

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20740207

研究課題名(和文) 強磁場 NMR のための磁場揺らぎ補償機の開発

研究課題名(英文) Development of a flux stabilizer for high field NMR

研究代表者

端 健二郎 (HASHI KENJIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・主任研究員

研究者番号：00321795

研究成果の概要(和文)：

独立行政法人物質・材料研究機構が所有するハイブリッド磁石を用いて25 Tを超える定常強磁場での核磁気共鳴(NMR)測定を実現し従来の磁場では解明が困難であった事象について、微視的な観点から新たな情報を提供するための装置開発を行なった。従来ハイブリッド磁石が発生する磁場は電磁石用電源の揺らぎに起因して揺らぎ、高分解能NMR信号の積算が困難であった。本研究では、磁場揺らぎ補償機を開発を行うことによって、国内最高、世界第2位の磁場となる28 Tの磁場において2 ppm程度まで磁場を安定化し、高分解能NMR信号の積算を実現した。

研究成果の概要(英文)：

A flux stabilizer was developed for solid-state NMR measurements with a hybrid magnet installed at the National Institute for Materials Science. Stability of the magnetic field was improved from 10 ppm up to about 2 ppm by the flux stabilizer at 28 T. Advantages of the flux stabilizer were confirmed by high resolution NMR measurements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：磁気共鳴、強磁場、装置開発

1. 研究開始当初の背景

一般にNMRの感度と分解能は磁場の増加とともに向上するため、強磁場において測定することで感度が弱いという弱点を克服するとともに、複雑な構造を持つ物質の構造解析も可能となる。特に機能性材料における ^{27}Al 、 ^{11}B などの核スピンの1/2より大きい四極子核をプローブとしたNMRスペクトルでは、四重極相互作用とゼーマン相互作用との2次摂動による線幅が磁場に反比例して

減少するため、分解能の向上には強磁場は欠かせない。また物性物理学においては、量子スピン系における磁場誘起相転移や強相関電子系におけるメタ磁性や多極子秩序など強磁場でのみ発現する現象があり、これらの現象の解明にも強磁場NMRは大きく貢献できると期待されている。

NMR装置の強磁場化では世界的な競争が行われており、NMR用の超伝導磁石は物質・材料研究機構と神戸製鋼の共同研究によ

って 2001 年に 21.6T(^1H 核に対して 920 MHz)、2004 年に 21.9T(同 930MHz)の世界最高磁場が達成されているが、2009 年には独 Bruker 社によって 23.5T(同 1GHz)の磁石が開発されている。一方、超伝導磁石のみで発生できる磁場は上限に近付いており、現状では 25 T を超える定常磁場の発生には水冷銅磁石、もしくは水冷銅磁石と超伝導磁石を組み合わせたハイブリッド磁石を用いなくてはならない。水冷銅磁石やハイブリッド磁石による強磁場 NMR 測定においても世界的な競争が行われており、米国フロリダにある NHMFL ではハイブリッド磁石を用いた 44T における高分解能 NMR スペクトルが、仏国グルノーブルの GHMFL では水冷銅磁石と希釈冷凍機を組み合わせ 32T、40mK の極限環境での NMR スペクトルが報告されている。

一方、物質・材料研究機構が所有するハイブリッド磁石は世界で第 2 位の発生磁場を誇るが、建設時の主な目的が超伝導線材の評価であったため、ハイブリッド磁石のうち水冷銅磁石用の電源は、高分解能 NMR 測定にとって必要な安定度を満たしておらず、海外から遅れた状況にあった。しかし、2006 年に FET 素子を用いたドロップパー型フィルターを導入するなど、磁場の安定度を向上するための電源の改良を行い、10 ppm 程度以下の安定度が得られるようになった。これまでに磁場の揺らぎをアルミシールド管などによって受動的にさらに安定化し、また、信号をソフトウェア上で補正するなどの工夫をすることによって、30 T において標準試料である KBr の ^{79}Br -NMR スペクトルでは 3 ppm の分解能を実現するまでに至っている。

