

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-8095
(P2012-8095A)

(43) 公開日 平成24年1月12日(2012.1.12)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
GO 1 N 24/10	(2006.01)	GO 1 N 24/10	5 1 0 L	
GO 1 R 33/32	(2006.01)	GO 1 N 24/10	5 1 0 Y	
		GO 1 N 24/04	5 1 0 A	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2010-146559 (P2010-146559)
(22) 出願日 平成22年6月28日 (2010. 6. 28)

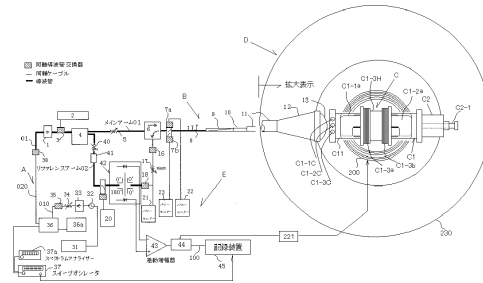
(71) 出願人 304028726
国立大学法人 大分大学
大分県大分市大字旦野原700番地
(71) 出願人 509307897
原 正和
東京都板橋区東新町1-15-5
(72) 発明者 小林 正
大分県大分市大字旦野原700番地国立大
学法人大分大学工学部内
(72) 発明者 上田 徹
大分県由布市挾間町医大ヶ丘1丁目1番地
国立大学法人大分大学医学部内
(72) 発明者 原 孝文
さいたま市浦和区本太1-6-2フェイス
フル・エム101

(54) 【発明の名称】 電磁ホーン型電子スピン共鳴 (ESR) 装置

(57) 【要約】

【課題】 ESR測定感度と操作性の向上、周波数掃引用のYIGスイープオシレーターの出力の周波数依存性と、その広帯域増幅器の増幅度の周波数依存性を掌握してESR測定強度の定量測定性を把握する。

【解決手段】 マイクロ波発振装置、電磁ホーン装置、掃引磁場印加装置、マイクロ処理回路とからなる電磁ホーン型電子スピン共鳴装置において、試料を配置する部分に、軸心を電磁ホーンのマイクロ波放出中心線におき空洞部に試料カプセル装出入器を装出入可能にした筒状本体の外壁面にその横断面の縦方向Yと横方向Xに磁場勾配が生じる2組の2電流電源のZupancic型磁場勾配コイル又はアンダーソンコイルを配置し、さらにそれに垂直Z(：筒の軸方向)に磁場勾配を生成させるアンチヘルムホルツ磁場勾配コイルを配置してなる3次元ESRイメージング装置を配置したことを特徴とする電磁ホーン型電子スピン共鳴 (ESR) 装置。前記試料カプセル装出入筒の筒状本体を円筒 (C11) 又は矩形筒 (A11) にした。



【選択図】 図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マイクロ波発信装置の電磁ホーンからのマイクロ波を試料を介してマイクロ波反射板に放射しマイクロ波反射板からの反射マイクロ波を再び試料を介して電磁ホーンを介してマイクロ波処理装置に導入してここで前記反射マイクロ波と参照用の発信マイクロ波とにより、前記試料が不対電子のスピンの反転する磁気共鳴時に吸収したマイクロ波エネルギーをマイクロ波パワーの変化として検出する電磁ホーン型電子スピン共鳴 (ESR) 装置において、

試料を配置する部分に、軸心を電磁ホーンのマイクロ波放出中心線上におき空洞部内に試料カプセル装出入器C2を装出入可能にした筒状本体の外壁面に、(1)筒状本体の横断面のX軸方向とY軸方向に磁場勾配が生じる2組の2電流電源のZupancic型磁場勾配コイルとZ軸方向に磁場勾配を生成させるアンチヘルムホルツ磁場勾配コイルを配置し、(2)又は筒状本体の縦断面のX軸方向とY軸方向に磁場勾配が生じる2組の2電流電源のアンダーソン型磁場勾配コイルとZ軸方向に磁場勾配を生成させるアンチヘルムホルツ磁場勾配コイルを配置してなる3次元ESRイメージング装置を設置したことを特徴とする電磁ホーン型電子スピン共鳴 (ESR) 装置。

10

【請求項 2】

前記試料カプセル装出入筒を円筒 (C11) 又は矩形筒 (A11) にしたことを特徴とする請求項 1 に記載の電磁ホーン型電子スピン共鳴 (ESR) 装置。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、電磁ホーン型電子スピン共鳴 (ESR) 装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

1945年にソビエト連邦カザン大学のザボイスキーによるESR(：電子スピン共鳴)装置の発明に始まる65年間の電子スピン共鳴(ESR)の歴史は、試料セルとして主に共振器(空洞共振器・誘電体共振器・ループギャップ共振器等)が採用され、測定中に高いQ値の維持が必要なため、少量・小型で誘電ロス小さな試料でしか測定できなかった。また測定に際してAFC(：周波数自動制御機構)の稼働は、その機能はともかく、ESRの計測能力・範囲・応用性を縮めるものである。何故なら共振器の振動・外圧等により、AFCがはずれることもあり、その場合には計測不能になる。また誘電ロスの大きな試料ではチューニング時にQディップの幅広化のためにAFCがうまくかからないで、故にESR計測が不可能という事態がしばしば生じた。即ち極端条件・極端試料のESR計測にはAFC機能は不向きである。

30

【0003】

これらの従来の共振器型ESRの弱点・諸問題を悉く解決するため、電磁ホーン(電磁ラッパ：アンテナの一種、従ってQ値は定義できない)を試料セルとして採用した新規なK-band電磁ホーン型ESRを先端計測レベルまで開発・発展させてきた。その経緯は電磁ホーン型ESR装置の詳細を徹底的に調査研究し、2006年にK-band電磁ホーン型ESR装置を稼働させ、その後操作性・感度の改良を重ね、誘電ロスの大きな生体試料、含水試料、半導体等導電性試料、金属含有試料、多量・大型試料のESR測定が可能な、現在世界で唯一稼働の電磁ホーン型ESRの整備・改良を続けてきた。従って非破壊試験も可能にした。今のところ現有のJEOL製TE200型ESR装置に付置の電磁石の磁極間隙60mmに制限されて、100cc迄で未だ巨大試料でない。

40

【0004】

その改良とは、40カ所程の感度・精度・定量性・操作性・自動化のための改造を行い、当該装置で重要な感度に関しては、3年間で3桁ほど改善できた。この新規な電磁ホーン型ESR装置を用いて、

