

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	NMRおよびMRI用RFコイルの統一評価指標と性能向上に関する研究
Title(English)	A Study on Unified Evaluation Metric and Performance Improvement of RF Coils for NMR and MRI
著者(和文)	トリトラカ-ンテシット
Author(English)	Techit Tritrakarn
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12759号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岡村 哲至,奥野 喜裕,末包 哲也,伏信 一慶,笹部 崇
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12759号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和 5 年度 学位論文

**NMR および MRI 用 RF コイルの
統一評価指標と性能向上に関する研究**

東京工業大学 工学院 機械系エネルギーコース
TRITRAKARN TECHIT

指導教員
岡村哲至 教授

令和 6 年 2 月

目次

第1章 序論.....	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 核磁気共鳴 (NMR)	2
1.2.1 NMR 現象.....	2
1.2.2 NMR 測定原理.....	5
1.3 核磁気共鳴装置.....	7
1.3.1 超電導磁石.....	8
1.3.2 分光計.....	11
1.4 NMR プローブ.....	11
1.4.1 NMR プローブの種類.....	12
1.4.2 共振回路.....	13
1.4.3 RF コイル.....	14
1.5 プローブの性能評価法に関する課題.....	15
1.6 測定感度に関する課題.....	17
1.7 本研究の目的と構成.....	18
第2章 信号対最適ソレノイド信号比.....	20
2.1 はじめに.....	20
2.2 プローブの性能評価.....	20
2.2.1 信号対雑音比 (SNR) と RF コイル形状の関係.....	20
2.2.2 最適ソレノイド RF コイルの課題.....	21
2.2.3 NMR 信号強度の評価と指標の課題.....	22
2.3 NMR/MRI 用電磁界シミュレーションの開発.....	23
2.3.1 RF コイルが発生する磁場 (B_1 磁場) の計算.....	23
2.3.2 ソレノイド RF コイルの Q 値と B_1 磁場計算.....	24
2.3.3 NMR 信号強度の計算.....	25
2.4 シミュレーションによる最適ソレノイドコイルの設計と製作.....	26
2.4.1 シミュレーションによる最適化設計.....	26
2.4.2 ソレノイドコイルの設計製作.....	26
2.5 NMR 測定実験.....	28
2.5.1 自作 NMR プローブと測定試料.....	28
2.5.2 B_1 とフィリングファクターの測定.....	30
2.5.3 NMR 信号測定実験装置.....	31
2.6 高い信号強度を得るための RF コイル形状シミュレーションの結果.....	32
2.6.1 最適化されたソレノイドコイルと試料の縦横比.....	32
2.6.2 ギャップ比.....	35
2.7 B_1 均一度.....	36
2.8 信号強度.....	37
2.8.1 シミュレーションで得られた信号強度.....	38
2.8.2 実験で得られた信号強度.....	38
2.8.3 プローブ特性による推定法で得られた信号強度.....	38
2.8.4 シミュレーションと実験で得られた信号強度の比較.....	39
2.9 測定実験の誤差.....	41
2.10 定量的 NMR (qNMR)	45
2.11 標準化した最適ソレノイドコイル形状と信号対最適ソレノイド信号比.....	46
2.11.1 ソレノイドコイルの形状を最適化するための標準化した形状.....	47
2.11.2 信号対最適ソレノイド信号比.....	49

2.11.3	3SR による RF コイルの評価	50
2.12	まとめ	52
第 3 章	遺伝的アルゴリズムによる基板 RF コイルの設計	54
3.1	はじめに	54
3.2	RF コイル形状の最適化設計	54
3.2.1	様々な RF コイルの例	54
3.2.2	RF コイルの最適化設計	55
3.2.3	ベイズ最適化と遺伝的アルゴリズム	56
3.2.4	片側 NMR 用基板 RF コイル	56
3.3	NMR/MRI 用電磁界シミュレーションが使用できる GA の開発	57
3.3.1	線電流リスト	57
3.3.2	B_1 磁場と信号強度の計算	58
3.3.3	GA による電磁界シミュレーション	58
3.4	実験の準備	61
3.4.1	自作の RF コイルと NMR プローブ	61
3.4.2	実験の B_1 分布測定	62
3.4.3	NMR 測定実験	62
3.5	GA シミュレーションの結果	62
3.5.1	シミュレーションの結果の代表例	62
3.5.2	シミュレーション結果の後処理	64
3.6	GA シミュレーションと実験の比較	65
3.6.1	基板コイルの設計製作	65
3.6.2	B_1 均一度	65
3.6.3	NMR 信号強度	66
3.7	3SR による評価	67
3.8	応用例の検討	68
3.9	まとめ	69
第 4 章	高温超電導基板受信 RF コイルによる性能向上	70
4.1	はじめに	70
4.2	NMR 測定感度の向上	70
4.2.1	信号強度と Q 値の関係	70
4.2.2	HTS を用いた RF コイルの特徴	71
4.2.3	HTS を用いた RF コイルの開発	72
4.3	HTS 基板 RF コイル一枚による送受信の検討	73
4.3.1	NMR 測定実験	73
4.3.2	HTS 基板 RF コイル一枚配置構造の課題	75
4.4	HTS 基板受信コイル二枚と銅基板送信コイル二枚の検討	76
4.4.1	シミュレーションによる検討	76
4.4.2	極低温 NMR プローブ	77
4.4.3	アイソレーション	79
4.4.4	NMR 測定実験	80
4.4.5	HTS 基板 RF コイル二枚の配置構造の課題	85
4.5	HTS 基板受信コイル一枚と GA による銅送信コイルの検討	85
4.5.1	シミュレーションによる HTS 基板受信コイル枚数の検討	85
4.5.2	GA による試料空間の最適化設計	86
4.5.3	送信コイルの設計製作	89
4.5.4	共振回路	91

4.5.5 銅基板受信コイル	91
4.5.6 比較用 Hault ソレノイドコイル	92
4.6 NMR 測定実験の比較	92
4.7 極低温プローブの設計製作	94
4.7.1 HTS 基板コイル	94
4.7.2 極低温 NMR プローブの設計思想	96
4.8 信号対最適ソレノイド信号比による評価と HTS による性能向上の検討	100
4.9 今後の課題	101
4.10 まとめ	102
 第 5 章 結論	 104
 参考文献	 107

第1章 序論

1.1 はじめに

近年、エネルギー問題は現代社会において一大課題であり、持続可能なエネルギーソリューションの追求が急務である。材料開発は、エネルギー問題を解決する新たな材料の創出と性能向上において鍵となる要素である。核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance : NMR）分光法（単に NMR ともいい）は分子構造や動的プロセスなどを非破壊的かつ定量的に評価できる分析手法であり、材料開発において不可欠な測定手法となっている。

NMR は磁場中にある原子核が固有の周波数の電磁波と相互作用する現象である。その現象を利用することで、化学的・生物学的な分析のツールとして活用されており、分子レベルの構造・ダイナミクス解析や物性評価を調査することができ、新しい材料や薬などの研究開発に繋がる。また、NMR の応用の一つである核磁気共鳴画像法（Magnetic Resonance Imaging : MRI）としても広く知られており、医療分野での利用が顕著である。MRI は体内の組織や臓器の詳細な画像を提供し、診断や治療計画において不可欠な情報源となっている。このような NMR や MRI は核磁気共鳴装置と呼び、科学の基礎研究から医療診断まで、多岐にわたる分野で重要な役割を果たしている。

NMR 装置は 3 つの要素の磁石、プローブ、分光計で構成される。NMR を測定するには強力な磁場が必要のため、一般的には超電導磁石が使用されている。プローブは信号の検出部であり、共振回路とラジオ波（Radio frequency : RF）コイルで構成される。RF コイルは電磁波で測定試料を励起し、試料からの信号を受信する。分光計はプローブに送受信するラジオ波を制御し、コンピュータで測定データを整理する。MRI 装置は 5 つの要素の超電導磁石、傾斜磁場コイル、送信 RF コイル、受信 RF コイル、寝台で構成される。本研究は、NMR のプローブおよび MRI の RF コイル（NMR/MRI プローブ）に関連する 2 つの課題の評価指標と性能向上に着目する。

一般的な測定感度の指標として信号対雑音比（Signal-to-noise ratio : SNR）はあるが、試料の量が大きいほど高く評価される。試料量当たり SNR で評価する指標はあるが、基本的には試料の量が小さいほど高く評価される。このような試料の量に依存性がある指標では様々な NMR プローブや MRI の RF コイルの性能を統一的に評価できない課題がある。理論上の NMR 測定感度が低いことから、NMR スペクトルがノイズで隠蔽されることがある。データの積算によって見かけ上のノイズレベルが小さくなり、信号を大きくできるため、十分な NMR スペクトルを得るのに複数回の積算が必要な課題がある。

この 2 つの課題を解決するために、本研究は試料の量に依存しないプローブや RF コイルの性能を客観的かつ統一的に評価できる指標を提案する。また、測定感度を向上するために、任意の試料の量に対して、信号強度を最大にする RF コイル形状を設計するための遺伝的アルゴリズム（Genetic algorithms : GA）を活用したシミュレーションを開発する。さらに、極低温下で電気抵抗が非常に小さい高温超電導（High-Temperature Superconductors : HTS）基板受信 RF コイルが利用できるプローブ構造を考案し、更なる性能向上を目指した検討を行う。

本章では、NMR 技術の社会的位置付け、NMR 測定の原理と NMR 装置の概要を述べるとともに、NMR および MRI 用 RF コイルの測定感度を統一的に評価できる指標が存在しないこと、NMR 測定は原理的に感度が低いことを示し、本論文の意義と目的を述べている。

1.2 核磁気共鳴 (NMR)

核磁気共鳴 (NMR) は、原子核の磁気モーメントを利用して物質の構造や性質を調べる分析法である。原子核は磁場に対して共鳴周波数でエネルギーを吸収・放出し、このときの RF コイルに発生する電気信号を測定することで、物質の構造や性質が解析できる。NMR は他の測定手法と異なり、結晶・非結晶を問わず、X 線構造解析で測定不可能なアモルファス状態の分子構造の情報が得られるため、材料開発、生命科学、食品などの分野で利用されている。

1.2.1 NMR 現象

NMR は、外部磁場における物質内の原子核が固有の高周波と共鳴して相互作用する現象である。NMR 現象は、原子核に外部磁場をかけると、原子核の磁気モーメントが磁場ベクトルの周りを一定の周波数で歳差運動することによって起こる。この現象を利用して、原子核の周りの電子状態や化学環境を調べることができる。

核磁気共鳴現象 NMR は、1938 年にコロンビア大学の I.I. Rabi によって塩化リチウムの分子線の磁気共鳴吸収による核磁気モーメントの正確な測定の成功が報告されたことに始まり[1]、1944 年にはノーベル物理学賞が授与された。その後、1946 年に F.Bloch と E.M.Purcel によって硝酸鉄 (III) 水溶液を用いて凝縮系における NMR 信号を検出することの成功が報告され[2]、1952 年にはノーベル物理学賞が授与された。また、1966 年に R. R. Ernst と W. A. Anderson によってフーリエ変換 NMR 分光法が報告され[3]、1991 年にはノーベル化学賞が授与された。その後、NMR は物質の構造や性質を解明するための非侵襲的で高精度の有効な研究手法として発展し、物理学、化学、生物学、医学など幅広い分野で活用されている。1970 年代以降は高分解能 NMR や二次元 NMR などの新技術が導入され、より複雑な分子の解析が可能になった。

なお、NMR の医学応用の核磁気共鳴画像法 MRI は、1971 年にニューヨーク州立大学の内科医 R. Damadian がラットの腫瘍を調査し、正常な組織と比べて腫瘍の試料の緩和時間が異なることが報告され[4]、緩和時間による腫瘍診断の可能性を示唆したことに始まった。1971 年、同じ大学の化学者である P. C. Lauterbur は、Damadian の実験を追試しているのを目指し、摘出標本ではなく生体そのものを画像化する方法を考え、1973 年にその結果が報告され[5]、2003 年にはノーベル生理学・医学賞が授与された。この方法は傾斜磁場を利用して 1 次元の位置情報を取得し、逆投影法を用いて 2 次元画像を再構成し、MRI の基礎となった。Lauterbur はこの手法を zeugmatography と名付けた。

測定試料の原子核スピン I は、原子核が持つ自転運動の量子数であり、通常は整数または半整数で表される。これは核内の陽子や中性子のスピンの合成によって生じる。これにより、スピン角運動量が量子化され、NMR で検出可能な磁気モーメント μ が発生する。スピン角運動量 $J = \hbar I$ ($\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割ったディラック定数) と μ は NMR で重要な物理量である原子核の固有な量の磁気回転比 (Gyromagnetic ratio) γ と以下のような関係を持つ[6]。

$$\mu = \gamma J = \gamma \hbar I \quad (1.1)$$

原子核スピンを簡単にイメージするために、図 1.1 のようにこれを小さな永久磁石として例えることができる[7]。外部磁場が存在すると、これらの小さな磁石は整列し、磁化が生じる。この磁化の向きや動きは NMR の基本原理に関与し、実験において重要な概念である。

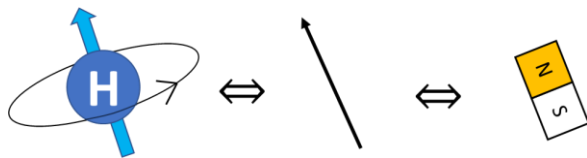


図 1.1 プロトンの核スピンのイメージ

外部静磁場 B_0 を原子核に印加すると、ゼーマン相互作用によりエネルギー準位は図 1.2 のように、等間隔に分離した $2I+1$ 個の準位に分裂する。この際、エネルギー準位 E は、角運動量の静磁場方向の成分が $m\hbar$ となるので

$$E = -\gamma\hbar m B_0, \quad m = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad (1.2)$$

と表される。 I はスピンの大きさと呼ばれ、水素原子（プロトン） ^1H は $1/2$ 、炭素 ^{13}C は $1/2$ で、窒素 ^{14}N は 1 、酸素 ^{17}O は $5/2$ である。スピンのゼロの ^{12}C や ^{16}O などの原子核は NMR の測定ができない。

また、図 1.2 に示すように、等間隔に分離したエネルギー準位の間は、外部の RF パルス B_1 磁場により電磁波のエネルギー $\hbar\omega$ を級数することによって遷移することができる。

$$\Delta E = -\gamma\hbar B_0 = \hbar\omega = h\nu \quad (1.3)$$

ν はラーモア周波数である。以下の条件を満たすときに、電磁エネルギーの吸収が行われる。

$$\omega = \gamma B_0 \quad (1.4)$$

なお、原子核スピンは $1/2$ のときは α スピン状態と β スピン状態の 2 つのエネルギー準位を有し、外部静磁場 B_0 中でのゼーマン相互作用によってこれらのエネルギー準位が分裂する。 α スピン状態はより低いエネルギー準位に対応し、 β スピン状態はより高いエネルギー準位に位置する。このエネルギー分裂によって、NMR 測定において特定の共鳴条件が生じる。基底状態に存在する原子の数 N_u と励起状態に存在する原子の数 N_d の比率は、次式に示すようなボルツマン分布に従う。

$$\frac{N_d}{N_u} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T_s}\right) \quad (1.5)$$

k_b はボルツマン定数、 T_s は測定試料の核スピン温度である。

ボルツマン分布に基づくと、測定可能な原子数 N は主に N_u と N_d の差に制約され、この事実から原理上の NMR 測定感度が低いという課題に直接繋がる。具体的には、基底状態と励起状態の核スピンは逆向きであり、これらのスピンの同数である場合には相互に打ち消し合うため、核磁気共鳴信号が発生するのは僅かな打ち消されない原子核の差に限定する。その差を増加する一つ

の方法は、式 (1.5) に示されるように、温度を低減させることによって基底状態の原子数 N_u を増加させ、測定感度を向上させることが理論的に可能である。ただし、この手法を採用する際には試料の温度を低下させる必要があり、これにより分子の性質が変化する可能性が生じる。従って、試料温度を室温で維持する必要がある場合には検討すべき課題が存在する。

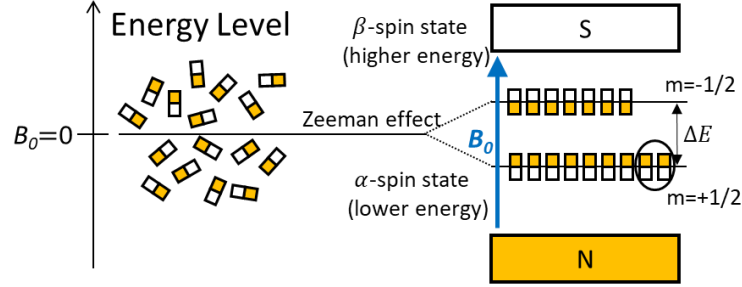


図 1.2 静磁場中での分裂した核スピンのエネルギー準位

ミクロな視点では、核スピンはランダムに向きを持っているが、巨視的な視点から見ると、スピンのゼロでない原子核の集団と考える。外部静磁場がかかると核スピンの集団が B_0 に傾き、巨視的な磁気モーメントの核磁化 M_0 (Magnetization) が発生する。

ボルツマンの統計力学の基本原則に従い、エネルギー準位の相対的な数は $\exp(-E_m/k_bT) = \exp(\gamma\hbar m B_0/k_bT_s)$ で表される。ここで、 m は磁場に沿って量子化されたスピン量子数である。 N 個のスピンの持つ測定試料の正味の磁化 M_0 は次のように計算される[8]。

$$M_0 = N\gamma\hbar \frac{\sum_{m=-I}^I m \exp(\gamma\hbar m B_0/k_bT_s)}{\sum_{m=-I}^I \exp(\gamma\hbar m B_0/k_bT_s)} \quad (1.6)$$

上式の $\gamma\hbar m B_0/k_bT_s$ の値は極めて微小であるため、ボルツマン指数関数は次のように線形展開できる。

$$M_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 \sum_{m=-I}^I m^2}{k_bT_s (2I+1)} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)B_0}{3k_bT_s} \quad (1.7)$$

ここで、 $N (=S_m C N_A r)$ は単位体積あたりの核スピン数、 S_m は分子あたりの原子核数、 C はモル濃度、 N_A はアボガドロ定数、 r は自然存在量または同位体標識比である。

核磁化の挙動は、次の Bloch 方程式によって説明される[2,9]。

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t) - \left(\frac{M_x(t)}{T_2}, \frac{M_y(t)}{T_2}, \frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \right) \quad (1.8)$$

$\mathbf{M}$ は初期状態において、 M_0 と等しい大きさを有する核磁化ベクトルであり、 $\mathbf{B}$ は B_0 と同じ z 軸に沿った外部静磁場および RF コイルが作る B_1 を含む複合的な磁場ベクトルである。

1.2.2 NMR 測定原理

NMR 測定では、核磁化の動きを議論する際には、図 1.3 のように実験室で静止した座標系 $O-xyz$ 実験室系 (laboratory frame) か ω で z 軸周りに回転する $O-x'y'z'$ 回転座標系 (rotating frame) がある。回転座標系では、核磁化は回転磁場の周りに、角速度 ω で回転する。したがって、回転磁場を印加する時間を τ とし、核磁化が軸となす角をフリップ角 (flip angle) と呼び、 α とすると、

$$\alpha = \gamma B_1 \tau \quad (1.9)$$

となる。このフリップ角が 90° や 180° の場合、それぞれ 90 度パルスや 180 度パルスと呼ばれ、これらは NMR 実験において特に重要な役割を持っている。

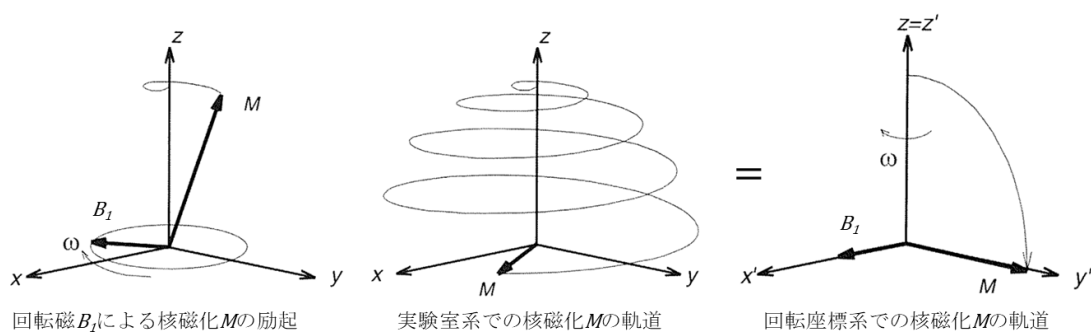


図 1.3 実験室系と回転座標系における核磁化の挙動

RF コイルが作る B_1 によって励起された核磁化は、元の状態に戻る際に、図 1.4 のように RF コイルに誘導起電力が発生する。この信号は、自由誘導減衰 (Free Induction Decay: FID) と呼ばれ、最も基本的な NMR 信号の一つである。この単位がボルトの誘導起電力の大きさが NMR 信号の強度となり、これを解析することで試料の核磁気共鳴スペクトルを得ることが可能になる。

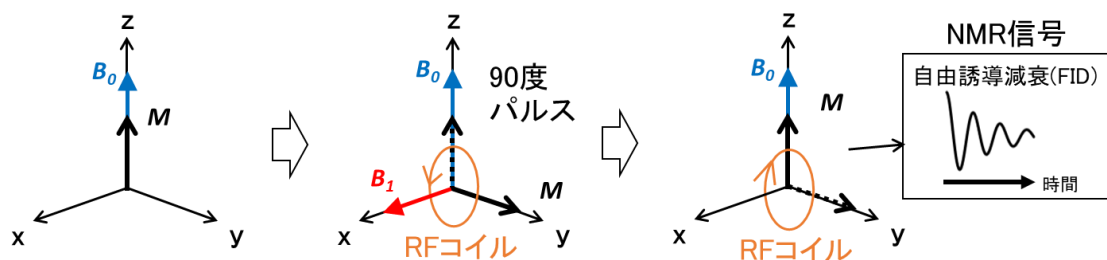


図 1.4 核磁化の挙動と NMR 信号の FID

これまでの説明では、NMR の議論において、均一な静磁場が仮定されてきた。しかし、実際の NMR 用磁石が作る磁場には、観測領域で 10^{-4} から 10^{-6} 程度の不均一性が一般的である。さらに、試料が物理的に均一であり、均一な磁場に置かれても、核スピンの受ける磁場は完全に均一にならない。

したがって、試料全体の核磁化を 90 度パルスで励起すると、各部分の核磁化が異なるラーモア周波数で歳差運動を始める。これにより、励起直後に各部分の核磁化が異なる方向を持つようになる。各部分における核磁化の歳差運動の位相が異なるため、全体の核磁化（観測される NMR 信号）は時間とともに減衰する。

図 1.5 (A) のように、静磁場の不均一性によって試料全体の核磁化が時間とともに減衰した後、各小さな領域では核磁化の大きさが変化しない状態になる。この状態では、試料全体の核磁化の総和はほぼゼロである。しかし、図 1.5 (B) に示すように、FID 信号がゼロになった後でも 180° パルスを印加して各歳差運動の位相を反転させることにより、試料全体の核磁化を回復することが可能である。このとき得られる信号をスピネコー（Spin Echo）と呼ぶ。

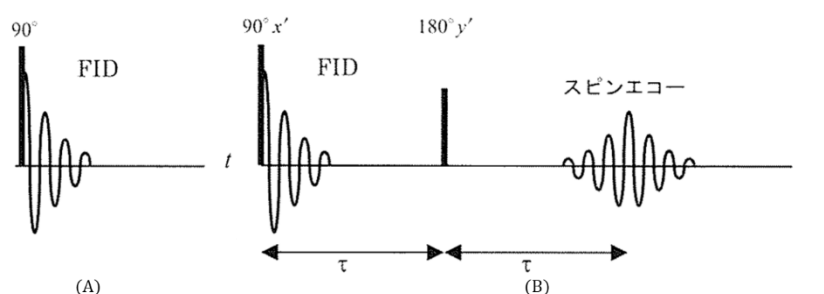


図 1.5 (A) 90 度パルス長後の FID と (B) スピネコー[6]

核磁化と静磁場が平行のときが最もエネルギーが低い状態であるため、90 度パルスをかけて核磁化を傾けた核スピン系の状態は、最初の状態（熱平衡状態）よりもエネルギーが高い状態にある。一方で、量子力学的な観点からは、90 度パルスで励起された状態は、二つのエネルギー準位を占める核スピンの数が同じになる。

90 度パルスで励起された状態は、熱平衡から外れているため、励起された核スピン系は次第に熱平衡状態に戻っていく。静磁場方向の核磁化（縦磁化）の大きさを M_z とすると、次のように表される。

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \right) \quad (1.10)$$

ここで、 t は 90 度パルスで励起してから時間、 M_0 は平衡状態の核磁化の大きさ、 T_1 はスピン-格子緩和時間（spin-lattice relaxation time）または縦緩和時間（longitudinal relaxation time）と呼ばれる時定数である。

また、核磁気緩和において FID 信号の減衰を考える。この減衰は、180 度パルスの印加によりスピネコーとして回復するため、 T_2 は横磁化（核磁化が静磁場に垂直な方向の成分）のみかけの減衰定数として表される。

$$M_{xy}(\tau) = M_0 \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right) \quad (1.11)$$

ここで、 τ は 90 度パルスと 180 度パルスの間隔、 M_{xy} は時刻における構磁化の大きさ、 T_2 はスピンスピン緩和時間（spin-spin relaxation time）または横緩和時間（transverse relaxation time）と呼ばれる時定数である。

1.3 核磁気共鳴装置

NMR 装置は図 1.6 に示すように、基本的な構成要素として、強力な磁石、分光計、およびプローブといった 3 つの要素で構成される。これらの要素は NMR 実験の実行において不可欠であり、それぞれの役割が明確にある。

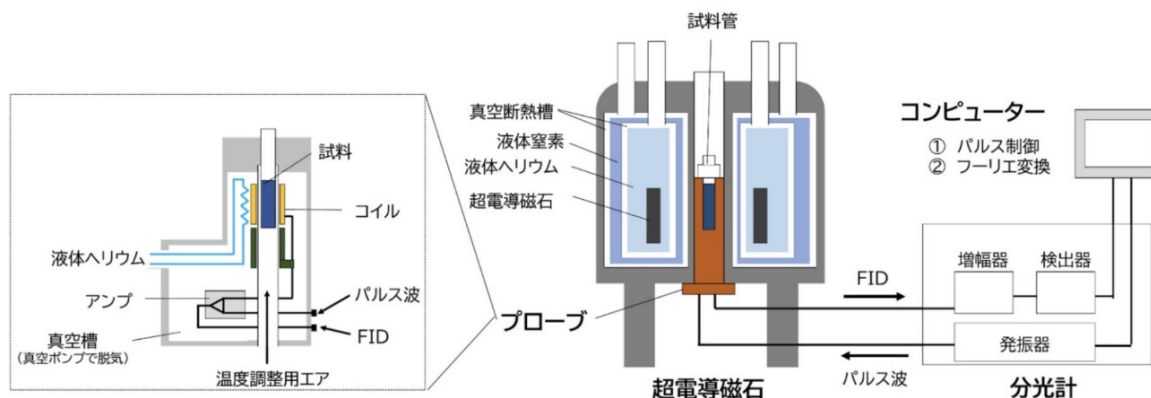


図 1.6 NMR 装置[10]

(A) 強力な磁石（超電導磁石）

NMR 実験において最も基本的な要素の一つは、強力な外部静磁場 B_0 を提供するネオジム磁石や超電導磁石などである。外部磁場の存在により、原子核スピンは特定のエネルギー状態に配置され、これが後続の NMR 信号の生成に影響を及ぼす。また、式 1.7 により示されるように、 B_0 が大きいほど磁化 M_0 は増大し、これに伴い取得できる NMR 信号も増加する。強力な磁石による安定な磁場は高い分解能の NMR スペクトルを得る上で不可欠であり、この磁場の強度は NMR 実験の感度や精度に直接的な影響を与える。

(B) 分光計

分光計は、NMR スペクトルを検出・分析するための装置であり、強力な磁場中で原子核が放射するラジオ周波数信号を捉える。これにより、物質の構造や環境に関する情報が得られる。分光計の性能は測定される NMR 信号の解像度や感度に影響し、高品質なデータを得るためには適切な分光計の選択が重要である。

(C) プローブ

プローブは NMR 実験で測定試料と相互作用し、信号の送受信を担当する。通常、RF コイルと共振回路から構成され、強力な磁場内で測定試料に RF パルスを送信し、それに応じて発生する NMR 信号を検出する。プローブの設計と性能は NMR 測定の感度や特定の実験目的において重要であり、異なる測定試料に対応できる柔軟性が求められる。

MRI 装置は図 1.7 に示すように、主に超電導磁石、高周波コイル、傾斜磁場コイル、受信コイル、そして患者さんをドーナツ型の装置に運ぶ寝台の 5 つの要素で構成されている。超電導磁石は強力な磁場を生成し、高周波コイルは電波を送信する。傾斜磁場コイルは磁場を変化させ、受信コイルは体内からの電波を受信する。これらの要素を組み合わせ、人体内に存在する水分の主成分である「水素原子核」の性質を利用して、体の様々な断面画像を取得することが可能である。MRI 業界ではプローブとは呼ばないが、高周波コイルと受信コイルは NMR のプローブに相当する。

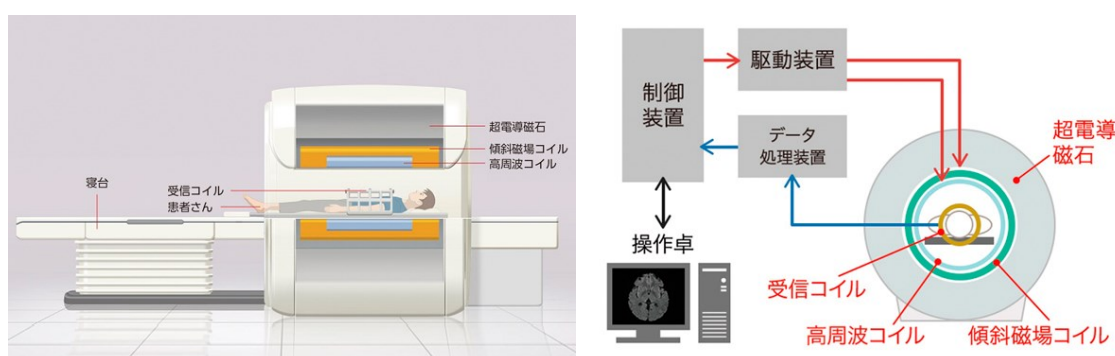


図 1.7 MRI 装置[11]

1.3.1 超電導磁石

超電導は、極低温条件で電気抵抗が完全にゼロ（完全導電性）となる現象であり、1911 年にオランダの物理学者 H.K. Onnes によって発見された[12]。厳密には、超伝導物質は、完全導電性と磁場を排除する完全反磁性（マイスナー効果）の特性を持っている。これらの特異な特性は、長い間研究者たちを引きつけ、物理学、材料工学、応用工学など様々な分野で広範な研究が展開されている。通常、物理学では「超伝導」、工学では「超電導」と呼ばれている。

超伝導物質は三つの主要な臨界値（超伝導状態が崩れる条件）を有している。

- 臨界温度 (T_c : Critical temperature)
- 臨界磁場 (B_c : Critical magnetic field)
- 臨界電流/電流密度 (I_c/J_c : Critical current/ current density)

これらの臨界値は物質の温度、外部磁場、通電電流のどれかが特定の閾値を超えた際に超伝導状態が崩れる条件を示す。臨界電流密度 J_c [A/mm²] は臨界電流 I_c [A] を超伝導体の断面積で割った値である。これらの臨界値は、一般的には図 1.8 に示されるような相関がある。図 1.8 (左) は NbTi および Nb₃Sn の温度、電流密度、磁場に関する特性を示す。実用的な観点から見ると、高い臨界温度 (T_c) があっても、低い臨界電流 (I_c) では十分な利用価値が得られない。同様に、高い臨界電流を持つ場合は、その電流によって強い磁場が発生するため、高い臨界磁場 (B_c) も

必要である。従って、超伝導技術を効果的に応用するためには、これらの3つの臨界値を全て高水準に維持することが望まれる。

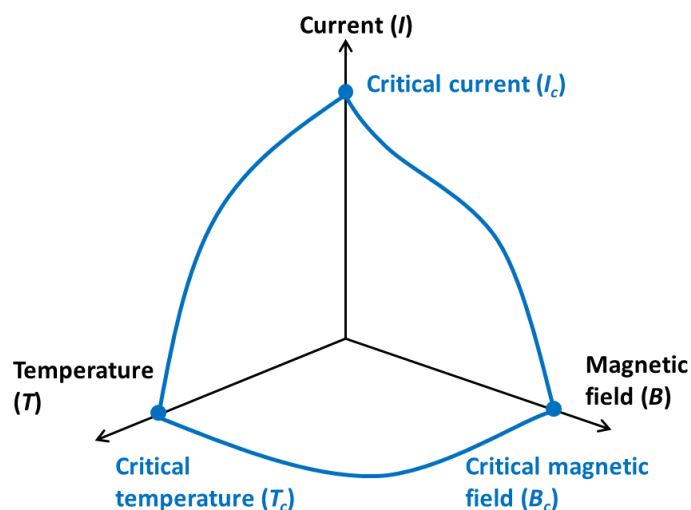


図 1.8 超伝導物質の3種類の臨界値

超伝導が初めて発見された時期には、超伝導物質が持つ課題があった。それは、臨界磁場 (B_c) が低く、微弱な磁場でも超伝導状態を崩壊させてしまうという問題であった。これは、物質内部から磁場を完全に排除するには膨大なエネルギーが必要であるためである。そこで、物質内部に意図的に超伝導状態にならない不純物を添加し、磁場の侵入を受け入れることで臨界磁場 B_c を向上させるアプローチが提案された。これらの物質は一般に第II種超伝導体と呼ばれ、主に化合物で構成されている。

第I種超伝導体と第II種超伝導体は、外部磁場が超伝導体内部に侵入するプロセスにおいて大きな違いがある。この特性は、図 1.9 の (A) と (B) に示す。横軸が超伝導体外部の磁場を、縦軸が内部の磁場を表している。第I種超伝導体では、印加磁場が臨界磁場 B_c に達すると常伝導状態に移行し、磁場が物質内に侵入する。一方、第II種超伝導体は完全反磁性の超伝導状態と、磁場が侵入する常伝導状態の混合状態を示す。この混合状態では、不純物内で磁束が量子化され、それによって物質内に留まる「ピン留め効果」を持つことにより、超伝導物質の実演実験でよく見られる、バルク状の超伝導体が空中で静止する現象は、実はこの効果によるものである。下部臨界磁場 B_{c1} は完全反磁性と混合状態の境界を示し、上部臨界磁場 B_{c2} は混合状態と常伝導状態の境界を示す。下部臨界磁場を越えると完全反磁性が喪失するが、 B_{c2} までは超伝導状態を維持するため、実質的には B_{c2} までは超伝導状態として有効に利用される。なお、臨界面の一部分の電流断面をゼロ基準にすると、最も一般的な超伝導体の臨界磁場 B_{c2} と温度の関係は図 1.10 に示す。

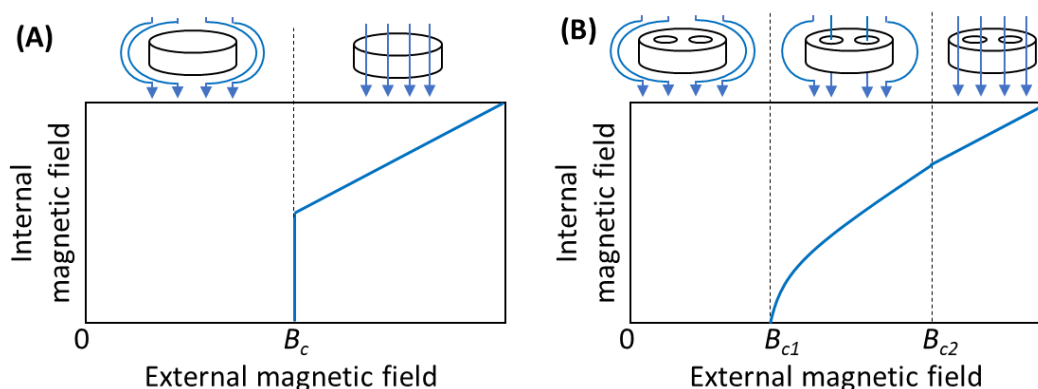


図 1.9 外部磁場が超伝導体内に侵入する挙動 (A) 第 I 種超伝導体、(B) 第 II 種超伝導体

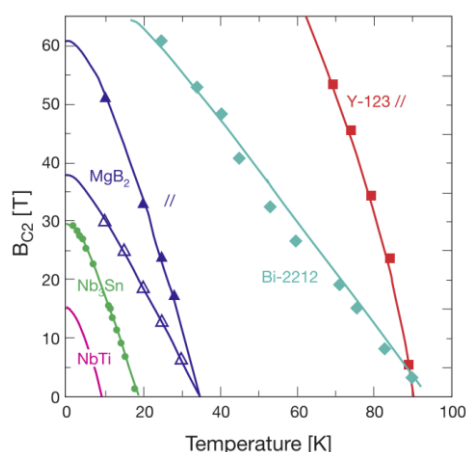


図 1.10 一般的な超電導体の臨界磁場 B_{c2} と温度の関係[13]

超電導を実際の機器に応用する場合、超伝導線材の導入が非常に重要である。超伝導線材には、低温超伝導線材（LTS 線材）と高温超伝導線材（HTS 線材）の 2 つの主要な種類がある。現在、実用化および商業化が進んでいる応用機器のほとんどは、LTS 線材が利用されている。LTS 線材は、NbTi ($T_c = 10$ K) および Nb₃Sn ($T_c = 18$ K) などの素材が一般的である。これらの線材は、丸線や平角線形状に製作され、銅母材に多芯化された超伝導フィラメントが埋め込まれた構造を持っている。超伝導状態では、電流は超伝導フィラメント部分を通流するが、超伝導状態が壊れると超伝導フィラメントで抵抗が発生し、電流は銅母材に分流する。同時に、銅母材は熱伝導を利用して一部に蓄積された熱を放熱する役割も果たす。HTS 線材には、現在商用化されている主な 2 つの種類がある。一つは、希土類系（REBCO）で、92K の T_c を持っている。もう一つは、Bi 系（Bi-2223）で、110K の T_c を示す。これらは共に LTS 線材とは異なり、テープ形状をしている。

超伝導線材は電気抵抗がゼロであり、高密度の電流を効率的に流すことができる。この特性を活かし、コイル状に巻線して電磁石（超伝導磁石または超伝導コイル）を構築すると、従来の常伝導電磁石よりもはるかに強力な磁場をコンパクトに生成できる。この特異な能力により、超伝導磁石を活用した応用機器が様々な分野で開発されている。例えば、非破壊で分子構造を分析で

きる NMR 装置、核磁気共鳴反応を利用して体内の内部画像を撮影できる MRI 装置、磁力による浮上・推進力で高速輸送を可能にするリニア鉄道などが挙げられる。

1.3.2 分光計

分光計は、プローブに送受信するラジオ波を制御する装置である。プローブからの検出信号は通常微弱で、これを解析するために分光計内の増幅器で増幅される。言い換えれば、分光計は NMR を発生させるためのラジオ波をプローブに供給し、試料からの NMR 信号を処理する役割がある。分光計の基本的な構成は図 1.11 に示すように、パルスプログラマー、増幅器、デュプレクサなどで成り立っている。

信号の取得手順は、最初にパルスプログラマーが励起パルスを生成し、それがパワーアンプで増幅され、次にプローブに送信される。プローブ内の共振回路を形成する RF コイルによって高周波磁場に変換される。この高周波磁場によって、測定試料が励起され、NMR 信号が生成され、その信号は RF コイルによって受信される。NMR 信号は微弱であるため、まずプリアンプで増幅され、その後分光計によって検波される十分な強度にまで増幅される。同時に、コンピュータは分光計が生成する高周波パルスを制御し、NMR 信号の検波時も制御する。デュプレクサは信号の送受信を切り替えるだけでなく、保護回路としても機能する。

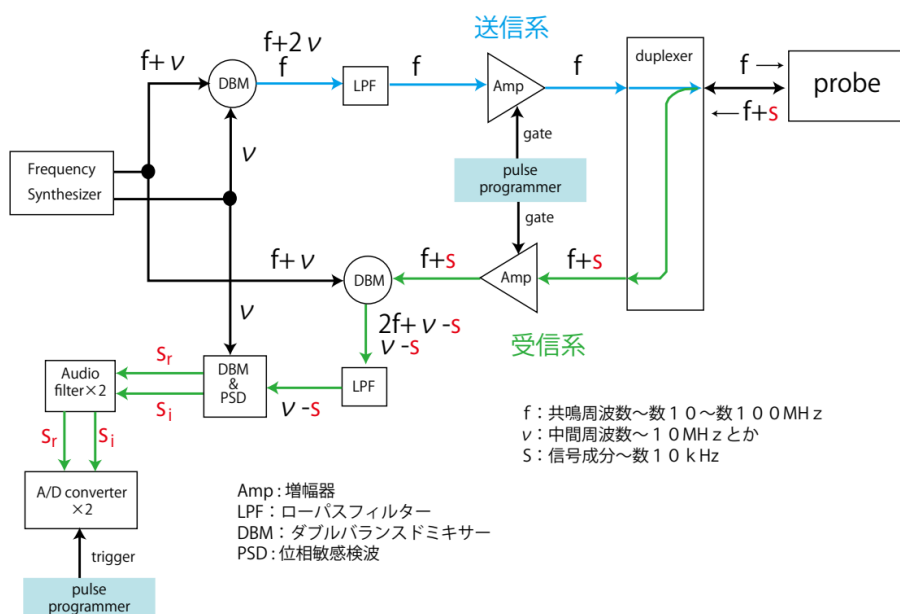


図 1.11 分光計の構造[14]

1.4 NMR プローブ

NMR プローブは、測定対象の試料と測定機器との仲介役として機能している。外部の静磁場に固定され、内部には RF 磁場を生成・検出するための電気回路が備わった装置である。プローブの主な役割は 2 つある。NMR の仕組みは図 1.12 のように送信時は、挿入された試料に対して

強力なラジオ電磁波を照射することであり、受信時は、ラジオ波の励起によって生じる核スピンによる微弱な誘導電流を検出することである。NMR プローブの具体的な構造は、測定対象の核や試料の性質によって異なるが、基本的には共振回路と RF コイルから成り立っている。



図 1.12 NMR プローブの仕組み

1.4.1 NMR プローブの種類

NMR プローブは、一般的に室温プローブとクライオ（低温）プローブに区分される。また、室温プローブの中でも、測定対象が溶液か固体かによっても分類されることがある。

室温溶液 NMR プローブは、NMR 測定法における基本的なツールであり、その利用範囲において多岐にわたる分野で貢献している。このプローブは小容量の試料に適しており、高感度で柔軟性があるため、化学分析や医療診断など、さまざまな分野で用いられている。このプローブはプロトンや様々な X 核に対して完全自動の多核観測が可能である。通常の溶液プローブは、異なる測定試料には異なる RF コイルが必要であり、異なる測定周波数用内部コイル（inner coil）と外部コイル（outer coil）が含まれる。溶液用 RF コイルは、試料交換が容易できる直径数 mm から数 cm のサドル型の導線で作られ、試料ケース（チューブ）は静磁場に影響を与えないように設計されている[15]。室温溶液 NMR プローブは、溶液中の物質の化学構造や結合状態を調査するために有用であり、例えば、試料中のプロトンの化学シフトを測定することで物質の構造や結合状態を解析することができる。化学シフトは、原子核の周囲の電子の空間的分布の違いにより、核スピンに働く見かけ上の静磁場や共鳴周波数が変化することによって生じる。化学シフトは、物質の物理・化学的性質を解析するために広く用いられている。

室温固体 NMR プローブは、溶液に比べて測定が容易ではない固体や難溶の試料の分析に使用される。この NMR プローブにおいて、試料の配置は主に静磁場に対して直交するか、またはマジック角回転（Magic Angle Spinning : MAS）によって回転させるかの 2 つの主要なアプローチに分類される。マジック角回転は、試料を磁場に対して 54.73 度傾けた軸周りに回転させる手法であり、この 54.73 度がマジック角と呼ばれ、 $3\cos^2\theta - 1 = 0$ を満たす角度 θ であることが知られている。特に、固体 NMR 法においては、この角度で試料を回転させることで、固体試料に固有の異方的なスピン相互作用を効果的に取り除くことができ、溶液 NMR 法と同等の高分解能スペクトルを獲得することが可能である。

クライオプローブ[16]は、NMR 測定法において高感度かつ高分解能のスペクトルを得るための特殊なプローブである。このプローブは、液体ヘリウムを用いて RF コイルとその周辺を冷却し、これによって熱雑音を抑え、信号をより感度よく収集できる。また、クライオプローブの使

