

エクセルを利用した科学計算

—核四極共鳴におけるゼーマン効果と
分子軌道法を用いた電場勾配主軸の解析例—

石原 秀太

Scientific Calculation by Means of Excel:
The Case of Study of NQR Zeeman Effect and Determination of EFG
Principal Axes

Hideta ISHIHARA

要 約

表計算ソフト、Microsoft Excel の多様な関数を利用した科学計算は、数多く紹介されている。今回は、エクセルによる実験データの解析が可能であるか検討した。核四極共鳴のゼーマン効果の解析では Fortran 96 for Windows を用いた計算と同等の結果が得られた。ゼーマン効果の実験には、かなりの大きさの単結晶が必要であるが、単結晶が手に入らない場合、結晶構造をもとに電場勾配の主軸系が決定できないか検討した。分子軌道法の結果を利用して、電場勾配主軸を決定した結果は、結晶構造との比較から妥当な結果が得られた。

§ I ゼーマン効果の解析

1. 核四極相互作用のハミルトニアン

原子核は周囲の電荷によって生じる電気ポテンシャルとの相互作用によってエネルギーを生じる。この核四極相互作用のハミルトニアン H_Q は、

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{xx}I_x^2 + V_{yy}I_y^2 + V_{zz}I_z^2) \quad (1)$$

ここで、 eQ は核四極モーメント、 V_{ii} は電場勾配テンソルの主軸方向の成分、 I_i は核スピン演算子の電場勾配テンソルの主軸方向成分である。電場

勾配が軸対称でない場合には、次の非対称定数 η を用いる。

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2)$$

ただし、 $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ である。また、ラプラスの関係式から $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ であるから、これと(2)式から、

$$V_{xx} = (\eta - 1)V_{zz}/2, \quad V_{yy} = -(\eta + 1)V_{zz}/2 \quad (3)$$

となる。(3)式を(1)式に代入すると、

$$H_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \{ (3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)) \} \quad (4)$$

ここで, $eq = V_{zz}$ である。さらに, つぎの上昇演算子と下降演算子を用いて,

$$I_+ = I_x + iI_y, \quad I_- = I_x - iI_y \quad (5)$$

(4)式は

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (6)$$

と変形され, エネルギー計算に必要な行列要素は次のようになる。

$$\langle m | H_Q | m \rangle = A \{ 3m^2 - I(I+1) \} \quad (7)$$

$$\langle m \pm 1 | H_Q | m \rangle =$$

$$\frac{A\eta}{2} \{ (I \mp m)(I \pm m + 1)(I \mp m - 1)(I \pm m + 2) \}^{1/2}$$

ここで, $A = e^2 q Q / 4I(2I-1)$ である。

核スピン $I = 3/2$ の場合, 行列要素は表1のようになる。

表1 $I=3/2$ の行列要素

| m | 3/2 | -1/2 | 1/2 | -3/2 |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 3/2 | 3A | $\sqrt{3}A\eta$ | 0 | 0 |
| -1/2 | $\sqrt{3}A\eta$ | -3A | 0 | 0 |
| 1/2 | 0 | 0 | -3A | $\sqrt{3}A\eta$ |
| -3/2 | 0 | 0 | $\sqrt{3}A\eta$ | 3A |

この行列からエネルギー固有値をもとめると,

$$E_{\pm} = \pm 3A \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (8)$$

となり, これより共鳴周波数は

$$\nu = \frac{E_+ - E_-}{h} = \frac{e^2 q Q}{2h} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} = \nu_Q \rho \quad (9)$$

$$\nu_Q = \frac{e^2 q Q}{2h} \quad \rho = \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

表2 磁場の相互作用による行列要素

| m | 3/2 | -1/2 | 1/2 | -3/2 |
|------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 3/2 | $3B \cos \theta$ | 0 | $\sqrt{3}B \sin \theta e^{-i\varphi}$ | 0 |
| -1/2 | 0 | $-B \cos \theta$ | $2B \sin \theta e^{i\varphi}$ | $\sqrt{3}B \sin \theta e^{-i\varphi}$ |
| 1/2 | $\sqrt{3}B \sin \theta e^{i\varphi}$ | $2B \sin \theta e^{-i\varphi}$ | $B \cos \theta$ | 0 |
| -3/2 | 0 | $\sqrt{3}B \sin \theta e^{i\varphi}$ | 0 | $-3B \cos \theta$ |

となり, 共鳴線が1本観測されることになる。

2. ゼーマン効果

核スピン $I = 3/2$ の場合, 核結合定数 $e^2 q Q / h$ と非対称定数 η を独立に決定するためには, 外部から静磁場をかけてエネルギー準位の縮退をとり, 共鳴線を観察するゼーマン効果を用いる。単結晶を用いた測定について以下に述べる。

一般に磁場の作用によるハミルトニアン H_M は次のようにならわされる。

$$H_M = -\gamma \hbar (I_x H_x + I_y H_y + I_z H_z) = 2B (I_x \sin \theta \cos \varphi + I_y \sin \theta \sin \varphi + I_z \cos \theta) \quad (10)$$

ここで, $B = -\gamma \hbar H / 2$, 磁場 H の方向は電場勾配主軸系における極座標 (θ, φ) であらわす。(10)式を上昇演算子と下降演算子を使って書き直す,

$$H_M = B (I_+ \sin \theta e^{-i\varphi} + I_- \sin \theta e^{i\varphi} + 2I_z \cos \theta) \quad (11)$$

となる。磁場の相互作用による行列要素は

$$\langle m | H_M | m \rangle = 2mB \cos \theta \quad (12)$$

$$\langle m \pm 1 | H_M | m \rangle = B \{ (I \mp m)(I \pm m + 1) \}^{1/2} \sin \theta e^{\mp i\varphi}$$

となり, $I = 3/2$ の場合, 表2のようになる。

磁場の影響が小さい場合, $\langle \Psi m' | H_M + H_Q | \Psi m' \rangle$ の行列要素は表3のようになる。ただし, 縮退した準位間の混合は無視できるものとする。即ち, $\Psi_{3/2'}$ または $\Psi_{-3/2'}$ と $\Psi_{1/2'}$ または $\Psi_{-1/2'}$ との混合は無視できるものとする。表3の二次方程式の解はつぎのようになる。

表3 磁場の相互作用を含めた核四極相互作用の行列要素

| m | $3/2$ | $-3/2$ | $-1/2$ | $1/2$ |
|--------|--|--|--|--|
| $3/2$ | $3A\rho + \left(1 + \frac{2}{\rho}\right)B \cos \theta$ | $\left(\frac{\rho-1}{\rho}e^{i\varphi} + \frac{\eta}{\rho}e^{-i\varphi}\right)B \sin \theta$ | 0 | 0 |
| $-3/2$ | $\left(\frac{\rho-1}{\rho}e^{-i\varphi} + \frac{\eta}{\rho}e^{i\varphi}\right)B \sin \theta$ | $3A\rho - \left(1 + \frac{2}{\rho}\right)B \cos \theta$ | 0 | 0 |
| $-1/2$ | 0 | 0 | $-3A\rho + \left(1 - \frac{2}{\rho}\right)B \cos \theta$ | $\left(\frac{\rho+1}{\rho}e^{i\varphi} - \frac{\eta}{\rho}e^{-i\varphi}\right)B \sin \theta$ |
| $1/2$ | 0 | 0 | $\left(\frac{\rho+1}{\rho}e^{-i\varphi} - \frac{\eta}{\rho}e^{i\varphi}\right)B \sin \theta$ | $-3A\rho - \left(1 - \frac{2}{\rho}\right)B \cos \theta$ |

$$E_{\pm 3/2'} = 3A\rho \pm \frac{B}{\rho} [(\rho-1+\eta)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + (\rho+2)^2 \cos^2 \theta]^{1/2} \quad (13)$$

$$E_{\pm 1/2'} = -3A\rho \pm \frac{B}{\rho} [(\rho+1-\eta)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + (\rho-2)^2 \cos^2 \theta]^{1/2} \quad (14)$$

