



宮崎大学学術情報リポジトリ

University of Miyazaki Academic Repository

核スピン5/2におけるパウダーゼーマンNQR吸収線の
波形計算とコンピュータ・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/10458/921

核スピン5/2におけるパウダーゼーマンNQR吸収線の 波形計算とコンピュータ・シミュレーション

恵下敏・奥野正志・猪野進一・高尾伸介・秋山博臣

The Analysis and Computer Simulation of the Wave Patterns of the
Absorption Line of Powder Zeeman NQR Using Compounds
with a Nuclear Spin of 5/2

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

要 旨

スピン 5/2 の核種を含む化合物の粉末を試料として、準位 $\pm 1/2$ から $\pm 3/2$ への遷移に基づく核四極共鳴 (NQR) 吸収およびそのゼーマン効果から核の位置の電場勾配の非対称定数 (η) を求める方法について、吸収波形計算とそのコンピュータ・シミュレーションを詳述している。この方法によると、吸収波形の特徴から、 η について求めることのできる範囲は約 0.4 より小さい領域に限定されるが、その精度はスピン 3/2 の場合に比べてかなり向上することがわかった。

Calculations and a computer simulation for the wave form of the absorption line of the Zeeman effect on NQR using a powder specimen are reported in detail for the transition between the levels $\pm 1/2$ and $\pm 3/2$ in the case of a nuclear spin 5/2. In this method, though the region able to estimate η values is limited to be smaller than the value of around 0.4, it is clarified that the η values can be given more accurately in the case of spin 5/2 than in the case of spin 3/2.

1. はじめに

固体状態において、ほとんどの物質は原子核とその周囲に存在確率として雲のような姿で存在する電子の集まりから構成されている。その中で、スピン 1 以上の原子核は小さな面積の四隅に+極と-極を配置したような核四極子 (Q) をもっている。一方、雲のような電子が核の周囲に非対称的に分布していると、核すなわち Q の位置に電場の勾配 (q) を生じる。Q は q と相互作用することによって、互いの向きに関係した一連の不連続的なエネルギー準位 (状態) をもつことになる。これらの準位間のエネルギー差にちょうど等しいエネルギー (振動数) の電磁波を与えると、核はそのエネルギーを吸い取って、エネルギー的に高い準位に遷

移する。このことを核四極共鳴 (NQR) 吸収という。Q と q はともにやや複雑な量ではあるが、座標軸を主軸系にとることによって、より簡単に表すことができる。Q は核に固有な量で、超高温など極端な状況でないかぎり、どのような環境あるいは物質中であってもその大きさが変化することはない。しかし q のほうは、物質が異なると、あるいは同じ物質あるいは分子内であっても位置が異なれば (温度によっても)、さまざまに異なっているはずである。したがって、q の大きさにはいろいろあるが、大ざっぱに言って、核をとりまく電子雲が球対称的つまり原子のイオン性が強いと小さく、逆に共有性が強いと大きいといえる。

主軸系における電場勾配を $|q_{xx}| < |q_{yy}| < |q_{zz}|$ とし、さらに電場勾配が軸対称性からどれだけズレているかを示す非対称定数を $\eta = |q_{xx} - q_{yy}| / |q_{zz}|$ で定義し、 q_{zz} をあらためて q と書いたとき、 $E = e^2 Q q$ (e は電気素量) で定義される E を核四極結合定数という。ここで Q は核によって特定される量なので、q を示すために Q まで含めた形の E がよく使われる。E と η はともに物質中のマイクロ世界の電子構造に関係する量で重要な物性定数の一つであるということが出来る [1-11]。

3/2 以外のスピンをもつ核については、NQR 振動数を測定することから E と η を同時に決定することができるが、核スピン 3/2 の場合にはエネルギー順位が縮退しているため、E と η の二つを同時に決定することができない。そこで、静磁場を与えて縮退を解く方法、すなわち単結晶化した試料の NQR ゼーマン効果 (SZNQR) を測定して η を求める方法がよく行われてきた [10,11]。ところが物質によっては単結晶になりにくいものも多く、常温で液体のものも多いので、その後、粉末試料 (液体は冷却して固化する) に対してゼーマン効果を測定し、E と η を求めるよく工夫された方法 (PZNR) が外山氏等によって提唱された [12-19]。しかし、その測定は通常のコンデンサーあるいはトランスを使った微分型検波で行うと、積算する際に吸収線が少しシフトしても波形がかなりひずむなどの不都合があつて、この方法ではしばしば大きな誤差が混入することがあつた。そこで我々はシフトにやや強い積分型の検波方式を採用し、十分な積算を可能にし、SZNQR の結果とよく一致する誤差の少ない方法を開発した [20,21]。そして主としてこれまで、核スピン 3/2 をもつ種々の化合物に適用して E と η について求めてきた [22-26]。

核スピンの場合 5/2 の場合には、一つの核種について NQR 吸収線が 2 本あるのでゼーマン効果を測定しなくても吸収線の振動数を測定するだけで、E と η を近似的に求めることができるが、 η が比較的小さいとき (約 0.4 以下) には、2 本の内低い方のゼーマン効果を測るだけで、スピン 3/2 のときと同様に E と η を求めることができることがわかった [27]。この方法の理論的根拠と有効性を示すために、ここでは静磁場内に置かれてゼーマン効果を起こした NQR 吸収線の波形を求めるための量子力学的計算とそのコンピュータ・シミュレーション波形について述べている。

2. 波形計算

【1】時間に依存しない摂動論を用いた近似計算:

NQR のエネルギー演算子 \hat{H}_0 は、スピン演算子 \hat{I} 、スピン成分演算子 $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ 、非対称定数 η 等を使って次のように表される [付録A] [4-11]。

$$\begin{aligned} \hat{H}_Q &= \hat{H}^0 + \eta \hat{H}' \\ &= A(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \eta A(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $A = \frac{e^2 Q q}{4I(2I-1)}$ である。

η が 1 より小さいので η の項を摂動項として、時間に依存しない摂動論を用いて計算する。 \hat{H}_Q の固有関数 $\Psi_{I,m}$ をここでは Ψ_m と書き、固有値を E_m とすると

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

近似的に解くために、 Ψ_m と E_m が η のべき級数で次のように展開できると仮定して

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

(1)式と(3)式を(2)式に代入して

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 + \eta \hat{H}')(\Psi_m^{(0)} + \eta \Psi_m^{(1)} + \eta^2 \Psi_m^{(2)} + \dots) \\ = (E_m^{(0)} + \eta E_m^{(1)} + \eta^2 E_m^{(2)} + \dots)(\Psi_m^{(0)} + \eta \Psi_m^{(1)} + \eta^2 \Psi_m^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \Psi_m^{(0)} + \eta \hat{H}^0 \Psi_m^{(1)} + \eta^2 \hat{H}^0 \Psi_m^{(2)} + \dots \\ + \eta \hat{H}' \Psi_m^{(0)} + \eta^2 \hat{H}' \Psi_m^{(1)} + \eta^3 \hat{H}' \Psi_m^{(2)} + \dots \\ = E_m^{(0)} \Psi_m^{(0)} + \eta E_m^{(0)} \Psi_m^{(1)} + \eta^2 E_m^{(0)} \Psi_m^{(2)} + \dots \\ + \eta E_m^{(1)} \Psi_m^{(0)} + \eta^2 E_m^{(1)} \Psi_m^{(1)} + \dots \\ + \eta^2 E_m^{(2)} \Psi_m^{(0)} + \dots \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (4)'$$

それぞれの η の次数について左辺=右辺と考えて、まず η の 0 次の項で (第 0 近似)

$$\hat{H}^0 \Psi_m^{(0)} = E_m^{(0)} \Psi_m^{(0)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

具体的には

$$A(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \Psi_m^{(0)} = A\{3m^2 - I(I+1)\} \Psi_m^{(0)} \quad \dots\dots\dots (5)'$$

ここで、 $\Psi_m^{(0)}$ は \hat{I}_z, \hat{I} の固有関数なので球調和関数である。 η の 1 次の項については (第 1 近似)

$$\hat{H}^0 \Psi_m^{(1)} + \hat{H}' \Psi_m^{(0)} = E_m^{(0)} \Psi_m^{(1)} + E_m^{(1)} \Psi_m^{(1)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

左から $\Psi^{(0)}$ の複素共役 $\Psi^{*(0)}$ をかけて、積分すると

$$\begin{aligned} \int \Psi^{*(0)} \hat{H}^0 \Psi_m^{(1)} d\tau + \int \Psi_m^{*(0)} \hat{H}' \Psi_m^{(0)} d\tau \\ = E_m^{(0)} \int \Psi_m^{*(0)} \Psi_m^{(1)} d\tau + E_m^{(1)} \int \Psi_m^{*(0)} \Psi_m^{(0)} d\tau \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 \hat{H}^0 はエルミートであり、固有値は実数なので $E_m^{(0)} = E_m^{*(0)}$ 。したがって

$$\begin{aligned} \int \Psi^{*(0)} \hat{H}^0 \Psi_m^{(1)} d\tau &= \int \hat{H}^{*0} \Psi_m^{*(0)} \Psi_m^{(1)} d\tau \\ &= \int E_m^{*(0)} \Psi_m^{*(0)} \Psi_m^{(1)} d\tau = E_m^{(0)} \int \Psi_m^{*(0)} \Psi_m^{(1)} d\tau \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (8)$$

となり、(7)式の左辺第1項と右辺第1項が打ち消しあって

$$E_m^{(1)} = \int \Psi_m^{*(0)} \hat{H}' \Psi_m^{(0)} d\tau = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_m^{(0)} \rangle = H'_{mm} \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる。もっと具体的に $E_m^{(1)}$ を求めるために、球調和関数 $\Psi_m^{(0)}$ を用いて求められた摂動項 $\hat{H}' = A(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) = \frac{1}{2}A(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)$ を行列表示すると

表1 : $\frac{1}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)$ の行列

	$m-1$	m	$m+1$
$m-3$	$\frac{1}{2}\sqrt{(I^2 - (m-2)^2) \{(I+1)^2 - (m-2)^2\}}$	0	0
$m-2$	0	$\frac{1}{2}\sqrt{(I^2 - (m-1)^2) \{(I+1)^2 - (m-1)^2\}}$	0
$m-1$	0	0	$\frac{1}{2}\sqrt{(I^2 - m^2) \{(I+1)^2 - m^2\}}$
m	0	0	0
$m+1$	$\frac{1}{2}\sqrt{(I^2 - m^2) \{(I+1)^2 - m^2\}}$	0	0
$m+2$	0	$\frac{1}{2}\sqrt{(I^2 - (m+1)^2) \{(I+1)^2 - (m+1)^2\}}$	0
$m+3$	0	0	$\frac{1}{2}\sqrt{(I^2 - (m+2)^2) \{(I+1)^2 - (m+2)^2\}}$

(ただしここで、 \hat{I}_+ と \hat{I}_- は増加・減少演算子であり、表中でAは省略している。)

表1からわかるように、略記法も含めて $\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_m^{(0)} \rangle = \langle m | \hat{H}' | m \rangle = H'_{mm} = 0$ である。ここで、外山氏の効率的な記法 $f(I, m)$ を用いるとさらに便利に表せて[12]

$$\langle m+1 | \hat{H}' | m-1 \rangle = A\eta \frac{1}{2} \sqrt{(I^2 - m^2) \{(I+1)^2 - m^2\}} = A\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m) \dots\dots\dots (10)$$

$$\left(\text{ここで, } f(I, m) = \frac{1}{4} (I^2 - m^2) \{(I+1)^2 - m^2\} \right) \dots\dots\dots (10)'$$

