

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17749

研究課題名(和文) オプトメカニカルに制御されたカンチレバーを用いた磁気共鳴分光法の開発

研究課題名(英文) Development of magnetic resonance spectroscopy utilizing an optomechanically controlled microcantilever

研究代表者

高橋 英幸 (Hideyuki, Takahashi)

神戸大学・先端融合研究環・助教

研究者番号：10759989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)： 力検出型の高周波電子スピン共鳴装置の高感度化を行った。カンチレバーを用いた測定では、オプトメカニカルな制御を行い、ダイナミックレンジを拡張することができた。

メンブレン型デバイスを利用した新たな装置では、より本質的な改善がなされた。強磁場下でも高い安定度が達成された。また、ESRに伴う発熱による磁化変化を観測することで、磁性体試料など、緩和時間の早いスピン系への適用も可能になった。

研究成果の概要(英文)： We have improved the spin sensitivity of force-detected high-frequency electron spin resonance spectroscopy. First, we expanded the dynamic range of the cantilever-based system by introducing the optomechanical control of the cantilever dynamics.

A more substantial improvement was made in the new system using a silicon nitride nanomembrane. The new system can be stably operated even at high magnetic fields. By detecting the thermally modulated magnetization, it enables the robust measurement of the fast-relaxing spin systems such as magnetic materials. This technique can be used as a practical method in many research fields.

研究分野：磁気共鳴

キーワード：電子スピン共鳴 マイクロカンチレバー ナノメンブレン

1. 研究開始当初の背景

核磁気共鳴 (NMR) や電子スピン共鳴 (ESR) は無機・有機問わず物質の構造決定や多様な物性をプローブする手法として利用されている。通常 NMR の場合は誘導法で、ESR の場合は共振器法や透過法で行われる。しかし、これらの手法では、スピン検出感度に課題があり、特にテラヘルツ領域の固体 ESR 測定の場合、10 mg 以上が必要とされる。そのため、新規物質や低スピン濃度試料への適用が制限されていた。

より高感度な手法として、機械検出型の測定手法が知られている。優れた力センサーであるマイクロカンチレバーを用いると、磁気共鳴に伴うわずかな磁化の変化を、磁気トルク、もしくは磁場勾配力として検出することができる。この手法はこれまでに単一電子スピンレベルの非常に高い検出感度とナノメートルレベルの空間分解能をもたらしている。我々は、2015 年にトルク検出型 ESR を初めて 1 THz を超える周波数領域で成功させ、テラヘルツ領域での有効性を示した。しかし従来の手法のように利便性の高い分光法として完成させるためには、高スペクトル分解能化や、スピン緩和の早いスピン系への拡大などが課題として残されていた。

2. 研究の目的

力検出型磁気共鳴では、原子間力顕微鏡のプローブとして通常用いられるカンチレバーよりもばね定数が小さく、力感度が高いものが用いられる。このようなデバイスを低温・強磁場環境で扱うのは、さまざまな技術的困難を克服する必要がある。とくに、強磁場中で試料や磁石を搭載したカンチレバーのダイナミクスが非線形な振る舞いを示すことが ESR 測定の妨げとなっていた。逆に、カンチレバーのダイナミクスを精密に制御できれば、新たな信号検出手法の開発につながる。本研究では、レーザー光を用いてカンチレバーに放射圧やフォトサーマル力を与える新たなタイプの制御法を利用して磁気共鳴の検出感度を向上させることが第一の目的である。

第二の目的として、汎用性の高い熱検出型 ESR 測定の実現を目指す。従来の力検出法では、磁気共鳴に伴う磁化変化を検出している。しかし共鳴に伴う磁化変化の大きさは、緩和時間の二乗に比例するため、緩和時間の長い物質系に適用が限られている。一方、磁気共鳴の際にスピン系が吸収したエネルギーは格子系に必ず熱として放出されるので、熱検出型 ESR 測定は、あらゆる物質に適用可能な ESR 測定法となる。

3. 研究の方法

申請時よりも交付額が減額されたため、高額な備品が必要になる NMR 測定は断念し、これまで開発してきた ESR 測定系の性能向上に努めた。

ESR 測定系では、カンチレバーに測定試料を乗せ、共鳴に伴う磁化変化により生じるカンチレバーの変位を、ファイバー光学干渉計を用いて検出している (sample-on-cantilever 配置)。この測定系にレーザー光の強度や波長を制御する機構を組み込み、カンチレバーに実効的なダンピングを与える手法を研究した。

また、最近カンチレバーに代わる力センシングデバイスとして注目されているメンブレン型デバイスを導入した。

4. 研究成果

初年度はまず、レーザー光を用いたカンチレバーの光制御を行うために、波長可変レーザーを用いた変位検出システムの改良から開始した。レーザー光の波長を変化させることで、カンチレバーと光ファイバーの間に構成したファブリー・ペロー共振器をチューニングし、カンチレバーに加わるダンピングを制御することができる。この制御を電子スピン共鳴測定中に動的に行うようにした。その結果、ESR 測定中に問題となる、カンチレバーの熱振動やダイナミクスの不安定性などの問題を解決することができた。また、カンチレバーの変位測定のダイナミックレンジを拡張することに成功した。ヘムタンパク質のモデル物質である金属ポルフィリン錯体のヘミンの ESR 測定に応用し、0.5 THz までの測定に成功した。

