

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K06606

研究課題名(和文) 近接場プローブを用いたミリ波ESRイメージング装置の開発

研究課題名(英文) Development of the Millimeter-wave ESR Imaging System Using Near-field Probe

研究代表者

大島 勇吾 (Oshima, Yugo)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：10375107

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：電子スピン共鳴(ESR)は、活性酸素種などを同定・定量化できる強力な手法であるにもかかわらず、電磁波侵入長などの問題から、医学用/生物用のイメージング技術としてはあまり多く利用されてない。本研究は、これまでのESRイメージングで問題になっている、水によるマイクロ波の誘電損失や空間分解能の問題を解決するべく、ミリ波や近接場を用いたESRイメージング技術の開発を試みた。本研究ではESRイメージング装置のプロトタイプを構築したが、ミリ波パワーの損失や電波干渉の問題に合わせて、試料のポジションに関係なくESR吸収が起き、鮮明なESRイメージが得られないため、異なる手法が必要である事が明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は昨今のESRイメージング研究における問題を解決するべく、新しいアプローチを導入したが、研究期間内で鮮明な画像は得られなかった。ESRイメージングの空間分解能を上げるために近接場を用いるアイデアは妥当であったと考えるが、近接場に利用したチップなどがESR励起用の発振源とESR検出用のプローブを同時に兼ねているところに問題があった。ミリ波ESRイメージングの成功のためには、発振源とESR検出を異なる方法によって切り離す必要があるという事が今回判明した。一方で、本研究で通常のESR装置の性能が向上したため、物性物理学(特に磁性研究)においていくつかの成果を挙げ、論文発表をしている。

研究成果の概要(英文)：Despite the fact that electron spin resonance (ESR) is a powerful technique for identifying and quantifying reactive oxygen species, ESR is not widely used as a medical/biological imaging technique due to problems such as electromagnetic wave penetration length. We have attempted to develop an ESR imaging technique using near-field and millimeter waves in order to solve the problems of spatial resolution and microwave dielectric loss caused by water, which have been the problems in conventional ESR imaging. In this research project, a prototype of the ESR imaging system was constructed, but in conjunction with millimeter wave power loss and radio interference issues, it was found that the ESR absorption occurs regardless of the sample position. A different approach is needed since a clear ESR image could not be obtained using this method.

研究分野：物性物理学

キーワード：電子スピン共鳴 イメージング 近接場プローブ 活性酸素種

1. 研究開始当初の背景

MRI (Magnetic Resonance Imaging:核磁気共鳴画像法)は、生体組織内のプロトンからの核磁気共鳴(NMR)信号を画像化したものであり、今日の医療現場では欠かせないイメージング技術になっている。NMRは原子核のスピンを対象にした磁気共鳴法であるが、一方で、電子のスピンを対象にした電子スピン共鳴(ESR)も存在する。ESRは主に不対電子をプローブする磁気共鳴分光法であるため、物理や化学の分野では遷移金属イオンを含む物質や有機ラジカルなどの不対電子を有する物質を研究するために多く用いられてきた。また、スピントラップ法を用いることによって、活性酸素種(ROS)などの短寿命なフリーラジカルの種類を同定することも ESR は得意としている。

ROSは高い反応活性を持ち生体組織や DNA に損傷を与える可能性があり、その有害性が生物学や医学の方面から指摘されており、スピントラップ法と組み合わせて生体組織のどの部位からどの ROS が発生しているかの可視化を可能にする「ESR イメージング」(つまり、ESR 信号を2次元画像化する技術)が大いに期待されている。

しかしながら、画像化技術が確立された MRI と違って、ESR イメージングではその使用する電磁波の周波数帯のため大きな困難が伴う。一般的に ESR では X バンド (~10 GHz) が用いられるが、X バンドでは水による誘電損失が生じるため生体試料の ESR が困難になる。この問題を解決するため、従来の ESR イメージング研究では L バンド (0.3~1.5 GHz) が用いられているが、信号発振・ESR 検出に用いる表面コイルやループギャップ共振器の Q 値が悪い、低磁場で感度が稼げない、空間分解能が悪いなどの問題がある。