用により、固体試料においても高い分解能の NMR スペクトルを獲得できる。この技術は NMR 測定感度の向上を目的として開発され、現在では様々な NMR 研究に幅広く応用されている。通常、クライオプローブは超伝導磁石と組み合わせて使用され、試料を非常に低温に保ちながら高磁場での NMR 測定を実現している。例えば、Bruker のクライオプローブは同じ周波数で同じタイプの室温プローブと比較して、感度が最大 5 倍に向上できる[17]。特に生体試料や微量試料の高感度測定において有用であり、NMR 研究の進展に寄与している。

1.4.2 共振回路

NMR の共振回路は、NMR プローブ内に存在し、外部から送られる RF パルスによって核磁気共鳴を引き起こす役割がある。一般的に、NMR 共振回路は RLC 回路であり、抵抗 (R)、コイル (L)、コンデンサ (C) の各素子で構成される。NMR の共振回路の具体的な構造は、測定対象の核や試料の性質によって異なるが、基本的な回路図は図 1.13 に示す。ここでは、 C_M はマッチングコンデンサであり、 C_T はチューニングコンデンサである。チューニングは共鳴周波数に同調させ、マッチングは入出力のカップリングを合わせる役割がある。この基本調整の例は図 1.14 に示す。

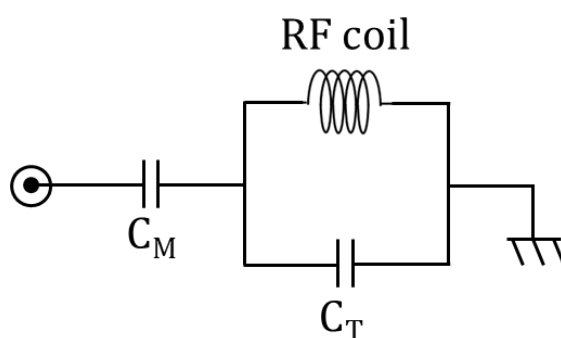


図 1.13 NMR 共振回路の回路図

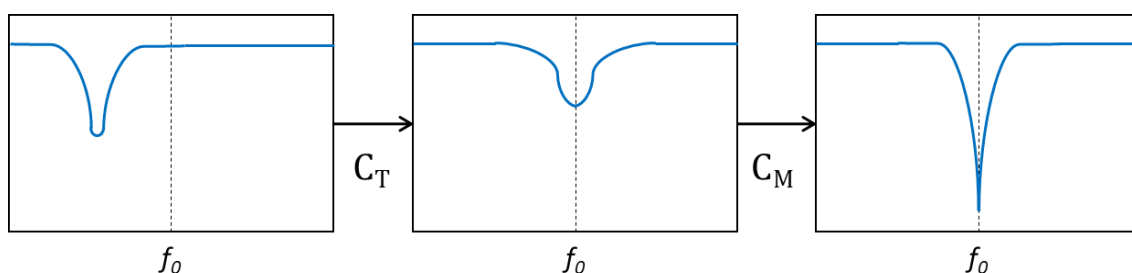


図 1.14 NMR 共振回路の回路図

共振回路のチューニングマッチングを調整するために高周波回路の電力通過・反射の周波数特性を測定する装置であるネットワークアナライザーで RF コイルの周波数特性を表す S パラメ

ータを確認する。S パラメータは高周波電子回路や高周波電子部品の特性を表すために使用される二端子対回路パラメータのひとつであり、概略図は図 1.15 に示す。

ここで、 Z_0 が特性インピーダンスで、通常は $50\ \Omega$ である。

a_1 は端子 1 から入力される電力の平方根 ($\sqrt{V_1}/\sqrt{Z_0}$) であり、 a_2 は端子 2 から入力される電力の平方根 ($\sqrt{V_2}/\sqrt{Z_0}$) である。

b_1 は端子 1 から出力される電力の平方根 ($\sqrt{V_1}/\sqrt{Z_0}$) であり、 b_2 は端子 2 から出力される電力の平方根 ($\sqrt{V_2}/\sqrt{Z_0}$) である。

S_{11} は端子 1 から信号を入力したときに、端子 1 に反射する信号。絶対値のデシベル表示は、端子 1 の反射損失 (リターンロス) を示す。

S_{21} は端子 1 から信号を入力したときに、端子 2 に通過する信号。絶対値のデシベル表示は、端子 1 から端子 2 の挿入損失 (インサーションロス) を示す。

S_{12} は端子 2 から信号を入力したときに、端子 1 に通過する信号。絶対値のデシベル表示は、端子 2 から端子 1 の挿入損失 (インサーションロス) を示す。

S_{22} は端子 2 から信号を入力したときに、端子 2 に反射する信号。絶対値のデシベル表示は、端子 2 の反射損失 (リターンロス) を示す。

なお、送信部と受信部が分離する場合は S_{21} が S_{12} と同じく、アイソレーションと呼ぶこともある。



図 1.15 S パラメータの概略図

1.4.3 RF コイル

RF コイルは、NMR 測定において鍵となる要素であり、試料に対してラジオ波を送信し、それに応じて発生される信号を検出する役割を持つ。RF コイルは、NMR 分光法において試料と相互作用し、高い分解能と感度を確保するために不可欠な構成要素である。RF コイルは通常、導線から構成され、アンテナとして機能する。これは試料の周囲に配置され、外部からのラジオ波を試料に照射する。RF コイルの設計は、効果的なエネルギー伝送と高い信号感度を確保するために慎重に行われる。また、異なる試料や実験目的に応じて異なる形状やサイズの RF コイルが使用され、その設計は NMR 実験の成功に大きな影響を与える。

RF コイルの一般的な理想形状は、効率的かつ均一に磁場を発生できる必要がある[18-20]。この条件を満たす RF コイル形状の一つがソレノイドコイルである。ただし、ソレノイドコイルはすべての用途に適しているわけではない。例えば、溶液 NMR では、一般的にサドルコイルが使用される。MRI では、測定対象の試料の形状に応じて、ボリュームコイル (バードケージコイル [21,22] など) とサーフェスコイルの 2 種類の RF コイルが使用されている[23]。特殊な用途として、片側開放型 NMR システムでは、試料へのアクセスを容易にするために、静磁場に対して垂

直な表面を持つ基板タイプの RF コイルが使用されることがある[24-27]。さらに、極少量の試料用に設計されたマイクロコイル[28-31]や、信号対雑音比 (SNR) を大幅に改善するために使用される高温超伝導体 (HTS) コイル[32-35]などがあり、様々な形状の RF コイルが利用されている。つまり、RF コイルの形状は、信号強度に影響を与え、それぞれの用途に適した試料形状と静磁場分布に最適化する必要がある。



図 1.16 様々な形状の RF コイル

1.5 プロープの性能評価法に関する課題

プローブは NMR 測定において不可欠な要素であり、その性能は分析の精度と感度に重要な影響を与える。NMR プローブには高感度と高分解能という要件が求められており、これらの性能向上が測定の信頼性やデータの解釈に寄与する。そのため、評価法は主に感度と分解能の二つに大別される。本研究では特に感度の評価法に焦点を当てている。

感度評価に関しては、NMR プローブによる信号の検出能力を評価する方法である。感度は、試料中の微量な信号を検出する能力を示す指標である。感度評価では、通常、標準試料を用いて、信号強度または信号面積を測定する。感度評価の指標としては、以下のようなものが挙げられる。

- 信号対雑音比 (SNR)
- 信号のピーク
- 信号の面積
- 試料量当たり SNR

信号対雑音比 (SNR) とは、NMR スペクトルにおける信号強度と雑音強度の比を示す指標である。測定における信号の強度とノイズの強度との比率を示す重要な指標である。信号強度 (S) は、積算回数に比例して増加するが、ノイズ信号強度 (N) は積算回数の平方根に比例する[36,37]。このため、SNR は積算数の平方根に比例する。具体的には、SNR を 2 倍に向上させるには測定時間を 4 倍に増やす必要があり、この関係から NMR の感度が 2 倍になることは測定時間が 1/4 に短縮されることと同等である。

信号のピークとは、NMR スペクトル上の鋭い高さの点である。ピークの高さは、試料中の特定の原子核の量に比例する。ピークの高さが高いほど、試料中のその原子核の量が多いことを意味する。ピークの位置は、原子核の周囲の電子環境によって決まる。原子核の周囲の電子密度が

高いほど、ピークの位置は低くなる。ピークの幅は、原子核の周囲の電子のゆらぎの大きさによって決まる。電子のゆらぎが大きいほど、ピークの幅は広がる。

信号の面積とは、NMR スペクトル上のピークの面積を示す指標である。NMR 信号の面積は、試料中の原子核の量に比例する。そのため、NMR 信号の面積を測定することで、試料中の原子核の量を定量することができる。NMR 信号の面積を測定するには、いくつかの方法がある。最も一般的な方法は、ピーク積分法である。ピーク積分法では、NMR スペクトル上のピークを水平方向に積分することで、面積を求めることができる。NMR 信号の面積は、NMR 分光法のさまざまな分野で用いられている。

試料量当たり SNR とは、NMR スペクトルの SNR を試料量で割った値である。高い試料量当たり SNR は、少量の試料においても高感度のスペクトルを得ることができることを示す。微量試料の分析においては、通常試料量が制約されるため、試料量当たり SNR が高いことは特に重要である。

分解能評価に関しては、近接する 2 つの信号を区別する能力を評価する方法である。周波数の近い信号を効果的に分離する能力を指し、その評価は測定試料の信号の線幅を用いて行う。線幅が狭いほど、異なる信号をより鮮明に分離することが可能であり、これによって高い分解能が実現されると評価される。従って、分解能の向上は、試料内の複雑な成分や微細な構造をより精確に解析できる可能性を示唆している。

NMR プローブの感度評価において使用される一般的な指標は、SNR、信号のピーク、信号の面積、試料量当たり SNR の 4 つである。これらの指標は、いずれも試料中の原子核の量に依存する。SNR、信号のピーク、信号の面積は、試料中の原子核の量が多くなるほど値が大きくなる。これは、原子核の量が多いほど、NMR スペクトルの信号強度が大きくなるためである。一方、試料量当たり SNR は、試料量が小さいほど大きくなる。これは、試料量が小さいほど、分母の影響が大きくなるためである。これらの指標を使用して試料を解析することは可能であるが、試料量依存性があるため、全ての NMR プローブの性能を統一的に評価することができない。試料量依存性があるということは、同じ NMR プローブで測定しても、試料量が異なると、感度評価指標の値が異なることを意味する。そのため、メーカーや研究室などが NMR プローブを開発したとしても、試料に依存しない比較用の標準指標がないため、簡単かつ統一的に性能を評価することができない課題がある。

また、NMR 測定に使用される RF コイルの形状には、一般的にはサドル型が主流であり、その中でも最適な磁場均一性を提供するために設計された標準形状が存在する。この標準形状は、対頂角が 120 度に最適化されており[18]、効果的な信号収集が可能である。一方で、ソレノイド型の RF コイルは、Hoult によれば、コイルの最適な形状の縦横比が 0.8 である[38]ものの、任意の試料量に対して最大の NMR 信号を得ることが難しいとされている。言い換えれば、ソレノイド型 RF コイルの最適な標準形状が未だ確立されていないという課題もある。

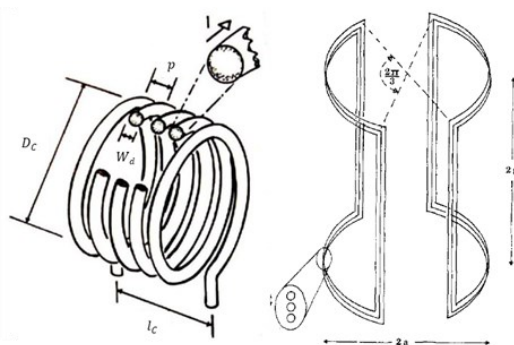


図 1.17 Hoult ソレノイドコイルとサドル RF コイル

1.6 測定感度に関する課題

NMR では、全てのスピン数を有する原子核が測定可能であるが、ボルツマン分布の原理に基づいて非常に微弱なエネルギー変化を検出ことになり、その結果、測定感度が低いという性質がある。このため、測定感度の向上は古くから NMR 業界で重要な課題とされている。また、周期表の大部分を占めるスピン数が 1 以上の原子核（特に固体）においては、原子核が球場のスピン数が $1/2$ と異なり、核電荷が球対称からずれるため原子核の歪みが発生する。スピン数が 1 以上の原子核は、四極子核原子と呼び、これらの核は四極子モーメントを有する。核四極子相互作用は電場勾配との相互作用に基づいており、原子核周辺の軌道対称性が低い場合に特に顕著である。そのため核四極子相互作用により、緩和が非常に速い傾向があり、信号のスペクトルの広幅化に繋がる。

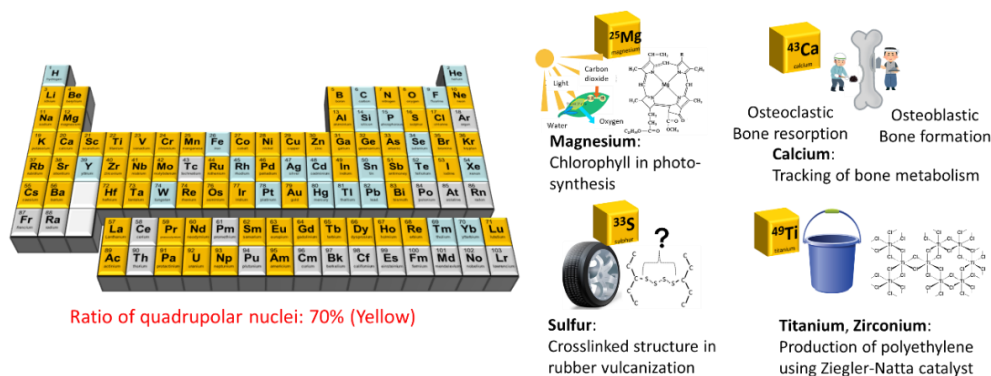


図 1.18 四極子核原子の例

具体的な例としては、共有結合をしている架橋構造のゴム中の ^{33}S の四極子モーメントによる NMR スペクトルの線幅が数十 MHz になる。これは、四極子の歪みによる相互作用の強さ（数十 MHz）とゼーマン相互作用の強さ（ ^{33}S の NMR 共鳴周波数、例えば 500MHz (11.74T) の NMR 装置では 38.4MHz）がほぼ同じということになる[39]。この場合、両者の摂動によって、観測されるピークが真の化学シフトからずれるとともに、広幅化を引き起こすため、詳細な構造解析の妨げとなった（横の問題）[40]。また、NMR 信号を出す ^{33}S の天然存在比が 0.75%（99.25%存在する ^{32}S は NMR 信号を出さない）であるため測定がより困難となる（縦の問題）。つまり、図 1.19 に示すように NMR 測定の難易度は、線幅（横）と信号強度（縦）の問題で決まる。

測定データの信号強度は、積算回数に比例して増加するが、ノイズ成分は積算回数の平方根に比例する[36,37]。このため、SNR は積算数の平方根に比例する。NMR は低感度測定手法であるため同じ測定を何万回も積算することがある。1 秒かかる測定を 10,000 回積（2.8 時間）した NMR 信号が、上記の広幅化と低密度化により 1/100 の信号強度になったと仮定する。これを補うには 10,000 倍積算（10,000 x 10,000 回）、1157 日必要となるため、同じ測定装置では事実上測定不可能である。

理論的には、NMR においては全てのスピン数を有する原子核を測定することが可能であるが、実際の NMR 手法では未だに測定が難しい原子核が存在している。具体的には、NMR 信号強度が向上しない限り、特定の原子核の測定時間を大幅に短縮することが難しいという課題がある。

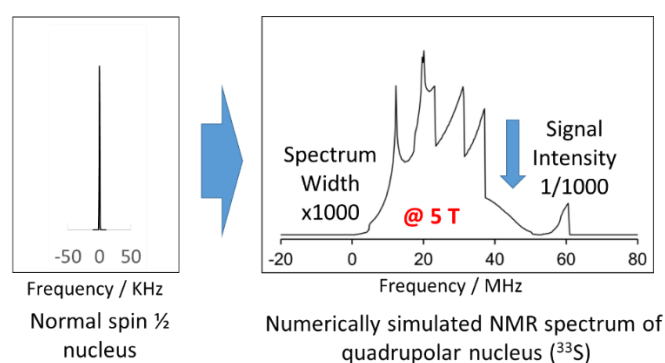


図 1.19 線幅（横）と信号強度（縦）の問題

1.7 本研究の目的と構成

NMR は、原子核のスピンを測定することによって、物質の構造や性質を調べることができる測定手法である。ただし、NMR プローブの測定感度が向上しない限り、天然存在比が小さい原子核や測定が困難な四極子核原子の試料の測定や構造の解析などの応用に限界がある。本研究では、NMR 測定感度の向上を目的として、以下の 2 つの課題を解決する。

1. プローブの統一評価指標
2. NMR 信号強度の向上

従来の NMR プローブの評価指標は、試料量や測定周波数に依存するため、全てのプローブの性能を統一的に評価することができない。本研究では、試料体積と測定周波数に依存しない、全てのプローブの性能を統一的に評価できる新しい指標（Signal-to-optimal-Solenoid-Signal ratio:3SR）を創出する。3SR の定義は、対象のプローブの信号電圧と最適ソレノイドコイルによる信号電圧の比である。ただし、最適ソレノイド形状は文献によって異なり最適ソレノイドの標準形状がない。そのため、最適ソレノイドの標準形状を決定するために、4 つのアプローチの電磁界シミュレーション、実験、プローブの特性による推定法、および解析法を導入して確認する。なお、本研究における「最適」とは、任意の試料量に対して最大の NMR 信号強度を実現することと定義する。

また、NMR 信号強度が向上しない限り、特定の原子核の測定時間を大幅に短縮することが難しい。本研究では、NMR 信号強度を向上させるために、2 つのアプローチを行う。

2.1 RF コイル形状の最適化設計に遺伝的アルゴリズム（Genetic algorithms : GA）を活用した電磁界と NMR 信号強度シミュレーションの開発

従来の電磁界シミュレーションでは、計算時間や計算コストが大きく、実用的な設計には不向きであった。そこで、GA が使用できる NMR/MRI 用電磁界シミュレーションを開発することで、効率的に RF コイルの形状の最適化設計を可能にする。

2.2 極低温下で電気抵抗が非常に小さい高温超電導（HTS）基板受信 RF コイルが利用できるプローブ構造の開発

HTS 基板受信 RF コイルは、極低温下で高周波抵抗が非常に小さいため、従来の銅製の RF コイルと比較して、測定感度を大幅に向上させることが期待できる。しかし、通常の RF コイルは、送受信部が一体化しており、全部 HTS で作ると、送信時の大電力により焼損してしまう。そこで、送受信部を分離し、送信部は銅製で受信部を HTS にする構造を考案する。HTS 基板受信 RF コイルと一緒に使用する銅製の送信コイルは GA で最適化設計する。

要するに、本研究の主要な目的は、以下の 3 つに焦点を当てている。まず、NMR/MRI プローブを統一的に評価できる指標の 3SR を検討し、異なるプローブ間での性能比較が容易になるようにする。次に、様々な用途に適した RF コイル形状を最適化設計するために、GA によるシミュレーションツールを開発する。そして、測定感度を劇的に向上させるための手段として、HTS 基板受信 RF コイルと一緒に使用する送信コイルを GA で最適化設計する。これにより、NMR/MRI のユーザーや開発者にとって有用な評価指標、最適化設計ツール、高感度 NMR プローブを提供できると期待している。本論文の構成は図 1.20 にまとめる。

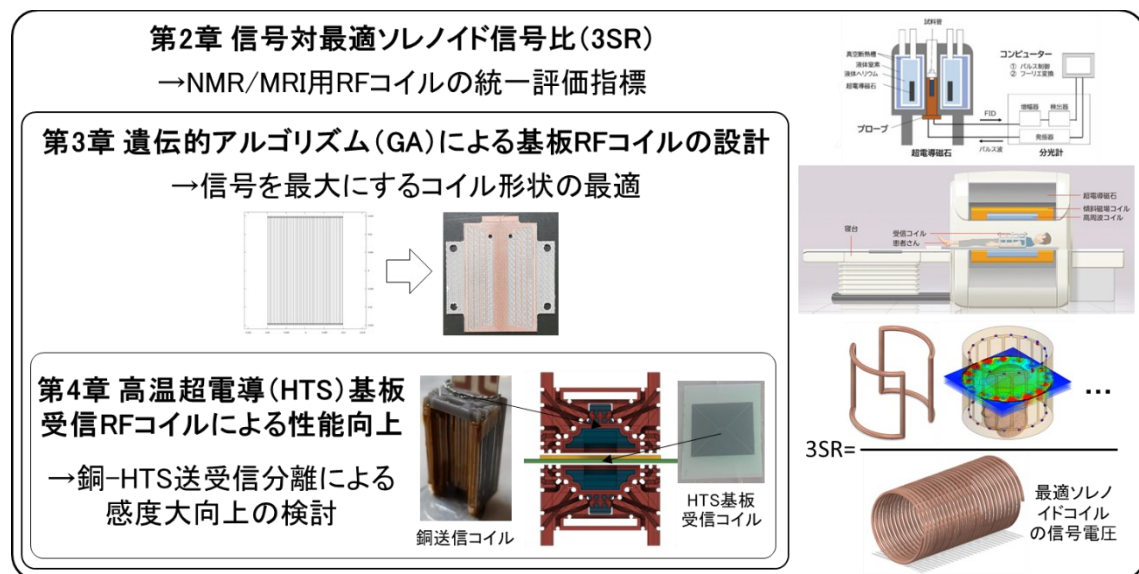


図 1.20 本論文の構成

第2章 信号対最適ソレノイド信号比

2.1 はじめに

NMR プローブの測定感度評価には、通常 SNR、信号ピーク、信号面積、試料量当たり SNR の 4 つの指標が利用されている。これらの指標は、試料中の原子核の量に依存しているため、異なるプローブの性能を統一的に比較するのは困難である。そこで、本章では、試料量と測定周波数に依存しない新しい感度評価指標である信号対最適ソレノイド信号比（Signal-to-optimal-Solenoid-Signal ratio : 3SR）を提案する。3SR は、対象のプローブの信号電圧と、最適なソレノイドコイルによる信号電圧の比で表される。ただし、最適なソレノイドコイルの形状は文献によって異なり、標準的な最適化した形状が確立されていない。そのため、本章の目標では、最適なソレノイドコイルの形状を検討し、標準化した 3SR の分母用ソレノイドコイル形状を考案することである。この目標を達成するためには、開発した電磁界シミュレーション、実験、プローブの特性による推定法、および解析法の 4 つの手法を用いて、任意の試料量による最大信号強度を得るソレノイドコイル形状を調査する。

2.2 プローブの性能評価

1.4 節ではプローブの一般的な評価指標を紹介したが、本節では SNR と試料量当たり SNR に焦点を当て、これらをより詳しく説明する。また、新しい NMR プローブ性能の統一評価指標の概要と、最適ソレノイド RF コイルに関する課題も解説する。

2.2.1 信号対雑音比（SNR）と RF コイル形状の関係

信号対雑音比（SNR）は、NMR 測定において得られる信号の強さとその信号に含まれる雑音の強さの比率を示す指標である。SNR が高いほど、信号が雑音に埋もれにくく、よりクリアで信頼性の高いデータが得られることを意味する。90 度のパルス長で試料を励起した直後の RF コイルに発生する SNR は、次のように計算される[18-20,41]。

$$SNR = KM_0 \sqrt{\frac{Q\eta\omega_0\mu_0V_s}{8k_bT_cF\Delta f}} \quad (2.1)$$

ここで、 K は RF コイルの形状に依存する係数（ ~ 1 ）、 M_0 は核磁化、 Q は RF コイルの Q 値（コイルに蓄積されるエネルギーとエネルギー散逸の比）、 η はフィリングファクター、 μ_0 は自由空間の透磁率、 ω_0 は定周波数周波数、 V_s は試料量、 k_b はボルツマン定数、 T_c は RF コイルの温度（試料の温度とは異なる）、 F は受信機の雑音指数、 Δf は受信機の帯域幅である。

上記の式は、一定の試料量、温度、および測定周波数条件下でも、RF コイルの形状に連動する Q 値とフィリングファクターが変化すると、SNR に影響を及ぼすことを示している。NMR や MRI に使用される RF コイルには多様な形状が存在し、その選択は使用目的によって異なる。特に、試料量に対して NMR 信号強度を最大化するために最適なコイル形状を見つけることが重要

である。これにより、実験の感度や精度が向上し、得られるデータの信頼性が高まることが期待される。最適なコイル形状の選定は、実験の効率性や性能に大きな影響を与えるため、これらの要素を慎重に検討する必要がある。この章では、様々な RF コイル形状の中から最も普及しているピッチ固定ソレノイド RF コイルに焦点を当てる。

2.2.2 最適ソレノイド RF コイルの課題

ピッチ固定ソレノイド RF コイルの断面図と形状パラメータは図 2.1 に示す。ソレノイドコイル断面が円形のワイヤで作製され、測定試料 (Sample) の周囲に巻いている。その形状パラメータは次に示す。 D_c 、 D_i 、 D_s はそれぞれコイル、内径、試料の直径を表し、 l_c と l_s はコイルと試料の長さを示している。 W_d はワイヤの直径、 p はピッチ、 G はソレノイドコイルの内径と試料直径との間の隙間を表す。

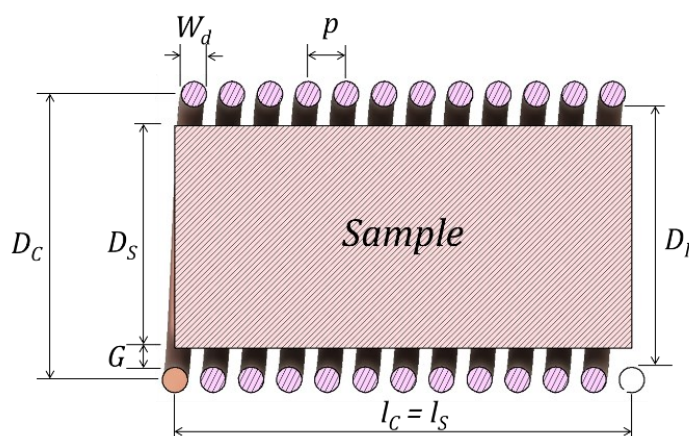


図 2.1 ソレノイド RF コイル形状パラメータ

私の知る限りでは、任意の試料量を想定した場合に信号強度を最大化するソレノイド RF コイルの最適な形状については完全な合意が得られていない。先行研究によって、より高い信号強度を得るための最適なソレノイドコイル形状は異なる。

例えば、Hoult らは、 Q 値の観点から、任意の試料量に対して最も強い NMR 信号を得るための最適化されたコイル形状を提案した[38]。彼らは、最適なコイルの縦横比 (l_c/D_c) は 0.8、巻線ピッチとワイヤ直径の比 (p/W_d) は 1.5 であると示唆している。Schneider ら[42] は、与えられた試料量試料量に対して最大の Q 値とフィリングファクター[43]を有するソレノイドコイルの形状を決定するための式を提案した。その寸法は、 $W_d/p \approx 0.52 + 0.6/n$ および $l_c/D_c = 0.7$ であることがわかった。ここで、 n は巻き数を表す。ただし、Wiseman ら[44] は、 $l_c/D_c = 0.7$ が小さな試料には適していないことを発表した。彼らは、 l_c/D_c 比率を 1.4~3.5 に増やすと同時に試料量を増加させると、SNR が 2 倍になると報告した。Luznik ら[45]は、連続波型 (Continuous Wave : CW) 核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance : NQR) および NMR 分光計の RF コイルの形状に関する研究をした。この研究の目的は、特定の試料形状に対して Q 値を最適化することであった。彼らは、最も高い信号強度を与える形状が $0.5 < l_c/D_c < 1.5$ および $1.5 W_d \leq p \leq 1.7 W_d$ で

あることを見出した。NMR プローブの設計、製造、商業化に豊富な知識を持つ Doty ら[46] は、マジック角回転 (MAS) プローブでは最適化された I_c/D_c 比はおおよそ 2 であると提案している。さらに、Minard ら[47,48] は、評価指標として試料量あたり SNR を利用して、ソレノイド RF コイルの設計について調査を行った。彼らは小さな試料容量を持つマイクロコイルのためのソレノイド RF コイルの形状に焦点を当てた。同様の測定条件と任意の試料容量の下で、SNR は測定周波数 (ω_0)、その感度、および受信回路の有効な直列抵抗の 3 つのパラメータに依存することを報告した。これらの 3 つのパラメータを考慮に入れると、SNR を最大化する I_c/D_c 比率は約 2.24 であり、 p/W_d 比率は約 1.5 である。彼らは、高周波範囲 (500-1200 MHz) における内径 (1.0、0.5、0.25 mm) の関数として最適化された W_d と巻き数 (n) の例を提供した。

ここでは、先行研究で報告された最適化された形状比、特に I_c/D_c の不一致は、試料とコイルの間の扱いの違いに大きく起因していることを提案する。具体的には、試料チューブの肉厚の違い、RF コイルの巻き枠の厚さ、ソレノイドコイル内径と試料直径のギャップとも呼ばれる介入空間が、結果に影響を与える重要な要因と仮説を立てる。

本章の第一目的は、任意の試料量に対して信号強度を最大にするソレノイド RF コイル形状を調査することである。そのために NMR/MRI 用電磁界シミュレーションを開発する。また、コイルと試料の形状に制約を加えることで、試料とコイルの間の関係を明確に確立する。この制約には、コイルの長さが試料の長さと同じこと、ギャップの大きさが変化しないことである。

2.2.3 NMR 信号強度の評価と指標の課題

ノイズによる不確実性を低減し、定量的な比較を行うために、SNR の代わりに信号強度を用いてプローブの性能評価を行う。任意の RF コイルの両端間に発生する信号強度は、Hoult ら[18] が報告しているように、電圧の観点から次のように定量化することができる。

$$\xi_{Hoult}(t) = K\omega_0 \left(\frac{B_1}{i} \right)_{xy} M_0 V_s \cos\omega_0 t \quad (2.2)$$

ここで、 K は不均質係数、 $(B_1/i)_{xy}$ は静磁場 B_0 に垂直な単位直流電流あたりに生成される B_1 の成分である。

信号強度を正確に確認するために、開発した 3 次元シミュレーション、NMR 実験、プローブの特性 (Q 値とフィリングファクター) に基づく推定法、の 3 つの異なる手法を適用した。また、NMR 信号強度を電圧単位で正確に求めることで、試料中に存在するスピンの数を反映した結果が得られ、標準物質を必要としない定量的 NMR (qNMR) の代替法として利用できる可能性も検討する。

SNR は式 2.1 に示すように試料量が大きくなるほど高くなる。これは、試料量が大きいプローブほど SNR が高いと評価される傾向があることを示している[44]。単位試料量または質量あたりの SNR は、プローブの効率を評価するもう一つの指標である[47]。しかし、この指標では、一般に試料体積が小さいほど良い結果が得られる。このような試料量に依存する評価指標を利用するだけでは、すべての NMR/MRI プローブにおいて、様々な RF コイルと試料量の性能を統一的に評価するには不十分である。

本章の第二の目的は、試料量や測定周波数に依存しない評価指標を確立することである。これは、標準化された形状のソレノイドコイルから得られる信号強度を使用することで達成される。導入したソレノイドコイルの形状は、NMR/MRI プローブの性能を評価するためのベンチマークになることを期待している。

2.3 NMR/MRI 用電磁界シミュレーションの開発

NMR/MRI のための 3 次元電磁場シミュレーションは C++ プログラミング言語を用いて開発し、任意の RF コイルの 90 度パルスと信号強度を予測した。このシミュレーションは、RF コイルから発生する B_1 磁場ベクトルの計算と、 B_1 磁場による核スピンの回転から得る NMR 信号強度の計算、の 2 つの主な部分から構成される。RF コイルの形状は、線電流の組み合わせで表され、各線電流は電流の流れを示す小さなベクトルに対応する。このシミュレーションでは、すべての計算が SI 単位で行われる。

2.3.1 RF コイルが発生する磁場 (B_1 磁場) の計算

RF コイルから発生した B_1 磁場は、準静的な方程式の Biot-Savart 法 [49] を用いて、各線電流に対して領域全体の磁場を計算した。 B_1 磁場分布は各位置の磁場を合計して計算されている。電流の電磁的挙動は、直流状態と高周波状態で変化する。RF コイルの全線長が RF 周波数の波長より十分に短い場合、磁界分布は直流状態と同等と考えることができる。このような場合の RF コイルのインダクタンスは、次式で表すことができる。

$$L = \frac{1}{\mu_0} \int_{all\ space} \left(\frac{B_1}{i} \right)^2 dV \quad (2.3)$$

B_1/i は単位直流電流によって発生する磁場、 dV はシミュレーションに使用した単位メッシュの体積である。

高周波で交流が流れるソレノイドコイルでは、電流がソレノイドコイルの内径付近に多く流れ、近接効果により電流が流れる有効径 (D_{eff}) は次式で与えられる。

$$D_{eff} = D_c - W_d \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\Psi}} \right) \quad (2.4)$$

D_c はコイル直径、 W_d はワイヤ直径、 Ψ は l_c/D_c と p/W_d に依存する近接係数である。近接因子は、Medhurst の報告 [50] に記載されている実験に基づく表から得られる。

2.3.2 ソレノイド RF コイルの Q 値と B_1 磁場計算

NMR/MRI プローブを設計する際には、RF パルスの励起と信号受信の両方で発生するエネルギー散逸を考慮する必要がある。このエネルギー散逸は、いくつかの抵抗と等価直列抵抗で表すことができる。プローブ内の抵抗は、試料の有無によって分類することができる。試料が存在しない場合は、受信コイル (R_{coil}) と回路のリード (R_{leads}) においては、交流による高周波抵抗が存在し、同様に調整コンデンサの等価直列抵抗 (R_{cap}) もある。試料が存在する場合、試料の誘電損失 (R_{die}) と試料内の誘導 (渦電流) 損失 (R_{eddy}) に関連する等価直列抵抗が存在する [51-54]。実はその他に、放射損失と磁気損失に関連する 2 つの等価直列抵抗がある。放射損失は、RF コイルから外部環境に放射されるエネルギーを表し、よく設計されたプローブでは無視できる。磁気損失は、回転磁界による磁性体のエネルギー散逸を意味し、NMR/MRI では磁性体は一般的に使用されないため、通常は無視できる。前述の抵抗および等価直列抵抗の影響は、Q 値に反映される。

Q 値は、コイルに蓄積されるエネルギーとエネルギー散逸の比として定義され、共振回路におけるコイルの効率と選択性を表す無次元パラメータである。Q 値は次式で表される。

$$Q = \frac{\text{Energy stored in the coil}}{\text{Energy dissipation}} = \frac{\omega_0 L}{(R_{coil} + R_{leads} + R_{cap}) + (R_{die} + R_{eddy})} \cdot \frac{I_{rms}^2}{I_{rms}^2} \quad (2.5)$$

I_{rms} は平均電力と同じ量の電力を消費する直流を表す交流の平均電流 (rms) である。

R_{leads} は、RF コイルの全長に比べてリードの総長が比較的小さい場合は無視できる。 R_{cap} は、回路に使用されるコンデンサの Q 値に依存するが、通常は RF コイルの Q 値よりも高いため、この項は無視できる。誘電損失は、交流電場にさらされた誘電体材料内の電荷の移動によるエネルギー散逸を指す。渦電流損失は、導電性試料内のエネルギー損失に関連しており、交流磁場に誘導される循環電流によって生じ、 B_1 と Q 値の減少につながる。 B_1 の減少は信号受信時に信号強度も低下させる。 R_{die} と R_{eddy} は、誘電体や導電性を持つ試料を扱う際に、特に MRI、qNMR、極低温プローブを使用する場合は考慮する必要がある。しかし、本章では、誘電損失と渦電流損失 (R_{die} と R_{eddy}) を無視できるように慎重に試料を選択した。実際に作製したソレノイドコイルの Q 値は、測定試料の塩化アンモニウムがない場合とある場合で、わずか 2% 程度しか差がなかった。 R_{die} と R_{eddy} の影響を考慮した複雑なシミュレーションは、今後の研究課題となる。

一般的に、ほとんどの RF コイルの Q 値を計算するのは容易ではなく、実際のコイルを測定する必要がある。しかし、ソレノイドコイルの Q 値は、直流抵抗 (R_{DC})、スキーン効果 (Ξ) [55]、および近接効果 (Ψ) に関する R_{coil} [56] を次のように考えることによって近似的に求めることができる。

$$R_{coil} = R_{DC} \Xi \Psi \quad (2.6)$$

R_{DC} ($=\rho l_w/A$) は直流抵抗、 ρ はワイヤの電気抵抗率、 l_w はワイヤの全長、 A はワイヤの断面積である。表皮深さ (δ) と表皮因子 (Ξ) は次式で与えられる。

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu f}} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon = \frac{r^2}{2r\delta - \delta^2} \quad (2.8)$$

r はワイヤの半径、 μ ($=\mu_0\mu_r$) は透磁率、 μ_0 は自由空間の透磁率で $4\pi \times 10^{-7}$ 、 μ_r は導体の比透磁率で銅の場合はほぼ 1 に近い値である。

I_{rms} は Q 値によって増幅され、以下の式で計算される。

$$I_{rms} = \frac{I_{max}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{QP}{\omega_0 L}} \quad (2.9)$$

P は RF コイルに散逸する電力、 I_{max} は交流電流のピーク振幅である。回転座標系における直線偏磁場 B_1 [57] のピーク振幅は、次のように書き換えることができる。

$$B_1 = \frac{I_{max}}{2} \left(\frac{B}{i} \right) \quad (2.10)$$

B/i は単位直流電流によって生成される RF コイルからの磁場である。

2.3.3 NMR 信号強度の計算

シミュレーション中の試料は、複数のメッシュで表現できる。各メッシュには、モル濃度、NMR 緩和時間 (T_1 および T_2)、および磁気回転比、天然存在比率、およびスピンの数などの試料情報が含まれている。RF コイルからの B_1 励起に対する核磁化の挙動は、文献 [2] で言及されている Bloch 方程式を使用して式 1.8 のように表現できる。

NMR 信号強度は、Hoult と Van der Klink の研究 [18,57] で説明されているレシプロシティの原理に基づいて計算された。インピーダンスが一致するシステムでは、検出器で消散される交流電力 (P_d) は、交流電源で消散される電力 (P_p) と等しいである。

$$P^p + P^d = 2P^d = 2 \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{Z_0} = \frac{1}{R} \left(\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_{sample} \left(\frac{B_1}{i} \right) \cdot m dv \right)^2 \quad (2.11)$$

ξ は正弦波形のピーク振幅による信号強度であり、電圧単位で表される。 Z_0 は特性インピーダンスであり、通常は 50Ω に整合されている。 R は抵抗を指し、 $1/2$ は直線偏極 RF コイルの状態を反映している。 B_1/i は単位直流によって生成される磁場であり、 m は磁気双極子を表す。90 度パルス直後のシミュレーションで計算に使用される電圧単位のピーク振幅による NMR 信号強度は、式 2.9、式 2.11 から次のように導かれる。

$$\xi_{sim} = \omega_0 \sqrt{\frac{Z_0 Q}{4\omega_0 L}} \int_{sample} \left[\left(\frac{B_{1x}}{i} \right) \cdot M_{xy} + j \left(\left(\frac{B_{1y}}{i} \right) \cdot M_{xy} \right) \right] dv \quad (2.12)$$

ω_0 はラーモア角周波数、 B_{1x}/i と B_{1y}/i は xy 平面に投影された単位直流電流によって生じる磁場ベクトル B_1 の成分、 M_{xy} は xy 平面に投影された巨視的磁化ベクトルである。

本章の主な計算領域の空間内には、メッシュの解像度が $0.012 \times 0.012 \times 0.012 \text{ mm}$ で、試料形状に自動的に適応するように構成された。シミュレーションは、22 コアで並列計算が可能な AMD Ryzen 9 3900X 3.80GHz CPU と 32GB のメモリを使用して実行された。条件ごとの計算時間は約 40 分である。ただし、メッシュを粗くすることで計算時間を数秒に短縮できるが、その際には精度が低下する。

2.4 シミュレーションによる最適ソレノイドコイルの設計と製作

本研究において、「最適」とは、任意の試料量に対して最大の NMR 信号強度を実現することと定義する。シミュレーションによる最適化設計方法とソレノイドコイルの設計製作を説明する。

2.4.1 シミュレーションによる最適化設計

2.2.2 節で述べた先行研究では、ソレノイドコイルの形状を最適化することのみに焦点が当ててきた。本章では、ソレノイドコイルと試料の両方の形状を同時に最適化できるように、2 つの制約条件を設定した。試料長 (l_s) はコイル長 (l_c) と同じとし、ソレノイドコイルの内径と試料径のギャップ (G) は一定であるとした。これらの制約は、試料をコイルに近づけるとフィリングファクターが増加するという理解に基づいている。与えられた試料量は $1 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ ($100 \text{ }\mu\text{L}$) とした。

3 つの無次元の形状比：試料の縦横比（試料の長さを試料の直径で割ったもの、 l_s/D_s ）、ワイヤの直径比（ワイヤの直径を試料の直径で割ったもの、 W_d/D_s ）、およびピッチ比（ピッチを試料の直径で割ったもの、 p/D_s) は、任意の試料量で信号強度を最大化するために、3D 数値シミュレーションを通じて 3 つのステップで最適化された。まず、ワイヤの直径を一定に保ちながらピッチとワイヤの直径比 (p/W_d) を変化させて調査した。次に、 p/W_d を一定に保ちながら l_s/D_s を変更した。最後に、 l_s/D_s を一定に保ちながら、 W_d/D_s と p/W_d を調査した。これらの 3 つのステップを繰り返し行い、信号強度を最大値する最適な形状を検討した。

2.4.2 ソレノイドコイルの設計製作

フィリングファクターを最大化するために、シミュレーションによるソレノイドコイルと試料ケースを一体化させ、ギャップ (G) を最小限にした。具体的には、試料ケースと一体化したソレノイドコイルの巻き枠を 3D CAD プログラムの Autodesk の Fusion360 [58] 使用して、図 2.2 のように 3D モデルを設計した。この精密に設計した形状を安価で作製できるように 3D プリンターの Formlabs の Form3 [59] を導入した。3D プリンタで NMR 用ソレノイドコイルの巻き枠を作製する報告例 [60,61] はあるが、本研究は作製したソレノイドコイルがより安定になるように作製した後に Formlabs の UV 硬化樹脂のグレーレジン [62] で図 2.3 のようにコーディングする方法を開発した。なお、3D プリンターの解像度とレジンの強度を考慮し、ギャップは 0.15 mm に設定した。

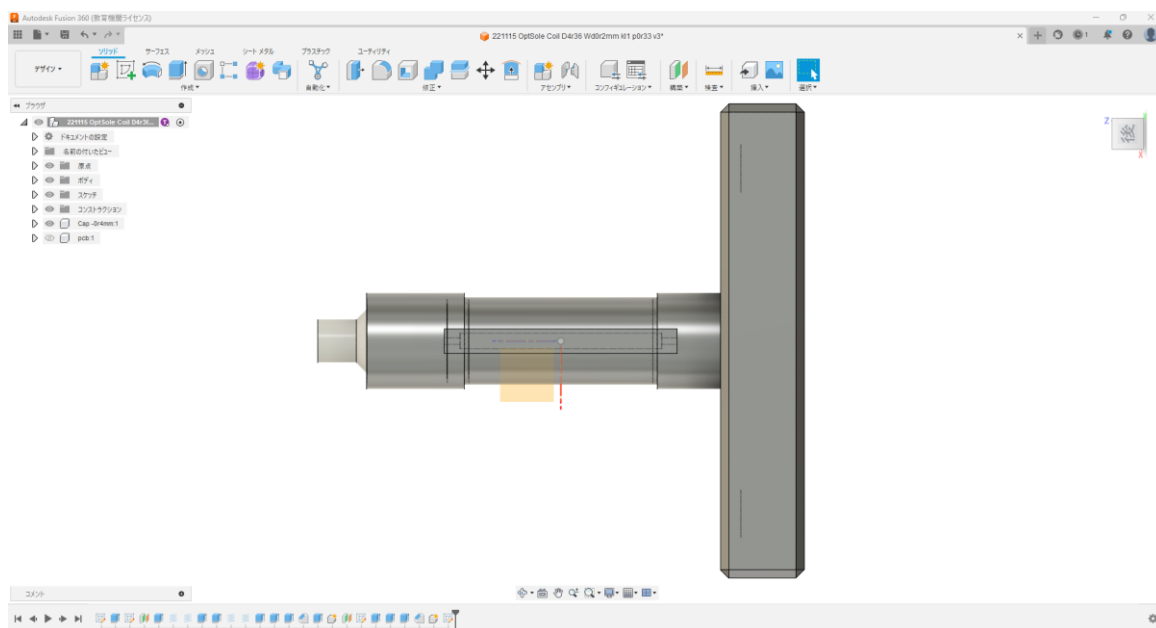


図 2.2 Fusion360 で設計したソレノイドコイルの巻き枠

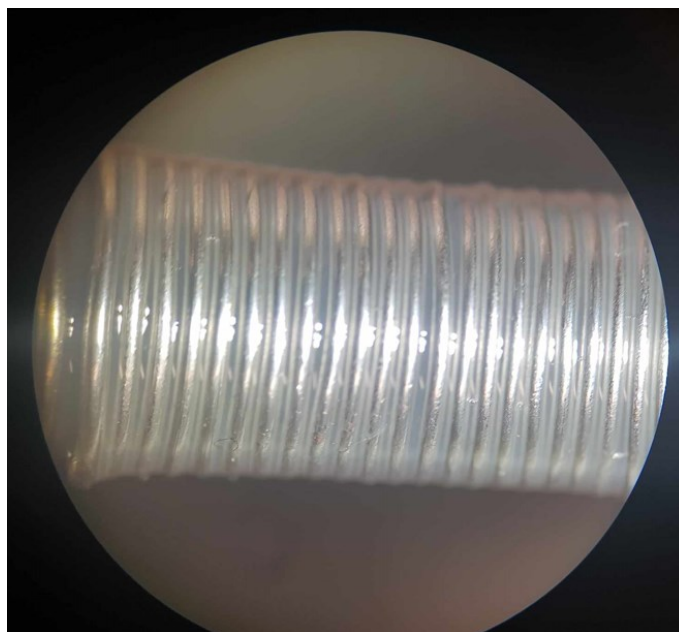


図 2.3 UV 硬化樹脂のグレーレジンでコーディングしたソレノイドコイル

ピッチが大きい場合はソレノイドコイルを銅線で巻く用の溝が 3D プリンター作製できる。しかし、ワイヤの直径とピッチが小さい場合（例：それぞれ 0.2 mm と 0.33 mm）はプリンターの解像度が足りず、溝を作るのが困難のときがある。この問題に対処するために、非溝型の巻き枠を作製した後に、図 2.4 (A) のようにピッチ系と同じ予備ワイヤで巻き、グレーレジンでコーディングした。その後、図 2.4 (B) のように予備のワイヤを取り除くと、ピッチ系と同じ溝ができ

