

平成30年 8月23日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410007

研究課題名(和文) 全原子を測定対象とするNMR法の開発研究

研究課題名(英文) Development of solid-state NMR for measuring of all the atoms

研究代表者

山田 和彦 (Yamada, Kazuhiko)

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・准教授

研究者番号：80373380

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：磁場掃引型超伝導磁石に超高感度化手法である高温超伝導コイルを組み合わせた次世代型核磁気共鳴(NMR)装置を開発した。従来のNMR装置では、例えば、四極子相互作用に起因するNMRスペクトルの線幅の増長とラーモア周波数や試料中のスピン濃度に起因する低感度の問題のため、測定可能な核種に制限が存在した。本装置は、線幅と感度の問題を同時に解決し、測定核種の制限を撤廃することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Field-stepwise-swept solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) method combined with high-temperature superconducting (HTS) coil, which is expected to be a powerful tool for increasing the S/N ratio in an NMR measurement, is developed. In a conventional NMR method, there is limitation of measurable NMR nuclei, such as ^1H , ^{13}C , ^{15}N , and so on, because of the two problems: one is horizontal problem, which mainly arises from quadrupolar interactions, in some cases, making the spectral width of NMR spectra more than several megahertz. The other problem is vertical problem, which comes from the fact that lower Larmor frequency and/or a small spin density in samples make signal intensity lower. The present method can potentially resolve the above two problems simultaneously, indicating that all nuclei in the periodic table become NMR accessible nuclei.

研究分野：NMR

キーワード：固体NMR 磁場掃引

1. 研究開始当初の背景

核磁気共鳴 (NMR) 法は、原子レベルにおける分子の三次元立体構造解析や分子の動的挙動解析に応用できることから、化学の研究分野では標準的な分析機器と言える。測定対象物を磁場中におき適切なラジオ波を照射することで、化学者にとって有益な分子情報を含む NMR 信号を受信することができる。最も一般的に測定されている核種は、水素原子 (プロトン) と炭素原子 (^{13}C) である。安定同位体においてゼロではない核スピンを有していれば、その元素の NMR 測定は理論上可能である。原子の周期表から、アルゴンやテクネチウムを除くほとんど全ての元素は NMR 測定が可能な安定同位体 (核種) を有している。つまり、全原子を測定対象とすることは理論上可能である。

汎用的な NMR 法における最大の問題の一つは、測定核種がプロトンや ^{13}C などに限定されていることである。近年、他の核種の測定例も徐々に増えてはいるが、測定事例が皆無である核種もまだ数多く残っている。化学の研究分野における NMR 法の適用分野は有機化学や生化学などに限定されている。他方、多種多様な元素が主役である無機化学や材料科学の研究分野においては、NMR 法はほとんど活用されていない。

一般に NMR 測定の難易度は次の二つの問題で依存する。(1) 縦の問題: 信号強度はラモア周波数や試料中のスピン濃度に起因するが、仮に信号強度が不足すると NMR 測定は困難になる。(2) 横の問題: 四極子相互作用などの異方性を有する試料では NMR スペクトルの線幅が広がる。仮に NMR 装置の観測可能な範囲を NMR スペクトルの線幅が超えると、当然のことながら、NMR 測定は不可能になる。つまり、測定可能な核種の制限を撤廃するためには、更には、全元素を NMR 測定の対象とするためには、縦と横の問題を同時に解決する必要がある。

2. 研究の目的

本研究開発では、従来の市販品 NMR 装置では解決することが困難であった縦と横の問題を、磁場掃引型超伝導磁石と高温超伝導 (HTS) コイルを組み合わせることによって解決し、全原子を測定対象とする新規 NMR 法を確立することである。

3. 研究の方法

高知大学に設置してある無冷媒可変型超伝導磁石に、高温超伝導コイルを組み込んだ NMR プローブを挿入し、粉末試料である KBr を測定対象とする ^{79}Br NMR 測定を実施した。エコーシーケンスを使い、試料とコイルの温度は 20K に設定した。高感度化の比較として、HTS コイルと同型の銅コイルを上記 NMR プローブに実装し、室温と 20K で同一試料・同一

測定条件で固体 NMR 測定を実施した。また、前述した磁場可変型超伝導磁石に室温銅コイルを備えた固体 NMR プローブを挿入し、 $^{79/81}\text{Br}$ を測定対象とした高分解能磁場掃引型固体 NMR 測定を実施した。スペクトル解析には、報告者が MATLAB で開発した数値計算法 (direct diagonalization method) を用いた。

