

核磁気共鳴の原理と磁性体および超伝導体への応用

東京大学物性研究所 安岡 弘志

1. はじめに

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) は過去数十年間にわたる電子工学の急速な発展と相まってその実験技術的基礎が固まり、原子、分子、液体および固体におけるさまざまな研究に応用されてきている。また、最近では医学の分野でも人体組織を構成する細胞内の水分子のプロトンNMR信号を二次元画像として描出する全く新しい診断技術 (Magnetic Resonance Imaging: MRI と呼ばれている) が実用化され脚光をあびている。さらに、物性物理学や化学、工学の分野においても、新しい性質や機能を発現する興味ある物質群を原子レベルの微視的な立場から理解できるという意味において他にみられない有力な研究手段となっている。

一般的にいて、固体のNMRの研究は原子核の位置における核スピン系と電子スピン系との間の相互作用 (磁氣的相互作用) によって生ずる局所磁場や、まわりの原子のもつ電荷によって生ずる原子核の位置における電場勾配の静的、動的な諸性質を、共鳴周波数 (あるいは共鳴磁場) およびそれらの緩和時間を測定することによって明らかにしようとするものである。特に電場勾配は、原子核のもつ四重極モーメントと相互作用するもので、このような状態での共鳴現象は特別に核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance: NQR) と呼ばれている。NMRやNQRによる研究は他の巨視的な研究手段 (磁化、帯磁率、電気伝導、比熱等の測定) と異なり、固体を構成する原子の位置における微視的な情報を得ることに特徴をもっている。つまりNMRやNQRによる固体物性の研究は、例えば磁性や超伝導をになっている電子スピン系や格子系と原子核スピンとの相互作用を通じて、それらの系の局所的な静的および動的な性質を明らかにしようとするものである。

NMRやNQRによる磁性体や超伝導体の研究の歴史は古く、例えば、種々の磁性体における磁化発現機構や磁氣的相互作用の解明、さらには、BCS理論にもとず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る。また、酸化物高温超伝導体が発見されるに至って、これら酸化物の示す高温超伝導発現機構に対しても従来のBCS理論の枠内で理解できるのか、または全く新しい機構が存在するのか、といった問題がクローズアップされている。ここでも当然NMRやNQRによる研究が重要な役割を演ずるはずで、世界各国で多くの研究が蓄積されてきている。

本講義では、NMRやNQRの原理と実験から得られる物理情報を概観した後、我々の研究室で進展している高温超伝導酸化物や磁性超格子の研究を中心に紹介し、NMRやNQRがいかにこれらの超伝導や磁性の特性の理解に役立っているかを述べることにする。

2. NMRとNQRの原理と物理的情報

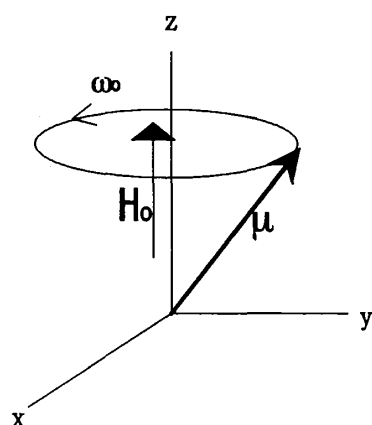
NMRやNQRの原理を見る上で、原子核の属性として知られている質量 M 、電荷 Ze (e は素電荷)について、固有の角運動量、すなわち”スピン”と呼ばれる双極子モーメント(回転モーメント)、および原子核が球形からずれていることによって生ずる核四重極モーメント Q が問題となる。スピンの大きさは $\hbar = h/2\pi$ (h はプランク定数)を単位として、ベクトルの最大成分を示す量子数 I を用いて表される。 I は質量数 A が偶数の核に対しては整数、奇数の核に対しては半整数の値をもつことが知られている。原子核の場合、この回転モーメントがあれば、電荷の有無にかかわらず、これにともなって磁気の現れることが見出されており、磁気モーメント μ とスピン I の間には、 $\mu = \gamma_n \hbar I$ なる関係がある。ここで γ_n は、原子核を特徴づける重要な核固有の定数で、”核磁気回転比”と呼ばれている。

