

令和 2 年 9 月 9 日現在

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06304

研究課題名(和文) QD法電磁ホーン型・共振器型ESR装置開発と同計測法・解析法の標準化と応用

研究課題名(英文) Development and Application of QD method Electromagnetic horn-type and Resonator-type ESR Spectrometers and their Measurement and Analysis.

研究代表者

小林 正 (Kobayashi, Tadashi)

大分大学・理工学部・名誉教授

研究者番号：30100936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：K-band QD法電磁ホーン型と共振器型ESR装置を構築しホーン型ESRでは磁場掃引と新規な周波数掃引仕様で計測を行い、位相整合で吸収と分散スペクトルを得た。これよりESR強度評価に最適なパワースペクトルも得た。QD法共振器型ESRの為にTE011モード共振器と生体試料用3次元磁場勾配イメージングコイル付きTMモード共振器を試作して、QD法共振器型ESRも電磁ホーンと同様な成果が得られることを確認した。

計測法とその標準化としてパワースペクトルがESR強度評価に測定に最適な手法であること。QD飽和法で複数対電子種の同定法と、QD位相法で宿主物質の区別可能な手法を見つけた。特許出願2件。

研究成果の学術的意義や社会的意義

(1)電磁ホーン採用故にサイズも誘電損失も大きな試料と金属混在試料のESR計測も可能。基礎科学分野への応用と、水処理や生産ラインでの品質管理にも応用できる。(2)当装置と他物理量(例：電気化学測定装置)とのin situ同時計測が可能。(3)QD法と電磁ホーンで広範囲周波数掃引ESR計測が可能で共鳴周波数での吸収・分散と強度評価に最適なパワースペクトルも計測が可能。周波数掃引ESR解析で新しい学問分野が創生される。(4)機能材料素子開発の工業分野から、当装置と光学測定同時計測システムで、腫瘍マーカー試薬の開発に、腫瘍マーカーキット計測臨床検査機器として、福祉社会面と経済面で活性化が図れる。

研究成果の概要(英文)：Magnetic-field or frequency swept electromagnetic horn type and resonator type ESR spectrometers, adopting QD (Quadrature Detection) method, have been developed. By using these apparatus, we can obtain the phase matching absorption and dispersion spectra and power spectra. The TE011 and TM110 mode resonators have been also developed for QD resonator type ESR measurement. We found that power spectrum is the best method to evaluate the ESR strength, and also we found the QD saturation method for identifying several kinds of radical and the QD phase method for identifying the host material. These are the new standardization of QD type ESR measurements.

研究分野：磁気共鳴(電子スピン共鳴)

キーワード：電磁ホーン 電子スピン共鳴 QD法 周波数掃引ESR 吸収・分散スペクトル パワースペクトル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

サイズも誘電損失も大きな試料も計測可能な電磁ホーン型 ESR(電子スピン共鳴)装置を稼働させ、ハード的・ソフト的改良の目途がつき、以下の装置、計測法、応用解析の研究を始めた。

- (1) 磁場掃引仕様と新規な周波数掃引仕様の QD(Quadrature Detection)法電磁ホーン型 ESR 装置と、磁場掃引仕様 QD 法共振器型 ESR 装置の開発・改良と応用計測を行う。
- (2) 吸収/実部と分散/虚部 ESR スペクトルの同時計測を新規な QD 法 ESR 計測法で行い、ESR 位相解析法と、これを応用した新規な計測・解析法の開発とその標準化を行う。
- (3) (1)(2)を各種炭素試料(アセチレンブラック・グラフェン等)、MgO 等への応用と特許出願。
以上の新規装置による応用計測法を開発し、工~医学分野で QD 法 ESR の有用性を実証する。

2. 研究の目的

QD 法電磁ホーン型 ESR の磁場掃引及び周波数掃引の ESR 複素スペクトル(吸収スペクトルと分散スペクトル)を得ることと、K-band TE011 モード共振器と X-band 生体試料用 3 次元磁場勾配コイル付き TM110 モード共振器を新たに開発して、QD 法共振器型 ESR での磁場掃引 ESR 複素スペクトル (吸収と分散スペクトル) を得ること。これら機器を物性試料から生体試料に応用し、工学分野では電池や機能材料・機能素子開発に、医薬学分野ではバイオ(腫瘍)マーカー試薬開発機器の開発、更に当試薬で開発のバイオマーカーキットを計測する臨床検査機器の開発を行う。そのために装置の感度の向上、QD 法を用いた新規計測法の開発を行う。

