

1. 磁気共鳴の基礎
2. 磁性体の動的性質
3. 量子スピン系の物理

## - 1 磁気共鳴の基礎

- 1 . 磁場中での磁気モーメントの運動
- 2 . 磁気共鳴、スピンエコー
- 3 . 超微細相互作用、周波数シフト、内部磁場
- 4 . 核磁気緩和現象

references:

1. C. P. Slichter: *Principles of Magnetic Resonance* (3<sup>rd</sup> edition)  
(Springer-Verlag, Berlin, 1989)
2. A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism*  
(Oxford University Press, Oxford, 1961)

# 原子核の磁気モーメント

原子核の角運動量  $\hbar\vec{I}$   $\Rightarrow$  磁気モーメント  $\vec{\mu} = g_N\mu_N\vec{I}$

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$$

proton:  $g_N=5.59$

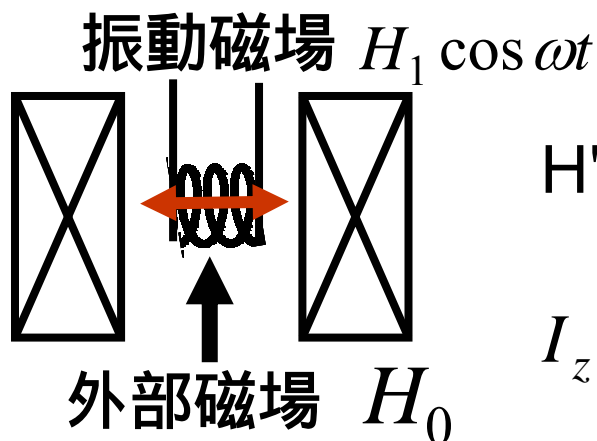
neutron:  $g_N= - 3.82$

Zeeman energy:  $E = -g_N\mu_N\vec{I} \cdot \vec{H} = -\hbar\gamma_N\vec{I} \cdot \vec{H}$

$I=1/2$    $\omega_N = \gamma_N H$   $\frac{\gamma_N}{2\pi} = 42.58 \text{ MHz/T}$  for  $^1\text{H}$

$= 11.29 \text{ MHz/T}$  for  $^{63}\text{Cu}$

磁気共鳴

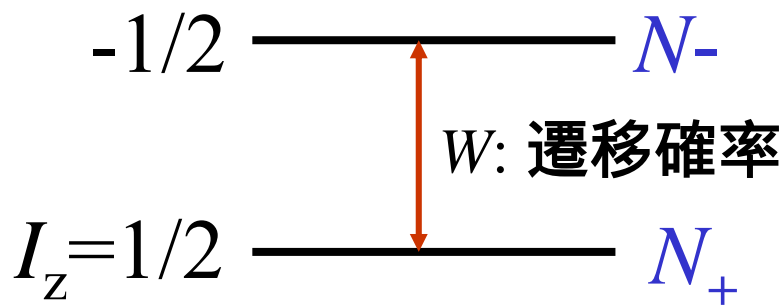


$$H' = \hbar\gamma_N H_1 I_x \cos \omega t \quad I_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}$$

$I_z = +1/2 \leftrightarrow -1/2$  の遷移を引き起こす。

population

核磁化 :  $M_z \propto N_+ - N_- = n$



$$n_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \left( \exp\left(\frac{\hbar\gamma_N H_0}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\hbar\gamma_N H_0}{2k_B T}\right) \right)$$

$$\approx \frac{\hbar\gamma_N H_0}{2k_B T} \ll 1$$

### 核磁化の時間変化 (rate equation)

$$\frac{dN_-}{dt} = W(N_+ - N_-)$$



$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad n = n_0 \exp(-2Wt)$$

$$\frac{dN_+}{dt} = -W(N_+ - N_-)$$

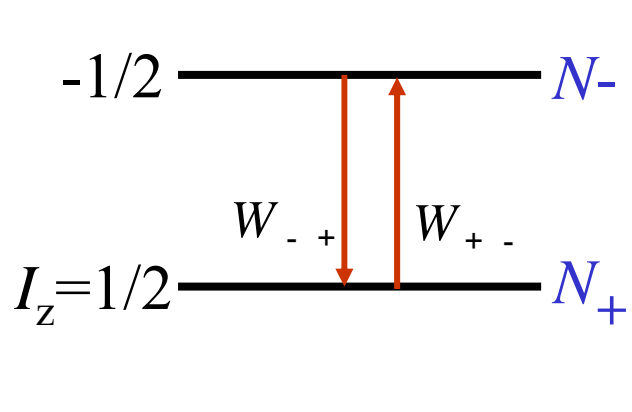
t無限大でnが0?

実際にはスピン系と周りの熱浴との相互作用がある。

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_{\text{eq}} - n}{T_1} \quad \text{定常状態} \quad \frac{dn}{dt} = 0 \quad n_{\text{steady}} = \frac{n_{\text{eq}}}{1 - 2WT_1}$$

$T_1$ : スピン格子緩和時間

スピン系は熱浴との相互作用によって平衡分布を達成する。



振動磁場がないとき

平衡状態では

$$\frac{dN_-}{dt} = W_{+-}N_+ - W_{-+}N_- \quad \frac{dN_-}{dt} = \frac{dN_+}{dt} = 0$$

$$\frac{dN_+}{dt} = W_{-+}N_- - W_{+-}N_+ \quad \text{従って} \quad \frac{W_{-+}}{W_{+-}} = \frac{N_+}{N_-}$$

$$\frac{dn}{dt} = (W_{-+} - W_{+-})N - n(W_{-+} + W_{+-})$$

$$= \frac{n_{\text{eq}} - n}{T_1}$$

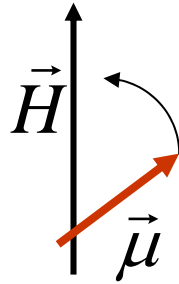
$$n_{\text{eq}} = N \left( \frac{W_{-+} - W_{+-}}{W_{-+} + W_{+-}} \right)$$

$$\frac{1}{T_1} = W_{-+} + W_{+-}$$

# 1. 磁場中での磁気モーメントの運動

古典力学

$$E = -\vec{H} \cdot \vec{\mu} = -H\mu \cos\theta$$



磁気モーメントに働くトルク

$$\vec{\mu} \times \vec{H}$$

は角運動量の時間変化に等しい。

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma_N \vec{H}$$

$$\frac{d\hbar\vec{I}}{dt} \quad (\vec{\mu} = \gamma_N \hbar\vec{I})$$

磁場の周りの角速度 $\gamma_N H$ の回転運動を表す。

Larmor precession (ラーマーオ差運動)

$$\frac{d\vec{\mu}^2}{dt} = 2\vec{\mu} \cdot \dot{\vec{\mu}} = 0, \quad \frac{d(\vec{\mu} \cdot \vec{H})}{dt} = 0$$

# 量子力学

$$H = - \vec{H} \cdot \vec{\mu} \quad \vec{\mu} = \hbar \gamma_N \vec{I}$$

## Heisenberg 運動方程式

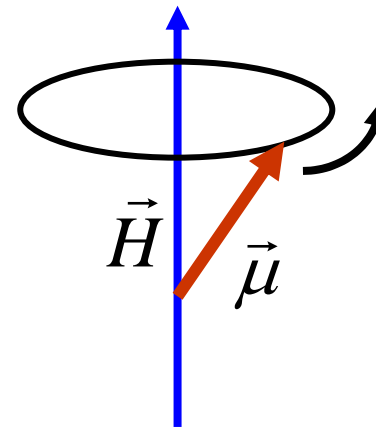
$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \langle [H, I_z] \rangle = -i\gamma_N \vec{H} \cdot \langle [\vec{I}, I_z] \rangle \\ &= \gamma_N (I_x H_y - I_y H_x) \\ &= \gamma_N \langle [\vec{I} \times \vec{H}]_z \rangle \end{aligned}$$

$$I_x I_y - I_y I_x = i I_z$$

$$I_y I_z - I_z I_y = i I_x$$

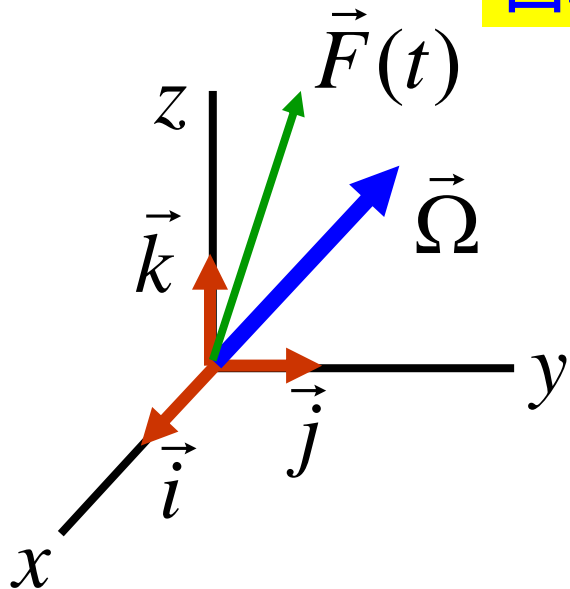
$$I_z I_x - I_x I_y = i I_y$$

$$\frac{d\langle \vec{I} \rangle}{dt} = \gamma_N \langle \vec{I} \rangle \times \vec{H}$$



古典力学と等価

# 回転座標系



$$\begin{cases} \frac{d\vec{i}}{dt} = \vec{\Omega} \times \vec{i} \\ \frac{d\vec{j}}{dt} = \vec{\Omega} \times \vec{j} \\ \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{\Omega} \times \vec{k} \end{cases}$$

$$\vec{F}(t) = \vec{i}F_x + \vec{j}F_y + \vec{k}F_z$$

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{F}}{dt} &= \vec{i} \frac{dF_x}{dt} + \vec{j} \frac{dF_y}{dt} + \vec{k} \frac{dF_z}{dt} + F_x \frac{d\vec{i}}{dt} + F_y \frac{d\vec{j}}{dt} + F_z \frac{d\vec{k}}{dt} \\ &= \underbrace{\vec{i} \frac{dF_x}{dt} + \vec{j} \frac{dF_y}{dt} + \vec{k} \frac{dF_z}{dt}}_{\frac{\delta \vec{F}}{\delta t}} + \underbrace{F_x \frac{d\vec{i}}{dt} + F_y \frac{d\vec{j}}{dt} + F_z \frac{d\vec{k}}{dt}}_{\vec{\Omega} \times \vec{F}} \end{aligned}$$

$$\frac{\delta \langle \vec{I} \rangle}{\delta t} = \langle \vec{I} \rangle \times (\gamma_N \vec{H} + \vec{\Omega})$$

有効磁場

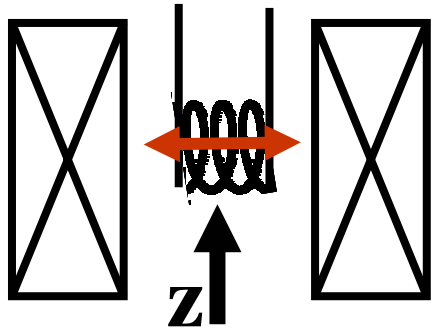
$$\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma_N}$$

$$\text{if } \vec{\Omega} = -\gamma_N \vec{H}, \quad \frac{d\langle \vec{I} \rangle}{dt} = 0$$

磁気モーメントは回転系で静止



## 2 - a パルス磁気共鳴、スピン・エコー



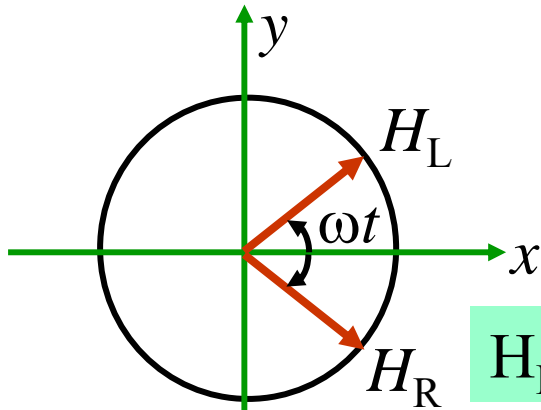
静磁場

$$\vec{H}_{\text{ext}} = (0, 0, H_0) // \vec{z} \quad \sim 10 \text{ T} (10^5 \text{ G})$$

