

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3573449号
(P3573449)

(45) 発行日 平成16年10月6日(2004. 10. 6)

(24) 登録日 平成16年7月9日(2004. 7. 9)

(51) Int. Cl.⁷

F I

GO 1 R 33/32

GO 1 N 24/04 5 1 O G

GO 1 R 33/34

GO 1 N 24/04 5 2 O Z

請求項の数 13 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-34697 (P2001-34697)	(73) 特許権者	591148048
(22) 出願日	平成13年2月9日(2001. 2. 9)		ブルーカー バイオシュピン アー・ゲー
(65) 公開番号	特開2001-242230 (P2001-242230A)		スイス国、フェルアンデン ツェー・ハー
(43) 公開日	平成13年9月7日(2001. 9. 7)		ー8 1 1 7、インドゥストリーシュトラ
審査請求日	平成13年2月9日(2001. 2. 9)		セ2 6
(31) 優先権主張番号	10006317.9	(74) 代理人	100081880
(32) 優先日	平成12年2月12日(2000. 2. 12)		弁理士 渡部 敏彦
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(72) 発明者	ダニエル マーレック
前置審査			スイス国 モーリケン 5 1 0 3 ツェー
			ハー マルシュスティンウェグ 2
		審査官	田中 洋介
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 試料の断熱材を備えた冷却NMRプローブヘッド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

極低温に冷却可能なRF(無線周波数)受信コイル装置(1)と、z軸方向に延在してNMR測定により検査されるべき試料物質が入った試料チューブ(6)を収納する室温パイプ(4)とを備えて成るNMR(核磁気共鳴)プローブヘッドにおいて、前記RF受信コイル装置(1)と前記室温パイプ(4)との間の真空部に、z軸方向に延在し、半径方向に前記室温パイプ(4)を囲む少なくとも一つの放射シールド(9)であって、RF場に対して透過性を有するz軸方向に配向された1以上の材料から製造された放射シールド(9)を配置することを特徴とするNMRプローブヘッド。

【請求項 2】

前記材料は、RF場に対して5%未満の吸収性を示すことを特徴とする請求項1記載のNMRプローブヘッド。

【請求項 3】

前記材料は、RF場に対して1%未満の吸収性を少なくとも示すことを特徴とする請求項1記載のNMRプローブヘッド。

【請求項 4】

N個の放射シールド(9)が前記RF受信コイル装置(1)と前記室温パイプ(4)との間に半径方向の配列で配置され、N=2であり、前記N個の放射シールド(9)は、半径方向において互いに離間しており、互いに接触していないことを特徴とする請求項1~3のいずれかの項に記載のNMRプローブヘッド。

10

20

【請求項 5】

前記 N は、5 N 25であることを特徴とする請求項 4 記載の NMR プロブヘッド。

【請求項 6】

前記放射シールド (9) が、 $10\mu\text{m} < \lambda < 100\mu\text{m}$ の波長範囲の放射を吸収あるいは反射し、 $100\text{mm} > \lambda$ の波長範囲の放射に対して透過性を有する材料から成ることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかの項に記載の NMR プロブヘッド。

【請求項 7】

前記放射シールド (9) は、z 軸方向に配向された、一方向箔、一方向織物、棒材又は繊維、ガラス繊維及び / 又は石英繊維から製造され、半径方向に前記室温パイプ (4) の軸の周囲に配置されていることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかの項に記載の NMR プロブヘッド。

10

【請求項 8】

測定位置の前記試料チューブ (6) を前記室温パイプ (4) の軸を中心にセンタリングするために、センタリング手段を設け、当該センタリング手段は、前記室温パイプ (4) と前記試料チューブ (6) との間に配設され、前記室温パイプ (4) の z 軸を中心に対称的に配分された 1 以上のスペーサ (10) から成ることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかの項に記載の NMR プロブヘッド。

【請求項 9】

前記 RF 受信コイル装置 (1) と前記試料チューブ (6) との間に、z 軸方向に延在し、半径方向に試料チューブ (6) を囲み、好ましくは、高い熱伝導性を有し、RF 場に対して透過性を有する調温手段 (11) が配置されていることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかの項に記載の NMR プロブヘッド。

20

【請求項 10】

前記調温手段 (11) は、RF 場に対して 5 % 未満の吸収性を示すことを特徴とする請求項 9 記載の NMR プロブヘッド。

【請求項 11】

前記調温手段 (11) は、RF 場に対して 1 % 未満の吸収性を少なくとも示すことを特徴とする請求項 9 記載の NMR プロブヘッド。

【請求項 12】

前記調温手段 (11) は、前記試料チューブ (6) を前記 RF 受信コイル装置 (1) の軸方向領域において半径方向に囲み、1 mm 未満の半径方向の厚さを有し、波長範囲 $100\text{nm} < \lambda < 100\mu\text{m}$ における放射を吸収し、波長範囲 $\lambda > 100\text{mm}$ における放射に対して透過性を有する材料で形成された層を備えて成ることを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれかの項に記載の NMR プロブヘッド。

30

【請求項 13】

前記層は、 $50\mu\text{m}$ 未満の半径方向の厚さを有することを特徴とする請求項 12 記載の NMR プロブヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、極低温に冷却可能な RF (無線周波数) 受信コイル装置と、z 軸方向に延在して NMR 測定により検査されるべき試料物質が入った試料チューブを収納する室温パイプとを備えて成る NMR (核磁気共鳴) プロブヘッドに関する。

