§８）常磁性金属における NMR

≪ナイトシフト(Knight Shift)，T_1T =一定 (Korringa Relation)≫

$$H_0 = H_{res} + \Delta H = H_{res}(1+K)$$
$$K = \frac{H_0 - H_{res}}{H_{res}} \quad \left(= \frac{\omega_{res} - \omega_0}{\omega_0} \right) \tag{8-1}$$

＜ナイトシフトの起源＞

１）伝導電子(S electron)

$$H_s = \frac{8}{3}\pi\mu_B\left|\phi_S(0)\right|^2 \tag{8-2}$$

$$\Delta H_s = H_S g\langle S_z\rangle = \frac{\Omega}{\mu_B} M_S H_S = \frac{\Omega}{\mu_B}\chi_S H_0 \frac{8}{3}\pi\mu_B \left\langle \left|\phi_S(0)\right|^2 \right\rangle_F$$
$$\left(\mu_S = \frac{gN}{V}\mu_B\langle S_z\rangle = -\frac{g\mu_B}{\Omega}\langle S_z\rangle, \quad (\Omega : AtomicVolume) \right) \tag{8-3}$$

$$K_S = \frac{\Delta H_s}{H_0} = \frac{8}{3}\pi\Omega\chi_S\left\langle \left|\phi_S(0)\right|^2 \right\rangle_F \tag{8-4}$$

２）Core Polarization

$$H_{cp} = \frac{8}{3}\pi\mu_B\left\langle \left|\phi_{cp}(0)\right|^2 \right\rangle \text{: 3d スピン当たり} \tag{8-5}$$

$$\Delta H_{cp} = \frac{8}{3}\pi\Omega\chi_d H_0\left\langle \left|\phi_{cp}(0)\right|^2 \right\rangle \tag{8-6}$$

$$K_d = \frac{8}{3}\pi\Omega\chi_d\left\langle \left|\phi_{cp}(0)\right|^2 \right\rangle \tag{8-7}$$

３）軌道モーメント

$$\Delta H_{orb} = 2\mu_B\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle\langle l\rangle = 2\Omega\chi_{orb}H_0\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \tag{8-8}$$

$$K_{orb} = 2\Omega\chi_{orb}\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \tag{8-9}$$

＜Total Knight Shift＞

$$K(T) = K_S + K_{orb} + K_d(T)$$
$$= \frac{8}{3}\pi\Omega\chi_S\left\langle\left|\phi_S(0)\right|^2\right\rangle_F + 2\Omega\chi_{orb}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle - \frac{8}{3}\pi\Omega\chi_d(T)\left\langle\left|\phi_{cp}(0)\right|^2\right\rangle \quad (8\text{-}10)$$

一方,

$$\chi(T) = \frac{2}{3}\chi_S^0 + \chi_{orb} + \chi_d(T) + \chi_{dia} \quad (8\text{-}11)$$

従って,

$$K(T) = A_S \cdot \chi_S + A_{orb} \cdot \chi_{orb} + A_d \cdot \chi_d(T) \quad (8\text{-}12)$$

(A: Hyperfine Coupling Constant 超微細結合定数)

$$A_S = +\frac{8}{3}\pi\Omega\left\langle\left|\phi_S(0)\right|^2\right\rangle_F$$
$$A_{orb} = +2\Omega\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle \quad (8\text{-}13)$$

＜異方性ナイトシフト＞

$$E = -\mathbf{IAS} = -\left(A_{xx}I_xS_x + A_{yy}I_yS_y + A_{zz}I_zS_z\right)$$
$$= -\left(A_{xx}\sin^2\theta\cos^2\varphi + A_{yy}\sin^2\theta\sin^2\varphi + A_{zz}\cos^2\theta\right)IS \quad (8\text{-}14)$$
$$\left(S_z = S\cos\theta, I_z = I\cos\theta, \cdots\right)$$

(Axial symmetry)

$$A_{xx} = A_{yy} = A_0 + A_\perp$$
$$A_{zz} = A_0 + A_{//}, A_{//} = -2A_\perp \quad (8\text{-}15)$$

