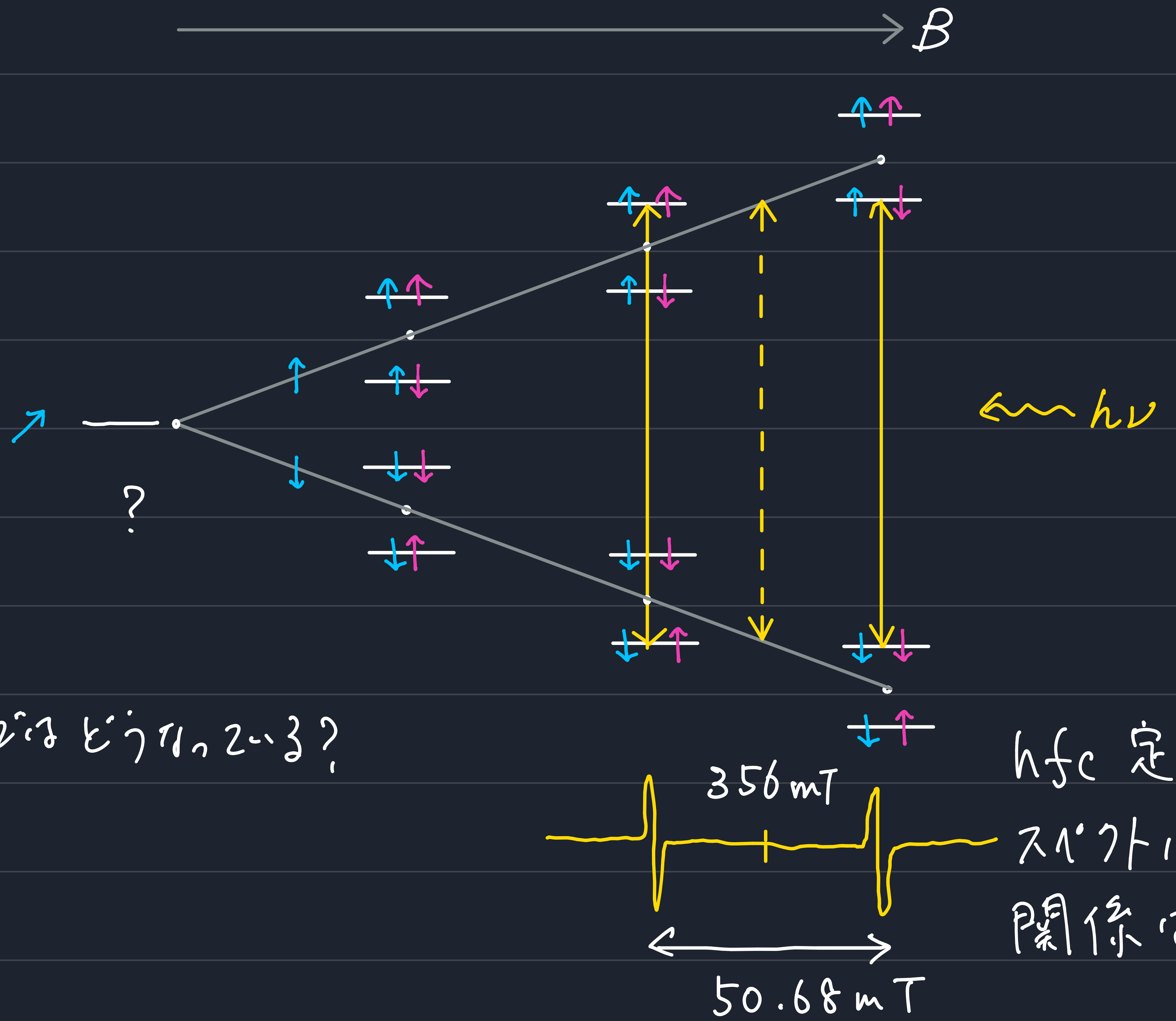
無機分光化学概論

無機放射化学特論

石川 担当　第２回

前回の講義で水素原子のESRを考えた



ゼロ磁場ではどうなっている?

hfc 定数 A とスペクトル分裂幅の関係は?

