

# Chapter 1

## 核磁気共鳴および核四重極共鳴概論

### 1.1 磁場中のスピンの運動

磁場中の原子核のふるまいを理解するために、まず磁場中でのスピンの運動を記述する。原子核の角運動量を  $\hbar\mathbf{I}$ 、磁気モーメントが  $\boldsymbol{\mu}$  であるとする、これらの比例係数として磁気回転比  $\gamma$  が定義され、以下のように立式される。

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I} \quad (1.1)$$

外部磁場として  $\mathbf{H}_0$  が印加されている状態を考えると、この系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 = -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (1.2)$$

となる。磁場中での角運動量の時間変化はハイゼンベルグの運動方程式から、

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d\mathbf{I}}{dt} &= [\mathbf{I}, \mathcal{H}] \\ &= [\mathbf{I}, -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0] \\ &= i\gamma\hbar(\mathbf{I} \times \mathbf{H}_0) \end{aligned} \quad (1.3)$$

となり、運動方程式は核スピン  $\mathbf{I}$  について閉じているので、古典的に考えることができる。また、この運動方程式から容易にこの運動が歳差運動であることがわかる。ここで、外部磁場の方向を  $z$  軸とし、 $z$  軸を中心として角速度  $\omega$  で回転する回転座標系を導

入すると、回転座標系での磁気モーメントの運動方程式は以下の等式であらわされる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}\right)^* &= \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} + \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{\omega} \\ &= \gamma\boldsymbol{\mu} \times \left(\mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}\right) \end{aligned} \quad (1.4)$$

上式から、回転系における磁化の運動は、見かけの磁場  $\boldsymbol{\omega}/\gamma$  を加えた有効磁場  $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_0 + \boldsymbol{\omega}/\gamma$  を用いて記述される。特に、角速度として  $\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma\mathbf{H}_0$  とすると、磁気モーメントは回転系で静止する。実験室系では、磁化は磁場の周りを角速度  $\boldsymbol{\omega}_0$  で回転する。これがラーモア歳差運動である。以下の図 1.1 はラーモア歳差運動のイメージである。

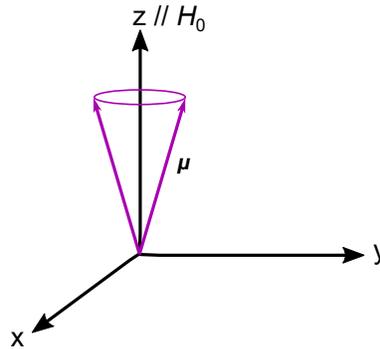


図 1.1: ラーモア歳差運動のイメージ図。z 軸に平行な外部磁場のもとで磁化が歳差運動をする。

ここで、 $\mathbf{H}_0$  に垂直で角速度  $\boldsymbol{\omega}$  で回転する回転磁場  $\mathbf{H}_1$  を印加することを考える。この場合、回転座標系として、 $\mathbf{H}_1$  とともに回転する座標系を考えると、この座標系では  $\mathbf{H}_0$  と  $\mathbf{H}_1$  がともに静止している。このとき、上記の議論をこの系にも適用すると、回転系において、磁気モーメントは  $\mathbf{H}_0 + \boldsymbol{\omega}/\gamma + \mathbf{H}_1$  の周りを歳差運動する。特に、 $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_0$  の場合、磁気モーメントの回転軸は回転磁場の方向と等しくなり、 $\boldsymbol{\omega}_1 = \gamma\mathbf{H}_1$  の周波数で回転することになる。

## 1.2 核磁気共鳴

上記の議論を量子力学的に考えると、核スピンのゼーマン効果によって縮退が解け、そのエネルギー差に対応する電磁波を印加することで共鳴を起こすととらえられる。ここで、先ほどのハミルトニアンをゼーマンハミルトニアンとし、再定義する。

$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 = -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (1.5)$$

静磁場  $\mathbf{H}_0$  の方向を  $z$  軸として定義し、 $I_z$  を体格化する規定として  $|m\rangle$  ( $m = -I, -I + 1, \dots, I$ ) が固有ベクトルであり、固有エネルギーは  $E_m = -\gamma\hbar H_0 m$  となって  $2I + 1$  の準位が間隔  $\gamma\hbar H_0$  で分裂する。(図①) 静磁場に直交する振動磁場  $H_1$  が、ゼーマンエネルギーに等しいエネルギーを持つとき、 $|m\rangle \leftrightarrow |m + 1\rangle$  の隣接準位間の遷移が引き起こされる。このことを核磁気共鳴吸収と呼び、このような共鳴吸収を利用した分光法を核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) と呼ぶ。

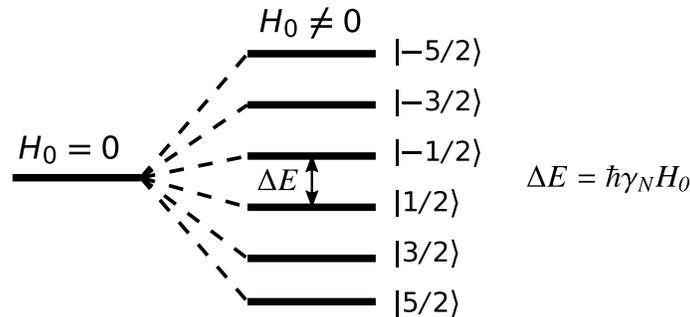


図 1.2: ゼーマン効果による基底状態の分裂。各エネルギーの差は  $\gamma\hbar H_0$  である。

上記の議論の通り、それぞれの核スピンの固有の磁気回転比によって決められる共鳴条件を満たせば、完全に均一な系ではコヒーレンスは無限に続くが、現実の系ではこの核スピン系のコヒーレンスは有限時間で崩壊する。その明らかな原因の一つは NMR に用いる超伝導コイルの不均一性によるものが考えられるが、固体物理において重要なものとして、核スピン間の相互作用や、周囲の電子の相互作用などが考えられ、回転周波数に幅を与える。このことを以下の図 1.3 に示す。このようにパルス振動磁場を印加した後に信号が減少していく現象を自由誘導減衰 (Free Induction Decay: FID) という。FID の寿命は時定数  $T_2^*$  であらわされる。パルス振動磁場の直後、測定系は有限の不感時間を持ち、FID が常に観測できるとは限らない。