次に第1近似の状態関数 $\Psi_m^{(1)}$ を求める。球調和関数 $\Psi_m^{(0)}$ で展開できるとして

$$\Psi_m^{(1)} = \sum_k c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \dots\dots\dots (11)$$

これを(6)式に代入して

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \sum_k c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} + \hat{H}' \Psi_m^{(0)} &= E_m^{(0)} \sum_k c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} + E_m^{(1)} \Psi_m^{(0)} \\ \therefore \sum_k c_k^{(1)} (E_k^{(0)} - E_m^{(0)}) \Psi_k^{(0)} &= E_m^{(1)} \Psi_m^{(0)} - \hat{H}' \Psi_m^{(0)} \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

両辺に $\Psi_{k'}^{*(0)}$ をかけて積分すると

$$\begin{aligned} \int \Psi_{k'}^{*(0)} \sum_k c_k^{(1)} (E_k^{(0)} - E_m^{(0)}) \Psi_k^{(0)} d\tau &= \int \Psi_{k'}^{*(0)} E_m^{(1)} \Psi_m^{(0)} d\tau - \int \Psi_{k'}^{*(0)} \hat{H}' \Psi_m^{(0)} d\tau \\ \sum_k c_k^{(1)} (E_k^{(0)} - E_m^{(0)}) \int \Psi_{k'}^{*(0)} \Psi_k^{(0)} d\tau &= E_m^{(1)} \int \Psi_{k'}^{*(0)} \Psi_m^{(0)} d\tau - \int \Psi_{k'}^{*(0)} \hat{H}' \Psi_m^{(0)} d\tau \\ c_k^{(1)} (E_k^{(0)} - E_m^{(0)}) &= -\langle \Psi_{k'}^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_m^{(0)} \rangle = -H'_{km} \quad (\text{ただし } k' \text{ を } k \text{ とした}) \\ \therefore c_k^{(1)} &= \frac{H'_{km}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (\text{ただし } k \neq m) \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

$c_k^{(1)}$ については、表1わかるように、 $k = m \pm 2$ のときにかぎり値を持ち、それ以外はすべて0になるので、やはり外山氏の記法により便利に表されて

$$\begin{aligned} c_{m \pm 2}^{(1)} &= \frac{\eta A f^{\frac{1}{2}}(I, m \pm 1)}{A \{3m^2 - I(I+1)\} - A \{3(m \pm 2)^2 - I(I+1)\}} \dots\dots\dots (14) \\ &= \frac{\mp \eta f^{\frac{1}{2}}(I, m \pm 1)}{12(m \pm 1)} \end{aligned}$$

また、 $k = m$ の場合の係数 $c_m^{(1)}$ は規格化条件から決められて

$$\begin{aligned} \Psi_m &\cong \Psi_m^{(0)} + \eta \Psi_m^{(1)} \dots\dots\dots (15) \\ \langle \Psi_m | \Psi_m \rangle &= \langle \Psi_m^{(0)} + \eta \Psi_m^{(1)} | \Psi_m^{(0)} + \eta \Psi_m^{(1)} \rangle \\ &= \langle \Psi_m^{(0)} + \eta \sum_k c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} | \Psi_m^{(0)} + \eta \sum_k c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(0)} \rangle + \eta \langle c_m^{(1)} \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(0)} \rangle + \eta \langle \Psi_m^{(0)} | c_m^{(1)} \Psi_m^{(0)} \rangle + (\eta^2 \text{の項は無視}) \\ &= 1 + \eta (c_m^{*(1)} + c_m^{(1)}) = 1, (\because c_m^{(1)} = 0) \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

したがって、第1近似の固有値、固有関数については

$$E_m^{(1)} = 0 \text{ すなわち } E_m \cong E_m^{(0)} + \eta E_m^{(1)} = A \{3m^2 - I(I+1)\} \dots\dots\dots (17)$$

$$\begin{aligned} \Psi_m^{(1)} &= c_{m-2}^{(1)} \Psi_{m-2}^{(0)} + c_{m+2}^{(1)} \Psi_{m+2}^{(0)} \\ &= \frac{\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m+1)}{12(m-1)} \Psi_{m-2}^{(0)} + \frac{-\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m+1)}{12(m+1)} \Psi_{m+2}^{(0)} \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

$$\therefore \Psi_m \cong \Psi_m^{(0)} + \frac{\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m-1)}{12(m-1)} \Psi_{m-2}^{(0)} + \frac{-\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m+1)}{12(m+1)} \Psi_{m+2}^{(0)} \dots\dots\dots (19)$$

次に第2近似について求めていくと、(4)'式の η^2 の項について左辺=右辺として

$$\hat{H}^{(0)} \Psi_m^{(2)} + H' \Psi_m^{(1)} = E_m^{(0)} \Psi_m^{(2)} + E_m^{(1)} \Psi_m^{(1)} + E_m^{(2)} \Psi_m^{(0)} \dots\dots\dots (20)$$

$\Psi_m^{*(0)}$ をかけて積分すると

$$\begin{aligned} \int \Psi_m^{*(0)} \hat{H}^{(0)} \Psi_m^{(2)} d\tau + \int \Psi_m^{*(0)} H' \Psi_m^{(1)} d\tau \\ = E_m^{(0)} \int \Psi_m^{*(0)} \Psi_m^{(2)} d\tau + E_m^{(1)} \int \Psi_m^{*(0)} \Psi_m^{(1)} d\tau + E_m^{(2)} \int \Psi_m^{*(0)} \Psi_m^{(0)} d\tau \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

この内、2項のみ残してすべて0となり、球調和関数で展開して、第1近似の結果を使うと

$$\begin{aligned} E_m^{(2)} &= \int \Psi_m^{*(0)} \hat{H}' \Psi_m^{(1)} d\tau = \int \Psi_m^{*(0)} \hat{H}' \left(\sum_k c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \right) \\ &= \int \Psi_m^{*(0)} \hat{H}' \left(\sum_k \frac{H'_{km}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \Psi_k^{(0)} \right) d\tau = \sum_k \frac{H'_{km}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \int \Psi_m^{*(0)} \hat{H}' \Psi_k^{(0)} d\tau \dots (22) \\ &= \sum_k \frac{H'_{km}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle m | \hat{H}' | k \rangle = \sum_k \frac{H'_{km} H'_{mk}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (\text{ただし } \sum \text{ は } k \neq m \text{ として}) \end{aligned}$$

ここで表1より、 $k = m \pm 2$ にかぎり値を持ち、 $H'_{km} = H'_{mk} = A \eta f^{\frac{1}{2}}(I, m \pm 1)$ であるので

$$\begin{aligned} E_m^{(2)} &= \frac{H'_{m-2,m} H'_{m,m-2}}{E_m^{(0)} - E_{m-2}^{(0)}} + \frac{H'_{m+2,m} H'_{m,m+2}}{E_m^{(0)} - E_{m+2}^{(0)}} \\ &= \frac{A \eta f^{\frac{1}{2}}(I, m-1) \cdot A \eta f^{\frac{1}{2}}(I, m-1)}{A \{3m^2 - I(I+1)\} - A \{3(m-2)^2 - I(I+1)\}} \\ &\quad + \frac{A \eta f^{\frac{1}{2}}(I, m+1) \cdot A \eta f^{\frac{1}{2}}(I, m+1)}{A \{3m^2 - I(I+1)\} - A \{3(m+2)^2 - I(I+1)\}} \\ &= \frac{A \eta^2 f(I, m-1)}{12(m-1)} - \frac{A \eta^2 f(I, m+1)}{12(m+1)} \dots\dots\dots (23) \end{aligned}$$

次に、第2近似の固有関数であるが、やはり球調和関数で展開できるとして $\Psi_m^{(2)} = \sum_k c_k^{(2)} \Psi_k^{(0)}$ を(20)式に代入し、第1近似の結果も使って

$$\begin{aligned} & \hat{H}^0(\sum_k c_k^{(2)} \Psi_k^{(0)}) + \hat{H}'(c_{m-2}^{(1)} \Psi_{m-2}^{(0)} + c_{m+2}^{(1)} \Psi_{m+2}^{(0)}) \\ & = E_m^{(0)}(\sum_k c_k^{(2)} \Psi_k^{(0)}) + 0 \cdot \Psi_m^{(1)} + E_m^{(2)} \Psi_{m+2}^{(0)} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (24)$$

$\Psi_k^{(0)}$ をかけて積分すると

$$\begin{aligned} & E_k^{(0)} c_k^{(2)} + c_{m-2}^{(1)} \int \Psi_k^{(0)} H' \Psi_{m-2}^{(0)} d\tau + c_{m+2}^{(1)} \int \Psi_k^{(0)} H' \Psi_{m+2}^{(0)} d\tau \\ & = E_m^{(0)} c_k^{(2)} + E_m^{(2)} \int \Psi_k^{(0)} H' \Psi_{m+2}^{(0)} d\tau \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (25)$$

$k \neq m$ の場合

$$\therefore c_k^{(2)} (E_k^{(0)} - E_m^{(0)}) = -c_{m-2}^{(1)} \langle k | \hat{H}' | m-2 \rangle - c_{m+2}^{(1)} \langle k | \hat{H}' | m+2 \rangle \quad \dots\dots\dots (25)'$$

ここでまた表1より、行($m-4$)に対して値を持つのは列($m-2$)だけであり行($m+4$)に対しては列($m+2$)だけしか値を持たない。したがって

$$c_{m-4}^{(2)} = c_{m-2}^{(1)} \frac{\langle m-4 | \hat{H}' | m-2 \rangle}{E_m^{(0)} - E_{m-4}^{(0)}} = \frac{\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m-1)}{12(m-1)} \cdot \frac{\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m-3)}{24(m-2)} \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$c_{m+4}^{(2)} = c_{m+2}^{(1)} \frac{\langle m+4 | \hat{H}' | m+2 \rangle}{E_m^{(0)} - E_{m+4}^{(0)}} = \frac{\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m+1)}{12(m+1)} \cdot \frac{\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m+3)}{24(m+2)} \quad \dots\dots\dots (26)'$$

$k = m$ の場合は規格化条件より

$$\Psi_m \equiv \Psi_m^{(0)} + \eta \Psi_m^{(1)} + \eta^2 \Psi_m^{(2)} \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m | \Psi_m \rangle &= \langle \Psi_m^{(0)} + \eta \Psi_m^{(1)} + \eta^2 \Psi_m^{(2)} | \Psi_m^{(0)} + \eta \Psi_m^{(1)} + \eta^2 \Psi_m^{(2)} \rangle \\ &= \langle \Psi_m^{(0)} + \eta(c_{m-2}^{(1)} \Psi_{m-2}^{(0)} + c_{m+2}^{(1)} \Psi_{m+2}^{(0)}) + \eta^2 \sum_k c_k^{(2)} \Psi_k^{(0)} | (\text{同左}) \rangle \\ &= \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(0)} \rangle + \eta^2 c_m^{(2)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(0)} \rangle + \eta^2 (c_{m-2}^{(1)})^2 + \eta^2 (c_{m+2}^{(1)})^2 + \eta^2 c_m^{(2)} + (\eta^3 \text{以下の項は無視}) \\ &= 1 + 2\eta^2 c_m^{(2)} + \eta (c_{m-2}^{(1)})^2 + \eta (c_{m+2}^{(1)})^2 = 1 \end{aligned}$$

$$\therefore \eta^2 \{2c_m^{(2)} + (c_{m-2}^{(1)})^2 + (c_{m+2}^{(1)})^2\} = 0 \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$\begin{aligned} \therefore c_m^{(2)} &= -\frac{1}{2} \{(c_{m-2}^{(1)})^2 + (c_{m+2}^{(1)})^2\} = -\frac{1}{2} \left[\frac{f(I, m-1)}{\{12(m-1)\}^2} + \frac{f(I, m+1)}{\{12(m+1)\}^2} \right] \\ &= -\frac{1}{288} \left\{ \frac{f(I, m-1)}{(m-1)^2} + \frac{f(I, m+1)}{(m+1)^2} \right\} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (29)$$

