

# 電源励磁による高温超電導磁石を使った 固体 NMR 用外部ロックの開発

<sup>1</sup> 理化学研究所 SSBC, <sup>2</sup> 横浜市立大学, <sup>3</sup> 上智大学, <sup>4</sup> 千葉大学,  
<sup>5</sup> 日本電子, <sup>6</sup> 神戸製鋼, <sup>7</sup> 物質・材料研究機構

○高橋 雅人<sup>1,2</sup>, 斎藤 雄太<sup>3</sup>, 柳澤 吉紀<sup>4</sup>, 保母 史郎<sup>2</sup>,  
高尾 智明<sup>3</sup>, 中込 秀樹<sup>4</sup>, 細野 政美<sup>5</sup>, 濱田 衛<sup>6</sup>, 木吉 司<sup>7</sup>,  
山崎 俊夫<sup>1</sup>, 前田 秀明<sup>1,2</sup>

## Development of external lock system of solid state NMR for a current supplied HTS magnet

<sup>1</sup>RIKEN, <sup>2</sup>Yokohama City Univ., <sup>3</sup>Sophia Univ., <sup>4</sup>Chiba Univ.,  
<sup>5</sup>JEOL Ltd., <sup>6</sup>Kobe Steel, Ltd., <sup>7</sup>NIMS

○Masato Takahashi<sup>1,2</sup>, Yuta Saito<sup>3</sup>, Yoshinori Yanagisawa<sup>4</sup>, Fumio Hobo<sup>2</sup>,  
Tomoaki Takao<sup>3</sup>, Hideki Nakagome<sup>4</sup>, Masami Hosono<sup>5</sup>, Mamoru Hamada<sup>6</sup>,  
Tsukasa Kiyoshi<sup>7</sup>, Toshio Yamazaki<sup>1</sup> and Hideaki Maeda<sup>1,2</sup>

A novel method to stabilize a magnetic field and a new generation NMR magnet using High Temperature Superconductor (HTS) are demonstrated. Achieving higher magnetic field is important for higher sensitivity, resolution and solid state NMR. But commonly used Low Temperature Superconductor (LTS) can not generate beyond 1 GHz (23.5 T). We started a project which the innermost insert coil of the 920 MHz NMR (21.6 T) is replaced from Nb<sub>3</sub>Sn to Bi-HTS for beyond 1 GHz operation (supported by Sentan, JST)<sup>(1)</sup>. Unfortunately HTS has small residual resistance and connection resistance, which prevents operation in persistent mode. Thus an outer power supply is needed, causing electric current fluctuations.

The stabilizing method in this study uses signals of microcoil NMR and a frequency counter. This external lock system for solid state NMR can acquire the frequency of NMR FID signal and compensation coil current to stabilize the magnetic field is calculated from the frequency counter and other results.

500 MHz NMR using the HTS as an innermost insert coil is also developed. The HTS tape conductor generates undesirable magnetization due to its shape and it causes magnetic field inhomogeneity, fluctuation and bad adjustability. However, we recently acquired acceptable solution NMR spectrum using internal lock with improved parameters. These are great steps for 1.05 GHz NMR (24.6 T).

## 緒言

NMR では高磁場化によって、高感度、高分解能なスペクトルを得ることができる。さらに、固体 NMR の四極子核計測では、高磁場化はさらに有効である。しかし超 1GHz の NMR を実現するには、これまで使われてきた金属系超電導線ではなく高温超電導線を用いる必要がある。これは、20T を超える高磁場中では、金属系超電導線の臨界電流密度が小さくなり十分な磁場を発生できないためである。一方、高温超電導線は

---

キーワード：高磁場 NMR、高温超電導、磁場安定化、固体 NMR、外部ロック  
たかはしまさと、さいとうゆうた、やなぎさわよしのり、ほぼふみお、  
たかおともあき、なかごめひでき、ほそのまさみ、はまだまもる、きよしつかさ、  
やまざきとしお、まえだひであき

高磁場中でも高い臨界電流が得られるため、1GHz(23.5T)以上を実現できる。この観点から我々は、高温超電導線を用いた超 1GHzNMR システムの開発<sup>(1)</sup>を開始した。

高温超電導線は、大きな電流を流すとわずかではあるものの抵抗が発生する。また、線同士の超電導接続は実現していない。このため、通常の NMR 磁石のように永久電流モードで使用すると、この抵抗により電流が急速に減衰してしまうため、NMR で必要な磁場安定度を実現できない。

