

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550110

研究課題名(和文) 強磁場固体NMRの高分解能化に関する研究

研究課題名(英文) Development of high resolution solid-state NMR at high magnetic field

研究代表者

端 健二郎 (HASHI, Kenjiro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・極限計測ユニット・主任研究員

研究者番号：00321795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：従来の磁場では解明が困難であった事象について、新たな情報を提供するための強磁場NMR装置開発を行ってきた。ハイブリッド磁石を用いた28Tにおける標準試料のNMR測定では、磁場揺らぎ補正機と室温シムを併用することによって先鋭化したNMRスペクトルを得ることに成功した。また、東日本大震災以降の電力利用制限などのため、高温超伝導体を利用したNMR磁石も対象に開発を行った。その結果、超伝導磁石としては世界最高磁場の1020MHz(24T)NMRシステムの開発に成功し、24Tにおいて1ppb以下の分解能を持つNMRスペクトルを得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：NMR system at higher magnetic fields was developed to improve the NMR resolution and sensitivity. Electric power consumption of a hybrid magnet becomes a serious problem after the Great East Japan Earthquake. Thus, development was applied for an NMR system with a superconducting magnet. The magnet comprises a high Tc superconducting innermost coil and low Tc superconductor outer coils. The magnet was operated in a driven-mode by an external DC power supply. The temporal field stability less than 170 ppb/10h was realized by using an external NMR lock. The homogeneity of the magnetic field was adjusted by superconducting, ferromagnetic and room temperature shims, based on the magnetic field data collected along a spiral locus. A 1H spectrum of CHCl3 with the full-width at half maximum of 0.7 ppb was successfully achieved after these field corrections. Efficiency of high magnetic fields in solid-state NMR was demonstrated by 170 MAS-NMR measurements of B2O3.

研究分野：核磁気共鳴

キーワード：機器分析 核磁気共鳴 強磁場

## 1. 研究開始当初の背景

一般にNMRの感度と分解能は磁場の増加とともに向上するため、強磁場において測定することで感度が弱いという弱点を克服するとともに、複雑な構造を持つ物質の構造解析も可能となる。特に機能性材料における<sup>27</sup>Al、<sup>11</sup>Bなどの核スピンの1/2より大きい四極子核をプローブとしたNMRスペクトルでは、四重極相互作用とゼーマン相互作用との2次摂動による線幅が磁場に反比例して減少するため、分解能の向上には強磁場は欠かせない。また物性物理学においては、量子スピン系における磁場誘起相転移や強相関電子系におけるメタ磁性や多極子秩序など強磁場でのみ発現する現象があり、これらの現象の解明にも強磁場NMRは大きく貢献できると期待されている。

NMR装置の強磁場化では世界的な競争が行われており、NMR用の超伝導磁石は物質・材料研究機構と神戸製鋼の共同研究によって2001年に21.6T(1H核に対して920MHz)、2004年に21.9T(同930MHz)の世界最高磁場を達成したが、2005年には英国Oxford社によって22.3T(同950MHz)の磁石が、2009年にはドイツBruker社によって23.5T(同1GHz)の磁石が開発されている。一方、金属系の超伝導線材のみを用いた超伝導磁石で発生できる磁場は上限に近付いており、現状では25Tを超える定常磁場の発生には水冷銅磁石、もしくは水冷銅磁石と超伝導磁石を組み合わせたハイブリッド磁石を用いなくてはならない。水冷銅磁石やハイブリッド磁石による強磁場NMR測定においても世界的な競争が行われており、米国フロリダにあるNHMFLではハイブリッド磁石を用いた44Tにおける高分解能NMRスペクトルが、仏国グルノーブルのGHMFLでは水冷銅磁石と希釈冷凍機を組み合わせて32T、40mKの極限環境での広幅NMRスペクトルが報告されている。

このような状況の中で物質・材料研究機構が所有するハイブリッド磁石は発生磁場の強度では世界で第2位を誇るが、建設時の主な目的が超伝導線材の評価であったため、NMR測定に十分な時間的安定度と空間均一度を満たしておらず世界から遅れていた。時間的安定度が十分でない原因は水冷銅磁石用の電源にあったが、2006年にFET素子を用いたドロップパー型フィルターを導入するなどの改良を行い、10ppm程度以下の安定度が得られるようになった。さらに磁場の揺らぎを能動的に打ち消す磁場揺らぎ補償機の開発などによって、磁場の時間的変動の克服には、ほぼ目処が立ち、28Tにおいて標準試料であるKBrの<sup>79</sup>Br-NMRスペクトルでは3ppmの分解能を実現するまでに至っている。一方、空間均一度についてはスプリット形的水冷銅磁石をハイブリッド磁石に組み込むことで、ある程度改善されていることが確認

