§７）超微細相互作用(Hyperfine Interaction)

(7-1) 内部磁場 (Hyperfine Field)（磁気的相互作用）

強磁性体や反強磁性体では外部磁場がなくても核は大きな磁場を感じている.

αFe で$\left|H_{hf}\right| = 330kOe$

Co で$\left|H_{hf}\right| \approx 200kOe$

＜内部磁場の原因＞

１）磁気双極子相互作用（２つの棒磁石内の電子及び核の磁気モーメント間の相互作用）

$$E_D = \frac{1}{r^3}\left[\mu_e \cdot \mu_N - \frac{3(r\cdot\mu_N)(r\cdot\mu_e)}{r^2}\right] \qquad (7\text{-}1)$$

$$\mu_e = g\mu_B\mathbf{S}, \mu_N = \gamma_N \hbar \mathbf{I}$$

$$H_D = g\mu_B\left\langle \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{s}}{r^2}\right\rangle \qquad (7\text{-}2)$$

（電子の位置についての平均）

電子が核のまわりの球対称又は立方対称に分布している場合は$H_D = 0$

またその他の場合も寄与は小さい.

２）Fermi Contact 相互作用

１）は r → 0 で発散，別の取り扱いが必要！

核を磁化$I_N = \mu_N / V$の強磁性体球とみなす.

核内の磁束B_Nは

$$B_N = -\frac{4}{3}\pi I_N + 4\pi I_N = \frac{8}{3}\pi\frac{\mu_N}{V} \qquad (7\text{-}3)$$

反磁場，ローレンツ場

電子の磁化I_eとの相互作用エネルギー（静磁エネルギー）

$$E = -I_e B_N = -\mu_e V \rho_{e\uparrow}(0) \cdot \frac{8}{3}\pi \frac{\mu_N}{V} = -H_F \mu_N$$
$$H_F = \frac{8}{3}\pi\mu_B\left[\left|\varphi_\uparrow(0)\right|^2 - \left|\varphi_\downarrow(0)\right|^2\right] \tag{7-4}$$

核位置 r=0 で有限の確率密度をもつ電子はＳ電子のみ

→Ｓ電子の寄与は２種類に分けられる.

a) 内殻電子(1S, 2S, 3S)の交換分極

↓スピンを持つＳ電子は交換相互作用のため，↑スピンＳ電子に比べ強いクーロン反発力を d 電子（↑スピン）から受け，内部に強く押し込められる.

従って，$\left|\varphi_{S\uparrow}(0)\right|^2 < \left|\varphi_{S\downarrow}(0)\right|^2$となり，負の（磁化方向と逆の）大きな内部磁場（～数百 kOe）が生じる.

b) 伝導電子(4S)の交換分極（RKKY 相互作用）（金属の場合のみ）

原子に局在した磁気モーメント（3d または 4f 電子）と伝導電子の相互作用

$$\left|\varphi_{4S\uparrow}(r)\right|^2 - \left|\varphi_{4S\downarrow}(r)\right|^2 \cong \frac{2k_f r\cos(2k_f r) - \sin(2k_f r)}{r^4} \tag{7-5}$$

この項は自身の核へは正の寄与

周囲の核には原子間距離に依存し，正又は負の磁場を与える.

３）軌道角運動量モーメント

$$i = -\frac{ev}{2\pi r} \to H = \frac{2\pi i}{cr} = -\frac{ev}{cr^2} = 2\mu_B\frac{\mathbf{l}}{r^3}$$

（ここで$\mu_B = \dfrac{e\hbar}{2mc}$，$\hbar\mathbf{l} = m\mathbf{v}r$）

$$H_L = 2\mu_B\langle l\rangle\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle \tag{7-6}$$

3d 元素の場合は結晶場の影響で$\langle l\rangle \cong 0$であり，この寄与は小さいが希土類元素

(4f 系)では大きい.

(7-2) 電気４重極相互作用(Electric Quadrupole Interaction)

周囲のイオンや電子による静電ポテンシャル V(r)と核の電荷 ρ (r)の相互作用エネルギーを考える.
V(r)を核の位置(r=0)付近で展開（マクローリン展開）

$$V(r) = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_0 z$$
$$+ \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)_0 y^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_0 z^2 + 2\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}\right)_0 xy + \cdots\right\} + \cdots \tag{7-7}$$

以下の量を定義する.