高周波磁場

$$\vec{H}_{\text{rf}}(t) = (2H_1 \cos \omega t, 0, 0) // \vec{x}$$

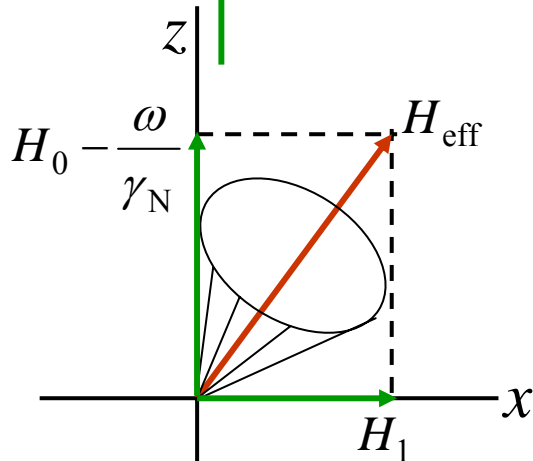
$$10 \sim 100 \text{ G}$$



$$\frac{d\langle \vec{I} \rangle}{dt} = \gamma_N \langle \vec{I} \rangle \times [\vec{H}_{\text{ext}} + \vec{H}_{\text{rf}}(t)]$$

$$\vec{H}_{\text{rf}}(t) = \vec{H}_L(t) + \vec{H}_R(t)$$

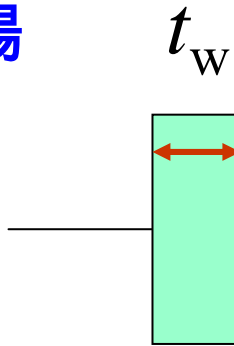
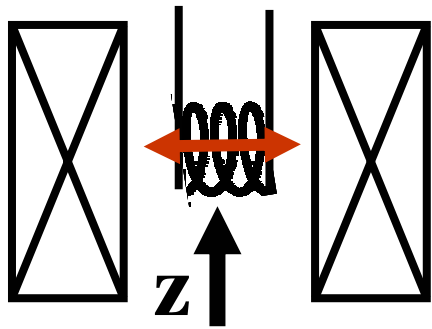
$H_R$ と一緒に回る回転系から見ると



$$\frac{d\langle \vec{I} \rangle}{dt} = \gamma_N \langle \vec{I} \rangle \times \left[ \left( H_0 - \frac{\omega}{\gamma_N} \right) \vec{k} + H_1 \vec{i} \right]$$

$\omega = \gamma_N H$  であれば、磁気モーメントは  $x$  軸の周りを  $\omega_{\text{eff}} = \gamma_N H_1$  の周期で回転する。

# 高周波パルス磁場



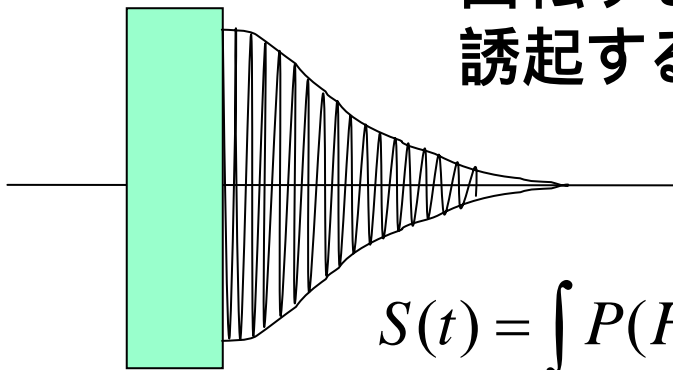
$$\gamma_N H_1 t_w = \pi/2 \Rightarrow \langle \vec{I} \rangle // \vec{x} \quad (\pi/2 \text{ パルス})$$

$$\gamma_N H_1 t_w = \pi \Rightarrow \langle \vec{I} \rangle // -\vec{z} \quad (\pi \text{ パルス})$$

磁化反転

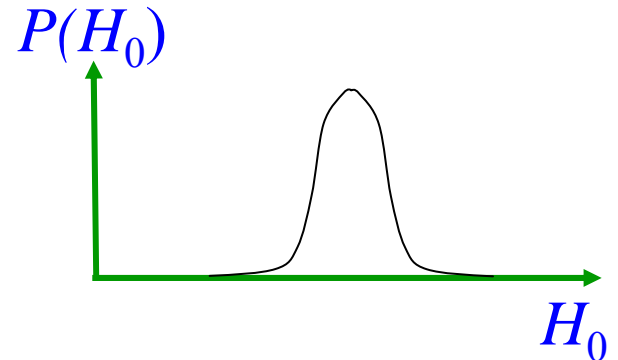
## Free Induction Decay (FID)

回転する磁化がコイルに誘起する誘導起電力



$$S(t) = \int P(H_0) \cos(\gamma_N H_0 t) dH_0$$

局所磁場に分布があれば信号は減衰する。



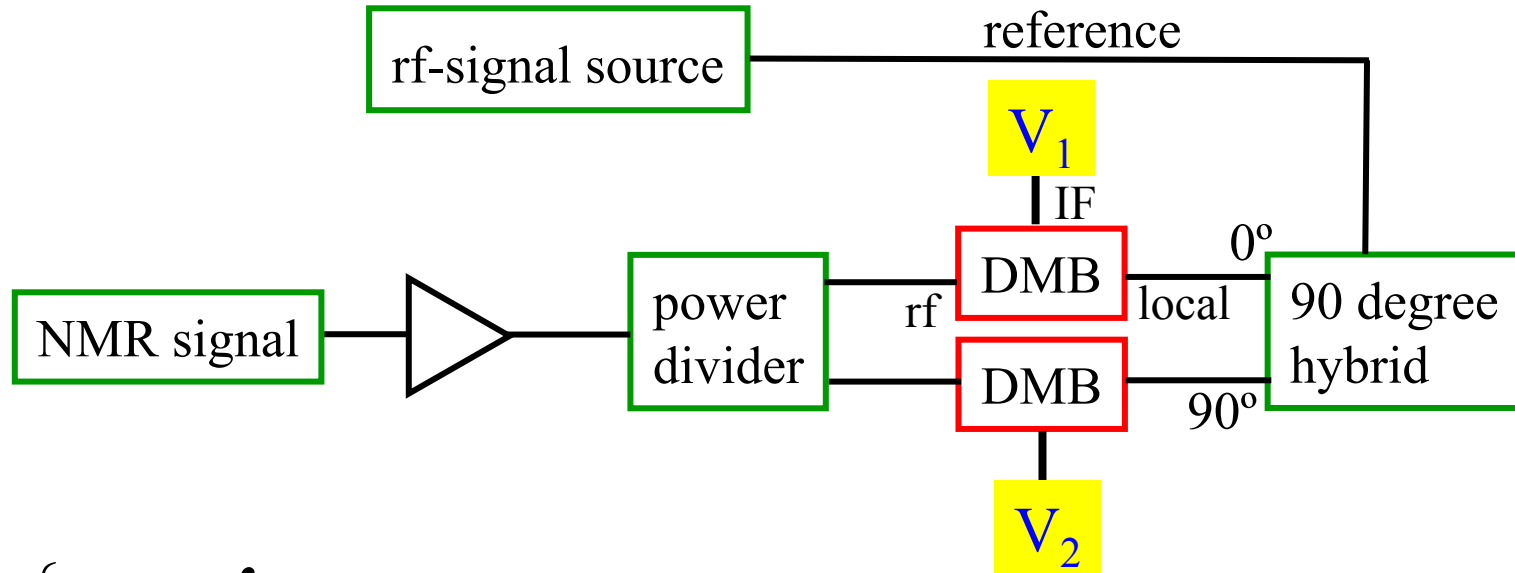
実際に高周波(ラーマー周波数)の信号を直接観測するわけではない。



位相検波

Phase Sensitive Detection

# Fourier Transform (FT)-NMR

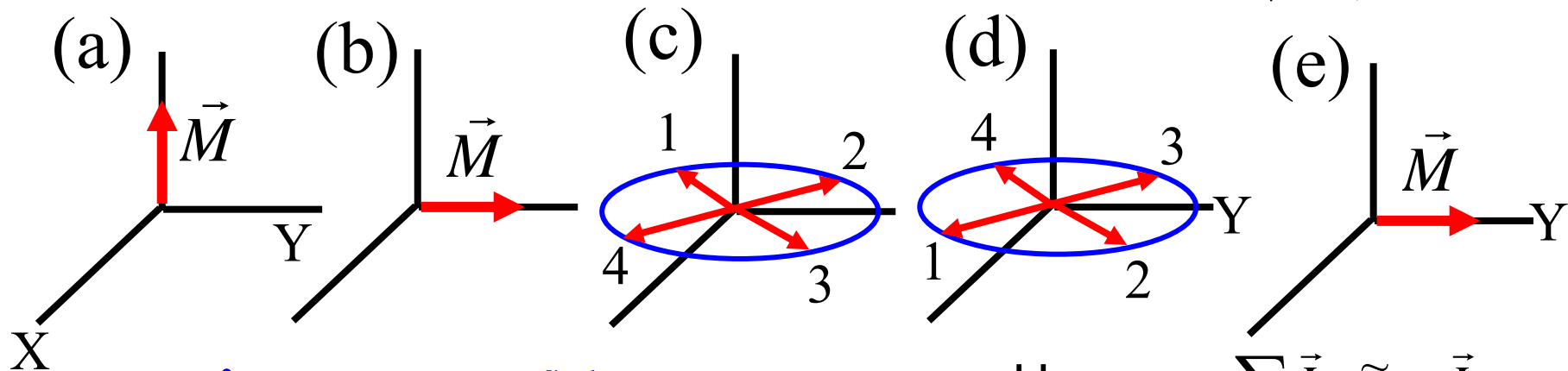
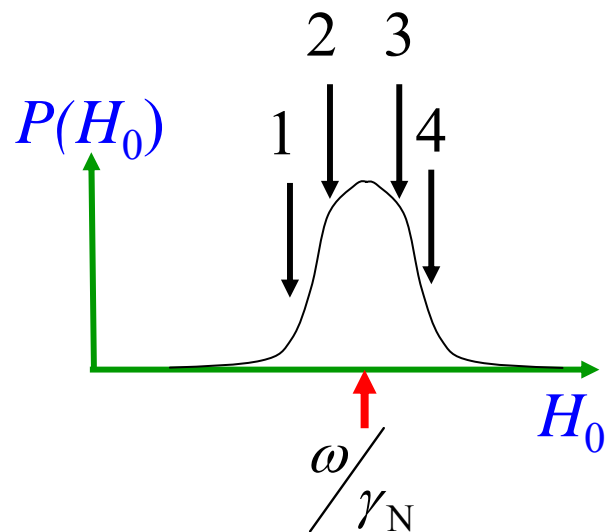
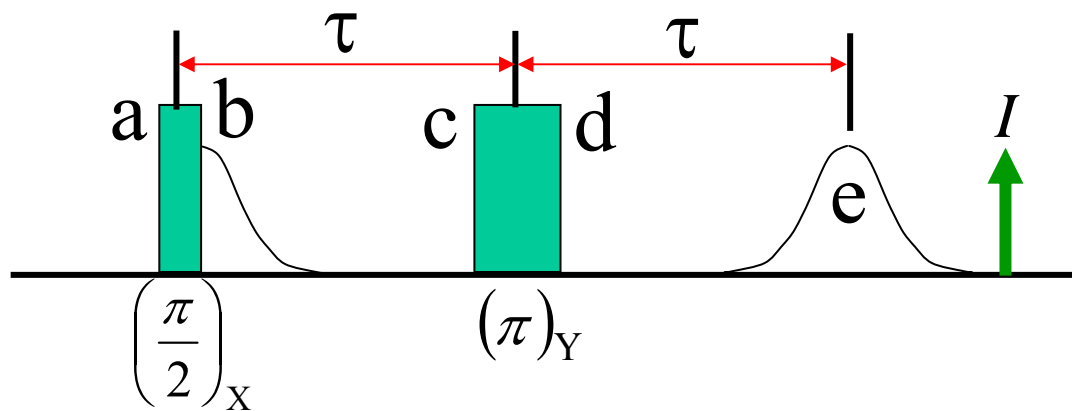


$$\begin{cases} V_1(t) = \int P(H) \cos(\gamma_N H - \omega)t dH \\ V_2(t) = \int P(H) \sin(\gamma_N H - \omega)t dH \end{cases}$$

