テーマ解説

超 1 GHz NMR システムの開発

—マグネットの評価と NMR 測定への応用—

端 健二郎^{*1,†}, 大木 忍^{*1}, 後藤 敦^{*1}, 清水 禎^{*1}

Development of an NMR Spectrometer Operated beyond 1 GHz

— NMR Evaluation of the Magnet and Its Application —

Kenjiro HASHI^{*1,†}, Shinobu OHKI^{*1}, Atsushi GOTO^{*1} and Tadashi SHIMIZU^{*1}

Synopsis: The stability and homogeneity of a 1,020 MHz NMR magnet were evaluated by NMR measurements. The drift of the magnetic field was initially ± 0.8 ppm/10 h without using the NMR lock operation, and was then stabilized to less than 1 ppb/10 h using the NMR lock operation. The full width at half-maximum of the ^1H spectrum taken for 1% CHCl_3 in acetone- d_6 was as low as 0.7 Hz (0.7 ppb). These results indicate that the specifications of the 1,020 MHz NMR magnet satisfy the requirements for NMR measurements. In order to demonstrate the efficiency of a high magnetic field, some solid-state NMR spectra were measured at 24.0 T.

Keywords: solid-state NMR, quadrupole nuclei, drift, NMR lock

(Some figures in this article may appear in color only in the electronic version)

1. はじめに

核磁気共鳴法 (NMR) は磁場中の原子核がラジオ波を吸収する共鳴現象のことであり、共鳴するラジオ波の周波数の違いから原子核の周りの電子状態に関する情報を得ることができる。この原理に基づいて NMR は医薬品などの有機化合物やタンパク質などの生体物質、またガラスなどの無機化合物まで幅広い物質の構造解析にとって重要な分析手法となっている。NMR 測定では用いる磁場が強くなれば強くなるほど NMR 信号の感度と分解能は良くなるため常に強磁場化が求められている。これまでは金属系超伝導線材 NbTi および Nb_3Sn を用いることにより NMR 磁石の強磁場化が図られてきた。しかし、金属系超伝導線材の臨界磁場は 24 T 付近にあるため金属系超伝導線材のみで発生できる磁場は 24 T (1 GHz) 程度に上限があると考えられている。そのため 1 GHz より高い磁場を発生するためには、高い臨界磁場を持つ酸化物高温超伝導線材を用いた磁石が必要となっていた。そこで、物質・材料研究機構

が保有する 920 MHz NMR 磁石に対して、 Nb_3Sn で作られている最内層コイルを、高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (Bi2223) で作ったコイルに置き換えることによって 1 GHz を超える超 1 GHz NMR システムを開発するプロジェクトが 2006 年に開始され、2014 年 10 月に 1020 MHz 相当となる 24.0 T の磁場の発生に成功した^{1,2)}。

通常の NMR 用の超伝導磁石は永久電流モードの超伝導コイルで磁場を発生しているが、高温超伝導体を用いたコイルでは永久電流モードに必要な超伝導接続の技術が不十分であるため、常に磁石用電源から電流を流し続ける必要がある。その電流の変動がそのまま磁場の変動につながるため、電源には高い時間的安定度が必要とされる。また電源からコイルに電流を供給するための電流リードは室温部からヘリウム温度の低温部までを電導性の良い材質でつなぐ必要があり、熱侵入による液体ヘリウムの蒸発の増加とトレードオフの関係にある。そのため蒸発した低温のヘリウムガスで電流リードを冷やし、電気伝導度の向上と熱侵入の低減を図るガス冷却パワーリードを開発する必要があった。また 2011 年 3 月の東日本大震災により、大きな被害を受けたため、これまで想定されていなかった事態にも対応するため停電などの商用電源喪失に備えた自家発電機や瞬時電圧低下補償装置、インターロック機構など、通常の NMR 装置では必要とされない機器の開発が行われた^{3,4)}。

