

บทที่ 4

เรโซแนนซ์แม่เหล็กและรีแลกเซชัน

วัตถุประสงค์
1. ศึกษาเรโซแนนซ์แม่เหล็กนิวเคลียร์
2. ศึกษารีแลกเซชัน
3. ศึกษาการแตกตัวไฮเปอร์ไฟน์
4. ศึกษาเรโซแนนซ์เฟอร์โรแมกเนติก
5. ศึกษาเรโซแนนซ์แอนติเฟอร์โรแมกเนติก

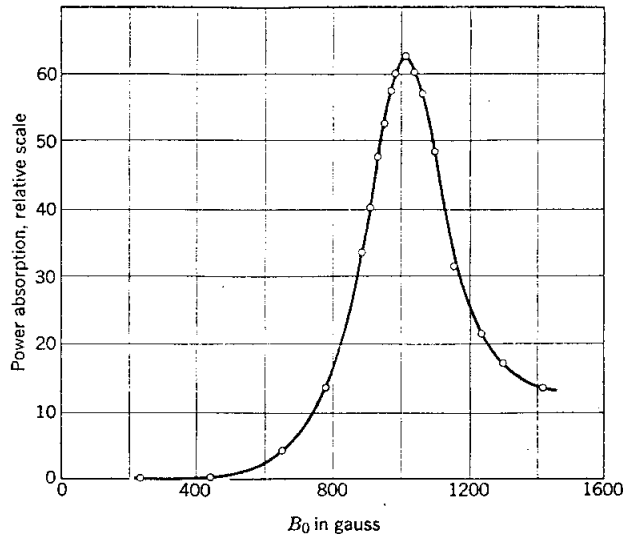
ในบทนี้จะกล่าวถึงผลของแม่เหล็กที่มีต่อโมเมนต์เชิงมุมสปินของนิวเคลียสและของอิเล็กตรอน โดยจะใช้ตัวย่อ ดังนี้

NMR : nuclear magnetic resonance

FMR : ferromagnetic resonance

AFMR : antiferromagnetic resonance

ชาวอัสกี (Zavoisky) เป็นคนแรกที่ทดลองเรโซแนนซ์แม่เหล็กในของแข็งเขาสังเกตพบการดูดกลืนเรโซแนนซ์สปินของอิเล็กตรอน ดังรูปที่ 4.1 ในเกลือพาราแมกเนติกหลายชนิด การทดลองเรโซแนนซ์สปินในนิวเคลียสของของเหลวและของแข็งกระทำโดยเพอร์เซลล์ (Purcell) ทอร์เรย์ (Torrey) และพอนด์ (Pound) และโดยบล็อก (Bloch) แฮนเซน (Hansen) และแพ็คการ์ด (Packard)



รูปที่ 4.1 การดูดกลืนเรโซแนนซ์สปินใน $MnSO_4$

คุณสมบัติต่าง ๆ ที่ได้จากการศึกษาเรโซแนนซ์ ประกอบด้วย

1. โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของความบกพร่อง หาได้โดยการทดลองการดูดกลืนของโครงสร้างอย่างละเอียด (fine structure)
2. การเคลื่อนที่ของสปินหรือของบริเวณรอบศึกษาจากการเปลี่ยนแปลงความกว้างของเส้น (line width)
3. สนามแม่เหล็กภายในจากสปิน ศึกษาจากตำแหน่งของเส้นเรโซแนนซ์
4. การกระตุ้นสปิน

4.1 เรโซแนนซ์แม่เหล็กนิวเคลียร์

พิจารณานิวเคลียสซึ่งมีโมเมนต์แม่เหล็ก μ และโมเมนต์เชิงมุม $\hbar L$

$$\mu = \gamma \hbar L$$

เมื่อ γ เป็น แมกนีโตไจริกเรโซ มีค่าคงที่ I เป็นโมเมนต์เชิงมุมนิวเคลียร์ ในหน่วยของ \hbar พลังงานของอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็ก คือ

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

ถ้า $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$ ดังนั้น

$$U = -\mu_0 \cdot B_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z$$

I_z จะมีค่า $m_l = I, I-1, \dots, -I$ และ $U = -m_l \gamma \hbar B_0$

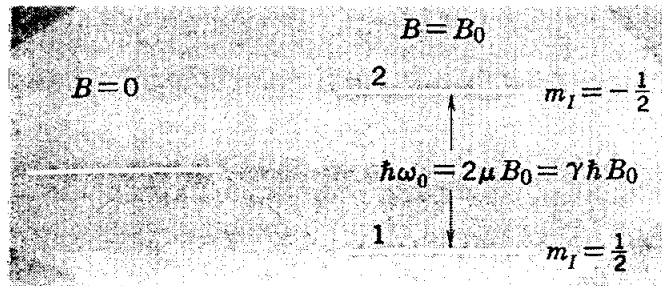
ภายใต้สนามแม่เหล็ก นิวเคลียสซึ่งมี $I = \frac{1}{2}$ จะมีระดับพลังงานสองระดับ ตามค่า $m_l = \pm \frac{1}{2}$ ดังรูปที่ 4.2 ถ้า $\hbar \omega_0$ แทนผลต่างระหว่างพลังงานของระดับทั้งสอง ดังนั้น $\hbar \omega_0 = \gamma \hbar B_0$ หรือ $\omega_0 = \gamma B_0$ ซึ่งเป็นภาวะพื้นฐานของการดูดกลืนเรโซแนนซ์แม่เหล็ก สำหรับโปรตอน $\gamma = 2.675 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ gauss}^{-1} = 2.675 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ tesla}^{-1}$ ดังนั้น

$$\begin{aligned} \nu (\text{MHz}) &= 4.258 B_0 && (\text{กิโลเกาส์}) \\ &= 42.58 B_0 && (\text{เทสลา}) \end{aligned}$$

เมื่อ ν เป็นความถี่ หนึ่งเทสลา มีค่าประมาณ 10^4 เกาส์

สำหรับสปินอิเล็กตรอน

$$\begin{aligned} \nu (\text{GHz}) &= 2.80 B_0 && (\text{กิโลเกาส์}) \\ &= 28.0 B_0 && (\text{เทสลา}) \end{aligned}$$



รูปที่ 4.2 ระดับพลังงานแตกตัวออกเป็นสองระดับเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก

TABLE 1 Nuclear Magnetic Resonance Data

For every element the most abundant magnetic isotope is shown.
After Varian Associates NMR Table, 4th ed., 1964.

