(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4425639号
(P4425639)
(45)発行日　平成22年3月3日(2010.3.3)　(24)登録日　平成21年12月18日(2009.12.18)

(51)Int.Cl.　F I
*G01N 27/72 (2006.01)*　G01N 27/72

請求項の数 40　(全 35 頁)

| | |
|---|---|
| (21)出願番号 | 特願2003-580829 (P2003-580829) |
| (86)(22)出願日 | 平成15年3月28日 (2003.3.28) |
| (65)公表番号 | 特表2006-508328 (P2006-508328A) |
| (43)公表日 | 平成18年3月9日 (2006.3.9) |
| (86)国際出願番号 | PCT/US2003/009544 |
| (87)国際公開番号 | WO2003/083439 |
| (87)国際公開日 | 平成15年10月9日 (2003.10.9) |
| 審査請求日 | 平成18年3月28日 (2006.3.28) |
| (31)優先権主張番号 | 10/112,927 |
| (32)優先日 | 平成14年3月29日 (2002.3.29) |
| (33)優先権主張国 | 米国(US) |

(73)特許権者　504154182
ナティビス　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　９２０３７　カリフォルニア州　ラ　ホーヤ　ノース　トレイ　パインズ　ロード　１０９７５　スイート　１５０
(74)代理人　100077481
弁理士　谷　義一
(74)代理人　100088915
弁理士　阿部　和夫
(72)発明者　ジョン　ティー．バターズ
アメリカ合衆国　９８２６０　ワシントン州　ラングリー　ファースト　ストリート　４０９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低周波スペクトルによりサンプルを特徴付けるシステムおよび方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
分子回転を示すサンプルを調査する装置であって、
前記サンプルを受け取るように適合され、磁気シールドと電磁シールドの両方を有する容器と、
前記容器の中に入れられた前記サンプルに注入するガウスノイズの発生源と、
前記注入されたガウスノイズに重畳されたサンプル源放射からなる電磁波の時間領域信号を検出する検出器と、
前記時間領域信号、および、前記サンプルと同じサンプルもしくは類似のサンプルから別個に検出された第２の時間領域信号を格納するストレージデバイスと、
前記ストレージデバイスから格納信号を受け取り、
（ｉ）検出された前記時間領域信号と前記第２の時間領域信号との相互相関を求め、ＤＣから５０ｋＨｚまでの周波数範囲内における周波数領域スペクトルを出力し、
（ｉｉ）前記サンプルの特性である前記スペクトルの低周波スペクトル成分に関連した情報を含む出力を生成することにより、前記格納信号を処理するように適合されている電子式コンピュータと、
を具備したことを特徴とする装置。
【請求項２】
前記容器は、サンプル保持領域と、前記領域を囲む磁気遮蔽ケージと、前記磁気遮蔽ケージ内に収められており且つ前記領域を囲むファラデーケージとを備えた減衰チューブで

あることを特徴とする請求項１に記載の装置。
【請求項３】
前記サンプルの容器は、前記容器内のサンプルを選択された温度に維持するための温度コントローラを備えることを特徴とする請求項１に記載の装置。
【請求項４】
前記ガウスノイズの発生源は、ガウスノイズ発生器と、前記磁気遮蔽ケージおよび前記ファラデーケージに収められており前記ノイズ発生器からノイズ出力信号を受け取るヘルムホルツコイルと、を備えることを特徴とする請求項１に記載の装置。
【請求項５】
前記ガウスノイズの発生源のインジェクタは、非定常複合信号成分を出力するのに十分な振幅で定常白色ガウスノイズを前記サンプル内に注入するように設計されていることを特徴とする請求項４に記載の装置。
【請求項６】
前記インジェクタは、ＤＣから２ｋＨｚまでの範囲の周波数でガウスノイズを前記サンプル内に注入するように設計されていることを特徴とする請求項５に記載の装置。
【請求項７】
前記検出器は、電流信号を出力する１次微分超伝導グラジオメータと、前記グラジオメータに接続されており前記電流信号を増幅した電圧信号に変換するように動作するＳＱＵＩＤと、を有することを特徴とする請求項１に記載の装置。
【請求項８】
前記容器は、サンプル保持領域と、前記領域を囲む磁気遮蔽ケージと、前記磁気遮蔽ケージ内に収められており且つ前記領域を囲むファラデーケージとを備えた減衰チューブであり、前記ガウスノイズ源は、ガウスノイズ発生器と、前記磁気遮蔽ケージおよび前記ファラデーケージ内に収められているヘルムホルツコイルとを備え、前記ヘルムホルツコイルは前記ノイズ発生器からノイズ出力信号を受け取り、さらに時間依存信号内の定常ノイズ成分を除去する際に、前記ノイズ源からガウスノイズを受け取り、前記サンプルに注入された前記ガウスノイズに関して反転された形でガウスノイズを前記ＳＱＵＩＤに出力するため、前記ノイズ源および前記ＳＱＵＩＤに接続された信号インバータ有する、ことを特徴とする請求項７に記載の装置。
【請求項９】
前記電子式コンピュータは、ＤＣから６．５ｋＨｚの範囲内における周波数領域スペクトルを発生する動作が可能であることを特徴とする請求項１に記載の装置。
【請求項１０】
前記電子式コンピュータは、１００から１２００Ｈｚの範囲内における周波数領域信号を生成する動作が可能であることを特徴とする請求項９に記載の装置。
【請求項１１】
前記電子式コンピュータは、出力の生成の際に、スペクトル相互相関が背景スペクトルノイズよりも高い選択された統計的尺度を持つスペクトルにおいて低周波信号成分の周波数を識別する動作が可能であることを特徴とする請求項１に記載の装置。
【請求項１２】
低周波信号成分に関して知られているサンプル物質を特徴付ける際に使用するため、前記電子式コンピュータは、出力の生成の際に、スペクトル相互相関が背景スペクトルノイズよりも高い選択された統計的尺度を持つスペクトルにおいて物質固有の低周波スペクトル成分を識別する動作が可能であることを特徴とする請求項１１に記載の装置。
【請求項１３】
サンプル内の１つまたは複数の成分を識別する際に使用するため、前記電子式コンピュータは、出力の生成の際に、（ｉｉ）スペクトル相互相関が背景スペクトルノイズを超える選択された統計的尺度を持つ（ｉ）ＤＣから５０ｋＨｚの間の選択された周波数範囲で（ａ）サンプル信号成分の前記周波数を識別し、（ｂ）そのようなサンプル信号成分と、前記サンプル内に存在していることが疑われる既知の化合物の固有低周波信号成分とを比

較し、（ｃ）その固有低周波信号周波数が前記サンプル信号周波数のうち１つまたは複数に対応する場合、ある化合物が前記サンプル内に存在するものと識別するように動作することが可能であることを特徴とする請求項１２に記載の装置。

【請求項１４】

分子回転を呈するサンプルを調査する方法であって、

磁気シールドおよび電磁シールドの両方を備えた容器内に前記サンプルを配置するステップ、

ガウスノイズ発生器から出力されたガウスノイズを前記サンプル内に注入するステップ、

前記注入されたガウスノイズに重畳されたサンプル源放射からなる電磁波の時間領域信号を記録するステップ、

前記記録された時間領域信号と、前記サンプルと同じサンプルまたは類似のサンプルから別々に記録された第２の時間領域信号との相互相関を求めることにより、ＤＣから５０ｋＨｚまでの周波数範囲内における周波数領域スペクトルを出力するステップ、

前記周波数領域スペクトルにおいて、調査対象となっている前記サンプルに固有の１つまたは複数の低周波信号成分を識別するステップ、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項１５】

前記注入するステップは、ノイズ発生器からガウスノイズを発生すること、および、前記容器内に配置されているヘルムホルツコイルにより前記ノイズを前記サンプル内に注入すること、を含むことを特徴とする請求項１４に記載の方法。

【請求項１６】

前記注入ステップは、非定常複合信号成分を生成するのに十分な振幅にて定常白色ガウスノイズを前記サンプル内に注入することを含む、ことを特徴とする請求項１５に記載の方法。

【請求項１７】

前記サンプルに注入された前記ノイズは、ＤＣから２ｋＨｚまでの範囲の周波数を有することを特徴とする請求項１６に記載の方法。

【請求項１８】

前記記録することは、１次微分超伝導グラジオメータにより前記時間領域信号を捕捉すること、および、ＳＱＵＩＤにより前記グラジオメータ信号を増幅された電圧信号に変換することを含む、ことを特徴とする請求項１４に記載の方法。

【請求項１９】

前記容器は、サンプル保持領域と、前記領域を囲む磁気遮蔽ケージと、前記磁気遮蔽ケージ内に収められており且つ前記領域を囲むファラデーケージとを備えた減衰チューブであり、前記ノイズは、ガウスノイズ発生器と、前記磁気遮蔽ケージおよび前記ファラデーケージ内に収められているヘルムホルツコイルとから注入され、前記ヘルムホルツコイルは前記ノイズ発生器からノイズ出力信号を受け取り、さらに時間依存信号内の定常ノイズ成分を除去する際に、前記ノイズ源からガウスノイズを受け取り、前記サンプルに注入された前記ガウスノイズに関して反転された形でガウスノイズを前記ＳＱＵＩＤに出力するため、前記ノイズ源および前記ＳＱＵＩＤに接続された信号インバータ有する、ことを特徴とする請求項１８に記載の方法。

【請求項２０】

さらに加えて、相互相関周波数領域スペクトルを変換することによりＤＣから６．５ｋＨｚの範囲の周波数領域スペクトルプロットを生成するステップを含む、ことを特徴とする請求項１４に記載の方法。

【請求項２１】

さらに相互相関周波数領域スペクトルを変換して１００から１２００Ｈｚの範囲内の周波数領域スペクトルプロットを生成するステップを含む、ことを特徴とする請求項２０に記載の方法。

【請求項２２】
知られているサンプル物質をその低周波信号成分の周波数に従って特徴付ける際に、さらに加えて、（ｉ）ＤＣから５０ｋＨｚまでの間の選択された周波数範囲内において、（ｉｉ）そのスペクトル相互相関が背景スペクトルノイズよりも高い選択された統計的尺度を有する、サンプル固有のスペクトル成分の周波数を識別するステップを含む、ことを特徴とする請求項１４に記載の方法。
【請求項２３】
サンプル内の１つまたは複数の成分を識別する際に、（ｉｉ）スペクトル相互相関が背景スペクトルノイズを超える選択された統計的尺度を有する（ｉ）ＤＣから５０ｋＨｚまでの選択された周波数範囲において、（ａ）サンプルスペクトル成分の前記周波数を識別し、（ｂ）そのようなサンプルスペクトル成分と、前記サンプル内に存在していることが疑われる既知の化合物の固有低周波スペクトル成分とを比較し、（ｃ）その固有低周波スペクトル成分の１つまたは複数が知られているサンプルの１つまたは複数の低周波スペクトル成分に対応する場合、ある化合物が前記サンプル内に存在しているものと識別するステップを含む、ことを特徴とする請求項１４に記載の方法。
【請求項２４】
前記サンプル成分は、百万分の１から百億分の１までの範囲の濃度である液体サンプル内に存在することを特徴とする請求項２３に記載の方法。
【請求項２５】
ある化合物の前記低周波信号成分のうちの１つまたは複数は、２Ｈｚ未満の濃度依存性周波数シフトを呈し、前記識別するステップはサンプル成分の濃度をその周波数シフトで近似することを含む、ことを特徴とする請求項２４に記載の方法。
【請求項２６】
ある化合物の前記低周波信号成分のうちの１つまたは複数は、濃度依存性スペクトル相互相関を呈し、前記識別するステップは、あるサンプル成分の前記濃度をそのスペクトル相互相関で近似することを含む、ことを特徴とする請求項２４に記載の方法。
【請求項２７】
対象物質に固有の時間領域信号を生成する方法であって、
磁気シールドおよび電磁シールドの両方を有する容器内に前記対象物質の一部であるサンプルを配置するステップと、
ガウスノイズ発生器から出力されたガウスノイズを前記サンプルに注入するステップと、
前記注入されたガウスノイズに重畳されたサンプル源放射からなる電磁波の時間領域信号を記録するステップと、
対象物質に関連した低周波信号シグネチャを発生する際に、さらに加えて、（ｉ）記録された前記時間領域信号と、前記サンプルと同じサンプルまたは類似のサンプルから別々に記録された第２の時間領域信号との相互相関を求めることにより、相互相関時間領域信号を生成するステップ、および、（ｉｉ）前記時間領域信号をＤＣ～５０ｋＨｚの周波数範囲内の周波数領域スペクトルに変換し、前記周波数領域スペクトル内で、調査対象となっている前記サンプルに固有の１つまたは複数の低周波信号成分を識別するステップと、を有することを特徴とする方法。
【請求項２８】
サンプルからの分子信号を検出する装置であって、
極低温容器の外側に配置されている磁気遮蔽ケージと、
極低温容器の外側に配置されている前記磁気遮蔽ケージの中に含まれるファラデーケージと、
白色ノイズ信号と組み合わせて前記サンプルから分子信号を検出するために、前記ファラデーケージ内に含まれ且つ前記サンプルの付近に配置された電磁エミッション検出コイルと、
前記ファラデーケージおよび前記極低温容器内に含まれ、前記電磁エミッション検出コ

イルと電気的に接続されている超伝導量子干渉デバイスと、
前記磁気遮蔽ケージの外部にあり、前記超伝導量子干渉デバイスに接続されている超伝導量子干渉デバイスコントローラと、
前記磁気遮蔽ケージの外部にあり、複数の周波数にわたる前記白色ノイズ信号を生成する振幅調整可能白色ノイズ発生器と、
前記ファラデーケージ内に含まれ且つ前記白色ノイズ発生器に電気的に接続されており、複数の周波数にわたる前記白色ノイズ信号を出力するノイズコイルと、
前記磁気遮蔽ケージの外部にあり、前記超伝導量子干渉デバイスコントローラおよび前記白色ノイズ発生器と電気的に接続されているデュアルトレースオシロスコープと、
を具備したことを特徴とする装置。

【請求項２９】
前記電磁エミッション検出コイルはグラジオメータであることを特徴とする請求項２８に記載の装置。

【請求項３０】
前記ノイズコイルは２エレメントのヘルムホルツコイルであることを特徴とする請求項２８に記載の装置。

【請求項３１】
前記２エレメントのヘルムホルツコイルは、前記ファラデーケージ内に回転自在に取り付けられていることを特徴とする請求項３０に記載の装置。

【請求項３２】
前記超伝導量子干渉デバイスは、ノイズ抑制コイルをさらに備えることを特徴とする請求項２８に記載の装置。

【請求項３３】
前記白色ノイズ発生器と前記ノイズコイルとの間に電気的に接続されており、前記磁気遮蔽ケージの外部にあるローパスフィルタをさらに備える、ことを特徴とする請求項２８に記載の装置。

