

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 6 年 3 月 31 日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 静岡大学・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 5 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05001)

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 5 年 6 月 12 日 ~ 令和 6 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。

(課題番号:R05001)

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、次の研究を計画する。

- ・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する。(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) これまでに来学によって測定した共同研究の成果と静岡大学内で測定した成果を合わせてデータ解析などを行い、電子メールなどにより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量体分子と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ていた。これらのポルフィリン3量体とリファレンス化合物について、蛍光寿命や蛍光量子収率の測定から分子内電子移動を解析していた。そのとき、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で消光実験から示唆されていたが、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結論した。その後、ポルフィリン3量体とポルフィリンモノマー分子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り、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。

これらのポルフィリンによるタンパク質の光損傷作用を評価した。ターゲットとなるタンパク質には水溶性のヒト血清アルブミンを用いた。一重項酸素によるトリプトファン残基の酸化損傷が確認できた。また当初考えていた光誘起電子移動によるタンパク質の酸化損傷については、これを示唆する結果を確認した。

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。)

- 1 Kazutaka Hirakawa, Naoki Kishimoto, Yoshinobu Nishimura, Yuko Ibuki, Masaaki Fuki, Shigetoshi Okazaki, "Protein Photodamaging Activity and Photocytotoxic Effect of an Axial-connecting Phosphorus(V)porphyrin Trimer", Chemical Research in Toxicology, 2023年, 36巻, 1622-1630頁.
- 2 平川和貴, 大西悠介, 婦木正明, 小堀康博, 岡崎茂俊, "ビス(6-キノリノキン)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.

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

令和5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6年 4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 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5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R05002)

1. 共同利用研究 課題名	一重項分裂を基盤とした逐次反応系における励起ダイナミクス評価			
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(電子スピン共鳴測定など)を行う。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日 ~ 令和6年3月31日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役 割 分 担	
(研究代表者) 羽曾部 卓	慶應義塾大学理工学部	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	専任講師	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:R05002)

6. 共同利用研究計画

近接二分分子間で一光子の吸収過程から二つの独立した三重項励起子を生成する一重項分裂の発現は二分子連結体を中心に今日まで数多くの報告はある。しかしながら、励起子拡散をはじめとする光エネルギー変換に不可欠な逐次反応への展開は非常に限られている。そこで本研究では一重項分裂を基盤とした逐次反応が可能な π 共役分子連結体や有機無機複合材料を合成する。過渡吸収分光や電子スピン共鳴測定(TR-EPR)を行い、多励起子状態を含む逐次反応の励起ダイナミクスを評価する。

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)

R5 年度中の実績として、オンラインディスカッション (4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 (7回)

8. 共同利用研究の成果

フェロセンは優れた電子供与体だけでなく、分子機械の研究分野における回転ユニットとしてもよく知られている。一方、ペンタセンは隣接する二分子間において効率的な一重項分裂を示す。本研究では、一連のフェロセン (Fc) 架橋ペンタセン (Pc) ダイマー[Fc-Ph(2,*n*)-(Pc)₂: *n* = 2, 3, 4 (*n* はフェニレンスペーサーの数)]や回転部位のないキサントゲン(Xan)架橋 Pc ダイマー[Xan-Ph(2,*n*)-(Pc)₂: *n* = 3, 4]を合成し、分子内一重項分裂 (ISF) による五重項スピン状態 (⁵TT) 形成に対する Fc 修飾フェニレンリンカーのねじれ運動効果を検証した。過渡吸収分光及び時間分解電子スピン共鳴測 (TREPR) 定の結果、立体柔軟性の高い Fc-Ph(2,4)-(Pc)₂ では ⁵TT 生成の量子収率が $\Phi_{5TT} = 55\%$ (最大値 100%) に達したのに対して、回転部位のない Xan-Ph(2,4)-(Pc)₂ では $\Phi_{5TT} = 15\%$ となった。その他の系と比べても Fc-Ph(2,4)-(Pc)₂ の高い Φ_{5TT} は顕著であった。また、⁵TT の生成および帰属に関しては TREPR 測定により過渡吸収測定と同様の室温条件で直接確認した。以上、Fc の回転運動を活用することで ⁵TT を効率良く生成することに初めて成功した。

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部提出して下さい。)

研究論文

R. Hayasaka, H. Sakai, M. Fuki, T. Okamoto, R. Khan, M. Higashi, N. V. Tkachenko, Y. Kobori, T. Hasobe, "The Effect of Torsional Motion on Multiexciton Formation through Intramolecular Singlet Fission in Ferrocene-Bridged Pentacene Dimers*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 63, 2024, e202315747.

学会発表

R. Kusumoto, S. Nakamura, M. Fuki, T. Hasobe, Y. Kobori, Time-Resolved EPR Study on Conformational Changes in Triplet-Triplet Dissociation and Annihilation after Intramolecular Singlet Fission, ICP2023, Sapporo, Japan, July 23-28, 2023.

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

令和5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6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5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05004)

1. 共同利用研究 課題名	多様な刺激に応答する発光性有機微結晶の時間分解顕微分光			
2. 共同利用研究 目的	本共同利用研究では、熱や蒸気、機械的刺激などの多様な外部刺激に応答して発光色が変化する有機マイクロ・ナノ結晶やキラル微結晶を対象に、微細領域の蛍光観察と蛍光寿命測定を実施することで、刺激応答機構を解明することを目的とする。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日 ~ 令和6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	横浜国立大学大学院工学研究院	准教授	研究統括、解析	
(分担研究者) 隅田 彩佳 吉田 遼	横浜国立大学大学院理工学府 横浜国立大学大学院理工学府	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

本共同利用研究では、研究代表者が最近開発した(1)加熱や有機溶媒、機械的刺激に応答する発光性有機マイクロ・ナノ結晶、および、(2)酸・塩基蒸気や機械的刺激に応答する発光性キラル微結晶について、時間分解単一分子顕微分光装置を用いた蛍光スペクトルおよび蛍光寿命の測定を受入研究者の研究室で実施することを目的とした。申請代表者とともに、両サンプルの取扱いに習熟している 2 名の分担研究者が受入研究者のもとを直接訪問し、両サンプルを用いた測定と解析の条件について詳細に議論して実施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)

2023 年 12 月 25 日(月)~26 日(火)の 2 日間にわたり、研究代表者と分担研究者の 2 名が受入研究者の研究室を訪問した。ドナー・アクセプター型分子を種々の条件で結晶化することで得たマイクロ結晶およびピリジル基を持つキラル発光分子結晶について、時間分解単一分子顕微分光装置を用いた一粒子観測と蛍光寿命測定を行うとともに、得られた実験結果について議論した。

8. 共同利用研究の成果

本共同利用研究では以下の(1), (2)の成果を得た。

(1) ドナー・アクセプター型分子からなるマイクロ結晶の発光特性

結晶化溶媒の種類に応じて得られた発光特性の異なる種々のマイクロ結晶について、一粒子レベルでの蛍光観察および蛍光寿命測定を行った。バルクレベルの観察と同様に、結晶化条件ごとに異なる発光色を示すマイクロ結晶であることを確認した。特に、緑色に発光するロッド状結晶は、中央部よりも末端部の発光が長波長であり、末端部では結晶性が低いことが示唆された。また、湾曲した形状で析出したマイクロ結晶に対し、有機溶媒を滴下して揮発させると、結晶が直線状に変形しながら伸長する様子を実時間観測することに成功した。さらに、同様の手法で、非晶質状態の分子が種結晶に取り込まれ、結晶が成長する様子を確認することにも成功した。これらの結果は、マイクロ結晶の形成過程に対する有用な知見を与える。

(2) 酸応答性キラル結晶の発光特性

酸蒸気に応答して発光色に変化するキラル結晶について、蛍光顕微鏡観察および蛍光寿命の測定を行った。また、蛍光顕微鏡観察下での酸蒸気曝露実験を行った。青色発光する結晶に対し、塩酸蒸気を曝露すると、発光色が 1 分以内に橙色に変化する様子が観察された。

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。)

学会発表ならびに論文発表に向けて準備を進めている。

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。

研究代表者と受入研究者は、令和 2 年度~令和 4 年度の共同利用研究で、「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」と題する研究を実施した。得られた成果は下記の受賞に繋がった。

