



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ESR Imaging用ソフトウェア
Author(s)	大野, 桂一; Ohno, Keiichi
Citation	北海道大學工學部研究報告, 107, 65-72
Issue Date	1982-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41715
Type	departmental bulletin paper
File Information	107_65-72.pdf



ESR Imaging 用 ソフトウェア

大野 桂一*

(昭和 56 年 9 月 30 日受理)

Software for ESR Imaging

Keiichi OHNO*

(Received September 30, 1981)

Abstract

In the measurement of ESR Imaging under moderate magnetic gradients which do not reduce SN ratios greatly, the observed spectra must be deconvoluted to become distributions of paramagnetic species. It is also necessary to use the deconvolution process for ESR Imaging on hyperfine splitted patterns. In addition, Abel inversion is necessary to obtain radial distributions regarding paramagnetic species in cylinder shaped samples. For these purposes, some programs were compiled to perform data acquisitions and deconvolution processes to evaluate their reliabilities and errors. From the results it was found that these programs were well designed and compiled for successful ESR Imaging.

1. 序 論

100 gauss \cdot cm⁻¹前後の磁場勾配を用いて ESR Imaging を測定しようとする時、たとえもとなるスペクトルが 1 本線であっても deconvolution が必要となるし¹⁾、それが超微細相互作用により数本以上に分離されたスペクトルであれば、必ず deconvolution を施さねばならない²⁾。むしろ一般の ESR スペクトルは後者の場合が大部分である。以上のようにして deconvolution を施して得られたスペクトルでも試料が円柱状試料であれば、さらに Abel 変換が必要になる。このようなデータ処理はすべて電子計算機で行われるので、そのためのプログラムを作成し、またそのプログラムによるデータ処理の信頼性、誤差等を評価するためのプログラムをも作成する。

deconvolution の概要を述べると、磁場勾配下でのスペクトルを $g(x)$ とすると、 $g(x)$ は静磁場下でのスペクトル $h(x)$ と、常磁性種の分布を表わす $j(x)$ のたたき込まれたものである。ここで x は磁場の強さを表わす。すなわち

$$g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} h(x') j(x-x') dx' \quad (1)$$

よく知られているように、式(1)の Fourier 変換した関数は、それぞれの変換された関数の積で表現

* 合成化学工学科 化学工業材料講座

* Department of Chemical Process Engineering

される。

$$G(k) = H(k) \cdot J(k) \quad (2)$$

実験で得られるものは $g(x)$ と $h(x)$ で、すなわち $G(k)$ と $H(k)$ が得られる。

問題は $H^{-1}(k)$ を $G(k)$ に乗ずる際に起る。一般に $W(k) \equiv H^{-1}(k)$ を inverse filter function と呼んでいるが、 $H(k)$ の高周波成分は急激に減少するため、その逆数は非常に大きくなる。換言すると、 $W(k)$ は $G(k)$ の高周波成分を強調する働きをする。ところで、実際に ESR スペクトルを測定する立場から見ると、 $g(x)$ の雑音成分は高周波成分がほとんどであるため、 $W(k)$ をそのまま $H^{-1}(k)$ として deconvolution することは不可能である。したがって $H^{-1}(k)$ を変形して高周波成分を抑えるように $W(k)$ を決めてやる。しかしどのようにして、どの程度変形するかという点で人為的因子が紛れ込む可能性がある。

次に問題となることは Fourier 変換がすべての関数を正確に表現し得ないことである。すなわち計算機で演算を行う際には discrete Fourier 変換を用いることから、変換の積分操作はすべて有限項の和で近似される。したがって鋭い三角形、直線、不連続線などは正確に表現出来ない。この点を改善するためにも $W(k)$ を変形する必要がある。

本報では実際のデータ観測および波形処理のためのプログラムの作成、 $W(k)$ 改善およびその最適条件の決定法、そして最後に上記のプログラムにより発生する誤差の評価について報告する。