エネルギー準位は分裂しており、 $\Psi_{3/2'} \leftrightarrow \Psi_{-1/2'}$ 、 $\Psi_{3/2'} \leftrightarrow \Psi_{1/2'}$ 、 $\Psi_{-3/2'} \leftrightarrow \Psi_{-1/2'}$ 、 $\Psi_{-3/2'} \leftrightarrow \Psi_{1/2'}$ の遷移による、4本の共鳴線がえられることになる。 $\Psi_{3/2'} \leftrightarrow \Psi_{1/2'}$ と $\Psi_{-3/2'} \leftrightarrow \Psi_{-1/2'}$ との遷移による共鳴線の周波数が一致する状態を零分離の状態という。これは縮退した順位間の分裂が等しい状態である。即ち、

$$\begin{aligned} & \frac{B}{\rho} [(\rho-1+\eta)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + (\rho-1-\eta)^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + (\rho+2)^2 \cos^2 \theta]^{1/2} \\ &= \\ & \frac{B}{\rho} [(\rho+1-\eta)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + (\rho+1+\eta)^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + (\rho-2)^2 \cos^2 \theta]^{1/2} \end{aligned} \quad (15)$$

だから、整理して

$$\eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi - 3 \sin^2 \theta + 2 = 0 \quad (16)$$

が零分離の条件になる。変形して、

$$\sin^2 \theta = 2/(3-\eta \cos 2\varphi) \quad (17)$$

$X = \sin \theta \cos \varphi$ 、 $Y = \sin \theta \sin \varphi$ 、 $Z = \cos \theta$ を(16)式に代入して、直交座標に変換する。

$$(\eta-1)X^2 + (-\eta-1)Y^2 + 2Z^2 = 0 \quad (19)$$

(19)式が、電場勾配主軸系での零分離曲線となる。次に、実験で得られた零分離曲線（実験室系）を

主軸系に変換する。

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu_3 \\ \nu_1 & \nu_2 & \nu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{H} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (20)$$

ここで、 \mathbf{H} は変換行列とする。また、 λ 、 μ 、 ν は方向余弦（線形独立）である。

$$X = \lambda_1 x + \mu_1 y + \nu_1 z$$

$$Y = \lambda_2 x + \mu_2 y + \nu_2 z \quad \text{を(19)式に代入すると、}$$

$$Z = \lambda_3 x + \mu_3 y + \nu_3 z$$

$$(x \ y \ z) \begin{pmatrix} a & b & d \\ b & e & c \\ d & c & f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 0 \quad (20)$$

となり、実験室系での零分離曲線が得られる。係数行列を \mathbf{GA} とすると、 $\text{trGA} = 0$ であるから、

$$\begin{aligned} a + e + f &= (\eta-1)(\lambda_1^2 + \mu_1^2 + \nu_1^2) + \\ & (-\eta-1)(\lambda_2^2 + \mu_2^2 + \nu_2^2) + 2(\lambda_3^2 + \mu_3^2 + \nu_3^2) = 0 \end{aligned}$$

また、(19)式から主軸系での z^2 の係数は2だから、 $f=2$ とすると、 $e = -2 - a$ である。

零分離曲線は

$$a(x^2 - y^2) + 2bxy + 2cyz + 2dxz = 2(y^2 - z^2) \quad (21)$$

と変形できる。

3. ゼーマン効果の測定

単結晶をゼーマン効果測定用のゴニオメーターに固定する。結晶を取り付けた軸の回転角度を Φ （測定範囲 $0 \sim 360^\circ$ ）とする。結晶を取り付けた軸と垂直な方向の磁場（約0.012T）を与えるヘルムホルツ型電磁石の回転角度を Θ （測定範囲 $0 \sim 90^\circ$ ）とする。零分離状態となる (Θ, Φ) を測

定する。電場勾配の性質上、測定点 (Θ, Φ) と $(90 - \Theta, 180 + \Phi)$ は等価であるが、実験では誤差が生じる。

4. 解析法

①最小二乗法で係数、(2)式の係数、 a, b, c, d を決定する。

- ・ゼーマン効果の n 個の測定点 (Θ, Φ) :
 PHI(I), THETA(I) $I = 1, \dots, n$
- ・極座標系から直交座標系に変換したときの x_i, y_i, z_i の値を計算する。
 $RR(1, I) = x_i, RR(2, I) = y_i, RR(3, I) = z_i$
 $AMN(I, 1) = x_i^2 - y_i^2 \quad i = 1, \dots, n$
 $AMN(I, 2) = 2x_i y_i$
 $AMN(I, 3) = 2y_i z_i$
 $AMN(I, 4) = 2x_i z_i$
 $AMN(I, 5) = 2(y_i^2 - z_i^2)$
 とすると観測方程式は、

$$\begin{pmatrix} x_1^2 - y_1^2 & 2x_1 y_1 & 2y_1 z_1 & 2x_1 z_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_n^2 - y_n^2 & 2x_n y_n & 2y_n z_n & 2x_n z_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2(y_1^2 - z_1^2) \\ \vdots \\ \vdots \\ 2(y_n^2 - z_n^2) \end{pmatrix} \quad (22)$$

これを行列で $A \cdot X = M$ と表し、 A^T を A の転置行列とすると、

$$A^T \cdot A \cdot X = A^T \cdot M$$

の正規方程式を得る。これから $(A^T \cdot A)^{-1}$ を $A^T \cdot A$ の逆行列とすると、

$$X = (A^T \cdot A)^{-1} \cdot A^T \cdot M$$

から、最小二乗法によって係数 a, b, c, d が得られる。

②係数行列を対角化し、固有値・固有ベクトルを

もとめる。

$$GA = \begin{pmatrix} a & b & d \\ b & -2-a & c \\ d & c & 2 \end{pmatrix} \text{の行列を対角化する。}$$

非対角要素が 1.0×10^{-10} 以下であることを確認する。得られた固有値は(19)式の係数 $\eta - 1, -\eta - 1, 2$ になっているので、絶対値の小さい順、 $E_{\min}, E_{\text{mid}}, E_{\text{max}}$ に固有値を並べ替える。
 $\eta = \frac{E_{\min} - E_{\text{mid}}}{E_{\text{max}}}$ で非対称定数 η が求められる。
 $E_{\min}, E_{\text{mid}}, E_{\text{max}}$ の固有値ベクトルは、変換行列 H の $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) (\mu_1, \mu_2, \mu_3) (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ に相当する。変換後の座標を使って、主軸系における測定点の (Θ^*, Φ^*) を計算する。非対称定数 η と Φ^* を(16)式に代入して計算した Θ_{cal} と Θ^* の差から、標準偏差を計算する。

