

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 4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 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 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03001)

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	液体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 3年 6月 1日 ~ 令和 4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) 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	千葉大学大学院融合理工学府	博士 2 年	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

※次ページの6～10の項目は, 枠幅を自由に変更できます。但し, 6～10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

申請当初は、神戸大学富永研究室を3回程度訪問し、これまでに得られたイオン液体(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(フルオロスルホニル)アミド塩)のテラヘルツスペクトルとラマンスペクトルの実験結果をまとめるためのデータ解析, 議論・考察や確認を行うことを主に計画した。

また、状況が許せば、他のサンプル(シンプルな形状のイオン種や分子種)についても実験を行うことも視野に入れた。

コロナの状況が悪いようであれば、オンライン会議などを通して、実験データ解析, 議論・考察や確認を行うこととした。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

本年度はこれまでに得られた実験結果について論文にまとめるべく、実験結果について議論した。その際に R3 年 12 月 14-15 日に神戸大学富永研究室を分担研究者安藤と共に訪問した。安藤の旅費については、一般財団法人丸文財団・産学官交流助成金による支援である。

8. 共同利用研究の成果

今年度の本共同研究で、ターゲットの三種類のイオン液体について再現性のある温度依存の低振動数ラマンスペクトルとテラヘルツスペクトルが得られたことを確認した(図1)。また、データ解析についても問題なく完了することができた。

一方で、低振動数ラマンスペクトルがかなり大きく異なることが分かった。分子科学研究所石田博士の分子動力学シミュレーションによる解析結果と比較したところ、テラヘルツスペクトルと低振動数ラマンスペクトルの形状をうまく再現できた。また、カチオンとアニオンおよびそれらの cross-term の成分解析を行い、低振動ラマンスペクトルの形状は主にカチオンの影響が、テラヘルツスペクトルはアニオンによる寄与が大きいことが明らかとなった。これは、これまでに予想していた結果・解釈とは逆のものであり、驚くものとなった。現在、さらに詳細な解析を行うために、運動成分(回転的振動, 並進的振動, およびそれらの cross-term)について解析を進めており、この成分解析の結果に基づいてスペクトルの解釈が可能になったら、論文にまとめる予定である。

本共同研究に際し、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。

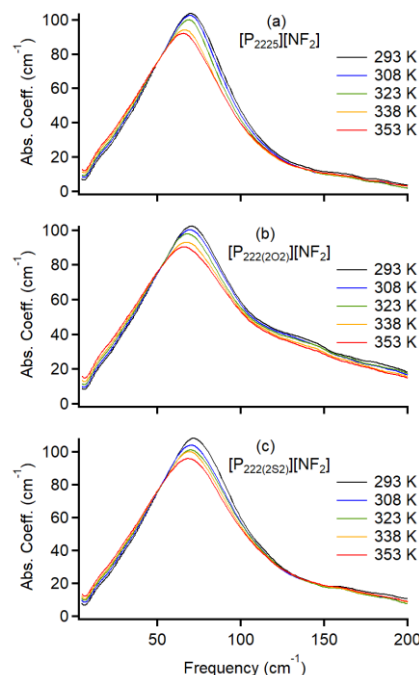


図 1. 2 台の THz-TDS (5 – 50 cm⁻¹ と 50 – 250 cm⁻¹) で得られた 3 種のイオン液体の低振動数スペクトル。

9. 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。

10. 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。(ただし R5 年 3 月に研究分担者安藤が博士学位論文の取得予定。)

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 4年 5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 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 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03002)

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 3年 6月 1日 ～ 令和 4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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: R03002)

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. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

当方で実績を有する、銀薄膜で挟んだ微小共振器中の有機薄膜における光誘起電荷分離挙動の観測について、当センターのテラヘルツ分光の可能性についてメールおよびオンラインディスカッションを行った。当該目的のためには、現状の光学系を改変して、反射型計測系を構築する必要がある、その可能性について議論を進めた。

8. 共同利用研究の成果

真空蒸着法により、テトラフェニルポルフィリン(TPP)を銀薄膜で挟んだ微小共振器を作製し、定常反射率測定により、ポラリトン形成について評価を行った。共振器長を調整することで、TPP の Soret 帯励起子に共振器定在波光子が共鳴する条件を実現し、高励起状態と光子が結合したポラリトン形成による紫外域の状態分裂を確認した。次に、400 nm 励起光を用いて、可視域プローブによるポンプ-プローブ測定を行った。励起後数 ps 程度の時間領域の減衰挙動が観測され、共振器中に配置した場合とそうでない場合で、その減衰挙動に変化が観測された。高励起状態でのポラリトン形成により、高い励起状態での非断熱緩和過程が変調を受けたものと考えられる。

9. 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。)

10. 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4年4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 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3年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03003)

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生成する発光性の小核混合原子価銀クラスターの核数・価数を決定し、銀クラスターの生成機構を検討する。			
3. 共同利用研究 期間	令和3年6月1日 ～ 令和4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	准教授	研究全般	
(分担研究者) 荻原直希	東京大学	助教	データ解析	
原口直哉	東京大学	大学院生	物質合成、データ解析	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	神戸大学・分子フォトサイエ ンス研究センター	氏 名	立川 貴士

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

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(還元型)からの電子移動とイオン交換を通じて細孔内に均質に生成・分布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)を決定し、クラスターの生成機構を検討する。イオン結晶の組成－細孔構造－銀クラスターの特長－触媒活性、の相関を明確にすることを本研究の最終目的としている。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

- ・2021/10/6 に測定のために研究室訪問(原口、内田)
- ・試料送付による測定 4 回

8. 共同利用研究の成果

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した(in-situ 測定と ex-situ 測定)。得られた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)を決定した。その結果、発光スペクトルの経時変化の解析より(スペクトルの RGB 分解)、 Ag_n^{m+} の生成機構を検討したところ、3 核 $\Rightarrow$ 4 核 $\Rightarrow$ 6 核と、逐次的な銀クラスターの成長が示唆された。また、イオン結晶の構成要素(カリウムイオン／アンモニウムイオン、Mo 系／W 系のポリオキシメタレートアニオン)、還元時間、銀導入時間の3つのパラメーターを系統的に変化させることにより、3 核、4 核、6 核の作り分けができた。多孔性材料を鋳型とした系統的なサイズ制御に成功した初めての例であることから、XAFS(配位数)や XPS(金属元素の酸化数)のデータとあわせ、論文執筆中である。

9. 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(共同利用への謝辞有)

- 原口 直哉, 内田 さやか, “Dawson 型ポリオキシメタレートを鋳型に利用した小核銀クラスターのサイズ制御された合成”, 錯体化学会第71回討論会, オンライン. (ポスター発表), (2021.9.16)
- 原口 直哉, 内田 さやか, “レドックス型多孔性イオン結晶を鋳型に用いた小核銀クラスターのサイズ選択的合成”, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021, オンライン. (ポスター発表), (2021.10.21)
- 原口 直哉, 荻原 直希, 内田 さやか, “多孔性イオン結晶の内部空間を利用した小核銀クラスターの合成”, 日本化学会第 102 春季年会, オンライン. (口頭発表), (2022.3.25)

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

分担研究者の原口直哉(博士1年)が日本学術振興会 特別研究員 DC1 に採択

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 4 年 4 月 5 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 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03004)

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および生体分子における光毒性防護機構の解明			
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光増感剤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 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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、ポルフィリンP(V)錯体から構成される新たな3量体を設計し合成した。また、リファレンス化合物として、モノマー分子を合成した。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て分析した(神戸大学・小堀 康博 教授)。

・密度汎関数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. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

2022年1月6日～7日にかけて、来学により研究を実施した。当日、試料を持参し、測定を行った。

この他、電子メールにより、計算結果および解析結果のデータを送信することで情報交換ならびに議論を行った。

8. 共同利用研究の成果

光増感物質としてポルフィリンP(V)錯体3ユニットがcenter-to-edgeの方向に結合した3量体分子を合成した。また、一つのユニットに対応するモノマー分子をリファレンス化合物として合成した。このポルフィリン3量体の蛍光量子収率は、リファレンス化合物よりも小さく、分子内電子移動による消光が示唆された。励起一重項状態は、中央のポルフィリンユニットに局在化するだけでなく、隣(端)のユニットにもある程度広がることが消光実験から示唆された。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では、分子内電子移動を確認することはできなかった。分子内電子移動は、逆電子移動により、速やかに緩和するため、測定困難であったと考えられる。測定では、ポルフィリン3量体とポルフィリンモノマーで同様に励起三重項状態に帰属されるスペクトルが観測された。励起3重項状態のスペクトルの形状はよく似ており、緩和の時間スケールも同程度であった。従って、励起三重項状態は、3量体の中央のユニットに局在化して、モノマーとほぼ同様の緩和過程をとることが結論された。

現在、密度汎関数法による計算結果と合わせた解析を進めている。また、励起三重項状態について、過渡吸収法で分析する計画を立てている。今回、P(V)ポルフィリンをcenter-to-edge方向につなげた3量体における分子内電子移動と逆電子移動は極めて速いことが示唆された。また、励起三重項状態は、励起一重項状態のように非局在化することではなく、3量体とリファレンス化合物のモノマーで大きく変わらないことが明らかとなった。がん治療に用いるポルフィリン多量体の分子設計において、励起状態の緩和過程は細胞取込みなどの性質と同様に重要であり、今後の展開に重要な情報が得られた。

9. 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 平川和貴, 大西悠介, 婦木正明, 小堀康博, 岡崎茂俊, “ビス(6-キノリノキシ)P(V)テトラキス(p-メトキシフェニル)ポルフィリンが示す光誘起電子移動によるタンパク質酸化損傷作用のpHを利用した制御”, 日本化学会 第102春季年会 (2022), 2022年3月, オンライン
- 2 平川和貴, 岸本直起, 西村賢宣, 伊吹裕子, 婦木正明, 小堀康博, 岡崎茂俊, “Face-to-Face型P(V)ポルフィリン三量体の光励起状態における緩和過程と細胞毒性”, 2021年光化学討論会, 2021年9月, オンライン

10. 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 4年 5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 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3年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03005)

1. 共同利用研究 課題名	アイオノマーの緩和挙動の THz分光測定を用いた評価			
2. 共同利用研究 目的	アイオノマーは結晶構造だけではなく、1～3ナノメートルの大きさをもつイオン会合体が力学特性に大きな影響を及ぼすことから、構造と緩和の相関について THz 分光を用いて明らかにすることを目指す。			
3. 共同利用研究 期間	令和 3年 6月 1日 ～ 令和 4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) 村山 駿介	大学院有機材料システム研究科	大学院生 M2	サンプル作成, 実験実施, データ解析	
安達 大登	大学院有機材料システム研究科	大学院生 M1	サンプル作成, 実験実施, データ解析	
5. センター内受入研究者	研究部門・分野名	テラヘルツ分子化学研究部門	氏名	佐藤 春実

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: R03005)

6. 本年度の共同利用研究計画

昨年度の THz ラマンでの実験成果を元に計画を策定した。すでに令和元年～2年度に、3回、貴学佐藤研究室を訪問させていただいており、測定手法についてある程度確立しつつあり、解析の部分については、議論させていただきながら進める。

R3 6月～10月 佐藤教授と打ち合わせ、第一回目測定

R3 10月～12月 佐藤教授と解析方法について議論

R3 1月～3月 測定(2回目)、温度依存性について測定

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

R3 年度は新型コロナウイルスのまん延防止等重点措置の発令に伴い、山形大学から神戸大学への出張が難しい時期が多かった。そこで、ZOOM による打ち合わせを2度行い(R4.2.24 および R4.3.28)、今後の継続のための打ち合わせを行った。

○アイオノマーの測定については、R4 年度に再度実施。

○R4 に向けた新たな研究プロジェクトの実施

○松葉研究室・学生たちから、佐藤教授に向け、研究紹介及び THz ラマン、IR 測定による測定手法の利用のための研究紹介

を行った。現在、佐藤教授と継続して話し合いを行っており、R4 年度に向けた準備を進めている。

8. 共同利用研究の成果

R2 年度測定に行ったラマン測定の結果について評価を行った。また、これまでに実験を行ったポリ乳酸フィルムやデンプン試料に対してデータを纏めている。来年度以降に共同研究の成果として発表予定である。

