

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 31 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 慶應義塾大学工学部  
職 名 准教授  
研究代表者名 羽曾部 卓

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: H30001 )

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グループで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	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 羽曾部 卓	慶應義塾大学工学部	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。

(課題番号: H30001 )

## 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 ( $T_1$ ) を生じる光物理過程である ( $S_0 + S_1 \rightarrow TT \rightarrow T_1 + T_1$ )。申請者の研究室でまず、ペンタセンやテトラセンなどのアセン系分子の各種二量体や分子集合体を合成し、過渡吸収および蛍光寿命測定により基本的な励起ダイナミクスを明らかにする。一方、これらの分光測定では TT の状態が一重項であるか五重項であるか判別できない。TR-EPR によって  $TT \rightarrow T_1 + T_1$  におけるダイナミクスの詳細を明らかにする。

## 7. 共同利用研究の成果

異なる配向性での SF の評価を行うために、フェニル基(リンカー)のオルト位およびメタ位で連結したペンタセン二量体をそれぞれ合成した。まず、オルト二量体の方はメタ二量体より2つのペンタセン間の相互作用が大幅に大きいことが定常分光・電気化学測定より明らかとなった。次に、フェムト秒過渡吸収測定によりオルト体およびメタ体の二量体はともにほぼ量論的な SF の進行が確認された。一方で、オルト体の SF の速度は  $\sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$  程度と算出され、メタ体と比べて二桁ほど速く、これは色素間相互作用の程度の差によるものと解釈できる。時間分解電子スピン共鳴測定(TRESR)では、オルト体およびメタ体の二量体ともに相関のある三重項状態(TT)の生成を示す五重項のシグナルが観測されたが、独立した三重項状態はメタ体のみ観測され、配向性の違いが多励起子ダイナミクスに大きな影響を与えることが分かった(*J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3354-3360)。

次に、SF はその高効率化とともに反応利用も大いに期待されているが、SF を介した逐次反応系の報告例は殆ど皆無である。これはペンタセンの励起三重項状態のエネルギーが 0.8 eV と極めて小さく、電子/エネルギー移動におけるドナー分子として不十分であることが原因である。そこで、励起三重項状態のエネルギーが約 1.3 eV と大幅に高いテトラセンに着目し、ビフェニル基で連結した二量体を新たに合成した。フェムト秒過渡吸収測定および TRESR により、高効率 SF の進行が確認され、その独立した励起三重項状態の生成量子収率 175%を達成した。また、電子アクセプターとしてクロラニルを用いることで分子間電子移動の量子収率 173%を得ることができ、SF を介した量論的な二電子移動の観測に初めて成功した (*ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 26-31)。その他、分子集合体系についても検討した。

## 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部提出してください。)

Sakai, H.; Inaya, R.; Nagashima, H.; Nakamura, S.; Kobori, Y.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T., Multiexciton Dynamics Depending on Intramolecular Orientations in Pentacene Dimers: Recombination and Dissociation of Correlated Triplet Pairs. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3354-3360.

Nakamura, S.; Sakai, H.; Nagashima, H.; Kobori, Y.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T., Quantitative Sequential Photoenergy Conversion Process from Singlet Fission to Intermolecular Two-Electron Transfers Utilizing Tetracene Dimer. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 26-31.

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 31 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: H30002 )

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 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 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 3 年	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 1 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: H30002 )

## 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た。H29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して行い、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、を決めることができた。H30年度は、この知見に基づいて実験を行うこととした。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を立てた。訪問実験は3回程度を目安とした。また、室温の実験に加え、温度を変えた実験についても検討することとした。

## 7. 共同利用研究の成果

今年度はイオン液体の研究に加え、分子液体の研究も行った。これは、よりシンプルな系をターゲットとすることで液体の分子間振動の分極応答と双極子応答の関係を明らかにすることを目的としている。図1に20℃でのプロピオニトリル (EtCN) とベンゾニトリル (PhCN) の結果を示す。約100 cm<sup>-1</sup>以下のブロードなバンドは分子間振動に相当する。EtCNに比べてPhCNが分極応答スペクトルで高振動側となっているが、双極子スペクトルでは逆に現れることが明らかになった。今後、温度依存性の実験や回転緩和についても比較を行い、分子運動のタイプを踏まえた分極応答と双極子応答の関係を明らかにしたい。

イオン液体の研究では、分極応答スペクトルとは異なり、THz-TDSによる双極子応答スペクトルにおいてイオン液体ではカチオンの芳香族性による違いがほとんど現れないことが分かった。また、温度依存性の実験から、より低振動数側が温度に対してTHz-TDSスペクトルの約20 cm<sup>-1</sup>以下の領域で強度変化が確認出来た。今後、sub-THz-TDSの測定も行うことで、当研究室で測定したfs-RIKESによる分極応答スペクトルの温度依存性と比較する予定である。

このように、分子液体およびイオン液体のテーマに関して興味深い新しい知見が得られつつあり、H31年度も富永研究室との共同研究を継続することで、これらのテーマについて論文にまとめたい。

H30年度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、門村友さん、藤井悠生さんに大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

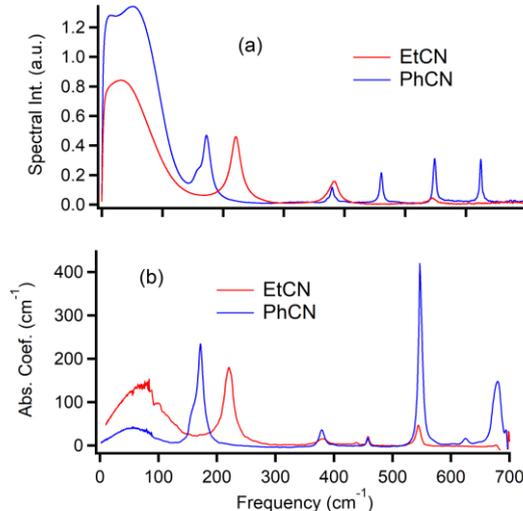


図1. (a) fs-RIKES (分極応答) および (b) THz-TDS と FT-IR (双極子応答) をつないだスペクトル。比較のため、fs-RIKES のスペクトルは回転緩和の寄与を解析的に除いた。

## 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、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) 自然科学研究機構 平成30年度新分野創生センター先端光科学研究分野プロジェクト

研究代表者: 城田秀明 (千葉大学), 連携研究者: 太田薫 (神戸大学)

プロジェクト名: 散乱分光と吸収分光の相補利用による液体・溶液のテラヘルツ領域の分子科学  
300万円, 2018年8月 - 2019年3月

#### (2) 科研費・基盤研究C

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

平成 31 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:H30003)

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を解明する。			
3. 共同利用研究 期間	平成 30 年 4 月 1 日 ～ 平成 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) 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

Xバンド時間分解電子スピン共鳴分光装置および過渡吸収分光光度計を用いて、光励起状態のポルフィリンや植物由来の色素化合物等が生体分子(タンパク質等)を酸化損傷する過程を明らかにするために次の共同利用研究を計画した。

- ・がん光治療薬への利用を目的としたポルフィリンおよび各種色素化合物を平川和貴(静岡大学)が合成等により調製し、基礎的な実験を静岡大学にて行う。
- ・上記化合物の溶液および水溶性ポリマー等との複合体を調製し(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や過渡吸収分光光度計を用いた分析を行う(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う。
- ・実験データを解析し、励起三重項状態やラジカルの生成を分析することでポルフィリン等の色素化合物が引き起こす生体分子の光損傷機構を解明する。

## 7. 共同利用研究の成果

### ・アルカロイドベルベリンの光治療薬としての活性化

植物由来色素であるベルベリンは、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。昨年度、シクロデキストリンに包接したベルベリンは、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(論文として投稿中)。次に今年度は、医療用および食品用ポリマーとの相互作用による活性化を検討した。事前に蛍光の増強や活性酸素(一重項酸素)の生成活性化がアニオン性ポリマーのポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSSNa)との相互作用で引き起こされることを確認した。今回の共同研究では、過渡吸収スペクトル測定を行い、ベルベリンの励起三重項状態が生成すること、PSSNaとの相互作用下でその生成効率が增大することを明らかにした。

### ・ポルフィリン多量体の光励起状態

がん光治療において、ポルフィリン多量体が臨床で使用されている。今回、2種類のポルフィリン三量体と5量体(いずれもリンポルフィリンとフリーベースポルフィリンを交互に結合した分子)を合成した。事前の蛍光スペクトル、蛍光寿命測定では、分子内で高速のエネルギー移動と電子移動が起こる可能性を示した。時間分解電子スピン共鳴分光により、電子移動の直接的な証拠を捉えようとしたが、これに帰属されるシグナルは観測されなかった。この結果は、非常に高速かつスピン状態が変わらない電子移動に矛盾しない。また、同様の条件でポルフィリンモノマーを測定したところ、励起三重項状態に帰属されるシグナルを観測した。一方、ポルフィリン多量体では、このシグナルが観測されなかった。この結果は、電荷分離の後、直接基底状態に緩和することで励起三重項状態を生成しないことを示唆している。

### ・電子ドナー結合リンポルフィリンの光励起状態

がん細胞だけを選択的に攻撃する色素化合物を創成する目的で活性制御可能なリンポルフィリンを合成した。分子内電子移動および励起三重項状態の生成を時間分解電子スピン共鳴分光で分析した。電子移動はナノ秒のオーダーで起こることが示唆されており、観測できなかったが、励起三重項状態の生成を確認した。この結果は、電子移動による失活を免れた分子が励起三重項状態に緩和することを示唆している。また、電子ドナーを結合した亜鉛ポルフィリンを合成し、同様の測定を行った。この分子ではピコ秒オーダーの高速電子移動に続き、励起三重項状態の生成が示唆されていたが、直接的な証拠がなかった。今回の時間分解電子スピン共鳴分光による測定でこれを確認することができた。

以上のように、時間分解電子スピン共鳴分光および過渡吸収スペクトル測定を利用することで、これまで分析が難しかった色素化合物の励起状態の緩和過程において新たな知見を得ることができた。

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

### ・学会発表

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。

### ・投稿中論文

Kazutaka Hirakawa, Akiko Kitagawa, Shigetoshi Okazaki, Fumitoshi Ema, and Yasuhiro Kobori, "Photosensitizing activity of berberine-cyclodextrin inclusion complexes", *Photomedicine and Photobiology*. (リバイス版提出)

## 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が、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 31 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 立教大学・理学部  
 職 名 教授  
 研究代表者名 三井 正明

下記のとおり平成 30 年度の共同利用研究成果を報告します。

## 記

(課題番号:H30004)

1. 共同利用研究 課題名	電子スピン分極をプローブにした貨幣金属クラスターの電子励起状態の解明			
2. 共同利用研究 目的	貨幣金属クラスターの発光性・反応性に関わる電子励起状態のスピン多重度等の特性を明らかにするため、時間分解電子スピン共鳴装置(担当:小堀康博教授)を共同利用研究で使用する。			
3. 共同利用研究 期間	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 三井 正明	立教大学理学部	教授	研究の総括	
(分担研究者) 新堀 佳紀	立教大学理学部	助教	実験の遂行、クラスター合成	
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  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$  の定常状態 EPR 測定: 1組の対電子を有する閉殻系の安定金属クラスターである  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$  に対して定常状態 EPR 測定を液体ヘリウム温度の極低温条件下で行い、 $g$  値の異方性や超微細結合定数などのパラメーターを決定する。これらのパラメーターは、閉殻系金属クラスターの電子励起によって過渡的に生成する励起三重項状態やラジカルイオン対の EPR スペクトルの同定と解析を行う際の定量的な指標とする。
- ② 波長可変 OPO レーザーシステムを励起光に用い、閉殻系金属クラスター (超原子) である  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ 、 $[\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]$ 、 $[\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}_3)_5\text{Cl}_2]^{2+}$  の高周波 TR-EPR 測定を液体ヘリウム温度の極低温条件下で順次実施していく。得られた EPR スペクトルの量子論に基づくシミュレーションを実施することで、電子スピン多重度や電子スピン副準位などの電子励起状態の性質を明らかにする。

申請代表者の研究室において、種々の有機分子や金属錯体と電荷移動反応を起こすことを既に確認している  $[\text{Ag}_{29}(\text{S}_2\text{Ph})_{12}(\text{TPP})_4]^{3-}$  を測定対象とし、TR-EPR 測定による異常スピン分極 (CIDEP) の観測を行い、そのスペクトルシミュレーションから、電荷移動反応によって生成する電荷分離状態の立体構造やその前駆状態である励起状態の電子スピン多重度、クラスターと有機分子間との電子的相互作用を明らかにする。