できたが、実用的な高分解能NMR測定を行なうには、まだ十分とは言えない状況にあった。

## 2. 研究の目的

ハイブリッド磁石を用いた高分解能NMRを実現するためには、磁場の安定度と均一度の2つの要素の向上が不可欠である。装置開発当初は磁場の揺らぎによって本来1つのピークであるはずの標準試料のNMRスペクトルは多くのピークを示していた。この磁場の揺らぎの影響を改善するために磁場揺らぎ補正機を開発し、これまでに本来の1つのピークを得ることが出来るまで磁場の安定度は改善された。しかし、スペクトルの線幅は3ppm程度あり、実用的とされるスペクトルの線幅1ppmには及ばない。この磁場の揺らぎを補正した後のNMRスペクトルの線幅の原因は、もう一つの要素である磁場の均一度にある。これまでに行なったハイブリッド磁石の磁場プロファイルの測定から磁場中心における均一度は186ppm/±5mmであることが分かっている。このことは二次関数型のプロファイルを仮定すると試料の大きさが1mmであっても $186/5^2 \times 0.5^2 = 1.8$ ppm程度の線幅を与えることを意味している。実際、ハイブリッド磁石を用いたNMR測定には直径2.6mmの球状の試料を用いており、3ppmの線幅は試料の大きさだけで説明できる。ここで、分解能をさらに向上させる方法として、より小さな試料を用いることも考えられるが、信号強度も低下してしまうためこれ以上小さな試料を用いることは現実的な選択肢にはならない。そこで、実用的な1ppmの高分解能NMRスペクトルを実現するために、磁場の均一度そのものを向上させることができる磁場均一度の微調整用のコイルである室温シムの開発を提案する。

超伝導磁石を用いた通常の高分解能NMR装置では、超伝導磁石の本体内部に設置された超伝導シムによって10ppm/±5mm程度まで均一度が改善されており、さらに室温ボア内に設置された室温シムによって、0.1ppm程度の均一度が達成されている。NMRプローブは室温シム内に挿入され、十分均一に調整された磁場において測定が行なわれている。一方、本提案で使用するハイブリッド磁石には超伝導シムに相当する部分はないため、通常の室温シムでは対応できない。本研究では超伝導シムの能力を兼ね備えた高出力の室温シムを開発する。また、磁場揺らぎ補正機と共存する必要があるため、室温シムと揺らぎ補正機との電氣的な干渉がおこらないようなコイル配置をする。そして開発した室温シムと揺らぎ補正機を組み合わせた補正システムを標準試料に適用し25T以上の磁場で1ppmの高分解能NMRスペクトルを実現することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究の目的である25 T以上の磁場において1 ppm程度の高分解能NMRスペクトルを得るために、高出力室温シムの装置開発を行なう。ハイブリッド磁石には超伝導シムがないため、超伝導シムの能力を兼ね備えた高出力の室温シムにする必要があるが、室温シムに流す電流で発熱するため室温ボア内で消費することの出来る電力は限られている。そこで、目標とする分解能を1 ppm程度に限定し、さらに通常より補正する軸成分数を減らすことで、1つの成分に多くの電力を印加できるような室温シムコイルを開発する。また、室温シムは磁場揺らぎ補正機と共存する必要があるため、物理配置・電氣的干渉が起らないようにする。開発した室温シムを用いて均一度を向上させることにより、25 T以上の磁場において、標準試料のNMRスペクトルが1 ppm程度の分解能を持つことを実証する。

ハイブリッド磁石は大型共用設備であるためマシンタイムは限られており、実証実験を何度も繰り返すことは困難である。そのため念入りの準備が必要となる。そこで、これまでの研究・開発で分かっていることを念頭に、Z2軸に特化した高出力室温シムコイルの作製を行うとともに、室温シムと磁場揺らぎ補正機の干渉の調査を行い、マシンタイムの有効利用を図った。

