



(51) 国際特許分類 7:	A2	(11) 国際公開番号: WO00/19228 (43) 国際公開日: 2000年4月16日(06.04.00)
(21) 国際出願番号: PCT/DE99/03148 (22) 国際出願日: 1999年9月30日(30.09.99) (30) 優先権データ: 198 44 895.3 1998年9月30日(30.09.98) DE (71)(72) 出願人および発明者: ベルグマン、ヴィルフリード(BERGMANN, Wilfried)[DE/DE]; デュレンバッハーシュトラッセ 31、D-56651 ニーダーデュレン バッハ・ハイン (Dürenbacherstrasse 31, D-56651 Niederfürenbach-Hein) (DE) (74) 代理人: パートナーシャフト・ドゥンケルベルグ&ストウーテ弁理士 (PARTNERSCHAFT DUNKELBERG & STUTE PATENTANWÄLTE);フリーゼンワル 5-6、D-50672 ケルン (Friesenwall 5-6, D-50672 Köln) (DE)	(81) 指定国: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, EE, ES, EI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG) 添付公開書類 国際調査報告書無しで公開、報告書完成後公開	
(54) Title: PROBE HEAD FOR AN NMR SPECTROMETER (54) 発明の名称: NMR スペクトロメーター用プローブヘッド (57) Abstract The invention relates to probe head for an NMR spectrometer, which has at least one transmitter unit for generating high-frequency excitation waves and at least one preliminary amplifier unit V. Said preliminary amplifier serves to amplify measuring signals emitted by a measured sample, which has been excited by means of the excitation waves. The probe head comprises a cryogenically cooled primary measuring circuit, which includes at least a first antenna and a first wave-guide. Said antenna is connected to the preliminary amplifier V via the first wave-guide. At least the first wave-guide operates in the range of the abnormal skin effect. The mean free path length of the charge carrier in the first wave-guide is greater than the electromagnetic skin depth and the primary measuring circuit is provided with means for temporarily adjusting to its characteristic impedance.		

(57)要約

少なくとも1つの励起高周波を発生する送信器と該励起高周波により励起された試料の測定信号を増幅する前置増幅器 V となり、また少なくとも1つの第一アンテナと少なくとも1つの第一導波管からなる低温に冷却された一次測定回路を備え、該第一アンテナは、第一導波管を介し該前置増幅器 V に接続されており、この時少なくとも1つの該第一導波管は、異常表皮効果の領域で作動し、なお該第一導波管内の電荷キャリアの平均自由行程は、電磁的表皮厚さよりも大きく、かつ該一次測定回路がその特性インピーダンスに対応する手段を持つことを特徴とする NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リビア	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロバキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SR	スリランカ
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TI	タジキスタン
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

NMR スペクトロメーター用プローブヘッド

本発明は、励起高周波を発生する少なくとも1つの送信器と該励起高周波により励起された試料の測定信号を増幅する少なくとも1つの前置増幅器からなり、また少なくとも1つの一次アンテナと少なくとも1つの第一導波管からなる低温に冷却された一次測定回路を備え、該一次アンテナは、第一導波管を介し該前置増幅器に接続されていることを特徴とするNMR スペクトロメーター用プローブヘッドに関する。

NMR 実験の目的は、時間的、空間的に均一な磁場 B_0 内で周波数 ω_0 の高周波磁場 B_1 に励起されその反応として起こる試料の電子及び／又は原子核のエネルギー転移を電磁放射として観察することである。高周波磁場 B_1 の周波数 ω_0 は、好ましくは HF 領域又はそれを超す領域にありその値は、約 300MHz から 3GHz である。電磁放射は、一次測定回路や試料又は周囲の温度変化などにより発生する一般的なバックグラウンド電磁ノイズに対する相対値として測定される。

NMR 実験における主な問題点は、試料から放射される信号の弱さにある。しかも信号は、試料内の反応や試料内の一部により吸収されより弱くなることもしばしばである。このような問題点に基づき、プローブヘッドの感度を上げ信号対雑音比(S/N 比)を向上する努力がなされてきた。

従来 S/N 比を最良のものとするため、安定均一磁場 B_0 と高周波磁場 B_1 を可能な限り高めることに努力してきた。また同時に一次測定回路を超伝導体に至る抵抗の少ない材料で構成しできるだけ低温で使用し伝導口

スと電磁ノイズを最小限に止める努力も為されてきた。周囲変化に伴うノイズから一次測定回路を隔離保護する方法も考案されている。

上記の如きプローブヘッドとしては US5,258,710 がある。このプローブヘッドは、一次共振器とこれに接続された二次共振器を有し、該二次共振器は送信器と接続され、試料は、該一次共振器に導入される。試料の励起は、ラジオ波信号が二次共振器から一次共振器に伝えられ、該一次共振器に保持されている試料が該信号に照射されることにより行われる。該一次共振器は、この後受信器として作動し受信した測定信号を二次共振器に伝える。S/N 比を向上するため、プローブヘッドを低温に冷却し温度変化によるノイズを減少させる一方、信号強度を向上するため超伝導体を使用しプローブヘッドの伝導率を高めている。

他の例として、US5,751,146 が知られている。この NMR 実験用プローブヘッドは、高い伝導率をもつ物質からなる一方が開放された表面コイルを使用している。ここでは、伝導体の高周波抵抗が伝導体の厚みの影響を受けないよう、伝導体の厚みを電磁的表皮厚さの最低 3 倍から 5 倍としている。

このように S/N 比を向上するために様々な努力がなされているにもかかわらず、放射力の小さい試料を満足に測定できる S/N 比を持つ NMR スペクトロメーターは、現在まで知られていない。

