

令和 3 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14648

研究課題名（和文）60テスラパルス強磁場中のNMR緩和率測定系による磁場誘起相の実験的検証

研究課題名（英文）Development of measurement system of NMR relaxation rates in pulsed magnetic field up to 60 T

研究代表者

松井 一樹（Matsui, Kazuki）

東京大学・物性研究所・特別研究員

研究者番号：20826226

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、これまで困難であったパルス強磁場中の核磁気共鳴（NMR）スペクトル測定の高精度化、およびこれまで実現していなかった縦緩和時間（NMR-T1）の測定のための測定系を開発した。パルス強磁場の最高磁場付近を時間的に高精度に平坦化することで数ミリ秒の準定常磁場を発生させ、それと同期してNMRスペクトル・NMR-T1測定を行う。この準定常磁場を用いることによって、60テスラまでのNMRスペクトル、NMR-T1測定が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パルス強磁場は極めて高い磁場を実現する唯一の方法であり、これまでNMR測定が難しかった強磁場中の物性を明らかにするために活用されることが期待される。また、超伝導磁石は導入費用・維持費が高額であるが、パルス磁場で同程度の磁場を出す場合は非常に安価であり、そういった安価な磁場発生手法でNMR測定ができるようになったという点も意義深い。

研究成果の概要（英文）：We have developed new spectrometer of nuclear magnetic resonance (NMR) for pulsed high fields. This spectrometer allows us to measure NMR spectrum and relaxation rate (NMR-T1) in the flat-top pulsed magnetic fields of up to 60 Tesla, which is generated with PID controlled small electromagnet inserted in main electromagnet.

研究分野：強磁場

キーワード：核磁気共鳴 パルス強磁場

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子核を通して物質内のマイクロな磁場について観察できる核磁気共鳴法 (NMR) の測定に用いる磁場は、超伝導磁石によって作られるのが一般的であるがその磁場の最高値は研究室レベルでは 20 テスラにも及ばない。大型施設のハイブリッド電磁石を用いたとしても 45 テスラが上限である。一方、パルス電磁石はさらに高い磁場を発生させることができるものの、その磁場の時間変化の速さから NMR 測定とは非常に相性が悪い。パルス強磁場中の NMR 測定については、これまでスペクトル測定のみが実現していた。これは大型のパルス磁石によって発生される長時間パルス磁場の最高磁場付近を用いることによって、磁場の時間変化が測定精度に影響が少ない程度とみなせる領域で測定を行う手法であった。このような手法では精密な高速フーリエ変換 (FFT) を用いた測定は難しく、磁場の時間変化に敏感な NMR 縦緩和率 (NMR- T_1) 測定にいたってはこれまで実現していなかった。精密スペクトル測定は詳細な磁気構造を議論することを可能とする。また、NMR- T_1 測定は電子スピンの揺らぎをとらえることができる。これらが定常磁場での測定上限 45 テスラを超えて測定できるようになれば、スピネマチック秩序に代表される高磁場での磁場誘起相の観測のための測定手法が拡張されることになることが期待されていた。また、低磁場においても安価なパルス電磁石を超伝導磁石の代わりになることができるようになるため、NMR 測定導入の敷居が下がることが期待されていた。

2. 研究の目的

パルス強磁場中の高精度の NMR スペクトル測定、およびパルス強磁場中 NMR- T_1 測定の実現による、60 テスラまでの強磁場中での物性測定手法の拡張を目的とした。実施期間中の達成段階の評価として、以下の小目的を設定した。

(1) 内蔵する小型電磁石の発生する磁場の空間均一性の向上による、高精度 NMR スペクトル測定。

(2) NMR- T_1 測定実現のための分光器開発、準定常磁場の維持時間の延長・高精度化。

(3) NMR スペクトル測定、NMR- T_1 測定を用いた 30-60 テスラでの物性測定。

3. 研究の方法

パルス強磁場を安定化する方法として、フラットトップパルス磁場 [1] の技術を改良して用いた。この手法は 60 テスラまで発生できるパルス電磁石の内側に、発生磁場を精密に制御可能な小型の電磁石を内蔵することで磁場の最大値付近を準定常的に安定化する技術である。これまで行われてきたフラットトップパルス磁場の発生では、用いる内蔵マグネットの小ささに由来する磁場の空間的不均一さから、NMR 測定には不向きであった。本研究では、磁場の空間的均一性を向上し、NMR 測定に適した磁場発生を行うとともに、パルス磁場発生に同期して精密測定を行う新たな分光器の開発を行った。また、NMR- T_1 測定が可能な時間的安定性をもった磁場制御を行うことで NMR- T_1 測定の実現を目指した。

[1] Yoshimitsu Kohama and Koichi Kindo; "Generation of flat-top pulsed magnetic fields with feedback control approach", Rev. Sci. Instrum. **86**, 104701 (2015).

