



75

75th Anniversary

Science & Technology

Kelso University

2014/4/15・22

慶應義塾大学

理工学部物理学科

「応用物理学第1」

ミクロな磁石で探る

「固体」の物理学

明治大学理工学部物理学科

菊地 淳

1

IV. 核磁気共鳴による固体物理学研究

1. 核磁気共鳴の原理

2. 核磁気共鳴装置

3. 固体物理学研究への利用

4. 医療への応用：MRIの原理

2

NMRでみた低次元量子スピン系の
特異な基底状態

～不純物誘起反強磁性と電荷秩序転移～

1. スピン・パイエルス物質CuGeO₃の原子置換効果

～Cu(Ge-Si)O₃におけるCu核 NMR・NQR～

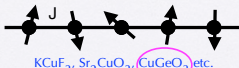
J.Kikuchi et al. PRL88, 037603 (2002); 固体物理40, 431 (2005)

2. NaV₂O₅における電荷秩序と電子状態

3

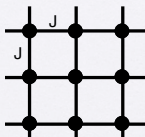
低次元磁性体とは？

一次元格子（鎖）



KCuF₃, Sr₂CuO₃, CuGeO₃ etc.

二次元正方格子



K₂NiF₄, La₂CuO₄ etc.

梯子格子



SrCu₂O₃, NaV₂O₅ etc.

二次元三角格子



NaTiO₂, LiNiO₂ etc.

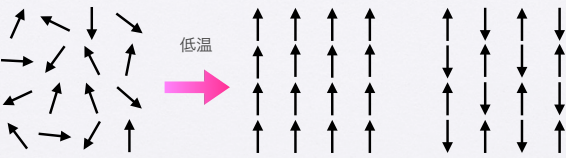
交換相互作用(大きさJ)の強く働く方向が空間的に限定

4

低次元磁性体の特異な振舞い

• 通常の(三次元)磁性体

臨界温度以下で磁気モーメントが自発的に整列（磁気秩序）



常磁性状態

低温

強磁性秩序状態

反強磁性秩序状態

$E_{12} = -JS_1 \cdot S_2 \ (J < 0)$

反平行配列が安定

• 低次元磁性体

有限温度での磁気秩序なし

S=1/2一次元反強磁性：絶対零度でも磁気秩序なし

5

低次元磁性体の特異な振舞い：磁化率

通常の反強磁性体：

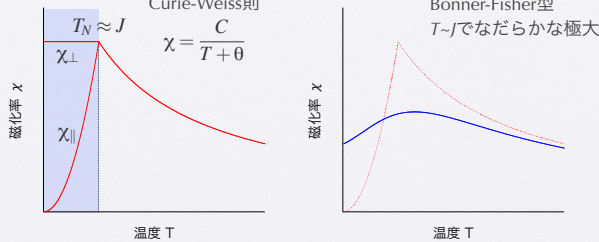
Curie-Weiss則

$\chi = \frac{C}{T + \theta}$

一次元反強磁性体：

Bonner-Fisher型

$T \sim J$ でなだらかな極大



温度 T

温度 T

擬一次元物質：付加的相互作用による様々な秩序状態

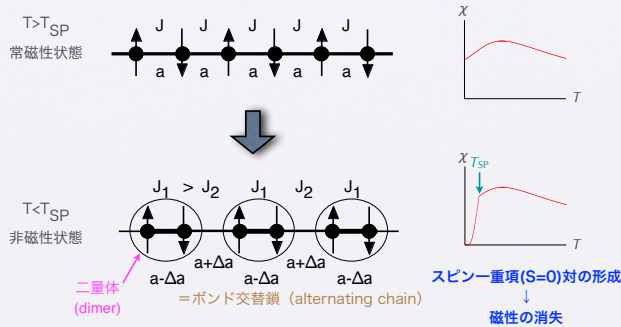
＝鎖間相互作用、スピン・格子相互作用 etc.