7. 共同利用研究の成果

今年度の初旬に  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$  の定常状態 EPR 測定および  $[\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}_3)_5\text{Cl}_2]^{2+}$  の TR-EPR 測定を実施したが、いずれの系においても目的とする励起三重項状態に由来した信号を確認することができなかった。そこで、溶液中においてトリフェニルフォスフィン (TPP) 配位子の吸着・脱離平衡が確認されている  $[\text{Ag}_{29}(\text{S}_2\text{Ph})_{12}]^{3-}$  および  $[\text{Ag}_{29}(\text{S}_2\text{Ph})_{12}(\text{TPP})_4]^{3-}$  の TR-EPR 測定を実施した。その結果、トルエン中に溶解した  $[\text{Ag}_{29}(\text{S}_2\text{Ph})_{12}(\text{TPP})_4]^{3-}$  において、温度 80 K、励起光 355 nm、マイクロ波パワー 2 mW の測定条件において、励起三重項状態に由来すると考えられる E/A 型の TR-EPR スペクトルが観測された。 $[\text{Ag}_{29}(\text{S}_2\text{Ph})_{12}(\text{TPP})_4]^{3-}$  に対する簡易的な量子化学計算の結果と励起三重項状態におけるヤーンテラー歪みの仮定に基づき、励起三重項状態の電子配置について考察したところ、低エネルギー側 (HOMO 側) では超原子軌道である  $P_y$  軌道が SOMO、高エネルギー側 (LUMO 側) では超原子軌道である  $D_{z^2}$  軌道が SOMO となっていることが推定された。このような超原子軌道に基づく電子配置を仮定し、TR-EPR スペクトルの量子論的シミュレーションを実施したところ、実測の E/A 型スペクトルをほぼ完全に再現することに成功した。このシミュレーションから得られた  $g$  値は  $g_x = 1.970$ 、 $g_y = 1.985$ 、 $g_z = 2.040$  であり、 $g$  値の  $z$  成分 ( $g_z$ ) の値が  $x, y$  成分よりも大きい値を有することが分かった。この結果は、HOMO 側で  $P_y$  超原子軌道が SOMO を構成していることと矛盾しておらず、今回のシミュレーションの妥当性を示唆している。

今後は、より高精度な量子化学計算を励起三重項状態に対して実施することで、シミュレーション結果の妥当性について、より確実な証拠と解釈を積み上げ、本研究の成果を学術論文としてまとめていく予定である。

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。)

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

平成 31 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

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H30005)

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 30 年 4 月 1 日 ～ 平成 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) 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2年	実験・解析の実施
小出 大士朗	福井大学・工学研究科・修士1年	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。

6. 共同利用研究計画

昨年度構築した光ポンプ・テラヘルツ波プローブ分光システム (OPTP) により, 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. 今年度は, Nd:YAG レーザーとパルスレーザーを同期することによって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・テラヘルツ波プローブ分光システムでは行う事ができない長い寿命をもつキャリアの測定も行う予定である.

7. 共同利用研究の成果

OPTP を利用して半導体における光キャリアのダイナミクスの解明に向けてバルクシリコンと薄膜シリコン(シリコンオンサファイア: SOS)を対象にテラヘルツパルスの伝搬特性によるキャリアダイナミクスの解明を試みた.

一般的なテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) の半導体のキャリアダイナミクスの研究でよく議論される誘電率や光学伝導度ではなく, 光学定数に起因するテラヘルツパルスの伝播特性の変化によって議論するために OPTP によって観測されたバルクシリコンと SOS の透過テラヘルツ電場波形の比較を行った. 両サンプルとも照射フルエンスの増加とともに波形が変化していることが確認されたが, ピーク振幅とピーク時刻のフルエンスに対する変化の振る舞いが異なることがわかった. SOS の振幅の変化がバルクシリコンに比べ小さいことや, ピークシフトを確認できなかったことなどバルクシリコンと SOS で振る舞いが大きく異なることから, SOS において薄膜特有の現象が生じている可能性もあるが, 前年度行ったバルクシリコンのピーク時刻の変化の議論の結果と合わせて, 今回得られた SOS における結果は, バルクシリコンのキャリアダイナミクスが奥行き方向に対してもつキャリア密度の不均一な分布による影響を受けている可能性を示唆している. SOS は表面状態の影響を大きく受けるためその影響を除外する必要があるが, ここで得られた結果がシリコン本来の応答であるならば, 強励起下における半導体のキャリアダイナミクスの新たな知見になると考えられる.

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.)

- [1] 2018 年度 福井大学工学部物理工学科 卒業論文, 梅村洋輝「テラヘルツ時間領域分光法を用いたシリコンオンサファイアの研究」
- [2] 2018 年度, 物理工学専攻 修士論文, 笹島秀樹「光励起したバルクシリコンにおける透過テラヘルツ電場波形の伝播特性」
- [3] 日本物理学会北陸支部定例学術講演会 (金沢大学), 小出大士朗「シリコンの透過テラヘルツ電場波形に対する光励起の影響」(2018.11)
- [4] IW-FIRT 2019 ポスター発表, Daishiro Koide「Influence of Photo-excitation on Terahertz Waveform Transmitted through Silicon」(2019.03)

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 31 年 3 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 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 30 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: H30006 )

1. 共同利用研究 課題名	水の集団的回転運動におけるイオンの影響:分子動力学シミュレーションによる 理論・計算科学的研究			
2. 共同利用研究 目的	最近、富永らはテトラメチルアンモニウムイオン、グアニジウムイオン、ナトリウムイオン水 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回転運動 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、水の局所液体構造やダイナミクス 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 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 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	理論研究全般の総括	
(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。

(課題番号: )

## 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テトラメチルアンモニウムイオン(TMA<sup>+</sup>)、グアニジウムイオン(Gdm<sup>+</sup>)、ナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)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。本研究では、まず、これら3つのイオン種について濃度の異なる複数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、実験における水の集団回転運動の緩和時間の濃度依存性を再現することを確認する。次に、イオン近傍の水の局所液体構造(水素結合数、四面体度)を解析し、イオンが水分子に及ぼす影響を調べる。さらに、イオン近傍の水の一分子回転緩和、集団回転緩和について調べることで、異なるイオン種による水の局所液体構造やダイナミクスの変化、スペクトルの差異の分子起源を解明する。

## 7. 共同利用研究の成果

水、TMA<sup>+</sup>、Gdm<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>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、500psのMD計算により系の平均密度を求めた。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<sup>+</sup>、TMA<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>にはこれまでに提案されているパラメータを用い、Cl<sup>-</sup>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および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)。図1から分かるように、計算により得られた結果は、実験結果に比べて約1.4psだけ系統的に遅くなっているが、それぞれのイオン水溶液系における水の集団回転運動のイオン濃度依存性の実験結果を定性的に再現していることが分かった。

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を形成し、四面体的に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。Na<sup>+</sup>やGdm<sup>+</sup>の平面方向の近傍に存在する水分子は、水の四面体構造が大きく歪み、水素結合数が減少する。一方、TMA<sup>+</sup>やGdm<sup>+</sup>の平面外の水分子は四面体構造の歪みは小さく、局所液体構造へのイオンの影響は比較的小さいことが分かった。

さらに、イオンが水分子のダイナミクスに与える影響について調べるため、一分子回転運動および集団回転運動について解析を行った。いずれのイオン水溶液系においても、イオン近傍の水の一分子回転緩和は純水の系よりも遅い緩和を示すことが分かった。一方、イオン近傍の水の集団的回転緩和は、TMA<sup>+</sup>水溶液では純水の系よりも遅い緩和、Na<sup>+</sup>水溶液では純水の系よりも速い緩和を示すことが明らかになった。Na<sup>+</sup>水溶液の場合、強いイオン-水相互作用により近傍の水分子がNa<sup>+</sup>にO原子を向けて強く配位し、水分子間の双極子モーメントが互いに打ち消され、全双極子モーメントが小さくなる。その結果、個々の双極子モーメントのわずかな変化であっても全双極子モーメントが大きく変化するため、集団回転緩和が速くなることが明らかになった。一方、TMA<sup>+</sup>水溶液の場合、イオン-水相互作用が弱く、イオン近傍においても水分子間の双極子モーメントの相関は、純水と同様に強い正の相関を示す。そのため、個々の双極子モーメントのわずかな変化では全双極子モーメントはあまり変化せず、加えて一分子回転緩和が純水よりも遅くなることから、イオン近傍の集団回転緩和は純水の系よりも遅くなることが分かった。Gdm<sup>+</sup>水溶液の場合、平面方向の水分子はNa<sup>+</sup>水溶液の場合と同様に集団回転緩和が加速化、平面外の水分子はTMA<sup>+</sup>水溶液の場合と同様に遅延化し、両者の影響がほぼ相殺したために、集団回転運動の緩和時間の著しい濃度依存性は見られないことが分かった。

今後、以上の研究成果についてまとめ、論文を執筆する予定である。

## 8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

- ・ 第12回分子科学討論会『イオン水溶液における集団的回転運動の理論研究』(森次宣文、奈良隆史、甲田信一、富永圭介、斉藤真司)
- ・ Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan『Theoretical study of collective rotational motion in ionic aqueous solutions』(森次宣文、奈良隆史、甲田信一、富永圭介、斉藤真司)

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

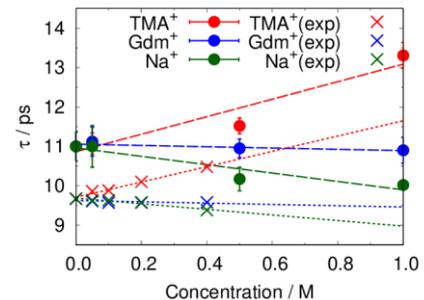


図1. TMA<sup>+</sup>、Gdm<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>水溶液における集団回転運動の緩和時間の濃度依存性。点線は、実験結果に対して線形外挿を仮定した緩和時間の濃度依存性。

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31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 近畿大学理工学部理学科  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 森澤 勇介

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:H30007)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ吸収・低波数ラマン散乱分光法を用いた、生分解性ポリマーの添加剤による結晶性の変化に関する研究			
2. 共同利用研究 目的	光学活性な添加剤を加えた生分解性ポリマー (PHB など) の結晶性の評価法としてテラヘルツおよび低波数ラマン散乱分光を用い、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30年 4月1日 ～ 平成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	
(申請代表者) 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 4 回生	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 近畿大学理工学部理学科	准教授 D1 4 回生	等温結晶化測定 試料準備・テラヘルツラマン測定 テラヘルツ測定	
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: )

#### 6. 共同利用研究計画

- 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。
- 添加試薬としてはまずは、(S)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。測定法の確立ののち、試薬の種類を変えて行う。

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。

上記に記載した蛍光試薬と PHB の組み合わせにおいては S 体では PHB の結晶化を促進し、R 体では PHB の結晶化を抑制するという結果を得ている。分光測定によるその場観測によって、等温結晶化における結晶化過程の違いを明らかにすることで、より詳細に PHB の添加物による結晶化促進・抑制機構を考察することができると期待される。光学活性試薬添加生分解性ポリマーは一定の円偏光のみを発行する農業マルチへの応用などが考えられ、その実現には母材となる PHB の結晶化制度が肝であり、PHB の結晶化過程の詳細の理解により実用化に近づく。

#### 7. 共同利用研究の成果

(S)および(R)-2,2'-Binaphthyl-14-crown-4 による PHB の結晶化抑制・促進効果について、多数の形成ポリマーから再現性を確認したところ、 $n=5$  での平均値としての抑制・促進効果はみられるなど再現性は確認されたが、一方で一部の試料では全く逆の効果を示すなど、その効果を完全に制御するには至らなかった。

ポリマーの結晶化についてより多くの知見を得るために、シンプルなポリマーであるポリエチレングリコールに対するテラヘルツ吸収およびテラヘルツラマン測定を行った。Li イオンなどの配位によるポリエチレングリコールのコンフォメーションの変化の研究は、同一系の電子状態との比較において重要であった。特に、テラヘルツラマンでは solvent separated ion pair (SSIP) と contact ion pair (CIP) の変化が Li が高濃度状態  $[O]/[Li^+] < 4$  で起こるのに対し、電子状態はそれよりも以前に 2 領域 ( $[O]/[Li^+] < 8$ ,  $[O]/[Li^+] < 16$ ) で起こることが明らかになり、直接的な構造変化の前に、結晶化に至る駆動力がの変化が電子状態に表れることを示唆する結果を得た。

#### 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。)

・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 (2018 年 5 月, 山口)

