

## 電子スピン共鳴 (ESR) による放射線画像計測

Imaging of radiation dose with electron spin resonance

代表研究者	大阪大学理学部教授 Prof., Dept. of Earth and Space Sci., Osaka Univ. Motoji IKEYA	池谷元伺
協同研究者	山口大学工学部助教授 Assoc. Prof., Fac. of Eng., Yamaguchi Univ. Toshikatsu MIKI	三木俊克
	広島大学原爆放射能医学研究所助手 Assist. Prof., Res. Inst. for Nuclear Med. and Bio., Hiroshima Univ. Masaharu HOSHI	星正治
	大阪大学理学部助手 Assist. Prof., Dept. of Physics, Fac. of Sci., Osaka Univ. Shin TOYODA	豊田新
	大阪大学理学部助手 Assist. Prof., Dept. of Physics, Fac. of Sci., Osaka Univ. Chihiro YAMANAKA	山中干博

Electron spin resonance (ESR) dosimetry was made using human tooth enamel out of residents at Gomeli city 200 km away from Chernobyl reactor accident. External radiation dose of 40~80  $\mu$ Sv agrees fairly well with the results in IAEA report on the external dose. Occasional high dose was detected by Soviet Scientists using our method of ESR dosimetry presumably due to hot spot contamination. In-vivo tooth dosimeter to measure the accumulated radiation dose without extraction was developed using a special microwave cavity with an aperture hole.

The same apparatus was used to obtain ESR images by scanning the sample surface over the aperture. Obtained images are gamma rayed and X-rayed teeth, fossil crinoid and ammonite, electron and hole centers in natural minerals, synthetic jewels like diamonds and rubys and some broiled foods. Valency changes of paramagnetic impurities was imaged in catalytic tablets.

Different types of scanning ESR microscopes are made based on new principle of electronic scanning of the localized magnetic field. An ESR microscope combining the scanning tunneling microscope (STM) and ESR are being developed to observe the resonance of one atom, but so far not successful.

The hardware of ESR microscopes and the examples of applications are published in 23 papers and in two review articles in English. Several reviews are published in Japanese. One book on ESR microscope will be publish in Japanese from Springer-Verlag Tokyo hopefully in this year. Thanks to the financial supports, we could completed the scanning ESR microscope. Similar apparatus may be used in various field.

---

### 研究目的

放射線被曝画像を得る新しい磁気共鳴画像計測 (MRI) 法として、針の先端のような微小領域での

電子スピン共鳴 (ESR) 信号を検出し、この領域を走査して常磁性イオンの濃度分布画像を得る「走査型 ESR 顕微鏡」を開発する。また被曝者の歯

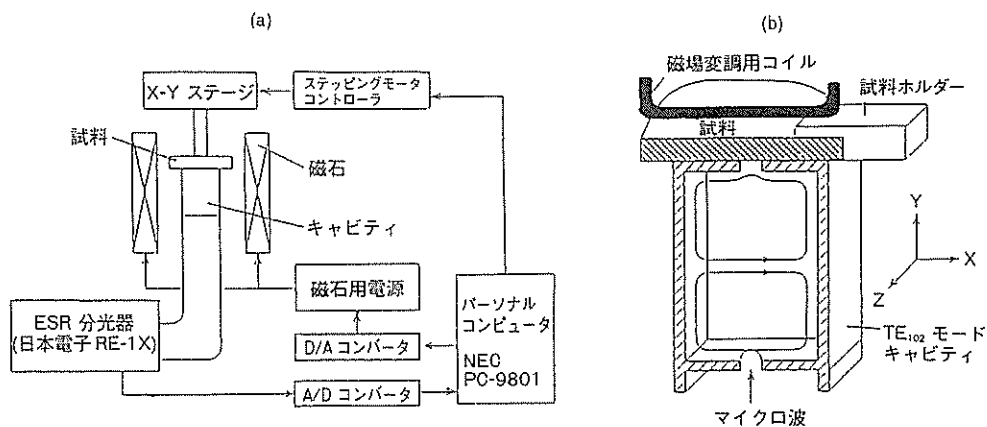


図1. マイクロ波走査型 ESR 顕微鏡, (a) 構成ブロックダイアグラム, (b) 穴あき空洞共振器, マイクロ波漏れ磁界により, 穴の上部の局所位置の ESR 信号を得る. 試料を X-Y ステージで動かすことにより画像を得る. 磁場変調の 100 kHz は外部よりかけている.

