

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月24日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655066

研究課題名（和文）磁気泳動による単一微粒子電子スピン共鳴検出法の開発

研究課題名（英文）Magnetophoretic Detection of Electron Spin Resonance in a Single Micro-Particle

研究代表者

諏訪 雅頼 (SUWA MASAYORI)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：90403097

研究成果の概要（和文）：磁場勾配下での微粒子泳動現象である磁気泳動法を用いて、単一マイクロ粒子の電子スピン共鳴の検出を試みた。主に平板平行回路を用いて 0.1-20 GHz のマイクロ波を磁気泳動中の塩化マンガン水溶液の液滴に照射し、その泳動速度変化を顕微鏡で観測した。その結果、磁気共鳴条件を満たす位置において、僅かながら磁気泳動速度が減少した。この速度低下は、共鳴条件下によってのみ観測され、電子スピン共鳴によるマンガンの常磁性磁化率が変化したためであると考えられる。しかしながら、速度低下する範囲は予想よりブロードであったため、マイクロ波出力の空間分布や、液滴のサイズ依存性など、より詳細な検討が必要である。

研究成果の概要（英文）：We have examined to detect electron spin resonance (ESR) in a micro-particle by using magnetophoresis, which is migration phenomenon under an inhomogeneous magnetic field. Magnetophoretic velocity of micro-droplets of manganese dichloride aqueous solution dispersed in an organic liquid was measured with irradiation of microwave, whose frequency was from 0.1 GHz to 20 GHz. As a result, slight decrease of magnetophoretic velocity only at the position where the magnetic field met the condition of ESR was observed. Therefore, it was suggested that ESR in micro-particle could be detected from the decrease of the magnetic susceptibility. However, the region where the velocity decreased was broader than that expected. More detailed discussion about the spatial distribution of microwave power should be discussed, and more effective method for irradiation is essential for clear observation of ESR by magnetophoresis.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：微粒子分析、磁気泳動、電子スピン共鳴、常磁性磁化率、微小作用力

1. 研究開始当初の背景

自然界には生体細胞やその内容物をはじめ、大気中浮遊粒子、微結晶粒子など nm ~ μm サイズの微粒子が数多くの存在し、重要な役割を担っている。これらを非破壊で分離し、個々の微粒子のキャラクタリゼーションを行う方法は現在確立されておらず、今日の環

境化学・生命科学における大きな課題である。申請者らが開発を進めてきた磁気泳動法は、この課題を達成する可能性のある手段の一つと考えられる。磁気泳動は、磁場勾配下における微粒子の泳動現象であり、分離分析への応用が可能である。国内外で磁気泳動の研究は、超常磁性粒子によるラベル化と併用した分離法の開発が主であるのに対し、申請者

らは微粒子生来の磁化率測定法の開発に着目してきた。その結果、条件によっては測定感度が SQUID 磁束計を凌ぐことが分かった。また、微粒子の構成物質がある程度既知である場合は、その定量が可能であり電子価状態やスピン状態の知見も得られることが分かった。しかしながら未知の微粒子を試料とした場合、磁化率という物性から得られる情報は少なく、他の方法を組み合わせて微粒子の構成分子や元素を調べる必要がある。電子スピン共鳴(ESR)法は不対電子の検出法であり、その共鳴条件から構成元素やラジカル分子の情報が得られる。近年、ESR を磁気力により検出する方法が報告されている。ESR は電子スピンの方向を変化させるため、磁化率やその異方性も変化する。その報告では AFM のカンチレバーを用いて磁気力変化を観測しており、100 μm 程度の微結晶の ESR を検出する事に成功している。磁気泳動法は磁気力を観測する方法であり、その感度はカンチレバーに比べ 1000 倍高い。磁気泳動法は ESR を敏感に検出できると考えられ、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は高感度磁化率測定法である磁気泳動法による単一微粒子の電子スピン共鳴(ESR)の検出法の構築と、ESR を利用した分離法への展開である。