本発明の目的は、アンテナと前置増幅器の効率を最適化し、信号対雑音比(S/N 比)を有意に向上した前記プローブヘッドを提供することである。

この目的は、本発明によれば、少なくとも第一導波管を、異常表皮効果の領域で作動させ、なお該第一導波管内の電荷キャリアの平均自由行

程を、電磁的表皮厚さよりも大きくし、かつ一次測定回路にその特性インピーダンスに速やかに対応することのできる手段を取り付けることにより達成される。

特徴的な電磁的表皮厚さ δ_{eff} における異常表皮効果は、伝導電子の自由行程 l が電磁場の進入の深さ δ_{em} よりも大きくなると、すなわち $l > \delta_{\text{em}}$ になると起こる。伝導電子の平均自由行程が、特に低温においてミリメートルあるいはセンチメートルの領域に達する。この領域では、導波管の原料に関しては、ほぼ抵抗無しで導波が可能となり、アンテナで受信された測定信号を信号の強度を損なうことなく前置増幅器へ伝導し、該前置増幅器が該信号を処理することができる。

このような非常に伝導抵抗の小さい導波管を共振器として、できるだけ短時間に電磁波でチャージするには、特性インピーダンスを即座に対応させる必要がある。この対応は、励起波のエネルギーを試料励起後、測定前に散逸させるためにも必要である。これは、例えばアンテナをピン・ダイオードで発生するインピーダンスで特性インピーダンスに変換することにより可能である。異常表皮効果領域で作動する導波管の最大の利点は、超伝導体導波管に比べ、特に磁束量子化などの問題も起こらないので、伝導特性が良いことである。

異常表皮効果領域で導波を可能にする導波物質を一次アンテナや他のアンテナに使用することも長所をもたらす。

好ましくは、少なくとも第一導波管は、導波ロスを最低限に押さえるために、異常表皮効果領域で作動させるべきである。

固有抵抗比 $r_i \geq 10^3$ 、好ましくは $r_i \geq 10^4$ の金属製導波物質が、上記目的を達成することが判明した。

固有抵抗比 $r_i = \rho_{RT}/\rho_{LT}$ は、室温における物質の固有抵抗値 ρ_{RT} と低温、好ましくは $\leq 20K$ 、における物質の固有抵抗値 ρ_{LT} の比として定義される。このような金属の固有抵抗値は、周囲の磁場に影響を受けにくいことが望ましい。よって比

$$\Delta\rho/\rho = (\rho(r_i, T, B \neq 0) - \rho(r_i, T, B = 0)) / \rho(r_i, T, B = 0)$$

(式中、 ρ は固有抵抗比 r_i 、絶対温度 T 及び磁場 B における固有抵抗値をあらわす)

が、小さければ小さいほど好ましい。通常は、絶対温度 $\leq 20K$ 、固有抵抗比 $r_i \geq 10^3$ において $\Delta\rho/\rho \leq 5$ を大幅に超えないことが望ましい。

特に好ましい金属の例として、純度の非常に高いアルミニウムをあげることができる。特に、純度 $> 99.9999\%$ (6N-アルミニウム) で欠損濃度の低いアルミニウムが好ましい。

通常、アルミニウムの純度が $\approx 99.9\%$ 以上であれば、導波管の原料として使用できる。しかし伝導体の表面抵抗 R_s が、異常表皮効果から電磁的表皮効果へ移行するとき、桁違いに変化することに注意する必要がある。

少なくとも第一導波管の伝導体の内部及び外部表面が伝導体内部と同じ固有抵抗を持つことも好ましい。

基本的には、一次測定回路全体に対して上記事項が有効である。これは、伝導体原料を焼きなましして応力除去を施し、伝導体表面を電解研磨などで処理し、導波管作成時に冷間加工された表層を完全に除去することで実現できる。なお伝導体表面をパッシベーションすることも有効である。

このような処理を施すことにより、絶対温度 $T \leq 4K$ の使用条件で、表面

抵抗 $10^{-7}\Omega$ の領域及び磁力 11.744T もしくはそれ以上を達成することができる、特に純度の限りなく高いアルミニウムを使用すれば抵抗比 r_i も 10^5 の領域を達成することができる。

他の有効な実施形態は、前置増幅器とアンテナとをスイッチを介して接続することである。試料の励起時に接続を切断することで、この間前置増幅器がアンテナで受信される励起信号のパルスを受けない。このことで励起された試料の測定されるべき信号に比べ強い励起電磁波の信号に前置増幅器が影響を受けなくすることが可能である。

基本的には、励起信号の伝達方向をアンテナで受信される測定信号に対して直角となるな構造を持つ実施形態も考案することができる。このようにする事で、前置増幅器とアンテナの接続を励起中切断しなくてもアンテナがこの間励起信号を受信しなくすることが可能である。

好ましい冷媒の例としてヘリウム II をあげることができる。ここ言うヘリウム II とは λ ライン以下の液体ヘリウムを示す。ヘリウム II とヘリウム I の違いは、例えば沸騰しにくいことである。これはヘリウム II が超流体であり超熱伝導性を持つことに由来する。よってヘリウム II を冷媒として使用することにより沸騰によるノイズを回避することができノイズのレベルを全体的に下げることが可能となる。

ヘリウム II の温度こう配は、 $4.3 \cdot 10^{-4} \text{K/m}$ 換算して $6 \cdot 10^{-4} \text{W/m}^2$ の熱を運搬することができる、これは室温における銅の実質的熱伝導率の $3 \cdot 10^5$ 倍に及ぶものである。