Received May 30, 2016

^{*1} 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

〒305-0003 茨城県つくば市桜 3-13

National Institute for Materials Science

3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003, Japan

[†] E-mail: HASHI.Kenjiro@nims.go.jp

DOI: 10.2221/jcsj.51.357

Fig. 1 ^1H NMR spectrum of CHCl_3 in acetone- d_6 .⁷⁾

Fig. 2 Long term drift of the 1,020 MHz NMR magnet without NMR lock for 70 h.⁷⁾

NMR 測定において観測しようとする周波数の違いは ppm 程度である。共鳴周波数と磁場は比例関係にあるため、NMR 測定のための磁場も同じく ppm 以下の精度が要求される。すなわち、NMR 測定には精度の良い強磁場磁石が必要である。ここで磁場の精度は空間的な均一度と時間的な安定度（ドリフト）に分けられる。高温超伝導線材は金属系超伝導線材に比べて加工精度が劣るため高温超伝導線材を用いると狙い通りの空間均一度を持つ磁石を作ることが困難になっている。超 1 GHz NMR 磁石における空間的な均一度は通常の超伝導シム、室温シムのみでは十分な均一度を得ることができず、鉄シムを用いた補正技術によって要求を満たす精度が実現された^{5,6)}。また時間的な安定度については高安定電源の開発を行うとともに NMR ロックを適用することによって安定化が図られた。このようにして調整された超 1 GHz NMR 磁石の磁場の均一度と安定度を NMR 測定によって評価するとともに無機材料の NMR 測定を行ったので、その結果について報告する⁷⁾。

Fig. 3 Time dependence of ^1H NMR spectrum of CHCl_3 in acetone- d_6 with NMR lock for 10 h.⁷⁾

2. NMR 分光計

NMR 測定は日本電子(株)の ECA 分光計を用いて行った。この分光計には磁場の安定性を向上させる重水素核を用いた NMR ロック機構が備わっている。NMR ロックは測定したい物質とは別に磁場の基準となる標準物質を測定対象試料の近傍に設置し、標準物質の信号の位置が変化しないように室温シムを使って磁場の変動をフィードバックするというものである。通常 NMR ロックは溶液 NMR 測定においてのみ使用されるが、超 1 GHz NMR 磁石は電源による時間的な変動が比較的大きかったため固体 NMR 測定においてもロック機構が使えるようにロック用回路が組み込まれた固体 NMR プローブを使用した。

3. 磁場の均一度と安定度

前述のように磁石の均一度は鉄シム、超伝導シム、室温シムによって調整された。鉄シムと超伝導シムはシムロボットの評価が最適となるように調整されたが、室温シムは実際の NMR 信号を確認しながら最適な条件を見出した。均一度を調整するための NMR の測定に用いた試料は重水素化したアセトンで 1%に希釈されたクロロフォルムであり、溶液 NMR の標準物質である。**Fig. 1** にシム調整を全て終了後の 1% CHCl_3 の ^1H -NMR スペクトルを示す。スペクトルの半値全幅は 0.7 Hz すなわち 0.7 ppb であり、NMR 測定に十分な均一度がシム調整によって得られたことが分かる。

Fig. 4 ^{17}O MAS NMR spectra of B_2O_3 measured at (a) 11.7 and (b) 24.0 T, and calculated spectrum for 24.0 T (c).⁸⁾

