

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870123

研究課題名(和文)可視光レーザーパルスを用いた新規スピンプローブ法の開発

研究課題名(英文)Development of a new spin probe method using the visible laser pulse

研究代表者

矢後 友暁 (YAGO, Tomoaki)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：30451735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：時間分解ファラデー回転測定により、有機常磁性分子と偏光の相互作用について知見を得た。イオン液体中でラジカルイオン対を発生させることにより、二つの不対電子スピンの強く相関したスピン緩和時間が長いスピン系を構築できることを明らかにした。統計リユービル方程式を用いたスピン系の解析に、ミラー・グイ法を適用することにより、スピン系の時間発展を正確にかつ簡便に計算する方法を開発した。装置の故障により研究期間内に電子スピン共鳴測定を行うことができなかった。今後、研究を継続していく予定である。

研究成果の概要(英文)：Time-resolved Faraday rotation measurements were performed using photo-excited state of organic molecules. In ionic liquids, the spin system where the two unpaired electron spins are strongly correlated were observed by using the nano-second laser flash photolysis with the combination of the magnetic field. By the application of Miller-Guy method, the analysis of the stochastic Liouville equations was modified to calculate the time evolution of the complex spin system. Electron spin resonance measurements could not be performed due to the trouble of the spectrometer.

研究分野：物理化学

キーワード：スピンプローブ 可視光レーザー 電子スピン 距離測定

1. 研究開始当初の背景

現在、スピンプローブ法はタンパク質の構造決定や構造変化の研究に必須のツールとなっている。スピンプローブ法においては、タンパク質の調べたい部分に、不対電子スピンをもったラジカルを結合させる(スピラベル)。このラジカルを電子スピン共鳴法によって観測し、タンパク質のある部位がどのような環境に置かれているか、どのような運動をしているかなどの情報を得る。核磁気共鳴法などの手法に比べ、スピンプローブ法は調べたい部分のみを選択的に観測できるというメリットがある。ごく最近、タンパク質の2か所にスピラベルを行い、その距離を測定することによって、タンパク質の構造を得るという電子スピン-電子スピン二重共鳴法による研究が盛んに行われている。二重共鳴法では、ラベルした2つのラジカルをマイクロ波パルスで操作することにより、スピン間距離を計測し、タンパク質の構造を決定する。このような測定法の一つに蛍光共鳴エネルギー移動法がある。蛍光共鳴エネルギー移動法では、エネルギー移動速度が分子間の距離だけではなく、分子の配向にも依存するため、距離を正確に決定することが難しい。一方、電子スピン-電子スピン二重共鳴法においては、電子スピンのコヒーレンとな振動から、スピン間距離を決定するため、正確にラジカル間距離を決定できるメリットがある。二重共鳴法の測定感度の向上には2つのスピンを選択的に操作できることが重要である。そのため、2つの異なる周波数のマイクロ波を照射することが可能な装置や、磁場を瞬間的にスイッチする装置など、二重共鳴用の測定装置が開発されてきた。

しかし、実際にスピラベルに用いる2つのラジカル共鳴位置は重なっていることが多く、完全に選択的にスピンを操作することは難しい。また、二重共鳴用の測定装置そのものも設計が難しく、高価である。そのため、限られた研究機関でのみ測定が行われてきた。

磁性半導体の研究分野においては、偏光させたレーザー光によりスピン状態を制御できることが知られている。古江らは、室温、水溶液中で銅イオンラジカルを、円偏光させた波長790 nmのフェムト秒レーザーパルスによって励起することにより、電子スピンによる自由誘導減衰が誘起されることを報告している。このことは、可視光レーザーパルスが、マイクロ波パルスと同様に、電子本研究では、マイクロ波パルスだけではなく、可視光レーザーパルスを用いて、新規な遷移のみならず電子スピン状態を制御できることを示している。可視光レーザーパルスによるスピン操作においては、重原子によるスピン-軌道相互作用が重要な役割を果たす。スピラベル分子として、通常用いられるニトロキシドラジカルだけではなく、スピン-軌道相互作用が大きい遷移金属イオンを用い

る。図1に示されるようにニトロキシドラジカルをマイクロ波パルスで、遷移金属イオン上のスピンを可視光レーザーパルスで操作し、2つのスピン間の距離を決定する。この手法でスピンを完全に選択的にスピン操作できる。これまでの二重共鳴法に比べ、ラジカルスピンの選択的な操作が可能となり測定感度が向上する。さらに、励起三重項を利用した二重共鳴法の開発を行う。どちらの場合も、測定装置は時間分解パルス電子スピン共鳴測定装置とほぼ同じであり、シンプルである。

