

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい
計測・分析基盤技術」
研究課題「材料開発に資する高感度多核 NMR 法
の開発」

研究終了報告書

研究期間 平成17年10月～平成23年3月

研究代表者：竹腰 清乃理
(国立大学法人京都大学大学院理学研究科、教授)

§ 1 研究実施の概要

先端材料の開発現場では、構造情報取得のため、微量試料を含む固体 NMR の高感度化、および ^{23}Na や ^{27}Al など四極子相互作用を持つ固体 NMR 観測 (NMR の多核化) を望む声ばかりきわめて多い。我々は、これらの要請に応じるべく、下記の基盤技術を開発した。

1. 検出系を冷却することにより熱雑音の低減し、測定感度を 3~10 倍に改善する。
2. 検出コイルを微小化し (マイクロコイル)、固体 NMR による微量分析を可能にする。
3. 四極子相互作用の新しい消去法を開発する。

検出系冷却による感度向上に関しては、室温の試料を高速 MAS 回転 (試料回転速度~8 kHz) しつつ、検出コイル温度を 15 K 程度に冷却して NMR 測定を行うことに世界で始めて成功した。測定感度の向上としては4倍を達成出来た。これは測定時間の1/16の短縮であり、本装置を用いることで従来1週間以上かかっていた測定を半日で終わることが出来るために、これまで観測出来なかった信号の観測が可能になった。本研究では具体的な応用として分解能は良いが低感度であるために測定にはあまり用いられなかった ^6Li 核の NMR を用いたリチウム電池の正極材料の構造研究の結果を示す。

マイクロコイルと MAS を両立するために、プローブのマイクロコイルの配置に工夫を施し、MAS 試料管から突き出すキャピラリー試料管を短くすることにより、マイクロコイル内の試料をより安定にスピニングさせることを可能にした。また、従来の MAS 試料管の中にマイクロコイルを含む共鳴回路を仕込み、外部に設置されている検出系とカップリングさせて信号を測定する方法 (Magic-angle coil spinning: MACS) を世界に先駆けて2重共鳴化することに成功し、その適用範囲を格段に広げることが出来た。

四極子相互作用を持つ核の高分解能測定法に関しては、スピン量子数が半整数の核に対する四極子核の高分解能 NMR 法 (ORIMAS 法) を考案した。実現には多重パルス照射が必要であり、位相のトランジェントなどのいわゆるパルスの不完全性の影響を評価するための数値シミュレーションプログラムを開発し、検証した。さらに、シミュレーションで評価したパルス不完全性を実際に補償する技術として、能動制御によるラジオ波パルストランジェントという新技術を考案した。能動補償法は、開発した FPGA 集約型 NMR 分光計により実際に可能になっている。また、スピン量子数が整数の核 (^2H や ^{14}N など) に対する高分解能測定法も新しく開発した。

上記の測定法のターゲットの候補として、セラミックス中の欠陥の同定と定量の可能性の検討、半導体ナノ粒子の構造決定の可能性など種々の実材料への応用の検討を行った。本研究チームの最終的なターゲットとしては、リチウム蓄電池の特に正極材料の局所構造研究にテーマを絞り、検出系冷却プローブによる ^6Li の測定やマイクロコイル MAS による剥離した電極薄膜の測定を行った。研究の過程で必要になり、薄膜をそのまま測定できる方法 (Disk MAS 法) も考案し、実現した。また、種々のノイズ低減法 (位相共分散法、APRICOT 法) や測定効率改善手法 (COCODARR 法、Double acquisition 法) や四極子核に対する交差分極法による感度向上を考案し、実際にその有効性を示した。

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

申請書に記述した目標と5年間の研究計画・進め方の概要は以下の通りである。

- 目標: 1) 室温で高速 MAS 回転している試料条件で検出系を冷却することで測定感度を3～10倍改善する。
- 2) さらに、全く新しい発想に基づく四極子核の高分解能測定法を開発し、多核化を実現する。
- 3) 検出コイルを微小化(マイクロコイル)し、上記の検出系冷却法とマジック角回転を適用することで固体 NMR による微量分析を可能にする。
- 4) マイクロコイルでは極めて強い高周波磁場が実現できることを利用した四極子核の高分解能測定法を開発する。
- 5) これらの手法や技術を材料開発の現場の研究者に実材料で試して貰い、評価結果のフィードバックにより、実用化に近づけるとともに、その有用性を明らかにし、知的資産を形成することを目指す。

上記の目標に対して、竹腰(京都大)・武田(阪大)・前川(東北大)・水野(日本電子(株))の4チームと協力者としての金橋(新日鐵(株))が以下の様な協力体制で臨む計画であった。目標1に関しては、そのよう装置をクライオ MAS プローブと名付け、竹腰チームと水野チームが共同で、初年度～3年度で開発する。目標2に関しては、竹腰・武田・前川チームが協力してあたる。目標3&4に関しては、武田チームが行うが、必要ならば水野チームの協力も得て、3年度までに装置を完成させる。目標5については、4～5年度に最初の3年間で製作したクライオ MAS プローブとマイクロ MAS プローブを用いて、前川チームが中心となり、いろいろな実材料の四極子核の NMR 測定とプローブの性能の評価を行い、これらの評価結果を竹腰チームと武田チームにフィードバックさせて装置・測定法の改良を行う。マイクロコイル法に検出器冷却法を組み合わせた究極の高感度微量分析 NMR 法に関しては、竹腰・武田チームが最終年度に行う。

(2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

検出器系冷却法に関しては、ほぼ計画通り展開出来た。

マイクロコイル MAS プローブに関して、当初計画では MAS 試料管上部にキャピラリー試料管を突き出す形で装着する方法を行っていたが、従来の MAS 試料管の中にマイクロコイルを含む共鳴回路を仕込み、外部に設置されている検出系とカップリングさせて信号を測定する方法(MACS法)に着目し、採用した。MACSに関しては独自に世界に先駆けて2重共鳴化することに成功し、その適用範囲を格段に広げることが出来た。

クライオコイル MAS とマイクロコイル MAS で実材料の測定を行う過程で、アルミなどの板の上に形成される薄膜試料を薄膜のまま測定を行うことの必要性が示されたために新しく薄膜試料の MAS 測定が可能な装置を制作した。

四極子核の高分解能測定法に関しては、照射するパルスの非理想性が問題になり、それを評価するためのシミュレーションソフトの開発のために、平成20年度から分子化学研究所の飯島に参加を要請し、精緻な計算が可能なシミュレーションプログラムの開発を行った。

§3 研究実施体制

(1)「竹腰」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
竹腰 清乃理	京都大学大学院 理学研究科化学専攻	助教授～教授	H17.10～
犬飼 宗弘	同上	特定研究員(産官 学連携)	H22.4～
深澤 隼	同上	D1～D6	H17.10～
最上 祐貴	同上	M2～D4	H17.10～
神原 孝之	同上	M2～D2	H19.4～
松永 達弥	同上	M1～D1	H20.4～
土井 崇嗣	同上	M1～M2	H21.4～
澤上 勲	同上	M1～M2	H22.4～
金橋 康二	新日本製鐵(株) 先端技術研究所 解析科学研究部	主幹研究員	H20.4～
坂田 知代恵	京都大学大学院 理学研究科化学専攻	事務補佐員	H17.10～
福地 将志	同上	D1～研究員(産学 官連携)	H17.10～H22.1
山路 俊樹	同上	産学官連携研究員	H18.4～H20.3
大橋 竜太郎	同上	D3～D4	H17.10～H19.3
笠原 慎一	同上	M2	H17.10～H18.3
石井 裕規	同上	M2	H17.10～H18.3
石川 洋土	同上	M1～M2	H18.4～H20.3
中西 梓	同上	M1～M2	H18.4～H20.3
鈴木 未来	同上	M1～M2	H18.4～H20.8
玉井 潤野	同上	M1	H19.4～H20.3
大原 智輝	同上	M1～M2	H19.4～H21.3
松本 一史	同上	M1～M2	H20.4～H22.3
山田 啓太	同上	M1～M2	H21.4～H22.9
齋藤 公児	新日本製鐵(株) 先端技術研究所 解析科学研究部	主幹研究員	H17.10～H20.3

② 研究項目

1. クライオコイル MAS プローブの開発と応用
 - 1-1. 検出部冷却法の研究
 - 1-2. 極低温で動作する切替器など必要な基盤技術の研究
 - 1-3. クライオコイル MAS プローブを用いた応用研究
2. スピン量子数が整数の四極子核スピンの固体高分解能NMR測定法の研究

(2)「武田」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
武田 和行	大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻 ～京都大学大学院理学研究科化学専攻	助手～講師	H17.10～
野田 泰斗	京都大学大学院理学研究科化学専攻	特定研究員(産官学連携)	H21.8～
小林 広和	大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻 ～京都大学大学院理学研究科化学専攻	特任研究員～産官学連携研究員	H18.4～H21.3
犬飼 宗弘	大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻 ～京都大学大学院医学研究科附属高次脳機能総合研究センター	D1～研究協力員	H17.10～H21.3
香川 晃徳	大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻	D3～D5	H17.10～H20.3
Weng Kung Peng	同上	D1～D4	H17.10～H20.7
山中 祥吾	同上	M2	H17.10～H18.3
田邊 広光	同上	M2	H17.10～H18.3
岩崎 周平	同上	M1～M2	H18.4～H20.3
池内 伸介	同上	M1～M2	H18.4～H20.3
横山 祐介	同上	M1～M2	H18.4～H20.3
北村 佳昭	同上	M1～M2	H18.4～H20.3
田中 久雄	同上	M1～M2	H18.4～H20.3
室川 遊	同上	M1～M2	H18.4～H20.3

②研究項目

1. マジック角コイル回転法の二重共鳴への拡張
2. クライオ MAS とマイクロコイル MAS の融合の試み
3. ラジオ波パルスのトランジェントを補償する手法の開発
4. 四極子核の新しい測定法の研究
5. マイクロコイル MAS の実材料への応用

(3)「水野」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
水野 敬	日本電子(株) NM事業ユニットNM技術グループ	主任	H17.10～

樋岡 克哉	日本電子(株) NM事業ユニットNM技術 グループ	主任研究員	H17.10～
-------	---------------------------------	-------	---------

②研究項目

クライオ MAS プローブの設計・製作支援

1. クライオ MAS プローブの S/N 向上を企図した開発支援
2. 無機材料の開発に資するクライオ MAS プローブの開発支援

(4)「前川」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
前川 英己	東北大学大学院 工学研究科 金属フロンティア工学専攻	助手～准教授	H17.10～
河村 純一	東北大学 多元物質科学研究所	教授	H17.10～
岩井 良樹	同上	M1～D4	H17.10～
宮崎 玲於奈	東北大学大学院 工学研究科 金属フロンティア工学専攻	M1～D1	H20.4～
及川 格	同上	M2	H22.4～
安東 真理子	東北大学工学部技術部	技術職員	H20.4～
野田 泰斗	東北大学大学院 工学研究科 金属フロンティア工学専攻	研究補助員	H19.4～H21.7
浅山 亮	東北大学 多元物質科学研究所	D3～研究員	H17.10～H20.3
河田 耕太郎	東北大学大学院 工学研究科 金属フロンティア工学専攻	M2	H17.10～H18.3
岩谷 崇	同上	M1～M2	H17.10～H19.3
石川 歩	同上	M1～M2	H18.4～H20.3
山本 孝充	同上	M1～M2	H18.4～H20.3
青田 洋人	同上	M1～M2	H19.4～H21.3
山同 精一朗	同上	M1～M2	H19.4～H21.3
佐々木 静	東北大学 多元物質科学研究所	事務補助員	H18.7～H20.3
橋本 恵弥	東北大学大学院 工学研究科 金属フロンティア工学専攻	事務補助員	H20.4～H20.9
原崎 里絵	同上	事務補助員	H20.10～H21.3

②研究項目

装置開発までの期間、本研究グループで保有する固体高分解能 NMR 装置を用いて、高感度化測定により大幅な改善が期待できる評価材料系の選定を行うとともに、開発装置を用いた実材料評価を行う。機能性酸化化合物材料の低感度核種による構造解析法の最適化、半導体ナノ粒子、金属ガラス材料における測定核種の選定と測定条件の確立を行なう。

(5)「飯島」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
飯島 隆広	自然科学研究機構 分子科学研究所	助教	H20.4～
西村 勝之	同上	准教授	H20.4～

②研究項目

1. 四極子核 NMR の多重パルス法の開発
2. 高精度なスピンドYNAMICS計算プログラムの開発

§ 4 研究実施内容及び成果

主な実施内容とその成果の概要を以下にまとめる。それぞれのより詳しい内容は各グループ毎に4. 1～4. 5としてまとめた。

1) 検出器冷却による感度向上法

検出器冷却に必要な基盤的な技術を開発し(4-1-(1)-A、4-3)、市販プローブと比較して4倍の感度向上を達成した。これにより測定時間を 1/16 に短縮することが出来、市販装置では観測が困難であった多くの測定が可能になった。そのような例として、リチウム電池の正極材料である LiCoO_2 の ^6Li の二次元距離相関 NMR 測定を行い、充放電特性に重要な欠陥部位のリチウムサイトの局所構造解析を行った(4-1-(1)-D)。市販機では1週間必要な測定が半日で終わるために、装置の長時間の安定性などを気にすることなく精度の良いデータを短時間に得ることが出来た。

2) マイクロコイルによる微量試料の NMR

一般の固体 NMR の観測には 10mg 程度の試料を必要とするが、微量な試料に最適な極小のコイル(マイクロコイル)を用いることで結果として 0.1mg の試料での観測を可能にした(4-2-(1)-A&B)。さらに本法の応用として、Pulsed Laser Deposition 法を用いてガラス基板上に作製した LiCoO_2 の薄膜(膜厚～500 nm)試料の構造を解析した(4-4-(1)-E)。

3) 薄膜試料に特化した NMR 法(4-2-(1)-G)

上記の薄膜測定では薄膜を基盤から剥離して行ったが、基盤のまま測定する方法を開発し(Disk MAS 法)、実際に、直径 12mm の基板上に作製した膜厚 200nm の LiCoO_2 の ^7Li 測定に成功した

4) 最先端 NMR 手法の研究

NMR では数 μs のパルス状のラジオ波照射を行うが、パルスの過渡現象による非理想性により、望みの結果がしばしば得られない。そこで、新規な NMR 分光計を制作し(4-2-(1)-D)、能動制御によるラジオ波パルス過渡現象の補償(4-2-(1)-E)を実現した。これは、NMR 一般にとって基礎的な変革につながる技術である。さらに新規分光計により得られる測定自由度を生かした新しいノイズ低減法や測定効率向上法の研究(4-1-(1)-C)を行った。

5) NMR の多核化

周期律表にある核の 75%は NMR が可能な核であるが、その多くの核のスピン量子数は1以上であり、四極子相互作用により高分解能な NMR 観測は難しい。そこで、これまであまり高分解能 NMR 測定に用いられていなかった ^2H , ^6Li , ^{10}B , ^{14}N などスピン量子数が整数の核の NMR について新しい方法の研究を行った(4-1-(1)-B2)。また、 ^{23}Na や ^{27}Al に代表されるスピン量子数が半整数の核については多重パルスを用いた新しい四極子相互作用の影響の除去法(ORIMAS 法)を提案し(4-1-(1)-B1)、その実現に向けて、パルスの非理想性のシミュレーションによる評価(4-5-(1)-A&B)とその克服に向けた能動制御法やなめらかな位相・周波数の切り替え(4-2-(1)-C)を行った。結果として良好な線形を実現出来た(4-2-(1)-F)。

4.1 検出系冷却による感度向上法と四極子核固体高分解能 NMR の研究 (京都大学 竹腰グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

竹腰グループは、主に、検出器冷却による感度向上 (項目 A) とその応用 (項目 D)、スピン量子数 $I > 1/2$ の四極子核の固体高分解能 NMR 測定法の研究 (項目 B) を行った。項目 A に関しては水野グループと、B に関しては武田グループと、D に関しては前川グループと、それぞれ緊密に協力・連絡しながら研究を行った。平成 20 年度以降には、飯島グループを新たに追加し、B に関する研究を推進した。また、検出器冷却法以外で本研究で新たに考案した種々の新しいノイズ低減法や効率改善法に関しては項目 C に記載した。

検出系冷却による感度向上研究では、実現に必要なさまざまな要素技術の研究を行い、3 つの要素技術について特許化した。感度は低感度核の代表の一つで測定ターゲットである ${}^6\text{Li}$ 核において市販の検出器と比較して 4 倍の向上を達成出来た。これにより測定時間が $1/16$ となり、従来は観測が困難であった ${}^6\text{Li}$ - ${}^6\text{Li}$ の二次元相関 NMR 測定など高度な固体 NMR 手法を先端材料解析に適用できるようになった。

四極子核の固体高分解能においては、スピン量子数 I が半整数のスピンに対してはこれまで誰も行っていない多重パルス法による高分解能法のアイデアを得て、平均ハミルトニアン法に基づく研究を行い理論的な証明を行った。予備的な検証実験を行ったところその実現には精確なパルス照射やその非理想性の評価や補償が必要であることが判った。これらの項目に関しては、武田グループと飯島グループと協力してその実現に注力した。現在の所かなり良好な結果を得ており、いずれ公表したいと考えている。

${}^{14}\text{N}$ などのスピン量子数 I が整数のスピンに対しては従来は有効な手段がなかったが、本研究では $I=1$ と -1 の間の Overtone 遷移を隣接の ${}^{13}\text{C}$ を用いて間接測定する方法を研究し、実際にペプチドの二次構造 (α ヘリックスと β シート) で ${}^{14}\text{N}$ の四極子相互作用の大きさを決めることに成功した。この試料は本研究の対象である無機固体ではないが、本手法は、無機固体にももちろん適用できる。また、 ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ や ${}^{10}\text{B}$ と ${}^{11}\text{B}$ といった同位体における四極子相互作用の違いを巧妙に使って非晶質無機固体 (B-ドープダイヤモンドや Li 電池正極材料) の構造情報を選択して取得する方法も研究した。

検出系冷却法の研究をきっかけにして、今回より一般的に NMR における感度や雑音について考えた。その結果として、種々の感度向上・雑音低減法や測定効率の向上法のアイデアを得て、それを実現し、そのうちの 1 つのデータ処理手法に関しては特許を出願した。

4-1-(1)-A. 検出器冷却による感度向上法の研究

NMR 信号の信号/雑音比 (SN 比: SNR) はおおまかに

$$\text{SNR} = (Q\eta / (T_a + T_c))^{1/2} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 Q はコイルの Q 値、 η は試料充填率 = 試料体積 / コイル体積 (フリングファクター)、 T_a と T_c はそれぞれ信号増幅器 (アンプ) の雑音温度と実際の温度である。 T_a は実際のアンプの温度の関数であり、温度を低くすることで雑音温度も低くすることができる。従って、これらの温度を下げて雑音を小さくすることで、SN 比を向上するというのが本研究のアイデアである。また、コイル温度を低くすると電気抵抗も小さくなるためにコイルの Q は大きくなる。従って、コイル温度を下げることは信号の増強にもつながる。

本課題に対しては竹腰グループと水野グループが緊密に協力し、必要な要素技術を研究開発し最初は困難だと考えられた課題を達成出来た。この過程で要素技術として (1) 効果的な冷却と熱隔離法、(2) 低温動作する入出力切替器、(3) 試料回転角精密調整器を開発し、特許化を行った。これらの要素技術のより詳細な記述

は水野グループの報告(4-3)で行い、ここではその概略と結果について示す。

図1にNMRの検出器(プローブ)の模式図を示した。試料はコイルの中心に置く必要があるために、コイルと試料を熱的に隔離する必要がある。また、試料は固体高分解能NMRの必須の技術であるマジック角試料回転(Magic Angle Spinning、以下、MAS)を行うために垂直方向の磁場に対して約54.7度の角度の軸回りに高速回転(回転周波数>数kHz以上)する必要がある。

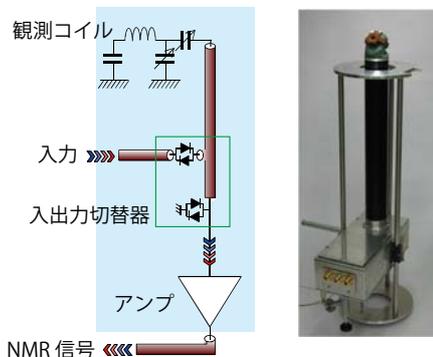


図1: (左) 検出器冷却プローブの模式図、(右) 作製したプローブの外観

これらの要件を満たすためにはコイルの径を大きくして、試料との間に断熱部位を入れ、かつ、試料回転装置を組み込む必要があるが、あまりコイル径を大きくすると式(1)のフィリングファクター η が減少し、冷却による感度向上を打ち消してしまう。そこで、 η を落とさずに以下にコイルを小さくし、かつ、断熱と冷却を効率的に行うかがポイントとなった。結果として、直径5mmの試料管に対して、最初に作製したプローブではコイル径は13mmとして、コイル温度20K以下を達成した。このプローブを用いて詳細な解析を行い、そ

の知見を元に次に作製したプローブ2号機ではコイル径を9mmにまで縮小出来た。現在では、さらなる最適化の結果としてコイル径8mmの可能性が得られている。ちなみに、市販の室温検出系プローブのコイル径は7mmであり、本低温検出系では効率的な断熱によりフィリングファクターをさほど落とさずに感度向上を享受することが可能になっていることが示される。

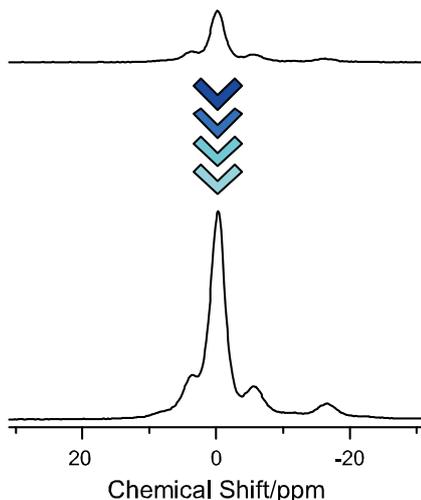


図2: (上) 市販プローブ、(下) 検出器冷却プローブで測定したLiCoO₂の⁶Li固体高分解能スペクトル。

図1のプローブの模式図に示すように、コイルと信号アンプの中間に入出力切替器(duplexer)が存在し、コイルとアンプを効果的に冷却することでこの切替器も同時に冷却されてしまう。従って、低温動作する切替器もアイデアを得て新しく作製した。また、市販の室温検出系プローブでは試料の回転角の微調整を機械的なギアの組み合わせで行っているが、低温検出系の場合にはそのような機械的な角度調整が難しく、角度調整が難点の一つと考えられた。これに関しても電気的な角度制御法という新しい発想を得て、解決することが出来た。以上の基盤的な要素技術の統合で、市販の室温検出器の4倍のSN比を達成出来た(図2)。この感度向上は測定時間では1/16の短縮ということであり、達成された高感度により従来困難であった測定を可能にすることが出来た(項目D参照)。

4-1-(1)-B1. 四極子核の新しい手法の研究(多重パルス法)

固体のNMRはこれまでは¹Hや¹³Cや¹⁵Nなどのスピン量子数I=1/2のいわゆる双極子核に特化して手法の研究がなされてきた。一方、多種多様な無機材料に含まれる核の多くはスピン量子数I>1/2であり(以下、四極子核)、四極子相互作用の影響を受ける。従って、双極子核の高分解能化の手法は、多くの場合、四極子核にはそのままでは適用できない。例えば、MASを用いても四極子核ではNMR吸収線は先鋭化しない。これは、四極子相互作用の2次摂動の結果である。この2次の四極子相互作用による線幅(以下、2

次四極子幅)を除く手法はこれまでに4種類提案されているが、MAS の回転角の精密制御が必要 (STMAS 法)、多量子遷移を用いるために感度が極端に悪くなる (MQMAS 法)、特殊なプローブが必要 (DAS 法、DOR 法)などそれぞれ難点・欠点があり、依然として新規な手法が希求されている。そこで、本研究では位相や強度・周波数の異なる複数の連続したパルス(多重パルス)の照射により相互作用を時間平均として操作(この場合は消去)する方法(多重パルスによる平均ハミルトニアン理論)を用いることで、スピン量子数 I が半整数のスピンにおける中央遷移($1/2 \leftrightarrow -1/2$ の遷移)における2次四極子幅の消去が可能であるというアイデアを得て、まず理論的な研究を行った。半整数スピンの中央遷移では四極子の1次の影響がないために、2次を消去出来れば高分解能なスペクトルが得られる。実際に、これまで提案された4法もこの場合に適用される方法である。

理論的な詳細は省略するが、結果として得られた多重パルス法は、2つのパルスを1組として、それを連続的に照射するというものであった。ベースとなるパルスのペアは、各々位相が180度異なり、照射周波数は $\pm\Delta$ (Δ の値は照射強度で決まる)と中心に対して対称的に照射するものであり、オフレゾナンスに照射することから Off-Resonance Irradiation MAS (ORIMAS) 法と命名した。

理論的に 0 次の平均ハミルトニアンでは四極子の相互作用が消去されることを示した後、簡単なシミュレーションを行い ORIMAS 法の効果を確認した。ところが、実際に予備的な実験を行うと望みの効果(高分解能化)が起らず、以降、より詳細に実験的な誤差についての解析を行うことになった。問題点は、ラジオ波パルスが意図したとおりに照射されない、つまり、パルスの立ち上がり・立ち下りにプローブ共振回路の Q 値に比例した有限の時間を要する過渡現象(パルストランジェント)が起り、そのためにパルスが意図したとおりに照射されないのではないかと考え、武田グループと飯島グループに、前者には電氣的・機械的に過渡現象を低減すること、後者にはシミュレーションに過渡現象を入れることで評価を可能にすること、の協力を求めて研究を進めた。その結果については、両グループの結果として以降に記載した。結果として現在ではある程度満足な結果が得られている。

4-1-(1)-B2. 四極子核の新しい手法の研究 (整数スピンの高分解能 NMR 法)

重水素核(^2H)や窒素核(^{14}N)などの核スピン $I=1$ の四極子核では、一次の四極子相互作用がスペクトルに寄与するため、MQMASなどのスピンの半整数の場合の方法では高分解能NMR測定が出来ない。理論的には、四極子の1次相互作用による線幅は

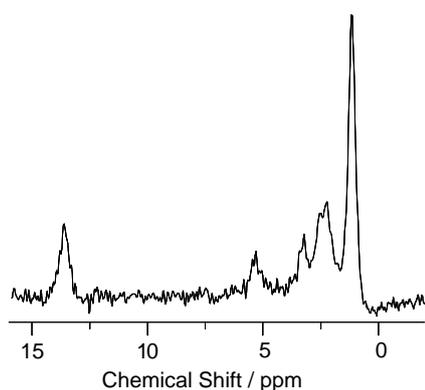


図 3: 天然存在比の天然存在比の ^2H の固体高分解能スペクトル (試料: dimedone)

MASにより消去することが出来るが、四極子による線幅がMAS法の回転速度より大きな場合には、NMRスペクトルは回転サイドバンドに分裂してしまう。つまり信号強度が多数のサイドバンドに分散し、観測が困難であった。本研究では、線幅が100kHz程度と四極子としては比較的小さい ^2H を用いて、MASによる1次四極子相互作用の消去に挑戦した。回転速度は10kHz程度なので、強度は多数の回転サイドバンドに振り分けられたしまう。そこで各々のサイドバンドを強度を足し合わせることで、感度の低下を防いだ。さらに、交差分極、デカップリング、高磁場などの手法を組み合わせることで天然存在比の ^2H 核の固体高分解測定を実現した(図3)。

