

## 第5章 相互作用

### 5.1 双極子 - 双極子相互作用

実際に NMR を観測する試料はただ 1 個の核スピンではなく、多数の核の集合体である。そのような集合体においてはさまざまな相互作用が存在するが、そのうち核スピン間の双極子 - 双極子相互作用と核の近くの電子が作る電場勾配と核四重極モーメントとの相互作用が重要である。

モーメント  $\mu_1 = \gamma_1 \hbar \mathbf{I}_1$  ,  $\mu_2 = \gamma_2 \hbar \mathbf{I}_2$  の 2 つの磁気双極子が距離  $r_{12}$  はなれてあるとき、相互作用のハミルトニアンは

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} \left\{ \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 - \frac{3(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} \right\} \quad (5.1.1)$$

で与えられる。さらにこれら 2 つの磁気双極子が  $z$  方向を向いた静磁場  $\mathbf{B}_0$  中にあるときにはゼーマン相互作用も加えて、全ハミルトニアンは

$$H = -\hbar B_0 (\gamma_1 I_{1z} + \gamma_2 I_{2z}) + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} \left\{ \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 - \frac{3(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} \right\} \quad (5.1.2)$$

となる。エネルギー準位はこのハミルトニアンの固有値であるが、静磁場が大きく第 1 項のゼーマン相互作用が第 2 項の双極子 - 双極子相互作用に比べて大きい場合(強磁場近似)には、第 2 項を摂動として取り扱い、近似的にエネルギー準位を求めることができる。

(5.1.1)を展開して

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (5.1.3)$$

と 6 つの項に分ける。ベクトル  $r_{12}$  と静磁場のなす角を  $\theta$  , 方位角を  $\phi$  とすると、 $A, B, C, D, E, F$  は

$$A = I_{1z} I_{2z} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (5.1.4a)$$

$$B = -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta) (I_{1+} I_{2-} + I_{1-} I_{2+}) = \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) (I_{1z} I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) \quad (5.1.4b)$$

$$C = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} (I_{1z} I_{2+} + I_{1+} I_{2z}) = D^* \quad (5.1.4c)$$

$$E = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta^{-2i\phi} I_{1+} I_{2+} = F^* \quad (5.1.4d)$$

で与えられる． $B$  をフリップフロップ項あるいは相互反転項と言うことがある．

### (A) 同種核スピン

ゼーマン相互作用が大きいときには静磁場の方向がよい量子化の方向になる．2つのスピンの合成による全スピン量子数は  $I = I_1 + I_2, I_1 + I_2 - 1, \dots, |I_1 - I_2|$  の値をとる．この2スピン系の状態を全スピン量子数  $I$  とその磁気量子数  $m_I$  を用いて、 $|I, m_I\rangle$  で表す．2つのスピンのともにプロトンのような同じ種類の核で、スピンの  $1/2$  の場合には、全スピン量子数が1の三重項状態 (triplet state)  $|1, 1\rangle = |\alpha\alpha\rangle$ 、 $|1, 0\rangle = \{|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle\}/\sqrt{2}$ 、 $|1, -1\rangle = |\beta\beta\rangle$  と、全スピン量子数が0の一重項状態 (singlet state)  $|0, 0\rangle = \{|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle\}/\sqrt{2}$  が存在する．ここで  $\alpha$  と  $\beta$  はそれぞれ  $|1/2\rangle$  と  $|-1/2\rangle$  状態を表し、 $|\alpha\beta\rangle$  等は前が核1の、後が核2の状態を表す．それぞれの状態におけるエネルギーは、1次近似でこれらの状態でのハミルトニアンに対角要素である．対角要素は  $A$  と  $B$  から得られ、