H ¹	1/2 99.98 2.792	He ³	1/2 10 ⁻⁶ -2.127
Li ⁷	3/2 92.57 3.256	Ne ²¹	3/2 0.257 -0.662
Na ²³	3/2 100. 2.216	Ar	
K ³⁹	3/2 93.08 0.391	Cl ³⁵	3/2 75.4 0.821
Rb ⁸⁵	5/2 72.8 1.348	Br ⁷⁹	3/2 50.57 2.099
Cs ¹³³	7/2 100. 2.564	Se ⁷⁷	1/2 7.50 0.533
		Te ¹²⁵	1/2 7.03 -0.882
		Po	At
		Bi ²⁰⁹	
		Pb ²⁰⁷	
		Tl ²⁰⁵	
		Hg ¹⁹⁹	
		Au ¹⁹⁷	
		Pt ¹⁹⁵	
		Ir ¹⁹³	
		Os ¹⁸⁹	
		Re ¹⁸⁷	
		W ¹⁸³	
		Ta ¹⁸¹	
		Hf ¹⁷⁷	
		La ¹³⁹	
		Ba ¹³⁷	
		Ra	
		Ac	
		Fr	
		Th	
		Pa	
		U	
		Np	
		Pu	
		Am	
		Cm	
		Bk	
		Cf	
		Es	
		Fm	
		Md	
		No	
		Lr	
		Ce ¹⁴¹	
		Pr ¹⁴¹	
		Nd ¹⁴³	
		Pm	
		Sm ¹⁴⁷	
		Eu ¹⁵³	
		Gd ¹⁵⁷	
		Tb ¹⁵⁹	
		Dy ¹⁶³	
		Ho ¹⁶⁵	
		Er ¹⁶⁷	
		Tm ¹⁶⁹	
		Yb ¹⁷³	
		Lu ¹⁷⁵	

Most abundant isotope with nonzero nuclear spin
Nuclear spin; in units of \hbar
Natural abundance of isotope, in percent
Nuclear magnetic moment, in units of $e\hbar/2M_p c$

ตัวอย่างที่ 4.1 จงหาโมเมนต์แม่เหล็กของอิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่เป็นวงกลมรัศมี r รอบโปรตอน

วิธีทำ โมเมนต์แม่เหล็ก คือ

$$\mu = IA = (ef)(\pi r^2)$$

สมการการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน คือ

$$F = ma \quad \text{หรือ} \quad \frac{ke^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

ซึ่ง

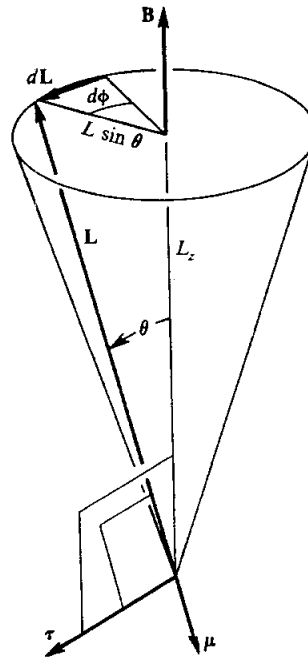
$$f = \frac{v}{2\pi r} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{ke}{mr}}$$

ดังนั้น

$$\mu = \pi e r^2 \left(\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{ke}{mr}} \right) = \frac{e^2}{2} \sqrt{\frac{kr}{m}}$$

ตัวอย่างที่ 4.2 จงคำนวณความถี่ซึ่งโมเมนต์แม่เหล็กออร์บิทัลของอิเล็กตรอน μ หมุนรอบสนามแม่เหล็ก \vec{B}

วิธีทำ



โมเมนต์แม่เหล็กในสนามแม่เหล็กจะมีทอร์ก τ ดังนี้

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} = -\frac{e}{2m} \vec{L} \times \vec{B}$$

ทอร์กนี้จะทำให้เกิดการเปลี่ยนของโมเมนต์เชิงมุม

$$\tau = \frac{d\vec{L}}{dt} = -\frac{e}{2m} \vec{L} \times \vec{B}$$

การเปลี่ยนแปลงของ \vec{L} และ $d\vec{L}$ จะตั้งฉากกับ \vec{L} และ \vec{B} ทำให้เกิดการหมุนของ \vec{L} รอบทิศของ \vec{B} จากรูป

$$d\phi = \frac{|d\vec{L}|}{L \sin \theta}$$

ซึ่ง

$$\begin{aligned} \omega_p &= \frac{d\phi}{dt} = \frac{\left| \frac{d\vec{L}}{dt} \right|}{L \sin \theta} \\ &= \frac{\frac{e}{2m} LB \sin \theta}{L \sin \theta} = \frac{e}{2m} B \end{aligned}$$

นี่คือ ความถี่ลาร์มอร์

ตัวอย่างที่ 4.3 จงหาโมเมนต์แม่เหล็กที่เป็นไปได้ของระดับ $n=3$

วิธีทำ สำหรับระดับ $n=3$ ค่า l ที่เป็นไปได้ คือ 2,1,0 และ $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

สำหรับ $l=2$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{e}{2m} L = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)} \\ &= \left(0.927 \times 10^{-23} \frac{J}{T} \right) \sqrt{2(2+1)} \\ &= 2.27 \times 10^{-23} \frac{J}{T} \end{aligned}$$

สำหรับ $l=1$

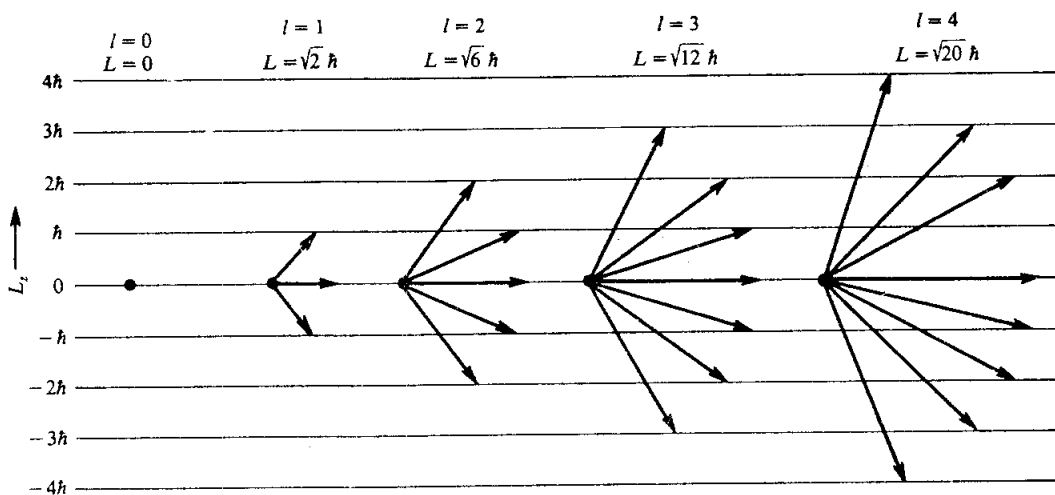
$$\begin{aligned}
 \mu &= \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{\ell(\ell+1)} \\
 &= \left(0.927 \times 10^{-23} \frac{J}{T}\right) (\sqrt{2}) \\
 &= 1.31 \times 10^{-23} \frac{J}{T}
 \end{aligned}$$

