

令和 2 年 6 月 7 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05028

研究課題名(和文)中性子とX線を相補的に利用した電子密度可視化法の有機光機能性結晶研究への展開

研究課題名(英文) Electron density study of photo-functional molecular crystals by complementary use of neutron and X-ray diffraction techniques

研究代表者

大原 高志 (Ohhara, Takashi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・研究主幹

研究者番号：60391249

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、中性子およびX線回折法を相補的に用いた「X-N解析法」による有機結晶の電子密度可視化をJ-PARCのTOF単結晶中性子回折計SENJUを用いて実現した。また、実際の光機能性有機結晶である2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazoleの2種類の多形についてX線および中性子構造解析に量子化学計算、分光測定を組み合わせた分析を行うことで、結晶中の分子間および分子内水素結合の協奏的な働きによって多形間の蛍光挙動に違いが生じることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では補正用データの測定法を改良することで、TOF単結晶中性子回折計であるSENJUで得られる回折データが有機結晶のX-N構造解析に十分使えることを実証することができた。これは、実際の機能性有機結晶の研究に対し、原子核の観察だけでなく電子密度の観察という価値を単結晶中性子回折法に付加したものである。また、一連の光機能性結晶の研究は、今後光機能性を高めた誘導体結晶を開発するうえで重要な知見と言える。

研究成果の概要(英文)：This work achieved the visualization of electron density in a molecular crystal by the "X-N analysis" using a laboratory X-ray diffractometer and a time-of-flight single crystal neutron diffractometer SENJU at J-PARC. In addition, two polymorphs of a photo-functional molecular crystal, 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole, were analysed by X-ray and neutron diffraction, quantum calculation and spectroscopic analyses. The results showed that a cooperative act of an inter-molecular and an intra-molecular hydrogen bonding in the crystal leads the differences of the fluorescence behavior between polymorphs.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：量子ビーム測定手法 有機光機能性結晶 J-PARC 単結晶中性子回折

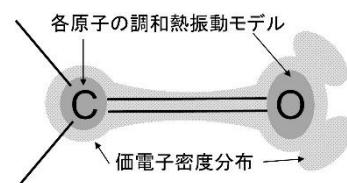
様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の有機 EL や有機太陽電池に代表される有機光デバイスの発展に伴い、発光や光応答といった機能を持つ有機光機能性結晶の研究はより複雑な分子が対象となりつつある。これらの結晶における光物性発現機構の解析において強力な手法となり得るのが、発光特性に大きく関与する価電子密度を単結晶 X 線回折法と多極子展開法を用いて可視化する「価電子密度解析」である。この手法は単結晶 X 線構造解析において各原子の調和熱振動モデルに含まれない価電子の分布をモデル化して可視化するもので、電子構造の量子化学計算と併せて用いることで、有機光機能性結晶における光物性発現機構の解明に大きく寄与できる。しかし、価電子密度解析は精密化パラメータが多く、d-space で 0.5 Å 程度という超高分解能の X 線回折データを必要とすることから結晶性の良い試料を低温環境下で測定する必要がある。このため、測定対象とできる物質や測定条件に限られ、実際の有機光機能性結晶の解析に用いるには汎用性が低いという問題があった。

そこで本研究では中性子回折と X 線回折の相補利用に注目した。X 線回折は結晶中の電子分布を反映するのに対し、中性子回折は原子核の分布を反映する。これを利用し、中性子回折で求めた各原子の調和熱振動モデルおよび X 線回折データによって分子中の価電子密度を可視化する「X-N 解析法」(図 1)が、1960 年代後半に Coppens らによって提唱され[1]、80 年代にかけて比較的単純な有機結晶において X 線回折データのみから比べて信頼性の高い価電子密度解析が可能となることが実証された。しかし、中性子回折測定では数ミリ角という巨大な単結晶が必要という実験上の困難さから、光機能性結晶のような結晶化学的興味の対象となる分子については X-N 解析法は非現実的であった。これに対し、近年の中性子線源および単結晶中性子回折計の発達で単結晶試料サイズの制約は小さくなり、特に J-PARC の単結晶回折計 SENJU では 0.5mm 角の有機単結晶試料を用いた構造解析が可能と、実際の研究対象となる有機光機能性結晶の中性子回折測定が現実的な試料サイズ、測定時間で可能となりつつある。