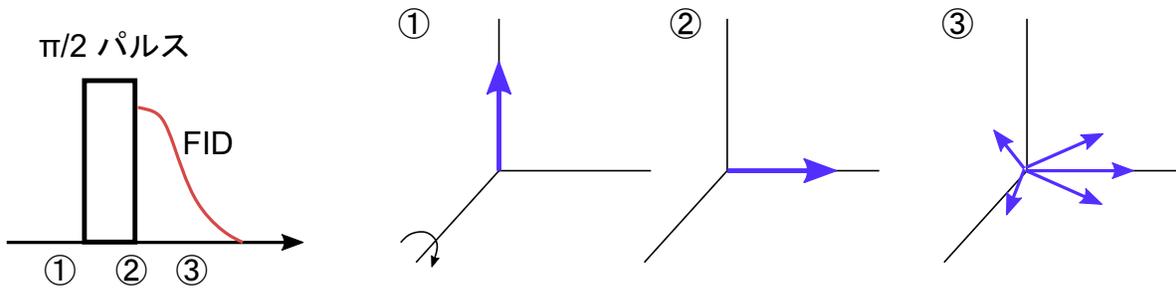


図 1.3: FID のイメージ図。①はじめは  $z$  軸を向いていた磁化は ② $\pi/2$  パルスによって  $y$  軸を向く。そこでパルスを切ること磁化は面内で振動するが、③磁場の不均一性による位相の進み方が異なることで信号が減衰していく。

この問題は、1950 年に Hahn @ によってはじめられたスピン・エコー法を用いることによって回避される。スピン・エコー法におけるスピン系列とその際のスピンのイメージを以下の図 1.4 に示す。スピン・エコー法では核スピンを 90 度倒すためのパルス磁場 ( $\pi/2$  パルス) を  $t_w = \pi/(2\gamma H_1)$  だけ印加したのち、時間  $\tau$  後  $\pi$  パルスと呼ばれる  $\pi/2$  パルスの 2 倍の時間印加する。これによって核スピンは振動磁場方向を軸として 180 度回転し、位相が遅れていたものは進んだ位相に変換される。したがって  $\pi$  パルスの  $\tau$  後に核スピンの位相が再びそろふ。これらのパルス系列によってふたたび誘起された巨視的磁化によって信号を観測する方法をスピン・エコー法と呼ぶ。

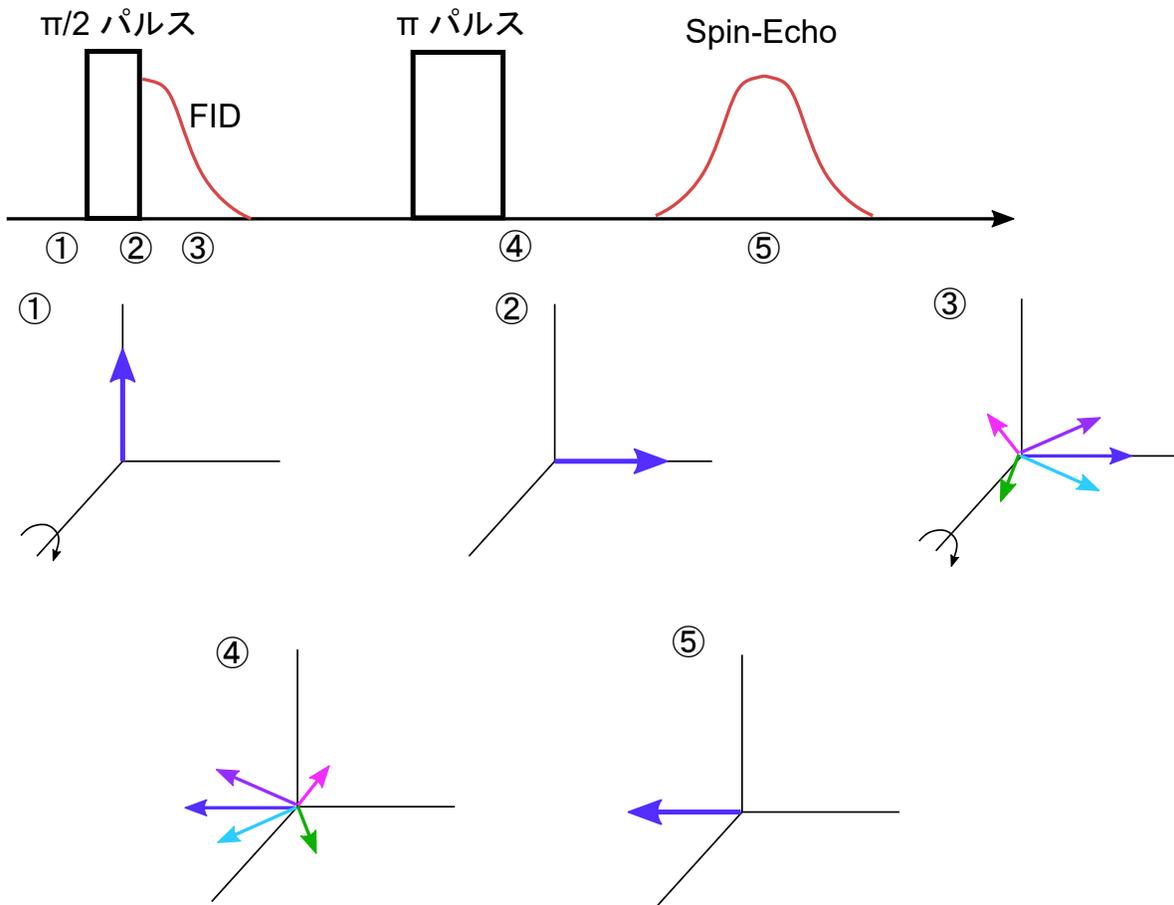


図 1.4: ①～③までは FID の際のものと同じで、その後 ④  $\pi$  パルスによってスピンの位相を反転させる。このことによって ⑤ スピンの位相は  $\tau$  後にそろふことになり、スピン・エコーが観測される。

もちろん、スピン・エコーの寿命は同じく  $T_2^*$  であらわされる。スピン・エコーの強度は  $2\tau$  の関数として減少し、核スピン-スピン緩和率と呼ばれ時定数  $T_2$  であらわさえる。こうして得られる  $T_2$  は、静的な不均一幅を含む  $1/T_2^*$  とは異なり、均一幅による緩和率を表すため、 $T_2$  はより本質的なものだといえる。

実際の実験では理論的に提起されている回転磁場ではなく、同じ振動数を持つ振動磁場をコイルによって印加する。(図@) この時、振動磁場を  $\mathbf{H}_1 = H_1 \cos \omega t$  とすると、この振動磁場は、回転磁場によって以下のように分解できる。

$$2H_1 \cos \omega t = \text{Re} (H_1 \exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)) \quad (1.6)$$