プローブヘッドの作動温度は、好ましくはヘリウム II の熱流密度が最大となる 1.85K である。

ヘリウム II の誘電率 $\epsilon \approx 1.055$ と固有抵抗 $\rho \leq 10^{13}$ は、ほぼ真空のそれと近い値であるため、第一導波管だけでなくその他の導波管やアンテナに対して絶縁体としても使用できる。よってヘリウム II は、冷媒としてだけでなく絶縁体としての 2 つの働きを持つ。

しかし絶縁体として真空を使用することを否定したわけではない。

好ましい実施形態として、NMR スペクトロメーターにおいて、アンテナを導波管の下部に設置することをあげることができる。このような実施形態を取ることで、起動時の作動温度への冷却工程において、一次測定回路で発生したヘリウムガスが第一導波管沿いに上方に逸脱し、アンテナ部分に残留するのを避けることができる。

第二導波管を好ましくは少なくとも一つの開口部により第一導波管と連結しまた送信器と接続し、第二導波管の励起波を第一導波管にカップリングするための手段を設け励起波が前置増幅器への方向に導波されることを回避することにより、はじめに述べたようなプローブヘッドにおいても上記問題は解決することができる。

このようにして第一導波管内の励起波は、アンテナの方向にカップリングされ、アンテナがこのような実施形態においては試料信号の受信器としての役割だけではなく、試料を励起するための B_1 磁場を作り出す役割も果たすことができる。

第二導波管の励起波を第一導波管にカップリングするための手段により、前置増幅器が測定信号よりも強力な励起信号に影響されることを回避することができる。前置増幅器が励起後、できるだけ短時間で測定を開始することが可能となる。

このようにして、弱い高周波信号の受信用に調節された前置増幅器が強

い励起信号に妨害され、この障害が試料励起後も測定に支障を来さないようにすることが可能となる。障害無く測定信号を受信できないアイドル時間が短く、試料励起後短時間で或いは即座に前置増幅器を作動状態にすることができる。

前置増幅器の方向に励起波が到達するのを回避するには様々な方法がある。

励起波のカップリング手段としては、 $\lambda/2$ 副導波管をあげることができ、これは方向性結合器としての機能を持つ。

この様な実施形態においては、第二導波管から第一導波管にカップリングされる励起波が分離される。この部分波の一方は、 $1/4$ 波長の奇数倍の間隔 $(2n+1)\cdot\lambda/4$ ($n=0, 1, 2\dots$)で第一導波管にカップリングされアンテナの方向に位相で導波される。部分波の他の一方は、前置増幅器の方向に $\lambda/2$ 位相変位して導波される。第一の部分波は、励起波として特定の変換、インピーダンスの調整を受けた後アンテナに送られ試料を励起する。アンテナからの反射波は、前置増幅器の方向に向かう第二の部分波との干渉によりほぼ相殺される。

他の実施形態として、第一導波管に、第二導波管が第一導波管にカップリングする領域と前置増幅器の間に短絡手段、好ましくは少なくとも 1 つのピン・ダイオードを設ける方法をあげることができる。

短絡は、第一導波管の特定領域、すなわち第一導波管で現れる定在波がポテンシャル・ノードを示す領域で行うことが有意である。なぜならこの領域で振動電流が最大であり、短絡することで前置増幅器に向かう励起波を効果的に押さえることができるからである。

更に好ましい実施形態においては、第二導波管から第一導波管への励起波のカップリングを入り切りできるような手段を設ける。この実施形態においては送信器を、随時一次測定回路から隔離することが可能である。

第二導波管を末端部が開放された共振器とし、第二導波管から一時導波管へのカップリングのために設けられた開口部から送信器の $n\lambda/2$ の位置に放電ギャップを一次的に設け短絡することで、好ましいスイッチとすることができる。

この実施形態において放電ギャップは、第二導波管の開放された末端部の伝導層と伝導層の間に設けることができる。このようにすると末端をヘリウムプラズマやアーク放電により放電ギャップ間隙で短絡させることが可能となる。

第二導波管の末端の伝導層同士を短絡させておくこともできる。この場合、両伝導層のうち、1つの伝導層の短絡個所間隙を放電ギャップで開放しておく必要がある。また放電ギャップの間隔は、放電ギャップが開放されている場合、この個所で第二導波管が開放状態で終了するような間隔にする必要がある。

このスイッチは、第二導波管の末端の短絡或いは開放と励起波を第二導波管から第一導波管にカップリングするために $\lambda/2$ の間隔で設けられた開口部との相互作用として作動する。第二導波管で導波された波は短絡した第二導波管の末端で反射され定在波が現れる。開口部付近にポテンシャル・ノード、すなわち第一導波管にカップリングされる磁場振動の最大(アンチ・ノード)がある。短絡が開放されると第二導波管に導波された波は、開放されている末端で反射し、定在波が $\lambda/4$ だけ移動する。この時、第二導波管の開口部付近にポテンシャル・アンチノードが現れ、絶縁

度が高まる。

この好ましいスイッチは、ヘリウムプラズマを利用する場合レーザーにより、アーク放電を利用する場合励起波により制御される。

このスイッチの好ましい実施形態においては、放電ギャップの少なくとも 1 つの電極をヘリウム II で冷却する。この時電極は、ヘリウム II の少なくとも 1 つの流入管と少なくとも 1 つの排出管と接触し、該排出管は半浸透性ダイアフラムで形成されている。

超流体であるヘリウム II は、即座に熱源に向かう。この時、ヘリウム II の流れる方向は半浸透性ダイアフラムにより制限されているため、発生した熱を迅速に排出することができる。