四極子がさらに大きな ^{14}N (四極子幅~数MHz)については異なるアプローチを提案した。 ^{14}N の測定が希求されているペプチド主鎖のアミド窒素を対象に、MAS

下で $I=1$ と -1 の間の遷移 (overtone遷移) にラジオ波を照射することで、近接の ^{13}C (主鎖の C_α 炭素) の線幅が広幅化する (^{14}N - ^{13}C の双極子相互作用による) ことを以前に示していた。本研究では、これを用いて、 ^{13}C 線幅のOvertone照射周波数依存性を測定し、ペプチド2次構造 (α ヘリックスと β シート) でアミド窒素の四極子結合定数が異なる (それぞれ約4.2 MHzと4.0 MHz) ことを示すことが出来た。

これらの ^2H や ^{14}N には、いずれもスピン量子数 $=1/2$ の安定同位体 (^1H と ^{15}N) があり、わざわざ困難な四極子核ではなくNMR測定が簡単な ^1H や ^{15}N を行うと良いと考えるかもしれないが、 ^1H は ^1H - ^1H の双極子相互作用による線幅の除去が難しく、固体の ^1H の高分解能スペクトルは未だ実用的なものにはなっていない。また、 ^{15}N の天然存在比は0.1%と少なく、測定には ^{15}N の同位体比を増した試料を作製用いられている。従って、 ^2H や ^{14}N の観測の実現はインパクトがあり、これら2つの研究はいずれも高く評価され、*J. Am. Chem. Soc.*に掲載された。一方、 ^6Li ($I=1$) と ^7Li ($I=3/2$) や ^{10}B ($I=3$) と ^{11}B ($I=3/2$) などの安定同位体のペアは両方が四極子核であり、従来は感度が高く (周波数が高く天然存在比も大きい)、かつ、中央遷移には1次四極子相互作用が効かない半整数スピンである ^7Li と ^{11}B が測定に用いられてきた。本研究では、スピン量子数が整数の ^6Li と ^{10}B を測定することの有効性の研究も行った。

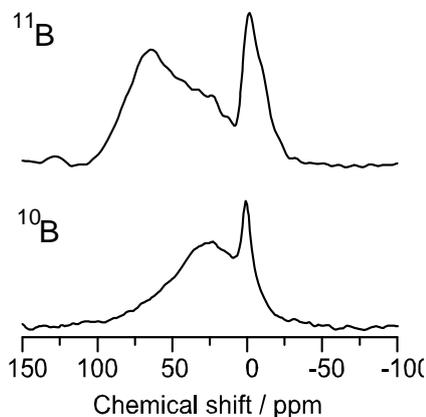


図4: ボロンドープダイヤモンドの ^{11}B と ^{10}B のNMRスペクトルの比較

まず ^{10}B と ^{11}B であるが、このペアでは四極子相互作用の大きさはほぼ同程度 (^{10}B の四極子モーメントは ^{11}B のモーメントの約2.1倍) であるために、 ^{10}B のスペクトルは回転サイドバンドに分裂してしまう。本研究では、このことを用いて同じボロンでも局所構造の対称性が良い、つまり、四極子相互作用が小さい ^{10}B ではサイドバンド化による強度低下が少ないことを利用した測定を考えた。具体的には、ボロンをドーブしたダイヤモンドを試料とした。ダイヤモンドにドーブされたボロンは複数の構造・サイトを示し、 ^{11}B のNMRスペクトルは複数の信号の重なりとして観測される。しかし、 ^{10}B のNMRでは ^{11}B で観測されている70ppmを中心としたブロードなピークが除かれて、炭素の格子位置に

置換したボロン、つまり、空孔を提供しB-ダイヤモンドの超伝導性の発現に係わっているボロンのみが選択的に観測できることを示した (図4)。

^6Li と ^7Li のペアにおいては、 ^6Li の四極子モーメントは ^7Li の約1/50であり、整数スピンのあるが、大抵の化合物で ^6Li のスペクトルに関しては四極子相互作用はMASにより消去が可能である。従って、2次の四極子線幅で太くなり分解能が悪い ^7Li ではなく ^6Li の測定が望ましい。しかし、小さな磁気回転比や天然存在比のため ^6Li の感度は ^7Li の約1/500と極端に悪いために、これまでは ^6Li はあまり研究に使われていなかった。本研究では検出器冷却法でこの低感度を克服し、リチウム電池正極材料の構造研究に用いた。結果はD項に示した。

4-1-(1)-C. 新しいノイズ低減法や測定効率向上法の研究

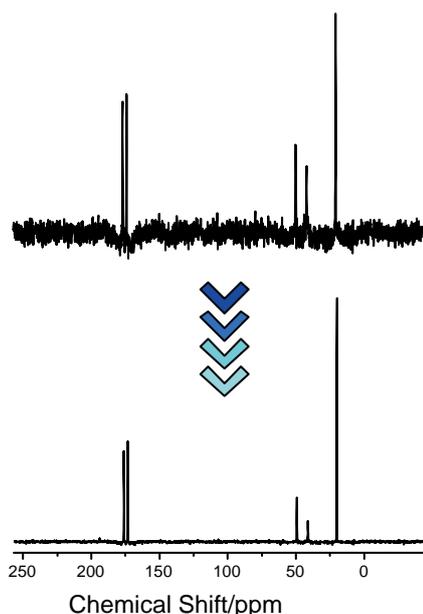


図 5: 位相共分散処理によるノイズ除去結果

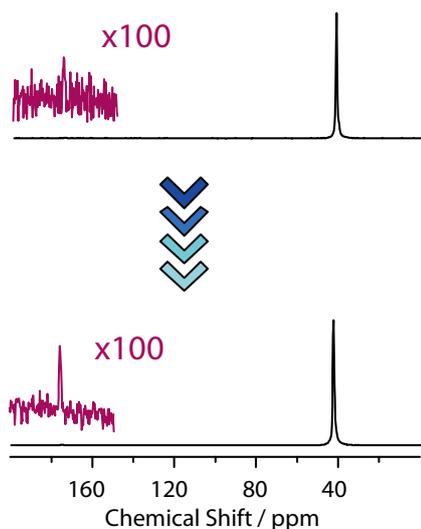


図 6: APRICOT による量子化雑音の低減と小信号の観測

NMR 信号の SN 比を改善する方法として、信号の積算が行われている。N 回の積算で SN 比は $N^{1/2}$ 向上し、SN 比の低い試料では数万回の積算も普通に行われている。通常、積算では、1回の信号取得毎に照射系(パルス)と受信系の位相を変え、DC オフセットなどを除去するいわゆる位相回しが行われている。この位相回しは NMR 信号の位相とパルスの位相間に正の相関がある事実を用いているが、本研究では雑音の位相はランダムで相関がない事を用いて信号の解析に用いる方法(位相共分散法)を提案した。具体的には、受信系の位相を一定にしてパルス位相を1回の信号取得毎1度刻みに変えた測定を行い、1回毎にフーリエ変換したスペクトルにおいて、各スペクトル点の位相を求める。求めた位相とパルスの位相の共分散係数を計算する。各スペクトル点について得られた共分散係数をその点の重みとして掛け算することで、ノイズを小さくする。図5に積算回数 1800 回の測定を行い、本位相共分散処理法(Phase-covariance analysis)で処理した結果を示す。

NMR スペクトルではしばしば巨大な信号と小さな信号が同時に含まれている。受信系の増幅率(receiver gain)は巨大な信号をデジタル変換器の入力範囲内に納まるように設定されるために、小さな信号に対してはいわゆるビット落ちが起こり、また、digitization ノイズ(量子化ノイズ)も発生する。これを改善するための方法として、受信系の増幅率を NMR の時間信号である FID (free-induction decay) 信号の減衰に伴って大きくすることで digitization noise を小さくすることを考えた。単に増幅率を変えただけで線の形が歪むために、フーリエ変換前に増幅率変化を打ち消すように窓関数をかける。我々の分光計は武田チームの開発した自作分光計であるために、このような動的な受信系増幅率変化のアイデアは容易に実現出来、結果として図6の結果を得た。APRICOT(Apodization after Receiver-gain Increment during Ongoing sequence with time)と

名付けた本法により量子化ノイズを低減することで小さな信号を精度良く観測することが出来るようになった。

上記手法の他にも、2次元データの効率的な取得で測定時間を短縮する方法(COCODARR 法、double-acquisition 法)や ^{13}C などの双極子核の固体 NMR の感度向上法として用いられる交差分極法(cross polarization)研究など、さまざまな感度向上法の研究を行った。

4-1-(1)-D. 検出器冷却による感度向上を用いた低感度核の測定とその応用

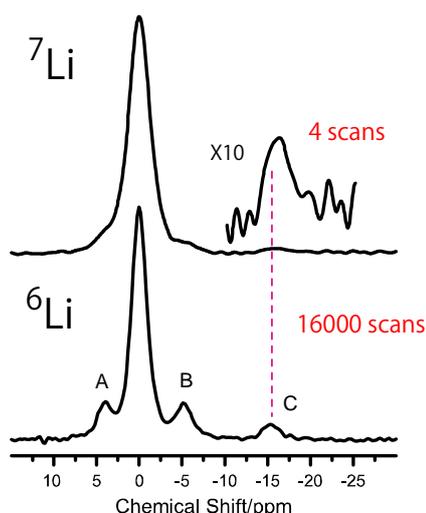


図7: ^7Li と ^6Li の固体高分解能 NMR スペクトルの比較。試料: LiCoO_2

非晶であり長距離秩序を持たないために X 線回折法を適用して局所構造を決定することは出来ない。また、Li は軽元素であり EXAFS や XANES などの X 線吸収法を用いることも難しい。従って固体の NMR 法による局所構造決定が期待されるが、これまで主に NMR 観測に用いられてきた ^7Li では、 ^6Li で観測される欠陥サイトのピークの線幅が太くなっており構造解析が困難である (図7)。この線幅は、 ^7Li の四極子モーメントが ^6Li の四極子モーメントの約 50 倍もあるためである。そこで本研究では検出器冷却により得られる高感度を利用して、コバルト酸リチウムの欠陥部位の局所構造解析に挑戦した。ちなみに図7の ^6Li と ^7Li スペクトルは市販器で測定し、測定時間はそれぞれ 2 時間と 2 分であった。このように従来装置での ^6Li の測定には長時間が必要であったが、検出器冷却により 2 時間は 8 分と劇的に短縮され、 ^6Li による実材料研究を実用的にすることが出来た。

局所構造の研究にこれらのピークで表されている ^6Li 核間の距離測定を行った。

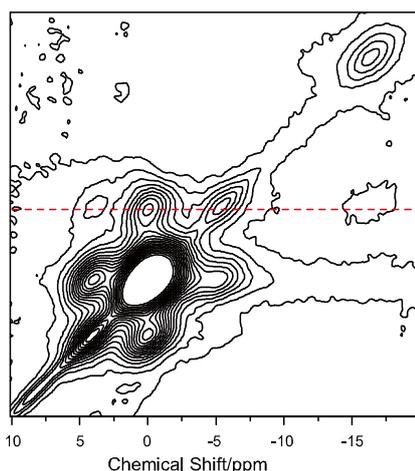


図8: LiCoO_2 の二次元 ^6Li - ^6Li 相関 NMR スペクトル。交換時間は 333ms であり、点線で示したサイト B の位置の cross section スペクトルの交換時間依存性を図9に示した。

検出系冷却により高感度化したクライオコイル MAS プロブを用いて分解能は良いが感度が低いために測定が困難であった ^6Li の NMR 測定を行った結果を示す。ターゲットはリチウム二次電池正極材のコバルト酸リチウムの欠陥部位であり、高分解能な ^6Li 信号で分離観測された欠陥周囲の Li サイト間の相対距離を ^6Li - ^6Li の二次元 NMR により求めることで局所構造を研究した。1 次元のスペクトルは既に図2に示しており、0ppm に現れる岩塩構造のメインピーク以外に小さなピークが現れ、これらは酸素欠陥周囲にある Li サイトではないかとされている。欠陥は充放電特性に大きな影響を与えるために欠陥部位の局所構造を決定することは、この化合物を正極剤として使う上で重要であるが、これまでに構造決定はなされていない。欠陥は本質的に

そのような測定は ^{13}C - ^{13}C などでは行われており生体分子の構造決定の有力な方法になっているが、無機物質でそのような例はなく本研究はそのようなアプローチの先駆けである。測定には同種核間の双極子相互作用で核間に移動する磁化を測定する 2 次元相関 NMR を用いることにした。しかし ^6Li の天然存在比が 7.42% しかなく、例えばピーク A を示す A サイトの ^6Li の回りは殆ど ^7Li であるために同種核間距離測定は使えない。実は ^{13}C による生体分子の構造決定法も同じ問題があり、その場合は距離測定をしたい部位の ^{12}C を ^{13}C で置換した試料を用意する同位体置換法が行われる。そこで我々も ^6Li 金属から LiCoO_2 を作製して測定試料として用いた。試料の合成は前川グループの協力の下で東北大で行った。

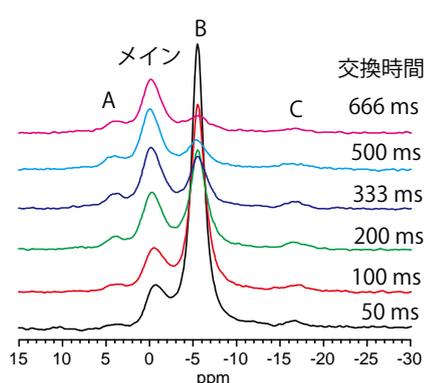


図9: Bの位置の cross section スペクトルの交換時間依存性

従って B から磁化が他のピークに移っていく様子が示されている。この磁化移動は距離の関数である双極子相互作用によるため、これらのピーク強度の交換時間依存性から各サイト間の交換速度を求めることで、対応する距離を求めることが出来る。具体的には4サイト間の交換を表す 4×4 の交換行列で記述される4次元の速度式を用いて実験をフィットする必要があり、現在そのような解析を行っている。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究で実現したさまざまな感度向上法（検出器冷却法、交差分極法、2次元データの効率的な取得法）やノイズ低減法（位相共分散法、APRICOT法）などはどれも一般的な方法であり市販のNMR装置に組み込むことで一般の研究者がこれらの感度向上を享受することは可能である。しかしながらNMRを専門としない研究者にとってこれらの方法を実際に行うことは困難だと考える。従って、学会発表やセミナーで積極的に啓蒙する努力を行うつもりである。また、検出器冷却法については、H22年10月開始の産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】に採用され（代表：水野敬、分担：竹腰清乃理）、2年後に検出器冷却型プローブの市販化を目指して既に研究開発が進んでいる。このプローブを従来プローブと交換するだけで感度の向上を実現できるために、広く一般のNMR研究に貢献出来ると考えている。

4.2 微量試料の四極子核固体高分解能NMRの研究(京都大学 武田グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

武田グループでは、「四極子核の高感度・高分解能固体NMRを実現するためのハードウェアと手法を開発する」という目的に向けて、微量試料という観点から研究開発を行ってきた。すなわち、測定に用いられる試料の量が極めて限られている場合にその有効性が示されていた超小型検出コイル、通称マイクロコイルを用いて固体高分解能NMRを実現するハードウェアの開発を行ってきた。以下ではまず(A)で、固体高分解能NMRに不可欠な手法であるマジック角試料回転(MAS)法とマイクロコイル実験を両立させるためのハードウェアの開発とその応用について述べる。次に(B)では、近年提唱されたマイクロコイルMASを実現する新しいアプローチであるマジック角コイル回転(MACS)法を二重共鳴に拡張した研究を報告する。

コイルが小型化することで、従来は到底達成できなかった程の強力なラジオ波を核スピンス系に照射することが現実的になった。そこで、強力なラジオ波を活かした、新しいパルスシ

2次元距離相関実験には、NOESYなどで用いられる3パルス法を用いた。図8が交換時間333msの時の2次元相関NMRスペクトルである。測定には一晚~12時間を要した。実際には行っていないが市販のプローブでは1週間必要である。対角ピーク以外に、各サイトのピーク間にいわゆる交差ピーク(cross peak)が観測された。この交差ピークの強度は距離と交換時間の関数であり、交差ピークの強度の交換時間依存性から各サイト間の距離を見積もることが可能である。図9にピークBの位置で2次元スペクトルを取り出したいわゆるスライススペクトル(cross section)の交換時間依存性を示した。交換時間が長くなるに

一ケンスをデザイン・実行することで、核スピン系から構造情報を抽出する試みも行った。ここで行ったことと、新たに明らかになった問題点について(C)で述べる。問題点を端的に述べると、

- (i) 高速なラジオ波変調が要求される点、および
- (ii) ラジオ波パルスの立ち上がり、立ち下がり時における過渡現象(トランジェント)がスピンドYNAMIXを乱している点

の2点が挙げられる。これは扱うラジオ波が強力になるにつれて、用いるパルス幅が短くなったため、従来はさほど影響を及ぼさなかったこれらのアーティファクトがもはや無視できない程度になってきたことを意味している。そこで(i)を解消するために行った、NMR 分光計の開発について(D)で、また(ii)に対処するために行ったパルス過渡現象の能動制御に関する研究を(E)で述べる。以上の研究開発を総合して、当初考案・計画していた多重パルス法、ORIMAS 法を実行した試みを(F)で報告する。

またプロジェクトの後半では、上記の研究開発の成果を実材料の NMR 測定へと応用していった。その中で新たに、薄膜状試料の固体高分解能 NMR 測定の必要性を見出した。薄膜状の試料をマジック角試料回転する試みについて、(G)で報告する。

4-2-(1)-A. マイクロコイル MAS のハードウェア開発

マイクロコイルとマジック角試料回転(MAS)を両立させるために、通常の固体NMR試料管(ローター)の中心部にガラスキャピラリー製の極細試料管を突き立ててローターごと回転し、極細試料管のみマイクロコイルに挿入される方式を採用した。この方式は同時期に国内外の研究者によっても研究開発が行われ、piggy-back 方式(図 10)という名称で認知されるようになった。

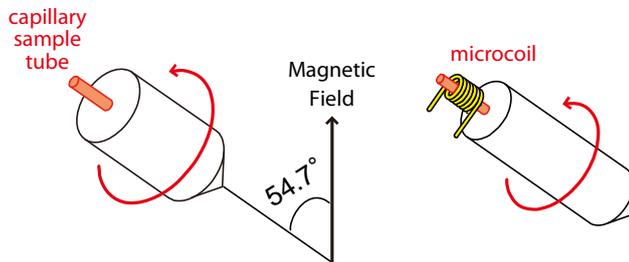


図 10: Piggy-back 方式によるマイクロコイル MAS の模式図。既存の MAS 用試料管にキャピラリー試料管を突き立てて回転させ(左)、回転するキャピラリー部分のみマイクロコイル内に収める(右)。

我々が開発したマイクロコイル MAS 用のプローブは、回路全体が500円玉程度の大きさの円盤型基盤に収まるコンパクトなものである点がユニークであり、既存のMASプローブやMASモジュールに「装着」することができる(図 11)。したがって既存ハードウェアの改造を最小限に抑えつつマイクロコイルMASを簡便・確実に行うことが可能になるという特徴を持っている。これを活かして、プロジェクトメンバーである東北大学・前川グループが所有する、Varian 社製 4mmMAS プローブにコイン型マイクロコイル MAS プローブを装着することを可能にした。これによりマイクロコイルMAS実験を東北大前川研究室で行うことが可能になった。

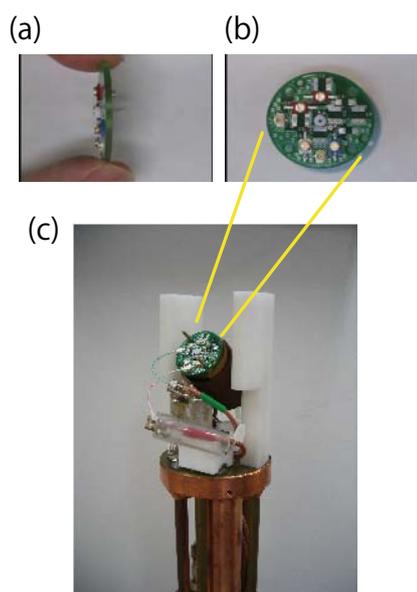


図 11: コイン型マイクロコイル MAS プロブの (a) 側面図および (b) 正面図。 (c) 前川グループ所有の 4mm MAS プロブにコイン型マイクロコイル MAS プロブを装着したところ。

また、従来はしばしば試料管が回転中にマイクロコイルに触れてクラッシュすることがあったため、マイクロコイルの配置に工夫を施し、ローターから突き出すキャピラリ試料管を極力短くすることにより、マイクロコイル内の試料をより安定にスピニングさせることができるようになった。その結果、最高試料回転速度 15kHz を達成した。

さらに実材料への適用を意識し、様々な四極子核 (共鳴周波数) 毎に対応したマイクロコイルプローブを開発するとともに、新たに二重共鳴マイクロコイル MAS プロブ用の回路基板をデザイン・開発した。図 12(a) にその回路図を、図 12(b)-(c) に基板デザインを示す。ここに共鳴周波数に対応したマイクロコイルと容量の表面実装キャパシタを実装することで、様々な核種に対応したマイクロコイル MAS プロブを簡便に製作することが可能となった。

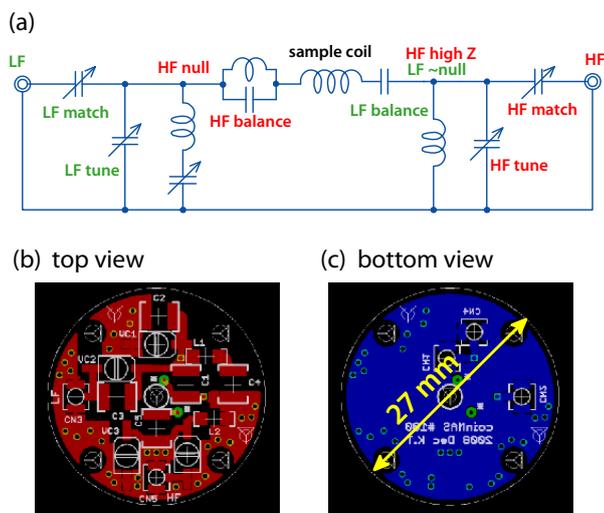


図 12: (a) 二重共鳴プローブ回路図。 High Frequency (HF) および Low Frequency (LF) のどちらに対しても平衡共振回路になっている。この回路を実現するコイン型マイクロコイル MAS プロブの基板の表面と裏面がそれぞれ (b) と (c)。基板サイズは直径 27mm、厚さ 1.6mm。

実材料への応用として、上記のマイクロコイル MAS プロブを用いて、前川グループで作製された微量な無機材料の NMR 測定を行った。具体的には、二次電池の評価を目的としてリチウムイオン二次電池の代表的正極材料、 LiCoO_2 をターゲット材料と選定した。まず、Pulsed Laser Deposition (PLD)法を用いてガラス基板上に作製した LiCoO_2 の薄膜 (膜厚 ~ 500 nm) 試料の構造を解析するために、剥離した薄膜の粉末試料 ($\sim 0.1\text{mg}$) の ^7Li マイクロコイル MAS NMR を行い、薄膜作製時のガラス基板の温度等、異なる作製条件で作製した薄膜試料の ^7Li マイクロコイル MAS NMR スペクトルに差異を見出した (図 13)。これは薄膜のミクロな構造が、作製条件により様々な形態をとることを示唆している。この成果は、マイクロコイル MAS により初めて固体 NMR 測定が可能になり、さらに材料に関する新たな知見を得るに至った重

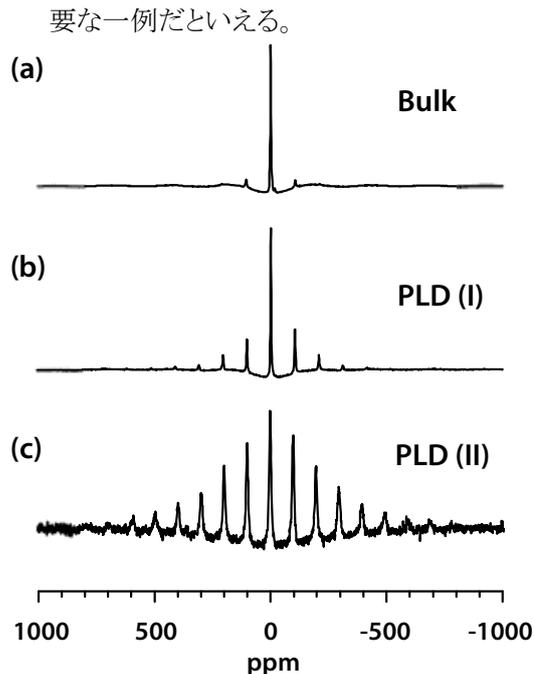


図 13: 7T の磁場下で測定した LiCoO_2 の ^7Li マイクロコイル MAS スペクトル。(a)は原材料のスペクトル。(b)および(c)は PLD 法によりガラス基板上に作製した薄膜試料から削り取った粉末試料のスペクトル。(b)と(c)では PLD 時のガラス基板の温度、および PLD 後の熱処理の仕方に違いがある。いずれの薄膜試料も、バルク状態とは異なるスペクトルを示しており、特異な構造を形成していることが示唆される。

また、マイクロコイルにより実現可能となった強力なラジオ波パルスを活かして、強力な照射でその性能の向上が予測されている MQMAS 法の実験的検証を行ったことも成果として挙げられる。

4-2-(1)-B. MACS 法の二重共鳴への拡張

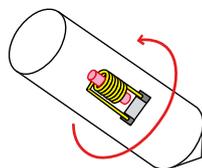


図 14: MACS 法の模式図。この方式では、MAS 用試料管に共振をとったマイクロコイルを挿入し回転させる。ラジオ波パルスの送信・NMR 信号の受信はワイヤレスで通常の MAS プローブを用いて行う。

また、マイクロコイルにより実現可能となった強力なラジオ波パルスを活かして、強力な照射でその性能の向上が予測されている MQMAS 法の実験的検証を行ったことも成果として挙げられる。

近年、マジック角コイル回転法 (Magic Angle Coil Spinning: MACS。図 14) と呼ばれるマイクロコイル MAS を実現する新たなアプローチが報告された。図 5 に示すように、MACS 法ではマイクロコイルとチップコンデンサからなる共振器を MAS 試料管に挿入し、試料をコイルもろとも回転させる。ラジオ波の送受信は既存 MAS プローブの試料コイルとの相互インダクタンスによる結合を利用してワイヤレスに行う。MACS 法は数々の長所を持っている。とりわけ既存の MAS プローブのハードウェアを改造する必要なくマイクロコイル MAS を実行できるため、広く普及する可能性を秘めている。

ところが従来、MACS 法では一重共鳴実験のみ可能であった。我々は MACS 法を二重共鳴実験に拡張することを試み、成功した。図 15(a) に 2 つの周波数で共振点を持つ二重共鳴回路を示す。この回路を、マイクロコイルと $1 \times 0.5 \text{mm}$ サイズのチップコンデンサを用いて組み上げ、(c) に示すようにホルダーで保持し、MAS 試料管に挿入、回転を行うことが出来るようになった。

