

平成 22 年 4 月 27 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2009

課題番号：17072005

研究課題名（和文）

超強磁場下における機能性材料および生物物質のNMR/ESR法による研究

研究課題名（英文）

NMR and ESR study of functional materials and biological substances under ultra-high magnetic fields

研究代表者

鄭 国慶 (ZHENG Guo-qing)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：50231444

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は強磁場下磁気共鳴計測法の開発及び物性研究への応用である。主な成果は：

(1) 48 Tまでのパルス磁場下においてスピンエコー法によるNMRスペクトルの計測に世界で初めて成功し、パルス磁場NMRという新領域を創成した。

(2) 東北大学に設置しているハイブリッド磁石などを用いて、44 Tまでの定常磁場下でNMR測定を行い、銅酸化物高温超伝導体の基底状態や量子スピン磁性体 NH_4CuCl_3 の磁場誘起マグノンの性質を明らかにした。さらに、重い電子系物質 CeCoIn_5 において空間変調した超伝導相を観測した。

(3) ESR技術の適用を70 T級の強磁場域に伸張し、量子スピン磁性体NDMAP, BaCoV_2O_8 , $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ やフラストレート磁性体 CuCrO_2 や NiGa_2S_4 などにおける磁気励起の性質を明らかにした。さらに、生物系への応用を展開した。Mn-ミオグロビンにおいて高周波ESRの測定に初めて成功し、結晶場定数の定量的決定に成功した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this project is to develop NMR and ESR techniques for scientific research at pulsed high magnetic fields. We have succeeded, for the first time in the world, in obtaining NMR spectra at pulsed magnetic fields up to 48 T by the spin-echo method. By conducting NMR measurements at static magnetic fields, we were able to reveal the ground state of the high-Tc superconductors, the Magnon excitation of quantum spin system NH_4CuCl_3 and the FFLO state in CeCoIn_5 superconductor. We performed ESR measurements at pulsed fields up to 70 T and studied the magnetic excitations in quantum magnets such as NDMAP, BaCoV_2O_8 , $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ and geometrically frustrated magnets NiGa_2S_4 and CuCrO_2 , as well as the crystal field effect in Mn-based Myoglobin protein.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	15,800,000	0	15,800,000
2006年度	25,100,000	0	25,100,000
2007年度	24,200,000	0	24,200,000
2008年度	24,100,000	0	24,100,000
2009年度	15,100,000	0	15,100,000
総計	104,300,000	0	104,300,000

研究分野：超伝導・磁性・強磁場物性
 科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ
 キーワード：強磁場、磁気共鳴、超伝導、量子磁性

1. 研究開始当初の背景

高温超伝導体に代表される機能性材料や生体物質の電子状態の解明において、磁気共鳴のような微視的なスピンプローブが有効である。しかし、強磁場下の測定に多くの困難を伴うために基盤技術の整備が望まれ、特にパルス磁場下での核磁気共鳴（NMR）の技術開発が課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、強磁場NMR・ESR技術を開発し、超強磁場下における機能性材料及び生体物質の機能を解明することであった。特に、パルス磁場下でのNMR計測技術の開発を重要な目標の1つとした。

3. 研究の方法

本計画では、以下の3つの項目を中心に目標の達成を図った。

(1) 東北大学に設置しているハイブリッド磁石などを活用すると共に、パルス磁場下でのNMR計測技術を開発する。それらを用いて、単層型高温超伝導体に臨界磁場以上の磁場を印加することによって超伝導状態を抑制し、超伝導の背後にある基底状態や超伝導と競合する秩序状態をNMR法により解明する。

(2) ESR技術の適用を70T級の強磁場域に伸張し、ナノ磁性体、スピントロニクスを支える希薄磁性半導体膜や量子スピン系の電子状態を解明する。

(3) テラヘルツESR及び高分解能強磁場NMR技術を生体物質に応用し、物理がと生物学が融合する研究分野を開拓する。

4. 研究成果

主な成果を以下に列挙する：

(1) 48Tのパルス磁場下でスピンエコー法により世界で初めてNMRスペクトル測定に成功し、コバルト酸化物の研究に応用した。これにより、定常磁場では実行不可能な強磁場NMR研究を可能にし、物性研究に新しいパラダイムを創成した。今後はこの技術をさらにロングパルス磁石に応用されることによって極限計測技術の格段の進歩がもたらされる期待が高まった。

(2) 44Tまでの定常磁場下で⁶³Cu/⁶⁵Cu-NMR測定を行い、銅酸化物高温超伝導体の基底状態がキャリアドーピング量とともにどのように変遷するかを明らかにした。

(3) 層状Mn酸化物における巨大磁気抵抗効果の発現機構を強磁場NMRにより解明

した。

(4) 東北大学に設置しているハイブリッド磁石 NMR により、磁性体のボーズ凝縮に関するランダム効果やスピン-格子結合効果を明らかにした。また、二段階磁化プラトーを示す量子スピン磁性体 NH_4CuCl_3 において、強磁場 NMR 測定を行い、低温で磁場誘起マグノンが局在化することを明らかにした。また、その空間的配置について、理論モデルに強い制限を与える結果を得た。

