

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3892977号

(P3892977)

(45) 発行日 平成19年3月14日(2007.3.14)

(24) 登録日 平成18年12月15日(2006.12.15)

(51) Int. Cl.

G O 1 R 33/60 (2006.01)

F I

G O 1 N 24/10 5 2 O B

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平10-232479	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成10年8月19日(1998.8.19)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2000-65910(P2000-65910A)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(43) 公開日	平成12年3月3日(2000.3.3)	(74) 代理人	100107010
審査請求日	平成16年8月23日(2004.8.23)		弁理士 橋爪 健
		(72) 発明者	小野 光弘
			山形県米沢市遠山町2282番地の17
		(72) 発明者	平田 拓
			山形県米沢市東2丁目7-139山形大学
			職員宿舎316号
		(72) 発明者	下山 雄平
			北海道函館市花園町14番502-207
		審査官	田中 洋介
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気共鳴測定装置及び測定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

変調信号により周波数変調された変調波を発振する発振器と、

内部又は近傍に試料を有し、前記発振器からの変調波に追従して共振周波数を変化させるように、変調信号により共振周波数を可変とする共振器を備え、

前記共振器内の試料に前記発振器からの変調波を与え、試料に印加される磁界又は変調波の搬送波周波数を掃引することにより、前記発振器からの変調波と前記共振器からの反射波とに基づいて検波出力を求めるようにした磁気共鳴測定装置。

【請求項2】

変調信号により周波数変調された変調波を発振する発振器と、

内部又は近傍に試料を有し、変調信号により共振周波数を可変とする共振器と、

前記発振器からの変調波に追従して前記共振器の共振周波数を変化させるように、前記発振器及び前記共振器に変調信号を供給する変調信号コントローラと、

前記試料に直流磁界を印加する直流磁界用コイルと、

前記発振器から出力された変調波を主変調波及び参照変調波に分岐する分配器と、

前記分配器により分岐された主変調波を前記共振器に供給する主変調波供給部と、

前記共振器から反射された反射波を検出する反射波検出部と、

前記反射波検出部により検出された反射波と前記参照変調波とに基づいて検波を行うミキサを備え、

前記共振器内の試料に前記発振器からの変調波を与え、試料に印加される磁界又は変調

10

20

波の搬送波周波数を掃引することにより、前記発振器からの変調波と前記共振器からの反射波とに基づいて検波出力を求めるようにした磁気共鳴測定装置。

【請求項 3】

変調信号が入力され、検波出力に基づいて変調周波数成分を抽出することにより、電子スピン共鳴信号又は核磁気共鳴信号を出力するロックインアンプをさらに備えた請求項 1 又は 2 に記載の磁気共鳴測定装置。

【請求項 4】

試料に与えられる直流磁界を掃引することにより、前記ロックインアンプから出力された電子スピン共鳴信号に基づいて、電子スピン共鳴又は核磁気共鳴を測定する計測処理部をさらに備えた請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の磁気共鳴測定装置。

10

【請求項 5】

前記共振器に入力される変調信号を増幅するアンプをさらに備えた請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の磁気共鳴測定装置。

【請求項 6】

前記発振器からの変調波は、ラジオ波から準光学及び光学領域までの周波数のいずれかの周波数を用いたことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の磁気共鳴測定装置。

【請求項 7】

共振器の内部又は近傍に試料を配置し、
変調信号に追従して共振器の共振周波数を可変とし、
変調信号により周波数変調された変調波を発振し、
試料に変調波を与え、
試料に印加される磁界又は変調波の搬送波周波数を掃引し、
変調波と共振器からの反射波とに基づいて電子スピン共鳴又は核磁気共鳴を測定するようにした磁気共鳴測定方法。

20

【請求項 8】

変調信号により周波数変調された変調波を発振し、
変調波を主変調波及び参照変調波に分岐し、
発振された変調波又は主変調波に追従して共振周波数を可変とした共振器の内部又は近傍に試料を配置し、
試料に印加する磁界又は変調波の搬送波周波数を掃引し、
分岐された主変調波を試料に導き、
共振器から反射された反射波と参照波とに基づいて検波出力を求め、
検波出力に基づいて電子スピン共鳴又は核磁気共鳴を測定するようにした磁気共鳴測定方法。

30

【請求項 9】

変調信号が入力され、検波出力に基づいて変調周波数成分を抽出することにより、電子スピン共鳴信号又は核磁気共鳴を出力するようにした請求項 8 に記載の磁気共鳴測定方法。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気共鳴測定装置及び測定方法及び共振器に係り、特に、周波数変調を用いて高感度に電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance : ESR) 又は核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance : NMR) を測定する磁気共鳴測定装置及び測定方法、及び、主に磁気共鳴測定に用いることのできる共振器に関する。磁気共鳴には、ESR と NMR を含む。ESR は、電子のスピンが示すもので、主にマイクロ波等の高い周波数 (例えば 10 GHz 等) で、弱い磁束密度 (例えば 0.3 T 程度等) でおこる。これに対し、NMR は、原子核のスピンが示すもので、主に低い周波数 (例えば 30 MHz 等) で、強い磁束密度 (例えば数 T 程度等) でおこる。以下の説明では、一例として、ESR を中心に説明す