4. 研究成果

本研究ではまず、高い空間的磁場均一性を持つ内蔵小型電磁石の開発を行った。開発した小型電磁石は、断面が 0.5 × 1.0 ミリメートルの平角銅線による 4 層巻きのコイルであり、最外層のみ中央を巻かずに空間的磁場均一度を調節した。この小型電磁石単体で、測定対象とする試料より十分大きい 10 ミリメートルの範囲で磁場の分布が 1% 未満のが発生可能となった。この電磁石単体でおよそ 1.8 テスラの磁場が発生でき、メインの電磁石の磁場を補償するように磁場制御を行うことで、最高 60 テスラまでの磁場領域で 2-5 ミリ秒間の空間的・時間的に均一な磁場を実現した。以下の (1)、(2) については、試験用の試料として信号が強いことが分かっていた $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ 粉末試料を用い、 ^7Li 核 NMR エコー信号の測定を行った。

(1) フラットトップパルス磁場による精密スペクトル測定の実現

最高で 53 テスラにおいて 2 ミリ秒の準安定磁場を発生し、周波数掃引スペクトルの測定に成功した (図 1)。本測定手法では平坦化した磁場中で NMR パルスの周波数を逐次変化させながら 10 点程度の測定をすることによって、一度の磁場発生において 1 MHz 程度の周波数掃引スペクトルが測定可能かつ各点は精密な FFT スペクトルとして得られる。

従来の測定手法と異なり、各測定点において磁場変化がないため FFT スペクトルに変換する際に特殊な補正が不要であり、本質的に定常磁場で得られる FFT スペクトルと同一といえる。また、磁場発生に冷却時間による数十分のインターバルを要するパルス磁場において一度の測定点で広帯域の測定が行えることは、短い時間で測定結果が得られる実用性を示している点も優れている。

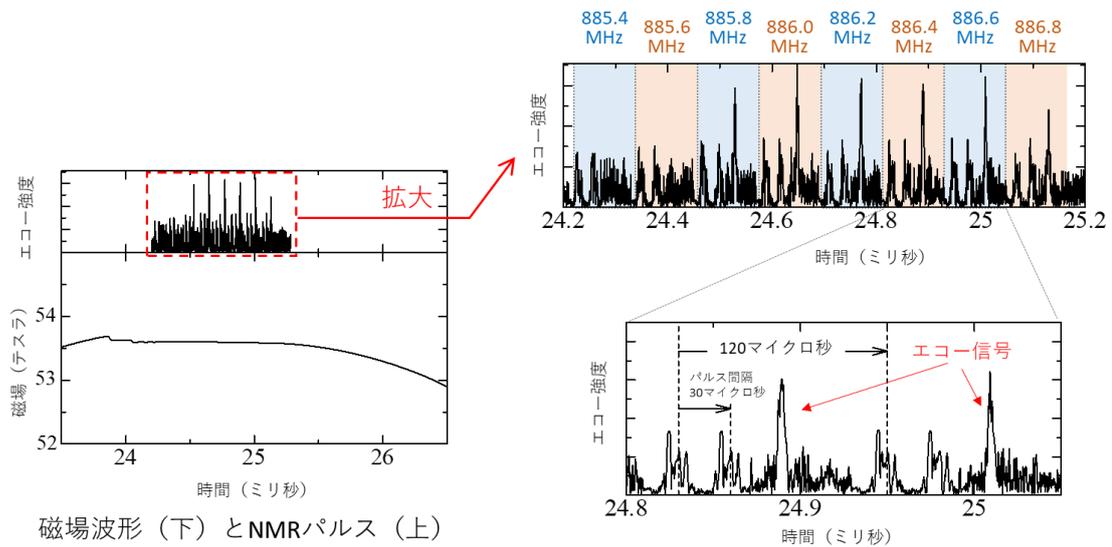


図1. 53テスラでの磁場波形と周波数NMR測定のエコー信号。パルス強磁場の発生と同期して周波数を変えながら測定することによって、複数の周波数に対応するエコー信号が得られた。このエコー信号から精密FFTスペクトルが得られた。