そこで改めて X-N 解析法に注目すると、この手法では分子中の各原子の位置や温度因子を中性子回折データから決定できるため、室温や高温環境といった高分解能の X 線回折データが得られない場合でも分子中の価電子分布を可視化できる可能性があるのに加え、高分解能 X 線回折データと組み合わせることで僅かな電子密度の変化を高い精度で観察できる。これにより、「温度変化に伴う価電子密度の変化と光物性の相関の研究」、「光照射に伴う僅かな価電子密度の変化と光応答性の相関の研究」のような、X 線回折のみを用いた多極子展開法の適用が難しかった有機光機能性結晶の研究について、X-N 解析法を用いることで新たに価電子密度分布を基に展開できると期待される。



- X線回折による価電子密度解析:**
調和熱振動モデルと価電子密度の両方を X線回折データから求める
- X-N解析法による価電子密度解析:**
調和熱振動モデルを中性子回折データ、価電子密度を X線回折データから求める

図 1 X-N 解析法の概略図

2. 研究の目的

そこで本申請では、上述の SENJU による中性子回折データを用いた X-N 解析法による価電子密度解析法を確立するとともに、実際の有機光機能性結晶について、価電子密度の外場による変化を X-N 解析法を用いて観察する。更に、それらの光物性発現機構について、実測された価電子密度分布を基に解明するとともに、「電子を見る手段」としての中性子の有用性を実証することを試みた。

研究代表者が装置責任者を務める J-PARC の単結晶中性子回折計 SENJU は 0.5mm 角の有機結晶を数日間という現実的な時間で測定できる国内では唯一の回折計であるが、一方で白色中性子を使うため、原子炉の単色中性子を使う回折計に比べて波長依存性の考慮が必要な分、得られる回折強度に対する補正が複雑になってしまう。一方、価電子分布の可視化では一般に信頼性の高い回折強度データが必要とされている。そこで本研究では、構造既知の有機結晶を標準試料として SENJU で測定し、統計精度や波長依存性の補正の妥当性を検証することで、TOF 単結晶回折計を用いた X-N 解析用回折データの取得法を確立することを目的とした。

また、実際の有機光機能性結晶としては、分子内水素結合を持つ 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole (HPBI) 誘導体(図 2)を解析対象とした。この化合物は enol 型から keto 型への励起状態プロトン移動 (ESIPT) を伴う発光を示す代表的な分子であるが、近年、結晶状態では蛍光励起スペクトルが大きな温度依存性を持つことが報告されている[2]。これは温度変化に伴うプロトン移動によると考えられていたが、申請者による単結晶中性子構造解析ではプロトン移動は観察されず、温度変化に伴う電子構造の変化を示唆する結果となっている。そこで本研究では HPBI 結晶に対して低温から高分解能 X 線回折データが得られない室温に至るまで複数の温度で X-N 解析による価電子密度の可視化を行い、量子化学計算とも比較することで HPBI の結晶相中で特異的に起こる蛍光挙動変化のメカニズムを解明することを目的とした。

