

Chapter C

Appendix : 核磁気共鳴/核四重極共鳴

この章では、核磁気共鳴 (NMR) および核四重極共鳴 (NQR) について概説する。この章を執筆するにあたって、文献 [1-4] を参考にした。

C.1 共鳴の原理

C.1.1 磁場中の核スピンの運動

原子核はスピン角運動量 $\hbar \mathbf{I}$ および磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ をもつ。それらの間には、以下の関係がある。

$$\boldsymbol{\mu} = g_n \mu_N \mathbf{I} = \gamma \hbar \mathbf{I} \quad (\text{C.1})$$

ここで、 g_n は原子核の g 因子、 $\mu_N = 5 \times 10^{-27}$ J/T は核磁子、 γ は核スピン磁気回転比である。磁場 \mathbf{H}_0 の下でのゼーマン相互作用は

$$\mathcal{H}_0 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (\text{C.2})$$

とであり、 \mathbf{H}_0 の方向を z 軸にとると、 \mathbf{I} の z 成分 I_z の固有値 m ($m = I, I-1, \dots, -I$) を用いてエネルギー固有値 E_m は

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m \quad (\text{C.3})$$

と表され、エネルギー準位は、図 C.1 のように、 $2I + 1$ 個に等間隔に分裂する。ここで、静磁場 \mathbf{H}_0 に垂直に、ゼーマン分裂の間隔に等しい周波数 $\omega_0 = \gamma H_0$ を持つ高周波礎場 $H_1 \cos \omega t$ を加えると

$$\mathcal{H}_1 = -\gamma \hbar H_1 I_x \cos \omega t \quad (\text{C.4})$$

を摂動として、準位 m と $m \pm 1$ の間に遷移が引き起こされる。その確率は、電子系の準位の拡がりに対応した状態密度 $\rho(E)$ を用いて

$$W_{m\pm 1, m} = \frac{2\pi\gamma^2 \hbar^2 H_1^2}{\hbar} \langle m \pm 1 | I_{\pm} | m \rangle^2 \rho(E) \quad (\text{C.5})$$

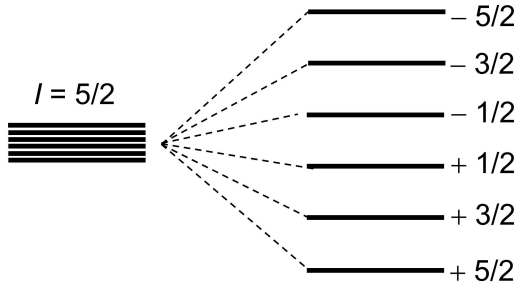


図 C.1: $I = 5/2$ の静磁場によるゼーマン分裂。

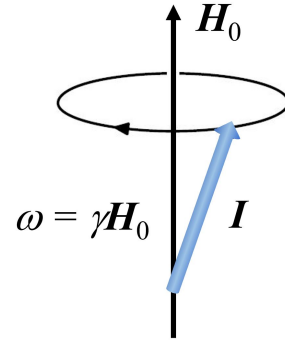


図 C.2: z 方向の磁場下におけるラーモア歳差運動。

となる。これが磁気共鳴の最も簡単な説明である。

核スピン角運動量の時間変化をハイゼンベルグの運動方程式によって考察し、共鳴型磁気測定の特徴を見ていく。静磁場下 \mathbf{H}_0 でのスピン角運動量 \mathbf{I} の時間変化は

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\mathbf{I}}{dt} = [\mathcal{H}_0, \mathbf{I}] = [-\gamma \hbar \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{I}, \mathbf{I}] \quad (\text{C.6})$$

で表される。 \mathbf{I} の交換関係 $[I_i, I_j] = i\epsilon_{ijk} I_k$ を用いると

$$\hbar \frac{d\mathbf{I}}{dt} = \hbar \gamma \mathbf{I} \times \mathbf{H}_0 \quad (\text{C.7})$$

が導かれる。ここで、実験系に対して原点を共有し角速度 $\boldsymbol{\omega}$ で回転する回転座標系を導入する。この座標系に固定された任意のベクトル \mathbf{i} を実験系で見た回転運動は $d\mathbf{i}/dt = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{i}$ と表されるので、回転系での磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の運動方程式は以下の等式で表される。

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} \right)^* &= \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} + \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{\omega} \\ &= \gamma \boldsymbol{\mu} \times \left(\mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

ここで、 $(d\boldsymbol{\mu}/dt)^*$ 回転系で見た $\boldsymbol{\mu}$ の時間変化である。回転系における磁気モーメントの運動は、静磁場 \mathbf{H}_0 に見かけの磁場 $\boldsymbol{\omega}/\gamma$ が加わった有効磁場 $\mathbf{H}_0 + \boldsymbol{\omega}/\gamma$ によって記述される。特に $\boldsymbol{\omega} = -\gamma \mathbf{H}_0$ と選ぶと、 $(d\boldsymbol{\mu}/dt)^* = 0$ 、すなわち磁気モーメントは回転系で静止する。実験系に戻ると、図 C.2 に示すように周波数 $\omega_0 = \gamma H_0$ で回転運動（ラーモア歳差運動）している。

次に、 \mathbf{H}_0 に垂直に回転（角速度 $\boldsymbol{\omega}$ ）する回転磁場 \mathbf{H}_1 を印加することを考える。この場合、 \mathbf{H}_1 と共に回転する座標系では $\mathbf{H}_0, \mathbf{H}_1$ 両方とも静止して見える。このとき、実験系での磁気モーメントの運動について行なった上の議論を、今の回転系に適用すると、回転系において磁気モーメントは $\mathbf{H}_0 + \boldsymbol{\omega}/\gamma$ と \mathbf{H}_1 を合成した新しい有効磁場 $\mathbf{H}_0 + \boldsymbol{\omega}/\gamma + \mathbf{H}_1$

の周りを歳差運動することになる。特に $\omega = -\gamma \mathbf{H}_0$ と選ぶと有効磁場は \mathbf{H}_1 に等しくなる。従って、静磁場 \mathbf{H}_0 方向を向いていた磁気モーメントに、回転磁場 \mathbf{H}_1 を印加すると、磁気モーメントは \mathbf{H}_1 の方向の周りを周波数 $\omega_1 = \gamma H_1$ で回転し、一定の周期で磁気モーメントが磁場と反転した状態が現れる。

実際には、回転磁場 \mathbf{H}_1 の代わりに、静磁場に垂直な方向 (x 方向とする) の振動磁場 $\mathbf{H}_x(t) = 2H_1 \cos(\omega_0 t) \mathbf{e}_x$ (\mathbf{e}_i は i 方向の単位ベクトル) が用いられる。これは xy 面内で反時計回り $\mathbf{H}_L(t) = H_1 \{\cos(\omega_0 t) \mathbf{e}_x + \sin(\omega_0 t) \mathbf{e}_y\}$ と時計回り $\mathbf{H}_R(t) = H_1 \{\cos(-\omega_0 t) \mathbf{e}_x + \sin(-\omega_0 t) \mathbf{e}_y\}$ の回転磁場に分解できる。このうち一方が先程考えた回転磁場 \mathbf{H}_1 に一致し、もう一方は、回転座標系から見れば -2ω という速い角速度で回転するため、磁気モーメントの運動に影響を及ぼさない。

以上のように、共鳴型磁気測定の特徴は、共鳴条件 ($\omega = \omega_0$) 下で、静磁場に垂直な振動磁場を印加することによって、スピン磁気モーメントの回転運動を誘起し、観測することにある。

C.1.2 フリーインダクションディケイ (FID) とスピンエコー (SE)

磁気共鳴は、 $\omega_1 t_p = \pi/2$ を満たすようなパルス幅 t_p の振動磁場を印加することによって簡単に観測できる ($\pi/2$ パルス法)。C.1.1 の議論から分かるように、 $\pi/2$ パルスの直後、磁気モーメントは z 軸 (x, y, z 軸は実験系で定義された座標軸) から y' 軸 (x', y', z' 軸は回転系で定義された座標軸) に 90° 回転する (図 C.3(b))。振動磁場を切った後は磁気モーメントは回転系では静止しているが、実験系で見れば磁場に垂直な面内 xy で歳差運動をしている。このような磁気モーメントの回転は、ファラデーの法則から、 x 方向に固定されている振動磁場印加用のコイルに誘導起電力を発生し、 $V \propto \cos(\omega_0 t)$ という高周波電圧信号として検出できる。

磁場が完全に静的で一様であれば、歳差運動は永久に続き信号は減衰しないが、実際には、マグネットが作る外部磁場の不均一性、近接した原子核スピンから来る双極子磁場や、周囲の電子が作る超微細磁場が作るミクロな磁場の分布やその揺らぎがある。そのため、多数の原子核が感じる磁場の値には分布があり、また時間的にも揺らいでいる (図 C.3 (c)) ため減衰する (フリーインダクションディケイ, FID)。

