

3.5 強磁場固体 NMR の開発とナノ物質・材料研究への応用

強磁場 NMR グループ 清水 禎

1. 研究背景

ガラス、アモルファス材料、ゴム、ポリマー、触媒など実用上重要な非晶質材料は非常に多い。これらの物質は従来のNMRでは分析対象になってこなかった。その理由は、従来のNMRでは磁場が10テスラ（500 MHz）だったために、感度と分解能の点で特別に有利な水素核と炭素核だけに分析対象が限定されていたからである。しかし、磁場が20テスラ（900 MHz）を超えると水素核や炭素核以外の元素でもNMRが可能になるので、NMRによってしか得ることができない貴重な情報が強磁場を利用した固体NMRに期待されている。

これらの材料において性能を従来よりも向上させるためには、原子レベルでの構造解析が必須である。例えば石油やガスの精製などの目的で使われているゼオライトという触媒は、シリコン・アルミ連結数などの局所構造と触媒機能との相関が20～30年前にNMRによって初めて原子レベルで解明された結果、性能が飛躍的に向上した実績がある。当時よりも磁場強度が強い今日では、もっと複雑な材料でも分析が可能となってきた。

構造解析といえば従来は、X線、電子顕微鏡等が多くの貢献をしてきた。しかしこれらの計測技術はいずれも基本原理として周期性（原子や分子が一定の順序で整列していること）を利用しているため、結晶性物質には効果的だが非晶質物質には必ずしも万能とは言えない部分がある。すなわち、非晶質物質の中に含まれている周期的な部分には敏感だが、非周期的な部分には鈍感なので、非周期的な構造であることが機能の発現にとって本質的となっている場合等に、核心に迫る情報が得られないことが危惧される。NMRの原理は周期性を利用していないので、非晶質物質の場合であっても、周期的部分とほぼ同程度の情報量を非周期的部分からも得ることができる。

2. 研究目的

本研究の目的は、NIMSが独自開発した世界屈指のNMR磁石群（920 / 930 MHz磁石、40 Tハイブリッド磁石等）とNIMSが開発基盤を持つNMR計測技術を結合させて、世界最高性能のNMRシステムを開発し、その装置と技術をナノ物質・材料研究に応用し、当該材料分野における重要課題の克服に貢献することである。特に、従来のNMR技術では測定困難だった四極子核の高分解能測定を実現させ、水素核と炭素核に限定されていた従来のNMRの適用範囲を多くの元素に対して拡大させ、X線など他の計測技術と相補的な構造解析を確立させる。NIMS内外の材料開発グループと連携した共同研究を実施し、材料分析におけるNMRの有効性・独自性を実証すると同時に、ユーザー分野の拡大と技術普及を図りながら人材育成にも務める。

本来NMRは周期律表の約90 %の元素に対して分析可能であるにもかかわらず、従来は磁場が低くても分析可能な水素や炭素など主要3元素しか対象にできなかった。そのためNMRの有効性は有機物など一部の物質だけに限定的であった。特に全核種のうち約60 %を占める四極子核（酸素、塩素、イオウ、アルミ、ホウ素、カルシウム等々）には、応用上重要な元素が多く含まれているが、これらの元素に対して従来はNMRを利用できなかったために、試行錯誤的な材料開発に頼っていた。

3. 研究の計画

この課題を克服するために本研究では、NMRの強磁場化（四極子核の分解能を改善する原理的にも唯一の方法）、核スピン超偏極技術の高度化（NMR感度を3～5桁向上させる）、NMRプローブを含む分光計技術の高度化（高耐圧・高速回転・高周波対応・超小型化・超低雑音化）等の開発を行う。開発した技術を上記の材料の分析に応用し、機能向上を目指した新規材料の効率的設計に資する。開発した装置は主にNIMSの内部研究用に用いるが他にも国内ユーザーの利用として提供する。