【請求項３４】
前記超伝導量子干渉デバイスは磁束ロックループと電気的に接続されており、前記磁束ロックループは、前記超伝導量子干渉デバイスコントローラと電気的且つ光学的に接続され、前記磁束ロックループは、ファラデーケージの外部にあって且つ磁気遮蔽ケージ内にあることを特徴とする請求項２８に記載の装置。

【請求項３５】
サンプルから分子信号を検出する装置であって、
極低温デュアーの外側に配置されている磁気遮蔽ケージと、
前記磁気遮蔽ケージの中に含まれるファラデーケージと、
白色ノイズと組み合わせて前記サンプルから分子信号を検出するために、前記ファラデーケージ内に含まれ、且つ前記サンプルを保持するホルダの近くに配置されているグラジオメータと、
前記ファラデーケージおよび前記極低温デュアー内に含まれており、前記グラジオメータに電気的に接続され、且つノイズ抑制コイルを備えている超伝導量子干渉デバイスと、
前記ファラデーケージの外部であって且つ前記磁気遮蔽ケージの内部にあり、前記超伝導量子干渉デバイスと電気的に接続されている磁束ロックループと、
前記磁気遮蔽ケージの外部にあり、前記磁束ロックループと電気且つ光学的に接続されている超伝導量子干渉デバイスコントローラと、
前記磁気遮蔽ケージの外部にあり、前記白色ノイズを発生するように構成されている振幅調整可能白色ノイズ発生器と、
前記磁気遮蔽ケージの外部にあり、前記振幅調整可能白色ノイズ発生器と電気的に接続されているフィルタと、
前記ファラデーケージ内に回転自在に取り付けられており、前記フィルタと電気的に接続されている２エレメントのヘルムホルツコイルと、

前記磁気遮蔽ケージの外部にあり、前記超伝導量子干渉デバイスコントローラおよび前記白色ノイズ発生器と電気的に接続されているデュアルトレースオシロスコープと、
を具備したことを特徴とする装置。
【請求項３６】
サンプルから分子信号を検出する装置であって、
前記サンプルの近くに配置されており電磁エミッション信号を検出する手段と、
前記電磁エミッションの検出コイルに電気的に接続され、極低温冷却を行う手段の中に配置されている超伝導量子干渉デバイスと、
複数の周波数にわたって実質的に一様な振幅を持つ白色ノイズを放射して前記サンプルを囲み、信号を検出する手段と、
前記サンプルの少なくとも一部と、前記電磁エミッションの検出コイルと、前記超伝導量子干渉デバイスと、前記白色ノイズで囲む手段とを外部電磁放射から電磁遮蔽する手段であって、該電磁遮蔽する手段は、前記極低温冷却を行う手段の外部に配置されている、電磁遮蔽する手段と、
前記超伝導量子干渉デバイスを制御する手段と、
前記検出する手段により検出された前記信号に関する観測値を供給する手段と、
を具備したことを特徴とする装置。
【請求項３７】
サンプルから分子信号を検出する方法であって、
前記サンプルを磁気的に遮蔽された検出装置内に挿入し、前記サンプルは、分子信号の信号源として作用し、前記磁気遮蔽された検出装置は、極低温容器、および、前記極低温容器の外部にある磁気シールドを含むこと、
他の信号源からの他の生成された信号が存在しない場合にはノイズを前記磁気遮蔽された検出装置に注入し、前記ノイズは、複数の周波数にわたり実質的に一様な振幅を有すること、
他の信号源からの他の発生された信号が実質的に存在しない場合には、前記ノイズと、前記極低温容器内の信号源により放射された前記分子信号とを重ね合わせた重畳信号を検出すること、
前記重畳信号を観測すること、および
前記重畳信号が確率共鳴を通じて前記信号源により生成された前記分子信号のスペクトル成分特性を帯びるまで前記ノイズを調整すること、
を有することを特徴とする方法。
【請求項３８】
サンプルから分子信号を検出する方法であって、前記サンプルは低振幅信号を出力するとき、該方法は、
前記サンプルを、信号源として磁気遮蔽された検出装置内に挿入し、低振幅信号を供給すること、
ヘルムホルツコイルによりノイズを前記磁気遮蔽された検出装置に注入し、前記ノイズは、複数の周波数にわたり実質的に一様な振幅を持つこと、
前記ノイズと、前記サンプル信号源からの前記低振幅信号とを重ね合わせた重畳信号を検出すること、
ノイズ抑制コイルにより、前記磁気遮蔽された検出装置に注入されたノイズと１８０度位相がずれたノイズを前記重畳信号に注入すること、
前記重畳信号と前記１８０度位相がずれたノイズとを含む出力信号を観測すること、および
前記出力が非ランダムになるまで前記ノイズを調整すること、
を有することを特徴とする方法。
【請求項３９】
サンプルから分子信号を検出する方法であって、
前記サンプルを磁気遮蔽された検出装置内に挿入し、前記検出装置に前記サンプルの分

子信号を供給すること、
白色ノイズを前記磁気遮蔽された検出装置に注入すること、
信号検知コイルおよびノイズ除去コイルを有する一次グラジオメータにより、前記白色ノイズと、前記サンプルにより放射された前記分子信号とを重ね合わせた重畳信号を検出すること、
前記重畳信号と前記白色ノイズとを比較すること、および
前記重畳信号が確率共鳴を通じて前記ノイズと異なる特性を帯びるまで前記白色ノイズの振幅を調整すること、
を有することを特徴とする方法。

【請求項４０】

前記ヘルムホルツコイルの２エレメントは、回転軸を中心にして互いに回転できることを特徴とする請求項３５に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、低周波スペクトルによりサンプルを特徴付けるシステムおよび方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

原子または分子化合物の特徴付けを行うさまざまな分光分析ツール(spectroscopic tool)がある。例えば、限定しないが、Ｘ線、ＵＶ、可視光線、赤外線、およびマイクロ波分光法ならびに原子および電子スピン共鳴（ＮＭＲおよびＥＳＲ）分光法などがある。一般に、分光分析ツールは、少なくとも４種類の化学分析問題(chemical-analytical problem)で有用である。すなわち、第１は、分光学的特徴、例えば、スペクトル成分に応じて原子および分子化合物の特徴付けを行う問題、第２は、化合物を構成する原子のスペクトル特性に応じて化合物の原子組成を決定する問題、第３は、化合物内の原子間相互作用のスペクトル特性に応じて分子化合物の２－Ｄまたは３－Ｄ立体配座を決定する問題、第４は、検出対象の化合物の顕著なスペクトル特性に応じてサンプル内の成分、例えば、汚染物質を検出し識別する問題である。

【０００３】

大多数の既存の分光分析ツールには、感度、得られる情報、測定のし易さ、およびコストに関して、特有の長所を備えている。各ツールは他の方法では得られない情報を提供するので、一般的に、できるだけ多くの関連する分光分析ツールを化学分析的なものに関係させられると有益である。

【０００４】

【非特許文献１】C. Temperton、「Implementation of a Self-Sorting In-Place Prime Factor FFT Algorithm」、Journal of Computation Physics、58巻、283頁、1985年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明は、一態様として、分子回転(molecular rotation)を呈するサンプルを調査(interrogate)する装置を含む。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明の一態様による装置は、磁気シールド(magnetic shielding)および電磁シールド(electromagnetic shielding)の両方を備えたサンプル容器(sample container)、サンプルに注入(injection)するためのガウスノイズ源(source of Gaussian noise for injection into the sample)、注入するガウスノイズ(injected Gaussian noise)に重畳(superimpose)されたサンプル源放射(sample source radiation)からなる電磁時間領域信号(electromagnetic time-domain signal)を検出する検出器(detector)、時間領域信号と同じサン

プルまたは類似のサンプルから別々に検出された時間領域信号とを格納するためのストレージデバイス、を備えている。

【０００７】

電子式コンピュータは、ストレージデバイスに格納されている信号に対して処理オペレーションを施すことにより、（ｉ）検出された時間領域信号と第２の時間領域信号との相互相関を求めて、ＤＣから５０ｋＨｚまでの周波数範囲内の周波数領域スペクトル(frequency domain spectrum)を生成(produce)し、（ｉｉ）サンプルに固有のスペクトルのうち低周波スペクトル成分(loew－frequency spectral component)に関連した情報を含む出力を発生(generate)する。

【０００８】

この容器(container)は、サンプル保持領域(sample－holding region)、サンプル領域を囲む磁気遮蔽ケージ(magnetic shielding cage)、磁気遮蔽ケージ内に収められ且つサンプル領域(sample region)を囲むファラデーケージ(Faraday cage)を備えた減衰チューブ(attenuation tube)としてもよい。サンプル容器(sample container)は、容器内のサンプルを選択された温度に維持するための温度コントローラ(temperature controller)を備えることができる。

【０００９】

ガウスノイズ源(source of Gausian noise)は、ガウスノイズ発生器(Gaussian noise generator)と、磁気ケージ(magnetic cage)およびファラデーケージに収められノイズ発生器からノイズ出力信号を受信するヘルムホルツコイルと、を備えることができる。インジェクタ(indector)は、非定常複合信号成分(non-stationary composite signal component)を生成するのに十分な振幅(amplitude)の定常白色ガウスノイズ(stationary white Gaussian noise)をサンプルに注入(inject)するように設計されているのが好ましい。好ましい注入白色ノイズ周波数(injected white-noise frequency)は、ＤＣから２ｋＨｚまでの範囲である。

【００１０】

装置内の検出器(detector)は、電流信号(current signal)を出力する１次微分超伝導グラジオメータ(first－derivative superconducting gradiometer)、および、その電流信号を増幅電圧信号(amplified voltage signal)に変換(convert)するためにグラジオメータに接続されているＳＱＵＩＤを備えることができる。この検出器はさらに、時間依存性信号(time-dependent signal)における定常ノイズ成分(stationary noise components)を除去する際に使用するため、上記ノイズ源(noise source)および上記ＳＱＵＩＤに接続されており、ノイズ源からガウスノイズを受け取り、サンプルに注入されたガウスノイズとは反転された形でガウスノイズをＳＱＵＩＤに出力する信号インバータ(signal inverter)を備えることができる。

【００１１】

相互相関周波数スペクトル(cross－correlated frequency spectrum)をフーリエ変換して、サンプル成分のプロット(plot of sample component)を周波数の関数として生成することができ、その相関値(correlation value)はスペクトル成分振幅(spectral－component amplitude)として表される。生成される周波数領域は、ＤＣから６．５ｋＨｚまでの範囲内にあるのが好ましい。低周波信号成分の観察範囲の一例は、１００から１２００Ｈｚである。

【００１２】

コンピュータは、出力生成の際に、相互相関スペクトルの相関(cross－correlated spectral correlation)が背景スペクトルノイズ(background spectral noise)よりも高い(above)選択された統計的尺度(selected statistical measure)を持つスペクトルにおいて、低周波信号成分の周波数を識別する動作が可能である。この特徴は、例えば、低周波信号成分に関して知られているサンプル物質(known sample material)を特徴付ける際に有用である。

【００１３】

サンプル内の１つまたは複数の成分を識別する際に使用するため、コンピュータは、出力生成に関して、（ｉｉ）相互相関スペクトルの相関(cross-correlated spectral correlation)が背景スペクトルノイズを超える選択された統計的尺度を持つ（ｉ）ＤＣから５０ｋＨｚの選択された周波数範囲で（ａ）サンプル信号成分の周波数を識別し、（ｂ）そのようなサンプル信号成分と、サンプル内に存在しているのではないかと疑われる知られている化合物(known compound)の固有低周波信号成分(characteristic low－frequency signal component)とを比較し、（ｃ）その固有低周波信号の周波数がサンプル信号周波数(sample-signal frequency)のうち１つまたは複数に対応する場合、ある化合物(a compound)がサンプル内に存在(present)するものと識別するように動作することが可能である。

【００１４】

この装置は、本発明の他の態様により、分子回転(molecular rotation)を呈するサンプルを調査(interrogate)するための方法を実施することができる。この方法を用いて液体サンプル(liquid sample)内の１つまたは複数の成分(component)を識別(identify)する場合、その成分の検出は、百万分の一または百億分の一のレベル(part per million and part per 10 billion level)で行うことができる。

【００１５】

場合によっては、ある化合物の低周波信号成分の１つまたは複数が、通常２Ｈｚ未満の範囲の濃度依存性周波数シフト(concentration-dependent frequency shift)を呈することがある。この実施形態では、ある化合物を識別することは、その周波数シフト(frequency shift)によりサンプル成分の濃度(concentration of a sample component)を近似(approximate)することを含むことができる。また場合によっては、ある化合物の低周波信号成分の１つまたは複数が、濃度依存性スペクトル相互相関(concentration-dependent cross－spectral correlation)を示すことがある。この実施形態では、ある化合物を識別することは、そのスペクトル相互相関(cross－spectral correlation)から化合物の濃度(concentration of the compound)を近似(approximate)することを含むことができる。

【００１６】

また、対象物質(material of interest)に関連した低周波スペクトルシグネチャ(low－frequency spectral signature)を開示している。このシグネチャ(signature)は、上記の方法により発生するＤＣ～５０ｋＨｚの周波数範囲の周波数成分のリスト(list)または表(tabulation)を含み、好ましくは、振幅(amplitude)が背景スペクトルノイズ(background spectral noise)よりも上(above)の選択された統計的尺度(selected statistical measure)を持つ成分(component)を含む。

【００１７】

さらに本発明の他の態様では、対象物質(material of interest)に関連した時間領域信号を含む。この時間領域信号は、

その物質のサンプルを磁気シールドおよび電磁シールドの両方を備えた容器に入れ、

サンプルにガウスノイズを注入し、

注入したガウスノイズに重畳(superimpose)されたサンプル源放射(sample source radiation)からなる電磁時間領域信号(electromagnetic time－domain signal)を記録(record)する、

ステップにより生成される。

【００１８】

重ね合わせされた例えば、上記の方法により、対象物質に関連する低周波信号シグネチャを発生する際に、この信号を使用することができる。

【００１９】

本発明のこれらおよびその他の目的および特徴は、添付図面に関して、本発明の以下の詳細な説明を読むとより完全に明白になるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２０】

各図面において、同一の参照番号は、同一または実質的に類似している要素または動作

を示す。特定の要素または活動の説明が簡単に判るように、参照番号の最上位桁または複数の上位桁は、要素が最初に紹介された図番号を示している。

【００２１】

Ｉ．定義

以下の用語は、特に断りのない限り以下に示す定義を持つ。

【００２２】

「分子回転を呈するサンプル」とは、気体、液体、または固体の形をとることができ（固体金属以外）、サンプルを構成するまたはサンプル内に存在する分子化合物または原子イオンの１つまたは複数が回転を示すサンプル物質のことである。