NMR による磁場の安定度の測定は標準物質である重水の重水素核を利用して行った。重水素核の核磁気回転比は $\gamma/(2\pi) = 6.535 \text{ MHz/T}$ であるため、超 1 GHz NMR 磁石の場合、発生している磁場 24 T のうち 1 ppm すなわち 24 μT の磁場の変化は NMR 信号において 6.535 Hz の共鳴周波数の変化として現れる。したがって NMR の共鳴周波数の時間変化を測定することによって磁場の変動を求めることができる。**Fig. 2** に NMR ロックを使用しないときの磁場の時間的変動を示す。磁場変動の測定は 10 分おきに 70 時間にわたって行った。超 1 GHz NMR 磁石は高温超伝導線材を用いた電源駆動磁石であるため磁場の時間的変動は多くの要素に影響を受け複雑な挙動を示した。測定された磁場変動は数十時間にわたる長周期成分と数分程度の短周期成分に分けられるように見える。長周期成分は $\pm 0.6 \text{ ppm}$ 程度あり、室温の変動や電源の性能さらには高温超伝導線材の遮蔽電流磁場の減衰などに影響を受けていると考えられる。また短周期成分は 0.3 ppm 程度あり電源の性能が大きく影響を与えていると考えられる。今回の開発で用いた電源は Danfysik 社の MPS854 であり、ドリフトの仕様は 8 時間において 2 ppm 以下、また 3 分間において 0.3 ppm 以下となっている。実際、NMR で測定した磁場の変動は 70 時間において $\pm 0.7 \text{ ppm}$ となっていて仕様の範囲に収まっている。

しかし、このような磁場変動があると信号の積算ができず、NMR 測定を行うことができない。そこで NMR ロックによる磁場の安定化を行った。ロックに用いた基準物質は重水であり、重水の D 核の信号位置が変動しないようにロックの調整を行った。この NMR ロックによって測定試料は時間変動が打ち消された磁場を感じることができる。**Fig. 3** に NMR ロックを行った時の NMR スペクトルの時間変化を示す。試料は重水素化したアセトンで 1% に希釈されたクロロフォルムであり、水素核を観測している。測

定された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とが分かる。このことから NMR ロックを用いることによって安定した磁場下で NMR 信号の積算が可能となることが分かる。

このように均一度と安定度が調整された磁場を用いていくつかの物質に対して NMR 測定を行った⁸⁾。

測定例の 1 つとしてガラスの原料となる B_2O_3 の酸素核 ^{17}O の NMR スペクトルを **Fig. 4** に示す。酸素核は様々な無機材料に含まれているが、その多くは核スピンを持たない ^{16}O であり、核スピンをもつ ^{17}O の天然存在比は 0.038% しかない。そのため天然存在比のままでは感度が低く酸素核の NMR 測定をする際には ^{17}O をエンリッチすることが多い。しかし、高磁場を使うと感度がよくなるため、天然存在比のまま ^{17}O 核の NMR 測定が可能となる。**Fig. 4(a)** は一般的な 500 MHz 分光計を用いて 11.7 T で測定した天然存在比の B_2O_3 の ^{17}O NMR スペクトルである。信号は確認できるがスペクトルに特徴を見出すことは困難である。一方、今回開発した 1020 MHz 分光計を用いて 24.0 T で測定したスペクトル (**Fig. 4(b)**) は、同じ積算回数であるにもかかわらず S/N 比は向上しており、スペクトルが肩をもつという構造を明瞭に観測することができる。実際、 B_2O_3 の酸素核には結晶学的に 2 つのサイトがあることが分かっており、それに呼応して NMR スペクトルも 2 つのピークが重なった形を示していると考えられる。既に報告されているパラメータから 24 T での NMR スペクトルを計算すると **Fig. 4(c)** のようになり実験と良い一致を示している。

4. まとめ

一般に固体高分解能 NMR 測定を行うために必要な磁場の均一度と安定度は 0.1 ppm 以下というのが 1 つの目安になる。標準物質の NMR 測定を行うことによって、酸化物高温超伝導線材を併用した電源駆動の超 1 GHz NMR 磁石がこれらの条件を満たしており、NMR 磁石として十分な性能を持つことを実証することができた。

参 考 文 献

- 1) T. Kiyoshi, et al.: "NMR upgrading project towards 1.05 GHz", IEEE Trans. Appl. Supercond. **18** (2008) 860-863
- 2) G. Nishijima, S. Matsumoto, K. Hashi, S. Ohki, A. Goto, T. Noguchi, S. Iguchi, Y. Yanagisawa, M. Takahashi, H. Maeda, T. Miki, K. Saito, R. Tanaka and T. Shimizu: "Successful upgrading of 920-MHz NMR superconducting magnet to 1020 MHz using Bi-2223 innermost coil", IEEE Trans. Appl. Supercond. **26** (2016) 4303007
- 3) M. Takahashi and S. Matsumoto: "Development of an NMR spectrometer operated beyond 1 GHz – Development of a power-supply system for a driven-mode NMR magnet –", TEION KOGAKU **51** (2016) 335-341 (in Japanese)

