

核磁気共鳴の原理と応用 - I

- 核磁気共鳴(NMR)の原理
- 物質科学への応用：磁性、超伝導研究の最前線
金属人工格子、高温超伝導

医学診断への応用：電波で体の中が見える！
核磁気共鳴断層撮影(MRI)

日本原子力研究開発機構
先端基礎研究センター
安岡 弘志

21世紀COE(大阪大学)
「究極と統合の新しい基礎科学」
平成19年度 講義

核磁気共鳴法を用いた研究の広がり

Nuclear Magnetic Resonance: NMR

物理、工学の分野

磁性体、超伝導体の起源の解明
表面・界面の構造、物性、機能
析出、相分離、格子欠陥
NMR量子コンピュータ

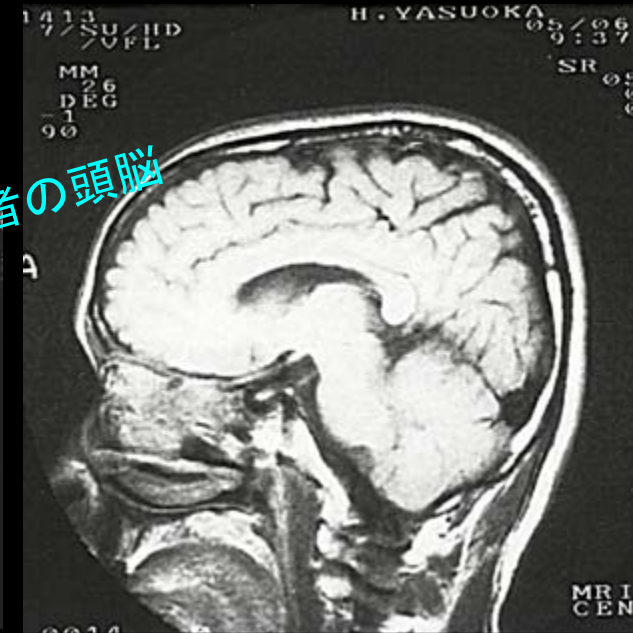
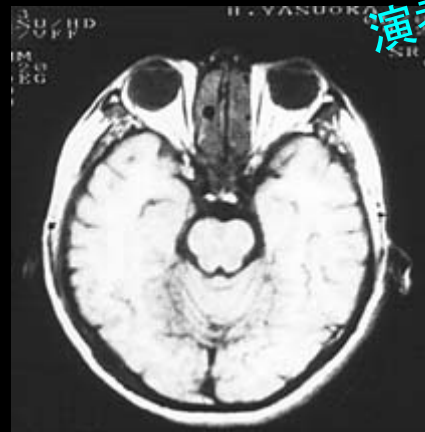
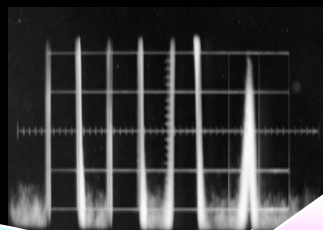
医学の分野

ガン細胞の早期発見、
新しい診断技術
核磁気共鳴断層撮影
(MRI)

NMR

化学、生物学の分野

分子の構造解析
DNAの構造解析

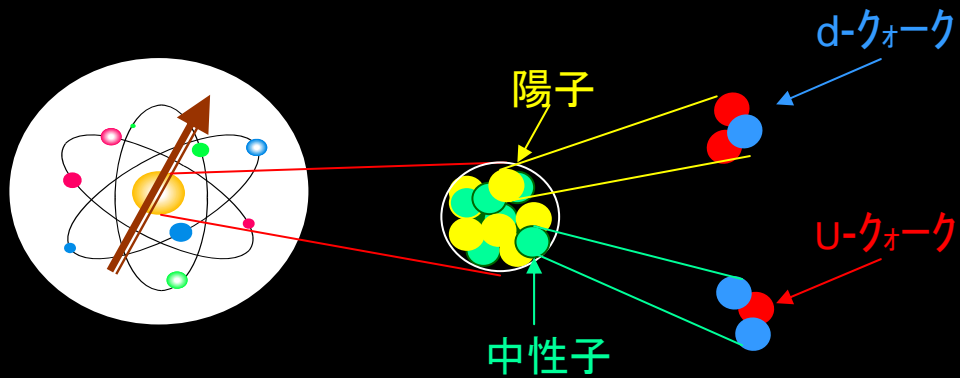


核磁気共鳴の原理

原子核の磁気双極子相互作用

孤立した原子核スピンと共鳴

原子核スピン



$$A = Z + N$$

Z: Proton (u u d) (+1, 1/2)

N: Neutron (u d d) (0, 1/2)

電荷 スピン
 $\left(\frac{2}{3}\right) \left(-\frac{1}{3}\right)$

Nuclear Spin

$$\vec{I} = \sum_{i=1}^A \vec{L}_i + \sum_{i=1}^A \vec{S}_i$$

1) A: odd number $\rightarrow I = (n+1/2)$

2) A: even number

z and N both even $\rightarrow I = 0$

z and N both odd $\rightarrow I = n$

Rotational Angular
Momentum

"Nuclear Spin: $I\hbar$ "

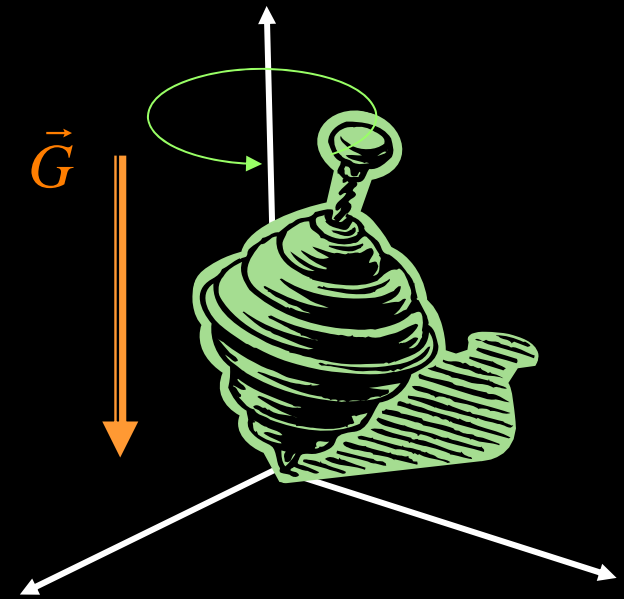
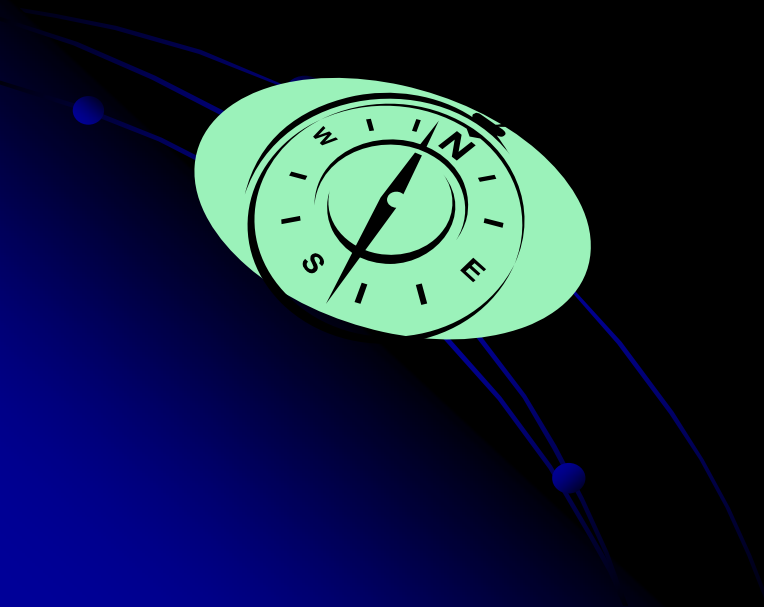
核の磁気モーメントと歳差運動

- 多くの原子核は小さな棒磁石である。

核磁気モーメント $\rightarrow \vec{\mu}_n = \gamma_n \hbar \cdot \vec{I}$

I : 核スピン (回転の角運動量)

γ_n : 核磁気回転比

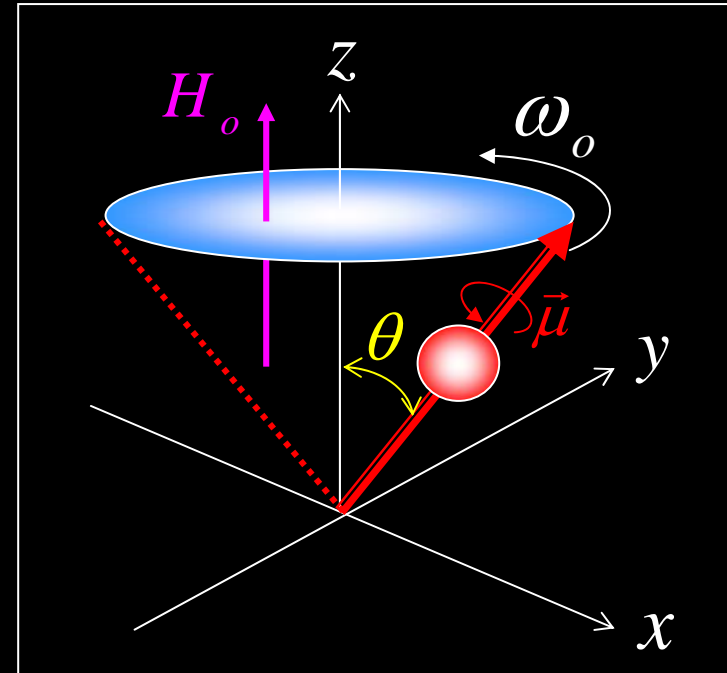


核磁気モメントの磁場中での自由運動

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma_n (\vec{\mu} \times \vec{H})$$
$$(\vec{\mu} = \gamma_n \hbar \vec{I})$$

$$\mu_x = \mu \sin \theta \cos \omega_o t$$
$$\mu_y = \mu \sin \theta \sin \omega_o t$$
$$\mu_z = \mu \cos \theta \quad (\omega_o = \gamma_n H_o)$$

歳差運動



重力場下でのコマの運動の如く、磁場 H_o を軸として ω_o の周波数で“みそすり”運動をする。

⇒ 歳差運動 (ω_o : Larmor Precession Frequency)

振動磁場の影響

静磁場と直行する振動磁場を加える

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma_n \left[H_o + \vec{H}_x(t) \right]$$

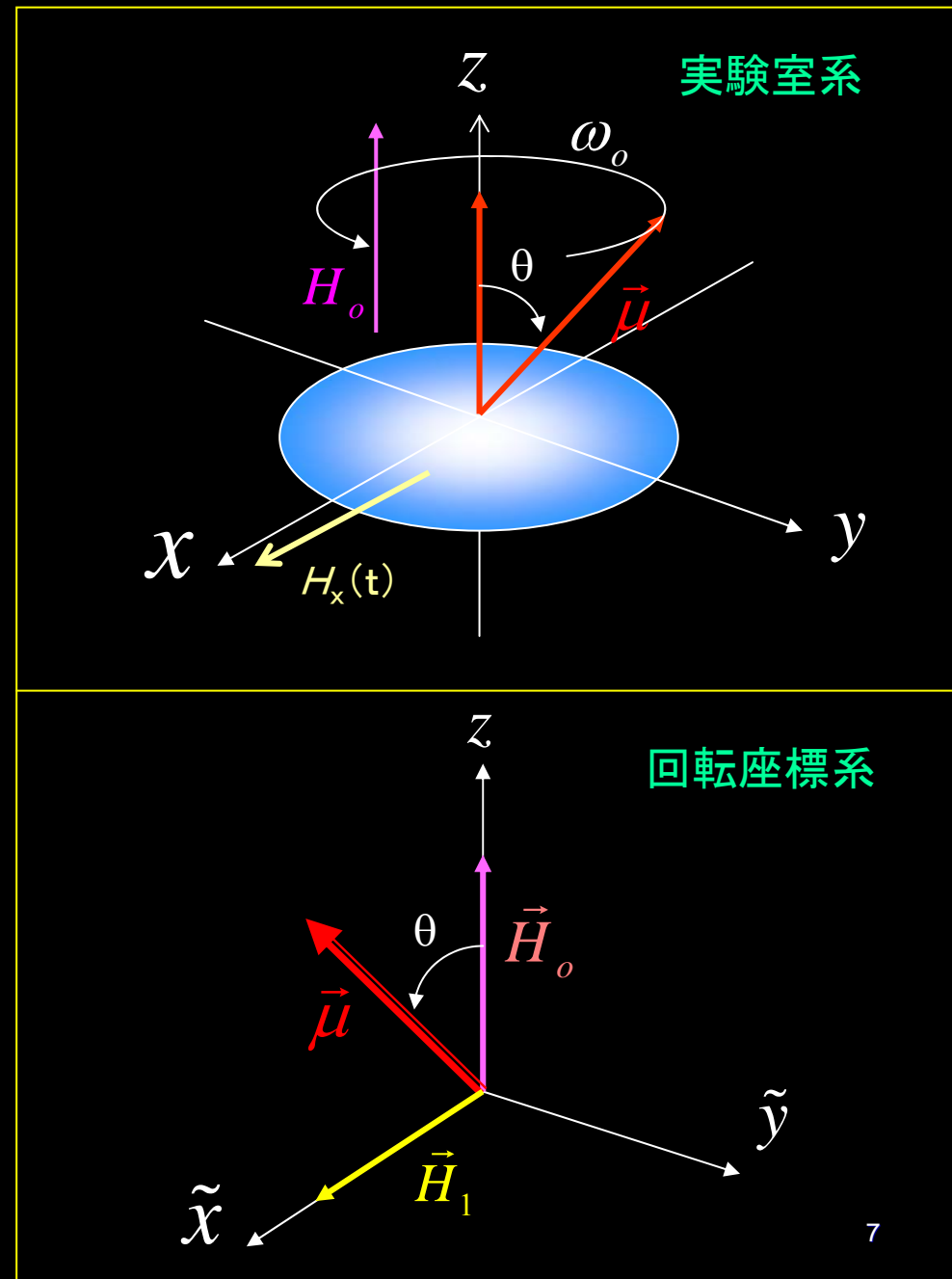
$$H_x(t) = 2H_1 \cos \omega_o t$$



$$H_R = H_1 (\cos \omega_o t + \sin \omega_o t)$$

$$H_L = H_1 (\cos \omega_o t - \sin \omega_o t)$$

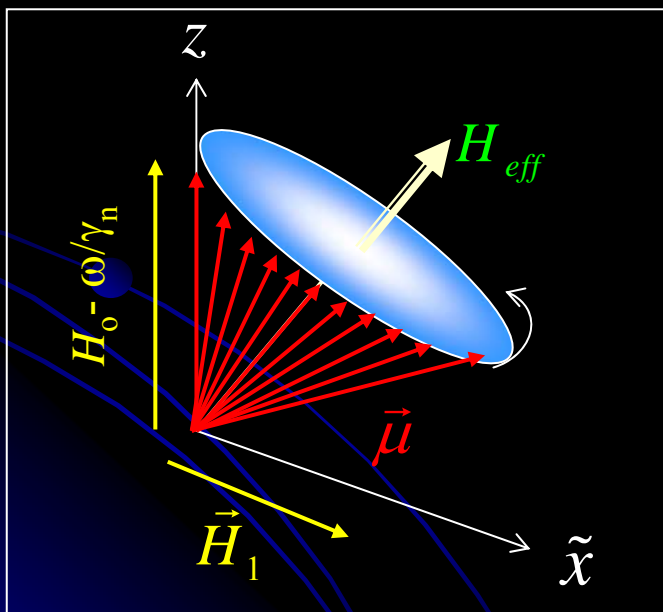
H_1 の時間変化はz-軸を中心として ω_o で回転する座標系をとることで消去することができる。



回転座標系

$H_x(t)$ の時間変化はz-方向を軸として核周波数 ω で回転する
“回転座標系”で眺めることによって省く事が出来る。

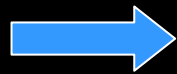
$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \vec{\mu} \times \gamma_n \left[i\vec{H}_1 + k(\vec{H}_o - \frac{\vec{\omega}}{\gamma_n}) \right]$$



核モーメントは H_{eff} を軸として歳差運動をする

回転座標系での運動

$$\left(\vec{H}_o - \frac{\vec{\omega}}{\gamma_n}\right) = 0$$

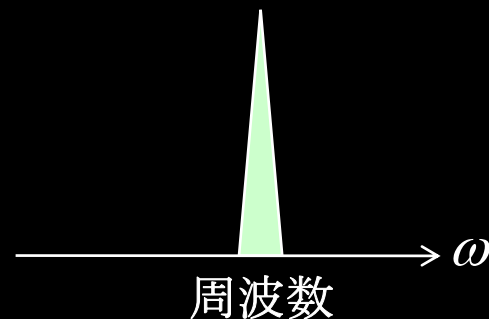


磁気共鳴現象

$$\omega = \gamma_n \cdot H_o$$

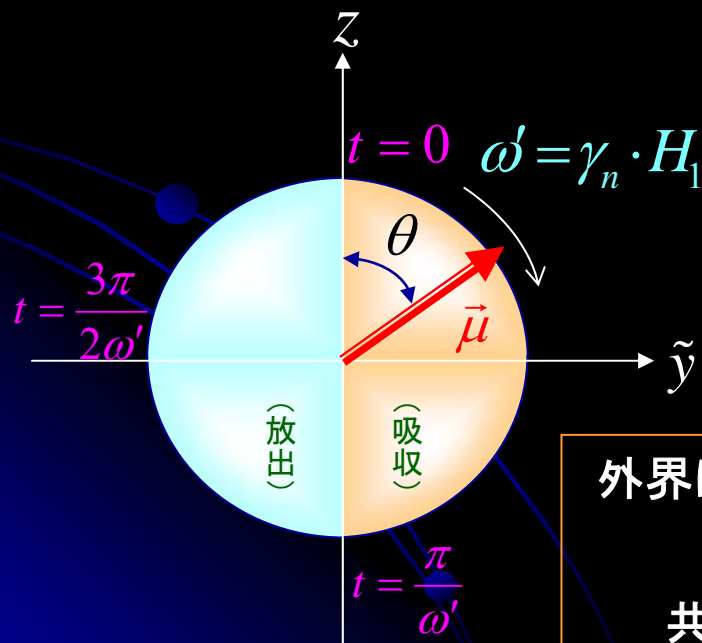
の時、原子核は H_1 のみを感じ、 H_1 を軸として (xy 面内で歳差運動をする。

章動運動



For Example:

^1H : $\nu(\text{res}) = 42.5759 \text{ MHz/T}$
 ^{63}Cu : $\nu(\text{res}) = 11.285 \text{ MHz/T}$



外界に対しエネルギーの吸収と放出を繰り返すのみ。

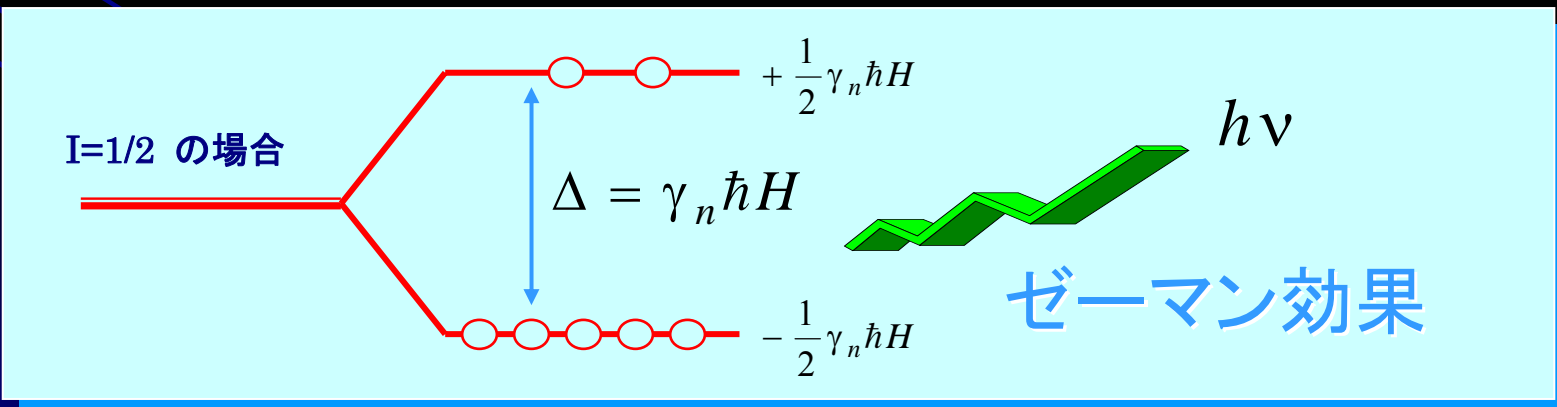
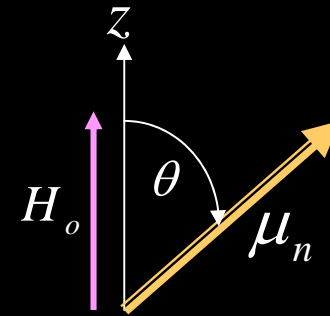
共鳴の原理で、吸収は起こらない！

相互作用している原子核スピン系と 共鳴吸収

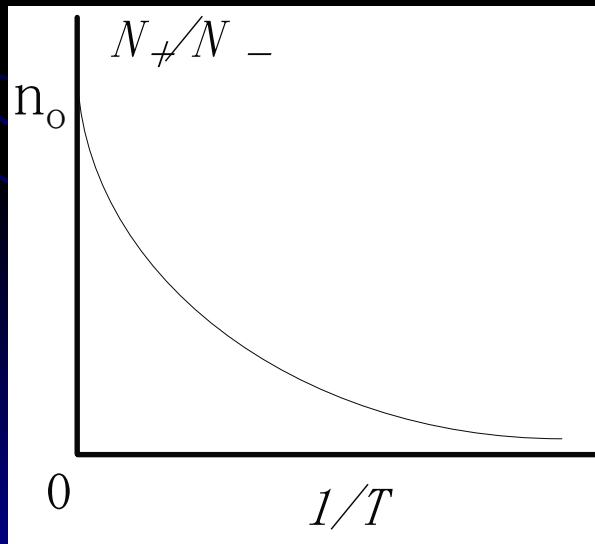
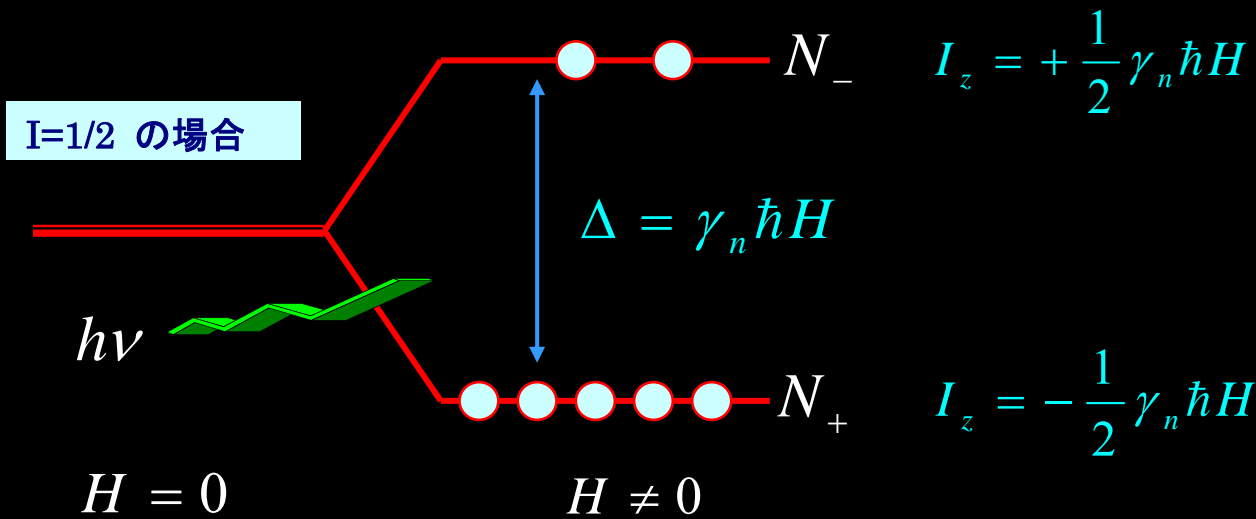
ゼーマン効果

- 磁場中で核の棒磁石は磁場に平行なエネルギーの低い状態と反並行のエネルギーの高い状態に分裂する。
- 分裂の大きさは核の性質(核磁気モーメント)によって決まる。

$$E = -\gamma_n \hbar \vec{I} \cdot \vec{H} = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{H} = -\mu_n H \cos \theta$$
$$h\nu = \gamma_n \hbar H_o \rightarrow \omega_o = \gamma_n H_o$$



ボルツマン分布



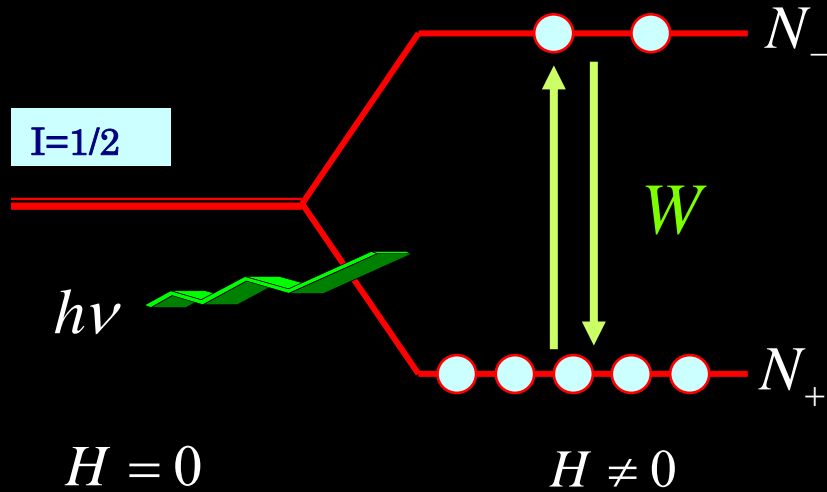
$$N = N_+ + N_-$$

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right] = \exp\left[\frac{-\gamma_n \hbar H_0}{kT}\right]$$

$$T \rightarrow \infty : N_+ = N_-$$

$$T \rightarrow 0 : N_+ = N, N_- = 0$$

遷移確率



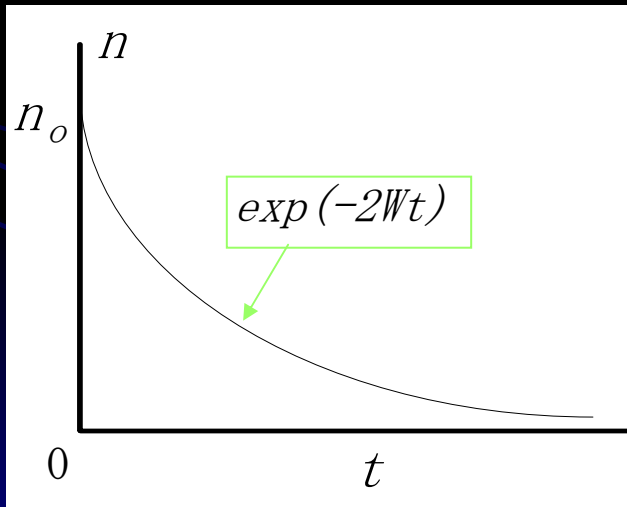
$$\frac{dN_+}{dt} = WN_- - WN_+$$

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

$$N = N_+ + N_-, \quad n = N_+ - N_-$$

W : 単位時間あたりの遷移確率

Transition Probability per second



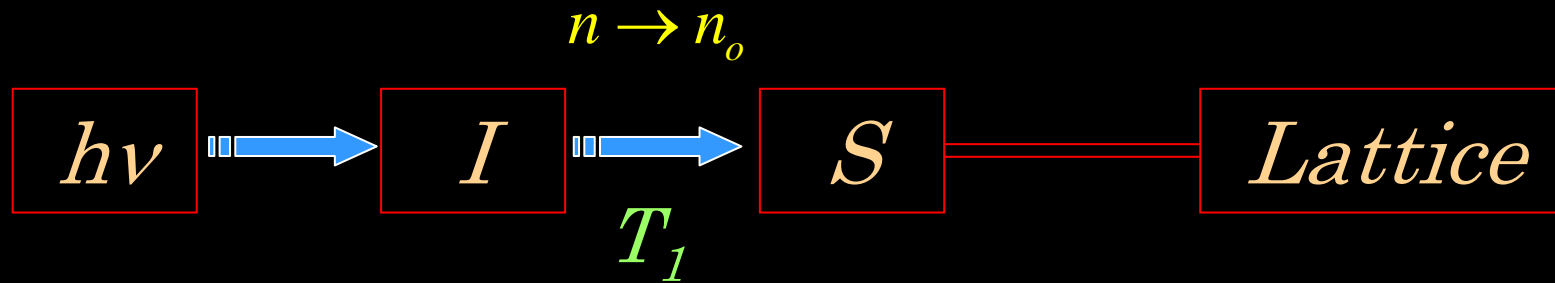
$$N_+ = \frac{1}{2}(N + n), \quad N_- = \frac{1}{2}(N - n)$$

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

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \rightarrow n = n_0 \exp[-2Wt]$$

$t \rightarrow \text{long} : N_+ = N_- \Rightarrow T \rightarrow \text{increase}$

核磁気緩和



$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \rightarrow n = n_0 = A \exp\left[\frac{-t}{T_1}\right]$$

