

2022 Nov 7 NMR 討論会

チュートリアル

京都大学 理学研究科

武田 和行

この資料、公開します。詳細は別途お知らせ

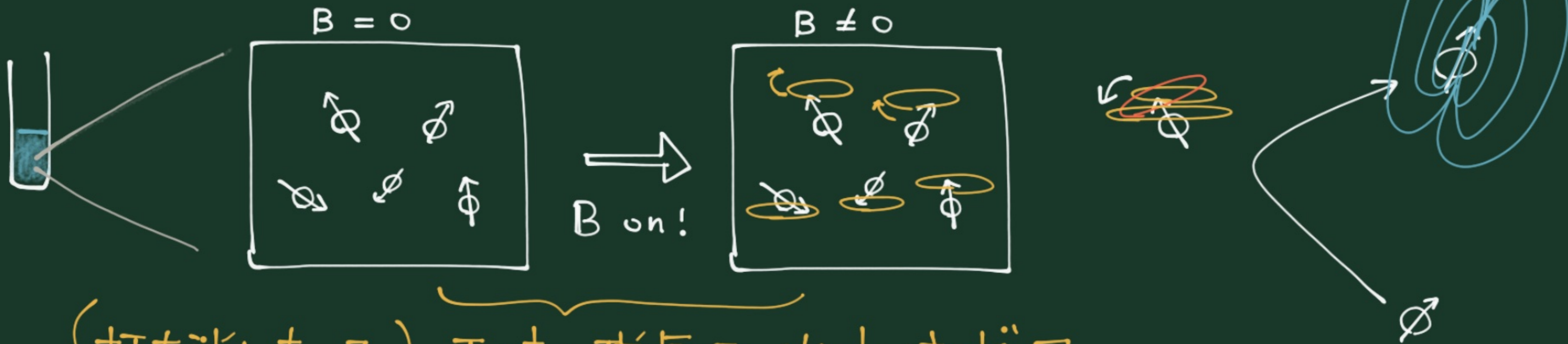
CONTENTS

- ・ プローブの Q と NMR 感度 ←
- ・ テンソル !
- ・ 四極子相互作用 電気? 磁気?

核の常磁性

nuclear paramagnetism

局所的な磁場の揺動
local field fluctuation



(打ち消しあって) 正味の磁気モーメントはゼロ

磁化
magnetization

しばらくすると... ↓

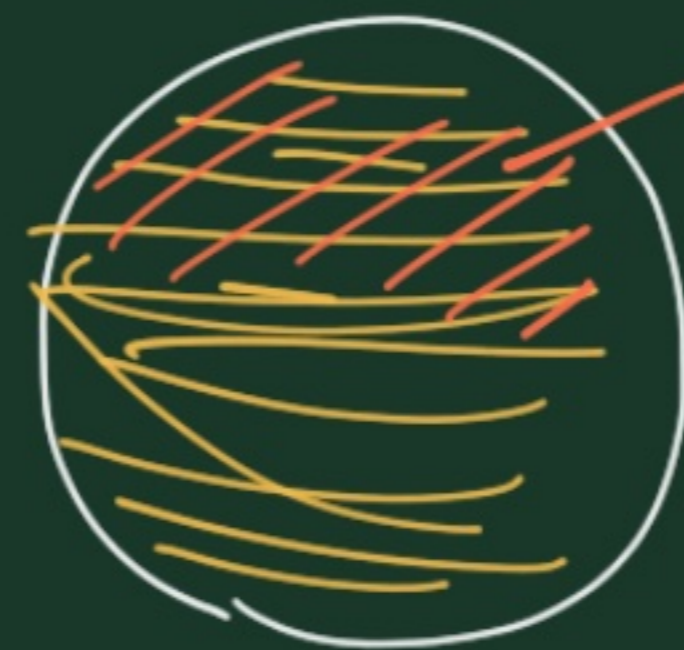
磁化 ≠ 0!

$$M = \frac{1}{\mu_0} \chi \cdot V \cdot B$$

E ↓

ほんの少し滞在確率が高い

SLIGHTLY MORE PROBABLE



Curie's law

$$M = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} B$$

$$= \frac{1}{\mu_0} V \chi B$$

$$\xrightarrow{I = \frac{1}{2}}$$

$$\frac{N \gamma^2 \hbar^2}{4kT} B$$

$\underbrace{\quad}_{\text{J}}$ $\underbrace{\quad}_{\text{T}}$

$$\frac{\mu_0}{\mu_0} \cdot \frac{V}{V} (=1)$$

$$\frac{\mu_0 N V \gamma^2 \hbar^2}{\mu_0 V 4kT} B$$

χ

$$\chi = \frac{\mu_0 C \gamma^2 \hbar^2}{4kT}$$

EXERCISE ①

H₂O, 300K

$$C \sim 6.7 \times 10^{28} \text{ [m}^{-3}\text{]}$$

$$\gamma \sim 2\pi \cdot 4.26 \times 10^7 \text{ [rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}\text{]}$$

$$\hbar \sim 1.054 \times 10^{-34} \text{ [J} \cdot \text{s} \cdot \text{rad}^{-1}\text{]}$$

$$k \sim 1.38 \times 10^{-23} \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}$$

$$\mu_0 \equiv 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ [H} \cdot \text{m}^{-1}\text{]}$$

$$\chi = \boxed{?}$$

EXERCISE ②

H₂O, 300K, 1ml, 1T

$$M = \boxed{?}$$

Unit analysis for Exercise 2:

$$\underbrace{\frac{\text{H} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^2 \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}}{\text{Wb} \cdot \text{A}^{-1}}}_{\text{Wb} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{J} \cdot \text{T}^{-2}} \cdot \underbrace{\frac{\text{J} \cdot \text{T}^{-2}}{\text{V} \cdot \text{A}}}_{\frac{\text{W} \cdot \text{s}}{\text{V} \cdot \text{A}} \cdot \frac{\text{Wb}^{-2} \cdot \text{m}^4}{\text{V}^2 \cdot \text{s}^{-2}}}$$

~~Wb · A⁻¹ · m⁻⁴ · J · T⁻²~~

~~V · s~~ ~~W · s~~ ~~Wb⁻² · m⁴~~

~~V · A~~ ~~V⁻² · s⁻²~~

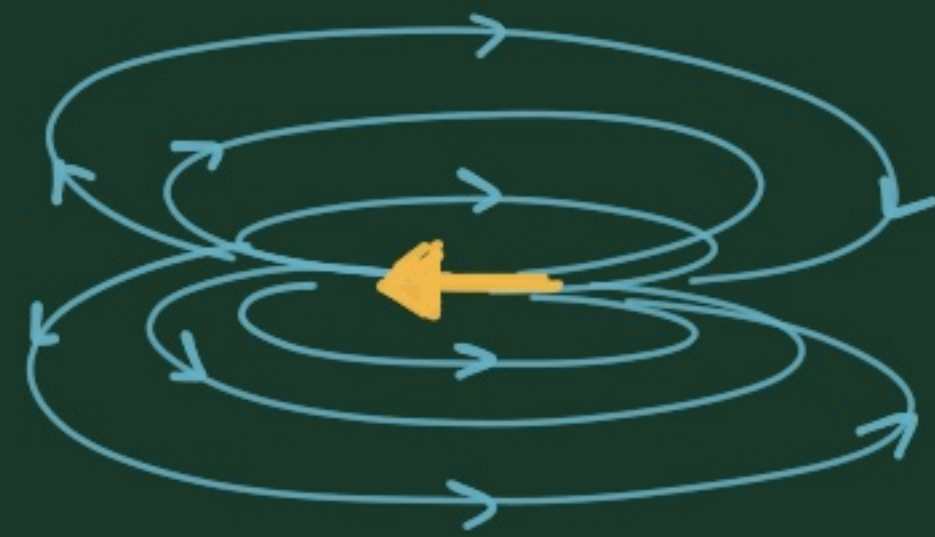
単位、全てキャンセル

NMR signal

磁力線

field lines

核磁化



コイル中で歳差運動すると...



コイルを貫く磁束

$$\Phi(t) = \Phi_0 \cos(\omega_0 t + \alpha) e^{-t/T_2}$$

これはさておいて...

Faraday の法則

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\underbrace{\omega_0 \Phi_0}_{\equiv \mathcal{E}} \sin(\omega_0 t + \alpha)$$

$\equiv \mathcal{E}$

emf (electromotive force)

誘導起電力

磁束 Φ の評価

- H_2O 1ml, 300K, 1T $\rightarrow M = \frac{1}{\mu_0} \chi V B \sim 3.22 \times 10^{-9}$ [J·T⁻¹]

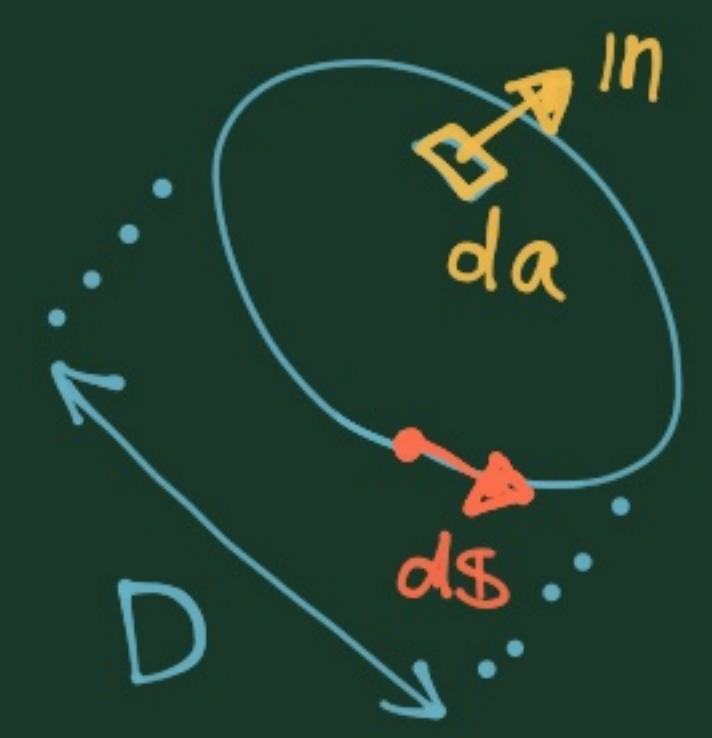
直径 D の円を貫く磁束は？

[A·m²]

ベクトルポテンシャル
vector potential

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

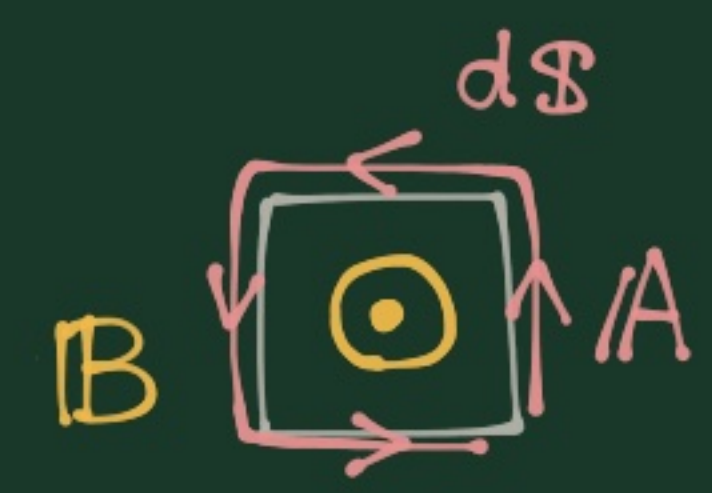
M が作る磁場



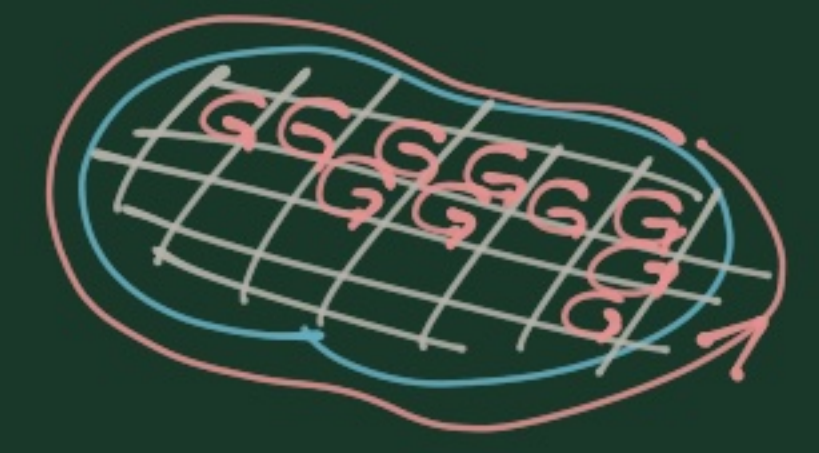
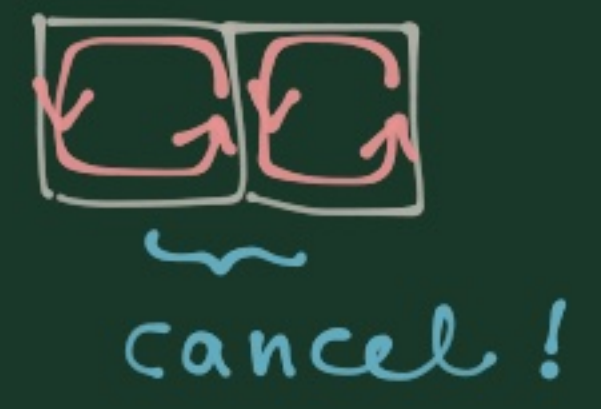
$$\Phi_0 = \int_{\text{surface bounded by loop}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{n} da = \oint_{\text{loop}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$$



Stokes' theorem



$$\underbrace{\mathbf{B} \cdot \mathbf{n} da}_{\nabla \times \mathbf{A}} = \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$$



磁束 Φ の評価

- H_2O 1ml, 300K, 1T $\rightarrow M = \frac{1}{\mu_0} \chi V B \sim 3.22 \times 10^{-9}$ [J·T⁻¹]
 直径 D の円を貫く磁束は? [A·m²]



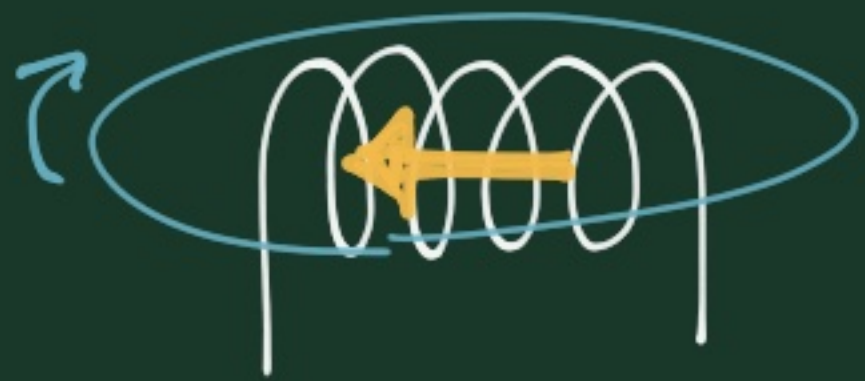
$$|A| = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{M}{R^2}$$

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \int_{\text{surface bounded by loop}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{n} \, da = \oint_{\text{loop}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = 2\pi R |A| \\ &= 2\pi R \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{M}{R^2} \\ &= \frac{\mu_0 M}{D} \end{aligned}$$

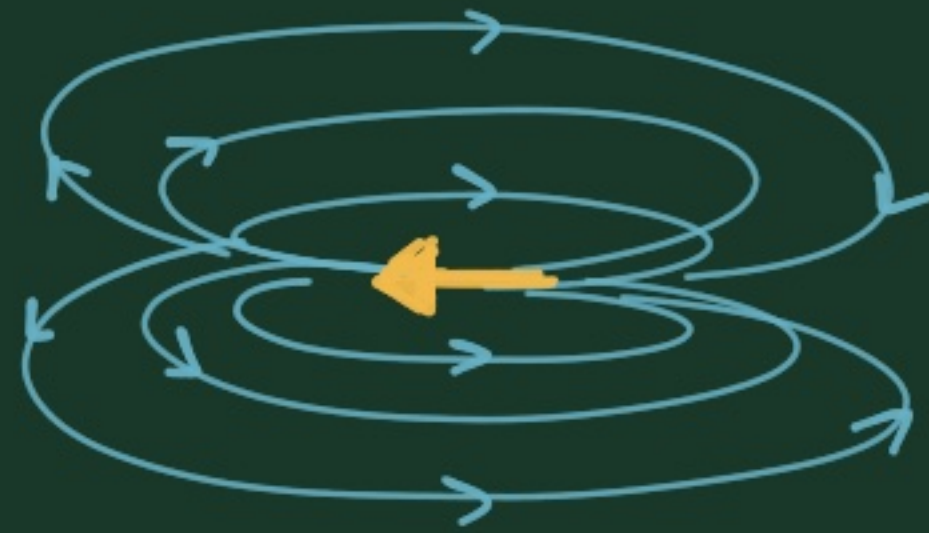


$$\begin{aligned} D = 10 \text{ mm} &\downarrow \\ 1.0 \times 10^{-13} & \text{ [Wb]} \end{aligned}$$

NMR signal



field lines



Flux of magnetic field $\Phi(t) = \Phi_0 \cos(\omega_0 t + \alpha) e^{-t/T_2}$

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\omega_0 \Phi_0 \sin(\omega_0 t + \alpha)$$

emf (electromotive force)

$$\omega_0 = -\gamma B$$

s^{-1} m $s^{-1} \cdot T^{-1} \cdot T$

$$\Phi_0 = \int_{\text{surface bounded by loop}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{n} \, da = \oint_{\text{loop}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = 2\pi R |\mathbf{A}|$$

$$= 2\pi R \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{M}{R^2}$$

$$= \frac{\mu_0 M}{D}$$



$D = 10 \text{ mm}$

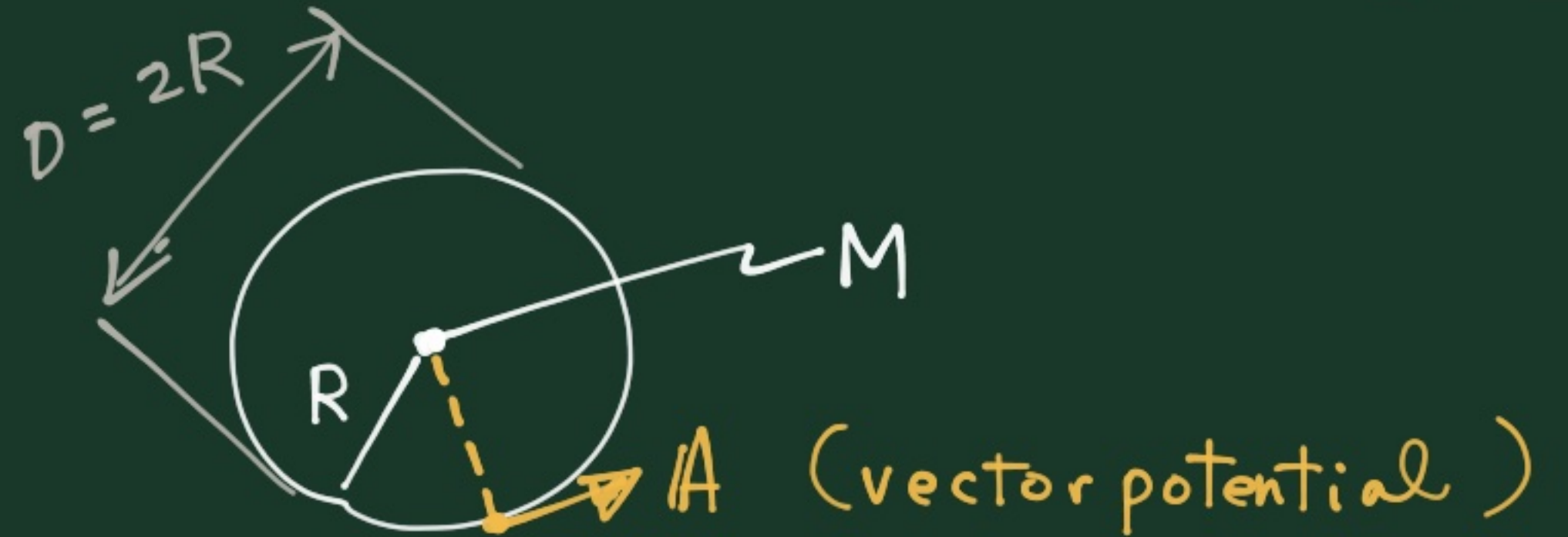
↓

$1.0 \times 10^{-13} \text{ [wb]}$

- H_2O 1ml, 300K, 1T

$$M = \frac{1}{\mu_0} \chi V B \sim 3.22 \times 10^{-9} \quad [J \cdot T^{-1}]$$

$$[A \cdot m^2]$$



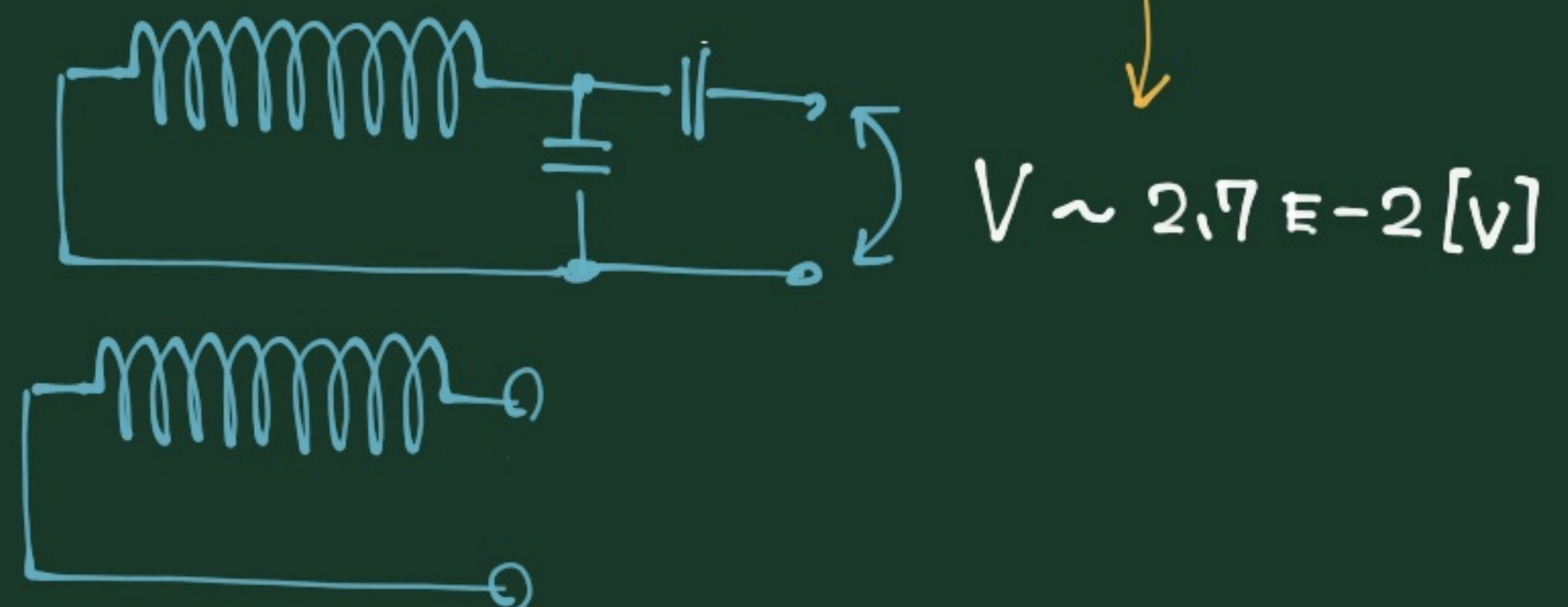
$$|\mathbf{A}| = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{M}{R^2}$$

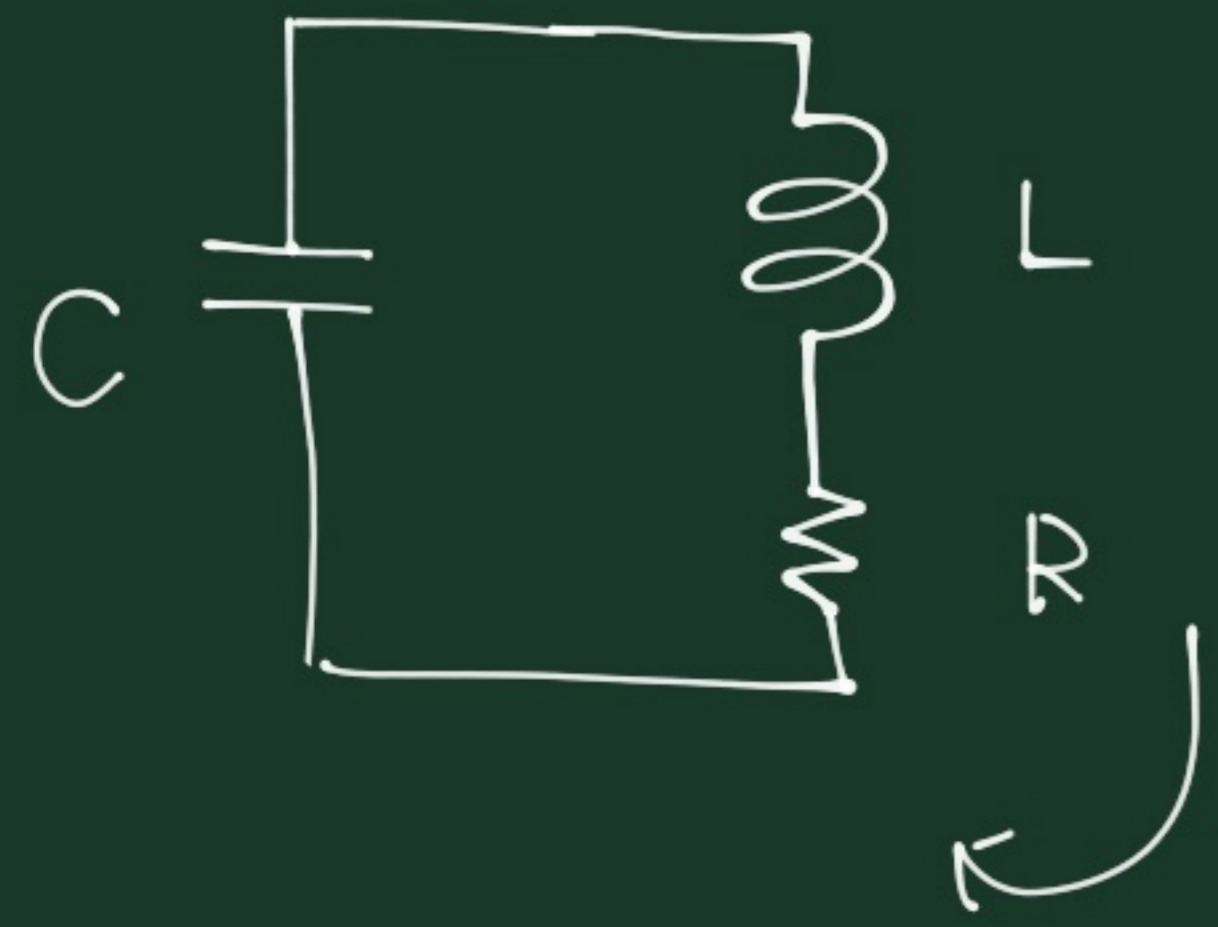
1 turn coil

$$V = 2\pi \cdot 4.26 \times 10^7 \text{ [s}^{-1}] \cdot 1.0 \times 10^{-13} \text{ [wb} = \text{V} \cdot \text{s}]$$

$$= 2.7 \times 10^{-5} \text{ V}$$

10 turns, $Q = 100$ $\times 10 \times 100$

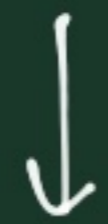




起電力



電流



電圧

ε

$$I = \frac{\varepsilon}{Z}$$

$$V = \underbrace{Z}_{i\omega L} I$$



$LC = \frac{1}{\omega^2}$ のとき、

$$|V| = \underbrace{\frac{\omega L}{1}}_{\equiv Q} |\varepsilon|$$

$\equiv Q$

NMR 信号電圧 ... Q 倍 (33)

ノイズ電圧 ... Q 倍 (33)

Johnson

Q 値 \uparrow による 感度の変化 $\frac{Q}{Q} = 1$

$\frac{\omega L}{R}$ $\frac{\text{信号電圧}}{\text{ノイズ電圧}}$ 変化ナシ!?

