精密マグネットシステムとその応用

金属材料技術研究所強磁場ステーションの建設

青木 晴善, 宇治 進也, 清水 禎

金属材料技術研究所 東京都目黒区中目黒 2-3-12

(1991年11月12日受理)

Development of High Resolution Magnet System and Applications —A Step toward NRIM High Field Magnet Laboratories

Haruyoshi AOKI, Shinya UJI and Tadashi SHIMIZU

National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153

(Received November 12, 1991)

Synopsis:

The development and applications of high resolution magnet system in National Research Institute for Metals are reported. The high resolution magnet system consists of three different sub-systems to cover various types of experiments under high resolution magnetic fields. The three sub-systems are designed for the detection of the quantum oscillations, for broad band solid state NMR experiments and for high resolution solid state NMR experiments, respectively. The purpose and specifications of each sub-system are described together with a brief introduction to each experiment. Typical examples of applications such as the de Haas-van Alphen effect of heavy Fermion compound UGe_2 , broad band solid state NMR of high T_c oxide and high resolution solid state NMR of ^{17}O in Glycine are given to demonstrate the potentiality of the sub-systems.

1. はじめに

マグネットとそれを用いた計測は物理, 化学, 生物などの基礎科学分野から工学, 医学などの応用分野までのあらゆる分野で必要不可欠なものとなっている。より強力で, より使いやすいマグネットシステムへの需要は年々増しているが, これらを開発設置し, 運用するためには莫大な労力と資金が必要で, 個人や一研究グループの努力では実現が困難である。これらの要望に応えるために世界各地に強磁界センターが公的機関により設置, 運営され, 備えられた強磁界マグネット設備は共同利用や共同研究のために広く解放されている。

金属材料技術研究所では現在筑波地区に強磁場発生と利用のための施設の設置を計画しており, そのための建物が建設中である。また, 同時に世界有数の性能を有する種々のタイプのマグネットシステムを開発中である。これらはハイブリッドマグネット, パルスマグネット, 大口径マグネット, 精密マグネットシステ

ムなどである。すべてが完成し, 稼働した暁には個々のマグネットシステムの性能の点ばかりでなく, いろいろなタイプのマグネットシステムが利用可能という点でも世界でも比類のない強磁界施設が誕生することとなる。開発中のマグネットシステムのうち精密マグネットシステムについては計測システムをふくめてかなりの部分が完成しつつあり, このシステムを利用した共同研究も一部始まっている。この解説では精密磁場の発生方法とそれを利用した実験について述べるとともに, 金属材料技術研究所の精密マグネットシステムとその応用例について紹介をしたい。

2. 精密磁場の発生とマグネットシステムの構成

時間的に安定し, かつ空間的にも均一度の優れた磁場を精密磁場, またこのような磁場を発生できるマグネットを精密マグネットと呼ぶ。精密磁場は後に3章で詳しく述べる核磁気共鳴(NMR)などの磁気共鳴や量子振動現象の測定などには不可欠なものである。

このセクションでは精密磁場の発生方法について簡単にふれる。

磁場の均一度をあげるためには高磁場を発生させるマグネット本体だけでなく、均一度を補正するためのコイルが必要である。最も簡単な場合では補正コイルは本体のコイルと直列に巻かれており、本体の超伝導コイルを励磁することによって同時に補正コイルが働く。さらに、均一度が必要な場合には本体と独立した複数個の超伝導補正コイル（シムコイル）を用いて、それぞれのシムコイルの発生する磁場を調整することによって補正をする。また、マグネットシステムが室温の試料空間を有する場合では試料付近の室温空間に常伝導の補正コイル（室温シムコイル）を置き、さらに高次の補正を行う。磁場の均一度は通常 NMR を用いて測定され、スペクトルの半値幅から均一度を推定することができる。直列の補正コイルを用いた場合では $10^{-5}/\text{cm}^3$ 程度の均一度、室温シムコイルを用いた場合では $3 \times 10^{-10}/\text{cm}^3$ 程度の均一度が達成される。