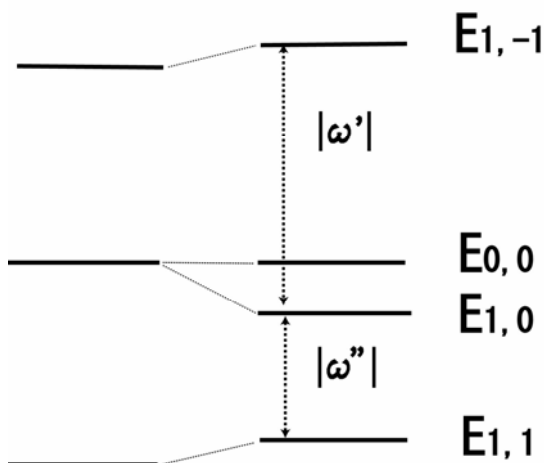


図 5.1 スピン  $1/2$  の2つのスピンの双極子-双極子相互作用しているときのエネルギー準位

$$E_{1,1} = -\gamma\hbar B_0 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.5a)$$

$$E_{1,0} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.5b)$$

$$E_{1,-1} = \gamma\hbar B_0 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.5c)$$

$$E_{0,0} = 0 \quad (5.1.5d)$$

ここで,  $\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$ ,  $r = r_{12}$  である. 図 5.1 にエネルギー準位を示す. ハミルトニアン の  $A+B$  の部分を永年部分 (secular part) という.

これらの状態間の遷移が共鳴周波数になるが, 選択則から一重項と三重項の間の遷移 は許されず, 三重項状態の間で磁気量子数の変化が  $\pm 1$  の遷移のみが許される. したが った,  $|1,0\rangle$  と  $|1,-1\rangle$  の間,  $|1,1\rangle$  と  $|1,0\rangle$  の間の遷移のみが起こる. (3.4.12) から,  $k+1$  から  $k$  への遷移確率は  $I(I+1) - k(k+1)$  に比例するので, この 2 つの遷移に対する遷 移確率は等しい. 強度の等しい 2 本の共鳴線が

$$\omega' = \frac{1}{\hbar}(E_{1,0} - E_{1,-1}) = -\gamma B_0 - \alpha(1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.6a)$$

$$\omega'' = \frac{1}{\hbar}(E_{1,1} - E_{1,0}) = -\gamma B_0 + \alpha(1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.6b)$$

$$\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\gamma^2 \hbar}{4r^3} \quad (5.1.6c)$$

のところに現れる. これを Pake ダブレットという.

粉末試料では色々な  $r$  の方向をもつプロトン対からのスペクトルの重ね合わせが観 測される. スペクトルの中心からの周波数を  $\omega$  として, 線形 (line-shape) を  $g(\omega)$  とす れば,  $g(\omega)d\omega$  は  $\omega$  と  $\omega+d\omega$  の間に共鳴を起こすプロトン対の数に比例する. プロトン 対ベクトル  $r$  の終端は球面上に均一に分布するので,  $r$  が  $\theta$  と  $\theta+d\theta$  の間にあるプロトン 対の数は  $\sin\theta d\theta$  に比例する. したがって,  $g(\omega)d\omega \propto \sin\theta d\theta$

である.

$|1,-1\rangle$  と  $|1,0\rangle$  の遷移については,  $g(\omega')d\omega' = g(\omega') | -6\alpha \cos\theta \sin\theta d\theta | \propto \sin\theta d\theta$  から

$$g(\omega') \propto \frac{1}{|\cos\theta|} \quad (5.1.7)$$

なので,  $\omega'$  は  $-\alpha$  から  $2\alpha$  まで変化し,

$$g(\omega') \propto \left(\frac{\omega'}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.1.8a)$$

一方,  $|1,1\rangle$  と  $|1,0\rangle$  の遷移については,  $\omega''$  は  $-2\alpha$  から  $\alpha$  まで変化し

$$g(\omega'') \propto \left(-\frac{\omega''}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.1.8b)$$

