

## 世界最高磁場の NMR 装置 (1020 MHz) の開発に成功

開発秘話 世界最小、高性能 NMR 分光計 「NMR spectrometer Z」

### Information

#### NMR 講習会スケジュール

Delta ver.5 ソフトウェア ウェビナー / 『qNMR プライマリーガイド — 基礎から実践まで』 発売  
 机に飾ろう! NMR 装置ペーパークラフト「国産初の NMR 装置 JNM-1 (1956 年) ① 電磁石」

#### ■ アプリケーションノート ■

- 世界最高クラスの試料回転を達成! 120 kHz 固体 MAS NMR システム
- 超高速 MAS 固体 NMR による LIB 正極材の解析
- 知っているのと、ちょっと幸せになれる Delta Tips 「スプレッドシート編 (1)」
- 多モードキャビティ (ES-MCX1A) のご紹介 - その 1 -

## 世界最高磁場の NMR 装置 (1020 MHz) の開発に成功

～高温超伝導体の応用が決め手 新薬創製・新物質開発の高速化にむけて大きな前進～

国立研究開発法人物質・材料研究機構、国立研究開発法人理化学研究所、株式会社神戸製鋼所および株式会社 JEOL RESONANCE からなる研究チームは、JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム「超 1 GHz NMR システムの開発」の一環として、1020 MHz という世界で最も強い磁場を発生できる超高磁場 NMR 装置の開発に成功しました。また、この装置を使って実際に測定を行い、従来の NMR に比べて感度と分解能が著しく向上していることを確認しました。

かねてから、高温超伝導技術を用いれば 1000 MHz を超えられると考えられていましたが、高温超伝導体は割れやすく加工しにくいなど様々な課題があり世界的にも長期間実現には至っていませんでした。

本研究チームは、1988 年に NIMS で開発された高温超伝導体を線材化するなど複数の新技術・装置の開発を経て、NMR 装置として世界最高磁場となる 1020 MHz を達成しました。

今後、高磁場 NMR は、従来のようなタンパク質や有機化学の枠にとらわれず、無機物も含む材料科学全般への展開など新しい役割が期待されており、日米欧が開発競争をしています。すでに欧州では 1200 MHz-NMR の開発プロジェクトが始動しているとアナウンスされています。

また米国でも、1200 MHz 級の次世代 NMR 開発の提案が全米科学アカデミーから政府に対して答申されています。

現在日本は二つの点で優位に立っています。一つ目は、高温超伝導線材の性能と実績において日本企業が最も優れている、二つ目は日本だけが高温超伝導体を用いた NMR 磁石を実際に開発した経験を持つことです。これらの優位性を活かし発展させるための次期計画を立案中です。今後は、高温超伝導体を用いた多様な NMR 磁石や MRI 磁石の開発が加速すると考えられます。



今回開発した 1020 MHz 超伝導磁石 高さ約 5 m、重さ約 15 トン

# 必ず、できる。

## 世界最小、高性能分光計誕生の裏側



技術部 開発グループ1 チーム  
蜂谷 健一



### 黒い人

ドンッ！

机に拳を叩き付ける乾いた音が、廊下に響き渡った。

「どうなってんだ！ いったい、どうすんだよ！」

怒鳴り声が会議室の扉をふるわせるが、廊下を行き交う誰の顔にも驚きはない。いつもの（朝礼ならぬ）“夕礼”だった。

声の主、蜂谷健一は 2007 年の入社。大学院で物性物理学を学び、将来を期待されての入社だった。年中黒いスーツ、黒いシャツで歩き、社内では「黒い人」と呼ばれている。2011 年 4 月、その蜂谷に声がかかった。新しい分光計の開発の指揮をとれという。大抜擢だった。

「それまで他の部門にいたので、分光計はまったくの門外漢。でも、やらない手はなかった」と振り返る。

分光計は、NMR の核となる装置だ。さかんに製品開発が行われるプローブや冷却装置と比べ、開発にかかる人員や予算も 5~10 倍の規模になる。

その当時、JEOL RESONANCE の分光計は、2002 年のリリース以来 10 年間、改良を繰り返して、性能を向上させてきた。だが、先進的な分析環境を提供するには限界が近づいており、根本的なアーキテクチャーから見直す必要に迫られていた。「自己顕示欲が並外れて強い」と自認する蜂谷でなくとも、気持ちが奮い立つだろう