9. 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。

10. 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4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 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 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03006)

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 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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)	慶應義塾大学理工学部	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	
中村 俊太	慶應義塾大学理工学部	大学院生	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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

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 ($S_0 + S_1 \rightarrow TT \rightarrow T_1 + T_1$)。申請者の研究室ではテトラセン、ペンタセンやヘキサセンなどのアセン系分子の二量体や集合体を合成し、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とする。一方、TT 状態での詳細な議論は時間分解電子スピン共鳴(TR-ESR)によって行う。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

R3 年度中の実績として、オンラインディスカッション (3 回)、試料送付による測定 (3 回)、メールによる研究打ち合わせ (11 回)

8. 共同利用研究の成果

一重項分裂発現において最も代表的な色素であるペンタセンとより長い分子長を有するヘキサセンについて色素間の配向を変化させた4種類の二量体を合成した。TTの生成についてはその発熱性の程度と色素間の電子カップリングに応じて反応速度は変化した。一方、TTの開裂過程に関しては遷移状態理論による活性化エンタルピーおよびエントロピーを算出した。その結果、それぞれの相補的な寄与、つまり、エンタルピーエントロピー補償効果が明らかとなり、分子振動が三重項励起子の生成量子収率に影響を与えることを明らかにした。

次に、上述の2つのアセンと比較して、より高い最低励起三重項状態(T_1)のエネルギーとTT生成の発熱性がより乏しい特徴を有するテトラセンに着目した。上述の電子カップリングだけでなく、新たに立体柔軟性に着目し、異なるスペーサー部位を有する計4種類の二量体を合成した。その結果、小さな電子カップリングと大きな立体柔軟性を有する4,4'-ビフェニル基で連結したテトラセン二量体において量論的な三重項量子収率 (～200%) の実現に成功した。

9. 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. Hasobe, T.; Nakamura, S.; Tkachenko, N. V.; Kobori, Y., Molecular Design Strategy for High-Yield and Long-Lived Individual Doubled Triplet Excitons through Intramolecular Singlet Fission. *ACS Energy Lett.* **2022**, 7 (1), 390-400.
2. Nakamura, S.; Sakai, H.; Nagashima, H.; Fuki, M.; Onishi, K.; Khan, R.; Kobori, Y.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T., Synergetic Role of Conformational Flexibility and Electronic Coupling for Quantitative Intramolecular Singlet Fission. *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125 (33), 18287-18296.
3. Nakamura, S.; Sakai, H.; Fuki, M.; Kobori, Y.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T., Enthalpy-Entropy Compensation Effect for Triplet Pair Dissociation of Intramolecular Singlet Fission in Phenylene Spacer-Bridged Hexacene Dimers. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12 (28), 6457-6463.

10. 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 4 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 横浜国立大学大学院 工学研究院
職 名 准教授
研 究 代 表 者 名 伊藤 傑

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03007)

1. 共同利用研究 課題名	メカノクロミック発光性有機ソフトクリスタルの単一粒子蛍光観測			
2. 共同利用研究 目的	本共同利用では、機械的刺激を加えることで発光特性が変化する各種メカノクロミック発光性ソフトクリスタルについて、単一粒子レベルでの発光特性や発光寿命測定を行うことで、メカノクロミック発光の機構について知見を得ることを目的とする。			
3. 共同利用研究 期間	令和 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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) 伊藤 傑	工学研究院	准教授	研究統括、解析	
(分担研究者) 吉田遼平 窪田陸人	理工学府 理工学府	M2 M1	サンプル合成、解析 サンプル合成、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	氏 名	立川 貴士

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

令和3年度の共同利用研究では、研究代表者らが令和2年度に見出した(1)微量異分子のドーブによりメカノクロミック発光(MCL)特性が大きく変化するチオフェン系ソフトクリスタル、および、(2)酸の曝露により機械的刺激付与時の発光波長変化量が增大するピリジン系ソフトクリスタルについて、受入研究者のもとで時間分解単一分子顕微分光装置を用いた測定と解析を行うことを目的とした。研究代表者とともに両サンプルの取扱いに習熟している分担研究者が受入研究者のもとを訪問することで、両サンプルを用いた測定・解析の条件について随時詳細に議論することを計画した。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

2021年8月に3種類のMCL性ソフトクリスタル試料を送付し、8月20日(金)と25日(水)に受入研究者による一粒子観測と蛍光寿命の測定を行った。また、2022年1月6日(木)～7日(金)にかけて、研究代表者および分担研究者の3名が受入研究者の研究室を訪問し、蛍光顕微鏡を用いて各種MCL性ソフトクリスタルの一粒子観測と蛍光寿命の測定を行った。2022年1月26日(水)にMCL性ソフトクリスタル試料を送付し、1月27日(木)に受入研究者による一粒子観測と蛍光寿命の測定を行った。2022年3月18日(金)に関係研究者(富永圭介先生・太田薫先生)とテラヘルツ分光についてオンラインで議論した。

8. 共同利用研究の成果

令和3年度の共同利用研究では下記の成果を得た。

1. 機械的刺激と加熱に段階的に応答して発光波長が短波長シフトするソフトクリスタルの蛍光顕微鏡観察と蛍光寿命測定を行うことにより、機械的刺激の付与前と加熱後で結晶系が同一であるにも関わらず発光波長が異なる要因が、結晶のサイズに由来することを示唆する結果を得た。
2. 微量異分子のドーブによりMCLの波長変化量が增大するソフトクリスタルの蛍光寿命測定により、ドーブした微量異分子へのエネルギー移動が起こることで発光特性が変化することを明らかにした。
3. 酸の曝露により機械的刺激付与時の発光波長変化量が增大するピリジン系ソフトクリスタルについて、酸の曝露による発光色と発光強度の変化を蛍光顕微鏡により *in situ* 観察することに成功した。

9. 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。)

令和2～3年度の共同利用研究成果を5報の論文として発表した。現在、2報の論文を投稿中である。

- 1) Ito, S.; Sekine, R.; Munakata, M.; Asami, M.; Tachikawa, T.; Kaji, D.; Mishima, K.; Imai, Y. "Mechanochromic Luminescence and Solid-State Circularly Polarized Luminescence of a Chiral Diamine-Linked Bispyrene" *ChemPhotoChem* **2021**, 5, 920–925.
- 2) Ito, S.; Nagai, S.; Ubukata, T.; Tachikawa, T. "Multi-color mechanochromic luminescence of three polymorphic crystals of a donor-acceptor-type benzothiadiazole derivative" *CrystEngComm* **2021**, 23, 5899–5907.
- 3) Yamashita, M.; Nagai, S.; Ito, S.; Tachikawa, T. "In Situ Exploration of Stimulus-Induced Emission Changes in Mechanochromic Dyes" *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12, 7826–7831.
- 4) Ito, S.; Sekine, R.; Munakata, M.; Yamashita, M.; Tachikawa, T. "Mechanochromic Luminescence (MCL) of Purely Organic Two-Component Dyes: Wide-Range MCL over 300 nm and Two-Step MCL by Charge-Transfer Complexation" *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 13982–13990.
- 5) Yoshida, R.; Tachikawa, T.; Ito, S. "Mechano- and Thermo-responsive Luminescence of Crystalline Thienylbenzothiadiazole Derivatives: Stepwise Hypsochromic Switching of Near-Infrared Emission" *Cryst. Growth Des.* **2022**, 22, 547–558.
- 6) Yoshida, R.; Tachikawa, T.; Ito, S. "Extension of the mechanoresponsive luminescence shift via formation of a doped organic crystal" *in revision*.
- 7) Kubota, R.; Yuan, Y.; Yoshida, R.; Tachikawa, T.; Ito, S. "Tunable mechanochromic luminescence via surface protonation of pyridyl-substituted imidazole crystals" *in revision*.

10. 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) 伊藤傑、第10回新化学技術研究奨励賞、「機械的刺激に応答する二成分系発光スイッチング材料の開発」、2021年6月10日
- 2) 吉田遼平、第11回CSJ化学フェスタ2021優秀ポスター発表賞、「チエニルベンゾチアジアゾール誘導体の段階的刺激応答発光」、2021年12月1日

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

令和4年5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 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4年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03008)

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、新たに合成した C4-DPP-ZnBP:PCBM バルクヘテロ接合型薄膜試料について、時間分解テラヘルツ分光法、過渡吸収法により、電荷キャリアのダイナミクスについて明らかにする。これまでに行ってきた C4-DPP-BP:PCBM 薄膜試料の結果と比較し、その違いについて検討する。			
3. 共同利用研究 期間	令和 3 年 6 月 1 日 ~ 令和 4 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	同上	助教	素子作製	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ分子化学	氏 名	富永 圭介

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: R03008)

6. 共同利用研究計画

これまでの一連の研究において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, C10-DPP-BP)とフラーレン誘導体とのバルクヘテロ接合型薄膜試料の時間分解テラヘルツ分光測定を行い、光励起直後のテラヘルツ領域での電荷キャリアのダイナミクスの詳細を明らかにしてきた。現在、分子フォトサイエンス研究センターの小堀教授とC4-DPP-ZnBP:PCBMバルクヘテロ接合型薄膜試料の時間分解電子スピン共鳴分光測定を行っている。本研究課題では、この系に対する電荷キャリアの移動度やその時間変化を時間分解テラヘルツ分光法により測定し、電荷分離状態の構造と移動度の関係を明らかにすることを目指す。また、アクセプター分子として、非フラーレン誘導体を用いた薄膜試料についての測定も検討する。時間分解テラヘルツ分光法の測定は数か月を要するため、こちらで試料を作成し、神戸大学に送付し、測定を行う。実験結果やその解釈について適宜、神戸大学に訪問して議論することを予定しているが、コロナ禍のため、オンラインでの行うことも検討する。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)
オンラインによるディスカッションを 2 回実施し、今年度の測定予定の試料について、研究内容や結果について議論した(令和 3 年 9 月 29 日、令和 4 年 2 月 3 日)。また、測定については富永教授に試料を送付することにより、時間分解測定を行った。

8. 共同利用研究の成果

今年度はまず、C4-DPP-ZnBP:PCBMバルクヘテロ接合型薄膜試料について、可視領域の過渡吸収測定を行った。また、スペクトルの帰属などの詳細を明らかにするため、これまでテラヘルツ分光法で測定したC4-DPP-BP 薄膜試料、C4-DPP-BP:PCBMバルクヘテロ接合型薄膜試料に加え、C4-DPP-ZnBP 薄膜試料を含めた計 4 種類のサンプルについて基底状態の回復過程と励起状態ダイナミクスを検討した。その結果、可視領域で観測されたスペクトルには基底状態のブリーチのほか、励起状態からの吸収が重なっていることがわかった。また、過渡吸収信号の時間変化に違いが観測された。分子フォトサイエンス研究センターの小堀教授のもとで測定した時間分解電子スピン共鳴スペクトルから電荷分離状態の構造を調べている。これらの結果を元に電荷分離状態の生成と再結合過程の詳細を明らかにする。

9. 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。)

K. Ohta, Y. Hiramatsu, K. Takahashi, M. Suzuki, H. Yamada, K. Tominaga, "Nature of Local Charge Carrier Motions in Porphyrin-based Bulk Heterojunction Films Revealed by Time-resolved Optical Pump-terahertz Probe Spectroscopy", *Chem. Lett.* **2021**, 51, 1859-1862.