50

るが、これら ESR と NMR は物理現象としては同様のものであるので、本発明は、これら両者に適用することができる。

【0002】

【従来の技術】

一般に、ESR 法は、電子が有する磁気モーメントの運動を利用して、フリーラジカルのような不対電子をもつ原子や分子について測定する方法である。通常、電子は、原子又は分子軌道に対をなして含まれるが、遷移金属イオンやラジカルでは、それらの軌道に例えば 1 個の電子のみが存在する場合がある。このような電子を不対電子という。ESR の応用分野は、化学、物理学、生物学、医学及び薬学等のように広範囲にわたる。最近、生体

に自然発生するフリーラジカル（不対電子をもつ分子）が、癌や老化等に関係している

のではないかと言われ、医学及び薬学などの分野で話題になっている。フリーラジカルは、化学反応性が高いため、ESR はこれを非破壊的に測定する現在唯一の有効な方法である。

10

【0003】

ESR 装置には、主に、パルス ESR 法と連続波 ESR 法（Continuous Wave - ESR 法、CW - ESR 法）がある。従来の CW - ESR 法は、マイクロ波の周波数を一定にし、磁界掃引を行うことにより、ESR 信号を測定する。さらに、高感度化のために磁界変調をかけて測定するようにしている。

【0004】

図 10 に、従来の CW - ESR 装置の構成図を示す。

20

CW - ESR 装置は、発振器 101、共振器 102、変調磁界用コイル 103、ミキサ 104、直流磁界用コイル 105、移相器 106、パワーアンプ 107、サーキュレータ 108、シグナルアンプ 109、変調用発振器 110、ロックインアンプ 111、分配器 112、結合度可変 1 ターンコイル 113、計測処理部 114 を備える。

【0005】

発振器 101 は、マイクロ波等の測定用搬送波を発生するものである。発振周波数としては、例えば、700 MHz 等の L バンドなどが用いられる。共振器 102 は、サーフェスコイル型では試料に接触又は近接させ（近傍に配置し）、ループ・ギャップ型では内部に試料を配置する。共振器 102 の詳細構成は、後述する。変調磁界用コイル 103 は、変調磁界を印加することで、高感度の測定を実現するためのものである。ミキサ 104 は、ダブルバランスドミキサ（DBM）等が用いられる。直流磁界用コイル 105 は、試料の測定部位に直流磁界を印加して磁界掃引を行う。サーキュレータ 108 は、方向性結合器やハイブリッド等により構成されてもよい。1 ターンコイル 113 は、例えば同軸ケーブル及び 1 ターンコイル等を有する。

30

【0006】

図 11 に、従来の L バンド CW - ESR 装置に用いられる共振器と変調磁界用コイルについての構成図を示す。

周波数一定のマイクロ波が、同軸ケーブル及び 1 ターンコイルを有する 1 ターンコイル 113 を介して、共振器 102 内の試料 115 に与えられる。試料 115 の挿入された共振器 102 から反射された反射波は、1 ターンコイル 113 の 1 ターンコイルを介してサーキュレータ 108 に戻される。測定の際、直流磁界用コイル 105 が、試料に印加する

直流磁界を掃引するとともに、変調磁界用コイル 103 が磁界の時間的变化を発生する。

40

【0007】

次に、CW - ESR 装置の動作概略を説明する。

変調用発振器 110 から発信された変調信号は、変調磁界用コイル 103 に供給されるとともに、ロックインアンプ 111 に供給され、位相、振幅及び直流成分が調整される。なお、変調信号は、通常弱いため、変調磁界用コイルにはパワーアンプを介して供給される（図中略）。発振器 101 から出力されたマイクロ波は、分配器 112 により、主線路マイクロ波及び参照マイクロ波に分岐される。主線路マイクロ波は、パワーアンプ 107 により目的とする電力に調整され、サーキュレータ 108 に供給される。サーキュレータ 1

50

08により分岐された主線路マイクロ波は、1ターンコイル113を経て共振器102に導かれ、共振器102内の試料115に供給される。このとき、1ターンコイル113と共振器102との距離を調整することで、反射を最小とするように調整する。試料115が内包される共振器102から反射された反射波は、再び1ターンコイル113を経て、サーキュレータ108に戻される。反射波は、シグナルアンプ109で増幅された後、ミキサ104に供給される。