FID 信号を観測するために印加する $\pi/2$ パルスの幅は、通常、1 マイクロ秒～数 10 マイクロ秒程度であり、その後受信系に数マイクロ秒程度の不感時間が存在する。従って、FID の減衰時間 T_2^* がパルス幅と不感時間の和よりずっと短い場合には、FID 信号の観測が不可能になる。このような場合でも、NMR 信号の観測を可能にするのが、スピンエコー (SE) 法である。図 C.3 に示すように $\pi/2$ パルスを印加し、時間 τ の後、パルス幅 $2t_p$ の π パルスを印加する。 $\pi/2$ パルス印加後のある時刻 τ には、磁場分布の影響で核磁気モーメント

の向きが分布している (図 C.3 (c))。 π パルスを加えると、磁気モーメントは x' 方向を軸に 180° だけ回転する (図 C.3 (d))。 π パルスはそれまでに蓄積された核スピンの x', y' での位相を反転させ、これは、 $\pi/2$ パルス後の回転系における歳差運動を逆向きに進めた状況に等しい。従って、時刻 2τ で分布していた位相が再び収束して (図 C.3 (e))、 $\pi/2$ パルス直後の状態を再現し、スピネコーと呼ばれる NMR 信号が現れる。

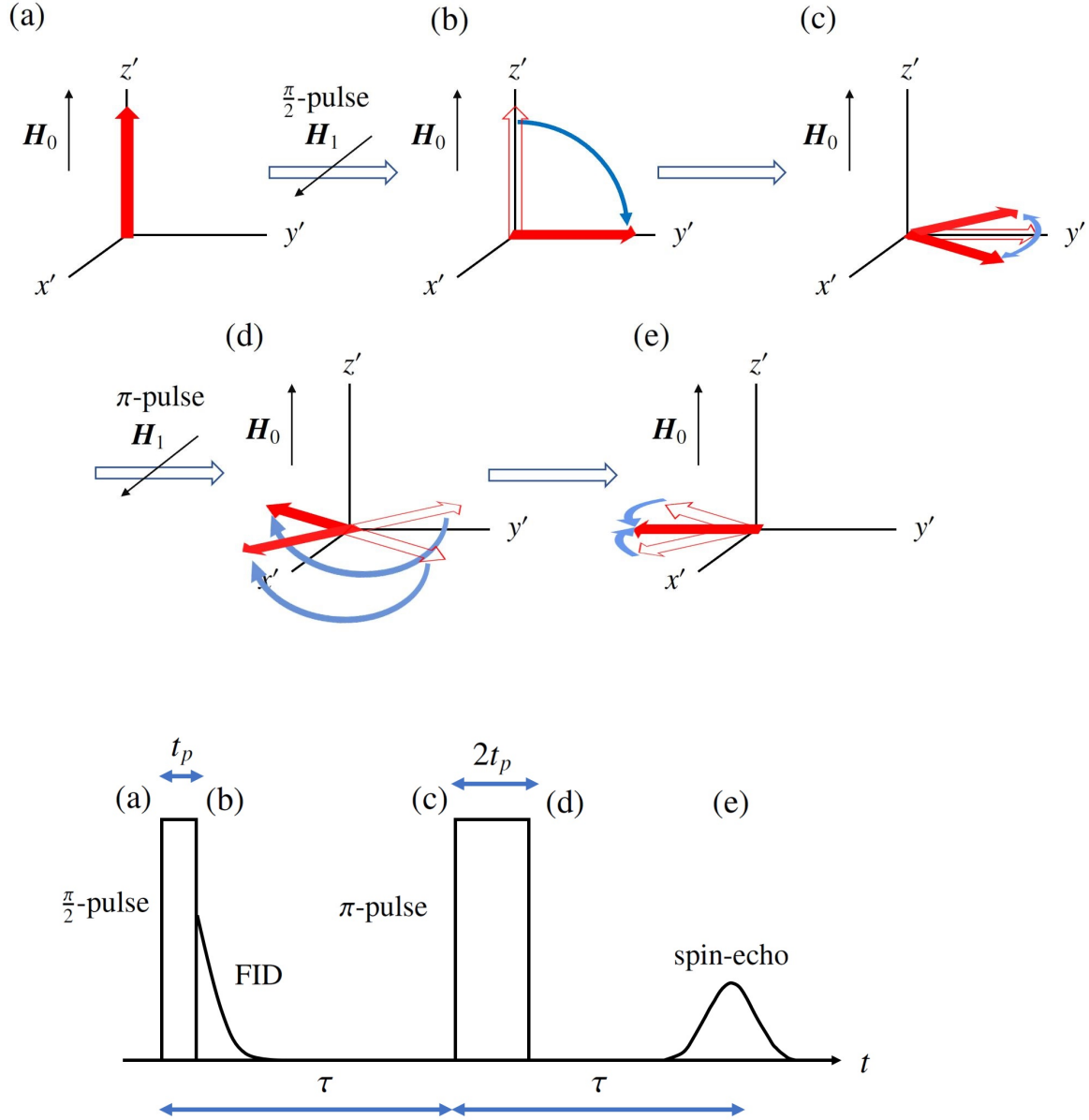


図 C.3: フリーインダクションディケイ (FID) とスピネコー (SE)。 (a) $t=0$, (b) $t=t_p$ で $\pi/2$ パルス直後, (c) $t=\tau$, (d) $t=\tau+2t_p$ で π パルス直後, (e) $t=2\tau$ で SE 観測。

C.2 固体中の核磁気共鳴 (NMR)

C.2.1 超微細相互作用

電子と原子核の相互作用（超微細相互作用）について見て行く。外部磁場 \mathbf{H}_0 が作るベクトルポテンシャル $\mathbf{A}_0 = (\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r})/2$ と核スピンの作るベクトルポテンシャル $\mathbf{A}_N = (\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}/r^3) = \nabla \times \boldsymbol{\mu}/r$ の中におかれた1個の電子のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left\{ \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}_0(\mathbf{r}) + \frac{e}{c} \mathbf{A}_N(\mathbf{r}) \right\}^2 + 2\mu_B \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{S} + 2\mu_B \nabla \times \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{S} + V(\mathbf{r}) \quad (\text{C.9})$$

ここで \mathbf{r} は原子核を原点とした電子の位置， \mathbf{S} は電子スピン， $V(\mathbf{r})$ は原子核と電子が作る静電ポテンシャルである。核スピンの存在しない $\mathbf{A}_N = 0$ の場合と比較すると，超微細相互作用は $\{\dots\}^2$ を展開したときの

- (1) \mathbf{A}_N と \mathbf{p} のクロス項（電子の軌道角運動量と核スピンの相互作用）
- (2) \mathbf{A}_0 と \mathbf{A}_N のクロス項（電子の反磁性電流と核スピンの相互作用を表し，化学シフトを与える）
- (3) $|\mathbf{A}_0|^2$ に比例する項（原子核が複数あるときの電子を媒介とした核スピン間の相互作用）
- (4) $2\mu_B \nabla \times \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{S}$ （電子スピンと核スピンとの相互作用）

から生じることがわかる。通常の反磁性物質では(2)と(3)が重要で，例えば有機化合物の構造決定などはこれらの情報に基づいて行われる。一方，磁性体や強相関電子系では，電子のスピンや軌道自由度に関連する(1)と(4)が重要となる。

(1)の項 \mathcal{H}_{orb} は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{orb}} &= \frac{e}{2m} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_N + \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{p}) \\ &= \frac{e}{m} \frac{\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{p} \\ &= \gamma_e \gamma \hbar^2 \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{l}}{r^3} \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

と書ける。ここで， γ_e は電子スピン磁気回転比 ($2\mu_B \mathbf{S} = \gamma_e \hbar \mathbf{S}$) である。また， $\mathbf{H}_n \equiv \nabla \times \mathbf{A}_N$ を計算すると

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_n &= \nabla \times \nabla \times \left(\frac{\boldsymbol{\mu}}{r} \right) \\ &= \nabla \nabla \cdot \left(\frac{\boldsymbol{\mu}}{r} \right) + 4\pi \mu_n \delta(r) \\ &= \left\{ \nabla \nabla \cdot \left(\frac{\boldsymbol{\mu}}{r} \right) - \frac{1}{3} \Delta \left(\frac{\boldsymbol{\mu}}{r} \right) \right\} + \frac{8\pi}{3} \mu_n \delta(r) \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

となる。したがって、(4)の項は

$$\mathcal{H}_F = \frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma\hbar^2\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}\delta(r) \quad (\text{C.12})$$