である. 全体のスペクトルは

$$g(\omega) \propto \left(-\frac{\omega}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (-2\alpha < \omega < -\alpha)$$

$$g(\omega) \propto \left(-\frac{\omega}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} + \left(\frac{\omega}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (-\alpha < \omega < \alpha)$$

$$g(\omega) \propto \left(\frac{\omega}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\alpha < \omega < 2\alpha) \quad (5.1.9)$$

で与えられる。

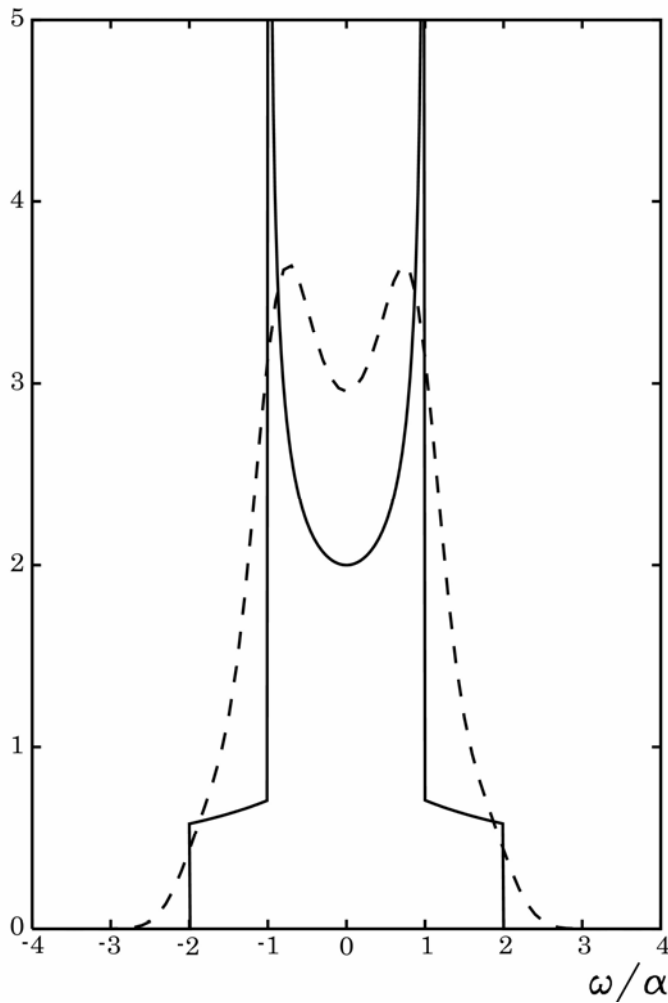


図 5.2 双極子 双極子相互作用するスピン 1/2 の 2 スピン系についての粉末試料スペクトル実線は(5.1.9)による理論曲線．破線は線幅が  $0.3\alpha$  のガウス関数とのたたみ込み

図 5.2 に粉末試料の Pake ダブルレットを示す．2 つの共鳴の間隔は  $2\alpha$  で、プロトンでは数 10KHz の程度である．実際の試料では孤立した 2 スピン系ではなく、遠くのスピンの弱い相互作用もある．したがって、それぞれのスピン対から生ずる共鳴線は広

がっている．この広がりをガウス関数と仮定して， $g(\omega)$  とのたたみ込みを計算した結果が実線である．Pake は石膏中の結晶水の共鳴を観測することによって，プロトン間距離を  $r = 1.58 \text{ \AA}$  と求めた．

双極子 双極子相互作用が幅の広いスペクトルとなって現れるのはプロトン対の方向が時間とともに変わらず一定の場合で，このような系を不動格子 (rigid lattice) という．液体状態のようにプロトン対がランダムに等方的に速く向きを変える場合には， $\cos^2 \theta$  の時間平均が  $1/3$  になるので，双極子 双極子相互作用は消えて，シャープな 1 本の共鳴を示す．どの程度の速さなら平均化されるかの目安は，プロトン対がある方向にとどまっている時間 (運動の相関時間という)  $\tau_c$  が不動格子におけるスペクトルの間隔  $2\alpha$  の逆数より小さくなる程度に速いことである．液体や溶液では分子が速く運動しているので，双極子 双極子相互作用はスペクトルから消える．しかし，消えた双極子 双極子相互作用は核磁気共鳴と関係なくなっただけではなく，核磁気緩和の  $T_1$ ,  $T_2$  の主な原因になる．