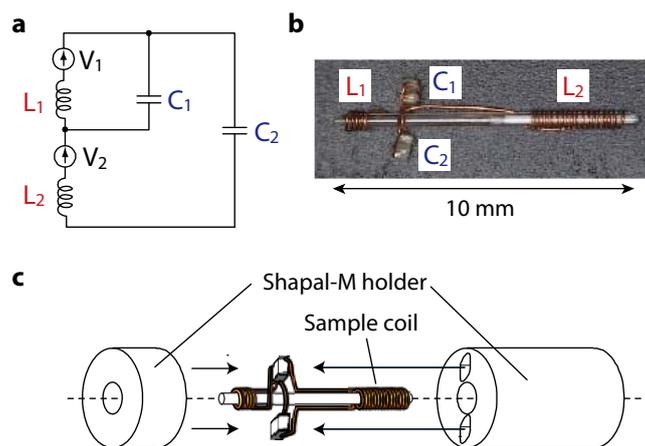


図 15: (a) 二重共鳴 MACS 共振器の回路図と(b)現物の写真。V1 および V2 はそれぞれ一次コイルとの相互誘導結合による起電力を表している。また、コイル L2 が試料用マイクロコイルの役割を果たしており、ここに微量粉末試料が入る。この二重共鳴 MACS 共振器を、(c)に示すようにホルダー(マシンナブルセラミックス、Shapal-M で作製)にセットしてローターに挿入し、コイル・試料回転を行う。

二重共鳴 MACS の応用例として、0.1mg の粉末アラニン (^{13}C ラベル) の ^{13}C CPMAS スペクトルを図 16 に示す。(a)は市販の 5mm CPMAS プローブを用いて測定したスペクトル、(b)が二重共鳴 MACS 法で得られたスペクトルである。ここでは両者とも同一のプローブ、同一の試料を用いている。すなわち、実験における唯一の違い二重共鳴 MACS 共振器を用いた点で、測定感度において約7倍のゲインが得られている。すなわち測定時間においては40~50 倍のスループットを実現している。

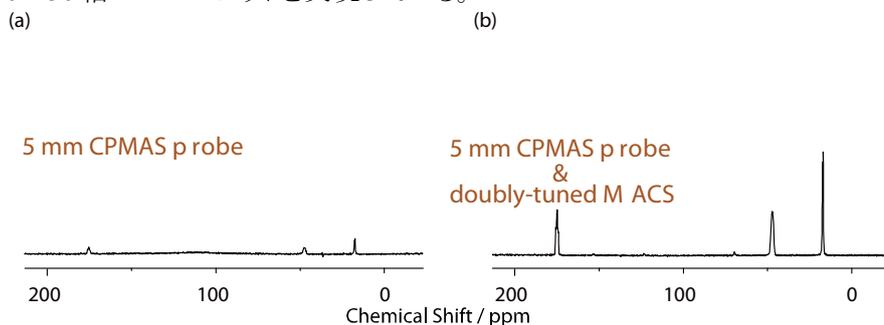


図 16 : 0.1mg ^{13}C ラベル粉末アラニンの CPMAS スペクトル。測定磁場は 7T で試料回転速度は 10kHz。(a)は市販の 5 mm CPMAS プローブを用いて測定したスペクトル。(b)は同一プローブ、同一試料を用いて二重共鳴 MACS 法を行い得られたスペクトル。

ここで開発した二重共鳴 MACS 法により、マイクロコイル MAS を用いた CPMAS 法、2次元交換 ^{13}C NMR 等のスタンダードな実験が、市販されている CPMAS プローブをそのまま改造することなく行えるようになった。この成果は、今後マイクロコイル MAS をより広く普及させるきっかけになると考えている。

4-2-(1)-C. 多重パルス法とその問題点

プロジェクト開始時に考案していた四極子核の新しい測定法 (ORIMAS 法) について、理論および数値シミュレーション上では、高強度のラジオ波を用いること

によって予期した通りの効果が得られることを確認しているものの、実験的な効果の確認には至っていない。状況分析の結果以下の問題点を洗い出した：

- (i) マイクロコイルを用いて強力なラジオ波の照射を行っているために、多重パルス実験における個々のパルスの時間幅が NMR では未踏の領域 (~100 ns) に達している。その結果、従来よりもはるかに厳しいハードウェア制御の時間分解能が要求されている。
- (ii) たとえ分光計レベルで正確な多重パルス照射を行っても、実際には試料内の核スピンスピン系に対して、ラジオ波パルスが意図したとおりに照射されない。すなわち、パルスの立ち上がり・立ち下り時において過渡現象（パルストランジェント）が起こるのは避けられず（図 17）、その影響はパルス幅が短くなるにつれて、また照射パルス数が多くなるにつれて深刻になる。

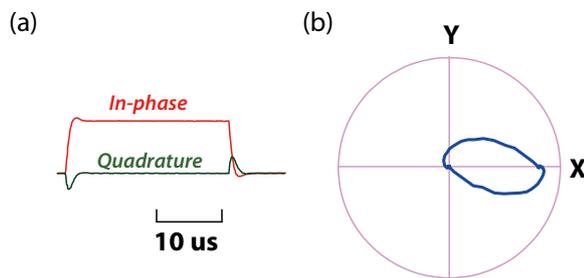


図 17：ピックアップコイルを用いて検出した、Q 値 100、周波数 100 MHz の共振回路内におけるパルスの応答。(a)直交復調によって、in-phase 成分と quadrature 成分をプロットした図と (b)その極座標表示。

ラジオ波パルスが意図したとおりに照射されない問題は、扱うラジオ波の強度が増し用いるパルス幅が短くなったため、従来はさほど影響を及ぼさなかったこれらのアーティファクトがもはや無視できない程度になってきたことを意味している。そこで以下、(i)を解消するために行った NMR 分光計の開発について(D)で、また(ii)に対処するために行ったパルス過渡現象の能動制御に関する研究を(E)で述べる。

4-2-(1)-D. 新規 NMR 分光計の開発

超強力なラジオ波照射の利用を前提とした多重パルス法の実現のためには、照射ラジオ波の振幅変調、周波数変調、位相変調を高速かつ自在に操る必要があった。また、その後考案していくであろう新しいパルスシーケンスを実際に実行するためには、柔軟にハードウェアを改造することの出来る NMR 分光計を所有することが望ましいと考え、独自に NMR 分光計を開発することにした。

その設計思想の独自な点は、NMR 分光計に必要とされるデジタル処理を全て、1 チップの Field Programmable Gate Array(FPGA)に行わせるところにある。FPGA はプログラム可能なデジタル半導体であり、ハードウェア記述言語により独自の回路を構築することが出来る（図 18）。

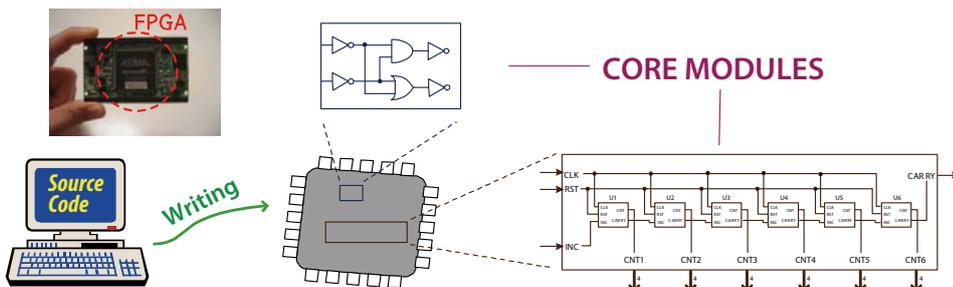


図 18：FPGA の一例（写真）と、プログラミングの概念図（イラスト）。デジタル回路をハードウェア記述言語により構築し、書き込むことにより、カスタマイズされた LSI が完成する。

我々は NMR 分光計を構築するために、

- ・パルスプログラマー
- ・ダイレクトデジタルシンセサイザ
- ・デジタル直交復調器
- ・デジタルフィルター
- ・コンピュータインターフェース

等のデジタルモジュールを開発した。これらデジタル処理部の大規模な回路群が約 2 cm 角の半導体にパッケージされたことによって、安価なコストで開発を行うことが出来た。またデジタル回路をプログラミングによって構築することが可能であるため、物理的な回路・配線を改変することなくシステムの改造やアップグレードが出来る、極めて柔軟性の高いハードウェアが完成した。

完成した分光計の概観を図 19 に示す。(a)は基板・配線が剥き出しになっており、実験をしながら柔軟に配線を変更できるようになっている。また(b)はこれをシャーシに収めたバージョンであり、必要最小限のコネクタをパネルに設置することで取り扱いを容易にしたものになっている。分光計は3つの独立したラジオ波出力チャンネルを備えており、それぞれ上限周波数 600MHz までのラジオ波パルスを出力可能であり、振幅・周波数・位相変調も可能になっている。変調の時間分解能は 25ns である。

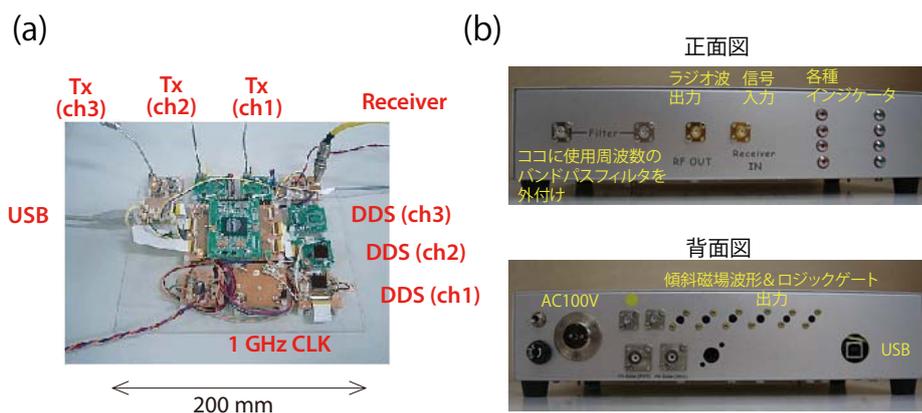


図 19 : FPGA 集約型分光計 (OPENCORE NMR 分光計) の概観。(a)シャーシなしタイプ、および(b)シャーシありタイプ。

我々はまた、分光計の制御のためのソフトウェアも開発した。ここでユーザーはパルスプログラムの記述、分光計への指令の転送、パルスプログラムの実行とデータの取得、データ処理を行うことが出来る。図 20 には、制御ソフトウェアのスクリーンショットを示してある。

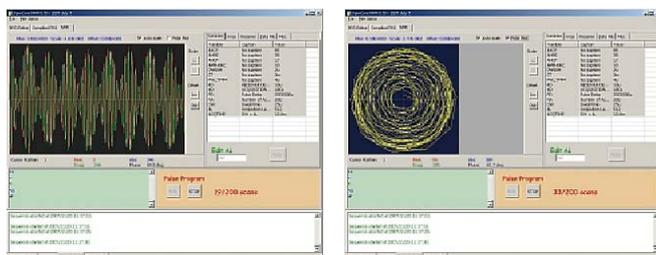


図 20: OPENCORE NMR 分光計制御ソフトウェアのスクリーンショット。

我々はこのプロジェクトで開発したFPGA集約型NMR分光計を OPENCORE NMR 分光計と呼ぶことにした。OPENCORE 分光計が、内外の研究者にとっても利用しやすくな

るよう、ハードウェア記述言語ソースコードや回路図・回路基板パターン等のリソースを公開するための Web サイトを開設した。

(<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bun/indiv/takezo/opencorenmr/index.html>)

4-2-(1)-E. 能動制御によるラジオ波パルス過渡現象の補償

ラジオ波パルスの立ち上がり・立ち下がり時には過渡現象(トランジェント)が起こるのは避けられず、この現象は、プローブの共振回路の Q 値が高いほど、またパルス幅が短いほどその核スピンドYNAMICSへの影響は深刻となる。この問題に対処するために、コイル内で実際に発生させたい任意のパルス波形を生成するための励起パルス波形を逆算するアプローチを考案した。その概念図を図 21 に示す。そのポイントは制御理論を NMR 共振回路に適用して、望まない過渡現象成分のみを逆相信号により打ち消す能動制御パルスをデザインすることにある。

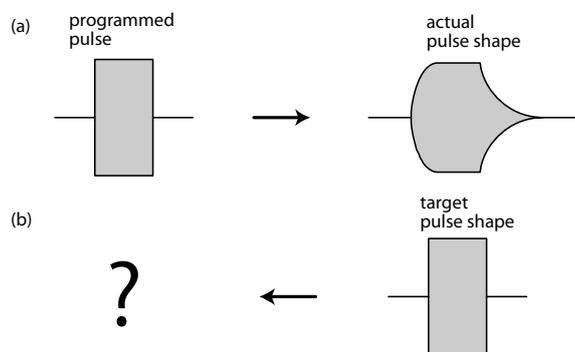


図 21 : (a) 例として、矩形のラジオ波パルスを生成しても (左)、実際にコイル内で発生するラジオ波パルスの包絡線に過渡現象が現れる (右)。(b)そこで発想を逆転させて、実際に核スピンス系に照射するパルス波形から、プログラムすべきパルス波形を逆算するアプローチを取る、過渡現象の能動制御の発想を取り入れた。

ラジオ波パルスの過渡現象には振幅トランジェントと位相トランジェントの2種類あり、最初は振幅トランジェントの能動制御に取り組み、後に振幅と位相トランジェントを同時に補償するアプローチを試みた。

線形システムの応答理論を振幅トランジェントに適用したところ、補償パルスの包絡線の形は、ターゲットとするパルスの包絡線の形から解析的に解けることを見出した。実際にコイル内に生成すべきラジオ波パルスの包絡線の形を関数 $V(t)$ で表すと、 $V(t)+T(dV/dt)$ が解となる。ここで (dV/dt) は関数 $V(t)$ の時間微分、また T は共振回路の減衰時定数で、共振周波数 ω と Q 値をもちいて $T=2W/\omega$ と表される。この結果を検証するために、共振周波数 $\omega=2\pi\times 102\text{MHz}$ 、Q 値 40 の共振回路を用いて、ガウス関数形の包絡線をもつラジオ波パルスの照射実験を行った。図 22 には、試料コイルの近傍に置いたピックアップ用コイルを用いて検出した、ラジオ波磁場をプロットしてある。ここで上式と上記の数値から求めた理論予想値 $T=125\text{ ns}$ として生成したパルスが最も理想的な形を生成出来ることを確認した。

$$V(t) + T (dV/dt)$$

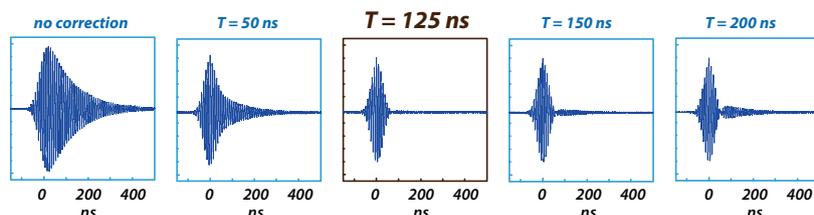


図 22: 能動制御を用いた、ガウス関数を包絡線とするラジオ波パルスの生成実験。回路の共振周波数と Q 値から求まる時定数 $T=125\text{ns}$ を用いて設計したパルスが、意図した通りの包絡線を生成している。

論文にまとめた能動制御に関する研究の成果は高く評価され、Journal of Magnetic Resonance 誌の表紙に掲載された(図 23)。また後に我々は、上記のラジオ波パルスの振幅トランジェントを補償する手法を拡張して、振幅トランジェントと位相トランジェントを同時に補償するアプローチを開発した(図 24)。この研究により、Q 値を損ねることなく、振幅・位相ともに正確にパルスを照射することを可能にした。



図 23: ラジオ波パルスの能動制御に関する我々の論文が Journal of Magnetic Resonance 誌の表紙を飾った。

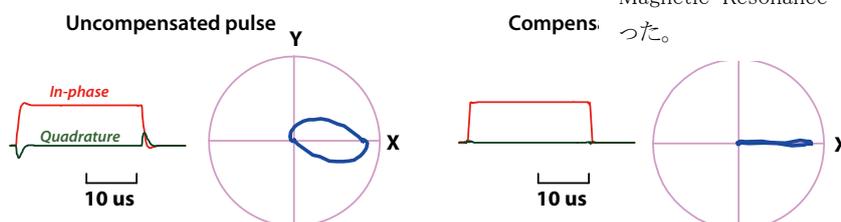


図 24: (左) 能動制御を行わない場合と (右) 行った場合のラジオ波パルスの in-phase と quadrature 成分、およびその極座標プロット。

能動制御によるラジオ波パルス過渡現象の補償により、回路の Q 値を下げずに意図するパルス波形を実現することが可能となる。したがってこの成果は上記 3) の強力なラジオ波照射を活かした多重パルス法に有用だけでなく、近い将来、NMR 全般における正確なラジオ波パルス照射のためのスタンダードな手法になり得る。特にクライオプローブ等の Q 値の高いプローブにおいては、その性能を存分に引き出した実験が可能となる。

4-2-(1)-F. ORIMAS 法の試み

上に述べた問題点のために、理論と数値計算上では働くことが予想されていた多重パルス法、ORIMAS 法の実証は予期せず困難を極めた。逆に言えばその困難さ故に副産物として、上記の数々の新規成果が生まれたともいえる。分光計の開発や飯島グループが行った、不完全なパルス下における核スピンドイナミクスの数値シミュレーション、能動制御の考え方等、プロジェクトを通して得られた成果を総合して取り組んだ結果として、得られた ^{23}Na 核の ORIMAS スペクトルを図 25 に示す。2次元スペクトルの等高線プロットが横長になっている点において、四極子相互作用二次の効果を消去することは出来ている。しかし

ながら、シミュレーションでこの結果を再現することは出来ず、現象を真に理解するには至っていない。何らかの予期せぬメカニズムが働いていると考えており、現在も考察を続けているところである。

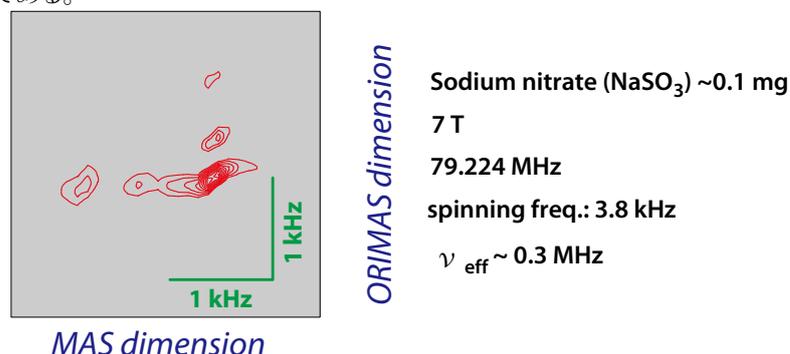


図 25: 亜硝酸ナトリウム粉末における、 ^{23}Na 核の ORIMAS スペクトル。マイクロコイル MAS を利用して測定。

4-2-(1)-G. 薄膜試料の新しいマジック角試料回転測定法

材料開発に資する固体高分解能 NMR という観点から、薄膜状試料の測定を行うためのアプローチを模索していた。薄膜はその組成・膜厚・積層構造等をコントロールして成膜することにより、デバイスとして様々な機能を発現する。NMR 分析が可能になれば、X 線回折、赤外・可視・紫外線吸光、電子顕微鏡、ラマン分光等で得られる構造情報を補完する重要な役割を担うことが出来ると期待される。ところが薄膜はその性質上、試料の量が限られるだけでなく、試料の形状が従来の MAS 法と相容れないために、固体 NMR による分析例はこれまでにごく僅かである。そこで我々は、円盤型の薄膜をそのままマジック角で回転する新しいアプローチ、Disk MAS 法を考案した。その概略を図17に示す。

Disk MAS 法では、円盤状の基材上に成膜した試料を MAS 試料管の上部に取り付け、円盤を MAS 試料管もろとも回転させる。アタッチメントの形状を工夫することで、円盤形薄膜試料を安定的に回転させることに成功した。直径12mm の円盤型試料の場合、回転速度7kHz を、また直径 7mm の場合は回転速度 14.2kHz を達成した。NMR 実験は、回転する薄膜試料部分の周囲にコイルを配置し、共振回路を構成することにより実現可能となった。デモンストレーションとして、リチウム薄膜電池の正極材料として用いられるコバルト酸リチウムの ^7Li 核 Disk MAS 測定を行うことに成功した(図 26 のスペクトル)。また、薄膜を熱処理することによって、共鳴線の形に変化が現れることも見出した。Disk MAS 法により、薄膜試料の ex-situ キャラクターゼーションが、固体 NMR の分野でも現実的になったことを意味しており、他の分析法では得られないような、電子状態や磁性に関する情報が取得できると期待される。

⁷Li Disk MAS

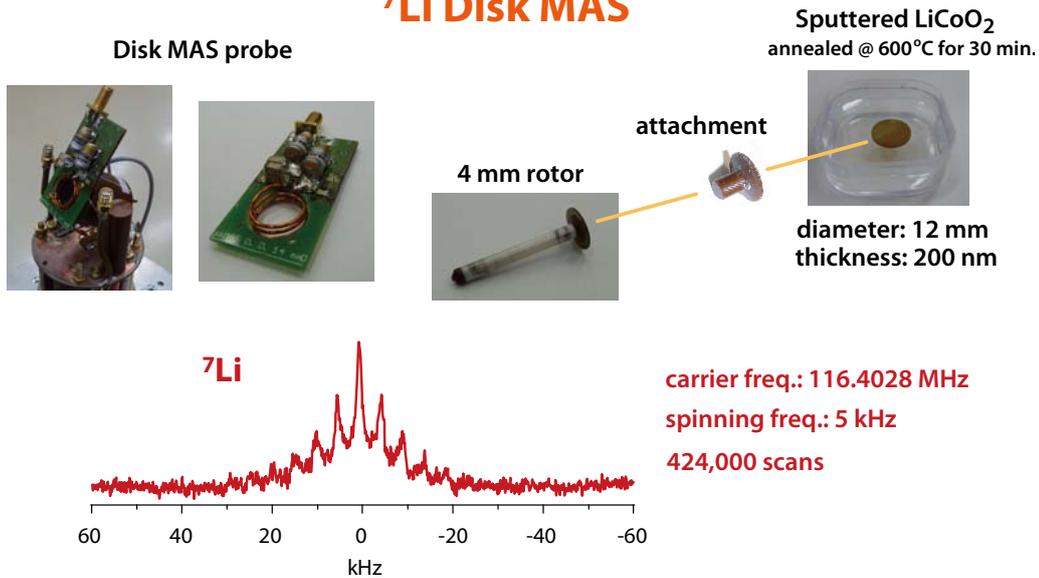


図 26: 薄膜試料の ex-situ キャラクターゼーションのために開発した、Disk MAS 法の概略。

4-2-(2). 研究成果の今後期待される効果

微量試料の固体高分解能 NMR 測定への期待は高く、我々が開発したマイクロコイル MAS のハードウェアは材料科学のみならず、病理学的研究、天然物の分析や地質学的研究等、幅広い分野の研究者が興味を示しており、今後プロジェクトの成果を活用することが出来ると考えている。特に、MACS 法を二重共鳴実験に拡張することに成功した点を重要視している。これによりマイクロコイル MAS を用いた CPMAS 法、2次元交換 ¹³C NMR 等のスタンダードな実験が、市販されている CPMAS プローブをそのまま改造することなく行えるようになった。この成果は、今後マイクロコイル MAS をより広く普及させるきっかけになると考えている。

OPENCORE NMR 分光計については、その仕様、設計、ハードウェア記述言語のソースコード、回路図、基板パターン、制御ソフトウェア等を Web サイトに公開して、世に活用を促している。既に興味を持った国内外の多くの研究者から問い合わせを受けており、今後 OPENCORE NMR 分光計を利用した新たな分析が促進されると期待できる。

また能動制御によるラジオ波パルス過渡現象の補償により、共振回路の Q 値を下げずに意図するパルス波形を実現することが可能となる。したがってこの成果は、本プロジェクトでアタックした強力なラジオ波照射を活かした多重パルス法に有用なだけでなく、近い将来、NMR 全般における正確なラジオ波パルス照射のためのスタンダードな手法になり得る。

Disk MAS 法については、これまでほとんど行われてこなかった固体 NMR による薄膜デバイスのキャラクターゼーションを広めて、材料・デバイス開発に資する新たな分析手段として活用することが出来ると考えている。

4.3 クライオコイル MAS の個別要素技術(日本電子株式会社 水野グループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究の申請段階では、クライオコイル MAS の実現性、つまり、その感度向上に至る戦略の有効性は全く実証されていなかった。つまり、回転試料系を室温付近に置きつつ、かつ検出系を極低温下に置くシステムが実現出来るのか、それによって真空断熱機構の設置による検出コイルのフィリングファクターの低下を補って余りある本質的な意味で

の感度向上の結果を得ることができるかという疑問があった。本研究では、試作機の製作と実験によって、市販機と比較しての本質的な感度向上効率(試作1号機、2号機共に4倍)の成果を得た。以下に、本同研究で開発した個々の要素技術について、詳細に内容を報告する。

4-3-(1)-A. 冷却システムの構築

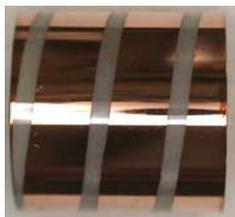


図 27: サファイヤにメッシュ形成したコイル



図 28: ボビン

そもそも、マジック角に傾いた試料回転システムと検出コイルなどの冷却システムを両立することには機械設計的な困難が予想された。我々は研究代表の竹腰の強力なリーダーシップの下、試料回転システムに Chemagnetics 5mm 試料管回転システムを転用することを決め、当該の試料回転システムの寸法形状とワイドボアの寸法形状における機械設計の可能性を3次元 CAD などを用いて検証し、詳細設計を行った結果、実施の可能性を見出した。具体的には、Chemagnetics 5mm 試料回転機構を上下に分割して、試作機に取り付けて軸合わせする仕組み(「分割式試料回転機構」)を用いて、これにより 8kHz の回転速度を達成した。

次いで、我々は、冷却システムの検討を行った。当初案では、検出系を検出コイルも含めて、すべて液体ヘリウム浸潤させることを検討していたが、周辺からの入熱による液体ヘリウムの蒸発量などを勘案すると立ち上げに非常に時間を要し、電気部品の設置が困難であることなどの理由から断念した。そこで、溶液 NMR のクライオプローブなどで行われている方式(液体ヘリウムのフローさせて、プローブ上部の熱交換器において、

目的とする検出コイルの冷却を行う)を採用し、設計を行った。

冷却システムおよび、プローブ上部の検出系周辺の真空隔壁等の材質については、当初は非磁性金属(SUS316 などの材料)の採用を考えていたが、非磁性の性質だけでなく、電気伝導性が無く、かつ熱伝導率も低く、軽量で堅牢な機械的強度をも考慮に入れて検討した結果、主として GFRP(ガラス繊維強化プラスチック)製の材料を採用した。

検出コイルに関しては、絶縁体で制作したボビンの円筒上に無電解銅めっき処理で、製膜したものを光リソグラフを利用してソレノイドコイルとして整形したものを使用した(図 27)。冷却に用いたボビンは、シルクハットのような形をしており(図 28)、つばにあたる外側の平面と熱交換器(無酸素銅製で、液体ヘリウムの流路が内蔵されている)を比較的薄い金属板などで作った導熱体で接続することで、コイルはおよそ 10K まで冷却出来るようにした。