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = -\frac{\gamma_e\gamma\hbar^2}{r^3}\left\{\mathbf{S}\cdot\mathbf{I} - \frac{3(\mathbf{S}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})}{r^2}\right\} \quad (\text{C.13})$$

を用いて、 $2\mu_B\nabla\times\mathbf{A}_N\cdot\mathbf{S}=\mathcal{H}_F+\mathcal{H}_{\text{dip}}$ と書ける。ここで、 \mathcal{H}_F はフェルミの接触項と呼ばれ、原子核位置に存在確率を持つ s 電子のみが寄与を持つ。 p 電子などの軌道角運動量 $l\geq 1$ である電子の場合は磁気双極子相互作用 \mathcal{H}_{dip} で与えられる。したがって、(1), (4)の2項をまとめて、超微細相互作用 \mathcal{H}_{hf} は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{hf}} &= \mathcal{H}_{\text{dip}} + \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_{\text{orb}} \\ &= \sum_i \gamma_e\gamma\hbar^2 \left[\left\{ \frac{(\mathbf{l}_i - \mathbf{S}_i)\cdot\mathbf{I}}{r_i^3} + \frac{3(\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{r}_i)(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r}_i)}{r_i^5} \right\} + \frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar^2(\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{I})\delta(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

さらに、間接的な超微細相互作用として、内核 s 電子のスピン偏極（内核偏極，core polarization）による相互作用がある。内核偏極は、多くの d 電子系で観測される。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 電子スピン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 電子スピンの軌道は外に拡がり、核位置における反平行 s 電子スピンの密度が増える。結果として、外側 d スピンとは反対向きの内殻 s 電子スピン分極と核スピンとのフェルミ接触相互作用を介して、

$$\mathcal{H}_{\text{cp}} = \frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma\hbar^2\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}\sum_i \left(|\psi_i(0)|_{\uparrow}^2 - |\psi_i(0)|_{\downarrow}^2 \right) \quad (\text{C.15})$$

と表される超微細相互作用が生じる。ここで、 \mathbf{S} は外側の d スピン、 $|\psi_i(0)|_{\uparrow,(\downarrow)}^2$ は、核位置での i 番目の内殻 s 電子の上向き（下向き）のスピン密度である。

同様に、不對電子スピンの波動関数と隣接イオンの波動関数の混成により、隣接イオンの電子スピンの空間分布が変化する結果、不對電子スピン \mathbf{S} と隣接イオンの核スピン \mathbf{I} との間に $A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ という型の相互作用（トランスファー超微細相互作用）が生じる。さらに、不對電子スピンと隣接イオンの核スピンの間には、磁気双極子相互作用が働く。

C.2.2 ナイトシフト

常磁性状態における NMR スペクトル

金属や磁性体の常磁性状態では、上述の超微細相互作用を介して、原子核位置に局所磁場（超微細磁場 \mathbf{H}_{hf} ）を生む。したがって、共鳴周波数は

$$\omega_{\text{res}} = \gamma|\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{hf}}| \quad (\text{C.16})$$

と変更を受ける。超微調磁場 \mathbf{H}_{hf} がない場合の共鳴周波数 $\omega_0 = \gamma H_0$ との差と ω_0 の比

$$K = \frac{\omega_{\text{res}} - \omega_0}{\omega_0} \quad (\text{C.17})$$

をナイトシフト (Knight shift) と呼ぶ。超微細相互作用 \mathcal{H}_{hf} および超微細磁場 \mathbf{H}_{hf} は核スピンと i 番目の電子との超微細相互作用テンソルを \tilde{A}_i として次のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{hf}} &= -\gamma \hbar \mathbf{I} \sum_i \tilde{A}_i \cdot \mathbf{S}_i = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}} \\ \mathbf{H}_{\text{hf}} &= \sum_i \tilde{A}_i \cdot \mathbf{S}_i \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

強相関電子系における \tilde{A}_i を与えるメカニズムは非常に複雑であり、実験で決めるパラメータと考えるべきである。このために通常できることは、常磁性状態におけるナイトシフトの温度依存性を測定し、磁化率 $\chi(T)$ と比較することである。多くの場合 H_{hf} は H_0 よりも十分小さいので、

$$\begin{aligned} |\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{hf}}| &\sim \sqrt{H_0^2 + 2\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}}} \\ &\sim H_0 + \frac{\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}}}{H_0} \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

と近似することで、ナイトシフト K は

$$K = \frac{\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}}}{H_0^2} \quad (\text{C.20})$$

と表せる。常磁性状態では各サイトのスピンはすべて同じ熱平衡状態値を持ち磁場方向を向いてる ($\mathbf{S}_i = \chi \mathbf{H}_0$)。化学シフトや軌道シフトなど温度に依存しない寄与 K_0 を考慮すると、ナイトシフト $K(T)$ は以下のように磁化率と同じ温度依存性を示す。

$$K(T) = K_0 + \left(\sum_i A_i^{zz} \right) \chi(T) \quad (\text{C.21})$$

ここで、磁場方向を z 軸にとった。シフトを磁化率に対してプロットすると直線が得られ、その傾きから超微細相互作用テンソルの磁場方向の成分 $\sum_i A_i^{zz}$ が実験的に求められる。これを、 K - χ プロットという。磁場方向を変えて測定することにより、結合定数の異方性を決定できる。

磁気秩序状態における NMR スペクトル

磁気秩序状態においては自発磁化からの静的な超微細磁場 H_{hf} が存在するので、外部磁場 H_0 をかけなくても共鳴条件 $\omega = \gamma H_{hf}$ で共鳴信号を観測することが一般には可能である。磁気構造の単位胞体積が結晶格子の単位胞体積の整数倍となるとき、即ち磁気構造が格子と整合する（コメンシュレート, commensurate である）ときは、NMR スペクトルは有限個の離散的なピークからなる。

単結晶試料に対するいくつかのケースを図 C.4 に示す。外部磁場と超微細磁場が両方ある場合の共鳴条件は (C.16) で与えられる。まず $H_0 \parallel H_{hf}$ の場合、強磁性であれば H_{hf} の符号に応じて正または負にシフトする。2 副格子反強磁性の場合は H_{hf} の方向が 2 種類あるので、共鳴線は 2 本に分裂する。また、 $H_0 \perp H_{hf}$ の場合、共鳴居波数は $\sqrt{H_0^2 + 2H_{hf}^2}$ で与えられ共鳴線は常に正にシフトする。一方、磁気構造が格子と非整合（インコメンシュレート, incommensurate）であると、一般的に NMR スペクトルは連続的な分布を示す。

粉末試料におけるスペクトルは、単結晶試料のスペクトルを磁場方向について平均化したものであるため、磁気構造がコメンシュレートであっても連続的なスペクトルとなる。

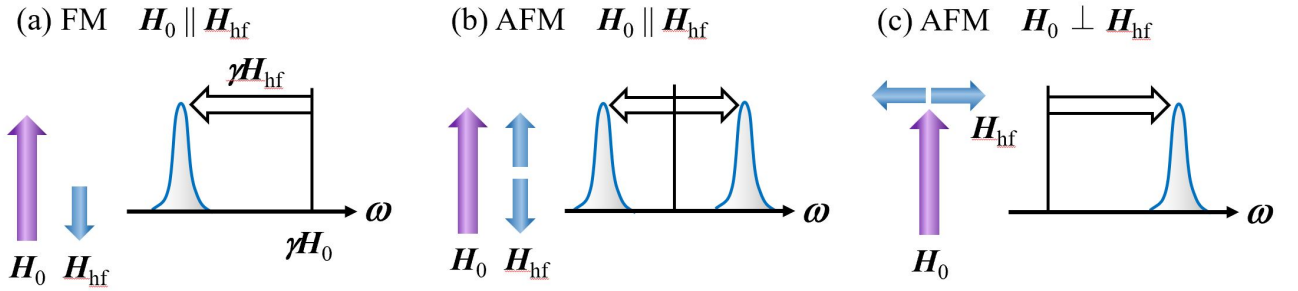


図 C.4: 磁気秩序状態における単結晶 NMR スペクトル。(a) 強磁性状態, $H_0 \parallel H_{hf}$ の場合。(b) 反強磁性状態, $H_0 \parallel H_{hf}$ の場合。(c) 反強磁性状態, $H_0 \perp H_{hf}$ の場合。

C.3 核四重極相互作用の効果

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、 $1/2$ より大きなスピンを持つ原子核は、一般に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 z 成分 I_z の固有エネルギーを分裂させ、ゼロ磁場下でも核四重極共鳴 (NQR) の観測が可能となる。ここでは、NQR および核四重極相互作用が NMR に及ぼす効果について議論する。