従って,

$$E = -\left(A_0 + \frac{A_{//}}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right)\right)IS \quad (8\text{-}16)$$

$$H(\theta) = H_0 + \frac{\Delta H}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$
$$K(\theta) = K_0 + \frac{\Delta K}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{8-17}$$
$$\nu(\theta) = \nu_0 + \frac{\Delta \nu}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

（パウダーパターン）

$$\int I(\nu)d\nu \propto \int \frac{2\pi r^2 |d\theta \times r| \sin\theta}{4\pi r^2}$$
$$I(\nu)d\nu \propto \sin\theta d\theta = \sin\theta \frac{1}{\frac{d\nu}{d\theta}} d\nu \propto \frac{d\nu}{\cos\theta} \tag{8-18}$$

＜パウダーパターンの他の例＞

$I = \frac{3}{2}$， $H_0 \neq 0$， $e^2qQ \neq 0$ のパウダーパターン（23 ページと比較）

$$\Delta E_{\pm\frac{3}{2}} = \frac{e^2qQ}{4}\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right)$$
$$\Delta E_{\pm\frac{1}{2}} = -\frac{e^2qQ}{4}\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right)$$

(8-19)　(7-22 参)

$$\Delta \nu_{\frac{3}{2}\to\frac{1}{2}} = -\frac{e^2qQ}{2}\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right)$$
$$\Delta \nu_{\frac{1}{2}\to-\frac{1}{2}} = 0$$
$$\Delta \nu_{-\frac{1}{2}\to-\frac{3}{2}} = \frac{e^2qQ}{2}\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right)$$

(8-20)　(7-23 参)

＜スピン・格子緩和＞

《Korringa relation　$T_1T =$ 一定》

$$\frac{1}{T_1} = 2W \tag{8-21}$$

核と電子の初期状態 $|mks\rangle \to$ 最終状態 $|nk's'\rangle$

$$W_{mks,nk's'} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle mks|V|nk's'\rangle\right|^2 \delta\left(E_m + E_{ks} - E_n - E_{k's'}\right) \tag{8-22}$$

$$W_{mn} = \sum_{\substack{ks \\ k's'}} W_{mks,nk's'} = \sum_{\substack{ks \\ k's'}} W_{mks,nk's'} f(ks)\left[1 - f(k's')\right] \tag{8-23}$$

$$V = \frac{3\pi}{8}\gamma_e \gamma_N \hbar^2 \mathbf{I}\cdot\mathbf{S}\delta(\mathbf{r}) \tag{8-24}$$
$$\left(M_N = \gamma_N \hbar \mathbf{I}, M_e = \gamma_e \hbar \mathbf{S}\right)$$

結局,

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_0^\infty D^2(E) f(E)\left[1 - f(E)\right] dE \tag{8-25}$$

$$f(E)\left[1 - f(E)\right] = -k_B T \frac{\partial f}{\partial E} \cong k_B T \delta\left(E - E_F\right) \tag{8-26}$$
$$\left(f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}\right)$$

$$\frac{1}{T_1} \propto \left\{D\left(E_F\right)\right\}^2 k_B T \tag{8-27}$$

Korringa 関係

（参考書）

１．スリクター：磁気共鳴の原理（岩波）
（益田義賀，雑賀亜幌　訳）第２版
C. P. Slichter: Principles of Magnetic Resonance
(Springer-Verlag, 1978)

２．C. P. スリクター：磁気共鳴の原理（シュプリンガー・フェアラーク東京）
（益田義賀　訳）第３版増補改訂版
C. P. Slichter: Principles of Magnetic Resonance
(Springer-Verlag, 1998)

３．アブラガム：核の磁性　上・下（吉岡）
（富田和久，田中基之　訳）
A. Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism
(Oxford 1961)

４．益田義賀：核磁気共鳴の基礎（丸善）
５．伊達宗行　編：電波物性（実験物理学講座 24）（共立出版）
６．安岡弘志：物理学最前線 8（共立出版）
７. 朝山邦輔 : 遍歴電子系の核磁気共鳴　−金属磁性と超伝導−（裳華房）(2002)
８．実験化学講座第 8 巻　（NMR）日本化学会編　（丸善）(2006)
　等