



Title	SQUIDを用いたNMR
Author(s)	赤木, 与志郎; 中村, 亘男
Citation	大阪大学低温センターだより. 1984, 45, p. 3-5
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8544
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

SQUIDを用いたNMR

理学部 赤木 与志郎*

中村 亘 男 (豊中 4212)

SQUID (超電導量子干渉計) 磁束計は Josephson 効果を利用した超高感度磁束計であり、その原理と素子の製作法、光磁気効果への応用については本誌に紹介されている。^{1, 2)}

SQUID の応用の一つに SQUID NMR があるが、これは非常に小さな核磁化の変化を SQUID で検出するものである。³⁾ ふつうの NMR が 0.1 T (テスラ、1 T = 10^4 ガウス) 以上の、比較的高い磁場で行う必要があるのに対し、SQUID NMR はこれよりずっと低磁場でもきわめて高感度であること、線幅が広くてしかもスピン-格子緩和時間 T_1 が非常に長くてふつうの NMR では測定しにくいスピン系についても容易に測定ができるという利点を有する。今回我々は低温における非常におそい分子運動や量子力学的トンネル現象を調べるために SQUID NMR の装置を試作したのでその性能や問題点、およびこの装置を使ってガラス状グリセロールを調べた結果について紹介する。

図 1 は今回製作した NMR プロブである。Nb-Ti の超電導パイプに外部磁場をトラップしてパイプの軸方向に安定な静磁場 H_0 をつくってやると、核スピンはこの方向に整列して核磁化 M (熱平衡のとき M_0 とする) を生じる。試料に巻いたサドル型の rf コイルを使って $\omega_0 = \gamma H_0$ (γ は核の磁気回転比) の周波数のラジオ波を照射すると共鳴が起って磁化 M が減少する。この M の変化に伴って flux transformer coil を貫く磁束が変化するので、これを SQUID システム (SHE 社製) で検出する。ラジオ波磁場のかけ方を変えるだけで CW 法、パルス法、断熱通過法などの実験ができるが、今回は M_0 と T_1 を精度よく測定するために断熱通過法を採用した。

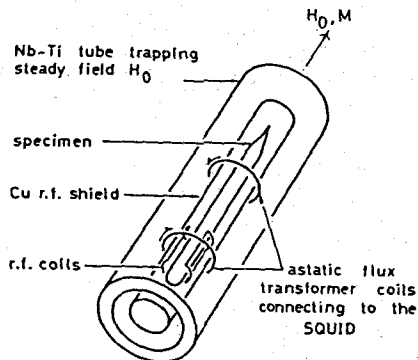


図1 SQUID NMR 用プロブ

静磁場 H_0 と温度 T の上限はシールドに使った鉛のチューブの超電導臨界点でできまり、それぞれ約 0.07 T、7 K である。最低温度は NMR プロブを含む 1 K ボットに取付けたニードルバルブの性能が悪かったために 3.5 K となった。

図 2 は断熱通過法で得られたガラス状態のグリセロール中のプロトンの信号である。(1 T における共鳴周波数は 42.577 MHz)。スイープジェネレータを使って rf コイルにかけるラジオ波の周波数を上げてゆくと共鳴点にかかったところで磁化が鋭く反転し、その後熱平衡値 M_0 に向って指数関数的に戻ってゆく (a)。周波数を共鳴点より高いところから逆に下げてゆくと裏返し信号になる (b)。

*現在 シャープ中研第一材料研究室

信号の高さは $2M_0$ に対応し、2つの信号の交点が共鳴点である。また、磁化の回復の時定数は T_1 のものである。グリセロールのプロトンについて $H_0 = 0.038$ T で得られた信号対雑音比は約 100、 T_1 の誤差は 3% 程度で、これはふつうのパルス法 NMR で同じグリセロールについて 0.5 T で T_1 を測定したときの誤差 10% とくらべてみると SQUID NMR が低磁場で非常に有効であることがわかる。

図 3-a) は $H_0 = 0.055$ T でのプロトンの信号である。各温度における M_0 を $1/T$ に対してプロットすると図 3-b) のように直線が得られ、核磁化に対する Curie の法則が成立っている。

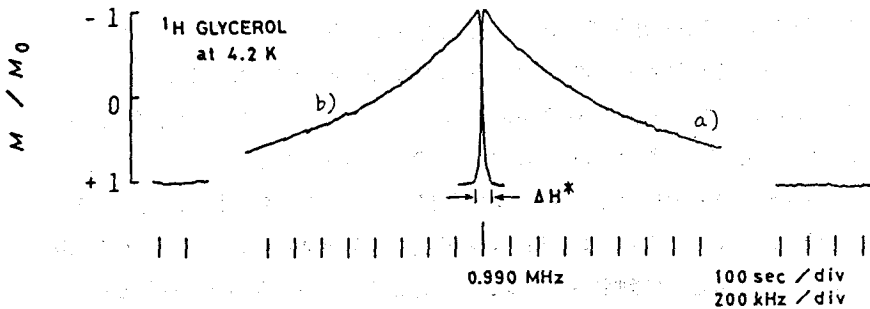


図 2 断熱通過法によるグリセロールプロトンの SQUID NMR

($H_0 = 232$ G, $T = 4.2$ K)