・ N. Ueno, T. Wakabayashi, H. Sato, Y. Morisawa, 'Investigation of changes in electronic states of PEG/alkali metal complex by ATR-FUV spectroscopy', SCIX, Atlanta, America, Oct 2018 (oral)

・ N. Ueno, T. Wakabayashi, H. Sato, Y. Morisawa, 'Study of changes of electronic states by hydrate progress about composites polymer electrolyte by ATR-FUV', 3<sup>rd</sup> Aquaphotomics International Symposium, Awaji, Japan, Dec 2018

・ N. Ueno, H. Sato, Y. Morisawa 他 1 名, 'Correlation between electronic transitions and vibrational transitions by ATR-FUV, low frequency Raman spectroscopy and THz spectroscopy, 26<sup>th</sup> ICORs, Jeju, Korea, Aug 2018

・ N. Ueno, H. Sato, Y. Morisawa, 他 1 名, 'Investigation of FUV spectra of PEG shifted to high energy by forming complex with Li<sup>+</sup>', International Conference on Mol. Spectroscopy, Hyogo, Japan, Jun 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。

1) Nami Ueno, Best Poster Award in International Conference on Advancing Molecular Spectroscopy, Jun 2018

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 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	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	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 渡邊一也	京都大学大学院理学研究科	准教授	研究全般
(分担研究者) 山田一斗	京都大学大学院理学研究科	学生	試料作製・計測
高橋翔太	京都大学大学院理学研究科	学生	試料作製・計測
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名		氏 名

※ 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

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 C70 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。

## 7. 共同利用研究の成果

30 nm 程度の膜厚の銀薄膜に非晶質テトラフェニルジベンゾペリフラテン (DBP) 薄膜を挟んだ微小共振器構造を石英基板上に真空蒸着により作製した。作成した試料の可視域定常反射率スペクトルを測定したところ、DBP 膜の膜厚に応じてピークがシフトするスペクトル応答が観測された。DBP の S1←S0 吸収帯は強い振電構造を有するが、共振器中ではこれが、0-0 遷移エネルギー近傍のスペクトル構造の単純な鋭いピークとなり、共振器中においてポラリトン形成が起きたことが示唆された。Holstein-Tavis-Cummings モデルに基づき、共振器中の吸収スペクトルシミュレーションを行ったところ、ポラリトン形成によるエネルギー構造の変調として、実験結果を定量的に説明することができた。

さらに、この共振器構造中での DBP の電子励起状態ダイナミクスを調べるため、lower polariton 遷移に共鳴したレーザーを用いて過渡反射率測定を行ったところ、共振器中の励起状態の寿命が、共振器外に比べて著しく長くなることがわかった。今後は当初計画のとおり、C60 などの電子受容体との混合膜を作成し、光誘起電荷移動ダイナミクスが共振器中でどのように変調を受けるか、テラヘルツ測定も合わせて、研究を進めていく。

そのための予備実験として、すでに C60+DBP 混合膜の 400 nm ポンプ-テラヘルツプローブ測定を当センターにおいて試みているが、今のところ C60 の局所励起に帰属される信号が観測されているのみで、電荷分離に帰属される応答の観測には至っていない。今後、薄膜作成時の最適膜厚の条件を調査し、テラヘルツ測定による電荷分離状態の検出を目指す予定である。

## 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。)

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

令和元年 5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 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:H30009)

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 30 年 4 月 1 日 ～ 平成 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) 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	D2	化合物合成・薄膜作成	
根来 修平	同上	M2	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

有機薄膜太陽電池の材料である有機半導体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。本共同利用研究では、ジケトピ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、まずアルキル基が *n*-ブチルのジケトピ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により、波長 400 nm の可視光で光励起後の過渡テラヘルツスペクトルは Drude-Smith モデルで解析することができ、電荷キャリアは 400 fs 以内に局在化することがわかった。また、電荷キャリアの量子収率と移動度の積の値は  $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度であった。マイクロ秒領域で測定された時間分解光電流法の結果と比較すると、その値は4けたほど大きいことが明らかになった。テラヘルツ領域でのスペクトルは結晶ドメイン内の局所的な電荷キャリアの動きを敏感であるが、マイクロ秒以降では長距離的な結晶ドメイン間の電荷輸送に伴う移動度を反映していることに対応している。このことから、有機薄膜太陽電池では、結晶ドメイン間の電荷輸送過程が律速となっており、光電変換効率に大きな影響を与えていることがわかった。また、アルキル基が *n*-デシルのジケトピロピロール誘導体を連結した C10-DPP-BP:PCBM バルクヘテロ接合型薄膜試料に対して測定を行ったところ、C4-DPP-BP:PCBM の場合と比べて、テラヘルツ信号の時間変化に大きな違いが見られなかった。C4-DPP-BP:PCBM と C10-DPP-BP:PCBM の光電変換効率はそれぞれ 5.2%、0.19%と報告されている。このことから、結晶ドメイン内の局所的な領域では電荷キャリアの移動度には大きな違いがないが、結晶ドメイン間では分子配向が大きく異なるため、電荷キャリアの輸送に影響を与えていることを示唆している。C4-DPP-BP:PCBM バルクヘテロ接合型薄膜試料の結果については現在、論文投稿中である。

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。)

学会発表

(1) Kaoru Ohta, Yuichi Hiramatsu, Kohtaro Takahashi, Mitsuharu Suzuki, Hiroko Yamada, and Keisuke Tominaga, "Ultrafast Charge Carrier Dynamics in Diketopyrrolopyrrole-Linked Tetrabenzoporphyrin Films Studied by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy", 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)(口頭)

(2) Yuichi Hiramatsu, Kaoru Ohta, Kohtaro Takahashi, Mitsuharu Suzuki, Hiroko Yamada, Alvin Karlo G. Tapia, Keisuke Tominaga, "Charge Carrier Dynamics in Bulk Heterojunction Organic Semiconductor by Optical-Pump Terahertz-Probe Spectroscopy"(ポスター), 36th Samahang Pisika ng Pilipinas Physics Conference

(3) 平松 優一, 太田 薫, 高橋 功太郎, 鈴木 充朗, 山田 容子, 富永 圭介, "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), 2018 年光化学討論会

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 31 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:H 300 10)

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 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 三野広幸	51	男	名古屋大学・理学研究科	
(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	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: )

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( $\sim 1$ )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

ヘリオバクテリア光合成反応中心は完全  $C_2$  対称なタンパク質から構成される構造を持ち、現在存在する光合成反応中心の中でも極めてユニークな存在である。他の光合成タンパク質が非対称な二量体構造を持ち電子移動も非対称であるのに対して、ヘリオタンパク質光合成反応中心では詳細は明らかになっていない。ヘリオバクテリアの電子移動の解明は光合成反応中心タンパク質の分子進化を明らかにするには重要な役割をもっている。光励起直後のラジカル生成と消失過程を、時間分解 EPR および磁場効果を用いて測定解析した。その結果、光照射直後に現れる新規発見の PR 信号を B800 反応中心クロロフィル3重項由来のものと同定した。現在スペクトルの時間変化を詳細に解析し、論文発表準備中である。

8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

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31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 東邦大学・薬学部  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 岩田 達也

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H30011)

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	ビタミン B2 誘導体であるフラビンをしたタンパク質を鋳型として、光合成反応を模倣した光受容と電荷分離反応を行うタンパク質を開発する。電荷分離状態の中間体の立体構造の高精度解析のため、X バンド時間分解電子スピン共鳴測定および、高周波電子スピン共鳴測定(Q バンド EPR 法)を行う。			
3. 共同利用研究 期間	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 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

フラビンはビタミン B2 誘導体である。生体での主要な機能は呼吸鎖における電子伝達体であるが、その他の機能をもつ酵素でも働く補酵素である。また、フラビンは可視域の 420-480 nm に吸収をもち、黄色を呈する色素でもある。1990 年代から 2000 年代にかけて、フラビンを光センサーのアンテナとして機能しているタンパク質が相次いで発見されたことによりフラビンの新しい機能が見出された。本研究では、これらの複数の機能をこなすフラビタンパク質、すなわち①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、②その電子を外部の電子受容体に渡す、という機能を持つタンパク質の開発を目指す。本研究では、光センサードメイン LOV ドメインの変異体 LOV(C/A)に対して、その光誘起電子移動反応の評価のため、過渡吸収測定、時間分解電子スピン共鳴装置(X、Q バンド EPR 法)を用いて電荷分離状態の中間体の立体構造の高精度解析を行う。

7. 共同利用研究の成果

本研究の開始前に観測されていたことは、LOV ドメインの変異体である LOV(C/A)は単独では分単位の青色光照射によって変化は観測されないが、フェロシアン化カリウムの共存下では光照射により一電子還元された中性セミキノン型を形成することである。すなわち、LOV(C/A)は外部還元剤との間で光誘起電子移動反応(FMN の光還元反応)を引き起こす。本研究では、この電子移動反応の初期反応を調べる目的で、過渡吸収と蛍光寿命の測定を行った。

LOV(C/A)変異体のナノ秒からマイクロ秒における過渡吸収変化を測定した。還元剤非存在下では LOV ドメイン中の FMN は光励起後にサブマイクロ秒で励起三重項状態を形成し、そこからの基底状態への戻りが 70 マイクロ秒であることが報告されており、その結果が再現された。一方、還元剤存在下では、非存在下と同様に励起三重項状態が観測されたが、その蓄積量は非存在下試料の 1/5 程度となった。また、励起三重項状態とは異なるシグナルが弱いながらも観測された。このシグナルの寿命は励起三重項状態のそれとは異なっていた。また、蛍光寿命測定結果からは、還元剤の有無にかかわらず時定数は 4.1 ナノ秒と測定された。

蛍光は励起一重項から基底状態への緩和の反応を反映しており、これが電子供与体の有無で変化がないことから、この時間における電子移動やエネルギー移動は起こっていないと判断された。また、過渡吸収の結果は、生成した FMN 励起三重項からマイクロ秒の時間で何らかの過渡種を生成するが、それがすぐさま元の酸化型 FMN に戻る逆反応が起きている可能性を示唆している。

上記の分光計測からは FMN の還元課程に繋がる直接的な結果を得られなかった。ただ、励起一重項状態ではなく、励起三重項状態から電子移動が起こる可能性を示唆する結果となった。励起三重項状態を反応の始状態として、励起三重項状態の光励起が外部還元剤からの電子移動反応が起こっている(二光子反応)可能性も含めて検討する必要があることが分かった。

今回の研究では測定条件今後は、ミリ秒の過渡吸収解析や、二光子反応であるかどうかを確かめる実験(背景光存在下での過渡吸収測定)等を行って、可視吸収での反応追跡を行い、その後電子スピン共鳴にてラジカル種の追跡を行いたい。

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

平成 30 年 12 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 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:H30012)

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	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テラヘルツ ESR 法により観測し、これまで長年不明であったヘム酵素のもつ反応柔軟性を解き明かす			
3. 共同利用研究 期間	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 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・農学部	学部 4 年	実験・解析、試料調整	
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:H30012)

#### 6. 共同利用研究計画

①平成29年度にカンチレバーESR法を用いて、金属酵素である西洋わさび由来ペルオキシダーゼについてESR測定を行った。いくつかの周波数帯で信号観測が予想される磁場付近に信号らしきものが観測することが出来たが、解析に耐え得るものではなかった。本年度は、S/N比を少しでも向上させるため試料の緩衝液組成の再構成および高濃度化を行い、再度チャレンジする。

②上記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ヘム含有酵素であり、その反応機構中に高反応性中間体であるオキソフェリル種(Fe(IV)=O)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。平成29年度はテラヘルツ強磁場 ESR 装置を用いてペルオキシダーゼでの測定を試みたが、スピン希釈系であるため感度不足により信号観測に至らなかった。そこで、本年はスピン濃度を高濃度に出来る反応中間体モデルの作成を行い、テラヘルツ強磁場 ESR 信号の観測を行い、タンパク質中間体で測定可能かの評価を行う。これと並行し高濃度反応中間体捕捉条件を再検討し、タンパク質溶液での測定も目指す。

#### 7. 共同利用研究の成果

①本年度は S/N 比の向上のため、高濃度タンパク質の大量培養、精製系を確立した。これを用いて反応中間体捕捉条件を検討した。

②昨年度、タンパク質反応中間体であるオキソフェリル種(Fe(IV)=O)の ESR 信号の探索を行った。試料がスピン濃度希薄系であったこと、さらに反応中間体であったことから信号観測が非常に困難であることが分かった。そこで今年度はタンパク質活性中心のモデル錯体を合成し、その反応中間体において信号探索を行った。当初の装置では反応中間体モデルでも信号を観測することが出来なかった。そこで試料を大量に挿入することが出来る装置を開発し、100GHz帯~900GHz帯、0~15T まで測定したところ、目的の信号が多周波数にわたり観測することに成功した。これらの信号を解析し、反応中間体モデルの電子状態を詳細に明らかにすることが出来た。今後はこの装置を用いて、異なる反応中間体モデルや反応中間体タンパク質の電子状態研究へと発展させていく。

#### 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。)

(口頭発表)

堀谷正樹、榊原由季、渡邊啓一

Structural Analysis on di-Mn ion site for Shewanella Inorganic Pyrophosphatase by EPR.