そこで、超 1GHz NMR では永久電流モードではなく、外部電源から電流を常に供給する方法（通電モード）を採用した。これにより、磁場減衰を抑えることができるが、外部電源の電流変動の影響を受けてしまう。この電流変動は 1ppm から 10ppm あり永久電流に比べて数桁大きく NMR 計測に適用できない。我々は、すでに通電モードの溶液 NMR 計測について、一定の条件下で <sup>2</sup>H 内部ロックが有効であることを報告した<sup>(2)</sup>。ここでは、固体 NMR 用の外部ロックを開発したので報告する。

本開発では物質・材料研究機構に設置してある 920MHzNMR(21.6T)の最内層コイルを、外部電源通電モードの高温超電導コイルに置き換えることで 1.05GHz(24.6 T)で運転する計画である。その第一段階として、高温超電導線を最内層コイルに用いた 500MHz NMR 磁石を製作し、高温超電導 NMR として世界で初めて実用的な溶液 NMR 信号を得ることに成功した。この結果についても報告する。

### (1) 通電モードにおける固体 NMR 用外部ロック（金属系 NMR 磁石）

Fig. 1 に本開発で考案した手法を示す。固体 NMR プロブ内に <sup>7</sup>Li 溶液マイクロコイルを設置し、この FID 信号を周波数カウンタで測定した。この磁場測定値を用いて、プロブ内に設置した磁場補正コイルの電流を制御し、中心磁場が時間的に一定になるようにフィードバック制御を行った（外部ロック）。マイクロコイルは内径 0.8mm、外径 1.2mm のチューブに飽和塩化リチウム水溶液を封入し、まわりに 0.1mm の銅線を 6 ターン巻いたものを用いた。マッチング回路を含めたマイクロコイル NMR プロブの直径は 4.5mm である。

溶液 NMR で広く使われている内部ロックは、NMR 信号の位相を用いて磁場が一定になるように制御している。固体 NMR では <sup>2</sup>H 溶媒などを用いた内部ロックが使用できないため、外部ロックを行う必要がある。本開発で用いた周波数カウンタを用いる方式は、計測周波数が磁場ロックの目標周波数からどれだけずれているか絶対値を知ることができる。一方、位相を用いる方式では目標周波数に対する相対的なずれの方向がわかるのみである。

また、外部ロックでは磁場計測点と NMR 測定試料の場所が異なるために、両者の磁場強度や変動が異なる場合がある。このため、磁場計測点の磁場を一定にするだけでは、NMR 測定試料の場所の磁場を一定にできない。このため、磁場強度の絶対値を測定できる周波数カウンタを用いる方式は外部ロックの方法として優れている。た

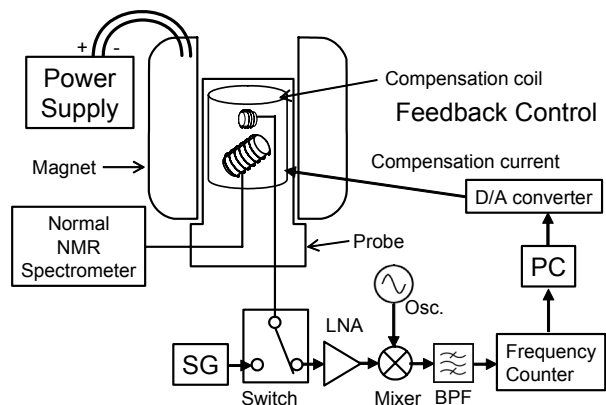
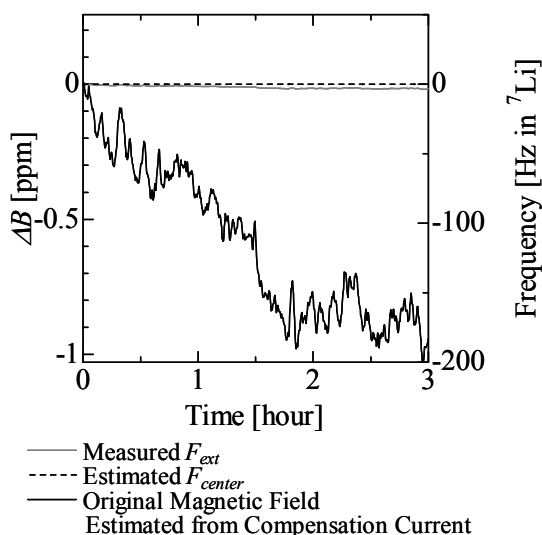
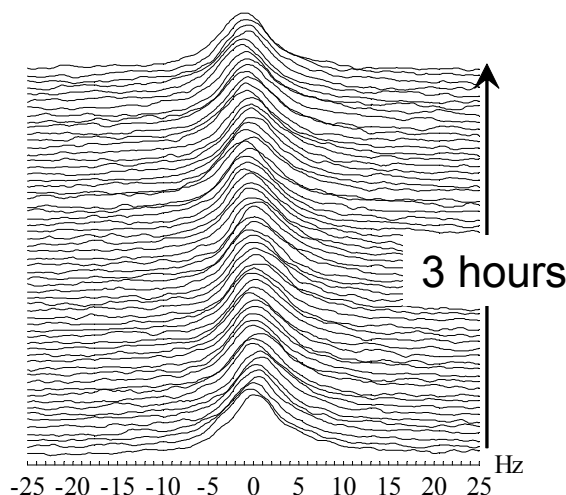


