

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6677745号
(P6677745)

(45) 発行日 令和2年4月8日 (2020. 4. 8)

(24) 登録日 令和2年3月17日 (2020. 3. 17)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 24/00 (2006.01)

GO 1 N 24/00 5 6 0 C

GO 1 N 24/00 5 6 0 D

請求項の数 16 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2017-553891 (P2017-553891)
 (86) (22) 出願日 平成28年4月8日 (2016. 4. 8)
 (65) 公表番号 特表2018-513977 (P2018-513977A)
 (43) 公表日 平成30年5月31日 (2018. 5. 31)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2016/000730
 (87) 国際公開番号 WO2016/166609
 (87) 国際公開日 平成28年10月20日 (2016. 10. 20)
 審査請求日 平成29年10月16日 (2017. 10. 16)

(73) 特許権者 000004271
 日本電子株式会社
 東京都昭島市武蔵野 3 丁目 1 番 2 号
 (74) 代理人 100109634
 弁理士 舩谷 威志
 (74) 代理人 100129263
 弁理士 中尾 洋之
 (72) 発明者 ゼンス, アルバート
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 3
 9 0 8、サリナス、マラビラ ドライブ
 1 2 3 2 7

審査官 村田 顕一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気結合の高分解能核磁気共鳴プローブおよび使用法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分解能核磁気共鳴 (NMR) プローブであって、
 核の一次共鳴モードを検出するように適応した親コイルを含む親コイル回路と、
 前記親コイルに容量結合されず、前記親コイルに誘導結合され、前記一次共鳴モードを
 分割するアイドラコイルを含み、前記アイドラコイルを流れる電流を循環させる閉ループ
 型回路として構成されていることを特徴とするアイドラコイル回路と、
 前記アイドラコイルを前記親コイルと誘導結合した状態へと変化させるために、前記親
 コイルに対して前記アイドラコイルの方向および位置の何れか一方又は両者を変化させる
 可動機構と、

を具備し、前記アイドラコイル回路は、親コイル回路と誘導結合した状態において、前
 記プローブが試料に含まれる 2 種類以上の核の NMR スペクトルを得るために使用可能な
 信号を出力するように構成される、高分解能核磁気共鳴 (NMR) プローブ。

【請求項 2】

前記可動機構は、前記アイドラコイルを前記親コイルと誘導結合した状態へと変化させ
 るために、

前記親コイルに対して前記アイドラコイルを回転させるように構成された第 1 ピボ
 ット；および/または、

前記親コイルに対して前記アイドラコイルを並進させるように構成された第 1 シャ
 ント；

10

20

の何れか一方または両方を含んで構成される、請求項 1 に記載の高分解能核磁気共鳴 (NMR) プローブ。

【請求項 3】

金属スクリーンをさらに備え、

前記金属スクリーンは、前記アイドラコイルと前記親コイルとの間が誘導結合した状態を達成するために、前記アイドラコイルと前記親コイルとの間に挿入される、請求項 1 乃至請求項 2 の何れか一項に記載の NMR プローブ。

【請求項 4】

第 2 のシャントおよび第 2 のピボットの一方または両方をさらに備え、

前記第 2 のシャントおよび前記第 2 のピボットの一方または両方は、前記アイドラコイルと前記親コイルとの間に前記金属スクリーンを配置させる、請求項 3 に記載の NMR プローブ。

【請求項 5】

前記金属スクリーンは、前記アイドラコイルと前記親コイルとの間で前記金属スクリーンが動くように、前記第 2 のピボットのまわりを回転する、請求項 4 に記載の NMR プローブ。

【請求項 6】

前記第 2 のピボットは、金属スクリーンを回転させることで、前記アイドラコイルおよび前記親コイルとの間の誘導結合した状態を達成するように構成される、請求項 4 に記載の NMR プローブ。

【請求項 7】

前記第 2 のシャントは、前記金属スクリーンを並進させることで、前記アイドラコイルおよび前記親コイルとの間の誘導結合した状態を達成するように構成される、請求項 4 に記載の NMR プローブ。

【請求項 8】

前記アイドラコイルは、共鳴状態において、約 430 を下限とし、約 450 を上限とする数値範囲内の値をとる品質係数 (Q_u) を有する、請求項 1 乃至請求項 7 のうちいずれか 1 項に記載の NMR プローブ。

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 8 のうちいずれか 1 項に記載の NMR プローブを具備する核磁気共鳴 (NMR) システム。

【請求項 10】

試料に含まれる 2 種類以上の核にそれぞれ対応した核磁気共鳴 (NMR) スペクトルを同時に得る方法であって、

試料を受ける工程と、

請求項 1 に記載の前記 NMR プローブの内部に前記試料を導入する工程と、

前記 NMR プローブを磁場に導入する工程と、

ラーモア周波数にて RF パルス照射することで試料を励起状態とする工程と、

前記アイドラコイルが前記親コイルと誘導結合する位置まで前記アイドラコイルを前記親コイルに対して移動させることで、前記一次共鳴モードを分割する前記試料に含まれる 2 種類以上の核の NMR スペクトルを得るために使用可能な信号を出力する工程と、を含む方法。

【請求項 11】

前記一次共鳴モードの NMR スペクトルを得るために使用可能な信号を出力させる際、前記親コイルから前記アイドラコイルを分離するよう、前記親コイルに対して前記アイドラコイルを動かす工程をさらに含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記アイドラコイルと前記親コイルとの間で結合した状態または分離した状態を達成するために、前記親コイルから見て前記アイドラコイルを前記のピボットの旋回方向に回転させる工程を

10

20

30

40

50

さらに含む、請求項 10 または請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記親コイルに対して前記アイドラコイルが直交する姿勢位置まで前記アイドラコイルを回転移動させる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記アイドラコイルは、前記親コイルに対して前記アイドラコイルを結合させるために、前記親コイルに対して前記直交する姿勢位置からさらに回転される、請求項 10 乃至請求項 13 のうちいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記アイドラコイルを前記親コイルから分離するために、前記アイドラコイルを前記親コイルから離間させる工程をさらに含む、請求項 10 乃至請求項 14 のうちいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記アイドラコイルを前記親コイルから分離するために、前記親コイルと前記アイドラコイルとの間に金属スクリーンを挿入する工程をさらに含む、請求項 10 乃至請求項 15 のうちいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権

この出願は、2015年4月15日出願の発明者Albert Zensによる“NMR ANALYSIS USING A DUAL PROBE FOR HFC MEASUREMENTS”と題する米国仮特許出願番号第62/148,137号に対する優先権を主張し、明確に本明細書にその全体が参照によって援用される。

【0002】

本発明は、無線周波数(RF)シグナルを利用する高分解能核磁気分解能プローブにおける二重核をモニターするために磁気結合を使用する方法および装置に関する。

【背景技術】

【0003】

合成物からの抽出物であろうと、または天然物からの抽出物であろうと、化合物の構造的な解明は、一般的に多くの解析技術を必要とする。赤外分光法、質量分析法および核磁気共鳴(NMR)分光法は、広範な化学的情報を提供することができる。NMRは、構造情報および分子間および分子内動態に関する情報を提供することができる。NMRの応用は、大きなタンパク質の三次元構造の決定からコンビナトリアル合成からの非常に少量の生成物の解析までの範囲にわたる。さらにまた、NMRは、非破壊の解析方法である。

【0004】

高分解能NMRプローブは、第1の核種の照射および検出のための「内挿コイル」および1つまたは複数のその他の核種の照射のための、内挿コイルと同軸のより大きな第2のコイルを典型的には有する。2つのコイルは、2つのコイルの間の結合を最小にするために互いに対して90°に配向される。容量結合は、以前に ^1H - ^2H 、 ^{13}C - ^{15}N および ^1H - ^{19}F のための複合同調高分解能NMRプローブを形成するのに使用されていた。

【0005】

Damadianに対する米国特許第3,789,832号には、イメージングのための方法は、空間的な局在化が、シグナルが静電場の小さな均一な領域において測定される空間的に不均一な静磁場を適用する手段によって達成されることを記述される。Windらに対する米国特許第4,301,410号には、NMR外部静磁場に特定の角度にて軸のまわりに試料を回転させることにより、試料回転軸を基準とする空間分布と磁場の勾配が試料と同期的に回転するNMR分光法を使用するスピンイメージング固体についての方法が開示されている。Ackermanに対する米国特許第4,654,593号において、NMRイメージングのための方法は、RF励起コイルの界磁および磁場に配置される非磁性移動物体を使用し、物体がNMR周波数にて電磁放射を実質的に透過するように低伝導性であり、および横方向磁化が生成されると共に非磁性物体