(1)誘電率とESRの温度可変同時計測システム(ESRと他物理量との同時計測)の開発、

(2)マンガン乾電池の放電時の炭素ラジカルとMn(II)イオンのESRスペクトル変化(ESR試

50

料としてこれまでに殆どなかった(電池)デバイス試料のESR計測であり、これは新規2次電池の開発を示唆、

(3)ビタミンC水溶液によるTEMPOLラジカルや炭素ラジカルの消去過程のin situ観測等に成功した。in situ観測はスーパーオキシドラジカルが関与の加齢現象・癌等の難治疾患関連のレドックス研究の基礎と位置づけた。

【0005】

<マイクロ波AMPの導入>

最初に平成21年度に導入したマイクロ波増幅用のK-band AMPについて言及する。これは、入力側及び出力側共に導波管で結合されているK-band仕様1W級増幅器である。増幅できる周波数範囲は22~26GHz間で、我々はこのAMPを用いて数mW(数dBm)出力のガン

10

発振器やYIG発振器を1W程度まで増幅する。それは誘電ロスの大きな水溶液試料や生体組織試料に対処するためである。入力側はベント導波管からフランジを介してAMP付置の導波管に接続しており、他方出力側もK-band導波管出力になっている。中央のAMP本体はアルミブロックの放熱板の上に設置されており、隣接のフラットファンで空冷する仕組みである。

【0006】

これまでは、出力200mWのK-bandマイクロ波用ガン発振器を用いて電磁ホーン型ESR計測を行ってきた。図14にはX-band反射方式電磁ホーン型ESR装置のマイクロ波立体回路を示す。

図14において、このX-band反射方式電磁ホーン型ESR装置は、高周波域周波数のマイクロ波を発振するマイクロ波発振器001と、設定出力のマイクロ波mw0を減衰器ATT1とサーキュレータcirculatorを介して試料sampleに放射する電磁ホーンhornと、試料sampleへの磁場変調装置002と、試料sampleを介したマイクロ波mw1を再び試料sampleを介して電磁ホーンhornに反射するマイクロ波反射板003と、設定出力のマイクロ波mw0と電磁ホーンhornからの反射マイクロ波mw2を導入し、反射マイクロ波mw2と逆の位相を持ち強度の等しい逆反射マイクロ波をつくり反射マイクロ波を逆反射マイクロ波で打ち消しバランスさせ、ある磁場で電子スピニングが $-1/2$ 状態から $1/2$ 状態に遷移する所謂磁気共鳴によるスピン反転時に試料がその分だけマイクロ波エネルギーを吸収した際のアンバランスによるマイクロ波の極微量変化を増幅してESRスペクトルとして記録するマイクロ波処理回路004とからなる。

20

30

マイクロ波処理回路004において、WG-N,WG-SMA：同軸導波管交換器、ATT2：減衰器 Magic tee：マジックティー、Phase shifter：位相器、AMP：プリアンプとロックインアンプを各々示す。図中、ATT3は減衰器である。

【0007】

本発明者等は前記図14に示す従来装置を更に改良した新型の電磁ホーン型電子スピン共鳴装置を開発した。これにより出力5mWのK-bandマイクロ波ガン発振器もしくは数dBm(数mW)出力のYIGマイクロ波発振器を用いマイクロ波AMPで増幅し、1Wのマイクロ波を出力し、試料には最大750mWのマイクロ波照射が可能になった。これで誘電ロスの大きな水溶液試料や生体試料にも対処できるようになった。これら試料へのマイクロ波の浸透深さに関してはL-bandが最適である。

40

この新型の電磁ホーン型電子スピン共鳴装置は、電磁ホーンのマイクロ波放射面と、マイクロ波反射板の反射面を改良してマイクロ波の収斂/集束を良好に維持し、ノイズを激減させてESR測定感度を所望の感度(2,3桁向上)にするとともに、試料載置台に載せた試料のサイズ、質量、形状、成分、状態等に応じて電磁ホーンに対する試料位置とマイクロ波反射板の相対位置関係を最適に調節してESR測定感度をより高めると共に操作性とESR応用計測性を大幅に拡大(多目的性)した数GHzの広範囲周波数掃引方式及び磁場掃引方式両用の電磁ホーン型電子スピン共鳴装置である。

【特許文献1】特公平03-078591号公報

【特許文献2】特公平03-078944号公報

50

【特許文献3】特公平03-078945号公報

【特許文献4】特公平03-078946号公報

【非特許文献1】小林 正 等, “電磁ホーン型電子スピン共鳴(ESR)装置の開発とESR応用計測”, 日本AEM学会誌, vol.17 No. 1, pp.138-143, (2009).

【非特許文献2】小林 正, 原 秀元, “MRIコイル設計・開発とESRイメージング装置への応用”, ESR応用計測, vol.10, pp4-13, (1994).

【非特許文献3】I. Zupancic and J. Pirs, J. Phys. E9, pp79-80, (1976).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

本発明は、誘電ロスが大きく、試料サイズもさらに大きな動物に対しては前記新型の電磁ホーン型電子スピン共鳴装置をマイクロ波が生体試料内に深く入るL-bandにし、電磁ホーン型ESRの試料設置部に磁場勾配方式MRIコイルを設置してイメージング機能を大幅に改善した電磁ホーン型電子スピン共鳴(ESR)を提供するものである。

また誘電ロスが小さくマイクロ波が深く試料内に入る有機物や無機物試料(固体・液体)では更に高い感度が期待できるK-band,Q-bandの新型の電磁ホーン型電子スピン共鳴装置でイメージング機能を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

20

本発明の特徴とするところは、以下に記載の(1)~(2)のとおりである。

【0010】

(1)、マイクロ波発信装置の電磁ホーンからのマイクロ波を試料を介してマイクロ波反射板に放射しマイクロ波反射板からの反射マイクロ波を再び試料を介して電磁ホーンを介してマイクロ波処理装置に導入してここで前記反射マイクロ波と参照用の発信マイクロ波とにより、前記試料が不対電子のスピンが反転する磁気共鳴時に吸収したマイクロ波エネルギーをマイクロ波パワーの変化として検出する電磁ホーン型電子スピン共鳴(ESR)装置において、