磁場の安定度は磁場を掃引する必要があるかないかで事情が異なる。磁場の掃引を可能とする場合は磁場の安定度は電源の安定度に依存する。通常の電源では $10^{-4}/\text{hr}$ 程度の安定度が可能である。さらに安定度を必要とする場合には電流発生基準となっている標準抵抗の温度を一定にする必要があり、温調した水による標準抵抗の冷却等が必要である。これによって $10^{-5}/\text{hr}$ 以上の安定度が可能である。これ以上の安定度を得るためには電源で電流を制御する方法ではかなり困難となり、超伝導磁石を永久電流モードにすることによって達成される。NMR の信号をフィードバックし、室温シムコイルを制御することによって（NMR ロック）さらに高い安定度が達成され、現在では $3 \times 10^{-10}/\text{hr}$ 程度が可能である。

精密マグネットシステムが計測システムとして有用であるためには、イ）磁場の強さや、ロ）その精密度ばかりでなく、ハ）内径の大きさや磁場が可変できるか、などのマグネットの使い勝手も考慮することが非常に重要である。しかし、この三つの要素はお互いに相反するものであり、どれかを優先しようと思えば他を犠牲にしなければならない。しかも、測定の種類や目的によって必要とする精密磁場の仕様は異なっている。例えば、内径を増すことによって試料温度の可変範囲をより広げることが可能となり、また色々な応用の可能性が広がるが、一方、発生できる最高磁場は低くなる。また、多くの測定では磁場を連続的にかつ速

Fig.1 Field homogeneity and stability of the high resolution magnets. Methods to keep the homogeneity and the stability are also shown.

やかに可変できることが有用である。磁場の掃引を速やかに行うためにはインダクタンスは小さいほうがよい。一般に永久電流モードでの安定度はマグネットのインダクタンス L とフラックスフローや接続部分で生じる抵抗 r の比、 L/r が大きい程よい。したがって、速やかな磁場の掃引を可能にすることと永久電流モードでの高い安定度を得ることを同時に実現することは一般に困難である。

このように一つのマグネットでは色々な種類の測定の要求を満たすことができない。このため、金属材料技術研究所の精密マグネットシステムはタイプの異なった三つのマグネットシステムからなっており、精密磁場を必要とするかなりの分野をカバーできるようにしてある。Fig. 1 に精密磁場の発生方法と精密度の観点から整理した三つのマグネット（SCM 1, 2, 3）の性能が示されている。

3. 精密マグネットシステムの目的と性能

このセクションでは三つのマグネットシステムの性能を紹介するとともに、なぜそのような性能が必要なのかを理解していただくために、それぞれのシステムが主な目的とする測定の原理についても簡単に述べる。

3.1 量子振動の測定を目的としたマグネットシステム：SCM 1

低温で磁化などの物理量が、加えた磁場の大きさの変化につれて振動する現象が起きる。この振動現象は磁場中での電子の軌道運動の量子化に由来するものであり、磁化の振動現象はド・ハース-ファン・アルフェン効果¹⁾と呼ばれている。これらの振動現象を解析することによって物質中の伝導電子の状態を知ることができる。振動は正確には加えた磁場の逆数に対して周期的であり、振動部分は次のような式であらわされる。

Fig. 2 Dephasing effect of the de Haas-van Alphen oscillations by field inhomogeneity.

$$\sin(2\pi F/H + \phi) \quad (1)$$

ここで、 H は加えた磁場の強さ、 F は周波数で物質や電子状態できる。 ϕ は磁場の強さ無限大での位相でやはり電子状態できる。 F は金属物質ではしばしば 10^8 ガウス (G) 以上になることがあり、この場合は振動の周期は 10 テスラ (T) (1 テスラは 1 万ガウス) の磁場では 100 G 以下になる。10 T の磁場の強さにおいて 1 cm の試料の端から端まで $5 \times 10^{-4}/\text{cm}^3$ 程度の磁場の不均一性 (50 G) があるとすると、Fig. 2 に示したように試料の各部分から生じる振動の信号の位相はそれぞれ異なっており、ある場合にはまったく逆になっている。このような場合では試料全体としては各部分からの信号が打ち消しあってしまい、信号を観測することが非常に困難になる。

本サブシステム (Fig. 3) はこのような量子振動を検出することを主な目的としたものである。中心部の概念図を Fig. 4 に示す。この目的のためには磁場の強さ、精密度とともに、磁場を適当な早さで掃引できること、試料の温度をできるだけ低温まで下げられる

Fig. 3 Overview of SCM 1 system.