1-4 磁場変化と量子状態の変化　Hを例に

① $B>0$ の場合

$$\hat{\mathcal{H}} = g\mu_B \hat{S}\cdot B - g_N \mu_N \hat{I}\cdot B + A\hat{S}\cdot\hat{I}$$

電子の Zeeman 項　　核(陽子)の Zeeman 項　　hfc

核スピンの磁気モーメントの大きさは電子のそれにくらべて数千分の1なので無視する

$$\approx g\mu_B \hat{S}\cdot B + A\hat{S}\cdot\hat{I}$$

m_s は磁場方向成分 $\longrightarrow$

$$= g\mu_B m_s B + A\{\hat{S}_z\hat{I}_z + \hat{S}_x\hat{I}_x + \hat{S}_y\hat{I}_y\}$$

$$= g\mu_B m_s B + A\hat{S}_z\hat{I}_z + \frac{A}{2}(\hat{S}_+\hat{I}_- + \hat{S}_-\hat{I}_+)$$

いま十分に大きな磁場下では 4つの状態が現われ、それらは

$|m_S\, m_I\rangle = |\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\rangle,\ |\frac{1}{2}\ {-\frac{1}{2}}\rangle,\ |{-\frac{1}{2}}\ {-\frac{1}{2}}\rangle,\ |{-\frac{1}{2}}\ \frac{1}{2}\rangle$

これらを $|\uparrow\uparrow\rangle,\ |\uparrow\downarrow\rangle,\ |\downarrow\downarrow\rangle,\ |\downarrow\uparrow\rangle$ と書くことにする。

すると、これらを基底とする $\hat{\mathcal{H}}$ の行列要素は