### (B) 異種核スピン

$^{13}\text{C}$  とプロトンのようなスピン  $1/2$  で異種核の 2 スピン系の場合を考える．プロトンを 1,  $^{13}\text{C}$  を 2 とし，基底状態として  $|\alpha\alpha\rangle$ ,  $|\alpha\beta\rangle$ ,  $|\beta\alpha\rangle$  と  $|\beta\beta\rangle$  をとる．前はプロトン，後は  $^{13}\text{C}$  の状態を表す．1 次近似で対角要素は  $A$  項のみからで，そのエネルギーは

$$E_{\alpha\alpha} = -(\gamma_1 + \gamma_2)\hbar B_0 / 2 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.10a)$$

$$E_{\alpha\beta} = (-\gamma_1 + \gamma_2)\hbar B_0 / 2 - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.10b)$$

$$E_{\beta\alpha} = (\gamma_1 - \gamma_2)\hbar B_0 / 2 - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.10c)$$

$$E_{\beta\beta} = (\gamma_1 + \gamma_2)\hbar B_0 / 2 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.10d)$$

$|\alpha\alpha\rangle$  と  $|\beta\alpha\rangle$  の間および  $|\alpha\beta\rangle$  と  $|\beta\beta\rangle$  の間の遷移はプロトンの遷移で

$$\omega_H^1 = \frac{1}{\hbar} (E_{\alpha\alpha} - E_{\beta\alpha}) = -\gamma_1 B_0 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.11a)$$

$$\omega_H^2 = \frac{1}{\hbar} (E_{\alpha\beta} - E_{\beta\beta}) = -\gamma_1 B_0 - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.11b)$$

の 2 本の共鳴線が現れる． $|\alpha\alpha\rangle$  と  $|\alpha\beta\rangle$  の間および  $|\beta\alpha\rangle$  と  $|\beta\beta\rangle$  の間の遷移は  $^{13}\text{C}$  の

遷移で

$$\omega_C^1 = \frac{1}{\hbar}(E_{\alpha\alpha} - E_{\alpha\beta}) = -\gamma_2 B_0 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.12a)$$

$$\omega_C^2 = \frac{1}{\hbar}(E_{\beta\alpha} - E_{\beta\beta}) = -\gamma_2 B_0 - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.12b)$$

となる．エネルギー準位と遷移を図 5.3 に示す．

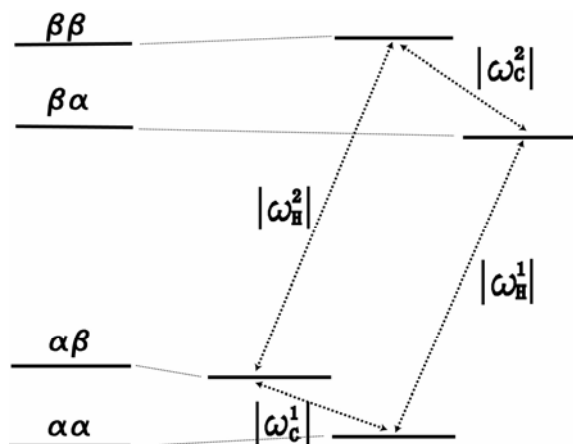


図 5.3 双極子 双極子相互作用している $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$ の2 スピン系のエネルギー準位

ここで，(5.1.10)および(5.1.11)で $\gamma_1 = \gamma_2$ としても，等核スピンの場合にならないことに注意しよう．違いは異種核スピんでフリップフロップ項を考慮していないことによる．等核スピンの場合は $|\alpha\beta\rangle$ と $|\beta\alpha\rangle$ の状態が等しいので，状態の混合がおこる．