Fig. 4 Schematic drawing for the central part of the SCM 1 cryo-magnet system.

ことも重要である。通常数ミリ程度の大きさの試料を用いるので磁場の均一度は $10^{-4}/\text{cm}^3$ 程度で十分である。マグネットの温度が 4.2 K の状態で 14 T、液体ヘリウムを減圧し 2 K にすることによって 16 T まで磁場を発生でき、0 から 14 T まで約 25 分で掃引できる。内径は 65 mm ありこのため広いサンプルスペースをとることができる。このシステムは希釈冷凍機を備えており、超低温を発生するミキシングチャンバーと呼ばれる部分に磁場が及ばないようにキャンセレーションコイルが備えられている。また、マグネットの発生する磁場に交流磁場を重畳させるためにモジュレーションコイルがマグネットの内側にとりつけられている。14 T の磁場の強さでは、交流磁場を 400 ガウスまでマグネットをクエンチさせることなしに加えることができる。交流磁場とロックインアンプを用いることにより高い感度で S/N 比のよい測定が可能である。本システムでは大きな内径の確保やモジュレーション

コイル, キャンセレーションコイルの設置を優先し, 到達できる最高磁場の大きさを多少犠牲にしてある。

このシステムの特徴の一つは希釈冷凍機がトップローディング方式²⁾を採用していることである。通常の希釈冷凍機では試料交換をするために一度システム全体を室温まで昇温し, ミキシングチェンバーの一部を取り外し, チェンバー内に試料をとりつける。再び組み上げてリークがないことを確認しながら, システムを冷却していかなければならない。このため試料交換に多くの労力と時間が必要である。トップローディング方式ではシステムを冷却したまま, 試料をとりつけたプローブを上部から直接サンプルスペースに挿入できる。朝サンプルを取り出せば, 次のサンプルを挿入して夜までに低温に下げることができる。計測のためのリード線をつけた状態で長時間安定に出せる最低温度は約 30 mK であり, 30 分程度の短時間では 20 mK 近くが可能である。モジュレーション磁場による昇温をさけるために, サンプルスペースはガラスエポキシ樹脂で作られている。さらに, この希釈冷凍機はガスフローによる温度コントロールが可能な設計となっており, サンプルを別なクライオスタットに移し換えることなく超低温から 100 K までの測定が可能である。

トップローディング方式の欠点はサンプルプローブ交換のためにシステムの高さの約 2 倍強の作業スペースが必要なことである。また, メンテナンスのためにクライオスタットの高さとはほぼ同じ深さのピットが必要である。本システム設置には約 8.5 m の高さの天井と 2.5 m の深さのピットが必要である。

クライオスタットは蒸気シールドタイプであり, 液体ヘリウムの自然蒸発量は約 700 cc/hr である。最初の充填には約 150 l の液体ヘリウムが必要であり, 運転時には希釈冷凍機のための 1 K ポットでの消費を含めて毎日 20~30 l の補給が必要である。

本システムのサンプルスペースの内径は 25 mm あり, 量子振動の検出のみならず他のいろいろな種類の測定に用いることができる。現在ド・ハース-ファン・アルフェン効果および電気抵抗などの輸送現象の測定ができる状態となっており, まもなく比熱, および磁気測定が本システムでできる予定である。

3.2 核磁気共鳴を目的としたマグネットシステム

μ: SCM 2 と SCM 3

SCM 2, 3 のマグネットシステムは核磁気共鳴 (NMR) の中でもそれぞれ固体広幅 NMR と固体高分解能 NMR を主な目的としたシステムである。それぞ

Fig. 5 Principle of nuclear magnetic resonance. (a) Larmor precession of nuclear magnetic moment μ under magnetic field H_0 . (b) Energy levels of nuclear spin for $I=1/2$.