ボビンの材質は、いろいろな素材で験的な検討を加えた結果、最終的にはサファイヤを採用した。これは、サファイヤが、極低温で熱伝導性が高いこと、また誘電損失が小さく、ラジオ波磁場を照射した際のロスが小さく、コイル Q を向上するうえで有利に働くためである。

このような技術的工夫を実施した試作 1 号機を製作し、室温下で試料回転機構を動作させながら NMR 信号検出コイルを有効に冷却するという、基本的な機構を実証することができた。

4-3-(1)-B. 低温デュプレクサーの開発

試作 1 号機において試料を室温下で回転させながら NMR 信号検出コイルを有効に冷却することができるようになったが、そのままでは、まだ感度の本質的向上には不十分であり、信号のプリアンプの温度を低温にすることが必要である。つまり、NMR 信号は通常、 μV オーダーの誘導起電力として検出コイルによりピックアップされるが、そのままでは、データ処理の際に通過する AD コンバーターにおいて、信号としての有効なビット数を稼ぐことが

できない。そこで、微小な信号を増幅するためのアンプが必要になるが、この初段のアンプ(プリアンプ)における付加雑音が増加することにより、NMR 信号は劣化する。つまり、NMR の本質的な感度向上のためには、コイル温度を低下させるだけでは不十分で、プリアンプも同時に雑音温度を下げる必要がある。そこで我々は、低温で低雑音特性の素子として GaAs 系の半導体を使った HEMT(高速電子移動度トランジスタ)を用いた市販のプリアンプを購入し用いることを考えた。

コイルとプリアンプの間には、通常、NMR 信号励起のためのラジオ波照射と照射後にあらわれる NMR 信号の受信を切り替える送受信切替器(デュプレクサー:duplexer)が挿入される。デュプレクサーは、高出力高周波パルス照射時はプリアンプには電力を流さないようにし、低出力の核磁化信号検出時にだけプリアンプに電力を送るようにする機構で、その制御はダイオードやスイッチを用いて受動的・能動的に行われる。パルス照射時にプリアンプに流れる電力をリーク電力という。リーク電力は、プリアンプに内蔵された素子を損耗させないレベルに抑えられている必要がある。リーク電力の大きさの制限は用いるプリアンプの入力可能電圧に制限されるが、低温低雑音プリアンプに内蔵されている HEMT 素子のショットキー接合ゲートは、入力電力に対してきわめてデリケートであり、そのセーフリミットは 1mW のオーダーである。しかし、通常に用いられているシリコンダイオードを使ったデュプレクサーでは、プリアンプへのリーク電力をそこまで抑えきれない。また、本質的な問題として、シリコンダイオードは 80K 以下では半導体としての性質を失ってしまいデュプレクサーとして機能しないという問題があった。

そこで、我々は、まず、4K 程度の極低温でも動作可能なダイオードとして、GaAs 系のダイオードに着目した。デュプレクサーのプリアンプまでの伝送線路にゲートとして GaAs PIN ダイオード、GaAs Schottky ダイオード、そして RF MEMS スイッチを段階的に配置する

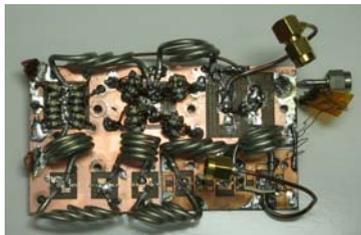


図 29: duplexer 写真

ることによって、上流の素子が下流の素子を保護させつつ、徐々にプリアンプに流れる電力を低減し、これによって、300MHz の搬送周波数で 100W の RF 入射電力に対して、プリアンプへのリーク電力を 1mW 以下に抑え、以て、プリアンプをクライオプローブの内部に導入・運用することを可能にした(図 29)。

この低温動作可能なデュプレクサーを用いてプリアンプを検出コイルに接続し、検出系全体(コイル～デュプレクサー～プリアンプ)を冷却することで(コイル温度 14K, アンプ設置温度 30K 以下)、 ^1H (観測周波数: 300 MHz)に対しての感度向上率として 4.0 倍を達成することができた。また、これらの要素技術を用いて、試作2号機を当初目標としての無機物の低周波数核種である ^6Li (観測周波数: 44 MHz)の観測用に作製し、 ^6Li についても感度向上率 4.0 倍を達成出来た。

4-3-(1)-C. マジック角精密調整シムコイルの開発

固体 NMR においてマジック角回転法(MAS)は、内部相互作用の空間部分のうち、外部磁場と試料回転軸との為す角度 θ に関する $P_2(\cos\theta)$ に依存した項を消去することにより、高分解能 NMR を可能ならしめる手法として定着している。従来、固体 NMR プローブにおけるマジック角の調整は、単純な接合機構(ウォームナット・ギヤ)などを用いた手動の機械操作によって行われてきた。そのような方法で得られる角度設定の精度は消去する相互作用が比較的小さな ^{13}C などでは充分であるが、四極子核(^{17}O , ^{27}Al etc.)の固体高分解能 NMR では、比較的大きな四極子相互作用(数 100kHz～数 MHz)があるために、マジック角のわずかな誤差によってもスペクトル分解能が悪くなる。四極子核の高分解能 NMR 法として注目される STMAS 法では、 ^{27}Al で、 $\pm 0.008^\circ$ 以内の誤差範囲が要求された例もある。これを既存の角度調整機構によって手作業でルーチン的に達成することは、非常な困難を伴う。また、本研究で作製したクライオコイル MAS においては、試料管と検出コイルの間に断熱真空層の壁を挿入するため、試料管の角度はプローブ筐体に対して固定されることが

望ましい。したがって従来の接合機構による機械的な MAS 角調整を用いることは難しいと考えた。

そこで、我々は、機械的な動作によらず、高精度かつ高再現的なマジック角の精密調整を容易に可能にすることができる方法(「X₀ シム法」)を考案した。この方法では、試料空間における外部静磁場方向(以下、Z 方向という)に対して、垂直な方向(以下、X 方向という)にコイル(シムコイル)を巻き電流を流すことで均一な静磁場を発生する。トータル静磁場は Z 方向と X 方向の合成によって与えられ、シムコイルに流す電流を変えることで、外部磁場全体と試料のなす角度を調整することができる。

我々はこのシムコイルを、ヘルムホルツコイル(鞍型コイルのペア)形状で仕様を検討した。外部磁場強度が 7 Tesla の場合、角度を 0.05°傾けるのに必要な X 方向の磁場は約 60 gauss である。この磁場強度は、ヘルムホルツコイルをワイドボア・プローブの最外周に設置したとき、丸線直径 1mm で約 100 ターンのコイルに 4.4 A の電流を流すことに相当し、大きな体積が必要となった。そこで我々は、コイルを断面形状が矩形状の平角線によって作ることを考えた。平角線は、通常よく用いられる丸線と比較して、線と線の間空隙が無く、稠密性に優れることから、(1)設置空間あたりの磁場強度を大きくでき、(2)熱伝導性・堅牢性に優れ、(3)単一層で巻けることからコイル形状が理想形に近似し、スペクトル分解能への影響を少なくできる、という長所を有し、多数ターンの鞍型コイルに適用するに相応であると考えた。

市販のワイドボア 300 MHz 二重共鳴 H-X MAS プローブに対して用いることが出来るようにマジック角調整シムコイルおよびボビンを設計し、このシムコイルを装着したプローブにおいて、KBr を試料としてシムコイルに流す DC 電流を変化させながら ⁷⁹Br NMR、および ¹³C NMR を測定して、シムコイルに流れる電流を変化させることにより、スペクトルの線形の変化が、試料回転軸の角度変化に対応することが確認された。この開発は、クライオコイル MAS における重要な周辺技術として位置づけられる。

4-3-(2). 研究成果の今後期待される効果

感度向上のニーズは NMR 技術にとって普遍的であり、本研究で開発した要素技術は、今後、他の要素技術(たとえば、超電導検出コイルの適用、極細高速スピニングなど)と組み合わせることで、さらなる高性能化が期待できる。例えば、直径 1mm の極細高速スピニング試料管の成果として得られた信号の高分解能化およびサイドバンド数の低減によるセンターバンドへの信号強度の集中による感度の向上に、本開発成果を組み合わせることは、さらなる本質的な NMR 信号感度の向上をもたらす。具体的な数字を示すと、1mm 試料管により ¹⁴N の観測を行ったところ、試料重量あたりの感度が従来より 20 倍向上した結果が示されている。本開発を同時に行うことで、さらに約 4.0 倍の感度向上が加わるために、感度向上率は 80 倍となる。これは、測定時間でいえば、6400 倍の時間短縮につながる。従来機では 17 年以上かかった測定が 1 日で達成できるインパクトは非常に大きい。

4. 4 実材料への応用(東北大学 前川グループ)

(1)研究実施内容及び成果

前川グループは、装置開発までの期間、本研究グループで保有する固体高分解能 NMR 装置を用いて、高感度化測定により大幅な改善が期待できる評価材料系の選定を行うとともに、開発装置を用いた実材料評価を行う。機能性酸化物材料の低感度核種による構造解析法の最適化、半導体ナノ粒子における測定核種の選定と測定条件の確立を行なった。

4-4-(1)-A. 低感度核種における NMR の検討

クライオプローブ、マイクロコイル MAS 評価対象材料の選定に当たり、イオン伝導体、電池、エネルギー関連材料を対象とした材料、観測核選定を行なった。代表的イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の酸素欠陥構造解析を、Y-89核をプローブとしてMAS-NMR測定を行なった。エネルギー関連酸化物系結晶材料では結晶格子中の欠陥の存在と、その形態が物性を決める大きな要因である。低感度核種であり従来測定の容易でなかった Y-89 NMR 測定の結果、図 30 に示すように酸素空孔の優先生成と、そのイオン伝導度との相関が NMR により明らかにできることがわかった。YSZ のような蛍石型酸化物結晶では点欠陥を介した拡散によりイオン伝導が発現するため、ドープイオン周辺の欠陥構造の解明が重要である。高磁場 ^{89}Y 核専用プローブにより、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)について Y^{3+} イオンの配位数とその組成変化を初めて定量することに成功した。 Zr^{4+} イオン周辺に優先的に酸素欠陥が配置され、10 mol% Y_2O_3 以上から Y^{3+} イオン周囲の欠陥が生成することが明らかになり、YSZ の伝導度の組成変化を微視的に説明した。その結果、酸素空孔の優先生成と、そのイオン伝導度との相関が NMR により明らかにできることがわかった。これにより、酸化物材料中の欠陥をターゲットとした固体高分解能 NMR 測定を評価対象の一つとしてあげることができた。

4-4-(1)-B. ナノ粒子を対象とした材料・観測核選定

微小な尺度領域で物質を制御する技術がさかんに研究されるようになった。寸法 1nm 台以下の超微小領域では量子力学の法則によりエネルギー準位は離散化し、物質のさらに広範囲な性質を持つ可能性が高まる。超微小な領域で原子の配置の制御と均一な物質の大量作製ができるようになれば、その特異な性質を様々なことに応用できるようになると考えられる。近年、溶液法によって微小な物質であるナノ粒子が大量に合成されている。特に直接遷移型半導体である CdSe のナノ粒子は、大きさを変えるだけで可視光領域の全域にわたって発光波長を制御できることから、最も研究されているナノ粒子の一つである。しかし、寸法は5%程度の分散を持ち原子配置まで制御するにはいたっておらず、発光特性の理解や表面修飾による高機能化には原子数を揃えることで原子配置まで制御したナノ粒子が必要である。構成原子数と化学量論比まで正確にそろえた 1nm 台の化合物半導体ナノ粒子、 $(\text{CdSe})_n$ を、巨視的な量の合成が可能な溶液法によって作製し、原子数に依存した安定性を解析することを目的とした。

$(\text{CdSe})_{34}$ ナノ粒子は、 CdSO_4 水溶液とメタノール、オクチルアミン混合物と Na_2SeSO_3 水溶液を混ぜ合わせた後にトルエンをすばやく加えよく振り混ぜ、暗所にて室温で静置することで得られる。 $(\text{CdSe})_{34}$ トルエン溶液を原料とし、 $(\text{CdSe})_{34}$ トルエン溶液にオクチルアミンを 2:1 の比率で混合し、室温で攪拌し続けると 1 日たたずして図 31 に示すような波長 350nm に鋭い吸収ピークが見られるようになり、 $(\text{CdSe})_{34}$ よりも小さな粒子が成長する。この

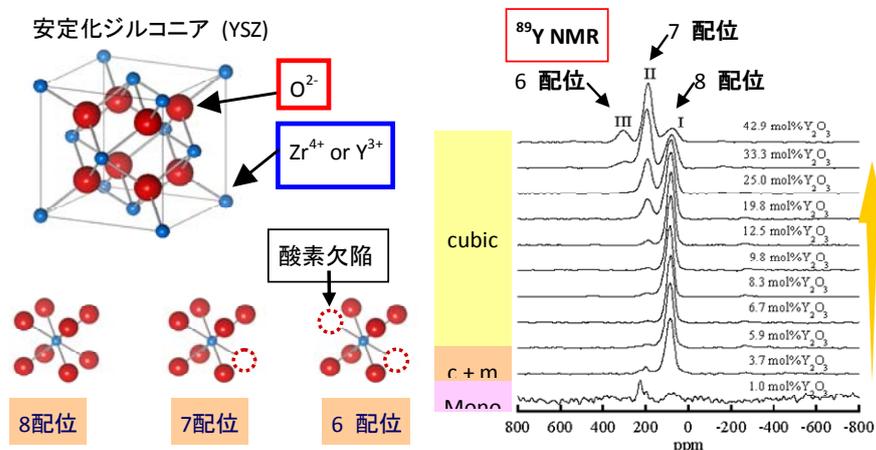


図 30: イットリア安定化ジルコニアの ^{89}Y MAS-NMR スペクトルによる酸素欠陥同定結果

たところ、 $n=13$ にピークが出現した。このため、粒子を $(\text{CdSe})_{13}$ と判定した。

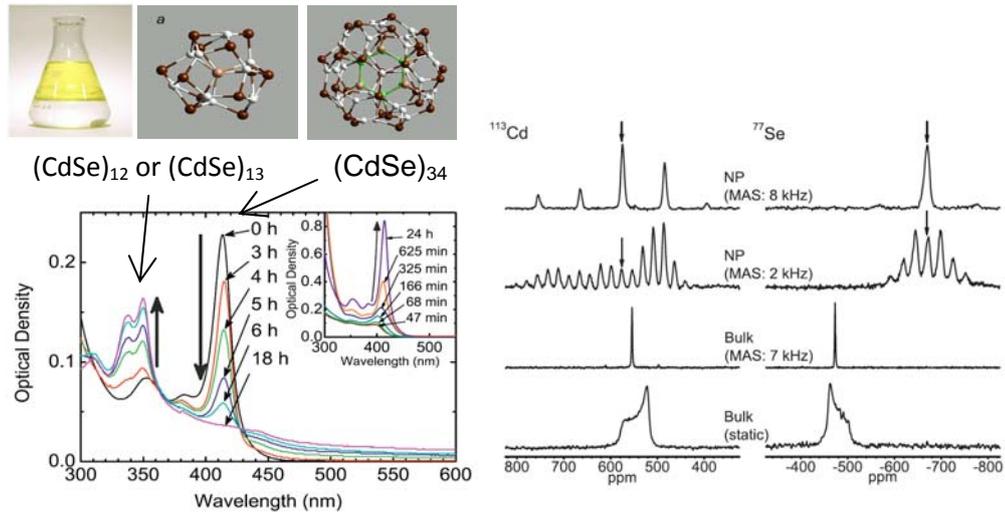


図 31: 溶液中で大量合成された CdSe ナノ粒子とその ^{113}Cd , ^{77}Se NMR スペクトル

作製した CdSe ナノ粒子は周期的配列を持たない上に配向して単結晶化せず、大きさが 1nm 大と極めて小さいため透過型電子顕微鏡や X 線回折による構造解析は極めて困難である。そのため NMR により構造解析を試みた。対象となる ^{77}Se と ^{113}Cd はスピン 1/2 の NMR に適した核であるが、存在割合が低く感度が悪い。そこで、これらは高感度測定に適した核種であると考えられる。

$(\text{CdSe})_{13}$ の ^{77}Se と ^{113}Cd NMR 測定では、閃亜鉛鉱構造であるバルク CdSe とは異なる位置に鋭い信号が一本のみ観測された。 $(\text{CdSe})_x$ の測定では、 ^{77}Se は二本、 ^{113}Cd では一本のみ観測された。 ^{77}Se NMR で高磁場側のピークの異方性が高いことと CP-MAS から強度が増大する時間が早いことから、ナノ粒子の表面を構成する Se からの信号である。 $(\text{CdSe})_{34}$ は ^{77}Se では 3 本、 ^{113}Cd では 1 本の鋭いピークが観測されたが、NMR 測定後の試料の光吸収スペクトルは線幅が広がってピークが消失し、吸収端は 500nm 程度に現れたことから、NMR 測定中に試料が変質した可能性がある。NMR 測定ではバルク結晶から大きくずれた位置に数本の鋭いピークを観測し、試料が高い単一性と対称性を持つことがわかった。原子配列の解析結果として、大きな異方性及び緩和時間とプロトンとの強い相関から Se が粒子の外側を占め、球形に近い殻状に配列していると解釈した。その内部を残りの Se 及び Cd が占める。質量分析結果とも併せて、試料は $(\text{CdSe})_{34}$ が分解して生成する $(\text{CdSe})_{13}$ と同定した。ナノ材料における物性評価・構造解析が重要性を増している。近年、X 線回折や透過電子顕微鏡による評価では組織のコヒーレント長の低下により急速に分解能が低下することが多い。一方で、NMR は短距離構造敏感な手法であるため、ナノ粒子の解析に向いている。NMR 信号のケミカルシフトは基本的に再近接原子の数・種類・幾何学的配置によって決まるため、一般的に、材料のナノ化により分解能が低下しない。これにより、ナノ粒子をターゲットとした固体高分解能 NMR 測定を評価対象の一つとしてあげることができた。

4-4-(1)-C. 産業廃棄物中の環境規制物質を対象とした材料・観測核選定

石炭灰の発生量は、2004 年度で 697 万 t であり、このうち再資源化量は 631 万 t と、リサイクル率は約 91% となっている。利用先としては、セメント原料、肥料、土木材料、建築用骨材、路盤材、再生アスファルトなどとなっている。鉄鋼スラグと同様に、セメント等の需要の低減に対応するため、新たな用途先の開拓が課題となっている。石炭灰の主な化学成分は、シリカ、アルミナであり、その他金属元素が酸化物の形で取り込まれている。このため、鉄鋼スラグと同様に、無機物として

骨材利用などを中心にリサイクルされている。現在、土壌改良材等、新規用途の拡大に向けた技術開発について検討が進められている。また利用に当たり、含有する元素（例えば、ホウ素など）に留意し、必要に応じて、それらの挙動の解明や除去方策について検討するなど、信頼性の確保に向けた取組みを推進することも考えられる。なお、このような取組みは、他の副産物を含めて、関心のある元素に着目して、その存在状態や挙動等について解明することにより、リサイクル技術の開発に貢献するものと考えられる。

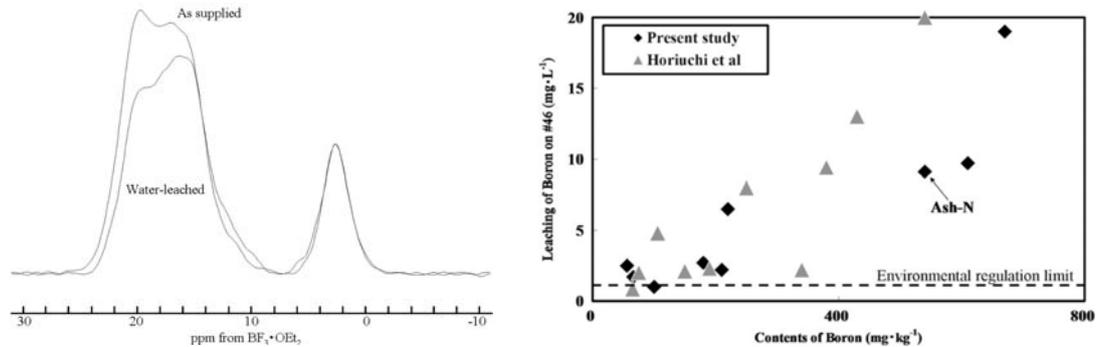


図 32: 火力発電所から排出された石炭灰(Ash-N)の ^{11}B NMR スペクトルと灰中のホウ素濃度

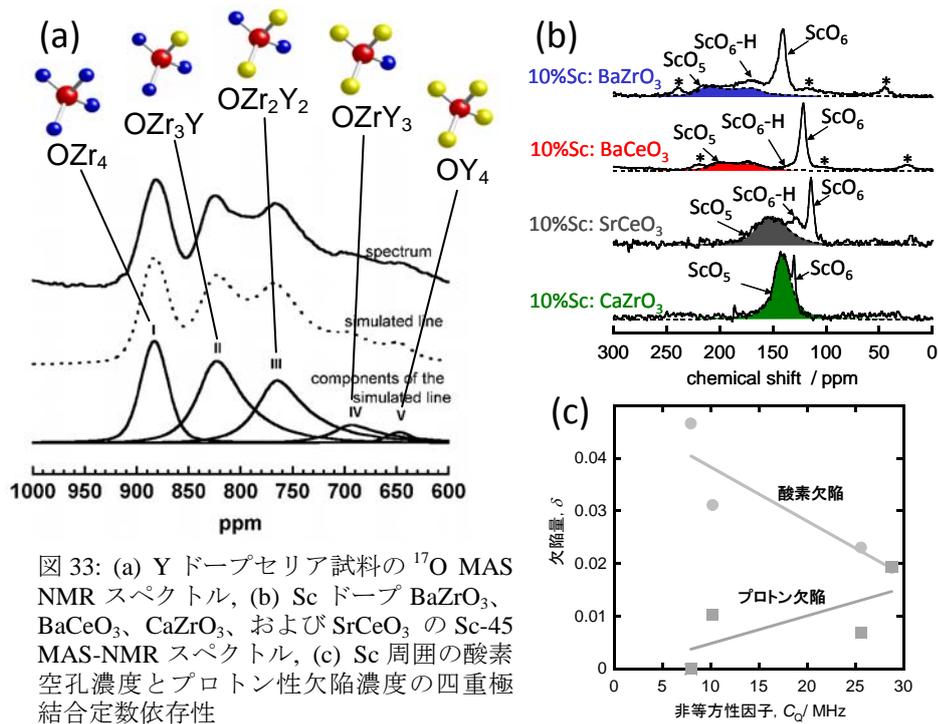
そこで、今回新たに環境規制物質となったホウ素について、石炭灰中の微量ホウ素の状態分析を行った。図 32 には、火力発電所からの石炭灰に水による溶出を行った試料の ^{11}B MAS-NMR スペクトルを未処理のものと重ねて示した。20ppm 付近の BO_3 ユニットからのピークと 2ppm 付近の BO_4 ユニットからのピークが分離して観測された。未処理の石炭灰と比較して BO_4 ユニットの強度がほとんど変化していない一方で、 BO_3 ユニットの強度が若干低下している。石炭灰中には CaO 成分が高濃度で含まれていることと核四重極パラメータとの比較により石炭灰表面に析出・濃化しているほう酸塩結晶成分は $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 類似結晶である可能性が高い。浸出処理による BO_3 強度の低下は石炭灰表面の $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 類似結晶の優先的溶解で説明できることがわかった。ホウ素の土壌、水質環境基準(1ppm)を考えると、ホウ素試料中濃度が 10ppm 以下の低濃度でもその溶出挙動が大きな問題になる。ここで、高感度核である ^{11}B を用いることで、非常に低濃度に含まれる元素の状態分析が石炭灰において行えることが明らかになった。これにより、環境規制物質を極微量含む廃棄物をターゲットとした固体高分解能 NMR 測定を評価対象の一つとしてあげることができた。

4-4-(1)-D. エネルギー関連材料を対象とした材料・観測核選定

蛍石型酸化物イオン伝導体は、低温作動可能な酸化物型燃料電池(SOFC)の電解質材料として注目されている。ジルコニア系、セリア系など酸化物イオン伝導体において、ドーパイオン周辺の酸素欠陥がイオン伝導に重要な役割を担っている。材料特性を向上させるため、イオン伝導度の組成・経時変化を理解し、酸素欠陥を微視的に観測することが必要である。酸化物イオン伝導体の O-17 NMR 測定はこれまで幾つか報告がなされているが、酸素周囲の陽イオンを定量した例はない。NMR 活性な ^{17}O への置換を目的に試料を真空容器中で脱気した後、40% ^{17}O 濃縮した水蒸気を容器に導入し、500°C、4h~24h 置換した。図 4 に 5mol%~30 mol% Y_2O_3 ドープ YDC 試料の ^{17}O MAS NMR スペクトルを示す。 Y_2O_3 ドープ量によりピークの形態が変化している。磁場強度の異なる装置(21.8T 及び 11.4T)を用いたスペクトルの比較より、YDC ^{17}O NMR の四極子は非常に小さいと考えられるため、図 4 に示したようにピークは 5 本存在し、全ての酸素サイトが分離、定量可能であることがわかった。

一方、ペロブスカイト型プロトン伝導体($AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, M: 希土類元素)は中温域で高いプロトン伝導度をもつため、中温作動 SOFC の電解質として研究されている。この材料のプロトン伝導度は A、B サイトのカチオンや添加元素の種類によって大きく変化する。種々のペロブスカイト型プロトン伝導体の添加元素周囲の欠陥構造を固体高分解能 NMR により解析する可能性を検討した。試料である Sc ドープ $BaZrO_3$ 、 $BaCeO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、および $SrCeO_3$ は固相反応により作製した。化学量論組成になるように秤量した原料を混合し、大気中 1473 K で 12 h 煅焼し、その後大気中 1723~1873 K で 12~24 h 焼結して試料を作製した。得られた試料を 1173 K の真空中で 48 h 熱処理し乾燥試料を作製した。 ^{45}Sc MAS(マジック角回転)-NMR 測定は JNM-ECA930 (JEOL)で行い、磁場強度 21.8 T、 ^{45}Sc の共鳴周波数 225.71 MHz、ロータ回転数 22 kHz で行った。化学シフト標準として 1M $Sc(NO_3)_3$ 水溶液を用いた。