【００２３】

「磁気シールド」とは、シールド材料の透磁率の結果として磁束の通過を抑制または防止するシールドのことである。

【００２４】

「電磁シールド」とは、例えば、標準ファラデー電磁シールドのことである。

【００２５】

「時間領域信号」または「時系列信号」とは、経時変化する短時間の信号特性を持つ信号のことである。

【００２６】

「サンプル源放射」とは、磁場内の分子双極子の回転などの、サンプルの分子運動の結果生じる磁束放射のことである。

【００２７】

「ガウスノイズ」とは、電力分布がガウス分布であるランダムノイズのことである。

【００２８】

「定常白色ガウスノイズ」とは、予測可能な未来の（future）成分を持たないランダムガウスノイズのことである。

【００２９】

「周波数領域スペクトル」とは、時間領域信号のフーリエ周波数をグラフにしたものである。

【００３０】

「スペクトル成分」とは、周波数、振幅、および／または位相領域で測定可能な時間領域信号の１つだけの、または繰り返しのある特質のことである。スペクトル成分は、通常、周波数領域内に存在する信号を意味する。

【００３１】

第１のサンプルに関して「類似のサンプル」とは、同じサンプルまたは、第１のサンプルと実質的に同じサンプル成分を持つサンプルのことである。

【００３２】

「ファラデーケージ」とは、不要な電磁放射用にグラウンドへの電気的パスを備える電磁シールド構成のことで、これにより、電磁環境を穏やかにできる。

【００３３】

ＩＩ．装置

注目しているサンプルの低周波電磁放射または信号を検出し、処理し、表示するシステムおよび方法を以下で詳述する。一実施形態では、知られている白色またはガウスノイズ信号がサンプルに持ち込まれる。ガウスノイズは、サンプルからの電磁放射が信号検出システムにより十分検出できるように構成される。検出された信号の集まりは、まとめて処理されるため、再現性および統計的妥当性が保証される。その結果得られる放射パターンつまりスペクトルは、特定の物質として表示、格納、かつ／または識別することができる。

【００３４】

以下の説明では、本発明の実施形態を完全に理解できるように、またその記述を可能にするため具体的内容を説明する。ただし、当業者であれば、こうした具体的内容がなくて

も本発明を実施できることを理解するであろう。他の例では、よく知られている構造および機能については、本発明の実施形態の説明をいたずらにわかりにくくしないために詳しく示されても説明されてもいない。

【００３５】

以下で詳しく説明するが、本発明の実施形態は、低閾値分子電磁信号の反復可能な検出および記録のための装置および方法を実現することを対象とする。磁気遮蔽されたファラデーケージにより、サンプル物質および検出装置を外部の電磁信号から遮蔽する。磁気遮蔽されたファラデーケージ内にあるコイルは、白色またはガウスノイズを注入し、非鉄トレイはサンプルを保持し、グラジオメータは低閾値分子電磁信号を検出する。さらに装置は、超電導量子干渉デバイス（「ＳＱＵＩＤ」）およびプリアンプを備える。

【００３６】

この装置は、サンプルをノイズコイルおよびグラジオメータの近くにある磁気遮蔽されたファラデーケージ内に配置することにより使用される。白色ノイズは、ノイズコイル内に注入され、分子電磁信号が確率共鳴を通じて高められるまで変調される。その後、グラジオメータとＳＱＵＩＤにより、ファラデーケージによる外部干渉とノイズコイルにより発生する場から遮蔽されている、強化された分子電磁信号が検出され、測定される。次に、信号は増幅され、適切な記録または測定機器に伝送される。

【００３７】

図１を参照すると、外から内への方向で、磁気シールドである導電性金網箱１６および電磁シールドを備える内側導電性金網箱１８および２０を備えるシールド構造１０が示されている。他の実施形態では、外側磁気シールドは、アルミニウム－ニッケル合金コーティングを施した固体アルミニウム板材質で形成され、電磁シールドは、それぞれ固体アルミニウムで形成される２つの内側壁構造により実現される。

【００３８】

図２を参照すると、ファラデーケージ１０は、上部が開いており、側面開口部１２および１４を備える。ファラデーケージ１０は、さらに、３つの銅製金網箱１６、１８、および２０からなり、互いに入れ子になっている。銅製金網箱１６、１８、および２０はそれぞれ、各箱の間の誘電体バリア（図には示されていない）により他の箱から電気的に絶縁されている。

【００３９】

側面開口部１２および１４はさらに、干渉の外部発生源から箱の内側を絶縁しながらファラデーケージ１０の内側にアクセスできるように減衰チューブ２２および２４を備える。図３を参照すると、減衰チューブ２４は、３つの銅製金網管２６、２８、および３０からなり、互いに入れ子になっている。外側銅製金網箱１６、１８，および２０は、それぞれ、銅製金網管２６、２８、および３０の１つに電気的に接続されている。減衰チューブ２４は、さらに、キャップ３２で蓋をされており、キャップには穴３４が開いている。減衰チューブ２２も、同様に、銅製金網管２６、２８、および３０からなるが、キャップ３２を含まない。

【００４０】

図２を再び参照すると、低密度非鉄サンプルトレイ５０がファラデーケージ１０の内側に取り付けられている。サンプルトレイ５０は、減衰チューブ２２および側面開口部１２を通じてファラデーケージ１０から取り外せるように取り付けられている。３本の棒５２は、それぞれファラデーケージ１０の中心縦軸から減衰チューブ２２の一番外側のエッジまでの距離よりも長く、サンプルトレイ５０に取り付けられている。３本棒５２は減衰チューブ２２の内側湾曲に沿うように適合されており、減衰チューブ内に棒を留めることによりサンプルトレイ５０をファラデーケージ１０の中心に配置できる。例示されている実施形態では、サンプルトレイ５０および棒５２は、グラスファイバエポキシ製である。当業者であれば、サンプルトレイ５０および棒５２は、他の非鉄材質でもよく、トレイを１本の棒など他の手段によりファラデーケージ１０に取り付けることも可能であることを容易に理解するであろう。

【００４１】
図２を再び参照すると、ファラデーケージ１０内とサンプルトレイ５０の上には凍結剤デュアー１００が取り付けられている。開示されている実施形態では、デュアー１００は、ファラデーケージ１０の上部の開口部内に収まるように適合されており、製品としてはＴｒｉｓｔａｎ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ，　Ｉｎｃ．のＭｏｄｅｌ　ＢＭＤ－６　Ｌｉｑｕｉｄ　Ｈｅｌｉｕｍ　Ｄｅｗａｒである。デュアー１００は、グラスファイバエポキシ複合材料製である。視野の非常に狭いグラジオメータ１１０は、その視野がサンプルトレイ５０を包含するようにデュアー１００内の適所に取り付けられている。例示されている実施形態では、グラジオメータ１１０は、通常は直径１センチメートル、２％バランスの一次軸検出コイル(first order axial detection coil)であり、超伝導体で形成される。グラジオメータは、平面型グラジオメータを除く任意の形態のグラジオメータとすることができる。グラジオメータ１１０は、１つの低温直流超伝導量子干渉デバイス（「ＳＱＵＩＤ」）１２０の入力コイルに接続されている。開示されている実施形態のＳＱＵＩＤはＴｒｉｓｔａｎ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ，Ｉｎｃ製のＭｏｄｅｌ　ＬＳＱ／２０ＬＴＳ　ｄｃ　ＳＱＵＩＤである。当業者であれば、本発明の精神および範囲を逸脱することなく、高温または交流ＳＱＵＩＤが使用されることが可能であることを理解するであろう。他の実施形態では、ＳＱＵＩＤ　１２０は、ノイズ抑制コイル１２４を備える。

【００４２】
グラジオメータ１１０およびＳＱＵＩＤ　１２０の開示されている組み合わせでは、磁場を測定した場合、感度は５マイクロテスラ／√Ｈｚである。

【００４３】
ＳＱＵＩＤ　１２０の出力はＴｒｉｓｔａｎ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ，Ｉｎｃ．製Ｍｏｄｅｌ　ＳＰ極低温ケーブル１３０に接続されている。極低温ケーブル１３０は、デュアー１００内で、またデュアー１００なしで温度に耐えることができ、ＳＱＵＩＤ　１２０から外部のファラデーケージ１０およびデュアー１００に取り付けられている磁束ロックループ１４０に信号を転送する。開示されている実施形態の磁束ロックループ１４０は、Ｔｒｉｓｔａｎ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ，Ｉｎｃ．製のｉＦＬ－３０１－Ｌ　Ｆｌｕｘ　Ｌｏｃｋｅｄ　Ｌｏｏｐである。

【００４４】
図１を参照すると、磁束ロックループ１４０は、さらに、高水準出力回路１４２を介してＳＱＵＩＤ　１２０から受信した信号を増幅し、ｉＭＣ－３０３　ｉＭＡＧ（登録商標）ＳＱＵＩＤコントローラ１５０に出力する。磁束ロックループ１４０は、さらに、ケーブル１４４をＳＱＵＩＤコントローラ１５０に接続するモデルＣＣ－６０の６メートル光ファイバ複合体を介して接続される。ケーブル１４４およびＳＱＵＩＤコントローラ１５０を接続する光ファイバは、Ｔｒｉｓｔａｎ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ，Ｉｎｃ．製である。コントローラ１５０は、外部の磁気遮蔽ケージ４０に取り付けられている。光ファイバ接続ケーブル１４４は、ＳＱＵＩＤコントローラ１５０から磁束ロックループ１４０に制御信号を伝送し、さらに、測定対象の電磁干渉の発生の可能性を減じることができる。当業者であれば、本発明の精神および範囲を逸脱することなく、他の磁束ロックループ、接続ケーブル、およびＳＱＵＩＤコントローラが使用されることが可能であることを理解するであろう。

【００４５】
ＳＱＵＩＤコントローラ１５０は、さらに、高分解能アナログデジタルコンバータ１５２、デジタイズされた信号を出力するための標準ＧＰ－ＩＢバス１５４、アナログ信号を出力するためのＢＮＣコネクタ１５６を備える。例示されている実施形態では、ＢＮＣコネクタは、パッチコード１６２を通じてデュアルトレースオシロスコープ１６０に接続されている。

【００４６】
図２を参照すると、サンプルトレイがファラデーケージ１０内に完全に挿入された場合に２要素ヘルムホルツ変圧器６０がサンプルトレイ５０のいずれかの側に取り付けられる

。例示されている実施形態では、ヘルムホルツ変圧器６０のコイル巻き線６２および６４は、２５キロヘルツの周波数中心、および８．８メガヘルツの自己共振周波数で、５０キロヘルツ範囲の直流電流で動作するように設計されている。例示されている実施形態では、コイル巻き線６２および６４は、一般に、形状が矩形であり、おおよそ高さ８インチ（２０．３２ｃｍ）幅４インチ（１０．１６ｃｍ）である。他のヘルムホルツコイル形状も使用が可能であるが、グラジオメータ１１０およびサンプルトレイ５０がヘルムホルツコイルにより発生する磁場内に配置されるように形状およびサイズが設定されなければならない。コイル巻き線６２および６４はそれぞれ、２つの低密度非鉄フレーム６６および６８の一方に取り付けられる。フレーム６６および６８は、蝶番で互いに接続され、脚７０で支えられる。フレーム６６および６８は、脚７０にスライドできるように取り付けられており、デュアー１００の下側部分に関してフレームの縦方向の移動を行える。フレームの移動により、ヘルムホルツ変圧器６０のコイル巻き線６２および６４を調整しグラジオメータ１１０で受け取る白色ノイズの振幅を変化させることができる。脚７０は、ファラデーケージ１０の底部に置かれるか、またはエポキシ樹脂で固定される。例示されている実施形態では、フレーム６６および６８および脚７０は、グラスファイバエポキシ製である。本発明の精神と範囲を逸脱することなく、サンプルトレイ５０の回りで変圧器またはコイルの他の配置が使用されることが可能である。

【００４７】

図４を参照すると、ファラデーケージとその内容の断面図が示されており、デュアー１００およびファラデーケージ１０に関して、ヘルムホルツ変圧器６０の巻き線６２が示されている。また図４では、サンプルトレイ５０およびサンプル２００の位置にも留意されたい。

【００４８】

図５を参照すると、ヘルムホルツコイル巻き線６２および６４が縦の向きに固定され、追加ノイズコイル３００がサンプルトレイ５０の下に配置されている他の実施形態が示されている。追加ノイズコイル３００の巻き線は、ヘルムホルツ変圧器６０の縦巻線６２および６４に実質的に垂直であり、追加ノイズコイル３００の巻き線はしたがって、ファラデーケージ１０の底部に対し実質的に平行な向きにある。

【００４９】

この他の実施形態では、ノイズはヘルムホルツコイルを供給するのと同様に同一のツイストペア線（図に示されていない）からノイズコイル３００に供給される。ノイズ源は、ヘルムホルツコイルにノイズを供給するために使用される同じノイズ発生器である。ノイズは、追加ノイズ出力接続または平衡型スプリッタ(balanced splitter)を介してノイズ発生器でサンプリングされ、出力接続からノイズ発生器に送られる。追加ノイズコイル３００でのノイズ信号の減衰は、調整可能なＲＦ信号減衰回路によるものであり、多くは市販のものを利用できるか、または適当な直列の固定値ＲＦ減衰フィルタを介して利用することができる。

【００５０】

図６を参照すると、ヘルムホルツ変圧器６０のコイルを支えるフレームの詳細が示されており、図６の基準点は図４の表示から９０度であり、ファラデーケージ１０を省いている。フレーム６６および６８は、実質的に互いに縦の位置または平行な位置のヘルムホルツコイルのコイル巻き線を示すように配置される。フレーム６６’および６８’は、前記フレームを接合する蝶番付き接続部の軸を中心として前記フレームが回転することを示しており、ヘルムホルツ変圧器のコイル巻き線を互いに非平行関係となるように配置する。

【００５１】

図１を再び参照すると、振幅調整可能白色ノイズ発生器８０は、磁気遮蔽ケージ４０の外部にあり、電気的ケーブル８２によりフィルタ９０を介してヘルムホルツ変圧器６０に電気的に接続されている。図３を参照すると、ケーブル８２は、側面開口部１２、減衰チューブ２４、および穴３４を使用してキャップ３２を経由して引き回される。ケーブル８２は、それぞれ内部および外部の磁気シールド８６および８８で囲まれた銅のツイストペ

ア線８４を含む同軸ケーブルである。他の実施形態では、導線は、銀または金などの導電性非磁性体としてよい。内部および外部磁気シールド８６および８８は、キャップ３２で終端し、エンドキャップから図１に示されているヘルムホルツ変圧器までの残りの距離にまたがるようにツイストペア線８４を残す。内部磁気シールド８６は、キャップ３２を通じてファラデーケージ１６に電気的に接続されているが、外部磁気シールドは、図１に示されている磁気シールドされた箱４０に電気的に接続されている。