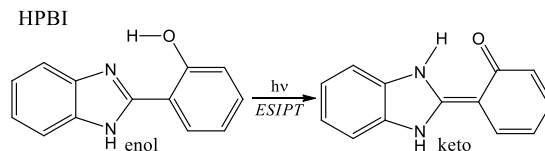


図 2 HPBI の分子構造と ESIPT

3. 研究の方法

(1) J-PARC の TOF 単結晶中性子回折計を用いた X-N 解析用データ取得法の検討

X-N 解析によって信頼度の高い価電子密度解析を行うためには、信頼度の高い単結晶中性子回折データを得る必要がある。一方、本研究で単結晶中性子回折測定に用いる J-PARC の中性子回折計 SENJU は白色中性子を用いた Time-of-flight (TOF) Laue 型の回折計であり、回折強度の統計や試料による吸収、消衰効果を持つ波長依存性に対して複雑な補正を行う必要があるため、原子炉の単色中性子を用いる 4 軸型中性子回折計に比べて回折強度データの信頼度が劣るとされている。そこで本研究の第一段階として、標準試料となる有機結晶試料の回折データを SENJU で測定し、各種補正の妥当性を検証することで、SENJU をはじめとした TOF 単結晶回折計を用いた X-N 解析用回折データの取得法を試みた。標準試料としては、Coppens らによる X-N 解析法の実証に用いられ、これまで単結晶中性子および単結晶 X 線構造解析が報告されているシュウ酸二水和物を選択し、0.8mm 角の単結晶試料を調製して SENJU を用いた単結晶中性子回折測定を行った。なお、測定中に SENJU の真空試料槽内での水和水脱離を防ぐために試料結晶はグリッドでコーティングし、室温で測定を行った。構造解析では水素原子を含む全原子について座標、異方性温度因子を束縛無しで精密化したのに加え、消衰効果の補正パラメータについても精密化を行った。得られた構造モデルについて定常中性子源の 4 軸回折計を用いて決定されたシュウ酸二水和物の構造[3]との比較を行った。

(2) 蛍光挙動の温度依存性を示す発光性有機結晶における X-N 構造解析

本研究の目的の一つである発光性有機結晶における電子密度の温度依存性の観察では、標的分子として HPBI の単結晶試料を用いた。HPBI 単結晶試料について、これまでに得ていた室温に加えて新たに 90K でも SENJU を用いた単結晶中性子回折測定を行った。また、室温および 90K で実験室系 X 線回折計を用いた単結晶 X 線回折測定を行った。単結晶中性子回折測定は 3.0x2.0x0.3mm の単結晶を、単結晶 X 線回折測定には中性子用の単結晶と同じバッチで得られた 0.3x0.3x0.1mm の単結晶を用いた。得られた回折データを用いて中性子構造解析、X 線構造解析をそれぞれ行うとともに、両データを利用した X-N 解析を行った。加えて、2 温度点における構造を量子化学計算の結果と合わせて比較検討を行った。

また、本研究では HPBI 単結晶の調製過程において、これまで知られている HPBI 単結晶(α 型多形)とは色と外形が異なる結晶が得られた。X 線構造解析の結果、新規多形(γ 型多形)であることが判明するとともに、蛍光および蛍光励起スペクトルに温度依存性が見られた。そこで、この多形についても分子内水素結合の構造の温度依存性について単結晶中性子および X 線構造解析を用いた解明を試みた。なお、得られた結晶はいずれも質が十分ではなかったため、X-N 構造解析は断念した。この γ 型多形についても SENJU および実験室系 X 線回折計を用い、室温と 90K でそれぞれ回折データの測定を行った。単結晶のサイズは中性子用が 2.0x2.0x0.3mm、X 線用が 0.2x0.2x0.1mm であった。得られた回折データから単結晶中性子、X 線構造解析をそれぞれの温度で行い、両温度点の間での構造変化について比較検討を行った。

加えて、HPBI 結晶では光照射に伴う分子内プロトン移動も知られていることから、in-situ 光照射単結晶中性子回折測定による HPBI の光誘起プロトン移動の観察を可能にすべく、既存の SENJU 用 in-situ 光照射用冷凍機の改良を行った。従来はライトガイドに中性子のダイレクトビームが当たるのを避けるため、ライトガイド出口と試料位置の間が長くなってしまい、試料位置での可視光の輝度を十分に確保できないという問題があった。これに対し、本研究ではライトガイド出口に石英製導光ロッドを導入することで、試料位置の輝度を高めることを試みた。

4. 研究成果

(1) 標準試料を用いた TOF 単結晶中性子回折データの処理方法の確立

3-(1) で得られたシュウ酸二水和物結晶の単結晶中性子構造解析結果について定常中性子源の 4 軸回折計で得られたデータと比較したところ、各原子座標はほぼ誤差の範囲で一致したのに対し、各原子の異方性温度因子パラメータは SENJU で得られたほうが小さくなる傾向が得られた。そこで、補正用データの測定法について再検討を行った。SENJU では回折強度の波長依存性および検出器の各ピクセルの強度補正のためにバナジウム-ニッケル合金(VNi)単結晶の中性子散乱データを測定して補正に用いるが、従来は VNi 単結晶をバナジウム棒に固定して用いていた。検討の結果、固定に用いる接着剤に含まれる水素原子の散乱によって補正データ中の散乱ベクトル Q の大きい領域での強度が低く見積もられてしまい、シュウ酸二水和物の各原子の温度因子が小さく見えてしまうことが明らかとなった。そこで VNi 単結晶をバナジウムワイヤーで結束固定することで接着剤の影響を排した補正データを得た。この補正データを用いた構造解析の結果、各原子の異方性温度因子パラメータについても定常中性子源で得られた結果をほぼ再現することができた。ただ、SENJU で得られた各原子の U_{11} パラメータは定常炉より小さく、これは補正しきれなかった異方性消衰効果によるものと考えられ、今後の検討課題である。