- ・ 抵抗 R を固定して、
 - ・ 温度も一定で、
 - ・ L だけ変えて $Q \uparrow$
- } の場合、の話

• 抵抗 R に発生する雑音電圧 $v(t)$



単位チェック

$\langle v(t) \rangle = 0$ 平均はゼロ

$\langle v^2(t) \rangle \neq 0$ 2乗の平均は残る

||

Planck's
blackbody radiation law

$$\frac{4 h f B R}{e^{hf/kT} - 1}$$

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

B : 周波数帯域 [s⁻¹]

f : B の中心 [s⁻¹]

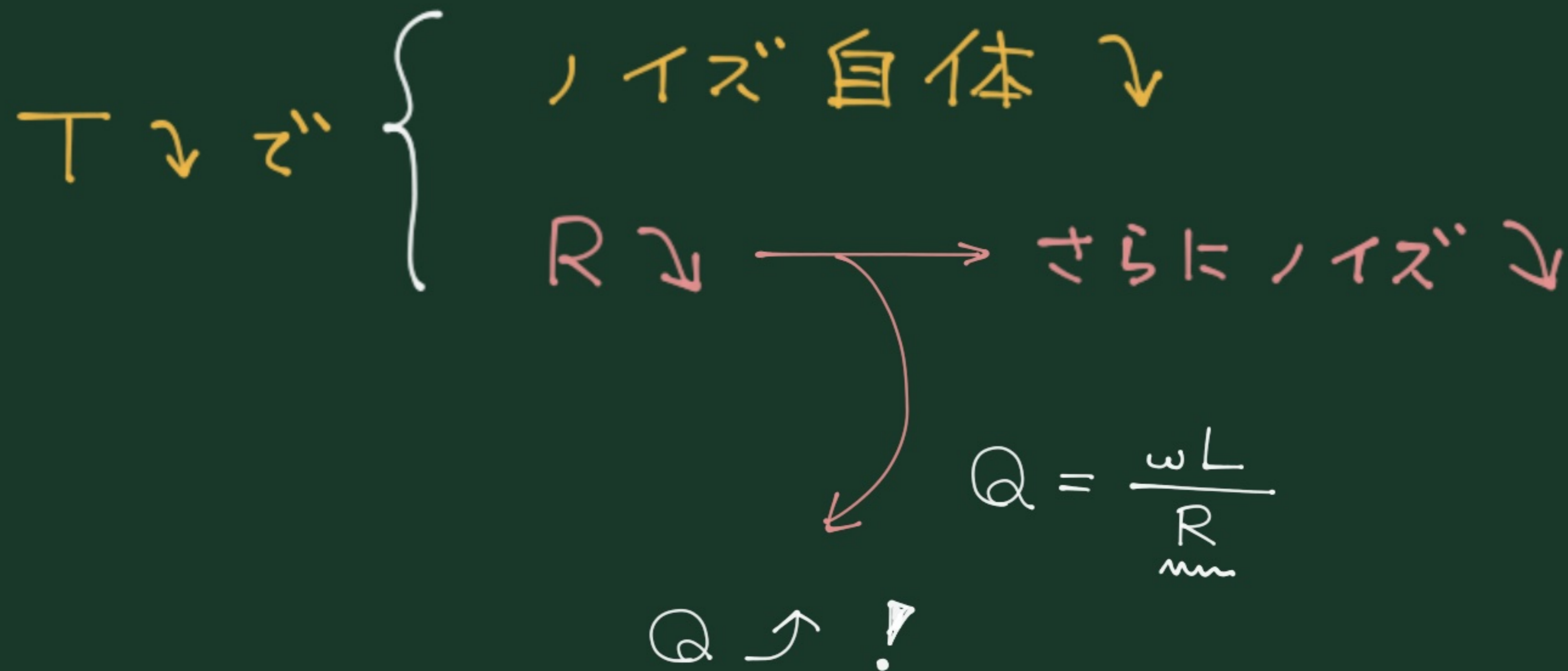
$hf \ll kT$ のとき. $e^{hf/kT} \sim 1 + hf/kT$

$\langle v^2(t) \rangle = 4 \underbrace{kT}_{\text{温度}} \underbrace{BR}_{\text{抵抗と帯域}} \left\{ \begin{array}{l} \text{ノイズ自体} \searrow \\ R \searrow \rightarrow \text{さらに} \\ \text{ノイズ} \searrow \end{array} \right.$

h [J·s] f [s⁻¹] B [s⁻¹] R [Ω]
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{J}\cdot\text{s}^{-1}}$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{W}}$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{V}\cdot\text{A}}$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{V}}$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{V}^2}$

まとめ

$$\langle v^2(t) \rangle = 4kTBR$$



Qが高いから感度がいいのではなく
(冷やして)感度よくしたら、Qが上がる。

CONTENTS

・ プローブの Q と NMR 感度

・ テンソル！ 

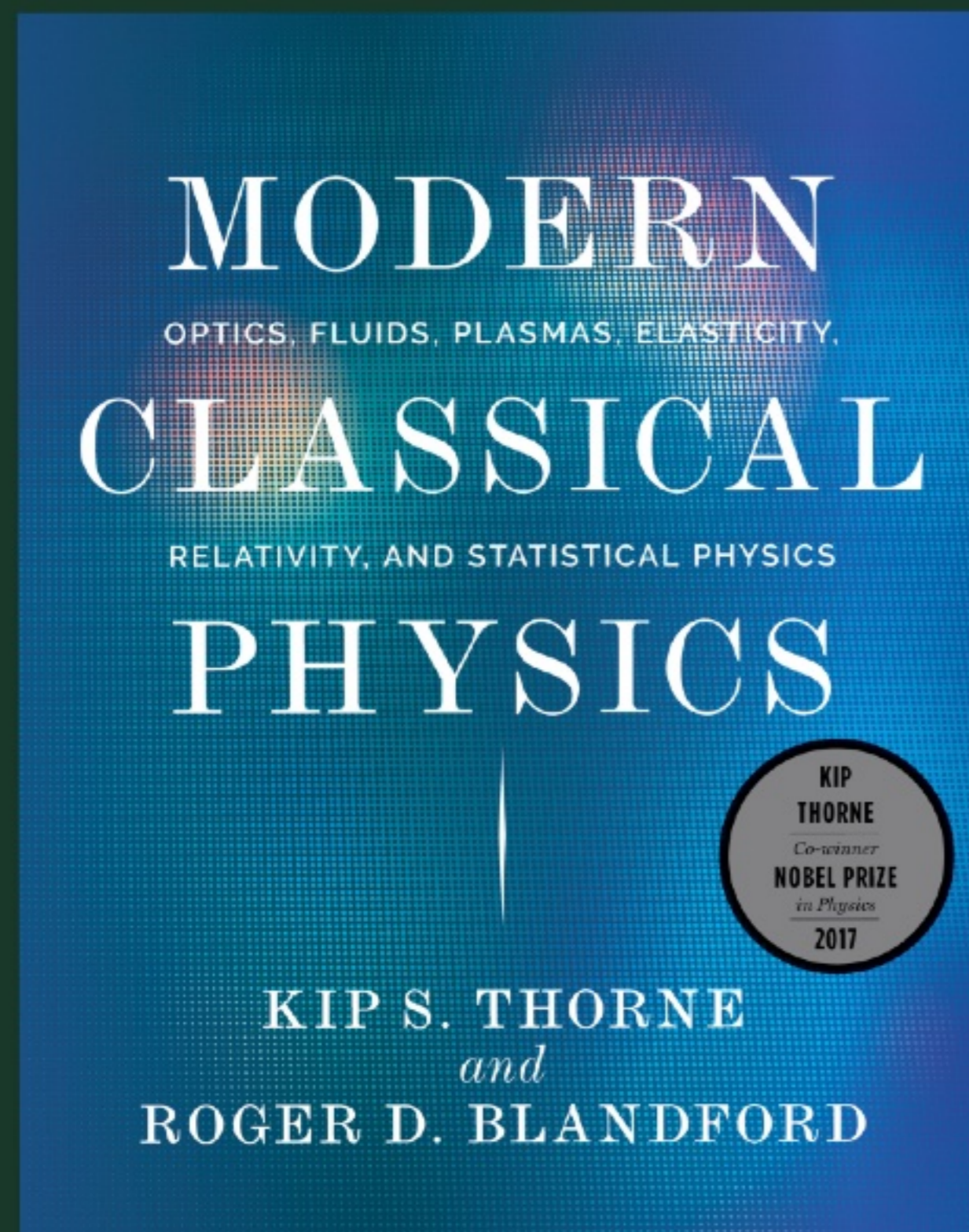
・ 四極子相互作用 電気？ 磁気？

• テンソルとは？

調べてみても、説明がよく分からなかった。

MODERN CLASSICAL PHYSICS

Thorne & Blandford



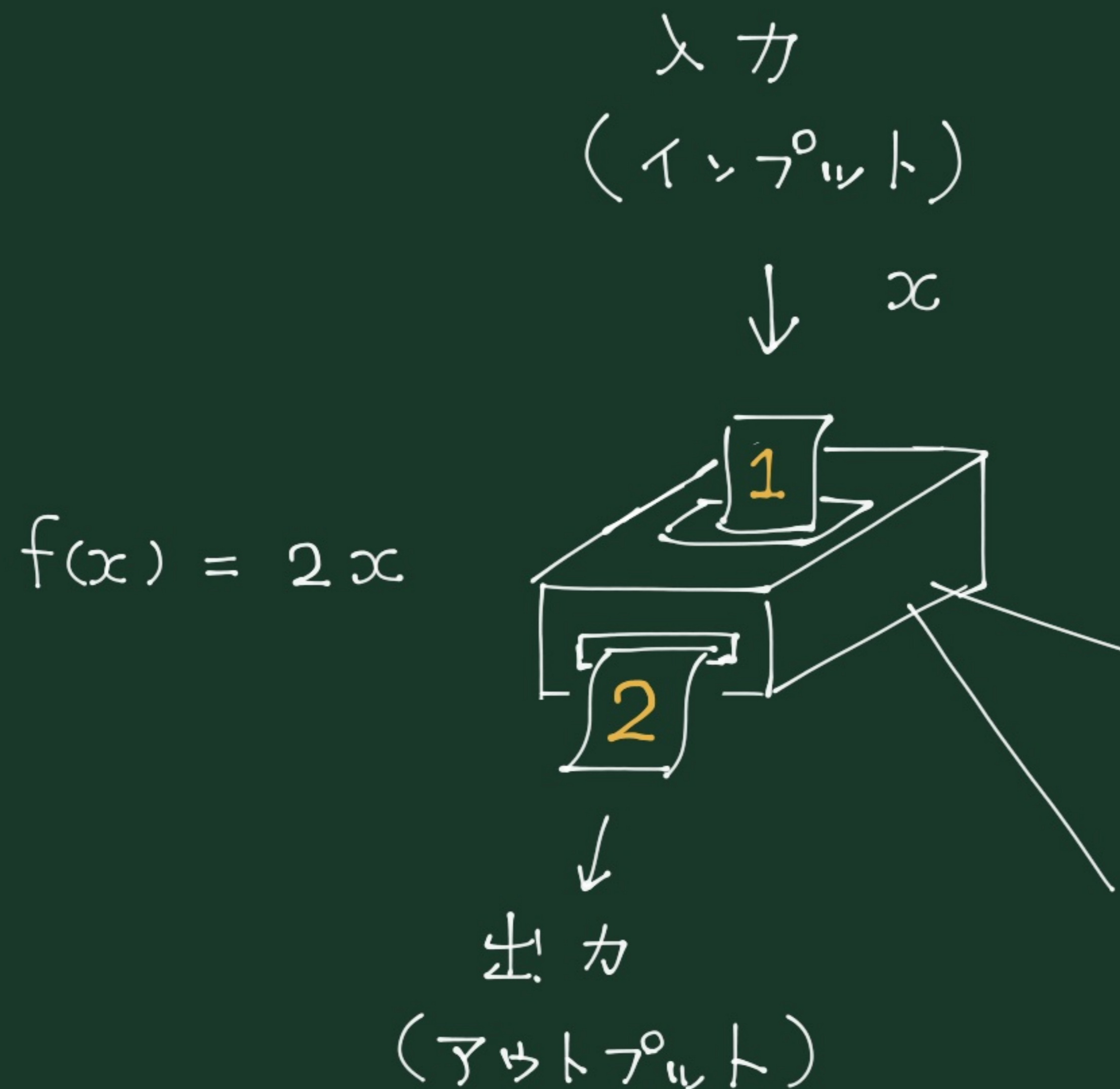
このテキストに、ステキな定義を発見

：

自分なりに消化して、説明を試みます。

関数

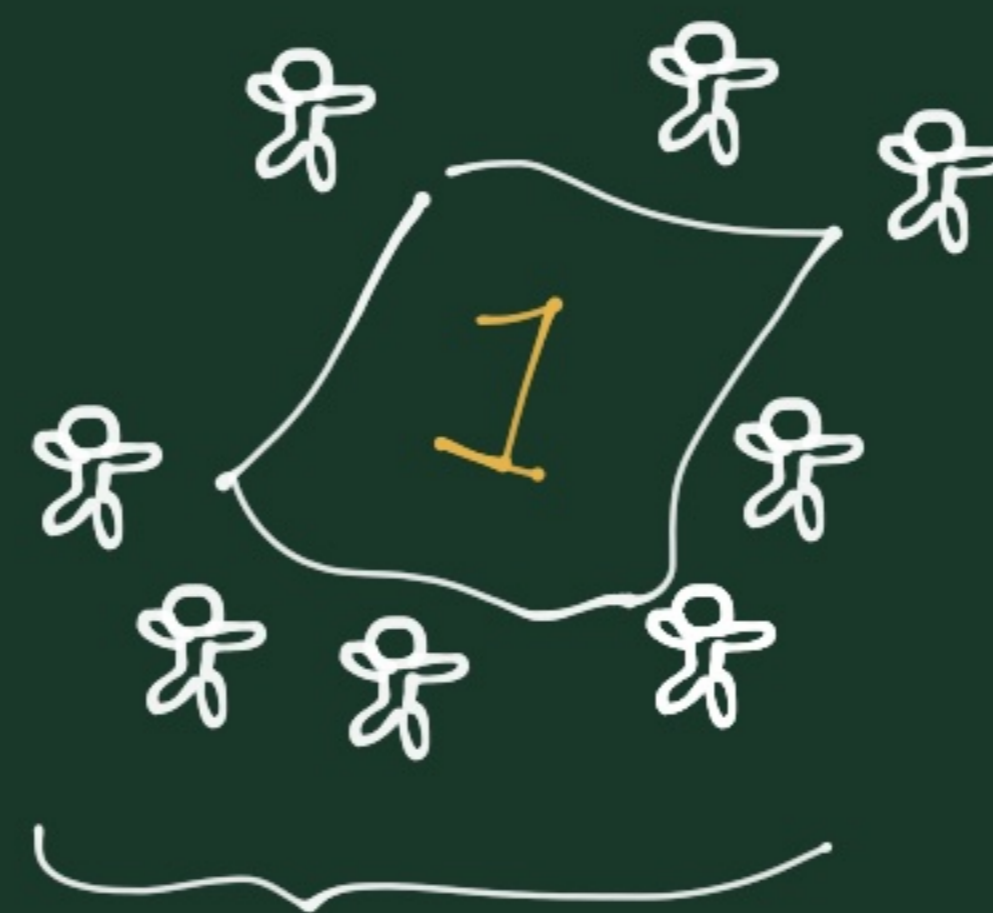
a function



入力値を

ある規則に従って処理して、

結果を出力



小人のつもり (笑)

絵は苦手です...

