BUNSEKI KAGAKU Vol. 57, No. 1, pp. 55–59 (2008) © 2008 The Japan Society for Analytical Chemistry

ノート

固体高分解能核磁気共鳴用超伝導磁石の 外部ロックによる磁場安定化

品川 秀行^{®1},藤戸 輝昭¹,大木 忍¹,清水 禎¹

1 緒 言

著者らは、特に強磁場を用いた固体高分解能核磁気共鳴 (NMR) についての研究及び技術・装置の開発に取り組ん できている.NMRは、近接原子の核種や結合距離といっ たその原子核の置かれたミクロな環境に関する情報を直接 的に得ることのできる非常に有力な分析手段の一つであ り、これまでも分子や結晶の構造決定等に重要な役割を果 たしてきた.なかでも固体 NMR は、X 線等では解析ので きない生体物質やアモルファス材料等の構造解析に威力を 発揮する一方で¹⁾²⁾、より強い磁場を利用することによる 感度や分解能の向上等と相まって、従来は測定の対象にな り難かった低感度の原子核をも測定の範疇に収めつつあ り³⁾⁴⁾、今後ますますその活躍の場を広げていくことと期 待されている.

一般に NMR 測定の感度や分解能は磁場の大きさに依存 して向上するので、より強い磁場へ対応が常に要求され る.著者らは、固体 NMR 用の超伝導磁石としては、世界 最高クラスの磁場強度を誇る 21.8T の超伝導磁石(¹H-930 MHz)を開発し、実用に供し始めている^{5)~7)}.また、先駆 的な研究の一つとして、より強い磁場を発生できる水冷銅 磁石(30T級)やハイブリット磁石(40T級)を用いた NMR 測定の可能性を追求すべく予備的な実験を開始して いる⁸⁾⁹⁾.更に、次期計画として NMR 用 24.6T (1.05 GHz)の超伝導磁石の開発に着手しつつある状況である.

高分解能 NMR 測定に際しては,磁場の時間的安定性は 大変重要な要素である.溶液の NMR 測定では,高分解能 を得るための手段の一つとして,重水素化溶媒の NMR 信 号を用いて磁場の変動に対して負帰還を施こすことにより 磁場強度を安定させる,いわゆる磁場ロック²⁾¹⁰⁾の使用が 一般的であるので,ロック機能が働いている限りは磁石の 磁場の安定性については特に気にする必要はなかった.一 方,固体 NMR 測定においては,試料が溶媒を含まないた め適当な参照信号が得にくい点,及び多くの場合は信号の 線幅が比較的大きく磁場の変動の影響が比較的に小さく無

¹物質・材料研究機構ナノ計測センター: 305-0003 茨城県つく ば市桜 3-13 視できる場合が多い点などから、そのような磁場の安定化 を施すことは一般には行われてこなかった.

ところが、近年開発された強磁場固体 NMR 装置(930 MHz 等)においては、測定の高度化等に伴って長時間の 積算が要求される実験もあり¹¹⁾、超伝導磁石の磁場変動の 影響は必ずしも無視できない、実際の装置について磁場安 定性の評価を行ったところ、Fig. 1に示すような比較的大 きな変動が観測されることが分かった。図には2つの装置、 すなわち ECA500(500 MHz/分光計=日本電子 ECA500/ 磁石 = JASTEC-JMTC500)及び ECA930(930 MHz/分光 計=日本電子 ECA930/磁石 = NIMS930)について、試料 C_{60} の¹³Cの NMR 信号の共鳴周波数の時間的な変化を示 してある。信号の線幅については十分に小さいものが得ら れているので、1回の測定時間(おおむね数秒程度)以下 の速い周期の変動については特に問題はないことが分かっ ている。数 10 秒よりも長い時間スケールで比較的大きな 変動が観測されているが、これらの変動は図中に示したよ



Fig. 1 Shift of the resonance frequency as a function of time for 500 MHz and 930 MHz NMR magnet, respectively, which are drawn with an offset for clarification

Three types of fluctuation in the magnetic field are observed as indicated in the figure.

55



Fig. 2 Schematic diagram of the external field-lock system

The deuterated liquid sample is placed on the MAS unit and connected to the lock channel of the spectrometer. An additional high precision integration circuit is employed in the Shim-controller. Line shape of D-signal taken by pulsed NMR is shown in the inset.

