無機構造論 1

＜固体の核磁気共鳴＞

§１）序論：＜分光学＞(spectroscopy)

＜遷移確率＞

$$p(i \to f) = \delta\left[h\nu - \left(E_f - E_i\right)\right] \times \left|\langle f|H'|i\rangle\right|^2 \tag{1-1}$$

例　x 方向に直線偏光しｚ方向に進行する電磁波と基底状態（１ｓ）にある水素原子との相互作用

電子のポテンシャルエネルギー

$$V(x,y,z) = -\frac{e^2}{r} + eE \cdot x(t) = V_0 + V' \tag{1-2}$$

$$\left|\langle f|H'|i\rangle\right| = eE\int \varphi_f^*(r)x\varphi_{1S}(r)dr \neq 0 \tag{1-3}$$

(1-2)が成立するためには　φ_f：奇関数でなければならない.

実際には

$$\Delta l = \pm 1 \quad (\Delta m = 0, \pm 1) \tag{1-4}$$

選択則

§２）核の磁性，磁気共鳴

・核磁気モーメント $\mu = g_N M_N \mathbf{I} = \gamma_N \hbar \mathbf{I}$ (2-1)

・ NMR（核磁気共鳴）の遷移確率

$$p(i \to f) = \delta(E_m - E_{m'} - \hbar\omega)\left|\langle I_f m|H'|I_i m'\rangle\right|^2 \tag{2-2}$$

$$H_0 = -\mu \cdot \mathbf{H} = -\gamma_N \hbar H_0 I_z \tag{2-3}$$

$$H' = -\gamma H_1 I_x \cos\omega t\,, \quad (H_0 >> H_1) \tag{2-4}$$

NMR では $I_f = I_i$

$$\text{＜選択則＞}\ m \leftrightarrow m \pm 1 \tag{2-5}$$

固有値

$$E_m = -\gamma_N \hbar H_0 m, (m = I, I-1, \cdots -I) \tag{2-6}$$

$$\begin{cases} \Delta E = \hbar\omega = \hbar\gamma_N H_0 \\ \omega = \gamma_N H_0 \end{cases} \tag{2-7}$$

§３）スピン・格子緩和

$m=\frac{1}{2}\leftrightarrow m=-\frac{1}{2}$の遷移する一秒あたりの確率W

$$\frac{dN_+}{dt}=W\left(N_- - N_+\right) \tag{3-1}$$

$$N=N_+ + N_-,\quad n=N_+ - N_-$$

(3-1)は

$$\frac{dn}{dt}=-2Wn \tag{3-2}$$

その解は

$$n=n\left(t=0\right)e^{-2Wt} \tag{3-3}$$

これは断熱的でいずれ n→0 になる→共鳴停止！

・ 格子系がエネルギーをとってくれないといけない

$$\frac{dN_+}{dt}=N_-W_\downarrow - N_+W_\uparrow \tag{3-4}$$

（定常状態）
$$\begin{aligned}&\frac{N_-^0}{N_+^0}=e^{-\Delta E/kT}=e^{-\gamma\hbar H_0/kT}\\&\frac{dN_+}{dt}=0\rightarrow\frac{N_-^0}{N_+^0}=\frac{W_\uparrow}{W_\downarrow}=e^{-\gamma\hbar H_0/kT}\end{aligned} \tag{3-5}$$

(3-4)から

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt}&=N\left(W_\downarrow - W_\uparrow\right)-n\left(W_\downarrow + W_\uparrow\right)\\&=\frac{n_0-n}{T_1}\end{aligned} \tag{3-6}$$

ただし,

$$n_0=n\left(\frac{W_\downarrow - W_\uparrow}{W_\downarrow + W_\uparrow}\right),\quad \frac{1}{T_1}=W_\downarrow + W_\uparrow \tag{3-7}$$