を直接重で測定する装置を試作する。

ここでは、マイクロ波の照射位置を局部的に絞り、試料を相対的に走査する「マイクロ波走査型 ESR」<sup>2)</sup> とその組織的応用を試み、チェルノブイリ近傍の住民や原爆放射線被曝車の被曝線量を測る新しい線量計の開発を行う。走査型 ESR 顕微鏡では、解像度の決めるのは電磁波の波長 (~3 mm) でもマイクロ波ビームの径 (1 mm) でもなく、スピンの濃度すなわち信号の S/N 比であることを証明し、原子 1 個を観察する野心的な「トンネル電流検出 ESR」の開発を手がける。

#### 研究経過

1987 年講座新設で研究費不足の折りに、1989 年に本研究助成金を受領し、大阪大学で手がけた走査型 ESR 顕微鏡の開発が大きく進展した。さらに原子 1 個を見る ESR という野心的な試みの元になるトンネル顕微鏡 (STM) を購入できた。ESR 顕微鏡については大きく進展し、応用例も増えてきた。また著書 (共著) 1 冊, 分担執筆の本 (2 冊) の他, 総説 (英文 2, 和文 1) など, 20 論文以上とともに発表できた。詳しくは発表論文を参照されたい。

#### 研究成果

##### 1. マイクロ波走査型 ESR の原理と装置

走査型電子顕微鏡 (SEM) では、電子ビームを絞って試料表面を走査して画像を得る。極微細ピ

ンホールを通して光をあて、波長より短い分解能を得ようとするレーザー光走査の「近視野走査顕微鏡」も報告されている。電子スピン共鳴 (ESR) でも、磁場勾配 (傾斜磁場) を加える ESR-CT<sup>3-5)</sup> や小さな磁場変調コイルを機械的に走査する走査型 ESR 画像計測とならび、簡単で実用的な ESR 画像計測法<sup>3-5)</sup> として、マイクロ波を絞って走査する方式が考えられる<sup>2)</sup>。まず「空洞共振器」に小さな穴を開け、そこから漏れたマイクロ波を穴に密着した試料の微小領域にあてて、試料を X-Y ステージを用いて機械的に走査するとマイクロ波ビームを走査したことになる。図 1 にこの方式のブロックダイアグラムと空洞共振器の構造を示した。

通常の ESR 分光器 (JEOL-FE) にパソコンを用いたデータ処理システム、さらに穴あき共振器の外部からワイヤを用いて 100 kHz の磁場変調をかける。外部磁場は小型可搬の顕微鏡への発展を考え、最強の永久磁石材料である Nd-B-Fe (NEOMAX) の永久磁石を使用した。この方式は、平坦な切断面の表面信号強度しか測定できないが、空洞共振器に入らないような大きな試料でも測定できるという特徴がある。

##### 2. 歯と化石の ESR 画像

図 2 は、ガンマ線および X 線照射した臼歯の断面 ESR 顕微鏡画像である。Co<sub>2</sub><sup>-</sup> のラジカル濃

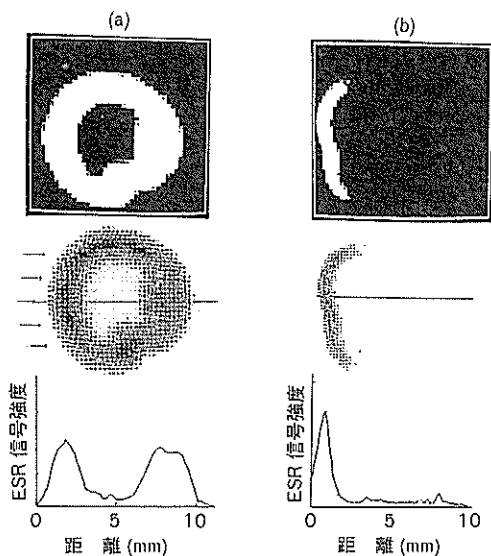


図2. ガンマ線( $^{60}\text{Co}$ )および X 線照射した臼歯断面の  $\text{Co}_2^+$  ラジカル濃度分布画像. (a)CRT 表示(白黒)画像写真; (b)ドットプリンター画像; (c) X 軸上の濃度分布.