【００５２】

図１を参照すると、白色ノイズ発生器８０は、０から１００キロヘルツまでの周波数スペクトルにまたがるほぼ均一なノイズを発生することができる。例示されている実施形態では、フィルタ９０は、５０キロヘルツを超えるノイズを除去するが、本発明の精神および範囲を逸脱することなく、他の周波数範囲も使用されることが可能である。

【００５３】

ノイズ発生器８０は、さらに、パッチコード１６４を通じてデュアルトレースオシロスコープ１６０の他方の入力に電気的に接続されている。

【００５４】

図１、図２、および図３を参照すると、測定対象の物質２００のサンプルは、サンプルトレイ５０上に置かれ、サンプルトレイは、ファラデーケージ１０内に置かれる。第１の実施形態では、白色ノイズ発生器８０を使用して、ヘルムホルツ変圧器６０内に白色ノイズを注入する。ノイズ信号により、グラジオメータ１１０内に誘導電圧が発生する。次に、グラジオメータ１１０内の誘導電圧は、ＳＱＵＩＤ　１２０により検出されて増幅され、さらにＳＱＵＩＤからの出力は、磁束ロックループ１４０により増幅され、ＳＱＵＩＤコントローラ１５０に送られ、その後、デュアルトレースオシロスコープ１６０に送られる。また、デュアルトレースオシロスコープ１６０は、白色ノイズ発生器８０により発生した信号を表示するのにも使用される。

【００５５】

白色ノイズ信号は、白色ノイズ発生器８０の出力を変更し、図２に示されているように、サンプル２００を中心としてヘルムホルツ変圧器６０を回転することにより調整される。フレーム６６および６８の蝶番付き接続部の軸を中心にヘルムホルツ変圧器６０を回転すると、グラジオメータ１１０に関してその位相が変化する。所望の位相変化に応じて、フレーム６６および６８の蝶番付きの接続部により、巻き線６２および６４を互いに平行な状態のままにしながら、サンプルトレイ５０を中心に約３０から４０度回転させることができる。さらに蝶番付き接続部により、巻き線６２および６４を平行位置から約６０度ほど回転させ、グラジオメータ１１０に関してヘルムホルツ変圧器６０により発生する磁場の信号位相を変化させることができる。状況によっては他の向きが好ましい場合があるが、位相の標準的な調整は、この平行外れ向きを含み、例えば、不規則な形状のサンプル２００に対応できる。ノイズを印加し、そのノイズが検出を求められている分子電磁放射よりも３０から３５デシベル高くなるまで調整する。このノイズレベルでは、ノイズは確率共鳴のよく知られている現象を通じて分子電磁信号の特性を帯びる。求めている確率積は、グラジオメータ１１０により検出される信号を反映するオシロスコープのトレースが白色ノイズ発生器８０から信号を直接反映するトレースから変化する場合に観察される。他の実施形態では、信号は、市販の機器により記録され、かつ／または処理されることが可能である。

【００５６】

他の実施形態では、分子電磁信号を検出する方法は、さらに、ＳＱＵＩＤ　１２０のノイズ抑制コイル１２４を通じてヘルムホルツ変圧器６０で印加された元のノイズ信号と位相が１８０度ずれているノイズを注入することを含む。求められる確率積は、グラジオメータ１１０により検出される信号を反映するオシロスコープのトレースが非ランダムになった場合に観察されることが可能である。

【００５７】

どのようにノイズが注入され、調整されるか関係なく、確率積は、スペクトルのピーク

の増大があった場合を観察することにより判別されることも可能である。スペクトルのピークは、オシロスコープ１６０上で折れ線グラフとして、または数値として、または他のよく知られている測定デバイスにより観察されることが可能である。

【００５８】

本発明の実施形態では、外部干渉なしで閾値が極めて低い分子電磁信号を検出するための方法および装置を提示する。これらはさらに、さまざまな信号記録および処理機器により容易に使用可能な形式で信号を出力することも規定する。

【００５９】

次に、図７を参照すると、上の図の分子電磁放射検出および処理システムに対する他の実施形態が示されている。システム７００は、処理ユニット７０４に結合されている検出ユニット７０２を備える。処理ユニット７０４は検出ユニット７０２の外部にあるものとして示されているが、処理ユニットの少なくとも一部は検出ユニット内に配置されることが可能である。

【００６０】

図７の断面図に示されている、検出ユニット７０２は、入れ子になっている、または互いに同心上にある複数のコンポーネントを含む。サンプル箱またはファラデーケージ７０６は、金属製箱７０８内に入れ子になっている。サンプル箱７０６と金属製箱７０８はそれぞれ、アルミニウム材質のものとすることができる。サンプル箱７０６は、真空内に保持し、プリセットされている温度になるように温度制御することができる。金属製箱７０８は、ローパスフィルタとして機能するように構成されている。

【００６１】

サンプル箱７０６と金属製箱７０８との間で、サンプル箱７０６を取り囲んでいるのは、一組の平行な加熱コイルまたは素子７１０である。さらに１つまたは複数の温度センサ７１１が、加熱素子７１０およびサンプル箱７０６に近い位置に配置されている。例えば、４つの温度センサをサンプル箱７０６の外装の回りの異なる位置に配置されることが可能である。加熱素子７１０および温度センサ７１１は、サンプル箱７０６の内部の温度を特定の温度に保つように構成されている。

【００６２】

シールド７１２は、金属製箱７０８を取り囲んでいる。シールド７１２は、サンプル箱７０６用に追加の磁場遮蔽または絶縁を行うように構成されている。シールド７１２は、鉛または他の磁気シールド材料で構成されることが可能である。シールド７１２は、サンプル箱７０６および／または金属製箱７０８が十分な遮蔽を備えていればオプションである。

【００６３】

シールド７１２を囲んでいるのは、Ｇ１０絶縁が施されている凍結剤層７１６である。凍結剤は、液体ヘリウムとすることができる。凍結剤層７１６（凍結剤デュアーとも呼ばれる）の動作温度は、４Ｋである。凍結剤層７１６を囲んでいるのは、外側シールド７１８である。外側シールド７１８は、ニッケル合金製であり、磁気シールドとなるように構成されている。検出ユニット７０２によりに実現される磁気遮蔽総量は、カーテシアン座標系の３つの直交する平面に沿って約－１００ｄＢ、－１００ｄＢ、および－１２０ｄＢである。

【００６４】

上述のさまざまな要素は、エアギャップまたは誘電体バリア（図に示されていない）により互いに電気的に絶縁されている。また、これらの要素は、説明を簡単にするため互いに関してスケーリングするようには示されていないことを理解していただきたい。

【００６５】

サンプルホルダ７２０は、手動でまたは機械により、サンプル箱７０６内に配置されることが可能である。サンプルホルダ７２０は、サンプル箱７０６の上部から下げたり、上げたり、取り外したりできる。サンプルホルダ７２０は、渦電流を引き込まない材質のものであり、固有の分子回転をほとんどまたはまったく示さない。例えば、サンプルホルダ

７２０の材質を高品質ガラスまたはパイレックス（登録商標）にすることができる。

【００６６】

検出ユニット７０２は、固体、液体、または気体のサンプルを取り扱えるように構成されている。検出ユニット７０２内では、さまざまなサンプルホルダを利用されることが可能である。例えば、サンプルのサイズに応じて、より大きなサンプルホルダが使用されることも可能である。他の例としては、サンプルが空気と反応する場合、サンプルホルダは、サンプルの周囲をカプセル化するか、または気密シールを形成するように構成されることが可能である。さらに他の例では、サンプルが気体状態の場合に、サンプルは、サンプルホルダ７２０を使用せずにサンプル箱７０６内に導かれることが可能である。このようなサンプルでは、サンプル箱７０６は真空に保たれる。サンプル箱７０６の上の真空シール７２１は、真空を保持および／またはサンプルホルダ７２０を収納するのを補助する。

【００６７】

検出コイルとも呼ばれる、センスコイル（sense coil）７２２およびセンスコイル７２４は、それぞれ、サンプルホルダ７２０の上下に配置される。センスコイル７２２、７２４のコイル巻き線は、直流（ＤＣ）から約５０キロヘルツ（ｋＨｚ）範囲で動作し、中心周波数は２５ｋＨｚ、自己共振周波数は８．８ＭＨｚである。センスコイル７２２、７２４は、二階微分形式であり、約１００％のカップリングを実現するように構成されている。一実施形態では、コイル７２２、７２４は、一般的に、形状は矩形であり、Ｇ１０の留め具で適所に固定される。コイル７２２、７２４は二次導関数グラジオメータとして機能する。

【００６８】

ヘルムホルツコイル７２６および７２８は、本願明細書において説明するようにシールド７１２内に縦に配置される。コイル７２６および７２８はそれぞれ、互いに無関係に上げ下げできる。コイル７２６および７２８は、白色またはガウスノイズ発生コイルとも呼ばれ、室温または周囲温度になっている。コイル７２６、７２８により発生するノイズは約０．１０ガウスである。

【００６９】

サンプルおよびコイル７２２、７２４からの放射の間のカップリングの程度は、コイル７２２、７２４に関してサンプルホルダ７２０を再配置することにより、またはサンプルホルダ７２０に関してコイル７２６、７２８の一方または両方を再配置することにより、変更されることが可能である。

【００７０】

処理ユニット７０４は、コイル７２２、７２４、７２６、および７２８に電気的に結合されている。処理ユニット７０４は、コイル７２６、７２８によりサンプルに注入する白色ノイズまたはガウスノイズを指定する。処理ユニット１０４は、さらに、注入されたガウスノイズと混合されたサンプルの電磁放射からコイル７２２、７２４で誘導電圧を受け取る。

【００７１】

図８を参照すると、本発明のいくつかの態様を採用する処理ユニットはサンプルトレイ８４０を含み、このトレイにより、サンプル８４２はファラデーケージ８４４およびヘルムホルツコイル７４６に挿入され、また、そこから除去されることが可能である。ＳＱＵＩＤ／グラジオメータ検出器アセンブリ８４８は、凍結剤デュアー８５０内に配置されている。磁束ロックループ８５２は、ＳＱＵＩＤ／グラジオメータ検出器アセンブリ８４８とＳＱＵＩＤコントローラ８５４との間に結合される。ＳＱＵＩＤコントローラ８５４は、Ｔｒｉｓｔａｎ社が販売しているモデルｉＭＣ－３０３　ｉＭＡＧマルチチャネルコントローラとすることもできる。

【００７２】

アナログノイズ発生器８５６は、位相ロックループ８５８にノイズ信号（上述のような）を供給する。位相ロックループのｘ軸出力は、ヘルムホルツコイル８４６に送られ、例えば２０ｄＢだけが減衰されることが可能である。位相ロックループのｙ軸出力は、信号

スプリッタ８６０により分割される。ｙ軸出力の一部分が、グラジオメータ用に別の入力を用意しているＳＱＵＩＤのノイズ除去コイルに入力される。ｙ軸信号の他の部分は、Ｔｅｋｔｒｏｎｉｘ　ＴＤＳ　３０００ｂのようなフーリエ関数を持つアナログ／デジタルオシロスコープなどのオシロスコープ８６２に入力される。つまり、位相ロックループのｘ軸出力により、ヘルムホルツコイルが駆動され、その反転した形式であるｙ軸出力は分割されＳＱＵＩＤおよびオシロスコープに入力される。したがって、位相ロックループは、信号インバータとして機能する。オシロスコープトレースを使用して、アナログノイズ信号を監視し、例えば、非定常スペクトル成分を発生するのに十分なレベルのノイズが得られる場合を判別する。アナログテープレコーダまたは記録デバイス８６４は、コントローラ８５４に結合されており、デバイスから出力された信号を記録し、これは広帯域（例えば、５０ｋＨｚ）レコーダであるのが好ましい。ＰＣコントローラ８６６は、例えば、ＲＳ　２３２ポートを介してコントローラ８５４とインターフェースするＭＳ　Ｗｉｎｄｏｗｓ（登録商標）ベースのＰＣとすることができる。

【００７３】

図９には、処理ユニットの他の実施形態のブロック図が示されている。デュアル位相ロックイン増幅器(dual phase lock-in amplifier)２０２は、第１の信号（例えば、「ｘ」またはノイズ信号）をコイル７２６、７２８に、第２の信号（例えば、「ｙ」またはノイズ除去信号）を超伝導量子干渉デバイス（ＳＱＵＩＤ）２０６のノイズ除去コイルに供給するように構成されている。増幅器２０２は、外部基準なしでロックするように構成され、Ｐｅｒｋｉｎｓ　Ｅｌｍｅｒモデル７２６５　ＤＳＰロックイン増幅器とすることができる。この増幅器は、初期基準周波数にロックし、その後基準周波数を除去して、自走し「ノイズ」にロックするようにできる、「仮想モード」で動作する。

【００７４】

アナログノイズ発生器２００は、増幅器２０２に電気的に結合されている。発生器２００は、増幅器２０２を介してコイル７２６、７２８でアナログ白色ガウスノイズを発生または誘起するように構成される。例えば、発生器２００は、Ｇｅｎｅｒａｌ　Ｒａｄｉｏ社が製造するモデル１３８０でよい。

【００７５】

インピーダンス変換器(impedance transformer)２０４は、ＳＱＵＩＤ　２０６と増幅器２０２の間に電気的に結合される。インピーダンス変換器２０４は、ＳＱＵＩＤ　２０６と増幅器２０２の間のインピーダンス整合をとるように構成される。

【００７６】

ＳＱＵＩＤ　２０６のノイズ除去の機能(noise cancellation feature)は、オンまたはオフにすることができる。ノイズ除去機能がオンの場合、ＳＱＵＩＤ　２０６は検出された放出からの注入ノイズ成分を除去または無効にすることができる。ノイズ除去を行うには、コイル７２６、７２８への第１の信号は、検出が求められる分子電磁放出よりも２０ｄＢ上のノイズ信号である。このレベルでは、注入ノイズは確率共鳴を通じて分子電磁信号の特性を帯びる。ＳＱＵＩＤ　２０６への第２の信号は、ノイズ除去信号であり、ＳＱＵＩＤ出力のノイズを無効にするのに十分な振幅で第１の信号から反転されたものである（例えば、第１の信号に関して１８０度の位相はずれ）。

【００７７】

ＳＱＵＩＤ　２０６は、低温直接素子ＳＱＵＩＤである。例えば、ＳＱＵＩＤ　２０６は、Ｔｒｉｓｔａｎ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ，Ｉｎｃ製のモデルＬＳＱ／２０　ＬＴＳ　ｄＣ　ＳＱＵＩＤである。別法として、高温または交流ＳＱＵＩＤを使用することもできる。組み合わされたコイル７２２、７２４（例えば、グラジオメータ）およびＳＱＵＩＤ　２０６（ＳＱＵＩＤ／グラジオメータ検出器アセンブリと総称する）は、約５マイクロテスラ／４Ｈｚの磁場測定感度を持つ。コイル７２２、７２４内の誘導電圧が検出され、ＳＱＵＩＤ　２０６により増幅される。ＳＱＵＩＤ　２０６の出力は、おおよそ０．２～０．８マイクロボルトの範囲内の電圧である。