สำหรับ $\ell = 0$, $\mu = 0$

ตัวอย่างที่ 4.4 จงแสดงทิศทางที่เป็นไปได้ของเวกเตอร์โมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัล \vec{L} สำหรับ

$\ell = 0, 1, 2, 3$ และ 4

วิธีทำ ค่าที่เป็นไปได้ของ L_z คือ $m_\ell \hbar$ ซึ่ง m_ℓ มีค่าระหว่าง $+\ell$ และ $-\ell$ ทิศทางที่เป็นไปได้แสดงในรูป



4.2 รีแลกเซชัน

อัตราการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์เชิงมุมของระบบมีค่าเท่ากับทอร์กที่กระทำกับระบบ ทอร์กบนโมเมนต์แม่เหล็ก $\vec{\mu}$ ภายใต้สนามแม่เหล็ก \vec{B} คือ $\vec{\mu} \times \vec{B}$ ดังนั้น เรามีสมการใจโรสโคปิก

$$\hbar d\vec{l} / dt = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

หรือ

$$d\vec{\mu} / dt = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

แมกเนไทเซชันนิวเคลียร์ \vec{M} มีค่าเท่ากับผลรวม $\sum \vec{\mu}_i$ ของนิวเคลียสทั้งหมดในหนึ่งหน่วยปริมาตร ถ้าเป็นไอโซโทปชนิดเดียว เราจะใช้ γ ค่าเดียว ดังนั้น

$$d\vec{M} / dt = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0$$

เราวางนิวเคลียสไว้ในสนาม $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$ ในภาวะสมดุลความร้อนที่อุณหภูมิ T ค่าแมกเนไทเซชันจะเรียงตัวตามแกน z

$$M_x = 0, \quad M_y = 0, \quad M_z = M_0 = \chi_0 B_0 = CB_0 / T$$

เมื่อค่าคงที่คูรี $C = N\mu^2 / 3k_B$ แมกเนไทเซชันของระบบซึ่งมีค่าสปิน $I = \frac{1}{2}$ จะมีความสัมพันธ์กับความแตกต่างของประชากรของระดับล่างและประชากรของระดับบน $N_1 - N_2$ ในรูปที่ 4.2 $M_z = (N_1 - N_2)\mu$ เมื่อ N เป็นหนึ่งหน่วยปริมาตร อัตราส่วนของประชากรในภาวะสมดุลย์ได้มาจากแฟกเตอร์โบทซ์แมนสำหรับความแตกต่างของพลังงาน $2\mu B_0$

$$(N_2 / N_1)_0 = \exp(-2\mu B_0 / k_B T)$$

แมกเนไทเซชันสมดุลย์ คือ $M = N\mu \tan(\mu B / k_B T)$

เมื่อองค์ประกอบแมกเนไทเซชัน M_0 ไม่อยู่ในภาวะสมดุลย์ความร้อน เราจะสมมุติว่า จะเข้าสู่ภาวะสมดุลย์ด้วยอัตราส่วน เช่นเดียวกับที่ออกจากภาวะสมดุลย์ M_0

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

T_1 เรียกว่า เวลารีแลกเซชันตามยาว (longitudinal relaxation time) หรือเวลารีแลกเซชันสปิน-แลททิซ ถ้าที่ $t=0$ สารตัวอย่างที่ไม่มีถูกแมกนีโทเซชันอยู่ในสนามแม่เหล็ก $B_0\hat{z}$ ค่าแมกนีโทเซชันจะเพิ่มขึ้นจากค่าเริ่มต้น $M_z=0$ เป็นค่าสุดท้าย $M_z=M_0$ หลังจากเริ่มวางสารตัวอย่างไว้ในสนาม ประชากร N_1 จะเท่ากับ N_2 จึงต้องกลับข้างของสปินบางตัวเพื่อที่จะให้เกิดภาวะสมดุล

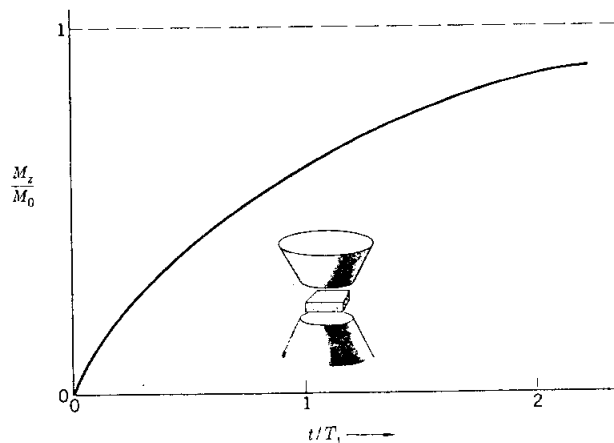
$$\int_0^{M_z} \frac{dM}{M_0 - M} = \frac{1}{T_1} \int_0^t dt$$

หรือ

$$\log \frac{M_0}{M_0 - M_z} = \frac{t}{T_1}$$

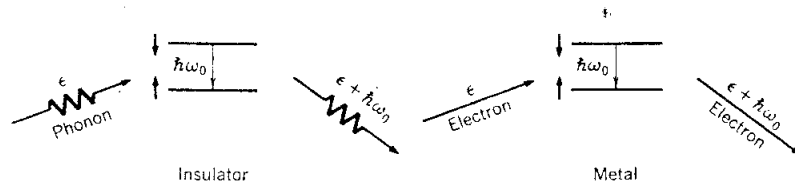
$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1})$$

ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พลังงานแม่เหล็ก $-\vec{M} \cdot \vec{B}_0$ ลดลงเมื่อ M เข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่