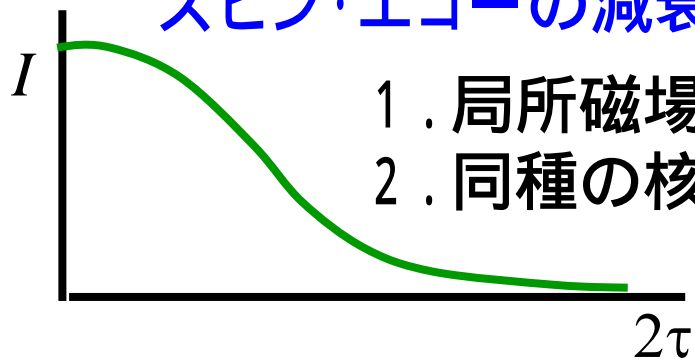
$$V_1(t) + iV_2(t) = \int P(H) e^{i\gamma_N(H-H_0)} dH, \quad H_0 = \frac{\omega}{\gamma_N}$$

$V_1+iV_2$ をフーリエ変換すると、局所磁場の分布 $P(H)$ が求まる。

# スピン・エコー



## スピン・エコーの減衰 ( $T_2$ )

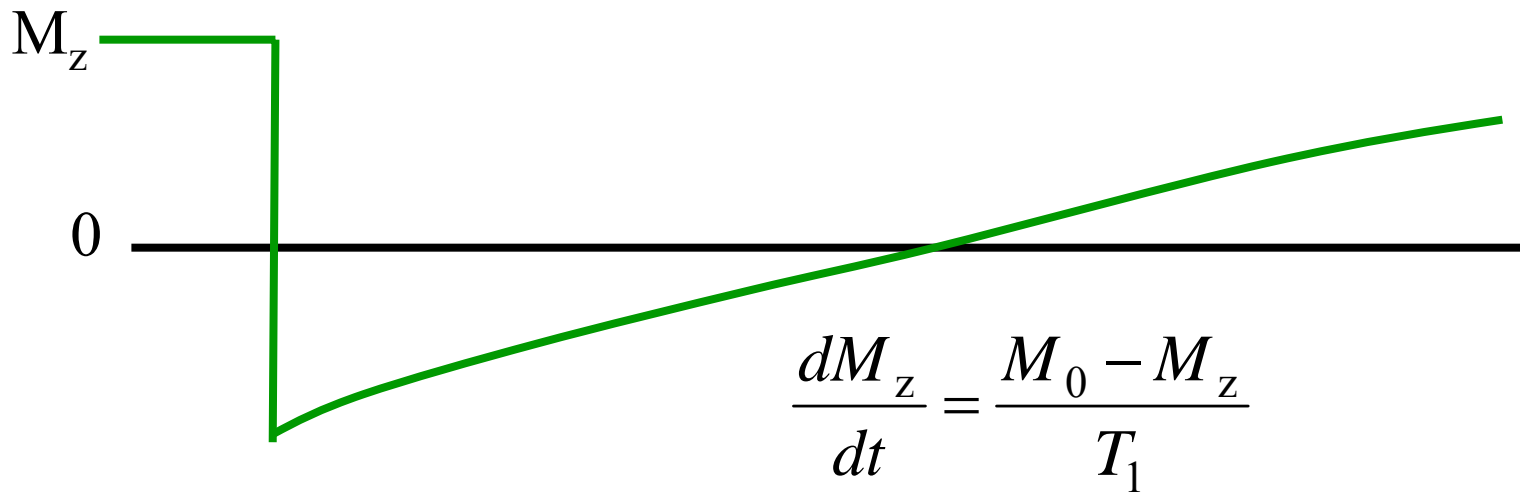
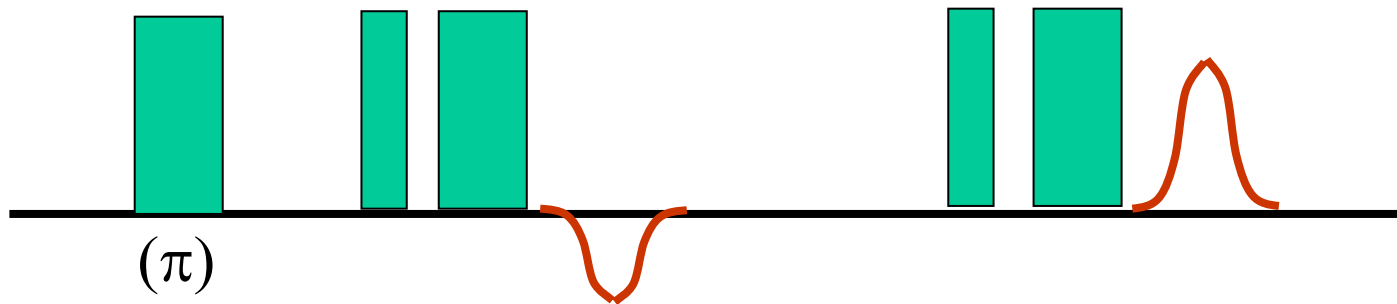


1. 局所磁場の時間的揺らぎ
2. 同種の核スピン間の結合

$$\begin{aligned}
 H_{\text{spin-spin}} &= \sum_{j,k} \vec{I}_j \cdot \tilde{a}_{jk} \cdot \vec{I}_k \\
 &= \sum_j \hbar \gamma_N \vec{I}_j \cdot \vec{H}_j^{\text{loc}}
 \end{aligned}$$

$$\vec{H}_j^{\text{loc}} = \frac{1}{\hbar \gamma_N} \sum_k \tilde{a}_{jk} \cdot \vec{I}_k$$

# 核スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ )



## 2 - b 定常法 (ESR) Blochの方程式

共鳴 + 緩和

Bloch方程式

回転系で考える。

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \gamma_N [\vec{M} \times \vec{h}]_x + \gamma_N [\vec{M} \times \vec{H}_{\text{rf}}]_x + \frac{M_{x0} - M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma_N [\vec{M} \times \vec{h}]_y + \gamma_N [\vec{M} \times \vec{H}_{\text{rf}}]_y + \frac{M_{y0} - M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = \gamma_N [\vec{M} \times \vec{H}_{\text{rf}}]_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{cases}$$

$$\vec{h} = \vec{H}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma_N} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ h_0 \end{pmatrix} \quad \vec{H}_{\text{rf}} = \begin{pmatrix} H_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

定常解  $\frac{d\vec{M}}{dt} = 0$  を求める。

$$M_{x,y} = O(H_1) \Rightarrow M_z = M_0 - O(H_1^2)$$

$$M_+ = M_x + iM_y$$

$H_1$  について最低次の効果。

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \gamma_N M_y h_0 - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma_N (M_z H_1 - M_x h_0) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = -\gamma_N M_y H_1 + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{cases}$$

$$M_+ = \frac{i\gamma_N M_0 H_1}{i\gamma_N h_0 + \frac{1}{T_2}}$$

$$M_0 = \chi_0 H_0$$

$$\omega_0 = \gamma_N H_0, \quad \gamma_N h_0 = \omega_0 - \omega$$

$$\begin{cases} M_x = \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} H_1 \\ M_y = \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} H_1 \end{cases}$$

### 実験室系に戻ると

$$H_X(t) = 2H_1 \cos \omega t$$

$$\begin{aligned} M_X(t) &= (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) 2H_1 \\ &= M_x \cos \omega t + M_y \sin \omega t \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \\ \chi'' &= \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \end{aligned}$$

Dispersion

Absorption

# 電子スピン共鳴 (ESR)

$$\hbar\omega_\alpha = g_\alpha\mu_B H \quad g\text{値の異方性} \quad \text{---} \quad \text{スピンハミルトニアン}$$

## 強磁性共鳴

$$\omega = \gamma_e H \quad \text{ゼーマンエネルギー}$$

$$\text{反磁場: } (-N_x M_x, -N_y M_y, -N_z M_z)$$

$$\text{異方性磁場: } \vec{H}_A$$

$$\omega = \gamma_e \sqrt{\{H + H_A + (N_x - N_z)M_0\} \{H + H_A + (N_y - N_z)M_0\}}$$



# ゼロ磁場ではどうなるか

(Lee, Hahn, Clarke, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 257601.)

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \gamma_N [\vec{M} \times \vec{h}]_x + \gamma_N [\vec{M} \times \vec{H}_{\text{rf}}]_x + \frac{M_{x0} - M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma_N [\vec{M} \times \vec{h}]_y + \gamma_N [\vec{M} \times \vec{H}_{\text{rf}}]_y + \frac{M_{y0} - M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = \gamma_N [\vec{M} \times \vec{H}_{\text{rf}}]_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{cases} \quad \gamma_N \vec{h} = \vec{H}_0 + \vec{\omega} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \omega \end{pmatrix} \quad \vec{H}_{\text{rf}} = \begin{pmatrix} H_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$M_{x0} = \chi_0 H_1$$

$$M_{y0} = 0$$

$$M_{z0} = \chi_0 H_0 = 0$$

修正Bloch方程式

定常解

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \omega M_y + \frac{\chi_0 H_1 - M_x}{T_2} = 0 \\ \frac{dM_y}{dt} = -\omega M_x + \gamma_N H_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} = 0 \\ \frac{dM_z}{dt} = -\gamma_N M_y H_1 - \frac{M_z}{T_1} = 0 \end{cases}$$

断熱条件 (Adiabatic Condition)

$$\omega, \gamma_N H_1 \gg \frac{1}{T_1}, \frac{1}{T_2}$$

$$M_y = \frac{M_z}{T_1 \gamma_N H_1} \ll M_z$$

$$M_x = \frac{\gamma_N H_1}{\omega} M_z$$

$$M_z = \chi_0 H_1 \frac{\omega \gamma_N H_1}{(\gamma_N H_1)^2 + \omega^2 (T_2 / T_1)}$$

回転磁場だけでスピン偏極が生じる。

$T_1 = T_2$  の時

$$M_x = \frac{\gamma_N H_1}{\omega} M_z$$

$$M_z = \chi_0 H_1 \frac{\omega \gamma_N H_1}{(\gamma_N H_1)^2 + \omega^2}$$

$$\sqrt{M_x^2 + M_z^2} = \chi_0 H_1 \frac{\gamma_N H_1}{\sqrt{(\gamma_N H_1)^2 + \omega^2}}$$

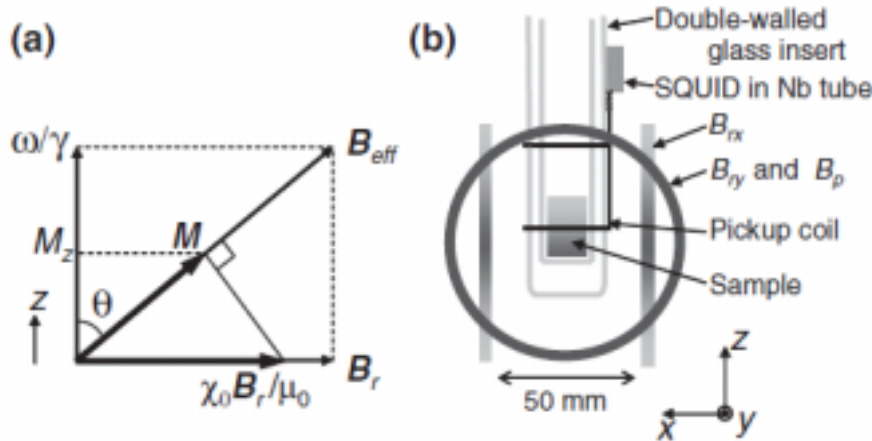


FIG. 1. Experimental configuration. (a) The rotating field  $B_r$  and effective field  $B_{\text{eff}}$  in a frame rotating with  $B_r$ . Also shown is the thermal equilibrium magnetization  $\chi_0 B_r / \mu_0$  that would result if  $B_r$  were static. (b) Configuration of sample, magnetic field coils, and gradiometer coupled to a SQUID.