るため、図 2.4 (C) のように目標のワイヤ径で巻き直すと、シミュレーションとほぼ同じソレノイドコイル形状が実現できた。

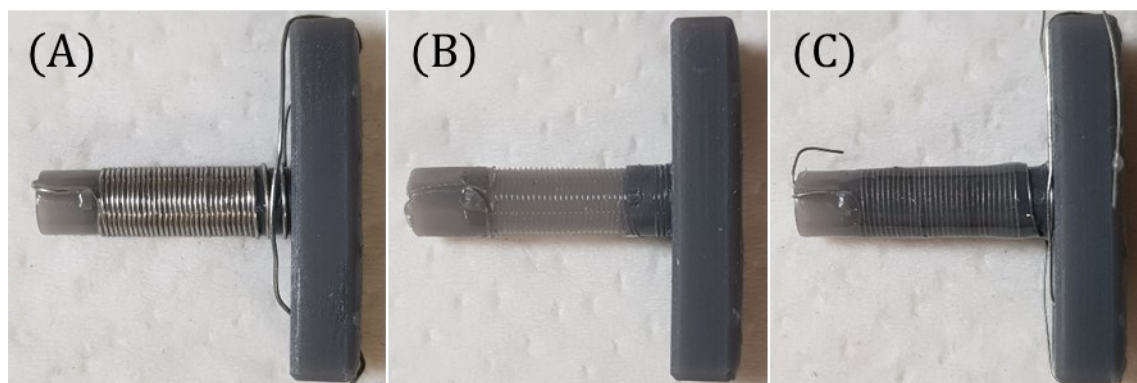


図 2.4 ワイヤの直径とピッチが小さい場合のソレノイドコイル作製方法

2.5 NMR 測定実験

自作した NMR プローブと測定試料、ソレノイドコイルが作る B_1 とフィリングファクターを測定するための金属球による摂動法、実験装置を説明する。

2.5.1 自作 NMR プローブと測定試料

まず、NMR プローブの共振回路について説明する。ソレノイドコイル (L_1) の Q 値を高く保つために、通常のマッチングコンデンサを使用する代わりに、マッチング用のカップリングコイル (L_2) を利用する方法 [63] を採用した。カップリングコイルは対象の RF コイルと磁気結合しているコイルであり、対象の RF コイルに発生する電気信号を電磁誘導で間接的に受信するコイルであり、ピックアップコイルとも呼ぶ。

これにより、共振回路の電氣的損失の原因となる過剰なコンデンサや配線を最小限に抑えることができる。チューニングとソレノイドコイルにかかる電圧を下げて放電を防止するために、2 つの高 Q 値チップコンデンサ (C_{t1} , C_{t2}) と 1 つのトリマーコンデンサ (C_T) を使用した。これらのコンデンサをプリント基板 (FR-4) 上に配置し、ソレノイドコイルの銅線にはんだ付けして共振回路を組み立てた。回路図は 図 2.5 に示す。RF コイル (L_1) の実験的インダクタンス値は Lutron LCR-9183 デジタル LCR メーターで測定し、NMR プローブとして組み立てたコイルの Q 値は Agilent 8753ES ネットワークアナライザーで測定した。具体的には、中心周波数を 3 dB の帯域幅で割ることで、 Q 値の半分が得られる。

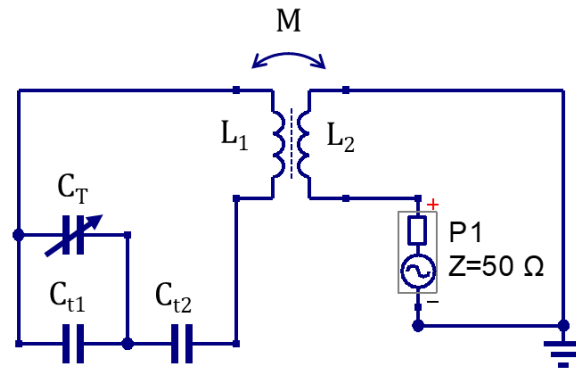


図 2.5 カップリングコイル (L_2) を利用する共振回路

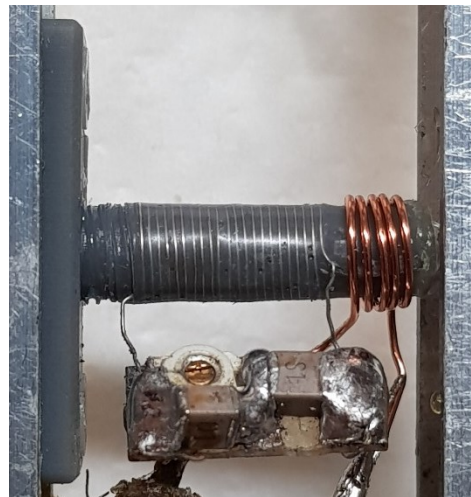


図 2.6 作製したソレノイドコイルと共振回路



図 2.7 ネットワークアナライザ

測定試料を塩化アンモニウム (NH_4Cl) 粉末の ^{14}N にした理由は 3 つほどある。その 1、当初の計画では磁場掃引磁石の数テスラの磁場で周波数が約 40 MHz 弱の硫黄 (^{33}S) が測定対象としたため、所有している 11.74 T 磁石に合わせて近い周波数の 36 MHz の ^{14}N の核種を選択し、その周波数帯用のプローブを作製した。その 2、塩化アンモニウムは分子構造上の ^{14}N は対称性があるため、NMR のスペクトルがシャープであり、測定しやすい。また、固体の粉末であり、試料調製と質量管理が容易であり、安価である。その 3、測定対象がプロトンの ^1H だと共振周波数が 500MHz となり、樹脂で作製したコイルの巻き枠のプロトンが NMR スペクトルのバックグラウンドに影響を与え、正確な信号強度を測定できない可能性がある。塩化アンモニウム試料は Nacalai Tesque から購入し、各コイルに 0.0728 g の正確な重量の試料を準備した。

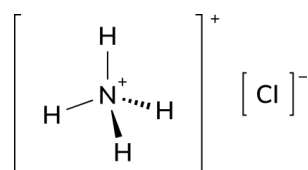


図 2.8 塩化アンモニウムの分子構造[64]

2.5.2 B_1 とフィリングファクターの測定

実験の RF コイルによる磁場 (B_{1exp}) とフィリングファクター (η_{exp}) を測定するために、金属球による摂動法[65]を用いて測定した。この方法は共振状態 (f_0) の RF コイルが作る磁場空間に金属球を挿入し、共振周波数のシフト (f_δ) を測定する方法である。具体的には、ソレノイドコイルの共振周波数をネットワークアナライザーで観測し、ソレノイドコイルの主軸に沿って金属球が移動することによる f_δ を記録した。このデータを用いて、正弦波形のピーク振幅による B_{1exp} を次式で計算した。

$$B_{1exp} = \sqrt{\frac{\mu_0 Q P f_\delta}{4\pi^2 r_0^3 f_0^2}} \quad (2.13)$$

μ_0 は自由空間の透磁率で $4\pi \times 10^{-7}$ 、 P は RF コイルに散逸する電力でパワーアンプの励磁パルス電力に相当、 r_0 は金属球の半径 ($=1.6\text{mm}$)、 f_0 はマッチング・チューニング後の共振回路の共振周波数である。

フィリングファクター (η) は、全磁場エネルギーに対する試料体積に蓄積された磁場エネルギーの比率として定義され、次式で表される。

$$\eta = \frac{\frac{1}{2\mu_0} \int_{sample} B_1^2 dV}{\frac{1}{2\mu_0} \int_{all\ space} B_1^2 dV} \quad (2.14)$$

金属球による摂動法における周波数シフトから η を測定する方法は[21,65]で説明されており、実験的な η_{exp} は単純に次式で与えられる。

$$\eta_{exp} \cong \frac{4f_{\delta cen} V_S}{3f_0 V_M} \quad (2.15)$$

f_{cen} は RF コイルの中心における共振周波数のシフト、 V_M は金属球の体積、 V_s は試料の体積である。ただし、この式は、電界が低く、 z 軸上の磁界が無視できる一様な横磁界 (B_1) の条件下でのみ機能することに注意すべきである。

2.5.3 NMR 信号測定実験装置

Oxford Instruments の 500MHz NMR 磁石と Bruker BOSS II システム、National Instruments の USRP-2920 を改造した分光計と LabVIEW ソフトウェア、自作の NMR プローブが NMR 実験に使用された。さらに、Mini-Circuits ZHL-20W-13SW+パワーアンプ、2 台の自作デュプレクサ、Mini-Circuits ローパスフィルタ、2 台の Mini-Circuits ZKL-1R5 プリアンプも使用した。測定条件は、 ^{14}N の共振周波数 36.11765 MHz、パルスパワー 10 W、デッドタイム 15 μs 、捕捉時間 12 ms、ドエルタイム 0.5 μs 、リサイクルタイム 4 s とし、パルス長を 1~50 μs まで 1 μs ステップで変化させ、16 回の積算を行って 90 度パルス長を決定した（ヌテーション実験 [66]）。大まかな 90 度パルス長は、最小二乗法を用いてヌテーション結果を正弦波でフィッティングすることにより決定した。微細な 90 度パルス長は、粗い 90 度パルス長付近のパルス長を 0.1 μs ステップで変化させ、4096 回蓄積して決定した。磁場の均一性を調べるため、パルス長 450 度および 810 度の信号強度も 16 積算で測定した。NMR 信号強度の積分は、後ほど説明する校正済みデータを用いて電圧単位に変換した。3D シミュレーション、実験、およびプローブの特性による推定法による信号強度を比較することができる。

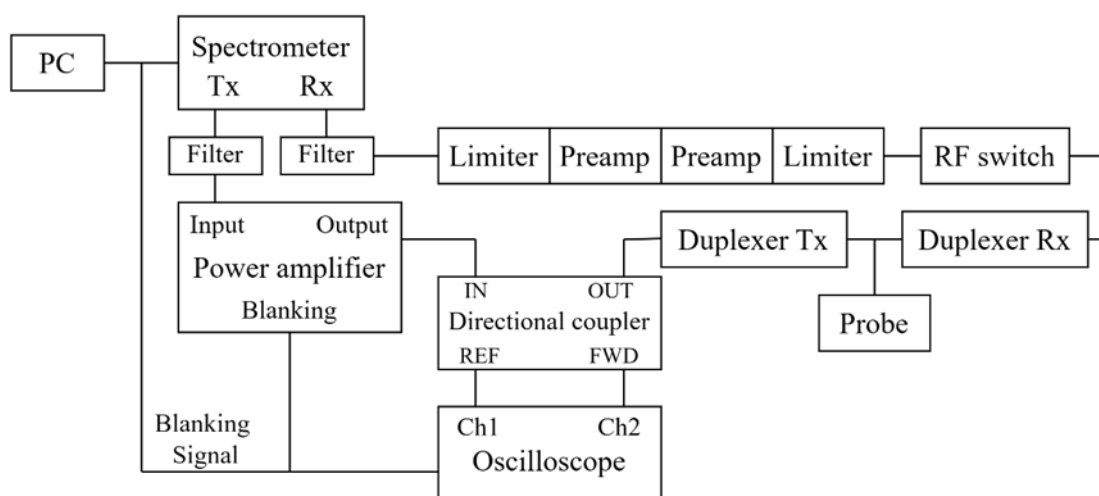


図 2.9 NMR 測定実験の概略図

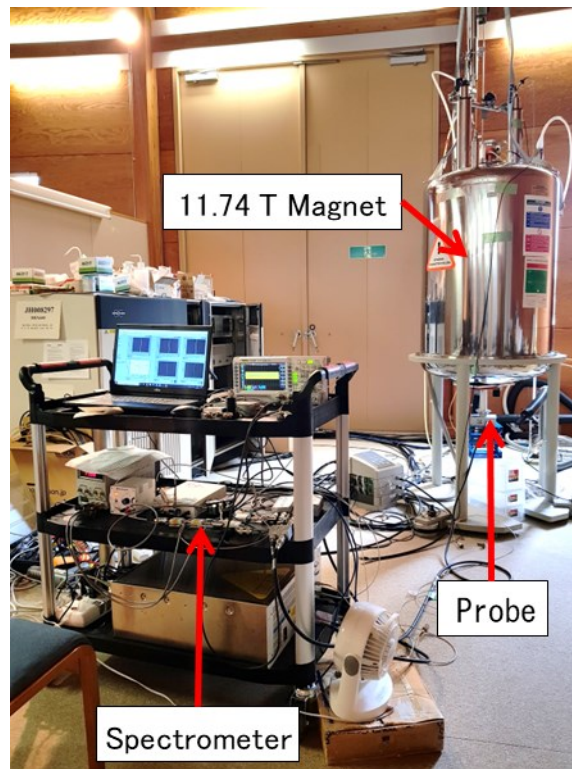


図 2.10 NMR 測定実験装置

2.6 高い信号強度を得るための RF コイル形状シミュレーションの結果

最適ソレノイドコイルと試料の形状を決定するために、3つの無次元形状比の試料の縦横比（試料の長さ（ l_s ）と試料の直径（ D_s ）の比、 l_s/D_s ）、ワイヤの直径比（ワイヤの直径（ W_d ）と試料の直径（ D_s ）の比、 W_d/D_s ）、ピッチ比（ピッチ（ p ）と試料の直径（ D_s ）の比、 p/D_s ）に着目してシミュレーションを行った。また、これら3つの無次元形状比から得られる信号強度を3次元数値シミュレーションによって調べた。最適化された試料縦横比とコイル内径と試料径のギャップ（ G ）の関係について説明する。信号強度の信頼性については、3つの異なるアプローチの3Dシミュレーション、NMR実験、プローブの特性による推定法を用いて行った。最後に、すべてのNMR/MRIプローブを統一的に評価するために、信号対最適化ソレノイド信号比（3SR）という新しい指標を導入することにより、より高い信号強度を得るための最適化ソレノイドコイルの標準的な形状を確立した。

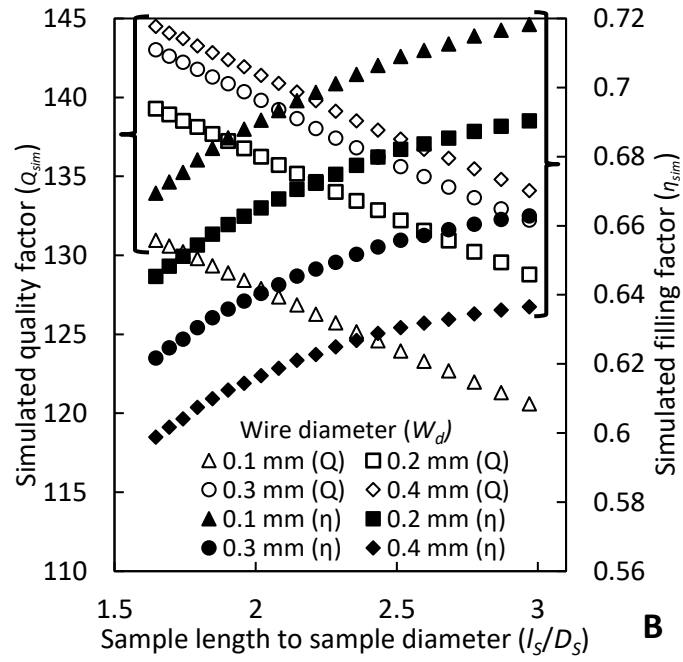
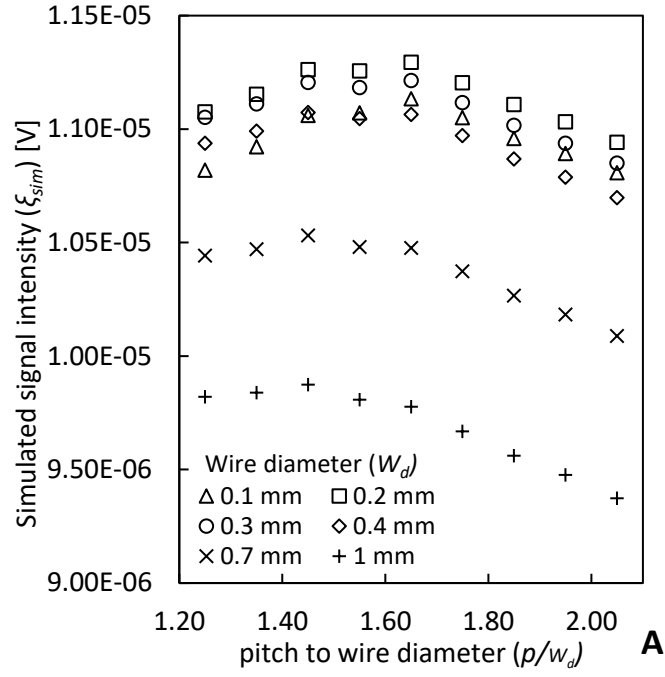
2.6.1 最適化されたソレノイドコイルと試料の縦横比

3つの無次元形状比を調査するために、信号強度を最大にするピッチ/ワイヤの直径比（ p/W_d ）をまず決定する必要がある。これまでの研究では、 p/W_d は1.5～1.7であった[38,45,48]。 p/W_d を1.25から2.05まで変化させたシミュレーションでは、図2.11（A）に示す

ように、試料量を 100 μL 、コイル直径 (D_c) を 4.36 mm に固定して、これらの過去の結果を確認した。その結果、 p/W_d は 1.6~1.7 程度が最も高い信号強度が得られることが示された。その結果、1.65 が代表的な最適化 p/W_d として選ばれ、試料の縦横比 (l_s/D_s) を調べる際の基準とされた。

l_s/D_s は、コイルの縦横比 (l_c/D_c) および W_d とともに、式 2.2 に示すように、信号強度に関連するパラメータである Q 値 (Q) およびフィリングファクター (η) に影響を与える。 l_s/D_s は 1.65~2.97 の範囲で変化させ、ワイヤ径は 0.1、0.2、0.3、0 に調整し、試料体積は 100 μL に一定に保った。図 2.11 (B) に示す Q 値 (Q_{sim}) とフィリングファクター (η_{sim}) のシミュレーション結果に示されているように、形状の変化はコイルの電気抵抗と試料に蓄積される磁場エネルギーの両方に影響を与える。 l_s/D_s が増加すると、ソレノイドコイルの形状は細長くなり、線長 (l_w) は長くなり、 Q 値 (式 2.5) の低下とともに R_{DC} と R_{coil} (式 2.6) の両方が増加する。しかし、この伸長により、ソレノイドコイルの両端付近の不均一磁場面積も減少し、フィリングファクターの改善に寄与する。 W_d が増加すると、ワイヤ断面積 (A) が大きくなり、 Q 値の増加とともに R_{coil} が減少する。しかし、ピッチ (p) が大きくなり、線材近傍の磁界が不均一になり、フィリングファクターが低下する。上記の結果から、 Q と η の積が最大となるのは、 l_s/D_s が 2~2.5、ワイヤ径 (W_d) が 0.2 mm の場合であった。図 2.11 (B) に示すように、 l_s/D_s と W_d を同様に変化させ、式 2.12 を用いて模擬 NMR 信号強度 (ξ_{sim}) を算出した。信号強度を最大にする l_s/D_s は、図 2.11 (C) に示すように、2 から 2.5 の間であることがわかった。この範囲内での信号強度のわずかな変動は、円筒状試料の曲面上の立方体メッシュに起因する。ワイヤの直径とピッチは、図 2.11 (C) の結果と最適化された p/W_d が 1.65 に基づいて、それぞれ 0.2 mm と 0.33 mm と決定された。

代表的な最適化試料の縦横比 (l_s/D_s) 2.2 を基準として、他の 2 つの比であるワイヤ径比 (W_d/D_s) とピッチ比 (p/D_s) を調査した。1 つのシミュレーションでは、 l_s/D_s を 2.2、 p/W_d を 1.65 に保ちながら、 W_d を変化させてワイヤ径比を調べた。さらに、別のシミュレーションでは、 l_s/D_s を 2.2、 W_d を 0.2mm に保ちながら、 p を変化させてピッチ比を調べた。



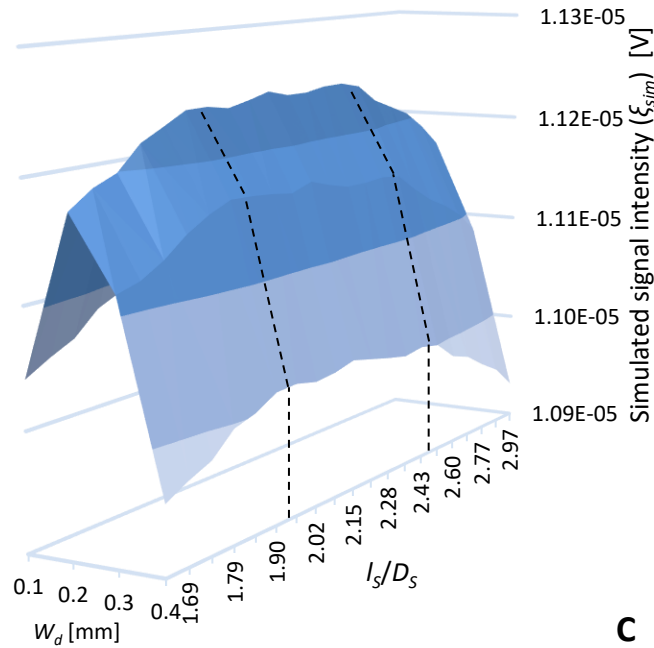


図 2.11 ピッチ/ワイヤの直径比 (p/W_d) と試料縦横比 (l_s/D_s) を調査したシミュレーション結果

2.6.2 ギャップ比

先行研究では、最適化されたコイルの縦横比 (l_c/D_c) に関するさまざまな報告があり、その値は約 2.2 ([48])、2 ([46])、1.5 ([45])、および 0.8 ([38,42]) の範囲に及んでいる。ここでは、この比率の違いは主にギャップ比 (G/D_s) に帰因する可能性があり、これはギャップと試料直径との比率を指す。この研究における「ギャップ」 (G) の定義は、円柱状試料の外表面と RF コイルの内径との距離であり、試料管の壁の厚さ、RF コイルの巻き枠の厚さ、および図 2.1 に示すような間隔を記述する。

最適化された l_c/D_c と試料縦横比 (l_s/D_s) に対するギャップの影響を、シミュレーションによる信号強度を用いて調べた。これは、 W_d 、 p 、 V_s をそれぞれ 0.2 mm、0.33 mm、100 μ L に固定したまま、 G を 0.15、0.3、0.5、1、1.5、2、2.5 mm に調整し、試料の直径 (D_s) を変化させることで実現した。数値シミュレーション結果を図 2.9 に示す。 G/D_s が 0.2 以下の場合、最適化された l_s/D_s は約 2.2 であることがわかった。一方、最適化された l_c/D_c は、ギャップが大きくなるにつれて減少した。図 2.9 に示した結果は、 G/D_s が 0.2 より大きいソレノイドコイルを使用する場合の l_c/D_c を再考する契機となる。 G/D_s が 0.2 以下であれば 2.2 と安定した値を示したため、 l_c/D_c よりも l_s/D_s を使用した。特に MAS システムのようにギャップが大きくなりやすい場合には、最適化された l_c/D_c と G/D_s の関係を確認することが重要である。

先行研究では、ギャップに関する情報は明示されていなかったが、開発したシミュレーション結果により、最適化されたコイルの縦横比の相違は、先行研究で使用されたギャップの違いに起因する可能性があることを示唆している。最適化された l_c/D_c が約 2 という今回の結果は、[46,48] で報告された値に近く、これらの研究で同等の小さなギャップ比が使われていた可能性を示している。

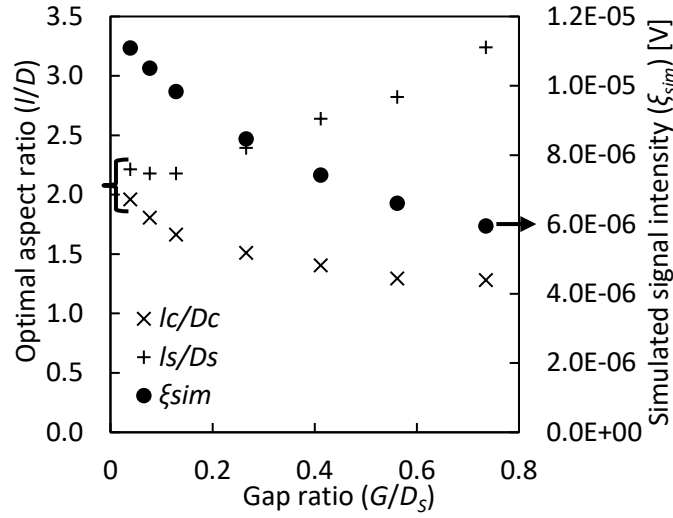


図 2.12 ギャップ比 (G/D_s) と最大の信号強度をもたらす試料の縦横比 (l_s/D_s) とコイル縦横比 (l_c/D_c)

2.7 B_1 均一度

3 つの無次元形状比による最適ソレノイドコイル形状を確認するために、7 つのソレノイドコイルを作製した。本節は作製したソレノイドコイルによる B_1 均一度のシミュレーションと実験の結果の比較を行った。

それぞれ最適な縦横比 (l_s/D_s)、ワイヤ径比 (W_d/D_s)、ピッチ比 (p/D_s)を確認するために、7 つのソレノイドコイルを選定し、コイル (B、A、C)、(D、A、E)、(F、A、G) の 3 組のソレノイドコイルを使用した。各コイルの形状とインダクタンスを表 2.1 に示す。シミュレーションで得られたインダクタンス値 (L_{sim}) と LCR メーターで測定された実験値 (L_{exp}) はほぼ同じであり、誤差は 3% 未満であることがわかった。これらの結果から、シミュレーションによるインダクタンス計算の信頼性が確認された。

表 2.1 作製した 7 つのソレノイドコイルの形状パラメータ

Coil	W_d	p	D_c	D_s	$l_c=l_s$	n	l_s/D_s	W_d/D_s	p/D_s	L_{sim}	L_{exp}
A	0.20	0.33	4.36	3.86	8.545	25.9	2.21	0.0518	0.0855	1.15	1.17
B	0.20	0.33	4.72	4.22	7.150	21.7	1.69	0.0474	0.0782	1.07	1.05
C	0.20	0.33	4.12	3.62	9.716	29.4	2.68	0.0552	0.0912	1.20	1.21
D	0.16	0.26	4.32	3.86	8.545	32.4	2.21	0.0415	0.0684	1.78	1.75
E	0.32	0.53	4.48	3.86	8.545	16.2	2.21	0.0829	0.1368	0.46	0.45
F	0.20	0.29	4.36	3.86	8.545	29.5	2.21	0.0518	0.0751	1.48	1.44
G	0.20	0.40	4.36	3.86	8.545	21.4	2.21	0.0518	0.1036	0.79	0.77

2.5.2 節で説明した周波数シフト (f_0) を測定する手法を用いて、各ソレノイドコイルから発生する磁場 B_1 とフィリングファクター η_{exp} を測定した。製作したコイルの磁場分布の実験値 (赤色の丸印) は、式 2.13 を用いて求めたもので、単位は $\text{mT}/W^{1/2}$ であり、図 2.13 に示すように、シミュレーション値 (青色の線) とほぼ一致した。表 2.1 に示すように、試料の縦横比を増加させた結果、コイル中心近傍の B_1 均質領域の範囲がコイル B、A、C の順に拡大した。実験的なフィリングファクターは、中心からの距離 0 mm での周波数シフト (f_{0cen}) を用いて、式 2.15 で説明したように求めた。結果は次節で示す。

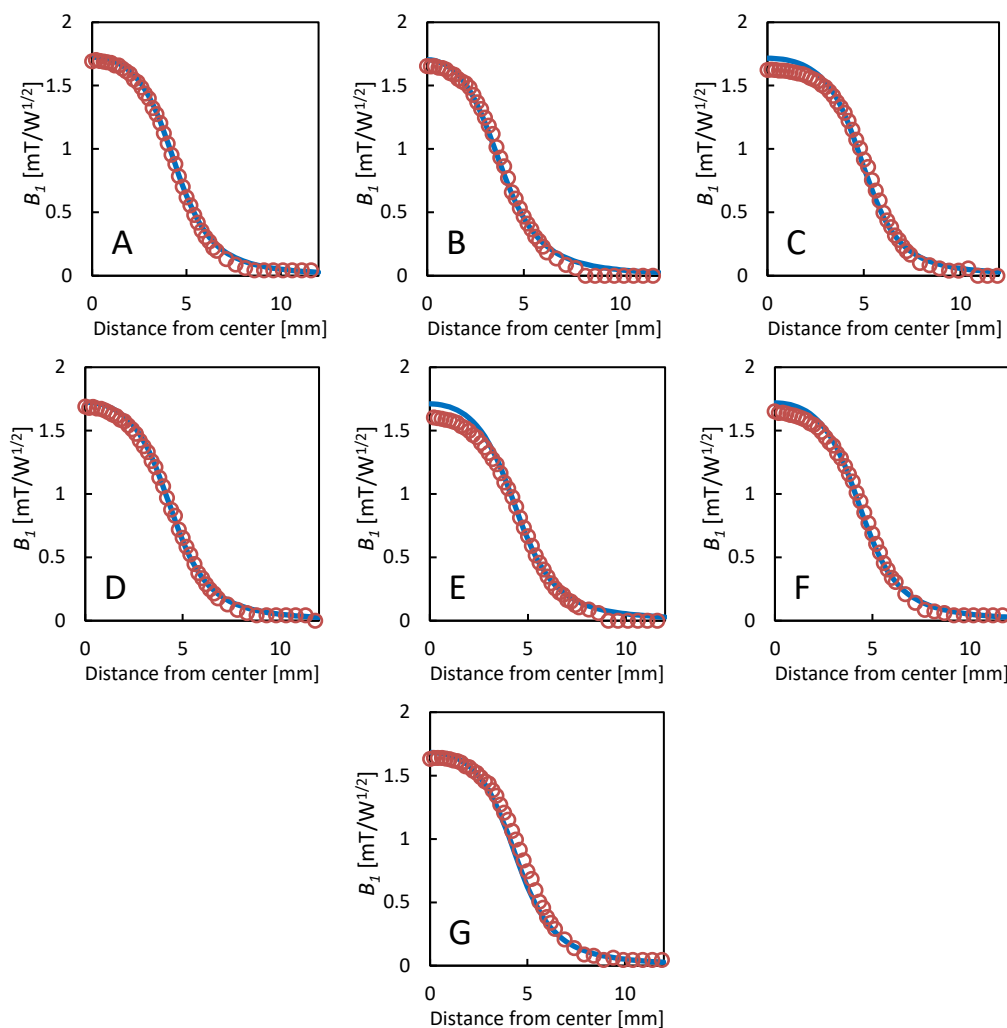


図 2.13 B_1 磁場分布の 3D シミュレーション (青線) と実験結果 (赤丸点)

2.8 信号強度

結果を確実にするために、3D シミュレーション、実験、プローブ特性による推定法の 3 つの方法を導入した。SNR の代わりに電圧単位の信号強度を用いることで、ノイズによる不確かさを最小化し、定量的な比較を可能にした (NMR スペクトルの縦軸は電圧単位で表示するように設定可能)。

2.8.1 ミュレーションで得られた信号強度

3 次元数値シミュレーション信号強度 (ξ_{sim}) は、特に固体 NMR の結果の正確さを保証するために、試料のスピンの緩和時間 (T_2) を考慮し、電圧単位で式 2.12 を用いて計算した。NH₄Cl (¹⁴N) の T_2 は、エコー時間を変化させたスピンエコーパルスシーケンスを用いて測定した結果、1.833ms であった。

2.8.2 実験で得られた信号強度

実験信号強度 (ξ_{sim}) は、0 度パルスからの NMR スペクトルデータの積分、全パワーゲイン (P_{gain}) の事前校正データ、および積分対電圧係数 (C) を使用して取得した。Agilent MXG N5181A アナログ信号発生器を、2 つのバンドパスフィルター、自作デュプレクサ、方向性結合器、2 つのプリアンプなどの実験用コンポーネントに接続し、ゲイン P_{gain} を測定した。測定は RIGOL DSA832E スペクトラムアナライザーを用いて行い、 P_{gain} は +78.60dB、 $V_{out}/V_{in} = 10^{(P_{gain}/20)}$ であった。 C は、信号発生器を分光計に直接接続し、RF 信号の積分と既知の入力電力との間の線形相関を電圧単位で調べることによって決定された。実験セットアップでの C の結果は 1.319 であった。この方法では、NMR 信号の代わりに信号発生器の出力を使用することが重要である。したがって、この測定のパワー設定を調整するには細心の注意が必要である。過剰に高いパワーレベルは NMR スペクトロメーターにダメージを与える可能性があるからである。FID データはドエルタイム 5 μ s にダウンサンプリングされ、励起パルスの残余（リングング）の影響を避けるためにデッドタイムは 40 μ s に設定された。後方線形予測（Backward Linear Prediction :BLP）[67,68]は、デッドタイム中のデータ損失を補正し、特に固体 NMR のより正確な結果を得るために、1200 点の実験データを使用して 0 秒から開始する FID の最初の 8 点を外挿するために実行された。その後、離散フーリエ変換（DFT）を FID データに適用して信号強度の積分を求め、トータルゲインと変換係数を用いて電圧単位の正弦波形のピーク振幅に変換した。

$$\xi_{exp} = \frac{2I_s C}{N 10^{P_{gain}/20}} \quad (2.16)$$

ここで、 I_s は信号強度の積分、 C は積分対電圧係数、 N は積算数、 P_{gain} は受信回路の総電力ゲインである。

2.8.3 プローブ特性による推定法で得られた信号強度

シミュレーションや NMR 測定を必要としない非 NMR 測定からの実験的な Q 値 (Q_{exp}) とフィリングファクター (η_{exp}) を用いたピーク振幅による推定信号強度 (ξ_{est}) を紹介する。90 度パルス直後の RF コイルからインピーダンス整合回路を介した電圧単位の正弦波波形のピーク振幅による信号強度は、[18,57]の相互性の定理に基づき、式 2.11 と式 2.12 の Hoult 信号強度から次のように修正できる。

$$\xi'_{Hoult} = \sqrt{\frac{Z_0 Q}{4\omega_0 L}} \frac{d}{dt} \int_{sample} \left(\frac{B_1}{i} \right) \cdot \mathbf{M}_0 dV_s = K \omega_0 M_0 V_s \left(\frac{B_{1\tau 90}}{i} \right) \sqrt{\frac{Z_0 Q}{4\omega_0 L}} \quad (2.17)$$

$$\int_{sample} \mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{M}_0 dV_s = KM_0V_sB_{1\tau90} \quad (2.18)$$

M_0 は式 1.7 で表される磁化であり、 K は3次元数値シミュレーションによって計算される試料体積を横切る $B_1 \cdot M_0$ の積分値。 $B_{1\tau90}$ は、 $\pi / (2\gamma\tau_{90})$ として計算される90度パルス長 (τ_{90}) に由来する B_1 磁場強度の「典型的なピーク振幅」であり、 $I_{max}/2$ は式 2.10 から計算される $B_{1\tau90}$ を生成する電流成分であり、 Z_0 は特性インピーダンスであり、通常は 50Ω である。ここで、試料体積に蓄積されるエネルギーは次式で与えられる。

$$E = \frac{1}{2\mu_0} \int_{sample} B_1^2 dV = (K_B B_{1\tau90})^2 \left(\frac{V_s}{2\mu_0} \right) \quad (2.19)$$

$$\int_{sample} B_1^2 dV = (K_B B_{1\tau90})^2 V_s \quad (2.20)$$

K_B^2 は、3次元数値シミュレーションによって計算される試料体積を横切る B_1^2 の積分値を $B_{1\tau90}^2$ に変換するための蓄積磁場エネルギーの校正係数である。フィリングファクターは、式 2.3、式 2.14、および式 2.20 から以下のように計算できる。

$$\eta = \frac{\frac{1}{2\mu_0} \int_{sample} B_1^2 dV}{\frac{1}{2\mu_0} \int_{all space} B_1^2 dV} = \left(\frac{K_B B_{1\tau90}}{i} \right)^2 \frac{V_s}{\mu_0 L} \quad (2.21)$$

インピーダンス整合されたシステム内の電圧単位の正弦波波形のピーク振幅による信号強度は、式 2.17 と式 2.21 から次のように書き換えることができる。

$$\xi = K\omega_0 M_0 V_s \left(\frac{1}{K_B} \sqrt{\frac{\mu_0 L \eta}{V_s}} \right) \sqrt{\frac{Z_0 Q}{4\omega_0 L}} = \frac{M_0 K}{2K_B} \sqrt{Z_0 \mu_0 V_s \omega_0 \eta Q} \quad (2.22)$$

しかし、 K と K_B の値は、比較的均一な B_1 磁場を持つよく設計された RF コイルでは1に近似することができる。

$$\xi_{est} = \frac{M_0}{2} \sqrt{Z_0 \mu_0 V_s \omega_0 \eta_{exp} Q_{exp}} \quad (2.23)$$

一例として、コイル A の ξ_{est} の値は $1.128 \times 10^{-5} \text{ V}$ で、 $M_0 = 6.417 \times 10^{-5}$ を用い、 $Q_{exp} = 122.5$ 、 $\eta_{exp} = 0.708$ として計算した。

2.8.4 シミュレーションと実験で得られた信号強度の比較

図 2.14 (上) には、これら3つの結果、シミュレーション信号強度 (ξ_{sim} を丸で示す)、実験信号強度 (ξ_{exp} を中空四角で示す)、形状パラメータに基づく推定信号強度 (ξ_{est} を三角で示す) が、3つのコイルと試料の形状比 (ls/D_s , Wa/D_s , and p/D_s) の関数として示されている。コイル A,

B, C, E, F, G では ξ_{sim} と ξ_{exp} の差は 1% 以下であったが、コイル D では 5% 程度に達した。コイルのプローブへの取り付けのわずかな違いや測定条件のわずかな違いが誤差の原因と考えられる。しかし、設計したコイルと製作したコイルの形状の不一致が主な要因と考えられる。コイル D が最も大きな誤差を示したが、これは直径 0.16 mm (AWG34) の銅線を使用したためと考えられる。銅線は比較的柔らかく、均一に巻くことが難しいため、巻いた後にわずかにずれが生じた。その結果、シミュレーションと実験の信号強度には差があり、製造プロセスに改善の余地があることが示された。とはいえ、これらの実験結果は、本研究でこれまでに計算されたシミュレーション信号強度の信頼性を裏付けるものである。

試料量 100 μ L からの NMR 信号強度を最大にするために最適化されたコイルと試料形状は、試料縦横比 2.21、ワイヤ径比 0.0518、ピッチ比 0.0855 のソレノイドコイル A であった。同じ試料質量 0.0728g でも、コイル A とコイル D を比較すると、コイル形状のばらつきだけで実験信号強度 (ξ_{exp}) が 10% 程度低下した。

図 2.14 (下) に、シミュレーション値と最大誤差 5% 未満で一致する傾向を示した Q 値とフィリングファクターの実験値を示す。実験値 (Q_{exp}) とシミュレーション値 (Q_{sim}) の差は、チューニング用チップトリマーコンデンサの損失と共振回路の電気抵抗に起因すると考えられる。

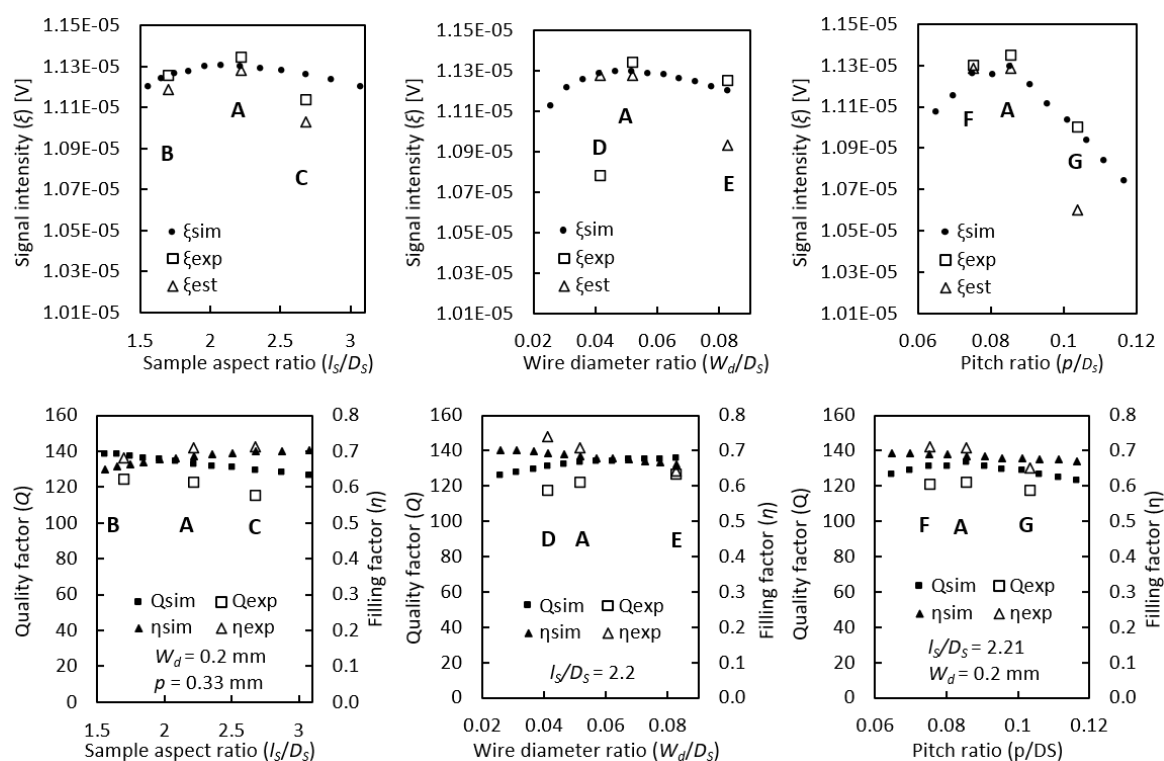


図 2.14 3つの無次元形状比によるシミュレーションと実験の信号強度と Q 値とフィリングファクタ

表 2.2 7つのコイルの積算ごとの信号強度（単位： μV ）の比較

Coil	ξ_{sim}	ξ_{exp}	ξ_{est}	ξ_{sim}/ξ_{exp}	ξ_{est}/ξ_{exp}
A	11.31	11.34	11.28	0.997	0.995
B	11.26	11.26	11.19	1.000	0.994
C	11.28	11.14	11.03	1.013	0.990
D	11.30	10.78	11.28	1.047	1.046
E	11.20	11.26	10.93	0.995	1.031
F	11.27	11.30	11.29	0.998	0.971
G	11.01	11.00	10.60	1.001	0.964