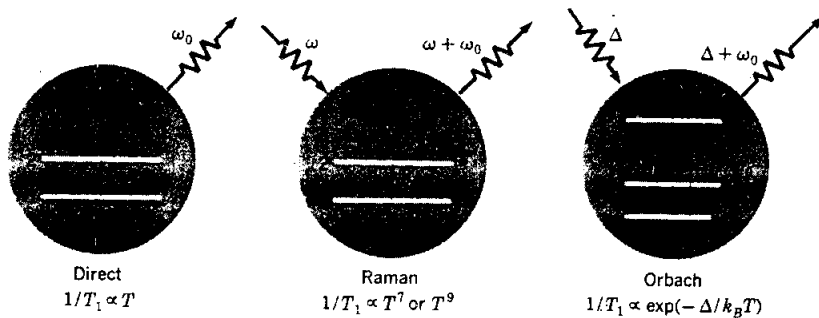


รูปที่ 4.3 ที่เวลา $t=0$ สารตัวอย่างที่ไม่มีแมกนีโทเซชัน $M_z(0)=0$ ถูกวางในสนามแม่เหล็ก B_0

ขบวนการที่แมกนีไทเซชันเข้าสู่สมดุลย์ แสดงในรูปที่ 4.4 อันตรกิริยาสปิน-แลตทิซ ของไอออนพาราแมกเนติกในผลึกเกิดจากโฟนอนพยายามปรับตัวกับสนามไฟฟ้ารีแลกเซชันได้จากกระบวนการที่สำคัญ 3 กระบวนการ คือ โดยตรง (ดูดกลืนหรือส่งโฟนอนออกมา) ราแมน (การกระเจิงของโฟนอน) และออบาร์ค (การรบกวนสเตตที่สาม) ดังแสดงในรูปที่ 4.4(b)



รูปที่ 4.4(a) ขบวนการสำคัญที่มีผลต่อรีแลกเซชันในฉนวนและในโลหะ



รูปที่ 4.4(b) รีแลกเซชันสปินจาก $2 \rightarrow 1$ โดยการส่งโฟนอนออกมา การกระเจิงโฟนอนและขบวนการโฟนอนสองชั้น

องค์ประกอบทางแกน z ของสมการการเคลื่อนที่ คือ

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

เมื่อ $(M_0 - M_z)/T_1$ เป็นเทอมพิเศษเพิ่มเข้ามาในสมการของการเคลื่อนที่ ได้มาจากอันตรกิริยาที่ไม่รวมในสนามแม่เหล็ก \vec{B}_0 สำหรับปริมาตรเซชันตามขวาง

$$dM_x/dt = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0)_x - M_x/T_2$$

$$dM_y/dt = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0)_y - M_y/T_2$$

เมื่อ T_2 เป็นเวลารีแลกเซชันตามขวางพลังงานแม่เหล็ก $-\vec{M} \cdot \vec{B}_0$ ไม่เปลี่ยนเมื่อ M_x หรือ M_y เปลี่ยน โดยที่ \vec{B}_0 มีทิศตามแกน \hat{z}

สมการข้างบนนี้มีชื่อเรียกว่า สมการบล็อก (Bloch equation) จะไม่มีสมมาตรตามแกน x, y และ z เพราะเราให้สนามแม่เหล็กตามแนวแกน \hat{z}

ในกรณีที่ $\vec{B}_0 = B_0\hat{z}$ และ $M_z = M_0$ สมการบล็อกจะลดลงเหลือ

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = 0$$

ผลเฉลยจะอยู่ในรูป

$$M_x = me^{-t/T_2} \cos \omega t$$

$$M_y = -me^{-t/T_2} \sin \omega t$$

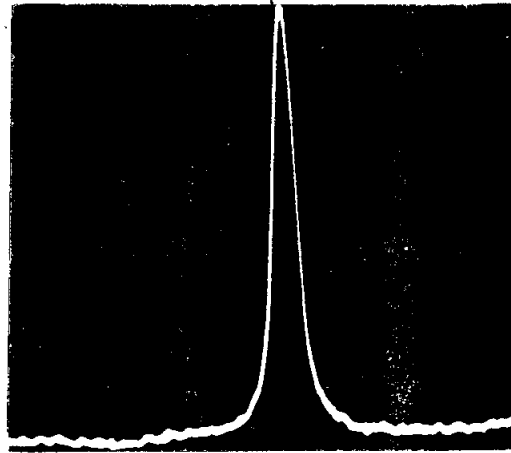
แทนลงในสมการบล็อกจะได้

$$-\omega \sin \omega t - \frac{1}{T'} \cos \omega t = -\gamma B_0 \sin \omega t - \frac{1}{T_2} \cos \omega t$$

ดังนั้น พรีเซสชันอิสระจะได้จาก

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad ; \quad T' = T_2$$

การเคลื่อนที่ที่เหมือนกับฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์ชนิดแอมป์ในสองมิติจะให้ความถี่จุดกลืน $\omega_0 = \gamma B_0$ และความกว้างของความถี่ $\Delta\omega \approx 1/T_2$ รูปที่ 4.5 แสดงเรโซแนนซ์ของโปรตอนในน้ำ



รูปที่ 4.5 การดูดกลืนเรโซแนนซ์โปรตอนในน้ำ

สมการของบล็อกอาจจะแก้โดยอาศัยสมการต่อไปนี้

$$B_x = B_1 \cos \omega t$$

$$B_y = -B_1 \sin \omega t$$

จะได้ กำลังของการดูดกลืน คือ

$$P(\omega) = \frac{\omega \gamma M_z T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} B_1^2$$

ความกว้างครึ่งหนึ่ง (half-width) ของเรโซแนนซ์ที่กำลังครึ่งหนึ่งของค่าสูงสุด คือ

$$(\Delta\omega)_{1/2} = \frac{1}{T_2}$$

ตัวอย่างที่ 4.5 จงหาการแตกตัวซีแมนของเส้นสีแดงความยาวคลื่น 6483 \AA ของแคดเมียมเมื่อวางแคดเมียมไว้ในสนามแม่เหล็กขนาด 0.009 เทสลา