2. 研究の目的

本研究では次のことを目的とした。

- (1) 時間分解ファラデー回転測定による常磁性有機分子と偏光の相互作用の解明
- (2) スピンプローブ法が適用可能なスピンの探索
- (3) 2つのスピンが関連している反応系に適用可能なスピンドイナミクス計算方法の開発
- (4) 可視光パルスレーザーを用いた新規なスピンプローブ法の開発。

3. 研究の方法

- (1) 時間分解ファラデー回転測定による常磁性有機分子と偏光の相互作用の解明

磁性分子と偏光がどのように相互作用をしているかを明らかにするために、時間分解ファラデー回転測定を行う。不対電子をもつ有機分子と偏光の相互作用を検討するために研究代表者はこれまで時間分解ファラデー回転測定装置の開発を行ってきた。ファラデー回転測定においては、試料を透過した光の偏光面がどれだけ回転するかを磁場存在下において測定する。通常、光の検出器は光の偏光状態は判別できず、光の量のみが測定可能である。ファラデー回転の測定においては、偏光子を透過した後の光量の増減を計測

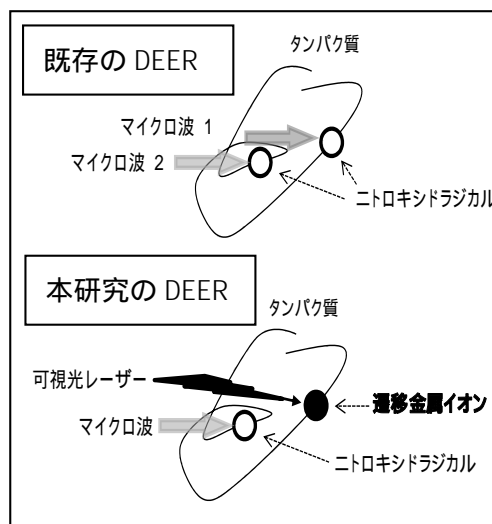


図1: 本研究での電子スピン-電子スピン二重共鳴 (DEER) 測定の模式図

することにより、偏光の回転を測定する。これまでの測定装置においては、縦偏光および横偏光の両方の成分を同時にモニターし、その二つの差の成分のみを差動アンプにより増幅していた。この装置により、モニター光の揺らぎ、励起レーザーのQスイッチによるノイズ等のある程度取り除くことができていた。しかし、検出器には、モニター光の半分が入射することになる。そのため、検出器の感度を上げることができず、ファラデー回転に起因する微小な光の変化を捉えることができなかった。そこで本研究では、クロスニコルの位置に偏光子を配置し、偏光子をすり抜けてくる微弱な光を高感度な検出器で検出することにより、時間分解ファラデー回転信号の観測を試みる。

(2) スピンプローブ法が適用可能なスピンの探索

スピンプローブ法の測定においては、二つの電子スピンの相関している必要がある。そこで、二つのスピンの強く相関し、かつスピン緩和時間が長い反応系が標準試料として望まれる。研究代表者はこれまでイオン液体を用いた二電子スピン系(ラジカル対系)の研究を行ってきた。そこで、本研究ではイオン液体を強く相互作用することが期待されるラジカルイオン対系において磁場効果を測定し、ラジカルイオン対でのスピン相互作用およびスピン緩和過程を検証する。

(3) 二つのスピンの相関している反応系に適用可能なスピンドYNAMICS計算方法の開発

二つのスピンの相互作用している場合、コヒーレントなスピンドYNAMICSとスピン緩和過程が競合し、その挙動は複雑となる。また、ラジカル分子が運動したり反応する場合にはその効果も考慮に入れる必要がある。このような計算方法として、統計リユービル方程式を用いた解析方法がある。しかし、この解析方法においては、スピンの挙動の時間変化を簡便に計算できなかった。本研究では、ミラーゲイ法を適用することにより、統計リユービル方程式を用いた解析方法の改良を図る

(4) 時間分解ファラデー回転測定による常磁性有機分子と偏光の相互作用の解明

レーザー光を磁場方向がから入射することによりスピン操作を行い、新規なスピンプローブ法の開発を行う。

4. 研究成果

(1) 時間分解ファラデー回転測定による常磁性有機分子と偏光の相互作用の解明

時間分解ファラデー回転測定装置によりキサントンの励起三重項状態を観測した。励起光としては、ナノ秒のNd: YAG レーザーの第三高調波(355 nm)、モニター光にHe-Neレーザー(633 nm)を用いた。キサントンの