6

スピン・パイエルズ転移

格子の自発的歪みを伴う非磁性状態への相転移

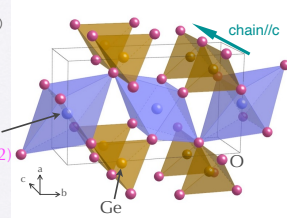
格子系と結合した $S=1/2$ 一次元反強磁性スピン系に特有



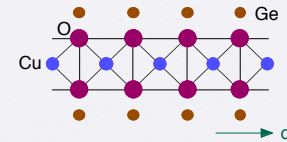
7

CuGeO₃の磁気的性質

結晶構造
Pbmm (斜方晶)
a = 4.796 Å
b = 8.466 Å
c = 2.940 Å



銅原子の一次元鎖



- スピン・パイエルズ転移
(無機化合物では唯一)

$$T_{SP} = 14.2 \text{ K}$$

$$J_2/J_1 = 0.98$$

- 擬一次元磁性

$$J_c = 10.4 \text{ meV}$$

$$J_b = 0.1 J_c$$

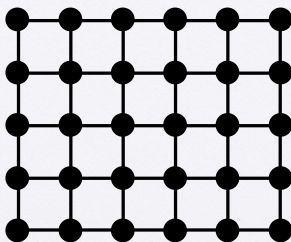
$$J_a = -0.01 J_c$$

原子置換効果

- 1) Cu → Zn, Mg
- 2) Ge → Si

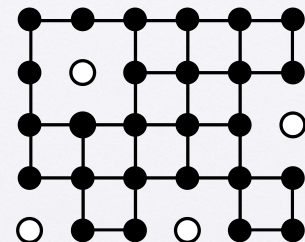
8

磁性体の原子置換効果



9

磁性体の原子置換効果



非磁性原子

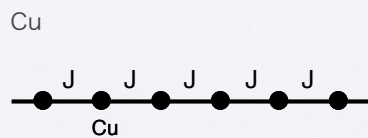
通常の磁性体では・・・

非磁性原子置換＝希釈効果

→ 転移温度の低下

10

一次元磁性体の原子置換効果

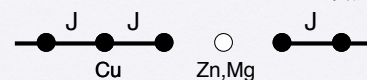


11

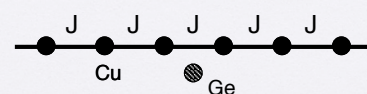
一次元磁性体の原子置換効果

Cu → Zn, Mg, ...

=有限サイズ効果
(磁気鎖の切断)