このような磁気を帯びたコマである原子核を一様な静磁場(H_0)の中においた場合を考えると、原子核磁石はそのモーメントと磁場の両ベクトルに垂直な方向をもつトルクを受けるが、それ自身が強い回転をもっているために、コマが重力場のもとで振舞う運動と同様、磁場となす角度を一定に保ったまま、磁場の方向を軸とした、いわゆる歳差運動を行う。この運動の角周波数(ω_0)は γ_n を用いて、

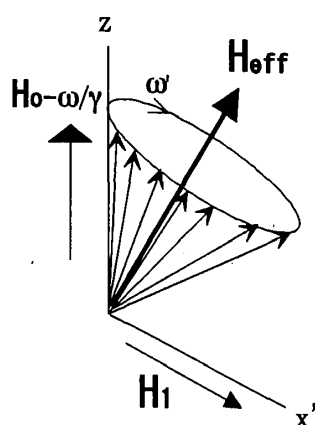
$$\omega_0 = \gamma_n H_0 \quad (1)$$

で与えられる。したがって、もし ω_0 で回転する座標系(回転座標系)からスピンの運動をみれば、事態は磁場が存在しない場合と同様である。そこで、 H_0 と垂直な面(x, y 面)内で回転する回転磁場 $H_1(t) = H_1(i \cos \omega t + j \sin \omega t)$ を加えると、ちょうど $\omega = \omega_0$ のとき、核磁気モーメントは H_1 を軸として、 $\omega' = \gamma_n H_1$ という角周波数で回転することになる。この運動を章動運動とよぶ。磁気モーメントは H_0 と平行のときにエネルギーがもっとも高く、反平行のときもっとも低い。したがって、この章動運動にともない、核スピン系と電磁場との間で著しいエネルギーの授受が行われる。この現象を”核磁気共鳴”とよび、その共鳴条件は第1式で与えられる。第1図にこれらの様子を示しておく。

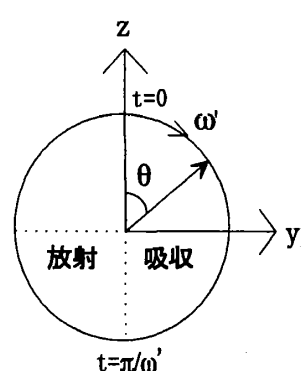




第1図 (a)



第1図 (b)



第1図 (c)

第1図 核磁気共鳴の原理。

(a) 磁気モーメント μ の静磁場 H_0 のもとにおける歳差運動。(b) 回転座標系における μ の H_{eff} を軸とした歳差運動。(c) 回転座標系の x' 方向 (共鳴条件を満足する高周波磁場 H_1 の方向) から見た μ の章動運動。 μ は、 $z y'$ 面内でエネルギーの吸収、放出を繰り返しながら、 $\omega' = \gamma_n H_1$ 角速度で回転する。

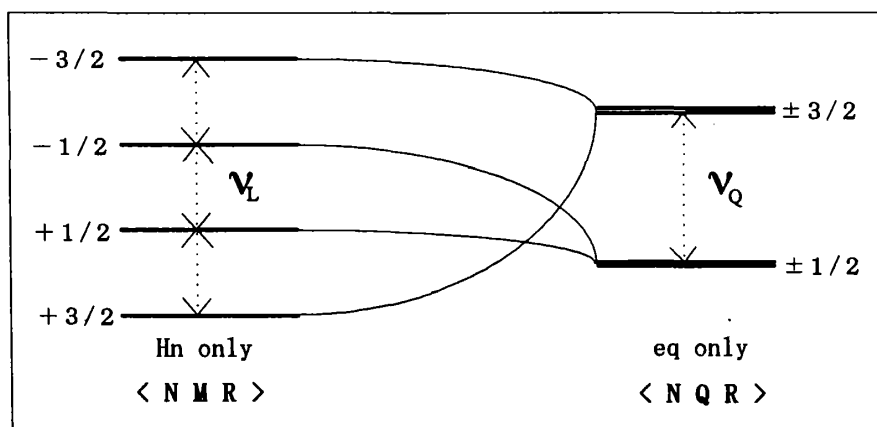
ところで、この章動運動の現象は時間的に平均すれば、外系に対してなにも変化をもたらない。共鳴現象が定常的に観測されるためには、原子核が得たエネルギーを他の系、例えば電子スピン系や、原子の併進・回転などの運動の自由度 (格子系) に渡されねばならない。ここにおいて“核磁気緩和”概念が導入される。