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1}$$

定常解 : $dn/dt = 0 \rightarrow n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1}$

as long as $2WT_1 \ll 1 \rightarrow n = n_0$

高周波エネルギーの吸収はゼーマン準位間の熱平衡分布を乱さない。

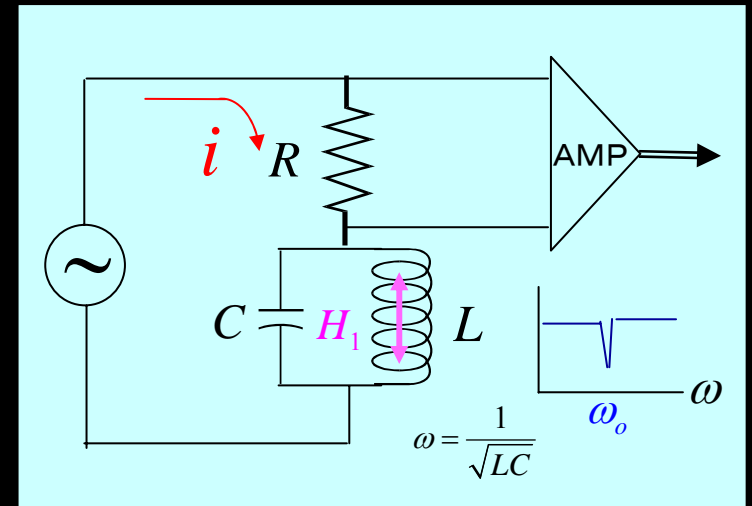


共鳴吸収

核磁気共鳴吸収

単位時間あたりに吸収されるエネルギー:

$$\begin{aligned}\frac{dE}{dt} &= N_+ W \hbar \omega_0 - N_- W \hbar \omega_0 = n \hbar \omega_0 W \\ &= n_0 \hbar \omega_0 \frac{W}{1 + 2WT_1} \quad : \quad W \times H_1^2 \\ &= n_0 \hbar \omega_0 H_1^2 \quad : \quad \text{if } T_1 \ll \frac{1}{2W}\end{aligned}$$



原子核の四重極子モーメントと 電場勾配との相互作用

核四重極共鳴

核四重極共鳴とは？

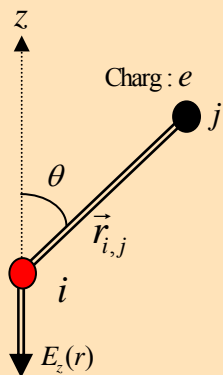
Nuclear Quadrupole Resonance : NQR

- 核スピンの1/2より大きい原子核は核四重極モーメント、 eQ 、を持ち、原子核位置での電場勾配、 eq 、と相互作用する。

$$\mathcal{H} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 - I_-^2) \right] \mathcal{H}$$

$$eq \equiv V_{zz}, \quad \eta \equiv \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}}$$

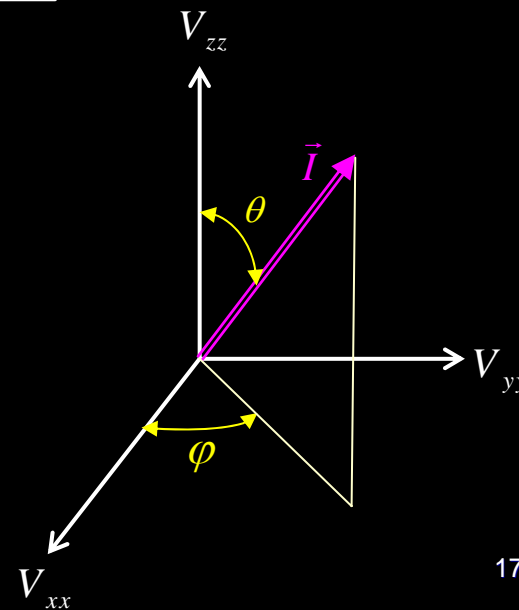
電場勾配



$$\text{Potential: } V(r) = \frac{e}{r_{i,j}}$$

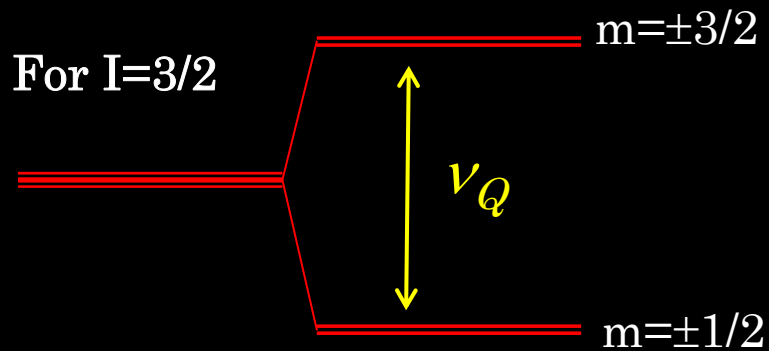
$$\text{Field: } E_z(r) = -\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{e}{r_{i,j}^2} (\cos \theta)$$

$$\text{Gradient: } eQ \equiv V_{zz} \equiv \frac{\partial E_z(r)}{\partial z} = \frac{e}{r_{i,j}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$



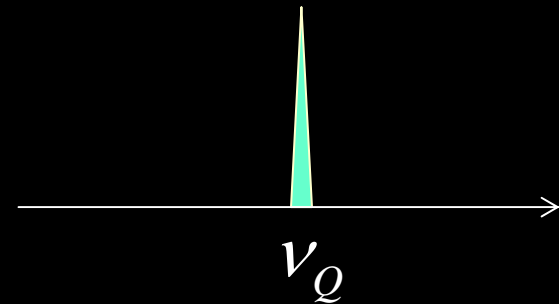
電場勾配下（無磁場）でのNQR

電場勾配が軸対象の場合 ($\eta = 0$)



$$E_m = \frac{1}{4} \nu_Q \cdot [3m^2 - I(I+1)]$$

$$\nu_Q \equiv \frac{3e^2 q Q}{h 2I(2I-1)}$$

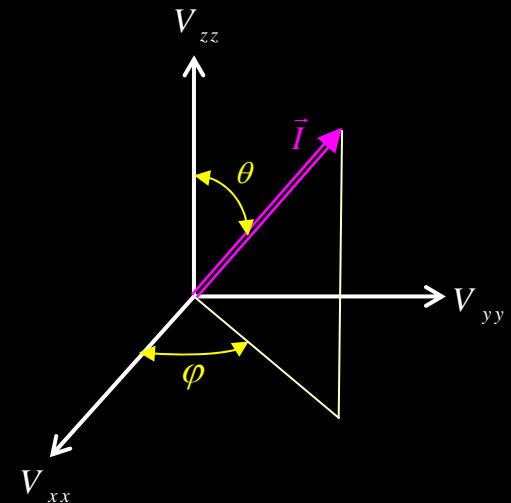
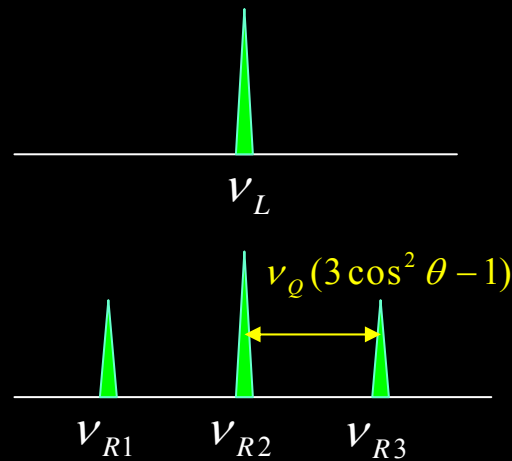
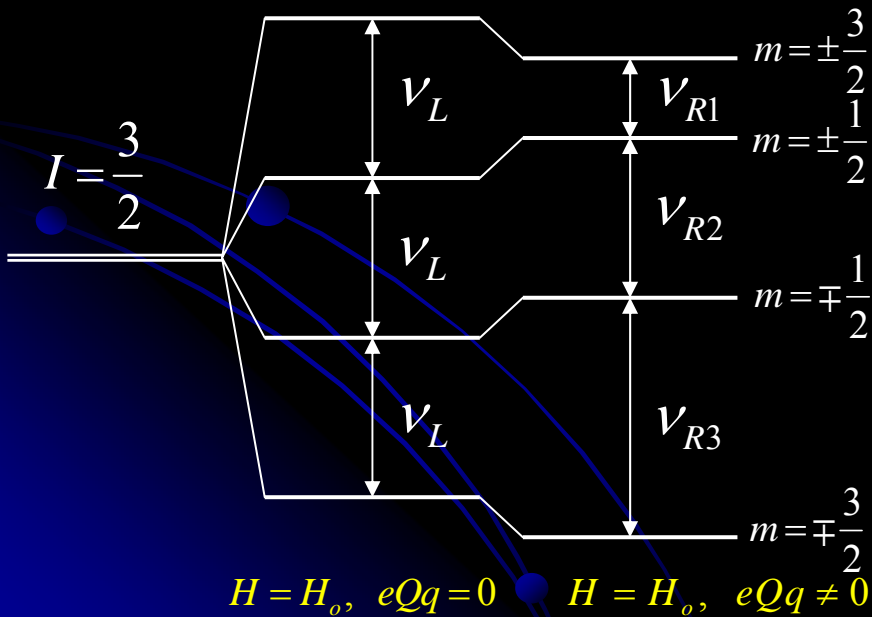


磁場と電場勾配が共存する場合

$$\mathcal{H}_n = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3m - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 - I_-^2) \right]$$

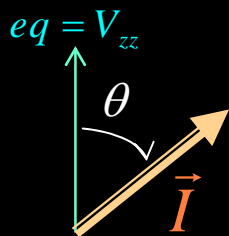
$$\nu_R = \nu_L + \frac{\nu_Q}{2} \left(m - \frac{1}{2} \right) (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos \varphi)$$

$$\nu_L \equiv \frac{\gamma_n}{2\pi} H, \quad \nu_Q \equiv \frac{e^2 q Q}{2h}, \quad \eta \equiv \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

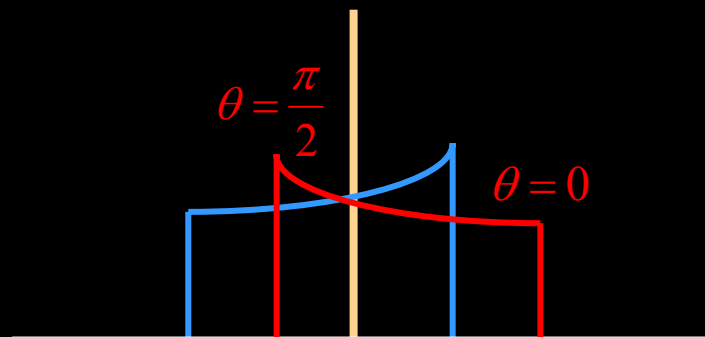


粉末試料でのNMRスペクトル

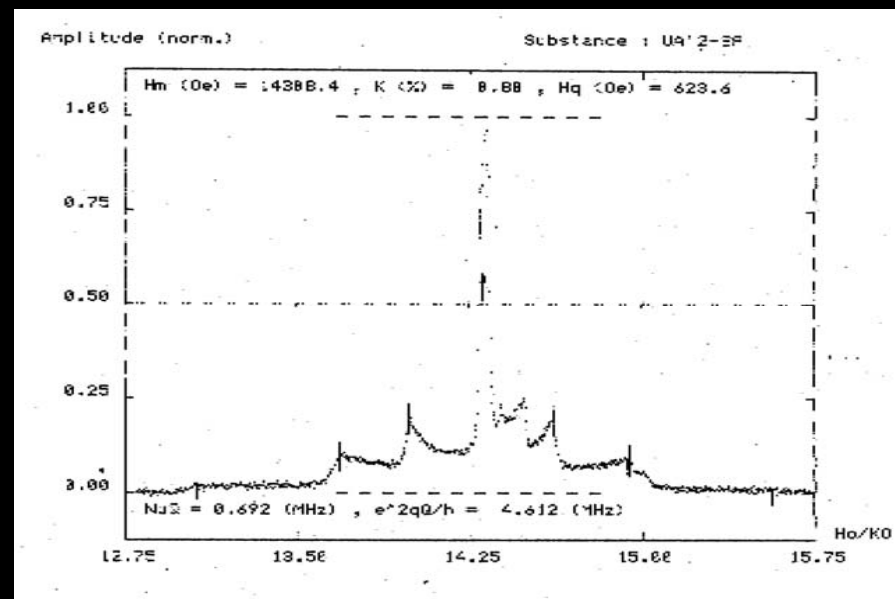
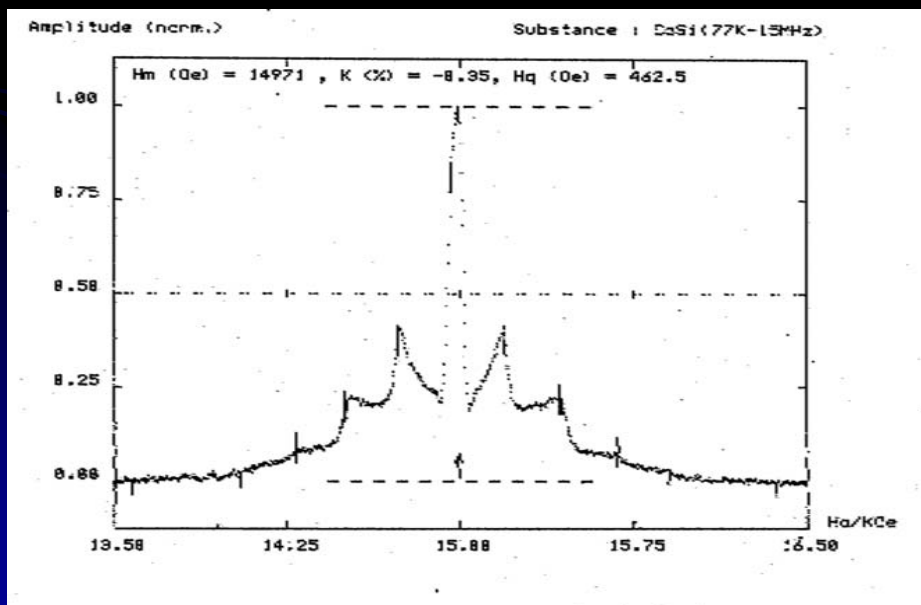
$$\nu_R = \nu_L + \frac{\nu_Q}{2} \left(m - \frac{1}{2} \right) (3\cos^2\theta - 1)$$



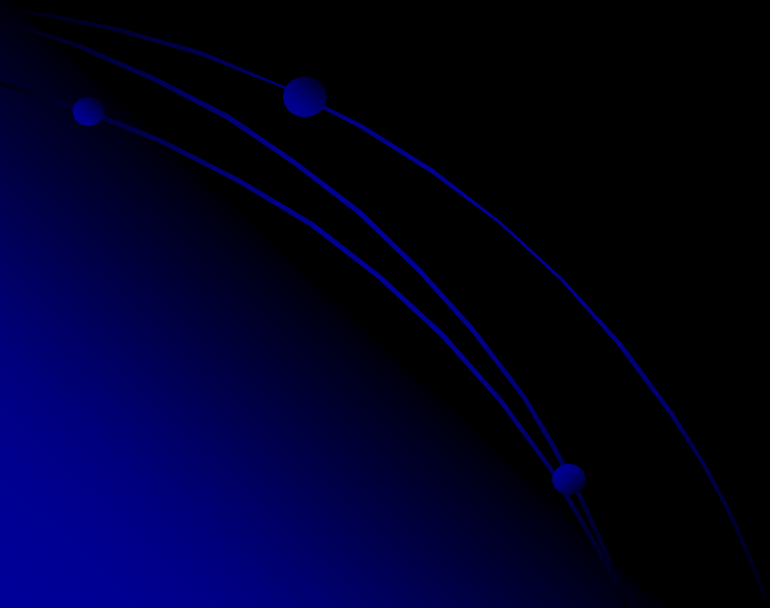
^{59}Co -NMR in CoSi with eqQ



^{27}Al -NMR in UAl_2 with eqQ



核磁気共鳴の観測



核磁気緩和現象の古典的説明: ブロッチ方程式

巨視的な核磁化の運動方程式は、原子核位置での磁場の揺らぎによる減衰項によって変更を受ける。

$$\frac{M_o - M_z}{T_1}, \quad \frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{M_y}{T_2}$$

T_1 : 縦緩和時間

スピン・格子緩和時間

T_2 : 横緩和時間

スピン・スピン緩和時間

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma_n (\vec{M} \times \vec{H}) + \frac{M_{x,y}}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma_n (\vec{M} \times \vec{H}) + \frac{M_o - M_z}{T_1}$$

$$\chi_n'(\omega) = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \frac{T_2(\omega_o - \omega)}{1 + T_2^2(\omega_o - \omega)^2 + (\gamma_n^2 T_1 T_2) H_1^2}$$

$$\chi_n''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \frac{1}{1 + T_2^2(\omega_o - \omega)^2 + (\gamma_n^2 T_1 T_2) H_1^2}$$

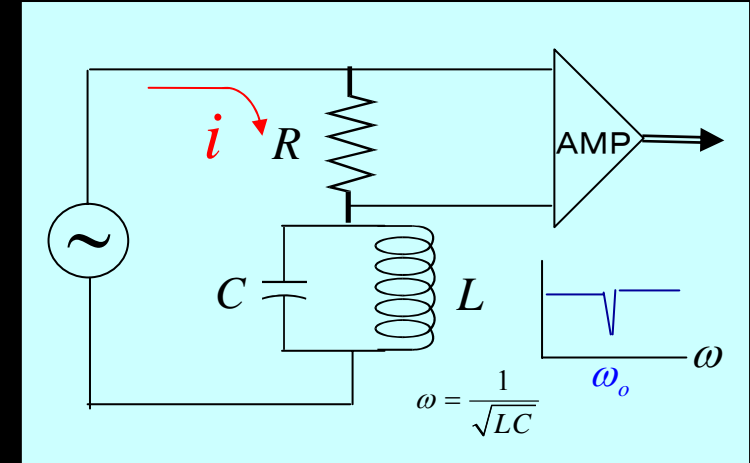
核磁気共鳴の測定方法

➤ 定常法

高周波電場を定常的に印可し原子核スピン系の吸収を高周波電流の変化分として検出する。

共鳴線がシャープな場合。

共鳴位置や形の精密測定に適す。

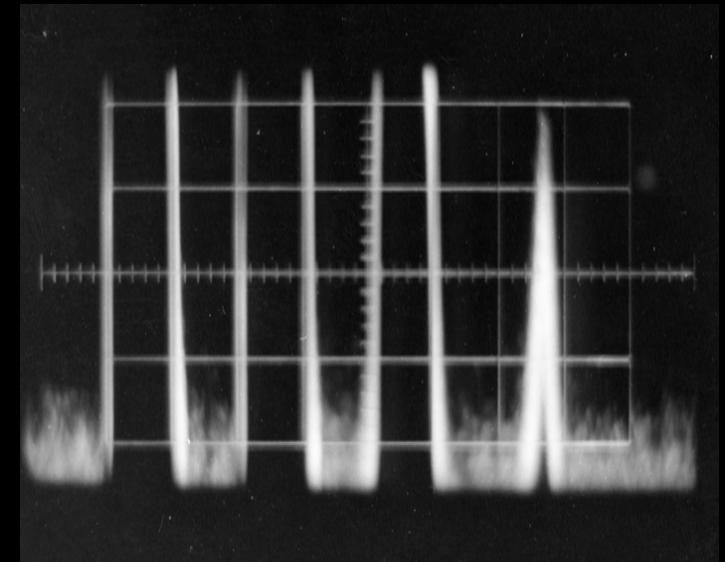


➤ パルス法

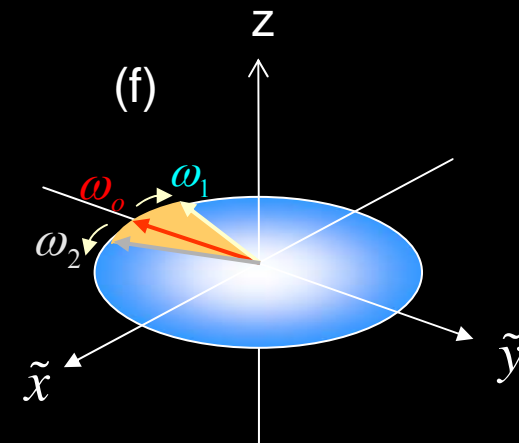
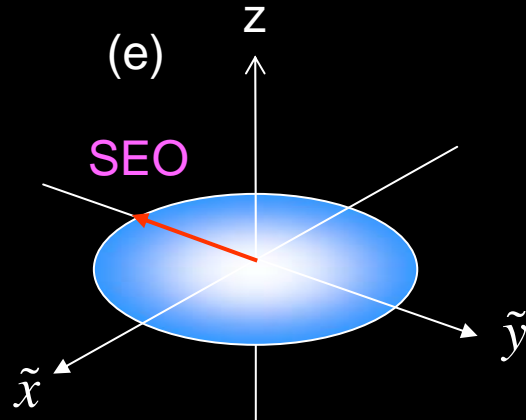
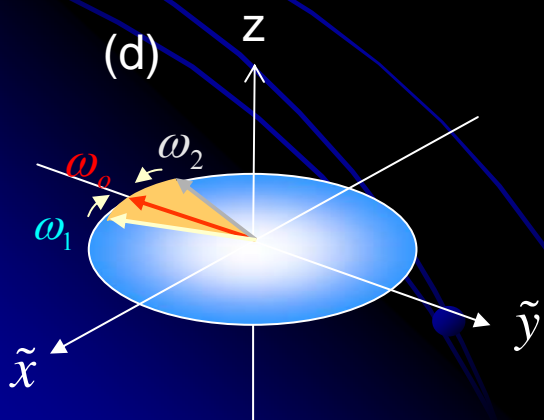
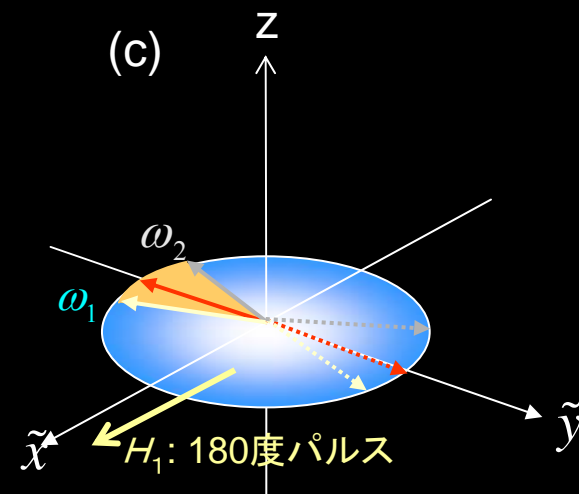
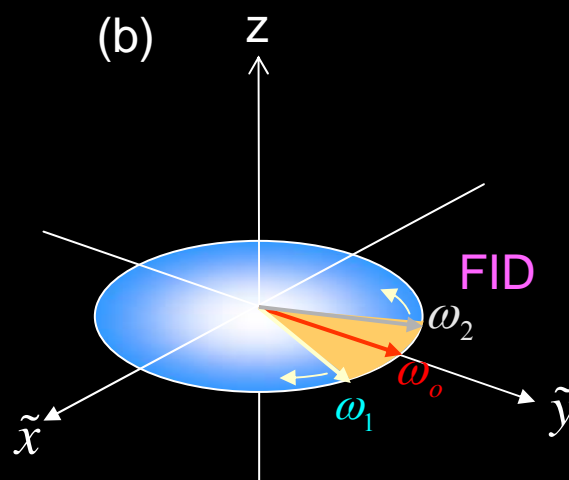
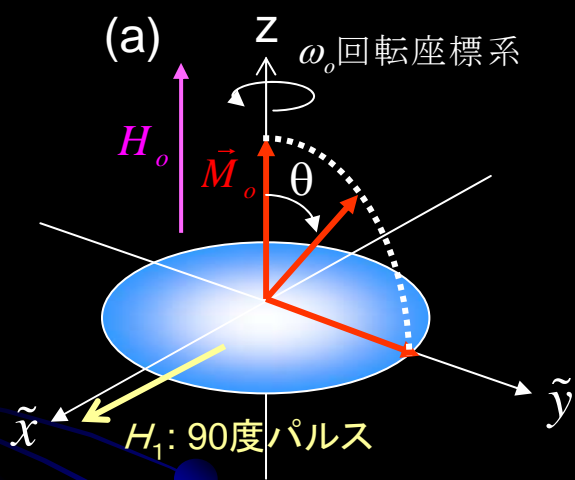
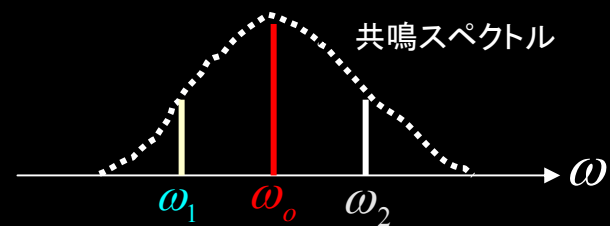
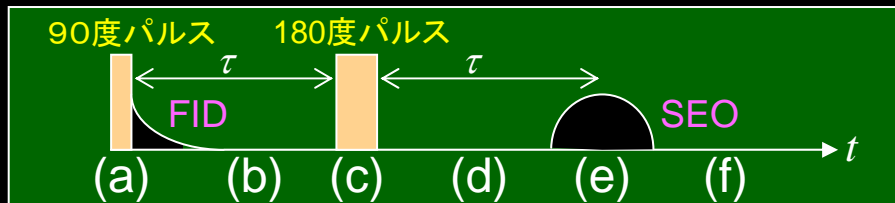
高周波電場をパルス的に印可しその後の原子核スピン系の運動を誘導起電力として検出する。

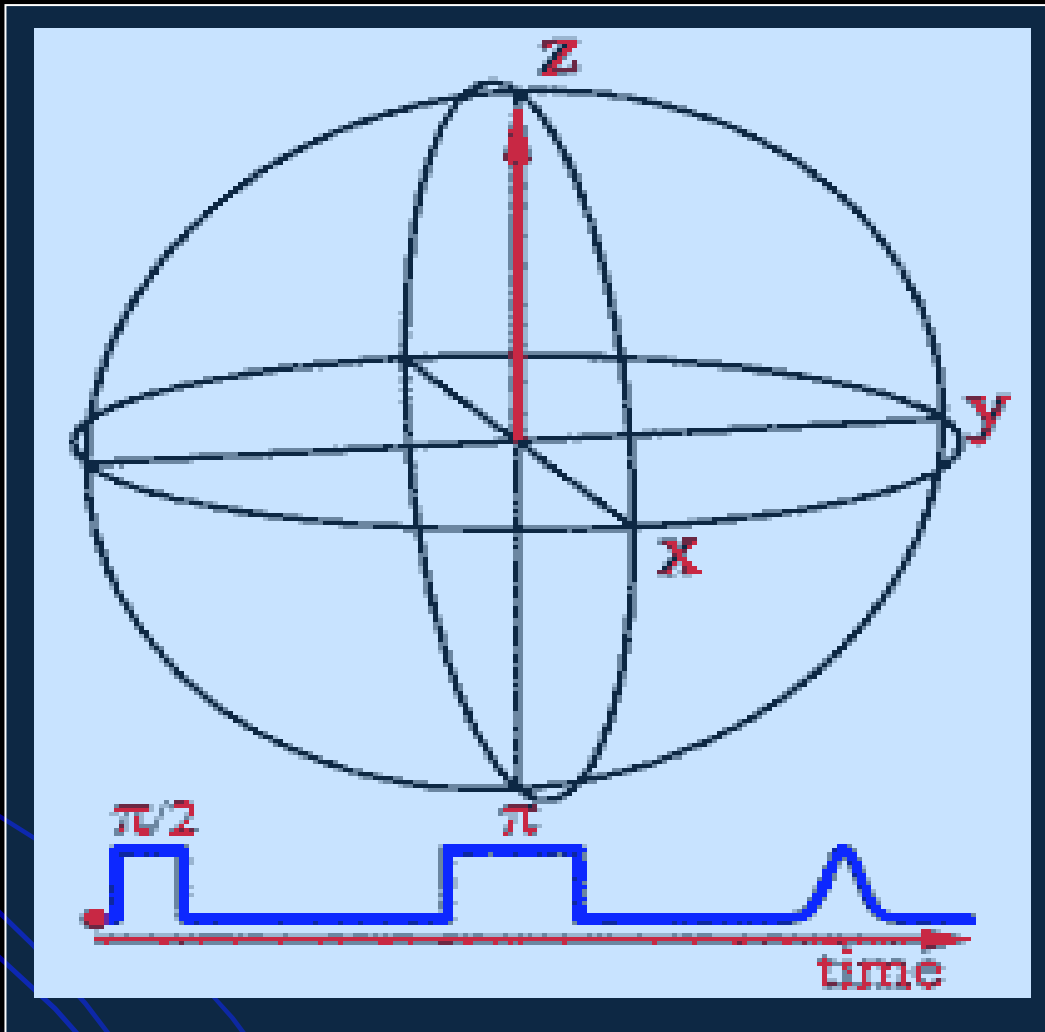
共鳴線が広く分布している場合。

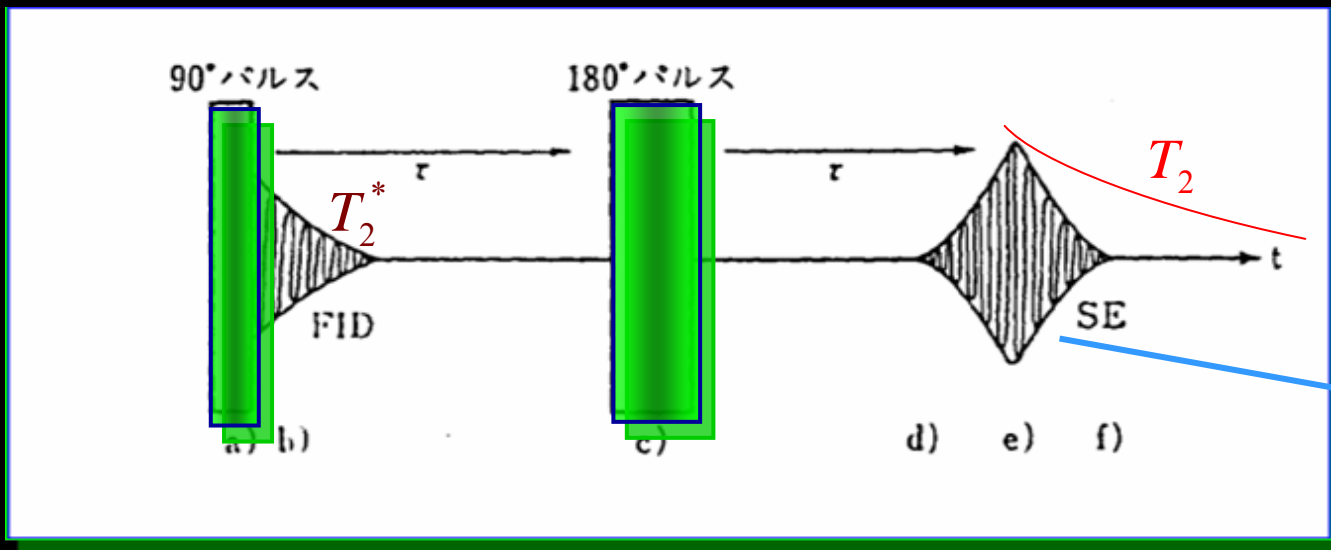
緩和時間の測定に適す。



パルス法NMR : スピン・エコー







フーリエ変換
↓
周波数スペクトル

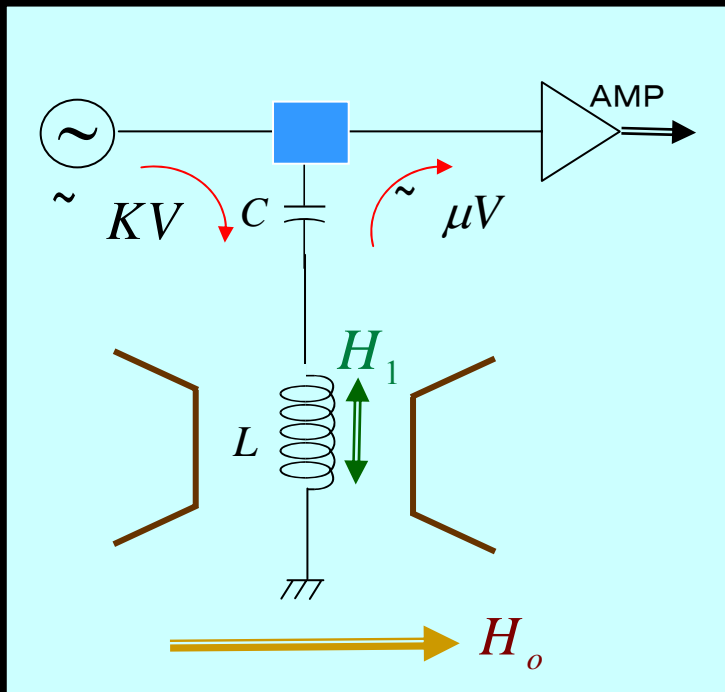
- FID/SEO信号のフーリエ変換から共鳴の位置や形の情報が得られる。
- FIDやSEO信号の“繰り返し”やパルス間隔依存性より核磁気緩和の情報が得られる。