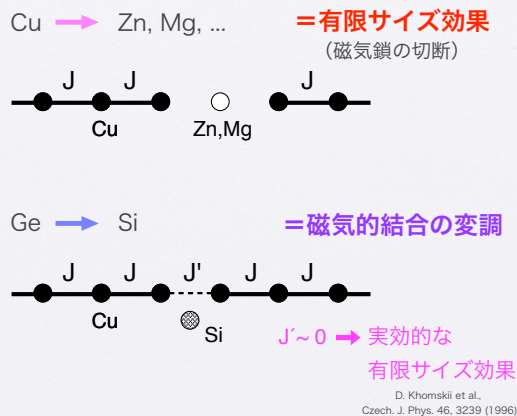


Ge



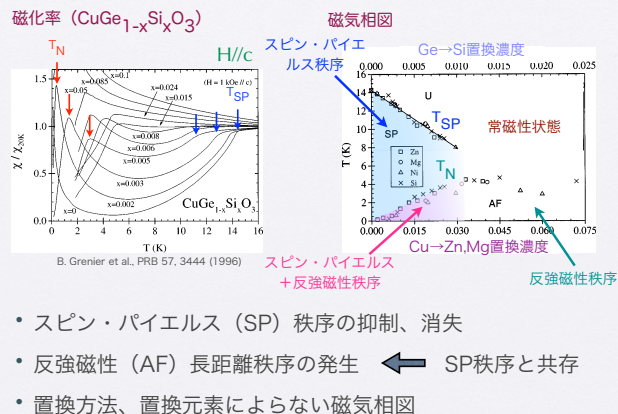
12

一次元磁性体の原子置換効果



13

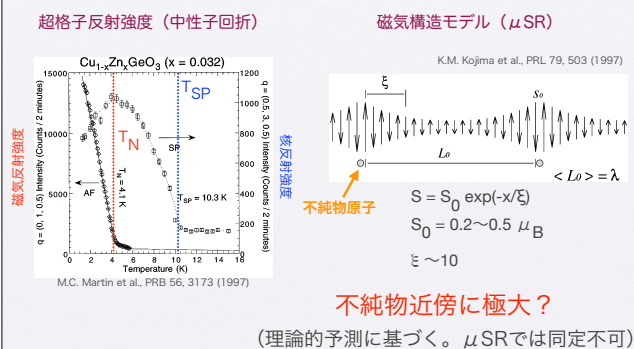
原子置換効果 (実験)



- スピン・パイエルズ (SP) 秩序の抑制、消失
- 反強磁性 (AF) 長距離秩序の発生 $\leftarrow$ SP秩序と共存
- 置換方法、置換元素によらない磁気相図

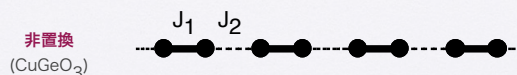
14

AF秩序とSP秩序の共存状態 空間的に不均一な長距離磁気秩序



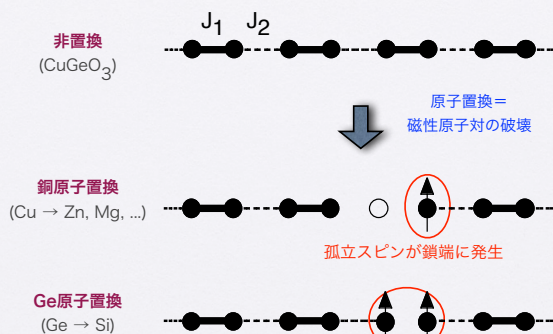
15

原子置換による磁性原子対の破壊



16

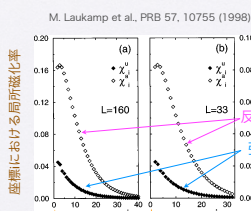
原子置換による磁性原子対の破壊



17

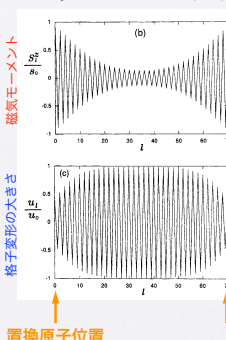
理論計算, 数値シミュレーション

1) 有限長の交替ボンド鎖



2) 置換原子近傍における格子変形の抑制

H. Fukuyama et al., JPSJ 65, 1182 (1996)



18

研究の動機

磁気モーメント形成の微視的機構

磁性原子対の破壊による鎖端磁気モーメントの発生？

直接の実験的証拠なし

(位置情報は皆無)

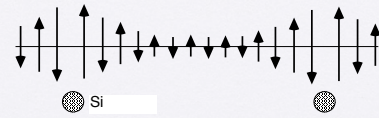


NMR・NQRによる直接的検証

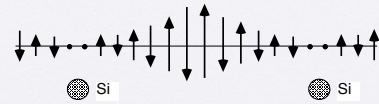
$\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ 系

19

×



○



20

核四重極共鳴

NQR ← 電気四重極相互作用 ($I \geq 1$)

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

eQ : 核四重極モーメント

eq : 原子核位置における電場勾配 $eq = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$

$V(r)$: 結晶電位

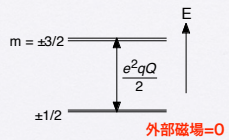
NQR周波数: 周囲の電荷分布を反映

(局所的構造・環境)