【００７８】

ＳＱＵＩＤ　２０６の出力は、ＳＱＵＩＤコントローラ２０８への入力である。ＳＱＵＩＤコントローラ２０８は、ＳＱＵＩＤ　２０６の動作状態を制御し、さらに検出された信号の条件を設定するように構成される。例えば、ＳＱＵＩＤコントローラ２０８は、Ｔｒｉｓｔａｎ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ，Ｉｎｃ製のｉＭＣ－３０３　ｉＭＡＧマルチチャネルＳＱＵＩＤコントローラである。磁束ロックループは、ＳＱＵＩＤとＳＱＵＩＤコントローラの間に動作するように配置されることが可能である。

【００７９】

ＳＱＵＩＤコントローラ２０８の出力は、増幅器２１０に入力される。増幅器２１０は、０～１００ｄＢの範囲内の利得を得られるように構成されている。おおよそ２０ｄＢの利得は、ノイズ除去ノードがＳＱＵＩＤ　２０６でオンにされている場合に得られる。おおよそ５０ｄＢの利得は、ＳＱＵＩＤ　２０６がノイズ除去機能を実現していない場合に得られる。

【００８０】

増幅された信号は、レコーダまたは格納デバイス２１２に入力される。レコーダ２１２は、アナログ増幅信号をデジタル信号に変換し、デジタル信号を格納するように構成されている。一実施形態では、レコーダ２１２は１Ｈｚ当たり８６００個のデータ点を格納し、２．４６Ｍビット／秒を処理することができる。例えば、レコーダ２１２は、Ｓｏｎｙ製デジタルオーディオテープ（ＤＡＴ）レコーダとすることができる。ＤＡＴレコーダを使用することにより、生信号またはデータセットは、必要に応じて表示または特定の処理のため第三者に送られることが可能である。

【００８１】

ローパスフィルタ２１４は、レコーダ２１２からデジタイズされたデータセットをフィルタ処理する。ローパスフィルタ２１４は、アナログフィルタであり、バターワースフィルタとすることができる。カットオフ周波数は約５０ｋＨｚである。

【００８２】

バンドパスフィルタ２１６は、次に、フィルタ処理されたデータセットをフィルタ処理する。バンドパスフィルタ２１６は、ＤＣから５０ｋＨｚの範囲の帯域幅を持つデジタルフィルタになるように構成される。バンドパスフィルタ２１６は、異なる帯域幅に合わせて調整されることが可能である。

【００８３】

バンドパスフィルタ２１６の出力は、フーリエ変換プロセッサ２１８への入力である。フーリエ変換プロセッサ２１８は、時間領域であるデータセットを周波数領域内のデータセットに変換するように構成されている。フーリエ変換プロセッサ２１８は、高速フーリエ変換（ＦＦＴ）タイプの変換を実行する。

【００８４】

フーリエ変換されたデータセットは、相関および比較プロセッサ２２０への入力である。またレコーダ２１２の出力は、プロセッサ２２０への入力である。プロセッサ２２０は、このデータセットとすでに記録されているデータセットとの相関を求め、閾値を決定し、ノイズ除去を実行する（ノイズ除去がＳＱＵＩＤ　２０６で行われない場合）。プロセッサ２２０の出力は、サンプルの分子低周波電磁放射のスペクトルを表す最終データセットである。

【００８５】

さらに、グラフィカルユーザインターフェース（ＧＵＩ）などのユーザインターフェース（ＵＩ）２２２を少なくともフィルタ２１６およびプロセッサ２２０に接続して信号処理パラメータを指定することもできる。フィルタ２１６、プロセッサ２１８、およびプロセッサ２２０は、ハードウェア、ソフトウェア、またはファームウェアとして実装されることが可能である。例えば、フィルタ２１６およびプロセッサ２１８は、１つまたは複数の半導体チップ内に実装されることが可能である。プロセッサ２２０は、コンピューティングデバイス内にソフトウェアで実装されることが可能である。

【００８６】

この増幅器は、初期基準周波数にロックし、その後基準周波数を除去して、自走し「ノイズ」にロックするようにできる、「仮想モード」で動作する。アナログノイズ発生器（Ｇｅｎｅｒａｌ　Ｒａｄｉｏ社製の真のアナログノイズ発生器により発生）では、ヘルムホルツコイルおよびノイズ除去コイルにそれぞれ、２０ｄＢおよび４５－ｄＢの減衰を必要とする。

【００８７】

ヘルムホルツコイルでは、スイートスポットは、１％の１／１００のバランスで約１立方インチ（１６．３８７０６４ｃｍ$^3$）とすることができる。他の実施形態では、ヘルムホルツコイルは、縦方向に、回転させて（縦のアクセスを中心に）、平行から移動して、パイ型形状に広げることができる。一実施形態では、ＳＱＵＩＤ、グラジオメータ、および駆動変圧器（コントローラ）は、それぞれ、１．８、１．５、および０．３マイクロヘンリの値を持つ。ヘルムホルツコイルは、スイートスポットで１Ａ当たり０．５ガウスの感度を持つことができる。

【００８８】

確率論的応答には約１０から１５マイクロボルトが必要になることがある。これまで、システムでは、ノイズを注入することによりＳＱＵＩＤデバイスの感度を上げていた。ＳＱＵＩＤデバイスの感度は、ノイズがなければ約５フェムトテスラであった。このシステムでは、ノイズを注入し、この確率共鳴応答を使用することにより２５から３５ｄＢほど感度を高めることができており、これは約１５００％の増大に相当する。

【００８９】

システムから信号を受け取って記録した後、メインフレームコンピュータ、スーパーコンピュータ、または高性能コンピュータなどのコンピュータは、カリフォルニア州リッチモンドにあるＳｙｓｔａｔ　ＳｏｆｔｗａｒｅのＡｕｔｏｓｉｇｎａｌソフトウェア製品を採用することなどにより、Ｆｌｅｘｐｒｏソフトウェア製品で後処理をしながら、前処理および後処理の両方を実行する。ＦｌｅｘｐｒｏはＤｅｗｅｔｒｏｎ，Ｉｎｃ．社のデータ（統計）解析ソフトウェアである。このＡｕｔｏｓｉｇｎａｌおよびＦｌｅｘｐｒｏ製品では、以下の式またはオプションが使用可能である。

【００９０】

離散フーリエ変換：

変換

【００９１】

【数１】

$$X_n = \sum_{k=0}^{N=1} e^{\frac{i2\pi kn}{N}}$$

【００９２】

逆変換

【００９３】

【数２】

$$X_k = 1v / \sum_{n=0}^{N=1} X_n e^{\frac{i2\pi kn}{N}}$$

【００９４】

ＦＦＴアルゴリズム：

Ｔｅｍｐｅｒｔｏｎの素因数ＦＦＴを使用したＢｅｓｔ　Ｅｘａｃｔ　Ｎ手法（非特許文献１を参照）。

【００９５】

データテーパリングウィンドウ（Data Tapering Windows（登録商標））：

[cs4 BHarris min] 0.35875-0.48829*cos(2*Pi*i/(n-1))+0.14128*cos(4*Pi*i/(n-1))
-0.01168*(6*Pi*i/(n-1)),i=0.n-1
［矩形］　固定された形状テーパリングは利用できない（オシロスコープ）
大きさ：　sqrt(Re*Re+Im*Im)［Ｒｅ＝実数成分、Ｉｍ＝虚数成分］
振幅：　2.0*sqrt(Re*Re+Im*Im)/n
db,decibels:10.0*log10(Re*Re+Im*Im)
平均レプリケート：
レプリケートは、１ｅ－８の精度の範囲内に収まるＸ値に基づく。

【００９６】

基準減算：
基準信号減算（ベースラインノイズ）は、Ｘ（時間）軸に沿って各点（チャネル）でＹ軸（振幅）に対して実行される。負のＹ値はゼロにされる。

【００９７】

相互相関：
この関数は、総和および積分を使用して相互相関関数を計算する。信号は短時間であるため、相関関数は、直接の乗算および積分を使用して計算される。ソースチャネル（データ系列）の外にある計算に必要な値はすべて、０とみなされる。ｔ＜０となる点も計算する。

【００９８】

フーリエ有意水準：
モンテカルロデータはパラメトリックモデルに当てはめられる。データサイズＮが唯一の係数であれば、１変量ＴａｂｌｅＣｕｒｖｅ　２Ｄパラメトリックモデルが使用される。セグメントサイズおよびオーバーラップがさらに影響要因となるセグメント化されたＦＦＴでは、３変量チェビシェフ多項式が実装される。これらは、Ａｕｔｏｓｉｇｎａｌのもとで選択されたオプションである。個々にデータセットを分析するか、またはまずデータセット１が分析され、次にデータセット１の後の半分、そしてデータセット２の最初の半分、次にデータセット２、次に後の半分というようにオーバーラップして分析されることが可能である。

【００９９】

システム１００によって実行される信号検出および処理の流れ図が図１０に示されている。サンプルを注目している場合、少なくとも４回信号検出またはデータラン(data run)が実行される、つまり、第１回のデータランはサンプルなしで時刻ｔ１に実行され、第２回のデータランはサンプル付きで時刻ｔ２に実行され、第３回のデータランはサンプル付きで時刻ｔ３に実行され、第４回のデータランはサンプルなしで時刻ｔ４に実行される。複数のデータランからデータセットの実行および収集を行うことにより、最終的な（例えば、相関が求められた）データセットの精度が向上する。４回のデータランでは、システム１００のパラメータおよび条件は一定（例えば、温度、増幅度、コイルの位置、ノイズ信号など）に保たれる。

【０１００】

ブロック３００において、適切なサンプル（または第１回または第４回のデータランであれば、サンプルはない）はシステム１００内に置かれる。ノイズが注入されていなければ、所定のサンプルは電磁放射を約０．００１マイクロテスラ以下の振幅でＤＣ～５０ｋＨｚの範囲内で放出する。このような低放射を捕捉するために、白色ガウスノイズがブロック３０１で注入される。

【０１０１】

ブロック３０２において、コイル７２２、７２４により、サンプルのエミッションおよび注入ノイズを表す誘導電圧を検出する。誘導電圧は、データランの持続時間に対する時間の関数として電圧値の連続ストリーム（振幅と位相）を含む。データランは長さ２～２０分とすることができ、したがって、データランに対応するデータセットは時間の関数として２～２０分分の電圧値を含む。

【０１０２】
ブロック３０４において、注入されたノイズは誘導電圧が検出されると除去される。このブロックは、ＳＱＵＩＤ　２０６のノイズ除去機能がオフになっていると省略される。
【０１０３】
ブロック３０６において、データセットの電圧値は、ノイズ除去がブロック３０４で実行されたかどうかに応じて、２０～５０ｄＢだけ増幅される。ブロック３０８で、増幅データセットはアナログデジタル（Ａ／Ｄ）変換を受け、レコーダ２１２内に格納される。デジタイズされたデータセットは、数百万行のデータを含む可能性がある。
【０１０４】
取得されたデータセットが格納された後、ブロック３１０において、サンプルの少なくとも４回のデータランが実行されたか（例えば、少なくとも４つのデータセットを取得したか）をチェックして調べる。所定のサンプルに対する４つのデータセットが得られた場合、ローパスフィルタ処理がブロック３１２で実行される。そうでない場合、次のデータランが開始する（ブロック３００に戻る）。
【０１０５】
デジタイズされたデータセットのローパスフィルタ処理（ブロック３１２）およびバンドパスフィルタ処理（ブロック３１４）の後、データセットはフーリエ変換ブロック３１６で周波数領域に変換される。
【０１０６】
次に、ブロック３１８において、似たデータセットの各データ点での互いの相関関係が求められる。例えば、第１回のデータラン（例えば、ベースラインまたは周囲ノイズデータラン）に対応する第１のデータセットおよび第４回のデータラン（例えば、他のノイズデータラン）に対応する第４のデータセットの互いの相関が求められる。所定の周波数での第１のデータセットの振幅値がその所定の周波数での第４のデータセットの振幅値と同じであれば、その所定の周波数に対する相関値または数は１．０となる。別法として、相関値の範囲は０～１００に設定されることも可能である。そのような相関または比較はまた、第２回および第３回のデータラン（例えば、サンプルデータラン）に対して実行される。取得されたデータセットは格納されているため、それらは、残りのデータランが完了すると後からアクセス可能である。
【０１０７】
ＳＱＵＩＤ　２０６がノイズ除去を行わない場合、所定の閾値レベルがそれぞれの相関データセットに適用され、統計的に無関係な相関値を排除する。データランの長さ（データランが長いほど、取得データの精度は高まる）および他の種類のサンプルに対するサンプルの実際のエミッションスペクトルの可能な類似性に応じて、さまざまな閾値を使用することができる。閾値レベルに加えて、相関の平均をとる。閾値および相関の平均を使用すると、注入ノイズ成分はその結果得られる相関データセット内で非常に小さくなる。
【０１０８】
ノイズ除去がＳＱＵＩＤ　２０６で行われれば、閾値および相関の平均を使用することは不要である。
【０１０９】
２つのサンプルデータセットが相関サンプルデータセットに精緻化され、２つのノイズデータセットが相関ノイズデータセットに精緻化された後、相関ノイズデータセットは相関サンプルデータセットから減算される。その結果得られるデータセットは最終的なデータセット（例えば、サンプルのエミッションスペクトルを表すデータセット）である（ブロック３２０）。
【０１１０】
１Ｈｚ当たり８６００個のデータ点があり得、また最終的なデータセットにはＤＣ～５０ｋＨｚの周波数範囲のデータ点があり得るため、最終的データセットには数億行のデータが含まれる可能性がある。各行のデータは、周波数、振幅、位相、および相関値を含むことができる。

