

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

令和 2 年 4 月 6 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

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01001)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ ESR 法による整数スピン系金属タンパク質の電子状態研究			
2. 共同利用研究 目的	信号観測が困難である整数スピン系金属タンパク質の反応中間体を観測が可能なテラヘルツ ESR 装置の開発・改良および、これまで長年不明であったヘム酵素のもつ反応特異性を解き明かす			
3. 共同利用研究 期間	令和 元年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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) 二宮 春菜	佐賀大学大学院・先進健康 科学研究科	修士 1 年	試料調整、実験・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	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。

6. 共同利用研究計画

①昨年度までの共同利用研究の成果により、より安定な tmc 化合物における反応中間体 Fe(IV)=O 種の信号検出に成功した。このシステムを利用して、本年度はより不安定でタンパク質活性中心の構造に近いヘム型モデル錯体における Fe(IV)=O 種の ESR 信号観測を目指す。具体的計画として、これまでの装置開発よりヘム型モデル錯体の必要量が見積もられたので、必要量以上の化合物の合成・反応中間体を精製し、嫌気化かつ低温(-80℃程度)で試料をセットし、テラヘルツ ESR 測定を行う。

②上記のように、これまでに開発した分光システムを用いて、HRP 反応休止状態の還元型 Fe(II)の ESR 信号観測を行う。これまで整数スピン $S = 2$ 由来の ESR 信号は Mn(III)置換 Mb および天然型 Fe(II)Mb、Hb で観測されているのみであり、Mn(III)と Fe(II)の ESR 信号は同じ $S = 2$ であるにもかかわらず、全く異なるものであった。本年度はこの性質は Mb、Hb に特有なものか、もしくは Fe(II)ヘム酵素に特有であるかを解き明かすべく、HRP の Fe(II)信号の検出を目指す。

7. 共同利用研究の成果

昨年度の共同利用によりノンヘム型 Fe(IV)=O tmc 化合物の信号観測に成功したので、本年度ではさらに多周波数帯での測定を行い、その電子状態の解析を行った。また、タンパク質モデルにさらに近いヘム型 Fe(IV)=O タイプの錯体 TPP を大量合成した。この化合物を使用して安定な Fe(III)状態から Fe(IV)状態へ高酸化する時に Fe(II)や Fe(III)がどうしても混合してしまう問題点が発生した。そのため、昨年度の tmc 合成の倍量の TPP を合成することでこの問題点の解決を図った。ところが、本年度中に TPP のテラヘルツ ESR 信号の観測には至らなかった。さらなる問題点として、装置改良と合成法の工夫、試料をテラヘルツ ESR 装置へセットする工夫の必要性が挙げられる。そこで、本年度中に新しいシステムでのテラヘルツ ESR 装置を作成し組み立てることを行った。今後は新規システムを用いて、tmc での感度チェックと TPP の大量合成を行い、TPP での Fe(IV)=O 中間体の ESR 信号検出を目指す。

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。)

(口頭発表)

Haruna Ninomiya, Tsubasa Okamoto, Kana Nishikawa, Susumu Okubo, Eiji Omichi, Hiroshi Fujii, Hitoshi Ohta, Masaki Horitani

"Development of Advanced THz ESR Spectroscopy for Heme Proteins with Integer Spin System"

Awaji Island Conference on Electron Spin Science & Technology, Hyogo, Japan, June 2019

二宮 春菜, 岡本 翔, 西川 佳那, 大久保 晋, 大道 英二, 藤井 浩, 太田 仁, 堀谷 正樹

"先端テラヘルツ ESR 装置開発によるヘムタンパク質研究の新展開"

九重分子科学セミナー2019, 大分, 2019 年 7 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

令和 2 年 6 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 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

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R01002)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ ESR による Nd ₂ Fe ₁₄ B/Mo/Fe 系ナノコンポジット膜の交換結合状態の研究			
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	令和 1 年 4 月 1 日 ～ 令和 2 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) 小池邦博	山形大学学術研究院	准教授	研究総括	
(分担研究者) 加藤 宏朗 鈴木 拓哉 内田 徳之助 古澤 阜平	山形大学学術研究院 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	教授 修士 2 年 修士 1 年 修士 1 年	解析 解析 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: R01002)

6. 共同利用研究計画

本申請課題を実施するため、H29-H30 年度に実施された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による低温から室温までの磁場一周波数領域におけるテラヘルツ ESR 測定実験・解析結果からハード/ソフト相情報のスペクトル分離を試みてきた。そこで、本年は異なる非磁性 Mo 中間層厚さを持つハード/ソフト磁性積層膜について室温から 4.2 K までの信号強度、共鳴磁場、吸収強度等に関するより詳細な調整を行って Nd-Fe-B 層と Fe 系合金層間の交換結合状態を明らかにし、且つ低温から室温までの磁化測定から保磁力機構を明らかにする。

7. 共同利用研究の成果

Mo 中間層厚さを変化させる事で交換結合状態を人工的に制御する目的で Mo 中間層の無い Nd-Fe-B/ FeCo 積層膜と単原子層程度の厚さを有する Mo 中間層を導入した Nd-Fe-B/Mo/FeCo 積層膜を UHV スパッタによって製膜した。これらの積層膜のハード/ソフト層界面を平坦にする目的で 300℃の低温製膜し、その後に Nd-Fe-B 層を結晶化するために UHV 環境においてポストアニールしている。それらの積層膜の磁石特性を評価するために SQUID によって減磁過程を測定したところ、従来 Nd-Fe-B 磁石膜では報告されていなかった面内磁気異方性をもつことが明らかとなった。特に Mo 単原子厚の中間層を導入した積層膜では、良好な角型性と高い保磁力のハード磁性が得られた。この積層膜の XRD パターンから Nd₂Fe₁₄B の c 軸が面内方向に配向分布していることを意味する (220)ピークが確認され、面内に磁化容易軸を持つ磁気特性と一致した。Mo 中間層を介した Nd-Fe-B/FeCo 間の交換結合状態を考察する目的で初期磁化過程と減磁過程の非可逆性から ΔM プロット解析した結果、少なくとも 1 nm から単原子厚の 0.3 nm までの範囲で交換結合を示唆する正のピークが確認された。

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。)

1. 古澤阜平, 小池邦博, 加藤宏朗, 稲葉信幸, 板倉 賢, 齋藤 佑, 大久保晋, 太田 仁, ポストアニールした Nd-Fe-B 薄膜の保磁力に与える 3D シード効果, 第 166 回日本金属学会 2020 年春期大会 2019 年 3 月 17 日(火) ~ 3 月 19 日(木) (東京工業大学, 大岡山).
2. 内田 徳之助, 小池邦博, 加藤宏朗, 稲葉信幸, 板倉 賢, 齋藤 佑, 大久保晋, 太田 仁, 赤外レーザーアニールによる急速結晶した Nd-Fe-B 薄膜の磁気特性, 第 166 回日本金属学会 2020 年春期大会 2019 年 3 月 17 日(火) ~ 3 月 19 日(木) (東京工業大学, 大岡山).

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. JSPS 科学研究費補助金 基盤(B) No.16H04488 (代表 : 小池邦博)
2. JSPS 科学研究費基金 基盤(C) No. 20K05059 (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

令和 2 年 4 月 23 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 芝浦工業大学・工学部
職 名 教授
研究代表者名 中村統太

下記のとおり令和 元年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01003)

1. 共同利用研究 課題名	低次元量子磁性体における実験・計算データの機械学習			
2. 共同利用研究 目的	ベイズ推定やガウスカーネル法を用いて、最新の実験および理論計算データから量子相転移のパラメータや物質定数を同定する新たな手法の開発を行う			
3. 共同利用研究 期間	令和 元年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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) 中村 統太	芝浦工業大学 工学部	教授	アルゴリズム開発、数値計算	
(分担研究者) 岡本 清美	兵庫県立大学大学院物質 理学研究科	客員研究員	理論計算、数値計算	
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	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: R01003)

6. 共同利用研究計画

昨年度に引き続き、機械学習の物性物理学研究への応用方法を開拓する。当初の予定では、理論研究だけでなく実験研究におけるデータ解析への応用まで行う予定であったが、それは未だ達成されていない。理論計算については一応の成果が出ているが、さらにアルゴリズムの適用範囲を広げ、汎用性を高める。そのため、アルゴリズムのわかりやすいパッケージ化、アルゴリズムの基本概念のレクチャーを行う。これと並行し、従来の手法を用いてフラストレート量子スピン系の磁化過程、スピングャップについての研究も行う。

7. 共同利用研究の成果

昨年度の課題では磁化カーブとスピングャップ見積もりができることを厳密解のあるモデルで確認した。本年度は、これを非自明なモデルに応用し、臨界指数の決定まで行えるように拡張した。また、熱力学的極限でのスピングャップの有無を判定するハイパーパラメータを見出した。

スピン間交換相互作用に非整合な変調があるモデルでは、無理数の値の磁化プラトーが出現する。しかし、これを正確に数値計算で求めることは非常に困難であった。この問題も、このアルゴリズムを用いると、26 スピンの厳密対角化データで4桁の精度で磁化プラトーを求めることができた。カゴメ反強磁性体の磁化過程とスピングャップを求め、スピングャップのサイズ外挿も機械学習で最尤推定できるようにした。その結果、非常に小さいが有限のスピングャップが熱力学的極限で存在する、という結果を得た。ただし、臨界指数からはギャップがないことを示唆する結果も得られ、この問題が解決にはいまだ至らないことを改めて認識させられた。

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部提出してください。)

○ T. Nakamura

Machine learning as an improved estimator for magnetization curve and spin gap.
Submitted.

○ Kiyomi Okamoto, Takashi Tonegawa, Makoto Kaburagi and Toru Sakai

Ground-State Phase Diagram of an Anisotropic $S=1$ Ferromagnetic-Antiferromagnetic Bond-Alternating Chain

JPS Conf. Proc. 30 (2020) 011024.

○ Toru Sakai, Kiyomi Okamoto, and Takashi Tonegawa

Magnetization plateau of the $S=2$ antiferromagnetic Heisenberg chain with anisotropies
Phys. Rev. B 100 (2019) 054407.

○ 中村 統太

ガウスカーネル法を用いた磁化過程とスピングャップの精密測定

日本物理学会第75回年次大会(名古屋大学東山キャンパス, 2020.3.16~19) 19pK29-5

○ 岡本清美, 利根川孝, 野村清英, 坂井徹

異方的 $S=1/2$ 梯子系におけるネマティック TLL 相: 摂動論

日本物理学会第75回年次大会(名古屋大学東山キャンパス, 2020.3.16~19) 17aE21-6

以上の他、論文5篇、学会発表11件。

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。

科学研究費 基盤研究 (C) 「機械学習と格子変形で作る新たなシミュレーション技法」 令和 2-4 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

令和 2 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・学術院工学領域
職 名 教授
研 究 代 表 者 名 平川和貴

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01004)

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	がんの光治療への利用を目的としたポルフィリンおよび色素化合物が生体分子を光損傷するメカニズムについて、X バンド時間分解電子スピン共鳴分光装置を用いた測定により解明する。			
3. 共同利用研究 期間	令和 元年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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	静岡大学学術院工学領域 化学バイオ工学系列	教授	光増感剤の調製、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

がん治療への応用を志向したポルフィリン光増感剤等の化合物を物性評価するため、次の研究を計画し、実行した。

- ・がん光治療薬への応用を目的としたポルフィリン光増感剤として、電子ドナーを結合したポルフィリン P(V) 錯体とフリーベースポルフィリンならびにポルフィリン P(V) 錯体から構成される 3 量体と 5 量体を設計し合成した。これら光増感剤について、吸収スペクトル、蛍光スペクトルおよび蛍光寿命の測定で物性評価した。(静岡大学・平川和貴)
- ・上記ポルフィリン化合物の溶液を調製し(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や過渡吸収スペクトルの測定を行った(神戸大学・小堀 康博 教授)。
- ・密度汎関数法や分子軌道法による計算で上記化合物の構造最適化およびラジカルとなった状態の物性を解析した。これらの計算で得られたパラメータを用い、時間分解電子スピン共鳴分光で得られたスペクトルデータを解析し、励起三重項状態やラジカルの生成を評価した。

7. 共同利用研究の成果

光増感物質としてフリーベースポルフィリン 3 ユニットとポルフィリン P(V) 錯体 2 ユニットが交互に結合したポルフィリン 5 量体を合成した。このポルフィリン 5 量体の蛍光量子収率は、各ユニットとなるポルフィリンモノマーに比べ著しく小さくなった。過渡蛍光スペクトルと X バンド時間分解電子スピン共鳴分光装置を用いた測定から、励起エネルギーは P(V) ポルフィリンからフリーベースポルフィリンへ数ピコ秒以内に集まり、引き続き、P(V) ポルフィリンへの電子移動が起こることを明らかにした。これまで、合成したタイプのポルフィリン 5 量体では、励起三重項状態は形成されず、電荷再結合を経て、基底状態に直接緩和することが推定されていたが、今回の共同利用研究において、分子内電子移動を実際に証明できたことは、大きな成果であるといえる。

また、がん細胞内の特徴である低 pH 環境を利用して光増感剤の活性制御を試みた。芳香族アミンを電子ドナーとしてリン原子の軸配位子として結合したポルフィリン P(V) 錯体を合成した。蛍光量子収率と蛍光寿命の測定から、中性付近の pH では、分子内電子移動が起き、ポルフィリンの励起状態が失活することが示唆された。時間分解電子スピン共鳴分光測定により、ラジカル対に帰属されるスペクトルを観測し、分子内電子移動を証明することができた。

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。)

- 1 Kazutaka Hirakawa, Mariko Yamada, Shigetoshi Okazaki, Morihiko Hamada, and Yasuhiro Kobori, "Electrostatic interaction with anionic polymer activates berberine photosensitizer", *Photomedicine and Photobiology*, 41 巻, 2020 年, in press.
- 2 Kazutaka Hirakawa, Akiko Kitagawa, Shigetoshi Okazaki, Fumitoshi Ema, and Yasuhiro Kobori, "Photosensitizing activity of berberine-cyclodextrin inclusion complexes", *Photomedicine and Photobiology*, 40 巻, 7-10 頁, 2019 年.
- 3 平川和貴, 野村怜太, 西村賢宣, 岡崎茂俊, 濱田守彦, 小堀康博, "リン-フリーベースポルフィリン 5 量体における励起エネルギー移動と電荷分離", 日本化学会第 100 春季年会, 2020 年 3 月, 野田市.
- 4 平川和貴, 北川暁子, 岡崎茂俊, 江間文俊, 小堀康博, "シクロデキストリンに包接したアルカロイド-ベルベリン類の光増感活性", 第 40 回日本光医学・光生物学会, 2018 年 7 月, 仙台市.