Fig. 1. A magnetic field stabilization system using a microcoil NMR and a frequency counter. This system is worked as an external lock system for solid state NMR using an external power supplied magnet.



**Fig. 2.** The magnetic field stabilization result of external current mode. The external lock system using a frequency counter estimates the center magnetic field. The magnetic field fluctuation is also shown as the fluctuation of a compensation coil current.



**Fig. 3.** A stacked plot of solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR for adamantane measured every 3 minutes in the external current mode, while the external lock system continuously stabilize the magnetic field for 3 hours shown in Fig. 2.

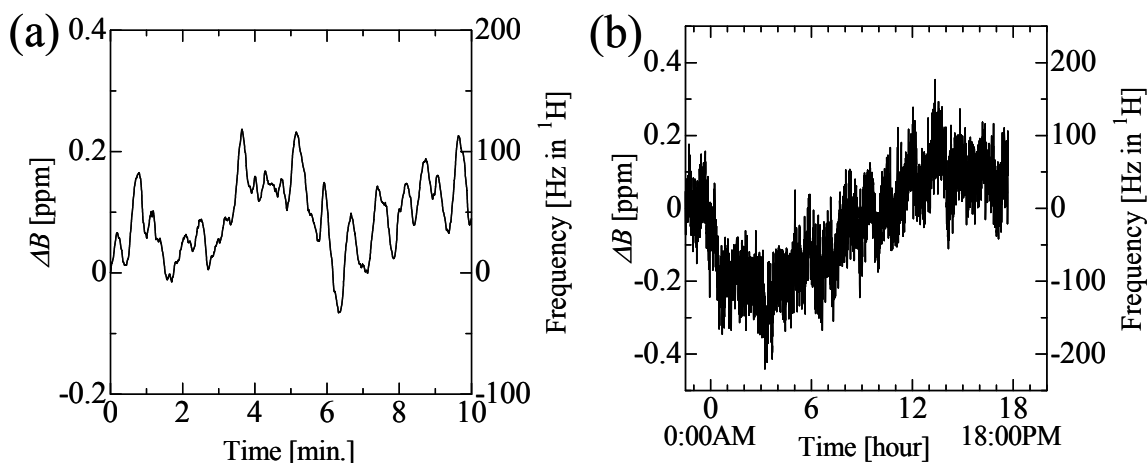
たとえば、磁場計測後に様々な補正計算を行い、その結果から磁場補正コイルの電流を決定することが可能である。その例を以下に示す。

本開発では、 $Z^0$  と  $Z^2$  コイルの磁場補正コイルを用いたが、外部ロック用マイクロコイルを設置した場所（磁場中心から 12mm 上方）では 1.8% の発生磁場強度の差（磁場エラー）があった。電源通電モード磁石では、磁場変動が数桁大きいため、大きな磁場補正能力が必要で、磁場エラーも大きくなるので問題である。本開発では、磁場測定値と磁場補正コイルの電流値から中心磁場が一定になるように制御を行った。このときの結果が Fig. 2 である。ここでは、周波数カウンタの測定値  $F_{ext}$  を使って  $F_{center}$  が一定になるように磁場補正コイルの電流を制御した。この電流値を補正した磁場の大きさに換算したものを図に示した（つまり磁場変動に等しい）。同時に行った  $^{13}\text{C}$  アダマンタンの固体 NMR スペクトルが Fig. 3 である。超電導磁石の磁場が約 1ppm 変動 (Fig. 2) したにもかかわらず、外部ロックにより磁場は一定に保たれており変動幅は 0.02ppm 以下であった。今後、以下で述べる高温超電導磁石、さらには 1.05GHz 磁石にもこの外部ロック方式を適用し固体 NMR 測定を行う予定である。