具体的な研究計画は以下である。

- (1) ハイブリッド磁石は、アルミ、ホウ素、臭素等のいずれかの四極子核における高分解能単核20 kHz

級MASスペクトル測定を19年度までに実現させる。

- (2) 930 MHz磁石は、21年度までに、30 kHz級MAS測定を実現させ、また、観測可能核種の倍増を目指す。
- (3) 核スピン超偏極技術は、表面の吸着物質へ超偏極を転写するための技術を開発する。
- (4) 22年度までに強磁場NMRを実用材料の分析に応用し有効性を実証する。

4. 平成 18 年度の成果

- (1) ハイブリッド磁石を用いた高分解能NMR測定の実現へ向けて、磁場安定度を改善するために電源 など一部設備の改造を実施した。主な改造内容は、以下である。
 - 電流の読みとり精度を向上させるためにシャント抵抗を導入した。
 - 電流の制御能力を向上させるために、従来のアクティブフィルターの代わりにFETドロップ盤とパッシブフィルターを導入し、従来のDCCTに代わって高性能化したDCCTに変更した。
 - ブスバーが発生及び受信するノイズを低減させるために、配線を全面的に見直して配置換えを行った。
 - 温度変化に対する安定度を向上させるために、ブスバー自体を水冷方式のブスバーに変更した以上の改造によって電源の安定度が従来の20 ppmから10 ppmまで向上した。（図1、2）
- (2) NMR用電力増幅器等の試作機を開発した。主な使用目的は、ハイブリッド磁石用などで、そのため特別に高い周波と高い出力電力を達成する必要があった。開発した本装置を使って、図3に示すように磁場誘起価数転移物質YbInCu₄においてインジウム核¹¹⁵InのNMRを測定し、20～30テスラで価数が一次的に転移し、しかも30テスラでも低磁場相が残存する様子（図4）を初めて捉えることができた。
- (3) NIMSが長年に渡って培ってきた固体NMRプローブの開発に関する技術[2]を基盤として、NIMS認定ベンチャー会社である株式会社プローブ工房[3]を設立し、順調に事業を開始した。当社の事業内容は、固体NMR装置の中で信号検出器として使われている器具の開発、製造、改造である。NMRの信号検出器は専門的にはプローブと呼ばれる。プローブは信号検出用コイルと検出感度調整用コンデンサーなどを含むアナログ方式の高周波回路の部分と、測定用試料を空中に浮遊させたまま音速に近い速度で高速回転させるタービンの部分から構成されており、これらの全ての構成要素がプローブ工房の事業対象である。固体NMRプローブ装置は国内外複数の既存メーカーが汎用品を量産（価格は概ね300万円から3千万円の間）している。しかし、物質・材料の研究範囲は非常に広いため、汎用品では仕様・性能の面で制約があり、全ての要求をカバーすることはできない。特に最先端の研究であるほど、その傾向は顕著である。プローブ工房の主な事業内容は、顧客の要求に合わせた特殊仕様のプローブを設計・製作することである。主な顧客は大学や官民研究所における研究者で、そこでの研究対象は、ポリマーなどの有機材料、触媒などの無機材料、膜タンパクなどの生体物質などにおけるナノレベルの構造と機能の解明となっている。カスタム仕様の特殊プローブの提供によって、これらの最先端研究を支えることがプローブ工房の狙いである。

5. 今後の方針

基本方針としては、NMR技術開発とその材料分析への応用という2本立ての既定路線を今後も継続する。新しい側面として、従来は開発した新規NMR技術をNIMS内部でしか活用してこなかったが、NIMSベンチャーである（株）プローブ工房との共同研究や技術移転などを活用してNIMS外部にも技術普及を図る。また、930 MHz固体NMR装置の標準的設備が整ったので、NIMS内外のユーザーへの開放と計測支援を従来よりも活発化させる。特に、NIMS内部のユーザーと産業界のユーザーを開拓する。