【0008】

一方、分配器112で分配された参照マイクロ波は、移相器106により、共振器102からの反射波と位相が合うように調整され、ミキサ104に供給される。ミキサ104は、サーキュレータ108から出力された反射波と、移相器106から供給された参照マイクロ波とに基づいて混合及び検波を行う。ミキサ104から出力された検波出力は、ロックインアンプ111により、位相・振幅等が調整される。ロックインアンプ111の出力であるESR信号は、計測処理部114に導かれる。計測処理部114では、直流磁界用コイル105により、直流磁界を掃引することで、求められたESR信号に基づいて電子スピン共鳴が測定される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、CW-ESR装置において、変調磁界用コイルを流れる電流は、直流磁界用コイルにより発生された直流磁界により力を受け、変調磁界用コイルが機械的な振動を引き起こす。また、変調磁界中の共振器には、渦電流が複雑に流れる。さらに、同様に、渦電流は直流磁界から力を受けるので、共振器は振動を引き起こす。これらの機械的振動が電氣的ノイズの原因となり、ESR装置の感度の向上を妨げている。

【0010】

また、従来の技術では、感度が不足していたため、生体内に自然に発生するような希薄なフリーラジカルを測定することは困難であった。

本発明は、以上の点に鑑み、振動によるノイズを抑えた高感度な磁気共鳴測定装置及び測定方法、及び、主に磁気共鳴測定に用いることのできる共振器を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の解決手段によると、
変調信号により周波数変調された変調波を発振する発振器と、
内部又は近傍に試料を有し、前記発振器からの変調波に追従して共振周波数を変化させるように、変調信号により共振周波数を可変とする共振器を備え、
前記共振器内の試料に前記発振器からの変調波を与え、試料に印加される磁界又は変調波の搬送波周波数を掃引することにより、前記発振器からの変調波と前記共振器からの反射波とに基づいて検波出力を求めるようにした磁気共鳴測定装置を提供する。

【0013】

さらに、本発明の第2の解決手段によると、
共振器の内部又は近傍に試料を配置し、
変調信号に追従して共振器の共振周波数を可変とし、
変調信号により周波数変調された変調波を発振し、
試料に変調波を与え、
試料に印加される磁界又は変調波の搬送波周波数を掃引し、
変調波と共振器からの反射波とに基づいて電子スピン共鳴又は核磁気共鳴を測定するようにした磁気共鳴測定方法を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】

図1に、本発明に係るESR装置の構成図を示す。ここでは、一例として、周波数変調ESR装置(Frequency Modulation-ESR装置、FM-ESR装置)が示されている。

10

20

30

40

50

F M - E S R 装置は、発振器 1、共振器 2、変調信号コントローラ 3、ミキサ 4、直流磁界用コイル 5、移相器 6、パワーアンプ 7、サーキュレータ 8、シグナルアンプ 9、変調用発振器 10、ロックインアンプ 11、分配器 12、結合度可変 1 ターンコイル 13、計測処理部 14 を備える。

【 0 0 1 5 】

発振器 1 は、マイクロ波等の測定用搬送波を発生するものである。発振周波数は、（例えば 1 0 M H z 以上の）ラジオ波から準光学及び光学領域の周波数とする。具体例としては、例えば、従来から E S R に用いられている 2 0 0 M H z、3 0 0 M H z、7 0 0 M H z、1 - 2 G H z、1 0 G H z、その他ミリ波帯、サブミリ波帯の周波数等を用いることができる。また、発振器 1 は、供給された変調信号により周波数変調された変調波を発振する。ここでは一例としてマイクロ波を発振器 1 の発振源として説明する。共振器 2 は、サーフェイスコイル型では試料に接触又は近接させ（近傍に配置し）、ループ・ギャップ型では内部に試料を配置する。共振器 2 は、変調信号により共振周波数が可変とされる。共振器 2 の詳細構成は、後述する。なお、ここでは、主にループ・ギャップ型共振器について説明するが、サーフェイスコイル型共振器を用いて、本発明の磁気共鳴装置を適用することもできる。

10

【 0 0 1 6 】

変調信号コントローラ 3 は、発振器への変調信号に追従して共振器の共振周波数を変化するように、発振器 1 及び共振器 2 に変調信号を供給する。また、変調信号コントローラ 3 は、ロックインアンプ 11 にも変調信号を供給し、位相、振幅及び直流成分を調整する。本発明では、発振器 1 から発振された周波数変調波と共振器 2 の共振周波数とを一致させて整合をとることで、不要な反射を抑えることができる。ミキサ 4 は、例えば、ダイオードによる回路、又は、検波効率の優れたダブルバランスドミキサ（D B M）が用いられる。直流磁界用コイル 5 は、共振器 2 に直流磁界を印加して磁界掃引を行う。サーキュレータ 8 は、方向性結合器やハイブリッド等により構成されてもよい。ロックインアンプ 11 は、例えば 1 0 0 k H z 等の変調周波数の成分を通過させる帯域フィルタを備えることができる。このような帯域フィルタは、ロックインアンプ 11 の前段に別個に設けても良い。1 ターンコイル 13 は、同軸ケーブル及び 1 ターンコイル等を備える。なお、サーキュレータ 8 は、主変調波供給部と反射波検出部としての機能を有する。

