

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610093

研究課題名(和文) 光検出磁気共鳴を用いた新しい磁気測定法の開発

研究課題名(英文) Development of new magnetometers using optically detected magnetic resonance

研究代表者

清水 康弘 (Shimizu, Yasuhiro)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：00415184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来の固体NMR測定手法の感度を凌駕する光検出磁気共鳴技術を開発し、これまで不可能であった微小試料のNMR測定の実現を目指した。その結果、高磁場を必要としないゼロ磁場・超低磁場(ZULF)のNMR測定に成功し、新しい高感度磁気プローブ実現に向けた基盤的技術を構築した。アルカリ原子蒸気セルを磁気センサとして用い、これまで溶液試料でしか実現していなかったZULF-NMRの用途を、粘性液体およびゲルポリマーへと拡大させた。本研究により、緩和時間や分子間相互作用を微視的に観測する手段として、ZULF-NMRが有効であることが示された。

研究成果の概要(英文)：We develop optically detected magnetic resonance technique that overcomes conventional solid-state NMR methods and realize the unprecedented high sensitivity measurements for tiny samples. We have succeeded to measure zero-field and ultra-low-field (ZULF) NMR and established fundamental technique for highly sensitive magnetic probes. Utilizing alkali vapor cell magnetometers, we extend the capability of ZULF-NMR from low-viscosity liquids to high-viscosity liquids and polymer gels. We also demonstrate that ZULF-NMR is useful for microscopic observations of relaxation rates and intermolecular interactions.

研究分野：磁気共鳴

キーワード：光検出磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

NMR は、CPT 対称性の破れ、結晶固体の局所構造、有機分子やタンパク質の構造、および生体の三次元断面画像に至るまで、原子や物質の内部構造を非破壊で調べることができる磁気測定手段である。これまで NMR 信号は、高磁場中の試料に巻かれたピックアップコイルを用いて検出する手法が主流であり、バルク試料の実験に限られてきた。測定感度および分解能向上のためには、10 テスラ以上の高分解能超伝導磁石、およびその冷却に液体ヘリウムを使用する必要があり、NMR 装置の設置・維持には大規模の投資を必要としてきた。一方で、SQUID (超伝導量子干渉磁束計)、希ガスの核スピン超偏極等を用いた測定手法の開発が進み、GaAs やアルカリ原子気体など特定の系の NMR 信号検出感度は目覚ましく向上してきた。しかし、物質科学で通常行う化学シフトやナイトシフトの解析には、依然として高磁場下の実験が強力な実験手法であり、低磁場下での高感度検出法は普及していない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、微小結晶や薄膜試料においても適用可能な高感度磁気測定技術の開発をめざした。近年、原子光学分野で広まりつつある光検出磁気共鳴法を改良し、固体 NMR への展開を試みることで、従来の装置に比べ大幅な測定感度の向上を図った。本研究期間内に、光学磁気共鳴技術の高速化および高感度化を実施し、準固体試料におけるゼロ磁場および超低磁場(ZULF)NMR 測定のための基礎技術を構築することを目指した。本研究により、これまで不可能であった薄膜や微小試料における NMR 測定実現のための新技術が開発され、大型の超伝導磁石や液体ヘリウムを使用としない持続可能資源を用いたテーブルトップ型の NMR 測定が可能となると期待される。

3. 研究の方法

本研究では、最も高感度の磁気センサであるアルカリ原子(Rb,Cs,K)蒸気セルを用いた ZULF-NMR 測定を行った。比較的低温でも動作する Rb 蒸気セルを用い、円偏光したポンプ光プローブを入射することで、Rb 原子核を超偏極状態へと励起した。続いて、永久磁石を用いて事前偏極した試料をゼロ磁場にシールドした蒸気セル部分へと移動させ、パルス磁場の印加によって磁気共鳴を起こさせた。その時の磁場の変化を、直線偏光したプローブ光のファラデー回転角を検出することで測定した。光変調器を導入し、測定感度上昇を図った。異なる緩和時間をもつ液体試料や固体高分子を用いて、核スピン間の相互作用を計測した。さらに、ナノスケールの空間分解能のある磁気共鳴法の確立を目指して、ダイヤモンド中の窒素空乏中心(NVC)を用いた光学検出 NMR 測定系のセットアップ

を行った。

4. 研究成果

Rb 原子蒸気セルを用いた光検出磁気共鳴法をエチレングリコールなどの粘性液体や高分子ゲル試料を用いて行った。その結果、 ^{13}C と ^1H 核スピン間の結合の強さ(J 結合)と分子構造の幾何学性に由来する超微細構造をゼロ磁場において観測した。得られた NMR スペクトルは、厳密対角化計算の結果一致し、分子間水素結合に依存する分子コンフォメーションを決定することができた。本研究により、高分解能高磁場 NMR を必要としてきた J 結合の解析が、ゼロ磁場において 10mHz の精度で決定することが可能となった。