$$\langle\uparrow\uparrow|\hat{\mathcal{H}}|\uparrow\uparrow\rangle = g\mu_B \frac{1}{2}B + A\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2} = \frac{1}{2}g\mu_B B + \frac{1}{4}A = E(\uparrow\uparrow)$$

$$\langle\uparrow\downarrow|\hat{\mathcal{H}}|\uparrow\downarrow\rangle = g\mu_B \frac{1}{2}B + A\frac{1}{2}\cdot\left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}g\mu_B B - \frac{1}{4}A = E(\uparrow\downarrow)$$

$$\langle\downarrow\downarrow|\hat{\mathcal{H}}|\downarrow\downarrow\rangle = g\mu_B\left(-\frac{1}{2}\right)B + A\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2}g\mu_B B + \frac{1}{4}A = E(\downarrow\downarrow)$$

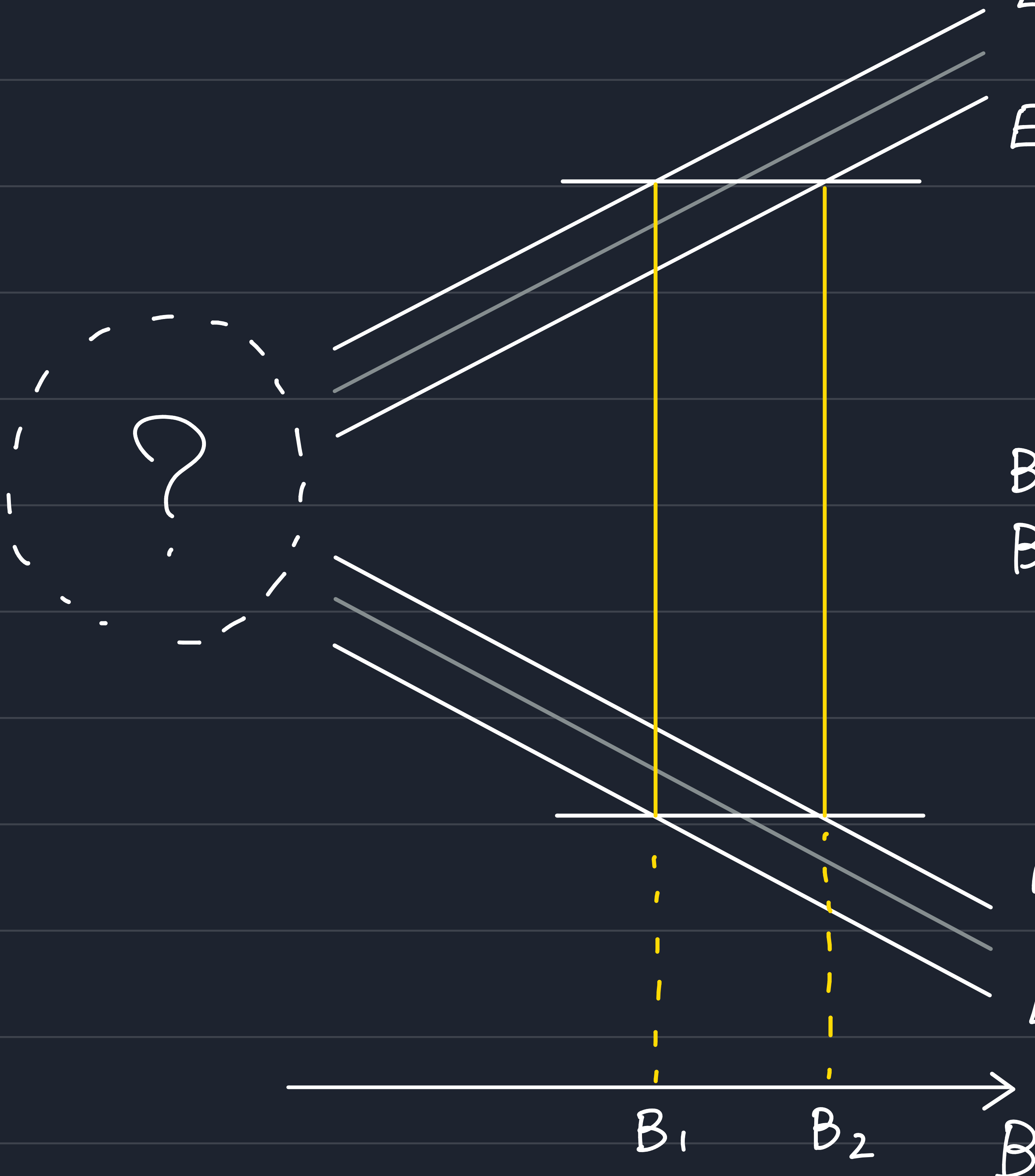
$$\langle\downarrow\uparrow|\hat{\mathcal{H}}|\downarrow\uparrow\rangle = g\mu_B\left(-\frac{1}{2}\right)B + A\left(-\frac{1}{2}\right)\cdot\frac{1}{2} = -\frac{1}{2}g\mu_B B - \frac{1}{4}A = E(\downarrow\uparrow)$$

