

先端スピン計測・解析手法で観る生体関連および光応答物質の電子状態

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター 岡本翔

私たちの身の回りには様々な物質のなかには、周囲の環境変化や外部刺激を受けて機能を発現するものが存在する。このような物質の機能には、内部の磁性が密接に関係しているケースがあり、電子状態を詳細に調べることで機能発現のメカニズムに迫ることが出来る。発表者は特に生体関連物質や光応答物質の機能に興味を持ち、そのメカニズム解明に向けて物質内部の「電子スピン」に着目した実験的研究に取り組んでいる。

物質内部の電子状態をミクロな観点から調べる方法として、電子スピン共鳴(ESR)がある。ESR測定装置は市販されているが、スペクトル分解能が不十分な場合や、市販装置で観測出来ない遷移モードを持つスピン系に対しては、研究室単位で開発されてきた強磁場・高周波ESR測定装置の利用が有効である。最近我々は本装置を用いて、遷移金属イオンを含む生体関連物質の電子状態パラメータを精密に決定する手法を提案したほか[1]、同物質の電子状態に対する圧力効果を解明した[2]。また、従来の強磁場・高周波ESR装置の信号検出感度が非常に低い点を克服するため、微小機械デバイスを用いた高感度ESR装置を開発し、 μL オーダーの微量な金属タンパク質溶液のESR信号検出を可能にした[3](図1)。

市販ESR測定装置に励起光源やオシロスコープ等を組み合わせることで、光励起で生成する反応中間体のESR信号を観測することが出来る。この手法を活用して、光応答物質内部で起こる化学反応のメカニズム研究も進めている。最近では、長波長光を短波長光に変換可能な光アップコンバージョンの素過程である三重項-三重項消滅反応(TTA)におけるスピン多重度変換メカニズムの解明[4](図2)、TTAの逆過程である一重項分裂反応を高効率に起こすダイマー有機分子のスピンダイナミクス検討[5]、親水性無機ナノ結晶材料が示す大気中におけるフォトクロミック反応メカニズムの解明[6]、多環芳香族炭化水素の炭素-水素結合を光で直接アルキル化する新しい反応サイクル進行を証明するためのラジカルイオン対検出[7]に成功した。

本セミナーを通して、ESR測定からどのような現象を理解できるのかを、上述の研究成果を例として少しでもお伝えすることが出来れば幸いである。

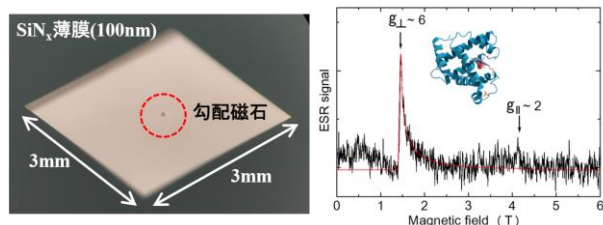


図1: ESR 信号検知用の勾配磁石を載せた薄膜トランポリン型の微小機械デバイス(左)を用いてタンパク質溶液の ESR 測定に成功(右)[3]。

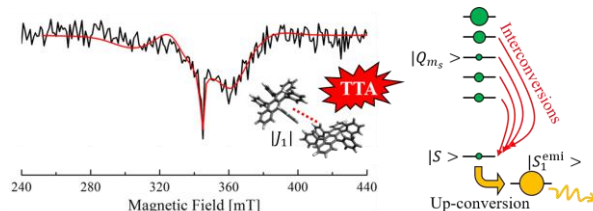


図2: ESR スペクトル(左)に対する線形解析で得られた情報をもとに、TTA におけるスピン多重度変換のメカニズムを解明(右)[4]。

- [1] T. Okamoto, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **87** (2018) 013702. [2] T. Okamoto, *et al.*, J. Phys. Chem. B **122** (2018) 6880. [3] T. Okamoto, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **113** (2018) 223702. [4] T. Okamoto, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **15** (2024) 2966. [5] R. Hayasaka, *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **63** (2024) e202315747. [6] H. Ito, *et al.*, Photochem. Photobiol. Sci. **21** (2022) 1781. [7] M. Ohtsuka, *et al.*, Chem. Sci. **15** (2024) 10592.