Free-induction tail

$$F(t) = F_0 \exp\left[\frac{-t}{T_2^*}\right]$$

Spin-Echo Decay

$$E(2\tau) = E_0 \exp\left[\frac{-2\tau}{T_2}\right]$$



$$\omega_n = \gamma_n H_o \nu = \left(\frac{\gamma_n}{2\pi} \right) \cdot H_n$$

$$\text{For } ^1\text{H} : I = \frac{1}{2}$$

$$\gamma_n = 2\pi \times 4.25759 \text{ (Hz/Oe)}$$

$$\text{at } 10 \text{ kOe} \rightarrow 42.5975 \text{ MHz}$$

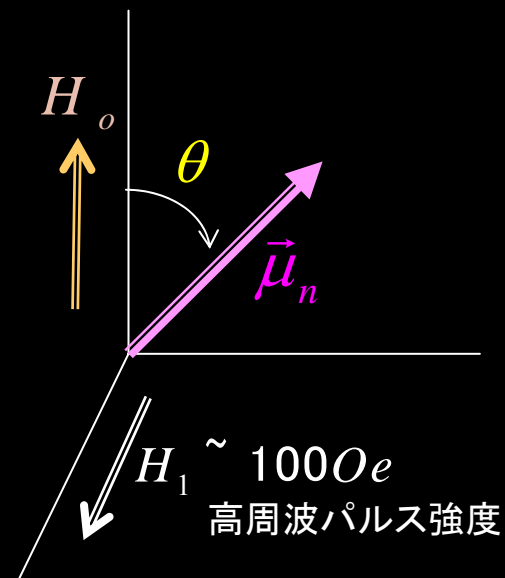
90° パルス

$$\theta = \gamma_n H_1 t = \frac{\pi}{2}$$

$$t_w = \frac{\pi}{2} \times (2\pi \times 4.25759 \times 10^3 \times 100)^{-1}$$

$$= 5.87 \times 10^{-7} \text{ (sec)}$$

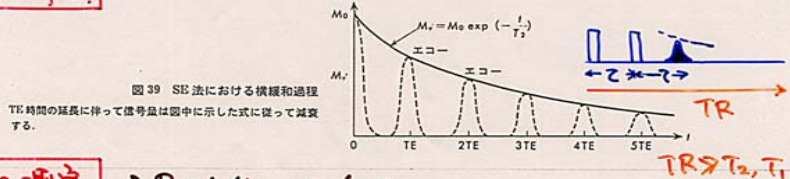
$$= 0.6(\mu\text{sec})$$



緩和時間の測定法

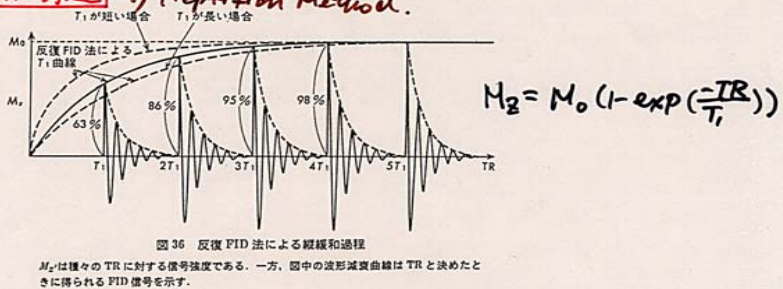
鶏卵の黄身、白身、殻の T_1

T_2 の測定

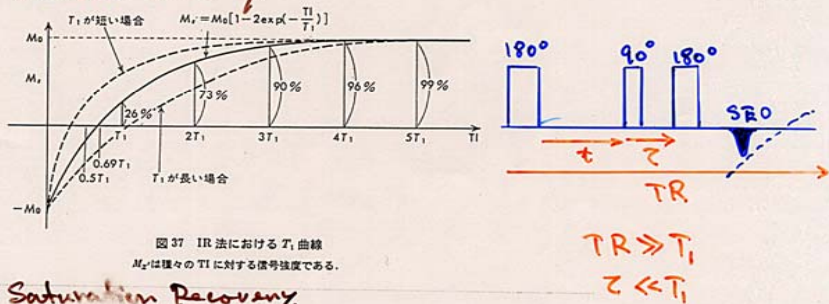


T_1 の測定

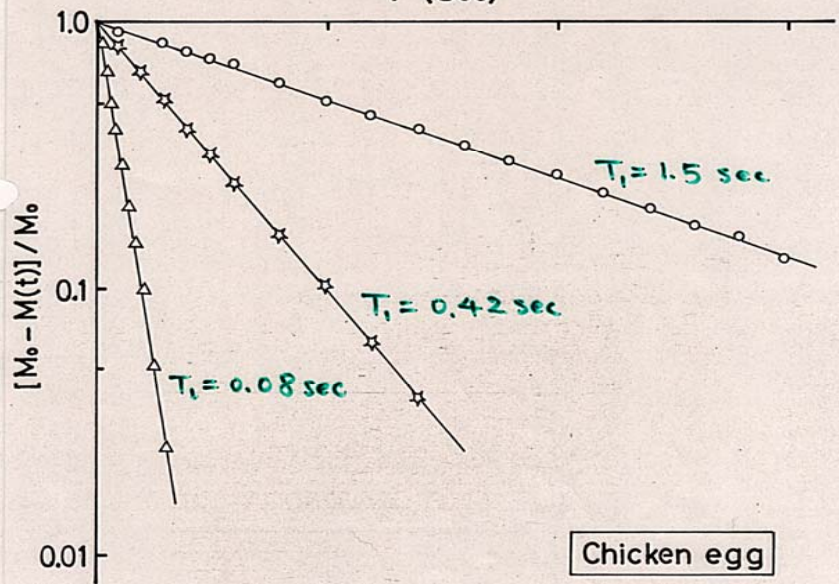
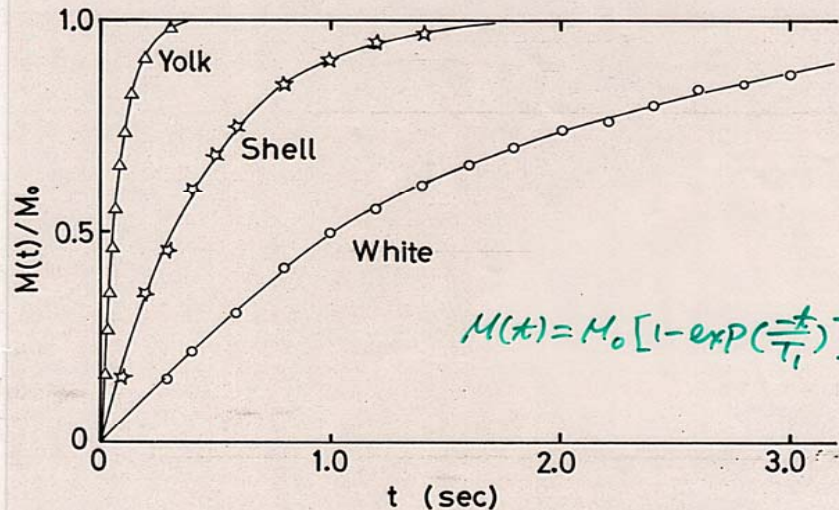
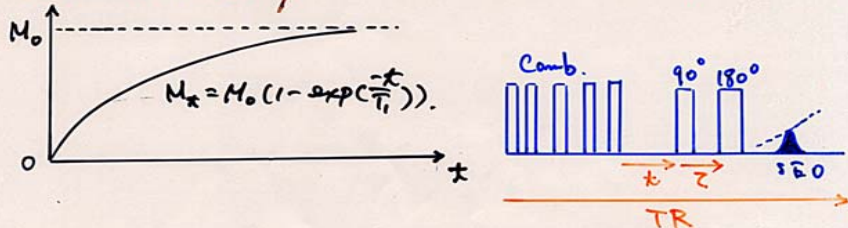
1) Repetition Method.



2) Inversion Recovery.

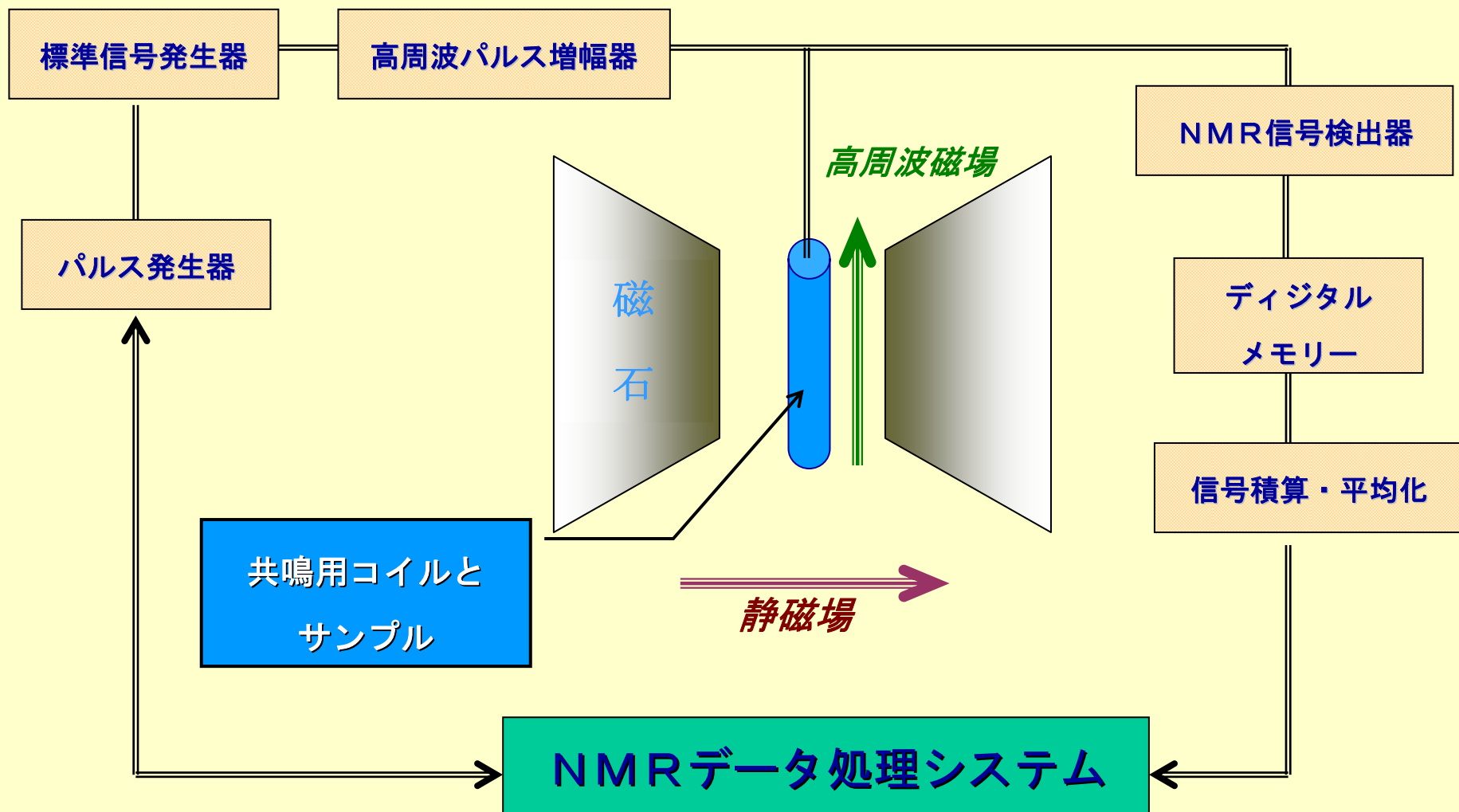


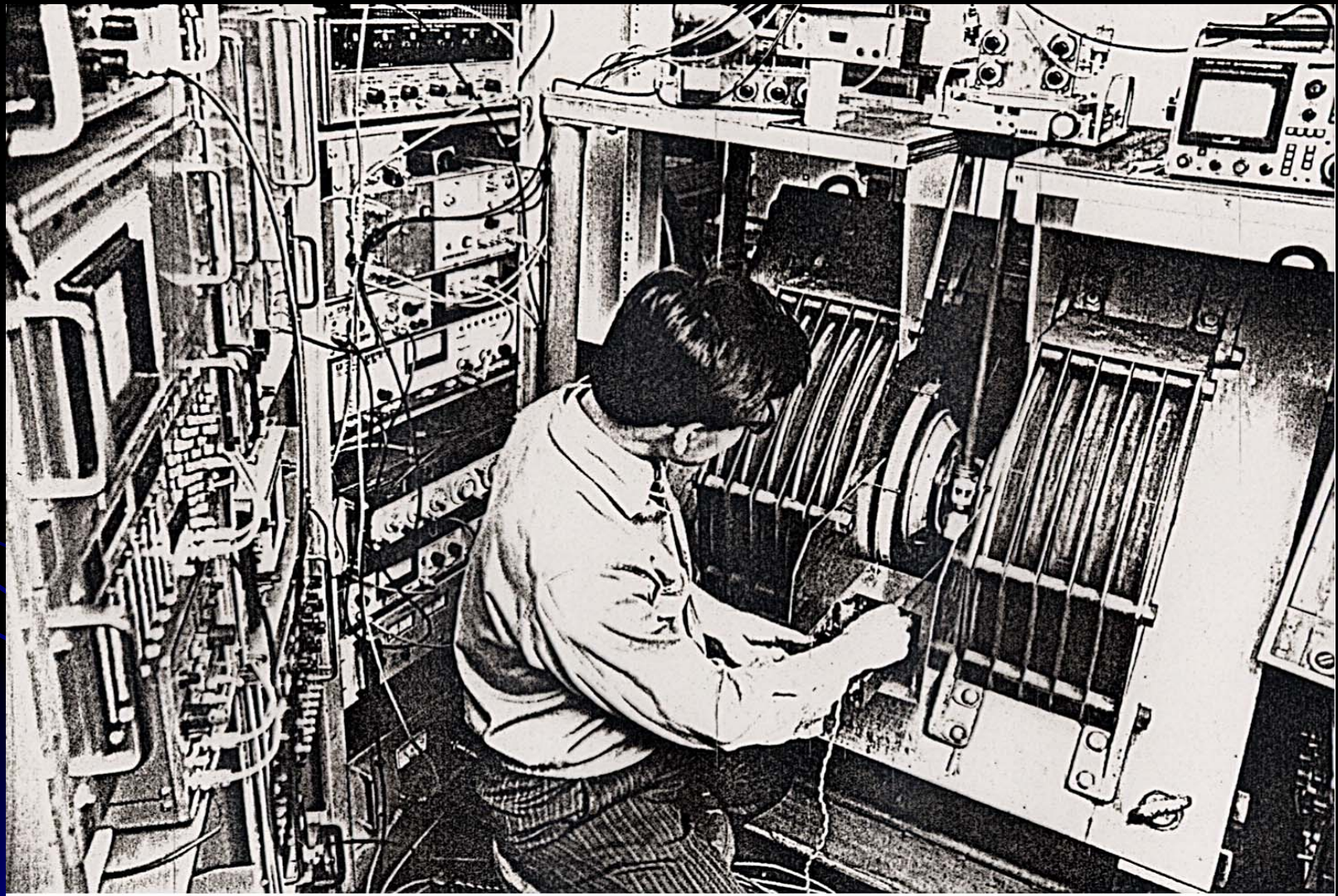
3) Saturation Recovery.



Chicken egg

NMR装置の概念図





NMRから得られる情報

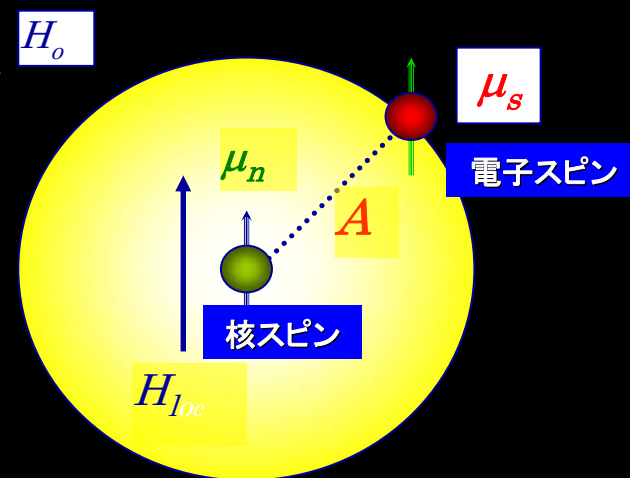
物質中では外部磁場以外に物性を反映した付加的磁場が原子核の位置に生じる。

【静的情報】

- ・ 共鳴の位置 対象原子核位置での周りの電子状態を反映した局所磁場
- ・ 共鳴の形 局所磁場の分布
- ・ 共鳴の強度 対象原子核の数

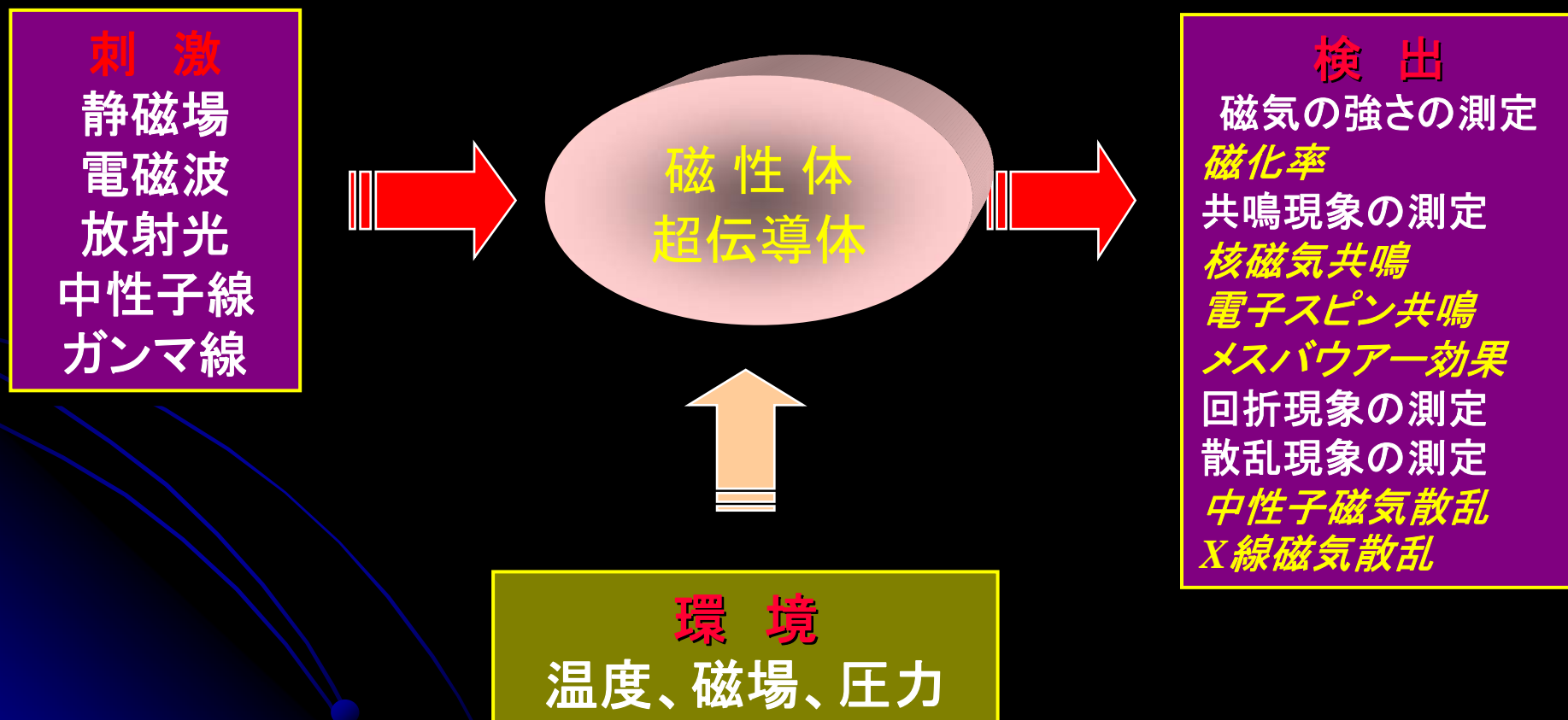
【動的情報】

- ・ 核磁気緩和時間： T_1 、 T_2
局所磁場の電子や分子運動に起因する揺らぎ



磁性の測定

あらゆる物性測定は、ある**環境**に置かれた、測定しようとする物質に何らかの**刺激**を与え物質からの**応答**を検出する物である。



磁性体のNMR

【孤立した原子核】

$$\omega = \gamma_n \cdot H_o$$

ω : 角周波数

γ_n 核磁気回転比

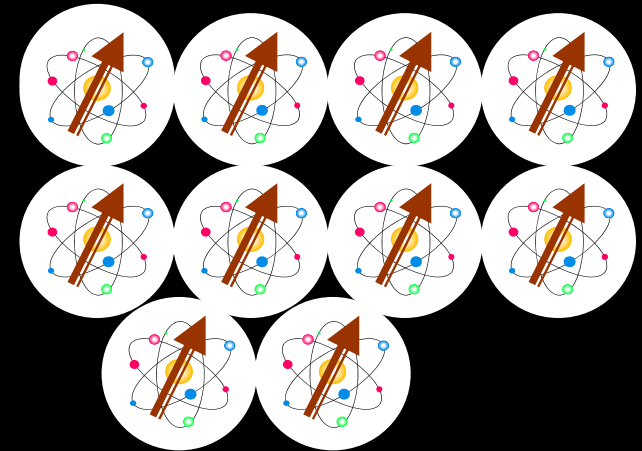
H_o : 外部磁場

【相互作用している原子核】

$$\omega = \gamma_n \left(H_o + \underline{\underline{\Delta H}} \right)$$

ΔH : 原子核位置に作用している周りの電子スピ
ン系からの付加的な磁場

物質は原子によって構成され、
原子は電子と原子核から出来てい
る。



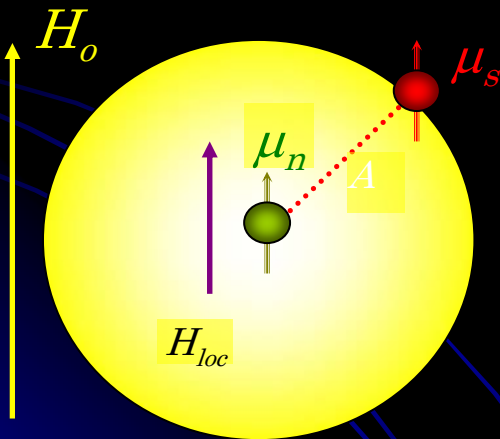
原子核と電子の磁氣的相互作用

— 超微細相互作用 —

$$H_n = -\gamma_n \hbar \vec{I} \cdot H_o + \vec{I} \{A\} \vec{S} = -\gamma_n \hbar \vec{I} \cdot H_{loc}$$

$$H_{loc} = H_o - \{A\} / \gamma_n \hbar \cdot \langle S \rangle$$

電子の磁気モーメント $\vec{\mu}_S = g \mu_B \vec{S}$
 原子核の磁気モーメント $\vec{\mu}_N = -\gamma_n \hbar \vec{I}$
 超微細相互作用結合常数 A



$\langle H_{loc} \rangle$

+

δH_{loc}

静的情報

K 、 H_n 、 T_2
 ナイトシフト
 内部磁場

動的情報

T_1 、 T_2
 核磁気緩和時間

磁気応答とNMR

波数と周波数に依存した動的磁化率; $\chi(q, \omega)$

$$M(q, \omega) = \chi(q, \omega) \cdot H(q, \omega)$$

q : Wave Vector
 ω : Frequency

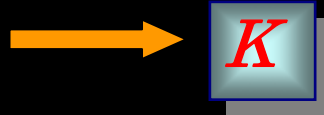
☺ 静的磁化率: $\omega = 0$

強磁性的

$$M(q=0) = \chi(q=0) \cdot H_0$$

$\chi(0,0)$: Uniform Susceptibility

ナイトシフト

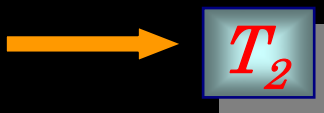


反強磁性的

$$M(q=\vec{Q}) = \chi(q=\vec{Q}) \cdot H_Q$$

$\vec{Q} = (\pi/2, \pi/2)$: AFR Wave Vector

横核磁気緩和時間

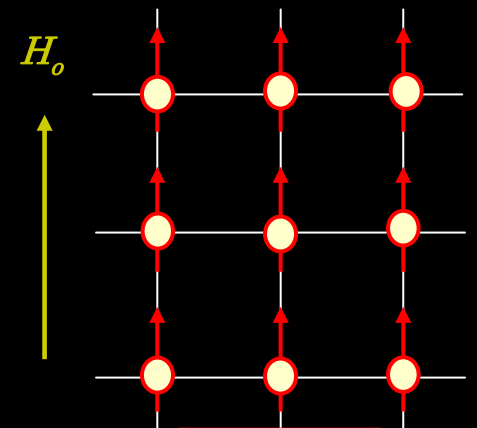
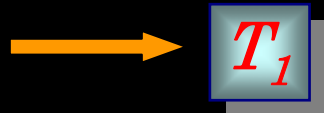


☺ 動的磁化率: $\omega \approx \omega_n$

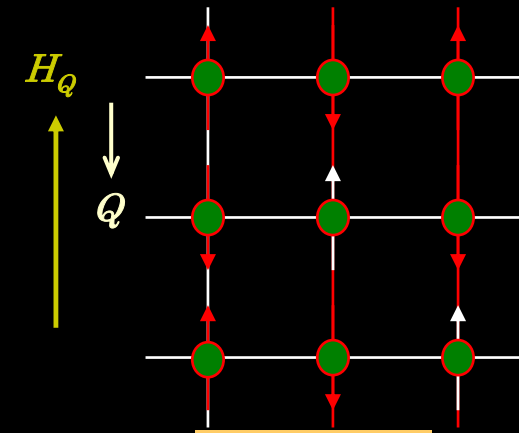
$$M(\bar{q}, \omega_n) = \chi(\bar{q}, \omega_n) \cdot H(\bar{q}, \omega_n)$$

ω_n : NMR Frequency

縦核磁気緩和時間



強磁性



反強磁性

物質科学の最前線

- 物質科学の研究の動向
- 磁性体人工格子への展開
- 高温超伝導体への展開
- アクチノイド化合物への展開

物性研究とは

物性

構造

伝導性

熱、
光、
電気（絶縁体、半導体、
半金属、金属、超伝導）

磁性

（常磁性、強磁性、
反強磁性、フェリ磁性）

塑性（原子結合力、結晶性）

測定法

熱抵抗

電気抵抗

比熱

磁化率

誘電率

超音波吸収

磁気共鳴 電子スピン共鳴
核磁気共鳴

光反射・分光

X線回折・散乱

中性子線回折・散乱

ガンマ線吸収

メスヴァウアー効果

環境

温度

磁場

電場

圧力

エネルギー

核磁気共鳴の
エネルギー

$10^{-8} \sim 10^{-5}$ eV

周波数：

1 MHz ~ 1000 MHz

波長：

100 m ~ 1 m

物質
開発

新物性
新機能

最近の物質科学の研究の動向

より未知の物質を開発しその性質を明らかにしつつ
新しい機能の発現を探索するものである

物質の性質 → “物性” → “物質科学”

伝導： 絶縁体、半導体、金属、超伝導体、..