10

20

30

40

50

が周期運動に供され、および短期間位相符号化磁場勾配パルスは、可動非磁性物体に特定方向において適用され、磁場の勾配はオフにされ、および自由誘導イオン減衰シグナルが検出される。Coryらに対する米国特許第5,227,724号において、2つの直角の方向に沿って分子輸送の程度の分布を測定するための、さらに分子輸送の異方性を測定するための方法が開示される。Coryらに対する米国家庭発明登録番号H1218号において、レシーバ装置で試料の空間的結合がパルスされた磁場の勾配を使用して変えられる、および試料がレシーバ装置を基準として移動される、またはレシーバ装置および試料の空間的結合が電子的に変化されるNMRイメージングの方法が開示される。Kuhns、P.L.らは、J. Magnetic Resonance, "Inductive Coupling and Tuning in NMR Probes: Applications", 78 (1988) 69-76の共振回路の一連の連結された同調のための誘導結合の使用を記述する。Hoult, D.I. およびTomanek, B.は、"Use of Mutually Inductive Coupling in probe Design", Concepts in Magnetic Resonance, 15(4) (2002) 262-285, Wiley Periodicals, Inc.の相互に誘導的なコイルの使用法を記述し、および界磁強度、損失および信号対雑音を調査する。

10

【発明の概要】

【0006】

NMR分野における新たな問題は、容量結合を使用する従来技術装置が複同調NMRプローブを作り出すということであり、多くの用途、特に複合分子のNMRスペクトルを得ることに對して十分な感度を提供しない。この問題は、従来技術コイルの欠点を解決した二重共振回路を提供することができる新型の誘導結合コイルの作成によって解決された。したがって、本発明の種々の実施形態において、複同調回路を達成するのに誘導結合コイルを使用することができる。本発明の種々の実施形態において、回路は、誘導結合を使用して、3つの核の1つが観測され、その他の2つが分離される ^1H 、 ^{19}F 、 ^{13}C （すなわち、HFC）実験またはこれらの実験のいくつかの部分的な実験（すなわち、 $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ または $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ）について二重共振回路を達成する。

20

【図面の簡単な説明】

【0007】

本発明は、その具体的実施形態に関して記述してある。さらなる側面は、以下の図から認識することができる。

【図1】Haase回路の概略図である。

30

【図2A】本発明の一実施形態に係る磁氣的に結合された共振器の概略図である。

【図2B】本発明の一実施形態に係る誘導コイルを離すことによって分離された図2Aに示した磁氣的に結合された共振器の概略図である。

【図2C】本発明の一実施形態に係る一方の誘導コイルに対して他の誘導コイルの配向を変更することによって分離された図2Aに示した磁氣的に結合された共振器の概略図である。

【図2D】本発明の一実施形態に係る一方の誘導コイルに対して他の誘導コイルの配向を変更することによって分離された図2Aに示した磁氣的に結合された共振器の概略図である。

【図2E】本発明の一実施形態に係る誘導コイルの間に金属スクリーンを挿入することによって分離された図2Aに示した磁氣的に結合された共振器の概略図である。

40

【図3】試料インダクタとコンデンサC3aとC3bとの間の導線が延長されるように改良されたHaase回路の概略図である。

【図4】アイドラコイルが旋回ピボットを介して非結合位置から約45度をなす試料チャンバの断面図を示す。

【図5】サファイヤチップコンデンサが、アイドラコイルループの錫めっき部分にはんだ付けされた後で、サファイヤチップの自由端が細い溝付きアルミナロッド上に取り付けられているアイドラコイル部品の模式図である。

【図6】アイドラコイルと親コイルとを一緒にした模式図であり、これらを明確にするために親コイルの垂直素子のいくつかを省略した。

50

【図 7 A】本発明の一実施形態に係る図2の回路の結合モードのプロットである。

【図 7 B】本発明の一実施形態に係る図2の回路の非結合モードのプロットである。

【図 8 A】本発明の一実施形態において、観測された ^1H の結合バージョンのRF均一性プロットを示す。

【図 8 B】本発明の一実施形態において、観測された ^1H の非結合バージョンのRF均一性プロットを示す。

【図 9 A】 ^{19}F デカップリングなしで観測される ^1H のNMRスペクトルを示す。

【図 9 B】 ^{19}F と ^1H デカップリングのNMRスペクトルを示す。

【図 10 A】 ^1H デカップリングなしで観測される ^{19}F のNMRスペクトルを示す。

【図 10 B】 ^1H と ^{19}F デカップリングのNMRスペクトルを示す。

10

【図 11 A】デカップリングなしで観測される ^{13}C のNMRスペクトルを示す。

【図 11 B】 ^1H と ^{13}C デカップリングのNMRスペクトルを示す。

【図 11 C】 ^{19}F と ^{13}C デカップリングのNMRスペクトルを示す。

【図 11 D】 ^1H および ^{19}F と ^{13}C デカップリングのNMRスペクトルを示す。

【図 12 A】観測された $^{19}\text{F}\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ のHSQCプロットを示す。

【図 12 B】観測された $^{19}\text{F}\{^{13}\text{C}\}$ のHSQCプロットを示す。

【図 13 A】観測された $^1\text{H}\{^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}\}$ のHSQCプロットを示す。

【図 13 B】観測された $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ のHSQCプロットを示す。

【図 14】アイドラ周波数対回路充填率の平方根のプロットであり、親コイルの共振および結合係数は、必要とされた ^1H および ^{19}F 周波数を提供するために、特定されたアイドラ共振とともに調整される。

20

【発明を実施するための形態】

【0008】

発明の詳細な説明

移行語「含む」は、「包含する」、「含有する」または「によって特徴づけられる」と同義であり、包括的または変更可能であり、および追加の、言及されていない要素または方法工程も排除しない。

【0009】

移行句「からなる」は、特許請求の範囲において特定されない任意の要素、工程または成分を排除するが、組成物と通常関連する不純物などの発明とは無関係である追加の成分または工程を除外しない。

30

【0010】

移行句「から本質的になる」は、特許請求の範囲を特定された材料または工程および特許請求された発明の基本的および新規の特徴に実質的に影響を及ぼさないものに限定する。

【0011】

「配備される」は、付着される、貼られる、付着した、挿入される、位置する、またはその他の関連付け、を意味する。

【0012】

品質係数(Q)は、構成要素によって消費されたエネルギー対構成要素に蓄えられたエネルギーの比として定義される。無負荷 $Q(Q_0)$ は、負荷を伴わずに測定されたQである。

40

【0013】

「セル」は、均一または不均一な液体、気体または固体試料のうち1つまたは複数を収容するために使用される容器を意味する。

【0014】

スクリーンは、フィラメント、メッシュ、グリッドまたはシートを、2つ以上を結合したものである。本発明の種々の実施形態において、スクリーンは、3つ以上のフィラメントを結合したものを含み、そのうち少なくとも1つのフィラメントは、他のフィラメントにほぼ直交する。スクリーンの厚さは、およそ20マイクロメートルより厚く、およそ1センチメートルよりも薄い。ここでの、「およそ」とは、 ± 20 パーセントを示す。金属スク

50

リーンは、磁気結合を遮断するフィラメント、メッシュ、グリッドまたはシートである。

【0015】

シャントは、誘導コイルを他の誘導コイルに対して移動させる架台を意味する。シャントは、例えば、図2Aの符号235および図2Bの符号235に示すような並進シャントであるか、または、例えば、図2Cの符号255または図2Dの符号255に示すような旋回シャントである。

【0016】

フィラメントは、およそ20マイクロメートルよりも長く、およそ1センチメートルよりも短い直径を有するワイヤである。ここでの、「およそ」は、 ± 20 パーセントを示す。

【0017】

金属は、リチウム、ベリリウム、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、亜リン酸、硫黄、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、セシウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、ポロニウム、フランシウムおよびラジウムからなる1つまたは複数の要素を含む。

【0018】

単語「励起」は、磁場 (B_0) に垂直であるスピンのラーモア周波数にてRFパルスを加えることによって生じる静磁場中の試料における核のスピンの整列の破壊を表す。単語「性能」は、回路の信号対雑音を示す。

【0019】

配備されるは、付加される、貼られる、付着される、挿入される、位置する、またはそうでなければ関連付けられる、を意味する。貯蔵容器は、1つまたは複数の液体、気体または固体試料を収容するのに使用される容器である。

【0020】

以下の記述において、本発明の種々の側面が記述される。しかし、本発明が本発明のいくつかのみまたは全ての側面で実践することができることは、当業者にとって明らかだろう。説明のために、具体的な数字、材料および構成は、本発明の完全な理解を提供するために記載される。しかし、本発明が具体的な詳細なしで実践することができることは、当業者にとって明らかだろう。その他の例において、周知の特徴は省略される、または本発明を不明瞭にしないために単純化される。

【0021】

記述の部分は、データ、選択、検索、生成などのデータ処理用語に示され、当業者によって一般に使用されて他の当業者に彼らの課題の趣旨を伝える様式と一致する。当業者によって十分に理解されているように、これらの量（データ、選択、検索、生成）は、プロセッサおよびそのサブシステムの電氣的、光学的および/または生物学的成分を介して記憶され、移され、組み合わされ、および別途操作されることができる電氣的、磁氣的または光学的シグナルの形態を取り込むことができる。

【0022】

種々の操作は、本発明を理解することに有用である様式で順番に複数の別々の工程として記述される。しかし、記述の順番は、これらの操作が必ずしも依存的な順番であることを意味するように解釈されるべきではない。

【0023】

種々の実施形態は、オブジェクト指向プログラミングパラダイムにおける例示的なクラスおよび/またはオブジェクトに関して図示される。本発明が多くの異なるクラス/オブジェクトを使用して実践することができることは当業者にとって明らかだろうし、単に図

