

実施課題名 DNP-NMR用100K-HX-MASプローブの開発**【背景】(実施課題の背景・目的を簡潔に具体的に記載してください。)**

これまで当社JEOL RESONANCEでは、大阪大学蛋白質研究所と共同で30K-HC-MASプローブを開発してきた。しかしながら、核種が ^1H 、 ^{13}C に限定されていることから、材料科学など幅広い応用ができない。本課題では、 ^{17}O や ^{27}Al 、 ^{29}Si など幅広い応用ができるDNP-NMRプローブを開発することを目的とする。ここでは、導入価格が比較的安価な100Kの簡素な冷却システム用のDNP-NMRプローブの開発を行う。

【実施内容】(別紙の利用報告書に記載してある実施内容を簡潔に具体的に記載してください。)

600MHz DNP用HX-MASプローブを以下の①～④を目標として開発した。①HX二重共鳴、②RF磁場出力 ^1H : 80kHz、 ^{13}C : 50kHz以上、③100Kで8kHz以上のマジック角試料回転、④マイクロ波伝送効率の向上。開発したプローブ(図1)は ^1H 、 ^{13}C 以外に ^{29}Si から ^{17}O までチューニングが取れ、RF磁場出力は ^1H : 90kHz以上、 ^{13}C : 60kHz以上、 ^{17}O : 35kHz以上を達成した(目標①&②)。これは今後コイルの形状を改良し、RF効率がさらに上がるよう改善していく。マジック角試料回転は液体アルゴンによる窒素ガス冷却装置を用いて、100Kで8kHzを達成した(目標③)。今後はMASモジュールの構造・材質などを低温用にさらに最適化し回転速度を上げていく。目標④は、真空二重窓の最適化やミラーの設置等行った(図2)。マイクロ波の伝送・照射効率を正確に測ることはできないが、試料の温度上昇を測定すると、これまでの値に比べて約4倍になった。ただし、温度上昇はDNP効率の低下に繋がるので、試料の冷却効率を上げていかねばならない。今後は、より幅広い核種に対応したプローブに改良したり、三重共鳴プローブとしたりと、改良を加えていくとともに、ジャイロトロンと接続しDNP実験も行っていく予定である。DNP試験後はNMR共用プラットフォーム事業においてプローブを共用する。

• Fig.1

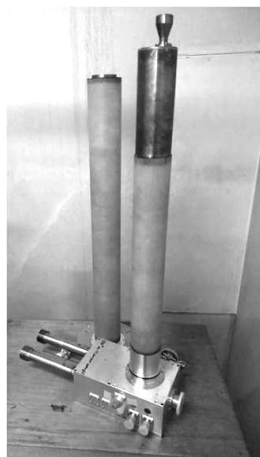


Fig.1 開発した600MHz DNP-NMR用100K-HX-MASプローブ

• Fig.2

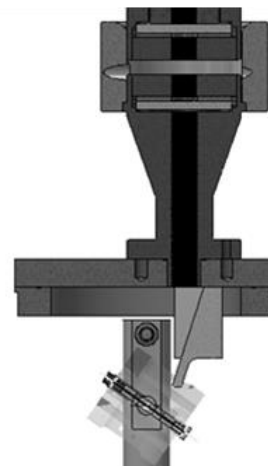


Fig.2 改良したマイクロ波照射構造。

NMR 共用プラットフォーム 最先端利用開発課題
利用報告書

(課題実施者の方へ)

課題選定委員会にて、実施内容のフィードバックを行うため、ご記入下さい。本報告書については、必要な編集・加工を行った上で NMR 共用プラットフォームのホームページにて公開を致します。また、別途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての発表や資料作成等のご協力をお願いする場合があります。

課題受付番号	PF17-01-0-011		
利用課題名	DNP-NMR 用 100K-HX-MAS プローブの開発		
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	副主査	氏名 高橋 大樹
実施部署所在地	東京都昭島市武蔵野 3 丁目 1 番 2 号		
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>NMR は非常に有用な分析法であるが、感度が悪いのが欠点である。動的核偏極 (DNP) 法は 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、レアスピン種の天然存在比での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。当社では大阪大学蛋白質研究所と共同で 30K-HC-MAS プローブを開発してきた。本課題では、^1H や ^{13}C といった核種のみでなく、^{17}O、^{27}Al、^{29}Si など幅広い応用ができる DNP-NMR プローブを開発することを目的とする。また、30K の冷却システムは大掛かりな装置であり、導入価格が安価ではないため、まずは導入価格が安価な 100K の簡素な冷却システム用の DNP-NMR プローブの開発を行う。社内では DNP 装置が無くプローブを評価することができないため、大阪大学蛋白質研究所で整備されている DNP 装置を用いて、プローブの評価を行う。</p>		
利用実施時期、及び期間	<p>2017 年 8 月 1 日～2019 年 7 月 31 日</p> <p>総利用日数： 18 日</p> <p><input type="checkbox"/>当初計画どおり・<input checked="" type="checkbox"/>当初計画変更 (変更理由)</p> <p>他の業務との兼ね合いにより実験に時間が割けなかったため。</p>		
利用施設 大阪大学	NMR 装置 (該当部分に ○)	<p>利用装置①</p> <p>・ () 固体 500MHz、() DNP 固体 600MHz、(○) DNP 固体 700MHz、 () 固体 700MHz、() 溶液 400MHz、() 溶液 500MHz、 () 溶液 600MHz、() 溶液 800MHz、() 溶液 950MHz</p> <p>利用期間 1：2017 年 9 月 12 日～2017 年 9 月 13 日 利用期間 2：2018 年 1 月 22 日～2018 年 1 月 23 日</p>	