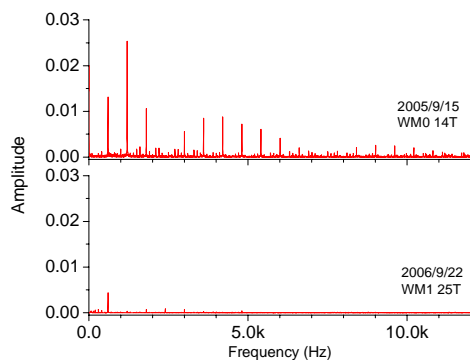


図1 ピックアップコイルで測定したハイブリッド磁石電源出力に含まれる交流成分（ノイズ）の周波数スペクトル。電源改造によって著しく低減した。

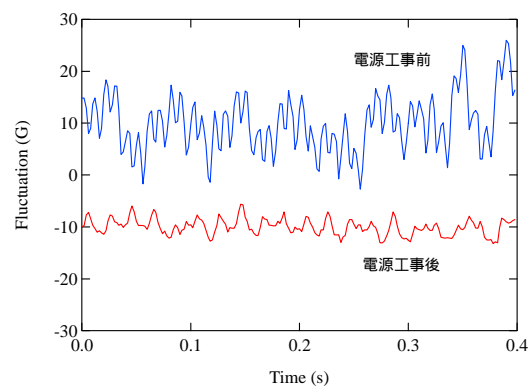


図2 粉末金属銅の ^{63}Cu -NMR信号で測定したハイブリッド磁石の磁場変動の様子。上段が電源改造前、下段が電源改造後。

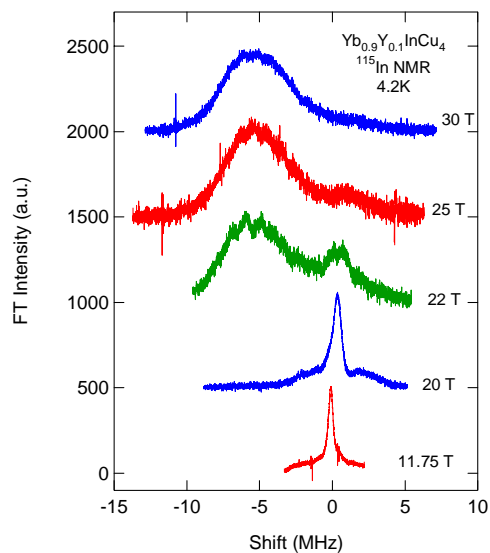


図3 ハイブリッド磁石で測定した YbInCu_4 の試料温度4.2KにおけるIn核のNMRスペクトルが示す磁場依存性。

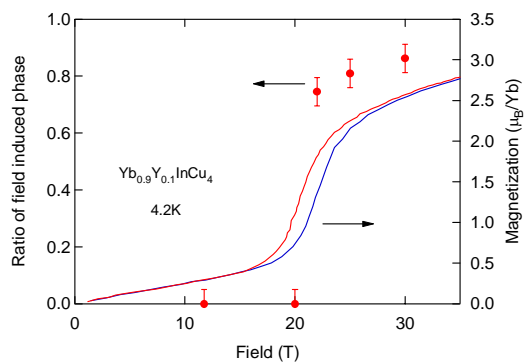


図4 ハイブリッド磁石を用いた温度4.2Kにおける YbInCu_4 の ^{115}In -NMR測定から磁場誘起価数転移における挿変態の磁場依存性。

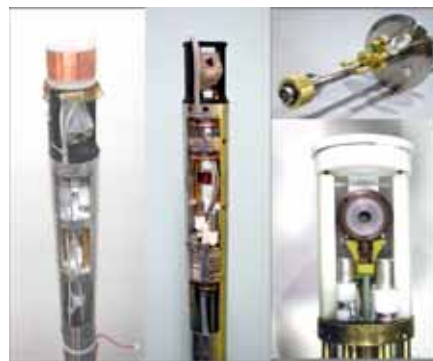


図5 NIMSが技術移転して（株）プローブ工房が開発した固体NMRプローブ。

参考文献

- [1] K. Hashi, T. Shimizu, A. Goto, S. Oki, *et.al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75** (2007) 084714.
- [2] A. Goto, S. Ohki, K. Hashi, T. Shimizu, “ Optical-pumping double-resonance NMR system for semiconductors ” *Review of Scientific Instruments*, **77**, 093904-1-093904-5, 2006.
- [3] NIMSプレスリリース 平成18年度 No.174号 .