

実施課題名 600MHzでのDNP-NMRプローブ開発

【背景】

高磁場DNP法は、固体NMRの感度を1000倍以上向上させる汎用性のある新しい実験法である。その高い感度を利用して、微量試料での解析、存在割合の低い材料界面や膜の分子構造・状態解析、 $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ 等レアスピン種の天然存在比でのスピン結合解析などが可能になる。これにより、NMRの適用範囲を拡げ、解析能力を高めることでNMR装置の需要を大幅に拡大することが期待できる。

本課題では、DNPプローブの基本性能を調べて、今後のプローブ開発の基礎データとすることを目的とする。

【実施内容】

開発したDNPプローブの性能試験を実施するためにDNP固体600MHzを利用した。性能試験としては、以下の5項目を実施した；(1)設置試験、(2)RF照射試験、(3)冷却試験、(4)試料回転試験、(5)テラヘルツ波照射試験。

(1)プローブ、テラヘルツ波発振器、冷却装置との接続できることを確認した。(2)ヘリウムガス、及び窒素ガスフローのそれぞれの実験条件にて、照射パルス強度を測定した。HFチャンネル、LFチャンネルとも60kHz以上のRF強度を照射することができた。結果として、 $^{13}\text{C}$  CP/MASスペクトルを得ることができた。(3)ガスフロー式の冷却装置とプローブを組み合わせて試料の冷却実験を実施し、試料温度が20 Kであることを確認した。(4)ヘリウムガスと窒素ガスのそれぞれのガスフロー環境にて試料回転が可能であることを確認した。ただし、試料回転周波数が十分ではない場合があった。(4)テラヘルツ波を低温試料に照射できることを確認した。(5)これらの結果として、室温時に比べて500倍相当の感度向上した $^{13}\text{C}$ スペクトルを得ることができた。



Fig.1 DNP-CP/MAS プローブ

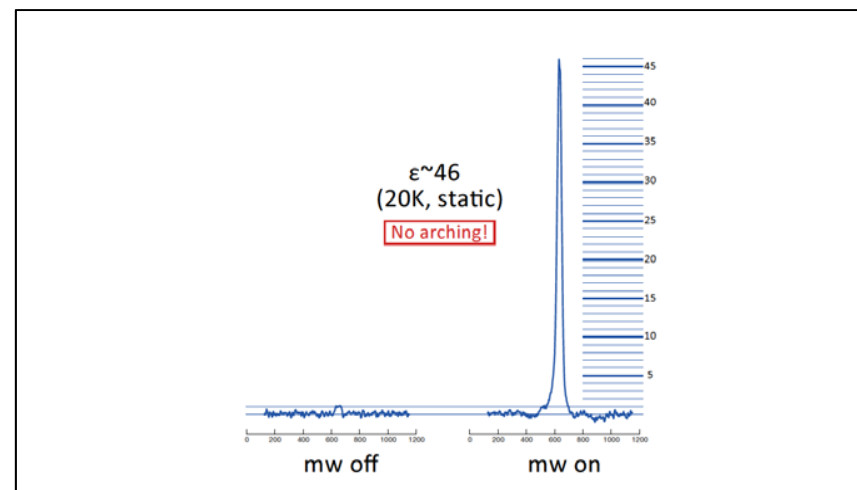


Fig.2  $^{13}\text{C}$ -glucoseの $^{13}\text{C}$  CP NMRスペクトル

NMR 共用プラットフォーム 特定課題利用  
利用報告書

申請番号	PF003	課題受付番号	PF13-300-001
実施機関名	株式会社 JEOL RESONANCE		
実施部署名	技術部		
実施責任者管理職名・氏名	職名	統括部長	氏名 末松 浩人
実施部署所在地	東京都昭島市武蔵野 3-1-2		
利用課題名	600MHz での DNP-NMR プローブ開発		
本課題の概要・目的 (字数制限はありませんが 400 字～600 字以内(程度)で お書きください。)	<p>高磁場 DNP 法は、固体 NMR の感度を 1000 倍以上向上させうる汎用性のある新しい実験法である。その高い感度を利用して、微量試料での解析、存在割合の低い材料界面や膜の分子構造・状態解析、<sup>13</sup>C/<sup>15</sup>N 等レアスピン種の天然存在比でのスピン結合解析などが可能になる。これにより、NMR の適用範囲を拡げ、解析能力を高めることで NMR 装置の需要を大幅に拡大することが期待できる。目的は、この高磁場 DNP-NMR 法について、高い感度性能を持ち、NMR ユーザーが使いやすい実用的な DNP プローブ・システムの開発を行うことである。このことは市場性と高い競争力のある装置システムの製作につながる。</p> <p>一方、この DNP 法は、高磁場以外に、マイクロ波発信機としてのジャイロトロンとプローブを冷却するための冷却装置が必要である。これらの装置の利用のために、大阪大学蛋白質研究所で整備されているワイドボア高分解能高磁場マグネット、テラヘルツ波光源であるジャイロトロンと高効率伝送系、冷却システムの実験環境を利用する。</p>		
利用実施時期、及び期間	<p>平成 25 年 11 月 19 日～平成 25 年 11 月 23 日</p> <p>総利用日数： 5 日</p> <p>当初計画どおり・<b>当初計画変更</b> (変更理由) プローブの開発を急ぐために、利用日程を早めた。</p>		
利用施設 大阪大学	NMR 装置 (該当部分に ○)	<p>利用装置①</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ ( ) 固体 500MHz、(○) DNP 固体 600MHz、</li> <li>( ) DNP 固体 700MHz (高度化後)、( ) 固体 700MHz、</li> <li>( ) 溶液 400MHz、( ) 溶液 500MHz、( ) 溶液 600MHz、</li> <li>( ) 溶液 800MHz、( ) 溶液 950MHz</li> </ul> <p>利用期間 1：平成 25 年 11 月 19 日～平成 25 年 11 月 23 日</p>	