- 1) 伊藤傑、2023 年度有機合成化学奨励賞、「精密有機合成を基盤とした革新的発光機能分子の開拓」、有機合成化学協会
- 2) 伊藤傑、令和 6 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞、「有機発光分子の配列制御に基づく刺激応答機能開拓の研究」、文部科学大臣

様式3

令和5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6年4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 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5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05005)

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5年6月12日 ~ 令和6年3月31日			
4. 共同利用研究組織				
氏 名	所属部局等	職名等	役割分担	
(研究代表者) 小林範久	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 小澤竜輝	千葉大学大学院工学研究院 千葉大学大学院融合理工学 府先進理科学専攻	教授 博士3年	光物性・構造測定・議論 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:R05005)

6. 共同利用研究計画

DNA/Ru(II)錯体複合体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の特異的機能発現機構解明のため、立川貴士教授との共同研究として、下記の計画にて実験を実施した。

①貴センターにおいて、DNA/Ru(II)錯体ハイブリッド膜の発光特性の顕微測定および、電気化学反応下における顕微分光計測

②得られたデータをもとにして、同ハイブリッド膜の分子集合状態や超高速アップコンバージョン電気化学発光に関する解析

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)

・試料送付による測定

内容:DNA/Ru(II)ハイブリッド膜の顕微発光測定、電気化学反応下での微視的な光物性計測(計画①)

・千葉大学における補足実験および議論(計画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発光測定(計画①)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)の詳細な発光特性を観測した。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。DNA/Ru(II)錯体ハイブリッド膜におけるRu(II)錯体およびジフェニルアントラセン(DPA)の発光寿命測定から、凝集部のRu(II)錯体から電解液中のDPAへのエネルギー移動が起きており、DPA低濃度では凝集体に吸着および取り込まれたDPAによる短時間でのstaticな消光が支配的で、濃度の増加とともに凝集体/溶液の界面でのdynamicな消光も寄与していることが示唆された。

さらに、DNA/Ru(II)錯体ハイブリッド膜の凝集部にDPAが吸着および取り込まれていることは、3極CV測定においてDPAが凝集部で反応していることから、電気化学的にも示された(計画②)。結果的にドナーであるRu(II)錯体とアクセプターであるDPAの距離が近くなり、アップコンバージョンが発現可能となったと考えられ、今回はこれまでに報告されているRu(II)錯体/DPA溶液系UC-ECLでは成しえなかった高周波数でのUC-ECLが発現可能となった。これら、立川教授との共同研究で得られた成果は各種学会で発表を行った。

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部提出して下さい。)

学会発表

[1] 小澤 竜輝、中村 一希、立川 貴士、小林 範久

「DNA/Ru(bpy)₃²⁺複合膜を用いた9,10-ジフェニルアントラセンの光励起/電気化学誘起アップコンバージョン発光」

2023年光化学討論会、2P04、広島国際会議場(広島)、2023年9月、ポスター

[2] 小澤 竜輝、中村 一希、立川 貴士、小林 範久

「Analysis for mechanism of upconverted luminescence of 9,10-diphenylanthracene by microstructural observation in DNA/Ru(bpy)₃²⁺ hybrid film」

第72回高分子討論会、3ESB02、香川大学(香川)、2023年9月、口頭

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

令和5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6年 4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 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5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05007)

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 $C_9H_{18}N_2CuBr_4$ (略して DLCB)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5年 6月12日 ~ 令和 6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) 森本 大幹 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 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 助教	実験と解析 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:R05007)

6. 共同利用研究計画

DLCB は、二本足梯子鎖の銅錯体化合物でこれまでに行われた中性子散乱非弾性散乱実験により梯子の足方向と棧方向の反強磁性的相互作用の大きさ(J とする)がほぼ等しく、梯子間の相互作用(J_{int} とする)が非磁性基底状態と励起状態間のエネルギーギャップが消失する量子臨界点(相互作用比 $\alpha_c = J_{\text{int}}/J = 0.3$)に近い $\alpha = 0.32$ と見積もられている。量子臨界点より大きい α を有するため、常圧下で特異な振幅モードである Higgs モードが中性子散乱により見積もられているが、このモードが圧力増加とともにどのように変化するかを調べる。また、磁気秩序を抑制する一様な Dzyaloshinskii-Moriya(DM)相互作用の存在が予想されている本化合物において、その大きさの評価を高圧下の ESR 測定により行うという事を研究目的にして共同利用研究を行う。

そのために LCB 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)システムを用いて上述の研究目的に沿った実験を行う。また、新型コロナウイルス等感染症が完全に収まっているわけではないので、神戸大学への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)

11月27日より12月1日の5日間、神戸大学で圧力下 ESR 測定を実施した。この間、萩原と森本が交互に神戸大学に行き、神戸大学大学院理学研究科太田研究室の大学院学生と研究基盤センターの櫻井敬博博士と実験を行った。

8. 共同利用研究の成果

申請段階で期待される成果として「これまでスピндаイマー系で明らかにされてきた振幅モードである Higgs モードのふるまいをエネルギー分解能で優れる ESR によって明らかにし、これまでの中性子散乱実験と理論の食い違いの原因に関して DM パラメーター等の評価することにより明らかにすることができる。」と考えて実験を行った。

常圧、0.6 GPa、1.2 GPa の三つの圧力下、105, 120, 140, 160, 210, 240 GHz の6つの周波数、1.8 K の温度で ESR 測定を行った。常圧下ではブロードで大きく二つに分けられる ESR シグナルを観測して、共鳴磁場と周波数のプロットから低磁場側のシグナルは原点を通り、 g 値がほぼ 2 である事がわかった。高磁場側のシグナルは原点を通らない。0.6 と 1.2 GPa の圧力下では、シャープな複数のシグナルが観測された。これらも低磁場に現れるシグナルの周波数-磁場プロットはほぼ原点を通るが、高磁場に現れるシグナルは原点を通らなかった。但し、プロットしたシグナルはどれも直線に載った。Higgs モードに対応するシグナルであれば周波数-磁場プロットの結果は有限のエネルギーギャップを有するはずだが、結果はそれと異なった。

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。)

残念ながら、今回の実験結果は研究成果を学会発表や研究論文発表するのに十分なものではなかった。予想していたものと異なるので、なぜこのような結果になったのかについて今後検討していきたい。

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

令和5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6年 4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 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5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05008)

1. 共同利用研究 課題名	多糖類配向膜の湿度による表面・内部構造変化の観察			
2. 共同利用研究 目的	多糖類水溶液を制限空間内で乾燥させると一次元に分子配向した多糖類配向膜が生成する。この多糖類配向膜の湿度による水との相互作用を明らかにするため、ラマン分光によるマッピング測定を行う。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年 6月 12日～ 令和6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	49	男	山形大学・大学院有機材料システム研究科	
(分担研究者) 山路 彩花	23	女	山形大学・大学院有機材料システム研究科	
佐藤 志帆	23	女	山形大学・大学院有機材料システム研究科	
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:R05008)

6. 共同利用研究計画

2023年6月～9月 神戸大学佐藤教授と打ち合わせ(メールなど)、サンプル準備

2023年10月～12月 神戸大学佐藤教授の研究室で湿度制御下におけるラマン分光測定実施、データ解析

2024年1月～3月 神戸大学佐藤教授の研究室で湿度制御下におけるラマン分光測定実施(2回目)、データ解析、論文執筆

なお、2022年度において、すでに湿度制御セルの設置テストについては実施した。いくつかサンプルセルの改良が必要であることがわかった。現在、その準備を行っている。

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)

2023年5月に来訪させていただき、実験を行った。また、12月に同様に神戸大学の佐藤先生の研究室に伺い、実際にRamanスペクトルの測定を行った。また、論文執筆、出版などでメールを用いて議論を行った。

8. 共同利用研究の成果

結晶性の多糖類(セルロース、アミロースなど)および非晶性の多糖類(キサンタンガム、こんにやくグルコマンナンなど)の配向膜について、分光学を用いて水分子との相互作用を明らかにすることができた。本実験により相互作用を解明することができた。また、多糖類配向膜の湿度、水溶液などについてのセンシング材料の利用に向けた基盤技術を発展させるために、種々の実験を行っている。

これらの結果、山形大学修士論文(佐藤志帆)、論文発表、学会発表など行うことができた。

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。)

