

「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きわめて多い。我々は、これまでの豊富な固体 NMR 法の開発経験を生かし、これらの要請に応じるべく、下記の基盤技術を開発する。

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。

これらの手法や技術を材料開発の現場の研究者に実材料で試し、評価結果のフィードバックにより、実用化に近づけるとともに、その有用性を明らかにすることも目的とする。

検出系冷却プローブの研究に関しては、デザインの検討の初期の段階で試料回転を前倒しして組み込むことに変更し、詳細設計を行った。現在はプローブの制作中である。

マイクロコイルを用いた検出に関しては、微細銅線をより合わせたリッツ線を用いたマイクロコイルプローブの製作を行っている。

四極子核の高分解能測定法に関して、1. スピン量子数が整数の四極子核の固体高分解能 NMR 法の研究と、2. マイクロコイル MAS プローブを利用した MQMAS 法の最適化を行った。

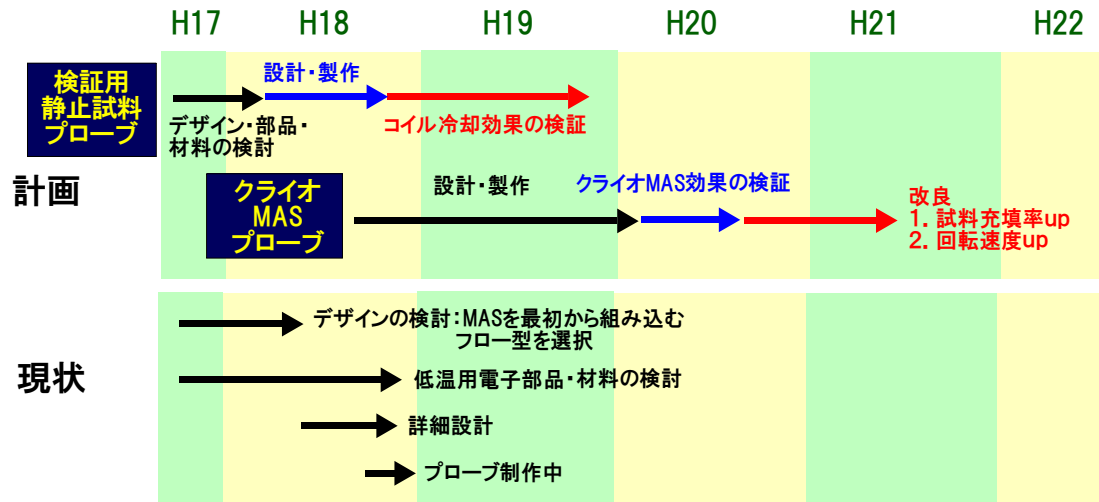
また、本研究のターゲットの候補として、セラミックス中の欠陥の同定と定量の可能性の検討、半導体ナノ粒子の構造決定の可能性を検討し、金属ガラス(Pd-Cu-Ni-P 系)を用いて、金属の NMR 測定のための表皮効果の影響を検討した。

今後は、作成したプローブの性能の実証を行い、必要な改良のポイントを探ることを行う。また、四極子核の高分解能測定法に関してもさらに良い方法を検討する。また、本プ

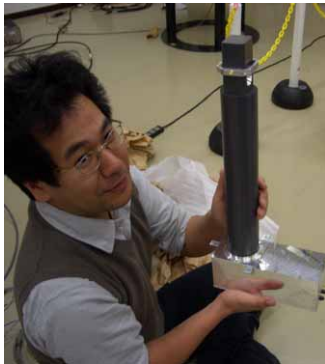
プロジェクトのターゲットとなる低感度核種における NMR の検討もさらに進めていく方針である。

