# NMRで何が観測できるか?

実験:原子核の準位差に相当する電磁波を与えて共鳴させる

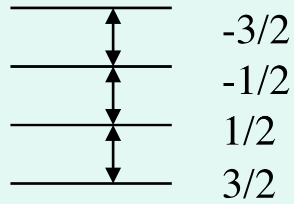
原子核のエネルギー準位:磁気的な相互作用、電気的な相互作用

## ●静的な情報

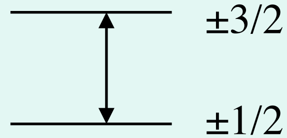
磁気的な相互作用:ゼーマン分裂

ナイトシフト(各サイトの微視的な磁化率)

$I$=3/2 (Cuなど)




電気的な相互作用:核四重極相互作用($I$ > 1/2)




電場勾配

- その原子に属する電子の波動関数
- まわりのイオンの寄与

## ●動的な情報

スピン格子緩和率:電子スピンのダイナミクス

## ・原子核の磁気モーメント

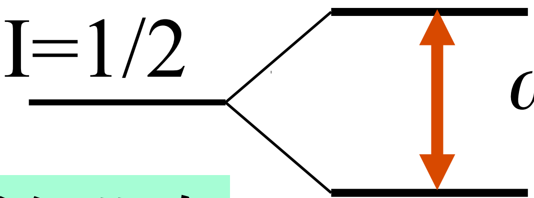
原子核の角運動量 $\hbar\vec{I}$ $\Rightarrow$ 磁気モーメント $\vec{\mu} = g_N \mu_N \vec{I}$

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$$

proton: $g_N = 5.59$
neutron: $g_N = -3.82$

Zeeman energy : $E = -g_N \mu_N \vec{I}\cdot\vec{H} = -\hbar\gamma_N \vec{I}\cdot\vec{H}$

I=1/2



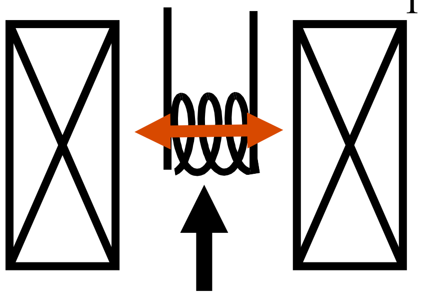
$\omega_N = \gamma_N H$

$\frac{\gamma_N}{2\pi} = 42.58$ MHz/T for $^1$H

$= 11.29$ MHz/T for $^{63}$Cu

**磁気共鳴**

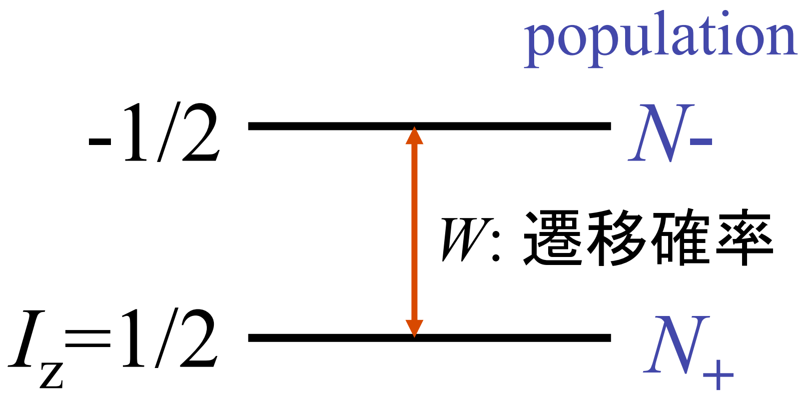
振動磁場 $H_1 \cos\omega t$



外部磁場 $H_0$

$\mathrm{H}' = \hbar\gamma_N H_1 I_x \cos\omega t \quad I_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}$

$I_z = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ の遷移を引き起こす。




核磁化：$M_z \propto N_+ - N_- = n$

$$n_{\mathrm{eq}} = \frac{1}{2}\left(\exp\left(\frac{\hbar\gamma_{\mathrm{N}}H_0}{2k_BT}\right) - \exp\left(-\frac{\hbar\gamma_{\mathrm{N}}H_0}{2k_BT}\right)\right)$$

$$\approx \frac{\hbar\gamma_{\mathrm{N}}H_0}{2k_BT} << 1$$

## 核磁化の時間変化（rate equation）

$$\frac{dN_-}{dt} = W(N_+ - N_-)$$

$$\frac{dN_+}{dt} = -W(N_+ - N_-)$$

$$\rightarrow \quad \frac{dn}{dt} = -2Wn \qquad n = n_0 \exp(-2Wt)$$

t無限大でnが0？

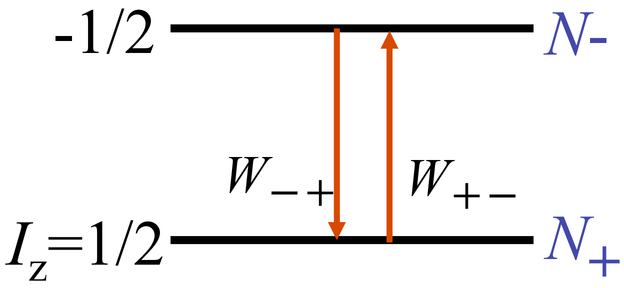
実際にはスピン系と周りの熱浴との相互作用がある。

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_{\mathrm{eq}} - n}{T_1}$$

定常状態 $\frac{dn}{dt} = 0$ $\quad n_{\mathrm{steady}} = \frac{n_{eq}}{1 - 2WT_1}$

$T_1$:スピン格子緩和時間

# スピン系は熱浴との相互作用によって平衡分布を達成する。




**振動磁場がないとき**

$$\frac{dN_-}{dt} = W_{+-}N_+ - W_{-+}N_-$$

$$\frac{dN_+}{dt} = W_{-+}N_- - W_{+-}N_+$$

**平衡状態では**

$$\frac{dN_-}{dt} = \frac{dN_+}{dt} = 0$$

**従って** $$\frac{W_{-+}}{W_{+-}} = \frac{N_+}{N_-}$$

$$\frac{dn}{dt} = (W_{-+} - W_{+-})N - n(W_{-+} + W_{+-})$$

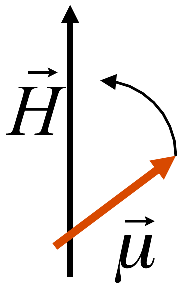
$$= \frac{n_{\mathrm{eq}} - n}{T_1} \qquad n_{\mathrm{eq}} = N\left(\frac{W_{-+} - W_{+-}}{W_{-+} + W_{+-}}\right)$$

$$\boxed{\frac{1}{T_1} = W_{-+} + W_{+-}}$$

# Ⅱａ　磁場中での磁気モーメントの運動

古典力学

$$E = -\vec{H}\cdot\vec{\mu} = -H\mu\cos\theta$$




磁気モーメントに働くトルク

$$\vec{\mu}\times\vec{H}$$

は角運動量の時間変化に等しい。

$$\boxed{\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu}\times\gamma_{\mathrm{N}}\vec{H}}$$

$$\frac{d\hbar\vec{I}}{dt} \quad (\vec{\mu} = \gamma_N\hbar\vec{I})$$

磁場の周りの角速度$\gamma_{\mathrm{N}}H$の回転運動を表す。
Larmor precession（ラーマー才差運動）

$$\frac{d\vec{\mu}^2}{dt} = 2\vec{\mu}\cdot\mu = 0, \quad \frac{d\left(\vec{\mu}\cdot\vec{H}\right)}{dt} = 0$$

## 量子力学

$$\mathrm{H} = -\vec{H}\cdot\vec{\mu} \qquad \vec{\mu} = \hbar\gamma_{\mathrm{N}}\vec{I}$$

## Heisenberg 運動方程式

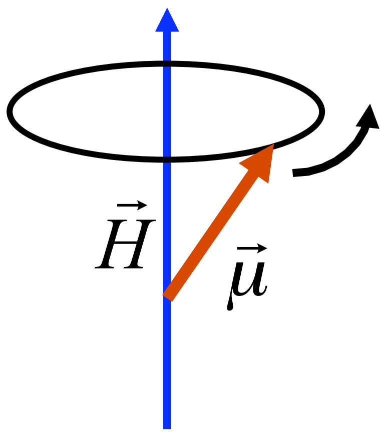
$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle[\mathbf{H}, I_z]\rangle = -i\gamma_{\mathrm{N}}\vec{H}\cdot\langle[\vec{I}, I_z]\rangle$$

$$= \gamma_{\mathrm{N}}\left(I_x H_y - I_y H_x\right)$$

$$= \gamma_{\mathrm{N}}\left\langle\left[\vec{I}\times\vec{H}\right]\right\rangle_z$$

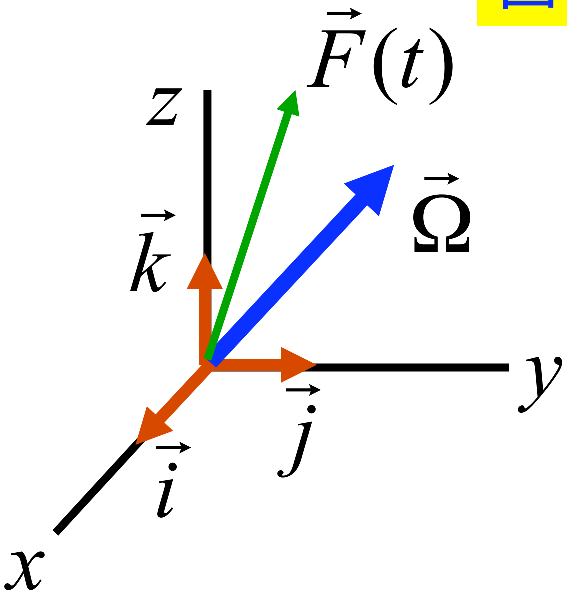
$$I_{\mathrm{x}}I_{\mathrm{y}} - I_{\mathrm{y}}I_{\mathrm{x}} = iI_{\mathrm{z}}$$
$$I_{\mathrm{y}}I_{\mathrm{z}} - I_{\mathrm{z}}I_{\mathrm{y}} = iI_{\mathrm{x}}$$
$$I_{\mathrm{z}}I_{\mathrm{x}} - I_{\mathrm{x}}I_{\mathrm{y}} = iI_{\mathrm{y}}$$

$$\boxed{\frac{d\langle\vec{I}\rangle}{dt} = \gamma_{\mathrm{N}}\langle\vec{I}\rangle\times\vec{H}}$$




古典力学と等価

# 回転座標系




$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{i}}{dt} = \vec{\Omega}\times\vec{i} \\ \dfrac{d\vec{j}}{dt} = \vec{\Omega}\times\vec{j} \\ \dfrac{d\vec{k}}{dt} = \vec{\Omega}\times\vec{k} \end{cases}$$

$$\vec{F}(t) = \vec{i}F_x + \vec{j}F_y + \vec{k}F_z$$

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = \underline{\vec{i}\frac{dF_x}{dt} + \vec{j}\frac{dF_y}{dt} + \vec{k}\frac{dF_z}{dt}} + \underline{F_x\frac{d\vec{i}}{dt} + F_y\frac{d\vec{j}}{dt} + F_z\frac{d\vec{k}}{dt}}$$

$$= \frac{\delta\vec{F}}{\delta t} + \vec{\Omega}\times\vec{F}$$

$$\frac{\delta\langle\vec{I}\rangle}{\delta t} = \langle\vec{I}\rangle\times\underline{\left(\gamma_{\mathrm{N}}\vec{H} + \vec{\Omega}\right)}$$

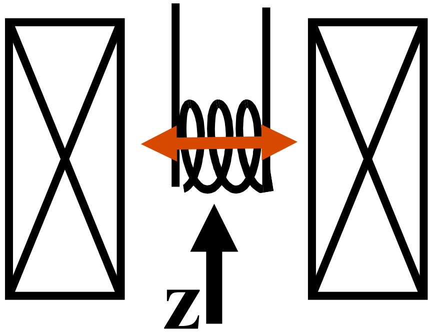
$$\vec{H}_{\mathrm{eff}} = \vec{H} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma_{\mathrm{N}}}$$

if $\vec{U} = -\gamma_{\mathrm{N}}\vec{H}$, $\quad \dfrac{d\langle\vec{I}\rangle}{dt} = 0$