ここで, T_1 ：スピン・格子緩和時間

従って,

$$n=n_0+Ae^{-t/T_1} \tag{3-8}$$

最初磁化していない所から始めると（t=0 で n=0）

$$n = n_0\left(1 - e^{-t/T_1}\right) \qquad (3\text{-}9)$$

(3-2)と(3-6)を組み合わせれば

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1} \qquad (3\text{-}10)$$

定常状態$\frac{dn}{dt} = 0$では

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \qquad (3\text{-}11)$$

（パルス法ではH_1を切った状態でT_1を測定しているので(3-9)で与えられる）

〔固体の NMR の先駆者たち

Gorter のグループ，Purcell のグループ，Bloch のグループ〕

§４）Mössbauer 効果との比較

^{57}Fe の Mössbauer 効果

核の基底状態　←→　励起状態　の遷移を用いた磁気共鳴である

選択則　$\Delta l = \pm 1,\quad \Delta m = 0, \pm 1$ (4-1)

§５）NMR の現象論（古典論的考察）

＜磁場中での磁気モーメントの才差運動＞

$$\hbar\frac{d\mathbf{J}}{dt} = [\mu \times \mathbf{H}], \mu = \gamma\hbar\mathbf{J} \qquad (5\text{-}1)$$

（参考：

$$U = -M \cdot H, \quad F = -gradU = -\frac{\partial U}{\partial r} = M \cdot grad_r H = M\frac{\partial H}{\partial r}$$

$$\begin{cases} F = \dot{P} \\ T = \dot{L} \end{cases}, \; T = \frac{\partial U}{\partial \theta} = -MH\sin\theta, \; T = M \times H$$

）

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma[\mu \times \mathbf{H}] \qquad (5\text{-}2)$$

$H//z$ とすると，

$$\begin{cases} \dfrac{d\mu_x}{dt} = \gamma\mu_y H \\ \dfrac{d\mu_y}{dt} = -\gamma\mu_x H \\ \dfrac{d\mu_z}{dt} = 0 \end{cases} \tag{5-3}$$

これを満たす解は,

$$\begin{cases} \mu_x = A\sin(\omega_0 t) \\ \mu_y = A\cos(\omega_0 t) \\ \mu_z = B \end{cases} \tag{5-4}$$

ただし, $\omega_0 = \gamma H$ （才差運動の角速度）

＜座標変換＞ z 軸のまわりを角速度 ω で回る座標系
一般にベクトル $\mathbf{X}$ （$\tilde{\mathbf{X}}$：回転座標系から見たベクトル）

$$\frac{d\tilde{\mathbf{X}}}{dt} = \frac{d\mathbf{X}}{dt} - [\omega \times \mathbf{X}] \tag{5-5}$$

（$\boldsymbol{\omega}$ は大きさ ω で z 方向のベクトル）
(5-5)を(5-2)へ代入

$$\frac{d\tilde{\mu}}{dt} = \gamma[\mu \times \mathbf{H}] - [\omega \times \mu] = \gamma\left[\mu \times \left(\mathbf{H} + \frac{\omega}{\gamma}\right)\right] \tag{5-6}$$

あたかも磁場が $H + \dfrac{\omega}{\gamma}$ になったように見える
例えば才差運動と同じ回転をする系では

$$\omega_0 = -\gamma\mathbf{H} \quad \text{だから} \quad \frac{d\mu}{dt} = 0 \tag{5-7}$$

ここで，xy 平面内で角運動 ω で回転する回転磁場を導入する.

$$\begin{cases} \dfrac{d\tilde{\mu}_x}{dt} = \gamma\left(\mathbf{H} + \dfrac{\omega}{\gamma}\right)\tilde{\mu}_y \\ \dfrac{d\tilde{\mu}_y}{dt} = -\gamma\left(\mathbf{H} + \dfrac{\omega}{\gamma}\right)\tilde{\mu}_x + \gamma H_1\tilde{\mu}_z \\ \dfrac{d\tilde{\mu}_z}{dt} = -\gamma H_1\tilde{\mu}_y \end{cases} \tag{5-9}$$

M は $\mathrm{H_{eff}}$ の回りを才差運動する。
$\tilde{x}$ 軸を中心に M は角速度 $\omega_1 = \gamma H_1$ で回転する。