いま、静磁場の方向を z 軸にとると、試料中の原子核がつくる全磁化 M は、 z 方向に向き、高周波磁場を (x, y) 面内に加えると、 M の時間変化は、

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= \gamma_n (M \times H) - \frac{M_z - M_0}{T_1}, \\ \frac{dM_{x,y}}{dt} &= \gamma_n (M \times H) - \frac{M_{x,y}}{T_2} \end{aligned} \quad (2)$$

で表される。これはブロッホ方程式とよばれ、右辺第一項は普通のトルク項である。第二項は、この運動の減衰項であり M_z を熱平衡値 M_0 に、また M_x, M_y を熱平衡値 0 にそれぞれ T_1 および T_2 の時定数で指数関数的に戻す項である。共鳴によってスピン系が高周波磁場から連続的にエネルギーを吸収するためには、章動運動の誘導放射の領域に至る以前にこの緩和機構によってエネルギーが運び去られて、磁気モーメントが初期の位置に戻り常に吸収の領域に入っている必要がある。これが“磁気共鳴吸収”の物理的意味である。一般に T_1 をスピン・格子緩和時間、 T_2 をスピン・スピン緩和時間とよぶ。

上記第1式は、量子力学的には、外部磁場 H_0 のもので原子核のもつエネルギー準位が分裂（ゼーマン分裂）し、そのエネルギー差に相当する電磁波を加えると共鳴現象がみられるという、いわゆるNMRの量子力学的共鳴条件になっている。しかしながら、もしスピン I が $1/2$ 以上の原子核でしかもその位置に有限の電場勾配（eq）が存在すると、ゼーマン分裂した準位が核四重極相互作用を通じて変更を受けるし、又外部磁場が存在しなくても原子核のもつエネルギー準位は分裂し、NMRとは異なった共鳴条件のもとで共鳴が観測される。これがNQRである。一般的なエネルギー準位を $I=3/2$ の場合を例にとり第2図に示す。



第2図

銅原子核のように $I=3/2$ の外部磁場下（左）及び電場勾配下（右）におけるエネルギー順位の分裂の様子。ただし、両極限を結ぶ点線は模式的に示したものである。

以上のような原理で、共鳴現象が観測されると、その信号は我々に数多くの物理的な情報を与えてくれる。以下に、特にここで問題とする磁性や超伝導体の場合を念頭におき静的な部分と、動的な部分に分けてNMRやNQRから得られる物理情報を述べる。

【静的情報】

局所磁場とナイト・シフト

第1式で与えられる共鳴条件は、孤立した原子核に対するもので、実際の固体中では周囲の電子系との相互作用によって H_0 以外の局所磁場（ H_{loc} ）が原子核の位置に作用し、第1式よりずれた位置で共鳴が観測される。このずれを“ナイト・シフト： K ”と呼び、 H_{loc} の静的部分（一般的に H_{loc} は時間的に変動している）による共鳴磁場のシフトを用いて第3式で定義され、局所一様磁化率 $\chi(0,0)$ に比例する。

$$K = \frac{H_0 - \langle H_{loc} \rangle}{H_0} \propto \chi(0,0) \propto \frac{\chi_0(0,0)}{1 - \alpha_0},$$

$$\alpha_0 = 2I\chi_0(0,0). \quad (3)$$

ここで、 $\chi_0(0,0)$ 、 α_0 はそれぞれ相互作用を無視した場合の一樣磁化率および電子間の相互作用を表すパラメーターである。なお、一般に磁化率は波数 (q) とエネルギー (ω) に依存した量 $\chi(q, \omega)$ として取り扱い、それを一般化磁化率または動的磁化率という。従って、一樣磁化率は $q=0$ 、 $\omega=0$ の成分で静的な一樣磁場に対する応答である。