C.3.1 電気四重極ハミルトニアン

電気四重極モーメント eQ は

$$eQ = e \int_V (3z^2 - r^2) dv \quad (\text{C.22})$$

と定義される。 e は陽子の電荷、 z は回転軸 (スピン) の方向、 V は原子核の体積である。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。この分裂したエネルギー間隔に等しい振動磁場を量子化軸に垂直に加えると、核四重極共鳴 (NQR) が起きる。

原子核中の電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ と周囲の電子や格子が作る静電ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ の間のクーロン相互作用

$$\mathcal{H}_Q = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) dv \quad (\text{C.23})$$

を多重極点展開する。原子核の大きさは電子の軌道半径や格子間距離に比べて十分小さいので、ポテンシャルを原点付近で展開して

$$\mathcal{H}_Q = ZeV(0) + \sum_{i=1}^3 P_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 Q'_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0} + \cdots \quad (\text{C.24})$$

を得る。ここで、 Ze , P_i , Q'_{ij} は、

$$\begin{aligned} Ze &= \int \rho(\mathbf{r}) dv = \text{核電荷} \\ P_i &= \int \rho(\mathbf{r}) x_i dv = \text{電気双極子モーメント} \\ Q'_{ij} &= \int \rho(\mathbf{r}) x_i x_j dv = \text{電気四重極モーメント} \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

で定義される。第1項は定数を与え、第2項は電荷分布が回転楕円体であることから恒等的にゼロになる。電気四重極相互作用を与える第3項は次のように書くことができる。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} \quad (\text{C.26})$$

ここで,

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0} \quad (C.27)$$

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

を導入した。ウイグナーエツカルトの定理を用いると電気四重極相互作用は

$$\langle m' | \mathcal{H}_Q | m \rangle = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left\langle m' \left| \sum_{i,j} \left(V_{ij} \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I(I+1) \right) \right| m \right\rangle \quad (C.28)$$

となる。ここで V_{ij} を主軸変換し, その主値を V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} ($|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$) とする。また, 2つのパラメータ eq , η を以下の関係で定義する。

$$eq = V_{zz} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z \partial z} \right)_{r=0} \quad (C.29)$$

$$\eta = \frac{|V_{yy}| - |V_{xx}|}{|V_{zz}|}$$

ここで, η は非対称パラメータと呼ばれ, 軸対称のポテンシャルに対して $\eta = 0$ である。

この2つのパラメータ eq , η を使って, 電気四重極ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \langle m' | \mathcal{H}_Q | m \rangle &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\langle m' \left| (3I_z^2 - I(I+1)) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right| m \right\rangle \\ &= \frac{\hbar \omega_Q}{6} \left\langle m' \left| (3I_z^2 - I(I+1)) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right| m \right\rangle \end{aligned} \quad (C.30)$$

のように, 書き表すことができる。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表す。

C.3.2 核四重極共鳴 (NQR)

ゼロ磁場下における NQR について考える。(C.30) で $\eta = 0$ の場合, エネルギー固有値は,

$$E_m = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3m^2 - I(I+1)) \quad (C.31)$$

である。 $I = 3/2$ の場合, 図 C.5 のように核スピンのエネルギーが分裂する。 z 軸に垂直に振動磁場をかけると

$$\omega_m = \frac{E_m - E_{m-1}}{\hbar} = \frac{\omega_Q}{2} (2m-1) \quad (C.32)$$

の角周波数で共鳴吸収が起き, NQR を観測できる。また, $\eta \neq 0$, $I = 3/2$ の場合, エネルギー固有値は次の2つとなる。

$$\begin{aligned} E_{\pm 3/2} &= \frac{\hbar \omega_Q}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \\ E_{\pm 1/2} &= -\frac{\hbar \omega_Q}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \end{aligned} \quad (C.33)$$

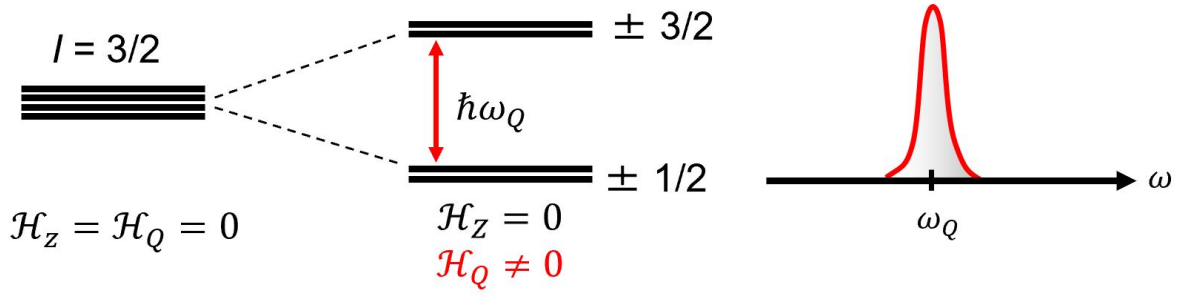


図 C.5: $\eta = 0$, $I = 3/2$ の場合の四重極分裂と NQR スペクトル。

C.3.3 核四重極相互作用がある場合の NMR

静磁場 H_0 下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 ($\eta = 0$) の場合を考えると原子核のハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q \\ &= -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 + \frac{\hbar\omega_Q}{6} \{3I_z^2 - I(I+1)\}\end{aligned}\quad (\text{C.34})$$

である。ここで、磁場の方向を z 軸にとり、電場勾配の主軸を x' , y' , z' とする。 z と z' のなす角を θ とすると

$$I_{z'} = I_z \cos \theta + I_x \sin \theta \quad (\text{C.35})$$

である。 $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q$ の摂動を考えると、 \mathcal{H}_Q の 1 次のエネルギーシフトは

$$E_m^{(1)} = \frac{\hbar\omega_Q}{6} \left\{ \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) (3m^2 - I(I+1)) \right\} \quad (\text{C.36})$$

である。 $I = 3/2$ の場合のエネルギー準位を図 C.6 に示す。振動磁場を z 軸に垂直に加えると、 ω_0 をゼーマン周波数として、

$$\omega_m = \omega_0 + \frac{\omega_Q}{4} (3\cos^2\theta - 1) (2m - 1) \quad (\text{C.37})$$

のように、 $2I$ 本の信号が間隔

$$\Delta\omega = \frac{\omega_Q}{2} (3\cos^2\theta - 1) \quad (\text{C.38})$$

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。

$\eta \neq 0$ の場合、原子核のハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q \\ &= -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 + \frac{\hbar\omega_Q}{6} \{3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_+^2 + I_-^2)\}\end{aligned}\quad (\text{C.39})$$

である。この場合の1次摂動の範囲でのエネルギー固有値，共鳴周波数は

$$\begin{aligned} E_m^{(1)} &= -\gamma\hbar H_0 m + \frac{\hbar\omega_Q}{6} \cdot \frac{1}{2} \left(3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi \right) \left[3m^2 - I(I+1) \right] \\ \omega_{m\leftrightarrow m-1}^{(1)} &= \gamma H_0 - \frac{\omega_Q}{2} \left(3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi \right) \left(m - \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.40})$$

となる。1次摂動では中心線 $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ は \mathcal{H}_Q によってシフトしない。また，遷移 $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ の信号強度は $I(I+1) - m(m+1)$ に比例するので，中心線の信号強度が最も強い。2次摂動まで考慮すると，中心線もシフトする。そのシフトは

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{1/2\leftrightarrow -1/2}^{(2)} &= \frac{\omega_Q^2}{16\gamma H_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left\{ \sin^2\theta \left(1 - 9\cos^2\theta \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{3}\eta\sin^2\theta \left(1 + 9\cos^2\theta \right) \cos 2\phi + \eta^2 \left[\sin^4\theta \cos^2 2\phi + \frac{4}{9} \left(1 - 3\sin^2\theta \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.41})$$

となる。

$\mathcal{H}_Q \gg \mathcal{H}_Z$ の場合， $\eta = 0$ のときの \mathcal{H}_Q に対する \mathcal{H}_Z の1次摂動のエネルギーは

$$\begin{aligned} E_{\pm m}(H) &= E_{\pm m}(0) \mp \gamma\hbar H_0 m \cos\theta \quad \left(m \neq \pm\frac{1}{2} \right) \\ E_{\pm m}(H) &= E_{\pm m}(0) \mp \frac{\gamma\hbar H_0}{2} \left[\cos^2\theta + \left(I + \frac{1}{2} \right)^2 \sin^2\theta \right]^{1/2} \quad \left(m = \pm\frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.42})$$

となる。

原理的には，ハミルトニアン (C.39) を対角化することさえできれば厳密な固有エネルギーが解るため，上述のような近似は必要ない。本研究でNMR/NQRスペクトルをシミュレーションする際はPythonおよびC言語を用いた計算プログラムで行列の対角化を行っている。