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。

現在はまだ計画段階ですが、大型研究プロジェクトへの応募を検討しております。

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

令和2年4月17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

下記のとおり令和元年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01005)

1. 共同利用研究 課題名	環境調和型 CuInS ₂ ナノ粒子の創製と単一粒子発光観測			
2. 共同利用研究 目的	CuInS ₂ ナノ粒子は安価で毒性の低い元素から構成され、優れた発光特性を示すため、環境調和型の量子ドットとして蛍光プローブやディスプレイなどの用途への応用が期待されている。本研究では、カルコパイライト型の結晶構造を有する CuInS ₂ ナノ粒子および、そのヘテロ構造ナノ粒子を合成し、単一粒子光学特性を調査することで、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。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 ₂ ナノ粒子の創製につなげる予定である。			
3. 共同利用研究 期間	令和元年7月1日 ～ 令和2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	京都大学 化学研究所	准教授	CuInS ₂ ナノ粒子合成	
(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

本研究では、申請者の有する有機合成技術、精密粒子合成技術と時間分解過渡吸収測定、立川准教授の単一粒子分光技術を組み合わせることで、CuInS₂ ナノ粒子の緩和機構と励起状態のスピン状態を明らかにする。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の協奏的な連携を実現し、環境調和型量子ドットのアップコンバージョン材料用途への応用の可能性を調査する。共同研究では三重項アクセプターを配位させた CuInS₂ ナノ粒子の単一粒子分光測定を遂行し、CuInS₂ ナノ粒子の発光の観察を通じて CuInS₂ ナノ粒子の緩和過程、スピン状態の解明を通じて新しいアップコンバージョン機構の構築を目指す。CuInS₂ ナノ粒子の特性について、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、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

合成した CuInS₂ ナノ粒子の単一粒子蛍光顕微鏡観測を行い、得られた発光強度やスペクトルの時間変化および外部バイアス依存性についての定量的解析を行った。これまで得られてきた実験結果もふまえると、Cu に由来する欠陥サイトにトラップされた電荷が発光消光や退色を引き起こしている可能性が示された。また、上記の発光挙動は粒子ごとに大きく異なることから、今回測定した CuInS₂ ナノ粒子は異なる濃度もしくは種類の欠陥を有していることが示唆された。これらの結果は、環境調和型量子ドットをアップコンバージョン材料へと応用する場合、バンド構造に加え、欠陥準位も精密に制御する必要性を示している。加えて、アップコンバージョン発光観測に適用できる単一粒子蛍光顕微鏡システムを新たに構築した。今後は得られた知見をもとに、CuInS₂ ナノ粒子の改良とアップコンバージョン発光の単一粒子観測を進める予定である。

上記に加え、種々の光機能性ナノ材料について時間分解 EPR 測定を行い、電荷キャリアダイナミクスのメカニズムについての議論を行った。

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

令和 2 年 4 月 8 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 慶應義塾大学理工学部
職 名 教授
研 究 代 表 者 名 羽曾部 卓

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01006)

1. 共同利用研究 課題名	一重項分裂の多励起子ダイナミクス評価			
2. 共同利用研究 目的	一重項分裂発現を目的として申請者の研究グループにおいて合成した機能性分子材料の多励起子ダイナミクス評価(電子スピン共鳴など)を行う。			
3. 共同利用研究 期間	令和 元 年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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) 羽曾部 卓	慶應義塾大学理工学部	准教授	研究実施と総括	
(分担研究者) 酒井 隼人	慶應義塾大学理工学部	講師	有機合成および分光・電子スピン共鳴測定	
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

一重項分裂 (Singlet Fission: SF)とは、一つの最低励起一重項状態 (S_1) とその近傍に存在する基底状態 (S_0)の分子が相互作用することによって、相関のある三重項状態(TT)を介して二つの独立した最低励起三重項状態 ($T_1 + T_1$) を生じる光物理過程である ($S_0 + S_1 \rightarrow TT \rightarrow T_1 + T_1$)。申請者の研究室でテトラセンなどのアセン系分子の集合体を合成し、過渡吸収スペクトルにより基本的な励起ダイナミクスを明らかにする。一方、TT状態での詳細な議論は時間分解電子スピン共鳴(TRESR)によって行う。

7. 共同利用研究の成果

高効率の SF および光エネルギー変換を実現するために、テトラセンアルカンチオール修飾金ナノクラスターの合成を行った。同じアルキル鎖を有する 2 つのテトラセンアルカンチオールから構成されるテトラセンホモジスルフィド体を用いて金ナノクラスターの表面に化学修飾させると、同じアルキル鎖(n)のテトラセンが近接的に配置してしまう確率がどうしても高くなる。つまり、近接したテトラセンの相互作用が強いため、一旦 SF が進行しても逆反応の三重項-三重項消滅 (TTA) が進行する。そこで、アルキル鎖の長さ n の一方を $n=11$ に固定して、もう一方が異なる長さ ($n=5, 7, 9$) を有するテトラセンヘテロジスルフィド (Tc-C11-S-S-C n -Tc) を合成した。このテトラセンヘテロジスルフィド体およびテトラセンホモジスルフィド体を用いて、金ナノクラスター (金 144 原子体) の表面に 60 個のテトラセンアルカンチオールを化学修飾した。時間分解分光測定により SF の量子収率 (Φ_{SF} : 最大値 100%) と三重項励起子の量子収率 (Φ_T : 最大値 200%) を比較したところ、テトラセンヘテロジスルフィド Tc-C11-S-S-C7-Tc によって合成したテトラセン修飾金ナノクラスター[Tc-C(11,7)-Ht-MPC]で最適化できた。具体的に、ヘテロジスルフィド体のアルキル鎖 n の組み合わせを(11, 11)から(11, 9)、そして (11, 7)へ変化させることで、テトラセン間の配向を制御し、逆反応の TTA を大幅に抑えることができた。最終的に、 $\Phi_{SF} = \sim 90\%$ および飽和溶存酸素溶液の条件で一重項酸素発生の量子収率 $\Phi_T = \sim 160\%$ を得ることができた。特に強調すべき点として、金表面の近接する 2 つのテトラセン分子間による TT が五重項状態であることを観測しただけでなく、そのダイナミクスを詳細に議論できたことは本共同利用研究の重要な成果と言える。

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。)

Saegusa, T.; Sakai, H.; Nagashima, H.; Kobori, Y.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T., Controlled Orientations of Neighboring Tetracene Units by Mixed Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoclusters for High-Yield and Long-Lived Triplet Excited States through Singlet Fission. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14720-14727.

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

令和2年6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 広島大学・大学院先進理工系科学研究科
職 名 教授
研究代表者名 西原禎文

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01007)

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	令和元年7月1日 ～ 令和2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) 西原 禎文	広島大学大学院理学研究科	准教授	研究総括	
(分担研究者) 藤林将 Tatiana Sherstobitova 西村 拓巳 早瀬 友葉 木村真貴 眞邊潤 伊藤みづき	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	研究員 博士3年 修士2年 修士2年 修士1年 修士1年 学部4年	実験解析 実験解析 実験解析 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:R01007)

6. 共同利用研究計画

本測定のための予備測定を行う為、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確認、ならびに最適な温度、磁場一周波数領域の打合せを行う。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までの測定を行うと同時に、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 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$ 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、大学院修士課程の学生と神戸大学分子フォトサイエンス研究センターとで打合せを行い、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送付した。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、送付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。また、新たな試料についての打合せも行っている。

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】

- ① “Magnetic anomaly in the molecular spin ladder based on Oxygen Bridging copper(II) complex” Manabe, J., Nishida, K., Zhang, X., Nakano Y., Inoue, K., Shimono, S., Kubota, Y., Nishihara, S, JSPS Core-to-Core Program Topical Meeting “Workshop on multifunctional molecule-based material” 2019/9/3
- ② “Ligand Structure Effects on Molecular Assembly and Magnetic Behavior of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ Complexes with 3-Pyridyl-Substituted Nitroxide Derivatives” Sherstobitova, T., 6th AWEST 2019, 2019/6/16
- ③ 「気体雰囲気依存して構造が変化する $\text{Cu}(\text{II})\text{-CO}_3^{2-}$ 系錯体」 眞邊潤, 西田一輝, 張笑, 中野佑紀, 井上克也, 下野聖矢, 石橋広記, 志賀美咲, 久保田佳基, 綱島亮, 西原禎文, 日本化学会第 100 春季年会, 2019/3/25
- ④ 「チャネル構造を有する $\text{Li}_2(18\text{-crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 塩を用いた固相アンモニウムイオン交換」 伊藤みづき, 市橋克哉, 今野大輔, 井上克也, 芥川智行, 中村貴義, 西原禎文, 日本化学会第 100 春季年会, 2019/3/25
- ⑤ 「アルカリ金属イオンと $[24]\text{crown-8}$ からなる超分子カチオンを含む $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ -塩の構造と物性」 西村拓巳, 市橋克哉, 今野大輔, 井上克也, 下山大輔, 灰野岳晴, 芥川智行, 中村貴義, 西原禎文, 日本化学会中国四国支部大会(徳島)2019, 2019/11/17

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。

【受賞】

① 西原禎文

ひろしまベンチャー育成賞(金賞), 公益財団法人ひろしまベンチャー育成基金
「ビッグデータ社会を支える超大容量メモリの開発・製品化」2019 年 12 月

② 西原禎文

物質・デバイス共同研究賞, 物質・デバイス領域共同研究拠点
「イオン交換機構を利用した分子固体の電気伝導度制御」2019 年 5 月

③ 西村拓巳

口頭発表賞, 日本化学会中国四国支部大会(徳島)2019
「アルカリ金属イオンと $[24]\text{crown-8}$ からなる超分子カチオンを含む $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ -塩の構造と物性」2019 年 11 月

【大型研究プロジェクト】

① 西原禎文

戦略的創造研究推進事業(さきがけ)・科学技術振興機構(JST)・単独
「ペタビット時代を支える革新的分子ストレージング技術の確立」

期間: 令和元年度～令和4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

令和 2年 4月29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 京都大学大学院理学研究科
職 名 教授
研 究 代 表 者 名 渡邊一也

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01008)

1. 共同利用研究 課題名	非晶質有機半導体の超高速テラヘルツ応答に関する研究		
2. 共同利用研究 目的	ルブレンやテトラフェニルジベンゾペリフラテンなどの非晶質有機薄膜およびその電子受容性分子との界面について、電子励起に伴う電荷分離状態の生成減衰ダイナミクスを紫外励起—テラヘルツプローブ計測により明らかにする		
3. 共同利用研究 期間	令和元年 7月 1日 ～ 令和2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) 渡邊一也	京都大学大学院理学研究科	教授	研究全般
(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

本共同利用機関で現有の 400 nm ポンプ・テラヘルツプローブ計測システムを利用し、当該有機薄膜の応答を調べる。有機薄膜の作成は申請者の研究室で真空蒸着法により行い、当該分子の非晶質薄膜およびそれらと C60 等の電子受容体とのヘテロ界面を構築した試料を用意し、紫外励起-テラヘルツプローブ測定により界面での光誘起電荷分離ダイナミクスを観測する。申請者のグループではすでにこれらの有機薄膜について、紫外・可視域の過渡吸収分光および発光分光により、一重項励起子分裂や励起子拡散に関する基礎データを取得している。これらの知見と本共同研究によるテラヘルツ領域の情報を合わせ、当該薄膜における電子励起状態ダイナミクスの解明を目指す。加えて、上記有機薄膜を銀薄膜で挟んだ共振器構造を作製し、共振器中のポラリトン形成に伴う電荷移動過程の変調をテラヘルツプローブにより行う。

7. 共同利用研究の成果

ジベンゾペリフランテン (DBP) 分子の非晶質蒸着膜を用いた微小共振器を作製し、光共振器によるポラリトン形成により、DBP 励起子ダイナミクスに引き起こされる変化を、時間分解反射率測定により調べた。加えて、定常反射率測定により、振電ポラリトンのエネルギー構造を明らかにし、特に下枝ポラリトンのスペクトル線幅が非常に狭くなることを見出した。観測された振電ポラリトンのエネルギー構造を Holstein-Tavis-Cummings モデルに基づいて解析し、そのラビ分裂を見積もった。下枝ポラリトンを励起した場合の、励起状態ダイナミクスを調べた結果、ポラリトン形成により、励起状態の寿命が5倍程度長くなることがわかった。加えて、下枝ポラリトン吸収帯に共鳴した光源を用いて2次元電子分光測定を行った結果、ポラリトンバンドのスペクトル形状が均一幅で支配されていることを見出した。

この微小共振器構造についてのテラヘルツ測定の可能性を検討するため、試料のテラヘルツ透過測定を行ったところ、透過テラヘルツ光の強度は非常に弱く、時間分解計測は不可能であることがわかった。今後は反射型配置での計測の可能性を検討していく。

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

令和 2年 6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 青山学院大学 理工学部物理・数理学科
職 名 助教
研究代表者名 山本大輔

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01009)

1. 共同利用研究 課題名	圧力下テラヘルツ ESR による三角格子反強磁性体 CsCuCl ₃ の研究			
2. 共同利用研究 目的	三角格子反強磁性体 CsCuCl ₃ に対し、近年圧力下で見出された同物質の 1/3 磁化プラトー現象の起源を、理論研究と、圧力下テラヘルツ ESR による実験的研究の両面から明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	令和 元年 7月 1日 ~ 令和 2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) 山本 大輔	青山学院大学 理工学部 物理・数理学科	助教	理論解析・研究総括	
(分担研究者) 坂倉 和樹	青山学院大学 理工学部 物理・数理学科	博士前期 2 年	数値シミュレーション	
鈴木 千尋	青山学院大学 理工学部 物理・数理学科	博士前期 2 年	数値計算	
山崎 隼人	青山学院大学 理工学部 物理・数理学科	博士前期 2 年	解析計算・数値計算	
太田 陽	青山学院大学 理工学部 物理・数理学科	博士前期 1 年	数値シミュレーション	
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

三角格子反強磁性体 CsCuCl_3 の圧力下で発現する 1/3 磁化プラトーの起源解明に向けて、神戸大学分子フォトサイエンス研究センター所有の圧力下テラヘルツ ESR 装置などを用いて圧力下でのスピン状態を詳細に明らかにする。昨年度の研究では、圧力下テラヘルツ ESR による反強磁性ギャップの圧力依存性、磁化率の圧力依存性の測定を行い、4 つの相互作用を分離して評価する試みを行った。分子場近似および部分的な量子補正の効果の検討を行ったが、常圧下での既知の量とは完全には矛盾ない値を得るには至らなかった。これらの結果を受け、本年度は実験の再現性等をまずはチェックすることになった。そして得られた実験結果を矛盾なく説明する理論モデルの構築、量子効果を完全に考慮した理論計算等により、1/3 磁化プラトー出現に寄与するパラメータを見出す。