【0002】

【従来の技術】

この種の冷却 NMR プロブヘッドは、例えば米国特許第 5,247,256 から公知である。

【0003】

プロブヘッドは、高度に均質な静的 B_0 磁場を発生させるために、磁石中に設置される

50

が、測定中の受信NMR信号のSN比を向上させるために、z軸の周りに配置され、好適な熱交換装置と熱伝導部材を用いて動作中に、約10～25Kの温度にまで冷却されるRF受信コイルを備えて成る。RF受信コイルは、断熱上の理由で真空化領域に置かれ、その真空化領域は、主として、試料チューブを収納するためにz軸の周りに円筒状に配設される室温パイプが貫通するプローブヘッドの、通常金属のケースによって形成される。RF信号を試料からRF受信コイルまで通過可能とするために、さもなければ金属製である室温パイプは、コイルの軸方向領域においては、ほとんどの場合ガラス製のパイプであるRF透過性内部パイプによって置き換えられ、この内部パイプは空密状態で室温パイプの金属部分に接続される。

【0004】

10

【発明が解決しようとする課題】

試料チューブを底部から室温パイプに挿入した後、下から室温パイプを通して流れる暖気を用いて所望の温度（通常約300K）に略維持して試料物質の温度を制御する。しかし、これによって、測定用試料がNMR共鳴器の10～25Kに冷却されたかなり冷たい周囲を“感じ”て、熱をこの方向に放射する。この失われた熱は、押し寄せる暖気の流れにより連続的に補充されて、測定用試料が略所望の温度に確実に維持されねばならない。そのため、軸方向及び半径方向の温度勾配が、測定試料に生じ、NMR測定を大きく損なう。

【0005】

したがって、本発明の課題は、上記の特徴を備え、NMR測定を損なうことなくz軸方向の温度勾配がかなり低減された冷却NMRプローブヘッドを提供することである。

20

【0006】

【課題を解決するための手段】

この課題は、本発明により、RF受信コイル装置と室温パイプとの間に、半径方向に室温パイプを囲み、z軸方向に延在する少なくとも一つの放射シールドであって、RF場に対してほとんど完全な透過性を有し、しかし、RF場に対して5%未満の、好ましくは1%未満の吸収性を少なくとも有するz軸方向に配向された1以上の材料から成る放射シールドを設けることによって、驚くほど簡単かつ有効に、達成される。

【0007】

交換可能な試料チューブに加えて、本発明のNMRプローブヘッドは、いわゆるフロースルーヘッドを含み、当該フロースルーヘッドにおいては、試料チューブが固定して設置され、検査されるべき流体が一方側（底部側）の狭い導管を通じて導入され、他方側（頂部側）から導出される。この種のプローブヘッドは、連続的な流路において用いてもよく、また、（より長い測定期間のために）フロー・アンド・ストップモードで用いてもよい。これらのプローブヘッドは、試料の急速な導入や、液体クロマトグラフィー分離セルにしたがった重要な分析工程のために用いられる。前者は、フロースループローブヘッドと呼ばれ、後者は、LC-NMRカップリングと呼ばれる。この種のプローブヘッドは、LC（液体クロマトグラフィー、特にHPLC（高圧液体クロマトグラフィー））ヘッドとも呼ばれる。この種のプローブヘッドは、特に極低温技術の便益を受けることができ、また本発明に係るさまざまな態様の便益も受けることができる。

30

40

【0008】

極低温技術は、先般来、熱放射による損失を小さくするために放射シールドを用いてきたが、この方法は、冷却NMRプローブヘッドには直接応用できない。なぜならば、熱放射を反射する通常金属製の放射シールドは、測定試料からRF受信コイルへのRF場の伝搬を完全に阻止するか又は少なくとも強く損なって、入力されるNMR信号が少なくとも大きく減衰され、歪められあるいは完全に利用不能となるからである。

【0009】

本発明による課題の解決にしたがって、RFコイルと室温パイプとの間の真空に設けられる放射シールドは、ただ単にz軸方向に配向された材料から成る。放射シールド材の軸方向の配向によって、その限定された感受性がNMR信号の解像度を損なうのを防止する。

50

他方、当該放射シールド材の物理的性質は、ラジオ周波数放射の領域においては、できるだけ大きな透明性を持つべきである。ほとんどの場合、この材料特性は、失われた熱の測定試料側への戻り反射があまり大きくないというそれに関連した不利を有する。

【0010】

本発明の一態様においては、N個の放射シールドがRF受信コイル装置と室温パイプとの間に半径方向の配列で配置され、N 2、好ましくは、5 N 25であることが特に好ましい。半径方向に前後に配置される複数の本発明の放射シールドによって、下記に詳細に示すように、熱放射の反射性を全く持たない（即ち、「黒い」）材料の場合にも、実質的な放射バリアーの形成により測定試料からの熱損失をかなり低減することが可能になる。RF受信コイル装置と室温パイプの真空側との間の真空において得られる空間は、極めて限られているので、實際上、半径方向の配列として使用可能な放射シールドとの数Nは、限られている。N個の放射シールドが半径方向において互いに最小限離れており、互いに接触していないか、せいぜい、点で、あるいは線で接触していて、熱的な「短絡」に至るであろう半径方向の個々の放射シールド間の直接の熱伝導を防止するのが有利である。放射シールド間のたまにおきる接触は、特に選ばれた材料の熱伝導性が非常に低い場合は、大きな問題ではない。個々の接触ポイント又は線が、互いに十分間隔が空けられている限り、半径方向に配された放射シールドの全体の熱伝導は、本発明の目的からはほとんど無視してよい。

10

【0011】

NMR測定の感受性の低下を防止するために、RF受信コイルと測定試料間の間隔は大きくするべきではないので、個々の放射シールドはできるだけ薄くするべきである。したがって、放射シールドは、半径方向の厚さが0.1mm未満、好ましくは、50μm未満であるべきである。