vector

入力がベクトル、というもあり。
~~~~~

- 長さ と 方向 をもつ 量



- 太字のシンボルで表す

$\mathbf{r}$

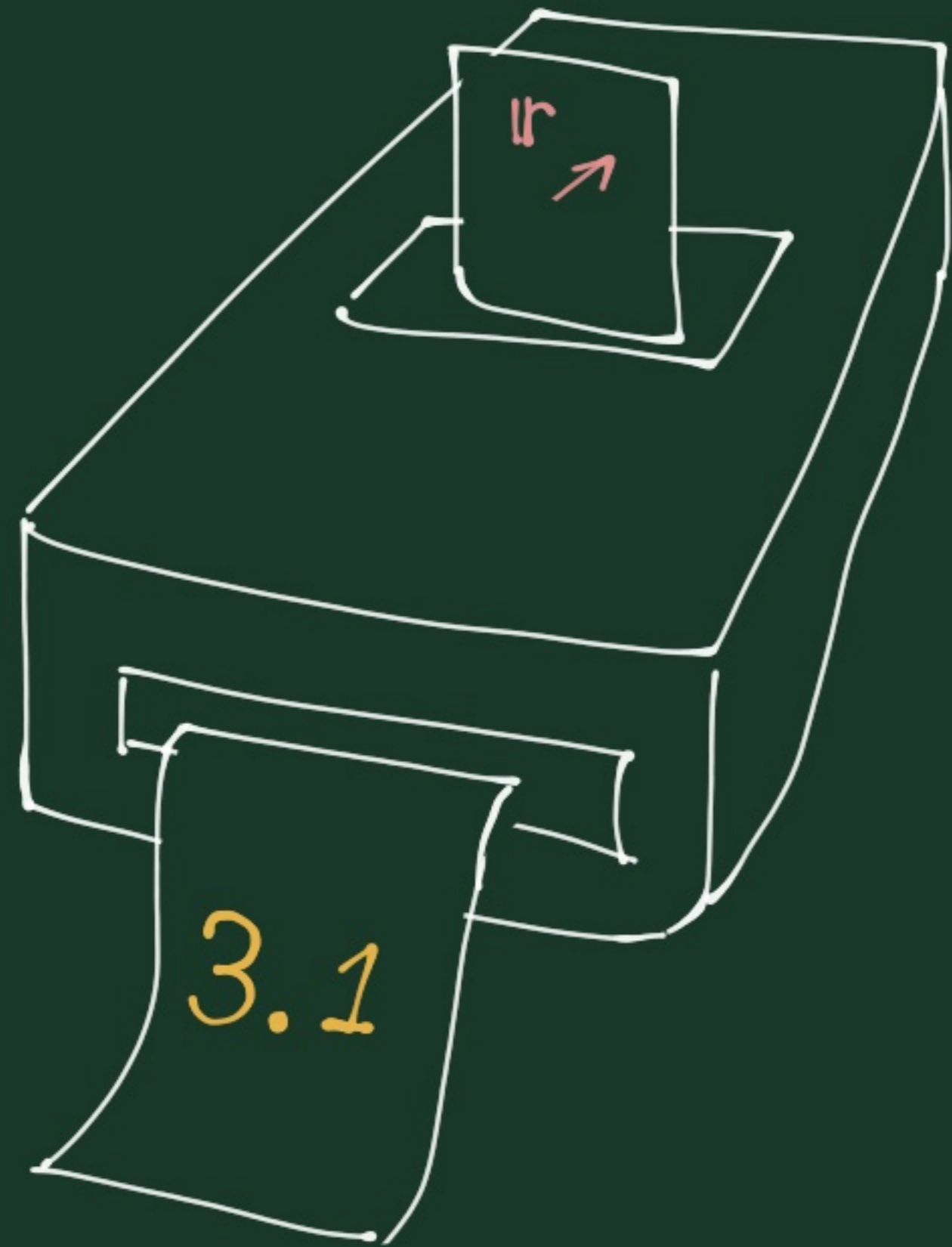
- 基底を用いた表現もあるが、

$(x_1, y_1, z_1)$

$(r, \theta, \phi)$

⋮

ここでは不要。

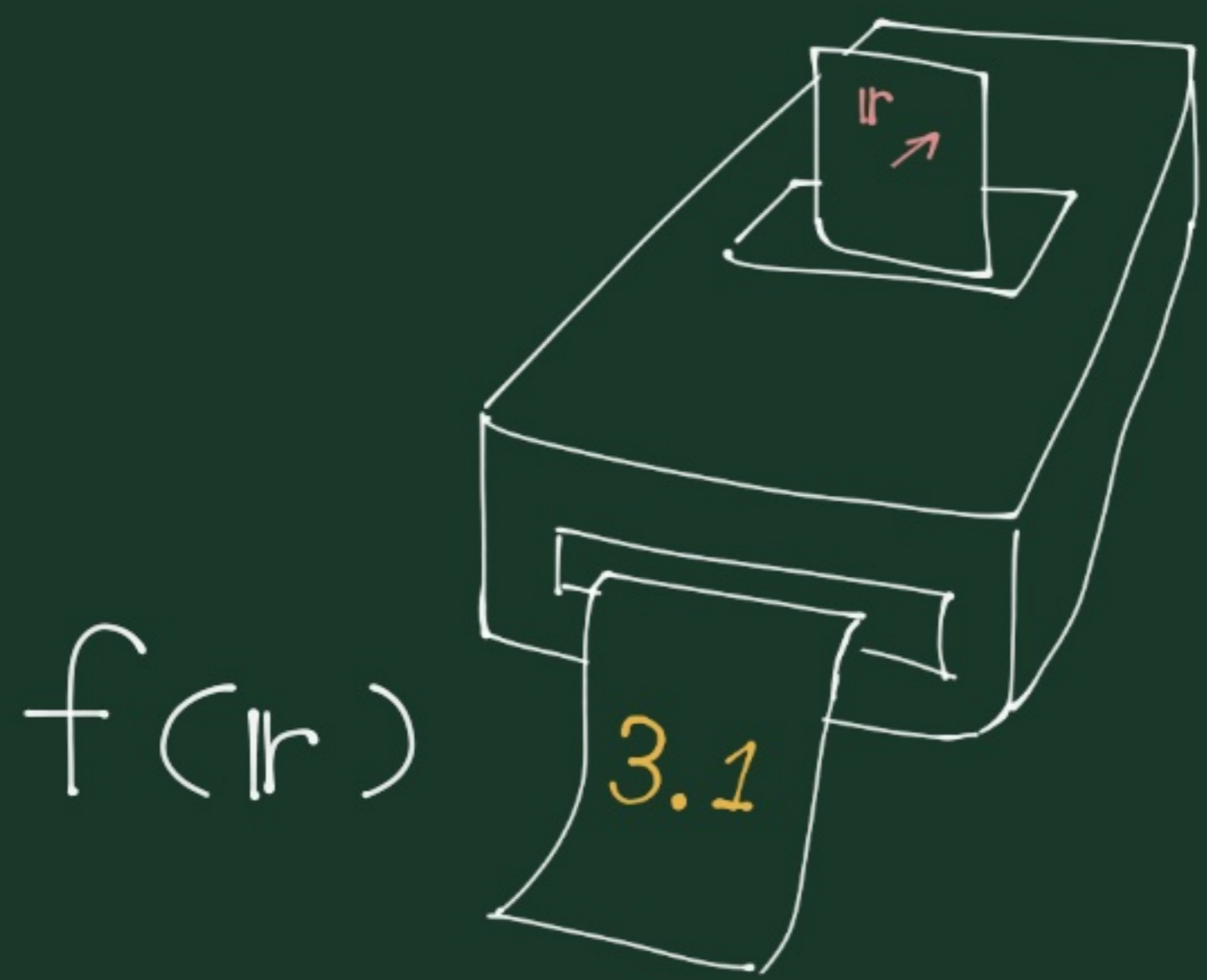


$f(\mathbf{r})$

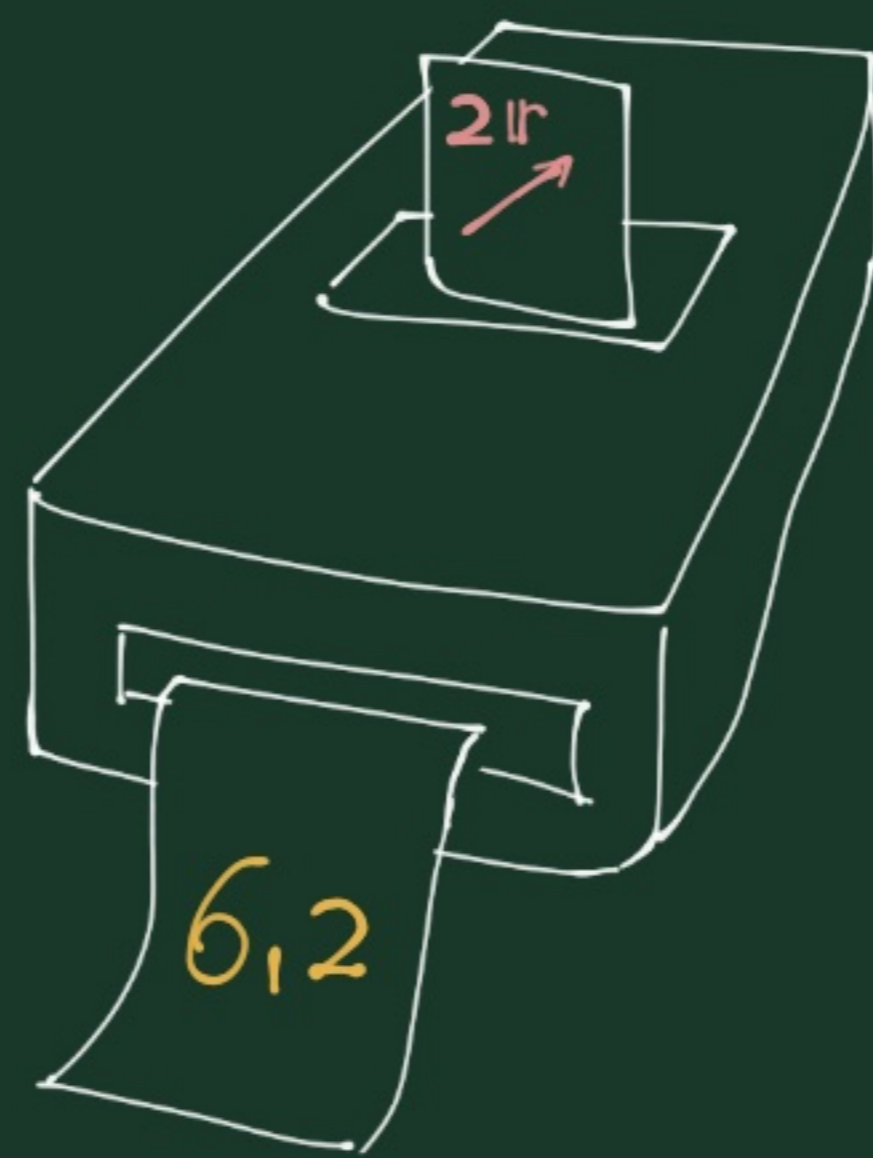
出力は数



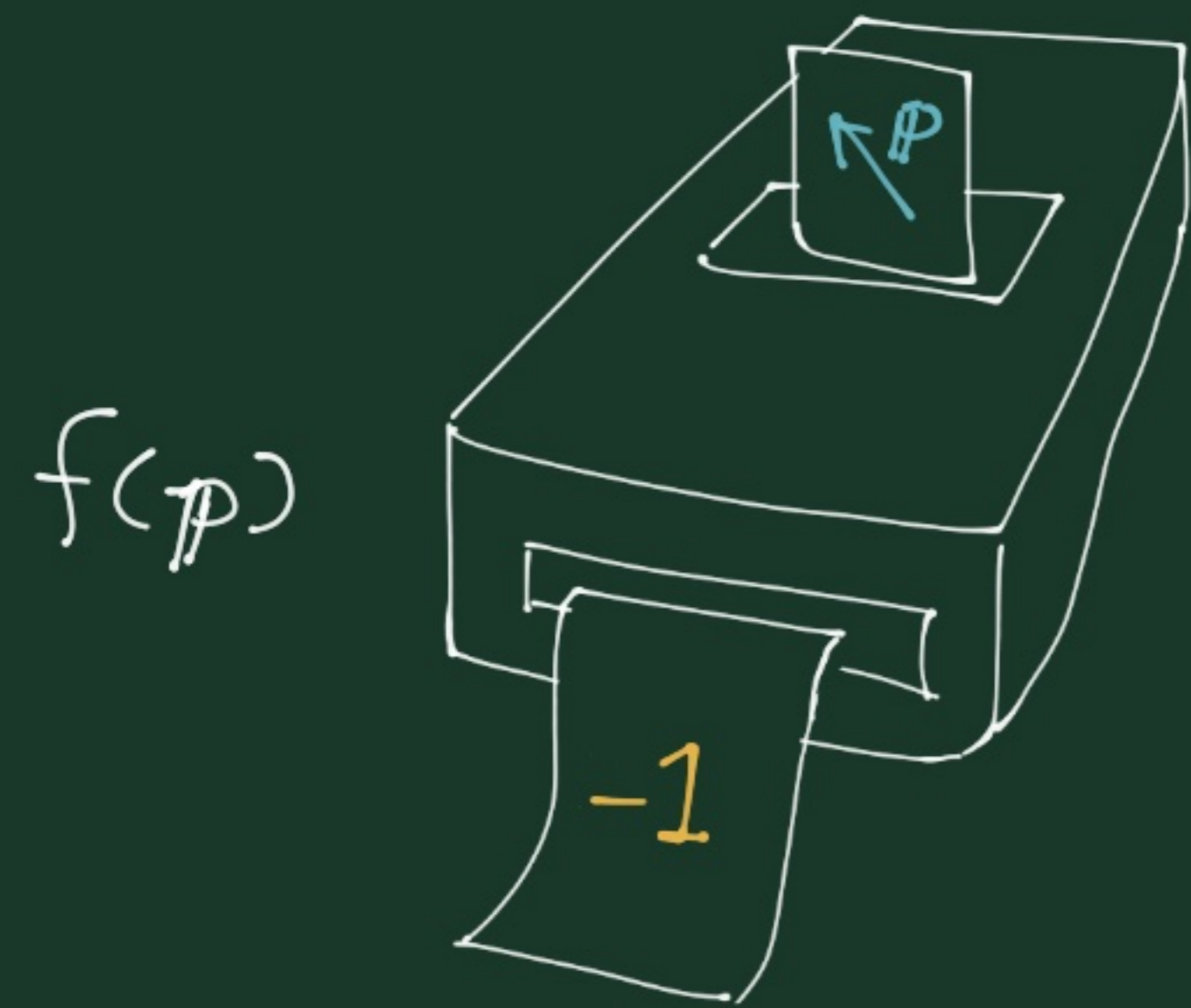
・線形である場合に限定  
linear



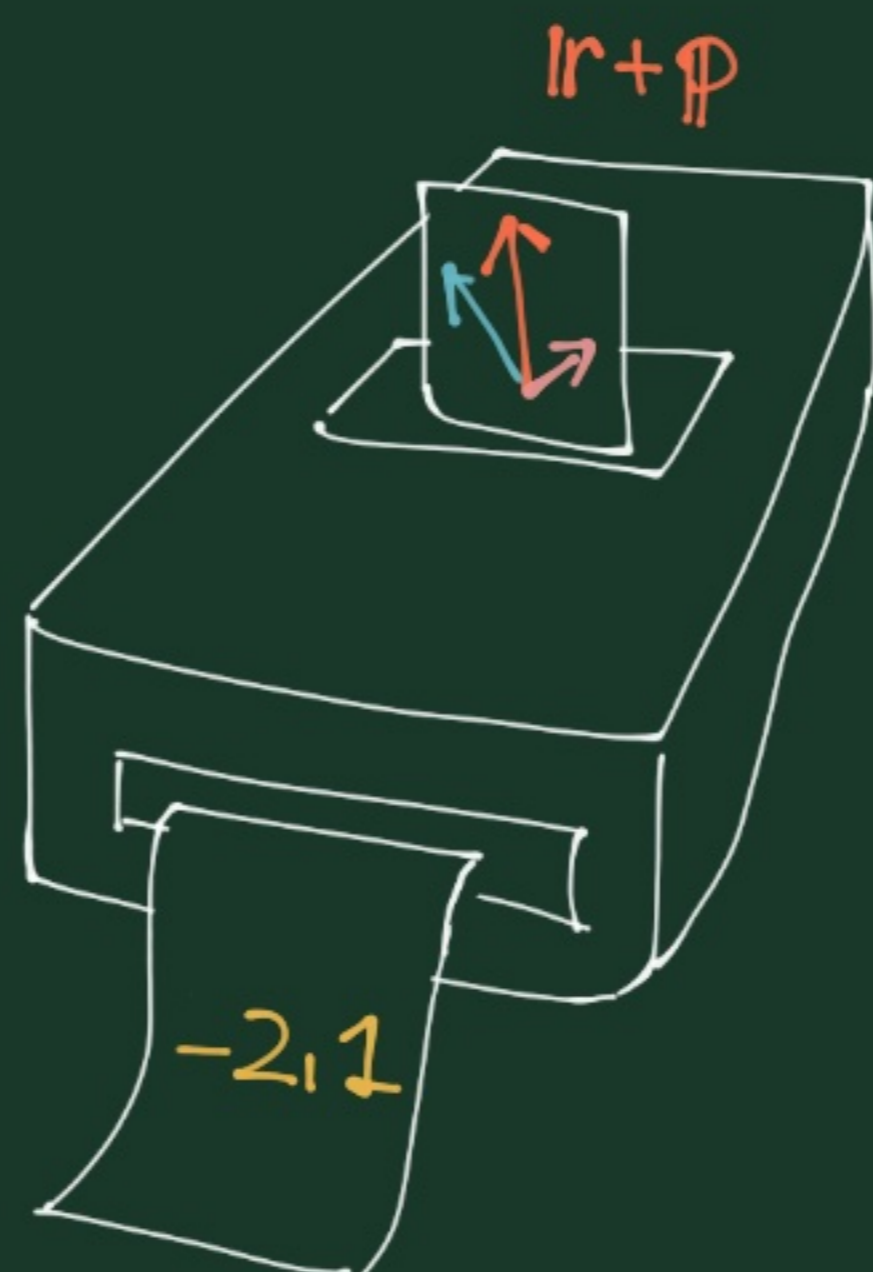
ならば、



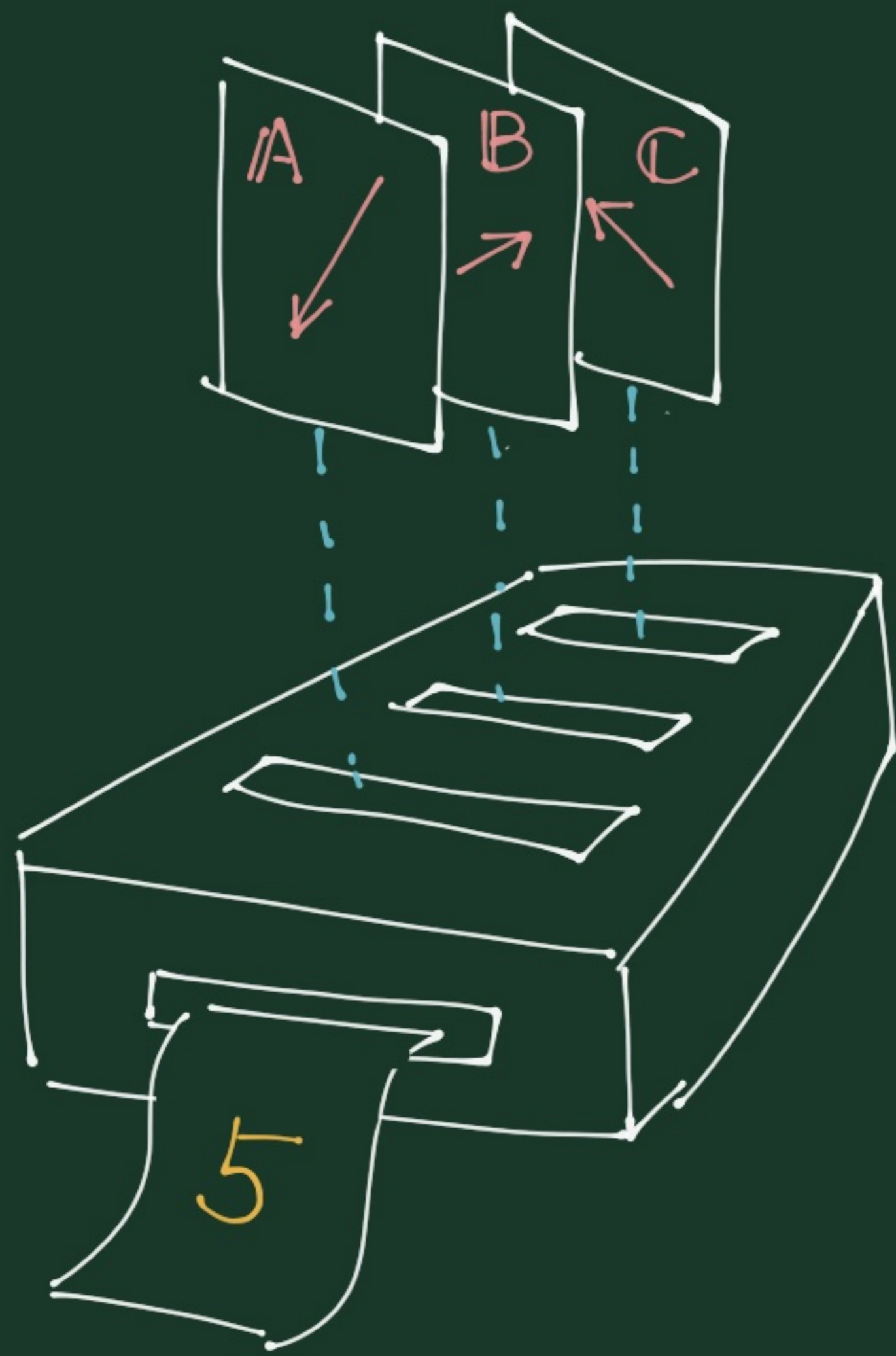
$$f(ar) = af(r)$$



ならば、



$$\begin{aligned} f(ar+bp) \\ = af(r) + bf(p) \end{aligned}$$



この例では  $n=3$

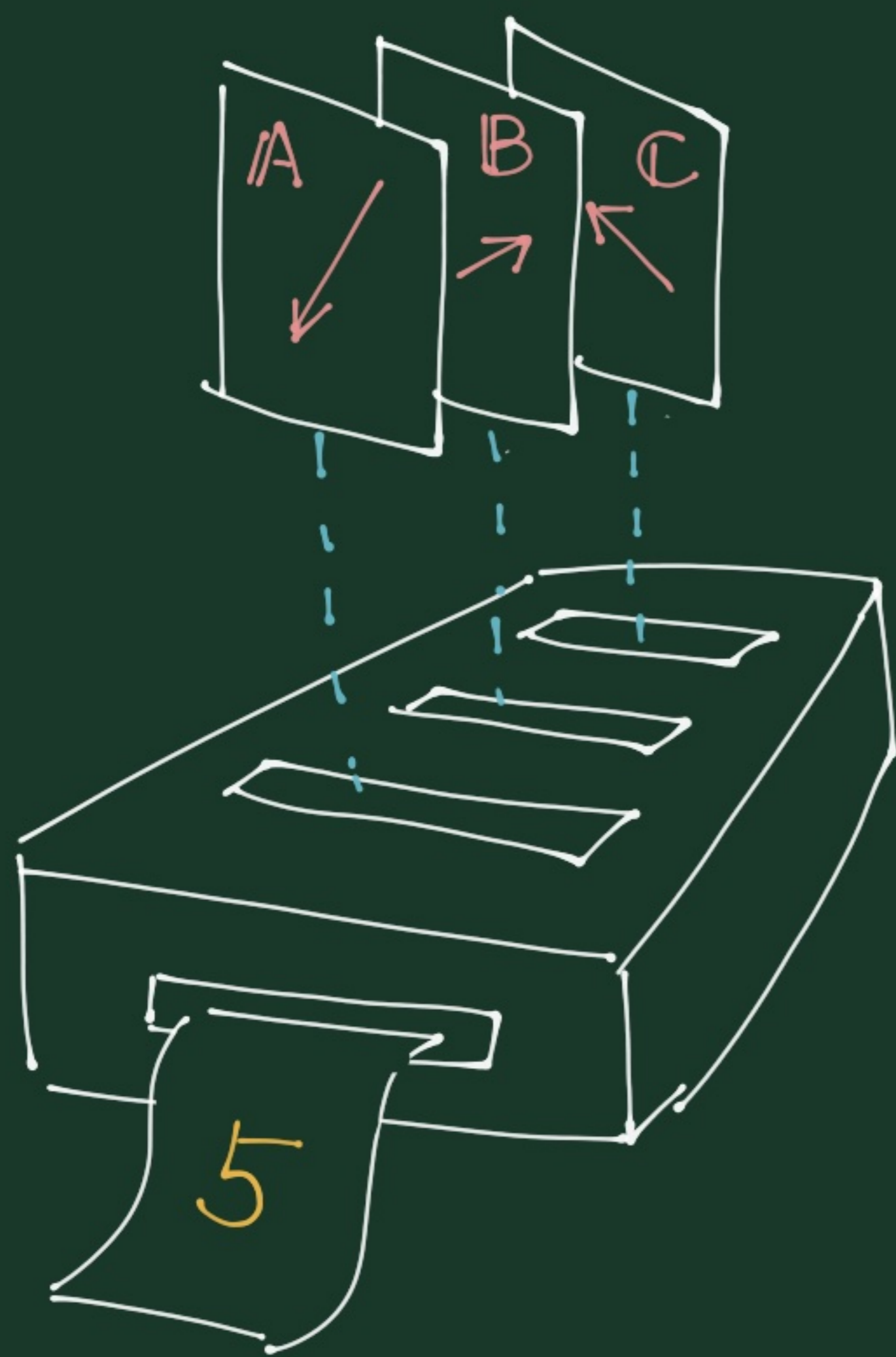
A, B, C

- 入力スロットが  $n$  個
- それぞれの入力スロットには ベクトル が入る  
幾何学的な  
3次元のやつ
- 出力スロットから 数値 が出てくる  
 $T(A, B, C)$

$T(A, B, C)$

- 線形である。

たとえば、 $T(aA + dD, B, C) = aT(A, B, C) + dT(D, B, C)$



この例では  $n=3$

A, B, C

- 入力スロットが  $n$  個
- それぞれの入力スロットには ベクトル が入る  
 幾何学的な  
 3次元のやつ
- 出力スロットから 数値 が出てくる  
 $T(A, B, C)$

$T(A, B, C)$

- 線形である。

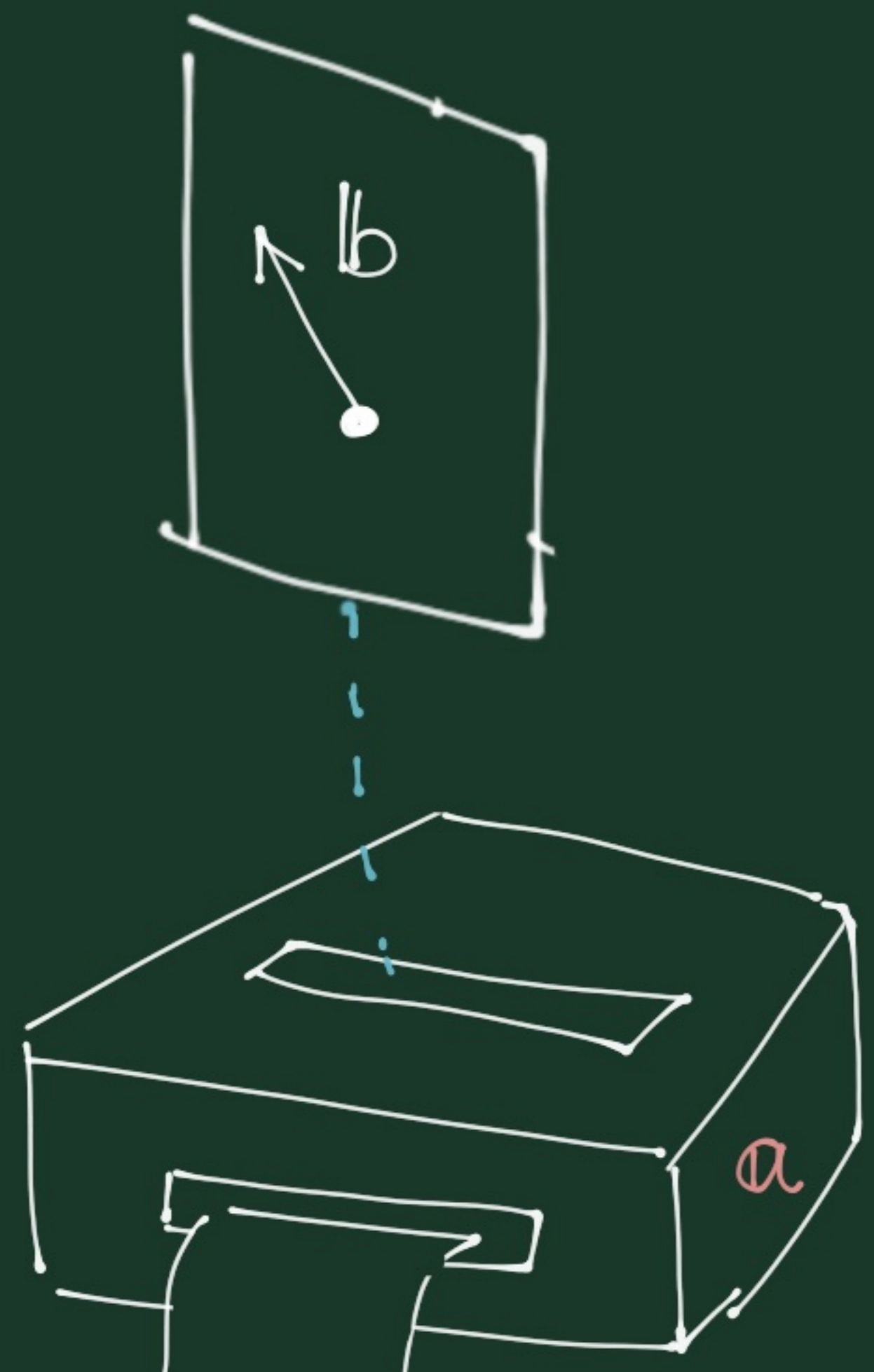
たとえば、 $T(aA + dD, B, C) = aT(A, B, C) + dT(D, B, C)$

# $T$ は $n$ 階のテンソル

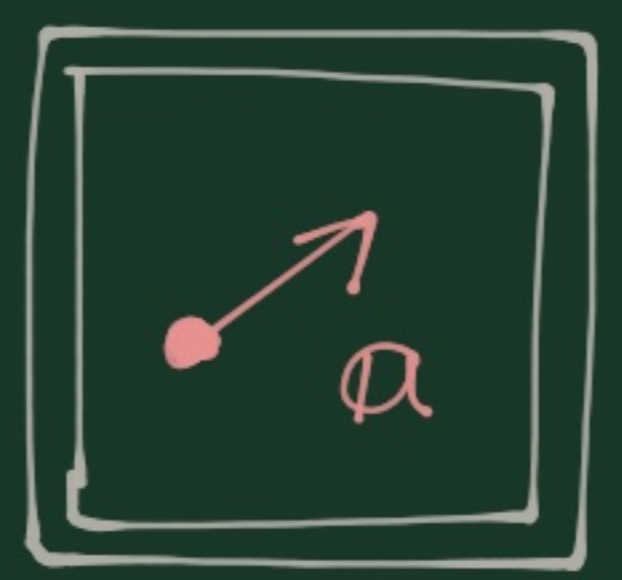
任意のベクトル  $a$  は 1 階のテンソルである



たとえば、こういう妄想 (๖) が成立:

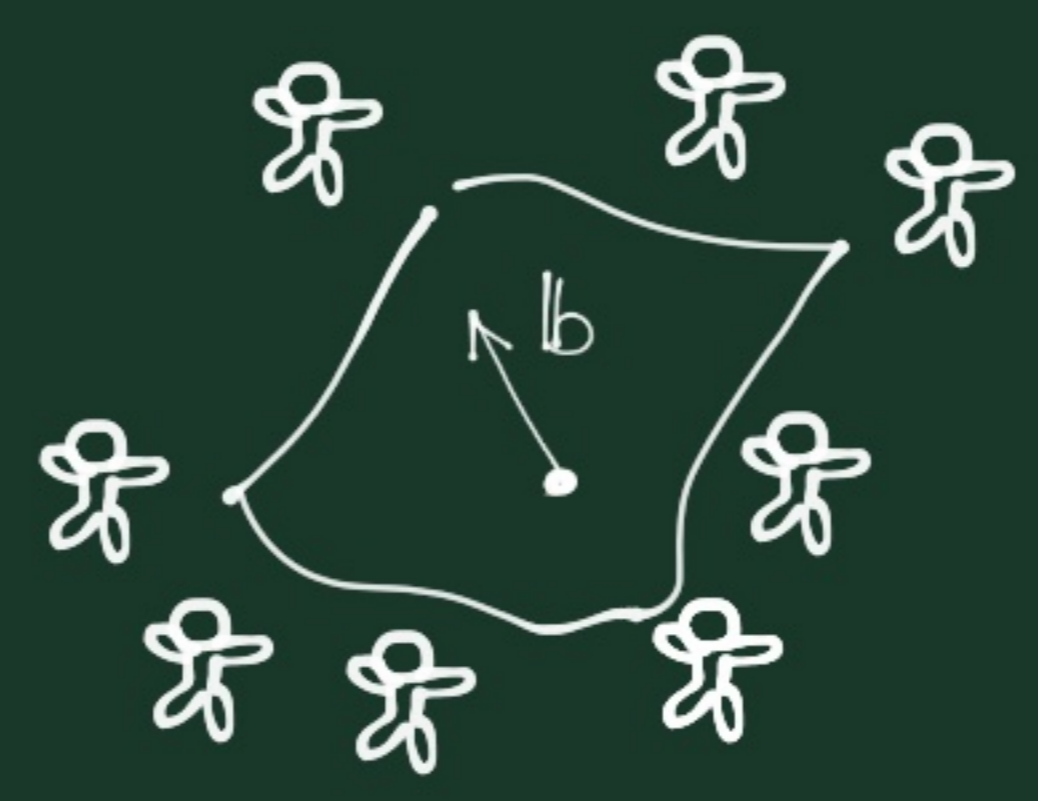


箱の中には、



というベクトルが飾ってあって

小人たちが、入ってきた  $b$  を見て...

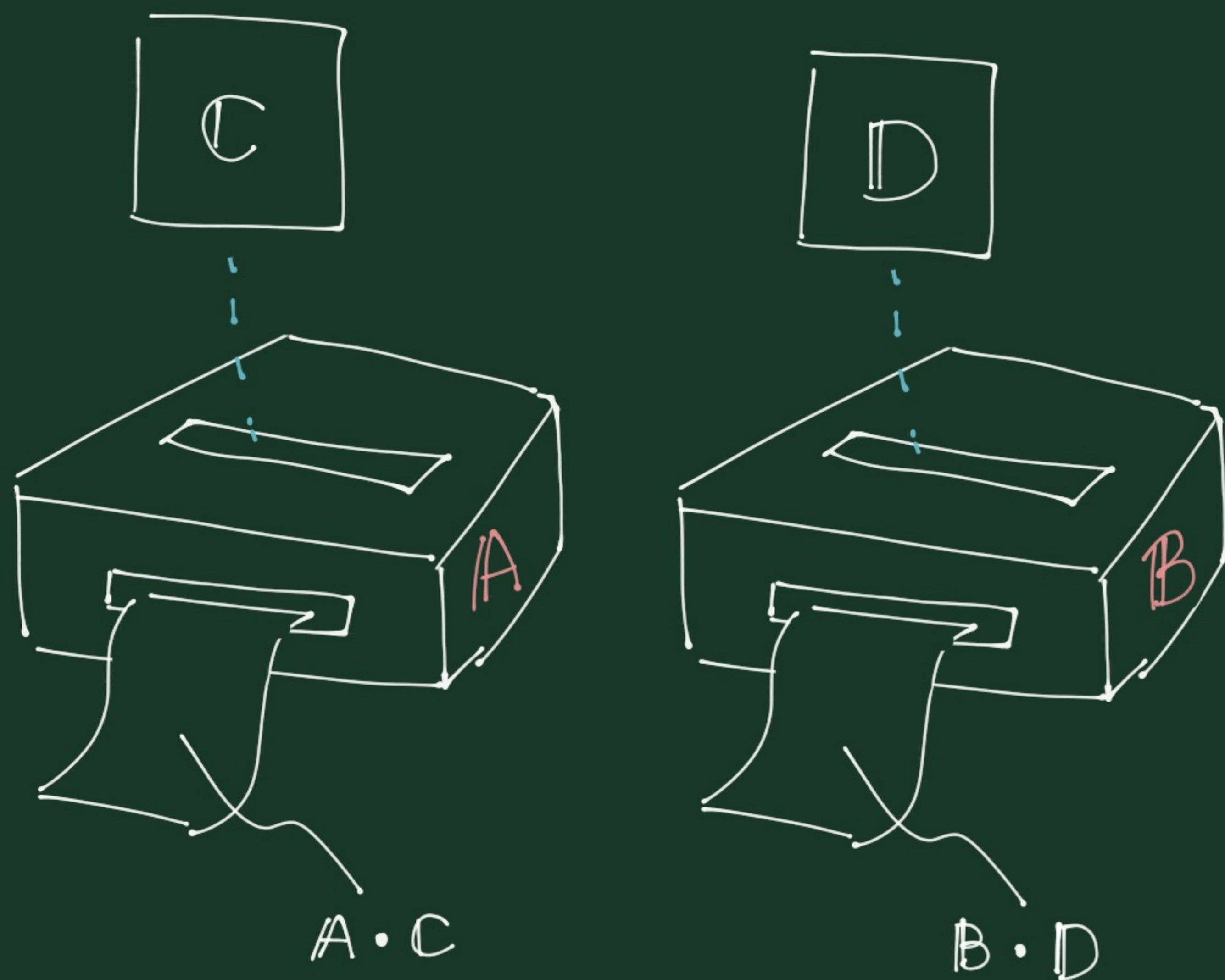


・  $a \cdot b$  を計算

・ 結果を書いた紙を出す

$a \cdot b$   
数!

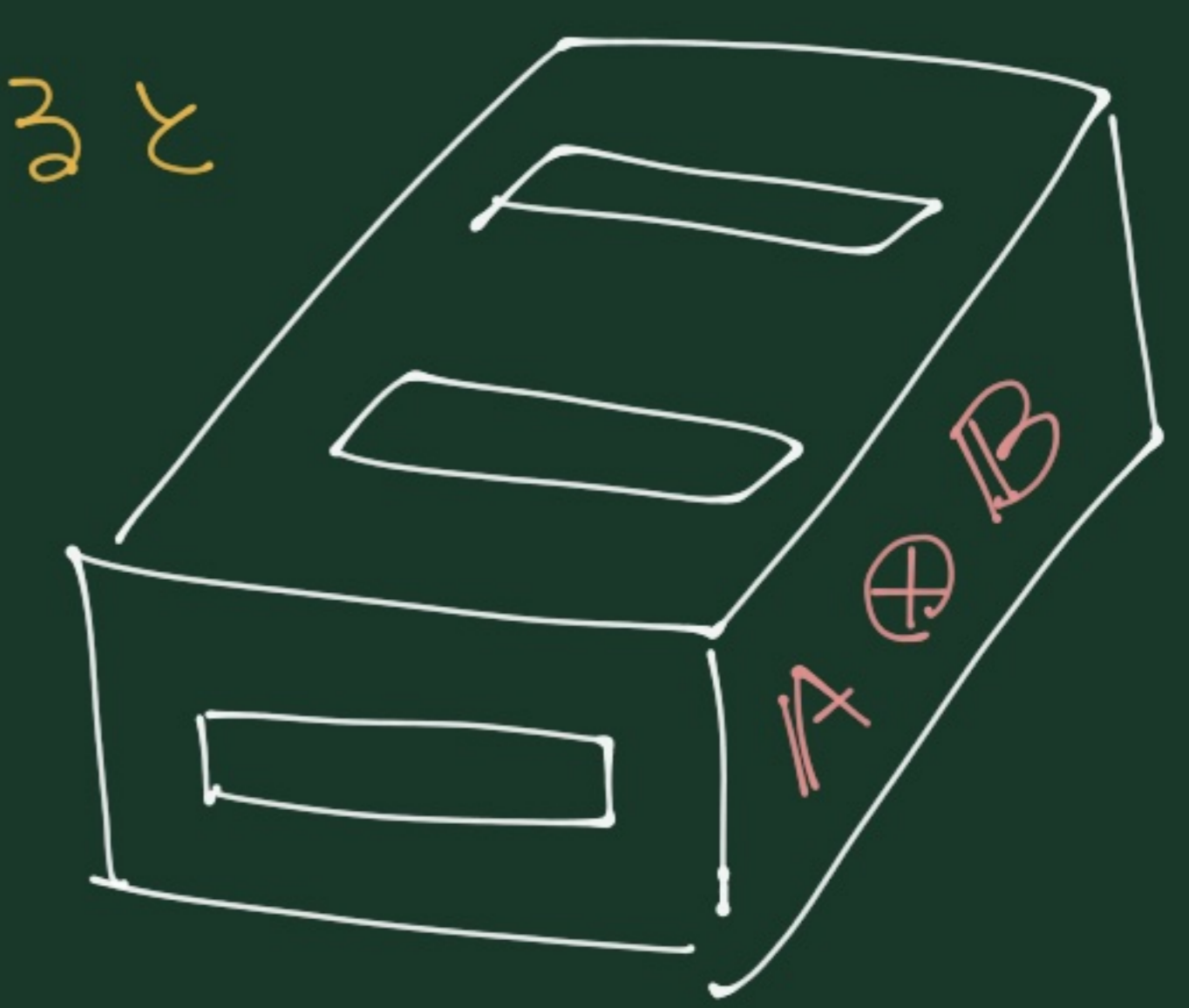
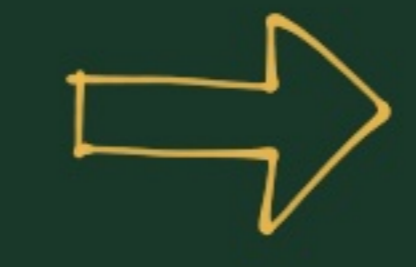
A と B について...



$(A \cdot C) \cdot (B \cdot D)$



ひっくるめると



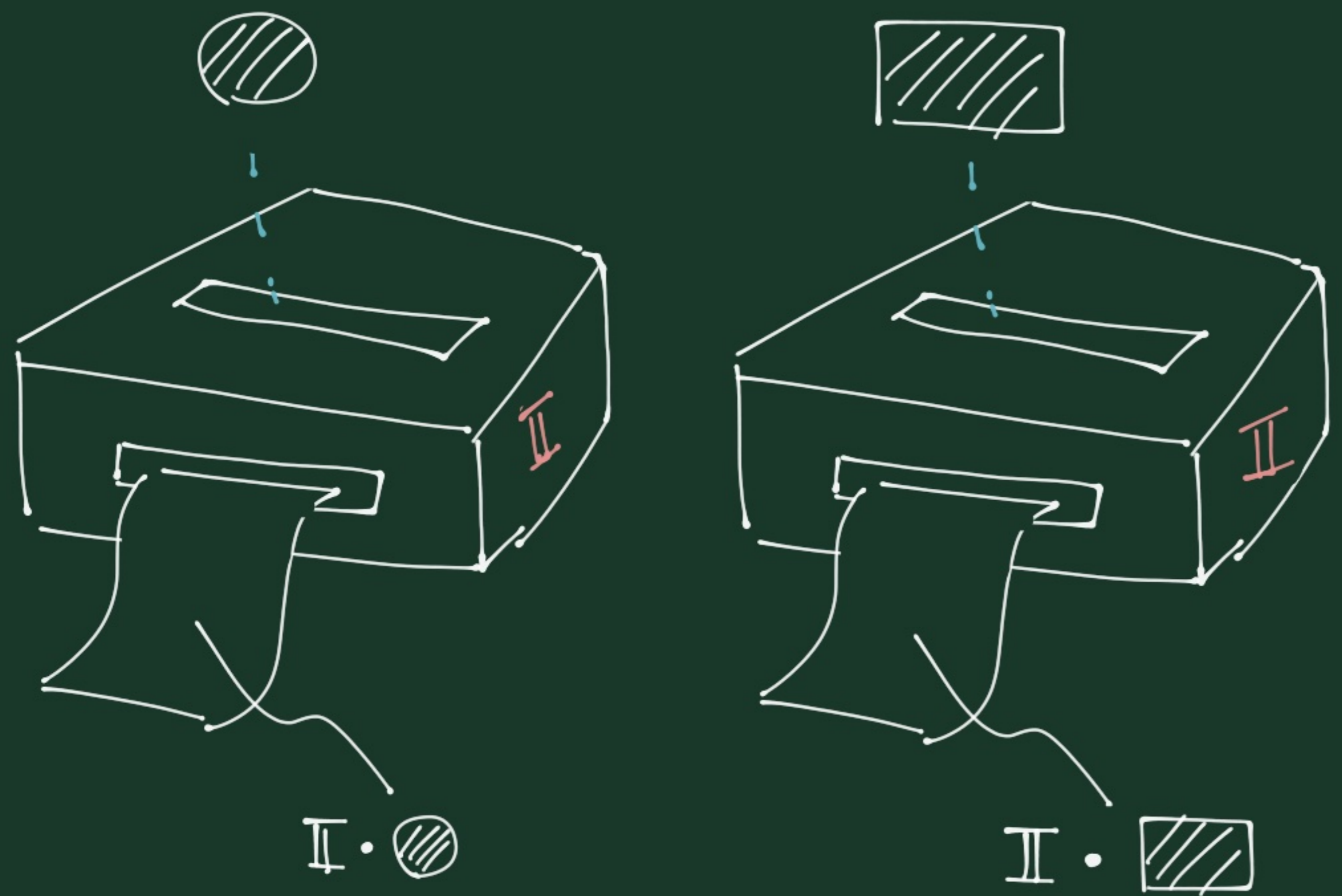
2階のテンソルの  
出き上がり〜

これを  $A \otimes B$  と表現  
~~~~~  
直積・外積