3. エクセルの使用 [1]

Sheet 1

測定データ (Θ, Φ) 単位 (°)

データ数 $n \quad I, i = 1 \dots n$

①データ処理

エクセルではラジアン単位なので、 $PAI = 3.14159265/180$ を使って換算する。

・次の計算をする。

$$TH(I) = \Theta_i$$

$$PH(I) = \Phi_i$$

$$YH(I) = \sin(\Theta_i)$$

$$RR(1, I) = \sin(\Theta_i) \times \cos(\Phi_i) = x_i$$

$$RR(2, I) = \sin(\Theta_i) \times \sin(\Phi_i) = y_i$$

$$AMN(I, 1) = x_i^2 - y_i^2$$

$$AMN(I, 2) = 2x_i y_i$$

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N |
|----|-------------------|----------------------------|--------------------------|---------|---------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | (1)データコピー用(数式入力用) | | | | | | PAI | 0.0174533 | PI | | $\sqrt{2-1}$ | $\sqrt{2+1}$ | $\sqrt{2-1}$ | $\sqrt{2+1}$ |
| 2 | | $2 \cdot (\text{radians})$ | $2 \cdot (\text{theta})$ | TH | PH | G | RR(1) | RR(2) | RR(3) | AMN(1) | AMN(2) | AMN(3) | AMN(4) | AMN(5) |
| 3 | 1 | 360 | 176 | 3.07178 | 6.28319 | 0.069756 | 0.069756 | -0.000000 | -0.997564 | 0.004866 | -0.000000 | 0.000000 | -0.199173 | -1.990268 |
| 4 | 2 | 350 | 176.4 | 3.07876 | 6.10865 | 0.062791 | 0.061937 | -0.010903 | -0.998027 | 0.003705 | -0.001348 | 0.021764 | -0.123429 | -1.991877 |
| 5 | 3 | 340 | 176 | 3.07178 | 5.83412 | 0.069756 | 0.065550 | -0.023858 | -0.997564 | 0.003728 | -0.009128 | 0.047600 | -0.130780 | -1.989130 |
| 6 | 4 | 330 | 175.8 | 3.06829 | 5.75859 | 0.073238 | 0.063426 | -0.036619 | -0.997314 | 0.002682 | -0.004645 | 0.073042 | -0.126512 | -1.986590 |
| 7 | 5 | 325 | 175.4 | 3.06131 | 5.67232 | 0.080199 | 0.065695 | -0.046000 | -0.996779 | 0.002200 | -0.006044 | 0.091704 | -0.130967 | -1.982904 |
| 8 | 6 | 320 | 175.1 | 3.05607 | 5.58505 | 0.085417 | 0.065433 | -0.054905 | -0.996345 | 0.001267 | -0.007185 | 0.109409 | -0.130388 | -1.979379 |
| 9 | 7 | 315 | 175.1 | 3.05607 | 5.49779 | 0.085417 | 0.060399 | -0.060399 | -0.996345 | -0.000000 | -0.007296 | 0.120356 | -0.120356 | -1.976112 |
| 10 | 8 | 310 | 174.7 | 3.04909 | 5.41052 | 0.092371 | 0.059375 | -0.070760 | -0.995725 | -0.001482 | -0.008403 | 0.140915 | -0.118242 | -1.972921 |
| 11 | 9 | 305 | 174.1 | 3.03962 | 5.32325 | 0.102793 | 0.059959 | -0.084203 | -0.994703 | -0.003914 | -0.009929 | 0.167513 | -0.117294 | -1.964607 |
| 12 | 10 | 300 | 173.8 | 3.01593 | 5.23598 | 0.125333 | 0.062697 | -0.108542 | -0.992115 | -0.007854 | -0.013604 | 0.215372 | -0.112435 | -1.945021 |
| 13 | 11 | 295 | 173.6 | 2.98490 | 5.14872 | 0.146063 | 0.061737 | -0.132339 | -0.988972 | -0.013717 | -0.016348 | 0.261952 | -0.112150 | -1.922262 |
| 14 | 12 | 290 | 169.8 | 2.94612 | 5.06145 | 0.194234 | 0.066432 | -0.182521 | -0.980855 | -0.028901 | -0.024250 | 0.358089 | -0.130334 | -1.857919 |
| 15 | 13 | 287 | 167.2 | 2.91819 | 5.00909 | 0.221548 | 0.064775 | -0.211868 | -0.975149 | -0.040692 | -0.027447 | 0.413206 | -0.126330 | -1.812057 |
| 16 | 14 | 285 | 164.9 | 2.87805 | 4.97419 | 0.260505 | 0.067424 | -0.251628 | -0.965473 | -0.059771 | -0.039931 | 0.485680 | -0.130191 | -1.737641 |

図 1 a 測定点を処理したエクセルのシート

| | O | P | Q | R | S | T | U | V | W | X |
|----|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | AMN(1)*AMN(1) | AMN(1)*AMN(2) | AMN(1)*AMN(3) | AMN(1)*AMN(4) | AMN(2)*AMN(2) | AMN(2)*AMN(3) | AMN(2)*AMN(4) | AMN(3)*AMN(3) | AMN(3)*AMN(4) | AMN(4)*AMN(4) |
| 2 | AA(1) | AA(2) | AA(3) | AA(4) | AA(2) | AA(3) | AA(4) | AA(3) | AA(4) | AA(4) |
| 3 | 2.36776E-05 | -5.62038E-17 | 8.03749E-16 | -0.000577212 | 1.33411E-28 | -1.90786E-27 | 1.6075E-15 | 2.72837E-26 | -2.29683E-14 | 0.019368155 |
| 4 | 1.37261E-05 | -4.9859E-06 | 8.06326E-05 | -0.00045729 | 1.81839E-06 | -2.93479E-05 | 0.00016444 | 0.000473667 | -0.002856298 | 0.015234735 |
| 5 | 1.38846E-05 | -1.1659E-05 | 0.000177431 | -0.000487468 | 8.78302E-06 | -0.00048882 | 0.000408051 | 0.00022576 | -0.006225125 | 0.01710338 |
| 6 | 7.19268E-06 | -1.24581E-05 | 0.000195891 | -0.000339294 | 2.1578E-05 | -0.000339294 | 0.000587674 | 0.006535063 | -0.0092406 | 0.01600518 |
| 7 | 4.83924E-06 | -1.32957E-05 | 0.000201733 | -0.000288105 | 3.65297E-05 | -0.000554257 | 0.000781562 | 0.008408639 | -0.012010209 | 0.017152359 |
| 8 | 1.60515E-06 | -9.10327E-06 | 0.000138615 | -0.000165195 | 5.16272E-05 | -0.000786123 | 0.000936865 | 0.011970232 | -0.014265567 | 0.01700104 |
| 9 | 2.2966E-28 | 1.10568E-16 | -1.82394E-15 | 1.82394E-15 | 5.32324E-05 | -0.000878126 | 0.000878126 | 0.014485637 | -0.014485637 | 0.014485637 |
| 10 | 2.19521E-06 | 1.24496E-05 | -0.000208783 | 0.00017519 | 7.06054E-05 | -0.001184066 | 0.000993549 | 0.019857012 | -0.016662011 | 0.013981068 |
| 11 | 1.30602E-05 | 3.58826E-05 | -0.000605375 | 0.000423888 | 9.85869E-05 | -0.001663253 | 0.001164623 | 0.028060725 | -0.019648331 | 0.0137579 |