図 2.15 には、 NH_4Cl 粉末内の ^{14}N を含むコイル A からの代表的な実験の NMR スペクトルであり、積算ごとの電圧単位での信号強度として示されている。

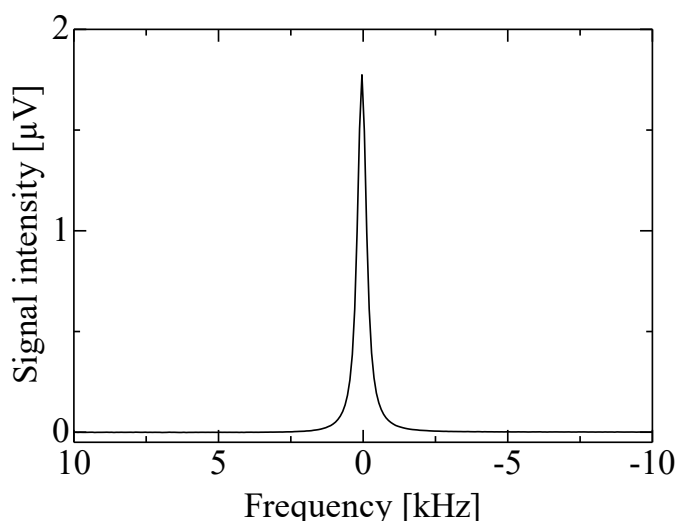


図 2.15 コイル A による積算当たりの測定した NH_4Cl の NMR スペクトル

2.9 測定実験の誤差

NMR 測定実験の誤差の要因は 5 つの静磁場の不均一性、分光計、プローブ、測定試料、データ処理にある。

静磁場の不均一性は、試料上に存在する磁場の強度が、位置によって異なることである。NMR 測定は均一な磁場で行うことが重要であるが、完全に均一な磁場を実現することは困難である。そのため、NMR 測定実験では、必ず静磁場の不均一性が存在する。静磁場の不均一性は、NMR スペクトルの質に悪影響を及ぼし、バラツキの原因の一つであるため、静磁場の不均一性を低減することが重要である。静磁場の不均一性を低減するためには、シムコイルと呼ばれるコイルを複数配置し、それらに電流を流し、補正磁場を発生させることで、静磁場の不均一性を小さくすることができる。この操作をシム調整と呼び、その装置用の標準試料を使用し、そのスペクトル

の分解能がよくなるように、各ピークの線幅が細くなるように、各シムコイルに流す電流を最適化する。今回の測定では、シム調整を行われたため、静磁場の不均一性によるバラツキはある程度抑えられている。

分光計は、具体的には増幅器、フィルター、高周波関連のコンポーネントなどによる誤差は装置依存性がある。また、それぞれの装置特有の全パワーゲイン (P_{gain}) および積分対電圧係数 (C) を事前に校正する必要がある。特に、微弱な NMR 信号電圧を数十 dB ($10^{数十倍}$) 増幅するプリアンプの安定性は重要である。測定周波数が高いほど、高周波関連のコンポーネントの接続や同軸ケーブルなども注意すべきであり、トルクレンチで締め付けることがある。今回の測定周波数が約 36 MHz であり、NMR 業界では低周波の方に相当する。

プローブは、具体的には RF コイルと共振回路は測定実験において重要なパーツであり、信号電圧と直接関係する。完全同じ RF コイルでも共振回路が変われば、Q 値が変化するため、測定する際は同じ共振回路で行った。同じ共振回路の場合は作製した RF コイルの寸法誤差が誤差要因となる。言い換えれば、プローブの誤差要因はコイルの形状と共振回路の抵抗のバラツキにある。

測定試料は、正確な質量から試料の性質や状態の吸湿性や温度依存性などによって生じる誤差である。また、試料中の分子の濃度や組成のばらつき、試料中の分子の化学状態のばらつき、試料の磁化率などがある。

データ処理は、SNR が十分ある前提で、リングングによる FID の先頭の処理や位相調整などが誤差の要因となる。一般的な NMR 実験では、SNR が 10 以上であれば信頼性のある結果が得られることになるが、特定の実験や研究目的によっては、より高い SNR が求められることもある。送信から受信に切り替えたときに発生するリングングは FID の先頭に悪影響を与え、NMR スペクトルの歪みに関係するため、FID の先頭のデータ処理は重要であり、誤差の要因の一つである。また、同じ NMR スペクトルでも位相調整で信号強度が変化するため、正確な信号強度を得るにはフーリエ変換した NMR スペクトルの裾野を確認する必要がある。

これらの誤差を低減するためには、試料の準備を精密に行い、複数回測定して平均を取り、データの前処理を行うことで、測定誤差を統計的に平均化することもできる。

測定実験の誤差を確認するために、コイル A をさらに 2 個 (コイル A' と A'') 作製し、今までの NMR 測定結果も含め、合計 51 個のデータの誤差を調べた。なお、誤差を減らすために一つの測定データに対して 4096 回積算し、SNR が 7000 程度のデータを使用した。

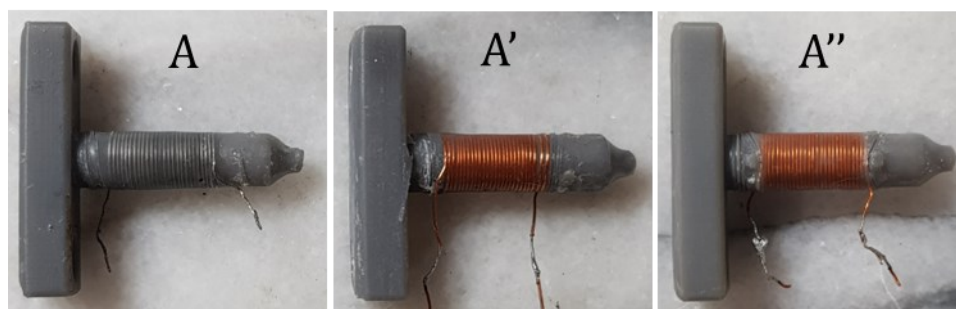


図 2.16 比較用の同形状のコイル A

まず、4096 回積算した FID 実測のローデータ（黒線）と後方線形予測（BLP）で処理した結果（赤線）の先頭を拡大した例は図 2.17 に示す。送信から受信に切り替えた時刻を 0 S とし、最初のデッドタイムの 15 μ S を除外する設定で行ったが、約 50 μ S までリングングが続いたため、BLP で先頭のデータをさらに切り落として補完した。

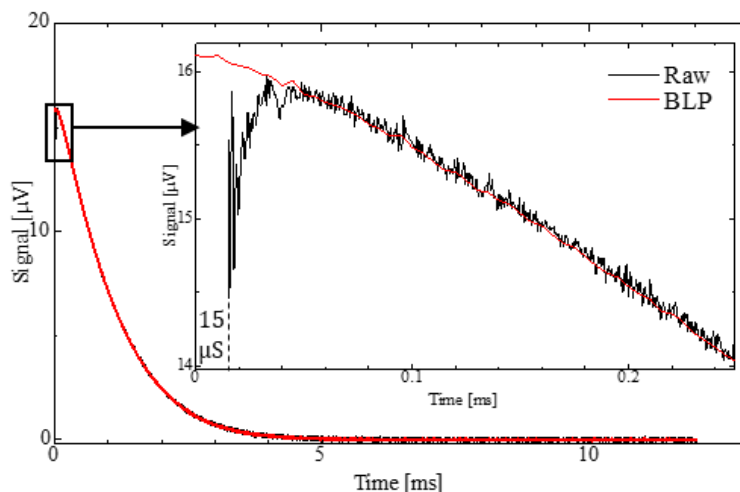


図 2.17 FID の実測と BLP 処理結果の例

コイル A, A', A'' による FID 先頭処理をしないローデータと BLP で処理した実験の信号強度 (ξ_{exp}) の平均結果は図 2.18 に示す。この結果により BLP を行うことで、ローデータに比べて測定結果のバラツキを抑えることが確認でき、BLP を常に適用した。エラーバーは標準誤差を示す。母集団から抽出された標本を元に推定される標準偏差 (s) と標準誤差 (SE) は次の式で計算する。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.24)$$

$\bar{x}$ は平均値、 x_i は個々のデータ、 n はデータの個数である。

$$SE = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2.25)$$

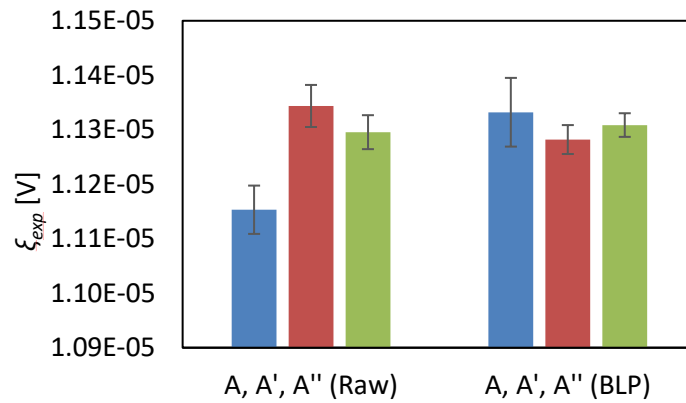


図 2.18 コイル A, A', A'' のローデータと BLP による実験の信号強度 (ξ_{exp})

コイル A~G のシミュレーション信号強度 (ξ_{sim}) と実験の信号強度 (ξ_{exp}) の平均と標準誤差は図 2.19 に示す。シミュレーション上のコイル D のワイヤ径が 0.16 mm であるが、実際に使用した銅線は他の 6 つのコイルの錫メッキ導線とは異なり、実測が 0.18 mm のポリウレタン (UEW) 銅線を使用した。そのため、シミュレーション上のコイル D の直径は 4.32 mm に対して、作製したコイルの直径が 4.46 mm となった。実寸の直径でシミュレーションし直すと、青破線の矢印に示すように ξ_{sim} が ξ_{exp} に近づけ、さらに、実測の Q 値を使用し、シミュレーションにフィードバックすると、赤破線の矢印に示すように ξ_{sim} がより ξ_{exp} に近づけることが確認できた。

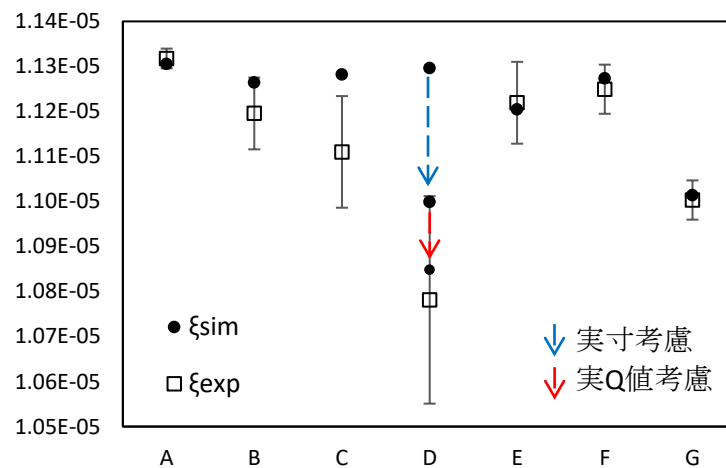


図 2.19 コイル A~G のシミュレーションと実験の信号強度



図 2.20 作製したコイル D

実験の信号強度のバラツキを確認するために、シミュレーションの値を 1 と仮定し、51 個の実験結果を正規化した。この結果により、標準偏差が 0.127、標準誤差が 0.0016 となり、誤差が約 3%以内であることが確認できた。また、シミュレーションの値で正規化した信号強度の実験結果のヒストグラムは図 2.21 に示し、少し左に偏った正規分布が確認できた。

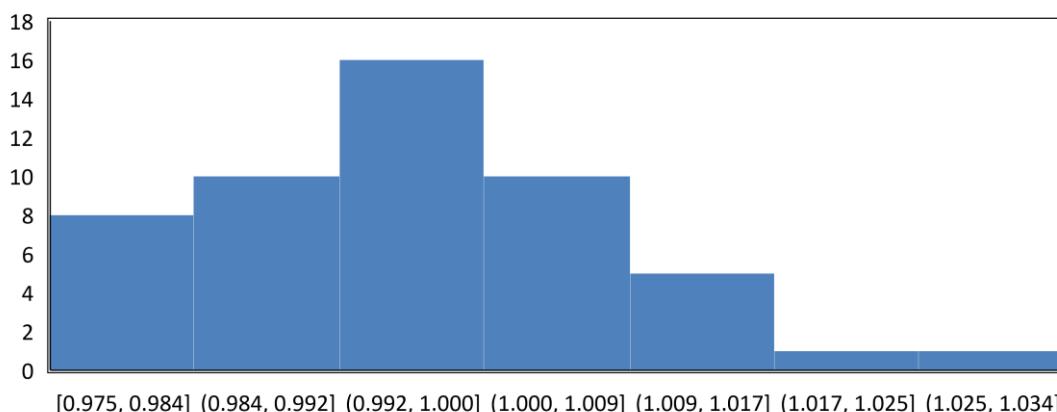


図 2.21 シミュレーションの値で正規化した実験結果の数のヒストグラム

2.10 定量的 NMR (qNMR)

qNMR 法[69-72]は、核によって生成される NMR シグナルを分析することで、試料中の物質の濃度や量を決定するために使用される手法である。NMR 信号の定量性を記述する最も一般的な式は、 $\xi = kN_S$ であり、 ξ は信号強度、 N_S はスピンの総数、 k は分光器、プローブ、パルスシーケンス、温度、試料自体のような要因に影響される比例定数である。 k の正確な値を決定するのは難しいが、実験中あるいは一連の実験中、 k が安定したままであれば、定量的な結果を得ることができる。このことは、スピンの絶対数を決定することは困難であり、信号比のみを決定できることを意味する[73]。そのため、NMR 法は CCQM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière) [74,75]によって一次比率法に分類されている。ここで、「一次」とは物理現象を記述する上で経験的な要素がないことを意味し、「比率」とは標準的な参照の必要性を意味する。実際、qNMR 法には、比率測定、含有量測定、純度測定 of 3 つのアプローチがある[76]。最初の方法は一般的に相対的な方法と呼ばれ、他の 2 つは絶対的な方法とみなされている。

2.8.2 節で述べたシグナルジェネレーターを用いて実験装置の校正を行い、磁化と実験信号強度から単位体積あたりの共鳴スピン数 (N_{exp}) を以下のように計算する方法を提案した。

$$N_{exp} = \frac{6k_b T_s \xi_{exp}}{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0 \sqrt{Z_0 \mu_0 V_s \omega_0 \eta_{exp} Q_{exp}}} \quad (2.26)$$

ここで、 ξ_{exp} と推定される信号強度 ξ_{est} が等しいと仮定した。実験で使用された試料の質量 (m_{exp}) は、以下の方法で得られる。

$$m_{exp} = CMV_s = \frac{N_{exp} M V_s}{S_m N_A r} \quad (2.27)$$

M はモル質量、 S_m は 1 分子あたりのスピン数、 C はモル濃度、 N_A はアボガドロ定数、 r は自然存在量または同位体標識比である。表 2.2 の値に基づく 7 つのコイルの m_{exp} と、調製した試料質量 0.0728g との比較を表 3 に示す。 m_{exp} に対する m_{pre} の比は ξ_{est} に対する ξ_{exp} と同じである。このことは、プローブ特性、特に Q 値とフィリングファクターが正確に測定され、実験セットアップが十分に較正されていれば、信号強度からスピンの絶対数と物質量を直接求めることができることを意味している。この方法は、標準試料に依存する従来の qNMR 法の代替となる可能性がある。

本研究で使用したモデルには、試料の渦電流、磁気、損失、誘電損失を考慮する上で限界があることに留意すべきである。今後の研究では、これらの損失の計算に取り組むべきである。さらに、qNMR 実験に広く適用する前に、この方法の真度、精度、定量限界、直線性を評価するためのさらなる調査が必要である。

表 2.3 7 つのコイルの試料質量 (単位 : g) の比較

Coil	m_{exp}	m_{pre}	m_{exp}/m_{pre}
A	0.0732	0.0728	1.005
B	0.0733	0.0728	1.006
C	0.0735	0.0728	1.010
D	0.0696	0.0728	0.956
E	0.0753	0.0728	1.034
F	0.0729	0.0728	1.001
G	0.0755	0.0728	1.038

2.11 標準化した最適ソレノイドコイル形状と信号対最適ソレノイド信号比

信号強度を最大化するためのソレノイド RF コイルの標準形状を、与えられた試料体積と測定周波数に対して提案する。標準的な形状を用いて、信号対最適化ソレノイド信号比 (3SR) と呼

ばれる新しい指標を導入した。3SR は、試料体積に関係なく、すべての NMR/MRI プローブの統一的な評価を可能にする。

2.11.1 ソレノイドコイルの形状を最適化するための標準化した形状

試料縦横比（試料長/試料径、 l_s/D_s ）、ピッチ/ワイヤ径比（ p/W_d ）、ギャップ比（ G/D_s ）が一定であることを前提に、任意の試料体積、任意の測定周波数において信号強度が最大となる最適なソレノイドコイルを導出する。しかし、ワイヤ径（ W_d ）は体積と測定周波数の両方に依存する。したがって、最適な W_d を決定するためには、信号強度とソレノイドコイル形状の関係を調べる必要がある。

単位電流（ B_{1r90}/i ）によって生成されるピーク振幅の 90 度パルス（ B_{1r90} ）から得られる B_1 磁界強度は、ソレノイドコイルの中心における B_1 磁界（ $B_{1solenoid}$ ）によって近似できると仮定する。

$$\frac{B_{1r90}}{i} \cong \frac{B_{1solenoid}}{i} = \frac{\mu_0 n}{\sqrt{D_I^2 + l_c^2}} \quad (2.28)$$

i （ $=I_{max}/2$ ）は式 2.9 から計算される B_1 を発生する活性電流成分、 μ_0 は自由空間の透磁率、 n は巻数、 D_I はソレノイドコイルの内径、 G は D_I と試料径のギャップ（ $D_s = D_I - 2G$ ）、 l_c はコイル長である。 D_s は、 $V_s = \pi (D_s/2)^2 l_s$ から次のように書き換えることができる。

$$D_s = \sqrt[3]{\frac{4V_s}{(l_s/D_s) \pi}} = D_c - 2G - W_d \quad (2.29)$$

V_s は所定の試料体積、 D_c はコイル直径である。コイル形状に対する電圧単位の正弦波波形のピーク振幅（ $\xi_{solenoid}$ ）によるソレノイドコイルの信号強度は、式 5～8 のソレノイドコイルの Q 値、式 2.5～2.8 の信号強度、式 2.28～2.29 に基づいて、次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} \xi_{solenoid} &= K \omega_0 M_0 V_s \left(\frac{B_{1solenoid}}{i} \right) \sqrt{\frac{Z_0 Q}{4 \omega_0 L}} \\ &= \frac{\pi K \omega_0 M_0 \mu_0}{8} \sqrt{\frac{Z_0 \left(\frac{l_s}{D_s} \right)^3 D_s^5 \delta (W_d - \delta)}{\rho \Psi \left(\frac{p}{W_d} \right) W_d (D_s + 2G + W_d) \left(\left(\frac{l_s}{D_s} \right)^2 + \left(1 + 2 \left(\frac{G}{D_s} \right) \right)^2 \right)}} \end{aligned} \quad (2.30)$$

δ は式 2.7 で表される表皮深度であり、 μ は μ_0 と仮定される。信号強度を最大にするソレノイドコイルの最適ワイヤ径（ $W_{d,opt}$ ）は、式 2.30 の $\xi_{solenoid}$ の W_d に対する偏微分が 0 であるという条件から導かれ、次のようになる。

$$W_{d,opt} = \delta + \sqrt{\delta (\delta + D_s + 2G)} = \delta + \sqrt{\delta (\delta + D_I)} \quad (2.31)$$

δ は式 2.7 から計算される表皮深度である。 $W_{d,opt}$ は最適化されたソレノイドコイル形状を決定するための重要なパラメータであるが、試料体積が極端に小さい場合や大きい場合、測定周波数が極端に低い場合や高い場合には、その適用が制限される可能性がある。試料と測定周波数の両方が極端に小さくて低い場合、 $W_{d,opt}$ が小さすぎて、 W_d を表皮深度の 6 倍 (6 δ) より大きくすべきという勧告を満たすことができない可能性がある[21]。一方、試料体積と測定周波数の両方が極端に大きく、高い場合、ワイヤの全長 (l_w) が大きくなりすぎて、波長の 6 分の 1 ($\lambda/6$) よりも短くする必要があるという推奨[77,78]、または自己共振周波数が測定周波数を上回る必要があるという推奨を満たすことができなくなる可能性がある。しかし、これらの条件を考慮した解析モデリングは、本稿の範囲を超えている。

試料長 (l_s) = コイル長 (l_c)、巻数 (n) = l_c/p 、線材全長 (l_w) = $n\pi D_s$ 、試料縦横比 (l_s/D_s) = 2.2、ピッチ/ワイヤ径比 (p/W_d) = 1.65、ギャップ比 (G/D_s) = 0.04、近接係数 $\Psi=2$ 。試料量 100 μL 、測定周波数 36.12 MHz の標準化された形状は、 $D_s = 3.86 \text{ mm}$ 、 $l_s = 8.48 \text{ mm}$ 、 $G = 0.154 \text{ mm}$ 、 $p = 3.78 \text{ mm}$ 、 $W_{d,opt} = 2.29 \text{ mm}$ である。最適化ソレノイドの K の値は、2.1 節と 3.3.2 節で説明したように、3D 数値シミュレーションによって計算され、0.958 となった。最適化されたソレノイドコイルの 90 度パルス長 ($\tau_{90,opt}$) は、式 2.5-2.10 と式 2.28 を用いて以下のように計算される。

$$\tau_{90} = \frac{\pi}{2\gamma B_{1\tau 90}} \quad (2.32)$$

$$\tau_{90,solenoid} = \frac{\pi}{\gamma\mu_0} \sqrt{\frac{\rho\Psi\left(\frac{p}{W_d}\right)\left(\left(\frac{l_s}{D_s}\right)^2 D_s^2 + D_I^2\right)W_{d,opt}^2}{2P\left(\frac{l_s}{D_s}\right)D_s\delta^2}} \quad (2.33)$$

$$\tau_{90,opt} \cong \frac{6.67}{\gamma\mu_0} \sqrt{\frac{\rho D_s W_{d,opt}^2}{P\delta^2}} \quad (2.34)$$

P はパルス励磁の入力電力、 ρ は 300 K での銅線の電気抵抗率を $1.834 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ の一定値に設定したものである。式 2.30 に基づき、電圧単位の正弦波波形のピーク振幅 (ξ_{opt}) で最適化されたソレノイドコイルの信号強度は次式で表される。

$$\xi_{opt} \cong \frac{1.23\mu_0\omega_0 M_0 \delta}{W_{d,opt}\sqrt{\rho}} V_s^{\frac{5}{6}} \quad (2.35)$$

M_0 、 δ 、 $W_{d,opt}$ は、それぞれ式 1.7、式 2.7、式 2.31 から求めることができる。試料量と測定周波数が決まれば、最適化されたソレノイドコイルの $\tau_{90,opt}$ と ξ_{opt} の値は、式 2.34 と式 2.35 を用いて求めることができる。式 2.33 と式 2.30 を用いれば、任意のソレノイドコイルの τ_{90} と ξ の値を近似的に求めることができる。すべてのパラメータは SI 単位で計算されてる。ただし、この場合のソレノイドコイルの内径 (D_I) は次の式で計算できる。

$$D_I = 1.08 \sqrt[3]{\frac{4V_s}{2.2\pi}} \quad (2.36)$$

2.11.2 信号対最適ソレノイド信号比

SNR は NMR/MRI プローブの性能を評価する指標であり、式 2.1 に示すように試料体積の平方根に正比例する。試料体積が大きいほど SNR は有利になる。試料体積あたりの SNR (SNR/V_S) は、試料がいかに効果的に使用されているかを示す指標である。しかし、試料量が多いと不利な結果になる可能性がある。従って、試料体積に依存する指標のみに頼ることは、全ての NMR/MRI プローブにおける RF コイルの性能を評価する上で不十分である可能性がある。われわれはこの限界に対処するために、信号対最適ソレノイド信号比 (3SR) という新しい指標を提案する。3SR は、標準化された形状で最適化されたソレノイドコイルから得られる信号強度に関連している。その定義は以下の式で与えられる。

$$3\text{SR} = \frac{\xi_{t=0}}{\xi_{\text{opt}}} \quad (2.37)$$

$\xi_{t=0}$ はリングングを除いたターゲット RF コイルからの NMR 信号強度であり、FID 信号は 0 秒まで後方予測される。ただし、溶液 NMR の場合は信号の減衰が遅いため、後方予測は不要である。 ξ_{opt} は最適化されたソレノイドコイルからの NMR 信号強度であり、同じ試料量と測定周波数で式 2.35 を用いて計算される。

NMR 信号強度は、存在するスピンの数を定量化し、ノイズに関連する不確実性のない信頼性の高いプローブ性能の評価を提供するため、SNR よりも好ましい。このアプローチは、NMR/MRI プローブの性能を評価するための便利な指標を提供し、室温では通常 0~1 の範囲である。しかし、極低温プローブを使用すると、3SR の値が 1 を超えることがあり、室温で動作する標準化されたプローブと比較することができる。したがって、3SR は、最適なコイル形状の探索に有用な指標として利用することができる。現在、このような目的には、SNR や試料体積あたりの SNR などの指標が使用されている。

試料量 100 μL 、測定周波数 36.12 MHz の場合の ξ_{opt} の値は 12.06 μV であり、式 2.35 を用いて、 $\omega_0 = 2.269 \times 10^8 \text{ rad/s}$, $M_0 = 6.417 \times 10^{-5} \text{ A/m}$, $\delta = 1.134 \times 10^5 \text{ m}$, $D_S = 3.856 \times 10^{-3} \text{ m}$, $W_{d,\text{opt}} = 2.29 \times 10^{-4} \text{ m}$ 。表 2.4 に示すように、3SR はシミュレーションと実験の両方で統一された評価指標として機能する。この評価指標により、試料体積や測定周波数に依存することなく、異なる RF コイル設計間の標準化された比較が可能になる。さらに、実験値に基づいて製作された NMR/MRI プローブの絶対的な性能に関する貴重な洞察を提供する。3SR は、サドル鞍型コイル、片側開放型 NMR システム用平面コイル[26]、高温超伝導 (HTS) プローブシステム[34]など、従来のソレノイド RF コイルを超える多様なコイル形状を包含し、幅広い応用が期待される。最後に、3SR は、NMR/MRI メーカーとユーザーの両方にとって、この共通パラメータを通じて性能をアピールすることを目的とした、広く受け入れられる標準的な指標になる可能性を秘めている。

表 2.4 シミュレーションと実験による 7 つのコイルからの 3SR

Coil	$\xi_{t=0}$	ξ_{opt}	3SR
<i>Simulation</i>			
A	11.31	12.06	0.938
B	11.26	12.06	0.934
C	11.28	12.06	0.936
D	11.30	12.06	0.937
E	11.20	12.06	0.929
F	11.27	12.06	0.935
G	11.01	12.06	0.914
<i>Experiment</i>			
A	11.34	12.06	0.941
B	11.26	12.06	0.934
C	11.14	12.06	0.924
D	10.78	12.06	0.895
E	11.26	12.06	0.934
F	11.30	12.06	0.937
G	11.00	12.06	0.912

2.11.3 3SR による RF コイルの評価

3SR の信頼性を確認するために、図 2.22 に示す NMR 業界でトップシェアを持つ Bruker の市販の溶液プローブのサドルコイルと図 2.23 に示す文献[21]の MRI 用 Birdcage RF コイルの Q 値とフィリングファクターのデータの元に、 ξ_{est} を求め、3SR で評価した。Q 値とフィリングファクターを測定したときのサドルコイルと文献[21]の MRI 用 Birdcage コイルの測定周波数はそれぞれ 500MHz と 200MHz となった。

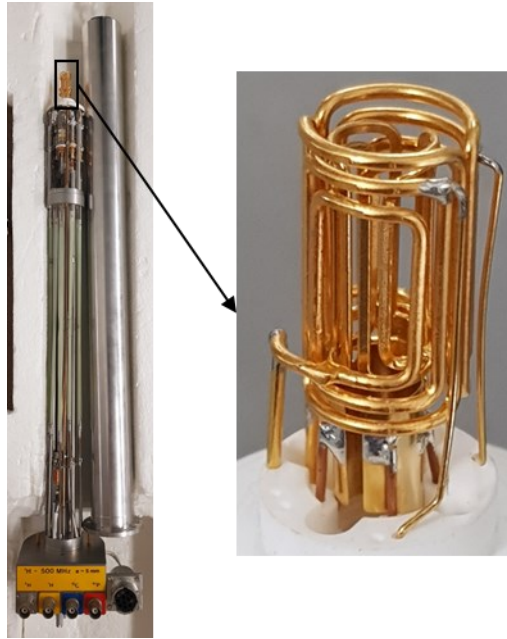
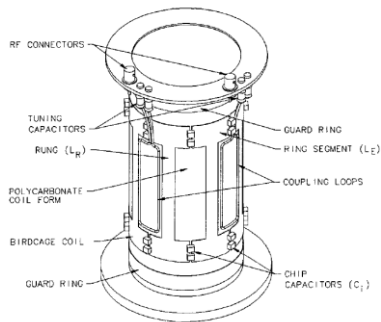


図 2.22 Bruker の溶液プローブと中のサドルコイル



Well-Tuned Balanced-High-Pass Quadrature Birdcages at 200 MHz												
Expt No.	O.A. length (mm)	Rung length (mm)	Sample ROI diam (× length) mm (× mm)	Shield diam (mm)	No. of rungs	C_j (pF) Meas.	Q_o Meas.	Q_L Meas.	η_r (%) Calc.	η_r (%) Meas.	f_{ax} (%) Meas.	σ (%) Calc.
1	173	150	Sphere, 70	200	16	16	319	87	5.5	4.8	0.98	0.5
2	131	109	Sphere, 70	200	16	20	224	82	6.9	6.1	1.54	2.5
3	131	109	80 × 80	200	16	19	224	11	14.0	13.6	4.89	4.6
4	136	105	80 × 80	200	12	14	268	13	14.6	13.2	4.63	5
5	136	105	80 × 80	140	12	18.6	237	17	9.4	8.7	5.58	6
6	146	99	80 × 80	140	8	12	296	26	9.6	7.9	2.30	9.5
7	140	110	78 × 78	140	8 ^a	10	182	30	8.1	6.8	5.75	8.2
8	131	109	80 × 80	120	16	44	327	52	5.6	5.3	1.74	5.7
9	146	99	80 × 80	120	8	19	165	29	5.4	4.4	2.89	13
10	147	69	80 × 60	120	8 ^a	28.5	349	51	6.0	5.5	3.21	12
11	107	75	Sphere, 70	140	12	27	355	97	5.5	5.2	0.75	6
12	107	75	80 × 50	140	12	26	355	26	7.4	5.8	3.36	8
13	39	22	Sphere, 30	100	8	49	249	187	11.4	8.7	0.3	12
14	39	22	32 × 16	50	8	86	200	156	4.7	4.2	0.25	15

^a Relative rung width is ~0.3 except as follows: it is 0.2 in experiment 7, and 0.5 in experiment 10. The last two coils are 40 mm in diameter, while the rest are 100 mm. Sample effects on σ are ignored.

図 2.23 MRI 用 Birdcage コイルとそれぞれのコイルの Q 値とフィリングファクター[21]

市販の溶液プローブのサドルコイルと MRI 用 Birdcage コイルの実験の Q 値とフィリングファクター、 ξ_{est} 、 ξ_{ept} 、3SR を表 2.5 に示す。市販のサドルコイルの Q 値 (Q_{exp}) は本章で作製したソレノイドコイルより約 3 倍大きい、フィリングファクター (η_{exp}) は約 10 倍小さいため、3SR が約 0.23 となった。 ξ_{est} を使用することで、文献[21]の MRI 用 Birdcage コイルの Q 値とフィリングファクターから表 2.5 のコイル 4 が最大の信号強度を取得できると簡単に見積もることができた。また、最大の 3SR を持つのはコイル 13 であり、最も効率よく NMR 信号を得ることができると検討できた。

表 2.5 サドルと Birdcage コイルの ξ_{est} 、 ξ_{ept} 、3SR

Coil	f_0 [Hz]	ω_0	V_S [m ³]	η_{exp}	Q_{exp}	ξ_{est} [V]	δ [m]	DI [m]	W_{dopt} [m]	ξ_{opt} [V]	3SR
サドル	5.E+08	3.1.E+09	1.4.E-07	0.069	341	0.4	3.0E-06	4.7E-03	1.2E-04	1.7	0.233
1	2.E+08	1.3.E+09	1.8.E-04	0.048	319	7.4	4.8E-06	5.1E-02	5.0E-04	104.6	0.070
2	2.E+08	1.3.E+09	1.8.E-04	0.061	224	7.0	4.8E-06	5.1E-02	5.0E-04	104.6	0.067
3	2.E+08	1.3.E+09	4.0.E-04	0.136	224	15.6	4.8E-06	6.6E-02	5.7E-04	179.3	0.087
4	2.E+08	1.3.E+09	4.0.E-04	0.132	268	16.8	4.8E-06	6.6E-02	5.7E-04	179.3	0.093
5	2.E+08	1.3.E+09	4.0.E-04	0.087	237	12.8	4.8E-06	6.6E-02	5.7E-04	179.3	0.071
6	2.E+08	1.3.E+09	4.0.E-04	0.079	296	13.6	4.8E-06	6.6E-02	5.7E-04	179.3	0.076
7	2.E+08	1.3.E+09	3.7.E-04	0.068	182	9.5	4.8E-06	6.5E-02	5.6E-04	170.4	0.056
8	2.E+08	1.3.E+09	4.0.E-04	0.053	327	11.7	4.8E-06	6.6E-02	5.7E-04	179.3	0.065
9	2.E+08	1.3.E+09	4.0.E-04	0.044	165	7.6	4.8E-06	6.6E-02	5.7E-04	179.3	0.042
10	2.E+08	1.3.E+09	3.0.E-04	0.055	349	10.7	4.8E-06	6.0E-02	5.4E-04	147.9	0.072
11	2.E+08	1.3.E+09	1.8.E-04	0.052	355	8.1	4.8E-06	5.1E-02	5.0E-04	104.6	0.077
12	2.E+08	1.3.E+09	2.5.E-04	0.058	355	10.1	4.8E-06	5.7E-02	5.3E-04	131.0	0.077
13	2.E+08	1.3.E+09	1.4.E-05	0.087	249	2.5	4.8E-06	2.2E-02	3.3E-04	19.1	0.129
14	2.E+08	1.3.E+09	1.3.E-05	0.042	200	1.5	4.8E-06	2.1E-02	3.2E-04	18.0	0.081

2.12 まとめ

本章では、与えられた試料の量と測定周波数に対して、信号強度が最大になるように最適化されたソレノイドコイルの標準形状を提案した。最適ソレノイドコイル形状は解析法で導出した。その結果を確認するために、3つのアプローチの3Dシミュレーション、実験、プローブ特性による推定で行った。標準化した最適ソレノイドコイルによる信号強度から、試料量に依存しないNMR/MRIプローブの性能を評価するために、信号対最適化ソレノイド信号比（3SR）と呼ばれる新しい指標を導入した。3SRは、通常は0～1の値になり、様々なRFコイルの性能を統一的に比較できることを可能にし、RFコイルの設計から性能評価に役立つ。また、3SRは、最適なコイル形状を探索する際に有用な指標として活用することができる。この指標は、ユーザーだけでなく、NMR/MRIプローブの性能を同じように評価するための推奨基準になる可能性を秘めており、成績係数（COP）のような係数になると期待している。

NMR/MRIのための3次元電磁界とブロッホ方程式に基づくシミュレーションを開発し、任意のRFコイルと試料形状に対する信号強度を電圧単位で計算した。このシミュレーションを用いて、与えられた試料体積に対してNMR信号強度を最大にする、固定ピッチのソレノイドコイルの形状を調べ、実験によって確認した。試料の長さがコイル長に等しく、ギャップ比（ソレノイドコイルの内径と試料の直径のギャップ比）が0.2以下という2つの条件下で、最適化された試料の縦横比（試料の長さとの試料の直径の比）とピッチ対ワイヤ径の比は、それぞれ約2.2と1.65であった。7つのコイルを作製し、11.74 T NMR磁石内のNH₄Cl粉末中の¹⁴Nの100 μ L試料を用いてテストした。実験と比較したシミュレーションの最大誤差は約5%、平均誤差は約1%であ

った。これらの結果は、標準試料を必要としない定量 NMR (qNMR) にこの方法を適用できる可能性を強調するものである。

本章が提案した 3SR を元に、遺伝的アルゴリズム (GA) でコイル形状を最適化設計した 3 と 4 章の RF コイルの性能を評価する。

第3章 遺伝的アルゴリズムによる基板 RF コイルの設計

3.1 はじめに

NMR/MRI のアプリケーションにおける信号強度を最大化するために、高周波 (RF) コイル形状を最適化する遺伝的アルゴリズム (GA) を用いたシミュレーション手法を開発した。

NMR/MRI は、医療用イメージング、分子の構造、ダイナミクス、相互作用を調べるための化学的・生物学的分析など、幅広い用途がある。しかし、NMR は本質的に信号強度が低いという問題を抱えており、これは RF コイル形状に関連する要因に依存する。コイル形状の検討は、信号強度を向上させ、積算回数を減らし、総積算時間を短縮するために極めて重要である。NMR 信号強度を最大化するための RF コイル形状を最適化形状とし、その形状を探索するシミュレーションを開発した。RF コイル形状は、それぞれが電流の流れを表す小さなベクトルである線電流で構成され、GA は最適化のために用意された線電流の一部を選択する。様々な円筒試料径を考慮しながら、静磁場に垂直な面を持つ基板コイルの最適化を、片側開放型 NMR システムアプリケーションに対して実証した。GA シミュレーションの性能を確認するために、非最適化基板コイルと GA 最適化基板コイルをシミュレーションと実験により比較した。また、この GA に基づくシミュレーション法の限界について説明し、他の応用の可能性を探る。

3.2 RF コイル形状の最適化設計

核磁気共鳴 (NMR) は、分子の構造、ダイナミクス、相互作用を調べる化学的・生物学的分析、磁気共鳴イメージング (MRI) など、さまざまな用途に広く利用されている。どのような用途においても、磁石、分光器、プローブの使用が基本的な要件となる。プローブは通常、高周波 (RF) コイルと共振回路で構成され、励起 RF パルスの送信と NMR 信号の受信を行う。RF コイルは NMR 信号を扱う上で不可欠な部品であり、その仕様は NMR 測定のパフォーマンスに影響する。

NMR 技術の主な限界は、本質的に感度が低く、SNR (信号対雑音比) が低いことに起因する [18–20,41,57]。特定の試料に対して適切な信号強度を得るためには、多数の積算が必要となり、総積算時間が長くなる場合がある。NMR 信号強度は、標的核のジャイロ磁気比、静磁場強度、試料量、温度など様々な要因に影響される。これらの要因に加えて、RF コイルの形状も重要な役割を果たす。変更することが困難な要因もあるが、RF コイルの形状を変更することで、信号強度を改善できる可能性がある。

3.2.1 様々な RF コイルの例

一般に RF コイルには、試料に効率的かつ均一に磁場を発生できる形状が必要である。この条件を満たす RF コイル形状の一つがソレノイドコイルである [18–20]。しかし、ソレノイドコイルはすべての用途に使用できるわけではない。例えば、溶液 NMR では、サドルコイルが一般的に使用される。MRI では、ターゲット試料の形状に応じて、ボリウムコイルとサーフェスコイルという 2 種類の RF コイルが採用されている [23]。片側開放型 NMR システムのような特殊なアプリケーションでは、試料へのアクセスを容易にするために、静磁場 (B_0) に対して垂直な表面を

持つ基板タイプの RF コイルが使用されている[24-27]。さらに、極少量の試料用に設計されたマイクロコイル[28-31]や、SNR を大幅に改善するために使用される高温超伝導体 (HTS) コイル[32-35]など、さまざまな形状の RF コイルが利用されてきた。つまり、RF コイルの形状は、それぞれの用途に応じた試料形状と静磁場分布に適応する必要がある。

3.2.2 RF コイルの最適化設計

RF コイル形状から磁場と NMR 信号強度を計算するのは簡単である。しかし、各アプリケーションにおいて信号強度を最大化するために RF コイル形状を最適化するシミュレーションを作成することは、難易度が高く、リソースを必要とする作業である。そこで本研究では、様々なアプリケーションや測定条件に対して、様々な試料形状や静磁場分布に適応できる RF コイル形状最適化シミュレーション手法を開発することを目的とする。解析的手法でも RF コイル形状の最適化は可能であるが、特定のアプリケーションに限定される。最適化には様々な手法があり[79,80]、それぞれに長所と短所がある。その中でも、収束速度の速さや汎用性を考慮し、遺伝的アルゴリズム (GA) に着目し、様々なアプリケーションに対応できるシミュレーション手法を開発した。

GA とは、元々 John Henry Holland [81]によって提案された、自然淘汰に着想を得た最適化アルゴリズムの 1 つで、複雑な問題の最適解を見つけるために設計されている[82-84]。最初に、潜在的な解の集団が生成され、各解は個体と呼ばれる。個体はあらかじめ決められた適合度関数を用いて評価される。この関数は、各個体がどの程度問題に対処しているかを数値化して決定する。次に、個体が繁殖のために選ばれる選択段階である。適応度 (Fitness) にが高い個体を選ばれる可能性が高くなる。繁殖プロセスでは、個体のペアが遺伝情報を交換する。このプロセスは、生物システムにおける遺伝的交叉の概念を模倣している。ランダムな変化のような突然変異は、多様性を導入するためにいくつかの子孫に適用される。新しい集団は古い集団に取って代わるとともに、両親の一部が生き残る可能性もある。このサイクルは、特定の終了条件が満たされるまで、何世代にもわたって繰り返される。時間の経過とともに集団は進化し、与えられた問題に対する適合度を高める解に収束する。GA は、複雑な解空間を探索するための効率的なツールとして、最適化、機械学習、人工知能の分野で広く利用されている。

NMR/MRI の RF コイル形状を最適化するために GA を用いた先行研究がある[84-86]が、これらのシミュレーション手法には 2 つの限界がある。第一に、これらの研究では、スピン-格子緩和 (T_1) やスピン-スピン緩和 (T_2) のような NMR に関連する試料特性を考慮することができなかった。これは、RF コイルからの磁場均一性や、磁場計算のみに基づいて計算された SNR を適応度関数として使用していたためである。これは、Bloch 方程式から導かれる信号強度を適応度関数として用いることで対処できる。第二に、これらの研究は、RF コイルのインダクタンスと磁場分布を計算するための特定の近似数値モデルに依存しているため、導入されたアプリケーションに対して RF コイル形状の特定の寸法パラメータを最適化することしかできなかった。これらの方法を他のアプリケーションに適用することは容易ではない。これは、開発した GA シミュレーション手法によって解決できる。

3.2.3 ベイズ最適化と遺伝的アルゴリズム

ベイズ最適化 (Bayesian optimization : BO) は、Jonas Mockus によるものとされ、1970 年代から 1980 年代にかけてのグローバル最適化に関する一連の出版物から彼の仕事の中で作られた造語である[87]。ベイズ最適化は、目標関数 (ブラックボックス関数) と未知の入力変数の関係およびその確率分布を推定し、そのモデルに基づいて次に評価すべき入力変数を推定する手法である。ブラックボックス関数は、具体的な入力に対する出力しか観測できない関数であり、この関数を最大化または最小化する。また、その確率分布は、ベイズ推定における予測分布に相当し、任意の入力に対する出力値の予測分布を求めるため、ベイズ最適化では関数の予測分布が求められる。通常、この関数の予測分布の計算には、ベイズ最適化において一般的に使用されるガウス過程回帰が利用される。

ベイズ最適化と遺伝的アルゴリズムとの比較は以下の表にまとめる。

表 3.1 BO と GA の比較

項目	ベイズ最適化 (BO)	遺伝的アルゴリズム (GA)
モデルの有無	有	無
探索の方向性	目標関数の形状に基づく	評価関数に基づく
収束の速度	早い	遅い
適用可能な問題	複雑な目標関数、 評価が困難な場合	多変量問題、 組合せ最適化問題
適用例	機械学習、材料・ プロセス設計、金融工学	最短経路問題、 組合せ最適化問題、 ロボット制御

BO で RF コイル形状を最適化することはできるかもしれないが、開発したシミュレーションの線電流の組み合わせは最大 52 桁の 2 進数の入力変数 (値が $0 \sim 2^{52}$) で表し、さらに複数の $0 \sim 2^{52}$ の入力変数を扱う場合があるため、BO では対応できない可能性がある。また、今回のモデルでは線電流の有無状態は 2 桁の進数で決定するため、目標関数は滑らかでない離散的な形状になる可能性があり、BO との相性が良くない。GA は 2 進数のビットを独立で扱っているため、複数の大きな数値の入力や離散的な目標関数でも対応できる。なお、BO は性質状収束が早いですが、並列計算ができないことに対して、GA は収束が遅いが、並列計算ができるため、複数のコアを持つ CPU や GPU でカバーできる。ただし、本研究が開発したシミュレーションは現状 CPU しか計算に使用していない。