図 33 に Sc ドープ $BaZrO_3$ 、 $BaCeO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、および $SrCeO_3$ の Sc-45 MAS-NMR スペクトルを示した。 $BaZrO_3$ 、 $BaCeO_3$ 、および $SrCeO_3$ では 3 つのピーク (I - III) が観測され、 $CaZrO_3$ では 2 つのピーク (I、III) が観測された。ピーク I は 6 配位の Sc: (ScO_6)、ピーク II はプロトン性の欠陥を含む ScO_6 : (ScO_6-H)、そしてピーク III は 5 配位: (ScO_5) であると帰属された。図中に斜線で示したように、 ScO_5 によるピークの線幅が A、B サイトのカチオンの種類によって変化していた。 ScO_5 の線幅は核四極子結合定数 C_Q によって決まり、 ScO_5 の C_Q の値は $BaZrO_3$ 、 $BaCeO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、および $SrCeO_3$ の順で小さくなっていった。 C_Q の大きさは Sc の場所での電場勾配の大きさに直接比例し、電場勾配が大きければ C_Q の値も大きく、幅広なピークになる。A、B サイトのカチオンの種類によって ScO_5 の C_Q の値が変化したことは、同じ 5 配位の Sc でも A、B サイトのカチオンによって電場勾配の大きさが変化することを示唆している。Sc ドープ $CaZrO_3$ と $SrCeO_3$ では ScO_5 多面体がより等方的であるため電場勾配が小さくなっており、Sc ドープ $BaZrO_3$ と $BaCeO_3$ では ScO_5 多面体の異方性が大きいと電場勾配が大きくなっていると考えられる。真空乾燥試料の NMR スペクトルより求めた Sc 周囲の酸素空孔濃度とプロトン性欠陥濃度を四重極結合定数に対してプロットした図を示した。 ScO_5 多面体がより等方的な $CaZrO_3$ と $SrCeO_3$ では、 $BaZrO_3$ と $BaCeO_3$ と比較して酸素空孔濃度が高くなっており、 ScO_5 多面体の異方性が酸素空孔の安定性や H_2O との反応性に関係していることが示唆された。これにより、燃料電池関連材料をターゲットとした固体高分解能 NMR 測定を評価対象の一つとしてあげることができた。



4-4-(1)-E. マイクロコイルプローブを用いた実材料への応用研究

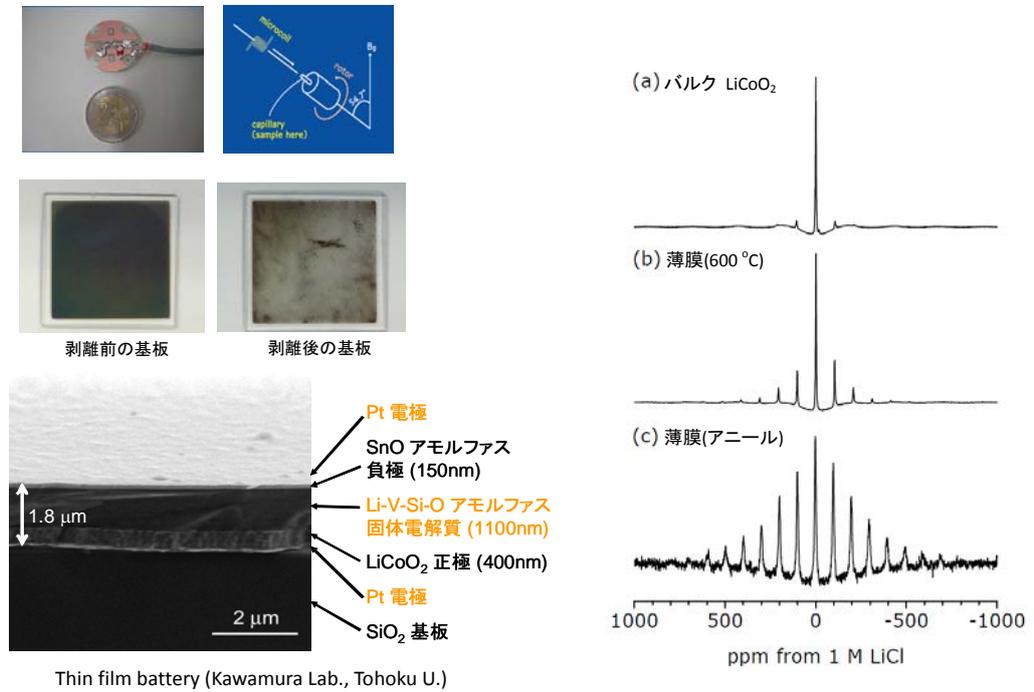
マイクロコイルプローブを用いた実材料への応用研究について、H21 年初頭からの測定を目指して、前川・武田グループでマイクロコイル測定プローブの共同開発を開始した。対象とするべき材料としてこれまでに検討してきた材料は上記に例を示したの通りであり、

1. 半導体ナノ粒子 (^{113}Cd , ^{77}Se)
2. 水素貯蔵材料 (^1H , ^7Li , ^{11}B NMR 測定)
3. リチウムイオン伝導体 (^6Li , ^7Li , ^{11}B , ^{27}Al)
4. プロトン伝導体 (^1H , ^{45}Sc)
5. 酸化物イオン伝導体 (^{17}O)
6. 無機ガラス (^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al)

である。武田グループで開発されたマイクロコイル MAS プローブを用いることにより、前川グループで作製された微量な無機材料の NMR 測定を行った。具体的には、二次電池の評価を目的としてリチウムイオン二次電池の代表的正極材料、 LiCoO_2 をターゲット材料と選定した。図 34 に示すように、Pulsed Laser Deposition (PLD)法を用いてガラス基板上に作製した LiCoO_2 の薄膜(膜厚 ~ 500 nm)試料の構造を解析するために、剥離した薄膜の粉末試料($\sim 0.1\text{mg}$)の ^7Li マイクロコイル MAS NMR を行い、薄膜作製時のガラス基板の温度等、異なる作製条件で作成した薄膜試料の ^7Li マイクロコイル MAS NMR スペクトルに差異を見出した。これは薄膜のミクロな構造が、作製条件により様々な形態をとることを示唆している。

LiCoO_2 はリチウムイオン二次電池の充電時に、 Li が脱離するに伴って Co が 3 価の反磁性から 4 価の常磁性へと変化する。これに伴って、 ^7Li スペクトル幅が大きく変化すると考えられる。今回の結果は、薄膜正極材料の作製条件による変化を初めて NMR で捉えたものである。特に極微量の測定が可能なマイクロコイル MAS により薄膜試料にて NMR 測定が可能になったことは、電池劣化の解析に非常に重要な手段を提供すると考えられる。特に、電池劣化の大きな要因である電極-電解質界面(Solid-Electrolyte Interface(SEI))の観測可能性が広がったことの意義が大きい。SEI は液体電解質と固体電解質の界面に生成し、正極材料の劣化防止、サイクル特性向上に決定的な役割を果たすが、現状ではその構造を捉

える手段は存在しない。今回の成果は、極微量な電池材料の直接観測を可能とするものであり、さらに材料に関する新たな知見を得るに至った重要な一例だといえる。また、現在、PLD 薄膜正極について図 35 に示すような実電池の充放電試験を行っており、充放電サイクルに伴う容量低下(劣化)のメカニズム解析をマイクロコイル MAS 測定にて行っている。



Thin film battery (Kawamura Lab., Tohoku U.)

図 34: 7T の磁場下で測定した LiCoO_2 の ^7Li マイクロコイル MAS スペクトル。(a)は原材料のスペクトル。(b)および(c)は PLD 法によりガラス基板上に作製した薄膜試料から削り取った粉末試料のスペクトル。(b)と(c)では PLD 時のガラス基板の温度、および PLD 後の熱処理の仕方に違いがある。いずれの薄膜試料も、バルク状態とは異なるスペクトルを示しており、Li イオン脱離に伴う Co イオンの価数変化が起きていると考えられる。

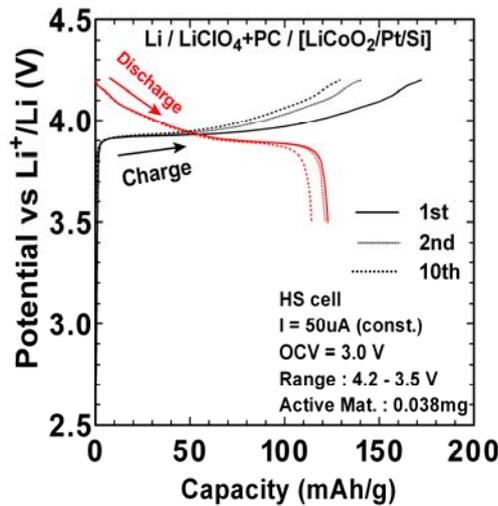


図 35 PLD 薄膜正極を用いたリチウムイオン電池の充放電特性

4.5 四極子核の多重パルス NMR (分子研 飯島グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

飯島グループは、竹腰代表より要請を受け平成20年度より本 CREST 研究事業に参加した。新しい四極子核の高分解能測定法 (ORIMAS) の開発において、理論上得られるはずの高分解能スペクトルが実験では中々取得できず、ラジオ波パルスの不完全性がその原因ではないかと目されていた。当グループでは、数値シミュレーションの立場から問題にアプローチし、原因の詳細やその対処法を検討することを主たる目的として研究を行った。

四極子核の NMR をシミュレーションするソフトはこれまでもあったが、パラメータ設定の制約等があり本研究で用いるには十分と言える内容ではなかった。そこで、多準位系において核スピンのダイナミクスを高精度に数値計算するプログラムを新規に開発した。このプログラムを用い、ORIMAS 法におけるパルス不完全性の影響を解析した。パルスの振幅及び位相に関する不完全性のシミュレーションでは、特に位相について僅かなずれがスペクトルに大きな歪みを生じさせることが分かった。一方、パルス切り替え時間の影響は、二次元 NMR データに数学的変換処理を施すことでほぼ除去できた。従って、多少のパルス間隔は犠牲にしても、理想的形状のパルスを照射することが望ましいと結論された。さらに、本シミュレーション・プログラムを用い、小径コイルによる強いラジオ波パルスの照射を活用するスピン $I = 1$ 核の高感度固体 NMR 法を開発した。この手法が分子運動の検出に有効となることも示した。これらの研究内容について以下で述べる。

4-5-(1)-A. 四極子核のスピンドダイナミクスの数値計算プログラムの開発

四極子核 ($I > 1/2$) においては、核スピン相互作用として双極子核 ($I = 1/2$) で現れる相互作用 (化学シフト、磁気双極子相互作用、間接核スピン相互作用など) の他に、核四極相互作用が加わる。核四極相互作用は大きさが MHz を超えることが多々あり、NMR のスペクトルや緩和時間に関し、一次や二次の摂動項が寄与する。また、核磁化の振る舞い自体、双極子核のそれとは大きく異なる。従って、四極子核の NMR の新規な測定法を開発する場合や、実験の結果を解析するためには、核四極相互作用を考慮した核スピンドダイナミクスの検討が欠かせない。

四極子核のスピンドダイナミクスを計算するソフトはこれまでも報告されており、中には、SIMPSON (SIMulation Package for SOLid-state Nmr spectroscopy) のようにフリーで使用できるパッケージソフトも公開されている。しかしながら、それらのソフトでは設定できる相互作用やパラメータに限界があるため、必ずしも所望の条件でスピンドダイナミクスを計算できるわけではない。

そこで本研究では、多準位系における核スピンのダイナミクスを数値計算するプログラムを独自開発した。本プログラムでは、核スピン相互作用として一次及び二次の核四極相互作用、化学シフト相互作用、超微細相互作用、そしてラジオ波とのゼーマン相互作用を考慮した。磁化の時間発展は化学交換の影響を加味した Liouville-von-Neumann 方程式に基づいており、基底は 2 階の既約テンソル演算子とした。プログラムの設定を変えることにより、MAS や多重パルス、分子運動の効果について、中央遷移 ($|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$) や多量子コヒーレンス ($|3/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle$ 等)、サテライト遷移 ($|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ 等) に対する状態の計算を可能とした。本プログラムを用いて、以下の II, III の研究を遂行した。

4-5-(1)-B. ORIMAS におけるパルス不完全性の数値シミュレーション解析

本 CREST 研究の主要課題の一つが多重パルスを用いる四極子核の高分解能 NMR の手法 (ORIMAS) の開発である。この方法は、理論的には高分解能スペクトルを取得できることが示されているが、高出力のラジオ波パルスの周波数や位相を素早く切り替える必要があり、実験 (測定装置) に対する要求が極めて高い。そのため、実際の測定ではパルスが理想条件からずれることが予想される。そこで本研究では、上記 A で開発したプログラ

ムを用い、多重パルス列におけるパルス不完全性の効果をシミュレーションし、実験において優先されるべき条件などについて調べた。

パルス不完全性は(i) 振幅の不完全性、(ii) 位相の不完全性、(iii) 有限のパルス切り替え時間、に分類でき(図 36)、それぞれの場合についてシミュレーションを行った。シミュレーションでは主として、核四極相互作用定数 C_Q 及び非対称パラメータ η_Q がそれぞれ 1.1 MHz, 0.1 である $I = 3/2$ 核の NMR を外部磁場 7 T、共鳴周波数 79.4 MHz、MAS 速度 10 kHz で測定することを想定した。

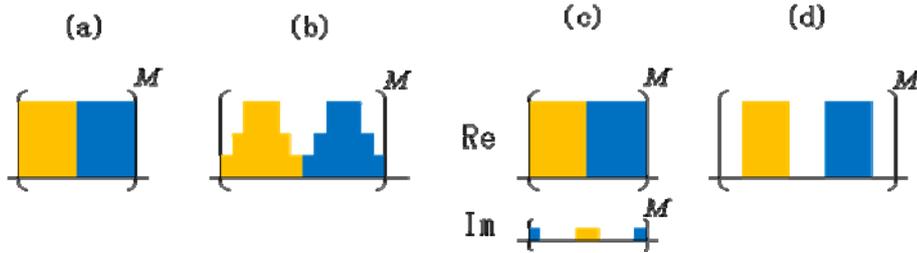


Fig. 36: パルス不完全性の種類. (a) 完全なパルス, (b) 振幅の不完全性, (c) 位相の不完全性, (d) 有限のパルス切り替え時間.

始めに(i)の振幅の不完全性について調べた(図 37)。理想パルスの場合には rf 強度 $\nu_1 = 593$ kHz, パルス幅 1 μ s とし、不完全パルスの場合(図 37(b)-(d))は ν_1 の最大値を 593 kHz に、パルス幅はパルスの面積が一定となるように設定した。不完全性の程度はパルス幅の増加(%)を指標とした。理想パルスの照射により二次元スペクトルは F_1 (間接) 軸で高分解能スペクトルが達成されていることが分かる(図 37(a))。不完全性が 25%程度であれば大きな影響は出ないが、それを超えると正しい二次元スペクトルは得られないことが分かった。

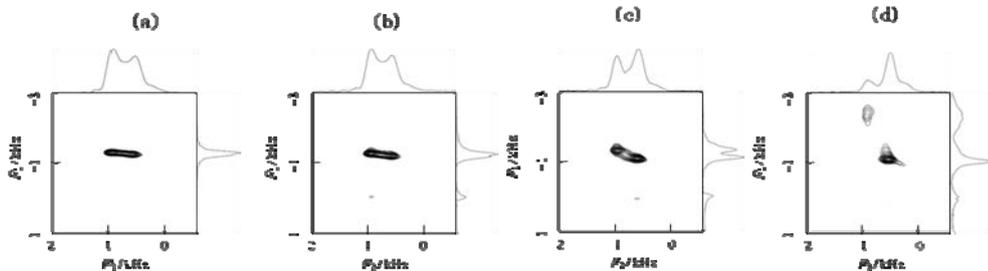


Fig. 37: 振幅不完全性のシミュレーション結果. (a) 理想パルス. (b) 不完全性 25%, (c) 不完全性 50%, (d) 不完全性 75%.

次に位相の不完全性について調べた(図 38)。Rf 強度 593 kHz、パルス幅 1 μ s は一定とし、パルスの立ち上がりと立下りに送信系のパルス位相のずれが起こり、real 成分に加え imag 成分が混入するとしてシミュレーションを行った。位相がわずか 1° ずれただけでスペクトルはかなりブロードになり(図 38(b))、 2° ずれるとほぼ原形が不明になる(図 38(c))ことが分かった。尚、位相のずれ方はパルスの立ち上がりと立下りにおける imag 成分の符号により 2 通りある。図 38(b), 38(c)に示したのとは逆のずれ方であれば 5° 程度ずれても高分解能スペクトルが維持された(図 38(d))。ずれ方がそのようになる実験が設計できれば、位相の問題は解決されることが示唆された。

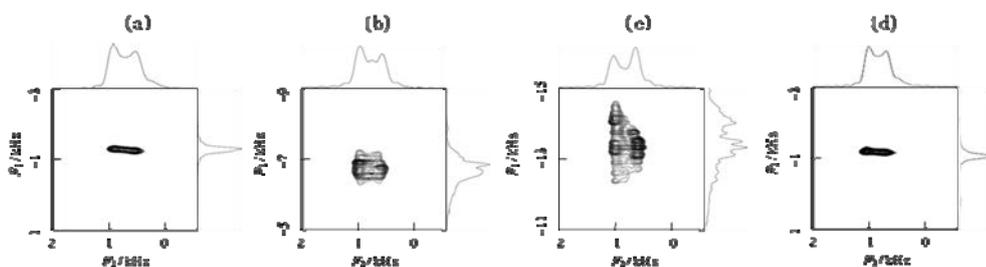


Fig. 38: 位相不完全性のシミュレーション結果. (a) 理想パルス. (b) 1°の位相のずれ (c) 2°の位相のずれ. (d) 逆順の 5°の位相のずれ

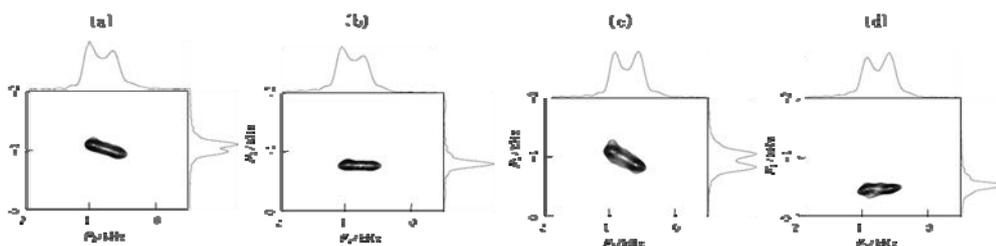


Fig. 39: 有限のパルス切り替え時間に関するシミュレーションの結果. (a) パルス間隔 0.5 us のスペクトル. (b) (a)を shearing 変換したスペクトル (c) パルス間隔 1 us のスペクトル. (d) (c)を shearing 変換したスペクトル.

(iii)の有限のパルス切り替え時間の影響について、シミュレーションの結果を Fig. 4 に示す。パルス強度 $\nu_1=1186$ kHz, パルス幅 0.5 us を用い、各パルスの間隔が 0.5 us, 1 us の場合のスピンドYNAMICSを計算した(図 39(a), (c))。二次元スペクトルは F_1 軸に平行にならず、パルス間隔が長くなる程、傾いた線形になった。多重パルス中の空白期は、検出期にあるものと近似することができる。この近似は shearing 変換に相当し、実際に変換を施すことにより高分解能スペクトルを得ることができた(図 39(b), (c))。以上の結果より、パルスの素早い切り替えのために強度や位相に不完全性が発生するようならば、多少各パルスに間隔ができて高強度で理想に近いパルスを照射することが望ましい、ということが本シミュレーションより示された。

4-5-(1)-C. スピン $I=1$ 核の高感度 NMR 法の開発

四極子核に対する高感度 NMR 測定を行う手法として、Quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill (QCPMG)法があり、半整数スピンの四極子核では、比較的容易に実現可能であることから、スタティック及び MAS の状況下でのスペクトル測定に多用されている。一方、整数スピンの $I=1$ では、基礎的なパルス列は開発されているものの、このパルス列は一次の核四極相互作用のみを考慮しているため、その他の大きな相互作用が寄与する場合には有効な手法とはならない。例えば常磁性化合物では常磁性シフト相互作用が寄与するため、この方法を適用することはできない。さらに、核スピン $I=1$ では、主として一次の核四極相互作用がスペクトルに寄与するため、強いラジオ波によるコヒーレンス制御が必要になる。本研究では、このような常磁性シフトがある場合でも $I=1$ 核で QCPMG により感度向上が行えるようにするための測定法を検討し、実証した。また、本法による分子運動の検出についても検討した。

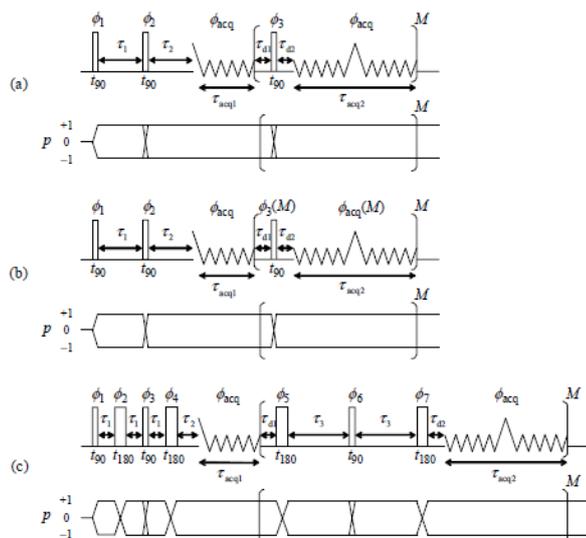


Fig. 40: 本研究で使用したパルス列とコヒーレンス移動経路(p). (a) 従来法, (b) コヒーレンス制限法, (c) 180° パルス挿入法.

本研究で用いたパルス列とコヒーレンス移動経路を図 40 に示す。(a)は通常の $I = 1$ 核用のパルス列であり、一次の核四極相互作用のみを考慮している。そのため、シフト項がある場合には、これを refocus できない。本研究で提案したシフト項の存在下で歪みのないスペクトルを得るパルス列を図 40(b), 40(c)に示す。これらは、コヒーレンス経路を単一に制限する、または 180° パルスの挿入によりシフト項の影響を補償する。特に図 40(c)のパルス列では 180° パルスが繰り返し照射されるため、パルス幅が問題となる。本研究では、サンプル・コイルの小径化により強いラジオ波を照射可能とし、パルス幅の短縮を図った。

実験では、JEOL 社製 MAS プロブのヘッドを $1\text{ mm } \phi$ コイルのスタティック仕様に改造し、NMR 測定に供した。照射したラジオ波の強度は $50\text{--}250\text{ kHz}$ であった。実証実験には、重水素化した常磁性の $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 結晶を用い、共鳴周波数 61.385 MHz (静磁場 9.4 T) で ^2H NMR の測定を行った。

図 41(a-i)に通常のパルス列で測定した $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の ^2H NMR スペクトルを示す。 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンには C_3 対称性が存在し、且つ、室温では H_2O 分子は速い 180° フリップを行っているため、 ^2H のサイトは一つである。また、 ^2H NMR には Co^{2+} イオンの不対電子による $\text{Co}^{2+}\text{-}^2\text{H}$ の常磁性シフトが寄与するため、スペクトルは左右対称の線形を示さない。上述した通り、通常のパルス列は一次の核四極相互作用しか考慮していないため、本試料のような常磁性シフトがある試料には有効とはならず、得られたスペクトルは各スパイクピークの位相が歪んでしまった。図 41(b-i), 41(c-i)がそれぞれ図 40(b), 40(c)を用い、 $\nu_1 = 210\text{ kHz}$ で測定したスペクトルである。四極子とシフト項の両方による磁化の dephase が refocus され、in-phase のスペクトルが得られた。このようなスペクトルは比較的容易にシミュレーションでき(図 41(b-ii), 41(c-ii))、NMR パラメータを得ることが可能となった。尚、図 41(c)のスペクトルは図 41(b)のスペクトルに比べ強度が二倍以上あった。これは、図 40(b)のパルス列では refocusing パルスの照射の度に磁化が減少するためである。図 40(c)の方法は強いラジオ波の照射により、高感度測定を可能にすることが分かった。

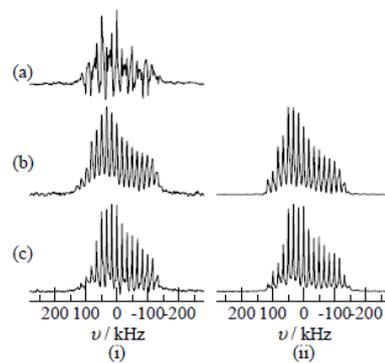


Fig. 41: $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の ^2H NMR スペクトル. (a), (b), (c)はそれぞれ Figs. 5(a), 5(b), 5(c)のパルス列で測定したスペクトルを表わす.(i) 実測, (ii) シミュレーション.

図 42(i), 42(iii)にそれぞれエコー法と本法(図 40(c))により測定した $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の ^2H NMR スペクトルの温度依存性を示す。図 42(ii), 42(iv)は、スペクトルの温度変化が

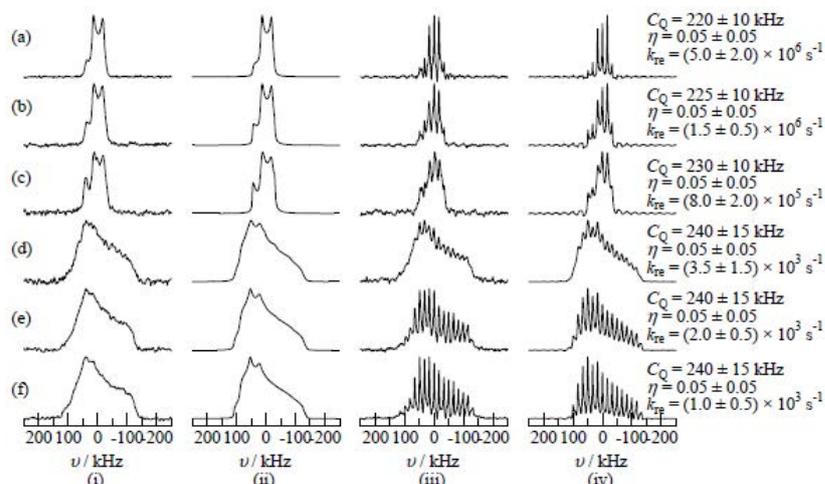


Fig. 42: $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の ^2H NMR スペクトルの温度依存性. (i), (iii)はそれぞれエコー法と本法(Fig. 5(b))で測定したスペクトルを表わす.(i, iii) 実測, (ii, iv) シミュレーション.