## 5.2 核四重極相互作用

核の電荷とそのまわりを取り巻く電子との間には静電的な相互作用がある．一見，静電相互作用は磁気共鳴に無関係のように見えるが，原子核が真ん丸い球ではなく，球対称からずれた電荷分布をしているときには，磁気共鳴と密接な関係をもつ．原子核の電荷密度を $\rho_n$ ，原子核を取り巻く電子が作る静電ポテンシャルを $V$ とすると，原子核と電子の古典的な静電相互作用のエネルギーは，原子核の中心を原点とした適当なデカルト座標系 $(x, y, z)$ で

$$W = \int \rho_n(x, y, z)V(x, y, z)d\tau \quad (5.2.1)$$

と書くことができる．核は極めて小さく，核の広がり範囲でポテンシャルの変化は緩

やかと考え、ポテンシャルを原点のまわりに展開して2次の項までとると

$$V(x, y, z) = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_0 z + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)_0 y^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_0 z^2 \right. \\ \left. + 2\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}\right)_0 xy + 2\left(\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}\right)_0 yz + 2\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x}\right)_0 zx \right\} \quad (5.2.2)$$

これを上式に代入すると、

$$W = ZeV_0 - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} E_{\alpha} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} [V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \int r^2 \rho_n d\tau] \quad (5.2.3)$$

と書くことができる。ここで  $\alpha = x, y, z$  である。  $e$  をプロトンの電荷、  $Z$  を原子番号として

$$Ze = \int \rho_n d\tau \quad (5.2.4)$$

は核の全電荷で、

$$\mu_{\alpha} = \int \rho_n x_{\alpha} d\tau \quad (5.2.5)$$

は核の電気双極子モーメントを表す。  $x_{\alpha}$  は  $x, y, z$  を表す。  $V_0$  は原点における静電ポテンシャルで、

$$E_{\alpha} = -\left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}}\right)_0 \quad (5.2.6)$$

は原点における電場である。(5.2.3)の第1項は核を点電荷と考えたときの静電相互作用エネルギーで、第2項は電気双極子と電場との相互作用である。核は中心対称をもつので(波動関数について言えば定まったパリティをもつので)電気双極子をもたない。したがって、第2項は消える。

$$Q_{\alpha\beta} = \int (3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2)\rho_n d\tau \quad (5.2.7)$$

は核の電気四重極モーメントのテンソルを表す。これは電荷分布の球対称からのずれを表している。

$$V_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}}\right)_0 \quad (5.2.8)$$

は原点における電場勾配のテンソルである。原子核の中心に電子の電荷がないとすると、  $V$  はラプラス方程式をみたすので、(5.2.3)の最後の項は消える。

核と電子の静電相互作用で、核の配向によって変化する部分は

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (5.2.9)$$

となる．これを核四重極相互作用という．

いま，核は  $A$  個のプロトンを含むとし，座標を  $x_i, y_i, z_i$  で表す．積分を個々の核子についての和で置き換えて改めて  $Q_{\alpha\beta}$  を量子力学の演算子とすると

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^A e(3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2) \quad (5.2.10)$$

$(3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2)$  は 2 階の規約テンソル(座標の関数)の線形結合で表すことができる．

一方， $3\frac{(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha)}{2} - \delta_{\alpha\beta}I^2$  も 2 階の規約テンソル(角運動量の関数)の線形結合である．Wigner-Eckart の定理によれば，角運動量  $I$  とその  $z$  成分を  $m$  として，前者の  $|Im\rangle$  と  $|Im'\rangle$  の行列要素は後者の行列要素に  $m$  に依存しない定数  $C$  をかけたものに等しい．すなわち，

$$\langle Im\eta | e\sum_i (3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2) | Im'\eta \rangle = \langle Im\eta | (3\frac{(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha)}{2} - \delta_{\alpha\beta}I^2) | Im'\eta \rangle C \quad (5.2.11)$$