วิธีทำ การเปลี่ยนของความยาวคลื่น หาได้จากการดิฟเฟอเรนเชียล $E = hc / \lambda$

$$dE = -hc \frac{d\lambda}{\lambda^2}$$

หรือ

$$|d\lambda| = \frac{\lambda^2 |dE|}{hc}$$

พลังงานที่เปลี่ยนไป หาได้จาก

$$\begin{aligned} |dE| &= \Delta E_{Zec} = \frac{e\hbar}{2m} B \\ &= \left(5.79 \times 10^{-5} \frac{eV}{T} \right) (0.009 \text{ T}) \\ &= 5.21 \times 10^{-7} \text{ eV} \end{aligned}$$

จะได้

$$\begin{aligned} |d\lambda| &= \frac{\lambda^2 |dE|}{hc} \\ &= \frac{(6438 \text{ \AA}) (5.21 \times 10^{-7} \text{ eV})}{12.4 \times 10^3 \text{ eV} \cdot \text{\AA}} \\ &= 1.74 \times 10^{-13} \text{ \AA} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 4.6 จงหาความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก B ซึ่งทำให้สังเกตเห็นปรากฏการณ์ซีแมนถ้า
สเปกโตรมิเตอร์สามารถแยกเส้นสเปกตรัมที่ห่างกัน 0.5 \AA ที่ 5000 \AA

วิธีทำ

$$\frac{|d\lambda|}{\lambda} = \frac{|dE|}{hc/\lambda} = \frac{(e\hbar/2m)B}{hc/\lambda}$$

จะได้

$$\begin{aligned} B &= \frac{|d\lambda|}{\lambda} \left(\frac{hc}{\lambda} \right) \left(\frac{2m}{e\hbar} \right) \\ &= \left(\frac{0.5 \text{ \AA}}{5000 \text{ \AA}} \right) \left(\frac{12.4 \times 10^3 \text{ eV} \cdot \text{ \AA}}{5000 \text{ \AA}} \right) \left(\frac{1}{5.79 \times 10^{-5} \text{ eV/T}} \right) \\ &= 4.28 \text{ เทสลา} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 4.7 ในการทดลองปรากฏการณ์ซีแมน เส้นสเปกตรัม 4226 \AA จากแคลเซียมแตกตัว
เป็นสามเส้น ต่างกัน 0.25 \AA เมื่อให้สนามแม่เหล็ก 3 เทสลา จงหาอัตราส่วน
 e/m ของอิเล็กตรอน

วิธีทำ จาก

$$\frac{|d\lambda|}{\lambda} = \frac{(e/4\pi m) B}{c/\lambda}$$

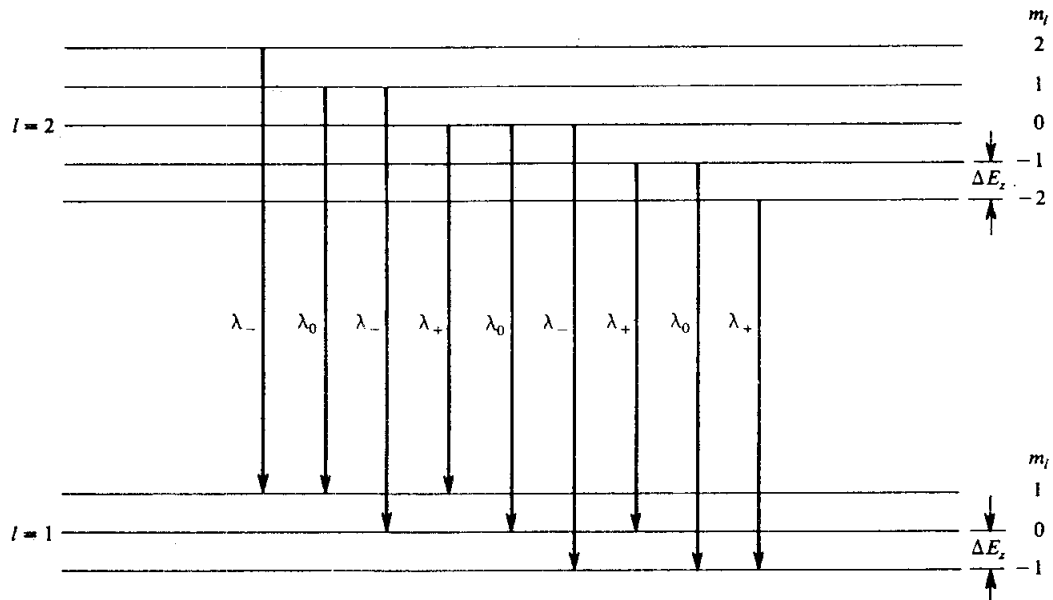
ย้ายข้างหาค่า e/m

$$\begin{aligned} \frac{e}{m} &= \frac{4\pi}{B} \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) |d\lambda| \\ &= \frac{4\pi}{3T} \left[\frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{(4226 \times 10^{-10} \text{ m})^2} \right] (0.25 \times 10^{-10} \text{ m}) \\ &= 1.76 \times 10^{11} \text{ C/kg} \end{aligned}$$

$$\text{โดยที่ } 1 \text{ T} \equiv 1 \frac{\text{kg}}{\text{A} \cdot \text{s}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{C} \cdot \text{s}}$$

ตัวอย่างที่ 4.8 การเปลี่ยนสเตตเกิดขึ้นในอะตอมระหว่างสเตตที่ $\ell = 2$ และสเตตที่ $\ell = 1$ ภายใต้สนามแม่เหล็กขนาด 0.6 เทสลา ถ้าความยาวคลื่นก่อนที่จะให้สนามเท่ากับ 5000 \AA จงหาความยาวคลื่นหลังจากให้สนาม

วิธีทำ



ผลต่างระหว่างระดับพลังงาน คือ

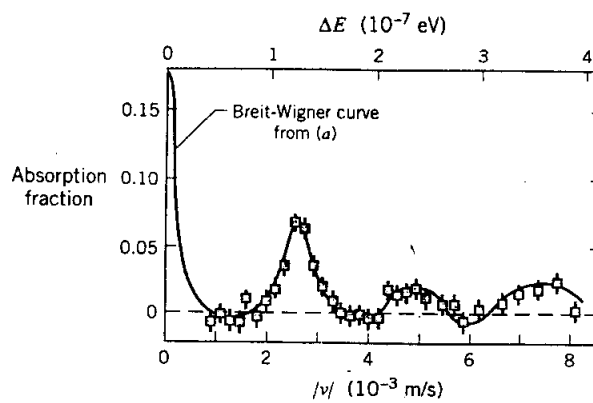
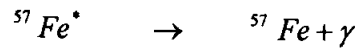
$$\begin{aligned} \Delta E_{zec} &= \frac{e\hbar}{2m} B \\ &= \left(5.79 \times 10^{-5} \frac{eV}{T} \right) (0.6T) \\ &= 3.47 \times 10^{-5} eV \end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} |d\lambda| &= \frac{\lambda^2 \Delta E_{zec}}{hc} \\ &= \frac{(5000 \text{ \AA})^2 (3.47 \times 10^{-5} eV)}{12.4 \times 10^3 eV \cdot \text{\AA}} \\ &= 0.07 \text{ \AA} \end{aligned}$$