20

【0012】

NMRプローブヘッドの本発明に係る別の態様においては、 $10\mu\text{m} < \lambda < 100\mu\text{m}$ の波長範囲の放射を反射あるいは少なくとも吸収し、 $100\text{mm} > \lambda$ の波長範囲の放射に対して透過性を有する材料から、放射シールドが構成されていることが特に好ましい。前者の波長範囲は、測定試料と冷却されたNMRコイル間の温度差に対応する約20K~300Kの間の温度での熱放射に対応する。後者の波長範囲は、3GHzより低い周波数の放射に対応し、その場合、NMR測定に対して重要なRF範囲は、数MHzと約1GHz弱との間にある。

30

【0013】

考慮されるRF範囲においてほとんど吸収による損失がなく、他方上記の熱放射範囲において透過性を有しない最適の材料は、例えば、ガラス又は石英である。

【0014】

本発明に係るNMRプローブヘッドの放射シールドは、理論的には、室温パイプを同軸に囲むチューブとして構成可能である。しかし、チューブ材は、通常厚みが大きすぎるであろう。

【0015】

放射シールドは、また、一方向箔から構成することもできるが、その製造及び処理は比較的困難である。z軸方向に沿う箔の配向は、例えば、機械的な引張応力を加えることにより実現することができる。

40

【0016】

それに対して、ある態様においては、放射シールドが一方向織物から製造されていることが好ましい。

【0017】

対応する好適な材料から成るこの種の一方向織物は、市販されている。

【0018】

これらの織物は、繊維マットから成るのが好ましくは、特に、直径 $10\mu\text{m}$ 未満、及び全体の厚さが約 $30\mu\text{m}$ の繊維から製造された繊維ガラスマットから成るのが好ましい。そ

50

のような繊維ガラスマットを用いるときは、個々の円筒状の放射シールドの半径方向の配列を設ける代わりに、室温パイプの周りにその真空側に螺旋状に数層に繊維ガラスマットを巻くことが好適であろう。

【 0 0 1 9 】

さらに特に好ましい態様においては、放射シールドは、 z 軸方向に配向された棒材又は繊維、好ましくは、ガラス繊維及び / 又は石英繊維から成り、半径方向に室温パイプの軸の周囲に配置される。この種の繊維は、直径 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ のものが利用可能である。 $5 \mu\text{m}$ 未満の直径を有するガラス製のフィラメントも利用可能であるが、これは多分加工するのが困難である。

【 0 0 2 0 】

さらに好適な態様においては、放射シールドは、個別のフィラメントよりやや高い全体的な機械的安定性を有する繊維の束から成り、したがってより加工しやすく、棒材に類似している。

【 0 0 2 1 】

本発明の各態様においては、棒材又は繊維は、空間的に支持されない状態で配置して、その端部においてのみ固定してよい。

【 0 0 2 2 】

あるいは、棒材又は繊維は、室温パイプに対して同軸に配置された支持パイプに、好ましくは、RF 受信コイル装置に面する室温パイプの側に取り付けてよい。

【 0 0 2 3 】

好ましいさらに発展した態様においては、棒材又は繊維は、接着による測定用試料から RF 受信コイルへの RF 放射の減衰を防止するために、RF 放射に対して透過性の接着剤を用いて支持パイプ又は室温パイプに取り付けられる。

【 0 0 2 4 】

さらに他の有利な態様においては、棒材又は繊維は、室温パイプの周りに周辺方向に密集して詰められ、半径方向に「見た」ときの目視可能な隙間がないようにする。このようにして、棒材又は繊維は、各々周辺方向に結合された放射シールドを形成する。

【 0 0 2 5 】

本発明に係る NMR プローブヘッドのある態様においては、測定位置の試料チューブを室温パイプの軸を中心にセンタリングするためにセンタリング手段を配することが特に好ましい。冷却 NMR プローブヘッドの作動中に生じうる、 z 軸に対して半径方向に延在する横方向の温度勾配は、単位面積あたりの熱損失と、調温用ガスの質量流量の逆数と、試料チューブ軸の室温パイプの z 軸からの変位又は角偏差を含む対称係数の積として与えられる。この対称性は、全体の積における係数として現れるので、室温パイプ内における測定用試料の僅かな傾きでも調温用の流れに対してかなりの効果を有する。したがって、提案されたセンタリング手段を用いて、温度勾配をさらにかなり低減して、NMR 信号の品質を改善することが可能である。

【 0 0 2 6 】

特に簡単に実現できる更なる発展した態様においては、センタリング手段は、室温パイプと試料チューブとの間に配設され、室温パイプの z 軸を中心に対称に配分された 1 以上のスペースから成る。

【 0 0 2 7 】

これらのスペースは、測定位置の試料チューブの底部の領域に、及び / 又は、試料チューブに面する室温パイプの側の室温パイプの装入開口部の領域に配設してもよい。あるいは、これらのスペースは、RF 受信コイル装置の軸方向全長に亘り延在してもよい。

【 0 0 2 8 】

さらに発展した態様においては、スペースは、測定位置の試料チューブとは反対側を向いたその各端部において室温パイプと剛固に接続され、その測定位置の試料チューブに向くその各端部は、試料チューブに向って膨れたビードを有し、その自由な脚部は、室温パイプに着座している、 z 軸方向に延在する弾性を有する複数の細長い細片から成る。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

NMR測定の外乱を防止するために、スペーサは、RF放射に対して透過性の材料から製造されるべきである。

【 0 0 3 0 】

好ましい別の態様においては、スペーサは、約100 μ mの厚さとz軸を横断する約0.5mm~2mm、好ましくは約1mmの幅を有するシート状金属片から成る。

【 0 0 3 1 】

本発明に係るNMRプローブヘッドの特に好ましい態様においては、半径方向に試料チューブを囲み、z軸方向に延在し、良好な熱伝導性を有し、RF場に対してほとんど完全な透過性を有し、RF場に対して5%未満、好ましくは1%未満の吸収率を少なくとも有する調温手段が、RF受信コイル装置と試料チューブとの間に、配置される。

