

令和 6 年 4 月 30 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01040

研究課題名(和文) テラヘルツ波を用いた整数スピン反応中間体の時間分解電子スピン共鳴分光

研究課題名(英文) Time-resolved electron spin resonance spectroscopy of integer-spin reaction intermediates using terahertz waves

研究代表者

大道 英二 (Ohmichi, Eiji)

神戸大学・理学研究科・准教授

研究者番号：00323634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：テラヘルツ領域における時間分解電子スピン共鳴測定法の確立に向け、ナノ秒パルスレーザーとテラヘルツ波を組み合わせた測定系の構築を進めた。低温環境下において、約10 ns程度の時間分解能を有したESR測定系を構築した。また、ESR測定の高感度化に向け、テラヘルツ波を増強するための平面金属アンテナ構造を作製した。シミュレーション結果から広帯域で100倍程度の振動磁場増強が得られる結果を得た。測定対象としてアルツハイマー病原因物質のアミロイド $\beta$ と鉄イオンの結合状態に着目した。試料調製法を確立し、整数スピン状態の鉄イオンがアミロイド $\beta$ と結合していることを示唆する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

時間分解電子スピン共鳴法はマイクロ秒の時間分解能で短寿命反応中間体を捕捉できる優れた分光法である。しかし、従来法ではXバンド帯で測定を行っていることからゼロ磁場分裂と呼ばれるエネルギーギャップを持つような整数スピン状態に対しては測定が不可能であった。しかし、多くの遷移金属イオン(Cr<sup>4+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Fe<sup>4+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>)では整数スピン状態をとり、触媒・酵素反応において極めて重要な役割を担っていることが知られている。本研究により未開拓であった遷移金属イオンの時間分解電子スピン共鳴測定が可能になれば光触媒反応や金属タンパク質酵素反応の反応機構解明に向けた手掛かりを得ることが可能になる。

研究成果の概要(英文)：In order to establish a novel technique for time-resolved electron spin resonance (ESR) spectroscopy in the terahertz (THz) region, we developed the THz-ESR measurement system combined with a nanosecond pulse laser. Finally, the system with a time resolution of 10 ns was developed at cryogenic temperatures. Also, in order to increase the sensitivity, we fabricated metallic planar antennas to enhance the oscillating magnetic field components of THz waves. According to the numerical simulations, a 100-fold increase of the oscillating magnetic field was attained in a wide frequency range. We paid attention to the interaction between ferrous irons (S=2) and the amyloid  $\beta$  protein, which is thought to be responsible for the emergence of Alzheimer diseases. Preliminary X-band ESR measurements are suggestive of the important role of integer spins in the interactions between iron ions and amyloid  $\beta$ .

研究分野：固体物理

キーワード：電子スピン共鳴 テラヘルツ波 時間分解測定 反応中間体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

時間分解 (time-resolved) 電子スピン共鳴 (electron spin resonance : ESR) と呼ばれる実験手法は、反応途中における短寿命の反応中間体を検出することができる優れた分光法の一つである。時間分解 ESR 測定法からは、光励起状態において生成される反応中間体の種類、構造、速度定数など種々の情報を得ることができる。しかし、一般に時間分解 ESR 測定は市販の X バンド帯 ESR 装置にナノ秒パルスレーザーを組み合わせて行われるため、測定周波数はマイクロ波領域に固定されており (~9 GHz)、磁場範囲も 1 T 程度が上限となっている。そのため測定可能対象は主に光励起三重項状態やラジカルイオン対などに限られてきた。

一方、遷移金属イオンは複数の  $d$  電子をもっているため、電子配置によっては整数スピン状態 ( $S=1, 2, \dots$ ) を取りうる。このような整数スピン状態ではゼロ磁場においても基底状態にゼロ磁場分裂 ( $D$ ) と呼ばれるエネルギーギャップが存在している (図 1 には  $S=2$  の場合を示す)。このゼロ磁場分裂の大きさは遷移金属イオンの種類にも依存しているが、しばしば周波数に換算すると数十 ~ 数百 GHz の大きさになる。そのため市販の ESR 装置では多くの場合、整数スピンを検出することができない (サイレントスピン)。このようなサイレントスピンの由来する ESR 信号を検出するためにはより大きなエネルギーを持った電磁波であるテラヘルツ波を用いる必要がある。このような理由から、これまで時間分解 ESR 測定によって整数スピン反応中間体を検出することは不可能と考えられてきた。