10. 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 4 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 昭和薬科大学薬学部
職 名 教授
研 究 代 表 者 名 唐澤 悟

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03009)

1. 共同利用研究 課題名	ピリダジルヘリセンの光反応中間体の評価			
2. 共同利用研究 目的	ピリダジン環を含むアザペンタヘリセン誘導体は熱や光による特異な構造変化を示す。光反応中間体を追跡することにより、立体構造変化のメカニズムを解明する。			
3. 共同利用研究 期間	令和 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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) 唐澤 悟	昭和薬科大学	教授	研究総括	
(分担研究者) 臼井一晃	昭和薬科大学	講師	実験	
松本祥汰	昭和薬科大学	博士課程1年	実験	
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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

オンラインやメールによって、小堀教授とディスカッションを行い、実験計画を立案する。ペンタフルオロ基を有するピリダジルヘリセンについて、液体窒素温度で光照射を行い、ESR 測定を行う。ESR 測定では、 $g = 2$ 付近にトリプレットのシグナル、 $g = 4$ 付近に $\Delta m_s=2$ に基づくシグナルの生成が予想され、得られたスペクトル情報からシミュレーションを行い、スピン間距離を算出する。ビラジカルを十分に考慮し、適宜パルスまたは CWESR での測定を実施する。ESR で目的とするシグナルが得られた場合、過渡吸収測定を行い、電子状態を明らかにする。神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの装置で実験を行う。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

オンラインディスカッションを 2 回行い実験内容についての確認や結果の考察を共同で行った。試料を小堀教授へ送付し、光照射前後の ESR 測定をしていただいた。

8. 共同利用研究の成果

液体窒素下 (80 K) での ESR 測定において光照射後のスペクトルからは、予想に反してビラジカル生成に基づくシグナルは観測されなかった。しかしながら光照射しながら ESR 測定を行うと、三重項ビラジカルに基づくトリプレットのシグナルが $g=2$ 付近に、 $\Delta m_s=2$ に基づくシグナルが $g=4$ 付近に観測された。得られたシグナルのシミュレーションから、 $|D| = 6.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0$ のゼロ磁場分裂パラメータが見積もられた。また得られた D 値を用いた点双極子近似から、ビラジカル間の距離は $3.51 \text{ \AA}$ と見積もられた。光照射後にシグナルが観測されなかったのは、光励起三重項ビラジカルが一重項へスピン状態が変化したことを示唆している。

9. 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。)

未発表。

10. 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 4 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 千葉大学大学院工学研究院
職 名 教授
研 究 代 表 者 名 小林範久

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03010)

1. 共同利用研究 課題名	超高速電気化学発光を示す DNA ソフトクリスタルの光物性解析			
2. 共同利用研究 目的	貴センター保有の時間分解単一分子顕微分光装置を活用し, 超高速電気化学発光を示す機能性 DNA 複合体における微細構造中の分子集合状態や光物性の詳細な観測を目的とする。貴センター・立川貴士 教授との共同利用研究である。			
3. 共同利用研究 期間	令和 3 年 6 月 1 日 ~ 令和 4 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) 小林範久	千葉大学大学院工学研究院	教授	研究統括, 電気化学物性議論	
(分担研究者) 中村一希	千葉大学大学院工学研究院	准教授	光物性・構造測定・議論	
木村俊輔	千葉大学大学院先進理科学専攻	博士 3 年	電気化学素子作成, 光・電気化学測定	
小澤竜輝	千葉大学大学院先進理科学専攻	修士 2 年	電気化学素子作成, 光・電気化学測定	
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	立川貴士

※次ページの6～10の項目は, 枠幅を自由に変更できます。但し, 6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: R03010)

6. 共同利用研究計画

本共同利用計画は、申請者らが見出した DNA/ルテニウム(Ru(II))錯体の複合材料を用いた超高速電気化学発光やアップコンバージョン電気化学発光デバイスの特異的機能の発現メカニズムを解明するため、貴センター・レーザー分子光科学研究部門の立川貴士教授との共同研究として、DNA/Ru(II)錯体複合材料の顕微分光計測を以下のように計画しており、順次実施した。

- ①申請者の所属大学(千葉大)で研究対象となる DNA/Ru(II)錯体ハイブリッド膜の作製
- ②貴センターにおける DNA/Ru(II)錯体ハイブリッド膜の顕微分光測定
- ③同ハイブリッド膜を用いた電気化学発光素子の作製、電気化学反応下における顕微分光計測
- ④得られたデータをもとにした、同ハイブリッド膜の分子集合状態や超高速電気化学応答の解明

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

・貴センターを訪問しての研究実施:1回(2022年1月11日)

内容:DNA/Ru(II)ハイブリッド膜の電気化学反応下での微視的な光物性計測(計画③、④)

・対面およびオンライン議論:4回(シンポジウムでの研究報告・その後の個別討論等含む(計画④))

・試料送付による測定:1回

内容:DNA/Ru(II)ハイブリッド膜を送付し、同膜の微視的な光物性計測を実施(計画①、②)

8. 共同利用研究の成果

DNA/Ru(II)錯体ハイブリッド膜の顕微分光測定(計画①②)では、同ハイブリッド膜中に存在する特徴的な凝集構造(直径数 μm 程度)の詳細な発光スペクトル、発光寿命を観測した。その結果、本研究で対象にしている超高速電気化学発光現象は、この凝集構造が重要な役割を果たしていることが示唆された。

その後、オンラインディスカッションやシンポジウム等での対面でのディスカッションを経て、貴センターを訪問し、超高速電気化学発光やアップコンバージョン電気化学発光に関してより詳細な知見を得るため、DNA/Ru(II)錯体ハイブリッド膜の電気化学反応下や、DNA/Ru(II)錯体ハイブリッド膜とアントラセン誘導体の共存下での顕微分光測定を行った(計画③④)。顕微分光計測に関しては貴センター、立川教授が実施し、ハイブリッド膜の作製、電気化学反応条件の設定や電解質溶液の調整は中村、小澤が担当した。

その結果、電解質溶液にアントラセン誘導体を含む系において、DNA/Ru(II)ハイブリッド膜中の Ru(II)錯体を選択的に光励起することで、前述の凝集構造の周辺でのみアントラセン誘導体からのアップコンバージョン発光を観測した。また、凝集構造の局所的な発光減衰測定によって、このアップコンバージョン発光は、凝集体内の Ru(II)錯体から界面付近の溶液中のアントラセン誘導体への三重項-三重項エネルギー移動に起因したものであることが示唆された。これらの知見は、本 DNA/Ru(II)ハイブリッド膜の電気化学発光において、これまで特異的発光機能が見出されていたにも関わらず未解明であった微視的・直接的なメカニズム測定に関して非常に重要な結果であり、得られた成果は各種学会で発表し、今年度中に立川教授と共著での論文投稿を行う予定である。

これらの電気化学素子中の詳細な光物理現象測定は申請者らのみでは不可能であり、本共同利用研究の枠組みを活用して貴センター立川教授との共同研究が実現したことで初めて可能となり、このような重要な知見が得られたものと考えられる。

9. 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>

小澤 竜輝、中村 一希、立川 貴士、小林 範久

「Ru(bpy)₃²⁺を担持した DNA 組織化膜を用いたアセン化合物の電気化学アップコンバージョン発光」

第 71 回高分子学会年次大会、1P1E009、オンライン、2022 年 5 月、ポスター発表

10. 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。

・第 32 回配位化合物の光化学討論会、学生ポスター賞

「DNA 中の Ru(bpy)₃²⁺の酸化還元反応をトリガーとしたアセン化合物アップコンバージョン発光」

小澤竜輝(分担研究者)

・R3 年度千葉大学工学研究院長表彰 小澤竜輝(分担研究者)

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 4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 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 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03011)

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	フラビンを発色団として結合した LOV タンパク質を鋳型として、光有機電荷移動反応を行うタンパク質(光化学反応中心)を開発する。適切な電子供与体と電子受容体の探索及び高効率に反応が進む変異体の探索を行う。			
3. 共同利用研究 期間	令和 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

本研究は、フラビンモノヌクレオチド(FMN)を結合し、青色光センサータンパク質として機能する LOV ドメインを対象として、アミノ酸変異導入により光誘起酸化還元反応を示して電子移動反応を触媒する「光合成タンパク質」の作製を目指す。LOV の FMN 近傍のシステイン残基をアラニンに置換した変異体「LOV(C/A)」は、LOV 本来の光反応の代わりに、適当な外部還元剤(フェロシアン化物イオン)存在下で FMN の光還元反応(FMN の電子受容)が明らかとなった。この共同研究では、還元された LOV(C/A)の FMN から電子を受け取ることのできる電子受容体の探索を行う。また LOV(C/A)以外の変異体を対象に、より高効率にフェロシアン化物イオンから電子を受容することが出来る LOV 変異体の探索をおこなう。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

来学による研究:2022 年 2 月 10 日、2022 年 3 月 17 日

試料送付:2021 年 6 月 1 回

オンラインディスカッション: 2021 年 8 月 5 日 1 回

8. 共同利用研究の成果

1. FMN の水素結合環境に与える影響を調べるため、グルタミン 489 をロイシンに置換した変異体(LOV(C/A,Q/L))に対して光反応を観測した。その結果、LOV(C/A,Q/L)では、安定に生成する還元型はアニオンラジカル(FMN $\cdot^-$)型であることを見出した。FMN の C4=O 基及びセミキノン型で生成する N5-H 基の安定性に関与するアミノ酸であり、このアミノ酸側鎖の極性官能基を除去することによってセミキノン型が安定に存在できなくなるという過去の我々の主張をさらに裏付ける結果を得た。
小堀研でのレーザー誘起過渡吸収解析測定系の最適化の結果、以前の過渡吸収測定では観測の難しかったマイクロ秒からミリ秒スケールまで連続して光反応の計測ができるようになった。LOV(C/A)が光還元でセミキノン型を生成するのに際して、アニオンラジカル型を経ることが推定されていた(FMN が水素原子を受容する訳ではなく、電子と水素イオンがこの順序で受容される)が、それを示す結果を得た。光励起後に反応が進まず酸化型へ戻る経路を含めた反応経路のモデルを構築し、実測に合う時定数を見積もることができた。1 光子励起で最終的に生成するセミキノン型の割合が、定常光照射で見積もられるセミキノン型生成の量子収率とよく一致し、反応経路の正当性を裏付けるものであった。
2. クリプトクロム/DNA 光回復酵素はフラビン(FAD)を結合して光依存的にフラビンへの電子移動を引き起こす点において LOV(C/A)のよい反応モデルとなる。クリプトクロムにはタンパク質内部のトリプトファン 3 残基が電子伝達体として機能することが知られているが、個々のトリプトファン残基の特に電子を受け取った際の環境、構造に関する知見があまりなかった。特に理解が進んでいなかった W_B と呼ばれるトリプトファン残基に対し、時間分解 ESR 計測をおこない、その環境を明らかにすることができた。電子を受容した際にその構造が安定に存在するように、近傍に位置した水分子の再配置が起こることを明らかにした。

9. 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

○岩田 達也、高野 史明、濱田 守彦、神取 秀樹、伊関 峰生、小堀 康博「光誘起電子移動反応を引き起こす LOV ドメイン変異体(Photoreaction of mutated LOV domain that causes light-induced electron transfer)」第 59 回日本生物物理学会年会 2021 年 11 月 25-27 日 オンライン

研究論文

Misato Hamada, Tatsuya Iwata, Masaaki Fuki, Hideki Kandori, Stefan Weber, and Yasuhiro Kobori, “Orientations and Water Dynamics of Photoinduced Secondary Charge-Separated States for Magnetoreception by Cryptochrome”, Communications Chemistry volume 4, Article number: 141 (2021) DOI:10.1038/s42004-021-00573-4

10. 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

令和 4 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 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 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03012)

1. 共同利用研究 課題名	広帯域誘電分光法によるポリ 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	広帯域誘電分光法を用いて、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 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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		試料合成・熱分析測定
(分担研究者) 野間 健太	新居浜工業高等専門学校		専攻科 1年		試料合成・熱分析測定
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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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和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、広帯域誘電分光法および赤外分光法により、PNiPAと同様に温度応答性高分子であるものの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。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

6-7月: dEP および PdEA の合成と送付 (新居浜高専・橋本)

8-2月: 広帯域誘電緩和スペクトルおよび赤外スペクトル測定 (神戸大学・富永)