スピン演算子 \mathbb{I}

a vector

1階のテンソル



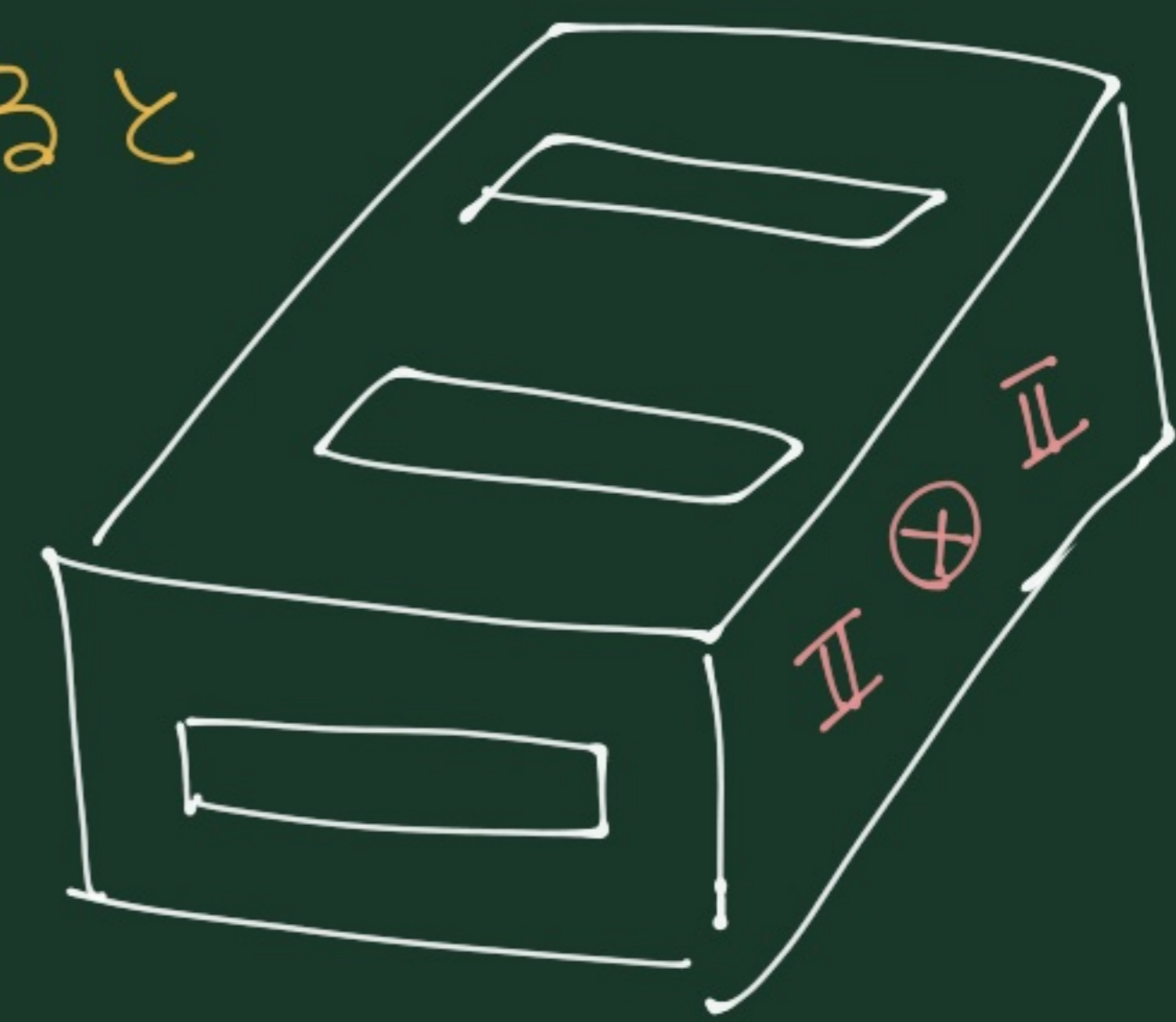
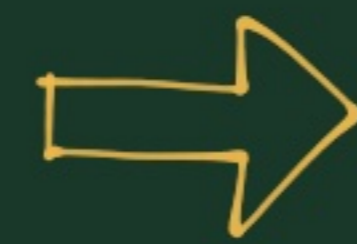
$$(I \cdot \text{circle}) (I \cdot \text{rectangle})$$



2階のテンソル

$$I \otimes I$$

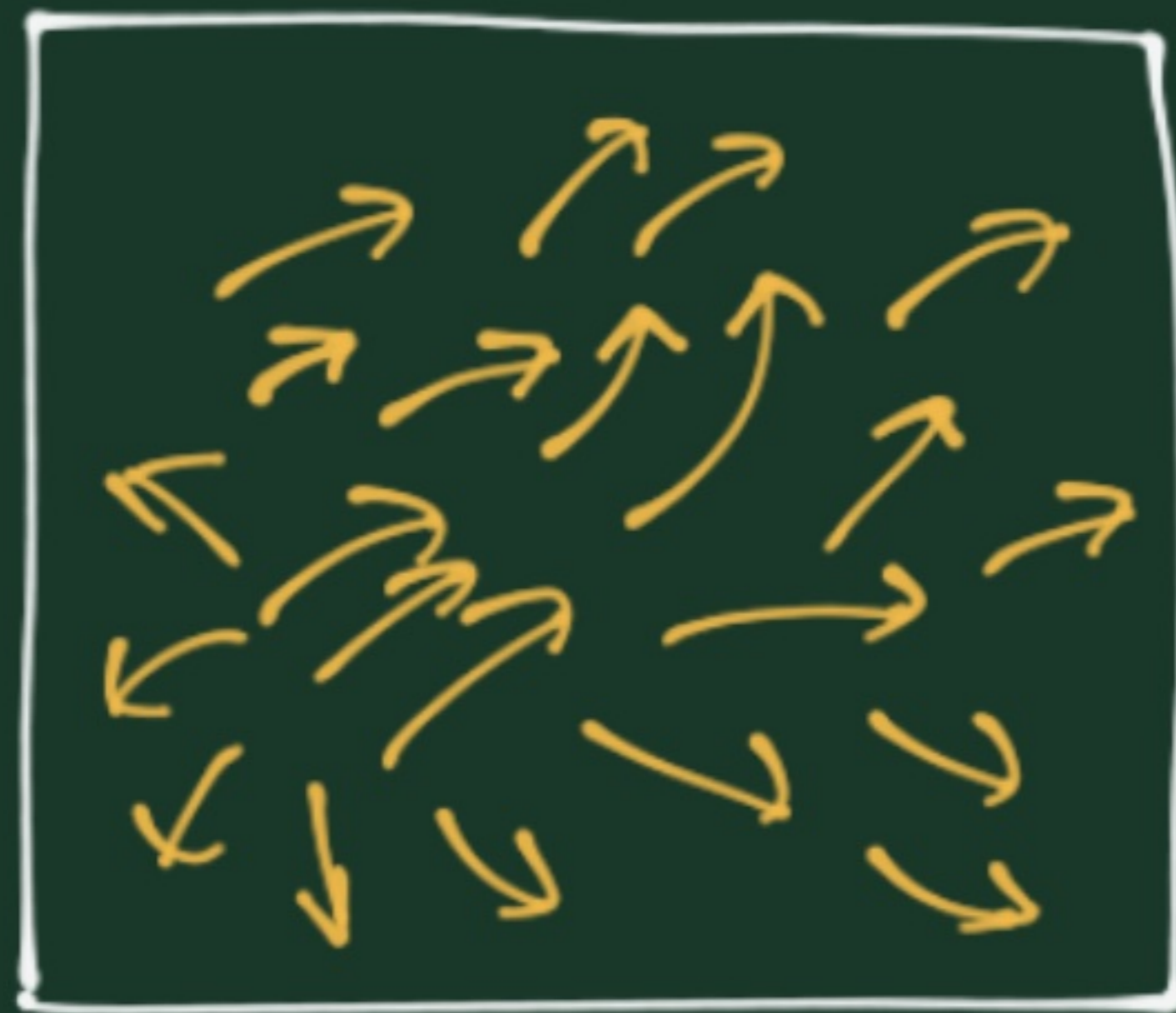
ひっくるめると



あとで、四極子相互作用
のところで少し使う
予定...

