



Title	ESR Imaging用スペクトロスコピー
Author(s)	大野, 桂一
Citation	北海道大學工学部研究報告, 107, 57-64
Issue Date	1982-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41708
Type	departmental bulletin paper
File Information	107_57-64.pdf



ESR Imaging 用スペクトロスコピー

大 野 桂 一*

(昭和 56 年 9 月 30 日受理)

ESR Imaging Spectroscopy

Keiichi OHNO*

(Received September 30, 1981)

Abstract

A few coils were designed to generate magnetic field gradients for ESR Imaging and an electronic circuit was constructed for pulsation to avoid heating of coils, a cavity and its samples. The coils made of flexible print sheets were attached to the inside wall of double quartzs cooling tube inserted in a universal cavity (TE_{011}). The coil produced a magnetic field gradient of about 100 G. cm^{-1} along the static magnetic field by a peak current of 10A. Another coil was constructed with copper wire to be attached to the external wall of a rectangular cavity (TE_{012}) in order to generate a magnetic field gradient of about 50 G. cm^{-1} along the axis of the sample hole.

1. 序 論

ESR Imaging は均一静磁場にさらに磁場勾配を加えることにより行われる。^{1,2,3)}すなわち磁場の強さは空間位置で異なり、共鳴磁場が共鳴を起している物質の位置に一对一に対応させ得れば、共

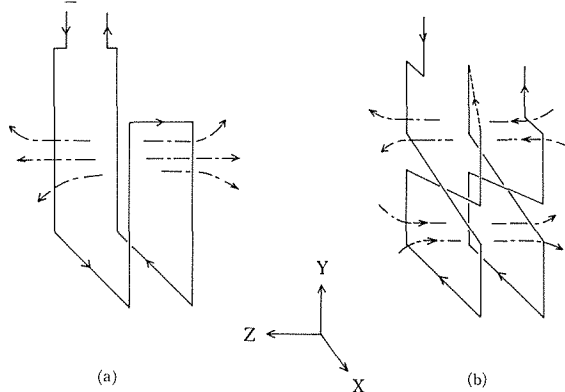


図-1 磁場勾配発生方法(実線矢印: コイル電流の向き, 点線矢印: 発生磁場と向き)。 (a) $\partial H_z / \partial z$, (b) $\partial H_z / \partial y$ 。

*合成化学工学科 化学工業材料講座

*Department of Chemical Process Engineering

鳴磁場を空間座標に変換出来る。ただし分解能をあげようとしてあまり強い磁場勾配を用いるとスペクトルが拡がりすぎ、SN 比を下げてしまい実用にならない。観測対象物質の ESR スペクトルの線幅および超微細相互作用による分離幅などに依存するが、実用になる磁場勾配は線幅が数 gauss, 試料の分布が数 mm の場合で約 $100 \text{ gauss} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度である。図 1 に静磁場方向 (z -軸) に平行な磁場勾配 ($\partial H_z / \partial z$) と、それに垂直でかつ試料軸 (y -軸) に平行な磁場勾配 ($\partial H_z / \partial y$) の発生方法を示す。

本報ではこれらの磁場勾配を発生させるためのコイルおよび電子回路の設計、製作と結果について述べる。

2. コイルの設計

磁場勾配を発生するには電流を流すコイルが必要であるが、それにはコイルを ESR 試料共振器 (キャビティ) 内部に装着する方法と外部に装着する方法の二つがある。コイルを内部に置く方法の利点はコイル間の空間が狭いので小電流により強い磁場勾配を得ることが出来ることである。反面、試料を設置する空間も狭くなることを意味するので欠点にもなる。これに比べてコイルを外部に置く方法では内部より空間的自由度が大きいのでコイル巻数が増えるし、磁場勾配の直線領域も広くなる。しかしコイル間隔は広くなるので単位巻数当りの発生する磁場勾配の大きさは小さくなり、これを大電流を流すことと巻数を増すことで補ってやらねばならない。外部にコイルを付ける場合には可能な限りコイル間隔は狭くしなくてはいけないので、矩形型キャビティが最適である。内部型コイルと外部型コイルで、どちらが有利かは測定する物質の形状、物性等により決まる。また磁場勾配の方向によっては外部型コイルでないと不可能な場合も起る。