その一方で、整数スピンをもつ遷移金属イオンには触媒/酵素反応において極めて重要な役割を担っているものが多く存在している。具体的には表 1 に示すような遷移金属イオンが知ら

れている。例えば、 $\text{Fe}^{4+}$  という高酸化数状態は生体内でしばしば酵素反応の中間状態として生成されることが知られている。しかし、一般にこのような状態を ESR 測定により検出することは容易ではない。

このように整数スピン反応中間体の反応過程における検出/ダイナミクスは物理、化学のみならず生物、環境などの観点からも非常に興味深い。また、近年、注目を集めているフォトレドックス触媒でも多くの場合、遷移金属イオンが関与しており、光によって励起状態を生成することで強い触媒作用を発現している。そのため、より高性能の触媒開発には反応中間体の理解が必要不可欠である。

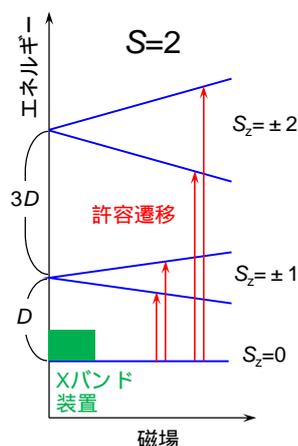


図 1: ゼロ磁場分裂 ( $S=2$  の場合) が存在する場合の、磁場中エネルギー準位。赤線は許容遷移を示し、緑色の領域は X バンド装置でカバーできる領域。

表 1: 整数スピン反応中間体の例

電子配置	イオン	反応中間体の例
$3d^2$	$\text{Cr}^{4+}$	6 価クロムの生体内代謝における反応中間体
$3d^4$	$\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{4+}$	ペルオキシダーゼ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解酵素) の酵素反応中間体 ( $\text{Fe}^{4+}$ )
$3d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	フェントン反応による短寿命ヒドロキシラジカル生成
$3d^8$	$\text{Ni}^{2+}$	クロスカップリング触媒反応

表 2：本研究でめざす装置仕様

	テラヘルツ帯（本課題）	Xバンド帯（従来法）
磁場範囲（T）	0-10（超伝導磁石）	0-1（電磁石）
周波数範囲（GHz）	80-700（可変）	9.4（固定）
時間分解能（ $\mu\text{s}$ ）	< 0.1（共振器不要）	~1（空洞共振器必要）

## 2．研究の目的

本研究では、遷移金属イオンに由来する整数スピン反応中間体に着目し、テラヘルツ波を用いた時間分解 ESR 測定法によりその時間発展ダイナミクスを明らかにする実験手法を確立することを目的とする。また、本課題で確立した測定手法を駆使し、種々の遷移金属反応中間体の挙動を追跡することでこれまで未解明であった整数スピン反応中間体の反応機構を明らかにすることが最終的な目標である。反応中間体を追跡する手法には、吸収分光や EXAFS などが知られているがエネルギー分解能という点では時間分解 ESR が最も優れており、精密な分光測定が可能である。本課題では表 2 に示すような目標値を設定する。

この仕様からもわかるように本課題で開発する装置は、従来の時間分解 ESR 法に比べ、広い周波数-磁場範囲、多周波数分光測定、高い時間分解能、という特徴を有している。共振器を用いない装置構成にすることで共振器を用いた測定法と比べ時間分解能を大幅に改善することができる。また、テラヘルツ波を用いて測定を行うことで X バンド装置に比べて高いスペクトル分解能が得られる点も利点の一つに挙げられる。

現状では整数スピン反応中間体の時間分解 ESR 測定に関する実験的な報告は皆無である。例えば、毒性が高い六価クロム( $\text{Cr}^{6+}$ )は安定な  $\text{Cr}^{3+}$  に代謝する過程で反応中間体として  $\text{Cr}^{4+}$  ( $S=1$ ) を経由すると考えられているが未だに ESR 信号の報告例がなく、どのような経路で代謝されているのか未解明となっている。また、ヘムタンパク質の一種であるペルオキシダーゼでは反応中間体として強い酸化力を示すオキソ鉄 4 価イオン ( $\text{Fe}^{4+}$ ) が重要な役割を担っていると考えられているが、未だ直接的に観測された例は報告されていない。