4. 研究成果

NMR 測定において感度を向上させる方法は多岐にわたる。最も一般的な手法としては、外部磁場強度を向上させることである。しかしながら、現時点における磁場強度の上限はプロトン周波数に換算すると、1GHz から 1.2GHz であり、残念ながら、まだ不足している。今後飛躍的に磁場強度が向上することは非現実的であり、また、仮に高磁場化に成功してもコスト (一台あたり約 20 億円) や設置場所の問題が生じ普及することはほとんどないと予想されている。他方、NMR 装置自体の受信感度を向上する方法は、既存の装置に適用できることから今後も開発が進むことが予想される。本研究開発では、NMR 受信コイルを電気抵抗が存在しない高温超伝導体に変更する方法を採用した。銅コイルは加工性もよく電気抵抗もほとんど存在しないことから最も汎用的に使用されている。しかしながら、更なる感度向上のためには、銅コイルのジョンソンノイズ (電気抵抗に由来するノイズ) も抑制する必要がある。HTS コイルは、磁場中においても電気抵抗が存在しないことから、本目的には最適な部材である。しかしながら、加工性の問題が存在することや実証実験報告も皆無であることから、まだ実用化されていなかった。図 1 に (右) HTS コイルと (左) 銅コイルで測定した、KBr の固体 ^{79}Br NMR スペクトルを示す。両者とも試料とコイルの温度は 20K であり、同一測定条件において比較した。本研究結果では、HTS コイルは従来型コイルと比べて 30 倍以上の感度向上率を有することを実証した。この飛躍的な感度向上率は、例えば、15 時間程度の積算時間が必要な測定に対して、わずか 1 分の積算時間で同程度の SN 比を得ることができることを意味している。

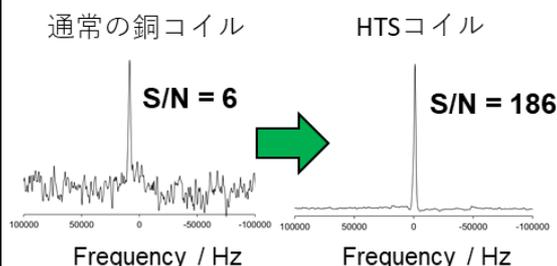


図 1 銅コイルと HTS コイルの感度向上率の比較

図 2 に照射周波数が (a) 70MHz と (b) 42 MHz で測定した、粉末試料である $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の高分解能磁場掃引 $^{79/81}\text{Br}$ 固体 NMR スペクトルを示す。図中の上下のスペクトルは、それぞれ、実験で得られた NMR スペクトルと実験スペクトルに対して最適化した理論曲線である。詳細は割愛するが、高精度で化学シフト値と四極子相互作用に関する NMR パラメータを取得することに成功した。

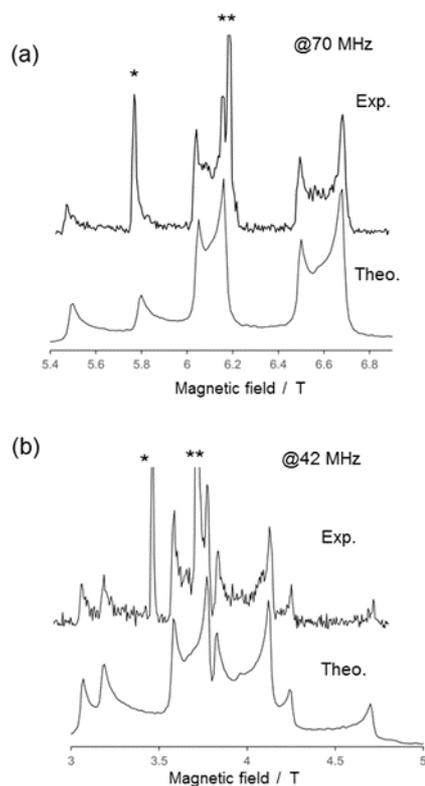


図 2 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の磁場掃引型固体 NMR スペクトル

本研究開発では、「感度不足」と「線幅の問題」をそれぞれ解決できることを実証した。換言すれば、HTS コイルと磁場掃引型 NMR 法を組み合わせた本手法を用いることで、従来の NMR 装置では観測することが不可能であった核種の固体 NMR 測定を実現することが可能になる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

1. K. Yamada*, Development of field-stepwise-swept solid-state NMR of half-integer quadrupole towards high digital-resolution NMR spectra, Bull. Chem. Soc. Japan, 2017, 90, 1224-1229. (Selected Paper) 査読有

2. 山田 和彦*, トピックス:磁気配向試料を用いた固体核磁気共鳴 (NMR) 法の新展開. 分光研究,

2017, 66, 145-146. 査読有

3. K. Yamada*, S. Oki, K. Deguchi, T. Shimizu, Understanding the symmetric line shape in the ^{17}O MAS spectra for hexagonal ice, J. Mol. Struct., 2016, 13, 108-111. 査読有

4. K. Hashi, K. Deguchi, T. Yamazaki, S. Ohki, S. Matsumoto, G. Nishijima, A. Goto, K. Yamada, T. Noguchi, S. Sakai, M. Takahashi, Y. Yanagisawa, S. Iguchi, H. Maeda, R. Tanaka, T. Nemoto, H. Suematsu, J. To, J. Torres, K. Pervushin, T. Shimizu, Efficiency of High Magnetic Fields in Solid-state NMR, chem lett. 2016, 45, 209-210. 査読有