3月: 研究結果についての議論

8. 共同利用研究の成果

PdEA および dEP のモノマーモデルである N,N-ジエチルプロピオンアミド(dEP)の 5 wt% 水溶液について、500MHz~2.4THz の誘電緩和スペクトルを図 1 のように 5~31℃ の範囲で測定した。dEP 水溶液は次式により、PdEA 水溶液は同式から第 4 項の dEP 単体の項を除いた式によりフィッティングを行った。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon_1}{1+i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1+i\omega\tau_2} + \frac{\Delta\epsilon_3}{1+i\omega\tau_3} + \frac{\Delta\epsilon_4}{1+i\omega\tau_4} + \frac{A_1}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1} + \epsilon_\infty$$

水和水 バルク水 HBNのゆらぎ dEP単体 分子間振動

PNiPA 水溶液ではコイル-グロビュール転移に対応する $\Delta\epsilon_1$ のわずかな減少が観測されていたが、PdEA でははっきりした $\Delta\epsilon_1$ の変化は観測されなかった。PdEA の転移では PNiPA よりも比較的広い温度範囲でゆるやかに脱水しているためであると考えられる。

PdEA および dEP 水溶液(軽水:重水=1:20)の赤外スペクトルについては、図 2 のように水のスペクトルとの差スペクトルを求めた。HOD の OH 伸縮振動バンドでは、dEP 濃度が高くなるにつれ、バルク水由来の 3650cm⁻¹ 近傍のバンドが減少し、dEP の水和水由来の 3400cm⁻¹ 近傍のバンドが増加し、これは他の低分子の溶質と同様の傾向であるといえた。しかし PdEA では全く異なる差スペクトルが観測され、高分子水和水の特徴によるものと考えられた。

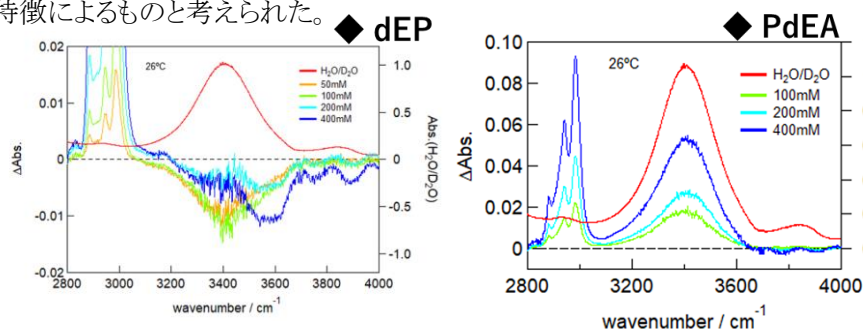


図 2. 水の赤外スペクトルおよび水との差赤外スペクトル(26℃)

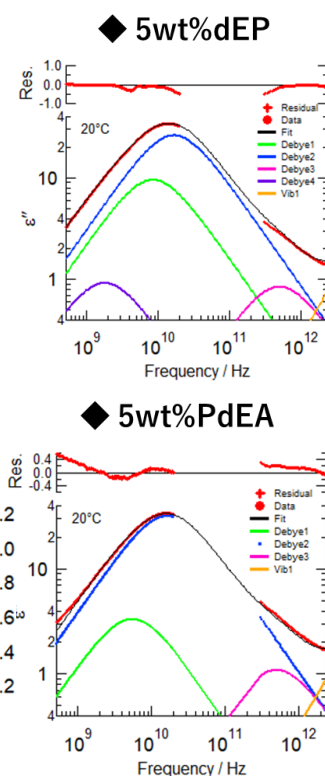


図 1. 誘電緩和スペクトル(20℃)

9. 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。)

井岡 光, 藤井 悠生, Lou Serafin M. Lozada, 橋本 千尋, 太田 薫, 富永 圭介, ‘広帯域分光測定による温度応答性高分子の水和ダイナミクス’ 第 43 回溶液化学シンポジウム 2021.10

Hikaru Ioka, Yuki Fujii, Lou Serafin Lozada, Chihiro Hashimoto, Kaoru Ohta, Keisuke Tominaga, ‘Hydration Dynamics of Thermo-responsive Polymers Investigated by Broadband Spectroscopy’ Asian Photochemistry Conference 2021 2021.11 on line

10. 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 4 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 北海道大学大学院獣医学研究院
職 名 教授
研 究 代 表 者 名 稲波 修

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03013)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ強磁場 ESR 装置を用いた光免疫治療薬 IR700 のがん細胞致死に關与するラジカル反応の解析			
2. 共同利用研究 目的	光免疫治療薬 IR700 の細胞毒性發揮の際のラジカル反応メカニズムを明らかにし、次世代の光免疫治療薬開発の基礎情報を得ることを目的とする。			
3. 共同利用研究 期間	令和 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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) 稲波 修	北海道大学大学院獣医学研究院	教授	研究の統括と現地での IR700 試料調整と測定	
(分担研究者) 藤本 政毅 加藤 千博 山下 晃矢	同上 同上 同上	D3 D1 D1	IR700 試料合成 IR700 の生物影響評価 IR700 の X バンド ESR 測定	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学研 究部門	氏名	太田(仁)・大久保

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

臨床薬として近年認可された光免疫治療薬の基本骨格である IR700 は 2 軸配位子を持つフタロシアニン誘導体である。先行研究で、この物質に近赤外光を照射したときの細胞毒性発揮の際に、軸配位子切断機構が重要であり、X バンド ESR の研究では切断に至るまでに、それぞれの軸配位子切断に至る前駆体としてそれぞれのアニオンラジカルの存在が、g 値がお互いに近接するためにシミュレーションによって存在が示されている。しかし、実験的にスペクトル上で分離することができておらず、2 つのラジカルの存在と役割について確実にはなっていない。そこで、神戸大学のテラヘルツ強磁場 ESR 測定装置を行い、2 つのラジカル種の同定を試みる。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)
令和 3 年 5 月 23 日～26 日ならび令和 4 年 2 月 21 日～23 日二回にわたって神戸大学に来学し、事前に試料を送付し、実地での研究を実施した。また、最初の実地測定の前に 2 回オンラインでの事前打ち合わせを行った。

8. 共同利用研究の成果

① 令和 3 年 5 月の 1 回目の実地測定結果

レーザー装置、IR700 試料、必要な溶媒、試料管等については予め送付し、現場で IR700 試料に近赤外線を照射し、通常の X バンド ESR にて二種のアニオンラジカルの存在を確認した試料を作成し、この試料に対してテラヘルツ強磁場 ESR の測定を試みた。最初の測定では通常の 5 φ の試料管を用いてヘリウム温度下で測定を試みたが、シグナルは全く得られなかった。この結果は試料中のラジカル濃度が不足していると判断して、用量を飛躍的に増加させて高濃度での測定を可能にするために、試料容器について現場で樹脂を加工して作成し、二回高磁場 ESR の測定を同様に試みたが、全くシグナルは得られなかった。以上から現状の試料調整法ではテラヘルツ強磁場 ESR で測定可能なラジカル濃度を達成することが困難であると考えられた。今回は溶液系での誘導したラジカルを急速凍結させての測定としては初めてであり、濃度が不十分という結果に終わってしまった。今後、この溶液系/急速凍結系でどの程度のラジカル濃度が必要かについて DPPH やニトロオキシド等の安定ラジカルを用いての基礎実験を行い、それに見合うラジカル濃度の試料の作成、そのための効率の良い近赤外線照射セルを作成する必要がある。

②令和 4 年 2 月の 2 回目の実地測定結果

IR700 の研究は試料合成調製との関係から実施困難であると考え、申請者の次年度予定していた別テーマであるがん細胞のミトコンドリア中の酸化ストレスに応答する鉄硫黄クラスターの同定というテーマに切り替えた。様々な病態における酸化ストレスマーカーとして特異的な内因性物質はすくなく、制がん剤や放射線治療に於いて細胞応答の指標が基礎研究に於いて必要とされている。液体ヘリウム温度の 12K と 40K での HeLa 細胞の X バンド ESR の測定を行った。試料については子宮頸部がん由来 HeLa 細胞と膵臓がん由来 MiaPaca-2 細胞の培養細胞を用意して、それぞれ酸化ストレスとして X 線照射とコントロールとして非照射の 2 種類の試料を準備し、 2×10^7 個の細胞を 4 φ の試料管に封じ入れドライアイス温度 (-79°C) で凍結したサンプルを作成し、事前に凍結状態で神戸大学に送付した。結果は細胞内のトランスフェリンならびにミトコンドリアに由来する幾つかの鉄硫黄クラスターが非照射ならびに照射試料で観察されたが、 $g=2.02$ に照射試料にのみ特異的に観察されるシグナルが観察された。これは過去の報告から酸化ストレスで酸化され、失活したミトコンドリア TCA サイクルに存在するアコニターゼの $[3\text{Fe}_4\text{S}]^+$ に由来するシグナルである可能性が示唆された。この結果はこのシグナルが酸化ストレスの細胞内の新たな指標として用いることが出来る可能性があることを示唆している。

③令和 4 年度の研究の方向性

当初の IR700 の 2 つのラジカルを高磁場 ESR で分離するという目的は測定系の感度という問題をクリアする必要があり、現時点では困難である可能性が高いということが判明したので、2 回目の実地測定で糸口が見られているので、次年度はテーマを変更し、シグナルが酸化ストレスの指標と名有るか否かについて引き続き検討する予定である。

9. 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

10. 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 3 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

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03014)

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 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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)	山形大学学術研究院	准教授	研究総括	
(分担研究者) 加藤 宏朗 常澤 佑太 仲嶋 飛向	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	教授 修士 2 年 修士 1 年	解析 解析 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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

本申請課題を実施するため、H29-R2 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-周波数領域におけるテラヘルツ ESR ならびに SQUID 測定・解析結果からハード/ソフト相情報と磁化過程の関係について考察してきた。そこで、本年は赤外レーザーによってアニールされた異なる結晶化状態の Nd-Fe-B/Mo/Fe 系ナノコンポジット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。なお、新型コロナウイルスの影響で往来ができない場合は、議論をオンラインで行うことや試料送付による実験遂行を計画している。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)
本年度はコロナ禍においても研究機関間での有機的な共同研究を維持するため、予めメール等で数回の打合せを行い、山形大学にて作製した数種類の薄膜試料について神戸大学分子フォトセンターへ来学して測定した他、試料を送付し測定を委託することで得られた結果についてオンライン電話等で議論した。

8. 共同利用研究の成果

優れた磁石特性をもつ Nd-Fe-B/Mo/FeCo 系ナノコンポジット積層膜は、2:14:1 ハード相の結晶化と同時に磁化容易軸である c 軸を配向制御し、且つハード/ソフト層間を適切な交換結合状態とする必要がある。このために両層間の平坦な界面状態を維持させるためのアニールプロセスの短縮化を狙った赤外レーザーアニリング技術を導入した改良型 2 ステップ法で異方化 Nd-Fe-B/Mo/FeCo 積層膜の形成に成功した。
本系における ESR, SQUID 測定とマイクロマグネティックスシミュレーションから得られた磁化過程の解析結果からハード/ソフト相情報と磁化過程の関係について考察した。2:14:1 ハード相の磁化容易軸である c 軸が膜面内方向へ配向分布したナノサイズ粒子の側面(a 面)と FeCo 相が交換結合することで、最も大きな最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ が得られるソフト相のハード相に対する体積分率が增加することが明らかとなった。