### 新兵の意地

だが、配属された部屋を見渡して、蜂谷は驚いた。そこにいたのは入社数年の若手がほとんど。当初こそ前機種の開発に携わったベテランもいたが、他のプロジェクトが立ち上がると、次々と引き抜かれていった。「製品には仕様書や設計図には現れない微妙

な調整箇所が多数あって、なぜそうなったのか、その人に聞くしかないということも少なくありませんでした。社内で製造している時代はそれでよかったのですが、いまは積極的に社外のリソースも活用しますから、ハンダ付けの角度に至るまで厳密に仕様書に落とさないといけません。製品の開発と並行して、生産・供給のスキームも全面的に構築しなおさないといけませんでした」

どうやってプロジェクトを率いるべきか。分光計のスペシャリストとは言えない蜂谷に、背中を語って引っ張っていくような芸当はできない。蜂谷は、憎まれ役を買って出ることを決意した。進捗を厳密に管理し、理想の NMR はこうだと声を張り上げ、鬼の形相でスタッフを叱咤激励し、強引に前へ進めていく。まさに“黒鬼”だった。

だが、その勢いは確実に若いスタッフに乗り移った。現行製品を分解して、原案にしたがって改良点を加えて仕様書に落としていく。わからないことがあれば、社内を駆け回り回って徹底的に教えるを乞う。プロジェクト開始から 2 年、新兵は一人前の兵士へと成長しつつあった。

「僕自身が研究者あがりりで、明確にできないということが許せなかったというのがあります。そのせいでスタッフの残業を増やしてしまいました」

### 「やるんだよ！」

奮闘が実り、2013 年春、プロジェクトは、試作機が姿を見せるまでにこぎ着けた。最新のエレクトロニクスを駆使した結果、性能の向上はもちろんのこと、サイズも半分まで落とされていた。試作機を見た誰もが、「こんなに小さくなるとは」と驚き、喜んだ。

だが、蜂谷がふと発した一言に場の空気が凍り付いた。

「当然、これ世界最小だよな？」

慌てたスタッフがユーザーの元にあるライバル社の装置を実測したところ、一回り小さかった。

「全然おもしろくない！」蜂谷は言葉を荒らげた。

「当社比 50%というのと、世界最小といっ

たとき、ユーザーはどちらを選ぶか。答えは明らかです。なんとしても世界最小という冠を付けたかった。それががんばってきたスタッフに報いる一番の方法だと思ったんです」

蜂谷は体積シミュレーションを行い、興行きを 10 センチ削れば、世界最小になるとはじき出した。だがスタッフはいっせいに反発した。各ユニットのサイズは、すでにぎりぎりまで削り込んでいる。それをさらに削るとなると、一から考えなおさないといけないユニットも出てくる。「一週間後にもう一度会議をするから、どうやったら小さくできるか検討してきてくれ」と伝える蜂谷は、まったくあきらめてはいなかった。

一週間後、各チームから報告が寄せられた。「1 センチ削れます」「数ミリが限度です」「これ以上は絶対に無理です」。案の定、芳しくない。一通り聞き終えた蜂谷は、おもむろに言い放った。

「できるかできないか検討してくれといった覚えはない。聞きたいのは、どうやったらできるかだ。やると言ったらやるんだよ！」

どのスタッフの顔にも、疲労が色濃くにじんでいた。



世界最小、かつてない高安定度・高精度を実現したデジタル分光計「NMR spectrometer Z (JNM-ECZS シリーズ)」。その開発の舞台裏をご紹介します。