4つの状態のエネルギーを B に対してプロットすると

$$E(\uparrow\uparrow) = \frac{1}{2} g \mu_B B + \frac{1}{4} A$$

$$E(\uparrow) = \frac{1}{2} g \mu_B B$$

$$E(\uparrow\downarrow) = \frac{1}{2} g \mu_B B - \frac{1}{4} A$$

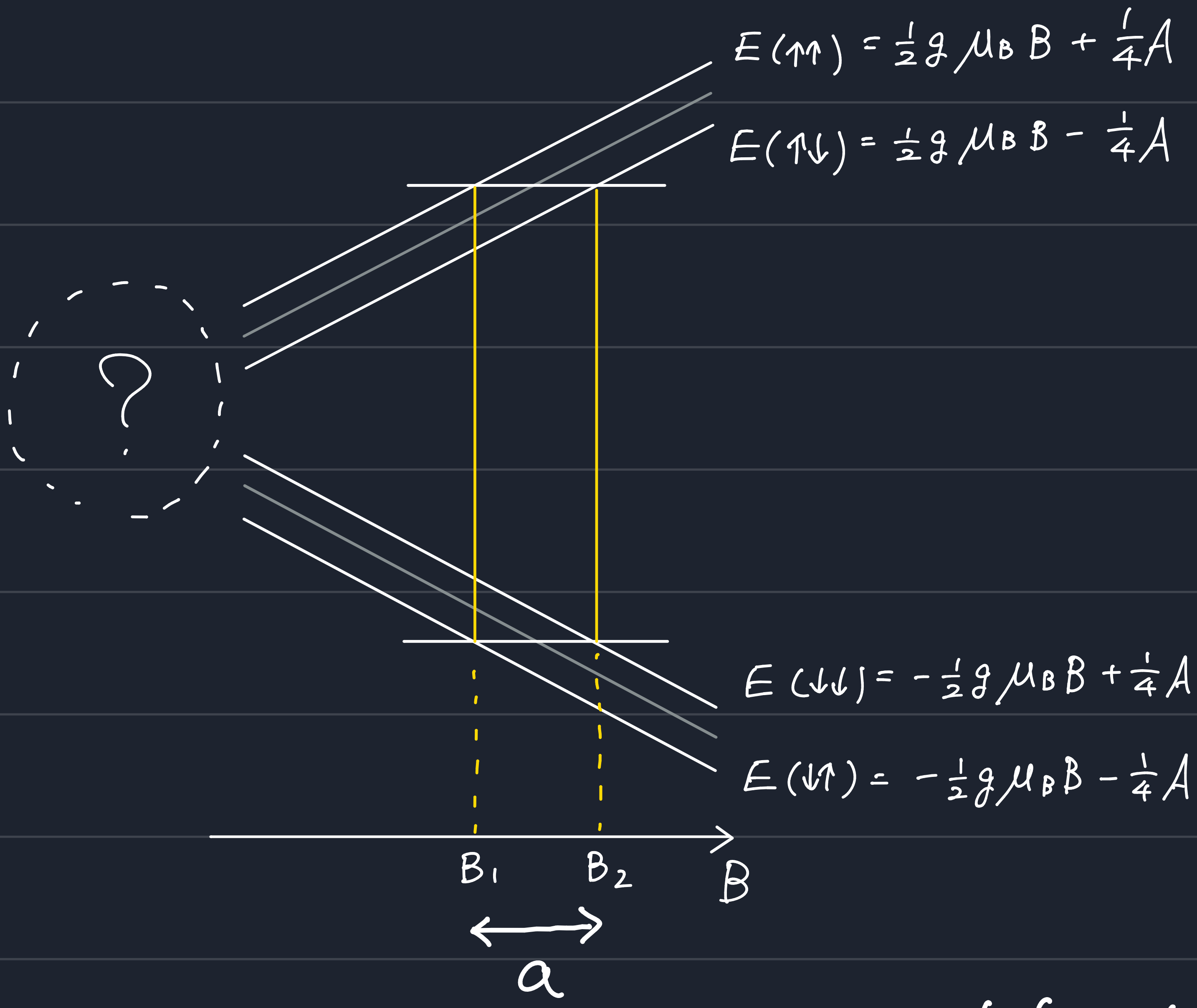


B_1での共鳴準位間エネルギー差と
B_2でのそれが等しい

$$E(\downarrow\downarrow) = -\frac{1}{2} g \mu_B B + \frac{1}{4} A$$

$$E(\downarrow) = -\frac{1}{2} g \mu_B B$$

$$E(\downarrow\uparrow) = -\frac{1}{2} g \mu_B B - \frac{1}{4} A$$



B_1での共鳴準位間エネルギー差と
B_2でのそれが等しいから

$$E(\uparrow\uparrow) - E(\downarrow\uparrow) = E(\uparrow\downarrow) - E(\downarrow\downarrow)$$

B_1での共鳴　　　B_2での共鳴

$$\therefore g \mu_B B_1 + \frac{1}{2} A = g \mu_B B_2 - \frac{1}{2} A$$

$$\frac{A}{g \mu_B} = (B_2 - B_1) = a$$

a: hf splitting constant　超微細分裂定数

A: hf coupling constant　超微細結合定数

実測の分裂 a から結合定数 A を求めることができる

② $B=0$ の場合

$$\hat{\mathcal{H}} = A\,\hat{S}\cdot\hat{I}$$ のみ．

Zeeman項 = 0

$$= A\{\hat{S}_z\hat{I}_z + \hat{S}_x\hat{I}_x + \hat{S}_y\hat{I}_y\}$$

$$= A\,\hat{S}_z\hat{I}_z + \frac{A}{2}\left(\hat{S}_+\hat{I}_- + \hat{S}_-\hat{I}_+\right)$$

$\hat{\mathcal{H}}$の非対角項を無視できない

（Bが小さいときは ＝ Zeeman項が）

$$\langle\uparrow\downarrow|\hat{\mathcal{H}}|\downarrow\uparrow\rangle = \langle\uparrow\downarrow|\frac{A}{2}\hat{S}_+\hat{I}_-|\downarrow\uparrow\rangle$$

$$= \langle\uparrow\downarrow|\frac{A}{2}|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{A}{2}$$

$$\langle\downarrow\uparrow|\hat{\mathcal{H}}|\uparrow\downarrow\rangle = \langle\downarrow\uparrow|\frac{A}{2}\hat{S}_-\hat{I}_+|\uparrow\downarrow\rangle$$

$$= \langle\downarrow\uparrow|\frac{A}{2}|\downarrow\uparrow\rangle = \frac{A}{2}$$