9. 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. 仲嶋飛向, 古澤阜平, 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, 改良型2ステップ法によって作製された Nd-Fe-B 膜の磁気特性, 日本磁気学会第 45 回学術講演会 2021 年 8 月 31 日(火) ~ 9 月 2 日(木) (オンライン, ZOOM).
2. 仲嶋飛向, 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, 3D シードを導入した Nd-Fe-B/Mo/ α -Fe 積層膜の磁気特性, 第 169 回日本金属学会 2021 年秋期大会 2021 年 9 月 14 日(火) ~ 9 月 17 日(金) (オンライン, ZOOM).
3. 常澤佑太, 小池邦博, 水野善幸, 板倉 賢, 大久保 晋, 土浦宏紀, 加藤宏朗, SmFe₁₂ 系薄膜の磁気特性, 2021 年応用物理学会東北支部 第 76 回学術講演会, 2021 年 12 月 3 日(月) ~ 12 月 4 日(火)(オンライン会議, ZOOM).
4. K. Koike, K. Furusawa, H. Nakajima, N. Inaba, H. Kato, S. Hara, Y. Saito, S. Okubo, H. Ohta, and M. Itakura, "Effects of 3D-Seeds on Microstructure and Magnetic Properties of Nd-Fe-B thin films", 2022 MMM Intermag joint conference, Jan. 14-17, 2022, (online).
5. K. Koike, T. Uchida, K. Sakurai, N. Inaba, H. Kato, S. Hara, Y. Saito, S. Okubo, H. Ohta, and M. Itakura, "Infrared Laser Annealing of Nanocomposite Nd-Fe-B/Mo/FeCo Multilayered Magnet Films", 2022 MMM Intermag joint conference, Jan. 14-17, 2022, (online).
6. K. Koike, T. Uchida, K. Sakurai, N. Inaba, H. Kato, S. Hara, Y. Saito, S. Okubo, H. Ohta, and M. Itakura, AIP Advances **12**, (2022) 035042 -1-035042 -7. (doi: 10.1063/9.0000346)

10. 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 4 年 4 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 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 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03015)

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	カゴメ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 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: R03015)

6. 共同利用研究計画

$\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ (Ca-kapellasite) の単結晶及び $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の粉末試料に対する高圧下 ESR 実験、高圧下磁化測定を行う。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 2.5 GPa まで印加する。

Ca-kapellasite については、前年度までの予備実験で ESR 測定の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ができなかった。本年度は厚さ 0.1 mm 程度のより薄く良質な単結晶試料を用い、電磁波透過効率の向上を図る。以上から、カゴメ格子反強磁性体の基底状態に対する異方性、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。

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製を進め、完了次第圧力下 ESR 測定を行う予定である。配向については磁場中試料回転の方法や磁場強度、温度などを検討し、精密化する。

また、近年カゴメ反強磁性体の磁気秩序状態に定義されるトロイダルモーメントに由来して、電磁波の方向二色性が生じる可能性が提案されている。本年度の研究計画では上記 2 つのカゴメ反強磁性体の ESR 測定の際に、合わせて光の吸収強度の方向依存性を測定し、二色性を検証する。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

コロナ禍および受け入れ研究室の改装の遅延のため、実験の実施はできなかった。
代わりに 3 回のオンラインディスカッションによって研究に関して意見を交換した。

8. 共同利用研究の成果

コロナ禍と受け入れ研究室の改装の遅延のため、課題実験の実施はできなかった。一方、複数回に及ぶオンラインディスカッションとメールなどによる議論によって、現在の研究の課題や、新しい研究の視点を得ることができた。例えば、光の方向二色性についてはカゴメ反強磁性体のみならず、三角分子磁性体においても生じる可能性などが検討された。これらを次年度以降の実験計画に反映させることで、新しい発見や多くの知見の獲得が期待される。

9. 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

10. 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 4 年 4 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 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 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03016)

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 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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)	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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: R03016)

6. 共同利用研究計画 前年度対象の Eu・Mn 共添加した蛍光材料の ESR 吸収が常磁性共鳴であるため、exchange-narrowing でマージされた吸収が分裂すると思われる THz 光源と、少なくとも 30T 前後の磁場でのスペクトル取得を目指す。スプリット幅から得られた交換相互作用の大きさから添加イオン間の磁氣的相互作用を調べ、試料ごとに各イオンの近接状況に関する知見を得る。これらにより発光強度に関係するイオン間のエネルギー伝達過程を明らかにする。
7. 共同利用研究の実施状況 (来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください) 実験室の改修、強磁場用装置の改修の都合により実験は未実施である。試料、および強磁場用装置の改修状況に関してオンライン学会を含め会議を3回行った。
8. 共同利用研究の成果 55T マグネット用のクライオスタット準備状況を確認し、高周波光源でのテストを依頼し、準備が進行している。
9. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況 (本センターの担当教員の氏名の記載、又はこの共同利用研究に基づくとの記載のある論文等を記載して下さい。なお、論文の場合は、別刷りを1部提出して下さい。) なし
10. 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 4 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 兵庫県立大学・大学院理学研究科
職 名 教授
研究代表者名 坂井 徹

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03017)

1. 共同利用研究 課題名	低次元量子磁性体におけるスピンネマティック相の研究			
2. 共同利用研究 目的	低次元量子磁性体において最近注目されている新奇なスピンネマティック相が、どのような系で起きるのか、どのような特徴を持つかを理論的・計算科学的に予測し、具体的な物質に対する電子スピン共鳴による検証実験の実現を目指す。			
3. 共同利用研究 期間	令和 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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) 坂井 徹	兵庫県立大学大学院理学 研究科	教授	数值的厳密対角化	
(分担研究者) 岡本清美	兵庫県立大学大学院理学 研究科	客員研究員	理論解析	
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	氏 名	太田仁・大久保晋

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

これまでの坂井の大規模数値対角化と岡本の摂動計算等による理論解析により、低次元量子磁性体のうち、biquadratic 相互作用のある $S=1$ 、 $3/2$ 、 2 の反強磁性鎖、異方性のあるスピンラダー系とボンド交代鎖等の理論模型において、スピンネマティック相が実現することが予測された。そこで、神戸大学分子フォトサイエンスセンターの大久保氏を中心とする実験グループと研究打合せを行い、具体的にどのような物質がこれらの理論模型の候補となり得るかを検討する。さらに、それらの候補物質に対する電子スピン共鳴により、スピンネマティック相の特徴がどのような応答によって捉えられるかを理論的に予測するとともに、その応答関数を数値対角化により定量的に計算する。具体的な物質に対する定量的な応答の理論予測に基づき、電子スピン共鳴によるスピンネマティック相の検証実験の実現を目指す。いずれの場合も、磁化過程の飽和磁場付近での出現が予測されていることから、神戸大学分子フォトサイエンスセンターで実現できる強磁場テラヘルツ領域の電子スピン共鳴実験が必要となる。新型コロナウイルスの影響で往来ができない場合は、議論をオンラインで行うことで研究を進めることも検討する。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

坂井が神戸大学を訪問し、太田氏、大久保氏とディスカッションをしたほか、岡本を交えてのオンラインディスカッションを3回行った。

8. 共同利用研究の成果

坂井の有限クラスターの数値的厳密対角化と岡本のレベルスペクトロスコピー法を組み合わせた解析により、容易軸型シングライオン異方性のある $S=1$ 反強磁性鎖と容易軸型結合異方性のある $S=1/2$ スピンラダー系およびボンド交代鎖において、磁場によって誘起される2マグノン朝永・ラッティンジャー液体相が現れることが判明した。このスピン液体相においては、SDW スピン相関とネマティック・スピン相関が準長距離秩序となることがわかっているが、数値的厳密対角化のスペクトル計算により、これらのスピン相関関数の臨界指数を見積もったところ、低磁場領域ではSDW相関が、高磁場領域ではネマティック相関が優勢になることが判明した。この解析により、スピン・ネマティック相関が優勢となるスピン液体相が現れる領域を特定することに成功し、異方性と磁場に対する基底状態相図を得ることができた。

これらのスピンネマティック相の検証実験の実現を目指して、具体的な物質や具体的な測定法について、大久保氏とディスカッションを進めている。

9. 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. Sakai, H. Nakano, R. Furuchi and K. Okamoto, "Field-Induced Quantum Spin Nematic Liquid Phase in the $S=1$ Antiferromagnetic Heisenberg Chain with Additional Interactions", International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Brazil (online), September 27–October 2, 2021.

上記国際会議の会議録論文

T. Sakai, H. Nakano, R. Furuchi and K. Okamoto, "Field-Induced Quantum Spin Nematic Liquid Phase in the $S=1$ Antiferromagnetic Heisenberg Chain with Additional Interactions", J. Phys.: Conf. Ser. 2164 (2022) 012030–1–4.

10. 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 4 年 4 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

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03018)

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	f 電子系化合物におけるフラストレーションに起因する新奇物性を探るため、希土類 R が擬カゴメ格子を組む RTX (T, X: 遷移金属や Mg, In 等) という六方晶化合物と、R が面心立方格子を組む RTMg ₂ という立方晶化合物について、SQUID 磁束計を用いた磁化測定を行い、その磁気的性質の解明を行う。さらに、これらの化合物系の 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。				
3. 共同利用研究 期間	令和 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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 中村優介 大西昂 薦田拓也 林英利	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 修士一年 修士一年 修士一年		実験及び結果解析 実験及び結果解析 実験及び結果解析 実験及び結果解析 実験及び結果解析
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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

f 電子系化合物におけるフラストレーションに起因する新奇物性を探るため、希土類 R が擬カゴメ格子を組む RTX (T, X: 遷移金属や Mg, In 等) という六方晶化合物と、R が面心立方格子を組む RTMg₂ という立方晶化合物について、SQUID 磁束計を用いた磁化測定を行い、その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。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション (回数)、試料送付による測定等について記載してください)
研究代表者、もしくは分担研究者が極低温部門に直接出向いて SQUID 磁束計を用いた実験を行った。また、その実験過程で極低温部門の櫻井敬博助教との対面による打ち合わせも行った。

8. 共同利用研究の成果

いくつかの新しい RTX 系化合物の基礎物性測定から以下の結果が得られた。なお、RTMg₂ 系化合物については合成報告が存在するものの、本研究では単相の試料として得ることが出来なかった。

① RAgMg CeAgMg がネール温度 $T_N = 2.9$ K の反強磁性体であることが分かった。逆磁化率から見積もった常磁性キュリー温度の絶対値 $|C|$ と T_N の比は $|C|/T_N = 3.3$ と小さいことから、フラストレーションによる T_N の抑制は顕著でないと考えられるものの、 T_N で磁化率がカスプを示さずに降温に従って減少するという挙動は、フラストレーションによって一部の磁気モーメントが T_N 以下でも秩序化せずに揺らいでいる可能性を示唆している。また、PrAgMg, NdAgMg, SmAgMg がそれぞれ、18 K, 28 K, 43 K で強磁性的な相転移を示すことが分かった。転移温度以下で磁化率がなだらかな極大を示すことと、RAgMg の結晶構造が空間反転対称性を欠いていることを考えると、これらの化合物の相転移が傾角反強磁性転移である可能性がある。

② RPdPb と RMgIn CeMgIn が 1.3 K と 1.7 K で、CePdPb が 1.7 K で何らかの相転移を示すことが分かった。これらの相転移の起源を明らかにする研究を継続中である。

9. 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。)

<論文>

1. E. Matsuoka, T. Yoshimoto, H. Sugawara, T. Sakurai, and H. Ohta, "Low-temperature physical properties of a new cubic compound CeMgZn₂", J. Phys.: Conf. Ser. **2164** (2022) 012035.
2. H. Hayashi, E. Matsuoka, H. Sugawara, T. Sakurai, and H. Ohta, "Magnetic and transport properties of a new ferromagnetic orthorhombic compound CePtAl₂", J. Phys.: Conf. Ser. **2164** (2022) 012036.
3. K. Onishi, E. Matsuoka, H. Sugawara, T. Sakurai, and H. Ohta, "Low-temperature physical properties of new orthorhombic compounds RE₂Au₃Sn₆ (RE = Ce, La)", J. Phys.: Conf. Ser. **2164** (2022) 012037.
4. Y. Nakamura, E. Matsuoka, H. Sugawara, T. Sakurai, and H. Ohta, "Low-temperature physical properties of new orthorhombic compounds R₄Pt₉Al₁₃ (R = Ce, Pr)" J. Phys.: Conf. Ser. **2164** (2022) 012038.
5. T. Komoda, E. Matsuoka, H. Sugawara, T. Sakurai, and H. Ohta, "Low-temperature physical properties of a new orthorhombic compound Ce₂Ir₃Sb₄" J. Phys.: Conf. Ser. **2164** (2022) 012039.