上記の議論からわかる通り、 $H_0 \gg H_1$  を考慮すると、回転系にて静止する成分のみが寄与する。そして、 $\pi/2$  パルスによって倒された巨視的な磁化は  $xy$  平面で回転する。

この時、振動磁場を印加したコイルには内部の磁化が振動していることによる誘導電圧が発生する。この信号を計算機に取り込むことでスペクトルを得ることができる。

## 1.3 固体中でのNMR

NMRは原子核の巨視的磁化を検出する方法であるが、原子核と周りの電子の相互作用を考えた場合、その信号には周囲の電子の情報が含まれている。固体物理学ではその物性の多くを電子が担うので、NMRは固体物理学において重要な微視的測定手段である。

### 1.3.1 超微細相互作用

電子と核スピンの間には相互作用が働くが、この相互作用を超微細相互作用と呼ぶ。この超微細相互作用によって共鳴線のシフトや、緩和現象が理解される。

まず、原子核位置に  $\boldsymbol{\mu}_N$  を置き、距離  $r$  のところに電子がある状況を考える。この核磁気モーメントが作るベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  は、

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \text{rot} \frac{\boldsymbol{\mu}_N}{r} = \frac{\boldsymbol{\mu}_N \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (1.7)$$

となる。よって、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = \frac{e}{2m} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + e\mathbf{A}^2) - \boldsymbol{\mu}_e \cdot \text{rot} \mathbf{A} \quad (1.8)$$

ここで  $\text{div} \mathbf{A} = 0$  から、 $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$  であることを用い、かつ相互作用をスピン成分と軌道成分に分ける。すると、軌道成分は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{orb}} &= \frac{e}{m} \frac{\boldsymbol{\mu}_N \times \mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{p} \\ &= \frac{e\hbar}{m} \frac{\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{l}}{r^3} \\ &= \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{l}}{r^3} \end{aligned} \quad (1.9)$$

となる。スピン成分に関して、 $\text{rot rot} = \text{grad div} - \text{div grad}$  であることを用いると

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s &= 2\mu_B \mathbf{s} \cdot \text{rot rot} \frac{\boldsymbol{\mu}_N}{r} \\ &= 2\mu_B \left[ (\mathbf{sgrad}) (\boldsymbol{\mu}_N \text{grad}) \frac{1}{r} - \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu}_N \Delta \frac{1}{r} \right] \\ &= \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_{\text{dip}} \end{aligned} \quad (1.10)$$

ここで、 $\mathcal{H}_F$  はフェルミ接触相互作用と呼ばれ、電子が原子核位置にある場合にのみ定義される磁気相互作用であり、式 (1.10) の  $\Delta_{\frac{1}{r}}$  の項からくる  $\delta$  関数を含む形で記述され、以下のようになる。

$$\mathcal{H}_F = \frac{8\pi}{3} \gamma_N \gamma_e \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{s} \delta^3(r) \quad (1.11)$$

この相互作用は原子核位置に存在確率を持つ  $s$  電子のみが持つ相互作用である。次に、 $p$  電子などの軌道角運動量  $l \geq 1$  である電子の場合を考えると、双極子相互作用として以下のように記述される。

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = -\frac{\gamma_N \gamma_e \hbar^2}{r^3} \left[ \mathbf{I} \cdot \mathbf{s} - 3 \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right] \quad (1.12)$$

よって、超微細相互作用として以下の通りまとめられる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{hf}} &= \mathcal{H}_{\text{dip}} + \mathcal{H}_{\text{orb}} + \mathcal{H}_F \\ &= \sum_i \gamma_N \gamma_e \hbar^2 \left[ \left\{ \frac{(\mathbf{l}_i - \mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{I}}{r_i^3} + 3 \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}_i)}{r_i^5} \right\} + \frac{8\pi}{3} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}) \delta(r) \right] \end{aligned} \quad (1.13)$$

また、このほかに間接的な超微細相互作用の影響として、内核偏極 (Core polarization) と呼ばれる現象がある。内核偏極は、多く  $d$  電子系で観測され、磁場によって外殻  $d$  電子が分極すると、原子内交換相互作用により、内側の閉殻の  $s$  電子の空間分布に差が生じる。すなわち、外側の  $d$  スピンと平行な内殻  $s$  電子スピンの軌道が外側に広がり、その結果核位置における反平行  $s$  電子スピンの密度が増える。これにより生じる磁場は、

$$H_{\text{cp}} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \hbar \mathbf{s} \sum_i \{ |\psi_i(0)|_{\uparrow}^2 - |\psi_i(0)|_{\downarrow}^2 \} \quad (1.14)$$

となり、これによるハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{cp}} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{s} \sum_i \{ |\psi_i(0)|_{\uparrow}^2 - |\psi_i(0)|_{\downarrow}^2 \} \quad (1.15)$$

となる。

### 1.3.2 ナイトシフト

一般に、金属や磁性体などでは磁場下では伝導電子、局在電子の磁化が誘起されることによって原子核位置に局所磁場を生む。したがって上述の超微細相互作用によって

NMRの共鳴線は外部磁場  $H_0$  によって計算される共鳴周波数  $\omega_0 = \gamma H_0$  からずれる。このずれを無次元量  $K$

$$K = \frac{\omega_{\text{res}} - \omega_0}{\omega_0} \quad (1.16)$$

によってあらわし、Knight @によって提起されたことからナイトシフトと呼ぶ。ここで  $\omega_{\text{res}}$  は実際の共鳴周波数である。ナイトシフトは電子スピン帯磁率  $\chi_{\text{spin}}$  と軌道帯磁率による寄与を持ち、

$$K = A_{\text{hf}}^{\text{spin}} \chi_{\text{spin}} + K_{\text{orb}} \quad (1.17)$$

とあらわされる。ナイトシフトはしばしば異方的であり2階のテンソルとしてあらわされる。最も単純な自由電子系を考えると、パウリ常磁性によってスピン帯磁率は温度依存せず、ナイトシフトは一定になる。現実の系ではスピン帯磁率は温度に依存し、ナイトシフトには温度依存性がみられる。一方、軌道帯磁率は温度によらないため、巨視的帯磁率との比較から実験的にナイトシフトのスピン部分と軌道部分を分離することができる。縦軸に  $K$ 、横軸に  $\chi$  を取り表示することを  $K - \chi$  プロットと呼び、その傾きは超微細結合定数となる。このことは以下のようにして示される。注目する原子サイトの核スピンと  $k$  番目の電子との超微細相互作用テンソルを  $A_{\text{hf}}^k$  とすると、超微細相互作用  $\mathcal{H}_{\text{hf}}$  は以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{hf}} &= -\gamma \hbar \sum_k \mathbf{I} \cdot A_{\text{hf}}^k \cdot \mathbf{s}_k \\ &= -\gamma \hbar \mathbf{I} \sum_k A_{\text{hf}}^k \cdot \mathbf{s}_k \\ &= -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}} \end{aligned} \quad (1.18)$$