2. Imaging のためのデータ処理とプログラミング

通常の ESR は磁場変調をかけて、位相検出器 (Phase Sensitive Detector) により共鳴吸収曲線の 1 次微分を観測している。この 1 次微分形のデータに、そのまま deconvolution の処理を行っても差支えないが、空間分布 $j(x)$ と吸収曲線 $h(x)$ 、 $g(x)$ との関連を調べるには 1 次微分でない方が比較し易い。もし 1 次微分形で取扱いたい時は、 $g(x)$ と $h(x)$ の両方を 1 次微分形で取扱えば良く、この場合得られる関数 $j(x)$ は、吸収曲線で得たものと同一の関数となる筈である。ここで注意しておきたいことは、後で議論される SN 比はすべて積分された吸収スペクトルに対するものであって、一般に積分操作を行うことは 1 桁以上 SN 比が増加する。したがって最適条件を決める場合に用いる SN 比は微分形ではより小さな値で良くなる。

実際のコンピュータへのデータ入力は digitizer により行われるが、そのままでは不等間隔データなので、1024 点の等間隔データに変換する。その後データはスムージングがかけられる。均一磁場下でのデータを $h(x)$ 、磁場勾配下でのデータを $g(x)$ に入力する。 $g(x)$ 、 $h(x)$ は変換を施されて $G(k)$ 、 $H(k)$ になりストアされる。 $G(k)$ は $g(x)$ の位置情報 (位相) を保存するために複素数の形で保存されるが、 $H(k)$ は位相成分が不必要なために絶対値として保存される。 $H(k)$ は $H(0)$ で正規化され、 $H^{-1}(k)$ が計算されて、 $W(k)$ に移される。線型が Gaussian か Lorentzian かにより $W(k)$ の改善は異ってくるが、前者では $\exp(-\delta k^2)$ 、後者であれば $\exp(-\delta |k|)$ の関数が $W(k)$ に期待される。