従って共鳴線の位置や形を調べることにより、試料中における H_0 のもとでの磁化の大きさや、その分布を知ることができる。特に後者は第二種超伝導体における渦系構造に対して重要な情報を与えてくれる。また普通の金属では、磁化率は伝導電子の状態密度に比例しており、ナイト・シフトの値からそれを知ることができる。また前述の如く、スピン I が $1/2$ 以上の原子核が球対称からずれた位置に存在する場合は、核四重極相互作用によって共鳴線は複雑に分裂する。この分裂の大きさは、電場勾配の方向と外部磁場に強く依存し、粉末試料を用いた NMR 実験では、パウダー・パターンと呼ばれる連続したスペクトルとなる。しかしながら、このスペクトルを解析することにより電場勾配の大きさを決定することが可能で、それらは着目している原子がどのような環境のもとにおかれているかを知る上で重要な情報となる。また電場勾配の大きさが十分大きい場合には、外部磁場を加えなくても第 2 図に示されているように共鳴が観測できる。このような NQR は、特に磁場零で NMR の研究ができるという意味で超伝導の研究にとって有力な手段となっている。

【動的情報】

共鳴の位置や形から、着目する原子サイトにおける磁気的な性質や周囲の環境について知ることができるのに対し、核磁気緩和時間 T_1 や T_2 は局所磁場や電場勾配の”ゆらぎ”を通しての動的な性質を知ることができる。特に T_1 は原子核系と周囲の電子系や格子系とのエネルギーのやりとりに関係しており、その温度変化は種々の励起についての情報を与える。

スピン・格子緩和時間

一般に T_1 は核スピン・格子緩和時間と呼ばれ、その緩和率 $1/T_1$ は第 4 式のように原子核のスピンと”ゆらぎ”をもたらしている外系との間の相互作用の強さ (A) の二乗と、その”ゆらぎ”の共鳴周波数 ω_0 におけるスペクトル密度 $J(\omega_0)$ の積として表すことができる。

$$\frac{1}{T_1} = A^2 J(\omega_0) \quad (4)$$

尚、 $J(\omega_0)$ は”ゆらぎ”の関数 g_i の時刻 t と $(t+\tau)$ の間での相関関数 $\langle g_i(t), g_i(t+\tau) \rangle$ のフーリエ変換として次式で与えられる。

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle g_i(t), g_i(t+\tau) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (5)$$

非平衡状態における原子核の磁化の熱平衡値 M_0 への回復、 $M(t)$ 、は第6式のごとく指数関数的に起こり、その時定数が T_1 である。ナイト・シフトが着目する原子サイトにおける静的な一様磁化率 $\chi(0, 0)$ に比例しているのに対して、この緩和率と温度の逆数の積 $1/T_1 T$ は、 $\chi(q, \omega)$ の虚数部に比例している。

$$M(t) = M_0 \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \right\}. \quad (6)$$

$$\frac{1}{T_1 T} \propto \sum_q \left| A_q^{xx, yy} \right|^2 \frac{\chi''(q, \omega_0)}{\omega_0}. \quad (7)$$

なお、ここで $A_q^{xx, yy}$ は波数に依存した電子スピンと核スピンとの間の超微細相互作用の結合定数の垂直成分で、 ω_0 は核の共鳴周波数である。

一般の金属の場合は“ゆらぎ”の原因が伝導電子のフェルミ面上における熱的な励起によってもたらされており、 $1/T_1$ は次式で表される。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi}{\hbar} A^2 \left(\frac{N_s(E_F)}{N} \right)^2 kT \chi_s^2 T, \quad (8)$$