2. 研究実施内容

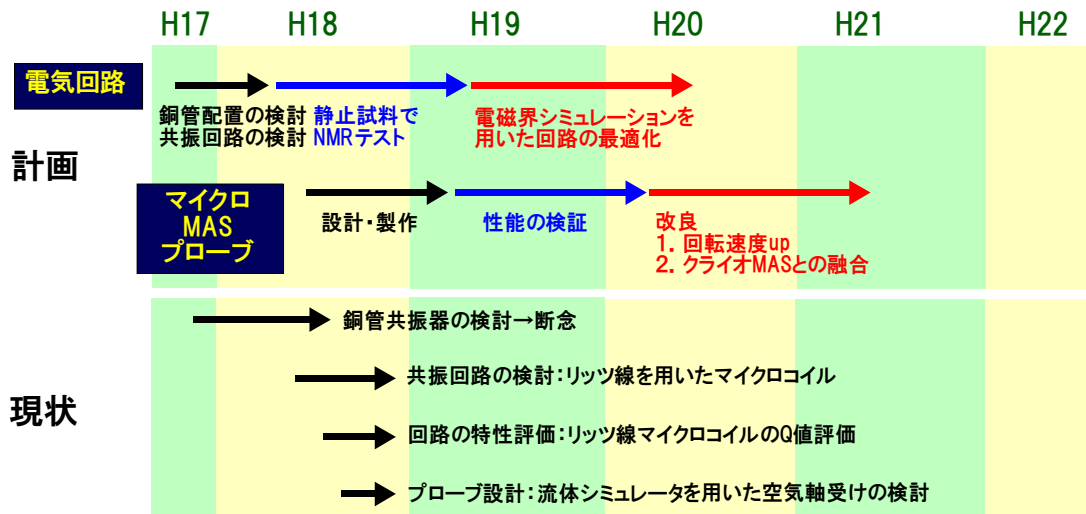
1) クライオプローブの製作と性能評価 (竹腰研究グループ)



当初計画では18年度に、静止試料を対象にコイルを低温化するプローブを開発し、プローブデザインや低温で使える電子部品、素材などを検討する予定であったが、デザインの検討の初期の段階で試料回転の計画を前倒して組み込むことに変更した。また、当初の案である液体 He 槽にコイルを浸すデザインをやめ、液体 He フローで冷却するデザインを採用し、詳細設計を行った。設計とともに、各部位の電子部品や部材などの室温～低温（4 K）における特性を18年度に制作したクライオベンチを用いて検討した。詳細設計は既に完成し、現在はプローブの制作中である。左の写真は制作中のプローブの外観である。



2) マイクロコイルプローブの設計 (武田研究グループ)



当初計画では、18年度に試料管にラジオ波共振器としての機能をもたせることでフイリングファクターやQ値を改善したマイクロMASを実現していく予定であったが、導体を高磁場中で回転させるテストの結果、渦電流による発熱や力学的抵抗が深刻であることが判明した。この結果を受けて方針を転換し、表皮効果による電気抵抗を軽減しコイルのQ値を上げるために、微細銅線をより合わせたリッツ線を用いてマイクロコイルを製作することにした。効果を確認するために、従来のマイクロコイルと同サイズ同形状のリッツ線マイクロコイルを用いたプローブの製作に取り掛かっている。また、微小試料管回転システムの設計の第1段階として、微小穴を通過する圧縮空気の流れの流体シミュレーションを開始した。

3) 試料回転機構について (水野研究グループ)

Revolution NMR社の2mmスピニングシステムを購入し、それを元にNMRプローブを製作し、クライオMASプローブの試料回転機構部分に関する検討を行った。その結果、クライオMASプローブ用としてChemagnetics社の5mmスピニングシステムを選定し、竹腰研究グループのクライオMASプローブに組み込むための設計を行った。さらに、試料回転システムの試作を行い、4kHzまでの試料回転を確認した。

4) 四極子核の新しい測定法の研究について

[スピン量子数が整数の四極子核の固体高分解能NMR法の研究] (竹腰研究グループ)

スピン量子数が整数の四極子核では、MQMASなどのスピンが半整数の場合の方法では高分解能NMR測定が出来ない。そこで、MAS、交差分極、デカップリング、サイドバンド積算などの旧来の手法や今回開発した新しい手法を組み合わせ、スピン量子数が1の²H核の固体高分解測定を実現し、J. Am. Chem. Soc. (2006) に報告した。

[マイクロコイルMASプローブを利用したMQMAS法の最適化] (武田研究グループ)

現時点で既存ハードウェアでは到底不可能な1MHzというラジオ波の強度を達成した。これを用いて既存のMQMAS法を最適化するのに必要なラジオ波の照射強度を実

験的に検証した。さらに、実験結果を理論的に説明することに成功した。この研究で (i)ラジオ波磁場不均一性の影響、(ii)MQMAS の効率を最適にするラジオ波強度とパルス幅の設定に関する新たな知見を得ることが出来た。

[新しい四極子核の測定法の開発] (武田研究グループ)