2. 研究の目的

ハイブリッド磁石を用いた強磁場 NMR は、これまで金属製のシールド管による磁場の安定化、ソフトウェアによる信号処理などの工夫によって標準試料において 3 ppm の分解能を持つ NMR スペクトルを得ることができるようになったが、依然、磁場そのものは 10 ppm 程度の振幅を持って揺らいでいる。図 1 に研究開始当初のハイブリッド磁石を用いた 28T における KBr のシングルショット ^{79}Br -MAS-NMR スペクトルの時間変化を示す。磁場が揺らぐことによって測定毎にスペクトルの形状やピーク位置が変化しており、現状では信号を積算することはできない。これは磁場の揺らぎを前提とした受動的、対処療法的な手法に頼っているためである。しかし、水冷銅磁石用の 35 kA もの大直流電源の安定度を向上させ、発生磁場そのものをさらに安定化することは困難である。そこで試料空間の磁場のみを補償コイルを

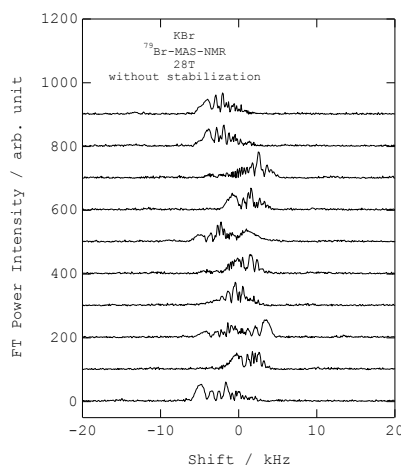


図 1 研究開始当初の 28T における ^{79}Br -MAS-NMR スペクトルの時間変化

用いて能動的に安定化する磁場補償機の開発する。補償磁場を発生するための電子回路・増幅器などの開発を行ない、25 T 以上において 2 ppm 程度の磁場の安定度を実現し、高分解能 NMR 信号の積算を実現することを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

補償機は試料空間から少し離れた位置にピックアップ用のコイルを巻き、そのコイルの誘導起電力によって磁場の揺らぎを検出し、試料空間の外側に巻いた補償コイルに揺らぎとは逆位相の磁場を発生させることによって試料空間の磁場揺らぎをキャンセルするものとする。ピックアップコイルと補償コイルは近すぎると干渉を起し発振の原因となるが、離れすぎると揺らぎの大きさや周波数成分に違いが生じ、補償がうまく働かないことが想定される。また、NMR プロブには高周波用のシールド管があり、ピックアップ信号や補償信号がこのシールドによってどの程度減衰させられるかは自明ではない。また、磁場の揺らぎを軽減するためのアルミシールド管と補償コイルとの位置関係も試行錯誤によって決定する必要がある。さらにコイルを巻ける空間には限りがあるなど、考慮すべき点が多くある。これらについて擬似的な信号を用いた予備実験を繰り返し行うことによって最適なコイルとシールドとの位置関係やコイルの巻き数、線材などを決める。

NMR 測定は主に標準試料 KBr について ^{79}Br をプローブとした Magic Angle Spinning (MAS) 法を用いた高分解能スペクトルの測定を行なう。試料は 4 mm ϕ のジルコニア試料管に直径 2 mm の球状となるように入れる。磁場の時間的安定度の測定は磁場中心において 1 秒毎のシングルショットスペクトルの共鳴周波数の時間変化を測定することによって行なう。

4. 研究成果

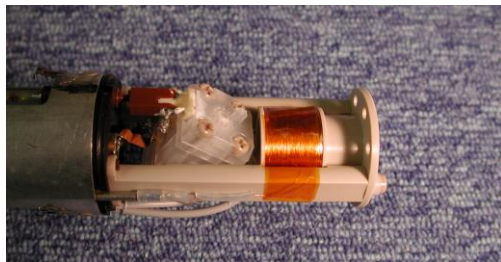


図2 試料回転のためのハウジング近傍に磁場の揺らぎを検出するためのコイルを新設したNMRプローブ

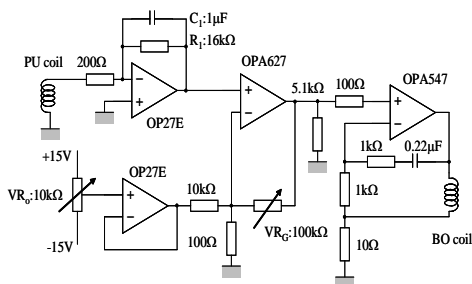


図3 磁場補償機の電気回路図

図2に検出コイルと試料回転を行なうハウジングの写真を示す。検出コイルはハウジングの直近に内径20mmφとなるように直径0.07mmφの銅線を3740回巻いたものを、また、補償磁場を発生するための補正コイルは試料位置が磁場中心になるように直径0.182mmφの銅線を110回巻いたものを用いた。