磁性： 常磁性、強磁性、反強磁性、...

遷移金属元素(鉄、コバルト等)



ランタノイド元素(セリウム、ガドリニウム等)



アクチノイド元素(ウラン、プルトニウム等)

周期表の中で魅力的でしかもそれらの元素や
化合物の物性に関して未踏の領域である

研究の歴史

金属人工格子の NMR

人工格子多層膜の研究

半導体の分野

(例 : GaAs/AlAs)

二次元電子系、量子ホール効果
新しい半導体デバイス

超伝導の分野

(例 : Ag/V, Ni/V, Nb/Cu)

超伝導隣接効果
3次元 / 2次元超伝導クロスオーバー

金属磁性の分野

(例 : Fe/V, Co/Sb, Fe/Cr, Co/Cu)

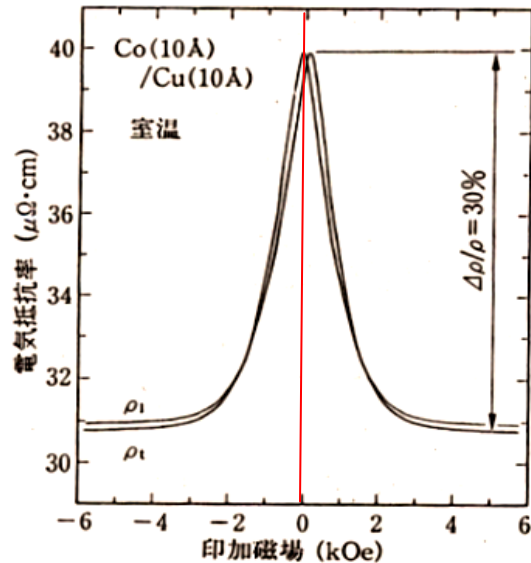
界面磁性
界面近傍における新合金相の出現

強磁性層間の長距離相互作用
巨大磁気抵抗、磁気隣接効果

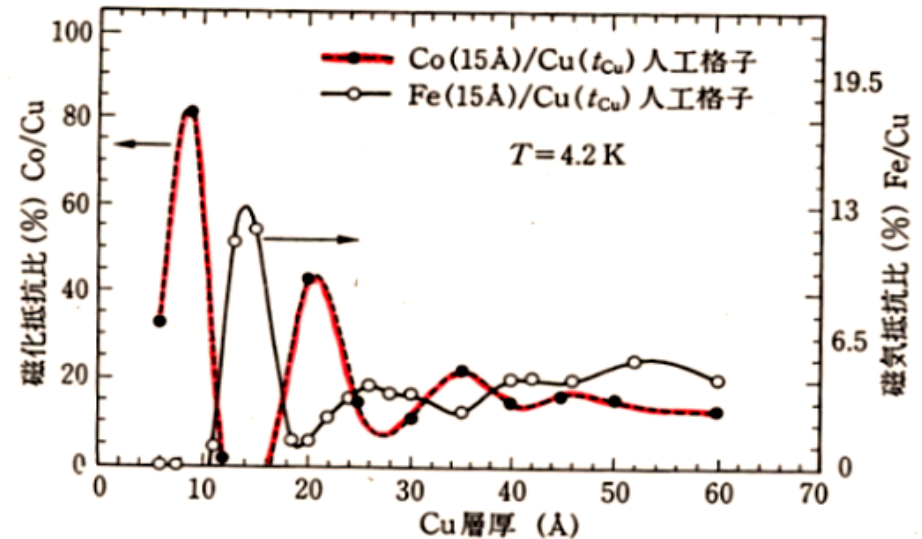
巨大磁気抗効果

Giant Magneto-Resistance GMR

磁気抵抗比は非磁性層の厚さに依存して振動する。



Co(10 Å)/Cu(10 Å)人工格子の室温における電気抵抗率の印加磁場依存性。



Co(15 Å)/Cu(t_{Cu})およびFe(15 Å)/Cu(t_{Cu})人工格子の4.2 Kにおける磁気抵抗比のCu層厚 t_{Cu} 依存性⁸⁾。

磁性金属人工格子：[Fe/V]

Fe-V 合金

全率固溶系—Solid Solution Type

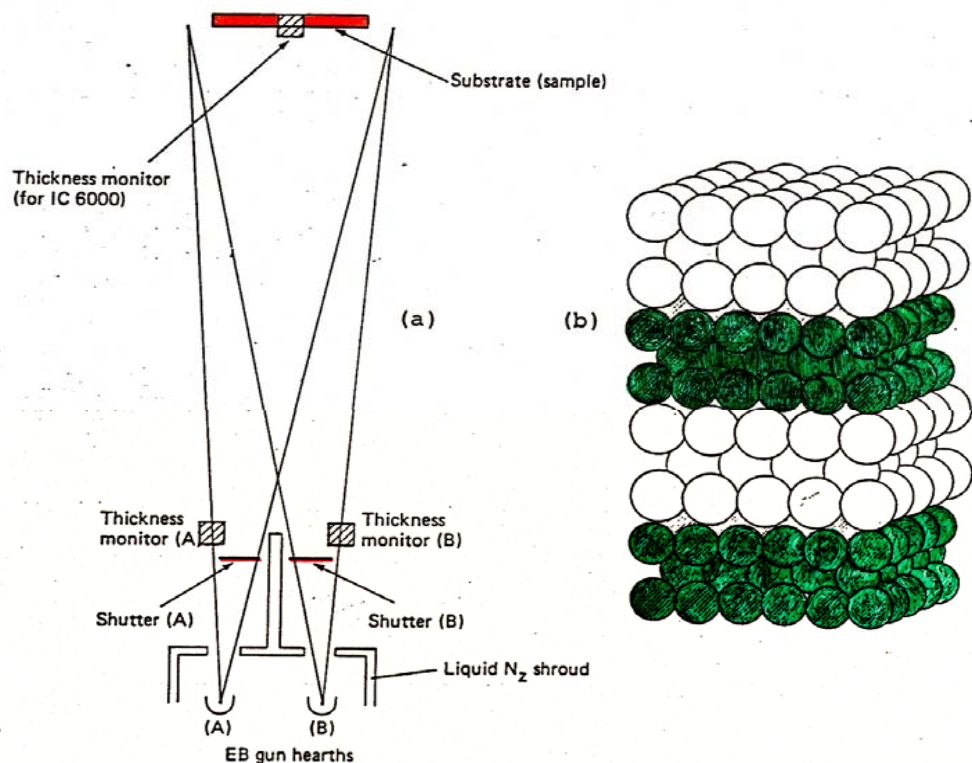
Fe(50%)-V(50%)合金は、CsCl型の規則構造をとる。

金属人工格子の作成：真空蒸着法

超高真空下での蒸着
~ 10^{-9} Torr.

蒸着速度
 $0.2\text{\AA}/\text{sec}$

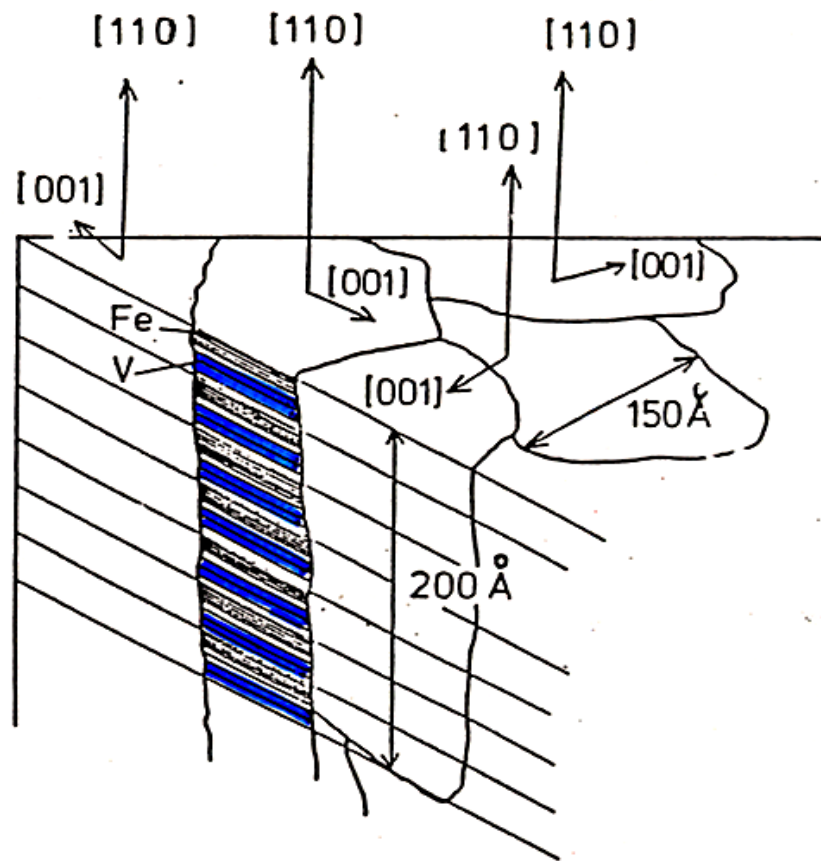
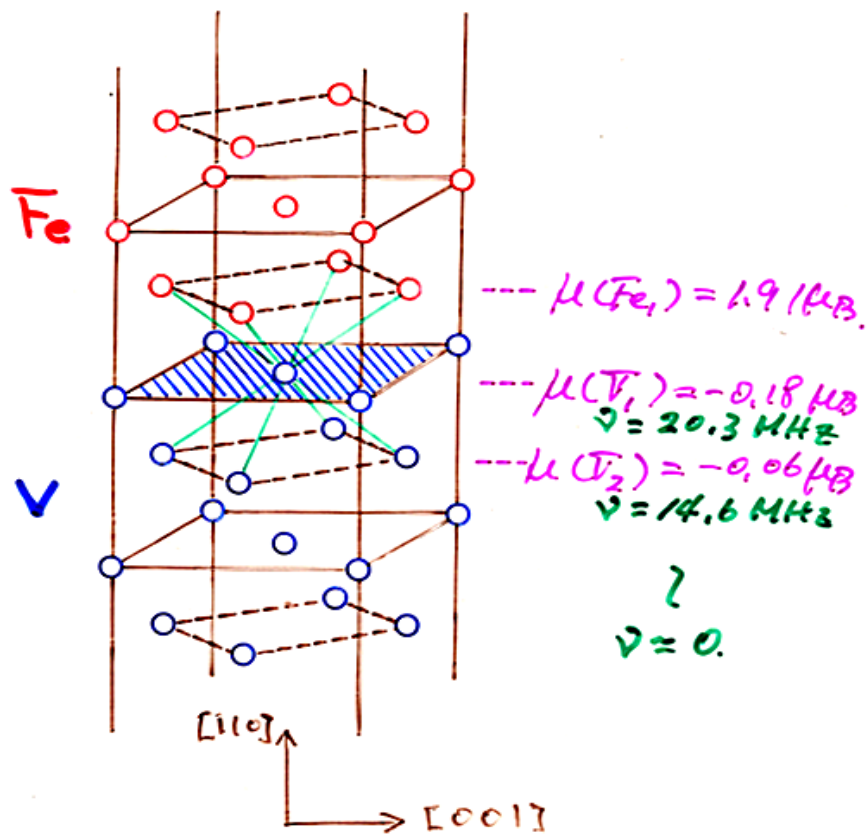
基盤(マイラー)温度
~ -50°C



Schematic illustrations of (a) sample preparation system and (b) structure of superlattice.

[Fe/V]人工格子の構造

界面 : bcc(110)面



Texture structure of Fe-V superlattice

強磁性合金の内部磁場

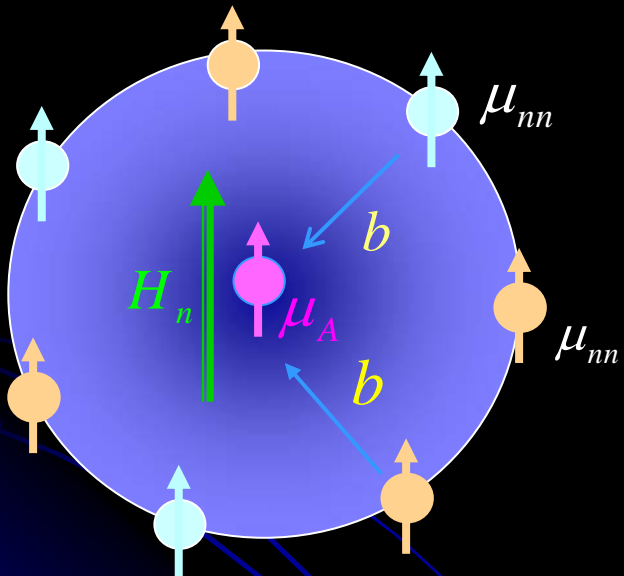
$A_{1-x}B_x$ 合金

$$H_n = a\mu_A + b\sum_m \mu_{mn}$$

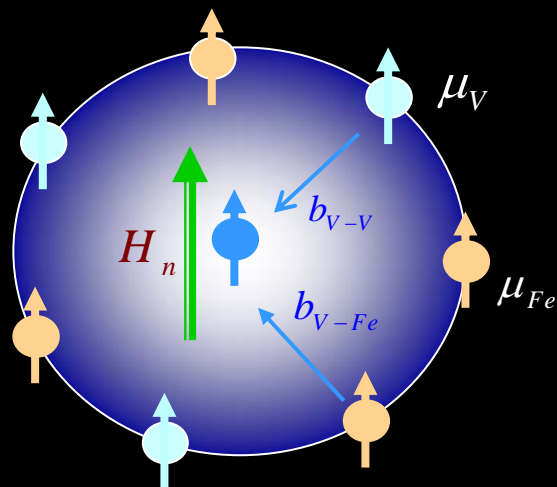
第一項：着目する原子の磁化による寄与
第二項：周りの原子のもつ磁化による寄与

着目する原子を取り囲んでいる磁性原子の性質を明らかにすることが出来る。

環境効果

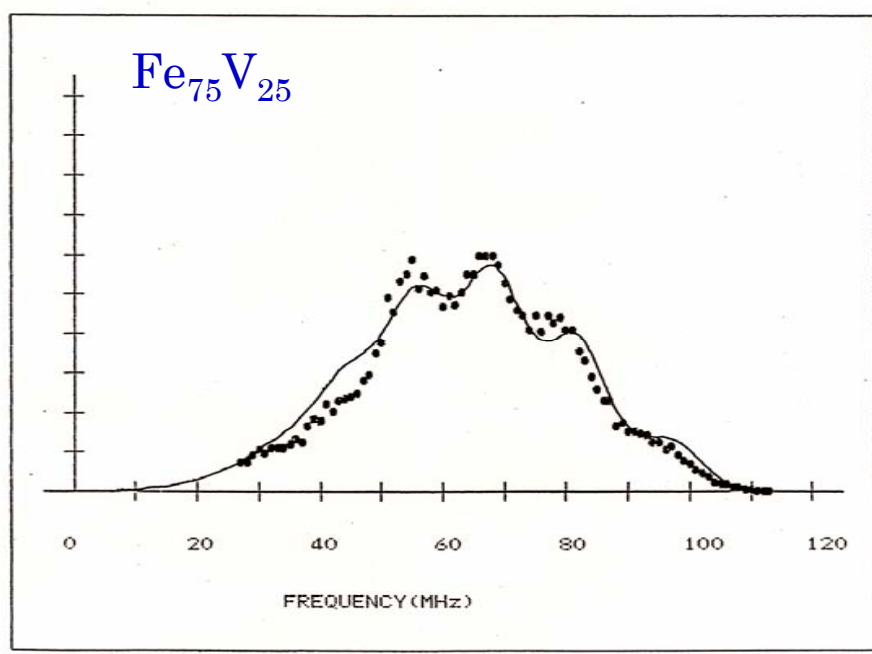
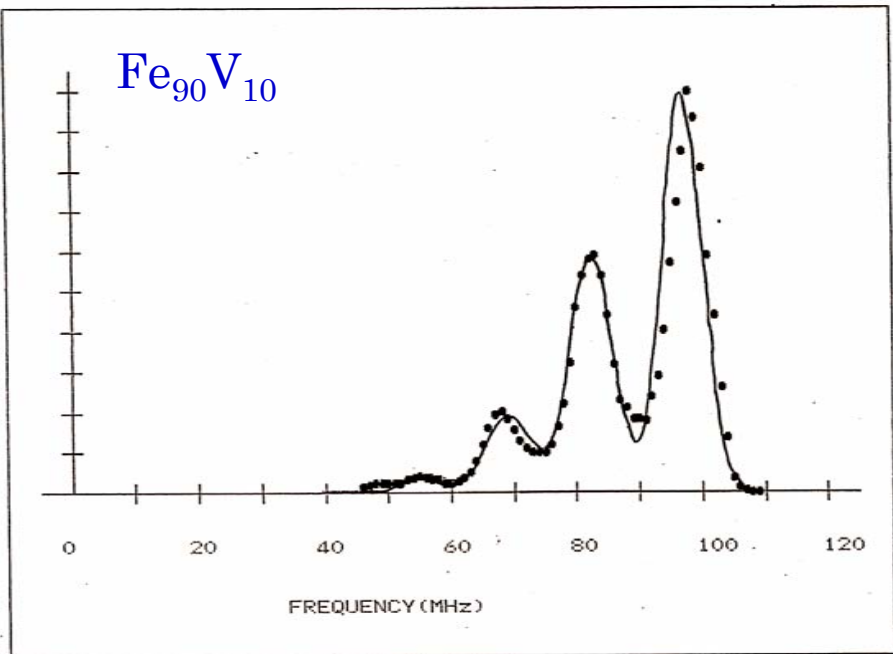


Fe-V合金中の ^{51}V -NMRスペクトル

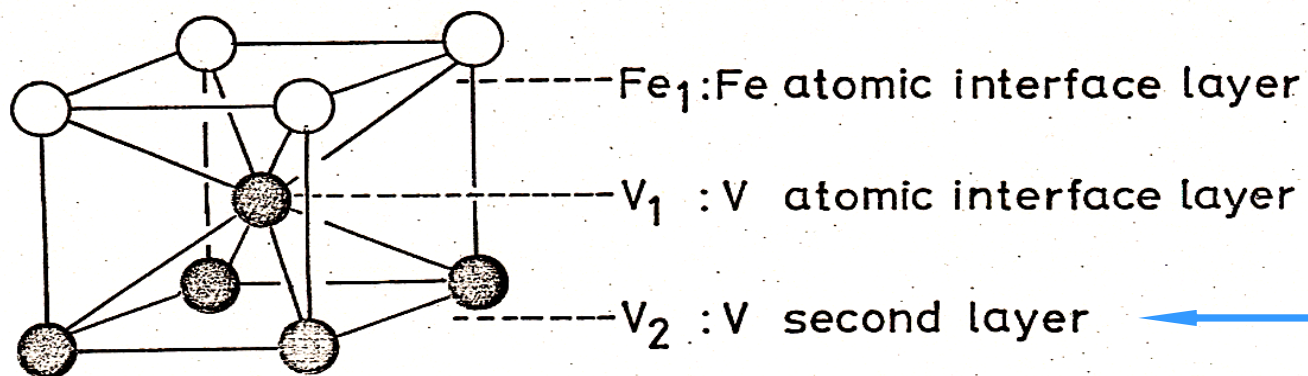


$$H_n = a\mu_{self} + \sum_n b^{(n)} \cdot \sum_{l=1}^{l_n} \mu_l^{(n)}$$

$$\left[\begin{array}{l} a = -100 \text{ koe} / \mu_B \\ b_{V-Fe} = -10.8 \text{ koe} / \mu_B \\ b_{V-V} = -2.3 \text{ koe} / \mu_B \end{array} \right]$$



理想的界面における原子配列と内部磁場



界面第1層: ~ 25 MHz

界面第2層: ~ 3 MHz

$$H_n = a\mu_V + b\sum \mu_{nn} \quad : \quad a = -51.1 \text{ kOe}/\mu_B, \quad b = 2.29 \text{ kOe}/\mu_B$$

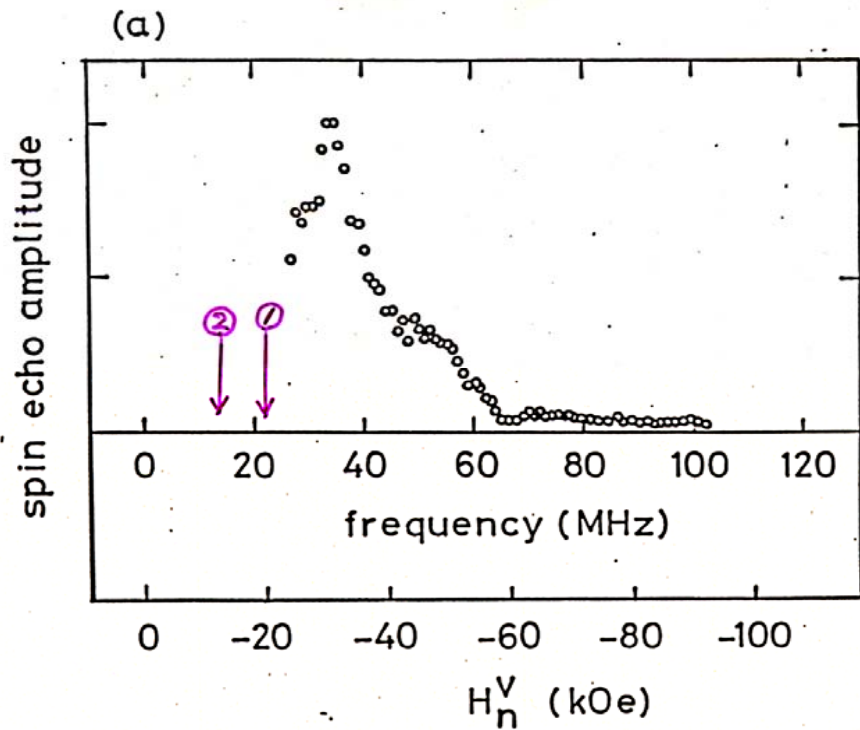
$$H_n^V(1) = a\mu_1^V + b(4\mu_1^V + 4\mu_1^{Fe}) = 25 \text{ kOe}$$

$$H_n^V(2) = a\mu_2^V + b(4\mu_1^V + 4\mu_3^V) = 2.9 \text{ kOe}$$

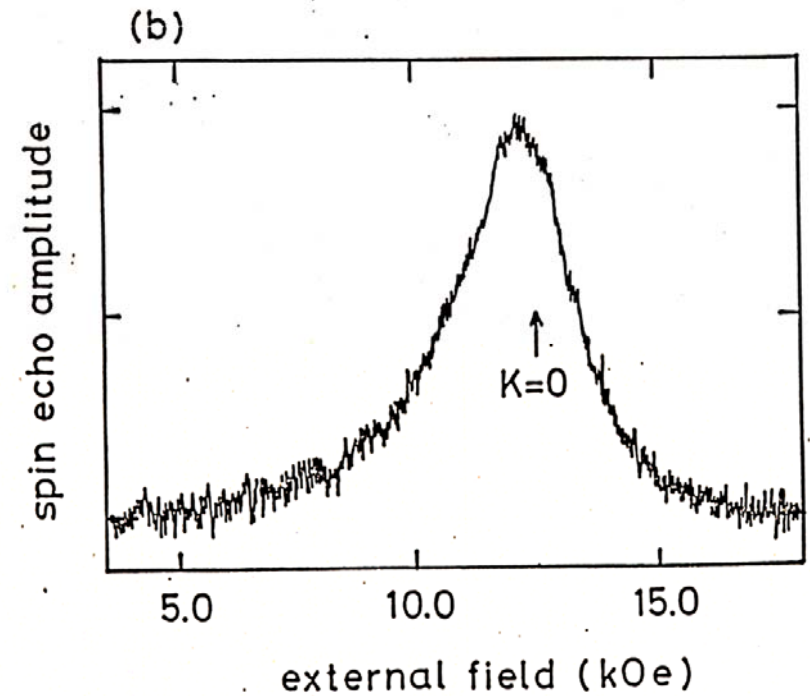
$$\begin{aligned} \mu_1^V &= -0.30\mu_B & \mu_2^V &= -0.1\mu_B & \mu_3^V &= 0 \\ \mu_1^{Fe} &= 1.49\mu_B & & & & \text{(N. Hamada et. al.)} \end{aligned}$$

^{51}V -FNR and NMR in $[\text{Fe}_{15}\text{Å}/\text{V}_{30}\text{Å}]_{60}$

^{51}V -NMR in zero-field



^{51}V -NMR at 13 MHz



□ 共鳴周波数の分布

原子核位置での内部磁場の分布: $H_n(\mathbf{r})$

周辺原子の磁気モーメントの分布

→ 界面近傍における原子配置

□ 界面近傍における原子配置

原子層における組成プロファイル

原子の短距離秩序パラメータ: α

$$P(X) = X + \alpha(1 - X)$$

—●—●—●—●—●—●—●—●— $\alpha = 0$: Random

—●—●—●—●—●—●—●—●— $\alpha = -1$: Order

—●—●—●—●—●—●—●—●— $\alpha = +1$: Cluster

界面での乱れが3層の場合

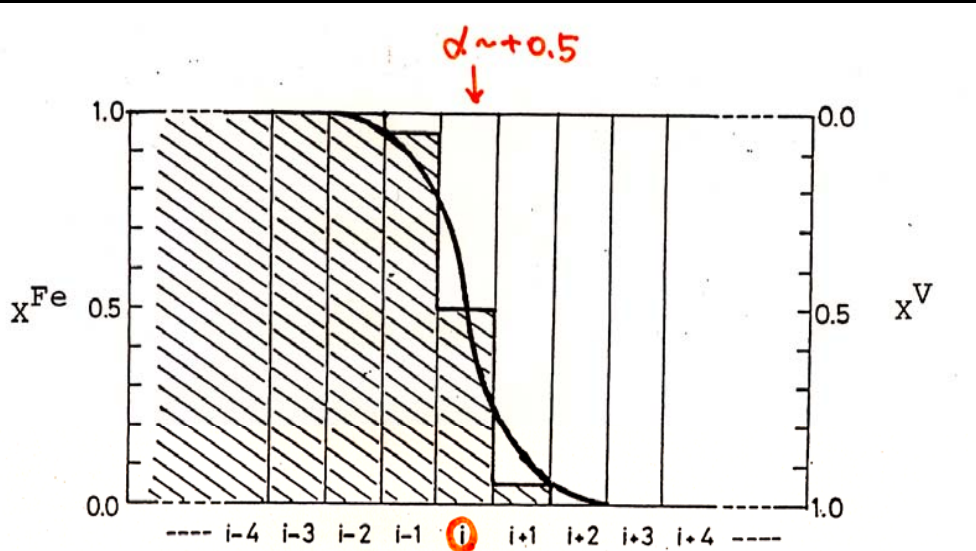
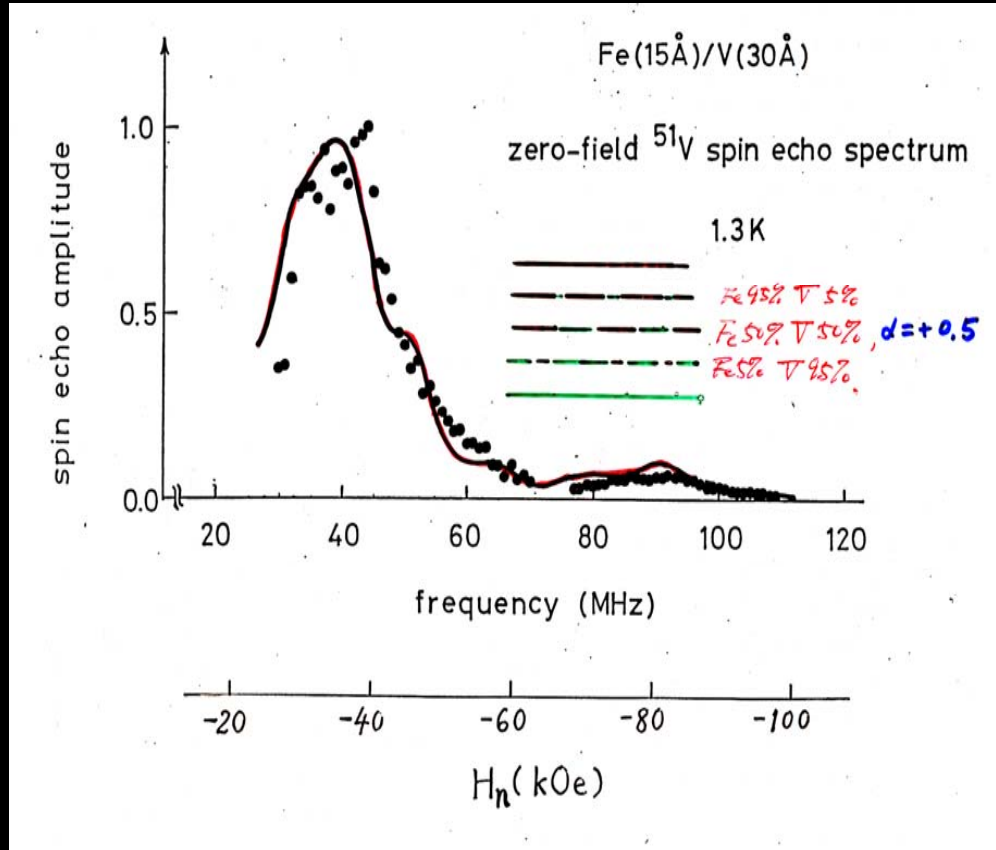
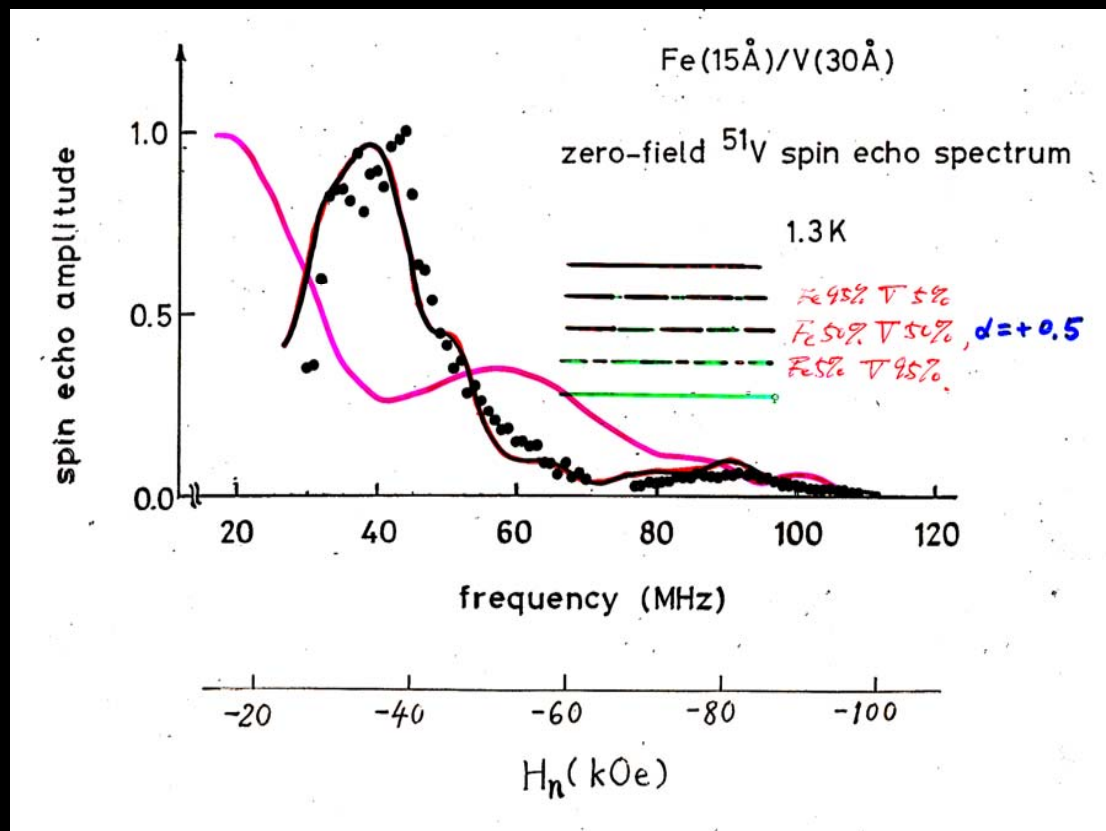
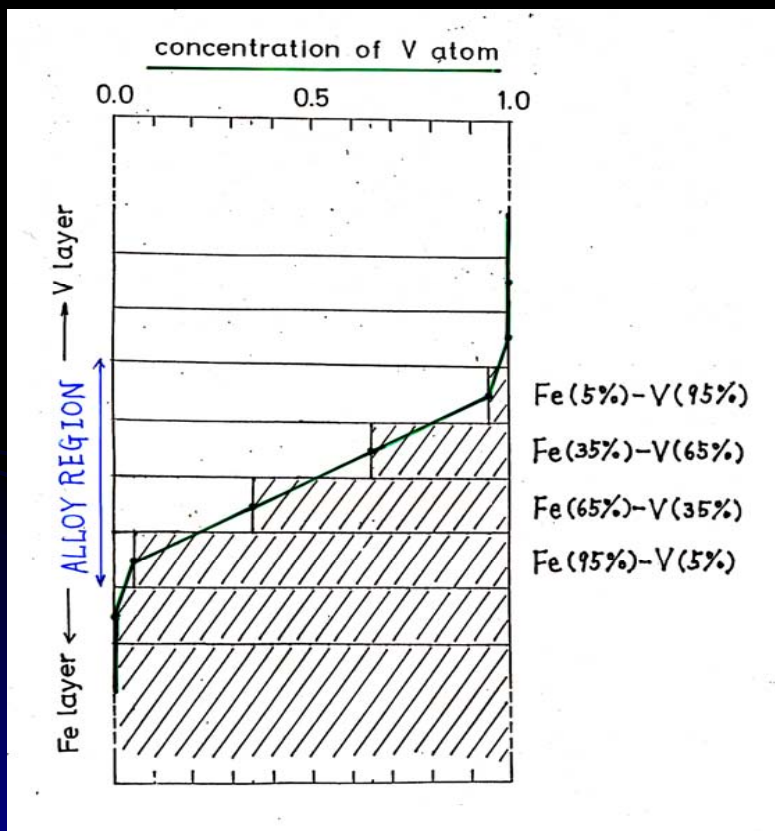