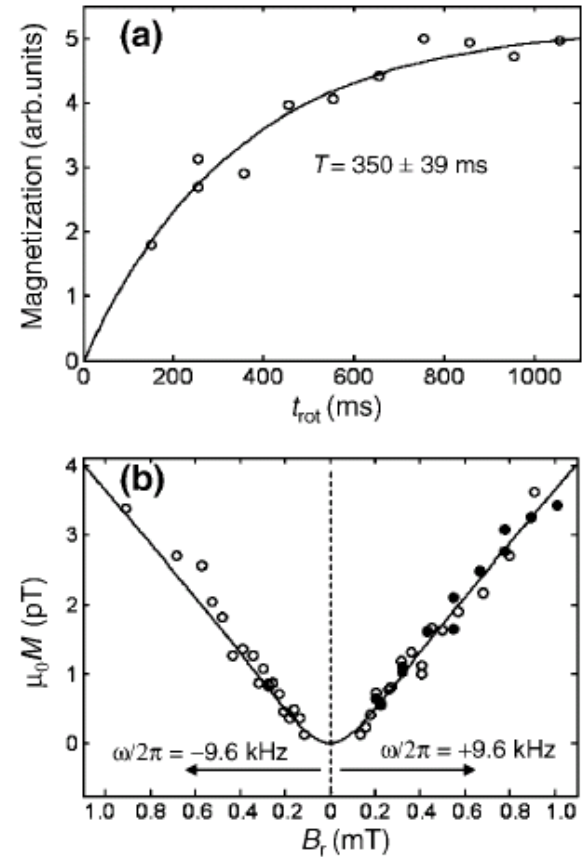
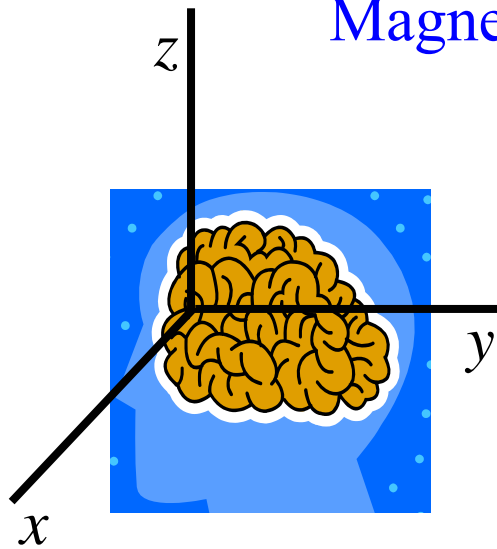


FIG. 3. Rotating-field induced proton spin polarization in methanol as functions of the rotation time and the field strength. (a) Data show growth of magnetization of methanol, doped with Cr-acac, versus rotation time of a field with  $|\omega|/2\pi = 9.6$  kHz,  $B_r = 500 \mu\text{T}$ . Solid curve shows fit to single-exponential relaxation. (b) Measured magnitude of the steady-state magnetization  $\mu_0 M$  as a function of  $B_r$ . Open circles are for pure methanol with  $T_1 = 1.2$  s, filled circles for methanol doped with Cr-acac with  $T_1 \approx 350$  ms. Solid curve represents  $\mu_0 M$  calculated from Eq. (5).

# Magnetic Resonance Imaging (MRI) の原理

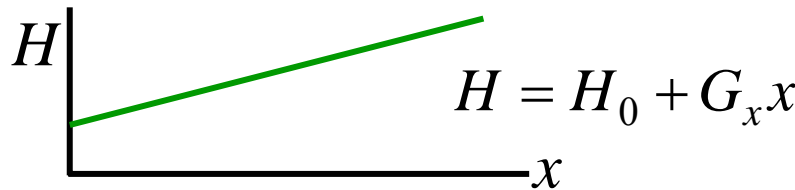
物体中の原子核(水素)の密度分布を測定する。



$$\vec{H}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H(x, y, z) \end{pmatrix} \quad \text{FID: } f(t) = \int e^{i\gamma_N H(\vec{r})t} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

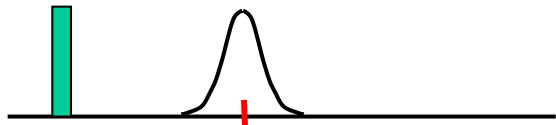
$f(t)$  の測定データから  $\rho(\vec{r})$  を求める。

## 2次元の例 磁場勾配 (linear field gradient)



$$f(t) = \int e^{i\gamma_N G_x x t} [\rho(x, y) dy] dx$$

$$f(k) = \int e^{ik_x x} [\rho(x, y) dy] dx, \quad k_x = \gamma_N G_x t$$

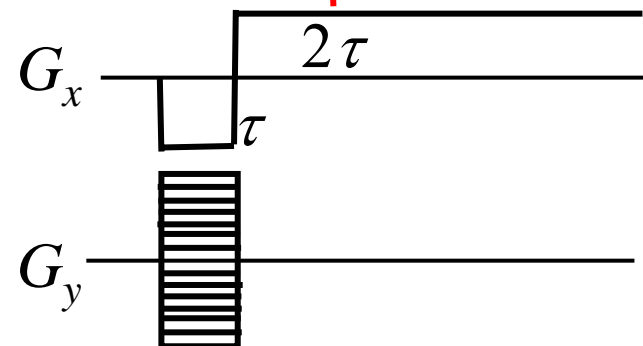


$$f(t) = \int e^{i\gamma_N (G_y \tau) y} e^{i\gamma_N \{G_x (t-2\tau)\} x} \rho(x, y) dx dy$$

$$= \int e^{ik_x x} e^{ik_y y} \rho(x, y) dx dy$$

$$k_x = G_x (t - 2\tau), \quad k_y = G_y \tau$$

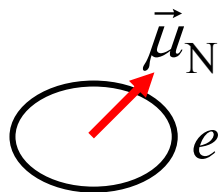
フーリエ逆変換  
で  $\rho(x, y)$   
を求める。



### 3 電子と原子核スピンの相互作用 (超微細相互作用、hyperfine interaction)

#### ・電子 - 核スピン系のハミルトニアン

外部磁場 ↑  
 $\vec{H}_0$



核磁気モーメントの作る双極子磁場

$$\vec{H}_N = \frac{1}{r^3} \left\{ \vec{\mu}_N - \frac{3}{r^2} (\vec{r} \cdot \vec{\mu}_N) \vec{r} \right\}$$

$r=0$ おける  
相互作用が欠如。

$$\vec{H}_0 = \text{rot}(\vec{A}_0) \quad \vec{A}_0 = \frac{1}{2} (\vec{H}_0 \times \vec{r})$$

$$\vec{H}_N = \text{rot}(\vec{A}_N) \quad \vec{A}_N = \frac{\vec{\mu}_N \times \vec{r}}{r^3}$$

$$H = \frac{1}{2m} \left\{ \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}_0(\vec{r}) + \frac{e}{c} \vec{A}_N(\vec{r}) \right\}^2 + 2\mu_B \vec{H}_0 \cdot \vec{s} + 2\mu_B \text{rot}(\vec{A}_N) \cdot \vec{s} + V(\vec{r}) + \vec{H}_0 \cdot \vec{\mu}_N$$

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})}_{T+V} + 2\mu_B \vec{H}_0 \cdot \vec{s} + \underbrace{\frac{e}{2mc} (\vec{p} \cdot \vec{A}_0(\vec{r}) + \vec{A}_0(\vec{r}) \cdot \vec{p})}_{\frac{e\hbar}{2mc} (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{H}_0 = \mu_B \vec{H}_0 \cdot \vec{l}} + \underbrace{\frac{e}{2mc} (\vec{p} \cdot \vec{A}_N(\vec{r}) + \vec{A}_N(\vec{r}) \cdot \vec{p})}_{2\mu_B \frac{\vec{\mu}_N \cdot \vec{l}}{r^3}}$$

$$+ \frac{e^2}{2mc^2} \left[ \underbrace{\{\vec{A}_0(\vec{r})\}^2}_{\text{反磁性エネルギー}} + \underbrace{\{\vec{A}_N(\vec{r})\}^2}_{\text{電子の反磁性電流と核スピンの相互作用(化学シフト)}} \right] + \frac{e^2}{mc^2} \vec{A}_0(\vec{r}) \cdot \vec{A}_N(\vec{r}) + 2\mu_B \text{rot}(\vec{A}_N) \cdot \vec{s} + \vec{H}_0 \cdot \vec{\mu}_N$$

反磁性エネルギー

電子の反磁性電流と核スピンの相互作用(化学シフト)

(原子核が複数あるとき)電子を媒介とした核スピン間の結合

殆どの物質ではこの2つが重要。(例: 蛋白質の構造)

$$\begin{aligned} \text{rot}(\vec{A}_N) &= \text{rot} \frac{\vec{\mu}_N \times \vec{r}}{r^3} = \text{rot} \left( \vec{\nabla} \left( \frac{1}{r} \right) \times \vec{\mu}_N \right) = \text{rot} \left\{ \text{rot} \left( \frac{\vec{\mu}_N}{r} \right) \right\} & \text{rot}(\text{rot}(\vec{A})) &= \vec{\nabla}(\text{div}(\vec{A})) - \Delta(\vec{A}) \\ &= \left[ \vec{\nabla} \left\{ \text{div} \left( \frac{\vec{\mu}_N}{r} \right) \right\} - \frac{\vec{\mu}_N}{3} \Delta \left( \frac{1}{r} \right) \right] - \frac{2\vec{\mu}_N}{3} \Delta \left( \frac{1}{r} \right) & \Delta \left( \frac{1}{r} \right) &= -4\pi\delta(\vec{r}) \\ &= -\frac{\vec{\mu}_N}{r^3} + 3\frac{(\vec{\mu}_N \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} + \frac{8\pi}{3}\vec{\mu}_N\delta(\vec{r}) \end{aligned}$$

$H = H_e + H_N + (\text{反磁性化学シフト}) + (\text{間接核スピン間相互作用})$

$$+ 2\mu_B \left[ \frac{\vec{l}}{r^3} - \frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{3(\vec{r} \cdot \vec{s})\vec{r}}{r^5} + \frac{8\pi}{3}\vec{s}\delta(\vec{r}) \right] \cdot \vec{\mu}_N \quad \vec{\mu}_N = \hbar\gamma_N\vec{I}$$

## 電子が原子核スピンに及ぼす磁場

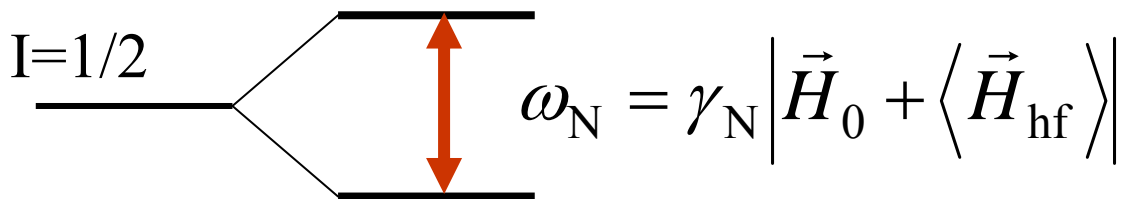
$$\vec{H}_{\text{hf}} = -2\mu_B \left[ \frac{\vec{l}}{r^3} - \frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{3(\vec{r} \cdot \vec{s})\vec{r}}{r^5} + \frac{8\pi}{3}\vec{s}\delta(\vec{r}) \right] : \text{超微細磁場 ( magnetic hyperfine field)}$$

↑  
orbital field

↑  
spin dipolar field

↑  
(Fermi) contact field  
S状態にのみ有効

常磁性体中では



周波数シフト

$$K = \frac{\omega_m - \omega_d}{\omega_d} = \frac{\langle H_{hf} \rangle}{H_0}$$