【０１１１】
図１１Ａおよび図１１Ｂでは、サンプルエミッションスペクトルの例が示されている。図１１Ａに示されているフーリエプロット４００は、飽和塩化ナトリウム溶液のサンプルのスペクトルに対応する。図１１Ｂに示されているフーリエプロット５００は、酵素のサンプルのスペクトルに対応する。
【０１１２】
ＩＩＩ．方法および応用
この節では、サンプルの調査を行う上述の装置の使い方およびサンプルの特徴付けおよびサンプル成分の検出を行う装置のさまざまな応用を説明する。また、本発明により、サンプルの特徴付けが可能な低周波数分光分析シグネチャまたはデータセット、および例えば、サンプル分光分析シグネチャを生成する際に使用されるサンプルの時間領域信号も開示される。
【０１１３】
Ａ．サンプルを調査(interrogating a sample)する方法
本発明の方法の目的は、調査対象のサンプルに関係する分光分析情報を生成することである。以下でわかるように、情報は、サンプルについて識別された固有振動数に基づいて、選択された低周波スペクトル範囲内のスペクトルプロット形式、またはサンプルを特徴付ける低周波スペクトル成分を識別するデータセット、またはサンプルまたはサンプル成分の実際の識別とすることができる。
【０１１４】
サンプルは、分子回転、および好ましくは磁場、例えば地球の磁場内での分子回転が低周波電磁放射を発生する効果を有するような双極子モーメントを持つ、原子または分子成分、例えば、イオン化または非イオン化形態、またはプロトン化または非プロトン化形態のイオン塩成分または分子化合物を含む任意の材料とすることができる。サンプルは、通常、液体サンプルであるが、サンプルの少なくとも１つの成分が１つまたは複数の回転自由度を持つ限り、気体または固体または半固体でもよい。通常のサンプルは、水溶性または有機溶液であり、１つまたは複数の溶質成分を有し、溶媒内に溶解されている、注目するサンプル物質である。
【０１１５】
サンプルは、適当な容器、好ましくは観測可能な低周波スペクトル成分がほとんどないパイレックス（登録商標）ガラスなどの容器内に置かれ、その後、この容器は、第ＩＩ節で説明するような装置容器内に配置される。サンプルが装置容器内に配置されると、ガウスノイズ発生器がアクティブ化され、ガウスノイズがサンプル内に注入される。注入されたガウスノイズの振幅（平均振幅）は、非定常複合時間領域信号成分を十分発生できる程度であるのが好ましい。これは、例えば、フーリエ変換機能を備えるオシロスコープを使用し、適当な範囲、例えば２００～８００Ｈｚウィンドウにおいて周波数領域信号を観測することにより実行される。検出可能な周波数成分が最初に観察されると、適当なノイズレベルが選択される。
【０１１６】
ノイズ注入時に、記録デバイスは、プリセットされている時間間隔で検出器からの時間領域電磁信号を記録する。記録間隔は、必要な最終的スペクトル分解に応じて、比較的短くてもよく、例えば、３０～６０秒とするか、または数分以上とすることができる。記録された信号は、適当な信号格納デバイス、例えば、テープまたはハードディスクに格納され、後から、ここで説明する信号処理オペレーションで使用することができる。
【０１１７】
一般に、同じサンプルまたはあまり好ましくないが、同一のサンプルまたは注目する同じサンプル成分を持つサンプルの第２の時間領域信号と記録されているサンプル時間領域信号の相互相関を求めることによりサンプル信号成分を強化することが望ましい。第２の信号の記録時間は、第１の信号の記録時間と同じであるのが好ましい。２つの信号の相互相関は、時間領域内で標準相互相関アルゴリズムを使用して求められる。これにより、ス

プレッドシートまたはスペクトルにより、時間が経過しても持続する両方の信号に共通の信号スペクトル成分、および両方の信号に共通のスペクトル成分間の関係を測定する各成分に対する相関値を識別する。

【０１１８】

信号相互相関により得られたスペクトル分解能の向上は、図１２Ａと図１２Ｂ、および図１３Ａと１３Ｂで見られる。これらの図は、周波数領域内の第１の時間依存信号の高速フーリエ変換（図１２Ａおよび図１３Ａ）または第１および第２の相互相関周波数領域スペクトル（上記のスプレッドシート）の高速フーリエ変換（図１２Ｂおよび図１３Ｂ）であり、周波数領域と５００～５３０Ｈｚのスペクトル範囲内のスペクトル成分がグラフになっている。

【０１１９】

ＮａＣｌサンプルについて図１２Ａと図１２Ｂを比較すると、相互相関信号処理を行うと、信号対ノイズ比が著しく向上し、ピークが５２２．５Ｈｚであるサンプル特有のスペクトル成分がより詳しく明らかにされ、さらに著しく精緻化されたピーク位置を出力することがわかる。類似の（および例の）結果は、アルキルエーテルサルフェートのサンプルについて観察されており、５００～５３０Ｈｚ範囲のスペクトル特徴は非相関信号と相関信号についてそれぞれ図１３Ａと図１３Ｂに示されている。ＮａＣｌサンプルの場合と同様、相関信号から導かれるスペクトルによって、かなり低い信号対ノイズ比が得られ、またサンプル特有のスペクトル成分に関するかなりの詳細と情報も得られる。従来のように信号相関が適用され、周波数および位相（周波数と振幅ではなく）に関係するスプレッドシートを出力することができる。

【０１２０】

上からの相関時間領域スペクトルは、高速フーリエ変換をスペクトルに適用することにより周波数領域にプロットされ、そこではスペクトル相関値はｙ軸に振幅として表される。プロットは、ＤＣ～５０ｋＨｚの周波数範囲、好ましくはＤＣ～６．５ｋＨｚの範囲内である。以下でわかるように、多くのサンプルの主要なスペクトル特徴は、１００～１５００Ｈｚの範囲内、特に５００～５５０Ｈｚの範囲内に見られ、したがって、生成されるスペクトルは、それに応じて、例えば５００～５３０Ｈｚの範囲に制限されることが可能である。ＦＴＴは、よく知られているＦＴＴアルゴリズムにより実行される。相関時間領域信号もまた、あるいは別法として、位相領域または振幅または大きさ領域の信号に変換され、サンプルスペクトルの位相または振幅成分に関係する信号情報を抽出することができる。

【０１２１】

相互相関またはＦＦＴステップにより周波数領域スペクトルが生成されると、調査対象のサンプルに特有な１つまたは複数の低周波信号成分を識別するためにスペクトルが使用される。このステップは、直接の表示からユーザによって、またはスペクトルのコンピュータ分析により、実行されることが可能である。

【０１２２】

図１４Ａ～図１４Ｆは、脱イオン水のサンプル（図１４Ａ）、飽和ＮａＣｌ溶液（図１４Ｂ）、脱イオン水の１％ＮａＣｌ（図１４Ｃ）、飽和ＮａＢｒ（図１４Ｄ）、アルキルエーテルサルフェート（図１４Ｅ）、および空のサンプル容器（図１４Ｆ）に対するスペクトル特徴を示しており、すべて約５００～５３０のスペクトル範囲にある。周知のように、各サンプルは、きちんと定義された周波数の１つまたは複数のピークにより特徴付けられる独特のスペクトル成分を持つ。

【０１２３】

Ｂ．サンプルの特徴付け

本発明の他の態様によれば、上記の方法は、物質の低周波シグネチャ信号としてここでは呼ばれる、所定のサンプルの低周波スペクトル成分のデータセットを生成するために使用される。

【０１２４】

上の複数のサンプルについて示されている５００～５３０のスペクトル範囲は、さまざまなサンプルで顕著なスペクトル特徴を持つことを説明するために選択された。サンプルのスペクトル周波数成分のより完全なデータセットを得るために、より広い周波数範囲、例えば１００～１５００Ｈｚにわたるスペクトル成分が決定されるべきである。一態様では、本発明は、所定のサンプル物質、例えば、溶媒、気体、または溶液の溶質成分に関連するスペクトル成分のデータセットを含む。データセットは、例えば、１００～１５００Ｈｚ範囲のサンプルの低周波スペクトル成分のリストを含み、そのスペクトル相互相関には背景スペクトルノイズよりも上の選択された統計的尺度、またはサンプルに特有のそれらの成分のうち選択されたものを持つ。

【０１２５】

所定のサンプルに関する低周波データセットを生成するうえで、さまざまな信号分析方法が使用されることが可能である。一方法例では、相互相関サンプル信号スペクトルは、相互相関ノイズ（サンプルなし）信号と比較される。このアルゴリズムは、次に、相互相関サンプルスペクトルおよび相互相関ノイズスペクトル間で増分値、例えば、０．１Ｈｚ間隔で進み、各周波数点での相関値を見て、その点でのサンプル相関からノイズ相関を減算し、補正された相関値の周波数のグラフを得る。これらの値は、特定のサンプルに相対的であり、例えば、ノイズ成分の相対的振幅に依存する。

【０１２６】

一般に、（そのサンプル内の他の値に相対的に）より高い相関値を持つ周波数成分は、同じサンプルを何回調査しても持続する（観察される）傾向がある。持続するのを識別するために、２つまたはそれ以上のサンプルセットでそのサンプルについて観察された周波数成分は、上記のようにそれぞれ得られ、比較されて、２つの（または利用可能であればそれ以上の）セット内に見られるもののみ、そのサンプルに対するデータセットの有効な成分としてみなされる。以下の表では、複数のサンプルに対するデータセット（テーブル内で識別されている）は、単一のサンプル調査から決定された相関とともに与えられる。イタリック体で示される値（通常は、より小さな相関値を持つ）は、同じサンプル物質からの複数のデータセット内で持続することは見られなかった。

【０１２７】

したがって、例えば、表１の中の飽和ＮａＣｌサンプルについては、５２２．５８、５２３．１２、５２３．４７、および５２３．８５Ｈｚのスペクトル成分はサンプル同士で相関があり、周波数範囲５００～５３０Ｈｚでサンプルに対しデータセットを形成する。データセットの追加メンバは、拡大された周波数範囲に含められることが可能である。

【０１２８】

同様に、表３のアミノ酸サンプルについては、データセットは、約２５０～１４００Ｈｚの周波数範囲内の２６２．９３、２５７．８１、２５７．２３、５３６．６８、４４８．０５、５３１．３７、５２８．８０、５９３．４４、５８８．６８、５８３．７４、５７８．６１、７６９．５９、および７４４．１４での成分を含む。ＮａＣｌに関してアミノ酸サンプルのスペクトル組成が大きいほど、一部は、サンプル分子の複雑さが増すことを反映するものと思われる。

【０１２９】

【表１】

表１

| ノイズ反転↓ | NaCl (Sat) | | NaCl (1%) | | NaBr (Sat) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 周波数／相関 | | 周波数／相関 | | 周波数／相関 | |
| | √ | A | √ | A | √ | A |
| | 522.58 | .3762 | 521.12 | 1.4161 | 520.57 | 2.0847 |
| | 523.12 | .1732 | 521.48 | 1.4100 | 519.84 | 2.0704 |
| | 523.47 | .1235 | 515.99 | 1.3865 | 509.37 | 2.0304 |
| | 523.85 | .1021 | 520.75 | 1.3641 | 513.45 | 2.0155 |
| | 507.38 | .0832 | 514.34 | 1.3735 | 516.35 | 1.9950 |
| | 524.43 | .0768 | 525.86 | 1.3440 | 519.46 | 1.9950 |
| | 512.71 | .0753 | 523.70 | 1.3400 | 518.33 | 1.9929 |
| | --- | --- | 526.61 | 1.3364 | 522.78 | 1.9635 |

【０１３０】

【表２】

表２

| ノイズ反転↓ | DI水 | | アルキルエーテルサルフェート | | ノイズ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 周波数／相関 | | 周波数／相関 | | 周波数／相関 | |
| | √ | A | √ | A | √ | A |
| | 521.12 | 1.5324 | 517.81 | .3376 | 514.34 | .0734 |
| | 521.67 | 1.0818 | 518.50 | .3375 | 513.79 | .0432 |
| | 520.20 | 1.0630 | 517.08 | .2776 | 506.28 | .0326 |
| | 511.23 | 1.0502 | 515.46 | .2749 | 512.70 | .0277 |
| | 515.44 | 1.0457 | 518.37 | .2508 | 522.58 | .0220 |
| | 513.06 | 1.0451 | 519.47 | .2425 | 525.15 | .0177 |
| | 525.51 | 1.0371 | 515.44 | .2400 | 516.36 | .0149 |
| | 520.75 | 1.0301 | 519.84 | .2383 | 523.13 | .0140 |

【０１３１】

【表３】

表３

| スペクトル番号 | 周波数（Hz） | 相関係数 |
|---|---|---|
| 1 | 262.93 | .139 |
| 2 | 340.39 | .134 |
| 3 | 257.81 | .126 |
| 4 | 357.23 | .114 |
| 5 | 417.48 | .110 |
| 6 | 536.68 | .101 |
| 7 | 448.05 | .096 |
| 8 | 531..37 | .096 |
| 9 | 528.80 | .077 |
| 10 | 593.44 | .071 |
| 11 | 588.68 | .065 |
| 12 | 583.74 | .058 |
| 13 | 1408.99 | .052 |
| 14 | 840.08 | .050 |
| 15 | 1393.99 | .048 |
| 16 | 578.61 | .045 |
| 17 | 1348.99 | .044 |
| 18 | 769.59 | .042 |
| 19 | 1042.96 | .042 |
| 20 | 1238.52 | .042 |
| 21 | 1472.16 | .042 |
| 22 | 1062.92 | .041 |
| 23 | 1281.73 | .041 |
| 24 | 744.14 | .039 |

【０１３２】

上記のデータは、単純な分子サンプルおよびより複雑な分子サンプルが特有の低周波スペクトル成分に関して特徴付けられることを示している。また所定のサンプル物質に関連付けられているデータセットは（表に示されているように）スペクトル成分の関連する相関値をも含むことができる。データセットは、例えば、未知のサンプル内の成分を識別する場合および／またはサンプル内の物質の相対的濃度を推定する際に使用されることが可能である。サンプル内の低濃度成分を識別する方法の使用法については、次の節で説明する。

【０１３３】

Ｃ．サンプル内の成分の識別

未知の汚染物質を含む液体サンプル、または検出することが望まれる汚染物質を保持または担持することが可能な他のサンプルなど、複数成分サンプル物質内に存在する、サンプル成分、例えば微量汚染物質を検出することが望ましい場合が多い。

【０１３４】

本発明の他の態様によるサンプルの成分を検出する分析方法は、（ｉ）ＤＣから５０ｋＨｚまでの間の選択された周波数範囲内の、（ｉｉ）スペクトル相互相関が上述のように背景スペクトルノイズよりも高い選択された統計的尺度を持つサンプルの低周波サンプル

スペクトル成分を第１に識別することを含む。

【０１３５】

その後、サンプルスペクトル成分は、サンプル内に存在することが疑われる知られている化合物の固有低周波スペクトル成分と比較される。通常の例では、サンプル成分は、サンプル内にあることが疑われる、検出されることを望んでいる成分のそれぞれのデータセットに対して比較される。成分、例えば化合物は、その固有低周波スペクトル成分が知られているサンプルの１つまたは複数の低周波スペクトル成分に対応する場合にサンプル内に存在していると識別される。

【０１３６】

図１５Ａ～図１５Ｆのセットに示されているように、化合物（アミノ酸）の検出は、非常に低いレベル、例えば、１０億分の１以下の範囲で実行することができる。特に、希釈度が１：１０００００００００００ｗ／ｖであっても、約５３１Ｈｚでの固有スペクトル成分が観察される。これらの図は、信号振幅、対応するスペクトル成分相関が化合物の希釈度が上がるとともに減少することを示している。しかし、低濃度での信号振幅の損失は、記録時間を、この例では、最初の図のグループの５０秒から最も希釈されているサンプル（図１５Ｆ）の４．２５分まで延長することにより補正されることが可能である。