7. 共同利用研究の成果

昨年度は圧力下テラヘルツ ESR による反強磁性ギャップの圧力依存性、磁化率の圧力依存性の測定を行い、4 つの相互作用を分離して評価する試みを行った。分子場近似および部分的な量子補正の効果の検討を行ったが、常圧下での既知の量とは完全には矛盾ない値を得るには至らなかった。そこで本年度は実験の再現性等をまずはチェックし、得られた実験結果を矛盾なく説明する理論モデルの構築、量子効果を完全に考慮した理論計算等により、1/3 磁化プラトー出現に寄与するパラメータを見出した。その結果、圧力誘起の 1/3 磁化プラトーの起源は鎖内強磁性相互作用の減少による量子揺らぎの増加であることを突き止めた。さらに、その量子揺らぎを特徴づけるパラメータとして実効的なスピン量子数 S_{eff} を導入し、この有効スピンの圧力によって減少するというシナリオで矛盾なく実験結果を説明できることを示した。

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。)

山本大輔, 櫻井敬博, 奥藤涼介, 大久保晋, 太田仁

「三角格子反強磁性体 CsCuCl_3 の高圧化磁化過程に対する理論解析と量子性の制御」

『日本物理学会第 75 回年次大会』、領域 3, 18pE24-5、名古屋大学、2020 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

令和 2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 神戸大学理学研究科
職 名 准教授
研 究 代 表 者 名 松原亮介

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01010)

1. 共同利用研究 課題名	結合切断型光励起するヘテロ芳香環の開発			
2. 共同利用研究 目的	新規な光応答ユニットの開発を目指し、フロキサンを中心に種々のヘテロ芳香環の光反応を新規開拓しそのメカニズムを追求する。開発した反応を新規な光応答ユニットとして用いることで、これまで不可能であった光科学技術を実現することを目的とする。反応機構解明のため、時間分解分光を共同で行う。			
3. 共同利用研究 期間	令和 元年 7月 1日 ～ 令和 2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) 松原亮介	神戸大学大学院理学研究科	准教授	研究全般の計画立案、総括	
(分担研究者) 藪田達志	神戸大学大学院理学研究科	博士課程後期課程 2年次生	合成、測定など実験全般	
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。

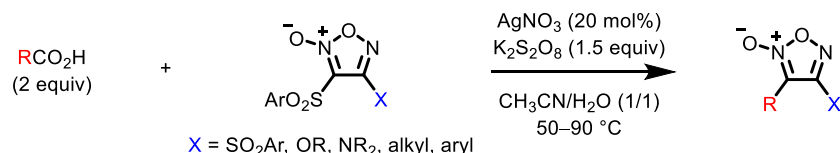
6. 共同利用研究計画

生命科学、物質科学においては、場所・時間・量を自在にコントロールできる光の特性を利用し、選択的観察、薬剤ターゲティング、ナノリソグラフィーの技術が開発されている。これら技術の基盤となるのは、光を吸収し変化を起こす光応答ユニット分子である。

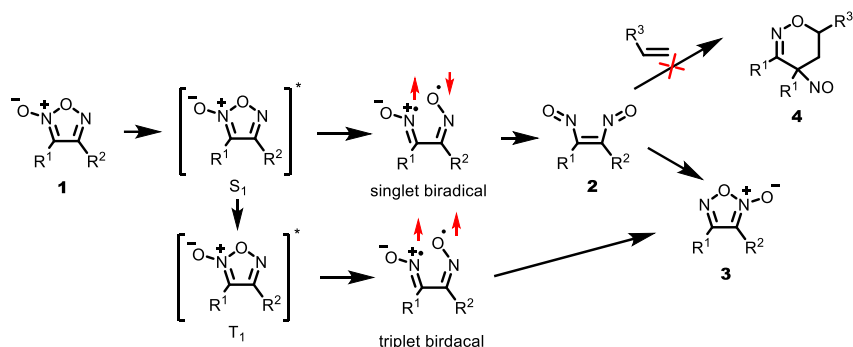
本研究では、新規な光応答ユニットの開発を目指し、フロキサンを中心に種々のヘテロ芳香環の光反応を新規開拓しそのメカニズムを追求する。開発した反応を新規な光応答ユニットとして用いることで、これまで不可能であった光科学技術を実現することを目的とする。最新の論文で初めて合成が報告されるヘテロ芳香環もあれば 100 年以上もの古い歴史を持つヘテロ芳香環も数多く存在する。それらヘテロ芳香環の光反応は全て調べられておらず、たとえ知られていても“分解”としか捉えられていない光反応も多い。しかしながら、応用展開すれば大きな価値を生み出す可能性を秘めている。本提案研究の成果は、深く研究されずに放置されているヘテロ芳香環の光反応研究を触発し、新たなサイエンスを発見する起爆剤となりうる。

7. 共同利用研究の成果

光応答ユニットとして機能させるためには、フロキサン環の簡便な合成法が必要となる。しかしながらフロキサンの合成研究は未開拓分野であり、その開発が望まれていた。そこで当研究室では普遍的な官能基であるカルボン酸やベンジル位メチル基などからフロキサンを構築する手法を新たに開発した。



次に得られたフロキサンに対して光照射を行い、その光応答性を精査した。



フロキサン **1** に光照射を行うと異性体 **3** になることは既に知られていた。この機構ははまだ解明されていないため非常に興味をもたれる。一重項励起状態から一重項ビラジカルが生成すると中間体 **2** になる可能性がある。そこで系中にオレフィンを共存させて光反応を行った。しかしながら予想される **4** のような化合物は全く見られなかった。また、三重項増感剤を用いると **1** が **3** に光異性化することが分かった。これらを総合的に判断して、現在のところ三重項ビラジカルを経由している可能性が大きいと考えている。しかしながらより確定的な結論を得るためにはさらなる検討が必要である。

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

令和 2 年 4 月 20 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
研 究 代 表 者 名 吉田紘行

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R01011)

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	令和 元年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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)				
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

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、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。測定には、 $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ の単結晶及び $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の粉末試料を用い、 $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ については異方性も明らかにする。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。

磁化測定は高圧セルを用いて SQUID 磁束計により行う。これまでの測定により、 $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ では 1 GPa 程度までの圧力印加に伴って磁気転移温度がわずかに上昇する振る舞いが観測されている。今年度は、より高圧力下での磁化測定を行い、温度・磁場・圧力相図を作成する。

一方、 $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ については引き続き磁場配向試料の作成を進め、完了次第圧力下磁化測定、圧力下 ESR 測定を行う。

7. 共同利用研究の成果

令和元年度は研究計画を進展させるため、 $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ 単結晶における高圧力下磁化測定及び $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ 粉末試料における磁場配向試料の作成を行った。 $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ では、前年度までに常圧下での磁気転移温度 7.2 K が、圧力印加により上昇する振る舞いを観測した。今年度はより高い圧力下での磁化測定を行うための予備実験を行った。一方で、ESR 測定ではシグナルが非常に弱く、異方性等の明確な情報を得ることは未だ困難であった。電磁波の透過効率を向上するためより薄い良質な単結晶試料の調整を行った。

$\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ では自作の回転機構を利用した磁場配向試料の作成を進めた。幾つかの条件下で配向を試み X 線や NMR による配向度の評価を行ったが、結果としてはほぼ無配向であった。回転の方法や磁場強度、温度などをさらに探る必要がある。

2019 年 11 月 26 日には、神戸大学で開催された実験・理論両面から最新の結果を討論する研究会「スピン系研究の開拓前線-理論的挑戦と新物質開拓-」に参加発表し、現状の報告と議論を行った。

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。

1. 第 14 回日本物理学会若手奨励賞「フラストレート磁性体の新規物質開発と物性評価」

吉田紘行

2. 第 1 回強磁場フォーラムフロンティア奨励賞「強磁場磁化測定による新規フラストレート磁性体の磁化過程の研究」 吉田紘行

3. 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

令和 2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 千葉大学・大学院理学研究院化学研究部門
職 名 准教授
研究代表者名 城田秀明

下記のとおり令和元年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01012)

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	令和元年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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) 安藤 雅俊	千葉大学大学院理学研究院		修士 2 年	実験・解析	
柿沼翔平	千葉大学大学院理学研究院		博士研究員	実験・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

本課題を申請する際に、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た。H29, 30 年度の本共同利用研究プログラムにより富永研究室と共同で行い、イオン液体に関するテラヘルツスペクトルの測定条件、特に光路長と窓材 (THz-TDS および FT-IR)、を決めることができた。また、分子液体 (プロピオニトリルとベンゾニトリル) に関する実験も開始した。R1 年度は、特に (1) イオン液体と高濃度電解質の比較に関する実験は、温度依存性について注目することとした、また、(2) 分子液体に関しては、プロピオニトリルを当初予定していたが、最も遅い緩和が、測定装置の丁度ギャップ (ネットワークアナライザと subTHz-TDS) に現れることが H30 年度の共同実験で明らかになったので、代わりの分子液体の候補を幾つか試す必要がある。ベンゾニトリルとの比較が可能な系を試行錯誤する予定した。また、有機溶媒については、揮発性が問題となることも H30 年度に分かったので、密閉性の高いセルおよびセルホルダーの構築も検討する。具体的な実験の日程に関しては、これまでどおり、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予定とした。訪問実験は 3 回程度を予定した。

7. 共同利用研究の成果

報告者の研究室で新規に開発された (アルキルチオ) アルキル基を含むホスホニウム型イオン液体が従来のイオン液体の粘度挙動とは異なることが 2019 年に見出されたので (*J. Chem. Eng. Data*, **2019**, *60*, 4701), 急遽ターゲットをこの興味深いイオン液体に変更した。硫黄の導入効果を明らかにするために、アルコキシアルキル基やアルキル基を有するイオン液体 (トリエチル[2- (エチルチオ) エチル]ホスホニウム, トリエチル (2-エトキシエチル) ホスホニウム, トリエチルペンチルホスホニウムの三種類のカチオンのビス (フルフルオロスルホニル) アミド塩: $[P_{222(2S2)}][NF_2]$, $[P_{222(2O2)}][NF_2]$, $[P_{222S}][NF_2]$) の比較を行うこととした。神戸大学での測定実験は令和 2 年 2 月 4-7 日に報告者と分担研究者 (安藤) が神戸大学分子フォトサイエンス研究センターを訪問して行った。得られた実験結果を図 1 に示す。昨年度の段階では、1 台の THz-TDS と far-IR で測定されたスペクトルをつないでいたが、吸収係数の小さいイオン液体には、両スペクトルを正確につなぐことが難しかった。この問題点について、太田先生が新しく作製したエアプラズマを利用した THz-TDS ($\sim 25 - 230 \text{ cm}^{-1}$ のスペクトル測定が可能) で得られたスペクトルをつなぐことで、 $5 - 700 \text{ cm}^{-1}$ の質の非常に高い広帯域スペクトルを得ることができた。その結果、 $100 - 250 \text{ cm}^{-1}$ の領域において、 $[P_{222(2O2)}][NF_2]$ が他のイオン液体とは異なるスペクトルの形状を示すことが明らかとなった。今後、温度依存性の実験及び報告者の研究室で測定したラマンスペクトルとの比較を行う予定である。

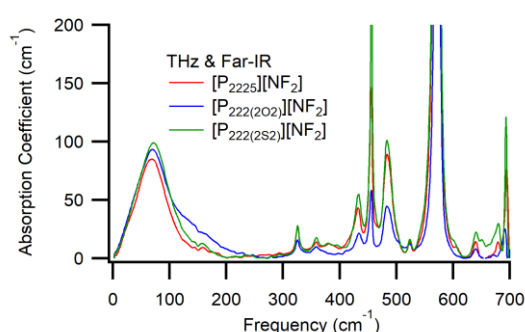


図 1. 2 台の THz-TDS ($5 - 70 \text{ cm}^{-1}$ と $70 - 180 \text{ cm}^{-1}$) と far-IR (FT-IR, $>180 \text{ cm}^{-1}$) で得られたイオン液体 ($[P_{2225}][NF_2]$, $[P_{222(2O2)}][NF_2]$, $[P_{222(2S2)}][NF_2]$) 広帯域スペクトル

令和元年度の共同利用研究の実験に際し、富永圭介先生と太田薫先生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、該当はありません。

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。

・競争的資金の獲得

(1) 科研費・基盤研究 C (継続)

研究代表者: 城田秀明 (千葉大学)

プロジェクト名: 時間領域低振動数分光による分子間振動をプローブとしたイオン液体の特性の解明

429 万円 (間接経費込), 2019-2021 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

令和 2 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 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

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R01013)

1. 共同利用研究 課題名	第二音波の光学的な生成検出手法の開拓				
2. 共同利用研究 目的	ポンプ・プローブ法やテラヘルツ分光法などの時間領域分光法を利用した第二音波の光学的な生成, 検出手法の確立を目指す.				
3. 共同利用研究 期間	令和元年 7 月 1 日 ~ 令和 2 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
熊倉 光孝	福井大学・学術研究院工学系部門		教授		共同研究における指導, 成果の評価
小出 大士朗	福井大学・大学院工学研究科		修士 2 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。

6. 共同利用研究計画

長い間、固体ヘリウムとフッ化ナトリウム、ビスマスのわずか 3 例でしか観測例がなかった固体中の第二音波が近年、チタン酸ストロンチウム(STO)やグラファイトなどでも観測されたという報告がなされている[1,2]。時間領域で観測されている第二音波はナノ秒からマイクロ秒のタイムスケールで生じることが多く、その観測には時間分解測定が適していると考えられる。本研究では、ポンプ・プローブ法やテラヘルツ分光法などの時間分解測定の分光法を利用することにより第二音波の純光学的な手法による観測、およびその手法の確立を目指す。

STO やグラファイトを対象に、ポンプ・プローブ分光やテラヘルツ分光法の装置を使って第二音波の観測を試みる。ポンプ光の光吸収によって表面を瞬間的に加熱することによって熱拡散現象もしくは第二音波を発生させる。第二音波が発生しない場合は、2 種類のポンプ光を重ねることで干渉縞を生成し効率良く第二音波を発生させることを試みる。発生した熱拡散現象もしくは第二音波は、ポンプ光の位置から空間的にずらしたプローブ光やテラヘルツ波によって観測する。

今年度は、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光(OPTP)の構築を行い、STO を対象に OPTP 測定を目指した。

[1] A. Koreeda *et al.*, Phys. Rev. Lett. 99, 265502 (2007).

[2] S. Huberman *et al.*, Science 364, 375 (2019).