2. 研究の目的

上記の問題を解決するために、本研究は Q バンド (30-40 GHz) というミリ波領域をターゲットとし、その周波数帯の ESR 測定で使われる空洞共振器下部から放出される近接場を利用する事により、ESR 信号を画像化する ESR イメージング技術を新たに開発することを提案した。

一例として、図1のように空洞共振器下部に近接場チップを取り付ける。近接場チップは試料の ESR 励起のためのミリ波の発振源および ESR 信号を検出するプローブとして働き、チップとカップルしている空洞共振器の共振周波数や高周波ネットワークの S パラメータをベクトルネットワークアナライザでモニターすることによって、高感度に ESR 信号を検出する。また、測定中に試料を稼働ステージで移動させることによって ESR 信号の On-resonance/Off-resonance の変化によるイメージングを行う。

これまで L バンドで利用されてきた大きなサイズの検出コイルと異なって、近接場チップを用いることによって、従来の方法より空間分解能が格段に向上することが期待される。さらに、この手法では、ミリ波を用いることにより高磁場で ESR 信号の感度を稼ぎ、水の誘電損失が大きい周波数帯を避けられる事が可能なため、将来的に生体試料に適用できることが期待される。

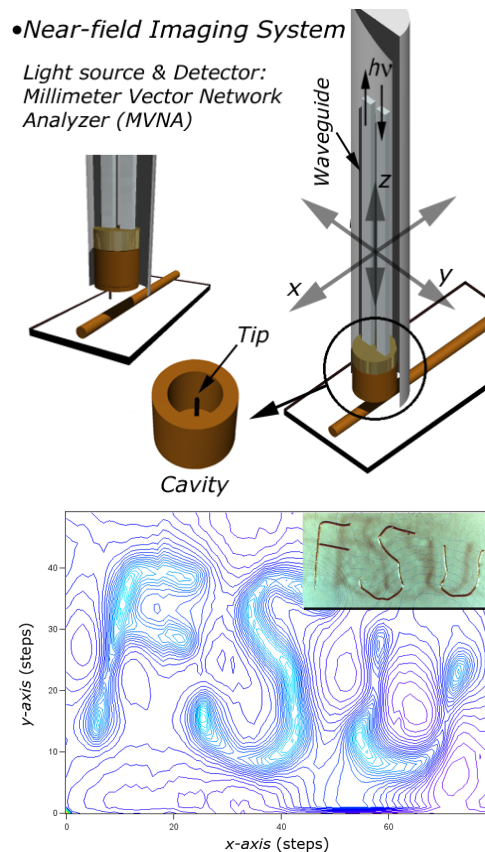


図 1

3. 研究の方法

ESR は電子のゼーマン分裂間の遷移であるため、測定には(静)磁場と電磁波が必須である。また、ESR 励起を起こすには使用する電磁波の振動磁場成分と試料をカップルさせる必要があり、さらに、静磁場と振動磁

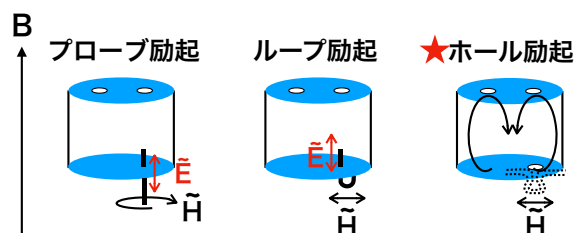


図 2

場は直交している必要がある。本研究では、静磁場にソレノイド型の超伝導磁石を用い、空洞共振器の下部の近接場を利用してイメージングを行う事を考慮すると、図2に挙げた3種類の ESR 励起方法が考えられる。

図2のプロブ励起では、空洞共振器のエンドプレートに近接場チップを取り付け、チップの先端を励起及び検出プローブとして利用する。一方で、ホール励起はエンドプレートにカップリングホール（アイリス）を設け、カップリングホールから出る近接場を用いる。ESR イメージングは空洞共振器の直下にある試料をエンコーダー付きのポジショナーを磁場下で XY 方向に動かす事により 2 次元画像化を行う。なお、研究代表者は以前に前者の方法で金属片のミリ波イメージングに成功している（図1下）。