有効磁場

磁気モーメントは回転系で静止

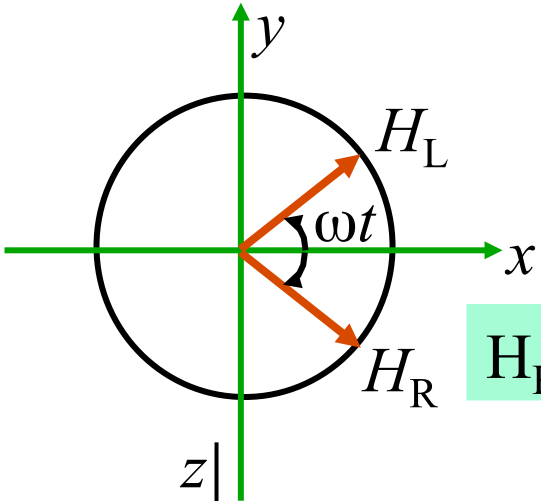
# Ⅱb　パルス磁気共鳴、スピン・エコー




静磁場　$\vec{H}_{\mathrm{ext}} = (0, 0, H_0) // \vec{z}$　～10T（10⁵G）

高周波磁場　$\vec{H}_{\mathrm{rf}}(t) = (2H_1 \cos \omega t, 0, 0) // \vec{x}$

10～100G

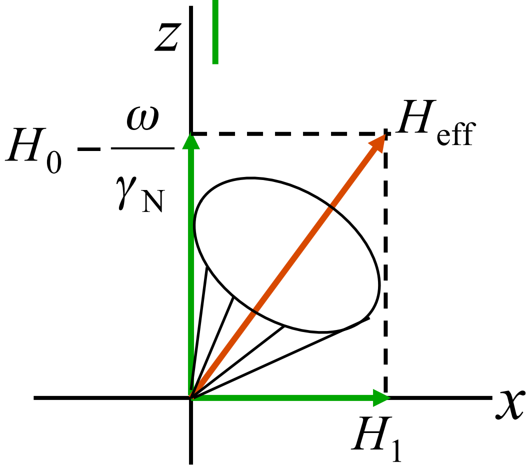



$$\frac{d\langle \vec{I} \rangle}{dt} = \gamma_{\mathrm{N}} \langle \vec{I} \rangle \times \left[ \vec{H}_{\mathrm{ext}} + \vec{H}_{\mathrm{rf}}(t) \right]$$

$$\vec{H}_{\mathrm{rf}}(t) = \vec{H}_{\mathrm{L}}(t) + \vec{H}_{\mathrm{R}}(t)$$

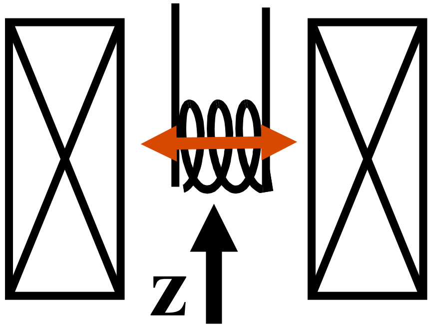
$H_{\mathrm{R}}$と一緒に回る回転系から見ると

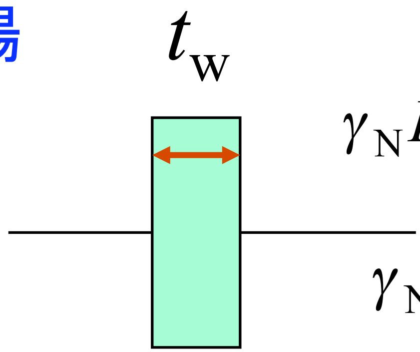
$$\frac{d\langle \vec{I} \rangle}{dt} = \langle \vec{I} \rangle \times \left[ \left( H_0 - \frac{\omega}{\gamma_{\mathrm{N}}} \right) \vec{k} + H_1 \vec{i} \right]$$




$\omega = \gamma_{\mathrm{N}} H$ であれば、磁気モーメントは
$x$ 軸の周りを $\omega_{eff} = \gamma_{\mathrm{N}} H_1$ の周期で回転する。

## 高周波パルス磁場



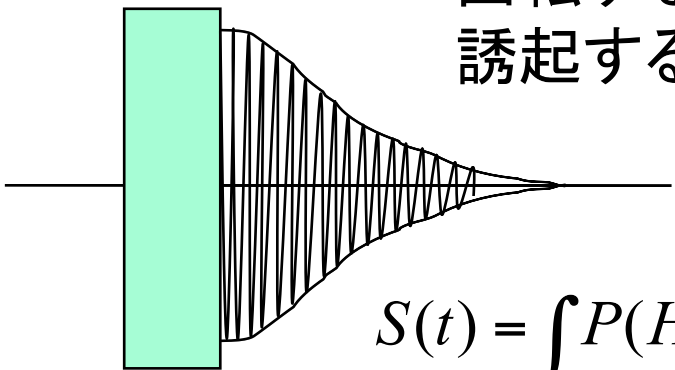




$$\gamma_N H_1 t_w = \pi/2 \Rightarrow \langle \vec{I} \rangle // \vec{x} \quad (\pi/2\text{パルス})$$

$$\gamma_N H_1 t_w = \pi \Rightarrow \langle \vec{I} \rangle // -\vec{z} \quad (\pi\text{ パルス})$$

磁化反転

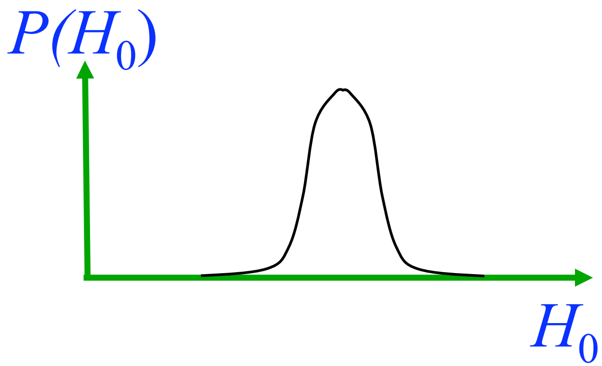
## Free Induction Decay (FID)



回転する磁化がコイルに誘起する誘導起電力

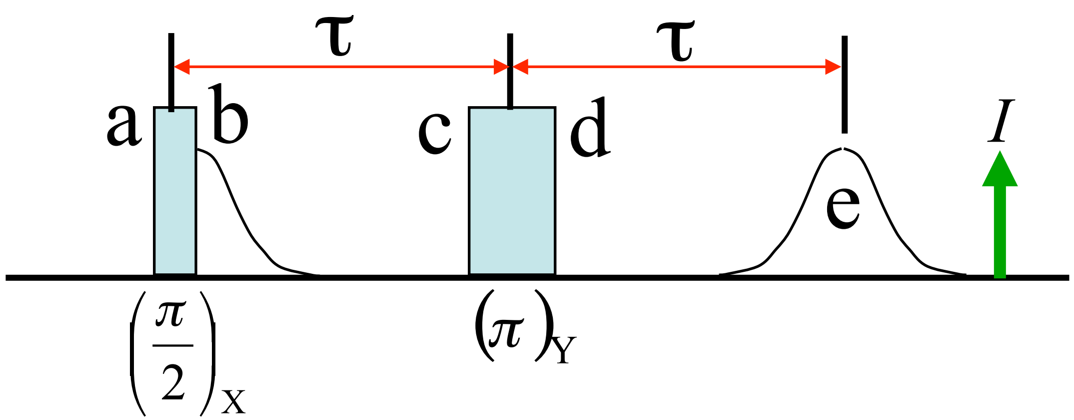
$$S(t) = \int P(H_0)\cos(\gamma_N H_0 t)\,dH_0$$