したがって、2次摂動項まで含めて、 \hat{H}_Q の近似的固有値と固有関数をまとめると

$$E \cong A \{3m^2 - I(I+1)\} + 0 + A\eta^2 \left\{ \frac{f(I, m-1)}{12(m-1)} - \frac{f(I, m+1)}{12(m+1)} \right\} \dots\dots\dots (30)$$

$$\begin{aligned} \Psi_m &\cong \Psi_m^{(0)} + (c_{m-2}^{(1)}\Psi_{m-2}^{(0)} + c_{m+2}^{(1)}\Psi_{m+2}^{(0)}) + (c_{m-4}^{(2)}\Psi_{m-4}^{(0)} + c_m^{(2)}\Psi_m^{(0)} + c_{m+4}^{(2)}\Psi_{m+4}^{(0)}) \\ &= c_{m-4}^{(2)}\Psi_{m-4}^{(0)} + c_{m-2}^{(1)}\Psi_{m-2}^{(0)} + (1 + c_m^{(2)})\Psi_m^{(0)} + c_{m+2}^{(1)}\Psi_{m+2}^{(0)} + c_{m+4}^{(2)}\Psi_{m+4}^{(0)} \\ &= \frac{\eta^2 f^{\frac{1}{2}}(I, m-1) f^{\frac{1}{2}}(I, m-3)}{288(m-1)(m-2)} \Psi_{m-4}^{(0)} + \frac{\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m-1)}{12(m-2)} \Psi_{m-2}^{(0)} \\ &\quad + \left[1 - \frac{1}{288} \left\{ \frac{f(I, m-1)}{(m-1)^2} + \frac{f(I, m+1)}{(m+1)^2} \right\} \right] \Psi_m^{(0)} - \frac{\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m+1)}{12(m+1)} \Psi_{m+2}^{(0)} \\ &\quad + \frac{\eta^2 f^{\frac{1}{2}}(I, m+1) f^{\frac{1}{2}}(I, m+3)}{288(m+1)(m+2)} \Psi_{m+4}^{(0)} \dots\dots\dots (31) \end{aligned}$$

各項の係数をあらためて

$$\begin{aligned} a_m &= 1 - \frac{1}{288} \left\{ \frac{f(I, m-1)}{(m-1)^2} + \frac{f(I, m+1)}{(m+1)^2} \right\} \\ a_{m\pm 2} &= \mp \frac{\eta f^{\frac{1}{2}}(I, m\pm 1)}{12(m\pm 1)} \dots\dots\dots (32) \\ a_{m\pm 4} &= \frac{\eta^2 f^{\frac{1}{2}}(I, m\pm 1) f^{\frac{1}{2}}(I, m\pm 3)}{288(m\pm 1)(m\pm 2)} \end{aligned}$$

とすると、 Ψ_m は漸化式的に表されて

$$\Psi_m \cong a_{m-4}\Psi_{m-4}^{(0)} + a_{m-2}\Psi_{m-2}^{(0)} + a_m\Psi_m^{(0)} + a_{m+2}\Psi_{m+2}^{(0)} + a_{m+4}\Psi_{m+4}^{(0)} \dots\dots\dots (33)$$

となる[12,16,18]。

【3】核スピン5/2の場合への適用：

以上のNQR摂動論を核スピン5/2の場合に適用する。まず(30)式に $I=5/2$ を代入し、順次 $m=5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$ を代入していく。その結果、 $\pm m$ の項はそれぞれ縮退して

$$E_{\pm \frac{5}{2}} = A \left(10 + \frac{5}{9} \eta^2 \right) \dots\dots\dots (34)$$

$$E_{\pm \frac{3}{2}} = A (-2 + 3\eta^2) \dots\dots\dots (35)$$

$$E_{\pm \frac{1}{2}} = A \left(-8 - \frac{32}{9} \eta^2 \right) \dots\dots\dots (36)$$

ただしここで $I = 5/2$ であるので、Aについても具体的には

$$A = \frac{e^2 Qq}{40} \dots\dots\dots (37)$$

であり、したがって準位間の差は

$$E_{\pm\frac{5}{2}} - E_{\pm\frac{3}{2}} = \frac{3e^2 Qq}{10} \left(1 - \frac{11}{54} \eta^2\right) \dots\dots\dots (38)$$

$$E_{\pm\frac{3}{2}} - E_{\pm\frac{1}{2}} = \frac{3e^2 Qq}{20} \left(1 + \frac{59}{54} \eta^2\right) \dots\dots\dots (39)$$

次に具体的な近似的固有（状態）関数を求めると、(31)(32)(33)式より、球調和関数を用いてそれぞれ

$$\begin{aligned} \Psi_{\frac{5}{2}} &= a_{-\frac{3}{2}} \Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} + a_{\frac{1}{2}} \Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)} + a_{\frac{5}{2}} \Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} + a_{\frac{9}{2}} \Psi_{\frac{9}{2}}^{(0)} + a_{\frac{13}{2}} \Psi_{\frac{13}{2}}^{(0)} \\ &= \frac{\eta^2 \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{5}{2} \cdot \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{3}{2} \right) \left(\frac{7}{2} \cdot \frac{7}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{3}{2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{5}{2} \cdot \frac{5}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) \left(\frac{7}{2} \cdot \frac{7}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}}}{288 \left(\frac{5}{2} - 1 \right) \left(\frac{5}{2} - 2 \right)} \Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} \\ &\quad + \frac{\eta \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{5}{2} \cdot \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{3}{2} \right) \left(\frac{7}{2} \cdot \frac{7}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{3}{2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}}}{12 \left(\frac{5}{2} - 1 \right)} \Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)} \\ &\quad + \left[1 - \frac{\eta^2}{288} \left\{ \frac{1}{4} \frac{\left(\frac{5}{2} \cdot \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{3}{2} \right) \left(\frac{7}{2} \cdot \frac{7}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{3}{2} \right)}{\left(\frac{5}{2} - 1 \right) \left(\frac{5}{2} - 1 \right)} + \frac{1}{4} \frac{\left(\frac{5}{2} \cdot \frac{5}{2} - \frac{7}{2} \cdot \frac{7}{2} \right) \left(\frac{7}{2} \cdot \frac{7}{2} - \frac{7}{2} \cdot \frac{7}{2} \right)}{\left(\frac{5}{2} + 1 \right) \left(\frac{5}{2} + 1 \right)} \right\} \right] \Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} \\ &= \frac{\sqrt{5}}{36} \eta^2 \Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{10}}{18} \eta \Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{5}{324} \eta^2 \right) \Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots (40) \end{aligned}$$

以下同様に

$$\Psi_{\frac{3}{2}} = -\frac{\sqrt{5}}{12} \eta^2 \Psi_{-\frac{5}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{2}}{2} \eta \Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{1}{4} \eta^2 \right) \Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots (41)$$

$$\Psi_{\frac{1}{2}} = -\frac{\sqrt{2}}{2} \eta \Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{43}{162} \eta^2 \right) \Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)} - \frac{\sqrt{10}}{18} \eta \Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots (42)$$

$$\Psi_{-\frac{1}{2}} = -\frac{\sqrt{10}}{18} \eta \Psi_{-\frac{5}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{43}{162} \eta^2 \right) \Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)} - \frac{\sqrt{2}}{2} \eta \Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots (43)$$

$$\Psi_{-\frac{3}{2}} = \left(1 - \frac{1}{4}\eta^2\right)\Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{2}}{2}\eta\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)} - \frac{\sqrt{5}}{12}\eta^2\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots (44)$$

$$\Psi_{-\frac{5}{2}} = \left(1 - \frac{5}{324}\eta^2\right)\Psi_{-\frac{5}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{10}}{18}\eta\Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{5}}{36}\eta^2\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)} \dots\dots\dots (45)$$

となる。

【4】ゼーマン効果のエネルギーを含めた近似計算：

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、演算子表示で

$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_M \dots\dots\dots (46)$$

であり

$$\hat{H}_M = \gamma\hbar\vec{I}\cdot\vec{H} = \gamma\hbar(\hat{I}_xH_x + \hat{I}_yH_y + \hat{I}_zH_z) \dots\dots\dots (47)$$

ここで、 γ は核の磁気回転比であり、 \hbar はディラック h 、 \vec{I} は核スピンベクトル演算子、 \vec{H} と H_x, H_y, H_z はそれぞれ外部静磁場ベクトルと電場勾配主軸に対する磁場成分である[4-11]。

ここで $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ をそれぞれ近似的状態関数 (40) 式 - (45) 式を基底として表すと、表 2 - 表 4 のように表される。

(その計算過程が \hat{I}_x を例にして、[付録B] に与えられている。そこには $\hat{I}_x \frac{5}{2} \frac{3}{2}$ 以下の略記法が定義されている。)

表 2 : \hat{I}_x の行列

	$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$\Psi_{-\frac{1}{2}}$	$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$\Psi_{\frac{5}{2}}$
$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	0	$I_{x\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$	0	$I_{x\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{x\frac{5}{2}\frac{5}{2}}$
$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$I_{x\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$	0	$I_{x\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{x\frac{3}{2}\frac{3}{2}}$	0
$\Psi_{-\frac{1}{2}}$	0	$I_{x\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{x\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{x\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$
$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$I_{x\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{x\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{x\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0
$\Psi_{\frac{3}{2}}$	0	$I_{x\frac{3}{2}\frac{3}{2}}$	0	$I_{x\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{x\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$
$\Psi_{\frac{5}{2}}$	$I_{x\frac{5}{2}\frac{5}{2}}$	0	$I_{x\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{x\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$	0

表3: \hat{I}_y の行列

	$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$\Psi_{-\frac{1}{2}}$	$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$\Psi_{\frac{5}{2}}$
$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	0	$-iI_{y\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$	0	$-iI_{y\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$	0	$-iI_{y\frac{5}{2}\frac{5}{2}}$
$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$iI_{y\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$	0	$-iI_{y\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0	$-iI_{y\frac{3}{2}\frac{3}{2}}$	0
$\Psi_{-\frac{1}{2}}$	0	$iI_{y\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0	$-iI_{y\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$	0	$-iI_{y\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$
$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$iI_{y\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$	0	$iI_{y\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$	0	$-iI_{y\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0
$\Psi_{\frac{3}{2}}$	0	$iI_{y\frac{3}{2}\frac{3}{2}}$	0	$iI_{y\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0	$-iI_{y\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$
$\Psi_{\frac{5}{2}}$	$iI_{y\frac{5}{2}\frac{5}{2}}$	0	$iI_{y\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$	0	$iI_{y\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$	0

