核磁気共鳴法と固体物理への応用

先端物性科学I
２０１８年7月４、１１日

東大物性研:　瀧川　仁

［Ⅰ］ 磁気共鳴の原理と超微細相互作用、緩和現象

［Ⅱ］ NMRスペクトルからスピン・軌道・電荷・格子の局所構造やダイナミクスを探る

［Ⅱ］ NMRスペクトルを通してスピン・軌道・電荷・格子の局所構造やダイナミクスを探る

1. 常磁性状態におけるNMRスペクトル
   結晶の対称性とNMRスペクトル
   不純物に起因する現象

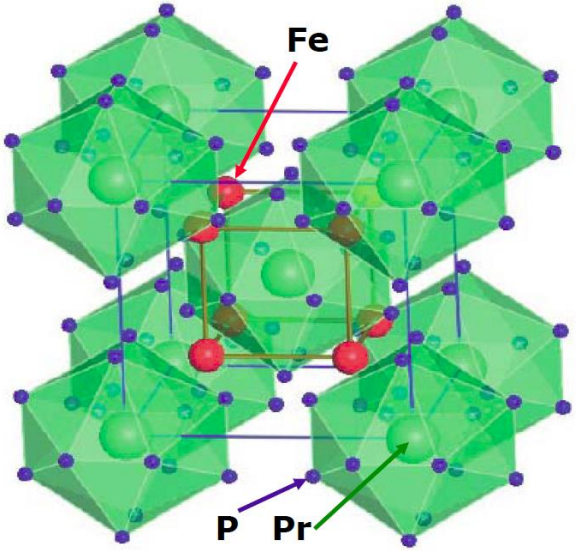
2. 磁気秩序状態におけるNMR
   色々な秩序状態におけるNMRスペクトル
   局所対称性に基づく磁気構造の決定 ($BaFe_2As_2$)
   f電子系化合物CeB_6の多極子秩序とNMRスペクトル

3. 核スピン―格子緩和現象
   一般論、素励起の散乱による緩和、スケーリング則の応用
   超伝導体における核磁気緩和率

1. 常磁性状態におけるNMRスペクトル

NMRスペクトル：

局所対称性（点群、point group）を反映。
原子核の位置から周りを眺める、という視点。



$\tilde{K}$, $V_{\alpha\beta}$　結晶中の点群対称性（サイトシンメトリー）を反映。

空間群(space group)の知識を活用。

International Tables for Crystallography
Volume A: Space-group symmetry

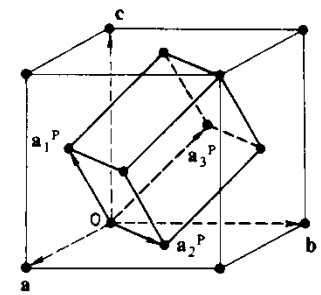
２３０の空間群の表

解説　***Space Groups for Solid State Scientists***
Gerald Burns and A. M. Glazer
Academic Press 1990

結晶の対称操作

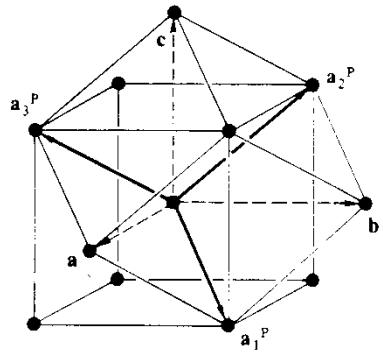
[1]　回転 (n=2, 3, 4, 6), 回反（回転＋反転）、鏡映

[2]　併進 t=[l, j, k] or [½, ½, 0] or [½, ½, ½]



(a)　F – Lattice

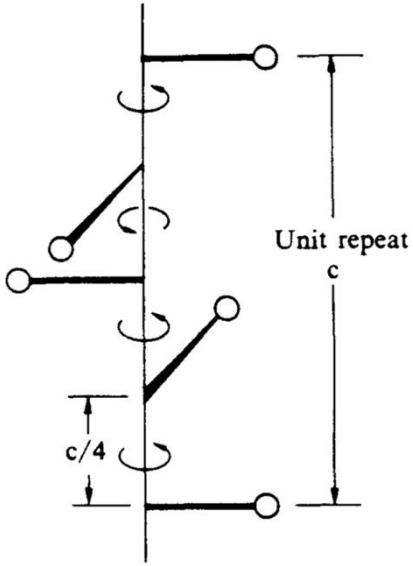
$a_1^P = (a + c)/2$
$a_2^P = (a + b)/2$
$a_3^P = (b + c)/2$



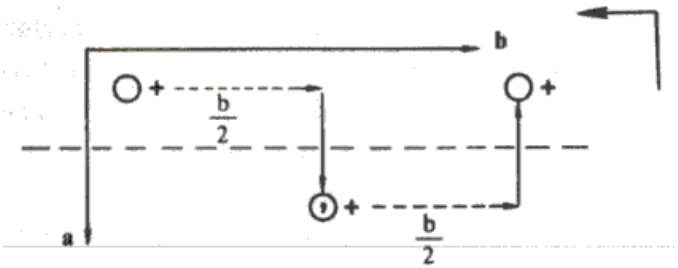
(b)　I – Lattice

$a_1^P = (a + b - c)/2$
$a_2^P = (-a + b + c)/2$
$a_3^P = (a - b + c)/2$

[3]　screw（回転＋m/n併進）



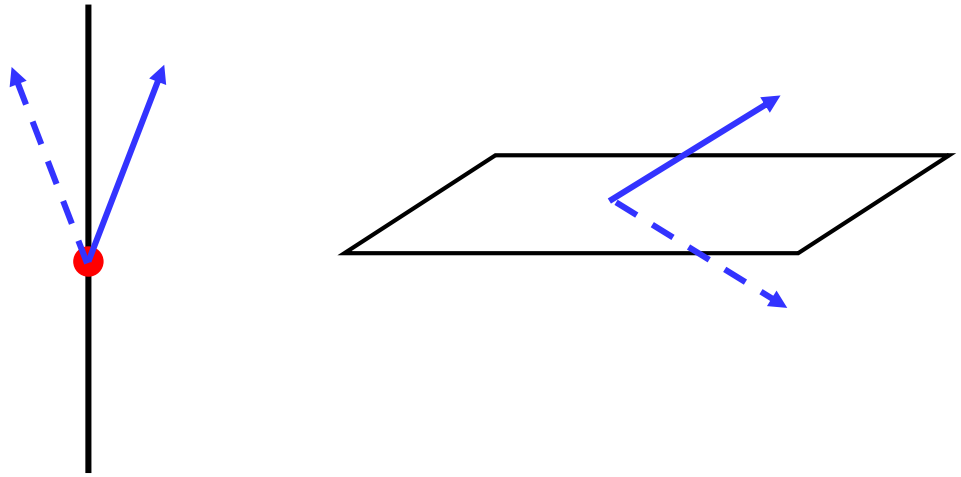
[4]　glide（鏡映＋1/2併進）



サイト・シンメトリーとシフト・電場勾配の対称性

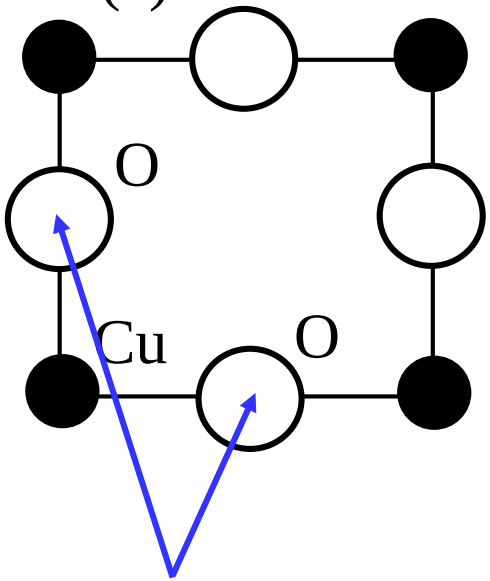
[1] 観測しているサイトを通るn回軸 (n≥2)があれば、これは主軸の1つ。
特に n≥3 であればシフト、電場勾配は軸対称。
（軸に垂直な面内の2つの主値は等しい。）

[2] 観測しているサイトが鏡映面上にあれば、この面に垂直な方向は
主軸の1つ。



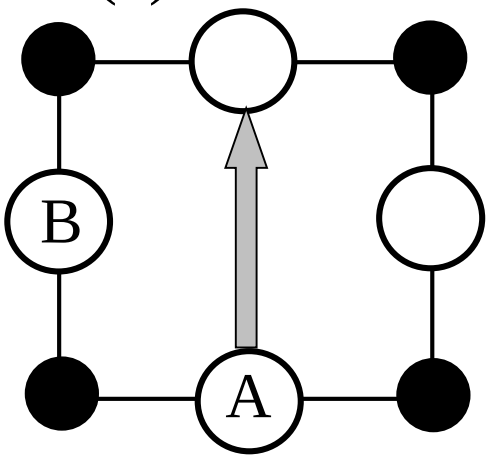
等価なサイトにおける共鳴線の分裂と一致

(a)

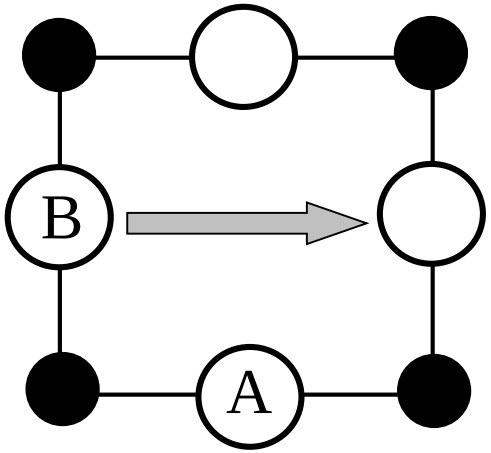


結晶学的に等価
4^+, 4^-で移り変わる

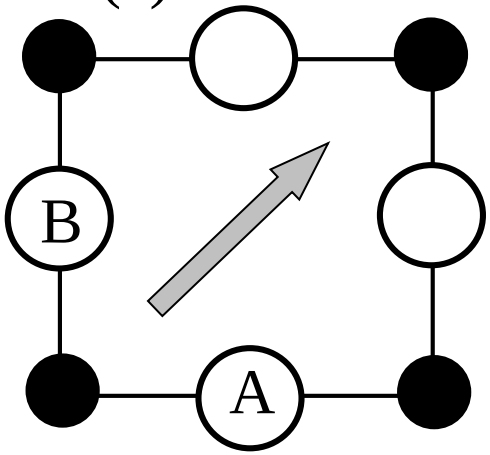
(b)



磁場下では一般に非等価。
上図のAサイトと下図の
Bサイトが等価



(c)



磁場が[110]に平行。

⇩

4^+, 4^-の対称操作で磁
場の方向が変わらない。

⇩

AサイトとBサイトは等価

単位胞中に複数の結晶学的に等価なサイトがある場合。

その中の任意の2サイトA、Bに対し、AサイトをBサイトに移す対称操作 $\{R|\boldsymbol{t}\}$が存在する。

磁場の方向がRによって不変であれば、AサイトとBサイトの共鳴線は一致する。（不変でなければ共鳴線は一般に分裂する。）

共鳴線が一致する場合：

磁場が　1. Rがnのとき、n回軸（らせんを含む）に平行

2. Rが2のとき、2回軸に垂直

3. Rが鏡映（glideを含む）のとき、鏡映（glide）面に平行、または垂直

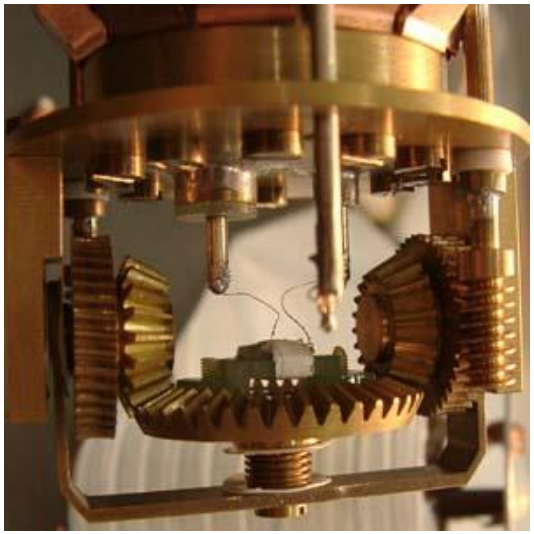
相転移における共鳴線の分裂

↓

秩序の発生（対称性の破れ）

↓

NMRスペクトルの角度依存性から秩序パラメータを同定する。



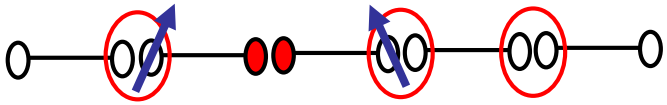
不純物によって誘起される現象

相関が強いにも拘らず無秩序状態にあるスピン系では、局所的な乱れがスピン相関を長距離にわたって乱す可能性がある。非磁性不純物に対するスピン系の応答は、乱れがない時の基底状態の性格を反映する。

