

先端国際共同研究推進事業

2024 年度採択

次世代のための ASPIRE

マテリアル分野

2024 年度

年次報告書（公開版）

研究課題名	スピン制御で拓く光機能性材料の新フロンティア
日本側研究代表者	楊井 伸浩 東京大学 教授
相手側研究代表者	・Sabine Richert, Junior group leader, University of Freiburg ・Lewis Antill, Research Professor, Sungkyunkwan University (SKKU) ・Karl Börjesson, Professor, University of Gothenburg・ Christiane Timmel, Professor, University of Oxford ・Claudia Tait, Royal Society University Research Fellow, University of Oxford ・ Gordon Hedley, Senior Lecturer, University of Glasgow ・Jenny Clark, Professor, University of Sheffield ・Sam Bayliss, Lecturer, University of Glasgow ・Stuart Mackenzie, Professor, University of Oxford
研究期間	2024 年 12 月 1 日～2028 年 3 月 31 日

1. 研究成果の概要

①研究構想にかかる成果

<実施したこと>

発光性の色素ダイマーの合成と評価を行った。色素部位を並行に配置した新規なダイマー化合物の合成に成功した。超高速分光によりシングレットフィッションのダイナミクスを明らかにし、時間分解 ESR とパルス ESR 測定により五重項状態における電子スピンの評価を行った。更には ODMR 計測も行い、分子性量子センサー材料としての評価も行った。

<得られた成果>

ルブレンにアルデヒド基を修飾した分子を合成し、アミノ基を二つ持つリンカーとシッフ塩基を形成することで、ルブレンダイマーを合成することに成功した。単結晶 X 線構造解析によりルブレンが並行に配置されたダイマー構造が形成されたことを確認した。

得られたルブレンダイマーの超高速過渡吸収測定をシェフィールド大学 Clark グループが行い、ピコ秒程度で励起三重項が高速に生成していることから、シングレットフィッションを起こしていることが示唆された。更にルブレンダイマーの発光の磁場依存性を計測したところ、数十 mT 程度の磁場を印加した際に遅延蛍光の強度の上昇がみられ、シングレットフィッションが起きたことが確認された。

ルブレンダイマーの時間分解 ESR 測定により、光励起によりスピン偏極した励起五重項が生成したことを確認した。更にルブレンダイマーのパルス ESR 測定を行ったところ、 $Q_0 \leftrightarrow Q_{\pm 1}$ 遷移に由来するエコー信号のみが選択的に観測され、室温においても 300 ns を超える比較的長いコヒーレンス時間を得ることに成功した。

グラスゴー大学の Bayliss グループにおいてルブレンダイマーの ODMR 測定を行ったところ、ODMR 信号を観測することに成功した。これらの信号の位置はゼロ磁場分裂パラメーターから予測される位置と良い一致を示したことから、励起五重項由来の ODMR 信号であることが確認された。

②国際頭脳循環の促進にかかる成果

<実施したこと>

相手側研究代表者の一人である成均館大学校の Lewis Antill 教授が東京大学を訪問し、セミナーと共同研究のディスカッションを行った。

2024 年 12 月～2025 年 2 月の 3 か月間、ドイツのフriburg 大学の Richert グループから大学院生の Lucas Tränkle が東京大学に滞在し、共同で実験を行った。Richert グループが得意とする 3 つの電子スピンを有するカルテット状態を形成させ、その偏極した電子スピンを活用した機能発現を目的とした実験を実施した。色素と安定ラジカルを連結した分子を合成し、その光学特性とスピン特性の評価を行った。

<得られた成果>

成均館大学校の Lewis Antill 教授が東京大学大学院理学系研究科化学専攻を訪問し、"Single-photon quantum effects in fluorescent biomolecules"と題してセミナーを行い、東京大学の教員や学生と議論を行った。また、東京大学の実験設備や現在進めている材料合成の状況について説明を行った。特に磁場応答発光に関する材料設計と評価装置の構築について具体的に議論を行い、今後の研究の推進に向けた重要な指針が得られた。

具体的には、色素であるポルフィリンと安定炭素ラジカルである TTM を共有結合で連結した分子を合成した。得られた分子の過渡吸収測定を行い、ピコ秒の時間スケールでポルフィリンのトリプレットが生成したことから、ラジカルにより系間交差が促進されたことを明らかにした。更に過渡 ESR 測定を行い、スピン偏極したカルテット

状態が形成されたことを確認した。更にはカルテット状態のスピン偏極を活用した機能発現のため、電子スピンから核スピンへと偏極を移行することで NMR の感度を向上させる超核偏極の実験も行った。マイクロ波を照射することでカルテットの電子スピンからプロトンの核スピンへと偏極を移行し、NMR 感度を向上させることに成功した。

2. 研究実施体制

研究テーマ	中心となる研究者氏名	所属機関・部署・役職名
研究テーマ1 色素集積材料の 設計・合成・評価	楊井 伸浩 倉重 佑輝 小堀 康博 Jenny Clark Sabine Richert Karl Börjesson	東京大学・大学院理学系研究科・教授 京都大学・大学院理学研究科化学専攻・ 准教授 神戸大学・分子フォトサイエンス研究センタ ー・教授 Professor, University of Sheffield Junior group leader, University of Freiburg Professor, University of Gothenburg
研究テーマ2 色素集積材料の 磁場依存発光測 定	Christiane Timmel Stuart Mackenzie Claudia Tait Lewis Antill	Professor, University of Oxford Professor, University of Oxford Royal Society University Research Fellow, University of Oxford Research Professor, Sungkyunkwan University (SKKU)
研究テーマ3 色素集積材料の ODMR測定	Sam Bayliss Gordon Hedley	Lecturer, University of Glasgow Senior Lecturer, University of Glasgow

3. 代表的な業績（原著論文、プレスリリース、表彰など）

無し。