ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ДАТЧИК С КРИОГЕННЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ ДЛЯ МУЛЬТИЯДЕРНОЙ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР С ВРАЩЕНИЕМ ОБРАЗЦА ПОД МАГИЧЕСКИМ УГЛОМ

Такаши Мизуно (Takashi Mizuno), JEOL RESONANCE Inc.
tmizuno@jeol.co.jp

УДК 546.429.23, ВАК 02.00.02

Специалистами Jeol совместно с группой профессора Кийонори Такегоши из университета Киото разработан датчик с криогенным охлаждением (криодатчик) для мультіядерных измерений методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) твердого тела с вращением образца под магическим углом (ВМУ). Как правило, ЯМР-анализ неорганических материалов требует длительного времени из-за низкой чувствительности метода. Новый датчик обладает в 4,5 раза большей чувствительностью за счет криогенного охлаждения детектирующей системы при сохранении комнатной температуры вращающегося с высокой скоростью образца. Предложенное решение позволяет более чем в 20 раз повысить эффективность измерений.

ВВЕДЕНИЕ

ЯМР-спектроскопия использует самую низкочастотную область электромагнитного спектра с наименьшей энергией излучения, что определяет ее низкую чувствительность в сравнении с другими методами спектрального анализа. Технологические разработки, направленные на увеличение чувствительности методов ЯМР, крайне востребованы, особенно в области спектроскопии ЯМР твердого тела, в том числе для мультіядерных измерений неорганических материалов.

Предложенный в 1958 году Э.Р.Эндрю и, независимо от него, в 1959 году И.Дж.Лоу метод вращения образца под магическим углом стал первым шагом в создании спектроскопии ЯМР твердого тела высокого разрешения [1, 2]. Вплоть до настоящего времени основные успехи в этой области были связаны с внедрением сверхпроводящих магнитов, создающих постоянное магнитное поле для ЯМР-сигнала. Параллельно велись исследования по снижению шумов на первом этапе детектирования. Сигнал ЯМР детектируется как электродвижущая сила индукции высокой частоты, которая возникает в катушке датчика из-за макроскопического намагничивания образца. Поскольку сигнал ЯМР слабый, его идентификацию затрудняет наложение шумов датчика и электроники. Охлаждение детектирующей системы

до ультранизких температур уменьшает сопротивление металлического проводника катушки и тепловой шум. В результате отношение сигнал/шум (S/N) увеличивается и повышается чувствительность прибора. Первые теоретические расчеты S/N при использовании датчика ЯМР с криогенным охлаждением были проведены Д.И.Холтом и Р.Е.Ричардсом в 1976 году [3]. С 1980-х годов начались экспериментальные исследования по применению криодатчиков, в которых первый высокочастотный каскад помещался в криостате [4, 5]. Кроме того, в 1980-е годы произошло еще одно выдающееся событие: был создан полупроводниковый транзистор с высокой подвижностью электронов на основе арсенида галлия – низкотемпературный (~20 К) [6] малошумный усилитель, работающий в радиочастотном и микроволновом диапазонах.

Достижения 1990–2000-х годов привели к созданию целого ряда запатентованных решений по датчикам с криогенным охлаждением для жидкостного ЯМР [7, 8]. Сегодня у таких датчиков чувствительность в 4–6 раз выше, чем у аналогов, работающих при комнатной температуре, и они находят самое широкое практическое применение [9].

Главное достоинство датчиков ЯМР с криогенным охлаждением в том, что механизм увеличения

чувствительности зависит от известных физических явлений – электромагнитной индукции и теплового шума – и может действовать кумулятивно с другими методами. Например, применение криодатчика совместно с мощным магнитом обеспечивает более высокую чувствительность измерений в сравнении с традиционными способами. Эти технологические преимущества могут быть реализованы и в ЯМР твердого тела.

Работы по созданию датчика с криогенным охлаждением для спектроскопии ЯМР твердого тела высокого разрешения довольно долго отставали от развития аналогичных технологий в области ЯМР-жидкостей. Основные трудности были связаны с надежной термоизоляцией в ограниченном объеме: катушку датчика необходимо охладить до ультранизкой температуры, при этом система вращения образца и сам образец должны сохранять комнатную температуру. Вторая проблема – проектирование электрических и вакуумных систем, устойчивых к мощным радиочастотным полям (~100 Вт) твердотельного ЯМР и стабильно работающих при ультранизких температурах.