また，多結晶や粉末試料のNMRスペクトルは単結晶試料のスペクトルを磁場方向 θ ， ϕ について平均化したものである。角度 θ がランダムに分布するので， θ の方向をもつ微結晶の数が $\sin\theta$ に比例すると仮定したときの全立体角の合計として観測される。例として，図 C.7 に $I = 3/2$ ， $\gamma = 11.289$ MHz/T で磁場掃引したときの粉末NMRスペクトルを示す。

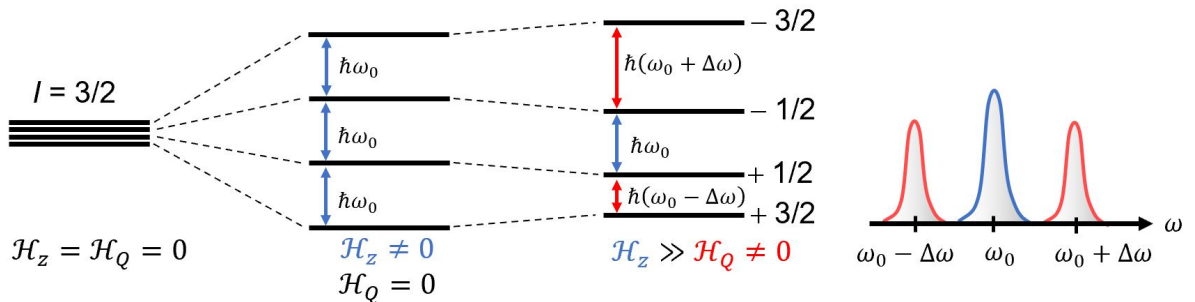


図 C.6: $\eta = 0$ ， $I = 3/2$ の場合のエネルギー分裂と NMR スペクトルの分離。

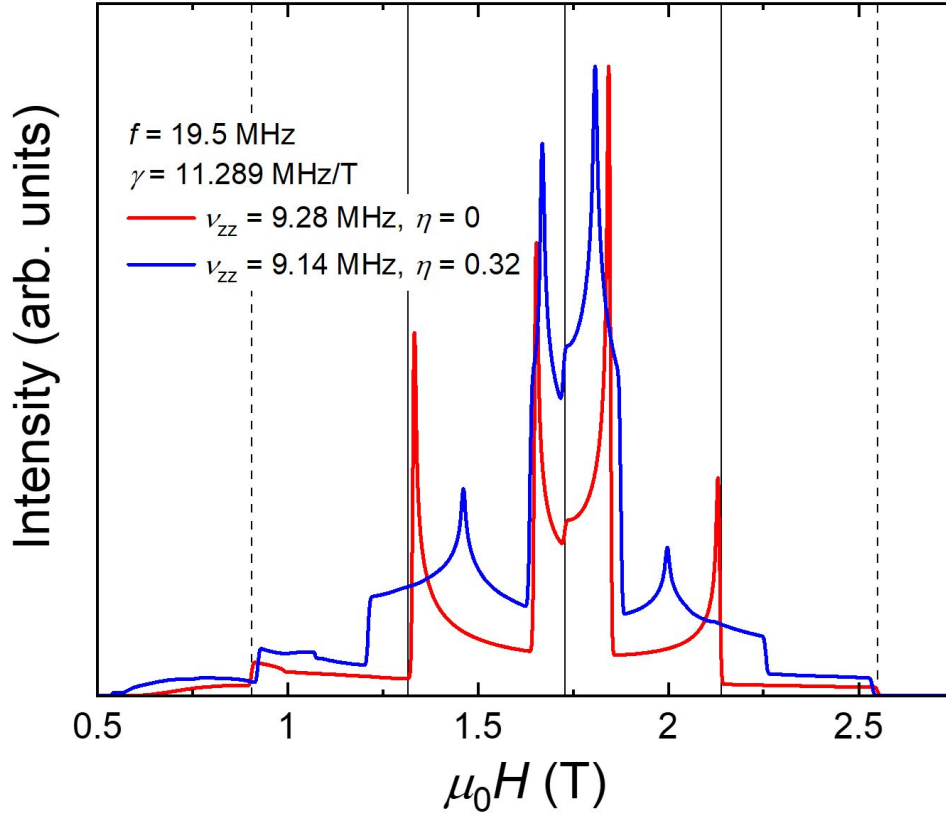


図 C.7: $I = 3/2$, $\gamma = 11.289$ MHz/T, $\nu_{zz} = 9.28$ MHz, $\eta = 0$ (赤色実線) および $\nu_{zz} = 9.14$ MHz, $\eta = 0.32$ (青色実線) での粉末 NMR パターン。ここで, $\hbar\omega_Q = h\nu_{zz}$ である。ゼロ磁場ではどちらの条件も同じ周波数の NQR 信号が観測される。また, 黒色破線は $\theta = 0^\circ$, $\nu_{zz} = 9.28$ MHz, $\eta = 0$ での一次摂動による NMR 共鳴磁場, 黒色実線は $\theta = 90^\circ$, $\nu_{zz} = 9.28$ MHz, $\eta = 0$ での一次摂動による NMR 共鳴磁場を表す。

C.4 核スピン-格子緩和率

電子系の静的な構造は, NMR スペクトルを解析して情報を得るのに対し, 動的な振る舞いはさまざまな核磁気緩和の測定から情報を得る。電子スピンの磁気ゆらぎ成分は核スピンとの交換相互作用を通して核スピンの緩和現象を引き起こす。核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ は, 静磁場方向の核磁化 M_z が熱平衡状態に至るまでの時間変化の速さのことであり, 局所磁場のゆらぎによるゼーマン準位間の遷移確率によって決まる。

C.4.1 $I = 1/2$ の場合の $1/T_1$

$1/T_1$ を導出するにあたり, 核磁化が時間の関数としてどのように記述できるのか調べる必要がある。まず, $I = 1/2$ の場合を考える。

i 番目の準位と $\hbar\omega_0$ だけ高い準位 i' の格子系を構成する粒子の分布数を $N_{i\uparrow}$ と $N_{i'\downarrow}$ として核スピン系と電子スピン系とがエネルギーを交換する確率を $W_{i,i'}$ とする。核スピンの上向きスピンと下向きスピンのそれぞれの占有数を n_\uparrow と n_\downarrow を用いて表し、 $W_{i,i'} = W_{i',i} = W_i$ おくと n_\uparrow と n_\downarrow の時間変化はそれぞれ

$$\begin{aligned}\frac{dn_\uparrow}{dt} &= \sum_i (-n_\uparrow N_{i'\downarrow} W_i + n_\downarrow N_{i\uparrow} W_i) \\ \frac{dn_\downarrow}{dt} &= \sum_i (-n_\downarrow N_{i\uparrow} W_i + n_\uparrow N_{i'\downarrow} W_i)\end{aligned}\tag{C.43}$$

に従う。 $n \equiv n_\uparrow + n_\downarrow$ を定義すると、

$$\frac{dn}{dt} = 2 \sum_i (n_\downarrow N_{i\uparrow} - n_\uparrow N_{i'\downarrow}) W_i\tag{C.44}$$

と表せる。さらに、 $n_\uparrow + n_\downarrow = n_\uparrow^0 + n_\downarrow^0 = N_0$ ($n_\uparrow^0, n_\downarrow^0$ は熱平衡状態の分布数) を用いて

$$\frac{dn}{dt} = 2 \left\{ n_\downarrow - n_\uparrow \left(1 - \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right) \right\} \sum_i W_i N_{i\uparrow} \simeq -2W (n - n_0)\tag{C.45}$$

が得られる。ここで、

$$\begin{aligned}W &\equiv \sum_i W_i N_{i\uparrow} \\ n_0 &\equiv n_\uparrow^0 - n_\downarrow^0 \simeq \frac{N_0}{2} \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\end{aligned}\tag{C.46}$$

を導入した。 $M_z = \gamma \hbar (n/2)$ および $M_0 = \gamma \hbar (n_0/2)$ を使って

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}\tag{C.47}$$

と書ける。ここで、 $T_1 \equiv (2W)^{-1}$ とした。初期条件を $t = 0$ で $M_z(0) = 0$ とすると、 $M_z(t)$ は

$$M_z(t) = M_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right\}\tag{C.48}$$