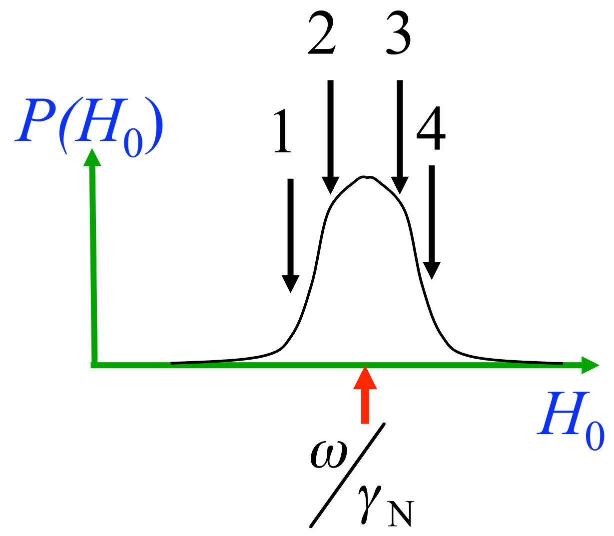
局所磁場に分布があれば信号は減衰する。

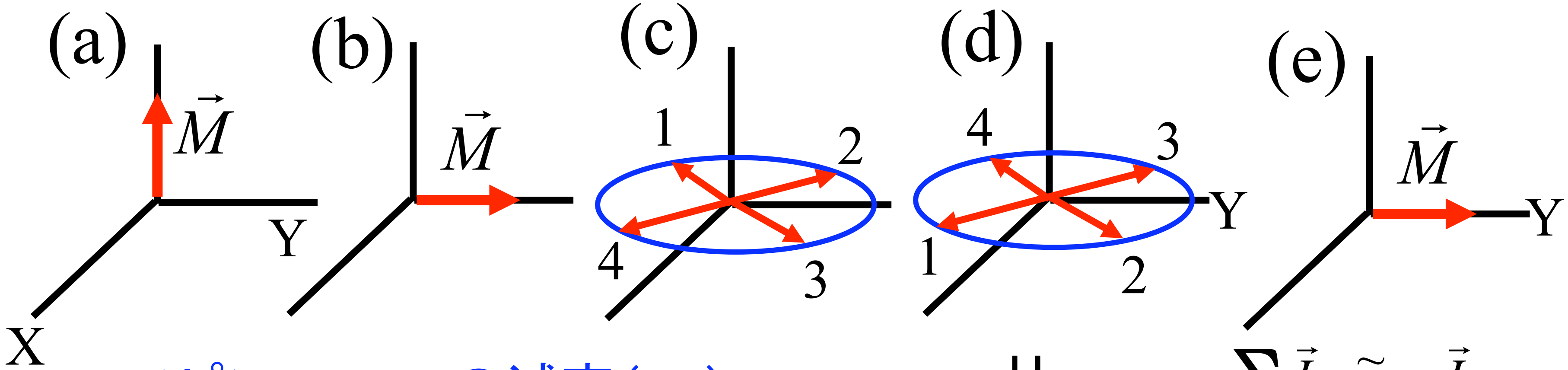



実際に高周波(ラーマー周波数)の信号を直接観測するわけではない。 → 位相検波 Phase Sensitive Detection

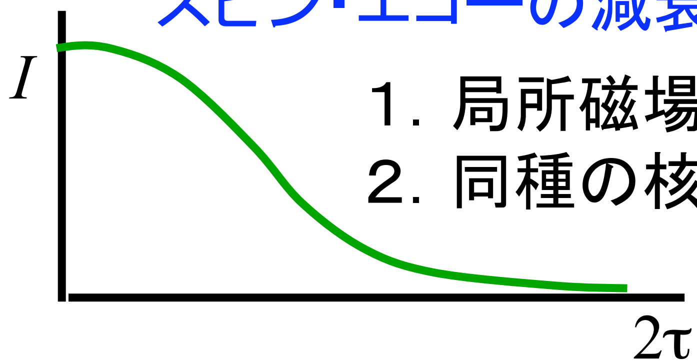
# スピン・エコー




## スピン・エコーの減衰($T_2$)

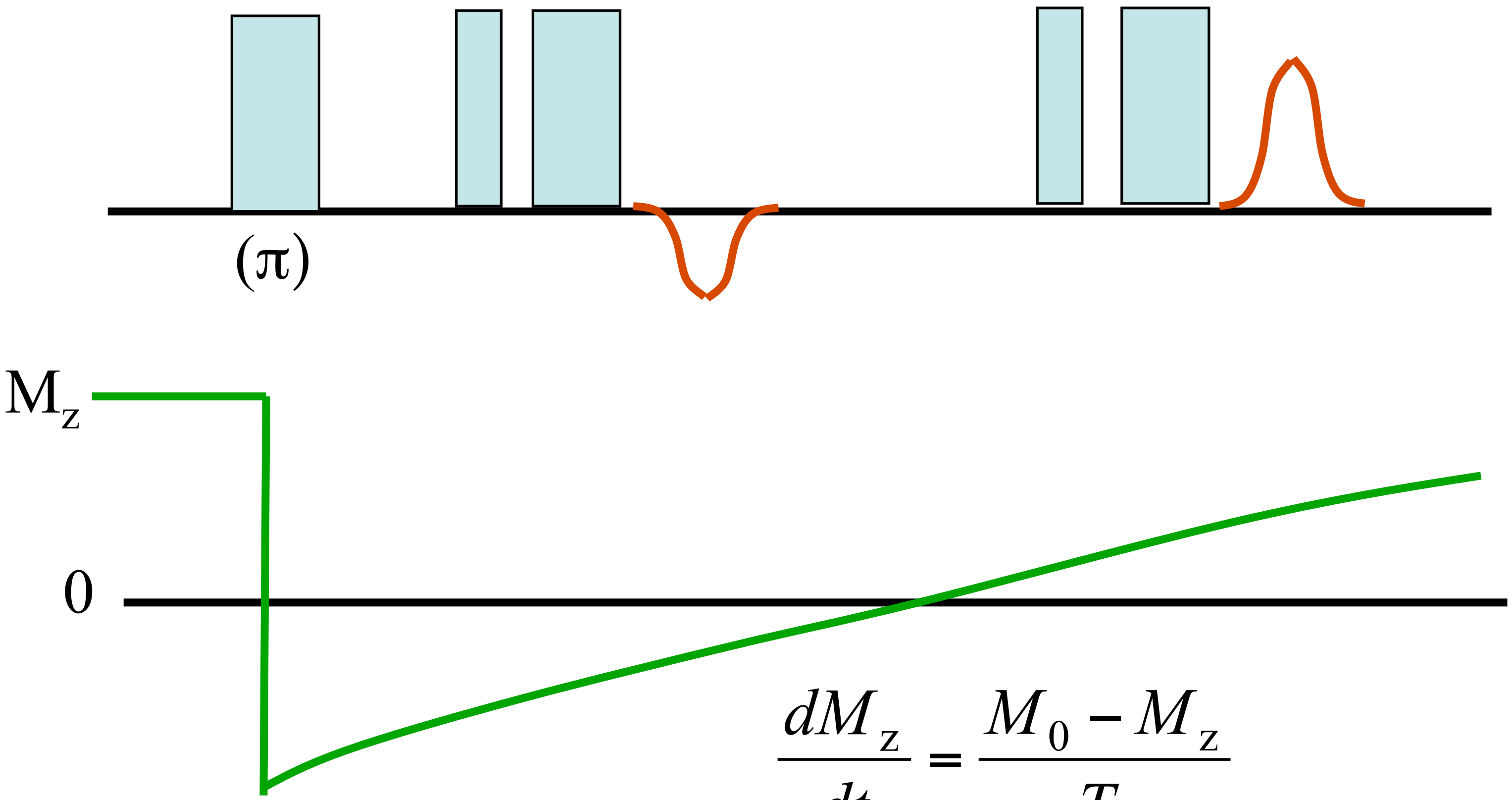



1. 局所磁場の時間的揺らぎ
2. 同種の核スピン間の結合

$$\mathrm{H}_{\text{spin-spin}} = \sum_{j,k} \vec{I}_j \cdot \tilde{a}_{jk} \cdot \vec{I}_k = \sum_{j} \hbar\gamma_N \vec{I}_j \cdot \vec{H}_j^{\mathrm{loc}}$$

$$\vec{H}_j^{\mathrm{loc}} = \frac{1}{\hbar\gamma_N} \sum_k \tilde{a}_{jk} \cdot \vec{I}_k$$

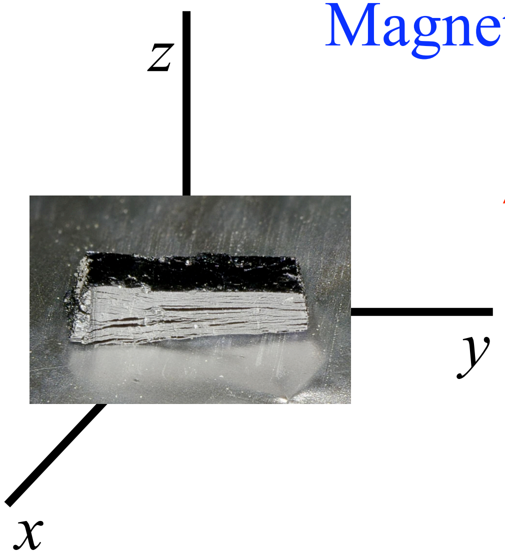
# 核スピン一格子緩和時間($T_1$)




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

# Magnetic Resonance Imaging (MRI) の原理

物体中の原子核（水素）の密度分布を測定する。

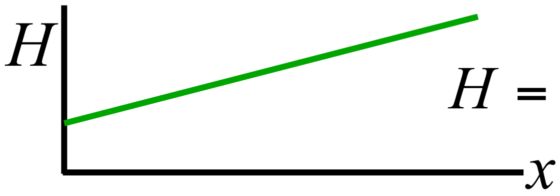



$$\vec{H}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H(x,y,z) \end{pmatrix} \qquad \mathrm{FID}: f(t) = \int e^{i\gamma_{\mathrm{N}} H(\vec{r})t} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

$f(t)$ の測定データから $\rho(\vec{r})$ を求める。

## 2次元の例

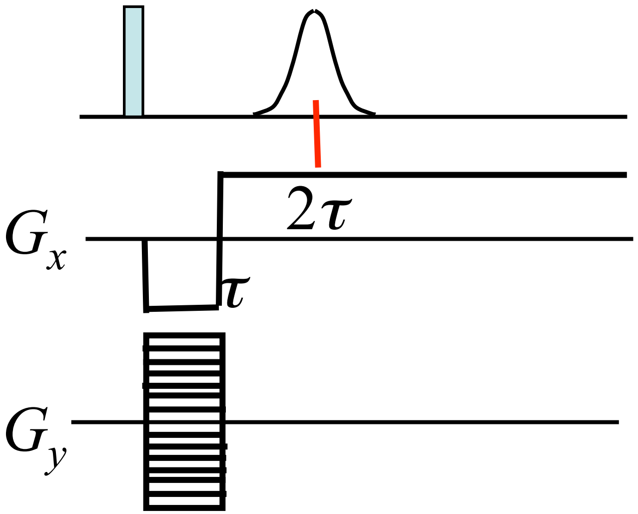
磁場勾配（linear field gradient）




$$H = H_0 + G_x x$$

$$f(t) = \int e^{i\gamma_{\mathrm{N}} G_x x t} \left[ \rho(x,y) dy \right] dx$$

$$f(k) = \int e^{i k_x x} \left[ \rho(x,y) dy \right] dx, \quad k_x = \gamma_{\mathrm{N}} G_{\mathrm{x}} t$$




$$f(t) = \int e^{i\gamma_{\mathrm{N}} (G_{\mathrm{y}} \tau) y} e^{i\gamma_{\mathrm{N}} \{G_{\mathrm{x}} (t - 2\tau)\} x} \rho(x,y) dx dy$$

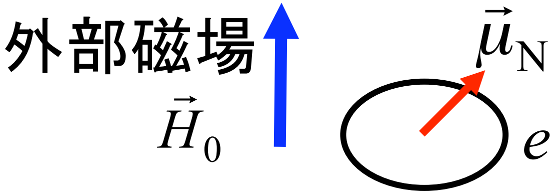
$$= \int e^{i k_{\mathrm{x}} x} e^{i k_{\mathrm{y}} y} \rho(x,y) dx dy$$

$$k_{\mathrm{x}} = G_{\mathrm{x}} (t - 2\tau), \quad k_{\mathrm{y}} = G_{\mathrm{y}} \tau$$

フーリエ逆変換で $\rho(x,y)$ を求める。

## Ⅱc　電子と原子核スピンの相互作用
## （超微細相互作用、hyperfine interaction）

・電子－核スピン系のハミルトニアン




核磁気モーメントの作る双極子磁場

$$\vec{H}_N = \frac{1}{r^3}\left\{\vec{\mu}_N - \frac{3}{r^2}(\vec{r}\cdot\vec{\mu}_N)\vec{r}\right\}$$

r＝0おける
相互作用が欠如。

$$\vec{H}_0 = \mathrm{rot}\left(\vec{A}_0\right) \quad \vec{A}_0 = \frac{1}{2}\left(\vec{H}_0\times\vec{r}\right)$$

$$\vec{H}_N = \mathrm{rot}\left(\vec{A}_N\right) \quad \vec{A}_N = \frac{\vec{\mu}_N\times\vec{r}}{r^3}$$

$$\mathrm{H} = \frac{1}{2m}\left\{\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}_0(\vec{r}) + \frac{e}{c}\vec{A}_N(\vec{r})\right\}^2$$
$$+ 2\mu_B\vec{H}_0\cdot\vec{s} + 2\mu_B\mathrm{rot}\left(\vec{A}_N\right)\vec{s} + V(\vec{r}) + \vec{H}_0\cdot\vec{\mu}_N$$

$$\mathrm{H} = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})}_{T+V} + 2\mu_B\vec{H}_0\cdot\vec{s} + \underbrace{\frac{e}{2mc}\left(\vec{p}\cdot\vec{A}_0(\vec{r}) + \vec{A}_0(\vec{r})\cdot\vec{p}\right)}_{\frac{e\hbar}{2mc}(\vec{r}\times\vec{p})\cdot\vec{H}_0 = \mu_B\vec{H}_0\cdot\vec{l}} + \underbrace{\frac{e}{2mc}\left(\vec{p}\cdot\vec{A}_N(\vec{r}) + \vec{A}_N(\vec{r})\cdot\vec{p}\right)}_{2\mu_B\frac{\vec{\mu}_N\cdot\vec{l}}{r^3}}$$

$$+ \frac{e^2}{2mc^2}\left[\left\{\vec{A}_0(\vec{r})\right\}^2 + \left\{\vec{A}_N(\vec{r})\right\}^2\right] + \frac{e^2}{mc^2}\vec{A}_0(\vec{r})\cdot\vec{A}_N(\vec{r}) + 2\mu_B\mathrm{rot}\left(\vec{A}_N\right)\cdot\vec{s} + \vec{H}_0\cdot\vec{\mu}_N$$

反磁性エネルギー

（原子核が複数あるとき）電子を媒介とした核スピン間の結合

電子の反磁性電流と核スピンの相互作用（化学シフト）

殆どの物質では
この2つが重要。
(例：蛋白質の構
造）

$$\mathrm{rot}\left(\vec{A}_{\mathrm{N}}\right) = \mathrm{rot}\,\frac{\vec{\mu}_{\mathrm{N}} \times \vec{r}}{r^3} = \mathrm{rot}\left(\vec{\nabla}\left(\frac{1}{r}\right) \times \vec{\mu}_{\mathrm{N}}\right) = \mathrm{rot}\left\{\mathrm{rot}\left(\frac{\vec{\mu}_{\mathrm{N}}}{r}\right)\right\} \qquad \mathrm{rot}\left(\mathrm{rot}\left(\vec{A}\right)\right) = \vec{\nabla}\left(\mathrm{div}\left(\vec{A}\right)\right) - \Delta\left(\vec{A}\right)$$

$$= \left[\vec{\nabla}\left\{\mathrm{div}\left(\frac{\vec{\mu}_{\mathrm{N}}}{r}\right)\right\} - \frac{\vec{\mu}_{\mathrm{N}}}{3}\Delta\left(\frac{1}{r}\right)\right] - \frac{2\vec{\mu}_{\mathrm{N}}}{3}\Delta\left(\frac{1}{r}\right) \qquad \Delta\left(\frac{1}{\mathrm{r}}\right) = -4\pi\delta(\vec{r})$$

$$= -\frac{\vec{\mu}_{\mathrm{N}}}{r^3} + 3\frac{\left(\vec{\mu}_{\mathrm{N}} \cdot \vec{r}\right)\vec{r}}{r^5} + \frac{8\pi}{3}\vec{\mu}_{\mathrm{N}}\delta\left(\vec{r}\right)$$