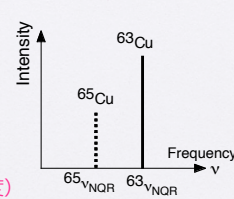
共鳴線の数 = 環境の異なるサイトの数

共鳴吸収強度 $\propto$ 原子核の数 (サイトの多重度)

$^{63}\text{Cu}, ^{65}\text{Cu}$: 核スピン $I = 3/2$



Cu NQRスペクトル



$$^{63}\nu / ^{65}\nu = ^{63}Q / ^{65}Q = 1.081$$

21

核四重極共鳴 (NQR)

核スピン $I = 1/2$ 以外の原子核の電荷分布は非球状

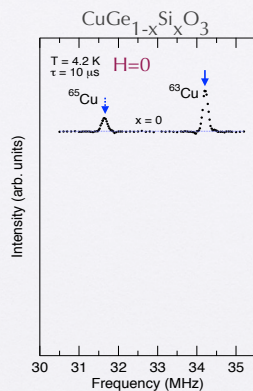
↓
周囲の電荷配置と核の向きに依存してエネルギーの高低が変化

↓
エネルギー準位の分裂, 共鳴吸収



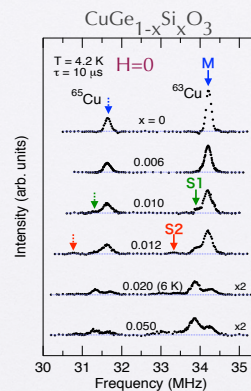
22

Cu NQR スペクトル



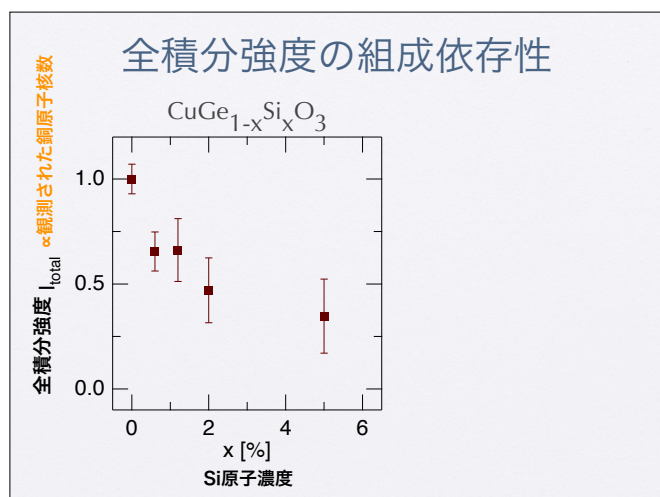
23

Cu NQR スペクトル

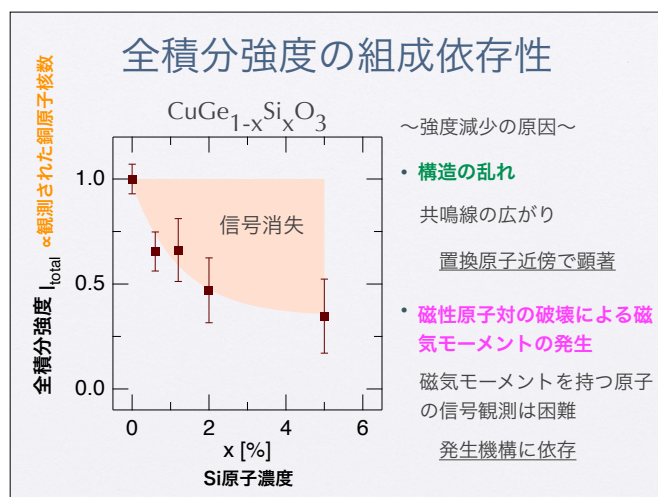


- サテライト線 **S1**, **S2** の出現
環境の異なる銅原子の存在
= Si近傍の銅原子？
- 主共鳴線 **M** の急激な強度減少
- 線幅の広がり小
構造の乱れは比較的小さい