論文発表: Okada T, Ishii M, Sato H, Matsuba G, Morphologies of Comb-like Polyacrylic Acid/Polyacrylate Copolymers as Functions of the Degree of Derivatization with n -C₂₂H₄₅ Side Chains, *Polymers*, **15(24)**,4663 (2023). DOI:10.3390/polym15244663

学会発表:

2023.6.14 繊維学会年次大会「湿度制御下におけるキサンタンガム一軸配向膜と水の相互作用の解明」

2023.10.12 Smasys2023 山路彩花「Elucidation of the interaction between xanthan gum uniaxially oriented film and water under humidity control」

2023.10.17 CSJ 化学フェスタ 佐藤志帆「澱粉のアミロース分率による内部構造変化への影響」

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。

山路彩花 Smasys 2023 best presentation award「Elucidation of the interaction between xanthan gum uniaxially oriented film and water under humidity control」

佐藤志帆 山形大学大学院有機材料システム研究科修論公聴会・ベストプレゼンテーション賞「アミロース・アミロペクチンブレンドゲル中のアミロース分率による内部構造に及ぼす影響」

様式3

令和5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6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 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5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R05009)

1. 共同利用研究 課題名	フラストレーション系の量子相転移			
2. 共同利用研究 目的	量子ゆらぎの強いフラストレーション系において、メカニズムの異なるスピンギャップ相間の量相転移が理論予測されて注目されている。この量子相転移を圧力等により引き起こし、電子スピン共鳴によって観測する検証実験の実現を目指す。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日 ~ 令和6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	数値解析	
(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。

(課題番号: R5009)

6. 共同利用研究計画

最近電子スピン共鳴で観測された圧力誘起相転移が、本当に理論予測されている直行ダイマー状態からプラケット・シングレット相への量子相転移であるかどうかを確認するため、前年度に導出した量子相転移における電子スピン共鳴の禁制遷移の角度依存選択則の変化を、直行ダイマー物質 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ に対する圧力下 ESR 測定で捉えるための検証実験の方法について議論する。実験方法が確定したら、圧力誘起相転移における ESR 選択則の変化をとらえる検証実験にトライする。
このあと、坂井グループが提唱している新しい量子相転移における電子スピン共鳴の選択則の導出を行い、新しい検証実験の提案につなげる。

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)

8. 共同利用研究の成果

Shastry-Sutherland 系にジャロシンスキー・守谷相互作用を導入した理論模型について、坂井が少数系のクラスターに対する数値対角化で定性的に導いた量子相転移の前後における電子スピン共鳴禁制遷移の選択則の変化を、より大きいシステムサイズの計算により定量的に導いた。この定量的な選択則に基づいて、太田グループの圧力下 ESR 測定で発見されている圧力誘起相転移が、この量子相転移に相当することを確認するため、どのように実験的にとらえるかについて、現在議論を進めている。

また、従来の反強磁性相互作用のフラストレーションとは異なる、二つの競合する異方性によるフラストレーション効果が働く系において、並進対称性が破れた新しい磁化プラトーが出現することを理論的・数値的に解明した。この磁化プラトーが、どのような場合に、電子スピン共鳴の禁制遷移として捉えることができるか、議論している。

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。)

坂井徹:「歪んだダイヤモンドスピン鎖の3分の1磁化プラトーにおけるスピギャップの ESR 直接観測」、電子スピンサイエンス学会 2023 年度年会、2023 年 11 月 2~4 日、神戸大学

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

令和5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6年 4月 30日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 徳島大学・大学院社会産業理工学研究部
 職 名 教授
 研究代表者名 岡村英一

下記のとおり令和5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R05010)

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ことを目的とした。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日 ~ 令和6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)	徳島大学大学院社会産業理工学研究部	教授	研究の立案、実験結果の考察と議論	
(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: R05010)

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、以前より黒リン単結晶試料の高圧力下のサイクロtron共鳴(CR)の観測を行っている。R4 年度は、圧力 1.5 GPa, 周波数 418-675 GHz の条件で、1.5~2 T の磁場領域で CR 吸収の観測に成功していた。これを受けて、R5 年度では、より広い圧力範囲およびより広い磁場範囲で、より系統的に CR の観測を行う事をめざした。

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)

試料は、赤浜(兵庫県立大学)によって高圧高温で合成された単結晶試料を用いて実験を行った。なお、研究代表者の岡村は来学による実験は行えず、神戸大学研究基盤センターの櫻井敬博氏、太田研究室大学院生の鍋田百花氏に実験を行っていただいた。

8. 共同利用研究の成果

黒リンは約 1.3 GPa の圧力下でバンドギャップが閉じて半導体・金属転移を示すことが知られている。まず、この転移圧力以下の圧力である常圧、0.5 GPa, 1.0 GPa において、CR 信号の検出に成功した。得られた CR のデータから有効質量 m^* を見積もった結果、常圧において $m^*=0.217 m_0$ 、0.5 GPa において $0.175 m_0$ 、1.0 GPa において $m^*=0.0717 m_0$ という値をそれぞれ得た。これより、 m^* は金属転移に向けて徐々に小さくなっているように見える。また、転移により金属化した 1.3 GPa での測定では、試料を透過した光強度が、磁場の逆数 $1/H$ に対して等間隔で振動するような、あたかも量子振動のような結果が得られており、これについては、現在詳しく解析を進めているところである。

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。)

- ・鍋田百花, 櫻井敬博, 大久保晋, 太田仁, 岡村英一,
「黒リンの圧力下サイクロtron共鳴による研究」
日本物理学会第 78 回年次大会 (2023/9/16 東北大学片平キャンパス)
- ・鍋田百花, 櫻井敬博, 松岡英一, 菅原仁, 大久保晋, 太田仁, 岡村英一 :
「黒リンの圧力下サイクロtron共鳴による研究」,
第 32 回日本赤外線学会研究発表会 (2023/11/9 関西大学梅田キャンパス)

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

令和5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6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 九州大学大学院工学研究院
 職 名 准教授
 研究代表者名 楊井伸浩

下記のとおり令和5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05013)

1. 共同利用研究 課題名	色素集積体における偏極スピン生成評価			
2. 共同利用研究 目的	色素集積材料中における偏極スピン生成及び量子コヒーレンス生成について評価を行う。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日 ~ 令和6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) 楊井伸浩	九州大学大学院工学研究院	准教授	研究の総括	
(分担研究者) 有川 忍 西村 亘生 濱地 智之 山内 朗生 坂本 啓太 矢吹 怜也 石井 航 井上 魅紅	九州大学大学院工学研究院 九州大学大学院工学府 九州大学大学院工学府 九州大学大学院工学府 九州大学大学院工学府 九州大学大学院工学府 九州大学大学院工学府 九州大学大学院工学府	特別研究員(PD) 博士3年 博士2年 博士2年 修士2年 修士2年 修士1年 修士1年	サンプル調製 サンプル調製 サンプル調製 サンプル調製 サンプル調製 サンプル調製 サンプル調製 サンプル調製	
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。

(課題番号:R05013)

6. 共同利用研究計画

ペンタセンやテトラセンを集積したダイマー化合物や metal-organic framework (MOF)の過渡 ESR 測定およびパルスESR測定を行う予定である。また、色素集積構造体中にラジカルを導入した系についても同様に測定を行う。オンラインおよび対面で実験計画について相談を重ねており、サンプル送付も一部は既に行っている。本年度中に九州大学のメンバーがサンプルを持参して測定を共同で行い、得られた結果を基に色素集積構造の最適化を行い、再度測定を行っていく予定である。すでに、本年4月と5月にそれぞれ、5日間、4日間訪問させ共同研究実験を実施し、同試料に対する偏極スピン生成や量子コヒーレンス生成並びにそれらの制御機構に関するデータが得られており今後積極的に共同研究を展開したい。

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)

- ・色素ダイマー分子の ESR 測定、3回(試料送付)
- ・基底三重項分子の ESR 測定、1回(試料送付)
- ・MOF の ESR 測定、2回(試料送付1回、来学による研究実施1回)
- ・オンラインディスカッション、3回
- ・オンサイトディスカッション、2回(九州大学、岐阜大学)

8. 共同利用研究の成果

配向を制御したペンタセンダイマー分子を新たに合成、ESR 測定を行い、特異な配向に基づいた五重項偏極状態の室温での観測に成功した。またペンタセンを含有するテトラセンの MOF の系統的評価を行い、ペンタセン濃度に依存して長寿命な五重項偏極状態の観測に成功している。また基底三重項分子の過渡 ESR 測定にも着手しており、光照射によって偏極状態が生じることを実証している。またラジカルを内包した MOF を利用し、励起子拡散による高効率な四重項生成にも成功している。

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。)

論文

・Akio Yamauchi, Kentaro Tanaka, Masaaki Fuki, Saiya Fujiwara, Nobuo Kimizuka, Tomohiro Ryu, Masaki Saigo, Ken Onda, Yasuhiro Kobori,* Kiyoshi Miyata,* Nobuhiro Yanai*, "Room-temperature quantum coherence of entangled multiexcitons in a metal-organic framework", Science Adv., 2024, 10, eadi3147.