に従って熱平衡値 M_0 に近づく。

C.4.2 $I \geq 1/2$ の場合の $1/T_1$

$I > 1/2$ の場合、四重極相互作用があるため原子核のハミルトニアンは (C.39) で与えられる。例えば $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q$ の場合 (NMR スペクトルに四重極分裂がある場合)、上述したように I_z の固有状態である $|m\rangle$ が系の固有状態となる。各準位間 (m, m') の遷移確率 $W_{m,m'}$ は

$$W_{m,m'} = W_0 \left(|\langle m' | I_+ | m \rangle|^2 + |\langle m' | I_- | m \rangle|^2 \right) \quad (m' = m \pm 1)\tag{C.49}$$

となる。ここで、 $|\langle m' | I_{\pm} | m \rangle|^2 = I(I+1) - m(m \pm 1)$ 。したがって、核磁気緩和関数は、1つの指数関数では表されない。

一般の核スピン系のハミルトニアン (C.39) の場合、固有状態 $\{|i\rangle\}$ が $|m\rangle$ ではない例はしばしば生じ、全ての準位の間で磁氣的遷移が起こり得る。磁氣的緩和曲線は、2つの核スピン準位 $|i\rangle$ と $|j\rangle$ の間の遷移確率

$$W_{i,j} = 2W_0 \left(|\langle i | I_x | j \rangle|^2 + |\langle i | I_y | j \rangle|^2 + |\langle i | I_z | j \rangle|^2 \right) \quad (\text{C.50})$$

が与えられれば決定される。ここで、 $2W_0 = 1/T_1$ である。任意の時間 t における占有率 $n_i(t)$ の時間変化（占有率差分方程式）は

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = \sum_{j \neq i} W_{i,j} n_j(t) - n_i(t) \sum_{j \neq i} W_{i,j} \quad (\text{C.51})$$

で与えられる。実際、 $I = 1/2$ の NMR を考えると、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [n_{1/2}(t) - n_{-1/2}(t)] &= -2W_{1/2,-1/2} [n_{1/2}(t) - n_{-1/2}(t)] \\ &= -2W_0 [n_{1/2}(t) - n_{-1/2}(t)] \end{aligned} \quad (\text{C.52})$$

となり、単一の指数関数を持つ緩和曲線 $R(t) = n_{1/2}(t) - n_{-1/2}(t) \propto \exp(-2W_0 t) = \exp(-t/T_1)$ が得られる。

占有率差分方程式 (C.51) は、 $n_i(t)$ を成分にもつベクトルを $\mathbf{n}(t)$ とすれば

$$\frac{d}{dt} \mathbf{n}(t) = \mathbf{A} \mathbf{n}(t) \quad (\text{C.53})$$

で与えられる。ここで、行列 \mathbf{A} の成分は、以下の式から求まる。

$$\begin{aligned} A_{ij} &= W_{ij} - \delta_{ij} \sum_l W_{i,l} \\ &= W_{ij} - \delta_{ij} (2W_0) I(I+1) \end{aligned} \quad (\text{C.54})$$

行列の規格化された固有ベクトル \mathbf{c}_k を列ベクトルとする直交行列 $\mathbf{C} = (\mathbf{c}_1 \ \mathbf{c}_2 \ \cdots \ \mathbf{c}_N)$ ($N = 2I + 1$) を導入すれば解は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{C}^{-1} \mathbf{n}(t) &= (\mathbf{C}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{C}) \mathbf{C}^{-1} \mathbf{n}(t) \\ \rightarrow \mathbf{C}^{-1} \mathbf{n}(t) &= \begin{pmatrix} \exp(\lambda_1 t) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \exp(\lambda_2 t) & \cdots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & \exp(\lambda_N t) \end{pmatrix} \mathbf{C}^{-1} \mathbf{n}(0) \\ \mathbf{n}(t) &= \mathbf{C} \begin{pmatrix} \exp(\lambda_1 t) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \exp(\lambda_2 t) & \cdots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & \exp(\lambda_N t) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{C.55})$$

となり、 A の固有値 λ_k ($A\mathbf{c}_k = \lambda_k\mathbf{c}_k$) を用いて表される。適切な初期値 $\mathbf{n}(t=0)$ のもとで共鳴に参与する 2 つの準位 i, j の間の占有数の差 $n_i(t) - n_j(t)$ を求めればよい。

$\eta = 0$ で、 $H \parallel V_{zz}$ の場合における緩和関数を以下にまとめておく。

◇ NMR

$$I = 1/2$$

$$1/2 \leftrightarrow -1/2 \quad \exp(-t/T_1)$$

$$I = 3/2$$

$$1/2 \leftrightarrow -1/2 \quad 0.1 \exp(-t/T_1) + 0.9 \exp(-6t/T_1)$$

$$3/2 \leftrightarrow 1/2 \quad 0.1 \exp(-t/T_1) + 0.5 \exp(-3t/T_1) + 0.4 \exp(-6t/T_1)$$

$$I = 5/2$$

$$1/2 \leftrightarrow -1/2 \quad 0.0285714 \exp(-t/T_1) + 0.177778 \exp(-6t/T_1) + 0.793651 \exp(-15t/T_1)$$

$$\text{for another } \mathbf{n}(t=0) \quad 0.025714 \exp(-t/T_1) + 0.266667 \exp(-6t/T_1) + 0.4762 \exp(-15t/T_1)$$

$$3/2 \leftrightarrow 1/2 \quad 0.0285714 \exp(-t/T_1) + 0.0535714 \exp(-3t/T_1) + 0.025 \exp(-6t/T_1) \\ + 0.446429 \exp(-10t/T_1) + 0.446429 \exp(-15t/T_1)$$

$$5/2 \leftrightarrow 3/2 \quad 0.0285714 \exp(-t/T_1) + 0.214286 \exp(-3t/T_1) + 0.4 \exp(-6t/T_1) \\ + 0.285714 \exp(-10t/T_1) + 0.0714286 \exp(-15t/T_1)$$

◇ NQR

$$I = 3/2$$

$$3/2 \leftrightarrow 1/2 \quad \exp(-3t/T_1)$$

$$I = 5/2$$

$$3/2 \leftrightarrow 1/2 \quad \frac{3}{28} \exp(-3t/T_1) + \frac{25}{28} \exp(-10t/T_1)$$

$$5/2 \leftrightarrow 3/2 \quad \frac{3}{7} \exp(-3t/T_1) + \frac{4}{7} \exp(-10t/T_1)$$

C.4.3 金属における $1/T_1$

具体的な例として、金属におけるバンド電子との超微細相互作用による $1/T_1$ について説明する。通常の非磁性金属では、フェルミ面近傍のバンド電子との相互作用が核磁気緩和をもたらす。 s バンド電子による緩和は、フェルミの接触相互作用

$$\mathcal{H}_F = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \delta(\mathbf{r}) \left\{ S_z I_z + \frac{1}{2} (S_- I_+ + S_+ I_-) \right\} \quad (\text{C.56})$$

によって起きる。始状態として核スピンの \uparrow 、電子スピンの \downarrow である状態 $|\mathbf{k} \downarrow, n \uparrow\rangle$ を取り、終状態として核スピンの \downarrow 、電子スピンの \uparrow である状態 $|\mathbf{k}' \uparrow, n \downarrow\rangle$ を取ると、遷移確率 W はフェルミの黄金律を用いて、

$$\begin{aligned} W &\simeq \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \right)^2 |\langle \mathbf{k} | \delta(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle|^2 \frac{1}{4} \delta(E_k - E_{k'}) \\ &= \int \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \right)^2 |\langle \mathbf{k} | \delta(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle|^2 \frac{1}{4} \delta(E_k - E_{k'}) N(E_k) N(E_{k'}) f(E_k) (1 - f(E_{k'})) dE_k dE_{k'} \end{aligned} \quad (\text{C.57})$$

と得られる。 $N(E_k)$ と $f(E_k)$ はそれぞれ状態密度とフェルミ分布関数である。

$$f(E_k) (1 - f(E_k)) \simeq -k_B T \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \simeq -k_B T \delta(E_k - E_F) \quad (\text{C.58})$$

であるから、

$$\frac{1}{T_1} = 2W = K^2 \frac{4\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma}{\gamma_e} \right)^2 k_B T \quad (\text{C.59})$$

の表式が得られ、コリンハ（Korringa）則と呼ばれる。

C.4.4 $1/T_1$ の一般的表示

磁性体、超伝導物質、強相関物質を構成する非磁性元素および磁性元素の核スピン系と電子スピン系の全ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{IS} = -\gamma_n \hbar I_z \cdot H_z + \sum_l H_{s,l} \left(I_z S_{lz} + \frac{1}{2} \{ I_+ S_{l-}(t) + I_- S_{l+}(t) \} \right) + \mathcal{H}_e \quad (\text{C.60})$$

と書ける。時間依存する摂動

$$\mathcal{H}'_{IS} = \sum_l \frac{H_{s,l}}{2} \{ I_+ S_{l-}(t) + I_- S_{l+}(t) \} \quad (\text{C.61})$$