度はエナメル部分に圧倒的に高く、ガンマ線照射試料ではほぼ均一に、X 線照射試料では照射面だけに観測される。放射線の線質効果を明確に示し、ミクロなエネルギー付与まで考えると、マイクロドジメトリーの研究が可能となる。上部は16階調白黒のCRT 画像写真、中段はドットプリンターで示した例、下図はそのうちのある軸上のラジカル濃度を位置の関数として示している。図の左側がガンマ線照射臼歯、右側が X 線照射臼歯である<sup>6)</sup>。

この他、炭酸塩化石のクリノイド(海ゆり)の切断面の  $\text{Mn}^{2+}$  の濃度分布も得られた。クリノイドは今から4億年前に繁栄した炭酸塩化石の集合体であり、茎のような形をしている。炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )よりなる海ゆりの化石には、常磁性イオン  $\text{Mn}^{2+}$  が高濃度に含まれており、その濃度分布は結晶化の過程により異なる。 $\text{Mn}^{2+}$  は外部からも拡散で入ってきたとも考えられる。花びら状の模様がきれいに画像に現れている<sup>2)</sup>。

アンモナイトも今から4億年前のジュラ紀に繁栄した軟体動物頭足類の化石である。ここにも高い濃度の  $\text{Mn}^{2+}$  が不純物として含まれている。

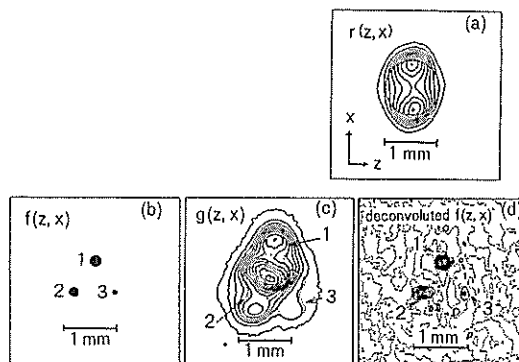


図3. (a)点状 DPPH 粒子 ( $f(z, x)=\delta(z, x)$ ) の信号強度による穴あき共振器周囲のマイクロ波強度分布. この分布は、装置関数、 $r(z, x)$  または point spread function (PSF) に対応している. (b) テスト試料の形状  $f(z, x)$ ; (c) 見掛けのぼやけた画像  $g(z, x)$ ; (d)  $r(z, x)$  を用いてデコンボリュートした高分解能画像, 1 mm 以内に存在する3点が分離して観測される.

興味深いことには、貝の部分はパイライト ( $\text{FeS}_2$ ) 化しており、その間を炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) が満たしている。この断面を ESR 画像装置で測定すると、クリノイドと同様に高濃度の  $\text{Mn}^{2+}$  が  $\text{CaCO}_3$  の部分に観測される。これらの画像は、拙書「ESR 顕微鏡」及び日本電子ニュース(1991) No. 7 のカラー画像を参照されたい。

### 3. 分解能の向上

光学顕微鏡の分解能は、光の波長程度であるとされてきた。電子顕微鏡の分解能は、物質波の波長であるとされている。ここに用いる X-バンド ESR の電磁波の波長は 3 cm である。NMR に用いられる電磁波の波長は m 程度であるから、MRI での分解能からも波長は分解能と無関係と分かるであろう。走査型顕微鏡では、走査プローブのビームの直径が分解能とされており、マイクロ波走査型 ESR も、そのままでは、分解能は空洞共振器の穴の直径程度である。穴を小さくすれば分解能は高くなるが、キャビティの金属面の厚さとの関連からマイクロ波の漏れが少なくなり、感度が悪くなる。

穴の近傍のマイクロ波電力の空間分布を  $r(z, x)$  とし、スピン濃度の空間分布を  $f(z, x)$  とすると、実験的に得るスピンの濃度分布  $g(z, x)$  は

$$g(z, x) = \iint r(z', x') f(z-z', x-x') dx' dz'$$

(1)