試料を配置する部分に、軸心を電磁ホーンのマイクロ波放出中心線上におき空洞部内に試料カプセル装出入器C2を装出入可能にした筒状本体の外壁面に、(1)筒状本体の横断面のX軸方向とY軸方向に磁場勾配が生じる2組の2電流電源のZupancic型磁場勾配コイルとZ軸方向に磁場勾配を生成させるアンチヘルムホルツ磁場勾配コイルを配置し、(2)又は筒状本体の縦断面のX軸方向とY軸方向に磁場勾配が生じる2組の2電流電源のアンダーソン型磁場勾配コイルとそれにZ軸方向に磁場勾配を生成させるアンチヘルムホルツ磁場勾配コイルを配置してなる3次元ESRイメージング装置を設置したことを特徴とする電磁ホーン型電子スピン共鳴(ESR)装置。

30

【0011】

(2)、前記試料カプセル装出入筒を円筒又は矩形筒にしたことを特徴とする前記(1)に記載の電磁ホーン型電子スピン共鳴(ESR)装置。

【発明の効果】

【0012】

40

本発明の電磁ホーン型電子スピン共鳴(ESR)装置は、前記新型の電磁ホーン型電子スピン共鳴装置を生体試料ではL-bandにし、誘電ロスが小さく試料内部までマイクロ波が入る有機・無機試料ではK-band,Q-bandにし、且つ電磁ホーン型ESRの試料設置部に、磁場勾配方式MRIコイルで構成した3次元ESRイメージング装置を設置してイメージング機能を大幅に改善して、以って誘電ロスが大きく、試料サイズもさらに大きな動物や有機物・無機物試料(固体・液体)に有利に対応する優れた作用効果を呈するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

図1~図5に示す本発明の電磁ホーン型電子スピン共鳴装置の一例を以下に詳細に説明する。

50

【実施例 1】

【0014】

図1～図5において、本例の電磁ホーン型電子スピン共鳴装置は、マイクロ波発信装置Aと、電磁ホーン装置Bと、3次元ESRイメージング装置Cと、掃引磁場印加装置D（電磁石230と変調コイル200）、マイクロ波処理回路Eを主構成としてある。

【0015】

マイクロ波発信装置Aは、周波数掃引仕様と磁場掃引仕様の双方機能を持たせたものであり、マイクロ波発生部とマイクロ波導波管メインアーム部とからなる。

マイクロ波発生部は、ガン発振器用電源31、ガン発振器32、単向管33、半固定式減衰器34、同軸導波管交換器35、アンプ電源36a付きのマイクロ波広帯域増幅器36、スペクトラムアナライザ-37a付きのYIGスイープオシレータ37（250kHz～40GHzマイクロ波周波数掃引可能：アジレントテクノロジー社製）、マイクロ波を同軸ケーブル020からメインアーム導波管01に交換する同軸導波管交換器38からなり、大出力も可能でガン発振器32による磁場掃引の際の周波数固定とスイープオシレータ37による周波数掃引が可能である。

【0016】

マイクロ波導波管メインアーム部は、同軸導波管交換器38に接続のメインアーム導波管01に介在させたアイソレータ1、周波数カウンタ-2付きの同軸導波管交換器3、方向性結合器4、アテナータ減衰器5、サ-キュレータ6、試料入射前マイクロ波パワーモニター計測端子部7a、試料からの反射マイクロ波パワーモニター計測端子部7bからなるマイクロ波導波管メインアーム部とからなる。

【0017】

前記マイクロ波発生部は、進行波と後退波の混じったマイクロ波を単向管33で進行マイクロ波のみに選択し、単向管33からの進行マイクロ波を半固定式減衰器34と同軸導波管交換器35によりマイクロ波用同軸ケーブル010にもってきて、マイクロ波広帯域増幅器36に導入する、同様にマイクロ波広帯域増幅器36はYIGスイープオシレータ（8GHz～12.4GHzマイクロ波周波数掃引可能 HP社製）37からの数mWのマイクロ波を最大1Wまで広帯域増幅させて、同軸導波管交換器38を経て、メインアーム導波管01にマイクロ波を導入する。アジレントテクノロジー社製のYIGスイープオシレータ37からのマイクロ波は場合によってはスペクトラムアナライザ-37aでその周波数値がモニター確認され、ESRスペクトルの周波数掃引時の積算モニターとしても使用される。

【0018】

次いで、マイクロ波導波管01に導入されたマイクロ波は、単向管（アイソレーター）1で進行マイクロ波のみに選択され、そのごく一部は同軸導波管交換器3を介して、周波数カウンタ-2に導入されて周波数をモニターする。

メインアーム導波管01は、方向性結合器4でリフレンスアーム導波管02を別に分岐する一方、マイクロ波パワー調整用の減衰器5をとおり、パワーを調整されてサーキュレータ-6に入る。このマイクロ波はサーキュレータ-6の特徴で、全てのマイクロ波が試料のある電磁ホーン側に導かれる。途中にあるパワーモニター用の計測端子7aでこのマイクロ波の出力値が検知され、第一パワーモニター-22で測定される。一方、試料を介して電磁ホーンに戻ってきたマイクロ波はその出力値パワーモニター用の計測端子7bで検知され、パワーモニター-23で測定される。

【0019】

電磁ホーン装置は、メインアーム導波管01に連結したスリースタブチューナー-8、ツイスト導波管9、矩形円形導波管10、円形導波管11、電磁ホーン12、テフロン（登録商標）製のマイクロ波放射凸面型放射レンズ13からなる。

電磁ホーン装置は、サ-キュレータ6とパワーモニター用の計測端子7aを一部分岐させた残りのマイクロ波を、試料位置を仮想的位置に置ける働きのあるスリースタブチューナー-8（通常使用時にはこれを全て抜いておいて無効化にしておく）に導入し、さらにマイクロ波振動面を90°回転するためにツイスト導波管9に導入し、続いて矩形円形導波管10で円形マイクロ波モードにし、円形導波管11の延長上の電磁ホーン12に導入しそのマイクロ波

10

20

30

40

50

放射凸面型放射レンズ13から試料載置装置C内の試料14aを介してマイクロ波反射板15aに向けて放射する。

【0020】

これによりマイクロ波パワー計測端子7aでパワー計測されたマイクロ波はスリースタブチューナー8に入り、定在波モードのマイクロ波振動面をツイスト導波管9で90°回転された後、矩形から円形マイクロ波モードに矩形円形導波管10で交換されて、電磁ホーンアンテナ12にて定在波から球面進行波になり試料空間に放出される。これは測定感度を上げるためにテフロン（登録商標）製のマイクロ波放射凸面型放射レンズ13にて極力収斂させる。誘電ロスが大きくて透過性の悪い試料14aでは試料14aで直ちに反射され、マイクロ波の透過性のよい試料では、さらに後方の凹面マイクロ波反射板15aに達し、ここで凹面反射面の反射効果で、収斂反射されて再度試料14aに入り、試料14aを抜けてマイクロ波放射凸面型放射レンズ13を介して電磁ホーン12に戻り、マイクロ波パワー計測端子7bにてパワー計測された後にサーキュレーター6に入り、サーキュレーター6の下向き矢印の様に進行し同軸導波管交換器16、減衰器17、同軸導波管交換器18を介してミキサー（マジックティー）42部へと導かれる。