さらに、溶液の粘性を試料温度と水溶液濃度によって制御し、NMR 線幅から得られる緩和率との相関関係を見出した。これまで高磁場 NMR が密用であった分子構造解析や緩和率測定が、ゼロ磁場および超低磁場下で可能であることが示された。光検出 NMR は、これまで粘性の低い有機溶媒でしか成功していなかったが、本研究において測定の高速度・高感度化を実現したことで、新たに粘性流体や固体 NMR への適応の可能性が実証された。

また、微細加工を施した NVC ダイヤモンドを用いた固体試料の精密磁化イメージングが可能な測定系を新たに立ち上げ、光検出磁気共鳴による高感度磁気測定に向けた技術基盤を構築した。

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 9 件)

- [1] Y. Shimizu, J.W. Blanchard, S. Pustelny, G. Saielli, A. Bagno, M.P. Ledbetter, D. Budker, A. Pines, Zero-field nuclear magnetic resonance spectroscopy of viscous liquids, *Journal of Magnetic Resonance* **250**, 1–6 (2015). DOI: 10.1016/j.jmr.2014.10.012.
- [2] Y. Yoshida, H. Ito, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Hayama, T. Hiramatsu, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, C. Hotta, G. Saito, Spin disordered quantum phases in quasi-one-dimensional triangular lattice material, *Nature Physics* (2015). DOI: 10.1038/NPHYS3359.
- [3] Y. Shimizu, S. Aoyama, T. Jinno, M. Itoh, Y. Ueda, Site-selective Mott transition in a quasi-one-dimensional vanadate V_6O_{13} , *Physical Review Letters* **114**, 166403/1-5 (2015).<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.166403>.
- [4] T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito, H. Kishida, Quantum spin liquid: design of a quantum spin liquid next

to a superconducting state based on a dimer-type ET Mott insulator, *J. Material Chemistry C* **3**, 1378-1388 (2015). DOI: 10.1039/C4TC01701C.

- [5] H. Igarashi, Y. Shimizu, Y. Kobayashi, M. Itoh, Spin disorder in an Ising honeycomb chain cobaltate, *Physical Review B* **89**, 054431/1-6 (2014). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.054431>
- [6] M. Poirier, M. Lafontaine, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Shimizu, Ultrasonic investigation of the transition at 6 K in the spin-liquid candidate κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃, *Phys. Rev. B* **89**, 045138 (2014). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.045138>.
- [7] H. Takeda, Y. Shimizu, M. Itoh, M. Isobe, Y. Ueda, Local electronic state in the high-valence hollandite-type chromium oxide K₂Cr₈O₁₆ investigated by ⁵³Cr NMR, *Physical Review B* **88**, 165107/1-7 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.165107>.
- [8] T. Jin-no, Y. Shimizu, M. Itoh, S. Niitaka, H. Takagi, Orbital reformation with vanadium trimerization in *d*² triangular lattice LiVO₂ revealed by ⁵¹V NMR: *Phys. Rev. B* **87**, 075135(2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.075135>.
- [9] Y. Yoshida, Y. Shimizu, T. Yajima, G. Maruta, S. Takeda, Y. Nakano, T. Hiramatsu, H. Kageyama, H. Yamochi, Molecular rotors of coronene in charge-transfer solids, G. Saito, *Chem. Eur. J.* **19**, 12313-24 (2013). DOI: 10.1002/chem.201300578.
- [10] 加藤優介, 清水康弘, 伊藤正行, 桜井裕也, 高薙, 楊弘敦, 軌道縮退系 Sr₂VO₄ の NMR, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 24 日, 早稲田大学(東京).
- [11] 高圧下における重い電子系 LiV₂O₄ の軌道状態と磁気ゆらぎ, 吉村政洋, 加藤優介, 武田晃, 清水康弘, 伊藤正行, 新高誠司, 高木英典, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 24 日, 早稲田大学(東京).
- [12] モット絶縁体 -(ET)₂X[X=Ag₂(CN)₃, B(CN)₄, CF₃SO₃]における低エネルギー励起, 清水康弘, 小野聡大, 伊藤正行, 吉田誠, 瀧川仁, 前里光彦, 大塚晃弘, 矢持秀起, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 24 日, 早稲田大学(東京).
- [13] 三角格子モット絶縁体 -(ET)₂Ag₂(CN)₃ の圧力下スピン状態, 小野聡大, 清水康弘, 伊藤正行, 前里光彦, 大塚晃弘, 矢持秀起, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治, 日本物理学会第 70 回年次大会(2015 年 3 月 24 日, 早稲田大学(東京).
- [14] Ba₃Co₂O₆(CO₃)_{0.7} の角度分解光電子分光, 伊藤孝寛, 細川知希, 羽尻哲也, 松波雅治, 木村真一, 清水康弘, 小林義明, 伊藤正行, 日本物理学会 2014 年秋季大会 2014 年 9 月 7 日, 中部大学(愛知).
- [15] K₂NiF₄ 型構造を持つ Sr₂VO₄ の高圧下 NMR, 加藤優介, 清水康弘, 伊藤正行, 桜井裕也, 楊弘敦, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 11 日, 中部大学(愛知).
- [16] Ba_{1-x}Sr_xV₁₃O₁₈ の異常金属相における ⁵¹V NMR, 橋本侑弥, 清水康弘, 伊藤正行, 掛巢佑, 神崎達也, 勝藤拓郎, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 11 日, 中部大学(愛知).
- [17] 重い電子の挙動を示す LiV₂O₄ の軌道状態と磁気揺らぎの圧力効果, 吉村政洋, 加藤優介, 清水康弘, 武田晃, 伊藤正行, 新高誠司, 高木英典, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 11 日, 中部大学(愛知).
- [18] 三角格子モット絶縁体 -(ET)₂X (X=Ag₂(CN)₃, B(CN)₄, CF₃SO₃)の NMR による研究, 清水康弘, 小野聡大, 伊藤正行, 吉田誠, 瀧川仁, 大塚晃弘, 前里光彦, 矢持秀起, 平松孝章, 巴山洋美, 吉田幸大, 齋藤軍治, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 11 日, 中部大学(愛知).
- [19] 清水康弘, 五十嵐広和, 伊藤正行, Minhao Liu, Max Hirschberger, Phuan Ong, 擬一次元コバルト酸化物 Ba₃Co₂O₆(CO₃)_{0.7} の輸送特性, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日, 東海大学(神奈川).
- [20] 武田晃, 加藤優介, 清水康弘, 伊藤正行, 新高誠司, 高木英典, LiV₂O₄ における磁

