

核磁気共鳴法 (NMR) による固体物性研究

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 (物理系)

固体磁気共鳴研究室 (I 研)

木山 隆

1. はじめに

固体磁気共鳴研究室 (I 研) は 2001 年 10 月に伊藤正行教授が名古屋大学に着任して創設され、現在物理学教室で最も新しい研究室です。2002 年 4 月に木山が助手として着任し、現在スタッフ 2 名、学生 4 名 (M2:1 名、M1:3 名) の計 6 名で活動しています。I 研の研究テーマのキーワードは「核磁気共鳴法 (NMR) による強相関電子系の研究」で、具体的な研究内容については後半で紹介しますが、遷移金属化合物の磁性や電気伝導性などの物性およびそれらの微視的な起源について NMR を用いて探っています。

核磁気共鳴法は 1946 年に発見されてから、現在までの約 60 年の間に測定技術の飛躍的な向上と共に広範な応用がなされています。例えば有機化学における分析や生物科学における蛋白質の構造解析、さらには医療用 MRI (核磁気共鳴断層撮影) などとして汎用的に使われています。固体物性研究にも広く用いられており、磁化、電気伝導や比熱などの巨視的な測定手段と異なり、固体を構成するそれぞれの原子 (核) 位置における微視的な情報を得ることができるという大きな特徴を持っています。NMR による磁性体や超伝導体の研究の歴史は古く、磁化発現機構や磁気相互作用の解明、また、BCS 理論に基づいた超伝導発現機構の解明等に数多くの貢献をしてきています。

2. 核磁気共鳴 (NMR) とは

原子核はそれぞれ固有の磁気モーメントを持っているので、磁場中に入れると磁気モーメントは磁場方向を向きます。これは磁気モーメントのエネルギー準位が磁場中で分裂し、磁場方向の状態のエネルギーが磁場と反対方向の状態のエネルギーよりも低下するということもできます。ここで分裂エネルギーと等しい電磁波を当て

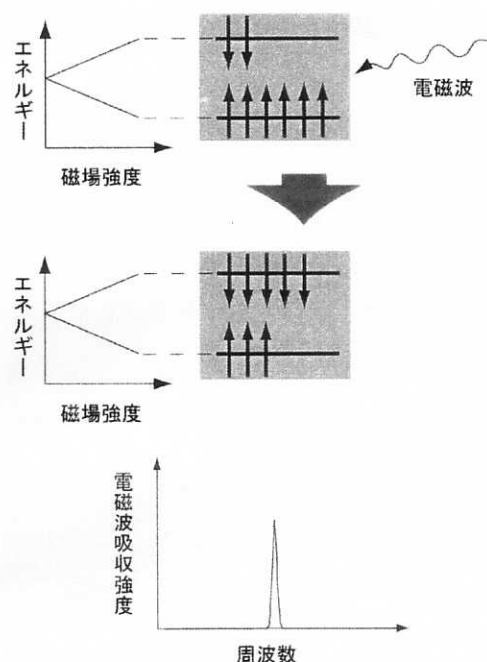


図 1. 核磁気共鳴の原理

ると、電磁波の吸収が起こり核磁気モーメントが反転します(図1)。このように核磁気モーメントが特定の周波数の電磁波を吸収する現象を核磁気共鳴(NMR)と呼びます。この電磁波吸収の周波数および強度から物質中でのその原子核周りの電子の状態を知ることができるのです。核スピンと磁場の相互作用のエネルギーが数 MHz から数百 MHz 程度の電磁波と等しいため、NMR はラジオ波領域の高周波測定実験となります。

NMR の実験装置は図2にありますように、磁石と高周波の送信機と受信機からなります。固体物性測定用の場合には多くの場合試料を冷却するためにさらに冷凍機を用います。試料を取り付け冷凍機に挿入するプローブ中で LC 共振回路を構成しておき、そこに高周波を送り込み応答を測定します。I 研で実際に使用している NMR 装置および NMR プローブを図3に示します。

NMR は長い歴史とともにさまざまな技術開発がなされてきましたが、まだまだ十分とは言えません。特に信号強度が弱いことが難点で、そのために比較的観測しやすい原子核を観るのにとどまっているのが現状です。それらの原子核についても実際のさまざまな条件下では観測できないと言うことが非常にしばしば起こります。受信能力の改善を行うことができれば、単に観測可能な核種が増えるというだけでなく、NMR の研究における質的に新しい展開が期待できます。そのためには今後、例