10

20

30

40

50

解の目的のためだけに本明細書に含まれたものでない。

【 0 0 2 4 】

発明の側面は、同様の参照が類似の素子を示す添付の図面の図において、例の目的で、および限定の目的でなく図示される。この開示における「ある」または「1つ」の実施形態に対する参照が必ずしも同じ実施形態というわけではなく、およびこのような参照が少なくとも1つを意味することに留意すべきである。

【 0 0 2 5 】

様々な試料および種々の実験条件のためのNMR技術に対する誘導結合プローブの使用に対する負担は残る。二重のプローブ回路は、複同調回路を達成するために誘導結合を利用せず、むしろ容量結合を使用して所望の同調特性を達成する。

【 0 0 2 6 】

従来技術の複同調 ^1H 、 ^{19}F (H/F) 回路の例を図1に示す。ここで、アイドラコイルに対する試料コイルの容量結合は、2つのモードを生成するために使用される。2つのモードのうち1つのモードは ^1H のためのモードであり、その他は ^{19}F のためのモードである。L1 105は親コイルであり、L2 110はアイドラコイルである。図1は、この基本の回路を表し、この回路では、容量性または誘導性のマッチングコンポーネントは省略されている。本発明の実施形態において、2つのインダクタL1 105およびL2 110は、コンデンサC1 115、C2 120を使用して ^1H の観測周波数と ^{19}F の観測周波数との間の中間点付近で共振する。2つの結合コンデンサC3a 125およびC3b 130は、 ^1H および ^{19}F の所望周波数で2つのモードを同程度に生成するように調整される。

【 0 0 2 7 】

図2Aは、図1に示した容量結合回路に対応する誘導結合回路の概略図を示す。図2Aは、本発明の一実施形態に係るコンデンサC1 115およびC2 120および誘導コイルL1 105およびL2 110を示す。図2Bは、本発明の実施形態において、距離235を離すことによって誘導コイルの間が分離された図2Aに示した磁氣的に結合された共振器の概略図である。図2Cは、本発明の実施形態において、一方の誘導コイルに対する他の誘導コイルの配向を並進によって変更することによって、誘導コイルの間が分離された図2Aに示した磁氣的に結合された共振器の概略図である。図2Dは、本発明の実施形態において、他の誘導コイルに対する一方の誘導コイル、コンデンサおよび回路の角度245の回転を介して、一方の誘導コイルの配向を変え、誘導コイルの間が分離された図2Aに示した磁氣的に結合された共振器の概略図である。図2B、図2Cおよび図2Dに示したように、移動される誘導コイルは、位置又は配向を変更可能にするために、シャント235、255に固定されるか、又は関連付けされる。図2Eは、本発明の実施形態において、誘導コイルの間に金属スクリーン240を導入することによって、誘導コイルの間が分離された図2Aに示した磁氣的に結合された共振器の概略図である。

【 0 0 2 8 】

本発明の種々の実施形態において、2つの回路の間の比較をするときに、L1およびL2について同じインダクタンスが使用され得る。本発明の他の実施形態において、L1およびL2は、異なるインダクタンスを有することができる。本発明の実施形態において、L1およびL2は、これらが同じ周波数にて共振することを保証するために同じインダクタンスを有するように選ばれ得る。本発明の実施形態において、性能は、共振周波数を変えることによって調整することができる。本発明の別の実施形態において、性能は、無負荷インダクタンスを変えることによって調整することができる。本発明のさらなる実施形態において、性能は、インダクタンスを変えることによって調整することができる。本発明の実施形態において、L1およびL2は、およそ15ナノヘンリー (nH) であることができる。この範囲における「およそ」は、 $\pm 2\text{nH}$ に対応する。これらのインダクタの品質係数(Qu)はおよそ440である。この範囲における「およそ」は、 ± 5 パーセントを意味する。この比較において使用されるコンデンサは、インダクタの抵抗損失によって定義される共振器の品質係数(Q)が十分に低い損失を有する。

【 0 0 2 9 】

通常の高分解能NMRプローブでは、HFC実験をする能力は非常に高い。なぜならば、多くの場合、フッ素を含む複合分子を用いて作業をする場合、どの ^{19}F または ^1H が炭素に付着しているかを特定する必要があるからである。

【0030】

予想外に、配線を、誘導結合を使用することによって最小限にすることができることが判明した。優れた効果が、誘導結合を使用して観測された。誘導結合を使用することが、配線の量を最小限にする有益な効果をもたらした。図1および図2の比較において、容量結合に対して誘導結合の主要な利点の1つは、2つの共振器を連結する導線が無いことである。高分解能プローブについては、試料コイルは、同調コンデンサとプローブのロックおよび広帯域回路などのプローブと関連するその他の回路素子とから離れたプローブの別々の領域に存在する。容量結合回路を使用することによって、試料インダクタからコンデンサC3aおよびC3bへの導線は、試料インダクタ領域から、プローブの下部絶縁体と一般に呼ばれている下部まで拡張しなければならない、仕切りがプローブの2つの部分を分離する。

【0031】

図3は、仕切り355を試料インダクタとコンデンサC3a 125とC3b 130との間に示す図1の改良されたバージョンにおけるコンデンサC1 115、C2 120、L1 105およびL2 110を示す。図3は、試料インダクタと仕切りラインとの間のリードは、長さが増加したことを示す。導線の長さの増加は、多数の負の効果を発生する。第1に、余分の浮遊容量を回路に生じさせる。第2に、導線からさらなる抵抗と、それに関連するさらなる損失を生じさせる。第3に、この種の回路におけるこれらのコンデンサ(C3a 125およびC3b 130)の物理的なサイズは、多くの場合プローブのその他の構成部品に干渉する。

【0032】

容量結合回路の上記の制約と対照的に、誘導結合は、試料コイルへの結合および非結合を提供する様式でアイドラコイルを物理的に動かす対応を必要とするのみである。アイドラコイルは、それが親コイル(試料コイル)に直交するか、または親コイルに部分的に結合されるように回転することができる。予想外に、結合領域において、およびその外でアイドラコイルを動かすよりはむしろ、結合を達成するためにアイドラコイルを回転させることはより容易である。この優れた効果は、結合領域中にアイドラコイルを回転させて誘導結合を達成するとき観測された。有益な効果は、結合領域中にアイドラコイルを回転させて誘導結合に影響を及ぼすことによって見いだされた。

【0033】

図4は、試料チャンバの横断面図を示し、アイドラコイル456は、非結合位置から旋回ピボット458を介して45度の角度になり、結合モードにおいて親コイルに対するコイルの基本配向を示す。より大きな黒い点(453)は、高周波コイルの垂直素子を示す。より小さな黒い点(454)は、Xコイル(^{31}P - ^{15}N を観測する、または照射するための)の垂直素子を示す。 B_1 フィールドは、円450の中に含まれる。 B_1 フィールドは、456(ファラデー遮蔽450と高周波コイルの垂直素子453との間)にて非常に均一である。図4において、親コイルに対するアイドラコイルの基本配向は、アイドラコイルが親コイルに部分的に結合することができるように回転させた向きである。この位置において、親コイルから放射する磁束は、親コイルの前の磁束よりも均一である。本発明の種々の実施形態において、 ^1H から ^{19}F までの外側コイル453の垂直素子は、それがファラデー遮蔽450と高周波コイルの垂直素子453との間に位置する時の配置より感度が低い。本発明の実施形態において、アイドラコイルのための旋回ピボット458は、結合分析と非結合分析との間の切替を要求に応じてもよそ45度の回転により切り替えることができる。本発明の実施形態において、アイドラのための旋回ピボット458のシャフトは、物理的干渉の可能性がある領域において細くてよく、したがってプローブのロックおよびX機能と通常関連する下部絶縁体の下の部品との干渉を少なくする。本発明の別の実施形態において、Xコイルの垂直素子454は、 ^{13}C に調整することができる。

【0034】

図5は、本発明の実施形態におけるアイドラコイルを構成する部品のスケールを示す写

真の線画である。アイドラコイル458は、#18 American Wire Gauge (AWG) Oxygen-Free High thermal Conductivity (OFHC)銅線により、およそ4mm×18mmの長方形に形成される。はんだで示されるサファイヤチップコンデンサ562は、ステラサファイヤチップ560から最終的な所望の静電容量になるように端部（回転ツール）が研磨され、構成される。

【0035】

図6は、本発明の実施形態に従ってプローブにおいて組み立てられたアイドラコイルおよび親コイルを示す図である。図6において、取付ピン452は、インダクタのループを閉じているステラチップキャップにアルミナの2つの垂直ロッド455を固定するのに使用され、アイドラコイル458およびHからFまでのコイルの垂直素子453をまた示す。予想外に、アイドラコイル458は、1%CHCl₃において優れた線形性のため、磁化率補正を行う必要がないことが判明した（CHCl₃シグナルの半分の高さにてピーク幅（Hz）；CHCl₃シグナルの¹³Cサテライトのピーク幅（Hz）；CHCl₃の1/5thの¹³Cサテライトにてピーク幅（Hz）：0.48Hz-50%非回転；4.55Hz-0.55%非回転；8.83Hz-0.11%非回転の場合）。優れた効果は、アイドラコイル458が優れた線形性のために磁化率補正が必要でなかったことにある。

