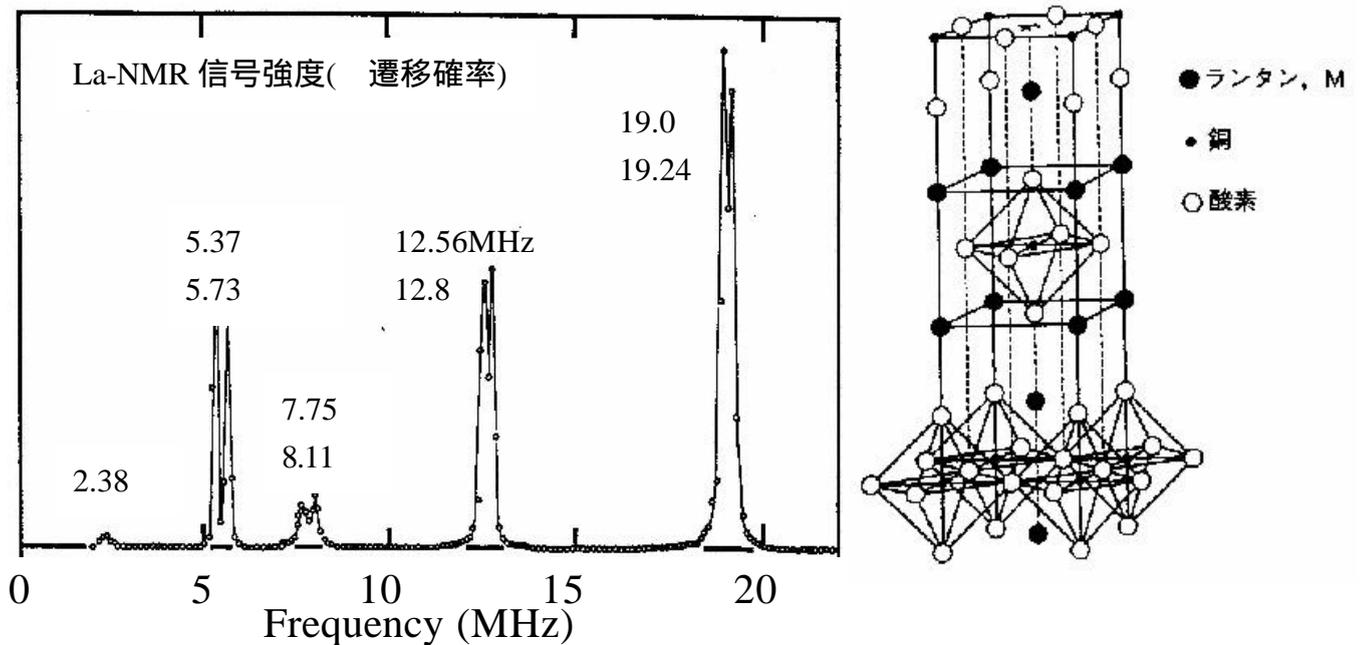


La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (ランタン、銅、酸素の化合物)は絶縁体であるが、La<sup>3+</sup> と Sr<sup>2+</sup> を一部置換することでホール(正孔)を注入すると金属(La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>)となり、 $x = 0.06 \sim 0.3$  の範囲で超伝導を示す。これは1986年にベドノルツとミュラー(1987年ノーベル賞受賞)によって発見され、その後現在まで続く高温超伝導フィーバーの引き金となった。超伝導発見の直後、La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>が反強磁性体(隣接するCu原子の3d電子スピンのように交互に逆向きに揃う)であるという重要な事実が日本の研究者によってNMRの実験で明らかにされた。量子力学で習った摂動論を使って第一線の研究に触れてみよう。



1) NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

多くの原子核はスピン角運動量  $\hbar I$  と、それに平行な磁気モーメント  $\mathbf{m} = g\hbar\mathbf{I}$  を持っている。ここで  $g$  は核磁気回転比と呼ばれ、すべての同位体の核で異なった値をとる。磁場をかけたときのハミルトニアンは  $H = -\mathbf{m} \cdot \vec{H}_0 = -g\hbar\vec{I} \cdot \vec{H}_0$  であり、エネルギー準位は  $-I \sim +I$  まで  $2I+1$  個に分裂する(ゼーマン効果)。磁場は外から電磁石で加えたものでも良いが、強磁性体や反強磁性体などでは自分自身で発生した磁場によってもエネルギー準位は分裂す

る。このエネルギー準位間隔と等しいエネルギーを持った電磁波  $h\omega$  を照射するとエネルギーの吸収が起こることを利用して、物質の「内部」の磁場を直接測るのが NMR である。(電子もスピン角運動量  $\hbar/2$  及び磁気モーメント  $\mathbf{m} = g_e \hbar/2 \cong 1.001 \mathbf{m}_B$  を持っている)。