2. 1 内部型コイル

コイル内部に置く場合にはコイルの装着によりキャビティの Q 値 (Quality factor) を減少させないことが必要で特別な配慮が要る。通常共鳴信号の大きさは Q^2 に比例する。この Q 値の減少はキャビティ内に起るマイクロ定在波の電場成分がコイル中の電子により吸収され減衰することに起因する。したがってコイルは電場成分になるべく小さく、かつその方向と垂直にコイルが置

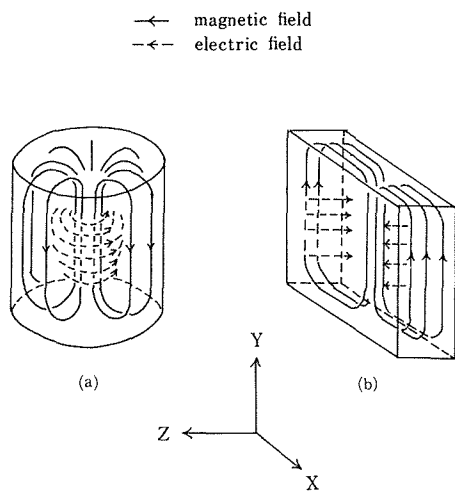


図-2 ESR 共振器内のマイクロ波電磁場分布, (a)円筒型 TE_{011} , (b)矩形型 TE_{012} 。

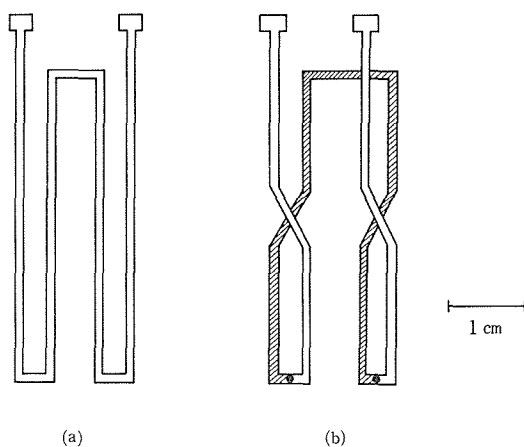


図-3 フレキシブルプリント基板による磁場勾配発生用コイル。(a) $\partial H_z / \partial z$ 用 (片面プリント), (b) $\partial H_z / \partial y$ 用 (両面プリント, 斜線部は裏面)。

かれることが望しい。誘電率の大きい試料用のフラットセルで測定する場合を除くあらゆる試料に用いられる市販のユニバーサルキャビティ (TE₀₁₁モード) は、円筒モードキャビティで、マイクロ波磁場と電場は図 2 (a) の如くになり、マイクロ波磁場は円筒軸つまり試料挿入軸に沿って強く、電場の強度変化はその軸と円筒壁上で節になる余弦関数である。また電場の方向は試料軸を中心とする同心円を描く。そこでコイルとしてポリイミドを基材とし、銅箔を蒸着したフレキシブル・プリント基板 (銅箔 35 μm , フィルム 50 μm) を用い、図 3 (a) のコイルを作り、図 4 (a) の如くに冷却用 2 重石英管 (内径 6.5 mm) の内壁に接着した。ポリイミドのフレキシブルプリント基板は耐熱性が良く約 250°C まで使用可能で、回路幅が 1 mm の場合 5 A の定常電流容量がある。またポリイミドは高周波、マイクロ波領域の誘電率も小さく、このコイルによる Q の損失は実験誤差内で観測されなかった。コイルの抵抗は約 0.1 Ω で充分小さいが大電流 10 A を流せば 10 W 近い発熱を伴う。これは狭い空間ではかなりの温度上昇の原因となる。そこで若干の冷却ガスによる冷却と後述する電流のハルス化 (デューティ比 10%) により、ピーク電流 10 A まで流してもキャビティの安定性を確保することが出来た。図 5 のコイル配置から計算により求めた磁場勾配は 10 A の時で 76 G $\cdot$ cm⁻¹ であった。この磁場勾配により 3 mm ϕ の円柱試料による ESR スペクトルは共鳴中心磁場が 23 G に拡がることになる。