核の感じる実効磁場は外部磁場を用いて  $H_{\text{eff}} = |\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{hf}}|$  とあらわされるので、ナイトシフトは以下のようにあらわすことができる。

$$K \equiv \frac{|\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{hf}}| - H_0}{H_0} \quad (1.19)$$

多くの場合  $H_{\text{hf}}$  は  $H_0$  よりも十分小さいので、ナイトシフトは以下のように近似することができる。

$$\begin{aligned} |\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{hf}}| &\sim \sqrt{H_0^2 + 2\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}}} \\ &\sim H_0 + \frac{\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}}}{H_0} \end{aligned} \quad (1.20)$$

から、

$$K = \frac{\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}}}{H_0^2} \quad (1.21)$$

電子の磁気モーメントが外部磁場と平行であるとき、電子1個当たりの磁気モーメント  $\mathbf{s}$  は以下のように書ける。

$$\mathbf{s} = \frac{\chi}{N\mu_B} \mathbf{H}_0 \quad (1.22)$$

ここで、 $\chi$  は電子系全体の磁化率である。これらの式を用いて、超微細結合を  $A_{\text{hf}} = \sum_k A_{\text{hf}}^k$  のようにあらわすと、ナイトシフトと巨視的磁化率  $\chi$  を用いて以下の関係式であらわされる。

$$\frac{K}{\chi} N\mu_B = \frac{\mathbf{H}_0 \cdot (A_{\text{hf}} \cdot \mathbf{H}_0)}{H_0^2} \equiv a_{\text{hf}} \quad (1.23)$$

この  $a_{\text{hf}}$  を超微細結合定数と呼ぶ。以上の議論から  $K - \chi$  プロットの傾きは超微細結合定数を反映することがわかる。この議論はスピン成分によるものを議論したが、通常は前述の通り軌道運動による内部磁場が存在するため、ナイトシフトは以下のように書くことができる。

$$K = K_s + K_{\text{vv}} \quad (1.24)$$

と書く。ここで  $K_{\text{vv}}$  はヴァン・ヴレック項であり、化合物磁性における軌道磁化率のことである。通常軌道磁化率は温度に依存しないため、上述の議論に定数項を加えることで軌道磁化率を考慮することになり、結局上述の通り  $K - \chi$  プロットの傾きは超微細結合定数を反映する。

### 1.3.3 核スピン-格子緩和率 $1/T_1$

上記の議論でも明らかな通り、ナイトシフトは超微細相互作用の静的な影響を考慮した物理量であったが、核磁気緩和機構は超微細相互作用の動的な情報を得る重要な手段である。磁気共鳴が起きると、核スピンの励起状態へと励起する。励起した核スピンは電子系との超微細相互作用を通じて熱平衡状態へと戻る。この緩和を核スピン-格子緩和といい、その緩和時間を  $T_1$  として定義する。 $1/T_1$  は緩和のしやすさを示す物理量であり、核スピン-格子緩和率と呼ばれる。核スピン  $I = 1/2$  を考えると、以下の図 1.5 のようにエネルギーの授受が発生する。

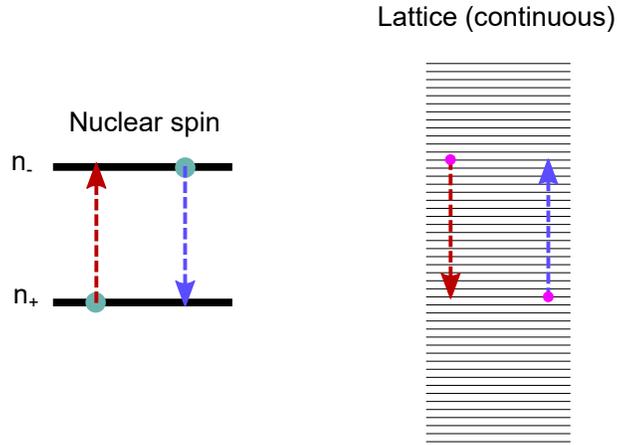


図 1.5: 核スピンは振動磁場によって励起するが、周りの格子系とのエネルギーの授受によって熱平衡状態へと緩和する。

ここで、各状態への散乱を考えると以下の関係式を立式することができる。

$$\begin{aligned}\frac{dn_+}{dt} &= \sum_i (-n_+ N_j U_i + n_- N_i U_i) \\ \frac{dn_-}{dt} &= \sum_i (-n_- N_i U_i + n_+ N_j U_i) \\ \frac{dn}{dt} &= \sum_i (n_- N_i - n_+ N_j) U_i\end{aligned}\tag{1.25}$$

ここで  $n = n_+ - n_-$  である。さらに、 $n_+ + n_- = N_0$  を用いて

$$\frac{dn}{dt} = 2 \left[ n_- - n_+ \left( 1 - \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] \sum_i N_i U_i \simeq -2U(n - n_0)\tag{1.26}$$

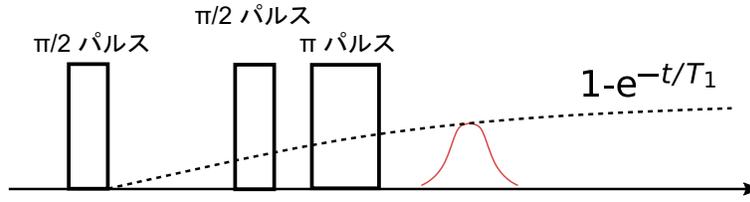
ここで、 $U \equiv \sum_i N_i U_i$ 、 $n_0 \equiv n_+^0 - n_-^0 \approx \frac{N_0}{2} \frac{\hbar\omega}{k_B T}$  であることを用いると、核磁気モーメントの時間変化は以下のように記述される。

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}\tag{1.27}$$

ここで、 $M_z = \gamma_N \hbar n / 2$ 、 $1/T_1 = 2U$  である。この方程式を理想的なパルス条件、つまり  $t = 0$  で  $M_z(0) = 0$  を満たす初期条件の下で解くと

$$M_z(t) = M_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right)\tag{1.28}$$