Z2軸に特化した高出力室温シムコイルの作製については、通常の(市販の)室温シムは磁場方向であるZ軸の磁場勾配のみならず、磁場に垂直なXY面内の磁場勾配を含めて10以上の軸成分について均一度の補正を行ない、0.1 ppm程度の分解能を実現しているが、室温シムはコイルに流れる電流で発熱するため室温ボア内で消費することの出来る電力は空冷しても50W程度に限られている。したがって、通常の室温シムの全ての成分について出力を増強することは出来ない。そこで、本研究では目標とする分解能を実用的に最低限必要な1 ppm程度と限定し、また補正する軸成分をZ1, Z2, X, Yの4つに絞ることで、1つの軸成分に割り当てる電力を増強した室温シムを開発する。ハイブリッド磁石の磁場プロファイルはZ軸方向しか実測されていないが、Z2の成分は186 ppm/±5mmであり、これはNMR用超伝導磁石の約100倍以上ある。磁石の形状からZ2成分が磁場勾配の主要成分と考えられるため、まずは最も大きな磁場勾配であるZ2成分を均一にすることを試みる。磁場勾配を補正する能力は出来るだけ大きく、消費電力は出来るだけ少なくなるように、シムコイル線材の径や巻き数の最適化をシミュレーションを含めて行なう。室温ボア内で消費することが可能な電力からZ2成分を均一にするために必要な消費電力を差し引いたものが他の成分に振り分けられる電力になる。最

も大きな磁場勾配成分であるZ2に特化した室温シムを作製することで、Z2以外の成分に使用することが出来る電力の目安をつけることができ、またスペクトルの先鋭化の程度にも目安をつけることが出来る。

また、ハイブリッド磁石の磁場の均一度と安定度の両方を向上させるためには、本研究で開発する室温シムと、これまでに開発した磁場揺らぎ補正機とを共存させる必要がある。磁場揺らぎ補正機は磁場の揺らぎをピックアップコイルによって検出し、それとは逆位相の磁場を補償コイルによって発生させることで試料空間の磁場揺らぎをキャンセルするものである。このときピックアップコイルで検出した誘導起電力はおよそ1000倍増幅されている。したがって、室温シムに流れる電流にわずかでもリップルなどのノイズが残っていれば磁場揺らぎ補正機がそれを検出し、発振などの誤動作を誘発する可能性がある。シム用の電源として、ノイズが極力少ないものを用いることはもちろんであるが、磁場揺らぎ補正機の感度が高いがゆえに通常では問題にならないわずかなノイズが問題となる可能性がある。誤動作をすることがないように、室温シムのためのコイルと磁場揺らぎ補正機のピックアップコイルの電磁氣的干渉などの調査を室温シムの設計と平行して行なう。

### 4. 研究成果

図1に作製したチャンネル数を絞った室温シムのコイル部分の写真を示す。チャンネルの次数は2次までとし、具体的なチャンネルは(Z0, Z1, Z2, X, Y, XY, ZX, ZY)である。このとき全体として消費できる電力をこれら低次の項に集中させることによって比較的大きなハイブリッド磁石の不均一性の補正に対処することができるようになった。



図1 高出力室温シム

この開発した室温シムを利用して28 Tにおいて標準試料KBrの79Br-MA

S - NMR測定を行った。図2にNMRスペクトルを示す。

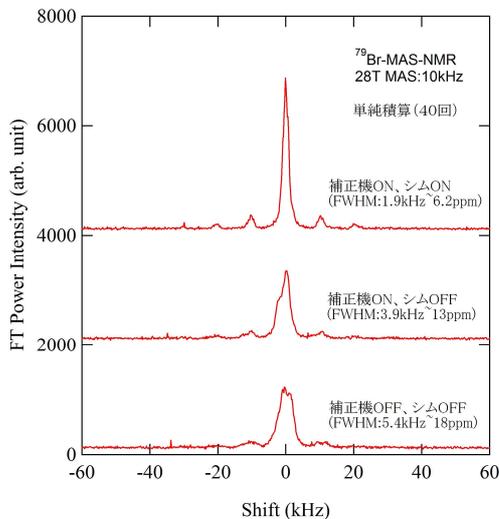


図2 28 TでのKBrのNMRスペクトル

均一度の変化がより顕著にわかるように大きめの試料を用いたためシムも磁場揺らぎ補正機も用いない場合の半値幅は18 ppmあり、揺らぎ補正機を用いた場合でも13 ppmある。これは従来の2 ppmより約6倍大きく、試料の大きさが影響していると考えられる。このとき、磁場揺らぎ補正機と開発したシムの両方を用いると線幅は6.2 ppmとほぼ半分となり、シムによって均一度を上げることで線幅を細くする効果を確認することができた。このシムによる先鋭化の効果を小さい試料に適用すると従来の2 ppmの線幅が半減し、1 ppmの線幅が実現できることが期待された。しかし、東日本大震災以降の電力利用制限のため、15 MWと大電力を使用する水冷銅磁石を長時間運転することは困難となってしまい、実際に小さな試料を用いて1 ppmの分解能のスペクトルを得るには至らなかった。