10

【 0 0 3 2 】

これにより、熱が測定用試料から放散すること、したがって不均一な冷却を、受信されるNMR信号を大きく損なうことなく防止することができる。そのような調温手段が試料チューブの周囲の加熱された空気流に対して有する利点は、熱効率が試料チューブの全軸長に亘り均一に作用し得るという点である。それにより、中心領域は、縁部領域と同じくらい良く調温され、効果的に軸方向の温度勾配を防止する。

【 0 0 3 3 】

これに対して、従来の加熱された空気流は、本発明に係る加熱手段がない場合、通常試料チューブの下端部側から室温パイプに入り、この場所で試料チューブの加熱を開始し、軸方向に上昇する間冷却されつづける。試料チューブの上側の領域における加熱された空気流の温度は、したがって、常に、下側の領域よりも低いであろうし、それにより必然的に試料チューブの上側領域の調温効率を低下させる。その結果、常に、軸方向の温度勾配が生じ、この温度勾配は、単位時間あたりの空気の量を増大させることにより幾分低減できるが、原理的に防止することが不可能である。のみならず、この対応策も大いに制限されている。なぜならば、もし単位時間あたりの空気の量が大きすぎれば、試料チューブを振動の影響なしに位置決めしたり、しかるべく回転させたりすることは、もはや保証できなくなるからである。

20

【 0 0 3 4 】

この態様の可能な別の発展した形態においては、調温手段は、1mm未満、好ましくは、50 μ m未満の半径方向の厚さを有し、試料チューブをRF受信コイル装置の軸方向領域において半径方向に囲み、波長範囲100nm $\leq \lambda \leq$ 100 μ mにおける放射を少なくとも部分的に吸収し、波長範囲 $\lambda > 100$ mmにおける放射に対して透過性を有する材料で形成された層を備えて成る。

30

【 0 0 3 5 】

この層の均一な加熱のために、本発明に係るNMRプローブヘッドは、加熱手段を備えることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

好ましい別の発展形態においては、加熱手段は、この層に波長範囲100nm $\leq \lambda \leq$ 100 μ mの放射、特に熱放射を照射する装置を備え、この装置は、RF受信コイル装置に面する室温パイプの側部に配置されることが好ましい。

40

【 0 0 3 7 】

すでに室温パイプを構成するのに使用可能な多くの材料が、所望の波長範囲において、吸収を行うので、上記照射を用いた加熱は特別な放射吸収層を必要としない。

【 0 0 3 8 】

放射吸収加熱層は、大きな領域で室温パイプを囲んでよい。あるいは、この層は、周辺方向に互いに離隔して配置された軸方向に延在する細片として室温パイプの周囲に配してもよい。

【 0 0 3 9 】

他の発展態様としては、上記層が導電性を有し、電圧の印加により加熱可能であることが

50

特に好ましい。

【0040】

それに代わり、あるいは、それに加えて、更なる態様においては、調温手段は、各々往復導体を備えて成り、良好な伝導特性を有する、薄い、特に層状の材料の1以上の加熱コイルから成る。各加熱コイルの往復導体は、互いに電氣的に一端で接続され、他端で電流源から加熱電流を供給されることが可能である。

【0041】

特に好ましい態様においては、加熱コイルの往復導体は、電流が流れている間の外乱性磁場の発生をできるだけ少なくするために、互いにできるだけ小さな間隔でパイファイラ巻き状に配置される。

10

【0042】

なお、加熱コイルの往復導体は、絶縁層又は絶縁細片により互いに電氣的に絶縁されて重ねて配置された2つの長手の細片から成るのが有利である。

【0043】

さらに好ましい別の態様においては、加熱コイルの往復導体は、異なる磁化感受率を有する材料であって、各加熱コイル全体が外部に向かって磁氣的に補償されるように選択される材料から製造されることが好ましい。

【0044】

調温手段は、1以上の加熱コイルが室温パイプの周囲に螺旋状に配置されるように幾何学的に設計することができる。

20

【0045】

代わりに、数個の、好ましくは少なくとも8個のz軸と平行に延在する加熱コイルを、室温パイプのz軸の周りに周辺方向に互いに離隔させて配することも可能である。

【0046】

有利なのは、加熱コイルの空間的な向きが、加熱コイルがRF受信コイル装置と最小結合されるような向きであることである。

【0047】

できるだけ良好な導電性を示す材料（例えば銅）を有する加熱コイルが好ましく、その場合、導体は、四角形（正方形でもよい）又は円形の断面（一般に、 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 以下の大きさ）を有する。結果として全体として非常に小さい表面を覆うので、室温パイプは、RF場に対して良好な透過性を維持し、RF損失も、加熱導体の表面が小さいことと良好な電氣的（したがってRF）伝導性の両方により非常に低い。

30

【0048】

上記態様のさらに別の発展態様においては、電流源と加熱コイルとの間にローパスフィルタを設けて信号ひずみや残留減衰量を最小化してもよい。

【0049】

別の発展態様においては、電流源と加熱コイルとの間に、共鳴周波数がNMR測定に関連するもっとも感受性の高いRF周波数である並列共振回路を設けることも好ましい。そのような除波回路も、外乱信号のRF受信コイルへの伝達を防止し、加熱コイルを介してのRF信号の不要な結合による消失（coupling-out）を最小化することができる。