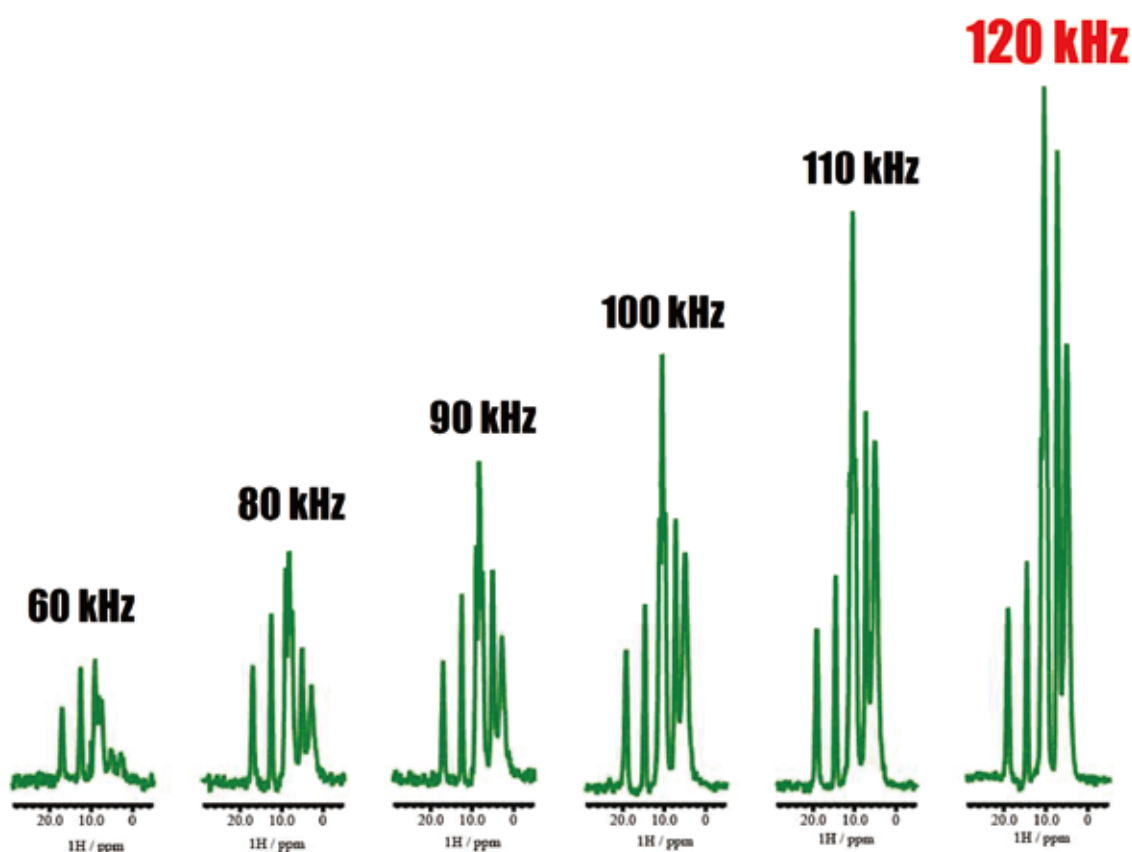
続きは Web で

<http://www.j-resonance.com/products/story/story03/>



## 世界最高クラスの試料回転を達成！ 120 kHz 固体MAS NMRシステム

JEOL RESONANCEは、固体MAS NMRシステムにおいて世界最高クラス 120 kHzでの試料回転を実現しました。回転効率を高めるためエアドライブノズルを改良、世界最高速回転により $^1\text{H}$  NMRの感度と分解能を大幅に向上させました。また外径0.75 mmの試料管を用いており、290 nLの微量試料の測定を実現しています。



DH3\* ( $^1\text{H}$  INADEQUATE) of L-histidine HCl H<sub>2</sub>O



\*DH3: M. Descheamps, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 8024-8030.

## 超高速MAS固体NMRによるLIB正極材の解析

NMRはLi原子を直接観測できることから、化学構造や組成の情報を得る手段として、リチウム電池の研究開発分野で広く活用されています。

NMRで観測可能なリチウム原子は $^6\text{Li}$ と $^7\text{Li}$ の2種類ありますが、感度は $^7\text{Li}$ の方が30倍以上高く、 $^7\text{Li}$ での解析が望めます。しかしながら、リチウム電池の正極材料では $^7\text{Li}$ は近接する常磁性イオンによって生じるスピニングサイドバンドの影響で通常の回転周波数(～20 kHz)では解析が困難でした。