第 56 回生物物理学会年会、2018 年 9 月

(招待講演)

Masaki Horitani

EPR Studies Reveal Mn(II)-Mn(II) Distance in the Active Site of Inorganic Pyrophosphatase from Shewanella sp. AS-11.

The Third Joint Conference of the Asia-Pacific EPR/ESR Society and The International EPR (ESR) Society, September 2018

Masaki Horitani

Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy Investigates Di-Manganese(II) Active Site of Inorganic Pyrophosphate from Shewanella sp. AS-11.

19th Malaysian International Chemistry Congress and International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi 2018, October 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。

平成 30 年度佐賀大学農学部生命機能科学科最優秀発表者賞  
「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」

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 31 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 助教  
 研究代表者名 松井康哲

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: H30013 )

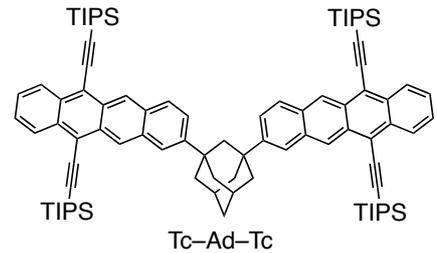
1. 共同利用研究 課題名	時間分解電子スピン共鳴法を用いた一重項分裂ダイナミクスの評価			
2. 共同利用研究 目的	時間分解電子スピン共鳴法および電子スピンイメージング (ESPI) 法を用いて、テトラセンをアダマンタンで連結した新規ダイアドの一重項分裂(シングレットフィッション, SF)過程を観測し、その機構を明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 31 年 3 月 31 日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者) 松井康哲	大阪府立大学 大学院工学研究科	テニュアトラック助教	研究全般	
(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 2 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。

6. 共同利用研究計画

①ダイアド Tc-Ad-Tc(右図)の合成および基礎物性評価

一重項分裂(シングレットフィッション, SF)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 Tc-Ad-Tc, 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

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.

③時間分解電子スピニ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ニメージング(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.

7. 共同利用研究の成果

①ダイアド Tc-Ad-Tc および対応するモノマー Tc を合成し, 紫外可視吸収スペクトル, 蛍光スペクトル, 燐光スペクトルから,  $E_S = 2.27$ ,  $E_T = 1.03$  eV が得られ, SF が発熱的に進行することを確認した. また, 蛍光減衰測定を行った結果, Tc-Ad-Tc は 3 成分の減衰が得られ, 速度解析から, 非常に遅い SF 速度( $\sim 10^8$  s<sup>-1</sup>)と, 中程度の SF 収率(63%)が得られた. アダマンタンに特異的な  $\sigma$ - $\pi$  相互作用が重要であることが示唆された.

②について, SF が起こり得ないと考えられたモノマー Tc の希薄溶液系でも SF を示唆する五重項種および三重項種の ESR シグナルが得られ, 解析の結果, 希薄溶液における凝集体形成により, 分子間 SF が進行したと考えられた. また, Tc-Ad-Tc では五重項種のみ ESR シグナルが得られ, 明確に異なる挙動であった. 特に, 五重項種の増加に由来する速度成分を初めて観測し, S-Q 緩和に関する新たな手がかりとなり得る.

③の ESR スペクトル解析の結果, テトラセン部の回転に由来するコンフォーマー 2 種類に由来するスペクトルの和で実測のスペクトルが再現されるという興味深い結果が得られた. 引き続き検討を続ける予定である.

②で明らかにした分子間 SF ダイナミクスについては, J. Photopolym. Sci 誌と J. Phys. Chem. Lett. 誌に掲載され, 既に数回の引用があるなど国内外で高く評価されている. また, 分子内 SF 系の成果も投稿中(プレプリント: DOI: 10.26434/chemrxiv.7808435)であり, 近日中に公開される予定である.

8. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

原著論文(2件)

1. Time-Resolved EPR Study on Singlet-Fission Induced Quintet Generation and Subsequent Triplet Dissociation in TIPS-Phenyl-Tetracene Aggregates” Nagashima, H.; Kawaoka, S.; Matsui, Y.; Tachikawa, T.; Ikeda, H.; Kobori, Y., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2018**, *31*, 163–167.
2. “Singlet-Fission-Born Quintet State: Sublevel Selections and Trapping by Multiexciton Thermodynamics” Nagashima, H.; Kawaoka, S.; Akimoto, S.; Tachikawa, T.; Matsui, Y.; Ikeda, H.; Kobori, Y. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9*, 5855–5861.

学会発表(抜粋, 国際口頭 2 件, ポスター 3 件, 国内口頭 3 件, 国内ポスター P2 件)

1. H. Nagashima, S. Kawaoka, S. Akimoto, T. Tachikawa, Y. Matsui, H. Ikeda, Y. Kobori, Spin conversion of the singlet-fission-born multiexciton in the amorphous aggregates, The 3rd joint conference of the Asia-Pacific EPR/ESR Society and the International EPR (ESR) Society (APES-IES2018).
2. Y. Matsui, S. Kawaoka, H. Nagashima, T. Nakagawa, N. Okamura, E. Ohta, Y. Yagi, Y. Kobori, H. Ikeda, Intramolecular Singlet Fission Behavior Of Adamantane-Linked Tetracene Dyad, 日本化学会第 99 春季年会, 神戸.

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. 松井康哲, 2018 年 4 月 27 日, 平成 29 年度笹川科学研究奨励賞.
2. 小堀康博(代表), 科研費 基盤研究(A), 電子スピン分極の三次元映像化で解く多重励起子・電荷分離立体構造の分子運動効果, 2019 年度~2022 年度, 35,000 千円.

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31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 自治医科大学・医学部  
 職 名 教授  
 研究代表者名 柴山 修哉

下記のとおり平成30年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H30014)

1. 共同利用研究 課題名	広帯域誘電分光によるアミロイド繊維水和水ダイナミクスの観測			
2. 共同利用研究 目的	一般的なアミロイド線維の水和水のダイナミクスをギガヘルツ-テラヘルツに渡る広帯域で測定し、アミロイド線維構造を特徴づける水和水の性質を明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	平成30年 4月 1日 ~ 平成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) 柴山 修哉	自治医科大学・医学部	教授	研究の統括	
(分担研究者) 山本 直樹	自治医科大学・医学部	助教	実験の実施および取得データの解析	
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。

(課題番号:H30014)

#### 6. 共同利用研究計画

血糖値調節ホルモンであるインスリンにおいて、野生型およびアミロイド線維形成状態のインスリン試料を対象として実験を行った。これらの試料を水和させ、ベクトルネットワークアナライザおよびテラヘルツ時間領域分光計を用いて GHz-THz 領域の温度依存性複素誘電率スペクトルを測定し、水和水に由来する回転緩和成分の振る舞いを評価した。また、インスリン由来ペプチドについては、アミロイド線維中間体状態およびアミロイド線維形成状態の試料について同様の実験を行った。

また、GHz-THz の間に存在するスペクトルのギャップを埋めるための予備的実験を行った。

#### 7. 共同利用研究の成果

ヒトインスリンを pH2、37°C で振とうすることにより、インスリンのアミロイド形成状態を得ることができた。また、インスリン由来ペプチドについては pH8.6、25°C で振とうすることにより、アミロイド線維中間体を経てからアミロイド線維になることが知られているが、先行研究どおり中間体およびアミロイド線維を測定に十分な量確保することができた。

インスリンおよびインスリン由来ペプチドにおいて、GHz-THz 領域における複素誘電率スペクトルを、233-293 K の温度領域で測定することができた。主に水和水に由来する回転緩和成分に着目してスペクトル解析を行ったところ、いずれの試料に置いても温度上昇とともに回転緩和成分が高周波数シフトする様子を確認することができた。

さらに詳細な解析には 0.5GHz-0.3THz 間に存在するスペクトルのギャップを埋める必要があるが、そのためにはサブ THz 領域の測定が可能なテラヘルツ時間領域分光計を用いる必要があった。本研究では普遍的な球状タンパク質リゾチームを用いたサブ THz 領域の温度依存性スペクトル測定を試み、サブ THz 領域のスペクトルが測定できることを確認した。将来的には、アミロイド線維試料に対してもこの測定を拡張し、アミロイド形成状態と非形成状態の違いを分光学的に検証していく予定である。

#### 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。)

山本直樹、伊藤奨太、太田薫、中西真大、田村厚夫、井上圭一、神取秀樹、茶谷絵理、富永圭介  
「タンパク質の広帯域誘電分光;水和水ダイナミクスおよびその熱活性の検証」(ポスター)  
第18回蛋白質科学会、新潟、2018年6月26日-28日

Naoki Yamamoto

「Broadband dielectric spectroscopy on proteins from sub-GHz to THz regions」

Indo-Japan mini-workshop -Frontiers in Molecular Spectroscopy: From Fundamentals to Applications in Chemistry and Biology-, Kobe University, October 30-31, 2018

Naoki Yamamoto, Shota Ito, Kaoru Ohta, Masahiro Nakanishi, Atsuo Tamura, Eri Chatani, Hideki Kandori, Keisuke Tominaga

「Broadband dielectric spectroscopy on hydrated proteins」

Symposium on Advanced Spectroscopic Techniques, University of the Philippines Los Baños, September 18-21, 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。

基盤研究(C) “水和水ダイナミクスによって誘起されるタンパク質機能関連モードの観測”  
山本 直樹(代表) 総額 4,420 千円 2018-2020 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 31 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 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:H30015)

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アルキルアミドの C=O...H-N 結合状態の解明			
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、医療分野で注目される環境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低分子モデルである種々のアルキルアミドについてテラヘルツ領域を含むラマン分光を行い、C=O...H-N 結合状態について明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 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	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	
中山 享	新居浜工業高等専門学校	教授	X 線結晶構造解析	
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	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:H30015)

## 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)やポリ(*N,N*-ジエチルアクリルアミド) (PdEA)は、水溶液中で下限臨界溶液温度(LCST)型の相分離を起こすことが一般に知られている。本研究では、PNiPAとPdEAの相分離現象を特徴づけるアミド基の違いを明らかにするため、低分子モデルの結晶状態におけるC=O⋯H-N水素結合を、テラヘルツ領域のラマンスペクトルおよび赤外スペクトル、X線結晶解析、密度汎関数法(DFT)による量子化学計算により明らかにすることを目的とする。研究計画は以下のとおりであった。

4~7月: *N*-アルキルアミドおよび*N*-アルキルアクリルアミドの合成

5~7月: *N*-アルキルアミドおよび*N*-アルキルアクリルアミドのX線結晶構造解析

8~9月: *N*-アルキルアミドおよび*N*-アルキルアクリルアミドの赤外・ラマンスペクトルの測定

10~3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

X線結晶構造解析については、測定条件がより適しているという理由から徳島文理大学の山口健太郎教授と小原一朗講師が担当した。

## 7. 共同利用研究の成果

PNiPAのモノマーである*N*-イソプロピルアクリルアミド(NiPA)の結晶とモノマーユニットモデルである*N*-イソプロピルプロピオンアミド(NiPP)の結晶の-130°C~20°Cにおけるラマン分光では、図1のようにテラヘルツ領域の100cm<sup>-1</sup>以下にバンドが観測された。これらのテラヘルツ領域のラマンバンドは、分子間で形成されるC=O⋯H-N水素結合に帰すると予測しており、実際NiPAのX線結晶構造解析では、図2のように分子間C=O⋯H-N水素結合が一軸方向に形成され、イソプロピル基とビニル基が同方向、あるいは互い違いに並ぶような二種の配列構造が存在していることがわかった。この構造をもとにNiPA分子のモノマー~ペンタマーのDFT計算を行ったが、NiPA分子がC=O⋯H-N水素結合を中心に回転して最安定構造をとり、X線結晶構造解析で得られた結晶構造と一致しなかった。これにより、NiPA結晶構造は多階層構造をとることで安定化していることがわかった。今後は、量子化学計算に新たな条件を付与することで、実測の結晶構造由来のラマンスペクトルを算出し、テラヘルツ領域におけるラマンバンドの帰属が明らかになることが期待される。

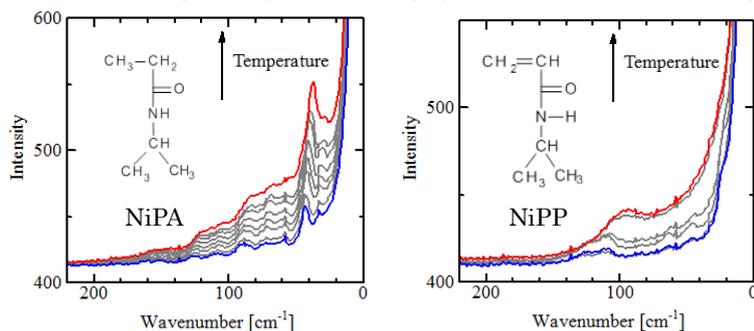


図1 NiPA および NiPP のラマンスペクトル

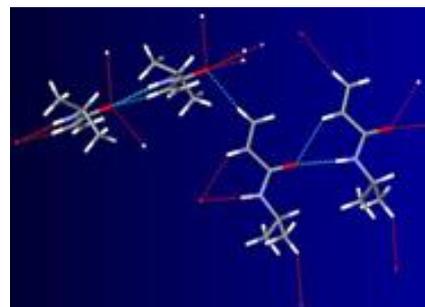


図2 NiPA の X 線結晶構造

## 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。)

石川由依, 長濱朋輝, 中山享, 佐藤春実, 皆本千尋“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 pp 25-27(2018) (2019 Jan.)