試料軸方向の磁場勾配 ($\partial H_z / \partial y$) を発生させるために図 3 (b) のコイルをポリイミドのフレキシブル・プリント基板を用いて、前記のコイルと同様に円筒型キャビティ中の冷却用石英二重管の内壁に接着した。このコイルの場合 Q の減少が激しく、まったく ESR 測定は不可能であった。原因はコイルの中央部の交叉部分にあり、垂直成分中の電子がマイクロ波の吸収に十分な距離を運動出来るために吸収が大きくなるためであろう。これを防ぐにはより中心軸にコイルを近づければ良いが、試料の大きさや磁場勾配の直線領域の関係から不可能である。このコイルを矩型キャビティに装着したがやはり同様な結果であった。結局、試料軸方向に磁場勾配を発生させるためにはキャビティ内部へのコイル装着は不可能であることが判明した。

2. 2 外部型コイル

キャビティの外部にコイルを装着する場合、静

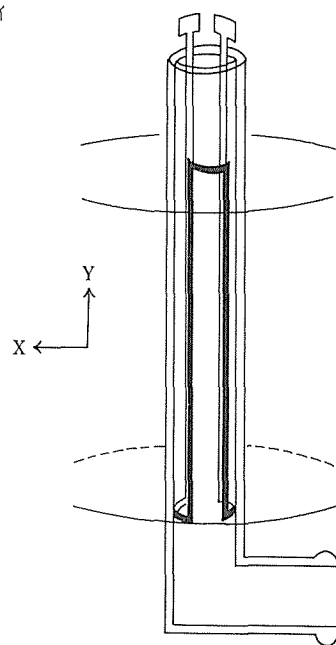


図-4 $\partial H_z / \partial z$ 用コイルの石英 2 重管内装着図。

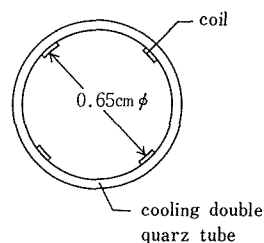


図-5 図 4 のコイル断面配置図。

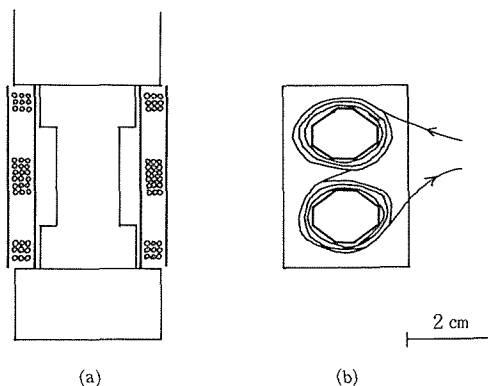


図-6 $\partial H_z / \partial y$ 用コイルと矩型キャビティへの装着図。(a) yz 断面図, (b) パーク板製コイル台とコイル。

磁場方向の勾配 ($\partial H_z / \partial z$) と試料軸に沿った勾配 ($\partial H_z / \partial y$) の両方とも可能であるが、ここでは後者を発生させるコイルについてのみ述べる。キャビティはコイル間隔を狭く出来ることにより矩形型キャビティ (TE₀₁₂) を用いる。図 6 は矩形型キャビティの断面を示す。コイルはホルマール銅線 (線径 0.5 mm) を 33 回巻いて作った。コイル間隔はコイルの平均間距離で 31 mm である。同じ側のコイルの中心間距離は約 20 mm で、互いに反対向きに磁場を発生する。キャビティ両側の向き合ったコイルは同一方向に磁場の向きを発生させるように電流を流す。内部型コイルの場合と同様に発熱を抑えるために、流す電流はパルス化した。この結果測定に支障のない程度の発熱に抑えることが出来た。