による核スピン $I_z = |m\rangle, |m+1\rangle$ 間の遷移確率は、電子スピン系の固有状態 $|M\rangle, |M'\rangle$ を用いて

$$W_{m \rightarrow m+1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{M, M'} P_M |\langle m+1, M' | \mathcal{H}'_{IS}(t) | m, M \rangle|^2 \delta(E_M - E_{M'} - \hbar\omega_n) \quad (\text{C.62})$$

ここで、 P_M は電子系の固有状態 $|M\rangle$ の温度 T における統計分布確率で、 ω_n は核スピン系ゼーマン周波数である。 $\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ixt) dt$ の関係式を用いて変形すると

$$\begin{aligned}
 W_{m \rightarrow m+1} &= \sum_{M, M', l} \frac{H_{s, l, \perp}^2}{4} |\langle m+1 | I_+ | m \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} P_M \left\langle M \left| e^{i \frac{E_M}{\hbar} t} S_{l+} e^{-i \frac{E_{M'}}{\hbar} t} \right| M' \right\rangle \langle M' | S_{l-} | M \rangle e^{-i \omega_n t} dt \\
 &= (I-m)(I+M+1) \sum_{M, l} \frac{H_{s, l, \perp}^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} P_M \langle M | S_{l+}(t) S_{l-}(0) | M \rangle e^{-i \omega_n t} dt \\
 &= (I-m)(I+M+1) \sum_l \frac{H_{s, l, \perp}^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \langle S_{l+}(t) S_{l-}(0) \rangle e^{-i \omega_n t} dt
 \end{aligned} \tag{C.63}$$

を得る。

$$\frac{1}{T_1} \equiv \frac{W_{m \rightarrow m+1} + W_{m+1 \rightarrow m}}{(I-m)(I+M+1)} \tag{C.64}$$

として、 T_1 を定義すると

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \sum_l H_{s, l, \perp}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle [S_{l+}(t) S_{l-}(0)] \rangle e^{-i \omega_n t} dt \tag{C.65}$$

となる。さらに、 $\mathbf{S}(\mathbf{q}) = \sum_l \mathbf{S}_l e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_l}$ とフーリエ変換して、揺動散逸定理を用いると

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T_1} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} (\mathbf{H}_{\mathbf{q}} \mathbf{H}_{-\mathbf{q}})_{\perp} \int_{-\infty}^{\infty} \langle [S_+(-\mathbf{q}, t) S_- (\mathbf{q}, 0)] \rangle e^{-i \omega_n t} dt \\
 &= \frac{2k_B T}{\hbar (2\mu_B)^2} \sum_{\mathbf{q}} (\mathbf{H}_{\mathbf{q}} \mathbf{H}_{-\mathbf{q}})_{\perp} \frac{\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_n)}{\omega_n}
 \end{aligned} \tag{C.66}$$

が導かれる。ここで、 $\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)$ は、波数 \mathbf{q} と角周波数 ω に依存する動的磁化率の虚部である。この式は一般的な表示で金属、非金属、磁性体、および強相関物質にかかわらず適用される。

C.4.5 四重極緩和

今まで核磁気緩和を引き起こす原因として、超微細相互作用による局所磁場の揺らぎを考えて来たが、四重極モーメントを持つ原子核に対しては、電子の電荷の揺らぎや格子振動による電場勾配の時間変動も緩和を引き起こす。デバイモデルにおけるフォノン状態密度を考慮し遷移確率を求めることで、格子振動による緩和は、

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T_1} &\sim (eQV_{ZZ})^2 \int_0^{\Omega} \left(\frac{k_B T}{\omega} \right)^2 \left(\frac{\omega}{\Omega} \right)^6 d\omega \propto (eQV_{ZZ})^2 T^2 \quad (T \gg \Theta) \\
 \frac{1}{T_1} &\sim (eQV_{ZZ})^2 T^7 \int_0^{\infty} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \left(\frac{x}{\Omega} \right)^6 dx \propto (eQV_{ZZ})^2 T^7 \quad (T \ll \Theta)
 \end{aligned} \tag{C.67}$$

のように、温度依存性を示すことになる。ここで、 Θ はデバイ温度であり、 $x \equiv \omega/k_B T$ とした。NMR/NQR 測定が可能な同位体が2つ以上ある場合、緩和率の同位体比を測定することにより、緩和の機構が磁氣的であるか電氣的であるかを実験的に決定することが出来る。それは、磁氣的な緩和率は磁気回転比 γ の2乗に比例し、電気四重極相互作用による緩和率は四重極モーメント Q の2乗に比例するからである。電荷秩序を起こしやすい低次元電子系において、電荷の遅い揺らぎによる四重極緩和が観測されている。

C.4.6 局在電子系における $1/T_1$

磁性体の常磁性における $1/T_1$ は一般式 (C.66) に従って計算される。局在スピン間の交換相互作用を J とするとき、 $T \gg J/k_B$ の場合の波数依存磁化率 $\chi(\mathbf{q})$ は分子場近似で

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0(T)}{1 - \chi_0(T)J(\mathbf{q})} \quad (\text{C.68})$$

と書ける。ここで、 $\chi_0(T) = N(g\mu_B)^2 S(S+1)/3k_B T$ はキュリー磁化率であり、 $J(\mathbf{q}) = \sum_l J e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_0)}$ を導入した。単純に局在スピンがほとんど相関がなく、それぞれが独立して揺らいでいるとすれば

$$\frac{1}{T_1} \propto T \chi_0(T) \quad (\text{C.69})$$

となり、 $1/T_1$ はほとんど温度に依存しなくなる。

強磁性臨界点近傍

強磁性体の場合、 $J(\mathbf{q})$ は \mathbf{q} で最大となり、キュリー温度は $T_c = J(0)(g\mu_B)^2 S(S+1)/3k_B$ となる。 $T \rightarrow T_c$ の場合、磁化率の波数依存性は

$$\chi(q) = \frac{\chi_0(T_c)}{(T/T_c - 1) + (1 - J(\mathbf{q})/J(0))} \quad (\text{C.70})$$

と書ける。強磁性体の磁気臨界点近傍では、

$$\frac{1}{T_1} \propto \sum_q \frac{\chi(q)}{\Gamma_q} = \int \frac{q^2 dq}{q^2 (\delta + a q^2)^2} \propto \delta^{-3/2} \propto \frac{T_c}{(T - T_c)^{3/2}} \quad (\text{C.71})$$

と得られ、 T_c に向かって T の $3/2$ 乗に従って発散する。ここで、 $\Gamma_q = q^2/\chi(\mathbf{q})$ 、 $\delta = (T - T_c)/T_c$ であり、 $J(\mathbf{q})$ を \mathbf{q} に関して $[1 - J(\mathbf{q})/J(0)] \sim a q^2 + \dots$ と展開した。

反強磁性臨界点近傍

反強磁性体の場合は、 \mathbf{Q} を秩序ベクトル（反強磁性波数）とすると磁気臨界点近傍で、

$$\frac{1}{T_1} \propto \sum_q \frac{\chi(Q+q)}{\Gamma_{Q+q}} = \int \frac{q^2 dq}{(\delta_Q + a'q^2)^2} \propto \delta^{-1/2} \propto \frac{T_N}{(T - T_N)^{1/2}} \quad (\text{C.72})$$

のようにネール温度 T_N に向かって T の $1/2$ 乗に従って発散する。ここで、 $\delta_q = (T - T_N)/T_N$ である。このように 3 次元磁性体の場合、磁気臨界スピンゆらぎを示す温度領域は磁気転移温度の直上に限られる。

低次元磁性体

低次元量子スピン系に磁気秩序は弱い 3 次元的相互作用によって誘起され、 $T_N < T < J/k_B$ の温度領域では、低次元性に起因した量子臨界スピンゆらぎが緩和を特徴づける。2 次元正方格子ハイゼンベルグ系では、 $T > T_N$ の常磁性状態でもスピン波的な磁気励起が存在し、 $1/T_1$ は温度に対して指数関数的に増大する。1 次元量子スピン系の場合、 $T = 0$ まで量子的で長距離秩序は起こらず、 $1/T_1 \propto 1/c = \text{const.}$ となる。ここで、 $c = \pi J/2$ はスピン波の速度である。

常磁性状態

$T > J/k_B$ の高温では

$$\langle S_{l+}(t) S_{l-}(0) \rangle = \frac{S(S+1)}{3} \exp \left[-\frac{\omega_{\text{ex}}^2 t^2}{2} \left(1 + \frac{J}{4T} \right) \right] \quad (\text{C.73})$$