定常炉とほぼ同等の構造パラメータを SENJU で得ることができたため、シュウ酸二水和物結晶の単結晶 X 線回折データを用いた X-N 構造解析を試みた。回折データとしてはケンブリッジ構造データベースに登録されていた室温での単結晶回折データ[4]を用い、構造解析には電子密度解析用ソフトウェア XD2016 を用いた。なお、X 線回折データの d -minimum は 0.71 Å である。X 線と中性子でそれぞれ得られた構造パラメータを比較すると、多くの分子性結晶で中性子の方

が小さい温度因子が得られることが知られている。X-N 構造解析ではこの現象についての補正が必要となるが、本研究では「中性子の温度因子で固定」「非水素原子の異方性温度因子を精密化」、「X 線と中性子のそれぞれの温度因子の平均値の間でのスケール因子を求め、これを中性子での温度因子に掛けた値で固定」という 3 種類の補正法を試みた。図 3 にそれぞれの補正を行ったうえでの $|F(\text{obs})| - |F(\text{IAM})|$ の差電子密度マップを示す。中性子で得られた温度因子をそのまま用いた場合にはシュウ酸分子中の C-C、C-O、C=O 結合の結合電子やカルボニル酸素周りの非共有電子対に特徴的な電子密度分布が観察された。更に各原子位置周辺には負の密度分布が見られるが、これは結合電子として原子位置から移動した電子の分が負の密度として観察されたと考えられる。これに対し、温度因子の補正を行った場合にはこれらの結合電子の分布を妥当な形で再現できていない。以上の結果から、分解能 0.7 Å の X 線回折データでも X-N 解析法によって妥当な電子密度分布を得られることを示すことができた。加えて、通常構造解析でみられる中性子と X 線での温度因子の差は原子核周辺から結合電子への電子移動を反映したもので、本質的な差であることを示すこともできた。

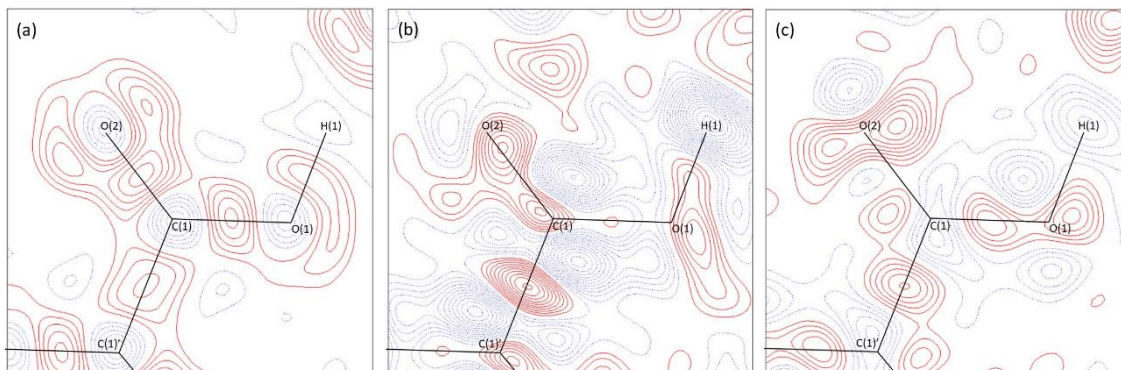


図 3 SENJU で得られたシュウ酸二水和物の結晶構造と単結晶 X 線回折データから得られた差電子密度分布。赤の実線は正の、青い破線は負の分布を示す。(a): 温度因子の補正無し (b): 温度因子を精密化 (c): X 線と中性子の温度因子の平均値から求めたスケール因子で補正