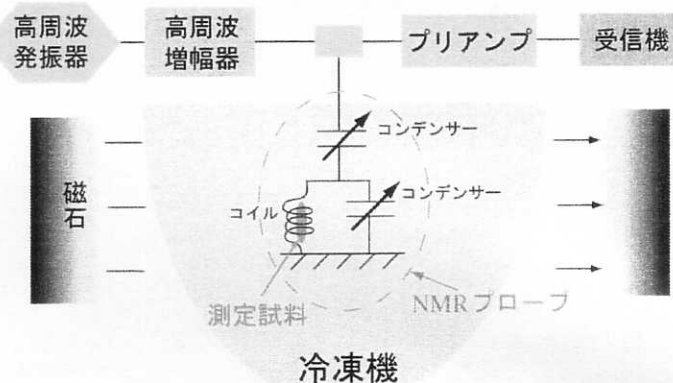


図2. 核磁気共鳴装置の模式図

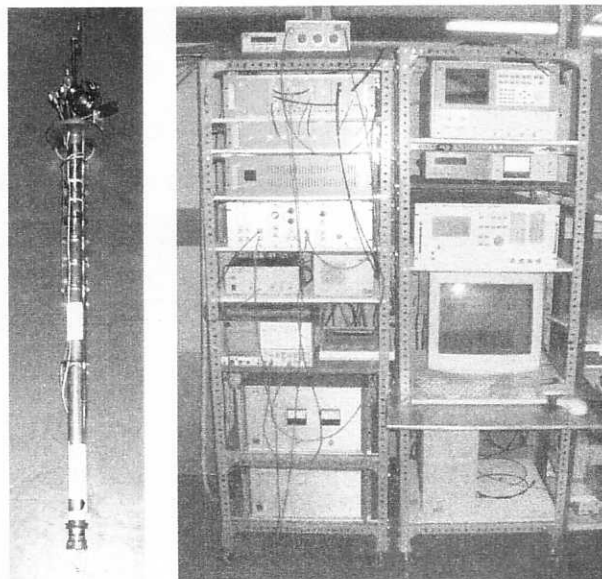
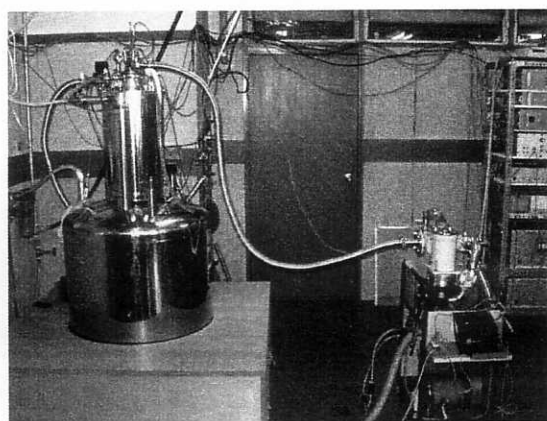


図3. 核磁気共鳴実験装置 上: 超伝導磁石および冷凍機、左下: NMR プローブ、右下: 高周波送信機および受信機

えば受信機の冷却による雑音の低下や超伝導素子を用いた受信機の導入の有効性等も検討の必要があるのではないか、と思っています。またその他にも、高周波数領域における広帯域の測定をするためスペースの限られたプローブ内で浮遊容量を抑えることや、高電圧の送信側入力によるプローブ内での放電を抑えることなどが課題として挙げられます。

3. 最近の研究例

最後に、最近の研究内容について紹介します。I 研の最近のテーマの一つとして物質中での電子の軌道を観るということを行っています。遷移金属化合物中での磁性や電気伝導性は遷移金属の d 電子が担っていますが、 d 電子には 5 種類の軌道が存在し、それぞれの軌道は電子雲の形が異なります。物質中で d 電子がどの軌道を占めるかによって物質の磁性、電気伝導性は劇的に変化しますので軌道状態はとても重要なのですが、物質中での電子の軌道状態を実験的に観測することは非常に難しく、現在でもわずかな実験手法しかありません。それらの観測手法はほとんどが放射光や原子炉による中性子線と言った大規模な施設を用いるものですが、それよりずっと小規模な NMR 装置によっても電子軌道を観測することができ、他の手法と異なる他の利点も有しています。最近実験手法の開発等が進んだこともあり、物質中での電子軌道の状態に関する研究が現在この分野で大きく展開されようとしています。最近我々が YTiO_3 という物質の単結晶試料について NMR 測定を行ったところ、図 4 に見られるように ^{47}Ti および ^{49}Ti 核の NMR スペクトルが角度依存性を示しました。この角度依存性は Ti 原子核の周りの電子雲の形を反映しており、これらのスペクトルを解析することにより Ti の d 電子軌道の状態を知ることができます。 YTiO_3 物質中の軌道はこれまで図 5 左に示すような状態にあることが幾つかの研究から提案されてきたのですが、今回の NMR スペクトルを解析すると図 5 右のように一つの軌道にとどまっているのではなく、極低温 (1.5K) においても図 5 右に示すようにその軌