【0036】

図7Aは、本発明の実施形態に従って結合モードにおけるS(1,1)応答についてのシグナル強度対周波数のアドバンسدザインシステムプロットである。図7Aにおいて、プロットは、29.364dBに対応する582.2MHzにて最小790を有する。図7Bは、非結合モードにおけるS(1,1)応答についてのシグナル強度対周波数のアドバンسدザインシステムプロットであり、本発明の実施形態に従って、L1およびL2は、15nHである。図7Bシグナル強度対周波数は、2つの明確に定義された最小値790、792を示す。図7Bは、24.402dBに対応する564.5MHzにて第1の最小値790を示し、24.915dBに対応する600.0MHzにて第2の最小値792を示す。2つのコイルの間の結合定数(k)は、式(1)によって与えられる。

【0037】

$$k=M/\sqrt{L1L2} \quad \text{式(1)}$$

【0038】

式中、Mは、2つのインダクタの間の相互インダクタンスである。図7Aおよび図7Bの比較は、k=0.061を与える。予想外に、これは、結合定数にとって比較的に低い値である。観測された優れた効果は、誘導結合回路における結合定数にとって比較的に低い値であったことである。

【0039】

さらに、予想外にも、コイルの効率は、L2の大きさとは無関係であることがわかった。観測された有益な効果は、コイルの効率がL2の大きさとは無関係であるということであった。任意の所望の応答挙動は、単にアイドラコイルの固有共振を決め、その後結合係数および親コイルの共振周波数を調整することによって保証することができる。これらの調整は、アイドラコイルを回転させることおよび親共振器を調整するための標準的な機構を使用することによって達成される。

【0040】

図14は、与えられたアイドラ周波数における¹Hおよび¹⁹Fの相対効率のプロットである。このプロットを作成するために、それぞれのモードにおける電流から回路フィルファクタの平方根を算出する。次いで、これを、それぞれのモードの効率を決定するのに使用し、この場合「効率」は、回路充填率の平方根の1に対する比較である。受信信号対雑音比および九十（90）度パルス幅値の逆数は、充填率の平方根と比例する。関連した充填率は、試料共振器のフィルファクタと回路フィルファクタとの積によって与えられる。試料充填率とは異なり、回路充填率は、周波数に依存する。しかし、それは、回路損失またはアンブ結合に依存しない。アイドラ周波数が¹⁹Fの共振周波数と¹Hの共振周波数との間の間に設定される時、2つのインダクタの効率は、1/2である（Q_{idler} ~ Q_{parent}以降）。さらに、回路充填率値の合計が1であることが示すことができるが、すでに述べたように、関心対象のNMR特性は、回路充填率の平方根と比例する。図14から、適切なアイドラ周波数は、プローブの所望の性能比率を提供するように決定することができる。

【 0 0 4 1 】

図14に示した挙動は、L2の大きさとは無関係である。すなわち、任意の所望の応答挙動は、単にアイドラの固有共振を決め、その後結合係数および親コイルの共振周波数を調整することによって保証することができる。これらの調整は、アイドラコイルを回転させることおよび親共振器を調整するための標準的な機構を使用することによって達成することができる。

【 0 0 4 2 】

表1は、容量結合および誘導結合されたコイル回路についての比較データを示す。この比較において、Xチャンネル、ロックおよび高周波チャンネルのための整合回路は、高周波チャンネルにおける微量成分値の差異を除いて同一であった。予想外に、容量性回路に対する誘導性回路の性能は、およそ7~16%向上することがわかった。優れた効果は、容量性回路に対して誘導性回路の性能がおよそ7~16%向上することにある。¹⁹F性能が大きな化学シフトバンド幅のために通常のNMRプローブにとって重要であるので、この相違が容量性回路の使用に対して誘導性回路の使用が明らかに有利である点に留意されたい。同様に、同時に調整されたH/F回路は、Haase回路と同様の挙動を示す。ここで、Haase回路の主な欠点は、結合モードおよび非結合モードにおける容量性結合回路の損失による性能の損失である。最も注目すべき違いは、磁気結合回路においてこれらの損失は、本質的にオフにすることができるのに対して、容量性回路の固有の損失は、結合モードから非結合モードへ入る際にオフにすることができないということにある。HSQC実験における¹⁹Fの分離は、多くの場合、100KHzを超えるデカップリング能力を必要とし、これが断熱デカップリングシーケンスについてさえ保証されない量のパワーを導くことができる。この例における容量性回路は、¹⁹Fに対して¹Hが優先的に設定されたことに留意すべきである。これは、主に、使用者の大多数が¹H実験を行うこと、性能の~8%低下は誘導結合に代わって使用されるプローブをより魅力ないものにする、という理由でなされた。容量結合プローブが両方のチャンネル上の同等の損失に設定されていた場合、結合モード性能は、¹Hまたは¹⁹Fいずれかに調整された基本プローブと比較してそれぞれのチャンネルにおいておよそ12%の低下してしまう。どちらの場合においても、明らかに、容量性回路の性能は、以前に言及した理由のため誘導性回路と同様のものまたはそれと同等でない。

【 0 0 4 3 】

図8Aは、本発明の実施形態に従って、¹Hを観測する間の結合モードの動作についてのプロットを示す。図8Bは、本発明の実施形態に従って、¹Hを観測する間の非結合モードの動作についてのプロットを示す。容量結合に対して磁気結合を使用する負の効果は、親コイルのRF均一性の低下の可能性にある。図8Aおよび8Bにおいて、810/90値は、非結合モードにおいて72%および結合モードにおいて67%である。予想外に、図8Aおよび図8Bの比較により、少量の低下のみを示し、また、CRSIS IIのような最新のパルスシーケンスでは、測定可能な効果がないということは判明した。有益な効果は、容量性回路に対する誘導性回路の性能劣化が少量であることにある。すなわち、810/90値と記述された回路のRF均一性は、およそ5%のみ低下していた。重要なことに、アイドラコイルは、非結合モードにおけるプローブの性能に強い影響を本質的に与えない。

【 0 0 4 4 】

磁気結合を使用して通常の高分解能NMRを作製する有用性を以下のデータによって図示する。アイドラコイルの存在の有無にかかわらずプローブの性能が同じであると強調されるはずである。アイドラコイルの追加は、要望に応じたHFC実験を可能にする。図9Aは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロパノールにおいて、¹⁹Fデカップリングを伴う¹HのNMRスペクトルを示す。図9Bは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロパノールにおいて、¹⁹Fデカップリングを伴わない¹HのNMRスペクトルを示す。図9Bは、優れた信号対雑音および優れた一般的な感度を示す。

【 0 0 4 5 】

図10Aは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロパノールにおいて、¹Hデカップリングを伴う¹⁹FのNMRスペクトルを示す。図10Bは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロパノールにおいて

、 ^1H デカップリングを伴わない ^{19}F のNMRスペクトルを示す。図10Bは、優れた信号対雑音および優れた一般的な感度を示す。

【0046】

図11Aは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロパノールにおいて、 ^1H デカップリングまたは ^{19}F デカップリングを伴わない ^{13}C のNMRスペクトルを示す。図11Bは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロパノールにおいて、 ^1H デカップリングを伴う ^{13}C のNMRスペクトルを示す。図11Cは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロパノールにおいて、 ^{19}F デカップリングを伴う ^{13}C のNMRスペクトルを示す。図11Bおよび図11Cは、優れた信号対雑音および優れた一般的な感度を示す。図11Dは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロパノールについて、 ^1H デカップリングと ^{19}F デカップリングとを伴う ^{13}C のNMRスペクトルを示す。予想外に、図11Dもまた、
10 優れた信号対雑音および優れた一般的な感度を示す。優れた効果は、容量性回路と比較して誘導性回路の優れた信号対雑音にある。有益な効果は、容量性回路と比較して誘導性回路の優れた一般的な感度にある。

【0047】

図12Aは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロパノールについて、同時に ^1H デカップリングと ^{13}C デカップリングとが行われながら ^{19}F を観測するHeteronuclear Single Quantum Correlation (HSQC) 実験を示す。図12Bは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロパノールについて ^{13}C デカップリングの間に ^{19}F を観測するHSQC実験を示す。図13Aは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロパノールについて、同時に ^{19}F デカップリングと ^{13}C デカップリングとが行われている間に ^1H を観測するHSQC実験を示す。図13Bは、2,2,3,3テトラ-フルオロ-1-プロ
20 パノールにおいて、 ^{13}C デカップリングの間に ^1H を観測するHSQC実験を示す。

【0048】

本発明の種々の実施形態において、高分解能NMRプローブは、誘導結合共振器を使用し、二重核を日常的にモニターして要望に応じたHFC実験を行うことができる。予想外に、プローブの性能面は、誘導結合回路の使用による強い影響を受けなかった。有益な効果は、容量性回路と比較して誘導性回路を使用したときにプローブの性能面への強い影響がなかったことである。本発明の種々の実施形態において、高分解能NMRプローブは、Xが任意のローバンド核であるHFX実験を行うための、二重核を日常的にモニターすることができる。本発明の種々の実施形態において、高分解能NMRプローブは、プローブの正常なデュアルブロードバンド機能を失うことなく、低温プローブを用いた解析を行うために、
30 二重核を日常的にモニターすることができる。本発明の種々の実施形態において、高分解能NMRプローブは、フッ素化学を行うために、 ^{19}F および他の核を日常的にモニターしてことができる。