$W(k)$ の改善方法は、Gaussian 線型であれば、 $W(k) = \gamma$ を満す k を k_0 とすると、

$$k_0 = (\ln \gamma / \delta)^{1/2} \quad (3)$$

で決定される。したがって γ が与えられれば、 k_0 の値は自動的に決まる。これは周波数 k_0 以上で、 $W(k)$ を一定値 γ にすることを意味する。

この処理だけでは低周波成分の改善がなされないのをさらに

$$k_1 = \epsilon k_0 \quad (4)$$

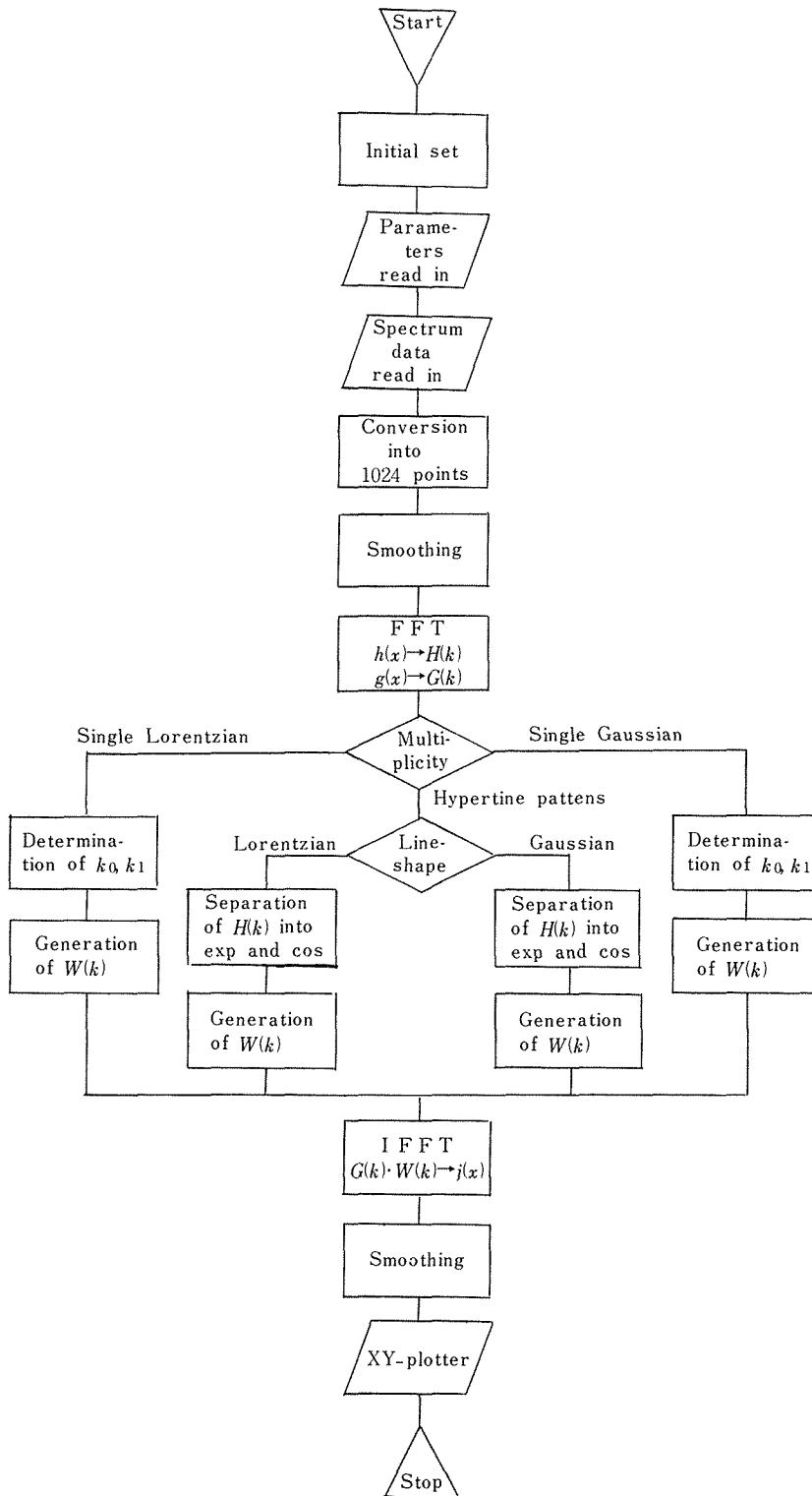


図-1 Deconvolution プログラムのフロー・チャート

なる k_1 を, k_0 のかわりに用いる。結局, γ と ε の 2 パラメータにより $W(k)$ を改善することになる。 γ と ε は, 後述されるプログラムにより SN 比を変化させて求められた最適条件の値を用いる。

Lorentzian 線型の場合もまったく同様の処理を行って $W(k)$ を得る。

超微細相互作用により分離されたスペクトルの時は, その観測スペクトルからただちに相互作用による分離幅 ϕ が得られるが, この場合 $H(k)$ は核スピン $-\frac{1}{2}$ の核が m ケあるとすると

$$H(k) = \exp(-\delta k^2) \cdot \cos^m(\pi \phi r / N) \quad (5)$$

で表わせるので, exponent 部分と cosine 部分を分離することが可能になり δ が求められる²⁾。ここで, N はデータ数, $r = 1, 2, \dots, N$ である。以降は単一線型の場合に準じて処理し, 再び cosine 部分を乗じて改善した $W(k)$ を得る。

以上のようにして得られた $W(k)$ を $G(k)$ に乗じて, 逆 Fourier 変換を行い $j(x)$ を得て, XY プロッターに出力する。

図 1 に上記の過程を行うためのフロー・チャートを示す。読込むべきパラメータは線型(Gaussian, Lorentzian), 均一磁場でのスペクトルの多重度(単一線, 多重線)および γ, ε の最適値である。別途に読込んだスペクトルデータ $g(x), h(x)$ は比例内挿法により等間隔の 1024 点にデータを直す。またスムージングとして移動平均法を用いているが, 特に不規則雑音に対しても効果的であり, かつ波形の歪みも出来る限り抑えるために, 重み付き移動平均操作を deconvolution の前後で行っている。Fourier 変換のプログラムとしては Fast Fourier Transform (FFT) のライブラリー “COOL” を使用している。

3. 円柱状試料に対する動径密度分布を求めるプログラム

円柱状試料の場合で常磁性種の分布が動径のみの関数であることが期待される時, 例えば低 LET 放射線照射により生成する活性種の分布のような場合は, 試料を回転しても新たな情報量は得られない。この場合には Abel 変換を用いて解析出来る。すなわち, 図 2 において