1)  $^1\text{H}$  核、 $^{139}\text{La}$  核、及び電子を 1 テスラの磁場中に置いた場合のゼーマン分裂エネルギーを計算せよ(周波数 Hz 及び温度 K の単位で求めよ)。但し  $^1\text{H}$  核と  $^{139}\text{La}$  核の磁気モーメントは核磁子 ( $\mathbf{m}_N = 5.051 \times 10^{-27} \text{ J/T}$ ) を単位としてそれぞれ 2.79277、2.7783 である。

2)  $^{139}\text{La}$  核のスピンは  $I = \frac{7}{2}$  で、磁場が無い時は 8 重に縮退している ( $I_z = -\frac{7}{2} \sim +\frac{7}{2}$  まで等しいエネルギー準位)。z 軸方向に磁場  $H_0$  を印加したときのハミルトニアンは  $H = -g_{\text{La}} \hbar I_z H_0$  である。ここに小さな振幅  $H_1 (\ll H_0)$  を持つ x 軸方向の振動磁場を加える。このハミルトニアン  $H' = -g_{\text{La}} \hbar I_x H_1 \cos \omega t$  を摂動として、どのような遷移が起こるか考えよう。

時間に依存した摂動論によれば、遷移が起こるのは  $\langle m' | H' | m \rangle \propto \langle m' | I_x | m \rangle \neq 0$  の場合である。 $m, m'$  がどのような値となった場合に遷移が起こるか調べよ。

3)  $^{139}\text{La}$  核は原子核の電荷分布が球対称からずれているため、原子のまわりの電場勾配(電場をさらに座標で微分したもの)によっても、エネルギー準位の縮退が解ける。これは電気四重極相互作用と呼ばれ、原子核の電気四重極モーメントと電場勾配との相互作用である(演習 No.7-問7を参照)。この寄与はスピン演算子で表され、 $H_Q = \frac{\hbar \mathbf{n}_Q}{6} \{3I_z^2 - I(I+1)\}$  となることが知られている ( $\mathbf{n}_Q$  は定数)。但しこの場合の z 軸は電場勾配テンソル(結晶内のある方向)の最大主軸であり磁場の方向ではない。ゼーマン効果と電気四重極相互作用の両方が存在するときは  $H + H_Q$  の固有状態と固有エネルギーを求めることになる。

磁場と電場勾配テンソルの最大主軸方向が同じ場合は極めて簡単である。全ハミルトニアン  $H + H_Q$  の固有エネルギーを求め、 $H \gg H_Q$  及び、 $H \ll H_Q$  の各場合についてエネルギー

ギー準位を図示せよ。(ヒント：摂動は不要である。固有状態は $|I_z\rangle$ そのものである。また、この計算では $H'$ は極めて小さいので無視して良い)。

4) 電磁波による遷移が起こるのは、 $m' = m \pm 1$ の場合に限られる(これは問2の解答である)。時間に依存した摂動論によれば、遷移確率は $|\langle m' | H' | m \rangle|^2 \propto |\langle m' | I_x | m \rangle|^2$ に比例する。NMRで観測される信号強度もこれに比例する。

前問で調べたエネルギー準位の結果を参考にして、遷移が起こる周波数(=隣接準位のエネルギー差)、及び、その周波数の信号強度を調べよ。

5) 前問の結果から、全部でいくつの周波数で遷移が起こるか数えると、最初のページで示した $\text{La}_2\text{CuO}_4$ のNMRスペクトルの本数とは一致しない。なぜか。磁場の方向(外からかけた磁場ではなく反強磁性状態でのCu原子の $3d$ 電子スピンの発生した磁場)が電場勾配テンソル主軸の方向(結晶内のある決まった方向)とずれているとしたら何が起こるか考えよう。

方向のずれを反映して、ゼーマン効果のハミルトニアンは $H = -g_{\text{La}} \hbar H_{//} I_z - g_{\text{La}} \hbar H_{\perp} I_x$ となる(電気四重極相互作用のハミルトニアン $H_Q$ はそのまま)。この場合は $H + H_Q$ に対して $|I_z\rangle$ はもはや固有状態でなくなる。 $H \ll H_Q$ として、二次摂動を使って固有状態を求め、実際に観測されるNMRスペクトルの本数を説明せよ。

6) 二次摂動で計算したエネルギー準位からNMRスペクトル周波数の計算値を求め、実際に観測されたスペクトルと比較することにより、 $H_{//}$ ,  $H_{\perp}$ ,  $\mathbf{n}_Q$ を数値的に求め、反強磁性状態にある電子スピンの方向を議論せよ。

7) 興味がある人は図書館に行き、Journal of the Physical Society of Japan, vol.56, (1987) p4559-4570, T. Nishihara, H. Yasuoka *et al.* を見えて下さい。

後藤 gotoo-t@hoffman.cc.sophia.ac.jp (内線 3356 又は 3348)