【0049】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、核の一次共振モードを検出するように適応した親コイルを含む親コイル回路と、親コイルに容量結合されず、親コイルに誘導結合され、一次共振モードを分割するアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、回転および並進の一方または両方をして、アイドラコイルと親コイルとを結合および分離の一方または両方をするピボットおよびシャントの一方または両方とを含み、親コイルは、
40 アイドラコイルに対して回転および並進のうち一方または両方とをする。

【0050】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、核の一次共振モードを検出するように適応した親コイルを含む親コイル回路と、親コイルに容量結合されず、親コイルに誘導結合され、一次共振モードを分割するアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、回転および並進の一方または両方をして、アイドラコイルと親コイルとを結合および分離の一方または両方をするピボットおよびシャントの一方または両方とを含み、親コイルとアイドラコイルとのうち小さい方が、回転および並進のうち一方または両方とをする。

【0051】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、核の一次共振モードを検出するように適応した親コイルを含む親コイル回路と、親コイルに容量結合されず、親コイルに
50

誘導結合され、一次共振モードを分割するアイドラコイルを含むアイドラコイル回路とを含み、アイドラコイルの周波数は、親コイルにアイドラコイルを結合するように調整される。

【0052】

物理的にアイドラコイルを動かしてアイドラコイルおよび親コイルを分離するのではなく、アイドラコイルの共振周波数を変えて親コイルから分離することができる。すなわち、アイドラコイル共振周波数を増減することにより、分離することができる。これらの2つのアプローチのうち、アイドラコイル周波数を下げることは、より大きな損失を生じるだろう。本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、 ^{19}F がおよそ564.5MHzにて共振する、 ^1H 観測のためにおよそ14.2テスラ600MHz磁石を使用して582.5MHzにて核の一次共振モードを検出するように適応した親コイルを含む親コイル回路と、アイドラコイルを含むアイドラコイル回路とを含む。アイドラコイルは、親コイルに容量結合されず、アイドラコイルは、親コイルに誘導結合され、アイドラコイルは、一次共振モードを分割する。アイドラコイルの低周波数をおよそ620MHzの下限とおよそ900MHzの上限との間に調整されてアイドラコイルを親コイルから分離し、アイドラコイルの周波数を、およそ582MHzの下限とおよそ583MHzの上限に調整して親コイルにアイドラコイルを結合する。アイドラコイルが親コイルに結合する時、選択されたアイドラコイル周波数を補償するように親コイル周波数が調整されることができるとい条件において、「およそ」は、 ± 5 パーセントを意味する。アイドラコイルが親コイルと非結合される時、選択されたアイドラコイル周波数を補償するように親コイル周波数が調整することができるとい条件で、「およそ」は、 ± 10 パーセントを意味する。

【0053】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、 ^{19}F がおよそ564.5MHzにて共振する、 ^1H 観測のためのおよそ14.2テスラ600MHz磁石を使用して582.5MHzにて核の一次共振モードを検出するように適応した親コイルを含む親コイル回路と、アイドラコイルを含むアイドラコイル回路とを含む。アイドラコイルは、親コイルに容量結合されず、アイドラコイルは、親コイルに誘導結合され、アイドラコイルは、一次共振モードを分割する。アイドラコイルの低周波数は、およそ620MHzの下限とおよそ900MHzの上限との間に調整されてアイドラコイルを親コイルから分離し、アイドラコイルの周波数は、およそ582.25MHzの下限とおよそ582.75MHzの上限に調整されて親コイルにアイドラコイルを結合する。アイドラコイルが親コイルに結合する時、選択されたアイドラコイル周波数を補償するように親コイル周波数が調整されることができるとい条件で、「およそ」は、 ± 5 パーセントを意味する。アイドラコイルが親コイルと非結合する時、選択されたアイドラコイル周波数を補償するように親コイル周波数が調整することができるとい条件で、「およそ」は、 ± 10 パーセントを意味する。

【0054】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、 ^{19}F がおよそ564.5MHzにて共振する、 ^1H 観測のためのおよそ14.2テスラ600MHz磁石を使用して582.5MHzにて核の一次共振モードを検出するように適応した親コイルを含む親コイル回路と、アイドラコイルを含むアイドラコイル回路とを含む。アイドラコイルは、親コイルに容量結合されず、親コイルに誘導結合され、一次共振モードを分割する。アイドラコイルの低周波数は、およそ400MHzの下限とおよそ540MHzの上限との間に調整されてアイドラコイルを親コイルから分離し、アイドラコイルの周波数は、およそ582.25MHzの下限とおよそ582.75MHzの上限に調整して親コイルにアイドラコイルを結合する。アイドラコイルが親コイルに結合する時、選択されたアイドラコイル周波数を補償するように親コイル周波数が調整されることができるとい条件で、「およそ」は、 ± 5 パーセントを意味する。アイドラコイルが親コイルと非結合する時、選択されたアイドラコイル周波数を補償するように親コイル周波数が調整することができるとい条件で、「およそ」は、 ± 10 パーセントを意味する。

【0055】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、アイドラコイルを含むアイドラ

コイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含み、アイドラコイルは、親コイルに誘導結合される。

【0056】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、核の一次共振モードを検出するように適応した親コイルを含む親コイル回路と、アイドラコイルを含むアイドラコイル回路とを含み、アイドラコイルは、親コイルに容量結合されず、アイドラコイルは、親コイルに誘導結合され、アイドラコイルは、一次共振モードを分割する。

【0057】

本発明の実施形態において、高分解能核磁気共鳴（NMR）プローブは、核の一次共振モードを検出するように適応した親コイルを含む親コイル回路と、アイドラコイルを含むアイドラコイル回路とを含む高分解能核磁気共鳴（NMR）プローブであって、アイドラコイルは、親コイルに誘導結合され、アイドラコイルは、一次共振モードを分割する。

10

【0058】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、核の一次共振モードを検出するように適応した親コイルを含む親コイル回路と、親コイルに容量結合されず、親コイルに誘導結合され、一次共振モードを分割するアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、回転および並進の一方または両方をしてアイドラコイルと親コイルとを結合および分離の一方または両方をするピボットおよびシャントの一方または両方とを含む。アイドラコイルが親コイルに結合する時、選択されたアイドラコイル周波数を補償するように親コイル周波数が調整することができるという条件で、「およそ」は、 ± 5 パーセントを意味する。アイドラコイルが親コイルと非結合する時、選択されたアイドラコイル周波数を補償するように親コイル周波数が調整することができるという条件で、「およそ」は、 ± 10 パーセントを意味する。

20

【0059】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、核の一次共振モードを検出するように適応した親コイルを含む親コイル回路と、親コイルに誘導結合され、一次共振モードを分割するアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、回転および並進の一方または両方をしてアイドラコイルと親コイルとを結合および分離の一方または両方をするピボットおよびシャントの一方または両方とを含む。

【0060】

30

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路とを含み、さらに、アイドラコイルを回転させて、回転および並進の一方または両方をしてアイドラコイルと親コイルとの結合および分離の一方または両方をするピボットを含むように構成される。

【0061】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路とを含み、さらに、アイドラコイルを回転させて、アイドラコイルと親コイルとの結合および分離の一方または両方をするシャントを含むように構成される。

40

【0062】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路とを含み、さらに、アイドラコイルを移動させて、アイドラコイルと親コイルとの結合および分離の一方または両方をするシャントを含むように構成される。

【0063】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路とを含み、さらに、親コイルを並進させてアイドラコイルと親コイルとの結合および分離の一方または両方をするシャントを含むように構成される。

50

【0064】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路と、親コイルに対してアイドラコイルを配向して、アイドラコイルと親コイルとの結合および分離のうち一方または両方をするシャントを含むように構成される。

【0065】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路と、アイドラコイルを並進させて、アイドラコイルと親コイルとの結合および分離のうち一方または両方をするシャントを含むように構成される。

10

【0066】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路と、親コイルに対してアイドラコイルを配向させて、アイドラコイルと親コイルとの結合および分離のうち一方または両方をするピボットを含むように構成される。

【0067】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路とを含み、さらに、親コイルとアイドラコイルとの間に挿入されてアイドラコイルと親コイルとを結合する、または分離する金属スクリーンを含むように構成される。

20

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路とを含み、さらに、親コイルとアイドラコイルとの間に挿入されてアイドラコイルと親コイルとを結合する、または分離する金属スクリーンと、親コイルとアイドラコイルと間に金属スクリーンを挿入するように適応されるピボットおよびシャントのうち一方または両方とを含む。

【0068】

本発明の実施形態において、高分解能NMRプローブは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と親コイルを含む親コイル回路とを含み、およそ300の下限とおよそ450の上限との間において品質係数（ Q_u ）を有する。

30

【0069】

本発明の実施形態において、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路とを含む高分解能NMRプローブを含むNMRシステムであって、金属スクリーンをさらに含み、金属スクリーンは、親コイルとアイドラコイルとの間に挿入されてアイドラコイルを親コイルから結合する、または分離することができる。

【0070】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするように親コイルに対してアイドラコイルを動かす工程とを含む。