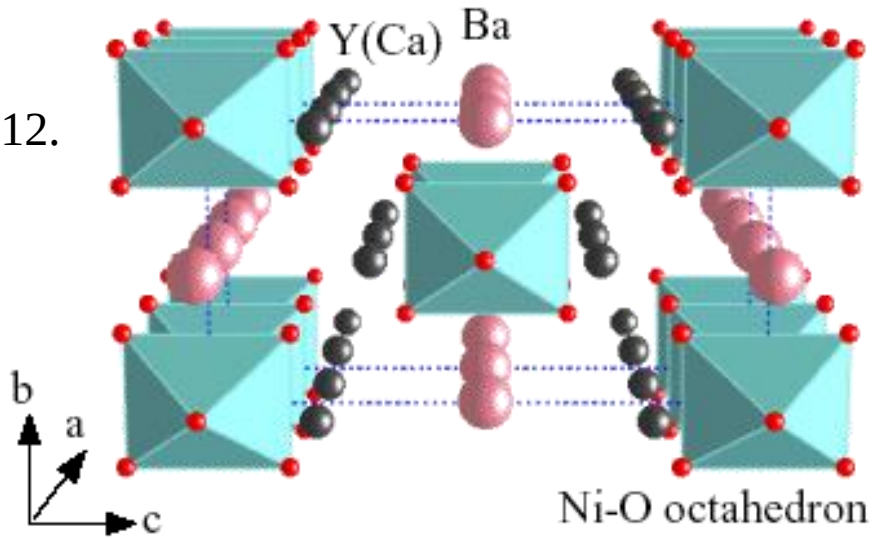
例 1. S=1 ハルデイン鎖の端に現れる不純物スピン

^{89}Y NMR in $YBa_2Ni_{1-x}Mg_xO$

Tedoldi, Santachiara, Horvatic, PRL83 (1999) 412.



$$J = 280\mathrm{K} \qquad \left|\frac{J'}{J}\right| \le 5\times10^{-4}$$

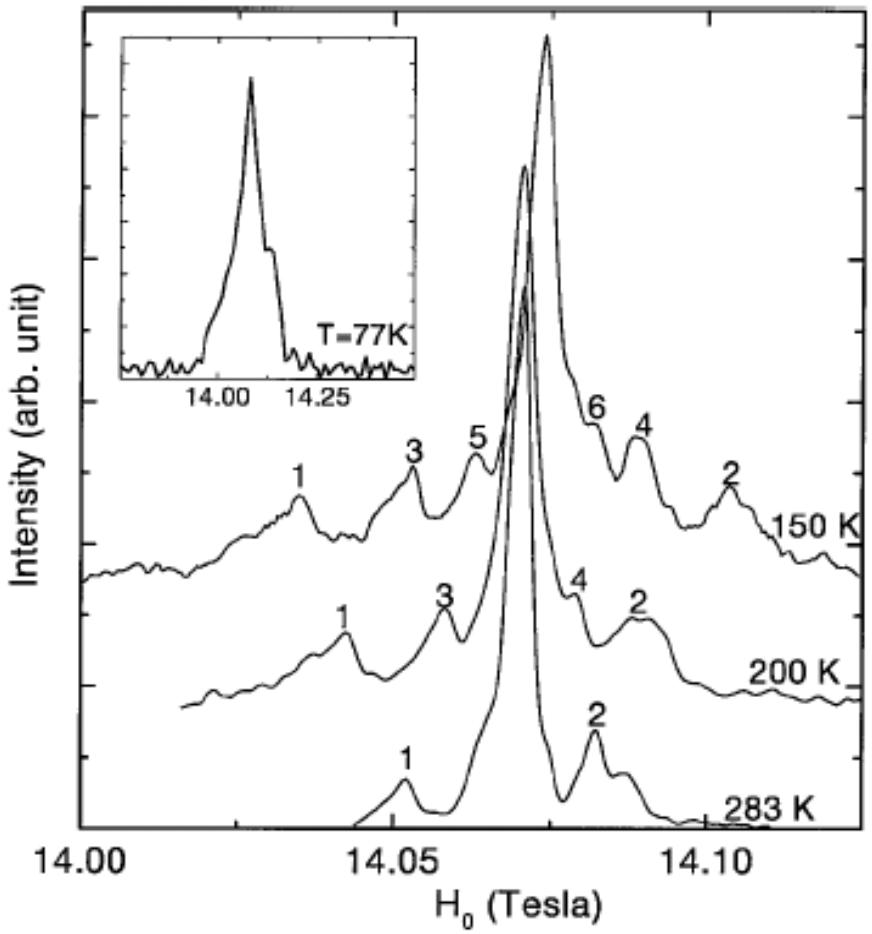


各Y原子核は主として隣り合う鎖上の2つのスピンと結合する。

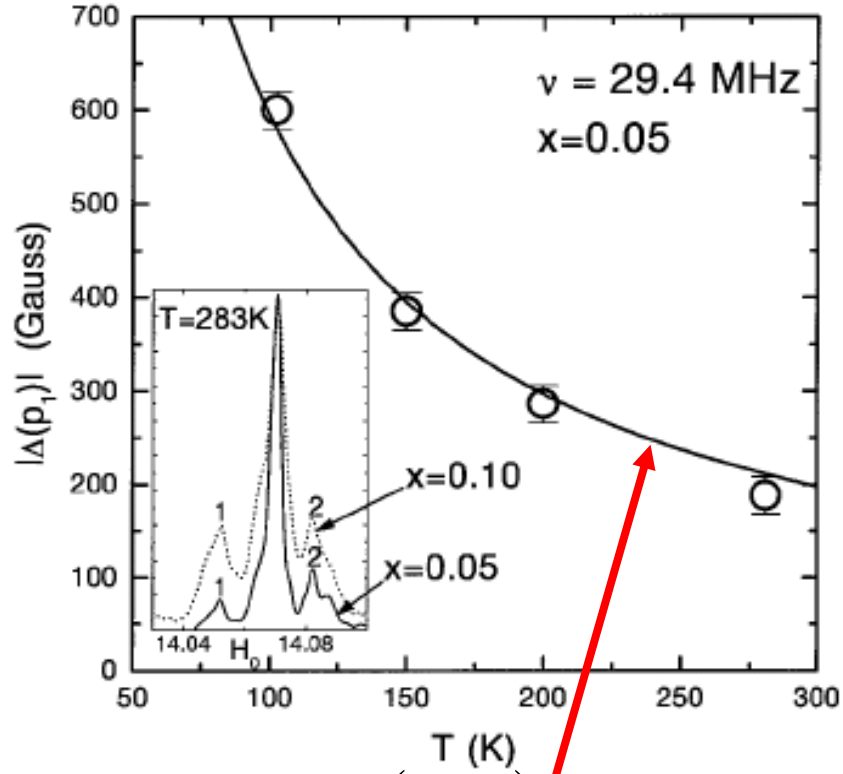
$$\vec{H}_{\mathrm{hf}} = A(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \quad A = 0.13\,\mathrm{T}$$

$YBa_2Ni_{1-x}Mg_xO$ におけるサテライト共鳴線

^{89}Y NMR spectra for x=0.05



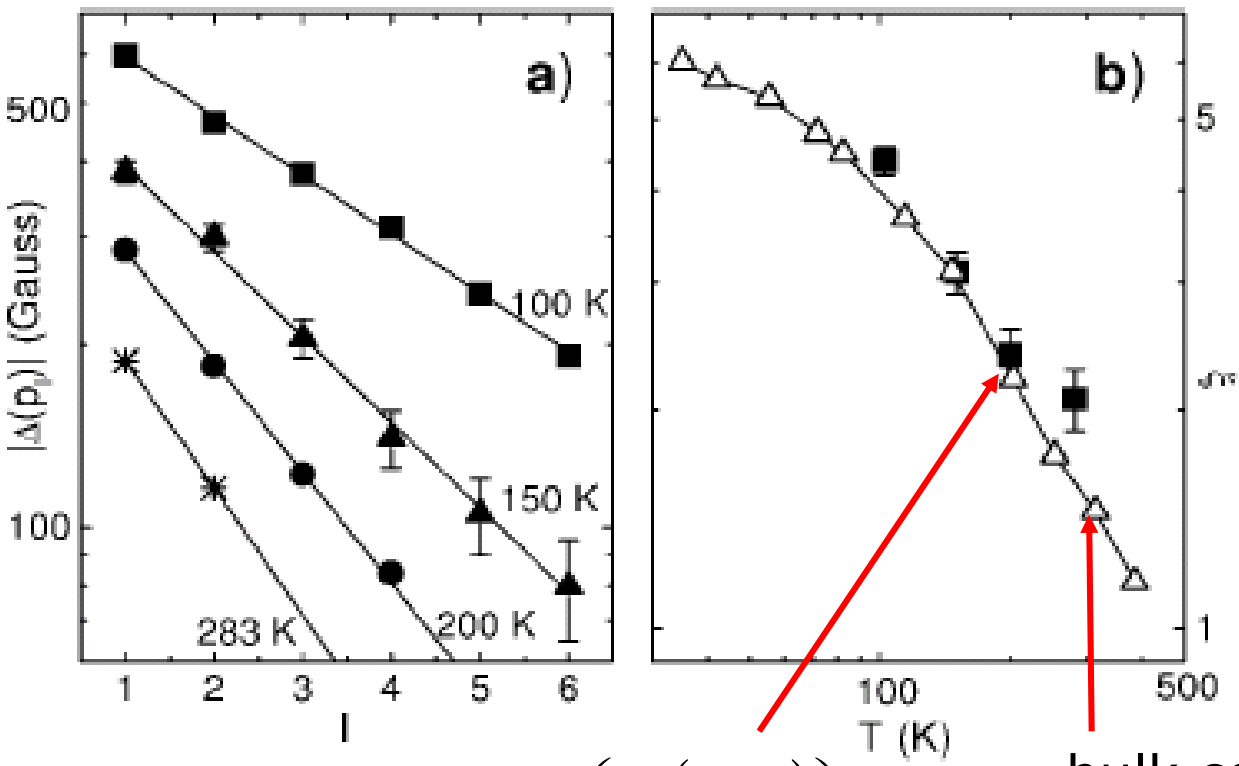
Shift of the 1st satellite line.