(2) HPBI α 型多形結晶における分子内水素結合の構造の温度依存性観察

HPBI の α 型多形結晶の室温および単結晶中性子構造解析によって得られた分子構造を図 4 に示す。図中の数値は、水素結合部位および enol \rightarrow keto 転移によって結合長が大きく変わり得る部位の結合長を示す。図中で示した通り、非水素原子間の結合距離はほとんど変化が見られず、昇温に伴う各原子の熱振動増加に起因すると思われる結合距離のわずかな減少が観察されたのみであった。また、これらの結合長は量子化学計算によって求めた enol 状態の HPBI 単分子の構造における結合長とほぼ一致した。これらの結果は、90K から室温への昇温において、非水素原子の結合長に影響を与えるような割合での enol \rightarrow keto 転移は生じていないことを示している。一方で水素結合部位の O-H 距離については、室温で熱振動増加による見かけ上の結合距離の減少が起こっていると推測されるにも関わらず、0.01 Å の増加が観察された。この結果より、HPBI 分子内の O-H \cdots N 水素結合における H のポテンシャルウォールが N 側に対してよりなだらかな非対称構造を持っており、温度の上昇により O-H 結合が伸びていることが示された。

一方、X-N 解析法についても室温および 90K について、単結晶中性子構造解析で得られた構造パラメータと単結晶 X 線回折データを用い、4-(1) で確立した手法で行った。その結果、 $|F(\text{obs})| - |F(\text{IAM})|$ の差電子密度マップでは非水素原子間の結合電子由来と思われる電子密度は観察できたものの水素結合部位周りの電子密度については室温と 90K でノイズと比較して有意な差は観察できなかった。X-N 解析については、回折強度の精度および分解能をより向上させた X 線回折データ測定を行ったうえで、近い将来に再度試みたい。

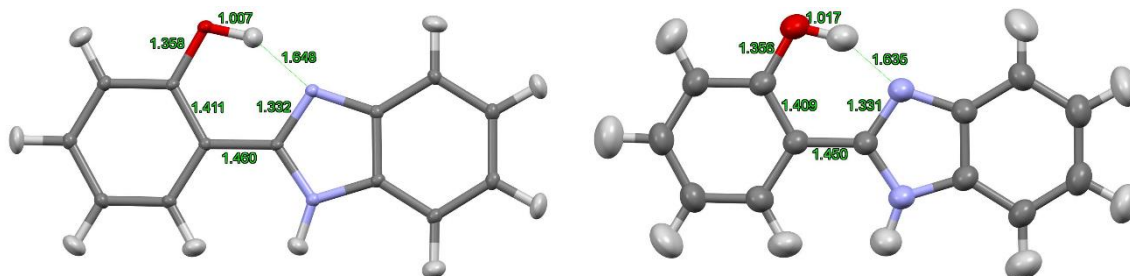


図 4 SENJU を用いて決定した HPBI α 型多形結晶中の分子構造 (左): 90 K (右): 室温

(3) 新規に発見した HPBI γ 型多形結晶における分子内水素結合の挙動の観察

本研究で発見した HPBI γ 型多形は、これまで知られていた α 型多形が単斜晶系の白色結晶なのに対し、直方晶系の淡黄色結晶である。蛍光測定の結果、蛍光励起スペクトルの強度が温度依存性を持つのに加え、蛍光の波長も温度によって変化することが明らかとなった。単結晶 X 線構造解析を 90K および室温で行ったところ、HPBI 分子の構造は α 型多形とほぼ同じであったが、分子内水素結合部位の O-H 距離が 90K では 1.03 Å なのに対して室温では 1.16 Å と大きく伸びて観察されたことから、SENJU を用いて両温度での単結晶中性子構造解析を行った。両温度での分子構造を図 5 に示す。90K では O に結合したプロトンが占有率 100% だったのに対し、室温では約 20% が N に転移しているという結果が得られた。この結果は同じ HPBI 分子であっても結晶中のパッキングが異なることで室温でのプロトン移動の起こり易さが変化することを示している。そこで α 型、 γ 型の両多形について IR 測定を行ったところ、分子中の -OH に由来するピークが γ 型では α 型よりも低波数側にシフトしていることが明らかとなった。また、両者の結晶構造を詳細に比較したところ、分子間の N-H \cdots O 水素結合における H \cdots O 距離が α 型では 2.07 Å なのに対し γ 型では 1.85 Å と、 γ 型ではより強い分子間 N-H \cdots O 水素結合を形成していることが明らかとなった。この分子間 N-H \cdots O 水素結合でアクセプターとなる酸素原子は、同時に分子内 O-H \cdots N 水素結合のドナーである。すなわち、HPBI の γ 型多形では HPBI の酸素原子がより強い分子間水素結合のアクセプターとして働くために分子内 O-H \cdots N 水素結合が不安定化され、分子内プロトン転移が起こり易くなったと考えられる。