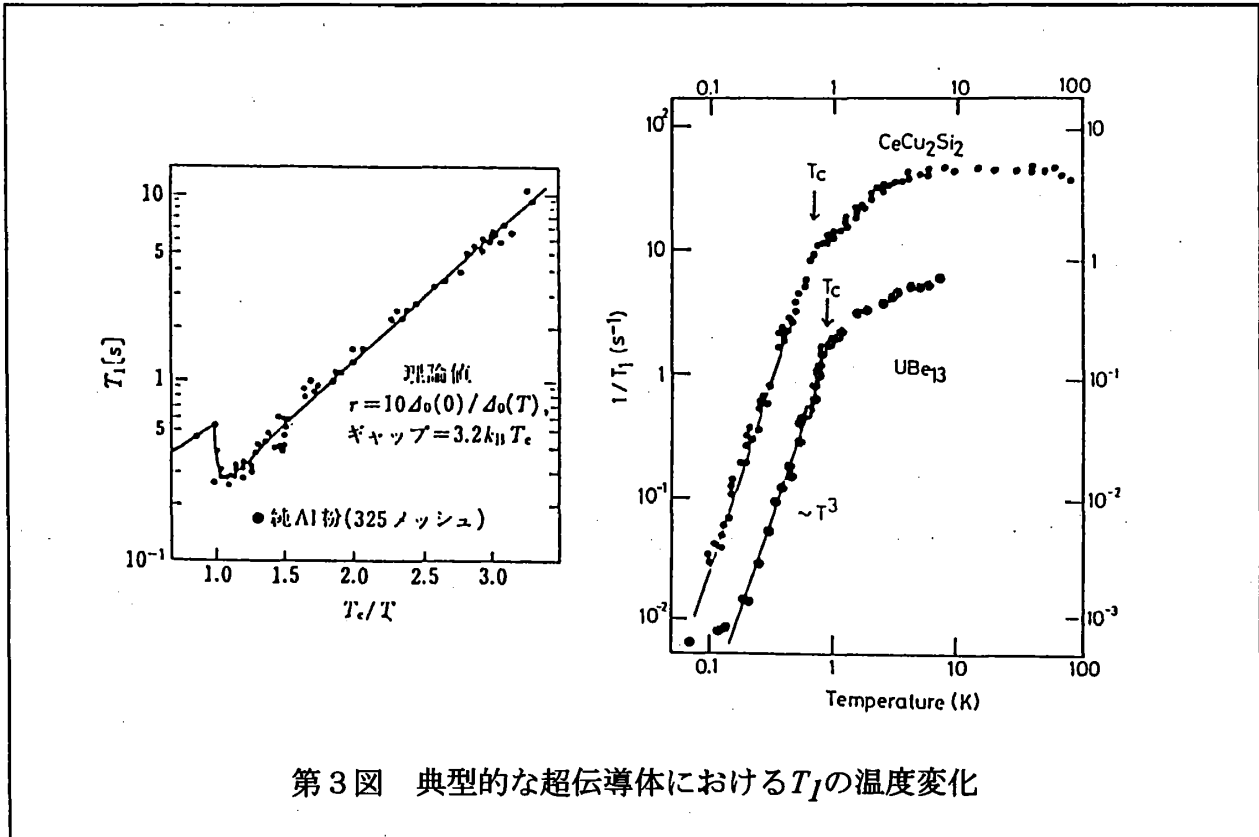
ここで $N_s(E_F)$ は伝導電子のフェルミ面上における状態密度、 χ_s は伝導電子のスピン磁化率で、一般には温度変化しない。従って第8式は $1/T_1 T$ が T に比例、つまり $T_1 T = \text{一定}$ という関係（コリンハ則）を示しており、多くの金属で観測されている。

一方系が超伝導状態になると伝導電子がクーパー対を作ることによりフェルミ面上にギャップが発生する。従って励起はこのギャップを通して起こることになり、 $1/T_1$ は温度が超伝導転位温度 T_c に比べ十分低い場合は

$$\frac{1}{T_1} \propto \exp\left(\frac{-\Delta(T)}{kT}\right), \quad (9)$$

となり指数関数的に温度減少とともに減少する。通常のBCS理論に従う等方的な超伝導体では、 $\Delta(T) = 1.76 kT_c$ となる関係が知られているが、ギャップがフェルミ面上で特殊な

方向のみ発生する場合や、他の超伝導機構が存在する場合などでは、 $1/T_I$ は指数関数的ではなく T^n ($n \sim 3$)の形の温度変化を示す場合がある。これらの例を第3図に示しておく。いずれにしても T_I の温度変化の測定より超伝導状態におけるギャップの性質について重要な知見が得られ、それから超伝導発生機構について考察することが可能となる。