$ze = \int \rho(r) d\tau \qquad (d\tau = dxdydz)$ ：核電荷

$\mu_x = \int x\rho d\tau, \mu_y = \int y\rho d\tau, \mu_z = \int z\rho d\tau$ ：電気２重極モーメント
原子核ではすべてゼロ！ (7-8)

$$Q'_{xx} = \int x^2 \rho d\tau, Q'_{yy} = \int y^2 \rho d\tau, Q'_{zz} = \int z^2 \rho d\tau$$
$$Q'_{xy} = \int xy\rho d\tau, \cdots$$

ポテンシャル V(r)中の核の静電エネルギー

$$E = \int \rho(r) V(r) d\tau = ezV_0 + \mu_x \frac{\partial V}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial V}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial V}{\partial z}$$
$$+ \frac{1}{2}\left[Q'_{xx}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + Q'_{yy}\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + Q'_{zz}\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + Q'_{xy}\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + \cdots\right] \tag{7-9}$$

適当な座標変換により $Q_{xy}, Q_{yz}, \cdots$ 等の非対角項をゼロに出来る.
従って,

$$E_Q = \frac{1}{2}\left[Q_{xx}V_{xx} + Q_{yy}V_{yy} + Q_{zz}V_{zz}\right] \tag{7-10}$$

また，

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \qquad \text{(7-11)}$$

（ラプラス方程式）

これを用いて(7-11)で書き換える．

$$E_Q = \frac{1}{6}\left[V_{xx}\int\left(3x^2 - r^2\right)\rho d\tau + V_{yy}\int\left(3y^2 - r^2\right)\rho d\tau + V_{zz}\int\left(3z^2 - r^2\right)\rho d\tau\right] \qquad \text{(7-12)}$$

$$Q_{xx} = \int\left(3x^2 - r^2\right)\rho d\tau, Q_{yy} = \int\left(3y^2 - r^2\right)\rho d\tau, Q_{zz} = \int\left(3z^2 - r^2\right)\rho d\tau \qquad \text{(7-13)}$$

を電気４重極モーメント(Electric Quadrupole Moment)と呼ぶ．

ρ が球対称分布の場合，全て０となる．

z 方向へ（ラグビーボールのように）伸びている場合，

$Q_{zz} < 0$， $Q_{xx} = Q_{yy} > 0$

・ 量子論における演算子への置き換え

$$x^2 \to {I_x}^2,\quad y^2 \to {I_y}^2,\quad z^2 \to {I_z}^2$$

$$\begin{cases} \int\left(3x^2 - r^2\right)\rho d\tau \to C\left\langle \mathrm{Im}\middle| 3{I_x}^2 - \mathbf{I}^2 \middle| \mathrm{Im}\right\rangle \\ \int\left(3y^2 - r^2\right)\rho d\tau \to C\left\langle \mathrm{Im}\middle| 3{I_y}^2 - \mathbf{I}^2 \middle| \mathrm{Im}\right\rangle \\ \int\left(3z^2 - r^2\right)\rho d\tau \to C\left\langle \mathrm{Im}\middle| 3{I_z}^2 - \mathbf{I}^2 \middle| \mathrm{Im}\right\rangle \end{cases} \qquad \text{(7-14)}$$

C:核の歪率をあらわす定数.

このような置き換えにより，(7-12)を量子論のハミルトニアンで表すと，

$$
\begin{aligned}
H_q &= \frac{C}{6}\left[V_{xx}\left[3{I_x}^2-\mathbf{I}^2\right]+V_{yy}\left[3{I_y}^2-\mathbf{I}^2\right]+V_{zz}\left[3{I_z}^2-\mathbf{I}^2\right]\right] \\
&= \frac{CV_{zz}}{4}\left[3{I_z}^2-\mathbf{I}^2+\left(\frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}\right)\left({I_x}^2-{I_y}^2\right)\right]
\end{aligned} \tag{7-15}
$$

ここで,

$$
\begin{aligned}
&eq = V_{zz}, \eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}} \\
&eQ = C\left\langle I,I\middle|3{I_z}^2-\mathbf{I}^2\middle|I,I\right\rangle = C\left[3I^2-I(I+1)\right] = CI(2I-1)
\end{aligned} \tag{7-16}
$$

とおく.

〔I=1/2 の場合 eQ=0 に注意！！〕

(7-15)は,

$$
\begin{aligned}
H_q &= \frac{eqQ}{4I(2I-1)}\left[3{I_z}^2-\mathbf{I}^2+\eta\left({I_x}^2-{I_y}^2\right)\right] \\
&= \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left[3{I_z}^2-\mathbf{I}^2+\frac{\eta}{2}\left({I_+}^2+{I_-}^2\right)\right]
\end{aligned} \tag{7-17}
$$

例　I=3/2 の場合（${}^{63}Cu$, ${}^{65}Cu$等）

$$
H_q = \frac{e^2qQ}{12}\left[\left(3{I_z}^2-\frac{15}{4}\right)+\frac{\eta}{2}\left({I_+}^2+{I_-}^2\right)\right] \tag{7-18}
$$