3. ESR 装置の Imaging 用システムへの改良と電子回路

図 7 は Imaging 用の ESR 装置のブロックダイアグラムである。点線のわく内が新たに加えた部

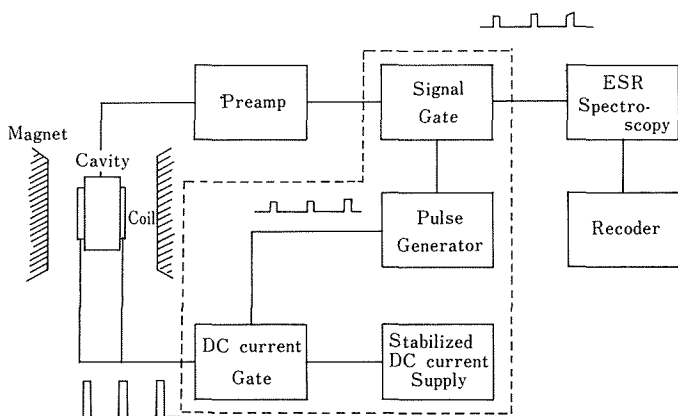


図-7 パルス化のためのブロック・ダイアグラム (点線わく内が新たに加えた部分)。

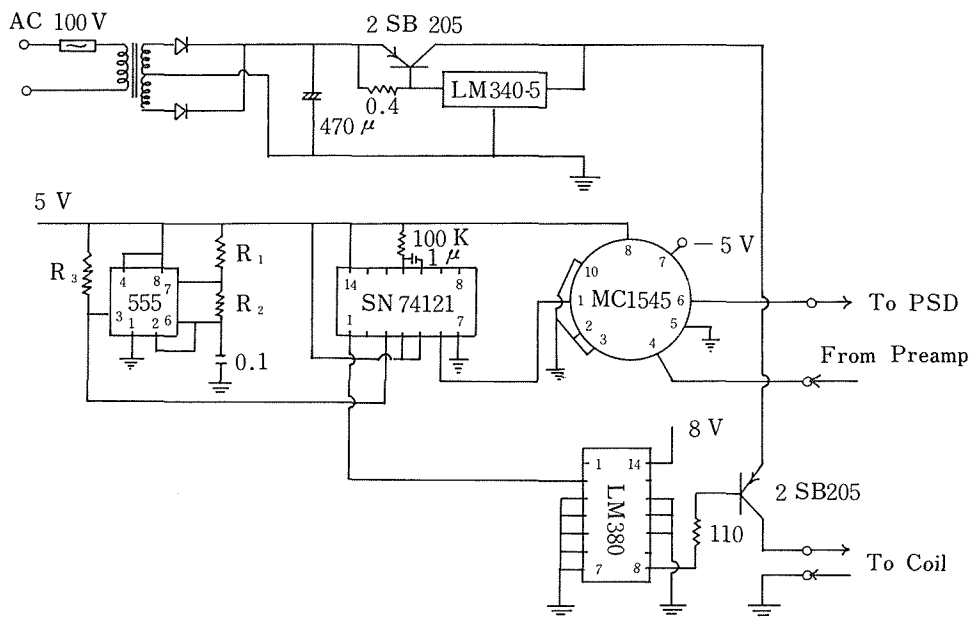


図-8 パルス化のための電子回路。

分である。温度上昇を抑えるためにコイルへの電流をパルス化するわけであるが、用いたパルスは、デューティ比 10% で、ゲートオープン時間 0.1 秒、繰返し時間 1 秒とし IC NE 555 で発生させる。パルス信号は IC LM 380 で増幅した後、パワートランジスタ 2SB 205 を用いたゲートをコントロールして直流安定化電源からの電流をパルス化した。一方、直流電流がコイルを流れている間、IC MC 1545 をゲート回路にしてマイクロ波から検出したプリアンプの出力を ESR スペクトロメータのメインアンプに送り込む。このパルス列は ESR スペクトロメータの時定数を 1 秒以上にすると、レコーダのペンを振動させず、スペクトルを得るのに十分な時間関係が保てる。以上述べたパルス・ジェネレータ、直流安定電源およびゲート回路等を図 8 に示す。特に製作上留意した点はパルス化された直流電流のピークが傾斜成分を生じず安定に確保されることで、この安定度が発生した磁場勾配の安定度に直接影響を及ぼすからである。

4. 実験結果

内部コイルによる静磁場方向への勾配 ($\partial H_z / \partial z$) を評価するために鋭い 1 本線の共鳴吸収線を与える DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) 固体の微小粒子を 3 本キャピラリーにほぼ等量になるように入れ、パラフィン紙に巻込んで図 9 (a) のような試験用試料を作った。図 9 (b) は 3 本のキャピラリーが磁場勾配方向 (z-軸) に一列になるように試料を置いた場合のスペクトルであり、各