図 1 b 測定点を処理したエクセルのシート

| | Y | Z | AA | AB |
|----|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | AMN(1)*AMN(5) | AMN(2)*AMN(5) | AMN(3)*AMN(5) | AMN(4)*AMN(5) |
| 2 | AN(1) | AN(2) | AN(3) | AN(4) |
| 3 | -0.009684576 | 2.29883E-14 | -3.28748E-13 | 0.276991779 |
| 4 | -0.007379662 | 0.002685977 | -0.043350986 | 0.245855657 |
| 5 | -0.007414572 | 0.006221565 | -0.094682579 | 0.260138248 |
| 6 | -0.00532787 | 0.009228142 | -0.145103572 | 0.25132676 |
| 7 | -0.004362049 | 0.01198463 | -0.181840411 | 0.259685021 |
| 8 | -0.002507766 | 0.014222247 | -0.218560878 | 0.258087323 |
| 9 | 2.98774E-14 | 0.014432404 | -0.238078205 | 0.238078205 |
| 10 | 0.002923125 | 0.016577867 | -0.278014042 | 0.23328148 |
| 11 | 0.007100182 | 0.019507535 | -0.329111351 | 0.230446249 |

図 1 c 測定点を処理したエクセルのシート

| | AA(1,1) | AA(1,2) | AA(3,1) | AA(4,1) | X(1) | AN(1) |
|-------------------------|--------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------|
| | AA(1,2) | AA(2,2) | AA(3,2) | AA(4,2) | X(2) | AN(2) |
| | AA(1,3) | AA(2,3) | AA(3,3) | AA(4,3) | X(3) | AN(3) |
| | AA(1,4) | AA(2,4) | AA(3,4) | AA(4,4) | X(4) | AN(4) |
| AA(auto) | 0.941773 | 0.904325 | -0.884971 | 7.430277 | -2.325810 | |
| | 0.904325 | 14.857622 | -2.046412 | -1.655004 | -1.8328387 | |
| | -0.884971 | -2.046412 | 9.835417 | 0.138020 | -1.268257 | |
| | 7.430277 | -1.655004 | 0.138020 | 7.155757 | 5.83407096 | |
| IAA(auto) | 24.00955 | | | | | |
| AA ⁻¹ (auto) | 1.4765866 | -0.261687 | 0.100806021 | -1.595702 | | |
| | -0.261687 | 0.1174802 | -0.00329597 | 0.2989631 | | |
| | 0.100806 | -0.003296 | 0.111567777 | -0.107588 | | |
| | -1.595702 | 0.2989631 | -0.10758764 | 1.8678866 | | |
| ANX(auto) | 方程式の解 | GA(auto) | | | | |
| | -1.239200425 | | -1.23920042 | 2.1416381 | 14.19727352 | |
| | 2.141639058 | | 2.141639058 | 10.392004 | -0.99769734 | |
| | -0.997697339 | | 14.19727352 | -0.997697 | 2 | |
| | 14.19727352 | | | | | |
| | | 絶対値の最大値(auto) | | | | |
| | | 26.07383187 | | | | |
| λ | D109 1 | | | | | |
| | 11.45168854 | | | | | |
| | | λ GA (auto) | | | | |
| | | 11.45168854 | 0 | 0 | | |
| | | 0 | 11.451688 | | | |
| | | 0 | 0 | 11.45168854 | | |
| | | λ GA=GA (auto) | | | | |
| | | 23.84368279 | -2.141639 | -1.41972735 | | |
| | | -2.14163906 | 1.0586843 | 0.997697339 | | |
| | | -14.1972735 | 0.9976973 | 8.451688545 | | |
| (λ) | 18.80665301 | | | | | |

図 2 行列の計算

$$\begin{aligned} \text{AMN}(I, 3) &= 2y_i z_i \\ \text{AMN}(I, 4) &= 2x_i z_i \\ \text{AMN}(I, 5) &= 2(y_i^2 - z_i^2) \end{aligned}$$

Sheet 2

②行列計算

・行列の積 $A^T \cdot A$ の計算。
得られた行列を AA とする。(図 1 b)

$$AA(K, J) = \sum_{I=1}^N \text{AMN}(I, K) \times \text{AMN}(I, J)$$

K, J=1 ... 4

・行列の積 $A^T \cdot M$ の計算。
得られた行列を AN とする。(図 1 c)

$$AN(K) = \sum_{I=1}^N \text{AMN}(I, K) \times \text{AMN}(I, 5) \quad K=1 \dots 4$$

・逆行列 $(A^T \cdot A)^{-1}$ の計算
Excel 関数 $\text{MINVERSE}(AA)$ を実行する。
得られた行列を AA^{-1} とする。(図 2)

・行列の積 $(A^T \cdot A)^{-1} \cdot A^T \cdot M$ の計算
Excel 関数 $\text{MMULT}(AA^{-1}, AN)$ を実行する。

得られた行列を $ANX(K)$ $K=1 \dots 4$ とする。

③固有値・固有ベクトルをもとめる、対角化

- ・係数行列 GA の固有値・固有ベクトルを求めらる。

$$GA = \begin{pmatrix} ANX(1) & ANX(2) & ANX(4) \\ ANX(2) & -2-ANX(1) & ANX(3) \\ ANX(4) & ANX(3) & 2 \end{pmatrix}$$

は 3 次の正方行列で、 λ を固有値行列とする

$$GA \cdot GH = \lambda$$

変換行列 GH が存在する。固有値 λ を求めるため、特性方程式 $|\lambda I - GA| = 0$ を、

数値計算法 (ニュートン法) で解く。ここで I は単位行列である。詳細は [1] を参照のこと。

(図 3a)

- ・固有値を絶対値の小さいほうから並べて、 E_{\min} , E_{mid} , E_{\max} として、電場勾配の非対称定数 η を求める。
- ・それぞれの固有値に対応する固有ベクトル $(l_{\min}, m_{\min}, n_{\min})$, $(l_{\text{mid}}, m_{\text{mid}}, n_{\text{mid}})$, $(l_{\max}, m_{\max}, n_{\max})$ を求めて、変換行列

$$GH = \begin{pmatrix} l_{\min} & l_{\text{mid}} & l_{\max} \\ m_{\min} & m_{\text{mid}} & m_{\max} \\ n_{\min} & n_{\text{mid}} & n_{\max} \end{pmatrix} \quad (23)$$