(5) 異方性のために測定が困難な整数スピン Mn-ミオグロビンにおいて高周波 ESR の測定に初めて成功し、結晶場定数の定量的決定に成功した。

(6) 70 T 強磁場 ESR を実現した。またこれを用いて、秩序化した異方性的 1 次元磁性体が、磁壁ソリトン励起により強磁場下で無秩序化するという長年の理論的予想を検証した。そして、ハルデン磁性体 NDMAP においては磁場誘起相が特徴的な二つの磁場領域に分かれ、低磁場側で量子効果を反映した磁気励起を、高磁場側で量子揺らぎが磁場で抑えられ、分子場近似で与えられる反強磁性共鳴で説明できる磁気励起に変化することを明らかにした。また、三角格子反強磁性体 NiGa_2S_4 においてベクトルカイラリティから作られる Z_2 渦転移が起こっている可能性を示した。さらに三角格子反強磁性体 CuCrO_2 においてはスパイラル面に垂直に現れる強誘電分極の方向が磁場で変えられることを明らかにした。

(7) 55T 強磁場 ESR を用いてボンド交替鎖系 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の磁場誘起磁気秩序相の ESR を広い周波数-磁場領域で観測し、低温における g 値の分布が、マグノンの Bose Einstein 凝縮相 (BEC) と合致することを明らかにするとともに強磁場領域のスピンダイナミクスを明らかにした。飽和磁場 (30T) までの微視的な測定は、

BEC系で初めてである。

(8) 重い電子系物質 CeCoIn_5 の低温強磁場領域での新たな超伝導相において NMR 測定を行った。H//a-軸では FFLO 超伝導相のみで変調構造を伴う磁気秩序 (IC-SDW) が出現し、内部磁場は引加した外部磁場に大きく依存することを明らかにした。また H//c-軸の場合でも FFLO 相の出現が示唆する結果を得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 185 件)

① H. Yamaguchi, S. Ohotomo, S. Kimura, M. Hagiwara, K. Kimurai, T. Kimura, T. Okuda, and K. Kindo, "Spiral-plane flop probed by ESR in the multiferroic triangular-lattice antiferromagnet CuCrO_2 ", Phys. Rev. B 81 (2010) 033104-1-4.

② G.-Q. Zheng, K. Katayama, M. Nishiyama, S. Kawasaki, N. Nishihagi, S. Kimura, M. Hagiwara, and K. Kindo: Spin-Echo NMR in Pulsed High Magnetic Fields up to 48 T, 査読有, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009) p095001(1)- p095001(2).

③ K. Matano, Z. Li, G.L. Sun, D.L. Sun, C.T. Lin, M. Ichioka and G.-Q. Zheng : Anisotropic spin fluctuations and multiple superconducting gaps in hole-doped $\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_2\text{As}_2$: NMR in a single crystal, 査読有, Europhys. Lett. **87** (2009) p27012(1)- p27012(6).

④ S. Kawasaki, T. Motohashi, K. Shimada, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen, H. Yamauchi, and G.-Q. Zheng: Measurement of electron correlations in Li_xCoO_2 ($x=0.0-0.35$) using ^{59}Co nuclear magnetic resonance and nuclear quadrupole resonance techniques. 査読有, Phys. Rev. B **79**, (2009) p220514(R)-1--22051