反磁性体中では(裸の核スピン)  $\omega_N = \gamma_N H_0$

$$\langle H_{hf} \rangle \propto \langle S_z \rangle, \langle l_z \rangle$$

周波数シフト( $K$ )は局所的な磁化率に比例する。

$s$  電子スピン偏極によるシフト

$$\langle H_{hf} \rangle = -\frac{8\pi}{3} \langle \delta(\vec{r}) s_z \rangle 2\mu_B = -\frac{8\pi}{3} |\Psi_s(0)|^2 M_z, \quad K = \frac{8\pi}{3} |\Psi_s(0)|^2 \chi_s$$

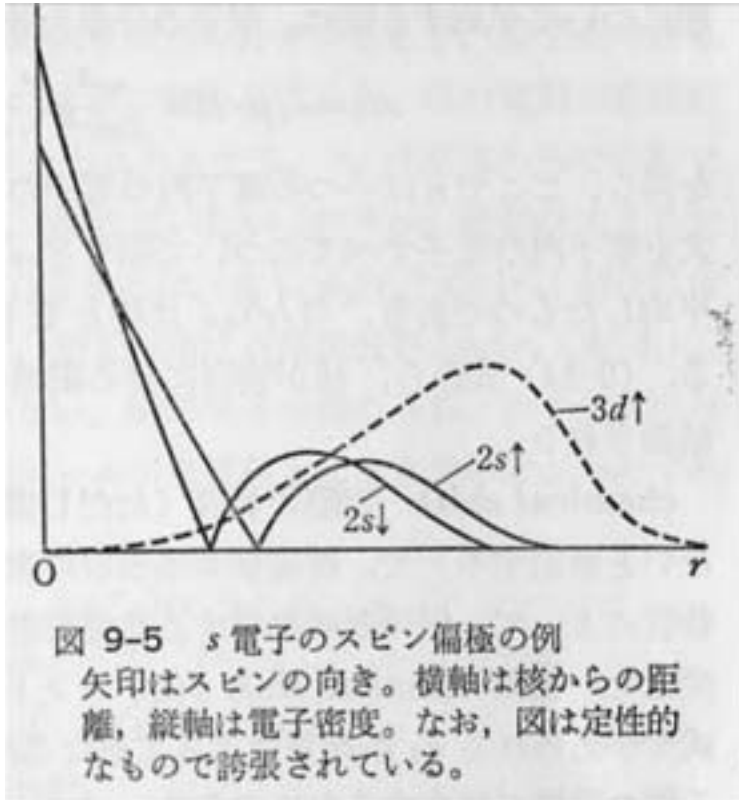
$$H_s^{hf} = \frac{8\pi}{3} |\Psi_s(0)|^2 \mu_B$$

$1\mu_B$  の  $s$  電子スピンモメントが作る内部磁場

	$H_{atom}^{hf}$ (T)	$K$ (%) metal
${}^3\text{Li}$	12.2	0.026
${}^{23}\text{Na}$	39	0.113
${}^{85}\text{Rb}$	120	0.652
${}^{133}\text{Cs}$	200	1.49

金属中では、 $|\Psi_s(0)|^2$  は自由原子の0.1~0.8倍

# Core Polarizationの効果: 閉殻s状態のスピンの偏極



スピン偏極したd (f) 電子があると、交換相互作用のために、s 電子はスピンの向きによって異なるポテンシャルを感じる。



閉殻s状態であってもスピン偏極が生じる。(全空間で積分すればゼロ)

$H_{cp} \sim$	-12 T/ $\mu_B$	3d
	-35 T	4d
	-100T	5d

内部磁場は磁化と逆向き

# 金属中のNMRシフト(ナイトシフト)の測定例 (Pt)

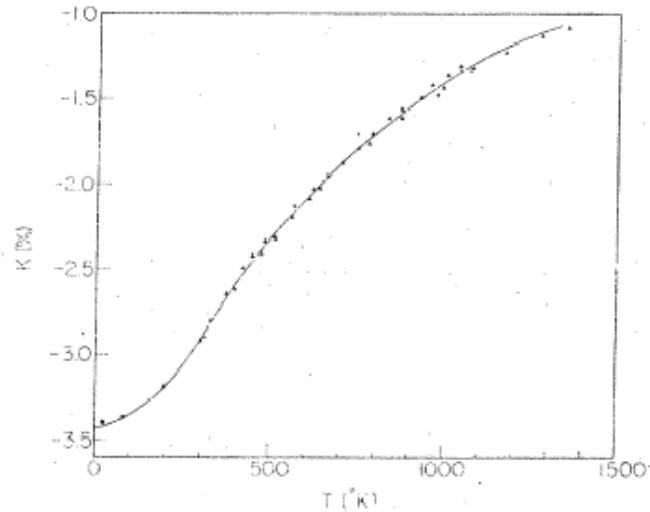


FIG. 1. Knight shift as a function of temperature. Solid squares, low-temperature NBS measurements; solid triangles, our experimental results.

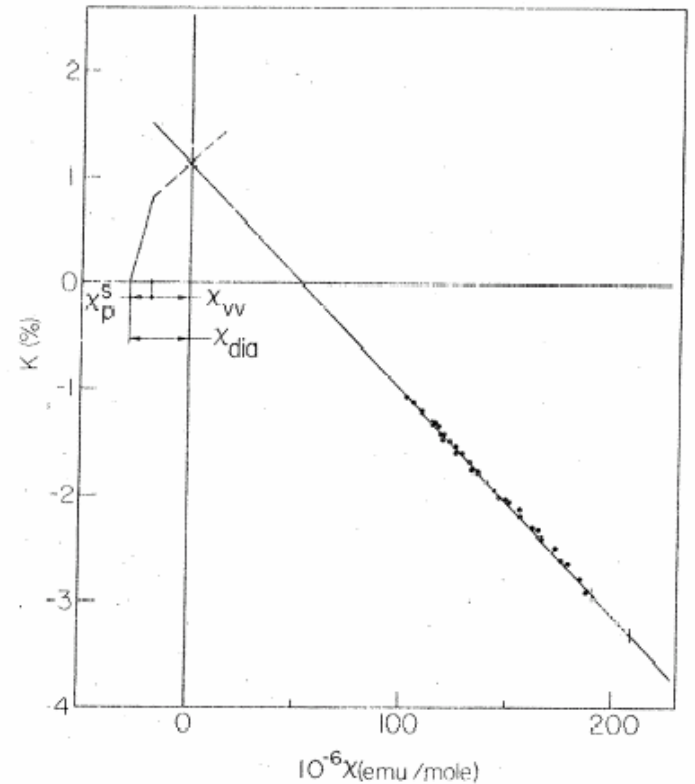


FIG. 3. Plot of  $K$  vs  $\chi$ . Dashed line, least-squares fit of Clogston *et al.* (Ref. 1).

## K- $\chi$ analysis

$$\chi(T) = \chi_{\text{dia}} + \chi_s + \chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{d,spin}}(T)$$

$$K(T) = (K_{\text{dia}}) + K_s + K_{\text{orb}} + K_{\text{d,spin}}(T)$$

$$K_{\text{d,spin}}(T) = H_{\text{cp}} \frac{\chi_{\text{d,spin}}(T)}{\mu_B}$$



# 反強磁性体LigandサイトのNMRシフト

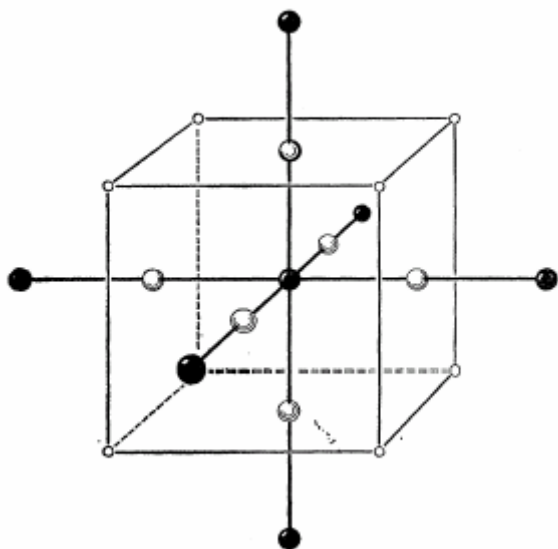
陰イオンp軌道のスピン偏極度

$$f_p = \frac{\lambda^2}{4} = \frac{t^2}{4(E_d - E_p)^2}$$

p状態のスピン密度はNMRによって観測できる。

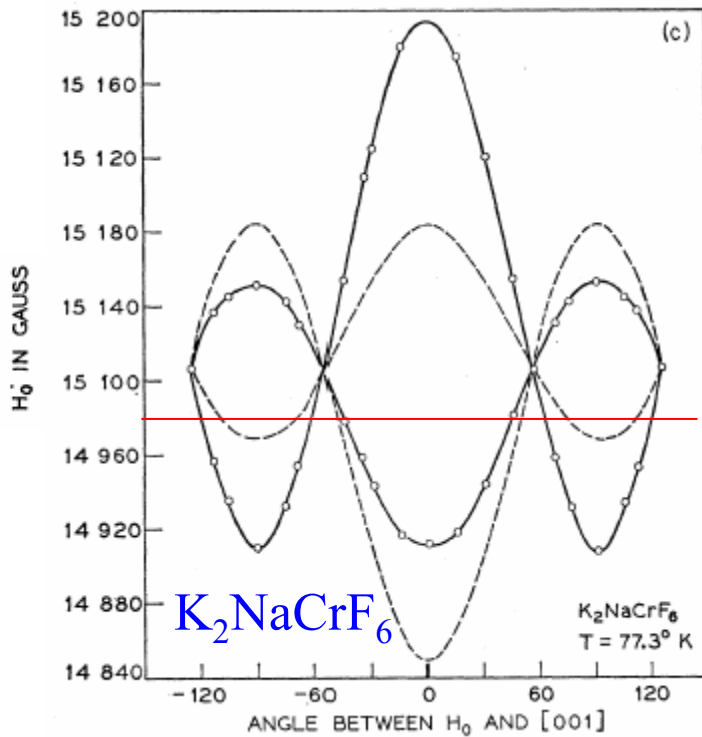
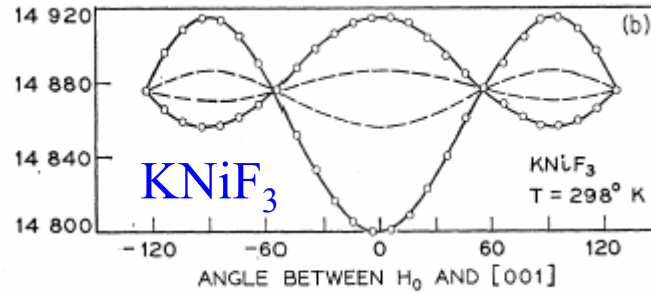
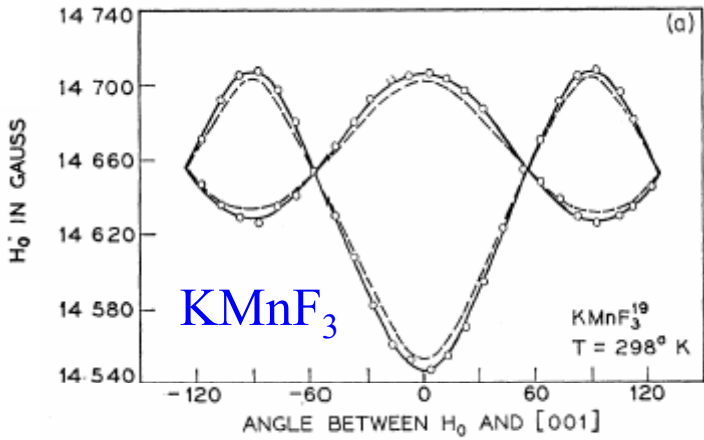
$^{19}\text{F}$  NMR in  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{KNiF}_3$ ,  $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$

(R. G. Shulman and S. Sugano, Phys. Rev. **130** (1963) 503.)