電磁ホーン(12)の表面（射出口）にはマイクロ波放射凸面型放射レンズ（13）を設けてある。

【0021】

3次元ESRイメージング装置Cは、全体配置図：図1と、要部平断面分解図：図2、要部側断面分解図：図3、要部側断面詳細図：図4と、要部展開図：図5-1に示すように、磁場勾配コイル配置筒C1と、マイクロ波反射板15配置の試料カプセル装出入器C2と、試料カプセルC3とからなる。

磁場勾配コイル配置筒C1は、円筒でデルリン（登録商標）製の筒状本体C11の軸心を電磁ホーン12のマイクロ波放出中心線上におき空洞部に試料カプセル装出入器C2を装出入可能にし、筒状本体C11の外壁面にその横断面のX軸方向とY軸方向に磁場勾配が生じる2組の2電流電源のZupancic型磁場勾配コイルC1-1aとC1-1b（X軸コイル）、Zupancic型磁場勾配コイルC1-2aとC1-2b（Y軸コイル）をコイル束間隔を等間隔で配置し、さらにそれにZ軸方向（筒の軸方向）に磁場勾配を生成させるZ軸コイルとしてのアンチヘルムホルツ磁場勾配コイルC1-3aとC1-3bを絶縁クーリングホルダーC1-3Hに巻設してZupancic型磁場勾配コイルC1-1aとC1-1b、C1-2aとC1-2bの外側で直交し且つ筒状本体C11の前後周囲に巻設してなる。絶縁クーリングホルダーC1-3Hは空冷、水冷式の放熱金属製にしてある。

これ等3組のコイルC1-1aとC1-1b、C1-2aとC1-2b、C1-3aとC1-3bは各対直列に電通接続し、各々の電流電源に接続した給電同軸ケーブル接続端子C1-1C、C1-2C、C1-3Cから各々給電される。

またコイルC1-1aとC1-1bは180度角間隔をおいて対面配置され、コイルC1-2aとC1-2bも180度角間隔をおいて対面配置されている。そしてコイルC1-1aとコイルC1-2a、コイルC1-2aとコイルC1-1b、コイルC1-1bとコイルC1-2b、コイルC1-2bとコイルC1-1aの角間隔は各々90度に設定してあり各コイル束の角間隔を45度にし、コイル束間の間隔は微量の等間隔に設定してある。

【0022】

試料カプセル装出入器C2は、前部（反電磁ホーン側）を円柱状にし後部をマイクロ波放射可能に円筒状にし中間部を上開放にし、中間部に試料カプセルC3を配置するとともに、マイクロ波反射板15を螺合操作ロッドC2-1で反電磁ホーン側に前後位置調整可能に配置してある。マイクロ波反射板15は、真鍮製としこのマイクロ波反射面15aを例えばフラット、放物凹面、球凹面、平面組み合わせ凹面、湾曲面組み合わせ凹面、楕円凹面等の凹面としてある。

試料カプセルC3は、図11にも示すように一対の円形のアクリル製支持体C3-1とC3-2との間にアクリル製支持体の軸心を点対象にして放射状に配置した挿入孔に複数本の石英ガラス管C3-3を着脱可能に挿入挟持してなり、石英ガラス管C3-3には試験用試料として例えば

10

20

30

40

50

DPPH試料14aを装填してある。

【 0 0 2 3 】

変調分光用の変調コイル装置200は、電磁ホーン12、3次元ESRイメージング装置Cの両側に位置して、100kHzのサイン波を大出力のアンプ221で増幅され、当該アンプ221にインピーダンス・マッチングさせた1組(2コイル)の多巻き変調コイル部に導入されて、掃引磁場印加装置230で発生させた磁場均一性のよい静磁場に100kHzの交流磁場を重畳させて、変調分光法にて3桁ほどの計測感度の改善を行う。

【 0 0 2 4 】

マイクロ波処理装置は、ミキサー42と差動増幅装置43とロックイン増幅装置44と記録装置45により、電磁ホーン12からの反射マイクロ波を導入しこれと逆の位相を持ち強度の等しい逆マイクロ波をつくり反射マイクロ波を逆マイクロ波で打ち消しバランスさせ、周波数掃引又は磁場掃引による電子スピンの磁気共鳴時に電子スピンの反転に必要なエネルギーが費やされ、その分試料がマイクロ波エネルギーを吸収した際のアンバランスによる反射マイクロ波の変化を高感度に増幅してESRスペクトルとして記録するのである。即ち、マイクロ波導波管のメインアーム01から分岐したリファレンスアーム02からの参照の発信マイクロ波と、マイクロ波反射板から試料と電磁ホーン12とメインアーム01を介しての反射マイクロ波をミキサー42に導入して、試料中の不対電子のスピンの反転する磁気共鳴時にマイクロ波エネルギーを試料が吸収した際のマイクロ波パワーの極微量変化を差動増幅装置43で検出しロックイン増幅装置44で増幅し記録装置45で記録する。

【 0 0 2 5 】

< 3次元ESRイメージング装置CにおけるZupancic型磁場勾配コイルの設計とESRイメージング計測 >

これまでのESRイメージングは、主に生体試料に応用する目的のために、米国ウイスコンシン医科大学のハイド等が開発したループギャップ共振器が用いられ、誘電ロスがX-band(9GHz)帯より1/10程小さいL-band(1GHz)帯が用いられて、マウス等の大きさの生体試料が用いられてきた。

またL-bandマイクロ波は、それより高周波のマイクロ波のX-band, K-band, Q-bandマイクロ波より誘電ロスの大きな生体試料にはるかに深く入る。その点生体試料用のESRイメージング装置は、L-band帯が適している。そして誘電ロスの小さな有機・無機の試料にはK-band, Q-bandが感度の向上の点で適する。

【 0 0 2 6 】

本発明者等は誘電ロスが大きく、試料サイズもさらに大きな動物や有機物・無機物試料(固体・液体)に対応するために、前記の如く、電磁ホーン型ESRの試料部に磁場勾配方式MRIコイルを設置した。