## 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 31年 2月 14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

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

## 記

(課題番号: H30016 )

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クーネル法を用いて、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	平成 30年 4月 1日 ~ 平成 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) 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	芝浦工業大学 工学部	非常勤講師	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: )

## 6. 共同利用研究計画

受入研究者である大久保氏の研究グループで得られた実験結果を説明するモデル設定と理論の構築を主に岡本が行う。その理論に基づいた実験データの解析に、ベイズ推定とガウスカネル法を組み合わせた機械学習をとり入れる。これを中村が主に行う。これまで、量子相転移の数値計算データ解析にはレベルスペクトロスコピー法が広く用いられてきたが、これには異なる対称性のもとでのエネルギーギャップの情報が必要であり、実験で得られる生データを直接活用することはできなかった。実験データを直接用いて、理論数値計算結果で行うような理論解析を行えるスキーム構築がこの研究計画の最終目標である。

## 7. 共同利用研究の成果

本研究の最終目標は、実験データの解析に使える機械学習アルゴリズムの開発であったが、まずは理論サイドで、その有用性を確かめることとした。そこで、実験研究で最も基本的なデータの一つである磁化過程の理論解析に焦点を絞り、アルゴリズム開発を行った。

数値的対角化で磁化過程を計算する場合、基底状態エネルギーを各磁化  $M$  の関数  $E(M)$  として求め、これを  $M$  で数値微分することで、磁場  $H=dE/dM$  を求めている。数値微分はこれまで、差分法でしか求めることが出来なかったが、以下のような機械学習で求めることにした。

カーネル法という機械学習アルゴリズムを用いる。これによって、離散的な  $E(M)$  データに対する連続微分可能なモデル関数を求めることが出来る。ただし、ここで、元データに対する「ミラーデータ」を導入するというトリックを用いる。これが本研究成果の肝である。あとは、モデル関数の微分を解析的に行い、連続関数として  $H(M)$  を求めることが出来る。これにより、離散データから連続的な磁化曲線を求めることが出来るようになった。また、副産物として、スピングャップの新たな表式を導出することもできた。これは、励起エネルギーから基底エネルギーを引く通常の設定よりも、無限系への収束が早いことも確かめられた。以上の手法を厳密解のあるスピングャップモデルへ適用したところ、厳密解と極めて精度よく一致することも確認できた。

また、大久保氏の研究グループのテーマの一つである歪んだダイヤモンド型スピン鎖の理論的研究にもこの手法を応用し、精度のよい磁化曲線を得た。

以上の結果は、フラストレート量子磁性体のイゾチックな基底状態の探索に非常に大きな貢献をすると期待できる成果である。

## 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。)

○ 岡本清美, 利根川孝, 中村統太, 坂井徹  
ダイヤモンド型スピン鎖の歪みパターンと磁化プラトー II  
日本物理学会第 74 回年次大会(2019.3.14-17, 九州大学)15aF304-8

○ 中村統太  
機械学習による磁化過程の精密計算  
日本物理学会第 74 回年次大会(2019.3.14-17, 九州大学)15aF304-9

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

○ K. Okamoto, T. Tonegawa, T. Nakamura and T. Sakai  
Ground-State Phase Diagram of the  $S=1/2$  Distorted Diamond Spin Chain  
--- Another Distortion Pattern from Azurite Type  
in preparation

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31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:H30017)

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	平成 30 年 4 月 1 日 ～ 平成 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) 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・データ解析	
(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 大学院理学研究科	大学院生(M2)  学部生(M1) (平成 30 年 10 月より M2)	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) 時間分解スピララベル ESR 測定法の確立

時間分解スピララベル(TR-SL-)ESR 測定は以下の手順で進める。

- I. SL 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によって混合し、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。

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。

### (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、そこにスピラ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、アミノ酸残基間距離の変化を追跡する。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、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) H29年度に設計・製作を行ったミキサーに関して、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った。その結果、500  $\mu\text{s}$ 以内に溶液の混合と溶液凍結が完結し、その後起こる反応を追跡できることを明らかにした。
- (2) SLを導入するためのシステイン変異体をACBPおよびBhuUVについて発現・精製を行った。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、D38C-K66Cに関してスピララベル修飾を行った。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、ATP加水分解活性が保持されていることを確認し、続いて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。
- (3), (4) (2)の標識が成功したことを受けて、高濃度でのさらなる試料調製を行い、2019年度に静的条件下におけるSL-ESR測定を行い、SL間距離について解析を行う予定である。

## 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) 大西萌, 鏑木基成, 小堀康博, 木村哲就, “Real-time measurements of the conformational changes in ABC transporter; BhuUV, revealed by site-directed spin-labeling EPR spectroscopy. (部位特異的スピララベルEPR分光法によるABCトランスポーター; BhuUVの構造変化の実時間測定)” 第56回日本生物物理学会年会, 岡山市, 2018年9月15-17日(国内・一般ポスター発表)
  - 2) Tetsunari Kimura “Membrane proteins in action; Structural and functional dynamics revealed by time-resolved measurements.” International congress on pure and applied chemistry (ICPAC) 2018 Langkawi, Oct. 30-Nov. 2, 2018, Langkawi, Malaysia. (国際・査読あり・Plenary Lecture)
  - 3) 木村哲就「マイクロ流路ミキサーを利用したタンパク質の実時間観察」神戸大学先端融合研究環境ワークショップ『非共有結合系の分子科学：計測技術から探る生体分子科学の新展開』神戸市, 2019年1月22-23日(国内・招待講演)
  - 4) 木村哲就「タンパク質の化学的ダイナミズム」, 第9回K-CONNEX研究会, 神戸市, 2019年3月1日(国内・招待講演)
- (他 国内学会ポスター発表2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・新学術領域研究『動的構造生命科学を拓く新発想測定技術』(公募研究)「タンパク質ダイナミクス観測に資する高時空間分解能 ESR・IR 計測系の開発と応用」2017-2018年度, 直接経費:5,000千円

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 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 成蹊大学 理工学部 物質生命理工学科  
 職 名 助教  
 研究代表者名 宗宮 穰

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:H30018)

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	平成 30 年 4 月 1 日 ～ 平成 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) 宗宮 穰	成蹊大学 理工学部 物質生命理工学科	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。申請者はこれまで、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ト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はずであり、これらの詳細を明らかにする。特に、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 $(\text{Ru}[\text{bpy}]_3)_2^{2+}$ 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 $\text{O}_2$ を還元して $\text{H}_2\text{O}_2$ を生成、さらに $\text{H}_2\text{O}_2$ 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。APFはOHラジカル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を含むリン酸バッファーに浸漬したRu-MPSに波長405nmのパルスレーザーを照射し、共焦点蛍光像、蛍光寿命を単一粒子レベルで観測した。Fluorescein由来の蛍光像とRu色素由来の発光像を比較した結果、両者の強度に相関関係がみられた。これは、APFがMPS内部まで拡散し、Ru色素の励起状態が生成に関与するOHラジカルと反応したことを示唆しており、推定される反応機構を支持するものである。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温度依存性の実験から、細孔内におけるRu色素拡散の活性化エネルギーを決定することに成功した。今後は、得られた実験データの解析を進め、光触媒反応機構の全容解明を行う予定である。

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。

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第8回サマーセミナー2018 ポスター賞受賞

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 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 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 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H30019)

1. 共同利用研究 課題名	環境調和型 CuInS <sub>2</sub> ナノ粒子の創製と単一粒子発光観測			
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 30 年 4 月 1 日 ～ 平成 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) 坂本 雅典	京都大学 化学研究所	准教授	CuInS <sub>2</sub> 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。

(課題番号:H30019)

6. 共同利用研究計画

CuInS<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> ナノ粒子の創製につなげる予定である。

7. 共同利用研究の成果

カバーガラス上にスピコートした CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子について蛍光顕微鏡観測を行ったところ、数十秒の光照射によって発光強度が著しく減少した。その後、光照射を停止し、再度照射すると、光照射停止前よりも強度が 10 倍回復し、光照射初期の 30%の強度まで回復していることがわかった。この結果から、光退色に加え、欠陥にトラップされた電荷が発光を消光する可能性が示唆された。発光消光におけるトラップ電荷の影響を明らかにするため、電気化学顕微分光法を用いて発光強度の外部バイアス依存性を調べた。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し、その後、この基板を作用電極とする三極式電気化学セルを作製した。負の電圧を印可したところ、-0.8 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> 付近で、発光強度の著しい減少が観測された。この結果は、電気化学的にナノ粒子に注入された電子が発光の消光に関与することを示しており、上記の回復を伴う発光強度の減少現象と類似している。今後、詳細なメカニズム解明を明らかにすることで、ナノ粒子発光を電圧によって制御するための指針を獲得する予定である。また、光機能性ナノ材料の EPR 測定に関する予備的検討を行った。

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。)

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 31 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 准教授  
 研究代表者名 茶谷 絵理

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:H30020)

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	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 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。

(課題番号:H30020)

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。このとき電子スピンラベルは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で、部位選択的に導入する。これと同時に、小堀教授の開発してきたアントラキノン誘導体をプローブとしチロシン残基との間に生成した光誘導電荷分離状態を観測する方法も行い、タンパク質分子に結合したアントラキノン誘導体周辺の構造情報を得る。

7. 共同利用研究の成果

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、まずアミロイドβペプチドおよびインスリンB鎖の発現系の構築を試みた。アミロイドβペプチドは既にグルタチオン-S-トランスフェラーゼ (GST) との融合状態で発現できるプラスミドを作製し所有していたが、GSTを除去するために用いていた切断酵素の特異性が不十分であることが分かったため、別の酵素の認識配列に置換した。置換作業の最中に予期せぬ諸問題が生じたため時間を要したが、ようやく塩基配列を更新した発現プラスミドを得ることができたので、現在、タンパク質を発現し、酵素切断を確認している段階である。また、インスリンB鎖については発現プラスミドの構築まで完了した。

上述のとおり、発現プラスミドの作製に予想以上の時間がかかったため、当初の計画と並行してアミロイド線維による活性酸素種産生の様子をEPR測定により観測する検討も行った。アミロイドβペプチドは、ヒスチジン残基に銅イオンを配位した状態でアミロイド線維を形成することが報告されているが、この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、分子メカニズムも十分には解明されていない。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ることを計画し、予備検討として過酸化水素水と塩化銅の混合系で疑似的に活性酸素種を産生させながら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 DMPO アダクトの生成を見た。その結果、EPRスペクトル測定によって実際に確認することができた。但し、溶媒条件によっては不純物に由来すると疑われるスペクトルが出現することが分かったため、現在は原因を追究している最中である。

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。)

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

平成 31 年 4 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 神戸大学大学院理学研究科  
 職 名 准教授  
 研究代表者名 松原 亮介

下記のとおり平成 30 年度の共同利用研究成果を報告します。

## 記

(課題番号: H30021 )

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 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 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 1 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。

(課題番号: H30021)