また、本研究では ESR 測定にミリ波を使用するため最大磁場 8 T を発生できる超伝導マグネットを用い、プロトタイプでの ESR 信号強度を最大限に稼ぐため 4.2 K で測定を行なう。

4. 研究成果

本研究で作製したミリ波 ESR イメージング装置を図3に示す。既存の測定装置を有効利用するために、既存のミリ波 ESR 測定装置に稼働ステージを組み込むような設計を行った。試料を乗せる稼働ステージには極低温・強磁場でも動作可能で位置情報がわかるエンコーダ付きのピエゾポジショナーを利用している（図3左上）。

次に、空洞共振器下部から近接場を発生させるための励起法の検討を行った。図2左及び中央のプロブ励起とループ励起は誘電率や透磁率の変化をプローブするのに適しているが、空洞共振器の共振モードとチップをカップルさせる時のインピーダンスマッチングが悪いため、チップから放出されるミリ波の強度に大きな減衰が見られた。一方で、ホール励起は透磁率の変化を検出するのに適しており、プローブ励起に比べミリ波の強度の減衰が比較的小ないため、後者の方式を用いることになった。

図4はホール励起を用い、テスト試料として常磁性体である 1mm 角の硫酸銅を XY スキャンした 2D イメージングの結果である（室温、周波数は 40 GHz）。この測定では、図3左にあるように空洞共振器と稼働ステージが剥き出しの状態で行った。図4は稼働ステージの各ポジション (X, Y) において空洞共振器を介したミリ波の Transmission を等高線プロットしたものである。X, Y の単位はミリメートルで、ステップ間隔は 50 μm である。試料の透磁率を反映して、空洞共振器から試料へ放たれたミリ波が (X, Y) = (2.0mm, 3.0mm) の位置でレスポンスしていることがわかる。

しかしながら、測定系を図3右のようなインサート管に挿入した途端に、試料由来の良好な 2D マッピングは得られなくなった（図5）。このようなイメージしか得られなかった原因としては、(i) 空洞共振器から放たれたミリ波がクライオスタットのインサート管に反射し干渉が起きている可能性、(ii) カップリングホールから放たれたミリ波のパワーがそもそも弱い、(iii) 低温に冷した時にカップリングホールと試料の距離がプローブの熱収縮で離れてしまったため、微弱な ESR 信号しか得られず、(i) の干渉に ESR 信号が埋もれてしまった可能性を考えている。

そこで、(i)~(iii)の問題を解決し、ESR 信号の 2D マッピングを改良するために、アンプを用いてミリ波のパワーを増強し、近接場の効率向上のため Z 軸方向のピエゾポジショナーを導入した。試料も硫酸銅から強磁性体であるイットリウム鉄ガーネット (YIG) に変更した。