- 4(R)-4.
- ⑤H. Inoue, S. Tani, S. Hosoya, K. Inokuchi, T. Fujiwara, T. Saito, T. Suzuki, A. Oosawa, T. Goto, M. Fujisawa, H. Tanaka, T. Sasaki, S. Awaji, K. Watanabe, N. Kobayashi, Phys. Rev. B79, (2009) 174418(1)-174418(7)
- ⑥H. Ohta, S. Okubo, N. Souda, M. Tomoo, T. Sakurai, T. Yoshida, E. Ohmichi, M. Fujisawa, H. Tanaka, and R. Kato, Development and Application of High-Frequency ESR up to 55 T. Appl. Magn. Reson. 35 (2009) 399-410.
- ⑦T. Kashiwagi, M. Hagiwara, S. Kimura, Z. Honda, H. Miyazaki, I. Harada, and K. Kindo, High-field multifrequency electron-spin-resonance study of the Haldane magnet $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{PF}_6)$, 査読有 Phys. Rev. B **79** (2009) 024403-1-12.
- ⑧K. Matano, Z. A. Ren, X. L. Dong, L. L. Sun, Z. X. Zhao and G.-Q. Zheng: Spin-singlet superconductivity with multiple gaps in $\text{PrO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$. 査読有、Europhys. Lett. **83** (2008) 57001.
- ⑨H. Yamaguchi, S. Kimura, M. Hagiwara, Y. Nambe, S. Nakatsuji, Y. Maeno, and K. Kindo, High-field electron spin resonance in the two-dimensional triangular-lattice antiferromagnet NiGa_2S_4 , 査読有 Phys. Rev. B **78** (2008) 180404(R)-1-4.
- ⑩M. Horitani, H. Yashiro, M. Hagiwara, Hiroshi Hori: Multi-frequency and high-field EPR study of manganese(III) protoporphyrin IX reconstituted myoglobin with an $S = 2$ integer electron spin. Journal of Inorganic Biochemistry **102** (2008) 781-788
- ⑪M. Nishiyama, Y. Inada, and G.-Q. Zheng: Spin Triplet Superconducting State due to Broken Inversion Symmetry in $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$, 査読有、 Phys. Rev. Lett. **98**, (2007) 047002-1047002-4.
- ⑫Y. Furukawa, Y. Nishisaka, K. Kumagai, P. Kögerler and F. Borsa: Local spin moment configuration in the frustrated $s = 1/2$ Heisenberg triangular antiferromagnet V15 determined by NMR. Phys. Rev. **B75** (2007) 220402(R)
- ⑬S. Kimura, H. Yashiro, K. Okunishi, M. Hagiwara, Z. He, K. Kindo, T. Taniyama, and M. Itoh, Field Induced Order to Disorder Transition Driven by a Softening of Spinon Excitation, 査読有 Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 087602-1-4.
- ⑭Y. Shiotani, J. L. Sarrao, and G.-Q. Zheng: Field-Induced Ferromagnetic Order and Colossal magnetoresistance in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$: A ^{139}La NMR Study. 査読有、 Phys. Rev. Lett. **96**, 057203 (2006).
- ⑮K. Kumagai, M. Saitoh, T. Oyaizu, Y. Furukawa, S. Takashima, M. Nohara, H. Takagi, and Y. Matsuda, Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov State in a Perpendicular Field of Quasi-Two-Dimensional CeCoIn_5 , Phys. Rev. Lett. Vol. **97** (2006) 227002, 1-4
- ⑯E. Micotti, Y. Furukawa, K. Kumagai, S. Caretta, A. Lascialfari, F. Borsa, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny: Local Spin Moment Distribution in Antiferromagnetic Molecular Rings Probed by NMR, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 267204, 1-4
- ⑰S. Kimura, H. Ishikawa, Y. Inagaki, M. Yoshida, S. Okubo, H. Ohta, H. Nojiri, A. B. Belik, M. Azuma, M. Takano, ESR Measurements on One-dimensional Quantum Ferrimagnets $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ with $\text{A}=\text{Sr}$ and Ca in Submillimeter-wave Region

J. Phys. Soc. Jpn., Vol. **75** (2006) 094718, 1-7

⑱ M. Yoshida, T. Hirano, Y. Inagaki, S. Okubo, H. Ohta, H. Kikuchi, I. Kagomiya, M. Toki, K. Kohn, High Field ESR Study of Three Dimensional Spin Frustrated System MgCr₂O₄. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. **75** (2006) 044709, 1-4

[学会発表] (計 153 件)

(1) G.-Q. Zheng : “NMR Study on Strongly Correlated Electron Superconductors under Static and Pulsed Magnetic-Fields up to 48 T” , 9th International Conference on Research in High Magnetic Fields (RHMF 2009), Dresden, Germany, July 22-25, 2009. 招待講演

(2) M. Hagiwara: “Exotic phases in quantum and frustrated spin systems”, Spin Waves 2009 (St. Petersburg, Russia, June 7th-12th) 招待講演

(3) G.-Q. Zheng : “NMR study of transitional-metal-oxide superconductors under static and pulsed high magnetic fields” , the Sixth International Conference on Physical Phenomena in High Magnetic Fields (PPHMF-VI), August 1-5, 2008, Laulasmaa Resort, Estonia. 招待講演

(4) H. Ohta, “Developments of Multi-Extreme High Frequency ESR Measurements System using a Pulsed Magnetic Field” , 6th Asia Pacific EPR/ESR Symposium 2008, July13-18 (2008), Queensland, Australia. 招待講演

(5) M. Hagiwara: “High-field ESR and thermodynamic studies of uniform and bond-alternating S=1 spin chains” , American Physical Society (APS) March

Meeting, March 13-17, 2006, Baltimore, MD, USA 招待講演

(6) K. Kumagai, “Microscopic Evidence of FFL0 State in CeCoIn₅ Probed by NMR” International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, June .26-June.30 (2005), Vienna, Austria 招待講演

[図書] (計 1 件)

① 鄭 国慶 他、朝倉書店、超伝導ハンドブック、2009、195-198

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

http://www.physics.okayama-u.ac.jp/zheng_homepage

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鄭 国慶 (ZHENG GUOQING)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号 : 50231444

(2)研究分担者

萩原 政幸 (HAGIWARA MASAYUKI)
大阪大学・極限量子科学研究センター・教授
研究者番号：10221491
後藤 貴行 (GOTO TAKAYUKI)
上智大学・理工学部・教授
研究者番号：10221491
太田 仁 (OTA HITOSHI)
神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・教授
研究者番号：70194173

熊谷健一 (KUMAGAI KENICHI)
北海道大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：70029560