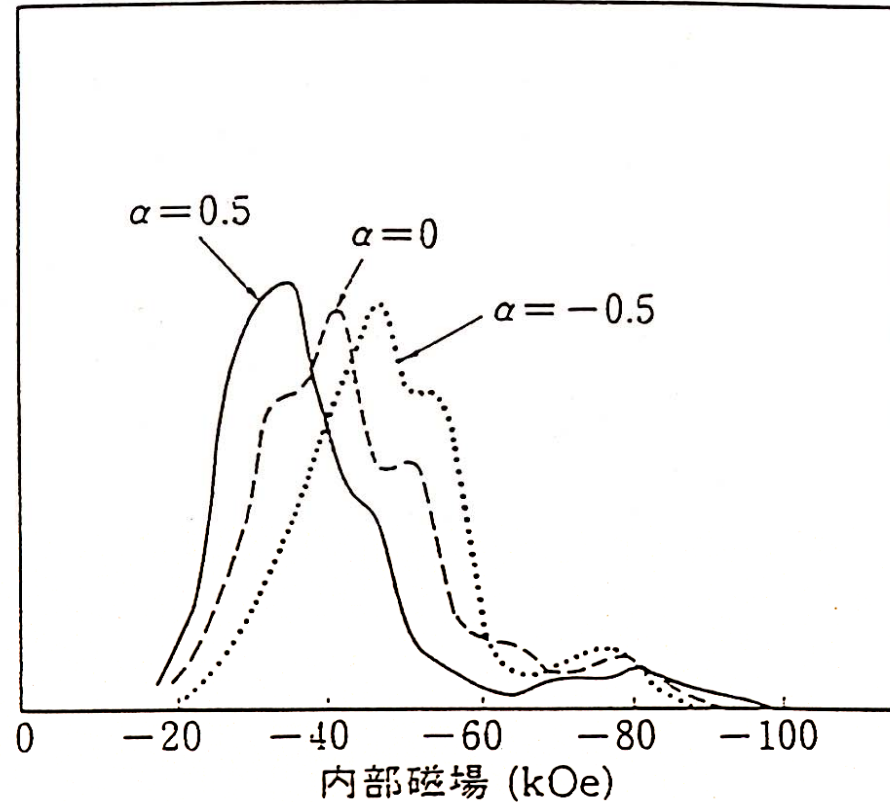
Fig. 5. The compositional dependence on each atom layer at interfaces in Fe(15Å)-V(30Å) superlattice. The step function is proposed to account for the distribution of ^{51}V hyperfine fields observed by NMR/16/ and the smooth curve, for ^{57}Fe hyperfine field distribution/18/.



界面での乱れが4層の場合

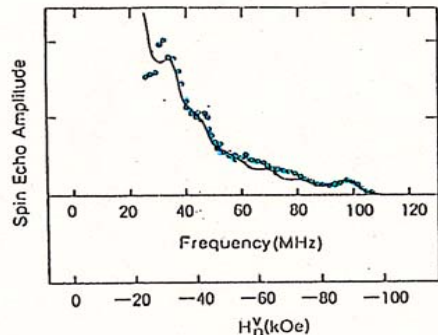


短距離秩序パラメータ依存性

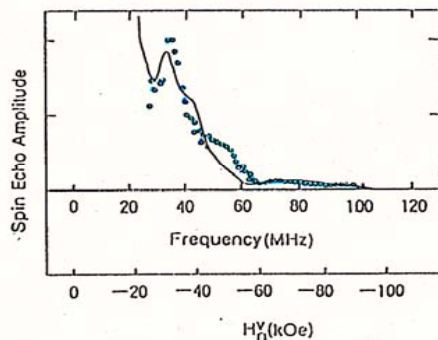
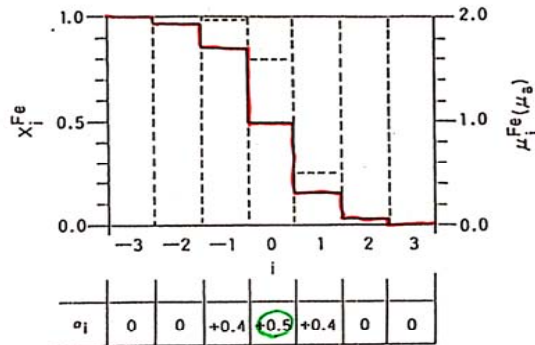


Fe/V 人工格子界面での Fe (50%)-V (50%) 合金層における原子の短距離秩序パラメータ α を変えたときの Fe (50%)-V (50%) および Fe (95%)-V (5%) 合金層から期待される内部磁場の計算曲線の変化.

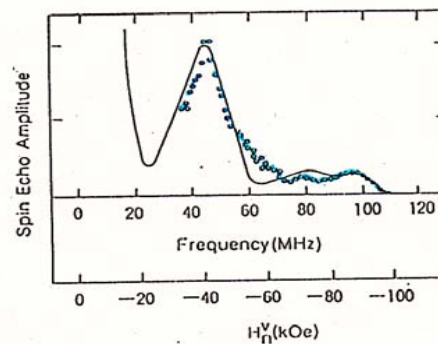
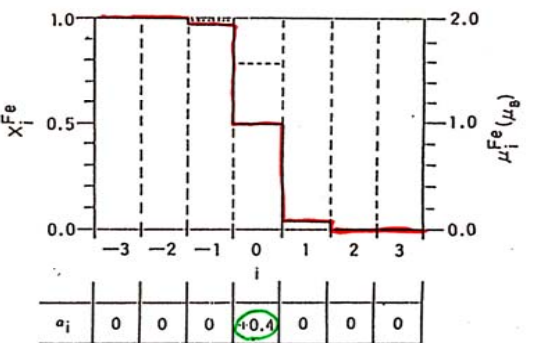
基盤溫度依存性



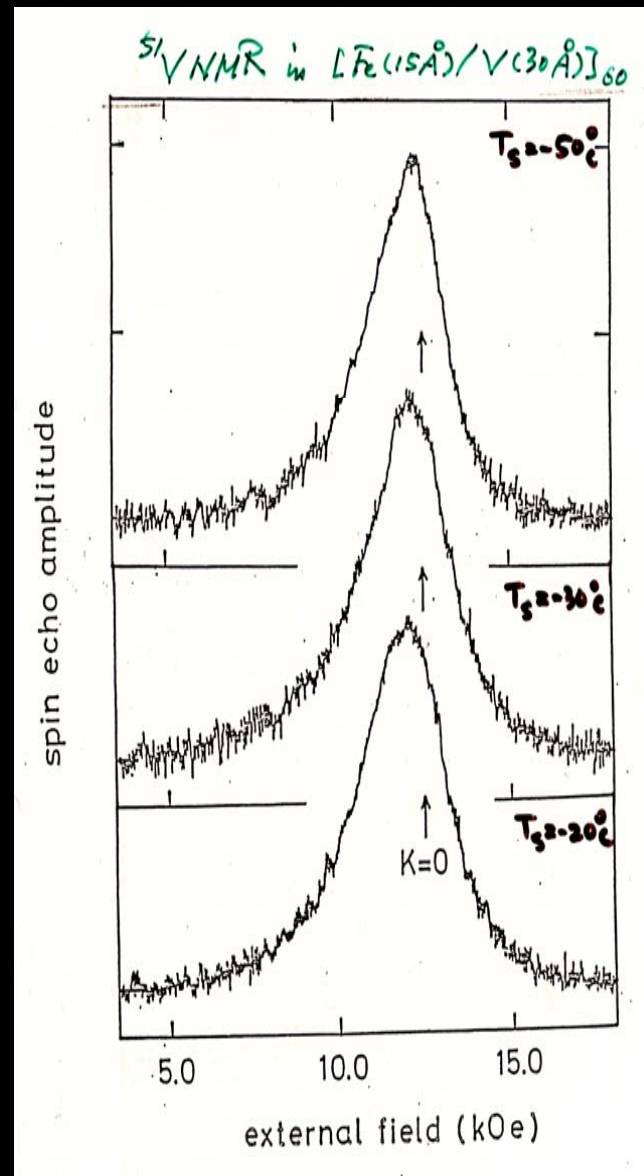
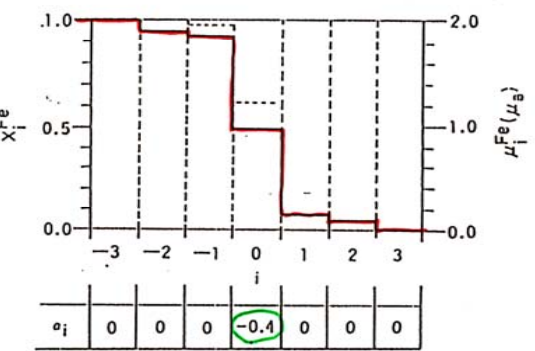
$T_s = -50^\circ\text{C}$



$T_s = -30^\circ\text{C}$



$T_s = -20^\circ\text{C}$

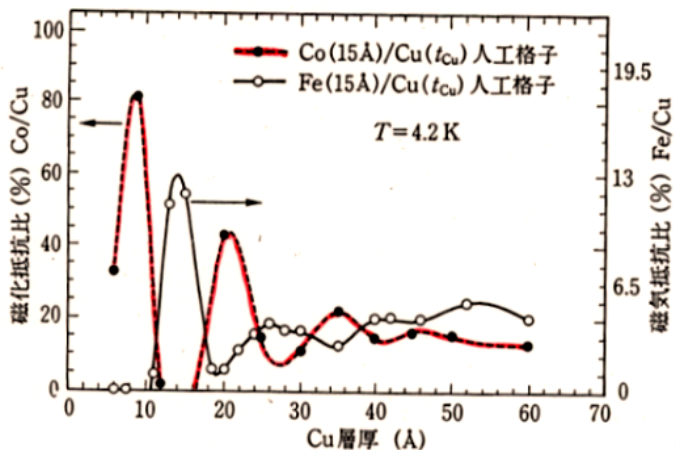


磁性金属人工格子：[Ni/Cu]

強磁性層間の長距離相互作用

Ni-Cu 合金

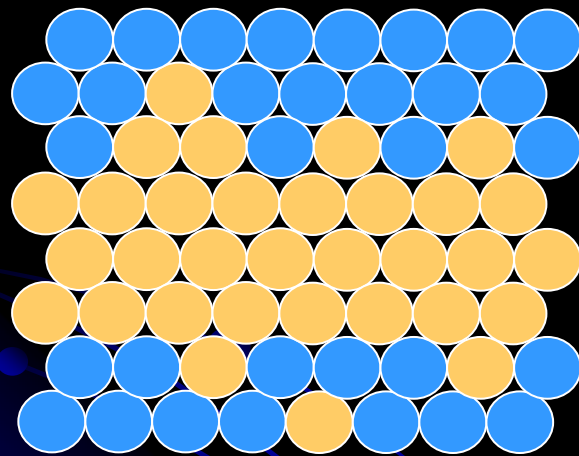
全率固溶系—Solid Solution Type



Co(15 Å)/Cu(t_{Cu})およびFe(15 Å)/Cu(t_{Cu})人工格子の4.2 Kにおける磁気抵抗比のCu層厚 t_{Cu} 依存性⁸⁾.

強磁性層間の長距離相互作用

非磁性層のNMR — [Ni/Cu]人工格子のCu-NMR



強磁性原子のNMR

$$H_n = \frac{A}{\gamma_n \hbar} \langle S \rangle = \frac{A}{g \mu_B \gamma_n \hbar} \langle M_{loc} \rangle$$

M_{loc} : local magnetic moment

For ferromagnetic alloys:

$$\Rightarrow H_n = a \mu_{self} + b \sum_{ni} \mu_{ni}$$

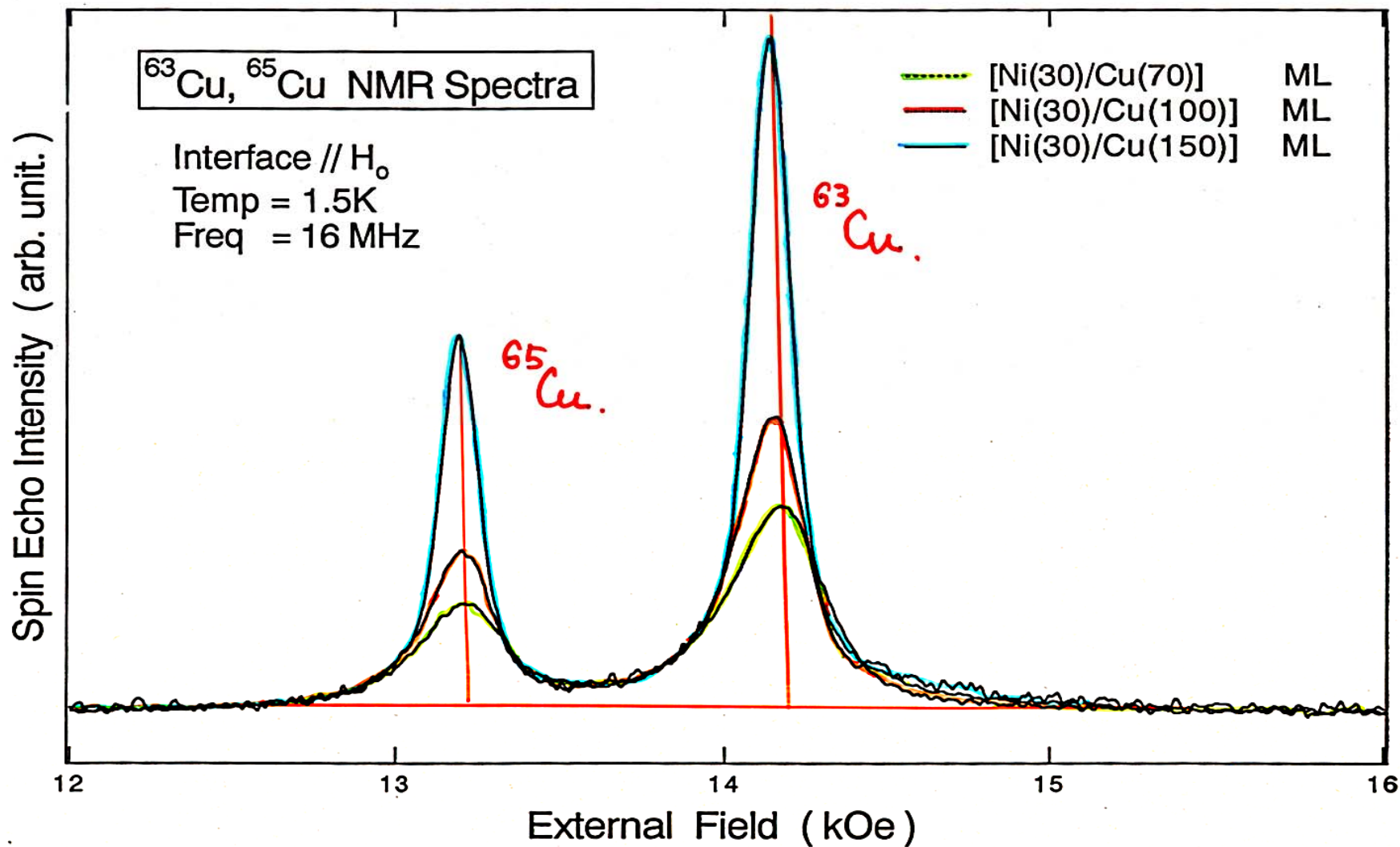
非磁性原子のNMR

$$K = \frac{H_o - \langle H_{loc} \rangle}{H_o} = \frac{A \langle S_z \rangle}{g \mu_B \gamma_n \hbar} \chi_{loc}$$

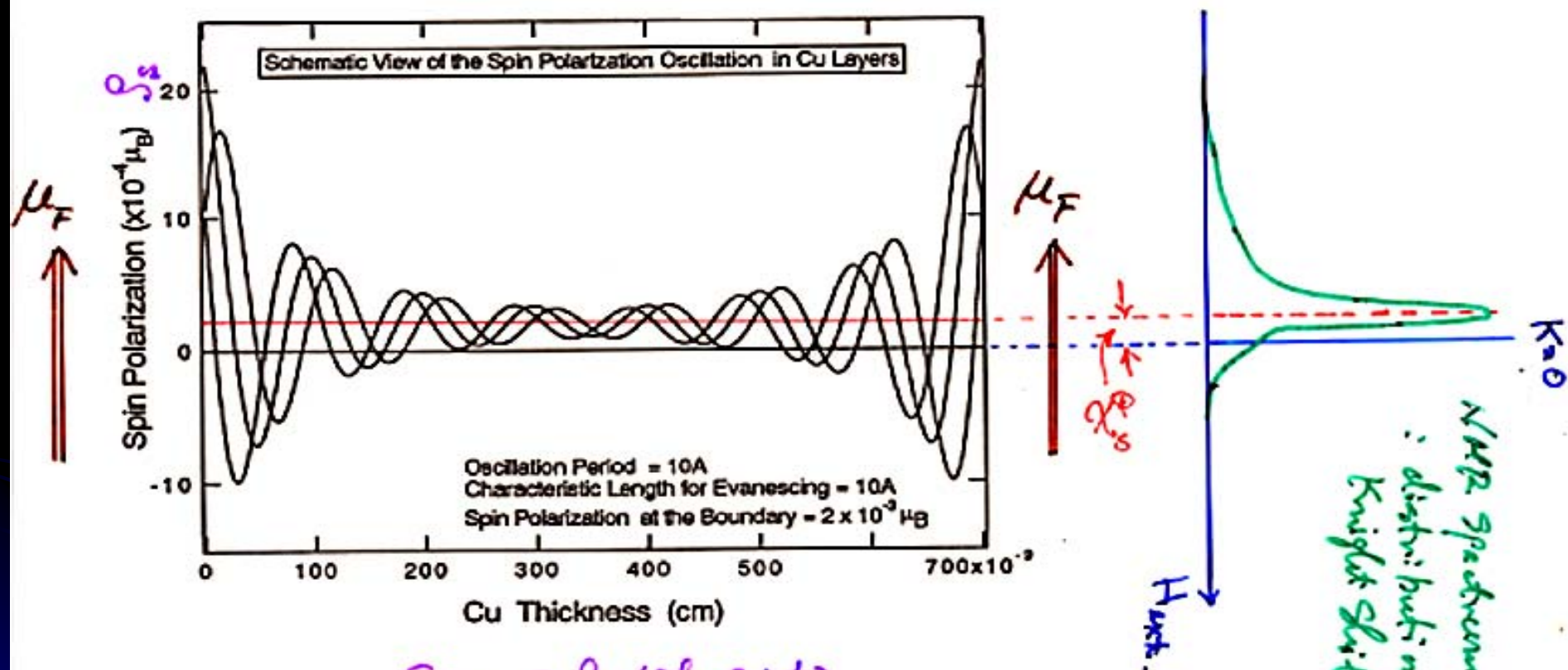
χ_{loc} : local susceptibility

$$\chi = 2 \mu_B N_S (E_f)$$

-[Ni/Cu]人工格子のCu-NMRスペクトル



非磁性金属層における伝導電子のスピンの分極



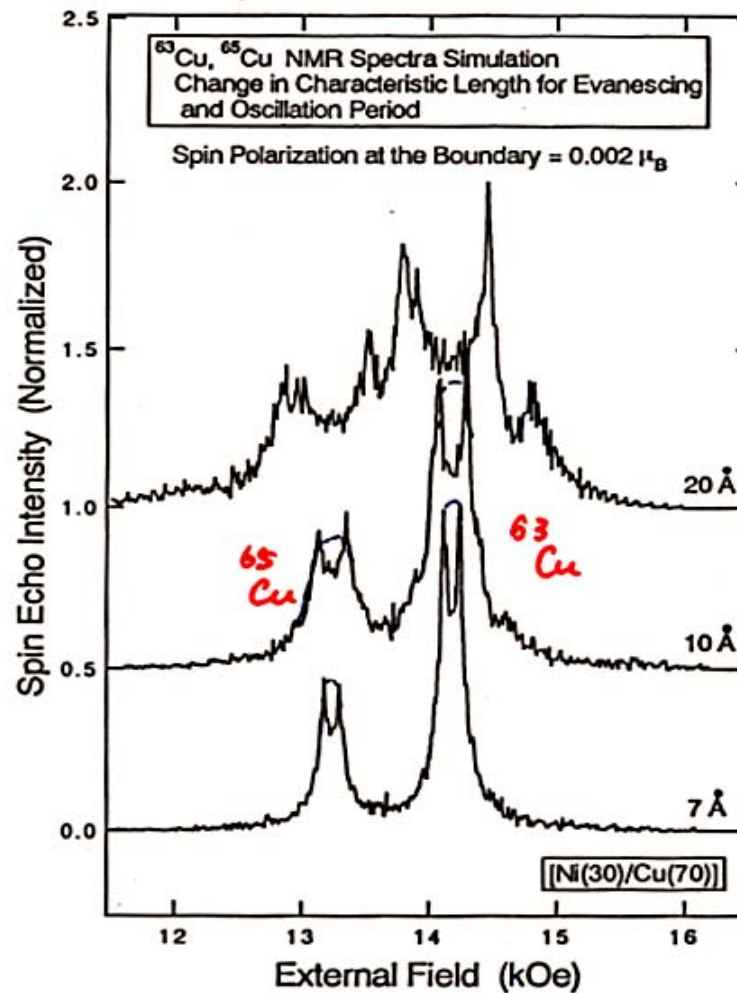
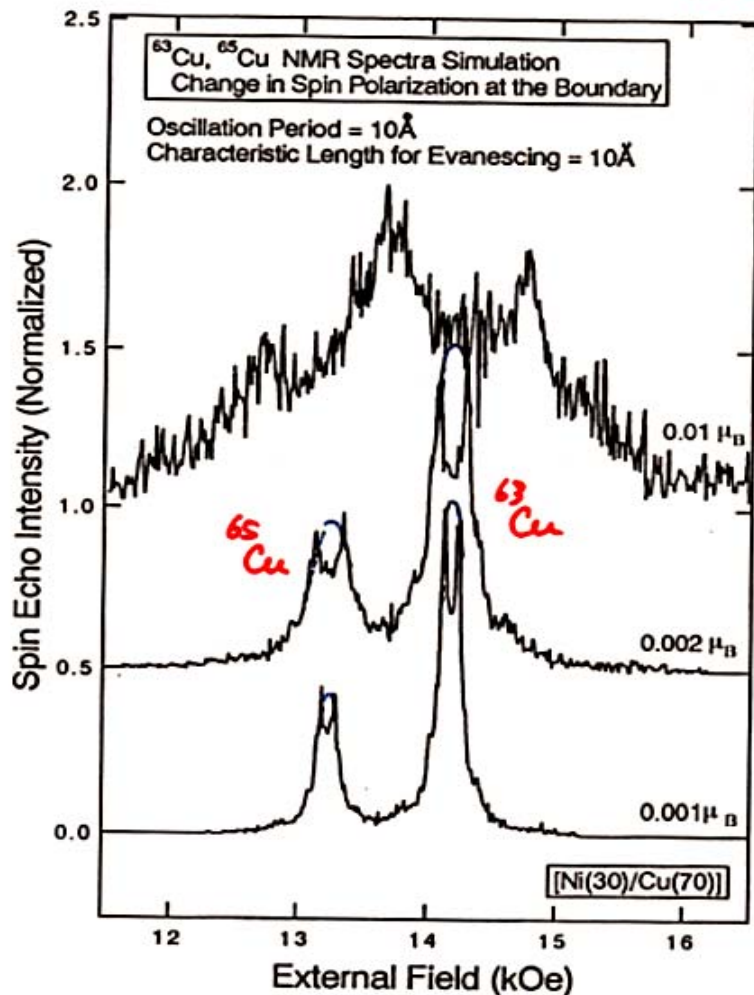
$$P_s(z) = P_0 \frac{\cos(2k_F z + \phi)}{(2k_F z)^2}$$

$$H_{loc}(z) = -\frac{8\pi}{3} g \mu_B \sum_j |\psi_j(0)|^2 \cdot P_s(z)$$

$$K = \frac{H_0 - H_{loc}(z)}{H_0}$$

-[Ni/Cu]のCu-NMRスペクトルのSimulation

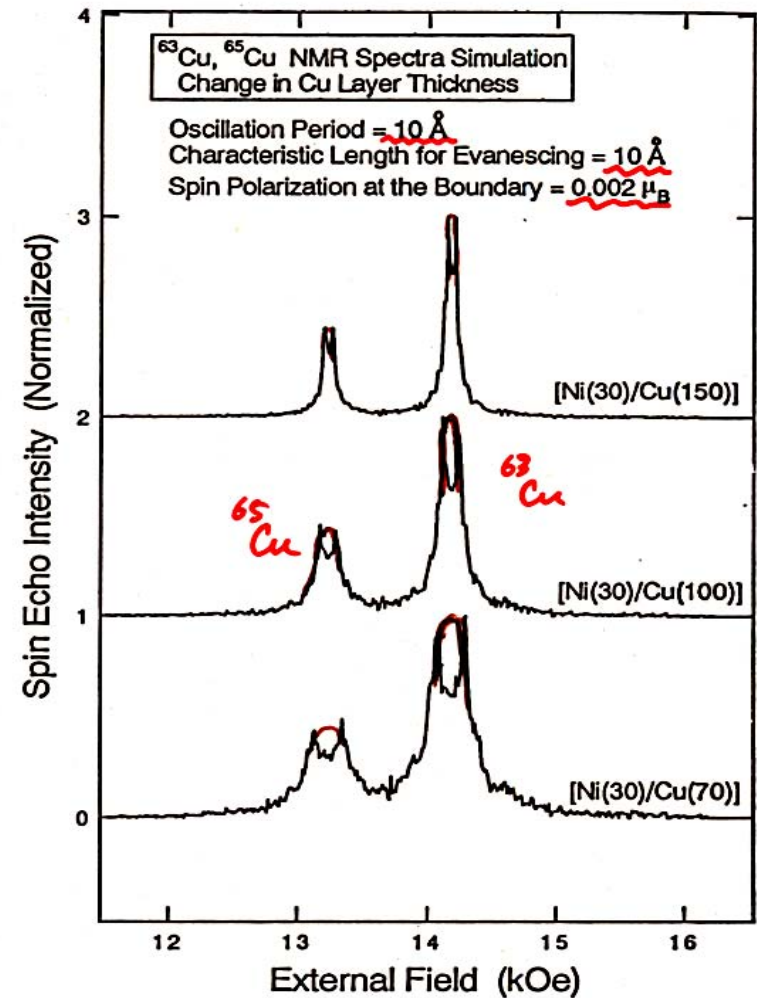
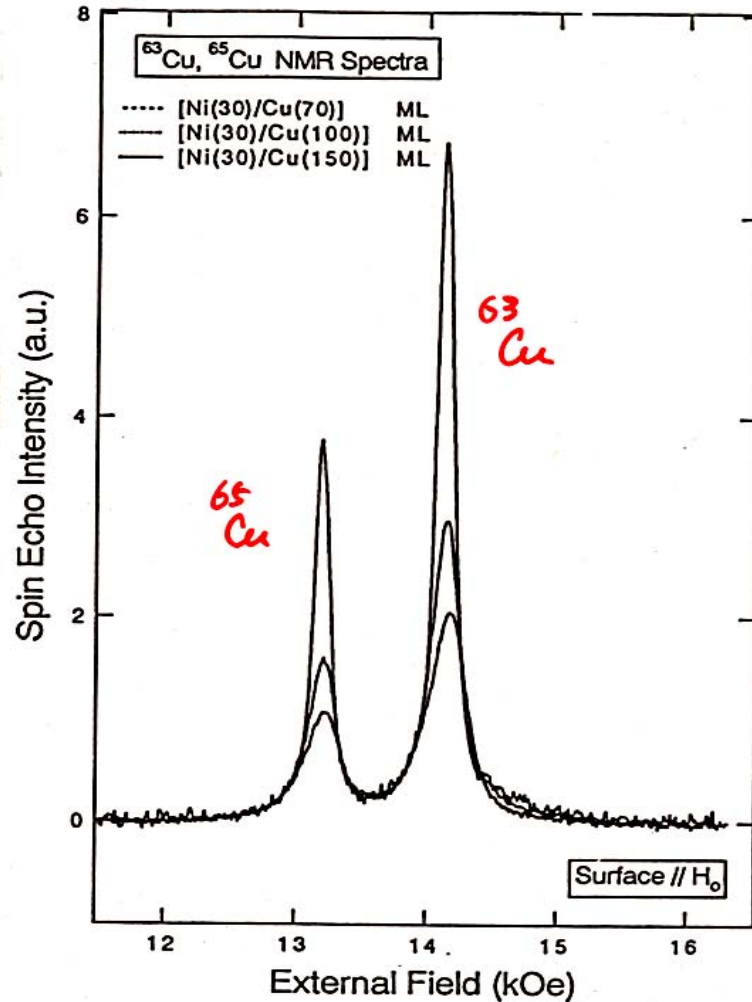
<Simulation>