3.2.4 片側 NMR 用基板 RF コイル

本章では、GA を用いた 3 次元数値シミュレーションを開発し、様々なアプリケーションや測定条件に対して、信号強度を最大化する最適な RF コイル形状を探索した。最初の実験では、静磁場に垂直な面を持つ基板 RF コイルを最適化する。これをさまざまな円筒形試料

径に適用し、片側開放型 NMR システムの信号強度を最大化する。設計した基板コイルの性能を評価するために、信号対最適化ソレノイド信号比 (3SR) [88]を導入した。

3.3 NMR/MRI 用電磁界シミュレーションが使用できる GA の開発

NMR/MRI アプリケーションにおいて、信号強度を最大化する RF コイル形状の最適化のためのシミュレーション手法を開発した。このシミュレーションは 2 つの部分から構成される。

(1) 線電流の組み合わせから作成される RF コイルの信号強度シミュレーションと、(2) このシミュレーションにおける信号強度または 3SR である適合度を最大化するための遺伝的操作を実行する GA シミュレーションである。

C++ プログラミング言語を用いて、3D 電磁界シミュレーションを開発した。これは、様々な RF コイルと試料について、90 度パルス長と信号強度を電圧単位 (V) で予測するものである [88]。このアプローチでは、準静的方程式と直交座標系を使用してモデルを簡略化し、(1) RF コイルから発生する磁場 (B_1)、(2) B_0 と B_1 の磁場の影響を受けた核スピンの由来する NMR 信号強度の 2 つの主要な側面で GA 処理の計算負荷を軽減している。計算はすべて SI 単位で行った。

3.3.1 線電流リスト

このアプローチでは、RF コイル形状は線電流の組み合わせで表現され、各線電流は電流の流れを示す小さなベクトルに対応する。さらに、様々なコイル形状を表現するために、線電流リストという概念を提案した。図 3.1 に線電流リストとそれに対応する代表例を示し、各線電流を黒矢印で表している。対向する線電流の組は重なり合い、1 つの線電流 ($\uparrow + \downarrow$) に見える。このアプローチでは、各線電流は電流の流れを示す小さなベクトルに対応する。線電流リストはアプリケーションごとに定義することができる。各線電流は、始点 (x, y, z)、方向ベクトル (V_x, V_y, V_z)、スケールファクター、色、電流 [A]、ワイヤ直径 (W_d) [m] によって定義される。スケールファクターと色は、結果を表示するためのベクトルサイズ係数とカラーコードを表し、シミュレーションの計算とは無関係である。

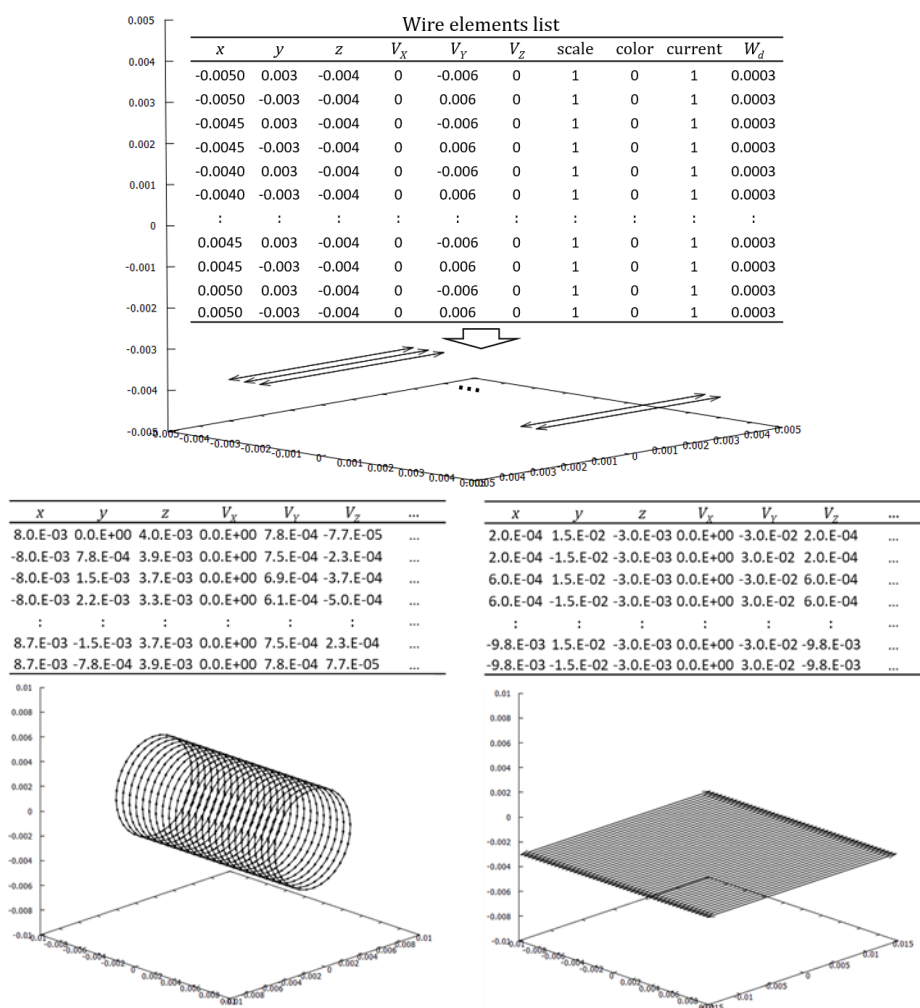


図 3.1 線電流リストの例

3.3.2 B_1 磁場と信号強度の計算

2.3.1 RF コイルが発生する磁場 (B_1 磁場) の計算と 2.3.3 NMR 信号強度の計算を参照する。

3.3.3 GA による電磁界シミュレーション

GA シミュレーションでは、個体は線電流の組み合わせで表現され、適合関数は信号強度シミュレーションに基づいている。

様々なアプリケーションや測定条件に対して遺伝的操作を容易にするために、主に 2 つの要素が開発されました。第一の要因は、Mallet [89]によって開発された GA ライブラリに基づいて、NMR 信号強度シミュレーションに遺伝的操作を適用することである。第二の要因は、遺伝的操作に使用されるバイナリビットの 1/0 に対応する線電流リスト内の線電流のオン/オフ状態を切り替えることにより、線電流の組み合わせを生成することである。このプロセスにより、線電流

の組み合わせが生成される。RF コイル形状を表す線電流の組み合わせは、 B_1 と信号強度を計算するために使用される。

最初のシミュレーションでは、静磁場に垂直な面を持つ長方形の基板コイルの線電流の組み合わせを最適化することに重点を置いた。その目的は、さまざまな円筒形の試料直径 (D_s) 全体で信号強度を最大化することでした。シミュレーションのフローチャートは図 3.2 に示す。ここで、遺伝子は 2 進数のビット (1 か 0) で表され、染色体は M 個の遺伝子のグループに相当し、集団は N 個の染色体から構成される。シミュレーションは次のような手順で行われる： (1) 染色体の M 個の遺伝子の数と、線電流リストの M 個の線電流の数が一致するように、母集団をランダムに生成する。 (2) 染色体上の遺伝子をスキャンして、線電流の組み合わせ (個体) を生成する。その際、各線電流の状態 (オンかオフか) を判断する。個体は磁場分布 (B_1) とインダクタンス (L) を決定するために使用される。その後、得られた B_1 と L から各個体の NMR 信号強度 (適応度) を計算する (適応度関数)。 (3) 3 つの遺伝的操作[81,89]が実行される。

(3.1) 選択プロセスにより N 個の個体が選択され、より高い適合度を持つ個体が次世代で親になる確率が高くなる。 (3.2) 2 つの個体がクロスオーバーを受ける。クロスオーバーは 2 進数のビット情報をランダムに交換するプロセスである。 (3.3) ある個体が突然変異を起こし、染色体の 2 進ビットの状態をランダムに反転させることで遺伝的多様性を提供する。 (4) 最終世代 (G) に達するまで、信号強度のシミュレーションと遺伝的操作を繰り返す。最終世代で最も適応度の高い個体から解が選ばれる。最終世代は、GA の結果における適応度の収束を考慮して、あらかじめ決められた数を用いて決定される。

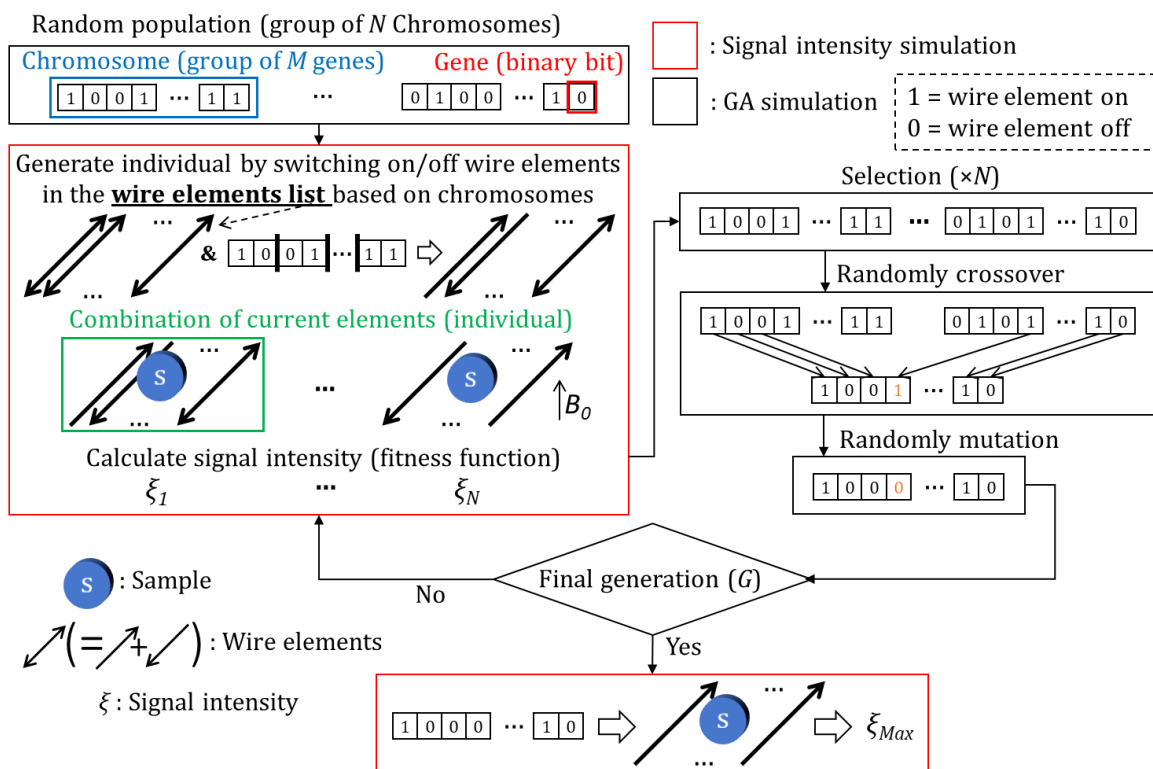


図 3.2 信号強度を最大化する RF コイル形状最適化 GA シミュレーションのフローチャート

シミュレーション条件は、後の比較のために実験条件と一致するように設定した。20 mm×30 mm の基板 RF コイルを、500 MHz の超伝導磁石の直径 40 mm の穴に合わせて使用した。 B_0 は z 軸に合わせ、基板表面はこの軸に垂直である。塩化アンモニウム (^{14}N) 粉末で作られた模擬試料は、共振周波数 36.12 MHz で円筒形をしていた。円筒形状の y 方向の均一性により、図 3.3 に示すような 2 次元断面モデルを使用することができた。試料の中心は xz 平面の座標 (0, 0, 0) に位置し、試料の直径は図 3.3 の青い部分で示す DS とした。 z 軸における基板コイルの位置は、試料の下端から 1mm 下になるように調整した。これは、 z 軸方向の原点からの距離が $DS/2+1$ mm に相当する。このシミュレーションでは、各 x 位置に対して $\pm y$ 方向に 50 組の線電流を配置した。各ペアは重なり合った線電流 ($\uparrow=\uparrow+\downarrow$) で構成され、各線電流の長さは 30mm であった。幅 20 mm の基板コイルを実現するため、線電流は 0.4 mm 間隔で配置された。この配置を図 3.3 の黒い矢印で示す。

線電流の $\pm y$ 方向の向きは、2 桁の 2 進数ビット (1 組) で表現した：00 は電流が流れないことを意味し、01 は $+y$ 方向から $-y$ 方向への電流、10 は $-y$ 方向から $+y$ 方向への電流、11 は両方の電流が打ち消し合うことを表し、00 と等価となる。当初、図 3.3 に示すように、線電流リストには 100 本の矢印があった。しかし、 yz 平面に関する対称制約を線電流に適用することで、遺伝子数を 100 から 50 に減らした。この削減により GA の効率が向上し、 2^{50} の可能性 (1.12×10^{15} に相当) から最適化された組み合わせを探索できるようになった。さらに、計算時間を短縮するため、メッシュサイズを 0.1mm×0.1mm とし、 xz 平面のみで B_1 を計算した。電流の往復によって製作可能なコイル形状を確保するため、 $+y$ 方向 (往路) と $-y$ 方向 (復路) の両方で同じ数の線電流数を維持した。

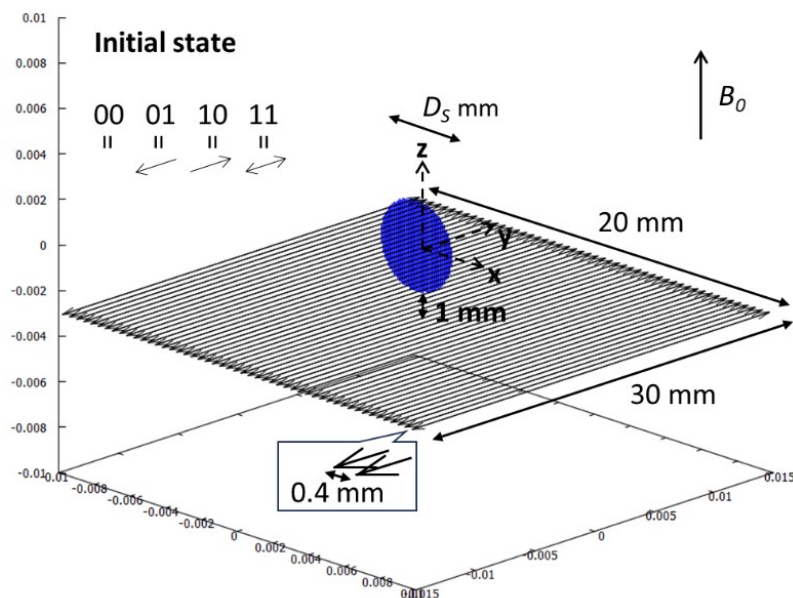


図 3.3 初期状態の線電流と試料の配置

シミュレーションでは、2mm から 9mm まで 1mm 刻みでさまざまな DS の線電流の組み合わせを検討した。計算は、22 コアの並列処理用 CPU AMD Ryzen 9 3900X 3.80GHz で行い、計算時

間は試料サイズによって異なり、通常は 1000 世代あたり 1~1.5 時間であった。このシミュレーションの適応度は約 500 世代で収束する。ただし、突然変異によって局所最大値から大域最大値に変化する可能性がある。次に、それぞれの DS について、2000 世代と 5000 世代で 2 回の GA シミュレーションを行った。それぞれの実行を 2 回繰り返し、信号強度が最大になる線電流の組み合わせを確認した。

3.4 実験の準備

3.4.1 自作の RF コイルと NMR プロープ

自作 RF 基板コイルは、GA の結果で決定された線電流に基づいて設計された。試料の直径 (D_s) は 2mm から 9mm まで様々であった。しかし、 D_s が 3mm の基板コイルについては、最適化された線電流の組み合わせのみを選択し、代表例として作製した。GA による信号強度の改善を評価するために、最適化されていない基板を導入した。

製作には 3D CAD プログラム Autodesk Fusion360 を用いて設計を行った。線電流の幅は 0.2mm とした。基板 RF コイルは、厚さ 0.8mm の銅箔 FR-4 プリント基板 (PCB) で製作した。製作には LPKF c100/hf PCB 加工機を使用した。試料ケースは、内径 3mm、長さ 28mm のストローを使用し、約 200 μ L の試料量を確保できるように準備した。蓋は Formlabs の Form3 3D プリンターで作製し、エポキシ接着剤で密閉した。

自作 NMR プロープの共振回路は、図 3.4 に示すように、マッチングチップコンデンサ (C_m)、チューニングチップコンデンサ (C_t)、基板 RF コイルで構成されている。基板 RF コイルは、GA における線電流の制約に合わせるため、yz 平面に関して対称な 2 つの部分に分割された。それぞれの部分のインダクタンスは理論上同じである ($L1=L2$)。これらのコイルを並列に接続した結果、合計インダクタンスは半分になった。

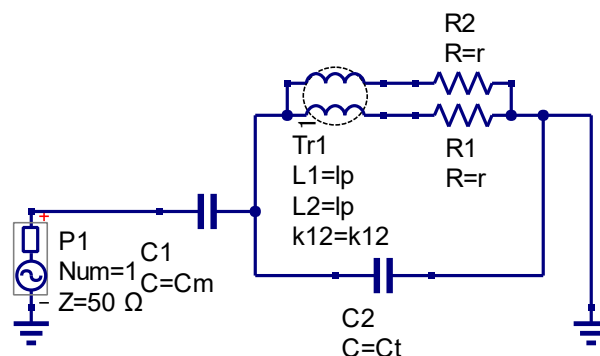


図 3.4 基板コイルを用いた実験用 NMR 測定の共振回路図

3.4.2 実験の B_1 分布測定

基板コイルの実験用トラバース RF 磁場の強さ (B_{1exp}) は、[65]に記載されている摂動法を用いて決定した。この方法は、金属球が基板コイルの y 軸に沿って移動するときの共振回路の共振周波数シフト ($f\delta$) をネットワークアナライザで測定するものである。 B_{1exp} は、正弦波形のピーク振幅を用いて式 2.13 で求められる。ただし、本章に使用した金属球の直径が 1.6mm であった。

3.4.3 NMR 測定実験

Nacalai Tesque から入手した塩化アンモニウム (NH_4Cl) 粉末を 0.1539 g 正確に秤量した。調製が容易で NMR シグナル強度が高いことから、 ^{14}N 測定試料として選択した。

今回の実験ではオックスフォード・インストゥルメンツの 500 MHz NMR 磁石、Bruker BOSS II Shim システム、LabVIEW ソフトウェアで制御される National Instruments USRP-2920 を改造した自作 NMR スペクトロメーター、および自作 NMR プローブを使用した。自作プローブは土台となるアルミニウム箱に長さ 620 mm の 2 本コの字アルミフレームを立て、先端は共振回路となる lpkf c100/hf で加工した PCB 基板を用いて固定した。PCB 基板に同軸ケーブル、マッチングとチューニング用チップコンデンサを配置し、基板 RF と試料ケースが磁場中心に来るように設計した。

また、Mini-Circuit ZHL-20W-13SW+パワーアンプ、2 台の自作デュプレクサ、Mini-Circuit ローパスフィルター、2 台の Mini-Circuit ZKL-1R5 プリアンプも含まれていた。実験条件は、 ^{14}N の共振周波数 36.11765MHz、パルスパワー 10 W、デッドタイム 25 μs 、捕捉時間 5 ms、ドエルタイム 1 μs 、リサイクルタイム 4 s で、90 度パルスの長さパルスの長さを変化させて決定した（ヌテーション実験）[66]。実験における NMR 信号強度は、NMR スペクトルを積分することによって決定した。実験では、自由誘導減衰 (FID) は 4096 回の積算タイムを累積することで得られる。この FID をフーリエ変換してスペクトルとし、これを積分して信号強度を決定する。積分範囲は、スペクトルがノイズベースラインと交差する点に設定される。得られた信号強度は、3D シミュレーションで得られた強度と比較された。

3.5 GA シミュレーションの結果

3.5.1 シミュレーションの結果の代表例

異なる試料直径 (D_s) に対して、静磁場に垂直な面を持つ基板コイルを GA で調べた。2、3、5、9 mm の D_s に対して GA で最適化された線電流の組み合わせを図 3.5 に示す。黒矢印で示す $+y$ 方向と $-y$ 方向の線電流は同数になるように設定し、製作に適したコイル形状とした。 B_1 磁場分布は赤矢印で表した。その結果、 $+y$ 方向の線電流は試料直下の基板中央に集中していることがわかった。一方、 $-y$ 方向の線電流は GA によって決定され、両外側に分布していた。 D_s が増加するにつれて、より多くの線電流が中央に現れ、 $-y$ 方向の線電流の分布は外側にシフトした。このアプローチにより、NMR 信号強度を最大化するために最適化された線電流の数と間隔が自動的に決定された。先行研究[84-86]とは異なり、線電流リストを工夫することでどのようなコイル形

状にも適用できるため、さまざまな測定条件に対してインダクタンス計算方法を変更する必要はない。

このアプリケーションでは、 D_S が 9 mm の場合、線電流を試料の直下に配置すると、z 軸に沿った磁場勾配が大きくなり、試料全体の磁場の均一性が悪くなる。この場合、GA では試料直下のワイヤ素子の分布を調整し、図 3.6 に示す試料下部の全体的な磁場均一性を改善した。

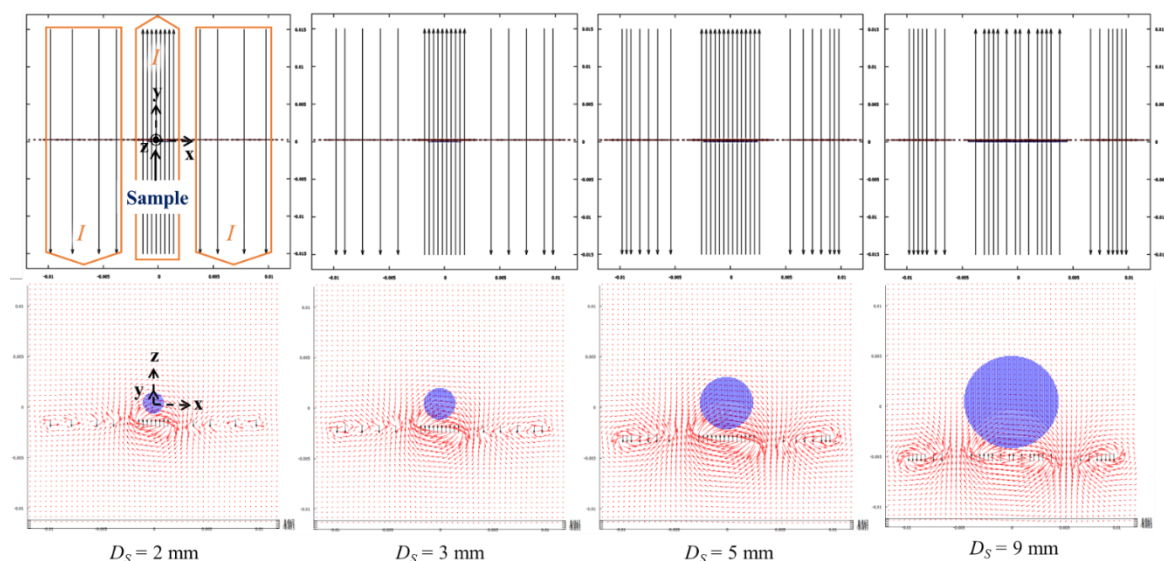


図 3.5 D_S が 2, 3, 5, 9 のときの GA の結果

最適化されていない基板コイルに対して、GA によって達成された信号強度の改善を検証するための比較が行われた。図 3.6 (B) に示す非最適化基板コイルは、線材が中央と外縁に集中していた。最適化された基板コイルでは、xz 平面（赤矢印）において試料領域（青色領域）に向かう磁場分布が改善された。特に、 D_S が 9 mm のコイルと比較した場合、GA で最適化した基板コイルは、図 3.6 (A) に示すように、試料の底部においてより均一な磁場分布を示しました。この結果は、様々な測定条件下での新たな応用の可能性を開くものであり、人間には考えられなかった形状を明らかにするものである。

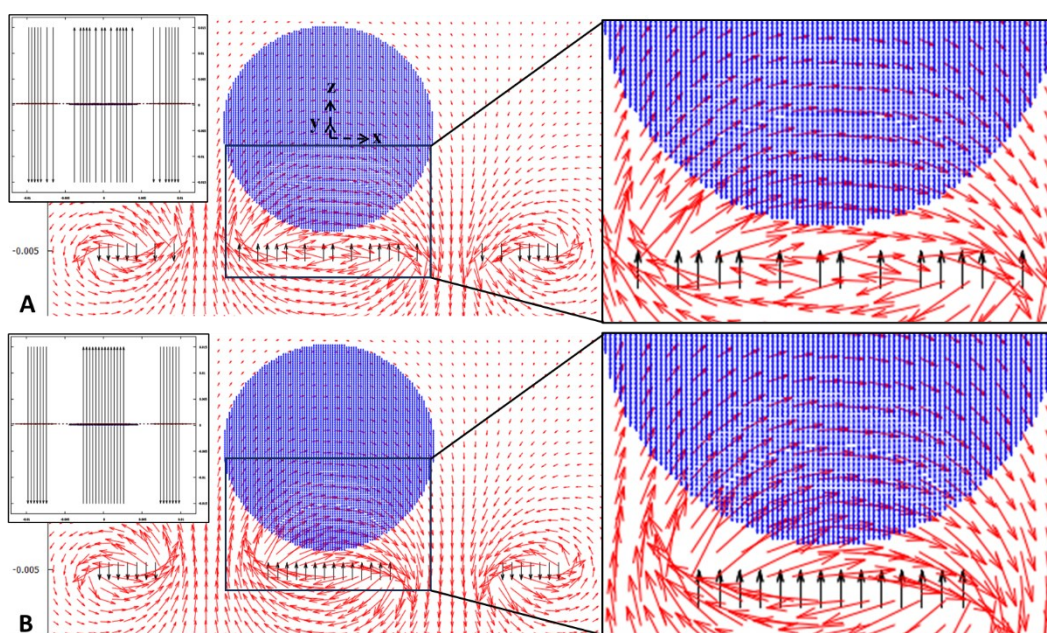


図 3.6 D_s が 9mm のときの最適 (A) と最適しない (B) 基板コイルが発生する磁場分布

3.5.2 シミュレーション結果の後処理

後処理された GA の結果は、シミュレーションと実際の実験を比較するために非常に重要である。GA の結果、図 3.7 (A) に示すように、切断された線電流と 2 次元の試料構成が表示されました。図 3.7 (A) の線電流は、図 3.7 (B) に示すように、製作可能なコイル形状に変換された。この後処理により、元の線電流の組み合わせが、製作に適した長方形のスパイラル形状に変換された。この変換は、この目的のために特別に開発された Python スクリプトを使用して達成された。さらに、試料の長さ (l_s) を調整して 3D モデルを作成した。

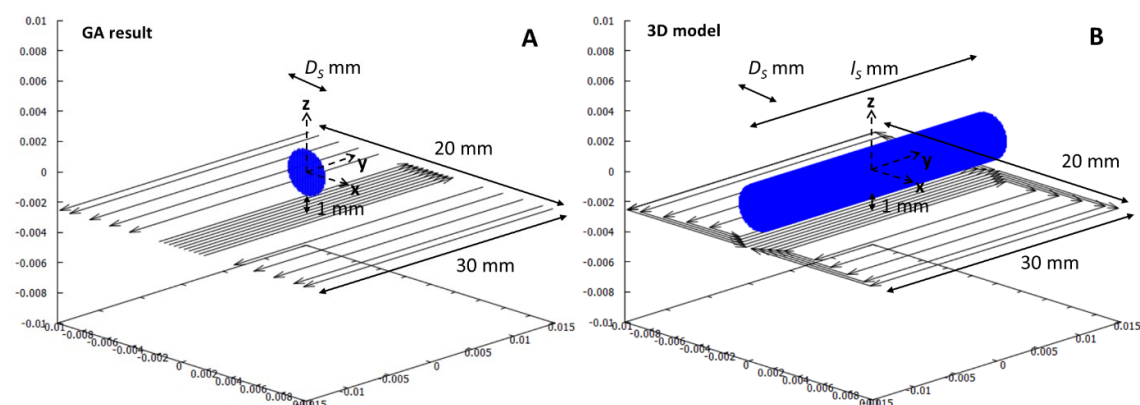


図 3.7 GA による結果の線電流と試料 (A) とその後処理 (B)

3.6 GA シミュレーションと実験の比較

3.6.1 基板コイルの設計製作

基板コイルは、 yz 平面に関して対称な 2 つの部分に分割され、並列接続されている。基板コイルは FR-4 プリント基板を用いて D_s が 3mm 用の基板コイルを 2 つ作製し、図 3.8 (A) および図 3.8 (B) に示した。4 つの大きな穴はプローブの保持に使用し、2 つの小さな穴と上部の銅エリアは並列配線に使用した。

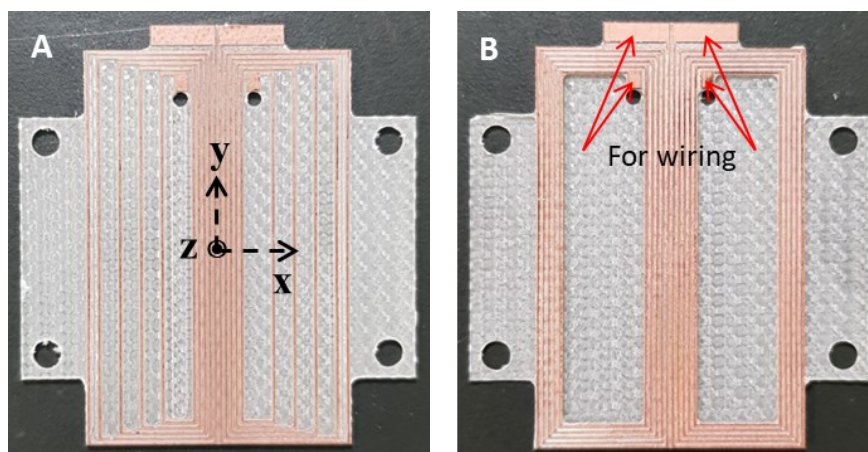


図 3.8 作製した GA で最適化した (A) と最適化しない (B) 基板コイル

なお、GA による図 3.5 の $D_s = 3 \text{ mm}$ の線電流の組み合わせのシミュレーションのインダクタンスは $0.33 \mu\text{H}$ であり、作製した図 3.8 (A) の基板コイルの実測のインダクタンスは $0.36 \mu\text{H}$ である。この結果により 3.5.2 で説明した後処理を行った場合、インダクタンスが約 10%ほど大きくなったが、許容範囲内だと仮定した。

3.6.2 B_1 均一度

3.4.2 実験の B_1 分布測定 節で述べた方法を用いて周波数シフト (f_0) を測定し、両基板コイルから発生する磁場分布 (B_1) を評価した。青丸 (コイル A : GA 最適化) と赤丸 (コイル B : 非最適化) で表される実験磁場分布は、図 3.9 に示すように、それぞれ青線と赤線で示されるシミュレーション値とほぼ一致した。これらの結果から、GA 最適化コイルは非最適化コイルに比べ、測定試料上でやや強く均一な磁場分布が得られたことが示唆される。

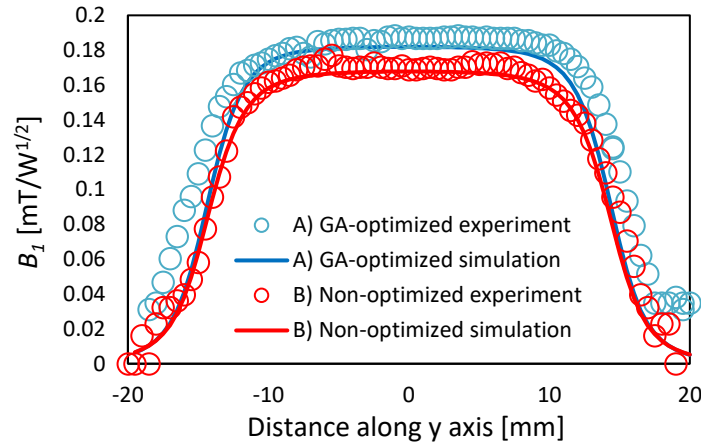


図 3.9 GA 最適化（コイル A：青）と非最適化（コイル B：赤）の y 軸方向の磁場分布

3.6.3 NMR 信号強度

図 3.8 の 2 つのコイルから得られた NMR 信号強度を確認するために、3 次元シミュレーションと実験の 2 つの検証方法を用いた。ノイズに起因する不確実性を低減し、定量的な比較を可能にするために、SNR の代わりに電圧単位の信号強度を用いた[88]。3 次元数値シミュレーション信号強度 (ξ_{sim}) は、特に固体 NMR の場合、結果の精度を高めるために、試料のスピン-スピン緩和時間 (T_2) を考慮し、式 2.12 を用いて電圧単位で計算した。

実験的な自由誘導減衰 (FID) データの滞留時間は $5 \mu s$ で、リングングの影響を避けるために $40 \mu s$ のデッドタイムを設けた。[67,68]に記載されているように、後方線形予測 (BLP) により、FID の最初の 8 データポイントを 0 秒から外挿し、デッドタイム中のデータ損失を補正し、特に固体 NMR の精度を向上させた。FID データに離散フーリエ変換 (DFT) を適用して NMR スペクトルを得た。実験信号強度 (ξ_{exp}) は、トータルパワーゲイン (P_{gain}) と積分-電圧係数 (C) [88] を用いて電圧単位で正弦波形のピーク振幅を計算し、NMR スペクトルの積分によって求めた。 P_{gain} と C の値は事前に測定し、それぞれ $+78.60dB$ と 1.319 であることを確認した。最後に、実験信号強度のピーク振幅を電圧単位で計算すると、式 2.16 になる。

表 3.2 に両基板コイルの 3 次元シミュレーション (ξ_{sim}) と実験 (ξ_{est}) の NMR 信号強度を示す。シミュレーションと実験の最大誤差は 5%以下、平均誤差は 3%以下であり、シミュレーションの信頼性が確認された。その結果、GA により両外側の線電流の分布を最適化することで、信号強度が約 1.1 倍向上することが示された。測定データの信号強度は積算数に比例し、ノイズ成分は積算数の平方根に比例する[36,37]。したがって、SNR は積算数の平方根に比例する。このことから、GA を用いて基板コイルを最適化することで、積算回数または総積算時間を 5/6 倍程度削減しても、同じ SNR を達成することが可能であることが示唆された。

表 3.2 GA 最適化コイル（コイル A）と非最適化コイル（コイル B）の積算当たりの信号強度（単位： μV ）

Coil	ξ_{sim}	ξ_{exp}	ξ_{sim}/ξ_{exp}
A	2.245	2.216	1.013
B	2.091	2.005	1.043
A/B	1.074	1.105	N/A

GA で最適化されたコイル（コイル A）と最適化されていないコイル（コイル B）の実験の NMR スペクトルを、それぞれ破線と実線で表して図 3.10 に示す。

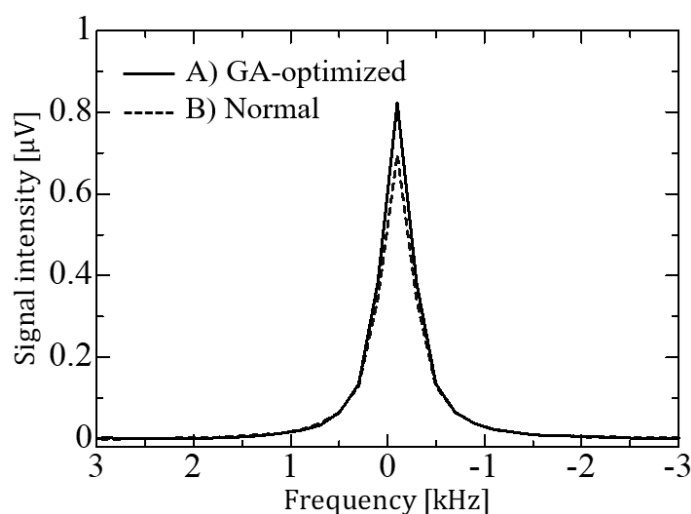


図 3.10 GA で最適化されたコイル A（実線）と最適化されていないコイル B（点線）による積算当たりの測定した NH_4Cl の NMR スペクトル

3.7 3SR による評価

信号対最適化ソレノイド信号比（3SR）[88] は、プローブを統一的に評価するために導入された指標である。通常 0 から 1 の間で、設計された RF コイルの性能評価に役立つ。この指標は、試料量や測定頻度に関係なく比較することができる。3SR は、与えられた試料量と測定周波数に対して信号強度が最大になるように最適化されたソレノイドコイルを使用して、標準化された形状から取得された信号強度に関連付けられる。3SR は式 2.37 で定義される。

$\xi_{i=0}$ は、FID を 0 秒に逆算したターゲット RF コイルからの 1 積算あたりの電圧単位の NMR 信号強度である。 ξ_{opt} は、最適化されたソレノイドコイルからの 1 積算あたりの電圧単位の NMR 信号強度である。 ξ_{opt} は、ターゲットコイルと同じ試料量と測定周波数を用いて、式 2.35 で計算される。

正確に設計された試料量は $198 \mu\text{L}$ 、測定周波数は 36.11765 MHz で、 ξ_{opt} は $20.43 \mu\text{V}$ となった。この値は、 $\omega_0 = 2.269 \times 10^8 \text{ rad/s}$, $M_0 = 6.852 \times 10^{-5} \text{ A/m}$, $\delta = 1.134 \times 10^5 \text{ m}$, $D_I = 5.246 \times 10^{-3} \text{ m}$, $W_{d,opt} = 2.555 \times 10^{-4} \text{ m}$ をパラメータとして式 2.35 用いて求めた。表 2 に示すように、3SR はシミ

ュレーションと実験の両方で包括的な評価指標として機能する。片側開放型 NMR システム用基板コイルの性能は、3SR を用いて評価することができる。その結果、最適化されたソレノイドコイルと比較して、基板コイルの信号強度は約 1/10 であることが示された。さらに、3SR では、他の研究グループが設計した RF コイルとの性能比較も可能である。

表 3.3 基板 RF コイルからの信号強度と 3SR

Coil	$\xi_{t=0}$	ξ_{opt}	3SR
<i>Simulation</i>			
A	2.245	20.43	0.110
B	2.091	20.43	0.102
<i>Experiment</i>			
A	2.216	20.43	0.108
B	2.005	20.43	0.098

3.8 応用例の検討

本章では、一次元 (1D) x 軸に沿って $\pm y$ 方向 ($\updownarrow$) に配置された直線状線電流のような単純な測定条件下で、信号強度が最大になるように基板コイル形状を最適化した。しかし、この結果は、シングルサイド NMR システムで使用される基板コイルの性能を改善することができる[24–27]。

線電流リストの線電流分布を工夫することで、様々な RF コイル形状を調べることができる。例えば、可変ピッチのソレノイドコイルの場合、円形ワイヤを小さな直線線電流で形成し、その線電流群を遺伝的操作で 1 つの線電流として扱うことができる。このように試料の形状に合わせて円形ワイヤの本数とピッチを調べることができる。

この線電流リストに基づくシミュレーション手法は、 xy 平面や xyz 空間のような 2D 平面や 3D 空間内の線電流を高精度に最適化しようとすると、限界や課題に直面する。実際、2 次元での線電流の検討は、 xy 平面全体にわたって 2 方向 ($\leftrightarrow\updownarrow$) または 3 方向 ($\updownarrow\swarrow\searrow$) に配向した短い直線線電流を配置することで行うことができる。しかし、このアプローチでは、線電流に多数の線電流が要求されるため、大域的な最大値に到達するのに必要なシミュレーション時間が膨大になる。この問題は今後の研究で解決される予定である。

このシミュレーションのさらなる利点は、実際の NMR 測定に関連するパラメータを考慮できることである。NMR 信号強度を計算する際、静磁場、RF パルスパワー、 T_1 または T_2 の値などの要素が考慮される。その結果、不均一な静磁場や短い T_1 または T_2 試料のような異常な測定条件にも対応できる。

さらに、適合関数を信号強度から 3SR に変更することで、試料の形状と RF コイルの形状の両方を同時に最適化することができる。試料の形状を自由に選択できる場合や、特定の RF コイル形状が必要な場合、この方法は非常に有益である。このような状況は、送信コイルと受信コイルを別々に使用するアプリケーションや、複数のコイルを使用するアプリケーション[90,91]、MRI のアレイコイルなどで起こり得る。

3.9 まとめ

様々なアプリケーションや測定条件に対して、信号強度や 3SR を最大化する RF コイルの形状を最適化するために、GA アルゴリズムを用いたシミュレーション手法を導入した。このシミュレーションは、GA アルゴリズムにおいて、線電流の組み合わせを個体とし、信号強度を適合度関数とする概念を採用することにより実現した。遺伝的演算に用いる 2 進数ビットの 1/0 に相当する線電流リストの線電流のオン/オフ状態を変化させることで、線電流の組み合わせで生成される RF コイルの形状を変形させた。このシミュレーションにより、信号強度や 3SR が最大となる線電流の組み合わせを遺伝的演算により検討することが可能となった。

静磁場に垂直な面を持つ基板コイルを適用した場合のシミュレーションを行った。GA により、異なる円筒試料径に対する線電流の組み合わせが自動的に決定された。最適化されていない基板コイルと GA で最適化された基板コイルの比較実験では、信号強度が約 1.1 倍向上した。この結果は、同じ試料で同じ SNR を維持しながら、積算回数または積算時間を約 5/6 倍短縮できる可能性を示唆している。この結果は、片側開放型 NMR システムのアプリケーションで使用される基板 RF コイルの性能向上の可能性を示している。

このシミュレーション手法の最初の適用では、1 次元軸上に配置された直線状の線電流の組み合わせのみが考慮された。しかし、遺伝的演算において線電流群を 1 つの線電流として扱えば、可変ピッチソレノイドコイルのようなより複雑な RF コイル形状を表現することができる。今後の応用としては、2 次元平面上や 3 次元空間上に相当する線電流の組み合わせの検討や、送受信分離コイルを含む複数の RF コイルの検討を行う。具体的には、次の章では具体的には、高 Q 値を持つ HTS 基板受信コイルと一緒に使用する、送信コイルを GA で最適化設計する。

第4章 高温超電導基板受信 RF コイルによる性能向上

4.1 はじめに

NMR の測定感度を大幅に向上するために、極低温下で電気抵抗が非常に小さい高温超電導 (HTS) 受信 RF コイルが利用できる NMR プロブ構造を考案した。論理的には RF コイルの材質として通常用いられている銅から HTS に変更することで高周波抵抗が約 $1/100$ になり、測定感度は約 10 倍、測定時間としては約 $1/100$ になる。しかし、一般的な RF コイルは、送受信コイルが一体化されており、送受信コイルともに HTS とすると、送信時の大電力で HTS コイルが焼損するリスクがある。そこで送受信コイルを分離し、送信コイルは銅、受信コイルは HTS にするプロブ構造を考案した。現状の技術では、ソレノイドのように湾曲した RF コイルを高性能 (高 Q 値) の HTS を使って仕上げるのが現状の技術では困難なため、HTS 受信コイルを基板型とした。基板型 HTS 受信コイルから得られる信号強度を大きくするため、測定試料を受信コイルの両側に配置する構造とし、受信コイルと測定試料の配置に対してより大きな信号強度を得ることができる送信コイル形状を GA で最適化設計している。設計された HTS コイルと同形状の銅受信コイルを用いて、送受信分離コイルの性能をシミュレーションおよび実験によって確認している。得られた結果から、HTS 受信コイルを用いた場合、NMR 測定に使用される一般的な Houtt ソレノイドコイルに比べてどの程度で性能向上できるのか 3SR を用いて検討した。

4.2 NMR 測定感度の向上

NMR は測定原理上、測定感度が低いため、測定感度の向上は NMR 業界において長い間大きな課題となっている。測定感度の指標の一つである SNR を向上させるために、使用されている高度な NMR 技術は、動的核偏極法 (Dynamic nuclear polarization method : DNP) [92,93] と極低温 NMR プロブの 2 つである。DNP は電子の偏極 (磁化) を原子核の磁化に移すことで、NMR 信号を増強する方法である。極低温 NMR プロブは RF コイルとプリアンプの両方を超低温に冷却したもので、RF コイルと電気回路の熱雑音による抵抗を低下させ、式 1.7 に示すように試料温度を下げて有効な磁化を増加させる方法である。

また、上記の方法と並んで、RF コイルの線材の銅から極低温下で電気抵抗が非常に小さい高温超電導 (HTS) に変更することで、さらに RF コイルの電気抵抗を低下させる方法もある [94,95]。本章はこの方法に着目している。