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}_{\mathrm{e}} + \mathrm{H}_{\mathrm{N}} + (\text{反磁性化学シフト}) + (\text{間接核スピン間相互作用})$$

$$+2\mu_{\vec{B}}\left[\frac{\vec{l}}{r^3} - -\frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{3\left(\vec{r} \cdot \vec{s}\right)\vec{r}}{r^5} + \frac{8\pi}{3}\vec{s}\delta\left(\vec{r}\right)\right] \cdot \vec{\mu}_{\mathrm{N}} \qquad \vec{\mu}_{\mathrm{N}} = \hbar\gamma_{\mathrm{N}}\vec{I}$$

## 電子が原子核スピンに及ぼす磁場

$$\vec{H}_{\mathrm{hf}} = -2\mu_{\vec{B}}\left[\underbrace{\frac{\vec{l}}{r^3}}_{\text{orbital field}} \underbrace{- \frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{3\left(\vec{r} \cdot \vec{s}\right)\vec{r}}{r^5}}_{\text{spin dipolar field}} + \underbrace{\frac{8\pi}{3}\vec{s}\delta\left(\vec{r}\right)}_{\text{(Fermi) contact field}}\right]$$ : 超微細磁場（magnetic hyperfine field)

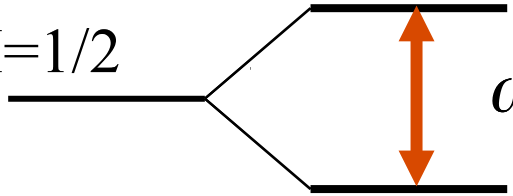
orbital field

spin dipolar field

(Fermi) contact field
S状態にのみ有効

常磁性体中では

I=1/2



$$\omega_{\mathrm{N}} = \gamma_{\mathrm{N}} \left| \vec{H}_0 + \left\langle \vec{H}_{\mathrm{hf}} \right\rangle \right|$$

## 周波数シフト

$$\boxed{K = \frac{\omega_{\mathrm{m}} - \omega_{\mathrm{d}}}{\omega_{\mathrm{d}}} = \frac{\langle H_{\mathrm{hf}} \rangle}{H_0}}$$

$$\langle H_{\mathrm{hf}} \rangle \propto \langle S_z \rangle, \langle l_z \rangle$$

反磁性体中では（裸の核スピン） $\omega_{\mathrm{N}} = \gamma_{\mathrm{N}} H_0$

**周波数シフト($K$)は局所的な磁化率に比例する。**

## s電子スピン偏極によるシフト

$$\langle H_{\mathrm{hf}} \rangle = -\tfrac{8\pi}{3} \langle \delta(\vec{r}) s_z \rangle 2\mu_{\mathrm{B}} = -\tfrac{8\pi}{3} |\Psi_{\mathrm{s}}(0)|^2 M_z, \quad K = \tfrac{8\pi}{3} |\Psi_{\mathrm{s}}(0)|^2 \chi_{\mathrm{s}}$$

$$\boxed{H_{\mathrm{s}}^{\mathrm{hf}} = \tfrac{8\pi}{3} |\Psi_{\mathrm{s}}(0)|^2 \mu_{\mathrm{B}}}$$ ← 1$\mu_{\mathrm{B}}$ のs電子スピンモメントが作る内部磁場

| | $H^{\mathrm{hf}}_{\mathrm{atom}}$(T) | $K$ (%) metal |
|---|---|---|
| $^{3}$Li | 12.2 | 0.026 |
| $^{23}$Na | 39 | 0.113 |
| $^{85}$Rb | 120 | 0.652 |
| $^{133}$Cs | 200 | 1.49 |

金属中では、$|\Psi_{\mathrm{s}}(0)|^2$は自由原子の0.1～0.8倍

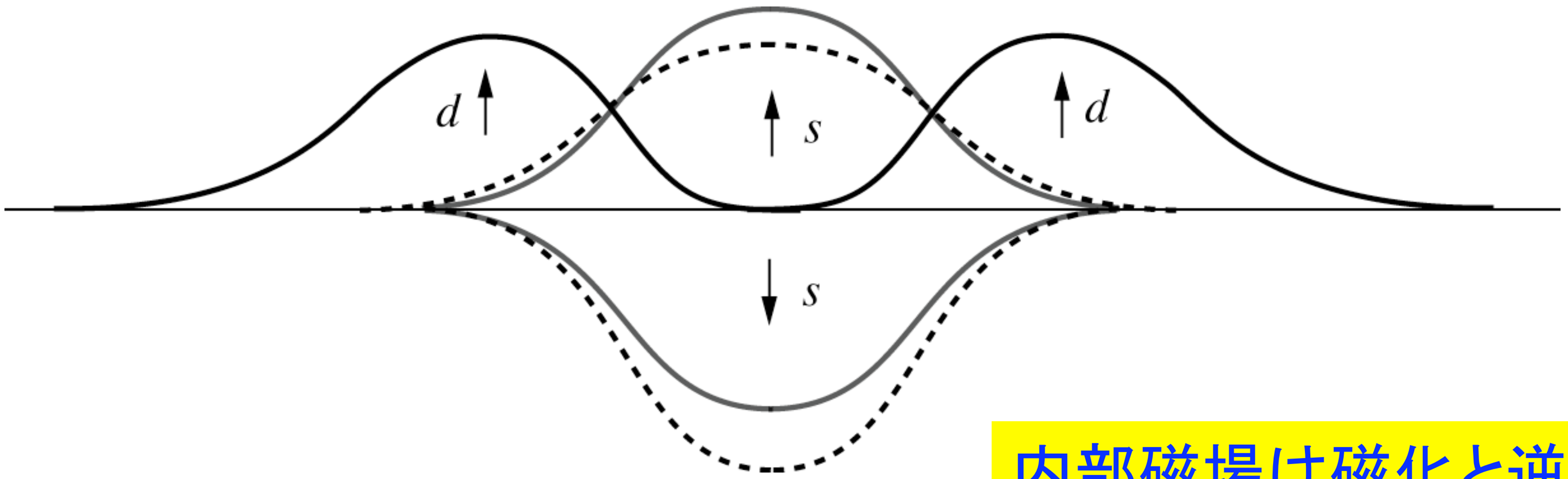
# Core Polarizationの効果：閉殻s状態のスピン偏極

スピン偏極したd(f)電子があると、交換相互作用のために、s電子はスピンの向きによって異なるポテンシャルを感じる。

↓

閉殻s状態であってもスピン偏極が生じる。（全空間で積分すればゼロ）

| | | |
|---|---|---|
| $H_{cp}$~ | $-12\ \mathrm{T}/\mu_B$ | $3d$ |
| | $-35\ \mathrm{T}$ | $4d$ |
| | $-100\mathrm{T}$ | $5d$ |




内部磁場は磁化と逆向き

# 金属中のNMRシフト(ナイトシフト)の測定例　(Pt)

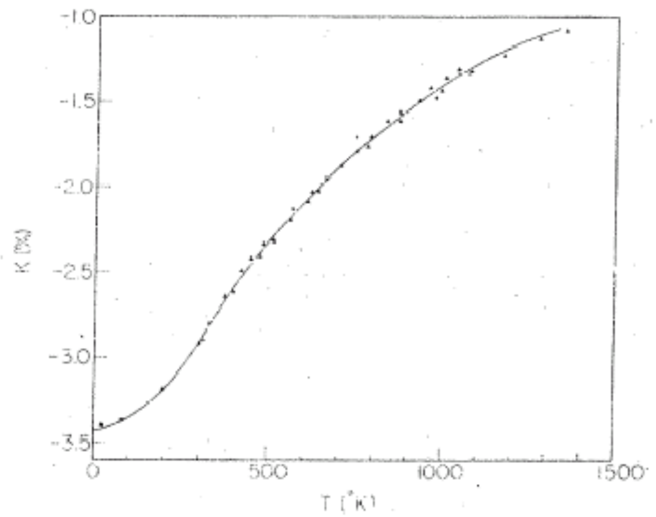



FIG. 1. Knight shift as a function of temperature. Solid squares, low-temperature NBS measurements; solid triangles, our experimental results.

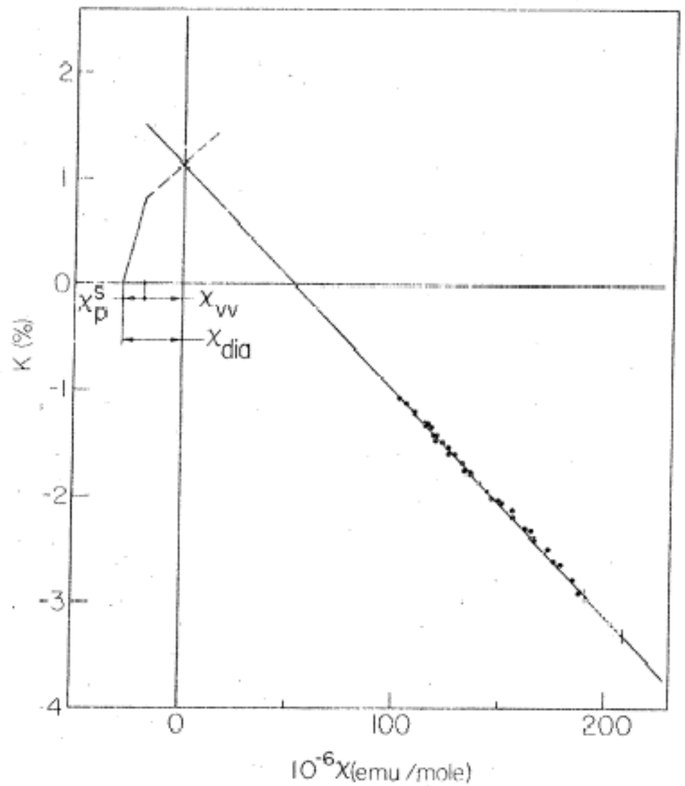



FIG. 3. Plot of *K* vs χ. Dashed line, least-squares fit of Clogston *et al*. (Ref. 1).