れのシステムについて述べる前に, 簡単に NMR の原理³⁾について触れる。

原子核は核スピンを持っていて, この核スピンにより磁気モーメント $\mu = \gamma \hbar I$ が生じる。ここで比例常数 γ は磁気回転比と呼ばれ, 原子核の種類によって異なるものである。また, I は整数または半整数 ($1/2, 3/2, 5/2, \dots$) である。磁場 H_0 中では核スピンは磁気モーメントにより $\mu \times H_0$ のトルクをうけ, Fig. 5 に示したように回転周波数 $\omega_0/2\pi = \gamma H_0/2\pi$ のラーモア差運動を行う。この時, この周波数に等しい高周波磁場を加えると共鳴現象を起こす。量子力学的な表現をすれば以下ようになる。核スピン I のエネルギー単位は磁場中では μ と磁場の相互作用により $E_m = -m\gamma\hbar H_0$ ($m=I, I-1, \dots, -I$) の間隔でゼーマン分裂する。このエネルギー間隔に等しいエネルギー $\hbar\omega_0$ を与える高周波磁場を系に加えると共鳴が起こる。今, 横軸を高周波磁場の周波数にとると $f_0 = \gamma H_0/2\pi$ で与えられる周波数で共鳴現象が起こり, Fig. 6 のような鋭い共鳴線のスペクトルが得られるはずである。もし磁場 H が均一でなく, サンプルの各場所で磁場の大きさが異なると, 共鳴周波数はそれぞれ異なっており, 共鳴線は広がってしまう。また, NMR の測定に

Fig. 6 Broadening of sharp resonance line due to field inhomogeneity and instability, and inherent broadening in solids.

においては信号を何回も積算しスペクトルを得ることが普通である。積算中に磁場が変動すると共鳴周波数も変動してしまい、やはり広がった共鳴線の原因となる。したがって、NMR においては均一度と安定度はよければよいほど望ましい。また、一般に感度は磁場を強くすればするほどよくなる。

3.2.1 固体広幅 NMR を目的としたマグネットシステム: SCM 2

実際の物質中では外部磁場以外に NMR のスペクトルに影響を与える多くの要因がある³⁾。双極子相互作用とよばれる核磁気モーメント同士の相互作用、ケミカルシフトとよばれる周りの電子の運動が及ぼす磁場、ナイトシフトとよばれる原子核位置での伝導電子のスピンの分極による磁場、原子核の電荷の四重極モーメントと核位置での電場勾配との相互作用による核四重極分裂、また磁性物質の持っている内部磁場などである。これらは共鳴位置をシフトさせたり、共鳴線をスプリットさせたり、効果の異方性、不均一性によりスペクトルの幅を広げる。逆にいえば共鳴線の形や位置のシフトの大きさなどを解析することによって、スペクトルを変えた原因、ひいては物質中の電子状態、原子配置などの知見が得られるわけである。このように固体中では共鳴線はある程度本質的に幅を持っているわけであり、この場合その幅以上に比べてむやみに均一度や安定度をよくするのは意味がない。

本システム (Fig. 7) はこのように本質的に広い幅の共鳴線スペクトルを与える金属や酸化物などの固体での NMR を主な目的とするものである。NMR のスペクトルを得るためには Fig. 6 に示したように磁場を一定にして周波数を変えていく (周波数掃引) かわりに、測定周波数を一定にして磁場を変化させていく (磁場掃引) もよい。スペクトルが大きく広がって

いる場合にはむしろ磁場をスウィープさせたほうが測定上容易である。また、磁場の強さの変化による物性の変化を調べたり、NMR スペクトルに及ぼす効果のうち磁場に依存したものとそうでないものを分離するためにも磁場を可変にできることが有用である。本システムでは磁場はマグネットの温度が 4.2 K で 14 T まで、2 K で 15.5 T まで掃引できる。広幅 NMR に必要な $10^{-5}/\text{hr}$ の安定度を電源で確保するために電源の標準抵抗は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に温調した水で冷却されている。また、このマグネットを永久電流モードに設定した場合には $10^{-6}/\text{hr}$ 以上の安定度が可能である。均一度は直列補正コイルだけで広幅 NMR に必要な $10^{-5}/\text{cm}^3$ 以上が達成されており、さらに超伝導シムコイルにより $10^{-6}/\text{cm}^3$ 以上の均一度を得ることができる。

本システムの特徴の一つはマグネットの内径が 70 mm あり、これにより温度可変のできる 50 mm のサンプルスペースを確保していることである。マグネットを冷却した状態でクライオスタットを交換でき、 He^4 または He^3 クライオスタットを用いることによってサンプルスペースをそれぞれ 1.5 K ~ 300 K または 0.35 K ~ 100 K まで温度可変できる。広いサンプルスペースによりいろいろな応用が可能である。最近 700 K までの高温での温度可変が可能となった。また高圧下での NMR の測定を計画中である。