| | | | | |
|---|----------------------|--------------|--------------|------------------------------|
| (3)ニュートン法による固有値の決定 行列から $H(X)=0$ となる X の値を求め取る | | | | 手作業 |
| 初期値1 | | | | -22 |
| 初期値2 | | | | 8 |
| 初期値3 | | | | 13 |
| 初期値1をD100へ数値コピーする | | | | |
| λ (入力) | | | | 0.00001 |
| $(\lambda + \Delta)GA - GA(\text{auto})$ | | | | |
| | 23.84370278 | -2.141639058 | -14.19727352 | |
| | -2.141639058 | 1.059684297 | 0.997697339 | |
| | -14.19727352 | 0.997697339 | 9.451688545 | |
| $(\lambda - \Delta)GA - GA(\text{auto})$ | | | | |
| | 23.84368278 | -2.141639058 | -14.19727352 | |
| | -2.141639058 | 1.059674297 | 0.997697339 | |
| | -14.19727352 | 0.997697339 | 9.451678545 | |
| $(\lambda + \Delta)$ | | | | |
| | 18.80718903 | | | |
| $(\lambda - \Delta)$ | | | | |
| | 18.80611803 | | | |
| (λ) | | | | |
| | 18.806115752 | | | |
| (λ) | | | | |
| | 18.80665301 | | | |
| cursor → P145 Contr → a | | | | |
| λ 1 | 11.20016908 | | | 固有値に対応する固有ベクトルをT181~T183にコピー |
| | | | | -22.14315869 |
| 固有値1 | -22.14315869 | 10.69147015 | 11.45168854 | |
| 固有値2 | 10.69147015 | 0.945961984 | 0.295896220 | 固有値の小さい順に固有値を出力 |
| 固有値3 | 11.45168854 | -0.072762773 | -0.769625196 | 固有値の大きい順に固有値を出力 |
| sum | 0. 許へ替え | -0.523420465 | 0.570861818 | 0.632572369 |
| EMIN | 10.69147015 | 絶対値の最も小さいもの | 10.69147015 | 11.45168854 |
| EMAX | 11.45168854 | 絶対値の最も大きいもの | 0.295896220 | 0.444375638 |
| ETEC | -22.14315869 | 絶対値の最も大きいもの | -0.769625196 | 0.632572369 |
| eta | 0.04331976 | | 0.570861818 | 0.632572369 |
| (3)固有値ベクトルの決定 | | | | |
| $GA(\text{auto})$ | | | | |
| | -12.39200425 | 2.141639058 | 14.19727352 | |
| | 2.141639058 | 10.39200425 | -0.997697339 | |
| | 14.19727352 | -0.997697339 | 2 | |
| $\lambda GA(\text{auto})$ | | | | |
| | 11.45168854 | 0 | 0 | |
| | 0 | 11.45168854 | 0 | |
| | 0 | 0 | 11.45168854 | |
| $GA - \lambda GA(\text{auto})$ | | | | |
| | -23.84369279 | 2.141639058 | 14.19727352 | |
| | 2.141639058 | -1.059684297 | -0.997697339 | |
| | 14.19727352 | -0.997697339 | -9.451688545 | |
| $GB(\text{auto})$ | | | | |
| | -23.84369279 | 2.141639058 | 14.19727352 | |
| | 2.141639058 | -1.059684297 | -0.997697339 | |
| $GBT(\text{計算})$ | | | | |
| | =TRANSPOSE(O157Q158) | | | |
| | -23.84369279 | 2.141639058 | | |
| | 2.141639058 | -1.059684297 | | |
| | 14.19727352 | -0.997697339 | | |
| $MatBTB(\text{計算})$ | | | | |
| | 573.1082038 | -53.33404506 | | |
| | -53.33404506 | 5.709548666 | | |
| $BTB(\text{auto})$ | | | | |
| | 427.6898993 | | | |
| $VecB(\text{auto})$ | | | | |
| | | | | -23.84369279 |
| | | | | 2.141639058 |
| $MatB2(\text{auto})$ | | | | |
| | | | | 14.19727352 |
| | | | | -0.997697339 |
| $MatB2(\text{auto})$ | | | | |
| | | | | 12.90792023 |
| $InVB2(\text{計算})$ | | | | |
| | | | | -0.072284223 |
| | | | | -1.099889539 |
| $VecH(\text{計算})$ | | | | |
| | | | | 0.512603621 |
| | | | | 1.602130213 |
| $ノルム(\text{auto})$ | | | | |
| | | | | 1.956932215 |
| $VecH(\text{auto})$ | | | | |
| | | | | 0.511003903 |
| | | | | 0.261942451 |
| | | | | 0.818694792 |
| $MatA*vecH(\text{計算})$ | | | | |
| | | | | 5.951867646 |
| | | | | 9.996893967 |
| | | | | 9.376437777 |

図 3a 固有値を求めるシート

| | | | | |
|--------------------------------|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| (3)固有値ベクトルの決定 | | | | |
| $GA(\text{auto})$ | | | | |
| | -12.39200425 | 2.141639058 | 14.19727352 | |
| | 2.141639058 | 10.39200425 | -0.997697339 | |
| | 14.19727352 | -0.997697339 | 2 | |
| $\lambda GA(\text{auto})$ | | | | |
| | 11.45168854 | 0 | 0 | |
| | 0 | 11.45168854 | 0 | |
| | 0 | 0 | 11.45168854 | |
| $GA - \lambda GA(\text{auto})$ | | | | |
| | -23.84369279 | 2.141639058 | 14.19727352 | |
| | 2.141639058 | -1.059684297 | -0.997697339 | |
| | 14.19727352 | -0.997697339 | -9.451688545 | |
| $GB(\text{auto})$ | | | | |
| | -23.84369279 | 2.141639058 | 14.19727352 | |
| | 2.141639058 | -1.059684297 | -0.997697339 | |
| $GBT(\text{計算})$ | | | | |
| | =TRANSPOSE(O157Q158) | | | |
| | -23.84369279 | 2.141639058 | | |
| | 2.141639058 | -1.059684297 | | |
| | 14.19727352 | -0.997697339 | | |
| $MatBTB(\text{計算})$ | | | | |
| | 573.1082038 | -53.33404506 | | |
| | -53.33404506 | 5.709548666 | | |
| $BTB(\text{auto})$ | | | | |
| | 427.6898993 | | | |
| $VecB(\text{auto})$ | | | | |
| | | | | -23.84369279 |
| | | | | 2.141639058 |
| $MatB2(\text{auto})$ | | | | |
| | | | | 14.19727352 |
| | | | | -0.997697339 |
| $MatB2(\text{auto})$ | | | | |
| | | | | 12.90792023 |
| $InVB2(\text{計算})$ | | | | |
| | | | | -0.072284223 |
| | | | | -1.099889539 |
| $VecH(\text{計算})$ | | | | |
| | | | | 0.512603621 |
| | | | | 1.602130213 |
| $ノルム(\text{auto})$ | | | | |
| | | | | 1.956932215 |
| $VecH(\text{auto})$ | | | | |
| | | | | 0.511003903 |
| | | | | 0.261942451 |
| | | | | 0.818694792 |
| $MatA*vecH(\text{計算})$ | | | | |
| | | | | 5.951867646 |
| | | | | 9.996893967 |
| | | | | 9.376437777 |

