

超強磁場NMR測定を支える要素技術の開発

極限計測ユニット 強磁場 NMR グループ 清水 禎

1. 背景・目的

NMR測定、特に、無機材料の固体NMR測定においては、静磁場 (B_0) の強度は大きければ大きいほど、感度や分解能が向上するため望ましい。近年、静磁場の発生源としては、21 Tを超える強磁場を発生するNMR用の超伝導磁石が実用化され、従来はNMRでの測定が困難なためNMR測定の対象外であった核種にもNMR測定が行われるようになって来ており、それに対応したNMRプローブ装置の開発が必要となってきた。

我々は、試料交換機構 (トップロード型プローブ装置 [1]) や試料管、共振器部品の支持構造等、超強磁場NMR測定を支える要素技術の開発を行ってきた。本稿では、既存のプローブ装置を用いてより高強度のRF磁場を照射することのできるNMR試料管[2][3]の開発について紹介する。

核スピンの共鳴周波数は静磁場に比例するので、静磁場の強度が大きくなると、共鳴周波数も大きくなる。一方、同じ測定コイルで同じ大きさの高周波 (RF) 磁場 (B_1) を発生するには、高い周波数になるほど、コイルの両端に加わる電圧は大きくなるので、絶縁破壊等の障害が起こり易くなる。既存のNMRプローブ装置では高周波磁場 B_1 強度が不足しがちであり、強磁場の恩恵を活用しきれないという問題が顕著になってきていた。

2. 研究成果

図1には、本研究で用いたNMR測定装置の概要が示されている。測定試料は、試料管に収められ、測定コイルの内部に設置される。本研究で開発した装置の特徴は、高周波磁場を発生する測定コイルの内側に、外周面が大きな電気伝導度をもつ電気伝導体 (電気良導体) で形成され、その内部への高周波磁場の侵入を遮蔽するような高周波磁場遮蔽器を設置するところにある。

前記の高周波磁場遮蔽器は前記測定コイルの中心軸に沿って移動しつつ前記中心軸に垂直な面で切断したとき、少なくとも前記測定コイルの全長に亘って、一様な断面をもち、且つ、測定コイルの中心軸に対して回転対称な形状をもつことが望ましい。試料は、前記測定コイルと前記高周波磁場遮蔽器の外周面との間の空間に設定される。このような配置とすることにより、試料には高強度のRF磁場を一樣に照射することができる。

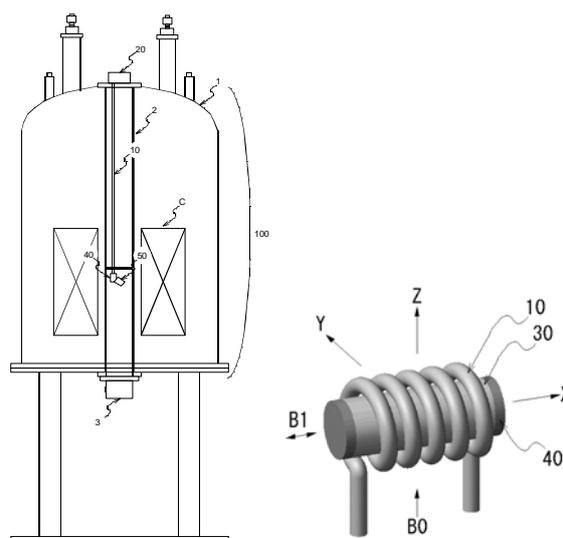


図1 NMR測定装置、測定コイル、および、NMR試料管。

図2には開発した試料管の測定コイル周辺の構成を示している。測定コイル10の内部に試料管30が挿入されている。試料は試料空間50（クロスハッチで図示の部分）に充填される。図2（b）（c）は断面図であり、（c）は試料を除いた場合を示している。RF磁場は図2（c）の20（右下がりのハッチ）で示される空間に照射される。このような装置を用いて、有機溶媒試料の1H核のNMR測定（シングルパルス法）を行った結果を、図3に示す。得られた90度パルス幅より、従来装置に対して約2.3倍の強度のRF磁場強度が達成されていることが確認された。

本技術の特徴の一つとして、特定の物理的形状をもつ試料に対して、その形状に対応した高周波磁場遮蔽器を設計することにより、測定を最適化できることが挙げられる。

例えば、電池試料は、通常は、電解質の層を電極で挟み込んだ板状の形状を持つため、通常の測定コイルでは試料の充填効率が小さく、効率的な測定を行うことが出来なかった。

このような場合、板状の試料空間をもつ試料管を構成することが出来る。図4にはそのような形状をもつ試料管が示されている。半円状の高周波磁場遮蔽器を向かい合わせに設置し、その間に板状の試料空間を確保している。

3. 展望

本開発により、強磁場NMR測定の対象となる領域を拡大することが出来た。今後、本技術を各種測定に応用してゆく予定である。

参考文献

- [1] 品川秀行、清水禎、大木忍、他:「NMR用MASプローブ装置」、特願 2012-029281
- [2] 品川秀行、清水禎、大木忍:「固体NMR用MASプローブ装置」、特許第 5939484 号（特願 2012-74625）
- [3] 品川秀行、清水禎、大木忍:「固体NMR用MASプローブ装置」、特願 2016-21794

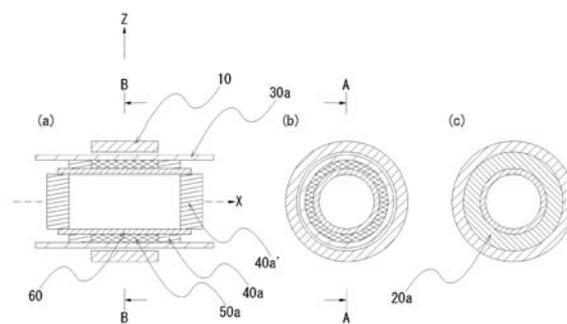


図2 NMRプローブ装置、測定コイル、および、NMR試料管。

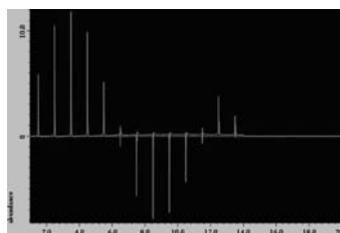


図3 NMR信号強度と照射パルス幅

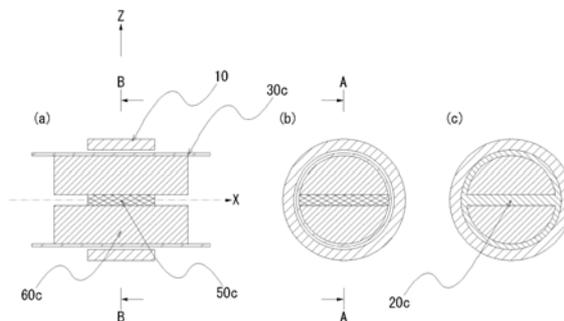


図4 板状試料に応用した場合の構成例