続いて、この測定系に走査機構を組み込んだ、テラヘルツ ESR 顕微鏡を試作した。マイクロカンチレバーの先端に、直径約 40 ミクロンの磁性体小球を接着し、試料表面上で動かすことで空間分解測定を試みた (magnet-on-cantilever 配置)。しかし、磁性体小球から発せられる磁場勾配が想定よりも小さかったために、わずかな位置依存性が観測される程度であった。一方で、ESR スペクトルとしては sample-on-cantilever データよりも質の高いものが得られた。

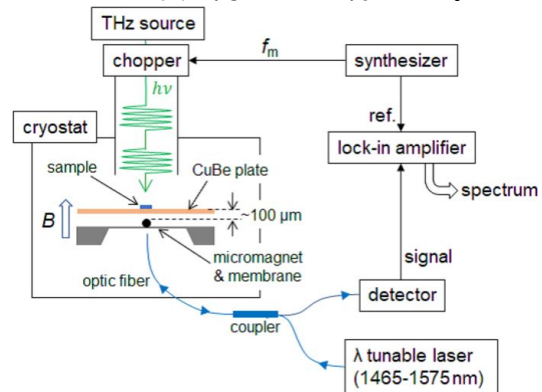


図1. 窒化シリコンナノメンブレンを用いた力検出型テラヘルツ ESR 測定システム。

最終年度は力センサーとして有望視されているメンブレン型デバイスを新たに導入した。まず、ガスセンシング用にスイス Nanoworld 社より市販されているシリコン製の piezo 抵抗検出型メンブレンセンサー（厚み約 5 ミクロン）を用いた磁気トルク測定を試み、超伝導体のド・ハース ファン・アルフェン振動や、トルク検出型 ESR 測定に成功するなどの成果を得た。

この成果でメンブレン型デバイスの可能性を確信し、よりばね定数の小さい NTT アドバンステクノロジー社の窒化シリコンメンブレン（厚み 100 ナノメートル）を用いた magnet-on-membrane 配置（図 1）で力検出型 ESR 測定系を構築した。新たな測定系では、試料を熱浴と強く熱接触を取ることで、緩和過程での発熱による磁化変調の時間スケールをミリ秒程度に調整した。

この開発により、これまで力検出型測定が抱えていたさまざまな困難が解決した。まず、カンチレバーよりも対称性が良いメンブレン型デバイスは強磁場でも非常に安定に動作し、ESR 測定が安定して行えるようになった。ゼロ磁場から 15 テスラまでシームレスなスペクトルを得られるようになり、電磁波透過法などの従来法と遜色ないレベルにまでスペクトルの質が改善した。また、力検出型測定では原理的に難しいと考えられる、磁性体試料の測定も可能になった。図 2 にその例として、カゴメ格子反強磁性体 $\text{KMn}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$ の反強磁性共鳴スペクトルを示す。試料重量が 0.2 mg と、従来法で必要になる量よりもはるかに少ないが、明瞭なスペクトルが得られている。詳細な解析から、高い感度が得られる理由は、共鳴に伴う発熱の効果が試料磁化変化として検出されているためであることを確認できた。

これまでの力検出法は、ESR の飽和現象に伴う磁化変化を観測していたが、その磁化は非平衡の状態が生じるもので、スピン緩和時間の長い（マイクロ秒程度）スピン系でしか適用できなかった。これは力検出型測定の応

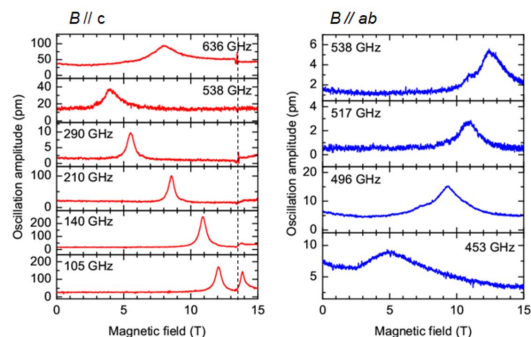


図 2 . 図 1 の装置で測定したカゴメ格子反強磁性体 $\text{KMn}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$ の反強磁性共鳴スペクトル。試料重量 0.2 mg。

用として世界的には分光法としてよりもむしろ空間分解測定が志向されてきた理由でもある。分光法としては、実証実験的な報告があるのみであった。それに対して今回開発した装置では、平衡磁化の変化を観測しているため、従来法を上回る感度とあらゆるスピン系に適用できる汎用性を併せ持っている。今後、サブミリサイズの磁性体試料や、金属タンパク質単結晶試料など、これまでテラヘルツ領域での ESR 測定が難しかった試料の測定に活かされると期待される。

研究期間全体を通して、当初狙っていたオプトメカニカルな効果を利用した検出原理の創出には至らなかった。しかし、結果的に他分野の知見が、実用的レベルで使える熱検出法の開発など、力検出型 ESR 技術の発展につながった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