4.2.1 信号強度と Q 値の関係

NMR 測定感度の指標の一つである信号強度 (ξ) と Q 値 (Q) の関係を簡単に説明する。信号強度は式 2.12 に示すように RF コイルの Q 値の平方根に比例し、Q 値は式 2.5 に示すように RF コイルの電気抵抗 (R_{coil}) 以外を除けば、信号強度は以下の式に簡略化できる。

$$\xi \propto \sqrt{Q} \propto \sqrt{\frac{1}{R_{coil}}} \quad (4.1)$$

上記の式より、RF コイルを極低温で冷却して、NMR 測定感度を向上させるというアイデアは、古くから存在している[18]。揺動散逸定理（fluctuation-dissipation theorem：FDT）によれば、線形な散逸性媒体によって生成されるノイズスペクトル密度は、その温度と消費電力の両方に比例する。したがって、コイルの抵抗が温度が下がるにつれて低下することで、コイルノイズは劇的に減少することが期待される。初期のコンセプトの証明は、それぞれ液体ヘリウムを使用して 4.2 K で冷却された銅コイルと、液体窒素を使用して 77 K で冷却された銅コイルによって確立された。これにより、 ^{13}C の高分解能分光法 [16] と低磁場の臨床 MRI [96] において測定感度が向上できた。その後は、高温超伝導（HTS）による高 Q 値の RF コイルが利用され、NMR の測定感度を大幅に向上する実験が初めて実証された[95]。

ただし、Q 値は式 2.5 に示すように試料温度やコイルへのその他の抵抗と等価抵抗の影響があるため、最終的には試料からのノイズが感度向上を制限することになる[51]。そのため、NMR では感度が大幅に向上したと報告されていたが、MRI では人体によって引き起こされる大きなノイズのため、その利点は比較的控えめであった。

4.2.2 HTS を用いた RF コイルの特徴

現在の技術では、高温超伝導（HTS）による高 Q 値の RF コイルは基板状にしか製作できず、またコイルパターンに直接ハンダ付けすることができない。そのため、NMR 測定に使用する HTS の RF コイルは基板状であり、カップリングコイルによる相互誘導を利用し、NMR 信号を間接的に受信する[33,34,97,98]。カップリングコイルは、対象の RF コイルと磁気的に結合したコイルであり、対象の RF コイルに発生する電気信号を電磁誘導によって間接的に受信する役割を果たす。このコイルは時にピックアップコイルとも呼ばれる。この手法を採用すると、受信できる周波数は HTSRF コイルの自己共振周波数に限定されるため、広幅化した NMR 信号を測定するには静磁場が可変できる磁場掃引型超伝導磁石[40,99]が必要である（1.5 節で説明した横問題対策用）。具体的には、従来の NMR 測定は試料に対して、図 4.1 の青破線に示すように超伝導磁石が作る静磁場 B_0 が固定であり、縦軸の共振周波数を RF コイルと共振回路で調整する。一方、HTS 基板 RF コイルを使用する場合は、赤破線に示すように、共振周波数が固定であり、横軸の外部静磁場 B_0 がを磁場掃引型超伝導磁石で調整する。

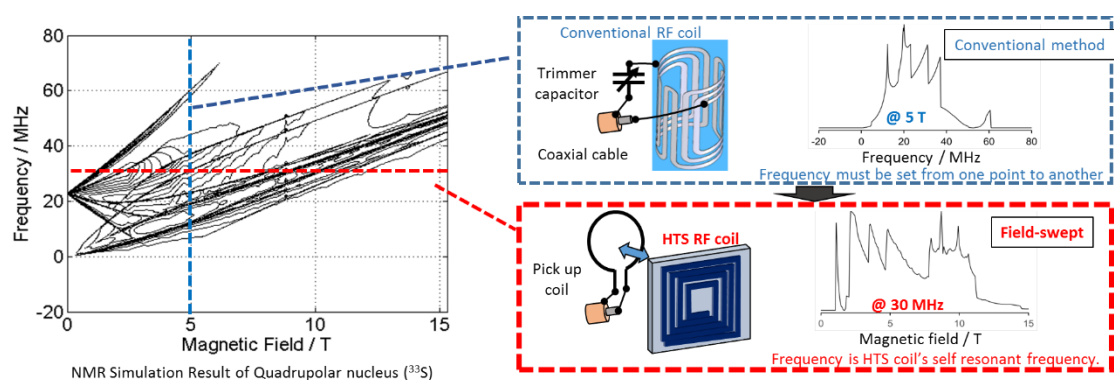


図 4.1 広幅化した NMR 信号の測定法

4.2.3 HTS を用いた RF コイルの開発

これまで行ってきた HTS による RF コイルの開発について説明する（図 4.2）。まず、HTS の高 Q 値の性能を保つために、サファイア基板上に成膜した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 薄膜にパターンを形成して製作する方法を採用した。最初のプランは基板 HTS コイル一枚で送受信し、NMR 測定を行った[100]。実験で HTS による SNR 向上が確認できたが、大電力による焼損と励起パルスの残余であるリングング課題があるため、送信部と受信分を分離した。次のプランでは基板 HTS 受信コイルを 2 枚と基板銅送信コイル 2 枚を使用し、NMR 測定を行った。ただし、この配置による 3SR が低く、実験で送受信分離の度合いを表すアイソレーションがうまくコントロールできず、HTS による SNR 向上が確認でなかった。そのため、基板 HTS 受信コイルを 1 枚にし、そう送信コイルは基板状ではなく、GA で自由に線電流の組み合わせを最適化した。

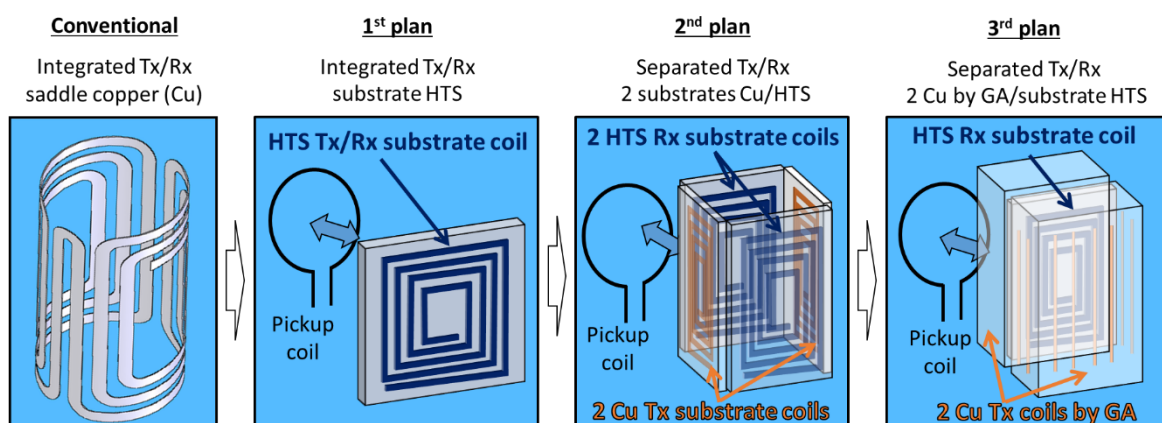


図 4.2 HTS による RF コイルの開発 (Transmitting : Tx/Receiving : Rx)

4.3 HTS 基板 RF コイル一枚による送受信の検討

まず、HTS 基板 RF コイルによる性能向上を確認するために、基板一枚で送受信する NMR 測定を行った。

4.3.1 NMR 測定実験

本節で使用された HTS 基板コイルと比較用の銅基板コイル、NMR プローブ、実験装置について説明する（図 4.3）。HTS コイルを作製するために、文献[101-103]に引用されているような確立された手順に従った。具体的には、Ceraco GmbH から提供された 25×25 mm の CeO₂ バッファー付きサファイア基板上に成膜した YBCO 薄膜を利用した。コイルのパターンは、レーザーフォトリソグラフィと Ar イオンビームエッチングを使用して作成された。自作の NMR プローブ（図 4.4）には、25 mm×25 mm×1.5 mm のサファイア板に 18 mm×18 mm の HTS コイルまたは銅コイルを取り付けることができ、このプローブはクライオジェンフリークライオスタットに挿入された。プローブの直径は 32mm で、ヘリウムガスを充填することができる。NMR プローブのジップカーブは、Agilent Technologies FieldFox RF アナライザー N9913A を使用して Q 値を取得した。HTS コイルと銅コイルの固定された共振周波数は、それぞれ 38.525 MHz と 30.398 MHz であった。また、T が 9 K のときの HTS コイルと銅コイルの Q 値は、それぞれ 16125 と 448 であった。

測定試料のポリクリスタルの臭化カリウム (KBr) は、Wako Pure Chemical から購入し、追加の精製なしに使用された。約 1.20 グラムの KBr を、20 mm×13 mm×6 mm のポリテトラフルオロエチレンケースに詰めた。

銅基板コイル、銅ソレノイドコイル、HTS コイルによる NMR 測定結果の SNR は 28、49、186 となった。NMR スペクトルの半値幅（Full Width at Half Maximum : FWHM）は 20ppm であり、大きな四極子相互作用によって広がった固体 NMR スペクトルを記録・解析するのに十分な値であった。同じ実験条件下での銅基板コイルの結果と比較し、SNR で 6.6 の改善が得られ、蓄積時間を 1/44 に短縮できる可能性が示された。この HTS コイルは、四極子核の固体 NMR 実験の磁場掃引型と組み合わせることが示唆された。

なお、これらの実験は高知大の山田先生及び理化学研究所の高橋研究員と共同で行い、こちらが HTS と同じ形状の比較用銅基板 RF コイルを設計製作した。

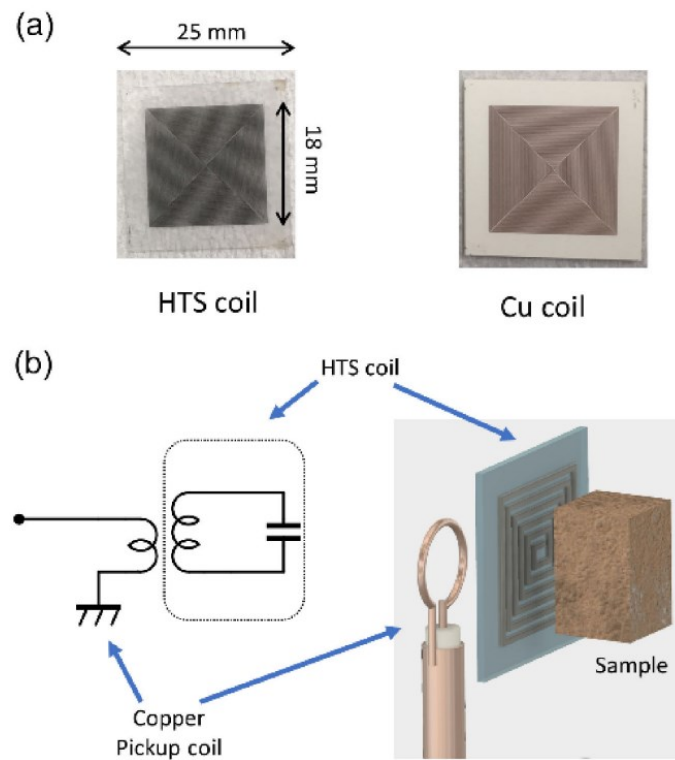


図 4.3 (a) HTS コイル (左) と銅コイル (右)、 (b) HTS コイルの回路図[100]

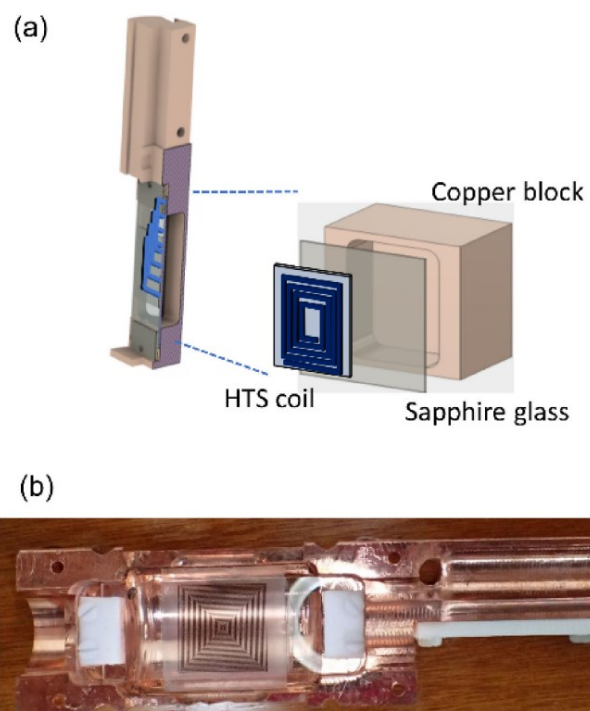


図 4.4 (a) NMR プロブの断面の模式図、 (b) プロブの写真[100]

4.3.2 HTS 基板 RF コイル一枚配置構造の課題

作製した基板 HTS コイル一枚で送受信を行う場合は、SNR の飛躍的な向上が確認できたが、実用化するには 2 つの課題の大電力による焼損とリンギングする課題がある。

超電導状態の HTS に直流を流すときは抵抗がゼロであるが、交流を流すと図 4.5 のように表面抵抗が発生する[104]。送信時に使用する励起パルスパワーが通常数百ワットあるため、大電力による熱で HTS が焼損し、焼き切れる恐れがある。実際の基板 HTS RF コイルで送受信一体で励起パルスパワーの約 24 W で HTS の一部が焼き切れてしまい、狙った共振周波数に使用できなくなった。

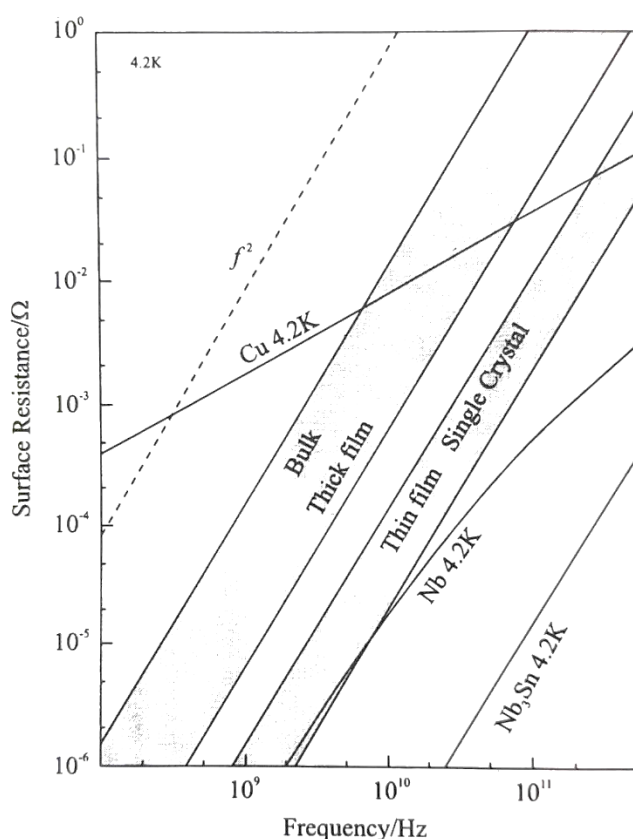


図 4.5 4.2K の YBCO と他の材料の表面抵抗[104]

また、一つの RF コイルで送受信する場合は送信モードでパルスを励起した後に、受信モードに切れ変えるときに励起パルスによる残余（リンギング）が発生するため、最初の NMR 測定を隠蔽することがある。基本的にはリンギングが収束するまでの時間 (T_R) は Q 値に比例するため、高 Q 値の HTS コイルで送受信すると、NMR 信号の FID の先頭が使用できない恐れがある。

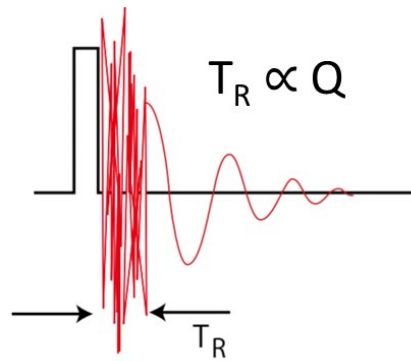


図 4.6 リンキングが収束するまでの時間 (T_R) と Q 値[14]

以上の理由により、送信部と受信部を分離し、受信部を HTS 基板に送信部は銅コイルにする構造を考案した。

4.4 HTS 基板受信コイル二枚と銅基板送信コイル二枚の検討

最初の送受信分離コイルの構造は二枚の HTS 基板受信コイルと二枚の銅基板送信コイルを想定し、設計製作した。

4.4.1 シミュレーションによる検討

NMR プローブには、二枚の $14\text{ mm} \times 18\text{ mm}$ の HTS 基板受信コイルと二枚の $8\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 銅基板送信コイルと真ん中に配置する測定試料を想定し、図 4.7 に示す。この配置を開発した信号強度計算シミュレーションで 3SR を計算した。3SR の結果は 0.132 となった。ただし、基板コイルの Q 値は簡単に計算できないため、送受信基板の両方の Q 値を 100 と仮定した。

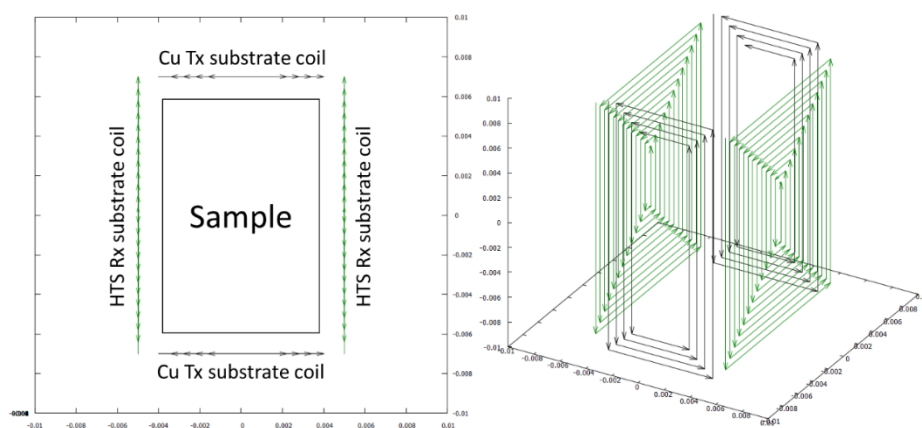


図 4.7 二枚の HTS 基板受信コイルと二枚の銅基板送信コイル

4.4.2 極低温 NMR プローブ

二枚の HTS コイルを冷却しながら、NMR 測定ができるように、専用の NMR プローブを作製した。プローブは 3DCAD の Fusion360 で設計し、熱伝導が高い無酸素銅（図 4.8）を加工し、専用のプローブを製作した。設計したプローブ、例として一枚の基板受信コイル、位置調整台、基板送信コイルは図 4.9 に示す。HTS 基板を熱伝導で冷却するために、加工した銅プローブと HTS 基板の間にサファイア基板を挟んだ。

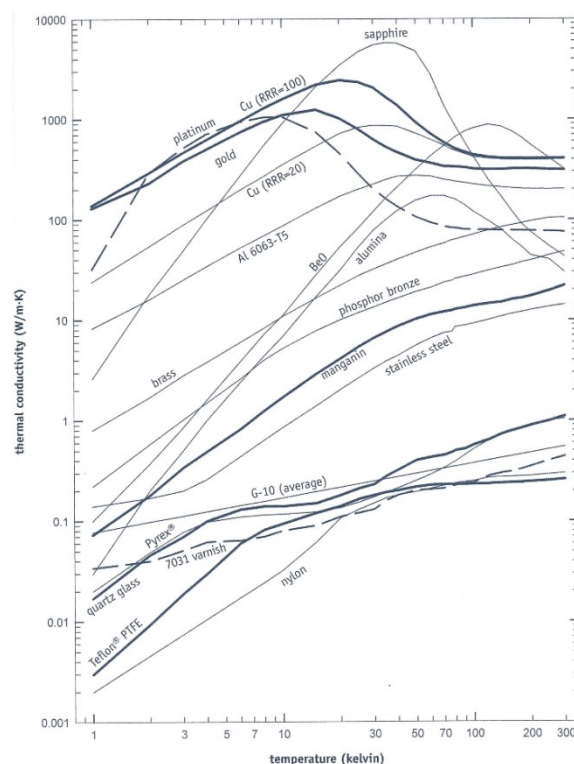


図 4.8 各材料の熱伝導率と温度の特性[105]

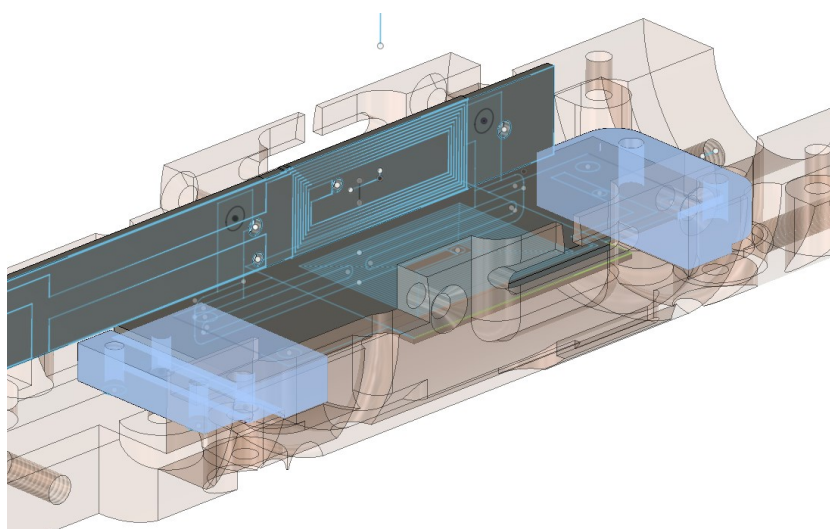


図 4.9 設計した NMR プローブ

送信部ではチューニングマッチングコンデンサで共振数周波数とマッチングの量を調整できるが、受信部では周波数は受信コイルのパターン形状で決まり、マッチングの量はカップリングコイルのパターンと位置関係で決まるため、カップリングコイルを安定に上下できるガイド（移動範囲約 16 mm）を設計した。

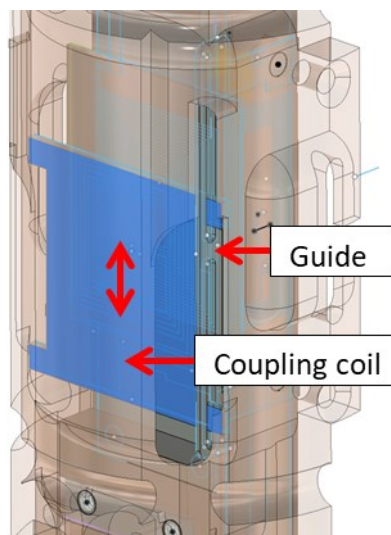


図 4.10 カップリングコイルの上下構造

受信コイルとカップリングコイルのマッチングの量は簡単にシミュレーションできないため、カップリングコイルのパターンはいくつか設計製作し、実際にネットワークアナライザーで周波数特性を調べてパターンを決定する。基本的にはピックアップコイルのパターンの巻き数が多いほど離れている受信コイルとカップリングできる。しかし、カップリング量が大きすぎるとマッチング量が大きすぎて同軸ケーブルの 50Ω にマッチングが合わなくなってしまうので程ほどいいパターンを実測による最適なパターン探すのは重要である。そこで、室温の受信コイルと極低温の HTS 受信コイルを両方対応できるカップリングコイルを設計製作した（図 4.11）。リンキング対策のためにチップコンデンサとダイオードがカップリングコイルに必要なのでハンダ用の銅の島を設計した。ただし、実際の測定ではそれらの素子を入れると周波数特性が簡単に見られない。

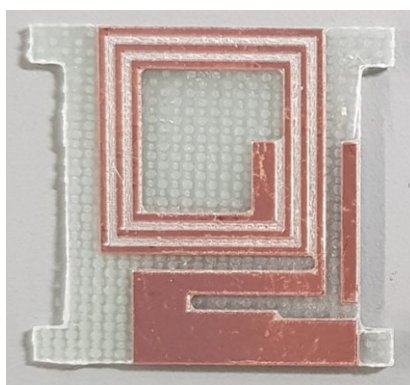


図 4.11 製作したカップリングコイル

HTS コイルと比較するために、HTS コイルと同サイズの銅受信コイルも製作した。上記では受信部の周波数は受信コイルのパターンで決まると説明したが、正確には HTS コイルでない比較用の銅基板受信コイルの場合は緑色のチップトリマコンデンサで周波数を調整できるように工夫した。送受信コイルがお互い電場的磁場的に相殺されるように、トリマチップコンデンサが対象の位置にある銅受信コイルを設計製作した（図 4.12）。この銅受信コイルをうまく配置できれば -40 dB 以上のアイソレーション（S21）が実現できる。ただし、磁場が相殺しない配置であればアイソレーション（S21）が約 -10 dB に落ちることがある。

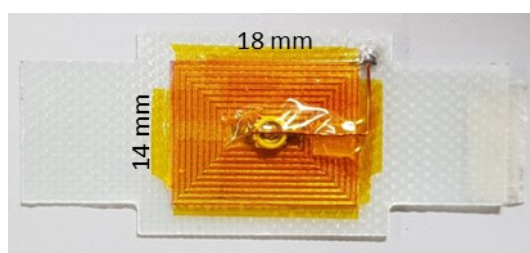


図 4.12 周波数可変可能な銅基板受信コイル

4.4.3 アイソレーション

アイソレーション（S21）とは、2つのポートを持つ回路において、1つのポート（送信コイル）から入力された信号が、もう1つのポート（受信コイル）の出力される電力割合を表す数値である。アイソレーションは、dB で表され、値が大きいほど、2つのポート間の信号の干渉が小さいことを示す。アイソレーションが-40dB（ 10^{-4} 倍）以上あれば、実用上は2つのポート間の信号の干渉はほとんどないとみなすことができる。本章のアイソレーションが送信コイルから受信コイルへの漏洩を意味する。

アイソレーションは以下の式で計算できる。

$$Isolation = \frac{K_{TxRx}^2}{4} Q_{Rx} Q_{Tx} \quad (4.2)$$

K_{TxRx} は送信コイルと受信コイルとの間の結合係数であり、 Q_{Rx} は磁気結合状態の受信コイルの Q 値であり、 Q_{Tx} は磁気結合状態の送信コイルの Q 値である。磁気結合状態の受信コイルに流れる電流（ I_{Rx} ）は以下の式で計算できる。

$$I_{Rx} = K_{TxRx} Q_{Rx} \sqrt{\frac{P Q_{Tx}}{\omega L_{Rx}}} \quad (4.3)$$

上式により、高 Q 値の HTS 基板コイルを使用する場合はアイソレーションの値が高くなる傾向があるため、 K_{TxRx} を最小限にすることが非常に重要である。 K_{TxRx} は開発した電磁界シミュレーションで計算でき、シミュレーション上の K_{TxRx} を最小限にするコイルの位置を調べることができるが、実際はその正確な位置を再現するのが簡単ではないことがある。

測定試料が NH_4Cl を使用した送受信分離コイルを組み込んだ極低温プローブの室温状態の周波数特性の実測と回路シミュレーションの結果は図 4.13 に示す。この結果により、送信コイルと受信コイルの位置関係を正確に調整することができれば、高い S_{21} の -50dB が実現できることを実証した。

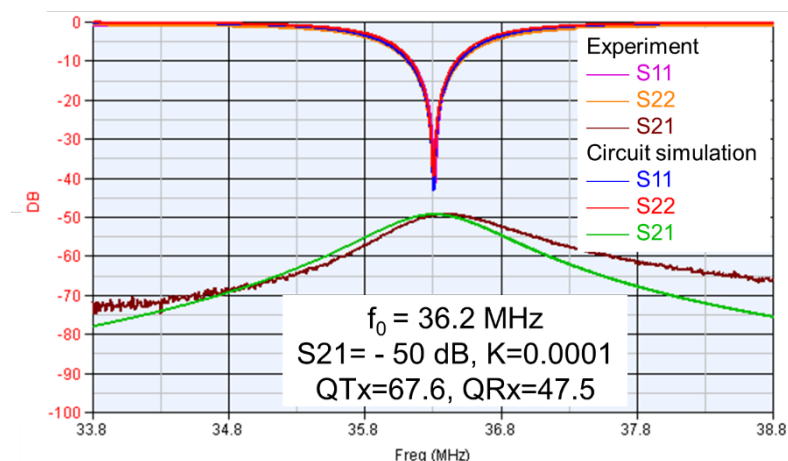


図 4.13 室温状態の極低温プローブの周波数特性

4.4.4 NMR 測定実験

磁場掃引磁石を用いた NMR 測定について説明する。使用した NIKI GLASS の磁場掃引超電導磁石の磁場可変範囲は約 0 ～ 8 T であり、典型的な磁場固定の NMR 磁石と異なる。最初から低磁場かつ性能があまり良くない銅－銅クロスコイルで測定が困難な四極核子の硫黄 (^{33}S) を測定するのは信号が出ない可能性が高いため、低磁場で共鳴周波数が ^{33}S と同じくらいの酸化インジウム In_2O_3 (^{115}In) を測定試料にした。

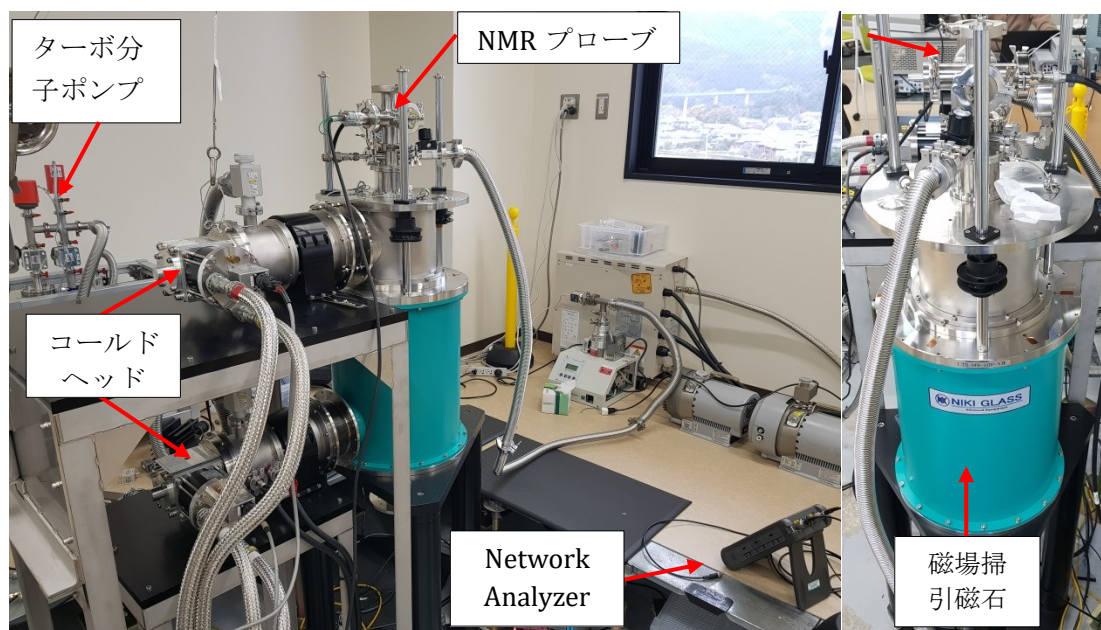


図 4.14 磁場掃引超電導磁石

極低温で実験を行うときに測定試料の温度をコントロールするには以下の図 4.15 のような温調機構を開発した。理想は試料ケースの周りが真空中で、ケースの中は熱伝導性のいいアルミナー基板を介して先端にあるヒーター抵抗で加熱して温調する。試料ケースを密封するためにエポキシで蓋を固めた。

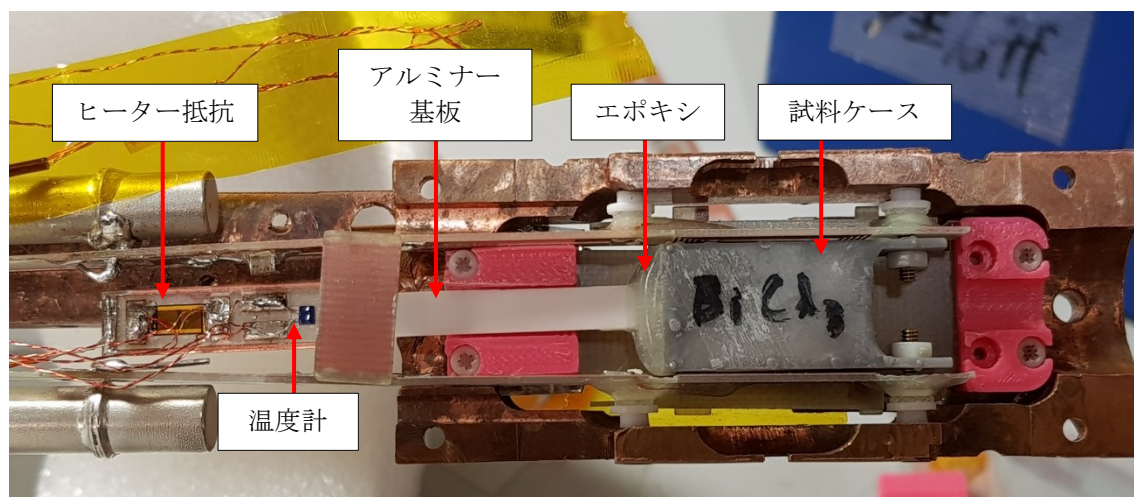


図 4.15 温調機構

ただし、実際の測定ではヒーター抵抗と温度計の配線がノイズ原になるので、その部分シールドするため、ノイズ対策として図 4.16 のように真鍮パイプでカバーした。

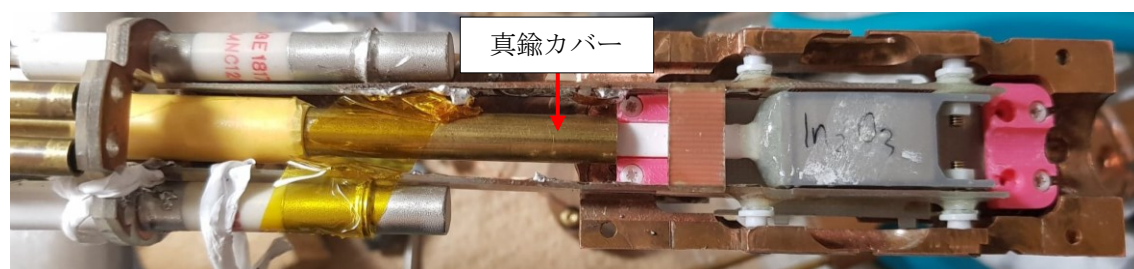


図 4.16 真鍮パイプカバー

また、理想では極低温実験を行うときは真空状態でやるので熱伝導による熱浸入がないが、輻射による熱浸入があるため、それを抑えるのに図 4.17 のようにプローブの間に銅箔基板で作ったバッフル板を数枚入れた。

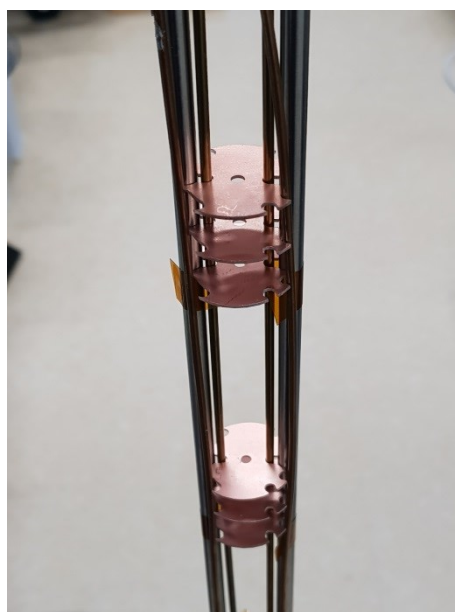


図 4.17 バッフル板

測定装置周りの簡単な概略図を図 4.18 に示す。

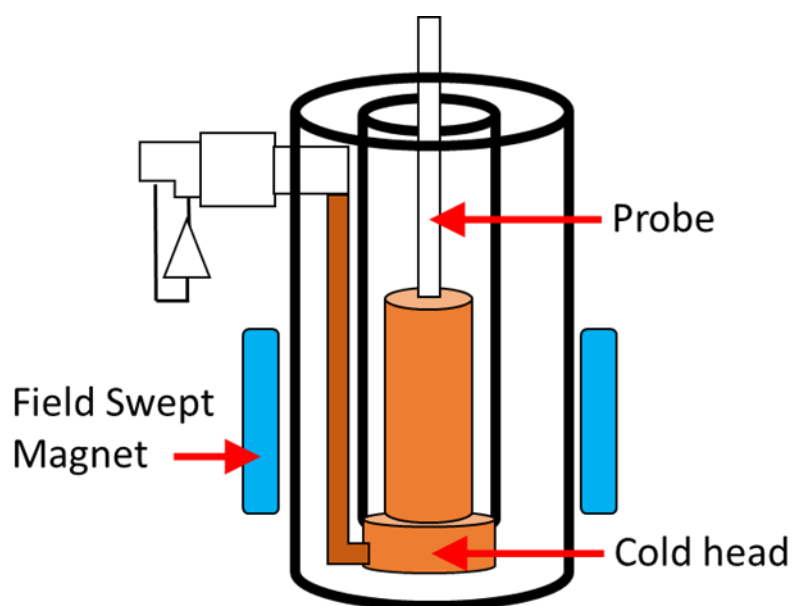


図 4.18 測定装置周りの概略図

製作した HTS コイルは 3 枚あるが、1 枚目は性能が劣化してしまい、 Q 値が数百くらいしかなかった。2 枚目は実測の周波数が設計上の約 40 MHz から約 50 MHz に変化したため、使用できなかった。そのため、残りの 3 枚目の HTS コイルだけ使用できた。HTS コイルをサファイア基板に固定するときはサイトップ[106]というフッ素コーティング剤を使用した。また、HTS の位

置を固定するために、のような 3D プリンタで作った型にはめ、この状態で電気炉に入れて約 100℃でサイトップを乾かせて固定した。

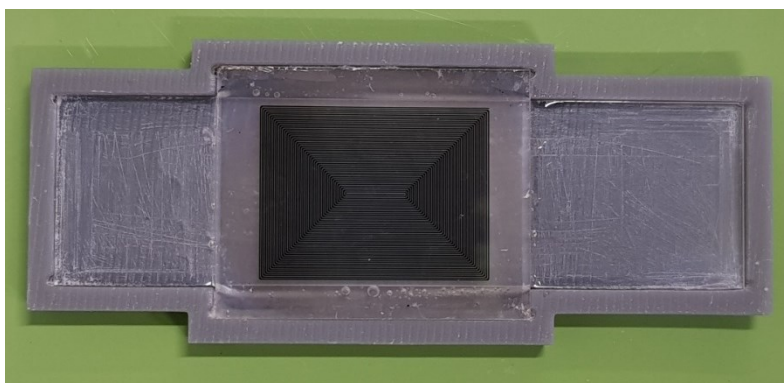


図 4.19 サファイア基板に固定した HTS コイル

実験では 1 枚目の HTS コイルをプローブに組み立てたが、送信コイルに 24W の励起パワーを入れると、HTS コイルが焼き切れて一度の測定で終了した。そこで、3 枚目の HTS コイルを使用することになったが、サイトップで固めたときに、図 4.20 に示すように HTS の表面に汚してしまった。当初は銅ブロックを介して熱伝導で冷却したが、温度が約 80 K しか下がらなかった。そのため、ヘリウムガスを入れてガス冷却を行い、プローブ内の温度を 20 K まで冷却した。

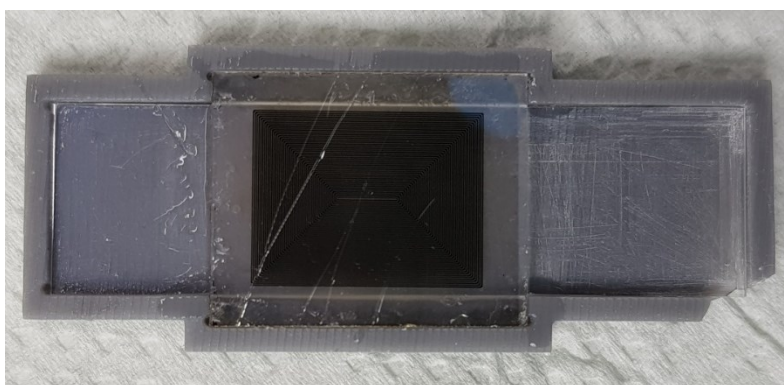


図 4.20 表面にサイトップで汚してしまった 3 枚目の HTS コイル

プローブを組み立てた状態の周波数特性は図 4.21 に示す。QTx は送信コイルの Q 値、QRx は受信送信コイルの Q 値ある。図 4.21 からわかるように、アイソレーション (S21) が非常に低く (-5.62 dB)、HTS コイルが銅送信コイルとカップリングして Q 値が損している状態と言える。HTS 基板コイルのわずかな位置のずれによって、送信コイルから多くの電力が受信コイルへ漏れ

たのため、Tx/Rx のアイソレーションが低い結果に繋がった。図 4.21 に示すアイソレーションと式 4.2 に示す Q 値の関係から、 Q 値が大きいほど、アイソレーションは悪くなる。

この状態で送信コイルに約 0.3 W のパワーを入れるだけで、HTS の共振周波数が図 4.22 のようにシフトした。図 4.22 に示す結果により周波数が 35.75 MHz にシフトしたため、周波数を 46.30 MHz にチューニングした送信コイルが対応できなくなり、NMR 測定ができなかった。

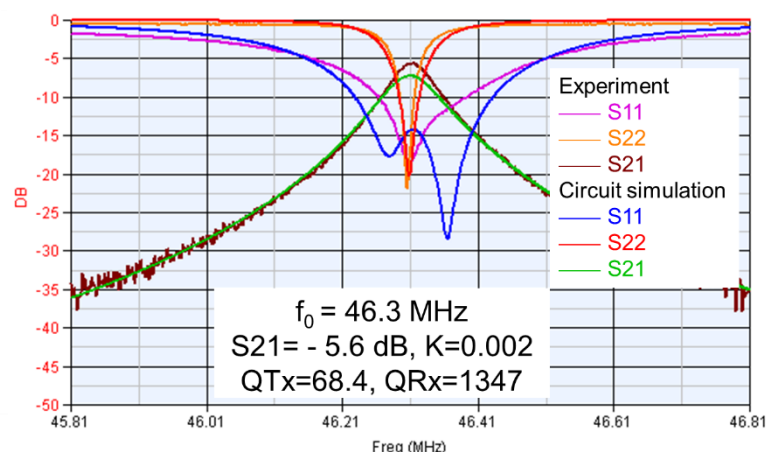


図 4.21 銅-HTS クロスコイルの周波数特性（磁場掃引磁石内 20 K）

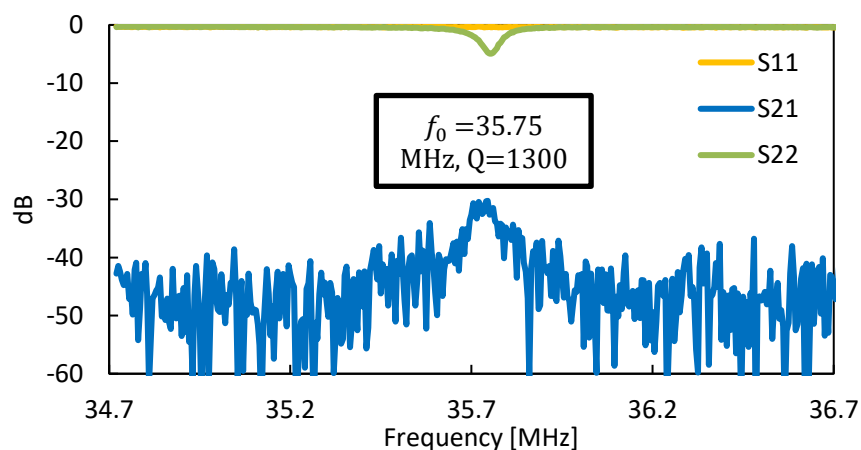


図 4.22 パワーを入れた後の HTS 周波数シフト

送受信分離コイルにおいて、 Q 値が非常に高い HTS コイルへの漏洩電力を低減するために、Tx/Rx 間の結合係数を非常に低くする必要がある。Tx から 24W のパルス電力を入力し、HTS 基板コイルを焼損させた場合、推定される焼損時の電流は式 4.3 により 1.47 A である（HTS の線幅が 100 μm ）。

4.4.5 HTS 基板 RF コイル二枚の配置構造の課題

この配置構造の課題は 2 つほどある。一つ目は理想では完全に同じ二枚の HTS が必要であるが、現実的には性能特に共振周波数が全く同じ HTS コイルを製作すること難しいため、送受信コイルの磁場相殺が非現実となり、高いアイソレーションが実現できない。二つ目はシミュレーションによる 3SR の値が 0.132 であり、仮に HTS を用いた NMR 測定ができていても効率が低く、標準化した最適ソレノイドに比べるとそこまで差がない恐れがある。そのため、HTS 基板コイルを一枚にし、送受信コイルを GA で最適化することで以上の二つの課題を解決する。