計測面でもいくつか新しい試みがなされている。従来広幅 NMR の測定においては周波数を掃引した時に、周波数を変えるごとにその周波数で最適ようにプローブの感度を調整しなければならなかった。本システムではこの操作を自動的に行う工夫がなされている。また、最高 4 kW までのパワーの高周波磁場を加えることができるパワーアンプが備えられている。

本システムのクライオスタットは約 2 m のピットの中に設置されており、プローブ交換など床面での操作が可能である。クライオスタットは蒸気シールド方式であり、ヘリウムの自然蒸発量は約 700 cc/hr である。運転時の使用量は使用方式によって大きく異なり、ガスフロー方式の He^4 クライオスタットを用い、磁場掃引をする場合には 1 日当たり約 20 ~ 30 l の補給が必要である。また、高均一度と高安定度を保証するために予冷は液体窒素の中に直接マグネットをつけず、間接予冷方式で約 3 日をかけて行う。予冷のために約 350 l の液体窒素と最初の充填に約 250 l の液体ヘリウムが必要である。

Fig. 7 Overview of SCM 2 system.

3.2.2 固体高分解能 NMR を目的としたマグネットシステム: SCM 3

固体 NMR においては本質的に内部に存在する不均一性や異方性によって共鳴線が広がっていることを述べた。ところが液体状態や溶媒に溶かした状態ではそれぞれの原子は常温では高速で運動しており、そのため原子核スピンの感じるこれらの不均一性はならされてしまう。その結果共鳴線は再び鋭いものとなる（モーショナルナローイング）。固体状態でもマジックアングルスピニング (MAS)⁴⁾ という手法を用いて人為的に不均一性をならしてしまい、鋭い共鳴線を得ることができる。例えば原子核スピン 2 の磁気モーメントが双極子相互作用によって別な核スピン 1 の所に及ぼす磁場 h は次の形であらわされる。

$$h \sim \mu_2 \cdot (3 \cdot \cos^2(\theta) - 1) / r_{12}^3 \quad (2)$$

ここで、 θ は Fig. 8 に示したように 1 と 2 の原子核を結ぶ線と磁場の方向がなす角度で、 r_{12} は 1 と 2 の間の距離である。いま、試料を磁場に対してある角度 θ で高速回転すると双極子相互作用はこの角度の周りの時間的的平均値となる。いま、この角度を $(3 \cdot \cos^2(\theta) - 1) = 0$ を満足する角度すなわち 54.4° に選んでやると式 (2) からわかるように双極子相互作用による磁場は時間的に平均化された結果ちょうどゼロになってしまう。核四重極相互作用やケミカルシフトやナイトシフトについてもその異方性の主なものは (2) 式と同様な角度異存性を持っており、共鳴線の広がりは MAS によって減少させることができる。

本システム (Fig. 9) は固体状態でも MAS などの手法により共鳴線の広がりを減少させ、高分解能 NMR を行うことを主な目的としたものである。高分解能 NMR に必要とされる安定度を得るためにマグネットは常に永久電流モードに設定されており、NMR ロックなしで 8×10^{-6} /hr 以上の安定度が達成されている。均一度は室温シムなしで $2.6 \times 10^{-6}/20 \text{ mmdsv}$ 以上で

Fig. 8 Dipole-dipole interaction and magic angle spinning.

Fig. 9 Overview of SCM 3 system.

ある。磁場の強さは 11.75 T であり、水素核の共鳴周波数にすると 500 MHz になる。マグネットは前出の二つのシステムとは異なり、コイルの中心部が室温の試料設定空間となっており、その直径は 89 mm である。試料設定は通常下部より行う。