$$\Delta(p_1) = A\frac{g\mu_B S(S+1)}{3kT}H_0 \quad \left(S = 1/2\right)$$

Free spin 1/2

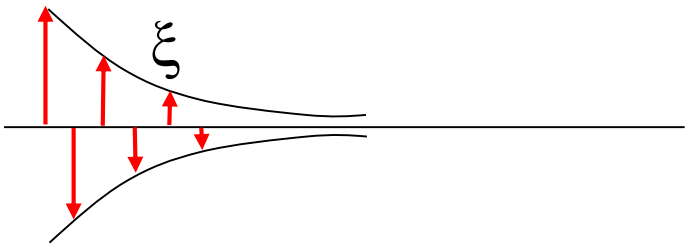
周波数シフトのサイト依存性



周波数シフト（磁化）の指数関数的な減少から、スピン相関距離が求まる。バルクな系に対する相関距離の計算結果と良く一致する。

bulk correlation length

$$\Delta(p_l)(T) = \Delta(p_1)\exp\left(-\frac{(l-1)}{\xi(T)}\right)$$



2. 磁気秩序状態におけるNMRスペクトル

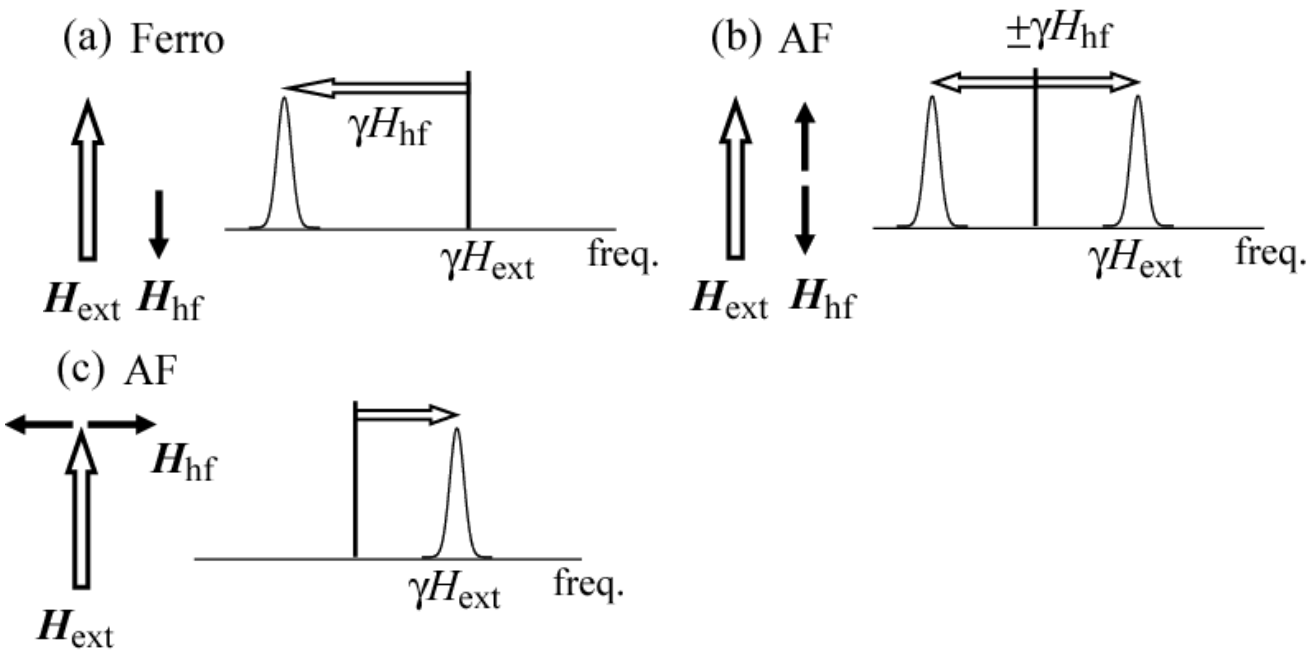
$$\vec{H}_{\mathrm{hf}} = \sum_i \tilde{A}_i \cdot \vec{S}_i$$

磁気秩序 $\langle \vec{S}_i \rangle \neq 0$ があれば、外部磁場なしでも共鳴が観測可能。--- ゼロ磁場NMR

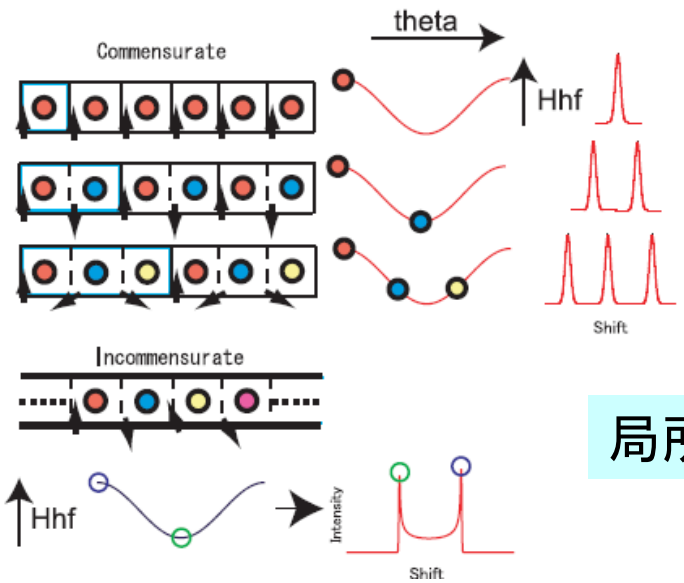
共鳴条件: $\omega_{\mathrm{res}} = \gamma \left| \vec{H}_{\mathrm{hf}} \right|$

更に外部磁場が加わると、$\omega_{\mathrm{res}} = \gamma \left| \vec{H}_{\mathrm{hf}} + \vec{H}_{\mathrm{ext}} \right|$

$$= \gamma \sqrt{H_{\mathrm{ext}}^2 + H_{\mathrm{hf}}^2 + 2 H_{\mathrm{ext}} H_{\mathrm{hf}} \cos\theta}$$



非整合(incommensurate)な磁気秩序



$$\langle \vec{S}_i \rangle = \vec{m}_Q \exp(i\vec{Q}\cdot\vec{R}_i) + \vec{m}_Q^* \exp(-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_i)$$

Spin density wave
Helical order

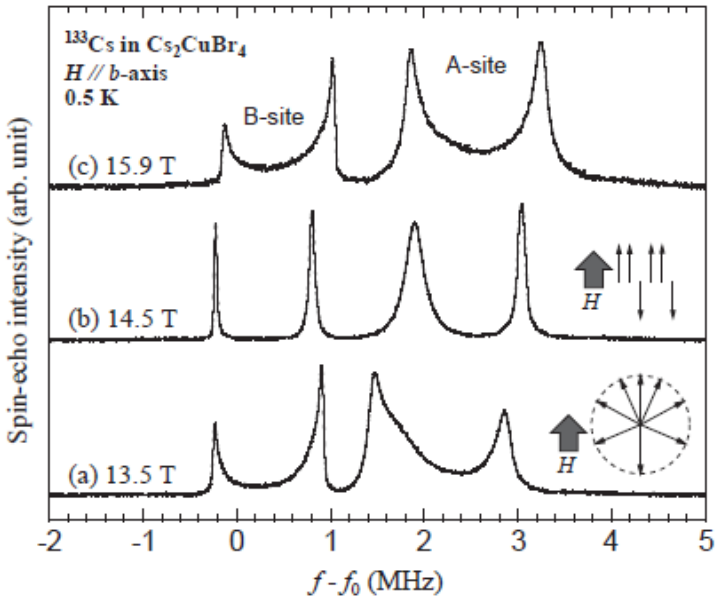
$$h = H_{ext} + \Delta\cos\theta$$

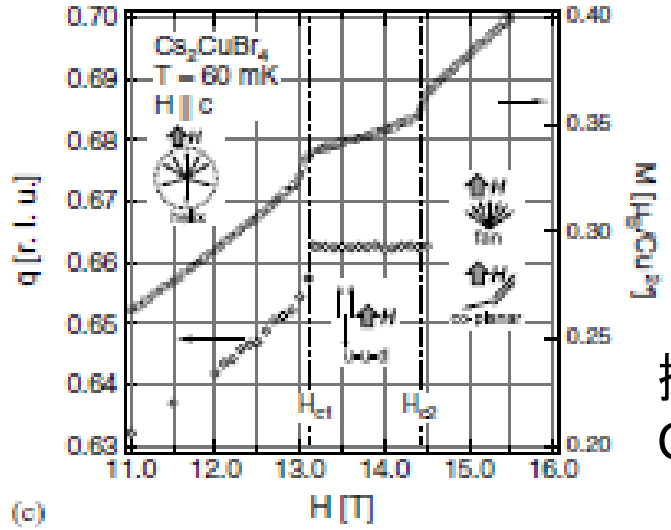
非整合構造:θが一様に連続分布

局所磁場分布

$$p(h)dh = d\theta/2\pi$$

$$p(h) = \frac{1}{2\pi}\left|\frac{dh}{d\theta}\right|^{-1} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\Delta^2 - (h - H_{ext})^2}}$$

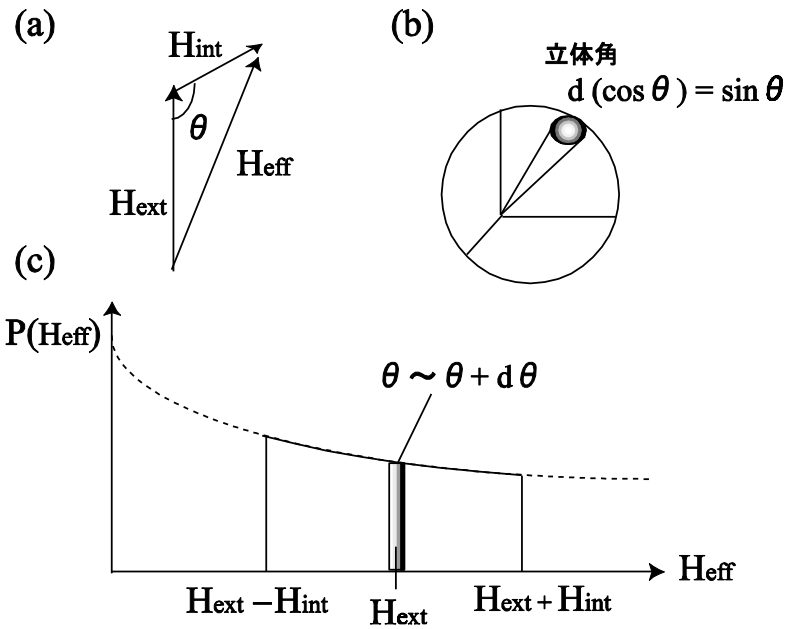




擬3角格子
Cs_2CuBr_4

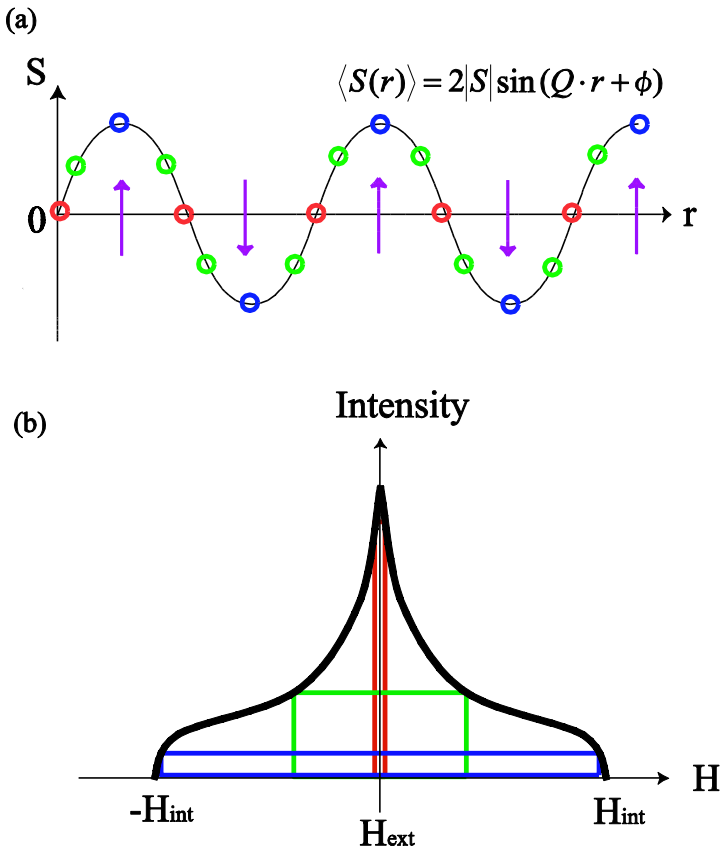
粉末試料の場合(powder pattern)

整合反強磁性



$$P(H_{\mathrm{eff}}) = \frac{H_{\mathrm{eff}}}{H_{\mathrm{ext}} H_{\mathrm{int}}}$$

Incommensurate SDW



$$P(H) = A\log\frac{H_{\mathrm{int}} + \sqrt{H_{\mathrm{int}}^2 - (H - H_{\mathrm{ext}})^2}}{|H - H_{\mathrm{ext}}|}$$

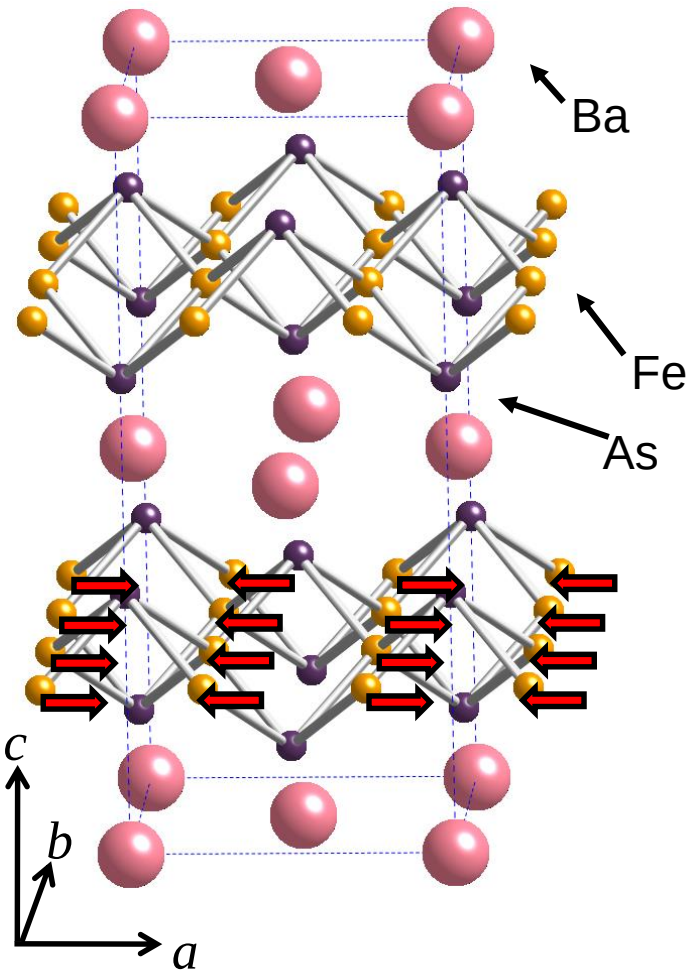
鉄ヒ素系超伝導体

Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3297.

