

光照射下での固体 NMR 測定技術の開発

極限計測ユニット 強磁場 NMR グループ 後藤 敦

1. 背景・目的

機能性材料等には、固体表面における光と物質の相互作用を動作原理とする技術が多数あり、その機能の向上には、これらの現象を的確に捉えるための分析・計測技術が不可欠です。固体核磁気共鳴法 (solid-state NMR) は、物質・材料に対する優れた分析手法として、物理および化学の分野において不可欠な技術であり、当該分野においても原理解明に繋がる貴重な情報を提供できるものと期待されます。本研究では、これまで我々が開発してきた「光ポンピング NMR システム」^{1)~3)} をもとに、光照射下で機能する核磁気共鳴測定システムの開発を行いました。

2. 研究成果

(1) 光照射下で機能する NMR 測定システムの開発

図 1 に、「光ポンピング NMR システム」の概要を示します。本システムは、分光計・制御システム、光ポンピング NMR 用プローブ、GM 冷凍機・クライオスタット、光源システム、超伝導磁石等により構成されています。測定試料は真空排気されたクライオスタット内に設置され、伝導冷却方式により冷却されます。具体的には、プローブの先端部分が銅製のヒートアンカーとなっており、試料ホルダーはこれに直接マウントされます。プローブをクライオスタットに設置すると、先端部のヒートアンカーがクライオスタットのコールドヘッドに直結され、試料の冷却が実現します。

本システムの稼働中、クライオスタット内は真空状態に保たれるため、NMR 測定で問題となる検出用コイルや高周波タンク回路での高周波放電を確実に抑制できます。その一方、伝導冷却という特長から、本方式では試料の設置方法に制約が生じます。特に、光照射下では、光照射で生じた熱を試料から効率的に除去するための仕組みが必要です。

そこで、本研究では、いくつかの試料形状を想定した試料ホルダーとそのマウント機構を試作し、その冷却性能の調べることで、それぞれの試料形状に合った設置機構を開発しました。

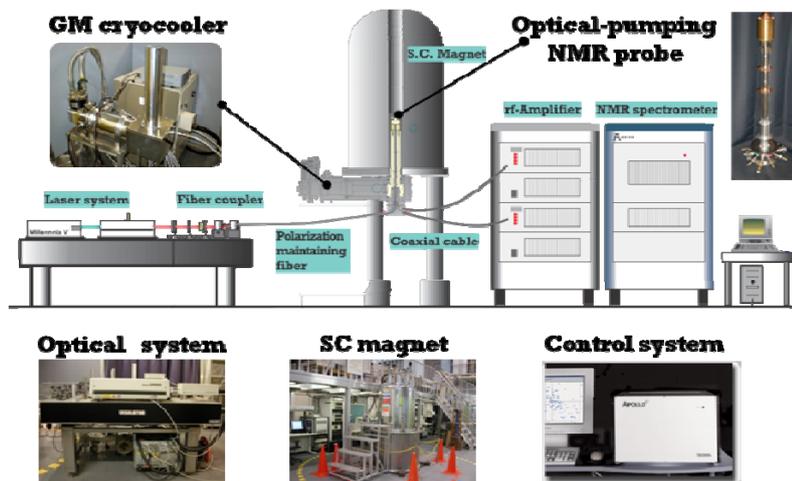


図 1 光ポンピング NMR システム

(2) 励起光導光システムの開発

レーザー・LED 等の光源システムから光ファイバーと光導入用真空ポートを介してクライオスタット内の真空空間に設置された試料へと導光するシステムを開発しました。

プローブのクライオスタットへの設置状況を図 2 に示します。本システムでは、可視領域から近赤外領域まで良好な光伝達を実現するため、コア径 1 mm /NA=0.39 の石英ファイバーを採用しました。本ファイバーの許容曲率半径は 200 mm 程度であり、クライオスタット内部の限られた空間での取り回しが困難なため、光導入用真空ポート（真空切部分）をプローブ底面に取り付け、光導入用真空ポートから試料位置まで光ファイバーを直線的に配置しました。光導入用真空ポートには、大気側、真空側にそれぞれ FC コネクタを配したエアタイトな真空アダプターを採用しています。



図 2 プローブのクライオスタットへの設置状況

(3) 光と高周波パルスの同期化

励起光源を NMR 分光計の出力で制御することで、励起光の照射と NMR 用の高周波パルス同期させるシステムを開発しました。具体的には、三重共鳴に用いられる NMR 分光計の第三チャンネル用パルスを用いて励起光源を変調することで、光照射のタイミングの制御を実現しています。本システムではすでに NMR 分光計の第一、第二チャンネルによる XY 測定が実現されており、本機構により、光照射を含めた「光-XY 測定」が可能となりました。

3. 展望

本開発により、光照射下での核磁気共鳴計測が可能となりました。今後、本システムを各種測定に順次適用してゆく予定です。

参考文献

- 1) A. Goto, R. Miyabe, K. Hashi, T. Shimizu, S. Ohki, G. Kido and S. Machida: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 42, No. 5A (2003) 2864-2866.
- 2) A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Rev. Sci. Instrum. 77, (2006) 093904.
- 3) A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 50, No. 12 (2011) 126701.