学会発表・講演

- ・"Toward quantum sensing in MOFs", MOF webinar, 2024/4/9, online
- ・"Singlet Fission and Photon Upconversion in Chromophore Assemblies", MATSUS Spring 2024 Conference, 2024/3/4-8, Barcelona, Spain
- ・"Coordination chemistry for photon upconversion, nuclear hyperpolarization, and quantum sensing", 9th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC9), 2024/2/20, Bangkok, Thailand
- ・"Materials Chemistry for Optical Spin Polarization", 2024 ICRDD Symposium, 2024/1/18-19, Hokkaido University
- ・"Spin polarization in chromophore assemblies", Symposium on Manipulation and Measurement of Multiple Spin Quantum Systems at SEST 2023, 2023/11/2-4, Kobe University

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。

RIGAKU-ACCC Rising Star Award, Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC), 2024/2

様式3

令和5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6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 大阪大学大学院工学研究科
職 名 准教授
研究代表者名 鈴木 充朗

下記のとおり令和5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05014)

1. 共同利用研究 課題名	結晶性2次元構造体の電荷キャリア輸送特性評価			
2. 共同利用研究 目的	研究代表者らが独自に開発を進める結晶性2次元構造体について、その電荷キャリア輸送特性を時間分解テラヘルツ分光法により評価し、構造と電気物性との相関を明らかにする。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日 ～ 令和6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) 鈴木充朗	大学院工学研究科	准教授	研究計画立案、進捗管理、 データ解析	
(分担研究者) 大久保円造	大学院工学研究科	博士後期課程1年	試料作製、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	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:R05014)

6. 共同利用研究計画

本年度は、デヒドロベンゾアヌレンを骨格要素とする結晶性 2 次元構造体を評価対象とした。試料作製条件の最適化が終了次第、神戸大学にてテラヘルツ時間領域分光による電荷キャリア輸送特性の評価を行う。実験は、大阪大学から測定試料を送付し神戸大学で測定していただく形を基本として実施する。ただし、測定中の試料の状態をオンサイトで直接確認するため、神戸大学での測定実験に大阪大学メンバーが参加する機会を設けることも検討する。また、テラヘルツ時間領域分光による評価と並行して、大阪大学では詳細な構造評価を進め、構造と電気物性の相関解明に向けた知見の獲得を図る。取得した実験データに関するディスカッションは、対面形式・オンライン形式を適宜選択して行う。

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)

・神戸大学での研究実施

11/28: サンプル持参で神戸大学を訪問し、太田薫先生と THz 分光測定を実施

12/4: 追加測定実施

・オンラインディスカッション(2回)

11/14~16: 測定手法に関するディスカッション

12/5: 実験結果に関するディスカッション

8. 共同利用研究の成果

薄膜試料を用いた実験を想定していた当初計画を変更し、「テープセル」を用いた粉末試料の評価を実施した(Pattengale, B. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9793 など)。デヒドロ[12]ベンゾアヌレン([12]DBA)とデヒドロ[18]ベンゾアヌレン([18]DBA)をそれぞれ骨格要素とする 2 種類の新規構造体に加え、参照化合物としてトリフェニレン(TP)を骨格要素とする既知の構造体を比較評価したところ、新規化合物は TP 構造体よりも高い光伝導特性をもつことを示唆する結果を得た。一方、テープセルにおける反射によるものと推測されるノイズが観測され、その解消が今後の課題である。引き続き検討を行ない、光伝導度の定量的評価を目指す。

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。

該当なし

様式3

令和5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6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

下記のとおり令和5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05015)

1. 共同利用研究 課題名	微小共振器中の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	微小共振器中に保持した有機半導体のポラリトン形成に伴う光誘起電荷分離ダイナミクスをテラヘルツ過渡分光により明らかにする。		
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日 ~ 令和6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:R05015)

6. 共同利用研究計画

オンラインにより、実験の打ち合わせを行い、真空蒸着による試料作製を京都大学で行って、試料を郵送により神戸大学に送付し、測定をお願いする予定である。得られたデータの解釈については、神戸大学に訪問して、議論する。また、計測光学系の改良については適宜、オンラインディスカッションにより議論する。

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)

新たに、テトラフェニルポルフィリン薄膜を微小共振器内に配置した試料を作製し、その光学特性について京都大学側で研究を進めている。

8. 共同利用研究の成果

テトラフェニルポルフィリンの Soret 帯に共鳴した微小共振器を作製し、その反射スペクトル計測を行うことで、Soret 帯由来のポラリトン形成を示唆する成果を得た。加えて、時間分解 Kerr ゲート測定を用いて、微小共振器からの発光スペクトルを時間分解計測し、時間原点付近の発光スペクトル構造が、反射スペクトル計測により得られたポラリトンのエネルギー構造を反映していることを確認できた。

今後は今回の成果で得られた、分子の高い励起状態におけるポラリトン形成に起因した励起状態のエネルギー変調が光誘起電荷分離に及ぼす影響に着目し、そのダイナミクスをテラヘルツ計測することを目指して共同研究を進める。

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。)

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

令和5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6年4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 福井大学遠赤外領域開発研究センター
 職 名 講師
 研究代表者名 石川 裕也

下記のとおり令和5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05016)

1. 共同利用研究 課題名	低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5年6月12日 ~ 令和6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	講師	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 廣澤 康平 丸山 薫 仲川 晃平 倉知 豊 大橋 央宣 伊藤 丈朗	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 福井大学大学院工学研究科 福井大学学術研究院工学系部門物理学講座 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 福井大学大学院工学研究科 福井大学大学院工学研究科 福井大学大学院工学研究科	教授 名誉教授 大学院生 教授 教授 大学院生 大学院生 特命助教 大学院生 大学院生 大学院生	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。 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 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:R05016)

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。

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)

11 月初旬に 2 泊 3 日の予定で菊池、藤井、石川の 3 名が神戸大学を訪問し、低次元反強磁性体 Henmilite の ESR 測定に関する議論を太田先生、大久保先生と実施した。

8. 共同利用研究の成果

R4 年度の神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用にて測定した Henmilite の ESR 測定結果の解釈について議論を実施した。印加磁場 $H//b^*$ 方向における複数ピークの分裂が有ることが既に R4 年度の実験から判明しているが、その起源については未解明のままである。理論研究との整合性から梯子格子におけるランダムネスに基づく励起の局在状態(局在モード)の存在が示唆されており、この結果は本物質の特徴である水素結合を介したスピン間相互作用による水素原子一の不確定性とも一致する結果になっている。福井大遠赤センターで測定を行った ^{11}B 及び ^1H 核に対する核磁気共鳴測定についても議論を実施し、X 線回折結果と合わせ結晶構造の変化はなく ESR 共鳴線の分裂の原因とはならないと結論づけた。神戸大学で実施した ESR による複数ピークの分裂はランダムネスによる局在状態にのみ寄与があることが本共同研究の議論により濃厚となった。

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。)

【論文 0 件】

現在投稿論文準備中。

【学会発表 4 件】

・Kanata Hayashi, Yutaka Kurachi, Yuya Ishikawa, Shunsuke C. Furuya, Takayuki Asano, Seitaro Mitsudo, Hikomitsu Kikuchi, Hajime Yamamoto, Hideyuki Takahashi, Eiji Ohmichi, Susumu Okubo, Hitoshi Ohta, Yutaka Fujii, “ESR and NMR studies of $S=1/2$ low-dimensional antiferromagnet $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{OH})_4[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ ”, International Society of Magnetic Resonance 2023 (ISMAR2023), #306.