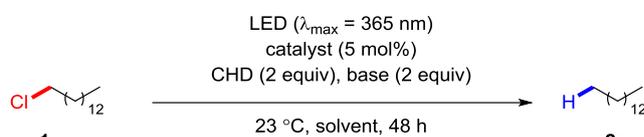
## 6. 共同利用研究計画

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。

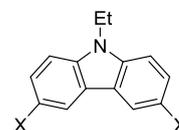
また、触媒活性向上のためには、還元能を有する触媒励起種の電子状態に関する知見が有用である。そこで将来的には、Wバンド ESR 法を利用した電荷分離立体構造解析に展開する予定である。

## 7. 共同利用研究の成果

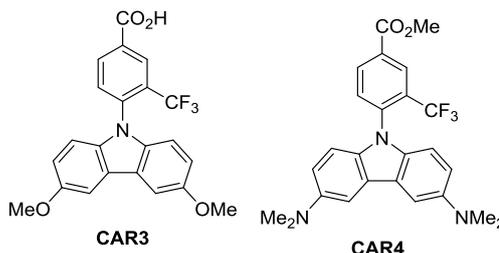
これまでに我々は、カルバゾールを基盤とする有機分子光触媒が高い還元能を有する励起状態を形成することを見出し、様々なハロゲン化アルキルやハロゲン化アリールの還元反応を開発していた。しかしながら、結合解離エネルギーが非常に高い C-F 結合を還元的に切断することは困難であり、特に遷移金属を用いず一電子移動機構での C-F 結合の切断の報告例は皆無であった。本反応が可能となれば、必要に応じて C-F 結合から活性な炭素ラジカルを生成することができる、いわば C-F 結合を、活性官能基をマスクする保護基として機能させることが可能となる。



entry	PC	base	solvent	yield (%)
1	CAR1	Bu <sub>3</sub> N	THF	2
2	CAR2	Bu <sub>3</sub> N	THF	0
3	CAR3	Bu <sub>3</sub> N	THF	0
4	CAR4	Bu <sub>3</sub> N	THF	0
5	CAR1	Bu <sub>3</sub> N	DMF	21
6	CAR2	Bu <sub>3</sub> N	DMF	1
7	CAR1	Bu <sub>3</sub> N	DMA	45
8	CAR1	<sup>t</sup> Pr <sub>2</sub> NEt	DMA	63



CAR1: X = NMe<sub>2</sub>  
CAR2: X = OMe



そこでまず、反応性がより高いと考えられる塩化アルキルを基質として用い、反応条件の最適化検討を行った(上図)。触媒としてはこれまでに当研究室が開発してきたカルバゾール系の触媒を用いた。初めに触媒の検討を行ったところ、ジメチルアミノ基が 3,6 位に置換したカルバゾール **CAR1** が THF 溶媒中で反応を進行させることが分かった(entry 1)。電子密度がより低い他のカルバゾール触媒では反応は全く進行しなかった。収率の向上を目指し溶媒の検討を行ったところ、DMA 溶媒中で高い収率を実現できた(entry 8)。

本結果を基にフッ化アレーンの還元を検討したところ、62%という高い収率で還元反応が進行した。すなわち、これまで困難であったフッ化アレーンから一電子移動機構でラジカルを形成することができた。

## 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。)

R. Matsubara, T. Yabuta, U. Md Idros, M. Hayashi, F. Ema, Y. Kobori, K. Sakata "UVA- and visible light-mediated generation of carbon radicals from organochlorides using non-metal photocatalyst" *J. Org. Chem.* **83**, 9381–9390 (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

令和元年 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 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

下記のとおり平成 30 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H30022)

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 <sub>3</sub> の研究			
2. 共同利用研究 目的	三角格子反強磁性体 CsCuCl <sub>3</sub> 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	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 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) 金坂 拓哉	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	
齊木 雄高	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	
坂倉 和樹	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	
鈴木 千尋	青山学院大学 理工学部 物理・数理学科	博士前期 1 年	解析計算・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 1 年	解析計算・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:H30022)

6. 共同利用研究計画

三角格子反強磁性体  $\text{CsCuCl}_3$  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 装置を確認、ならびに最適な温度、磁場-周波数領域、圧力領域に関して打合せを行う。その打ち合わせに沿って実験を行い、圧力下でのスピン状態を詳細に明らかにする。そしてこれらの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

三角格子反強磁性体  $\text{CsCuCl}_3$  において圧力下において見出された  $1/3$  磁化プラトーの起源を解明するためには、系に存在する少なくとも 4 つの相互作用を圧力下において評価する必要がある。これまでに他のグループによる、反強磁性状態におけるらせん構造のピッチ角の圧力依存性の測定があり、これに加え今回、本共同研究により、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。評価にはまずは、分子場近似の範囲で定式化した観測量に対応する各物理量を用いた。その結果、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。そこで量子補正の効果を検討したが、大きな変化は与えないことなどを分かった。これらの結果を受け、今後は実験の再現性等をチェックすることになった。

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。)

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 31 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 理化学研究所・生命医科学研究センター  
 職 名 基礎科学特別研究員  
 研究代表者名 白神 慧一郎

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:H30023)

1. 共同利用研究 課題名	二糖類に特有の生体機能に関わる水の動的構造の評価		
2. 共同利用研究 目的	広帯域誘電分光を用いて、ピコ・サブピコ秒で振る舞う水分子の動的構造を解析することで、二糖が有する耐乾燥・耐凍結性といった特有の生体保護機能を水の観点から明らかにすることを旨とする。		
3. 共同利用研究 期間	平成 30 年 4 月 1 日 ～ 平成 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)	理化学研究所 生命医科学研究センター	基礎科学特別研究員	研究全体の総括, 分光測定ならびに解析
(分担研究者)			
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ分子化学研 究	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

糖類はいわば生体保護剤としてはたらいっていることが知られており、その中でも特に二糖のトレハロースは際立って高い生体保護機能を有する。しかしこの機序は未だに十分な理解には至っておらず、特に二糖分子と水分子の相互作用の観点に着目した研究は非常に乏しい。そこで本研究課題では、希薄二糖水溶液(トレハロース・スクロース・マルトース)の広帯域誘電分光を実施し、水分子の水和状態や水素結合ネットワークの揺らぎをもとに生体保護機能に関わる水の理解を試みる。

広帯域誘電分光にはベクトルネットワークアナライザと遠赤外分光装置を用い、計4回の実験を行う。

実験① H<sub>2</sub>O・D<sub>2</sub>O のマイクロ波帯複素誘電率における温度依存性検証

実験② H<sub>2</sub>O・D<sub>2</sub>O の遠赤外吸収スペクトルにおける温度依存性検証

実験③ 二糖水溶液のマイクロ波帯複素誘電率における濃度依存性検証

実験④ 二糖水溶液の遠赤外吸収スペクトルにおける濃度依存性検証

ここで①②は、希薄二糖水溶液の測定に先立って測定精度・安定性の検証ならびに測定方法の最適化を目的とした予備実験である。

7. 共同利用研究の成果

予備実験①②を踏まえて、希薄二糖水溶液の測定には遠赤外分光よりもマイクロ波帯分光を優先させる必要があると判断した。そこで、当初の予定を変更して実験④を行う代わりに実験③を2度実施し、主に水和状態を反映するベクトルネットワークアナライザ測定(0.1~20 GHz)により注力した。

25.0±0.1℃においてマイクロ波帯分光測定を実施し、濃度 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 v/w%に調製した3種類の二糖水溶液(トレハロース・スクロース・マルトース)の複素誘電率を得た。全ての二糖に共通して、濃度増加に伴って誘電率実部が減少するとともに、誘電率虚部は~20 GHz の誘電緩和ピークが減少しながら低周波シフトする傾向が認められた。これは、二糖分子が増加するとバルク水の応答が低下する一方、バルク水よりも長い緩和時間を有する水分子(水和水)の誘電応答が現れていることを反映している。20 GHz より低周波領域の複素誘電率は Debye 緩和の重ね合わせで表現できることが知られており、本研究でも得られた複素誘電率を溶質・水和水・バルク水に由来する3成分の Debye 緩和関数でフィッティング解析を行った。ここで、「バルク水の配向緩和に寄与しない水分子」を水和水と定義すると、二糖1分子あたり約32個の水和水が存在しており、この値は二糖の種類に依らず誤差の範囲内で一致することがわかった。にもかかわらず、水和水の配向緩和モードに着目すると、トレハロース水溶液における水和水の緩和強度は他に比べて有意に大きく、緩和時間が長い(トレハロース > スクロース ≒ マルトース)ことが示された。緩和強度は双極子数とその有効双極子モーメントの積で与えられることを鑑みると、トレハロースの周りに存在する水和水は、parallel に配列して大きい双極子モーメントを作り出しつつ、配向運動がよりスローダウンしていることを本結果は示唆している。水溶液中においてトレハロースは安定した“二枚貝構造”をとるという他の糖には見られない特徴をもつことが知られており、二枚貝の下側は貝が中身を保持するように水を抱え込んでいると予想されている。したがって、トレハロースに見られる“有効双極子モーメントの大きい水和水”はこの二枚貝構造のポケット内に存在する水和水に起因しており、トレハロースと水の相互作用は水和水の“量”ではなくその“質”に特徴を有すると推測される。トレハロースが抱え込む“安定な”水和水は凍りにくく、かつ気化しにくい。この点から水はトレハロースが有する高い生体保護機能に深く関与していると考えられる。

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。)

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31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30年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H30024)

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水和水ダイナミクスについて、ギガヘルツ-テラヘルツ帯の周波数における水和依存性を評価し、水和率とダイナミクスの関係性を定量的に評価する			
3. 共同利用研究 期間	平成30年 4月 1日 ~ 平成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) 神取 秀樹	名古屋工業大学・大学院工学研究科	教授	試料調整、提供	
(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

前年度の共同利用研究において、紫膜における低水和量および高水和量における水和水ダイナミクス評価に関しては一定の成功を収め、特にギガヘルツ(GHz)領域における水和水由来の緩和成分を定量的に評価することができた。一方で、20GHz-0.3 テラヘルツ(THz)においては依然として複素誘電率スペクトルのギャップが存在し、このギャップを埋めることがより詳細な水和水ダイナミクスを理解するための課題であった。そのためには、福岡工業大学でベクトルネットワークアナライザを用いた、50GHz までを補完する測定が必要となった。そこで本研究課題では、分子フォトサイエンス研究センターにおいて実験に必要な紫膜試料を作製し、また福岡工業大学での測定データを、これまでの共同利用研究で得られた結果とつなぎ合わせ、分子フォトサイエンス研究センターの共同研究者と相談しながら解析を行った。

7. 共同利用研究の成果

福岡工業大学における広帯域複素誘電率スペクトル測定に十分な数の紫膜試料を調整することができた。それらを用いて、福岡工業大学において、脱水和状態、低水和状態、および高水和状態のサンプルについて 233-293K の温度領域における複素誘電率スペクトル測定を行った。得られたスペクトルはこれまでの分子フォトサイエンス研究センターとの共同研究で得られた 20GHz までの周波数領域のスペクトルと矛盾しないものであった。また、これまでの共同利用研究において取得済みである THz 領域のスペクトルとつなぎ合わせたところ、GHz-THz 領域において、全体的におおよそなめらかに接続が可能な複素誘電率スペクトルとなった。現在は分子フォトサイエンス研究センターの共同研究者の協力のもと、このスペクトルの詳細なスペクトル成分解析を行っているところであり、解析が終わり次第、速やかに国際学術論文に投稿する予定である。

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。)

山本直樹、伊藤奨太、太田薫、中西真大、田村厚夫、井上圭一、神取秀樹、茶谷絵理、富永圭介  
「タンパク質の広帯域誘電分光;水和水ダイナミクスおよびその熱活性の検証」(ポスター)  
第18回蛋白質科学会、新潟、2018年6月26日-28日

Naoki Yamamoto, Shota Ito, Kaoru Ohta, Masahiro Nakanishi, Atsuo Tamura, Eri Chatani, Hideki Kandori, Keisuke Tominaga  
「Broadband dielectric spectroscopy on hydrated proteins」  
Symposium on Advanced Spectroscopic Techniques, University of the Philippines Los Baños, September 18-21, 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。

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 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 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:H30025)

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	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 東 正樹	科学技術創成研究院	教授	研究総括	
(分担研究者) 尾形昂洋	物質理工学院	博士過程 3 年	試料作製	
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

ペロブスカイト化合物  $\text{PbMnO}_3$  は、 $\text{PbTiO}_3$  と同じく  $\text{Pb}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$  だと考えられてきたが、 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$  の可能性が高まっている。ESR 測定によって Mn が 3 価であるか 4 価であるかを特定し、今だ明らかでない  $\text{PbMnO}_3$  の電荷分布を解明する。また、磁氣的振る舞いを明らかにする。同様に、 $\text{PbFeO}_3$ 、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  についても研究を行う。