7. 共同利用研究の成果

テラヘルツ波の発生と検出に空気プラズマを採用しているテラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) システムを光励起する機能をもった光ポンプ・テラヘルツプローブ分光 (OPTP) システムに改良することを試みた。試料へ入射するポンプ光とプローブテラヘルツ波の間の角を小さくするため、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光 (OPTP) システムのテラヘルツ波伝播経路上の放物面鏡を穴あき放物面鏡に変更した。また、ポンプ光とテラヘルツ波の間の時間遅延を長くできるように可動距離 300 mm のディレイラインを導入した。

システムの評価を兼ねて、バルクシリコンとシリコン・オン・サファイア(SOS)を対象に室温(300 K)と低温(4 K)で OPTP 測定を行った。空気プラズマを利用したシステムの場合、テラヘルツ波の発生と検出にレーザー出力の大部分を使用する必要があるため、ポンプ光に使用できるレーザーパワーが低くなってしまうことがわかった。一方、試料検討のために、厚さ 0.5 mm の STO (100) を対象に行った THz-TDS 測定ではフォノンによる強い吸収により、情報を得ることが難しく、先行研究のように薄膜の STO などを検討する必要があることがわかった。

[3] I. Katayama *et al.*, Appl. Phys. Lett. 93, 132903 (2008).

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) 守安毅他, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会(一般・ポスター, 2019/09/18-21)
- 2) 守安毅他, テラヘルツ科学の最先端 VI (一般・ポスター, 2019/11/28-30)
- 3) 守安毅, 応用物理学会北陸・信越支部支部主催講演会(招待・口頭, 2019/12/06)
- 4) 小出大士朗他, 令和元年度応用物理学会北陸・信越支部講演会(一般・口頭, 2019/12/07)

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

令和 2年 6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 山形大学・大学院有機材料システム研究科
職 名 教授
研 究 代 表 者 名 松葉 豪

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01014)

1. 共同利用研究 課題名	わらびもちの形成プロセスのテラヘルツ分光を用いた解明			
2. 共同利用研究 目的	わらびもち作製, すなわち澱粉懸濁液を加熱した際に観測される糊化の機構およびその後の冷却過程のゲル化機構をテラヘルツ分光を用いて評価, 解明を行うこと			
3. 共同利用研究 期間	令和元年7月1日 ～ 令和 2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) 松葉 豪	大学院有機材料システム研究科	教授	実験の企画, 実施, とりまとめ	
(分担研究者) 長崎 茜 佐藤 綾汰 石澤 朋佳 Nicolas Maria	大学院有機材料システム研究科 工学部機能高分子工学科 工学部有機・高分子工学科 大学院有機材料システム研究科	大学院生 (M1) 学部生 (B4) 学部生 (B3) 客員研究員 (バスク大)	サンプル作成, 実験の実施 データ解析 サンプル作成, 実験の実施 データ解析 サンプル作成, 実験の実施 データ解析 サンプル作成, 実験の実施	
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

本年度の共同利用研究計画

これまでにない水系の食品由来試料であるので、サンプルセルの作製および実際の測定実験、および解析手法の開発を行っていく。また、同時に水を含むような材料や親水性の材料(PLLA, PMMA とフッ素樹脂ブレンドなど)についても比較対象の実験を行う。

R 元 7 月～9 月 試料の作製方法の確立, 試料セルの準備

R 元 10 月～12 月 測定(1 回目), 佐藤教授と解析方法について議論, 実験手法の確立

R2 1 月～3 月 測定(2 回目), 澱粉と水の間に働く相互作用の評価方法の確立

これらの実験測定を通して、わらびもちの形成プロセスを分子論的に評価し、明らかにすることを旨とする。

7. 共同利用研究の成果

本共同利用研究を通して、THzラマンスペクトルの解析手法がある程度理解することができた。現在、詳細な解析を進めているところである。現在、X 線散乱や中性子散乱、顕微鏡、FT-IR 測定などの結果と比較しながら、比較的大きなアミロペクチンのネットワークの協同運動が測定可能ではないかということで、条件と THz の結果を比較しながら解析を進めている。一方、基礎知識習得のため、PMMA・フッ素樹脂ブレンドの測定を行っている。800cm⁻¹ 付近のバンドに着目すると、相分離が起こることにより、PMMA とフッ素樹脂由来のピークがセパレートして現れることがわかった。また、THz 領域である 200 cm⁻¹ 付近において、傾きの変化(ショルダーの変化)が見られた。非常に微小なサイズの相分離が起こっている領域であることから、相分離によって 200cm⁻¹ 付近のバンドが変化しているのではないかと考察している。他に、生分解性樹脂について解析を行った。特にほぼ同じ分子量の PLLA と PDLA それぞれについて着目し、アモルファスと結晶のバンドがどのように異なっているかを比較した。PLLA, PDLA の結晶では 200 cm⁻¹ 付近の二次微分の形状は似ていた。一方、アモルファスでは、結晶核生成速度が遅い(核の数が少ない) PLLA においては、200cm⁻¹ 付近のバンドが観測されなかった。これは、PDLA の場合何らかの分子の密度ゆらぎが存在しており、THzで確認できたのでは無いかと考察している。

以上の通り、これまでグループで全く扱えてこなかった Raman 分光, 特に THz分光について利用, 分析手法を確立することができた。今後は、こんにゃくや水を含んだ種々の植物由来の澱粉試料, PMMA などの樹脂, セルロースなどについても測定を進めたいと考えている。

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。)

○現在, わらびもち(澱粉+水)系については, 共同研究を行っている佐藤教授とデータ解析を進め, 高分子討論会(2020)や共同研究者(長崎)の修士論文, また, 学術論文にしたいと考えている。

○他の試料についても, 高分子学会やその他講演会で発表予定である。コロナの影響でしばらく延期が続いているが, まずは共同研究者の佐藤, 石澤の学会発表(高分子学会, 繊維学会など)で発表したいと考えている。

○共同研究として参加した Nicolas Maria のデータも現在まとめており, 論文執筆中である。

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。

現状は特にありません。

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

令和2年4月18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 東京大学・大学院総合文化研究科
職 名 准教授
研究代表者名 内田 さやか

下記のとおり令和元年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01015)

1. 共同利用研究 課題名	レドックス型イオン結晶細孔内に生成する発光性混合原子価銀クラスターの解析			
2. 共同利用研究 目的	時間分解単一分子顕微分光装置を用い、レドックス活性を有するイオン結晶の細孔内で、発光性の小核混合原子価銀クラスターが生成する過程を観測する。			
3. 共同利用研究 期間	令和元年7月1日 ～ 令和2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) 内田さやか	東京大学大学院総合文化研究科	准教授	研究全般のとりまとめ	
(分担研究者) 奥永友貴	東京大学大学院総合文化研究科	大学院生	物質合成、測定と解析	
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

レドックス活性を有する種々のイオン結晶(還元型)を濃度既定の硝酸銀水溶液に浸し、受入研究者が所有する時間分解単一分子顕微分光装置を用い、結晶の発光スペクトルを測定する。得られる発光スペクトルの極大波長から、生成する発光性の小核混合原子価銀クラスター(Ag_n^{m+})の核数(n)・価数(m)を決定する。次に、発光スペクトルの経時変化の速度論的解析により、 Ag_n^{m+} の生成機構を検討する。なお、ゼオライト細孔中で生成する Ag_n^{m+} について、その核数(n)・価数(m)と発光スペクトルの極大波長の関係(例えば核数の増加により red shift)がよく知られており、これらの既存の情報をもとに、スペクトルデータの解釈を行う。

7. 共同利用研究の成果

レドックス活性を有し還元状態にあるイオン結晶 $\text{Cs}_3\text{H}_4[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{etpy})_3]_3[\text{P}_2\text{W}^{\text{V}}_4\text{W}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [**I**]と $\text{K}_4[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{mepy})_3]_2[\text{SMo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [**II**]を濃度が規定された硝酸銀水溶液に浸すとイオン結晶から銀イオンへの電子移動により、小核混合原子価銀クラスター(Ag_n^{m+})が生成する。イオン結晶 **I**は孤立細孔を有し、**II**は連続細孔を有する。

粉末試料をカバーガラス上に散布し、405 nm の CW レーザーを用いて単一粒子発光スペクトル観測を行った。発光スペクトルの極大波長から、**I** には主に $[\text{Ag}_3]^+$ 、**II** には主に $[\text{Ag}_4]^{2+}$ が生成すると推定される。**I** の方が銀の核数が少ないのは、孤立細孔により物質拡散が抑制されているためと考えられる。今回得られた成果をもとに、今後は、細孔内における銀クラスター形成過程の実時間観測を行う予定である。

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。)

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。

本研究の代表者(内田)を代表とし受入研究者(立川)を分担とした競争的資金「基盤研究B、レドックス型イオン結晶格子を利用した金属クラスターの創成と機能開拓」(令和2~4年度 20H02750)が採択された。

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

令和 2年 4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 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

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01016)

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	令和元年7月 1 日 ～ 令和 2 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) 内野隆司	神戸大学大学院理学研究科	教授	実験計画立案, 測定, 結果のまとめ	
(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。

6. 共同利用研究計画

昨年度に引き続き、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) にて磁化測定を行う。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 の温度域で行う。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_{ir} , irreversible temperature) の磁場依存性を観察する。また、昨年度の実験から、上記超伝導体/半導体ナノコンポジットが、超伝導転移温度以下で、磁束量子の高密度化に由来すると考えられる常磁性磁化をしめすことを確認した。そこで、本研究では、磁化および不可逆温度の磁気応答をさらに詳しく観察することで、ジョセフソン渦糸の磁場応答特性、磁気構造を明らかにする。

7. 共同利用研究の成果

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は不明な点が多く、これまで殆ど研究が進んでいない。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。今回作製する試料では、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っているため、磁化の観測が容易である。本研究により、ジョセフソン結合領域の巨視的、微視的な磁気構造が明らかとなれば、まだ未知の点が多い弱結合界面の磁気構造に関する新しい知見が得られるばかりでなく、同界面に由来する新しい量子現象の発見にもつながると期待される。本研究の結果、超伝導体が常伝導相中にフラクタル的に分散した際に、非常に強いジョセフソンネットワークが形成されることが明らかとなった。

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。)

Takashi Uchino, Nanami Teramachi, Ryosuke Matsuzaki, Emi Tsushima, Shusuke Fujii, Yusuke Seto, Kazuyuki Takahashi, Takao Mori, Yutaka Adachi, Yukihito Nagashima, Yoshifumi Sakaguchi, Kazuki Ohishi, Akihiro Koda, Takahiro Sakurai, and Hitoshi Ohta
Proximity coupling of superconducting nanograins with fractal distributions
Phys. Rev. B **101** 035146 (2020).

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

令和 2 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 成蹊大学・理工学部物質生命理工学科
職 名 特別共同研究員
研 究 代 表 者 名 宗宮 穰

下記のとおり令和元年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01017)

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触媒反応の時間分解顕微分光観測			
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	令和元年7月1日 ～ 令和2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	成蹊大学理工学部物質生命理工学科	特別共同研究員	試料の合成、一部物性評価、 光触媒反応評価	
(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。

6. 共同利用研究計画

ナノ空間に閉じ込められた分子やイオンは、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。研究代表者はこれまで、メソポーラスシリカや層状シリケートといった粒子形態およびナノ空間を多様に設計可能な無機材料に、ルテニウム色素などを導入したハイブリッド材料の合成に取り組み、光触媒反応や基質吸着に伴う色素の会合反応を見出している。これらの機能は、固体中での色素の吸着状態および分布、反応機構、反応に伴う基質・生成物の拡散挙動と密接に関連していると考えられ、これら関連性の詳細に迫ることを目標とする。局所的かつ経時的な情報を、時間分解単一分子顕微分光装置を利用することで獲得し、反応サイトの空間分布や細孔内における分子拡散など、光触媒活性の支配因子を明らかにする。

7. 共同利用研究の成果

本研究では、ゲスト分子として $(\text{Ru}[\text{bpy}]_3)^{2+}$ 錯体(Ru 色素)をフェニルスルホン酸基(SPh 基)との静電的相互作用によってメソポーラスシリカ(MPS)に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 を生成し、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などに有用なOH ラジカル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・単一分子レベルで観測することで、触媒活性と拡散挙動の関連性を中心に検討した。まず、OH ラジカルを選択的に検出できる蛍光プローブであるAPFと用い、Ru-MPS粒子の光触媒活性を評価した。次に、FRAP法を用いてMPS内におけるRu 色素拡散を定量化し、光触媒活性との相関性を調べた。その結果、色素の拡散性が高い粒子ほど、光触媒活性が高くなることがわかった。また、超解像蛍光イメージングによる反応活性サイトのマッピングを行ったところ、反応生成物であるfluoresceinは粒子内部で生成していることが確認された。この結果は、粒子内で上記の反応のすべてが連続的に起こっていることを強く示唆している。今後は、得られた結果をまとめ、原著論文として発表する予定である。

また、 O_2 による励起状態Ru 色素の消光は、静的な消光が主反応であることも判明した。これは均一系での両者間の消光反応が動的消光であることとは異なり、MPSに吸着させることで反応挙動が変化した稀有な例である。この例も結果をまとめて、原著論文として発表する予定である。

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。)

2019 年光化学討論会(ポスター)(会場:名古屋大学 東山キャンパス, 発表日:2019.9.10)

T. Watase, M. Sohmiya, Y. Kobori, T. Tachikawa, Single-Particle Emission Observation of Ruthenium Dye-Adsorbed Mesoporous Silica

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

令和2年 5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 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

下記のとおり令和元年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01018)

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	本研究では、申請者が作製したテトラベンゾポルフィリン誘導体薄膜やフラーレン誘導体とのバルクヘテロ接合型薄膜試料を中心に、時間分解テラヘルツ分光法により電荷キャリアダイナミクスを追跡し、その生成や再結合過程の詳細を解明する。また、時間分解電子スピン共鳴法を用いて、界面電荷分離状態の構造解析を行い、電荷解離機構の解明を行う。		
3. 共同利用研究 期間	令和元年 7月 1日 ～ 令和2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) 松尾 恭平 Jeong Eunjeong	同上 同上	助教 D3	素子作製 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	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

本共同利用研究では、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薄膜試料や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、電荷キャリアダイナミクスの計測を行う。特に分子構造や結晶構造の違いが電荷キャリアの移動にどのような影響を及ぼすかについて明らかにする。また、テトラベンゾポルフィリン誘導体を用いたサブマイクロ秒領域の電荷キャリア移動度測定の結果と光ポンプ-テラヘルツプローブ分光法による電荷キャリアダイナミクスの測定結果と比較することにより、分子配列やモルフォロジーとの関係を明らかにすることを目指す。さらに、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ついて、界面電荷分離状態の構造解析を時間分解電子スピン共鳴法で行い、電荷分離機構の解明を行う。