図 3b 固有ベクトルの決定

| | | | |
|---------------|--------------|--------------|--------------|
| 行列の対角化の確認 | | | |
| GA(auto) | -12.39200425 | 2.141639058 | 14.19727352 |
| | 2.141639058 | 10.39200425 | -0.997697339 |
| | 14.19727352 | -0.997697339 | 2 |
| GH(auto) | | | |
| | 0.285996228 | 0.444375638 | 0.848961984 |
| | -0.769625196 | 0.63433626 | -0.072763773 |
| | 0.570861818 | 0.632572369 | -0.523420465 |
| TGH(計算) | | | |
| | 0.285996228 | -0.769625196 | 0.570861818 |
| | 0.444375638 | 0.63433626 | 0.632572369 |
| | 0.848961984 | -0.072763773 | -0.523420465 |
| GH*TGH(計算) | | | |
| | 1 | 1.80411E-16 | -3.88578E-16 |
| | 1.80411E-16 | 1 | 6.93889E-18 |
| | -3.88578E-16 | 6.93889E-18 | 1 |
| 固有値(auto) | | | |
| | 10.69147015 | | |
| | 11.45168854 | | |
| | -22.14315869 | | |
| TGH*GA(計算) | | | |
| | 2.912355529 | -7.954904931 | 5.959943316 |
| | 4.832617461 | 6.912601564 | 6.941191614 |
| | -18.10781776 | 1.584223907 | 11.07870079 |
| TGH*GA*GH(計算) | | | |
| | 10.36329992 | 0.024459295 | -0.073475929 |
| | 0.024459295 | 10.92321731 | -0.033440207 |
| | -0.073475929 | -0.033440207 | -21.28651728 |

図 4 対角化の確認

| | | | | | | | | | | |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|-----------|-------------|--------------|-------------|
| | | | | 固有値ベクトル1 | 固有値ベクトル2 | 固有値ベクトル3 | | | | |
| | | | | 0.285996228 | 0.444375638 | 0.848961984 | | | | |
| | | | | -0.769625196 | 0.63433626 | -0.072763773 | | | | |
| | | | | 0.570861818 | 0.632572369 | -0.523420465 | | | | |
| EMIN | 10.69147015 | 固有値の正で小 | 2乗和 | 1 | 1 | 1 | | | | |
| EMAX | 11.45168854 | 固有値の正で大 | | | | | | | | |
| ENEG | -22.14315869 | 固有値のうち負 | | | | | | | | |
| eta | 0.034331976 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| H(Auto) | 0.285996228 | -0.769625196 | 0.570861818 | | | | | | | |
| | 0.444375638 | 0.63433626 | 0.632572369 | | | | | | | |
| | 0.848961984 | -0.072763773 | -0.523420465 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| HEM(auto) | 1 | 0 | 0 | | | | | | | |
| | 0 | 1 | 0 | | | | | | | |
| | 0 | 0 | 1 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| NewHEM | HHHEM | 0.285996228 | -0.769625196 | 0.570861818 | | | | | | |
| | | 0.444375638 | 0.63433626 | 0.632572369 | | | | | | |
| | | 0.848961984 | -0.072763773 | -0.523420465 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| NewH | | 0.285996228 | 0.444375638 | 0.848961984 | | | | | | |
| (Auto) | | -0.769625196 | 0.63433626 | -0.072763773 | | | | | | |
| | | 0.570861818 | 0.632572369 | -0.523420465 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| 変換行列 | | | | 0.017453293 | | | | | | |
| 2-(ps) | 2-(thata) | TH | PH | g | RR(1,1) | RR(2,1) | RR(3,1) | NewRR(1,1) | NewRR(2,1) | NewRR(3,1) |
| 360 | 176 | 3.07178 | 6.26319 | 0.069756 | 0.069756 | -0.000000 | -0.997564 | -0.54952114 | -0.600033377 | 0.581366033 |
| 350 | 176.4 | 3.07876 | 6.10865 | 0.062791 | 0.061837 | -0.010903 | -0.998027 | -0.54365874 | -0.610761917 | 0.575677803 |
| 340 | 176 | 3.07178 | 5.93412 | 0.069756 | 0.065550 | -0.023858 | -0.997564 | -0.53236247 | -0.61703686 | 0.578530601 |
| 330 | 175.8 | 3.06829 | 5.79599 | 0.073238 | 0.063426 | -0.036619 | -0.997314 | -0.52300614 | -0.625917372 | 0.578525732 |
| 325 | 175.4 | 3.06131 | 5.67232 | 0.080199 | 0.055695 | -0.046000 | -0.996779 | -0.51483153 | -0.630521072 | 0.580654266 |
| 320 | 175.1 | 3.05907 | 5.58506 | 0.085417 | 0.046433 | -0.054906 | -0.996345 | -0.50780663 | -0.636011796 | 0.581052873 |

図 5 変換行列

を得る。(図 3 b)

- Excel 関数 **TRASPOSE(GH)** を実行して、転置行列 **TGH** を得る。
- 行列 **GA** を対角化するため、Excel 関数 **MMULT(TGH, GA)** を実行、得られた行列を **TGH・GA** とする。
- さらに、**MMULT(TGH・GA, GH)** を実行する。非対角要素が 1.0×10^{-10} 以下であることを確認する。(図 4)

Sheet 3 (繰り返しが必要な場合, Sheet 4, Sheet 5・・・を追加)
Sheet 2 で固有値を求めているが、|E_{max}| が正確

に 2.000 となっていないので、変換行列 **H** を用いて、座標を変換して Sheet 2 の作業を繰り返す。変換行列は次のようになっている。

$$H = \begin{pmatrix} l_{\min} & m_{\min} & n_{\min} \\ l_{\text{mid}} & m_{\text{mid}} & n_{\text{mid}} \\ l_{\max} & m_{\max} & n_{\max} \end{pmatrix} = TGH \quad (24)$$

・(24)式の変換行列を用いて、(20)式から得られた新座標に対して、Sheet 2 の手順を繰り返す。

繰り返し

- 行列 **GA** を対角化して、|E_{max}| が正確に 2.000 となっていること、非対角要素が 1.0×10^{-10} 以下であることを確認する。新しい行列 **newGH**

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--------------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|----------|-------------|--------------|-------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 固有値1 | -0.96569053 | | | -0.995690525 | -1.034309516 | 2.000000041 | | | | | | | | | | | | | | |
| 固有値2 | -1.03430952 | | | 固有ベクトル1 | 固有ベクトル2 | 固有ベクトル3 | | | | | | | | | | | | | | |
| 固有値3 | 2.000000041 | | | | 0.999871912 | 0.01600475 | 8.43746E-05 | | | | | | | | | | | | | |
| FATA | 0.084308485 | | | | 0.016004743 | -8.56154E-05 | | | | | | | | | | | | | | |
| H | 0.999871912 | | | | 0.01600475 | 7.68387E-05 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | 8.43746E-05 | 7.82001E-05 | 0.999999993 | | | | | | | | | | | | | |
| Old HEN | 0.284062425 | | | | -0.772378894 | 0.568101601 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0.445620062 | | | | 0.630685394 | 0.635055126 | | | | | | | | | | | | | | |
| | -0.84896105 | | | | 0.072761109 | 0.523422353 | | | | | | | | | | | | | | |
| New Hen | 0.291230759 | | | | -0.782187402 | 0.578147916 | | | | | | | | | | | | | | |
| | -0.44108187 | | | | -0.643260713 | -0.62584124 | | | | | | | | | | | | | | |
| | -0.84890223 | | | | 0.072745282 | 0.523519945 | | | | | | | | | | | | | | |
| TA(*) | -4.89790212 | Z-Φ | Z-Θ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TB(*) | 55.56168865 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TC(*) | -69.088212 | Y-Φ | Y-Θ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CA(*) | 58.43134001 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CB(*) | 128.7439589 | X-Φ | X-Θ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CD(*) | 54.67961795 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 電場勾配主軸 | Φ | Θ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Z | -4.897902123 | 58.43134001 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Y | 55.56168865 | 128.7439589 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | X | -69.08821198 | 54.67961795 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NewH | 0.291230759 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | -0.7821874 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | -0.643260713 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0.578147916 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2φ(phi) | 2ψ(theta) | TH | PH | G | RR(1) | RR(2) | RR(3) | SR(1) | SR(2) | SR(3) | | | | | | | | | |
| 2 | 248 | 35.7 | 0.62006 | 4.32842 | 0.563541 | -0.218598 | -0.541050 | 0.812084 | 0.81822331 | -0.063779375 | 0.571351745 | | | | | | | | | |
| 3 | 247 | 40.5 | 0.70696 | 4.31086 | 0.649448 | -0.253760 | -0.597820 | 0.760406 | 0.821375466 | 0.020589504 | 0.570016162 | | | | | | | | | |
| 4 | 245 | 47 | 0.82030 | 4.27609 | 0.731354 | -0.309083 | -0.662832 | 0.681998 | 0.808483188 | 0.135881896 | 0.571203487 | | | | | | | | | |
| 5 | 243 | 52.7 | 0.91978 | 4.24115 | 0.795473 | -0.386137 | -0.708772 | 0.605988 | 0.785393746 | 0.235963851 | 0.572257536 | | | | | | | | | |