$\hat{\mathcal{H}}$ の行列要素は

$$\begin{array}{c|cccc} & |\uparrow\uparrow\rangle & |\uparrow\downarrow\rangle & |\downarrow\uparrow\rangle & |\downarrow\downarrow\rangle \\ \hline \langle\uparrow\uparrow| & & & & \\ \langle\uparrow\downarrow| & & & & \\ \langle\downarrow\uparrow| & & & & \\ \langle\downarrow\downarrow| & & & & \end{array}
\quad
\begin{pmatrix} \frac{A}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{A}{4} & \frac{A}{2} & 0 \\ 0 & \frac{A}{2} & -\frac{A}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{A}{4} \end{pmatrix}$$

$$\begin{array}{cc} |1\rangle & |2\rangle \end{array} \qquad \begin{array}{cc} \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle+|2\rangle) & \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle-|2\rangle) \end{array}$$

$$\begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} a+b & 0 \\ 0 & a-b \end{pmatrix}$$

基底変換

ブロック対角化 $\quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle) \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle)$

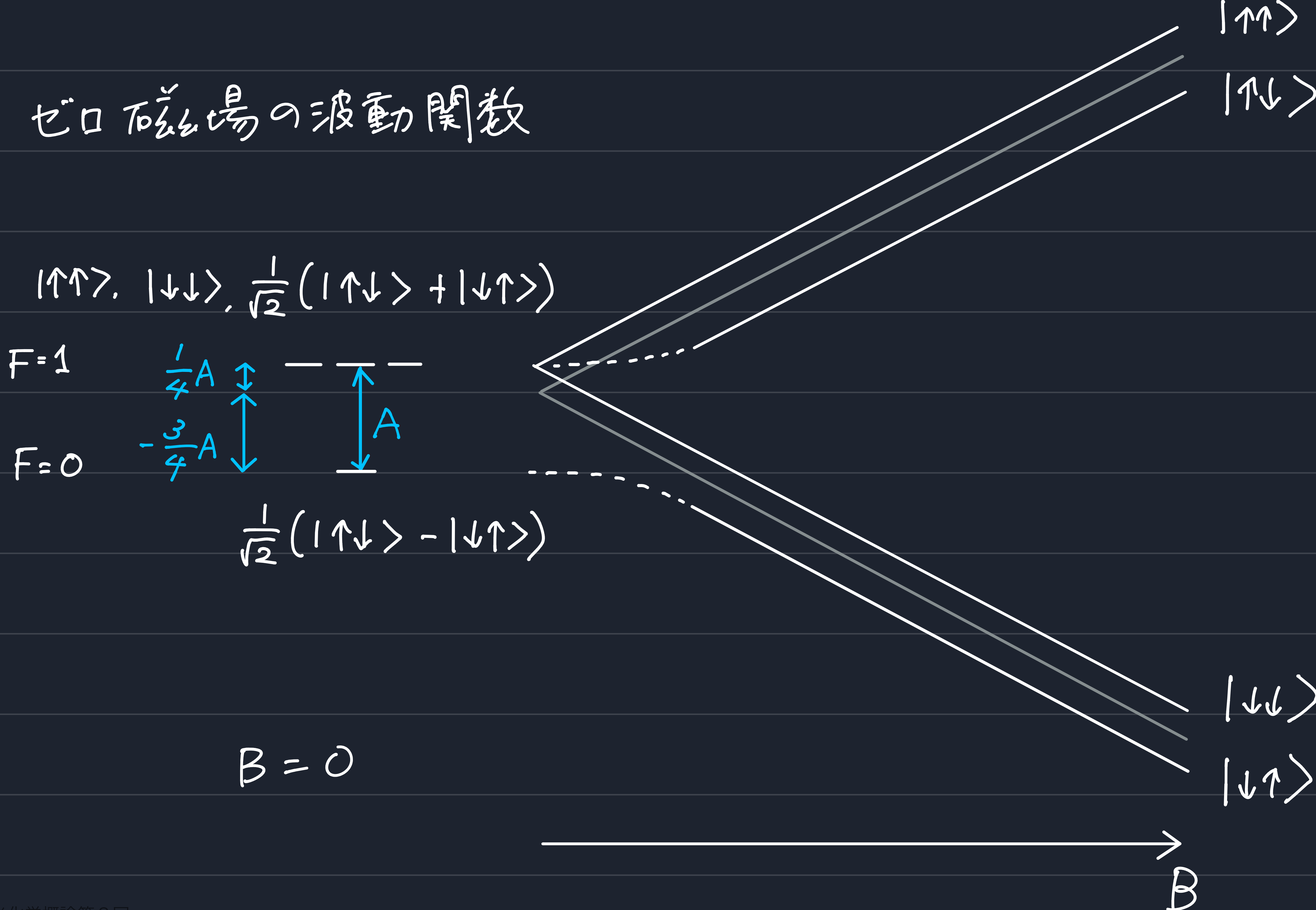
$$\longrightarrow \begin{pmatrix} -\frac{A}{4}+\frac{A}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{A}{4}-\frac{A}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{A}{4} & 0 \\ 0 & -\frac{3}{4}A \end{pmatrix}$$