F原子核の内部磁場の原因

1. 隣接d-スピンからの双極子磁場
2. 偏極したp状態から超微細磁場  
双極子磁場
3. 偏極したs状態からの超微細磁場  
Fermi contact field

$H_{\text{res}}$ 

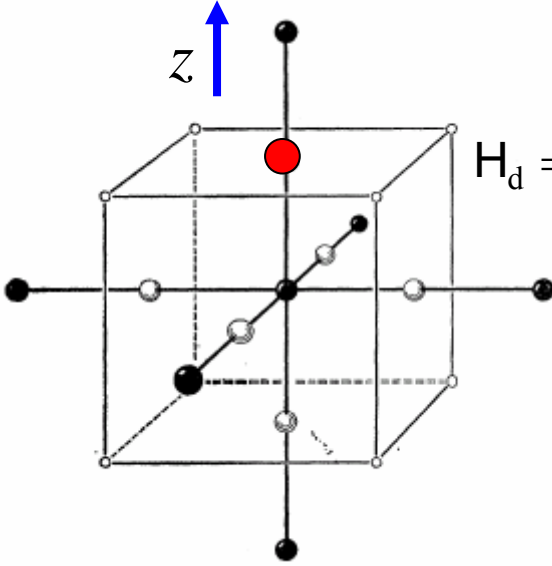
周波数一定:  $\omega = 60 \text{ MHz}$   
 磁場を掃引

$$H_0 = \frac{\omega}{\gamma_N}, \quad H_{\text{res}}(1 + K) = H_0$$

$$K = \frac{H_0 - H_{\text{res}}}{H_{\text{res}}}$$

$$\omega = 60.000 \text{ MHz}, \quad H_0 = 14979.4 \text{ G}$$

# 1. 隣接d-スピンとの双極子相互作用



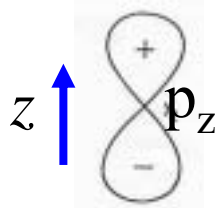
$$H_d = \hbar\gamma_N \left[ 2A_d \langle S_z \rangle I_z - A_d \langle S_x \rangle I_x - A_d \langle S_y \rangle I_y \right] \quad A_d = g\mu_B \sum_j \frac{1}{2} \left( \frac{3z_j^2}{r_j^5} - \frac{1}{r_j^3} \right)$$

双極子磁場:  $\vec{H}_{\text{hf}}^d = (-A_d \langle S_x \rangle, -A_d \langle S_y \rangle, 2A_d \langle S_z \rangle)$

$$= \frac{A_d \chi H_0}{g\mu_B} (-\sin\theta \cos\varphi, -\sin\theta \sin\varphi, 2\cos\theta)$$

シフト:  $K_d = \frac{\vec{H}_{\text{hf}} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} = \frac{A_d \chi}{g\mu_B} (3\cos^2\theta - 1)$

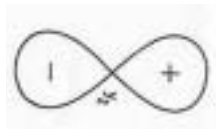
# 2. 偏極した2pスピンとの双極子相互作用



$$H_p = \hbar\gamma_N \left[ 2A_p \langle S_z^p \rangle I_z - A_p \langle S_x^p \rangle I_x - A_p \langle S_y^p \rangle I_y \right] \quad A_p = \frac{2}{5} g\mu_B \langle r^{-3} \rangle_{2p}$$

$\langle \vec{S}^p \rangle = 2f_\sigma \langle \vec{S} \rangle$  for  $p_z$

$$\vec{H}_{\text{hf}}(p_z) = 2(-A_p f_\sigma \langle S_x \rangle, -A_p f_\sigma \langle S_y \rangle, 2A_p f_\sigma \langle S_z \rangle)$$



$\langle \vec{S}^p \rangle = 2f_\pi \langle \vec{S} \rangle$   
for  $p_x$  and  $p_x$

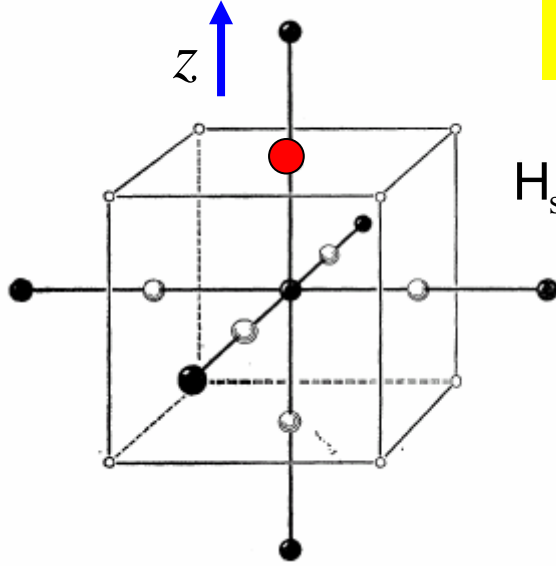
$$\vec{H}_{\text{hf}}(p_x) = 2(2A_p f_\pi \langle S_x \rangle, -A_p f_\pi \langle S_y \rangle, -A_p f_\pi \langle S_z \rangle)$$

$$\vec{H}_{\text{hf}}(p_y) = 2(-A_p f_\pi \langle S_x \rangle, 2A_p f_\pi \langle S_y \rangle, -A_p f_\pi \langle S_z \rangle)$$

各軌道の寄与を加えて:  $\vec{H}_{\text{hf}}^p = 2(-A_p(f_\sigma - f_\pi)\langle S_x \rangle, -A_p(f_\sigma - f_\pi)\langle S_y \rangle, 2A_p(f_\sigma - f_\pi)\langle S_z \rangle)$

$$K_p = \frac{2A_p(f_\sigma - f_\pi)\chi}{g\mu_B} (3\cos^2\theta - 1)$$

### 3. 偏極した2sスピンとの双極子相互作用



$$H_s = \hbar \gamma_N A_s \left[ \langle S_x^s \rangle I_x + \langle S_y^s \rangle I_y + \langle S_z^s \rangle I_z \right] \quad A_s = \frac{8\pi}{3} g \mu_B |\varphi_{2s}(0)|^2$$

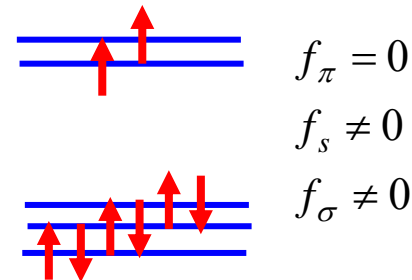
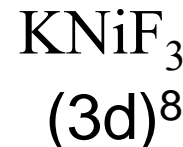
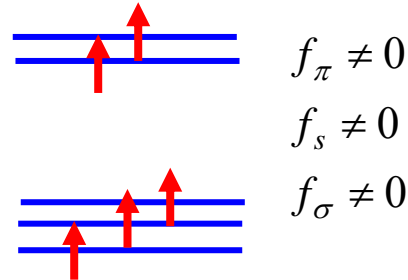
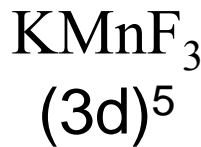
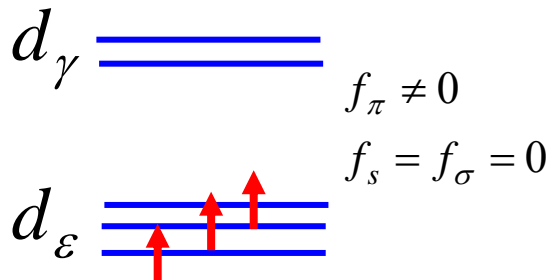
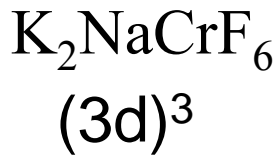
$$\langle \vec{S}^s \rangle = 2 f_s \langle \vec{S} \rangle$$

$$\vec{H}_{\text{hf}}^s = 2 A_s f_s (\langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle, \langle S_z \rangle)$$

$$K_s = \frac{2 A_s f_s \chi}{g \mu_B}$$

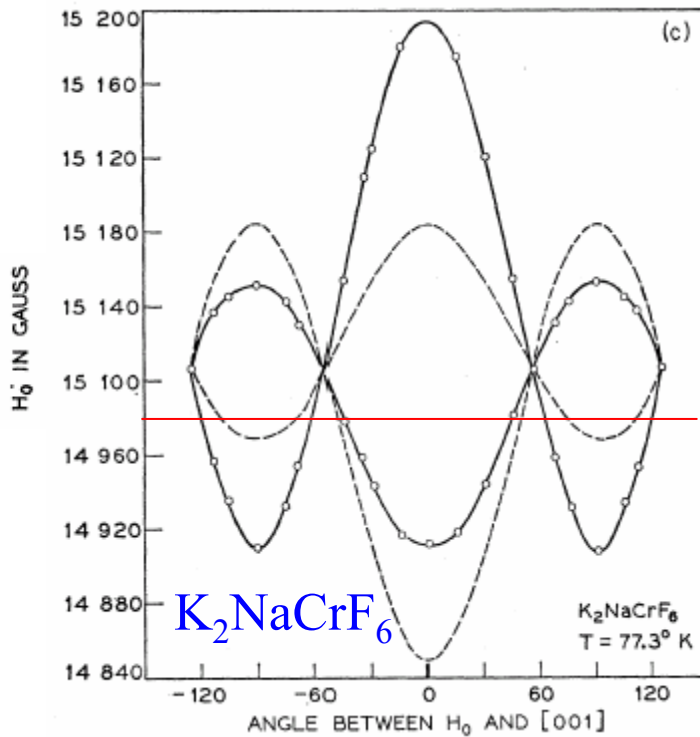
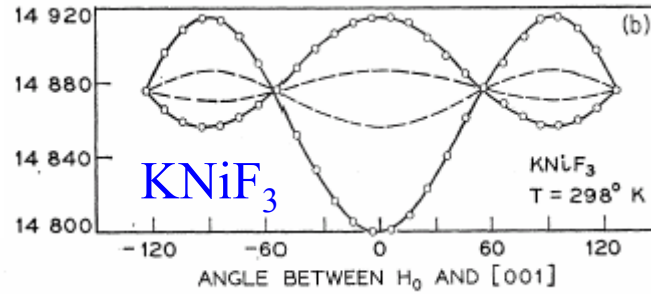
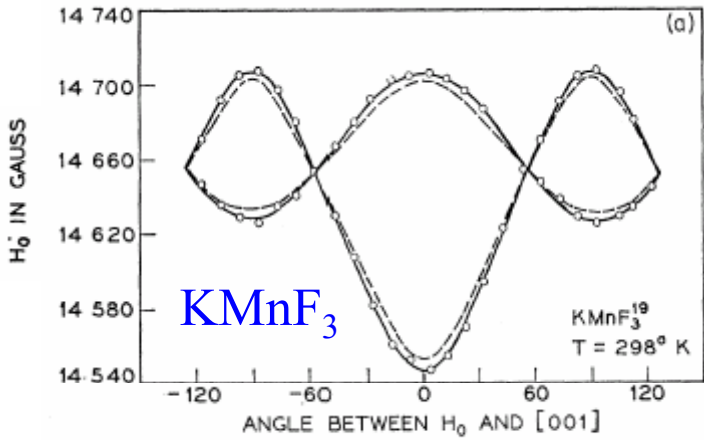
$$K = K_d + K_p + K_s = \frac{\chi}{g \mu_B} \left[ 2 A_s f_s + \left\{ A_d + 2 A_p (f_\sigma - f_\pi) \right\} (3 \cos^2 \theta - 1) \right]$$