超高速MASプローブにより、スピニングサイドバンドの影響の少ない、高分解能スペクトルが得られるようになりました。充放電処理前後の試料を用いた電池反応メカニズムや劣化挙動解析にも応用が可能です。

### 超高速 MAS の特長

- ・ 試料管径 1mm または 0.75mm
- ・ 超高速かつ高安定な試料回転により、微量・高感度分析が可能

### 正極材料のサンプリング

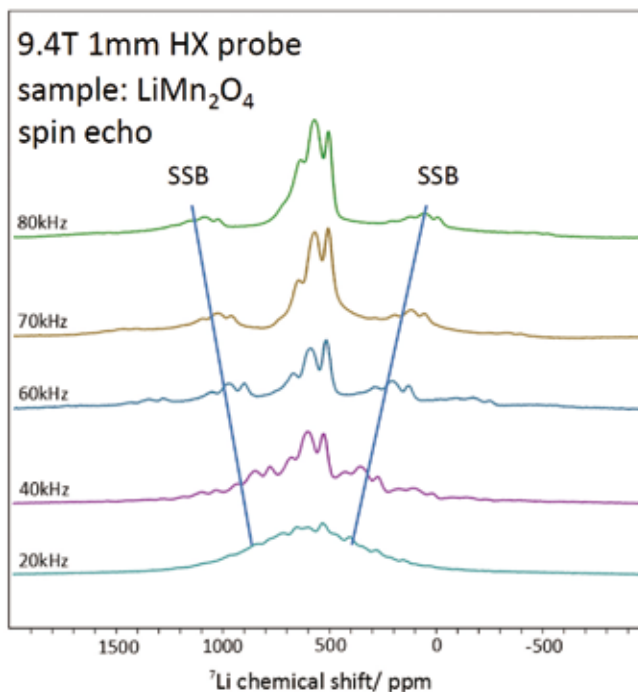


電極シートからのサンプリング

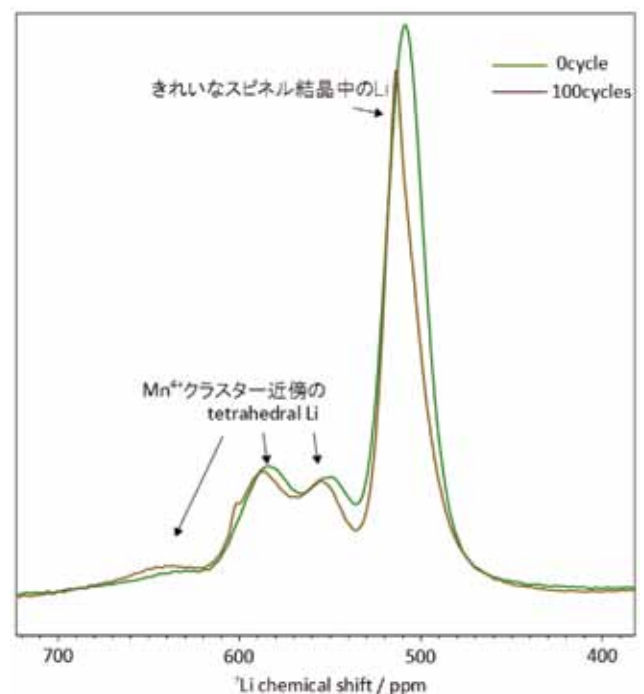


1mm 試料管への充填

### 試料回転周波数依存性



### 充放電前後のスペクトル変化



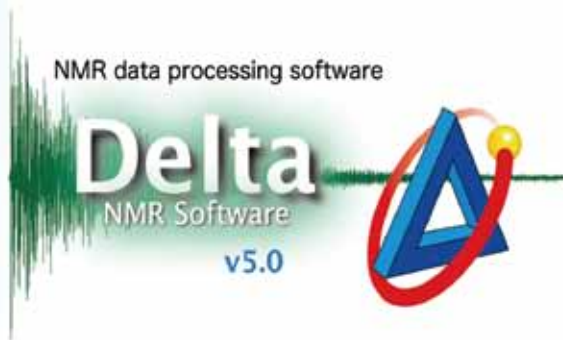
充放電前後の試料は兵庫県立大学 岡 好浩准教授よりご提供いただきました。

知っている、ちょっと幸せになれる

# Delta Tips

NMDT\_0008

## スプレッドシート編 (1)



### ① 不要な列を消す

スプレッドシートで不要な列を消去するには、消したい列をマウスの中クリック(またはAltキーを押しながら左クリック)します。この状態は印刷時などにも反映されます。