4.3 การแตกตัวไฮเปอร์ไฟน์

อันตรกิริยาไฮเปอร์ไฟน์เป็นอันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กของนิวเคลียสและโมเมนต์แม่เหล็กของอิเล็กตรอน ถ้าผู้สังเกตอยู่บนนิวเคลียส อันตรกิริยาจะได้จากสนามแม่เหล็กที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองของพอนด์และเรบกา (Pound-Rebka) สามารถสังเกตเห็นการแตกตัวไฮเปอร์ไฟน์ ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.7 สารตัวอย่าง คือ ^{57}Fe เลขควอนตัมโมเมนต์เชิงมุมของ $^{57}\text{Fe}^*$ คือ $j=3/2$ ดังนั้น ^{57}Fe จะแตกตัวเป็น 4 สเตท เนื่องจากอันตรกิริยาไฮเปอร์ไฟน์ เลขควอนตัมโมเมนต์เชิงมุมของ ^{57}Fe คือ $j=1/2$ สถานะพื้นฐานของ ^{57}Fe จะแตกตัวเป็น 2 สเตท เนื่องจากอันตรกิริยาไฮเปอร์ไฟน์จึงมีการเปลี่ยนระดับที่ให้โฟตอน 6 ตัว



รูปที่ 4.6 การแตกตัวไฮเปอร์ไฟน์ของ ^{57}Fe

สำหรับอะตอมไฮโดรเจนที่วางอยู่ในสนามแม่เหล็ก B แซมมินโทเนียม คือ

$$\hat{H} = g\mu_B B \hat{S}_z - \gamma_p \hbar B \hat{I}_z + a \hat{I} \cdot \hat{S}$$

เมื่อ $a/h = 1,400 \text{ MHz}$ เป็นค่าคงที่การแตกตัวไฮเปอร์ไฟน์

ในกรณีที่ $B \rightarrow 0$ จะได้

$$\hat{H} = a \hat{I} \cdot \hat{S} = \frac{a}{2} (\hat{F}^2 - \hat{I}^2 - \hat{S}^2)$$

เมื่อ $\hat{F} = \hat{I} + \hat{S}$

เราเลือกฟังก์ชันเบสิส $|ISFM_F\rangle$ ทำให้ได้

$$E(I, S, F) = \frac{a}{2} [F(F+1) - I(I+1) - S(S+1)]$$

$$E\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, F\right) = \frac{a}{2} \left[F(F+1) - \frac{3}{2} \right]$$

F มีค่า 0,1 ดังนั้น

$$E\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right) = \frac{a}{4}$$

$$E\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) = -\frac{3}{4}a$$

การแตกตัวของพลังงาน คือ

$$\begin{aligned} \Delta E &= E\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right) - E\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \\ &= a \end{aligned}$$

สามารถเขียนไอเกนเวกเตอร์ในรูปของฟังก์ชัน

$$|M_I M_S\rangle = |m_I\rangle|m_S\rangle$$

โดยใช้ความสัมพันธ์

ซึ่งทำให้ได้

$$|T_1\rangle = |1,1\rangle = |\alpha_e \alpha_p\rangle$$

$$|T_0\rangle = |1,0\rangle = (|\alpha_e \beta_p\rangle + |\beta_e \alpha_p\rangle) / \sqrt{2}$$

$$|S\rangle = |0,0\rangle = (|\alpha_e \beta_p\rangle - |\beta_e \alpha_p\rangle) / \sqrt{2}$$

$$|I_1\rangle = |1,-1\rangle = |\beta_e \beta_p\rangle$$

ถ้าให้สนาม $i2B_1 \cos \omega t$ แก่ระบบทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับ เพอเทอเบชันจากสนาม คือ

$$\hat{H}' = (g\mu_B \hat{S}_x - \gamma_p \hbar \hat{I}_x) B_1 2 \cos \omega t$$

หาเมทริกซ์ของ $(g\mu_B \hat{S}_x - \gamma_p \hbar \hat{I}_x) = \hat{\mu}$

$$\langle 1,1 | \hat{\mu} | 1,0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \alpha_e \alpha_p | \hat{\mu} (|\alpha_e \beta_p\rangle + |\beta_e \alpha_p\rangle)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}} (-\gamma_p \hbar + g\mu_B)$$

$$\begin{aligned}\langle 1,1|\hat{\mu}|0,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle \alpha_e\alpha_p|\hat{\mu}(|\alpha_e\beta_p\rangle - |\beta_e\alpha_p\rangle)\right) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(-\gamma_p\hbar - g\mu_B)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle 1,0|\hat{\mu}|1,-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle \alpha_e\beta_p| + \langle \beta_e\alpha_p|\right)\hat{\mu}|\beta_e\beta_p\rangle \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(g\mu_B - \gamma_p\hbar)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle 0,0|\hat{\mu}|1,-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle \alpha_e\beta_p| - \langle \beta_e\alpha_p|\right)\hat{\mu}|\beta_e\beta_p\rangle \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(g\mu_B + \gamma_p\hbar)\end{aligned}$$

$$\langle 1,0|\hat{\mu}|0,0\rangle = 0$$

$$\langle 1,1|\hat{\mu}|1,-1\rangle = 0$$

เนื่องจาก $g\mu_B \gg \gamma_p\hbar$ การเปลี่ยนระดับมีความเข้มเกือบจะเท่ากัน (สมมติว่าประชากรของสแตทก่อนและสแตทหลังมีจำนวนเท่ากัน)