В 2005 году специалисты корпорации Jeol совместно с группой профессора Кийонори Такегоши из университета Киото приступили к разработке датчика ЯМР ВМУ с криогенным охлаждением для мультаядерных измерений. Проект "Фундаментальные основы технологии для разработки датчика высокой чувствительности для мультаядерной твердотельной спектроскопии ЯМР" был поддержан японским Агентством по науке и технологии (CREST).

УСТРОЙСТВО ДАТЧИКА

Прежде всего, следует пояснить принципы увеличения чувствительности датчика с криогенным охлаждением (криодатчик ВМУ).

Сигнал ЯМР возникает в проводнике детектирующей катушки за счет высокочастотной электродвижущей силы, индуцируемой в результате резонансного поглощения энергии переменного электромагнитного поля в постоянном внешнем магнитном поле ядерными магнитными диполями в образце. В обычном датчике ЯМР частоты наблюдения лежат в диапазоне от нескольких единиц до сотен МГц. Основным шум на измеряемых частотах является тепловым (джонсоновский шум), он возникает из-за флуктуаций фононов в проводнике детектирующей катушки. При этом амплитуда теплового шума постоянная (белый шум) и не зависит от частоты наблюдения. Поскольку сигнал ЯМР исключительно слабый (порядка мкВ) и требует усиления, дополнительный шум вносит предусили-

тель. Суммируя все выше перечисленное, выражение для отношения сигнал/шум можно записать следующим образом:

$$\frac{V_s}{V_N} = M_0 \sin \theta_m \sqrt{\frac{Q_c \mu_0 \eta_f v_s \omega_0}{4k_B (T_c + T_a) \Delta f}},$$

где V_s – электродвижущая сила сигнала ЯМР от детектируемых ядерных спинов; V_N – суммарная величина э.д.с. шума, начиная от катушки датчика до выхода предусилителя; M_0 – термодинамически равновесная намагниченность, наводимая ядерными спинами в единице объема; θ_m – угол между осью катушки датчика и направлением статического магнитного поля (в твердотельной спектроскопии ЯМР высокого разрешения величина магического угла составляет ~ 54,7°); μ_0 – магнитная постоянная; v_s – объем образца; ω_0 – частота ларморовой прецессии ядерных спинов в соответствующем статическом магнитном поле; k_B – константа Больцмана; Δf – ширина спектра наблюдения; Q_c – добротность катушки датчика; η_f – коэффициент заполнения: отношение объема, занимаемого образцом, к суммарному объему магнитного поля, создаваемого катушкой; T_c – реальная температура проводника детектирующей катушки; T_a – шумовая температура предусилителя.

Например, проводник катушки датчика имеет комнатную температуру (~300 К). Если T_c уменьшить до 3 К, тогда без учета дополнительного шума от предусилителя отношение сигнал/шум возрастет в 10 раз, даже если остальные параметры останутся без изменения. Таким образом, температура катушки является определяющим фактором для отношения сигнал/шум. При уменьшении T_c сопротивление проводника понижается, а эффективность детектирования катушки увеличивается в 4–5 раз. Пониженная шумовая температура предусилителя также вносит вклад в улучшение чувствительности детектирования.

Чтобы обеспечить комнатную температуру в образце и системе высокоскоростного вращения образца под магическим углом, между ними и охлаждаемой катушкой датчика необходимо пространство для теплоизоляции. При этом коэффициент заполнения будет ниже, тем не менее общая чувствительность детектирования возрастет в 4,5 раза.