5. N. Ichijo, K. Takeda, K. Yamada, K. Takegoshi, Determination of nuclear quadrupolar parameters using singularities in field-swept NMR patterns, J. Chem. Phys., 2016, 145, 134201-134209. 査読有

6. 山田和彦*, 可変型超伝導磁石による固体 NMR 測定の新展開 有機硫黄化合物を測定対象とする固体 NMR 法, J. Cryo. Super. Soc. Jpn, 2016, 51, 64-70. 査読有

7. 山田和彦*, 四極子核固体 NMR 法の基礎の基礎, Bulletin of Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan, 2016, 7, 77-84. 査読有

[学会発表](計 10 件)

1. k. Yamada*, Sulfur-33 NMR of organosulfur compounds and polymers, ACS Spring National Meeting 2018, The Ernest E. Morial Convention Center, New Orleans, USA, March 18-22, 2018 (Oral, Invited)

2. 山田和彦*, ゴムの架橋構造解析を目的とする硫黄 NMR 法の開発, 第 26 回ポリマー材料フォーラム, 大阪国際交流センター, 平成 29 年 11 月 16 日-17 日 (招待講演)

3. K. Yamada*, Sulfur-33 NMR of Organic Solids II, The 56th Annual Meeting of the NMR Society of Japan, Tokyo Metropolitan University, 平成 29 年 11 月 14 日-16 日 (英語口頭発表)

4. 山田和彦*, 全原子を測定対象とする次世代型 NMR 装置の開発, 第 18 回固体 NMR 技術交流会, 伊香保温泉, 平成 29 年 3 月 22 日-23 日 (招待講演)

5. 山田和彦*, 分子レベルの解析に最適な核磁気共鳴 (NMR) 法を全ての研究分野に, 先端計測分析技術・機器開発プログラム 新技術説明会, JST 東京本部別館, 平成 29 年 3 月 16 日

6. 山田和彦*, 可変型超伝導磁石を用いた固体硫黄 NMR の新展開, 高分子学会 NMR 研究会

16-2、積水化学京都事業所、平成 28 年 12 月 2 日 (招待講演)

7. 山田和彦*、四極子固体 NMR の基礎の基礎、第 55 回 NMR 討論会チュートリアル、広島国際会議場、平成 28 年 11 月 15 日-18 日 (講師)

8. 山田和彦*、ゴムの架橋構造解析を目的とする硫黄 NMR 法の開発、第 65 回高分子討論会、神奈川大学、平成 28 年 9 月 16 日 (依頼講演)

9. 山田和彦*、全原子を測定対象とする次世代型核磁気共鳴 (NMR) 装置の開発、高分子分析研究懇談会 第 384 例会、明治大学紫紺館、平成 28 年 9 月 5 日、(招待講演)

10. 山田和彦*、生体分子を対象とした新規多核固体 NMR 法の開発、第 8 回日本生物物理学会中国四国支部大会、高松テルマ、平成 28 年 6 月 28 日-29 日

〔図書〕(計 2 件)

1. K. Yamada*, Chapter 19: NMR of quadrupole nuclei in organic compounds, Experimental approaches of NMR spectroscopy -Methodology and application to life science and materials science: Springer, 2017, pp 519-543

2. K. Yamada*, Recent Solid-State ¹³C NMR Studies of Liquid Crystals. In: Graham A. Webb, editor, Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 88, Oxford: Academic Press, 2016, pp. 245-305.

〔産業財産権〕

記載事項なし

出願状況 (計 2 件)

1. 名称 : Optomechanics NMR
発明者 : 山田和彦、武田和行、宇佐見康二、中村泰信、山崎歴舟、野口篤史、長坂健
権利者 : 高知大学、京都大学、東京大学、早稲田大学、理化学研究所
種類 : PCT 出願
番号 : PCT/JP2017/029569
出願年月日 : 2017 年 8 月
国内外の別 : 国外

2. 名称 : 磁気共鳴装置および方法並びにオブジェクトロメカニクス測定装置
発明者 : 山田和彦、武田和行、宇佐見康二、中村泰信、山崎歴舟、野口篤史、長坂健太郎、高橋雅人、岩瀬英治
権利者 : 高知大学、京都大学、東京大学、早稲田大学、理化学研究所
種類 : 国内特許
番号 : 特願 2016-0160376
出願年月日 : 2016 年 8 月

国内外の別 : 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
記載事項なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 和彦 (YAMADA, Kazuhiko)
高知大学・教育研究部総合科学系複合領域
科学部門・准教授
研究者番号 : 80373380

(2) 研究分担者

高橋 雅人 (TAKAHASHI, Masato)
国立研究開発法人理化学研究所放射光科学
研究センター・上級研究員
研究者番号 : 60392015