その他の 利用施設		
成果の 概要	実施内容 (字数制限はありませんが400字～800字以内(程度)でお書きください。)	<p>新規開発した DNP プローブを大阪大学蛋白質研究所の実験施設に持ち込んで各利用装置との接続テストを実施した；(1) プローブ、マグネット、ジャイロトロン、マイクロ波伝送系、及び冷却システムとの接続試験。性能の妨げになるような問題がないかを調査した。</p> <p>各装置と組み合わせた場合の動作試験を実施した。実施した主な試験内容は以下の通り；(2) RF 照射試験、(3) 低温冷却試験、(4) 試料回転試験、(5) テラヘルツ波照射試験。(2) RF 照射試験：試料温度を室温と 30K にそれぞれ設定して RF パルス照射し、その時の RF 磁場強度を測定した。(3) 低温冷却試験：液体窒素と液体ヘリウムを冷媒として利用する冷却実験を実施した。試料の最低到達温度、最低温度に到達する時間、低温下での温度安定度を調査した。(4) 試料回転試験：室温から 30K の温度域において試料管の回転実験を実施した。(5) テラヘルツ波照射試験：試料温度を 30K に設定した条件に試料にテラヘルツ波を照射し、13C スペクトルを取得した。テラヘルツ波照射なしの場合のスペクトル強度と比較して感度増幅率を求めた。</p>
	本課題により得られた成果と当初目標との比較 (字数制限はありませんが400字～800字以内(程度)でお書きください。)	<p>実施内容の(1)～(5)についての結果を示す。(1) 接続試験：DNP 測定を実施するためのすべての装置との接続に致命的な問題はないことが確認できた。DNP 実験を実施する条件が整っていることを確認した。(2) RF 照射試験：パルス長さ <math>\mu s</math> から数 10ms までのパルス照射実験にてプローブへの入力電力に対して適切な強度の RF 磁場が発生していることを確認した。さらに数 10ms でのデカップリング照射実験にて、放電等によるスペクトルノイズの増加現象が見られないことを確認した。目標 RF 強度 60kHz を達成できた。結果として、新規開発した DNP プローブが室温の固体高分解能 NMR 実験と同様の RF 性能を極低温下でも発揮できる性能を有していることを確認できた。(3) 低温冷却試験：目標温度 30K を維持できることを確認した。(4) 試料回転試験：ヘリウム冷媒での実験では、目標回転 5 kHz を達成できなかった。窒素冷媒での実験では目標値を達成した。(5) テラヘルツ波照射試験：テラヘルツ波照射なしの場合に比べて約 50 倍の感度増幅率を得た。この値は室温時のスペクトル強度からの換算した感度増幅率は 500 倍相当になる。</p>
	成果発表	

	<p>今後の展開 (字数制限はありませんが 300 字～600 字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>新規開発した DNP プローブは DNP 実験に関わる基本性能については目標を達成できた。したがって、このプローブを使用して DNP 感度増幅率に大きな影響を与えるラジカル添加剤の研究が利用する他のユーザーの手によって進捗すると期待できる。さらに、ユーザーの実験結果のフィードバックを受けることにより我々装置開発者にとっても有益な開発課題を得られると期待する。</p> <p>一方で、高分解能スペクトルを得るために必須な試料回転性能(ヘリウム冷媒の場合)は目標未達となった。この課題を解決することが、生体系、材料系の課題について実用的な解析が行えるようになるため必要条件である。今回の実験によってヘリウムガスによる試料回転が最優先課題であることが判明した。</p>
<p>社会・経済への波及効果の見直し (字数制限はありません 300 字～600 字以内(程度)でお書きください。)</p>		<p>測定感度が飛躍的に向上することによりこれまで NMR の測定分野とは考えられてこなかった新しい応用が生まれる。これにより NMR 装置全体の市場規模がこれまで以上に拡大することが期待できる。</p>
<p>利用における感想 (改善要望等を含む) 利用周辺環境に関する希望</p>		<p>DNP 実験をするための必要な装置が多く設置されている。このような装置群が設置されている施設は他に見られない。一方で、実験室が手狭であり、設置作業に苦慮することがある点については改善してほしい。</p>
<p>今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待</p>		
<p>成果公開延期の希望の有無</p>		<p>( ) あり      :      ( ○ ) なし 「あり」の場合理由 :</p>
<p>その他</p>		<p>(上記の項目以外でご意見等お願いします。)</p>