【０１３７】

上記の例のように、スペクトル成分振幅が濃度の低下とともに減少する場合、その化合物に対するデータセットはさらに濃度依存性振幅情報も含むと仮定すると、化合物の量は信号振幅に基づいて推定されることが可能である。

【０１３８】

また、場合によっては、固有スペクトル成分の周波数は濃度の変化とともにシステマティックに３Ｈｚ程度シフトすることがあることが観察されている。このような化合物では、サンプル内に存在する物質の量は、スペクトル成分の１つまたは複数における振幅および／または周波数シフトの変化により推定されることが可能である。濃度依存性周波数シフトを示す物質に関して、その化合物に対するデータセットが濃度依存性周波数だけでなく特定の成分に対する濃度依存性振幅を含むことは理解されるであろう。

【０１３９】

Ｄ．時間領域信号

さらに他の態様では、本発明は対象物質に関連する時間領域信号を含む。時間領域信号、およびその発生方法については、すでに上で説明した。簡単に言うと、信号は、注目するサンプルを、磁気シールドおよび電磁シールドの両方を備えた容器内に配置し、ガウスノイズをサンプル内に注入し、注入されたガウスノイズ上に重畳されたサンプル源放射からなる電磁時間領域信号を記録することにより発生される。

【０１４０】

この信号は、スペクトル成分データセットが物質の特徴付けに使用されるのと同様に、サンプルを特徴付けるために使用されることが可能である。別法として、信号は、対象物質に関連するスペクトル成分の低周波信号シグネチャを生成するために使用されることが可能である。信号シグネチャは、上でも説明されているように、（ｉ）記録された時間領域信号と同じサンプルまたは類似のサンプルから別に記録された第２の時間領域信号との相互相関を求めることにより、生成されることが可能であり、これにより、ＤＣから５０ｋＨｚまでの周波数範囲内の周波数領域スペクトルを出力することができる。

【０１４１】

上記のことから、本明細書では例示を目的に本発明の特定の実施形態が説明されているが、本発明の精神と範囲を逸脱することなくさまざまな修正が加えられることは理解されるであろう。したがって、本発明は付属の請求項で規定されている場合を除き制限されない。

【図面の簡単な説明】

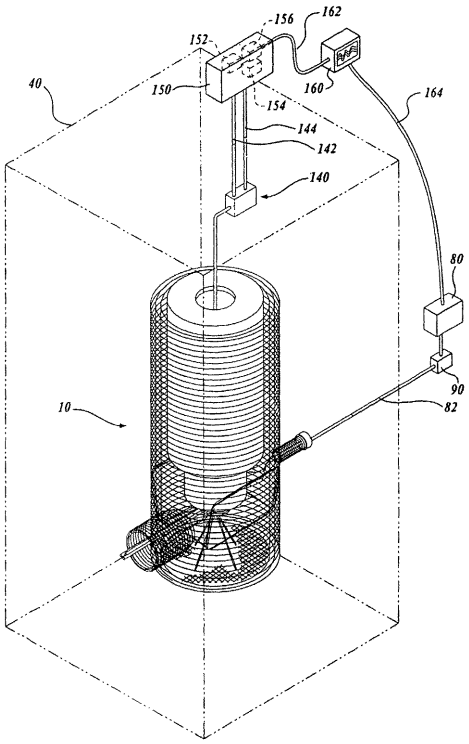
【０１４２】

【図１】本発明の一実施形態により形成された分子電磁シグナリング検出装置の一実施形

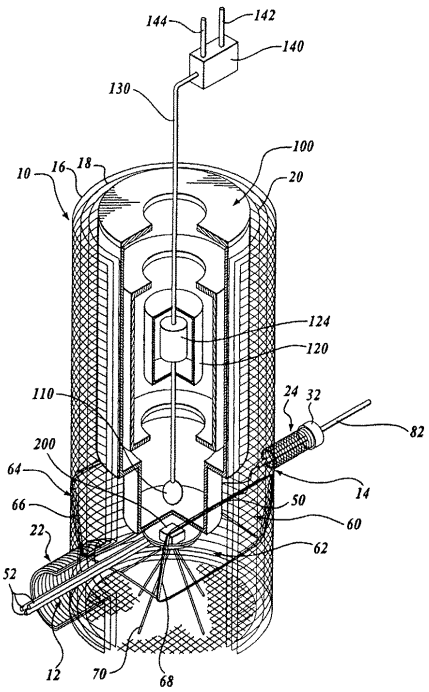
態を示す等角投影図である。
【図２】図１に示されているファラデーケージとその内容の拡大詳細図である。
【図３】図１および図２に示されている減衰チューブの１つの拡大断面図である。
【図４】図２に示されているファラデーケージとその内容の断面図である。
【図５】図１ないし図４に示されている本発明の他の実施形態を示す断面図である。
【図６】本明細書で説明されているヘルムホルツ変圧器のコイルを支えるフレームの拡大詳細図である。
【図７】他の電磁放射検出システムを示す図である。
【図８】上述した各図の検出システムに含まれる処理ユニットを示す図である。
【図９】図８とは別の処理ユニットを示す図である。
【図１０】本システムによって実行される信号検出および処理を示す流れ図である。
【図１１Ａ】第１のサンプルのエミッションを表すスペクトルプロット図である。
【図１１Ｂ】第２のサンプルのエミッションを表すスペクトルプロット図である。
【図１２Ａ】非相関時間領域サンプル信号をフーリエ変換することにより生成される、飽和ＮａＣｌのサンプルにおける、５００～５３０Ｈｚの範囲のスペクトル領域内のスペクトルプロット図である。
【図１２Ｂ】相互相関サンプルスペクトルをフーリエ変換することにより生成される、飽和ＮａＣｌのサンプルにおける、５００～５３０Ｈｚの範囲のスペクトル領域内のスペクトルプロット図である。
【図１３Ａ】非相関時間領域サンプル信号をフーリエ変換することにより生成される、アルキルエーテルサルフェートのサンプルにおける、５００～５３０Ｈｚの範囲のスペクトル領域内のスペクトルプロット図である。
【図１３Ｂ】相互相関サンプルスペクトルをフーリエ変換することにより生成される、アルキルエーテルサルフェートのサンプルにおける、５００～５３０Ｈｚの範囲のスペクトル領域内のスペクトルプロット図である。
【図１４Ａ】脱イオン水のサンプルに対する、５００～５３０Ｈｚの範囲のスペクトル領域におけるスペクトルプロット図である。
【図１４Ｂ】飽和ＮａＣｌ溶液に対する、５００～５３０Ｈｚの範囲のスペクトル領域におけるスペクトルプロット図である。
【図１４Ｃ】脱イオン水の１％ＮａＣｌの溶液に対する、５００～５３０Ｈｚの範囲のスペクトル領域におけるスペクトルプロット図である。
【図１４Ｄ】飽和ＮａＢｒサンプルに対する、５００～５３０Ｈｚの範囲のスペクトル領域におけるスペクトルプロット図である。
【図１４Ｅ】脱イオン水中のアルキルエーテルサルフェートに対する、５００～５３０Ｈｚの範囲のスペクトル領域におけるスペクトルプロット図である。
【図１４Ｆ】サンプルなしに対する、５００～５３０Ｈｚの範囲のスペクトル領域におけるスペクトルプロット図である。
【図１５Ａ】１：１００重量／体積溶液にて５０秒の記録と４０分の相関で生成された、アミノ酸のサンプルの５００～５３５Ｈｚの範囲のスペクトル領域内のスペクトルプロット図である。
【図１５Ｂ】重量／体積希釈率が１：１００００であり、スペクトルが５０秒の記録と４０分の相関で生成された、アミノ酸のサンプルの５００～５３５Ｈｚの範囲のスペクトル領域内におけるスペクトルプロット図である。
【図１５Ｃ】重量／体積希釈率が１：１０００００であり、スペクトルが５０秒の記録と４０分の相関で生成された、アミノ酸のサンプルの５００～５３５Ｈｚの範囲のスペクトル領域内におけるスペクトルプロット図である。
【図１５Ｄ】重量／体積希釈率が１：１０００００００であり、スペクトルが５０秒の記録と４０分の相関で生成された、アミノ酸のサンプルの５００～５３５Ｈｚの範囲のスペクトル領域内におけるスペクトルプロット図である。
【図１５Ｅ】重量／体積希釈率が１：１０００００００００であり、スペクトルが５０

秒の記録と４０分の相関で生成された、アミノ酸のサンプルの５００～５３５Ｈｚの範囲のスペクトル領域内におけるスペクトルプロット図である。
【図１５Ｆ】重量／体積希釈率が１：１０００００００００００であり、スペクトルが４：２５分の記録、１２時間の相関で生成された、アミノ酸のサンプルの５００～５３５Ｈｚの範囲のスペクトル領域内におけるスペクトルプロット図である。

