

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 21 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 神戸大学理学部  
職 名 准教授  
研究代表者名 松原 亮介

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: H29001 )

1. 共同利用研究 課題名	電荷分離状態を形成するレドックス光触媒の開発			
2. 共同利用研究 目的	これまで不活性と考えられていた結合の切断を光化学的に行うことを目的とし、新たな有機光触媒の開発を行う。光触媒蛍光寿命測定装置を利用することにより、合成した光触媒の光物性を測定する。得られる情報は、光励起種の同定やそのダイナミクスの解明に必要不可欠である。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(申請代表者) 松原 亮介	神戸大学大学院理学研究科	准教授	研究全般の統括	
(分担研究者) 藪田 達志	神戸大学大学院理学研究科	博士課程前期課程 2 年次生	実験計画立案、実行	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	レーザー分子光化学研 究部門	氏名	小堀 康博 教授

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: H29001 )

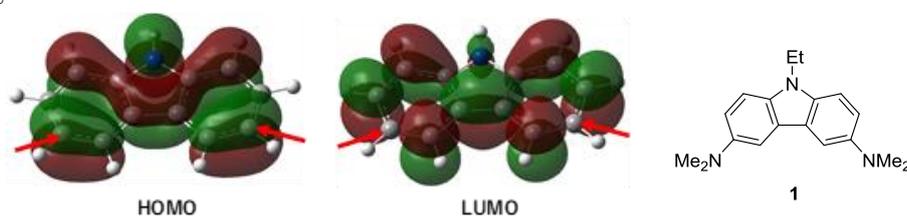
#### 6. 共同利用研究計画

本研究では、電荷分離型の分子設計が鍵となると考えている。電荷分離型を形成する場合、蛍光波長の溶媒効果を測定するなどそれを明らかにすることができるが、さらに詳細に検討するためには時間分解測定による蛍光寿命測定、励起種の成分解析が必須となる。申請者はそれを行う装置を所有していないため、センターの蛍光寿命測定装置を借りて行うと同時に、測定をサポートいただく小堀教授とは、測定に限らず研究全般に関する議論も活発に行う。

また、触媒活性向上のためには、還元能を有する触媒励起種の電子状態に関する知見が有用である。そこで将来的には、W バンド ESR 法を利用した電荷分離立体構造解析に展開する予定である。

#### 7. 共同利用研究の成果

これまでに我々は、カルバゾールを基盤とする有機分子光触媒が高い還元能を有する励起状態を形成することを見出し、様々なハロゲン化アルキルやハロゲン化アールの還元反応を開発していた。しかしながら、電子受容能が非常に低い、すなわち還元電位が負に大きい塩化アールの還元は困難であった。そこで我々はオリジナルな触媒をデザイン、合成し、電気化学的・光化学的物性を種々測定することで触媒の最適化を試みた。



まずカルバゾール母骨格の HOMO, LUMO の軌道を計算したところ、C3 位と C6 位(上図赤色矢印部位)の軌道係数が HOMO と LUMO で異なっており、この部分に化学的修飾を行うことで波長や励起状態の還元能を調節できると考えるに至った。種々の検討の結果、ジアミノカルバゾール誘導体 **1** が可視光励起可能でかつ還元能が高い光触媒であることを見出した。

**1** の蛍光寿命を測定したところ、17 ns の寿命を持つことが明らかとなった。さらに **1** と種々の塩化アールとの間で消光実験を行い、先に求めた蛍光寿命の値を用いることで消光速度定数を求めることができた。その結果、触媒 **1** は 1-クロロナフタレンとはほぼ拡散律速で電子移動を起こすことが明らかとなり、**1** の高い還元能を示すことができた。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載, 又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお, 論文の場合は, 別刷りを1部提出してください。)

該当なし

#### 9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

1. 平成 30 年度金森財団研究助成金採択 (100 万円)  
「太陽光をエネルギー源として二酸化炭素からアミノ酸をつくる」

2. 平成 29 年度福岡直彦記念財団研究助成金採択 (170 万円)  
「太陽光をエネルギー源として二酸化炭素からアミノ酸をつくる」

上記の競争的資金はいずれも、本共同利用研究から開発された光触媒を基軸とする研究計画で採択されました。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 27 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 神戸大学・大学院理学研究科  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 松岡英一

下記のとおり平成 29 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29002)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ ESR を用いた希土類金属間化合物の結晶場準位に関する研究			
2. 共同利用研究 目的	これまでテラヘルツ ESR 測定が行われて来なかった金属性の希土類化合物に対して、SQUID 磁束計を用いたテラヘルツ ESR 測定を行う。そして、希土類の持つ 4f 電子の結晶場準位の見積りに対するテラヘルツ ESR の有用性を検証する。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(研究代表者) 松岡英一	神戸大学大学院理学研究科	准教授	研究統括	
(分担研究者) 菅原仁 伊藤誠也 岩切泰和 兼吉潤 築地孝和 吉永岳朗	神戸大学大学院理学研究科 神戸大学大学院理学研究科 神戸大学大学院理学研究科 神戸大学大学院理学研究科 神戸大学大学院理学研究科 神戸大学大学院理学研究科	教授 修士一年 修士一年 修士一年 修士一年 修士一年	実験及び結果解析 実験及び結果解析 実験及び結果解析 実験及び結果解析 実験及び結果解析 実験及び結果解析	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学研 究部門	氏 名	太田仁

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

## 6. 共同利用研究計画

1 THz の光が持つエネルギーを温度に換算すると約 48 K であり、希土類化合物の磁性を支配する重要な要素である 4f 電子の結晶場準位幅(数十～数百 K)と同程度である。本研究では、金属伝導を示す  $\text{CeRu}_2\text{Al}_2\text{B}$  と  $\text{CeRh}_6\text{Ge}_4$  という二つの希土類強磁性体に対して SQUID-THz-ESR を行って、その結晶場準位を見積もることを試みる。まず、既に結晶場準位が分かっている  $\text{CeRu}_2\text{Al}_2\text{B}$  に対して SQUID-THz-ESR を行い、基底状態と第一励起状態(約 500 K)、基底状態と第二励起状態(約 700 K)、及び第一励起状態と第二励起状態(約 200 K)のエネルギー幅に対応した光吸収を調べ、光吸収と結晶場準位幅との対応を関係付ける。続いて、結晶場準位が未確定である  $\text{CeRh}_6\text{Ge}_4$  に対して SQUID-THz-ESR を行い、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_2\text{B}$  で得られた光吸収と結晶場準位幅との対応を参考にして光吸収を調べ、結晶場準位の見積りを行う。そして、見積もられた結晶場準位から磁化を計算し、実験で得られた磁化を再現出来るかどうかを検証する。

## 7. 共同利用研究の成果

本課題採択後の 2017 年 8 月頃から 2018 年 1 月にかけて、SQUID 磁束計の温度調節系に不具合が生じた。そのため、試料温度を 4.2 K 以下に下げることが出来ず、6 で述べた結晶場準位見積りの実験を行う十分な時間が取れなかった。そこで、 $\text{CeRh}_6\text{Ge}_4$  などと同様に、Ce を含む新物質である  $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$  の基礎磁性の解明を SQUID 磁束計を用いて行うこととした。その結果、 $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$  が  $T_N = 3.3$  K で反強磁性転移を示す事、及び反強磁性にもかかわらず  $T_N$  以下で磁化率が増加する挙動を見出した。そして、 $T_N$  以下での磁化率の増加が、Ce 原子が正八面体格子を組むことに起因する可能性を提唱した。すなわち、正八面体の頂点にある Ce の磁気モーメントは磁氣的にフラストレートした状態にあるため、一部の Ce 磁気モーメントが秩序化することが出来ずに常磁性状態を保っていることが磁化率増加の原因であると推測される。この成果は、以下の 8 で示す学会発表と論文としてまとめられた。

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出して下さい。)

### 学会発表

「立方晶反強磁性体  $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$  におけるフラストレーション効果」

松岡英一、大島章弘、菅原仁、櫻井敬博、太田仁

日本物理学会第 73 回年次大会(2018 年 3 月 22 日 東京理科大学)

### 論文

Eiichi Matsuoka, Akihiro Oshima, Hitoshi Sugawara, Takahiro Sakurai, and Hitoshi Ohta,

“Possible Frustration Effects on a New Antiferromagnetic Compound  $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$  with the Octahedral Ce Sublattice”,  
J. Phys. Soc. Jpn. **87** (2018) 013705.

9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 25 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 神戸大学・大学院理学研究科  
 職 名 教授  
 研究代表者名 内野 隆司

下記のとおり平成 29 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: )

1. 共同利用研究 課題名	超伝導体/半導体ナノコンポジットの SQUID およびテラヘルツ ESR による磁気構造の解析			
2. 共同利用研究 目的	本研究では、格子整合したヘテロ界面を有し、かつ、マクロスケールにわたって階層的配列した超伝導体/半導体ナノコンポジットの巨視的磁気構造を超伝導量子干渉計 (SQUID) にて観測する。将来的には、この界面領域の微視的磁気構造を、SQUID-THz ESR によっても測定する。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者)	理学研究科	教授	実験結果解析, 研究総括	
(分担研究者)	對馬恵美 松崎涼介	大学院生(博士前期2年) 大学院生(博士前期1年)	試料作製, データの収集 試料作製, データの収集	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学研 究部門	氏 名	太田 仁

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: )

## 6. 共同利用研究計画

磁化測定は、神戸大学分子フォトサイエンス研究センター所有の SQUID (Quantum Design, MPMS-XL) にて行う。数ミリ角に調製した試料につき、ゼロ磁場冷却 (ZFC) および磁場冷却 (FC) 下での磁化を 2 から 300 K の温度域で行った。ジョセフソン結合状態が達成されると、ジョセフソン渦糸が系内に形成されるので、その磁束が ZFC/FC 過程で不可逆な磁化となって現れる。この実験を様々な外部磁化のもとで行うことにより、不可逆温度 ( $T_{in}$ , irreversible temperature) の磁場依存性を観察した。さらに、今回の実験により、超伝導体/半導体ナノコンポジットは、その界面に対して、磁場を面内方向と面直方向で印可した際に、磁気異方性を示すことを確認した。

## 7. 共同利用研究の成果

本共同利用研究により、超伝導/常伝導体界面の弱結合部分に形成されるジョセフソン結合領域の渦糸の生成過程、および磁場応答過程について、磁気構造の観点から有益な知見を得ることができた。一般に、ジョセフソン結合領域は通常、トンネル接合により作製される。しかし、この場合、その領域が数 nm 以下であるので、その磁気構造を実験的に観測するのが困難である。今回の研究により、ジョセフソン結合領域がサブミクロンという幅広い領域にわたる磁気構造の SQUID による観察を行うことができた。その結果、本試料のジョセフソン結合領域の磁気構造は、第2種超伝導体と極めて類似していることが明らかとなった。また、試料磁化の温度依存性から、超伝導転移は、超伝導微粒子内の転移と超伝導微粒子間の転移の2段階で生じることを見いだした。

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

第 78 回応用物理学会学術講演会 (2017年9月, 福岡国際会議場)

上野 勝也、長嶋 廉仁、瀬戸 雄介、松本 恵、櫻井 敬博、太田 仁、高橋 一志、内野 隆司

「MgO/Mg<sub>2</sub>Si/MgB<sub>2</sub> ナノ複合結晶の磁気異方性 II」

第 58 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2017年11月, 名古屋国際会議場)

K. Ueno, N. Kokubo, S. Okayasu, T. Nojima, Y. Nagashima, Y. Seto, M. Matsumoto, T. Sakurai, H. Ohta, and T. Uchino

Structure and properties of superconducting nanocomposite prepared from solid phase reaction between Mg and borosilicate glass

第 65 回応用物理学会春期学術講演会 (2018年3月, 早稲田大学)

内野 隆司、長嶋 廉仁、瀬戸 雄介、松本 恵、櫻井 敬博、太田 仁、上野 勝也、對馬 恵美、松崎 涼介、藤井 柊介、坂口 佳史、大石 一城、幸田 章、高橋 一志、内野 隆司

「 $\mu$  SR による MgO/Mg<sub>2</sub>Si/MgB<sub>2</sub> ナノ複合結晶の磁気構造解析」

9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 24 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 神戸大学大学院理学研究科  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 茶谷 絵理

下記のとおり平成 29 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29004)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ時間領域分光法を用いたアミロイド線維の構造および水和状態の解析			
2. 共同利用研究 目的	アミロイド線維はタンパク質の異常凝集体であるが、タンパク質分子自身の構造特性に関する知見が乏しく、さらに周囲を取り巻く水分子のダイナミクスについては一切解明が進んでいない。本研究では、テラヘルツ (THz) 分光法による解析を実施することで、タンパク質自体の構造および水和状態の特徴を解明し、正常構造と比べてアミロイド線維がどのような構造上の異常性を呈しているのか実験的検証を行う。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(研究代表者) 茶谷 絵理	理学研究科	准教授	試料の調製および基礎的な物性の解析、データ解析、総括	
(分担研究者) 山本 直樹	理学研究科	特命助教	試料の調製、分光測定およびデータ解析	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	レーザー分子光化学 研究部門・テラヘルツ 分子化学研究部門	氏 名	小堀康博・富永 圭介

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

## 6. 共同利用研究計画

申請時には以下の研究を計画した：

解析試料には、インスリンおよびインスリンから分離されるペプチド鎖のB鎖を用いて、正常構造、アミロイド線維構造、アミロイド線維になるまでの途中段階である初期会合体の構造および水和特性を解析する。タンパク質自体の構造とダイナミクスを解析するためには、時間分解電子スピン共鳴法を用いる。このときアントラキノン誘導体をプローブとし、チロシンとプローブの間に光誘導電荷分離状態を生成させ観測することで各構造の特性を解明する。水和構造を解析するためには、ベクトルネットワークアナライザおよび THz 時間領域分光を用いる。ネットワークアナライザーでは GHz 領域の複素誘電率スペクトルを測定し、THz 時間領域分光計では 0.1~1.8 THz における吸収スペクトルおよび屈折率スペクトルを測定し複素誘電率スペクトルに変換しこれらを総合することで、水和水の回転緩和および水和水・タンパク質の振動運動に関する情報を得る。

## 7. 共同利用研究の成果

インスリンの正常構造である天然状態および異常構造であるアミロイド線維について、ベクトルネットワークアナライザを用いて複素誘電率スペクトルを測定することにより、GHz 領域における水和水の回転緩和の温度依存性を調べた。その結果、アミロイド線維の水和水は天然状態よりも 1.5 倍程度速いという結果が得られた。一方、インスリン B 鎖について、初期会合体に相当する線維前駆中間体と最終構造であるアミロイド線維を調製し、それらの水和水の回転緩和の時定数や温度依存性を比較したところ、両者はほぼ同じ振る舞いを示した。これらの実験事実は、アミロイド線維中間体の水和水のダイナミクスはアミロイド線維と類似しており、かつ正常構造とは異なる水和水構造を有していることを示唆している。また、これらの実験結果は、線維中間体とアミロイド線維の表面における物理化学的特徴が類似していることを示唆しており、線維前駆中間体はすでに成熟線維と類似の表面構造を有しているということを示唆している。また、この事実は、水和水の回転緩和に着目することにより、アミロイド病を早期に診断できることを示唆しており、広帯域誘電分光の医療応用可能性が提示された。

THz 時間領域分光計を用いても同様に水和水の温度依存性複素誘電率スペクトルを測定し、インスリンおよびインスリン B 鎖双方において、約 200K 付近より複素誘電率のスペクトル成分が急激に増大する現象を観測した。これはこれまでも他のタンパク質で観測されていたように、GHz 領域の回転緩和成分の裾が侵入してくる結果であると解釈することが出来る。今回ベクトルネットワークアナライザで用いたサンプルとの水和水量が無視できない程度に異なったため、スペクトルをつなぎ合わせるには至らなかった。この点は今後即急におこなうべき課題である。

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

### 1. Naoki Yamamoto

“Temperature and Hydration Dependence of Protein Dynamics Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy”