K-χ analysis

$$\chi(T) = \chi_{\mathrm{dia}} + \chi_{\mathrm{s}} + \chi_{\mathrm{orb}} + \chi_{\mathrm{d,spin}}(T)$$

$$K(T) = (K_{\mathrm{dia}}) + K_{\mathrm{s}} + K_{\mathrm{orb}} + K_{\mathrm{d,spin}}(T)$$

$$K_{\mathrm{d,spin}}(T) = H_{\mathrm{cp}} \frac{\chi_{\mathrm{d,spin}}(T)}{\mu_{\mathrm{B}}}$$

# 電気四重極相互作用 (Electric Quadrupole Interaction)

$$\mathrm{H} = \int \rho_{\mathrm{n}}(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r}$$ 静電相互作用

原子核の電荷分布

電子や周囲の原子核が作る静電ポテンシャル

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_j x_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j}\right)_{r=0} + \sum_{i,j} x_i x_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_{r=0}$$

$$\boxed{\mathrm{H} = \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij}}$$

$V_{ij}$: (原子核位置で見た)結晶構造の対称性、電子の電荷分布(軌道波動関数)を反映する。

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

電場勾配 Electric Field Gradient

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r) \left( \partial x_i \partial x_j - \frac{r^2}{3} \right) dr$$

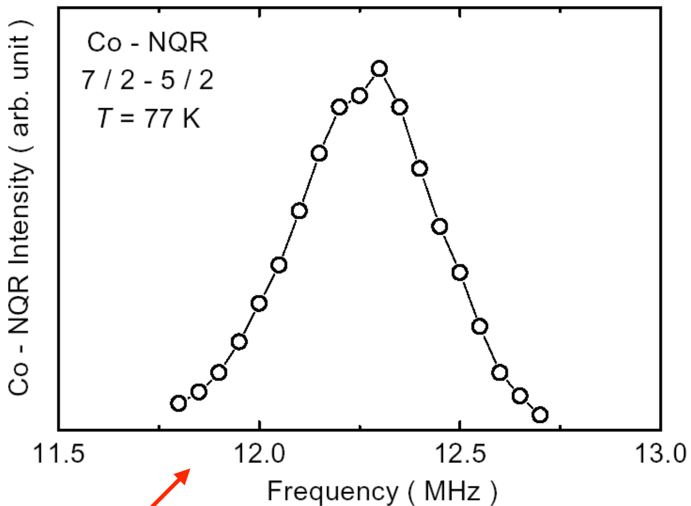
$$= \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{2} \left( I_i I_j + I_j I_i \right) - \delta_{ij} I(I+1) \right\}$$

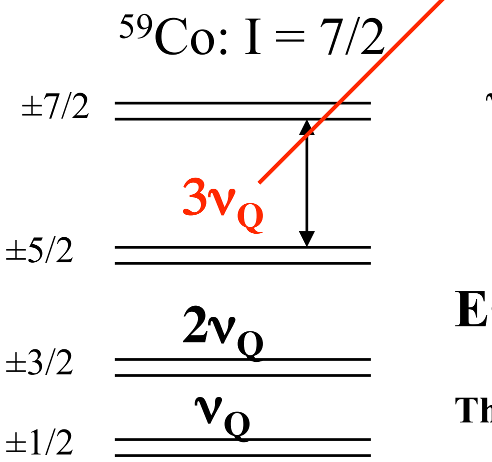
Wigner-Eckertの定理

$Q$: 原子核の電気四重極モーメント

# Co-NQR Experiment

**Co-NQR**




$\nu_Q \sim 4.12$ MHz

$\eta \sim 0.223$

## Estimation of $T_1$

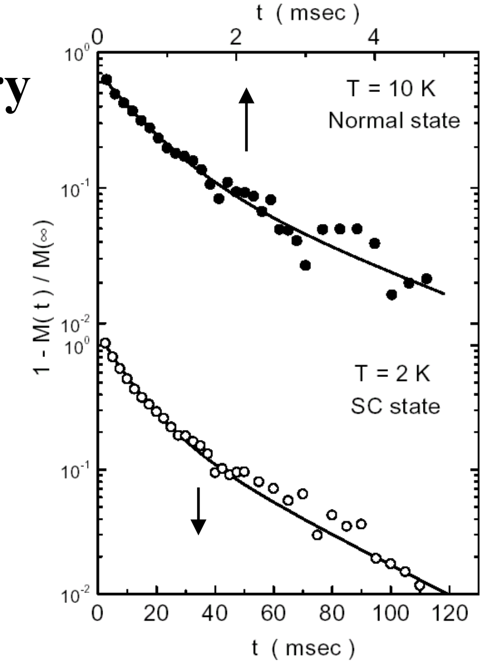
**Theoretical curve**

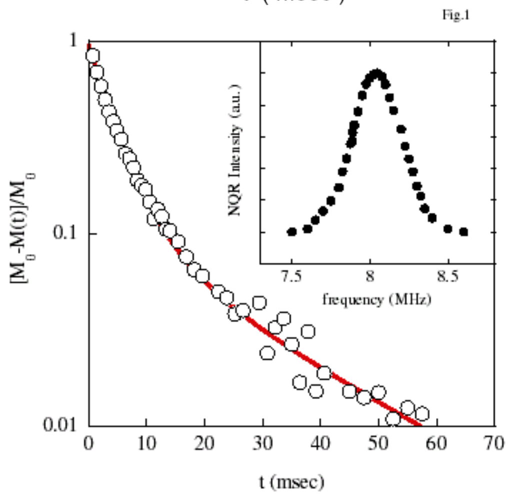
**(M(∞)-M(t))/M(∞)**

$$\propto (3/14)\exp(-3t/T_1) + (50/77)\exp(-10t/T_1) + (3/22)\exp(-21t/T_1)$$

**Fairly good fitting was obtained.**

**Recovery**



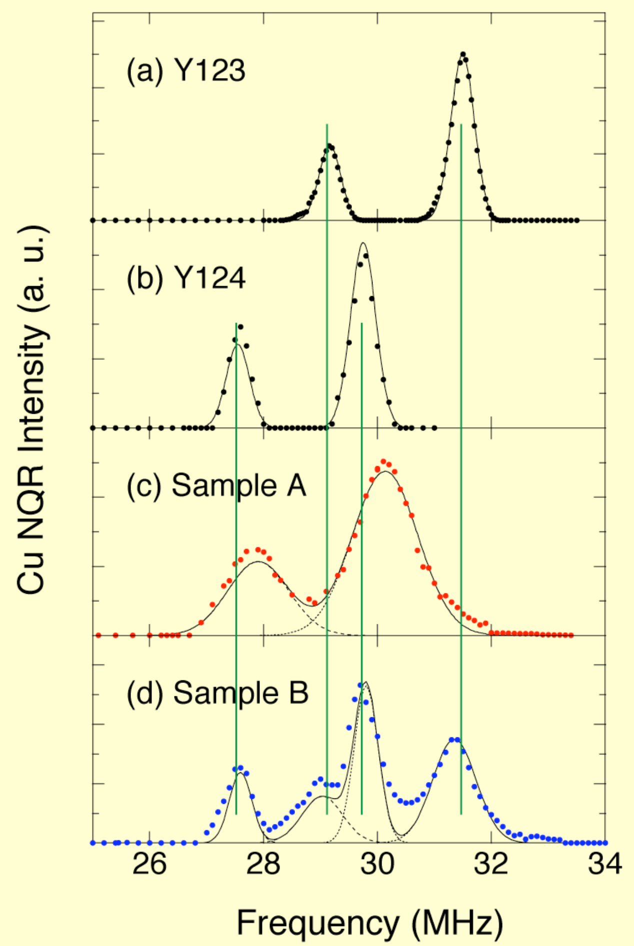




**Fujimoto *et al.***

FIG. 1: $^{59}$Co nuclear magnetization decay curve at $T$=1.7 K fitted uniquely by the expected theoretical curve (see text). The inset shows NQR line shape ($\pm3/2 \leftrightarrow \pm5/2$ transition) at whose peak $T_1$ was measured.

# Y系超伝導体のCu(2)サイトのNQR

T=1.3 K, $H_{ext} = 0$




$\nu_Q$は何で決まるか?

$$H_{eq} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left\{3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)\right\}$$

$I$=3/2 ($^{63}$Cu, $^{65}$Cu)のとき

$$\nu_Q = \frac{e^2qQ}{2h}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$eq = (1-\gamma_\infty)eq_{latt} + (1-R_Q)eq_{os}$$

$$eq_{os} = \frac{4}{7}e < r^{-3} > \qquad eq_{latt} = \sum_i \frac{e_i(3z_i^2 - r_i^2)}{r_i^5}$$

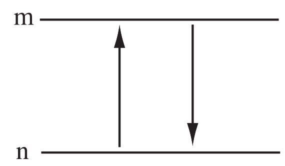
周りの格子の寄与

自分自身の電子の軌道の形

# スピン-格子緩和時間，$\mathbf{T_1}$　スピン-格子緩和率，$1/T_1$

$$1/T_1 = W_\downarrow + W_\uparrow$$

$$W_{mks,nk's'} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle mks|V|nk's'\rangle\right|^2 \delta\left(E_m + E_{ks} - E_n - E_{k's'}\right)$$

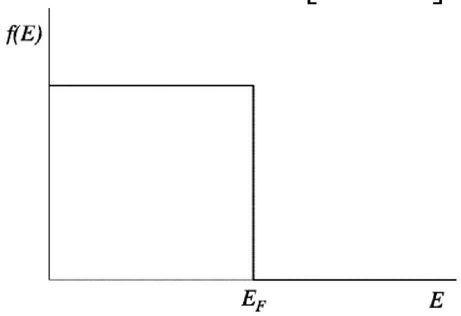


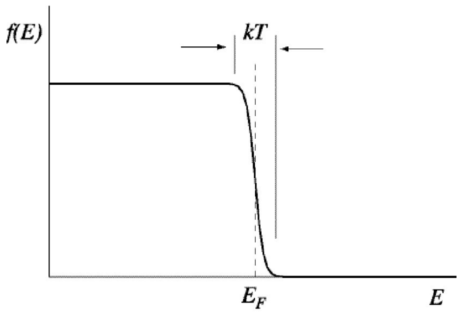

## Korringa関係

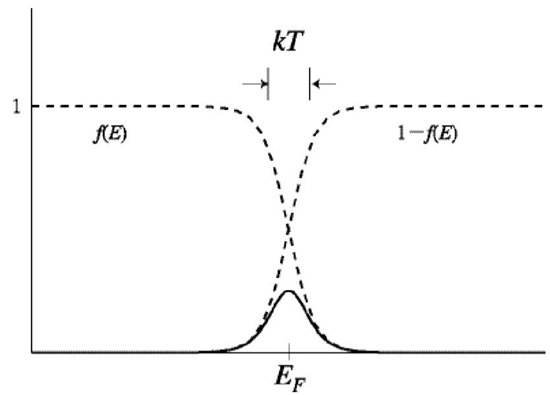
$$W_{mn} = \frac{64}{9}\pi^3\hbar^3\gamma_e^2\gamma_n^2\sum_\alpha (m|I_\alpha|n)(n|I_\alpha|m)\times\int\left\langle |u_{\mathbf{k}}(0)|^2\right\rangle_E^2 \rho^2(E) f(E)[1-f(E)]dE$$

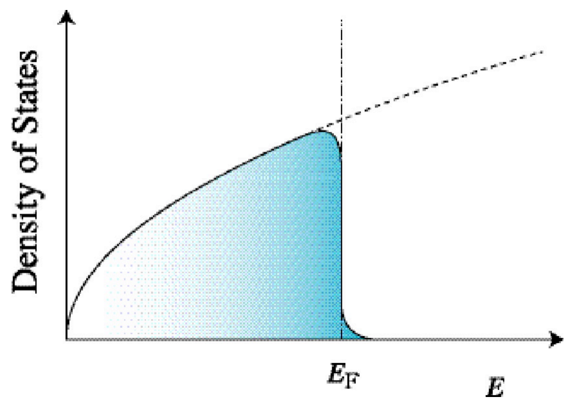
$$f(E)[1-f(E)] = k_B T\left\{-\frac{\partial f}{\partial E}\right\} \approx k_B T\delta(E-E_F)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{64}{9}\pi^3\hbar^3\gamma_e^2\gamma_n^2\left\langle |u_{\mathbf{k}}(0)|^2\right\rangle_{E_F}^2 \rho^2(E_F) k_B T$$



# BCS理論

$$(1/T_1)_s/(1/T_1)_N = 2\int_0^\infty dE N^s(E,T)^2\left(1+\frac{\Delta^2}{E^2}\right)f(E,T)\left[1-f(E,T)\right]$$

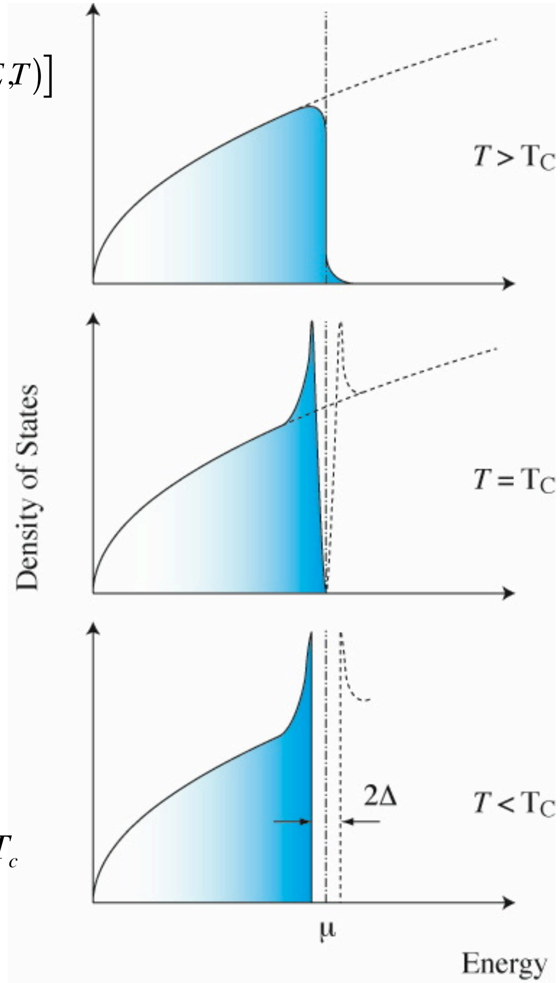
$$|E| > \Delta(T): \quad N^s(E) = N_F\frac{E}{\sqrt{E^2-|\Delta|^2}}$$