20

【 0 0 1 7 】

次に、F M - E S R 装置の動作概略を説明する。

30

変調用発振器 10 から発信された変調信号は、変調信号コントローラ 3 に供給される。変調信号コントローラ 3 は、発振器 1 及び共振器 2 に変調信号を供給する。発振器 1 から出力された周波数変調波は、分配器 12 により、主変調波及び参照変調波に分岐される。主変調波は、パワーアンプ 7 により目的とする電力に調整され、サーキュレータ 8 に供給される。サーキュレータ 8 により分岐された主変調波は、1 ターンコイル 13 を経て共振器 2 に導かれ、共振器 2 内の試料 15 に供給される。このとき、1 ターンコイル 13 と共振器 2 との距離を調整することで、反射を最小とするように調整することができる。試料 15 が内包された又は近傍に置かれた共振器 2 から反射された反射波は、再び 1 ターンコイル 13 を経て、サーキュレータ 8 に戻される。サーキュレータ 8 から出力された反射波は、シグナルアンプ 9 で増幅された後、ミキサ 4 に供給される。

40

【 0 0 1 8 】

一方、分配器 12 で分配された参照変調波は、移相器 6 により、共振器 2 からの反射波と位相が合うように調整され、ミキサ 4 に供給される。ミキサ 4 は、サーキュレータ 8 から出力された反射波と、移相器 6 から供給された参照変調波とに基づいて混合及び検波を行う。ミキサ 4 から出力された検波出力は、ロックインアンプ 11 により、変調周波数成分が抽出され、増幅される。ロックインアンプ 11 の出力である E S R 信号は、計測処理部 14 に導かれる。計測処理部 14 では、直流磁界コイル 5 により、直流磁界を掃引することで求められた検波出力に基づいて電子スピン共鳴吸収の微分曲線が測定される。

【 0 0 1 9 】

50

図 2 に、本発明に係る共振器の構成図及び等価回路図を示す。

図 2 (A) に示されるように、共振周波数可変共振器は、ループ・ギャップ共振素子 2 1、スペーサ 2 2、電極 2 3、可変容量ダイオード 2 4、チョークコイル 2 5、内部スペーサ 2 6、内部電極 2 7 を備える。

【 0 0 2 0 】

共振器には、ループ・ギャップ共振素子 2 1 のギャップ上に、テフロン等によるスペーサ 2 2 を介して電極 2 3 が設けられる。このループ・ギャップ共振素子 2 1 は、例えば銅に金メッキを施した素材を用いることができる。また、サイズとしては、例えば、高さ 2 8 mm、内径 2 8 mm、外径 3 0 mm 及びギャップ幅 1 mm のものを用いることができる。ループ・ギャップ共振素子のギャップの両側にこのようなスペーサ 2 2 及び電極 2 3 が設けられる。可変容量ダイオード 2 4 は、これら複数の電極 2 3 間に接続される。また、チョークコイル 2 5 が、各々の電極 2 3 に接続される。一方のチョークコイル 2 5 は、適宜省略することもできる。

10

【 0 0 2 1 】

なお、ループ・ギャップ共振素子 2 1 の内部に、内部スペーサ 2 6 及び内部電極 2 7 を備えることもできる（なお、これらは、適宜省略しても良い。）。内部スペーサ 2 6 は、テフロンなどの適宜の誘電体で構成される。内部スペーサ 2 6 及び内部電極 2 7 の大きさは、例えば、横幅はループ内周の 1 / 3 程度（約 1 0 mm）、縦の長さはループ・ギャップ共振素子 2 1 と同程度（約 2 8 mm）とすることができる。一般に、ループ・ギャップ共振素子 2 1 のギャップ部からは、ループ・ギャップ共振素子 2 1 内部へマイクロ波電界の漏れが生じる。この電界が漏れると、試料の誘電損失によって共振器に蓄えられるエネルギーの一部が消費されるため、共振器の Q 値が低下する。内部スペーサ 2 6 及び内部電極 2 7 により、内部への漏れを防止し、共振器の Q が低下しないようにすることができる。

20

【 0 0 2 2 】

また、図 2 (B) に、本発明に係る共振器の等価回路を示す。

F M - E S R 法では、周波数変調されたマイクロ波を共振器に供給するので、供給された変調波と整合をとるためには、共振器の共振周波数も変化させる必要がある。そこで、本発明では、上述のように、ループ・ギャップ共振素子 2 1 に可変容量ダイオード 2 4 等を取り付けることにより、共振周波数を可変にできるようにした。すなわち、チョークコイル 2 5 を介して電極 2 3 に変調電圧等の電圧を印加し、可変容量ダイオード 2 4 の逆バイアスを変化させることでその容量を変化させるようにする。なお、可変容量ダイオード 2 4 は、なるべく Q が高いものを用いて、共振器の Q の低下を防ぐとよい。