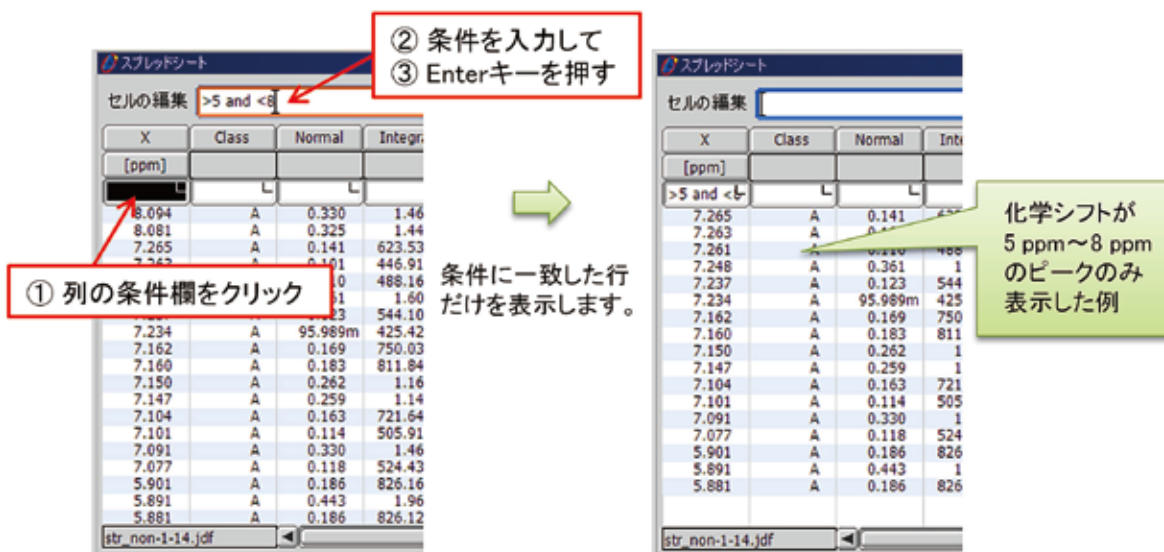


★ 消した列を復活させるには、一度スプレッドシートを閉じて再度開いてください。

### ② 条件に合った行だけを表示する

スプレッドシートではフィルタを掛けて表示することができます。

- ① 条件分岐させる列の条件欄をクリックする。
- ② セルの編集欄に、条件を入力する(and, or が使用可能です)。
- ③ Enterキーを押して条件を確定する。



## 多モードキャビティ (ES-MCX1A) のご紹介-その1-

多モードキャビティ(ES-MCX1A：矩形TE<sub>104</sub>モード)は、空洞内に2本の試料を挿入して同一モードのマイクロ波で測定するキャビティです。試料のスピンの濃度の決定やESR信号の分離のほか不要信号を消去することも可能です。主な仕様は以下のとおりです。

- 無負荷の Q 値 10,000 以上
- 磁場変調周波数 100 kHz( 内部変調方式 )
  - a) 同位相変調
  - b) 逆位相変調
  - c) 単独変調
- 磁場変調 最大 1 mT
- 使用試料管 2 本同時測定可能
- 磁場バイアスコイル