伝導電子の振動周期: 10\AA

伝導電子の分極の特徴的な長さ: 10\AA

伝導電子の界面近傍でのスピン分極: $0.002\mu_B$



NMRによる磁性体人工格子の研究

まとめ

1) [Fe/V] 系

⇒ 界面近傍での原子配列とその基盤温度依存性

熱平衡状態:

全率固溶系でFe(50%)–V(50%)でCsCl型の規則合金が形成される。

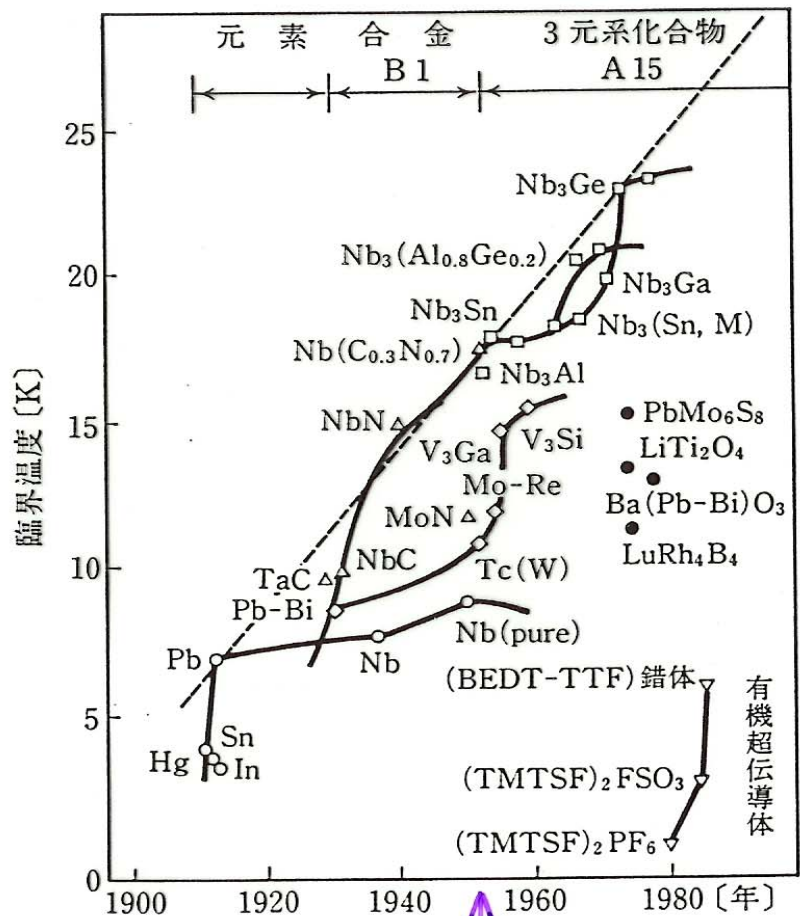
2) [Co/Ni] 系

⇒ 磁性層間の伝導電子を介した長距離相互作用の検証

熱平衡状態:

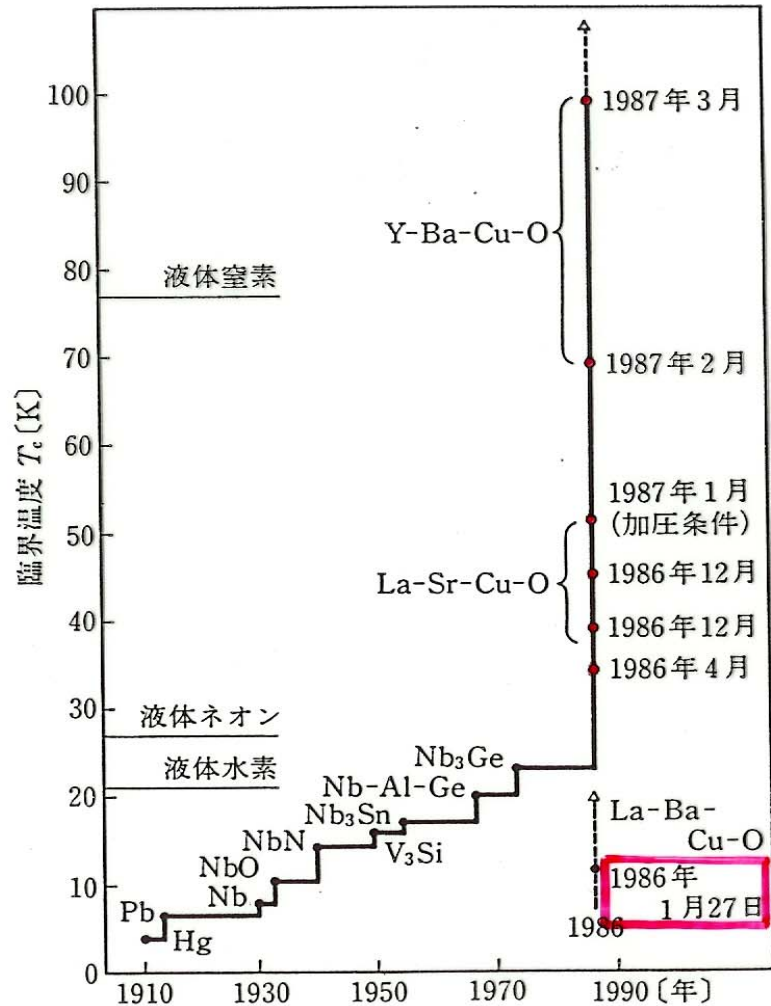
全率固溶系で不規則合金を形成する。

酸化物高温超伝導体 のNMR



臨界温度上昇の歴史.

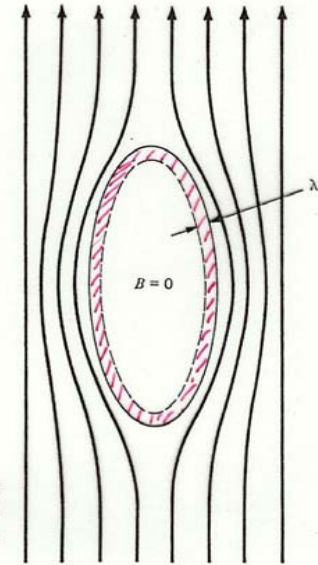
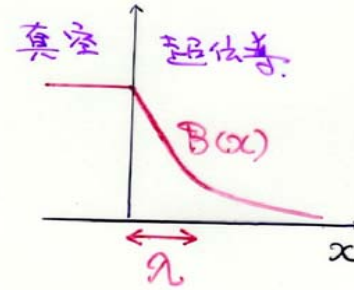
BCS理論
1959



酸化物超伝導体発見後の臨界温度.

超伝導の特徴

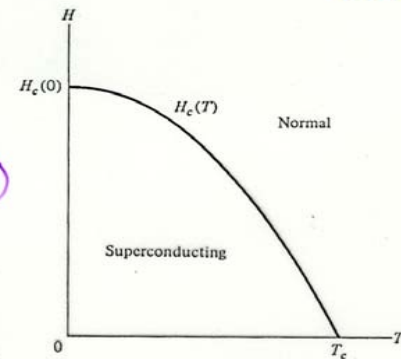
- T_c 以下で電気抵抗がゼロになる。
- 超伝導状態では完全反磁性を示す。



Schematic diagram of exclusion of magnetic flux from interior of massive superconductor. λ is the penetration depth, typically only 500 Å.

Meissner Effect. (1933)
 (Meissner-Ochsenfeld)

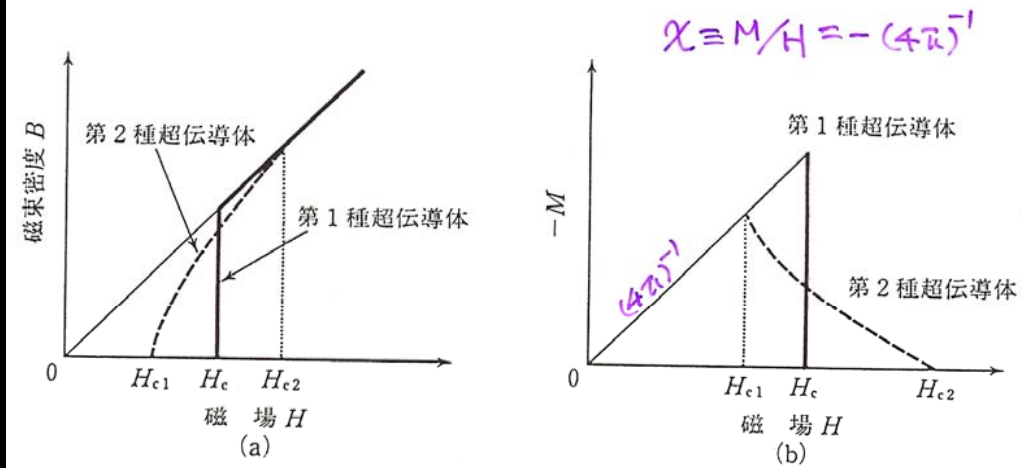
$$H_c(T) = H_0 \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)$$



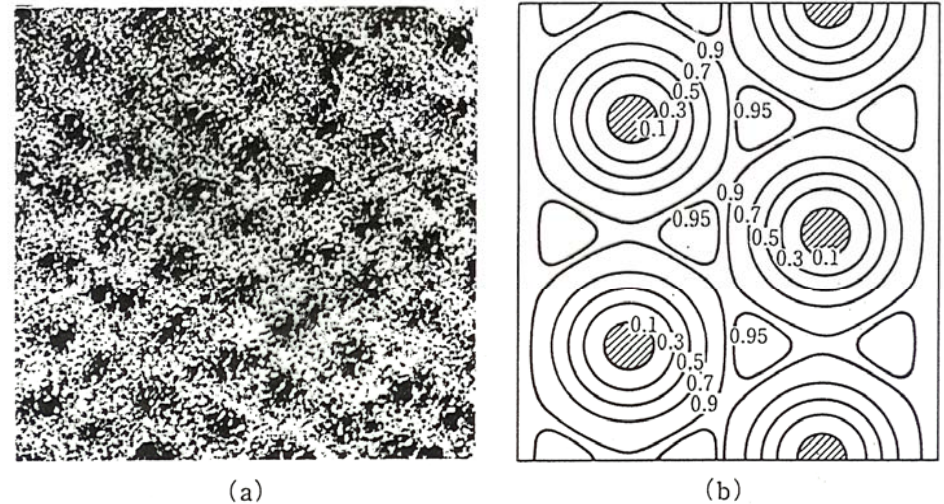
Temperature dependence of critical field.

超伝導の特徴

- 二種類の超伝導体が存在する。
- 第二種超伝導体では磁場が格子状に侵入する渦糸状態が存在する。



第1種および第2種超伝導体中の磁束密度, B , の磁場 (H) 依存性.



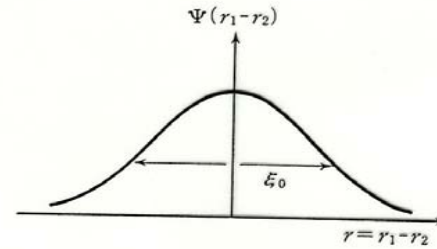
(a) ニオブでの渦糸構造, (b) 渦糸構造の理論計算. 図中の数字は超伝導状態の強さの度合を表す. したがって, 斜線の部分で B が大きくなり, 図(a)の黒点に対応する.

超伝導の特徴

➤ 電子間の強い引力によりクーパー対を形成する。

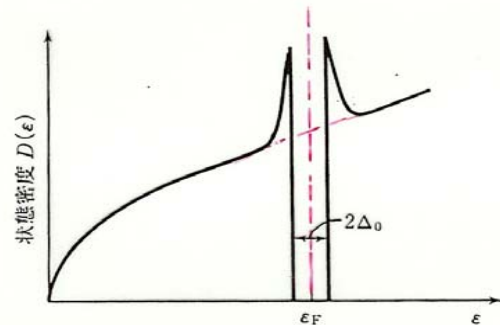
(クーパー対の平均的な距離: ξ)

➤ 常伝導状態のフェルミ面にエネルギーギャップを持つ。

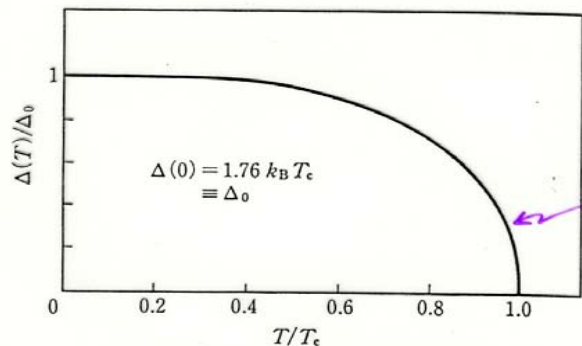


$\xi_0 \approx \hbar v_F / \Delta_0$, ($v_F = \hbar k_F / m$)

クーパー対の波動関数, ξ_0 : コヒーレンス長.



超伝導状態での状態密度. (Δ_0 は ϵ_F に比べてはるかに小さいが、この図では Δ_0 を大きく誇張してある.)



$\sim (T_c - T)^{1/2}$

エネルギー・ギャップの温度依存性.

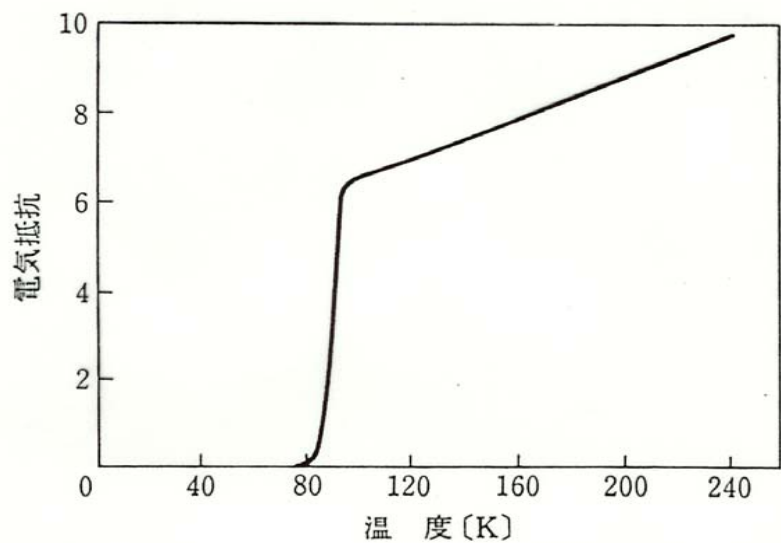
通常の超伝導の性質

1. 超伝導転移温度 T_c 以下で電気抵抗はゼロ
2. 超伝導状態では、完全反磁性を示す。 ($B=0$) : マイスナー効果
外部磁場は試料表面より一定の深さのみ侵入できる。
磁場侵入度 λ (Penetration depth)
3. 二種類の超伝導体が存在する。
第1種超伝導体: ある臨界磁場 H_c 以上の磁場で超伝導は破壊され常伝導状態になる。
第2種超伝導体: 二つの臨界磁場 H_{c1} , H_{c2} が存在し、
 $H_{c1} < H < H_{c2}$ では試料内に磁束による渦巻き状態 (Vortex state) が生ずる。
4. 超伝導状態におけるキャリアは $-2e$ の電荷を持っていて、二つの電子が対を形成している。(クーバー対)
クーバー対の平均的な距離 \rightarrow コヒーレンス長 ξ 。
第二種超伝導体では $\xi < \lambda$ 。
5. 超伝導体での電子は常伝導状態における電子のエネルギーからみると、あるエネルギーギャップ E_g をもっている。
BCS超伝導体では $E_g = 3.5 k_B T_c$
6. 多くの超伝導体の T_c は構成する原子の質量に依存する
 $T_c \sim M^{-1/2}$
7. 磁気的な不純物はごく少量でも超伝導状態を破壊する。

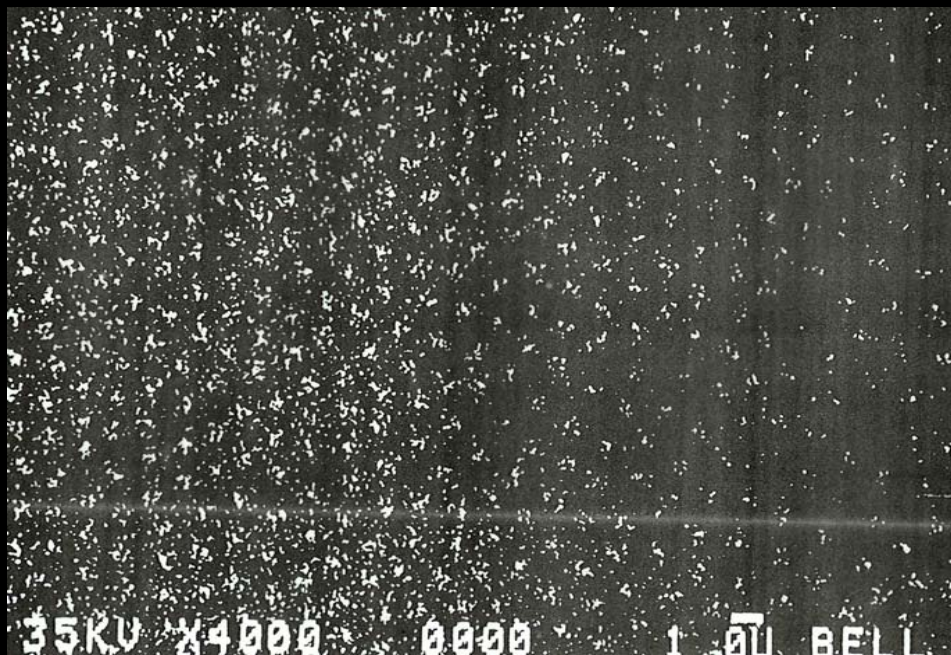
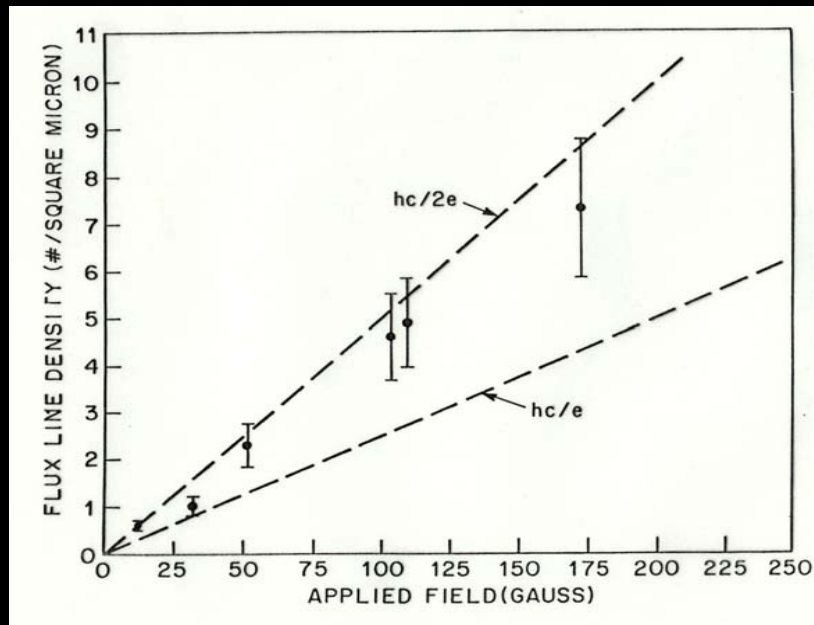
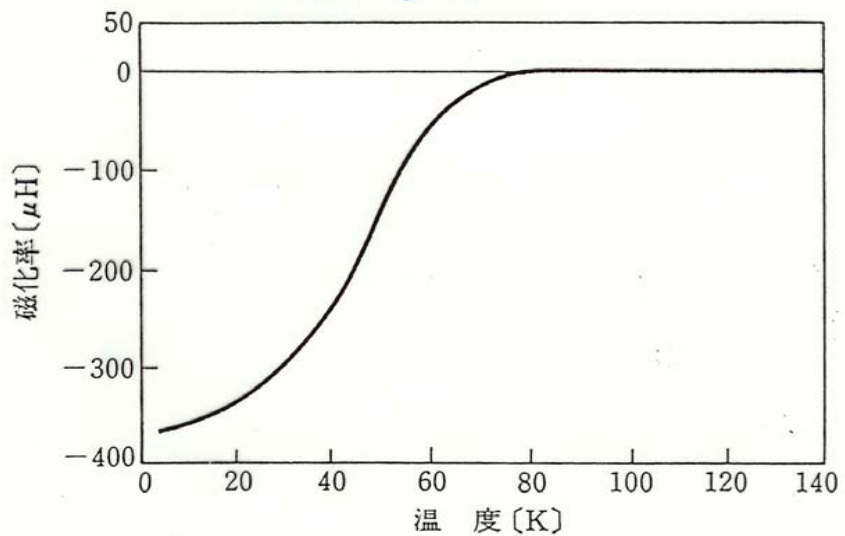
酸化物超伝導体の性質

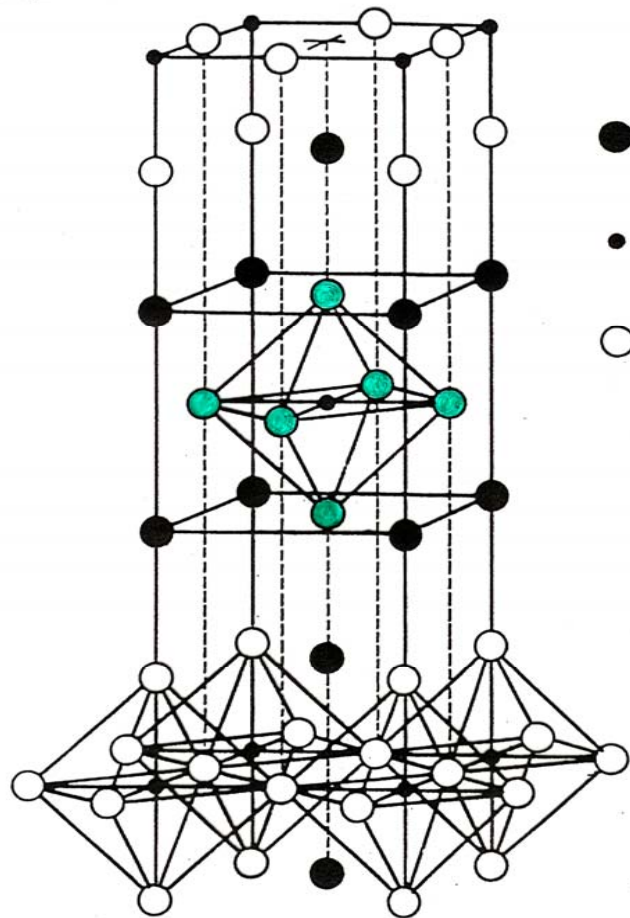
1. 当然電気抵抗は T_c 以下でゼロになる。
2. マイナス効果は、良質の試料でしかも非常に低磁場で測定するばあいのみ100%の変化が観測されている。低温における磁場侵入度 λ は $Cu-O$ 面方向で 2000 Å 程度である。
3. すべての酸化物超伝導体は第2種である [$\xi < \lambda$]
4. 磁束渦系は $hc/2e$ に量子化されており、超伝導キャリアは $2e$ の電荷を持っている。 \rightarrow ホールがクーバー対を形成している。
 $Cu-O$ 面内における ξ は約 15 Å で $Cu-O$ 面間の距離よりも短い。
5. エネルギーギャップの測定結果は種種あるが、実験によって値が異なっている。 $E_g = 2 k_B T_c \sim 8 k_B T_c$
6. アイトープ効果 (酸素置換 $^{16}O \rightarrow ^{18}O$) は、非常に小さい。
BCSの予想では $T_c = 110 K$ に対し $6.3 K$ の T_c の変化が期待されるが実験は、 $0.3 K$ 程度である。
7. 銅酸化物の超伝導体では、銅原子に磁気モーメント存在するとされており、磁性不純物が超伝導を破壊するという通常の超伝導体とは対比をなしている。
又、YBCO系のYを稀土類元素で置換しても T_c が変化しない等、磁気的には特異な超伝導になっている。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$



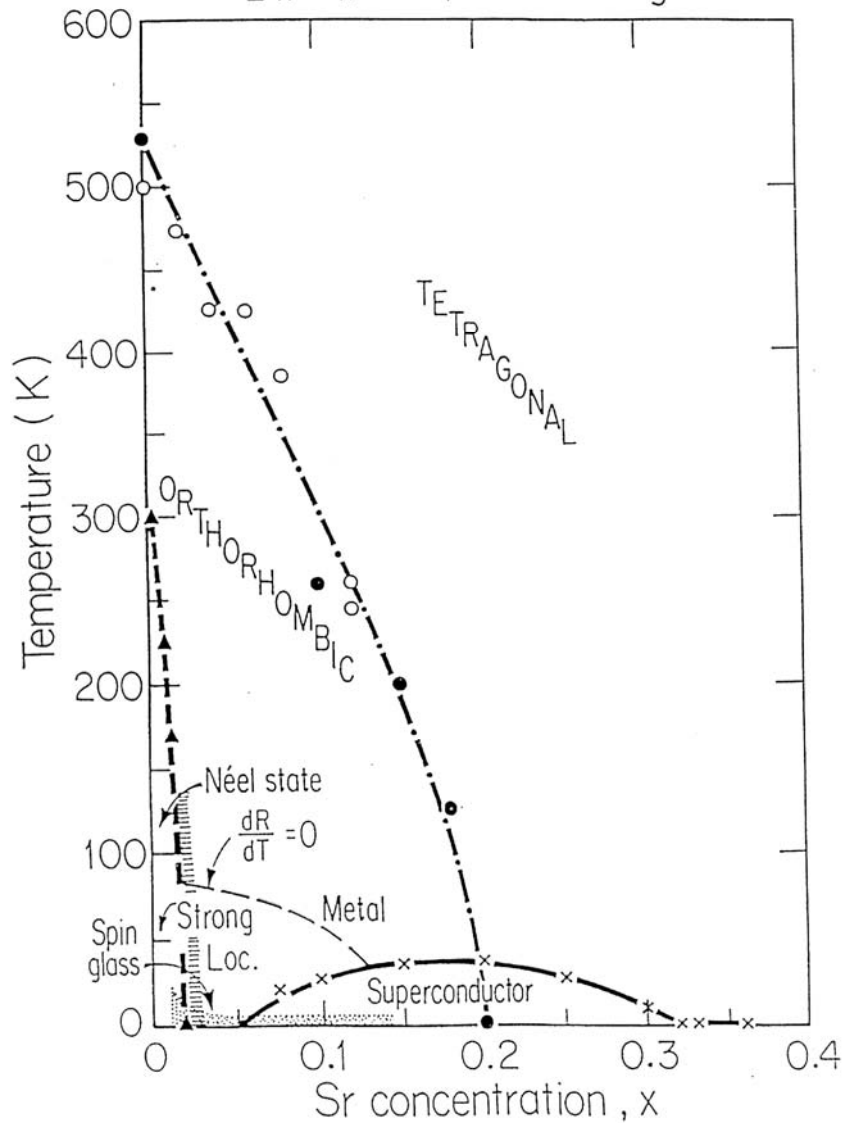
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$