と「組み込み積分」で表せる。したがって、「組み込み積分のフーリエ変換はフーリエ変換の積で表せる。」との定理により、分布  $f(z, x)$  を求めることができる。走査のステップを細かくして、点状の試料、例えば DPPH の小粒子、すなわち  $f(z, x) = \delta(z, x)$  の濃度分布を持つ試料で測定すると、信号強度のパターン  $g(z, x)$  は、「装置関数」 $r(z, x)$  そのものに等しい。この画像を図 3(a) に示す。装置関数は、PSF (Point Spread Function) とも呼ばれており、情報処理でよく利用される。

求めたい濃度分布  $f(z, x)$  の試料を微小ステップで測定して、見掛けのスピンの濃度  $g(z, x)$  を得る。この画像  $g(z, x)$  を装置関数  $r(z, x)$  を用いて「デコンボリューション処理」をすれば、ステップの距離までの高い分解能を得ることができる。3個の DPPH 粒子が穴の直径 1 mm の内部にあるテスト試料の  $f(z, x)$  が図 3(b) である。図 3(c) は見掛けの画像  $g(z, x)$  で、(a) で得たマイクロ波電力強度分布  $r(z, x)$  を用いてデコンボリューション処理すると、(d) に示すような画像  $f(z, x)$  が求められる。1 mm の長さを考慮すると、この場合の解像度は 0.1 mm に近い<sup>2,7)</sup>。

走査型顕微鏡で解像度を規定するのは、ビームの径でも電磁波(物質波)の波長でもなく、データの精度、信号強度、すなわち信号と雑音の比(S/N比)であることは興味深い。装置関数を用いて、解像度を向上させることを「走査型顕微鏡(SEM)」や「SIMS(二次イオン質量分析)」「X線走査型顕微鏡」の画像でも試みるべきと考える。

#### 4. チェルノブイリ ESR 放射線線量計

チェルノブイリ近傍ゴメリ市の住民について、抜歯歯牙から ESR により被曝線量を求めた。被曝量は 40~80 nSv/h であり、IAEA の報告どおり、外部被曝に関しては問題になる線量ではない。しかし、ソ連側データでは、1 Sv の被曝例も報告されており、被曝条件、特にホットスポットの影響を考える必要がある。ソ連側には乳歯の組織的な収集を助言した。

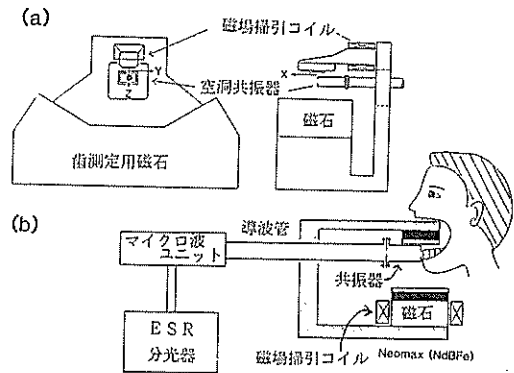


図 4. 人体被曝線量測定装置, (a) 口腔内磁石と共振器, (b) ESR 歯牙測定.

図 4 に我々が提案する歯牙を直接測定する ESR 線量計の概略図を示す。抜歯した歯を ESR で測るのではなく、直接には測定できると、被曝者の概略被曝線量を知るのに役立つ、「被曝」という精神的なストレスを解消できる。また、実際の被曝者に対しては、血液検査(染色体異常)などの検査をする必要がある。このような装置の 1号機を試作し、その特性を測定した。

#### 今後の課題と発展

走査型の ESR 顕微鏡については、応用例を増すとともに、感度向上のための努力が必要である。このためには、共振器の改良など光学的な工夫が必要となる。この点からメーカーの参加が望まれる。人体被曝線量計測の重要性は、チェルノブイリ近傍の住民の被曝量調査を必要とする。この面でも研究費が必要である。トンネル顕微鏡と ESR のドッキングは野心的すぎる面もあり、さらに大幅な研究投資を必要とする。これまでの研究でここまで成果をあげ得たが、今後さらに発展させ、人々に役立つ ESR にしたいと考える。

#### 発表論文

(著者)

- 1) 池谷元同, 三木俊克(共著): ESR 顕微鏡—ESR 応用計測の手法. シュプリンガー, 東京(1991).
- 2) 池谷元同, 三木俊克(分筆): ESR イメージング, 大野桂一編, 第 8 章走査型 ESR イメージング. アイピーシー(1991).