実験値より  $f_\sigma, f_\sigma - f_\pi$  を決める。



どれも軌道縮退なし

$H_{res}$



$H_{res}$

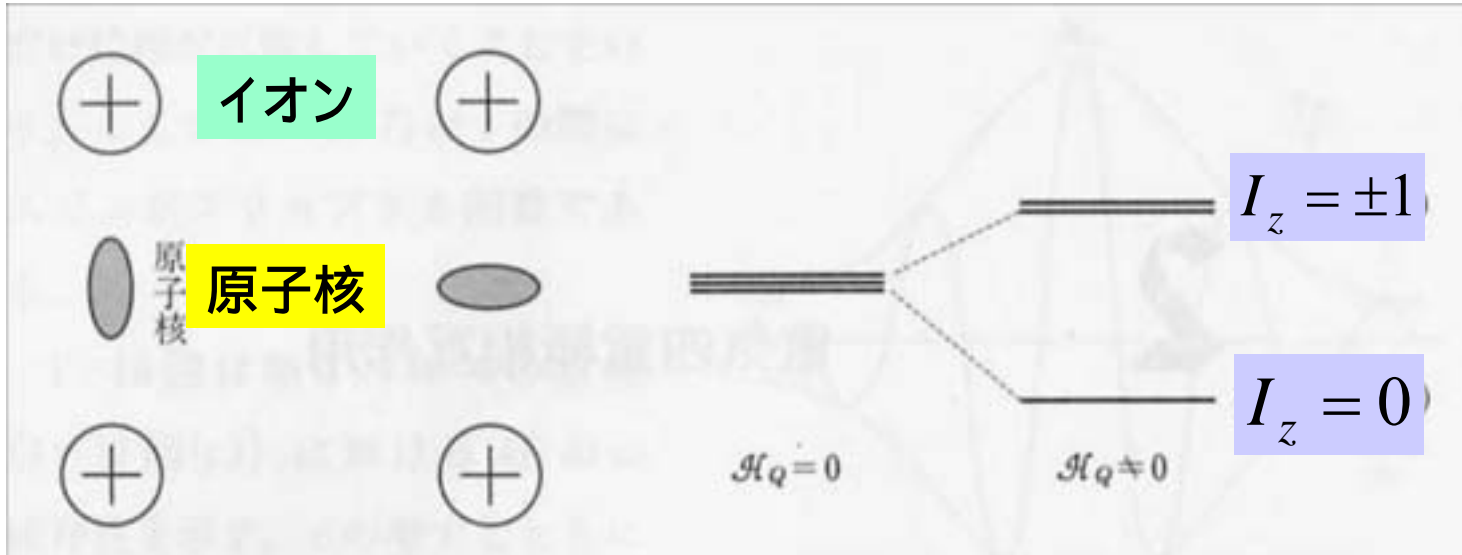
$Mn^{2+}: f_S=0.5 \%, f_\sigma-f_\pi=0.2 \%$

$Ni^{2+}: f_S=0.54 \%, f_\sigma=3.8 \%$

$Cr^{3+}: f_S=0.02 \%, f_\pi=4.9 \%$

# 電気四重極相互作用 (Electric Quadrupole Interaction)

$I=1$ : p状態にある原子核、異方的な電荷分布



# 電気四重極相互作用 (Electric Quadrupole Interaction)

$$H = \int \rho_n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{静電相互作用}$$

↑  
原子核の電荷分布

↑  
電子や周囲の原子核が作る静電ポテンシャル

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_j x_j \left( \frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_{r=0} + \sum_{i,j} x_i x_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0}$$

$$H = \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij}$$

$V_{ij}$ : (原子核位置で見た) 結晶構造の対称性、電子の電荷分布 (軌道波動関数) を反映する。

$$V_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0}$$

電場勾配 Electric Field Gradient

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r) \left( \partial x_i \partial x_j - \frac{r^2}{3} \right) dr$$

Wigner-Eckertの定理

$$= \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I(I+1) \right\}$$

$Q$ : 原子核の電気四重極モーメント

$V_{ij}$ の主軸： $x, y, z$ , 主値： $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$

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

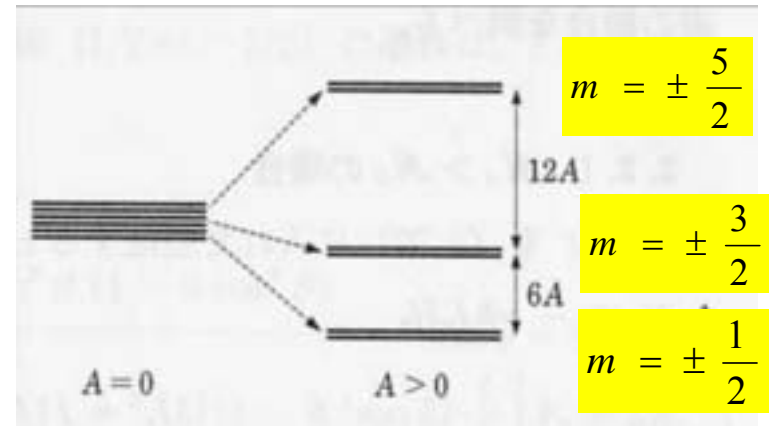
$$eq = V_{zz}, \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

## 1. 外部磁場がない場合 (NQR: Nuclear Quadrupole Resonance)

$\eta = 0$ であれば

$$E_m = A(3m^2 - I(I+1)), \quad A = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)}$$

$I=5/2$ の場合





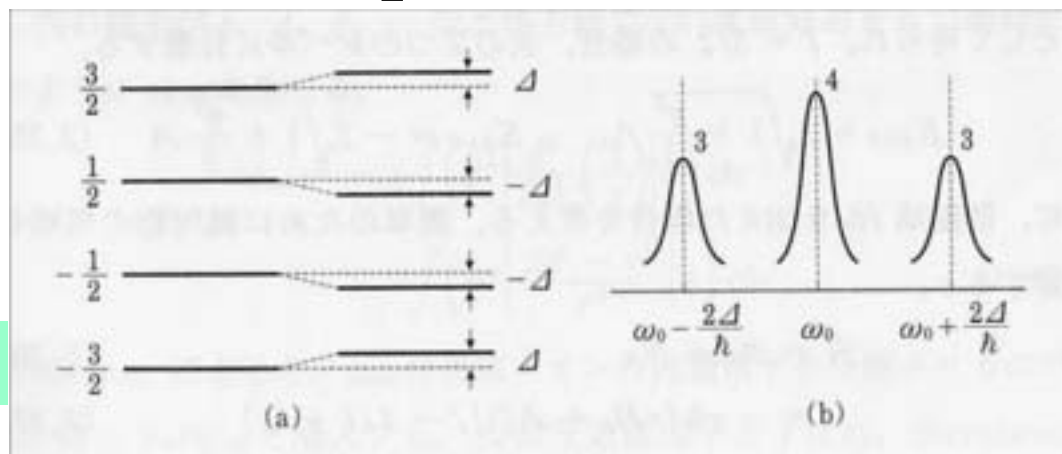
## 2. 外部磁場が大きい場合: $H_Q$ を摂動として扱う

1 次摂動、(  $\eta = 0$  の場合 )  $\theta$ : 磁場と電場勾配主軸がなす角度

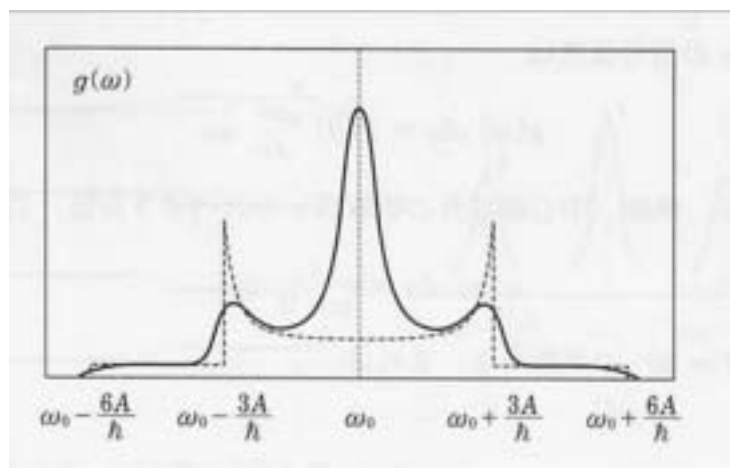
$$E_m^{(1)} = A \left[ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \{ 3m^2 - I(I+1) \} \right]$$

$m = -\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  の遷移は  
影響を受けない。

$I = 3/2$  の場合

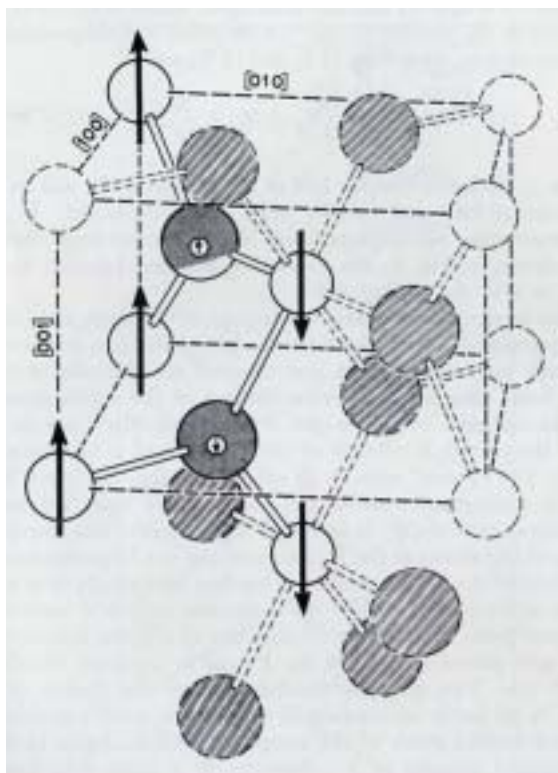


粉末試料の場合:  
 $\theta$  が分布する。

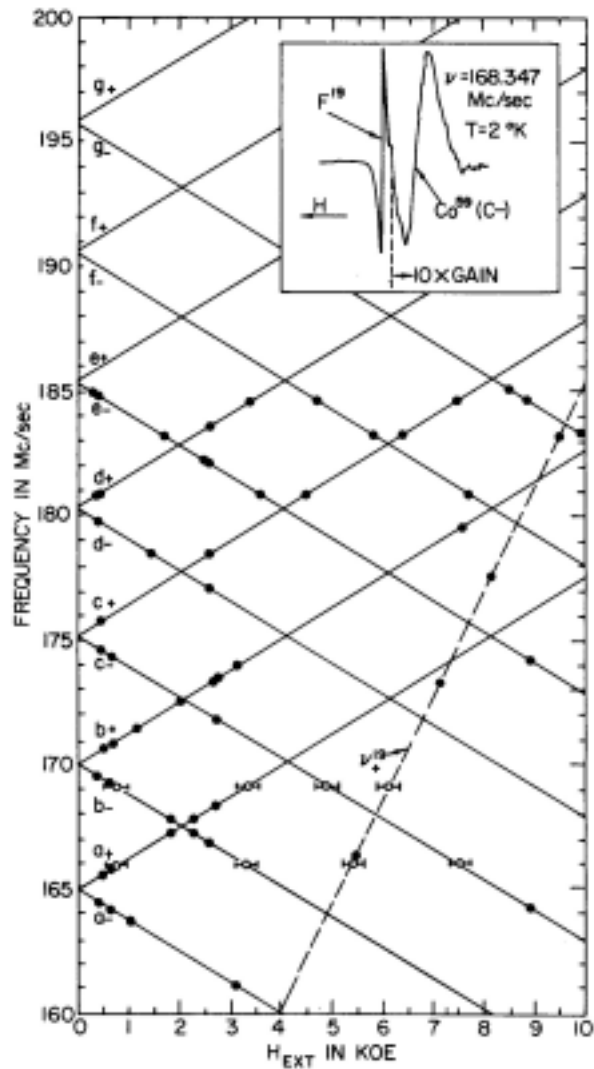


# 反強磁性体における内部磁場

CoF<sub>2</sub>, MnF<sub>2</sub> (ルチル構造)