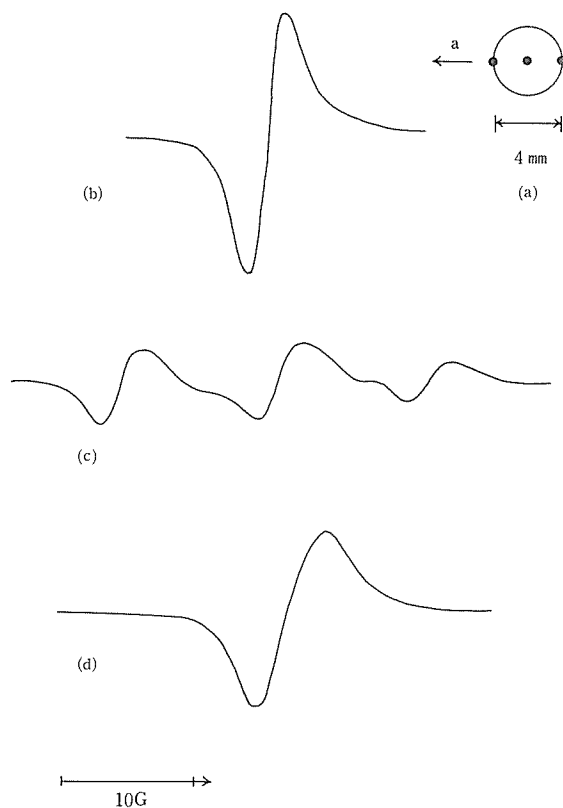


図-9 DPPH 固体微小粒子を含む 3 本のキャピラリーによる $\partial H_z / \partial z$ のテスト。(a) 3 本のキャピラリーを含む試料の断面、(b) 均一磁場下のスペクトル、(c) a/z 、(d) a/z_0 。

3本のキャピラリー中のDPPHが受ける磁場の強さが異なっていることを示している。図9(c)は図9(b)と垂直になるように置いた時のESRスペクトルで、3本のキャピラリー中のDPPHは同一の磁場の強さを受けている。

図10は(d)のような、2本の矩形棒状6 MH_2SO_4 水溶液の77 K凍結試料に各々5 MRad、10 MRadの γ 線照射を行った後に一本の試料としたもので、これによってテストをした結果である。各々磁場勾配方向に垂直と平行にその結合軸を向けた場合のスペクトルである。これらのスペクトルは図10(a)のスペクトルによるdeconvolutionは行っていない。垂直の場合は同一の、平行の場合は異なる磁場をそれぞれが受けていることがわかる。内部型コイルでは試料サイズは3 mmが限度である。

矩形キャビティに装着した外部型コイルによる試料軸方向への磁場勾配($\partial H_z/2y$)はキャピラリーの先端にDPPH固体の微小粒子を1つ入れ、その位置を上下させてスペクトルを詳細に観測することから評価出来る。図11は観測したスペクトルで、キャビティ下端から上方向に試料を移動させた時に左から右に1本線が動いて行く様子が示されている。それに伴って強度がキャビティの中心点まで増加し、キャビティ中心を通過すると再び減少してほぼ対称的スペクトルとなる。キャビティ内の試料位置を横軸に、共鳴磁場移動量と強度を縦軸にプロットしたものが図12である。中央部を含む約1 cmは磁場勾配が直線となっている。強度は理論上余弦関数に従うはずであ