FIR Center Seminar, Fukui University, Fukui, February 22, 2018

## 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

特になし

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 27 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 神戸大学大学院理学研究科  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 高橋一志

下記のとおり平成 29 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29005)

1. 共同利用研究 課題名	複合機能性スピントロニクスオーバーラップ体のテラヘルツ ESR による磁気特性評価		
2. 共同利用研究 目的	XバンドESRではスペクトルの分離が不可能である複合機能性スピントロニクスオーバーラップ体の中心金属の d スピンとπラジカル由来の・スピンの磁気異方性やスピントロニクス相互作用を明らかにする。		
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担
(研究代表者) 高橋一志	神戸大学大学院理学研究科	准教授	研究総括
(分担研究者) 杉谷真歩 宮脇敦大	神戸大学理学部 神戸大学理学部	学部 4 年 学部 4 年	実験 実験
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理研 究部門	氏 名 太田 仁

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:H29005)

#### 6. 共同利用研究計画

申請者グループで合成した複合機能性スピントスオーバー錯体の多結晶サンプルの磁気評価のため、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの SQUID 磁束計を用い、1.8-300 K までの磁化の温度依存性、5 T までの磁場依存性の測定を行う。また、テラヘルツ強磁場 ESR 測定装置を使用する予備実験として X バンド ESR スペクトルの温度依存性の測定を行う。測定のための試料整形を行うため、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの装置の試料ホルダー等を実物確認、ならびに最適な温度、磁場一周波数領域を打合せする。実験では信号強度、共鳴磁場、吸収強度を調整するため、室温から減圧ヘリウム温度 1.8K までの測定を行い、低温で周波数依存性を測定し、エネルギー依存性を測定する。

#### 7. 共同利用研究の成果

様々なスピントスオーバー錯体の多結晶の磁化の温度変化を SQUID 磁束計を用いて測定した。その結果、鉄(III)スピントスオーバーカチオンとニッケルジチオレン $\pi$ ラジカルアニオンからなる複合機能性錯体において 100 K 以下で磁気転移が起きていることが示唆された。2 K における磁化の磁場依存性と磁気転移温度の前後での結晶構造解析の結果、鉄(III)スピントスオーバーカチオンは高スピン状態を保ち、 $\pi$ ラジカルアニオンが温度の低下に伴い常磁性からスピン一重項へ転移していくことが明らかとなった。一方、X バンド ESR の温度依存性を測定したところ、いずれの温度でも鉄(III)高スピンに帰属されるスペクトルのみ観測されることが分かった。興味深いことに、スピン一重項転移を示す温度領域で  $g$  値の大きなシフトが観測された。これは鉄(III)高スピン状態の  $d$  スピンと $\pi$ ラジカルアニオンとのなんらかの磁氣的相関を示唆しており、今後、テラヘルツ強磁場 ESR を測定することでより詳細な情報が得られるものと考えられる。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

“Contribution of Coulomb interactions to a two-step crystal structure phase transformation coupled with a significant change in spin crossover behavior for a series of charged Fe<sup>II</sup> complexes from 2,6-bis(2-methylthiazol-4-yl)pyridine”, K. Takahashi, M. Okai, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Konaka, A. Sasaki, *Inorg. Chem.*, 57, 1277-1287 (2018).

“Spin-singlet transition in the magnetic hybrid compound from a spin-crossover Fe(III) cation and  $\pi$ -radical anion”, K. Takahashi, T. Sakurai, W.M. Zhang, S. Okubo, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, H. Mori, *Inorganics*, 5, 54 (14 pages) (2017).

“Cooperative spin-crossover transition from three-dimensional purely  $\pi$ -stacking interactions in a neutral heteroleptic azobisphenolate Fe<sup>III</sup> complex with N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> coordination sphere”, S. Murata, K. Takahashi, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, *Dalton Trans.*, 46, 5786-5789 (2017).

“Single-crystal-to-single-crystal transformation in hydrogen-bond-induced high-spin pseudopolymorphs from protonated cation salts with a  $\pi$ -extended spin crossover Fe(III) complex”, S. Murata, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, *Polyhedron*, 136, 170-175 (2017).

9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

なし。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成30年 4月27日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 神戸大学・大学院理学研究科  
 職 名 特命講師  
 研究代表者名 木村哲就

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29006)

1. 共同利用研究 課題名	スピンラベル ESR 法によるタンパク質のダイナミクス観察		
2. 共同利用研究 目的	タンパク質の分子機構の解明にはコンフォメーション変化を様々な時空間分解能でとらえることが重要である。アミノ酸残基間の距離変化を捉えることのできる時間分解スピンラベル ESR 分光法を確立し、その新規測定法をタンパク質の立体構造形成および膜タンパク質の基質輸送反応の分子機構解析へと応用する。		
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ～ 平成 30 年 3 月 31 日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担
(研究代表者) 木村 哲就	神戸大学 大学院理学研究科	特命講師	研究の統括および試料調製・測定
(分担研究者) 前田 大輝  大西 萌	神戸大学 大学院理学研究科 神戸大学 理学部 (平成 29 年 10 月より大学院 理学研究科)	大学院生(M1)  学部生(B4) (平成 29 年 10 月よ り M1)	スピンラベル標識水溶性タンパク質 の調製と測定  スピンラベル標識膜タンパク質の調 製と測定
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	レーザー分子光科学	氏 名 小堀康弘

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

## 6. 共同利用研究計画

### (1) 時間分解 SL-ESR 測定法の確立

時間分解 SL-ESR 測定は以下の手順で進める。

- I. SL を行ったタンパク質試料溶液と基質等を含んだ溶媒とをマイクロ流路ミキサーで混合し、反応を開始させる。
- II. 混合溶液は一定速度でミキサーから吐出されるため、吐出口から液体窒素までの距離を制御することで、反応開始後の時間を調節することが可能である。そこで、任意の反応時間において、混合溶液を液体窒素によって迅速に凍結し、タンパク質の反応を停止させる。
- III. 凍結させた試料に関して ESR 測定を行う。

これまでの研究で用いられるマイクロ流路の加工は非常に難しく、また測定できる時間の幅が数 100  $\mu\text{s}$ ~10 ms 程度までに限定されており、サブ秒~秒の時間で起こる ATP 等を用いた反応を観察することは難しい。そこで、新たに設計をした分子拡散型ミキサーを用いて、100  $\mu\text{s}$ ~数十秒までの広い時間領域の中で反応を停止させることのできる系を構築する。反応時間の校正には Mb 水溶液と  $\text{N}_3$  溶液を用いた Mb への基質結合反応を利用する。

### (2) SL 試料の調製

ESR 測定用の試料は SL 標識する必要がある。タンパク質の立体構造形成を追跡するためにはモデルタンパク質として、4 本のヘリックスから構成される ACBP を用いる。また、トランスポーターのダイナミクス研究のためには膜タンパク質であり、ヘムを輸送基質とする BhuUV-T を用いる。具体的には 2 つのシステイン残基を任意の位置に部位特異変異法によって導入し、そこにスピンラベル試薬を共有結合させる。

### (3) タンパク質立体構造形成反応の SL-ESR による追跡

SL 標識をした ACBP に関して、その変性状態から天然状態への構造形成反応を変性剤濃度の希釈によって開始し、立体構造が進むにつれて起きるアミノ酸残基間距離の減少を追跡し、立体構造形成を測定する。複数の SL 試料を作製しておくことによって、ヘリックス形成およびヘリックス-ヘリックス間のパッキングがどのタイミングで起こるのか、またそれらの反応がどのように共役しているかを詳細に検討することが可能になる。

### (4) ABC トランスポーターのコンフォメーション変化の解析

上記(1)および(4)で開発した新規の時間分解分光法を駆使し、SL-ESR によって、

- (i) 膜貫通ドメインおよび核酸結合ドメイン (BhuUV) のコンフォメーション変化
- (ii) BhuT/BhuUV の離合・集散

という反応について、それぞれが起こるタイミングと反応速度の ATP 濃度依存性を解析する。以上の結果を統合することで、ABC トランスポートを実現する素反応の共役性について詳細に検討し、BhuUV と BhuT の離合・集散を制御する分子間相互作用についても明らかにする。

## 7. 共同利用研究の成果

(1) ミキサーの設計および製作が完了した。今後、ミオグロビン(Mb)水溶液と  $\text{N}_3$  溶液を用いた Mb への基質結合反応を利用して、反応時間の校正を行う。

(2) SL を導入するための、システイン変異体を ACBP および BhuUV について部位特異的変異導入によって行なった。ACBP に関しては各ヘリックスの形成を観察するための 4 つの変異体 (Q2C-K16C, D21C-D38C, K50C-K62C, K66C-I86C) と全体の収縮を観察するための変異体 (D38C-K66C) を作成した。BhuUV に関してはまず野生型に存在する 7 つのシステイン残基を全てセリンに置換した変異体を作成し、その後膜貫通部分の細胞内向き構造と外向き構造の変化を観察するための V197C, A198C, A201C の変異体を作成した。D38C-K66C ACBP に関してはスピンラベル試薬による標識に成功した。

(3), (4) (2) の標識が成功したことを受けて、さらなる試料調製を行い、平成 30 年度に SL-ESR 測定を行い、SL 間距離の静的条件下における測定を行う予定である。

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを 1 部提出してください。)

- 1) 木村哲就, 林沙英, 大西萌, 城宜嗣, 杉本宏, 小堀康弘, 池本夕佳「ABC トランスポーターの分子機構解明を目指した時間分解測定法の開発」, 第 44 会生体分子科学討論会, 秋田市, 2017 年 6 月 23-24 日 (国内・一般口頭発表)

9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

該当なし

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 5 月 9 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 佐賀大学・農学部  
 職 名 助教  
 研究代表者名 堀谷 正樹

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29007 )

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ ESR 法による金属タンパク質の電子状態研究			
2. 共同利用研究 目的	微量スピン濃度系である金属タンパク質の ESR 信号観測と非クラマース 2 重項を持つ金属タンパク質反応中間体の電子状態解析			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者) 堀谷 正樹	佐賀大学・農学部	助教	研究総括、実験・解析	
(分担研究者)				
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学研 究部門	氏 名	大道 英二

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:H29007)

#### 6. 共同利用研究計画

①大道英二准教授主導のもと行われているカンチレバー ESR 法を用いて、金属タンパク質の代表格であり、比較的スピン濃度を高濃度に出来るミオグロビンを対象として ESR 信号の観測を目指す。試料には感度を稼ぐため、極限まで高濃度にした溶液や単結晶で行う。ミオグロビンで信号観測が困難な場合は 4 量体であるヘモグロビンの溶液や単結晶、またはさらなる高スピン濃度が期待できる赤血球を試料として信号観測に挑戦する。

②ヘム含有酵素であるペルオキシダーゼはじめ、チトクロム P450 やインドールアミン 2,3-ジオキシゲナーゼはその反応機構中に高反応性中間体としてオキシフェリル状態を経ることが知られている。ところがこの状態は  $S = 1$  の整数スピン系であることから、ESR 法による電子状態研究が進んでいない。そこで、まず整数スピン系金属タンパク質の電子状態研究が可能な高周波数強磁場 ESR 装置の開発・改良を行い、安定中間体を持つミオグロビンでのオキシフェリル種における ESR 信号の観測を目指す。そして上記種々の高活性金属タンパク質中間体の電子構造を解き明かし、その違いからタンパク質機能-構造相関を明らかにする。

#### 7. 共同利用研究の成果

①カンチレバー ESR 装置を用いて、ヘムタンパク質であるミオグロビンにおいては既に ESR 信号が観測され、それより詳細な電子状態研究が行われた。そこで本年はヘム含有酵素のひとつである西洋わさびペルオキシダーゼ (HRP) について測定を行った。HRP は反応休止状態で Fe(III) を取り、高スピン  $S=5/2$  を持つことが知られている。そのため  $g=6$  近傍に信号観測が予想されるが、異方性が高いため異方性の低いミオグロビン (Mb) と比較して、検出が難しいことが予想された。しかし現状の装置で一部の周波数帯でブロードな信号が観測された。これをもとに反応中間体の ESR 信号観測に必要なスピン数を見積もったところ、現状の装置設定では難しいことが予想できたので、来年度の共同研究では試料量を増やすこと、試料の変性などを出来るだけ避けるために、迅速に試料を凍結出来る装置改良を行う予定である。

②高周波数・強磁場 ESR 装置を用いて HRP の反応中間体である compound II について ESR 信号の観測を目指した。しかし、スピン濃度が非常に薄いため信号観測には至らなかった。そこで、スピン濃度を高くするため、反応中間体のモデル錯体を精製し測定を行ったが、今年度は十分な試料量の調整が難しかったこと、およびモデル錯体の安定性が低いため測定までに反応中間体が崩壊してしまったため信号観測が出来なかった。来年度は安定性が高く比較的合成が簡易なモデル化合物に測定対象を絞って信号観測を目指す。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

特になし

9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

特になし

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成30年 4月1日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 静岡大学・大学院工学領域  
 職 名 教授  
 研究代表者名 平川和貴

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29008)

1. 共同利用研究 課題名	分光学的手法によるがん光治療薬の作用機序解明		
2. 共同利用研究 目的	がんの光線力学的療法への利用を目的としたポルフィリン化合物が生体分子を光損傷するメカニズムを解明する。また、ポルフィリン以外に薬剤として作用する可能性をもつ化合物を分析、評価する。		
3. 共同利用研究 期間	平成29年7月1日 ～ 平成30年3月31日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担
(研究代表者) 平川 和貴	静岡大学大学院工学領域 化学バイオ工学系列	教授	光増感剤の準備、研究の総括
(分担研究者)			
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	レーザー分子 光科学研究部門	氏 名 小堀 康博 教授

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

## 6. 共同利用研究計画

本共同利用研究の最終的な目的は、低侵襲ながん治療(光線力学的療法)に用いる新規薬剤の作用機序を解明し、新たな薬剤の設計指針につなげることである。Xバンド時間分解電子スピン共鳴分光は、薬剤とターゲット生体分子との相互作用や作用機序を解明するための強力な方法であり、次の計画を実施した。

- ・がん光治療薬への利用を目的としたポルフィリン化合物(ポルフィリン P(V)錯体誘導体)を平川和貴(静岡大学)が合成し、基礎的な物性評価を静岡大学にて行った。
- ・上記ポルフィリン化合物と水溶性タンパク質の複合体を調製し(静岡大学・平川和貴)、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターにおいて、Xバンド時間分解電子スピン共鳴分光装置を用いた分析を行った(神戸大学・小堀 康博 教授)。この実験は、平川(静岡大学)が神戸大学分子フォトサイエンス研究センターに出張し、小堀教授との共同研究として行った。
- ・実験データを解析し、ポルフィリンによるタンパク質光損傷機構を検討した。
- ・同様に植物由来色素(ベルベリン)がポルフィリン同様に薬剤として機能し得るかどうか検討した。

## 7. 共同利用研究の成果

### 1) 新規光治療薬を指向したポルフィリン P(V)錯体誘導体の光励起状態の解析

・はじめに、新規に合成したポルフィリン P(V)錯体誘導体とタンパク質(ヒト血清アルブミン)が相互作用した状態で光照射し、タンパク質のアミノ酸残基からポルフィリンへの分子間電子移動を検討した。結果は、予想したシグナルが得られず、電子移動を証明することができなかった。一方、この結果は、予想される電子移動の効率は、検出限界以下であるか、逆電子移動が非常に高速であり、ラジカルとして検出できる効率が非常に小さいことを示唆している。一見ネガティブなデータではあるが、タンパク質を光損傷する素過程を推定するためには重要な成果といえる。

・次に、ポルフィリン P(V)錯体誘導体を可視光励起すると、励起三重項状態になることを時間分解電子スピン共鳴分光のシグナル検出と解析から明らかにした。

これまで、ポルフィリンは、光励起状態から励起三重項状態となり、活性酸素(一重項酸素)生成等を引き起こすことが知られており、新規ポルフィリン P(V)錯体も同様の機構で作用することが状況証拠からは推定されていたが、直接的に証明したのは、本共同利用研究が初めてであった。