うに、① 超伝導磁石の発生磁場の自然減衰等によるなだ らかな変化(ドリフト)、② 電源電圧や室温等の環境の変 化によるもの、③ 他の装置の運転に伴う外部からの磁気 的雑音によるものの3つに分類される. このうち、③ に よる変動は、著者らの研究施設に特有のもので、敷地内の およそ100 m離れたところに設置された強磁場の発生源で ある水冷銅及びハイブリッド磁石の運転に伴う漏れ磁場の 影響である. ② は平日の朝夕に大きな変化として観測さ れることがあるが、これは建物の空調装置の設定が昼夜で 切り替わるためで、その影響が電源電圧や接地電位といっ た電源周りから入り込んでいるものと推察される. ③ 以 外の原因による変動は設置環境しだいで避けられないもの なので、一般の固体 NMR 装置についても、いずれはなん らかの対策が必要となる可能性が示唆されている.

今回著者らは、既存の高分解能固体 NMR 用 MAS プロ ーブ(JEOL-ECA シリーズ φ4 mm) に重水素化液体試料 を用いた NMR 磁場検出機能を付加した装置を開発し、磁 場強度を外部 NMR 磁場ロックにより安定化することを試

みた. ここで要求される磁場安定度は1週間で 0.05 ppm (市販固体 MAS プローブにおいて一般的に得られる分解 能) 以内である. 外部ロックによる磁場安定化は電磁石を 用いた固体高分解能 NMR 測定においては必須なものとし て古くから用いられてきており,おおむね 10 時間で 0.5 ppm 程度の安定度が達成されている¹²⁾. 超伝導磁石の安 定化に対する同様の試みとして Paulson ら¹³⁾は、参照用の 試料を磁場が比較的均一になる特定の位置に置くタイプの 装置を提案しているが、本研究では、参照用の試料の位置 には特に制約は課さず、既存の装置(プローブ)に比較的 簡単な改造を施すことにより付加することができることを 目標の一つとした.磁場検出用の試料に重水素化溶媒を用 いることにより、溶液 NMR 用の既存の機能をかなりの部 分で流用できた. 開発した装置の性能については、複数の 固体高分解能 NMR 装置(ECA500, ECA930)を用いて検 証した.

ノート



Fig. 3 Photo view of the probe head with the attachment for the external field-lock system

2 装置の開発及び実験

Fig. 2には開発した装置のブロック図が示されている. 日本電子製の既存の装置(ECA スペクトロメーター及び プローブ)に対して、プローブ先端部分及びスペクトロメ ーターのシムコントローラーの一部に改造を施した.プロ ーブとしては、日本電子製の既存のプローブに一部変更を 施し,磁場検出機能を付加したものを作製した.作製した プローブの写真を Fig. 3 に示す.磁場検出用の溶液試料 は,外径3mm ガラス管で作製された試料管に封入され, MAS 装置の上部に取り付けられている.磁場検出用 RF コ イルは試料管の外周に接して巻かれ、絶縁樹脂で固定され ている. 同調回路は MAS 装置上方に取り付けられ、プロ ーブ上方から調整できるようになっている. 回路の調整は プローブを磁石に取り付ける直前に行う. 溶液試料として は重水素化クロロホルムを用い、磁場の検出には重水素 (D)の共鳴信号を利用する.磁場検出用 RF 信号はセミリ ジッド同軸ケーブルにより、MAS 装置駆動空気用の空間 を一部流用してプローブ下端に導かれ、スペクトロメータ ーの Lock チャンネルに接続される.参照用試料の NMR 信号は Fig. 2 の挿入図に示されるように、信号の線形が 悪く線幅も相当に広いが、これはシムコイルによる磁場均 一度の調整がなされている空間とは異なる磁場が不均一な 位置に検出用試料が置かれているためである. シムコント ローラーの部分は定性的な機能としてはそのままでも流用 可能であるが、扱う信号の線幅が広いため、高精度の比較 積分器が必要となるので、その部分について改造を施し、 外部回路を付加することにより DC 精度を大幅に改善し た.

磁場のロックは溶液の場合と同様の操作によって行われ るが、ロック信号を用いた分解能の調整はできない、プロ ーブの改造による分解能の変化を確認するため、C₆₀及び アダマンタン(adamantane)の¹³C-MASNMR 信号の線幅 を測定し比較したところ、改造の前後で有意な差は認めら



Fig. 4 Typical response of the system for a step-function of field perturbation

Field modification proportional to the feed-back signal is applied by Shim-controller to compensate the error signal.

れなかった.

装置の性能を検証するため C_{60} 及びアダマンタンについて室温において長期間にわたって 13 C-MASNMR 測定を行った.