3. 研究の方法

- (1) 感度のハード的向上の為に、数年前より計画していた国立天文台・先端技術センターとの共同研究が 2018 年度より軌道に乗り、先方の主任研究技師が当科研費及び AMED の費用で出張・来校され、2018 年度以降は当該 QD 法電磁ホーン型 ESR の立体回路をスペクトラムアナライザー及びマイクロ波パワーセンサーで徹底的に調査して、感度向上のための改良の箇所を精細に調査して、ローノイズアンプ等必要部品の購入を行い、当初の研究分担者との研究が行われなくなり、その分は代表者が単独で実験・解析し分担者作業分・結果を補った。
- (2) 当初は X-band で QD 法を採用したが、より感度の向上が可能な K-band 電磁ホーン型 ESR にて当初はマイテック社製 QIFM を用いて行い、後に より位相角度精度の良いマッキー社製の QIFM を導入し、スペクトル位相整合の精密化を図った。
- (3) 感度のソフト的向上は周波数掃引 QD 法電磁ホーン型 ESR による計測の場合には、フーリエ変換してサインベル窓関数を乗じて逆フーリエ変換で、ノイズの低減(感度の向上)を行う。
- (4) QD 法共振器型 ESR 装置を構築のために、K-band の高 Q 値の TE011 モード共振器と、生体計測用水冷式 3 次元磁場勾配イメージングコイル付き X-band TM モード共振器(特許出願中)を試作して各種計測を行い、共振器型 ESR でも QD 法の適用が有効か、実験・解析を行う。
- (5) 8 種類の炭素試料(アセチレンブラック、グラフェン等)でそれぞれの整合位相角の違いを調べ、QD 位相法で各種炭素素材の差異が判定可能か調べる。
- (6) 海水から作成の立方晶対称性を持つ MgO 単結晶中には多くの不純物が混入しており、ESR 活性の Cr Mn V イオンにつき、QD 法電磁ホーン型 ESR に 1 軸ゴニオメーターを設置して、共鳴磁場の角度依存計測を行い、QD 法で得た吸収と分散スペクトル比のマイクロ波パワー依存性で 3 つの遷移金属イオンを判別・同定できる手法を発見した。ホスト物質中の各種不対電子センターを判別・同定できる QD 飽和法を確立させる。(特許出願中)

4. 研究成果

- (1) K-band QD 法電磁ホーン型 及び 共振器型 ESR 計測システムを構築し、磁場掃引と世界初の広範囲周波数掃引を行い、更に位相制御も行い吸収(実部)スペクトルと分散(虚部)スペクトルを得た。(特許出願中) また実部(吸収)と虚部(分散)の 2 つの複素 ESR スペクトルから位相角を消去して得られる磁場掃引及び周波数掃引でのパワースペクトルも得た。
当該 QD 法電磁ホーン型 ESR 装置は世界でも大分大学のみで稼働している。当装置はサイズも誘電損失も大きな試料でも計測可能で、更に金属混在試料でも計測可能であり、国立天文台との共同研究で感度の向上が実現できると、例えば当装置単機能でも、又は当装置と光学計測装置との in situ 同時計測システムの構築で、ESR と光学測定で診断信頼性の高いバイオ(腫瘍)マーカー試薬の開発装置になり、その試薬で作成のバイオマーカーキットを検査する臨床検査機器にもなりえる。国内外に於ける位置づけとしては、① 製造産業界での大きな需要・市場が生まれ、産業の活性化が行われ、② 当装置・システムが世界中で幅広く活

用されることで 福祉社会の実現に貢献・寄与できる。 ③ 更に未来社会を望めば、i 人間も計測可能な開磁路磁場発生器の発明、ii 人間も計測可能な Zupancic 型 2 電流電源仕様磁場勾配コイルの発明、iii ぶどう糖 又はメチオニンに NO・ラジカルを付加した ESR 癌診断検査用の ESR イメージング造影剤を開発している。(以上 3 件の特許は取得済) これらのシステムで構築された先端的な ESR イメージング装置の開発のメリットは これ迄の PET や SPECT の様な放射線被曝を伴う医療検査法ではない。更に体内に注入された NO・ラジカルは検査後にビタミン C の投与でラジカル消去される。