### ・植物由来色素ベルベリンの光治療薬としての基礎物性評価

これまでベルベリンは、DNA 等を認識した場合にだけ、光励起状態から活性酸素生成が可能となるが、水溶液中では、速やかに失活することが報告されていた。今回、シクロデキストリンに包摂したベルベリンは、光励起状態の失活を阻害され、励起三重項状態になることを時間分解電子スピン共鳴分光のシグナル検出と解析から明らかにした。この成果は、ベルベリンがシクロデキストリンを添加することで、光治療薬としての活性を発現する可能性があることを示唆するものである。

さらに、条件によって、ベルベリンが励起三重項状態になることは、リン光スペクトル測定等での報告例は、あったが、電子スピン共鳴分光のシグナル検出で証明した例は、初めてである。

以上のように、時間分解電子スピン共鳴分光を利用し、これまで分析が難しかった物性評価を可能とした成果が得られた。

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出して下さい。)

これまでに、本成果の学会発表および研究論文発表は行っていません。平成 30 年度に成果の一部を学会および論文として発表する計画です。

## 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

これまでに、該当する事例はありません。今後、本研究テーマにより、競争的資金獲得のためのプロジェクトを計画しています。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 7 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 早稲田大学 教育・総合科学学術院 理学科  
 職 名 助教  
 研究代表者名 宗宮 穰

下記のとおり平成 29 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29009)

1. 共同利用研究 課題名	無機多孔質固体に吸着した色素の光物理化学			
2. 共同利用研究 目的	時間分解単一分子顕微分光装置により、色素吸着多孔質固体を測定し、固体中の色素の空間分布、拡散挙動および反応メカニズムを評価する。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ～ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(研究代表者)	宗宮 穰	助教	試料の合成	
(分担研究者)				
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	レーザー分子光科学研究部門	氏 名	立川 貴士

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

6. 共同利用研究計画

ナノ空間に閉じ込められた分子/イオンは、その空間の形状、サイズ、表面との相互作用によって、反応エネルギー、拡散挙動などが、均一系とは異なることが期待できる。既に見出している光触媒能や基質応答性を示すハイブリッド材料の発光挙動を、時間分解単一分子顕微分光装置を用いて測定し、固体中での色素の吸着・拡散挙動を評価する。後述のように、一部の試料については、当該装置で十分な分析ができることを確認済みである。

個々のハイブリッドナノ粒子における光触媒反応を単一分子レベルで観測するため、逐次的に生成すると予想される  $H_2O_2$  および  $\cdot OH$  と選択的に反応する蛍光プローブを用いる。まずは、バルク分散液中で活性酸素種の検出を試みる。蛍光プローブ濃度など、反応観測条件の最適化を行った後、蛍光顕微鏡観察へ移行する。蛍光性生成物の単一分子観測が可能であった場合、蛍光像を二次元ガウス分布関数でフィッティングし、また、輝点中心位置の時間変化を追跡することで、触媒活性サイトの空間分布と分子の拡散挙動を明らかにする。さらに、単位時間・空間あたりの蛍光性生成物分子数(ターンオーバー数)を計測し、増感色素の修飾密度や会合状態との関連性を調べる。以上の実験結果をナノ空間の構造的特徴を考慮した分子拡散・反応モデルに落とし込み、最適なナノ空間光触媒の設計指針とする。

7. 共同利用研究の成果

メソポーラスシリカ(MPS)は数〜数十 nm のサイズの細孔を有しており、その細孔の中に様々なゲスト分子を取り込めるホスト材料である。本研究では、フェニルスルホン酸基(SPh 基)を細孔に固定した MPS をホストとして使い、ゲスト分子として  $(Ru[bpy]_3)^{2+}$  錯体(Ru 色素)を、溶液からのイオン交換により吸着させた複合体を用いた。この Ru 色素吸着 MPS (Ru-MPS) は光触媒的に  $O_2$  を還元して  $H_2O_2$  を生成、さらに  $H_2O_2$  が Ru 色素の励起状態と反応して有機物の酸化反応等に有用な  $\cdot OH$  を生成すると考えられている。本研究では Ru-MPS における光反応過程を単一粒子レベルで観測することで、触媒活性との関連性を検討した。

Aminophenyl fluorescein (APF) は  $\cdot OH$  と反応することで強い蛍光を示す fluorescein を生成する蛍光プローブである。APF を含む Ru-MPS 分散水溶液に LED 光(波長 405 nm)を照射し、発光スペクトルの時間変化を測定することで触媒活性を評価した。また、カバーガラス上に固定させた Ru-MPS を 488 nm のレーザー光によって励起することで単一粒子レベルの発光観測を行った。 $H_2O_2$  の蛍光検出も試みたが、蛍光プローブの安定性が低いため断念した。

Ru-MPS 分散水溶液への LED 光照射によって fluorescein の生成を示す 510 nm 付近の発光強度の増大を確認した。次に、蛍光顕微鏡システムを用いて Ru-MPS 上および近傍で発光スペクトルを観測した。その結果、APF の添加により、fluorescein の発光成分が増大した。また、Ru-MPS から 500 nm ほど離れた位置においても fluorescein の蛍光が観測されたことから、MPS の細孔から fluorescein が放出されている、もしくは  $\cdot OH$  が細孔から拡散し、MPS の外側で APF と反応していることが示唆された。さらに、レーザー照射による Ru 色素の退色および発光回復の実験から、リン酸バッファー中では Ru 色素が細孔内を拡散することがわかった。コントロール実験の結果もふまえると、Ru 色素がリン酸と対イオンを形成して SPh 基間を拡散することで光触媒反応が促進されているというモデルが示唆された。

今後は、Ru 色素の動的挙動と光触媒活性との関連性を単一粒子・単一分子レベルで明らかにする。また、本研究の展開として、ナノ空間における溶媒和構造のテラヘルツ分光解析を計画しており、得られた知見をより高機能な光触媒ナノ空間の創成につなげる予定である。

8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

無し

9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

無し

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 24 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 京都大学大学院工学研究科  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 梅山有和

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29010 )

1. 共同利用研究 課題名	新規光電変換複合材料における光電流発生機構の解明			
2. 共同利用研究 目的	申請者が創出する新規光電変換複合材料に対し、時間分解電子スピン共鳴分光測定等を行うことで、電荷解離機構の解明や電子状態解析を行う。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ～ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(研究代表者) 梅山 有和	京都大学大学院工学研究科	准教授	有機・無機光電変換材料の創出	
(分担研究者)				
東野 智洋	京都大学大学院工学研究科	助教	連結系分子材料の創出	
高原 翔伍	京都大学大学院工学研究科	学生	有機太陽電池材料の創出	
水野 哲志	京都大学大学院工学研究科	学生	無機光電変換材料の創出	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	レーザー分子光科学研究 部門	氏 名	小堀 康博

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

6. 共同利用研究計画

当グループではこれまでに、有機薄膜太陽電池のアクセプター材料として、広く用いられている [6,6]-phenyl-C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester ([70]PCBM) が複数の異性体の混合物であることに着目し、その異性体を分離した上で共役系高分子と複合薄膜化することで、太陽電池性能が向上することを報告している (*Chem. Sci.* **2017**, *8*, 181 など)。本共同利用研究では、受入研究者との綿密な研究打ち合わせを行った上で、その異性体分離された[70]PCBM と、高い位置規則性を有するポリ(3-ヘキシルチオフェン)(RR-P3HT)などの共役系高分子との複合薄膜などの新規光電変換複合材料を、京都大学において作製し、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターに持参する。受入研究者と協力しながら、時間分解電子スピン共鳴分光測定やピコ秒蛍光寿命測定、さらに理論計算による解析等を行うことで、電荷解離機構の解明と電子状態解析を行う。それらの結果から得られる指針に基づいて、さらなる高効率化を実現する光電変換複合材料を創出し、同様な測定・解析を行う。

7. 共同利用研究の成果

o-ジクロロベンゼンを溶媒とした RR-P3HT と[70]PCBM の混合溶液(質量比 1 : 4)から作成したスピコートガラス基板について、得られたブレンド膜基板に励起光源 Nd:YAG laser 第二高調波(波長 532 nm、パルス幅 5 ns)を照射し、TREPR 測定を行った。測定温度は 77 K とした。得られた時間分解電子スピン共鳴スペクトルは、ブレンド膜界面で生成した光電荷分離状態に帰属された。報告されている各電荷成分の g 因子、および理論計算から明らかになった異方性を用いて電荷分状態のスペクトル解析を行い、光電荷分離状態の立体構造が明らかになった。この立体配置から、[70]PCBM に生成した不対電子とポリマー領域に生成した不対電子軌道との重なりが極小化されていることが明らかになり、[70]PCBM の分子構造、および電子状態に起因する高効率な光電流生成の起源が明らかになった。

8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

該当なし

9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

該当なし

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 30 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 名古屋大学・理学研究科  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 三野広幸

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29011)

1. 共同利用研究 課題名	時間分解 EPR 法による光合成タンパク質初期電荷分離反応の 追跡			
2. 共同利用研究 目的	EPR法を用いて光合成光化学系タンパク質の初期電荷分離機構を明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(研究代表者) 三野広幸	名古屋大学・理学研究科	准教授	測定、試料調整	
(分担研究者) 佃野 弘幸	名古屋大学・理学研究科	院生・M2	測定、試料調整	
寺島 尚貴	名古屋大学・理学研究科	院生・M2	測定、試料調整	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	レーザー分子光科学	氏名	小堀康博

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:H29011)

#### 6. 共同利用研究計画

自然に存在する光合成光化学系タンパク質の初期電荷分離反応は非常に量子効率の高い(～1)優れたシステムである。この分子メカニズムを明らかにするため、光化学系タンパク質にレーザー励起直後に生成する電荷分離ラジカル対を時間分解 EPR でとらえ解析を行う。Q バンド時間分解 EPR によって高等植物の光合成反応中心タンパク質上の電荷分離過程、および電子移動過程を計測する。

#### 7. 共同利用研究の成果

光化学系 II は光合成反応において酸素を発生する機能をもつタンパク質複合体である。水を分解し酸素を発生するには高い酸化力が必要となっている。光化学系 II の反応中心クロロフィル P680 は生物界最強の酸化剤であり、このクロロフィルを励起、電荷分離することが反応の起点となっている。この分子機構を明らかにするため、時間分解 ESR 法によって P680+生成後の三重項状態のスペクトル線形の時間変化の測定を行った。これと併せて、光合成バクテリアの反応中心での電荷分離反応での三重項状態の測定を行い結果の比較を行っている。研究の途中経過は生物物理学会で発表を行った。得られた結果を解析することによって次年度以降、光合成反応中心タンパク質の分子進化の過程の解明を目指している。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

##### 学会発表

三野広幸,佃野弘幸,武藤梨沙,長嶋宏樹,小堀康博,栗栖源嗣、大岡宏造, Regulation of initial charge separation in photosynthetic reaction center detected by transient EPR, 第 54 回生物物理学会年会, 熊本大学, 2017 年 9 月 19-21 日

長嶋宏樹、長谷川将司、見延玲奈、三野広幸、小堀康博, The mechanism of efficient charge separation reaction in photosystem II of higher plants, 第 54 回生物物理学会年会, 熊本大学, 2017 年 9 月 19-21 日

9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 21 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 福井大学・学術研究院工学系部門  
 職 名 講師  
 研究代表者名 守安 毅

下記のとおり平成29年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29012)

1. 共同利用研究 課題名	光励起した半導体におけるテラヘルツパルスの伝播に関する研究			
2. 共同利用研究 目的	Si や GaAs などを対象に、光励起に起因するテラヘルツパルスの伝播特性の変化から、これらの半導体における光励起によるキャリアのテラヘルツ領域でのダイナミクスを明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(研究代表者) 守安 毅	福井大学・学術研究院工学系部門	講師	実験・解析の実施	
(分担研究者) 河本 敏郎	神戸大学・理学研究科	教授	共同研究における指導、成果の評価	
谷 正彦	福井大学・遠赤外領域開発研究センター	教授	共同研究における指導、成果の評価	
北原 英明	福井大学・遠赤外領域開発研究センター	特命助教	実験・解析を行うための機器等の提供	
熊倉 光孝	福井大学・学術研究院工学系部門	准教授	共同研究における指導、成果の評価	
笹島 秀樹	福井大学・工学研究科	修士1年	実験・解析の実施	
5. センター内受入研究者	研究部門・分野名	テラヘルツ物性物理学研究部門	氏 名	河本 敏郎

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:H29012)

6. 共同利用研究計画

光ポンプ・テラヘルツプローブ分光システムを構築し、その装置を用いて光励起によってキャリア密度を容易に変化させることができるシリコンやヒ化ガリウムなどの半導体試料を対象にテラヘルツパルスのピークシフトとキャリア密度の関係性を明らかにする。テラヘルツ領域では、キャリアのダイナミクスが温度に大きく依存することが予想されるため、現在福井大学遠赤外領域センターとの共同研究で福井大学に構築した光ポンプ・テラヘルツプローブ分光システムでは測定不可能な低温あるいは高温下での測定を検討する。

7. 共同利用研究の成果

テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) とフェムト秒レーザーによる超高速励起を組み合わせることにより、半導体中の光キャリアのダイナミクスを観察することができる光ポンプ・テラヘルツプローブ分光装置 (OPTP) を構築し、真性半導体シリコンを対象に測定を行った。

光照射下でテラヘルツパルスが速く伝播していることを示すピーク時刻の変化と振幅の減衰が観測された。テラヘルツパルスの伝播特性と光学定数のスペクトルのフルエンス依存性を測定することにより、弱励起下のテラヘルツパルスの振る舞いは、一般的なドローデモデルによって定性的に説明できるが、強励起下の振る舞いは説明できないことがわかった。同様の振る舞いがレーザーのパルス幅の異なる福井大学の遠赤外領域開発研究センターに構築した OPTP においても観測されたことから、励起光の余剰エネルギーによるサンプリングの加熱が原因である可能性が考えられる。

8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出して下さい。)

[1] 2017 年度 物理学会北陸支部定例学術講演会 A-a 3 (福井大学), 笹島 秀樹, 笠島 裕太, ジェシカ・アファリヤ, 守安 毅, 谷 正彦, 北原 英明, 河本 敏郎, 熊倉 光「光励起したシリコンにおける透過テラヘルツ電場波形のピークシフト」(2017.12.02)

[2] 2017年度 福井大学工学部物理工学科 卒業論文, 笠島裕太「光励起したシリコンにおける透過テラヘルツ電場波形のピークシフト」

[3] 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 19a-P3-13 (早稲田大学), 笹島 秀樹, 笠島 裕太, ジェシカ・アファリア, 守安 毅, 谷 正彦, 北原 英明, 河本 敏郎, 熊倉 光孝「シリコンにおける透過テラヘルツ波形に対する光励起の影響」(2018.03.19)

9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 2 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 京都大学・化学研究所  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 坂本 雅典

下記のとおり平成 29 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29013)

1. 共同利用研究 課題名	環境調和型 CuInS <sub>2</sub> ナノ粒子の創製とその単一粒子特性の調査			
2. 共同利用研究 目的	CuInS <sub>2</sub> ナノ粒子の単一粒子発光特性の評価			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ～ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者)	坂本 雅典	准教授	CuInS <sub>2</sub> ナノ粒子合成と単一粒子発光特性の評価	
(分担研究者)				
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	レーザー分子光科学研 究部門	氏 名	立川 貴士

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:H29013)