<学会発表>

1. 松岡英一、菅原仁、櫻井敬博、太田仁「新しい直方晶化合物 CePt₃Sn₂ の低温物性」日本物理学会 2021 年秋季大会 (2021 年 9 月 オンライン開催)
2. 中村優介、松岡英一、菅原仁、櫻井敬博、太田仁「新しい直方晶化合物 R₃Pt₄Sn₆ (R=La, Ce) の磁性と伝導」日本物理学会 2021 年秋季大会 (2021 年 9 月 オンライン開催)
3. 大西昂、松岡英一、菅原仁、櫻井敬博、太田仁「新しい直方晶化合物 R₂Au₃Sn₆ (R=Ce, La) の磁性、伝導及び熱物性」日本物理学会 2021 年秋季大会 (2021 年 9 月 オンライン開催)
4. 薦田拓也、松岡英一、菅原仁、櫻井敬博、太田仁「新しい直方晶化合物 R₂Ir₃Sb₄ (R=希土類) の低温物性」日本物理学会 2021 年秋季大会 (2021 年 9 月 オンライン開催)
5. 林英利、松岡英一、菅原仁、櫻井敬博、太田仁「強磁性を示す新しい直方晶化合物 CePtAl₂ の低温物性」日本物理学会 2021 年秋季大会 (2021 年 9 月 オンライン開催)

10. 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 4 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 福井大学遠赤外領域開発研究センター
職 名 助教
研 究 代 表 者 名 石川 裕也

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03019)

1. 共同利用研究 課題名		二次元磁性体のテラヘルツ分光					
2. 共同利用研究 目的		強磁場領域における ESR 測定による物性解明。					
3. 共同利用研究 期間		令和 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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) 石川裕也		福井大学遠赤外領域開発 研究センター		助教		実験、解析の実施。	
(分担研究者) 藤井 裕 菊池 彦光 林 哉汰 光藤 誠太郎 浅野 貴行 佐野 巴則 高橋 佑輔 奥谷 顕 仲川 晃平		福井大学遠赤外領域開発研究センター 福井大学学術研究院工学系部門物理学講座 福井大学大学院工学研究科 福井大学遠赤外領域開発研究センター 福井大学学術研究院工学系部門物理学講座 福井大学大学院工学研究科 福井大学大学院工学研究科 福井大学遠赤外領域開発研究センター 福井大学遠赤外領域開発研究センター		准教授 教授 大学院生 教授 准教授 大学院生 大学院生 特命助教 研究機関研究員		実験及び解析補助。 試料作成及び評価。 実験の補助。 解析補助。 試料作成補助。 実験の補助。 実験の補助。 実験の補助。 実験の補助。	
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 大久保 晋	

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

試料合成と基本物性の評価及び極低温下の低磁場・低周波領域の ESR 測定を福井大遠赤センターの石川らによって行う。これによりターゲットとなる印加磁場方向、周波数領域を見積もる。テラヘルツ ESR 測定は、神戸大分子フォトのテラヘルツ光源 BWO・FIR レーザーを用いて行う。複数の光源を使用し、極めて広い帯域の ESR 測定を行うことで準連続的なエネルギー磁場スペクトルを得ることができる。新奇量子相への転移は吸収強度の周波数依存性、あるいは線幅の角度依存性により顕在化するので、各光源の出力強度の規格化を行う必要がある。そのため光学系の見直しならびに、規格化のための標準試料の同時測定を行い、目的を達成する。

また、新型コロナウイルス等感染症拡大防止のため、往来が困難な場合には議論をオンラインで行うことや試料送付による実験遂行を計画した。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

本年度は福井大では特徴的なドーム型反強磁性相が現れる $H//b^*$ 軸に注目し、W-, D-band の高周波 ESR 測定を実施した。X-band の結果と比べ高周波領域においてスペクトルのブロードニング及び複数ピークを観測した。この異常の起源を明らかにするため、神戸大高橋先生にスプリットマグネットを用いた角度回転 ESR を 130 GHz、300 GHz の 2 種類の周波数にて実施頂いた。 $H//b$ の角度では、300 GHz では室温近傍から 2 K 近傍までの全温度領域においてスペクトルの分裂が観測されており、低周波では観測されなかった結果が得られている。本年度は実験及び実験結果解析のため対面で 2 度、オンラインにて 1 度のディスカッションを実施し、得られた結果について学会発表の準備を進めている。

8. 共同利用研究の成果

これまで福井大では試料設置が容易な $H//b^*$ 方向において W-band(透過)、D-band(共振器)を用いた ESR 測定を実施してきたが、ESR スペクトルのブロードニングや複数のピークへの分裂が観測されるなど、低周波領域では見られなかった振る舞いが観測されている。しかしながら、 g 値などの評価を実施するには十分な分解能が得られなかったため、神戸大にて高周波 ESR を実施頂いた。高周波領域での角度回転 ESR では、300 GHz では全温度領域においてスペクトルが分裂することが明らかになった。常温での分裂については福井大では観測されておらず、常磁性状態で異なる g 値が複数存在することを示唆している。この起源は不明であるが、温度領域において結晶構造が異なる可能性があり、継続した共同研究により解明に向けて取り組む予定である。

9. 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。)

<Henmilite>

該当無し。

10. 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

令和3年度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4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 佐賀大学・農学部
職 名 准教授
研究代表者名 堀谷 正樹

下記のとおり令和3年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03020)

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 装置の開発のため、メンブレン検出を利用したタンパク質測定を実施する			
3. 共同利用研究 期間	令和3年6月1日 ～ 令和4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)	佐賀大学・農学部	准教授	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	大道 英二

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: R03020)

6. 共同利用研究計画

昨年度までの共同利用研究の成果により、安定な金属タンパク質モデル錯体での高周波数・強磁場 ESR 測定は可能であることが示されていたが、希薄スピン系である金属タンパク質では感度の面で信号検出に問題があることが分かった。そこで本年度は神戸大学で開発されているメンブレンを利用した高検出 ESR 測定をタンパク質実験に応用可能であるか検証を行う。通常、タンパク質試料は水を多く含む液体状であるが、メンブレン測定には水溶液試料は適していない。そこで、まずメンブレン測定に適した試料のセットアップ法を改良し、その試料を利用して ESR 測定を目指す。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)
オンラインディスカッション(Zoom、1 回)、2021 年 12 月に来学による研究を実施した。その際、試料を自身で運搬し、研究実施前日に試料調整を行い、翌日から測定を行った。

8. 共同利用研究の成果

水溶液であるタンパク質試料を凍結し、低温下(77 K)で1晩真空引きすることで粉末試料にできることがあきらかになった。この手法により得られたタンパク質粉末をスパチュラで集めて樹脂に混ぜ込み、メンブレン上に設置することで ESR 測定が可能であることが分かった。ところが、本システムではメンブレンの外部振動により、ノイズが大きく、タンパク質試料のような線幅が広い系の信号観測には不向きであることが明らかになった。そこで、試料を銅製ステージに搭載し、ステージの温度変化より ESR 信号を検出する方法に取り組んだ。その結果、還元型 Fe²⁺ミオグロビンの信号観測には至らなかったが、酸化型 Fe³⁺ミオグロビンの ESR 信号観測に成功した。これは温度検出 ESR 法において初めての粉末金属タンパク質の ESR 信号の観測である。今後は、より観測の困難な還元型ミオグロビンの信号検出に向けて、試料の設置方法を改良する予定である。

9. 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。)

10. 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。

挑戦的研究(萌芽):新しい金属酵素研究へのテラヘルツ電子スピン共鳴法の応用(21K18937)

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 4 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 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 岡村英一

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03021)

1. 共同利用研究 課題名	極限環境テラヘルツ分光による黒リン単結晶のトポロジカル状態探索			
2. 共同利用研究 目的	近年、黒リン単結晶の強磁場・高圧下の電子状態がトポロジカル状態である可能性が指摘され、活発に研究されている。本研究では太田研究室の強磁場かつ高圧下のテラヘルツ分光装置を利用することで、黒リンのトポロジカル電子状態を探索する。			
3. 共同利用研究 期間	令和 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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) 岡村英一	徳島大学大学院社会産業理工学研究部	教授	研究の立案、実験遂行、データ解析と考察、まとめ	
(分担研究者) 松井勇太 三木克哲	徳島大学大学院創成科学研究科 徳島大学大学院創成科学研究科	学生(M2) 学生(M1)	試料準備、実験遂行 試料準備、実験遂行	
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・太田研究室	氏 名	太田仁

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: R03021)

6. 共同利用研究計画

本研究では、太田研究室で開発されてきた高圧強磁場下の ESR 測定装置を用いて、黒リン単結晶試料の高圧力下のサイクロトロン共鳴(CR)の検出をめざした。具体的には以下をめざした。

- (1) ESR 用の高圧セルに黒リンの単結晶を封入して、テラヘルツ透過スペクトルが測定できることを確認する。
- (2) 圧力印加、磁場印加による黒リン試料の光透過強度の変化が見えるか、実際に実験を行う。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

試料はセンターに送付し、太田研究室の櫻井敬博氏と測定に関するディスカッションを対面およびメールのやりとりで行った。その後、当初の単結晶試料による低温での光透過測定、および薄く剥離した試料による再測定を行った。なお、研究代表者の岡村は新型コロナウイルスの感染拡大に伴う県外移動制限などのため来学による実験は行えず、櫻井氏に実験を行っていただいた。

8. 共同利用研究の成果

まず、手持ちの黒リン単結晶から、厚さが 0.1 mm 程度の薄い板状結晶を選び、圧力セルに入れて(加圧せず常圧下の条件で)、温度約 10 K でテラヘルツ領域の光透過測定を行った。しかし、光の透過強度が非常に弱く、信号の検出には至らなかった。原因は試料が厚すぎたためと考えられた。

そこで、スコッチテープを用いて試料を剥離し、さらに薄い薄片状の試料を作成した。これを使って温度 20 K、振動数 0.4 THz 前後で同様の光透過測定を行ったところ、十分な光透過強度を得ることができた。しかしながら、磁場をスイープしても CR らしき信号を検出することができなかった。CR が生じるためには適度な密度の自由キャリアが必要だが、そのための温度や磁場などの条件がまだ適切でなかった可能性がある。そこで、今後は試料の厚さや温度、磁場などの測定条件を様々に変化させ、CR 信号の検出、その圧力依存性の測定をめざす予定である。

9. 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。)

学会発表や論文発表はまだない。

10. 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 4 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 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 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03022)

1. 共同利用研究 課題名	多重極限テラヘルツ ESR による $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の磁気励起の研究			
2. 共同利用研究 目的	多重極限テラヘルツ ESR を利用した $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の強磁場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 3 年 6 月 1 日 ~ 令和 4 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・大久保晋

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: R03022)

6. 共同利用研究計画

オケルマナイト $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ では Co が磁性を担っている。一方、Co サイトは空間反転対称性を持たないため、スピン演算子の積で定義されるスピン四極子が電気双極子を誘発する。これを反映して、電気と磁気が絡んだ電気磁気効果が報告されている。非相反な光応答もこれが原因で観測されている。神戸大学分子フォトサイエンス研究センターで非相反な性質を詳しく調べ、観測された ESR について量子論的計算を駆使して解析し、磁場中の励起モードの特性を解明し、非相反な光応答の理解を目指す。新型コロナウイルスの影響で往来ができない場合は、議論をオンラインで行うことで研究を進めることも検討する。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

オンラインディスカッションを2回実施した。

1 回目の参加者(敬称略): 太田仁、大久保晋、赤木暢、萩原政幸、松本正茂

2 回目の参加者(敬称略): 赤木暢、松本正茂

8. 共同利用研究の成果

オケルマナイト $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の飽和磁場領域における実験で観測されている方向二色性について、理論的に調べた。その結果、通常の磁気双極子に加え、電気双極子による遷移も可能で、両者が干渉して方向二色性を示していることを確認した。周波数を固定した場合、広い磁場領域で方向二色性が観測され、連続的な励起で干渉が起きていることが原因であることがわかった。この点について、今後さらに詳細を検討し、研究成果を学術論文として出版することを目指す。