〔学会発表〕(計 22 件)

- [1] Spin order and disorder in organic triangular and diamond lattices, Y. Shimizu, International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2014 July 7-11 (2014) University of Cambridge, Cambridge, UK.
- [2] Y. Shimizu, Valence bond disorder and order in new triangular-lattice organics, OIST International Workshop on Novel Quantum Materials, 2014 年 5 月 14-17 日沖縄科学技術大学、沖縄.
- [3] S. Pustelny, M. P. Ledbetter, J. W. Blanchard, Y. Shimizu, D. Budker, A. Pines, Optically-Detected Nuclear Magnetic Resonance at Zero and Ultra-Low Magnetic Fields, 21th International Conference on Laser Spectroscopy (ICOLS 2013), June 9-14 (2013), Berkeley, California, USA.
- [4] 橋本侑弥, 清水康弘, 伊藤正行, 掛巢佑, 神崎達也, 勝藤拓郎, 電荷軌道秩序系 Ba_{1-x}Sr_xV₁₃O₁₈ の ⁵¹V NMR, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 24 日, 早稲田大学(東京).

- 気揺らぎの圧力効果, 2014年3月27日, 東海大学(神奈川).
- [16] 加藤優介, 清水康弘, 伊藤正行, 桜井裕也, 楊弘敦, NMR でみた Sr_2VO_4 の磁性と軌道状態, 2014年3月27日, 東海大学(神奈川).
- [17] 吉村政洋, 清水康弘, 武田晃, 伊藤正行, 新高誠司, 高木英典, 重い電子系 LiV_2O_4 における圧力下軌道状態の研究, 2014年3月27日, 東海大学(神奈川).
- [18] 高橋拓也, 清水康弘, 伊藤正行, LaCoO_3 におけるスピン軌道のゆらぎ III, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 25 日, 徳島大学(徳島).
- [19] 加藤貴雄, 清水康弘, 伊藤正行, 擬一次元量子スピン系 LiCuSbO_4 における ^7Li NMR 測定, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 25 日, 徳島大学(徳島).
- [20] 武田晃, 清水康弘, 伊藤正行, 新高誠司, 高木英典, LiV_2O_4 の高圧絶縁体相における局所磁性, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 26 日, 徳島大学(徳島).
- [21] 大平朋範, 清水康弘, 伊藤正行, 層状ラッシュバ系 BiTeI における局所帯磁率, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 26 日, 徳島大学(徳島).
- [22] 清水康弘, 平松孝章, 吉田幸大, 前里光彦, 大塚晃弘, 齋藤軍治, 新規三角格子 $-(\text{ET})_2\text{X}$ におけるスピン液体, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 28 日, 徳島大学(徳島).

〔その他〕

ホームページ等

http://i-ken.phys.nagoya-u.ac.jp/shimizu_pub_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 康弘 (名古屋大学)

研究者番号 : 00415184