表4: \hat{I}_z の行列

	$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$\Psi_{-\frac{1}{2}}$	$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$\Psi_{\frac{5}{2}}$
$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	$-I_{z\frac{5}{2}\frac{5}{2}}$	0	$-I_{z\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$	0	$-I_{z\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$	0
$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	0	$-I_{z\frac{3}{2}\frac{3}{2}}$	0	$-I_{z\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{z\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$
$\Psi_{-\frac{1}{2}}$	$-I_{z\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$	0	$-I_{z\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{z\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0
$\Psi_{\frac{1}{2}}$	0	$-I_{z\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{z\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{z\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$
$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$-I_{z\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$	0	$I_{z\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{z\frac{3}{2}\frac{3}{2}}$	0
$\Psi_{\frac{5}{2}}$	0	$I_{z\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$	0	$I_{z\frac{5}{2}\frac{1}{2}}$	0	$I_{z\frac{5}{2}\frac{5}{2}}$

これらを使って、(46) 式の $\hat{H}_Q + \hat{H}_M$ の行列を求めると次表のようになる。ここでは、 \hat{H}_Q のエネルギーが縮退している状態関数をひとまとめにしてあり、 $\langle \Psi_{\frac{5}{2}} | \hat{H}_Q + \hat{H}_M | \Psi_{\frac{3}{2}} \rangle$ など対角線からはずれた項は近似的に無視している。

表 5 : $\hat{H}_Q + \hat{H}_M$ の行列

	$\Psi_{\frac{5}{2}}$	$\Psi_{-\frac{5}{2}}$
$\Psi_{\frac{5}{2}}$	$E_{\frac{5}{2}} + \gamma\hbar I_{x\frac{5}{2}\frac{5}{2}} H_z$	$\gamma\hbar I_{x\frac{5}{2}\frac{5}{2}} H_x - i\gamma\hbar I_{y\frac{5}{2}\frac{5}{2}} H_y$
$\Psi_{-\frac{5}{2}}$	$\gamma\hbar I_{x\frac{5}{2}\frac{5}{2}} H_x + i\gamma\hbar I_{y\frac{5}{2}\frac{5}{2}} H_y$	$E_{\frac{5}{2}} - \gamma\hbar I_{x\frac{5}{2}\frac{5}{2}} H_z$
	$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$\Psi_{-\frac{3}{2}}$
$\Psi_{\frac{3}{2}}$	$E_{\frac{3}{2}} + \gamma\hbar I_{x\frac{3}{2}\frac{3}{2}} H_z$	$\gamma\hbar I_{x\frac{3}{2}\frac{3}{2}} H_x - i\gamma\hbar I_{y\frac{3}{2}\frac{3}{2}} H_y$
$\Psi_{-\frac{3}{2}}$	$\gamma\hbar I_{x\frac{3}{2}\frac{3}{2}} H_x + i\gamma\hbar I_{y\frac{3}{2}\frac{3}{2}} H_y$	$E_{\frac{3}{2}} - \gamma\hbar I_{x\frac{3}{2}\frac{3}{2}} H_z$
	$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$\Psi_{-\frac{1}{2}}$
$\Psi_{\frac{1}{2}}$	$E_{\frac{1}{2}} + \gamma\hbar I_{x\frac{1}{2}\frac{1}{2}} H_z$	$\gamma\hbar I_{x\frac{1}{2}\frac{1}{2}} H_x - i\gamma\hbar I_{y\frac{1}{2}\frac{1}{2}} H_y$
$\Psi_{-\frac{1}{2}}$	$\gamma\hbar I_{x\frac{1}{2}\frac{1}{2}} H_x + i\gamma\hbar I_{y\frac{1}{2}\frac{1}{2}} H_y$	$E_{\frac{1}{2}} - \gamma\hbar I_{x\frac{1}{2}\frac{1}{2}} H_z$

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 とし各要素をスピン成分 m で一般的に表すと

$$(E_m + \gamma\hbar I_{zmm} H_z - \lambda)(E_m - \gamma\hbar I_{zmm} H_z - \lambda) \dots\dots\dots (48)$$

$$- (\gamma\hbar I_{xm-m} H_x + i\gamma\hbar I_{ym-m} H_y)(\gamma\hbar I_{xm-m} H_x - i\gamma\hbar I_{ym-m} H_y) = 0$$

$$\lambda = E_m \pm \gamma\hbar \sqrt{I_{zmm}^2 H_z^2 + I_{xm-m}^2 H_x^2 + I_{ym-m}^2 H_y^2} \dots\dots\dots (48)'$$

$$= E_{Qm} + \gamma\hbar E_{M\pm m} \quad (\text{と書くことにする})$$

ここで、 $m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ 。

E_{Qm} と $E_{M\pm m}$ について具体的にまとめると、(34) (35) (36) 式と [付録B] より

$$E_{Q\frac{5}{2}} : E_{Q\frac{5}{2}} = E_{\pm\frac{5}{2}} = A \left(10 + \frac{5}{9} \eta^2 \right) \dots\dots\dots (49)$$

$$E_{Q\frac{3}{2}} : E_{Q\frac{3}{2}} = E_{\pm\frac{3}{2}} = A \left(-2 + 3\eta^2 \right) \dots\dots\dots (50)$$

$$E_{Q\frac{1}{2}} : E_{Q\frac{1}{2}} = E_{\pm\frac{1}{2}} = A \left(-8 - \frac{32}{9} \eta^2 \right) \dots\dots\dots (51)$$

$$E_{M\pm\frac{5}{2}} : E_{M\pm\frac{5}{2}} = \pm \left\{ \left(\frac{5}{2} - \frac{5}{81} \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(\frac{5}{27} \eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(\frac{5}{27} \eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (52)$$

$$E_{M\pm\frac{3}{2}} : E_{M\pm\frac{3}{2}} = \pm \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(2\eta + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(2\eta - \frac{1}{3} \eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (53)$$

$$E_{M\pm\frac{1}{2}} : E_{M\pm\frac{1}{2}} = \pm \left\{ \left(-\frac{1}{2} + \frac{76}{81} \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (54)$$

この対角化を許す新しい基底関数を $\xi_{\pm m}$ とすると

$$\begin{aligned} \xi_m &= a_m \Psi_m + b_m \Psi_{-m} \\ \xi_{-m} &= a_{-m} \Psi_m + b_{-m} \Psi_{-m} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (55)$$

その係数 $a_{\pm m}, b_{\pm m}$ は [付録C] にあるように、

$$a_m a_m^* + b_m b_m^* = 1 \text{ (規格化)} \quad \dots\dots\dots (56)$$

$$a_m^* = b_{-m}; \quad a_{-m}^* = -b_m; \quad b_m^* = -a_{-m}; \quad b_{-m}^* = a_m \quad \dots\dots\dots (57)$$

$$a_m a_m^* - b_m b_m^* = \frac{I_{2mm} H_z}{E_{M+m}} \quad \dots\dots\dots (58)$$

$$a_m b_m^* + a_m^* b_m = \frac{I_{2m-m} H_x}{E_{M+m}} \quad \dots\dots\dots (59)$$

$$a_m b_m^* - a_m^* b_m = \frac{i I_{2m-m} H_y}{E_{M+m}} \quad \dots\dots\dots (60)$$

となっている[12,16,18,26]。

下符号 m はこれまでどおりスピンを表すとして半整数 $m, n, \dots = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ (mn 式とする) としてもよいが、これらを新しいエネルギー単位と見なして、後述のようにあらためて整数 $k, l, \dots = 1, 2, 3, \dots$ を割り振って (kl 式とする) もよい。

ここで、問題にしている単位 $\pm \frac{1}{2}$ と $\pm \frac{3}{2}$ にかぎってみると、(50)(51)(53)(54)式より4つのエネルギーの単位が具体的に求まって

$$\begin{aligned} E_4 &= E_{Q\frac{3}{2}} + E_{M+\frac{3}{2}} = A(-2+3\eta^2) + \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(2\eta + \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(2\eta - \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\ E_3 &= E_{Q\frac{3}{2}} + E_{M-\frac{3}{2}} = A(-2+3\eta^2) - \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(2\eta + \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(2\eta - \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\ E_2 &= E_{Q\frac{1}{2}} + E_{M+\frac{1}{2}} \\ &= A \left(-8 - \frac{32}{9}\eta^2 \right) + \left\{ \left(-\frac{1}{2} + \frac{76}{81}\eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\ E_1 &= E_{Q\frac{1}{2}} + E_{M-\frac{1}{2}} \\ &= A \left(-8 - \frac{32}{9}\eta^2 \right) - \left\{ \left(-\frac{1}{2} + \frac{76}{81}\eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (61)$$

となる。 $E_1 \sim E_4$ は kl 式で示した。したがって、単位 $E_1 \rightarrow E_4$ 、 $E_2 \rightarrow E_4$ 、 $E_1 \rightarrow E_3$ 、 $E_2 \rightarrow E_3$ に対する遷移周波数を ν_{14} 、 ν_{24} 、 ν_{13} 、 ν_{23} とし (一般的には ν_{kl})、さらに共鳴周波数

の中心は常に $E_{Q\frac{3}{2}} - E_{Q\frac{1}{2}}$ であるので、これを 0 とした換算周波数 ν' を導入するとともに簡単に表せて (h も省略して)

$$\begin{aligned} \nu'_{14} &= E_{M+\frac{3}{2}} - E_{M-\frac{1}{2}} = E_{M+\frac{3}{2}} + E_{M+\frac{1}{2}} \\ &= \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(2\eta + \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(2\eta - \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (62)$$

$$+ \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{76}{81}\eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned} \nu'_{24} &= E_{M+\frac{3}{2}} - E_{M-\frac{1}{2}} \\ &= \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(2\eta + \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(2\eta - \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (62)'$$

$$- \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{76}{81}\eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned} \nu'_{13} &= E_{M-\frac{3}{2}} - E_{M-\frac{1}{2}} = -E_{M+\frac{3}{2}} + E_{M+\frac{1}{2}} \\ &= - \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(2\eta + \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(2\eta - \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (62)''$$

$$+ \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{76}{81}\eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned} \nu'_{23} &= E_{M-\frac{3}{2}} - E_{M+\frac{1}{2}} = -E_{M+\frac{3}{2}} - E_{M+\frac{1}{2}} \\ &= - \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(2\eta + \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(2\eta - \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (62)'''$$

$$- \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{76}{81}\eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

さらに、静磁場によってゼーマン分裂した (元は縮退していて一つであった) 準位間のエネルギーについては (通常この間での遷移はないが)、それぞれ ν'_{12} と ν'_{34} とすると

$$\begin{aligned} \nu'_{34} &= E_{M+\frac{3}{2}} - E_{M-\frac{3}{2}} = 2 \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(2\eta + \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(2\eta - \frac{1}{3}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\ \nu'_{12} &= -E_{M+\frac{1}{2}} - E_{M-\frac{1}{2}} = 2 \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{76}{81}\eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (63)$$

これらをそれぞれ $E_{\frac{3}{2}\frac{3}{2}}$, $E_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ と書くと、後述の F_{Mmn} は $F_{\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$ と書かれて、次のようになる。

$$F_{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} = \frac{1}{E_{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} \cdot E_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}} \quad \dots\dots\dots (64)$$