図6 電場勾配主軸の決定および標準誤差の計算

表4 計算結果の比較

| | η | Φ_z | Θ_z | Φ_y | Θ_y | Φ_x | Θ_x | 標準偏差 |
|------------|--------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|--------|
| Excel 2013 | 0.0343 | -4.899 | 121.56 | 55.78 | 128.56 | -68.90 | 54.48 | 0.0218 |
| Fortran 95 | 0.0343 | -4.900 | 121.57 | 55.56 | 128.75 | -69.09 | 54.68 | 0.0213 |

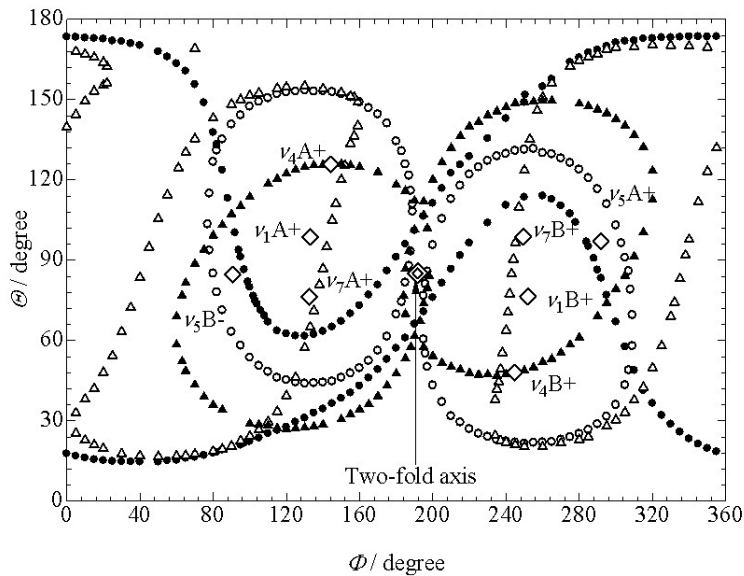


図7 零分離曲線（4本の共鳴線の2回対称を示す零分離曲線のみ示している。）

図中の◇は電場勾配のZ主軸方向を示す。

が得られ、転置行列を **newTGH** とする。新しい変換行列 **newH** は(25)式の変換行列を **oldH** とすると、次のようになる。

$$\mathbf{newH} = \mathbf{newTGH} \cdot \mathbf{oldH} \quad (\text{図5})$$

Sheet 4 (繰り返しがあった場合, Sheet 5 ...)

前のシートで固有値を求め $|E_{\max}|$ が正確に 2.000 となっているとする。

- ・測定データ (Θ , Φ) から直交座標に変換する。
- ・変換行列 **newH** を用いて主軸座標系に変換する。
- ・主軸系における極座標 (Θ^* , Φ^*) をもとめる。得られた Φ^* を(23)式に代入して、理論値 Θ_{cal} を求める。
- ・理論値 Θ_{cal} と Θ^* との誤差を求め、標準偏差を計算する。(図6)

こうして、計算精度が見かけ上15桁といわれているエクセルを利用して得られた結果は、Fortran 95 for Windows での倍精度計算の結果とほとんど誤差はない。(表4)最後に、Zeeman 効果の解析例を図6に示す。

§ II 分子軌道法による電場勾配主軸方向の決定

1. 核外電子による電場勾配

電場勾配が原子価 p 軌道によって生じるとする扱いに準じる [2]。すなわち、電場勾配主軸系における X, Y, Z 軸方向の成分 q_{xx} , q_{yy} , q_{zz} は次のようにあらわされる。

$$\frac{q_{xx}}{q_0} = \rho_x - \frac{1}{2}(\rho_y + \rho_z) \quad (25)$$

$$\frac{q_{yy}}{q_0} = \rho_y - \frac{1}{2}(\rho_x + \rho_z) \quad (26)$$

$$\frac{q_{zz}}{q_0} = \rho_z - \frac{1}{2}(\rho_x + \rho_y) \quad (27)$$

$$\eta \frac{q_{zz}}{q_0} = \frac{3}{2}(\rho_x - \rho_y) \quad (28)$$

ここで、 ρ_x , ρ_y , ρ_z は主軸方向における原子価 p_x , p_y , p_z 軌道 (例えば ^{81}Br や ^{79}Br では 4p 原子軌道, ^{127}I では 5p 軌道にあたる) から生じる電子密度 (数) である。ここで、主軸系において $|q_{zz}| >$

$|q_{yy}| > |q_{xx}|$ また $q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0$ が成り立つ。 q_0 は原子価 p 軌道に電子が 1 個存在するときの電場勾配にあたる。 $(^{81}\text{Br}$ の場合 $e^2 Q q_0 / h = -643.032$ MHz, ^{79}Br の場合 $e^2 Q q_0 / h = -769.756$ MHz, ^{127}I の場合 $e^2 Q q_0 / h = 22912.712$ MHz)。 η は電場勾配の非対称定数である。これらの電子密度 ρ_x , ρ_y , ρ_z を見積もるために分子軌道法を用いる。

2. 分子軌道法の利用

既知の結晶構造から、計算対象となる構造を取り出す。鎖状構造の化合物では繰り返し単位に注意し、対象原子が中心付近になるようにまた三次元的に対称になるように構造を取り出す (この際原子数はかなり多くなるが、これを 1 つの分子として計算する)。分子軌道法の計算に必要な直交座標に変換して、全電荷に注意して分子軌道法の計算を実行する。構造最適化は行わない。分子軌道法のプログラムにはいろいろあるが、占有分子軌道を原子価 p 軌道の関数の一次式として表現するものが必要である。

i 個の占有分子軌道を $\Psi_i = \sum_j C_{ij} p_j + \text{etc}$ とする。ここで、 $p_j (j=x, y, z)$ は原子価 p 電子軌道である。原子価 p 電子による密度行列の対角項を

$$\rho_{ij} = \sum_i \left(2 \times \sum_i C_{ij}^2 \right), \text{ 非対角項を}$$

$$\rho_{jk} = \sum_i \left(\sum_{jk} C_j C_k \right) (j, k = x, y, z) \text{ とする。}$$