(論文)

- 3) 池谷元同, 糟谷正雄, 池田すみ子: ミクロな物性

- からマクロな地球へ：地球物性の現状。日本物理学会誌, 44, 887~893 (1989).
- 4) Furusawa, M., Kasuya, M., Ikeda, S. and Ikeya, M.: ESR imaging of minerals and its application to dating. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 18(1/2), 185~188 (1991).
  - 5) Ikeya, M.: Use of electron spin resonance spectrometry in microscopy, dating and dosimetry. *Analytical Sciences*, 5, 5~12 (1989).
  - 6) Ikeya, M., Ishii, H.: Atomic bomb and accident dosimetry with ESR: Natural rocks and human tooth *in-vivo* spectrometer. *Appl. Radiat. Isot.*, 40, 1021~1027 (1989).
  - 7) Ikeya, M., Furusawa, M.: A portable spectrometer for ESR microscopy, dosimetry and dating. *Appl. Radiat. Isot.*, 40, 1021~1027 (1989).
  - 8) Ishii, H. and Ikeya, M.: An electron spin resonance system for *in-vivo* human tooth dosimetry. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 871~875 (1990).
  - 9) Ikeya, M., Furusawa, M. and Ishii, H.: Electron spin resonance (ESR) microscopes as a 2D-imaging: Proceedings of the Second International Symposium for Science on Form, pp. 135~146 (1990).
  - 10) Furusawa, M. and Ikeya, M.: Distribution of nitrogen and nickel in a synthetic diamond crystal observed with scanning ESR imaging. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59, 2340~2343 (1990).
  - 11) Kai, A., Ikeya, M. and Miki, T.: ESR accident dosimetry using medicine tablets coated with sugar. *Radiation Protection Dosimetry*, 34, 307~310 (1990).
  - 12) Ikeya, M., Furusawa, M. and Kasuya, M.: Near field scanning electron spin resonance microscopy. *Scanning Microscopy*, 4, 245~248 (1990).
  - 13) Ikeya, M., Furusawa, M., Ishii, H. and Miki, T.: ESR microscopy. *Appl. Magn. Reson.*, 1, 70~84 (1990).
  - 14) Kasuya, M., Furusawa, M. and Ikeya, M.: Distribution of paramagnetic centers and alpha-emitters in a zircon single crystal. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 17, 563~568 (1990).
  - 15) 古沢昌宏, 池谷元伺: 鉱物の ESR 顕微鏡観察: 不對電子分布画像. 鉱物学会誌, 19, 367~372 (1990).
  - 16) Ishii, H., Ikeya, M. and Okano, M.: ESR dosimetry of teeth of residents close to chernobyl reactor accident. *J. Nucl. Sci. Techn.* 27, 1153~1155 (1990).
  - 17) Ishii, H., Ikeya, M., Kasuya, M. and Furusawa, M.: ESR, TL and FT measurements of a natural apatite. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 18, 189~192 (1991).
  - 18) Yamanaka, C., Ikeya, M., Meguro, K. and Nakanishi, A.: A portable ESR spectrometer using Nd-Fe-B permanent magnets. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 18, 279~282 (1991).
  - 19) 池谷元伺, 古沢昌宏, 保知 昌: マイクロ波走査型電子スピン共鳴顕微鏡. 日本電子ニュース, 30, 38~43 (1991).
  - 20) Furusawa, M. and Ikeya, M.: A method of producing high quality linear field gradient for magnetic resonance imaging using straight current lines. *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1682~L1685 (1991).
  - 21) Ikeya, M., Meguro, H. and Ishii, H.: Educational experiments on SER imaging with a portable ESR spectrometer. *Appl. Magn. Reson.*, 2 (1991) in press.
  - 22) Xu, Y., Furusawa, M., Ikeya, M., Kera, Y. and Kuwata, K.: ESR microscopic imaging on the distribution of paramagnetic reactive centers on catalysts. *Chem. Lett.* 293~296 (1991).
  - 23) 池谷元伺, 古沢昌宏: 電子スピン共鳴顕微鏡で見たダイヤモンド, *NEW DIAMOND* 7, 14~19 (1991).
  - 24) Ikeya, M.: Electron spin resonance (ESR) microscopy in material science. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 21, 45~63 (1991).

