

Title	高感度多周波電子スピン共鳴装置の開発
Author(s)	八代, 晴彦; 萩原, 政幸
Citation	大阪大学低温センターだより. 2006, 134, p. 18-22
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/3858
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

高感度多周波電子スピン共鳴装置の開発

極限量子科学研究センター 八代 晴彦・萩原 政幸 (内線 6687)

E-mail: yashiro@mag.rcem.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

電子スピン共鳴 (ESR) はスピン種の違いはあるが、核磁気共鳴 (NMR) と同様にスピンをプローブとしてスピンの周りのマイクロな情報、ダイナミクスを調べることの出来る優れた実験手段の一つである。一般的に知られている ESR 装置は市販されている X-バンド (約 10GHz) や Q-バンド (約 35GHz) の装置である。しかし、近年、高周波発振源の入手も容易になり高周波強磁場 ESR 装置の開発が盛んに行われている。特に物性物理分野での広がり大きく [1-5]、日本では多くのサイト [3] で盛んに研究が行われている。この中でも大阪大学極限量子科学研究センター (平成 18 年 3 月まで極限科学研究センター) [1] は大変広い磁場と周波数範囲 (55 T, 2 THz) をカバーし世界をリードしている。物性物理の分野では主に磁性イオンを多く含むバルクな試料が研究対象であるため感度の問題はあまり深刻ではない。しかし、化学や生物の分野では多くの場合磁性イオンの希薄な試料を観測しなければならないため、高感度化は必須の条件となる。ドイツ [6] (360GHz)、オランダ [7] (270GHz)、アメリカ [8] (250GHz) などでは括弧内の高周波数で高感度化が行われており、市販の装置を大きく上回る装置 [7] も出てきている。

生物や化学における対象試料での高周波化のもう一つの大きな利点はこれまで観測できなかった異方性の大きな (数 cm^{-1}) 整数スピン系でのシグナル観測である。図 1 にスピン $S=1$ の場合の例を示す。磁場を量子化軸 ($H//z$) にかけた際に大きな零磁場分裂定数 D で分かれたスピン準位のゼーマン分裂の様子を示しているが、灰色に塗った市販装置でカバーできる周波数と磁場領域では共鳴シグナルの観測はできない。この系でのシグナルの観測は青い矢印で示している高い周波数か緑の矢印で示している高磁場にしないと不可能なことがわかる。従って ESR 装置の高周波化あるいは高磁場化は整数スピン系の研究には不可欠である。化学分野での測定対象は主に高スピン金属錯体であり、最近 Mn^{3+} ($S=2$)、

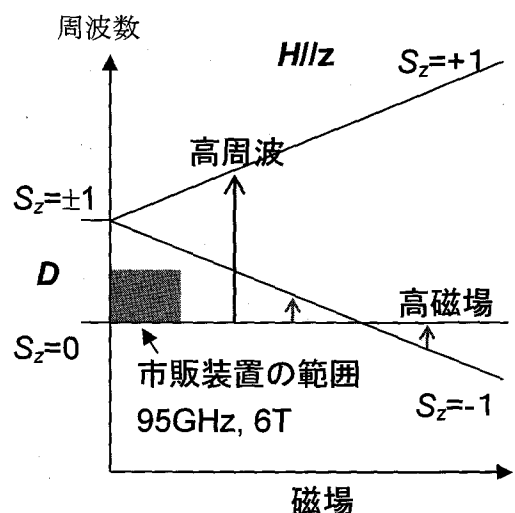


図 1. シングルイオン異方性 D が大きく、磁場と異方性軸が平行な時の $S=1$ のスピン準位のゼーマン分裂

Fe²⁺ (S=2)、Ni²⁺ (S=1) での多周波ESR測定の場合が報告されている^[9]。しかし、生物試料では磁性イオンがさらに希薄になるためこれらを測定できる市販の多周波ESR装置は存在しない。

本研究では、生体試料である整数スピン金属タンパク質におけるESRシグナルの観測を目標に高感度多周波ESR装置の開発を行ったので、その詳細について報告する。具体的には周波数可変型高感度開放型共振器と周波数固定の空洞共振器開発の2つの方向から高感度化を試みた。

2. ファブリーペロ共振器 (Fabry-Perot Resonator, FPR)