【5】時間に依存する摂動論による吸収強度の計算：

[付録D]にあるように、時間に依存する摂動論による吸収強度の計算より、共鳴周波数 ν_{kl} (あるいは換算周波数 ν'_{kl}) に対応して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。

$$\begin{aligned}
 T_{kl} &= \left| \langle \xi_k | \gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_\gamma | \xi_l \rangle \right|^2 = \gamma^2 \hbar^2 \left| \langle \xi_k | \hat{I}_x H_{rx} + \hat{I}_y H_{ry} + \hat{I}_z H_{rz} | \xi_l \rangle \right|^2 \\
 &= \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\langle \xi_k | \hat{I}_x H_{rx} + \hat{I}_y H_{ry} + \hat{I}_z H_{rz} | \xi_l \rangle \langle \xi_l | \hat{I}_x H_{rx} + \hat{I}_y H_{ry} + \hat{I}_z H_{rz} | \xi_k \rangle \right. \dots\dots\dots (65) \\
 &\quad \left. + \langle \xi_l | \hat{I}_x H_{rx} + \hat{I}_y H_{ry} + \hat{I}_z H_{rz} | \xi_k \rangle \langle \xi_k | \hat{I}_x H_{rx} + \hat{I}_y H_{ry} + \hat{I}_z H_{rz} | \xi_l \rangle \right) \\
 &= \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{2} (H_{rx} H_{rx} \langle \xi_k | \hat{I}_x | \xi_l \rangle \langle \xi_l | \hat{I}_x | \xi_k \rangle + H_{rx} H_{ry} \langle \xi_k | \hat{I}_x | \xi_l \rangle \langle \xi_l | \hat{I}_y | \xi_k \rangle + H_{rx} H_{rz} \langle \xi_k | \hat{I}_x | \xi_l \rangle \langle \xi_l | \hat{I}_z | \xi_k \rangle \\
 &\quad + H_{ry} H_{rx} \langle \xi_k | \hat{I}_y | \xi_l \rangle \langle \xi_l | \hat{I}_x | \xi_k \rangle + H_{ry} H_{ry} \langle \xi_k | \hat{I}_y | \xi_l \rangle \langle \xi_l | \hat{I}_y | \xi_k \rangle + H_{ry} H_{rz} \langle \xi_k | \hat{I}_y | \xi_l \rangle \langle \xi_l | \hat{I}_z | \xi_k \rangle \\
 &\quad + H_{rz} H_{rx} \langle \xi_k | \hat{I}_z | \xi_l \rangle \langle \xi_l | \hat{I}_x | \xi_k \rangle + H_{rz} H_{ry} \langle \xi_k | \hat{I}_z | \xi_l \rangle \langle \xi_l | \hat{I}_y | \xi_k \rangle + H_{rz} H_{rz} \langle \xi_k | \hat{I}_z | \xi_l \rangle \langle \xi_l | \hat{I}_z | \xi_k \rangle) \\
 &= \gamma^2 \hbar^2 \sum_{i,j} H_{ri} H_{rj} \frac{1}{2} (\langle \xi_k | \hat{I}_i | \xi_l \rangle \langle \xi_l | \hat{I}_j | \xi_k \rangle + \langle \xi_l | \hat{I}_i | \xi_k \rangle \langle \xi_k | \hat{I}_j | \xi_l \rangle) \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 (65)'
 \end{aligned}$$

ここで $k, l = 1, 2, 3, 4$ の4つがあるが、実際には $T_{24} = T_{13}$ 、 $T_{14} = T_{23}$ なので2つの場合を計算すればよいことになる。

遷移能率についてさらに mn 式で具体的に見ていくと、たとえば $\pm m \rightarrow \pm n$ では

$$\begin{aligned}
 J_{xx}(\pm m, \pm n) &= \frac{1}{2} (\langle \xi_{\pm m} | \hat{I}_x | \xi_{\pm n} \rangle \langle \xi_{\pm n} | \hat{I}_x | \xi_{\pm m} \rangle + \langle \xi_{\pm n} | \hat{I}_x | \xi_{\pm m} \rangle \langle \xi_{\pm m} | \hat{I}_x | \xi_{\pm n} \rangle) \\
 &= \frac{1}{2} (\langle a_{\pm m} \Psi_m + b_{\pm m} \Psi_{-m} | \hat{I}_x | 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 | a_{\pm m} \Psi_m + b_{\pm m} \Psi_{-m} \rangle \\
 &\quad + \langle a_{\pm n} \Psi_n + b_{\pm n} \Psi_{-n} | \hat{I}_x | 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 | a_{\pm n} \Psi_n + b_{\pm n} \Psi_{-n} \rangle) \dots\dots\dots (66) \\
 &= \frac{1}{2} \{ (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 \\
 &\quad + b_{\pm m}^* a_{\pm n} \langle \Psi_{-m} | \hat{I}_x | \Psi_n \rangle + b_{\pm m}^* b_{\pm n} \langle \Psi_{-m} | \hat{I}_x | \Psi_{-n} \rangle) \\
 &\quad \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 \\
 &\quad + 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) \\
 &\quad + (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 \\
 &\quad + 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) \\
 &\quad \cdot (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 \\
 &\quad + b_{\pm m}^* a_{\pm n} \langle \Psi_{-m} | \hat{I}_x | \Psi_n \rangle + b_{\pm m}^* b_{\pm n} \langle \Psi_{-m} | \hat{I}_x | \Psi_{-n} \rangle) \}
 \end{aligned}$$

ここで、二つのタイプに分けて見ることができる。それは($\pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$ など) Δm が奇数となるタイプ I と($\pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{5}{2}$ など) Δm が偶数のタイプ II で、タイプ I の場合は表 2 から $\langle \Psi_m | \hat{I}_x | \Psi_n \rangle$ などは 0 でないが、 $\langle \Psi_m | \hat{I}_x | \Psi_{-n} \rangle$ などは 0 となり、逆に、タイプ II の場合は $\langle \Psi_m | \hat{I}_x | \Psi_n \rangle$ などは 0 となるが、 $\langle \Psi_m | \hat{I}_x | \Psi_{-n} \rangle$ などは 0 ではない。したがって、簡略のため $\langle \Psi_{\pm m} | \hat{I}_x | \Psi_{\pm n} \rangle = I_{x \pm m \pm n}$ とし、 $J_{xx}(\pm m, \pm n) = J_{xx}(\pm)$ として、上記二つの場合に分けて例記すると

タイプ I:

$$\begin{aligned}
 J_{xx}(\pm) &= \frac{1}{2} \{ (a_{\pm m}^* a_{\pm n} I_{xmn} + b_{\pm m}^* b_{\pm n} I_{xmn}) (a_{\pm n}^* a_{\pm m} I_{xmn} + b_{\pm n}^* b_{\pm m} I_{xmn}) \\
 &\quad + (a_{\pm n}^* a_{\pm m} I_{xmn} + b_{\pm n}^* b_{\pm m} I_{xmn}) (a_{\pm m}^* a_{\pm n} I_{xmn} + b_{\pm m}^* b_{\pm n} I_{xmn}) \} \\
 &= \frac{1}{2} I_{xmn}^2 \{ (|a_{\pm m}|^2 + |b_{\pm m}|^2)(|a_{\pm n}|^2 + |b_{\pm n}|^2) + (|a_{\pm m}|^2 - |b_{\pm m}|^2)(|a_{\pm n}|^2 - |b_{\pm n}|^2) \\
 &\quad + (a_{\pm m}^* b_{\pm m} + a_{\pm n}^* b_{\pm n})(a_{\pm n} b_{\pm n}^* + a_{\pm m}^* b_{\pm m}^*) + (a_{\pm m}^* b_{\pm m} - a_{\pm n}^* b_{\pm n}^*)(a_{\pm n} b_{\pm n}^* - a_{\pm m}^* b_{\pm m}^*) \} \\
 &= \frac{1}{2} I_{xmn}^2 \left\{ 1 \pm \frac{I_{zmn} I_{znn} H_z^2}{E_{Mm} E_{Mn}} \pm \frac{I_{xm-m} H_x}{E_{Mm}} \cdot \frac{I_{xn-n} H_x}{E_{Mn}} \pm \frac{I_{ym-m} H_y}{E_{Mm}} \cdot \frac{I_{yn-n} H_y}{E_{Mn}} \right\} \\
 &= \frac{1}{2} I_{xmn}^2 \{ 1 \pm F_{mn} (I_{zmn} I_{znn} H_z^2 + I_{xm-m} I_{xn-n} H_x^2 + I_{ym-m} I_{yn-n} H_y^2) \} \\
 &\quad \dots\dots\dots (67)
 \end{aligned}$$

タイプ II:

$$\begin{aligned}
 J_{xx}(\pm) &= \frac{1}{2} \{ (a_{\pm m}^* b_{\pm n} I_{xm-n} + b_{\pm m}^* a_{\pm n} I_{xm-n}) (a_{\pm n}^* b_{\pm m} I_{xm-n} + b_{\pm n}^* a_{\pm m} I_{xm-n}) \\
 &\quad + (a_{\pm n}^* b_{\pm m} I_{xm-n} + b_{\pm n}^* a_{\pm m} I_{xm-n}) (a_{\pm m}^* b_{\pm n} I_{xm-n} + b_{\pm m}^* a_{\pm n} I_{xm-n}) \} \\
 &= \frac{1}{2} I_{xm-n}^2 \{ (|a_{\pm m}|^2 + |b_{\pm m}|^2)(|a_{\pm n}|^2 + |b_{\pm n}|^2) - (|a_{\pm m}|^2 - |b_{\pm m}|^2)(|a_{\pm n}|^2 - |b_{\pm n}|^2) \\
 &\quad + (a_{\pm m}^* b_{\pm m} + a_{\pm n}^* b_{\pm n})(a_{\pm n} b_{\pm n}^* + a_{\pm m}^* b_{\pm m}^*) - (a_{\pm m}^* b_{\pm m} - a_{\pm n}^* b_{\pm n}^*)(a_{\pm n} b_{\pm n}^* - a_{\pm m}^* b_{\pm m}^*) \} \\
 &= \frac{1}{2} I_{xm-n}^2 \left\{ 1 \pm \frac{I_{zmn} I_{znn} H_z^2}{E_{Mm} E_{Mn}} \pm \frac{I_{xm-m} H_x}{E_{Mm}} \cdot \frac{I_{xn-n} H_x}{E_{Mn}} \pm \frac{I_{ym-m} H_y}{E_{Mm}} \cdot \frac{I_{yn-n} H_y}{E_{Mn}} \right\} \\
 &= \frac{1}{2} I_{xm-n}^2 \{ 1 \pm F_{mn} (I_{zmn} I_{znn} H_z^2 + I_{xm-m} I_{xn-n} H_x^2 + I_{ym-m} I_{yn-n} H_y^2) \} \\
 &\quad \dots\dots\dots (68)
 \end{aligned}$$