40

【0071】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、NMRプローブを磁場に導入する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするように親コイルに対してアイドラコイルを動かす工程とを含む。

50

【0072】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、NMRプローブを磁場に導入する工程と、試料を励起する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするように親コイルに対してアイドラコイルを動かす工程とを含む。

【0073】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と親コイルを含む親コイル回路とピボットとを含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするように親コイルに対してアイドラコイルを動かす工程とを含み、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするよう親コイルを基準としてピボットのまわりをアイドラコイルを回転させる。

10

【0074】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と親コイルを含む親コイル回路とピボットとを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするように親コイルに対してアイドラコイルを回転する工程とを含み、回転は、親コイルに対して直交する位置にアイドラコイルを動かす。

20

【0075】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と親コイルを含む親コイル回路とピボットとを含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするように親コイルに対してアイドラコイルを回転する工程とを含み、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするよう親コイルを基準としてピボットのまわりをアイドラコイルを回転させる。回転は、親コイルに対して直交する位置にアイドラコイルを動かし、アイドラコイルは、親コイルを基準として直交する位置から回転して親コイルとアイドラコイルとを結合させる。

30

【0076】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、親コイルとアイドラコイルとを結合および分離のうち一方または両方をするように、親コイルに対してアイドラコイルを動かす工程とを含み、アイドラコイルを親コイルから分離するために、親コイルからアイドラコイルを離す。

40

【0077】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、親コイルとアイドラコイルとを結合および分離のうち一方または両方をするように、親コイルに対してアイドラコイルを動かす工程とを含み、親コイルをアイドラコイルから分離するために、アイドラコイルから親コイルを離す。

【0078】

50

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、親コイルとアイドラコイルとを結合および分離のうち一方または両方をするように、親コイルに対してアイドラコイルを動かす工程とを含み、親コイルからアイドラコイルを分離するために、アイドラコイルから離すように親コイルを配向する。

【0079】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、親コイルとアイドラコイルとを結合および分離のうち一方または両方をするように、親コイルに対してアイドラコイルを動かす工程とを含み、親コイルとアイドラコイルとの間に金属スクリーンを挿入してアイドラコイルを親コイルから分離する。

【0080】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と親コイルを含む親コイル回路とピボットとを含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、NMRプローブを磁場に導入する工程と、試料を励起する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするように親コイルに対してアイドラコイルを動かす工程とを含み、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするよう親コイルを基準としてピボットのまわりをアイドラコイルを回転させる。

【0081】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と親コイルを含む親コイル回路とピボットとを含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、NMRプローブを磁場に導入する工程と、試料を励起する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするように親コイルに対してアイドラコイルを回転させる工程とを含み、回転は、親コイルに対して直交する位置にアイドラコイルを動かす。

【0082】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と親コイルを含む親コイル回路とピボットとを含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、NMRプローブを磁場に導入する工程と、試料を励起する工程と、試料の2つ以上の核のNMRスペクトルを得るために、アイドラコイルと親コイルとを結合及び分離の一方または両方をするように親コイルに対してアイドラコイルを回転させる工程とを含み、回転は、親コイルに対して直交する位置にアイドラコイルを動かし、アイドラコイルは、親コイルに対して直交する位置から回転して親コイルとアイドラコイルを結合する。

【0083】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、NMRプローブを磁場に導入する工程と、試料を励起する工程と、親コイルからアイドラコイルを分離するために、アイドラコイルを親コイルから離すように移動する工程とを含む。

【0084】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は

、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、NMRプローブを磁場に導入する工程と、試料を励起する工程と、親コイルからアイドラコイルを分離するために、親コイルをアイドラコイルから離すように移動する工程とを含む。

【0085】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、NMRプローブを磁場に導入する工程と、試料を励起する工程と、親コイルからアイドラコイルを分離するために、親コイルをアイドラコイルから離すように配向する工程とを含む。

10

【0086】

本発明の実施形態において、試料から2つ以上の核のNMRスペクトルを同時に得る方法は、試料を提供する工程と、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路および親コイルを含む親コイル回路を含む高分解能NMRプローブに試料を導入する工程と、NMRプローブを磁場に導入する工程と、試料を励起する工程と、親コイルからアイドラコイルを分離するために、親コイルとアイドラコイルと金属スクリーンを挿入する工程とを含む。

【0087】

20

本発明の実施形態において、二重核を測定するためにNMRシステムに適用させるためのキットは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と親コイルを含む親コイル回路とを含む。

【0088】

本発明の実施形態において、二重核を測定するためにNMRシステムに適用させるためのキットは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路と、ピボットとを含み、アイドラコイルは、ピボットのまわりを親コイルを基準としてアイドラコイルを回転され、親コイルから誘導的に分離される。

【0089】

本発明の実施形態において、二重核を測定するためにNMRシステムに適用させるためのキットは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路と、シャント上に取り付けられ、親コイルとアイドラコイルとの間に挿入されてアイドラコイルを親コイルから分離するように適応された金属スクリーンとを含む。

30

【0090】

本発明の実施形態において、二重核を測定するためにNMRシステムに適用させるためのキットは、親コイルに誘導結合されるアイドラコイルを含むアイドラコイル回路と、親コイルを含む親コイル回路と、親コイルに対してアイドラコイルを回転させることによって親コイルからアイドラコイルを誘導的に分離するピボットと、シャント上に取り付けられ、親コイルとアイドラコイルとの間に挿入されてアイドラコイルを親コイルから分離するように適応された金属スクリーンとを含む。

40

【0091】

システム、方法および装置は、記述された実施例によって図示されていると共に、実施例はかなり詳細に記述されている一方、添付の特許請求の範囲をこのような詳細に制限すること、または多少なりとも限定することは出願人の意図でない。もちろん、本明細書に提供されたシステム、方法および装置を記述することを目的として要素または方法論のすべての考えられる組み合わせを記述することは不可能である。さらなる利点および変更は、容易に当業者にとって明らかだろう。したがって、本発明は、より広い側面において、示され、および記載された具体的な詳細、代表的なシステム、方法または装置および説明した実施例に限定されない。したがって、出願人の一般的な発明の概念の精神または範囲

50

を逸脱しない範囲でこのような詳細から逸脱がなされてもよい。したがって、この出願は、添付の特許請求の範囲の範囲内になる変更、改変および変化を包含することが意図される。さらにまた、前述の記述は、発明の範囲を限定することは意味されない。むしろ、発明の範囲は、添付の特許請求の範囲およびこれらの均等物によって決定されるべきである。

【 0 0 9 2 】

【 表 1 】

改良OneNMRプローブにおける容量性、誘導性および標準的回路のための性能データであって、標準は、改良されていないOneNMRプローブをいう。

10

回路	アイド ラ x 10 ⁶ MHz	Obs Nuc	モ ー ド の 番 号	パワ ー ^a	PW(90) ^b	S/N ^c , ^d	S/N (誘導性/容 量性) ^e
1a) 容量性	NA	¹ H	1	25.1	10	941	1.08 ^{3a/1a}
1b) 容量性	NA	¹⁹ F	1	27.6	10.7	1144	1.07 ^{3b/1b}
2a) 容量性	NA	¹ H	2	25.1	13.8	692	1.07 ^{4a/2a}
2b) 容量性	NA	¹⁹ F	2	27.6	16.4	729	1.16 ^{4b/2b}
3a) 誘導性	582.16	¹ H	1	25.1	9.3	1014	1.08 ^{3a/1a}
3b) 誘導性	582.16	¹⁹ F	1	27.6	9.7	1221	1.07 ^{4a/2a}
4a) 誘導性	582.16	¹ H	2	25.1	13.2	738	1.07 ^{4a/2a}
4b) 誘導性	582.16	¹⁹ F	2	27.6	13.7	842	1.16 ^{4b/2b}
5a) 標準	NA	¹ H	1	25.1	9.5	1043	NA
5b) 標準	NA	¹⁹ F	1	27.6	9.8	1199	NA