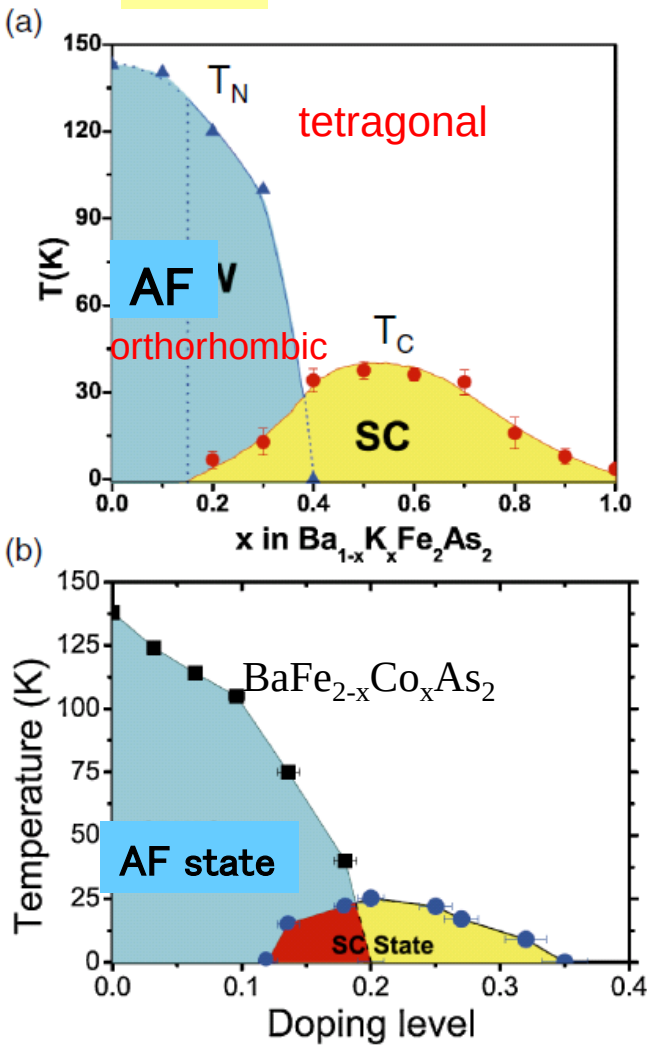
$R(O_{1-x}F_x)FeAs$: $T_{c,\,max}$ = 55K

結晶構造

AFe_2As_2 （A=Ba, Sr, Ca)



相図

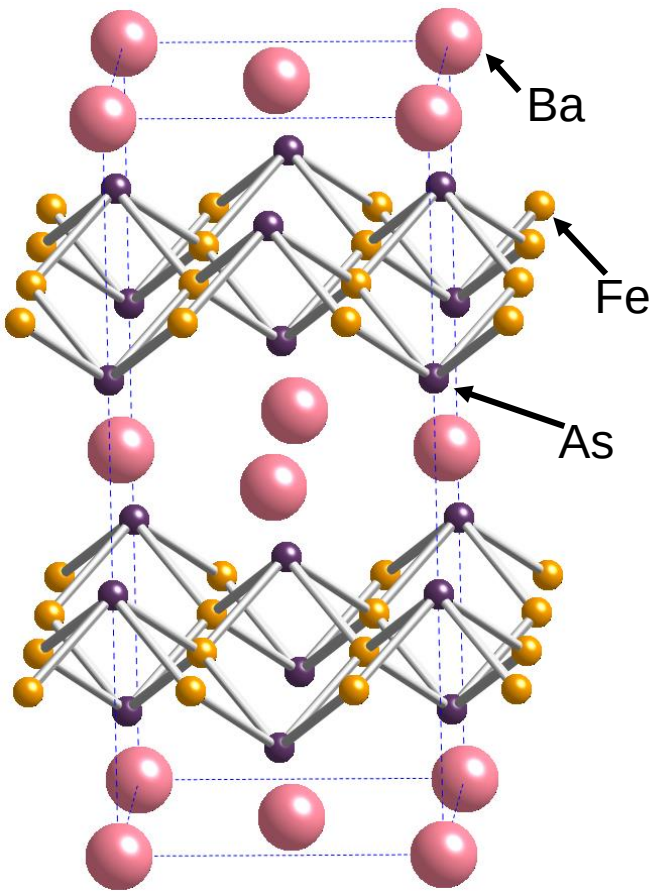


超伝導を実現するには

1. $Ba^{2+} \rightarrow K^{1+}$
   ホールドープ
2. Fe → Co
   電子ドープ
3. 圧力印加
   バンド幅を変える。
   不規則性を伴わない。

磁気秩序状態におけるNMRスペクトルの解析

AFe_2As_2 （A=Ba, Sr, Ca)

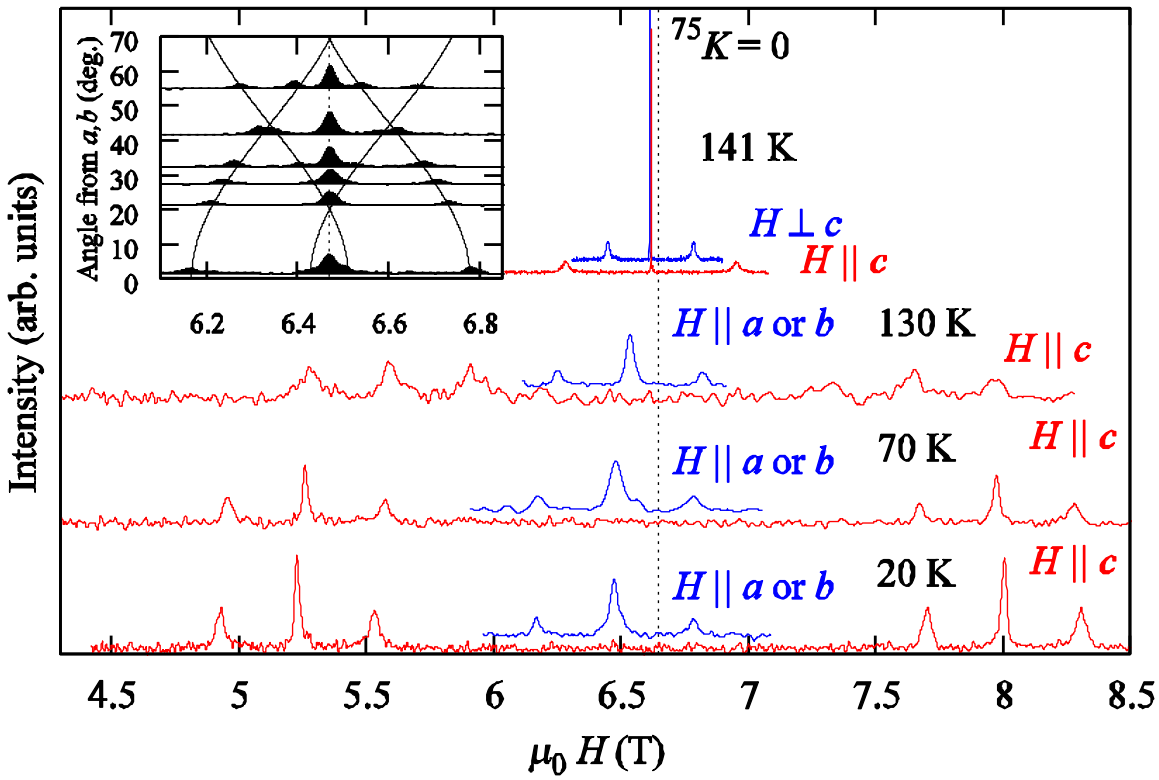


鉄ヒ素系超伝導体の母物質

A → K
Fe ↔ Co
加圧（Sr)
} 超伝導

$BaFe_2As_2$

140Kで1次相転移 { 構造変化：*I4/mmm* → *Fmmm*
遍歴反強磁性秩序



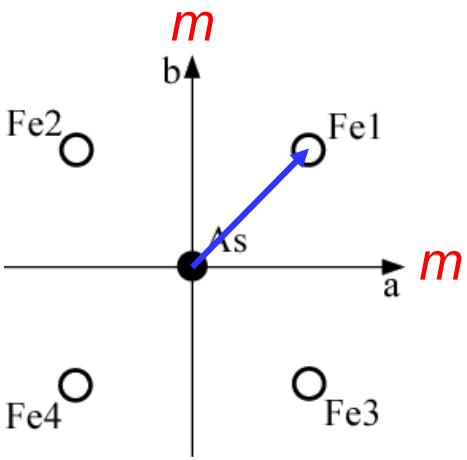
2副格子反強磁性、H_{hf} // c

Kitagawa *et al*., JPSJ **77**, 114709 (2008)

超微細結合テンソルの対称性

a面での鏡映操作から

低温構造 : *Fmmm*



$$\vec{H}_{\mathrm{hf}} = \sum_{i=1}^{4} \tilde{B}_i \cdot \vec{m}_i \qquad \tilde{B}_1 = \begin{pmatrix} B_{aa} & B_{ab} & B_{ac} \\ B_{ba} & B_{bb} & B_{bc} \\ B_{ca} & B_{cb} & B_{cc} \end{pmatrix} \qquad \tilde{B}_2 = \begin{pmatrix} B_{aa} & -B_{ab} & -B_{ac} \\ -B_{ba} & B_{bb} & B_{bc} \\ -B_{ca} & B_{cb} & B_{cc} \end{pmatrix}$$

一般にBは対称テンソル　$B_{\alpha\beta} = B_{\beta\alpha}$

同様に　$\tilde{B}_3 = \begin{pmatrix} B_{aa} & -B_{ab} & B_{ac} \\ -B_{ba} & B_{bb} & -B_{bc} \\ B_{ca} & -B_{cb} & B_{cc} \end{pmatrix}$　$\tilde{B}_3 = \begin{pmatrix} B_{aa} & B_{ab} & -B_{ac} \\ B_{ba} & B_{bb} & -B_{bc} \\ -B_{ca} & -B_{cb} & B_{cc} \end{pmatrix}$

一様磁化　$\vec{m}_i = \vec{m} \qquad \vec{H}_{\mathrm{hf}} = \left(\sum_{i=1}^{4} \tilde{B}_i \right) \cdot \vec{m}_i$

$$\sum_{i=1}^{4} \tilde{B}_i = 4 \begin{pmatrix} B_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & B_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & B_{cc} \end{pmatrix}$$

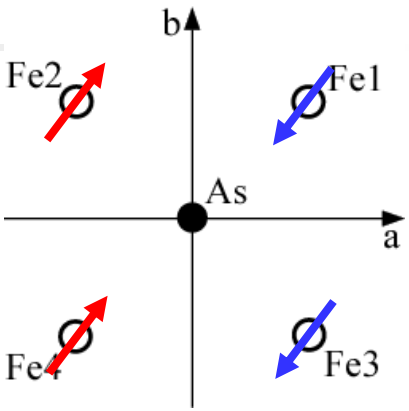
a, b, c軸がシフトの主軸。

可能な反強磁性構造の同定

case I)　Q=(100) or (101) ストライプ構造

$$\vec{m}_1 = -\vec{m}_2 = \vec{m}_3 = -\vec{m}_4 \equiv \vec{\sigma}^{\mathrm{I}} \quad \vec{H}_{\mathrm{hf}} = \left(\tilde{B}_1 - \tilde{B}_2 + \tilde{B}_3 - \tilde{B}_4\right)\cdot\vec{\sigma}^{\mathrm{I}}$$

$$\tilde{B}_1 - \tilde{B}_2 + \tilde{B}_3 - \tilde{B}_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 4B_{ac} \\ 0 & 0 & 0 \\ 4B_{ca} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \vec{H}_{\mathrm{hf}} = 4B_{ac}\begin{pmatrix} \sigma_c^{\mathrm{I}} \\ 0 \\ \sigma_a^{\mathrm{I}} \end{pmatrix}$$

