

論文の内容の要旨

論文題目 Study on terahertz wave sensing of bio related materials
using a conductive periodic structure

(導電体周期構造を用いた生体関連物質のテラヘルツ波センシングに関する研究)

氏名 長谷部 貴之

1. はじめに

テラヘルツ波とは周波数 0.1~10THz 付近の電磁波であり、エネルギーに換算すると数 meV~数十 meV であり、有機・生体分子の分子間振動や弱い水素結合振動に起因する吸収に相当するため、テラヘルツ波は生体高分子のラベルフリー検出に適していると期待されている。しかし、生体高分子のような巨大な分子や水溶液中の分子のテラヘルツ帯の透過スペクトルは、ブロードな形状となり特徴的なピークを示さないため、ブロードなスペクトルの変化の検出では高感度化が難しいという問題がある。

そこで、本研究では、導電体周期構造を用いた生体関連物質のテラヘルツ波ラベルフリーセンシング手法について、その透過スペクトルに現れるディップ構造の起源を明らかにして、本手法を用いて、生体関連分子であるレクチン-糖の特異的結合のラベルフリー検出を行った。

2. 導電体メッシュの透過特性

波長程度の周期で格子状の開口が配置された導電体メッシュ (図 1) のテラヘルツ帯における透過特性 (図 2) について説明する。ここでの導電体メッシュのパラメータは、格子間隔 $g=302\mu\text{m}$ 、金属幅 $b=74\mu\text{m}$ 、厚み $t=6\mu\text{m}$ 、材質 Ni、入射角 $\theta=0^\circ$ である。0.86THz 付近に全体的な共鳴透過のピークを示すが、この周波数領域はこの導電体メッシュが持つ開口率 (57%) 以上の透過率 (異常透過) を示している。さらに、0.74THz 付近に急峻なディップ構造が見られる。このディップ構造は導電体メッシュに対する斜め入射成分によって生じる現象¹⁾であり、垂直入射における集光配置でも生じるが、詳細なメカニズムについては明らかになっていない。導電体メッシュ表面上の表面波の共鳴周波数 f_{sw} を記述する式として、下記の式(1)が報告されている²⁾。

$$f_{sw} = |k_{in} + G| \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{\epsilon_m + \epsilon_d}{\epsilon_m \epsilon_d}} \quad (1)$$

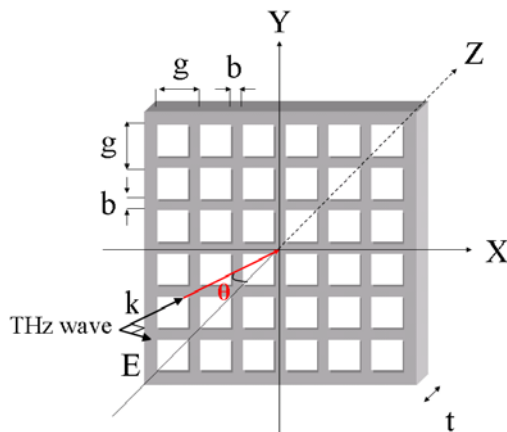


図 1 導電体メッシュの概要

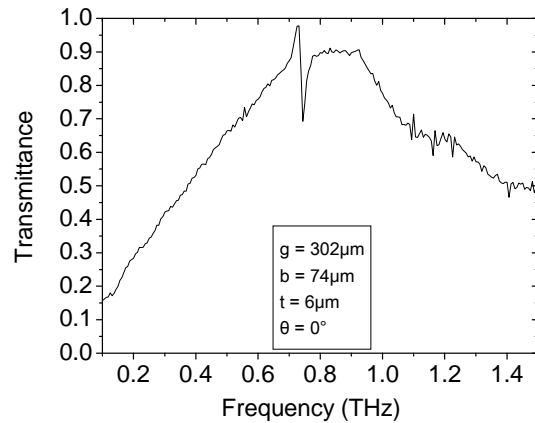


図 2 導電体メッシュの透過特性

ここで、 k_m は入射波の導電体メッシュ面方向の波数ベクトル、 G は周期構造の逆格子ベクトル、 c は真空中の光速、 ϵ_m は金属の誘電率、 ϵ_d は導電体メッシュ表面上の媒質の誘電率である。(1)式から、導電体メッシュ表面上の媒質(測定物)の誘電率が変化することにより、導電体メッシュの異常伝搬特性が変化することがわかる。よって、異常透過ピーク周波数付近や、ディップ周波数付近の変化を観測することで、導電体メッシュ表面上における測定対象物の誘電率の変化をセンシングできることが期待される。