7. 共同利用研究の成果

今年度はこれまでの測定で得られたアルキル基の長さが4の場合のジケトピロロピロール連結テトラベンゾポルフィリン(C4-DPP-BP)薄膜試料とフラーレン誘導体(PC₆₁BM)とのバルクヘテロ接合型(C4-DPP-BP: PC₆₁BM BHJ)薄膜試料の時間分解テラヘルツ分光信号の強度の比較を行った。直感的には光励起により C4-DPP-BP: PC₆₁BM BHJ 薄膜試料では光励起により、ドナー/アクセプター界面で電荷分離が促進されるため、信号強度の大きな増大が観測されるものと期待されるが、結果は予想に反し、同程度の大きさであった。テラヘルツ信号の複素伝導度スペクトルの結果と合わせると、テラヘルツ領域で観測される信号の由来は光励起により生成した励起子ではなく、ポーラロンであることがわかった。この信号は電荷キャリアの局所的な動きに対応し、長距離的な電荷輸送を反映するものではないため、光励起直後のドナー(C4-DPP-BP)のみの薄膜とC4-DPP-BP: PC₆₁BM BHJ薄膜試料において、時間分解信号強度に違いが現れないと解釈した。また、マイクロ秒以降の時間領域で得られた電荷キャリアの移動度の値と比べても数桁大きいことから、観測される時間領域において、電荷キャリアの動的な性質が全く異なるもの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。)

太田 薫「テラヘルツ光で観る有機薄膜太陽電池の電荷キャリアダイナミクス」開拓プロジェクト「階層縦断的アプローチによる革新的光エネルギー変換系の開拓」、第1回シンポジウム、神戸大学

山田容子「前駆体法による塗布型有機エレクトロニクスデバイスの構築」光エネルギー変換系における最近の進展 新規機能分子系の開発と先端的分光計測、理論計算科学の融合を目指して、神戸大学

Keisuke Tominaga, “Charge Carrier Dynamics in Diketopyrrolopyrrole-linked Tetrabenzoporphyrin Films Studied By Time-resolved Terahertz Spectroscopy”, 50th General Assembly & 47th IUPAC World Chemistry Congress, Paris, France

Kaoru Ohta, “Charge Carrier Dynamics in Diketopyrrolopyrrole-Linked Tetrabenzoporphyrin Based Bulk Heterojunction Thin Films Probed by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy”, DOST-JSPS Collaborators’ Meeting and Workshop, Los Baños, Philippine

Keisuke Tominaga, “Charge Carrier Dynamics in Diketopyrrolopyrrole-linked Tetrabenzoporphyrin Films Studied by Time-resolved Terahertz Spectroscopy”, 15th DAE-BRNS Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2020) 2020, Mumbai, India

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

令和 2 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 徳島文理大学・理工学部
職 名 教授
研究代表者名 國本 崇

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R01019)

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	令和 1 年 4 月 1 日 ～ 令和 2 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: R01019)

6. 共同利用研究計画

H29 および H30 年度に、Eu および Mn を共添加した蛍光材料の強磁場 ESR を 260K および 4.2K で 390GHz までの範囲で行った結果、交換相互作用で平均化されたスペクトルを観測した。また温度によるスペクトル形状の変化を調べ、低温で顕著なスペクトル形状の変化を見いだしたが、SQUID 磁束計による磁化率温度変化測定からは、磁気転移がないことを確認した。H30 年度に一つの試料においてマージされた吸収が分裂すると思われる振る舞いを周波数変化から見出したため、この試料においてさらに高周波領域のスペクトルを得るために、強磁場を出せるマグネットを用いてテラヘルツ領域でのスペクトル取得を目指す。また未測定のための試料についても同様のスペクトルが得られるかどうか検討する。

7. 共同利用研究の成果

後進行波管(>400GHz)を用いて、55T マグネットにより未達の周波数領域のスペクトル測定を行う予定にしていたが、光学系の立ち上げが間に合わなかったため、前年度には測定を行えていなかった試料 4 種について前年度と同様のスペクトル測定を行った。

実験の対象とした Eu,Mn 共付活ケイ酸塩蛍光体 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{:Eu,Mn}$ について、Eu/Mn 量を、mol%で 2/5, 5/5 とした試料および、Eu, Mn 単独ドープの参照試料(Eu/Mn=2/0, 0/5)を用いて、パルス強磁場 ESR 測定を、Gunn 発振器(180~260GHz)と後進行波管(280~400GHz)を光源に用い行った。試料は粉末で重量は 11mg、測定温度は 4.2K である。

Eu 単独ドープ試料および Mn 単独ドープ試料では、リガンドの異方性を反映した Eu^{2+} および Mn^{2+} の粉末パターン様のスペクトルが観測された。Eu は全幅で 2T 弱で周波数を変えてもほぼ一定、Mn は 0.9T 前後で周波数を変えてもほぼ一定であった。

Eu/Mn 共添加試料の 260K で測定したスペクトルは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により、 Eu^{2+} および Mn^{2+} の吸収がマージした一本のローレンツ型の幅広い吸収であったものが、低温(4.2K)で、肩が明確になり粉末パターン様のスペクトルに全て変化した。この周波数依存性を調べると、Eu/Mn=5/5 の試料では、昨年度測定した 5/11 試料と同様に高周波数でのスペクトルの台形化がわずかに起こっており、Eu と Mn の吸収がそれぞれ高磁場で分裂していると考えられる。一方 2/5 試料ではスペクトルの台形化がほとんど進んでおらず、Eu および Mn の添加濃度とその相対比に依存してイオン間の交換相互作用の大きさが異なっていることが示唆される。

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。)

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。

現在なし

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

令和 2年 6月 6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 大学院 ・ 工学研究科
職 名 教授
研究代表者名 澤 博

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R01020)

1. 共同利用研究 課題名	電気トロイダルモーメントを有する遷移金属化合物のテラヘルツ強磁場 ESR 測定			
2. 共同利用研究 目的	振動外場に巨大応答が予想される電気トロイダルモーメントのテラヘルツ強磁場 ESR 測定を行い、周波数依存や圧力依存を測定し外場応答を観測する。			
3. 共同利用研究 期間	令和 元年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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) 澤 博	工学研究科	教授	実験を行う	
(分担研究者) 鬼頭 俊介	工学研究科	大学院生	実験を行う	
萬條 太駿	工学研究科	大学院生	実験を行う	
張 力東	工学研究科	大学院生	実験を行う	
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ン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: R01020)

6. 共同利用研究計画

神戸大学分子フォトンサイエンス研究センターの大久保 晋 准教授の協力の元、電気トロイダルモーメントを有する物質 TiSe_2 と Ta_2NiSe_5 のテラヘルツ強磁場 ESR 測定を行う。実際の実験は神戸大の大久保准教授らの指示のもとで行う。ESR 測定に使用する単結晶試料はすでに合成済みであるだけでなく、Cu インターカレーションによるキャリアドーピングにも成功しているため、多くのパラメータを変化させることができる。

ESR 測定には X 線回折によって結晶方位を決定した単結晶試料を用いる。周波数については未知数なので、周波数をスキャンすることで応答を見ることから始める。また、 TiSe_2 と Ta_2NiSe_5 は電気トロイダルモーメントの配列が、前者は反強的、後者は強的という違いがあるため、これらについての対比も極めて興味深い。

7. 共同利用研究の成果

共同研究の実験を始めるにあたり、本年度は試料の物性に関する打合せと分子フォトンサイエンス研究センターが有する装置でターゲットとする測定について詰めた。特に磁場、温度、周波数範囲について検討をおこなうための打合せを複数回設けた。

また、本課題に先行して、 YTiO_3 に関する詳細な角度依存性の測定を行い、ESR の温度、角度の精度などの技術知見を得た。

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。)

齋藤 佑、大久保晋、鬼頭俊介、有馬孝尚、田口康次郎、澤 博、太田 仁、”ペロブスカイト化合物 YTiO_3 の X-バンド ESR 測定: Ti-3d1 軌道とその方向依存性”、第58回電子スピンサイエンス学会年会(2019年11月7日 川崎市) 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。

名古屋大学大学院 工学研究科 鬼頭 俊介 氏: 工学博士を取得

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

令和 2 年 6 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 近畿大学理工学部
職 名 准教授
研究代表者名 森澤 勇介

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01021)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツラマン分光法と遠紫外分光法によるポリマー物性と構造の関連の研究				
2. 共同利用研究 目的	遠紫外分光法によりポリマー分子の電子遷が濃度や添加物の有無によって電子状態がどのように変化するかを観測する。これに対し振動遷移を測定することで分子中の構造を明らかにし、電子状態に影響を与えている相互作用を明らかにする。				
3. 共同利用研究 期間	令和 元年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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		
(分担研究者) 佐藤 春実 上野 那美 竹腰 真聡	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 近畿大学理工学部		教授 D3 B4		サンプル・測定系の作製 分光測定(濃度・温度依存性) 分光測定(水溶液の測定)
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	神戸大学 人間発達環境学研究科		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

遠紫外領域の吸収バンドの帰属には主に量子化学計算が用いられる。このとき計算のモデルが実際の測定状態を正確に再現していることが必要であることから、振動分光を用いてこれを決定する。使用予定の装置を用いることでラマンスペクトルに関して THz 領域までカバーできるため、官能基の分析のみならず分子の高次構造を含めて明らかにすることができる。ポリマーにおいて溶解した電解質の相互作用について構造変化を含めながら遠紫外スペクトルにおける実測と計算との比較から分子の電子状態を理解する。これらの変化において相互作用の変化が与える影響を振動分光から理解する。

10 月までに ポリエチレングリコールとアルカリ金属塩の混合材料におけるテラヘルツラマン分光測定濃度依存性(PEG/M⁺ (モル比相当)/0.5 - 50)および温度依存性(25℃ - 100℃)を測定。

12 月まで 水やエーテル分子(3 種類)といった低分子量試料とアルカリ金属塩の混合材料(Li⁺: 6 種類)におけるテラヘルツラマン分光測定濃度依存性(エーテル/M⁺ (モル比相当)/0.5 - 50, 水は飽和水溶液をもとに 10 サンプル)を測定。また、アニオン分子を混合したときの効果についても測定を行う。

これらの測定に対応する電子状態は近畿大学において随時測定、解析を行う。

7. 共同利用研究の成果

アルカリ金属と PEG 並びにその小分子からなるアルカリ金属錯体について濃度や分子種の違いについての低波数ラマン測定を行った。LiTFSI を塩としたときにマーカーバンドである 730-760 cm⁻¹ 付近のバンドについて Li 塩が非常に高濃度な状態では低濃度状態と比べ大きく高波数シフトすること、また、錯体形成の Keyband である 860cm⁻¹ 付近のバンドの強度が Li 塩非常に高濃度な時以外は Li 塩濃度が増加するにつれて上昇することなどを明らかにした。

これらのラマン測定による変化は電子遷移測定における同様の摂動を与えた実験についての解釈を明らかにし、サポートするのに用いることができると明らかになった。

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。)

研究論文発表

- 1 N. Ueno, T. Wakabayashi, H. Sato, Y. Morisawa, "Changes in the Electronic Transitions of Poly-Ethylene Glycol upon the Formation of a Coordinate Bond with Li⁺, Studied by ATR Far-Ultraviolet Spectroscopy", *J. Phys. Chem. A*, 2019, 123 (50), 10746-10756.

国際学会【口頭発表 査読あり】

1. ON. Ueno, T. Wakabayashi, H. Sato, Y. Morisawa, 'Changes in electronic states of PEG by forming alkali metal complex', SPIE, San Diego, America, Aug 2019
ON. Ueno, T. Wakabayashi, H. Sato, Y. Morisawa, 'Correlation between electronic transitions and vibrational transitions of alkali metal complex from alkali metal salt and PEG', ICAVS, Auckland, New Zealand, Jul 2019

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

Nami Ueno, "Using spectroscopic measurements and quantum chemical calculation for study of electronic states of alkali metal complexes and its application", Graduate school of Kindai University, Science and Engineering, 2020, 3

受賞

上野那美 第13回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー ぶんせき秘帖その13 ポスター賞
「FUV 領域におけるアルカリ金属錯体の錯形成に伴う電子状態の変化」

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

令和 年 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 九州大学・工学研究院
職 名 助教
研究代表者名 稲垣 祐次

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01022)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツESR分光を用いた三角スピニングにおけるカイラル揺らぎの検証		
2. 共同利用研究 目的	テラヘルツESR分光により $s=1/2$ 三角スピニングで期待されるスピンカイラリティに起因する揺らぎの観測を目指す。		
3. 共同利用研究 期間	令和30年 4月 1日 ~ 令和31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	九州大学・工学研究院	助教	研究総括
(分担研究者) 志賀 雅恒 Si Wen	九州大学工学府 九州大学工学府	博士3年 修士2年	実験補助、データ解析 実験補助、データ解析
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 教授 大久保晋 准教授

※ 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

本研究テーマを前年度から継続で実施している。前年度の共同利用では、正三角スピニング反強磁性体のモデル物質である $\text{KBa}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{28}$ の単結晶試料を用いて、低温領域における磁場依存性の測定を実施し、DM相互作用が起源と考えられるゼロ磁場ギャップと異方性に関する貴重な情報を得ることが出来た。これを受け、本年度は詳細な温度依存性の測定を計画した。これにより通常の温度揺らぎに加えて期待されるカイラル揺らぎがどう結果に反映されるか見極めることを目的とした。

7. 共同利用研究の成果

上述した計画では、詳細な温度依存性の測定を計画していたが、前年度の結果の詳細な解析と、成果公表に向けた検討を重ねた結果、磁場依存性をまずは確定すべきとの認識に至った。微小単結晶を10個程度並べて測定を実施した前回の結果では、特に重要な低周波数領域での S/N が厳しく、DM 相互作用によるゼロ磁場ギャップと異方的な磁場依存性の定量的評価に少し曖昧さが残っていた。大型単結晶の育成も平行して試行しているが、現時点では成功していない為、今回、十分な量の粉末試料を用いて測定を実施した。これにより微小単結晶試料の結果を補間する貴重なデータが得られ、より高精度に定量的な議論が可能となった。

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。)

本研究で得られた結果は、29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29)で公表を予定していたが、2022年に開催が延期された為、独立した学術論文として成果公表すべく準備を進めている。

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

令和 2 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 東邦大学・薬学部
職 名 准教授
研究代表者名 岩田 達也

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01023)