20

記号表：^aワット；^bx10⁻⁶秒；^c0.1%エチルベンゼン（Ethylbenzene）；^d0.05%トリフルオ
ロトルエン；^e回路数；NA=該当なし；

30

【図 1】

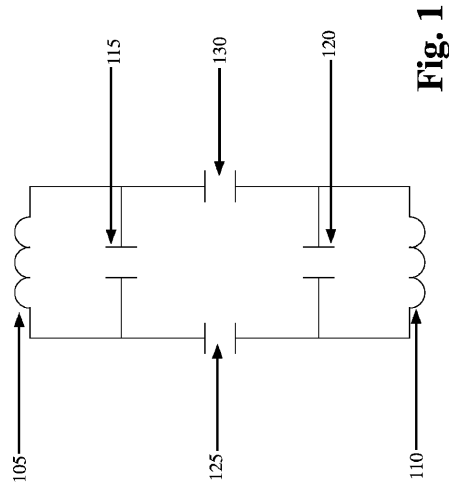


Fig. 1

【図 2 A】

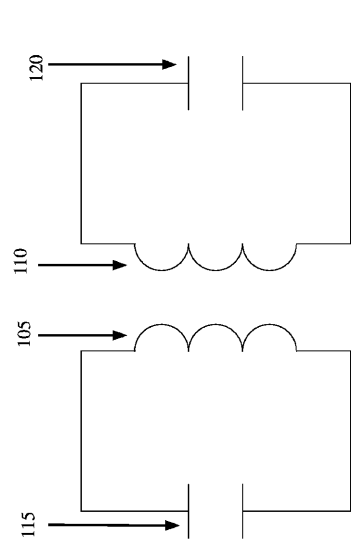


Fig. 2A

【図 2 B】

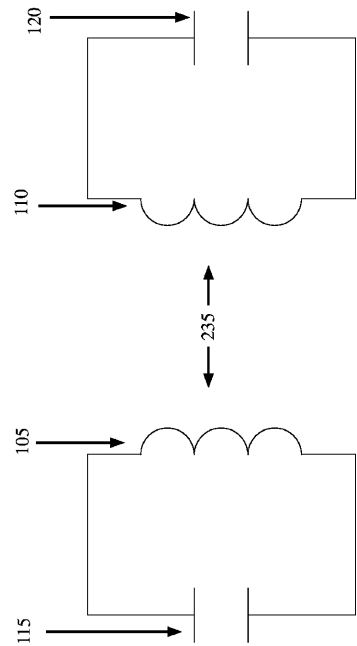


Fig. 2B

【図 2 C】

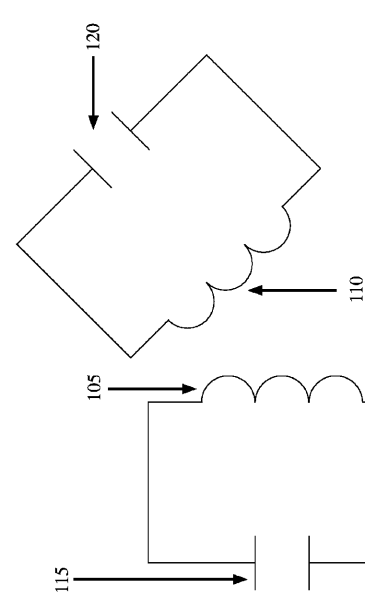
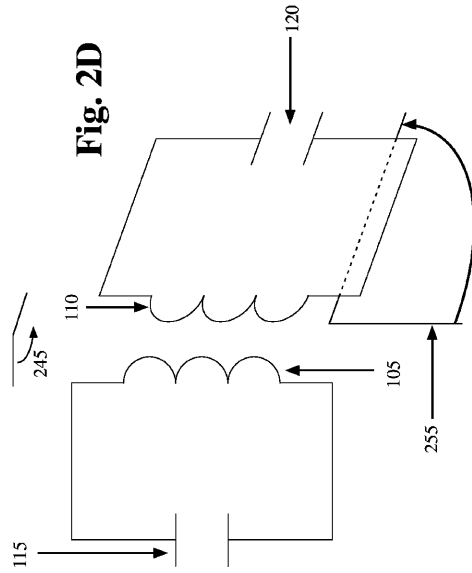
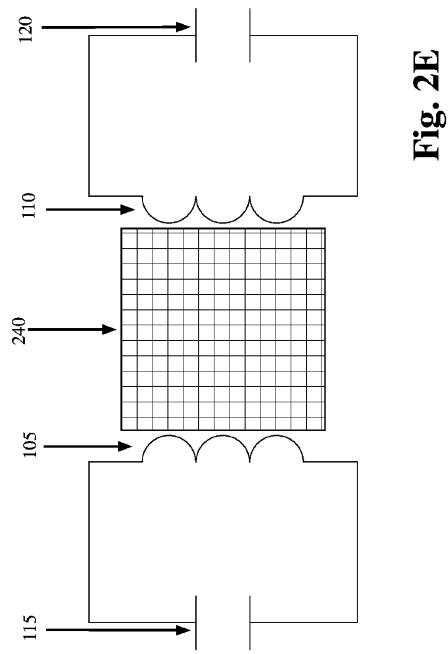


Fig. 2C

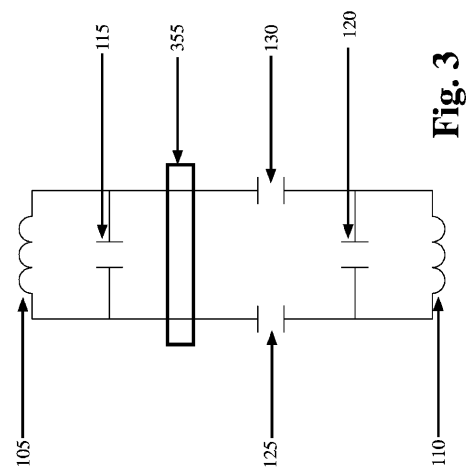
【図 2 D】



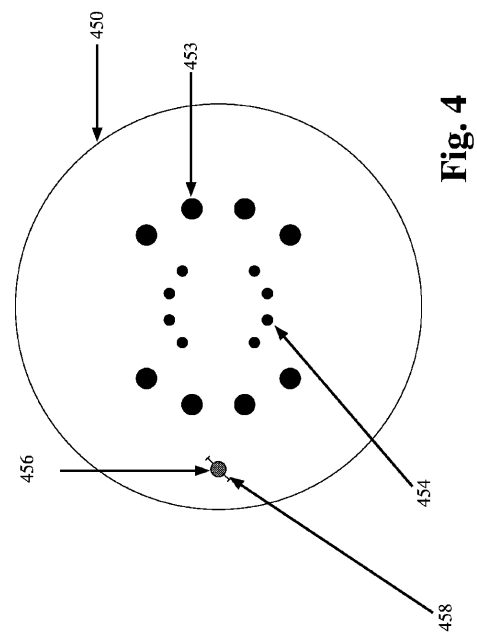
【図 2 E】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

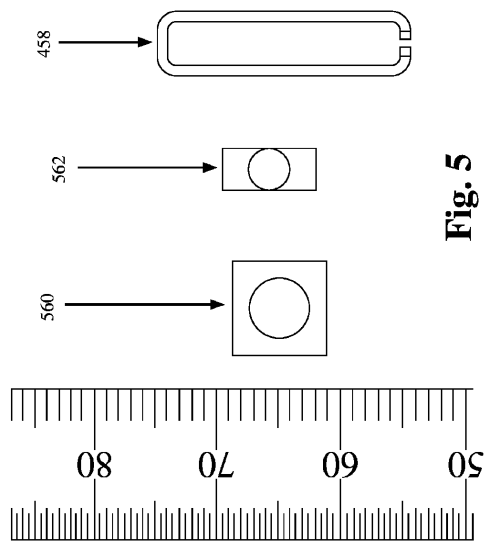


Fig. 5

【図 6】

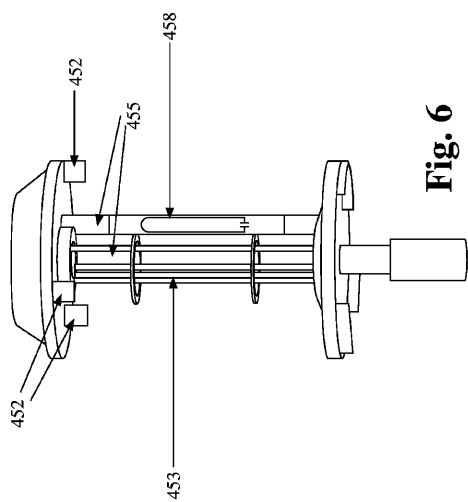
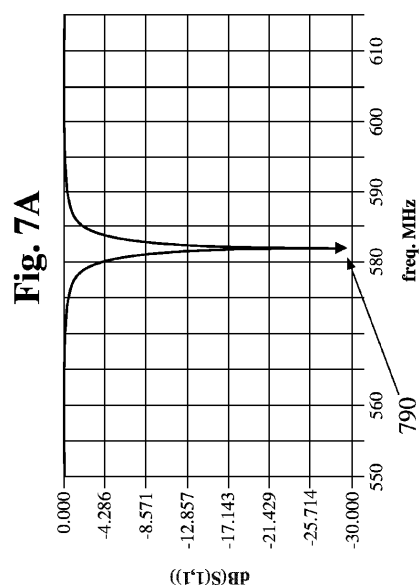
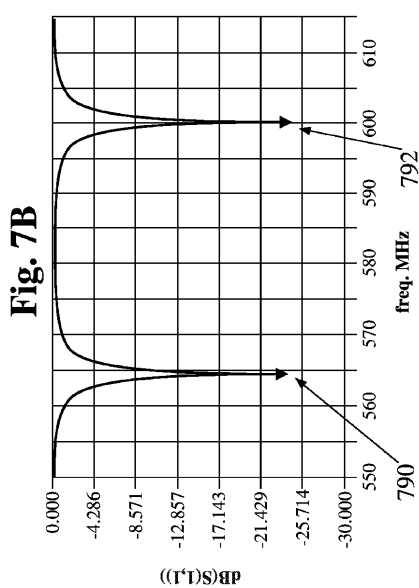