(2) フラットトップパルス磁場を用いたNMR-T₁測定の実現

図2(a)に示すように、制御により平坦化したフラットトップ磁場に合わせてNMRパルスを発生させることで緩和時間の測定を可能とした。測定の一例として、25.361テスラ・5ミリ秒のフラットトップパルス磁場上において得られたNMR-T₁測定の結果を示す(図2(b))。得られた緩和時間は、定常磁場中で行われた測定結果とよく一致し、開発した内蔵電磁石が十分な時間的・空間的磁場均一性を持つこと、および測定系が意図した通り開発できたことが確認された。

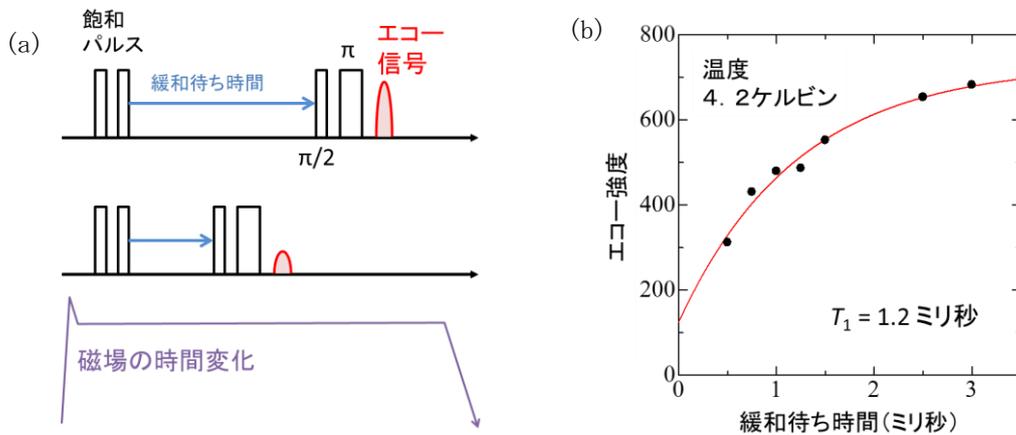


図2. (a)開発したNMR-T₁測定の様式図。平坦化した磁場中で緩和待ち時間を変化させ、エコー信号の強度によって緩和時間を測定する。(b) 25.361テスラ・5ミリ秒のフラットトップパルス磁場上において得られたNMR-T₁測定の結果。

(3) 開発した測定手法による物性測定

当初測定を予定していたCuInCr₄S₈粉末試料について、14テスラまでの定常磁場中での予備実験を行った。本測定では、低温に向かって大きな内部磁場に由来するスペクトルのブロードニングが見られ、またどの温度域においても強いエコー信号が得られた。また、NMR-T₁測定においては広い温度領域において10ミリ秒を下回る極めて速い緩和時間が得られた。こういった特性から、本試料はパルス強磁場中での測定に極めて向いていることが期待されることが確認された。世界的な感染症の流行による活動制限の影響から、パルス磁場中での本試料の測定は期間中に行うことができなかったが、現在測定の前準備中である。

本研究では、これまで実現されていなかったパルス強磁場中でのNMR-T₁測定を実現した。また、NMR測定が超伝導磁石よりはるかに安価に導入・運用できるパルス磁石で可能となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Matsui Kazuki, Kanda Tomoki, Ihara Yoshihiko, Kindo Koichi, Kohama Yoshimitsu	4. 巻 92
2. 論文標題 Compact megajoule-class pulsed power supply for generating long-pulsed magnetic fields	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 024711 ~ 024711
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0032895	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松井一樹, 小濱芳允, 荒島洸樹, 井原慶彦
2. 発表標題 パルス強磁場中NMR測定のための装置開発III
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会（岐阜大学）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 巖正輝, 松井一樹, 岡本佳比古, 森政貴, 竹中康司, 井原慶彦, 小濱芳允
2. 発表標題 磁化およびNMR測定によるブリージングパイロクロア強磁性体CuInCr4S8の強磁場磁気相探索
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会（岐阜大学）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松井一樹, 神田朋希, 小濱芳允, 井原慶彦
2. 発表標題 パルス強磁場中NMR測定のための装置開発 IV
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神田朋希, 巖正輝, 松井一樹, 岡本佳比古, 竹中康司, 井原慶彦, 小濱芳允
2. 発表標題 ブリージングパイロクロア格子磁性体CuInCr4S8に対する定常磁場NMRによる磁気状態の研究
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会(2021年)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林響, 下橋正和, 井原慶彦, 神田朋希, 松井一樹, 小濱芳允, 木村健太, 木村剛
2. 発表標題 パルス磁場中NMR測定によるPb(TiO)Cu4(P04)4の磁場誘起磁気秩序状態の研究
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会(2021年)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関