На рис.1 показан внешний вид криодатчика ВМУ для мультаядерных измерений. Перед началом работ проведено технико-экономическое обоснование эффекта увеличения чувствительности при криогенном охлаждении системы детектирования [10–12], а затем изготовлено семь прототипов датчиков. Каждый новый про-

Рис.1. Криодатчик ВМУ для мультаядерных измерений

Рис.2. Вид в разрезе криодатчика ВМУ (справа увеличенная верхняя часть): а) теплообменник, б) катушка датчика и блок изоляции, в) система вращения образца, г) ротор образца, д) часть цепи настройки, е) антенный переключатель, дуплексер, ж) радиочастотный разъем (вход/выход), з) трубка для хладагента, и) ручка настройки частоты, к) трубки холодильника. Имеющие разную температуру детали выделены цветом: голубой – комнатная, светло-фиолетовый – низкая, темно-синий – криогенная

тотип тестировали путем мультаядерных измерений. В процессе работы улучшали эффективность охлаждения, повышали точность механической обработки с учетом теплового сжатия материалов при различных температурах, подбирали устойчивые к пробое методы облучения радиочастотными полями высокой мощности [13–16], а также проводили оптимизацию коэффициента заполнения. Последняя модель содержит компенсирующую цепь настройки катушки датчика для работы с магнитами, которые создают поле с магнитной индукцией в интервале от 9,5 до 14 Тл. Ряд прототипов оборудован работающим при низких температурах сменным конденсатором в цепи настройки катушки. Диапазон настройки пятого прототипа – 70...190 МГц, шестого – 30...70 МГц.

На рис.2 представлена схема датчика в разрезе: справа – увеличенная верхняя часть, выделенная красной штриховой линией. Этот датчик рассчитан на применение магнитов с широким отверстием. Внешняя часть закрыта изолирующей рубашкой из армированного стекловолокном пластика, давление внутри которой можно уменьшать до $1,0 \times 10^{-4}$ Па, чтобы использовать ее в качестве криостата. Внутри датчика детали системы детектирования (катушка, цепи настройки,

дуплексер – антенный переключатель и др.) подсоединяются через теплообменник к системе охлаждения. Эти охлаждаемые части размещены таким образом, что они не находятся в непосредственном тепловом контакте с образцом. Катушка датчика выполнена из ленточного проводника в виде соленоида, помещена на внутренней поверхности отверстия теплоизоляции и связана с теплообменником. Ось катушки направлена под магическим углом по отношению к вектору напряженности внешнего магнитного поля. Внутри катушки размещена тонкая керамическая теплоизоляция цилиндрической формы, куда помещается образец. Система вращения образца также находится при комнатной температуре и отделена стенкой от катушки. Образец вращается с помощью ротора, который практически такой же, как и в обыч-

Рис.3. Схема охлаждающей системы циркуляционного типа ВМУ-датчика с криогенным охлаждением. Цветом выделены части, имеющие разную температуру: голубой – комнатная, светло-фиолетовый – низкая, темно-синий – криогенная

ной спектроскопии ЯМР твердого тела (максимальная частота вращения – 18 кГц для ротора диаметром 4 мм). Настройка магического угла с точностью $\pm 0,4^\circ$ осуществляется наклоном всего датчика при помощи уникальной системы позиционирования. Верхняя загрузка облегчает смену ротора с образцом в датчике, когда он установлен в зазоре магнита.

Система охлаждения (рис.3) состоит из циркуляционного насоса и холодильника, образуя замкнутый контур при помощи комбинации трубок, которые присоединяются к датчику. Используемый в качестве хладагента газообразный гелий перемещается от выхода работающего при комнатной температуре циркуляционного насоса. Затем гелий охлаждается до температуры 10 К в теплообменнике холодильной установки, которая работает по циклу Гиффорда – МакМагона (ГМ). На следующем этапе гелий охлаждает детектирующую систему, нагреваясь до комнатной температуры, и возвращается ко входу циркуляционного насоса. Необходимо около шести часов с момента включения холодильной установки ГМ до получения низкой температуры детектирующей системы. Экспериментально установлено, что криогенная температура остается непрерывно стабильной в течение 30 дней. В этот период максимальная требуемая мощность для системы охлаждения составляет всего 8 кВт (эквивалент мощности холодильной установки ГМ), таким образом, эксплуатационные расходы минимальны.