#### 6. 共同利用研究計画

本研究では、申請者の有する精密粒子合成技術と立川准教授の単一粒子分光技術を組み合わせること  
で、CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の発光機構を明らかにする。材料合成と分光学の技術を綿密に連携させて研究を推進  
することにより、他の研究グループでは不可能な精密合成および精密測定との協奏的な連携を実現し、発光性  
ナノ材料における新学理の発見および学理構築に貢献する。このため、共同研究の前期では CuInS<sub>2</sub> ナノ粒  
子および、そのヘテロ構造ナノ粒子の単一粒子分光測定を遂行し、後期は前期の研究を発展させて外部刺  
激による CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の発光の制御を目指す。CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子は、現在提案されている発光機構に基づ  
いて考察すると、電圧印加時にアップコンバージョン特性を示すことが期待される。立川准教授の有する電圧  
印加時の発光特性をその場観察する技術を利用することにより、CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子のアップコンバージョン特性  
を評価する。また、CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の特性や成膜方法等について、立川准教授を含むセンター所属の研究  
者と議論することで、次年度以降計画している電荷キャリアダイナミクスのテラヘルツ分光解析および時間分  
解 EPR 解析につなげる。

#### 7. 共同利用研究の成果

CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子分散液をカバーガラスにスピコートし、蛍光顕微鏡を用いた単一粒子発光観測を行った。  
個々の粒子はブリンキングと呼ばれる発光明滅現象を示した。これは、欠陥による光生成電荷の捕捉に起因  
していると考えられる。次に、外部電圧による発光挙動制御の可能性を検証するため、電気化学顕微分光観  
測を行った。まず、CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子分散液を ITO コートカバーガラスにスピコートもしくはドロップキャストし、  
乾燥後、三極式電気化学セルを作製した。正もしくは負の電圧を印可することで発光強度に変化が見られ  
た。具体的には、0 V から 0.6 V へ電圧を変化させることで、発光強度は 60% 減少し、0 V に戻すことで発光  
強度は回復した。また、-1.1 V より負の電圧を印可することで、発光強度は減少し始めた。いずれも、ナノ粒  
子のバンド間準位や伝導帯・価電子帯に電荷が注入されたことに起因すると考えられる。一方、スペクトルに  
関しては、-1.5 V の電圧印可により、約 20 nm の短波長シフトを観測した。

今後は、発光機構の解明とディスプレイや蛍光プローブへの応用を目指す。また、本研究の展開として、時  
間分解テラヘルツ分光法や時間分解 EPR 法による電荷キャリアダイナミクスの解析を計画しており、より高機  
能な CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の創製につなげる予定である。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。  
なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

無し

#### 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等があ りましたらご記入ください。

無し

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 30 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 徳島文理大学・理工学部  
 職 名 教授  
 研究代表者名 國本 崇

下記のとおり平成 29 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: H29014)

1. 共同利用研究 課題名	希土類および鉄族イオンを添加した発光材料のテラヘルツ ESR による電子状態解析			
2. 共同利用研究 目的	希土類および鉄族イオンを共添加した可視／近赤外発光材料のテラヘルツ ESR 測定を行い、個々のイオンの電子状態ならびに磁氣的相互作用を明らかにし、発光の高輝度化およびスペクトル調整のための基礎的知見を得る。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ～ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者) 國本 崇	徳島文理大学理工学部	教授	研究総括・実験・解析	
(分担研究者)				
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学研 究部門	氏 名	太田仁、大久保晋

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:H29014)

#### 6. 共同利用研究計画

測定のための試料整形を行うため、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの装置の試料ホルダ等を実物確認、ならびに最適な温度、磁場-周波数領域を打合せする。また予備実験として X-band ESR を行い、信号強度、共鳴磁場、吸収強度をチェックする。強磁場 ESR 実験では室温からヘリウム温度 4.2K までの測定を行い、複数の温度、多数の周波数で ESR スペクトルを測定し、周波数磁場ダイアグラムおよびスペクトル形状を検討する。以上から、添加イオンの電子状態および添加イオン間の磁氣的相互作用を調べ、各イオンの近接状況に関する知見から、イオン間のエネルギー伝達過程を明らかにする。

#### 7. 共同利用研究の成果

実験の対象とした Eu,Mn 共付活ケイ酸塩蛍光体  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu},\text{Mn}$  について、Eu/Mn 量を、mol% で 2/0、0/5、2/5、5/5、2/12、5/11 とそれぞれ変えて固相法で合成した試料を、Gunn 発振器 (60~260GHz) を光源に用いたパルス強磁場 ESR 測定を行った。試料は粉末で重量は 11mg、測定温度は 4.2~260K とした。

260K で測定したスペクトルにはいずれの試料においても磁場マーカーとして入れた DPPH の吸収の高磁場側に一本のローレンツ型の幅広い吸収が観測された。Eu (2%) および Mn (5%) を単独で仕込んで合成した試料では  $g=1.981$  と  $g=1.994$  にそれぞれ微細構造の無い一本の幅広い吸収が見られており、これらの試料の添加量ですでに双極子相互作用によるブロードニングと交換相互作用による平均化が起こっていることが示唆された。これらの情報は試料の紫外励起蛍光スペクトルからはわからなかった情報である。特に Mn 間で交換相互作用が働いている場合に、Mn の蛍光寿命が短くなる例が幾つかあることから、この蛍光体を応用する際に重要な知見が得られたと考えている。

また Eu と Mn を共添加した試料の吸収ピークは Mn と Eu をそれぞれ単独添加した試料の共鳴磁場の間に現れた。このことから異種イオンである Eu と Mn の間にも交換相互作用が働いていることが示唆される。Mn 発光は Eu からのエネルギー移動によって得られることがすでにわかっているが、そのパスとして超交換相互作用を介した励起エネルギー伝達が起こっていることがこの結果から示唆される。

低温 (4.2K) で、260GHz で測定したスペクトルでは、微細構造は依然としてないもののスペクトル幅の増加と単一ピークとは見做せないような形状の変化が起こっていた。詳細に調べる必要があるが、低温かつ高磁場高周波で実験することで交換相互作用の見積りや、イオン周辺の配位構造の推定ができる可能性が示唆された。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

徳文大理工<sup>1</sup>、神戸大院理<sup>2</sup>、神戸大研究基盤セ<sup>3</sup>、神戸大分子フォト<sup>4</sup>、國本 崇<sup>1</sup>、宮崎大輔<sup>2</sup>、齋藤佑<sup>3</sup>、原茂生<sup>3</sup>、櫻井敬博<sup>3</sup>、大久保晋<sup>2,4</sup>、太田 仁<sup>2,4</sup>、「電子スピン共鳴による Eu, Mn 共付活蛍光体の発光中心間相互作用の解析」、第 65 回応用物理学会春期学術講演会予稿, 18p-G204-16, (2018 年 3 月)

#### 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

## 様式3

## 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成30年 4月 4日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 千葉大学・大学院理学研究院  
職 名 准教授  
研究代表者名 城田 秀明

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

## 記

(課題番号:H29015)

1. 共同利用研究 課題名	イオン液体におけるテラヘルツ領域の分極と双極子応答に関する分子科学的研究		
2. 共同利用研究 目的	イオン液体を中心とした複雑凝縮相のテラヘルツ領域の双極子応答を神戸大学との共同研究で測定することにより、当研究室で測定している分極率の応答と相補的な理解が可能となる。相補的なスペクトルを得ることで、複雑凝縮相におけるより詳細な分子科学的知見を獲得することを目的とする。		
3. 共同利用研究 期間	平成29年 7月 1日 ~ 平成30年 3月31日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担
(研究代表者) 城田 秀明	千葉大学大学院理学研究院	准教授	研究立案・実験・研究総括
(分担研究者) 柿沼翔平	千葉大学大学院融合科学 研究科	博士後期課程2年 (H30年3月時)	実験・解析
高橋浩太郎	千葉大学大学院理学研究 院	博士前期課程2年 (H30年3月時)	実験
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ分子化学研 究部門	氏 名 富永圭介

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:H29015)

## 6. 共同利用研究計画

申請者と分担研究者が分子フォトサイエンス研究センター富永研究室を訪問し、実験を行うことを計画している。富永研究室とのイオン液体に関する共同研究は初めてであるため、テラヘルツスペクトルの測定条件、例えば光路長の決定、を決定することをまず行う。また、比較的測定自体に問題が少ないと考えられる FTIR の測定も早い段階で行う。サンプルのイオン液体は、申請者の研究室で合成したものをを用いる予定である。トリブチルデシルフォスホニウムカチオンをベースとして 6 種類のアニオンを対としたものは既に合成を完了しているが、もう 1 種類のアニオンを対としたものは現在合成中である。合成でき次第(予定としては今夏をめど)、富永教授側とのスケジュールを打ち合わせした後、実験のために神戸大学分子フォトサイエンス研究センターを訪問する。共同利用研究実施前に、このような計画を立てた。

## 7. 共同利用研究の成果

当初予定していたホスホニウムイオン液体について、ある種のアニオンのサンプルの合成が難しいことが明らかになったため、典型的なビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドをアニオンとしたイオン液体と高濃度電解質(リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド)溶液の比較を行うこととした。まず、THz-TDS の測定のための重要な条件である光路長について、イオン液体をサンプルとして試行し吸収が飽和しない 100  $\mu\text{m}$  と決定した。サンプルの光路長の決定後、二種類の芳香族カチオン型、二種類の非芳香族カチオン型イオン液体、また、水、炭酸プロピレン、テトラグリムを溶媒とした電解質溶液について THz-TDS による約 5-80  $\text{cm}^{-1}$  の領域のスペクトルの測定を行った。その結果、4 種のイオン液体のスペクトルはかなり類似していることが明らかになった。また、炭酸プロピレンとテトラグリムの電解質溶液と比較した場合、約 40-80  $\text{cm}^{-1}$  の領域のスペクトルにおいて、イオン液体では電解質溶液と比べ強度がやや大きくなることが分かった。また、すべてのサンプルにおいて、約 10  $\text{cm}^{-1}$  に強い吸収が現れることも確認された。千葉大で測定した fs-RIKES による偏光解消ラマンスペクトルとの比較を行うと、テラヘルツ領域の分極応答スペクトル(fs-RIKES)と双極子応答スペクトル(THz-TDS)では形状が大きく異なることが分かった。これは、fs-RIKES ではカチオン(特に芳香族カチオン)に大きく依存したスペクトルが、THz-TDS では主にアニオンに大きく依存したスペクトルが得られることを示しており、イオン液体のように異なる成分(カチオンとアニオン)を含む凝縮相の分子間振動において、それぞれの成分を選択的な議論が可能となる。fs-RIKES と THz-TDS によるスペクトルを比較することで、イオン液体についてより詳細で(かつ、より本質に迫る)新しい知見が得られることが示唆された。今後、温度依存性の実験や sub-THz-TDS, FT-IR によるより広帯域のスペクトル測定を行うことで、本研究課題を更に進めていく予定である。

この共同利用研究の実験に際し、富永圭介先生、富永グループの太田薫先生、大学院生の門村友さん、奈良隆史さんに大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくと記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

該当ありません。

## 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

該当ありません。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 5 月 16 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 広島大学・大学院理学研究科  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 西原禎文

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: H29016)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ ESR を用いた低次元分子性磁性体の磁気構造解明		
2. 共同利用研究 目的	X バンド ESR ではスペクトルの分離が不可能であった低次元磁性体の粉末試料のスペクトルをテラヘルツ ESR によって分離し、ソリトン-アンチソリトンの束縛状態であるブリーザー励起を明らかにする。		
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担
(研究代表者) 西原 禎文	広島大院理	准教授	研究統括
(分担研究者) Maryunina Kseniya Leonov Andrey Gao Yanli 世良 文香 市橋 克哉 Tatiana Sherstobitova Li Simin 西田 一輝 丸山 莉央 伊達 拓也 兀尾 和希	広島大学大学院理学研究科 広島大学大学院理学研究科 広島大学大学院理学研究科 広島大学大学院理学研究科 広島大学大学院理学研究科 広島大学大学院理学研究科 広島大学大学院理学研究科 広島大学大学院理学研究科 広島大学大学院理学研究科 広島大学大学院理学研究科 広島大学大学院理学研究科	助教 特任助教 博士3年 博士3年 博士2年 博士1年 修士2年 修士2年 修士2年 修士1年 修士1年	実験解析 実験解析 実験解析 実験 実験解析 実験解析 実験 実験 実験 実験
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学研 究部門	氏 名 太田仁、大久保晋

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。  
(課題番号:H29016)

#### 6. 共同利用研究計画

測定のための試料整形を行うため、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの装置の試料ホルダー等を実物確認、ならびに最適な温度、磁場一周波数領域を打合せする。実験では信号強度、共鳴磁場、吸収強度を調整するため、室温から減圧ヘリウム温度 1.8K までの測定を行い、低温で周波数依存性を測定し、エネルギー依存性を測定する。以上から、低次元磁性体のソリトン-アンチソリトン束縛状態であるブリーザー励起を明らかにする。

#### 7. 共同利用研究の成果

当該研究では、ソリトン-アンチソリトン束縛状態であるブリーザー励起の磁場依存性が明らかにし、ソリトン-アンチソリトン束縛状態の磁場に対するロバストさを見積もることを目的とした。本目的を達成する為に、大学院博士課程の学生1名、大学院修士課程の学生2名と神戸大学分子フォトサイエンス研究センターを訪れ、装置の確認および実際に使用する試料ホルダーを確認した。また予備測定を行う為に、X線構造解析装置によって軸方位を決定した試料を持参した。また、試料に関する基礎データを基に太田教授、大久保准教授と研究内容を打合せ、今後の測定計画などについて議論した。

実際に、持参した試料を用い予備的な測定を行った結果、興味深い測定結果が得られたものの、より詳細な議論を行うには ESR シグナル強度をより高める必要があることが明らかになった。従って、今後、更に大きな試料の作製を目指すこととした。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

なし

#### 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

##### 【博士学位論文の取得】

氏名:世良文香 学位:博士(理学)

博士論文題目「 $S = 1/2$  三角格子反強磁性体  $\text{CsCuCl}_3$  と  $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2$  における量子スピンゆらぎの効果とスピン軌道相互作用、DM 相互作用の競合により出現する新奇磁気秩序相の探索」2018年3月広島大学

##### 【受賞】

- ・世良文香;広島大学研究科長賞, 2018年3月
- ・世良文香;広島大学化学同窓会博士賞, 2018年3月
- ・市橋克哉;学生講演賞, 日本化学会第98春季年会(2018), 2018年3月
- ・世良文香;広島大学エクセレント・スチューデント・スカラシップ(ESS)・2017年12月
- ・Ayaka Sera; Student Award, The 14th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2017年12月
- ・市橋克哉;ポスター賞, 第11回分子科学討論会, 2017年9月

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 2 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 新居浜工業高等専門学校・生物応用化学科  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 橋本 千尋

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29017)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ領域を含むラマン分光法による PVA ハイドロゲルの水和状態の解明			
2. 共同利用研究 目的	テラヘルツ分光が高分子ゲル研究の新しいツールになるための足がかりとして、医療材料等で汎用されているポリビニルアルコール (PVA) のハイドロゲルについてテラヘルツ領域を含むラマン分光を行い、ゲルの架橋部分に相当する PVA の結晶状態とともに PVA の水和状態を明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者) 橋本 千尋	新居浜工業高等専門学校	准教授	試料作製、DFT 計算	
(分担研究者) 佐藤 春実	神戸大学大学院	准教授	ラマンスペクトル測定と2次元相関法による解析、DSC 測定	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ分子化学研 究部門	氏 名	佐藤 春実

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

### 6. 共同利用研究計画

半結晶性高分子であるポリビニルアルコール (PVA) のハイドロゲルは、分離膜や細胞担持、ドラッグデリバリーシステム、生体内アクチュエーターなどの医療材料として様々に広く利用されている熱可逆性の物理ゲルである。本研究では PVA ハイドロゲルについて、テラヘルツ領域のラマン分光を従来の高振動数領域のラマン分光と併用して行い、PVA の水和状態や物理ゲルの架橋部分に相当する PVA の結晶状態に起因するテラヘルツ領域のラマンバンドの帰属を明らかにすることを目的とした。研究計画は以下のとおりであった。