ファブリーペロ共振器 (FPR) は主としてESRで用いる電磁波より短波長領域の可視光などで幅広く用いられている共振器である。この共振器のメリットはミラー間の距離を変えることにより、簡単に共振周波数を変えることができる事である。つまり、単結晶試料を用いた際に試料を一度共振器中に固定してしまえば、結晶軸と磁場方向との相対的な関係を変えずに広い周波数にわたり高感度に測定できる。作製にあたっては、高周波ESRは一般に強磁場下での測定になるためにできるだけ金属部分を減らし、セミコンフォーカルなシンプルな構造を心がけた (図2)。凹面鏡には市販の光学凹レンズ (極率半径=31.1mm、材質BK7) を金蒸着 (厚さ1.5ミクロン) してマイクロ波の波長に対して十分高精度なミラーを用いた。また、マイクロ波の伝送には高周波でも比較的伝送損の少ない円形導波管を使用した。さらに導波管からのマイクロ波と共振器の結合には銅メッシュ (117meshes/inch) を用い、100-300GHzの周波数帯域で反射率90パーセント以上になるようにした^[10]。この結果、これまでに報告されているもの^[11] に比べ、1~2桁高い共振性能 (フィネス) を得ることができた (表1)。これは金属削りだしのミラーに比べ、凹面ミラーの面精度が大きく向上し、表面粗さによる散乱によるロスが大きく低減したためと考えられる。図3に1.5KにおいてESR標準試料DPPHを測定した結果を示すが、100-300GHzの周波数帯域において約10¹⁴Spins/Gの高い感度を得ることができた (表1)。これは、市販X-band装置の約1/10程度の感度である。この測定では市販の装置と異なり磁場変調を用いず高感度化を実現できたため、遷移金属イオンを有する生体試料や磁性体試料のように一般にブロード (>0.1T) な線幅を有する系にも用いることができる。試料はミラー上あるいは銅メッシュの上に置くことができるが、普通銅メッシュに置く。試料

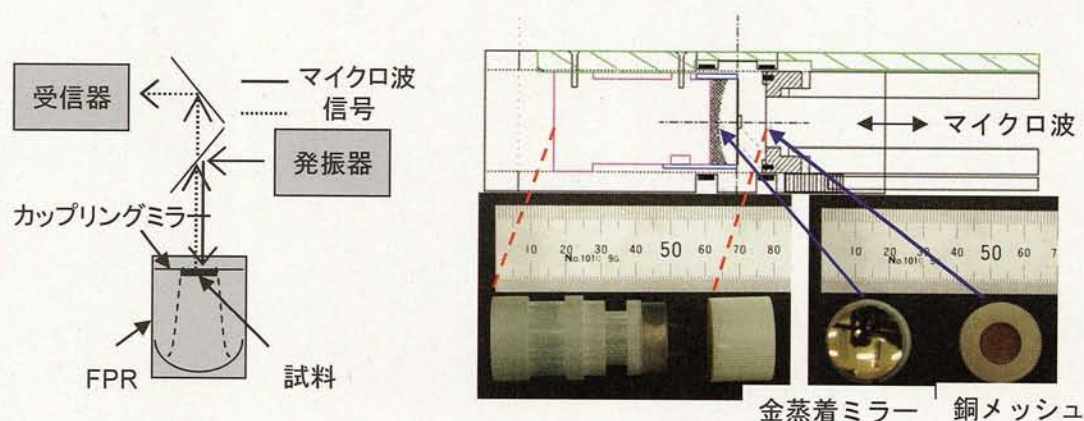


図2. 開発したファブリーペロ共振器とそれを用いた多周波ESR装置の概略図

サイズは直径5mm、厚さ1mm以下のディスク状が望ましい。また、溶液試料は石英ウールで出来た濾紙にしみ込ませて測定している。FPRでは散乱や屈折による電磁波の損失が大きく影響するので、薄膜の試料で最大の性能が期待できる。