を満たす。これは以下の図 1.3.3 ようにしてスピンエコー法を用いて測ることができる。

図 1.6: スピンエコー法による  $T_1$  の測定。通常金属における  $1/T_1$ 

非磁性金属ではバンド電子との相互作用が緩和を引き起こす。バンド  $s$  電子による緩和を考えると、ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$\mathcal{H} = -\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_N\hbar^2\delta(\mathbf{r})\left\{I_zs_z + \frac{1}{2}(I_+s_- + I_-s_+)\right\} \quad (1.29)$$

このときフェルミの黄金律

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.30)$$

を用いて遷移確率を考える。始状態として核スピンの  $+$ 、電子スピンの  $-$  である状態  $|\mathbf{k}-, +\rangle$  を取り、終状態として核スピンの  $-$ 、電子スピンの  $+$  である状態  $|\mathbf{k}'+, -\rangle$  を取ると、核スピンの  $m$  から  $m+1$  に遷移する確率  $W$  は

$$\begin{aligned} W &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_N\hbar^2\right)^2 |\langle \mathbf{k}' | \delta(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle|^2 \left| \langle -, + | \frac{1}{2}I_-s_+ | +, - \rangle \right|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}) \\ &\sim \int \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_N\hbar^2\right)^2 |\langle \mathbf{k}' | \delta(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle|^2 \frac{1}{4} N(E_{\mathbf{k}}) N(E_{\mathbf{k}'}) f(E_{\mathbf{k}}) (1 - f(E_{\mathbf{k}'})) dE_{\mathbf{k}} dE_{\mathbf{k}'} \end{aligned} \quad (1.31)$$

と書ける。ここで、以下の関係式

$$f(E_{\mathbf{k}})(1 - f(E_{\mathbf{k}'})) \approx -k_B T \frac{\partial f(E_{\mathbf{k}})}{\partial E_{\mathbf{k}}} \approx k_B T \delta(E - E_F) \quad (1.32)$$

を用い、 $2W$  を  $1/T_1$  として定義すると以下のように書ける。

$$\frac{1}{T_1} = 2W = K^2 \frac{4\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma_N}{\gamma_e}\right)^2 k_B T \quad (1.33)$$

この等式を変形すると、

$$\frac{1}{T_1 T K^2} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_N}{\gamma_e}\right)^2 \quad (1.34)$$

となる。これが Korringa 則と呼ばれるものであり、フェルミ液体の重要な特徴である。

## 一般論

より一般に、核スピン系が  $|m\rangle$  から  $|m+1\rangle$  になる系を考える。ハミルトニアンは以下の状況を考える。

$$\mathcal{H}_{tot} = -\gamma\hbar I_z \cdot H_z + \sum_i A \left( I_z s_z + \frac{1}{2} \{I_+ s_-(t) + I_- s_+(t)\} \right) \quad (1.35)$$

ここで  $A$  は超微細相互作用の係数である。超微細相互作用の時間に依存する、つまり揺らぎの項のみが緩和に関係するので揺らぎの項のみを取り出し、遷移確率を考えると以下のようにあらわされる。

$$W_{m \rightarrow m+1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{M, M'} P_M |\langle m+1, M' | \mathcal{H}_{hf}(t) | m, M \rangle|^2 \delta(E_M - E_{M'} - \hbar\omega_n) \quad (1.36)$$

ここで  $\omega_n$  はラーモア周波数であり、 $M, M'$  はそれに対応する電子系の状態である。また、 $P_M$  は電子系の固有状態における統計分布確率である。 $\delta$  関数に関する公式

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ixt) dt \quad (1.37)$$

を用いると、上式は以下のように変形される。

$$\begin{aligned} W_{m \rightarrow m+1} &= \sum_{M, M'} \frac{A_{\perp}^2}{4} |\langle m+1 | I_+ | m \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} P_M \langle M | e^{i\frac{E_M}{\hbar}t} s_+ e^{-i\frac{E_{M'}}{\hbar}t} | M' \rangle \langle M' | s_- | M \rangle e^{-i\omega_n t} dt \\ &= (I-m)(I+m+1) \sum_M \frac{A_{\perp}^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} P_M \langle M | s_+(t) s_-(0) | M \rangle e^{-i\omega_n t} dt \\ &= (I-m)(I+m+1) \frac{A_{\perp}^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \langle s_+(t) s_-(0) \rangle e^{-i\omega_n t} dt \end{aligned} \quad (1.38)$$

ここで時間依存する項は相互作用表示を取り入れている。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{W_{m \rightarrow m+1} + W_{m+1 \rightarrow m}}{(I-m)(I+m+1)} \quad (1.39)$$

として  $1/T_1$  を定義すると

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} A_{\perp}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle [s_+(t) s_-(0)] \rangle e^{-i\omega_n t} dt \quad (1.40)$$

これをフーリエ変換することで

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{1}{2} \sum_q (A_q A_{-q})_{\perp} \int_{-\infty}^{\infty} \langle [s_+(-q, t) s_-(q, 0)] \rangle e^{-i\omega_n t} dt \\ &= \frac{2k_B T}{\hbar(2\mu_B)^2} \sum_q (A_q A_{-q})_{\perp} \frac{\chi''_{\perp}(q, \omega_n)}{\omega_n} \end{aligned} \quad (1.41)$$

であらわされる。これは一般的な表式であり、いかにして動的帯磁率を近似するかが計算上重要である。

### Korringa 則

上述の議論を通常金属に適応させる。電子間の相互作用を無視する自由電子モデルを考えると、動的帯磁率はフェルミ分布関数  $f(\epsilon)$  を用いて

$$\chi_0(q, \omega) = (2\mu_B)^2 \sum_k \frac{f(\epsilon_{k+q}) - f(\epsilon_k)}{\hbar\omega - (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k) + i\Gamma} \quad (1.42)$$

であるので  $\chi_0 = \chi'_0 - i\chi''_0$  より

$$\begin{aligned} \chi''_0(q, \omega) &= (2\mu_B)^2 \pi \sum_k \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k+q} - \hbar\omega) [f(\epsilon_{k+q}) - f(\epsilon_k)] \\ &= (2\mu_B)^2 \pi \int d\epsilon N(\epsilon) \delta(\epsilon - \epsilon' - \hbar\omega) [f(\epsilon') - f(\epsilon)] \\ &= (2\mu_B)^2 \pi N(\epsilon' + \hbar\omega) (\hbar\omega) \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon'} \right) \end{aligned} \quad (1.43)$$