- (2) QD 法共振器型 ESR に関しても上記(1)と同様に、K-band では TE011 モード共振器を作製し、X-band では図 1 に示す生体試料計測用水冷式 3 次元磁場勾配用イメージングコイル付きの TM110 モード共振器(試作・特許出願中)を作製し、QD 法は共振器型 ESR でも充分に応用計測が可能であることを実証した。
- (3) (1)で示したパワースペクトルは ESR 強度評価に最適な手法であることを実証した。従来の共振器型 ESR では、ホモダイン検波であるため吸収(又は分散)スペクトルだけが得られ、吸収スペクトル積分の面積強度で強度評価をしてきた。濃度既知の Mn(II) 溶液を数種類作成し、QD 法パワースペクトルの面積強度と共振器での吸収スペクトルのみからの 2 通りで ESR 強度計測を行い、各方法での ESR 強度の濃度依存の直線性から得た決定係数 R^2 で優劣を比較して、QD 法パワースペクトルが ESR 強度評価に適することが判明した。将来の ESR 強度評価の新規指標となりえる。(計測の標準化の 1 事例)
- (4) 数種類の炭素ラジカル(アセチレンブラック・グラフェン等)の QD 法電磁ホーン型 ESR 計測の QD 位相法により、ホスト物質の区別が可能になる。(計測の標準化の 1 事例)
- (5) 海水より作成の Cr, Mn, V イオン等 ESR 活性の不純物を含む酸化マグネシウム(MgO)単結晶を用いて QD 法電磁ホーン型 ESR で計測を行った。各種イオンの吸収と分散スペクトルを位相整合で取得した後に、各スペクトルの吸収と分散の強度の比のマイクロ波パワー依存性から Cr と Mn と V イオンの区別・同定が可能となり、今後 当方法で、ホスト固体(液体)試料中に複数種存在の不對電子センター 同定用に利用できる便利な手法である。(計測の標準化の 1 事例 特許出願中)

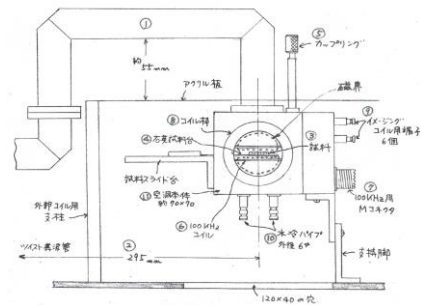


図 1 X-band 生体試料計測用水冷式 3 次元磁場勾配用イメージングコイル付 TM110 モード共振器 (4. の(2) 関連)

- (6) (3)・(4)・(5)で見ると、QD 法によりブロッホの磁気共鳴理論から得られる吸収と分散 ESR スペクトルを応用して、下記の①・②・③の新規な ESR 解析法が生まれた。① ESR 強度評価に磁場掃引或いは周波数掃引パワースペクトルの適用。② ホスト物質中に複数種存在のラジカルや遷移金属イオン等の不對電子センターは分散スペクトルを吸収スペクトルで除した比のマイクロ波パワー依存性の差異で簡単に区別・同定が可能である。③ 各種炭素材料(アセチレンブラック・グラフェン等)は整合位相角の差異で区別が可能となる。今後も、その他に 多くの新規で有為な QD 法 ESR 計測法と その解析法が開発されよう。