MRIコイルは図5-1に示すように円筒の筒状本体C11の外周面に筒状本体C11の横断面におけるX軸コイルとしてZupancic型磁場勾配コイルC1-1aとC1-1bを、筒状本体C11の横断面におけるY軸コイルとしてZupancic型磁場勾配コイルZC1-2aとC1-2bの2組にして、2つの電流電源で磁場勾配の方位を変える方式である。この場合筒状本体C11の横断面におけるZ軸コイルとしてのアンチヘルムコイルC1-3a, C1-3bは、筒状本体C11の外周面の前後部でZupancic型磁場勾配コイルの外側に配置する。

他に図5-2に示すように前記円筒の筒状本体C11に代わって矩形の筒状本体K11にその縦断面におけるX軸コイルとしてのアンダーソン型磁場勾配コイルA1-1a, A1-1b, A1-1c, A1-1d組と当該縦断面におけるY軸コイルとしてのアンダーソン型磁場勾配コイルA1-2a, A1-2b, A1-2c, A1-2d組は各組共に対面平行配置しても同様の効果が得られる。この場合当該縦断面におけるZ軸コイルとしてのアンチヘルムコイルA1-3a, A1-3bは前記アンダーソン型磁場勾配コイルの外側に円形に対面平行配置する。

【 0 0 2 7 】

Zupancic等によると、図6で示すある1本の無限直線電線(a, b)による位置(z, x)での磁場 $B_z(z, x)$ の大きさは、Biot-Savartの法則より、ある1本の無限直線電線からの寄与として

、

10

20

30

40

50

$$B_z(z,x) = (\mu_0 I / 2) \{ (a-x) / ((a-x)^2 + (b-z)^2) \} \dots (1)$$

で与えられる。

ここで(a,b)は4本の無限直線電線の ある1本の位置座標である。

Eq.(1)は次式のように複素関数の実部として与えられる。

$$B_z(z,x) = (\mu_0 I / 2) \operatorname{Re} \{ ((a+ib)-(x+iz))^{-1} \} \dots (2)$$

$x+iz$ は $a+ib$ に比べて非常に小さいのでeq(2)は次のように展開できる。

$$B_z(z,x) = (\mu_0 I / 2 r) \operatorname{Re} \{ (r/r)^n \exp(-i(n+1)\theta) \} \dots (3)$$

ここで $r = (x+iz)$ 、 $r \exp(i\theta) = a+ib$ である。

【0028】

10

図6の4本の無限の直線電流へ流れる電流の向きと、配置の位相を考慮して、4本の電線からの寄与は

$$B_z(z,x) = (2\mu_0 I / r) \operatorname{Re} \{ (r/r) \exp(-i2\theta) + (r/r)^5 \exp(-i6\theta) + (r/r)^9 \exp(-i10\theta) + \dots \} \sim (2\mu_0 I / r) \{ (x/r) \cos(2\theta) + (z/r) \sin(2\theta) \} \dots (4)$$

最後の近似式において $r/r = 1$ より、高次の項を無視している。これで図6の1組で4本(4コイル束)のZupancic型コイルの具体的な磁場勾配の様子が導ける。この1組4本のコイルの角度を機械的に回転させることによって、zx面内で任意方向の磁場勾配が原理的に導ける。

次に2組で8本のZupancic型磁場勾配コイル(図7の と 系)を設定して、計算の結果、eq.(5)を導出した。)

20

Equation (5)は図7に示すように、垂直な8本の平行電線(2組のZupancic型磁場勾配コイル)に2組の電流電源から図中の 印の電線に $(1+\tan^2)^{-1/2} I [A]$ の電流を、 印の電線に $\{ \tan \cdot (1+\tan^2)^{-1/2} \} I [A]$ の電流を流した場合に 方位に生成する磁場勾配を試算する式である。

$$B_z(z,x) = (2\mu_0 / r) \{ (x/r) [\tan / (1+\tan^2)^{1/2}] I \} + (z/r) [1 / (1+\tan^2)^{1/2}] I \dots (5)$$

【0029】

図8にはeq.(5)で $\theta = 60^\circ$ の場合、即ち 印の電線に 4.33Aを、 印の電線に2.50Aの電流を流した場合の磁場勾配の様子を有限要素法で解析して、磁場勾配を等高線図で示した。このように2組の電流電源からの電流をeq.(5)に従って変えることにより、コイルを機械的に回転しなくても、任意の方位の磁場勾配が得られる。

30

ところで1本の電線に大電流を流したところで、大きな磁場勾配は期待できない。そこで1本の電線のところを数百本束ねて、図9の左図、中図、右図の3種類に示すように各図ともに2組のZupancic型磁場勾配コイルを形成した。そのためにコイルが空間的にかさばり、磁場勾配の方位や線形性に悪影響を及ぼす可能性があり、束ね方の形状を図9に示すように極端な3種類のコイルの形状を考えて、それぞれの形状の場合の磁場勾配の様子を有限要素法で解析した。

有限要素法で詳しく検討した結果、図9の左図、中図、右図の3種類のコイルの巻き方のうち、左図の形状巻き方が試料設置周辺での磁場勾配の線形性がよく、しかも巻き数を多くとれる。従って磁場勾配をより大きくできる点(画像分解能)が一番よいことがわかった。

40

【0030】

またAnderson型磁場勾配コイルの場合と比較しても、この2組のZupancic型磁場勾配コイルの長所は同じコイル用ボビンの同一半径上に2組のコイルが巻けるので、コンピュータでのESRイメージング自動計測時にはeq.(5)がそのまま使用できる。その意味でeq.(5)は非常に便利で有用な式といえる。これで2次元ESRイメージングが可能である。本発明では前記2組のZupancic型磁場勾配コイルC1-1、C1-2に対して垂直な磁場勾配は前記アンチヘルムホルツ磁場勾配コイルC1-3を用いて生成し、3次元ESRイメージングを可

50

能としたものである。

【 0 0 3 1 】

Zupancic型磁場勾配コイルC1-1、C1-2において、有限要素法で解析した図9の左図のコイル形状で、各直線要素が200本(200ターン)の場合の磁場勾配が 0° 、 45° 、 60° 、 90° 及び 135° の場合の磁場勾配解析例を図10左の縦の5つの図で示す。図中の電流の大きさはeq.(5)から算出した値で、表1で電流値Iに5Aを代入した場合の2電流電源の電流値である。

他方 図9の右図のコイル形状で、各直線要素が200本(200ターン)の場合の磁場勾配が 0° 、 30° 、 45° 、 60° 、 90° 及び 135° の場合の磁場勾配解析例を図10中と右の6つの図で示す。この場合も図中の電流の大きさはeq.(5)から算出した値で、表1で電流値Iに5Aを代入した場合の2電流電源の電流値である。