40

【0050】

別の態様においては、電流源は、静磁場における更なる外乱をできるだけ小さく保つために、加熱コイルに交流を供給するのが有利である。角周波数は、それにより、発生する側波帯がすべて観察されるNMRスペクトル窓の外部にあるように選択される。

【0051】

本発明の他の有利な態様は、本発明の説明及び図面から抽出することができる。上述の及びこれから述べる特徴は、本発明にしたがい、個別に又はまとめて、いかなる任意の組み合わせにおいても用いることが可能である。図示し、説明した態様は、網羅的な列举としてではなく、むしろ本発明を説明するための例示としての性格を有すると理解されるべ

50

きである。

【0052】

【発明の実施の形態】

本発明を添付の図面を参照してその実施の形態により、より詳細に説明する。

【0053】

模式的に図1に示されたNMRプローブヘッドは、軸方向に延在する室温パイプ4の周囲にz軸を中心に対称的に配されたRF受信コイル装置1を備えて成る。室温パイプ4は、NMR測定により検査されるべき試料物質7を入れた試料チューブ6を収納する役目を果たす。

【0054】

RF受信コイル装置1は、熱伝導体2に装着されるが、この熱伝導体2は、RF受信コイル装置1を極低温、通常は、 $T_1 = 2.5\text{ K}$ に冷却する役目を果たす。

【0055】

室温パイプ4の上部及び下部は、NMRプローブヘッドのケーシング3に接続されるが、その中心部は、RF場に対して透過性の内部パイプ5（主としてガラス製）から成る。試料チューブ6は、室温パイプ4内部に軸方向に突出し、ガス流8により測定中所望の温度に維持される。ガス流は、室温 $T_2 = 300\text{ K}$ に略調温される。

【0056】

図1及び図2に明確に示されるように、受信コイル装置1と室温パイプ4との間に、室温パイプ4を半径方向に囲み、z軸方向に延在する幾つかの放射シールド9が配置されている。放射シールド9は、z軸方向に配向され、RF場に対してほとんど完全な透過性を有する材料で作られている。放射シールド9は、図2に明瞭に示されるように、半径方向に互いに分離され、互いに接触してないか、せいぜい点接触あるいは線接触する程度である。それらは、 0.1 mm 未満、好ましくは、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満の半径方向厚さを有する。放射シールド9は、好ましくは、ガラス又は石英から製造される。

【0057】

本発明で必要とされる材料のz軸方向の配向を得るために、放射シールド9は、一方向箔、一方向織物、特に繊維ガラスマット、又は軸方向に延びる棒材もしくは繊維、好ましくはガラスもしくは石英繊維又は繊維束から形成してよい。

【0058】

放射シールド9は、空間内に支持されない状態で配置してその端部でのみ取り付けられるようにしてよく、あるいは、実施の形態のように室温パイプ4に取り付けてもよい。

【0059】

本発明の装置の動作を以下に説明する。

【0060】

図3は、従来のNMRプローブヘッドの断面を示し、放射性の熱流Qは、試料チューブ6から半径方向にRF受信コイル装置1の方に通る。なぜならば、受信コイル装置1は、約 2.5 K の極低温に維持され、試料チューブ6は、下方から供給される調温された空気流8を用いて略室温に維持されるべきであるからである。試料チューブ6からの熱放射は、調温流8により供給される熱を考慮に入れると、図3の右側に模式的に示すように、試料チューブ6内で軸方向の温度依存性を有することになる。

【0061】

試料物質7内の比較的高い温度勾配は、しばしば、記録されるNMRスペクトルに好ましくない劣化をもたらす。化学シフトの温度依存性のため、線幅が大きくなり、2つの物質の同時シミング(shimming)を妨げることがある。この効果は、水の場合特に顕著である。

【0062】

また、もし温度勾配が臨界値を超えると対流効果も生じうる。その結果としての変動は、シミング及びNMR実験の最中の安定性をかなり損なうことがある。z軸方向の温度勾配に加えて、もし、試料チューブ6が室温パイプ4の中央に正確に位置決めされなければ、

10

20

30

40

50

図 4 a の水平断面図に模式的に示すように、横方向の勾配も発生し得る。

【 0 0 6 3 】

左 (L) 側と右 (R) 側との間の異なる流れ抵抗の結果として生じる互いに異なる質量流量により、いずれの側にも異なる長手方向勾配が生じ、横方向温度勾配をもたらすが、これは、図 4 b に示すように頂部に行くほどはっきりする。示された 3 つの温度依存性のうち、中央のものは、対称的な場合を示す。

【 0 0 6 4 】

この勾配は、さらに、図 5 a に模式的に示されるように、通常液体である試料物質 7 中における対流の形成を促進する。z 軸方向の関連する温度依存性を図 5 b に示す。右側 (= R) の温度依存性はそのため左側 (= L) の温度依存性かなり相違することがある。

10

【 0 0 6 5 】

この効果を打ち消すには、室温パイプ 4 の中心部 5 を良好な熱伝導性を有する材料から製造し、それによって横方向の温度勾配 (x - y 方向) をかなり低減することである。しかし、無視できるほど小さい R F 放射吸収性を有し、また、必要な高い熱伝導性も示す材料のみが使用可能である。具体例は、サファイヤである。

【 0 0 6 6 】

図 6 は、低い熱伝導性 (破線) と高い熱伝導性 (実線) での室温パイプ 4、特に内部パイプ 5 の場合の状況を示す。z 軸に沿う温度依存性は、それによってほとんど影響されることはありえない (その 2 つの極値の平均であること以外) 。