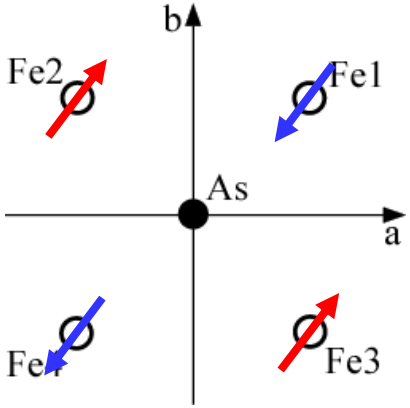


超微細磁場がc方向を向くためには、反強磁性モーメントはa方向に限られる。

case II)　Q=(110) or (111)

$$\vec{m}_1 = -\vec{m}_2 = -\vec{m}_3 = \vec{m}_4 \equiv \vec{\sigma}^{\mathrm{II}} \quad \vec{H}_{\mathrm{hf}} = \left(\tilde{B}_1 - \tilde{B}_2 - \tilde{B}_3 + \tilde{B}_4\right)\cdot\vec{\sigma}^{\mathrm{II}}$$

$$\tilde{B}_1 - \tilde{B}_2 - \tilde{B}_3 + \tilde{B}_4 = \begin{pmatrix} 0 & 4B_{ab} & 0 \\ 4B_{ba} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \vec{H}_{\mathrm{hf}} = 4B_{ab}\begin{pmatrix} \sigma_b^{\mathrm{II}} \\ \sigma_a^{\mathrm{II}} \\ 0 \end{pmatrix}$$



超微細磁場がc方向を向くことはできない。

f 電子系の多極子秩序とNMRスペクトル

電子系の自由度：電荷密度、スピン密度、電流密度

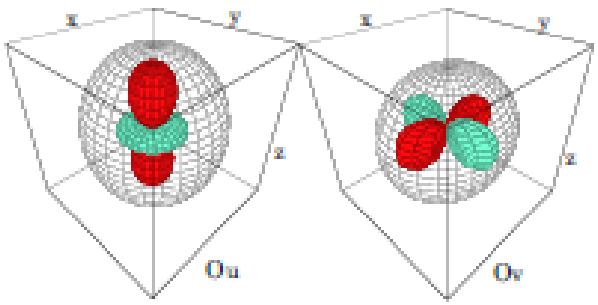
f 電子系：強いスピン・軌道相互作用　$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$

結晶場分裂　---　高対称な結晶場では大きな縮退度。

f 電子系の状態を表す自由度（秩序パラメーター）：

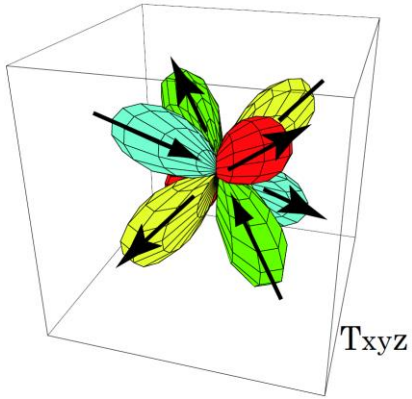
電荷、磁気双極子モーメント、電気四重極モーメント、磁気８極子、電気１６極子、・・・

$$\frac{1}{2}\left(3J_z^2-\vec{J}^2\right)$$

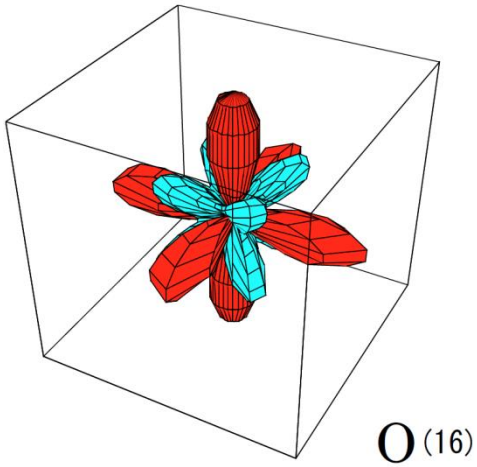


$$\frac{\sqrt{3}}{2}\left(J_x^2-J_y^2\right)$$

$$\frac{\sqrt{15}}{6}\overline{J_xJ_yJ_z}$$



$$\sqrt{\frac{175}{48}}\left[J_x^4+J_y^4+J_z^4-\frac{3}{5}\vec{J}^2\left(\vec{J}^2-\frac{1}{3}\right)\right]$$

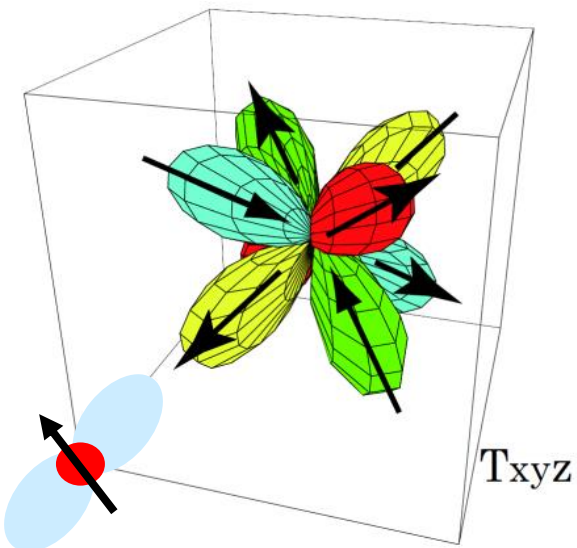


酒井、菊地、椎名、瀧川、日本物理学会誌 **63**、427 (2008).

NMRでどうして多極子が見えるか？

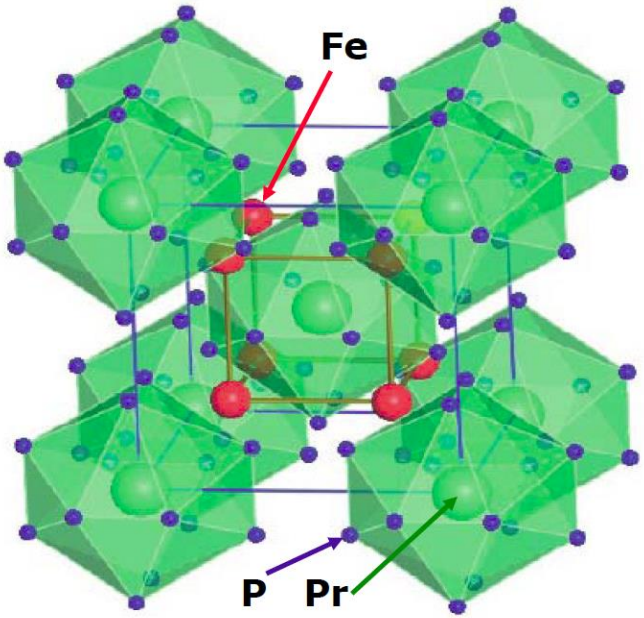
超微細相互作用　$H = -\hbar\gamma_N \vec{I}\cdot\vec{H}_{hf}$

$$\vec{H}_{hf} = -2\mu_{\vec{B}}\left[\frac{\vec{l}}{r^3} - \frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{3(\vec{r}\cdot\vec{s})\vec{r}}{r^5} + \frac{8\pi}{3}\vec{s}\delta(\vec{r})\right]$$



磁気8極子の例

$PrFe_4P_{12}$

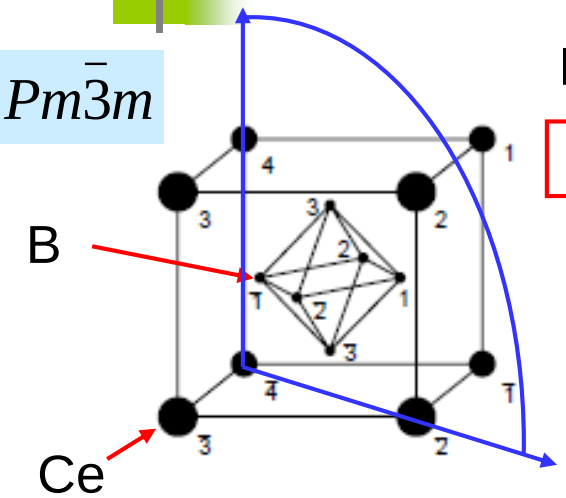


全空間で積分した磁化はゼロであるが、
局所的には有限のスピン密度が存在する。

網の目のように張り巡らしたリガンド核に
よって多極子の磁化分布を検出する！

CeB_6における四極子秩序と磁場誘起8極子

$Pm\bar{3}m$

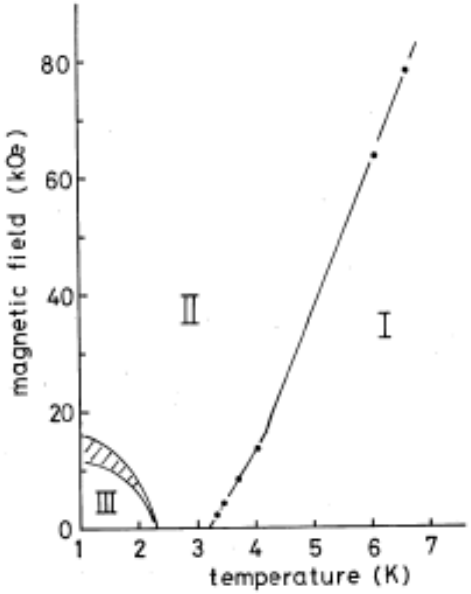


Bサイト

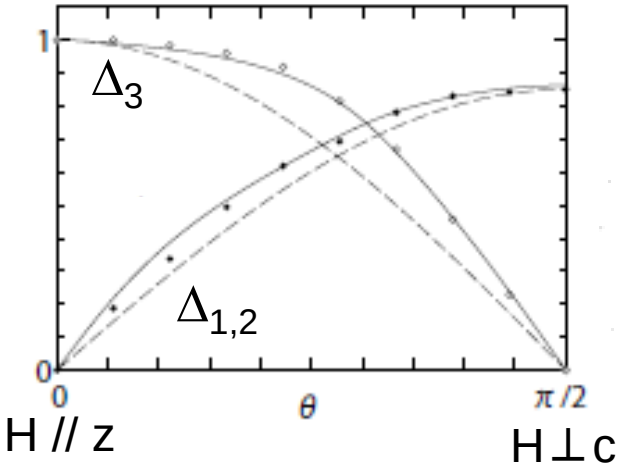
6	f	$4m.m$

磁場を(110)面で回転すれば、B1, B2サイトは等価、B3サイトとは非等価。

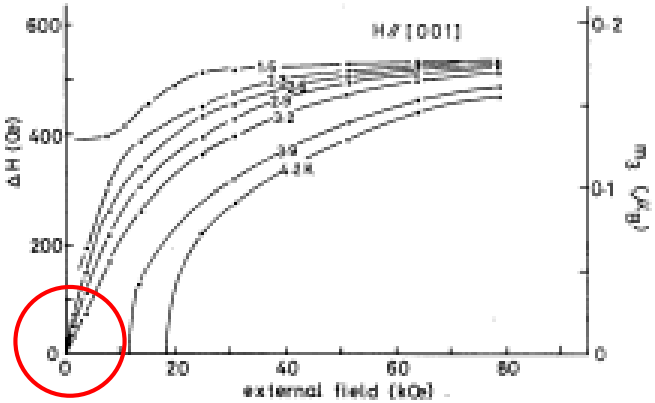
I相：常磁性状態。
II相：各サイトの共鳴線が2本に分裂。反強磁性？
　　磁場ゼロで分裂幅もゼロ。⟹磁場誘起反強磁性



分裂幅の角度変化

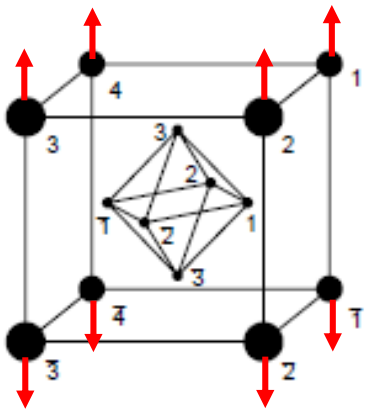


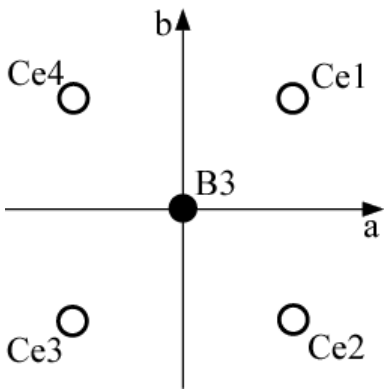
分裂幅の磁場変化



Takigawa et al., JPSJ **52**, 728 (1983).