上述のように、単一マイクロ微粒子の分離法やキャラクタリゼーションの方法が、様々な分野で必要となっている。磁気泳動法はその要求を満足する可能性がある方法であり、単一微粒子の磁化率を高感度に測定する事ができる。ESR が起こると、電子スピンの方向が変化するので磁化率も変わる。これを磁気泳動挙動の変化により観測することが出来れば、現在では不可能である単一マイクロ微粒子に対する ESR 測定法となる。これにより十分に成長しない微結晶や、単一細胞の ESR を測定する事ができ、この手法は医学や生命科学、材料科学の基礎的なツールとなりうる。

3. 研究の方法

着想したアイデアの概念図を図 1 に示す。磁気泳動速度 v は、

$$v = \frac{(\chi_p - \chi_m) V^2 B}{f \mu_0} \frac{dB}{dx} \quad (1)$$

で示される。ここで、 χ_p 、 χ_m はそれぞれ微粒子と媒体の体積磁化率、 f は粘性抵抗の係数、 μ_0 は真空の透磁率、 V は微粒子体積、 B は磁束密度である。また、ESR の共鳴条件は、以下の式で表される。

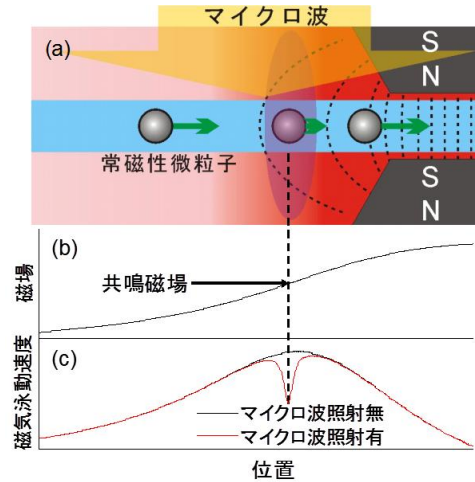


図 1 磁気泳動法による ESR 検出の概念図

$$h\nu = g\mu_B B \quad (2)$$

ここで、 h はプランク定数、 ν はマイクロ波周波数、 g は g 因子、 μ_B はボーア磁子である。式(1)より、常磁性の微粒子を試料として用いた場合 ($\chi_p - \chi_m > 0$)、図 1(a) に示されるように、微粒子は磁場の大きくなる方向へ泳動する。ここにマイクロ波を照射すると、式(2)の共鳴条件を満たす場所で、ESR、即ちスピンの反転が起こる。マイクロ波の強度が非常に大きい場合、これに伴いスピン方向の熱分布が無くなり、常磁性磁化率が減少する。従って、ESR 共鳴条件を満たす位置では、磁気泳動速度が低下すると予想される。本研究ではこの速度低下の検出を目標とし、以下の実験を行った。

(1) 磁場勾配の設計

磁気泳動速度は式(1)で示されるように磁場とその勾配の積に比例する。また ESR では磁場の強さのみが影響する(式(2))。両者の条件が揃うような磁場勾配の設計を行った。磁場シミュレーションによる計算とガウスメーターを用いた実測により、最適な磁石とその配置を設計した。

(2) マイクロ波照射装置の構築

本研究の実験系では、マイクロ波を照射しながら磁気泳動挙動を観測する必要がある。また、静磁場に対してマイクロ波の振動磁場は垂直方向でなければならない。従って、通常の ESR で用いられているようなキャビティを使用できない。そこで、単純な平板アンテナ及び基本的なマイクロ波送電路である平板伝送線路を用いてマイクロ波を照射した。伝送線路内でのインピーダンス不一致によるマイクロ波の反射を防ぐため、最適な平板間の距離と平板の幅を以下の式を用いて

計算した。

$$Z = \frac{b}{a} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \quad (3)$$