States	Energy	$F=S+I$	M_F
$\lvert\uparrow\uparrow\rangle$	$\frac{A}{4}$	1	1
$\lvert\downarrow\downarrow\rangle$			-1
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\lvert\uparrow\downarrow\rangle+\lvert\downarrow\uparrow\rangle)$			0
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\lvert\uparrow\downarrow\rangle-\lvert\downarrow\uparrow\rangle)$	$-\frac{3}{4}A$	0	0

- ゼロ磁場では SとIは結合し
  合成角運動量 $F=S+I$ となる
- $F=S+I=1$ と $S-I=0$ の2つの状態が生じる
- 2つの状態のエネルギー分裂は A となる.

高磁場の波動関数

ゼロ磁場の波動関数



水素原子内の電子スピンと核スピンの相互作用 A.
(陽子)

なぜそのような相互作用が生じるのか？

1-5 スピン間の相互作用

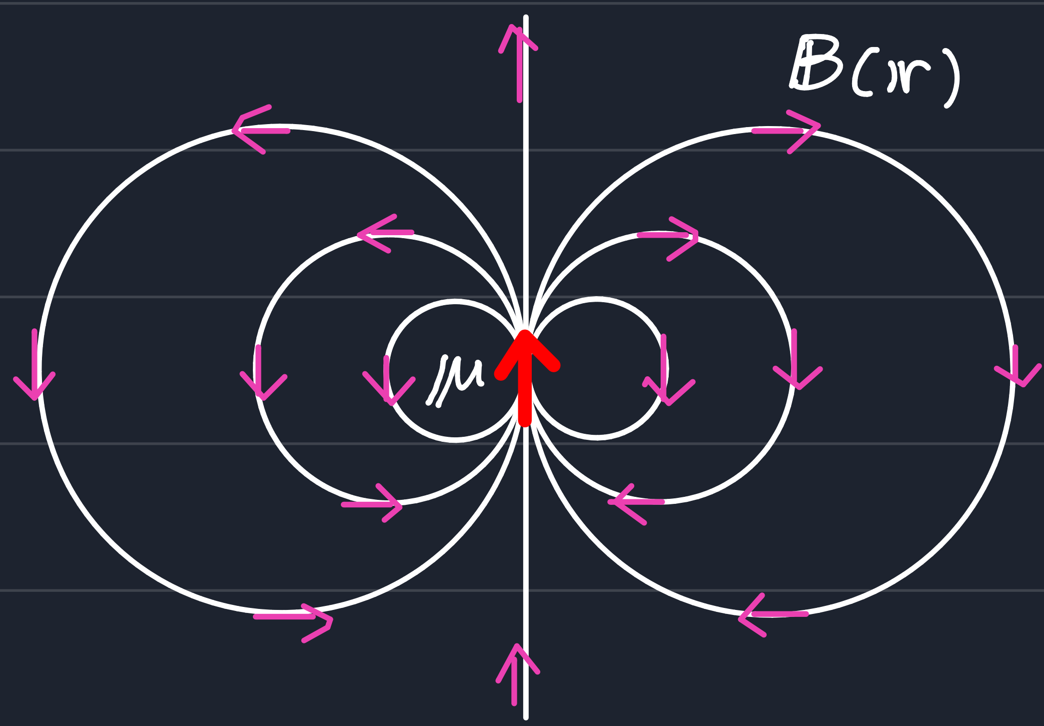
電子 − 原子核　hyperfine structure/coupling
超微細構造/結合