3. 導電体メッシュの透過スペクトルに現れるディップの起源についての解析

導電体メッシュの透過スペクトルに現れるディップの起源の解明は、今後のセンシング・イメージング応用において非常に重要である。そこで、FDTD (Finite Difference Time Domain) シミュレーション³⁾を用いて、異常透過ピーク周波数およびディップ周波数における導電体メッシュ表面近傍の電磁界分布を解析する。まず、格子間隔 $g=302\mu\text{m}$ 、金属幅 $b=74\mu\text{m}$ 、厚み $t=6\mu\text{m}$ 、材質 Ni の導電体メッシュの透過スペクトルの入射角依存性の FDTD シミュレーション結果を図 3 に示す。ディップは、入射角が大きくなるほど低周波数側にシフトして、かつ、ディップが深く半値幅が広がっていることがわかる。また、入射角が 35 度になると、2 番目のディップが現れている。ここで、入射角度 14 度での異常透過ピーク周波数 $f_p(0.909\text{THz})$ 、1 番目のディップ周波数 $f_{d1}(0.713\text{THz})$ 、および、入射角度 35 度での 2 番目のディップ周波数 $f_{d2}(1.051\text{THz})$ における導電体メッシュ表面近傍の電磁界分布の E_x 、 E_y 成分を図 4 に示す。その結果、異常透過ピーク周波数 f_p では、開口部の電場分布が方形導波管における TE₁₀ モード⁴⁾となり、1 番目のディップ周波数では TE₁₁ モードとなり、2 番目のディップ周波数では TE₂₁ モードとなり、周波数により開口部の電場分布のモードが変化することがわかった。方形導波管の各モードにおけるカットオフ周波数は下記の式(2)で与えられる⁴⁾。ここで、 a 、 b は方形導波管の長辺、短辺であり、

$$f_c^{(m,n)} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad (2)$$

c は光速であり、 m 、 n は整数である。

異常透過ピーク周波数 $f_p(0.909\text{THz})$ では、TE₁₀ モードのカットオフ周波数(0.658THz)より大きいので透過率が高くなる。一方、1 番目のディップ周波数 $f_{d1}(0.713\text{THz})$ では TE₁₁ モードのカットオフ周波数(0.930THz)より小さくなり、2 番目のディップ周波数 $f_{d2}(1.051\text{THz})$ では TE₂₁ モードのカットオフ周波数(1.471THz)より小さくなるため透過ディップが生じることがわかった。