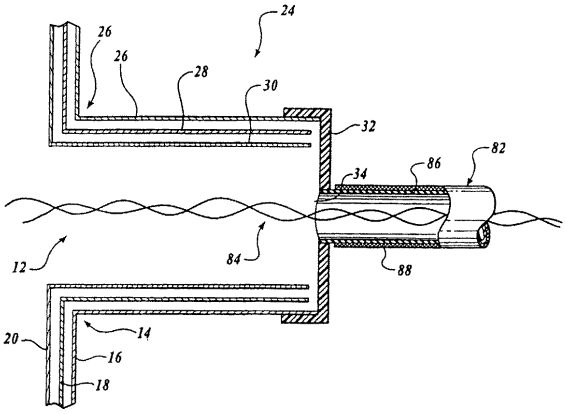
【図１】



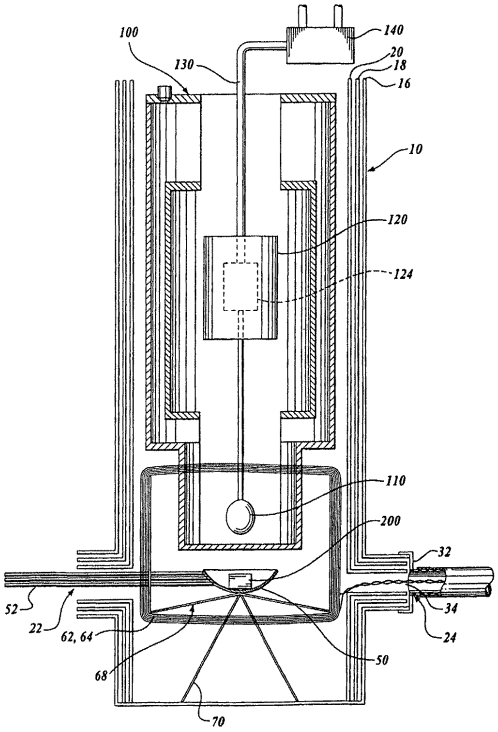

【図２】



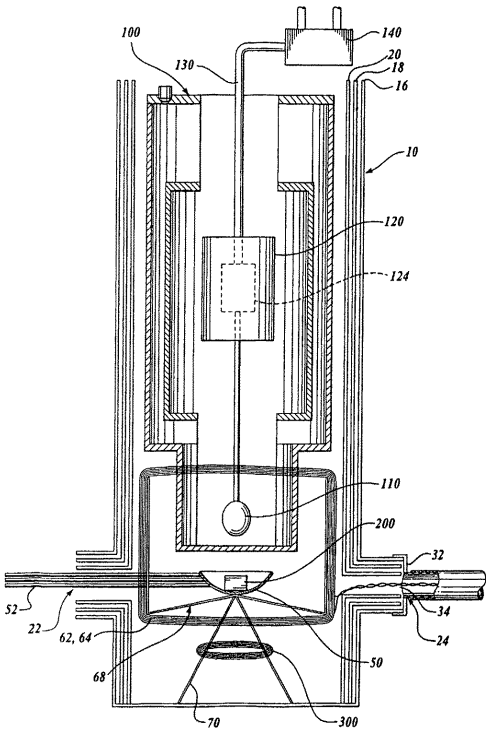
【図３】


24
26
26
28
30
32
34
86
82
84
88
12
20
14
16
18

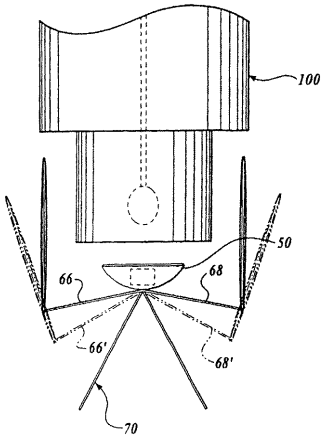
【図４】


100
130
140
20
18
16
10
120
124
110
200
32
52
22
62, 64
68
50
34
24
70

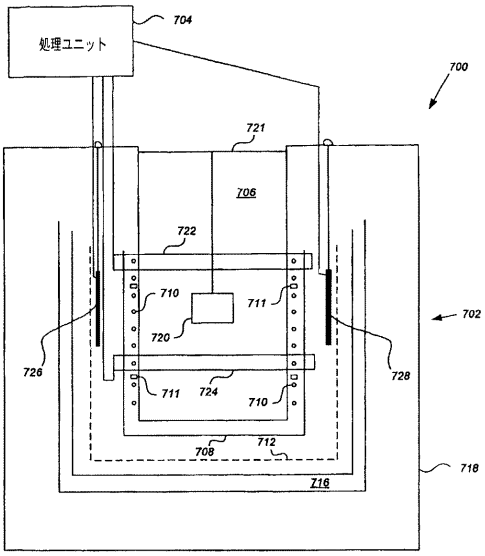
【図５】


100
130
140
20
18
16
10
120
124
110
200
32
52
22
62, 64
68
50
34
24
70
300

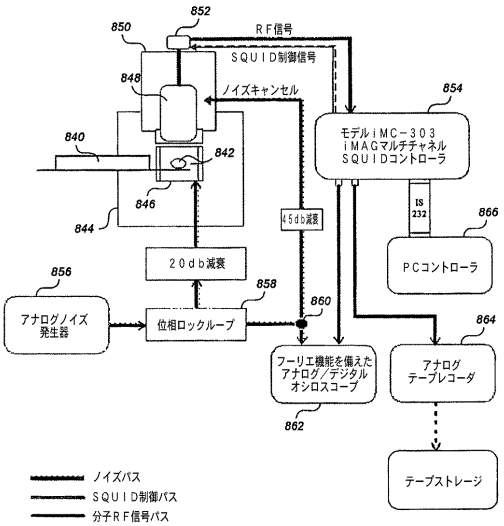
【図６】


100
50
66
68
66'
68'
70

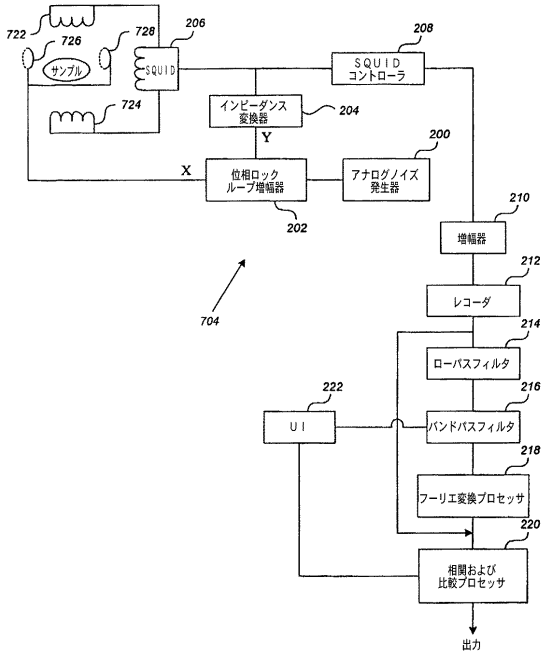
【図７】


処理ユニット
704
700
721
706
722
710
711
720
726
728
724
712
708
716
718
702

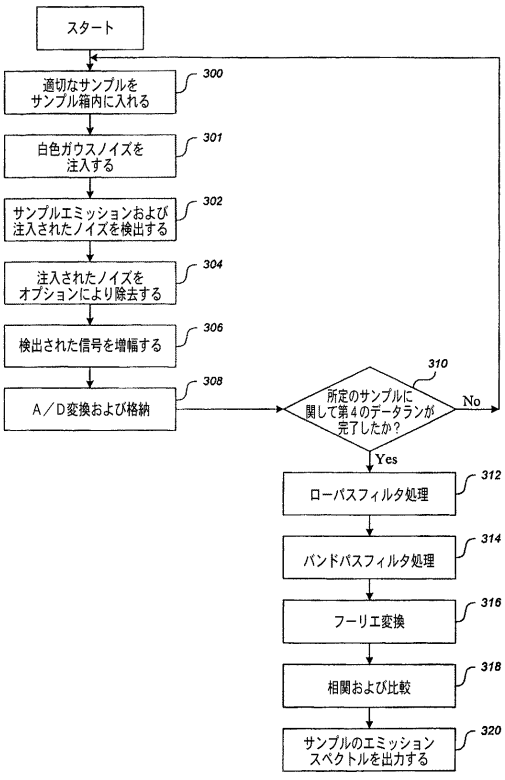
【図８】


852
850
RF信号
SQUID制御信号
848
ノイズキャンセル
854
モデルiMC-303
iMAGマルチチャネル
SQUIDコントローラ
840
842
846
844
45db減衰
RS 232
866
PCコントローラ
20db減衰
856
858
860
アナログノイズ
発生器
位相ロックループ
フーリエ機能を備えた
アナログ/デジタル
オシロスコープ
862
アナログ
テープレコーダ
864
テープストレージ
ノイズパス
SQUID制御パス
分子RF信号パス

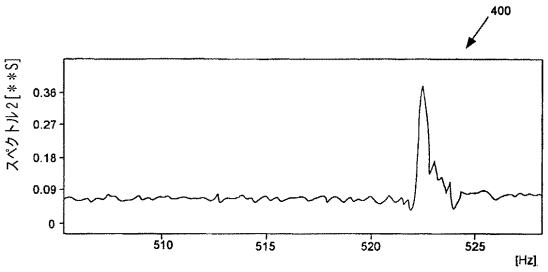
【図９】


722
726
728
206
208
サンプル
SQUID
SQUID
コントローラ
724
インピーダンス
変換器
204
Y
200
X
位相ロック
ループ増幅器
アナログノイズ
発生器
202
210
増幅器
704
212
レコーダ
214
ローパスフィルタ
222
216
UI
バンドパスフィルタ
218
フーリエ変換プロセッサ
220
相関および
比較プロセッサ
出力

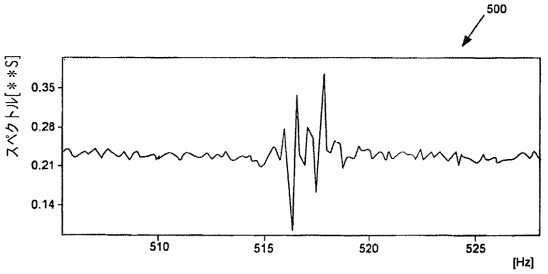
【図１０】


スタート
適切なサンプルを
サンプル箱内に入れる
300
白色ガウスノイズを
注入する
301
サンプルエミッションおよび
注入されたノイズを検出する
302
注入されたノイズを
オプションにより除去する
304
検出された信号を増幅する
306
A/D変換および格納
308
310
所定のサンプルに
関して第4のデータランが
完了したか?
No
Yes
ローパスフィルタ処理
312
バンドパスフィルタ処理
314
フーリエ変換
316
相関および比較
318
サンプルのエミッション
スペクトルを出力する
320

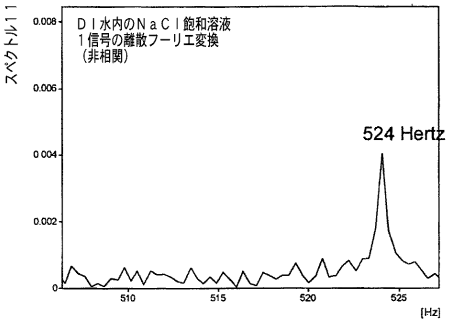
【図１１Ａ】



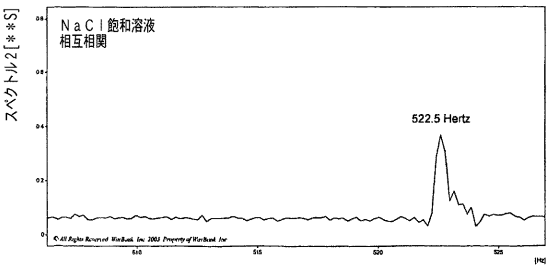

【図１１Ｂ】



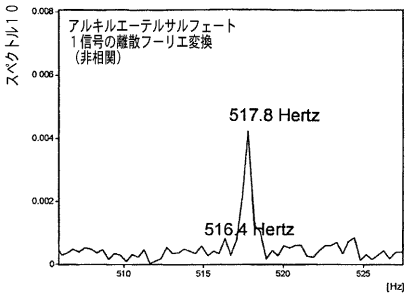

【図１２Ａ】



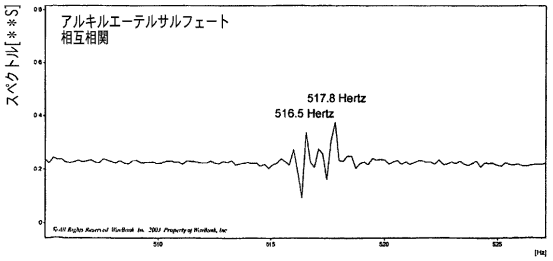

【図１２Ｂ】



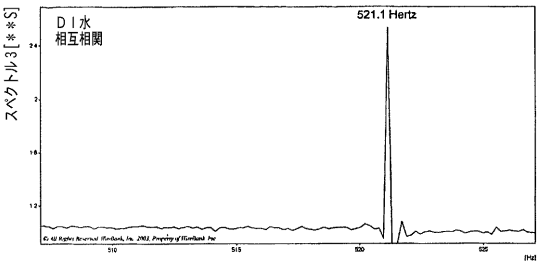

【図１３Ａ】



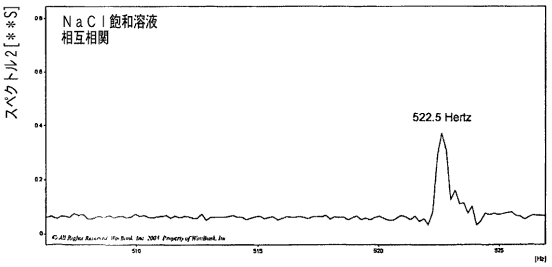

【図１３Ｂ】



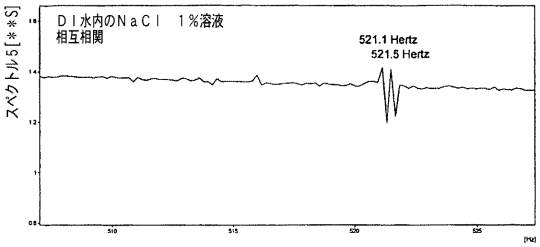

【図１４Ａ】



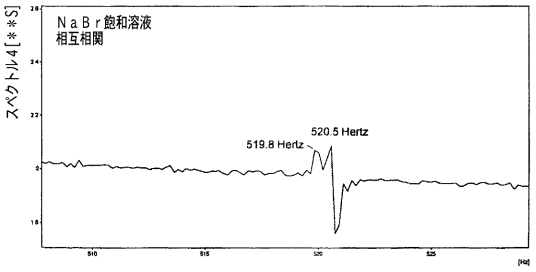

【図１４Ｂ】



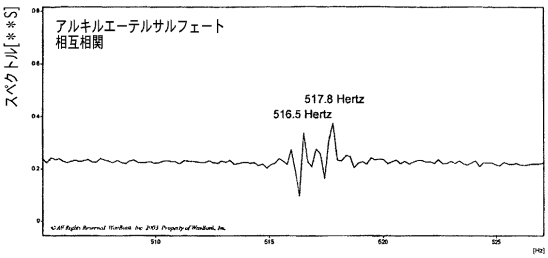
【図１４Ｃ】



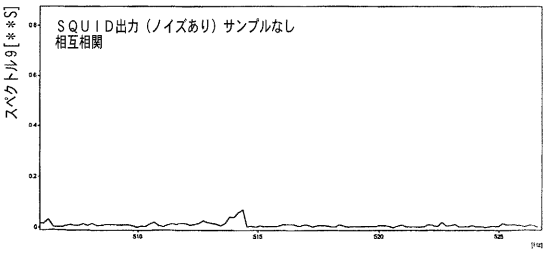

【図１４Ｄ】



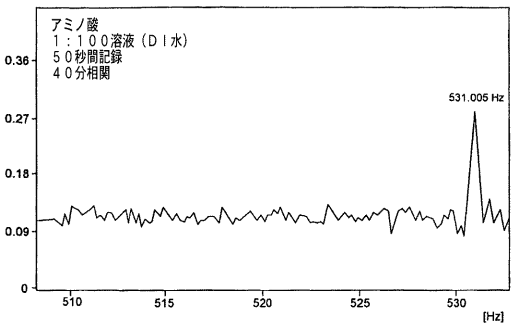

【図１４Ｅ】



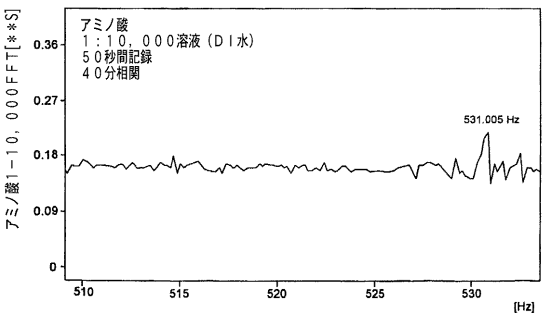

【図１４Ｆ】



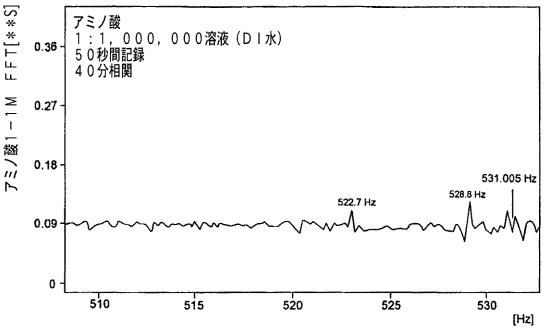

【図１５Ａ】



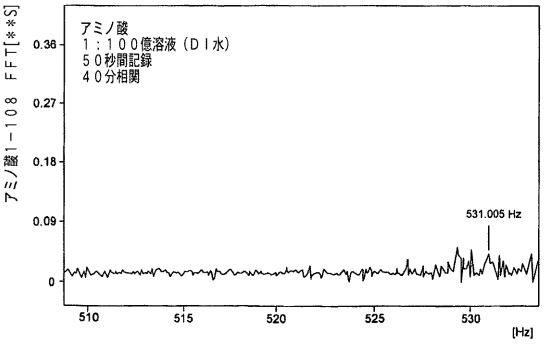

【図１５Ｂ】



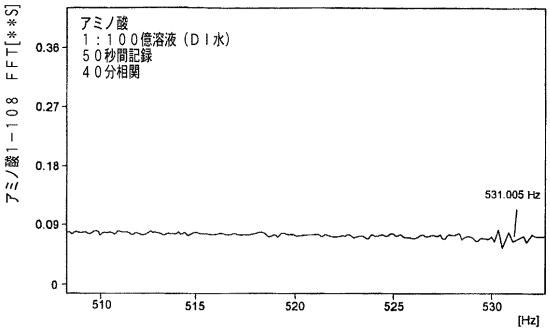

【図１５Ｃ】



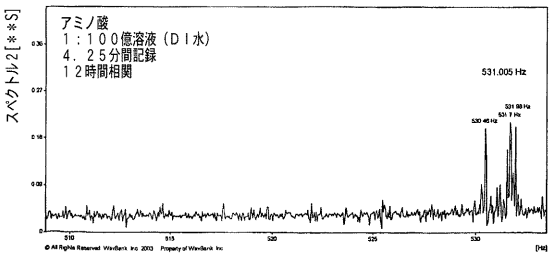

【図１５Ｄ】



【図１５Ｅ】


アミノ酸
１：１００億溶液（ＤＩ水）
５０秒間記録
４０分相関
アミノ酸1−108 FFT[＊＊S]
0.36
0.27
0.18
0.09
0
531.005 Hz
510
515
520
525
530
[Hz]

【図１５Ｆ】


アミノ酸
１：１００億溶液（ＤＩ水）
４．２５分間記録
１２時間相関
スペクトル2[＊＊S]
531.005 Hz
530.495 Hz
531.99 Hz
531.7 Hz
510
515
520
525
530
[Hz]

フロントページの続き

(72)発明者　ベネット　エム．バターズ
アメリカ合衆国　９８５０３　ワシントン州　レーシー　スティクス　ドライブ　３４２１
(72)発明者　リサ　シー．バターズ
アメリカ合衆国　９８２６０　ワシントン州　ラングリー　ファースト　ストリート　４０９

審査官　田中　洋介

(56)参考文献　特開平０４－２３２８１８（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１５９６２２（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１１８７６８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０９７９１５（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１０１７８２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２３９２６７（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０５５０４１（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１３９８１５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３３０５９３（ＪＰ，Ａ）
特公平０３－０４０８２６（ＪＰ，Ｂ２）
特表平０８－５０３０７５（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５２３８２４（ＪＰ，Ａ）
特表２００６－５０８３２８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G01N 27/72-27/90
JSTPlus/JST7580(JDreamII)