即ち、重なり積分を $S_{ij} = \int p_i p_j dt = 1$ および $S_{jk} = \int p_j p_k dt = 0.5$ として対角項と非対角項を見積もる。密度行列は次のような要素を持つことになる。

$$\mathbf{GB} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} & \rho_{xz} \\ \rho_{xy} & \rho_{yy} & \rho_{yz} \\ \rho_{xz} & \rho_{yz} & \rho_{zz} \end{pmatrix} \quad (29)$$

これを対角化して、固有値 ρ_x , ρ_y , ρ_z を求める。これを、(25)式から(28)式に代入し、電場勾配の成分 q_{xx} , q_{yy} , q_{zz} を求める。臭素原子の場合、共鳴周

波数は $\nu = \frac{e^2 Q q_{zz}}{2h} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$ となる。また、電場

| I1 | s | Px | Py | Pz | S2 | X2 | Y2 | Z2 | 2XY | 2YZ | 2XZ |
|----|----------|----------|----------|----------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 0.00026 | 0.00016 | 0.00013 | 0.00004 | 6.76E-08 | 2.56E-08 | 1.69E-08 | 1.6E-09 | 4.16E-08 | 1.04E-08 | 1.28E-08 |
| 2 | 0.00025 | 0.00015 | 0.00013 | 0.00004 | 6.25E-08 | 2.25E-08 | 1.69E-08 | 1.6E-09 | 3.9E-08 | 1.04E-08 | 1.2E-08 |
| 3 | -0.0031 | -0.00342 | -0.00234 | 0.00021 | 0.0000961 | 1.16964E-05 | 5.48E-06 | 4.41E-08 | 1.6E-05 | -9.8E-07 | -1.4E-06 |
| 4 | 0.00029 | 0.00019 | 0.00017 | 0.00006 | 8.41E-08 | 3.61E-08 | 2.89E-08 | 3.6E-09 | 6.46E-08 | 2.04E-08 | 2.28E-08 |
| 5 | -0.00062 | -0.00029 | -0.00013 | 0.00097 | 3.844E-07 | 8.41E-08 | 1.69E-08 | 9.41E-07 | 7.54E-08 | -2.5E-07 | -5.6E-07 |
| 6 | -0.00412 | -0.00301 | -0.00172 | 0.00639 | 1.69744E-05 | 9.0601E-06 | 2.96E-06 | 4.08E-05 | 1.04E-05 | -2.2E-05 | -3.8E-05 |
| 7 | -0.00002 | -0.00002 | -0.00001 | 0 | 4E-10 | 4E-10 | 1E-10 | 0 | 4E-10 | 0 | 0 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00001 | 0 | 4E-10 | 4E-10 | 1E-10 | 0 | 4E-10 | 0 | 0 |
| 11 | 0.00051 | 0.00043 | 0.00032 | 0.00003 | 2.601E-07 | 1.849E-07 | 1.02E-07 | 9E-10 | 2.75E-07 | 1.92E-08 | 2.58E-08 |
| 12 | 0.00039 | 0.00013 | 0.00004 | -0.00061 | 1.521E-07 | 1.69E-08 | 1.6E-09 | 3.72E-07 | 1.04E-08 | -4.9E-08 | -1.6E-07 |
| 13 | -0.02608 | -0.03657 | -0.02009 | 0.00988 | 0.000680166 | 0.001337365 | 0.000404 | 9.76E-05 | 0.001469 | -0.0004 | -0.00072 |

図8 密度行列の計算シート

勾配の主軸系は密度行列を対角化の際の固有ベクトルとして方向余弦が得られるので、各共鳴核位置の電場勾配Z主軸の相互角が得られる。一般に電場勾配の主な起因は原子価p電子によるものであるため、二次的な結合がなければ、電場勾配Z主軸方向はほとんど結合方向に一致する。

3. 解析例

[C(NH₂)₃]CdI₃の結晶構造から、MercuryVer3.6 [3]を用いて、陰イオンの鎖状構造の一部、[Cd₅I₁₆]⁶⁻を図9のように取り出す。量子化学計算パッケージWinGamess [4]を使い、PM3基底で1回ほど自己撞着場(ISCF)計算を行い、占有分子軌道中の5p軌道の係数を得る。計算支援ツールとしてFacio 19.1.4 [5]を利用した。密度行列の対角項、非対角項を前述のように求める。密度行列の対角化は§Iゼーマン効果の場合と同様

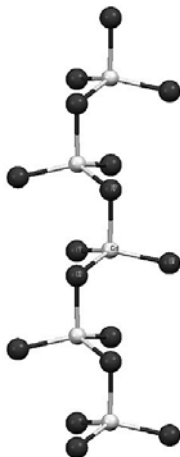
図9 [Cd₅I₁₆]⁶⁻の構造

表5 分子軌道法から求められた電場勾配Z主軸の相互角

(カッコ内は結晶構造から求められた相互角)。

| | I1 | I2 | I3 |
|-----|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| I2 | 117.62 (117.37) | | |
| I3 | 27.42 (27.25) ^{#1} | 144.51 (144.22) ^{#1} | |
| I3' | 91.38 (91.32) ^{#1} | 34.78 (34.86) ^{#1} | 114.00 (114.04) ^{#1} |

#1 カッコ内はCd-I3(I3')-Cd'面の垂線とI1, I2, I3の電場勾配Z主軸のなす角度

である。対角化後の総p電子数は対角化前にWinGamessで計算された総p電子数と同じになる。対角化の際に得られた固有値ベクトルから、電場勾配Z主軸の相互角が得られる。得られた相互角を表5に示す。括弧内に結晶構造から求められた相互角を示しているが、よく一致している。この結果から、架橋位置にあるI3およびI3'原子の電場勾配Z主軸はCd-I3-Cd'面またはCd-I3'-Cd'面の垂線方向を向くことがわかる。関連して、AlBr₆中の架橋Br原子の電場勾配Z主軸がAl-Br(架橋)-Al'面の垂線方向に向いていることが、ゼーマン効果の実験から知られている。計算から得られた共鳴周波数は、計算モデルの総電荷に依存する。

結 論

エクセルを用いた計算の精度はFortranプログラムの倍精度計算に匹敵する。

参考文献

- [1] 縄田和満 『Excelによる線形代数入門』 (朝倉書店) 7.4. Excelによる固有値・固有ベクトルの計算 pp. 139
- [2] “Nuclear Quadrupole Resonance” Fortshritte der chemischen Forschung, Topics in Current Chemistry (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York) **1972**, E. A. C. Lucken, Nuclear Quadrupole Resonance, pp.155.
- [3] MERCURY 3.6 Windows, the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).
- [4] Windows Version GAMESS Ver.11. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, J. Comput. Chem. **1993**, 14, 1347-1363.
- [5] FACIO 19. 1. 4., M. Suenaga, J. Comput. Chem. Jpn. **2005**, 4, 25-32. M. Suenaga, J. Comput. Chem. Jpn. **2008**, 7, 33-53.