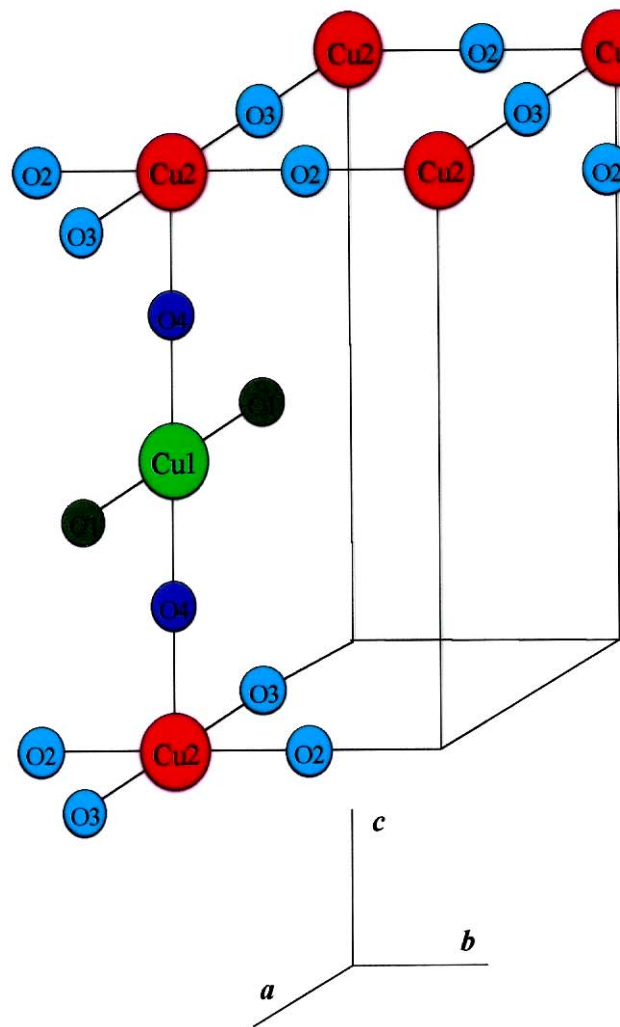


$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ の構造

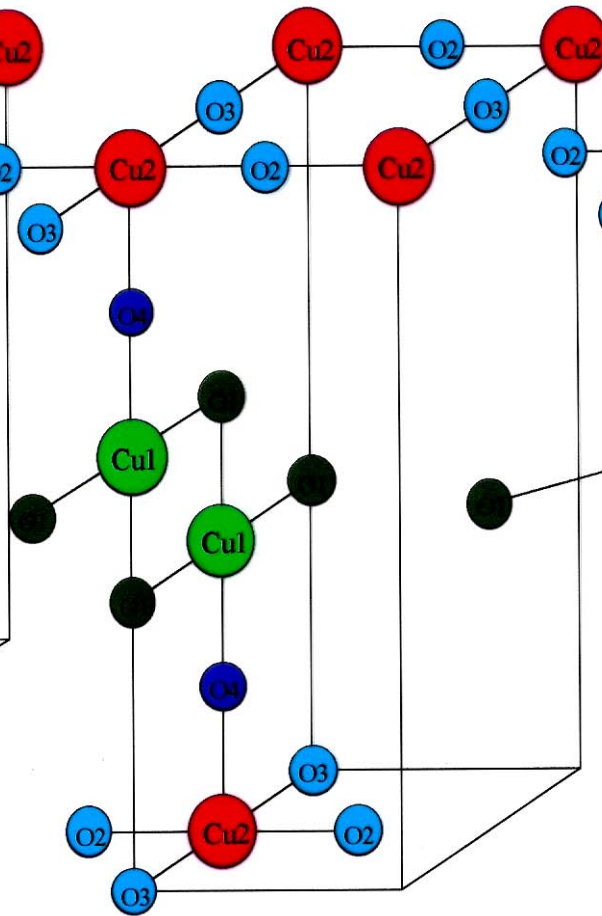
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Phase Diagram



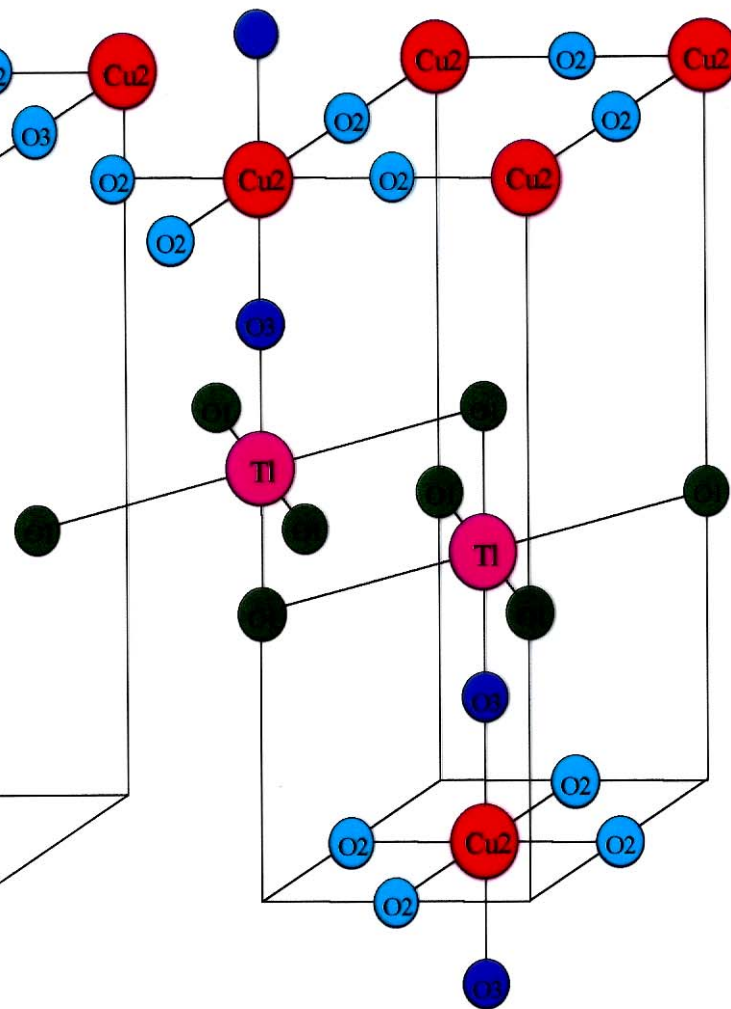
YBa₂Cu₃O₇(T_c=92K)



YBa₂Cu₄O₈(T_c=80K)

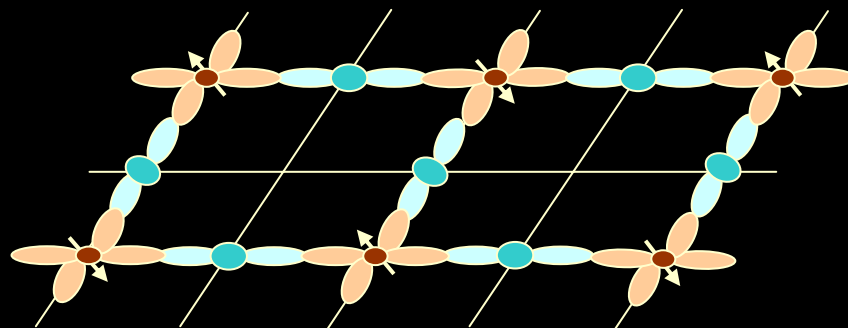
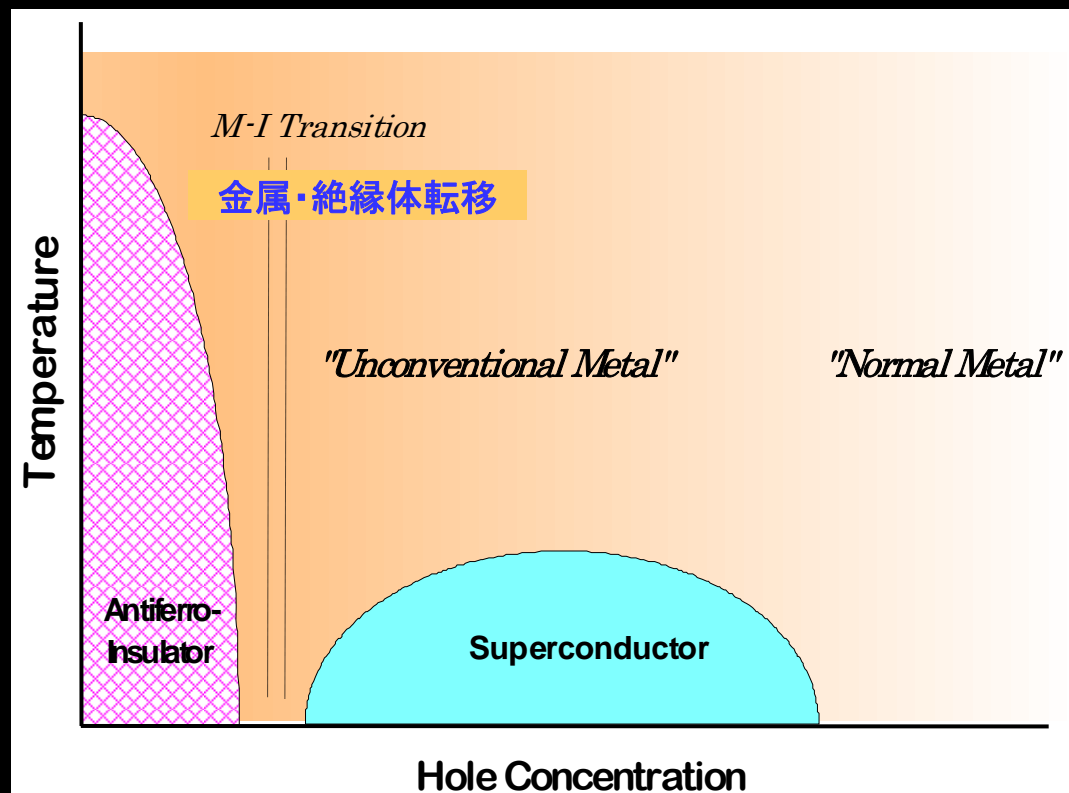


Tl₂Ba₂CuO₆(T_c=85K)

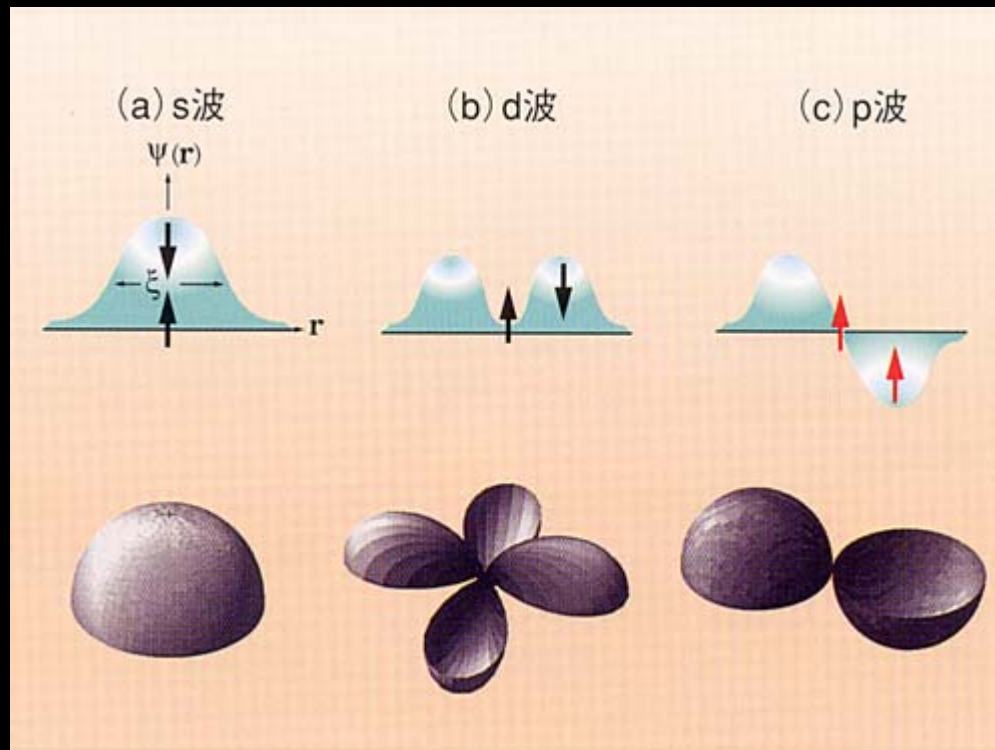


酸化物高温超伝導体の特徴

- 反強磁性絶縁体にキャリアをドーピングした金属相に接する金属絶縁体転移近傍で発現する。
- 構造的にはほぼ正方格子の CuO_2 面を持つ。
- 電子状態はほぼ Cu^{2+} で $3d_{x^2-y^2}$ 軌道が O^{2-} の p_σ 軌道と強く混成している。



超伝導の電子対モデル



上向きのスピンの電子が原点に存在するときの対をなす電子の波動関数の分布。
矢印が電子スピンの向きを表す。

s 波：通常金属で見られる等方的な超伝導

d 波：高温超伝導体のような異方的超伝導

p 波： UPt_3 で初めて発見された新しいタイプ

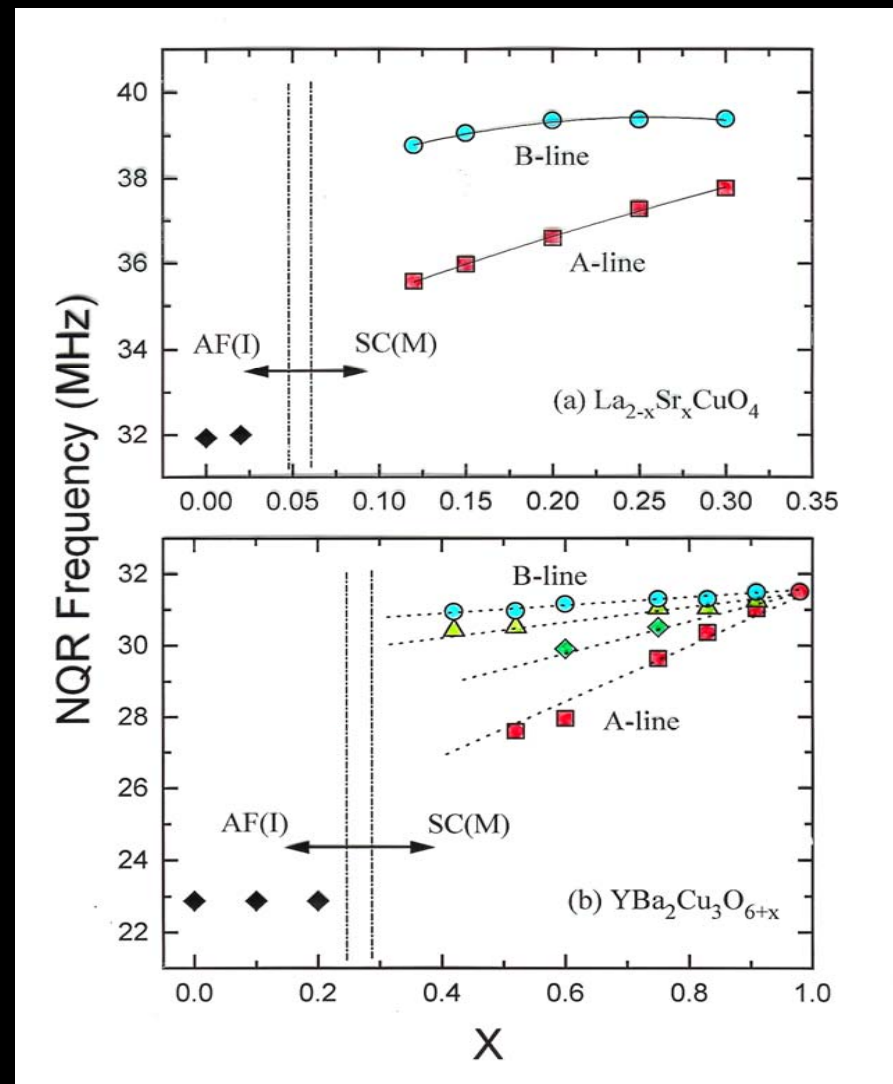
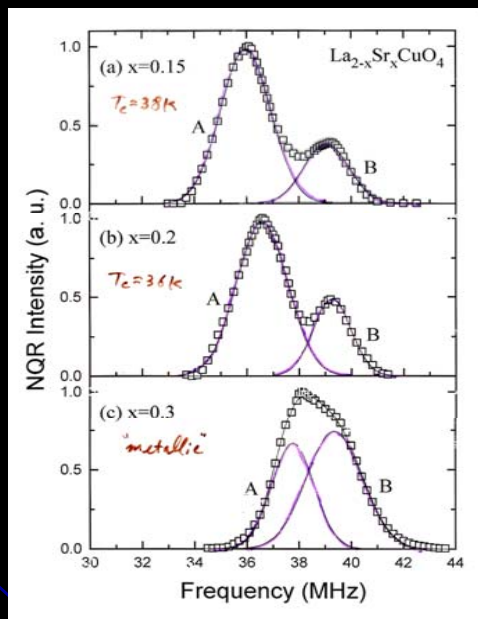
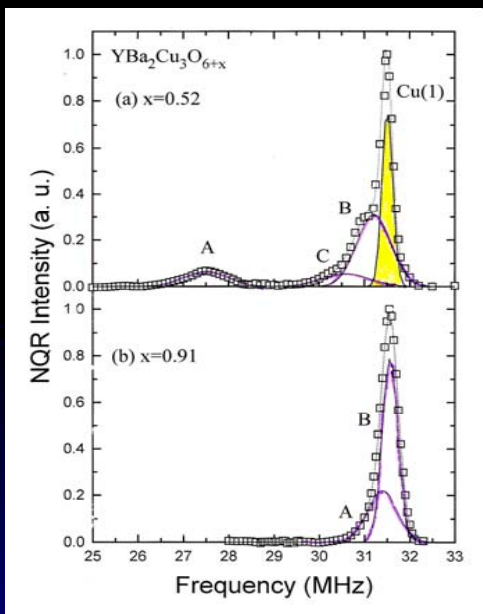
(波が左右で逆になる、スピンの向きが平行になる)

NMRから見た 酸化物高温超伝導体の物理

CuO₂ 面内の電荷分布



⁶³Cu NQR Spectra in LSCO & YBCO



超伝導状態でのNMRスペクトル



Spin contribution to the Knight Shift K_s decreases below T_c according to the BCS temperature dependent energy gap.

$$K_s \propto \chi_s = -4\pi \int_{\Delta}^{\infty} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \cdot \left(\frac{df}{dE} \right) dE$$

Distribution of K measures the local field distributions associated with a vortex lattice.

$$\sqrt{\Delta H^2} = \sqrt{1 + \frac{2\pi\lambda}{d} \cdot \frac{\phi_0}{\lambda^2 \sqrt{16\pi^3}}} \approx \frac{\phi_0}{\lambda^2 \sqrt{16\pi^3}}$$

$\phi_0 \rightarrow hc/2e$, $d \rightarrow$ Vortex lattice spacing,
 $\lambda \rightarrow$ Field penetration depth

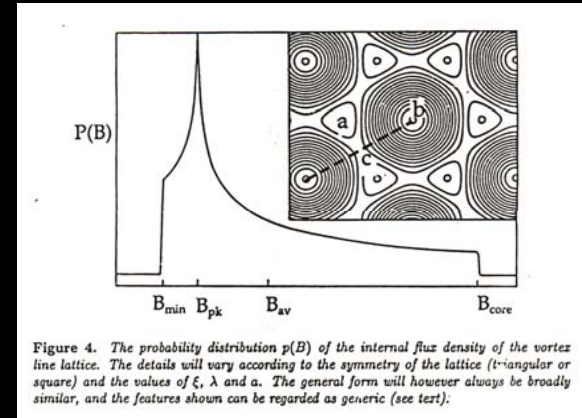
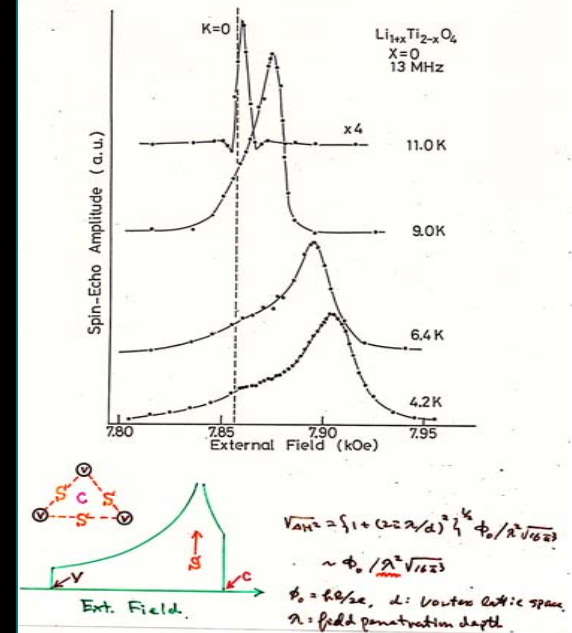
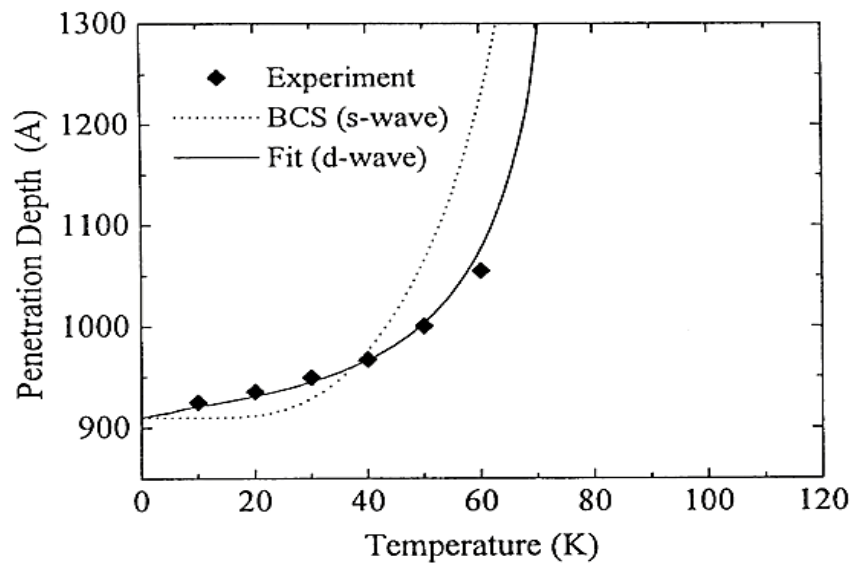
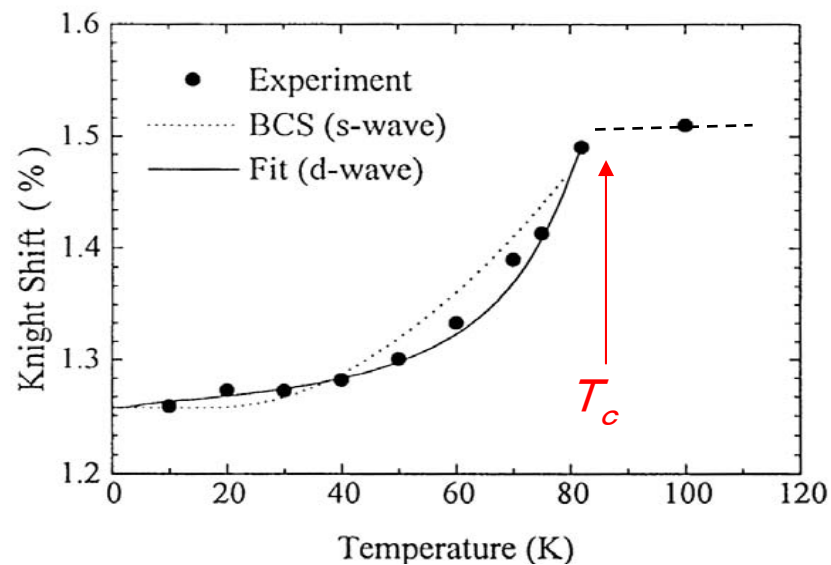
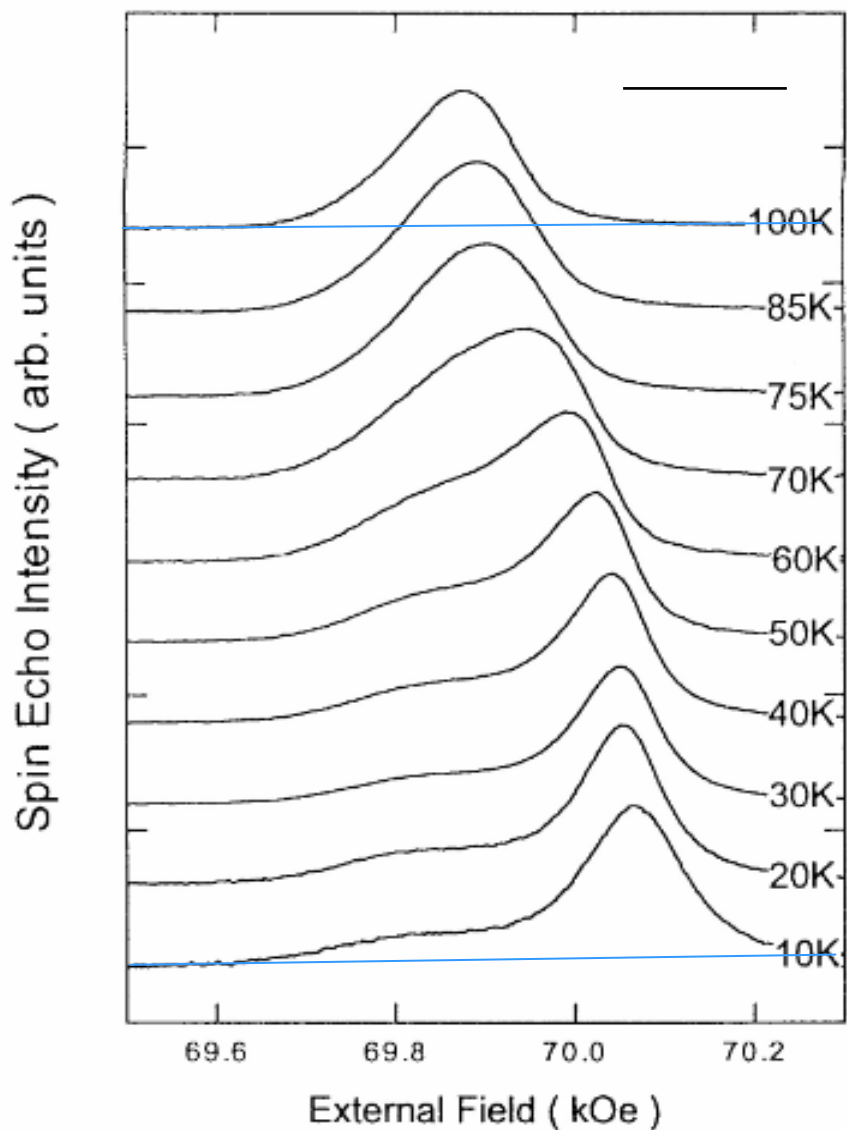


Figure 4. The probability distribution $p(B)$ of the internal flux density of the vortex line lattice. The details will vary according to the symmetry of the lattice (triangular or square) and the values of ξ , λ and a . The general form will however always be broadly similar, and the features shown can be regarded as generic (see text).