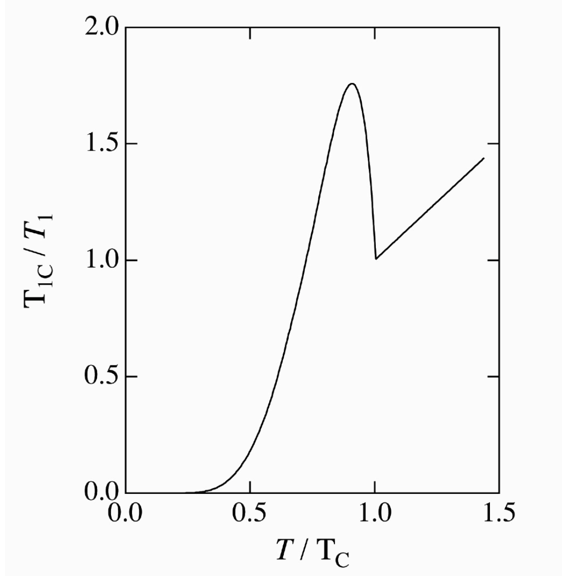
$$|E| < \Delta(T): \quad N^s(E) = 0$$

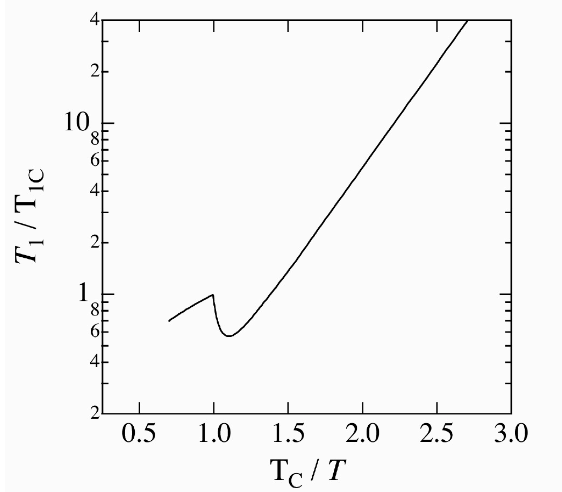
$$(1/T_1)_s/(1/T_1)_N$$

$$= \int_{|\Delta|}^\infty dE\left\{-\frac{\partial f(E)}{\partial E}\right\}\frac{E^2+|\Delta|^2}{\sqrt{E^2-|\Delta|^2}\sqrt{(E+\hbar\omega)^2-|\Delta|^2}}$$

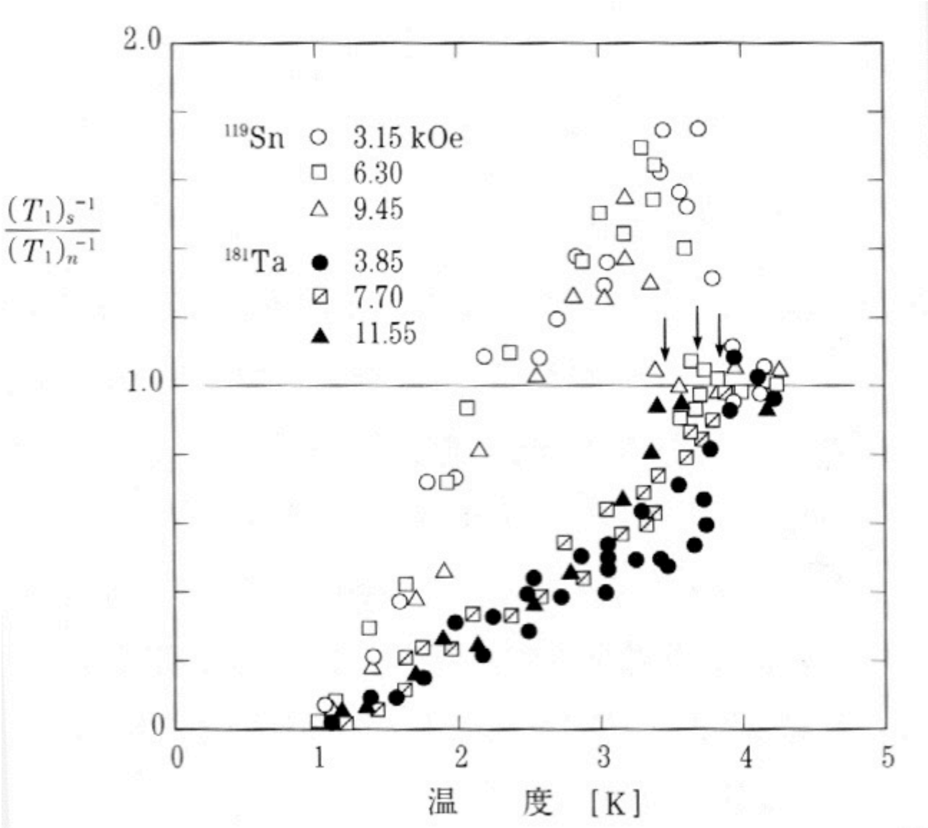
$$T << T_c: \quad 1/T_1 \propto \exp\left(-\frac{2\Delta_0(0)}{k_B T}\right), \quad 2\Delta_0(0) \cong 3.5k_B T_c$$



