

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05574

研究課題名(和文) 超広幅四極子核NMRのための高感度測定技術の開発

研究課題名(英文) Development of NMR probes for quadrupolar nuclei

研究代表者

高橋 雅人 (Takahashi, Masato)

国立研究開発法人理化学研究所・生命機能科学研究センター・上級研究員

研究者番号：60392015

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：四極子核では四極子相互作用による異方性と早い緩和によりNMRスペクトルが広幅化(NMR信号が短時間でなくなる)し、NMR測定が非常に困難となる。測定が困難になる理由は、NMR信号を励起させるために必要な高周波電力の残余成分(リングング)が、それに続くNMR信号を完全に隠蔽してしまうためである。本研究では、これに対処するためにリングングを劇的に減らしデッドタイムを短くできる分光計とNMRプローブの開発を行った。その結果、四極子核に限らず、双極子相互作用が大きい場合、例えばTD-NMRにおけるポリマーの測定やCPMGを多用する片側NMRでも有効なNMR分光計を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

NMRは化学・生物学の分析装置として幅広く使われているが、現在主に測定しやすい核種、試料状態を測定している。具体的には、液体状の水素核がもっとも多く、近年では試料の高速回転により固体状のものも測定可能となっている。しかし、これらはNMRが本来測定可能な情報の一部にすぎず、NMRのポテンシャルを全く有効活用できていない。特に問題となるのは、一部の四極子核や双極子相互作用によりNMR信号が極端に短くなっている場合である。このNMR信号に含まれる有用な情報は、NMR信号を励起するパルスの残余成分に隠蔽され測定できなかった。この残余成分を極限まで小さくしより多くの情報を得られる装置を開発した。

研究成果の概要(英文)：Some quadrupole nuclei are very difficult to observe due to their strong quadrupole interaction. The NMR spectra of such nuclei become broadened, which means NMR signals disappear in a very short time. The reason why these measurements are difficult is that the residual component of the high-power excitation pulse, called ringing, completely conceals the subsequent NMR signals. In this study, we developed a spectrometer and NMR probe that can dramatically reduce ringing and shorten dead time to address this issue. As a result, we have developed an NMR spectrometer that is effective not only for quadrupole nuclei but also for the measurement of dipole interactions in polymers and single-sided NMR that uses CPMG frequently.

研究分野：NMR装置開発

キーワード：四極子核 広幅NMR リングング デッドタイム 双極子相互作用 片側NMR TD-NMR

1. 研究開始当初の背景

NMR 法は、原子核から周囲の電子状態の情報を得ることができるため、化学構造や分子運動性を測定できる有力な方法である。特に、アモルファス状態の場合、X 線回折装置が利用できないため NMR に期待されている役割は大きい。近年では、有機化学や構造生物学で用いられる溶液 NMR から材料科学で用いられる固体 NMR に注目が集まっている。

材料科学では、大学や材料メーカーの研究者が、さまざまな材料の特性向上のために日夜研究を行っている。このときに材料の特性の肝となる部分を四極子核(核スピン I が 1 以上)が担っていることが多い。たとえば、タイヤなどに使われるゴムの場合、加硫による架橋構造が用いられているが、この詳細についてはいまだわかっていないことが多い。このため、タイヤメーカーなどではいまだに経験と勘に基づいた開発が行われている。加硫で用いられる硫黄は、四極子核であるために対称性の高い分子以外非常に広幅の NMR スペクトルになることがわかっており、ほとんど NMR 測定ができていない。また、ゴムはアモルファスであるため、X 線回折装置が適用できず NMR にかかる期待は大きい。

NMR は実用上ほぼすべての原子核を測定可能であるが、約 70% は四極子核で測定困難な核種も多く存在する。四極子核は電荷分布が、たとえばラグビーボール状になっている(その量は四極子モーメントで表される)が、化学結合などによって周囲の電子分布が不均一になると原子核位置に電場勾配が発生するため、これと干渉する(四極子相互作用)。四極子モーメントが大きい場合、この四極子相互作用が大きくなり無視できない存在(たとえば数十 MHz)となる。NMR 現象を発生させるゼーマン相互作用は、たとえば 500 MHz (11.74 T) での ^{33}S の NMR 共鳴周波数が 38.4 MHz であるのでほぼ同等のエネルギーレベルである。これにより NMR スペクトルは複雑に分裂し、広幅のスペクトルとなる。四極子相互作用により緩和も早くなるので、NMR 信号(FID)は非常に短いものとなる。

2. 研究の目的

四極子相互作用による異方性と早い緩和により NMR 信号(FID)の存在時間が短くなる(NMR スペクトルが広幅化する)が、NMR 法では強力な励起パルスの後、同じ周波数に発生する NMR 信号を測定する必要がある。しかし、強力な励起パルスの残余成分が微弱な NMR 信号を隠蔽してしまう(リングング)。これによって、NMR が本来測定可能な情報が測定できず、NMR のポテンシャルを全く有効活用できていない。この強力な励起パルスの残余成分を極限まで小さくしより多くの情報を得られる装置を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