揺らぎを低減するための磁場を発生する補償機の電気回路図を図3に示す。模擬信号を用いた予備実験などの結果から回路定数の最適化を行い、検出コイルに誘起される磁場の揺らぎによる誘導起電力を時定数10sの積分回路によって積分したのち、発振しない程度に約80dB増幅したのち補正コイルに印加することが最適であることが分かった。補正コイルは試料と検出コイルの両方をカバーしており、補正コイルによる磁場は磁石本体からの磁場の揺らぎとお互いにキャンセルし、検出コイルに誘導起電力が生じないように動作する。このとき積分回路は精密OPアンプを用いてなるべく低ノイズとなるように構成した。また、補正コイルに電力を印加するためのパワーアンプは電流フィードバック型の高速度アンプを電流増幅器として使用した。

図4に磁場補償機を用いた場合のシングルショットNMRスペクトルの時間変化を示す。研究開発当初に観測されたスペクトルの形状の測定ごとの大きな変化は、補償機を用いることで低減化され、線幅は先鋭化し、ピークの中心周波数のばらつきも1.2ppm_{rms}程度まで抑えられていることが分かる。

この磁場補償機による効果はスペクトル

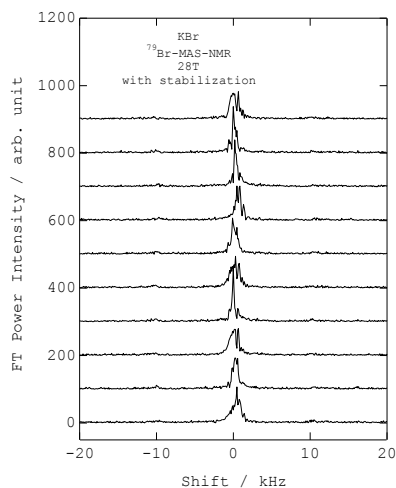


図4 補償機を用いた28Tにおける⁷⁹Br-MAS-NMRスペクトルの時間変化

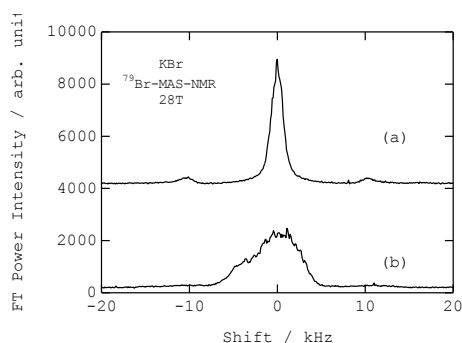


図5 NMRスペクトルの積算における磁場揺らぎ補償機の効果：(a)補償機あり、(b)補償機なし

の積算においても明確に現れている。図5にスペクトルを40回積算した場合の補償機の有無による違いを示す。補償機を用いない場合には半値全幅は10ppm程度であるが、補償機によって4.3ppmまで先鋭化している。補償機を用いた場合のシングルショットスペクトルの線幅が3ppm程度であることから、補償機を用いた積算スペクトルの線幅4.3ppmのうち磁場の空間的不均一から生じる線幅は3ppm程度であり、残り1.3ppmは磁場の揺らぎの影響が残っているものと考えられる。これは共鳴周波数の時間変化から見積もった磁場の揺らぎ1.2ppm_{rms}とよく一致しており、磁場の揺らぎの低減化は十分に達成できたと考えられる。

以上のように本研究では磁場揺らぎ補償機の開発し、物質・材料研究機構が保有するハイブリッド磁石を用いた国内最高、世界第2位の磁場となる28Tの磁場において2ppm以下まで磁場を安定化することに成功し、高分解能NMR信号の積算を実現した。今後よりスペクトルの分解能を向上させるために室温シムの開発を行なうことによって空間的均一度の向上をはかる必要がある。

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 10 件)