9. 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。

10. 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4年4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 神戸大学・大学院人間発達環境学研究科
職 名 准教授
研究代表者名 谷 篤史

下記のとおり令和3年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03023)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ振動分光法による氷天体表層を構成する塩水和物の分子間相互作用の評価			
2. 共同利用研究 目的	テラヘルツ振動分光法を用いて氷天体表層に存在すると考えられている塩水和物の分子間相互作用を明らかにすること, ならびにその振動分光スペクトルから氷天体表層を構成する物質をどこまで評価できるか検討することを目的とした			
3. 共同利用研究 期間	令和3年6月1日 ～ 令和4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) 谷 篤史	神戸大学・大学院人間発達 環境学研究科	准教授	研究統括, 実験のとりまとめ	
(分担研究者) 三輪 泰大	神戸大学・大学院人間発達 環境学研究科	後期課程2年	サンプル作製と測定, データ解析	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ分子科学研究 部門	氏 名	佐藤 春実

※次ページの6～10の項目は, 枠幅を自由に変更できます。但し, 6～10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

氷天体表層に存在する候補物質の塩水和物のうち、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウムを中心に塩水和物の作製を行い、低温で存在する高次水和物を含む塩水和物の低波数ラマンスペクトルを測定する。測定装置には、佐藤研究室のテラヘルツラマン分光装置を用いる。塩を構成する陽イオンと陰イオンによる影響を検討するために、陽イオンや陰イオンの組み合わせが異なる候補物質以外の塩水和物の測定も合わせて行う。

これらの測定から得られた低波数ラマンスペクトルから分子間相互作用の評価を行う。水の伸縮振動にあたる高波数側のラマンスペクトルと組み合わせることで水和の影響を明らかにし、氷天体の表層環境の評価に適切な波数領域を検討する。さらに、実際の氷天体の表層環境がかなりの低温であることを考慮し、低波数ラマンスペクトルの温度依存性の評価を行い、探査に向けて考慮すべき点を検討する。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

計測する試料は当研究室で準備したのち、佐藤研究室を訪問してテラヘルツラマン分光装置による測定を実施した。温度制御ステージを用いた低温測定も合わせて行った。測定時に、測定試料や測定条件について議論を行った。実験や議論の回数は20回であった。

8. 共同利用研究の成果

今回対象とした塩水和物のうち、塩化マグネシウム塩と硫酸マグネシウム塩で従来の観測報告のない 100 cm^{-1} 以下の低波数領域に顕著なピークが存在することが明らかとなった。また水和数の異なるいくつかの塩を測定した結果、水和数の増加に伴い水分子間相互作用に対応する低波数領域のピークが存在すること、水和数ごとにピークの位置や幅に変化が見られることが明らかとなった。

加えて、今回の装置を用いることで詳しい解析が可能となった極低波数領域の測定では、塩化マグネシウム塩で幾つかの顕著なピークが観測されるとともに、それらのピークは水の伸縮振動にあたる高波数側のラマンスペクトルと比較して最大強度の鋭いピークを示すことが分かった。

今回得られた、1) 従来のラマンスペクトルの領域よりも強い強度を持つこと、2) 低波数領域に顕著なピークを持つこと、3) 水和数によりピークの特徴が変化することの観測結果は、陽イオンと陰イオンの組み合わせに基づく各塩の識別のみならず、各塩水和物における水和数の判別にも利用できる可能性がある。よって、塩水和物の探査や観測に適した波数領域の提案ができる見込みがあると考えている。

9. 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

10. 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 4 年 4 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 福井大学遠赤外領域開発研究センター
職 名 教授
研 究 代 表 者 名 菊池 彦光

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03024)

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を含むスピン間相互作用により生じる磁気秩序相の磁気的特性を磁化測定ならびにテラヘルツ 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 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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	福井大学遠赤外領域開発研究センター		教授	研究総括	
(分担研究者) 藤井裕	同大遠赤外領域開発研究センター		准教授	実験解析	
光藤誠太郎	同大遠赤外領域開発研究センター		教授	実験解析	
石川 裕也	同大遠赤外領域開発研究センター		助教	実験	
浅野 貴行	同大学術研究院工学系部門物理工学講座		准教授	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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:R03024)

6. 共同利用研究計画

$\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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。これまでの粉末試料を用いた共同研究により磁化過程やESRスペクトルから磁気相図はある程度解明されたが、磁気異方性による影響は不明であった。最近、原茂生技官(神戸大学研究基盤センター)が本化合物の単結晶成長に成功し、詳細な磁性解明への道が開かれた。今年度、単結晶試料を用いた強磁場磁化測定やESR測定を行うことを計画した。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

2021 年 12 月 27 日(月)～12 月 28 日(火)、神戸大学にて研究相談(対面)。

8. 共同利用研究の成果

主として $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の単結晶試料(神戸大学)を用いて磁氣的測定を行った。神戸大学においてメンブレン式磁化測定装置をもちいて、磁化の温度、磁場依存性を測定した。更に物性研究所(東京大)にてPPMSを用いた 12 T までの磁化測定を行った。その結果、結晶b軸方向に磁場を印加した場合、磁化に明確な 1/3 プラトーが観測されたが、他軸方向ではプラトーは見られない事がわかった。この挙動をイジング型異方性が強い磁性体におけるメタ磁性転移であるとして説明を試みた。更に、これまでの共同研究で得られたESRスペクトルとの関係を考察した。

9. 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 他「一次元的フラストレート磁性体 $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ の磁気転移にかんする ESR 研究」、日本物理学会第 77 回年次大会、17pPSC-51、2022 年 3/15-3/19、オンライン開催。

谷口敦紀 他「一次元フラストレート磁性体 $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ の ESR」2021 年度日本物理学会北陸支部定例学術講演会、D-p9、2021 年 12 月 4 日、オンライン開催。

10. 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 4 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 大阪大学大学院・理学研究科
職 名 教授
研 究 代 表 者 名 萩原政幸

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03025)

1. 共同利用研究 課題名	量子臨界点近傍にある二本足梯子鎖化合物の高圧下電子スピン共鳴			
2. 共同利用研究 目的	梯子鎖間相互作用の大きさが量子臨界点近傍に位置する二本足梯子鎖化合物の高圧下電子スピン共鳴(ESR)で Higgs モードの圧力による推移や磁気秩序の消失に関する DM 相互作用の大きさを見積もることを目的とする。			
3. 共同利用研究 期間	令和 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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) 萩原 政幸	大阪大学大学院理学研究科附 属先端強磁場科学研究センタ ー	教授	研究統括	
(分担研究者) 森川 悦司	大阪大学大学院理学研究科 附属先端強磁場科学研究セン ター	M2	実験と解析	
木田 孝則	大阪大学大学院理学研究科 附属先端強磁場科学研究セン ター	助教	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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号:R03025)

6. 共同利用研究計画

DLCB 単結晶試料において、神戸大の多重極限テラヘルツ ESR(ハイブリッド圧力セル)システムを用いて研究内容に記載した実験を行う。
また、新型コロナウイルス等感染症拡大防止のため、往来が困難な場合には議論をオンラインで行うことや試料送付による実験遂行を計画している。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンライディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)
実験室の改装もあり、実験装置が使用できずに研究が実施できなかった。

8. 共同利用研究の成果

上述のように実験ができなかったため、今回の共同利用研究の成果は現時点ではない。

9. 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。)
該当する物はない。

10. 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 4年 5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 徳島大学 ポストLED フォトニクス研究所
職 名 教授
研究代表者名 古部 昭広

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03026)

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 3年 6月 1日 ～ 令和 4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	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部		准教授	測定試料の作製、学生指導	
國府 樹	徳島大学・大学院創成科学研究科理工学専攻 光システムコース		大学院生(M1)	測定試料の作製、測定、解析	
笠井 康平	徳島大学・大学院創成科学研究科理工学専攻 光システムコース		大学院生(M1)	測定試料の作製、測定、解析	
藤原 颯真	徳島大学・大学院創成科学研究科理工学専攻 光システムコース		大学院生(M1)	測定試料の作製、測定、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・太田 薫

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10の項目全体では1頁に収めて下さい。

(課題番号: R03026)

6. 共同利用研究計画

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。
前々年度、前年度の測定結果を踏まえて、試料と測定条件の改善を行った上で実験を進める。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

新型コロナウイルス感染症対策に関する徳島大学の方針により、出張が制限され、計画していた神戸大での光ポンプ-テラヘルツプローブ分光装置を利用した実験が行えなかった。

8. 共同利用研究の成果

共同利用研究として、石英基板上に作製する金ナノ構造修飾半導体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予定であったが、上述の様に、徳島大学の出張制限で実験が出来なかった。
光ポンプ-テラヘルツプローブ分光実験の準備として、金ナノ粒子配列体に被覆する酸化チタン半導体の膜厚をこれまでより薄くした(100 nm 以下)、金ナノ構造修飾半導体薄膜試料を作製した。酸化チタン以外の半導体として硫化タングステンを用いた薄膜、および金に変わるコーティング金属としてオスmiumをもちいた金ナノ粒子・酸化チタン・オスmium薄膜積層膜を作製し、それぞれの光学特性、光触媒特性、電場増強特性などを評価した。今後、本共同利用研究に用いる試料としたい。

9. 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。)

10. 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 4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 高橋 一志

下記のとおり令和 3年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03027)

1. 共同利用研究 課題名	複合機能性スピncross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ncross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 3年 6月 1日 ~ 令和 4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) 東 亮介	神戸大学大学院理学研究科	修士2年	実験	
松本 一樹	神戸大学大学院理学研究科	修士1年	実験	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理研 究部門	氏 名	太田 仁

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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-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. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

MPMS の利用

8. 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ン-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、当該金属錯体に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。これまで光照射後の結晶構造解析と振動分光を検討してきたが、850 nm 励起での準安定相の構造解析には成功していない。今年度は光照射前後の変化を XAFS で検討したところ、放射光誘起のスピン転移を示すことが明らかとなった。今後、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も検討していく。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、様々な金属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、スピנקロスオーバー誘起結合異性現象について論文発表した。

9. 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. 「酸化還元活性なアゾビスフェノレート配位子を有する Ni(III)錯体の構造と性質」, ○野口 拓海, 上田 啓示, 宮脇 敦大, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 大久保 晋, 太田 仁, 日本化学会第 102 春季年会, 口頭 F203-1vm-04, オンライン, 2022 年 3 月

2. 「分子間相互作用エネルギー計算による Fe(III)スピנקロスオーバー錯体多形のスピン転移のメカニズム解明」, ○松本 一樹, 東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁, 日本化学会第 102 春季年会, 口頭 F203-1vm-01, オンライン, 2022 年 3 月

3. 「エネルギー計算に基づく同形鉄(III)錯体のスピנקロスオーバー転移に与える分子間相互作用の効果」, ○高橋 一志, 東 亮介, 櫻井 敬博, 太田 仁, 日本化学会第 102 春季年会, 口頭 F203-1pm-07, オンライン, 2022 年 3 月

4. 「スピנקロスオーバー転移に与える分子間相互作用の効果」, ○高橋 一志, 宮脇 敦大, 東 亮介, 持田 智行, 櫻井 敬博, 太田 仁, 第 15 回分子科学討論会, 口頭 3D13, オンライン, 2021 年 9 月

5. 「アルキル鎖を導入した鉄(III)スピנקロスオーバー錯体からなる薄膜の作製と性質」, ○東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁, 錯体化学会第 71 回討論会, ポスター PF2-28, オンライン, 2021 年 9 月

「論文発表」

1. "Spin-Crossover-Triggered Linkage Isomerization by the Pedal-like Motion of the Azobenzene Ligand in a Neutral Heteroleptic Iron(III) Complex"

A. Miyawaki, K. Eda, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Nakajima, K. Takahashi

Inorg. Chem., **60**, 12735-12739 (2021)."