高橋雅人, 松本真治: 「超 1 GHz NMR システムの開発—
駆動用安定化電源システムの開発—」, 低温工学 **51** (2016)
335-341

- 4) S. Matsumoto, T. Kiyoshi, G. Nishijima, K. Hashi, M. Takahashi,
T. Noguchi, H. Maeda and T. Shimizu: “Equipment for power
outage in operation of driven-mode NMR magnet”, IEEE Trans.
Appl. Supercond. **26** (2016) 4301004
- 5) Y. Yanagisawa and S. Iguchi: “Development of an NMR
spectrometer operated beyond 1 GHz – Shimming technology for
a homogeneous magnetic field –”, TEION KOGAKU **51** (2016)
342-348 (in Japanese)
柳澤吉紀, 井口聖威也: 「超 1 GHz NMR システムの開発—
シミングによる高均一磁場の発生—」, 低温工学 **51** (2016)
342-348
- 6) S. Iguchi, Y. Yanagisawa, M. Takahashi, T. Takao, K. Hashi, S.
Ohki, G. Nishijima, S. Matsumoto, T. Noguchi, R. Tanaka, H.
Suematsu, K. Saito and T. Shimizu: “Shimming for the 1020
MHz LTS/Bi-2223 NMR magnet”, IEEE Trans. Appl. Supercond.
26 (2016) 4303507
- 7) K. Hashi, S. Ohki, S. Matsumoto, G. Nishijima, A. Goto, K.
Deguchi, K. Yamada, T. Noguchi, S. Sakai, M. Takahashi, Y.
Yanagisawa, S. Iguchi, T. Yamazaki, H. Maeda, R. Tanaka, T.
Nemoto, H. Suematsu, T. Miki, K. Saito and T. Shimizu:
“Achievement of 1020 MHz NMR”, J. Magn. Reson. **256** (2015)
30-33
- 8) 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 and T.
Shimizu: “Efficiency of high magnetic fields in solid-state
NMR”, Chem. Lett. **45** (2016) 209-210

端 健二郎 1998 年京都大学大学院人間・環境学研究科
博士課程修了。同年金属材料技術研究所 COE 特別研究員。
1999 年理化学研究所基礎科学特別研究員。2001 年(独)物質・材
料研究機構 研究員、2004 年より主任研究員。主に強磁場固体
NMR 装置の開発に従事。日本物理学会会員。博士(人間・環境
学)。

大 木 忍 1995 年筑波大学大学院工学研究科修士課程
理工学専攻修了。2001 年物質・材料研究機構 特別研究員。
2004 年物質・材料研究機構 研究業務員。2009 年物質・材料研
究機構 主任エンジニア。主に強磁場固体 NMR 装置開発及び測
定、保守管理業務に従事。日本物理学会会員。

後 藤 敦 平成 8 年東京大学大学院理学系研究科博士
課程物理学専攻修了。同年科学技術庁金属材料技術研究所 研究
員。平成 13 年(独)物質・材料研究機構主任研究員。平成 17 年同
主幹研究員。主に動的核偏極技術の開発と固体超偏極に関する研
究に従事。日本物理学会員。博士(理学)。

清 水 禎 昭和 62 年東京大学大学院理学研究科博士
課程修了。同年東京大学物性研究所 助手。平成 2 年金属材料技
術研究所 研究員。平成 13 年物質・材料研究機構 グループ
リーダー。平成 25 年物質・材料研究機構 強磁場ステーション
長。主に強磁場固体 NMR 装置の開発に従事。低温工学・超電導
学会会員、日本物理学会会員。博士(理学)。