他の好ましいスイッチの実施形態では、第二導波管を 2 つの導波路に分割する。双方の導波路は、互いに好ましくは $(2n+1) \cdot \lambda/4$ の間隔で第一導波管にカップリングされ、双方の導波路の末端は短絡されており、短絡スイッチによりその長さを $(2n+1) \cdot \lambda/4$ 短くすることが出来るようになっている。

特に好ましい該スイッチ構成の実施形態では、双方の導波路の末端を長さ $(2n+1) \cdot \lambda/4$ の範囲で少なくとも 1 つのピン・ダイオードにより短絡できるようになっている。

ピン・ダイオードで短絡されている間は、励起波のポテンシャル・ノードが空洞の入り口に現れ、励起波が第一導波管にカップリングされる。ピン・ダイオードが開放すると、ポテンシャル・ノードが $(2n+1) \cdot \lambda/4$ 移動するので励起波が第一導波管にカップリングされなくなる。

該導波路のうち 1 つの導波路を他の導波路に対する $\lambda/2$ 副導波路とし方向性結合器として機能させることもできる。

スイッチの前記 2 通りの好ましい実施形態は、ナノ秒の速さで機能するので、送信器を非常に短い時間で一次測定回路から隔離することができる。これは、第二導波管あるいは一方の導波路にできるだけ短時間に特性インピーダンスを持たせることで導波管の減衰係数を有限とし、即座に励起波でチャージできるようにすることで実現できる。

他の好ましい実施形態では、少なくとも1つの導波管を同軸導体とする。

シリンダー型内管とシリンダー型外管から形成される同軸導体は、他の空洞型導波管に比べ HF 領域で長所を発揮し、シースの厚さに対し薄い表皮厚さを持っている。電磁場のほぼ全体が、内管と外管の間の絶縁体に形成されるので、漏洩磁場が発生しない。

同軸導体外管の外部表面は、外部からの電磁波を遮蔽する役割も果たす。

複数の同軸導波管を同じ軸上で組み合わせ多重同軸導体とすることもできる。この同軸導体においては、内管の更に内側に1つ或いは複数の同軸、シリンダー型導体を設ける。導体と導体の間には、絶縁体をはさむ。内側の導体の外面は、1階層上の導体内側のシースとして機能する。このようにして、同じ軸上に $n \cdot \lambda/4$ の長さの二重、三重、多重同軸導波線を形成することができる。それぞれの層は、互いに影響を受けることなく高周波を導波できる。

この実施形態においては、簡単にコンパクトな構成で、NMR 実験にと共に必要となる陽子周波数、好ましくは低めの周波数の電磁波をプローブヘッドへ送ることが可能となる。周波数の低い励起波を外側の同軸導体から内側の同軸導体へ導波する場合、好ましくは、インピーダンスの

ゼロ点を応用する。これは同時に内側の導体における励起波のポテンシャル・ノードである。ポテンシャル・ノード付近では、周波数の低い波と周波数の高い波のチャンネル間で高い絶縁性が示される。

他の周波数の波を導波する場合、対応する開口部とインピーダンスの設定により行うことができる。

パルス・シーケンスによって試料を励起する場合、試料の種類、構造などに合った設定をする必要がある。高周波のチャンネルを、多くの場合陽子周波数を、交差偏波や双極子カップリングに使用し、周波数の低い波のチャンネルは二相化や干渉トランスファーの観察に使用する。

この見地に基づき、第一導波管と第二導波管が多重同軸導体として形成されていることが有利となることは明らかである。このような実施形態では、導波管を場所をとらないコンパクトなものとすることができる。この実施形態は、絶縁体としてヘリウム II を使用する場合特に有利である。適切な位置に半浸透性ダイヤフラムを設置すると、噴水効果によりヘリウム II が循環し熱を効率よく運搬することができる。また導波管をコンパクトにすることでプローブ・ヘッドもできるだけ小さくすることができ、超伝導磁石内の限られた容積を効率よく使用することが可能となる。

特に同軸導波管を、異常表皮効果の領域での導波を可能にする原料で作成することにより、減衰定数 $\alpha \leq 10^{-8} \text{ Np/m}$ を達成できる。このような同軸導波管の損失率はほぼゼロである。

S/N 比を更に向上するため、本発明の別の実施形態においては、第二アンテナを取り付ける。この実施形態においては各アンテナを第一アンテナが赤道方向の短距離場の測定信号とノイズ信号を受け、第二アンテナが

軸方向のノイズ信号だけを受けるとように配置する。

NMR-測定を試料は励起波により励起され自らが放射する。これはヘルツの双極子でうまく説明できる。このヘルツの双極子は、高周波の B_1 -磁場を x 軸方向に発生する第一アンテナの中心に位置する。この時、 B_1 -磁場もヘルツの双極子も z 軸に対し垂直な第一アンテナの軸方向に配向している。

ヘルツの双極子の短距離場は、励起により放射されるエネルギーのため赤道面で最大となる。この時軸方向には、エネルギーは放射されない。一方、熱を原因とするジョンソン雑音は、全ての方向に等方的に放射される。この短距離場のパターンを利用し、短距離場を赤道面と軸方向に放射されたエネルギーを個別に測定することにより、試料から放射される信号を互いに影響されることなく受信することが可能となる。

第一アンテナは、好ましい実施形態において共振器としても使用できる。そしてその形状は、両面から縦方向にスリットのある短絡可能な末端を持つ管の形状である。このような形態を持つ第一アンテナは最近の高分解能を有する NMR スペクトロメーターで使用されるものと同等のスリット付き、サドル型の UHF-単巻ヘルムホルツ・コイルとして機能する。