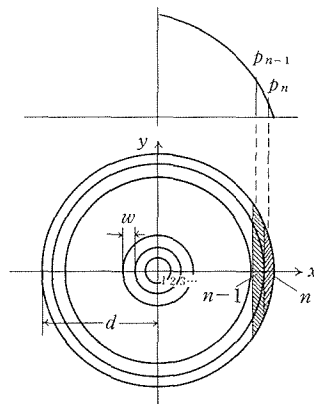
$$p(x) = \int_{-\sqrt{d^2-x^2}}^{\sqrt{d^2-x^2}} f(x, y) dy = 2 \int_0^d \frac{f(r) r dv}{x \sqrt{r^2-x^2}} \quad (6)$$

のようにスペクトル $P(x)$ が表わされるが, この時密度関数 $f(r)$ は

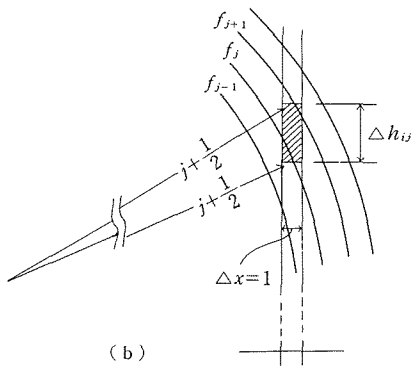
$$f(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^d \left(\frac{dP(y)}{dy} \right) \frac{dy}{\sqrt{y^2-r^2}} \quad (7)$$

となる。ここで d は試料の半径である。式(7)を Abel inversion と呼ぶ。

ここでは本質的には Abel 変換と同等の意味を



(a)



(b)

図-2 動径密度分布と円柱状試料の ESR Image (a) P_n はデータ番号 n の強度, (b) P_i に寄与する密度 $f(j)$ の面積(重率) Δh_{ij}

持っているが、多少異なる方法でのプログラムについて述べる。今、スペクトルを動径の分割数 n で表わしたとすると、ある動径分割量 w に入ってくるスペクトルの大きさは、 w を厚さとする板に含まれる常磁性種による吸収の積分量 P_i である。 P_i に寄与する $f(r)$ は板に含まれる $f(r)$ の面積に比例する。この面積 Δh_{ij} を図 2 (b) の如く近似し重みとする。実際に計算する時は、最外殻 P_n より始めると、 P_n は $f(n)$ のみによるから直接 $f(n)$ は求められる。次の P_{n-1} は $f(n)$ と $f(n-1)$ より成るからすでに $f(n)$ は既知であるので $f(n-1)$ は計算出来る。以下順次同様にして、すべての $f(r)$ 、($r = 1, 2, \dots, n$) が求められる。 Δh_{ij} を近似せず正確に面積を求めて計算したが大きな変化はなかった。

プログラムとしては、図 3 に示すようにまず digitizer を用いてデータを入力し、1024 点の等間隔データに直す。次にスムージングを施した後、まず $f(n)$ より計算し、すべての $f(r)$ が求まったら、 y 軸について鏡映操作し、最後に再びスムージングを行って、XY プロッターに出力する。

4. Deconvolution の精度、誤差の評価方法
プログラム

前の章で述べられた deconvolution の過程で、どの位理想の空間分布に近づけられるか、調べることは大切である。またこれを定量化することにより ϵ 、 γ 等の最適条件が決定出来る。以上の目的のために理論的に仮定して合成した空間分布関数 $j_{syn}(x)$ 、とこれも線型を仮定して合成する均一磁場下での response 関数 $h(x)$ を発生させ、その後両者を convolute させて得た関数 $g(x)$ をもとにして、第 2 章の deconvolution の処理を行う。しかる後に得られた $j_{dec}(x)$ と $j_{syn}(x)$ を比較する。両者の誤差の目安として下記の R を定義する。

$$R = \left\{ \sum_{i=a}^b (j_{syn}(i) - j_{dec}(i))^2 / \sum_{i=a}^b j_{syn}^2(i) \right\}^{\frac{1}{2}}, \tag{6}$$