CeB_6のII相に関するNMRと中性子の矛盾





H // c に対し,B3, B$\bar{3}$ペアの共鳴線が分裂するためには、Q（0,0,1/2)の秩序が必要。

しかし、中性子回折の実験ではこのような波数は観測されなかった。

中性子回折の結果：

1. *H* // [111], *H* // [110]の場合、Q=(½, ½, ½)の反強磁性モーメントが誘起される。
2. *H* // [001] の場合、反強磁性モーメントは誘起されない。

CeB_6のNMRスペクトルの新解釈

Sakai et al., JPSJ 66, 3005 (1997).

核スピンと多極子の相互作用の不変式

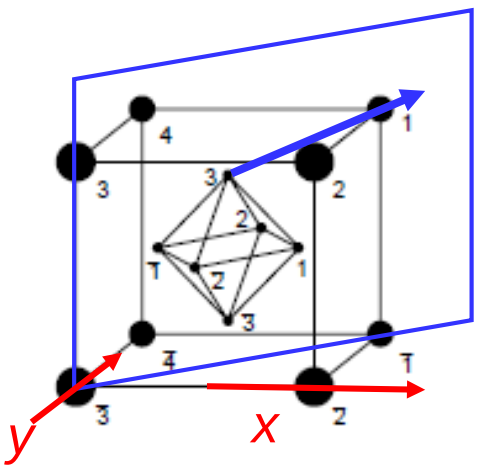
磁気的多極子: dipoles $J_x,\quad J_y,\quad J_z$

octupoles $T_{xyz} = \frac{\sqrt{15}}{6}\overline{J_x J_y J_z}$

$$T_x^\alpha = \frac{1}{2}\left(2J_x^3 - \overline{J_x J_y^2} - \overline{J_z^2 J_x}\right) \qquad T_x^\beta = \frac{\sqrt{15}}{6}\left(\overline{J_x J_y^2} - \overline{J_z^2 J_x}\right)$$

$$T_y^\alpha = \frac{1}{2}\left(2J_y^3 - \overline{J_y J_z^2} - \overline{J_x^2 J_y}\right) \qquad T_x^\beta = \frac{\sqrt{15}}{6}\left(\overline{J_y J_z^2} - \overline{J_x^2 J_y}\right)$$

$$T_z^\alpha = \frac{1}{2}\left(2J_z^3 - \overline{J_z J_x^2} - \overline{J_y^2 J_z}\right) \qquad T_x^\beta = \frac{\sqrt{15}}{6}\left(\overline{J_z J_x^2} - \overline{J_y^2 J_z}\right)$$



B3核とCe1サイトの結合を考える。
B3-Ce1ボンド軸は(1-10)鏡映面上にある。従って
相互作用は(1-10)鏡映に関して不変な項に限られる。

奇パリティ:

$$I_x + I_y,\quad I_z \quad \begin{cases} J_x + J_y,\quad J_z \\ T_{xyz} \\ T_x^\alpha + T_y^\alpha,\quad T_z^\alpha \\ T_x^\beta - T_y^\beta \end{cases}$$

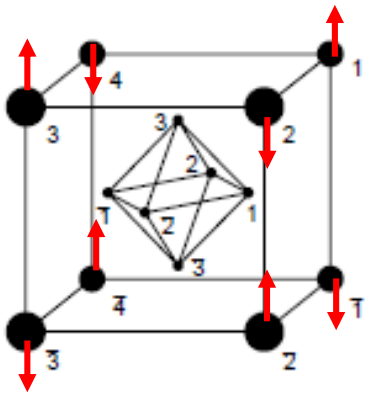
偶パリティ:

$$I_x - I_y \quad \begin{cases} J_x - J_y \\ T_x^\alpha - T_y^\alpha \\ T_x^\beta + T_y^\beta,\quad T_z^\beta \end{cases}$$

対称操作に関して不変な相互作用

H // *z* で共鳴線が分裂 ⟹ I_zに結合する多極子が内部磁場の原因。

不変式： $I_z\left[aT_{xyz}(1)+bJ_z(1)+c\left\{J_x(1)+J_y(1)\right\}+d\left\{T_x^{\alpha}(1)-T_y^{\alpha}(1)\right\}\right]$



同様な表式を他のCeサイト2, 3, 4について足し合わせる。

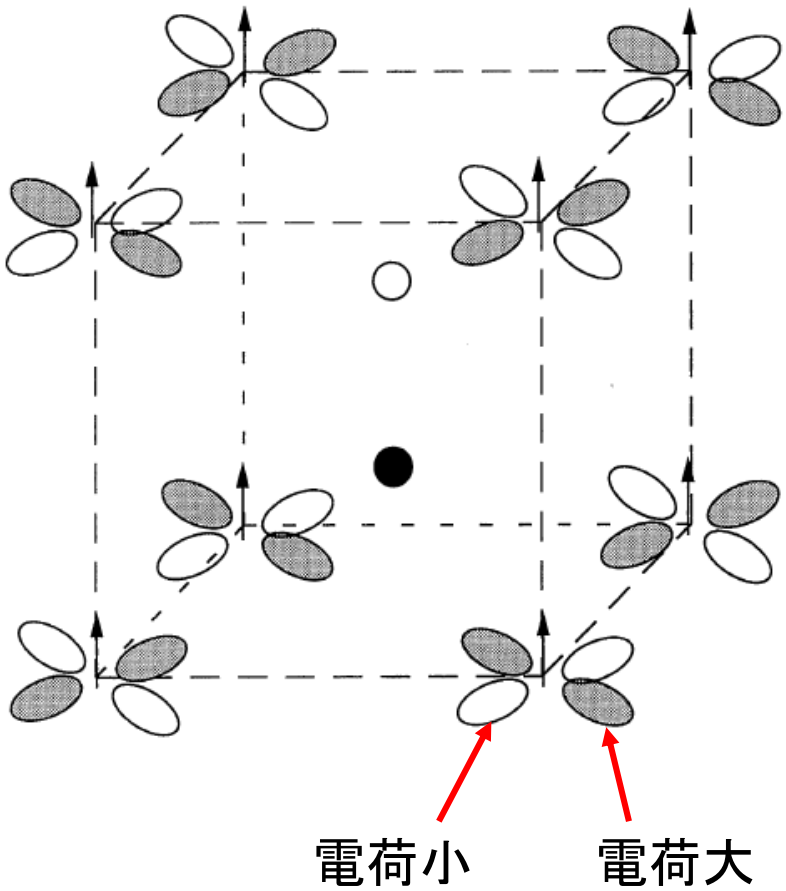
4回操作でJ_zは不変、しかしT_{xyz}=$J_xJ_yJ_z$は符号を変える！

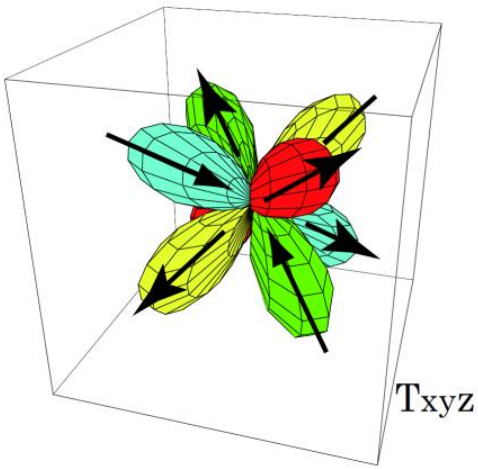
$$\boxed{J_x \to J_y, \quad J_y \to -J_x, \quad J_z \to J_z}$$

$$I_z\begin{bmatrix} a\left\{T_{xyz}(1)-T_{xyz}(2)+T_{xyz}(3)-T_{xyz}(4)\right\} \\ +b\left\{J_z(1)+J_z(2)+J_z(3)+J_z(4)\right\} \end{bmatrix}$$

⟹ Q=(1/2,1/2,1/2)の波数を持つT_{xyz}の反強秩序はz方向の内部磁場を作る。

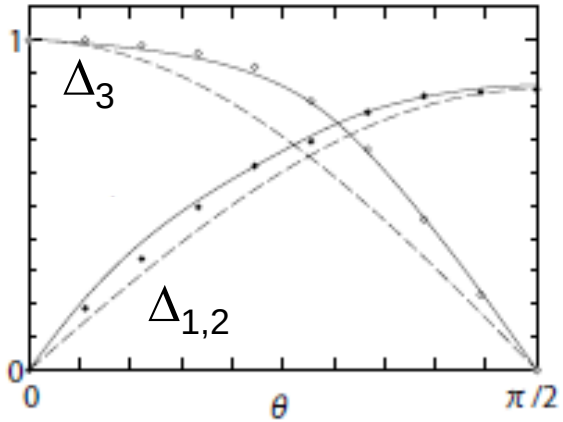
反強四極子秩序と磁場によって誘起された8極子





ゼロ磁場でOxy型の電気四極子秩序。
磁場で誘起されるスピン密度は元の
電荷密度分布を反映する。

分裂幅の角度変化



H // z　　H⊥c

ゼロ磁場での四極子秩序変数とコンパチブルな磁場誘起モーメント

Table II. Possible quadrupolar phases for typical field directions.

Field direction	Quadrupolar moments	Induced dipolar moments	Induced octupolar moments	Symmetry
$(0,0,1)$	O_2^0	J_z	T_z^α	$C_{4v}(\Gamma_1)$
	O_2^2	—	T_z^β	$C_{4v}(\Gamma_3)$
	O_{xy}	—	T_{xyz}	$C_{4v}(\Gamma_4)$
	O_{yz}	J_y	T_y^α, T_y^β	$C_{4v}(\Gamma_5)$
	O_{zx}	J_x	T_x^α, T_x^β	$C_{4v}(\Gamma_5)$
$(1,1,1)$	$O_2^0, 2O_{xy}-O_{yz}-O_{zx}$	$2J_z-J_x-J_y$	$2T_z^\alpha-T_x^\alpha-T_y^\alpha, T_x^\beta-T_y^\beta$	$C_{3v}(\Gamma_3)$
	$O_2^2, O_{yz}-O_{zx}$	J_x-J_y	$T_x^\alpha-T_y^\alpha, 2T_z^\beta-T_x^\beta-T_y^\beta$	$C_{3v}(\Gamma_3)$
	$O_{xy}+O_{yz}+O_{zx}$	$J_x+J_y+J_z$	$T_x^\alpha+T_y^\alpha+T_z^\alpha, T_{xyz}$	$C_{3v}(\Gamma_1)$
$(1,1,0)$	O_2^0, O_{xy}	J_x+J_y	$T_x^\alpha+T_y^\alpha, T_x^\beta-T_y^\beta$	$C_{2v}(\Gamma_1)$
	O_2^2	J_x-J_y	$T_x^\alpha-T_y^\alpha, T_x^\beta+T_y^\beta$	$C_{2v}(\Gamma_4)$
	$O_{yz}+O_{zx}$	J_z	T_{xyz}, T_z^α	$C_{2v}(\Gamma_3)$
	$O_{yz}-O_{zx}$	—	T_z^β	$C_{2v}(\Gamma_2)$

The definitions of the multipolar-moment operators are given in Table I. The horizontal bar represents the absence of induced moments.

Shiina, Shiba, Thalmeier, JPSJ **66**, 1741 (1997).