磁場ロックを行った場合の系の応答については、シムコ イルを用いて外部から階段関数様の磁場の摂動を与えて評 価した.積分の時定数や減衰量等は任意に設定できるの で、系の応答から適度な値を割り出して設定した.

3 結果と考察

磁場ロックを行った状態で外部から磁場の摂動を階段関 数として与えたときの系の過渡応答について、典型的な例 を Fig. 4に示す. 誤差信号 (erroor) は重水素の NMR 信 号の磁場による微分信号のことであり、feed-back 信号は 誤差信号を増幅しその積分を足し合わせたものである (PI 制御). シムコイルは feed-back 信号に比例した磁場を出 力するように制御され、結果として、誤差信号が零となる ように負帰還が施されている. 図は時定数を 15 秒程度に 設定した場合で, 摂動磁場の変化によく対応して、誤差を 打ち消している様子が分かる. 時定数を小さくすると追随 性が改善されるが、発振に対して不安定になる傾向にある ので、特に必要がない限り 10 秒程度以上に設定するとよ い. 時定数はおおむね 30 秒程度以下であれば、今問題と なっている Fig. 1 で観測された時間スケールの変動を打 ち消すには十分である.

ECA500を用いて外部磁場ロック状態における磁場の長時間にわたる安定度を評価した. Fig. 5には C₆₀の¹³Cの 共鳴周波数の変化及び各部の信号についての測定結果が示



Fig. 5 Shift of the resonance frequency for ¹³C-NMR (lower) as a function of time together with error (middle) and feed-back (upper) signals of the 500 MHz NMR magnet under operation of the external field-lock

The corresponding units of error and feed-back signals are given in the figure. Considerably large amount of feed back signal was shown at operations of hybrid magnet while field fluctuation was successfully suppressed within 0.02 ppm for about 5 days.

されている.図から分るように、信号のシフトはおおむね 5日間の時間スケールで 0.02 ppm の幅の中に収まってい る.この間,図中に矢印で示したところでハイブリッド磁 石の運転による大きな磁気的な摂動が外部から加わってい るが、磁場ロック機構の働きでうまく打ち消している様子 が分かる. Fig. 4の結果で示されるように、この装置は、 10秒から数10分程度の時間スケールにおいては特に優れ た特性をもっている.参照用信号の線形が悪く線幅が広い (~ 2 ppm) にもかかわらず,比較的に優れた安定度(~ 0.01 ppm) が得られるのは, 超伝導磁石やシムコイルの 発生する磁場分布が十分に安定なことに起因している。参 照用信号の線形以外にも、例えばシムコイルの Z₁等の値 の変化によって測定試料と磁場参照用試料との間で磁場の オフセットが変化し、結果として補正された磁場に変動が 生じる. このような事情のため、長期的な安定度について は、外部ロックを採用する限り超伝導磁石の磁場分布の経 時変化やシムコイル及びその制御系の安定度に依存したあ る程度の変動は避けられないと考えている.

ECA930 についての外部磁場ロックの安定度の評価は Fig. 6 に示される(アダマンタンの¹⁸C-MASNMR). 比較 的長い時間スケールに対して,磁場の変動幅は1週間で最 大 0.02 ppm 程度以下に抑えられている.途中でデータが 途切れているのは,実験室の保守点検や別の新規開発プロ ーブの調整のため一時的に測定を中断したためであるが,



Fig. 6 Shift of the resonance frequency for ¹³C-NMR (lower) as a function of time together with error (middle) and feed-back (upper) signals of the 930 MHz NMR magnet under operation of the external field-lock

The corresponding units of error and feed-back signals are given in the figure. The inset shows a transient shift of ¹³C-NMR signal brought by an excess RF power of proton-decoupling pulses.

