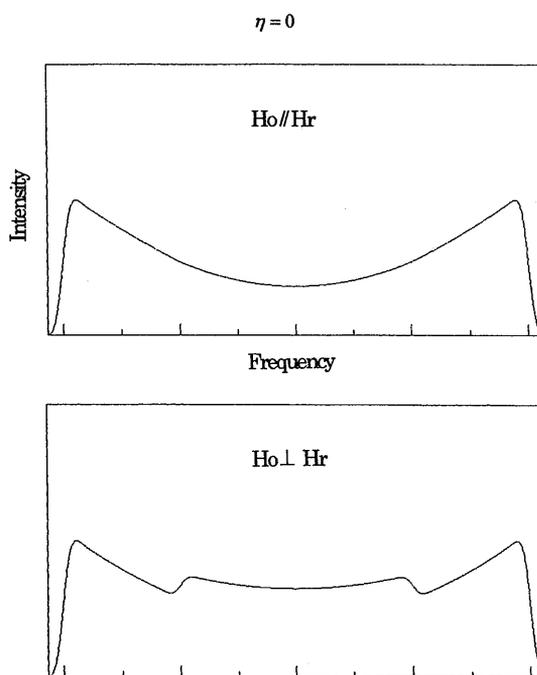


図1. $\eta = 0$ (very small) における PZNQR シミュレーション波形
(上) Ho // Hr, (下) Ho ⊥ Hr

することができる。 η が約0.15より小さい領域では、

$$\left(1 - \frac{10}{18}\eta^2\right)(\overline{AC} + \overline{DF}) = 10\eta(\overline{BE}) \dots (66)$$

であり、この凹みは $\eta = 0.185$ で最大となる。

$\eta = 0.185$ の前後では0.185よりも大きい場合と小さい場合の二つの波形が似ているので、見極めが難しくなる。このことは、 η が大きい領域では測定が困難であることを意味している。しかし逆に、小さい領域では拡大して測定できることに対応しており、3/2の場合の約5倍、5/2の場合の約2倍の精度で測ることができることになる。

結論として、量子力学的計算により、核スピン7/2をもつ化合物の粉末試料を用いた核四極共鳴吸収のゼーマン効果の波形について、特徴的な形をもつシミュレーション波形を得ることができた。

核スピン3/2では η の値が0から1までの全領域で理論と実験を対応させることができたのに対して、5/2の場合には0から約0.4までしか対応させることができなかった、7/2の場合にはもっと狭くなって、0から約0.15までの間しか簡単な取り扱いができないことがわかった。しかし、スピン5/2の場合よりもさらに、 η の小さい領域では測定精度が上がったことになり、 η が完全に0であるか、そうでないかについてさらに敏感になったという点と合わせて有用性が高まったように思われる。

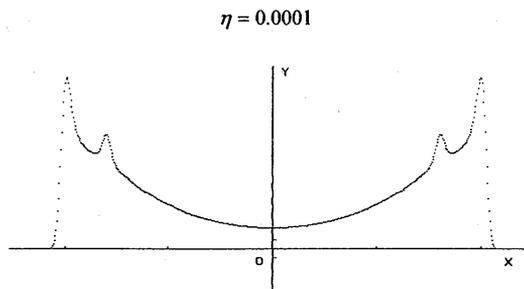


図2. $\eta = 0.0001$ (small) における PZQR シミュレーション波形

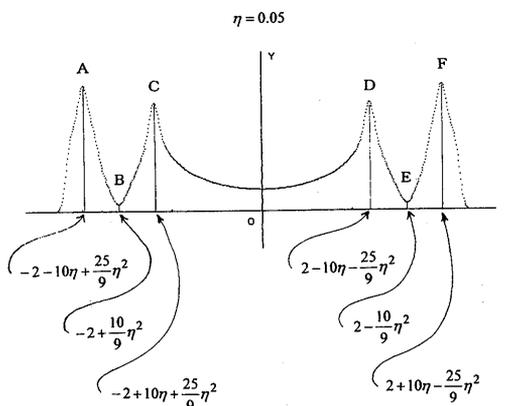


図3. $\eta = 0.05$ における PZQR シミュレーション波形

文 献

- [1] M. Toyama, J. Phys. Soc. Jpn., 14, 1727 (1959).
- [2] Y. Morino and M. Toyama, J. Chem. Phys., 35, 1289 (1961).
- [3] J. D. Graybeal and P. J. Green, J. Chem. Phys., 72, 2948 (1969).
- [4] J. Darville, A. Gerard, and M. T. Calende, J. Magn. Reson. 16, 205 (1974).
- [5] H. R. Brooker and R. B. Creel, J. Chem. Phys., 61, 3658 (1974).
- [6] R. B. Creel and E. D. von Meerwall, J. Magn. Reson., 21, 328 (1975).
- [7] G. M. Muha, J. Magn. Reson. 53, 85 (1983).
- [8] P. J. Bryant and S. Hacopian, Z. Naturforsch., 41a, 141 (1986).
- [9] T. Varty, R. Julian, C. Brown, and F. P. Temme, Z. Naturforsch., 45a, 550 (1990).

- [10] K. V. Raman, *J. Mol. Struct.*, 345, 31 (1995).
- [11] O. Ege, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, A46, 21 (1982).
- [12] O. Ege and H. Negita, *Z. Naturforsch.*, 45a, 599 (1990).
- [13] O. Ege and H. Negita, *Mem. Fac. Educ. Miyazaki Univ.*, Nat. Sci., 63/67, 1 (1990).
- [14] O. Ege, S. Hamai, and H. Negita, *Z. Naturforsch.*, 47a, 401 (1992).
- [15] O. Ege, S. Hamai, and H. Negita, *J. Mol. Struct.*, 345, 139 (1995).
- [16] O. Ege, S. Nishijima, E. Kimura, H. Akiyama, S. Hamai, and H. Negita, *Z. Naturforsch.*, 53a, 314 (1998).
- [17] O. Ege, M. Okuno, S. Ino, S. Takao, and H. Akiyama, *Mem. Fac. Educ. Miyazaki Univ.*, Nat. Sci., 86, 1 (1999).
- [18] O. Ege, S. Ino, T. Uchida, and M. Hukunaga, *Mem. Fac. Educ. and Cul. Miyazaki Univ.*, Nat. Sci., 2, 31 (2000).
- [19] O. Ege, S. Maekawa, H. Akiyama, and H. Negita, *Z. Naturforsch.*, 57a, 304 (2002).