エネルギー固有値を求める

$A = \dfrac{e^2qQ}{12}$ とおく

解

$$
\begin{aligned}
&{E_Q}^{\pm\frac{3}{2}} = 3A\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \\
&{E_Q}^{\pm\frac{1}{2}} = -3A\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{7-19}
$$

(7-3) 磁場と４重極相互作用の共存する場合

（簡単のため η =0 とする）

$$H = -\gamma\hbar \mathbf{H}\cdot\mathbf{I} + \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)}\left[3I_z{}^2 - \mathbf{I^2}\right] \tag{7-20}$$

ただし，この式は電場勾配の主軸方向を z 軸としている．

以下，磁場方向を z'軸（量子化軸）とし座標変換を行う．

$I_z = I_z{}'\cos\theta + I_x{}'\sin\theta$　　（θ は z と z'のなす角）

$$\begin{aligned}
H &= -\gamma\hbar H I_{z'} + \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)}\left[3I_{z'}{}^2\cos^2\theta + 3I_{x'}{}^2\sin^2\theta + 3\left(I_{z'}I_{x'} + I_{x'}I_{z'}\right)\sin\theta\cos\theta - \mathbf{I^2}\right] \\
&= -\gamma\hbar H I_{z'} + \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)}\left[\frac{1}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right)\left(3I_{z'}{}^2 - \mathbf{I^2}\right) + \frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta\left[I_{z'}\left(I_+ + I_-\right) + \left(I_+ + I_-\right)I_{z'}\right]\right. \\
&\left.+ \frac{3}{4}\sin^2\theta\left(I_+{}^2 + I_-{}^2\right)\right]
\end{aligned} \tag{7-21}$$

＜ $\gamma\hbar H >> e^2 qQ$ の極限での近似解＞

$$E_m = -\gamma\hbar H m + \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)}\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right)\left[3m^2 - I(I+1)\right] \tag{7-22}$$

$$\begin{aligned}
&\nu(m \leftrightarrow m-1) = \nu_0 + \frac{1}{2}\nu_Q\left(3\cos^2\theta - 1\right)\left(m - \frac{1}{2}\right) \\
&\nu_Q = \frac{3e^2 qQ}{h2I(2I-1)}, \nu_0 = \gamma H
\end{aligned} \tag{7-23}$$

(7-4) 電場勾配の計算

$\left(x_0, y_0, z_0\right)$にある電荷 q が点(x, y, z)に及ぼす静電ポテンシャル

$$V(r) = \frac{q}{|r - r_0|} = \frac{q}{\sqrt{\left(x - x_0\right)^2 + \left(y - y_0\right)^2 + \left(z - z_0\right)^2}} \tag{7-24}$$

$$V_{xx}\Big|_{x=0} = \frac{q\left(3x_0^{\ 2} - r_0^{\ 2}\right)}{r_0^{\ 5}},\ V_{yy}\Big|_{y=0} = \frac{q\left(3y_0^{\ 2} - r_0^{\ 2}\right)}{r_0^{\ 5}},\ V_{zz}\Big|_{z=0} = \frac{q\left(3z_0^{\ 2} - r_0^{\ 2}\right)}{r_0^{\ 5}} \qquad (7\text{-}25)$$

例　８面体配意したイオンによるポテンシャル

$$V_{xx} = \sum_{m=1}^{6} V_{xx}^{\ m},\quad V_{yy} = \sum_{m=1}^{6} V_{yy}^{\ m},\quad V_{zz} = \sum_{m=1}^{6} V_{zz}^{\ m}$$

１）$x_0 = y_0 = z_0 = r_0$（立方対称）の場合

$$V_{xx} = \frac{2q}{r_0^{\ 5}}\left[\left(3x_0^{\ 2} - r_0^{\ 2}\right)^2 - r_0^{\ 2} - r_0^{\ 2}\right] = 0$$

同様に，$V_{yy} = V_{zz} = 0$

２）$z_0 \neq x_0 = y_0$の場合　$V_{zz} \neq 0,\ \ \eta = 0$

３）$z_0 \neq x_0 \neq y_0$の場合　$V_{zz} \neq 0,\ \ \eta \neq 0$

実際の電場ポテンシャルは，中心原子の電子雲が周囲のイオンの電場により変形し，増強される．即ち，$V_{zz}^{\ 0}$をイオンからのものとすると

$$V_{zz} = V_{zz}^{\ 0}(1 - r) \qquad (7\text{-}26)$$

ここで r を Sternheimer factor 又は anti-shielding factor と呼ぶ.