本研究では、これまで未開拓となっている整数スピン反応中間体の時間分解測定に着目した点を特色に挙げるができる。既設のテラヘルツ ESR 分光測定 (80-700 GHz) をベースに、サブマイクロ秒の時間分解能で遷移金属イオンにおける短寿命反応中間体の反応過程をダイナミックに追跡することができれば、時間分解 ESR 測定の応用範囲を大きく拡張することができる。このような新しい装置開発により将来的には光触媒、光励起、光合成など多岐に渡る反応過程の反応中間体に関する重要な知見を得ることが可能になる。

## 3．研究の方法

本課題では、4 面光学窓付きスプリット型超伝導磁石をベースに装置開発を行う (図 2)。テラヘルツ波光源によって発生されたテラヘルツ光をレンズにより集光し、ダイヤモンド窓を通して磁場中心におかれた試料に照射する。試料を透過して反対側の窓から出てくるテラヘルツ光を再びレンズにより集光し、テラヘルツ波検出器で検出する。本課題では透過型 ESR 測定の配置に対し、ある固定磁場においてナノ秒パルスレーザーを試料に照射し短時間に生成される反応中間体の時間発展ダイナミクスを高速サンプリングオシロスコープで記録する。そのため検出器には周波数帯域の広い、高速な検出器を用いる必要がある。パルスレーザーの繰返し周期に

同期した測定を多数回行い、積算を行うことで信号雑音比を向上する。1つの磁場で時間発展データを取得すると次の磁場値にステップして同様の手順で時間発展を取得する。

Xバンド帯における時間分解 ESR 測定では空洞共振器を用いているため共振器の Q 値をあまり下げることができず時間分解能としては通常 1-10 ns 程度である。一方、本課題では共振器を用いていないため 100 ns 以下の高い時間分解能を実現することが可能である。また、共振器を用

いていないため多周波数光源を用いた分光的な時間分解 ESR 測定が可能である。このことは、時間分解能とエネルギー分解能の両方を有した ESR 測定系が構築できることを意味している。共振器を用いていないことにより測定感度的には不利になるが、後述するように本研究ではナノアンテナ構造を用いることで局所的にテラヘルツ波の振動磁場成分増強を可能にする。

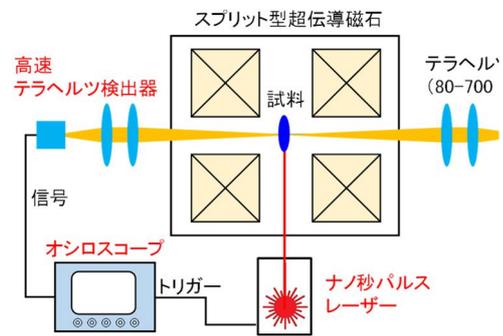


図 2：測定系の概略図

#### 4. 研究成果

テラヘルツ領域における時間分解電子スピン共鳴測定法の確立に向け、まずナノ秒パルスレーザーを用いた光学系を構築した。ナノ秒時間スケールにおける過渡応答の測定を行うため、光学定盤の上に設置した Nd:YAG レーザー (Q-smart450 パルス幅 6 ns、波長 532 nm、パルスパワー 200 mJ/pulse) に対し、波長板と偏光ビームスプリッタを組み合わせ、パルス当たりの強度を任意に調節するための可変アッテネータを作製した。続いて、複数の半導体基板を用いてマイクロ波透過強度の過渡応答を測定した。Nd:YAG レーザーのタイミングに同期したパルス信号をトリガーに用いてマイクロ波検出器からの信号を高速オシロスコープで検出するための測定系を構築した。

測定対象として N 型単結晶シリコン ( $\rho > 10^3 \Omega\text{cm}$ )、HRFZ シリコン ( $\rho > 10^4 \Omega\text{cm}$ )、単結晶 GaAs (non-doped) を用いた。半導体基板に強いレーザー光を照射すると光キャリアが生成され、瞬間的に反射強度が増大し、透過光強度が減少する。テスト測定では、半導体基板に 105 GHz の連続マイクロ波 (パワー 50 mW) を照射した状態で基板表面にナノ秒レーザーを照射して透過度を測定した。検出器として周波数帯域が 1 GHz のショットキーダイオード検出器 (検出感度 27 mV/mW) を用いた。その結果、図 3 に示すように GaAs では数十ナノ秒の光応答を示したのに対し、N 型単結晶シリコンと HRFZ シリコンは数十～数百マイクロ秒程度の光応答を示した。これらの違いは前者が直接半導体、後者が間接半導体であることに起因するキャリア緩和時間に違いとして説明できる。また、反射率の変化は GaAs で約 7% だったのに対し、N 型単結晶シリ