ここで、 a は平板の幅、 b は平板間距離、 μ は透磁率、 ϵ は誘電率である。マイクロ波発生源として、100 kHz-20 GHz で周波数が可変のアナログ信号発生器(N5183A MXG, Agilent technologies)と増幅器(ZVE-3W-183+, Mini-Circuit)を用いた。これらのインピーダンスは 50Ω であり、これにマッチするような平板伝送線を設計する必要がある。後述するように、平板間に外寸 $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ キャピラリーを挟みむため $b = 300 \mu\text{m}$ とすれば、(1)式より平板の幅は 2.3 mm であった。

(3) 磁気泳動速度観測

上述の(1)、(2)を踏まえ、磁気泳動観測装置を構築した(図2)。試料として、2 M の塩化マンガン水溶液を2-フルオロトルエン中に超音波で分散させたものを用いた。分散液はキャピラリー中に毛管現象で導入した。磁気泳動挙動は顕微鏡下で観察し、動画をコンピュータに取り込み、画像を解析して磁気泳動速度を求めた。

4. 研究成果

図2で示した磁石の配置(A)、(B)における磁場をガウスメーターで測定し、式(2)より計算される共鳴磁場と $B(\text{dB}/\text{dx})$ の値をプロットしたものが図3である。磁石の端を $x=0$ とし、磁石の内側へ向かう方向を x の正の方向とした。共鳴周波数は孤立スピン系での g 値(2.0)を用いて計算した。その結果、(A)の配置では、発生させることができる最大のマイクロ波周波数 20 GHz の共鳴位置が $x = -350 \mu\text{m}$ であ

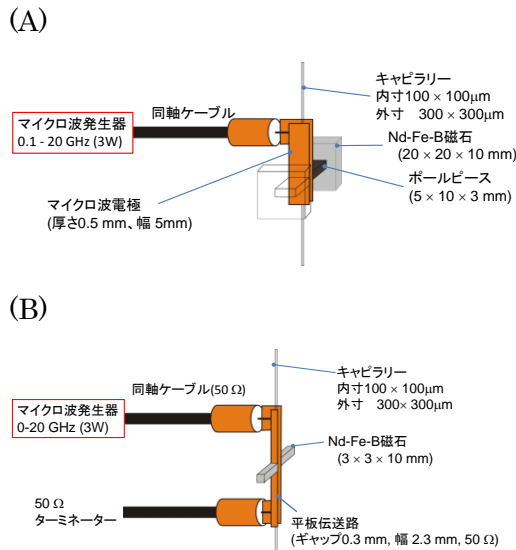
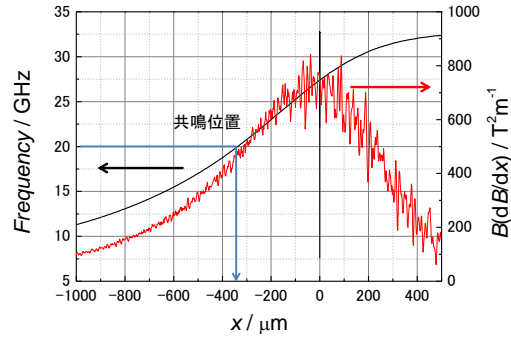


図2 マイクロ波照射磁気泳動セル概略図

(A)



(B)

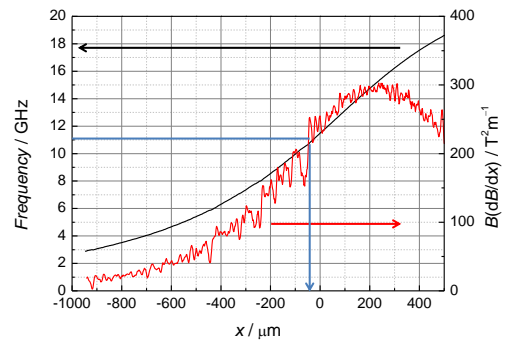


図3 共鳴周波数と $B(\text{dB}/\text{dx})$ 。(A)、(B)はそれぞれ図2の配置(A)、(B)に対応。

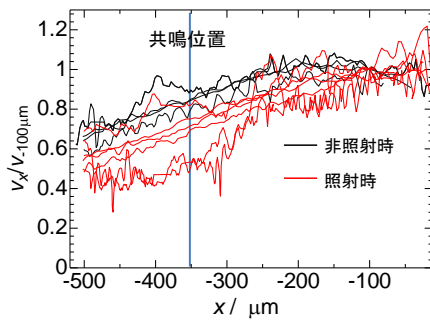
り、その位置での $B(\text{dB}/\text{dx})$ の値は $450 \text{ T}^2\text{m}^{-1}$ であった。また、(B)の配置では、磁場が比較的弱く、磁場とその勾配の積も最大 $300 \text{ T}^2\text{m}^{-1}$ と小さいものであった。