・林哉汰, 倉知豊, 石川裕也, 浅野貴行, 光藤誠太郎, 菊池彦光, 山本孟, 高橋英幸, 大道英二, 大久保晋, 太田仁, 藤井裕, “一次元反強磁性体 $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{OH})_4[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ における ESR 局在モードの観測”, 第十回西日本強磁場科学研究会, 2-1.

・林哉汰, 倉知豊, 石川裕也, 古谷峻介, 浅野貴行, 光藤誠太郎, 菊池彦光, 山本孟, 高橋英幸, 大道英二, 大久保晋, 太田仁, 藤井裕, “二本足梯子格子 $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{OH})_4[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ における ESR 局在モードの可能性”, 日本赤外線学会 第 32 回研究発表会, P-13.

・林哉汰, 倉知豊, 石川裕也, 古谷峻介, 浅野貴行, 光藤誠太郎, 菊池彦光, 山本孟, 高橋英幸, 大道英二, 大久保晋, 太田仁, 藤井裕, “逸見石の磁気共鳴”, 第 19 回量子スピン系研究会, 22-6.

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5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6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 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 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05017)

1. 共同利用研究 課題名	テラヘルツ ESR 分光による $\text{KBa}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{28}$ のスピン液体状態における低エネルギー励起の観測			
2. 共同利用研究 目的	表題の物質におけるスピン液体状態を特徴づける磁気的エネルギー構造をテラヘルツ ESR 分光測定により確定することを目的とする。			
3. 共同利用研究 期間	令和 5年 6月12日 ~ 令和 6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)	岡山理科大学	准教授	実験・解析・成果公表	
(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。

(課題番号:)

6. 共同利用研究計画

表題物質の単結晶試料に対して広い周波数領域で ESR 分光を実施し、系のエネルギー構造を確定する。また、最低温度から室温付近までの詳細な温度依存性を実施することで、懸案となっている構造相転移の有無に関する知見も得たい。加えて姉妹コンパウンドである $\text{RbBa}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{28}$ についても試料合成を行い、同様の測定を実施する。

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。

8. 共同利用研究の成果

以前に実施した粉末試料の結果はかなり曖昧さを含んだものとなっており、系の磁性を特徴づける明確な分光結果を得るため、単結晶試料に取り組んでいる。熔融やフラックス法に加え水熱合成なども試み、ESR 分光が可能なサイズの単結晶試料が得られつつあり、次年度の成果に繋げたいと考えている。

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。)

本共同利用研究テーマとは直接関係ありませんが、成果を公表しましたので記載させていただきます。

「High-field ESR Spectroscopy of a Quantum Spin Liquid System CuHpCl 」

Y. Inagaki, T. Sakurai, M. Yoshida, S. Okubo, H. Kikuchi, K. Koyama and H. Ohta

JPS Conf.Proc.**38**, 011141(2023)

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

令和5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6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 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5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R05019)

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りケクレビラジカルを生成する。極低温 ESR によりビラジカル生成のメカニズムを解明する。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日 ~ 令和6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) 白井 一晃	昭和薬科大学	准教授	DFT 計算	
松本祥汰	昭和薬科大学	博士課程3年	試料合成・スペクトル測定	
5. センター内受入研究者	研究部門・ 分野名	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: R5019)

6. 共同利用研究計画

継続課題であり、前年度までに引き続き窒素温度下での ESR 測定を行い、光誘起ビラジカルの磁気的性質を明らかとする。前年度までに、トリフルオロメチル基やペンタフルオロエチル基を導入したピリダジルヘリセン誘導体を対象に光照射後の ESR 測定を実施した。今年度は、さらにかさ高い置換基を導入したピリダジルヘリセンの光照射後の ESR から、D 値や E 値などゼロ磁場分裂パラメータと構造との相関性を中心に解析していく。また前年度までに、光照射 ON、OFF でスピン状態が変化する知見が得られたため、この点についても詳細に検討を行う。昭和薬科大学で試料を合成し、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの装置で物性測定実験を行い、そのデータ解析を昭和薬科大学で行う。

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)

メールでの検討を複数回実施した。また令和 5 年 8 月にオンラインでのディスカッションを実施した。令和 6 年 3 月にフォトサイエンス研究センター報告会で研究成果を発表した。

8. 共同利用研究の成果

光応答性分子である PDH-F5 の光誘起ビラジカルの ESR 測定を行うことを目的としている。前年度までに極低温 ESR により、短寿命の三重項ビラジカルが中間体として生成することを明らかとしている。得られたデータを基にゼロ磁場分裂パラメータを求め、さらには吸光度の測定から、ビラジカルの共鳴構造体であるキノイド構造体の存在を明らかとした。また、光学活性な PDH-F5 は、光誘起によってビラジカルやキノイドを経由して、ラセミ化することが得られた結果について論文化し、共著として *Chem. Eur. J.* (2023, 29, e202302413) に受理された。また、カバーアートが表紙として採択された。

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。)

Photoisomerization of “Partially Embedded Dihydropyridazine” with a Helical Structure

K. Usui, A. Ami, K. Murayama, M. Sasaya, R. Kusumoto, T. Umeno, S. Murase, N. Iizuka, S. Matsumoto, Y. Fuchi, K. Takahashi, M. Kawahata, Y. Kobori, S. Karasawa,
Chem. Eur. J. **2023**, 29, e202302413.

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

令和5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6年4月16日

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター長 殿

所属機関・部局名 東京大学 大学院総合文化研究科
 職 名 教授
 研究代表者名 内田さやか

下記のとおり令和5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05020)

1. 共同利用研究 課題名	レドックス型イオン結晶を鋳型とした金属クラスターの発光特性と生成機構の解析		
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を鋳型として生成する発光性の金属クラスターの核数・価数・生成機構を解析することを目的とする。		
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日～令和6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) 内田さやか	東京大学	教授	研究全般
(分担研究者) 原口直哉 黒崎大誠	東京大学 東京大学	大学院生 大学院生	クラスター合成・データ解析 クラスター合成・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。

(課題番号:R05020)

6. 共同利用研究計画

レドックス活性を有する種々のイオン結晶(還元型)を鋳型として、銀をはじめとした各種金属クラスターを合成する。(1)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、金属クラスターを含んだ結晶の発光スペクトルを測定する。得られる発光スペクトルの極大波長から、生成する発光性の金属クラスター ($\text{Ag}_n^{m+}, \text{Cu}_x\text{Ag}_y^{z+}$ など)の組成(核数・価数)を決定する。既報の金属クラスターのスペクトルデータ、申請者と受け入れ研究者の発光性小核銀クラスターに関する共著論文(Nanoscale 2019, EurJIC 2021, Small 2023)を参考に、得られたスペクトルデータを解釈する。次に、(2)鋳型となるイオン結晶を金属塩の水溶液に浸しながら発光スペクトルの経時変化を測定し、その速度論的解析により、金属クラスターの生成機構を検討する。(1)(2)の測定について、研究者を訪問し、測定に立ち会う予定である。残りについては試料送付による測定を依頼する。また、定期的にオンライン(第1回:2023/5/18に実施)あるいはメールでディスカッションを行う。また、イオン結晶の酸化還元状態や光生成キャリアの検出に有効な時間分解EPR分光装置や時間分解テラヘルツ分光装置等の活用を含めた研究への展開を目指し、共同研究の可能性を関係研究者と議論する。

7. 共同利用研究の実施状況

2023/11/21-22に貴学(立川研究室)を訪問し測定に立ち会った(内田・原口・黒崎)。具体的には、イオン結晶(還元型)に硝酸銀水溶液を滴下し、発光スペクトルのin situ測定を行った(研究計画(2)に相当)。スペクトルのRGB分解を行うことにより、クラスター同士が融合して大きくなるのか、クラスターに銀原子が付着して大きくなるのか、銀クラスター生成と成長メカニズムの解析を行った。