${}^7\text{Li}$ NMR in LiTi_2O_4



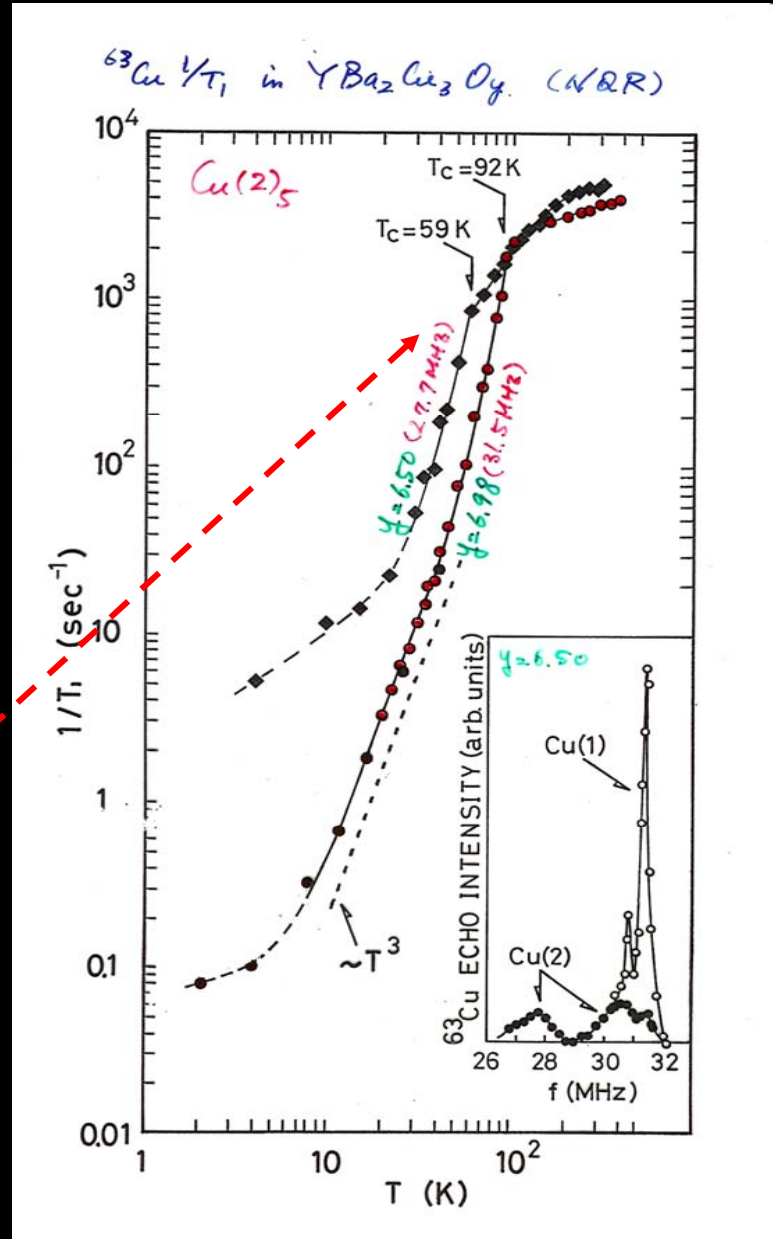
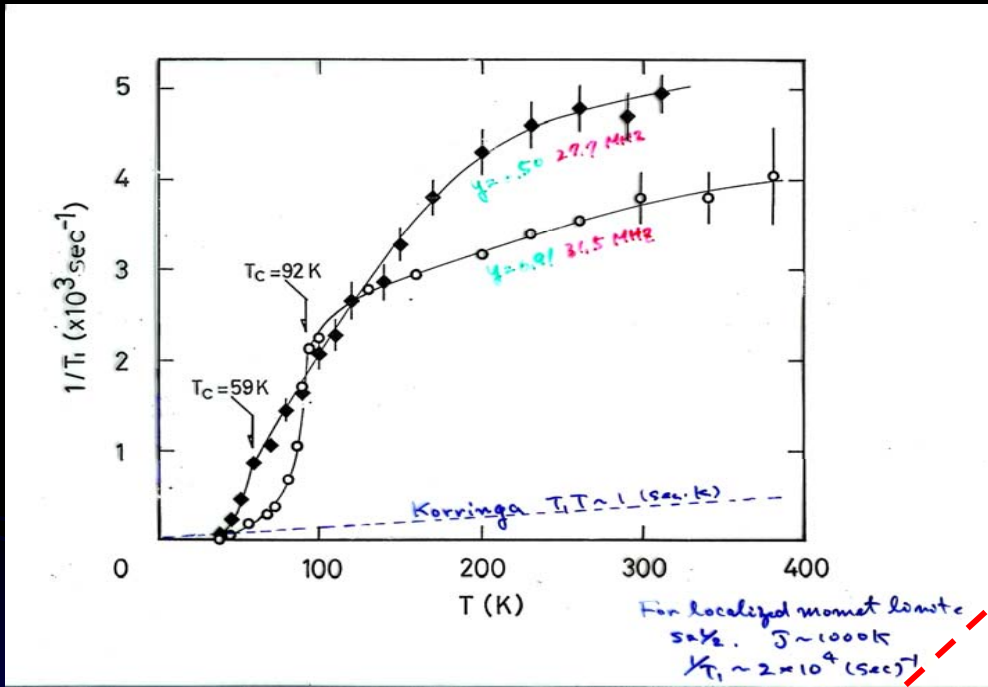
^{63}Cu NMR Spectra at 80 MHz in $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ($T_c=85\text{K}$)



CuO₂ 面内での核磁気緩和

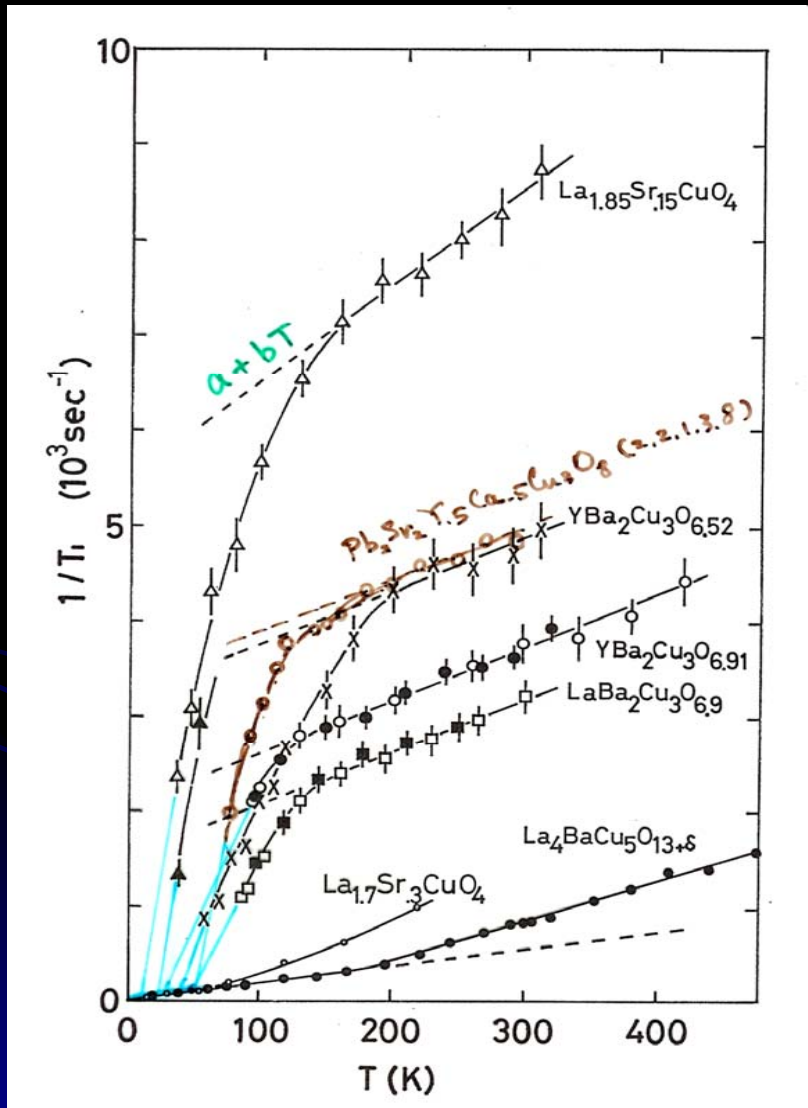
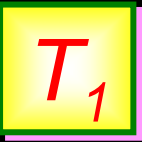
T₁

⁶³Cu Nuclear Relaxation in YBCOy



T_c 以下での $1/T_1$ の振る舞いは異方的な超伝導ギャップをもつものと解釈される。
d-波超伝導体

NMR Relaxation in CuO_2 Plane

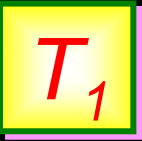


$$\frac{1}{T_1} = a + bT$$

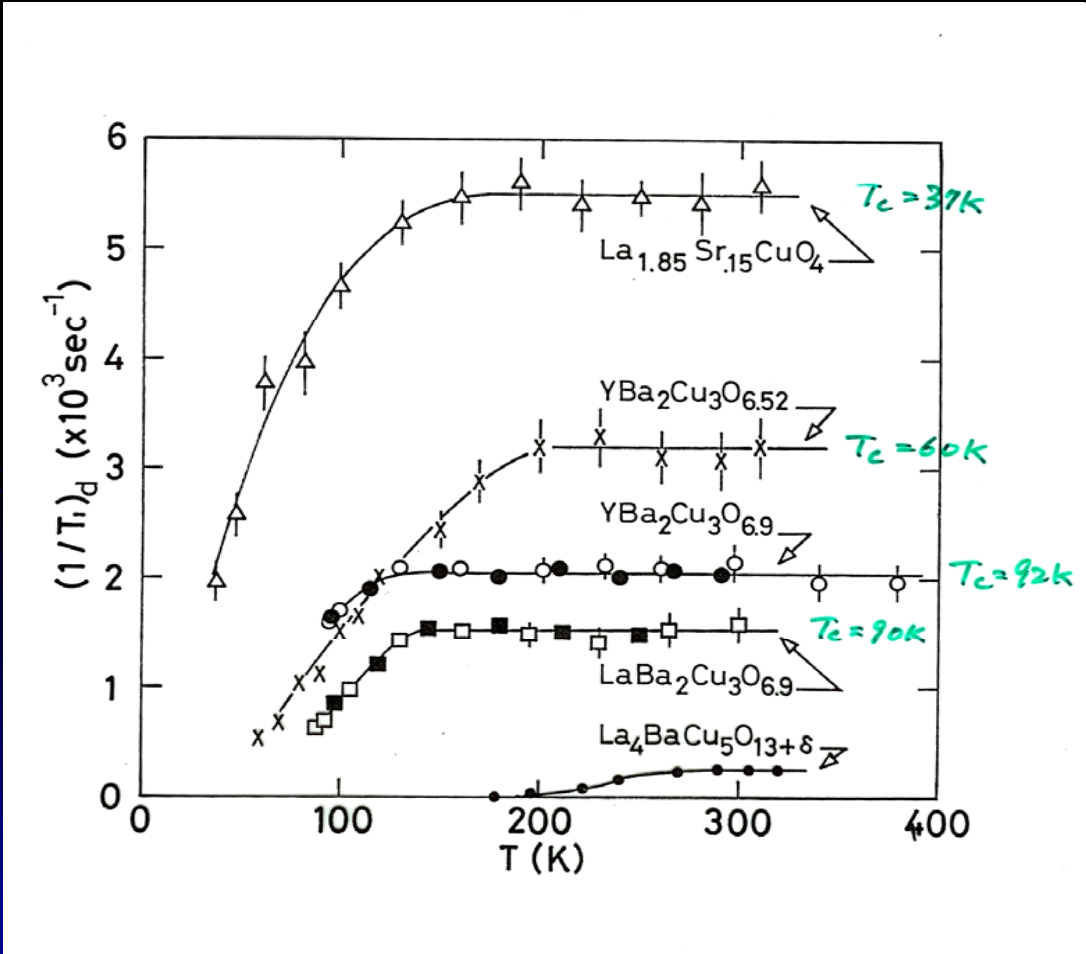
a: 反強磁性スピン相関による
温度に依存しない緩和
→ 超伝導発現の担い手

b: 伝導電子の励起による温度に比例した緩和

Cu Spin Fluctuation in CuO₂ Plane



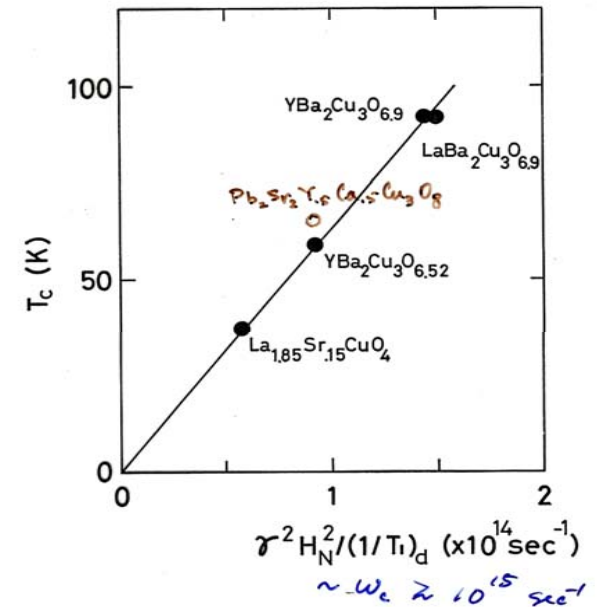
Antiferromagnetic Spin Fluctuation Contribution



In an analogy of local moment fluctuations,

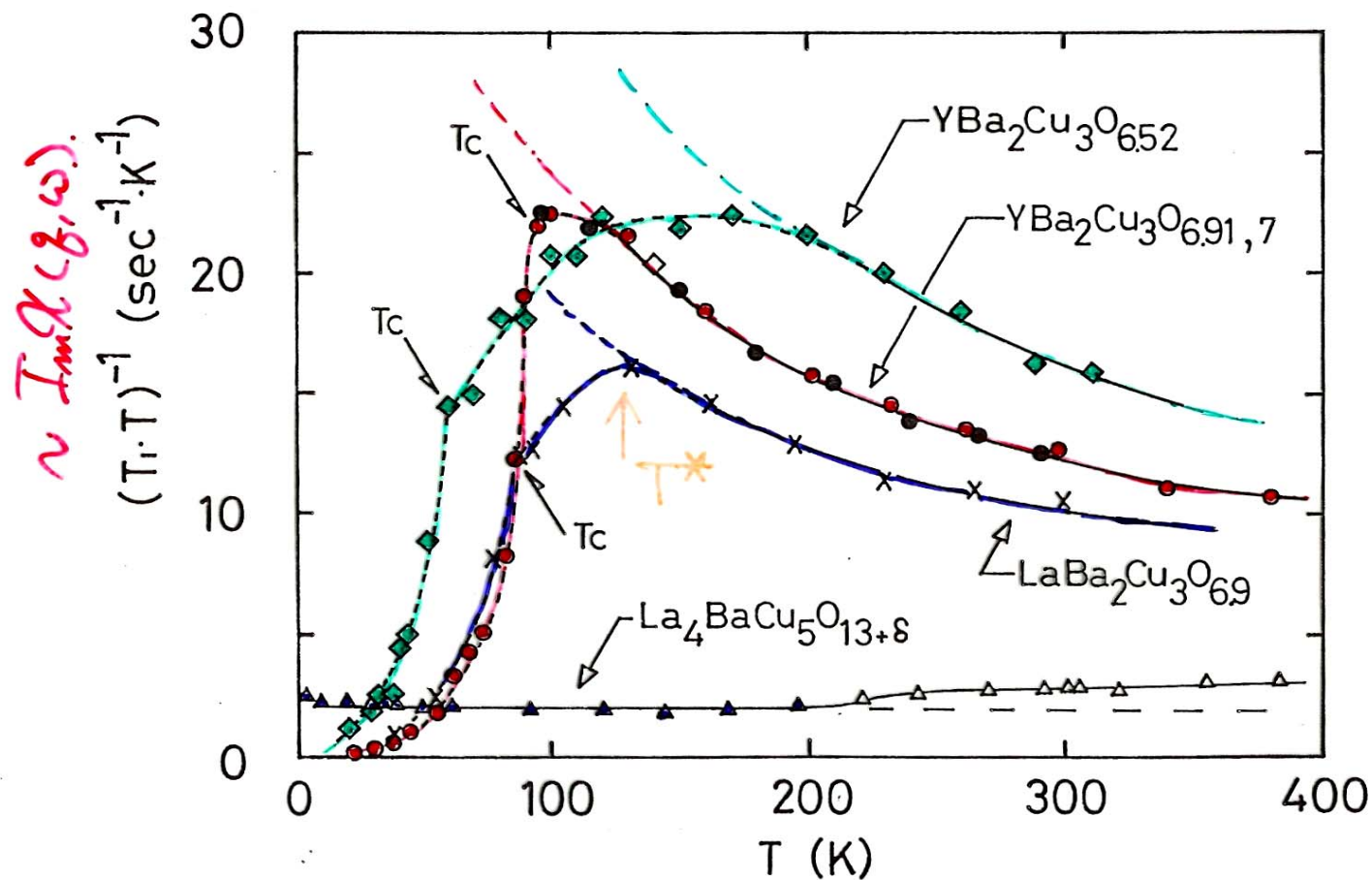
$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d = (2\pi)^{1/2} (\gamma_N H_N)^2 \frac{S(S+1)}{3} \cdot \frac{1}{\omega_c}$$

$\left\{ \begin{array}{l} S=1/2 \\ \omega_c: \text{effective correlation frequency} \end{array} \right.$



NMR Relaxation in CuO_2 Plane

T_1

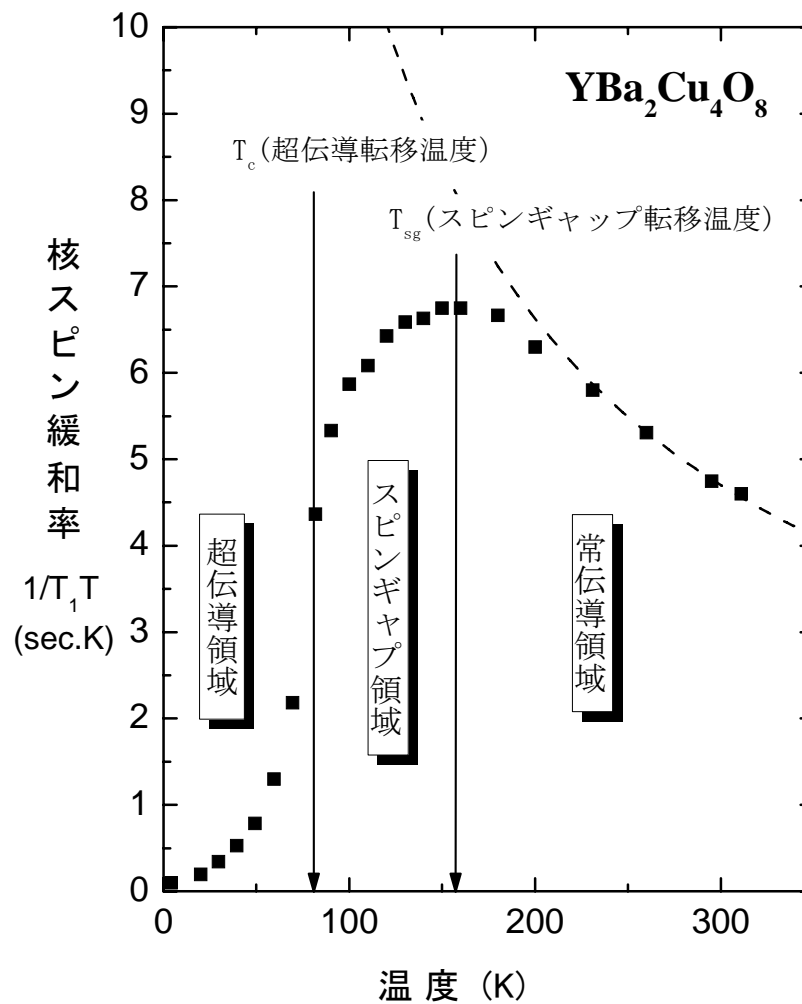
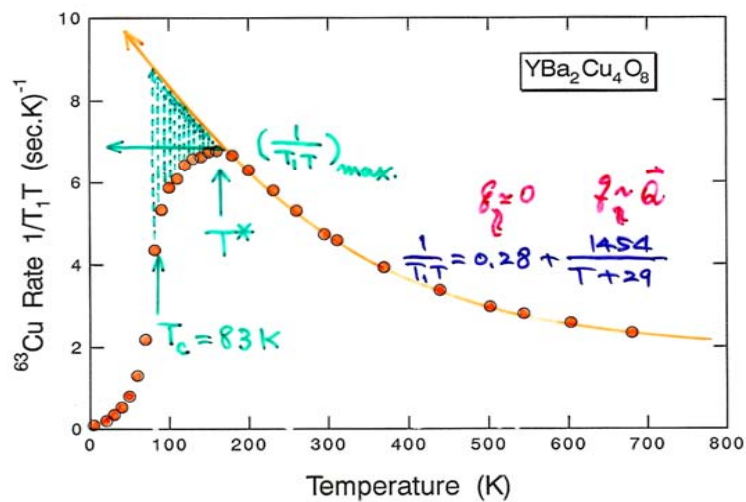
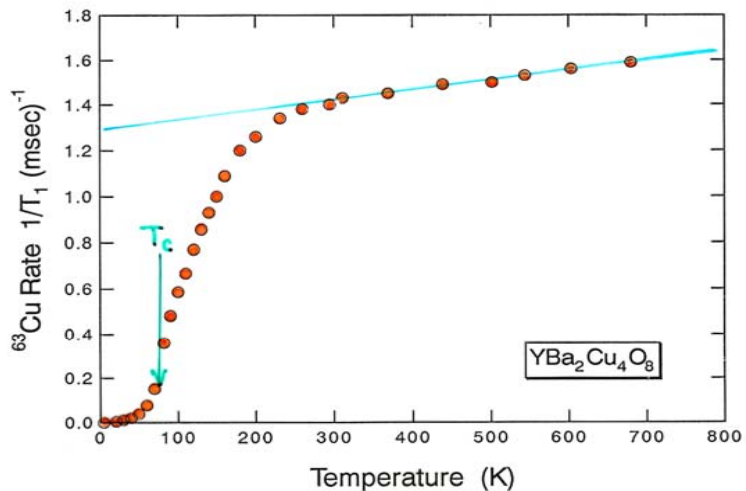


May. 1989.

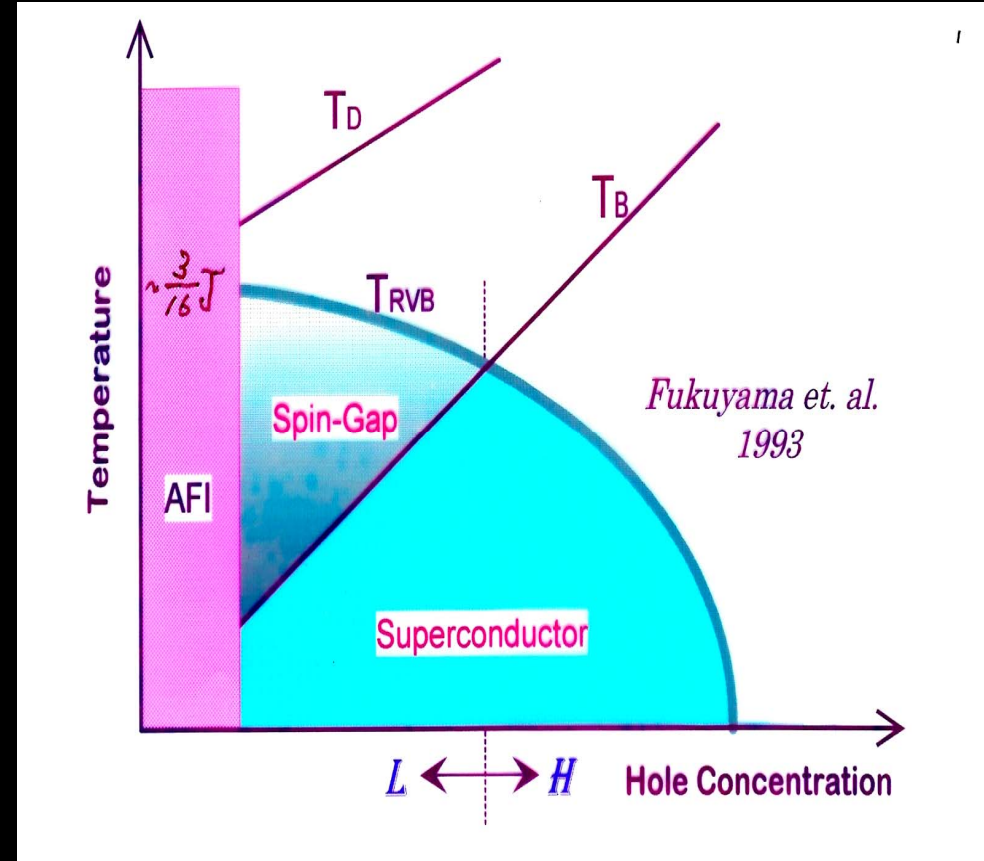
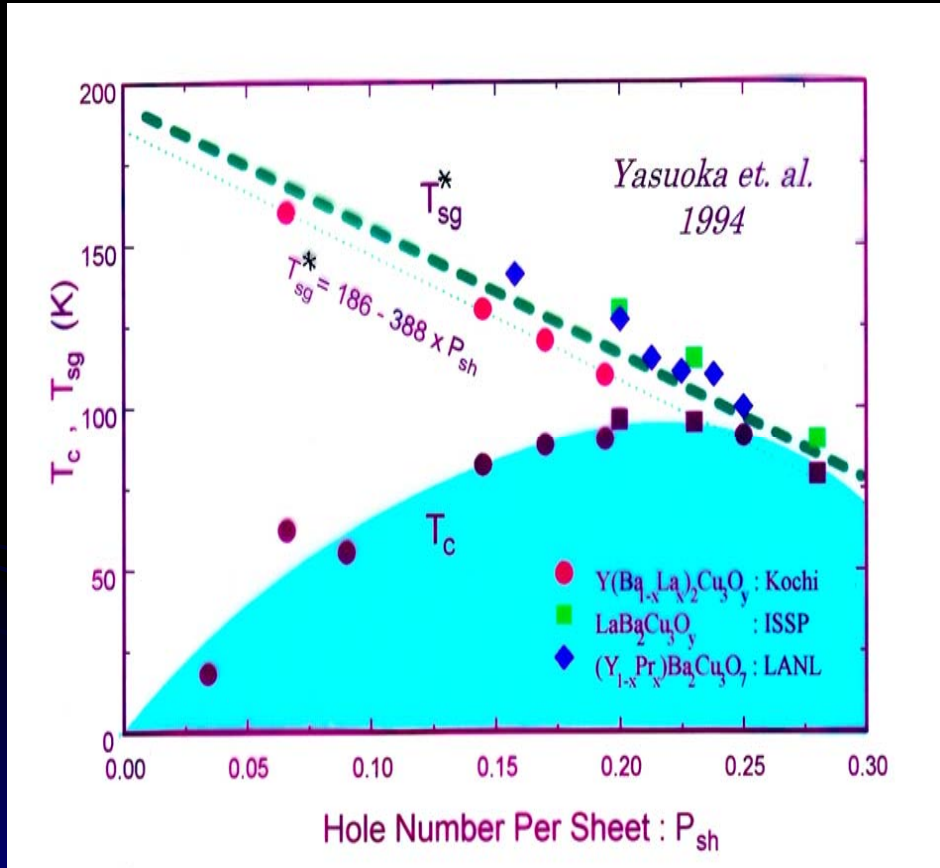
Spin-Gap in CuO_2 Plane



典型的な高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ における核スピン緩和率 $1/T_1T$ の温度依存性



Spin-gap Phase Diagram in CuO_2 Plane



Spin-spin Relaxation in CuO_2 Plane

 T_2

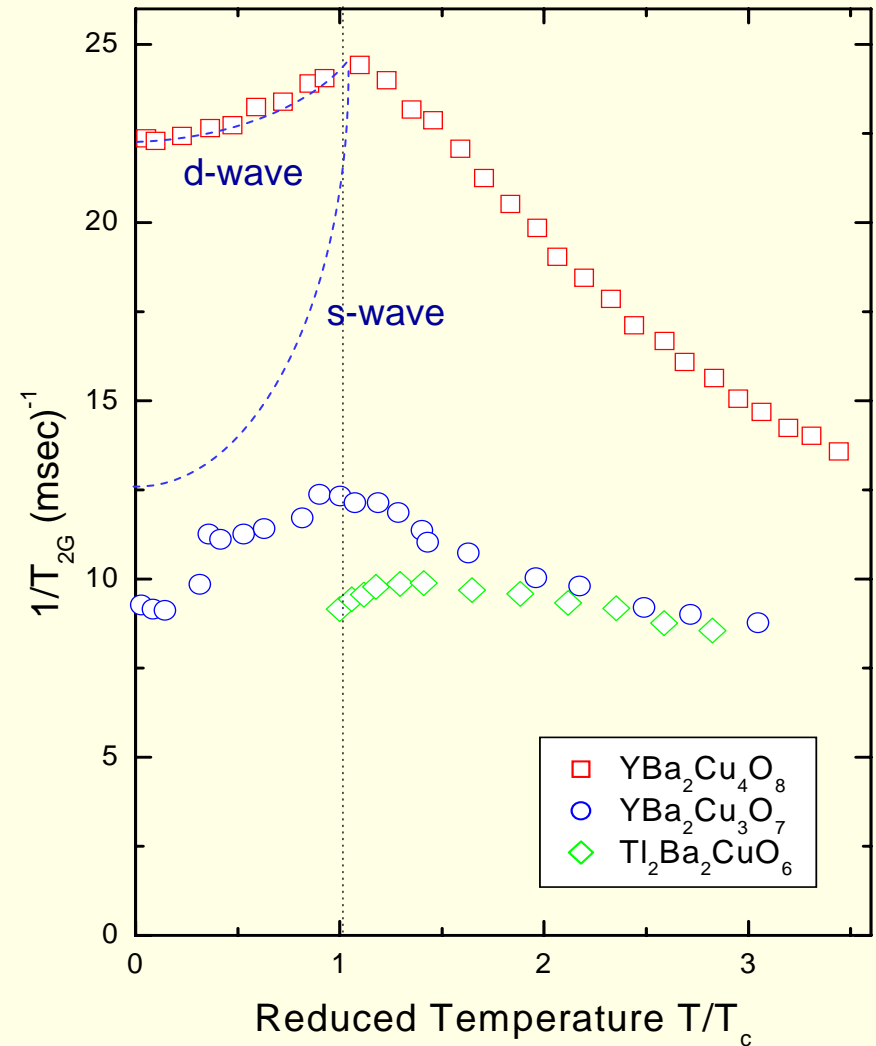
Real part of static susceptibility

Spin Echo Decay

$$M(t) = M_0 \exp \left\{ -\frac{(R_g t)^2}{2} - \frac{(\Delta t)^2}{2} \right\}$$

R_g : Indirect coupling,
 Δ : Direct coupling

$$\left(\frac{1}{T_{2g}} \right)^2 \equiv R_g(T)^2 \propto \sum_q |A_q^{zz}|^4 \chi(q,0)^2$$



NMRによる銅酸化物高温超伝導体の研究 まとめ

1. CuO_2 面内にドーピングされた伝導ホールは一様に分布しているわけではない。 \Rightarrow Charge Differentiation
2. CuO_2 面内での反強磁性のスピン揺らぎが超伝導発現の担い手である。
3. 低ドーピング領域では超伝導転移温度 T_c より高温でスピン励起にギャップが生じる(スピンギャップ)。このスピンギャップが生じる温度 T_{sg} はドーピング量に従ってほぼ直線的に減少し最適ドーピング量の位置で T_c と一致する。
4. このスピンギャップの存在とホール濃度依存性は、強相関電子系の極限から出発した超伝導理論(t-Jモデル)によって説明されるものである。
5. 超伝導の対称性は、異方的なd-波である。