場 (Field)

- ・ 空間の各点において値をもつ物理量
- ・ スカラー場 — 温度、静電ポテンシャル、...
- ・ ベクトル場 — 電場、磁場、重力場

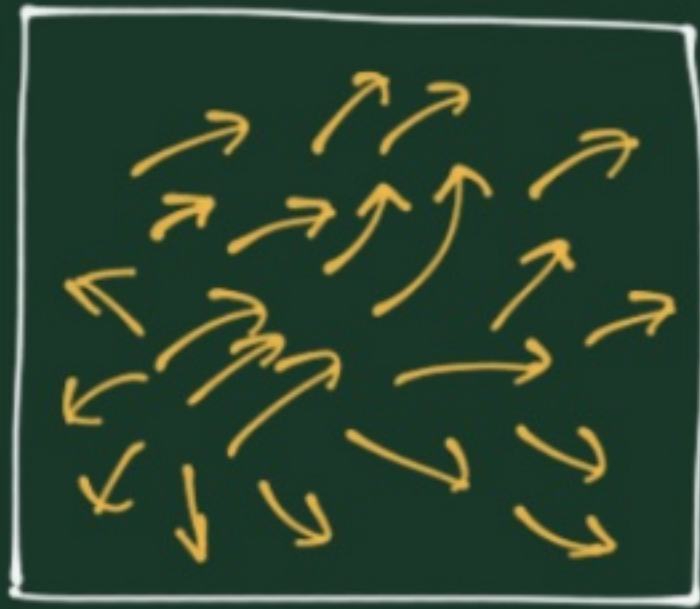


麦田 ... Field → 場

場 (Field)

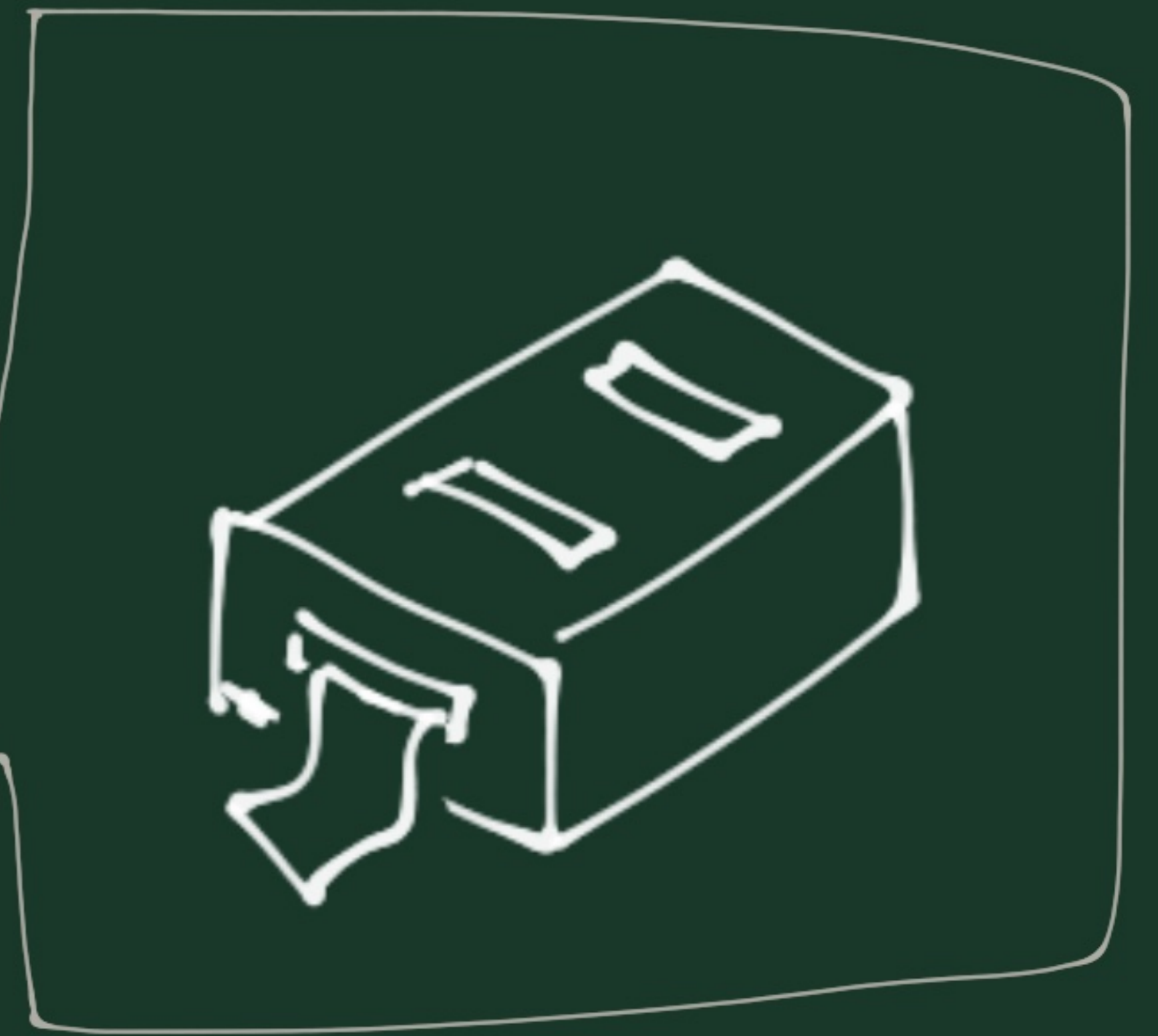
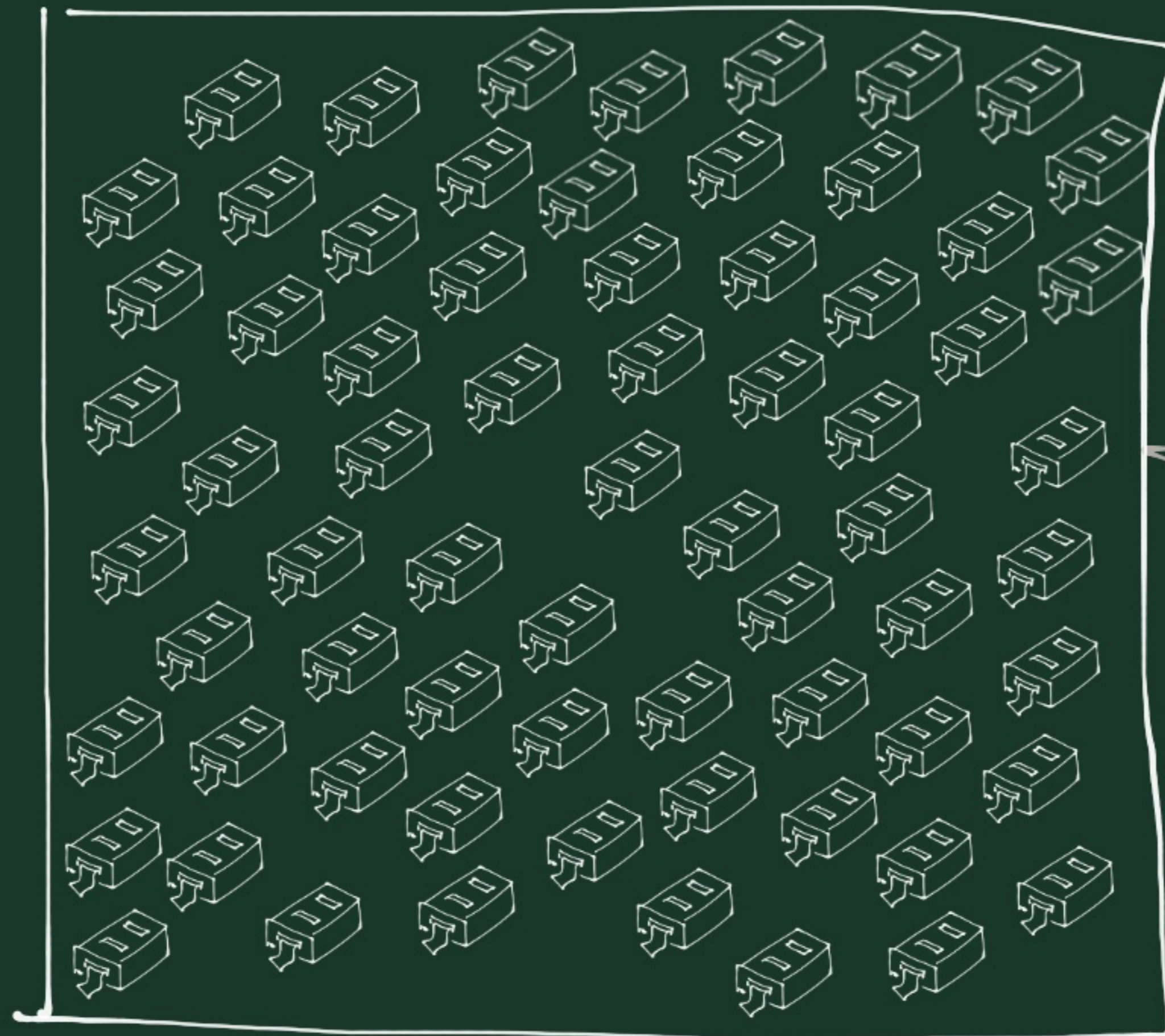
・空間の各点において値をもつ物理量

・スカラー場 — 温度、静電ポテンシャル, ...



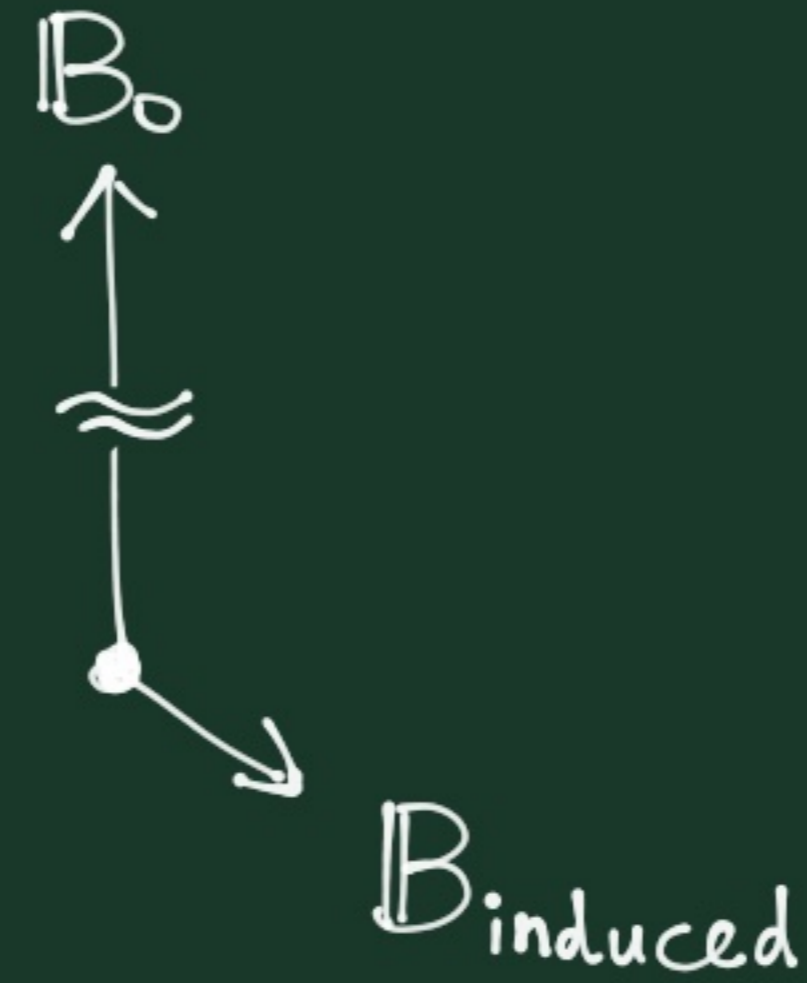
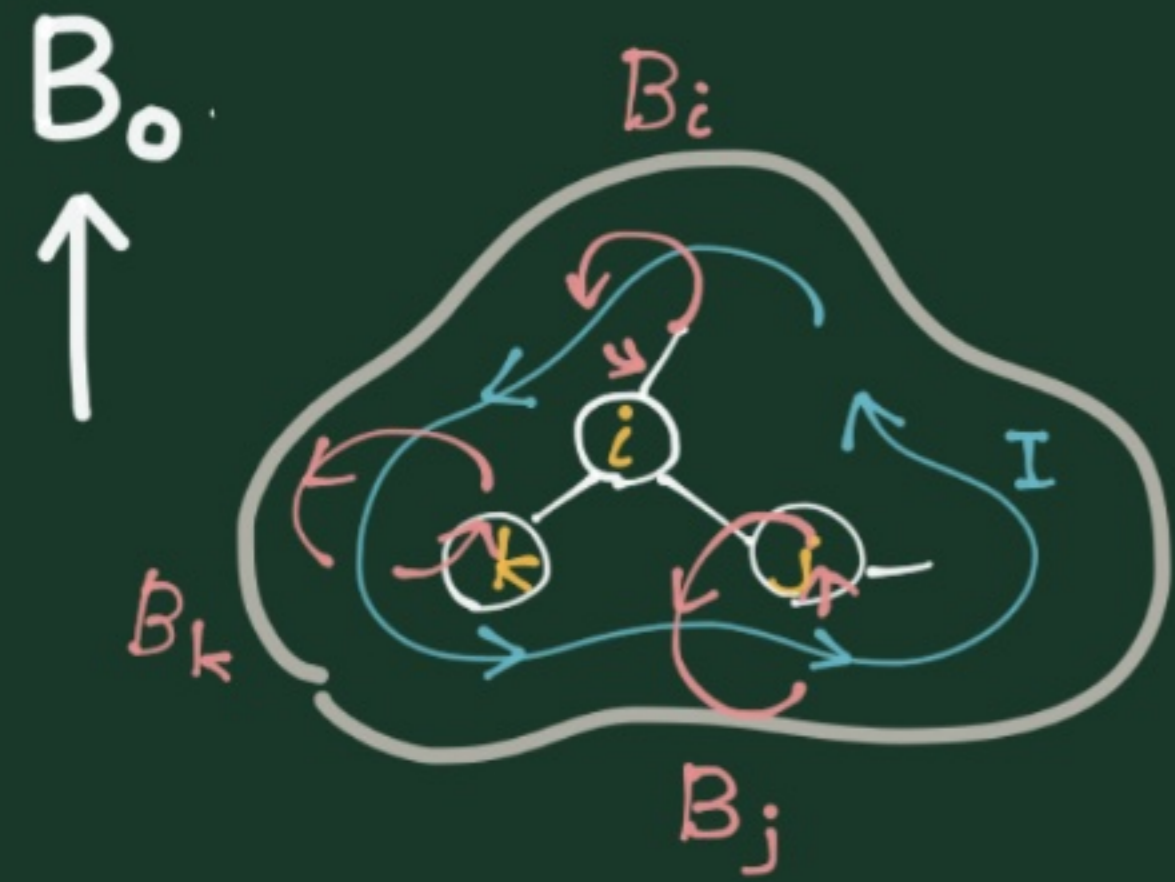
・ベクトル場 — 電場、磁場、重力場

・テンソル場



化学シフト
(シールド)

chemical shift
(shielding)



$$Q \equiv \frac{B_{\text{induced}}}{|B_0|}$$

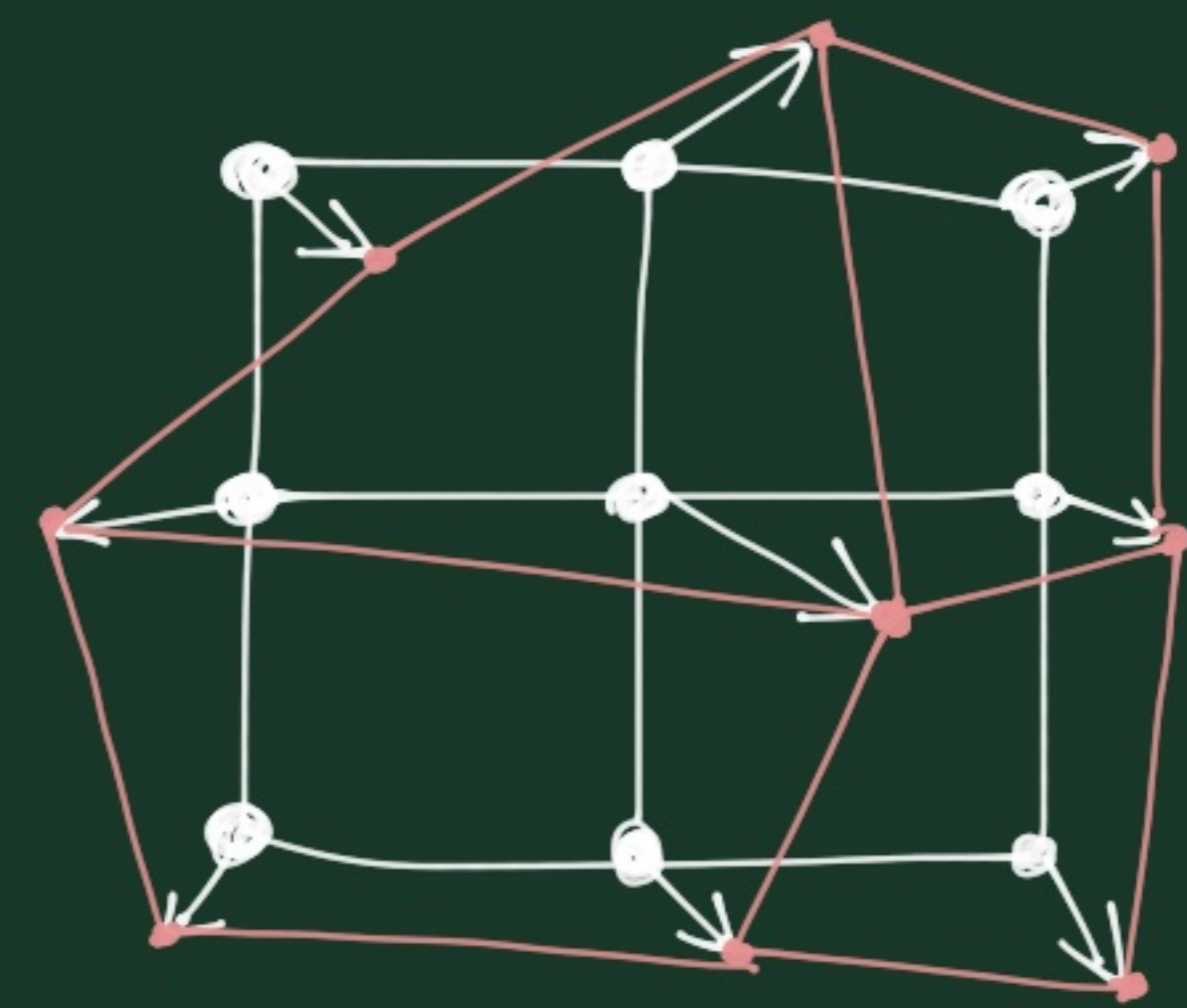
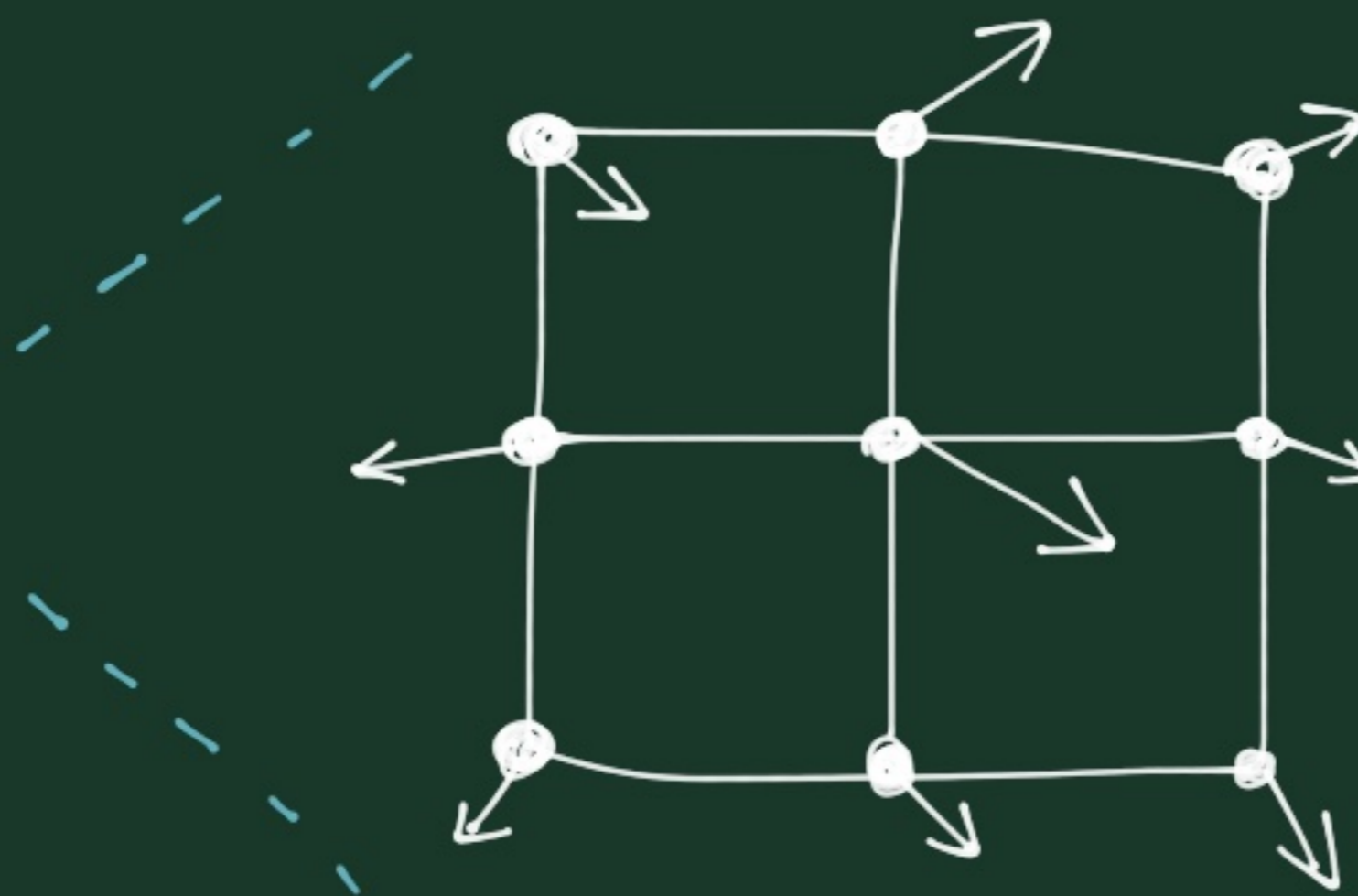
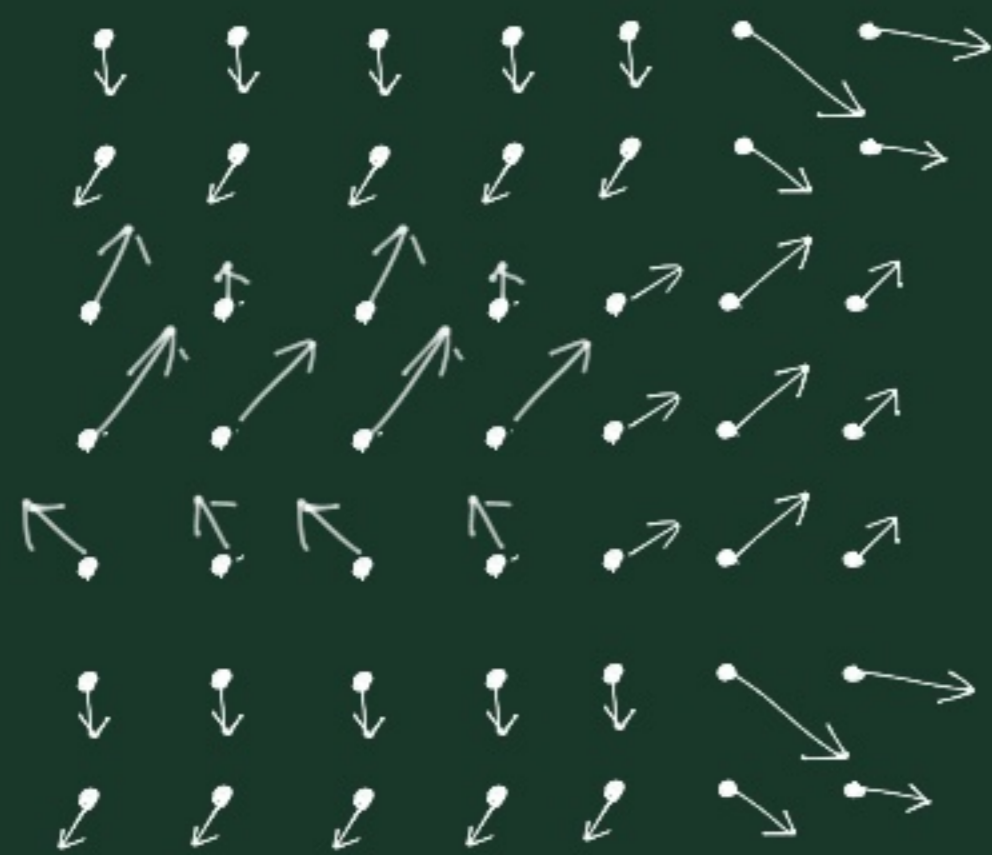
単位の無い
ベクトル



1 階のテンソル
a tensor of rank 1

シールド磁場

B_{induced}
 Q } はベクトル場を形成



伸縮性の布で表現
(3Dなら弾性体)

Q は位置によってどれくらい変化するか？

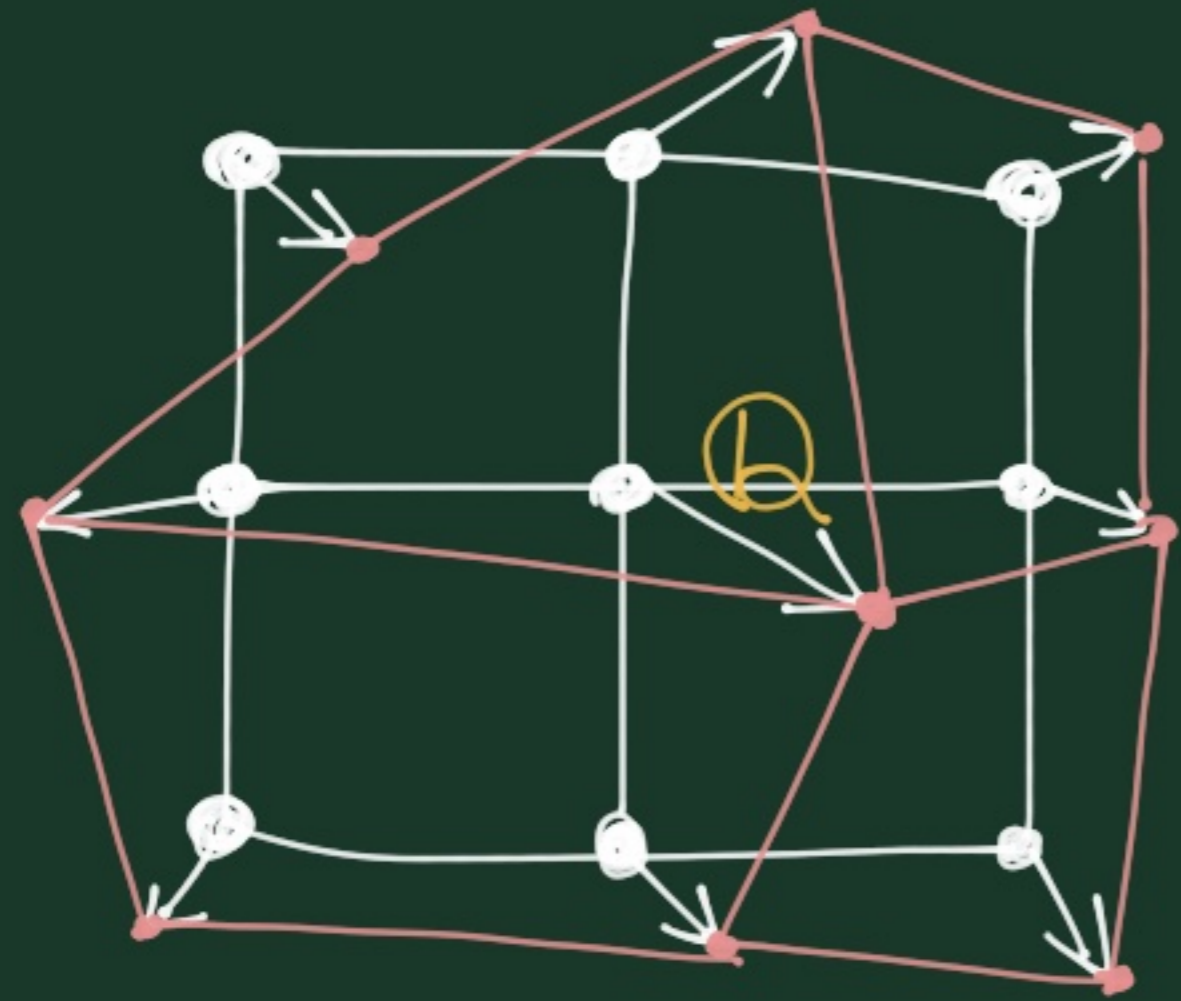
$\frac{\text{Binduced}}{B_0}$

• ベクトル場 Q の包配 ∇Q

$$Q + \left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right) \Delta y$$

どの方向の成分に
注目するか...