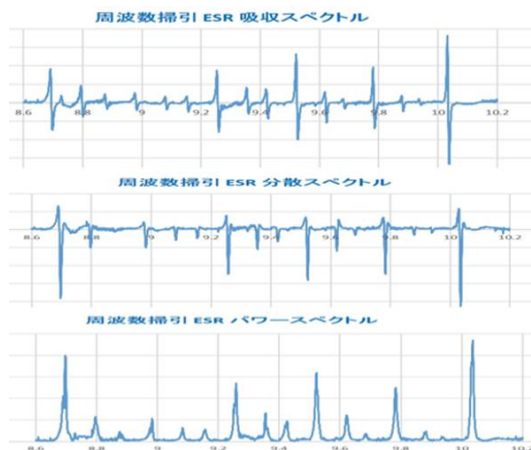


図 2
4. の(1)で言及の QD 法電磁ホーン型 ESR で得た 位相整合させた 世界初の 本格的な広範囲 周波数掃引 ESR 吸収スペクトル・分散スペクトル・パワースペクトル。(図の上から下に吸収、分散、パワースペクトル)
(X-band 帯 335mT 磁場固定、8.6 ~10.2GHz の範囲で周波数掃引)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小林正、金澤誠司、戸高孝、上田徹、鶴澤佳徳、小島崇文、藤井泰範
2. 発表標題 QD法電磁ホーン型ESR装置による精密計測と解析
3. 学会等名 第22回ESRフォーラム研究会 0-7 7月21日 同志社女子大
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北野玄武、立花孝介、古木貴志、市來龍大、小林正、金澤誠司
2. 発表標題 大気圧プラズマジェットで処理された液中OHラジカルのESR測定
3. 学会等名 電気学会放電プラズマ・パルスパワー合同研究会 ED-12-114 10月26日 大分大
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林正、金澤誠司、戸高孝、上田徹、水田幸男
2. 発表標題 MgO単結晶中のMnイオンの挙動について
3. 学会等名 電子スピンサイエンス学会 2A01 11月2日 北海道大学
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 立花孝介、北野玄武、古木貴志、市來龍大、小林正、金澤誠司
2. 発表標題 電子スピン共鳴法を用いた液中活性酸素種の測定 プラズマ照射とオゾン吹付けによる違い-
3. 学会等名 応用物理学会九州支部学術講演会講演予稿集 8Ap-9 12月8日 福岡大
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 立花孝介、北野玄武、末永智規、古木貴志、市來龍大、小林正、金澤誠司
2. 発表標題 テレフタル酸 を用いた化学プローブ法による液中ラジカルの測定 -電子スピン共鳴法との比較-
3. 学会等名 2019年度静電気学会春期講演会論文集 2p-5 3月4日東京大学
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林正、小野澤晃、上田徹
2. 発表標題 Quadrature Detection法共振器型ESRによる測定と解析
3. 学会等名 第56回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 金澤誠司、古木貴志、馬田裕史郎、赤嶺修一、市來龍大、コチック マレック、小林正
2. 発表標題 電子スピン共鳴法によるプラズマ処理された液中OHラジカルの測定
3. 学会等名 平成30年電気学会全国大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林正、金澤誠司、戸高孝、小野澤晃、豊田昌宏、上田徹
2. 発表標題 周波数掃引ESR装置の開発
3. 学会等名 第55回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2016)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 小林正
2. 発表標題 電磁ホーン型電子スピン共鳴(ESR)装置の開発と環境・エネルギー分野への応用
3. 学会等名 平成28年度第3回合同研究成果発表会(分野：環境・エネルギー)(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 小林正, 金澤誠司, 戸高孝, 上田徹, 鶴澤佳徳, 藤井泰範
2. 発表標題 電磁ホーン型ESR装置の開発と応用
3. 学会等名 2019年電子スピンサイエンス学会(SEST2019)年会, 11月7～9日於川崎市コンベンションホール,
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井泰範, 鶴澤佳徳, 上田徹, 小林正
2. 発表標題 電磁ホーン型ESR: 透過測定再挑戦
3. 学会等名 2019年電子スピンサイエンス学会(SEST2019)年会, 11月7～9日於川崎市コンベンションホール
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林正, 金澤誠司, 戸高孝, 上田徹, 藤井泰範, 鶴澤佳徳
2. 発表標題 QD法電磁ホーン型ESR装置による試料中の遷移金属イオン種の同定法
3. 学会等名 第23回ESRフォーラム研究会, 7月20日 於 弘前大学
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井泰範, 鶴澤佳徳, 上田徹, 小林正
2. 発表標題 電磁ホーン型ESR装置の高性能化
3. 学会等名 第23回ESRフォーラム研究会, 7月20日 於 弘前大学
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 長屋智之, 近藤隆司, 小林正	4. 発行年 2018年
2. 出版社 学術図書出版社	5. 総ページ数 127
3. 書名 物理学実験	

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 電子スピン共鳴測定装置、共振器及び電子スピン共鳴を測定する方法	発明者 小林正、上田徹、原孝文	権利者 大分大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-184933	出願年 2017年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 QD法電磁ホーン型ESR装置及びこの装置を使用したESRスペクトルの取得方法	発明者 小林正、小野澤晃	権利者 大分大学
産業財産権の種類、番号 特許、出願番号2016-124885	出願年 2016年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 ESR装置、イオン種判定方法、及びコンピュータプログラム	発明者 小林正、上田徹	権利者 大分大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願番号2019-095200	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	豊田 昌宏 (Toyoda Masahiro) (00290742)	大分大学・理工学部・教授 (17501)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	大賀 恭 (Ohga Yasushi) (60252508)	大分大学・理工学部・教授 (17501)	
研究 分 担 者	金澤 誠司 (Kanazawa Seiji) (70224574)	大分大学・理工学部・教授 (17501)	