【 0 0 6 7 】

20

試料チューブ 6 の上部の取り付け点直前の温度依存性のみが改善可能である。図 7 に示す室温パイプ 4 の良好な熱伝導性の内部についての z 軸方向の温度依存性の模式図に示されるように室温パイプ 4 に単に熱伝導対策を施すだけではリニアな温度勾配を除去することはできない。

【 0 0 6 8 】

さらに試料チューブ 4 と冷却された R F 受信コイル装置 1 間の熱放射の流れを調べるために、図 8 a に温度 T_1 の表面 F_1 と温度 T_2 の対向する面 F_2 間の放射性能を模式的に示す。表面 F_1 から表面 F_2 への放射パワーは、

$$Q_{1 \rightarrow 2} = A \times \sigma \times T_1^4 \times \varepsilon$$

であり、反対方向への放射パワーは、

30

$$Q_{2 \rightarrow 1} = A \times \sigma \times T_2^4 \times \varepsilon$$

である。

【 0 0 6 9 】

式中、A は、放射面の大きさであり、 σ は、比熱流 (約 $5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$) であり、 ε は、放射係数であって、0 と 1 の間である。衝突する放射を反射できない 2 つの完全に黒い物体の場合、 $\varepsilon = 1$ である。

【 0 0 7 0 】

$\varepsilon = 1$ を有する表面 F_2 での正味の冷却パワー Q_2 は、

$$Q_2 = Q_{2 \rightarrow 1} - Q_{1 \rightarrow 2} = A \times \sigma \times (T_2^4 - T_1^4)$$

である。

40

【 0 0 7 1 】

2 つの表面 F_1 及び F_2 と直接の熱的接触を持たない黒い放射シールド F_3 をその 2 つの表面 F_1 及び F_2 の間に導入する場合、図 8 b に示すように平衡化温度 T_3 が放射場によりそこに生じる。

【 0 0 7 2 】

もし異なる表面の温度が T^4 目盛りで描かれると、両面間の熱流は、相違離隔度 $\Delta (T^4)$ に比例する。このことは、単に 2 つの表面がある図 8 a に示された場合についての図 9 a と両面の間に 1 つの放射シールドを置いた図 8 b の場合についての図 9 b に示される。放射シールド F_3 の温度 T_3 の平衡条件としては、表面 F_2 と表面 F_3 との間の正味の熱流 $Q'_{2 \rightarrow 3}$ と放射シールド F_3 と表面 F_1 との間の正味の熱流 $Q'_{3 \rightarrow 1}$ が等しいことであ

50

る。

【 0 0 7 3 】

2つの表面 F_1 と F_2 との間に放射シールド F_3 を介在させることにより、温度差 $\Delta(T_2^4 - T_3^4) = \Delta(T_3^4 - T_1^4)$ が図 9 a の温度差 $\Delta(T_2^4 - T_1^4)$ の値の半分になった。なぜならば

$$Q'_{23} = Q'_{31} = 0.5 \times Q_{21}$$

であるからである。

【 0 0 7 4 】

図 9 c は、図 9 b を、本発明により、 z 軸に対して半径方向に前後して配置された N 個の放射シールドについて一般化した状況を示す。

10

【 0 0 7 5 】

図 9 b と類比的に、次のことが一般に成り立つ：

$$Q_{2N} = (N + 1)^{-1} \times Q_{21}$$

このことは、 N 個の黒い放射シールドが用いられた場合、表面 F_2 によって発散される正味の放射パワーは、 $(N + 1)^{-1}$ に低減されることを意味する。

【 0 0 7 6 】

本発明の放射シールド 9 の使用は、NMR 測定の実用のための基本的な必要条件が満たされることを前提とする。即ち、静磁場 B_0 の均質性が損なわれてはならないことである。 z 軸方向に変化する磁気的特性を有するすべての磁気的対象物は、 B_0 場の潜在的な外乱の原因となる。

20

【 0 0 7 7 】

そのような磁場の外乱は、磁化率 $\chi > 0$ を有する物質の使用と関連するが、図 10 a に模式的に示されている。磁気擾乱は、ある空間領域中の均一な磁場の磁力線のゆがみを引き起こす。

【 0 0 7 8 】

図 10 b は、本発明による状況を模式的に示し、図中、放射シールド 9 は、 B_0 場に沿って z 軸方向に延び、それにより測定試料 7 の決定的な領域における磁化率 $\chi > 0$ にも関わらず、磁場の外乱を引き起こさない。

【 0 0 7 9 】

図 11 a 及び 11 b は、本発明の NMR プローブヘッドの好適な実施の形態を示し、図示された実施の形態においては z 軸の周りに対称的に配置された 4 つのスペーサ 10 を有するセンタリング手段を備えて成る。室温パイプ 4 内において試料チューブ 6 に対して施された適切なセンタリングは、対流を防止し、したがって上述のように、試料物質 7 内における温度勾配の形成を防止する。

30

【 0 0 8 0 】

図 12 は、最後に、室温パイプ 4 の内部パイプ 5 の軸方向領域において調温手段を有する本発明の NMR プローブヘッドの縦断面略図と z 軸に沿う関連する温度依存性を示す。調温手段 11 は、例えば、加熱手段 19 用いた内部パイプ 5 の領域における室温パイプ 4 上の対応する面の電熱及び / 又は放射熱により実現することができる。図の右側に示す z 軸に沿う温度依存性は、調温手段がない場合（実線）と調節された調温手段を有する場合（破線）の状況を示し、後者の場合、全 z 軸に亘りほとんど一定の温度が観察できる。