		<p>利用期間 3 : 2018 年 3 月 8 日 ~ 2018 年 3 月 9 日 利用期間 4 : 2018 年 5 月 25 日 ~ 2018 年 5 月 25 日 利用期間 5 : 2018 年 7 月 18 日 ~ 2018 年 7 月 18 日 利用期間 6 : 2018 年 10 月 10 日 ~ 2018 年 10 月 10 日</p>
		<p>利用装置②</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ () 固体 500MHz、(O) DNP 固体 600MHz、() DNP 固体 700MHz、 () 固体 700MHz、() 溶液 400MHz、() 溶液 500MHz、 () 溶液 600MHz、() 溶液 800MHz、() 溶液 950MHz <p>利用期間 1 : 2018 年 10 月 16 日 ~ 2018 年 10 月 17 日 利用期間 2 : 2018 年 11 月 13 日 ~ 2018 年 11 月 15 日 利用期間 3 : 2018 年 12 月 3 日 ~ 2018 年 12 月 4 日 利用期間 4 : 2019 年 6 月 10 日 ~ 2019 年 6 月 11 日</p>
<p>その他の 利用施設</p>		<p>※ 4 NMR 施設以外の装置、支援などを利用した場合は記載してください</p>
<p>成果の 概要</p>	<p>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>	<p>※ 申請書との整合性にご配慮ください。</p> <p>施設利用の目的は当社で開発する 600MHz DNP 用 HX-MAS プローブの評価を行うことである。具体的には①HX 二重共鳴、②RF 磁場出力 ^1H : 80kHz、^{13}C : 50kHz 以上、③100K で 8kHz 以上のマジック角試料回転、④マイクロ波伝送効率の向上の 4 点を目標とした。目標①、②では、NMR 装置を、目標③では液体アルゴンによる窒素ガス冷却装置を、目標④ではジャイロトロン、マイクロ波伝送系、および高周波ネットワーク・アナライザ+エクステンダーを利用させてもらった。また、マイクロ波の試験は設備のより整った 700MHz の装置を使用した。本課題ではシステムの低価格化のためヘリウムガスを用いた極低温実験を行わず、100K を目標としたが、プローブは極低温の需要も考慮し、20K での実験にも耐えうる構造とした。</p>

<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>	<p>得られた結果を目標ごとに以下に述べる。</p> <p>目標1および2：¹³C (150.9MHz)、²⁹Si (119.2MHz)、およびDNPで需要の高い¹⁷O (81.4MHz)にてチューニングが取れるプローブを開発した。利用施設では、¹H、¹³C、¹⁷Oの核種にてNMR測定をした。RF磁場出力は¹H：90kHz以上、¹³C：60kHz以上、¹⁷O：35kHz以上を達成した。</p> <p>目標3：100Kで8kHzのマジック角試料回転を達成した。</p> <p>目標4：今後DNP実験ができるようになれば、DNP感度増大度を測ることで効率化を評価する。ターゲットとしては、感度増大度が飽和する(それ以上マイクロ波を与えてもDNP効率が上がらない)までマイクロ波の伝送・照射効率を上げる。今回はDNP効率を測ることができないので、試料の温度上昇で定性的に評価するにとどまった。試料の温度上昇はこれまでの値に比べて約4倍になった。ただし、温度上昇はDNP効率の低下に繋がるので、試料の冷却効率を上げていかねばならない。</p> <p>以上のように目標はクリアしたが、製品化する上ではまだ改善する点がある。例えば、RFコイルはマイクロ波の照射効率が上がるように、ターン数を減らしたソレノイドコイルとしたが、そのためRF効率が犠牲になっている。マイクロ波の照射効率、RF効率の2つが最適化された構造を設計していく必要がある。また、MASモジュールの構造も低温用に最適化し回転速度を上げていく必要がある。</p>
<p>成果発表</p>	<p>※本課題利用による論文・学会発表・特許(出願中含む)等で本事業に関連する謝辞を記載頂いた成果について、可能な範囲で記載して下さい。</p> <p>(謝辞の記載例【英文】: <i>The NMR experiments were performed at (機関名) of NMR Platform supported by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan.</i></p> <p>【和文】: 本研究のNMR測定は、文部科学省先端研究基盤共用促進事業「NMR 共用プラットフォーム」の(機関名)を利用しました。</p> <p>学会発表</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 60th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference Development of an MAS-DNP Probe for Ultra-Low Temperature DNP Experiments Using a Closed-Cycle Helium Gas Cooling System Yoh Matsuki, Hiroki Takahashi, Shinji Nakamura, Yuki Endo, Takahiro Nemoto, Toshitaka Idehara, and Toshimichi Fujiwara ・ Alpine Conference on Magnetic Resonance in Solids 2019 Instrumentation for Ultra-Low Temperature DNP-Enhanced MAS NMR Spectroscopy Using a Closed-Cycle Helium Gas Cooling System Yoh Matsuki, Hiroki Takahashi, Shinji Nakamura, Yuki Endo, Takahiro Nemoto, Toshitaka Idehara, and Toshimichi Fujiwara