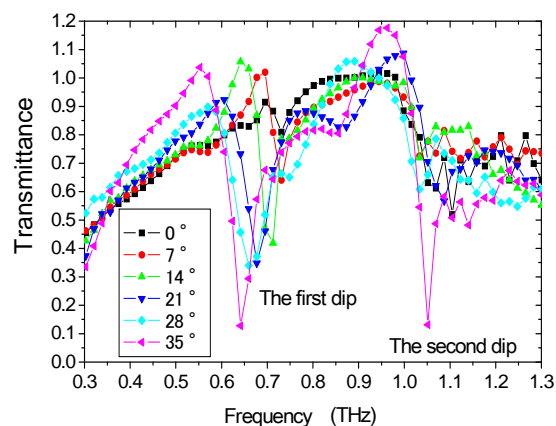


図 3 導電体メッシュの透過特性の入射角依存性

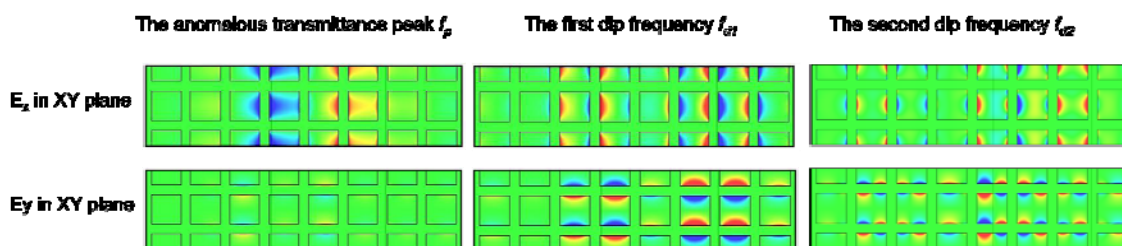


図 4 導電体メッシュの表面の電場振幅分布

4. レクチン - 糖の特異的結合のテラヘルツ波ラベルフリー検出の実験手順

実験には、レクチンはコンカナバリンA (ConA) を用いて、糖はグルコース(Glc)、マンノース(Man)、N-アセチルグルコサミン(GlcNAc)、ガラクトース(Gal)を用いた。まず、PVDF メンブレンをレクチン溶液に1時間浸して、次にグルタルアルデヒド 2.5%溶液に10分間浸してレクチンを固定化した。超純水で5分間洗浄を3回行った後、メンブレンを糖溶液に1時間浸した。次に超純水で5分間洗浄してメンブレンを十分に乾燥させた後、導電体メッシュ(周期302 μm 、金属幅74 μm)にメンブレンを密着させ、入射角度7°でテラヘルツ時間領域分光法により測定を行った。測定サンプルとして下記のものを用いた。

(I)定量的測定 レクチン (ConA) の濃度を50 μM と一定として糖 (Glc) の濃度を0、5、10、50mMと変化させたもの

(II)定性的測定 レクチン (ConA) の濃度を20 μM と一定として、糖 (Glc、Man、GlcNAc、Gal) 10mMの種類を変化させたもの

5. レクチン - 糖の特異的結合のテラヘルツ波ラベルフリー検出の実験結果と考察

(I)定量的測定

テラヘルツ波測定の結果を図5に示す。ここではDipに注目して、Dip周波数のシフト量と、Dip周波数における透過率の減衰量を示したものを図6に示す。Glcの濃度を大きくすると、透過スペクトルに現れるDip周波数が低周波数側にシフトして、Dip周波数における透過率の減衰量が大きくなっていることがわかる。これはレクチン (ConA) と糖 (Glc) が結合量が大きくなるほどPVDFメンブレンの屈折率(誘電率)が大きくなるためであると考えられる。実験値から結合定数を計算したところ、100 M^{-1} となり、過去に報告されている文献値⁵⁾の600 M^{-1} と桁数レベルで近い値が得られた。

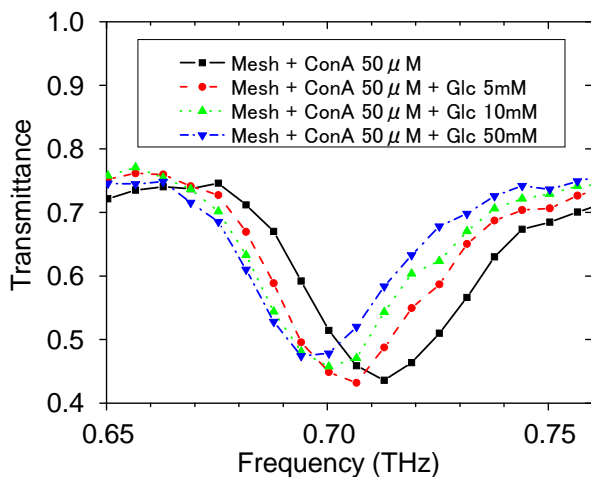


図5 レクチン・糖相互作用のTHzセンシング

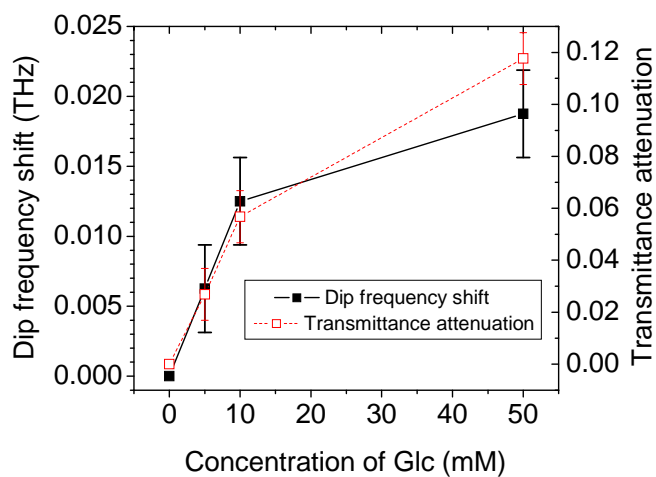


図6 Dipシフト及び透過率減衰量

(II)定性的測定

テラヘルツ波測定の結果を図7に示す。同様に、透過スペクトルに現れるDipに注目して、Dip周波数のシフト量と、Dip周波数における透過率の減衰を示したものを図8に示す。Glc、Manとの反応では、Dip周波数が低周波数側にシフトして、Dip周波数における透過率の減衰が大きくなっていることがわかる。一方、GlcNAc、Galとの反応では、Dip周波数のシフトは見られず、Dip周波数における透過率の減衰も小さいことがわかる。レクチンは糖との結合反応におい