実際の磁気泳動挙動を観測した結果を図4に示す。測定した液滴は、サイズに分布があり、これを規格化するために、共鳴位置から十分離れた位置 x_0 での磁気泳動速度(図2(A)の配置では $x = -100 \mu\text{m}$ 、(B)の配置では $x = -200 \mu\text{m}$)で規格化したものをプロットした。このようにして規格化した速度は式(1)から、

$$\frac{v}{v_{x_0}} = \frac{(\chi_{p, \text{ESR}} - \chi_m)}{(\chi_p - \chi_m)} \left[\frac{B(\text{dB}/\text{dx})}{B(\text{dB}/\text{dx})_{x_0}} \right] \quad (4)$$

と表される。ここで v_{x_0} 、 $B(\text{dB}/\text{dx})_{x_0}$ は x_0 での磁気泳動速度および磁場とその勾配の積を表す。また $\chi_{p, \text{ESR}}$ は、ESR 条件下での微粒子の体積磁化率を示す。即ち、規格化した速度は、体積磁化率変化が起こらなければ、 $B(\text{dB}/\text{dx})$ を反映したプロファイルが得られ、ESR に伴って磁化率が減少すれば、小さい値になると予想される。まず、(A)の配置での液滴の磁気泳動速度を観測し、マイクロ波照射時と非照射時でその変化を比較した。マイクロ波周波数は 20 GHz とした。非照射時では、規格化した磁気泳動速度はほぼ同一のプロ

(A)



(B)

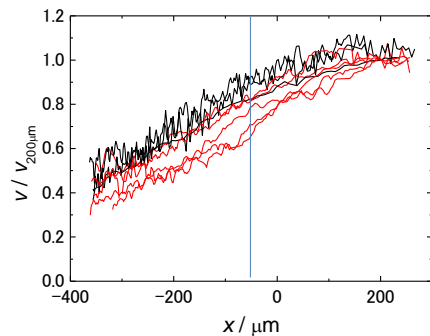


図4 マイクロ波照射に伴う、磁気泳動速度変化

ファイルとなったが、照射時においては、共鳴位置付近で泳動速度の減少が観測された。また、(B)の配置で 11 GHz のマイクロ波を照射した場合も同様に僅かながら磁気泳動速度の低下が共鳴位置付近で観測された。これは、ESR に伴って磁化率が減少したためであると考えられる。しかしながら、非常に広い範囲で泳動速度が低下していた。式(4)を用いて磁化率変化を計算すると、最も大きな変化を示したもので、非照射時で 3.6×10^{-4} だった体積磁化率が 2.8×10^{-4} まで低下していると見積もられた。20 GHz のマイクロ波は水への吸収が非常に大きく、温度上昇による磁化率への影響も考えられるが、キュリー則により常磁性磁化率が変化しているとする、その温度は 110 °C と計算される。これだけの温度変化があれば、液滴が沸騰するか対流が生じると考えられるが、観測はされなかった。従って、ESR を磁気泳動速度変化により観測したと示唆されるが、速度が低下しないものも観測されており、マイクロ波強度の空間分布や、微粒子のサイズ依存性などのより詳細な検討が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 諏訪雅頼、渡部隼平、塚原 聡、渡會 仁
磁気泳動法によるマイクロ液滴中常磁性イオンの電子スピン共鳴観測の検討、日本分析化学会第 61 年会、2013 年 9 月 21 日、金沢大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

諏訪 雅頼 (SUWA MASAYORI)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：90403097

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：