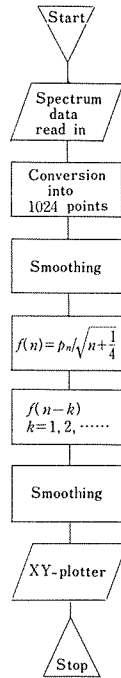


図-3 動径密度分布を求めるフローチャート

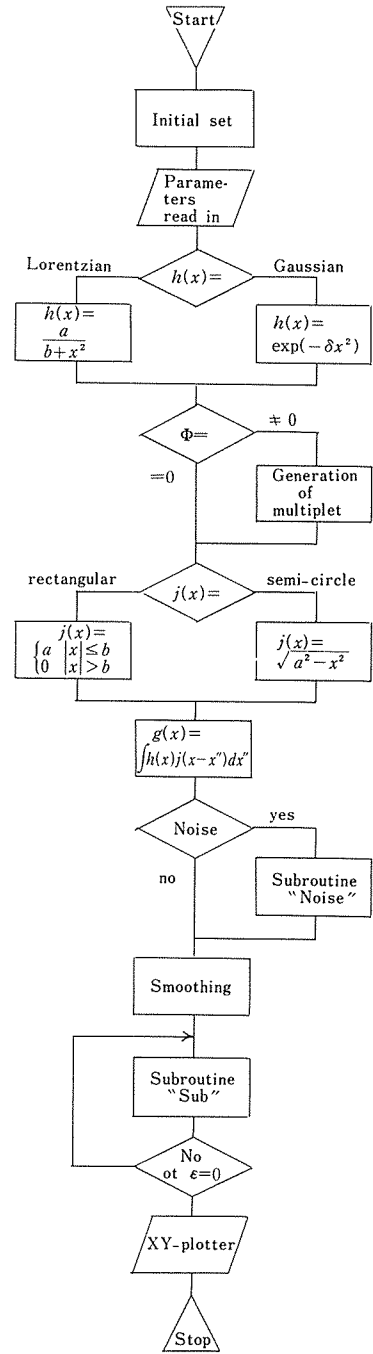


図-4 Deconvolution プログラムの精度および誤差評価のためのプログラムのフロー・チャート

a と b は $j_{syn}(i) \neq 0$ となる境界の前後にそれぞれ $h(i)$ の半幅幅を加えたデータ点番号である。その理由は, deconvolution によって $j_{dec}(i)$ にはかなりの雑音が含まれるので, 面積を求める時, $j_{syn}(i)$ の存在しない領域を含めた領域について行くと目的に合わなくなる。そこで積分の領域は上記の如くに仮定する。また FFT の処理後はスペクトルの強度について何の保証もしていないので, $j_{dec}(i)$ と $j_{syn}(i)$ を比較する際には両者の面積が等しくなるように $j_{syn}(i)$ を調整する。

$j_{syn}(x)$ としては, Fourier 変換に対してもっとも厳しい条件を備えた矩形関数と, 比較的ゆるやかな条件を備えた半円形を仮定する。前者はある領域で常磁性種が一様に分布している場合を意味し, 後者は分布密度が一様でかつ円柱状試料の場合を意味する。勿論, 線型は Gaussian と Lorentzian を用いる。雑音が $j_{syn}(x)$ に必要な場合は実際に ESR 装置で雑音のみを観測し, データ入力したものを用いる。厳密に言えば雑音の特性も考慮しなくてはならないが, 簡潔にするためと, 実際に観測しているスペクトロメータによる雑音の特性が重要であるために上記の雑音データを用いた。なお SN 比に用いる雑音の振幅は 2 乗平均の平方根を計算し, これを用いる。

ϵ を変数として R の変化を調べるために $W(k)$ を改善するためのプログラムと R を計算するプログラムはサブルーチン化しておく。また雑音に関するプログラムもサブルーチン化した。図 4 は全体のフロー・チャート, 図 5 はサブルーチン・プログラムのフロー・チャートを示す。

5. プログラムの実行結果と検討

図 6 は $6 \text{ MD}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ 溶液を 77 K で円柱状試料に成型し, それに γ 線を 3 MRad 照射した試料について, ESR Imaging を施したスペクトルである。 $h(x)$ に対応するスペクトルは捕捉重水素の 3 本線のうちの 1 本線を用いた。したがってこの場合は単一線型スペクトルの取扱いを行った。図 6(a)はこの 1 本線と分布関数がたたき込まれたスペクトルである。また(b), (c)はそれぞれ deconvolution を施した後, および動径密度分布に変換した後の各スペクトルである。このような円柱状試料, すなわち半円状スペクトルの場合, 見た目には