電子 − 電子　fine structure
微細構造

これらの相互作用は何に起因するのか？

遠隔相互作用　磁気双極子相互作用など
接触相互作用　フェルミ接触項 Fermi Contact Term

(1) 磁気双極子が及ぼす磁場



- $\mathbb{B}(\mathbb{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi}\left\{\frac{\boldsymbol{\mu}}{r^3} - \frac{3\mathbb{r}(\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbb{r})}{r^5}\right\}$

- ただし $\mathbb{r}=0$ では

$$\mathbb{B}(0) = \frac{2\mu_0}{3}\boldsymbol{\mu}\,\delta(r)$$

$$\delta(r) = 0 \quad (r \neq 0)$$
$$= \infty \quad (r = 0)$$

μ_0 は真空の透磁率

(2) 2つのスピンがはなれているとき ＝ 磁気双極子相互作用

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_S = -g\mu_B \hat{\boldsymbol{S}}$$

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_I = g_N \mu_N \hat{\boldsymbol{I}}$$

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi}\left\{\frac{\boldsymbol{\mu}}{r^3} - \frac{3\boldsymbol{r}(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}\right\}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{dip} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \cdot \boldsymbol{B}_{\mu_I}$$

$$= -\left(-g\mu_B \hat{\boldsymbol{S}}\right)\cdot\left(-\frac{\mu_0}{4\pi}\left\{\frac{g_N\mu_N\hat{\boldsymbol{I}}}{r^3} - \frac{3\boldsymbol{r}(g_N\mu_N\hat{\boldsymbol{I}}\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}\right\}\right)$$

$$= -\frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B g_N\mu_N \left\{\frac{\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{I}}}{r^3} - \frac{3(\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\boldsymbol{r})(\hat{\boldsymbol{I}}\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}\right\}$$

内積部分を行列で書くと

$$\hat{\mathcal{H}}_{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B g_N \mu_N \left\{ \frac{\hat{\mathbb{S}}\cdot\hat{\mathbb{I}}}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbb{S}}\cdot\mathbb{r})(\hat{\mathbb{I}}\cdot\mathbb{r})}{r^5} \right\}$$

各内積は

- $$\hat{\mathbb{S}}\cdot\hat{\mathbb{I}} = (\hat{S}_x\ \hat{S}_y\ \hat{S}_z)\begin{pmatrix}\hat{I}_x\\ \hat{I}_y\\ \hat{I}_z\end{pmatrix} = \underline{(\hat{S}_x\ \hat{S}_y\ \hat{S}_z)\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{I}_x\\ \hat{I}_y\\ \hat{I}_z\end{pmatrix}}$$

- $$\hat{\mathbb{S}}\cdot\mathbb{r} = (\hat{S}_x\ \hat{S}_y\ \hat{S}_z)\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}$$

  $$\hat{\mathbb{I}}\cdot\mathbb{r} = \mathbb{r}\cdot\hat{\mathbb{I}} = (x\ y\ z)\begin{pmatrix}\hat{I}_x\\ \hat{I}_y\\ \hat{I}_z\end{pmatrix}$$

$$\rightarrow (\hat{\mathbb{S}}\cdot\mathbb{r})(\hat{\mathbb{I}}\cdot\mathbb{r}) = (\hat{S}_x\ \hat{S}_y\ \hat{S}_z)\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}(x\ y\ z)\begin{pmatrix}\hat{I}_x\\ \hat{I}_y\\ \hat{I}_z\end{pmatrix}$$

$$= \underline{(\hat{S}_x\ \hat{S}_y\ \hat{S}_z)\begin{pmatrix}x^2&xy&xz\\ yx&y^2&yz\\ zx&zy&z^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{I}_x\\ \hat{I}_y\\ \hat{I}_z\end{pmatrix}}$$

それぞれ代入して整理すると

$$\hat{\mathcal{H}}_{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B g_N \mu_N \left\{ \frac{\hat{\mathbb{S}}\cdot\hat{\mathbb{I}}}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbb{S}}\cdot\mathbb{r})(\hat{\mathbb{I}}\cdot\mathbb{r})}{r^5} \right\}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B g_N \mu_N (\hat{S}_x\ \hat{S}_y\ \hat{S}_z) \begin{pmatrix} \frac{r^2-3x^2}{r^5} & \frac{-3xy}{r^5} & \frac{-3xz}{r^5} \\ \frac{-3yx}{r^5} & \frac{r^2-3y^2}{r^5} & \frac{-3yz}{r^5} \\ \frac{-3zx}{r^5} & \frac{-3zy}{r^5} & \frac{r^2-3z^2}{r^5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{pmatrix}$$