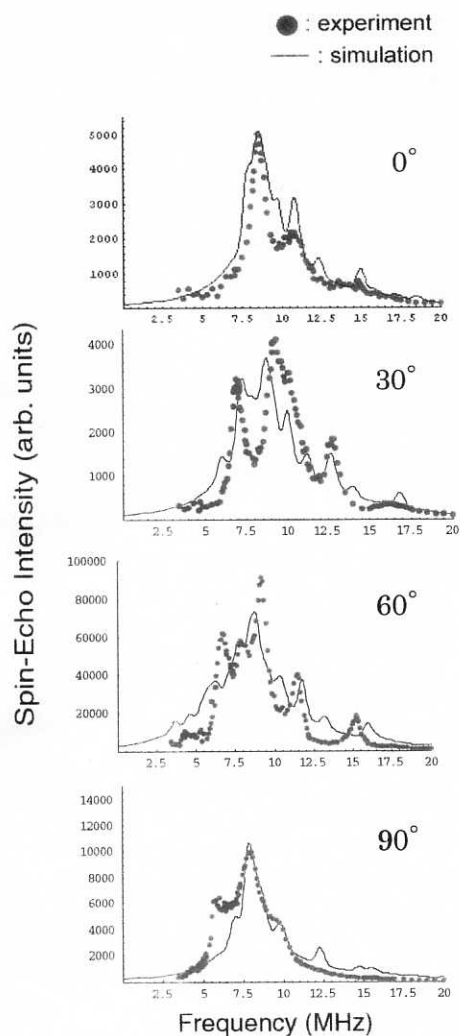


図 4. YTiO_3 における NMR スペクトル

道のまわりをふらふ
らと電子が量子力学
的に動いているとい
うことが明らかにな
りました。

4. 最後に

研究室が創設されて
から2年程たちますが、
まだまだ多くの整備が
必要な状況です。これ
までの研究室立ち上げ
において装置開発室に
は大変御世話になりま
したが、今後も新しい
技術開発も含めいろいろ御世話になると思いますので、どうぞよろしく御願致します。

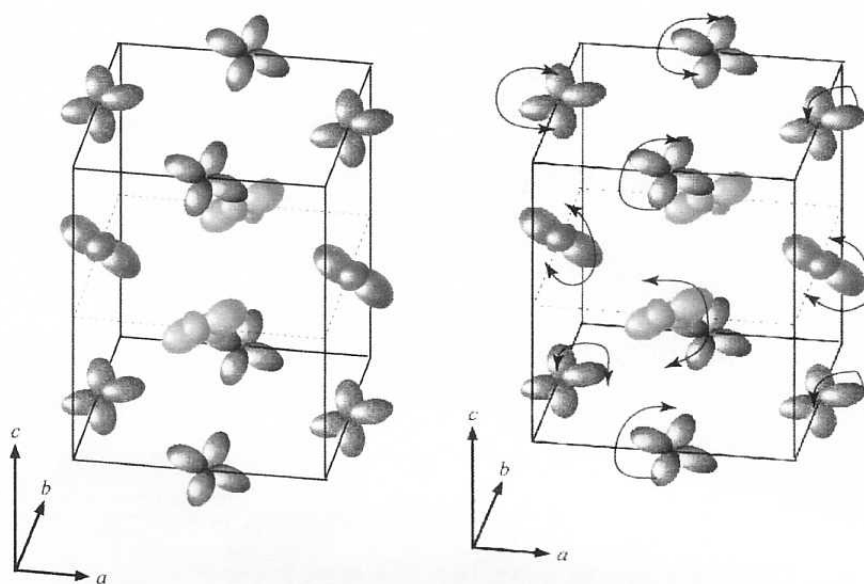


図5. 左: これまでに提案されていた YTiO_3 の電子軌道の形
右: 今回の NMR 測定により分かった YTiO_3 の電子軌道
状態