＜緩和現象まで含めたブロッホの式＞

$$\begin{cases} \dfrac{d\tilde{\mu}_x}{dt} = \gamma\left(\mathbf{H} + \dfrac{\omega}{\gamma}\right)\tilde{\mu}_y - \dfrac{\tilde{\mu}_x}{T_2} \\ \dfrac{d\tilde{\mu}_y}{dt} = -\gamma\left(\mathbf{H} + \dfrac{\omega}{\gamma}\right)\tilde{\mu}_x + \gamma H_1\tilde{\mu}_z - \dfrac{\tilde{\mu}_y}{T_2} \\ \dfrac{d\tilde{\mu}_z}{dt} = -\gamma H_1\tilde{\mu}_y + \dfrac{\mu_0 - \tilde{\mu}_z}{T_1} \end{cases} \tag{5-10}$$

（定常解）
（$\mathrm{H_1}$ が小さく $\mathrm{M_z}$ が少し回転した状態で緩和による復元力と釣り合う場合）

$$\frac{d\tilde{M}_x}{dt} = \frac{d\tilde{M}_y}{dt} = \frac{d\tilde{M}_z}{dt} = 0 \tag{5-11}$$

$$解\begin{cases} \tilde{M}_x = \chi_0(\omega_0 T_2)\dfrac{(\omega_0-\omega)T_2}{1+(\omega-\omega_0)^2 {T_2}^2}H_1 \\ \tilde{M}_y = \chi_0(\omega_0 T_2)\dfrac{1}{1+(\omega-\omega_0)^2 {T_2}^2}H_1 \end{cases} \tag{5-12}$$

ただし， $M_0 = \chi_0 H, \omega_0 = \gamma H$

実際には回転磁場 $\mathbf{H}_1 = H_1 e^{i\omega t}$ を与えるのは不可能なので x 軸方向に振動する高周波磁場を与える。

$$H_x(t) = 2H_1 \cos\omega t = H_1\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) \tag{5-13}$$

これは右回り，左回りの２つの回転磁場の和と考えられる。

$$\mathbf{H}_1(x,y) = (H_1 \cos\omega t, H_1 \sin\omega t) + (H_1 \cos\omega t, -H_1 \sin\omega t) \tag{5-14}$$

従って， $H_{x_0} = 2H_1$

一方,

$$M_x(t) = \tilde{M}_x \cos\omega t + \tilde{M}_y \sin\omega t = \left[\chi' \cos\omega t + \chi'' \sin\omega t\right] \cdot H_{x_0} \tag{5-15}$$

従って,

$$\begin{cases} \chi' = \dfrac{\chi_0}{2}\omega_0 T_2 \dfrac{(\omega - \omega_0)T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 {T_2}^2} \\ \chi'' = \dfrac{\chi_0}{2}\omega_0 T_2 \dfrac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 {T_2}^2} \end{cases} \tag{5-16}$$

§６）実験法１）定常法 (Steady State Detection)
試料（$\chi = \chi' - i\chi''$をもつ）を含むコイルのインダクタンス L の変化を検出する
$L = L_0(1 + 4\pi\chi)$
右図の回路のインピーダンスは

$$Z = \left[\frac{1}{r + iL_0\omega(1 + 4\pi\chi)} + iC\omega\right]^{-1} \tag{6-1}$$

C を変化し回路を ω に同調させる
即ち,

$\omega = \sqrt{\dfrac{1}{LC}}$ とすると

$$Z = R\left[\frac{1+4\pi iQ\chi}{1+4\pi\chi - i/Q}\right]^{-1} \cong R(1-4\pi iQ\chi) \qquad (6\text{-}2)$$
$$= R(1-4\pi iQ\chi'' - 4\pi iQ\chi')$$

ここで，$R = L^2\omega^2/r, Q = L\omega/r >> 1$

＜検出法＞

a) AC ブリッジ法　（Bloemberger, Purcell, Pound の方法）

試料を含むコイルと含まないコイルで図のような AC ブリッジを組み共鳴からはずれた条件で平衡をとり（出力を０にする）共鳴条件にもってくる．この場合 ω は一定として H を変化させる.