7月・8月: PVA ハイドロゲルおよび PVA フィルムの作製1

9月: 室温におけるラマンスペクトルの測定及び DSC 測定

10月・11月: PVA ハイドロゲルおよび PVA フィルムの作製2

12月: 昇温過程におけるラマンスペクトルの測定及び解析

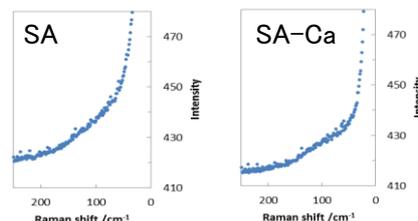
1-3月: 密度汎関数理論 (DFT) 計算と二次元相関法によるラマンスペクトルの解析

しかし、7-9月の PVAゲルおよび PVA フィルムの実験において、テラヘルツ領域のラマンバンドが観測されなかったことから、10月以降は人工イクラとしてよく知られるアルギン酸ナトリウム (SA) ゲルの研究を追加した。

### 7. 共同利用研究の成果

PVA(分子量 85,000-124,000、けん化度 99%) を軽水または重水に 12 wt% で溶解し、凍結と融解 (-20°C で 20 時間、室温で 4 時間) を 1~13 回行い PVA ゲルを作製した。これらの PVA ゲルの含水率は凍結融解回数に関係なく約 50 wt% であった。赤外分光法では、PVA/重水ゲルにおいて凍結融解をくり返すと PVA の OH 基が OD 基に置換されていくことが観測された。落球法で求めたゾル化温度は、軽水では 78~82°C、重水では 82~83°C と凍結融解回数が増加するにつれわずかに上昇し、重水の方が軽水よりも水素結合が強いことを反映していると考えられた。しかし、X 線回折法では結晶を示すバンドはいずれも小さく、凍結融解回数にかかわらず PVA 結晶量は少ないことが示された。PVA ゲルを乾燥したフィルムでは結晶量は格段に増加したが、その試料でさえラマンスペクトルでは残念ながらテラヘルツ領域にバンドが観測されなかった。

一方、SA(分子量 3 種 300cps、500cps、1000cps) はいずれの分子量においてもテラヘルツ領域の 100 cm<sup>-1</sup> にラマンバンドが観測された。SA は Ca<sup>2+</sup> とイオン架橋し、これが架橋点となりゲル化することが知られている。SA を軽水に 3.3 wt% で溶解し、1wt% の乳酸カルシウム軽水溶液あるいは塩化カルシウム軽水溶液と混合して SA ゲルを作製し、さらに 100°C で 8 時間以上乾燥させてフィルム状とした。赤外スペクトルでは、Ca<sup>2+</sup> の添加に伴い SA の OH 伸縮振動バンドが低波数側にシフトし、これは SA の OH 基が Ca<sup>2+</sup> とイオン結合していることを反映したと考えられた。ラマンスペクトルでは SA で観測された 100 cm<sup>-1</sup> のバンドが Ca<sup>2+</sup> の添加により消失し(右図)、これは 100 cm<sup>-1</sup> のラマンバンドが SA のらせん構造の振動に由来し、Ca<sup>2+</sup> とのイオン架橋によりその振動が消失することが示唆された。しかし、DFT 計算によるバンドの帰属については、①多原子分子の計算規模が大きすぎる、②異性体構造が多数存在することから確認することはできなかった。



SA、SA-Ca のラマンスペクトル

### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

橋本千尋、石川由依、中山享、長濱明輝、佐藤春実「テラヘルツ領域ラマン分光によるアルギン酸カルシウムのゲル化」新居浜工業高等専門学校紀要 第 55 号(2018)に投稿予定

9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

なし

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 27 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域  
 職 名 教授  
 研究代表者名 斉藤真司

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29018)

1. 共同利用研究 課題名	イオン水溶液における水素結合ネットワークの揺らぎの理論研究			
2. 共同利用研究 目的	最近、富永らはグアニジウムイオンおよびトリメチルアンモニウムイオン水溶液などの遠赤外・テラヘルツスペクトルを解析し、イオン種により水の集団運動のダイナミクスのイオン濃度依存性が異なることを明らかにした。本課題では、分子動力学計算を用いて、これらのイオン水溶液のテラヘルツスペクトル、水素結合や液体構造等の解析を行うことにより、イオン水溶液のスペクトルの差異の分子起源を解明することを目的とする。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 4 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(研究代表者) 斉藤真司	分子科学研究所 理論・計算分子科学研究領域	教授	理論研究全般の統括	
(分担研究者) 甲田信一 森次宣文	分子科学研究所・理論・計算 分子科学研究領域 総合研究大学院大学・物理 科学研究科	助教  学生	理論研究の推進  理論計算の支援	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ分子化学研 究部門	氏 名	富永圭介

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

### 6. 共同利用研究計画

富永らは、テラヘルツスペクトルからグアニジウムイオン(Gdm+)、トリメチルアンモニウムイオン(TMA+)水溶液の集団回転運動の緩和時間の濃度依存性が大きく異なることを明らかにした。Gdm+と TMA+はホフマイスター系列の両端に位置するイオンであり、Cs+は TMA+と同程度の効果を示すことが知られている。そこで、本研究では、Cs+の系をも含めた Gdm+、TMA+の複数の濃度の水溶液系および純水の分子動力学(MD)計算によるテラヘルツスペクトルを求め、水の集団回転運動の緩和時間の濃度依存性を解析する。さらに、イオン近傍の水の局所液体構造(水素結合や四面体度の距離依存性等)を解析することにより、イオンによる水の水素結合ネットワーク構造やダイナミクスの影響・変化を解明する。

### 7. 共同利用研究の成果

水、Gdm+、TMA+、Cs+水溶液に対して、それぞれ、300K、1気圧の温度圧力一定条件で 100ps の分子動力学(MD)計算により平衡化した後、得られた密度において 300K の温度体積一定条件でさらに 100ps の MD 計算を行い、その後の 50ns のデータを用いスペクトルや構造等の解析を行った。水分子に対しては SPC/E モデル、Gdm+、TMA+、Cs+にはこれまでに提案されているパラメータを用い、Cl-を付加することにより電荷的中性溶液の MD 計算を行った。MD 計算により得られた軌跡から、系の全双極子モーメントの時間相関関数からテラヘルツスペクトルを求め、水の集団回転運動の時定数を求めた(図 1)。計算では、Cs+イオンにおける水の集団的回転運動を解析したが、図 1 には Na+水溶液の実験結果を示す。図 1 から分かるように、計算で得られた水の集団回転運動の緩和時間は、実験に比べ約 1.4ps 遅い。しかし、計算による Gdm+、TMA+およびアルカリ金属イオン水溶液の水の集団回転運動の緩和時間の濃度依存性は、実験結果を非常によく再現していることが分かった。

そこで、MD 計算において最もイオン濃度が低い 0.05M のイオン水溶液について、イオン存在による水分子の配向緩和や局所的液体構造の影響等の解析を行った。まず、イオンの周りの水分子の配向緩和の距離依存性を解析した。MD 計算から、純水の一分子配向緩和は 5.0ps であるが、TMA+に配位している水分子の配向緩和は 6.6ps と一番遅く、Gdm+では 6.3ps、Cs+では 5.1ps であり、TMA+に配位している水分子が配向緩和としては最も大きなイオンの影響を受けていることが明らかになった。また、水分子の全双極子モーメントの緩和の距離依存性においても同様の傾向がみられ、TMA+系のイオン近傍の水の全双極子モーメントの緩和時間が最も遅いことが明らかになった。

次に、イオン周囲の水分子の局所液体構造について解析を行った。常温・常圧の水は周囲の水分子と水素結合し、四配位構造をとる傾向を示す。そこで、イオンの存在により、水分子の水素結合数や四面体的構造がどのように変化するかについて解析を行った。ここで、四面体度とは、ある水分子の周りの分子の配置がどの程度四面体に近いのかを表す指標である。図 2 に Gdm+水溶液の四面体度のイオンからの距離依存性を示す。四面体度の解析の結果、Gdm+水溶液では、第一水和圏にある水の局所構造は四面体構造から乱れているが、第二水和圏ではイオンの影響が弱まり、第三水和圏以遠では純水の四面体度との差異は見られないことが明らかになった。TMA+水溶液においても、第一水和圏において四面体構造からの歪みがみられる。しかし、Gdm+分子に比べ TMA+近傍の水の局所構造の歪みは小さく、第二水和圏より遠方の水分子の局所液体構造へのイオンの影響は比較的小さいことが明らかになった。現在、Gdm+、TMA+、Cs+水溶液系におけるイオン近傍の水の局所配位構造の詳細な解析を進めている。

富永らの実験は濃度依存性を解析しているものであり、今後、濃度の高い水溶液系において、複数のイオン存在による水の水素結合ネットワーク構造や密度、さらにダイナミクスの変化について解析を進める予定である。

### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

該当なし

### 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

該当なし

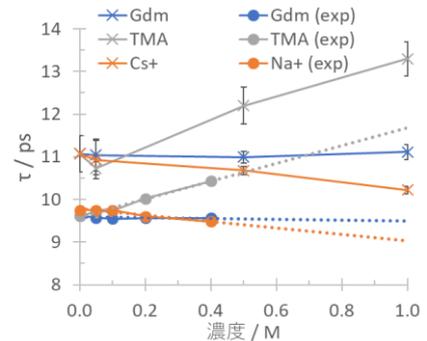


図 1. Gdm+、TMA+、アルカリイオン水溶液における集団回転運動の緩和時間の濃度依存性。点線は、実験結果に対して線形外挿を仮定した緩和時間の濃度依存性。

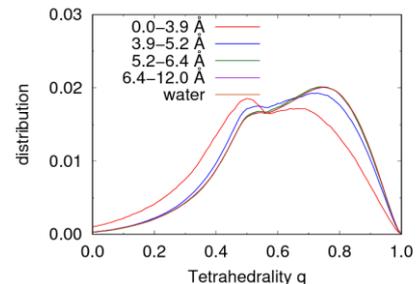


図 2. Gdm+周り水の四面体度の距離依存性。q=1 は周囲の四分子が正四面体構造に位置している場合を、q=0 は四分子が乱雑に配置している場合を表す。

## 様式3

## 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 25 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科  
職 名 教授  
研究代表者名 山田 容子

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

## 記

(課題番号:H29019)

1. 共同利用研究 課題名	有機薄膜太陽電池の電荷キャリアダイナミクスの解明			
2. 共同利用研究 目的	光ポンプ-テラヘルツプローブ分光法による、電荷キャリアのダイナミクスの計測			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者) 山田 容子	奈良先端科学技術大学院大 学先端科学技術研究科	教授	取りまとめ	
(分担研究者) 鈴木 充朗	同上	助教	素子作製	
Jeong Eunjeong	同上	D1	化合物合成・薄膜作成	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ分子化学研究 部門	氏名	富永 圭介

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:H29017)

#### 6. 共同利用研究計画

有機薄膜太陽電池は低コストや加工の容易さに加え、環境に対する負荷の低さから研究開発が盛んに行われている。このような太陽電池に用いられる有機半導体のうち、テトラベンゾポルフィリンは優れた光学特性を持つ低分子系材料の一つであるが、有機溶媒に不溶であり、溶液塗布による薄膜作製が困難であった。我々は有機溶媒に可溶性な前駆体を用いた手法により、溶液塗布による有機薄膜試料が作製可能であることを示し、様々なポルフィリン系材料を用いた太陽電池に関する研究を行っている。本共同利用研究では、ジケトピロロピロール誘導体のアルキル基の長さを変えたテトラベンゾポルフィリンとフラーレン誘導体とのバルクヘテロ接合型薄膜試料に対して、光ポンプ-テラヘルツプローブ分光法により、電荷キャリアのダイナミクスの計測を行う。得られた結果と有機薄膜太陽電池の光電変換効率を比較することにより、励起直後の電荷キャリアの輸送特性が電池としての性能にどのような影響を及ぼすかを明らかにすることを目的とする。

#### 7. 共同利用研究の成果

本研究では、まずアルキル基の長さが4のジケトピロロピロール誘導体を連結したテトラベンゾポルフィリン(C4-DPP-BP)とフラーレン誘導体(PCBM)とのバルクヘテロ接合型薄膜試料に対して測定を行った。光ポンプ-テラヘルツプローブ分光法では、波長 400 nm の可視光で光励起後のテラヘルツ光電場の透過率の時間変化を計測した。その結果、1 ピコ秒以下の速い減衰と 20 ピコ秒程度の遅い減衰が観測された。また、励起光の強度が大きくなるにつれて速い減衰成分の寄与が大きくなっていることが分かった。このことから速い時間スケールにおける緩和過程は、電荷キャリア間に生じる相互作用による消滅過程であることが示唆される。一方、遅い緩和過程は、電荷キャリアのトラップや電子とホールの再結合によるものと考えられる。また、C4-DPP-BP のみの薄膜試料の結果と比べて、遅い減衰成分の寄与が大きくなっていることから、ピコ秒の時間領域で電荷分離が促進されていることが分かった。さらに波長 800 nm の近赤外光で光励起にした場合でも、同様の時間変化が観測された。このことから励起光の余剰エネルギーは電荷キャリアのダイナミクスには大きな影響を与えないことが明らかになった。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

(1) "Probing Charge Carrier Dynamics in Porphyrin-based Organic Semiconductor Thin Films by Time-resolved THz Spectroscopy"

Kaoru Ohta, Shunrou Tokonami, Kotaro Takahashi, Yuto Tamura, Hiroko Yamada and Keisuke Tominaga  
J. Phys. Chem. B, 121, 10157-10165 (2017)

(2) 「光ポンプ-テラヘルツプローブ分光法によるバルクヘテロ接合型有機半導体における電荷キャリアダイナミクス」 (ポスター発表)

平松 優一, 太田 薫, 高橋 功太郎, 山田 容子, 富永 圭介  
第11 回分子科学討論会、東北大学、2017年9月15日-9月18日

(3) "Charge Carrier Dynamics in Porphyrin-Based Organic Thin Films Studied by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy" (Invited)

K. Ohta, Y. Hiramatsu, K. Takahashi, Y. Tamura, H. Yamada and K. Tominaga  
Kobe Mini-Symposium on Exciton and Charge Dynamics, Kobe Univ. 2017.11.6

9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 19 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 関西学院大学・理工学部  
 職 名 教授  
 研究代表者名 尾崎 幸洋

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29020)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ分光法を用いたステレオコンプレックス型ポリ乳酸の紫外線劣化評価		
2. 共同利用研究 目的	神戸大学大学院 人間発達環境学研究科 佐藤春実研究室のテラヘルツ分光装置を用いて上記研究テーマで佐藤研究室と関西学院大学尾崎幸洋が共同研究を行う。		
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担
(研究代表者) 尾崎 幸洋	関西学院大学 理工学部	教授	研究総括
(分担研究者) 佐藤 春実	神戸大学大学院 人間発達 環境学研究科	准教授	解析
北濱 康孝	関西学院大学 理工学部	研究特別任期制助 教	解析、実験
中村 萌	関西学院大学大学院 理工 学研究科	修士課程学生	試料調整、実験
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ分子化学研究 部門	氏 名 佐藤 春実

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

## 6. 共同利用研究計画

テラヘルツや低波数ラマン分光法を用いることにより、高分子の高次構造、分子間相互作用、結晶化度などに関するユニークな情報が得られる。そのため、これらの分光法から高分子の劣化過程における結晶構造変化や分子間相互作用の研究において有力な知見を得ることができる。本研究ではテラヘルツ分光法と低波数ラマン分光法を用いて、ステレオコンプレックス型ポリ乳酸の紫外線劣化による構造変化、結晶化度の変化を解明することを目的とし、ポリ乳酸の紫外線劣化の分子量依存性についても研究する。

以下の手順で共同研究を実施する。

- 1) 分子量の異なるポリ乳酸を購入し、各種ステレオコンプレックス型ポリ乳酸を準備する。
- 2) 1) で準備した各種ポリ乳酸のテラヘルツスペクトル、低波数ラマンスペクトルを測定。温度変化測定も行う。
- 3) 分子断片化法を用いて量子化学計算を行い、スペクトルのバンドの帰属を試みる。
- 4) 各種ポリ乳酸の紫外線劣化の実験を行う。紫外線の波長依存性、強度依存性について実験を行う。
- 5) 4) で準備した試料のテラヘルツスペクトル、低波数ラマンスペクトルを測定する。得られたスペクトルから、紫外線劣化による構造変化、結晶化度の変化を解明する。