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの C_3 軸まわりのジャンプ運動によるものと仮定したシミュレーションである。図 42(iii)のスペクトルでは大きな線形変化が観測されたが、図 42(i)のスペクトルではその変化はかなり小さかった。これは分子運動という非コヒーレントな過程の影響が QCPMG ではスピンエコーの繰り返しにより増幅されたからである。このように、分子運動に関するより正確な情報が本法の適用により得られることが分かった。

4-5-(2). 研究成果の今後期待される効果

A で開発した数値計算プログラムは四極子核の固体 NMR の研究に向けた汎用プログラムであり、いろいろなパルス法に柔軟に対応出来る物である。従って利用は本研究だけに留まらず、今後ユーザ・インターフェースを整え、一般向けに公開することを考えている。B では、ORIMAS のパルス不完全性の効果をシミュレーションにより検証したが、ここで得られた結果は、今後一般ユーザが、ハードウェアに対する要求の高い本法を実際に利用する場合に、実験のセットアップをするうえで大いに参考になると思われる。C では常磁性化合物の高感度 ^2H NMR 法を開発した。近年、配位高分子が広い配位空間を有することから大きな注目を集めているが、これらは主に常磁性化合物である。それらに吸着した分子の動的構造は興味あるところであり、それを ^2H NMR により解析する際に本法は有効と考えられる。

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 43 件)

1. W.K. Peng, K. Takeda, and M. Kitagawa, A new technique for cross polarization in solid-state NMR compatible with high spinning frequencies and high magnetic fields, *Chem. Phys. Lett.*, 417(1-3), 58-62, (2006).
2. T. Mizuno, T. Nemoto, M. Tansho, T. Shimizu, H. Ishii, and K. Takegoshi, 2H Natural-Abundance MAS NMR Spectroscopy: An Alternative Approach to Obtain 1H Chemical Shift in Solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 9683-9686 (2006).
3. R. Ohashi and K. Takegoshi, Asymmetric ^{13}C - ^{13}C polarization transfer under dipolar-assisted rotational resonance in magic-angle spinning NMR, *J. Chem. Phys.*, 125(21), 214503 (2006).
4. H. Shen, H. Maekawa, J. Kawamura, and T. Yamamura, Development of high protonic conductors based on amorphous mesoporous alumina, *Solid State Ionics* 177, 2403-2406 (2006).
5. K. Kawata, H. Maekawa, and T. Yamamura, Local Structure Analysis of YSZ by Y-89 MAS-NMR, *Solid State Ionics*, 177 1687-1690 (2006).
6. H. Maekawa, Y. Fujimaki, H. Shen, J. Kawamura, and T. Yamamura, Mesopore size dependence of the ionic diffusivity in alumina based composite lithium ionic conductors, *Solid State Ionics*, 177, 2711-2714 (2006).
7. K. Takeda, A highly integrated FPGA-based nuclear magnetic resonance spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.*, 78(3), 033103, (2007).
8. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, and K. Takegoshi, Two-dimensional ^{11}B - ^{11}B exchange NMR study in mesoporous boron carbon nitride at 21.8 T, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 31(4), 193-196, (2007).
9. R. Ohashi, K. Takegoshi, and T. Terao, Cross polarization via the non-Zeeman spin reservoirs under MAS, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 31(2), 115-118, (2007).
10. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, S. Ishii, E. Ekimov, V. Sidorov, H. Kawarada, and K. Takegoshi, ^{11}B Nuclear Magnetic Resonance Study on Existence of Boron-Hydrogen Complex in Boron-Doped Diamond, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(46), L1138-L1140, (2007).
11. M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, and H. Takamura, Lithium superionic conduction in lithium borohydride accompanied by structural transition, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 224103-224105 (2007).
12. K. Takeda, OPENCORE NMR: Open-source core modules for implementing an integrated FPGA-based NMR spectrometer, *J. Magn. Reson.*, 192(2), 218-229, (2008).
13. M. Inukai and K. Takeda, Studies on multiple-quantum magic-angle-spinning NMR of half-integer quadrupolar nuclei under strong rf pulses with a microcoil, *Concepts in Magnetic Resonance B*, 33B(2), 115-123, (2008).
14. T. Yamaji, M. Murakami, J. Fukazawa, T. Shimizu, and K. Takegoshi, Analysis of ^{11}B Powder Pattern Lineshape of MgB_2 in the Normal Conductive Phase, *J. Phys. Soc. Japan*, 77(4), 044711-1-4, (2008).
15. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, S. Ishii, E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, H. Sumiya, H. Kawarada, and K. Takegoshi, Characterization of Boron-doped Diamonds Using ^{11}B High-resolution NMR at High Magnetic Fields, *Diamond and Related Materials*, 17(11), 1835-1839, (2008).
16. T. Mizuno, K. Hioka, K. Fujioka, and K. Takegoshi, Development of a Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Probe with a Cryogenic Detection System for

Sensitivity Enhancement, *Rev. Sci. Instrum.*, 79(4), 044706-1-6, (2008).

17. M. Fukuchi and K. Takegoshi, Combination of ^{13}C - ^{13}C COSY and DARR (COCODARR) in solid-state NMR, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 34(3), 151-153, (2008).
18. M. Fukuchi, M. Inukai, K. Takeda, and K. Takegoshi, Double-acquisition: Utilization of discarded coherences in a 2D separation experiment using the States method, *J. Magn. Reson.*, 194(2), 300-302, (2008).
19. H. Maekawa, T. Iwatani, H.-Y. Shen, T. Yamamura, and J. Kawamura, Enhanced lithium ion conduction and the size effect on interfacial phase in Li_2ZnL_4 -mesoporous alumina composite electrolyte, *Solid State Ionics*, 178(31-32), 1637-1641 (2008).
20. H. Shen, H. Maekawa, J. Kawamura, Y. Matsumoto, T. Yamamura, Y. Kawakita, K. Shibata, and M. Kawai, Effect of pore size and salt doping on the protonic conductivity of mesoporous alumina, *Solid State Ionics*, 179, 1133-1137, (2008).
21. A. Ishikawa, H. Maekawa, T. Yamamura, Y. Kawakita, K. Shibata, and M. Kawai, Proton dynamics of CsH_2PO_4 studied by quasi-elastic neutron scattering and PFG-NMR, *Solid State Ionics*, 179, 2345-2349 (2008).
22. M. Fukuchi, A. Ramamoorthy, and K. Takegoshi, Efficient Cross-Polarization Using a Composite 0° Pulse for NMR Studies on Static Solids, *J. Magn. Reson.*, 196(2), 105-109, (2009).
23. K. Takeda, Y. Tabuchi, M. Negoro, and M. Kitagawa, Active compensation of rf-pulse transients, *J. Magn. Reson.*, 197(2), 242-244, (2009).
24. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, S. Ishii, E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, and K. Takegoshi, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ 1D/2D solid-state high-resolution NMR studies on boron-doped diamond, *Diamond and Related Materials*, 18(10), 1267-1273, (2009).
25. M. Inukai and K. Takeda, Double-resonance magic angle coil spinning, *J. Magn. Reson.*, 202(2), 274-278, (2009).
26. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, and K. Takegoshi, Improvement of ^1H - ^2H cross polarization under magic-angle spinning by using amplitude/frequency modulation, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 36(4), 172-176, (2009).
27. T. Mizuno and K. Takegoshi, Development of a cryogenic duplexer for solid-state nuclear magnetic resonance, *Rev. Sci. Instrum.*, 80(12), 124702-1-5, (2009).
28. H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi, and S. Orimo, Halide-Stabilized LiBH_4 , a Room-Temperature Lithium Fast-Ion Conductor, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 894-895 (2009).
29. H. Maekawa, K. Kawata, Y. P. Xiong, N. Sakai, and H. Yokokawa, Quantification of local oxygen defects around Yttrium ions for yttria-doped ceria-zirconia ternary system, *Solid State Ionics*, 180, 314-319 (2009).
30. E. L. Gjersing, S. Sen, H. Maekawa, and B. G. Aitken, Hierarchical Dynamics of $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ Quasi-Molecular units in a supercooled liquid in the As-P-S System: A ^{31}P NMR Spectroscopic Study, *J. Phys. Chem. B*, 113, 8514-8519 (2009).
31. S. Sen, E. L. Gjersing, H. Maekawa, Y. Noda, M. Ando, M. Tansho, T. Shimizu, V. P. Klyuev, and B. Z. Pevzner, Atomic structure of $\text{BeO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses: ^{11}B and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy at 21.8 Tesla, *Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 50, 262-266 (2009).
32. J. Fukazawa, S. Kato, T. Ozaki, A. Shoji, and K. Takegoshi, ^{14}N quadrupolar coupling of amide nitrogen and peptide secondary structure as studied by solid-state NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 132(12), 4290-4294, (2010).
33. Y. Tabuchi, M. Negoro, K. Takeda, and M. Kitagawa, Total compensation of pulse

transients inside a resonator, *J. Magn. Reson.*, 204(2), 327-332, (2010).

34. J. Fukazawa and K. Takegoshi, Phase covariance in NMR signal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 11225-11227, (2010).
35. M. Negoro, K. Nakayama, K. Tateishi, A. Kagawa, K. Takeda, and M. Kitagawa, ^2H -decoupling-accelerated ^1H spin diffusion in dynamic nuclear polarization with photoexcited triplet electrons, *J. Chem. Phys.*, 133(15), 154504, (2010).
36. Y. Noda, H. Maekawa, and A. Kasuya, Site equivalent all Apex 1 nm-particle of CdSe preferentially grown in solution, *The European Physical Journal D.*, 57(1), 43-47 (2010).
37. T. Iijima, T. Yamase, M. Tansho, T. Shimizu, K. Nishimura, solid-state ^{95}Mo NMR of mixed valence polyoxomolybdates(V, VI) with localized or delocalized d^1 electrons, *Chem. Phys. Lett.* 487, 232-236 (2010).
38. S. Kashiwakura, T. Takahashi, H. Maekawa, T. Nagasaka, Application of ^{11}B MAS-NMR to the characterization of boron in coal fly ash generated from Nantun coal., *Fuel*, 89, 1006-1011 (2010).
39. H.-W. Li, T. Matsunaga, Y. Yan, H. Maekawa, M. Ishikiriya, S. Orimo, Nanostructure-induced hydrogenation of layered compound MgB_2 , *J. Alloys and Compounds*, 505, 654-656 (2010).
40. K. Takeda and K. Takegoshi, Noise reduction by dynamic signal preemphasis, *J. Magn. Reson.*, 208(2), 305-308, (2011).
41. I. Oikawa, M. Ando, Y. Noda, K. Amezawa, H. Kiyono, T. Shimizu, M. Tansho, H. Maekawa, Defects in scandium doped barium zirconate studied by Sc-45 NMR., *Solid State Ionics*, online 26 May (2010).
42. R. Miyazaki, T. Karahashi, N. Kumatani, Y. Noda, M. Ando, H. Takamura, M. Matsuo, S. Orimo, H. Maekawa, Room temperature lithium fast-ion conduction and phase relationship of LiI stabilized LiBH_4 ., *Solid State Ionics*, online 17 June (2010).
43. M. Ando, I. Oikawa, Y. Noda, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, H. Kiyono, H. Maekawa, High field O-17 NMR study of defects in doped zirconia and ceria., *Solid State Ionics*, online 3 August (2010).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 前川英己, ナノ空間制御法の最近の進歩, 第1回:酸化物系でのサイズ、形態制御, までりあ, 45(5), 359-370 (2006).
2. 前川英己, ナノ空間制御法の最近の進歩, 第2回:秩序性ナノ空間を持った酸化物の応用分野, までりあ, 45(6), 464-472 (2006).
3. 前川英己, ナノ空間制御法の最近の進歩, 第3回:有機物、ポリマー、金属、半導体でのナノ空間制御, までりあ, 45(7), 540-546 (2006).
4. 固体NMRの最近の測定技術とセラミックス評価への応用, 前川英己, セラミックス, 45, 1020-1025 (2006).
- 5 前川英己, 希土類酸化物の固体 NMR, 希土類の材料技術ハンドブック, 監修足立吟也, (株)NTS, 805-816 (2008).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 18 件、国際会議 22 件)

1. 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 固体高分解能 Y-89 NMR によるイオニクス材料の微視的欠陥構造解析, 第 40 回固体イオニクス研究, つくば, (2005),

10/17.

2. 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 固体NMRによる分子構造決定, NMR2005, 東京, (2005), 11/26.
3. 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 固体NMRによる分子構造決定, 北陸先端科学技術大学院大学 平成 17 年度材料科学研究科セミナー, 能美, (2005), 11/28.
4. Y. Masuda, K. Irie, K. Murakami, H. Ohigashi, R. Ohashi, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Application of dipolar-assisted rotational resonance (DARR) to β -amyloid, Pacificchem2005, Honolulu, USA, (2005), 12/15-20.
5. 武田和行(大阪大学大学院基礎工学研究科), 光励起三重項電子スピンを利用して、核スピンを「そろえる」、分子スピンシンポジウム, 岡崎コンファレンスセンター, (2005), 12/23-24.
6. 武田和行(大阪大学大学院基礎工学研究科), Nuclear integrated cross polarization/Studies on MQMAS under strong rf pulses using a microcoil, 大阪大学蛋白質研究所セミナー「より巨大な生体分子系の解析をめざした磁気共鳴法—高感度化と長距離測定—」, 大阪大学蛋白質研究所, (2006), 7/27-28.
7. 武田和行(大阪大学大学院基礎工学研究科), A laptop NMR spectrometer, 20 周年記念第 40 回固体NMR・材料研究会/第 5 回強磁場固体NMRフォーラム合同研究会, 京都, (2006), 10/16-17.
8. J. Kawamura (東北大学多元物質科学研究所), N. Kuwata, O. Kamishima, Y. Takeno, and H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), Ionic transport in nano-designed structured materials, 16th Iketani Conference: Masuko Symposium, Tokyo, Japan, (2006), 11/12-16.
9. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), K. Kawata, T. Yamamura, and J. Kawamura, Y.P. Xiong, N. Sakai, and H. Yokokawa, “Direct Determination of Local Oxygen Defect Structure Around Yttrium Ions for CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ Ternary System, 16th Iketani Conference: Masuko Symposium, Tokyo, Japan, (2006), 11/12-16.
10. 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 固体高分解能NMR, 第 45 回NMR討論会チュートリアルコース「NMRの最先端」, 京都, (2006), 11/22.
11. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), K. Kawata, T. Yamamura, J. Kawamura, Y.P. Xiong, N. Sakai, and H. Yokokawa, ⁸⁹Y-MAS-NMR determination of local oxygen defect structure around yttrium ions for oxide ion conductors, 第 45 回NMR討論会, 京都, (2006), 11/22-24.
12. 前川英己(東北大学大学院工学研究科), ナノ構造体を利用したヘテロ界面での特異なイオン伝導特性の利用とその解析, 第 3 回関西電気化学研究会, 産業技術総合研究所関西センター, 大阪, (2006), 12/2.
13. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), Ionic transport in nano-designed composites, 1st International Workshop on Protonics and Nano-Interface of Coordination Chemistry, Kyoto, Japan, (2007), 2/24.
14. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), T. Iwatani, H. Shen, J. Kawamura, and T. Yamamura, Enhanced ionic conductivity observed for mesoporous-alumina and lithium ion conductor composites and the pore size dependence, Nanotech Insight 2007, Luxor, Egypt, (2007), 3/10-17.
15. 水野敬(日本電子(株)), 低温固体高分解能NMRプローブの製作, 第 41 回固体NMR・材料研究会/第 6 回固体NMRフォーラム 合同研究会, 東京, (2007), 5/8.

16. 武田和行(大阪大学大学院基礎工学研究科), A highly integrated FPGA-based NMR spectrometer, 第 11 回マイクロイメージング研究会, 東京, (2007), 8/6.
17. 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 岩谷崇, 沈杭燕, 河村純一, 山村力, メソ細孔アルミナの細孔径制御とナノ複合イオン伝導体としての応用, 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム, 名古屋, (2007), 9/12-14.
18. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), K. Kawata, T. Yamamura, Y. P. Xiong, N. Sakai, and H. Yokokawa, Local defect structure of oxide materials determined by multinuclear NMR, International Organized Sessions, Process Evaluation and Material Characterization, 第 154 回日本鉄鋼協会秋季講演大会, 岐阜, (2007), 9/20.
19. K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), High Fields NMR in solids and Development of Cryo-coil MAS, 16th Triennial Conference for the ISMAR (International Society of Magnetic Resonance), Kenting, Taiwan, (2007), 10/14-19.
20. 武田和行(京都大学大学院理学研究科), NMRのハードウェアと測定手法の開発ー今まで「見えなかった」ものを「見る」ためにー, 理研シンポジウム第 8 回分析・解析技術と化学の最先端, 埼玉県和光市, (2007), 12/11.
21. K. Takeda (京都大学大学院理学研究科), OPENCORE NMR: an open kit for implementing an integrated FPGA-based NMR spectrometer, 49th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, (2008), 3/9-14.
22. M. Murakami (物質・材料研究機構), T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, S. Ishi, E.A. Ekimov, V. Sidorov, H. Sumiya, H. Kawarada, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), ^{11}B High-resolution Solid-state NMR Studies on B-doped Diamond, International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials 2008 (IWSDRM2008), Tsukuba, Japan, (2008), 7/7-9.
23. 武田和行(京都大学大学院理学研究科), Field Programmable Gate Array集積NMR分光計の開発と応用, 大阪大学蛋白質研究所セミナー「先端磁気共鳴がもたらす生体系研究の新展開」, 吹田, (2008), 7/24-25.
24. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), M. Ando, Y. Noda, I. Oikawa, H. Kiyono, M. Tansho, and T. Shimizu, Defects in Protonic Conductors: An NMR Study”, 14th Conference on Solid State Protonic Conductors, Kyoto, Japan, (2008), 9/7-11.
25. 武田和行(京都大学大学院理学研究科), マイクロコイルMASのすすめ, 第 45 回固体NMR・材料フォーラムプログラム, 龍谷大学瀬田キャンパス, (2009), 5/11.
26. 前川英己(東北大学大学院工学研究科), NMR studies of defects in oxides, 2009 International Symposium on Defects, Transport and Related Phenomena, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, (2009), 8/25-29.
27. K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Sensitivity Enhancement by a Cryo-coil MAS Approach, The 3rd Asia-Pacific NMR Symposium, Jeju Island, Korea, (2009), 10/25-28.
28. K. Takeda (京都大学大学院理学研究科), Microcoil MAS and microcoil MRI using a compact NMR spectrometer, The 3rd Asia Pacific NMR Symposium, Jeju Island, Korea, (2009), 10/25-28.
29. 水野敬(日本電子(株)), 固体NMR における検出系低温化プローブの開発, 2009 年度第 3 回関西支部講演会, 京都, (2009), 10/30.
30. T. Mizuno (日本電子(株)), Cryocoil MAS Probe: Sensitivity Enhancement of Solid State High resolution NMR, Scientific Programme of Special Symposium on "Recent

Developments and Applications of Biomedical Magnetic Resonance" and 16th Conference of National Magnetic Resonance Society, Sanjay Gandhi Postgraduate Institute of Medical Sciences, Lucknow, India, (2010), 2/21-24.

31. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), "Solid-state NMR as a tool for the study on defects in oxides" 35th International Nathiagali Summer College on Physics and Contemporary Needs, Nathiagali, Pakistan, (2010), 7/2.
32. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), A. Ishikawa, A. Kudo, "Proton dynamics of CsH₂PO₄ and related salts containing organic ions", 15th Conference on Solid State Protonic Conductors, Santa Barbara, USA, (2010), 8/19.
33. K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Sensitivity enhancement in NMR, 24th International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems, Cairns Convention Centre, Cairns, Australia, (2010), 8/22-27.
34. 野田泰斗(京都大学大学院理学研究科), コバルト酸リチウムのMAS NMR, 第48回固体NMR・材料フォーラム及び第5回NIMSナノ計測センターシンポジウム合同研究会, つくば, (2010), 10/14-15.
35. 飯島隆広(分子研), 固体NMRによるモリブデンポリ酸におけるMo(V)のd¹電子の局在性解析, 第48回固体NMR・材料フォーラム及び第5回NIMSナノ計測センターシンポジウム合同研究会, つくば, (2010), 10/14-15.
36. K. Takeda (京都大学大学院理学研究科), Sensitivity enhancement approaches in solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, BIT's 1st Annual World Congress of NanoMedicine-2010, International Convention Center, Beijing, (2010) 10/23-25.
37. K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), "Sensitivity enhancement in NMR" *Pacificchem 2010*, Hawaii, USA, (2010), 12/15-20.
38. Y. Noda (京都大学大学院理学研究科), T. Mizuno (日本電子(株)), K. Takegoshi, "6Li MAS NMR study of material for positive electrode of lithium ion battery using cryocoil MAS probe", *Pacificchem 2010*, Hawaii, USA, (2010), 12/15-20.
39. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), I. Oikawa, M. Ando, "Solid-state NMR analysis of defects in energy conversion materials" *Pacificchem 2010*, Hawaii, USA, (2010), 12/15-20.
40. K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Sensitivity Enhancement by Cryo-coil MAS and Others, 52th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, Asilomar Conference Grounds Pacific Grove, California, USA, (2011), 4/10-15.

② 口頭発表 (国内会議 47 件、国際会議 10 件)

1. Y. Masuda, K. Irie, K. Murakami, H. Ohigashi, R. Ohashi, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), T. Shimizu and T. Shirasawa, Elucidation of the 'malignant' conformation of β -amyloid with Italian mutation (E22K-A β 42) using solid-state NMR: implications for the pathogenesis of cerebral amyloid angiopathy and Alzheimer's disease, 35th Annual Meeting of Society for Neuroscience, Washington, DC, USA, (2005), 11/12-16.
2. 河田耕太郎, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 山村力, Y-89 NMRによるYドーパ酸化物イオン伝導体の欠陥構造解析, 第31回固体イオニクス討論会, 新潟, (2005), 11/28.
3. W. K. Peng and K. Takeda (大阪大学大学院基礎工学研究科), A new approach to cross polarization compatible with high fields and fast MAS, *Pacificchem 2005*,

Honolulu, USA, (2005), 12/15-20.

4. 河田耕太郎, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 山村力, Y-89 NMRによるYSZの構造解析, 第 138 回日本金属学会, 東京, (2006), 3/21.
5. 岩谷崇, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 沈杭燕, 山村力, Li_2ZnI_4 系リチウムイオン伝導体とメソ孔 Al_2O_3 との複合化, 第 138 回日本金属学会, 東京, (2006), 3/21.
6. 野田泰斗, 粕谷厚生, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), X線とNMRによる $(\text{CdSe})_n$ ナノ粒子の解析, 日本物理学会 2006 年春季大会, 愛媛, (2006), 3/27-30.
7. 野田泰斗, 粕谷厚生, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 固体NMRによる $(\text{CdSe})_{13}$ ナノ粒子の解析, ナノ学会第 4 回大会, 京都大学百周年時計台記念館, (2006), 5/19-21.
8. 石川歩, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 山村力, 川北至信, 柴田薫, 川合將義, 中性子準弾性散乱による CsH_2PO_4 のプロトン拡散挙動の評価, 日本金属学会, 新潟, (2006), 9/16-18.
9. 岩谷崇, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 沈杭燕, 山村力, Li_2ZnI_4 -メソ孔 Al_2O_3 複合リチウムイオン伝導体の伝導機構, 日本金属学会, 新潟, (2006), 9/16-18.
10. 野田泰斗, 粕谷厚生, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), NMRによる $(\text{CdSe})_{13}$ の解析と構造の特徴, 日本物理学会 2006 年秋季大会, 千葉, (2006), 9/23-26.
11. R. Ohashi (京都大学大学院理学研究科) and K. Takegoshi, Asymmetric ^{13}C - ^{13}C polarization transfer under dipolar-driven rotational resonance in magic-angle spinning NMR, 第 45 回NMR討論会, 京都大学百周年時計台記念館, (2006), 11/22-24.
12. 武田和行(大阪大学大学院基礎工学研究科), A laptop NMR spectrometer, 第 45 回NMR討論会, 京都大学百周年時計台記念館, (2006), 11/22-24.
13. 犬飼宗弘(大阪大学大学院基礎工学研究科), 武田和行, マイクロコイルを用いた強いRF照射下におけるMQMASの研究, 第 45 回NMR討論会, 京都大学百周年時計台記念館, (2006), 11/22-24.
14. 石川歩, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 山村力, 川北至信, 柴田薫, 川合將義, 河村純一, 有機イオンを含むオキソ酸塩のプロトン伝導特性, 第 32 回固体イオニクス討論会, 福岡, (2006), 11/27-29.
15. 岩谷崇, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 沈杭燕, 山村力, 河村純一, LiI-ZnI_2 -メソ孔アルミナ複合体のリチウムイオン伝導機構, 第 32 回固体イオニクス討論会, 福岡, (2006), 11/27-29.
16. 野田泰斗, 粕谷厚生, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), NMRによる $(\text{CdSe})_{34}$ 粒子の解析, 日本物理学会 2007 年春季大会, 鹿児島, (2007), 3/18-21.
17. 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 河田耕太郎, 山村力, 熊岳平, 酒井夏子, 横川晴美, Y-89 MAS-NMRによる $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ の欠陥構造解析, 日本金属学会, 千葉, (2007), 3/27-29.
18. 石川歩, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 田 高太郎, 河村純一, 山村力, 有機イオンを含むオキソ酸塩の作製と伝導度評価, 日本金属学会, 千葉, (2007), 3/27-29.

19. 野田泰斗(東北大学大学院工学研究科), 山同精一郎, 粕谷厚生, 前川英己, (CdSe)*n*ナノ粒子のNMRによる解析と特徴, ナノ学会第 5 回大会, つくば, (2007), 5/21-23.
20. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), K. Kawata, T. Yamamura, Y.P. Xiong, N. Sakai, and H. Yokokawa, Direct determination of local oxygen defects around Yttrium ions for CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ ternary system, 16th Conference on Solid State Ionics, Shanghai, China, (2007), 7/1-6.
21. 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), NMRの高磁場化・高感度化, 第 46 回 NMR討論会, 札幌, (2007), 9/11-13.
22. 村上美和(物質・材料研究機構), 清水禎, 丹所正孝, 高野義彦, 石井聡, E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), ¹⁰Bおよび¹¹B高分解能NMRによるボロンドープダイヤモンドの研究, 第 46 回NMR討論会, 札幌, (2007), 9/11-13.
23. 安東真理子, 宮崎玲於奈, 青田洋人, 山崎仁丈, 才田淳治, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), Pd-Cu-Ni-P バルク金属ガラスの ³¹Pおよび⁶³Cu 高温 NMR 測定によるダイナミクス解析, 金属学会 2007 年秋期大会, 岐阜, (2007), 9/20.
24. 野田泰斗(東北大学大学院工学研究科), 粕谷厚生, 前川英己, (CdSe)*n*ナノ粒子の構造と光物性, 日本物理学会第 62 回年次大会, 札幌, (2007), 9/21-24.
25. 安東真理子, 清野肇, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), O-17 およびY-89 NMR測定によるYSZの酸素欠陥構造解析, 固体イオニクス討論会, 名古屋, (2007), 12/6-8.
26. 野田泰斗(東北大学大学院工学研究科), 唐橋大樹, 岩谷崇, 前川英己, 山村力, 河村純一, LiI·*n*H₂O-メソ孔Al₂O₃ 微粒子複合体のリチウムイオン伝導機構, 第 33 回固体イオニクス討論会, 名古屋, (2007), 12/6-8.
27. 石川歩, 田中高太郎, 不破彰也, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 河村純一, 有機アンモニウムイオンを含むオキソ酸塩の合成とプロトン伝導特性の評価, 第 33 回固体イオニクス討論会, 名古屋, (2007), 12/6-8.
28. 松尾元彰, 山田啓太郎, 中森裕子, 折茂慎一, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 高村仁, LiBH₄における新規な超リチウムイオン伝導相, 第 33 回固体イオニクス討論会, 名古屋, (2007), 12/6-8.
29. 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 唐橋大樹, 高村仁, 松尾元彰, 中森裕子, 折茂慎一, LiBH₄のLi超イオン伝導, 日本セラミックス協会 2008 年年会, 長岡, (2008), 3/21.
30. 小林広和(京都大学大学院理学研究科), 武田和行, 米澤徹, 有機物で保護された白金ナノ粒子の固体 ¹⁹⁵Pt NMR測定, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, (2008), 3/26-30.
31. 村上美和(物質・材料研究機構), 清水禎, 丹所正孝, 高野義彦, 石井聡, E. A. KIMOV, V. A. SIDOROV, and 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 1次元 / 2次元固体高分解能 ¹⁰B/¹¹B NMR法を用いたボロンドープダイヤモンドの研究, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, (2008), 3/26-30.
32. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), H. Takamura, M. Matsuo, Y. Nakamori, and S. Orimo, Dynamics of a Lithium Superionic Phase of LiBH₄, An NMR Study MH2008, Reykjavik, Iceland, (2008), 6/24-28.
33. H. Takamura (東北大学大学院工学研究科), K. Kurosu, Y. Noda, H. Maekawa, R. Kataoka, and A. Kamegawa, M. Okada, Local Structure and Transport Properties of

MgY₂H₈ Prepared under High Pressure, An NMR Study MH2008, Reykjavik, Iceland, (2008), 6/24-28.