となるため、常磁性状態の $1/T_1$ は

$$1/T_1 = \sqrt{2\pi} H_s^2 \frac{S(S+1)}{3\omega_{\text{ex}}} (1 + J/4T)^{-1/2} \quad (\text{C.74})$$

で与えられる。ここで、 z を最近接の磁性原子数としたときの $\omega_{\text{ex}} = (2/3)J^2 z S(S+1)$ を導入した。

反強磁性状態

最後に、反強磁性秩序相における緩和率について議論する。NMR の共鳴電磁波で励起された核ゼーマンエネルギーがマグノンに吸収され $\mathbf{i} \cdot \mathbf{d}$ 励起エネルギーを担った新しいマグノンが放出されて核スピンの緩和が起こるという 2 マグノン散乱過程を考える。反強磁性体スピン波の 2 マグノン散乱過程による緩和率は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi}{2} \gamma_e \gamma \hbar \sum_{i,j} G_{ij} \int_{\omega_0}^{\omega_m} \left\{ 1 + \left(\frac{\omega_m}{\omega} \right)^2 \right\} \times \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} N(\omega)^2 d\omega \quad (\text{C.75})$$

で表現でき、長波長近似を仮定すると、3次元（3D）および2次元（2D）スピン波マグノン状態密度 $N(\omega)$ は

$$N(\omega) = \begin{cases} \frac{3\omega\sqrt{\omega^2-\omega_0^2}}{(\omega_m^2-\omega_0^2)^{3/2}} & \text{three-dimensional} \\ \frac{\omega}{2\pi\omega_{\text{ex}}^2 a^2} & \text{two-dimensional} \end{cases} \quad (\text{C.76})$$

となるので、例えば三角格子反強磁性やカゴメ格子反強磁性体などの6副格子系において緩和率は

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_1}\right)_{3\text{D}} &= \frac{9\pi\gamma_e^2\gamma^2\hbar^3}{2k} \sum_{i,j} G_{ij} \frac{T^5}{(T_m^2 - T_0^2)^3} \int_{T_0/T}^{T_m/T} \left\{x^2 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right\} \left\{x^2 + \left(\frac{T_m}{T}\right)^2\right\} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &\propto T^5 \int_{T_0/T}^{T_m/T} \left\{x^2 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right\} \left\{x^2 + \left(\frac{T_m}{T}\right)^2\right\} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ \left(\frac{1}{T_1}\right)_{2\text{D}} &\propto T^3 \int_{T_0/T}^{T_m/T} \left\{x^2 + \left(\frac{T_m}{T}\right)^2\right\} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned} \quad (\text{C.77})$$

で与えられる。ここで G_{ij} は幾何学因子、 $T_m = \hbar\omega_m/k_B = \Delta$ と $T_0 = \hbar\omega_0/k_B$ はスピン波の分散関係のエネルギーギャップと最大エネルギーを温度に換算したものである。上式は

$$1/T_1 \propto T^{2D-1} \quad (T \gg \Delta) \quad (\text{C.78})$$

$$1/T_1 \propto \exp(-\Delta/T) \quad (T \ll \Delta) \quad (\text{C.79})$$

として表すことができる。ここで、 $D (= 3 \text{ or } 2)$ はスピン波分散の次元である。

C.4.7 遍歴電子系の $1/T_1$

乱雑位相近似における $1/T_1$

電子間の相互作用を考慮する近似として、乱雑位相近似 (RPA) がある。RPA おける緩和率について述べる。電子間に相互作用 I' がある場合、RPA における動的磁化率は

$$\chi_{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - I'\chi_0(\mathbf{q}, \omega)} \quad (\text{C.80})$$

で与えられる。ここで、分母の $(1 - I'\chi_0(\mathbf{q}, \omega))^{-1}$ はストーナー増大因子で $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$ は相互作用がない場合の動的磁化率

$$\chi_0(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \quad (\text{C.81})$$

である。動的磁化率の虚部は

$$\chi''_{\text{RPA},\perp}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi''_{0\perp}(\mathbf{q}, \omega)}{[1 - I'\chi'_{0\perp}(\mathbf{q}, \omega)]^2 + [I'\chi''_{0\perp}(\mathbf{q}, \omega)]^2} \quad (\text{C.82})$$

であるから、RPA における $1/T_1$ は

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{RPA}} = \frac{\pi}{\hbar} H_s^2 N^2(E_F) k_B T \left\langle \frac{1}{[1 - I' \chi_{0\perp}(q)]^2} \right\rangle_F \quad (\text{C.83})$$

と表される。 $\langle \dots \rangle_F$ はフェルミ面上の 2 点を結ぶすべての \mathbf{q} についての平均を表す。ナイトシフトは

$$K_s = H_s \left(\frac{\gamma_e}{\gamma} \right) N(E_F) \frac{1}{1 - \alpha_0} \quad (\text{C.84})$$

であるから

$$\frac{1}{T_1 T K_s^2} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 K(\alpha_q) \quad (\text{C.85})$$

$$K(\alpha_q) \equiv \frac{(1 - \alpha_0)^2}{\langle (1 - \alpha_q)^2 \rangle_F} \quad (\text{C.86})$$

が得られる。この式は電子相互作用が考慮された拡張コリンハ則である。系の電子相関が必ずしも強くなく、 $1/T_1 T = \text{const.}$ の関係が観測される場合、ナイトシフトの結果を使って、スピンゆらぎの波数依存性についての情報が得られる。

SCR 理論における $1/T_1$

RPA はアルカリ金属や貴金属に対しては有効であるが、電子間の相互作用が強くなると実験からのずれが大きくなり、弱い遍歴磁性を扱った SCR 理論（自己無撞着スピンゆらぎの理論、Self-Consistently Renormalized Spin Fluctuation Theory）が必要となる。表 C.1 に SCR 理論によって期待される 2 次元、3 次元遍歴電子強磁性体および反強磁性体における $1/T_1 T$ の温度依存性を示す。弱い強磁性体での温度依存性は高温で温度によらず、定性的には局在電子系と同じであるが、弱い反強磁性体では高温で \sqrt{T} という特徴的な温度依存性を示し、不純物を微量加えると反強磁性秩序を示す βMn で観測されている。

表 C.1: SCR 理論による 2 次元、3 次元遍歴電子強磁性体および反強磁性体における $1/T_1 T$ の温度依存性。

$1/T_1 T \propto$	2 次元	3 次元
強磁性	$\chi^{3/2} \propto 1/(T - T_c)^{3/2}$	$\chi \propto 1/(T - T_c)$
反強磁性	$\chi_Q \propto 1/(T - T_N)$	$\chi_Q^{1/2} \propto 1/\sqrt{T - T_N}$

C.4.8 重い電子系の $1/T_1$

重い電子系一般の $1/T_1$ の温度変化と、それから得られる情報について議論する。

f 電子系の場合、一般に、緩和は f 電子の寄与と伝導電子の寄与とに分けることができ、それらは加算的に寄与すると仮定することが多い。すなわち

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{exp}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_f + \left(\frac{1}{T_1}\right)_c \quad (\text{C.87})$$

である。伝導電子の寄与は f 電子の寄与よりずっと小さいのが普通であるが、常に見捨てるとは限らない。通常は、何らかの非磁性参照物質を測定して、それを伝導電子の寄与とみなす。伝導電子の寄与に対してはコリンハ則 $1/T_1 T = \text{const.}$ が成り立つ。

$1/T_1 T = \text{const.}$ は電子間相互作用が存在する場合でも、フェルミ流体的描像が成り立つときは一般に成立する。ただしこの緩和率は電子間に相関のないフェルミガスに比べて増大する。希薄近藤系に対して $T \ll T_K$ で $1/T_1 T = \text{const.}$ が成り立つことが示されており、その議論は、希土類不純物に対しても拡張された。重い電子系で $1/T_1 T = \text{const.}$ が成り立てば、フェルミ流体状態が実現していると解釈されている。 $1/T_1$ が $1/T_1 = \text{const.}$ からずれ始める温度がほぼ近藤温度 T_K に、 $1/T_1 T = \text{const.}$ になり始める温度 T^* がコヒーレンス温度に相当すると考えられている。

References

- [1] 北岡良雄, “共鳴型磁気測定の基本と応用; 高温超伝導物質からスピントロニクス, MRI へ” 内田老鶴圃 (2014).
- [2] 朝山邦輔, “遍歴電子系の核磁気共鳴 – 金属磁性と超伝導 –” 裳華房 (2002).
- [3] 瀧川仁, “核磁気共鳴法とその固体物理学への応用” 第 54 回物性若手夏の学校, 講義ノート (2009).
- [4] 石田憲二, “強相関電子系物質の核磁気共鳴. – 非従来型 (異方的) 超伝導体研究への応用 –” 第 57 回物性若手夏の学校, 講義ノート (2014).