8. 共同利用研究の成果

銀クラスターの生成と成長について、 $3\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_3 \dots \textcircled{1}$ k_1 青色発光増加、 $4\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_4 \dots \textcircled{2}$ k_2 緑色発光増加、 $\text{Ag}_3 + \text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_4 \dots \textcircled{3}$ k_3 青色発光減少し緑色発光増加、 $\text{Ag}_3 + \text{Ag}_3 \rightarrow \text{Ag}_6 \dots \textcircled{4}$ k_4 青色発光減少して赤色発光増加、 $\text{Ag}_4 + 2\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_6 \dots \textcircled{5}$ k_5 緑色発光減少して赤色発光増加、 $\text{Ag}_4 \rightarrow \text{Ag}_n \dots \textcircled{6}$ k_6 緑消光(クラスター成長) $\text{Ag}_6 \rightarrow \text{Ag}_n \dots \textcircled{7}$ k_7 赤消光(クラスター成長)という過程を考え、発光スペクトルのRGB分解データの経時変化のフィッティングを行った。イオン結晶の構成元素であり酸化還元活性なVの有無を考慮すると(試料をSiMo, PVMoと略記)、速度定数 k_3, k_5, k_6, k_7 はSiMo > PVMoであり、PVMoでは $\text{Ag}_3, \text{Ag}_4, \text{Ag}_6$ の成長反応が抑制されていることがわかった。この理由の一つとして、PVMoでは、還元電子がVに局在化して安定化しており、Agクラスターへの電子授受を伴う銀クラスターの成長反応が遅くなっているためと考えられる

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。)

【論文】

総説(謝辞有):“Small Luminescent Silver Clusters Stabilized in Porous Crystalline Solids“, N. Haraguchi, T. Kurosaki, S. Uchida, Phys. Chem. Chem. Phys., 26, 6512 (2024). DOI:10.1039/D3CP04589G

論文執筆中:“Impact of Scaffold Design on Size-Selective Synthesis of Small Luminescent Silver Clusters in Porous Ionic Crystals”, T. Kurosaki, N. Haraguchi, Y. Kumabe, T. Tachikawa, S. Uchida *et al.*

【学会発表】

日本化学会第104春季年会(2024/4)にて原口が口頭発表、錯体化学会第73回討論会(2023/9)にて原口(口頭)、黒崎(ポスター)がそれぞれ発表を行った。

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。

とくになし。

様式3

令和5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6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 東京工業高等専門学校
 職 名 准教授
 研究代表者名 皆本 千尋

下記のとおり令和5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

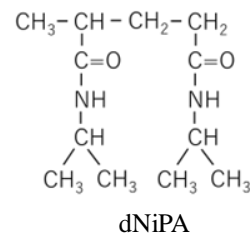
(課題番号:R05021)

1. 共同利用研究 課題名	赤外・ラマン分光法による PNiPA ダイマーの水和状態の解明			
2. 共同利用研究 目的	代表的な温度応答性高分子であるポリ(<i>N</i> -イソプロピルアクリルアミド)(PNiPA)の水和状態を明らかにするため、PNiPA ダイマー(dNiPA, <i>N,N'</i> -ジ(2-プロピル)-2-メチルグルタルアミド)の水和状態について赤外・ラマン分光法や熱分析法等により新たな知見を得ることを目的とする。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日 ~ 令和6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) 皆本 千尋	東京工業高等専門学校	准教授	実験の実施	
(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	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

- 6-7月 NMR 法による dNiPA の構造解析 (東京高専)
- 7-8月、10月、12月 赤外・ラマン分光法による dNIPA 溶液状態の観測(神戸大学)
- 7-12月 第一原理計算法による PNIPA モノマー結晶および dNIPA 結晶構造の計算(東京高専)
- 9-11月 攪拌操作による dNIPA 水溶液の相分離現象の観測(東京高専)
- 9-3月 データ解析・まとめ(東京高専)



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 2 回(8 月、2 月)

8. 共同利用研究の成果

dNiPA の ¹³C-および ¹H-NMR スペクトル測定より、合成した dNiPA が劣化していないことを確認した。dNIPA は約 180℃で昇華することを利用し、低温マトリックス赤外分光法と Gaussian16 による量子化学計算により dNIPA の単分子状態を調べた。これによると

dNiPA 分子は分子内アミド-アミド水素結合を形成する最安定構造 1 種のみで実測をほぼ 100%反映していることがわかった。また、神戸大学にて、いくつかの溶媒を使用して dNIPA 溶液の赤外スペクトル

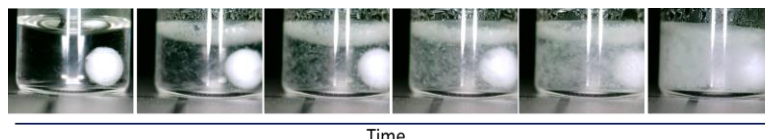


図 1. ずり印加による dNIPA 水溶液の温度誘起相分離

を測定したところ、シクロヘキサンではアミド-アミド水素結合が消失することはなかったが、メタノールや水、クロロホルム

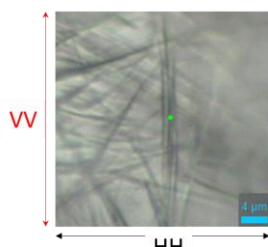


図 2. ずり印加により生成した dNIPA 結晶の偏光ラマンスペクトル

ムではアミド-アミド水素結合が消失し、アミド基が溶媒和していくことがわかった。一方、dNiPA 重水溶液においては、温度 40℃以上、回転速度 1300 rpm (22 s⁻¹) 以上では図 1 のように白濁することがわかった。攪拌により生成した結晶の偏光ラマンスペクトルを神戸大学で測定したところ、図 2 のようにアミド I とアミド II の偏光方向

による強度比がそれぞれ $R(\text{Amide I}) = \frac{I_{VV}}{I_{HH}} = \frac{1459}{1994} = 0.73$ 、 $R(\text{Amide II}) = \frac{I_{VV}}{I_{HH}} = \frac{997}{353} = 2.82$ と得られた。これより dNIPA は図 3 のように、ずり方向に対し垂直にアミド-アミド水素結合が形成されるように結晶化していることがわかった。今後は攪拌により得られた dNIPA 結晶の低振動領域のラマンスペクトルの測定や X 線結晶構造解析を試み、dNIPA 結晶の量子化学計算を実施していきたい。

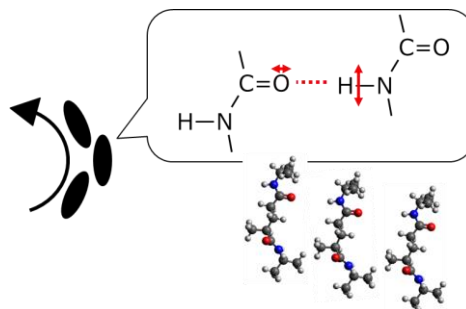


図 3. ずり印加により生成した dNIPA の結晶構造

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

令和5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6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・大学院科学技術イノベーション研究科
職 名 准教授
研究代表者名 中川敬三

下記のとおり令和5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R04022)

1. 共同利用研究 課題名	ナノシート積層型光触媒膜の異種ナノシート界面における蛍光挙動の解析			
2. 共同利用研究 目的	二次元ナノシート材料を利用した革新的光触媒膜の創製に向けて、異種ナノシート界面で起こる現象の解明は必要不可欠である。本共同利用研究において蛍光挙動を詳細に解析し、ナノシート積層型光触媒膜の光触媒機能の向上を目指す。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日～令和6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) 中川 敬三	神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科/先端膜工学研究センター	准教授	研究総括, 積層膜作製, 光触媒機能評価, 蛍光測定	
(分担研究者) 森口 佳奈	神戸大学大学院工学研究科 応用化学専攻	博士前期課程 1年	積層膜作製, 光触媒機能評価, 蛍光測定	
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:R04003)

6. 共同利用研究計画

ニオブ酸ナノシート(HNb_3O_8)とカーボンナイトライドの一種である $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を利用して作製した $\text{HNb}_3\text{O}_8/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 複合積層膜が、有機物の高い光分解活性を有することがわかっている。蛍光スペクトル測定を行ったところ、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の蛍光強度は HNb_3O_8 の添加に伴い減少し、さらに平均蛍光寿命がナノ秒オーダーで短くなることが明らかとなっている。これはバンド構造より励起種の効率的な分離が起こり、再結合が抑制され、高い光触媒活性に寄与していることが考えられる(K. Nakagawa et al., *Chem. Eng. J.* 442, 136254, 2022 (受入研究者である立川教授と共著))。今後、異なるナノシートを利用することでより効果的な電子移動が期待される。