一次測定回路のチャージとディスチャージをできるだけ短時間で行うため、一次的に短絡し短時間インピーダンスをかけ、特性インピーダンスに変換する。

この時第一アンテナを、周波数依存性を補償した $\lambda/4$ 位相変位で第一導波管にカップリングすることもできる。こうすることで、ほぼ損失無しに第一導波管のインピーダンスをアンテナのインピーダンスに適合することができ、妨害となる反射波を相殺することが可能となる。

第二アンテナは、例えば単純な電氣的或いは磁氣的雙極子アンテナ、特に前置されたリュネブルグ・レンズを持つアンテナが好ましく使用できる。このアンテナは、試料の短距離場の範囲内で、 B_1 -磁場の軸方向に沿って設置される。

以上様々な S/N 比を向上するための方法を述べた。これらの方法、「異常表皮効果の応用」、「励起波のカップリングの入り切り及び発振器と前置増幅器の隔離」、「ヘリウム II の冷媒と絶縁体としての利用」、「励起された試料の短距離場の特性を応用」は、それぞれ個別な S/N 比を向上するための方法として実施することができる。

しかし、上記全ての方法を考慮した方法により前記課題が有効に解決されることは言うまでもない。以上詳述したように、この発明によれば、NMR 実験において放射の非常に弱い試料を従来の室温におけるプローブヘッドを使用するのに比べ 50 以上も改善された S/N 比で測定することを達成することができる。

以下において、本発明はいくつかの好ましい実施例を示す図面に基づいて説明される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のいくつかの可能な好ましい実施例の等価回路図である。

図2は、本発明のいくつかの可能な好ましい実施例の縦断面図である。

図3は、図2の III-III 線に沿ったこれらの実施例の断面図である。

図4は、図2の IV-IV 線に沿ったこれらの実施例の断面図である。

図5は、図2の V-V 線に沿ったこれらの実施例の断面図である。

図6は、図2の VI-VI 線に沿ったこれらの実施例の断面図である。

図7は、これらの好ましい実施例のアンテナおよび第一導波管への該アンテナの $\lambda/4$ -結合を含む等角図である。

図1には、本発明に基づくプローブヘッドのいくつかの可能な実施例に対する等価図が示されている。

該プローブヘッドは第1のアンテナ1を有するが、それは第1の導波管2の矢印Vで示された端部により図示されていない前置増幅器Vと接続される。

さらに、アンテナ1は2つの送信器と接続されている。等価図では、アンテナ1をこれらの送信器に接続するための2種類の構成が示されているが、「'」で示された参照記号は一方の構成に、また「"」で示された参照記号は他方の構成に対応している。これらの構成の違いは、第1導波管2への励起電磁波の結合方法にある。

両方の構成において、第1導波管2への励起電波の結合は第2の導波管3'、3"により行われるが、これらの導波管へは送信器の励起電磁波

は第3の導波管4′, 4″及び第4の導波管5′, 5″から第2導波管3′, 3″の各電圧波節(最小インピーダンス)において結合される。その際に、例えばuhf周波数を持つパルスシーケンスは第3導波管4′, 4″により、また低い(hf)周波数のいくつかのパルスシーケンスは第4導波管5′, 5″により送られる。

第3導波管4′, 4″及び第4導波管5′, 5″から第2導波管3′, 3″へのインピーダンス適合は、例えばマインケ／グルントラッハ著、高周波技術手帳、5版、2巻、L3ページ以降に記載されているように、 $\lambda/10$ 変成器6′, 6″, 7′, 7″により行われる。

これらの全導波管は、その他の記載された導波管と同様に、電流を通す2つの導体層を持つ同軸導波管として構成される。

これらの導波管の違いは、第2導波管3′, 3″から第1導波管2への励起電磁波の結合方法にある。

図1の左側に記載された構成では、第2導波管3′からの送信器の励起電磁波は電磁波分配器へ結合するが、この分配器により励起電磁波は2つの部分波に区分される。該電磁波分配器は第1の導線8′及び第2の導線9′を含むが、ここで第2導線9′は $\lambda/2$ -迂回回路として構成されており、また両導線8′, 9′は $\lambda/4$ だけ離れて第1導波管2に結合する。該電磁波分配器において、一方の部分波の位相は他方の部分波に対して前置増幅器Vの方向に $\lambda/2$ だけずれるため、第1導波管2において生じる静止波は前置増幅器Vの方向に上がる。したがって、この構成は方向性結合器の機能を有しており、励起電磁波はアンテナ1方向へのみ通過できる。

電磁波分配器への励起電磁波の結合は切換え可能である。そのために、第2導波管3'は電磁波分配器への結合区域から $\lambda/2$ だけ離れた所に放電ギャップ 11'を有するが、該放電ギャップは実施例に応じてヘリウムプラズマ放電又はアーク放電により短絡できる。ここで放電ギャップの大きさは、第2導波管3'に対して非短絡状態において開いた導線端の特性を付与するように定められる。それにより第2導波管3'では静止波が生じるが、それは電磁波分配器への結合開口区域において電圧波腹を有するため、電磁波分配器への電磁波の結合が阻止される。放電ギャップ 11'での放電は高周波励起電磁波自体により、あるいはヘリウムプラズマ放電の場合にはレーザーによっても惹起される。