ここで  $\eta$  は他の量子状態を表す．この関係を用いると， $(3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2)$  の行列要素を

$3\frac{(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha)}{2} - \delta_{\alpha\beta}I^2$  の行列要素から求めることができる． $C$  は  $m = m' = I$  として以

下のようにしてきめる．

$$\langle II\eta | \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) | II\eta \rangle = \langle II\eta | (3I_z^2 - I^2) | II\eta \rangle C = CI(2I-1) \quad (5.2.12)$$

$$eQ = \langle II\eta | e\sum_i (3z_i^2 - r_i^2) | II\eta \rangle \quad (5.2.13)$$

とにおいて，

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)} \quad (5.2.14)$$

である． $Q$  のことを電気四重極モーメントという．スピン  $I$  が 1 以上でないと四重極モーメントをもたない．

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \left\{ \frac{3}{2}(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta}I^2 \right\} \quad (5.2.15)$$

座標軸  $(X, Y, Z)$  を電場勾配テンソルの主軸方向にとり， $Z$  軸を最大電場勾配方向とする．



$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \{V_{XX}(3I_X^2 - I^2) + V_{YY}(3I_Y^2 - I^2) + V_{ZZ}(3I_Z^2 - I^2)\} \quad (5.2.16)$$

ラプラス方程式  $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$

から

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \{V_{ZZ}(3I_Z^2 - I^2) + (V_{XX} - V_{YY})(I_X^2 - I_Y^2)\} \quad (5.2.17)$$

$$eq = V_{ZZ} \quad (5.2.18)$$

$$\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ} \quad (5.2.19)$$

とにおいて、核四重極相互作用のハミルトニアンは

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)\} \quad (5.2.20)$$

と書くことができる。  $q$  を電場勾配、  $\eta$  を非対称性パラメータという。核のまわりが軸対称の場合には  $\eta = 0$  で簡単になる。核のまわりの電子分布が立方対称以上の対称性をもつ場合には電場勾配が 0 になるので四重極相互作用はない。

核の電荷分布の球対称からのずれである電気四重極が角運動量と結びつくことは原子中の電子の分布と対応させて次のように理解される。原子中の電子は軌道角運動量  $hl$  をもち、  $l=0$  の  $s$  電子、  $l=1$  の  $p$  電子、  $l=2$  の  $d$  電子等が存在する。このうち  $l=0$  の  $s$  電子は球対称の分布をしているが、  $l \geq 1$  の電子の分布は球対称からずれる。原子核でも同様に、角運動量  $I$  が 1 以上の核では核の電荷分布が球対称からずれ、電気四重極を持つと考えればよい。核が角運動量を持つと、核の電荷分布は角運動量の方向を軸として軸対称になる。つまり、核の電荷分布は回転楕円体ようになる。軸方向を  $z$  軸とすると  $\sum z_i^2$  は軸方向の電荷の広がりを表す。同様に  $\sum x_i^2 = \sum y_i^2$  は軸に垂直方向の広がりである。その差の差の 2 倍、  $2\sum(z_i^2 - x_i^2) = \sum(3z_i^2 - r_i^2)$  が電気四重極モーメントで、  $y$  軸方向との差も同じである。したがって、1つの量  $Q$  で四重極テンソルを表すことができる。

### 5.3 四重極相互作用によるゼーマンエネルギーの分裂

核四重極モーメントをもつスピン  $I$  の核を静磁場  $B_0$  においたときのハミルトニアンは

$$H = -\gamma \hbar B_0 \cdot \mathbf{I} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)\} \quad (5.3.1)$$

と書ける。ここで座標軸  $X, Y, Z$  は電場勾配テンソルの主軸方向である。このハミルトニアンのエネルギーの固有値を求めてみよう。厳密に解くことはきわめて難しい。そ