となるので、 $q$  で和をとると

$$\begin{aligned} \sum_q \chi''_{\perp}(q, \omega) &= (2\mu_B)^2 \pi \int d\epsilon' N(\epsilon') N(\epsilon' + \hbar\omega) (\hbar\omega) \delta(\epsilon' - E_F) \\ &= (2\mu_B)^2 \pi (\hbar\omega) N(E_F)^2 \end{aligned} \quad (1.44)$$

となる。A が  $\delta$  関数的であれば  $A_q$  は  $q$  に依存しないので、これらの式を用いると、

$$\frac{1}{T_1} \propto A^2 N(E_F)^2 k_B T \quad (1.45)$$

これが通常金属の核スピン-格子緩和率の一般式となる。通常金属では  $1/T_1$  は状態密度の2乗に比例する。

### スピン揺らぎが顕著な場合

式 (1.41) からわかる通り  $1/T_1$  は以下のような特徴を持つ。

- 電子系の低エネルギー極限成分を反映する。
- 異方性がある場合は磁場に垂直な成分を反映する。

- 波数についてはあらゆる波数の異常を検出するが、逆に波数分解はできない。

以下の図1.7に通常金属の  $\chi''_0(q, \omega)$  とスピン揺らぎが顕著な場合の波数に依存する  $\chi''_0(Q+q, \omega)$  の周波数依存性を模式的に示す。通常金属の場合、 $\chi''_0(q, \omega)$  は  $\omega$  に比例し、その傾きは  $N(E_F)$  で与えられる。一方、スピン揺らぎが顕著な場合は

$$\chi''_0(Q+q, \omega) \propto \frac{\omega \Gamma_{Q+q}}{\omega^2 + \Gamma_{Q+q}^2} \quad (1.46)$$

とあらわされ、波数  $Q$  をもつ低周波数スピン揺らぎが増強される。この時、 $1/T_1$  は直接  $\chi''_{\perp}(Q, \omega_n)/\omega_n$  に比例し、その結果周波数がゼロ付近での傾きに比例することになる。特に、磁気転移近傍や量子臨界近傍では  $1/T_1$  は発散的に増強される。このように、 $1/T_1$  のそくていから、電子相関効果によるスピン揺らぎの特徴を明らかにすることができる。

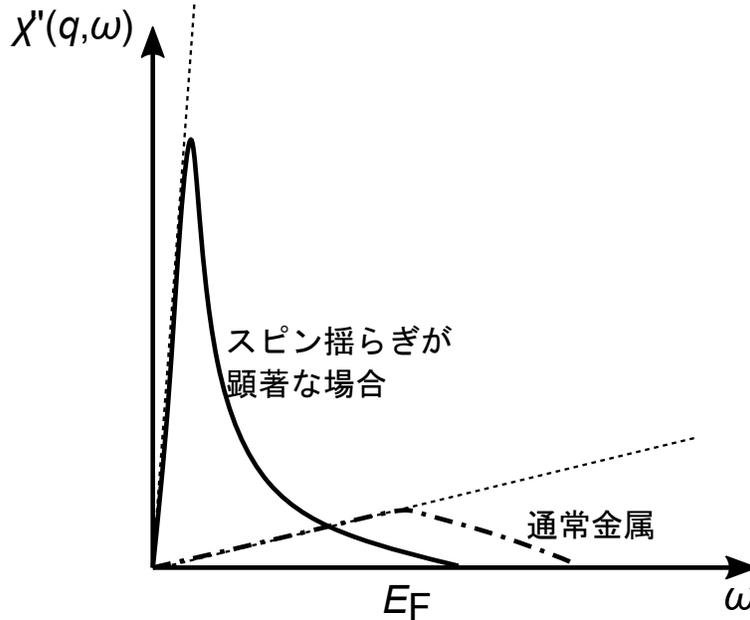


図 1.7:  $\chi''_{\perp}(q, \omega)$  の  $\omega$  依存性。直線がスピン揺らぎが顕著な場合、一点鎖線が通常金属。

## 1.4 電気四重極相互作用および核四重極共鳴

ここまで原子核の磁気的な相互作用を取り出して考えてきたが、一般に原子核は磁気モーメントに加え電気四重極モーメントを持つ。これと周囲の電荷が作る電場勾配との相互作用は核スピン  $I$  の固有値  $I_z$  を分裂させる。この相互作用によってゼロ磁場においても共鳴が可能になる。これを核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance:

NQR) という。NQR では外部磁場を必要としないので、超伝導などの磁場に敏感な物理の研究において有力な実験手法となる。

### 1.4.1 電気四重極相互作用

原子核の四重極モーメントは  $eQ$  とあらわされ、以下の式であらわされる。

$$eQ = e \int_V (3z^2 - r^2) dv \quad (1.47)$$

$z$  は回転軸の方向である。 $V$  は原子核の体積である。以下の図@のように原子核の近傍に電荷がある状況を考えてエネルギーが分裂する。このエネルギーに相当する振動磁場を加えるのが NQR である。

原子核内の陽子の電荷密度を  $\rho(\mathbf{r})$ 、閣外の電荷による静電ポテンシャルを  $V(\mathbf{r})$  とすると、このポテンシャル中の原子核のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_Q = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) dv \quad (1.48)$$

と書ける。核の大きさは電子軌道よりも十分小さいので、 $V(\mathbf{r})$  を原点周りに展開すると、

$$\mathcal{H}_Q = ZeV(0) + \sum_{i=1}^3 P_i \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 Q'_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0} + \dots \quad (1.49)$$

となる。ここで以下のようにモーメントを定めた。

$$Ze = \int \rho(\mathbf{r}) dv = \text{核電荷}$$

$$P_i = \int \rho(\mathbf{r}) x_i dv = \text{電気双極子モーメント}$$

$$Q'_{ij} = \int \rho(\mathbf{r}) x_i x_j dv = \text{電気四重極モーメント}$$

式 (1.49) の第一項はエネルギーの単純なシフトを与え、第二項は電荷分布が回転楕円体であることを考慮すればゼロになる。第三項が電気四重極相互作用である。電気四重極テンソル

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho(\mathbf{r}) dv \quad (1.50)$$

を導入して

$$\int x_i x_j \rho(\mathbf{r}) dv = \frac{1}{3} \left[ Q_{ij} + \delta_{ij} \int r^2 \rho(\mathbf{r}) dv \right] \quad (1.51)$$