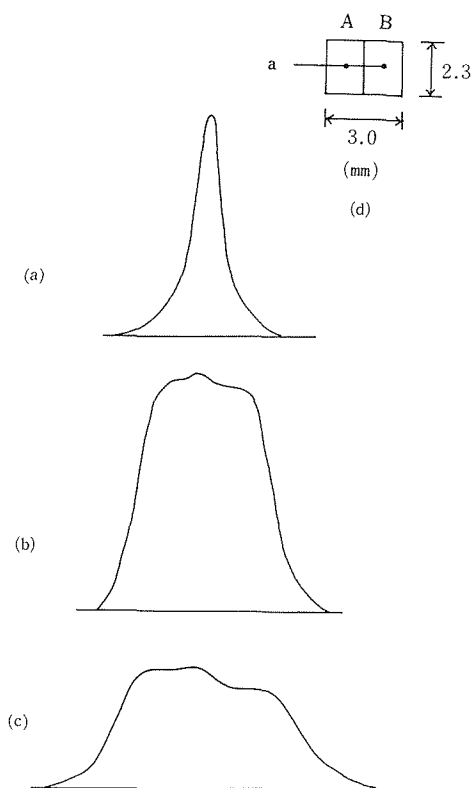


図-10 γ 線照射された6 MH_2SO_4 水溶液の凍結試料中の捕捉水素による $\partial H_z/\partial z$ のテスト。

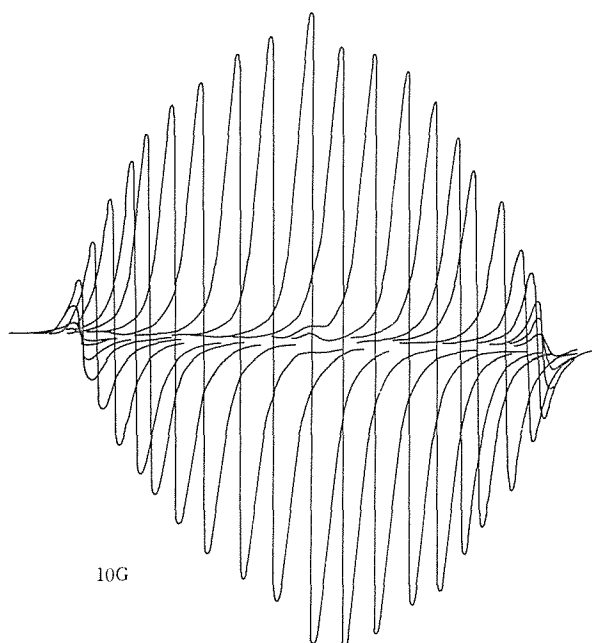


図-11 矩形キャビティに装着した外部コイルによる $\partial H_z / \partial y$ の DPPH 固体によるテスト。

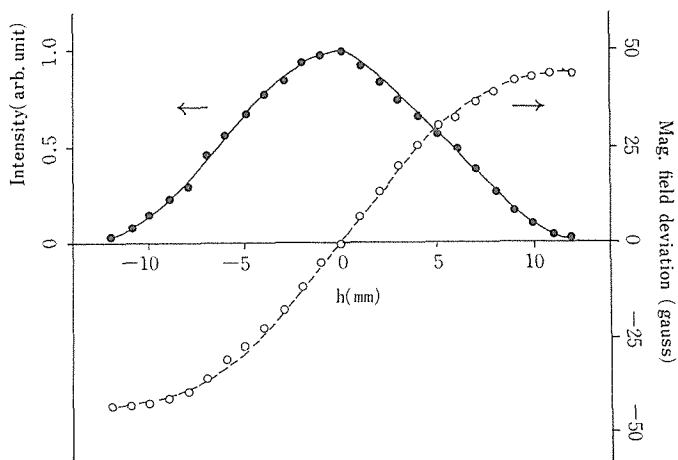


図-12 図 11 のコイルによる磁場勾配 $\partial H_z / \partial y$ と ESR 強度。

るが測定結果もほぼそのようになっている。磁場勾配は中心直線部分で $50 \text{ gauss} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，キャビティの上下端ではほぼ零になるが，磁場移動量は 90 gauss になる。

5. 結 論

円筒型キャビティの内部に装着するコイルをフレキシブル・プリント基板により作製し、静磁場方向への磁場勾配 ($\partial H_z / \partial z$) を発生させることが出来た。このような内部型コイルで試料軸方向に磁場勾配 ($\partial H_z / \partial y$) を作ることは不可能であることが判明した。矩型キャビティの外部に銅線のコイルを装着することにより $\partial H_z / \partial y$ を発生させることに成功した。この場合は巻き数を増加させることにより欠点を補った。さらに発熱による不安定性を妨ぐためのパルス化にも成功した。両方の磁場勾配とも $100 \text{ gauss} \cdot \text{cm}^{-1}$ を越すことは出来なかったがほぼ近いものが得られた。この点はより大容量の直流安定化電源を用いることにより容易に達成される。ただし $100 \text{ gauss} \cdot \text{cm}^{-1}$ は1つの目安であり、現在のままで十分 Imaging は行える。

以上2方向に対して1次元磁場勾配が得られ、それぞれ広い応用が考えられ現在進行中であるが、2方向に実用的磁場勾配を発生させ得たことは、各軸の1次元 Imaging ばかりでなく、2次元 Imaging も可能となったことを示す。さらに今後試料の回転を導入すれば3次元 Imaging も行える。

引 用 文 献

- 1) Karthe, W. and Wehrsdorfer, W. : J. Magn. Resonance, 33 (1979), p. 107
- 2) Ohno, K. : Jpn. J. Appl. Phys., 20 (1981), 3 p. L179
- 3) Ohno, K. : J. Magn. Resonance, (投稿中)