

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」
平成17年度採択研究代表者

竹腰 清乃理

京都大学大学院理学研究科・教授

材料開発に資する高感度多核固体 NMR 法の開発

1. 研究実施の概要

先端材料の開発現場では、構造情報取得のため、微量試料を含む固体 NMR の高感度化、および四極子核を含む固体 NMR の多核化を望む声がかわめて多い。我々は、これらの要請に応じるべく、まず下記の基盤技術を開発することを目的にした。

1. 固体高分解能（試料の高速マジック角回転）条件下での検出系の冷却により、熱雑音を飛躍的に低減し、測定感度を 3~10 倍改善する。さらに、全く新しい発想に基づく四極子核の高分解能測定法を開発し、多核化を実現する。
2. 検出コイルを微小化し、上記の検出系冷却法とマジック角回転を適用することで固体 NMR による微量分析を可能にする。また、マイクロコイルでは極めて強い高周波磁場が実現できることを利用した四極子核の高分解能測定法を開発する。

平成 20 年度には、1) クライオ MAS プローブ 1 号機の改良とクライオ MAS プローブ 2 号機の制作、2) 様々な四極子核（共鳴周波数）毎に対応したマイクロコイルプローブの製作、3) 四極子核の新しい測定法の研究、4) マイクロコイルプローブを用いた実材料への応用研究を行った。

1)については、改良の結果、測定感度として市販のプローブの 3 倍を達成することが出来た。この結果を受けて、2 号機の制作においてターゲットを低周波数核に変更し、制作を開始している。2) に関してはマイクロコイル MAS プローブの多核種化すなわち様々な共鳴周波数への対応を行った。また3)の新しい四極子核の高分解能測定法に関しては、スピ量子数が整数の核（ ^2H や ^{14}N など）の高分解能測定法の研究や、マイクロコイルで初めて実現する強力なラジオ波の照射能力を活かした四極子核の高分解能 NMR を実現する多重パルス法を研究するとともに、問題点を克服するための新たな課題である、能動制御によるラジオ波パルストランジエントの補償に関する研究を行った。4) に関しては武田・前川グループが共同して測定研究を開始している。

2. 研究実施内容（文中にある参照番号は 4.(1)に対応する）

1) クライオ MAS プローブ 1 号機 4) の改良

当初は、ボビンを窒化アルミ系セラミックで作ったが、誘電損により、温度低下による Q 向上の効果が顕著でないため、材質をサファイヤに変えたところ、コイル温度 (T_c) が極低温で回路 Q \sim 600 に向上することが確かめられた。また、クライオコイル MAS の S/N 向上に対する性能は、コイルのみの冷却では不十分であることが指摘され、これを改善するために周波数帯域に適切な雑音性能を有する低温・低雑音プリアンプを選定した。この低雑音プリアンプを低温下で利用するため、新規なアイデアに基づく低温用のデュプレクサを開発した。このシステムについては特許申請を行った(特願 2008-261498)。