ここで  $\eta=0$  電場勾配が軸対称と仮定する．さらに，静磁場が大きくゼーマン項が四重極相互作用に比べて大きい場合を考える．静磁場方向 ( $z$  軸方向) がよい量子化の方向になる． $Z$  方向と静磁場の方向 ( $z$  軸方向) のなす角度を  $\theta$ ， $y$  軸を  $Y$  軸方向にとると，

$$I_z = I_z \cos \theta + I_x \sin \theta$$

$\eta=0$  とした(5.3.1)に入れて整理すると， $x, y, z$  座標系で表したハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H = & -\gamma \hbar B_0 I_z + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3I_z^2 - I(I+1)) \right. \\ & \left. + \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta (I_z (I_+ + I_-) + (I_+ + I_-) I_z) + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \end{aligned} \quad (5.3.2)$$

ゼーマン項を非摂動ハミルトニアン，四重極相互作用を摂動として取り扱う．四重極相互作用はしばしばかなり大きいので2次の摂動まで必要になる．0次，1次，2次のエネルギーの寄与をそれぞれ  $E_m^{(0)}$ ， $E_m^{(1)}$ ， $E_m^{(2)}$  とし

$$\omega_Q = \frac{3e^2 q Q}{\hbar 2I(2I-1)} \quad (5.3.3)$$

とおくと

$$E_m^{(0)} = \hbar \omega_0 m \quad (5.3.4)$$

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{2} \hbar \omega_Q \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \left\{ m^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right\} \quad (5.3.5)$$

$$E_m^{(2)} = \hbar \frac{\omega_Q^2}{8\omega_0} m \left\{ \cos^2 \theta \sin^2 \theta (8m^2 - 4I(I+1) + 1) + \frac{1}{4} \sin^4 \theta (-2m^2 + 2I(I+1) - 1) \right\} \quad (5.3.6)$$

である．

$m$  から  $m-1$  の遷移の周波数  $\omega_m$  は  $\omega_m = \frac{(E_m - E_{m-1})}{\hbar}$  から求めることができる．1次摂

動の範囲では

$$\omega_m = \omega_0 + \omega_Q \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} \left( m - \frac{1}{2} \right) \quad (5.3.7)$$

$I=1$  の核では， $1, 0$  および  $0, -1$  に対応して，間隔  $\omega_Q \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2}$  はなれた2本の共

鳴線が現れる．粉末試料では2プロトン系の場合と同じ図5.3のようなスペクトルを与える．半整数のスピンを持つ核では，(3.5.12)より，スピン  $3/2$  で強度比  $3:4:3$  の3本線，

スピン 5/2 で 5:8:9:8:5 の 5 本線が現れる。1/2 -1/2 の遷移によるスペクトルの中央線は  $\theta$  によらず周波数のシフトはないので、粉末試料でもシャープである。外側に現れる共鳴線は粉末試料では広い範囲にわたって広がるため、観測が困難である。

四重極相互作用が大きくなると、2 次の摂動を考える必要がある。  $m$  から  $m-1$  への遷移の周波数のずれは

$$\omega_m^{(2)} = -\frac{\omega_Q^2}{8\omega_0} \sin^2 \theta \left\{ \frac{3}{2} (1 - 17 \cos^2 \theta)(m^2 - m) - \frac{1}{2} I(I+1)(1 - 9 \cos^2 \theta) + \frac{3}{4} (1 - 13 \cos^2 \theta) \right\} \quad (5.3.8)$$

中央線について 2 次のシフトは

$$\omega_m^{(2)} = \frac{\omega_Q^2}{16\omega_0} \sin^2 \theta (1 - 9 \cos^2 \theta) \left\{ I(I+1) - \frac{3}{4} \right\} \quad (5.3.9)$$

で与えられる。これは角度に依存するので粉末試料の中央線を広げる原因になる。

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (5.3.10)$$

を核四重極結合定数と言う。これは数 MHz である。  $\omega_Q$  と

$$\omega_Q = \frac{6\pi C_Q}{2I(2I-1)} \quad (5.3.11)$$

で結ばれる。