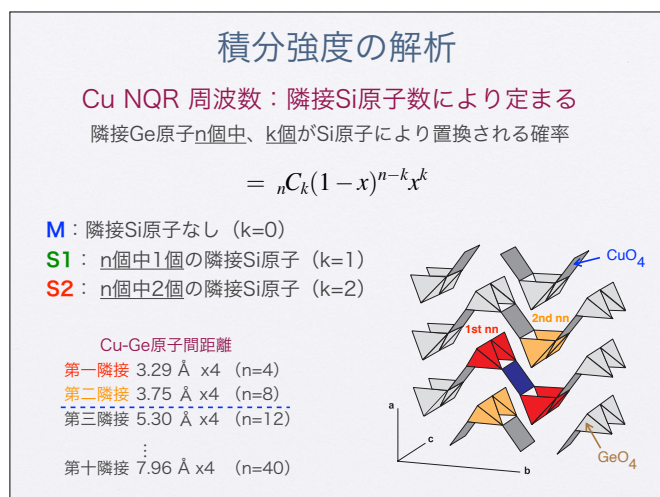
24



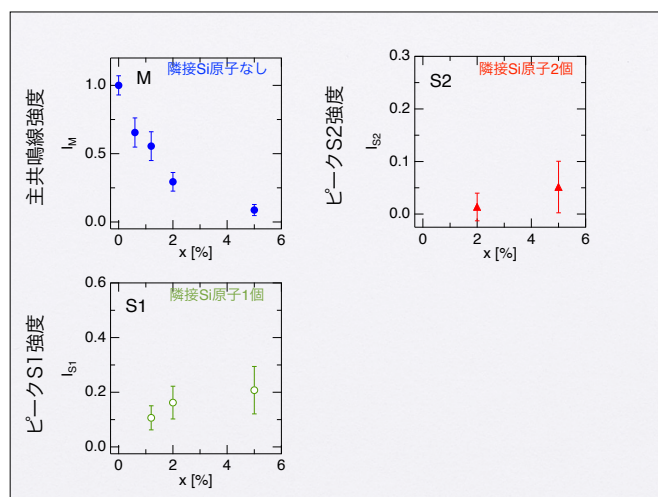
25



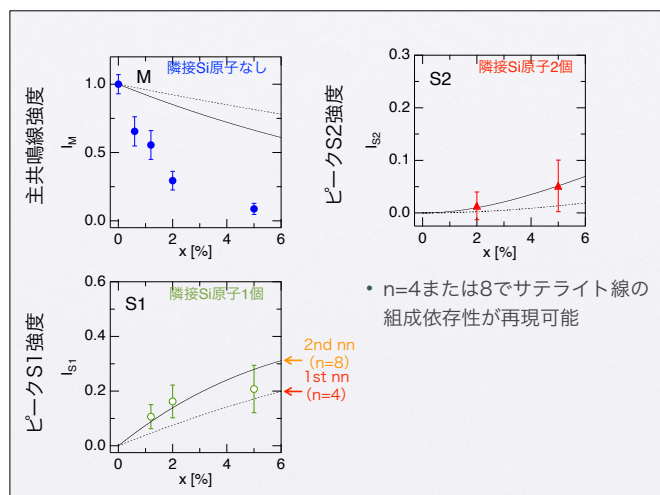
26



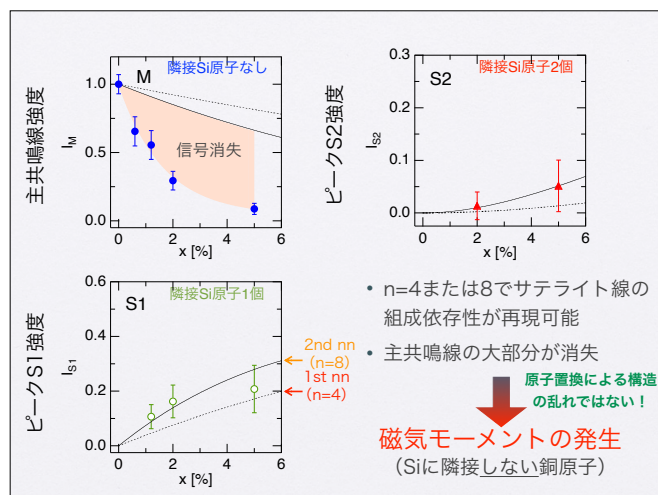
27



28



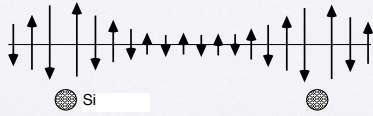
29



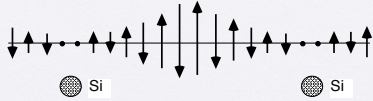
30

Ge→Si置換による磁気モーメント発生

×



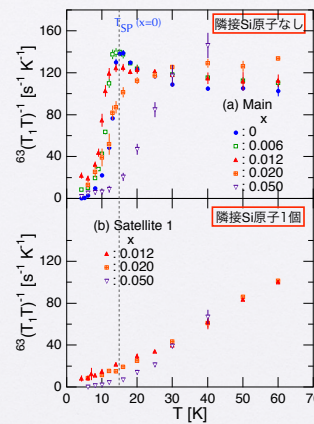
○



Si原子の近傍では磁気モーメントが誘起されない

31

^{63}Cu 核スピン格子緩和時間 T_1



緩和時間 T_1 :

時間的揺らぎに関する
(動的)情報を与える