34. 安東真理子(東北大学大学院工学研究科), 及川格, 野田泰斗, 前川英己, 清野肇, 丹所正孝, 清水禎, 高磁場を利用したO-17 NMR測定によるYSZの酸素欠陥構造解析, 日本セラミック協会第 21 回秋季シンポジウム,北九州国際会議場, (2008), 9/17-19.
35. 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 安東真理子, 野田泰斗, 高村仁, 松尾元彰, 中森裕子, 折茂慎一, LiBH₄ 超イオン伝導相の¹H及び⁷Li NMR測定, 日本セラミックス協会 2008 年秋季シンポジウム, 北九州国際会議場, (2008), 9/17-19.
36. 宮崎玲於奈(東北大学大学院工学研究科), 安東真理子, 青田洋人, 山崎仁丈, 才田淳治, 加藤秀実, 武田和行(京都大学大学院理学研究科), 小林広和, 前川英己, Pd-Cu-Ni-Pバルク金属ガラスの³¹Pおよび⁶³Cu高温NMR測定によるダイナミクス解析, 金属学会 2008 年秋期大会, 熊本大学, (2008) 9/25.
37. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), M. Ando, I. Oikawa, H. Kiyono, M. Tansho, T. Shimizu, High Field O-17 NMR Study of Defects in Doped Zirconia and Ceria, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science, Hawaii, USA, (2008), 10/12-17.
38. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), M. Matsuo, D. Karahashi, M. Ando, Y. Noda, H. Takamura, Y. Nakamori, and S. Orimo, Super Lithium Ionic Phase of LiBH₄ Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science, Hawaii, USA, (2008), 10/12-17.
39. 村上美和(物質・材料研究機構), 清水禎, 丹所正孝, A. Vinu, 有賀克彦, 森利之, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 多孔質BCN系における¹¹B -¹⁴Nの交差分極法およびHETCORの応用” 第 47 回NMR討論会, つくば, (2008), 11/12-14.
40. 松尾元彰(東北大学金属材料研究所), 高村仁, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 三浦遥平, 李海文, 折茂慎一, 錯体水素化物LiBH₄ の構造相転移に伴うリチウム超イオン伝導, 第 34 回固体イオニクス討論会, 東京大学駒場キャンパス, (2008), 12/3-5.
41. 宮崎玲於奈(東北大学大学院工学研究科), 唐橋大樹, 安東真理子, 野田泰斗, 熊谷直樹, 高村仁, 松尾元彰, 折茂慎一, 前川英己, LiBH₄ のリチウム超イオン伝導相の低温安定化, 第 34 回固体イオニクス討論会, 東京大学駒場キャンパス, (2008), 12/3-5.
42. 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 松尾元彰, 折茂慎一, 安東真理子, 野田泰斗, 松尾元彰, 折茂慎一, 高村仁 LiBH₄ リチウム超イオン伝導相の伝導機構, 第 34 回固体イオニクス討論会, 東京大学駒場キャンパス, (2008), 12/3-5.
43. 安東真理子(東北大学大学院工学研究科), 及川格, 野田泰斗, 前川英己, 清野肇, 丹所正孝, 清水禎, 高磁場を利用したO-17 NMR測定によるYSZ及びYDCの酸素欠陥構造解析, 東京大学駒場キャンパス, (2008), 12/3-5.
44. 前田拓(岡山大学工学部), 小林昭仁, 神田岳文, 鈴森康一, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 水野敬(日本電子(株)), 円筒型超音波モータの強磁場環境下への応用 (A Cylindrical Ultrasonic Motor for Intense Magnetic Field), 2009 年度精密工学会春季大会, 中央大学, (2009), 3/11-13.
45. 前川英己(東北大学大学院工学研究科), イオン機能材料開発と固体NMRによる構造物性, 日本金属学会 2009 春期大会, 東京工業大学, (2009), 3/28-30.
46. 前田拓(岡山大学工学部), 小林昭仁, 神田岳文, 鈴森康一, 竹腰清乃理(京都大

学大学院理学研究科), 水野敬(日本電子(株)), 強磁場下試料回転機構への円筒型超音波モータの応用, 第 21 回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, 長野, (2009), 5/20-22.

47. 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 高感度・高分解能の固体多核NMR計測(機能性材料の微細構造を高感度NMRで読み解く), 先端計測分析技術・機器開発事業戦略的創造研究推進事業(CREST)成果発表会, 幕張メッセコンベンションホール, (2009), 9/2.
48. 及川格(東北大学大学院工学研究科), 安東真理子, 野田泰斗, 雨澤浩史, 清野肇, 清水禎, 丹所正孝, 前川英己, Sc-45NMRによるBaZr_{1-x}Sc_xO_{3-δ}プロトン伝導体の局所構造解析, 第 35 回固体イオニクス討論会, グランキューブ大阪, (2009), 12/7-9.
49. 安東真理子(東北大学大学院工学研究科), 及川格, 清野肇, 丹所正孝, 清水禎, 前川英己, Y, CaおよびScをドーピングしたセリア及びジルコニア系酸化物イオン伝導体の0-17NMR欠陥構造解析, 第 35 回固体イオニクス討論会, グランキューブ大阪, (2009), 12/7-9.
50. 及川格(東北大学大学院工学研究科), 安東真理子, 清水禎, 丹所正孝, 前川英己, Sc-45 NMRによるScドーピングABO₃ (A=Ba, Ca, Sr; B=Ce, Zr) の局所構造解析, 日本金属学会 2010 春期大会, 筑波大学, (2010), 3/28-30.
51. 安東真理子(東北大学大学院工学研究科), 及川格, 前川英己, 清野肇, 丹所正孝, 清水禎, Y, CaおよびScをドーピングしたセリア及びジルコニア系酸化物イオン伝導体の 0-17NMRによる欠陥構造解析, 日本金属学会 2010 春期大会, 筑波大学, (2010), 3/28-30.
52. 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 固体リチウムイオン伝導材料開発とNMRによる解析, 日本金属学会 2010 春期大会, 筑波大学, (2010), 3/28-30.
53. 神原孝之(京都大学大学院理学研究科), 水野敬(日本電子(株)), 竹腰清乃理, 莊司顯, 固体 ¹³C SASS NMRによるポリペプチドPBLAの二次構造評価, 第 59 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, (2010), 5/26-28.
54. 犬飼宗弘(京都大学大学院理学研究科), 野田泰斗, マジック角円板回転法: 薄膜試料のための新しい高分解能固体NMR法, 第 49 回NMR討論会, 東京, (2010), 11/15-17.
55. 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), NMRの信号と雑音, 第 49 回NMR討論会, 東京, (2010), 11/15-17.
56. T. Mizuno (日本電子(株)), Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), and Y. Noda, ⁶Li MAS NMR study of material for positive electrode of lithium ion battery using cryocoil MAS probe, Pacificchem2010 (環太平洋国際会議), Honolulu, USA, (2010), 12/15-20.
57. H. Kobayashi (大阪大学大学院基礎工学研究科), K. Takeda (京都大学大学院理学研究科), and T. Yonezawa, Surface electron state of Pt nanoparticles protected by n-alkylthiols studied by solid-state ¹⁹⁵Pt NMR, Pacificchem2010 (環太平洋国際会議), Honolulu, USA, (2010), 12/15-20.

③ ポスター発表 (国内会議 75 件、国際会議 45 件)

1. 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 超伝導磁石(7T)における極低温NMRプローブの開発, 第3回強磁場固体NMRフォーラム/第 38 回固体NMR・材料研究

会 合同研究会, つくば, (2005), 10/20-21.

2. M. Fukuchi (京都大学大学院理学研究科) and K. Takegoshi, Separation of chemical-shift anisotropy under magic-angle spinning using a new scheme of two-dimensional acquisition, The 44 Annual Meeting of Japanese NMR Society and The 1st Asia-Pacific NMR Symposium (第44回NMR討論会/第1回アジア太平洋NMRシンポジウム合同会議), Yokohama, Japan, (2005), 11/8-11.
3. H. Ishii (京都大学大学院理学研究科), M. Fukuchi, K. Takegoshi, and A. Shoji, Development of phase-modulated Lee-Goldburg sequence for X-¹H (X=¹⁵N, ¹³C) dipolar recoupling under very fast MAS, The 44 Annual Meeting of Japanese NMR Society and The 1st Asia-Pacific NMR Symposium (第44回NMR討論会/第1回アジア太平洋NMRシンポジウム合同会議), Yokohama, Japan, (2005), 11/8-11.
4. S. Kasahara (京都大学大学院理学研究科), K. Takegoshi, and A. Shoji, Conformational transformation of poly (-benzyl L-aspartate) as studied by solid-state ¹³C NMR, The 44 Annual Meeting of Japanese NMR Society and The 1st Asia-Pacific NMR Symposium (第44回NMR討論会/第1回アジア太平洋NMRシンポジウム合同会議), Yokohama, Japan, (2005), 11/8-11.
5. T. Mizuno (日本電子(株)), K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), M. Tansho, and T. Shimizu, ²H natural-abundance MAS-NMR under high field of 21.9 T, The 44 Annual Meeting of Japanese NMR Society and The 1st Asia-Pacific NMR Symposium (第44回NMR討論会/第1回アジア太平洋NMRシンポジウム合同会議), Yokohama, Japan, (2005), 11/8-11.
6. Y. Mogami (京都大学大学院理学研究科), A. Ikeda, T. Momose, and K. Takegoshi, Development of low temperature (<4K) NMR cryostat probe (cryo-probe), The 44 Annual Meeting of Japanese NMR Society and The 1st Asia-Pacific NMR Symposium (第44回NMR討論会/第1回アジア太平洋NMRシンポジウム合同会議), Yokohama, Japan, (2005), 11/8-11.
7. W. K. Peng, K. Takeda (大阪大学大学院基礎工学研究科), and M. Kitagawa, A new technique for cross polarization compatible with high spinning frequencies and high magnetic fields, The 1st Asia Pacific NMR Symposium (第44回NMR討論会/第1回アジア太平洋NMRシンポジウム合同会議), Yokohama, Japan, (2005), 11/8-11.
8. M. Inukai, K. Takeda (大阪大学大学院基礎工学研究科), and M. Kitagawa, MQMAS with strong RF pulses using a microcoil, The 1st Asia Pacific NMR Symposium (第44回NMR討論会/第1回アジア太平洋NMRシンポジウム合同会議), Yokohama, Japan, (2005), 11/8-11.
9. O. Kajimoto, M. Mukaide, F. Amita, M. Nishikawa, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Determination of rate constants with a flow-type high-temperature and high-pressure NMR probe, Pacificchem2005, Honolulu, USA, (2005), 12/15-20.
10. M. Inukai (大阪大学大学院基礎工学研究科), K. Takeda, Studies on MQMAS with strong RF pulses using a microcoil, 47th ENC (Experimental NMR Conference), Asilomar Conference Center, Pacific Grove, CA, USA, (2006), 4/23-28.
11. K. Takeda (大阪大学大学院基礎工学研究科), Single-chip NMR pulse programmer on field-programmable gate-array, 47th ENC (Experimental NMR Conference), Asilomar Conference Center, Pacific Grove, CA, USA, (2006), 4/23-28.
12. Weng Kung Peng (大阪大学大学院基礎工学研究科), Kazuyuki Takeda, Masahiro Kitagawa, A new technique for cross polarization compatible with high spinning frequencies and high magnetic field, 47th ENC (Experimental NMR Conference), Asilomar Conference Center, Pacific Grove, CA, USA, (2006), 4/23-28.

13. Akinori Kagawa (大阪大学大学院基礎工学研究科), Shogo Yamanaka, Kazuyuki Takeda, Masahiro Kitagawa, Toward NMR quantum computing with high polarization by triplet-DNP, 47th ENC (Experimental NMR Conference), Asilomar Conference Center, Pacific Grove, CA, USA, (2006), 4/23-28.
14. 武田和行(大阪大学大学院基礎工学研究科), Single-chip NMR pulse programmer on field-programmable gate-array, 第 39 回固体NMR・材料研究会／第 4 回固体NMRフォーラム合同研究会, 住友ゴム工業(株)中央研究所, (2006), 5/11-12.
15. 根来誠, 山中祥吾, 香川晃徳, 武田和行(大阪大学大学院基礎工学研究科), 北川勝浩, Lee-Goldburg照射を使った固体NMR量子計算機の操作, 20 周年記念第 40 回固体NMR・材料研究会／第 5 回強磁場固体NMRフォーラム合同研究会, 京都ガーデンパレス, (2006), 10/16-17.
16. 武田和行(大阪大学大学院基礎工学研究科), Packing digital circuits for an NMR spectrometer into a single chip, 第 45 回NMR討論会, 京都大学百周年時計台記念館, (2006), 11/22-24.
17. Weng Kung Peng (大阪大学大学院基礎工学研究科) and Kazuyuki Takeda, Cross Polarization with Simultaneous Adiabatic Frequency Sweep on I and S spins, 第 45 回NMR討論会, 京都大学百周年時計台記念館, (2006), 11/22-24.
18. T. Mizuno (日本電子(株)) and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), The development of the cryo-MAS NMR probe, 第 45 回NMR討論会, 京都大学百周年時計台記念館, (2006), 11/22-24.
19. J. Fukazawa (京都大学大学院理学研究科), K. Takegoshi, and A. Shoji, Peptide secondary structure analysis using selective ¹³C NMR spectrum line broadening due to overtone NMR irradiation to neighboring ¹⁴N, 第 45 回NMR討論会, 京都大学百周年時計台記念館, (2006), 11/22-24.
20. 村上美和(物質・材料研究機構), 清水禎, 丹所正孝, A. Vinu, 有賀克彦, 森利之, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 強磁場(21.8T)固体二次元交換NMRによるメソポーラスなBCNの構造解析, 第 45 回NMR討論会, 京都大学百周年時計台記念館, (2006), 11/22-24.
21. T. Yamamoto, H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), and T. Yamamura, Nanopattern fabrication on transparent conductive oxide substrates by AFM anodization lithography, Nanotech Insight 2007, Luxor, Egypt, (2007), 3/10-17.
22. 田中高太郎, 石川歩, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 山村力, 川北至信, 柴田薫, 川合將義, 中性子準弾性散乱及びPFG-NMRによるCsH₂PO₄のプロトン拡散挙動の評価, 日本金属学会, 千葉, (2007), 3/27-29.
23. 山同精一郎, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 野田泰斗, 粕谷厚生, CdSe半導体ナノ粒子のNMRによる構造解析, 日本金属学会, 千葉, (2007), 3/27-29.
24. 青田洋人, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 安東真理子, 山崎仁丈, 才田淳治, Pd-Cu-Ni-Pバルク金属ガラスの高温NMR法による構造解析, 日本金属学会, 千葉, (2007), 3/27-29.
25. W. K. Peng and K. Takeda (大阪大学大学院基礎工学研究科), Efficient Cross Polarization with Simultaneous Adiabatic Frequency Sweep on the Source and Target Channels Applicable for Spins with Fast Relaxation, 48th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, Daytona Beach, FL, USA, (2007), 4/22-27.
26. K. Takeda (大阪大学大学院基礎工学研究科), A compact NMR spectrometer:

Digital components packed inside a single chip, 48th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, Daytona Beach, FL, USA, (2007), 4/22-27.

27. M. Murakami(物質・材料研究機構), T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), ^{10}B and ^{11}B NMR studies on boron-doped diamond, NDNC 2007 (New Diamond and Nano Carbons), Osaka, Japan, (2007), 5/28-31.
28. H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), T. Iwatani, H.-Y. Shen, T. Yamamura, and J. Kawamura, Enhanced lithium ion conduction in Li_2ZnI_4 -mesoporous alumina composite electrolytes, 16th Conference on Solid State Ionics, Shanghai, China, (2007), 7/1-6.
29. A. Ishikawa, H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), T. Yamamura, Y. Kawakita, K. Shibata, and M. Kawai, Proton dynamics of oxo-acid salts by quasi-elastic neutron scattering and PFG-NMR, 16th Conference on Solid State Ionics, Shanghai, China, (2007), 7/1-6.
30. H.-Y. Shen, H. Maekawa (東北大学大学院工学研究科), J. Kawamura, Y. Matsumoto, T. Yamamura, Y. Kawakita, K. Shibata, and M. Kawai, Effect of pore size and salt doping on the protonic conductivity of mesoporous-alumina, 16th Conference on Solid State Ionics, Shanghai, China, (2007), 7/1-6.
31. K. Takeda (京都大学大学院理学研究科), OPENCORE NMR: Open-source core modules for implementing an integrated FPGA-based NMR spectrometer, The 5th Alpine Conference on Solid-State NMR (固体NMRに関するアルペン会議), Chamonix-Mont Blanc, France, (2007), 9/9-13.
32. 福地将志(京都大学大学院理学研究科), 竹腰清乃理, 莊司顯, 石塚智也, 古田弘幸, 固体 ^{15}N -MAS NMRにおける ^1H - $^{15}\text{N}/^{15}\text{N}$ - ^{15}N リカプル法を用いた構造研究, 第46回NMR討論会, 札幌, (2007), 9/11-13.
33. 深澤隼(京都大学大学院理学研究科), 竹腰清乃理, 莊司顯, ^{14}N オーバートーン照射による選択的接近 ^{13}C 線幅増大を利用したペプチド二次構造解析, 第46回NMR討論会, 札幌, (2007), 9/11-13.
34. 最上祐貴(京都大学大学院理学研究科), 石川洋土, 福地将志, 竹腰清乃理, 固体NMRによる溶媒和の研究, 第46回NMR討論会, 札幌, (2007), 9/11-13.
35. 石川洋土(京都大学大学院理学研究科), 福地将志, 最上祐貴, 竹腰清乃理, 固体 ^1H MQNMRを用いた原子核の空間分布の研究, 第46回NMR討論会, 札幌, (2007), 9/11-13.
36. 神原孝之(京都大学大学院理学研究科), 水野敬(日本電子(株)), 中西梓, 竹腰清乃理, 莊司顯, PBLAの二次構造転移の研究: 高速SASS法による ^{13}C 化学シフト異方性の測定, 第46回NMR討論会, 札幌, (2007), 9/11-13.
37. 山路俊樹(京都大学大学院理学研究科), 村上美和, 清水禎, 竹腰清乃理, MgB_2 の常伝導相に関する固体NMRによる研究, 第46回NMR討論会, 札幌, (2007), 9/11-13.
38. 水野敬(日本電子(株)), 樋岡克哉, 藤岡耕治, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), Cryo-Coil MASプローブの開発, 第46回NMR討論会, 札幌, (2007), 9/11-13.
39. 飯島隆広, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 揺動磁場下での高分解能 NMR II, 第46回NMR討論会, 札幌, (2007), 9/11-13.
40. 根来誠, 武田和行(京都大学大学院理学研究科), DOSのイメージ周波数とスーパーナイキストサンプリングを用いたデジタルNMR分光計の駆動周波数向上方法,

第46回NMR討論会, 札幌, (2007), 9/11-13.

41. M. Murakami (物質・材料研究機構), T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, S. Ishi, E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, and, K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), ^{10}B and ^{11}B High Resolution NMR Studies on Boron-doped Diamond, 16th Triennial Conference for the ISMAR (International Society of Magnetic Resonance), Kenting, Taiwan, (2007), 10/14-19.
42. T. Mizuno (日本電子(株)), K. Hioka, K. Fujioka, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Development of Cryo-Coil MAS NMR probe for high-sensitivity measurement at usual sample temperature, 16th Triennial Conference for the ISMAR (International Society of Magnetic Resonance), Kenting, Taiwan, (2007), 10/14-19.
43. 武田和行(京都大学大学院理学研究科), OPENCORE NMR: Open-source core modules for implementing an integrated FPGA-based NMR spectrometer, 第42回固体NMR・材料研究会／第7回固体NMRフォーラム合同研究会, 京都, (2007), 11/6.
44. 深沢隼(京都大学大学院理学研究科), 竹腰清乃理, 莊司顯, ^{14}N オーバートーン照射による選択的近接 ^{13}C 線幅増大を利用したペプチド二次構造解析, 第42回固体NMR・材料研究会／第7回固体NMRフォーラム合同研究会, 京都, (2007), 11/6.
45. 小林広和(京都大学大学院理学研究科), 武田和行, 米澤哲, 新規 ^{195}Pt NMR用プローブによる、有機物で保護されたPtナノ粒子の研究, 第42回固体NMR・材料研究会／第7回固体NMRフォーラム合同研究会, 京都, (2007), 11/6.
46. T. Mizuno (日本電子(株)), K. Hioka, Fujioka, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Development of Cryo-Coil MAS NMR probe for high-sensitivity measurement at ambient sample temperature: S/N analysis, 第42回固体NMR・材料研究会／第7回固体NMRフォーラム合同研究会, 京都, (2007), 11/6.
47. 水野敬(日本電子(株)), 樋岡克哉, 藤岡耕治, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 検出部を極低温化した固体高分解能NMRプローブの開発, 第6回京都大学低温物質科学研究センター講演会・研究交流会, 京都, (2008), 2/13.
48. M. Fukuchi (京都大学大学院理学研究科), and K. Takegoshi, Combination of COSY and DARR (COCODARR), 49th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, (2008), 3/9-14.
49. W. K. Peng, K. Takeda (京都大学大学院理学研究科), and A. Samoson, Wideband sensitivity enhancement in paramagnetic systems with Simultaneous Adiabatic Spin-locking Cross Polarization, SADIS CP, 49th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, (2008), 3/9-14.
50. M. Murakami (物質・材料研究機構), T. Shimizu, M. Tansho, A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Application of B / N MAS NMR on mesoporous BCN and BN, 49th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, (2008), 3/9-14.
51. T. Mizuno (日本電子(株)), K. Hioka, K. Fujioka, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Development of Cryo-Coil MAS system as a part of high-sensitivity NMR measurement at ambient sample temperature, 49th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, (2008), 3/9-14.
52. H. Kobayashi (京都大学大学院理学研究科), K. Takeda, and T. Yonezawa, Solid-State ^{195}Pt NMR Measurements of Pt Nanoparticles Protected by Organic Materials, 49th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, (2008), 3/9-14.
53. M. Inukai and K. Takeda (京都大学大学院理学研究科), Simultaneous acquisitions

- of cosine- and sine-modulated signals in z-filter hypercomplex 2D experiments, 49th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, (2008), 3/9-14.
54. 安東真理子, 清野肇, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), O-17 およびY-89 NMR測定によるYSZ の酸素欠陥構造解析, 日本セラミックス協会 2008 年年会, 長岡, (2008), 3/21.
 55. 神原孝之(京都大学大学院理学研究科), 水野敬(日本電子(株)), 中西梓, 竹腰清乃理, 莊司顕, 固体高分解能SASS-NMR法によるPBLAの二次構造転移の研究, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, (2008), 3/26-30.
 56. 水野敬(日本電子(株)), 樋岡克哉, 藤岡耕治, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), Cryo-Coil MAS-NMR プローブの開発:固体高分解能NMRの高感度化, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, (2008), 3/26-30.
 57. 福地将志(京都大学大学院理学研究科), 犬飼宗弘, 武田和行, 竹腰清乃理, State法を用いた二次元実験における磁化の有効利用 (COCODARR & half time experiments of the 2D-separation technique), 第 43 回固体NMR・材料研究会/第 8 回固体NMRフォーラム 合同研究会, 東京, (2008), 5/12.
 58. 小林広和(京都大学大学院理学研究科), 武田和行, 米澤徹, チオール保護されたPtナノ粒子の固体 ^{195}Pt NMR, 第 43 回固体NMR・材料研究会/第 8 回固体NMRフォーラム 合同研究会, 東京, (2008), 5/12.
 59. 水野敬(日本電子(株)), 樋岡克哉, 藤岡耕治, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), Cryo-Coil MAS NMRプローブの開発:回路Qの向上を中心に, 第 43 回固体NMR・材料研究会/第 8 回固体NMRフォーラム 合同研究会, 東京, (2008), 5/12.
 60. 三浦遥平(東北大学金属材料研究所), 松尾元彰, 折茂慎一, 前川英己(東北大学大学院工学研究科), 高村仁, 構造相転移に伴う LiBH_4 でのリチウム超イオン伝導の発現, 金属学会 2008 年秋期大会, 熊本大学, (2008), 9/25.
 61. 福地将志(京都大学大学院理学研究科), A. Ramamoorthy, and 竹腰清乃理, Efficient Cross-Polarization Using a Composite 0° Pulse for NMR Studies on Static Solids, 第 44 回固体NMR・材料研究会/第 9 回固体NMRフォーラム 合同研究会, 千葉県袖ヶ浦市, (2008), 10/30-31.
 62. 村上美和(物質・材料研究機構), 清水禎, 丹所正孝, A. Vinu, 有賀克彦, 森利之, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 窒化ホウ素系の ^{14}N MAS NMRの線形解析, 第 44 回固体NMR・材料研究会/第 9 回固体NMRフォーラム 合同研究会, 千葉県袖ヶ浦市, (2008), 10/30-31.
 63. 小林広和(京都大学大学院理学研究科), 武田和行, 米澤徹, 固体 ^{195}Pt NMRによるさまざまなアルキルチオール保護基を有するPtナノ粒子の研究, 第 44 回固体NMR・材料研究会/第 9 回固体NMRフォーラム 合同研究会, 千葉県袖ヶ浦市, (2008), 10/30-31.
 64. 水野敬(日本電子(株)), 樋岡克哉, 藤岡耕治, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), Cryo-Coil MASプローブの開発:低温で(45 K)動作するデュプレクサ, 第 44 回固体NMR・材料研究会/第 9 回固体NMRフォーラム 合同研究会, 千葉県袖ヶ浦市, (2008), 10/30-31.
 65. 安東真理子(東北大学工学研究科), 及川格, 野田泰斗, 前川英己, 清野肇, 丹所正孝, 清水禎, 高磁場を利用したO-17 NMR測定による酸化物イオン伝導体の酸素欠陥構造解析, 日本セラミック協会東北北海道支部研究発表会, 米沢, (2008),

11/6-7.