## 7. 共同利用研究の成果

ステレオコンプレックス型ポリ乳酸のテラヘルツスペクトル、低波数ラマンスペクトルの紫外線劣化によるスペクトル変化から、劣化に伴い結晶化度や高次構造、分子間相互作用がどのように変化するのが解明できる可能性がある。量子化学計算とテラヘルツスペクトル、低波数ラマンスペクトルの比較等により、バンドの帰属をはっきりさせるので、根拠のはっきりした構造変化、結晶化度変化の議論が成果として期待できる。温度による劣化の影響と紫外線照射による劣化の影響などを比較する、さらに紫外線の波長依存性、強度依存性を詳細に調べることにより、劣化の影響を詳しく調べることができる。以上のことから本研究ではステレオコンプレックス型ポリ乳酸の紫外線劣化について新しい知見が得られると期待できる。

室温における ScPLA のラマンスペクトルおよびテラヘルツスペクトルを測定し、ScPLA は PLLA とは異なるピークが存在することがわかった。特にテラヘルツスペクトルでは ScPLA では、 $47\text{cm}^{-1}$  (//)、 $72\text{cm}^{-1}$  (⊥)、 $77\text{cm}^{-1}$  (//)、 $95\text{cm}^{-1}$  (⊥)、にピークが現れるのに対し、PLLA では、 $67\text{cm}^{-1}$ 、 $77\text{cm}^{-1}$ 、 $110\text{cm}^{-1}$ 、 $135\text{cm}^{-1}$  にピークが現れた。これは ScPLA が持つ、PLLA にはない特有の構造や ScPLA の結晶構造中の  $\text{CH}_3\cdots\text{OC}$  分子間水素結合を反映していると考えられる。低波数ラマンスペクトルに現れる  $95\text{cm}^{-1}$  付近のピークは  $90\text{cm}^{-1}$  と  $100\text{cm}^{-1}$  の2つのピークに分離することができ、昇温に伴い2つのピークの強度比が変化していることが確認できた。また、テラヘルツスペクトルの昇温測定では、 $47\text{cm}^{-1}$  のピークはシフトせず、垂直方向モードの  $72\text{cm}^{-1}$  のピークが低波数シフトを示した。

低波数領域に現れるピークの帰属を行うために、分子断片化法を用いて、ScPLA の結晶構造における全ての相互作用を考慮し、量子化学計算を行うことで、テラヘルツスペクトルにおいて、 $47\text{cm}^{-1}$  が ScPLA 特有のパッキングの良い結晶構造を反映するバンド、 $72\text{cm}^{-1}$  が  $\text{CH}_3\cdots\text{C}=\text{O}$  分子間水素結合を反映するバンドであると帰属できた。分子断片化法を用いて量子化学計算を行うことで、実験結果から得られたスペクトルと良い一致を示し、ScPLA の振動モードを明らかにすることができた。

ScPLA の紫外線劣化については、示差走査熱量 (DSC) 測定の結果から、紫外線による分子鎖の切断や ScPLA 特有の結晶構造の崩壊によって融点および熱量の低下がおこっていることが示された。赤外分光法の結果からは、分子鎖の切断による末端 OH 基の増加、テラヘルツ分光法の結果からは、紫外線を照射すると分子鎖に対して平行方向に働くバンドに影響を与えること、紫外線照射に加えてガラス転移点以上に加熱すると劣化が促進されることが確認できた。

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

1. テラヘルツ分光法を用いたステレオコンプレックス型ポリ乳酸の結晶構造変化に関する研究, 中村萌, 佐藤春実, 保科宏道, 尾崎幸洋, 2017年9月20-22日, 第66回高分子討論会(愛媛)(Oral)
2. テラヘルツ分光法によるステレオコンプレックス型ポリ乳酸の紫外線劣化過程に関する研究, 中村萌, 佐藤春実, 保科宏道, 尾崎幸洋, 2017年7月14日, 第63回高分子研究発表会(神戸)(poster)
3. Intermolecular Interaction and Higher-Order Structure of Biodegradable Polyester Studied by Terahertz Spectroscopy, Harumi Sato, Chihiro Funaki, ICAVS2017, June 11 – 16, 2017, Victoria Conference Centre, Victoria, BC, Canada (招待講演)
4. ラマン・テラヘルツ分光法を用いたステレオコンプレックス型ポリ乳酸の紫外線劣化評価, 中村萌, 佐藤春実, 保科宏道, 尾崎幸洋, 2017年5月31日, 第66回高分子年次大会, 幕張メッセ(poster)

9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

特になし

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 5 月 28 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 近畿大学・理工学部  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 森澤 勇介

下記のとおり平成 29 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29020)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ分光法を用いた蛍光分子を添加した生分解性ポリマーの結晶性に関する研究		
2. 共同利用研究 目的	神戸大学大学院 人間発達環境学研究科佐藤春実研究室のテラヘルツ分光装置を蛍光分子を添加した生分解性ポリマー (PHB など) の結晶性の評価法として用い、結晶化の温度依存性や添加物依存性を測定するため。		
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担
(研究代表者) 森澤 勇介	近畿大学理工学部	准教授	研究の統括・スペクトル解析
(分担研究者) 佐藤 春実 上野 那美 濱田 望央	神戸大学人間発達環境学研究科 近畿大学大学院総合理工学 研究科 近畿大学理工学部	准教授 D1 B4	高分子試料の評価 テラヘルツラマン測定 テラヘルツスペクトル測定
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ分子化学研究 部門	氏 名 佐藤 春実

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:H29020)

#### 6. 共同利用研究計画

テラヘルツや低波数ラマン分光法を用いることにより、高分子の高次構造の変化を非破壊に追跡することが可能である。これを用いて、近畿大学で研究をすすめている蛍光色素を添加した高分子膜において、結晶性をコントロール法の開発を以下の手順で共同研究を実施する。

- 近畿大学理工学部において光学活性蛍光試薬を添加した PHB スピンコート薄膜を作成し、温度可変装置に設置して、テラヘルツ時間領域分光装置およびテラヘルツラマン分光装置より分光測定を行う。
- 蛍光試薬としては(S)-2,2'-Binaphthyl-14-crown-4 および(R)-2,2'-Binaphthyl-14-crown-4 とし、S 体と R 体による結晶化度、結晶加速度を測定する。これらの測定には温度可変装置による正確な温度ジャンプを用いた等温結晶化過程を観測する。
- テラヘルツ吸収スペクトルとテラヘルツラマンの両方を観測することにより、これらの結晶化過程において、異なる振動モードの挙動を解析し、結晶化に関する詳細な考察を行う。

#### 7. 共同利用研究の成果

PHB にクロロホルムを加え、55°C 下で 1 日攪拌し、溶解させ、3%PHB-クロロホルム溶液を調製した。これを 3 つの容器に分け、①PHB-クロロホルム溶液②PHB-クロロホルム溶液+R 体((R)- 2,2-Binaphthyl-14-crown-4)③PHB-クロロホルム溶液+S 体((S)-2,2-Binaphthyl-14-crown-4)の 3 種類の溶液を用いてスピンコート膜を作成した。この 3 種類のスピンコート膜に対して、THz-TDS を用いて測定を行った。60 分かけて室温から 180°C まで昇温後、10 分間温度をキープし、再度 60 分かけて室温まで降温するという条件の下、この温度変化による 2.5 THz 付近の強度の変化を観測した。また、同様の温度変化条件で TG-DTA 測定を行い、①,②,③のそれぞれの溶液で結晶化の様子を観測した。

THz-TDS による測定により、降温時の再結晶化を①、②、③の溶液で比較すると、②の溶液では、①の溶液より降温時の強度推移の変化は小さくなった。このため、R 体は PHB の結晶化を抑制する効果があるのではないかと考えた。反対に、③の溶液では、①の溶液より降温時の強度推移の変化は大きくなった。このため、S 体は PHB の結晶化を促進する効果があると考えた。また、②の R 体添加時のスピンコート膜は、①や③のスピンコート膜と比較して、結晶化度が小さいことが目視でも確認できた。データにはばらつきがあり、再現性をとることが困難であったが、降温後の強度の大きさだけでなく、昇温前と降温後のピーク差に着目することで各溶液の再結晶化時の違いが明確化できた。THz測定サンプルが 10 μm 程度のあつみであり、同時に低波数ラマンを測定するには、散乱強度が小さくなるという課題が見つかった

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

1. 森澤 勇介、池田 有理、濱田 望央、佐藤 春実、「低周波数振動分光法を用いた生分解性ポリマーの光学活性添加物による結晶化抑制・促進効果の分析」第 78 回分析化学討論会 C1001(口頭発表、2018 年 5 月、山口大学)

#### 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

特になし

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 30 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 大阪大学大学院・理学研究科  
 職 名 特任助教  
 研究代表者名 赤木暢

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29022)

1. 共同利用研究 課題名	S=1/2 イジング型反強磁性鎖 BaCo <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> の高圧下 ESR		
2. 共同利用研究 目的	BaCo <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> はイジング型の擬一次元反強磁性体(ネール温度 T <sub>N</sub> =5.4K)で磁場を鎖方向に印加した際に、磁場の増加と共に T <sub>N</sub> が下がり、4 テスラで磁場誘起の秩序-無秩序相転移(ネール状態からスピン液体状態)を示す。今回は圧力下でこの興味深い秩序-無秩序転移がどのように変化するかを調べるのが研究目的である。		
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 10 月 3 日 ~ 平成 年 10 月 6 日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担
(研究代表者) 赤木 暢	理学研究科附属先端強磁場科学研究センター	特任助教	ESR 実験、解析
(分担研究者) 萩原 政幸 鳴海 康雄 奥谷 顕 金井田 小夏	同上 同上 理学研究科 同上	教授 准教授 D3 M1	解析、論文執筆 ESR 実験、解析 試料合成、ESR 実験 ESR 実験
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学 研究部門	氏 名 太田 仁

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:H29022)

6. 共同利用研究計画

大阪大学で BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の単結晶試料を合成して、神戸大学の多重極限テラヘルツ ESR(ハイブリッド圧力セル)システムを用いて ESR 共鳴モードの圧力依存性を調べる。

7. 共同利用研究の成果

図に圧力下テラヘルツ ESR 測定により得られた ESR 共鳴磁場の周波数-磁場プロットを示す。

圧力印加によって 400GHz のゼロ磁場ギャップが大きくなっていることがわかる。これに伴い、転移磁場も 4T から少し大きくなっている。BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の磁性は、イジング相関を考慮した以下のハミルトニアンによって理解されている。

$$\mathcal{H} = J \sum_i \{S_{i,z}S_{i+1,z} + \epsilon(S_{i,x}S_{i+1,x} + S_{i,y}S_{i+1,y})\} - g\mu_B \sum_i S_{i,z}H,$$

( $J/k_B=6.25\text{K}$ ,  $\epsilon=0.53$ ,  $g_c=6.2$ ,  $g_{ab}=2.95$  [S. Kimura *et al.*, PRL **99**, 087602 (2007).])

ゼロ磁場ギャップの増大は、「交換相互作用  $J$  の増大」もしくは「 $\epsilon$  の減少 (イジング性の増強)」と考えられる。今後は、2018 年度の共同利用にて 15T までの測定を計画しており、強磁場領域の共鳴モードの圧力依存性を調べる。これらの結果から、理論解析を行い BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の圧力効果を明らかにする。

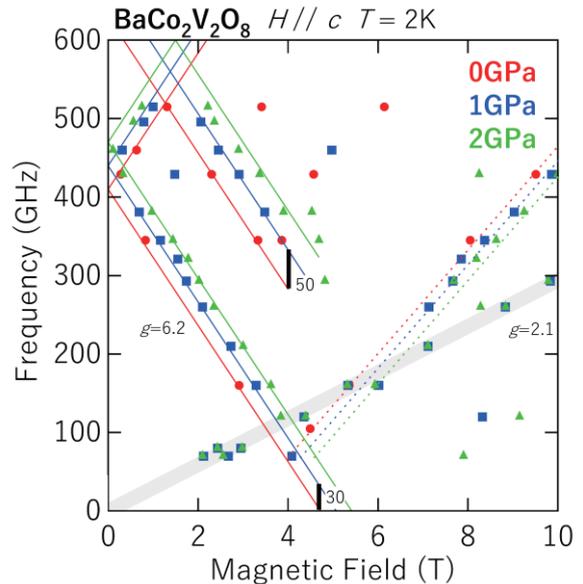


図. BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の ESR 共鳴磁場の周波数-磁場プロット

8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載, 又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお, 論文の場合は, 別刷りを1部提出して下さい。)

9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 5 月 9 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 北海道大学大学院理学研究院  
 職 名 准教授 吉田 紘行  
 研究代表者名 吉田 紘行

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: H29023 )

1. 共同利用研究 課題名	カゴメ格子反強磁性体の高圧下テラヘルツ ESR と磁化測定による研究			
2. 共同利用研究 目的	新しいカゴメ格子反強磁性体において高圧下磁化測定及び常圧・高圧下テラヘルツ ESR 測定を行い、磁気基底状態に対する DM 相互作用の影響と圧力効果を明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ～ 平成30年 3 月 31日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(研究代表者) 吉田 紘行	北海道大学大学院理学研究院	准教授	研究総括	
(分担研究者) 石井 裕人	北海道大学大学院理学院	博士 2 年	実験	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学研 究部門	氏 名	太田仁、大久保晋

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: H29023 )

#### 6. 共同利用研究計画

測定のための試料整形を行うため、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの装置の試料ホルダー、圧力セル等の実物確認、ならびに最適な温度、圧力、磁場一周波数領域について打合せする。ESR 実験では信号強度、共鳴磁場、吸収強度を調整するため、室温から減圧ヘリウム温度 1.8K までの測定を行い、低温で周波数依存性を測定し、エネルギー依存性を測定する。圧力は最大で 2.5 GPa まで印加する。磁化測定には SQUID 磁束計を用いる。以上から、カゴメ格子反強磁性体の基底状態に対する DM 相互作用及び圧力効果を明らかにする。

#### 7. 共同利用研究の成果

H29 年度は当初研究計画を実施するための測定パラメータの打ち合わせを行った。現状では、常圧・圧力下 ESR 測定による DM 相互作用の決定にはまだ至っていないが、本測定へ向けて  $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$  粉末試料における磁場配向試料の作成、また  $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$  及び  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  単結晶における高圧力下磁化測定の予備実験を行った。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載, 又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお, 論文の場合は, 別刷りを1部提出して下さい。)

なし

9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

科研費 基盤研究(C)「量子スピンカゴメ格子反強磁性体におけるスピン液体の実現とトポロジカル秩序の探索」研究代表 吉田紘行 2018 年度-2020 年度

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成30年 4月 26 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 名古屋工業大学・大学院工学研究科  
 職 名 教授  
 研究代表者名 神取秀樹

下記のとおり平成29年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29024)

1. 共同利用研究 課題名	バクテリオロドプシンの広帯域誘電分光測定		
2. 共同利用研究 目的	バクテリオロドプシンを含む紫膜のダイナミクスが水和によりどのような影響を受けるのかを調べるために、ギガヘルツ(GHz)-テラヘルツ(THz)周波数領域における複素誘電率スペクトルを温度依存的に測定し、スペクトル成分を定量的に評価する。		
3. 共同利用研究 期間	平成29年 7月 1日 ~ 平成30年 3月31日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担
(研究代表者) 神取秀樹	名古屋工業大学・大学院工学研究科	教授	研究統括
(分担研究者) 井上圭一 伊藤奨太	名古屋大学・大学院工学研究科 名古屋大学・大学院工学研究科	准教授 博士研究員	試料調製 試料調製
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ分子化学研 究部門	氏 名 富永圭介