Fig. 6

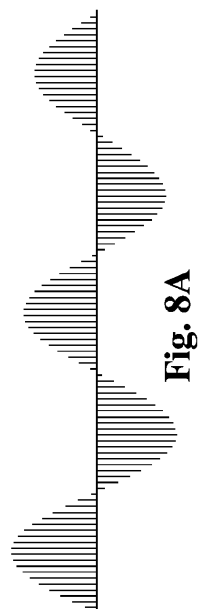
【図 7 A】



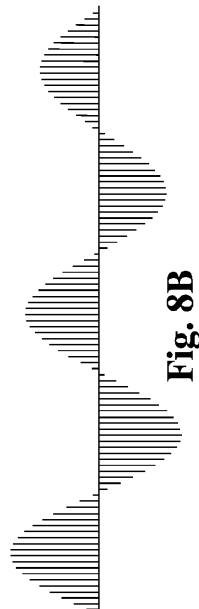
【図 7 B】



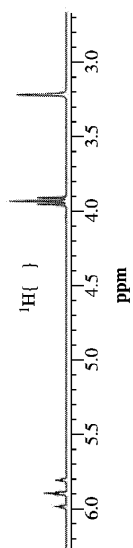
【 図 8 A 】



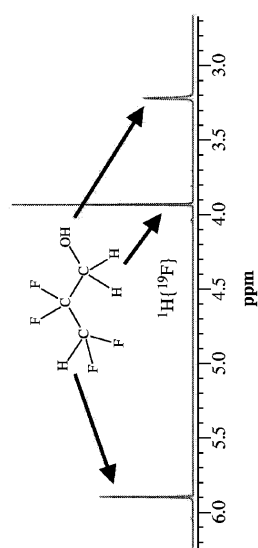
【 図 8 B 】



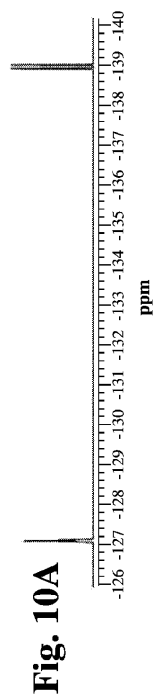
【 図 9 A 】



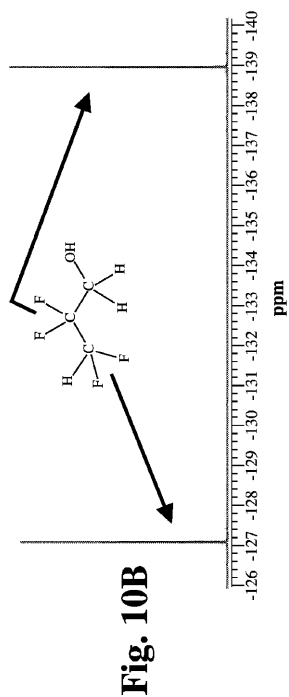
【 図 9 B 】



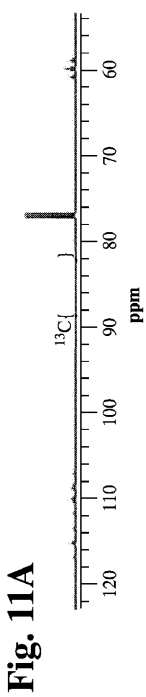
【 図 10 A 】



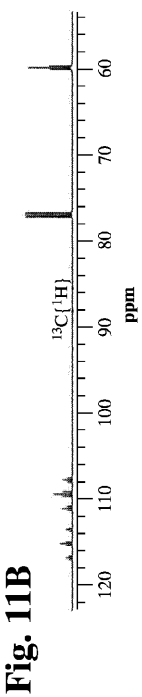
【 図 10 B 】



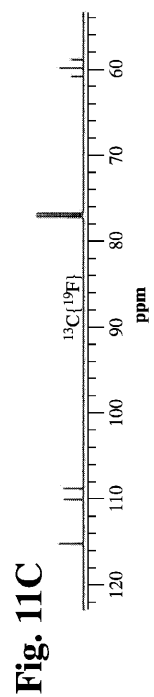
【 図 11 A 】



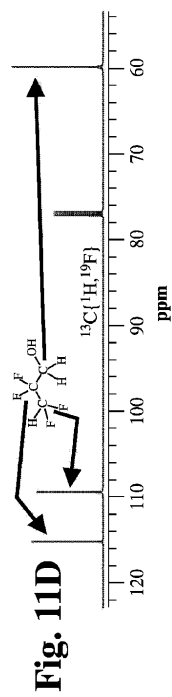
【 図 11 B 】



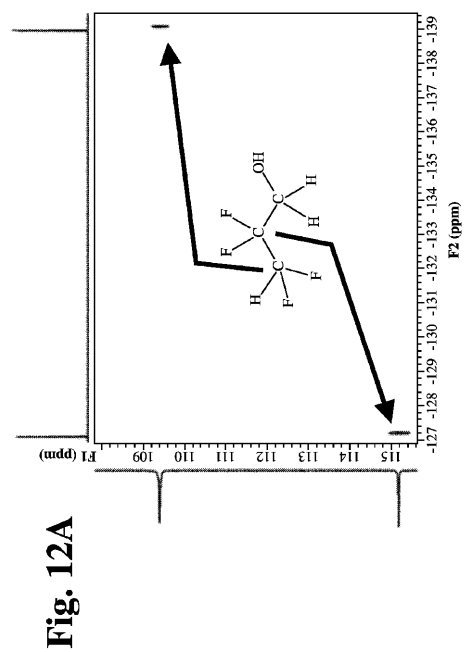
【 図 1 1 C 】



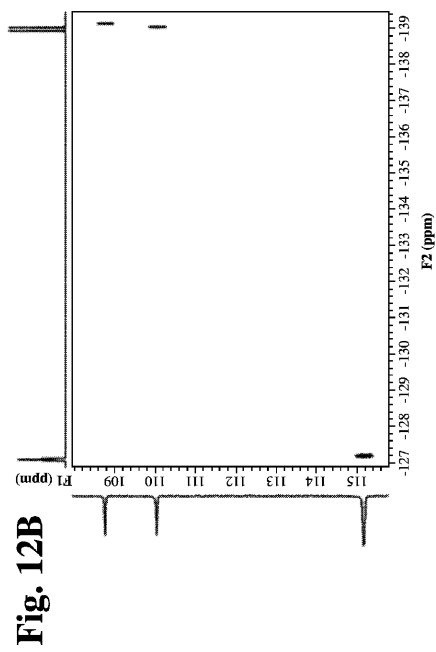
【 図 1 1 D 】



【 図 1 2 A 】



【 図 1 2 B 】



【図 13 A】

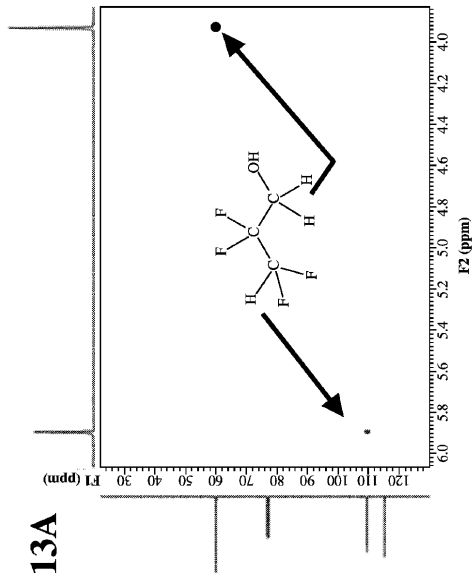


Fig. 13A

【図 13 B】

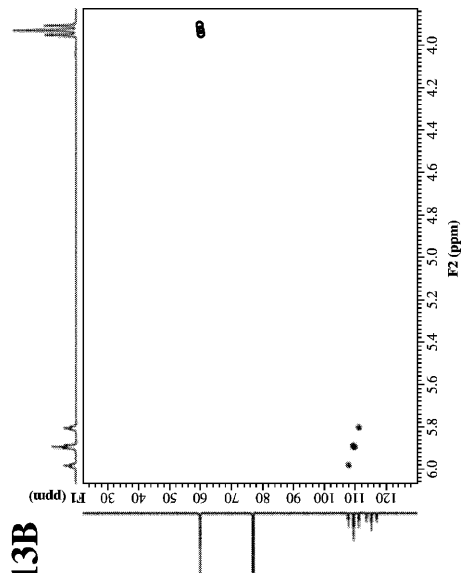
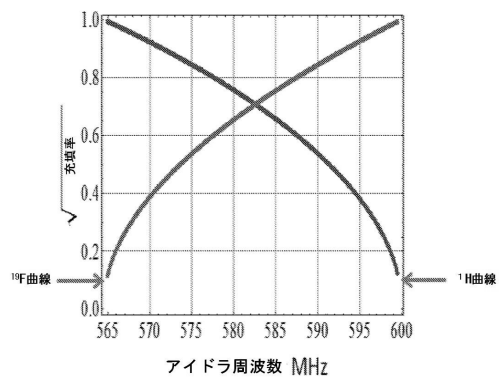


Fig. 13B

【図 14】



フロントページの続き

(56)参考文献 特表2015-503431(JP,A)
特開2008-154933(JP,A)
米国特許出願公開第2001/0033165(US,A1)
特開2003-035759(JP,A)
特表2013-501222(JP,A)
特表2008-545148(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 22/00 - 22/04
G01N 24/00 - 24/14
G01R 33/28 - 33/64