1. H. Takahashi, K. Ishimura, T. Okamoto, E. Ohmichi and H. Ohta, " Force- an torque-detection of high-frequency electron spin resonance using a membrane-type surface-stress sensor " Review of Scientific Instruments 89, 036108 (2018).
2. E. Ohmichi, T. Miki, H. Horie, T. Okamoto, H. Takahashi, Y. Higashi, S. Itoh, H. Ohta, " Mechanically detected terahertz electron spin resonance using SOI-based thin piezoresistive microcantilevers " Journal of Magnetic Resonance 287, 41 (2018).
3. H. Takahashi, K. Ishimura, T. Okamoto, E. Ohmichi and H. Ohta, " New method for torque magnetometry using a commercially available membrane-type surface-stress sensor " Journal of the Physical Society of Japan 86, 063002 (2017).
4. T. Okamoto, H. Takahashi, E. Ohmichi and H. Ohta, " Force-detected ESR measurements in a terahertz range up to 0.5 THz and application to hemin " Applied Magnetic Resonance 48, 435 (2017).
5. H. Takahashi, T. Okamoto, E. Ohmichi and H. Ohta, " Wide-dynamic-range cantilever magnetometry using a fiber-optic

interferometer and its application to high-frequency electron spin resonance spectroscopy”
Applied Physics Express 9, 126701 (2016).

6. T. Okamoto, H. Takahashi, E. Ohmichi and H. Ohta,
“ Development of ultrasensitive terahertz ESR spectroscopy for metalloprotein using a microcantilever ”
Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves 37, 1173 (2016).

[学会発表](計 11 件)

1. 高橋英幸
「テラヘルツ領域における機械検出型磁気共鳴法の開発」
赤外線学会第 80 回定例研究会, 大阪産業大学梅田サテライト, 2018 年 5 月 25 日
2. H. Takahashi, K. Ishimura, T. Okamoto, E. Ohmichi, H. Ohta
“Torque magnetometry using a membrane-type surface-stress sensor”
MANA International Symposium 2018 International Congress Center Epochal Tsukuba, 2018 年 3 月 6 日
3. 高橋英幸, 石村謙斗, 岡本翔, 大道英二, 太田仁
「メンブレン型表面応力センサーを用いた力/トルク検出 ESR」
第 56 回電子スピンサイエンス学会年会, 東京工業大学, 2017 年 11 月 4 日
4. 高橋英幸, 石村謙斗, 岡本翔, 大道英二, 太田仁
「メンブレン共振器を用いた磁気測定および磁気共鳴測定」
第 4 回西日本強磁場研究会, 大阪大学, 2017 年 9 月 25 日
5. 高橋英幸, 宮崎晃和, 大道英二, 太田仁
「magnet-on-cantilever 配置による力検出型テラヘルツ ESR 測定」
日本物理学会 2017 年秋季大会 22aE26-2, 岩手大学, 2017 年 9 月 22 日
6. H. Takahashi, T. Okamoto, E. Ohmichi, H. Ohta
“ Development of force-detected THz-ESR measurement system and its application to metal porphyrin complexes ”
American Physical Society March Meeting 2013, P36.02,

Ernest Morial Convention Center New Orleans, Louisiana, United States, 2017 年 3 月 15 日

7. H. Takahashi, T. Okamoto, E. Ohmichi, H. Ohta
“ Apparatus for force-detected electron spin resonance spectroscopy in the terahertz region ”
1st Philippines-Japan THz Workshop (PJTW 2017)
De La Salle University, Laguna, Philippines, 2017 年 2 月 22 日
 8. 高橋英幸, 岡本翔, 大道英二, 太田仁
「ファイバー干渉光学系を用いた力検出型 THz-ESR 測定システムの開発」
第 55 回電子スピンサイエンス学会年会, 1C-02,
大阪市立大学杉本キャンパス, 2016 年 11 月 10 日
 9. H. Takahashi, T. Okamoto, E. Ohmichi, H. Ohta
“Development and application of force-detected THz-ESR measurement system”
Novel Magnetic Resonance Techniques in Millimeter and Terahertz Waves and their Applications to Bioscience (MR-THz2016)
Kobe University, Hyogo, Japan, 2016 年 11 月 9 日
 10. 高橋英幸, 岡本翔, 大道英二, 太田仁
「ファイバー干渉光学系を用いた広ダイナミックレンジ磁化測定と高周波 ESR 測定への応用」
日本物理学会 2016 年秋季大会, 16aBK-5, 金沢大学, 2016 年 9 月 16 日
 11. H. Takahashi, T. Okamoto, E. Ohmichi, H. Ohta
“ Improved Setup for Force-Detected ESR Measurement using Fiber-Optic Interferometry ”
Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2016
Mayak Hotel, Irkutsk, Russia, 2016 年 8 月 29 日
6. 研究組織
(1) 研究代表者
高橋英幸 (Hideyuki Takahashi)
神戸大学先端融合研究環・助教
研究者番号: 10759989