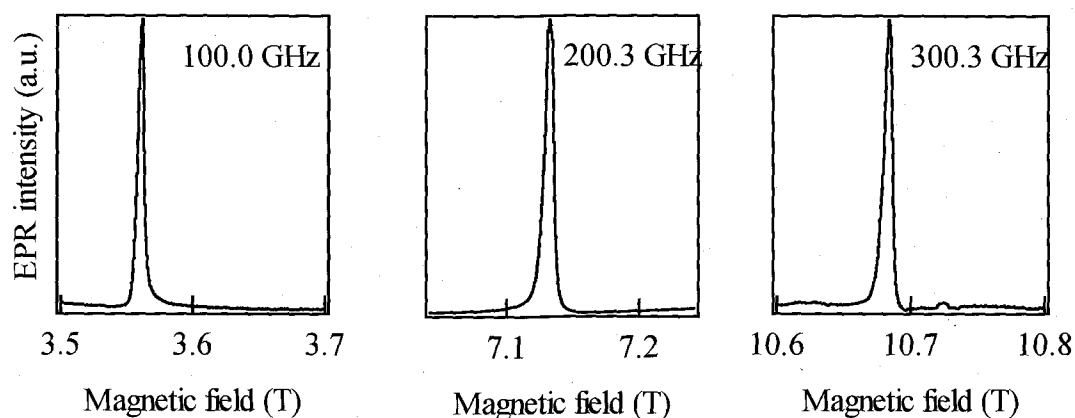


図3. 周波数可変ファブリーペロー共振器で測定した $8\mu\text{g}$ のDPPHのESR (1.5K)。試料を固定で周波数のみを変えている。

表1 開発した円筒共振器とファブリーペロー共振器の周波数、共振性能と感度

共振器の種類	周波数 (GHz)	共振性能 (300K) Q (理論値比)	感度 (1.5K) (spins/G)
円筒型TE011	35	12250 (0.76)	—
	50	10400 (0.78)	4.5×10^{10}
	70	8850 (0.81)	2.2×10^{10}
	95	4020 (0.41)	3.6×10^{10}
	130	4900 (0.59)	5.8×10^{10}
Fabry-Perot	100	1550	3.6×10^{11}
	200	1190	1.6×10^{11}
	300	~1000	2.7×10^{11}

3. シングルモード空洞共振器

これまでに上述のFPRを用いて半整数スピン ($S=5/2$) を持つ金属タンパク質のESR測定を行い、そこそこのS/N比でシグナルの観測が行えたが、一般に線幅が広がる整数スピンを持つ金属タンパク質ではまだ感度が足りず、解析に堪えうるシグナルの観測には至らなかった。そこで、理論的にFPRより1桁感度の高いシングルモードの空洞共振器の開発も行った。開発に当たっては空洞共振器中で最も感度の高い TE_{011} モードの円筒型共振器を選んだ。これは市販のX-band (10GHz) ESR装置で使われているものと同じである。波長に応じてサイズの決まった空洞でできた金属共振器であるため、FPRのように1つの共振器で周波数を大きく変化させる事はできない。また、共振器の大きさが波長程度になるために200GHz ($\lambda=1.5\text{mm}$) 以上では作製が困難になるので、35, 50, 70,

95, 130GHzの5つの周波数を選択した。FPRのように可動部分がないため金属（無酸素銅）を用いて作製した。試料サイズは35, 50, 70, 95, 130GHzのそれぞれの周波数で直径、長さ共におよそ3, 2, 1.5, 1, 0.5mm程度のもので測定できる。つまり、測定波長の1/4程度まで可能だと考えていただければ良い。作製した共振器の共振性能はQ値（Quality factor）で表され、表1に示すように常温で理論値に対して70GHz以下で約8割、95と130GHzで5割程度であり全体的にますますの性能が得られた。マイクロ波伝送には50GHz以下の低周波数ではそれぞれの周波数に

対応した矩形導波管を用い、70, 95, 130 GHzでは一部オーバーサイズ導波管を用いて伝送損を少なくした。送受信の測定システムはFPR共振器で用いたものと同様である。標準試料DPPHを用いて感度評価を行った結果、予想通りFPRよりほぼ1桁高い感度を得られた（表1）。これらのシングルモード共振器を用い、ヘムサイトの Fe^{3+} ($S=5/2$) を Mn^{3+} ($S=2$) に置換した金属タンパク質のメトミオグロビン溶液（MnMb）を測定した。試料についての詳細は堀谷による以前の低温センター研究報告書^[12]を参照していただきたい。開発したシングルモード共振器と超伝導磁石を用いて0-14Tの磁場範囲で測定した5KでのESRシグナルを図4に示す。今回作製した全ての共振器でESRシグナルを観測することができた。特に130GHzの共振器では試料は 3×10^{-9} molと非常に少量で線幅0.2Tのブロードなスペクトルが測定できている事に注目していただきたい。単結晶試料ならば磁場と試料の結晶軸の方向に応じたさらにS/NのよいESRシグナルの観測が期待できる。図中の赤線は粉末パターンを用いた解析結果である。高磁場のシグナルが比較的良くあっているのに対して低磁場のそれが特に高周波数であっていないのは試料ホルダーテフロン中の数ppbの不純物Niのシグナルが観測されているためである。ここでは詳細は省くが122GHzでゼロ磁場付近（ <0.2 T）の信号から、ゼロ磁場の一軸異方性定数が 4cm^{-1} 前後である事がわかった^[13]。