と書き直す。ポテンシャルは電気的中性条件からラプラス方程式を満たすので、結局残るのは

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} \quad (1.52)$$

となる。また、Wigner-Eckart の定理を用いると、ある定数  $C$  を用いて電気四重極テンソルの行列要素が位置座標を対応する角運動量で置き換えたものに比例する。つまり

$$\begin{aligned} \langle I, m | Q_{ij} | I, m' \rangle &= \langle I, m | \sum_k (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2) | I, m' \rangle \\ &= C \langle I, m | \frac{3}{2}(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij}I(I+1) | I, m' \rangle \end{aligned} \quad (1.53)$$

となり、結局

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)}$$

と求められるので、ハミルトニアン of 行列要素は

$$\langle m' | \mathcal{H}_Q | m \rangle = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \langle m' | \sum_{i,j} \left( V_{ij} \frac{3}{2}(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij}I(I+1) \right) | m \rangle \quad (1.54)$$

となる。ここで  $V_{ij}$  は対称行列であるので基底を取り換えることで対角化でき、

$$\langle m' | \mathcal{H}_Q | m \rangle = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \langle m' | \{ V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2) \} | m \rangle \quad (1.55)$$

となる。以下、 $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$  となるように主軸を取る。すると、簡単な計算から

$$\begin{aligned} & V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2) \\ &= V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + \frac{3}{2}V_{zz}(3I_z^2 - I^2) - \frac{1}{2}V_{zz}(3I_z^2 - I^2) \\ &= V_{xx} \left( 3I_x^2 + \frac{3}{2}I_z^2 - \frac{3}{2}I^2 \right) + V_{yy} \left( 3I_y^2 + \frac{3}{2}I_z^2 - \frac{3}{2}I^2 \right) + \frac{3}{2}V_{zz}(3I_z^2 - I^2) \\ &= V_{xx} \left( \frac{3}{2}I_x^2 - \frac{3}{2}I_y^2 + \frac{3}{2}I^2 - \frac{3}{2}I^2 \right) + V_{yy} \left( \frac{3}{2}I_y^2 - \frac{3}{2}I_x^2 + \frac{3}{2}I^2 - \frac{3}{2}I^2 \right) + \frac{3}{2}V_{zz}(3I_z^2 - I^2) \\ &= \frac{3}{2}V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + \frac{3}{2}(V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2) \\ &= \frac{3}{2} \left\{ V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + \frac{3}{2}(V_{xx} - V_{yy}) \frac{1}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right\} \end{aligned} \quad (1.56)$$

となる。ここで、非対称パラメータとして  $\eta = (|V_{xx}| - |V_{yy}|)/|V_{zz}|$  を定義すると、結局ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \langle m' | \mathcal{H}_Q | m \rangle &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \langle m' | (3I_z^2 - I(I+1)) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) | m \rangle \\ &= \frac{\hbar\omega_Q}{6} \langle m' | (3I_z^2 - I(I+1)) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) | m \rangle \end{aligned} \quad (1.57)$$

となる。ここで  $\hbar\omega_Q$  は核四重極相互作用によるエネルギー分裂の幅を示しており、 $\eta = 0$  のとき NQR 周波数が  $\omega_Q$  となる。

以上の議論からは有力な情報が得られる。1つはゼロ磁場においてもサイトの対称性が立方対称でなく、その核が  $I \geq 1$  であれば信号が観測できるということである。これは磁場に敏感な物理量を測定するのに有用である。もう1つは NMR においてエネルギー分裂幅が原子核位置の局所磁場、電場勾配によって変化することである。このことは NMR が結晶中の原子核のサイトの違いを判別することができることを意味している。

### 1.4.2 四重極相互作用による共鳴

前章では原子核位置における電場勾配によって核スピン  $I \geq 1$  の系ではエネルギーが分裂することを示した。ここでは、ゼロ磁場における核四重極共鳴と  $I \geq 1$  の系における NMR について解説する。

#### 核四重極共鳴

式 (1.57) によると、 $\eta = 0$  のとき、エネルギー固有値は

$$E_m = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3m^2 - I(I+1)) \quad (1.58)$$

となる。以下に  $I = 5/2$  の場合のエネルギー分裂の様子を示す。 $z$  軸に垂直に振動磁場をかけると、

$$\omega_m = \frac{E_m - E_{m-1}}{\hbar} = \frac{\omega_Q}{2} (2m-1) \quad (1.59)$$

の角周波数で共鳴吸収が起き、NQR を観測できる。以下の図 1.4.2 は  $\eta = 0$ 、 $I = 5/2$ 、 $\omega_Q = 3.0$  MHz でシミュレーションしたものである。

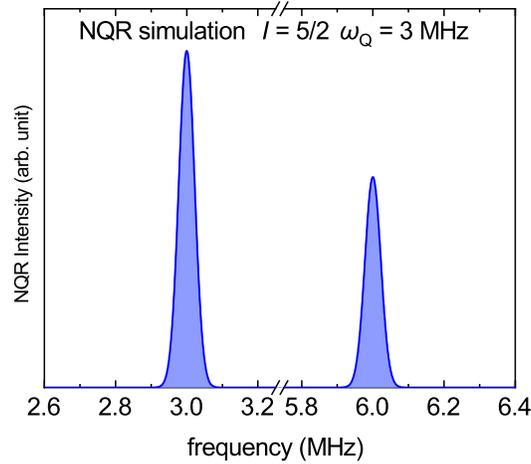


図 1.8: 数値計算による NQR スペクトルシミュレーション。 $I = 5/2$  の場合、2 本のスペクトルが得られ、確かに周波数が 2 倍になっていることがわかる。

#### 四重極相互作用がある場合の NMR

静磁場  $H_0$  のもとで四重極相互作用がある場合の NMR スペクトルについて考える。ここでは簡単のために軸対称 ( $\eta = 0$ ) の場合を考える。もちろん電気四重極モーメントと磁場は相互作用しないのでハミルトニアンはゼーマンハミルトニアンと四重極ハミルトニアンの和で書かれ、

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q \\ &= -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 + \frac{\hbar\omega_Q}{6} \{3I_z^2 - I(I+1)\}\end{aligned}\quad (1.60)$$

である。ここで、磁場の方向を  $z$  軸とし、電場勾配の主軸を  $x'_i$  であらわす。 $z$  と  $z'$  のなす角を  $\theta$  とすると、対称性から

$$I_{z'} = I_z \cos \theta + I_x \sin \theta \quad (1.61)$$

となる。おおくは  $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q$  であるので、摂動を考えると、

$$E_m^{(1)} = \frac{\hbar\omega_Q}{6} \left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3m^2 - I(I+1)) \right\} \quad (1.62)$$