空間部分（x, y, z, r の項）を電子の波動関数ではさんで積分すると

$$\int \psi(\mathbb{r}) \frac{r^2-3x^2}{r^5} \psi(\mathbb{r})\, d\mathbb{r} = \left\langle \frac{r^2-3x^2}{r^5} \right\rangle$$

などになる

まとめると

$$\hat{\mathcal{H}}_{dip} = (\hat{S}_x\ \hat{S}_y\ \hat{S}_z)\, A_{dip} \begin{pmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{pmatrix} = \hat{S}\, A_{dip}\, \hat{\mathbb{I}}$$

$$A_{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi} g \mu_B g_N \mu_N \begin{pmatrix} \left\langle \frac{r^2-3x^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3xz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle \frac{-3yx}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2-3y^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3yz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle \frac{-3zx}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3zy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2-3z^2}{r^5} \right\rangle \end{pmatrix}$$

この形式は電子-電子間の場合も同様

この相互作用は水素でも成立するか？

$$\int \psi_{1s}(\mathbf{r}) \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \psi_{1s}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle = 0$$ など

すべての行列要素がゼロになる

→ 磁気双極子相互作用項はゼロ

→ では水素の hfc はどこから？

(3) フェルミ接触項 Fermi Contact Term = 等方性項

$$\hat{\mathcal{H}}_{iso} = -\hat{\mu}_s \cdot B_{\mu_I}$$

$$= \frac{2\mu_0}{3} g \mu_B g_N \mu_N \delta(r)\, \hat{S} \cdot \hat{I}$$

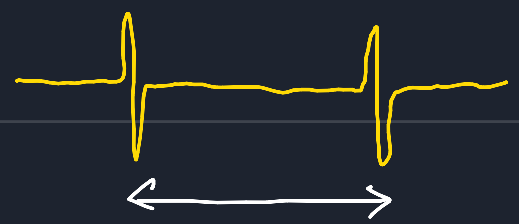
$r=0$ では

$$B(0) = \frac{2\mu_0}{3} \mu\, \delta(r)$$

空間部分を積分すると

$$\hat{\mathcal{H}}_{iso} = A_0\, \hat{S} \cdot \hat{I}$$

$$A_0 = \frac{2\mu_0}{3} g \mu_B g_N \mu_N |\psi(0)|^2$$



実測値 50.68 mT

これは核上の電子スピン密度に比例する。

水素の場合 $|\psi_{1s}(0)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3}$ より. $\frac{A_0}{g\mu_B} = 50.8$ mT

宿題　フェルミ接触項による hf 分裂定数が

$$\frac{A_0}{g\mu_B} = 50.8\ \mathrm{mT}$$

となることを計算して確かめよ.

$\mu_B = 9.27401 \times 10^{-24}\ \mathrm{J T^{-1}}$

$g = 2.002319$

$h = 6.62607 \times 10^{-34}\ \mathrm{J s}$

$c = 2.99792 \times 10^{8}\ \mathrm{m s^{-1}}$

$a_0 = 5.29177 \times 10^{-11}\ \mathrm{m}$

$\mu_N = 5.05078 \times 10^{-27}\ \mathrm{J T^{-1}}$

$g_N = 5.58569$

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\ \mathrm{H/m}$

$$\hat{\mathcal{H}}_{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B g_N \mu_N \left\{ \frac{\hat{\mathbb{S}} \cdot \hat{\mathbb{I}}}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbb{S}} \cdot \mathbb{r})(\hat{\mathbb{I}} \cdot \mathbb{r})}{r^5} \right\}$$

各内積は

$$\hat{\mathbb{S}} \cdot \hat{\mathbb{I}} = \hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y + \hat{S}_z \hat{I}_z = (\hat{S}_x \ \hat{S}_y \ \hat{S}_z) \begin{pmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{pmatrix}$$

$$\hat{\mathbb{S}} \cdot \mathbb{r} = \hat{S}_x x + \hat{S}_y y + \hat{S}_z z = (\hat{S}_x \ \hat{S}_y \ \hat{S}_z) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\hat{\mathbb{I}} \cdot \mathbb{r} = \hat{I}_x x + \hat{I}_y y + \hat{I}_z z = (\hat{I}_x \ \hat{I}_y \ \hat{I}_z) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$