

高温超伝導コイルにおいて高精度磁場を発生させる
技術の研究
～材料開発や創薬を加速する高磁場の核磁気共鳴分光装置
の実現にむけて～

2016年1月

千葉大学大学院工学研究科
建築・都市科学専攻 都市環境システムコース
朴 任中

(千葉大学審査学位論文)

高温超伝導コイルにおいて高精度磁場を発生させる
技術の研究

～材料開発や創薬を加速する高磁場の核磁気共鳴分光装置
の実現に向けて～

2016年1月

千葉大学大学院工学研究科
建築・都市科学専攻 都市環境システムコース
朴 任中

論文の概要	1
第 1 章 序論	2
1.1. 研究背景	2
1.2. NMR 磁石に必要な空間的均一磁場と REBCO コイルの遮蔽電流問題	11
1.2.1. NMR 磁石に必要な空間的均一磁場	11
1.2.2. REBCO コイルの遮蔽電流問題	11
1.3. 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 1 号機	14
1.4. 本研究の目的	17
第 2 章 磁場均一度の補正技術	18
2.1. 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機の開発	18
2.1.1. 鉄シム及び内層-Z2 補正コイル	18
2.1.2. NMR 磁石に置ける鉄シムのコンセプト	21
2.1.3. REBCO コイル	23
2.1.4. 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機	23
2.2. 実験方法	27
2.2.1. 磁場マッピングシステム	27
2.2.2. 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機において大きな磁場不均一成分の補 正手順	28
2.2.3. NMR スペクトルの線形の最適化と NMR 測定	30
2.3. 実験結果	33
2.3.1. 磁場不均一成分のドリフト	33
2.3.2. 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機における大きな磁場不均一成分の補正 結果	33
2.3.3. NMR スペクトルの線形最適化試験および感度試験	37
2.3.4. タンパク質サンプルの 2D NOESY 試験	39
2.4. 考察	41
2.4.1. 他の NMR 磁石との比較	41
2.4.2. 高分解能 NMR 測定のための鉄シムと室温シムの組み合わせ	42
2.4.3. 磁場周波数ロック信号レベルの不安定性	43
2.4.4. 超高磁場・コンパクト NMR の開発における本研究の意義	45
2.5. 結論	47
第 3 章 REBCO 高温超伝導コイルを使用した NMR 磁石における内層磁場補正コ イルの常伝導転移の影響	48
3.1. はじめに	48
3.2. 実験	49
3.3. 実験結果及び考察	50

3.3.1. 内層-Z2 シムコイルの電磁誘導クエンチ.....	50
3.4. 内層-Z2 シムコイルのクエンチが磁場分布に与える影響.....	52
3.5. 結論	57
第4章 総括	58
1.1 結論	58
1.2 今後の課題	59
参考文献	60
研究業績	65
謝辞	69

論文の概要

超伝導コイルは、液体窒素(-196℃)や液体ヘリウム(-269℃)、冷凍機などで冷やすことで電氣的抵抗がなくなり、大電流を流せるため、永久磁石には出せない強い磁場を発生させることができる。これを応用した分析機器に核磁気共鳴分光装置 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR)がある。NMR は液体や固体の分子構造を分析でき、化学や物理学をはじめとした多くの分野で使用されているが、新しいエネルギー材料や創薬などの研究開発を加速するために、より強い磁場が求められている。新しいタイプの超伝導であるレアアース系高温超伝導コイルを使用すると、従来と比べて圧倒的に強い磁場を発生させることができるので有望である。しかし、このコイルには、①応力集中による超伝導特性の劣化(機械的課題)、②熱暴走によるコイルの溶断(熱的問題)、③コイル形状のゆがみと超伝導渦電流による磁場精度の乱れ(電磁気的問題)があり、実用化していない。本研究では(3)について、空間的な磁場の値のずれを 10^{-9} レベルに抑える高精度磁場の発生技術を研究した。レアアース系高温超伝導コイルを使用した磁場発生装置において、磁場調整用の超伝導コイル・銅コイルと、磁性材料を配置して磁場をコントロールする方法を組み合わせ、上記のレベルの高精度磁場を発生させる技術を確立した。この磁場の中で、NMR 測定で最も難易度の高いタンパク質試料の分析が可能なことを示し、本技術の有用性を実証した。さらに、この磁場調整技術を組み込んだ装置の緊急停止時における実用上の問題を明らかにし、本技術を実装する上で有効な構成を明確にした。

第1章 序論

1.1. 研究背景

1911年にオランダの物理学者ヘイケ・カメルリング・オネスが「超伝導現象」を発見して100年以上が経つ。超伝導(ちょうでんどう、superconductivity)とは、特定の金属や化合物などの物質を非常に低い温度へ冷却したときに、電気抵抗が急激にゼロになる現象をいう(Fig. 1)。そのため高電流を流すことができ、超伝導線材を使ってコイルを作成すると高磁場が発生できる。それによってNMR、MRIなど高磁場マグネットやリニアモーターカー、超伝導エネルギーケーブルなどを作ることができ Fig. 2 で示すような高効率超伝導社会を実現が可能になる。

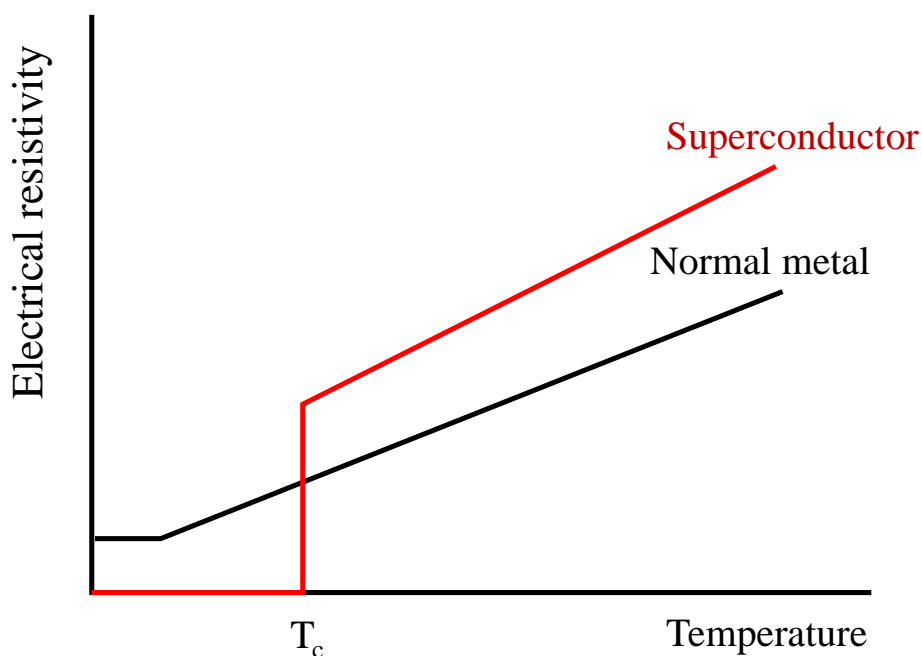


Fig. 1. Properties of superconductor and normal metal

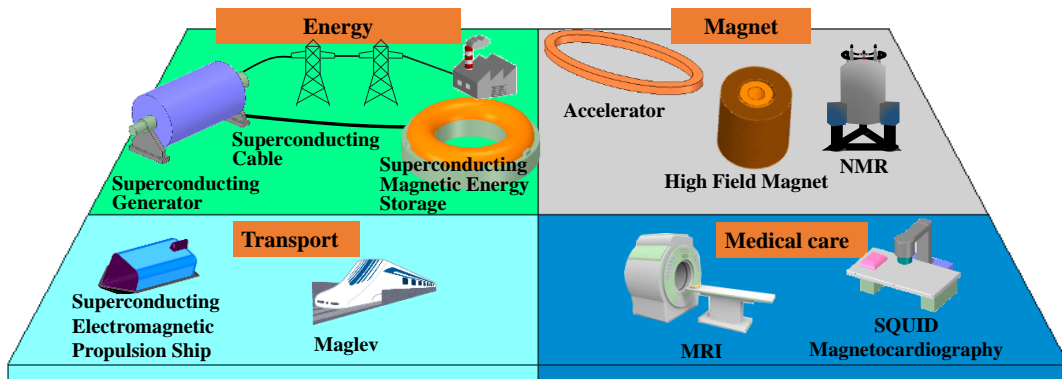


Fig. 2. Various applications of superconducting technology

超伝導材料が超伝導状態となる条件として温度以外にも電流密度および磁場の影響も受ける。Fig. 3 で示すように、超伝導体は温度 T 、電流密度 J 、磁場 H がそれぞれ、臨界温度 T_c 、臨界電流密度 J_c 、臨界磁場 H_c 以下の時ではないと超伝導状態になれない。 T_c 、 J_c 、 B_c は、それぞれその他二つの状態に依存している。例えば T 、 B が大きくなると J_c は小さくなる。

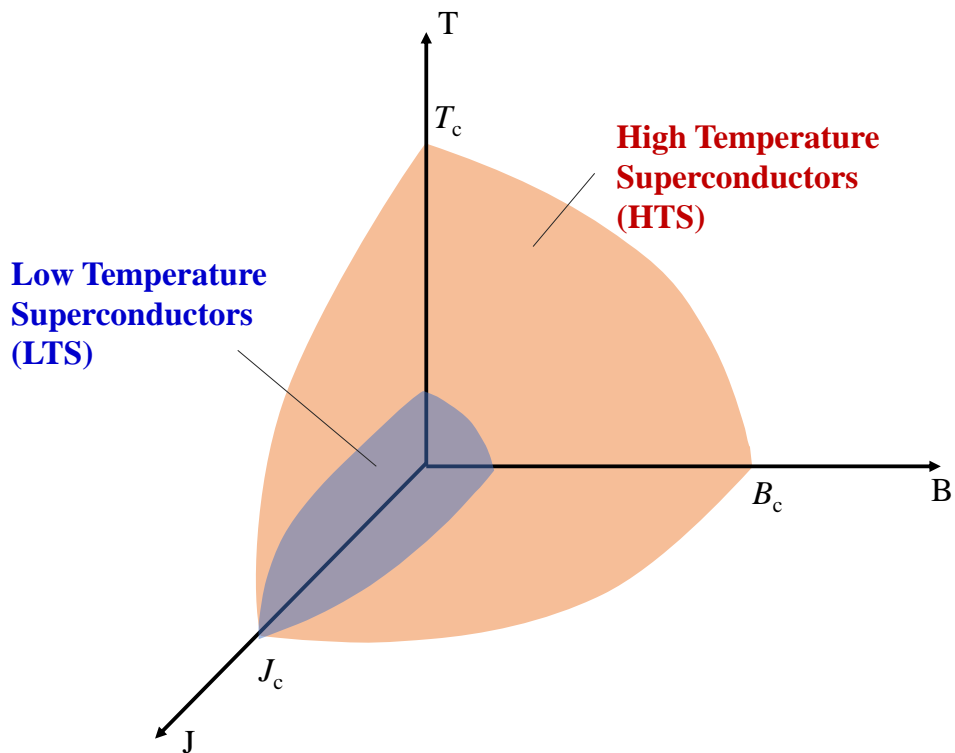


Fig. 3. Schematic of the regions of current density, magnetic field and temperature within which a material remains superconducting

上述したように超伝導コイルは大電流を流せるため、永久磁石には出せない強い磁場を発生させることができる。これを応用した分析機器に核磁気共鳴分光装置 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR)がある(Fig. 4)。NMR は核磁気共鳴を利用して分子の構造を決定する装置である。1946 年にハーバード大学とスタンフォード大学の研究グループがそれぞれ独立に NMR 信号の観測に成功して以来、1970 年代のパルスフーリエ変換法の出現を経て NMR 分光法は急激な進歩を遂げ、現在では有機化合物分析では必須の測定装置となっている[1]。開発当初は、適用対象が均一溶液中の分子量数百の有機化合物に限定されていたが、現在では分子量が数万のたんぱく質の構造解析に適用されている。NMR 装置は、他の分析装置に比べ、測定サンプルの対象核に対する網羅性、選択性に優れ、物質の分子構造情報等を非破壊的に得ることができるメリットがある[2]。

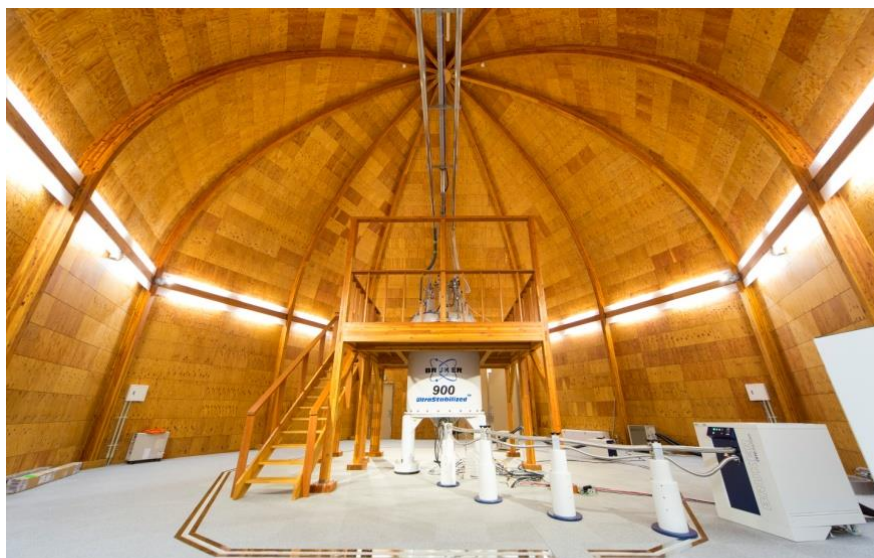


Fig. 4. A 900 MHz NMR in the NMR Facility of RIKEN

NMR 装置には超伝導磁石が用いられており、NMR 磁石が発生させる磁場の強さは、水素原子核(^1H : プロトン)の共鳴周波数で表わされる。1 T に対応する ^1H の共鳴周波数は 42.576 MHz である[3]。NMR では、共鳴周波数は磁界に比例するので、超伝導マグネットの発生磁界が大きいほど各吸収ピーク間の周波数の差が広がり、スペクトル分解能が向上する。Fig. 5 は異なる磁界での NMR スペクトルを示す。高磁場で取得した NMR スペクトルは低磁場で取得した NMR スペクトルと比較してピークとピークの間がはっきり分離する。さらに、超伝導

磁石の磁場強度が上がると核分極とラーモア周波数が増大し、感度(S/N：シグナルノイズ比) が上昇する。具体的な NMR の感度の式を以下に示す[4]。

$$S / N \propto \frac{\omega_0 B_{1xy} M_0 \Delta V \sqrt{T_2^*}}{\sqrt{4k(R_c T_c + R_s T_s)} F} \quad (1)$$

ω_0 : ラーモア周波数

B_{1xy} : RF コイルによって作られた xy 成分の横磁場

M_0 : 磁化されたサンプル体積あたりのスピンの数、 ΔV : サンプル体積、

T_2^* : 横緩和時間、 k : ボルツマン定数、 R_c : コイルの抵抗成分、

R_s : サンプルの抵抗成分、 T_c : コイル温度、 T_s : サンプル温度、

F : プリアンプによるノイズ指数

(1)式より、分母は表皮効果のために磁場の 1/4 乗に比例し、分子は 2 乗に比例するので、合計した感度(S/N)は磁場の 7/4 乗に比例することが分かる。従って、NMR のハード開発は更なる高磁場化の歴史といえる。現在 1.02 GHz(23.5 テスラ T)の NMR まで開発されているが[6][7]、エネルギー材料や創薬などの研究開発のために、これを大きく上回る磁場の NMR が強く求められている。

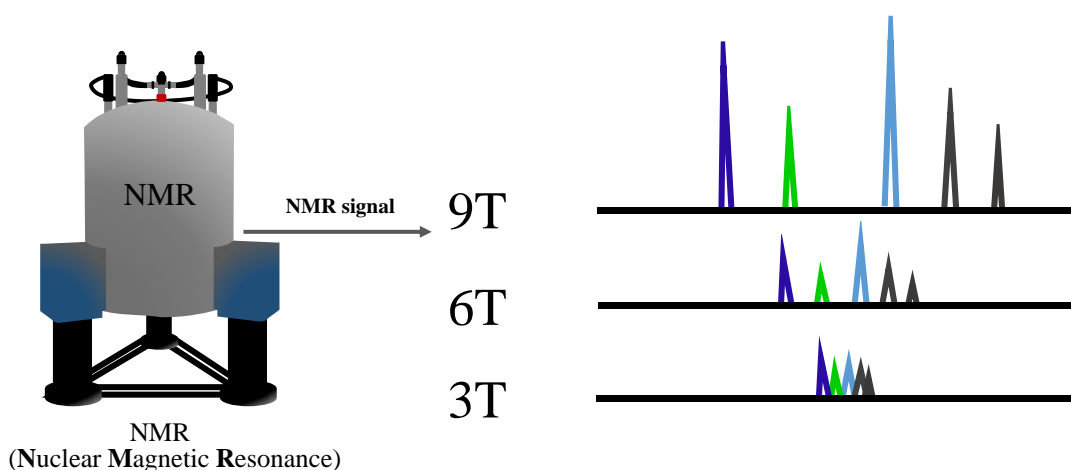


Fig. 5. Effects of magnetic field intensity on NMR spectra

これまで、NMR は Fig. 6 に示すようなニオブチタン(NbTi)やニオブスズ(Nb₃Sn)などの低温超伝導線材(Low Temperature Superconductor: LTS)を使用してきた

た。低温というのは臨界温度が低く沸点が 4.2 ケルビン(K)の液体ヘリウムを用いた冷却を必要とすることを指している。しかし、従来の低温超伝導コイルは臨界磁場(超伝導特性を示す最大磁場)の上限により、1GHz (23.5 T)を大きく上回ることができない。

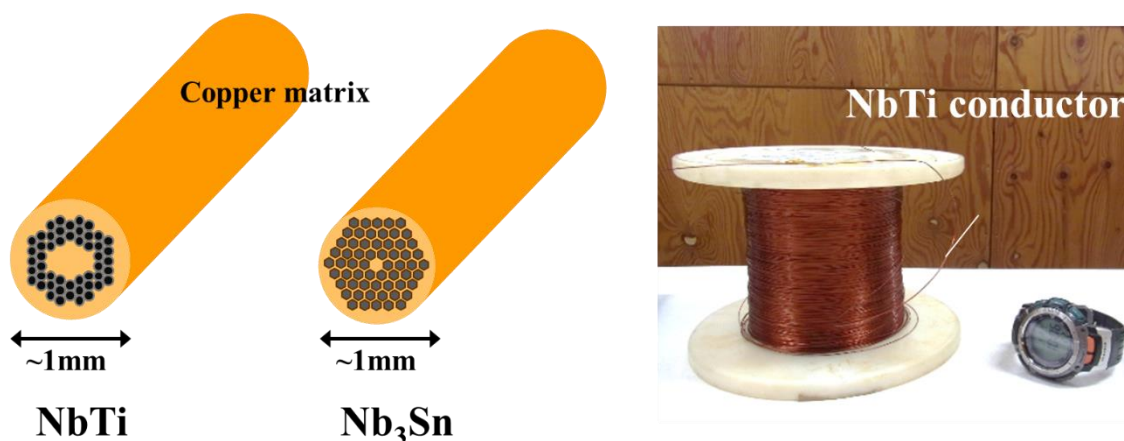


Fig. 6. Low Temperature Superconductors (LTS)

1GHz より高い磁場を得るための一つの解決策は常伝導磁石と超伝導磁石を組み合わせたハイブリット磁石を使用することである[5][8][9]。1.53GHz(36T)のハイブリット磁石[10]は近い将来アメリカの国立高磁場研究所(NHMFL)で運転される。ただこのような磁石の欠点は、常伝導磁石を電流変動が大きい大電流電源で励磁するため磁場が不安定であることである。NMR 磁石は安定性の高い磁場が必要になるためハイブリット磁石を NMR に応用することはまだ現実的ではない。

一方、別の解決策として LTS コイルの内側に新しい技術である高温超伝導(High Temperature Superconductor: HTS)コイルを使用することである。HTS 線材は LTS 線材と比べ臨界温度が高く液体窒素の沸点である 77 K でも超伝導性能を示すだけでなく、HTS 線材を液体ヘリウムの中で使用した場合、LTS 線材より遥かに強い磁場が発生できる。HTS 線材は 1GHz を超える NMR 磁石においても十分に高い電流密度が提供出きるため高磁場 NMR の実現には高温超電導線材が求められている[11]。HTS コイルを LTS コイルの内側に設置する構成は、まず、マサチューセッツ工科大学(MIT)の研究者によって提案され、LTS/HTS の NMR 磁石[12][13]と呼ばれている。

HTS 線材には 3 種類がある(Fig. 7)。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ (Bi2223)多芯テープ線材 [14][15]、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ (Bi2212)多芯丸線 [16][17]、および(RE：希土類) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (REBCO または RE-123)コーティングされたテープ線材 [18][19][20]。