スピン・スピン緩和時間

前述のスピン・格子緩和時間が原子核系と電子系のエネルギーのやりとりに関係しているのに対して、スピン・スピン緩和時間は原子核スピンの量子化軸と垂直成分の緩和現象でエネルギー伝達には関係なく「横緩和」とも呼ばれている。スピン・スピン緩和の最も基本的な過程は、原子核スピン間の直接相互作用で双極子相互作用による二次のモーメントに起因している（第10式右辺第1項）。しかしながら、磁性体の場合は色々な機構で電子スピン系を擬似的に励起することによる間接的な相互作用が存在し（第10式右辺第2項）、磁気励起に関して重要な情報を提供する場合が多い。

$$M(t) = M_0 \exp \left\{ -\frac{(\Delta t)^2}{2} - \frac{(R_g)^2}{2} \right\} \quad (10)$$

ここで、 Δ は直接相互作用、 R_g は間接相互作用の大きさを表す時定数である。

高温超伝導酸化物のCu(2)サイトにおいてもこの間接相互作用が重要な役割を担っており、スピン・エコーの緩和率のガウシアン成分 $1/T_{2g}$ が、超微細相互作用の結合定数の平衡成分 A_q^{zz} と波数に依存した静磁化率、 $\chi'(q,0)$ 、を用いて第11式のように表される。

$$\left(\frac{1}{T_{2g}}\right)^2 = R_g(T)^2 \propto \sum_q \left|A_q^{zz}\right|^4 \chi'(q,0)^2 \quad (11)$$

一般に、高温超伝導酸化物のCu(2)サイトでは反強磁性的な“Cuスピンのゆらぎ”が熱力学的な諸量を決定しており、かつ、構造上の観点より超微細相互作用の波数依存性も反強磁性波数ベクトル Q の位置で強く増大している。従って、波数ベクトル q で平均化された量として与えられる T_1 や T_{2g} は反強磁性成分が重要な意味を持っている。

以上NMRやNQRの実験より得られる物理情報をまとめてみると、まず、共鳴が観測される磁場や周波数の値、形、強度よりそれぞれ着目する原子位置における磁気的な電子の密度や電場勾配の強さ、それらの着目する原子サイトの場所場所における分布の様子、その原子の相対的な個数などの情報が得られる。これらは酸化物超伝導体の様に複雑な構造をもつ場合には特に局所的な物性を明らかにする上で重要となる。また核磁気緩和時間の温度変化は金属状態における伝導電子の励起の問題や超伝導状態でのギャップの様子を適格に捉える情報となり超伝導発生機構の理解に特に重要となる。また超伝導と磁性がかかり合っているような場合にも共鳴の位置、形や緩和時間に独特な変化がみられ、その理解に重要な手がかりを得ることができる。

3. 酸化物超伝導体のNMRやNQRによる研究

ある種の酸化物が超伝導を示すことは、スピネル型構造をもつ $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{-xO}_4$ やペロブスカイト型構造をもつ $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ など古くから知られている。しかしながら、これらの酸化物が示す超伝導の転移温度 T_c は高々十数度Kで他の金属合金の超伝導体に比べ特に注目を浴びていなかったといえる。しかしながら、40K近傍で超伝導を示す $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.15$) や90K近傍で超伝導を示す $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 等のCu原子を含む酸化物が登場するに至って事態に急激な変化がもたらされ、現在各方面で実用化も含めた酸化物超伝導体の研究がさかんに行われるようになってきている。基礎物理の観点からすれば、一般には金属的な性質を示さない酸化物がどうして高温で金属的な振舞いをし、しかも従来考えられないような高い温度で超伝導状態が出現するかといったような問題がクローズアップし、実験、理論両面からの解明が待たれている。ここにおいてもNMRやNQRによる研究が重要な役割を