30

【 0 0 2 3 】

図 3 に、本発明に係る共振器の第 2 及び第 3 の実施の形態に関する構成図を示す。

図 3 (A) に示される共振器は、図 2 (A) のスペーサ 2 2 を改良したものである。すなわち、ここでは、スペーサ 3 3 は、両方の電極 3 2 に共通にひとつのもので構成されている。また、図 3 (B) に示される共振器は、スペーサ 3 5 上に他の電極 3 4 をさらに備えたものである。これにより、可変容量ダイオードの結合を減らして、共振器の Q を上げることができる。また、図 3 (C) は、図 3 (B) の電極 3 4 を変更したものであり、形状をテーバ状にした他の電極 3 6 を有するものである。電極 3 6 を、キャップ付近の幅が変化するように方向（図示の矢印方向）に対して移動させることにより、共振周波数を微調整することもできる。なお、内部スペーサ 2 6 及び内部電極 2 7 は、適宜付加又は省略することができる。

40

【 0 0 2 4 】

つぎに、ミキサ 4 による検波動作を説明する。

図 4 に、ミキサの回路図の一例を示す。この実施の形態では、一例として検波効率が良いミキサ 4 に D B M を用いている。入力 (a) は、試料からの反射波であり、入力 (b) は、参照変調波である。また、出力 (c) には、入力 (a) 及び (b) の積に比例した値が検波出力として出力される。

【 0 0 2 5 】

50

つぎに、説明を単純にするために、反射波の振幅変調には正弦波の振幅変調がかかると仮定して説明する。

図 5 に、ミキサの検波動作を説明する波形概略図を示す。

発振器から共振器へ向かうマイクロ波（主変調波）は周波数変調波であり、次式のように表され、また、図 5（A）のような波形となる。

【 0 0 2 6 】

【 数 1 】

10

$$\nu = A_c \cos(\omega_c t + m_f \sin \omega_m t)$$

また、電子スピン共鳴現象の起きている試料を内包する又は近傍に置く共振器で反射したマイクロ波（反射波）は、次式のように表され、また、図 5（B）のような波形となる。

【 0 0 2 7 】

【 数 2 】

20

$$\nu = A_c(1 + m_a \cos \omega_m t) \cos(\omega_c t + m_f \sin \omega_m t)$$

30

つぎに、DBMの検波後の波形、即ち出力（c）は、入力（a）及び（b）の積に比例する信号となり、次式のように表され、また、図 5（C）のような波形となる。

【 0 0 2 8 】

【 数 3 】

$$\nu = A_c(1 + m_a \cos \omega_m t) \{ \cos(\omega_c t + m_f \sin \omega_m t) \}^2$$

40

以上のようにして、DBM検波後のスペクトラムが求められる。

【 0 0 2 9 】

図 6 に、DBM出力のスペクトラム図の一例を示す。この図は、発振器 1 の搬送波 7 0 0 M H z、変調周波数 1 0 0 k H z、周波数偏移 1 M H z とした結果である。また、振幅変調の変調度を、図 6（A）では 0 . 2、図 6（B）では 0 . 3 としたものである。ESR によるマイクロ波エネルギーの吸収（以下、吸収という。）が生じると、反射波の周波数変調波に振幅変調がかかる。その際、図示されるように、その変調度が大きくなると変調周波数 1 0 0 k H z の周波数成分が変調度に比例して大きくなることがわかる。

【 0 0 3 0 】

50

このような検波出力に基づいてロックインアンプが備える狭帯域周波数選択特性により、
100kHz 以外のスペクトラムを除去して、この100kHz 成分のみを抽出すること
により、この振幅に比例した直流出力が得られる。

【0031】

ここで、DBM 検波した場合に得られるスペクトラムについて説明する。図7に、周波数
変調により測定されるESR 信号の説明図を示す。

周波数変調されたマイクロ波が共振器内の試料に与えられ、電子スピン共鳴現象を起こし
ている状態を想定する。図7(A)に示されるように、試料に与えられる主変調波には周
波数変調がかかっているため、試料の電子スピン共鳴による吸収量は変調され、直流磁界
を掃引すると吸収量の変化の度合いは、共鳴吸収曲線に沿って変化する。すなわち、試料
を内包する(又は近傍に置く)共振器の入力インピーダンスに変調がかかることになり、
FM-ESR 法の電子スピン共鳴状態では、共振器から周波数変調波に振幅変調がかかっ
た反射波が生じることになる。よって、図7(B)のような吸収型ESR 信号は、周波数
変調により図7(C)のような一次微分型のESR 信号に変換される。すなわち、一次微
分型のESR 信号により、ゼロクロスの位置を測定することで、高感度に電子スピン共鳴
磁界H が求められる。