66. 福地将志(京都大学大学院理学研究科), 犬飼宗弘, 武田和行, 竹腰清乃理, Utilization of Discarded Coherences in a 2D Experiment Using the States Method; COCODARR & Double-acquisition, 第 47 回NMR討論会, 筑波大学, (2008), 11/12-14.
67. 小林広和(京都大学大学院理学研究科), 武田和行, 米澤徹, 有機保護基を有する白金ナノ粒子の固体 ^{195}Pt NMR測定, 第 47 回NMR討論会, 筑波大学, (2008), 11/12-14.
68. 田淵豊(大阪大学大学院基礎工学研究科), 根来誠, 岸田拓郎, 北川勝浩, 武田和行(京都大学大学院理学研究科), Active compensation of RF pulse transients 能動制御によるラジオ波パルス過渡現象の補正, 第 47 回NMR討論会, 筑波大学, (2008), 11/12-14.
69. 水野敬(日本電子(株)), 樋岡克哉, 藤岡耕治, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), クライオコイルMASプローブによる固体高分解能NMRの高感度, 第47回NMR討論会, 筑波大学, (2008), 11/12-14.
70. 野田泰斗(東北大学工学研究科), 山同精一郎, 前川英己, 粕谷厚生, 構成原子数の揃った $(\text{CdSe})_n$ ナノ粒子のCP/MAS NMRによる構造解析, 第 47 回NMR討論会, 筑波大学, (2008), 11/12-14.
71. 安東真理子(東北大学工学研究科), 及川格, 野田泰斗, 雨澤浩史, 清野肇, 丹所正孝, 清水禎, 前川英己, 高磁場を利用したSc-45 NMR測定によるペロブスカイト型プロトン伝導体の構造解析, 第 47 回NMR討論会, 筑波大学, (2008), 11/12-14.
72. 飯島隆広(分子研), 西村勝之, シフト項がある場合のspin-1核のQCPMG NMR, 第 47 回NMR討論会, 筑波大学, (2008) 11/12-14.
73. K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科) and T. Mizuno (日本電子(株)), Development of cryo-coil magic-angle spinning, ANZMAG 2008 (the 7th biennial meeting of the Australian and New Zealand Society for Magnetic Resonance), Couran Cove, Queensland, Australia, (2008), 12/7-11.
74. K. Murakami (物質・材料研究機構), T. Shimizu, M. Tansho, A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), ^{14}N MAS NMR study of mesoporous BCN and BN, ANZMAG 2008 (the 7th biennial meeting of the Australian and New Zealand Society for Magnetic Resonance), Couran Cove, Queensland, Australia, (2008), 12/7-11.
75. T. Kamihara (京都大学大学院理学研究科), T. Mizuno (日本電子(株)), K. Takegoshi, and A. Shoji, Solid-State ^{13}C NMR studies on conformational transformation of poly(b-benzyl L-aspartate), 10th KAIST-KYOTO Chemistry Symposium (First KAIST-KYOTO-TSING HUA Chemistry Symposium), Daejeon, Korea, (2008), 12/10-13.
76. 水野敬(日本電子(株)), 藤岡耕治, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), Cryocoil MAS: 高感度化を目指した検出系低温/試料室温の固体高分解能NMRプローブの開発, 第7回京都大学低温物質科学研究センター講演会・研究交流会, 京都, (2009), 3/13.
77. 清野肇(北海道大学大学院工学研究院), 嶋田志郎, 安東真理子, 及川格, 野田泰斗, 前川英己, 丹所正孝, 清水禎, Sc-45 およびO-17 NMRによる $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ の酸素欠陥構造, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 東京理科大学野田キャンパス, (2009), 3/16-18.
78. 飯島隆広(分子研), 西村勝之, Spin-1核のシフト補正QCPMG NMR, 日本化学会

第 89 春季年会, 日本大学, (2009), 3/27-30.

79. T. Mizuno (日本電子(株)), K. Hioka, K. Fujioka, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Progress in a Cryocoil MAS NMR probe for high-sensitivity and high-resolution solid-state NMR at ambient sample temperature, 50th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, (2009), 3/29-4/3.
80. M. Fukuchi (京都大学大学院理学研究科), A. Ramamoorthy, and K. Takegoshi, Efficient Cross-Polarization Using a Composite 0° Pulse for NMR Studies on Static Solids (COMPOZER-CP), 50th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, (2009), 3/29-4/3.
81. K. Murakami (物質・材料研究機構), T. Shimizu, M. Tansho, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Improvement of ^1H - ^2H cross polarization under magic-angle spinning by using amplitude/frequency modulation, 50th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, (2009), 3/29-4/3.
82. M. Inukai (京都大学大学院医学研究科) and K. Takeda (京都大学大学院理学研究科), Implementation of double resonance magic angle coil spinning experiments, 50th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, (2009), 3/29-4/3.
83. Y. Tabuchi (大阪大学大学院基礎工学研究科), M. Negoro, T. Kishida, M. Kitagawa, and K. Takeda (京都大学大学院理学研究科), Active compensation of rf-pulse transients, 50th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, California, USA, USA, (2009), 3/29-4/3.
84. 福地将志(京都大学大学院理学研究科), 松本一史, 武田和行, 竹腰清乃理, Single receiver dual-channel signal acquisition, 第 45 回固体NMR・材料研究会, 龍谷大学瀬田キャンパス, (2009), 5/11.
85. 金生卓也, 田淵豊, 武田和行(京都大学大学院理学研究科), 北川勝浩, アナログ回路実装による共振回路過渡現象の抑制, 第 45 回固体NMR・材料研究会, 龍谷大学瀬田キャンパス, (2009), 5/11.
86. 犬飼宗弘(京都大学大学院理学研究科), 武田和行, マジック角コイル回転法の二重共鳴への拡張, 第 45 回固体NMR・材料研究会, 龍谷大学瀬田キャンパス, (2009), 5/11.
87. 水野敬(日本電子(株)), 樋岡克哉, 藤岡耕治, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), クライオコイルMASプローブの開発:無機物固体NMRの高感度化, 第 45 回固体NMR・材料研究会, 龍谷大学瀬田キャンパス, (2009), 5/11.
88. 飯島隆広(分子研), 西村勝之, 山瀬利博, 丹所正孝, 清水禎, モリブデン(V, VI)ポリ酸の固体 ^{95}Mo NMRの研究, 第 45 回固体NMR・材料フォーラム, 龍谷大学瀬田キャンパス, (2009), 5/11.
89. R. Miyazaki, T. Karahashi, N. Kumatani, Y. Node, M. Ando, H. Takamura, M. Matsuo, S. Orimo, and H. Maekawa (東北大学工学研究科), Stabilization of lithium fast-ion conduction phase of LiBH_4 at room temperature, 17th International Conference on Solid State Ionics, Toronto, Canada, (2009), 6/25-30.
90. I. Oikawa, M. Ando, Y. Noda, K. Amezawa, H. Kiyono, M. Tansho, T. Shimizu, and H. Maekawa (東北大学工学研究科), Structural analysis of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ protonic conductor by Sc-45 NMR., 17th International Conference on Solid State Ionics, Toronto, Canada, (2009), 6/25-30.
91. M. Ando, I. Oikawa, Y. Noda, H. Kiyono, M. Tansho, T. Shimizu, and H. Maekawa (東北大学工学研究科), High field O-17 NMR study of defects in doped zirconia

and ceria., 17th International Conference on Solid State Ionics, Toronto, Canada, (2009), 6/25-30.

92. M. Inukai (京都大学大学院理学研究科), and K. Takeda, Double-resonance magic angle coil spinning, The 6th Alpine Conference on Solid-State NMR, Chamonix-Mont Blanc, France, (2009), 9/13-17.
93. T. Mizuno (日本電子(株)), K. Hioka, K. Fujioka, and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), Development of cryocoil MAS: For sensitivity enhancement in solid-state high-resolution NMR, The 6th Alpine Conference on Solid-State NMR, Chamonix-Mont Blanc, France, (2009), 9/13-17.
94. 野田泰斗(京都大学大学院理学研究科), 粕谷厚生, 武田和行, 前川英己(東北大学工学研究科), 構成原子数まで揃った 1nm-CdSeナノ粒子の成長に伴う発光強度の顕著な増大, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学, (2009), 9/25-28.
95. 福地将志(京都大学大学院理学研究科), 武田和行, 竹腰清乃理, 異種核相関実験における二次元NMRスペクトルの共分散処理, 第 48 回NMR討論会, 九州大学医学部百年講堂, (2009), 11/10-12.
96. 松永達弥(京都大学大学院理学研究科), 水野敬(日本電子(株)), 中野義明, 矢持秀起, 今城文雄, 竹腰清乃理, ²H MAS NMRによる電気伝導性有機錯体(EDO-TTF)₂PF₆の研究, 第 48 回NMR討論会, 九州大学医学部百年講堂, (2009), 11/10-12.
97. 神原孝之(京都大学大学院理学研究科), 水野敬(日本電子(株)), 竹腰清乃理, 莊司顯, SASS法によるPBLAのC化学シフト異方性の測定と二次構造の評価, 第 48 回NMR討論会, 九州大学医学部百年講堂, (2009), 11/10-12.
98. 野田泰斗(京都大学大学院理学研究科), 武田和行, 河村純一, 前川英己(東北大学工学研究科), マイクロコイルMASによる極微量の薄膜リチウムイオン電池材料の解析, 第 48 回NMR討論会, 九州大学医学部百年講堂, (2009), 11/10-12.
99. 犬飼宗弘(京都大学大学院理学研究科), 武田和行, 二重共鳴マジック角コイル回転の研究開発, 第 48 回NMR討論会, 九州大学医学部百年講堂, (2009), 11/10-12.
100. 田渕豊, 根来誠, 武田和行(京都大学大学院理学研究科), 北川勝浩, 共振器応答に基づくパルス過渡現象の全補償, 第 48 回NMR討論会, 九州大学医学部百年講堂, (2009), 11/10-12.
101. 水野敬(日本電子(株)), 樋岡克哉, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 固体NMRプローブにおけるマジック角の微小角度精密調整法, 第 48 回NMR討論会, 九州大学医学部百年講堂, (2009), 11/10-12.
102. 飯島隆広(分子研), 西村勝之, 山瀬利博, 丹所正孝, 清水禎, 混合原子価モリブデン(V, VI)ポリ酸の固体 ⁹⁵Mo NMR, 第 48 回NMR討論会, 九州大学医学部百年講堂, (2009), 11/10-12.
103. 飯島隆広(分子研), 西村勝之, 山瀬利博, 丹所正孝, 清水禎, モリブデンポリ酸のMo(V)の固体 ⁹⁵Mo NMR, 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学, (2010), 3/26-29.
104. Y. Noda (京都大学大学院理学研究科), N. Kuwata, J. Kawamura, H. Maekawa (東北大学工学研究科), and K. Takeda, 7Li Microcoil MAS NMR Application to Cathode Materials for Thin-film Lithium Ion Batteries, 51th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, Daytona Beach, Florida, USA, (2010), 4/18-23.
105. 犬飼宗弘(京都大学大学院理学研究科), 野田泰斗, Development of MAS probe for thin-film solid-state NMR, 第 47 回固体NMR・材料研究会, 神戸, (2010), 5/10-11.

106. 野田泰斗(京都大学大学院理学研究科), 桑田直明, 河村純一, 前川英己(東北大学工学研究科), 武田和行, リチウムイオン薄膜電池正極材の ^7Li マイクロコイル MAS NMR, 第 47 回固体NMR・材料研究会, 神戸, (2010), 5/10-11.
107. 水野敬(日本電子(株)), 野田泰斗, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), クライオコイルMASプローブによるリチウム電池正極材料のLi MAS-NMR, 第 47 回固体NMR・材料研究会, 神戸, (2010), 5/10-11.
108. M. Inukai (京都大学大学院理学研究科), K. Takeda, and K. Takegoshi, Suppression of line broadening due to Bloch-Siegert shift in ^{19}F solid-state NMR under ^1H decoupling, Joint Euromar 2010 and 17th ISMAR (International Society of Magnetic Resonance) Conference, Florence, Italy, (2010), 7/4-9.
109. T. Matsunaga (京都大学大学院理学研究科), T. Mizuno (日本電子(株)), Y. Nakano, H. Yamochi, F. Imashiro, and K. Takegoshi, ^2H MAS NMR study of metal-insulator transition in a conductive organic complex $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$, Joint Euromar 2010 and 17th ISMAR (International Society of Magnetic Resonance) Conference, Florence, Italy, (2010), 7/4-9.
110. T. Mizuno (日本電子(株)), and K. Takegoshi (京都大学大学院理学研究科), X_0 shim coil for precise adjustment of magic-angle, Joint Euromar 2010 and 17th ISMAR (International Society of Magnetic Resonance) Conference, Florence, Italy, (2010), 7/4-9.
111. 犬飼宗弘(京都大学大学院理学研究科), 野田泰斗, 薄膜デバイスのためのMASプローブ開発, 第 48 回固体NMR・材料フォーラム及び第 5 回NIMSナノ計測センターシンポジウム合同研究会, つくば, (2010), 10/14-15.
112. 神原孝之(京都大学大学院理学研究科), 竹腰清乃理, 水野敬(日本電子(株)), 莊司顯, ポリペプチドPBLAの二次構造の固体 ^{13}C SASS NMRによる評価, 第 48 回固体NMR・材料フォーラム及び第 5 回NIMSナノ計測センターシンポジウム合同研究会, つくば, (2010), 10/14-15.
113. 飯島隆広(分子研), 西村勝之, 山瀬利博, 丹所正孝, 清水禎, ϵ -Keggin型モリブデン系ポリ酸の固体 ^{95}Mo NMR, 第 49 回NMR討論会, 東京, (2010), 11/15-17.
114. 野田泰斗(京都大学大学院理学研究科), 水野敬(日本電子(株)), 竹腰清乃理, ^6Li MAS NMRによる LiCoO_2 の微視的機構の解析:イオン拡散とスピン拡散, 第 49 回NMR討論会, 東京, (2010), 11/15-17.
115. 村上美和(京都大学産官学連携本部), 野田泰斗, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 荒井創, 内本喜晴, 小久見善八, $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ MAS NMRによる LiCoO_2 の構造解析, 第 49 回NMR討論会, 東京, (2010), 11/15-17.
116. 水野敬(日本電子(株)), 野田泰斗, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), 固体高分解能NMRの感度向上:クライオコイルMASプローブによるアプローチ, 第 49 回NMR討論会, 東京, (2010), 11/15-17.
117. 根来誠(大阪大学大学院基礎工学研究科), 中山顕貴, 立石健一郎, 香川晃徳, 武田和行(京都大学大学院理学研究科), 北川勝浩, 重水素デカップリングによるtriplet-DNP下におけるプロトンスピン拡散の促進, 第 49 回NMR討論会, 東京, (2010), 11/15-17.
118. 水野敬(日本電子(株)), 野田泰斗, 竹腰清乃理(京都大学大学院理学研究科), Cryocoil MAS(検出系冷却型-固体高分解能NMRプローブ)の開発, 第 9 回 低温物質科学研究センター講演会・研究交流会, 京都大学芝蘭会館 稲盛ホール・山内ホール, (2011), 3/14.

119. 野田泰斗(京都大学大学院理学研究科), 水野敬(日本電子(株)), 竹腰清乃理, Cryocoil MAS プローブによるリチウム二次電池正極材料の局所構造解析, 第9回低温物質科学研究センター講演会・研究交流会, 京都大学芝蘭会館 稲盛ホール・山内ホール, (2011), 3/14.
120. 松永達弥(京都大学大学院理学研究科), 水野敬(日本電子(株)), 中野義明, 矢持秀起, 今城文雄, 竹腰清乃理, ^2H MAS NMRを用いた電気伝導性錯体(EDO-TTF) $_2\text{PF}_6$ の研究, 第9回低温物質科学研究センター講演会・研究交流会, 京都大学芝蘭会館 稲盛ホール・山内ホール, (2011), 3/14.

(4)知財出願

①国内出願 (7件)

1. “高分解能NMRプローブ”、竹腰清乃理・水野敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、平成19年3月28日、特願2007-83324; 平成20年10月9日、特開2008-241493
2. “固体電解質物質、その製造方法、および固体電解質を備える二次電池”、前川英己ら、国立大学法人東北大学、平成20年5月13日、特願2008-125862
3. “核磁気共鳴装置用送受信切替回路および核磁気共鳴装置”、竹腰清乃理・水野敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、平成20年10月8日、特願2008-261498
4. “スピン磁気共鳴装置および方法”、北川勝浩・田淵豊・武田和行・西山祐介、国立大学法人大阪大学・国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、平成21年4月27日、特願2009-107890
5. “固体高分解能 NMR プローブにおけるマジック角の微小角度精密調整法”、竹腰清乃理・水野敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、平成21年10月1日、特願2009-229190
6. “分光学の感度向上法”、竹腰清乃理・西山裕介、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、平成22年5月19日、特願2010-115597
7. “固体高分解能NMR装置および測定方法”、犬飼宗弘、野田泰斗、武田和行、竹腰清乃理、水野敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、平成22年7月23日、特願2010-166232

②海外出願 (8件)

1. “高分解能NMRプローブ”、竹腰清乃理・水野敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、平成21年6月19日、米国特許出願 12487871
2. “核磁気共鳴装置用送受信切替回路および核磁気共鳴装置”、竹腰清乃理・水野敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、平成21年10月8日、PCT/JP2009/67551
3. “固体高分解能 NMR プローブにおけるマジック角の微小角度精密調整法”、竹腰清乃理・水野敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、平成22年9月20日、米国特許出願 12885861
4. “固体高分解能 NMR プローブにおけるマジック角の微小角度精密調整法”、竹腰清乃理・水野敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、平成22年10月1日、欧州特許出願 10185575.7
5. “核磁気共鳴装置用送受信切替回路および核磁気共鳴装置”、竹腰清乃理・水野

敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、(平成 23 年度内)、米国特許出願予定

6. “核磁気共鳴装置用送受信切替回路および核磁気共鳴装置”、竹腰清乃理・水野敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、(平成 23 年度内)、英国特許出願予定
7. “核磁気共鳴装置用送受信切替回路および核磁気共鳴装置”、竹腰清乃理・水野敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、(平成 23 年度内)、独国特許出願予定
8. “固体高分解能NMR装置および測定方法”、犬飼宗弘、野田泰斗、武田和行、竹腰清乃理、水野敬、国立大学法人京都大学・日本電子株式会社、(平成 23 年度内)、PCT 特許出願予定

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 若手ポスター賞(日本核磁気共鳴学会・第 47 回 NMR 討論会)
福地将志(京都大学大学院理学研究科), 犬飼宗弘, 武田和行, 竹腰清乃理,
“Utilization of Discarded Coherences in a 2D Experiment Using the States Method;
COCODARR & Double-acquisition”, 第 47 回 NMR 討論会, つくば, 11/12-14,
(2008).
2. 若手ポスター賞(日本核磁気共鳴学会・第 47 回 NMR 討論会)
田渕豊(大阪大学大学院基礎工学研究科), 根来誠, 岸田拓郎, 北川勝浩, 武田
和行, “Active compensation of RF pulse transients 能動制御によるラジオ波パルス
過渡現象の補正”, 第 47 回 NMR 討論会, つくば, 11/12-14, (2008).
3. 科学計測振興会賞(2008 年 12 月 11 日・(財)科学計測振興会)
前川英己(東北大学工学研究科), “NMR 装置の開発と実用材料への応用研究”
4. BEST POSTER AWARD
R. Miyazaki (東北大学工学研究科), T. Karahashi, N. Kumatani, Y. Noda, M. Ando,
H. Takamura, M. Matsuo, S. Orimo, H. Maekawa, Stabilization of lithium fast-ion
conduction phase of LiBH_4 at room temperature, 17th International Conference on
Solid State Ionics, Toronto, Canada, 2009.6/25-30.
5. 若手ポスター賞(固体NMR部門)(日本核磁気共鳴学会・第 48 回 NMR 討論会)
犬飼宗弘(京都大学大学院理学研究科), 武田和行, “Double-resonance
magic-angle coil spinning”, 第 48 回 NMR 討論会, 福岡, 11/10-12, (2009).

②マスコミ(新聞・TV等)報道

国立大学法人東北大学(総長:井上明久)金属材料研究所(所長:中嶋一雄)の松尾元彰 RA(東北大学グローバル COE リサーチアシスタント、環境科学研究科博士後期課程)、中森裕子助教、折茂慎一准教授、および同大学院工学研究科(研究科長:内田龍男)の前川英己准教授、先端学術融合工学研究機構の高村仁准教授の共同研究チームでは、 LiBH_4 の電気伝導(=結晶内部でのイオンや電子の長距離移動)および核磁気共鳴(=主にリチウムイオンの短距離移動)などの測定から、388K(115°C)付近での結晶構造の変化に伴ってリチウムイオンが 1000 倍も移動しやすくなる現象を世界で初めて観測しました。日刊工業新聞、河北新報(平成 19 年 11 月 30 日付)、日経産業新聞(同 12 月 7 日付)、日経 BP、OHM(技術総合雑誌、2008 年 1 月号)などで紹介

③その他

特になし

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

・JST「産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】」事業に採択され、現在実施中である。課題名「検出系冷却型－固体高分解能NMRプローブの実用化開発」(H22～24)

②社会還元的な展開活動

・本研究で開発したFPGA集約型NMR分光計(OPENCORE NMR 分光計を、内外の研究者が利用出来るようにハードウェア記述言語ソースコードや回路図・回路基板パターン等のソース Web サイトで公開した。

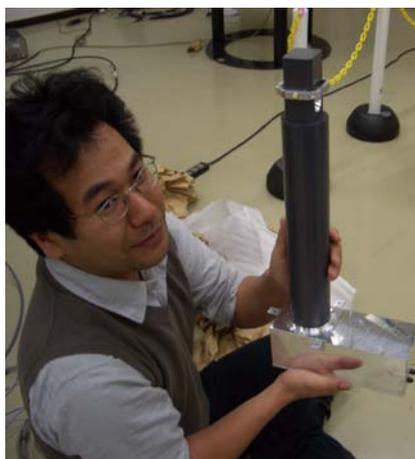
(<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bun/indiv/takezo/opencorenmr/index.html>)

§ 6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H19.9.14	CREST ワークショップ「材料開発に資する高感度多核NMR法の開発」	札幌コンベンションセンター 小会議室 101 号室	28 名	各チームの進捗状況の報告および関連の研究者の研究紹介と議論
H21.11.9	CREST ワークショップ「材料開発に資する高感度多核NMR法の開発」	九州大学病院キャンパス総合研究棟2F204号室	30 名	プロジェクトの現状を報告して討論した。また、関連技術開発・研究を行っている外部研究者による講演を行い、討論した。

§ 7 結び

本研究の大きなテーマであった検出系冷却による固体高分解能 NMR の感度向上は原理的には新しいものではないが、実現は到底出来ない方法だとされてきた。実際に以前に本研究代表が NMR のメーカーである日本電子株式会社に開発を示唆した際には、一考の余地もないと一蹴されたことがある。本研究では個々の困難を乗り越えるためのさまざまな要素技術のアイデアをその具体化を助ける役割の日本電子(株)水野チームときわめて緊密に協力することにより実現出来た。多くの特殊な部品や装置は、特に、中小の企業の個性ある技術者個人の技量を総合することにより

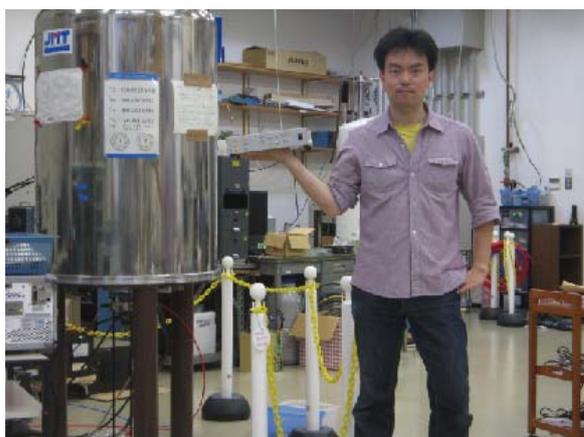


日本電子(株)水野と検出系冷却プローブ1号機

具体的なものとして実現することが出来た。例えば、ファイヤの精密加工はA社に依頼し、その加工品を別のB社で金属メッキする。その後、メッキ面をさらに別のC社でレーザー加工して、コイルを形成する。このように1つの部品の製作に必要な個々のステップにおける各技術者のしばしば個人的な熱意にささえられて成果を出すことができ、深く感謝している。各技術者は我々の目的や研究の意義を良く理解し、短期的な採算は度外視して、技術を磨くということで協力していただいた。このような人々が結局は日本の科学技術の底力になっていることを痛感した。結果として研究開始当時は困難と考えられていた検出器冷却を世界に先駆けて実現し、当初目標の感度向上を達成することが出来た。この成果は代表として誇らしく思っている。今後は、より多くの研究者が本研究で実現した感度向上を享受出来るようにするために、市販化を考え、本年度10月から始まった JST の「産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・

機器開発】」事業に応募し、採択された。(課題名「検出系冷却型一固体高分解能NMRプローブの実用化開発」(H22~24)、研究代表:水野敬(日本電子株式会社))。

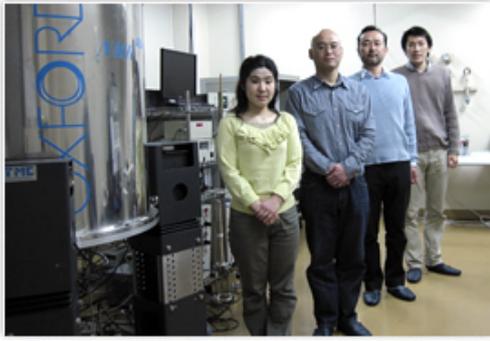
- もう一つの装置テーマである微量試料に最適化したマイクロコイルを用いた検出器研究においては、マイクロコイルのアイデアそのものは本研究独自のものではないが、二重共鳴化や高rfの有効利用などといった独自の展開を行うことが出来たと考えている。四極子に関しては、研究代表が考えた理論的にはうまくいくが実際はうまくいかなかった四極子相互作用操作のための多重パルスのアイデアを実現するために、武田グループのマイクロコイルの高いrfの利用を



武田と自作分光計(右手上の箱)。その右の銀色のタンク様のものが NMR 測定に用いる超伝導磁場

考えた。しかしやはりうまくいかず研究当初は多少停滞してしまった。これは高いrfに伴うパルス照射の非理想性などの問題であると考え、計画途中のH20年度に飯島グループを追加参加させ、パルスの非理想性をシミュレートできるプログラムの開発を行った。必要になったパルスの非理想性の克服が逆に、精確な照射を可能にする自作分光計の開発や能動制御法という新規な方法論に結びついた。このように、竹腰(アイデア)-武田(装置)-飯島(シミュレーション)というタッグチームにより精確な多重パルス法を実現する道を拓くことが出来たと自負している。

本研究で開発した方法のアウトプットイメージとしての無機非晶質固体の選定は前川グループが行い、最終的にLi電池材料を選んだ。



飯島グループの集合写真(右奥が飯島)

竹腰・武田グループでは試料の作製や測定結果の解釈が出来ないために、前川グループの博士研究員を京大にシフトさせて、研究を遂行した。結果として、検出器冷却法による感度向上を用いた正極の欠陥部位の研究やマイクロコイルを用いた正極薄膜の研究を行うことが出来、チーム全体としてまとまった結果を得ることが出来た。また、研究の過程で薄膜試料に特化した測定法を博士研究員2名が独自のアイデアとして提案し、さらに実現した。このように若い研究者に対しても本研究は新しい装置開発のアイデアの出し方、実際に装置として実現するさいのやり方などの良いお手本になったのではないかと考えている。



前川(下)と学生が協力して測定している様子



博士研究員の野田が検出系冷却装置(クライオコイル MAS プローブ)で測定している様子

研究費の多くは部品の試作費として使われた。必要な性能を求めて、多くの試作を繰り返し、たびたび障害に見舞われはしたが、幸いなことにほぼ予定通りのスケジュールで研究を進めることが出来た。これには追加予算も含めた CREST の財政的な支援もさることながら、研究総括をトップとしたお目付役の先生方の的確な、時には厳しい指導・指針により適切に研究方針の調整・変更がなされてきたからだと感謝している。実際に、サイトビジットに向けた「追い込み実験」により大きく研究が進展したケースが何回もあったことを最後に告白します。



竹腰グループの集合写真(前列中央が竹腰)