## (2) 高温超電導線を用いた 500MHz 用 NMR 磁石

NMR 磁石の最内層磁石のみを、高温超電導線を用いたコイル（発生磁場：1.8T）に交換し 500MHz（11.74T）で励磁した。磁石を Danfysik 社の直流電源（水冷式）で通電モード運転し、磁場安定度計測、磁場調整、NMR 計測などを実施した。本電源は世界最高レベルの安定度を持ち、電流変動は 1ppm 以下である。

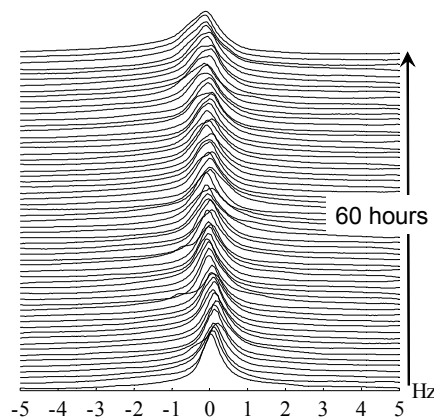
磁石のクライオスタットには、熱侵入の小さい高温超電導バルクを使った電流リードを用い、さらに磁石容器に小型 GM 冷凍機を取り付けた。この結果、液体ヘリウム蒸発がなく冷媒補充が不要になった。これまで通電モードでの NMR 計測は、液体ヘリウムの蒸発が激しく実験時間が 10 時間程度に限られていたが、本磁石は 1 年以上にわたりヘリウム蒸発が無く安定な NMR 計測を実施できる特性を持つ。



**Fig. 4.** (a) The short term and (b) the long term magnetic field fluctuation of the 500 MHz HTS magnet in the external current mode. This result is acquired by the frequency counter shown in Fig. 1. Fig. 4(b) shows the electric current of external power supply depends on ambient temperature.

磁場変動を Fig. 1 の周波数カウンタで測定した結果を Fig. 4 に示す。磁場は、短期的には約 0.3ppm の幅(Fig. 4(a))で変動した。一方、長期的には、外気温と連動して一日単位で約 0.7ppm 変動した(Fig. 4(b))。日単位の変動は冷却水の温度変動または環境の温度変動などが影響しているものと推測している。

上記の様に、溶液 NMR の磁場を安定に保持するには、 $^2\text{H}$  内部ロックの適用が必要である。しかし、 $^2\text{H}$  ロックは、磁場ドリフトが数 ppm 以下でなければ動作しない。ここでは、通電モードにおけるロックの動作の長期試験を実施した(Fig. 5)。ここではクロロホルムの溶液 NMR 計測を行った。内部ロックについてはパラメータを調整し<sup>(2)</sup>、 $z^1$  と  $z^2$  の autoshim (自動シム調整) を併用して測定した。60 時間にわたりロックが保持され、磁場変動は 2ppb 以下である。その間に主に  $z^1$  が変動したものの、安定して NMR 測定が可能であった。現在までに超電導シム磁場の時間変動、小型冷凍機の振動、高温超電導テープ線材に生じる渦電流磁場の影響など特有な現象があった。これらを解決しながら、高分解能 NMR にむけた改良を進めていく予定である。そして、1.05GHz NMR を用いて溶液 NMR での TROSY 効果の実証や固体 NMR での  $^{17}\text{O}$  測定などに活用したいと考えている。



**Fig. 5.** A stacked plot of solution  $^1\text{H}$  NMR for 1%  $\text{CHCl}_3$  in Acetone- $d_6$  measured every 1 hour in the external current mode of the 500MHz HTS magnet, while the internal lock and autoshim continuously adjust the magnetic field for 60 hours.

## 参考文献

- (1) T. Kiyoshi, M. Hamada, M. Hosono, T. Yamazaki, H. Maeda; Upgrading Project towards 1.05 GHz, presented at the 20th international conference on Magnet technology, 2007.
- (2) Y. Yanagisawa, H. Nakagome, M. Hoshino, M. Hamada, T. Kiyoshi, F. Hobo, M. Takahashi, T. Yamazaki, and H. Maeda, Towards beyond-1GHz solution NMR: internal  $^2\text{H}$  lock operation in an external current mode, J. Mag. Res. 192, 2008, 329-337.

本開発は、(独) 科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業による成果である。