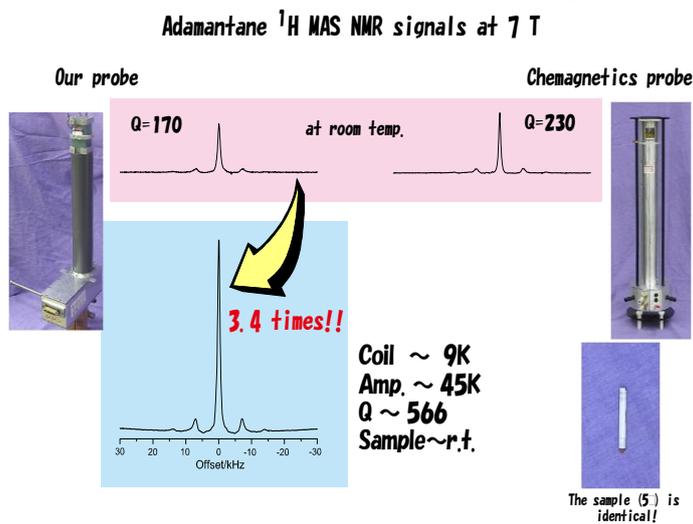


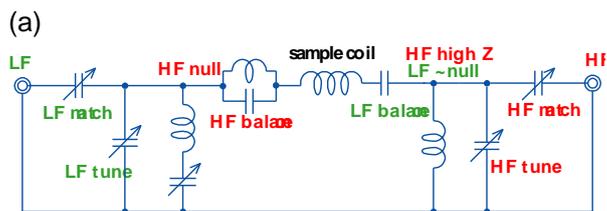
図1:プローブ1号機と市販プローブの性能比較

室温の場合と、コイル温度約 9K、信号プリアンプの温度約 45K の場合で測定して、検出系の冷却による S/N 比の向上として 3.4 倍を得ることができた。また、同一の試料を市販の固体 MAS プローブで測定し、S/N 比を比べ、約 3 倍の向上を確認出来た。このように、プローブ 1 号機で検出系冷却による当初の 3~10 倍という感度向上の数値目標を最低限達成することが出来た(図1)。この3倍という向上率は ^1H という NMR の対象となる核スピンの中では最も高い周波数で達成されている。他の核種では周波数が低いために、より大きな感度向上が予想され、それを実証すべく、現在、低周波数核を測定対象にしたプローブ2号機を作成している。

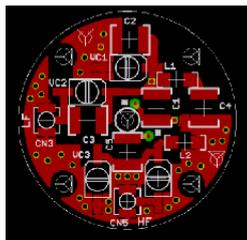
2) 様々な四極子核 (共鳴周波数) 毎に対応したマイクロコイルプローブの製作

前川グループ所有の、Varian 社製 4 ϕ MAS プローブに改造を施して、武田グループが開発してきたコイン型マイクロコイル MAS プローブ P を装着可能にした。これによりマイクロコイル MAS 実験を東北大前川研究室で行うことが可能になった。

さらに実材料への適用を意識し、様々な四極子核 (共鳴周波数) 毎に対応したマイクロコイルプローブを開発するために、新たに二重共鳴マイクロコイル MAS プローブ用の回路基板をデザイン・開発した。図 2 (a) にその回路図を、図 2 (b)-(c) に基板デザインを示す。ここに共鳴周波数に対応したマイクロコイルと容量の表面実装キャパシタを実装することで、様々な核種に対応したマイクロコイル MAS プローブを簡便に製作することが可能となった。



(b) top view



(c) bottom view



図 2: (a) 二重共鳴プローブ回路図。
High Frequency (HF)および Low Frequency (LF)のどちらに対しても平衡共振回路になっている。この回路を実現するコイン型マイクロコイル MAS プローブの基板の表面と裏面がそれぞれ(b)と(c)。基板サイズは直径 27mm、厚さ 1.6mm。

3) 四極子核の新しい測定法の研究

「ORIMAS 法の開発」

プロジェクト開始時に考案していた四極子核の新しい測定法 (ORIMAS 法) について、現時点では実験的な効果の確認には至っておらず、状況分析の結果以下の問題点を洗い出した:

- ・シミュレーション上では予期した通りの効果が得られることを確認している。
- ・強力なラジオ波の照射を行っているために、多重パルス実験における個々のパルスの時間幅が NMR では未踏の領域 (~100 ns) に達している。その結果、従来よりもはるかに厳しいハードウェア制御の時間分解能が要求されており、現行のハードウェアでは (国内外のあらゆる NMR 製品も含めて) それに追随出来ていない。

これより問題点は、ラジオ波パルスが意図したとおりに照射されないことにあると結論した。パルスの立ち上がり・立ち下りにプローブ共振回路の Q 値に比例した有限の時間を要する過渡現象 (パルストランジェント) のために、使用するべきパルスの時間幅が短くなり回路の時定数に近づくほど、ラジオ波パルスが意図したとおりに照射されない影響が深刻になってくる。この問題を克服して多重パルス実験を成功させるために、今年度新たに設定して取り組んだのが以下の課題である。

「整数スピンの多重パルス法の開発」

重水素核 (^2H) や窒素核 (^{14}N) などの核スピン $I=1$ の核種の NMR においては、一次の四極子相互作用がスペクトルに寄与するため、スペクトルは一般にシャープなピークでなく、inhomogeneous にブロードしたものとなり、その分、感度が悪い。このようなブロードなスペクトルに対し感度を向上させる手法を開発するにあたり、微小コイルを用い強力なラジオ波パルスを照射することは、これまでになくコヒーレンス操作を可能にするため有用であると考えられる。本年度は、このような強ラジオ波を活用し、核スピン $I=1$ の系について、特に常磁性シフトや二次の四極子相互作用が存在する場合にも NMR スペクトルの感度を向上させ得る手法の開発を行った。多重パルスのシーケンスの設計、及び微小コイルによるコヒーレンス制御を行い、本法の有用性をモデル化合物の重水素 NMR で示した。