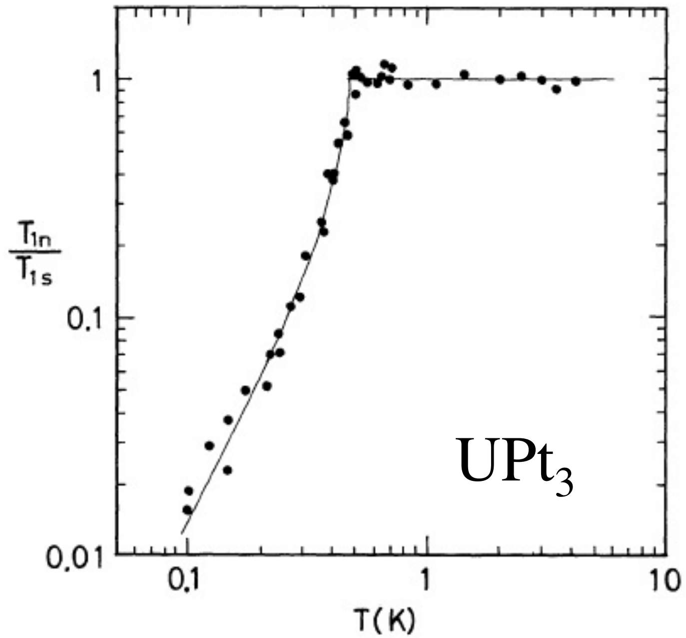



s波超伝導体

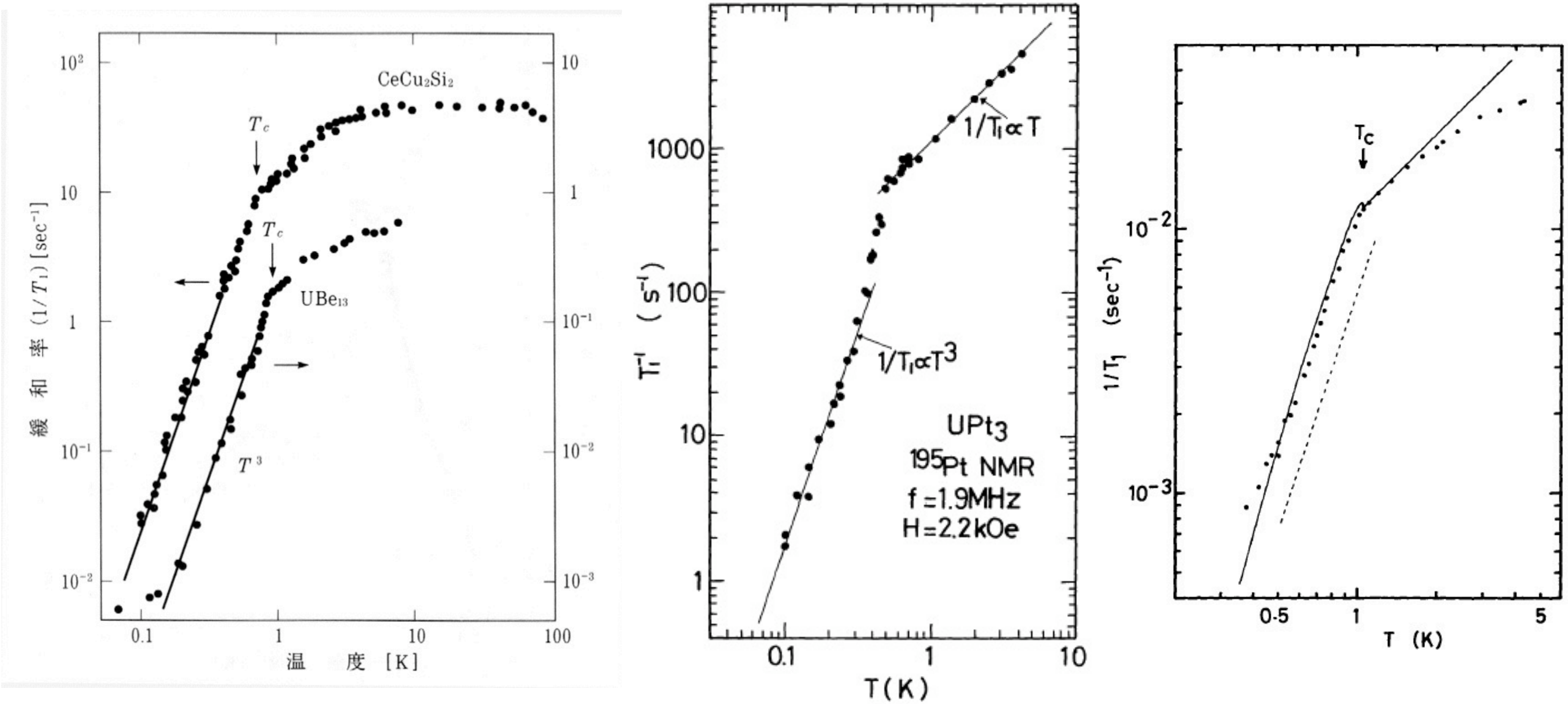



Heavy Fermion Super




p波超伝導体

# スピン-格子緩和率 $1/T_1$

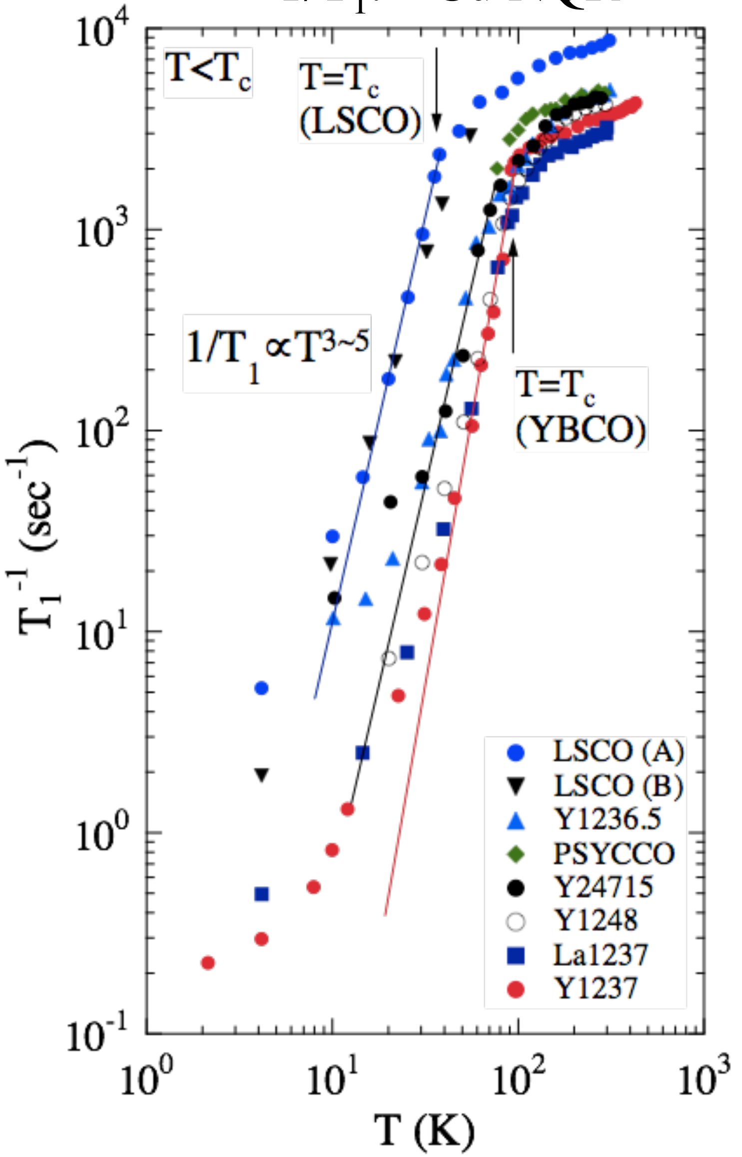


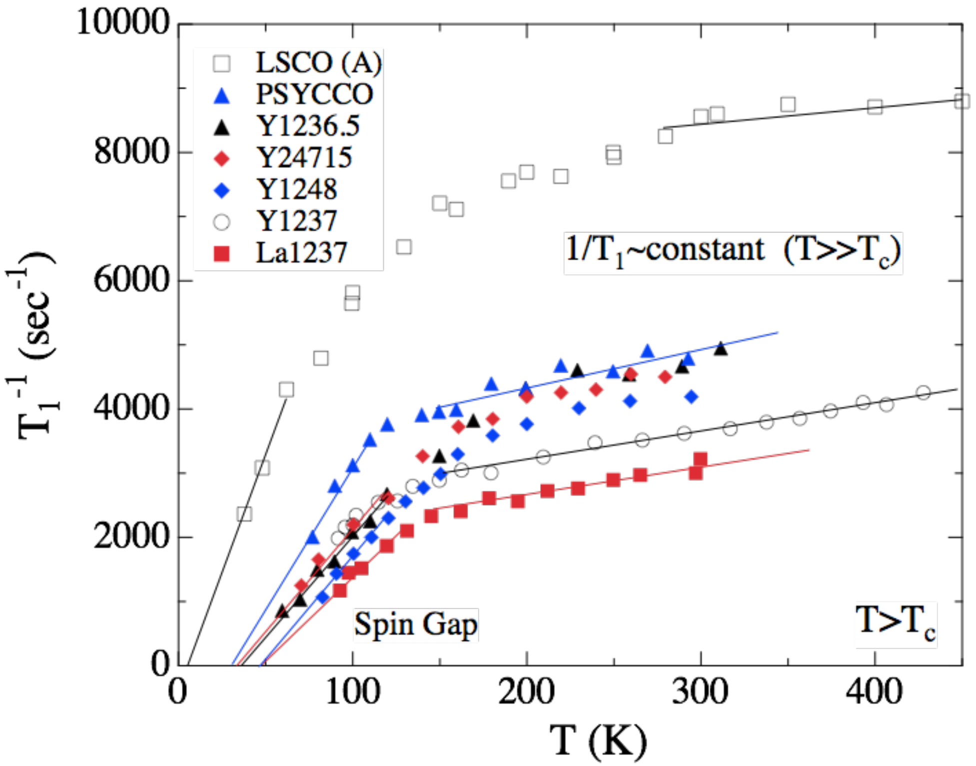

有機超伝導体
TMTSF ¹H NMR

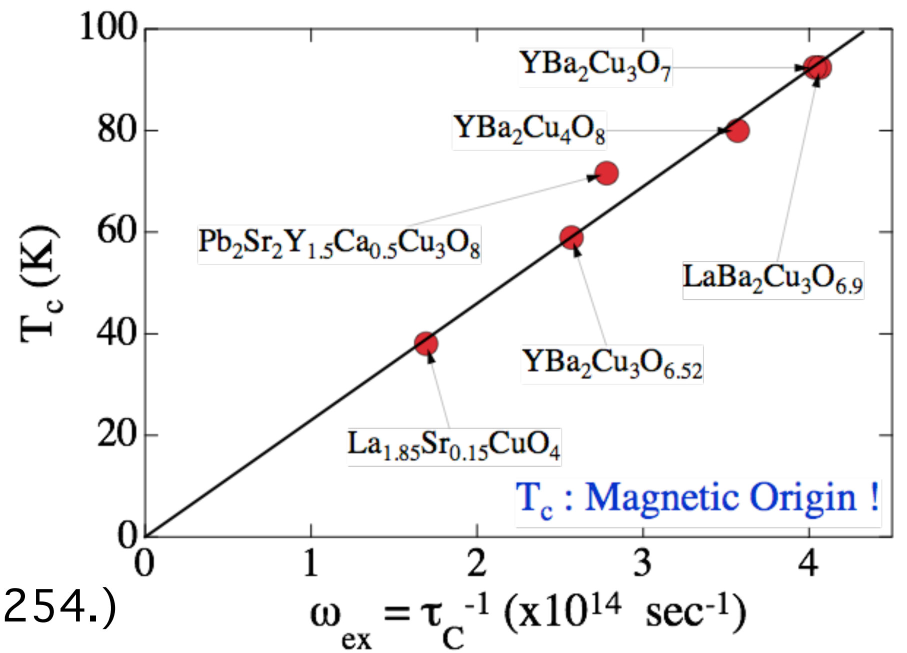
重い電子系超伝導体

# 銅酸化物高温超伝導体の核磁気緩和

## $1/T_1$: $^{63}$Cu NQR




(Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1002; 71 (1993) 1254.)

# スピン-格子緩和率，　1/ T$_1$

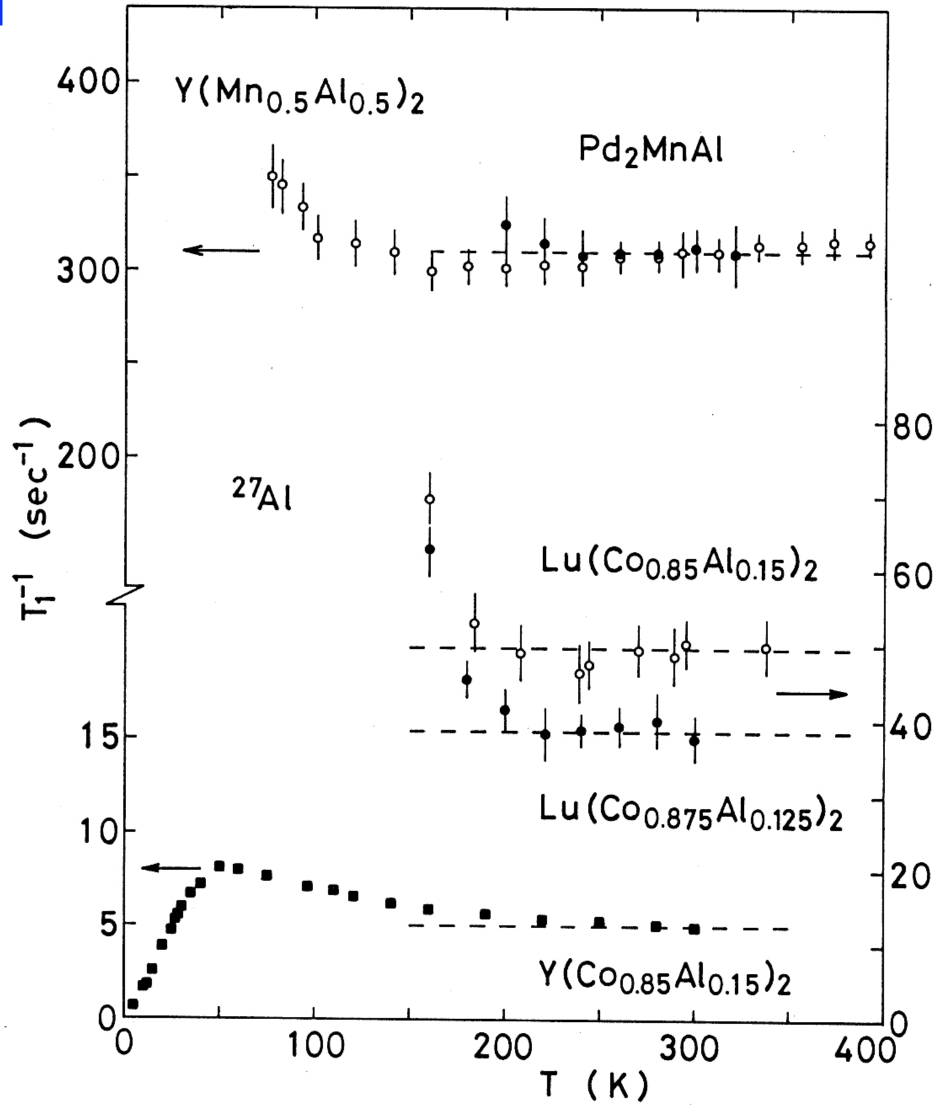
$$\frac{1}{T_1} = 2(\gamma_n A_{hf})^2 kT \sum_q \frac{\mathrm{Im}\,\chi(q\omega_0)}{\omega_0}$$

$$\frac{\mathrm{Im}\,\chi(q\omega)}{\omega} = \chi(q,0) f_q(\omega)$$

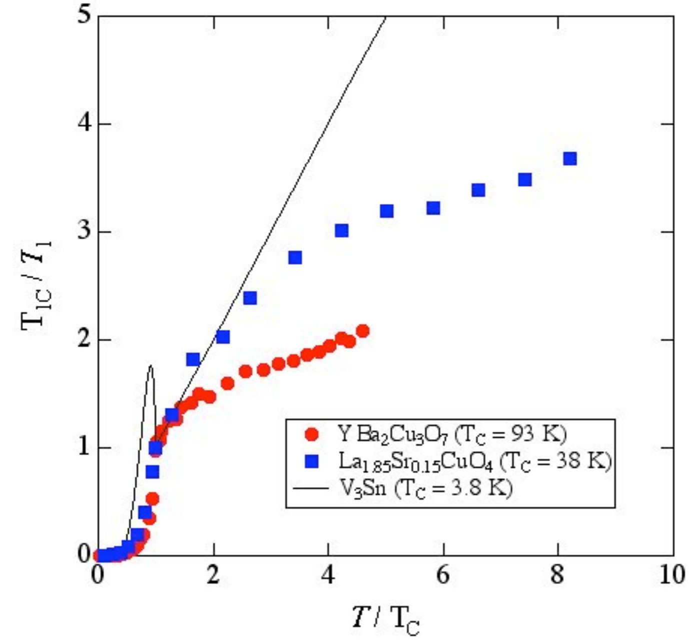
$$f_q(\omega) = \frac{\pi\Gamma_q}{\Gamma_q^2 + \omega^2} \qquad \frac{\mathrm{Im}\,\chi(q\omega_0)}{\omega_0} = \frac{\pi\chi(q,0)}{\Gamma_q}$$