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

#### 6. 共同利用研究計画

名古屋工業大学の神取グループが高度好塩菌である *Halobacterium salinarum* を大量培養し、精製おこなう事で紫膜を大量に調製する。神戸大学の茶谷グループが精製されたサンプルを用いて、適当な形に成型し、かつ適度な水和量に調製する事で、水和紫膜サンプルを調製する。GHz領域および THz領域の複素誘電率スペクトルを、ベクトルネットワークアナライザおよび THz時間領域分光計を用いる事で、温度依存的に測定する。GHz領域は233–293K、THz領域は83–293K の温度範囲での測定が可能であり、それぞれ水和水に由来する回転緩和成分、および水和水やタンパク質の低振動成分の温度依存性の観測をおこなうことが目的である。

#### 7. 共同利用研究の成果

水和層約2層の低水和状態、および約3層の高水和状態において、GHz–THz領域における複素誘電率スペクトルの温度依存性測定に成功した。測定範囲は、ベクトルネットワークアナライザが0.5–20GHz、THz時間領域分光計が0.3–2.3THzである。233K 以上については、GHzおよび THz領域のスペクトルをつなぎ合わせるにより、これら広帯域のスペクトル成分を補完することができた。モデル関数を用いて広帯域スペクトルのカーブフィッティングをおこなった結果、GHz領域に存在する、水和水と紫膜がカップリングした回転緩和成分が主なスペクトル成分であり、かつブルーシフトにより約230K 以上から THz領域に顕著に侵入し始めることを明らかにした。この結果は、これまで種々の水とタンパク質において観測されてきた、約200K 以上での THz領域におけるスペクトル成分の急激な増加、いわゆる“動力学転移”様現象に対して、確かな解釈を可能にした。すなわち、急激なスペクトル成分の増加は、回転緩和成分の侵入によるものである、という結論である。また、高水和量の場合のみ、回転緩和成分の温度ヒステリシス現象を観測した。温度上昇時には緩和時間や緩和強度の温度依存性変化が273K で急激な“飛び”を見せたのに対し、温度下降時には、その飛びが253K まで減少した。この現象は純水の過冷却現象に類似しており、そこからの類推として、紫膜の水和水は、3層以上になるとバルク的な性質を帯びようになってくる、ということが示唆された。また、低水和状態および高水和状態のいずれにおいても、モデル球状タンパク質であるリゾチームの場合と比較すると、緩和時間がそれぞれ約2–3倍遅くなっていることが明らかとなり、脂質二重膜および膜タンパク質表面は、水溶性タンパク質よりも水和水を強く束縛する傾向があることが示唆された。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

##### 学会発表

N. Yamamoto, S. Ito, K. Ohta, E. Chatani, H. Kandori, and K. Tominaga, “Broadband Dielectric Spectroscopy from MHz to THz on Proteins; Comparison between Globular Proteins and Membrane Proteins”, 8<sup>th</sup> *International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems*, Wisła, Poland, July 23-28 (2017).

N. Yamamoto, Y. Kadomura, S. Ito, M. Nakanishi, E. Chatani, K. Inoue, H. Kandori, and K. Tominaga, “Broadband Dielectric Spectroscopy on Proteins and Lipid Bilayers from sub-GHz to THz”, 14<sup>th</sup> *DAE-BRNS Biennial Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2018)*, Mumbai, India, January 3-7 (2018).

N. Yamamoto, Y. Kadomura, S. Ito, M. Nakanishi, E. Chatani, K. Inoue, H. Kandori, and K. Tominaga, “Broadband Dielectric Spectroscopy on Proteins and Lipid Bilayers from sub-GHz to THz”, 10<sup>th</sup> *Asian Conference on Ultrafast Phenomena*, Hong Kong, January 7-10 (2018).

##### 研究論文

Yamamoto N, Ito S, Nakanishi M, Chatani E, Inoue K, Kandori H, Tominaga K. Effect of temperature and hydration level on purple membrane dynamics studied using broadband dielectric spectroscopy from sub-GHz to THz regions. *Journal of Physical Chemistry B* 2018;122(4):1267-77.

学会のプロシーディングス

N. Yamamoto, Y. Kadomura, S. Ito, M. Nakanishi, E. Chatani, K. Inoue, H. Kandori, and K. Tominaga, "Broadband Dielectric Spectroscopy on Proteins and Lipid Bilayers from sub-GHz to THz", *Proceedings of 14<sup>th</sup> DAE-BRNS Biennial Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2018)*, IT-2 (2018).

9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

(特に該当する事項なし)

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成30年 5月 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 福井大学学術研究院工学系部門物理工学講座  
 職 名 教授  
 研究代表者名 菊池 彦光

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: H29025 )

1. 共同利用研究 課題名	フラストレート磁性体 $KCu_3(SO_4)_2OCl$ のテラヘルツ ESR による研究		
2. 共同利用研究 目的	逐次相転移するフラストレート磁性体 $KCu_3(SO_4)_2OCl$ の磁気的性質はほとんど分かっていない。テラヘルツ ESR を用いて本化合物の秩序相の特性を明らかにする。		
3. 共同利用研究 期間	平成 29年 7月 1日 ~ 平成30年 3月 31日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担
(研究代表者) 菊池 彦光	福井大学学術研究院工学系部門物理工学講座	教授	教授
(分担研究者)			
藤井裕	同大遠赤外領域開発研究センター	准教授	実験解析
光藤誠太郎	同大遠赤外領域開発研究センター	教授	実験解析
浅野 貴行	同大工学系部門物理工学講座	准教授	実験解析
石川 裕也	同大遠赤外領域開発研究センター	助教	実験
三浦 俊亮	同大大学院工学研究科物理工学専攻	M2	実験
横山 太紀	同大大学院工学研究科物理工学専攻	M2	実験
入田 祐輔	同大工学部物理工学科	B4	実験補助
春木 晶尋	同大工学部物理工学科	B4	実験補助
水野 悠作	同大工学部物理工学科	B4	実験補助
平野 隆宗	同大工学部物理工学科	B4	実験補助
桶谷 順一	同大工学部物理工学科	B4	実験補助
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学研 究部門	氏 名 太田仁、大久保晋

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: H29025 )

#### 6. 共同利用研究計画

研究の対象物質である  $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$  (鉱物名カムチャッカ石) は 3, 11, 15K で逐次転移するため、液体ヘリウムを用いた実験が必要である。本化合物の多結晶試料は福井大で作成した。本化合物は逐次的な相転移がみられ、磁気異方性に関する情報を得ることが必要であるために、単結晶を用いた測定が望ましい。しかし今のところ単結晶が得られていないので、多結晶試料に対する磁場配向処理を計画している。今年度は磁場配向に関する基礎的調査を行った。

#### 7. 共同利用研究の成果

$\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$  の多結晶試料はこれまで合成例がないが、今回の共同利用を含めた研究により初めて合成に成功した。多結晶試料を用いた電子スピン共鳴をおこなったところ、低温相において共鳴磁場が温度低下とともにシフトする事を見いだした。多結晶試料に対する磁場配向を行うにあたって必要な基礎的な調査を行った。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくと記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出して下さい。)

第 12 回量子スピン研究会 (2017 年 12 月 4 日～6 日。みのお山荘 風の杜)

発表者; 菊池彦光 題目 「 $\text{Mn}^{2+}$  がデルタ鎖を形成する化合物の磁氣的性質」

#### 9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

博士学位論文の取得 1 件。

2018 年 3 月 福井大学 学位論文 博士(工学) 石川裕也

「 $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  希釈冷凍機を用いたミリ波帯超低温 ESR/NMR 測定装置の開発と応用

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成30年 4月 1日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 九州大学・工学研究院  
 職 名 助教  
 研究代表者名 稲垣 祐次

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: )

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ ESR 分光による金属ナノ粒子の磁性解明		
2. 共同利用研究 目的	磁性ナノ粒子の異方性に起因するブロードな粉末スペクトルの全貌をテラヘルツ分光で観測することにより、その起源解明を目指す		
3. 共同利用研究 期間	平成29年 7月 1日 ~ 平成30年 3月31日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担
(研究代表者)	稲垣 祐次	助教	研究総括・
(分担研究者)	Islam Saiful 高田 弘樹 志賀 雅恒 梶原 裕太	博士3年 博士2年 博士1年 修士2年	試料調整 結果解析、計算 実験、データ処理 実験、データ処理
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学 研究部門	氏 名 太田仁

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: )

#### 6. 共同利用研究計画

多種多様な用途への応用が期待される磁性ナノ粒子において、応用上、最も重要な磁気異方性の起源の解明をテラヘルツ ESR 分光により目指し、本研究を計画した。

異方性に起因するブロードな粉末スペクトルの全貌を観測することで、磁化測定等では得られない異方性に関する詳細な情報が得られるものと期待される。

具体的には、ニッケルは通常、fcc構造をとり強磁性を示すが、ナノ粒子化でhcp構造の非磁性も合成可能であり、これにコバルトをドーピングしていくことによる強磁性発現と異方性の詳細な変化をテラヘルツ分光 ESR を用いて追跡する。

#### 7. 共同利用研究の成果

コバルトドーピングによって通常のfccとは異なる強磁性状態からの ESR スペクトルの観測に成功した。ただし、試料の同定の面で問題があり、現在、定量的な解析が停滞している状況である。

予備として準備していた物質 (CoMoO<sub>4</sub> の磁場配向試料) で特徴的な ESR モードの観測に成功し、系の新奇な基底・励起状態に関する極めて貴重かつ興味深い結果を得ることができた。

両結果を成果として公表すべく準備中である。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 3 月 31 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 静岡大学・大学院理学領域  
 職 名 教授  
 研究代表者名 教授・松本正茂

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: )

1. 共同利用研究 課題名	多重極限テラヘルツ ESR による $KCuCl_3$ の圧力誘起磁気秩序相における磁気励起の研究			
2. 共同利用研究 目的	多重極限テラヘルツ ESR(ハイブリッド圧力セル)を利用した $KCuCl_3$ の強磁場・高圧下における Higgs amplitude モードの探査に関して、理論部分を担当して共同研究を推進する。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 30 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者) 松本 正茂	静岡大学 大学院理学領域	教授	実験の解析	
(分担研究者)				
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学研 究部門	氏 名	太田仁

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: )

#### 6. 共同利用研究計画

Higgs amplitude モードの観測に向けて、神戸大学分子フォトサイエンス研究センター所有の装置を確認、ならびに最適な温度、磁場-周波数領域、圧力領域を打合せする。そしてこれらの打ち合わせに沿って実験を行い、Higgs amplitude モードの探索を行う。観測された ESR について量子論的計算を駆使して解析し、同モードの観測の成否について判断する。

#### 7. 共同利用研究の成果

磁性体における Higgs amplitude モードは、これまで観測された例は少なく、測定が困難なことで知られる磁気励起である。Higgs amplitude モードは、量子臨界点近傍で観測が期待されるが、 $\text{KCuCl}_3$  においては、圧力下での ESR によって観測が可能となる。ESR で Higgs amplitude モードを観測した例はこれまでに報告されておらず、新規な磁気励起の探査に多重極限テラヘルツ ESR が有効であることを示すことができ、この分野の今後の研究に新たな道を開くための議論をおこない、今後、その成果を論文として出版するための準備を進めることとなった。

また、マルチフェロイックの発現機構の新しい理論的な一般的法則を議論し、実験的展望を示唆した。またそのテラヘルツへの応用について議論をおこない、今後、新物質、既存の物質等で出現しうる物質について検討した。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出して下さい。)

該当なし。

#### 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

該当なし。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 3 月 22 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 東京工業大学・科学技術創成研究院  
 職 名 教授  
 研究代表者名 東 正樹

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: )

1. 共同利用研究 課題名	ペロブスカイト反強磁性体 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ のテラヘルツ ESR による研究			
2. 共同利用研究 目的	ペロブスカイト反強磁性体 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の磁気状態をテラヘルツ ESR により明らかにする			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 4 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者)	科学技術創成研究院	教授	東 正樹	
(分担研究者)	総合理工研究科	大学院生(D3)	山本 孟	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学研 究部門	氏 名	太田仁、大久保晋

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: )

## 6. 共同利用研究計画

ペロブスカイト反強磁性体  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x=0.1, 0.2$ ) のテラヘルツ ESR 測定を行い、反強磁性相のスピンの状態を明らかにする。

神戸大学分子フォトサイエンス研究センターのテラヘルツ ESR 装置の周波数範囲・磁場範囲・温度範囲に最適な Co 濃度の試料作成を行うために、打ち合わせを行う。実験では、粉末試料を用いて、Fe の局所構造を明らかにするために常温から 4.2K までのテラヘルツ ESR の温度依存性を測定する。その上で各磁気相に対応する温度で周波数依存性測定を行い、励起エネルギー依存性、ならびに印加磁場依存性から G-type 反強磁性相とサイクロイド相の相境界を明らかにする。

## 7. 共同利用研究の成果

高圧合成によって得られた粉末のペロブスカイト反強磁性体  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  のテラヘルツ ESR 測定を行った。Co 濃度  $x=0, 0.1, 0.2$  の3つの試料の測定を行ったが、 $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  は強く交換相互作用によって相互作用しているため、残念ながら  $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の信号を独立に観測することはできなかった。しかしながら、テラヘルツ ESR の周波数-磁場依存性得られた反強磁性モードに基づき、温度-磁場相図を作成することにより、広い範囲でマイクロなプローブによる相境界の確認ができた。また、この結果の強磁場磁化過程データとの比較を行った。これにより、各相におけるスピンの状態を明らかにする基礎的データが得られたと言える。現在までに得られている ESR スペクトルによりサイクロイド相における反強磁性共鳴のモード解析から磁気的パラメータを見積もることに成功している。しかし、高磁場領域における測定や高周波領域の測定が未完であり、見積もったパラメータの精度向上のために、さらに領域拡大した測定が必要であることが明らかになった。

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

## 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

分担研究者の山本 孟が、「Strong coupling between electron spin and ferroelectricity in perovskite oxides (ペロブスカイト型酸化物における 3d 遷移金属の電子状態と強誘電性の結合)」の題目で博士(理学)を取得した。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 4 月 27 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 山形大学・大学院理工学研究科  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 小池邦博

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29029)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ ESR を用いた Nd-Fe-B/Mo/Fe 系合金ナノコンポジット膜の交換結合状態			
2. 共同利用研究 目的	テラヘルツ ESR を用いた Nd-Fe-B/Mo/Fe 系合金ナノコンポジット膜の交換結合状態を評価することにより、これまで明確ではなかった本系における Mo 中間層の有無が Nd-Fe-B 層と Fe 系合金層間の交換結合状態に与える影響を検討する。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(申請代表者) 小池邦博	山形大学大学院理工学研究科	准教授	研究総括	
(分担研究者) 加藤宏朗 神尾知志 佐藤太音 木村啓己 大橋一輝 齋藤翔太 鈴木拓哉	山形大学大学院理工学研究科 山形大学大学院理工学研究科 山形大学大学院理工学研究科 山形大学大学院理工学研究科 山形大学大学院理工学研究科 山形大学大学院理工学研究科 山形大学工学部	教授 修士 2 年 修士 2 年 修士 2 年 修士 2 年 修士 2 年 学部 4 年	解析 実験 実験 実験 実験 実験	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理部門	氏 名	太田 仁、大久保 晋

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:H29029)

#### 6. 共同利用研究計画

本申請課題を円滑に実施するため、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの装置の試料フォルダー等を実物確認、ならびに最適な温度、磁場-周波数領域を打合せする。実験では予め室温から 4.2 K までの磁化測定からスピン再配列温度を確認し、信号強度、共鳴磁場、吸収強度を調整を行って Nd-Fe-B 層と Fe 系合金層間の交換結合状態を明らかにすることであったが、打合せ検討の結果、リファレンスとなるアモルファス Nd-Fe-B 単層膜と 600°Cの基板加熱によって as-grown で成長させた垂直磁気異方性を持つ Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 単層膜について調査することとなった。