図6は YIG 球体の 40 GHz における XY スキャンの 2D

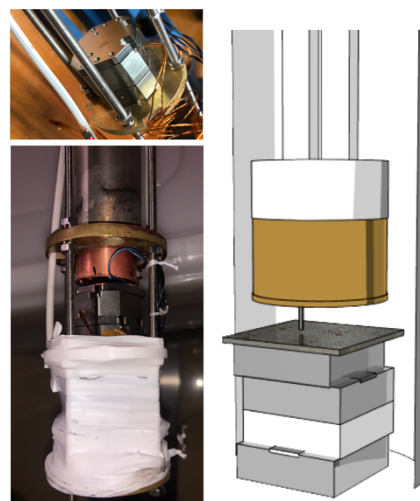


図3

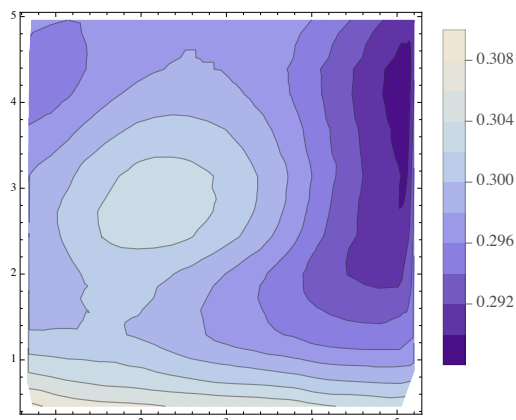


図4

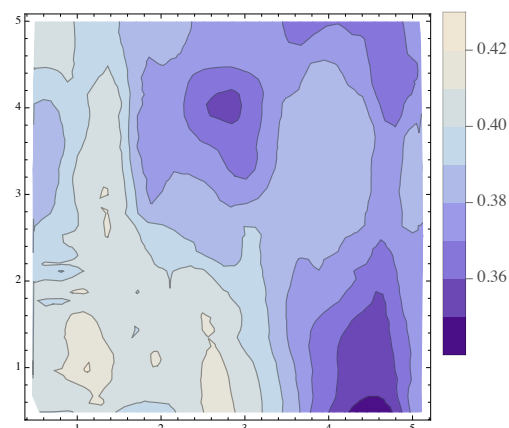


図5

イメージングの結果である ($T=4.2\text{ K}$)。図6は測定プローブをインサート管に挿入し、ゼロ磁場下で測定したイメージである。得られたイメージには図5の時のような干渉パターンがまだ若干残っているが、 $(X, Y)=(2.0\text{ mm}, 2.0\text{ mm})$ 周辺にカップリングホールがYIGを通過した時の透磁率の変化が観測できている。

しかしながら、YIGの共鳴磁場で同様のESRイメージングを測定してみたところ、図7のようなほぼフラットなESRイメージになってしまった。その原因を探るべく、カップリングホールを試料の直上 $(X, Y)=(2.0\text{ mm}, 2.0\text{ mm})$ と少し離れたところ $(X, Y)=(1.0\text{ mm}, 1.0\text{ mm})$ の位置で、磁場掃引してみたところ、どちらの位置でもESRが観測されていることが判明した。これはカップリングホールが、近接場として働いてはおらず、アンテナのように働いている事を意味しており、稼働ステージがどの位置にあってもESR吸収が起きることを意味している。

よって、空洞共振器下部に近接場チップやカップリングホールを設けるこの方式は、図1・図4・図6のようにミリ波を用いた単純な透過/反射イメージングには利用できるが、ESRイメージングには適さないことが判明した。

本研究が採用した近接場を用いたミリ波ESRイメージングには、いくつかの問題点がある。まず、チップやカップリングホールを用いた場合、ESR励起に必要な電磁波のパワー損失がかなり大きい事が最大の欠点である。パワー損失が大きいため、ESR励起自体がかなり弱くなり、電磁波干渉など本質的でない要因がESRイメージングの質に大きく影響した。一方で、アンプなどを用いてミリ波のパワーを大きくするとESRの信号強度は増強するが、チップやカップリングホールがアンテナのような役割を果たしてしまうがために、逆に試料のポジションに関係なくESR励起が観測されてしまう事が問題となった。

ESRイメージングの空間分解能を上げるためにESR検出に近接場チップなどを用いるアイデアは妥当であったと考えるが、空洞共振器を介して近接場チップやカップリングホールがESR励起用のミリ波発振源とESR検出用のプローブを同時に兼ねていることが問題であったと現在は考えている。ミリ波を用いたESRイメージングの成功のためには、ミリ波の発振源とESR検出をなんらかの方法によって切り離す必要があるというのが、本研究課題の結論である。