となる。よって NMR スペクトルは

$$\omega_m = \omega_0 + \frac{\omega_Q}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) (2m - 1) \quad (1.63)$$

のように  $2I$  本の信号が間隔

$$\Delta\omega = \frac{\omega_Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1.64)$$

で信号強度が遷移確率  $I(I+1) - m(m+1)$  に比例する NMR スペクトルを観測できる。ちなみに、1 次摂動ではセンターピークは移動しない。以下の図 1.9 に  $I = 5/2$ 、 $\theta = 0$ 、 $\gamma = 10$ 、 $H_0 = 10$  の場合のスペクトルシミュレーションを示す。

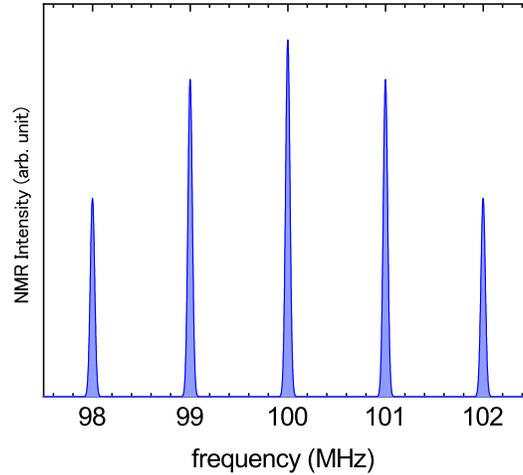


図 1.9: NMR スペクトルの数値シミュレーション。パラメータは  $I = 5/2$ 、 $\theta = 0$ 、 $\gamma = 10$ 、 $H_0 = 10$ 。

## 1.5 超伝導体における NMR 測定

### 1.5.1 状態密度

超伝導状態における準粒子状態密度は以下のようにあらわされる。

$$N(E) = \frac{1}{4\pi} \int_{|E| > |\Delta(\mathbf{k})|} d\Omega \frac{E}{\sqrt{E^2 - |\Delta(\mathbf{k})|^2}} \quad (1.65)$$

状態密度がギャップ構造に依存するため、緩和率の温度依存性から超伝導ギャップの構造を知ることができる。 $s$  波超伝導体においてもっとも単純な模型である球対称ギャップ構造を考えると、状態密度は  $N(E) = E/[E^2 - \Delta^2]^{1/2}$  となり、その 2 乗の積分で与えられる  $1/T_1$  は発散する。その他の対称性でのギャップ構造は

- $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta(T) \sin \theta e^{i\phi}$  (ABM 型  $p$  波)
- $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta(T) \cos \theta$  (3 次元  $p$  波、水平ラインノード)
- $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta(T) \cos 2\phi$  (2 次元  $d_{x^2-y^2}$  波)

- $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta(T)2 \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$  (3次元  $d$ 波)

のようなものが考えられる。これらのギャップ構造をもとに数値計算を行うと以下の図 1.10 ようになる。

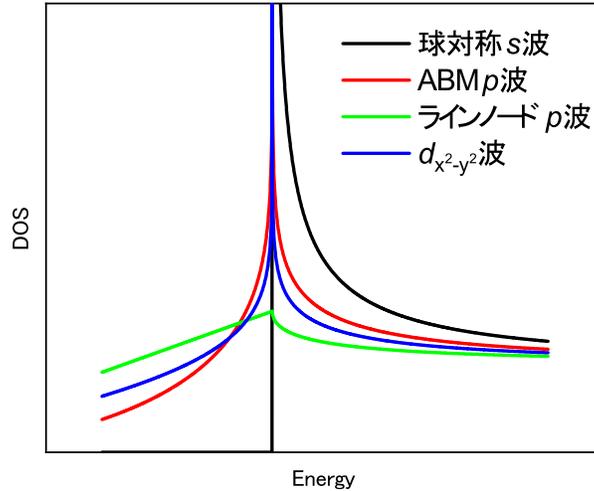


図 1.10: それぞれの超伝導状態における状態密度。 $s$ 波は強く発散することがわかる。

### 1.5.2 ナイトシフト

通常の磁気測定では、超伝導状態のスピン磁化率は超伝導反磁性の寄与のために遮蔽されるが、NMR によるナイトシフトの測定では、電子が核につくる超微細磁場を測定することで超伝導反磁性に影響されずに固有なスピン磁化率を測定することができる。 $s$ 波や $d$ 波の超伝導体は波動関数の軌道部分が偶パリティであるためスピン部分はスピン一重項となる。有限温度で熱的に励起された準粒子がスピン磁化率  $\chi_s(T)$  に寄与し、

$$\chi_s = -4\mu_B^2 \int_{\Delta}^{\infty} N_s(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad (1.66)$$

となる。スピン一重項の場合は上部臨界磁場に対して十分小さい磁場での測定を考えた場合、スピン磁化率はゼロとなりナイトシフトは  $K_{orb}$  まで減少する。スピン三重項の場合は  $\mathbf{d} \perp \mathbf{H}$  の時はナイトシフトは超伝導状態では減少せず、 $\mathbf{d} // \mathbf{H}$  の時はスピン一重項の時と同様に  $K_{orb}$  まで減少する。

### 1.5.3 核スピン-格子緩和率

超伝導状態の核磁気緩和率の一般的な表式は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{(1/T_1T)_s}{(1/T_1T)_n} &= \frac{2}{k_B T} \int_0^\infty dE [N_s(E)]^2 \left[ 1 + \frac{\Delta^2}{E^2} \right] f(E)[1 - f(E)] \\ &= \frac{1}{2k_B T} \int_0^\infty dE [N_s(E)]^2 \left[ 1 + \frac{\Delta^2}{E^2} \right] \frac{1}{\cosh^2(E/2k_B T)} \end{aligned} \quad (1.67)$$

ここで  $f(E) = 1/[\exp(E/2k_B T) + 1]$  はフェルミ分布関数である。ここで  $s$  波以外の異方的超伝導ではコヒーレンス因子  $1 + \Delta\Delta'/EE'$  の部分は 1 となる。このコヒーレンス因子によって  $s$  波超伝導体では超伝導転移温度直下に Hebel-Slichter Peak(Ref) と呼ばれるピークが生ずる。また、超伝導状態密度を図 1.10 の状態密度を用いて計算すると、

- $1/T_1 \propto \exp(-\Delta/k_B T)$  (Full-gap 超伝導)
- $1/T_1 \propto T^5$  (point-node 超伝導)
- $1/T_1 \propto T^3$  (line-node 超伝導)

となり、 $1/T_1$  の温度依存性から超伝導対称性を議論することができる。