4.5 HTS 基板受信コイル一枚と GA による銅送信コイルの検討

4.5.1 シミュレーションによる HTS 基板受信コイル枚数の検討

HTS が二枚で試料を真ん中に配置するより、一枚で両側に配置した方が効率がいいのではないかと考え、その配置を確認するために、 B_1 ratio 設定の概念を導入し、3SR 評価を用いて検討した。 B_1 ratio 設定は RF コイルが作る最大の B_1 にある係数の B_1 ratio をかけたときにできた値に対して、その値以下に対応する試料の空間を除外する設定である。 B_1 ratio が 0~1 の数値であり、 B_1 ratio が大きいほど、除外する試料も大きくなる。

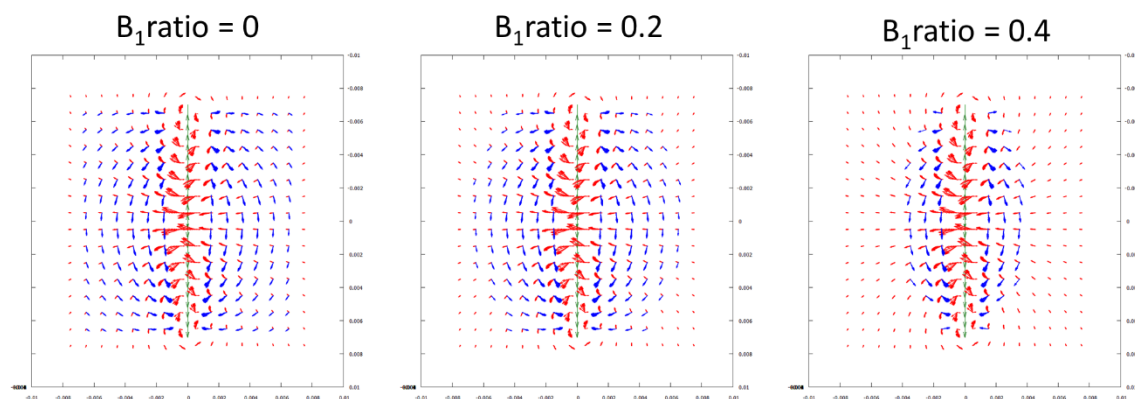


図 4.23 B_1 ratio と除外する試料空間

14 mm × 18 mm の基板受信が二枚と一枚で送受信一体で行うときの信号強度を計算し、3SR を算出した。その結果は図 4.24 に示し、二枚より一枚のほうが効率よく信号が取得でき、 B_1 ratio が 0.3~0.4 の間に最適値があると確認できた。

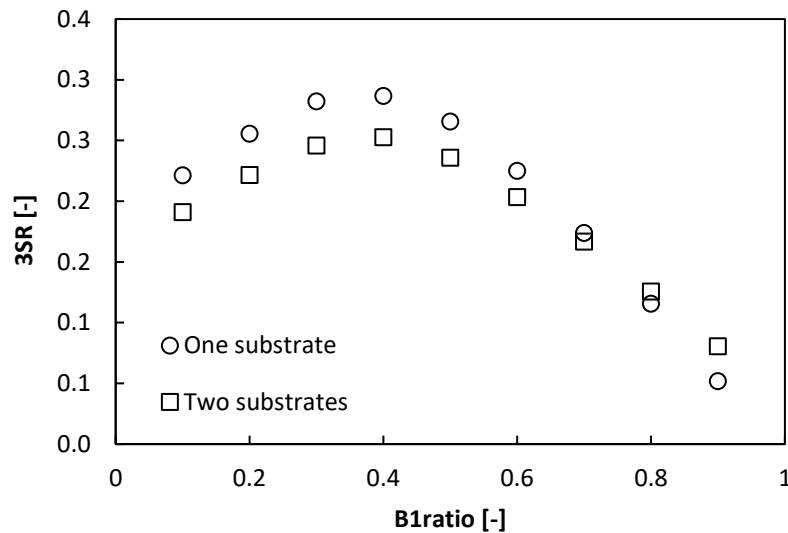


図 4.24 基板受信が二枚と一枚による B1ratio と 3SR の関係

4.5.2 GA による試料空間の最適化設計

一枚の基板受信コイルと一緒に使用する送信コイルと試料の形状を決定するために、GA を用いて最適化設計した。そのため、GA で試料空間の選択とコイル形状の最適化の 2 つのシミュレーションを行った。

1. 試料空間の選択

シミュレーションの初期状態と GA 結果は図 4.25 に示す。初期状態では基板受信コイルを XZ 面に配置し、試料を基板受信コイルからギャップ 1 mm で XY 面の両側の 2 次元平面に配置し、送信コイルの形状を決める上下線電流は Z 方向の 20 mm の直線を XY 面に配置する。基板受信コイルへ核スピンを同じ方向に倒すかつ漏れ磁場を削減し、アイソレーションを向上するために線電流の配置は YZ 面对称かつ XZ 面反対称と設定した。試料空間の最適化の場合、遺伝子に相当するのは上下線電流と試料あり/なし状態である。具体的には 2 進数ビットの組み合わせが 00 のときに指定したメッシュに試料ありで線電流なし、01 のときに試料なしで線電流が上向き（電流の流れが下から上に）、10 のときに試料なしで線電流が下向き（電流の流れが上から下に）、11 のときに試料なしで線電流が両向き存在し相殺されるため無しとなる。上下線電流全体の組み合わせは個体と呼ぶ。初期状態は全空間にメッシュサイズ 1 mm×1 mm×1 mm に上下線電流が配置され、GA の 1 世代目は各個体のビットの組み合わせ言い換えれば試料と線電流がランダム状態になる。この状態の線電流の組み合わせが作る磁場とインダクタンスを計算し、ブロッホ方程式に基づいてパルス長の変化に伴う試料のスピンの倒れ角を 90 度パルス長のときまで計算する。XZ 面の基板受信コイルが受信できる最大時の NMR 信号を計算し、同試料量時の対ソレノイド信号強度を計算した。要するに、この一連の計算は適応度関数であり、引数が上下線電流と試料あり/なし状態（個体）で適応度は対ソレノイド信号強度である。ただし、一世代当たりに個体の数は 100 とした。次に、対ソレノイド信号強度の大きい順で個体を並び、優秀な個体だ

けを次の世代に進化させる。進化させる過程では個体の交叉・突然変異・そのままの操作を繰り返す。世代が進化するにつれて対ソレノイド信号強度をより強くする試料と線電流の組み合わせが生き残り、やがて対ソレノイド信号強度が極大値に収束する。結果的に無数の組み合わせ

(2^{162}) から効率よく最適な組み合わせを調べることができた。図 4.25 (右) を見ると試料が基板受信コイルの両側の中央部のどの空間あたりが最大の対ソレノイド信号強度をもたらすのかが調べられた。

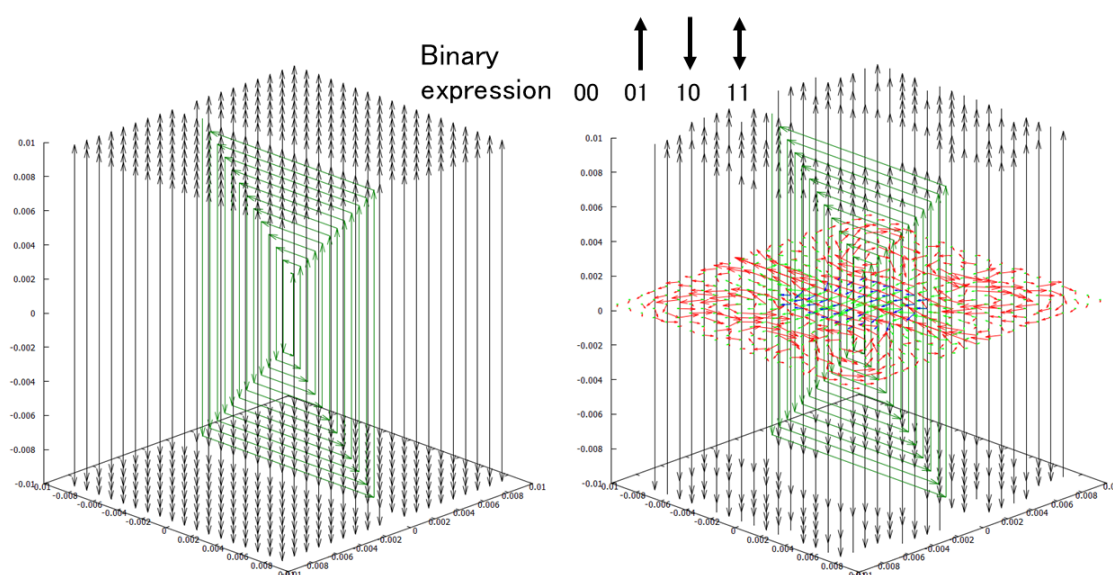


図 4.25 GA による試料空間の選択

2. NMR 信号強度の向上

送信コイルの形状をより改善するために、上記で選択した試料空間を元に、周りに上下線電流を配置し、さらに GA で最適化した。実際の送信コイルを製作するとき（銅線で巻くとき）に、ループのような線電流が必要となるため、最終的な上下線電流の数が必ず同じになるように制約条件の設定をした。ただし、試料を上から交換できるように線電流のループは基板受信コイルをクロースしないように設定した。また、横緩和 T_2 を設定しなければ、スピンをゆっくり倒す磁場均一度だけを重視する送信コイルができてしまうため、 T_2 を仮に $100 \mu\text{s}$ と設定することで T_2 による信号強度ロスも考慮した実際の現象に近い制約条件を追加した。この GA シミュレーションの線電流の本数が 110 であり、 2^{110} の組み合わせから効率よく最適な組み合わせを調べることになった。NMR 信号強度の向上の場合の初期は試料空間の選択と少し異なり、図 4.26 (a) のような試料空間の青点を予め用意したため、その空間以外は試料無しとした。32000 世代までを行った結果、最大の対ソレノイド信号強度をもたらす最適の上下線電流の組み合わせは図 4.26 (b) に示す。なお、図 4.26 (b) はメッシュサイズ $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ で試料空間が XY 面の 2 次元的な空間だけでなく、Z 方向の $+8 \text{ mm}$ にも同面積の試料空間があるときの状態である。この状態のメッシュサイズを 0.1 mm にして対ソレノイド信号強度を計算すると、0.65 となった。ただし、GA の計算結果はバラツキがあったため、実際は複数回計算をし、一番作りやすい組み合わせを選び、上から見た線電流の選択結果は図 4.27 に示す。送信コイルの電流の流れの向きは $\odot \otimes$ ベクトルで表し、送信コイルが作る磁場は赤矢印で、真ん中の受信コイルが作る磁場は緑矢

印で、試料空間は四角マークで示す。図 4.27 から送信コイルが作る磁場は試料空間内で受信 RF コイル磁場とほぼ直交かつ均一であるため、核スピンを均一よく受信コイルに倒すことが確認できた。また、戻り電流の配置（灰色の破線アエリア）が最適化され、不要磁場も削減できた。

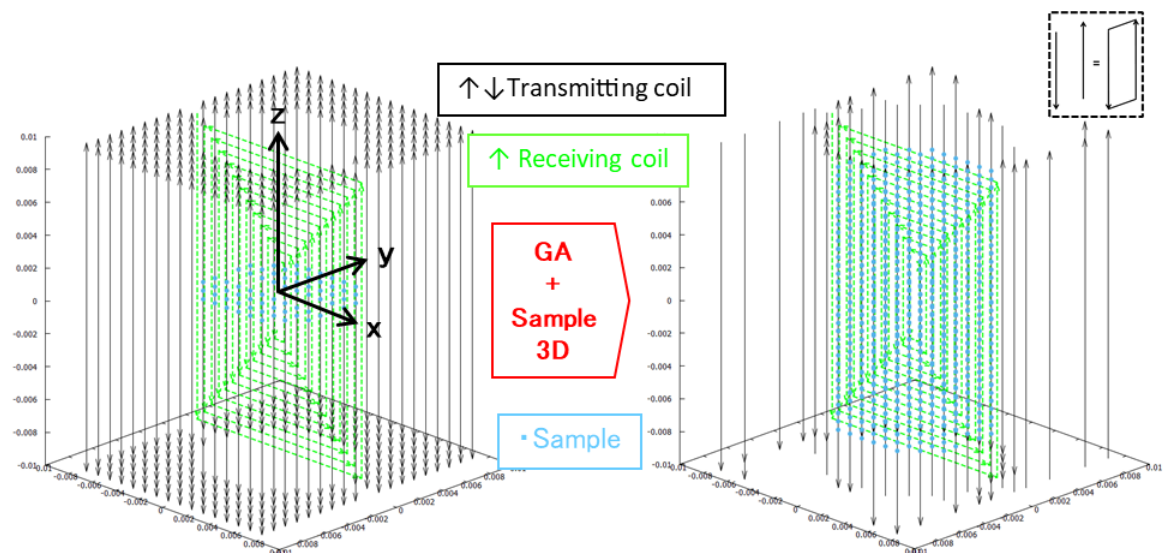


図 4.26 GA による NMR 信号強度の向上

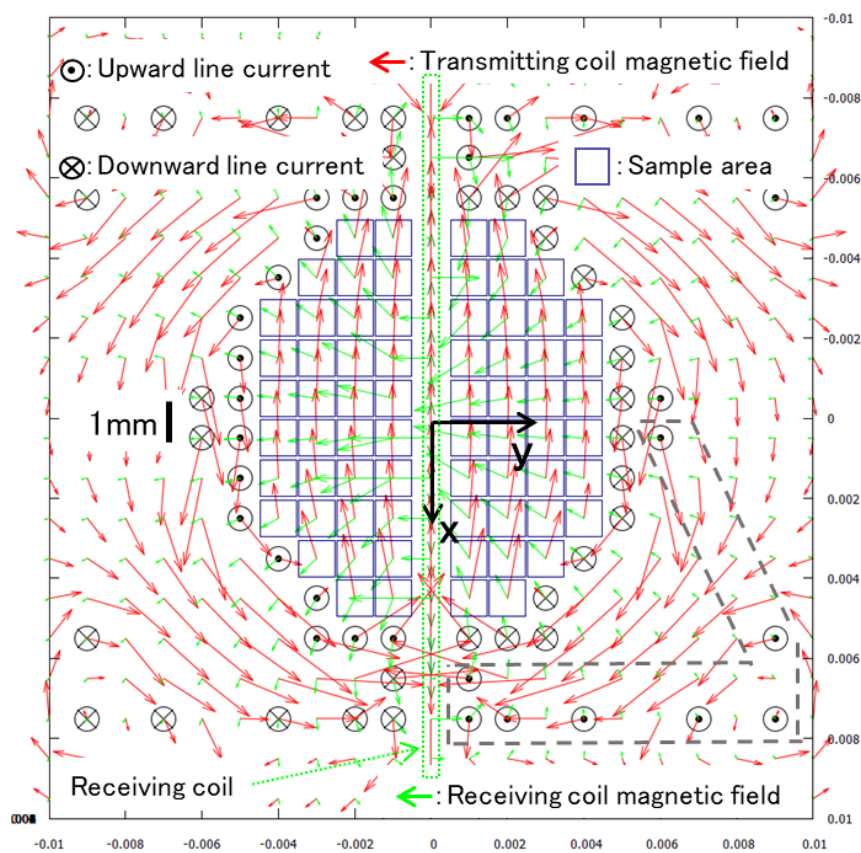


図 4.27 GA による送信コイルの最適形状

4.5.3 送信コイルの設計製作

GA で決定した図 4.27 の上下線電流の形状は複雑かつ電流の流れる順番がまだ決定していない。ソレノイドのように簡単に巻けず、実際の送信コイルを作るには電流を流す直径 0.4mm の銅線の巻き方およびその形状を維持する巻き枠を検討しないといけない。

銅線の巻き方に関しては放電問題対策として共振状態で送信コイルにかかる電圧を低くするために、送信コイルを 4 頭分割に分けて並列に繋ぎ、合計のインダクタンス L を約 200nH まで減らした。また、基板受信コイルの近くにある線電流の電場の影響を減らすのに図 4.28 に示す順番で銅線をクロスしながら、電位が最も低い銅線の中央部分（8-9）を基板受信コイルの近くに来るようにした。

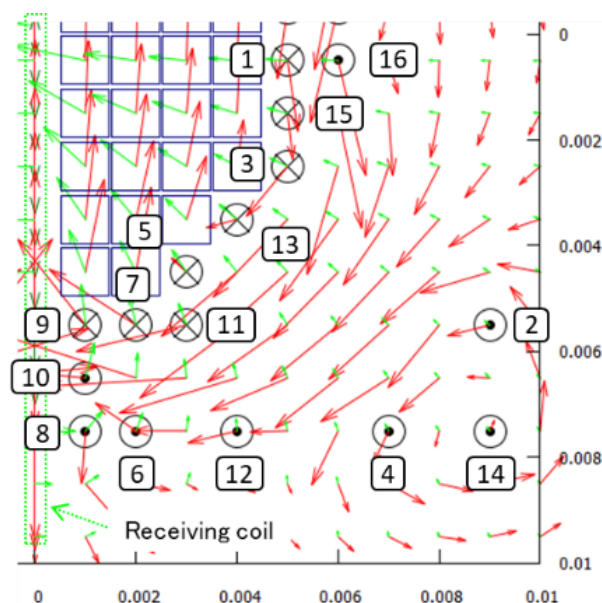


図 4.28 銅線の巻き方

GA による銅送信コイルの線電流の組み合わせの結果が図 4.29 (A) に示し、線電流を繋ぐときは交差ならないように手動で回避している。線電流の組み合わせの位置を維持しながら、3DCAD の FUSION360 で線電流（銅線）を図 4.29 (B) に示すように 3D モデルを形成した。また、その銅線の形状に合った巻き枠を設計した。上から見た銅線がクロスしたところは段差を付けて銅線が接触しないようにしている。巻き枠の穴の直径は非常に小さいため（約 0.5 mm）高精度の 3D プリンターの Form3 で製作した。測定試料ケースが巻き枠の内側にはめるように 3D CAD および 3D プリンターで設計製作した。錫メッキ銅線ワイヤ径が 0.3 mm で巻いた銅送信コイルが図 4.29 (C) に示す。試料ケースの体積が約 0.85 ml である。試料ケースを挿入した状態の送信コイルは図 4.30 に示す。

なお、GA による図 4.29 (A) の線電流の組み合わせのシミュレーションのインダクタンスは 0.167 μH であり、作製した図 4.29 (B) のコイルの実測のインダクタンスは 0.179 μH である。この結果により後処理を行った場合、インダクタンスが約 7%大きくなったが、許容範囲内だと仮定した。

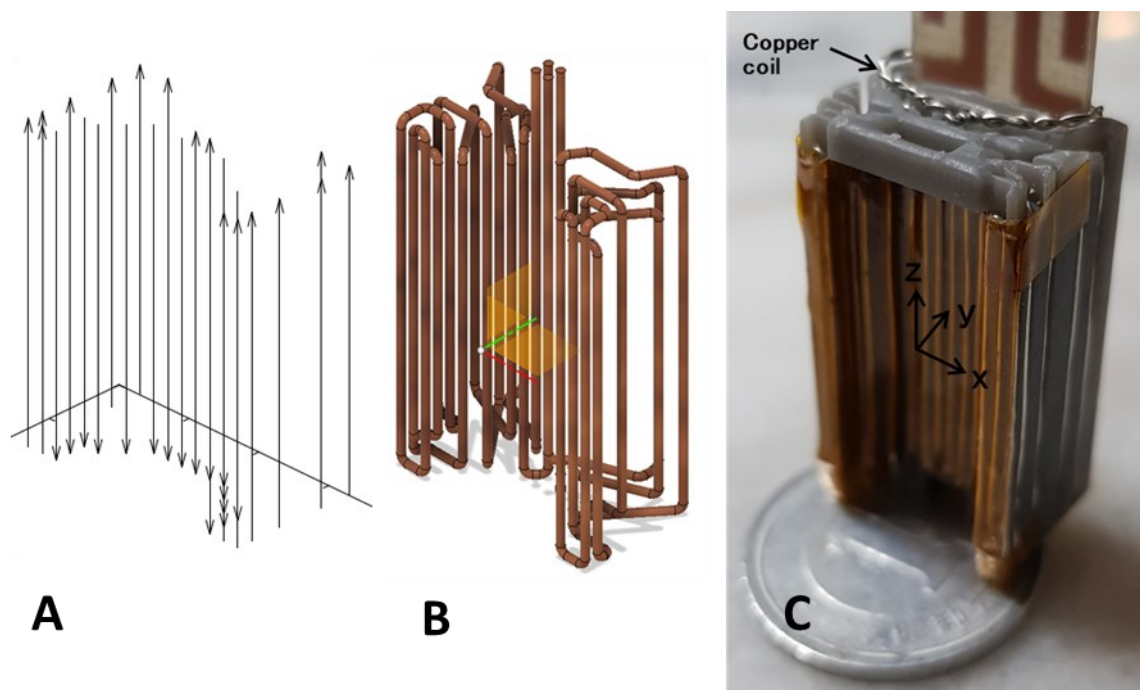


図 4.29 GA による線電流、3DCAD で設計した送信コイルの形状、実際に作製した送信コイル

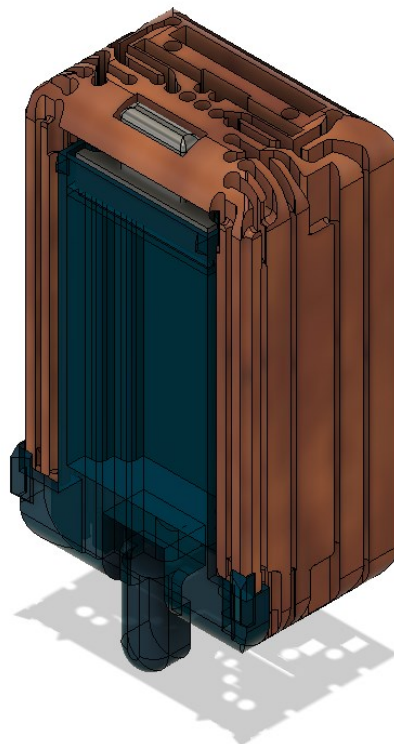


図 4.30 試料ケースを挿入した状態の送信コイル

4.5.4 共振回路

ソレノイドの実験では共振回路 PCB 基板のマッチングとチューニング用チップコンデンサで周波数を簡単に可変する。送受信分離の実験の回路図と色ラベルした部品は図 4.31 に示す。送信コイルのみチップコンデンサでチューニングとマッチングができるが、受信コイルは基本的に非接触法の磁気結合のカップリングコイルを通して試料から信号を受信しているため、マッチングしかできない。

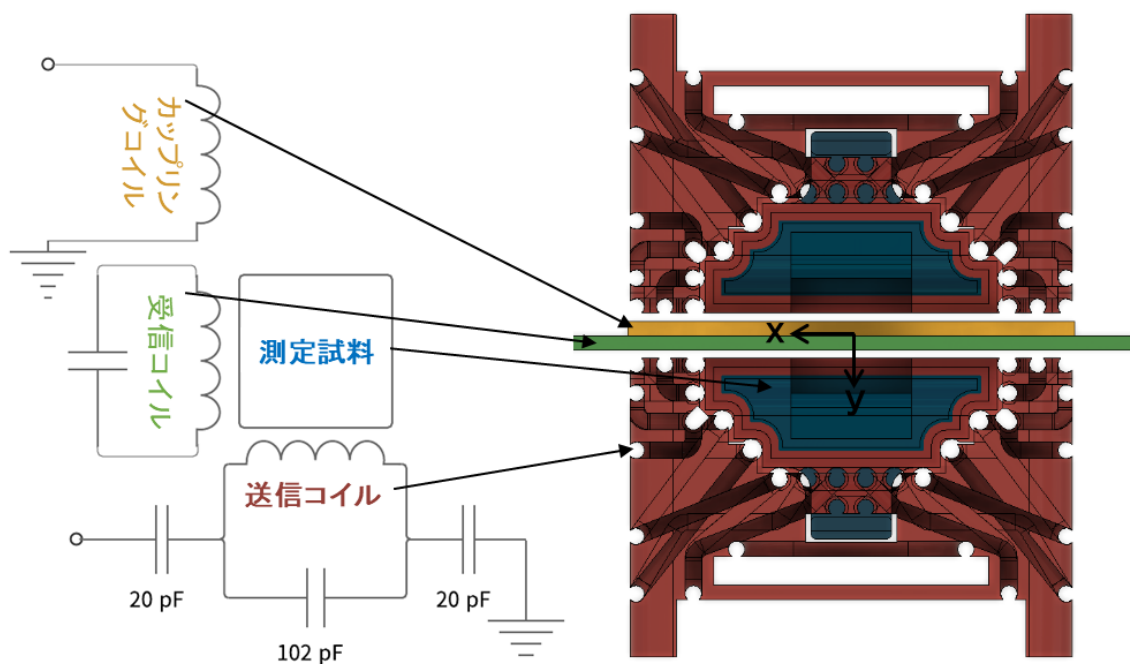


図 4.31 回路図と色ラベルした送受信分離コイル

4.5.5 銅基板受信コイル

実験では基板 HTS を使用するではなく、同形状の銅基板受信コイルで NMR 測定を行った。基板受信コイルの自己共振周波数は銅線の全長と基板の誘電率で決まるため、一度製作したら周波数が簡単に換えられない。まして全部の部品を組み立てて基板受信コイルの共振周波数を丁度 36.12 MHz になるのは非常に困難のため、製作した後も自己共振周波数が簡単に可変できる銅基板受信コイルを設計する必要があった。銅基板受信コイルは図 4.32 に示し、寸法が 14 mm × 18 mm で線幅が 0.3 mm で巻き数が 10 で、チップコンデンサ (27 pF) およびトリマコンデンサ (3-10 pF) を直接並列に繋げることでコイルの浮遊容量を自由に制御でき、自己共振周波数を 36.12 MHz に可変した。コンデンサの配置位置は電場の対称性を考慮して設計している。

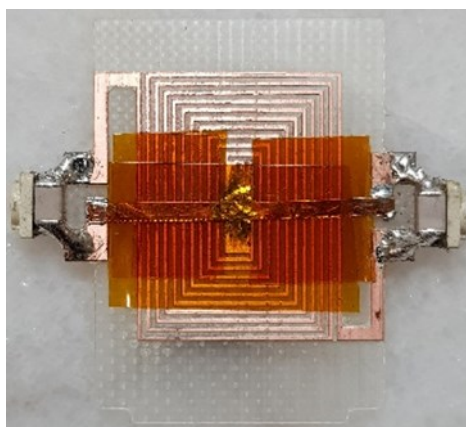


図 4.32 銅基板受信コイル

4.5.6 比較用 Hoult ソレノイドコイル

作製した送信コイルの性能を比較するために、送受信分離コイルと同試料量に対応する Hoult ソレノイドコイル[18,38]を作製した。ソレノイドの試料ケースの体積が 0.85ml かつ Hoult 形状（縦横比が 0.8、ピッチ対ワイヤ径が 1.5）になるように、全長が 10 mm、直径が 12.4 mm、ピッチが 1.2 mm、ワイヤ径が 0.8 mm のソレノイドコイルを設計製作した（図 4.33）。そのソレノイドコイルを巻くのに巻き枠は 3DCAD の FUSION360 および 3D プリンタの Form3 で設計製作した。巻き枠の内側は試料ケースとして質量が 0.63 g の塩化アンモニウム NH_4Cl の固体の粉を詰めた。

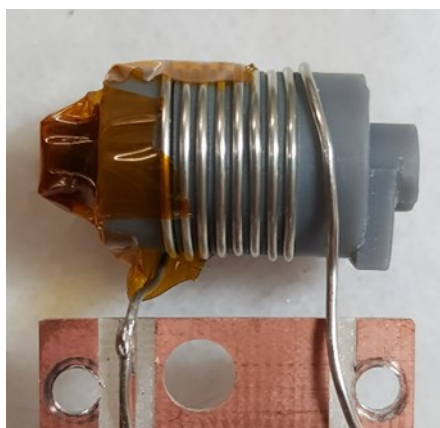


図 4.33 比較用の Hoult ソレノイドコイル

4.6 NMR 測定実験の比較

送受信分離の NMR 測定では送信コイルと受信コイルの共振数周波数を同じにしないといけないが、お互いの独立性アイソレーション (S_{21}) を確保しないと、送信コイルから受信コイルに

漏れ磁場が発生し、正確な結果が得られない恐れがある。そのため、送信コイルと受信コイルの磁界および電界的が相殺されるようにはあらゆる方向が対称になるように設計した。さらに配置が後から微調整することで、アイソレーション (S21) が約-22dB に達成できた (送信コイルからのパワーの漏れが約 1/160)。ただし、銅基板受信コイルを使用する場合はネットワークアナライザーで S21 を確認しながら、基板受信コイルの位置を微調整できる。ただし、HTS 基板受信コイルを使用する場合は基板受信コイルの位置を固定し、送信コイルの位置を後から調整できるようにプローブ構造を設計したが、実際の実験で確認していない。

それぞれのコイルの Q 値はネットワークアナライザーを用いて測定した。Hoult ソレノイドの場合は 171 であり、送受信分離の送信が 66 で受信が 58 である。NMR の測定条件は共振周波数が 36.1215 MHz であり、Acquisition time を 500 ms した。ソレノイドコイル実験で照射パワーが 1 W のシングルパルスを用いたとき 90 度パルス長が 140 μ s である。横緩和の T₂ の影響を排除するために、ソレノイドコイルの実験の 90 度パルス長を基準にした。送受信分離の実験では 90 度パルス長が 140 μ s にするには励起パワーを約 16 W にする必要がある。

2 つのコイルから得られた NMR 信号強度を検証するために、3D シミュレーションと実験の 2 つの手法を使用しました。ノイズによる不確実性を軽減し、信号強度の定量的な比較を可能にするために、SNR の代わりに電圧単位の信号強度を採用した[88]。特に固体 NMR の場合、3D 数値シミュレーション信号強度 (ξ_{sim}) は、試料のスピン-スピン緩和時間 (T₂) を考慮し、式 2.12 を用いて電圧単位で計算され、結果の精度が向上しました。

実験的な自由誘導減衰 (FID) データの滞留時間は 5 μ s で、リンギングの影響を避けるために 25 μ s のデッドタイムを設けた。後方線形予測により、FID を 0 秒から外挿し、デッドタイム中のデータ損失を補正し、特に固体 NMR の精度を向上させた。FID データに離散フーリエ変換 (DFT) を適用して NMR スペクトルを得た。実験信号強度 (ξ_{exp}) は、トータルパワーゲイン (P_{gain}) と積分-電圧係数 (C) を用いて電圧単位で正弦波形のピーク振幅を計算し、NMR スペクトルの積分によって求めた。 P_{gain} と C の値は事前に測定し、それぞれ+74.55dB と 1.319 であることを確認した。最後に、実験信号強度のピーク振幅を電圧単位で計算すると、式 2.16 になる。

送受信分離コイル (A) とソレノイドコイル (B) の 3 次元シミュレーション (ξ_{sim}) と実験 (ξ_{est}) の NMR 信号強度を表 4.1 に示す。シミュレーションと実験の最大誤差は 2%以下であり、シミュレーションの信頼性が確認された。室温状態での銅送受信分離コイルによる信号強度は Hoult ソレノイドに比べて約 0.38 であったが、高い Q の HTS 基板コイルが使用できれば、より高い信号強度が取得できる。その検討は 4.8 節で説明する。

表 4.1 送受信分離コイル (A) とソレノイドコイル (B) の積算当たりの信号強度 (単位: μ V)

Coil	ξ_{sim}	ξ_{exp}	ξ_{sim}/ξ_{exp}
A	10.95	11.09	0.987
B	29.50	29.29	1.007
A/B	0.371	0.379	N/A

送受信分離コイル (A) とソレノイドコイル (B) の実験の NMR スペクトルを、それぞれ破線と実線で表し、図 4.34 に示す。

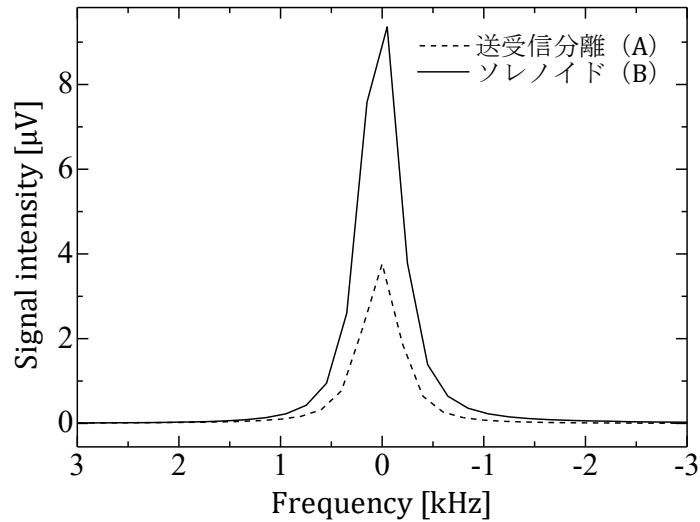


図 4.34 送受信分離コイル (A) とソレノイドコイル (B) による積算当たりの測定した NH_4Cl の NMR スペクトル

4.7 極低温プローブの設計製作

本節では HTS 基板コイルの性能を最大限に引き出すためのプローブの設計および製作について説明する。

4.7.1 HTS 基板コイル

新しく作製した HTS 基板コイルは、Ceraco Ceramic Coating GmbH 社に製造を委託した。このコイルは、YBCO 超電導線を使用し、コイルパターン $14\text{ mm} \times 16\text{ mm}$ 、線幅 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、間隔 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、巻き数 36 となっている (図 4.35)。基板は r-sapphire で、厚み 0.5 mm 、 $20 \times 25\text{ mm}$ である。しかし、サファイア基板上への YBCO 膜の直接成膜は困難であり、高品質な薄膜を作成するためには反応防止と格子整合用のバッファ層が必要である。そこで、バッファ層として、 CeO_2 を用い、キャップ層には厚み 500 nm の SiO_2 を用いた (図 4.36)。

無負荷状態で共振周波数が 66.373 MHz 、Q 値が 32218 (図 4.37) であったが、試料や送信コイルを使用するときに約 20000 になると予想する。

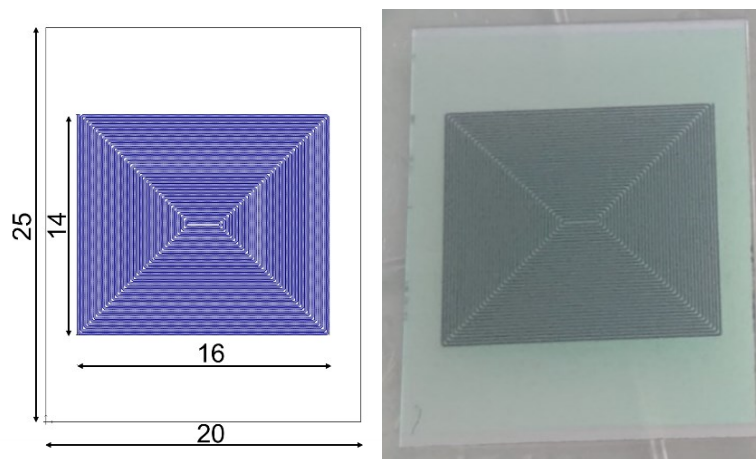


図 4.35 新しく作製した HTS 基板コイル

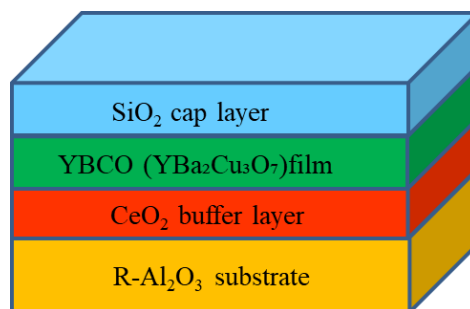


図 4.36 HTS 基板 コイルの構造

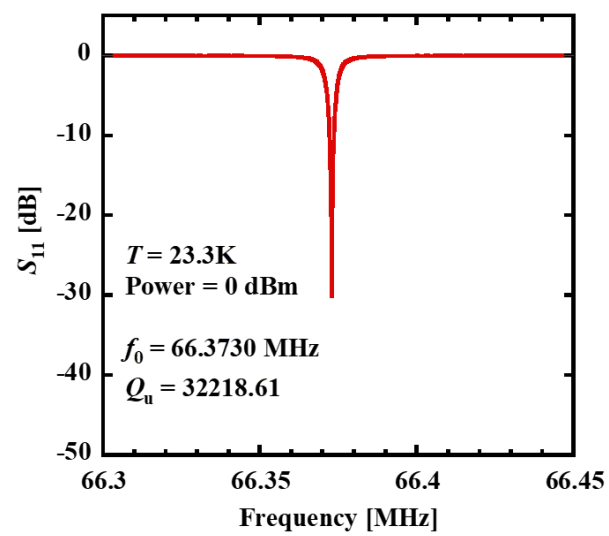


図 4.37 HTS 基板コイルの周波数特性

今回の実験に使用した銅と HTS 基板受信コイルとの違いは以下の表にまとめる。

表 4.2 銅と HTS 基板受信コイルとの比較

項目	銅	HTS
基板の素材	ガラスエポキシ基板 (FR-4)	サファイア基板
Q 値 (大きくしたい)	小 (数十～数百)	大 (数千～数万)
共振周波数	トリマコンデンサで可変可能	不可変 (自己共振周波数)
扱いの難易度	低い (室温)	高い (極低温)
試料の誘電損の影響	小 (元々の分母の R が大きい)	大 (元々の分母の R が小さい)
アイソレーション (小さくしたい)	小さい	大きい

4.7.2 極低温 NMR プローブの設計思想

HTS 基板コイルを最大限に活かすためには、安定した超電導状態を維持する必要があり HTS 基板コイルの温度を低く保つことが重要である。一方、NMR 測定を行う際、試料の温度は室温に近い状態で保つことが一般的である。試料の温度が低下すると、 T_1 緩和時間が長くなり、それに伴い測定時間も延びてしまう傾向がある。したがって、HTS 基板コイルと試料の間には断熱状態が必要である。この断熱を実現するには、プローブ内を真空にするのが一般的である。この手法は多くの市販のクライオプローブで用いられている。真空状態の中で RF コイルは冷凍機によって冷却され、一方で試料は温度調整用のガスが供給されるチューブ内に配置される。この方式は装置が大掛かりになり、RF コイルと試料間の熱伝達を最小限に抑えることが重要である。

この断熱方式は以前の実験で使用されており、その概略図は図 4.18 に示す。この設計では、試料と RF コイルの間に隙間を作って断熱を行ったが、プローブは一体化しているため、試料を交換する際に冷却された RF コイルを取り外す作業が必要であった。

この課題を解決するために、極低温冷凍機で冷却された冷却ステージを使用し、伝導冷却による「HTS 基板コイル冷却プローブ」と、測定試料および送受信系からなる「送受信用プローブ」に分けた[107]。HTS 基板コイル冷却プローブに送受信用プローブを差し込んで HTS コイルと測定試料を真空により断熱する構造を提案した (図 4.38)。この構造は、HTS 基板コイルを冷却しながらも測定試料を簡単に交換できるという利点がある。さらに、この設計により、HTS 基板コイルが室温の大気に直接さらされることなく保護される。HTS 基板コイルは水分に敏感であり、極低温から室温への移行時に水蒸気による劣化を防ぐための慎重な取り扱いが必要である。したがって、このプローブの設計は、HTS 基板コイルの性能を保ちつつ、安全に使用できるように工夫されている。

ただし、デメリットは、HTS 基板コイル冷却プローブの上から送受信用プローブを取り付けるため、プローブ全長が長くなってしまふ点である。このため、超電導磁石の下からプローブを挿入するタイプの NMR 装置での利用が難しくなる。また、プローブが長くなることから超電導磁石のボア内での正確な位置合わせが困難になる。この点に関しては、HTS 基板コイル冷却プローブ中にガイドを設け、プローブに伸縮機構を設けて自由度を増やすなどの対策を行った。伸縮機

構を設けることによってプローブを組み立てた後でも送信コイルの縦方向の位置が微調整できるようになる。

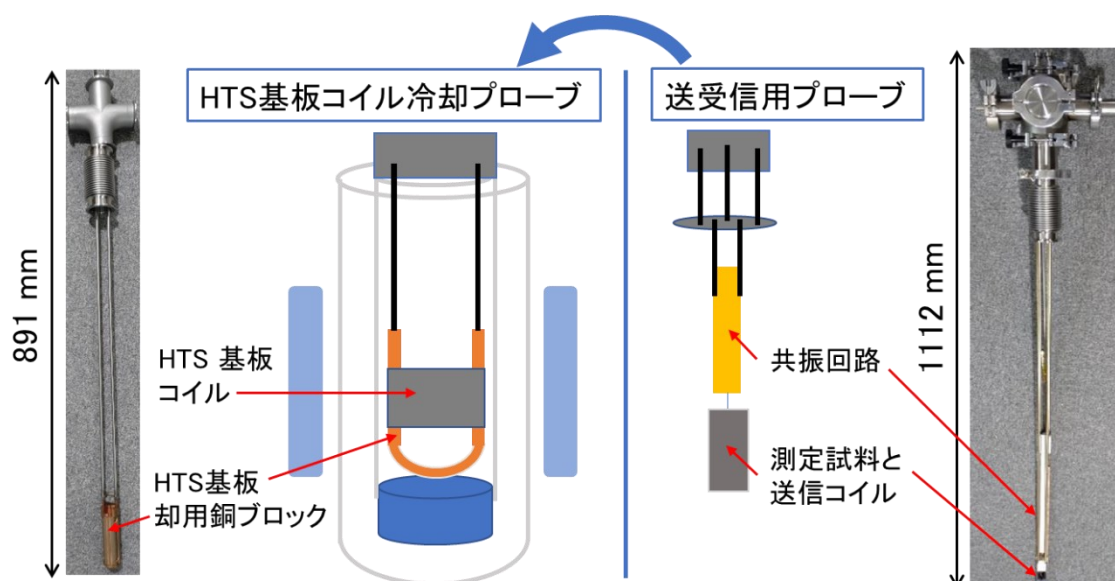


図 4.38 HTS 基板コイル冷却プローブと送受信用プローブ

HTS 基板コイルは 10 K の冷却ステージで無酸素銅ブロックとサファイアガラス基板を介して伝導冷却されている。共同研究の岩佐によると、Fusion360 による熱解析の結果は図 4.39 に示す。今回の解析では、銅ブロックの形状が HTS 基板コイルの冷却に及ぼす影響に焦点を当て、計算領域は銅ブロックと HTS 基板コイル、そしてこれを抑える蓋のみに限定した。初期条件としては、冷却ステージに接触する銅ブロックのテーパ部は 10K、銅ブロックの他の部分と HTS 基板コイルは室温の 20K とした。伝熱においては、物体が接触している部分では伝導伝熱を、それ以外の箇所では輻射伝熱を想定した。ただし、熱伝達に関してはプローブ内部が真空であることを想定した。熱伝導率は、無酸素銅が 10 K で 459.7 [W/ mK]、サファイアガラスが 20 K で 3995.1 [W/ mK]を使用した。また、輻射率には無酸素銅で 0.072 [108]、サファイアガラスで 0.02 [109]を採用した。

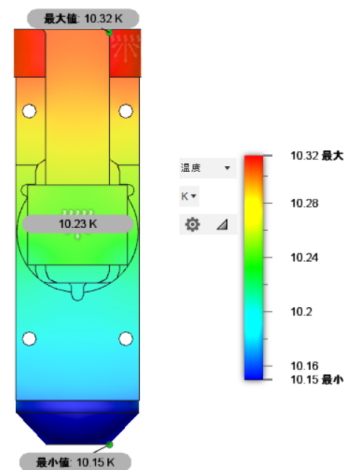


図 4.39 HTS 基板コイルと銅ブロックの熱解析結果

測定試料の温度を調整するために、図 4.40 に示すように温度計（NB-PTCO-192, TE Connectivity）を取り付けた銅板を通してヒーター（CR12010T0050JTR, Mouser Electronics）で送信コイルの巻き枠を温める。ヒーターと温度計を取り付ける際には放熱用接着剤 COM-G52 を使用した。この接着剤の高熱伝導率（ 4.220 W/mK ）である。また、銅板を送信コイルの巻き枠に差し込む際に真空用グリースであるアピエゾン（Apiezon）を薄く塗ることで、密着性を高めた。これらは、接触抵抗の影響を可能な限り小さくするために行った。