試料が励起電磁波により励起される間、第2導波管3'は放電ギャップ 11'の直後でピンダイオード 10'により短絡されている。

試料の励起の開始及び終了時に短時間のみピンダイオード 10'が起動し、それにより第2導波管3'は特徴的なインピーダンスフォイル 12'により適合されるが、該フォイルはピンダイオード 10'の背後に $\lambda/4$ 離れて設置される。これにより、第2導波管3'は無窮導波管の特徴を帯びるため、励起電磁波の負荷は極めて迅速に、つまり数ナノ秒のオーダーで実施できる。同時に、インピーダンスフォイル 12'の前側で反射された電磁波は $\lambda/4$ 離れて短絡された導波管の端により反射された電磁波により無効となる。

試料を励起する際には、放電ギャップ 11'が短絡される。それにより、電磁波分配器への結合区域から $\lambda/4$ 離れた第2導波管3'が短絡されるため、第2導波管3'において生じる静止波は電磁波分配器への信号の結合区域に電圧波節を有し、それにより電磁波分配器へ結合できる。

放電が終了すると、励起電磁波の静止波は励起電磁波の反射により第2導波管3'の開放端で $\lambda/4$ だけずれるため、結合区域には電圧波腹が生じて、励起電磁波はもはや電磁波分配器へ結合できなくなる。

図1の右側に記載された構成では、第2導波管3'からの励起電磁波は第1の導線13'及び第2の導線14'を有する電磁波分配器へ結合するが、この分配器により励起電磁波は2つの部分波に区分される。両部分波は $\lambda/4$ 離れた第1導波管2に結合されるが、ここで第1導波管2に結合された部分波の位相は第1導波管2に結合された他方の部分波に対して前置増幅器Vの方向に $\lambda/2$ だけずれるため、第1導波管2において生じる静止波は破壊的妨害のために前置増幅器Vの方向に上がる。このために、両導線13', 14'は第1導波管2への部分波の結合のために設けられた開口部区域にピンダイオード17', 18'を有しており、これらのピンダイオードにより開口部区域では部分波の電圧波節が得られる。したがって、この構成も方向性結合器の機能を有しており、励起電磁波はアンテナ方向へのみ通過できる。

導線13'は結合開口部後に短絡された $\lambda/4$ 回路長さ15'で終わるが、前記開口部には励起電磁波の結合及び分割のための電圧波節の精確な調整用のバラクター19'が設置されている。導線14'は結合開口部後に短絡された $\lambda/2$ 回路長さ16'で終わるが、前記開口部の中央には励起電磁波の最速の負荷及び放電中の第2導波管3'の短時の適合のための特徴的なインピーダンスとして形成されたフォイル20'が設けられている。

両導線13', 14'がそれらのピンダイオード17', 18'により短絡されないならば、静止波の電圧波節は短絡された導線端方向へ $\lambda/4$ だけずれ

る。それにより、部分波の結合区域に電圧波腹が生じるため、部分波は第1導波管2へ結合できない。

バラクター19⁴により、両導線 13⁴, 14⁴に生じる励起電磁波の静止波の位相は精確に調整できる。ピンダイオード 18⁴により短時に起動できる特徴的なインピーダンス 20⁴は、前記の方法において、導波管への励起電磁波の迅速な負荷及び放電を実行する。

励起電磁波からの前置増幅器Vの付加的な分離も、第1導波管2への励起電磁波の結合区域の上側に設置されたピンダイオード 21 により第1導波管2が短時に短絡されることにより実行される。このために、ピンダイオード 21 は第1導波管2において生じる静止波の電圧波節区域に設置される。

第1導波管2への部分波の結合用開口部は、好ましくは規則的な周回スリットとして形成される。

種々の送信器の異なる励起電磁波と前置増幅器との間の望ましくない相互作用を回避するために、それらの出力部及び入力部における同軸構造の適切な帯域消去フィルターにより防護すべきである。

第1導波管2の下端には、アンテナ1が設置される。そのインピーダンスは、前掲のマインケ／グルントラッハの資料において記載された方法にしたがって、周波数依存性の補償機能を持つ $\lambda/4$ 変成器回路 22,23,24 を介して第1導波管2のインピーダンスに適合される。

アンテナ1は共振器として構成されている。該アンテナは誘導結合された遮蔽部 25 を有する。無効終端抵抗 26 は、アンテナにおいて電圧波節を

持つ静止波が試料個所に精確に形成されるべく機能するが、それにより試料の誘電結合が大幅に低減される。さらに、ピンダイオード 27 により起動できるインピーダンス 28 が設けられているため、特徴的な終端インピーダンスが生じる。したがって、一方では第1導波管は最短時間で励起電磁波を負荷できる。それにより他方では、アンテナに存在する励起電磁波の残留エネルギーが測定工程を始める際に最短時間で分散できる。同様に代案的に提供できるのは、一次測定回路用に極めて迅速に起動できる特徴的な終端インピーダンスとして、サファイア基質上に塗布された NbN 又は Nb₃Sn などの硬質のタイプ II 超伝導体からなる非誘導性表面被膜 38, 39 である。この被膜はギンツブルクーランダウ干渉長さにはほぼ等しい厚みを持ち、その表面は B₀ に対して平行に向いており、また第1導波管の実用的に完全な伝導性を有する導体層に超伝導的に問題なく挿入できる。それは半導体レーザーを用いて適切なサイズで使用すればナノ秒で標準伝導性を発揮するのであり、したがって特徴的なインピーダンスに変換できる。

アンテナは第1導波管2に設けられた可変コンデンサ 29,30 により共振に対して調整でき、またバラン 31 により前置増幅器Vに適合できる。いずれも、第1導波管2の誘導的に機能する区域において行われる。

図2には、図1に基づくプローブヘッドのひとつの実施例が示されている。ここでは、縦軸の左横に記載された内容は図1の左部分に対応し、また縦軸の右横に記載された内容は基本的に図1の右部分に対応している。