励起三重項状態は、633 nmの光を吸収するため、この観測波長においてはファラデー回転信号も増強されると考えられる。図2に観測された信号を示す。磁場がない条件での結果、磁場とプローブ光の進行方向が平行な条件(ファラデー配置)での結果、磁場とプローブ光の進行方向が垂直な条件(フォークト配置)での結果を示している。この波長においてはキサントンの励起三重項状態が吸収を持つため、励起三重項状態の過渡吸収信号が必ず観測される。それぞれ過渡吸収信号の時間変化も重ねて描いている。磁場がない条件およびフォークト配置の条件においては、過渡吸収信号とファラデー回転測定で得られた信号は一致し、ファラデー回転現象は観測

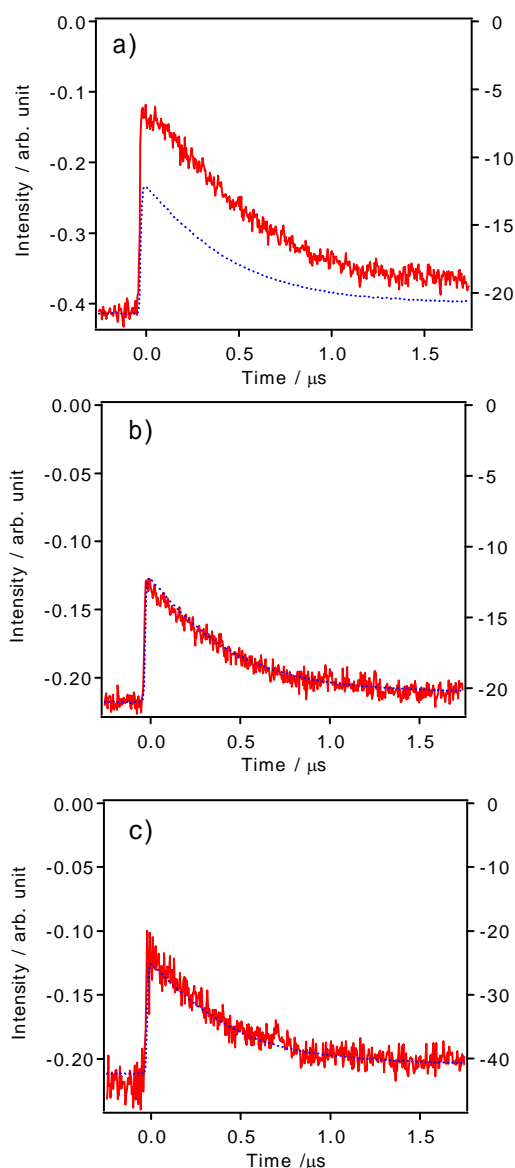


図2：時間分解ファラデー回転測定のセットアップで観測されたキサントン励起三重項状態に起因する信号の時間変化(赤線)。青線は過渡吸収信号の時間変化。a)ファラデー配置、9000 Gでの結果。b) 磁場がない条件での測定結果 c) フォークト配置、9000 Gでの測定結果。a)でのみ吸光度が増加。

されないことがわかった。一方ファラデー配置においては、過渡吸収信号よりも大きな吸収強度が観測された。他の条件では、この現象は観測されないことから、現在この信号がファラデー回転に起因すると考え、詳細な解析を行っている。

今後検証が必要であるが、有機分子において初めて時間分解ファラデー回転信号の観測に成功したと考えている。この結果は、今後スピンプローブ法の開発や有機スピン偏極材料の研究などに適用されることが大いに期待される。

(2)スピンプローブ法が適用可能なスピン系の探索。

スピンプローブ法を適用するためには、二つのラジカルが相互作用していることとスピン緩和時間が十分に長いことが重要である。ごく最近研究代表者らは、磁場効果研究からイオン液体中において生成したラジカル対は寿命が長くスピンの相関していることを見出した。そこで、さらにスピン系を改良するために、中性のラジカル対ではなく電荷をもつラジカルイオン対を用いて磁場効果の測定を行った。ラジカルイオン対の場合には、電荷をもった溶質分子と溶媒分子が強く相互作用することにより、ラジカル対の相関時間(寿命)が数百ナノ秒まで延びることが分かった。また、磁場存在下においては、スピンの緩和が抑制されることがわかった。イオン液体中でラジカルイオン対を発生させることにより、二つの不對電子スピンの相関しあふスピンの緩和時間が長いスピン系を構築できることが示された。このことは、スピンプローブ法の開発において非常に有用であり、大いに役立つことが期待される。