本システムは固体高分解能 NMR を行うための必要なプローブと計測系も備えている。回転周波数 ν の MAS を行くと、主ピーク f_0 とともにその両側の $f_0 \pm m\nu$ ($m=1, 2, \dots$) の位置にサイドバンドが出現する。回転周波数が十分高くて、サイドバンドが現われるべき位置が共鳴線の広がりより遠くなれば、サイドバンドは現われずただ一本の共鳴線のピークとなる。スペクトルが複雑で回転周波数が十分高くない場合には主ピークとサイドバンドのピークが区別がなくなる。特に磁場が高くなると共鳴周波数 f_0 は高くなり、そのため主ピークとサイドバンドとの相対的な分解能 ν/f_0 は悪くなる。したがって、固体高分解能 NMR においては磁場を高くするばかりでなく、MAS の回転周波数はできるだけ高くする必要がある。本システムでは現在直径 5 mm のサンプル管を 10 kHz で回転できるようになっているが、色々なものに適用できるためにはまだ十分ではない。MAS をしながらサンプルは $\pm 100^\circ\text{C}$ の温度可変が可能である。本システムのマグネットは常時冷却されており、メンテナンスのためには 1 カ月に 1 回約 50 l の液体ヘリウムと、2 週間に 1 回約 100 l の液体窒素を補給する必要がある。

安定度のよいマグネットは広幅 NMR においても、信号が微弱で長い時間積算をしなければならない場合や、1 回の測定に長い時間を要する場合などには非常に有用である。特に室温ボア径が大きい場合には中にクライオスタットや高温にあげるための炉を挿入するこ

とが可能である。最近 常温 から 700 K までの 広 幅 NMR の測定のためのプローブが完成し、また今年度中には 1.5 K から 常温 までを測定するためのクライオスタットが設置される予定である。

4. 精密マグネットシステムを用いた測定例

このセクションでは上記で述べたマグネットシステムを用いた代表的な測定例を紹介する。

4.1 ヘビーフェルミオン物質のド・ハース-ファン・アルフェン効果

物質中の電子の有効質量は真空中とは異なっており、ある種の希土類やアクチナイド化合物ではその電子構造や多体効果のために 10 倍以上も重くなっている。これらの物質はその重い電子有効質量のためにヘビーフェルミオン物質⁹⁾と呼ばれている。ド・ハース-ファン・アルフェン効果の信号強度は近似的に次のようなファクターに比例する¹¹⁾。

$$\exp(-\lambda \cdot (m^*/m_0) \cdot (T + T_D)/H) \quad (3)$$

ここで、 λ は 14.69 T/K で与えられる定数であり、 m^* 、 m_0 はそれぞれ電子の有効質量および真空中での質量である。また、 T_D は試料の質に依存するものでディングル温度と呼ばれている。不純物や欠陥が多いほど T_D の値は大きくなる。式からわかるように有効質量が大きいほど信号が小さくなり、検出が困難となる。検出には純良単結晶を用いると同時に、強い磁場と低い温度が不可欠となる。

Fig. 10 De Haas-van Alphen effect of heavy Fermion compound UGe₂. (a) De Haas-van Alphen oscillations, (b) Fourier power spectrum.

Fig. 10 にヘビーフェルミオン物質の一つである UGe₂ のド・ハース-ファン・アルフェン効果の測定例を示す。Fig. 10 (a) は磁場の強さを变化させた時のド・ハース-ファン・アルフェン効果の振動の様子を示す。複数の周波数が重なっているために複雑な波形となっている。Fig. 10 (b) はそのフーリエスペクトルである。各周波数はフェルミ面の断面積の極値の大きさにそれぞれ対応する。磁場を加える方向を結晶方位に対して変えた時の周波数の変化、各周波数の強度の温度依存性、磁場依存性などを調べることによって、フェルミ面の形、有効質量の大きさ、電子が不純物や欠陥によって散乱される強さなど、伝導電子の電子状態を知ることができる。UGe₂ では有効質量比 m^*/m_0 が重いものでは 25 になる。このような物質のド・ハース-ファン・アルフェン効果は強い精密磁場と超低温により検出がはじめて可能となる。

4.2 酸化物高温超伝導体の広幅 NMR

酸化物高温超伝導の物理的機構を解明するうえで、超伝導体相の母体物質である絶縁体相の電子状態を理解することが不可欠の要素であると一般に考えられている⁹⁾。この絶縁体相は反強磁性体なので、NMR のような微視的な測定手段が決定的な情報を提供する。それにもかかわらず、絶縁体相の NMR は実験条件の厳しさゆえに今まで敬遠され続けてきて、重要なデータは少ない。