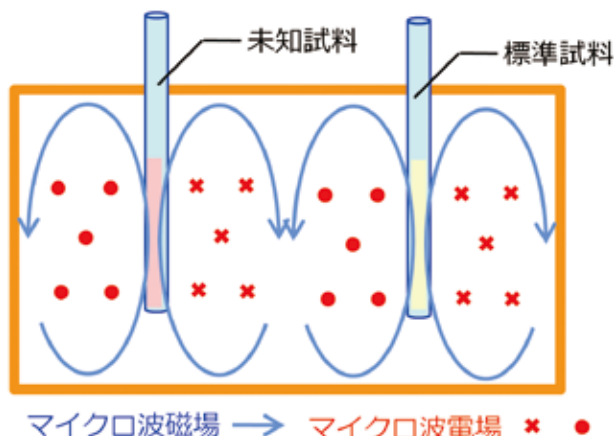


図 1. 多モードキャビティの電磁場分布

### スピン濃度および測定感度の評価

信号の飽和、過大な磁場変調などを避けた適切な測定条件でのESR信号の面積(2回積分)から、スピン濃度を求めることができます。一般的に未知試料のスピン濃度は、スピン濃度が正確にわかり、線幅が未知試料のそれに近く、面積が比較しやすい標準物質を用いて相対的に決定されます。2本の試料を同時に計測することで未知試料と標準試料の入れ替えによるQ値や充填率 $\eta$ などの変化による誤差を防ぐことができます。具体的には、未知試料( $N_x$ )と標準試料( $N_s$ )の両者に同位相と逆位相の磁場変調を加えて測定します。この一組の測定における面積強度をそれぞれ $A_1$ (同位相)、 $A_2$ (逆位相)すると、下記の関係式から $N_x$ の値が求められます。

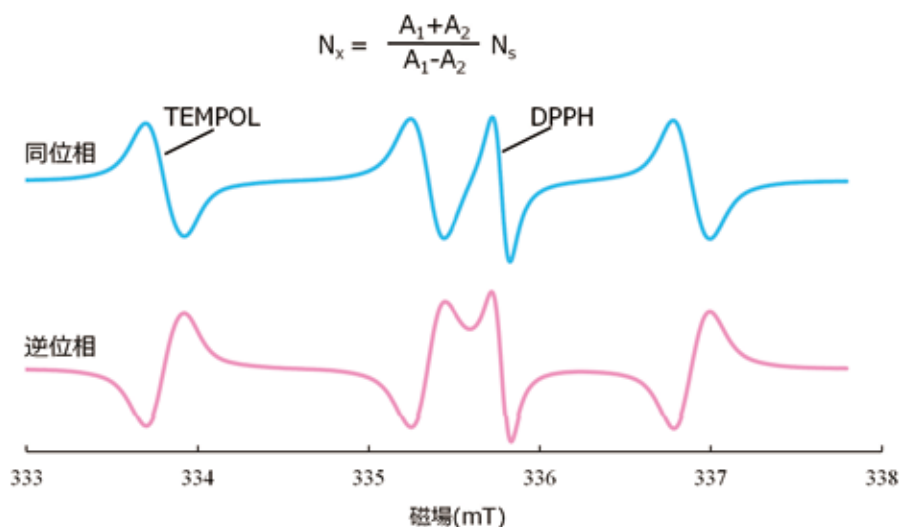


図 2. TEMPOL と DPPH に同位相・逆位相で磁場変調を加えた ESR 信号

## 核磁気共鳴装置 講習会スケジュール

弊社では製品をご採用いただいたお客様に装置の性能をフルに発揮していただけるよう定期的に講習を行っております。お客様の多様なニーズに合うように豊富なコースが準備されており、効果的に必要な知識・技能を修得していただくことができます。

■ 場所：日本電子株式会社  
本社・昭島製作所 開発館

■ 時間：9：30～17：00

### 講習会のお申込みは

JEOL RESONANCE ホームページ内、講習会のページからお申込みください。  
[www.j-resonance.com/training/](http://www.j-resonance.com/training/)

### お問い合わせは

Email [jri-training@j-resonance.com](mailto:jri-training@j-resonance.com)



## NMR 定期講習 日程のお知らせ

2015年7月～2015年12月

### 初級コース

NMR ビギナーズコース	(1日)	10/6(火)
構造解析初級コース	(1日)	10/7(水)
定量 NMR (qNMR) ビギナーズコース	(半日)	10/15(木)