<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>※特に、本課題により得られた NMR 技術を用いた応用について</p> <p>本課題では開発した DNP-NMR 用 100K-HX-MAS プローブを用いて ^1H から ^{17}O まで測定することができた。2020 年度にはジャイロトロンと接続し DNP 実験を行っていきたい。その後は様々な需要を満たすためプローブをさらに改良し、以下の 3 点を目指す。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. ヘリウムガスを用いた 30K-DNP プローブの開発 DNP 実験の測定温度を 100K から 30K 以下にすると感度がさらに 1 桁向上する。しかし、ヘリウムガスは放電しやすいため、ここで開発したプローブに放電対策を施す必要がある。2020 年度内には 30K で ^{17}O の測定が可能にすることを目標とする。 2. より低い磁気回転比の核種に対応したプローブの開発 DNP の応用では、感度の低い核種を感度を上げて測定することが求められている。そのためには磁気回転比の低い核種に対応したプローブが必要となる。 3. HXY 三重共鳴プローブの開発 DNP プローブを通常の固体 NMR と同様のアプリケーションに用いるためには、HXY プローブの開発も重要となる。 目標感度は試料・測定条件により大きく異なるので一概には言えないが、100K では他社・他グループと同程度、30K ではさらに 10 倍高い感度を目指す。このように、幅広い応用に向けて今後も DNP プローブの開発を続けていく。
<p>社会・経済への波及効果の見通し (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>DNP 法は NMR の感度を 1000 倍以上向上させる実験法であり、その高い感度を利用することで微量試料での解析、存在割合の低い材料界面や膜の分子構造・状態解析、レアスピン種の天然存在比での解析などが可能になる。特に最近の研究では、DNP は触媒の機能構造解析など材料科学分野においても応用され、注目されるようになってきた。^1H、^{13}C、^{15}N といった生体系 NMR で用いられる核種だけでなく、様々な核種、特に磁気回転比の低い核種を測定できるプローブを開発することは特にインパクトがある。</p> <p>今後予定している DNP 実験でのプローブ試験が終了した後は、NMR 共用プラットフォーム事業において、産・学のコミュニティに開発した DNP プローブを利用してもらうことで、学術・産業の応用へ貢献できると期待している。上記したように 2020 年度内に DNP 実験を行えば、2021 年度以降、需要の高い ^{17}O の測定に利用してもらえらるであろう。残念ながら日本では欧米諸国と比べて DNP を用いた研究成果が圧倒的に少ない。当社で開発する DNP プローブを日本の様々な研究者に利用してもらい、日本での DNP の研究、さらにはそれを用いた応用研究が活発になると考えている。</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>※本施設を利用して良かった点、改善してほしい点、提案事項など、施設利用の感想を記載してください。なお複数機関の利用の場合は、どの施設に対する感想かも明記して下さい。</p> <p>DNP-NMR プローブ開発にあたって必要な(高額な)装置が一通り揃っており、施設の利用は非常に有用であった。ただし、DNP 実験を実施できる人材が限られており、人材の拡充を提案事項として挙げたい。</p>

<p>今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待</p>	<p>DNP-NMR プローブを開発するのに必要な装置は非常に高額であり、これらの装置を自社で用意するのは困難である。海外メーカーに対抗できる製品を作るにあたって最先端利用開発枠は非常に有用であり、今後も続けていただきたい。</p>
<p>成果公開延期の希望の有無</p>	<p>※特許取得等の理由により公開の延期を希望する場合は必ず事前に利用機関先の課題担当者にご相談ください。</p> <p>() あり : (O) なし</p> <p>「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>