10

【 0 0 3 2 】

【表1】

磁場勾配方位 θ	○系コイル電流	◎系コイル電流
0°	$0.0000 \times I \text{ A}$	$1.0000 \times I \text{ A}$
10°	$0.1736 \times I \text{ A}$	$0.9848 \times I \text{ A}$
20°	$0.3420 \times I \text{ A}$	$0.9397 \times I \text{ A}$
30°	$0.5000 \times I \text{ A}$	$0.8660 \times I \text{ A}$
40°	$0.6427 \times I \text{ A}$	$0.7660 \times I \text{ A}$
50°	$0.7660 \times I \text{ A}$	$0.6427 \times I \text{ A}$
60°	$0.8660 \times I \text{ A}$	$0.5000 \times I \text{ A}$
70°	$0.9397 \times I \text{ A}$	$0.3420 \times I \text{ A}$
80°	$0.9848 \times I \text{ A}$	$0.1736 \times I \text{ A}$
90°	$1.0000 \times I \text{ A}$	$0.0000 \times I \text{ A}$

20

この2つのコイルの巻き方の違いによる磁場勾配の様子を比較すると、図9(又は図10)の左図の巻き方が、試料設置部の磁場勾配の線形性のよい部分の割合(試料の設置可能なフィリングファクター)が大きく、故に大型試料が設置できる。コイル形状がかさばらなくて、小型化できる点、コイルがより多く巻ける点で、図9(または図10)の左のコイル断面形状が優れていることは明かであろう。

30

これに基づいて3次元ESRイメージング装置CのZupancic型磁場勾配コイルC1-1a,C1-1b及びC1-2a,C1-2bの設計と作製を行った。

【 0 0 3 3 】

而して、上記の3次元ESRイメージング装置Cを装着してESRイメージング計測仕様にした電磁ホーン型ESR装置によるDPPH試料14a, 14a-1, 14a-2, 14a-3の測定状況を図11~図13と共に説明する。

図11に示すように円形の透明なアクリル製支持体C3-1、C3-2からなる試料カプセルC3内には2~3本の細い石英ガラス管C3-3に充填したDPPH試料14a-1~14a-3を装着する。

40

図12-1に2本の石英ガラス管C3-3に充填したDPPH試料14a-1, 14a-2の磁場勾配方位 0° (図中の0)から 180° (図中の18)まで 10° 間隔で計測した磁場勾配1次積分ESRイメージングスペクトルの磁場勾配方位の角度依存性をスタック表示で分かり易く示した。図13-1に3本の石英ガラス管C3-3に充填したDPPH試料14a-1, 14a-2, 14a-3の磁場勾配方位 0° (図中の0)から 180° (図中の18)まで 10° 間隔で計測した磁場勾配1次積分ESRイメージングスペクトルの磁場勾配方位の角度依存性をスタック表示で分かり易く示した。図12-1は元の細い石英ガラス管C3-3に充填された2本の直線形状を示し、図13-1は元の細い石英ガラス管C3-3に充填された3本の直線正三角形示す。

これらのスペクトルをバックプロジェクション法、ART(代数的再構成)法等を用いて再構成した図を図12-2と図13-2示す。

50

表 1 に eq. (5) から算出した電流値を示す。I [A] に所定の電流値を入れて各磁場勾配方位での電流値を算出する。

【 0 0 3 4 】

< 結論 >

本発明は、本発明者の小林が1990年頃に開発した2組のZupancic型磁場勾配コイルとアンチ ヘルムホルツ型磁場勾配コイルからなる3次元MRIコイルを適用する他にESRイメージングでよく使われる、2組のアンダーソン型磁場勾配コイルとアンチ ヘルムホルツ型磁場勾配コイルからなる3次元MRIコイルを適用した例も紹介した。

後者のアンダーソン型コイルによる3次元ESRイメージング装置によって、実際にESRイメージング像をバックプロジェクション法及びART法で得たが、前者の2組のZupancic型磁場勾配コイルは、後者のアンダーソン型コイルよりも小型化でき、より大きな試料のMRIイメージング画像を得る利点がある。

また図 1 2 - 1 および図 1 3 - 1 に示すように2組のZupancic型磁場勾配コイルは2電流により、理論通りの磁場勾配ESRスペクトルが得られた。

本発明では、ESRイメージングに限定して紹介した。電磁ホーン型ESRの応用は多様で、物理学や化学の基礎科学の研究から、工学・医薬学・環境等の応用科学分野で多くの有為な応用が可能である。

発明者等も工学分野ではマンガン乾電池(デバイス)の放電時のin situ観測から、新規な2次電池の研究まで新規な電池の開発に使用している。

また液晶ディスプレイに必要な色素の性能評価等も可能である。

その他、TEMPOLラジカルや炭素ラジカルのビタミンC(L-アスコルビン酸)によるラジカル消去のin situ観測、単結晶を用いたESR結晶解析を電磁ホーン型ESRでもって行い、結晶中のラジカルや遷移金属イオンのスピンハミルトニアン解析つまりESR結晶学への応用を行っている。

この先 数十年のESRの未来を予測してみると、共振器型ESRは、その共振器のマイクロ波磁界モードの大きな磁界の処に試料を設置するので、感度的に有利である。しかし共振器にはQ値が存在するために、誘電ロスのある大きな試料やサイズの大きな試料には向かない。また共振器には固有周波数があるために、周波数掃引ESRスペクトルの計測は困難である。できたとしても、例えば共振器内にバラクターダイオードを設置して、電氣的に共振器の容量を変化させて、掃引する周波数に共振して共振する空洞共振器は実現できるが、せいぜい100~200MHzの周波数掃引幅である。この欠陥を電磁ホーン型ESRをもっと一般的にいて、アンテナ型ESR装置では解決できる。感度の点で未だ未だ共振器型ESRの存在意義はあるが、今後ESRの世界はアンテナ型(その一つに電磁ホーン型ESRがある)ESR装置が大きく伸びてこよう。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 5 】

本発明装置は、前述の優れた効果を呈する。このため物理学・化学の基礎科学分野、医学・薬学分野、環境科学分野、ESR-STM(走査型トンネル顕微鏡)、放射線線量3次元計測システムの構築、試料の非破壊ESR年代測定法、他の診断機器等など各種分野の応用化学に適用でき、この種産業に多大な貢献をするものである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 6 】