ここで、前述のように $F_{mn} = \frac{1}{E_{Mm} E_{Mn}}$ である[12,16,18,26]。

ここでは、核スピンの 5/2 で準位 $\pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$ の遷移を対象にしているため、タイプ I の場合である。タイプ I の場合において、 $J_{xx}(\pm)$ だけでなくすべての遷移能率を具体的に書くと

$$J_{xx}(\pm) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{2} + \frac{11\sqrt{2}}{18} \eta - \frac{329\sqrt{2}}{324} \eta^2 \right)^2 \left[1 \pm F_{\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{76}{81} \eta^2 \right) H_z^2 \right. \right. \\ \left. \left. + \left(2\eta + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right) H_x^2 + \left(2\eta - \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right) H_y^2 \right\} \right] \dots (69)$$

$$J_{yy}(\pm) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{2} - \frac{11\sqrt{2}}{18} \eta - \frac{329\sqrt{2}}{324} \eta^2 \right)^2 \left[1 \pm F_{\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{76}{81} \eta^2 \right) H_z^2 \right. \right. \\ \left. \left. - \left(2\eta + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right) H_x^2 - \left(2\eta - \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right) H_y^2 \right\} \right] \dots (70)$$

$$J_{zz}(\pm) = \frac{1}{2} \left(-\sqrt{2} \eta \right)^2 \left[1 \pm F_{\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} \left\{ - \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{76}{81} \eta^2 \right) H_z^2 \right. \right. \\ \left. \left. - \left(2\eta + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right) H_x^2 + \left(2\eta - \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right) H_y^2 \right\} \right] \dots (71)$$

$$J_{xy}(\pm) = \pm \frac{1}{2} \left(\sqrt{2} + \frac{11\sqrt{2}}{18} \eta - \frac{329\sqrt{2}}{324} \eta^2 \right) \left(\sqrt{2} - \frac{11\sqrt{2}}{18} \eta - \frac{329\sqrt{2}}{324} \eta^2 \right) \\ \cdot \left\{ - \left(2\eta + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right) + \left(2\eta - \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right) \right\} F_{\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} H_x H_y \dots (72)$$

$$J_{yz}(\pm) = \pm \frac{1}{2} \left(\sqrt{2} - \frac{11\sqrt{2}}{18} \eta - \frac{329\sqrt{2}}{324} \eta^2 \right) \left(-\sqrt{2} \eta \right) \\ \cdot \left\{ - \left(2\eta - \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{76}{81} \eta^2 \right) - \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right) \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right) \right\} F_{\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} H_y H_z \dots (73)$$

$$J_{zx}(\pm) = \pm \frac{1}{2} \left(-\sqrt{2} \eta \right) \left(\sqrt{2} + \frac{11\sqrt{2}}{18} \eta - \frac{329\sqrt{2}}{324} \eta^2 \right) \\ \cdot \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right) \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right) - \left(2\eta + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{76}{81} \eta^2 \right) \right\} F_{\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} H_x H_z \dots (74)$$

ここで

$$F_{\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{3}{2} - \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(2\eta + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(2\eta - \frac{1}{3} \eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \\ \cdot \frac{1}{2} \left\{ \left(-1 + \frac{76}{81} \eta^2 \right)^2 H_z^2 + \left(\frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right)^2 H_x^2 + \left(\frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27} \eta^2 \right)^2 H_y^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \dots (75)$$

である。

(69)式-(74)式の $J(\pm)$ の (+) のものについては $T_{24} = T_{13}$ の遷移(inner pair)に対応し、(-)については $T_{14} = T_{23}$ (outer pair)に対応している。

(69)式-(75)式に現れる H_x, H_y, H_z については、電場勾配主軸に対する静磁場 \vec{H}_0 の成分であり

$$H_x = \sin \theta \cos \phi, \quad H_y = \sin \theta \sin \phi, \quad H_z = \cos \theta \dots (76)$$

として、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、(65)式に現れる H_{rx}, H_{ry}, H_{rz} は振動磁場(ラジオ波) \vec{H}_r の成分であり、試料コイルを静磁場 \vec{H}_0 と同軸平行にとる場合は(76)式と同じ θ, ϕ でよいが、角度をもたせるときは、別の θ', ϕ' を設定しなければならない。粉末試料に対して意味をもつ θ', ϕ' を設定するには、一例として後述のような方法が考えられる。

3. コンピュータ・シミュレーションとまとめ

粉末結晶がいろいろな方向にまんべんなく向いていることを想定して、磁場 H_0 の向きを示す θ, ϕ が空間的に均一に分布するように、(69)式-(76)式からなる吸収強度を示す(65)式とそれらの θ, ϕ に対応する周波数を示す(62)式を計算するコンピュータ・プログラムを作成する。その際に磁場の向きを均一にとる方法として①オイラー角を使う方法と、②球表面を小さな正三角形の網目で覆い、 θ, ϕ をそれぞれの交点方向にとる方法の2つが考えられるが、 H_0 と H_r の間に角度を持たせて計算する場合は、 H_r がその角度に相当する半径で H_0 の回りを囲むことになり、その際に H_r の θ', ϕ' を設定しやすいように、ここでは②の方法を採用した。 θ, ϕ (θ', ϕ')から計算される換算周波数(62)

式を横軸にとり、縦軸にはそれらに対する遷移強度(76)式をとり、まずは H_0 と H_r の角度を0(同軸)にとって、シミュレーションすると、得られる吸収波形は図1にあるように、まず① $\eta = 0$ (very small)のとき(その場合には計算式はかなり簡単になる[13])波形はアメリカンフットボール選手の肩のような(あるいは鞍のような)形で得られ(図1上)、② $0.000001 < \eta < 0.01$ くらいの範囲(small)でその両肩から少し内側のところに2つの突起が生じる(図1中)。③ η がそれより大きくなると逆に突起があった部分に凹みが生じる。図1下は $\eta = 0.1$ の波形を示す。さらに η が大きくなると、その凹みも幅広くなっていく(程度にちがいがあがるが、これらのことはスピン $3/2$ の場合とよく似ている)[25,27]。そして $\eta = 0.349$ で左右の凹みの端が接することになる。そのときのコンピュータ・シミュレーション波形を図2に示す。図2の上は各周波数に対する吸収

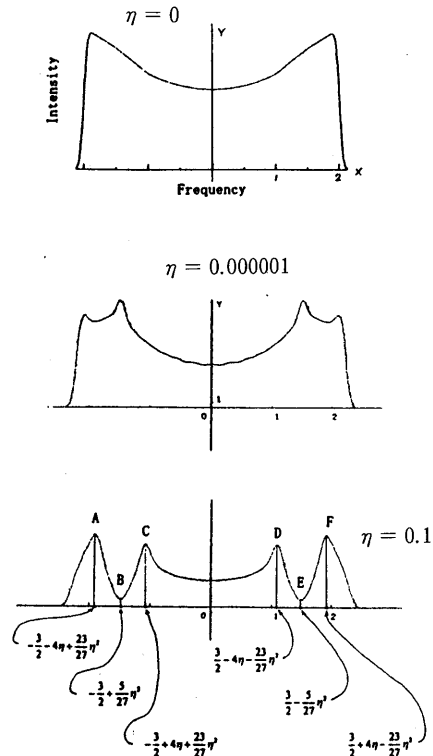


図1. PZNQRシミュレーション波形における、 η の大きさによる3つのタイプ(上、中、下)

強度をそのままプロットしている。下の方は、上の各点について適当なガウス関数をかけてなまらせ、実際の吸収線に近いものとしている。現実には熱振動その他のミクロ的動揺で吸収波形はなまっているはずであり、検出器の分解能にも限界があるので、現実の波形は上でなく下に近いものが得られる。図1の波形もこの下のものである。図1の下の波形中のA,B,C,...,Fは波形上の特徴的点であり、(62)式からわかるように、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 を算定することができる。特に図2の場合、中央のピークは二つの凹みの端が接したところで、ここでは二つの η の式がそれぞれ0になり、そのときの η の値は約0.349となる。これより η が小さい領域（領域Ⅰ、 $\eta < 0.349$ ）では、 η が

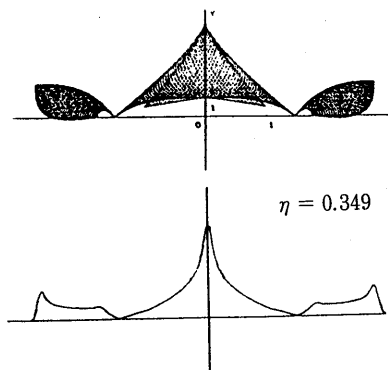


図2. $\eta = 0.349$ の P Z N Q R シミュレーション波形(上: 各共鳴周波数から得られた吸収強度を表す点、下: 各点にガウス関数をかけて得られた吸収曲線)

より算出されるが、これより大きい領域（領域Ⅱ、 $\eta > 0.349$ ）においては

$$\left(3 - \frac{10}{27}\eta^2\right)(\overline{AC} + \overline{DF}) = 8\eta(2\overline{BE}) \dots\dots\dots (77)$$

より算出されるが、これより大きい領域（領域Ⅱ、 $\eta > 0.349$ ）においては

$$\left(3 - \frac{10}{27}\eta^2\right)(\overline{AD} + \overline{CF}) = 8\eta(2\overline{BE}) \dots\dots\dots (78)$$

から計算されることになる。 η が領域Ⅰにあるか領域Ⅱにあるかの区別は、領域Ⅱにある場合に $\overline{AB}/\overline{BC}$ が0.89より大きくなることから区別可能であるが、 η が約0.4より大きくなると凹みははっきりしなくなるので、この方法における η の測定範囲は $0 < \eta < \text{約}0.4$ の領域に制約されることになる[27]。

結論として、量子力学的計算により、核スピン5/2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。ここで取り扱われた内容は外山氏をはじめ多くの先駆的研究者の成果を基礎にして、それらをさらに具体化させたものといえる。この計算及びシミュレーションと並行して核スピン5/2の実験測定も行っているが、核スピン3/2の場合と同様に、計算結果と実験結果はよい一致を示している。核スピン3/2の場合と異なる点は、3/2では η 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 η について0から約0.4までしか対応させることができないことである。しかしこのことは上述のように、吸収波形がスピン3/2の場合の約3倍程度に拡大されたと見なすことができるので、測定精度の面ではスピン3/2に比べてかなり有利であるといえる。特に η が完全に0であるか、そうでないかについては非常に敏感であるといえる。

核スピン7/2の準位 $\pm 1/2$ から $\pm 3/2$ の遷移についても二つの凹みがあることが知れているので、今後この方法はまた核スピン7/2にも拡張できる可能性があると考えられる。

付 録

【付録A】

NQRの量子力学的演算子を求めるには、電子と核の電荷分布間の距離を球調和関数の積の和に展開する厳密な計算もあるが[9]、ここでは少し簡単な方法で見えていく。すなわち電荷分布が球対称でない核が、電場に勾配があるところに存在すると、核の配向に応じてエネルギーが変化することはすでに述べているが、これは古典的に次のように示される。核の中心から \vec{r} のところにある核の電荷を $\rho(\vec{r})d\tau$ 、核外の電荷による電位を $V(\vec{r})$ とすると、そのエネルギー E は

$$E = \int_{\text{核}} V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\tau \dots\dots\dots (a)$$

ここで \vec{r} は非常に小さいとして、 $V(\vec{r})$ をテーラー展開すると

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) = & V(0) + \left(x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z} \right) + \frac{1}{2} \left(x^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + y^2 \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + z^2 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \right. \\ & \left. + xy \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + yz \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} + zx \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} \right) + \dots (3 \text{次以降の項は省略される}) \end{aligned} \dots\dots (b)$$

この式に電荷をかけてやったものがエネルギーで、この式はポテンシャルを表している。右辺の第1項は核外の電荷による電位であり、核を点と見なしたときのクーロンポテンシャルに相当し、第2項については電気の場合は核の対称性から0となるが、これに対応する磁気のものがある、それが核磁気共鳴のポテンシャルである。第3の項がここで問題にしている核四極共鳴のポテンシャルである。これらは主軸変換することによって交叉項を0にすることができるので、核四極共鳴のエネルギー E_Q はあらためて

$$\begin{aligned} E_Q = & \frac{1}{2} \int_{\text{核}} \left(x^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + y^2 \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + z^2 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \rho d\tau \\ = & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \int x^2 \rho d\tau + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \int y^2 \rho d\tau + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \int z^2 \rho d\tau \right) \end{aligned} \dots\dots\dots (c)$$