本年度(R5 年度)は、昨年度に引き続き、時間分解単一分子顕微分光装置を利用して、 $\text{HNb}_3\text{O}_8/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 複合系への電子伝導性の高い酸化グラフェンの添加が及ぼす蛍光挙動への影響について検討する。特に $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の複合膜内での分散性を向上させ、 HNb_3O_8 との接触状態を改善したサンプルでの測定を行う。これらに加えて、 HNb_3O_8 に対するカーボンナイトライドの種類の変化($g\text{-C}_3\text{N}_5$, $g\text{-C}_3\text{N}_6$ 等)、または新規な有機金属構造体ナノシートとの複合化が及ぼす蛍光挙動への影響についても検討する。具体的な測定方法としては、倒立型蛍光顕微鏡を備えた広視野/共焦点顕微鏡システムを用いて蛍光測定を行う。特に、共焦点光学系を用いることで、ターゲット領域上の約 $1\ \mu\text{m}^2$ の領域を空間的に選択して発光寿命およびスペクトルを取得することができる。事前にメール等により実験計画の詳細について打ち合わせを進め、訪問測定をさせて頂く予定である。また、キャリアダイナミクスの解明や過渡種の特定に有効な時間分解テラヘルツ分光装置や時間分解 EPR 分光装置等の活用を含めた研究への展開を目指し、研究計画を関係研究者(富永圭介教授, 小堀康博教授など)と議論する。

7. 共同利用研究の実施状況

下記に示す状況により、残念ながら R5 年度は共同利用研究の実施には至らなかった。

8. 共同利用研究の成果

R5 年度は、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ナノシートの剥離プロセスを改善するため、濃硫酸を利用した剥離法により新たな複合膜を作製した。光触媒活性を評価したところ、これまでの $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ナノシートを用いた複合膜よりも活性はさらに 1.2 倍向上することがわかった。また膜表面の SEM 観察においても、凝集物の形成は抑制されていた。しかしながら、当研究室の蛍光スペクトル測定では顕著な違いは見られなかった。そのため、rGO の導入による光触媒活性の向上は、膜構造に由来するものと考えられる。このような状況により、R5 年度は共同利用研究の実施には至らなかった。今後は、 HNb_3O_8 に対するカーボンナイトライドの種類の変化 ($g\text{-C}_3\text{N}_5$, $g\text{-C}_3\text{N}_6$ 等) が及ぼす蛍光挙動への影響について検討したいと考えている。

9. 共同利用研究成果の学会発表・研究論文発表状況

学会発表

1. K. Nakagawa, S. Imoto, C. Hu, T. Yoshioka, T. Shintani, A. Matsuoka, E. Kamio, T. Tachikawa, S.C.E. Tsang, H. Matsuyama, "Development of laminar $\text{HNb}_3\text{O}_8/g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheet photocatalytic membrane reactor with two-dimensional heterostructured nanochannels", *International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM) 2023*, oral presentation, Japan, July 2023

2. K. Moriguchi, K. Nakagawa, C. Hu, T. Tachikawa, T. Yoshioka, T. Kitagawa, Y. Okamoto, A. Matsuoka, E. Kamio, S.C.E. Tsang, H. Matsuyama, "Effects of rGO introduction on photocatalytic activity and membrane performance for $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{HNb}_3\text{O}_8$ nanosheet photocatalytic membranes", *International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM) 2023*, poster presentation, Japan, July 2023 (World association of Membrane Societies Award Poster Presentation Award)

3. K. Moriguchi, K. Nakagawa, C. Hu, T. Tachikawa, T. Yoshioka, T. Kitagawa, Y. Okamoto, A. Matsuoka, E. Kamio, S.C.E. Tsang, H. Matsuyama, "Improved photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{HNb}_3\text{O}_8$ nanosheet-based photocatalytic membrane by addition of graphene oxide", *The 12th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST23)*, poster presentation, Japan, Nov 2023 (ICSST23 Presentation Award)

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。

学会発表番号 2, 3 の国際学会において, ポスター賞をそれぞれ受賞

様式3

令和5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6年4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 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5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05023)

1. 共同利用研究 課題名	金ナノ構造修飾半導体薄膜のテラヘルツ帯超高速応答と光誘起電子移動機構		
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5年6月12日 ~ 令和6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・ポストLEDフォトニクス研究所	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・ポストLEDフォトニクス研究所	准教授	測定試料の作製、学生指導
鶴崎 勇斗	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(M2)	測定試料の作製、測定、解析
伊藤 圭希	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
王 君立	徳島大学・大学院創成科学研究科創成科学専攻 光科学系プログラム	大学院生(D2)	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:R05023)

6. 共同利用研究計画

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、可視あるいは近赤外ポンプ光で励起される伝導電子のテラヘルツ帯応答を評価し、特に金属-半導体界面の電子移動機構を検討する。測定試料として、基板上の金ナノ粒子二次元配列体に半導体薄膜を被覆したもの(MI膜)、さらにその上に金属薄膜を被覆したもの(MIM膜)を対象にする。既にR1~4年度に実施した共同利用研究から測定対象の材料系を広げ、新たな知見の獲得を目指す。具体的には、酸化チタン膜厚をこれまでより薄くし、高速応答を狙う。酸化チタン以外の半導体として硫化タングステン、および金に変わる被覆金属としてオスmiumをもちいたMIM膜を準備し、本共同利用研究に用いる。

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)
試料作製に遅れが生じ、来学での実験実施や試料送付が出来なかった。具体的には、上記計画の”より薄い酸化チタン薄膜”の作製は出来たが、MIM膜の作製において調整条件の検討が不十分な状態である。

8. 共同利用研究の成果

上記状況を別機会に対面で報告し、来学での実験は延期することとした。

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部提出して下さい。)

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

令和5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6年 5 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 東京工業大学・科学技術創成研究院
 職 名 教授
 研究代表者名 東 正樹

下記のとおり令和 年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05024)

1. 共同利用研究 課題名	ESR による $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{CoO}_3$ の電荷秩序観測			
2. 共同利用研究 目的	Bi, Pb の両方が電荷不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Co}^{2.5+}\text{O}_3$ の $2\text{Co}^{2.5+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+}$ の電荷秩序を ESR で観測する			
3. 共同利用研究 期間	令和 5 年 7 月 1 日 ~ 令和 6 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) 酒井雄樹	科学技術創成研究院	特定助教	試料作製、基礎物性測定、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:R05024)

6. 共同利用研究計画

ペロブスカイト酸化物 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{CoO}_3$ は、Bi, Pb の両方が電荷不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Co}^{2.5+}\text{O}_3$ の特徴的な電荷分布を持つ事が硬X線光電子分光 (HAXPES) で明らかになっている。150Kで $2\text{Co}^{2.5+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+}$ の電荷秩序を示唆する電気抵抗の急激な上昇が観測されているが、長距離秩序を示す結晶構造変化は見つかっていない。そこで、 Co^{2+} ESR の温度変化を測定することで、電荷揺らぎが凍結する様子を観察する。

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 測定を依頼した。2回来学して打合せを行い、研究の進捗の確認と次の実験内容の相談を行った。

8. 共同利用研究の成果

$\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{CoO}_3$ の前段階として、 PbMnO_3 の ESR 測定を行った。電荷分布が $\text{Pb}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ なのか $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ なのか議論が分かれていたが、260 GHz ESR の結果は異方的な g 値を示しており、これは $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$ 同様ヤーンテラー歪みをもつ Mn^{3+} である事を示唆している。この結果は硬エネルギー X 線光電子分光の結果とも合致する。一方、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{CoO}_3$ における $\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+}$ の凍結は NMR で観測された。

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部提出して下さい。)

出版された論文はないが、 PbMnO_3 の結果を” Charge transfer phase transition without volume change competing with disappearance of octahedral tilt in PbMnO_3 ”として投稿間近である。

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

令和5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6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 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5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号: R05025)

1. 共同利用研究 課題名	スピンラベル法を用いたフラビン結合光センサータンパク質の構造解析			
2. 共同利用研究 目的	本研究の目的は、フラビン結合光センサータンパク質であるクリプトクロムを対象として、その光誘起電子移動反応で形成されるトリプトファンラジカルが安定に存在する構造的要因をスピンラベル法より明らかにすることである。スピンラベル試薬を導入するためのシステム変異体を作製し、その安定性や光反応が野生型と違いがないものを試料として選ぶ。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年 6月12日～ 令和6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。

(課題番号: R05025)