特にこの実施例の横断面に関連して示された図3, 4, 5, 6から明らかのように、すべての導波管2, 3', 3'', 4', 4'', 5', 5'', 6', 6'', 7', 7'', 8', 9', 13'', 14'', 15'', 16''は共通軸を持つ同軸導体として構成されている。

該同軸導体には完全にヘリウム II ガスが充填されるが、それは誘電材及び冷却材としての二重機能を果たす。

左側に示された実施例では、多同軸導波管の最内導体が中空円筒として構成されており、この円筒は放電ギャップ 11' を形成する水晶又はサファイアからなるヘリウムプラズマ容器により閉鎖される。ヘリウムプラズマ放電は、中空円筒内を通る光導体 32' により導かれるレーザー光線により制御される。

放電ギャップ 11' の電極は、ヘリウムプラズマ放電時に放出される熱を排出するために、第1導波管2から、及び第1導波管2へヘリウム II を出入りさせるための入り口 33' 及び出口 34' を備えた管路により被覆されている。出口 34' は図示されてはいない例えば Al₂O₃ 粉末製の半浸透性ダイヤフラムを備えているため、ヘリウム II における噴水作用による熱交換が行われる。それにより、プローブヘッドにおけるヘリウム II 回路の形成が保証されるが、その際にヘリウム II は排出熱をクライオスタットで放出する。

図示されていない実施例では、管路に設ける出口の代わりに、第2導波管3', 3" が噴水作用による出口として使用されるが、それは該導波管がクライオスタットと接続されているからである。

プローブヘッドのすべての導波管要素は、電磁波の反射が回避されるように、相互の適合及び接続が注意深く行われている。すべてのピンダイオード 10', 17'', 18'', 21, 27 も片面が適切なコンデンサにより分離されているため、高周波により阻害されることなく、数ミリアンペアの直流により制御できる。特に適用可能なピンダイオードとして挙げられるのは、ヒ化ガリウム製ピンダイオードである。

アンテナ1は、図7において立体的に示されている。該アンテナは縦軸方向に両側でその下端直前までスリットされたパイプ 35 からなるが、これらのスリットはそれぞれパイプ外周のおよそ 100° に及んでいる。

スリット付きパイプ 35 は、容量性盲栓により閉鎖できる(マインケ／グルントラッハ著、高周波技術手帳、5版、1巻、C21 参照)。

前記スリットにより形成された縦方向に延びるウェブ 37 の一方は、特に図2において示された損失のないドルフ・シェビシェフ回路 40 によって第1導波管2の外側導線の内側導体面と接続している。他方のウェブ 36 はパイプ軸に対して同心的に延びる円筒形パイプ導体と直列に接続されており、このウェブは第1導波管2の方向へ延びている。

円筒形パイプ導体は、その上端で開いた $\lambda/4$ 変成器回路 24 である。この円筒形パイプ導体の外面は、スリット状に形成された $\lambda/4$ 回路 23 に対する内部導体として機能する。 $\lambda/4$ 回路 23 はその下端で短絡されており、またその上端で第1導波管2の内側に接続している。

ドルフ・シェビシェフ回路 40 はおよそ 177° の円セグメント上に延びるが、 $\lambda/4$ 回路 23 はおよそ 35° の円セグメント上に延びており、これらの円セグメントは相互に対置している。

ウェブ 36 を $\lambda/4$ 変成器回路 24 の内部導体と接続する接続回路も、また $\lambda/4$ 回路 23 の下端を短絡する接続回路も、有利にドルフ・シェビシェフ回路として構成することができる。

したがって、第1導波管2へのアンテナ1の結合は、前掲のマインケ／グルントラッハにおいて記載されているように、周波数依存性の補償を備えた $\lambda/4$ 変成器の方式で構成される。

図示されたレイアウトでは、対向するウェブ間に静止電磁波磁場がパイプ軸に垂直に形成されるが、その際に試料があるその中心には電圧波節が、したがって極めて均質な高周波磁場が存在する。そのため、アンテナ1は最近の高分解能を有する NMR スペクトロメーターで使用されるものと同等のスリット付きの単巻ヘルムホルツ・コイルとして機能する。

同様の方法において、第1導波管における勾配磁場付き又は無しでの高分解能性、「魔法角スピン」、「クロス偏極」又は「減結合」実験のために、単一又は複数の周波数に対してアンテナを適合させることができる。

試料は、下側から超伝導性高磁場磁石のパイプへ挿入される。該試料は低温冷却されたアンテナ要素からデューアびんにより分離されるため、試料は常温又は別の独立した温度で調査できる。

好ましいプローブヘッドでは、この範囲でも温度ノイズによる信号対雑音比の劣化を回避するために、低温冷却された前置増幅器Vが使用される。使用可能な前置増幅器として挙げられるのは、特にR. J. プランス等により記載された物理学誌「科学装置、15 巻、101-104 ページ、1982 年1月付き、UHF超低ノイズ式超低温FET前置増幅器」に基づく増幅器である。

アンテナ1を含むプローブヘッド全体は、1.85K での閉鎖された循環稼働用の低温発生器を備えた図示されていない貫流型クライオスタットにより包囲される。プローブヘッドは、クライオスタットと共に上から垂直に設けられた穴を持つ超伝導磁石へ挿入できるが、穴の区域は常温である。試料用空間は、上方へ延びるクライオスタットへの折り返し部として形成される。