การเปลี่ยนระดับที่เป็นไปได้ คือ

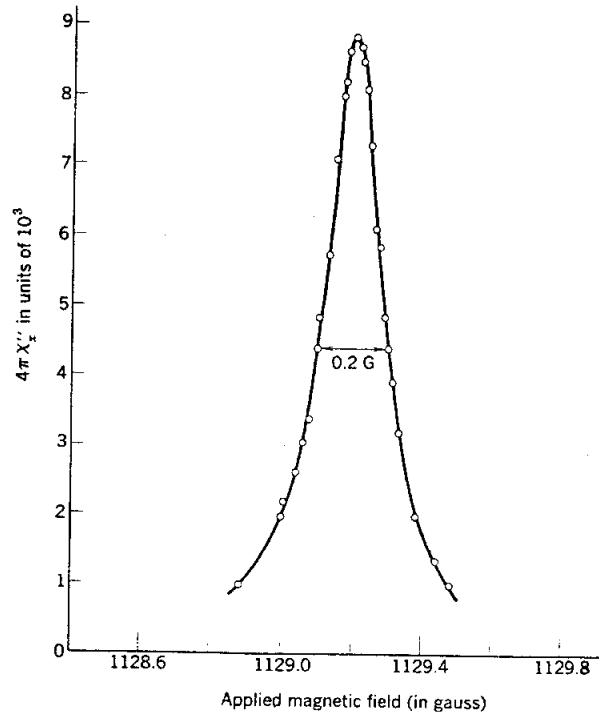
$$S \rightarrow T_1, S \rightarrow T_{-1} \quad \text{เมื่อ} \quad \nu = \Delta E / h = a$$

$$T_{-1} \rightarrow T_0, T_0 \rightarrow T_{+1} \quad \text{เมื่อ} \quad \nu = 0$$

4.4 เรโซแนนซ์เฟอร์โรแมกเนติก

เรโซแนนซ์สปินที่ความถี่ช่วงไมโครเวฟในสารเฟอร์โรแมกเนติก จะเหมือนกับเรโซแนนซ์สปินนิวเคลียร์ โมเมนต์แม่เหล็กรวมของสารตัวอย่างหมุนตามทิศของสนามแม่เหล็ก และพลังงานจะถูกดูดกลืนจากสนามช่วงความถี่คลื่นวิทยุ (ν) ตามขวาง เมื่อความถี่มีค่าเท่ากับความถี่ของการหมุน คุณสมบัติของเรโซแนนซ์เฟอร์โรแมกเนติก คือ

1. องค์ประกอบสภาพปรับไว้ได้ตามขวาง χ' และ χ'' จะมีค่ามาก เพราะว่า แมกเนไทเซชันของเฟอร์โรแมกเนติกในสนามมีค่ามากกว่าแมกเนไทเซชันของพาราแมกเนติกอิเล็กตรอนหรือนิวเคลียร์ในสนามเดียวกัน
2. รูปร่างของสารตัวอย่างจะมีความสำคัญมาก เพราะว่า แมกเนไทเซชันมีค่ามาก สนามทำลายแมกเนไทเซชันมีค่ามาก
3. เอ็กเซียนจ์คัปปลิงอย่างแรงระหว่างอิเล็กตรอนในสารเฟอร์โรแมกเนติก จะทำให้ความกว้างของเส้นลดลง ดังนั้น เรโซแนนซ์เฟอร์โรแมกเนติก จึงมีรูปร่างค่อนข้างแหลม ($<1\text{G}$)
4. ภาวะอิมิตัวเกิดขึ้นที่ความถี่คลื่นวิทยุต่ำซึ่งจะต่างจากระบบสปินนิวเคลียร์



รูปที่ 4.7 FMR ที่ 3.33 GHz และ 300 °K สำหรับ $B_0 \parallel [111]$ ความกว้างของพีกที่ความสูงครึ่งหนึ่ง คือ 0.2 G

องค์ประกอบของสมการสปีน $\dot{\vec{M}} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}')$ เมื่อสนามแม่เหล็กอยู่ตามแนวแกน z

คือ

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B'_z - M_z B'_y) = \gamma[B_0 + (N_y - N_z)M]M_y$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_y}{dt} &= \gamma[M(-N_x M_x) - M_x(B_0 - N_z M)] \\ &= -\gamma[B_0 + (N_x - N_z)M]M_x \end{aligned}$$

ถึงลำดับแรก เราให้ $dM_z/dt = 0$ และ $M_z = M$ จะได้

$$\begin{vmatrix} i\omega & \gamma[B_0 + (N_y - N_z)M] \\ -\gamma[B_0 + (N_x - N_z)M] & i\omega \end{vmatrix} = 0$$

ดังนั้น ความถี่เรโซแนนซ์เฟอร์โรแมกเนติกในสนาม B_0 คือ

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_z)M][B_0 + (N_x - N_z)M] \quad (\text{CGS})$$

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_z)\mu_0 M][B_0 + (N_x - N_z)\mu_0 M] \quad (\text{SI})$$

ความถี่ ω_0 เรียกว่า ความถี่ของโหมคสมำเสมอ ซึ่งแตกต่างจากความถี่ของโหมคไม่สมำเสมอ ในโหมคสมำเสมอโมเมนต์ทั้งหมดจะหมุนพร้อมกัน โดยมีแอมพลิจูดเท่ากัน

สำหรับทรงกลม $N_x = N_y = N_z$ ดังนั้น $\omega_0 = \gamma B_0$ เส้นเรโซแนนซ์มีช่วงแคบมาก แสดงในรูปที่ 4.7

สำหรับแผ่นแบนซึ่ง B_0 ตั้งฉากกับแผ่น $N_x = N_y = 0, N_z = 4\pi$ และ

$$\omega_0 = \gamma [B_0(B_0 + 4\pi M)]^{1/2} \quad (\text{CGS})$$

$$\omega_0 = \gamma [B_0(B_0 + \mu_0 M)]^{1/2} \quad (\text{SI})$$

ค่าจากการทดลอง γ ซึ่งสัมพันธ์กับค่าคงที่ g คือ $-\gamma \equiv g\mu_B/\hbar$ ค่า g สำหรับเหล็ก นิกเกิล และ โคบอลต์ ที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 2.10 , 2.21 และ 2.18 ตามลำดับ