4. まとめ

多周波ESR装置の高感度化のために高感度共振器を開発した。100-300GHzの周波数可変型高感度FPRでは従来報告されているものよりも1~2桁高い共振性能と感度 10^{11} spins/Gを得た。さらに35, 50, 70, 95, 130GHzのシングルモード TE_{011} 円筒型共振器を開発し、FPRに対して一桁感度の高い 10^{10} spins/Gの感度を得ることができた。シングルモード共振器を用い、ヘムサイト置換型整数スピン（ Mn^{3+} , $S=2$ ）の金属タンパク質の多周波ESRシグナルを世界で初めて観測し解析する事に成功した。今後は本システムを用い Fe^{3+} ($S=2$) をもつデオキシヘモグロビンや光合成II系中で酸素発

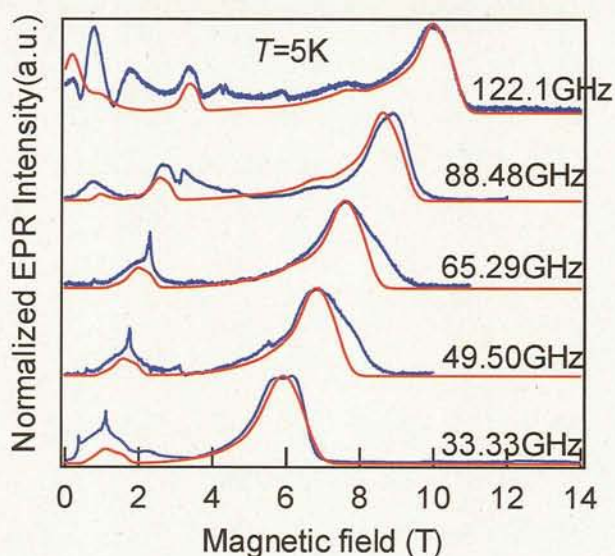


図4. Mn^{3+} ($S=2$) 置換ミオグロビンの溶液で観測された多周波ESR (青) とシミュレーション (赤)

生をつかさどるMn4核クラスターなどの整数スピンを有する試料を中心に多周波ESR測定を進め、他で行われる分子生物学的な手法と組み合わせて活性中心構造やその電子状態を明らかにしていきたいと考えている。また、本システムは磁性イオン濃度の希薄な磁性薄膜などにも用いる予定でいる。さらに今回開発した高感度ESR装置とパルス磁石とを組み合わせて磁場範囲を広げ、より大きな異方性を持つ系への応用も進めたい。

謝辞

本研究は大阪大学基礎工学部の堀洋グループとの共同研究である。貴重なタンパク質試料の準備、調整は博士後期課程 (D) 2年の堀谷正樹君に行ってもらった。また、共振器開発は筆者らが理化学研究所在職時からの継続の結果であり、宮嶋良治博士、D2の柏木隆成君、横浜市大大学院D1の保母史郎君たちとの共同研究の成果である。本研究は理研モレキュラーアンサンブル研究費及び科学研究費補助金「特定領域研究 (B) 磁場が誘起する磁性体の新量子現象」(13130203)、「特定領域研究100テスラ領域の強磁場スピン科学」(17072005)「若手研究B」(15750022)の援助で行われた。

参考文献

- [1] S. Kimura *et al.*, *J. Phys Soc. Jpan.* **72** (2003) Suppl. B 99-108.
- [2] M. Hagiwara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 177601-1-4.
- [3] H. Ohta *et al.*, *J. Phys Soc. Jpan.* **72** (2003) Suppl. B 26-35.
- [4] A. K. Hassan *et al.*, *J. Magn. Reson.* **142** (2000) 300-312.
- [5] F. Muller *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 3682-3684.
- [6] M. Fuchs *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999) 3681-3683.
- [7] H. Blok *et al.*, *J. Magn. Reson.* **166** (2004) 92-99.
- [8] K. A. Earle *et al.*, *Mag. Reson. Chem.* **43** (2005) S256-S266.
- [9] J. Krzystek *et al.*, *J. Magn. Reson* **178** (2006) 174-183 and references therein.
- [10] R. Ulrich, *Infrared Phys.* **7** (1967) 37-55.
- [11] G. M. Smith *et al.*, Chapter 6 in *Electron Paramagnetic Resonance Vol. 17* (2000)
- [12] 堀谷正樹 平成15年度大阪大学低温センター研究報告書 35~38.
- [13] H. Yashiro *et al.*, in preparation.