1. 共同利用研究 課題名	光誘起酸化還元反応を触媒する新規フラビン結合タンパク質の開発				
2. 共同利用研究 目的	フラビン結合光センサータンパク質であるLOVドメインは、その一残基の変位により、「光吸収により外部の電子供与体から電子を受容して安定な還元状態を形成」し、「その電子を外部の電子受容体に渡す」という光合成電子移動反応を模倣する機能を持つ可能性が示唆された。LOVドメインを鋳型とした変位タンパク質は光誘起電子移動反応を示すが、昨年度に本助成による研究をおこなった結果、分単位の光照射で観測されたLOV変異体の還元反応がナノ秒レーザーによる励起では観測されなかった。本研究ではLOV変異体での光誘起電子移動反応機構の解明を目指す。				
3. 共同利用研究 期間	令和元年 7月 1日 ～ 令和 2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) 岩田 達也	東邦大学薬学部		准教授		研究全般の遂行
(分担研究者)					
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	分子フォトサイエンス 研究センター		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

昨年度の研究で、LOV 変異体に対する分単位の照射とナノ秒レーザー照射による光反応で同一の反応が観測されなかったことから、連続光照射で何が起きているかを明らかにする。一光子反応により生成した中間体(或いは長寿命励起状態)への二光子目の反応により電子移動反応が起こっている可能性もあり、様々な可能性を検討しつつ過渡吸収測定で LOV 変異体の光還元反応が検出される条件を見出す。その上で、LOV に結合したフラビンがどの酸化還元状態で電子受容体に電子を供与しているかを明らかにする。

検出された電荷分離状態の中間体に対して、高周波電子スピン共鳴装置(W バンド EPR)を用いて立体構造の高精度解析を行う。将来的には、W バンド EPR 法を利用した高精度立体構造解析に結びつける。

7. 共同利用研究の成果

LOV 変異体の光誘起電子移動反応のうち、外部電子供与体から LOV の発色団であるフラビンモノヌクレオチド(FMN)への電子移動反応に焦点を絞って解析を行うこととした。

フェロシアン化カリウムを還元剤として、LOV 変異体は分単位の連続光照射により発色団フラビンモノヌクレオチド(FMN)が酸化型からセミキノン型に還元される。フェロシアン化カリウムの非存在下ではこのセミキノン型の蓄積は起こらず、還元剤からの電子移動反応が起こっていることが分かる。一方、ナノ秒レーザー照射による光反応ではマイクロ秒で FMN の励起三重項状態が観測され、その生成量及び寿命はフェロシアン化カリウムの有無にかかわらず(計測時間範囲では)変わらなかった。FMN の還元が励起三重項状態を経由して行われているとすると、励起三重項状態の生成量や寿命に変化が起こることが予想されたが、電子移動反応を示唆する結果は得られなかったことを意味する。

レーザー光による反応では一光子反応である一方、連続光照射条件では一光子目の反応により生成した何らかの中間状態への二光子目の反応により電子移動反応が起こっている可能性を検討した。また、励起三重項状態から還元に進む反応効率が低いため、マイクロ秒の反応が還元剤の有無で見かけ上変化がなかった可能性も考えられる。反応速度論に基づいて反応モデルを構築し、実測を再現するように計算されるパラメータが妥当かどうかによってモデルの正しさを検証することとした。これの実現のため、スクリーキャップ付セルに対する均一な照射を行える、かつ、照射光量を適切に見積もることができる系の構築を完了し、様々な条件で測定が可能となった。まだ反応速度等のパラメータを見積もるには至っていないが、今後、反応速度論的モデル妥当性を検証していきたい。

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。)

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

令和2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 徳島大学 大学院 社会産業理工学研究部
職 名 教授
研究代表者名 古部昭広

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01024)

1. 共同利用研究 課題名	金ナノ構造修飾半導体光触媒における光誘起電子移動と電荷トラップ機構の検討			
2. 共同利用研究 目的	神戸大学の時間分解テラヘルツ分光システムにより金ナノ構造修飾半導体光触媒薄膜資料における光誘起電荷生成・緩和過程の解明を行う。			
3. 共同利用研究 期間	令和元年7月1日 ～ 令和2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) 古部 昭広	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部	教授	研究の実施と取りまとめ	
(分担研究者) 柳谷 伸一郎 日口 聖規 真木 祐太郎	 46 22 22	 男 男 男	 徳島大学・大学院社会産業理工学研究部 徳島大学・大学院先端技術科学教育部光システム工学コース 徳島大学・大学院先端技術科学教育部光システム工学コース	
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

石英基板上に作製する金ナノ構造修飾半導体光触媒薄膜を神戸大学に持ち込み光ポンプ-テラヘルツプローブ分光装置で、可視光あるいは近赤外光ポンプ後に生成する伝導電子のテラヘルツ応答を評価する。

サンプル数は5～10程度、実験回数は3回の予定である。

サンプルは、基板上に、金ナノ粒子配列体、酸化チタン薄膜、金蒸着膜を順次積層した構造であり、可視から近赤外波長領域に広帯域吸収帯を示すことが特徴である。酸化チタンの膜厚に依存した光電変換特性を示すことがこれまでの徳島大での実験で示されており、その詳細な機構解明を検討する予定である。

7. 共同利用研究の成果

金ナノ構造修飾半導体光触媒はこれまで困難であった近赤外波長領域の光エネルギーを電気エネルギーや化学エネルギーに変換する機能を発揮することが期待されている。既に半導体光触媒中に伝導電子が生成することが確かめられているが、電子の移動距離、移動度、トラッピング時間、再結合機構などはまだよく分かっておらず、材料設計の指針が未知であり光触媒としての性能は低いままである。本研究で新たな知見を得ることにより、光触媒特性を向上させる手がかりが得られると期待した。

実際に2日間の実験で8個の試料に対して、定常スペクトル測定および時間分解測定をおこなった。0.5～7 THz のスペクトル領域で光触媒半導体材料の膜厚に依存したスペクトルが得られた。時間分解測定では信号値が小さい試料が多く系統的なデータ取得ができなかったが、ある程度の信号強度を与える試料があることが分かったので、今後その作製条件の改良や測定条件の変更で有意なデータを得ることができると考えている。

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。)

現状では、該当無し。

今後、共同研究が進められれば、成果発表を目指したい。

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

令和2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 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

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01025)

1. 共同利用研究 課題名	三次元的フラストレートを持つ希土類化合物の磁性研究			
2. 共同利用研究 目的	希土類 R のサイトが正八面体をなす $R_6Pd_{13}X_4$ ($X = Zn, Cd$)と $R_6Mg_{23}Z$ ($Z = C, Si, Ge$)の磁化を、SQUID 磁束計を用いて測定し、三次元的なフラストレートが磁性に及ぼす効果を明らかにする。さらに、 $R_6Pd_{13}X_4$ の SQUID-THz-ESR を行い、磁性を定量的に評価するために必須である R の結晶場準位を見積もる。			
3. 共同利用研究 期間	令和元年7月1日 ～ 令和2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 渋谷僚太 大政和之	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 修士二年 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	
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

昨年度に注目した $R_6Pd_{13}X_4$ ($R =$ 希土類, $X = Zn, Cd$)に加えて、 $R_6Mg_{23}Z$ ($Z = C, Si, Ge$)という新しい立方晶希土類化合物系に対し、SQUID 磁束計を用いた磁化測定による磁気的性質の解明を行う。さらに、1 THz の光のエネルギーが約 48 K と、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)と同程度であることに着目し、これらの SQUID-THz-ESR を行って、磁性を定量的に解析するために必須である R の結晶場準位の見積りを行う。

$R_6Pd_{13}X_4$ と $R_6Mg_{23}Z$ の R 原子は正八面体を組んでいる。そのため、三次元的なフラストレートに起因する物性発現が期待され、実際に $Ce_6Pd_{13}Zn_4$ ではフラストレートによる特異な反強磁性秩序を見出している。本研究では、種々の R, X, Z を持つ化合物の磁化測定を行って、フラストレートに由来する物性を探る。続いて SQUID-THz-ESR 行い、結晶場準位に対応する光共鳴を調べる。そして、見積もられた結晶場準位から磁化を計算し、SQUID 磁束計による磁化測定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

$Pr_6Mg_{23}Ge$ と $Nd_6Mg_{23}Ge$ の SQUID 磁束計による磁化測定を行い、電気抵抗率等の他の物理量の測定結果と合わせてその物性を考察した。その結果、 $Pr_6Mg_{23}Ge$ が 7 K と 4 K で反強磁性転移を示し、 $Pr_6Mg_{23}Ge$ が 13 K で反強磁性転移を示すことが分かった。いずれの化合物も、常磁性キュリー温度と同程度の反強磁性転移温度を持つことから、フラストレーションによる転移温度の抑制が顕著ではないと言える。

幾何学的フラストレーションが物性に寄与する新物質の探索と、SQUID 磁束計による磁化測定も行った結果、新しい立方晶化合物 $CeMgZn_2$ が 5.4 K と 3.1 K を磁気転移温度とする反強磁性体であることが分かった。フラストレーションの寄与によって二つ温度で反強磁性転移を示している可能性があるため、次年度以降にさらに詳細な物性測定を行う。

フラストレーション以外の観点からも新物質探索を推進し、その基礎物性を SQUID 磁束計による磁化測定と、電気抵抗率等の測定結果と合わせて考察した。その結果、直方晶の新物質 $CeNiAl_2$ と $CePtAl_2$ が、それぞれ 9.7 K と 2.6 K で強磁性転移を示すことが分かった。また、直方晶の新物質 $Ce_4Pt_9Al_{13}$ も、1 K で強磁性転移を示すことが分かった。強磁性を示す Ce 化合物は、強磁性臨界現象との関係から注目されているため、次年度以降にさらに詳細な物性測定を行う。

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。)

学会発表

(1) 「新しい立方晶化合物 $Ce_6Mg_{23}Z$ ($Z = C, Si, Ge$) の多結晶作製及び基礎物性測定」

渋谷僚太、松岡英一、菅原仁、櫻井敬博、太田仁

日本物理学会 2019 年秋季大会 (2019 年 9 月 12 日 岐阜大学)

(2) 「希土類の正八面体副格子を持つ $R_6Pd_{13}X_4$ ($R =$ 希土類, $X = Zn, Cd$) の磁性」

松岡英一、岩切泰和、大島章弘、菅原仁、櫻井敬博、太田仁

日本物理学会 2019 年秋季大会 (2019 年 9 月 12 日 岐阜大学)

論文発表

(1) E. Matsuoka, S. Ito, H. Sugawara, T. Sakurai, H. Ohta, “Magnetic and Transport Properties of a New Kondo-Lattice Compound $Ce_3NbRh_4Ge_4$ ”, JPS Conf. Proc. **29** (2020) 014002.

(2) R. Shibuya, E. Matsuoka, H. Sugawara, T. Sakurai, H. Ohta, “Magnetic, Transport, and Thermal Properties of New Cubic Compounds $Ce_6Mg_{23}Z$ ($Z = C, Si, Ge$)”, JPS Conf. Proc. **30** (2020) 011109.

(3) E. Matsuoka, Y. Iwakiri, A. Oshima, H. Sugawara, T. Sakurai, H. Ohta, “Magnetic and Transport Properties of New Cubic compounds $Ce_6Pd_{13}Cd_4$ and $R_6Pd_{13}Zn_4$ ($R = Pr, Nd$) with the Octahedral Rare-Earth Sublattices”, JPS Conf. Proc. **30** (2020) 011110.

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。

競走的資金

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）基盤研究(C)

「フラストレーションを有する f 電子系における非従来型異常ホール効果の系統的検証」

助成期間：2020 年 4 月～2023 年 3 月

助成金額：4,290,000 円

研究代表者：松岡英一

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

令和2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 大阪市立大学
職 名 講師
研究代表者名 菜嶋 茂喜

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01026)

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	令和 元年 7月 1日 ～ 令和 2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	大阪市立大学大学院 工学研究科		講師		研究総括
(分担研究者) 青石 宗一郎 植村 祥伍 太田 一輝 藤原 爽太郎 岡田 大河 日野 優太 姫野 拓真	大阪市立大学大学院 工学 研究科(以下, 6名同様)		修士2年 修士2年 修士2年 修士2年 修士1年 修士1年 修士1年		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(THz)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 THz 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、試料フォ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) などプロトタイプを作製し、当研究室の FDTD 電磁界計算や THz 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

①. 新導入された光硬化性樹脂の THz 波領域における透過特性の調査

神戸大学分子フォトサイエンス研究センターにある 3D プリンター (Form2) で新たに使用されることになった樹脂 (Rigid White から Rigid Black へ変更) の THz 波領域における透過特性を、大阪市立大学の THz 時間領域分光システムで測定し評価した。Rigid Black で厚さ 2 mm の板材を準備して測定した結果、1 THz における吸収係数は約 20 cm^{-1} (侵入長は約 0.5 mm) であった。また、0.25 THz 付近の低周波数領域での吸収係数は 2 cm^{-1} と (侵入長は約 5 mm) 比較的小さく、LPF のような透過特性であることが確認された。これらの透過特性は、昨年度まで使用していた Rigid White とほぼ同じ傾向ではあるが、Rigid Black の方がやや透明性が高いことが判明した。

②. THz 波領域で遮蔽性の高い光硬化性樹脂用の導電性塗料の調査

3D プリンターのメーカーが提供する塗料や市販品の導電性スプレー (数種)、合わせて 4 種類の塗料を光硬化性樹脂に塗布し、密着性の良い試料に対して THz 波領域の透過・反射特性を調査した。結果、市販品の導電性スプレーの 1 種類に、金属的な応答 (THz 波領域で高い反射特性) を示していることが判明し、3D プリンターを用いた反射型の光学素子 (ミラーなど) や金属的に模した構造体 (金属メッシュやワイヤーグリッドなど) の作製に大きく前進した。

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。)

菜嶋 茂喜, "テラヘルツ準光学素子の作製", 第 28 回(2019 年度) 日本赤外線学会研究発表会, (2019 年 11 月, 福井大). (単名での口頭発表. 発表の後半に最近の取り組みとして, 3D プリンターを用いた話を紹介した.)