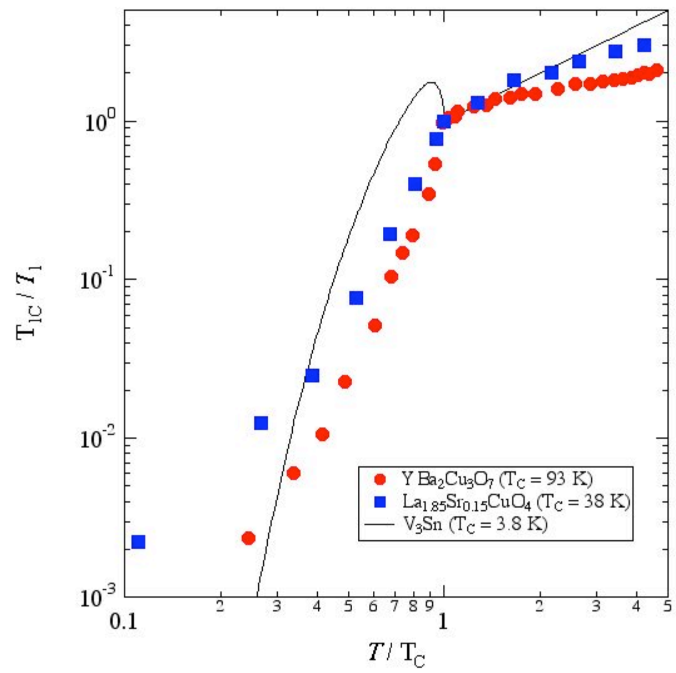
$$\frac{1}{T_1} = 2(\gamma_n A_{hf})^2 k_B T \sum_q \frac{\pi\chi(q,0)}{\Gamma_q} \approx 2(\gamma_n A)^2 k_B T \frac{\pi\chi(0,0)}{\Gamma}$$

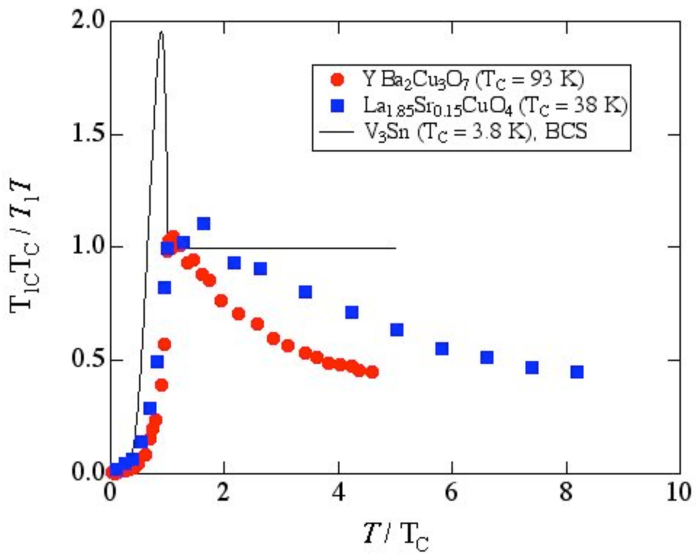
$$\xrightarrow[T>>1]{} \propto (\gamma_n A_{hf})^2 \frac{1}{\Gamma} = (\gamma_n A_{hf})^2 \tau$$

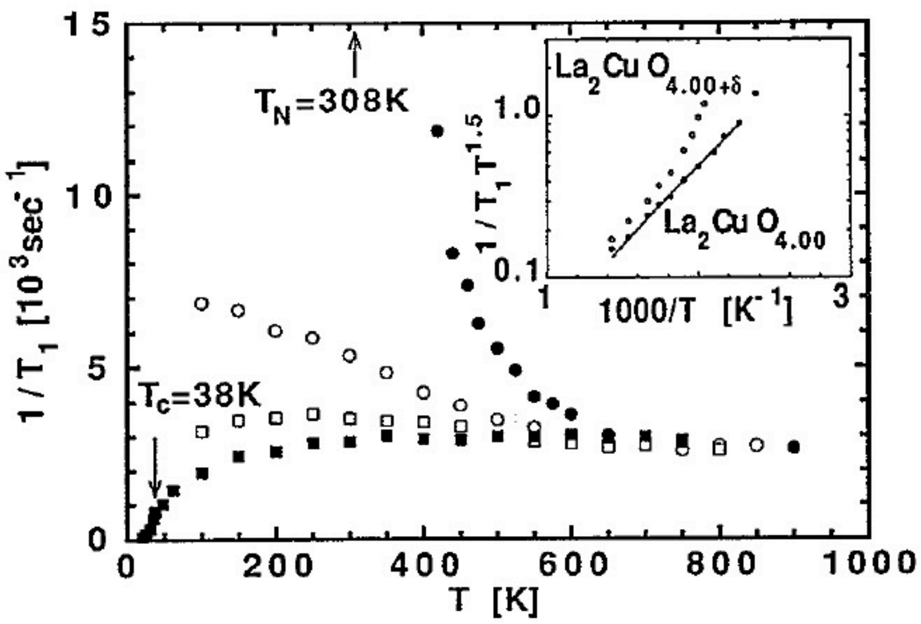


# 高温超伝導体の$1/T_1$と$1/T_1T$

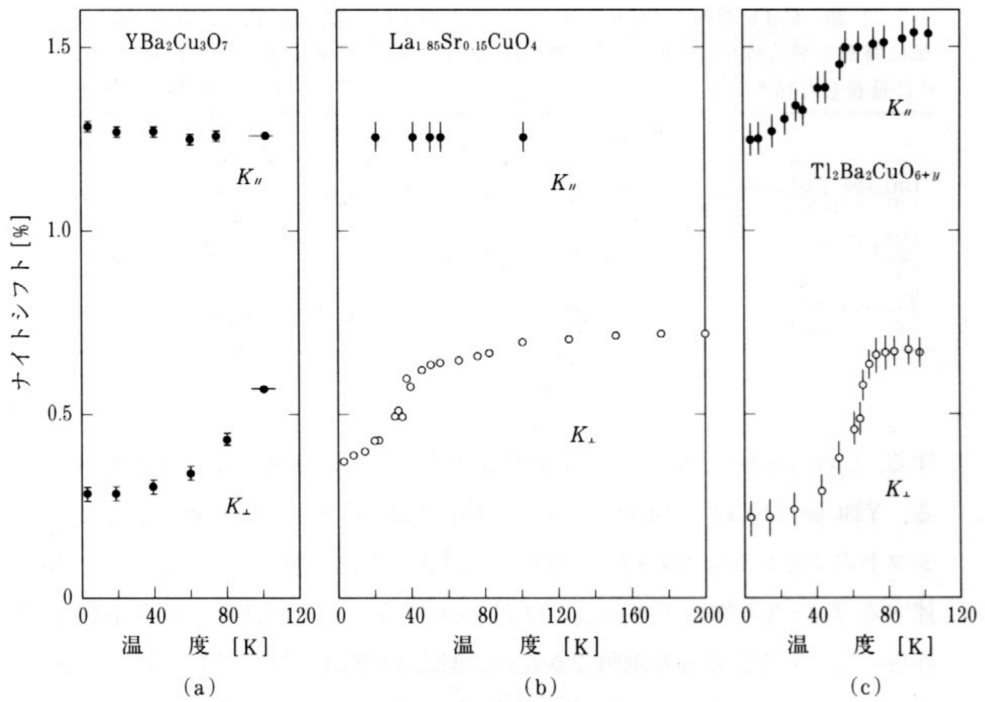


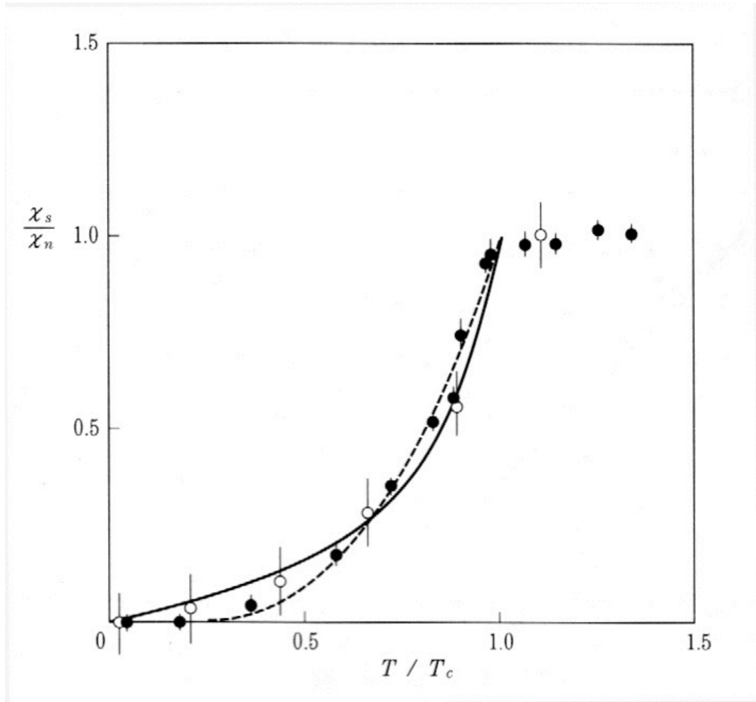



# 高温超伝導体のナイトシフトK




d波超伝導体

# Results of $Sr_2RuO_4$

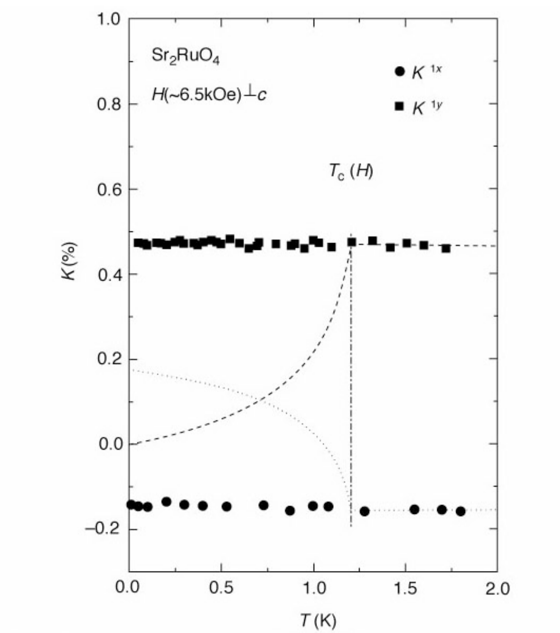
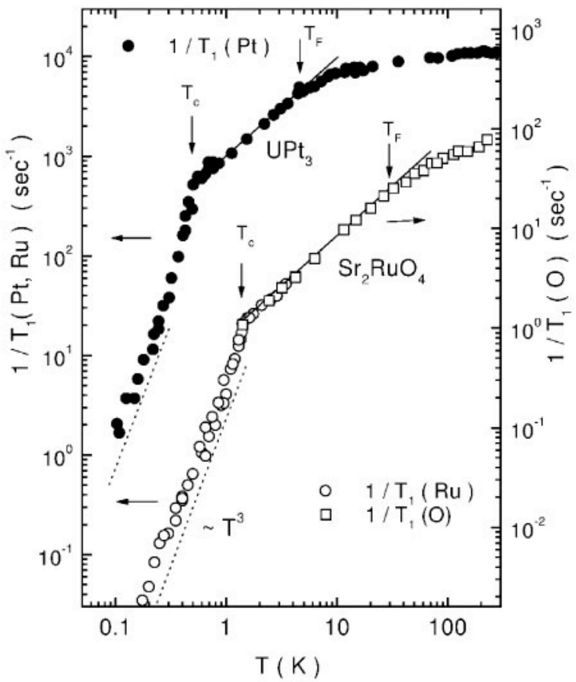



Figure 3 Temperature dependence of $K^{1x}$ and $K^{1y}$ at low temperatures. Broken lines below $T_c$ indicate the calculation for the spin-singlet d-wave state in two dimensions with $d_{x^2-y^2}$ symmetry, using the parameters ¢ ϑ Ü à ¢ 0 cos 2f Üand 2¢ 0 à 8k B T c which are compatible with those of YBa 2Cu 3O7 (ref. 15). f is the angle on the cylindrical Fermi surface of the CuO 2 plane.

Ishida et al.,
Nature **396**, 658(1998).




Ishida et al., Phys. Rev. Lett., **84**, 5387(2000).

$$1/T_1 \sim T^3 \ (< T_c)$$

$$\updownarrow$$

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \left(k_x \pm i k_y\right)\hat{z}$$

$$\left|\mathbf{d}(\mathbf{k})\right| \propto \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$$

→without nodes

Interband Proximity Effect
(Zhitomirsky et al., Phys. Rev. Lett., **87**, 057001(2001).)

Perturebation Theory
(Nomura et al., J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 404(2002).)