



Title	低温におけるNMR
Author(s)	朝山, 邦輔
Citation	大阪大学低温センターだより. 1995, 90, p. 20-22
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/10375">https://hdl.handle.net/11094/10375</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 低温におけるNMR

阪大基礎工 朝山 邦輔 (内線6435)

低温におけるNMR研究についての夢を語る前にまず筆者のヘリウム利用の経験について述べる。

1959年に阪大にヘリウム液化機が設置されたとき筆者は博士課程に進学したばかりで、伊藤順吉先生の指導の下でパルスNMR装置の建設をほぼ終了した頃であった。その時以来ずっと液体ヘリウムの恩恵を受けている訳であるが、当時は筆者の専門分野を世界的にみるとBCS理論は完成したが、残留ナイトシフトが問題になっていた時代で、また、金属磁性の研究が盛んになり始めた頃であった。

低温におけるNMR測定には二つの意味がある。一つは云うまでもなく低温まで広い温度範囲で物性研究を行うことであるが、もう一つは感度の飛躍的上昇により室温では検出できない信号を検出することが出来る点である(信号強度は $H/T$ に比例する)。非磁性絶縁体においては低温になると $T_1$ が極端に長くなるために信号の検出は困難になるが、金属においては $T_1$ が $1/T$ に比例する程度なので問題はない。

しかし、そうはいっても液体ヘリウムの実験を実際行うまでは楽観出来なかった。この当時は、NMR測定は主としてCW法が一般的であって、マージナル発信型の回路では、金属のNMRは室温ですら粉末試料でもしばしば表皮効果のために $Q$ が低下して感度が下がった。低温で抵抗が減ればますます $Q$ が下がり、信号検出は難しくなるのではないかと心配したが、パルスNMR法を用いると $Q$ の低下はあまり問題でなく、液体チッソ温度で辛うじて観測された信号が4.2 Kまで下げるとゆうゆうと観測出来た。例えば、Nb金属のNMRを行った時には、チッソ温度では見えなかった $T_2$ の長い非常に強いNbのスピネコー信号が観測され、装置が壊れてパルスが3コ出たかと錯覚するぐらいであった。今ではよく知られた現象であるが、良質な金属より結晶不整などで幅の広がった系の方が $T_2$ が長くて観測しやすい。これがいわゆるdetuning効果によるものであることに気が付くにはかなり時間がかかった。このようにして、不均一な幅の広い合金の観測には特に低温におけるスピネコー法が極めて有効であることがわかり、強磁性、反強磁性、常磁性あるいは超伝導金属合金の研究において多くの成果を得る事ができた。

1960年代後半に稀薄磁性合金の研究が盛んになり、より低温での研究が必要となり、和田信二氏(現・神戸大)が $^3\text{He}$ 液化装置を自作して、0.4 K程度まで測定を行った。

1976年頃、超伝導と磁気秩序の共存の問題に取り組んだが、どうしても数10 mK程度までの低温が必要となってきた。熊谷健一氏(現・北大)の努力により手製の $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ 希釈冷凍機が作られ、100 mKまでの測定が可能となった。その後、筆者は神戸大学に移り、科研費Aがあたり、この装置を基本としたNMR用希釈冷凍装置をOxford社より購入し、世界的にも例の少ない超低温領域の金属磁性体のNMR研究が出来るようになった。この時も、最初はrfパルスのヒーティングにより果して数10 mKまで下げる事が可能か心配であったが、案ずるより産むが安しのたとえの如く、物にもよるが20 mK程度までの測定が出来るようになった。1979年にSteglichによって発見された重い電子系超

伝導体CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>を始め、UPt<sub>3</sub>、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>や最近のUPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>におけるNMR研究はこの装置により行われた。超伝導だけではなく重い電子系常伝導の研究にもこの装置は大いに活用されており、これだけ働いてくれば科研費も十分以上に元をとったと思っている。