３．核磁気緩和現象を通して電子（格子）のダイナミクスを見る （動的性質）

１．スピンの揺らぎと核スピン・格子緩和率
　　一般論、素励起の散乱による緩和、スケーリング則の応用

２．超伝導体における核磁気緩和率

スピンの揺らぎと核スピン-格子緩和時間

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_{\mathrm{N}}^2}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left\langle\left\{H_{\mathrm{loc}}^{-}, H_{\mathrm{loc}}^{+}(t)\right\}\right\rangle \exp(i\omega_{\mathrm{N}}t)dt$$

$$\vec{H}_{\mathrm{loc}} = \sum_i \tilde{A}_i \cdot \vec{S}_i \Longrightarrow \vec{H}_{\mathrm{loc}} = \sum_i \tilde{A}_q \cdot \vec{S}_q$$

$$\tilde{A}_q = \sum_j \tilde{A}_j \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}_j)$$

$$\vec{S}_q = \frac{1}{N}\sum_j \vec{S}_j \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{r}_j)$$

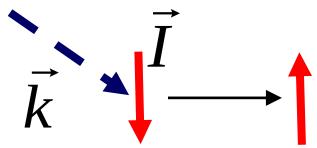
$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_{\mathrm{N}}^2}{2}\sum_q |A_q|^2 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}\left\langle\left\{S_{\mathrm{q}}^{-}, S_{\mathrm{-q}}^{+}(t)\right\}\right\rangle \exp(i\omega_{\mathrm{N}}t)dt}_{\text{動的スピン相関関数}} = \gamma_{\mathrm{N}}^2 k_{\mathrm{B}}T\sum_q |A_q|^2 \underbrace{\frac{\mathrm{Im}\,\chi(q,\omega_0)}{\omega_0}}_{\text{動的磁化率}}$$

- 低エネルギー状態密度のエネルギー依存性（超伝導体のギャップ構造）。
- 臨界現象におけるスケーリング則の検証。
- 空間相関の弱いが遅い揺らぎ、（フラストレート磁性）。

素励起による散乱（低温の極限）

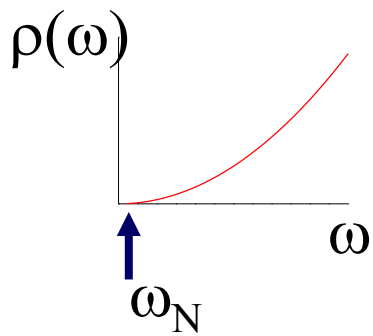
素励起：電子（超伝導準粒子）、スピン波（マグノン）、フォノンとの相互作用。
核スピンの反転をともなうプロセス。

直接過程（ボゾンの場合）

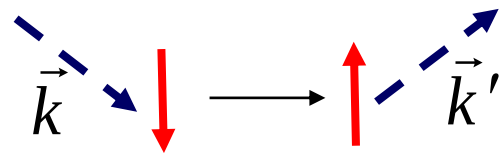


無視できる

状態密度



ラマン過程



ラマン過程の遷移確率

$$\frac{1}{T_1} \propto \iint |A(\varepsilon_k, \varepsilon_k)|^2 n(\varepsilon_k)(n(\varepsilon_{k'})+1)\rho(\varepsilon_k)\rho(\varepsilon_{k'})\delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'})d\varepsilon_k d\varepsilon_{k'}$$

散乱の行列要素

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{\exp(\varepsilon/k_B T)-1}$$ ボゾン

$$\frac{1}{T_1} \propto \iint |A(\varepsilon_k, \varepsilon_k)|^2 f(\varepsilon_k)(1-f(\varepsilon_{k'}))\rho(\varepsilon_k)\rho(\varepsilon_{k'})\delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'})d\varepsilon_k d\varepsilon_{k'}$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp((\varepsilon-\varepsilon_F)/k_B T)+1}$$ フェルミオン

低温での緩和率の温度依存性

励起ギャップがある場合： $\rho(\varepsilon)=0,\ \text{for}\ \varepsilon \le \Delta$

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_{\Delta}^{\varepsilon_{\mathrm{m}}} |A(\varepsilon)|^2 n(\varepsilon)(n(\varepsilon)+1)\rho^2(\varepsilon)d\varepsilon \propto \exp\left(-\frac{\Delta}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

フェルミオンでも同じ。

励起ギャップがない場合： $\rho(\varepsilon)=\varepsilon^n,\ |A(\varepsilon)|^2 \propto \varepsilon^{\alpha}$

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_0^{\infty} |A(\varepsilon)|^2 n(\varepsilon)(n(\varepsilon)+1)\rho^2(\varepsilon)d\varepsilon \propto \int_0^{\infty} \varepsilon^{2n+\alpha} \frac{\exp(\varepsilon/kT)}{(\exp(\varepsilon/kT)-1)^2} d\varepsilon$$

ボゾン

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_{-\infty}^{\infty} |A(\varepsilon)|^2 f(\varepsilon)(1-f(\varepsilon))\rho^2(\varepsilon)d\varepsilon \propto \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^{2n+\alpha} \frac{\exp(\varepsilon/kT)}{(\exp(\varepsilon/kT)+1)^2} d\varepsilon$$

フェルミオン

$\propto T^{2n+\alpha+1}$ ただし2n+α ≤0 のときは適用不可。（例：2次元反強磁性スピン波）

超伝導体における核磁気緩和率

BCS状態

$$\left|\Psi_{\mathrm{BCS}}\right\rangle = \prod\left(u_k + v_k c^*_{k\uparrow} c^*_{-k\downarrow}\right)\left|0\right\rangle$$ 対凝縮状態

$$u_k = \frac{1}{2}\left(1+\frac{\varepsilon_k}{E_k}\right), \quad = \frac{1}{2}\left(1-\frac{\varepsilon_k}{E_k}\right), \quad u_k v_k = \frac{\Delta_k}{2E_k} \quad \left(u_k, v_k : \quad \text{正実数}\right)$$

$$E_k = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2}, \quad \Delta_k = -\sum_{k'} V_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} :$$ Gap方程式

$\Delta_k = \Delta_0 :$ s 波（等方的）ギャップ

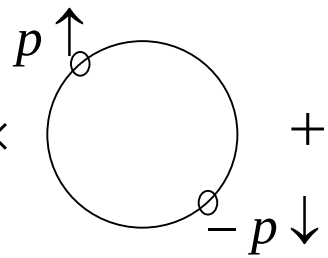
$\Delta_k = \Delta_0 \cos\theta :$ p 波 Sr_2RuO_4, UPt_3

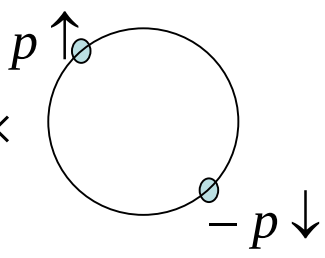
$\Delta_k = \Delta_0\left(\cos^2\theta - \sin^2\theta\right), \quad \Delta_0 \sin 2\theta :$ d 波 銅酸化物、
有機伝導体（BEDT-TTF)

超伝導体における準粒子励起

$(p\uparrow, -p\downarrow)$ のペアを壊す。$\Rightarrow$ $p\uparrow$か$-p\downarrow$のどちらか一方のみが 占有された状態。

$$\boxed{\begin{aligned}
\gamma^*_{p\uparrow} &= u_p c^*_{p\uparrow} - v_p c_{-p\downarrow} \\
\gamma_{p\uparrow} &= u_p c_{p\uparrow} - v_p c^*_{-p\downarrow} \\
\gamma_{-p\downarrow} &= u_p c_{-p\downarrow} + v_p c^*_{p\uparrow} \\
\gamma^*_{-p\downarrow} &= u_p c^*_{-p\downarrow} + v_p c_{p\uparrow}
\end{aligned}}$$

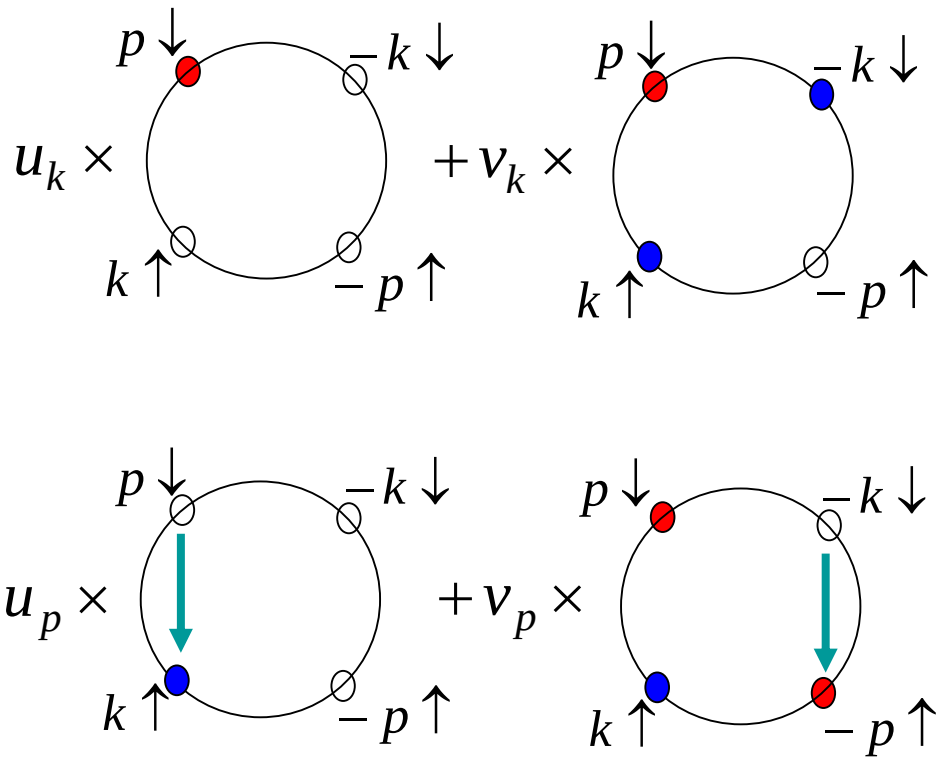
$|\Psi_{\mathrm{BCS}}\rangle = u_p \times$ 

$+ v_p \times$ 

核磁気緩和率

$$\mathrm{H}' = \frac{A}{2}\sum_{k,p}\left(I^{+}c^{*}_{k\downarrow}c_{p\uparrow} + \underline{I^{-}c^{*}_{k\uparrow}c_{p\downarrow}}\right)$$

$|p\downarrow\rangle$から$|k\uparrow\rangle$への電子の散乱



$u_k u_p$ $\qquad$ $v_k v_p$

遷移行列要素

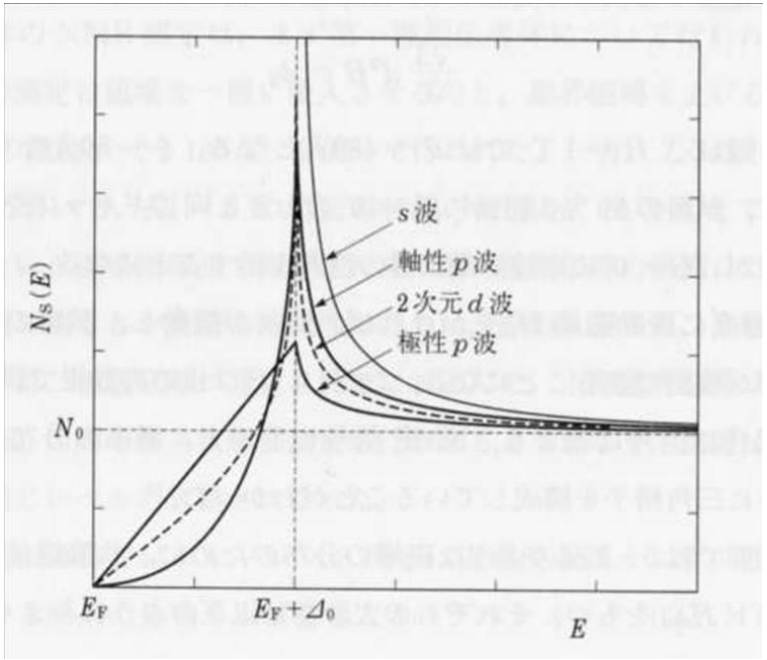
$$l(k,p) = u_k u_p + v_k v_p$$

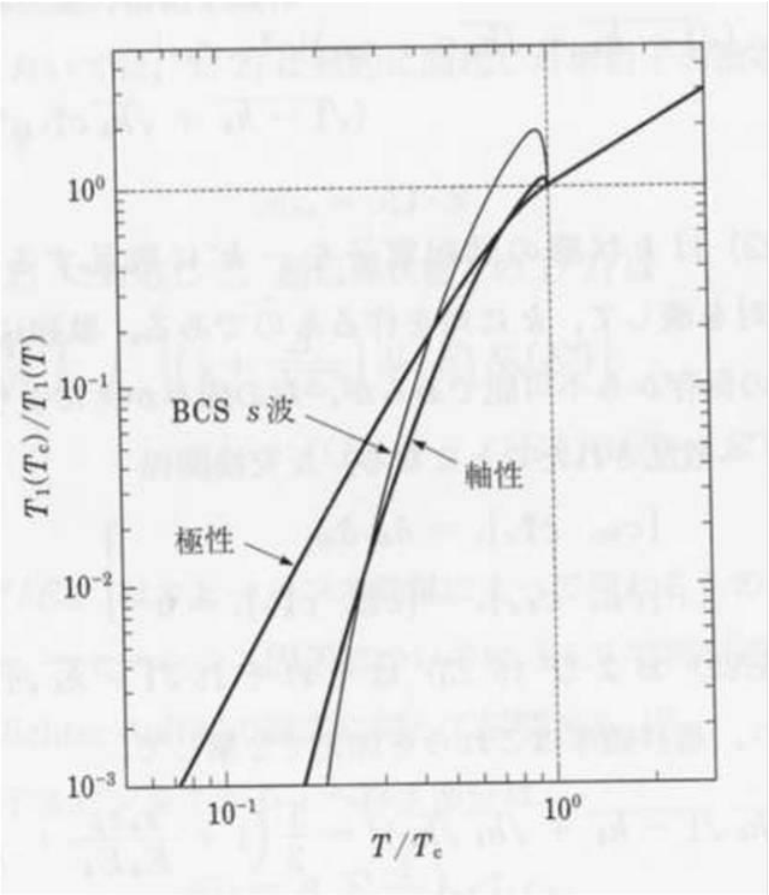
$$l^2(k,p) = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon_k\varepsilon_p + \Delta_k\Delta_p}{E_k E_p}\right)$$