ОБОРУДОВАНИЕ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для подтверждения эффекта увеличения чувствительности криодатчика ВМУ проведены одномерные эксперименты по наблюдению ЯМР на спектрометре JEOL JNM-ECA600 (поле с магнитной индукцией 14 Тл) в лаборатории профессора К.Такегоши на химическом факультете Высшей школы наук университета Киото.

Для регистрации спектров ЯМР ВМУ на ядрах ^6Li и ^{29}Si использовали пятый прототип криодатчика ВМУ. Результаты сравнивали с данными ЯМР, полученными с применением обычного датчика ВМУ тройного резонанса 600 МГц DSI-1062 Doty. Выбор пал на него, поскольку по размеру и форме оба датчика оказались одинаковыми.

Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{43}Ca с низким гиромагнитным отношением получали с помощью шестого прототипа криодатчика. Кроме того, сравнили чувствительность системы детектирования, работающей при комнатной и криогенной температурах. Пятый и шестой прототипы датчиков использовали вместе с самостоятельно изготовленным низкотемпературным малошумящим предусилителем. Дополнительно, для сравнения применяли предусилитель N141-305AA (Thamway).

С помощью циркуляционной системы охлаждения температуру пятого и шестого прототипов криодатчиков ВМУ доводили до 17 К и ниже. Измеряли ее

Рис.4. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ${}^6\text{Li}$ образца кобальтита лития, зарегистрированные на: а) пятом прототипе криодатчика; б) НХУ-датчике тройного резонанса

волоконно-оптическими сенсорами Reflex-1 и TIS-02 (Neoptix).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены измерения на ядрах ${}^6\text{Li}$ в образце оксида лития-кобальта (кобальтит лития, ${}^6\text{LiCoO}_2$), который обычно используют для изготовления положительных электродов в литий-ионных аккумуляторах. Такой выбор обусловлен следующими причинами: во-первых, гиромангнитное отношение для ${}^6\text{Li}$ меньше по сравнению с ${}^7\text{Li}$, поэтому диполь-дипольные взаимодействия с парамагнитными ионами также слабее для ${}^6\text{Li}$; во-вторых, квадрупольный момент для ${}^6\text{Li}$ меньше по сравнению с ${}^7\text{Li}$, поэтому ширина спектральной линии уже. Эти свойства создают хорошие условия для наблюдения ЯМР высокого разрешения с улучшенной чувствительностью.

На рис.4 показаны два спектра ЯМР ВМУ на ядрах ${}^6\text{Li}$, полученные с использованием пятого прототипа криодатчика (а) и НХУ-датчика тройного резонанса (б). Для наглядности сравнения пиков и базовых линий оба спектра увеличены и нормированы по высоте. Условия регистрации: резонансная частота 88,30 МГц, образец – кобальтит лития массой 170 мг, количество накоплений 16, период повторения 32 с, частота вращения образца 17,35 кГц. Импульсная последовательность,

использовавшаяся в обоих экспериментах, – эхо Хана (время рефокусировки 57 мкс). Подводимая мощность – 88 Вт. Длительность $\pi/2$ -импульса – 3,8 мкс (а) и 7,0 мкс (б). Сравнительный анализ спектров привел к выводу о том, что чувствительность криодатчика ВМУ выше в 4,4 раза по сравнению с НХУ-датчиком тройного резонанса. Это означает, что время измерения уменьшается в 19,4 раза. Кроме того, следует отметить область спектра ${}^6\text{Li}$ около -30 м.д., где были зарегистрированы очень слабые пики (см. рис.4а), не видимые из-за шума на рис.4б. Эти пики соответствуют следовым компонентам, испытывающим парамагнитный сдвиг из-за влияния редких дефектов кристаллической решетки кобальтита лития [17].