10. 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 4 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 教授
研 究 代 表 者 名 内野 隆司

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03028)

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 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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思わ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. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

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、毎月1週間程度の頻度で磁化測定を行なった。

8. 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。さらに、同試料内に希薄に分散した強磁性成分に由来する磁束が超伝導転移温度以下で自発的に量子化され、渦糸を形成することを磁化測定により確認した。

9. 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

応用物理学会 秋季学術講演会 1件 春季学術講演会 1件
日本セミックス協会 秋季シンポジウム 1件 年会 1件

10. 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。

応用物理学会春季学術講演会における講演により寺町七海（博士前期2年）が2021年9月21日に講演奨励賞を受賞した。

様式3

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用研究報告書

令和 4 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 日本大学・文理学部物理学科
職 名 准教授
研 究 代 表 者 名 山本大輔

下記のとおり令和3年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03029)

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 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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	日本大学 文理学部 物理学科	准教授	理論解析・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

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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。初年度から昨年度までの研究成果は「11.進捗状況」を参照。

本年度はこれまでの成果を論文出版し、さらに圧力下テラヘルツ ESR による反強磁性ギャップおよび Néel 温度の圧力依存性を詳細な実験・理論解析の両面から解析し、本物質に関する理解を完全に確立する。また、圧力によるスピン鎖物質の量子性の制御という観点から本成果をより一般の物質に拡張を行う。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

来学による研究議論(1回)、オンラインディスカッション(3回)

8. 共同利用研究の成果

これまでに得られた実験結果を矛盾なく説明する理論モデルを構築し、数値計算とのフィッティングによって磁気パラメータの圧力依存性を決定した。昨年度はこれらのパラメータを元に数値計算を行い、実験で得られた磁化曲線が再現されることを確認し、また、圧力によって物質内で古典-量子クロスオーバーが起こっていることを明らかにした。これは外部的な圧力によって物質の量子性を能動的にコントロールできるという非常に魅力的な事実を示唆している。本年度は上記成果に関する論文の査読対応を主に行い、「Nature Communications」誌にアクセプトされ、出版された。

9. 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。)

論文: Daisuke Yamamoto, Takahiro Sakurai, Ryosuke Okuto, Susumu Okubo, Hitoshi Ohta, Hidekazu Tanaka, and Yoshiya Uwatoko, Continuous control of classical-quantum crossover by external high pressure in the coupled chain compound CsCuCl_3 , Nature Communications **12**, Article number: 4263 (2021).

発表: 山本大輔、坪井佑介、櫻井敬博、大久保晋、太田仁

結合スピン鎖三角格子反強磁性体 CsCuCl_3 の圧力による次元性と熱揺らぎの変化

日本物理学会 2022 年(第 77 回)年次大会 領域 3、17aT11-7、オンライン、2022 年 3 月 17 日

発表: 山本大輔

強磁場と異方性による三角格子反強磁性体の多彩な磁気相と圧力による量子性の制御

第10回強磁場コラボラトリーオンラインセミナー オンライン、2022 年 1 月 19 日

10. 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 4 年 4 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 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 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03031)

1. 共同利用研究 課題名	Cu-V テトラマー化合物の ESR 測定				
2. 共同利用研究 目的	いずれもスピン 1/2 を持つ Cu ²⁺ , V ⁴⁺ のテトラマー化合物[Cu(4,4'-Me ₂ -bpy)(H ₂ O)] ₂ [VO ₂ F ₈] と[Cu(5,5'-Me ₂ -bpy)(H ₂ O)] ₂ [VO ₃ F ₇]での磁性を ESR 測定で明らかにする				
3. 共同利用研究 期間	令和 3 年 6 月 1 日 ～ 令和 4 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、第一原理計算
(分担研究者) 福田真幸	物質理工学院		博士課程 3 年		磁化測定
5. センター内受入研究者		研究部門・ 分野名	テラヘルツ物性物理学研 究部門	氏 名	太田仁、大久保晋

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

ノースウエスタン大で合成された新規化合物 $[\text{Cu}(4,4'\text{-Me}_2\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{VO}_2\text{F}_8]$ は、単結晶X線回折により、いずれも $S=1/2$ を持つ Cu^{2+} と V^{4+} が F^- を介して結合した、 Cu_2V_2 テトラマーを持つ。磁化率温度変化と強磁場磁化過程から 70K 程度のスピンギャップと $4\mu_B$ の飽和磁化が観測され、非磁性のシングレット基底状態である事がわかっている。一方 $[\text{Cu}(5,5'\text{-Me}_2\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{VO}_3\text{F}_7]$ では $1.5\mu_B$ の飽和磁化が観測されており、フリースピンの存在が示唆される。ESR 測定によってシングレット成分とフリースピン成分を観測して、この化合物の磁性を明らかにする。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

試料を送付して、ESR 測定を行った。また、2回神戸大学に出張してディスカッションを行った。

8. 共同利用研究の成果

$[\text{Cu}(5,5'\text{-Me}_2\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{VO}_3\text{F}_7]$ の粉末試料の ESR 測定を行い、現在データを解析中である。

一方、 PbMnO_3 の電荷分布を解明するために、粉末試料の g 値の分布に関して高い分解能が期待できる 260 GHz, 265K (常磁性共鳴)でのサブミリ波 ESR を行なった。 PbMnO_3 、 LaMnO_3 、 SrMnO_3 の平均 g 値は、線幅を考慮した精度を考えると $g=1.99$ で、この差はほぼない。しかしながら、 LaMnO_3 (Mn^{3+})、 SrMnO_3 (Mn^{4+})の ESR 線形の特徴を比較すると、 SrMnO_3 (Mn^{4+})は、線幅が細く、それを g 値分布に換算すると $\Delta g=0.03$ であり、線形も左右対称に近く、 g 値が非常に等方的な特徴がでていた。一方、 LaMnO_3 (Mn^{3+})は、 Sr より線幅が 2 倍以上で、それを g 値分布に換算すると $\Delta g=0.07$ であり、線形も左右非対称で、 g 値が少し異方的なヤンテラーイオンの特徴がでていた。 PbMnO_3 の ESR 線形を g 値分布に換算すると $\Delta g=0.05$ であり、線形も左右非対称で、 g 値が少し異方的な特徴がでており、 LaMnO_3 に近い事から Mn^{3+} を示唆していた。硬 X 線光電子分光から鉛は $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}$ であり、ESR の結果と合わせて $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ の電荷分布が確定した。この結果は現在論文執筆中である。

9. 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。)

10. 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 4年 4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 岡山理科大学・教育推進機構
職 名 准教授
研 究 代 表 者 名 稲垣祐次

下記のとおり令和 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R03032)

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				
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	令和 3年 6月 1日 ～ 令和 4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	岡山理科大学		准教授		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 教授 大久保晋 准教授

※次ページの6～10の項目は、枠幅を自由に変更できます。但し、6～10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

正三角スピニング反強磁性体のモデル物質である $\text{KBa}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{28}$ について、詳細な ESR の温度依存性をいくつかの磁場の下で測定することにより、本系で期待されるカイラル揺らぎと通常の温度揺らぎの分離を試みる。本研究のカイラル揺らぎは大変小さいと予想されるので、周波数、磁場、試料配置、分解能など測定パラメータを精密制御して、最適化させた測定を行う必要がある。

また平行して実施している中性子散乱や NMR 実験等で得られている結果を総合的に理解するためにも ESR を用いた低エネルギー励起の観測は必要不可欠である。

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

当該年度は新型コロナウイルス感染者数の周期と申請者の都合が合わなかったこと、神戸大学実験施設の改装もあり、現地に赴いて実験を実施することができなかった。そこでオンラインで打ち合わせを3回実施し、本研究に関する現状報告、共同利用研究実施に向けた準備状況や今後の研究計画について共有した。

8. 共同利用研究の成果

実験を実施していないので具体的な研究成果が得られたわけではないが、オンラインディスカッションを頻繁に行うことで他の物性測定手法で得られた結果を共有し、テラヘルツ分光で明らかにすべき点を明確にすることが出来た為、次年度以降の研究計画を効率よく進めることができていると考えている。

9. 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。)

準備中

10. 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 4 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 大阪公立大学・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 3 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R03033)

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 3 年 6 月 1 日 ~ 令和 4 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 (現大阪公立大学) 大学院工学研究科	准教授	研究全般	
(分担研究者) 池田 浩	同上	教授	有機化合物の合成に対する助言	
長岡 朋希	同上	博士前期課程 2 年	一重項分裂分子の合成	
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

※次ページの6~10の項目は, 枠幅を自由に変更できます。但し, 6~10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

2022 年度は、以下①～④の計画に従って研究を行った。

- ① 新規テトラセンダイアドの合成:2021 年 6 月～2021 年 10 月(大阪府立大学)
- ② 新規モノマー(ペンタレンジオン誘導体)の時間分解 EPR 解析:2021 年 6 月～2021 年 10 月(神戸大学). 2021 年 4 月にサンプルを送付済みであり, Zoom にて研究打ち合わせを行った.
- ③ 新規テトラセンダイアドの時間分解 EPR 解析:～2022 年 3 月(神戸大学)
- ④ 新規アントラセンモノマーの合成:～2022 年 3 月(大阪府立大学)

7. 共同利用研究の実施状況

(来学による研究実施、オンラインディスカッション(回数)、試料送付による測定等について記載してください)

- ・来学による研究実施:0 回
- ・オンラインディスカッション:3 回
- ・サンプル送付:新規化合物 3 種

8. 共同利用研究の成果

2021 年度は、弊大学の出張規制もあったため、実際に来訪しての実験を行うことはできなかったが、合成したサンプルを郵送して実験を行い、メール連絡や zoom での複数回のミーティングによって研究を進めた。

① 新規テトラセンダイアドの合成

ケイ素で連結した新規ダイアドの合成を検討したが、研究室利用制限が行われたこともあり、計画的な合成を行うことができず、前駆体までの合成に留まった。

② 新規モノマー(ペンタレンジオン誘導体)の時間分解 EPR 解析

ペンタレンジオン誘導体の結晶について、室温および液体窒素温度で時間分解 EPR 解析を行ったところ、項間交差由来の三重項種に由来する EPR 信号を観測した。また、新たに電子供与基であるメキシ基と電子求引基であるトリフルオロメチル基を導入した 2 種類の誘導体の合成を行った。それらについても結晶において同様の測定を行ったが、同様の三重項種に由来する EPR 信号を観測した。基礎物性と含めてこれらの成果を論文として投稿中である(プレプリント:DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-8f798)。今後は、凝集体等についても検討をすすめる予定である。

③ 新規テトラセンダイアドの時間分解 EPR 解析

計画①がうまく進行できなかったこともあり、実験を行うことができなかった。

④ 新規アントラセンモノマーの合成

トリイソプロピルシリルエチニル基を置換したアントラセンモノマーの合成を行い、基礎物性評価を行った。今後は一重項分裂等の特性を測定する予定である。

9. 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. International Conference on Photochemistry 2021 (オンライン), Y. Matsui, S. Kawaoka, H. Nagashima, T. Nakagawa, T. Ogaki, E. Ohta, Y. Kobori, H. Ikeda, “Intramolecular Singlet Fission Behavior of Adamantane-linked Tetracene Dyad”, 2021 年 7 月.
2. 日本化学会第 102 春季年会(2022)(オンライン), 長岡朋希, 松井康哲, 婦木正明, 大垣拓也, 太田英輔, 小堀康博, 池田浩, 「高い三重項エネルギーを有する交差共役シングレットフィッション分子の開発」, 2022 年 3 月.

10. 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

1. 科研費 若手研究, 「高エネルギー多重励起子を生成する分子内シングレットフィッション系の創成」, 代表 松井康哲, 3300 千円, R2-3 年度.
2. 科研費 基盤研究(C), 「多重励起子制御のための $\pi-\sigma-\pi$ ダイアド創成と固体アップコンバージョンへの展開」, 代表 松井康哲, 3200 千円, R4-6 年度.