Bi-2223 は第 1 世代高温超伝導線材と呼ばれ、Fig. 7 に示されているように、

銀母材(マトリックス)に超伝導多芯線(マルチフィラメント)が埋め込まれた構成となっている。この線材その形状から「テープ線材(tape conductor)」とも呼ばれる。ビスマス系 HTS コイルを用いれば理論的には 23.5T を大きく上回る発生磁場の NMR 分光器が開発可能になる。HTS コイルを使用すると LTS コイルで達成できなかった NMR 磁石の高磁場化が実現でき、今まではできなかった NMR 分析が可能になる。メインピークに隠れて見えなかった情報を検出して新機能ポリマーの創生に役に立ったり、極微量にしか存在しない天然物のサンプルを用いて分子構造を調べたり、創薬ターゲットである膜タンパク質においてはもっと大きい膜タンパク質をより短時間で分析可能になる(Fig. 8)。

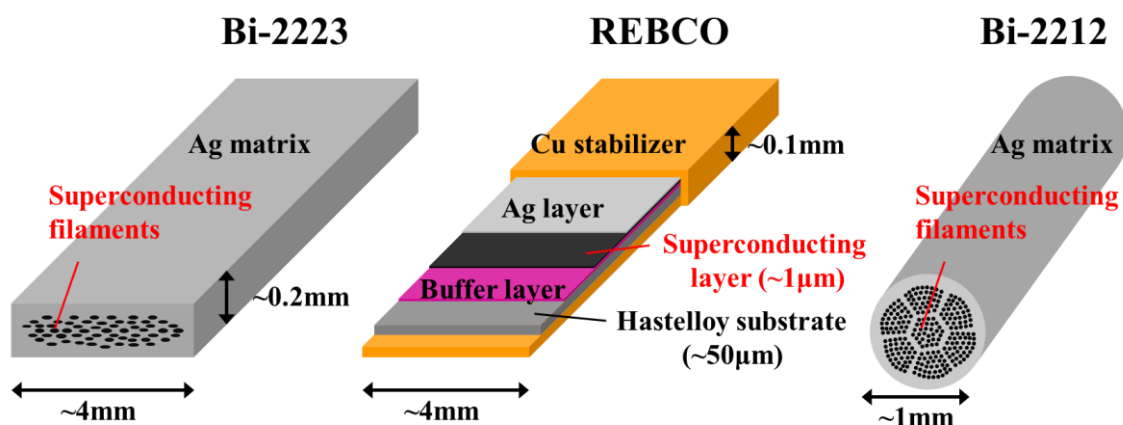


Fig. 7. High Temperature Superconductors (HTS)

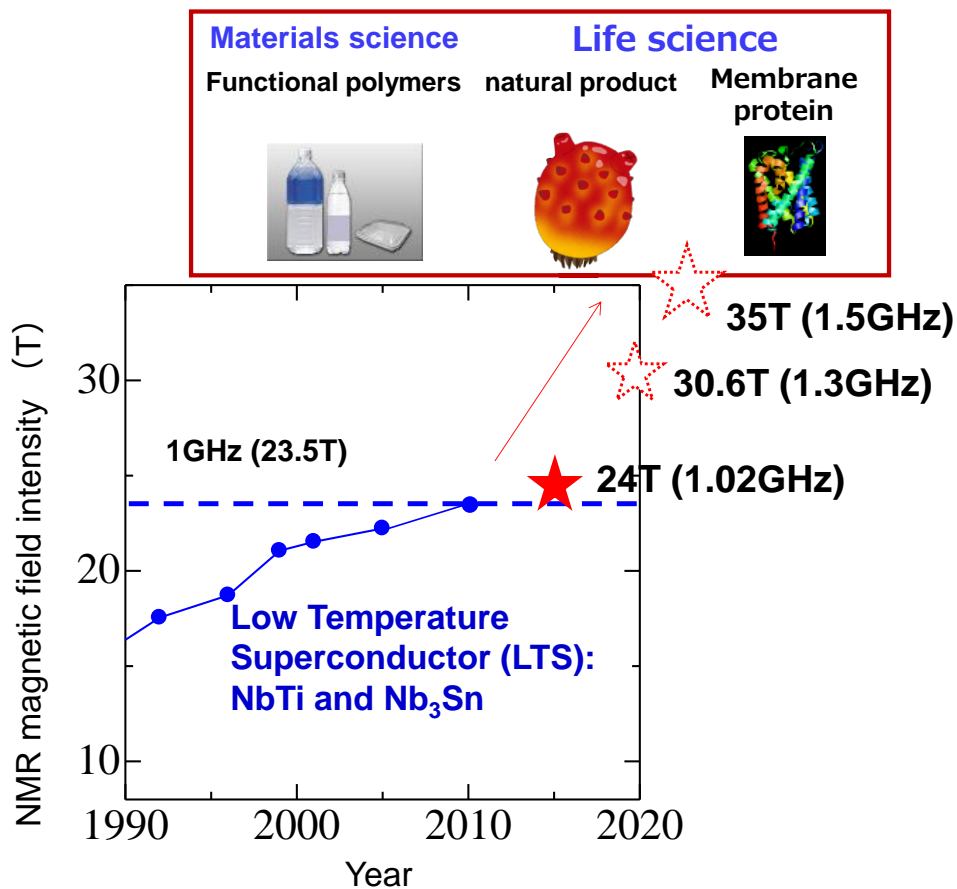


Fig. 8. Magnetic field intensity of NMR

理研、NIMS、神戸製鋼所、日本電子からなる日本チームは、2010年に Bi-2223 HTS コイルを使用した中磁場(11.7T, 500MHz)の NMR の開発に成功し[21][22]、2015年には LTS コイルの上限である 23.5T (1 GHz)を上回る 24.0T (1.02 GHz)の NMR 磁石の開発に成功した[6][7]。24.0T (1.02 GHz)の NMR 磁石が現在世界において最も磁場の高い NMR 磁石である。これによって超 1GHz NMR 時代が始まった。このように Bi-2223 高温超伝導コイルを使用して超高磁場の NMR 磁石の開発が進められてきた。

しかし、ビスマス系高温超伝導線材は機械的強度(正確には線材長手方向への引っ張り強度)が十分に高くなく (~200MHPa)、強い磁場の中で高い電流密度で運転しようとする、電磁フープ応力により超伝導特性が劣化してしまうという弱点がある。1.02GHz LTS/Bi-2223 NMR では Bi-2223 コイルの電流密度はフープ応力の制限で~130A/mm²に設定されていた。このように Bi-2223 コイルは低い電流密度で運転する必要があるため NMR 磁石のサイズが大きくなってしまふ。例えば 1.3 GHz の LTS /Bi-2223 NMR 磁石の設計[23]に必要な超伝導体の総

重量は、1.03GHz LTS /Bi-2223 NMR 磁石の 10 倍になる。

近年、もう一つの高温超伝導線材の REBCO 線材が実用化されつつある。これは第 2 世代高温超伝導体と呼ばれる[18]。REBCO 線材は多層膜構造であり、基板となるハステロイ基板(ニッケル合金の一種)の上にバッファ層が構成されており、この上に超伝導層(REBCO 層)が形成される。この線材も、Bi-2223 線材と同様に「テープ線材(tape conductor)」であるが、「コーティッドコンダクター(coated conductor)」とも呼ばれる。REBCO 線材は、Bi-2223 線材と比べ、際立つ利点がある。Bi-2223 線材の引っ張り強度は 200 MPa 以下であることに対して、REBCO 線材は 700 MPa を超える極めて高い引っ張り強度特性を持つことである[18][24]。そのため REBCO コイルは強い磁場の中でも高い電流密度で運転することができる。従ってコンパクト・高磁場 NMR 磁石を作るには REBCO 内層コイルが、Bi-2223 内層コイルより望ましい。近年高強度 Bi-2223 線材が開発され引っ張り強度が 400MPa を超えるようになった[29]。Fig. 9 に示すように、REBCO 線材あるいは高強度 Bi-2223 線材など高強度高温超伝導線材を使用すると、高い電流密度で運転が可能であるため NMR 磁石の小型化が実現できる。

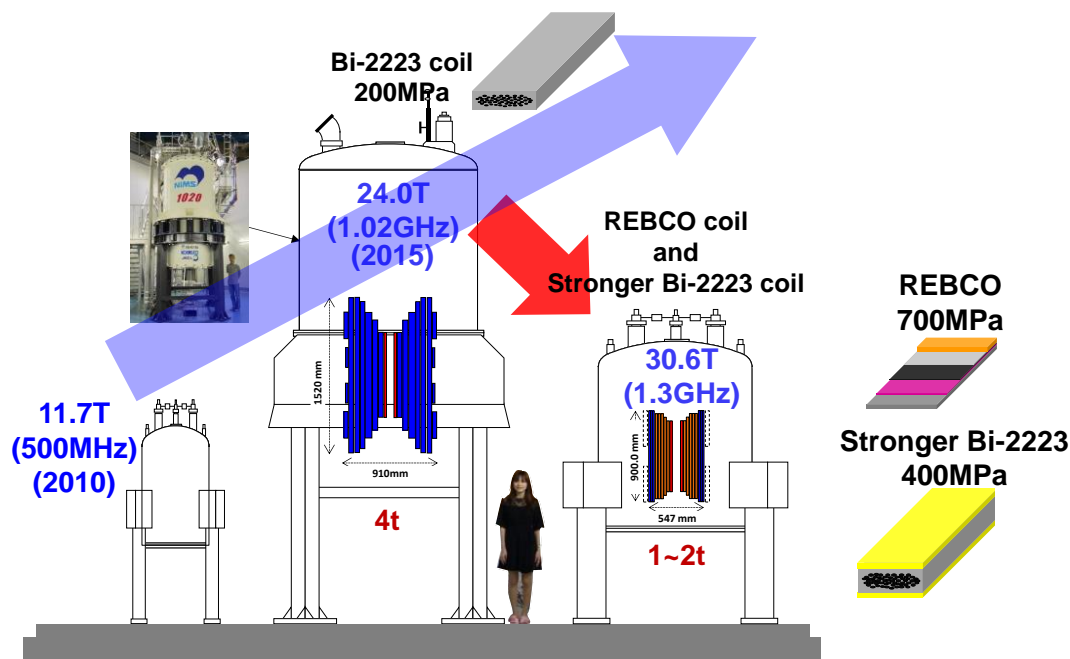


Fig. 9. A compact super-high field NMR magnet with high-strength HTS coil

我々は上記の REBCO コイルの技術的優位性を活かした高磁場・コンパクトのコンセプトのもと開発を進めてきている。また、世の中のトレンドもこれに沿って進んできており、この種の開発は世界的競争になっている。LTS コイルを使用

した従来の NMR においての世界でトップシェアを持つドイツのメーカーであるブルカー社は、現在 REBCO コイル組み込んだ 28.2T (1.2GHz)の NMR 磁石の開発を行っている。米国のマサチューセッツ工科大学 (MIT)は 30.6T (1.3GHz)の NMR 磁石の開発を行っている[26]。日本では、このレベルの超高磁場 NMR の実機開発の予算はついていないが、理研、千葉大学、NIMS、JEOL RESONANCE、JASTEC からなるチームが科学技術振興機構のサポートのもと、小型かつ高磁場 NMR の開発[27]に注力しており、実際の技術開発においては世界をリードしている。この日本チームは、2012年に世界に先駆けて REBCO コイルを使用した中磁場 (9.4T, 400MHz)NMR 磁石の第1号機を制作し、NMR 評価試験を行い、結果を2014年に論文に公表した[28]。現在は 30.6T (1.3GHz)NMR 磁石を立案しているところである。

しかし、第1号機の評価試験を行った結果、高分解能 NMR 測定に必要とされる 10^{-9} レベル (1ppb)の磁場のずれ(均一度)より 19 倍も磁場の均一度が悪く、REBCO コイルを使用した NMR は、タンパク質試料などの高分解能 NMR 測定ができないという衝撃的な結果が示された。この実験結果は REBCO コイルを使用して NMR 磁石の開発を行う世の中の研究機関に大きなインパクトを与えた。この技術課題をいかに解決するかが、今回の研究の中核である。

1.2. NMR 磁石に必要な空間的均一磁場と REBCO コイルの遮蔽電流問題

1.2.1. NMR 磁石に必要な空間的均一磁場

NMR 磁石には安定且つ均一な磁場が要求される。磁場の安定度は $\sim 0.01\text{ppm/h}$ 、均一度は 1ppb (0.001ppm) レベルが必要とされる。NMR 磁石では高均一磁界が必要な空間は MRI 磁石より小さく 1cm^3 程度であるが、MRI より 2~3 桁も厳しい値が必要になる。NMR 磁石の空間的均一度は NMR 信号の分解能を向上させ分析精度を高めるために重要である。

一方 REBCO コイルには、Fig. 10 に示すように、

- (1) 応力集中による超伝導特性の劣化(機械的課題)
- (2) 熱暴走によるコイルの溶断(熱的問題)
- (3) コイル形状のゆがみと超伝導渦電流(遮蔽電流)による磁場精度の乱れ(電磁気的問題)

などの課題がある。

その中、本研究では(3)の遮蔽電流が磁場精度の乱れに対して研究を行った。

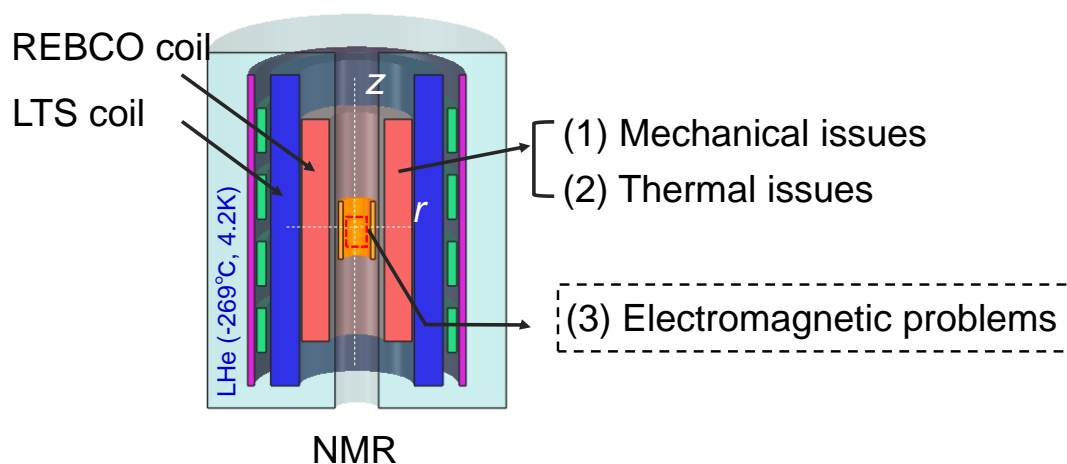


Fig. 10. Technical issues of a LTS/REBCO NMR magnet

1.2.2. REBCO コイルの遮蔽電流問題

REBCO コイルには遮蔽電流磁場と呼ばれる問題がある。REBCO コイルにおける遮蔽電流磁場の模式図を Fig. 11 に示す。REBCO 線材はテープ形状をしており、線材内部に幅数ミリメートル、厚み 1 ミクロン程度の REBCO 超伝導層を持つ。REBCO コイルに電流を流すと、コイルの内部に磁場が発生し、この磁場が REBCO 超伝導層に加わる。磁場はコイルの軸方向成分と径方向成分に分けることができる。このうち径方向成分は REBCO 超伝導層に垂直に印加さ

れる。この磁場をはじくようにして、REBCO 超伝導層に遮蔽電流と呼ばれる電流が誘導される [30]。この遮蔽電流により発生する磁場が遮蔽電流磁場であり、コイル励磁中には、コイル中心に逆向きの磁場を発生させる。

遮蔽電流磁場によって、

- (ア) 中心磁場強度が減少する
- (イ) 中心磁場が時間的にドリフトする
- (ウ) 磁場の分布が歪む
- (エ) 補正コイル、超伝導シムなどの磁場均一度補正装置の補正効率が低下する

などの影響が生じる。

NMR 磁石は安定且つ均一な磁場が求められるため、(イ)(ウ)(エ)は避けては通らない問題である。この種の遮蔽電流磁場現象は REBCO コイルだけではなく、Bi-2223 テープ線材のコイルでも生じる[31]。

我々の研究室では小さなコイルや数値解析によりこの種の遮蔽電流磁場を取り扱う手法を研究してきたが[31]、REBCO コイルを用いた中規模コイルである NMR コイルについて生じる現象については未知な点が多い。REBCO コイルにおける遮蔽電流の挙動を知ることは新たな知見となる。

また、REBCO 線材は多芯構造を持つビスマス系の HTS 線材と違い、平板な多層膜構造をとるため、径方向に印加される磁場を遮蔽する効果がきわめて強いことが推測できる。この種の現象については未知な点が多い。

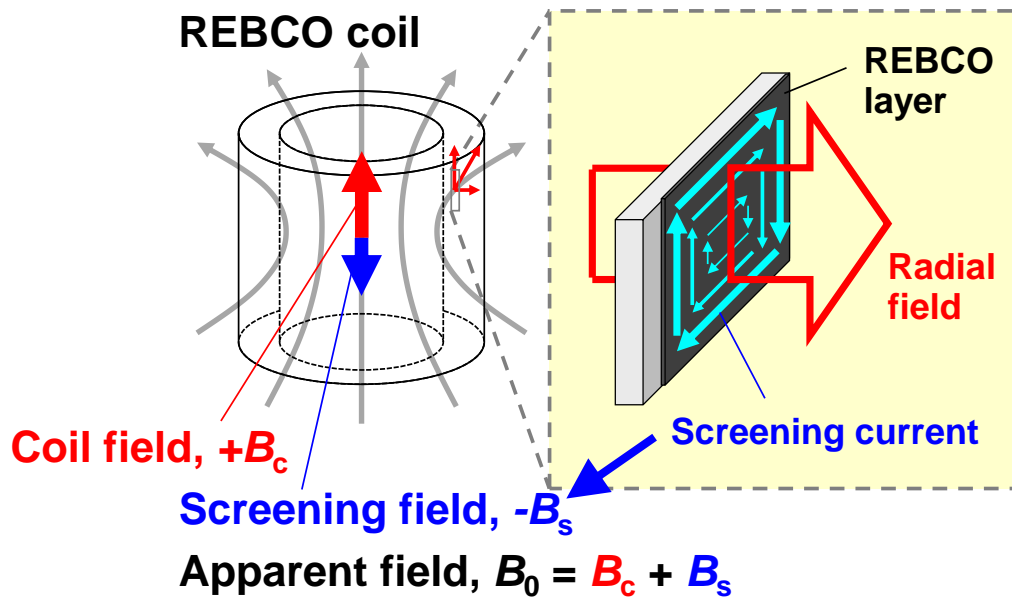


Fig. 11. Screening current-induced field of a REBCO coil. The figure is adapted from ref. [32] (IEEE 2014)

1.3. 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 1 号機

我々は REBCO コイルを使用した超高磁場・コンパクト NMR 磁石の開発の最初のステップとして 400 MHz の LTS / REBCO NMR 磁石第 1 号機を制作し 2012 年に理研で運転を行った[28]。Fig. 12 及び Table 1 は 400 MHz LTS / REBCO NMR 磁石第 1 号機と主要なパラメータを示す。

NMR 磁石のメインコイルは、REBCO コイルと LTS コイル(Nb_3Sn コイル及び NbTi コイル)からなる。メインコイルの外側には補正コイル(NbTi)がある。REBCO コイル、LTS コイル及び補正コイルは、直列に接続され、Danfysik(モデル NO:854)によって開発された電流変動の振幅 <1 ppm/h 以下の、高安定化直流電源によって同時に励磁される[21]。REBCO コイルの電流密度は臨界電流密度より遥かに低い $145.8\text{A}/\text{mm}^2$ であるがこれは遮蔽電流の影響を明確にすることを今回の試験の主な目的としたためである。

LTS/REBCO コイルは 4.2K 液体ヘリウムによって冷却されている。蒸発されたヘリウムガスはクライオスタットの上部フランジに取り付けられた 1W の冷却能力を持つ 2 段式 4k パルスチューブ冷凍機(SRP-082B-F70H、住友重機械社製)によって再液化され NMR 磁石に還流させた[21]。