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、Mn、Fe の局所構造と価数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。その上で磁気秩序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常磁性相、磁気秩序相の相境界を明らかにする。

#### 7. 共同利用研究の成果

$\text{PbMnO}_3$  に加え、参照物質として  $\text{Sr}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ 、 $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$  の測定を行った。しかしながら両者のスペクトルに違いがなく、 $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の同定は困難である。現在さらに測定温度範囲を広げた測定を行うと共に、 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$  である事がわかっている  $\text{PbCrO}_3$  の測定を行っている。

上記に加え、以前から検討を行ってきた  $\text{BiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  の研究も行った。 $\text{BiFeO}_3$  は  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S=5/2$ ) の反強磁性と強誘電性が共存するために注目されている。G 型反強磁性に重畳するサイクロイド変調のために自発磁化を生じないが、 $\text{Fe}^{3+}$  を一部  $\text{Co}^{3+}$  で置換する事でコリニア磁気構造へと変化し、ジャロシンスキー・守谷 (DM) 相互作用による弱強磁性が発現する。ESR 測定によって DM 相互作用の見積を試みた。しかしながら、高磁場領域でのデータの信頼性が低いことと、比較とすべき常磁性領域への温度が届かなかった事から、望んだ結果は得られていない。

#### 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。

博士論文 尾形昂洋

Effect of Elemental Substitution on Crystal and Electronic Structures of  $\text{PbVO}_3$  ( $\text{PbVO}_3$  の結晶構造、電子構造に対する元素置換効果)

神奈川県立産業技術総合研究所 有望シーズ展開事業 「次世代機能性酸化物材料プロジェクト」  
R1-4年度 総額 1.2 億円

科研費基盤研究S 「革新的負熱膨張材料を用いた熱膨張制御」 R1-5 年度 総額 1.55 億円

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 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 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 30 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: H30026)

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 30 年 4 月 1 日 ～ 平成 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) 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:H30026)

#### 6. 共同利用研究計画

H29 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 260GHz までの範囲で行い、平均化されたスペクトルを観測し、周波数磁場ダイアグラムから g 値の決定を行った。また温度によるスペクトル形状の変化を調べた。低温で顕著なスペクトル形状の変化を見いだしたため、SQUID 磁束計による磁化率温度変化測定を行い磁気転移の確認を行うこと、またさらに高周波領域のスペクトルを低温で取得し、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を得る。これらにより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

前年度に引き続き、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 5/11 とした試料を用いて、パルス強磁場 ESR 測定を、Gunn 発振器 (180~260GHz) と後進行波管 (280~400GHz) を光源に用いて行った。試料は粉末で重量は 11mg、測定温度は 4.2 とした。

この試料では 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、 $\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{Mn}^{2+}$  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、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きていることを確認した。この周波数依存性を調べると、低周波数では、ブロードピークに肩として現れていた構造が、高周波数になるにつれて次第に離れ、またピーク中央が台形化していき、Eu と Mn の吸収がそれぞれ高磁場で分裂していき、高周波数で実験することで交換相互作用の見積ができる可能性が示唆された。

また前年度実施できなかった SQUID による帯磁率測定を、Eu/Mn 量を、mol% で 2/0、0/5、2/5、5/5、2/12、5/11 とした試料をスピン数に応じて 20~120mg 用いて行った。温度は 2~300K、印加磁場 100Oe とした。いずれの試料においても、2K まで磁気秩序は生じておらず、それぞれのイオンは常磁性のままであることを確認した。

#### 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。)

"Development of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  co-activated silicate phosphor for plant-cultivation light source", Takashi Kunimoto, Yoshiko Fujita, Hiroshi Kajiyama, Tetsuo Honma, Hideki Kawaguchi, Tadashi Ishigaki, Koutoku Ohmi, Kentaro Ohshima, Daisuke Miyazaki, Yu Saito, Shigeo Hara, Takahiro Sakurai, Susumu Okubo and Hitoshi Ohta, Jpn. J. Appl. Phys. 58 (2019) SFFD03.

(H29014 の成果)

#### 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。

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

令和元年6月3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:H30027)

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 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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
(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) Maryunina Kseniya Leonov Andrey Gao Yanli 市橋 克哉 Tatiana Sherstobitova 伊達 拓也 兀尾 和希 青木沙耶 十島 彩樺 村上 正樹 小倉 光裕 土屋 直人 西村 拓巳 早瀬 友葉	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 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  修士2年 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 修士1年	実験解析 実験解析 実験解析 実験 実験解析  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

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-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  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$  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。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 Katsuya Ichihashi, Daisuke Konno, Kseniya Maryunina, Katsuya Inoue, Kazuhiro Toyoda, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, and Sadafumi Nishihara “Development of a molecular transistor operated by solid-state ion exchange” The 15th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2018 年 12 月

② Tatiana Sherstobitova, Kseniya Maryunina, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Svyatoslav Tolstikov, Galina Romanenko “Structure and Magnetic Behavior of Cu(II) Complexes with 3-Pyridyl-Substituted Nitroxides: Steric and Electronic Effects” 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), 2018 年 7 月

③ Tatiana Sherstobitova, Kseniya Maryunina, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue “Thermally Induced Change of Dielectric Constant of Spin-Crossover-Like Cu(II)- Nitroxide Complex” The 12th Russian-Japanese Workshop “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices” (MolMag-2018), 2018 年 9 月

④ 早瀬友葉, 加藤智佐都, 井上克也, 田部井哲夫, 佐藤旦, 岡田和志, 山田真司, 横山新, 西原禎文 “単分子誘電体を用いた不揮発性メモリの創出” 日本化学会秋季事業第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, 2018 年 10 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。

【受賞】

① 「優秀ポスター賞」 早瀬友葉, 加藤智佐都, 井上克也, 田部井哲夫, 佐藤旦, 岡田和志, 山田真司, 横山新, 西原禎文 “単分子誘電体を用いた不揮発性メモリの創出” 日本化学会秋季事業第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, 2018 年 10 月

② 「Magnetochemistry poster award」 Tatiana Sherstobitova, Kseniya Maryunina, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Svyatoslav Tolstikov, Galina Romanenko “Structure and Magnetic Behavior of Cu(II) Complexes with 3-Pyridyl-Substituted Nitroxides: Steric and Electronic Effects” 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), 2018 年 7 月

③ 「The Best Student Presentation Award」 Katsuya Ichihashi, Daisuke Konno, Kseniya Maryunina, Katsuya Inoue, Kazuhiro Toyoda, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, and Sadafumi Nishihara “Development of a molecular transistor operated by solid-state ion exchange” The 15th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2018 年 12 月

④ 「広島大学エクセレント・スチューデント・スカラシップ (ESS)」市橋克哉, 2017 年 12 月

⑤ 「未来博士3分間コンペティション 2018 企業賞 (IBM 賞)」 Tatiana SHERSTOBITOVA “All Your Data on One Molecule?”

【博士学位論文の取得】

氏名: 市橋克哉 学位: 博士 (理学)

博士論文題目 「Physical Properties of  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  Salts Controlled by Utilizing Ion Channels」 2018 年 3 月 広島大学

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 31 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 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:H30028)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ ESR による Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> 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	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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	
(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	総括	
(分担研究者) 加藤宏朗 大橋一輝 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 山形大学工学部	教授 大学院修士 2 年生 学部 4 年生	解析・考察 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:H30028)

#### 6. 共同利用研究計画

本申請課題を実施するため、H29 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・解析結果からスペクトル分離のための単相情報の取得に成功した。そこで、本年は改めて良質な単相試料と積層膜について室温から 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、吸収強度等を調整を行って 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。

#### 7. 共同利用研究の成果

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B のテラヘルツ ESR 測定において 80K 以下生じるスピン再配列(SRO)現象や下地層の Mo の常磁性が影響することが示された。このため、SRO 温度以上での積層型 Nd-Fe-B/Fe 合金ナノコンポジット磁石膜についての吸収スペクトルの取得を目指して測定条件を検討した結果、最大磁場 6 T、測定周波数 60 GHz から 160 GHz までの範囲で良好な結果が得られた。DPPH による磁場補正後のスペクトルについて解析を試みたところ、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の  $g_{\text{NFB}}$  は 2.26、Fe 合金の  $g_{\text{Fe-alloy}}$  は 2.09、下地層の Mo は  $g_{\text{Mo}}$  2.11 となることが確認された。今後は 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した積層型ナノコンポジット磁石膜を準備し、これをテラヘルツ ESR 分光による定量評価を試みる予定である。

#### 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。)

- (1) 加藤宏朗、小池邦博、(株)エヌ・ティー・エス、次世代永久磁石の開発最前線、第 1 編 磁性と構造解析、第 2 節 “交換結合ナノコンポジット磁石の特性発現メカニズム” (2019 年 2 月). [図書]
- (2) 小池邦博、加藤宏朗、(株)技術情報協会、磁性材料・部品の最新開発事例と応用技術、第 3 節 界面制御とネオジム永久磁石の保磁力 ～ナノ磁石製膜技術によるモデル界面の形成の試み～、(2018 年 3 月). [図書]

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)

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 31 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 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

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: H30029 )

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30年4月1日 ~ 平成 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) 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	博士課程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:H30029 )

#### 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。磁化測定は高压セルを用いて SQUID 磁束計により行う。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。

#### 7. 共同利用研究の成果

H30 年度は当初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、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。この事は、圧力印加によりカゴメ層間距離が縮み相互作用の三次元性が高まったことによると考えられる。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はまだ引き出せていない。 $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$  では純良粉末試料を用い、回転機構によって磁場配向の作成を進めた。また、実験・理論両面から最新の結果を討論する研究会に参加し、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。

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

2019年6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 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: H30030 )

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 $KCu_3(SO_4)_2OCl$ の磁氣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 30年 4月 1日 ~ 平成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) 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	福井大遠赤外領域開発研究センター 福井大遠赤外領域開発研究センター 福井大遠赤外領域開発研究センター 福井大工学系部門物理工学講座	准教授 教授 助教 准教授	実験解析 実験解析 実験 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、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

対象化合物  $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$  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する。信号強度、共鳴磁場、吸収強度を調整するため 1.8K から室温までの測定を行い、低温で周波数依存性を測定する。常磁性相及び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する。

#### 7. 共同利用研究の成果

低温相における電子スピン共鳴スペクトルの温度シフトについて研究するために、多結晶試料の磁場配向を検討した。磁気秩序の動的特性を研究するために別途行った  $\mu$  SR 測定の結果と比較検討した。

#### 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。)

石川裕也 他

「 $S=1/2$  擬一次元反強磁性鎖  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{NO}_3)_2$  の高周波 ESR」

日本物理学会 2018 年秋季大会、9aPS-77 (2018 年 9 月 9 日、同志社大学)。

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。

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 31 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 教授  
 研究代表者名 内野 隆司

下記のとおり平成 31 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H30031)

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 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 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。

(課題番号:H30031)

## 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、予備実験から、今回測定予定の超伝導体/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も確認している。そこで、本研究では、磁化および不可逆温度の磁気異方性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、低磁場下での磁化測定により、ジョセフソンネットワークの形成時に、磁束量子の高密度化に由来すると考えらる、常時性的な磁化応答が観察された。また、この磁束の高密度化は印可磁場の方向に依存して、異方性を示すことも明らかとなった。この研究成果は現在投稿準備中である。次年度も引き続き、詳細な磁化測定を行うことで、まだ未知の点が多い弱結合界面の磁気構造の完全解明を目指す。

## 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。)

## 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。

日本板硝子 材料工学助成会 平成31年度国内研究助成  
研究題目：酸化物ガラスと金属との酸化還元反応を活用した半導体/超伝導体ナノ複合材料の合成と超伝導近接効果  
助成金額： 120万円

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 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 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 30 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H30032)

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 $\pi$ ラジカル由来の $\pi$ 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	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 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1年	測定実験	
宮脇 敦大	神戸大学大学院理学研究科	修士1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。

(課題番号:H30032)

#### 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 1.8 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 $\pi$ 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ている。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であることが磁化測定から示唆されている。この錯体の光誘起準安定状態の結晶構造解析とスピン状態解析を検討するために、この錯体の再合成と SQUID 磁束計を用いた磁化測定による同定を行なった。今後、光誘起準安定状態の結晶構造解析に加え、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、さらに光誘起準安定状態における X バンド ESR とテラヘルツ強磁場 ESR を測定することでより励起波長に依存した光誘起準安定状態のスピン状態の詳細な情報が得られるものと考えている。さらに、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。また、スピנקロスオーバー錯体の薄膜導電性デバイスへの応用を目指し、スピנקロスオーバー錯体薄膜試料をバルク結晶試料との比較を行った。