【図 1】本発明の実施例 1 の全体構成図である。

【図 2】本発明の実施例 1 の要部平断面分解図である。

【図 3】本発明の実施例 1 の要部側断面詳細図である。

【図 4】本発明の実施例 1 の要部側断面詳細図である。

【図 5 - 1】本発明の実施例 1 の要部展開図である。

【図 5 - 2】図 5 - 1 に示す例 1 の変形例の展開図である。

【図 6】4本の無限直線からなるZupancic型磁場勾配MRI単巻きコイル

【図 7】系と系の2組のZupancic型磁場勾配MRI単巻きコイル

10

20

30

40

50

【図 8】有限要素法による $\theta = 60^\circ$ の場合の磁場勾配の等高線図。Zupancic 単巻きコイル系：4.33A、 I_2 系：2.50A の場合である。

【図 9】有限要素法による 3 種類の多巻き 2 組 Zupancic 型磁場勾配コイルの磁場勾配の解析。各コイル要素は紙面に垂直に 200 ターンが巻かれている。一方の Zupancic 型磁場勾配コイルに 2.5A、他方の Zupancic 型磁場勾配コイルには 4.33A の電流を流す。いずれも eq.(5) で θ が 60° の場合である。図の左側のコイルの巻き方が周辺での磁場勾配の線形性がよく、しかも巻き数を多くできる。従って磁場勾配をより大きくできる点で一番よいことが有限要素法解析の結果判明した。

【図 10】左図の縦の 5 つの図の場合は図 9 の左図の最良の 2 組の多巻き Zupancic 型磁場勾配コイルの場合。磁場勾配方位 θ は上から 0° 、 45° 、 60° 、 90° 、 135° の場合 I_A 及び I_B は 2 電源の電流値で、 $\times 200$ は 200 ターン巻かれていることを意味する。中図と右図の 6 つの場合は図 9 の右図の 2 組の多巻き Zupancic 型磁場勾配コイルの場合。磁場勾配方位 θ は中図上から 0° 、 30° 、 45° 、及び右図上から 60° 、 90° 、 135° の場合 I_A 及び I_B は 2 電源の電流値で、 $\times 200$ は 200 ターン巻かれていることを意味する。

【図 11】試料カプセル C3 を示し、1~8 本の石英ガラス管 C3-3 に試料 14a-1、14a-2... を挿入設置して計測する。

【図 12 - 1】試料カプセル C3 において、2 本の石英ガラス管 C3-3 に充填した DPPH 試料 14a-1、14a-2 の磁場勾配方位 θ (0° (図中の 0) から 180° (図中の 18) まで 10° 間隔で計測した磁場勾配 1 次積分 ESR イメージング スペクトルのスタック表示例である。2 本の石英ガラス管 C3-3 を結ぶ線に垂直な磁場勾配方位が 120° (図中の 12) で ESR スペクトルは 1 本になる。2 本の試料ガラス管 C3-3 を結ぶ方位に磁場勾配があるのは 30° (図中の 3) で 2 つの ESR スペクトルは最も分離する。

【図 12 - 2】図 12 - 1 に示すスペクトルをバックプロジェクション法、ART (代数的再構成) 法等を用いて再構成した図である。

【図 13 - 1】試料カプセル C3 において、正三角形を作る 3 本の細い石英ガラス管 C3-3 に DPPH 試料 14a-1、14a-2、14a-3 を充填して、DPPH 試料 14a-1、14a-2、14a-3 による磁場勾配方位 θ 0° から 180° まで 10° 間隔で計測した磁場勾配 1 次積分 ESR スペクトルのスタック表示例である。 0° 方位では 3 本の ESR スペクトルに分離するが、 30° 、 90° 、 150° の方位での磁場勾配 ESR スペクトルは方向的縮退のため 2 本に分離する。

【図 13 - 2】図 13 - 1 に示すスペクトルをバックプロジェクション法、ART (代数的再構成) 法等を用いて再構成した図である。

【図 14】従来の K-band 反射方式電磁ホーン型 ESR 装置のマイクロ波立体回路のブロック線図である。

【符号の説明】

【0037】

1: アイソレータ

37a: スペクトラムアナライザ

4: 方向性結合器

5: 減衰器 (メインアーム)

6: サ - キュレータ

8: スリースタブチューナー

9: ツイスト導波管

10: 矩形円形変換導波管

11: 円形導波管

12: 電磁ホーン

13: マイクロ波放射凸面型レンズ

14a: 試料

15: マイクロ波反射板

A: マイクロ波発信装置

B: 電磁ホーン装置

10

20

30

40

50

C : 3次元ESRイメージング装置

D : 掃引磁場印加装置

E : マイクロ波処理回路

C1 : 磁場勾配コイル配置筒

C2 : 試料カプセル装出入器

C3 : 試料カプセル

C3-3 : 石英ガラス管

14a、14a-1 ~ 14a-3 : 試料

C1-1a, C1-1b : Zupancic型磁場勾配コイル (X 軸コイル)

C1-2a, C1-2b : Zupancic型磁場勾配コイル (Y 軸コイル)

C1-3a, C1-3b : アンチ ヘルムホルツ磁場勾配コイル (Z 軸コイル)

C1-3H : 絶縁クーリングホルダー

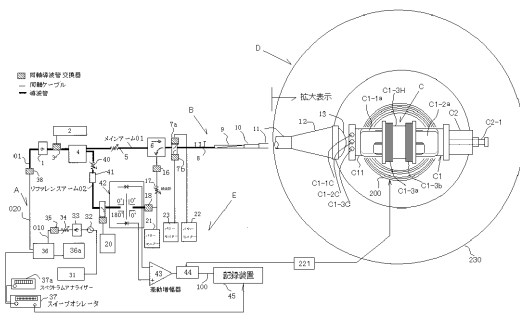
C1-1C、C1-2C、C1-3C : 給電同軸ケーブル接続端子

A1-1a,A1-1b,A1-1c,A1-1d: アンダーソン型磁場勾配コイル (Y 軸コイル)

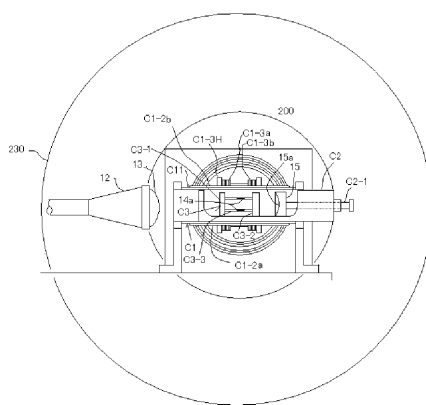
A1-2a,A1-2b,A1-2c,A1-2d: アンダーソン型磁場勾配コイル (X 軸コイル)