NMRの高磁場下の研究も物性の磁場依存性を調べるだけでなく前に述べたBoltzmann因子で信号強度をかせぐという意味で重要である。1966年頃、超伝導磁石5 Tが購入されこれを用いたNMRを始めたが、当時は未だ超伝導磁石はポピュラーでなくクエンチが多く、残念ながらあまり成果が挙げられなかった。現在は超伝導磁石の性能も非常に良くなり、液体ヘリウムのロスも少なく、5 Tや10 Tの測定が楽に出来るようになってきている。現在、我々の所では11 T、10<sup>5</sup>/cm<sup>3</sup>のものを使っているが、信号強度の増大、共鳴周波数の増大によるdead timeの減少、分解能の増大等、1 T程度では不可能な測定が出来るようになり、特に高温超伝導体の研究に威力を発揮している。

温度と磁場と並んで3番目に重要なパラメーターは圧力である。高圧下のNMRの研究は古くから行われておりいろいろと重要な成果が挙げられている。筆者らの所も極限物質研究センターの遠藤将一氏の協力を得て、2 GPa下のNMRが1 K以上で可能となり、やはり高温超伝導の研究に重要な成果を挙げている。このように高磁場・高圧共に、直接・間接的に、液体ヘリウムの恩恵を受けている。

さて、以上の経験に基づいてかなり現実的な夢（今後の課題というべきか）を述べてみる。将来はもっと低温での測定が可能となるであろう。そのためには、rfパルスによるヒーティングを減らすよう努力せねばならない。また定磁場だけでなく、いわゆる磁場循環式による測定も超低温までのばす必要がある。いずれにしても渦電流によるヒーティングをおさえるためには希釈冷凍機の混合器を非金属にするだけでは不十分でシステム全体を可能な限り非金属材料でつくることを考えねばならない。

極限状態下の物性研究はいまや低温・高磁場・高圧などの組み合わせさせた複合化の時代に入りつつある。NMR研究の発展も当然この方向にいくものと考えられる。我々の行っている重い電子系物質や高温超伝導体の研究にとっても上の3つを組み合わせる事によりより大きな成果が期待される。Oxford社のNMR用高磁場は現在20 Tが最高のものであるが、毎年、少しずつこの値が上がりつつあり、今年の夏には22 T位になると云われている。前述の様に高磁場を使えば、今までは観測されにくいPd, Ni等の核の信号観測が容易になるであろうし、さらに最終的にはU自身の信号観測も可能になるであろう。U化合物の本質を担っているのはUの5f電子であるがU核はモーメントと存在比がともに小さいために、今の所信号が検出されていない。U自身のNMRができれば一層の発展が期待される。また重い電子系においては加圧により磁気秩序が消失し超伝導が出現する。このような機構を調べるためにも高圧・超低温下の測定が必要となる。高温超伝導体については、高圧下の酸素のNMRは超伝導発現機構を探る上に重要である。この研究のためには高圧・高磁場・低温での高感度の測定が必要となる。

NMR測定のためにはまず信号検出が最優先である。信号を検出するためには核のモーメント、スピンの数はもとより幅、T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>等を考慮したベストの条件が必要である。一旦信号が観測されれば条件を最適値にもって行くことにより信号は増大する。従って、たとえ最終実験条件が低磁場であっても、まず高磁場での感度の良いところで信号を検出するというのが肝要であるわけである。最近では積算機の発展により昔に比べると桁違いにS/N比はあがっているが、これに低温・高磁場を組み合わせることによりますます発展が期待される。

微弱な信号を観測するには、強磁場や低温といったオーソドックスな方法だけでなく、ダイナミカル分極やSEDORといった二重共鳴の方法をもっと開発すべきであると思っているが、これらは一般性に欠ける点や技術的に時間がかかり現在のような研究の慌ただしい時期にはなかなか落ち着いてやってゆく余裕がないので思うようにいかない。

以上のようにNMR研究は液体ヘリウム使用をベースにして超低温・強磁場・高圧化の複合化へ進むのが必然であろう。また、このために、液体ヘリウムの使用が益々増大することは当然であり、もはや1研究室の校費や、単年度の科研費等ではやっていけないのは明らかである。将来は低温・強磁場・高圧・NMR装置を集中的に配置し十分な維持費をもって学内外にも開放したセンターができるのがささやかな夢である。