#### 7. 共同利用研究の成果

アモルファス Nd-Fe-B 膜の強磁性は主にスピンの寄与していることが明らかとなった。一方、600°Cの基板加熱によって as-grown で成長させた垂直磁気異方性を持つ Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 単層膜の膜面内方向成分の FMR 吸収スペクトルの観察にも成功し、高周波と低周波において 2 種類存在することが分かった。この原因として膜中に残留しているアモルファス Nd-Fe-B あるいは、析出した  $\alpha$ -Fe の可能性が高く、210 GHz よりも高い周波数で見られるブロードなピークが Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の磁気モーメントの面内方向成分に由来するものと推察された。この結果はソフト層とハード層の交換結合に関する議論のためのリファレンスとなる事が期待される。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

1. Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット薄膜磁石の界面と交換結合、小池邦博、小川大介、加藤宏朗、まぐね /Magnetics Jpn., Vol. 13. (2018) 19-27. (招待解説)

9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

1. 日本金属学会 第 30 回 優秀ポスター賞 大橋一輝 (2018.3.20)
2. JSPS 科学研究費補助金 基盤(B) No.16H04488 (代表 : 小池邦博)

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 5 月 10 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 理化学研究所・加藤分子物性研究室  
 職 名 専任研究員  
 研究代表者名 大島 勇吾

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29030)

1. 共同利用研究 課題名	分子性三角格子モット絶縁体の多重極限テラヘルツ ESR による研究			
2. 共同利用研究 目的	多重極限テラヘルツ ESR を用いて三角格子を有する分子性モット絶縁体 $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (X は1価カチオン)の基底状態と層間相互作用を明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者) 大島 勇吾	理研・加藤分子物性研究室	専任研究員	研究総括	
(分担研究者) Kim Sunghyun	北海道大学大学院理学院 (理研・加藤分子物性研究室)	博士3年 (JRA)	実験	
Lee Taehoon	北海道大学大学院理学院 (理研・加藤分子物性研究室)	博士3年 (JRA)	実験	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理	氏 名	太田仁、大久保晋

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

#### 6. 共同利用研究計画

$S=1/2$  の三角格子を有する分子性モット絶縁体  $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  は1価カチオン  $X$  を代えることによって三角格子のフラストレーションパラメータ  $t'/t$  を制御できる系である。 $t'/t$  が約 0.6 である  $X=\text{Me}_4\text{P}$  塩は反強磁性的長距離秩序を示しネール温度  $T_N=40$  K であるが、 $t'/t$  が正三角形に近づくに連れネール温度が徐々に下がっていき、 $X=\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$  と  $\text{Me}_4\text{Sb}$  塩ではネール温度が各々 14 K と 11 K となる。一方で、 $t'/t \sim 0.88$  である  $X=\text{EtMe}_3\text{Sb}$  塩は 19 mK の極低温まで長距離秩序化せず量子スピン液体状態が実現していると考えられている。最近、三角格子面内に磁場を印加した ESR 実験より、 $X=\text{EtMe}_3\text{Sb}$  塩の三角格子の層間相互作用は無視できるほど小さく、一方で、 $X=\text{Me}_4\text{P}$  塩は層間相互作用が有限であることがわかってきた。このため、多重極限テラヘルツ ESR を用いて、この三角格子の層間相互作用が基底状態やネール温度にどう影響するかを調べるのが本研究の目的である。本研究では、 $X=\text{EtMe}_3\text{Sb}$  塩や  $\text{Me}_4\text{Sb}$  塩に対して、圧力を印加することにより層間相互作用を制御し、基底状態とネール温度がどのように変化するかを調べる。また、テラヘルツ ESR を用いた共鳴磁場の分裂位置より層間相互作用を正確に導出する。

まず、測定準備のため、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターのテラヘルツ ESR 装置、圧力セル等の実物を確認するため打合せする。次に実験では信号強度、共鳴磁場、吸収強度を調整するため、室温から減圧ヘリウム温度 1.8K までの測定を行い、低温で周波数依存性を測定し、各圧力に応じた層間相互作用やネール温度を導出する。以上から、層間相互作用とネール温度の関係性を明らかにする。

#### 7. 共同利用研究の成果

最初の打ち合わせで装置の確認を行い、圧力セル内の試料の配置方法の検討を行った。分子性モット絶縁体  $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  塩は非常に微小であるため(約  $1.0 \times 1.0 \times 0.1 \text{ mm}^3$ )、ESR 信号の感度を稼ぐ必要があり、多数の単結晶を配向し ESR 測定を行うこととなった。

次に、量子スピン液体が実現していると考えられる  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  配向試料が圧力セル内で実際に ESR 信号が検出可能かを確認するために、予備実験を行った。配向試料を圧力セル内に配置し、常圧で測定を行なった。

$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  で期待される  $g$  値( $g=2.0, 2.2$ )のところに ESR 信号が2つ観測されたが、この信号は圧力セルで使用されるジルコニアの不純物による ESR 信号だと判明した。

非常に残念ではあるが、ジルコニア起因の ESR 信号が  $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  塩で期待される ESR 信号と完全に一致しており、本質的な ESR 信号が観測不可であるため、上述の研究目的が達成できないことが明らかになった。 $g=2$  近傍に ESR 信号の出ない圧力セルが開発されるのを今後期待したい。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

特になし

#### 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

特になし

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 04 月 30 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 東北大学・工学研究科  
 職 名 助教  
 研究代表者名 川股 隆行

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: )

1. 共同利用研究 課題名	低次元スピン系 $\text{CaFeO}_2\text{Cl}$ における磁気特性			
2. 共同利用研究 目的	低次元スピン系 $\text{CaFeO}_2\text{Cl}$ は、 $\text{Fe}^{3+}$ イオンによるスピン同士が2本足梯子格子のような構造を有している物質である。この物質の合成報告はあったが、現在、磁性に関する報告はない。最近、我々は $\text{CaFeO}_2\text{Cl}$ の大型単結晶の合成に成功した。そこで、ESRなどの測定から、この物質の磁気特性を明らかにすることを目的とする。			
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 10 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者) 川股 隆行	東北大学・工学研究科	助教	測定・考察	
(分担研究者) 小松 栄輝	東北大学・工学研究科	大学院生	試料作製・評価・測定	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	神戸大学分子フォトサイ エンス研究センター	氏 名	大久保晋

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: )

#### 6. 共同利用研究計画

低次元スピン系  $\text{CaFeO}_2\text{Cl}$  において、磁性に関する測定の報告はない。そのため、まず、 $\text{CaFeO}_2\text{Cl}$  の磁化率、磁化過程、比熱などの基礎的な物理量の測定を行う。その後、ESR などの測定を行う。しかし、測定の精度を上げるために、単結晶試料を大量に準備する必要がある。

#### 7. 共同利用研究の成果

$\text{CaFeO}_2\text{Cl}$  の磁化率の温度依存性から、 $\sim 30$  K 以下の温度で、折れ曲がりを示し、磁場中冷却とゼロ磁場下冷却で磁化率がヒステリシスを示した。これは、30K 以下でスピングラス的な磁気秩序が形成している可能性がある。これは、スピンの配置による幾何学的なフラストレーションが原因の可能性もある。しかし、その詳細は不明である。

また、 $\text{CaFeO}_2\text{Cl}$  の磁化の大きさは、 $\text{Fe}^{3+}$  スピンがフント則にしたがった  $S = 5/2$  のスピンとして考えるには、小さいことがわかった。つまり、この物質では、 $\text{Fe}^{3+}$  スピンは低スピン状態の  $S = 1/2$  である可能性が高い。

マクロなプローブによる測定から以上のことがわかった。今後は、マイクロな測定手段である ESR により、磁気特性に対する新しい知見を得るために、実験を行う。

#### 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

特になし

#### 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

特になし

## 様式3

## 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成 30 年 5 月 10 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 阪府立大学 大学院工学研究科  
 職 名 助教  
 研究代表者名 松井康哲

下記のとおり平成 29 年度の共同利用研究成果を報告します。

## 記

(課題番号:H29032)

1. 共同利用研究 課題名	時間分解電子スピン共鳴法を用いた一重項分裂過程の観測		
2. 共同利用研究 目的	時間分解電子スピン共鳴法および電子スピンイメージング (ESPI) 法を用いて、テトラセンをアダマンタンで連結した新規ダイアドの一重項分裂(シングレットフィッション, SF)過程を観測し、その機構を明らかにする。		
3. 共同利用研究 期間	平成 29 年 7 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日		
4. 共同利用研究組織			
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担
(申請代表者) 松井康哲	大阪府立大学 大学院工学研究科	テニュアトラック助教	研究全般
(分担研究者) 小堀康博	神戸大学 大学院工学研究科	教授	時間分解 ESR 測定
池田 浩	大阪府立大学 大学院工学研究科	教授	研究に対する助言
河岡秀平	大阪府立大学 大学院工学研究科	博士前期課程 1 年	化合物の合成
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	レーザー分子光科学研究部門	氏名 小堀康博

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

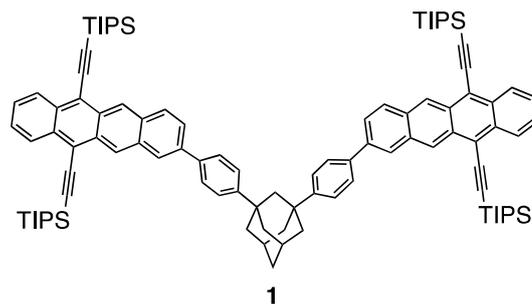
(課題番号:H29032)

## 6. 共同利用研究計画

### ①ダイアド 1-2(右図)の合成および基礎物性評価

現在~2017年12月(大阪府立大学)

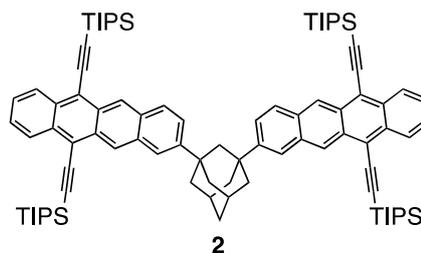
一重項分裂を起こす $\pi$ 電子系骨格であるテトラセンをアダマンタンで連結したダイアド 1-2, および対応するテトラセンモノマーを合成する. 紫外可視吸収スペクトル, 蛍光スペクトル, 燐光スペクトルの測定を行い, 励起一重項・励起三重項準位( $E_S \cdot E_T$ )を決定し, SF が進行しうることを確認する.



### ②時間分解 ESR スペクトル測定

2017年10月~(神戸大学)

光励起後の時間分解 ESR スペクトルを測定し, 分子内 SF の進行を確認する. 特に, 項間交差のみを起こすテトラセンモノマーの ESR スペクトルとの比較を行い, 一重項分裂であることを確認する. また, SF の逆過程である三重項-三重項消滅(TTA)の速度も解析する. 現在も継続的に検討を行っている.



### ③時間分解電子スピンイメージングによるダイナミクス解析

小堀らの開発した時間分解電子スピンイメージング(ESPI)法により一重項分裂現象を観測し, スピンドイナミクスを明らかにする. これらについては今後詳細な検討を行う.

## 7. 共同利用研究の成果

①について, 既に測定に十分な純度をもつダイアド 1-2 および対応するテトラセンモノマーを合成した. また, 各種スペクトル測定から, SF が発熱的に進行することを確認した.

②について, SF が起こり得ないと考えられたテトラセンモノマーの希薄溶液系でも SF を示唆する五重項種の ESR シグナルが得られたため, それについて種々の検討を行った. その結果, 希薄溶液においても低温では何らかの凝集体が形成され, 分子間 SF が進行したと考えられた. なお, 一部の溶媒では分子間 SF が起こらない条件も明らかにすることができた.

ダイアド 1-2 について, 種々の時間分解分光法で検討を行った. 室温溶液での蛍光減衰から 2 において顕著な分子内 SF が進行していることが示唆された. サブナノ秒過渡吸収スペクトルや時間分解 EPR スペクトルにおいてもそれを裏付けるデータが得られており, 現在詳細な解析を進めている.

これらの一部は既に学会で発表しており, 特に分子間 SF については論文の投稿中である. また, 分子間 SF の時間分解 ESR やダイアド系の分子内 SF についての成果も論文として執筆中であり, 積極的に成果を公表する.

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載, 又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい. なお, 論文の場合は, 別刷りを1部提出してください.)

1. 長嶋宏樹, 河岡秀平, 松井康哲, 立川貴士, 池田浩, 小堀康博, "Time-resolved and Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Study on the Singlet-fission Materials", 2017年光化学討論会, 2017年9月, 仙台.
2. 長嶋宏樹, 河岡秀平, 稲谷隆太郎, 秋本誠志, 松井康哲, 立川貴士, 羽曾部卓, 池田浩, 小堀康博, "ペンタセン・テトラセン誘導体における一重項分裂により生成した五重項状態の観測", 第56回電子スピンサイエンス学会年会, 2017年11月, 東京.
3. 河岡秀平, 松井康哲, 長嶋宏樹, 中川達央, 岡村奈生己, 太田英輔, 八木繁幸, 小堀康博, 池田浩, "新規テトラセンドイアドの希薄溶液中における分子内シングレットフィッション", 日本化学会第98春季年会(2018), 2018年3月, 船橋.

9. 共同利用研究に関連した受賞, 博士学位論文の取得, 大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください.

・松井康哲, 平成29年度笹川科学研究奨励賞 受賞, 日本科学協会, 2018年4月27日.

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

平成30年 6月 1日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 大阪市立大学  
職 名 講師  
研究代表者名 菜嶋 茂喜

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H29033)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ分子科学に供する専用オプティックスの開発			
2. 共同利用研究 目的	テラヘルツ分子科学の研究における種々の光学測定の要求に応じた専用のテラヘルツオプティックスを開発する。			
3. 共同利用研究 期間	平成29年 7月 1日 ~ 平成30年 3月31日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(研究代表者)	菜嶋 茂喜	講師	研究総括	
(分担研究者) 上田 誠矢 中川 慶一 岡本 知也 三山 恭弘  青石 宗一郎 板野 祐介 植村 祥伍 太田 一輝	大阪市立大学大学院 工学研 究科(以下, 4名同様)  大阪市立大学 工学部 (以下, 4名同様)	修士2年 修士2年 修士1年 修士1年  学部 4 年 学部 4 年 学部 4 年 学部 4 年	実験 実験 実験 実験  実験 実験 実験 実験	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学 研究部門	氏名	太田仁, 大久保晋

※ 次の6, 7, 8の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6, 7, 8の項目全体では1頁に収めて下さい。

## 6. 共同利用研究計画

本研究では、テヘルツ分子科学の研究において、テラヘルツ強磁場 ESR 測定などに代表される種々の測定での要求に応じられる専用のテラヘルツオプティクスを開発することを目的としている。

初年度では、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの装置、とりわけ、試料ホルダー等のオプティクスに関連する実物確認し、要求される事項とアプローチについて打ち合わせする。神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの3Dプリンター(Form2)などでプロトタイプを作製し、当研究室のFDTD電磁界計算やテラヘルツ分光によって光学的な評価を行う。

## 7. 共同利用研究の成果

神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの装置や試料ホルダー等のオプティクスに関連する実物を現地で確認した。そして、大久保准教授から神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの3Dプリンター(Form2)について説明を受け、要求される事項とアプローチについて打ち合わせた。その際、3Dプリンターで作製された板材を、大阪市立大学のテラヘルツ時間領域分光システムにて透過測定を実行し、光学的な評価を行うこととした。

厚さ1mmから5mmまでの板材を測定した結果、実効的な屈折率は1THzで $1.65 \pm 0.02$ で、分散は、 $-0.025 \text{ THz}^{-1}$ であった。一方、消衰係数は0.045となり、消衰係数から算出された1THzにおける吸収係数および侵入長は、それぞれ、 $20 \text{ cm}^{-1}$ および0.5mmと比較的透過性が低いことが明らかになった。また、0.25THz付近の低周波数領域での吸収係数は $2.2 \text{ cm}^{-1}$ と低く、透過型のオプティクスとしての可能性が見出された。

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

(本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出してください。)

現在のところ、3Dプリンター材料の透明性の評価を終えた段階だけなので、予定はしていない。

## 9. 共同利用研究に関連した受賞、博士学位論文の取得、大型研究プロジェクトや競争的資金の獲得等がありましたらご記入ください。

現在のところなし。