$$\frac{1}{T_1 T} \propto \sum_{\mathbf{q}} \frac{\text{Im} \chi^{\perp}(\mathbf{q}, \omega_N)}{\omega_N} \sim \text{Im} \chi_{\text{loc}}^{\perp}(\omega_N)$$

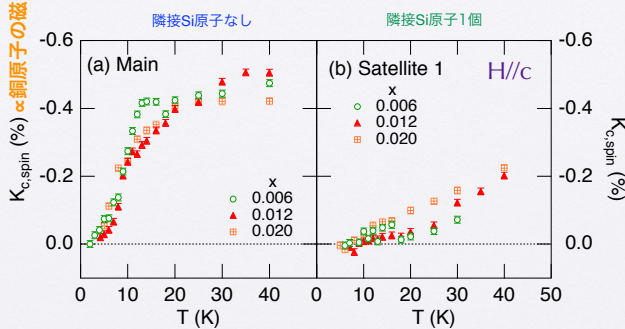
(局所動的磁化率=磁気モーメント
の揺らぎの大きさ・速さ)

$$\bullet 1/T_1(\text{S1}) \ll 1/T_1(\text{M})$$

Si近傍の銅原子は磁氣的に不
活性 (磁気揺らぎの抑制)

32

^{63}Cu NMR シフト (局所磁化率)



◎ Si近傍の銅原子は磁性を失ったまま

33

実験事実

- Siに隣接する銅原子からの信号は観測可能
- Siに隣接しない銅原子の多くが観測不能に

Si近傍では磁気モーメントは誘起されない

Siに隣接する銅原子の

- 1) 磁気揺らぎの抑制 (緩和時間 T_1)
- 2) 磁化率の減少 (NMRシフト)

Si近傍での磁性原子対形成の促進

34

議論

スピン・パイエルス転移の不純物効果

× rigidな交替ボンド鎖を切断

○ 切断されたunifrom鎖が変形(dimerize)