40

【 0 0 8 1 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明によれば、極低温に冷却可能な RF（無線周波数）受信コイル装置（1）と、 z 軸方向に延在して NMR 測定により検査されるべき試料物質が入った試料チューブ（6）を収納する室温パイプ（4）とを備えて成る NMR（核磁気共鳴）プローブヘッドにおいて、前記 RF 受信コイル装置（1）と前記室温パイプ（4）との間に、 z 軸方向に延在し、半径方向に前記室温パイプ（4）を囲む少なくとも一つの放射シールド（9）であって、RF 場に対してほとんど完全な透過性を有し、又は RF 場に対して 5 % 未満の、好ましくは 1 % 未満の吸収性を少なくとも示す z 軸方向に配向された 1 以上

50

の材料から製造された放射シールド(9)を配置するようにしたので、NMR測定を損なうことなく、z軸方向の温度勾配をかなり低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るNMRプローブヘッドのRF受信コイル装置の領域における、z軸に沿う縦断面略図である。

【図2】本発明に係るNMRプローブヘッドをRF受信コイル装置の軸領域における、水平断面略図である。

【図3】z軸方向の関連した温度依存性とともを示す従来技術の冷却NMRプローブヘッドの縦断面略図である。

【図4】図4aは、室温パイプに非対称的に導入された試料チューブを有する装置の水平断面略図であり、図4bは、図4aに係る装置に関連したz軸方向の温度分布を示す略図である。

【図5】図5aは、室温パイプを、非対称的に導入された試料チューブと測定試料内に示される対流とともに示す縦断面略図であり、図5bは、図5aの装置の左右の側のz軸方向の関連する温度依存性を示す略図である。

【図6】試料チューブが非対称的に室温パイプに導入され、RF受信コイルの領域にある室温パイプの内側が良好な熱伝導性を有する場合の、z軸方向の調温ガスへの温度依存性を示す略図である。

【図7】室温パイプの内側が良好な熱伝導性を有する場合の、z軸方向の温度依存性を示す略図である。

【図8】図8aは、温度 T_1 の表面と温度 T_2 の第2の表面との間の放射による熱の流れを表した略図であり、図8bは、図8aに対応し、しかし、上記2つの表面間に温度 T_3 の1つの放射シールドを有する場合の略図である。

【図9】図9aは、 T^4 目盛り上での図8aに係る表面間の熱の流れを示す図であり、図9bは、 T^4 縮尺上での図8bに係る装置の状況を示す図であり、図9cは、図9bに対応し、しかし、1つではなく、4つの介在放射シールドを有する場合の図である。

【図10】図10aは、磁気感受性 >0 を有する材料により生じる磁気的外乱を表した略図であり、図10bは、図10aに対応し、しかし、磁場に沿うz軸方向に延びる対象を有する場合の略図である。

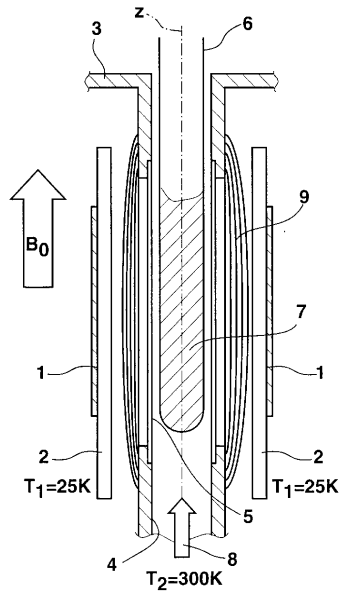
【図11】図11aは、センタリング手段を備える本発明の装置の縦断面略図であり、図11bは、図11aに係る装置の水平断面図である。