と書ける[8,11]。

ウイグナー・エッカルトの定理によると、量子力学的演算子をつくる際に、基底関数が角運動量の固有関数ならば直角座標を適当な角運動量で置き換えることが許されるので、(c)式は

$$\hat{E}_Q = Q' \frac{1}{2} \left(\hat{I}_x^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \hat{I}_y^2 \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \hat{I}_z^2 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \dots\dots\dots (d)$$

となる。ここで Q' は古典的な量を量子力学的量に換算する定数で、古典論の核四極能率を eQ とすると、量子力学的にはありえないいわば古典論の期待値から次のように計算される[9]。

$$eQ = Q' \langle \Psi_{I, I_z = I} | 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 | \Psi_{I, I_z = I} \rangle = Q' \{ 3I^2 - I(I+1) \} = Q' I(2I-1) \dots\dots\dots (e)$$

ここで被積分関数の $3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2$ は、核四極能率の向き（スピン軸）と電場勾配の向きがなす角度に関係する量（核四極能率を古典的に求める定積分を電場勾配の主軸系に座標変換したときにでてくる係数）で、この角度は量子力学では量子化されていて、0 になることはない。つまり、核四極能率の向きと電場勾配の向きはある決まった角度しかとることができない。しかし古典論では自由で、角度が0つまり向きがそろうこともあることになる。古典論ではその最大値は向きがそろった場合で計算されるので、量子力学的量に変換するときはこのことを考慮しなければならない。したがって(d)(e)式から、 η の定義式とラプラスの公式も併せ使うと

$$\begin{aligned} \hat{E}_Q &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left(\hat{I}_x^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \hat{I}_y^2 \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \hat{I}_z^2 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \dots\dots\dots (f) \\ &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right\} \end{aligned}$$

となり、(1)式が得られる。

【付録B】

まず、スピン 5/2 における球調和関数を基底とした $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ についての行列は

表a：球調和関数を基底とした \hat{I}_x の行列

	$\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)}$
$\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)}$	0	$\frac{\sqrt{5}}{2}$	0	0	0	0
$\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)}$	$\frac{\sqrt{5}}{2}$	0	$\sqrt{2}$	0	0	0
$\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)}$	0	$\sqrt{2}$	0	$\frac{3}{2}$	0	0
$\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)}$	0	0	$\frac{3}{2}$	0	$\sqrt{2}$	0
$\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)}$	0	0	0	$\sqrt{2}$	0	$\frac{\sqrt{5}}{2}$
$\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)}$	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{5}}{2}$	0

表b: 球調和関数を基底とした \hat{I}_y の行列

	$\Psi_{-\frac{5}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)}$
$\Psi_{-\frac{5}{2}}^{(0)}$	0	$-\frac{\sqrt{5}}{2}i$	0	0	0	0
$\Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)}$	$\frac{\sqrt{5}}{2}i$	0	$-\sqrt{2}i$	0	0	0
$\Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)}$	0	$\sqrt{2}i$	0	$-\frac{3}{2}i$	0	0
$\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)}$	0	0	$\frac{3}{2}i$	0	$-\sqrt{2}i$	0
$\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)}$	0	0	0	$\sqrt{2}i$	0	$-\frac{\sqrt{5}}{2}i$
$\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)}$	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{5}}{2}i$	0

表c: 球調和関数を基底とした \hat{I}_z の行列

	$\Psi_{-\frac{5}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)}$	$\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)}$
$\Psi_{-\frac{5}{2}}^{(0)}$	$-\frac{5}{2}$	0	0	0	0	0
$\Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)}$	0	$-\frac{3}{2}$	0	0	0	0
$\Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	0
$\Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)}$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0
$\Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)}$	0	0	0	0	$\frac{3}{2}$	0
$\Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)}$	0	0	0	0	0	$\frac{5}{2}$

これらの表を使って、例えば $I_{x\frac{5}{2}\frac{3}{2}}$ については(40)(41)式より

$$\begin{aligned}
 I_{x\frac{5}{2}\frac{3}{2}} &= \langle \Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} | \hat{I}_x | \Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)} \rangle \\
 &= \left\langle \frac{\sqrt{5}}{36} \eta^2 \Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{10}}{18} \eta \Psi_{\frac{1}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{5}{324} \eta^2\right) \Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} \middle| \hat{I}_x \right\rangle - \frac{\sqrt{5}}{12} \eta^2 \Psi_{-\frac{5}{2}}^{(0)} + \frac{\sqrt{2}}{2} \eta \Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)} + \left(1 - \frac{1}{4} \eta^2\right) \Psi_{\frac{3}{2}}^{(0)} \rangle \\
 &= \frac{\sqrt{5}}{36} \eta^2 \left(-\frac{\sqrt{5}}{12} \eta^2 \cdot \frac{\sqrt{5}}{2} + \frac{\sqrt{2}}{2} \eta \sqrt{2} \right) \langle \Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} | \Psi_{-\frac{3}{2}}^{(0)} \rangle + \frac{\sqrt{10}}{18} \eta \left\{ \frac{\sqrt{2}}{2} \eta \cdot \frac{3}{2} + \left(1 - \frac{1}{4} \eta^2\right) \sqrt{2} \right\} \langle \Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)} | \Psi_{-\frac{1}{2}}^{(0)} \rangle \\
 &\quad + \left(1 - \frac{5}{324} \eta^2\right) \left(1 - \frac{1}{4} \eta^2\right) \frac{\sqrt{5}}{2} \langle \Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} | \Psi_{\frac{5}{2}}^{(0)} \rangle \\
 &\cong \frac{\sqrt{5}}{2} + \frac{\sqrt{5}}{9} \eta - \frac{4\sqrt{5}}{81} \eta^2 \quad (\eta^3 \text{以上の項は省略})
 \end{aligned}$$

以下同様にして、 $I_{x_2^5-\frac{1}{2}} = -\frac{\sqrt{10}}{6}\eta - \frac{\sqrt{10}}{36}\eta^2$; $I_{x_2^5-\frac{5}{2}} = \frac{5}{27}\eta^2$; $I_{x_2^3\frac{1}{2}} = \sqrt{2} + \frac{11\sqrt{2}}{18}\eta - \frac{329\sqrt{2}}{324}\eta^2$;
 $I_{x_2^3-\frac{3}{2}} = 2\eta + \frac{1}{3}\eta^2$; $I_{x_2^1\frac{1}{2}} = \frac{3}{2} - 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2$; $I_{x_2^5\frac{3}{2}} = \frac{\sqrt{5}}{2} - \frac{\sqrt{5}}{9}\eta - \frac{4\sqrt{5}}{81}\eta^2$; $I_{x_2^5-\frac{1}{2}} = -\frac{\sqrt{10}}{6}\eta + \frac{\sqrt{10}}{36}\eta^2$;
 $I_{x_2^5-\frac{5}{2}} = \frac{5}{27}\eta^2$; $I_{x_2^3\frac{1}{2}} = \sqrt{2} - \frac{11\sqrt{2}}{18}\eta - \frac{329\sqrt{2}}{324}\eta^2$; $I_{x_2^3-\frac{3}{2}} = 2\eta - \frac{1}{3}\eta^2$; $I_{x_2^1-\frac{1}{2}} = \frac{3}{2} + 2\eta - \frac{14}{27}\eta^2$; $I_{x_2^5\frac{5}{2}} = \frac{5}{2} - \frac{5}{81}\eta^2$;
 $I_{x_2^5\frac{1}{2}} = -\frac{\sqrt{10}}{9}\eta$; $I_{x_2^5-\frac{3}{2}} = -\frac{2\sqrt{5}}{9}\eta^2$; $I_{x_2^3\frac{3}{2}} = \frac{3}{2} - \eta^2$; $I_{x_2^3-\frac{1}{2}} = -\sqrt{2}\eta$; $I_{x_2^1\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} - \frac{76}{81}\eta^2$
 (b)

【付録C】

係数 $a_{\pm m}, b_{\pm m}$ の行列はユニタリーなので、

$$\begin{bmatrix} a_m & b_m \\ a_{-m} & b_{-m} \end{bmatrix}^+ = \begin{bmatrix} a_m & b_m \\ a_{-m} & b_{-m} \end{bmatrix}^{-1} \text{ でありまた } \begin{bmatrix} a_m & b_m \\ a_{-m} & b_{-m} \end{bmatrix}^+ = \begin{bmatrix} a_m & b_m \\ a_{-m} & b_{-m} \end{bmatrix}^{T*} \text{ のはずである。}$$

ゆえに $\begin{bmatrix} a_m & b_m \\ a_{-m} & b_{-m} \end{bmatrix}^{T*} = \begin{bmatrix} a_m^* & a_{-m}^* \\ b_m^* & b_{-m}^* \end{bmatrix}$ (a) であり、また

$$\begin{vmatrix} a_m & b_m \\ a_{-m} & b_{-m} \end{vmatrix} = a_m b_{-m} - a_{-m} b_m = 1 \text{ であることから}$$

$$\begin{bmatrix} a_m & b_m \\ a_{-m} & b_{-m} \end{bmatrix}^{-1} = \frac{1}{a_m b_{-m} - a_{-m} b_m} \begin{bmatrix} b_{-m} & -a_{-m} \\ -b_m & a_m \end{bmatrix}^T \text{ (逆行列)}$$

..... (b)のはずである。

$$= \begin{bmatrix} b_m & -b_m \\ -a_{-m} & a_m \end{bmatrix}^{T*}$$

(a)(b)を比較して、(57)式 $a_m^* = b_{-m}$; $a_{-m}^* = -b_m$; $b_m^* = -a_{-m}$; $b_{-m}^* = a_m$ がさである。

規格化条件についても $a_m a_m^* + b_m b_m^* = a_m b_{-m} + b_m (-a_{-m}) = 1$ と満たされている。

さらに(55)式は $\xi_m = a_m \Psi_m + b_m \Psi_{-m}$ (c) $\xi_{-m} = -b_m^* \Psi_m + a_m^* \Psi_{-m}$ (d) となり、

$$a_m^* \xi_m - b_m \xi_{-m} = a_m a_m^* \Psi_m + b_m a_m^* \Psi_{-m} + b_m^* b_m \Psi_m - a_m^* b_m \Psi_{-m} \text{ (e)}$$

$$= (a_m a_m^* + b_m b_m^*) \Psi_m = \Psi_m$$

$$b_m^* \xi_m + a_m \xi_{-m} = a_m b_m^* \Psi_m + b_m b_m^* \Psi_{-m} - a_m b_m^* \Psi_m + a_m a_m^* \Psi_{-m} \text{ (f)}$$

$$= (a_m a_m^* + b_m b_m^*) \Psi_{-m} = \Psi_{-m}$$

(e)(f)式より

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_m | \hat{H}_M | \Psi_m \rangle &= \langle a_m^* \xi_m - b_m \xi_{-m} | \hat{H}_M | a_m^* \xi_m - b_m \xi_{-m} \rangle \\
&= \langle a_m^* \xi_m | \hat{H}_M | a_m^* \xi_m \rangle + \langle a_m^* \xi_m | \hat{H}_M | -b_m \xi_{-m} \rangle \\
&\quad + \langle -b_m \xi_{-m} | \hat{H}_M | a_m^* \xi_m \rangle + \langle -b_m \xi_{-m} | \hat{H}_M | -b_m \xi_{-m} \rangle \\
&= a_m a_m^* \langle \xi_m | \hat{H}_M | \xi_m \rangle - a_m b_m \langle \xi_m | \hat{H}_M | \xi_{-m} \rangle \\
&\quad - b_m^* a_m^* \langle \xi_{-m} | \hat{H}_M | \xi_m \rangle + b_m b_m^* \langle \xi_{-m} | \hat{H}_M | \xi_{-m} \rangle
\end{aligned}$$