= 鎖端にsinglet対 (強端) を形成

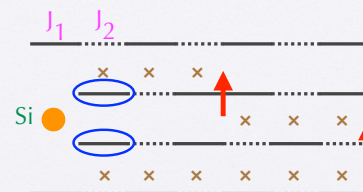
スピン・格子結合による格子変形の最適化

奇数鎖内部に磁気モーメントを発生

35

鎖間弾性相互作用の影響

weak elastic coupling



強端を形成 → dimerizationの位相のずれ

→ SP長距離秩序を破壊

($\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$: 約1%の置換でSP秩序が消失)

36

鎖間弾性相互作用の影響

strong elastic coupling



× 強い鎖間相互作用 → 鎖端モーメントの形成

37

結論

CuGeO_3 のスピン・パイエルズ転移に対する
原子置換効果 (不純物誘起磁性)

置換原子近傍には磁気モーメントは誘起されない

スピン・格子結合による格子変形の最適化

→ 鎖端に磁性原子対を形成

→ 奇数鎖内部に磁気モーメントが発生
(スピンスリトン)



38

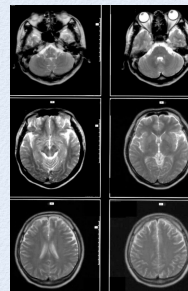
IV. 核磁気共鳴による固体物理学研究

1. 核磁気共鳴の原理
2. 核磁気共鳴装置
3. 固体物理学研究への利用
4. 医療への応用：MRIの原理

39

画像診断(MRI)への応用

磁気共鳴画像診断
(MRI)



- 人体中の水素 (^1H) 原子核のNMRによるエネルギー吸収を利用

NMR Imaging → "MRI"

- 部位や病変により吸収強度が変化 → 画像の濃淡として表す
濃い部分は水分が多く、吸収が弱い

基礎原理：

P. C. Lauterbur, P. Mansfield
2003年ノーベル医学生理学賞

40

MRI装置の例



- 円筒の中心部に磁場を発生、検体 (人間) を入れる。
- 円筒外周部に液体ヘリウムを保持する。(超伝導を利用) 定期的に補充が必要。

41

画像化の原理(1)

傾斜磁場を利用し、共鳴周波数を位置情報に変換



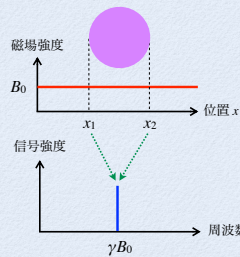
直径と一辺の長さは同じとする

42

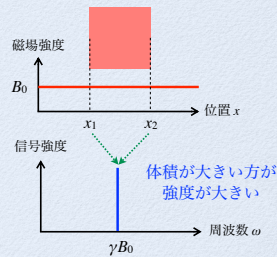
画像化の原理(2)

一様磁場では、スペクトルに形状による差異は現れない

試料A, 一様磁場



試料B, 一様磁場

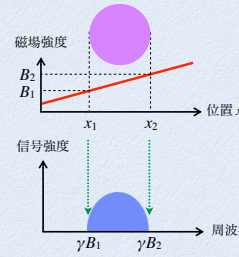


43

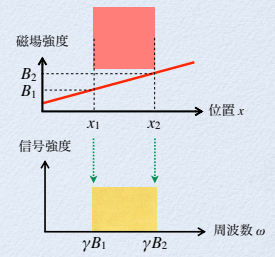
画像化の原理(3)

傾斜磁場では、位置情報が周波数に変換され、形状による差異がスペクトルに現れる

試料A, 傾斜磁場



試料B, 傾斜磁場

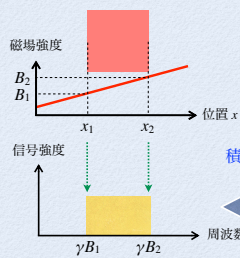


44

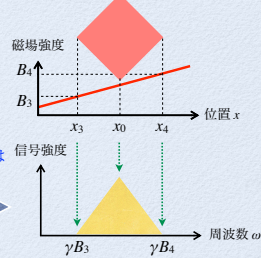
画像化の原理(4)