b) クロスコイル法

核磁気モーメントの才差運動によって生じる Y 方向の磁束の振動が受信コイルによる誘導起電力 v(t)を作る.

$$v(t) \propto -\frac{dM_Y}{dt} = \frac{d}{dt}\left[\tilde{M}_x \sin\omega t - \tilde{M}_y \cos\omega t\right] \qquad (6\text{-}3)$$
$$= \omega(\chi'\cos\omega t + \chi''\sin\omega t)\cdot H_{x_0}$$

また, 受信コイルは発信コイルからの高周波磁場をも検出する. その電圧を $V_L(t)$ とすると,

$$V_L(t) = -\frac{dH_y}{dt} = AH_{\chi_0}\omega\sin\omega t \qquad (6\text{-}4)$$

$$V_L + v = \left[\omega(A+\chi'')\sin\omega t + \omega\chi'\cos\omega t\right]\cdot H_{\chi_0}$$
$$= \omega^2 H_{\chi_0}\left(A^2 + A\chi'' + \chi''^2 + \chi'^2\right)\sin(\omega t+\theta) \qquad (6\text{-}5)$$
$$\cong \omega^2 H_{\chi_0}\left(A^2 + A\chi''\right)\sin(\omega t+\theta)$$

共鳴に伴う χ'' の増加による信号電圧の相対的変化

$$\frac{|V_L+v|-|V_L|}{|V_L+v|} \cong \frac{\omega A\sqrt{1+\frac{\chi''}{A}+\left(\frac{\chi''}{A}\right)^2+\left(\frac{\chi'}{A}\right)^2}-\omega A}{\omega^2 A^2} \approx \frac{\chi''}{\omega A} \tag{6-6}$$

一般に $A >> \chi''$

受信コイルと発信コイルを直角に置き，A をだけ小さくする．

c) マージナル発信器法

１．試料を含むコイルで R. F. (Radio Frequency)発信器を構成する．

２．発信条件を発進停止寸前になるよう調節する．

３．試料が共鳴条件を満たすと χ'' が増加しコイルの Q 値が減少する．〔エネルギーロスが増加〕

４．発信電圧 V_{Rf} が減少する．

以上いずれの場合も信号の S/N 比(Signal/Nois)を上げるため H_0 を数 100Hz の Audio 周波数で変調し信号の変化分を検出する．

従って実際の NMR スペクトルは吸収強度の微分曲線を観察する．

２）パルス法

＜スピンエコー法＞

強い高周波磁場（H_1）をパルス的にかけその応答を検出する．

回転座標系で見た横磁気モーメントの動き！

測定法

１）スピンエコースペクトル

強度については緩和現象や装置の感度の周波数依存性を考慮し補正する必要がある．

２）緩和時間の測定

a) 時間的に変動しない不均一磁場による緩和（Free Decay T_2*）

b) 時間的に変動する不均一磁場による横緩和T_2（xy 面内での回転速度が途中で変化する）

c) 縦緩和（スピン格子緩和）T_1の測定

１）T_2^*が長い場合

２）（$T_2^* << \Delta t_{\frac{\pi}{2}}$：Free Decay が短い場合）

スピンエコーを間隔τでくりかえす.

ただし，$\tau' << T_1 \approx \tau$

$$I(\tau) = I(0)\left(1 - e^{\frac{-\tau}{T_1}}\right)$$

３）強磁性体の NMR

内部磁場の存在（外部磁場をかけなくてもよい）

Enhancement（信号の増強）の存在

a) ドメイン内信号

外部からかけた高周波磁場H_1^0により磁化が振動し，それに伴い内部磁場$H_i >> H_1^0$が振動する．そのX方向成分H_1^*は$H_1^* >> H_1^0$

b) 磁壁信号

磁壁の位置が高周波磁場によって振動すると，磁壁内の磁気モーメントが大きく回転振動する．これが内部磁場の振動を通じ，核位置に大きな振動磁場H_1^{**}を作る.

$$H_1^{**} >> H_1^* >> H_1^0$$

また，この反作用で核からの信号も増強される.