### 基本コース

溶液 NMR 基本 1st コース (Delta Ver.4)	(2日間)	10/28(水)～10/29(木)
溶液 NMR 基本 1st コース (Delta Ver.5)	(2日間)	9/9(水)～9/10(木) 12/9(水)～12/10(木)
溶液 NMR 基本 2nd コース (Delta Ver.4)	(1日)	10/30(金)
溶液 NMR 基本 2nd コース (Delta Ver.5)	(1日)	9/11(金)、12/11(金)
固体 NMR 基本 コース (Delta Ver.4)	(2日間)	7/22(水)～7/23(木)
固体 NMR 基本 コース (Delta Ver.5)	(2日間)	7/9(木)～7/10(金) 11/19(木)～11/20(金)

### 応用コース

TOCSY (1D & 2D) コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1日)	8/7(金)
NOESY (1D & 2D) コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1日)	<2016/2/10(水)>
qNMR コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1日)	10/16(金)
多核 NMR 測定 コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(2日間)	9/17(木)～9/18(金)
拡散係数測定&DOSY コース (Delta Ver.4)	(1日)	8/27(木)
拡散係数測定&DOSY コース (Delta Ver.5)	(1日)	8/25(火)
固体緩和時間測定&ROSY コース (Delta Ver.5)	(1日)	8/21(金)

### メンテナンスコース

メンテナンス コース (Delta Ver.4)	(1日)	12/16(水)
メンテナンス コース (Delta Ver.5)	(1日)	12/18(金)

- \* 初級コースは座学のための講習です。装置に依存しないので、JEOL 以外の装置のユーザの方や装置をお持ちでない方も、ご参加いただけます。
- \* 溶液 NMR 基本 1st コースでは、Delta の使い方の説明と実習を行います。
- \* 溶液 NMR 基本 2nd コース・応用コース・固体コースは、溶液 NMR 基本 1st コースを受講された後からのご参加をお勧めします。
- \* コース名に (Delta Ver.4&Ver.5) とあるものは、Ver.4 と Ver.5 の講習を合同で行います。

## Information

### ■ Delta ver.5 ソフトウェア ウェビナー

「Delta ver.5」の入手方法、登録から一次元データ処理までの使用方法を解説いたします。

NMR 解析の初心者の方を始め、経験者の方にも今後の業務にお役に立つことと確信しております。

ウェビナー(Webinar)とは、Web 上で開催されるセミナーのことを言います。ウェブ(Web)とセミナー(Seminar)を組み合わせた造語です。

● とき：2015年7月24日(金)16:00～16:45

● 参加費：無料

● 定員：200名 ※先着順での受付となります。お早目にお申し込みください。● お申し込み：Web からお申し込みください。

### ■ 『qNMR プライマリーガイド — 基礎から実践まで』

弊社研究員がワーキンググループの一員として制作に携わった『qNMR プライマリーガイド — 基礎から実践まで』が、2015年05月23日 共立出版より発売されました。2,700円(税抜き)