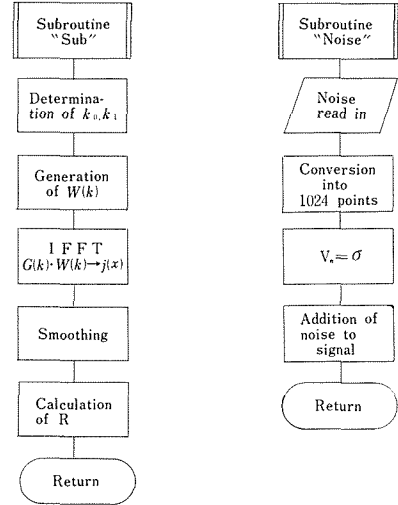


図-5 サブルーチン“Sub”, および“Noise”のフロー・チャート

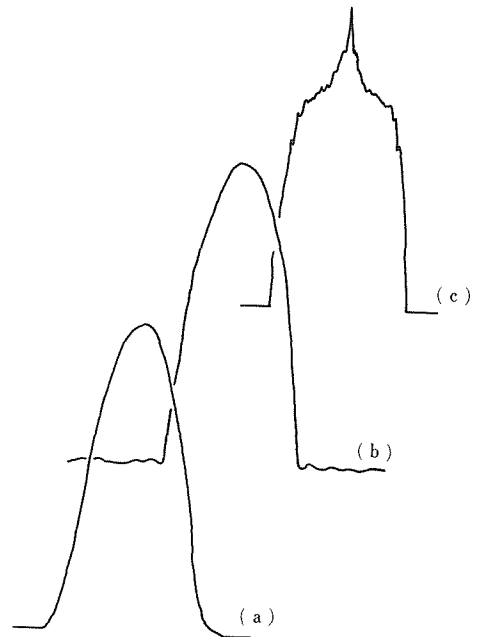


図-6 γ 線被照射 $6 \text{ MD}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ 溶液の凍結試料中捕捉重水素 (D_1) の ESR Imaging (a)磁場勾配下での D_1 の 3 本線中高磁場線の ESR スペクトル, (b) deconvolution 後のスペクトル, (c)動径密度分布

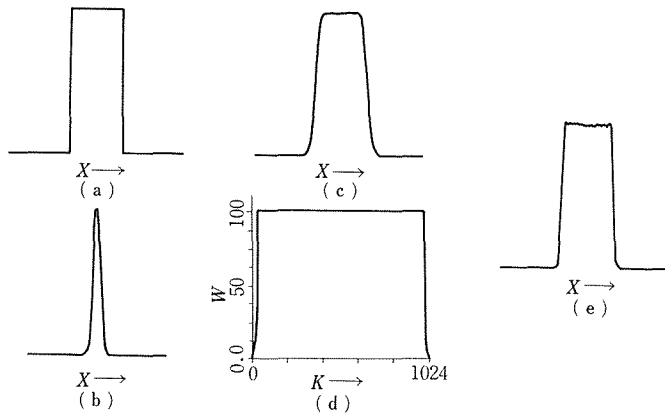


図-7 Deconvolution の評価のプロセス, (a)合成分布関数 $j_{syn}(x)$, (b) response 関数 $h(x)$, (c) convoluted $g(x)$, (d) improved inverse filter $W(k)$, および(e) deconvoluted $j_{dec}(x)$