その前後で大きな磁場変動は観測されていない. すなわ ち、プローブを装着し直した場合等でも、他の条件が同じ ならば再開後の磁場の値は 0.01 ppm 程度の誤差でほぼ再 現している. 測定時にデカップリングパルス等で大電力を 投入した場合、プローブ内の温度上昇による磁場の変動が 観測される. Fig. 6の挿入図には 200 W のアンプを最大出 力で用いて過剰な強度のハイパワープロトンデカップリン グ(デューティー比や伝達損失等によりプローブ内での実 効値は10W弱程度)を施して測定を開始した場合の過渡 的なシフトの変化が示されている.実験開始直後は温度上 昇による大きな変動が観測されるが、おおむね10分でほ ぼ飽和する. この変動の大きさは、冷却用空気や MAS 駆 動用空気の流量に大きく依存し、それらの流量の合計が 601/min 程度以上であれば、おおむね 0.01 ppm に収まる. 同様な理由で、MASの回転数を大きく変化させた場合に も, 温度変化によって 0.01 ppm 程度の磁場の変動が観測 される.これらの実験条件の変化に依存する変動について は、必要であれば長時間の積算の前に測定と同条件のダミ ーパルス列を5~10分間挿入する等の対処により回避す ることができる.プローブ内の温度は、高周波電力・MAS 回転・シムコイルによる発熱と、冷却用空気・MAS 駆動 用空気による冷却のバランスによって決まっている. その ため空間的な配置に応じて測定試料と参照用試料との間に 温度差が生じるなど、温度調整には複雑な要素があって一 概には対応し難い. 測定中のプローブ内温度の精密制御に

ノート

よる安定度の向上や温度可変プローブへの対応については 将来的な課題としたい.

以上のように、本研究による外部ロックによる磁場の安 定化は、ECA930のみならず既存の ECA500 についても十 分有効であることが分かったので、一般の装置にも広く応 用可能であろうと期待される.

> (2006年10月,第5回強磁場固体NMR フォーラム/第40回固体NMR・材料 研究会合同研究会において一部発表/

文 献

- 1) 例えば、阿久津秀雄、嶋田一夫、鈴木榮一郎、西村 善文編: "NMR分光法 原理から応用まで", (2003), (学会出版センター).
- 2) 日本化学会編: "実験化学講座 (8) NMR・ESR", (2006), (丸善).
- Z. Gan, P. Gor'kov, T. A. Cross, A. Samoson, D. Massiot: J. Am. Chem. Soc., 124, 5634 (2002).
- T. Shimizu, A. Goto, K. Hashi, S. Ohki: Chem. Lett., 33, 1502 (2004).

- 5) T. Kiyoshi, A. Sato, T. Takeuchi, K. Itoh, S. Matsumoto, O. Ozaki, H. Wada, M. Yoshikawa, T. Kamikado, S. Ito, T. Miki, T. Hase, M. Hamada, S. Hayashi, Y. Kawate, R. Hirose: *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, **11**, 2347 (2001).
- K. Hashi, T. Shimizu, A. Goto, T. Kiyoshi, S. Matsumoto, H. Wada, T. Fujito, K. Hasegawa, M. Yoshikawa, T. Miki, S. Ito, M. Hamada, S. Hayashi : *J. Mag. Res.*, 156, 318 (2002).
- 7) Y. Yamamoto, M. Murakami, R. Ikeda, K. Deguchi, M. Tansho, T. Shimizu: *Chem. Lett.*, **35**, 1058 (2006).
- K. Hashi, T. Shimizu, A. Goto, T. Iijima, S. Ohki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, L1020 (2004).
- K. Hashi, T. Shimizu, A. Goto, T. Iijima, S. Ohki : J. J. Appl. Phys., 44, 4194 (2005).
- 10) E. B. Baker, L. W. Burd: Rev. Sci. Instrum., 28, 313 (1957).
- 11) K. Shimoda, Y. Tobu, K. Kanehashi, T. Nemoto, K. Saito: Solid State Nuc. Mag. Res., **30**, 198 (2006).
- 12) R. Sitnikov, I. Furo, U. Henriksson: J. Mag. Res., A122, 76 (1996).
- 13) E. K. Paulson, K. W. Zilm : *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 026104 (2005).

Field Stabilization for High-Resolution Solid State NMR Magnet with External Field-Lock

Hideyuki SHINAGAWA¹, Teruaki FUJITO¹, Shinobu OHKI¹ and Tadashi SHIMIZU¹

¹ Advanced Nano Characterization Center, National Institute for Materials Science, 3-13, Sakura, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0003

(Received 11 May 2007, Accepted 1 October 2007)

We have developed an easily installable external field-lock system to stabilize the magnetic field of the superconducting magnet for high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance (NMR). The glass sample tube containing chloroform-d with the RF coil and the tuning circuit is attached to the magic-angle spinning (MAS) unit of the probe, and connected to the lock channel of the spectrometer. An additional precision integration circuit is employed to improve DC accuracy of the lock circuit in the spectrometer. Although the sample for the fieldlock was placed in an inhomogeneous field, we successfully achieved a considerably low field dispersion less than 0.02 ppm for 500 MHz and 930 MHz-¹H NMR superconducting magnets.

Keywords : solid state NMR ; external field-lock ; field stabilization.