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

令和 2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 静岡大学・学術院理学領域
職 名 教授
研究代表者名 松本正茂

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R01027)

1. 共同利用研究 課題名	多重極限テラヘルツESRによるCsFeCl ₃ の圧力誘起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 CsFeCl ₃ の強磁場・高圧下における多様な磁気励起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	令和 元年 7月 1日 ～ 令和 2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) 松本 正茂	静岡大学 学術院理学領域	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。

6. 共同利用研究計画

古くより研究されていた三角格子反強磁性体 CsFeCl_3 の磁気励起について、秩序化した磁気モーメントの縦揺らぎ (Higgs amplitude モード) と横揺らぎ (Nambu-Goldstone モード) が混成した珍しい励起モードが中性子実験で観測され、最近報告された。この新規な磁気励起の観測に向けて、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、磁場一周波数領域、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、新規な励起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

圧力を精密に制御しつつ、磁場を加えて磁場中の磁気励起エネルギーを光の共鳴吸収により測定した実験結果について、実験グループと共同で解析をおこなった。その結果、低温における磁場一周波数プロットの実験結果を再現でき、相互作用パラメータの圧力変化を見積もることに成功した。

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。)

日本物理学会 2020年3月(名古屋大学)

CsFeCl_3 の圧力誘起磁気相の ESR による研究 II

大久保晋, 鈴木哲平, 齋藤佑, 原茂生, 櫻井敬博, 太田仁, 松本正茂, 栗田伸之, 田中秀数

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

令和 年 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

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R01028)

1. 共同利用研究 課題名		異方的ダイマー磁性体 $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のテラヘルツ ESR による研究							
2. 共同利用研究 目的		$\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は異方的な Co^{2+} イオンがダイマーを形成する磁性体である。ダイマー間相互作用により生じる磁気秩序相の特性をテラヘルツ ESR を用いて明らかにする事を目的とする。							
3. 共同利用研究 期間		令和 1年 7月 1日 ~ 令和2 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		研究総括			
(分担研究者) 藤井 裕 光藤誠太郎 石川 裕也 浅野 貴行 西首 時夫 大見謝 恒宇 笈田 智輝 堂野 壱暉 林 哉汰		同大遠赤外領域開発研究センター 同大遠赤外領域開発研究センター 同大遠赤外領域開発研究センター 同大学術研究院工学系部門物理工学講座 同大工学研究科物理工学専攻 同大工学研究科物理工学専攻 同大工学研究科物理工学専攻 同大工学研究科物理工学専攻 同大工学研究科物理工学専攻		准教授 教授 助教 准教授 M1 M2 M1 M2 M1		実験解析 実験解析 実験 実験解析 実験補助 実験補助 実験補助 実験補助 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: R01028)

6. 共同利用研究計画

CoSeO₃・2H₂O は異方的な Co²⁺イオンがダイマーを形成する磁性体であり、磁気異方性が量子スピン特性に与える効果を調べるためのモデル化合物として適当である。最近、ダイマー間相互作用と磁気異方性、スピンプラストレーション効果との相乗効果のために、磁気秩序相において、磁場、温度変化に対して多彩な相転移が現れる事を見いだした。本研究では、磁気異方性を決定する上で重要な情報を与えるテラヘルツ ESR 分光法を用いて磁気異方性を決定するとともに、磁気相のダイナミクスを明らかにする。

7. 共同利用研究の成果

CoSeO₃・2H₂O の単結晶試料(神戸大学)および多結晶試料(福井大学)を用いて磁氣的測定を行った。神戸大学においてカンチレバー型磁化測定装置をもちいて、単結晶試料の磁化の温度、磁場依存性を測定した。電子スピン共鳴スペクトルの信号強度、共鳴磁場、吸収強度を 1.8K から室温までの温度範囲で測定し、常磁性相及び磁場誘起各秩序相での周波数-磁場ダイアグラムを作成して秩序相の性質をあきらかにした。

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。)

菊池彦光, 加藤捷豊, 藤井裕, 松尾晶, 金道浩一「スピンドイマー系化合物 CoSeO₃・2H₂O における磁場誘起相転移」、日本物理学会第 74 回年次大会(2019 年、九州大学伊都キャンパス, 2019 年 3 月 14 日～17 日)、14pS-PS-66.

船越風太, 齋藤佑, 原茂生, 櫻井敬博, 大久保晋, 太田仁, 藤井裕, 加藤捷豊, 菊池彦光「ダイマー系化合物 CoSeO₃・2H₂O の高周波 ESR 測定」、日本物理学会 2019 年秋季大会(2019 年、岐阜大学柳戸キャンパス, 2019 年 9 月 10 日～13 日)、12aD11-2.

船越 風太, 「スピンドイマー系化合物 CoSeO₃・2H₂O の強磁場 ESR 測定」, 物性研短期研究会/強磁場科学研究会(強磁場コラボラトリーによる強磁場科学の新展開 -光科学との融合も視野にいれて-), 2019 年 12/3-5, P7.

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。

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

令和 2 年 7 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 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

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01029)

1. 共同利用研究 課題名	鉛-3d 遷移金属ペロブスカイト化合物の系統的な価数変化の ESR 研究			
2. 共同利用研究 目的	鉛-3d 遷移金属ペロブスカイト化合物中の、遷移金属元素の系統的な価数変化を ESR で明らかにする			
3. 共同利用研究 期間	令和 1 年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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) 東 正樹	科学技術創成研究院	教授	研究統括	
(分担研究者) 松野夏奈	物質理工学院	修士1年	試料作成	
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

鉛-3d 遷移金属ペロブスカイト化合物中の、遷移金属元素の系統的な価数変化を ESR で明らかにすると共に、軌道の占有状態を検討する。

PbCrO_3 は $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.4}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ の電荷分布を持つ事が硬 X 線光電子分光 (HAXPES) の測定からわかっている。Cr を V^{4+} で置換していくと、 $\text{PbCr}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_3$ では $\text{Pb}^{2+}(\text{Cr},\text{V})^{4+}\text{O}_3$ となり、Cr が 3 価から 4 価へと変化する。この様子を ESR 測定で観察することを目的とする。同様に、 PbMnO_3 、 PbFeO_3 の電荷分布を明らかにする。

7. 共同利用研究の成果

Cr^{3+} であると考えられる $\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_3$ と、 Cr^{4+} であると考えられる $\text{PbCr}_{0.35}\text{V}_{0.65}\text{O}_3$ の ESR 測定を行った。詳細は現在解析中である。 PbFeO_3 については、HAXPES とメスバウアー分光から、 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ の電荷分布である事が示唆された。さらに中性子回折で、 Pb^{2+} と Pb^{4+} が、これまでに報告された岩塩型と柱状の中間の電荷秩序を持つ、新しい結晶構造(空間群 $Cmcm$ 、単位格子は $2a_p \times 6b_p \times 2c_p$)を持つ事が明らかとなった。 PbMnO_3 については ESR 測定の結果、170K 以下で内部磁場の発達が観測され、磁気転移の存在が示唆された。

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。)

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

令和 2年 4月13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

下記のとおり令和 1年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01030)

1. 共同利用研究 課題名	複合機能性スピנקロスオーバー錯体のテラヘルツ 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נקロスオーバー錯体の中心金属の d スピンと π ラジカル由来の π スピンの磁気異方性やスピン間相互作用を明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	令和 元年 7月 1日 ~ 令和 2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	神戸大学大学院理学研究科	修士 2 年	測定実験	
宮脇 敦大	神戸大学大学院理学研究科	修士 2 年	測定実験	
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。

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נקロ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。測定のための光照射条件の検討を行うため、光照射前後の結晶構造解析と振動分光を行う。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フォ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 1.8 K 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

ハロゲン結合相互作用を導入したスピנקロスオーバーカチオンとニッケルジチオレン π ラジカルアニオンからなる複合機能性錯体におけるスピנקロスオーバー転移とスピナー重項転移の協同的磁気転移を研究代表者はこれまでに報告した。この錯体の光誘起スピン転移では、励起波長により異なる光誘起準安定状態が存在することが磁化測定から示唆されている。複数の光誘起準安定状態のスピン状態を明らかにするため、X バンド ESR とテラヘルツ強磁場 ESR 温度依存性の温度依存性の測定が重要である。今年度は、光誘起準安定状態の構造を明らかにするため、光照射後の結晶構造解析と振動分光を検討した。光照射後の結晶構造解析では光誘起準安定状態は部分的に生じていることを示唆する結果が得られ、より薄い単結晶が必要であることが明らかとなった。結晶作成条件を検討し、磁化測定から十分薄い単結晶サンプルの作製に成功した。今後、計画にある検討を進めていく予定である。また、テラヘルツ ESR 測定に最適なサンプルを探索するために、様々なスピנקロスオーバー錯体の多結晶や薄膜の磁化の温度変化を SQUID 磁束計を用いて測定した。

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。)

- (1) スピנקロスオーバー(SCO)によって誘起される鉄(II)錯体の構造転移, 東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁, 日本化学会第 100 春季年会 2020 年 3 月
- (2) アゾビスフェノレート鉄(III)錯体のスピン転移が誘起する結合異性現象, 宮脇 敦大, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁, 日本化学会第 100 春季年会 2020 年 3 月
- (3) アゾビスフェノレート誘導体を有する遷移金属錯体の構造と酸化還元特性, 宮脇 敦大, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁, 日本化学会第 100 春季年会 2020 年 3 月
- (4) アゾ配位子を有する鉄(III)錯体のスピン転移誘起結合異性, 宮脇 敦大, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁, 第 28 回有機結晶シンポジウム 2019 年 11 月 9 日
- (5) 鉄(II)スピנקロスオーバー錯体における対アニオンのサイズ形状効果, 東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁, 錯体化学会第 69 回討論会 2019 年 9 月 21 日
- (6) ヘテロレプティック鉄(III)錯体のスピנקロスオーバー転移と配位子の結合異性, 宮脇 敦大, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁, 錯体化学会第 69 回討論会 2019 年 9 月 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。

東 亮介

第 10 回サイエンスフロンティア研究発表会 優秀発表賞

「アニオンのサイズ形状による鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の磁気挙動の変化」

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

令和 2 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 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

下記のとおり令和 1 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01031)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ時間領域分光法によるポリ N-イソプロピルアクリルアミドの水和状態の解明			
2. 共同利用研究 目的	テラヘルツ時間領域分光法を用いて、代表的な温度応答性高分子であるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の水和状態について新たな知見を得ることが目的である。			
3. 共同利用研究 期間	令和 元年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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) 橋本 千尋	新居浜工業高等専門学校	准教授	試料作製	
(分担研究者) 佐藤 春実	神戸大学大学院	教授	テラヘルツ時間領域分光測定	
富永 圭介	神戸大学大学院	教授	テラヘルツ時間領域分光測定	
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

代表的な温度応答性高分子であるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNiPA)は、水溶液中で転移温度(約32℃)以上になると脱水し、コイル状態からグロビュール状態へと著しく縮小することが知られている。これまで転移温度近傍におけるPNiPAの水和状態の変化については、赤外分光法、NMR法、誘電緩和法等により数多く研究されてきたが、この下限臨界溶液温度型相転移のドライビングフォースといわれる水と水の果たす役割については、現在に至るまで議論が続いている。本研究では、テラヘルツ時間領域分光法により、PNiPAと、PNiPAと同様に温度応答性高分子であるがPNiPAと異なり3級アミドを持つポリ(*N,N*-ジエチルアクリルアミド)(PdEA)の水和状態について、新たな知見を得ることを目的とする。研究計画は以下のとおりであった。

7-9月: PNiPA および PdEA の合成 (新居浜高専・橋本)

10-1月: テラヘルツ時間領域分光装置による PNiPA および PdEA の測定 (神戸大学・富永、佐藤)

2-3月: テラヘルツ時間領域スペクトルの解析・データまとめ (新居浜高専・橋本)

7. 共同利用研究の成果

PNiPA および PdEA の乾燥試料を粉末状にし、加圧により測定用のペレット試料とした。これを湿度を調整した容器内に放置し、水和させた。水和状態 $h=0.46$ (68.5 wt%の PNiPA 濃度、1 モノマーあたり平均 2.9 個の水分子に相当) の水和試料について、ネットワークアナライザーにより 0.5~20GHz の誘電緩和とスペクトルを 233~313 K の範囲で温度を変えながら測定したところ、図1のようなスペクトルが観測された。これらのバンドは乾燥試料ではまったく観測されなかったことから、観測されたバンドは PNiPA 鎖と水分子がカップルした振動に由来すると考えられる。フィッティングは次式のような第1項をイオン電導、第2項を Cole-Cole 緩和、第3項を高周波側の限界値とした式でよく表された。

$$\varepsilon^*(\nu) = \frac{\sigma}{i2\pi\nu\varepsilon_0} + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (i2\pi\nu\tau_1)^{\beta_1}} + \varepsilon_{inf}$$

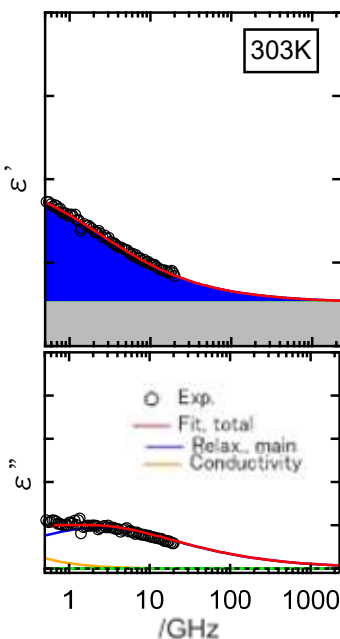


図1. PNiPA 水和試料のスペクトル(303K)

図2に示したように、メインの Cole-Cole 緩和における緩和時間 τ_1 は温度上昇に伴い大きく減少する一方で、 β は 0.3 から 0.5 へ増加した。283 K 以下では $\sigma=0$ であり第1項の寄与はない。PNiPA は 293~313 K あたりでヒステリシスを伴う脱水現象が現れるはずだが、本スペクトル変化ではこの温度範囲で反映されているとはいえない。しかしこの水和条件についてはこれまでに先行研究が極めて少なく、今後の他手法による研究成果との比較が期待される。また、PdEA の水和試料についても PNiPA と同様のスペクトル変化が観測されており、今後より詳細な解析により PNiPA と PdEA の差(2級アミドと3級アミド)が現れる可能性がある。

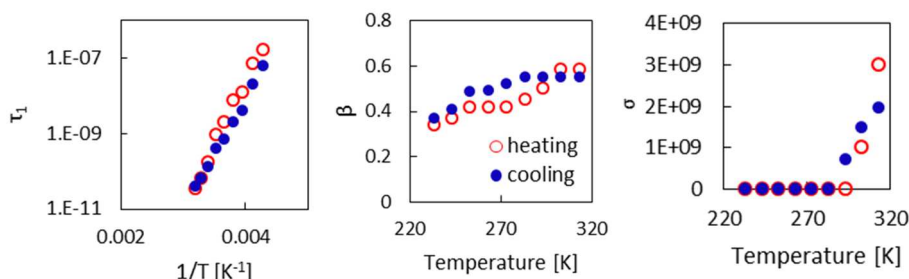


図2. フィッティングパラメーター

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。

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

令和 2 年 6 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 芝浦工業大学・工学部
職 名 教授
研究代表者名 石井康之

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R01032)