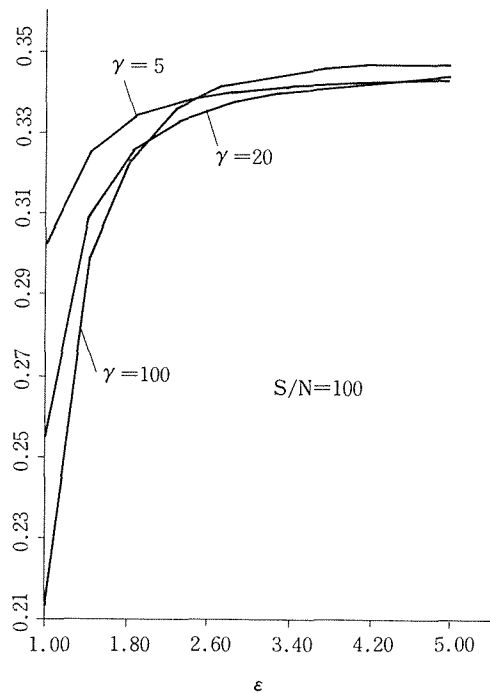


図-8 単一 Lorentzian 線型の場合の deconvolution の誤差 R と ϵ

それ程顕著な deconvolution 効果は現われない。図 7 は deconvolution プログラムの誤差評価を行う各段階での結果を示してある。図 7(a)は分布関数 $j_{syn}(x)$, (b)は均一磁場でのスペクトル $h(x)$, (c)は $j_{syn}(x)$ と $h(x)$ のたたき込まれたスペクトル, (d)は改善が行われた $W(k)$, そして(e)は deconvolution が施されたスペクトル $j_{dec}(x)$ である。図 8 は入力パラメータ ϵ , γ の最適条件決定のために ϵ を変数にして R を計算し、プロットした例を示している。

Abel 変換の働きをするプログラムに、一様密度を持つとした計算データとそれを digitizer を通して入力したデータに対する結果を図 9(a), (b)に示す。これを見ると急激な立上りを示す両端に

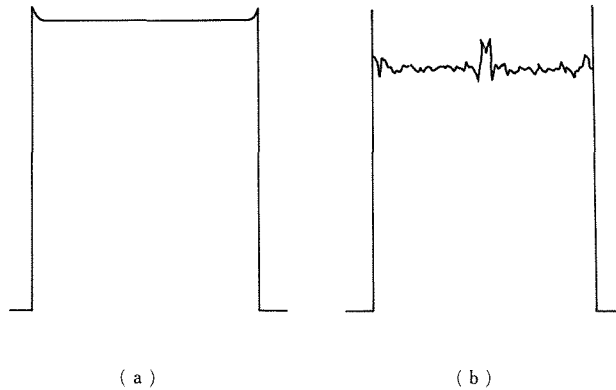


図-9 動径密度分布を求めるプログラムの合成データ入力によるチェック
 (a)均一密度の円柱状試料として計算した数値をそのまま入力, (b)digitizer を通して入力した場合

において、大きい誤差が生じる可能性があることがわかる。また中央部の勾配がほぼ零に近い頂上附近にも、特に digitizer を通したりした場合のように、わずかな雑音が存在するデータであるとその雑音が強調される。これはプログラムを考えると明らかになるが、求める $f(i)$ が、 $f(i-1)$ 、 \dots 、 $f(n)$ までの寄与を差引いた P_i の数値を $f(i)$ に対応する面積で割るわけであるが、頂上附近では $f(n)$ 、 \dots 、 $f(i-1)$ の誤差が累積することが原因の 1 つであろう。また両端の急激な立上りに対しては、はなはだ近似が悪くなり大きなオーバーシュートが見られるようになるのであろう。しかしこの 2 点については今後より詳しく調べ、改善を考慮していかなくてはならない。

6. 結 論

ESR Imaging を実行するためのソフトウェア、すなわちデータ取込み、deconvolution のプログラムを作成することが出来た。このプログラムの誤差あるいは inverse filter 関係の改善のためのパラメータ ϵ 、 γ に対する最適条件を決定するためのプログラムを作成した。さらに円柱状試料に際して必要になる Abel 変換の働きをするプログラムを作り実行した。このプログラムはスペクトルの急激な変化、すなわち立上りの激しい点において必ずしも妥当でない変換を行うことと、頂上附近の誤差が累積し易い領域で、誤差が大きくなり易い特性があることが明らかになった。この特性の詳しい解明と除去、また Abel 変換そのもののプログラミングの作成は今後の課題である。

引 用 文 献

- 1) Ohno, K. : Jpn. Appl. Phys. 20 (1981), 3 p. L179
- 2) Ohno, K. : J. Magn. Resonance, (投稿中)