

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名:材料開発に資する高感度多核固体 NMR 法の開発

2. 研究代表者:竹腰 清乃理(京都大学大学院理学研究科 教授)

3. 研究概要

固体高分解能 NMR 用 CP/MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning: 交差分極／マジック角回転) プローブにおいて、試料領域は温度変化可能とし、RF コイルのみを冷却する方式を採用することにより、NMR 信号の信号対雑音比を飛躍的に向上させると同時に、広い温度範囲で物性評価に使用できるプローブの開発を行う。マイクロコイルを用いた固体高分解能 NMR 用 CP/MAS プローブを開発し、微量のサンプルでも固体高分解能 NMR スペクトル分析を可能とする。四重極モーメントを有する原子核に対する新しいパルスシーケンスの有用性を検証する。

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

RF コイルを冷却することにより、固体高分解能 NMR における NMR 信号の信号対雑音比を向上させる研究 (クライオ MAS プローブ開発)において、RF コイルだけでなく、送受信切替 RF スイッチ、受信用プリアンプを液体ヘリウムで冷却することにより、市販の固体用プローブに比較して約 3 倍の信号対雑音比の向上を実現した。これを実現するに当たっては、まず RF コイルの巻き枠の誘電ロスの評価を行い、巻き枠としてサファイアを使用することにより問題を解決した。また、低温で動作する送受信切替スイッチは、これまで存在しなかつたため、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems: 微小電気機械システム) デバイスなどを活用することによりこれを実現し、問題を解決した。

マイクロコイルを用いた CP/MAS プローブの開発 (マイクロ MAS プローブの開発)においては、既存の MAS プローブにマイクロコイルを装着することにより、これを実現した。また、マイクロコイルでは、通常のサイズ (直径 約 5mm) の RF コイルに比べて遙かに強い RF 磁場が発生できるが、これを有効に活用するためのディジタル NMR トランシーバーシステムを開発した。このシステムは、ゲートアレイと汎用 RF 集積回路を活用して構築した NMR スペクトロメーターの中核をなすものであり、複数の実験拠点における高精度な NMR 計測を可能にするものである。

本研究の開始当初に提案された新しいパルスシーケンスである ORIMAS (Off Resonance Irradiation under MAS) 法に関しては、実験を開始し、問題点などを明らかにしつつある。

4-2. 今後の研究に向けて

これまでのクライオプローブは、水素原子核 (プロトン) を対象核種とし、300MHz (7T) で動作させ、この周波数において市販のプローブに比べ 3 倍の信号対雑音比を実現していた。この経験を踏まえて設計する次のプローブにおいては、同じ静磁場強度においても、より低い周波数 (約 45MHz) で動作させ、プロトン以外の核種 (²H, ⁶Li, ³³S, ¹⁴N) を対象として、信号対雑音比のより効果的な向上をめざす予定である。共鳴周波数が低下した場合、冷却に伴う NMR 信号の信号対雑音比の向上は、高い周波数におけるよりもより効果的であるため、クライオプローブの有用性は、より明瞭に現れるものと期待される。

マイクロ MAS プローブにおいては、強い RF パルスを使用するため、その逆効果としてパルス幅は狭くなつて

おり、このため、パルス波形の歪みが無視できなくなっていた。この影響を取り除いて計測の精度を向上させるために、RFコイルへの入力波形を工夫することにより、理想的なRF磁場を作成する試みを実装の予定である。この手法の採用によるNMRスペクトル計測精度の向上が期待される。

4-3. 総合評価

従来、蛋白質解析用のNMR装置の高分解能化が図られてきたが、固体用NMRプローブの開発には関心が向けられてこなかった。本研究では、300MHz級のNMR用のクライオMASプローブにおいて、その試料部分は冷却せず、信号の受信部のみを冷却することによって、市販のプローブの約3倍の高感度化に成功した。試料部分の温度は独立に変えられるために物性測定には極めて有用なプローブとなっており、商品化が期待される。また、従来、水素原子核(プロトン)に限られていた対象核種をプロトン以外の核種(²H, ⁶Li, ³³S, ¹⁴N)に広げようとしていることは、NMRの適用範囲の拡大を図るもので、高く評価される。

マイクロMASプローブの開発においては、既存のMASプローブにマイクロコイルを装着することにより、微量試料からのNMR信号の検出に成功したことは、簡便に微量試料からの測定を各所で行えるようにしたもので、実用的意義は大きい。さらに、I = 1/2以外の核種からの信号の検出効率を上げるパルス系列を探索するなど、NMRの適用範囲を広げる努力をしているので、今後の成果が期待される。

研究は、計画書通り、もしくはそれより前進して進捗している。研究成果も当初の期待通りに得られている。