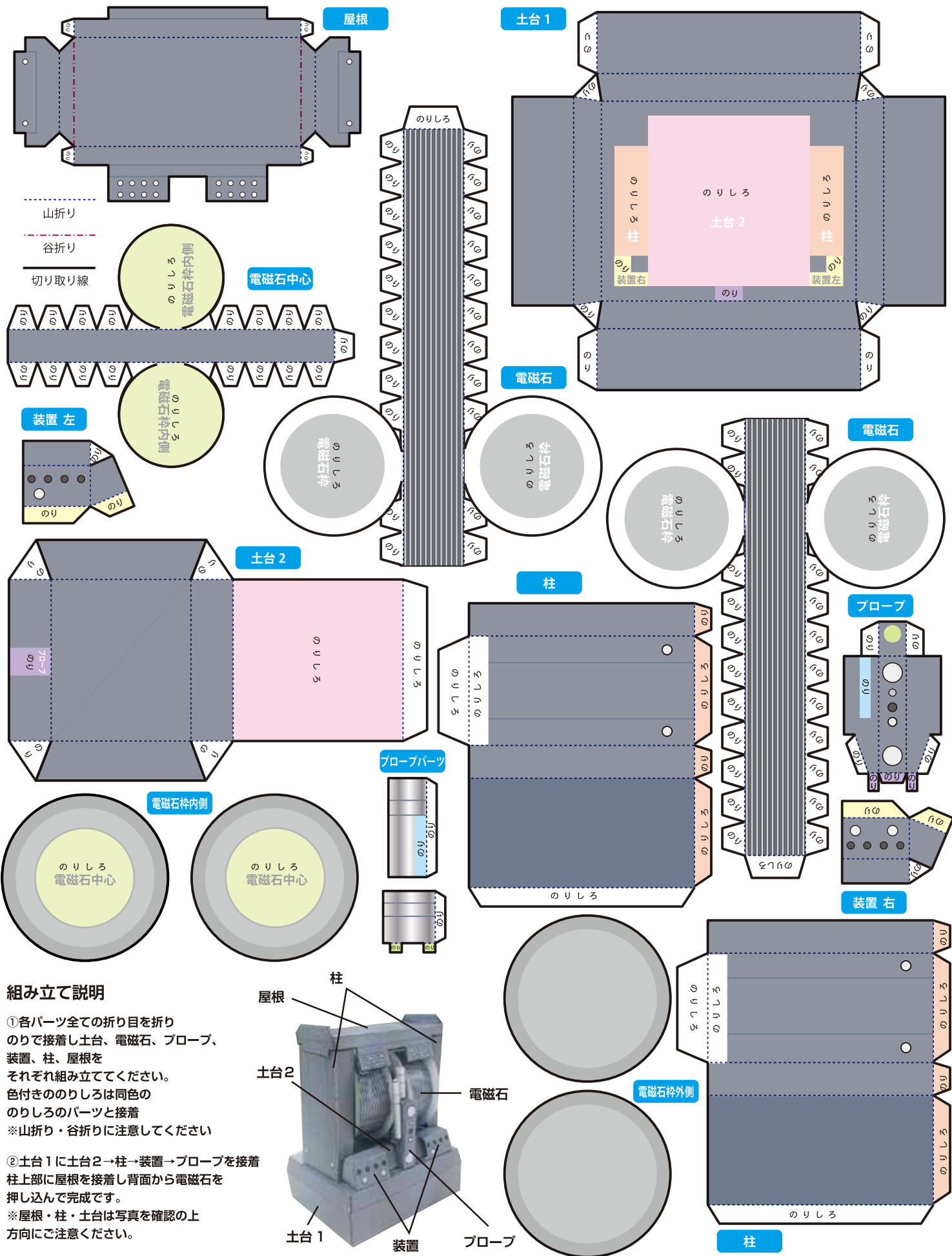
本書は「qNMR」の基礎知識と実験操作を習得するための必読書です。

qNMR 法にこれから取り組みたい方には基礎的な知識を、実際に取り組もうとしている方にはその手順を、そして実際に取り組む中で疑問が出てきた方にはそのヒントを与えるガイド本として、分析者一人ひとりが手元に置いていただけるようなものとなっています。



国産初の NMR 装置 JNM-1 (1956年) ① 電磁石

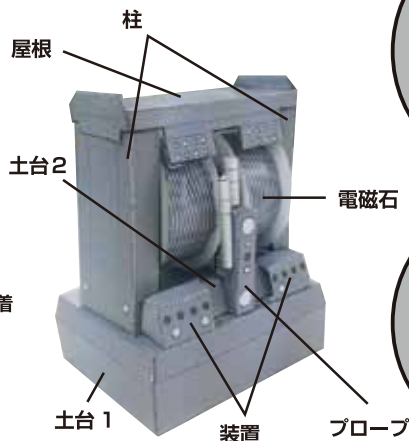
■ 用意する道具 ハサミ、カッターナイフ、接着剤（木工用推葉）、接着剤をのりしろに塗るための爪楊枝、ピンセット



組み立て説明

①各パーツ全ての折り目を折りのりで接着し土台、電磁石、プローブ、装置、柱、屋根をそれぞれ組み立ててください。  
色付きののりしろは同色ののりしろのパーツと接着  
※山折り・谷折りに注意してください

②土台1に土台2→柱→装置→プローブを接着  
柱上部に屋根を接着し背面から電磁石を押し込んで完成です。  
※屋根・柱・土台は写真を確認の上方向にご注意ください。



電磁石枠外側

柱