どの方向の包配を
考えるか。



$$Q + \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right) \Delta x$$

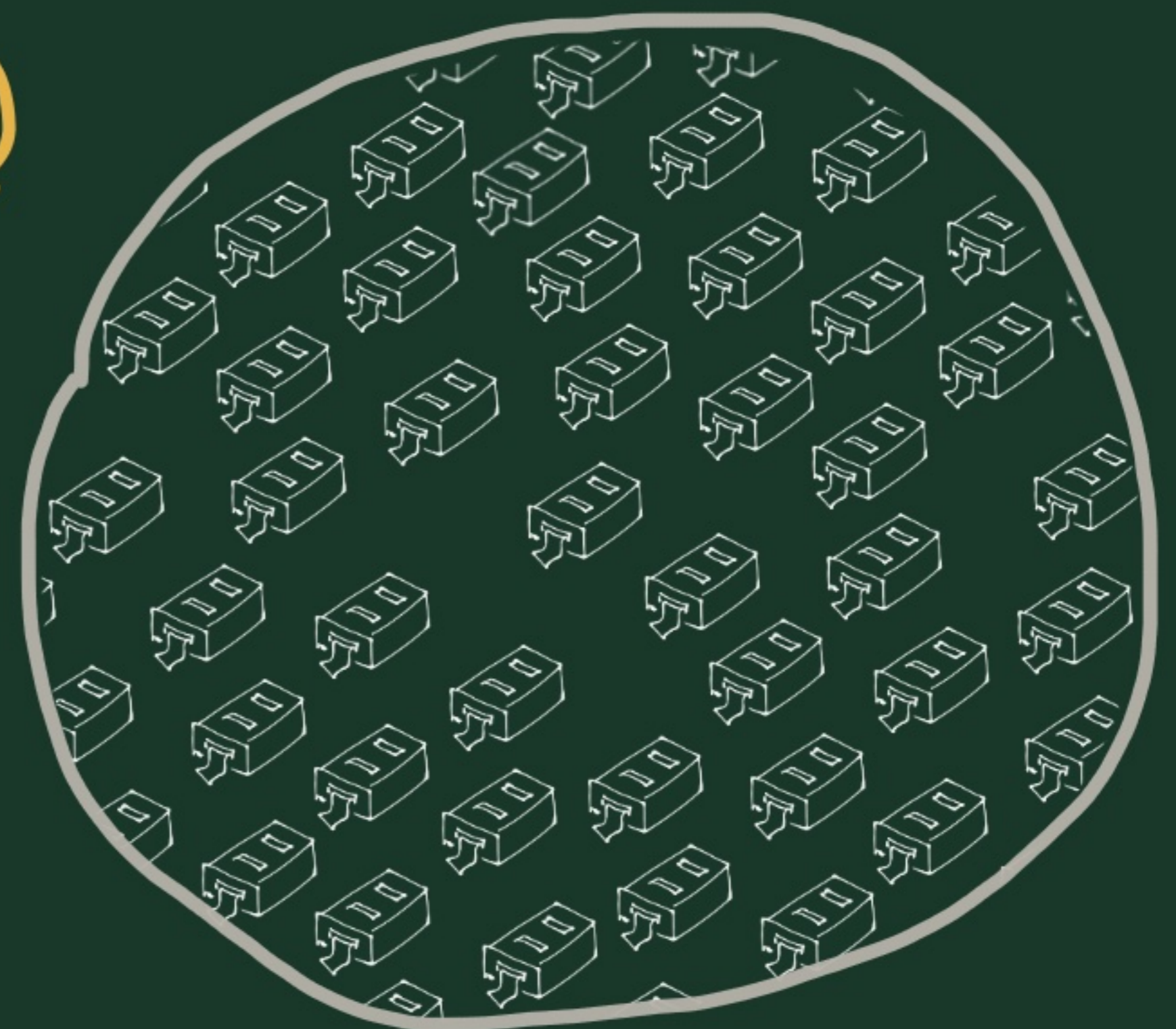


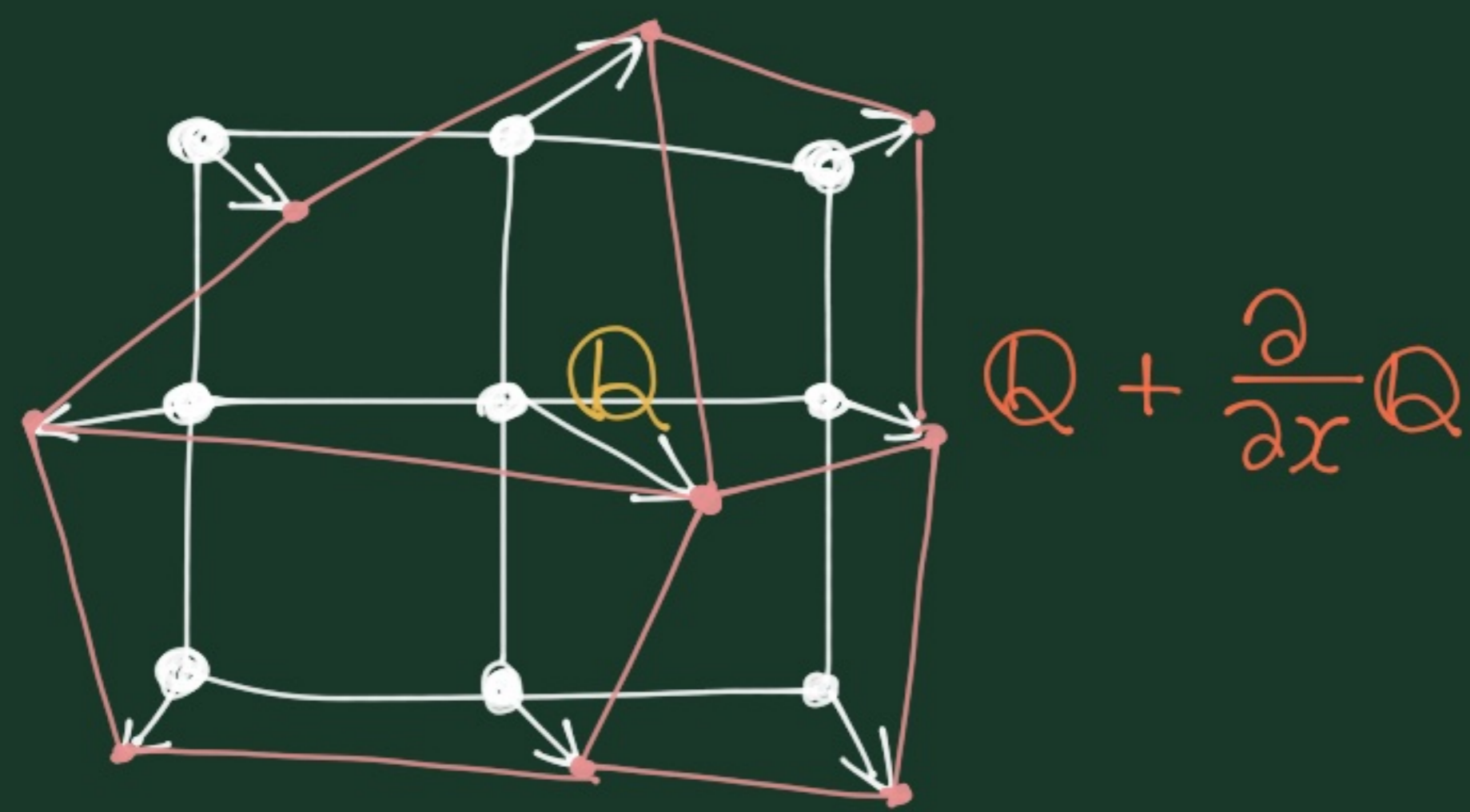
(2階) テンソル場!

∇Q

$$\nabla Q \equiv \delta$$

化学シフト テンソル
(1階)





どの方向の成分に
注目するか...

どの方向の包配を
考えるか。



包配

∇Q

$$\nabla Q \equiv \delta$$

化学シフト テンソル

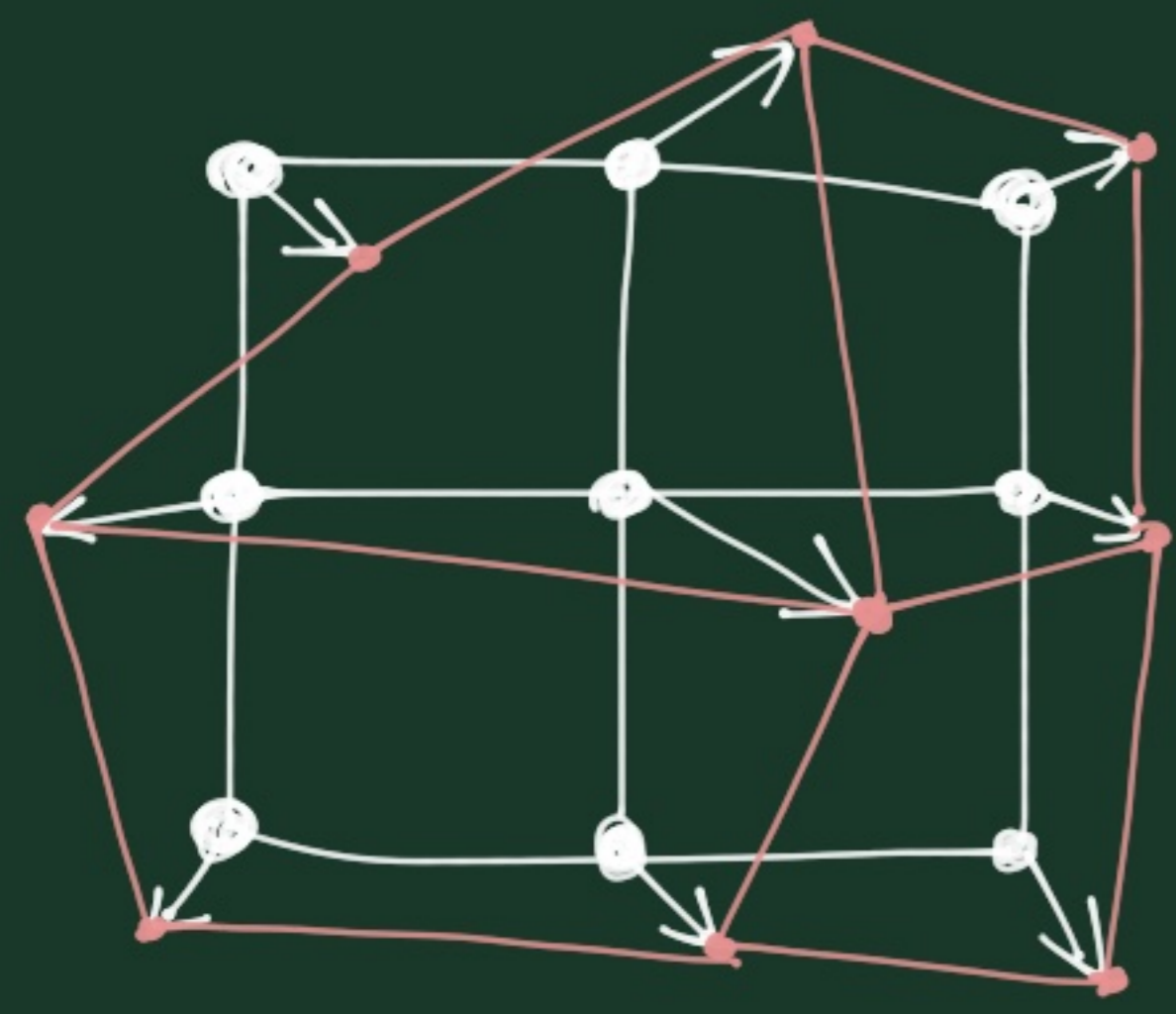
• 直交座標系で表現すると、

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} Q_x & \frac{\partial}{\partial x} Q_y & \frac{\partial}{\partial x} Q_z \\ \frac{\partial}{\partial y} Q_x & \frac{\partial}{\partial y} Q_y & \frac{\partial}{\partial y} Q_z \\ \frac{\partial}{\partial z} Q_x & \frac{\partial}{\partial z} Q_y & \frac{\partial}{\partial z} Q_z \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \delta_{xx} & \delta_{xy} & \delta_{xz} \\ \delta_{yx} & \delta_{yy} & \delta_{yz} \\ \delta_{zx} & \delta_{zy} & \delta_{zz} \end{pmatrix}$$

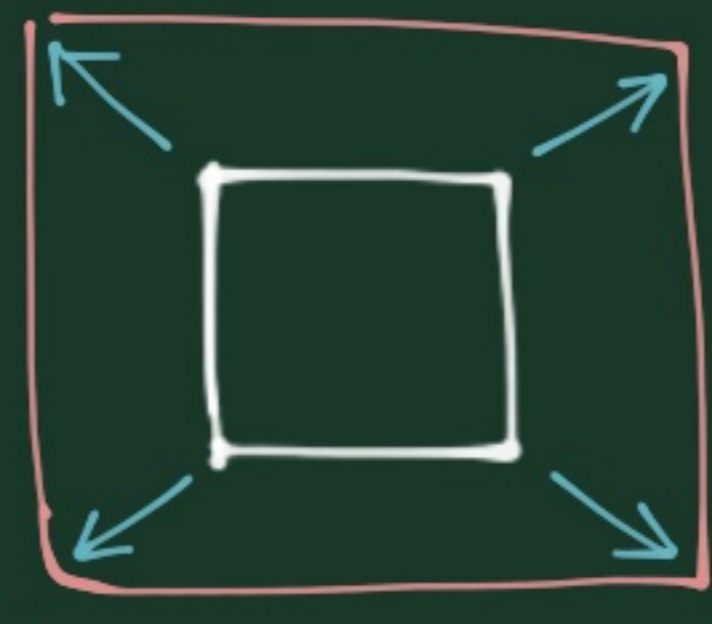
• $\nabla \cdot Q = \frac{\partial}{\partial x} Q_x + \frac{\partial}{\partial y} Q_y + \frac{\partial}{\partial z} Q_z = \text{Tr} \{ \delta \} = 3 \delta_{iso}$

$$\delta = \underbrace{\delta_{iso} \cdot \mathbb{1}} + \underbrace{\Sigma}_{\text{対称}} + \underbrace{\mathbb{R}}_{\text{反対称}}$$

$$\delta_{iso} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_{xx} - \delta_{iso} & \frac{\delta_{xy} + \delta_{yx}}{2} & \frac{\delta_{xz} + \delta_{zx}}{2} \\ \frac{\delta_{xy} + \delta_{yx}}{2} & \delta_{yy} - \delta_{iso} & \frac{\delta_{yz} + \delta_{zy}}{2} \\ \frac{\delta_{xz} + \delta_{zx}}{2} & \frac{\delta_{yz} + \delta_{zy}}{2} & \delta_{zz} - \delta_{iso} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta_{xy} - \delta_{yx}}{2} & \frac{\delta_{xz} - \delta_{zx}}{2} \\ \frac{\delta_{yx} - \delta_{xy}}{2} & 0 & \frac{\delta_{yz} - \delta_{zy}}{2} \\ \frac{\delta_{zx} - \delta_{xz}}{2} & \frac{\delta_{zy} - \delta_{yz}}{2} & 0 \end{pmatrix}$$



=



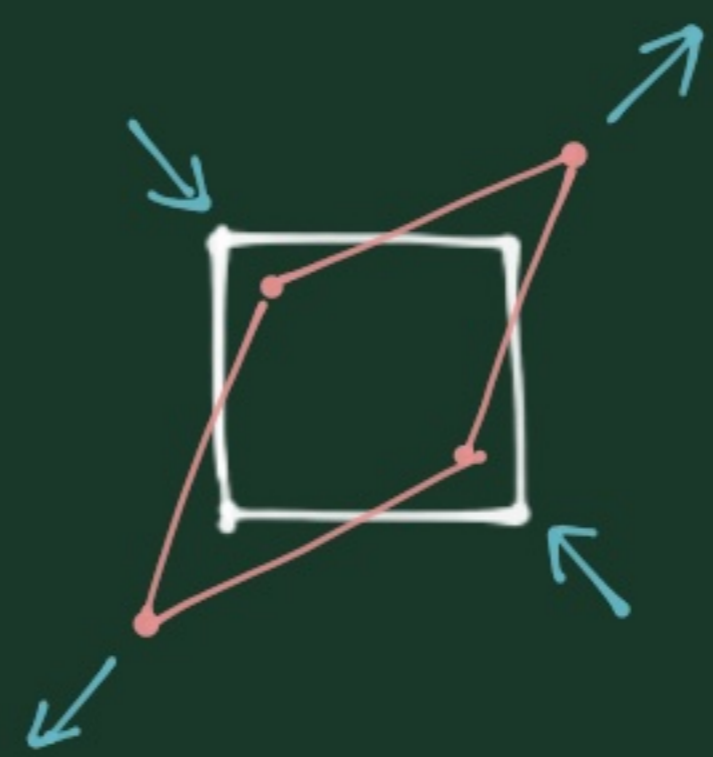
expansion

膨張

自由度 1

等方化学シフト

+



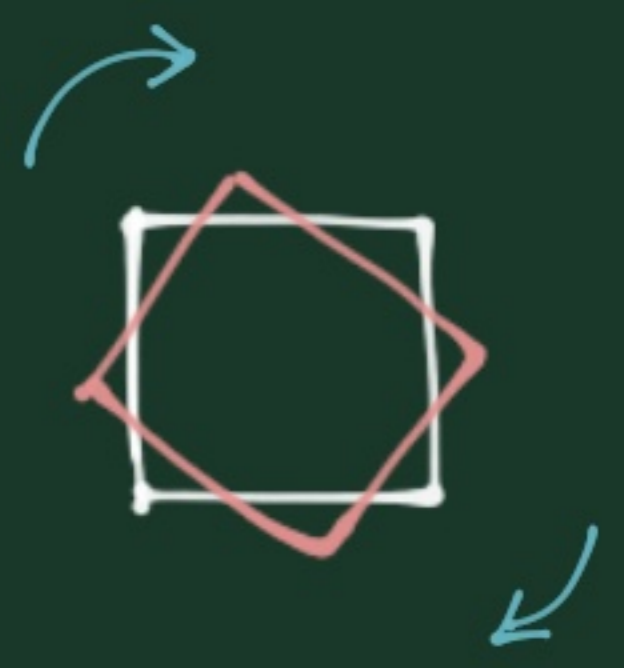
shear

シアー

自由度 5

CSA
異方性

+



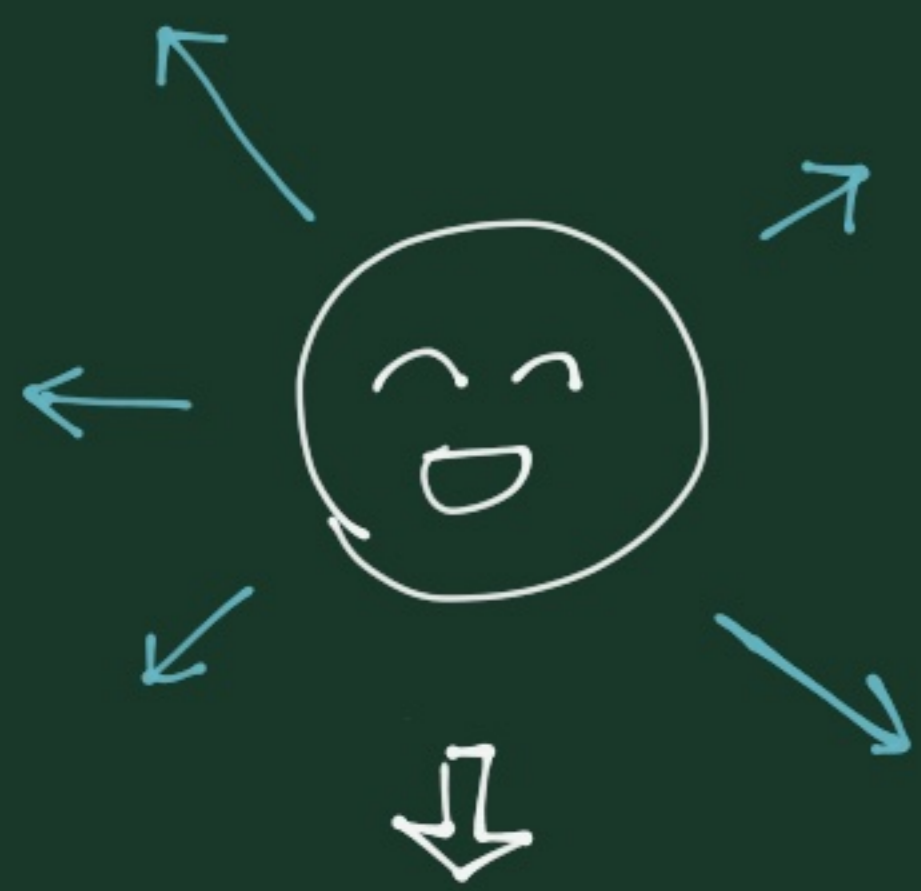
rotation

回転

自由度 3

歪みなし...
B_{induced}

化学シフト
に
影響なし



=



+



+



まとめ

- n 階のテンソルとは、 n 個のベクトルを受けとり、数値を返す線形マシンである。
- ベクトル自身も 1 階のテンソル
- ベクトル場の 包配 は 2 階のテンソル場 を形成
 - しゅんい磁場の場合
 - 化学シフトテンソル

⑨ 化学シフト と 化学しゅんい をごっちゃにした自覚アリ (ಠ_ಠ)

shift

shielding

⋮

正確さを少々犠牲にして
とっつきやすさを優先してみた...