【図12】図12は、調温手段を有する本発明の装置の縦断面略図をz軸方向の関連する温度依存性とともを示す図である。

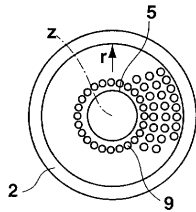
【符号の説明】

- 1 受信コイル装置
- 4 室温パイプ
- 6 試料チューブ
- 8 ガス流
- 9 放射シールド

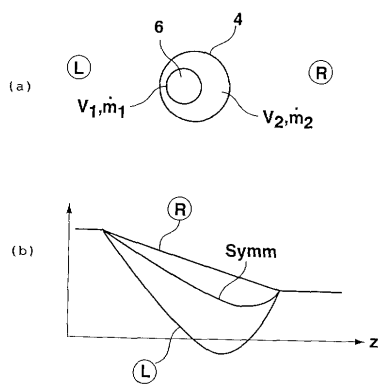
【 図 1 】



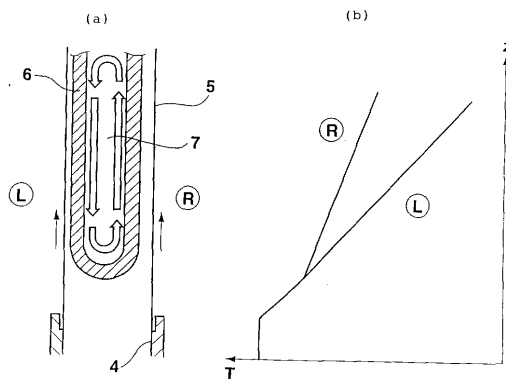
【 図 2 】



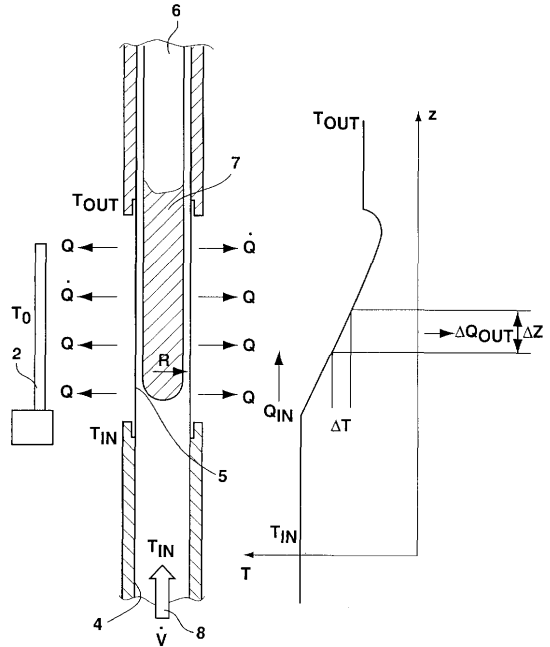
【 図 4 】



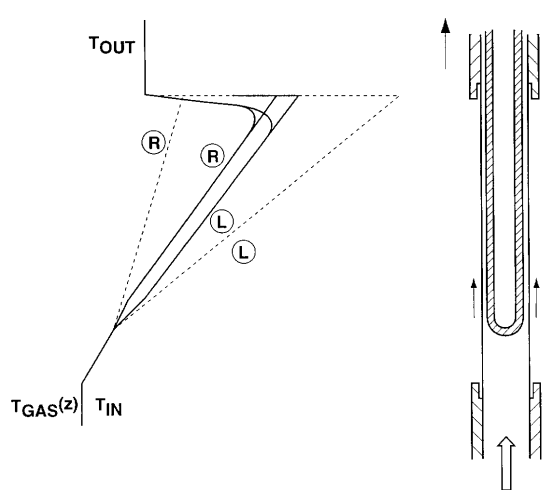
【 図 5 】



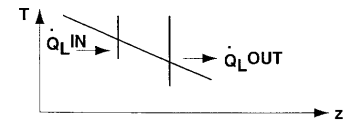
【 図 3 】



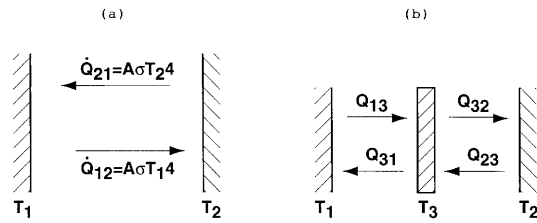
【 図 6 】



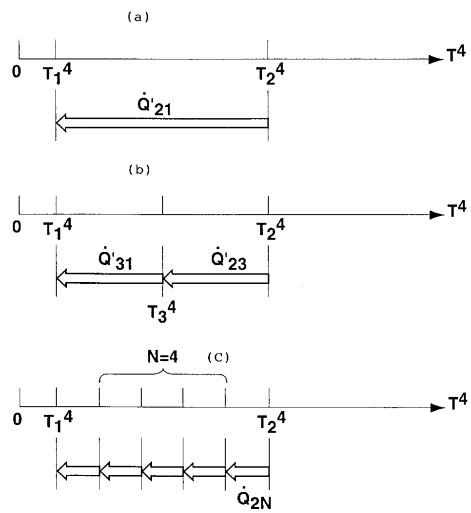
【 図 7 】



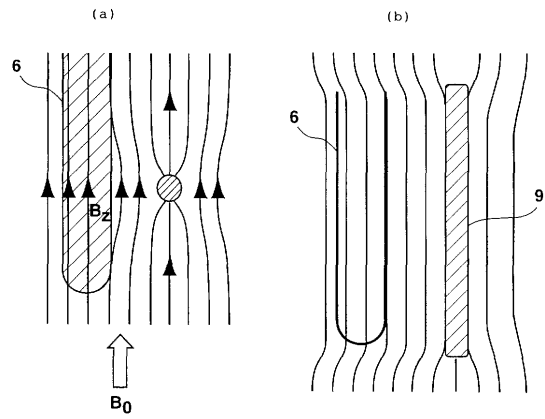
【 図 8 】



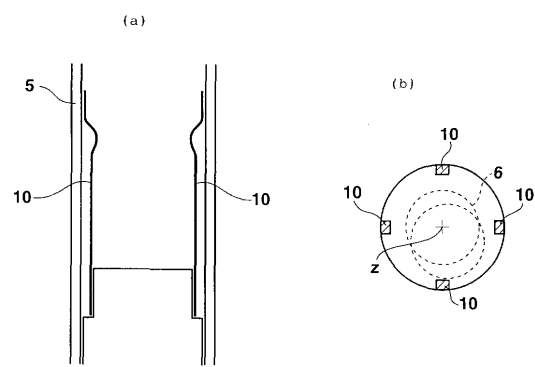
【 図 9 】



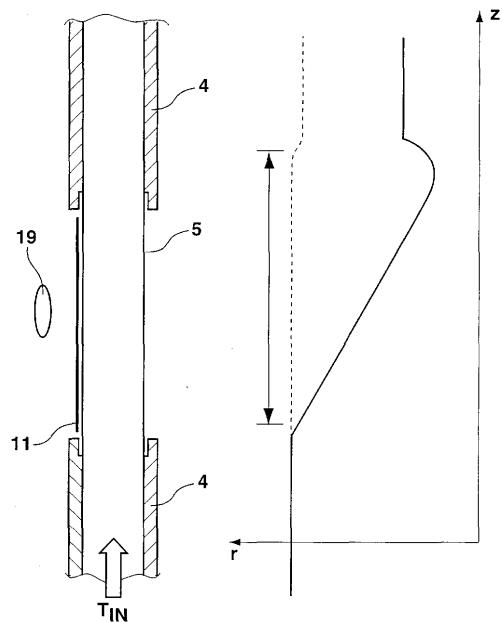
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 12 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 230880 (JP, A)
特開昭55 - 131758 (JP, A)
実開昭63 - 073663 (JP, U)
実公昭46 - 037034 (JP, Y1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G01N 24/00-24/14
G01R 33/20-33/64