CoF<sub>2</sub>



部分格子磁化の温度変化はNMRを用いて精密に測定できる。

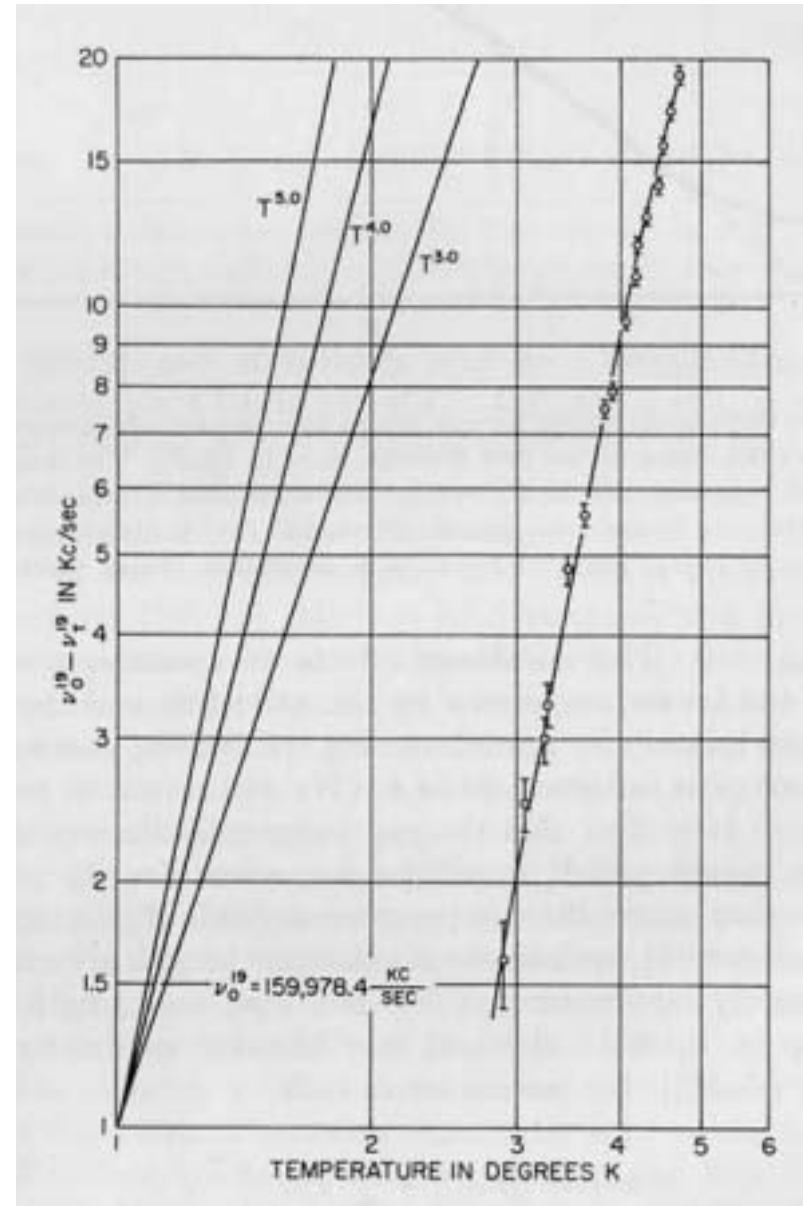
$$\omega_{\text{res}} = \gamma H_n = \gamma A \langle S_{jz} \rangle$$

MnF<sub>2</sub>の実験結果

(10<sup>-5</sup>程度の相対精度)

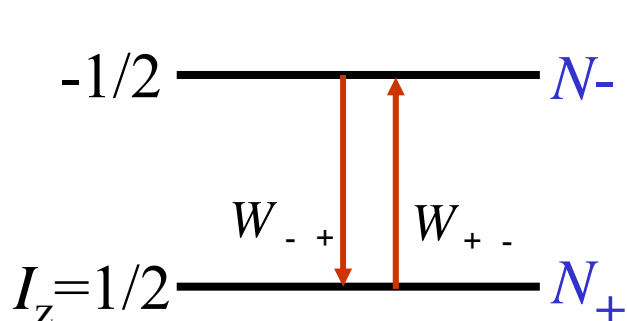
比熱の温度変化 D=0, H=0なら

$$C \propto T^3$$



### 3 核磁気緩和現象

核スピン系は熱浴との相互作用によって平衡分布を達成する。  
核スピン-格子緩和率 ( $1/T_1$ )



振動磁場がないとき

$$\frac{dN_-}{dt} = W_{+-}N_+ - W_{-+}N_-$$

$$\frac{dN_+}{dt} = W_{-+}N_- - W_{+-}N_+$$

平衡状態では

$$\frac{dN_-}{dt} = \frac{dN_+}{dt} = 0$$

従って

$$\frac{W_{-+}}{W_{+-}} = \frac{N_+}{N_-}$$

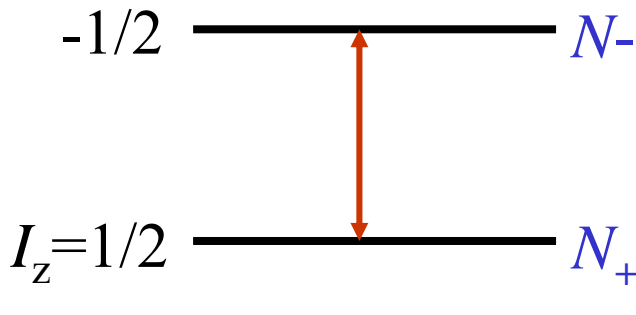
$$\frac{dn}{dt} = (W_{-+} - W_{+-})N - n(W_{-+} + W_{+-})$$

$$= \frac{n_{\text{eq}} - n}{T_1}$$

$$n_{\text{eq}} = N \left( \frac{W_{-+} - W_{+-}}{W_{-+} + W_{+-}} \right)$$

$$\frac{1}{T_1} = W_{-+} + W_{+-}$$

# 超微細磁場の揺らぎによる核磁気緩和率



時間に依存した摂動

$$H' = -\gamma_N \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_{\text{hf}}(t)$$

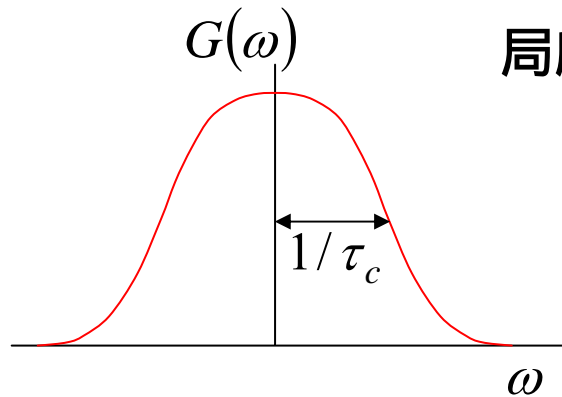
による遷移確率

$$-\frac{\gamma_N \hbar}{2} (I^+ H_{\text{hf}}^-(t) + I^- H_{\text{hf}}^+(t))$$

$$I^\pm = I_x \pm iI_y, \quad H_{\text{hf}}^\pm = H_{\text{hf}}^x \pm iH_{\text{hf}}^y$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{\gamma_N \hbar}{2} \right)^2 \sum_{n,m} \exp(-\beta \varepsilon_n) \left( \left| \langle m | H_{\text{hf}}^+ | n \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n + \hbar \omega_N) + \left| \langle m | H_{\text{hf}}^- | n \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar \omega_N) \right) \\ &= \frac{\gamma_N^2}{4} \sum_{n,m} \exp(-\beta \varepsilon_n) \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \left| \langle m | H_{\text{hf}}^+ | n \rangle \right|^2 \exp\left(\frac{i(\varepsilon_m - \varepsilon_n)t}{\hbar}\right) + \left| \langle m | H_{\text{hf}}^- | n \rangle \right|^2 \exp\left(\frac{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t}{\hbar}\right) \right] \exp(i\omega_N t) dt \\ &= \frac{\gamma_N^2}{4} \sum_{n,m} \exp(-\beta \varepsilon_n) \int_{-\infty}^{\infty} \left( \langle n | H_{\text{hf}}^- | m \rangle \langle m | e^{\frac{iHt}{\hbar}} H_{\text{hf}}^+ e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | n \rangle + \langle n | e^{\frac{iHt}{\hbar}} H_{\text{hf}}^- e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | m \rangle \langle m | H_{\text{hf}}^- | n \rangle \right) \exp(i\omega_N t) dt \\ &= \frac{\gamma_N^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{ H_{\text{hf}}^-, H_{\text{hf}}^+(t) \} \rangle \exp(i\omega_N t) dt \quad \left( \{A, B\} = \frac{1}{2}(AB + BA) \quad H_{\text{hf}}^+(t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}} H_{\text{hf}}^+ e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \right) \\ &= \frac{H_S^2 \gamma_N^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{ S_i^-, S_i^+(t) \} \rangle \exp(i\omega_N t) dt \quad (\vec{H}_{\text{hf}} = H_S \vec{S}_i) \quad \text{スピン相関関数} \\ &= \frac{H_S^2 \gamma_N^2}{2} \hbar \coth\left(\frac{\hbar \omega_N}{2k_B T}\right) \text{Im} \chi_{\text{loc}}^{+-}(\omega_N) \approx H_S^2 \gamma_N^2 k_B T \frac{\text{Im} \chi_{\text{loc}}^{+-}(\omega_N)}{\omega_N} \quad \text{揺動散逸定理} \end{aligned}$$

遷移確率  $\longleftrightarrow$  相関関数 (一般的原理、中性子磁気散乱)



## 局所磁場の揺らぎ：周波数スペクトル

$$G(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{H_{\text{hf}}^-, H_{\text{hf}}^+(t)\} \rangle \exp\left(\frac{i\omega t}{\hbar}\right) dt$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) d\omega = 2\pi \langle H_{\text{hf}}^2 \rangle \approx \frac{2G(0)}{\tau_c}$$

$\tau_c$  : 揺らぎの相関時間

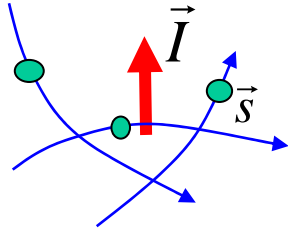
$$\frac{1}{T_1} = \gamma_N^2 G(\omega_N) \approx \gamma_N^2 G(0) \approx \pi \gamma_N^2 \langle H_{\text{hf}}^2 \rangle \tau_c$$

$$= |\gamma_N H_{\text{hf}}| \cdot \frac{|\gamma_N H_{\text{hf}}|}{1/\tau_c} \quad |\gamma_N H_{\text{hf}}| : \text{核スピンの瞬間的な Larmor 周波数}$$

運動による尖鋭化 (motional narrowing)

# 例1:単純金属(自由電子)

## 瞬間的な局所磁場の大きさ



$$H' = A\vec{I} \cdot \vec{s} \quad \langle H_{\text{hf}}^2 \rangle \approx \left( \frac{A}{\gamma_N \hbar} \right)^2 \times \rho(\varepsilon_F) k_B T$$

アクティブなスピンの割合  
(フェルミ縮退の効果)

揺らぎの速さ

$$\frac{1}{\tau_c} \approx \frac{1}{\hbar \rho(\varepsilon_F)} \approx \frac{1}{\text{バンド巾}}$$

$\rho(\varepsilon_F)$ : スピン 1 方向あたりの状態密度

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{A^2}{\hbar} \{ \rho(\varepsilon_F) \}^2 k_B T$$

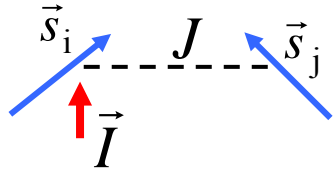
遷移確率を正確に計算すると

$$\frac{1}{T_1} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{A}{2} \right)^2 \sum_{k, k'} \left| \langle \uparrow | I^+ | \downarrow \rangle \right|^2 \left| \langle \downarrow | s^- | \uparrow \rangle \right|^2 f(k \uparrow) \{ 1 - f(k' \downarrow) \} \delta(\varepsilon_{k \uparrow} - \varepsilon_{k' \downarrow})$$

$$f(k \uparrow) \{ 1 - f(k' \downarrow) \} = k_B T \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = k_B T \delta(\varepsilon_{k \uparrow} - \varepsilon_F)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi A^2}{\hbar} \{ \rho(\varepsilon_F) \}^2 k_B T$$

## 例2:高温極限の局在スピンの(短距離相関が無視できる場合)



$$\langle H_{\text{hf}} \rangle \approx \frac{A}{\gamma_N \hbar} S$$

$$\frac{1}{\tau_c} \approx \sqrt{z} \frac{JS}{\hbar} \quad \text{exchange frequency}$$

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{A^2 S}{\hbar \sqrt{z} J}$$

( $z$ :最近接スピンの数)

もう少し正確には

$$\frac{1}{T_1} = \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{A^2 \sqrt{S(S+1)}}{\hbar J \sqrt{z}}$$

磁気秩序転移温度に近づくと

1. 相関距離の発達
2. 揺らぎの周波数低下 (Critical Slowing down)