CONTENTS

・ プローブの Q と NMR 感度

・ テンソル !

・ 四極子相互作用 電気? 磁気? ←

Nuclear Moments

- electric monopole $2^0 = 1$
- magnetic dipole $2^1 = 2$
- electric quadrupole $2^2 = 4$
- magnetic octupole $2^3 = 8$
- electric hexadecapole $2^4 = 16$
- \vdots

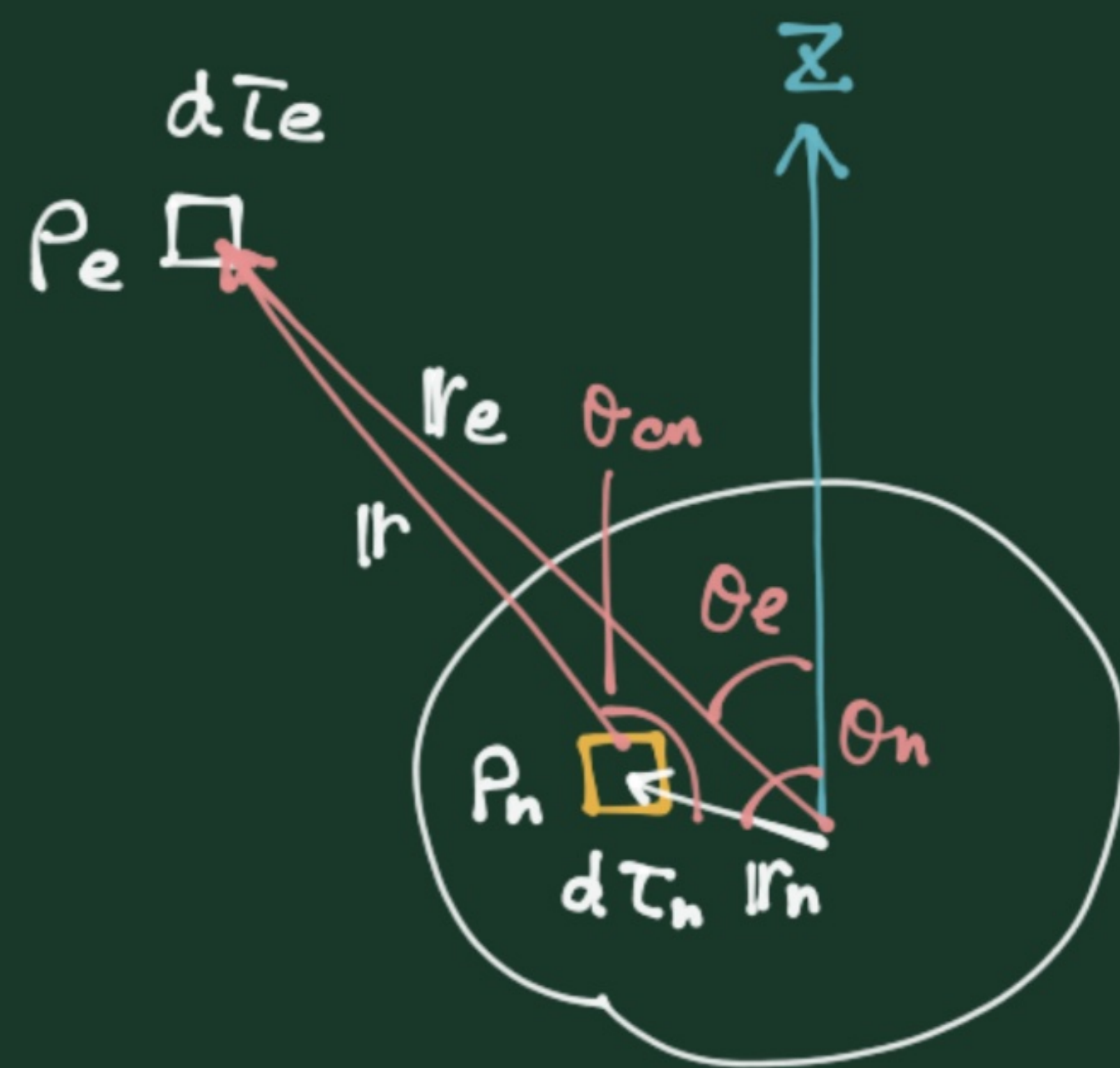
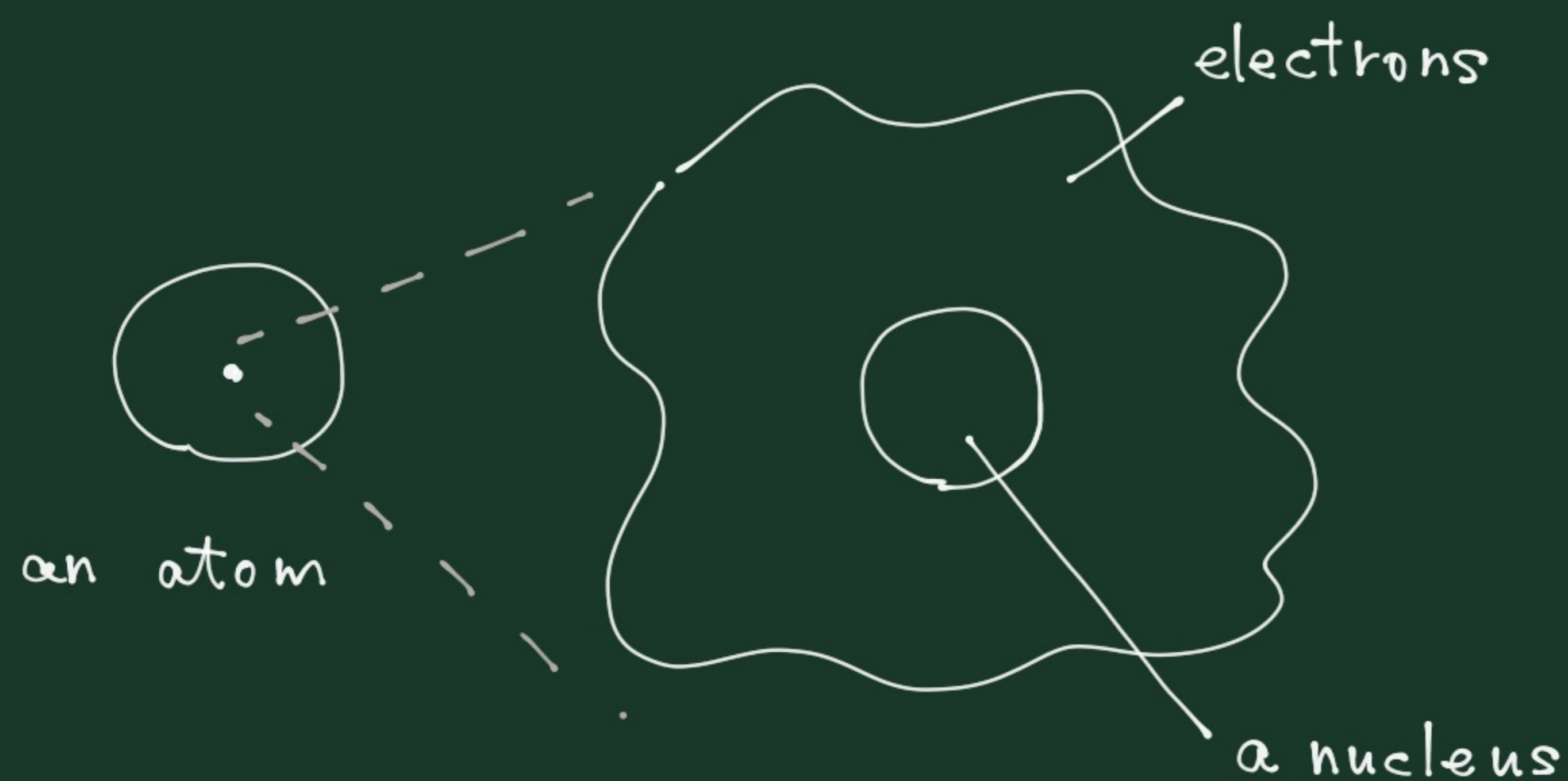
電気 が $0, 4, 16 \dots$
磁気 が $2, 8, \dots$?

お題

核の電氣的相互作用と磁氣的相互作用を考えよう。

まずはコチラ \longrightarrow 次にコチラ

- The electric interaction of a nucleus

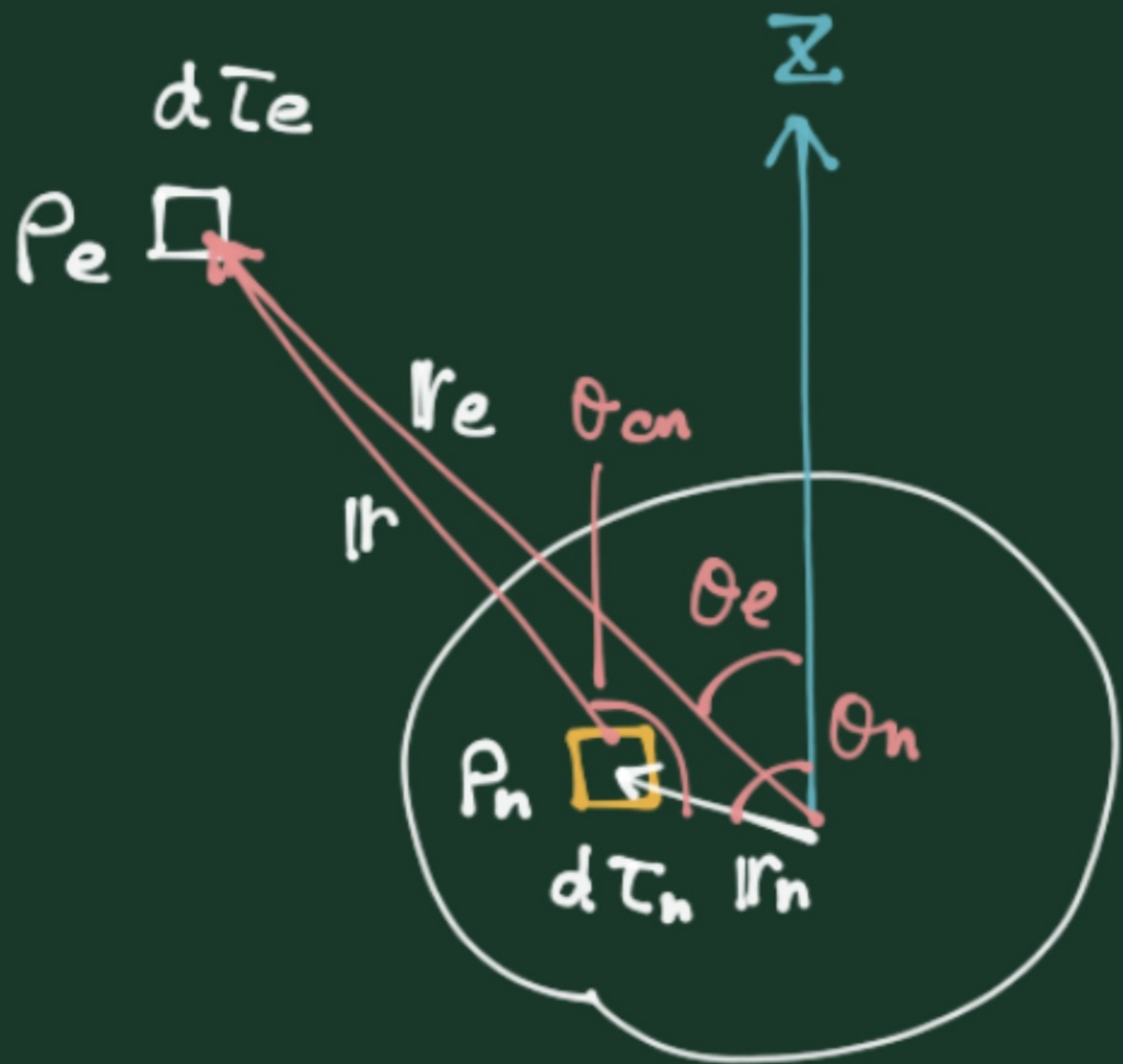


$$\mathcal{H}_E = \int_{\tau_e} \int_{\tau_n} \frac{\rho_e \rho_n d\tau_e d\tau_n}{r} \quad (\text{cgs-esu units})$$

$$\text{SI units } r \vec{a} \vec{b} \times \frac{1}{4\pi \epsilon_0}$$

Let us expand r^{-1} into a series.

$$\mathcal{H}_E = \int_{\tau_e} \int_{\tau_n} \frac{\rho_e \rho_n d\tau_e d\tau_n}{r}$$



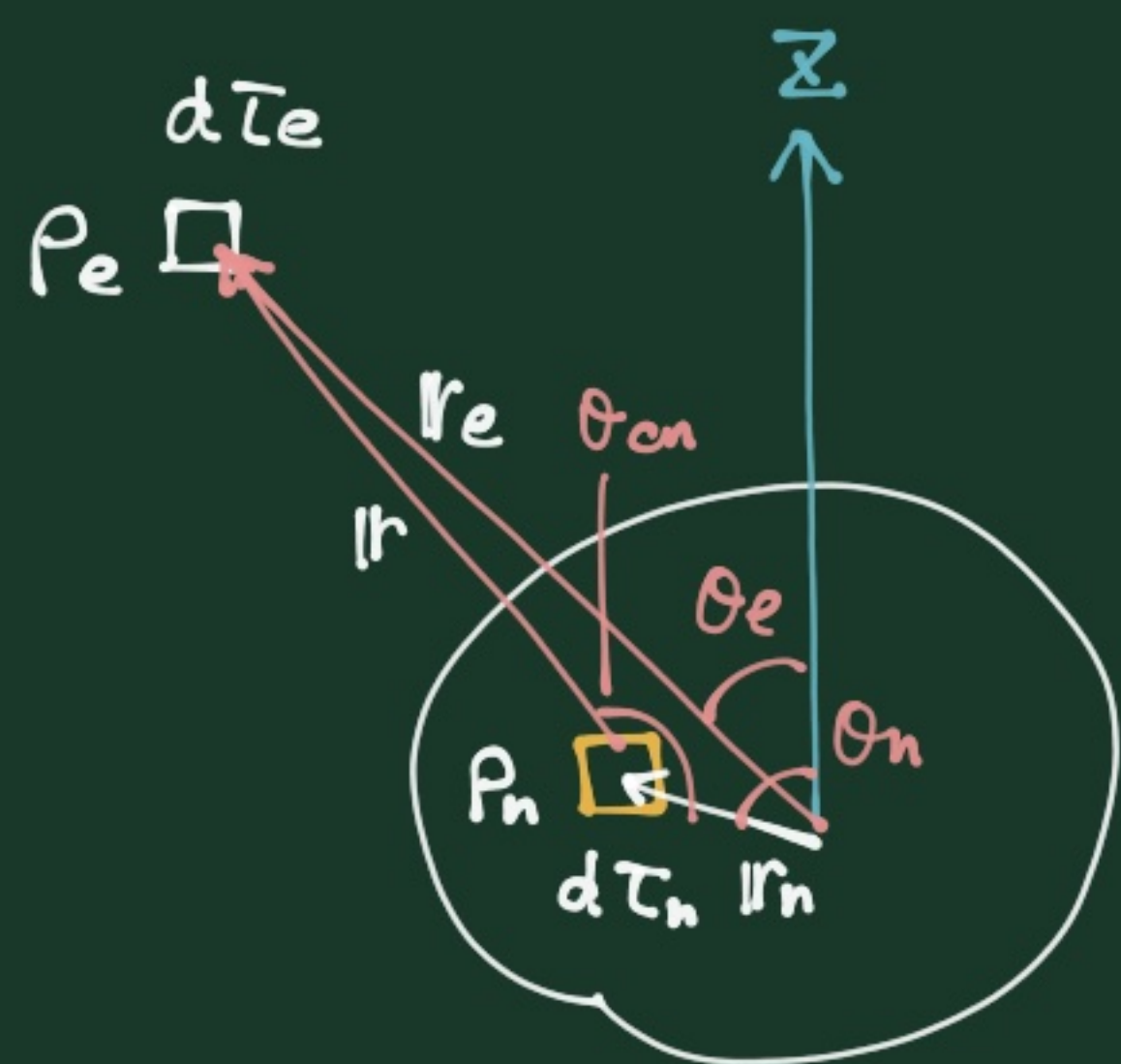
$$\begin{aligned} \frac{1}{r} &= (r_e^2 + r_n^2 - 2r_e r_n \cos \theta_{en})^{-1/2} \\ &= \frac{1}{r_e} + \frac{r_n}{r_e^2} \underbrace{P_1(\cos \theta_{en})}_{\cos \theta_{en}} \\ &\quad + \frac{r_n^2}{r_e^3} \underbrace{P_2(\cos \theta_{en})}_{\frac{1}{2}(3\cos^2 \theta_{en} - 1)} \\ &\quad + \frac{r_n^3}{r_e^4} \underbrace{P_3(\cos \theta_{en})}_{\frac{1}{2}(5\cos^2 \theta_{en} - 3\cos \theta_{en})} + \dots \end{aligned}$$

$$= \sum_k \frac{r_n^k}{r_e^{k+1}} \underbrace{P_k(\theta_n)}$$

$$P_k(x) = \frac{1}{2^k k!} \frac{d^k}{dx^k} (x^2 - 1)^k$$

Legendre polynomials

電子の座標と核の座標を分離する意図をもって変形



$$\mathcal{H}_E = \sum_k \mathcal{H}_{Ek}$$

$$\mathcal{H}_{Ek} = \int_{\tau_e} \int_{\tau_n} \frac{\rho_e \rho_n}{r_e} \left(\frac{r_n}{r_e} \right)^k \underbrace{P_k(\cos\theta_{en})}_{\text{球面調和関数}} d\tau_e d\tau_n$$

↓ 球面調和関数
加法定理

$$\frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k (-1)^q Y_{-q}^{(k)}(\cos\theta_n, \phi_n) Y_{+q}^{(k)}(\cos\theta_e, \phi_e)$$

$$= \sum_{q=-k}^k (-1)^q \underbrace{C_{-q}^{(k)}(\theta_n, \phi_n)}_{\text{核}} \underbrace{C_{+q}^{(k)}(\theta_e, \phi_e)}_{\text{電子}}$$

$$\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{-q}^{(k)}(\cos\theta_n, \phi_n) \quad \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{+q}^{(k)}(\cos\theta_e, \phi_e)$$

核

電子

球面調和関数加法定理

$$\mathcal{A}_{\mathbb{E}k} = \int_{\tau_e} \int_{\tau_n} \frac{\rho_e \rho_n}{r_e} \left(\frac{r_n}{r_e}\right)^k P_k(\cos\theta_{en}) d\tau_e d\tau_n$$

$$= \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k (-1)^q Y_{-q}^{(k)}(\cos\theta_n, \phi_n) Y_{+q}^{(k)}(\cos\theta_e, \phi_e)$$

$$= \sum_{q=-k}^k (-1)^q \underbrace{C_{-q}^{(k)}(\theta_n, \phi_n)}_{\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{-q}^{(k)}(\cos\theta_n, \phi_n)} \underbrace{C_{+q}^{(k)}(\theta_e, \phi_e)}_{\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{+q}^{(k)}(\cos\theta_e, \phi_e)}$$

並べかえただけ!

$$= \sum_{q=-k}^k (-1)^q \underbrace{\int d\tau_n \rho_n r_n^k C_{-q}^{(k)}(\theta_n, \phi_n)}_{\equiv Q_{-q}^{(k)}(\theta_n, \phi_n)} \underbrace{\int d\tau_e \rho_e r_e^{-(k+1)} C_{+q}^{(k)}(\theta_e, \phi_e)}_{\equiv F_{+q}^{(k)}(\theta_e, \phi_e)}$$

$$= \sum_{k=-\infty}^{\infty} (-1)^q \underbrace{Q_{-q}^{(k)}}_{\text{核}} \underbrace{F_{+q}^{(k)}}_{\text{電子}}$$

k=0 ... monopole

k=1 ... dipole

k=2 ... quadrupole

k=3 ... octupole

k=4 ... hexadecapole

⋮

$$\mathcal{H}_{Ek} = \sum_{q=-k}^k (-1)^q \overbrace{Q_q^{(k)}}^{\text{核}} \overbrace{F_{-q}^{(k)}}^{\text{電子}}$$

$$Q_q^{(k)} = \int_{\tau_n} \rho_n r_n^k C_q^{(k)}(\theta_n, \phi_n) d\tau_n$$

$$F_q^{(k)} = \int_{\tau_e} \rho_e r_e^{-(k+1)} C_q^{(k)}(\theta_e, \phi_e) d\tau_e$$

$$\textcircled{1} \quad k=1, 3, 5, \dots$$

$$Q_q^{(k)} = 0$$

$$\textcircled{2} \quad k > 2I$$

$$Q_q^{(k)} = 0$$

$k=0$ Electric monopole interaction

$$\mathcal{H}_{E0} = (-1)^0 \underbrace{Q_0^{(0)}}_{\int_{\tau_n} \rho_n d\tau_n = \sum e} \underbrace{F_0^{(0)}}_{\int_{\tau_e} \frac{\rho_e}{r_e} d\tau_e = \phi_e}$$

静電
ポテンシャル

$$= \sum e \phi_e$$

$k=1$ Electric dipole interaction

$$\mathcal{H}_{E1} = Q_0^{(1)} F_0^{(1)} - Q_1^{(1)} F_{-1}^{(1)} - Q_{-1}^{(1)} F_1^{(1)}$$

奇関数の積分
はゼロ!

$$Q_0^{(1)} = \int_{\tau_n} p_n \underbrace{r_n \cos \theta_n}_{z_n} d\tau_n = \int_{-z}^{z} \underbrace{p_n z_n}_{P_z} d\tau_n \rightarrow 0$$



$$\int_{-\infty}^{\infty} x dx = 0$$

$$\begin{aligned} P_{\pm} &= P_x \pm i P_y = \pm \sqrt{2} Q_{\pm 1}^{(1)} \\ &= \int_{\tau_n} p_n r_n \sin \theta_n \cos \phi_n d\tau_n \pm i \int_{\tau_n} p_n r_n \sin \theta_n \sin \phi_n d\tau_n \\ &= \int_{\tau_n} p_n x_n d\tau_n \pm i \int_{\tau_n} p_n y_n d\tau_n \rightarrow 0 \end{aligned}$$

$$E_z = -F_0^{(1)} = -\int_{\tau_e} \frac{p_e}{r_e^2} \cos \theta_e d\tau_e = \int_{\tau_e} \frac{p_e}{r_e^2} z d\tau_e = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right) \quad \text{電場!}$$

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= E_x \pm i E_y = \pm F_{\pm 1}^{(1)} \\ &= -\int_{\tau_e} \frac{p_e}{r_e^2} \sin \theta_e \cos \theta_e d\tau_e \mp i \int_{\tau_e} \frac{p_e}{r_e^2} \sin \theta_e \sin \phi_e d\tau_e \\ &= -\int_{\tau_e} \frac{p_e}{r_e^3} x d\tau_e \mp i \int_{\tau_e} \frac{p_e}{r_e^3} y d\tau_e \\ &= -\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right) \mp i \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right) \end{aligned}$$

$$\mathcal{H}_{E1} = -P_z E_z^e - \frac{1}{2} P_+ E_-^e - \frac{1}{2} P_- E_+^e = -\mathcal{P} \cdot \mathcal{E} \Rightarrow 0!$$

$k=2$

Electric quadrupole interaction

$$\mathcal{H}_{E2} = \underbrace{Q_0^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_0} \underbrace{F_0^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_0} - \underbrace{Q_1^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_{-1}} \underbrace{F_{-1}^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_{-1}} - \underbrace{Q_{-1}^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_1} \underbrace{F_1^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_1} + \underbrace{Q_2^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_{-2}} \underbrace{F_{-2}^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_{-2}} + \underbrace{Q_{-2}^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_2} \underbrace{F_2^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_2}$$

- ・ 静電ポテンシャルの2階微分
- ・ 電場の(1階)微分
- ・ 電場包囲

・ 偶関数の積分 ($\neq 0$)

・ スピン $\frac{1}{2} \Rightarrow 0$!