В качестве второго примера на рис.5 показаны два спектра ЯМР ВМУ на ядрах ${}^{29}\text{Si}$, зарегистрированные парой датчиков: пятым прототипом криодатчика ВМУ (а) и НХУ-датчиком ВМУ тройного резонанса (б). Спектры увеличены с использованием одинакового коэффициента масштабирования. Условия эксперимента: резонансная частота 118,30 МГц, образец – природный LTA-цеолит состава $(\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27})_8 [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$ массой 50,6 мг, количество накоплений 100, период повторения 22,5 с, частота вращения образца 16,58 кГц. Импульсная последовательность, использовавшаяся для регистрации спектра, (а) – эхо Хана (время рефокусировки: 52,8 мкс), и единственный $\pi/2$ -импульс (время перед нача-

Рис.5. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{29}Si природного LTA-цеолита, зарегистрированные на: а) пятом прототипе криодатчика; б) НХУ-датчике тройного резонанса

лом регистрации 20 мкс) для спектра (б). Подводимая мощность – 105 Вт. Длительность $\pi/2$ -импульса – 4,6 мкс для спектра (а) и 6,5 мкс для спектра (б). При сравнении спектров обнаружено увеличение чувствительности для криодатчика в 4,45 раза, соответственно время измерения сократилось в 19,8 раза. Следует отметить область спектра ^{29}Si около –5 м.д.: на рис.5а маленькие пики видны отчетливо, а на рис.5б из-за шума базовой линии практически неразличимы.

Таким образом, два приведенных экспериментальных примера подтверждают эффективность криодатчика ВМУ для наблюдения сигналов очень малой интенсивности, соответствующих компонентам с очень низким содержанием.

Следующий этап работы был посвящен модификации шестого прототипа криодатчика ВМУ, который предназначен для наблюдения ядер с низким гиромагнитным отношением (резонансная частота 70 МГц и несколько меньше). Для дальнейшего расширения диапазона наблюдения ядер с низким гиромагнитным отношением, чьи резонансные частоты лежат вплоть до 30 МГц, была сконструирована и применена новая соленоидальная катушка, в которой число витков увеличено с 4 до 12.

Эффективность этой модификации очевидна: на рис.6 приведены два спектра ЯМР ВМУ ^{43}Ca , получен-

ные с использованием шестого прототипа криодатчика ВМУ, в котором система детектирования, состоящая из детектирующей катушки, предусилителя и антенного переключателя, находилась при температуре 17 К (а) и 296 К (б). Условия экспериментов: резонансная частота 40,38 МГц, образец – оксид кальция массой 42,38 мг, количество накоплений 64, период повторения 100 с, частота вращения образца 13,0 кГц. Импульсная последовательность для регистрации обоих спектров – один $\pi/6$ -импульс (время перед началом регистрации 500 мкс). Подводимая мощность в обоих экспериментах 121 Вт. Длительность $\pi/2$ -импульса – 12,6 мкс для спектра (а) и 6,3 мкс для спектра (б). Чувствительность при криогенной температуре возросла в 4,35 раза, что несколько ниже, чем в предыдущих экспериментах (см. рис.4 и 5). Причина этого, по-видимому, состоит в том, что увеличение числа витков при неизменном объеме катушки приводит к более быстрому росту ее электрического сопротивления по сравнению с возрастанием индуктивности, что может привести к ухудшению чувствительности. Компромисс между увеличением чувствительности и диапазоном настройки и разработка катушки с низкими потерями поможет решить эту проблему.

В заключение обсудим эффективность облучения радиочастотным полем криодатчика ВМУ. На рис.7 приведена зависимость от подводимой мощности частоты прецессии

Рис.6. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{43}Ca природного оксида кальция, зарегистрированные на шестом прототипе криодатчика при температуре системы детектирования а) $< 17\text{ K}$; б) 296 K

ядерной намагниченности вокруг вектора магнитной индукции радиочастотного поля при температурах 17 и 296 K. Индукция постоянного магнитного поля 14 Тл. Условия наблюдения: пятый прототип – ядра ^6Li на частоте 88,3 МГц (а), шестой прототип – ядра ^{43}Ca на частоте 40,38 МГц (б). Оба графика построены с использованием метода наименьших квадратов для сглаживания квадратичной функции. По сравнению с комнатной при сверхнизких температурах добротность увеличивается примерно в четыре раза, а магнитная