この第2第3項は0となる。したがって、

$$\begin{aligned}
\gamma \hbar I_{zmm} H_z &= a_m a_m^* \gamma \hbar E_{M+m} + b_m b_m^* E_{M-m} = (a_m a_m^* - b_m b_m^*) \gamma \hbar E_{M+m} \\
\therefore a_m a_m^* - b_m b_m^* &= \frac{I_{zmm} H_z}{E_{M+m}} \dots\dots\dots (g)
\end{aligned}$$

同様に

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_m | \hat{H}_M | \Psi_{-m} \rangle &= \langle a_m^* \xi_m - b_m \xi_{-m} | \hat{H}_M | b_m^* \xi_m + a_m \xi_{-m} \rangle \\
&= a_m b_m^* \langle \xi_m | \hat{H}_M | \xi_m \rangle - a_m a_m \langle \xi_m | \hat{H}_M | \xi_{-m} \rangle \\
&\quad - b_m^* b_m^* \langle \xi_{-m} | \hat{H}_M | \xi_m \rangle - b_m^* a_m \langle \xi_{-m} | \hat{H}_M | \xi_{-m} \rangle \\
\gamma \hbar (I_{xm-m} H_x + i I_{ym-m} H_y) &= a_m b_m^* \gamma \hbar E_{M+m} - a_m b_m^* \gamma \hbar E_{M-m} = 2a_m b_m^* \gamma \hbar E_{M+m} \\
\therefore 2a_m b_m^* &= \frac{I_{xm-m} H_x + i I_{ym-m} H_y}{E_{M+m}} \dots\dots\dots (h) \\
\langle \Psi_{-m} | \hat{H}_M | \Psi_m \rangle &= \langle b_m^* \xi_m + a_m \xi_{-m} | \hat{H}_M | a_m^* \xi_m - b_m \xi_{-m} \rangle \\
&= b_m a_m^* \langle \xi_m | \hat{H}_M | \xi_m \rangle - b_m b_m \langle \xi_m | \hat{H}_M | \xi_{-m} \rangle \\
&\quad - a_m^* a_m^* \langle \xi_{-m} | \hat{H}_M | \xi_m \rangle - a_m^* b_m \langle \xi_{-m} | \hat{H}_M | \xi_{-m} \rangle \\
\gamma \hbar (I_{xm-m} H_x - i I_{ym-m} H_y) &= a_m^* b_m \gamma \hbar E_{M+m} - a_m^* b_m \gamma \hbar E_{M-m} = 2a_m^* b_m \gamma \hbar E_{M+m} \\
\therefore 2a_m^* b_m &= \frac{I_{xm-m} H_x - i I_{ym-m} H_y}{E_{M+m}} \dots\dots\dots (i)
\end{aligned}$$

したがって

(h)(i)式より

$$a_m b_m^* + a_m^* b_m = \frac{I_{xm-m} H_x}{E_{M+m}} \dots\dots (j) \quad a_m b_m^* - a_m^* b_m = \frac{i I_{ym-m} H_y}{E_{M+m}} \dots\dots (k)$$

【付録D】

電磁波との相互作用の項 \hat{H}_I が摂動項として \hat{H}_0 に加わったとすると、

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_I)\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \dots\dots\dots (a)$$

ここで、 $\Psi = \sum_k c_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}$ として展開できるとすると、

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \hat{H}_I) \sum_k c_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \Psi_k &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_k c_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \Psi_k \right) \\ \sum_k c_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} E_k \Psi_k + \hat{H}_I \sum_k c_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \Psi_k &= i\hbar \sum_k \frac{\partial c_k}{\partial t} e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \Psi_k + i\hbar \sum_k c_k \left(-\frac{iE_k}{\hbar} \right) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \Psi_k \\ \therefore \hat{H}_I \sum_k (c_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \Psi_k) &= i\hbar \sum_k \left(\frac{\partial c_k}{\partial t} e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \Psi_k \right) \end{aligned} \dots\dots\dots (b)$$

両辺に $e^{\frac{iE_m t}{\hbar}} \Psi_k^*$ をかけて積分すると、

$$\begin{aligned} \int e^{\frac{iE_m t}{\hbar}} \Psi_m^* \hat{H}_I \sum_k c_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \Psi_k d\tau &= i\hbar \int e^{\frac{iE_m t}{\hbar}} \Psi_m^* \sum_k \frac{\partial c_k}{\partial t} e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \Psi_k d\tau \\ \therefore \sum_k c_k \langle \Psi_m | \hat{H}_I | \Psi_k \rangle e^{\frac{i(E_m - E_k)t}{\hbar}} &= i\hbar \sum_k e^{\frac{i(E_m - E_k)t}{\hbar}} \cdot \frac{\partial c_k}{\partial t} \langle \Psi_m | \Psi_k \rangle = i\hbar \frac{\partial c_m}{\partial t} \\ &\quad (k \neq m \text{ のとき } 0 \text{ でない}) \\ \therefore \frac{\partial c_m}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k \langle \Psi_m | \hat{H}_I | \Psi_k \rangle e^{\frac{i(E_m - E_k)t}{\hbar}} \dots\dots\dots (c) \end{aligned}$$

$t = 0$ のとき $c_n = 1$ (すべて n の状態にある) の系が、時間 t 経過後に状態 m に見いだされる確率の変化は

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} H_{mn} e^{i\omega_{mn} t} \quad \left(\text{ここで } H_{mn} = \langle \Psi_m | \hat{H}_I | \Psi_n \rangle, \omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \right) \dots\dots (d)$$

t で積分して

$$\begin{aligned} c_m &= \int \frac{H_{mn}}{i\hbar} e^{i\omega_{mn} t} dt + c_1 = \frac{H_{mn}}{i\hbar} \frac{\hbar}{i(E_m - E_n)} e^{i\omega_{mn} t} + c_1 \\ &= \frac{-H_{mn}}{E_m - E_n} e^{i\omega_{mn} t} + c_1 \quad \left(t = 0 \text{ で } c_m = 0 \text{ だったので } c_1 = \frac{H_{mn}}{E_m - E_n} \right) \dots\dots\dots (e) \\ &= \frac{H_{mn}}{E_m - E_n} (1 - e^{i\omega_{mn} t}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\therefore |c_m|^2 &= c_m c_m^* = \left(\frac{|H_{mn}|}{E_m - E_n} \right)^2 (1 - e^{-i\omega_{mn}t})(1 - e^{i\omega_{mn}t}) \\
&= \left(\frac{|H_{mn}|}{E_m - E_n} \right)^2 \cdot 2(1 - \cos \omega_{mn}t) = \left(\frac{|H_{mn}|}{E_m - E_n} \right)^2 \cdot 4 \sin^2 \frac{\omega_{mn}t}{2} \\
&= \frac{|H_{mn}|^2}{\frac{\hbar^2 \omega_{mn}^2}{2^2}} \cdot \sin^2 \frac{\omega_{mn}t}{2} = \frac{|H_{mn}|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{\omega_{mn}t}{2}}{\left(\frac{\omega_{mn}}{2} \right)^2} \dots\dots\dots (f) \\
&= \frac{|H_{mn}|^2}{\hbar^2} g(\omega)
\end{aligned}$$

ここで $|H_{mn}|^2$ は遷移確率の相対強度であり、 $g(\omega)$ は共鳴線のエンベロープ関数である。
(47)式にあるように、 \hat{H}_I はラジオ波の振動磁場 \vec{H}_r による摂動エネルギー $\hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_r$ と考えられて

$$H_{mn} = \langle \Psi_m | \hat{H}_I | \Psi_n \rangle = \langle \Psi_m | \gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_r | \Psi_n \rangle \dots\dots\dots (g)$$

であり、スピン演算子で表される $\hat{H}_Q + \hat{H}_M$ のエネルギーは(55)式で示すように、基底関数 ξ_m, ξ_n で近似的に対角化されているので、 Ψ_m, Ψ_n は ξ_m, ξ_n のはずであり、

$$H_{mn} = \langle \xi_m | \gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_r | \xi_n \rangle ; |H_{mn}|^2 = \gamma^2 \hbar^2 \left| \langle \xi_m | \vec{I} \cdot \vec{H}_r | \xi_n \rangle \right|^2 \dots\dots\dots (h)$$

遷移確率の相対強度 $|H_{mn}|^2$ をあらためて T_{mn} とすると、(65)式が得られる。

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.Kröger, Naturwiss.,37,111(1950).
- [4] C.Dean, Phys.Rev.,96,1057(1954).
- [5] M.H.Cohen, Phys.Rev.,96,1278(1954).
- [6] T.P.Das and E.L.Hahn, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, Solid State Phys., I (Academic Press, 1958).
- [7] M.Toyama and Y.Morino, 化学の領域, 13, 548, 619, 696 (1959).
- [8] C.P.Slichter (益田・雑賀訳), 磁気共鳴の原理, (岩波, 1966).
- [9] E.A.C.Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants* (Academic Press, 1969).
- [10] Nippon Kagakukai, 新実験化学講座3, 基礎技術2, 磁気, (丸善, 1976).
- [11] H.Negita and Y.Maeda, 核をプローブとする化学物性, 化学増刊70 (化学同人, 1977).
- [12] M.Toyama, J.Phys.Soc.Jpn.,14,1727(1959).
- [13] Y.Morino and M.Toyama, J.Chem.Phys.,35,1289(1961).
- [14] J.D.Graybeal and P.J.Green, J.Chem.Phys.,72,2948(1969).

- [15] J.Darville, A.Gerard, and M.T.Calende, *J.Magn.Reson.* **16**,205(1974).
- [16] H.R.Brooker and R.B.Creel, *J.Chem.Phys.*,**61**,3658(1974).
- [17] G.M.Muha, *J.Magn.Reson.* **53**,85(1983).
- [18] P.J.Bryant and S.Hacobian, *Z.Naturforsch.*,**41a**,141(1986).
- [19] K.V.Raman, *J.Mol.Struct.*,**345**,31(1995).
- [20] O.Ege, *J.Sci.Hiroshima Univ.*,**A46**,21(1982).
- [21] O.Ege, H.Goya, and H.Negita, *J.Sci.Hiroshima Univ.*,**A44**,263(1980).
- [22] O.Ege and H.Negita, *Z.Naturforsch.*,**45a**,599(1990).
- [23] O.Ege and H.Negita, *Mem.Fac.Educ.Miyazaki Univ.,Nat.Sci.*,**63/67**,1(1990).
- [24] O.Ege, S.Hamai, and H.Negita, *Z.Naturforsch.*,**47a**,401(1992).
- [25] O.Ege, S.Hamai, and H.Negita, *J.Mol.Struct.*,**345**,139(1995).
- [26] O.Ege, S.Nishijima, E.Kimura, H.Akiyama, H.Goya, and H.Negita, *Mem.Fac.Educ.Miyazaki Univ.,Nat.Sci.*,**97**,13(1995).
- [27] O.Ege, S.Nishijima, E.Kimura, H.Akiyama, S.Hamai, and H.Negita, *Z.Naturforsch.*,**53a**,314 (1998).