演じており、重要な知見が得られつつある。

この分野における、NMRによる研究の世界的動向を眺めてみると、ここ数年常伝導状態における電子状態を微視的に明らかにしようとする努力が数多くなされてきている。特に、超伝導を示す種々の銅酸化物系の、系固有の物理量ではなく、系に依存しない普遍的な特徴を見い出していく研究が一つの方向であると思われる。また、超伝導の秩序パラメターの対称性に関しても、s波かd波かという論争が数多くの実験結果をもとにして繰り広げられてきている。NMRの観点からすれば、現在ではd波であろうと言う結論が一般的になっているが、最近のスピン・スピン緩和時間の測定よりd波超伝導の状態の中に対称性の変化を伴う相転移の存在も指摘されている。このような研究では、均一な試料が作成できる物質系を選び、可能なすべての構成原子核それぞれにNMRを適用して、種々の波数空間で温度やキャリア濃度に依存した磁気励起の詳細を明らかにする事が重要となる。

これらの研究の中で、本講義では我々の研究室で得られたいくつかの最近の話題を紹介することにする。それらは、① $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 系における CuO_2 面内の酸素サイト0(2, 3)に関するナイトシフトの異方性の問題、② $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のCu(2)サイトの核スピン・格子緩和時間の温度依存性で顕著にみられる反強磁性磁気励起におけるスピギャップ的な振る舞い、③頂点酸素0(4)サイトを含むc-軸方向の磁氣的相互作用、および④ホール濃度と常伝導状態での電子状態との関連を典型物質 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($T_c=81\text{K}$)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($T_c=92\text{K}$)、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ ($T_c=85\text{K}$)のナイト・シフト、スピン・スピン緩和時間、スピン・格子緩和時間の温度依存性からその特徴を明らかにすることである。

4. 磁性体人工格子のNMRによる研究

最近の磁性の問題のひとつとして、強磁性(例えばCo)層が非磁性金属(例えばCu)層で挟まれた場合([Co/Cu/Co]と書く)の磁氣的相互作用が話題になっている。これは、このような人工格子で異常に大きい磁気抵抗が観測され、それが非磁性金属層の厚さに対して振動するという不思議な現象が観測されたことに端を発している。現在では、強磁性層の間に長距離的な反強磁性相互作用が働くためであろうと考えられている。このような問題に対しても、CoやCuのNMRがCo原子とCu原子が接する界面の原子配列やCu原子層内の長距離的な伝導電子の分極の様子等を明らかにしてきている。時間が許せば、この問題についても紹介する。

5. おわりに

この講義録では紙面の関係もあり、深遠なる物性研究手段である核磁気共鳴を出来るだけ直感的に述べてきた。従って記述に多少厳密さを欠いている部分もあるがお許し頂きたい。最後に、本講義に関係する幾つかの入門的参考書と原子核のNMRやNQRに関する特性をあげておく。本講義がなにがしか諸君の研究の指針に役立てば幸いである。

参考文献

- 1) 核磁気共鳴に関して—C.P.Slichter: *Principle of Magnetic Resonance* (2nd ed. Springer-Verlag, 1987); 益田義賀: 核磁気共鳴の基礎、丸善 (1985)、日本化学会編: 実験化学講座5 NMR、丸善 (1991)
- 2) 磁性人工格子に関して—T.Shinjo & T.Takada Ed.: *Metallic Superlattices*, Elsevier (1987)
- 3) 超伝導に関して—中嶋貞雄: 超伝導 (槇書店1961); 福山秀敏、石川征靖、武居文彦: セミナー高温超伝導、丸善 (1988年)

第1表 本講義においてNMRやNQRの対象となる原子核

原子核	スピン I	自然存在比 (%)	γ_n (MHz/T)	Q (burns)
^7Li	3/2	92.58	16.546	-0.03
^{17}O	5/2	0.637	5.772	-0.026
^{51}V	7/2	99.76	11.193	-0.04
^{59}Co	7/2	100	10.054	0.4
^{61}Ni	3/2	1.19	3.8047	-
^{63}Cu	3/2	69.09	11.285	-0.16
^{65}Cu	3/2	30.91	12.089	-0.15
^{87}Sr	9/2	7.02	1.8452	0.2
^{89}Y	1/2	100	2.086	0
^{135}Ba	3/2	6.59	4.2296	0.25
^{137}Ba	3/2	11.32	4.7315	0.2
^{139}La	7/2	99.991	6.0144	0.21
^{203}Tl	1/2	29.50	24.332	0
^{205}Tl	1/2	70.50	24.570	0