・ スピン $> \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{eQ}{I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)]$

あとで解説

$$\frac{1}{2I(2I-1)}$$

$k=0$ Electrostatic potential $\phi = \int d\tau \frac{\rho_e}{r_e} = F_0^{(0)}$

$k=1$ Electric field $\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = -\nabla\phi = \begin{pmatrix} -\frac{\partial\phi}{\partial x} \\ -\frac{\partial\phi}{\partial y} \\ -\frac{\partial\phi}{\partial z} \end{pmatrix}$

$k=2$ Electric field gradient (EFG)

$$V = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial E_x}{\partial x} & \frac{\partial E_x}{\partial y} & \frac{\partial E_x}{\partial z} \\ \frac{\partial E_y}{\partial x} & \frac{\partial E_y}{\partial y} & \frac{\partial E_y}{\partial z} \\ \frac{\partial E_z}{\partial x} & \frac{\partial E_z}{\partial y} & \frac{\partial E_z}{\partial z} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x^2} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2}{\partial y^2} & \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{pmatrix} \phi$$

$$\mathcal{H}_{E2} = Q_0^{(2)} \underbrace{F_0^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_0} - Q_1^{(2)} \underbrace{F_{-1}^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_{-1}} - Q_{-1}^{(2)} \underbrace{F_1^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_1} + Q_2^{(2)} \underbrace{F_{-2}^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_{-2}} + Q_{-2}^{(2)} \underbrace{F_2^{(2)}}_{\frac{1}{2}V_2}$$

$V_{2,0} \equiv V_0 = 3\sqrt{\frac{1}{6}} V_{zz}$

$V_{2,1} \equiv V_1 = -V_{xz} - iV_{yz}$
 $V_{2,-1} \equiv V_{-1} = V_{xz} - iV_{yz}$

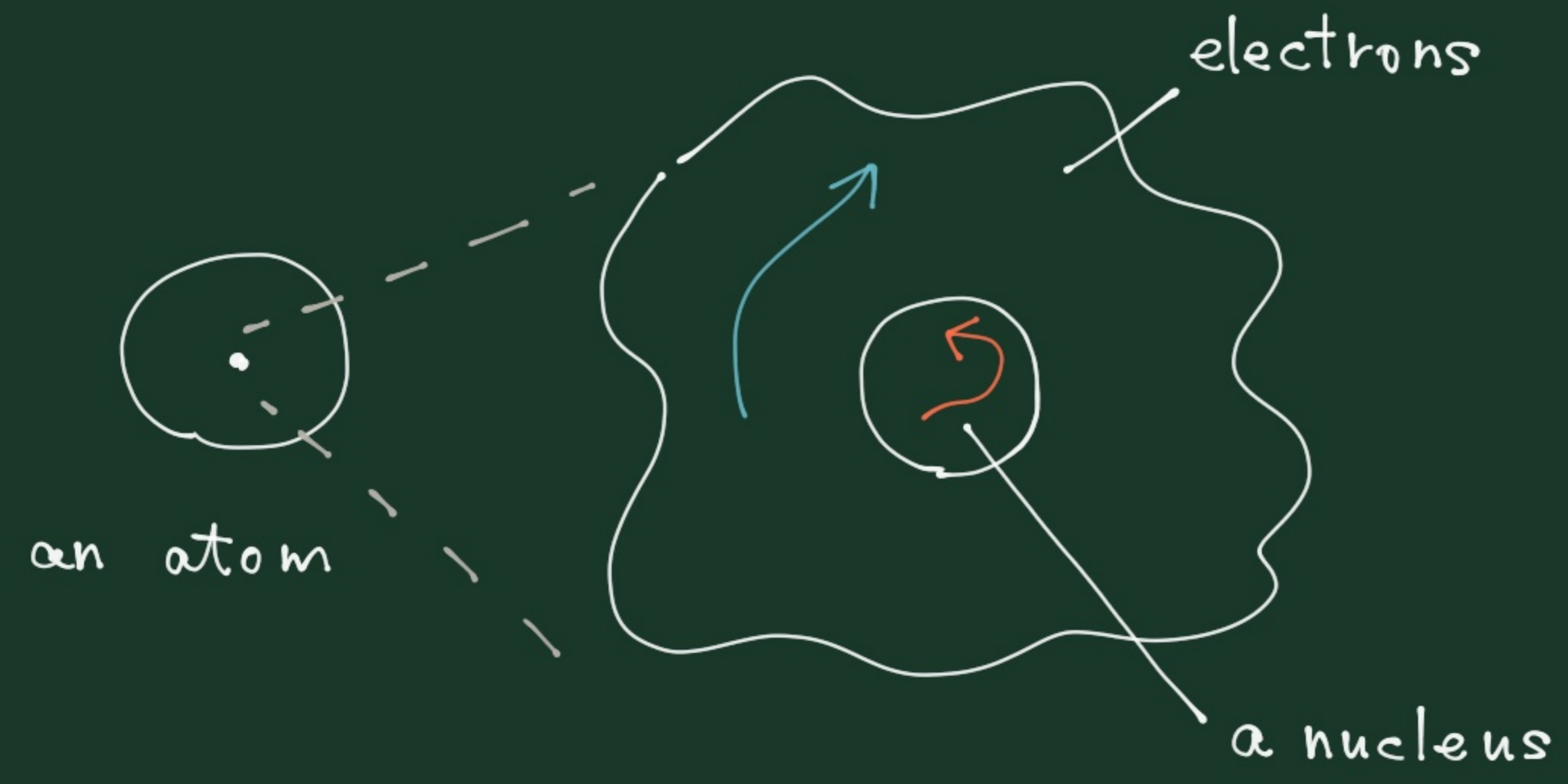
$V_{2,2} \equiv V_2 = \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) + iV_{xy}$
 $V_{2,-2} \equiv V_{-2} = \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) - iV_{xy}$

Electric quadrupolar interaction

• The magnetic interaction of a nucleus

~~~~~

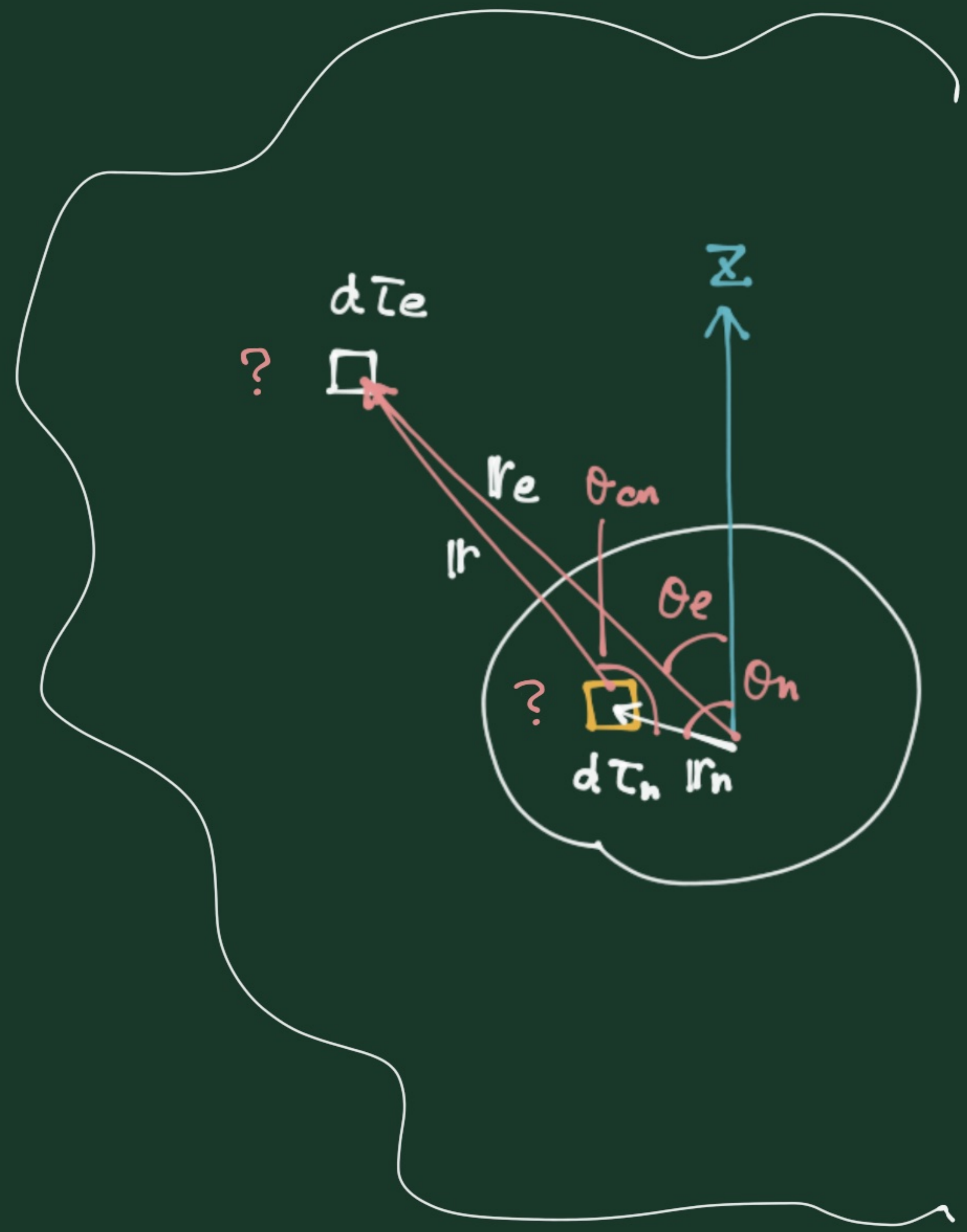
磁



核外の電流 ↔ 核内の電流

磁氣的相互作用

$$\chi_M = ?$$





磁気

$$\mathcal{H}_M = - \int_{\tau_n} \underbrace{j_n \cdot A_e}_{\text{核中の電流密度}} d\tau_n$$

← による  
ベクトル  
ポテンシャル

$$= - \int_{\tau_e} \underbrace{j_e \cdot A_n}_{\text{電子電流密度}} d\tau_e$$

↓ によるベクトルポテンシャル

$T \cdot m \cdot A \cdot m^{-2}$   
 $Wb \cdot m^{-2}$   
 $V \cdot s$

連続  
+  
定常状態

$$\left. \begin{array}{l} \text{連続} \\ + \\ \text{定常状態} \end{array} \right\} \nabla \cdot \mathbf{j} = -\dot{\rho} = 0 \longrightarrow \begin{array}{l} \mathbf{j}_n = \nabla \times \mathbf{m}_n \\ \mathbf{j}_e = \nabla \times \mathbf{m}_e \end{array}$$

$$A_e = \int_{\tau_e} \frac{j_e}{r} d\tau_e = \int_{\tau_e} \frac{\nabla_e \times m_e}{r}$$

$$\mathcal{H}_M = \int_{\tau_e} \int_{\tau_n} \frac{(-\nabla_n \cdot m_n) (-\nabla_e \cdot m_e)}{r} d\tau_n d\tau_e$$

(cgs - emu)

$\mathcal{H}_E$  と同じ形!!  
 ただし...

$$SI \text{ だと } \times \frac{\mu_0}{4\pi}$$

$$\mathcal{H}_M = \int_{\tau_e} \int_{\tau_n} \frac{(-\nabla_n \cdot m_n)(-\nabla_e \cdot m_e)}{r} d\tau_n d\tau_e$$

$\mathcal{H}_E$  と同じ形!!

ただし... 対称性がちがう。  
ベクトルを鏡に映してみると...



電



極性ベクトル  
polar

$k=1, 3, 5, \dots$  で積分消滅

磁



軸性ベクトル  
axial

$k=0, 2, 4, \dots$  で積分消滅

- electric monopole  $2^0 = 1$
- magnetic dipole  $2^1 = 2$
- electric quadrupole  $2^2 = 4$
- magnetic octupole  $2^3 = 8$
- electric hexadecapole  $2^4 = 16$
- $\vdots$

電気力  $0, 4, 16, \dots$

磁気力  $2, 8, \dots$

もうちょっと、マニアックな話... (笑)

- Clebsch-Gordan coefficients
  - Wigner-Eckart theorem
- こわそう...

• (話は) どこへ向かっているのか!?

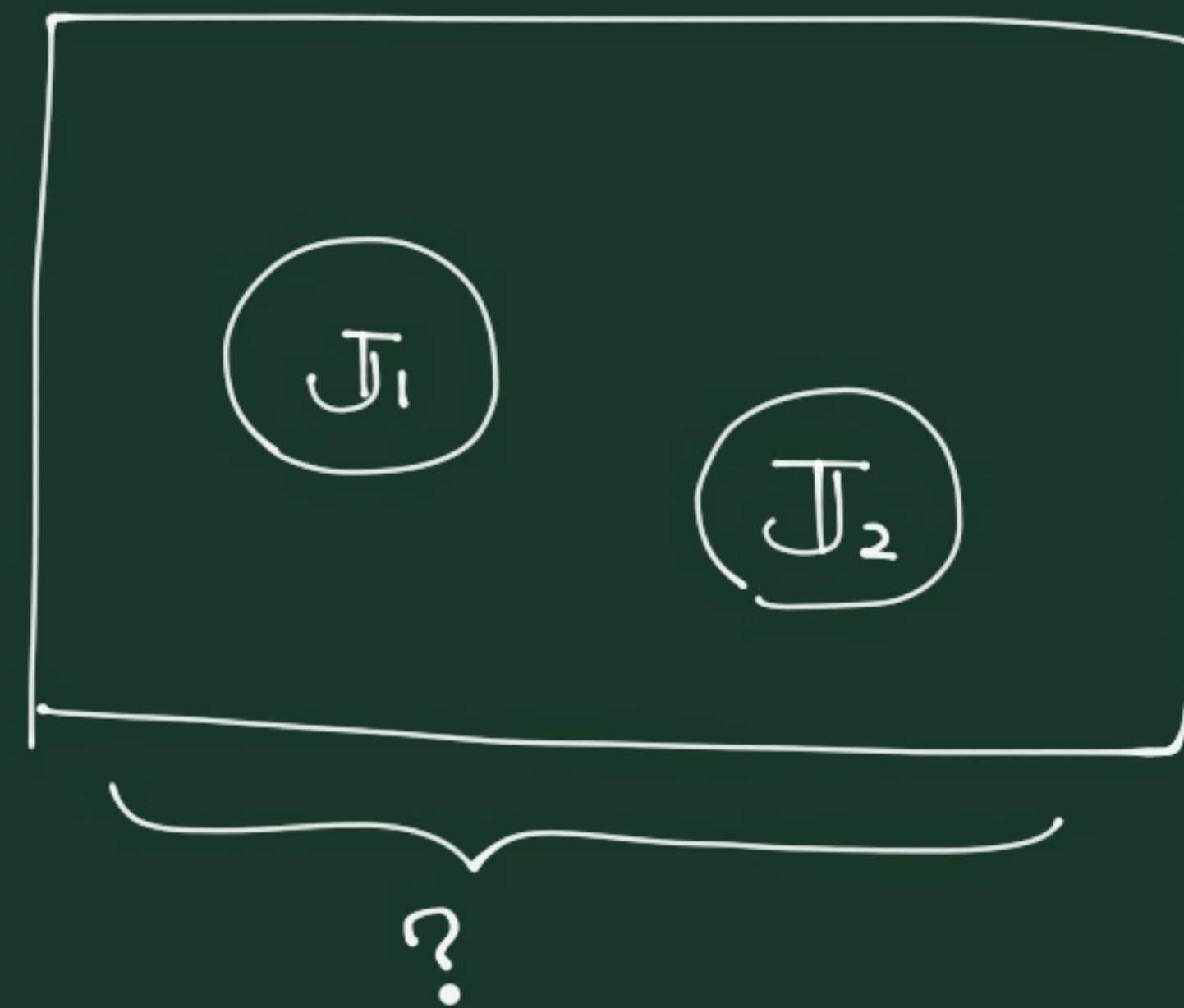
$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{H}_Q = 0 \quad (I = \frac{1}{2}) \\ \mathcal{H}_Q = \frac{e^2 g_Q}{2I(2I-1)} \mathbb{I} \cdot \mathbb{V} \cdot \mathbb{I} \quad (I > \frac{1}{2}) \end{array} \right. \quad \leftarrow \text{Why?}$$



How come?

- Addition of angular momenta  $\vec{J}_1$  &  $\vec{J}_2$

角運動量  $J_1$  と  $J_2$  の合成



- 2通りのやり方

① Simultaneous eigenkets of  $J_1^2, J_2^2, J_{1z}, J_{2z}$

$$|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle$$

② Simultaneous eigenkets of  $J^2, J_1^2, J_2^2, J_z$

$$|j_1 j_2; j m\rangle$$

クレブシュ-ゴルドン係数

- お互いの関係

Clebsch-Gordan coefficient

$$|j_1 j_2; j m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle$$

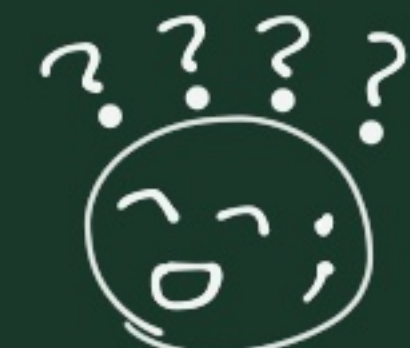
1

$$m = m_1 + m_2$$

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq |j_1 + j_2|$$

# Wigner - Eckart theorem

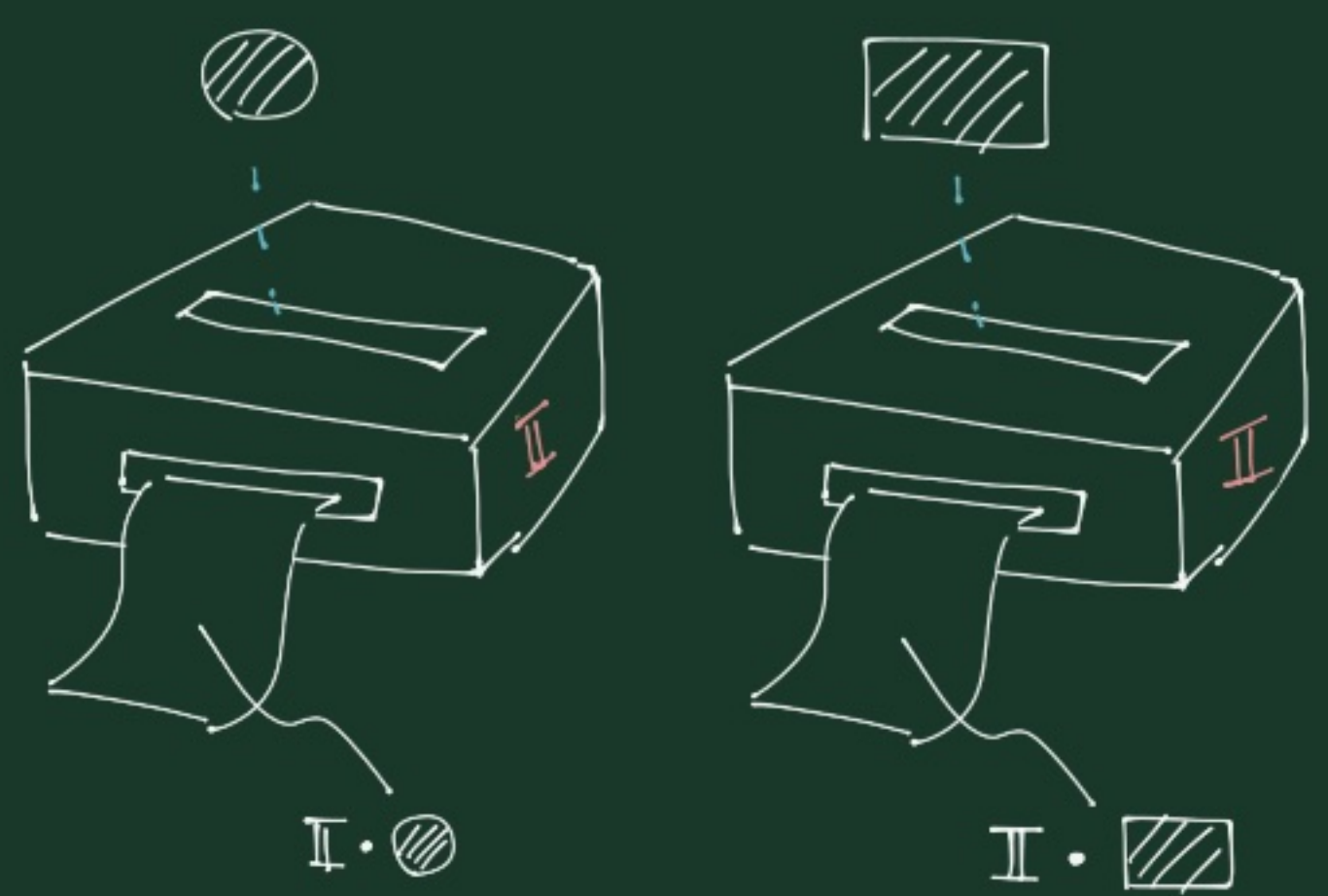
テンソル演算子  $T_q^{(k)}$  の行列要素は ...

の規約表現 (今回は説明してません )

$$\langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle = \underbrace{\langle j k; m q | j k; j' m' \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan coefficient}} \underbrace{\frac{\langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle}{\sqrt{2j+1}}}_{\text{geometry 以外の寄与}}$$

↑  
ココに  $Q_m^{(2)}$  を入れてみる

スピン演算子  $I$   
a vector  
1 階のテンソル

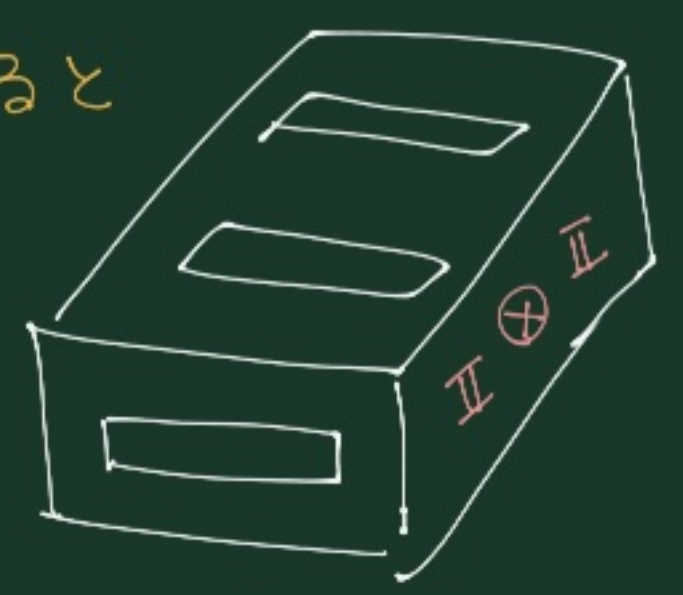


$(I \cdot \odot) (I \cdot \boxtimes)$

↓  
数

2 階のテンソル  
 $I \otimes I$

ひっくりめると



depends only on  
the geometry

the way the system  
is oriented

あとで、四極子相互作用  
のところで少し使う  
予定 ...

今です!

- $\langle d', j', m' | Q_{\zeta}^{(2)} | d, j, m \rangle = \underbrace{\langle j, 2; m, \zeta | j, k; j', m' \rangle}_{\text{common!}} \frac{\langle \alpha', j' || Q_{\zeta}^{(2)} || \alpha, j \rangle}{\sqrt{2j+1}}$

- spin operator  $I$  ... vector

$I \otimes I$  ... 2nd rank tensor

- $\langle d', j', m' | [I \otimes I]_{\zeta}^{(2)} | j, k; j', m' \rangle = \underbrace{\langle j, 2; m, \zeta | j, k; j', m' \rangle}_{\text{common!}} \frac{\langle \alpha', j' || [I \otimes I]_{\zeta}^{(2)} || \alpha, j \rangle}{\sqrt{2j+1}}$

$$Q_{\zeta}^{(2)} = a (I \otimes I)_{\zeta}^{(2)}$$

$$\downarrow \zeta = 0$$

$$Q_0^{(2)} = a (I \otimes I)_0^{(2)} = a [3I_z^2 - I(I+1)]$$

$$\downarrow \langle I, m=I | \otimes | I, m=I \rangle$$

$$\underbrace{\langle II | Q_0^{(2)} | II \rangle}_{\equiv e \underline{Q}} = a (2I^2 - I) = a \underbrace{[I(2I-1)]}_{\begin{cases} = 0 & (I=1/2) \\ \neq 0 & (I > 1/2) \end{cases}}$$

$\equiv e \underline{Q}$

quadrupole moment

$$\begin{cases} = 0 & (I=1/2) \\ \neq 0 & (I > 1/2) \end{cases}$$

$$\vdots$$

$$\downarrow \langle I, m=I | \textcircled{\text{///}} | I, m=I \rangle$$

$$\langle I, I | Q_0^{(2)} | I, I \rangle = a (2I^2 - I) = a [ I(2I-1) ]$$

$$\equiv e Q \begin{cases} \text{quadrupole} \\ \text{moment} \end{cases}$$

[C] [m<sup>2</sup>]

$$\begin{cases} = 0 & (I = 1/2) \\ \neq 0 & (I > 1/2) \end{cases}$$




•  $I > 1/2$  ならば、  $a = \frac{eQ}{I(2I-1)}$

•  $I = 1/2$  ならば  $Q = a \cdot 0 = 0$

そもそも、こういう  
割算考えない。



# まとめ

だまされたような気もするけど... 

- $I > 1/2$  なら 核に quadrupole moment がある、
- electric quadrupolar interaction がありえる、
- EFG ゼロ なら ナシ