リングングを減らすことに最適化された分光計、送受信切り替え装置、プローブの開発を行った。まず、分光計については、SDR(Software Defined Radio)を用いた。SDR は専用のハードウェアを用意することなく NMR 測定に必要な機能をソフトウェアで記述する。これを利用することで自作の NMR 分光計を開発し、リングングを減らすための制御信号の生成やリングング低減のための仕組みを分光計側に組み込むなど自作装置の利点を活かした開発を行った。ただし、パワーアンプについては既存のものを使用した。

次に、送受信の切り替え回路(デュプレキサと呼称される)が重要である。デュプレキサは、パワーアンプからの励起信号をプローブに送り、プローブからの NMR 信号を受信回路に送る。この際、パワーアンプから受信回路への励起信号・ノイズの漏洩、プローブからパワーアンプへの NMR 信号の漏洩を可能な限り小さくする必要がある。また、送受信の切り替え速度が速くかつリングングが少ない必要がある。これを開発するために高周波回路シミュレータを利用した。使用する素子は S パラメータを事前に測定しそれをシミュレーションに用いた。これらの結果をもとに実際にデュプレキサの開発を行った。

最後に NMR プローブ本体の開発を行った。リングングの低減には、RF コイルおよび共振回路の機械的な構造が重要であり、その基本性能を向上させることでこれから行うさまざまな改良がより有効になる。特にリングング対策はひとつでも欠けるとそれに隠蔽されて全く性能が改善しないことから回路のさまざまな点についてさらに改良を行った。共振回路については周波数とマッチングの調整が可能であると同時に、可動部分があるべく少ない構造である必要がある。RF コイルについては、RF コイルの性能を阻害しない構造であることが求められ、RF コイルを Q 値を低下させることなく保持する構造が必要である。最終的に四極子核用に Q 値を低下させることなく RF コイルを保持する手法を開発した。

4. 研究成果

各種製作した回路から発生するリングング量を正確に評価する必要が発生したため、そのための評価装置を開発した。これにより、それぞれの部品や回路から発生するリングング量を数値化することで、改良によりリングングが増加したのか、減少したのか、正確に判断できるようになった。実際、この方法を活かしてこれまで見落としていたリングング発生源を特定し改良する

ことができた。

リングング対策を進化させたものとして、送受信分離型プローブへの実装を行った。送受信分離型では、送信コイルと受信コイルを直交させることによって送信コイルの励起信号が受信コイル側に混入しないようにする方法である。理論上では、完全に直交であれば、無限大の絶縁強度が得られるが、実際にはわずかな漏れがありリングングをゼロにすることはできない。また、送受信分離型にすることで、送信コイルもしくは受信コイルの性能が犠牲になる弱点がある。この弱点を上回る利点があれば、送受信分離型もリングング対策としては有効である。本研究では、送受信分離型コイルを持つプローブを開発し、上記デュプレキサと組み合わせることで、よりリングングが少なく、四極子核測定に適したプローブを開発できた。

本研究で開発された技術が、双極子相互作用が大きい状態の NMR 測定でも有効なことが判明しこちらへの応用も行った。ポリマーの物性や劣化状態を調べるために TD-NMR による高次構造の評価が有効であることが知られている。ポリマーの水素核を調べる際に双極子相互作用により NMR 信号の減衰が非常に早くなり測定が困難となると同時に、この部分に有用な高次構造の情報が含まれている。したがってリングングを短くする本研究は TD-NMR の測定においても有用である。そこでポリマーの評価にも本研究で開発した NMR 分光計とプローブを適用して測定を行っている。

片側 NMR は従来の NMR とは異なり、測定試料を磁石表面に置くだけで NMR 測定が可能である。したがって測定試料の形状や大きさに縛られない測定が可能となる。しかし、磁石が作る磁場の均一度が低いため CPMG などにより磁化を繰り返し巻き戻す必要がある。この際に CPMG の間隔が短く、なるべく多くの回数を測定すると性能が向上する。しかし、それぞれのパルスの後にはリングングが存在し、この部分を短くしなければ CPMG の回数を増やすことができない。そこで本研究で開発した NMR 分光計を適用し、片側 NMR をより魅力的な測定装置にすることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山本航輝, トリトラカーン テシット, 高橋雅人, 岡村哲至
2. 発表標題 高精度リングング評価方法の開発
3. 学会等名 第61回NMR討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 MAGNETIC RESONANCE MEASUREMENT APPARATUS	発明者 Masato Takahashi	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/035446	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関