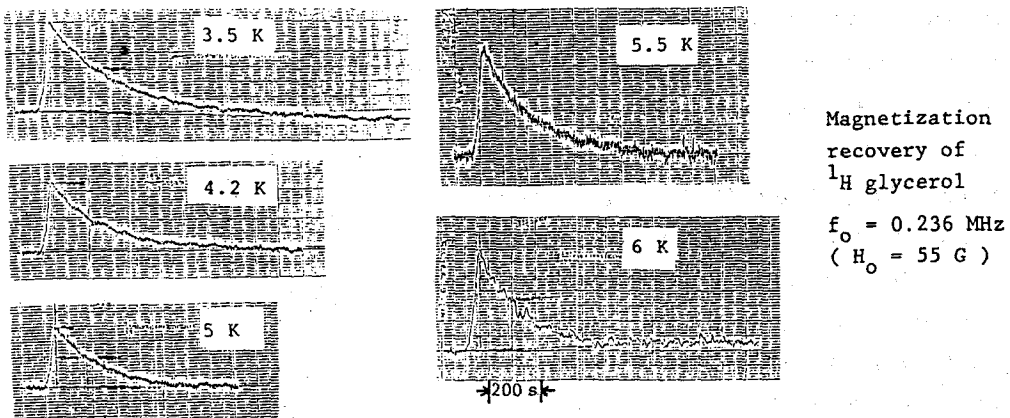
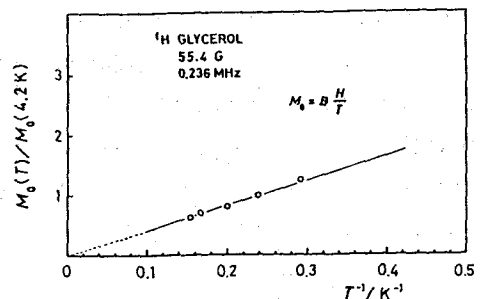


図 3 a) 断熱通過法によるグリセロールプロトンの SQUID NMR

図 4 に通常の NMR ($H_0 = 0.4932$ T, 0.0963 T) および SQUID NMR によって決定した T_1 をまとめて示す。この図から 200 K 以下で T_1 の温度依存性が非常に小さいこと、 T_1 は共鳴磁場にはほぼ比例して変化することがわかるが、この現象はグリセロール分子の古典的な運動モデルでは説明できず、プロトンのトンネル効果が緩和を支配している



b) 熱平衡磁化の温度依存性

ものと考えられる。

今回の SQUID NMR 装置を製作するにあたって問題になった点をあげてみると、

① SQUID NMR では H_0 のごく僅かな変動も許されないので磁場トラップ法によって H_0 を得て成功したが、それ以外の外部磁気ノイズを完全に除去するためにプローブと SQUID 素子を結ぶ超電導リード線を鉛チューブを使ってシールドしなければならなかった。このため、磁場、測定温度の上限が鉛の臨界点できまってしまい、測定領域が充分にとれなかった。

② プローブの温度コントロールに使うニードルバルブが完全でなかったため 1 K 領域での測定ができなかった。

③ ヘリウム回収ラインの圧力変動があると SQUID 原子の温度がごく僅か変化するが、それによって、SQUID 系の動作点がずれて測定不能となる。

④ SQUID NMR の検出感度は flux transfer coil の性能できまると思われる。今回はこの coil のチェックはしていないが、感度を上げるにはこの coil の形状やインピーダンスについて更に検討する必要があるだろう。

以上の点に改良を加えれば、SQUID NMR はたとえば重水素や ^{13}C などの rare spin 系の検出や T_1 測定、表面吸着分子の研究などにも応用できるようになるものと思われる。

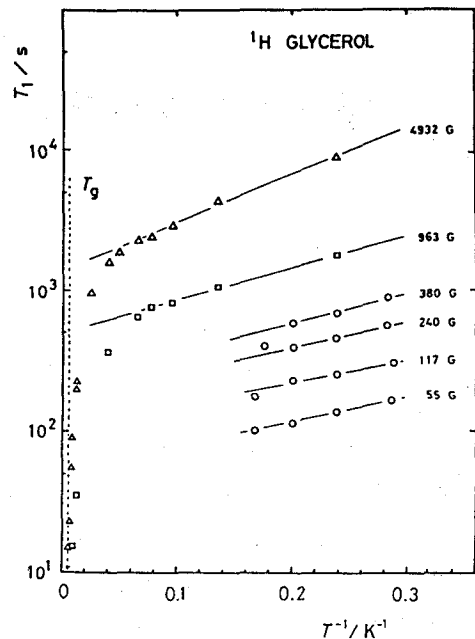


図4 グリセロールプロトンのスピナー
格子緩和時間 (T_1) の温度依存性

参考文献

- 1) 石塚 守、本誌 16, 9 (1976)。
- 2) 近藤道雄他、本誌 38, 12 (1982)。
- 3) R.A.Webb, Rev. Sci. Instr., 48, 1585 (1977)。