#### 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。)

“Paramagnetic organometallic ionic liquids exhibiting thermochromism based on monomer-dimer equilibrium of cationic half-sandwich complexes”, Takashi Inagaki, Tomoyuki Mochida, Kazuyuki Takahashi, Takahiro Sakurai, Hitoshi Ohta, *J. Mol. Liq.*, 269, 882–885 (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。

神戸大学 研究基盤センター 若手フロンティア研究会 ポスター賞「極低温部門賞」  
杉谷真歩、「配位能を持つアクセプターからなる錯体の構造と性質」

## 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

2019年 5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 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:H30033)

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 $T_N=5.4$ K)で磁場を鎖方向に印加した際に、磁場の増加と共に $T_N$ 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のかを調べる事が研究目的である。		
3. 共同利用研究 期間	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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
(申請代表者) 赤木 暢	35	男	理学研究科附属先端強磁場科学研究センター
(分担研究者) 萩原 政幸 鳴海 康雄	55 46	男 男	理学研究科附属先端強磁場科学研究センター 同上
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

研究目的に記載しているように、 $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  は低温でイジング型の異方性を持つスピン量子数  $1/2$  の擬一次元反強磁性体とみなすことができる。磁場を鎖方向に印加した際に、磁場の増加と共にネール温度  $T_N$  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。常圧の測定では4テスラでスピノンバンドの最低励起エネルギー準位が基底状態とクロスしてこのような転移が起こることが分かった。今回は神戸大の高圧 ESR 装置を用いて、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。前年度は、10T までの測定を行ったが、本年度は15T までの測定を計画している。

### 7. 共同利用研究の成果

$\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  において 2GPa の圧力を印加し、15T, 700GHz の範囲で電子スピン共鳴を行った。実験から得られた ESR 共鳴磁場の周波数-磁場プロットを図 1(a) に示す。圧力印加によってゼロ磁場ギャップが大きくなるなど共鳴モードに圧力効果が観測された。単純化した理論モデルの計算(図 1(b))と比較すると、圧力印加によって交換相互作用  $J$  に対して異方性パラメータ  $\epsilon$  が小さくなって、より交換相互作用が異方的になっていると考えられることがわかった。

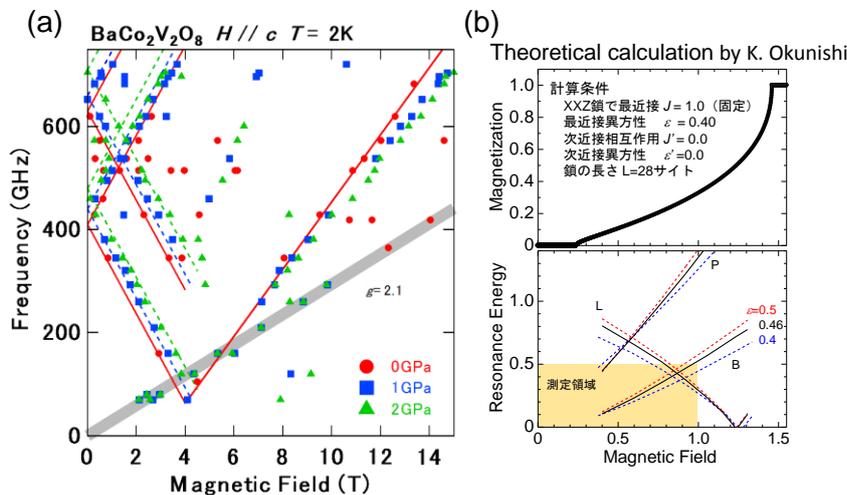


図 1. (a) 実験によって得られた ESR 共鳴磁場の周波数-磁場プロット。(b) 単純化した理論モデルでの磁化(上)及び共鳴エネルギー(下)の磁場依存性計算結果(新潟大学, 奥西准教授による)。

### 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。)

#### ポスター発表

赤木暢, 奥谷顕, 櫻井敬博, 奥藤涼介, 大久保晋, 太田仁, 奥西巧一, 萩原政幸:

“ $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  における圧力下電子スピン共鳴”, 日本物理学会 第 74 回年次大会, 14pS-PS-51, 九州大学, 2019 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 31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 静岡大学・大学院理学領域  
 職 名 教授  
 研究代表者名 松本正茂

下記のとおり平成 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:H30034)

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 30年 4月 1日 ~ 平成 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) 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:H30034)

#### 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、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

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、圧力により、スピン間相互作用が増加し、臨界圧力において磁気励起がソフト化する様子が確認できた。また、臨界圧力以上においては、圧力とともにエネルギーが増加する励起モードの観測が示唆され、これは、Higgs amplitude モードを捉えたものとして理解できることが示された。

#### 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、論文出版に向けて、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

2019年9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 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: )

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30年 4月 1日 ~ 平成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) 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) 岡本 知也 三山 恭弘 青石 宗一郎 植村 祥伍 太田 一輝 藤原 爽太郎  板野 祐介 岡田 大河 鳥羽 右真 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)  大阪市立大学 工学部 (以下, 5名同様)	修士2年 修士2年 修士1年 修士1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 学部4年	実験 実験 実験 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。

(課題番号:H30035)

#### 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

新しく導入した光硬化性樹脂を板材にし、透過特性を調べた。

上記の板材に導電性スプレーを塗布し、金属的な光学応答を示すかを調べた。

大阪市立大学のテラヘルツ時間領域分光法を用いてに透過、反射測定を行った。

厚さ2mm、一辺5cmの試料の半分にスプレーを塗布。

全領域で透過率はほぼ0の値をとった。

反射波形は位相が反転、振幅比で8割以上が反射した。(樹脂材料は3割以下)

金属的な応答を示した。

#### 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。)

3Dプリンター材料の透明性および導電性コーティングの評価を終えた段階で、現在は予定していない。

ただし、導電性コーティングの条件が得られた後には、金属メッシュフィルターや双曲面鏡など種々のTHz波領域の準光学素子の作製を予定しており、その評価結果はどこかで報告する計画をしている。

#### 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。

現在のところなし。

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 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 芝浦工業大学・工学部  
 職 名 教授  
 研究代表者名 石井康之

下記のとおり平成 30 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	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 <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 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	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 平成 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) 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 国立研究開発法人理化学研 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: )

#### 6. 共同利用研究計画

スピネル化合物  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  は、磁性イオンである  $\text{Co}^{2+}$  がパイロクロア格子を形成し、強磁性と反強磁性の競合する複雑な磁気構造をもった磁性体であると言われている。この物質は、わずかなストレスで基底状態が変化してしまう可能性が指摘されている。そこで、本研究ではヘリウムガスを用いて精密な圧力を印加し、ストレスを体系的に変化させ、 $\mu\text{SR}$  法と磁化測定で変化を詳細に調べることで、複雑な磁気構造を明らかにする手掛かりを得ることを目的とする。これを遂行するために、試料作成、試料形成と基礎物性評価としての高圧下磁化測定、圧力下 ESR 測定を神戸大学の久保が担当し、精密圧力下における磁化測定を芝浦工業大学石井が行い、 $\mu\text{SR}$  実験を芝浦工業大学石井、鈴木と理化学研究所の渡邊が主に担当する。

#### 7. 共同利用研究の成果

本研究に関して、久保晋准教授と綿密な連絡を取り始めている。また、ヘリウムガス圧力下における磁化測定装置の準備を行った。

#### 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。)

現在のところなし。

#### 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。

現在のところなし。

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31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 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нка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	平成30年 4月 1日 ~ 平成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)	九州大学・工学研究院	助教	総括	
(分担研究者) 岩波俊也	九州大学・工学府	修士1年	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 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。

(課題番号: )

#### 6. 共同利用研究計画

本共同利用研究では、カイラリティの自由度を内包する孤立三角スピニングに着目し、テラヘルツ ESR 分光を用いて量子カイラル揺らぎの実験的観測を目指す。

量子状態間の揺らぎに相当するカイラル揺らぎでは、一般に温度や磁場などの外部パラメータに依存しないことが期待されるが、本研究で着目した系では、DM相互作用の為に基底4重項の縮退が解け、外部磁場印加に対してカイラリティの磁場依存性を追跡することが可能と考えられる。

従って、高エネルギー分解を有する電子スピン共鳴により、基底状態の磁場依存性を異方性も含めて詳細に観測することで、上述のカイラル自由度に関する実験的検証を実施する。

#### 7. 共同利用研究の成果

モデル物質である  $\text{KBa}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{28}$  の微小単結晶12個を用いてc軸平行、垂直の二通りの配置でESRスペクトルの磁場依存性測定を実施した。結晶の対称性からc軸とDMベクトルの方向は一致すると考えられ、それから期待される基底状態の磁場依存性を反映したESRスペクトルを観測することに成功した。この結果からゼロ磁場における基底4重項内のギャップは約0.7Kと見積もられ、本研究と平行して実施しているNMR測定の結果とほぼ一致する値が得られた。

以上の成果は磁化測定の結果と合わせて成果公表に向けて準備中である。

#### 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。

## 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

2019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 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31年度の共同利用研究成果を報告します。

## 記

(課題番号:H30038)

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 $R_6Pd_{13}X_4$ ( $X = Zn, Cd$ )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	平成30年4月1日 ~ 平成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) 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 渋谷僚太	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 神戸大学大学院理学研究科	教授 修士二年 修士二年 修士二年 修士二年 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 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

金属伝導を示す  $R_6Pd_{13}X_4$  ( $R =$  希土類、 $X = Zn, Cd$ ) という新しい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氣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、 $R_6Pd_{13}X_4$  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。

$R_6Pd_{13}X_4$  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と思われる特異な反強磁性秩序を見出している (項目 12 参照)。本研究では、Ce 以外の R を含む化合物と、X を Cd に置換した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 を行い、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

$Ce_6Pd_{13}Zn_4$  と同じ結晶構造を持つ化合物の磁性を SQUID 磁束計によって調べた結果、 $Ce_6Pd_{13}Cd_4$  が  $T_N = 2.9$  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という、 $Ce_6Pd_{13}Zn_4$  と類似した挙動を示すことを見出した。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。また、 $Pr_6Pd_{13}Zn_4$  と  $Nd_6Pd_{13}Zn_4$  の電気抵抗率がそれぞれ 4 K と 2 K で減少を示すことを見出していたが、これらの温度で磁化は異常を示さないことが分かった。さらに、 $R_6Pd_{13}X_4$  と類似した希土類の正八面体構造を持つ新物質  $R_6Mg_{23}Z$  ( $Z = C, Si, Ge$ ) の多結晶試料を作製して 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考察した結果、 $Ce_6Mg_{23}C$ 、 $Ce_6Mg_{23}Si$ 、 $Ce_6Mg_{23}Ge$  がそれぞれ 3.6 K、1.8 K、1.6 K で反強磁性を示すことが明らかになった。その他、新しい強磁性体である  $CeRh_6Ge_4$  と  $Ce_3NbRh_4Ge_4$ 、及びこれらの同型化合物の磁化測定による物性解明も推進した。

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。)

学会発表

- (1) 「空間反転対称性のない六方晶希土類化合物  $RRh_6Ge_4$  ( $R =$  希土類) の単結晶作製と物性測定」  
築地孝和、松岡英一、菅原仁、櫻井敬博、太田仁  
日本物理学会 2018 年秋季大会 (2018 年 9 月 10 日 同志社大学)
- (2) 「希土類の八面体構造を持つ  $R_6Pd_{13}Cd_4$  ( $R = La, Ce, Pr$ ) の物性」  
岩切泰和、松岡英一、菅原仁、櫻井敬博、太田仁  
日本物理学会 2018 年秋季大会 (2018 年 9 月 11 日 同志社大学)
- (3) 「新しい強磁性体  $Ce_3NbRh_4Ge_4$  の磁性と伝導」  
伊藤誠也、松岡英一、菅原仁、櫻井敬博、太田仁  
日本物理学会 2018 年秋季大会 (2018 年 9 月 11 日 同志社大学)
- (4) 「新しい正方晶化合物  $CeAu_4Zn_2$  の単結晶作製と物性評価 II」  
松岡英一、渋谷僚太、菅原仁、櫻井敬博、太田仁  
日本物理学会 2018 年秋季大会 (2018 年 9 月 11 日 同志社大学)

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。

競走的資金

公益財団法人 日本板硝子材料工学助成会 平成 31 年度 (第 41 回) 研究助成

「幾何学的フラストレーションを有する希土類化合物における非従来型の異常ホール効果の検証」

助成期間：2019 年 4 月～2022 年 3 月

助成金額：1,000,000 円

研究代表者：松岡英一