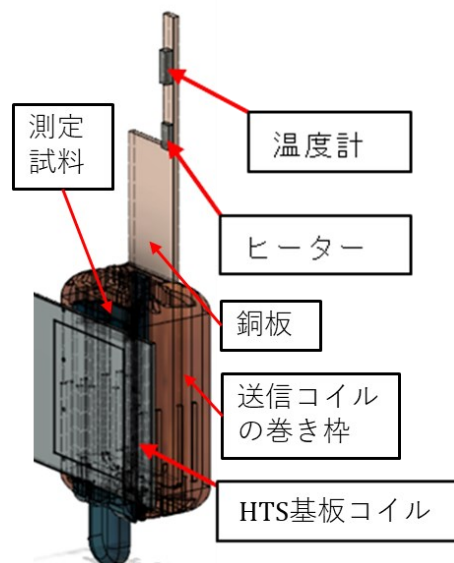


図 4.40 測定試料の温度調整用ヒーターと銅板

試料ケースと HTS 基板コイルとの隙間が約 1 mm とした（図 4.41）。

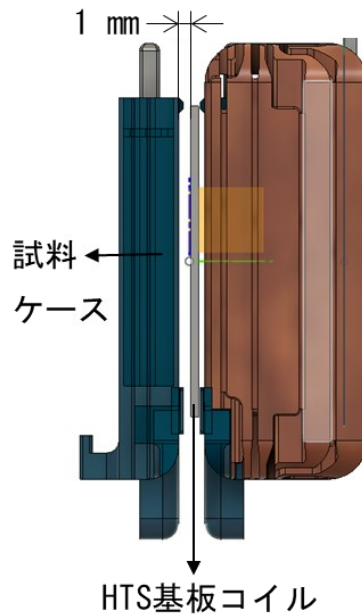


図 4.41 HTS 基板コイルと試料ケース

HTS 基板コイル冷却プローブと送受信用プローブとの間は真空断熱しているため、HTS 基板コイルと測定試料の間の伝熱は輻射のみと仮定されている。図 4.42 に示すように試料温度 $T_1 = 100$ K, 輻射率 $\varepsilon_1 = 0.95$ のグレーレジン製の測定試料部と, 温度 $T_2 = 10$ K, 輻射率 $\varepsilon_2 = 0.95$ の HTS 基板コイルが平行に置かれている。測定資料部から HTS 基板コイル基板への輻射熱流束を求める。ただし, 輻射率と吸収率は等しいものとし, 各壁の間隔は比較的小さいものとする。なお、HTS 基板コイルの輻射率は文献値が無かったため、黒体に近いとみなし $\varepsilon_2 = 0.95$ と仮定した。

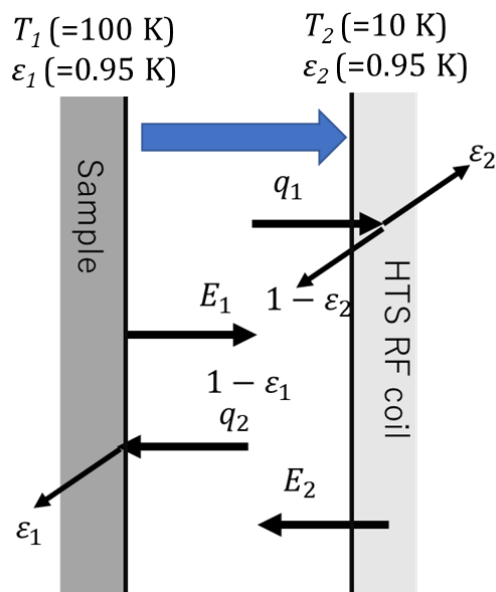


図 4.42 HTS 基板コイルと測定試料と間の輻射伝熱

測定試料から放出される熱流束 q_1 は、それ自身からの輻射熱流束 E_1 と HTS 基板コイルからの熱流束 q_2 を反射した分の合計となるため、

$$q_1 = E_1 + (1 - \varepsilon_1)q_2 = \varepsilon_1\sigma T_1^4 + (1 - \varepsilon_1)q_2 \quad (4.4)$$

同様に、サファイア基板から放出される熱流束 q_2 は、

$$q_2 = E_2 + (1 - \varepsilon_2)q_1 = \varepsilon_2\sigma T_2^4 + (1 - \varepsilon_2)q_1 \quad (4.5)$$

になる。上式を連立し、 q_1 と q_2 について解くと

$$q_1 = \frac{E_1 + (1 - \varepsilon_1)E_2}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)} \quad (4.6)$$

$$q_2 = \frac{E_2 + (1 - \varepsilon_2)E_1}{21 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)} \quad (4.7)$$

になる。以上より、測定試料から HTS 基板コイルへ伝わる正味の熱流束は、 q_1 と q_2 の差に等しいため、

$$\begin{aligned} q = q_1 - q_2 &= \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2\sigma(T_1^4 - T_2^4)}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)} \\ &= \frac{\sigma(T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \\ &= \frac{5.67 \times 10^{-8}(100^4 - 10^4)}{\frac{1}{0.95} + \frac{1}{0.95} - 1} = 5.13 \text{ W/m}^2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

HTS 基板 コイルの面積を基に、輻射伝熱が発生すると仮定し、 $14 \times 16 \text{ mm}$ の面積で行われ、その輻射伝熱 Q は、

$$Q = 5.13 \times (0.014 \times 0.016) = 1.15 \text{ mW} \quad (4.9)$$

程度であり、測定試料を 100 K の場合は輻射の影響は非常に小さいことが確認できた。なお、測定試料が 300 K の場合は輻射伝熱が約 0.1 W となる。

4.8 信号対最適ソレノイド信号比による評価と HTS による性能向上の検討

信号対最適ソレノイド信号比 (3SR) の説明は第 2 章を参照する。 正確に設計された試料量は $847 \mu\text{L}$ 、測定周波数は 36.1215 MHz で、 ξ_{opt} は $51.26 \mu\text{V}$ となった。この値は、 $\omega_0 = 2.269 \times 10^8$

rad/s, $M_0 = 6.42 \times 10^{-5}$ A/m, $\delta = 1.134 \times 10^5$ m, $D_I = 8.49 \times 10^{-3}$ m, $W_{d,opt} = 3.218 \times 10^{-4}$ m をパラメータとして式 2.35 を用いて求めた。室温の送受信分離（コイル A）、室温の Hoult ソレノイド（コイル B）、極低温の HTS—銅送受信分離（コイル C）の 3SR は表 4.3 に示し、それぞれが約 0.21、0.57、4.0 であることがわかった。ただし、コイル C の値は予想値である。

また、NMR 測定に一般的に使用される室温の Hoult ソレノイドに対して極低温の HTS—銅送受信分離の 3SR が約 7 倍となった。つまり、Q 値が 20000 の HTS コイルが使用できる場合、提案した送受信分離コイルで測定時間を約 1/50 にできると予想する。

表 4.3 室温の送受信分離（コイル A）、室温の Hoult ソレノイド（コイル B）、極低温の HTS—銅送受信分離（コイル C）の信号強度と 3SR

Coil	$\xi_{t=0}$	ξ_{opt}	3SR
<i>Simulation</i>			
A (Q = 58)	10.95	51.26	0.214
B (Q = 171)	29.50	51.26	0.575
C (Q = 20000)	203.27	51.26	3.966
C/B			6.892
<i>Experiment</i>			
A (Q = 58)	11.03	51.26	0.215
B (Q = 171)	29.12	51.26	0.568
C (Q = 20000)	204.76	51.26	3.995
C/B			7.032

4.9 今後の課題

HTS 基板コイルによる測定感度を大幅に向上する NMR プローブを実現するために、主な 2 つの課題を解決する必要がある。

1. 90 度パルス長が長い課題

同じ 90 度パルス長を実現するために、送受信分離コイルがソレノイドの 16 倍の励起パルスパワーが必要な課題がある。90 度パルスを短くするには主に 3 つの方法が考えられる。その 1、励起パルスパワー上げる。90 度パルス長が励起パルスパワーの平方根に比例するため、高出力の

パワーアンプで補うことが一つの解決案である。ただし、パワーが大きいほど、放電しやすくなるため、放電対策が必須となる。その 2、共振回路の電気抵抗を減らし、銅送信コイルの Q 値を上げる。現状の設計では基板回路が長く、抵抗を大きくする場所があるため、銅送信コイルの Q 値を引っ張っている。そのため、共振回路の電気抵抗が最小限になるように、再設計することがもう一つの解決案となる。その 3、送信コイルが作る B_1 磁場を上げる。具体的には、表面抵抗が小さい導線に変更することや、測定試料に影響が少ない導線を極力短くし、コイルの巻き方を工夫する。

2. アイソレーションが低い課題

送信コイルが受信コイルと磁気結合し、送信コイルのパワーが受信コイルへ漏れる（アイソレーション）課題がある。アイソレーションは 4.4.3 節に説明している。アイソレーション（ S_{21} ）を大きくするには主に 2 つの方法が考えられる。その 1、送信コイルと受信コイルの結合係数を最小限にする。銅基板受信コイルの実験では、送信コイルと受信コイルの磁場がお互い打ち消されるように、 S_{21} を約 -50dB にする位置を探してから、プローブを組み立てることができたが、HTS 基板コイルを使用する場合はプローブを冷却してから S_{21} が確認できるため、この方法が適用できない。そのため、基板受信コイルを固定し、銅送信コイルの位置を後から精密に調整できる伸縮機構を設けることが一つの解決案である。その 2、共振回路上の電場がお互い打ち消されるように、バランス型回路を導入する。具体的には、図 4.43 に示すように、バランスコンデンサ（トリマコンデンサ）を追加することで、回路上の電場の対称性を後から微調整できるようにする方法がもう一つの解決案となる。

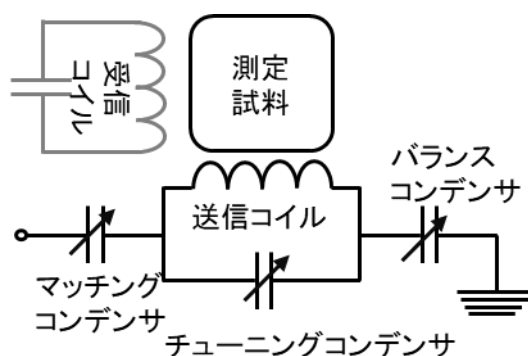


図 4.43 バランス型回路

4.10 まとめ

HTS 基板受信コイルを最も有効活用するために、二枚から一枚に変更し、測定試料を平面の両側に配置する構造を考案した。この配置構造の銅送信コイルは基板コイルだと効率が低いため、送信コイルの形状を遺伝的アルゴリズム（GA）で最適化した。送信コイルの最適な形状を見つけるために、xz 面にある HTS コイルと xy 面にある測定試料に対して、z 方向の 110 本の電流線を配置し、GA で最適な組み合わせを調査した。最適化した送受信分離コイルを評価するために、

通常の NMR 測定に使用する縦横比が 0.8 の Hault ソレノイドコイルと比較した。HTS と同形状の銅基板受信コイルを使用した場合、室温で 3SR が約 0.21 となったが、Q 値が 20000 の HTS 受信コイルが使用できれば、3SR は約 4 に向上できる。また、室温で NMR 測定に一般的に使用される Hault ソレノイドコイルと比較すると、HTS 受信コイルが使用できる場合、約 7 倍の測定感度向上が予想でき、測定時間を約 1/50 に短縮されることが示唆された。

ただし、送受信分離コイルは Hault ソレノイドコイルと同じ 90 度パルス長を実現するために、約 16 倍の励起パルスパワーが必要となる。また、送信部と受信部との間に高いアイソレーションを実現するために、プローブの伸縮機構を設け、送信コイルの縦方向の位置を後から調整できるようにしたが、より正確な位置調整の設計が今後の課題になる。

第5章 結論

核磁気共鳴装置の NMR および MRI 用プローブや RF コイルの統一評価指標と性能向上を目指して、提案した評価指標の信号対最適ソレノイド信号比 (Signal-to-optimal-Solenoid-Signal ratio : 3SR) を基に、RF コイル形状の最適化設計シミュレーションおよび高温超電導 (High-Temperature Superconductors : HTS) を受信コイルに適用した場合の NMR プローブを開発し、以下の結論を得た。

測定感度を客観的に評価できる指標の信号対最適ソレノイド信号比について

NMR プローブや MRI の RF コイルの通常の測定感度の評価指標は、信号対雑音比 (Signal-to-Noise Ratio : SNR) や試料量当たり SNR があるが、これらの指標は試料量に依存しているため、様々なプローブの性能を統一的に比較するのは困難である。この課題を解決するために、試料量と測定周波数に依存しない新しい測定感度評価指標である信号対最適ソレノイド信号比 (3SR) を提案した。3SR は、対象のプローブの信号電圧と最適ソレノイドコイルによる信号電圧の比と定義した。3SR が大きいほど、効率よく NMR 信号が取得できることを意味している。

最適ソレノイドコイルの形状は文献によって異なり、標準的な最適ソレノイドコイルが確立されていない。そのため、本研究は、最適ソレノイドコイルの形状を検討し、3SR の分母用ソレノイドコイル形状を明らかにした。最適ソレノイドコイル形状は 4 つの手法の開発した電磁界シミュレーション、実験、プローブの特性による推定法、および解析法を使用し、検討した。その結果、室温状態で任意の試料量と測定周波数による最大信号強度が取得できるソレノイドコイル形状が決定できた。

3SR は通常 0~1 の範囲での値となり、仕様がまったく異なるプローブ間、装置間、メーカー間の性能比較ができるため、NMR および MRI の標準指標となりうる可能性がある。ただし、最適ソレノイドコイルによる信号電圧は室温を想定し、極低温環境の場合は、測定試料の磁化が大きくなるために、1 を超えることがある。本研究は 3SR を使用し、設計製作した RF コイルを一貫とした評価を行った。

なお、NMR のスペクトルの縦軸は通常標示しないが、本研究は絶対値の単位がボルトの信号強度で表した。また、シミュレーションと実験結果の最大誤差は約 5%、平均誤差は約 2%であった。これらの結果により、標準試料を必要としない定量 NMR (qNMR) に適用できる可能性があることも提案した。

遺伝的アルゴリズム (GA) を活用したシミュレーションの開発について

NMR は本質的に測定感度が低い課題があり、その原因の一つは RF コイルの形状に関連している。RF コイルの形状を最適化設計することで、信号強度が向上でき、積算回数と総測定時間が短縮できる。本研究は、様々な用途に対応できる NMR および MRI 用 RF コイル形状を最適にす

るために遺伝的アルゴリズム（Genetic Algorithm : GA）が使用できる NMR および MRI 用シミュレーション手法を開発した。

開発したシミュレーション内の RF コイル形状は、電流が流れる方向を示す小さなベクトルである線電流の組み合わせで構成される。組み合わせ最適化問題が得意とする GA を使用し、信号強度や 3SR など最大にする線電流の組み合わせが選択できるシミュレーションを開発した。

例として、様々な直径の円筒試料に対して、信号強度を最大にする静磁場と平面が垂直する基板コイルの形状を最適化設計した。GA による最適化された基板コイルの性能向上を確認するために、一般の基板コイルとシミュレーションと実験と比較を行った。設計製作した基板コイルの 3SR は約 0.1 となった。GA によって、約 1.1 倍の信号強度向上が確認でき、同じ SNR を取得するために、総積算回数と測定時間を測定時間を約 5/6 倍に短縮できると示唆された。

高温超電導（HTS）基板受信 RF コイルが利用できるプローブ構造の開発について

NMR プローブの測定感度を大幅に向上するために、HTS 基板 RF コイルによる NMR 測定法を考案した。論理的には RF コイルの材質として通常用いられている銅から HTS にすることで高周波抵抗が約 1/100 になり、測定感度は約 10 倍、測定時間としては約 1/100 になる。しかし、一般的な RF コイルは、送受信コイルが一体化されており、送受信コイルともに HTS とすると、送信時の大電力で HTS コイルが焼損するリスクがある。そこで送受信コイルを分離し、送信コイルは銅、受信コイルは HTS にするプローブ構造を考案した。ソレノイドのように湾曲した RF コイルを高性能な HTS を使って仕上げるのが現状の技術では困難なため、HTS 受信コイルを基板型としている。

HTS 基板受信コイルを最大限に活用するため、基板受信コイルを二枚から一枚に変更し、測定試料を平面の両側に配置する新しい構造を提案した。受信コイルと測定試料の配置に対してより大きな信号強度を得ることができる送信コイル形状を GA で最適化設計した。設計された HTS コイルと同形状の銅受信コイルを用いて、送受信分離コイルの性能をシミュレーションおよび実験によって確認した。

GA で最適化した送受信分離コイルを評価するために、NMR 測定に一般的に使用される Hoult ソレノイドコイルと比較した。HTS と同形状の銅基板受信コイルを使用する場合、室温で 3SR が約 0.2 となり、Q 値が 20000 の HTS 基板受信コイルを使用すると 3SR は約 4 になる。また、Hoult ソレノイドコイルと比較して、HTS 基板受信コイルが使用できる場合、約 7 倍の測定感度向上が期待でき、測定時間を約 1/50 に短縮できると示唆された。

ただし、実用化するには 2 つの課題が残っている。その 1、送受信分離コイルは Hoult ソレノイドコイルと同じ 90 度パルス長を実現するために励起パルスパワーが約 16 倍必要となる課題である。この課題を確認するために、共振回路による電気抵抗を減すように再設計し、銅送信コイルの Q 値を上げる方法を提案した。その 2、送信コイルが受信コイルとカップリングするアイソレーション課題である。この課題を確認するために、送受信コイルの結合係数を減らすのに、コイルの配置を後から精密に調整できるように伸縮機構を設ける必要がある。また、バランス型回路で電場の対称性を後から微調整する方法を提案した。

以上のように、本博士論文は NMR および MRI のプローブや RF コイルの統一評価指標、最適化シミュレーション、および高感度の NMR プローブが提案した。これらの成果は、NMR および MRI や材料開発などの分野に新たな可能性を広げ、先進的な研究と応用に貢献できると期待している。

参考文献

- [1] I.I. Rabi, J.R. Zacharias, S. Millman, P. Kusch, A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment, *Phys. Rev.* 53 (1938) 318–318. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.53.318>.
- [2] F. Bloch, Nuclear Induction, *Phys. Rev.* 70 (1946) 460–474. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.460>.
- [3] R.R. Ernst, W.A. Anderson, Application of fourier transform spectroscopy to magnetic resonance, *Rev. Sci. Instrum.* 37 (1966) 93–102. <https://doi.org/10.1063/1.1719961>.
- [4] R. Damadian, Tumor Detection by Nuclear Magnetic Resonance, *Science* (80-.) . 171 (1971) 1151–1153. <https://doi.org/10.1126/science.171.3976.1151>.
- [5] P.C. LAUTERBUR, Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance, *Nature.* 242 (1973) 190–191. <https://doi.org/10.1038/242190a0>.
- [6] 巨瀬 勝美, NMRイメージング, 共立出版, 2004.
- [7] 竹腰 清乃理, 磁気共鳴-NMR—核スピンの分光学, サイエンス社, 2011.
- [8] A. Abragam, L.C. Hebel, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961. <https://doi.org/10.1119/1.1937646>.
- [9] H.C. Torrey, Bloch Equations with Diffusion Teririr*, 1956.
- [10] bunseki-keisoku, 核磁気共鳴分光計 (NMR) の装置ってどうなってるの?, (n.d.) . <https://bunseki-keisoku.com/article/normal/nmr/>.
- [11] 仁, 金澤勝沼 歩, 静音化への挑戦, キヤノンメディカルシステムズ株式会社. (n.d.) . <https://www.medical.canon.jp/made-for-life-magazine/pages/technology/vol2.html>.
- [12] K. Onnes, Onnes1911.pdf, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden.* 12–120 (1911) 1479–1481. <https://physics.ucf.edu/~rep/EDII/Onnes1911.pdf>.
- [13] H. Collider, B. Chris, L. Smith, *Hadron Collider*, 2003.
- [14] 竹腰清乃理, 入門 (NMR のハード～測定と処理) , 京大. (n.d.) . http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bun/tutorial/FAQ/NMR_hard_and_Process.pdf.
- [15] Shigemi, 高性能NMRサンプルチューブ, (n.d.) . <https://www.shigemi.co.jp/products05>.
- [16] P. Styles, N.. Soffe, C.. Scott, D.. Crag, F. Row, D.. White, P.C.. White, A high-resolution NMR probe in which the coil and preamplifier are cooled with liquid helium, *J. Magn. Reson.* 60 (1984) 397–404. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(84\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0022-2364(84)90050-7).
- [17] Bruker, NMRのクライオプローブ, (n.d.) . <https://www.bruker.com/ja/products-and-solutions/mr/nmr/cryoprobes.html>.
- [18] D.I. Hoult, R.E. Richards, The Signal-to-Noise Ratio of the Nuclear Magnetic Resonance Experiment, 1976.
- [19] D.I. Hoult, The NMR receiver: A description and analysis of design, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 12 (1978) 41–77. [https://doi.org/10.1016/0079-6565\(78\)80002-8](https://doi.org/10.1016/0079-6565(78)80002-8).

- [20] P.L. Gor'kov, W.W. Brey, J.R. Long, Probe Development for Biosolids NMR Spectroscopy, *EMagRes.* 2010 (2010) . <https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm1149>.
- [21] F.D. Doty, G. Entzminger, C.D. Hauck, J.P. Staab, Practical Aspects of Birdcage Coils, *J. Magn. Reson.* 138 (1999) 144–154. <https://doi.org/10.1006/jmre.1998.1703>.
- [22] E.L. © 2024 AD Elster, Birdcage Coils, (n.d.) . <https://mriquestions.com/birdcage-coil.html>.
- [23] B. Gruber, M. Froeling, T. Leiner, D.W.J. Klomp, RF coils: A practical guide for nonphysicists, *J. Magn. Reson. Imaging.* 48 (2018) 590–604. <https://doi.org/10.1002/jmri.26187>.
- [24] J. Watzlaw, S. Glöggler, B. Blümich, W. Mokwa, U. Schnakenberg, Stacked planar micro coils for single-sided NMR applications, *J. Magn. Reson.* 230 (2013) 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2013.02.013>.
- [25] M. Gupta, C.P. Safvan, K. Singh, D.K. Lobiyal, P. Yadav, S. Singh, Radio Frequency Planar Coil-Based On-Chip Probe for Portable Nuclear Magnetic Resonance, *IEEE Sens. J.* 19 (2019) 2500–2508. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2887274>.
- [26] B. Manz, A. Coy, R. Dykstra, C.D. Eccles, M.W. Hunter, B.J. Parkinson, P.T. Callaghan, A mobile one-sided NMR sensor with a homogeneous magnetic field: The NMR-MOLE, *J. Magn. Reson.* 183 (2006) 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2006.07.017>.
- [27] M.N. D'Eurydice, P. Galvosas, D-T2 correlation using the inhomogeneity of single sided NMR devices, *Microporous Mesoporous Mater.* 205 (2015) 40–43. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.026>.
- [28] N. Baxan, A. Rengle, J.F. Châteaux, A. Briguet, G. Pasquet, P. Morin, L. Fakri-Bouchet, NMR planar micro coils for micro spectroscopy: Design and characterisation, *Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. - Proc.* (2006) 4314–4317. <https://doi.org/10.1109/IEMBS.2006.260134>.
- [29] C. Massin, F. Vincent, A. Homsy, K. Ehrmann, G. Boero, P.A. Besse, A. Daridon, E. Verpoorte, N.F. De Rooij, R.S. Popovic, Planar microcoil-based microfluidic NMR probes, *J. Magn. Reson.* 164 (2003) 242–255. [https://doi.org/10.1016/S1090-7807\(03\)00151-4](https://doi.org/10.1016/S1090-7807(03)00151-4).
- [30] Z. Ali, D.P. Poenar, S. Aditya, Design of planar microcoil-based NMR probe ensuring high SNR, *AIP Adv.* 7 (2017) . <https://doi.org/10.1063/1.5002721>.
- [31] C. Massin, G. Boero, P. Eichenberger, P.-A. Besse, R.S. Popovic, High-Q Factor RF Planar Microcoils on Glass Substrates for NMR Spectroscopy, n.d.
- [32] V. Ramaswamy, J.W. Hooker, R.S. Withers, R.E. Nast, W.W. Brey, A.S. Edison, Development of a ¹³C-optimized 1.5-mm high temperature superconducting NMR probe, *J. Magn. Reson.* 235 (2013) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2013.07.012>.
- [33] O. Sanati, A.S. Edison, L.A. Hornak, I.M. Litvak, V. Ramaswamy, N. Freytag, W.W. Brey, ¹³C-Optimized HTS NMR RF Coil Design at 21.1 T, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 31 (2021) . <https://doi.org/10.1109/TASC.2021.3069678>.
- [34] J.N. Thomas, V. Ramaswamy, I.M. Litvak, T.L. Johnston, A.S. Edison, W.W. Brey, Progress towards a Higher Sensitivity ¹³C-Optimized 1.5 mm HTS NMR Probe, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 31 (2021) . <https://doi.org/10.1109/TASC.2021.3061042>.
- [35] G. Amouzandeh, V. Ramaswamy, N. Freytag, A.S. Edison, L.A. Hornak, W.W. Brey, Time and Frequency Domain Response of HTS Resonators for Use as NMR Transmit Coils, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 29 (2019) . <https://doi.org/10.1109/TASC.2019.2902522>.

- [36] M.P. Klein, G.W. Barton, Enhancement of signal-to-noise ratio by continuous averaging: Application to magnetic resonance, *Rev. Sci. Instrum.* 34 (1963) 754–759. <https://doi.org/10.1063/1.1718564>.
- [37] B. Simon, H. Köstler, Improving the sensitivity of FT-NMR spectroscopy by apodization weighted sampling, *J. Biomol. NMR.* 73 (2019) 155–165. <https://doi.org/10.1007/s10858-019-00243-7>.
- [38] D.I.H. Ching-Nien Chen, *Biomedical Magnetic Resonance Technology*, Institute of Physics Publishing, 1989. <https://lcn.loc.gov/89019892>.
- [39] 高橋雅人, 材料開発に向けた超高感度固体NMRプローブの開発, in: 第95回2017年度秋低温工学, 2017: pp. 1A-a01.
- [40] K. Yamada, K. Kitagawa, M. Takahashi, Field-swept 33S NMR study of elemental sulfur, *Chem. Phys. Lett.* 618 (2015) 20–23. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.10.061>.
- [41] T.L. Peck, R.L. Magin, P.C. Lauterbur, Design and Analysis of Microcoils for NMR Microscopy, *J. Magn. Reson. Ser. B.* 108 (1995) 114–124. <https://doi.org/10.1006/jmrb.1995.1112>.
- [42] H.J. Schneider, P. Dullenkopf, Slotted tube resonator: A new NMR probe head at high observing frequencies, *Rev. Sci. Instrum.* 48 (1977) 68–73. <https://doi.org/10.1063/1.1134852>.
- [43] W. Lorenz, Dimensionierung einlagiger Zylinderluftspulen mit optimaler Güte, *Frequenz.* 24 (1970) 20–26. <https://doi.org/10.1515/FREQ.1970.24.1.20>.
- [44] R.W. Wiseman, T.S. Moerland, M.J. Kushmerick, Biological applications for small solenoids: NMR spectroscopy of microliter volumes at high fields, *NMR Biomed.* 6 (1993) 153–156. <https://doi.org/10.1002/nbm.1940060208>.
- [45] J. Lužnik, Z. Trontelj, The radiofrequency coil design and the signal intensity for continuous-wave NQR and NMR spectrometers, *J. Magn. Reson.* 30 (1978) 551–556. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(78\)90280-9](https://doi.org/10.1016/0022-2364(78)90280-9).
- [46] F.D. Doty, Probe Design and Construction, *Encycl. Magn. Reson.* (2007) 1–19. <https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm1000>.
- [47] K.R. Minard, R.A. Wind, Solenoidal microcoil design. Part I: Optimizing RF homogeneity and coil dimensions, *Concepts Magn. Reson.* 13 (2001) 128–142. [https://doi.org/10.1002/1099-0534\(2001\)13:2<128::AID-CMR1002>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1099-0534(2001)13:2<128::AID-CMR1002>3.0.CO;2-8).
- [48] K.R. Minard, R.A. Wind, Solenoidal microcoil design - Part II: Optimizing winding parameters for maximum signal-to-noise performance, *Concepts Magn. Reson.* 13 (2001) 190–210. <https://doi.org/10.1002/cmr.1008>.
- [49] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley and Sons, New York, 1962. http://www.fisica.ugto.mx/~ggutj/CV/Classical_Electrodynamics_Jackson_1a_Edicion.pdf.
- [50] R.G. Medhurst, HF resistance and self-capacitance of single-layer solenoids, *Wirel. Eng.* 24 (1947) .
- [51] D.I. Hoult, P.C. Lauterbur, The sensitivity of the zeugmatographic experiment involving human samples, *J. Magn. Reson.* 34 (1979) 425–433. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(79\)90019-2](https://doi.org/10.1016/0022-2364(79)90019-2).

- [52] D.G. Gadian, F.N.H. Robinson, Radiofrequency losses in NMR experiments on electrically conducting samples, *J. Magn. Reson.* 34 (1979) 449–455. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(79\)90023-4](https://doi.org/10.1016/0022-2364(79)90023-4).
- [53] T.W. Redpath, J.M.S. Hutchison, Estimating patient dielectric losses in NMR imagers, *Magn. Reson. Imaging.* 2 (1984) 295–300. [https://doi.org/10.1016/0730-725X\(84\)90195-4](https://doi.org/10.1016/0730-725X(84)90195-4).
- [54] J.T. Vaughan, G. Adriany, M. Garwood, E. Yacoub, T. Duong, L. DelaBarre, P. Andersen, K. Ugurbil, Detunable transverse electromagnetic (TEM) volume coil for high-field NMR, *Magn. Reson. Med.* 47 (2002) 990–1000. <https://doi.org/10.1002/mrm.10141>.
- [55] H. Wheeler, Formulas the Skin Effect, *Proc. IRE.* (1942) 299–311.
- [56] D.W. Knight, An introduction to the art of Solenoid Inductance Calculation With emphasis on radio-frequency applications, in: 2016. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:52997793>.
- [57] J.J. Van der Klink, The NMR reciprocity theorem for arbitrary probe geometry, *J. Magn. Reson.* 148 (2001) 147–154. <https://doi.org/10.1006/jmre.2000.2231>.
- [58] Autodesk, Autodesk Fusion 360, (n.d.) . <https://www.autodesk.co.jp/products/fusion-360/>.
- [59] Formlabs, Form 3+, (n.d.) . <https://formlabs.com/jp/3d-printers/form-3/>.
- [60] J.I. Kelz, J.E. Kelly, R.W. Martin, 3D-printed dissolvable inserts for efficient and customizable fabrication of NMR transceiver coils, *J. Magn. Reson.* 305 (2019) 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2019.06.008>.
- [61] Z. Long, J. Ruthford, S.J. Opella, 3D printed sample tubes for solid-state NMR experiments, *J. Magn. Reson.* 327 (2021) . <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2021.106957>.
- [62] Formlabs, Grey Pro レジン, (n.d.) . <https://formlabs.com/jp/materials/standard/#greyscale-resins>.
- [63] V. Ramaswamy, A.S. Edison, W.W. Brey, Inductively-coupled frequency tuning and impedance matching in HTS-Based NMR Probes, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 27 (2017) 1–5. <https://doi.org/10.1109/TASC.2017.2672718>.
- [64] You-iggy, 塩化アンモニウム, (n.d.) . <https://www.you-iggy.com/ja/chemical-substances/ammonium-chloride/>.
- [65] L.C. Maier, J.C. Slater, Field strength measurements in resonant cavities, *J. Appl. Phys.* 23 (1952) 68–77. <https://doi.org/10.1063/1.1701980>.
- [66] P.A. Keifer, 90° pulse width calibrations: How to read a pulse width array, *Concepts Magn. Reson.* 11 (1999) 165–180. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0534\(1999\)11:3<165::AID-CMR4>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0534(1999)11:3<165::AID-CMR4>3.0.CO;2-D).
- [67] G. Zhu, A. Bax, Improved linear prediction of damped NMR signals using modified “forward-backward” linear prediction, *J. Magn. Reson.* 100 (1992) 202–207. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(92\)90379-L](https://doi.org/10.1016/0022-2364(92)90379-L).
- [68] P. Koehl, Linear prediction spectral analysis of NMR data, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 34 (1999) 257–299. [https://doi.org/10.1016/S0079-6565\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6565(99)00002-3).
- [69] K. Hatada, Y. Terawaki, H. Okuda, Quantitative analysis by nuclear magnetic resonance using precision coaxial tubing, *Org. Magn. Reson.* 9 (1977) 518–522.

<https://doi.org/10.1002/mrc.1270090906>.

- [70] I.W. Burton, M.A. Quilliam, J.A. Walter, Quantitative ^1H NMR with external standards: Use in preparation of calibration solutions for algal toxins and other natural products, *Anal. Chem.* 77 (2005) 3123–3131. <https://doi.org/10.1021/ac048385h>.
- [71] I. Wawer, qNMR in solid state, *NMR Spectrosc. Pharm. Anal.* (2008) 63–82. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53173-5.00003-2>.
- [72] T. Rundlöf, M. Mathiasson, S. Bekiroglu, B. Hakkarainen, T. Bowden, T. Arvidsson, Survey and qualification of internal standards for quantification by ^1H NMR spectroscopy, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 52 (2010) 645–651. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2010.02.007>.
- [73] P. Giraudeau, Challenges and perspectives in quantitative NMR, *Magn. Reson. Chem.* 55 (2017) 61–69. <https://doi.org/10.1002/mrc.4475>.
- [74] M.J.T. Milton, T.J. Quinn, Primary methods for the measurement of amount of substance, *Metrologia*. 38 (2001) 289–296. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/38/4/1>.
- [75] P. Taylor, H. Kipphardt, P. De Bièvre, The definition of primary method of measurement (PMM) of the “highest metrological quality”: A challenge in understanding and communication, *Accredit. Qual. Assur.* 6 (2001) 103–106. <https://doi.org/10.1007/PL00010444>.
- [76] H. Jancke, F. Malz, W. Haesselbarth, Structure analytical methods for quantitative reference applications, *Accredit. Qual. Assur.* 10 (2005) 421–429. <https://doi.org/10.1007/s00769-005-0004-9>.
- [77] J. Mispelter, M. Lupu, A. Briguët, NMR probeheads for biophysical and biomedical experiments : theoretical principles & practical guidelines, World Scientific Publishing Company, 2006. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130000796445314688>.
- [78] C. Coillot, R. Sidiboulénouar, E. Nativel, M. Zanca, E. Alibert, M. Cardoso, G. Saintmartin, H. Noristani, N. Lonjon, M. Lecorre, F. Perrin, C. Goze-Bac, Signal modeling of an MRI ribbon solenoid coil dedicated to spinal cord injury investigations, *J. Sensors Sens. Syst.* 5 (2016) 137–145. <https://doi.org/10.5194/jsss-5-137-2016>.
- [79] L. Yang, X. Yang, Y. Wu, X. Liu, Applied research on distributed generation optimal allocation based on improved estimation of distribution algorithm, *Energies*. 11 (2018) . <https://doi.org/10.3390/en11092363>.
- [80] D. Zhang, X. You, S. Liu, H. Pan, Dynamic Multi-Role Adaptive Collaborative Ant Colony Optimization for Robot Path Planning, *IEEE Access*. 8 (2020) 129958–129974. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3009399>.
- [81] J.H. Holland, M. Mahajan, S. Kumar, R. Porwal, Adaptation in Natural and Artificial Systems, the University of Michigan Press, Ann Arbor, MI. 1975, in: *Appl. Genet. Algorithm to Increase Effic. a Data Flow-Based Test Data Gener. Approach*, 1975: pp. 1–5.
- [82] D.E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*, 1st ed., Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc., USA, 1989.
- [83] M. Melanie, *An Introduction to Genetic Algorithms*, 1999.
- [84] J.R. Hadley, C.M. Furse, D. Parker, RF coil design for MRI using a genetic algorithm, *Appl. Comput. Electromagn. Soc. J.* 22 (2007) 277–286.

- [85] P. Andris, I. Frollo, Optimisation of Nmr Coils By Genetic Algorithms, *Meas. Sci. Rev.* 2 (2002) 13–22.
- [86] D. Yau, S. Crozier, A genetic algorithm/method of moments approach to the optimization of an RF coil for MRI applications - Theoretical considerations - Abstract, *J. Electromagn. Waves Appl.* 17 (2003) 753–754. <https://doi.org/10.1163/156939303322226437>.
- [87] J. Mockus, *Bayesian Approach to Global Optimization: Theory and Applications*, Springer Netherlands, 2012. <https://books.google.co.jp/books?id=VuKoCAAQBAJ>.
- [88] T. Tritrakarn, K. Yamamoto, M. Takahashi, T. Okamura, New unifying metric for NMR/MRI probe evaluation based on optimized solenoid coil geometry, *J. Magn. Reson.* 358 (2024) 107602. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2023.107602>.
- [89] O. Mallet, GALGO-2.0, (2019) . <https://github.com/olmallet81/GALGO-2.0>.
- [90] L. Li, C.H. Sotak, An efficient technique for decoupling NMR transmit coils from surface-coil receivers, *J. Magn. Reson.* 93 (1991) 207–213. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(91\)90044-T](https://doi.org/10.1016/0022-2364(91)90044-T).
- [91] A.C. Özen, M. Bock, E. Atalar, Active decoupling of RF coils using a transmit array system, *Magn. Reson. Mater. Physics, Biol. Med.* 28 (2015) 565–576. <https://doi.org/10.1007/s10334-015-0497-0>.
- [92] D.A. Hall, D.C. Maus, G.J. Gerfen, S.J. Inati, L.R. Becerra, F.W. Dahlquist, R.G. Griffin, Polarization-enhanced NMR spectroscopy of biomolecules in frozen solution, *Science* (80-.) . 276 (1997) 930–932. <https://doi.org/10.1126/science.276.5314.930>.
- [93] L. Frydman, D. Blazina, Ultrafast two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy of hyperpolarized solutions, *Nat. Phys.* 3 (2007) 415–419. <https://doi.org/10.1038/nphys597>.
- [94] R.D. Black, T.A. Early, P.B. Roemer, O.M. Mueller, A. Mogro-Campero, L.G. Turner, G.A. Johnson, A high-temperature superconducting receiver for nuclear magnetic resonance microscopy, *Science* (80-.) . 259 (1993) 793–795. <https://doi.org/10.1126/science.8430331>.
- [95] W.A. Anderson, W.W. Brey, A.L. Brooke, B. Cole, K.A. Delin, L.F. Fuks, H.D.W. Hill, M.E. Johanson, V.Y. Kotsubo, R. Nast, others, High-sensitivity NMR spectroscopy probe using superconductive coils, *Bull. Magn. Reson.* 17 (1995) 98–102.
- [96] A.S. Hall, B. Barnard, P. McArthur, D.J. Gilderdale, I.R. Young, G.M. Bydder, Investigation of a whole-body receiver coil operating at liquid nitrogen temperatures, *Magn. Reson. Med.* 7 (1988) 230–235. <https://doi.org/10.1002/mrm.1910070211>.
- [97] V. Ramaswamy, A.S. Edison, W.W. Brey, Inductively-coupled frequency tuning and impedance matching in HTS-Based NMR Probes, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 27 (2017) 1–5. <https://doi.org/10.1109/TASC.2017.2672718>.
- [98] J.N. Thomas, V. Ramaswamy, T.L. Johnston, D.C. Belc, N. Freytag, L.A. Hornak, A.S. Edison, W.W. Brey, Modeling the Resonance Shifts Due to Coupling between HTS Coils in NMR Probes, *J. Phys. Conf. Ser.* 1559 (2020) . <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1559/1/012022>.
- [99] K. Yamada, M. Takahashi, T. Tritrakarn, T. Okamura, Field-Stepwise-Swept Solid-State ³⁵Cl NMR and NQR of trichloroisocyanuric acid, *Chem. Phys. Lett.* 811 (2023) 140250. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.140250>.

- [100] K. Yamada, M. Takahashi, T. Tritrakarn, S. Kato, T. Okamura, K. Irie, H. Hoshi, A. Saito, Development of High-Temperature Superconducting Coil for Solid-State NMR Experiments, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 96 (2023) 550–554. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20230050>.
- [101] S. Oikawa, Y. Tanaka, T. Yamada, A. Kanamaru, M. Takahashi, A. Saito, S. Ohshima, Evaluation of superconducting pickup coils with high Q for 700 MHz NMR, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, Institute of Physics Publishing, 2014. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/507/4/042028>.
- [102] T. Yamada, A. Saito, S. Oikawa, K. Koshita, M. Takahashi, H. Maeda, S. Ohshima, Electromagnetic evaluation of HTS RF coils for nuclear magnetic resonance, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 25 (2015) 3–6. <https://doi.org/10.1109/TASC.2014.2368778>.
- [103] K. Koshita, K. Kitajima, T. Yamada, M. Takahashi, H. Maeda, A. Saito, K. Nakajima, S. Ohshima, Development of HTS Pickup Coils for 700-MHz NMR: Resonance Frequency Tuning Using a Sapphire Plate, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 26 (2016) . <https://doi.org/10.1109/TASC.2016.2518539>.
- [104] M.J. Lancaster, *Passive Microwave Device Applications of High-Temperature Superconductors*, Cambridge University Press, 1997. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511526688>.
- [105] Lakeshore, Appendix I: Cryogenic Reference Tables, *Rev. Sci. Instrum.* 27 (1956) 217–222.
- [106] 化学品カンパニー A., サイトップTM, (n.d.) .
- [107] I. Takashi, T. Techit, J. Daham, O. Tetsuji, T. Masato, S. Atsushi, Y. Kazuhiko, Next-generation Cryogenic Solid-state NMR Probe Using HTS Antenna on Substrate: Design and Fabrication of Cooling HTS Antenna and Heating Sample, in: 2021.
- [108] 八光電機, 各種物質の性質：表面の放射率, (n.d.) . <https://www.hakko.co.jp/library/qa/qakit/html/h01070.htm>.
- [109] 京セラ, サファイア | ファインセラミックス | 京セラ, (n.d.) . <https://www.kyocera.co.jp/prdct/fc/list/material/sapphire/sapphire.html#mat03>.

謝辞

本研究は、理化学研究所 大学院生リサーチ・アソシエイト制度の支援を受けて実施いたしました。ここに謝意を表します。また、本研究をまとめるにあたり多くの方々のご協力とご指導を頂きました。

岡村哲至教授に学部 4 年次から博士課程を卒業するまで多くのことをご指導して頂き、深く感謝いたします。研究を進める中でうまく行かないことがたくさんありましたが、その際には親身になって指導を頂きました。また、私生活においても、常に温かいサポートと的確なアドバイスを頂き、心身ともに健康な状態で研究活動に専念できたことに大変お世話になりました。

理化学研究所の高橋雅人博士に学部の 4 年次から研修生として受け入れて頂き、研究の基礎的なところから目指すべきところまで、研究活動の全てをご指導して頂き、心から感謝いたします。研究を行う上で様々な困難に直面したときに、時に優しく、時に厳しく、時間をかけてじっくり多くのことを教えて頂き、そのお陰で成果を挙げることができました。また、私的な面においてもよく相談に乗って頂き、貴重な思い出たくさんできました。私の今後の研究者人生を送る上で大きな財産になります。これまでの指導や教えは、私の今後の研究者としての人生において重要な財産になります。

高知大学の山田和弘先生に磁場掃引磁石と HTS コイルの NMR 実験の進め方を教えて頂きました。また、高知実験期間中は色々なところに連れて頂き、いつも優しく接して下さり、本当に感謝しています。

山形大学の齊藤敦先生と齋藤研究室の方々に HTS 基板コイルを製作して頂き、情報交換をして頂き、お世話になりました。

東京工業大学の石井佳誉先生に博士課程の最後の年に、研修生として受け入れて頂き、いつも声をかけて下さり、感謝しています。

理化学研究所の山崎俊夫博士に大学院生リサーチ・アソシエイトを受け入れて頂き、最適ソレノイドコイルの解析法をして頂き、お陰様でより良い結果を挙げることができました。

理化学研究所の超高磁場磁石開発チームの柳澤吉紀博士と末富佑博士に学部の 4 年次から研究のこと特に超電導磁石に関連する知識を教えて頂き、いつも優しく接して下さり、深く感謝しています。

岡村研究室の先輩方々、特に安部さんは研究のことだけでなく、私的な面にも優しく接して下さり、色々学ばせて頂きました。また、加藤さんは B4 とときから実験の指導を頂き、NMR プローブのことなど多く教えて頂きました。

岡村研究室の後輩達、特に岩佐君は極低温プローブの設計製作に多く貢献し、一部の解析データを使わせてもらいました。また、山本君はデュプレクサに多く貢献し、NMR 測定実験に使わせてもらいました。

最後に、子供の頃に科学に興味を持つた皆さんのきっかけを与えて頂き、博士課程まで絶え間ないサポートをしてくれた両親に、心から感謝いたします。

2024/2/9

TRITRAKARN TECHIT