【0032】

また、上述のようなESR 信号を測定する際に磁界掃引の代わりに、周波数掃引を用いて
も同様のESR 信号吸収曲線を得ることができる。すなわち、

$$hf = g \quad H$$

(ここで、h: プランク定数、f: 周波数、g: 定数、: 定数、H: 直流磁界)

の関係から、磁界H と周波数f が比例しているからである。

周波数掃引によると、掃引時間を短縮することができ、多量の信号を測定することができ
る。そのためS/N 比を改善し、一層高感度とすることができる。本発明は、磁界掃引の
代わりに周波数掃引を用いた磁気共鳴測定装置に、同様に適用することができる。

【0033】

次に、図8に、ESR 信号の測定値を表す説明図を示す。この図では、一例として、試
料をDPPH(1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)粉末20mg とした場合の、ESR 信
号の直流磁界に対する変化が示される。

【0034】

また、図9に、従来の磁界変調CW-ESR 法と本発明のFM-ESR 法との比較説明図
を示す。図9(A)は従来の磁界変調CW-ESR 法、図9(B)は本発明に係るFM-
ESR 法によるESR 信号をそれぞれ示す。

これらは、中心周波数700MHz 及び変調周波数100kHz と同一とし、共振器も条
件を同じくするために、可変容量ダイオードを取り付けた同一のものを用いた。CW-
ESR の変調磁界は、FM-ESR の周波数編移1MHz に相当する0.0714mTpp (ミリ
テスラ・ピーク・ツウ・ピーク)とした。このとき、S/N は、CW-ESR による測定
では約10.5であったのに対し、FM-ESR では約12.4であり、本発明の方がや
や高感度であるという結果が得られた。

【0035】

ESR 装置の感度をさらに上げるためには以下のことが考えられる。例えば、大きなES
R 信号を得るためには、発振器の周波数偏移をESR 信号の波形が歪まない程度に大き
くすると良い。このとき、共振器での不要な反射を抑え、周波数変調波に対して共振器の整
合をしっかりとると良い。

【0036】

【発明の効果】

本発明によると、以上のように、振動によるノイズを抑えた高感度な磁気共鳴測定装置及
び測定方法及び主に磁気共鳴測定に用いることのできる共振器を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るESR 装置の構成図。

【図 2】本発明に係る共振器の第 1 の実施の形態に関する構成図及び等価回路図。

【図 3】本発明に係る共振器の第 2 及び第 3 の実施の形態に関する構成図。

【図 4】ミキサの回路図。

【図 5】ミキサの検波動作を説明する波形概略図。

【図 6】DBM 出力のスペクトラム図

【図 7】周波数変調により測定される ESR 信号の説明図。

【図 8】ESR 信号の測定値を表す説明図。

【図 9】従来の磁界変調 CW - ESR 法と本発明の FM - ESR 法との比較説明図。

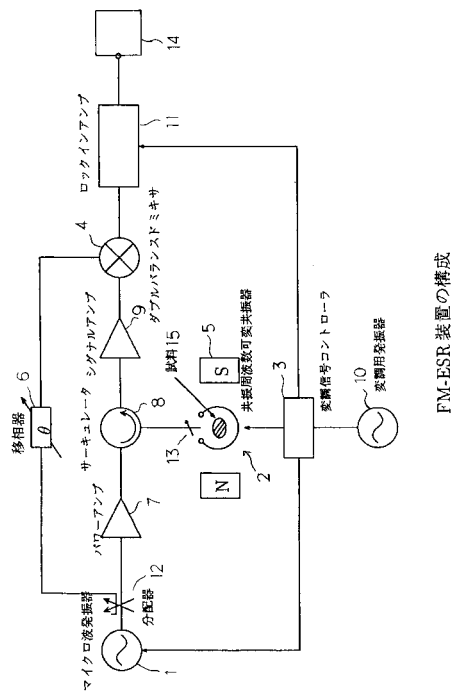
【図 10】従来の CW - ESR 装置の構成図。

【図 11】従来の L バンド CW - ESR 装置に用いられる共振器と変調磁界用コイルにつ 10
いての構成図。

【符号の説明】

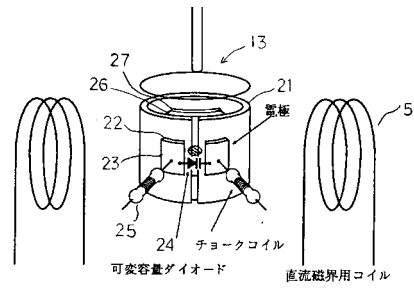
- 1 発振器
- 2 共振器
- 3 変調信号コントローラ
- 4 ミキサ
- 5 直流磁界用コイル
- 6 移相器
- 7 パワーアンプ
- 8 サーキュレータ
- 9 シグナルアンプ
- 10 変調用発振器
- 11 ロックインアンプ
- 12 分配器
- 13 結合度可変 1 ターンコイル
- 14 計測処理部