このようにハイブリッド磁石を用いたNMRの強磁場化が困難となる一方、超伝導磁石の開発において、従来の金属系超伝導線材のみを用いている超伝導磁石とは異なり、高温酸化物超伝導線材を利用することで従来の最高磁場を上回る磁場を発生することができるようになった。しかし、高温酸化物超伝導線材は超伝導接続の技術が未完成のため永久電流モードで運転することができず、常に電源と接続した電源駆動モードで運転する必要がある。また高温超伝導線材は金属系超伝導線材と比べて加工精度が低く、磁場の均一度が金属系超伝導線材のみを用いた磁石より悪くなる。そのため、程度の差はあるもののハイブリッド磁石と同様に磁場の空間的均一度向上と時間的安定度の向上が必要となっていた。そこで、電源駆動モードの超伝導磁石を用いて世界最高磁場でのNMRスペクトルを得る開発も行った。

まず磁場の安定化を評価するために標準試料である重水の重水素D核の共鳴周波数の時間的変動を計測することで磁場の時間的変動を求めた。図3に磁場安定化機構を用いない場合の24 Tにおける磁場の変動を示す。

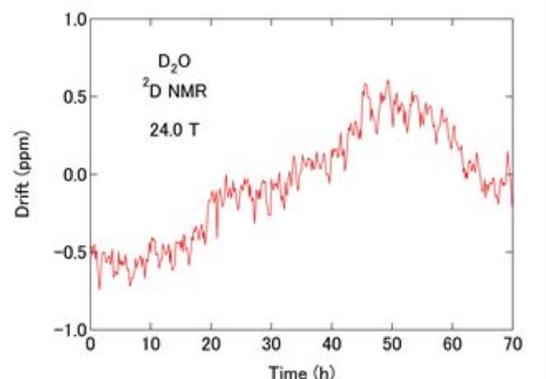


図3 24 T超伝導磁石の磁場変動

このような磁場変動に対してNMRロック機構を用いて磁場の安定化を図った。NMRロックは標準信号の共鳴週数が変動しないように室温シムを用いて補正磁場を印加するものである。

超伝導シム、鉄シム、室温シムを組み合わせることで均一度の調整を行った後、NMRロックを用いた場合の磁場の変動をNMRによって調べた。図4にCHCl<sub>3</sub>の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの時間変化を示す。

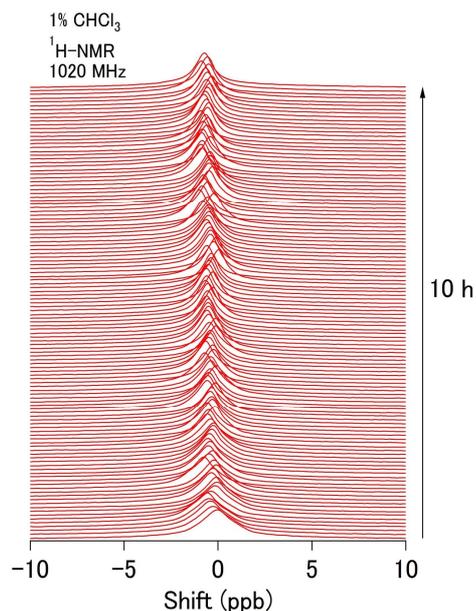


図4 NMRロックを用いた場合のスペクトルの時間変化

個々のスペクトルの半値幅は1 ppb以下であり、そのピーク位置は10時間にわたって2 ppbの範囲に収まっている。このことからNMRロックを用いることで安定した磁場でNMR測定が可能となることが分かる。

る。このように均一度と安定度が調整された磁場を用いて酸化ホウ素 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の酸素核の NMR 測定を天然存在比のまま行ったので、その結果を図 5 に示す。