4.5 เวกซ์เนชันแอนตี้เฟอร์โรแมกเนติก

พิจารณาแอนตี้เฟอร์โรแมกเนติกที่มีสปินบนแลตทิซย่อย 1 และ 2 สมมุติว่า แมกเนไทเซชัน M_1 บนแลตทิซย่อย 1 มีทิศชี้ตามแกน $+z$ เนื่องจากสนาม $B_A \hat{z}$ ที่มาจาก ความหนาแน่นพลังงาน $U_K(\theta_1) = K \sin^2 \theta_1$ ในที่นี้ θ_1 เป็นมุมระหว่าง M_1 และแกน z ดังนั้น $B_A = 2K/M$ โดยที่ $M \equiv |M_1| = |M_2|$ แมกเนไทเซชัน M_2 ตามแกน $-z$ ด้วย สนาม $-B_A \hat{z}$ ถ้า $+z$ เป็นทิศของแมกเนไทเซชัน $-z$ จะเป็นทิศของแมกเนไทเซชันด้วย ดังนั้น ถ้าแลตทิซย่อยหนึ่งชี้ตามทิศ $+z$ แลตทิซย่อยสองจะชี้ตามทิศ $-z$

อันตรกิริยาเปลี่ยนระหว่าง M_1 และ M_2 คำนวณจากการประมาณค่าสนามเฉลี่ย (mean field approximation) สนามเปลี่ยนมีค่าดังนี้

$$\bar{B}_1(ex) = -\lambda M_2$$

$$\bar{B}_2(ex) = -\lambda M_1$$

เมื่อ λ เป็นค่าบวก

B_1 เป็นค่าสนามที่กระทำกับสปินของแลตทิซย่อย 1

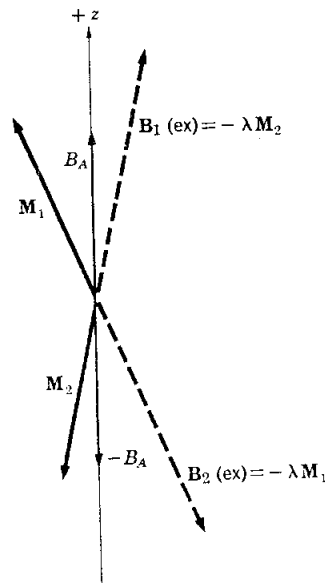
B_2 กระทำบนแลตทิซย่อย 2

เมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กจากภายนอกสมรวมที่กระทำบน \vec{M}_1 คือ

สนามรวมบน M_2 คือ

$$\vec{B}_1 = -\lambda\vec{M}_2 + B_A\hat{z}$$

$$\vec{B}_2 = -\lambda\vec{M}_1 - B_A\hat{z} \quad \text{ดังรูปที่ 4.8}$$



รูปที่ 4.8 สนามยังผลในเรโซแนนซ์แอนติเฟอร์โรแมกเนติก

ให้ $M_1^z = M$, $M_2^z = -M$ จะได้สมการการเคลื่อนที่ คือ

$$\frac{dM_1^x}{dt} = \gamma [M_1^y (\lambda M + B_A) - M (-\lambda M_2^y)]$$

$$\frac{dM_1^y}{dt} = \gamma [M (-\lambda M_2^x) - M_1^x (\lambda M + B_A)]$$

$$\frac{dM_2^x}{dt} = \gamma [M_2^y(-\lambda M - B_A) - (-M)(-\lambda M_1^y)]$$

$$\frac{dM_2^y}{dt} = \gamma [(-M)(-\lambda M_1^x) - M_2^x(-\lambda M - B_A)]$$

กำหนดให้

$$M_1^+ = M_1^x + iM_1^y$$

$$M_2^+ = M_2^x + iM_2^y$$

จะได้

$$-i\omega M_1^+ = -i\gamma [M_1^+(B_A + \lambda M) + M_2^+(\lambda M)]$$

$$-i\omega M_2^+ = i\gamma [M_2^+(B_A + \lambda M) + M_1^+(\lambda M)]$$

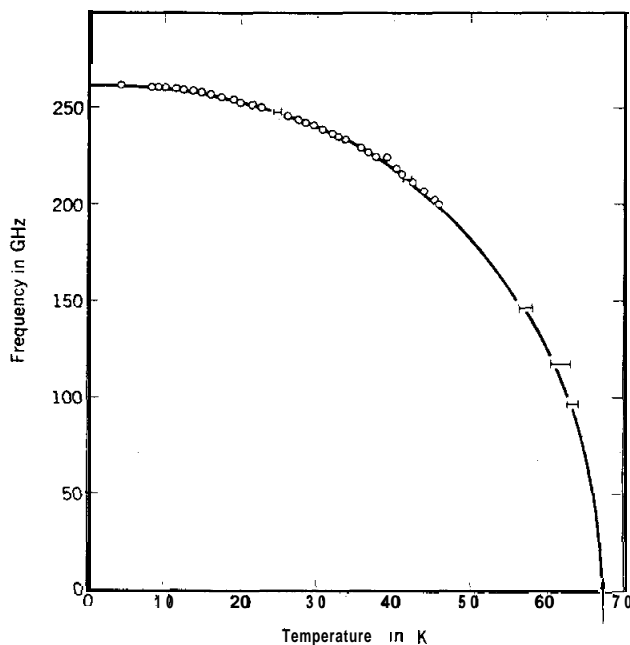
สมการเหล่านี้จะมีผลเฉลย ถ้า $B_E \equiv \lambda M$

$$\begin{vmatrix} \gamma(B_A + B_E) - \omega & \gamma B_E \\ \gamma B_E & \gamma(B_A + B_E) + \omega \end{vmatrix} = 0$$

จะได้ความถี่เรโซแนนซ์แอนติเฟอร์โรแมกเนติก คือ

$$\omega_0^2 = \gamma^2 B_A (B_A + 2B_E)$$

ความถี่เรโซแนนซ์แอนติเฟอร์โรแมกเนติกของ $M_N F_2$ แสดงในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ความถี่เรโซแนนซ์แอนติเฟอร์โรแมกเนติกของ $M_N F_2$ กับอุณหภูมิ

สรุป (หน่วย CGS)

1. ความถี่เรโซแนนซ์ของสปินอิสระ คือ $\omega_0 = \gamma B_0$ เมื่อ $\gamma = \mu / \hbar I$ เป็นแมกนีโตไจริกเรโซ
2. สมการบล็อก คือ

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z + (M_0 - M_x) / T_1$$

3. ความกว้างครึ่งหนึ่งของเรโซแนนซ์ที่ความสูงหนึ่ง คือ $(\Delta\omega)_{1/2} = 1 / T_2$
4. ความถี่เรโซแนนซ์เฟอร์โรแมกเนติก คือ

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_x)M] [B_0 + (N_x - N_z)M]$$

5. ความถี่เรโซแนนซ์แอนติเฟอร์โรแมกเนติก คือ $\omega_0^2 = \gamma^2 B_A (B_A + 2B_E)$