ギャップが等方的な場合:

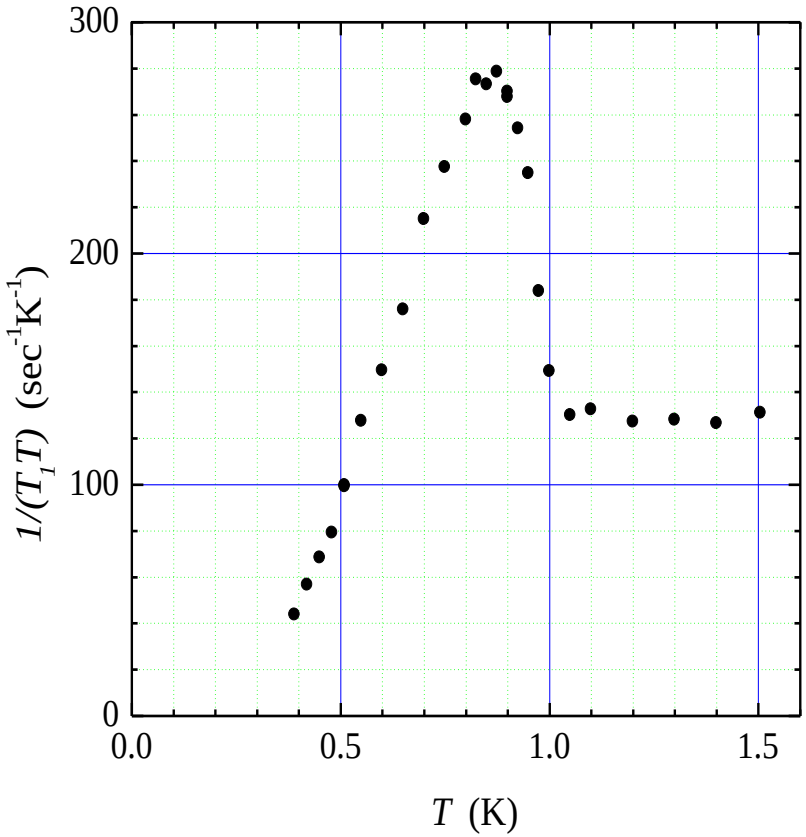
$$\frac{1}{T_1}=\frac{\pi A^2}{\hbar}\iint\left\{\left(1+\frac{\Delta^2}{EE'}\right)\rho_S(E)\rho_S(E')\right\}f(E)(1-f(E'))\delta(E-E')dEdE'$$

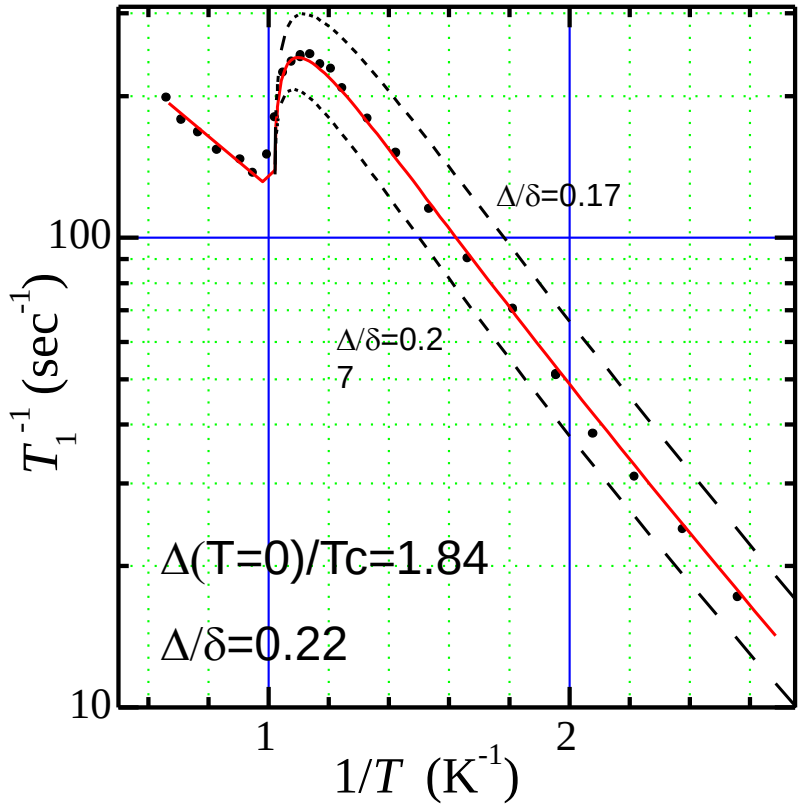
異方的超伝導体ではゼロになる。





Re NQR in $Cd_2Re_2O_7$



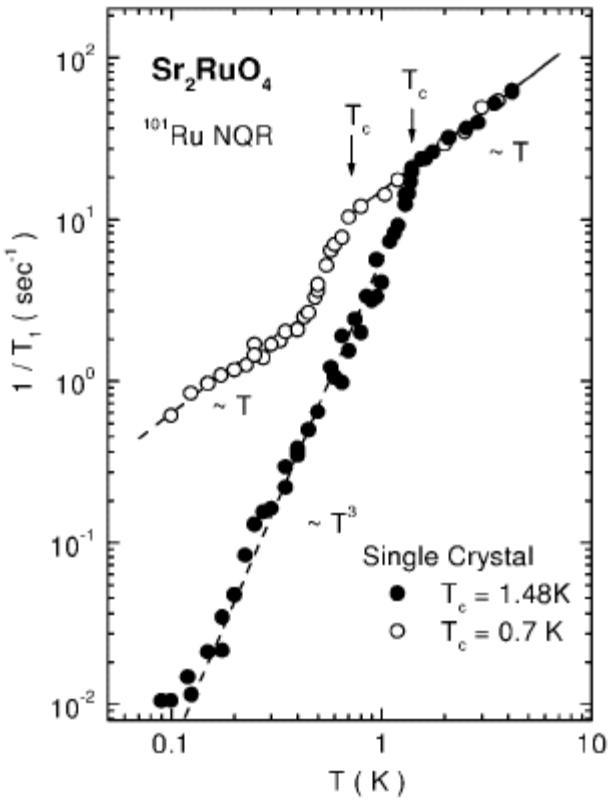


weak coupling BCS, isotropic gap

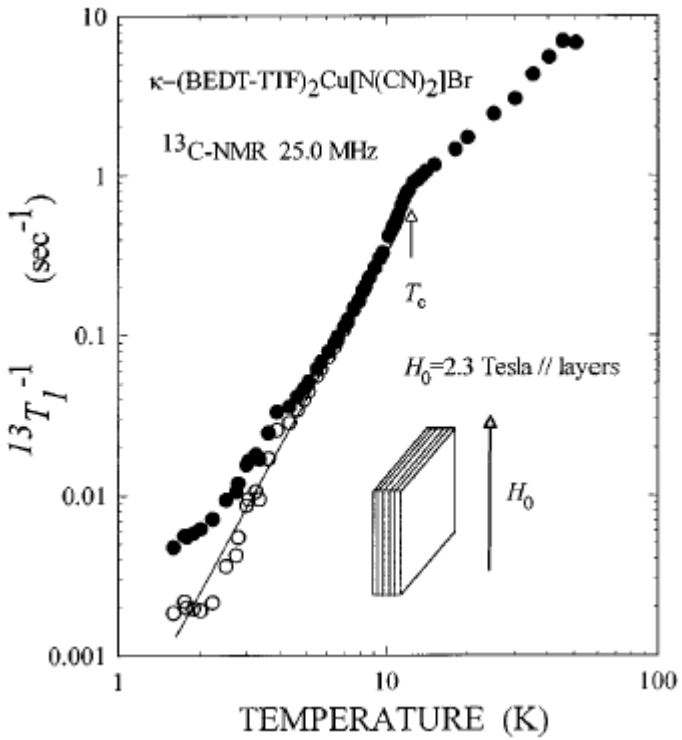
弱結合BCSの場合：
Δ(T=0)/Tc=1.75

異方的ギャップの例

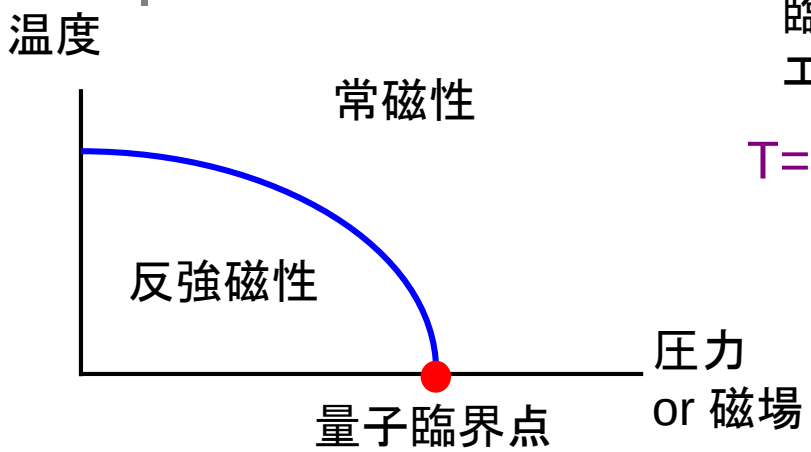
Ishida et al.



Kanoda et al.



臨界現象とスケーリングの考え方：遍歴電子磁性体



臨界点近傍では、特定の波数Qの回りで低エネルギーの揺らぎの振幅が成長する。

T=0でχ(Q)が発散する。 $\frac{1}{\chi(Q)} \to 0$

スピン相関距離の発散、
揺らぎのエネルギー・スケールの減少。
Critical slowing down

臨界領域のスピンの揺らぎ

$$\chi(Q+q,\omega) = \frac{\chi(Q+q,\omega)}{1-i\omega/\Gamma_{Q+q}}$$

$$\mathrm{Im}\frac{\chi(Q+q,\omega)}{\omega} = \frac{\Gamma_{Q+q}\chi(Q+q)}{\omega^2+\Gamma_{Q+q}{}^2} \xrightarrow[\omega\to 0]{} \frac{\chi(Q+q)}{\Gamma_{Q+q}}$$

$$\frac{1}{T_1} = T\int \frac{\chi(Q+q)}{\Gamma_{Q+q}} q^{D-1} dq$$

D:次元

スケーリング：$\chi(Q+q) = \chi(Q) g(q\xi)$ $\chi(Q) = A\xi^{2-\eta}$

ξ：相関距離

$$\frac{1}{T_1} \propto T\xi^{2-\eta+z-D}$$

ダイナミック・スケーリング：$\frac{1}{\Gamma_{Q+q}} = \xi^z h(q\xi)$

z：動的臨界指数

レポート問題 II

1. 各自が現在行っている（または、これから行う予定の）研究の対象物質について、NMR測定から有益な情報が得られることが期待できるか？Yesの場合はどのような情報が得られるか、noの場合はその理由を述べよ。

2. 講義に対する感想、意見を述べよ。