4) 能動制御によるラジオ波パルスランジェントの補償¹³⁾

NMR 測定の感度を上げるにはプローブの共振回路の Q 値は高い方が望ましい反面、回路の時定数が長くなるため、意図するパルスの形状が得られなくなってしまう。この問題に対処するために、コイル内で実際に発生させたい任意のパルス波形を生成するための励起パルス波形を逆算するアプローチを考案した (図 3)。そのポイントは制御理論を NMR 共振回路に適用して、望まない過渡現象成分のみを逆相信号により打ち消す能動制御パルスをデザインすることにある。

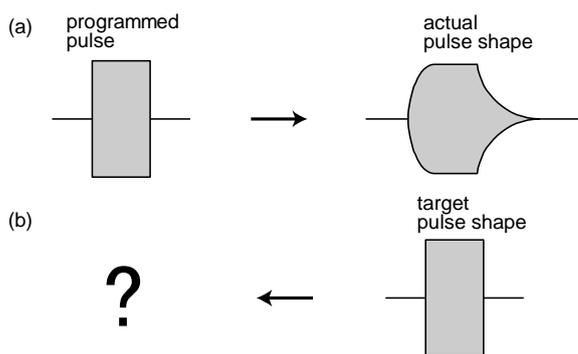


図 3. (a) NMR 分光計から発するラジオ波パルスの包絡線は、プローブ共振回路のコイル内に発生するラジオ波パルスの包絡線とは一致しない。ただし両者にはプローブの回路特性のみによって決まる線形の因果関係が存在するため、(b)に示すように意図する包絡線からプログラムすべき包絡線を逆算することが可能である。

このアプローチにより、回路の Q 値を下げずに意図するパルス波形を実現することが可能となる。したがってこの成果は上記 3) の強力なラジオ波照射を活かした多重パルス法に有用だけでなく、近い将来、NMR 全般における正確なラジオ波パルス照射のためのスタンダードな手法になり得る。特にクライオプローブ等の Q 値の高いプローブにおいては、その性能を存分に引き出した実験が可能となる。

この成果を活かすことで 3) で記述した問題点を克服して新しい多重パルス法を実現していくにあたり、照射ラジオ波の変調を当初の見積もりよりもさらに高速に行う必要があることを新たな課題として見出した。本プロジェクトで開発してきた NMR 分光計²⁾に任意波形発生機能を実装することを目指して、現在ハードウェアの改良を検討中である。

5) マイクロコイルプローブを用いた実材料への応用研究

マイクロコイルプローブを用いた実材料への応用研究について、H21 年初頭からの測定を目指して、前川・武田グループでマイクロコイル測定プローブの共同開発を開始した。対象とするべき材料としてこれまでに検討してきた材料は以下の通りであり、

1. 半導体ナノ粒子 (^{113}Cd , ^{77}Se)
2. 水素貯蔵材料 (^1H , ^7Li , ^{11}B NMR 測定)¹⁴⁾
3. リチウムイオン伝導体 (^6Li , ^7Li , ^{11}B , ^{27}Al)^{8, 14)}
4. プロトン伝導体 (^1H , ^{45}Sc)^{5, 9)}
5. 酸化物イオン伝導体 (^{17}O)
6. 無機ガラス (^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al)^{10, 11)}

最初は感度の面と、材料の多様性の面から、 ^7Li 核を測定ターゲットとする方針で

ローブの電気回路を設計している。

3. 研究実施体制

(1)「竹腰」グループ

① 研究担当グループ長:竹腰 清乃理(京都大学大学院、教授)

② 研究項目

1. クライオプローブの設計・製作

1-1. 検出部冷却法の研究

1-2. 極低温で使用可能な材料・電子部品の検討

1-3. クライオ MAS プローブの設計・制作

2. 四極子核の新しい測定法の研究

2-1. スピン量子数が整数の核スピンの固体高分解能NMR測定法の研究

2-2. 新しい多次元相関NMR測定法の研究

(2)「武田」グループ

①研究担当グループ長:武田 和行(京都大学大学院、講師)