て特異性があり、ConA は Glc、Man と特異的に結合して、GlcNAc、Gal とは特異的な結合を示さないことが知られている。レクチンと糖との反応後に洗浄処理を行うことによって、GlcNAc、Gal はほとんど洗い流されてしまうため、PVDF メンブレンの屈折率の変化は小さいが、Glc、Man は洗浄処理後もレクチン (ConA) との結合分だけは残るため、PVDF メンブレンの屈折率が大きくなると考えられる。

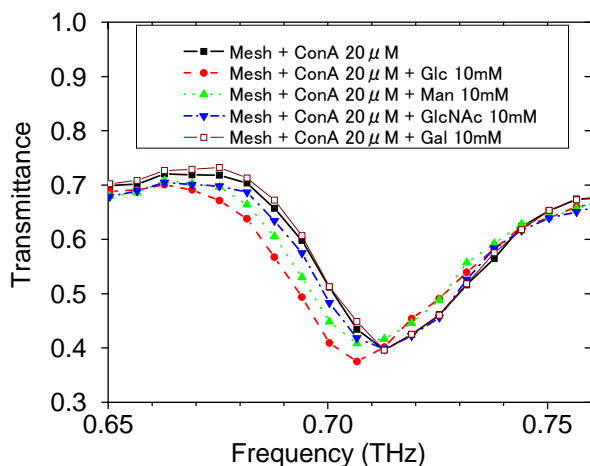


図7 レクチン・糖相互作用の特異的検出

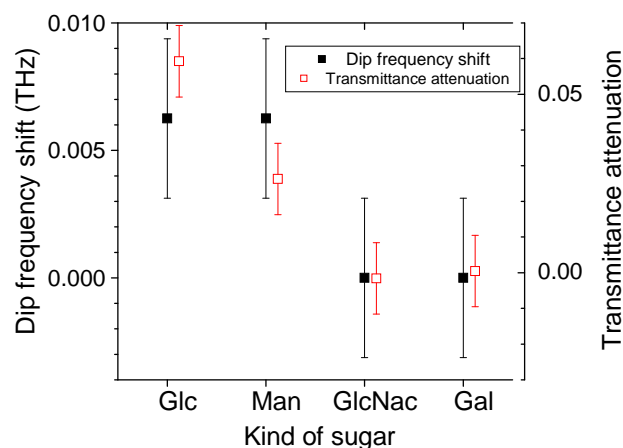


図8 Dip シフト及び透過率減衰量

6. まとめ

導電体メッシュの透過スペクトルにおけるディップの起源について、FDTD シミュレーションで解析した。その結果、1 番目のディップ周波数では、開口の電場分布が方形導波管における TE11 モードとなり、2 番目のディップ周波数では TE21 モードとなることがわかり、ディップ周波数がそれぞれのモードのカットオフ周波数以下となるため透過ディップが生じることがわかった。また、本手法を用いて、レクチン-糖の特異的結合のラベルフリー検出を定量的及び定性的に行うことができた。また、テラヘルツ波全反射減衰分光法と導電体周期構造を組み合わせ、水溶液中でのレクチン-糖鎖の特異的結合のラベルフリー検出にも成功している。

参考文献

- 1) J. M. Lamarre, and M. Charra: International Journal of Infrared and Millimeter Waves **2** (1981) 273.
- 2) F. Miyamaru, M. Tanaka, and M. Hangyo: Phys. Rev. B **74** (2006) 153416.
- 3) A. Taflove, and S. C. Hangness (Ed.), *Computational Electrodynamics the Finite-Difference Time-Domain Method*, Artech House, Boston 1995.
- 4) N. Marcuvitz, *Waveguide Handbook*, Radiation Lab. Series, McGraw-Hill, 1951, vol.10.
- 5) M. Ambrosi, N. R. Cameron, and B. G. Davis: Org. Biomol. Chem. **3** (2005) 1593.