【図 1】

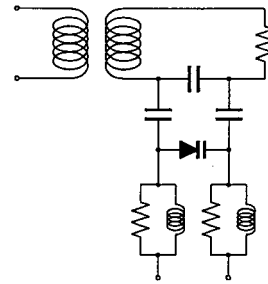


FM-ESR装置の構成

【図 2】

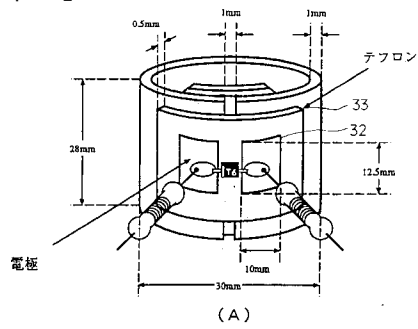


(A) 共振器と磁界変調用コイル

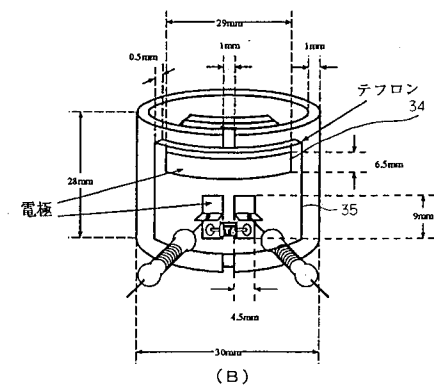


(B) 等価回路

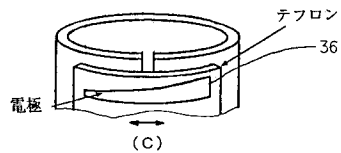
【図 3】



(A)

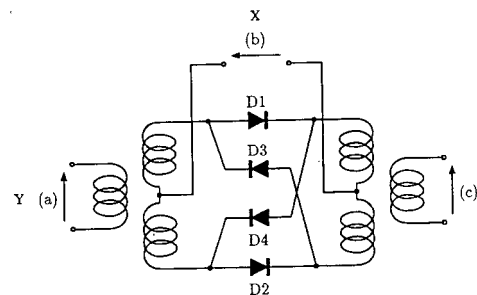


(B)



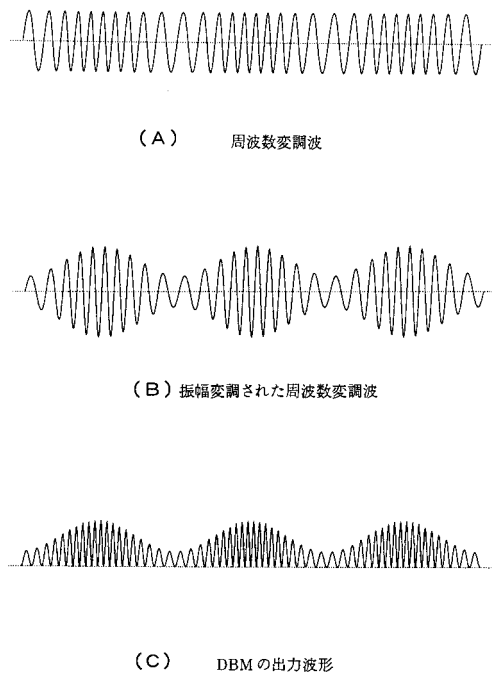
(C)