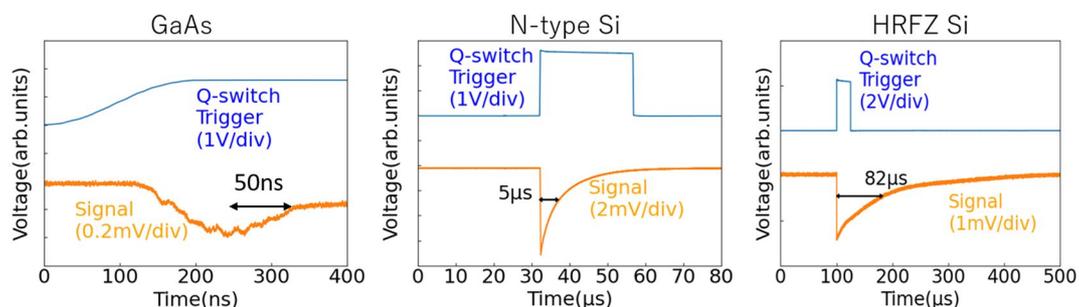


図 3：各半導体材料におけるナノ秒パルスレーザー照射に伴う反射率変化の時間応答

コンとHRFZシリコンではそれぞれ44%、53%という大きな変化を観測した。以上の結果から、ナノ秒レーザーと高速マイクロ波検出器を組み合わせることでマイクロ波の過渡応答を1ナノ秒のオーダーで測定できることが分かった。最終的には構築した測定系を光学窓付き超伝導磁石を組み合わせることで低温環境下における光照射を可能にした。

研究計画において当初、テラヘルツ波検出用に導入を検討していたFMBダイオード検出器とよばれる検出器はマイクロ波のパルス入力に対し、大きな過渡応答を示すことから時間分解測定には使用できないことが分かった。一方、ショットキーダイオード検出器は入力パルス波形に追従した信号出力が得られたことから、以降、ショットキーダイオード検出器を用いた。

時間分解測定では高速に変化する信号波形を縦軸分解能が低いオシロスコープで取り込

むため、高い信号雑音比を得るためには信号強度そのものを増強することが望ましい。しかし、一般にテラヘルツ波は光源出力が低く、高い感度を実現することは容易ではない。本研究では試料位置におけるテラヘルツ波の振動磁場成分を増強するため、平面金属構造からなるナノアンテナの開発を行った。U字型をした平面アンテナでは、直線偏光の振動電場の入射に対し振動電流が誘起され、細いチャンネル部分に円形振動磁場が発生する。本研究では図4に示すようにU字型のアンテナを2個並べたようなアンテナ構造を考案し、電磁波解析シミュレーションをおこなった。その結果、145 GHz から 205 GHz に至る広い周波数範囲でテラヘルツ波の振動磁場成分が強く増強されることが分かった。このアンテナによる振動磁場成分の増強度はシミュレーション結果から入射テラヘルツ波の約100倍にも達することが分かった。また、図に示すアンテナの場合、振動磁場の強度効果はアンテナ上方の約10  $\mu\text{m}$  程度まで得られることが分かった。そのため、このような平面アンテナ構造を用いることでESR信号強度の大幅な増強効果が期待できる。また、このような平面構造アンテナは測定系のセットアップを変えることなく設置可能であることから、時間分解ESR測定においても有用であると考えられる。