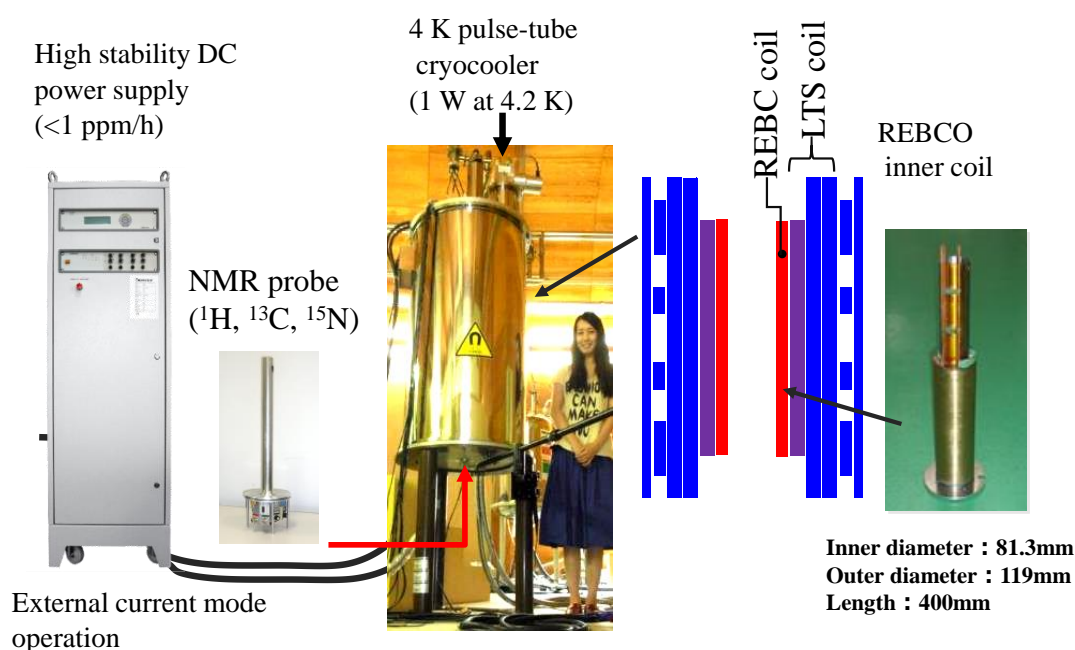


Fig. 12. 400MHz LTS/REBCO NMR magnet #1

Table 1. Physical parameters of the LTS/REBCO NMR magnet #1

Parameters	REBCO coil	Overall magnet
Conductor manufacture	Fujikura Ltd.	-
Conductor width / thickness (mm)	5.0 / 0.15	-
Total conductor length (m)	1749	29154
i.d. / o.d. (mm)	81.0 / 118.7	81.0 / 331.7
Coil length (mm)	400	546
Number of turns	5575	38399
Number of layers	72	-
Operating current (A)	109.3	109.3
Loading factor (%)	28	28
Current density in conductor (A/mm ²)	145.8	-
Magnetic field at coil center (T / MHz)	1.86 / 79.1	9.39 / 400
Max. hoop stress (MPa)	65.4	72.8 (NbTi)
Inductance (H)	0.602	76.1
Stored energy (kJ)	21.44	454.6

400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 1 号機は最大 525MHz (12.32T)まで励磁しても性能の低下を示すことはなかった。しかし REBCO コイルの遮蔽電流の影響でいくつかの問題が明らかになった[27]。

- (1) 中心磁場の時間変動：～100h に～1000ppm の磁場ドリフトが生じた。この磁場ドリフトなら NMR 測定に必要な安定度 0.01ppm/h まで 3.9 年かかる計算になるので非現実的である。
- (2) 補正コイルに対する REBCO コイルの遮蔽効果によって、Z=±1 cm の空間において数十 ppm の Z² 磁場不均一成分が発生した。
- (3) REBCO コイルの遮蔽電流磁場及び REBCO コイルのわずかな非軸対称の形状によって～10ppm のラジアル不均一成分が発生した。
- (4) 遮蔽電流の遮蔽効果によって超伝導シムの補正能力が大幅に減少した。

最初の磁場ドリフトの問題は電流掃引逆転法[21]によって磁場のドリフトが抑制された。次の巨大な Z² 成分問題は鉄シムによって補正された。しかし問題(3)であるラジアル不均一成分は完全に補正することができなかった。原因は問題(4)である REBCO コイルの遮蔽効果によって超伝導シムの補正能力が顕著に低下したためである。これらのラジアル残留磁場不均一成分によって高分解能 NMR 測定に必要な磁場均一度が得られず、Table 2 に示すように、1%のクロロホルム溶液の一次元(1D)NMR スペクトルにおける半値幅および 0.1%エチルベンゼン溶液における感度(S/ N)はそれぞれ 15 Hz(400MHz における分解能に直す

と 38ppb)と 28 で、これは従来の LTS NMR に比べて 10 倍以上で悪い結果である。磁場の均一度が高分解能 NMR 測定に必要とされる 10^{-9} レベルに達していないため最終的にはタンパク質試料の二次元(2D) NOESY 高分解能 NMR 測定を、あきらめなければならなかった。

Table 2. Comparison of the NMR spectrum resolution and sensitivity for the 400MHz LTS/REBCO NMR magnet #1 with other magnets.

	500MHz LTS NMR[21]	500MHz LTS/Bi-2223 NMR[21]	400MHz LTS/REBCO NMR #1 [28]
NMR resolution	<2 ppb	1.4 ppb	38 ppb
NMR sensitivity	599	512	28

1.4. 本研究の目的

400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 1 号機の試験の結果が示すように、高分解能 NMR 測定のために使用可能な超高磁場・コンパクト LTS/REBCO NMR を実現するためには REBCO コイルの遮蔽電流の影響に対して効果的な解決策を見出すことは不可欠である。

遮蔽電流自体の影響を低減する方法としてマルチフィラメント REBCO 線材を使用することは解決策の一つである[37][38][40]。しかしこれらの線材は依然として開発の段階にあり、線材製造の長尺化、機械強度などの課題が残っている。一方、より強力な磁場補正技術の進歩はラジアル不均一成分を補正するために重要になっている。

このような背景のもとで、本研究の目的は、

1. 遮蔽電流の影響が大きい NMR 磁石において、高分解能 NMR 測定に必要な均一な磁場を取得するための磁場補正技術を確立させる。
2. 磁場補正技術によって均一になった磁場の中で、NMR 測定で最も難易度の高いタンパク質試料の分析が可能なことを示し、本技術の有用性を実証する。

第2章 磁場均一度の補正技術

2.1. 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機の開発

2.1.1. 鉄シム及び内層-Z2 補正コイル

第 1 章で述べたように REBCO コイルを使用した 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 1 号機では REBCO コイルの遮蔽効果によって超伝導シムの補正能力が顕著低下したためラジアル不均一成分は完全に補正することができなかった。そのため高分解能 NMR 測定に必要な磁場均一度が得られず、NMR 分解能と感度は従来の LTS NMR に比べて 10 倍以上で悪い結果を示し、タンパク質試料の 2D NOESY 高分解能 NMR 測定が実施できなかった。

本研究ではラジアル不均一成分を補正するため、室温ボアに ZX、ZY、C2、S2 などラジアル成分を補正するための強磁性(鉄)シムを導入した。鉄シムはこの後で述べる内層-Z2 シムコイルの内側と室温シムコイルの外側の間に設置した。Fig. 13 はラジアル成分補正用鉄シムを示す。鉄シムは内径 50mm 外径 51mm のステンレス筒の表面上に鉄シートとして貼り付けられている。鉄シートの厚さは 0.2mm、純度は 99.5% である。鉄シムの重量は～6.5g である。ステンレス筒は室温シムの外側に取り付けられている。鉄シムの設置スペースは厚さ～1mm に限られている。鉄シムの使用方法は実験方法で詳細に述べる。

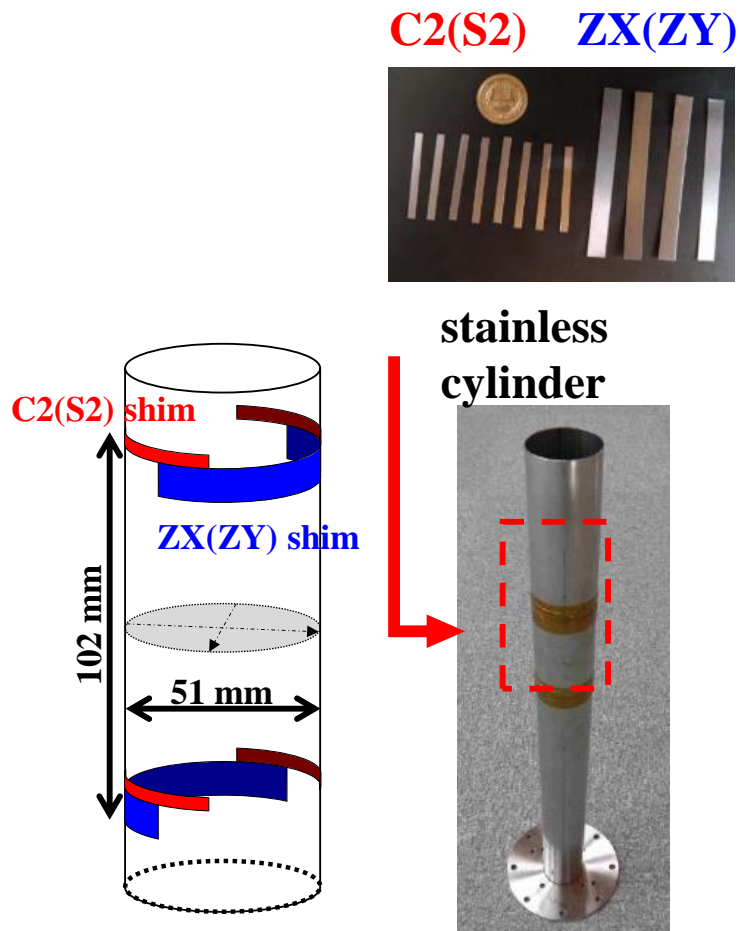


Fig. 13. Ferromagnetic shim

第1号機で現れた巨大な Z_2 不均一成分については Fig. 14 に示すように新しいシステムである内層- Z_2 シムコイル(超伝導シム)を用いて補正する。第1号機では鉄シムを使用して Z_2 成分を補正したが、第2号機では Z_2 成分を補正するためのスペースをラジアル成分補正用のスペースとして使用した。内層- Z_2 シムコイルは REBCO コイルの内側、鉄シムの外側に配置される。内層- Z_2 シムコイルは6つのコイルから構成され、パラフィン含浸した。内層- Z_2 シムコイルの操作方法は実験方法で述べる。

Inner-Z2 shim coil (Nb₃Sn)



Fig. 14 Inner-Z2 shim coil

Fig. 15 に示すようにラジアル不均一成分を補正するための強磁性シムと内層-Z2 補正コイルは遮蔽電流の遮蔽効果を回避するため REBCO コイルの内側に設置された。

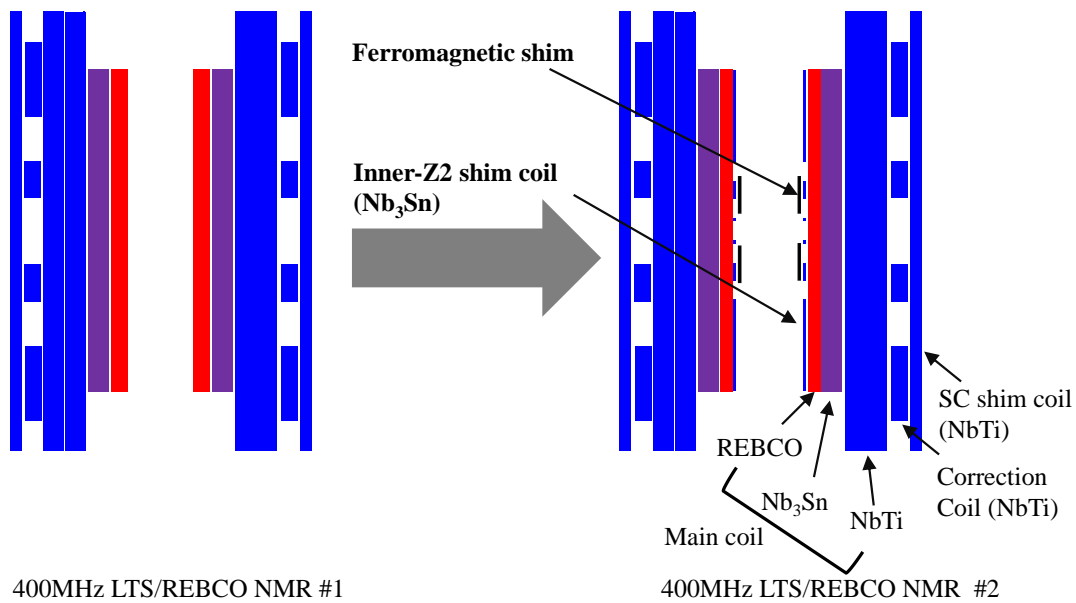


Fig. 15. Ferromagnetic shim and Inner-Z2 shim coil in 400MHz LTS/REBCO NMR magnet #2

2.1.2. NMR 磁石に置ける鉄シムのコンセプト

鉄シムは MRI において撮像領域内の静磁場不均一を補正するための技術として確立されている。所定枚数の鉄シムを重ねて静磁場磁石付近の各所に配置することで、静磁場のずれが補正される[41]。しかし Fig. 16 に示すように MRI 方式の鉄シム[42]には

- A) 構造が複雑なため、設計と実際の磁場成分にずれ生じた場合、このずれを消すための再構築が困難である。
- B) 広い空間の磁場の均一度を調整するため、大量の鉄シムが必要である。
- C) 鉄シムの設置及び取り外しは磁石が消磁している状態で行う必要があるため、再構築のたびに、長い場合数カ月も要する励磁・消磁を伴うオペレーションは現実的でない。

といった難点がある。そのため NMR 磁石における磁場均一度の補正手段としては、計算による検討はされていたが、実際に用いて磁場のずれを消した例はなかった。400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 1 号機の実験結果が示したように REBCO コイルは、大きな磁場のずれを発生するため、第 2 号機において高精度磁場発生に取り組むアプローチとして強い磁場補正能力をもつ手段が必要とされる。そのため第 2 号機の開発において NMR 磁石では敬遠されていた強い磁場補正能力を持つ鉄シムの技術にチャレンジした。

その結果 Fig. 16 に示すように以下の特徴を持つ強磁性シムの開発に成功した。

- A) 構造がシンプルで、狙った磁場成分との対応が明確な構成になっている。そのため、設計と実際に発生した磁場成分にずれが生じた場合、これを消すように容易に再構築が可能である。
- B) 磁場補正目標の磁石中心と近く、補正効率が高いため少量(数グラム)の鉄シムで磁場補正が可能である。
- C) 鉄シムの使用場所が非常に限られている中で、径方向 1~2mm の範囲で使用可能である。
- D) 使用する鉄シムの量が少なく、磁石の磁場勾配が緩やかであるため、磁石を励磁したまま鉄シムの設置、取り外しが可能である。すなわち、短時間で何度も再構築が可能である。

このように 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機において開発した鉄シム技術は「アクティブシム」のように磁場のずれが調整できた。

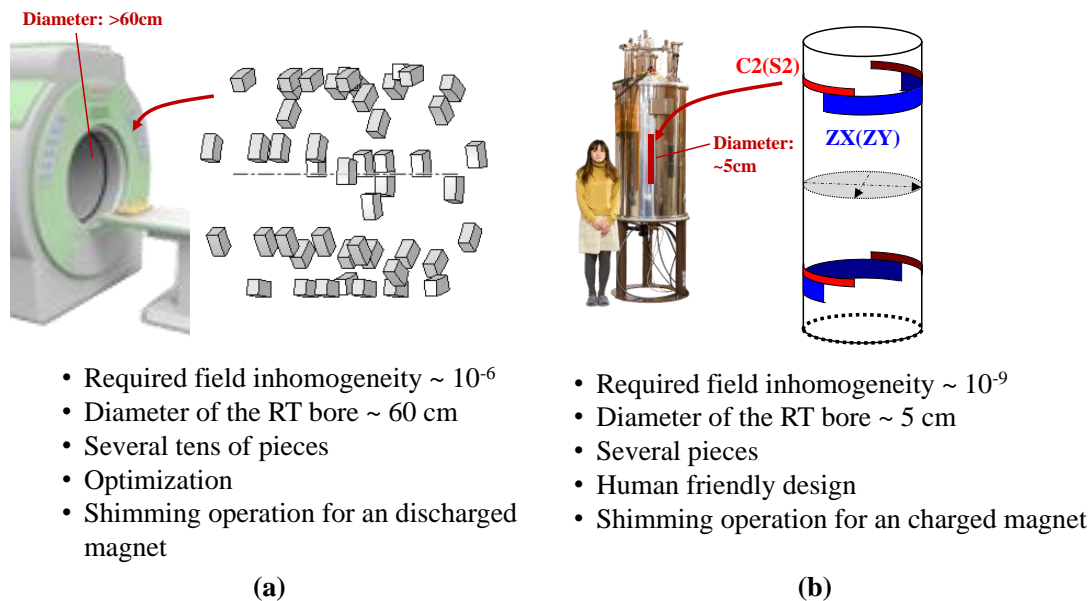


Fig. 16. Concepts of ferromagnetic shimming. (a) A conventional concept used for MRI. (b) The present concept for high-resolution NMR.

2.1.3. REBCO コイル

前に述べたように 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機では巨大な Z2 成分を補正するために、内層-Z2 シムコイル(超伝導シム)を REBCO コイルの内側に追加した。内層-Z2 シムコイルのスペースを確保するため、REBCO コイルの巻厚は第 1 号機より 21.7%薄い 14.5mm になっている。

2.1.4. 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機

REBCO コイル以外の基本構造は第 1 号機[28]と同じである。Fig. 17 及び Table 3 には 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機と基本パラメータを示す。これらは日本スーパーコンダクタテクノロジー株式会社(JASTEK)で作製した。

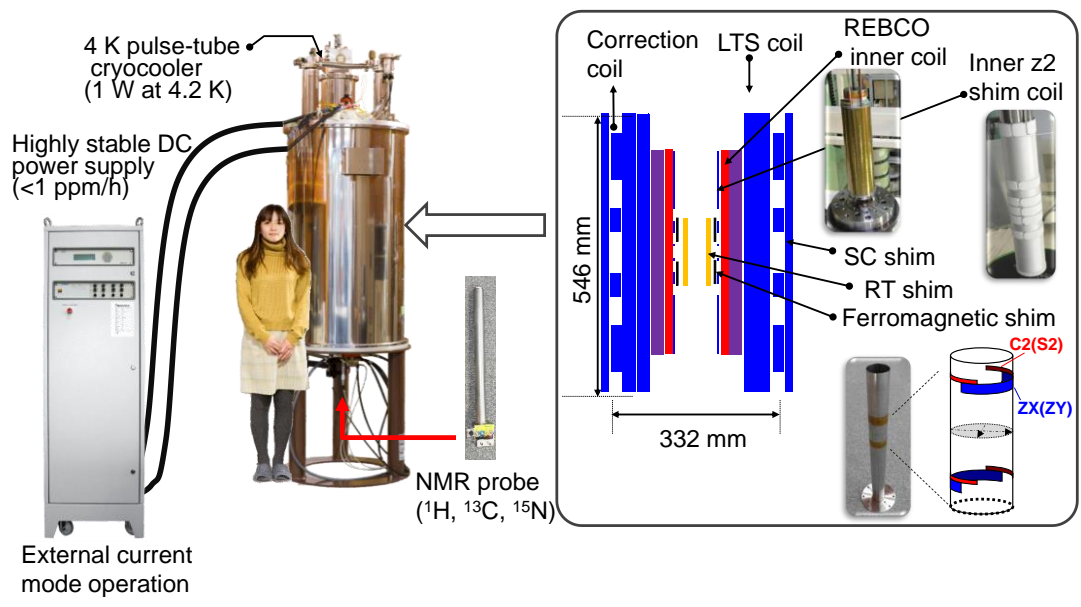


Fig. 17. 400MHz LTS/REBCO NMR magnet #2 system installing a inner-Z2 shim coil and ferromagnetic shims for tesseral harmonics.

Table 3. Physical parameters of the 400 MHz (9.39 T) LTS/REBCO NMR magnet #2

	Inner-Z2 shim coil (Nb ₃ Sn)	REBCO inner coil	Overall magnet except the inner-Z2 shim coil
Inner diameter (mm)	81.00	95.54	95.54
Outer diameter (mm)	87.84	125.19	331.75
Coil height (mm)	-	400	546
Number of layers	4	56	190
Total number of turns	1160	4392	40888
Central magnetic field (T)	-	1.52	9.39
Length of the conductor (m)	308	1522	28927
Weight of the conductor (kg)	1.38	10.2	162
Operating current for 400 MHz (A)	-20 to 20	116	116
Inductance (H)	-0.32	3.28	75.4
Stored energy (kJ)	-	21.4	491.5

NMR 磁石は JASTEC(株)によって製造された 600MHz (14.1T) LTS NMR の内側 Nb₃Sn コイルを REBCO コイルに置き換えることで完成された。400MHz NMR 磁石の運転電流は 116A である。その時 REBCO コイルは 1.52T (全体の 16%)の磁場を発生する。クエンチ保護のため各コイルは保護抵抗とダイオードによって分流されている[36]。

第 1 号機と同様に NMR 磁石は非常に安定した直流電源(モデル 854、Danfysik)によって励磁される[21]。電流変動の振幅は<1 ppm である。コイルは液体ヘリウムで浸漬冷却するが、蒸発したヘリウムを 4K パルスチューブ冷凍機(SRP-082B-F70H、住友重機械、)で再液化して、長期間 (約一か月)にわたってヘリウム充填を行わずに連続運転を可能にしている[21]。極低温冷凍機の第 1 段階(45 K において 40W)は超電導コイルの外部機器と HTS から作られた電流リードを室温から冷却する。HTS 電流リードは、高い導電性と低い熱伝導率を持っている。NMR 試験用プローブは商用 600 MHz のプローブ(ブルカー・バイオスピンの)を 400 MHz のプローブに変更したものを使用した。分光計はブルカー・バイオスピン製 DRX NMR コンソールを使用した。

磁石磁場は 400 MHz (9.4 T、116 A)で運転した。第 1 号機より運転電流が 6~7A の大きいのは REBCO コイルのボリュームが内層-Z2 シムコイルのスペースを確保するため減少したためである。NMR 磁石はインダクタンスが大きいため(~76 H)、電源の制約から 0.01 A/s のスピードで運転電流まで上昇させた。磁場のドリ

フトを抑えるため、電流掃引逆転法を採用した[21]。すなわち、一旦 440 MHz (10.3T)までオーバーシュートしてから 400 MHz に戻した。400MHz 運転時の REBCO 内層コイルの電流密度は、 $152.3\text{A}/\text{mm}^2$ である。

2.2. 実験方法

2.2.1. 磁場マッピングシステム

超伝導シムコイル、鉄シム、室温シムコイルの操作では磁場の不均一成分を磁場マッピングシステム (Resonance Research, FMU1200)によって評価した。磁場マッピングシステムは小さな NMR 試料を半径 8.5mm の螺旋経路に沿って高さ 30mm 間を一回転ごと Z 軸方向に 2.5mm ずつ移動させることで磁場の分布を測定する。磁場の軸方向成分、即ち B_z は螺旋状の経路上の各点で測定した。Fig. 18 で示すように、 $z = \pm 15$ mm 範囲で取得した B_z の磁場分布はルジャンドル関数を用いて 4 次まで多項式展開して各磁場成分に分けて評価した。軸方向に依存する成分をアキシャル成分と呼び、 Z 、 Z^2 、 Z^3 などがある。一方、径方向に依存する成分をラジアル成分と呼び、 X 、 Y 、 ZX 、 ZY などがある。ラジアル成分は波打った形を示す。

室温シムコイルを用いて磁場不均一性を補正した直後、NMR 励磁用直流電源とパルスチューブ冷凍機の圧縮機に冷却水を供給するチラーが故障によって突然冷却水の供給を停止した。その結果、NMR 磁石は直流励磁電源内部のダイオードによりエネルギーを放出しながら、完全に消磁された。そのため NMR 磁石は再励磁することになった。本章で示す実験結果は NMR が再励磁された時の結果である。また NMR 磁石が消磁される時の影響については第 3 章で詳細に述べる。

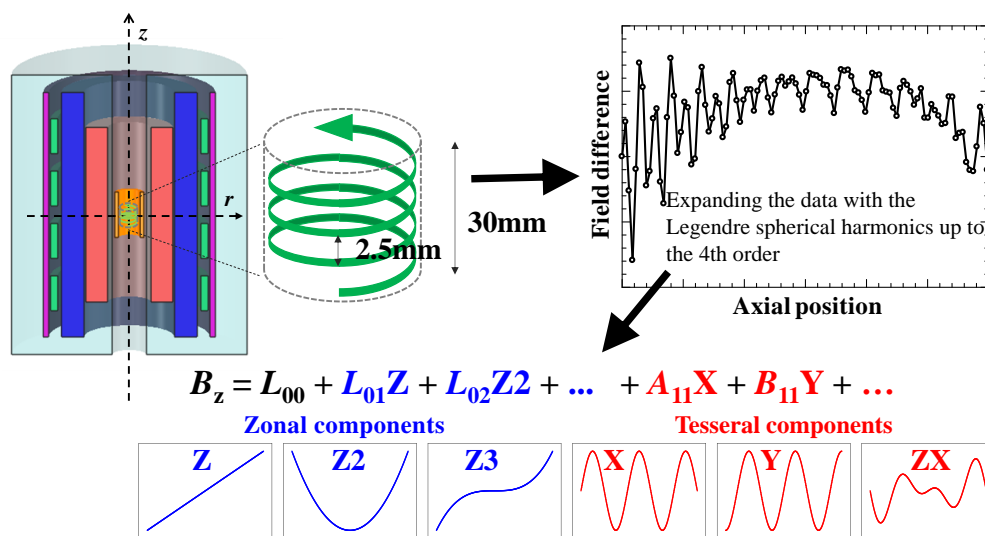


Fig. 18. Evaluation of field maps

2.2.2. 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機において大きな磁場不均一成分の補正手順

NMR 磁石が励磁された後の磁場のドリフトは電流掃引逆転法によって抑制した[21]。磁場ドリフトが抑制され磁場が安定になった後は磁場不均一性の補正を行った。Fig. 19 には第 2 号機における磁場補正手順などを示した。

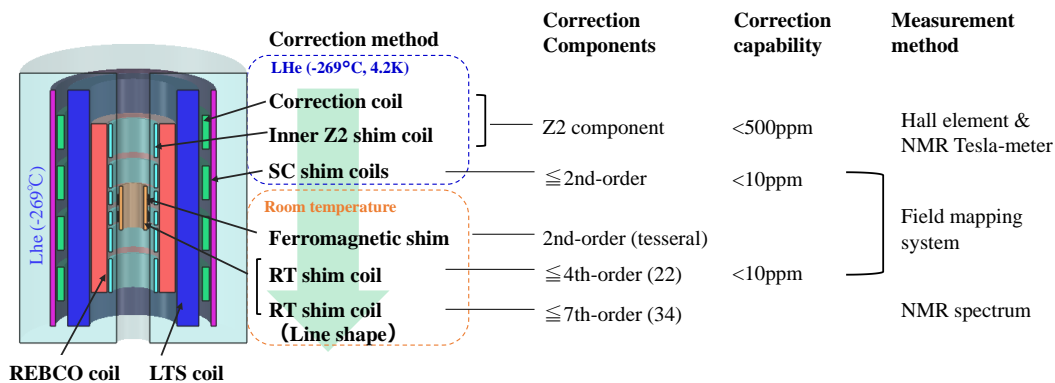


Fig. 19. The strategy of field corrections in the 400MHz LTS/REBCO NMR magnet #2

A) 補正コイル及び内層-Z2 シムコイル

補正コイルはメインコイルと直列に配置され、メインコイルによって生成される Z2 及び Z4 成分を補正する。400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 1 号機[28]に記載されているように、補正コイルの 27.4% (41.5kHz)が REBCO コイルの遮蔽電流磁場によって遮蔽された。補正コイルの能力を補うため、第 2 号機では

REBCO コイルの内側に内層-Z2 シムコイル(Nb_3Sn)を新たに設置した。内層-Z2 シムコイルは内径 81mm、外径 87.8mm の同心円状の 6 組で構成されている。テスラメータ(METROLAB, PT-2025)から得られた磁場分布から内層-Z2 シムコイルに必要な電流を計算し、超伝導シム励磁用電源を用いて電流を流した。この作業を何度か繰り返し Z2 不均一成分を補正した。内層-Z2 シムコイルは永久電流スイッチ(PCS)により、永久電流モードで運転した。

B) 超伝導シムコイル

Z2 成分を補正した後、Z1、Z2、X、Y、ZY、C2 (X2-Y2)、S2 (XY)など ≤ 2 次の成分は従来の超伝導シムコイルで補正した。超伝導シムコイルは Z1 と Z2 などアキシシャル成分を補正するための同心円状のソレノイドコイル及び、X、Y、ZY、C2 (X2-Y2)、S2 (XY)などラジアル成分を補正するための鞍状コイルから構成されている。400MHz LTS/REBCO NMR 第 1 号機[28]の論文に記載されたように X、Y、ZX、ZY、C2 (X2-Y2)、S2 (XY)などの超伝導シムコイルは REBCO コイルの遮蔽電流によって補正効率が大幅に低下し、第 2 号機においても同じ原因で 2 次のラジアル成分は超伝導シムコイルで完全に補正できなかった。超伝導シムコイルによる磁場補正は磁場マッピングシステム(Resonance Research, FMU1200)を用いて評価を行った。

C) 強磁性(鉄)シム

超伝導シムコイルで補正できなかった ZX、ZY、C2 (X2-Y2)、S2 (XY)など 2 次ラジアル成分は室温ボアで鉄シムによって補正した。前で述べたように、鉄シムは鉄シートを内径 50mm 外径 51mm のステンレス筒の表面上に貼り付けられることによって作られた。各鉄シムの厚さは 0.2mm、純度は 99.5%である。鉄シムの総重量は $\sim 4.5\text{g}$ である。ステンレス筒は室温シムの外側、内層-Z2 シムコイルの内側に取り付けられている。鉄シムの設置スペースはステンレス筒と NMR ボアの間の厚さ $\sim 1\text{mm}$ に限られている。鉄シムの構成はビオ・サバル法則(Biot-Savart law)に基づいて行われた磁場計算によって設計された。ZX、ZY 成分は磁石の中心に対して対称的に配置された 1/2 ターンの鉄シートによって発生させる。この一対の鉄シートを軸方向に動かすことによって X と Y 成分も発生できる。C2 と S2 成分は 1/4 ターンの鉄シート 4 対によって発生する。鉄シムが貼り付けられているステンレス筒は室温シムに取り付けて NMR が励磁されている状態で室温ボアに挿入できる。磁場均一度の補正結果は磁場マッピングシステムで用いて評価を行った。前にも述べたが MRI でも鉄シムを使用しているが鉄シムを使用する際の強力な電磁力をさけるため、鉄シムは MRI が励磁される前に設置される。そのため鉄シムを用いて磁場補正をするため励磁と消磁

を繰り返す必要があるが、本研究で使用される鉄シムは少量で NMR の磁場勾配が MRI より小さいため、電磁力の影響は少なかった。鉄シムを室温ボアに挿入する際には約 4Kg の力で設置・除去ができた。

D) 室温シムコイル

その後 1~4 次までの 22 種の磁場不均一成分を室温シムによって補正した。補正結果は超伝導シムと鉄シムと同じ磁場マッピングシステムを用いて評価した。室温シム(Bruker Biospin 製)は NMR の室温ボアに設置されている。室温シムの最大補正能力は室温シム電流によって発生するジュール熱によって制限される。

2.2.3. NMR スペクトルの線形の最適化と NMR 測定

内層-Z2 シムコイル、超伝導シムコイル、強磁性シム、室温シムコイルを用いて磁石の大きな磁場不均一成分を補正した後、プローブと溶液サンプルを室温シムコイルの内側に設置して NMR スペクトルの線形の最適化と NMR 測定を行った。Fig. 20 は NMR 磁石と測定装置を含む NMR システムを示す。

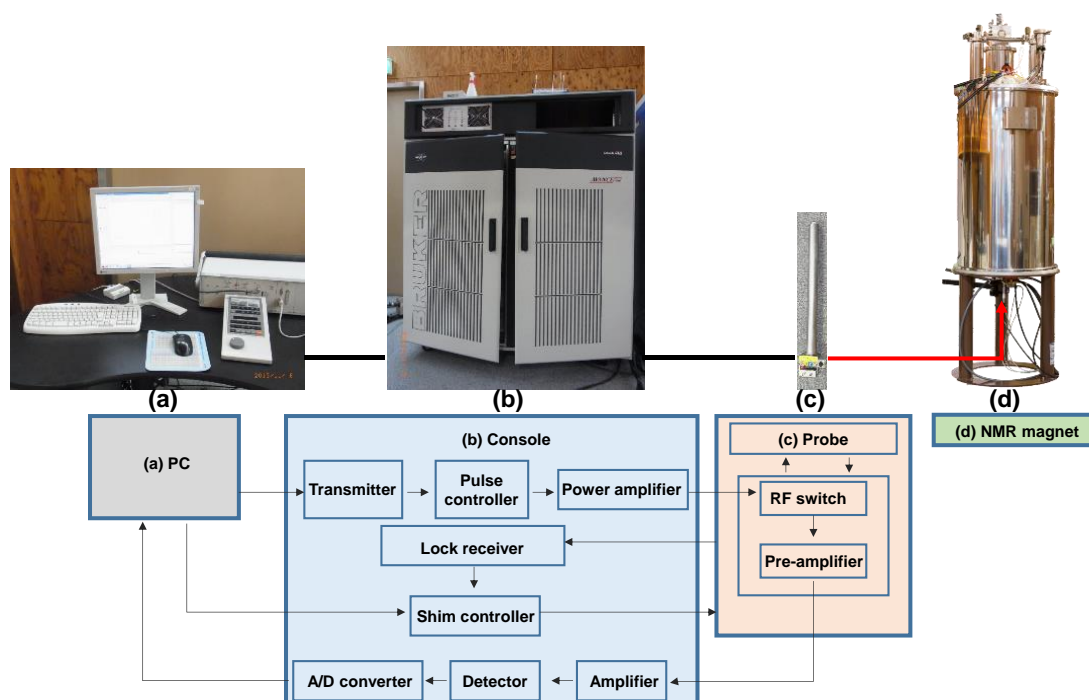


Fig. 20. NMR system

A) NMR 線形の最適化試験

NMR 線形の最適化はマイクロな磁場不均一成分を補正する作業である。NMR 線形の最適化には 1% chloroform in acetone- d_6 サンプルを使用した。パソコンの画面でサンプル内の重水素(^2H)の磁場周波数ロック信号を見ながら手動によって室温シムコイルの 1~7 次の 34 種類のシム電流を調整することにより行った[43]。線形試験を行う際は磁場を重水素ロックで安定化し[39]、室温の窒素ガスを 270 L/h の流量で室温ボアに流すことで、空気中の酸素の磁化による磁場均一度への影響を抑制した。試料はスピンなしの状態でも 90 度パルスで照射し、 ^1H の 1 次元 NMR スペクトルを積算回数 1 で取得した。信号の取り込み時間は 16s とした。線形はピークの高さの 0.55% と 0.11% の位置の線幅(これらの値は、 ^{13}C サテライトの高さ及びその 5 分の 1 に対応する)と、ピークの高さの 50% 位置の線幅(すなわち半値幅)によって評価した。強磁性シムによって生成された副作用(高次ラジアル不均一成分)を考慮した室温シム電流の最適化手順は、後で説明する。

B) NMR 感度試験

次に 0.1% ethyl benzene in CDCl_3 試料を用いて NMR 感度試験を行った。試験中は NMR 線形の最適化試験と同様に室温の窒素ガスを 270 L/h の流量で室温ボアに流し空気中の酸素の磁化による磁場均一度への影響を抑制した。窒素ガスを室温ボアに流した。感度試験はサンプルを 20 Hz でスピニングさせている状態で、90°パルスで照射し、積算回数 1 でスペクトルを取得した。ノイズ強度は 0.4ppm 範囲から取得した。信号の取り込み時間は 0.2s である。

C) タンパク質試料の 2 次元 NOESY 試験

最後に 2 mM Lysozyme in 90% H_2O and 10% D_2O 試料を用いて 2 次元 NOESY 測定を行った。この測定は水素核同士の距離情報を定量化するものであり、構造解析で必須であるが、理想的な磁場均一度が得られていないと実施できない。線形が悪いと溶媒である水のシグナルを効果的に消せず、タンパク質の信号が得られないためである。溶媒の消去方法は WATERGATE を採用した。試験時間は 3h、積算回数は 16 とした。試験中は他の NMR 試験と同様にサンプル周囲に窒素ガスを 270 L/h の流量で流した。試験中サンプルの温度変化は 0.3 K 以下である。また測定中の磁場分布の変化を押さえるためにオートシムを用いた。Table 4 には NMR 試験の実験条件をまとめた。

Table 4. Experimental conditions of the NMR measurement

	Line shape test	Sensitivity test	2D NOESY
Sample	1% chloroform in acetone-d ₆	0.1% ethyl benzene in CDCl ₃	2 mM Lysozyme in 90% H ₂ O and 10% D ₂ O
Sample spinning	None	20Hz	None
Pulse	90 degree pulse	90 degree pulse	90 degree pulse
Gas flow for samples	N ₂	N ₂	N ₂
Number of scans	1	1	16
Acquisition time	16s	0.2s	3h
Temperature change of samples	0.3K \leq	0.3K \leq	0.3K \leq
Other parameters	-	Noise region: 0.4ppm	Water suppression: WATERGATE

2.3. 実験結果

2.3.1. 磁場不均一成分のドリフト

400MHz (9.39T) 磁石は 115.6A で運転を行った。磁場のドリフトを抑えるために 10%の電流掃引逆転法[21]を適応させた。0.01A/s の掃引速度で 127.1A まで電流を上げ、その後 115.6A まで下げた。これらの操作の後磁場マッピングシステムを用いて磁場不均一成分について時間をおいて複数回計測した。電流掃引逆転法を適応させた時間を 0 としたら、磁場ドリフトの測定期間は 362.8h から 671.7h の間計 308.9h である。Fig. 21 は電流掃引逆転法を適応させた後測定した磁場不均一成分の時間変化を示す。図から Z、X、Y など低次の磁場不均一成分は他の磁場不均一成分より大きなドリフトを示す。これは REBCO コイルにおける遮蔽電流のわずかな減衰によっておこる現象である。磁場不均一成分のドリフトは後で述べる強磁性シムで磁場補正をする際に、強磁性シムの設計に対して影響を与える。

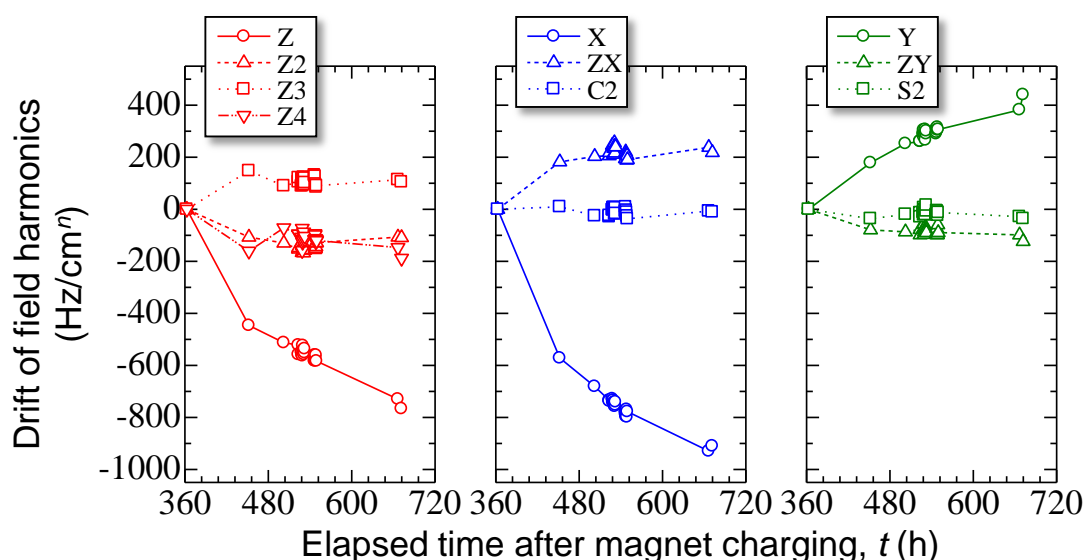


Fig. 21. Temporal drifts of the magnetic field harmonics after the 10 % current sweep reversal operation

2.3.2. 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機における大きな磁場不均一成分の補正結果

A) 内層-Z2 シムコイル

電流掃引逆転法で磁場ドリフトを抑えた後磁場均一度を改善するために磁場補正を行った。まず Z2 不均一成分を定量化するためテスラメータ (METROLAB, PT-2025)用いて、Z 軸 (メインコイル軸)に沿って磁場分布を測定した。Fig. 22 (a) で示すように磁場は顕著な放物線の分布を示し、大きな Z2 不均一成分が観察された。前で述べたように Z2 成分は REBCO コイルに誘導される遮蔽電流による

補正コイルの補正効率の低下によるものである[28]。Table 5(a)が示すように Z2 成分の大きさは $-19807\text{Hz}/\text{cm}^2$ (400MHz NMR 磁石において 49.5ppm)である。この値は超伝導シムコイルの補正能力 $2800\text{Hz}/\text{cm}^2$ の約 7 倍にあたる。1 回目励磁の際も励磁直後の磁場分布から Z2 成分を多項式展開で算出したが、大きさは 2 回目励磁の約半分しかなかった。2 日目の励磁後 Z2 成分が大きくなった原因については第 3 章で詳しく述べる。内層-Z2 シムコイルに 15A の電流を流し、磁場補正を行った。その結果 Z2 不均一成分は Table 5(b)で示すように超伝導シムコイルで十分に補正できる 167Hz まで減少した。

B) 超伝導シムコイル

大きい Z2 成分を補正した後、磁場分布を細かく定量化するために磁場マッピングシステムを用いて磁場分布を測定した。磁場分布は Fig. 22(b)示されている。Z 軸に沿って顕著な正弦波 (X あるいは Y などラジアル成分)及び傾き (z 成分)が示されている。Table 5(b)が示すように Z、Z2、X、Y 成分はそれぞれ $-14,745\text{Hz}/\text{cm}$ 、 $167\text{Hz}/\text{cm}$ 、 $-283\text{Hz}/\text{cm}$ 、 $-10,143\text{Hz}/\text{cm}$ である。これらの成分に対しては超伝導シムコイルを用いてそれぞれ $-31\text{Hz}/\text{cm}$ 、 $53\text{Hz}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{Hz}/\text{cm}$ 、 $-132\text{Hz}/\text{cm}$ まで十分に小さく補正できた。一方 ZX、ZY、C2、S2 振幅はそれぞれ $-5,212\text{Hz}/\text{cm}^2$ 、 $-6,887\text{Hz}/\text{cm}^2$ 、 $-663\text{Hz}/\text{cm}^2$ 、 $1,199\text{Hz}/\text{cm}^2$ を示す。これらの磁場不均一成分は本来超伝導シムの最大補正能力の範囲内である。しかし、1 号機の論文[28]で述べたように、ラジアル 2 次成分に対する超伝導シムコイルの補正効率が REBCO の遮蔽電流によって 10%以下まで大幅に低下し、結果的に $500\text{Hz}/\text{cm}^2$ 以上の不均一成分に対しては完全に消すことができなかった。第 2 号機での 1 回目の励磁でもこれらの成分に対する超伝導シムコイルの補正能力が 5~11%まで低下していたことが確認された。そのためこれらの成分に対しては超伝導シムコイルによる完全なる補正は諦めて、本研究で新しく追加したラジアル成分補正用強磁性シムで補正することにした。

C) 強磁性(鉄)シム

超伝導シムコイルで補正できなかった ZX、ZY、S2 など大きな残留ラジアル成分は鉄シムによって補正した。鉄シムの量は算出された磁場分布と実際の磁場分布の差から調整を繰り返すことによって見出した。これらの試行錯誤は NMR 磁石が励磁のままの状態で行った。鉄シムは 1~2 次のラジアル成分 (X、Y、ZX、ZY、C2(X²-Y²)、S2(XY))成分を発生できるように設計される。鉄シムの設置が終了した後は更に超伝導シムの微調整を行った。鉄シムとその後の超伝導シムの微調整によって磁場補正を行った後の結果を Fig. 22 (d)に示す。磁場分布の振幅は Fig. 22(d)が示すように磁場補正前の 18.3ppm から 3.4ppm まで良くなった。磁

場分布を関数展開して得られた磁場不均一成分については、Table 5 (d)が示すように ZX、ZY、C2、S2 不均一成分はそれぞれ 35 Hz/cm^2 、 22 Hz/cm^2 、 17 Hz/cm^2 、 2 Hz/cm^2 である。これらの値は NMR スペクトルの線形調整作業が可能なレベル($\sim 100\text{Hz/cm}$)である。

ところが、Table 5(d)で示すように、鉄シムは望んでない 3 次以上の高次のラジアル不均一成分を複数発生させた。3 次および 4 次の高次ラジアル成分は鉄シムの使用によって次のように増加した。

Z2Y: $242\text{Hz/cm}^3 \rightarrow 334 \text{ Hz/cm}^3$ (1.4 倍)

ZS2: $139\text{Hz/cm}^3 \rightarrow 886\text{Hz/cm}^3$ (6.4 倍)

Z3X: $140\text{Hz/cm}^4 \rightarrow 411\text{Hz/cm}^4$ (2.9 倍)

Z3Y: $-134\text{Hz/cmcm}^4 \rightarrow 336\text{Hz/cm}^4$ (2.5 倍)

Z2S2: $-222\text{Hz/cm}^4 \rightarrow 703\text{Hz/cm}^4$ (3.2 倍)

これらの鉄シムの副作用については室温シムを用いて補正する。室温シムの補正能力は総発熱によって制限されるため、これらの不均一成分は室温シムの全体補正能力を低下させる。

D) 室温シム

鉄シム及び超伝導シムで磁場補正を行った後、1~4 次の 22 種類の磁場不均一成分 (C4、S4 成分以外)に対して室温シムを用いて補正を行った。Table 5(e)に示すように、室温シムを用いて磁場補正を行った結果、1~4 次までのすべての不均一成分は、 38Hz/cm^n 以下までに補正できた。Fig. 22(e)が示すように磁場分布の振幅は 0.8PPm まで減少した。この値から考えると、プローブとサンプルをいれて NMR 線形の最適化を行うと容易に良い結果が得られるように見える。その結果に対しては、この次に述べる。

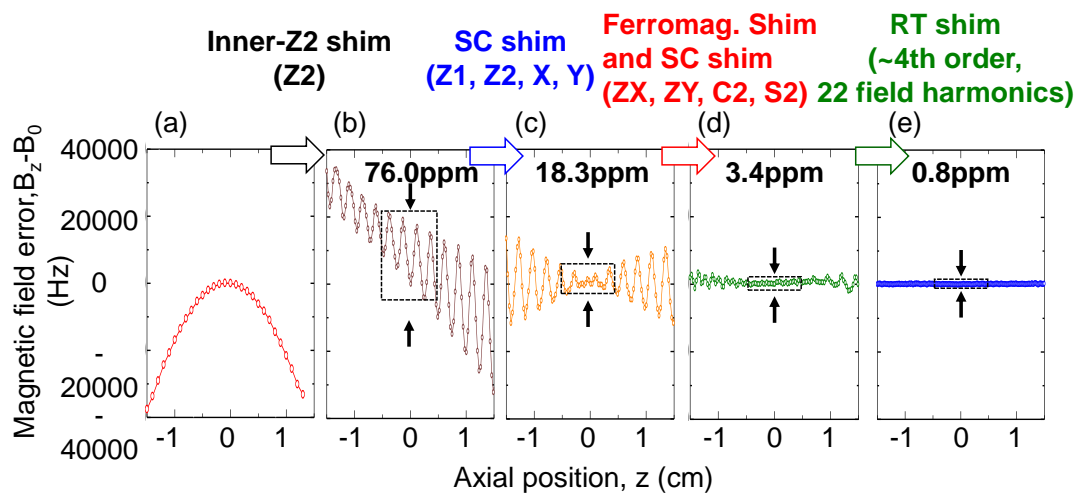


Fig. 22. Magnetic field distribution in the z -axis (a) after the magnet charging, (b) after the operation of the inner- $Z2$ cryoshim coil, (c) after the operation of the outer cryoshim coils, (d) after the operation of the ferromagnetic shim and (e) after the operation of the RT shim coils.

Table 5. Magnetic field harmonics (a) after the magnet charging, (b) after the operation of the inner-Z2 cryoshim coil, (c) after the operation of the outer cryoshim coils, (d) after the operation of the ferromagnetic shim and (e) after the operation of the RT shim coils. The harmonics for (a) was obtained using the NMR Tesla-meter. Those for (b), (c), (d) and (e) were obtained using the field mapping system.

Harmonics	Order, <i>n</i>	Amplitude (Hz/cm ³)					
		(a)After the magnet charging	(b) After the operation of the inner-Z2 cryoshim coil	(c) After the operation of the outer cryoshim coils	(d) After the operation of the ferro. shim	(e) After the operation of the RT shim coils	
Zonal	Z1	1	-1068	-14745	-31	-52	13
	Z2	2	-19807	167	53	7	29
	Z3	3	-767	-873	-811	-688	17
	Z4	4	357	451	417	-491	-29
Tesseral	X	1	-	-283	10	83	-6
	Y	1	-	-10143	-132	0	-2
	ZX	2	-	-5212	-6277	35	-5
	ZY	2	-	-6687	-7668	22	2
	C2	2	-	-663	39	17	0
	S2	2	-	1199	1153	2	0
	Z2X	3	-	766	959	874	-4
	Z2Y	3	-	-77	242	334	4
	ZC2	3	-	542	623	518	-3
	ZS2	3	-	327	139	886	-6
	C3	3	-	118	42	121	1
	S3	3	-	248	232	177	2
	Z3X	4	-	124	140	411	-2
	Z3Y	4	-	23	-134	336	8
	Z2C2	4	-	-206	-304	-128	-4
	Z2S2	4	-	-235	-222	-703	3
ZC3	4	-	157	135	290	8	
ZS3	4	-	50	110	65	-11	
C4	4	-	77	167	-4	19	
S4	4	-	8	-69	-33	-38	

2.3.3. NMR スペクトルの線形最適化試験および感度試験

Fig. 23 は ¹H NMR スペクトルの線形最適化結果を示す。まずは、最適化の初期条件として、Table 5(e)に対応した室温シム電流(磁場分布)から開始した。NMR スペクトルの線形を最適化するために、1~7 次の 34 種類のすべての磁場不均一成分を低次から高次に関連させながら磁場調整(=室温シム電流調整)を行った[43]。その結果を Fig. 23(a)に示す。Fig. 23(a) に示すようにスペクトルの幅は 50%において 5.3 Hz、0.55%において 74.8 Hz、0.11%において 85.2 Hz であり、理想的な線形と比較して遥かに悪い[43]。次に最適化の初期状態はすべての室温シムの電流をゼロにして行い、34 チャンネルの不均一成分について先と同じ方法で磁場調整を行った。しかし、Fig. 23(b)に示すように得られたスペクトルは更に悪い結果

である。詳しくは 50%において 1.7 Hz、0.55 %において 81.1 Hz、0.11%において 105.8 Hz である。そこで最後の NMR 線形の最適化において、初期状態は、3 次以上不均一成分(すなわち室温シム電流)は Table 5(e)に記載した値にして、他の低次成分はゼロにした。NMR スペクトルの線形調整方法としては、まず 3 次以上の不均一成分(すなわち室温シム電流)は固定して、次に他の低次成分を最適化してから最後にすべての 34 種類の不均一成分について調整を行った。Fig. 23(c)で示すように、上記の 2 回の結果よりはるかに優れた線形が得られた。13C のサテライトピークがはっきり観察され、メインピークの 50%、0.55%、0.11%所のスペクトルの幅はそれぞれ 0.53Hz, 8.0Hz, 11.0Hz である。(a)と(b)の最適化方法がうまくいかなかった理由についてはこの後の考察で述べる。

Fig. 24 は線形を最適化した後行った 0.1% ethyl benzene in CDCl₃1 試料の ¹H 感度試験結果を示す。感度は 2.7ppm 所のメチレン基のピーク強度とベースラインにある 0.4 ppm の幅範囲のノイズ領域から得られたノイズの比から算出された。その結果は 318 である。この値は 1 号機[28]で得られた値 28 の 11.4 倍である。今回得られた分解能及び感度を従来の NMR との比較についてはこの後の考察で述べる。

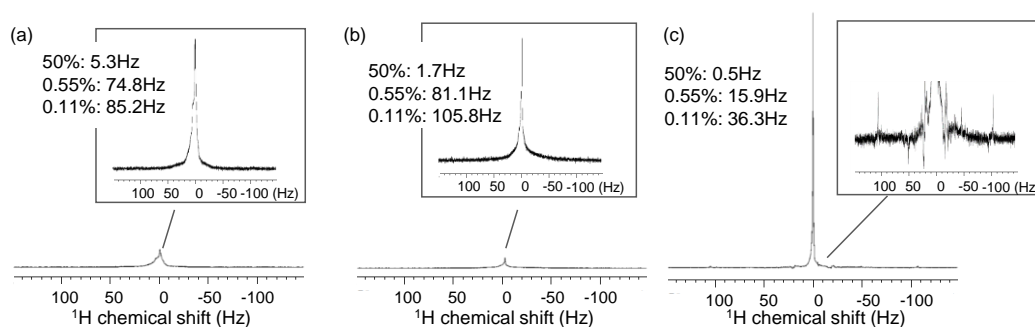


Fig. 23. ¹H NMR spectra for 1% chloroform in acetone-d₆ for the present 400 MHz LTS/REBCO NMR magnet #2 obtained after the line shape optimization with the initial conditions in which (a) the RT shim coil currents corresponding to Table 5(e), (b) all the RT shim coil currents were zero, and (c) the RT shim coil currents for the >2nd degree harmonics were the values corresponding to Table 5(e), and those for the other lower-order harmonics were zero. The spectra were obtained without sample spinning.

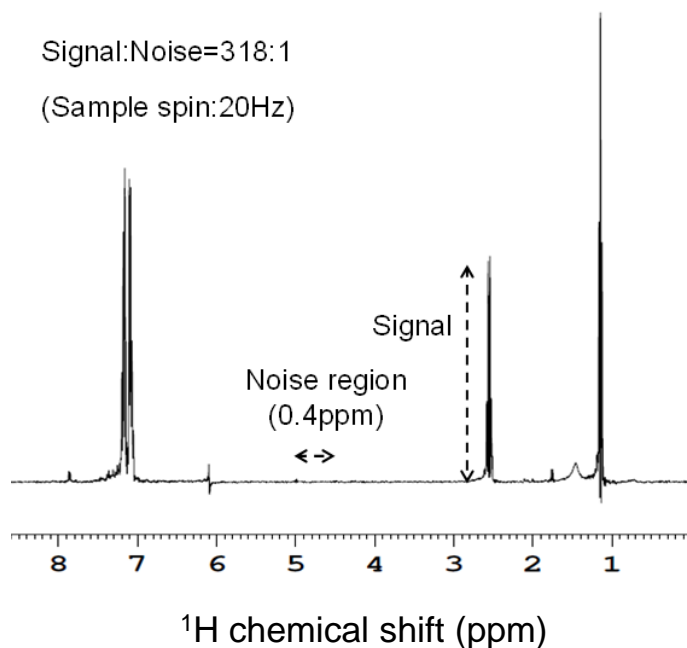


Fig. 24 . A sensitivity test result for the present 400 MHz LTS/REBCO NMR magnet-#2. The sample was 0.1% ethyl benzene in CDCl_3 . The spectrum was obtained from a single scan with sample rotation of 20 Hz.

2.3.4. タンパク質サンプルの 2D NOESY 試験

前の 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 1 号機においては[28]残留した磁場不均一成分によってタンパク質試料の 2D NOESY 試験を諦めざるを得なかった。磁場均一度が悪く線形がととても太いため溶媒である水信号を十分に消せず、タンパク質の信号が水信号に埋もれてしまうからである。Fig. 25 は 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機において得られたリゾチーム試料の 2D NOESY 信号を示す。水信号が上手に消され、NOESY ピーク位置は、500MHz LTS NMR 磁石とほぼ同じであることが確認できた[22]。

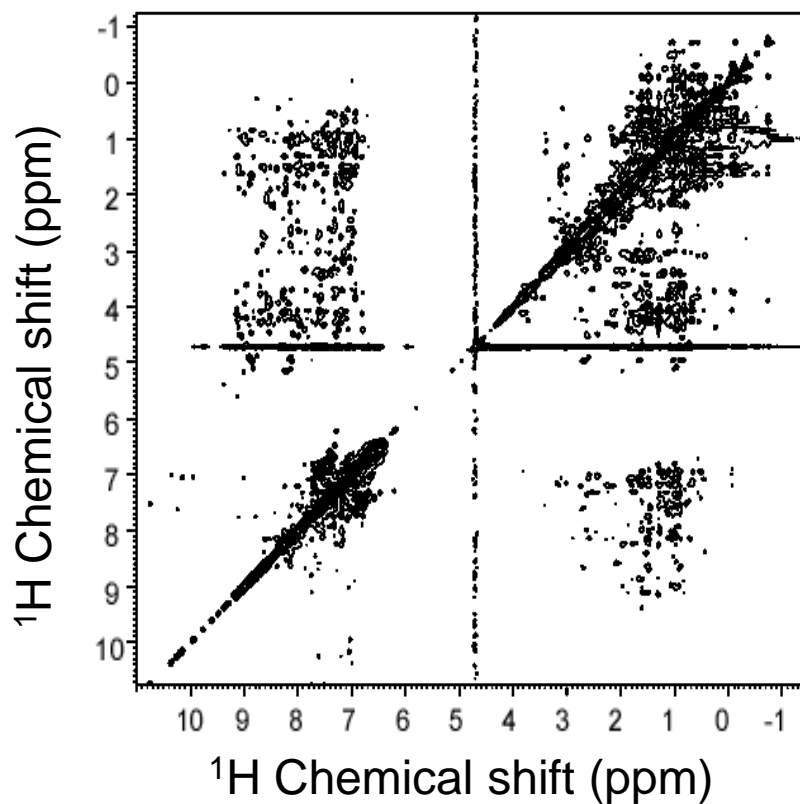


Fig. 25. A 2D NOESY spectrum for 2 mM lysozyme in 90% H₂O and 10% D₂O obtained using the present 400 MHz LTS/REBCO NMR magnet #2. The water signal was suppressed by WATERGATE. The number of scans was 16 and the measurement time interval was ~3 h. Auto RT shimming for Z, Z2, X and Y was in operation during the measurement.

2.4. 考察

2.4.1. 他の NMR 磁石との比較

Table 6 では 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機の NMR 分解能及び感度をほかの NMR 磁石と比較した。(a)は本研究の 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機、(b)は 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 1 号機、(c)は 500MHz LTS/Bi-2223 NMR 磁石 [21]、(d)は従来の 500MHz LTS NMR 磁石[44]である。本研究の 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機の分解能(サンプルのスピニングないときのスペクトルの半値幅)および感度は以前の 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 1 号機と比較して 10 以上倍改善した。NMR 感度が磁場強度の 1.75 乗に比例することを考える[45]と 400MHz で得られた感度(つまり S/N)は 500MHz の磁場では 470 に対応すると見積もられる。この値は遮蔽電流の影響が非常に小さい 500MHz LTS/Bi-2223 NMR 磁石の S/N 512 にかかなり近いレベルである[21]。このように鉄シムを含むシム技術の新しい組み合わせを導入することによって、REBCO コイルの遮蔽電流の影響が強い NMR 磁石においても十分な分解能と感度を得られることが実証された。これらの値は LTS NMR 磁石と比べてわずかに劣っているが、さらなる最適化によってより良い結果が得られると期待できる。

Table 6. Comparison of the NMR spectrum resolution and sensitivity for the 400MHz LTS/REBCO NMR #2 magnet with other magnets.

		(a) 400 MHz LTS/REBCO NMR #2 (present)	(b) 400 MHz LTS/REBCO NMR #1 [28] (previous)	(c) 500 MHz LTS/Bi-2223 NMR[21]	(d) 500 MHz LTS NMR[44]
	Height				
Spectrum width (Hz) ¹⁾	50%	0.2* (0.5 [†])	0.3* (15 [†])	0.61* (-)	0.53* (-)
	055%	7.0* (15.9 [†])	10* (235 [†])	8.7* (-)	8* (-)
	0.11%	19.2* (36.3 [†])	40* (286 [†])	<30* (-)	11* (-)
S/N ratio ²⁾		318	28	512	599

¹⁾ Sample: 1% chloroform in acetone-d₆.

*Sample spinning frequency: 20 Hz.

[†]Without sample spinning.

²⁾ Sample: 0.1% ethyl benzene in CDCl₃. Sample spinning frequency: 20 Hz.

2.4.2. 高分解能 NMR 測定のための鉄シムと室温シムの組み合わせ

実験結果で示したように、磁場の不均一成分が鉄シムなどを初めとする高度な磁場補正方法で補正されたにも関わらず NMR 線形の最適化過程において思わぬ困難に遭遇した。ここでは線形の最適化が思わぬ困難に遭遇した理由及び大きい磁場不均一成分を持つ LTS/REBCO NMR 磁石において NMR スペクトルのスペクトルの線形最適化の適切な手順について述べる。

Table 7(a)及び(b)はそれぞれ Table 5(e)及び Fig. 23(c)に対応する室温シム電流を示す。つまり、鉄シムなどの高度な磁場補正方法でマクロな磁場不均一成分を補正した後と NMR スペクトルの線形最適化に成功した時の室温シム電流を示す。室温シム電流のそれぞれの値は磁場不均一成分である Hz/cm³ で表示した。

本研究の 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機において鉄シムは副作用として望ましくない Z2X、Z2Y、ZC2、ZS2、Z3X、Z3Y、Z2C2、および ZC3 などの高次ラジアル不均一成分を発生した。従って高次の磁場不均一成分は室温シムを用いて高度な補正を行い Table 5(e)に示す磁場均一度まで補正できた。しかし Table 7(a)および(b)が示すように線形の最適化前後を見ると Z、Z2、Z4、X、Y、ZX 及び ZY のような低次の成分のみ明らかに変化した(前後の比は Table 7 の 5 列目の太字で表した)。これは磁場マッピングシステムを NMR プローブに入れ替えた際、低次磁場不均一成分のみが顕著に変化して、他の高次磁場成分はほぼ元の値を保持していること意味する。このことから NMR スペクトルの線形最適化の時に高次成分と低次成分を分けて考える必要がある知見を見出した。今回の実験で実証されたように LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機において線形最適化するための必要な手順は以下になる。

- (1) ≥ 3 次の高次不均一成分は磁場マッピングシステムで得られた室温シム電流の値に固定しておく。
- (2) 1~2 次の低次不均一成分のみ最適化する。
- (3) すべての磁場不均一成分を微調整し最適化する。

もし最初からすべての磁場不均一成分を関連しながら磁場補正をする場合、室温シム電流の組み合わせは最適化ポイント(=室温シム電流値)から外れる傾向があり、よい線形が得られない(Fig. 23(a)と(b)を参照)。

グラジエントシム調整方法[43]も試したが、本 NMR では成功しなかった。原因として LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機は外部電源方式により運転しているので磁場の不安定が大きいこと、REBCO コイルの遮蔽電流及びコイル形状の影響で磁場均一性が悪いためだと考えられる。これに関しては更に検討を深める必要がある。

Table 7 . Values of the RT shim coils current (a) after the compensation of the field inhomogeneity and those (b) after the succeeded NMR spectrum line shape optimization. The 5th column shows the ratio of (b) to (a). The current values are represented in Hz/cmⁿ.

Field harmonics	Order, <i>n</i>	Current for the RT shim coils (Hz/cm ⁿ)			Ratio (b)/(a)
		(a) After correction Table 5 (e)	After the field corresponding to	(b) After the line shape optimization described in Fig. 23 (c)	
Z1	1	218		753	3.5
Z2	2	202		646	3.2
Z3	3	1200		1273	1.1
Z4	4	449		820	1.8
X	1	497		1581	3.2
Y	1	-69		-348	5.1
ZX	2	-454		-930	2.0
ZY	2	-91		147	-1.6
C2	2	-133		-139	1.0
S2	2	-94		-53	0.6
Z2X	3	-1140		-1240	1.1
Z2Y	3	-500		-507	1.0
ZC2	3	-740		-635	0.9
ZS2	3	-531		-415	0.8
C3	3	-251		-263	1.1
S3	3	-171		-159	0.9
Z3X	4	-541		-680	1.3
Z3Y	4	-294		-404	1.4
C4	4	0		0	-
S4	4	0		0	-

2.4.3. 磁場周波数ロック信号レベルの不安定性

NMR スペクトルの線形最適化処理において、磁場周波数ロック信号レベルの時間的な不安定性が観察された。Fig. 26(a)で示すように磁場周波数ロック信号レベルは~100s の周期で変動する。信号レベルの不安定性は、永久電流モードで動作する従来の LTS の NMR 磁石においても観察されたが、本磁石の変動の振幅は、より顕著だった。最適化プロセスにおける干渉変動は、オペレータにとつ

て信号レベルの変化が、室温シム電流の変化によるものか干渉変動によるものか判断できなくなる。

Fig. 26(b)は、磁場周波数ロックを外した時、NMR スペクトルのピーク周波数を記録したことによって得られた中心磁場強度の変動を示している。この変動は直流電源[21][44]に由来する。～100 秒の変動の周期が、Fig. 26(a)に示すロック信号と同等であることを考えると Fig. 26(a)のロック信号の不安定性は、磁場強度の変動によって引き起こされるものだと考えられる。本 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機は非常に大きい Z2 不均一成分を有し、これは直流電源の電流に伴って変動する可能性がある。この不安定性は、NMR 測定中に NMR スペクトルの線形の劣化を引き起こす。従って、Z2 のオートシム動作は、Fig. 23(c)に示したようなシャープな線形形状を維持するために、NMR 測定中に必要とされる。

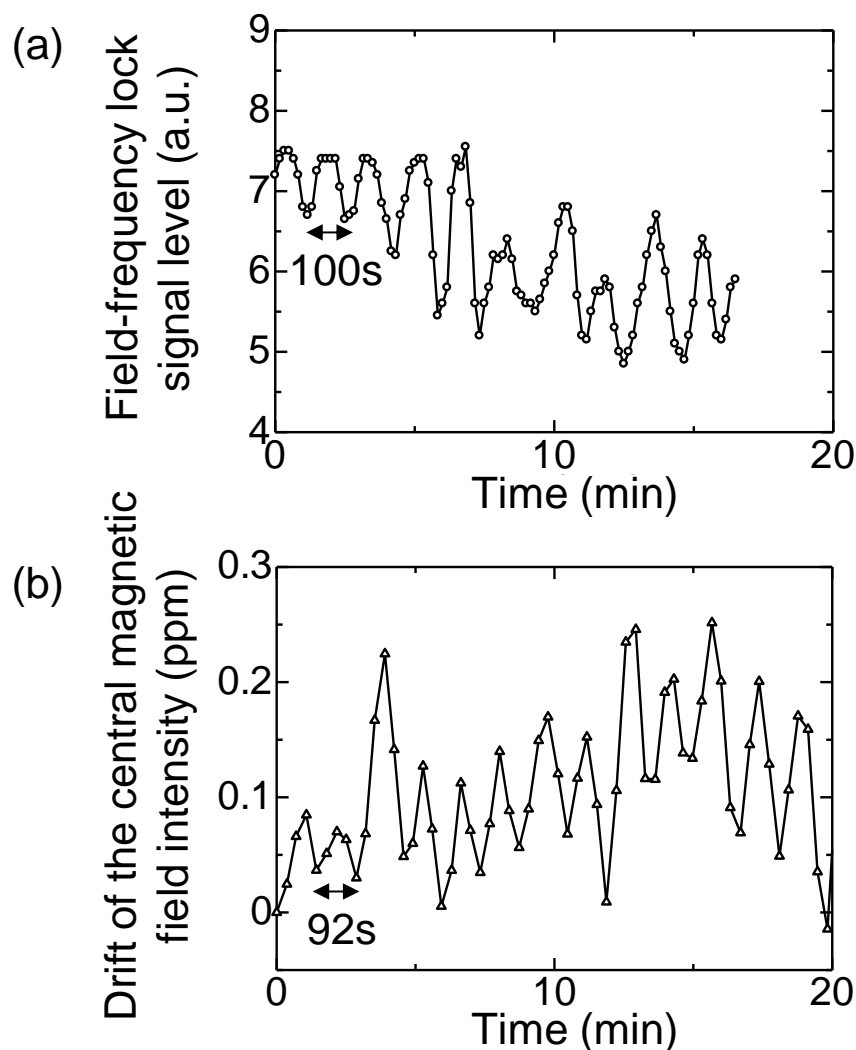


Fig. 26. (a) Temporal change of the signal level of the field-frequency lock for the final stage of the line shape optimization corresponding to the spectrum shown in (a) **Fig. 23** (c). The sample was 1% chloroform in acetone- d_6 . The signal fluctuated with a ~ 100 s cycle. (b) Instability of the magnetic field intensity obtained from peak frequencies of the NMR spectra for 1% chloroform in acetone- d_6 without field-frequency lock operation. The intensity fluctuated with ~ 100 s cycle and the peak-to-peak amplitude of 0.05 – 0.2 ppm. Note that the data for (a) and (b) were obtained separately.

2.4.4. 超高磁場・コンパクト NMR の開発における本研究の意義

研究背景で述べたように遮蔽電流の影響をなくす解決策を見出すことは超高磁場・コンパクト NMR の実現のために不可欠である。解決策の一つは遮蔽電流の低減効果があるマルチフィラメント REBCO 線材[37][38][40]を使用すること、

もう一つは不均一成分を補正する高度な磁場補正技術である。

コンパクトな 1.2GHz LTS/REBCO NMR 磁石[28]の設計において複数の REBCO コイルの半径方向厚さの合計は 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石より数倍大きい。これは例え遮蔽電流の低減効果があるマルチフィラメント REBCO[37][38][40]線材を使用したとしても遮蔽電流の影響は依然として存在することを意味する。さらに困難なことに REBCO コイルを使用した NMR ではラジアル不均一成分の種類や大きさについて予想することは極めて困難であることである。その際に本研究で使用した強磁性シムは大きな意義を持つ。鉄シムの特徴は予測不可能な複数の不均一成分に対して現場で簡単に設計、製造することができ、且つ素早く簡単に調整の試行錯誤ができるため、いわゆる「アクティブ」シムコイルのように使用可能な点である。鉄シムを使用する場合には、室温シムコイルを用いて鉄シムの副作用によって生成される高次ラジアル成分を上手に補正することで鉄シムをサポートする必要がある。

超高磁場・コンパクト NMR に鉄シムを適用させるためには、鉄シムの磁化率の温度依存性、強い電磁力が鉄シムの設置及び除去に与える影響など課題をさらに検討する必要がある。

2.5. 結論

本章で得られた結論を以下にまとめる。

- 遮蔽電流の影響で均一な磁場を作ることが困難な 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機において、磁場均一度の補正、NMR スペクトルの線形最適化、感度試験、タンパク質サンプルの 2D NOESY 試験を行った。
- 優れた NMR スペクトルの線形形状、感度、およびタンパク質の 2D NOESY NMR 測定結果が示された。
- 高分解能 NMR 測定は (a)予測不可能なラジアル磁場不均一成分に対して迅速に対応できる鉄シムなど高度な磁場補正技術 (b)望ましくない高次ラジアル不均一成分を発生する鉄シムの副作用を考慮した NMR スペクトルの線形最適化の適切な手順の二つのコンビネーションによって実現できる。
- 本研究で得られた磁場補正技術は今後開発を目指す超高磁場・コンパクト NMR 磁石の開発において必要である。

第3章 REBCO 高温超伝導コイルを使用した NMR 磁石における内層磁場補正コイルの常伝導転移の影響

3.1. はじめに

第1章で述べたように、核磁気共鳴分光装置 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) は化学、物理学、構造生物学、材料科学の分野で広く使用されている。NMR 磁石の分解能と感度は磁場強度とともに大幅に増加するため、より大きい磁場強度が求められている。しかし NMR 磁石に広く使用されている従来の低温超伝導(LTS)コイルは 23.5T(^1H の核磁気共鳴周波数が 1GHz)を超える磁場で使用できない[18]。一方、フープ応力耐性が高い RE(レアアース) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (REBCO) 高温超伝導(HTS) [18]と LTS コイルを組み合わせると 1GHz を大きく超える 超高磁場 NMR 磁石が可能になる。我々は 400MHz(9.39T) LTS/REBCO NMR 磁石第1号機を開発し運転を行った[28] (1.3 参照)。しかし、変化する磁場に置かれた REBCO 線材の超伝導層の表面に誘導される遮蔽電流[32]は空間的均一な磁場の発生を妨げる。第1号機の実験結果で明らかになったように、磁石の励磁中に誘導された遮蔽電流はメインコイルの外側に設置されている Z2 不均一成分を補正するための補正コイルの磁場を遮蔽する。その結果、メインコイルが持っている Z2 成分が顕著に表れる[28]。

磁場を発生するメインコイル(REBCO コイルと LTS コイル)と Z2 補正コイルは直列につながり、一つの励磁電源で通電されるため、補正コイルによって補正されるべき Z2 不均一成分[46]が補整できなかった。400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第1号機の経験に基づいて、我々は効果的に Z2 成分を補正する新しい磁場補正コイルを REBCO コイルの内側に設置した 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第2号機を開発した(2.1 参照)。このシムコイルを内層-Z2 シムコイルと呼んでいる。

400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第2号機が問題なく励磁され、マクロな磁場不均一成分の補正が終わり(2.2.2 参照)NMR スペクトルの線形最適化作業に入った時に、磁石の直流電源と冷凍機の圧縮機に冷却水を供給する水冷チラーが故障によって止まってしまった。この予期しない事象によって NMR 磁石が消磁された。

磁石が消磁する過程で内層-Z2 シムコイルはメインコイルから磁束が転送され、高い誘導電流によりクエンチ(超伝導の常電導転移)を繰り返した。コイルにダメージがないことを確認した後、磁石は再び励磁され、いくつかの磁場不均一成分が第1回目の励磁と比べて増加したことが判明された。つまり磁場の均一度が悪くなった。本章では超高磁場 NMR 磁石用内層シムコイルのリスクを明確にするため検討を行った。

3.2. 実験

内層-Z2 シムコイル方式 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機の断面図と主要なパラメータは第 2 章の Fig. 17 及び Table 3 に示した。Fig. 27 は磁石の電気回路の概略図を示す。REBCO 内層コイル、LTS(Nb₃Sn 及び NbTi)外層コイル、補正コイルは直列につながり、高安定化直流電源(Model 854, Danfysik)によって連続的に電流を供給される[21][28]。電源遮断後のダンプモードでは蓄積されたエネルギーが電源側のダイオードで消費された(Fig. 27 ご参照)。

Fig. 17 で示したように内層-Z2 シムコイルは Nb₃Sn 線材で巻かれ、REBCO コイルの内側に配置されている。従ってコイルはメインコイルと強い磁気カップリング効果を示す。内層シムコイルは永久電流スイッチ(PCS)によって永久電流モードで動作する。コイルは高い常伝導伝播によって自己保護されている(NZPV)。すべてのコイルは液体ヘリウムで冷却されている。第 2 章でも述べたように蒸発した液体ヘリウムはクライオスタットの上に取り付けられている 4.2K パルスチューブ冷凍機(SRP-082B-F70H, Sumitomo Heavy Instruments, Ltd.)を使用して再凝縮し NMR 磁石に戻した。電源と冷凍機用圧縮機は冷却装置からの冷却水で冷却した。

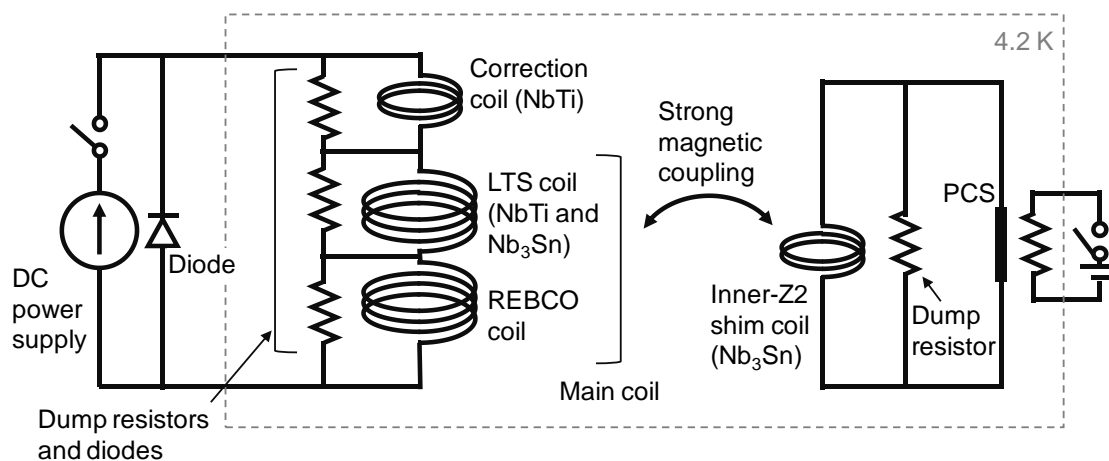


Fig. 27. Schematic of the electric circuit of the LTS/REBCO NMR magnet during a dump mode.

3.3 実験結果及び考察

3.3.1. 内層-Z2 シムコイルの電磁誘導クエンチ

チラーが停止したことで冷却水の供給が止まり、直流電源とパルスチューブ冷凍機が停止した。その後、磁石のエネルギーは直流電源内部の抵抗(ダイオード)により消費された。Fig. 28(a)の左側の縦軸は消磁中の磁石の電流を示す。t = 0 は直流電源のブレーカが開いた時刻である。Fig. 28 (a)に示すように、直流電源内部のダイオードにより 0.055 A/s の消磁速度で初期値である 116 A から 35 分をかけて 0 A になった(o印で表記)。消磁速度は通常の励消磁の 5.5 倍の速度である。Fig. 28(b)で示すように t=0 における REBCO と磁石全体の誘導電圧はそれぞれ 0.2 V と -5.1 V である。

Fig. 28 (b)の(A')、(B')、(C') および(D')に示すように消磁中に REBCO コイル電圧(V_{REBCO})において誘導電圧のスパイクが観察された。これらのスパイクは、内側-Z2 シムコイルのクエンチを示す。つまりメインコイルからの電磁誘導により内層-Z2 シムコイルに臨界電流を超える電流が流れクエンチしたことである。内層-Z2 シムコイルは永久電流モードで動作し、クエンチするまで電流が増え続けていた。REBCO コイル上端部の径方向磁場 B_r (Fig. 28 (a)において△印で表記)も (A)、(B)、(C)、(D) において突然落ちる不連続な振る舞いを示す。Fig. 28 (b)で示すように V_{REBCO} のスパイクの振幅はクエンチする回数を追うごとに大きくなっている。これは磁石の消磁に伴い磁場の強度が小さくなり、内層 Z2 シムコイルの臨界電流が上昇し、より高い電流でクエンチが起きるようになったためである。

Fig. 28 (b)の(C')点で内層-Z2 シムコイルのクエンチが起きた後 t=12~27 min の間は V_{REBCO} の値が元に戻っていない。これは(C')において起きた内層-Z2 シムコイルのクエンチに伴い永久電流スイッチ(PCS)もクエンチし、常伝導状態になったためである。この間は内層-Z2 コイルに誘導された電流が PCS においてジュール熱に変換されるので、内層-Z2 シムコイルにクエンチは起きていない。その後 t=27 min において PCS が超伝導状態に回復したため、(D')において再度内層-Z2 シムコイルにクエンチが起きている。内層-Z2 シムコイルの誘導電圧と 288s の継続時間を考えると Fig. 28 (D')で内層-Z2 シムコイルに誘導された電流は 248A と推定される。

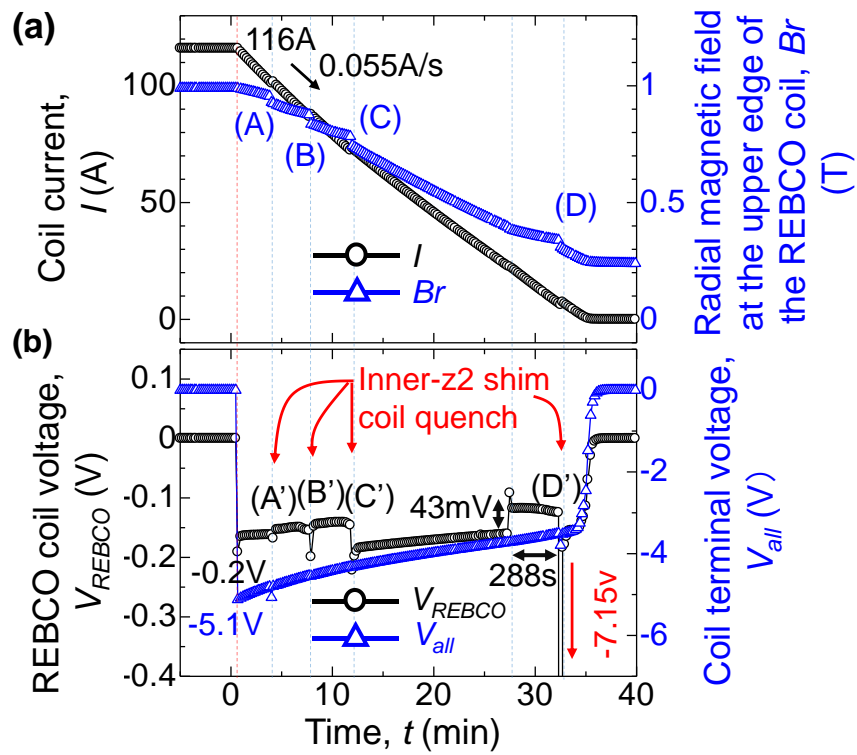


Fig. 28. (a) The coil current of the LTS/REBCO NMR magnet and the radial magnetic field at the upper end of the REBCO inner coil during the discharging. (b) The REBCO coil voltage (V_{REBCO}) and the overall voltage of the magnet (V_{all}) during the discharging process. The breaker of the DC power supply opened at $t = 0$ min.

3.4. 内層-Z2 シムコイルのクエンチが磁場分布に与える影響

磁石消磁後コイル軸に(すなわち z 軸)沿って残留磁場分布[47]をホールセンサ (HGCA-3020, Lake Shore Cryotronics, Inc.)を用いて測定した。測定の精度は約 0.1mT である。Fig. 29 に示すように残留磁場は REBCO コイルに誘導される遮蔽電流によって発生する。このような磁場分布は一般的に LTS/HTS NMR[13][48]で見られるが、今回測定した磁場分布では磁石中心付近において磁場分布が凸の形状を示している。Fig. 29 の白○で示すように過去に内層-Z2 シムコイルのない LTS/RECO NMR 磁石第 1 号機 (500MHz)[28]でも同様の測定を行ったが、このような分布は見られなかった。この部分を多項式展開すると Z2 成分が -11435 Hz/cm^2 (400 MHz に対して -28.6 ppm)含まれている。このような磁場分布は以下に説明できる。消磁中に内層-Z2 シムコイルに高い誘導電流が流れ大きいな Z2 成分を含む磁場を形成し、この磁場が遮蔽電流磁場を誘導した。すなわち、内層-Z2 シムコイルによって生成された磁場分布が遮蔽電流によってコピーされたことになる。

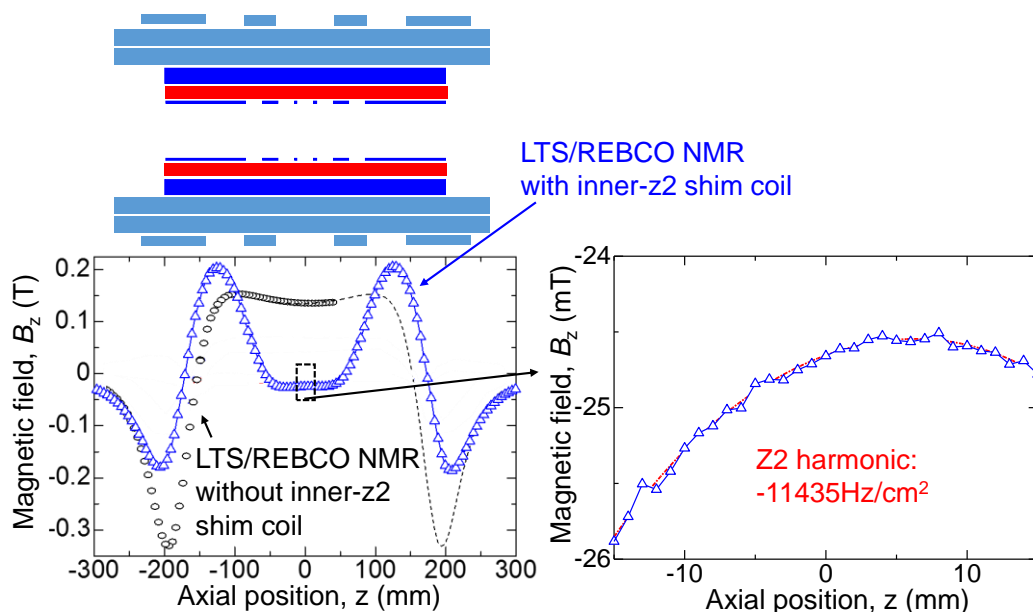


Fig. 29. Residual magnetic field profiles along the z-axis after the magnet discharge, which were measured with a Hall sensor. The fields were generated by the screening current in the REBCO coil. The open triangles (\triangle) show the profile obtained after the unexpected discharge of the present LTS/REBCO NMR magnet operated at 400 MHz (9.39 T), accompanied by the induced-quenches of the inner-Z2 shim coil. The open circles (\circ) show the profile obtained after the controlled discharge of an LTS/REBCO NMR magnet without an inner-shim coil operated at $<525 \text{ MHz}$ (12.3 T) [28].

Fig. 30 の白○は 400MHz (9.39T)まで再励磁したとき磁石中心の Z 軸に沿った磁場分布を示す。Z2 成分は- 19807 Hz/cm²の大きさであった。Fig. 30 の黒△に示すように 1 回目の励磁において Z2 成分は-9389 Hz/cm²だったので、2 回目の励磁では 1 回目の励磁の時より~10000 Hz/cm²大きい。残留磁場分布の Z2 成分が 11435 Hz/cm²(Fig. 29 の挿入図をご参照)であることを考えると、消磁時の内層 Z2 シムコイルクエンチによって発生した残留磁場(遮蔽電流磁場)の Z2 成分が 2 回目の励磁過程でも保存され磁場分布に重畳したのである。

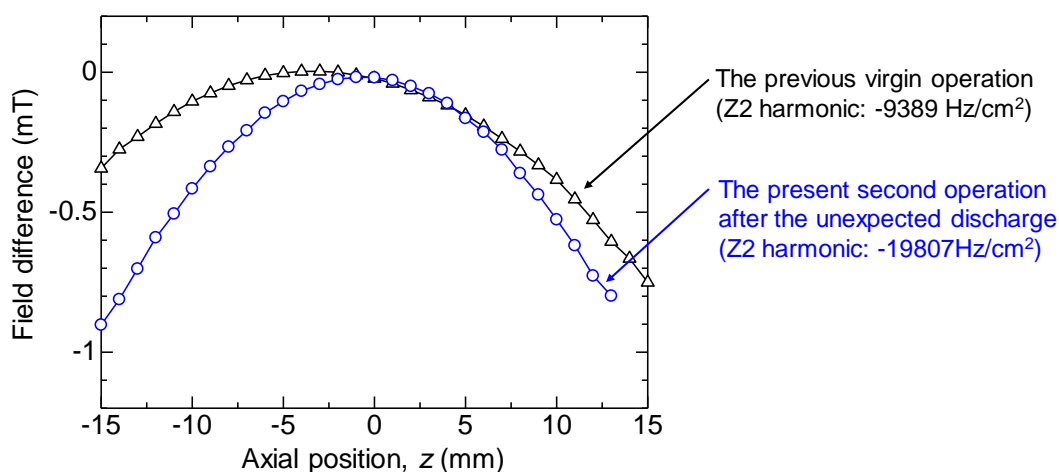


Fig. 30. Axial magnetic field profiles along the z-axis at the center of the LTS/REBCO NMR magnet operated at 400 MHz (9.39 T). The field was measured with a NMR Teslameter (PT2025, Metrolab Technology SA). The open circles (○) and the open triangles (△) respectively represent the profiles for the present second operation after the unexpected discharge and that for the previous virgin charging.

Z2 成分を内層シムコイルを用いて完全に補正した後、磁場マッピングシステム(FMU-1200, Resonance Research, Inc.)を用いて細かく磁場分布を測定した。第 2 章でも述べたように、小さな NMR サンプルを 2.5mm の回転ピッチ、半径 8.5mm の螺旋経路に沿って軸方向 30mm の間隔の間で移動させながら螺旋経路の各点で軸方向の磁場を測定した。Z=±15mm で測定した磁場分布を 4 次までルジャンドル関数展開した[46]。磁場均一性はアキシャル(軸方向)成分(Z1, Z2, Z3, ...)とラジアル(径方向)成分(X, Y, ZX, ZY, ...)で評価した[46][49]。

Fig. 31 は内層-Z2 シムコイルで Z2 成分を調整した後、磁場マッピングシステムで測定した磁場分布を示す。丸(○)が示すように再励磁後の磁場分布の振幅は三角(▲)が示す第 1 回目の励磁の時より明らかに大きくなり磁場均一度が悪くなった。Table 8 は Fig. 31 の磁場分布をルジャンドル関数展開した結果を励磁 1 回目の励磁の時と比較した結果である。X、 Y、 ZX、 ZY など低次のラジアル

不均一成分が励磁 1 回目時と比べて~1.5 倍に大きい。内層 Z2 シムコイルのクエンチによって発生した遮蔽電流がアキシャル不均一成分だけではなく、ラジアル磁場不均一性も同様に増加させたことが明らかになった。これは以下のように解釈する。REBCO コイルの形状[28]の歪によって発生するラジアル不均一成分が内層-Z2 シムコイルの磁場によって誘導される遮蔽電流磁場によって増幅されたことである。

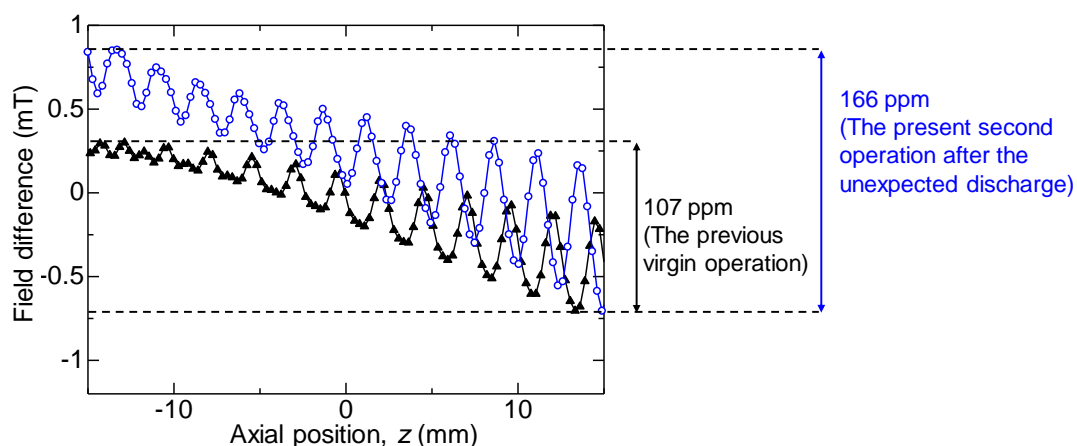


Fig. 31. Axial magnetic field profiles along a spiral path in the center of the LTS/REBCO NMR magnet operated at 400 MHz (9.39 T), as measured with a field mapping unit. The open circles (○) and the closed triangles (▲) respectively represent the profile for the present second operation after the unexpected discharge and that for the previous virgin operation.

Table 8. Field error harmonics for the magnetic field profiles presented in **Fig. 31**. These were measured after the correction of the Z2 error harmonic.

Harmonics	Order, n	Amplitude (Hz/cm ^{n})		
		The previous virgin operation	The present second operation after the unexpected discharge	
Zonal (Axial)	Z	1	-12008	-14745
	Z2	2	-1246	167
	Z3	3	731	-873
	Z4	4	-160	451
	X	1	-4382	-283
	Y	1	-5283	-10143
	ZX	2	-3548	-5212
	ZY	2	-4164	-6687
Tesseral (Radial)	C2	2	-205	-663
	S2	2	2225	1199
	Z2X	3	-49	766
	Z2Y	3	-423	-77
	ZC2	3	196	542
	ZS2	3	87	327
	C3	3	115	118
	S3	3	121	248

本研究で示すように内層-Z2 シムコイルはメインコイルとのカップリング作用が強くダンプモード(あるいはメインコイルのクエンチ)においていくつかの問題を示した。400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第2号機の内層-Z2 シムコイルは Nb₃Sn 線材から製造され、早い常電導伝播(NZPV)[50]によってクエンチから自己保護を行いコイルにダメージはなかった。しかし超 1GHz (23.5T)NMR 磁石では Nb₃Sn コイルは使用できないため、内層シムコイルを高温超伝導線材(HTS)で製造しないとイケない。しかし HTS 内層シムコイルは常電導伝播が非常に悪いため、今回のように誘導クエンチが発生した場合、HTS コイルの温度はコイルがダメージを受ける危険値まで上昇し、Nb₃Sn コイルのように自己保護ができない [34]。

さらに本研究で示されたようにシムコイルに誘導される大電流は、追加的に REBCO コイルに遮蔽電流を発生させ、磁場均一性を悪くさせる。このように内層-Z2 シムコイルの使用はコイル自身のダメージと磁場均一度を悪化させる危険性を持っている。

予期しないメインコイルの消磁またはクエンチによって内層シムコイルが高い誘導電流でクエンチすることを防止するためには PCS ヒーターが内層シムコイルの電流の変化を感知して自動的に ON の状態になるシステムの開発が必要

になる。メインコイルがクエンチした場合、大電流は数秒以内にシムコイルと REBCO コイルに誘導される。そのため PSC ヒーターには素早い動作が求められる。また十分大きい保護抵抗もシムコイルと REBCO コイルのピーク電流を抑制するために必要となる[34]。

3.5. 結論

本章では 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機において予想外の消磁による内層-Z2 シムコイルのクエンチが磁石に与える影響について調べた。本章では以下の結論が得られた。

- 1) 消磁中内層-Z2 シムコイルにおいて電磁誘導クエンチが発生した。シムコイルが HTS コイルで巻かれた場合このようなクエンチはコイルにダメージを与える可能性がある。
- 2) これらのクエンチは REBCO コイルに追加の遮蔽電流磁場を誘導することで磁場の均一度を悪くさせる。
- 3) 高磁場 LTS/REBCO NMR 磁石を設計する際は内層シムコイルのこれらのリスクを考慮して設計するべきである。

第4章 総括

4.1 結論

I. 本研究では 400MHz LTS/REBCO NMR 磁石第 2 号機において空間的な磁場の均一度を高分解能 NMR 測定に必要な 10^{-9} (1ppb)レベルまで高くする高精度磁場の発生技術について研究した。

- ① REBCO(レアアース系)高温超伝導コイルを使用した NMR 磁石において、磁場精度調整用の超伝導コイル・銅コイル(室温シムコイル)と、磁性材料(鉄シム)を配置して磁場をコントロールする方法を組み合わせ、上記のレベルの高精度磁場を発生させる技術を確立した。
- ② この磁場の中で、NMR 測定で最も難易度の高いタンパク質試料の分析(2D NOESY)が可能なことを示し、本技術の有用性を実証した。

II. この磁場調整技術を組み込んだ NMR 磁石の緊急停止時における実用上の問題を明らかにし、本技術を実装する上での有効な構成を明確にした。

- ① 内層シムコイルが高温超伝導コイル(HTS)で巻かれた場合このようなクエンチはコイルにダメージを与える可能性がある。
- ② これらのクエンチはREBCO コイルに追加の遮蔽電流磁場を誘導することで磁場の均一性を悪化させる。
- ③ 超高磁場・コンパクト LTS/REBCO NMR を設計する際は内層シムコイルのこれらのリスクを考慮して設計するべきである。

4.2 今後の課題

超高磁場・コンパクト LTS/HTS NMR 磁石の開発においては主に以下の課題がある。今後はこれらの課題について検討していく

- ① 電磁力集中によるコイルの劣化
- ② HTS コイルのジョイント部分の発熱問題
- ③ 強磁性シムの温度依存性が磁場均一度に与える影響
- ④ 強い電磁力が強磁性シムの設置と撤去に与える影響
- ⑤ HTS 線材の単長が NMR 磁石の設計に与える影響

参考文献

- [1] IEE オーム社 超電導エネルギー工学 仁田旦三編著 (2006).
- [2] R. R. Ernst, Nuclear Magnetic Resonance Fourier Transform Spectroscopy (Nobel Lecture), Bioscience Reports, Vol. 12, No. 3, 143-187,(1992)
- [3] 吉川正敏, 木吉司, 「930 MHz NMR マグネットの開発」, 2004 年, 低温工学, 39 巻, 12 号
- [4] D. I. Hoult, Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, John Wiley & Sons Inc, 7 (1996), 4256-4266.
- [5] T. Kiyoshi, A. Otsuka, S. Choi, S. Matsumoto, K. Zaito, T. Hase, M. Hamada, M. Hosono, M. Takahashi, T. Yamazaki, and H. Maeda, NMR Upgrading Project towards 1.05GHz, IEEE Trans. Appl. Supercond., 18, 860-863, 2008.
- [6] K. Hashi, S. Ohki, S. Matsumoto, G. Nishijima, A. Goto, K. Deguchi, K. Yamada, T. Noguchi, S. Sakai, M. Takahashi, Y. Yanagisawa, S. Iguchi, T. Yamazaki, H. Maeda, R. Tanaka, T. Nemoto, H. Suematsu, T. Miki, K. Saito, T. Shimizu, Achievement of 1020 MHz NMR, J. Mag. Res., 256, 30-33, 2015.
- [7] G. Nishijima, S. Matsumoto, K. Hashi, S. Ohki, A. Goto, T. Noguchi, S. Iguchi, Y. Yanagisawa, M. Takahashi, H. Maeda, T. Miki, K. Saito, R. Tanaka, and T. Shimizu, Development of Beyond-1 GHz NMR system – Successful Upgrade of 920 MHz NMR magnet to 1020 MHz Using Bi-2223 Innermost Coil –, Submitted to IEEE Trans. Appl. Supercond.
- [8] Z. Gan, H. Kwak, M. Bird, T. Cross, P. Gor'kov, W. Brey, and K. Shetty, High-field NMR using resistive and hybrid magnets, J. Mag. Res., 191, 135-140, 2008.
- [9] Y. Y. Lin, S. Ahn, N. Murali, W. Brey, C. R. Bowers, and W. S. Warren, High-resolution, >1 GHz NMR in unstable magnetic fields, Phys. Rev. Lett., 85, 3732-3735, 2000.
- [10] M. D. Bird, H. Bai, S. Bole, J. Chen, I. R. Dixon, H. Ehmler, A. V. Gavrilin, T. A. Painter, P. Smeibidl, J. Toth, H. Weijers, T. Xu, and Y. Zhai, The NHMFL hybrid magnet projects, IEEE Trans. Appl. Supercond., 19, 1612-1616, 2009.
- [11] Home page of National High Magnetic Field Laboratory; <https://nationalmaglab.org/>.
- [12] Y. Iwasa, HTS and NMR/MRI magnets: Unique features, opportunities, and challenges, Physica C, 445-448, 1088-1094, 2006.
- [13] S. Hahn, J. Bascunan, H. Lee, E. S. Bovrov, W. Kim, M. C. Ahn, and Y. Iwasa, Operation and performance analyses of 350 and 700 MHz low-/high-temperature superconductor nuclear magnetic resonance magnets: A march toward operating frequencies above 1 GHz, J. Appl. Phys., 105, 024501, 2009.
- [14] N. Ayai, S. Kobayashi, M. Kikuchi, T. Ishida, J. Fujikami, K. Yamazaki, S. Yamade,

- K. Tatamidani, K. Hayashi, K. Sato, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Osamura, J. Shimoyama, H. Kamijyo, Y. Fukumoto, Progress in performance of DI-BSCCO family, *Physica C*, 468, 1747-1752, 2008.
- [15] T. Nakashima, S. Kobayashi, T. Kagiya, K. Yamazaki, M. Kikuchi, S. Yamade, K. Hayashi, K. Sato, J. Shimoyama, H. Kitaguchi, H. Kumakura, Recent R&D progress on DI-BSCCO wires with high critical current properties, *Physica C*, 471, 1086-1089, 2011.
- [16] D. Larbalestier, J. Jiang, U. Trociewitz, F. Kametani, C. Scheuerlein, M. Dalban-Canassy, M. Matras, P. Chen, N. C. Craig, P. J. Lee, and E. E. Hellstrom, Isotropic round-wire multifilament cuprate superconductor for generation of magnetic fields above 30 T, *Nat. Mat.*, 13, 1-7, 2014.
- [17] F. Kametani, J. Jiang, M. Matras, D. Abraimov, E. E. Hellstrom, and D. C. Larbalestier, Comparison of growth texture in round wire Bi2212 and flat Bi2223 wires and its relation to high critical current density development, *Scientific Reports*, 5, 8285, 2015.
- [18] D. W. Hazelton, V. Selvamanickam, J. M. Duval, D. C. Larbalestier, W. D. Markiewicz, H. W. Weijers, and R. L. Holtz, Recent development in 2G HTS coil technology, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 19, 2218-2222, 2009.
- [19] H. Maeda and Y. Yanagisawa, Recent developments in high-temperature superconducting magnet technology (Review), *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 24, 4602412, 2014.
- [20] C. Senatore, M. Alessandrini, A. Lucarelli, R. Tediosi, D. Uglietti, and Y. Iwasa, Progresses and challenges in the development of high-field solenoidal magnets based on RE123 coated conductors, *Supercond. Sci. Technol.*, 27, 103001 (26 pp), 2014.
- [21] Y. Yanagisawa, H. Nakagome, K. Tenmei, M. Hamada, M. Yoshikawa, A. Otsuka, M. Hosono, T. Kiyoshi, M. Takahashi, T. Yamazaki, and H. Maeda, Operation of a 500 MHz high temperature superconducting NMR: Towards an NMR spectrometer operating beyond 1 GHz, *J. Mag. Res.*, 203, 274-282, 2010.
- [22] T. Kiyoshi, S. Choi, S. Matsumoto, K. Zaitso, T. Hase, T. Miyazaki, M. Hamada, M. Hosono, Y. Yanagisawa, H. Nakagome, M. Takahashi, T. Yamazaki, and H. Maeda, HTS-NMR: Present Status and Future Plan, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 20, 714-717, 2010.
- [23] A. Otsuka, T. Kiyoshi, Design of a high-field magnet under constant hoop stress, *J. Cryogenic Soc. Jpn.* 42 (2007) 196–205. Written in Japanese.
- [24] G. Nishijima, H. Oguro, S. Awaji, K. Watanabe, K. Shikimachi, N. Hirano, and S. Nagaya, Transport characteristics of CVD-YBCO coated conductor under hoop stress,

- IEEE Trans. Appl. Supercond. 18 (2008) 1131-1134.84.
- [25]ブルカー・バイオスピン株式会社ホームページ: <https://www.bruker.com/jp>
- [26]J. Bascuñán, S. Hahn, D. Park, and Y. Iwasa, A 1.3-GHz LTS/HTS NMR Magnet— A Progress Report, IEEE Trans. Appl. Supercond., 21 (2011) 2092-2095.
- [27]Y. Yanagisawa, R. Piao, H. Nakagome, M. Hamada, S. Matsumoto, T. Kiyoshi, H. Suematsu, A. Takizawa, M. Takahashi, H. Maeda, Development and operation of a LTS/REBCO NMR magnet operated at 400 MHz (9.4 T), 23rd International Conference on Magnet Technology, 1OrBC-08, Boston, MA, USA, July 2013
- [28]Y. Yanagisawa, R. Piao, S. Iguchi, H. Nakagome, T. Takao, K. Kominato, M. Hamada, S. Matsumoto, H. Suematsu, X. Jin, M. Takahashi, T. Yamazaki, and H. Maeda, Operation of a 400 MHz NMR magnet using a (RE:Rare Earth)Ba₂Cu₃O_{7-x} high-temperature superconducting coil: Towards an ultra-compact super-high field NMR spectrometer operated beyond 1 GHz, J. Mag. Res., 249, 38-48, 2014.
- [29]T. Nakashima, K. Yamazaki, S. Kobayashi, T. Kagiya, M. Kikuchi, S. Takeda, G. Osabe, J. Fujikami, and K. Osamura, Drastic improvement in mechanical properties of DI-BSCCO wire with novel lamination materials, IEEE Trans. Appl. Supercond., 2015 (submitted for publication)
- [30]柳澤吉紀、前田秀明「REBCO コイルの基礎的な技術課題」, 特集: RE 系高温超電導線材のコイル化基盤技術と実コイル製作の現状 低温工学 48 巻 4/5 号 2013 年.
- [31]Y. Koyama, T. Takao, Y. Yanagisawa, H. Nakagome, M. Hamada, T. Kiyoshi, M. Takahashi and H. Maeda: “Towards beyond 1GHz NMR: mechanism of the long term drift of screening current- induced magnetic field in a Bi-2223 coil,” Physica C 469 (2009) 694-701.
- [32]Y. Yanagisawa, H. Nakagome, D. Uglietti, T. Kiyoshi, R. Hu, T. Takematsu, T. Takao, M. Takahashi, and H. Maeda, Effect of YBCO-Coil Shape on the Screening Current-Induced Magnetic Field Intensity, IEEE Trans. Appl. Supercond. 20 (2010)744-747.
- [33]Y. Yanagisawa, H. Nakagome, T. Takematsu, T. Takao, N. Sato, M. Takahashi, H. Maeda, Remarkable weakness against cleavage stress for YBCO-coated conductors and its effect on the YBCO coil performance, Physica C 471 (2011) 480–485.
- [34]Y. Yanagisawa, A. Takizawa, M. Hamada, H. Nakagome, S. Matsumoto, T. Kiyoshi, H. Suematsu, X. Jin, M. Takahashi, H. Maeda, Suppression of catastrophic thermal runaway for a REBCO innermost coil of an LTS/REBCO NMR magnet operated at 400–600 MHz (9.4-14.1 T), IEEE Trans. Appl. Supercond. 24 (2014) 4301005.
- [35]T. Machi, K. Nakao, T. Kato, T. Hirayama, and K. Tanabe, Reliable fabrication process for long-length multi-filamentary coated conductors by a laser scribing

- method for reduction of AC loss, *Supercond. Sci. Technol.*, 26, 105016 (15pp), 2013.
- [36] J. Souc, F. Gomory, J. Kovac, R. Nast, A. Jung, M. Vojenaciak, F. Grilli, and W. Goldacker, Low AC loss cable produced from transposed striated CC tapes, *Supercond. Sci. Technol.*, 26, 075020 (5pp), 2013.
- [37] Y. Yanagisawa, Y. Xu, X. Jin, H. Nakagome, and H. Maeda, Reduction of screening current-induced magnetic field of REBCO coils by the use of multi-filamentary tapes, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 25, 6603705, 2015.
- [38] T. D. W. Claridge, *High resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier, Oxford, 1999.
- [39] Y. Yanagisawa, H. Nakagome, M. Hosono, M. Hamada, T. Kiyoshi, F. Hobo, M. Takahashi, T. Yamazaki, and H. Maeda, Towards beyond-1 GHz solution NMR: Internal ^2H lock operation in an external current mode, *J. Mag. Res.*, 192, 329–337, 2008.
- [40] R. Freeman, *A hand book of nuclear magnetic resonance*, Longman Group United Kingdom; 2nd edition (April 1997).
- [41] 株式会社東芝, 磁気共鳴イメージング装置, 特願 2009-162786 (P2009-162786), 特開 2011-15840.
- [42] F. Li, J. Voccio, M. Ahn, S. Hahn, J. Bascuñán and Y. Iwasa, An analytical approach towards passive ferromagnetic shimming design for a high-resolution NMR magnet, *Supercond. Sci. Technol.*, 28, 075006 (6pp), 2015).
- [43] T. Machi, K. Nakao, T. Kato, T. Hirayama, and K. Tanabe, Reliable fabrication process for long-length multi-filamentary coated conductors by a laser scribing method for reduction of AC loss, *Supercond. Sci. Technol.*, 26, 105016 (15pp), 2013.
- [44] J. Souc, F. Gomory, J. Kovac, R. Nast, A. Jung, M. Vojenaciak, F. Grilli, and W. Goldacker, Low AC loss cable produced from transposed striated CC tapes, *Supercond. Sci. Technol.*, 26, 075020 (5pp), 2013.
- [45] Y. Yanagisawa, Y. Xu, X. Jin, H. Nakagome, and H. Maeda, Reduction of screening current-induced magnetic field of REBCO coils by the use of multi-filamentary tapes, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 25, 6603705, 2015.
- [46] F. Romeo and D. I. Hoult, Magnetic field profiling: Analysis and correcting coil design, *Magnetic Resonance in Medicine*, 1, 44-65, 1984.
- [47] S. Hahn, M. C. Ahn, J. Bascunan, W. Yao and Y. Iwasa, Nonlinear behavior of a shim coil in an LTS/HTS NMR Magnet with an HTS insert comprising doublepancake HTS-tape coils, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 19, 2285-88, 2009.
- [48] J. Bascunan, H. Lee, E. S. Bobrov and Y. Iwasa, A Low- and High-Temperature Superconducting NMR Magnet: Design and Performance Results, *IEEE*

Transactions on Applied Superconductivity, 13, 1550-53, 2003.

[49]D. F. Hillenbrand, K. M. Lo, W. F. B. Punched, T. G. Reese, P. M. Starewicz, High-order MR shimming: a simulation study of the effectiveness of competing methods, using an established susceptibility model of the human head, Applied Magnetic Resonance, 29, 39-64, 2005.

[50]Y. Iwasa, Case Studies in Superconducting Magnets (second ed.), Springer, p.458, 2009.

研究業績

■ 学術雑誌掲載論文(査読あり)

学位論文に関わる掲載済みの論文 計3件(うち筆頭著者2件)

- [1] R. Piao, S. Iguchi, M. Hamada, S. Matsumoto, H. Suematsu, A. T. Saito, J. Li, H. Nakagome, T. Takao, M. Takahashi, H. Maeda, and Y. Yanagisawa, High resolution NMR measurements using a 400 MHz NMR with an (RE)Ba₂Cu₃O_{7-x} high-temperature superconducting inner coil: towards a compact super-high-field NMR, *Journal of Magnetic Resonance*, 263, 164-171 (2016).
- [2] R. Piao, Y. Yanagisawa, J. Li, A. T. Saito, H. Nakagome, S. Iguchi, T. Takao, M. Hamada, S. Matsumoto, H. Suematsu, Electromagnetic-Induced Quench of an Inner-Shim Coil for a REBCO High-Temperature Superconducting NMR Magnet, *American Journal of Science and Technology*, 2, 304-310, (2015)
- [3] Y. Yanagisawa, R. Piao, S. Iguchi, H. Nakagome, T. Takao, K. Kominato, M. Hamada, S. Matsumoto, H. Suematsu, X. Jin, M. Takahashi, T. Yamazaki, and H. Maeda, Operation of a 400 MHz NMR magnet using a (RE:Rare Earth)Ba₂Cu₃O_{7-x} high-temperature superconducting coil: Towards an ultra-compact super-high field NMR spectrometer operated beyond 1 GHz, *Journal of Magnetic Resonance*, 249, 38-48 (2014).

【特記事項】 Most Downloaded Journal of Magnetic Resonance Articles の 5 位にランクインした, Feb. 10, 2015

参考論文 計2件

- [1] X. Jin, T. Matsuda, Y. Yanagisawa, K. Sato, R. Piao, H. Nakagome, M. Takahashi, and H. Maeda, Study on the mechanism of preventing degradation in the performance of REBCO coils, *IEEE Transaction on Applied Superconductivity*, 24, 4600104 (2014)
- [2] Y. Yanagisawa, K. Sato, R. Piao, H. Nakagome, T. Takematsu, T. Takao, H. Kamibayashi, M. Takahashi, and H. Maeda, Removal of degradation in the performance of epoxy impregnated YBCO-coated conductor double pancake, by using an YBCO-coated conductor insulated by polyimide electro-deposition, *Physica C* 476 19–22 (2012).

■ 招待講演

共著者としての発表(計 1 件) *は発表者

- [1] Y. Yanagisawa*, R. Piao, H. Nakagome, K. Kominato, M. Hamada, S. Matsumoto, T. Kiyoshi, H. Suematsu, X. Jin, M. Takahashi, and H. Maeda, Towards next-generation compact high field NMR; The world's first LTS/REBCO NMR magnet

operated at 400 MHz (9.4 T), 26th International Symposium on Superconductivity (ISS) 2013, November, 2013, Tokyo, Japan

■ 学会発表

計 18 件(国際会議 6 件、国内学会 12 件) *は発表者

【国際会議】

登壇した発表(計 2 件)

- [1] R. Piao*, S. Iguchi, Y. Yanagisawa, H. Nakagome, T. Takao, M. Hamada, S. Matsumoto, H. Suematsu, X. Jin, M. Takahashi, H. Maeda, High resolution NMR measurements for a 400 MHz (9.39 T) LTS/REBCO NMR magnet with a best mix use of field correction technologies, International Conference on Magnet Technology (MT24) 2015, 2PoBD_02, Seoul, Korea, (Oct. 18-23, 2015) (ポスター)
- [2] R. Piao*, S. Iguchi, H. Maeda, Y. Yanagisawa, H. Nakagome, T. Takao, M. Hamada, S. Matsumoto, H. Suematsu, X. Jin, and M. Takahashi, High resolution NMR measurements by using a 400 MHz (9.39 T) LTS/REBCO NMR magnet with a best mix use of various field correction methods ~ Towards a super-high field/compact type of NMR magnet ~, Cryogenic engineering conference & international cryogenic materials conference 2015, C1PoK-03, Tucson, AZ, USA (Jun. 28-Jul. 2, 2015)(ポスター).

共著者としての発表(計4件)

- [1] Y. Yanagisawa*, S. Iguchi, R. Piao, Y. Xu, K. Yanagisawa, T. Takao, H. Nakagome, M. Hamada, S. Matsumoto, G. Nishijima, K. Hashi, A. Goto, S. Ohki, T. Noguchi, T. Shimizu, H. Suematsu, X. Jin, M. Takahashi, H. Maeda, Progress of the HTS magnet technology for a compact super-high field NMR magnet operating beyond 1 GHz, International Conference on Magnet Technology (MT24) 2015, 3OrCD_06, Seoul, Korea, (Oct. 18-23, 2015) (口頭)
- [2] Y. Yanagisawa, R. Piao, S. Iguchi, K. Kominato, M. Hamada, H. Nakagome, T. Takao, S. Matsumoto, T. Kiyoshi, H. Suematsu, M. Takahashi, T. Yamazaki, H. Maeda*, Towards super-high field compact NMR magnets, Comparison between Bi2223 and REBCO for the 500MHz (11.7T)-class LTS/HTS NMR magnet, Applied Superconductivity Conference (ASC) 2014, 4Lor2A-04, Charlotte, NC, USA (Aug. 10-15, 2014)(口頭)
- [3] Y. Yanagisawa*, R. Piao, H. Nakagome, M. Hamada, Matsumoto, T. Kiyoshi, Magnet H. Suematsu, A. Takizawa, M. Takahashi, H. Maeda, Development and operation of a LTS/REBCO NMR magnet operated at 400 MHz (9.4 T), 23rd International Conference on Magnet Technology (MT23), 1OrBC-08 (Oral), Boston,

MA, USA (July 14-19, 2013)

- [4] Y. Yanagisawa*, R. Piao, H. Nakagome, M. Hamada, S. Matsumoto, T. Kiyoshi, H. Suematsu, A. Takizawa, M. Takahashi, and H. Maeda, Towards next generation high field NMR: Operation of the 400 MHz LTS/REBCO NMR, 54th Experimental NMR Conference, Instrumentation – 234, Monterey, CA, USA (April 14-19, 2013)

【国内学会・シンポジウム】

登壇した発表(計 5 件)

- [1] 朴 任中*、中込 秀樹、井口 聖威也、高尾 智明、濱田 衛、松本 真治、末松 浩人、柳澤 吉紀、金 新哲、高橋 雅人、前田 秀明、1 GHz を超える小型 NMR 磁石の実現に向けて (2) ～REBCO 高温超伝導 NMR 磁石における世界初の高分解能 NMR 測定～、第 5 回超電導材料若手研究交流会(電気学会 金属・セラミックス研究会)、東京、2014 年 11 月 24 日、MC-14-001(ポスター)
- [2] 朴 任中*、中込 秀樹、井口 聖威也、高尾 智明、柳澤 吉紀、金 新哲、高橋 雅人、前田 秀明、濱田 衛、松本 真治、末松 浩人、1 GHz を上回る超高磁場・コンパクト NMR 磁石の実現に向けて ～400 MHz (9.39 T) LTS/REBCO NMR 磁石における高分解能 NMR 測定～、2014 年度秋季低温工学・超電導学会、福島、2014 年 11 月 5-7 日、3B-p02(口頭)
- [3] 朴 任中*、井口 聖威也、柳澤 吉紀、濱田 衛、高尾 智明、中込 秀樹、松本 真治、末松 浩人、金 新哲、高橋 雅人、前田 秀明、～1GHz を上回る超高磁場・コンパクト NMR 磁石の実現に向けて (3)～ チラー停止による磁石消磁における内層 Z2 シムコイルのクエンチ、第 89 回 2014 年度春季低温工学・超電導学会、東京、2014 年 5 月 26-28 日、1A-p03(口頭)
- [4] 朴 任中*、中込 秀樹、濱田 衛、松本 真治、末松 浩人、柳澤 吉紀、金 新哲、高橋 雅人、前田 秀明、400 MHz (9.4 T) LTS/REBCO NMR 磁石における遮蔽電流磁場のヒステリシス、第 88 回 2013 年度秋季低温工学・超電導学会、名古屋、2013 年 12 月 4-6 日、1A-p07(口頭)
- [5] 朴 任中*、中込 秀樹、濱田 衛、松本 真治、木吉 司、末松 浩人、柳澤 吉紀、金 新哲、高橋 雅人、前田 秀明、400 MHz (9.4 T) LTS/REBCO NMR 磁石における世界初の多次元 NMR 測定、第 4 回超電導材料若手研究交流会、東京、2013 年 11 月 17 日、MC-13-001(ポスター)

共著者としての発表(計 7 件)

- [1] 井口 聖威也*、高尾 智明、朴 任中、中込 秀樹、濱田 衛、松本 真治、末松 浩人、柳澤 吉紀、金 新哲、高橋 雅人、前田 秀明、1 GHz を超える小型 NMR 磁石の実現に向けて (1) ～REBCO 高温超伝導 NMR 磁石におけるベストミックス磁場補正技術を用いた高均一磁場の発生～、第 5 回超電導材料若手研究交流会(電気学会 金属・セラミックス研究会)、東京、2014 年 11 月 24 日、

MC-14-002、(ポスター)

- [2] 柳澤 吉紀*, 井口 聖威也, 朴 任中, 濱田 衛, 高尾 智明, 中込 秀樹, 松本 真治, 末松 浩人, 金 新哲, 高橋 雅人, 前田 秀明, 1 GHz を上回る超高磁場・コンパクト NMR 磁石の実現に向けて(1) ~高温超伝導コイルを使用した超高磁場 NMR 磁石開発の展望~, 2014 年度秋季低温工学・超電導学会、福島、2014 年 11 月 5-7 日, 3B-p01(口頭)
- [3] 井口 聖威也*, 梶田 健太郎, 朴 任中, 柳澤 吉紀, 濱田 衛, 高尾 智明, 中込 秀樹, 松本 真治, 末松 浩人, 金 新哲, 高橋 雅人, 前田 秀明, 1 GHz を上回る超高磁場・コンパクト NMR 磁石の実現に向けて(4) ~小型 1.2 GHz NMR 磁石の基本設計と磁場補正技術~, 2014 年度秋季低温工学・超電導学会、福島、2014 年 11 月 5-7 日, 3B-p04(口頭)
- [4] 井口 聖威也*, 朴 任中, 柳澤 吉紀, 濱田 衛, 高尾 智明, 中込 秀樹, 松本 真治, 末松 浩人, 金 新哲, 高橋 雅人, 前田 秀明, Bi2223/REBCO コイルの遮蔽電流磁場の NMR による精密比較, 電力・エネルギーフォーラム「イットリウム系高温超電導コイル技術の基礎」, 横浜, 2014 年 6 月 27 日(口頭)
- [5] 柳澤 吉紀*, 井口 聖威也, 朴 任中, 濱田 衛, 高尾 智明, 中込 秀樹, 松本 真治, 末松 浩人, 金 新哲, 高橋 雅人, 前田 秀明, ~1 GHz を上回る超高磁場・コンパクト NMR 磁石の実現に向けて (1) ~ LTS/REBCO NMR 磁石に必要なとされる磁場補正のベストミックス技術, 第 89 回 2014 年度春季低温工学・超電導学会、東京、2014 年 5 月 26-28 日, 1A-p01(口頭)
- [6] 井口 聖威也*, 朴 任中, 柳澤 吉紀, 濱田 衛, 高尾 智明, 中込 秀樹, 松本 真治, 末松 浩人, 金 新哲, 高橋 雅人, 前田 秀明, ~1 GHz を上回る超高磁場・コンパクト NMR 磁石の実現に向けて (2) ~ 内層補正コイル方式 400 MHz LTS/REBCO NMR 磁石における磁場の均一化, 第 89 回 2014 年度春季低温工学・超電導学会, 東京, 2014 年 5 月 26-28 日, 1A-p02(口頭)
- [7] 柳澤 吉紀*, 朴 任中, 中込 秀樹, 小湊 健太郎, 濱田 衛, 松本 真治, 木吉 司, 末松 浩人, 金 新哲, 高橋 雅人, 前田 秀明, REBCO コイルが切り拓く超伝導コイルシステムの新時代へ向けてー世界初の LTS/REBCO NMR システムにおける多次元 NMRー, 第 87 回 2013 年度春季低温工学・超電導学会, 東京, 2013 年 5 月 13 日-15 日, 1A-a08 一般(口頭)

謝辞

本研究は、千葉大学と理化学研究所との共同研究として行われました。本研究の遂行および本論文の作成には数多くの方々のご指導、ご協力を賜りました。ここに感謝の意を表したいと思います。

本研究を進めるにあたりまして、御指導・御助言をいただいた千葉大学中込秀樹教授にはこの場を借りまして深く感謝の意を表したいと思います。理化学研究所 NMR 施設長前田秀明博士には、本研究全てにわたり常にご指導して頂きました。深く御礼申し上げます。理化学研究所基礎科学特別研究員、千葉大学特任助教の柳澤吉紀博士には研究を進めていく上での理論知識、方法、プライベートなことまであらゆる面でご指導、ご助言いただきました。深く感謝いたします。理化学研究所の高橋雅人博士には研究に関する高いレベルの知識、実験機器の使い方など丁寧に教えて頂き、深く感謝いたします。ジャパン スーパーコンダクタ テクノロジー株式会社の濱田衛博士には共同研究中未熟な私を暖かく接していただき、深く感謝いたします。理化学研究所の金新哲博士には新しい分野の知識を聞かせていただき見分を広げることができました。ありがとうございます。上智大学大学院理工学研究科の修士二年の井口聖威也氏には、共同実験のパートナーになって頂きながら、あきらめない精神、データ処理の仕方などを学ばせていただきました。ありがとうございます。理化学研究所 NMR 管理室の皆様、千葉大学の杉岡幸子様、東京工業大学の皆様、千葉大学中込研究室の皆様と上智大学高尾研究室の皆様には日々の研究から普段の生活まで大変お世話になりました。ありがとうございます。

博士学位論文審査会の審査員として価値ある助言をくださった千葉大学の小倉裕直教授、須貝康雄教授、和嶋隆昌准教授に深く感謝いたします。

博士期間生活のサポートになった理化学研究所の大学院生リサーチ・アソシエイト(JRA)制度に感謝いたします。最後にいつも私をサポートしてくれた妻張紅霞に感謝いたします。

2016年2月 朴 任中