NMR 実験を困難なものにしている装置上の要因は、(1) 試料温度を室温よりも高くして測定する必要から、サンプルスペースは大口径でなければならない。また高周波共振回路の一部を耐熱性の材料で作成しなければならない。(2) NMR 信号強度が本質的に非常に弱いので長時間にわたって信号を積算する必要がある。したがって長時間にわたって、装置の、中でも特に磁場の高い安定性が確保されなければならない。(3) 上述の (1) と (2) を満足させたうえで、S/N 比を改善して少しでも強い信号強度を得る必要から、測定磁場は高めれば高いほどよい。

本 NMR システムの利点を活用するとこれらの困難を容易に克服することができる。Fig. 11 に本システムを用いて得られた、絶縁体相 YBa₂Cu₃O₆ 中の ⁶³Cu 核 NMR スペクトラムを示す。この実験は、この物質の反強磁性の主役を担っている銅イオン自身からの信号だけを選択的に観測することに成功している。しかも広い温度範囲で観測可能であることが確認された。今後、測定をさらに精密化して、反強磁性相の電

Fig. 11 (a) Broad band ^{63}Cu -NMR spectrum at magnetic Cu sites in the paramagnetic state of antiferromagnet $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Measurement was made at a temperature of 498 K with the superconducting magnet of 11.745 T/89 mm-bore. The center of frequency corresponds to 134.3114 MHz, (b) Broad band Cu-NMR spectrum at antiferromagnetically ordered Cu sites in the antiferromagnetic state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Measurement was performed at 4.2 K in zero applied field.

子状態の全貌を明らかにすべく貴重なデータが得られることが期待されている。

4.3 グリシンの ^{17}O の固体高分解能 NMR

自然に最も大量に存在する酸素は ^{16}O であり、核スピンのゼロであるために NMR は検出できない。そのため通常同位体である ^{17}O におきかえて NMR を行う。Fig. 12 はグリシン中の酸素の一部を ^{17}O におきかえた時の NMR スペクトラムである。(a) は 270 MHz (約 6.35 T に相当) のシステムを用いて MAS

Fig. 12 High resolution solid state NMR spectra of ^{17}O in Glycine measured with (a) a conventional 270 MHz and (b) the 500 MHz spectrometers.

の周波数が 4.8 kHz で検出した場合であり、(b) は 500 MHz のシステムで MAS 周波数が 8 kHz の場合である。その他の検出条件はほぼ同じである。横軸は基準物質 (水の ^{17}O) の共鳴周波数からのずれを ppm の単位で示している。1 ppm はそれぞれ 37.6 Hz および 67.8 Hz に相当する。

四重極相互作用のうち 2 次の効果は MAS によって消すことができない。2 次の効果は磁場の強さに反比例し、低磁場ではその効果は相対的に大きくなるため、共鳴線は幅が広くなりピークの信号強度が落ちる。しかも、MAS の周波数が十分高くないと、3.2.2 節で述べたサイドバンドの位置が共鳴線の広がりの中に入ってしまう。270 MHz のシステムによるデータではどれが信号ピークか、ノイズかサイドバンドか区別がつかない。500 MHz システムによるデータでは

信号ピークは明らかであり、二つにスプリットしていることがわかる。このスプリットは結晶格子中での酸素の水素結合状態の違いを反映していると考えられる。このような測定は高い測定磁場と高い MAS 周波数によってはじめて可能となったものである。

5. おわりに

金属材料技術研究所に整備されつつある精密マグネットシステムとその応用例を紹介した。本システムは共同研究設備として外部の方にも使用が可能になりつつあり、私どもとしてもシステムの性能を有効利用していただけるならば幸いと考えている。

なお、4.1, 4.2, 4.3 節で紹介した例はそれぞれ筑波大学大貫助教授、京都大学小菅教授、東京工業大学安藤教授との共同研究に基づくものであり、日頃のご協力にここであらためて謝意を表したい。

参 考 文 献

- 1) D. Shoenberg: *Magnetic Oscillations in Metals*, Cambridge University Press, New York (1984)
- 2) P.H.P. Reinders, M. Springford, P. Hilton, N. Kerler and N. Killoran: *Cryogenics* 27 (1987) 689
- 3) P. Slichter: *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag (1990)
- 4) 野沢庸則: 分光研究 34 (1985) 71
- 5) F. Steglich: *J. Phys. Chem. Solids* 50 (1989) 225
- 6) H. Fukuyama, S. Maekawa and A.P. Maloe-moff, eds.: *Strong Correlation and Superconductivity*, Springer-Verlag (1989)