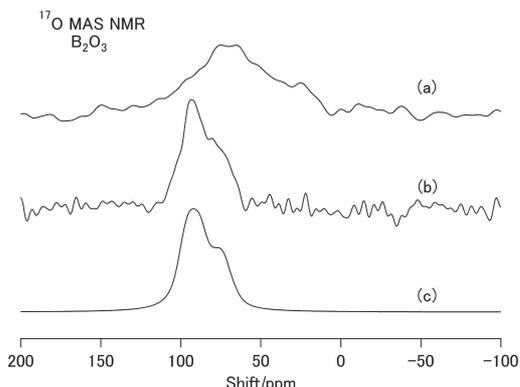


図 5 酸化ホウ素の 17O NMR スペクトル。(a)および(b)はそれぞれ 11.7T と 24.0T での測定結果。(c)は 24.0T に対するシミュレーション計算結果。

一般的な 500 MHz 分光計を用いて 11.7T において測定した図 5 (a) と比べ、世界最高磁場の NMR 磁石による 24.0T の測定結果 (図 5 (b)) は同じ積算回数で S/N 比は向上しており、スペクトルが肩を持つという構造を明瞭に観測することができた。このスペクトルの形状は計算による図 5 (c) と良い一致を示している。

以上のように 25 T 以上の磁場で 1 ppm の高分解能 NMR スペクトルを実現する用途は立てたものの実現するまでには至らなかった。一方、超伝導磁石としては世界最高磁場となる 24 T において高分解能 NMR スペクトルを取得することに成功した。

## 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 3 件)

Kenjiro Hashi, Kenzo Deguchi, Toshio Yamazaki, Shinobu Ohki, Shinji Matsumoto, Gen Nishijima, Atsushi Goto, Kazuhiko Yamada, Takashi Noguchi, Shuji Sakai, Masato Takahashi, Yoshinori Yanagisawa, Seiya Iguchi, Hideaki Maeda, Ryoji Tanaka, Takahiro Nemoto, Hiroto Suematsu, Tadashi Shimizu, Efficiency of High Magnetic Fields in Solid-State NMR, Chemistry Letters, Vol.45, 2016, pp. 209-210, 査読有

DOI: 10.1246/cl.151063

Manoj Kumar Pandey, Rongchun Zhang, Kenjiro Hashi, Shinobu Ohki, Gen Nishijima, Shinji Matsumoto, Takashi Noguchi, Kenzo Deguchi, Atsushi Goto, Tadashi Shimizu, Hideaki Maeda, Masato

Takahashi, Yoshinori Yanagisawa, Toshio Yamazaki, Seiya Iguchi, Ryoji Tanaka, Takahiro Nemoto, Tetsuo Miyamoto, Hiroto Suematsu, Kazuyoshi Saito, Takashi Miki, Ayyalusamy Ramamoorthy, Yusuke Nishiyama, 1020 MHz single-channel proton fast magic angle spinning solid-state NMR spectroscopy, Journal of Magnetic Resonance, Vol 261, 2015, pp. 1-5, 査読有

DOI: 10.1016/j.jmr.2015.10.003

Kenjiro Hashi, Shinobu Ohki, Shinji Matsumoto, Gen Nishijima, Atsushi Goto, Kenzo Deguchi, Kazuhiko Yamada, Takashi Noguchi, Shuji Sakai, Masato Takahashi, Yoshinori Yanagisawa, Seiya Iguchi, Toshio Yamazaki, Hideaki Maeda, Ryoji Tanaka, Takahiro Nemoto, Hiroto Suematsu, Takashi Miki, Kazuyoshi Saito, Tadashi Shimizu, Achievement of 1020 MHz NMR, Journal of Magnetic Resonance, Vol.256, 2015, pp. 30-33, 査読有

DOI: 10.1016/j.jmr.2015.04.009

〔学会発表〕(計 2 件)

端健二郎、大木忍、後藤敦、清水禎、超 1 GHz NMR の開発 (6) NMR による 1020 MHz NMR マグネットの評価、2015 年度秋季低温工学・超電導学会、2015 年 12 月 2 日～4 日、兵庫県姫路市 Kenjiro Hashi, Achievement of 1020 MHz NMR system, NIMS conference, 2015 年 7 月 14 日～16 日、茨城県つくば市

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 超伝導磁石装置とその異常時の電流低下抑制方法

発明者: 端健二郎、西島元、松本真治、野口隆志、清水禎、高橋雅人、前田秀明

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2015-204497

出願年月日: 2015 年 10 月 16 日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

端健二郎 (HASHI, Kenjiro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構、  
極限計測ユニット、主任研究員

研究者番号: 00321795