【図 4】

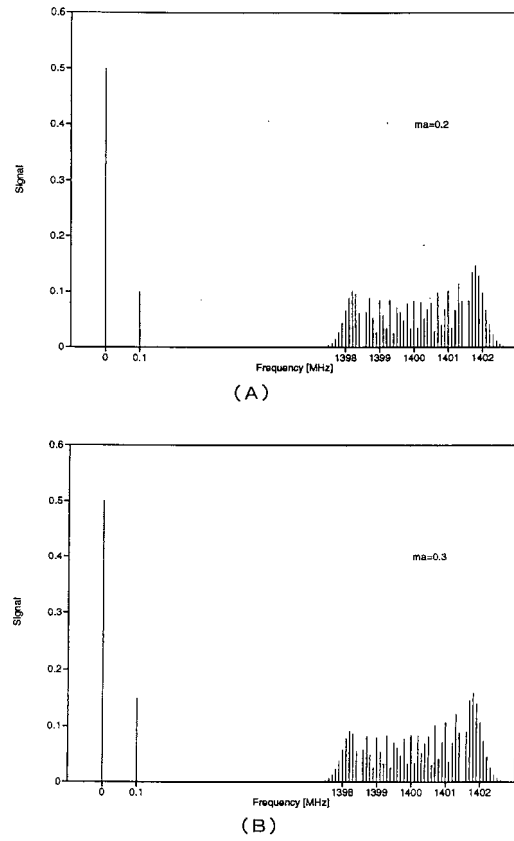


DBM 内部の回路

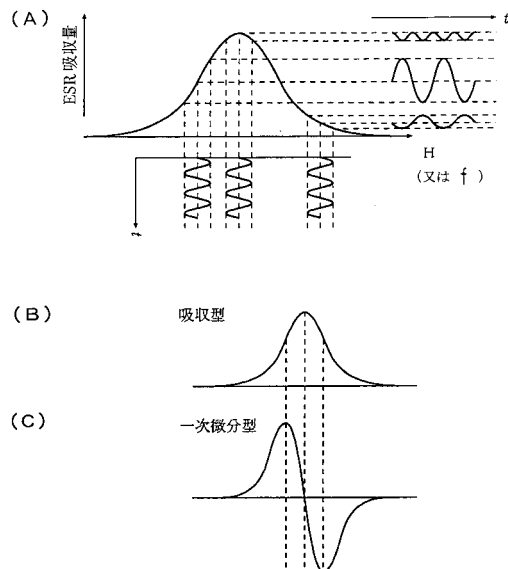
【図 5】



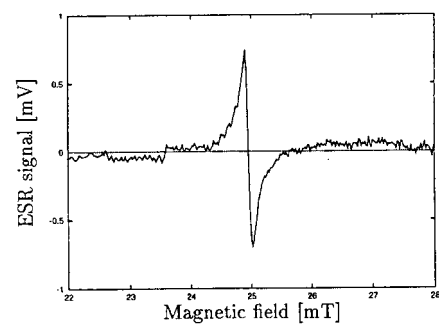
【図 6】

変調度 m_a を変化させたときの DBM 出力スペクトラム

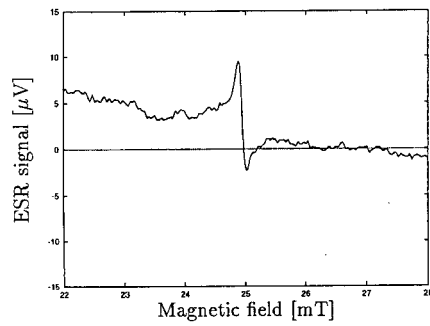
【図 7】



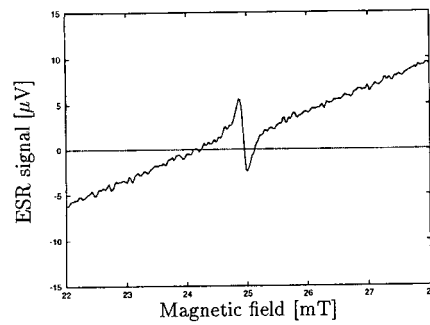
【図 8】

周波数偏移 $\Delta f=1\text{MHz}$

【図 9】

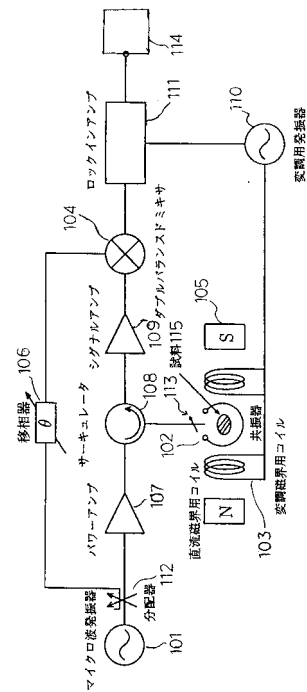


(A) FM-ESR 法による測定



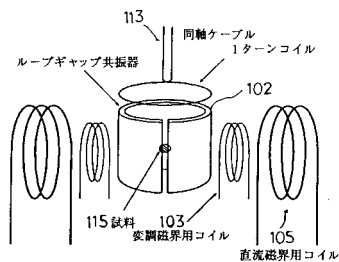
(B) CW-ESR 法による測定

【図 10】



CW-ESR 装置の構成

【図 11】



共振器と磁界変調用コイル

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平08-210999(JP,A)

特表平09-503855(JP,A)

特開平05-157821(JP,A)

特開平07-333310(JP,A)

特開平09-184814(JP,A)

特開昭62-123342(JP,A)

特開平07-059752(JP,A)

特開平01-288247(JP,A)

MICHAEL CHZHAN et al., Development of an Electronically Tunable L-Band Resonator for EPR Spectroscopy and Imaging of Biological Samples, Journal of Magnetic Resonance, Series B, 1995年, Vol.108, pp.67-72

J.A.Bravati et al., A Radiofrequency ESR Spectrometer for in Vivo Imaging, Journal of Magnetic Resonance, 1991年, Vol.92, pp.408-489

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 24/00-24/14

G01R 33/20-33/64

JSTPlus(JDream2)

JST7580(JDream2)