②研究項目

1. マイクロコイル MAS プローブの開発

1-1. 新規回路基板の開発

1-2. さまざまな核種への対応

2. 四極子核の新しい測定法の研究

2-1. 問題点の検討

3. 能動制御によるラジオ波パルストランジェントの補償に関する研究

(3)「水野」グループ

①研究担当グループ長:水野 敬(日本電子株式会社、主任)

②研究項目

クライオ MAS プローブの設計・製作支援

1. クライオ MAS プローブの S/N 向上を企図した開発支援

2. 無機材料の開発に資するクライオ MAS プローブの開発支援

(4)「前川」グループ

①研究担当グループ長:前川 英己(東北大学大学院、准教授)

②研究項目

装置開発までの期間、本研究グループで保有する固体高分解能 NMR 装置を用いて、高感度化測定により大幅な改善が期待できる評価材料系の選定を行うとともに、開発装置を用いた実材料評価を行う。機能性酸化物材料の低感度核種による構造解析法の

最適化、半導体ナノ粒子、金属ガラス材料における測定核種の選定と測定条件の確立を行なう。

(4)「飯島」グループ

①研究担当グループ長:飯島 隆広 (自然科学研究機構、助教)

②研究項目

1. 四極子核 NMR の多重パルス法の開発
2. 高精度なスピンドYNAMIX計算プログラムの開発

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. M. Inukai and K. Takeda, "Studies on multiple-quantum magic-angle-spinning NMR of half-integer quadrupolar nuclei under strong rf pulses with a microcoil", *Concepts in Magnetic Resonance B*, **33B**(2), 115-123, (2008).
2. K. Takeda, "OPENCORE NMR: Open-source core modules for implementing an integrated FPGA-based NMR spectrometer", *J. Magn. Reson.*, **192**(2), 218-229, (2008).
3. T. Yamaji, M. Murakami, J. Fukazawa, T. Shimizu, and K. Takegoshi, "Analysis of ^{11}B Powder Pattern Lineshape of MgB_2 in the Normal Conductive Phase", *J. Phys. Soc. Japan*, **77**(4), 044711-1-4, (2008).
4. T. Mizuno, K. Hioka, K. Fujioka, and K. Takegoshi, "Development of a Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Probe with a Cryogenic Detection System for Sensitivity Enhancement", *Rev. Sci. Instrum.*, **79**(4), 044706, (2008).
5. A. Ishikawa, H. Maekawa, T. Yamamura, Y. Kawakita, K. Shibata, M. Kawai, "Proton dynamics of CsH_2PO_4 studied by quasi-elastic neutron scattering and PFG-NMR", *Solid State Ionics*, **179**, 2345-2349 (2008).
6. M. Fukuchi, M. Inukai, K. Takeda, and K. Takegoshi, "Double-acquisition: Utilization of discarded coherences in a 2D separation experiment using the States method", *J. Magn. Reson.*, **194**(2), 300-302, (2008).
7. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, S. Ishii, E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, H. Sumiya, H. Kawarada, and K. Takegoshi, Characterization of Boron-doped Diamonds Using ^{11}B High-resolution NMR at High Magnetic Fields, *Diamond and Related Materials*, **17**(11), 1835-1839, (2008).
8. H. Maekawa, T. Iwatani, H. Shen, T. Yamamura, and J. Kawamura, "Enhanced lithium ion conduction and the size effect on interfacial phase in Li_2ZnIn_4 -mesoporous alumina composite electrolyte", *Solid State Ionics*, **178**, 1637-1641, (2008).
9. H. Shen, H. Maekawa, J. Kawamura, Y. Matsumoto, T. Yamamura, Y. Kawakita, K. Shibata, and M. Kawai, "Effect of pore size and salt doping on the protonic conductivity of mesoporous alumina", *Solid State Ionics*, **179**, 1133-1137, (2008).
10. M. Fukuchi, A. Ramamoorthy, and K. Takegoshi, Efficient Cross-Polarization Using a Composite 0 Pulse for NMR Studies on Static Solids, *J. Magn. Reson.*, **196**, 287-296 (2009).
11. H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi, and S. Orimo "Halide-Stabilized LiBH_4 , a Room-Temperature Lithium Fast-Ion Conductor", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(3), 894-895, (2009).
12. K. Takeda, Y. Tabuchi, M. Negoro, and M. Kitagawa, "Active compensation of rf-pulse transients", *J. Magn. Reson.*, **197**(2), 242-244, (2009).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：3 件（CREST 研究期間累積件数：3 件）