6. 共同利用研究計画

本研究の目的は、フラビン結合光センサータンパク質であるクリプトクロムを対象として、その光誘起電子移動反応で形成されるトリプトファンラジカルが安定に存在する構造的要因をスピンラベル法より明らかにすることである。鳥類ではクリプトクロムが磁気センサーとして働いており、それにはクリプトクロム内部でのラジカル対形成が関与している可能性が示されている。以前の小堀教授との共同研究で、フラビンとラジカル対を形成するトリプトファンラジカルの安定性に水分子が関与していることを明らかにした(Hamada et al., *Commun. Chem.* 2021)。本研究では、ラジカル安定性に関与する水分子を対象として、水分子の環境を明らかにすることを目的とする。そのために、水分子近傍のアミノ酸にスピンラベルを導入して電子スピン共鳴法で導入したラジカルを計測することで、そのラジカル近傍の環境やトリプトファンラジカルの状態が明らかにできるものとする。

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)
オンラインディスカッション(3回)

7/21-22

9/29

12/14:メールによる進捗状況報告及び方針に関するディスカッション

8. 共同利用研究の成果

本研究の対象であるアフリカツメガエル由来クリプトクロム-DAHS (XI CRY-DASH)は、大腸菌による発現系が確立しており野生型および変異体の調製が可能である。本実験では、XI CRY-DASHの目的とするアミノ酸の部位にマレイミド-NO ラジカルを修飾するためにシステイン変異を導入した変異体の作製を計画した。NO ラジカルは変異導入した箇所のみ導入したいので、XI CRY-DASH に元々存在するシステインをセリンに置換する変異体の調製をおこなった。Cys→Ser 変異体タンパク質に対しそれらの発現量を調べ、マレイミド-NO の代わりに蛍光色素 Cy3 を結合したマレイミド-Cy3 を用い、どの程度マレイミド-Cy3 修飾を受けるかを調べた。

XI CRY-DASH にはシステイン残基が 7 個存在する(Cys2, Cys10, Cys37, Cys127, Cys216, Cys264, Cys394)。最初に、N 末端側に存在し、溶媒に露出している可能性の高い Cys2 の変異体 (C2S) を作製したところ、野生型と比較して発現量はほぼ同等に発現した。得られた変異タンパク質に対してマレイミド-Cy3 修飾を行った。その結果、野生型の CRY-DASH 1分子当たりマレイミド-Cy3 は 0.84 分子が結合する一方、C2S 変異体は 0.17 分子が結合することがわかった。野生型でマレイミド修飾を受けるシステインはその 80% 程度が Cys2 であることが分かった。

C2S 変異体を鋳型としてシステインの多重変異体の作製を試みたところ、Cys10 と Cys39 に変異を導入したタンパク質は発現を確認することができなかった。最終的に、C2S/C216/C264S/C394S の四重変異体が野生型や C2S と同程度発現した。この変異体に対してマレイミド-Cy3 修飾を行ったところ、その効率はC2S 変異体と変わらないものであった。

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。)

発表無し

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。

該当無し

様式3

令和5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6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5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05027)

1. 共同利用研究 課題名	圧力下テラヘルツ ESR と新規理論手法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	これまで難しかった量子フラストレート反強磁性体の量子揺らぎや圧力印可によって誘起される磁気相の解析を、圧力下テラヘルツ ESR と新規開発の理論手法を組み合わせることで達成する。三角格子反強磁性体 CsCuCl ₃ をターゲットとして方法を確立したのち、一般の量子フラストレート反強磁性体への拡張を目指す。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年 6月 12日～ 令和6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	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:R05027)

6. 共同利用研究計画

三角格子反強磁性体 CsCuCl₃ の圧力下で発現する多様な磁気秩序の解明に向けて、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。本年度は昨年度にやり残した課題である、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を詳細な実験・理論解析の両面から解析する。約四半期ごとに対面での打ち合わせを行い、実験結果と理論解析双方の成果を綿密にすり合わせ、実験、理論両面からの完全理解を行う。

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 (2回)

8. 共同利用研究の成果

三角格子反強磁性体 CsCuCl₃ の圧力下テラヘルツ ESR による反強磁性ギャップの圧力依存性を詳細な実験・理論解析の両面から解析を行った。以前の共同利用研究で解明したスピン模型を用いて計算を行い、実験値と比較を行ったところ、圧力の増加とともに量子補正を大きくする必要があることが分かった。これは、圧力を増加させると結晶構造が擬一次元的な結合スピン鎖からより3次元的な層状三角格子磁性体に変化していくことを示している。

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

令和5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6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5年度の共同利用研究成果を報告します。

記

(課題番号:R05004)

1. 共同利用研究 課題名	多様な刺激に応答する発光性有機微結晶の時間分解顕微分光			
2. 共同利用研究 目的	本共同利用研究では、熱や蒸気、機械的刺激などの多様な外部刺激に応答して発光色に変化する有機マイクロ・ナノ結晶やキラル微結晶を対象に、微細領域の蛍光観察と蛍光寿命測定を実施することで、刺激応答機構を解明することを目的とする。			
3. 共同利用研究 期間	令和5年6月12日 ~ 令和6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	横浜国立大学大学院工学研究院	准教授	研究統括、解析	
(分担研究者) 隅田 彩佳 吉田 遼	横浜国立大学大学院理工学府 横浜国立大学大学院理工学府	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

本共同利用研究では、研究代表者が最近開発した(1)加熱や有機溶媒、機械的刺激に応答する発光性有機マイクロ・ナノ結晶、および、(2)酸・塩基蒸気や機械的刺激に応答する発光性キラル微結晶について、時間分解単一分子顕微分光装置を用いた蛍光スペクトルおよび蛍光寿命の測定を受入研究者の研究室で実施することを目的とした。申請代表者とともに、両サンプルの取扱いに習熟している 2 名の分担研究者が受入研究者のもとを直接訪問し、両サンプルを用いた測定と解析の条件について詳細に議論して実施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)

2023 年 12 月 25 日(月)~26 日(火)の 2 日間にわたり、研究代表者と分担研究者の 2 名が受入研究者の研究室を訪問した。ドナー・アクセプター型分子を種々の条件で結晶化することで得たマイクロ結晶およびピリジル基を持つキラル発光分子結晶について、時間分解単一分子顕微分光装置を用いた一粒子観測と蛍光寿命測定を行うとともに、得られた実験結果について議論した。

8. 共同利用研究の成果

本共同利用研究では以下の(1), (2)の成果を得た。

(1) ドナー・アクセプター型分子からなるマイクロ結晶の発光特性

結晶化溶媒の種類に応じて得られた発光特性の異なる種々のマイクロ結晶について、一粒子レベルでの蛍光観察および蛍光寿命測定を行った。バルクレベルの観察と同様に、結晶化条件ごとに異なる発光色を示すマイクロ結晶であることを確認した。特に、緑色に発光するロッド状結晶は、中央部よりも末端部の発光が長波長であり、末端部では結晶性が低いことが示唆された。また、湾曲した形状で析出したマイクロ結晶に対し、有機溶媒を滴下して揮発させると、結晶が直線状に変形しながら伸長する様子を実時間観測することに成功した。さらに、同様の手法で、非晶質状態の分子が種結晶に取り込まれ、結晶が成長する様子を確認することにも成功した。これらの結果は、マイクロ結晶の形成過程に対する有用な知見を与える。

(2) 酸応答性キラル結晶の発光特性

酸蒸気に応答して発光色に変化するキラル結晶について、蛍光顕微鏡観察および蛍光寿命の測定を行った。また、蛍光顕微鏡観察下での酸蒸気曝露実験を行った。青色発光する結晶に対し、塩酸蒸気を曝露すると、発光色が 1 分以内に橙色に変化する様子が観察された。

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。)

学会発表ならびに論文発表に向けて準備を進めている。

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。

研究代表者と受入研究者は、令和 2 年度~令和 4 年度の共同利用研究で、「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」と題する研究を実施した。得られた成果は下記の受賞に繋がった。

- 1) 伊藤傑、2023 年度有機合成化学奨励賞、「精密有機合成を基盤とした革新的発光機能分子の開拓」、有機合成化学協会
- 2) 伊藤傑、令和 6 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞、「有機発光分子の配列制御に基づく刺激応答機能開拓の研究」、文部科学大臣