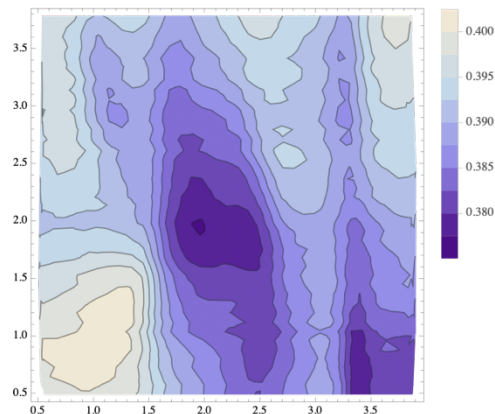


図6

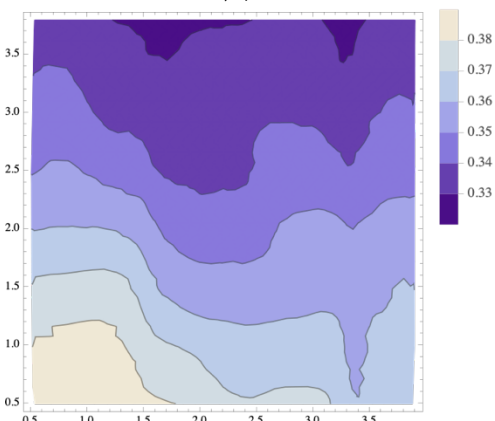


図7

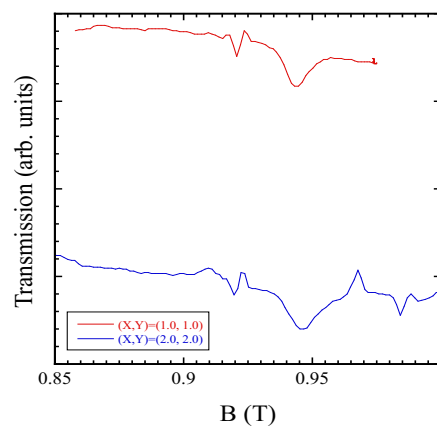


図8

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshimoto Ryo, Yamashita Satoshi, Akutsu Hiroki, Nakazawa Yasuhiro, Kusamoto Tetsuro, Oshima Yugo, Nakano Takehito, Yamamoto Hiroshi M., Kato Reizo	4. 巻 11
2. 論文標題 Electric dipole induced bulk ferromagnetism in dimer Mott molecular compounds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1332-1~10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-79262-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yoon Sungwon, Lee Wonjun, Lee S., Park J., Lee C. H., Choi Y. S., Do S.-H., Choi Woo-Jae, Chen Wei-Tin, Chou Fangcheng, Gorbunov D. I., Oshima Yugo, Ali Anzar, Singh Yogesh, Berlie Adam, Watanabe I., Choi Kwang-Yong	4. 巻 5
2. 論文標題 Quantum disordered state in the J1-J2 square-lattice antiferromagnet Sr2Cu(Te0.95W0.05)O6	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 014411-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.5.014411	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Lee Suheon, Zhu Tianyu, Oshima Y., Shiroka T., Wang C., Luetkens H., Yang Haoming, L? Minfeng, Choi K.-Y.	4. 巻 105
2. 論文標題 Timescale distributions of spin fluctuations in the S=2 kagome antiferromagnet CsMn3F6(SeO3)2	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 094439-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.094439	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Shimizu Hiroshi, Pu Jiang, Liu Zheng, Lim Hong En, Maruyama Mina, Nakanishi Yusuke, Ito Shunichiro, Kikuchi Iori, Endo Takahiko, Yanagi Kazuhiro, Oshima Yugo, Okada Susumu, Takenobu Taishi, Miyata Yasumitsu	4. 巻 5
2. 論文標題 Formation of a Two-Dimensional Electronic System in Laterally Assembled WTe Nanowires	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 6277 ~ 6284
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.2c00377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大島勇吾, 関原早苗, 小嶋聡一, 加藤礼三
2. 発表標題 細胞由来微量活性酸素種のスピン計測法および空間分解能ESR装置の開発
3. 学会等名 電子スピンサイエンス学会(SEST)2020年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大島勇吾, Taehoon Lee, 南館孝亮, 斎藤洋平, 河本充司, 松永悟明, 加藤礼三
2. 発表標題 -d電子系 -(STF)2FeCl4の電子スピン共鳴
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大島勇吾, Taehoon Lee, 崔亨波, 加藤礼三
2. 発表標題 -d電子系 -(BEST)2FeCl4の電子スピン共鳴
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大島勇吾, 関原早苗, 小嶋聡一, 加藤礼三
2. 発表標題 Development of Spatially-resolved ESR spectrometer and pmol-order ROS detection method
3. 学会等名 理化学研究所・異分野連携発表会（第21回異分野交流の夕べ）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大島勇吾, 加藤礼三, 山本浩史, 草本哲郎
2. 発表標題 Bi layer型分子強磁性体(Et-4BrT)[Ni(dmit)2]2の非線形伝導
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会(2022年)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

加藤分子物性研究室 http://www2.riken.jp/lab/molecule/
--

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	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
韓国	Sungkyunkwan University	Institute for Basic Science	
スイス	Paul Scherrer Institute		