請求の範囲

1. 励起電磁高周波を発生する少なくとも1つの送信器と該励起高周波により励起された試料の測定信号を増幅する少なくとも1つの前置増幅器(V)からなり、また少なくとも1つの第1アンテナ(1)と第1の導波管(2)からなる低温に冷却された一次測定回路を備え、前記第1アンテナ(1)は第1導波管(2)を介して前記前置増幅器(V)に接続されている NMR スペクトロメーター用プローブヘッドにおいて、少なくとも第1導波管(2)は異常表皮効果領域で作動し、しかも少なくとも第1導波管(2)における荷電担体の自由行程は電磁的表皮深さよりも大きいこと、また 前記一次測定回路はその特徴的なインピーダンスへ短時に適合する手段を具備することを特徴とする NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
2. 少なくとも第1導波管(2)は極度の異常表皮効果の領域において作動することを特徴とする請求項1記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
3. 少なくとも第1導波管(2)は $ri \leq 104$ のできるかぎり高い固有抵抗比を有する金属からなることを特徴とする請求項1又は2記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
4. 少なくとも第1導波管(2)に対して、導体材料として最高純度のアルミニウムが使用されることを特徴とする請求項3記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
5. 第1導波管(2)の少なくとも内側及び外側の導体表面は導体内部と同等の固有伝導度を有することを特徴とする請求項3又は4記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
6. 前置増幅器(V)及びアンテナ(1)は切換え可能に相互に接続されていることを特徴とする前記請求項のいずれかに記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。

7. 低温材としてヘリウム II が使用されることを特徴とする前記請求項のいずれかに記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
8. 稼働温度が 1.85K であることを特徴とする請求項7記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
9. 少なくとも第1導波管(2)におけるヘリウム II は誘電体として使用されることを特徴とする請求項7又は8記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
10. NMR スペクトロメーター内のアンテナ(1)は第1導波管(2)の下側に設置されることを特徴とする請求項9記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
11. 特に第2の導波管(3', 3'')は少なくとも1つの開口部により結合され、かつ送信器により第1導波管(2)と接続されていること、また第2導波管(3', 3'')からの励起電磁波を第1導波管(2)へ結合する手段を具備し、それにより前置増幅器(V)方向への励起電磁波の伝搬が抑制されることを特徴とする請求項1の上位概念又は前記請求項のいずれかに記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
12. 励起電磁波を結合する手段は $\lambda/2$ 迂回回路(9')を含み、かつ方向性結合器を有することを特徴とする請求項 11 記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
13. 第1導波管(2)は、第2導波管(3', 3'')を第1導波管(2)へ結合する領域と前置増幅器(V)との間に、短絡用手段特に少なくともひとつのピンダイオード(21)を有することを特徴とする請求項 11 又は 12 記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
14. 第2導波管(3', 3'')から第1導波管(2)への励起電磁波の結合は切換え可能であることを特徴とする請求項 11 ないし 13 のいずれかに記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
15. 第2導波管(3')は開閉式回路共振器として構成されており、該共振器は送信器とは反対の方向に第1導波管(2)へ結合するためのそ

- の開口部から $n \cdot \lambda/2$ 離れて一時的に放電ギャップ(11′)上で短絡できることを特徴とする請求項 14 記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
16. 電極として形成された放電ギャップ(11′)の端の少なくとも一方はヘリウム II により冷却され、しかも前記電極は少なくとも1つの入り口(33′)と1つの出口(34′)とを有するヘリウム II 用管路と接触しており、前記出口(34′)は半浸透性ダイヤフラムを有することを特徴とする請求項 15 記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
 17. 第2導波管(3′)は2つの導体経路(13′,14′)に分岐しており、それらは互いに好ましくは $(2n+1) \cdot \lambda/4$ 離れて第1導波管(2)へ結合し、しかも両者は短絡された端を有しており、短絡回路により $(2n+1) \cdot \lambda/4$ だけ短縮できることを特徴とする請求項 14 記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
 18. 両導体経路(13′,14′)はそれらの端において $(2n+1) \cdot \lambda/4$ の長さを持つ短絡された導体長さ(15′,16′)を有し、特にそれらの入力は少なくとも1つのピンダイオード(17′,18′)により短絡できることを特徴とする請求項 17 記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
 19. 導波管の少なくともひとつは同軸導体として構成されることを特徴とする請求項 11 ないし 18 のいずれかに記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
 20. いくつかの同軸導波管は共通軸を持つ1つの多重同軸導体を形成することを特徴とする請求項 19 記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
 21. 第2のアンテナを具備すること、しかも両アンテナは第1アンテナ(1)がヘルツ双極子として放射する試料の赤道近磁場における測定信号及び雑音信号を、また第2アンテナのみが試料の軸方向近磁場における雑音信号を測定することを特徴とする請求項1の上位

概念又は前記請求項のいずれかに記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。

22. 第1アンテナ(1)は両側において縦方向にスリットを持つ形状の短絡端を有する共振器として構成されることを特徴とする請求項 21 記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
23. 第1アンテナ(1)は周波数依存性の補償機能を備えた $\lambda/4$ 変成器回路(22,23,24)を介して第1導波管(2)に結合されていることを特徴とする請求項 21 又は 22 記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
24. 第2アンテナは、試料の近傍磁場において B1 磁場の方向へ軸方向に調整された、特に前置されたリューネブルクレンズを備えた簡略で、短い電気式又は磁気式双極アンテナであることを特徴とする請求項 21 ないし 23 のいずれかに記載の NMR スペクトロメーター用プローブヘッド。
25. 特に 1.85K の稼働温度における低温材としての請求項1の上位概念に基づくプローブヘッドでのヘリウム II の使用。
26. 導波管における誘電体としての請求項1の上位概念に基づくプローブヘッドでのヘリウム II の使用。