A1-3a,A1-3b: アンチ ヘルムホルツ磁場勾配コイル (Z 軸コイル)

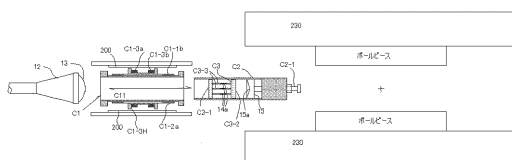
【 図 1 】



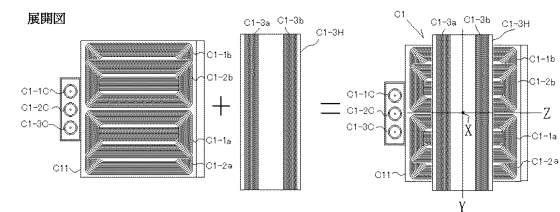
【 図 4 】



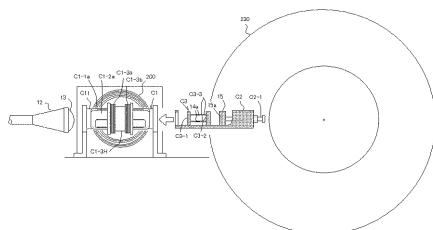
【 図 2 】



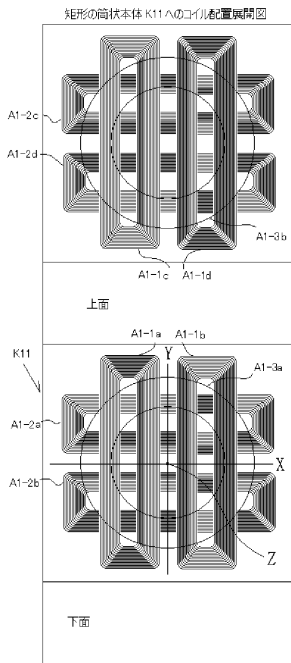
【 図 5 - 1 】



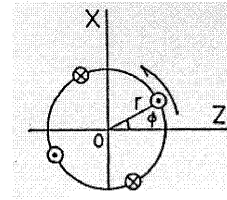
【 図 3 】



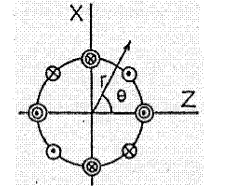
【 図 5 - 2 】



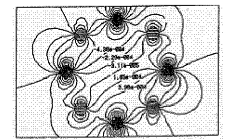
【 図 6 】



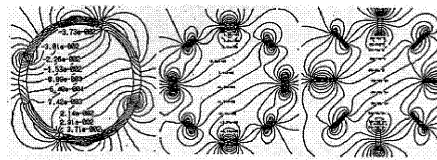
【 図 7 】



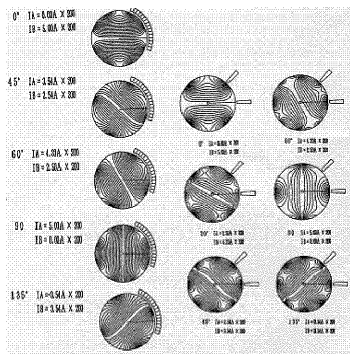
【 図 8 】



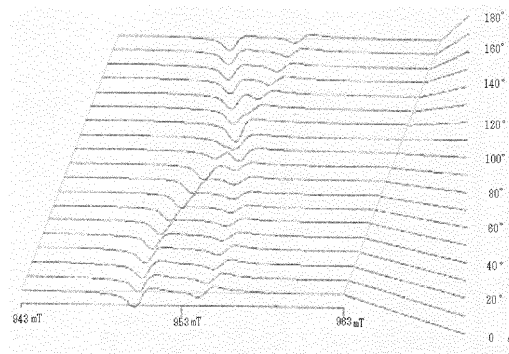
【 図 9 】



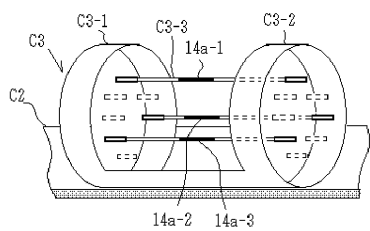
【 図 10 】



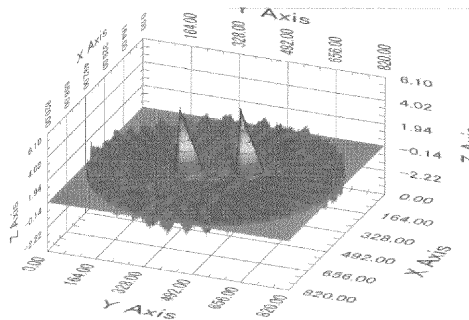
【 図 12 - 1 】



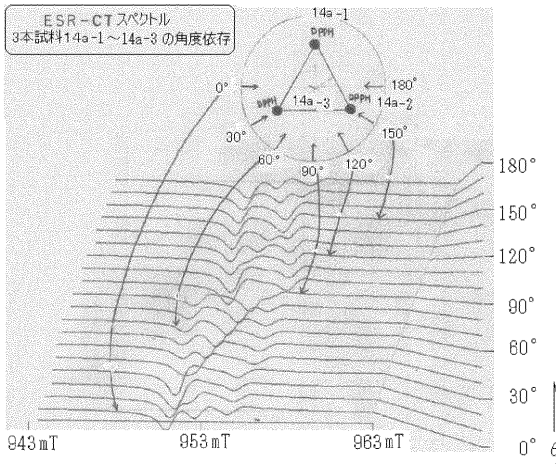
【 図 11 】



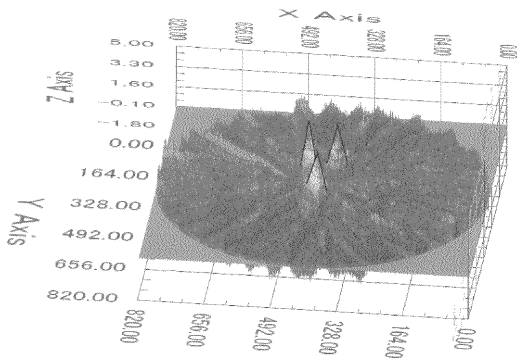
【 図 12 - 2 】



【図 13 - 1】



【図 13 - 2】



【図 14】