индукция излучаемого радиочастотного поля возрастает приблизительно в два раза. Хотя существует поправка на зависимость от резонансной частоты, можно создать такую магнитную индукцию радиочастотного поля, которая приведет к частоте прецессии в интервале 60–100 кГц при подводимой мощности в 250 Вт. Это значит, что криодатчик ВМУ пригоден для возбуждения широких спектральных диапазонов, характерных для твердотельной спектроскопии ЯМР. В принципе, для максимизации напряженности радиочастотного поля в центре катушки датчика, следует применить схему сбалансированной цепи из конденсаторов равной емкости между концами и точкой заземления катушки. Однако, в использованных для экспериментов пятой и шестой моделях емкость на каждом конце катушки датчика неодинакова, и, следовательно, максимальная эффективность радиочастотного излучения не достигнута. Поэтому сейчас мы конструируем седьмой прототип, который будет оборудован системой настройки для балансировки емкости конденсаторов между концами катушки датчика [18]. В новом прототипе мы намерены получить максимальную эффективность излучения радиочастотного поля для ряда ядер в широком диапазоне резонансных частот от 25 до 200 МГц.

Рис.7. Зависимость частоты прецессии ядерной намагниченности вокруг вектора магнитной индукции радиочастотного поля от подводимой мощности для а) ^6Li , б) ^{43}Ca . Красные точки соответствуют температуре катушки датчика 296 K, синие – 17 K

В планах проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок датчика двойного резонанса с возможностью облучения на частоте ^1H для наблюдения ядер органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G.** Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed // *Nature*. 1958. 182. P. 1659.
2. **Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G.** Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation // *Nature* 1959. 183, P. 1802–1803.
3. **Hoult D.I., Richards R.E.** The signal-to-noise ratio of the nuclear magnetic resonance phenomenon // *J. Magn. Reson.* 1976. 24. P. 71–85.
4. **Styles P.** et al. A high-resolution NMR probe in which the coil and preamplifier are cooled with liquid-helium // *J. Magn. Reson.* 1984. 60. P. 397–404.
5. **Styles P.** et al. An improved cryogenically cooled probe for high-resolution NMR // *J. Magn. Reson.* 1989. 84. 376.
6. **Bradley R.F.** Cryogenic, low-noise, balanced amplifiers for the 300–1200 MHz band using heterostructure field-effect transistors // *Nucl. Phys. B*. 1999. 72. P. 137–144.
7. **Marek D.** Rf receiver coil arrangement for nmr spectrometers. US 5247256 A (1993).
8. **Kotsubo V.** et al. Apparatus for cooling NMR coils. US 5508613 A (1996).
9. **Voehtler M.W.** et al. Performance of cryogenic probes as a function of ionic strength and sample tube geometry // *J. Magn. Reson.* 2006. 183. P. 102–109.
10. **Mizuno T.** et al. Development of a magic-angle spinning nuclear magnetic resonance probe with a cryogenic detection system for sensitivity enhancement // *Rev. Sci. Instrum.* 2008. 79. P. 044706.
11. **Takegoshi K.** et al. High-resolution NMR probe. US 8013608 B2 (2011); JP 4933323 B4 (2012).
12. **Takegoshi K., Mizuno T.** High-Resolution NMR Probe. Patent US 8013608 A1 (2007).
13. **Mizuno T., Takegoshi K.** Development of a cryogenic duplexer for solid-state nuclear magnetic resonance // *Rev. Sci. Instrum.* 2009. 80 (1). P. 124702.
14. **Takegoshi K.** et al. Transmit-receive switching circuit for NMR spectrometer and NMR spectrometer incorporating same. US 8441260 B2 (2013).
15. **Takegoshi K., Mizuno T.** Transmit-Receive Switching Circuit for NMR Spectrometer and NMR Spectrometer Incorporating Same. Patent US 0187371 A1 (2011).
16. **Takegoshi K., Mizuno T.** Transmit-receive switching circuit for use in an nmr spectrometer. Patent EP 2357485 B1 (2014).
17. **Levasseur S.** et al. Oxygen Vacancies and Intermediate Spin Trivalent Cobalt Ions in Lithium-Overstoichiometric LiCoO_2 // *Chem. Mater.* 2003. 15. P. 348–354.
18. **Mizuno T.** et al. NMR probe. US 2016-0231397 A1 (2016); EP 3054308 A1 (2016); JP 2015-022651 B2 (2015).