歪な物体では、傾斜磁場に対する向きがスペクトルの差異として現れる

試料B, 傾斜磁場



試料B, 傾斜磁場 (45°回転)



45

画像化の原理(5)

傾斜磁場の方向を変えると、複数個置かれた試料の配置を反映したスペクトルが得られる。



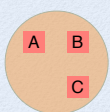
傾斜磁場方向の回転 = 試料の回転

46

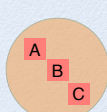
画像化の原理(5)

傾斜磁場の方向を変えると、複数個置かれた試料の配置を反映したスペクトルが得られる。

パターンA

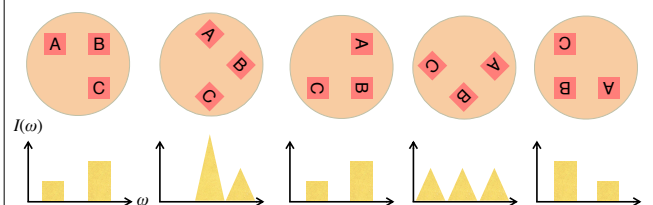


パターンB



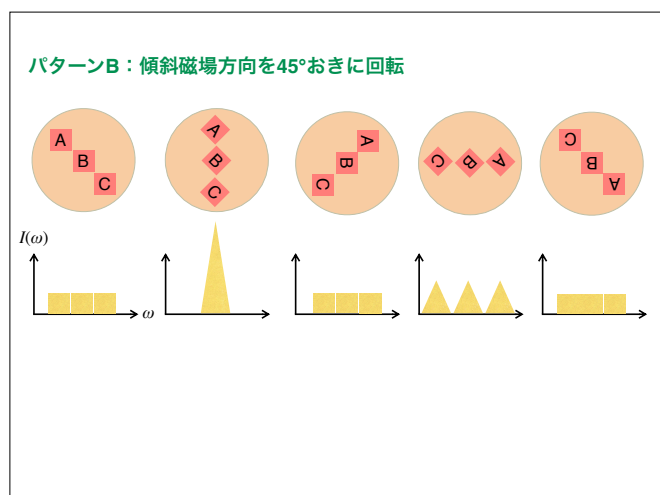
47

パターンA：傾斜磁場方向を45°おきに回転

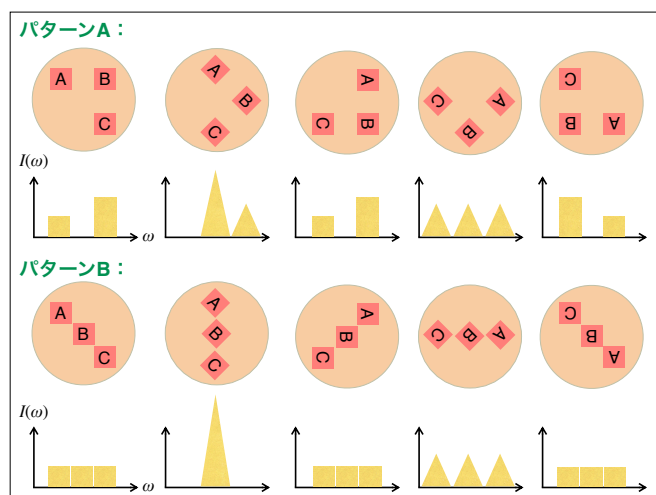


『重みつき影絵』

48



49



50

核磁気共鳴による固体物理学研究

- 他の実験手段とは一線を画した情報

1. 原子ごとに測定

分解能＝原子サイズ(10^{-10} m)

2. 電子の運動に関するミクロな情報

電子の運動の範囲、運動の方向、結合状態等

←原子・電子間に働く力の起源

物質の「個性」と原子配列・電子の運動状態との関係を知ることのできる強力な実験手段

51