(3)二つのスピンの相関している反応系に適用可能なスピンドイナミクス計算方法の開発

統計リウビル方程式を用いたスピン系の解析は、スピンのコヒーレンスな挙動のみならず化学反応やスピン緩和過程を取り込んで正確な計算を行うことができるため、スピン系の解析に強力な手段となっている。統計リウビル方程式を用いた解析では、微分方程式を解くためにまずラプラス変換を行う。その後、行列式で表わされた微分方程式を解き、得られた結果を逆ラプラス変換することにより最終的な結果を得る。一般的な解析においては、最終値の定理を用いて逆ラプラス変換を行う。最終値の定理の適用により、計算過程が単純となり計算時間も大幅に短縮される。しかし、最終値の定理を用いた場合に、スピン系の時間変化を計算することはできない。本研究では、逆ラプラス変換過程に、ミラー・グイ法を適用することにより解析を行った。この方法により、スピン系の時間変化を正確に計算することができるこ

とが明らかになった。また、従来の方法に比べ、計算時間を短縮できることもわかった。スピンドイナミクスを正確に計算できる方法を確立したことにより、スピンプローブ測定において、スピンのような挙動を示すかシミュレーションすることが可能となった。このことは、本研究の進展に大きく寄与する。また、この計算方法は、磁場効果測定や時間分解磁気共鳴測定の解析にも適用可能であるためスピン研究一般にも大きく貢献すると考えられる。

(4)可視光パルスレーザーを用いた新規なスピンプローブ法の開発。

パルス化した電子スピン共鳴測定装置により測定を行う予定であったが、故障により年度内に測定を行うことができなかった。修理費用が、配分額を超えていたため、修理に時間がかかってしまった。修理はすでに完了しているため、今後測定を行い研究を継続していく予定である。

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)

[雑誌論文](計 3件)

若狭雅信・矢後友暁 30T 強磁場を用いたスピンドイナミクス測定とナノ反応場解析、応用物理、査読有 83 巻、2014、 218-221.

矢後友暁、石井裕也、若狭雅信 Diffusion and solvation of radical ions in an ionic liquid studied by the MFE probe, J. Phys. Chem. C、査読有、118 巻、2014、22356-22367.

DOI: 10.1021/jp5069544

矢後友暁、若狭雅信 A practical approach to calculate the time evolution of magnetic field effects on photochemical reactions in nano-structured materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.*、査読有 17 巻、2015、9737-9747.

DOI: 10.1039/c5cp00595g

[学会発表](計 8件)

矢後友暁, G. Kothe, J.-U. Weidner, G. Link, M. Lukaschek, and T.-S. Lin, Spin polarizations generated in photo-excited triplet state., 5th International meeting on spin in organic semiconductors (2014 年 10 月 17 日・姫路・イーグレ姫路)

矢後友暁 Time-resolved spectroscopic study on paramagnetic intermediates generated by photochemical reactions, Joint conference of Asia-Pacific EPR/ESR symposium, International EPR (ESR) society symposium

and the 53th SEST Annual meeting (2014年11月14日・奈良・東大寺総合文化センター)

矢後友暁、若狭雅信、Time-resolved Faraday rotation study on photo-excited triplet state of organic molecule in solutions. Joint conference of Asia-Pacific EPR/ESR symposium, International EPR (ESR) society symposium and the 53th SEST Annual meeting (2014年11月14日・奈良・東大寺総合文化センター)

矢後友暁、若狭雅信、Magnetic field effects on photochemical reactions in ionic liquids. 14th international symposium on spin and magnetic field effects in chemistry and related phenomena (2015年3月17日・Kolkata, India, ・Saha institute of nuclear physics)

矢後友暁：時間分解 EPR 法によるラジカルイオン対と励起三重項状態の研究(第52回電子スピンサイエンス学会年会 2013年10月26日・さいたま・大宮ソニックシティ)

矢後友暁、石井裕也、若狭雅信：イオン液体中での光誘起電子移動反応に対する磁場効果とその数値解析 日本化学会第94回春季年会(2014年3月27日・名古屋・名古屋大学)

矢後友暁、石井裕也、若狭雅信：イオン液体中での電子移動反応に対する磁場効果：レベル交差機構による磁場効果の観測 日本化学会第95回春季年会(2015年3月28日・船橋・日本大学)

矢後友暁、若狭雅信：時間分解ファラデー回転測定装置の開発とキサントンの励起三重項状態の観測：第8回分子科学討論会2014(2014年9月24日・東広島 広島大学・東広島キャンパス)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

矢後 友暁 (YAGO, Tomoaki)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：30451735