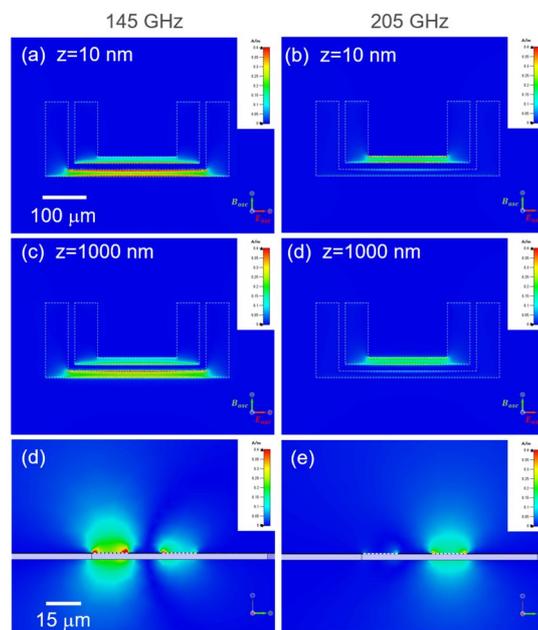


図4：ディアボロアンテナを用いた振動磁場増強効果。(a), (c), (d)は145 GHz、(b), (d), (e)は205 GHzにおける面内磁場成分強度。(a)~(d)はアンテナ正面、(d), (e)はアンテナ側面から見た分布図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Eiji Ohmichi, Yuto Shoji, Hideyuki Takahashi, and Hitoshi Ohta	4. 巻 91
2. 論文標題 Frequency-Domain Antiferromagnetic Resonance Spectroscopy of NiO	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 095001/1-2
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.91.095001	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13件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 小泉一樹、大道英二、太田仁
2. 発表標題 アミロイド - 金属イオン間相互作用のESR分光
3. 学会等名 第62回電子スピンサイエンス学会年会（SEST2023）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大道英二
2. 発表標題 ジャイロトロンを用いた力検出型THz ESRの開発と応用
3. 学会等名 第62回電子スピンサイエンス学会年会（SEST2023）（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 滝川稔人、伊郷祐馬、大道英二、太田仁
2. 発表標題 テラヘルツ領域における振動磁場増強ディアボロ型ナノアンテナの設計
3. 学会等名 第62回電子スピンサイエンス学会年会（SEST2023）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊郷祐馬、滝川稜人、大道英二、太田仁
2. 発表標題 テラヘルツ帯ESR測定用ディアボロ型アンテナの作製
3. 学会等名 第62回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊郷祐馬、滝川稜人、大道英二、太田仁
2. 発表標題 テラヘルツ帯ディアボロ型アンテナの作製とシミュレーション
3. 学会等名 第32回日本赤外線学会研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Shoji, E. Ohmichi, H. Takahashi, H. Ohta
2. 発表標題 High-Resolution Frequency-Domain Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy in the Terahertz Region
3. 学会等名 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference, 9th Asia-Pacific NMR Symposium (APNMR9), ISMAR-APNMR2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Masuda, E. Ohmichi, T. Sakurai, H. Takahashi, H. Ohta
2. 発表標題 High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance Technique for Spectroscopic Studies of Metalloproteins under Pressure
3. 学会等名 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference, 9th Asia-Pacific NMR Symposium (APNMR9), ISMAR-APNMR2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 E. Ohmichi, Y. Shoji, H. Takahashi, H. Ohta
2. 発表標題 Terahertz Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy Using Compact Frequency-Tunable Photomixing Devices
3. 学会等名 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference, 9th Asia-Pacific NMR Symposium (APNMR9), ISMAR-APNMR2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Takahashi, T. Sakurai, E. Ohmichi, H. Ohta
2. 発表標題 Development of the field-angle-dependent high-frequency ESR spectroscopy based on thermal detection method
3. 学会等名 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference, 9th Asia-Pacific NMR Symposium (APNMR9), ISMAR-APNMR2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Shoji, E. Ohmichi, H. Takahashi, H. Ohta
2. 発表標題 High-Resolution Frequency-Domain Terahertz Spectroscopy And Its Application To Electron Paramagnetic Resonance
3. 学会等名 46th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小路悠斗、大道英二、高橋英幸、太田仁
2. 発表標題 連続波長可変テラヘルツ光源を用いた周波数掃引型反強磁性共鳴分光法の開発
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小路悠斗、大道英二、高橋英幸、太田仁
2. 発表標題 連続波長可変テラヘルツ光源による高分解能周波数領域電子スピン共鳴法の開発
3. 学会等名 第30回日本赤外線学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増田祥大、大道英二、櫻井敬博、高橋英幸、太田仁
2. 発表標題 圧力下におけるタンパク質の高周波電子スピン共鳴分光
3. 学会等名 第30回日本赤外線学会研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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

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