- ① Development of a Flux Stabilizer for Solid-state Nuclear Magnetic Resonance with a Hybrid Magnet, K. Hashi, T. Shimizu, T. Fujito, A. Goto, S. Ohki, T. Asano, S. Nimori, G. Kido and J. Kida, Chem. Lett. 39 (2010) 1307. 査読有
- ② NMR property of sodalite loaded with potassium, M. Igarashi, T. Nakano, A. Goto, K. Hashi, T. Shimizu, A. Hanazawa and Y. Nozue, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 638-641. 査読有
- ③ Development of a Flux Stabilizer for NMR Measurements with a Hybrid Magnet, K. Hashi, T. Shimizu, T. Fujito, A. Goto and S. Ohki, J. Low. Temp. Phys. 159 (2010) 288. 査読有
- ④ Molecular dynamics and structural phase transition in C60 nanowhiskers, H. Kitazawa, K. Hashi, T. Wuernisha, K. Hotta, C. L. Ringor, T. Furubayashi, A. Goto, T. Shimizu and K. Miyazawa, J. Phys.: Conf. Ser. 150 (2009) 012022. 査読有
- ⑤ Temperature dependence of the optical nuclear orientation in InP, A. Goto, S. Kato, I. Turkevych, S. Ohki, T. Shimizu, K. Hashi, K. Takehana, T. Takamasu, and H. Kitazawa, J. Phys.: Conf. Ser. 150 (2009) 022018. 査読有
- ⑥ High-Field Nuclear Magnetic Resonance with a Newly Designed Hybrid Magnet System, K. Hashi, T. Shimizu, T. Fujito, A. Goto, S. Ohki, T. Asano, and S. Nimori, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 010220. 査読有
- ⑦ ^{27}Al NMR/NQR Studies of YbAl_3C_3 , T. Mito, S. Tomisawa, S. Wasa, H. Harima, K. Hashi, T. Shimizu, A. Goto, S. Ohki, Y. Kato, and M. Kosaka, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 014709. 査読有
- ⑧ Surface-sensitive NMR in optically pumped semiconductors, A. Goto, T. Shimizu, K. Hashi, and S. Ohki, Appl. Phys. A 93 (2008) 533. 査読有
- ⑨ NMR Study of YbAl_3C_3 in high magnetic field, S. Tomisawa, T. Mito, S. Wada, K. Hashi, T. Shimizu, A. Goto, S. Ohki, T. Kato and M. Kosaka, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) Suppl. A. 291. 査読有
- ⑩ Dynamics of electron-nuclear and heteronuclear polarization transfers in optically oriented semi-insulating InP:Fe, A. Goto, K. Hashi, T. Shimizu,

and S. Ohki, Phys. Rev. B 77 (2008) 115203. 査読有

[学会発表] (計 7 件)

- ① 端健二郎、清水禎、後藤敦、大木忍、高入力インピーダンス前置増幅器による高感度化への試み、第 48 回固体 NMR・材料フォーラム、2010 年 10 月 14 日、物質・材料研究機構
- ② 端健二郎、清水禎、藤戸輝昭、後藤敦、大木忍、Development of a flux stabilizer for NMR measurements with a hybrid magnet. Research in high magnetic fields, 2009 年 7 月 22 日、Dresden, Germany
- ③ 端健二郎、清水禎、藤戸輝昭、後藤敦、大木忍、改良したハイブリッド磁石を用いた強磁場 NMR の開発、日本物理学会、2009 年 3 月 27 日、立教大学
- ④ 端健二郎、清水禎、藤戸輝昭、後藤敦、大木忍、改良したハイブリッド磁石を用いた強磁場 NMR の開発、第 47 回 NMR 討論会、2008 年 11 月 12 日、筑波大学
- ⑤ 端健二郎、清水禎、藤戸輝昭、後藤敦、大木忍、改良したハイブリッド磁石を用いた強磁場 NMR、第 44/9 回 固体 NMR・材料研究会、2008 年 10 月 30 日、三井化学(株) 袖ヶ浦センター
- ⑥ 端健二郎、清水禎、後藤敦、大木忍、強磁場 NMR のための磁場補正機の開発、日本物理学会、2008 年 9 月 20 日、岩手大学
- ⑦ 端健二郎、清水禎、後藤敦、大木忍、30 T-NMR における磁場安定化の効果、第 43/8 回 固体 NMR・材料研究会、2008 年 5 月 12 日、東京大学山上会館

6. 研究組織

(1) 研究代表者

端 健二郎 (HASHI KENJIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・主任研究員

研究者番号：00321795

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし