

超広帯域NMRプローブ： 磁性体をはじめ様々な核種の測定に最適

日本原子力研究開発機構
先端基礎研究センター
スピン-エネルギー科学研究Gr.

研究員 今井 正樹

2025年6月24日

自己紹介

専門:磁性材料合成と物性測定

2016 京都大学大学院 化学専攻 博士 (理学)

2016 現所属 特定課題推進員→研究員



混合

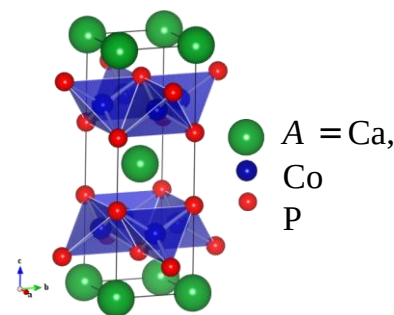


焼結, 単結晶育成

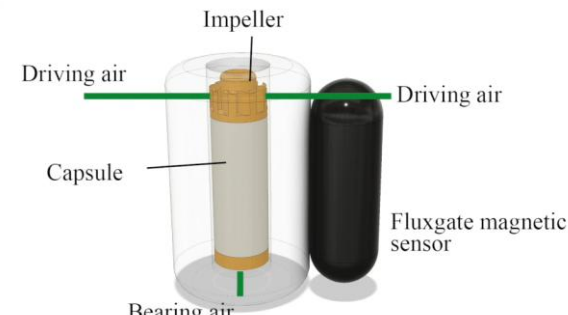
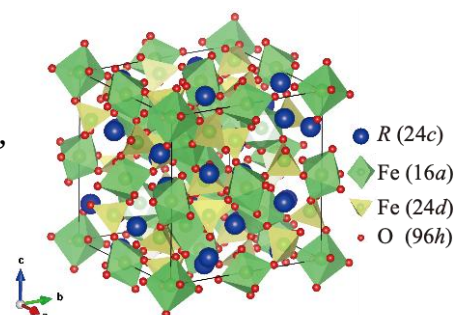


自分の手で試料を作成し、オリジナルな装置で測定

層状化合物

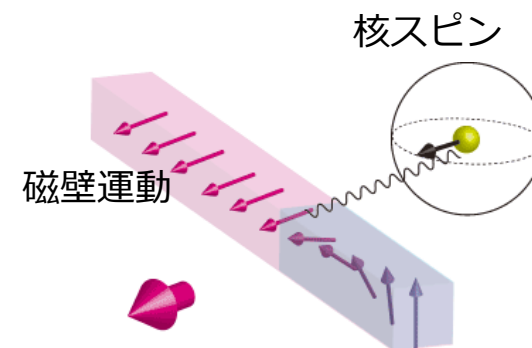


フェライト磁石 磁性測定



高速回転した磁石の磁化変化

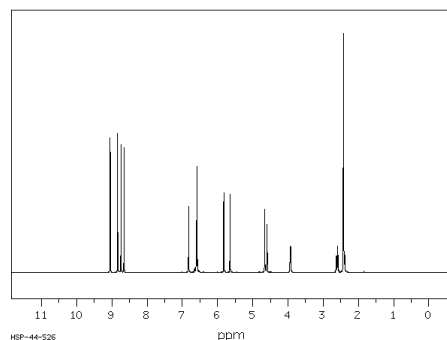
フェライト磁石 NMR研究



本発表のサマリー

磁性体等の固体NMR測定で使用する 広帯域のNMRプローブの紹介

「NMR」で思い浮かぶ測定



化学シフト
⇒分子構造の特定

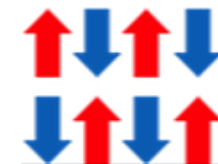
SDBS: <https://sdb.s.db.aist.go.jp/>, National
Institute of Advanced Industrial Science and
Technology, 2025.05.01

本日の対象：磁性材料研究

スペクトルの分裂、シフト
⇒磁気構造, 磁気モーメント



緩和測定
⇒構造や磁気の揺らぎ



課題

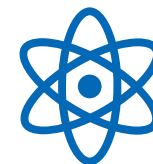
磁石(磁性体)のNMR測定では試料自身の磁性のため
周波数の変動範囲が広く周波数に合わせたプローブが何本も必要

- 1本で研究に必要な帯域をほとんどカバー
- 高周波領域での測定感度向上

本発表のサマリー

磁性体等の固体NMR測定で使用する 広帯域のNMRプローブの紹介

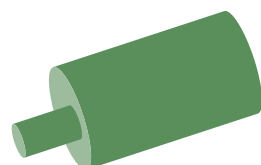
磁性体NMR測定の参入障壁を下げる



量子コンピュータ



電気自動車



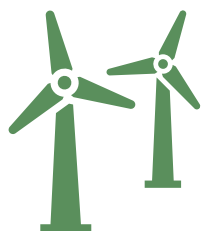
モーター



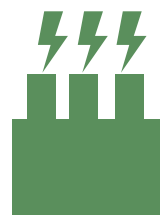
磁気冷凍



水素液化



エネルギー変換



トランス



磁気センサー



高周波素子



磁気メモリー



情報デバイス

本発表のサマリー

磁性体等の固体NMR測定で使用する 広帯域のNMRプローブの紹介

解決策 らせん型可変 $1/4\lambda$ 共振器

手製プローブを作成



小型化

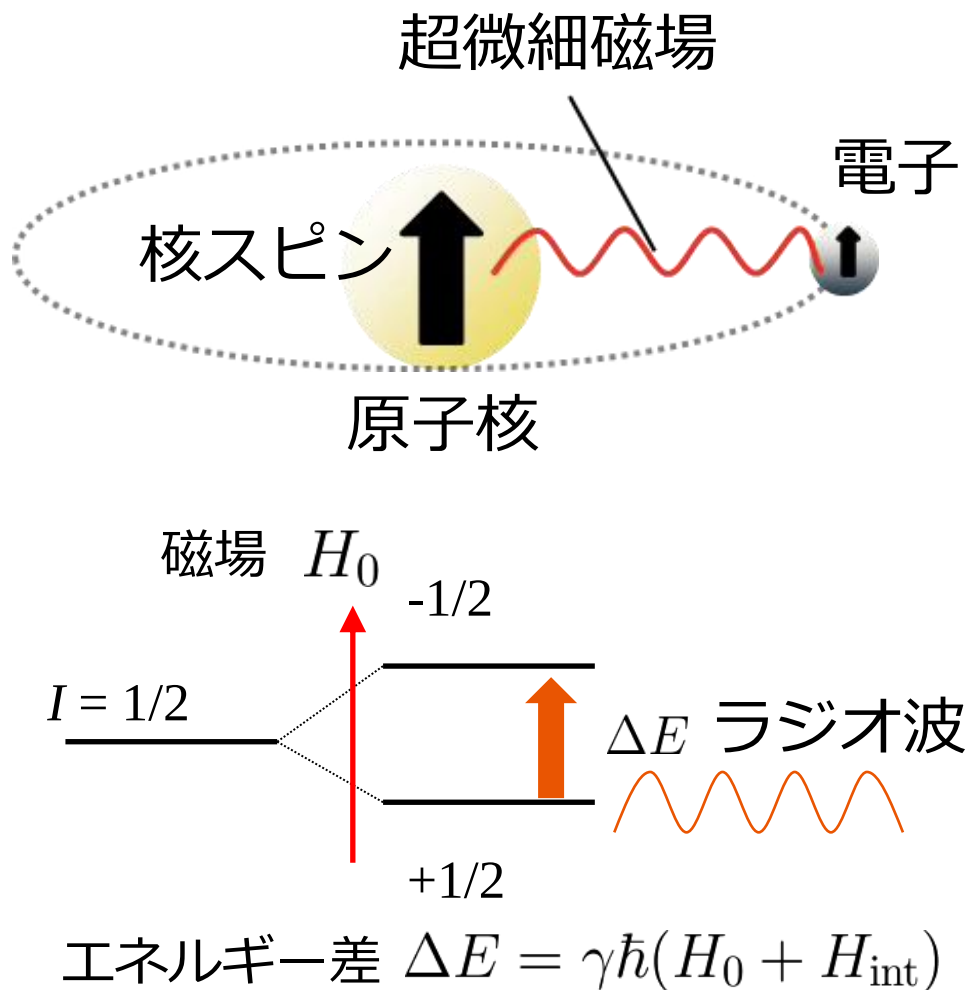


求めている連携

- プローブの完成品を作成したい
- 磁性材料のNMR評価に興味がある企業との共同研究

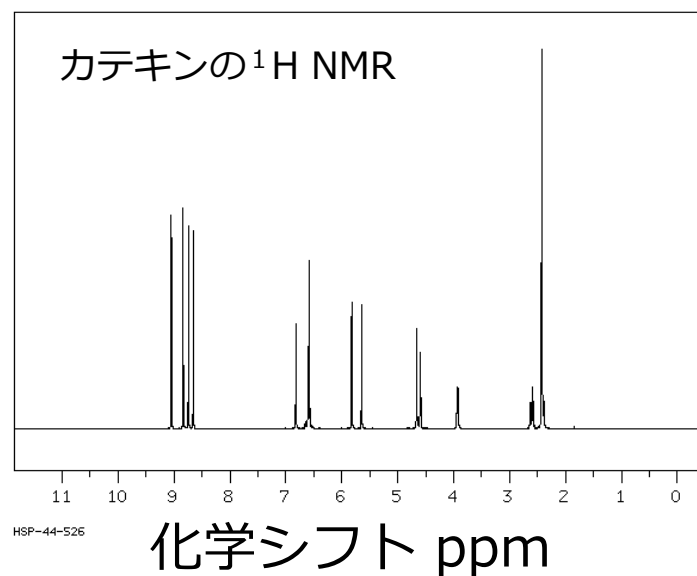
NMR測定を利用した磁性材料や磁気デバイスの評価や開発

核磁気共鳴(NMR)の仕組み



超微細磁場を通じて周りの環境を測定

代表的な用途: 有機化合物の同定



化学シフト: 分子構造の特定
主な核種: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P

核磁気共鳴の対象核は豊富

JEOL
Solutions for Innovation

Table of Isotopes and NMR Parameters

Legend:

- 1/2 spin
- half-integer spin
- integer spin
- not observable
- radioactive

JEOL ECZ NMR Frequencies

Isotope	Frequency (MHz)	Spin	Abundance (%)	Chemical Shift Range (ppm)
¹ H	400	1/2	100	0-10
¹³ C	100	1/2	1.1	0-200
¹⁵ N	400	1/2	0.14	0-200
¹⁷ O	125	5/2	0.037	0-100
¹⁹ F	400	1/2	100	0-100
²¹ Ne	400	3/2	0.27	0-100
²³ Na	400	3/2	100	0-100
²⁵ Mg	125	5/2	10	0-100
²⁹ Si	99.6	1/2	4.7	0-100
³¹ P	161.9	1/2	100	0-100
³³ S	125	3/2	0.75	0-100
³⁵ Cl	101.3	3/2	75.8	0-100
³⁷ Cl	101.3	3/2	24.2	0-100
³⁹ K	93.0	3/2	93.3	0-100
⁴¹ K	93.0	3/2	6.7	0-100
⁴³ Ca	100.6	1	0.14	0-100
⁴⁵ Sc	100.6	7/2	100	0-100
⁴⁷ Ti	175.6	5/2	72.2	0-100
⁴⁹ Ti	175.6	5/2	27.8	0-100
⁵¹ V	125.7	5/2	99.8	0-100
⁵³ Cr	125.7	3/2	9.5	0-100
⁵⁵ Mn	125.7	5/2	100	0-100
⁵⁷ Fe	311.2	1/2	2.1	0-100
⁵⁹ Co	100.6	7/2	100	0-100
⁶¹ Ni	150.9	3/2	68.1	0-100
⁶³ Cu	125.8	3/2	69.2	0-100
⁶⁵ Cu	125.8	3/2	30.8	0-100
⁶⁷ Zn	125.8	5/2	4.1	0-100
⁶⁹ Ga	143.1	3/2	60.1	0-100
⁷¹ Ga	143.1	3/2	39.9	0-100
⁷³ Ge	100.6	3/2	7.8	0-100
⁷⁵ As	100.6	3/2	7.3	0-100
⁷⁷ Se	100.6	1/2	7.6	0-100
⁷⁹ Br	125.8	3/2	50.7	0-100
⁸¹ Br	125.8	3/2	49.3	0-100
⁸³ Kr	125.8	3/2	1.1	0-100
⁸⁵ Rb	87.6	5/2	72.2	0-100
⁸⁷ Rb	87.6	5/2	27.8	0-100
⁸⁹ Y	100.6	1/2	100	0-100
⁹¹ Zr	100.6	5/2	11.2	0-100
⁹³ Zr	100.6	5/2	2.2	0-100
⁹⁵ Nb	100.6	5/2	94.4	0-100
⁹⁷ Nb	100.6	5/2	5.6	0-100
⁹⁹ Tc	100.6	1/2	0	0-100
¹⁰¹ Ru	100.6	1/2	18.7	0-100
¹⁰³ Ru	100.6	1/2	1.2	0-100
¹⁰⁵ Rh	100.6	1/2	100	0-100
¹⁰⁷ Pd	100.6	1/2	26.4	0-100
¹⁰⁹ Pd	100.6	1/2	1.2	0-100
¹¹¹ Ag	100.6	1/2	67.1	0-100
¹¹³ Ag	100.6	1/2	32.9	0-100
¹¹⁵ Cd	100.6	1/2	24.2	0-100
¹¹⁷ Cd	100.6	1/2	2.1	0-100
¹¹⁹ In	100.6	1/2	4.3	0-100
¹²¹ Sn	100.6	1/2	4.7	0-100
¹²³ Sn	100.6	1/2	0.9	0-100
¹²⁵ Sb	100.6	1/2	63.1	0-100
¹²⁷ Sb	100.6	1/2	36.9	0-100
¹²⁹ Te	100.6	1/2	7.6	0-100
¹³¹ Te	100.6	1/2	5.4	0-100
¹³³ I	100.6	5/2	8.1	0-100
¹³⁵ I	100.6	5/2	0.2	0-100
¹³⁷ Xe	100.6	1/2	2.1	0-100
¹³⁹ Xe	100.6	1/2	0.2	0-100
¹⁴¹ Ce	100.6	5/2	13.0	0-100
¹⁴³ Ce	100.6	5/2	1.1	0-100
¹⁴⁵ Pr	100.6	5/2	0	0-100
¹⁴⁷ Pr	100.6	5/2	0	0-100
¹⁴⁹ Pr	100.6	5/2	0	0-100
¹⁵¹ Nd	100.6	5/2	12.2	0-100
¹⁵³ Nd	100.6	5/2	12.2	0-100
¹⁵⁵ Pm	100.6	5/2	0	0-100
¹⁵⁷ Pm	100.6	5/2	0	0-100
¹⁵⁹ Sm	100.6	5/2	14.9	0-100
¹⁶¹ Sm	100.6	5/2	14.9	0-100
¹⁶³ Sm	100.6	5/2	13.8	0-100
¹⁶⁵ Eu	100.6	5/2	47.8	0-100
¹⁶⁷ Eu	100.6	5/2	7.5	0-100
¹⁶⁹ Gd	100.6	5/2	14.8	0-100
¹⁷¹ Gd	100.6	5/2	14.8	0-100
¹⁷³ Gd	100.6	5/2	15.6	0-100
¹⁷⁵ Tb	100.6	5/2	1.3	0-100
¹⁷⁷ Tb	100.6	5/2	1.3	0-100
¹⁷⁹ Tb	100.6	5/2	1.3	0-100
¹⁸¹ Dy	100.6	5/2	18.9	0-100
¹⁸³ Dy	100.6	5/2	24.9	0-100
¹⁸⁵ Ho	100.6	5/2	22.3	0-100
¹⁸⁷ Ho	100.6	5/2	1.6	0-100
¹⁸⁹ Er	100.6	5/2	26.5	0-100
¹⁹¹ Er	100.6	5/2	11.8	0-100
¹⁹³ Tm	100.6	5/2	0	0-100
¹⁹⁵ Tm	100.6	5/2	0	0-100
¹⁹⁷ Yb	100.6	5/2	14.2	0-100
¹⁹⁹ Yb	100.6	5/2	16.1	0-100
²⁰¹ Lu	100.6	5/2	97.4	0-100
²⁰³ Lu	100.6	5/2	2.5	0-100
²⁰⁵ Lu	100.6	5/2	0	0-100
²⁰⁷ Lu	100.6	5/2	0	0-100
²⁰⁹ Bi	100.6	5/2	100	0-100
²¹¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²¹³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²¹⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²¹⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²¹⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²²¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²²³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²²⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²²⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²²⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²³¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²³³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²³⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²³⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²³⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁴¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁴³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁴⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁴⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁴⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁵¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁵³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁵⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁵⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁵⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁶¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁶³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁶⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁶⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁶⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁷¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁷³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁷⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁷⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁷⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁸¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁸³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁸⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁸⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁸⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁹¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁹³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁹⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁹⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
²⁹⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁰¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁰³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁰⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁰⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁰⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³¹¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³¹³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³¹⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³¹⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³¹⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³²¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³²³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³²⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³²⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³²⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³³¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³³³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³³⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³³⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³³⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁴¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁴³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁴⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁴⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁴⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁵¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁵³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁵⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁵⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁵⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁶¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁶³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁶⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁶⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁶⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁷¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁷³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁷⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁷⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁷⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁸¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁸³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁸⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁸⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁸⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁹¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁹³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁹⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁹⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
³⁹⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁰¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁰³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁰⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁰⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁰⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴¹¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴¹³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴¹⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴¹⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴¹⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴²¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴²³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴²⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴²⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴²⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴³¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴³³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴³⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴³⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴³⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁴¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁴³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁴⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁴⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁴⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁵¹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁵³ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁵⁵ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁵⁷ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁵⁹ Bi	100.6	5/2	0	0-100
⁴⁶				

NMR測定 of 優れているところ

手法	試料	特徴	備考
NMR測定	バルク(少量)粉末でもOK、 薄膜もOK	非破壊、低励起、実験室レベル で測定可能	小型、自前で導入可能(^^)!
中性子回折	バルク試料 (ある程度の量が必要)	結晶の磁気構造の決定が得意	加速器等大型施設の利用(; ∇ ;) マシンタイムの制約
μ SR測定	バルク試料 (ある程度の量が必要)	わずかな磁気モーメントにも敏感	加速器等大型施設の利用(; ∇ ;) マシンタイムの制約



次世代技術を支える材料に非常に
有用な測定手法

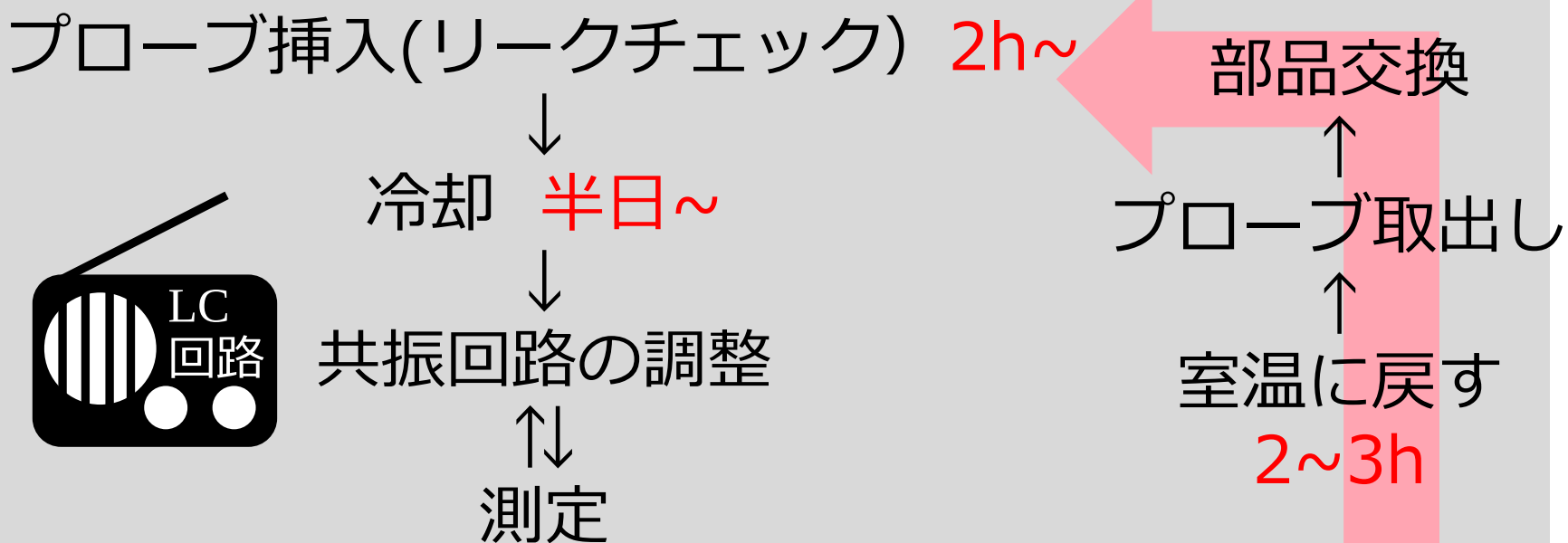
対象マテリアル	NMRの用途	将来
トポロジカル反強磁性体	磁性の高精度検出	スピndeバイス, 次世代磁気メモリ
低次元材料 (グラフェン等)	局所構造の把握	高感度センシング
強相関係材料	ゆらぎ計測	スピントロニクス素子、量子コンピュータ

磁性体NMR研究の装置



温度 2 K – 300 K

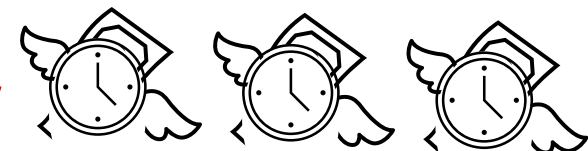
測定手順



スペクトルが調整可能な周波数の範囲外



リークチェックや冷却のやり直し

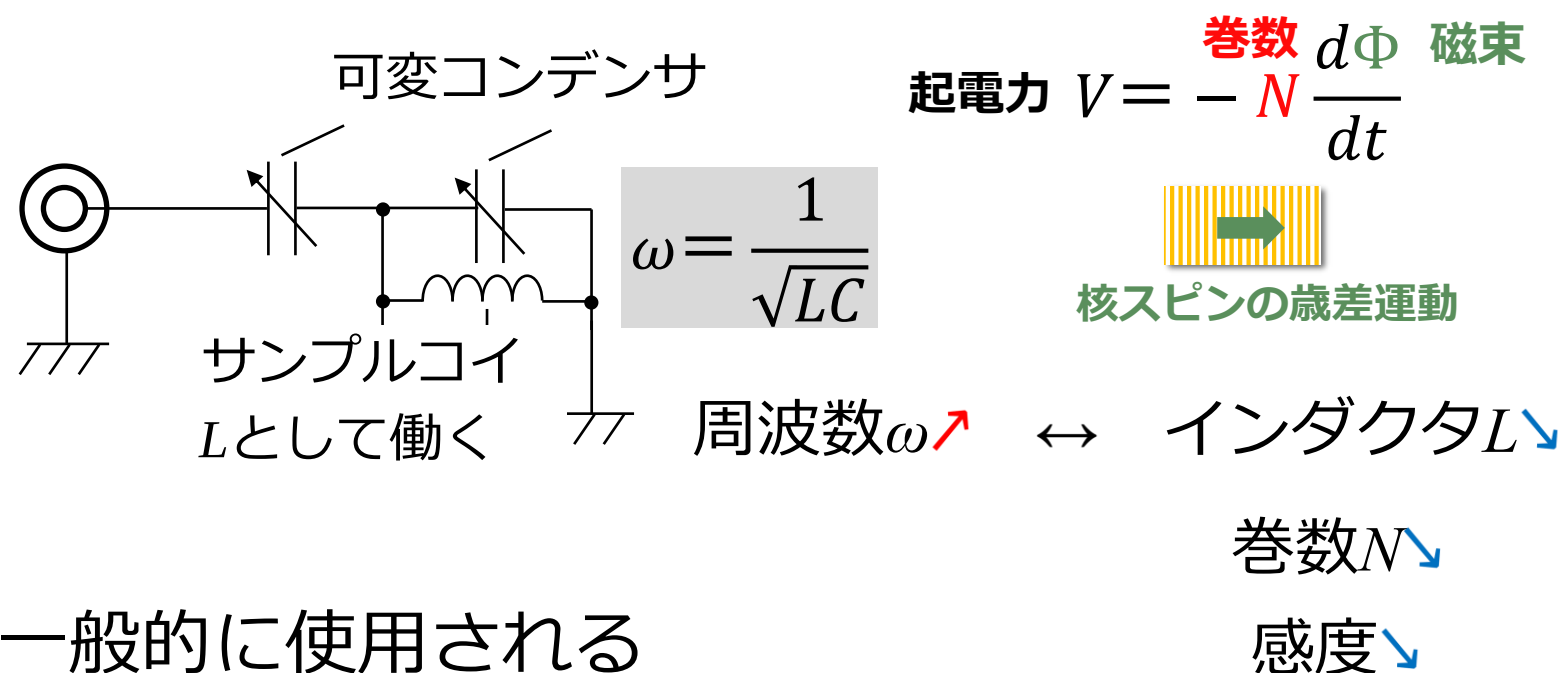


時間 & 費用

従来技術とその問題点

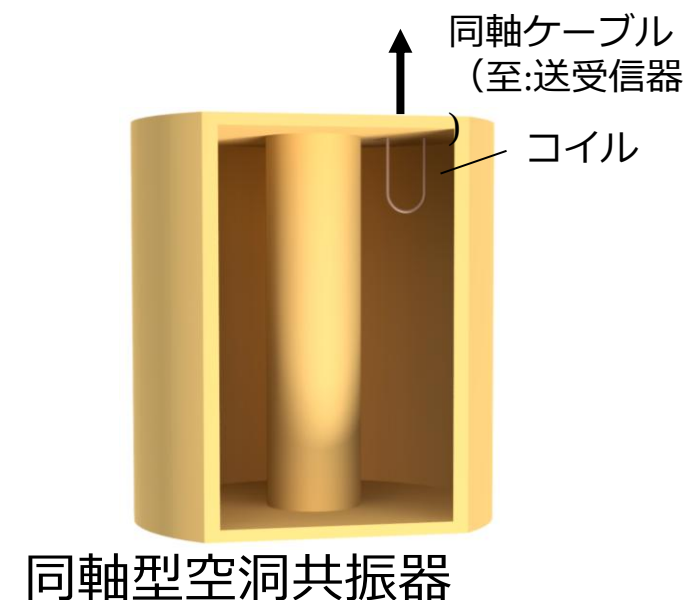
磁性体のNMRで用いられる一般的な共振回路

LC共振回路



低周 $< 300\text{MHz}$ ○
高周波 $> 300\text{MHz}$ ×

空洞共振器



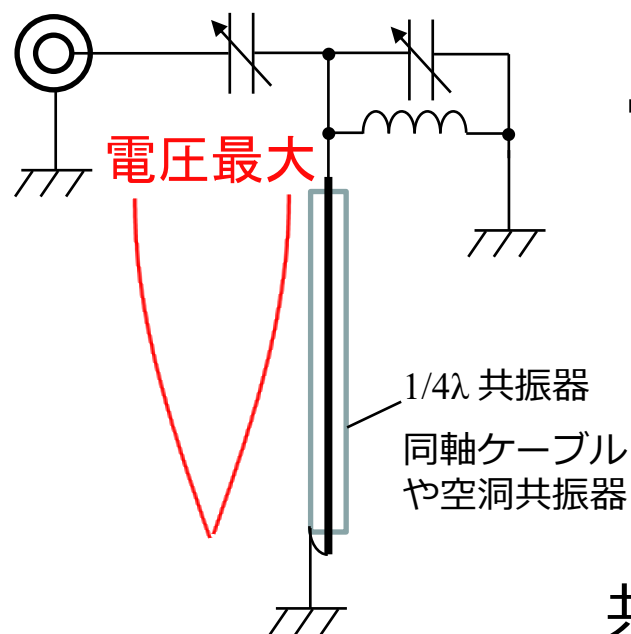
低周波 ×
高周波 ○

従来技術とその問題点

高周波NMRで用いられる回路

1/4λ共振回路

λ: 波長



電路の長さが1/4λの時

コイル端で定在波の
電圧振幅が最大

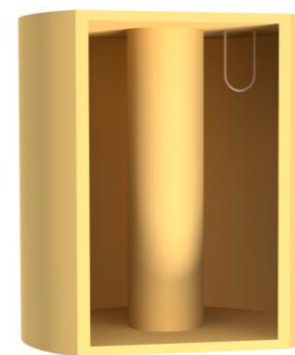
共振器のショート位置可変
→導波路長を可変

低周波△
高周波○

低周波数では共振器が大型化



空洞
ε = 1



テフロン
ε = 2.1



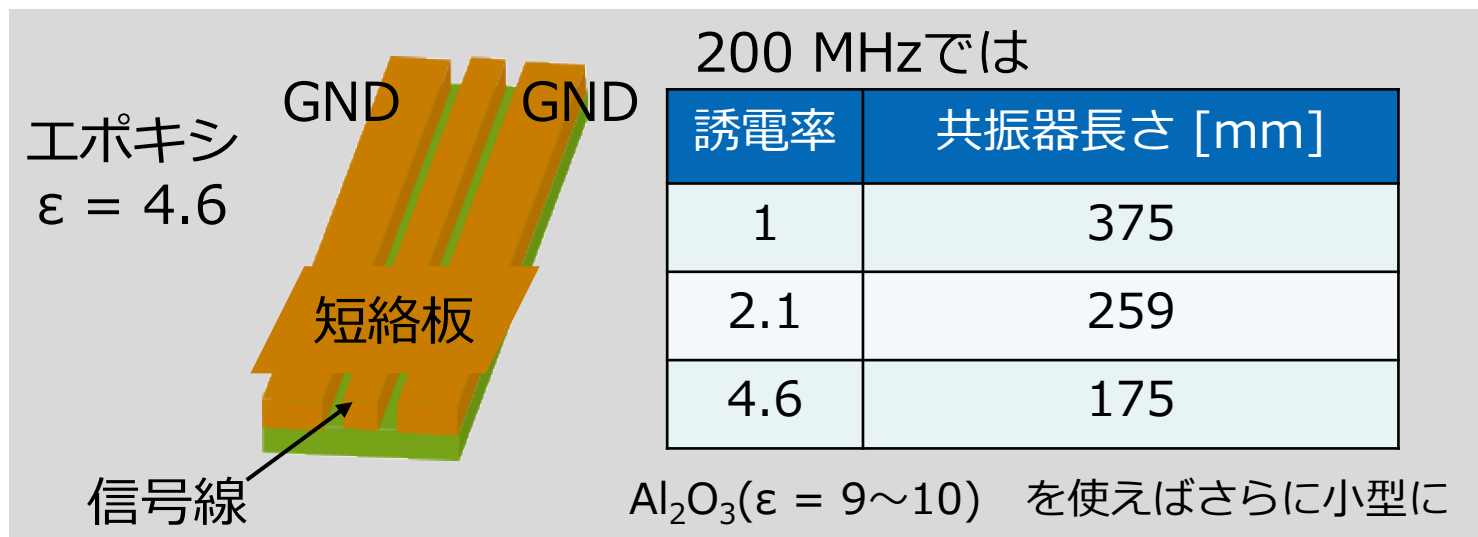
テフロンが充填されていて
ショート位置が変えられない

200 MHzでは

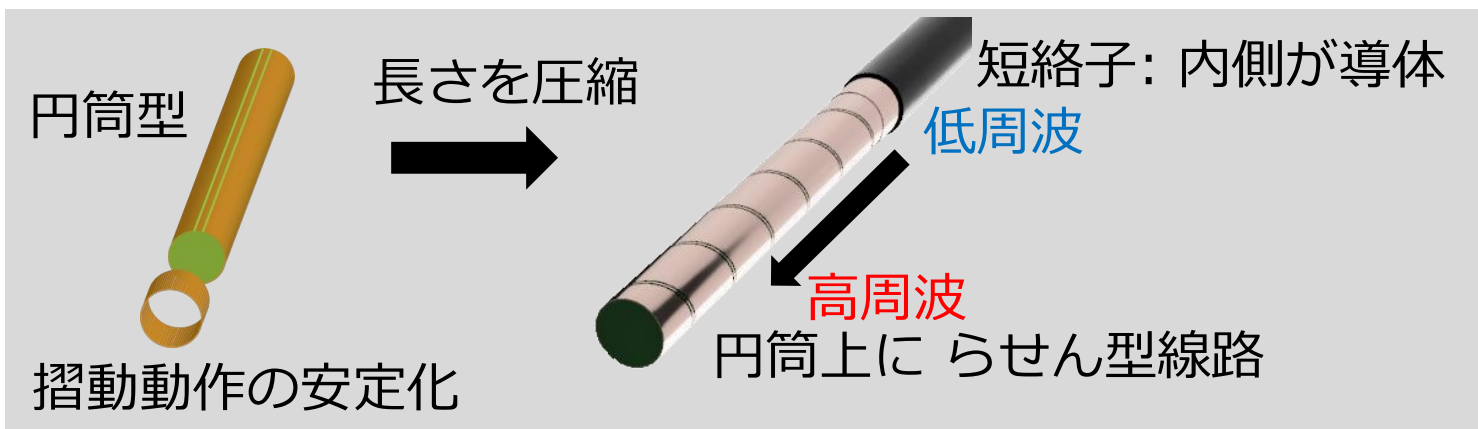
誘電率	共振器長さ [mm]
1	375
2.1	259

新技術の特徴

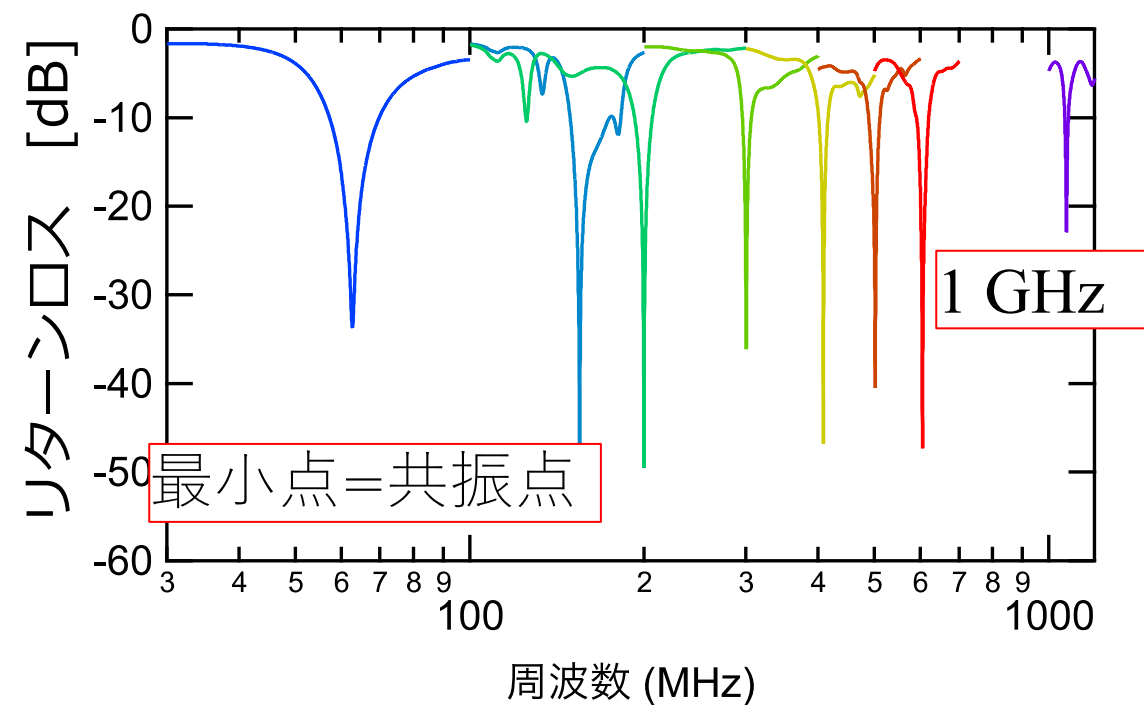
➤ 1/4λ 共振器→コプレーナー線路を採用



➤ コプレーナー線路をらせん型に



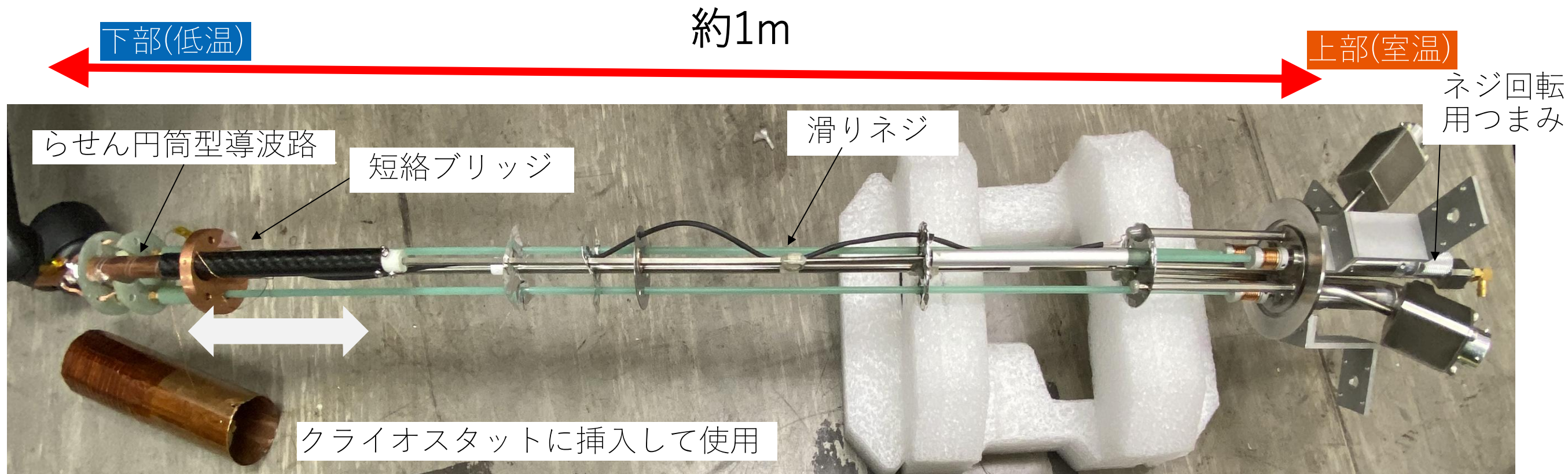
共振回路のチューニングテスト



数十MHz-1GHzまで
共振周波数を任意に合わせられる

低周波○ 高周波○

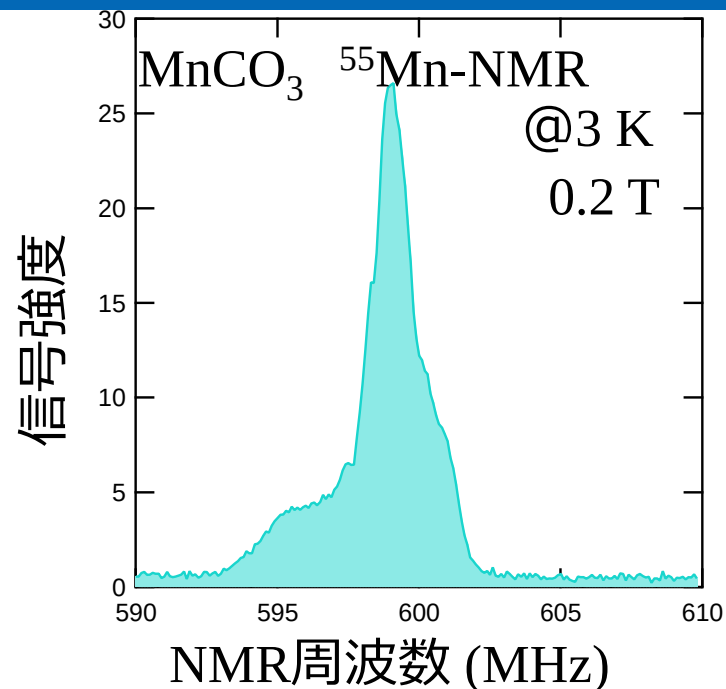
試作品と測定結果



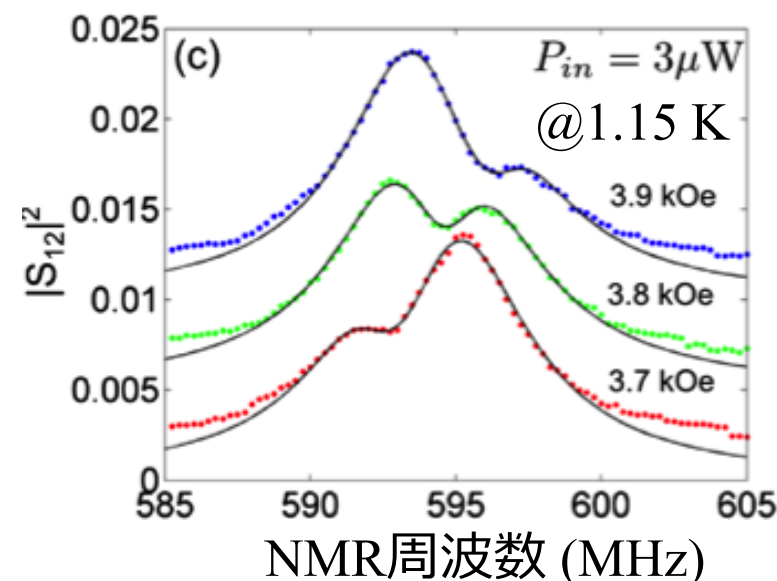
- 短絡ブリッジ(黒円筒)が滑りネジにより上下に運動し、導波路長の調整が可能
- 上部のつまみを回して**冷却状態(3 K)**でも共振周波数を広帯域にわたり調節可能
- 磁性マンガン化合物の ^{55}Mn の信号(300~650MHz)を実際に測定

試作品と測定結果

本プローブで測定した 炭酸マンガンのNMRスペクトル



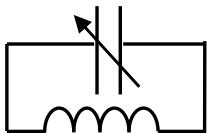
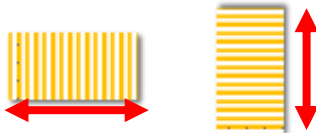
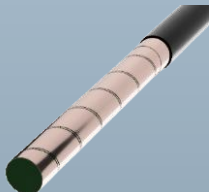
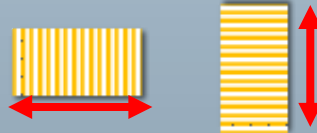
先行研究のスペクトル



L. V. Abdurakhimov et al. Phys. Rev. Lett **114**, 226402 (2015)

- 短絡ブリッジ(黒円筒)が滑りネジにより上下に運動し、導波路長の調整が可能
- 上部のつまみを回して**冷却状態(3 K)**でも共振周波数を広帯域にわたり調節可能
- 磁性マンガン化合物の ^{55}Mn の信号(300~650MHz)を実際に測定

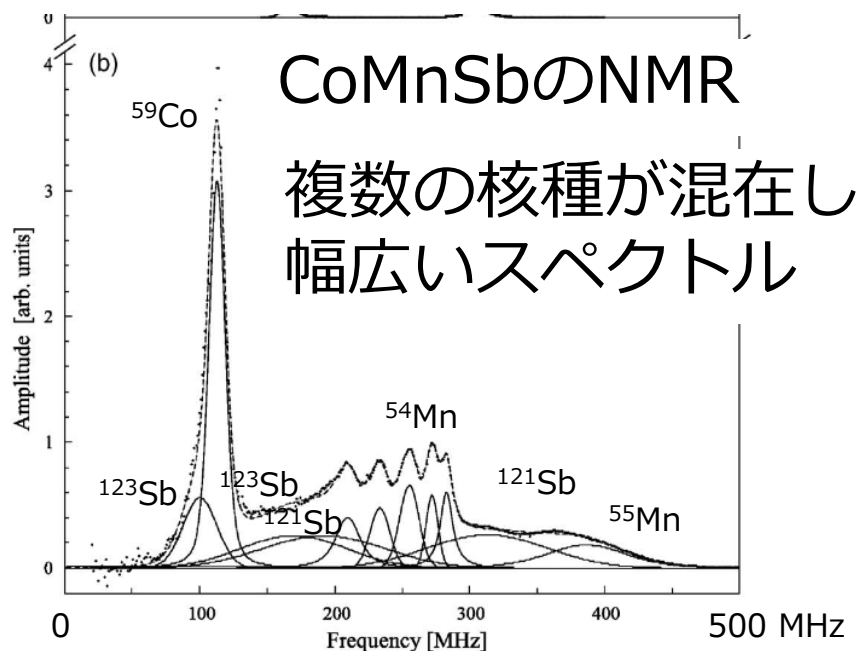
従来技術との比較

手法	低周波 300Hz以下	高周波 300MHz以上	コイルの巻き数 感度	RF磁場の向き
LC回路 	○	×	低周波○ 高周波× $L \rightarrow \text{小} = \text{巻数} \rightarrow \text{少}$	可変(コイルの向き調整) 
空洞共振器 	×	○	Q値○	固定(共振器の設計) 
本技術 1/4λ共振器回路 +らせん型共振器 	○	○	○	可変(コイルの向き調整) 

1つのプローブで磁性体NMRに必要な周波数に対応

想定される用途

磁性材料のNMR



V. Ksenofontov et al., Phys. Rev. B 74, 134426 (2006)

- 結晶構造（磁性元素の配列）
- 磁気モーメントの大きさ

磁性材料の評価

- 軟磁性体
- 永久磁石
- 磁気デバイス用試料

磁性製品の性能評価,品質改良の指針

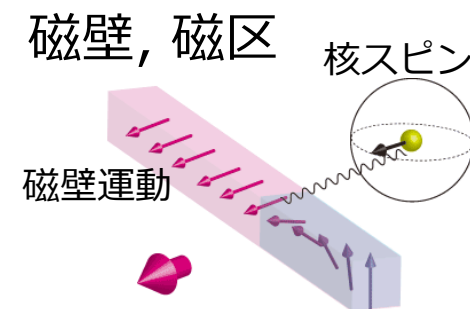
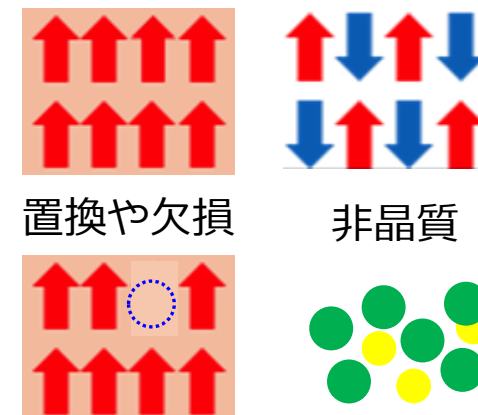
希土類系

核スピンを持つ希土類核

^{141}Pr , ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{151}Eu , ^{153}Eu , ^{155}Gd , ^{157}Gd ,
 ^{159}Tb , ^{161}Dy , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{167}Er , ^{169}Tm , ^{171}Yb , ^{173}Yb

磁気モーメントが大きく信号が高周波に

磁気構造, モーメントの大きさ



磁性材料や磁気デバイスの評価にNMR測定を

企業への期待

- 手製でらせん型可変共振器を用いたプローブを試作したが、耐久性やノイズ低減、周波数自動調整機能も有した完成品を目指したい
- 磁性体試料のNMR評価に興味をもっている企業との共同研究の可能性

本技術に関する知的財産権

発明の名称	核磁気共鳴プローブ、核磁気共鳴測定装置、及び、核磁気共鳴測定方法
出願番号	特願2021-171353
出願人	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
発明者	今井 正樹

お問い合わせ先

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
研究開発推進部

e-mail seika.ryou@jaea.go.jp