超強力なラジオ波照射の利用を前提とした新しいパルスシーケンスを考案し、実際に実行するために、

(i) 周波数変調、位相変調が自在に出来る NMR 分光計の開発

(ii) 数値シミュレーションプログラムの製作

を行ってきた。(i)は既に試作を完了して現在は性能評価を行っている。また、(ii)のシミュレーションプログラムは現時点では開発中である。

5) 低感度核種における NMR の検討 (前川研究グループ)

本年度は、以下の材料についてNMRの有効利用に関する検討を行った。

- i) セラミックス中の欠陥の同定と定量の可能性を検討し、燃料電池用電解質材料で NMR により構造決定、定量が可能であることを見出した。
- ii) 半導体ナノ粒子の構造決定の可能性を検討し、CdSeについてクラスタ構造が存在し、NMRにより、構造決定できることを見出した。
- iii) 現在知られる最も安定な金属ガラス(Pd-Cu-Ni-P系)について、金属のNMR測定のための表皮効果の影響を検討した。⁶⁵Cu, ³¹P核について、測定可能な試料調整条件を決定した。
- iv) 新たに環境規制物質となったホウ素について、石炭灰中の微量ホウ素の状態分析が NMRによって可能であることを見出した。

3. 研究実施体制

(1)「竹腰研究」グループ

①研究分担グループ長：竹腰 清乃理 (京都大学大学院理学研究科 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)「武田研究」グループ

①研究分担グループ長：武田 和行 (大阪大学大学院基礎工学研究科 助手)

②研究項目

1. マイクロコイルプローブの設計
 - 1-1. リッツ線マイクロコイルを用いたプローブの製作
 - 1-2. 微小試料管回転システムの設計
2. 四極子核の新しい測定法の研究
 - 2-1. MQMAS 法の最適化
 - 2-2. 周波数変調、位相変調が自在に出来る NMR 分光計の開発
 - 2-3. 数値シミュレーションプログラムの製作

(3)「水野研究」グループ

①研究分担グループ長：水野 敬（日本電子(株)分析機器本部 主任）

②研究項目

1. 高速スピニングプローブの製作
 - 1-1. Revolution NMR 2mm スピニングシステムを導入したプローブの製作
 - 1-2. 超音波モータによるスピニングシステムの検討

(4)「前川研究」グループ

①研究分担グループ長：前川 英己（東北大学工学研究科金属フロンティア工学専攻 助教授）

②研究題目

- ・検出器冷却法、および、四極子核の測定法により高感度化した固体高分解能 NMR の評価

③実施項目の概要

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. 研究成果の発表等

(1) 論文発表（原著論文）

- R. Ohashi and K. Takegoshi, Asymmetric ^{13}C - ^{13}C polarization transfer under dipolar-assisted rotational resonance in magic-angle spinning NMR, *J. Chem. Phys.*, 125 (2006) 214503 (8 pages).
- K. Takeda, A highly integrated FPGA-based nuclear magnetic resonance spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 033103.
- R. Ohashi, K. Takegoshi, and T. Terao, Cross polarization via the non-Zeeman spin reservoirs

under MAS, Solid State NMR, (2007) in press.

- H. Shen, H. Maekawa, J. Kawamura, and T. Yamamura. "Development of high protonic conductors based on amorphous mesoporous alumina." Solid State Ionics 177 (2006) 2403-2406.
- H. Maekawa, Y. Fujimaki, H. Shen, J. Kawamura, and T. Yamamura. "Mesopore size dependence of the ionic diffusivity in alumina based composite lithium ionic conductors." Solid State Ionics 177 (2006) 2711-2714.
- K. Kawata, H. Maekawa, T. Yamamura, "Local Structure Analysis of YSZ by Y-89 MAS-NMR", Solid State Ionics, 177 (2006), 1687-1690.
- ナノ空間制御法の最近の進歩-第1回: 酸化物系でのサイズ、形態制御-, 前川英己, まてりあ, 45(5), 359-370(2006)
- ナノ空間制御法の最近の進歩-第2回: 秩序性ナノ空間を持った酸化物の応用分野-, 前川英己, まてりあ, 45(6), 464-472(2006)
- ナノ空間制御法の最近の進歩-第3回: 有機物、ポリマー、金属、半導体でのナノ空間制御-, 前川英己, まてりあ, 45(7), 540-546(2006)
- 固体 NMR の最近の測定技術とセラミックス評価への応用, 前川英己, セラミックス, 45, 1020-1025(2006)