1. 共同利用研究 課題名	スピネル化合物の精密圧力下磁性研究			
2. 共同利用研究 目的	GeCo ₂ O ₄ をはじめとしたスピネル化合物に対し、ヘリウムガスを用いて精密な圧力を印加し、圧力による磁性の変化を測定することで電子状態を調べる。			
3. 共同利用研究 期間	令和 元年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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) 石井康之	芝浦工業大学・工学部	教授	研究統括・実験	
(分担研究者) 鈴木栄男 渡邊功雄	芝浦工業大学・工学部 理化学研究所・仁科加速器研 究センター	教授 専任研究員	考察 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	大久保晋・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: R01032)

6. 共同利用研究計画

本研究全体の最終計画では、ヘリウムガスで精密に圧力をくわえながら、磁化測定と μ SR測定を行い、磁気的狀態を調べることを計画している。 μ SRは非常に特殊な実験であるため、本共同利用研究では、 μ SR測定に先立って、どのような形状の単結晶試料をどれだけ用意すれば良いか、また、温度領域、磁場領域、圧力領域などを綿密に打ち合わせ、さらに精密圧力下における磁化測定、 μ SR測定に先立つ基礎物性評価として分子フォトサイエンス研究センターが有する圧力下磁化測定装置、ならびに圧力下 ESR 測定装置を用いて、スピネル化合物 GeCo_2O_4 の異常なソフトニングを明らかにする。

7. 共同利用研究の成果

共同研究により、 μ SR 実験には合成すべき試料の量が極めて多く必要なことが明らかになった。そのため、本年度は新規にスピネル化合物 GeCo_2O_4 の粉末試料を大量合成を行った。その後、それらの試料が単相であることを確認する粉末 X 線回折実験、SQUID 磁束計による磁化率の温度依存性を測定し、従来報告されている同物質が合成できていることを確認した。また、常圧下の ESR 測定も行い、複雑な磁場-温度相を有する本物質がミクロなプローブである ESR によっても全く同じ物質であることを確認した。ヘリウムガスを用いた磁化測定については、圧力制御部の調整を行い、 μ SR 測定と SQUID による磁化測定で全く同じ圧力で測定できるように装置を改修した。現在、圧力値を正常に読み取ることができるかどうかの PC 制御部の最終調整段階である。

本年度の課題としていた、圧力下の磁化率測定ならびに ESR 測定については、上記の理由により新規には実施できていない。しかし、前年度までに粉末試料による圧力下測定によって異常なソフトニングを示していたので、今年度合成した物質に対しても同様の結果を示すものと考えられ、今後更なる詳細な圧力実験によって詳細が明らかになると期待される。

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。)

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

令和 2年 6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

下記のとおり令和1年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01033)

1. 共同利用研究 課題名	フラストレート磁性体の高圧電子スピン共鳴			
2. 共同利用研究 目的	フラストレート磁性体 CuFeO2 における磁気励起に関する圧力効果を電子スピン共鳴法で調べる。			
3. 共同利用研究 期間	令和元年 7月 1日 ~ 令和 2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) 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 木村 尚次郎	理学研究科附属先端強磁場科学研究センター 同上 東北大学金属材料研究所 強磁場超伝導材料研究センター	教授 准教授 准教授	研究総括 ESR 実験、解析 ESR 実験、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

三角格子反強磁性体 CuFeO_2 は、その幾何学的磁気フラストレーションのため、複雑な磁化過程を示す。また、磁性と格子が強く関連しており、外部圧力による磁性変化が報告されている。本研究では、圧力下電子スピン共鳴測定から磁気相関の圧力効果を明らかにすることを目的とした。実験は、多重極限テラヘルツ ESR (ハイブリッド圧力セル) システムを用いた。

7. 共同利用研究の成果

図 1 に実験から得られた共鳴磁場の周波数磁場プロットを示す。共鳴モードの圧力変化は観測されなかった。これは、磁気相関が圧力によって変化しないことを示している。一方で、転移磁場は大きく変化した。この物質の強磁場相は、強誘電性を併せ持つマルチフェロイック相であり、誘電変化のため ESR 共鳴シグナルが消失することが分かっている。0GPa では、7.4T で磁気転移していたが、1GPa で 5.5T、2GPa で 3T へと大きく転移磁場が変化していることが分かった。磁気相関が変化していないにも関わらず転移磁場が大きく変化していることから、 CuFeO_2 の磁性に結晶格子が非常に大きく寄与していることが分かる。この結果から高圧力・強磁場領域に新奇の磁気状態が現れることも期待できるので、今後さらに研究を進めていく。

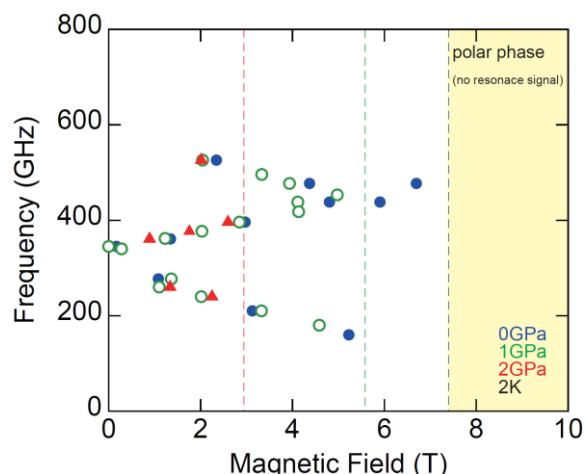


図 1. CuFeO_2 の圧力下における ESR 共鳴磁場の周波数磁場プロット。

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

令和 2 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 神戸大学・大学院理学研究科
職 名 講師
研 究 代 表 者 名 木村哲就

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01034)

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構造ダイナミクス観察			
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	令和元年 7 月 1 日 ～ 令和2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	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 大田 佳奈	神戸大学 大学院理学研究科 神戸大学 大学院理学研究科	大学院生(M2) 大学院生(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

(1) 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。

(2) 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機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。

(3) 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) SL を導入するための、システイン変異体調製を 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あるいはアラニ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 の変異体を作成した。D38C-K66C・K66C-I86C ACBP、および V197C BhuUV に関してスピンラベル試薬による標識に成功したことを MASS によって確認した。

(2) D38C-K66C ACBP について、天然状態および変性状態でのスピンラベル間相互作用を水溶液状態で ESR (X-band) 測定を行った。2 つの溶媒条件下でスピンラベル間相互作用に顕著な違いが見られなかったことから、ラベル修飾を行う位置をより近接させる必要が確認された。

(3) スピンラベルを行った V197C BhuV について、ESR (X-band) 測定を行ったところ、スピン間相互作用が確認された。これはヌクレオチドがない状態で、膜貫通部分が細胞外側に対して閉じた構造を取っていることを意味している。また、ATP 加水分解を起こさない AMP-PNP を加えて同様の測定を行ったところ、スピン間相互作用が観察されなくなり、細胞外側位に対して開いた構造を取っていることが示唆された。したがって、BhuUV の構造変化が ATP 結合によって引き起こされていることが確認された。

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。)

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。

新学術領域課題研究(計画研究・分担、研究代表者・久保稔(兵庫県立大))「高速分子動画法によるタンパク質非平衡状態構造解析と分子制御への応用」

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

令和 2 年 4 月 20 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

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R01035)

1. 共同利用研究 課題名	電子スピン共鳴法を用いたアミロイド線維の構造およびダイナミクスの解析			
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、タンパク質分子の構造やダイナミクスに関する知見は乏しい。本研究では、電子スピン共鳴法による解析を実施し、アミロイド線維内のタンパク質分子のもつ構造特徴を解明し、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。さらにアミロイド線維が形成する途中過程も調べることで、アミロイド線維形成反応に特有な構造変化あるいはダイナミクス変化を明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	令和 1 年 7 月 1 日 ～ 令和 2 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)				
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

※ 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

申請時点では、以下の研究を計画した：

時間分解電子スピン共鳴法を用いたタンパク質分子の構造解析を実施する。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、アミロイド β ペプチド ($A\beta$) について正常なネイティブ構造とアミロイド線維構造、さらに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ダイナミクスを解析する。昨年度より電子スピンラベルを導入するためにタンパク質中のアミノ酸残基を一つだけシステインに置換することを計画し、発現系の構築を開始しているので、本年度はこれを完成させて実際にラベル体を作成し、電子スピン共鳴スペクトルの測定を行うことを目指す。また、アミロイド線維は生体内で金属イオンを結合し活性酸素種の産生に関わることが報告されているものの、その分子機構は不明である。そこで、スーパーオキシドアニオンラジカルおよびヒドロキシラジカルのスピントラップ剤として 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) を利用することで活性酸素種の発生の様子を実験的に捉え、アミロイド線維が活性酸素種の生成の促進あるいは抑制のいずれに関わるのか、さらにその分子機構はどのような特徴を持つのかについて解明する。

7. 共同利用研究の成果

電子スピンラベル導入のための組換えタンパク質の調製

タンパク質中のアミノ酸残基を一つだけシステインに置換した変異体を得るために、昨年度から $A\beta$ およびインスリン B 鎖の発現系の構築を試みている。両ペプチド共に、グルタチオン-S-トランスフェラーゼ (GST) との融合状態で発現し、enterokinase ($A\beta$) あるいは Factor Xa (インスリン B 鎖) により GST を切り離す方法で作製を試みている。本年度は $A\beta$ を重点的に検討したが、GST の切断後の収量が改善しなかった。融合タンパク質の段階までは高収量で得られているので、GST の切断後のペプチドの凝集が主な原因と考えられる。これを解決すれば高純度のペプチドを十分量得ることが期待されるため、検討を継続し、電子スピン共鳴スペクトルの測定のためのスピントラベル体の作製を目指す。

銅イオンを配位した $A\beta$ による活性酸素種産生の検討

$A\beta$ は、生体内で銅イオンを配位する可能性が提案されているが、配位した銅イオンが活性酸素種を生成するのか、あるいはスカベンジャーとして機能し活性酸素種の生成量が減少するのかについては議論が分かれているうえ、分子メカニズムも解明されていない。そこで、銅イオンと共存した $A\beta$ が活性酸素種を産生するのか EPR 測定により観測しようとしている。スーパーオキシドアニオンラジカルおよびヒドロキシラジカルの発生を実験的に捉えるために検討している DMPO をスピントラップ剤として用いた EPR 測定については、基本的な溶媒条件を設定した。それに続いて、 $A\beta$ のアミロイド線維化反応に対する銅イオンの及ぼす影響を解析した。現在のところ、銅イオンを添加するとアミロイド線維形成の際に見られるチオフラビン T 蛍光強度の上昇が見られなくなり、代わりに非線維状の凝集物が生成することを確認しているので、この凝集物のより詳細な構造特徴を解析しながら EPR 解析を実施し、上述の問題に対する答えを得たいと考えている。

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。)

現時点では無し

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。

現時点では無し

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

令和 2 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 大阪府立大学・大学院工学研究科
職 名 准教授
研究代表者名 松井康哲

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R01036)

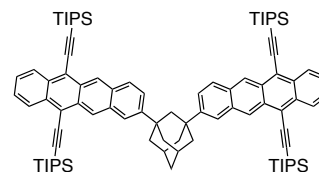
1. 共同利用研究 課題名	時間分解電子スピン共鳴法を用いた一重項分裂ダイナミクスの評価				
2. 共同利用研究 目的	π 共役系をアダマンタン等の非共役リンカーで連結した分子の分子内一重項分裂ダイナミクスについて, 時間分解電子スピン共鳴法やその他の分光法により評価を行う.				
3. 共同利用研究 期間	令和 7 月 1 日 ~ 令和 2 年 3 月 31 日				
4. 共同利用研究組織					
氏 名	所属部局等		職名等		役 割 分 担
(申請代表者) 松井康哲	大阪府立大学 大学院工学研究科		助教 (現准教授)		研究全般
(分担研究者) 小堀康博	神戸大学分子フォトサイエ ンス研究センター		教授		時間分解 EPR
長嶋宏樹	神戸大学大学院理学研究科		博士研究員		時間分解 EPR
秋本誠司	神戸大学大学院理学研究科		准教授		低温分光測定
池田 浩	大阪府立大学大学院工学研 究科		教授		有機化合物の合成に対する助言
加納雅也	大阪府立大学大学院工学研 究科		博士後期課程 2 年		有機化合物の合成
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。

6. 共同利用研究計画

① テトラセン連結ダイアド Tc-Ad-Tc の物性評価

分子内一重項分裂を起こす TIPS テトラセンをアダマンタンで連結したダイアド Tc-Ad-Tc の物性評価を行う。特に蛍光スペクトルによる一重項種の観測や減衰解析, 過渡吸収スペクトルにより三重項種の発生や減衰解析を行う。



Tc-Ad-Tc

②時間分解 ESR スペクトル解析

光励起によって生じた励起五重項種の観測と解析を行う。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。また, 量子化学計算との比較により励起五重項種の立体構造の解明を行う。

7. 共同利用研究の成果

物性評価の結果, 分子内一重項分裂による蛍光の減衰が観測された。マスター方程式を用いた速度解析により, シングレットフィッション速度定数を算出した。その結果, $k_{SF} = 1.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ という非常に遅い速度で SF が進行しながらも, 量子収率は 63%と比較的高い値が得られた。これらの結果は, 非共役ユニットによる連結により, 逆過程である三重項-三重厚消滅(TTA)が抑制されたことが原因である。

また, 時間分解 EPR では, SF により生じた五重項種に由来する複雑なシグナルが得られた。量子化学計算とスペクトルシミュレーションを用いて, テトラセン部位の立体構造が異なる 2 つのコンホマーに由来することが示された。

また, アントラセンを連結した誘導体に関して, SF の逆過程である TTA を利用したアップコンバージョン系の評価を行い, 分子内 TTA の検討も行った。

これらの成果に関して, 論文発表及び学会発表を行った。

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部提出してください。)

発表論文

1. “Exergonic Intramolecular Singlet Fission of an Adamantane-Linked Tetracene Dyad via Twin Quintet Multiexcitons”, Matsui, Y.; Kawaoka, S.; Nagashima, H.; Nakagawa, T.; Okamura, N.; Ogaki, T.; Ohta, E.; Akimbo, S.; Sato-Tomita, A.; Yagi, S.; Kobori Y.; Ikeda, H. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 18813–18823.
2. “Triplet-Triplet Annihilation-Photon Upconversion Employing an Adamantane-linked Diphenylanthracene Dyad Strategy”, Matsui, Y.; Kanoh, M.; Ogaki, T.; Ohta, E.; Ikeda, H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2020**, 387, 112107.

学会発表

1. 分子内一重項励起子分裂による五重項多重励起子生成:分子運動効果の解析(神戸大分子フォト・神戸大院理・阪府大院工・大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所)○小堀康博・長嶋宏樹・河岡秀平・秋本誠志・立川貴士・松井康哲・池田 浩

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