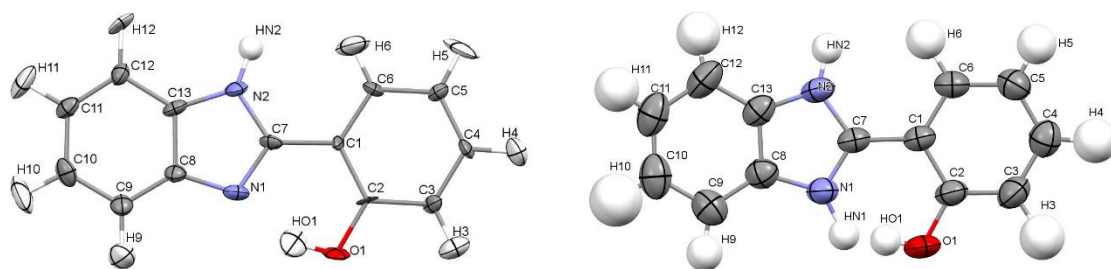


図 4 SENJU を用いて決定した HPBI γ 型多形結晶中の分子構造 (左): 90 K (右): 室温

(4) 石英ロッドを用いた SENJU 用 in-situ 光照射システムの開発

SENJU では試料結晶を真空散乱槽内に入れて回折測定を行うため、in-situ での光照射測定を行うためには真空保持のためのフランジに設けられたポートから試料位置までライトガイドで光を導入する必要がある。HPBI 結晶における光誘起プロトン移動の観察のためには照射する可視光の輝度を上げて移動するプロトンの割合を高めることが必要となることから、本研究では SENJU でこれまで用いてきた in-situ 光測定用冷凍機のライトガイド出口に石英製導光ロッドを取り付けて試料直近までの可視光導光を可能にするとともに、ライトガイド出口位置をより細かく調整可能なガイド取り付け部を作製した。これにより、SENJU において試料位置での可視光の輝度を大きく向上させての in-situ 光照射中性子回折測定が可能となった。

(5) 今後の展望

本研究では補正用データの測定法を改良することで、TOF 単結晶中性子回折計である SENJU で得られる回折データが有機結晶の X-N 構造解析に十分使えるものになることを実証することができた。これは、実際の機能性有機結晶の研究に対し、原子核の観察だけでなく電子密度の観察という価値を単結晶中性子回折法に付加したものである。また、一連の HPBI 結晶の研究によって、中性子と X 線、量子化学計算を活用することで分子内水素結合と分子間水素結合の協奏的な働きによって蛍光挙動に違いが起こることを示すことができた。これは、今後光機能性を高めた HPBI 誘導体を開発するうえで重要な知見と言える。一方、HPBI の X-N 解析における回折データの質の問題や、HPBI の結晶構造を考慮した量子化学計算が現実的な計算時間で終わらないという点など、本研究を通して明らかとなった課題に対しては引き続き取り組んでいきたい。

参考文献

- [1] P. Coppens, Comparative X-ray and Neutron Diffraction Study of Bonding Effects in s-Triazine, *Science*, 158, 1577-1579 (1967).
- [2] H. Konoshima, S. Nagao, I. Kiyota, K. Amimoto, N. Yamamoto, M. Sekine, M. Nakata, K. Furukawa and H. Sekiya, Excited-state intramolecular proton transfer and charge transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole crystals studied by polymorphs-selected electronic spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, 2012, 16448-16457.
- [3] T. M. Sabine, G. W. Cox and B. M. Craven, A Neutron Diffraction Study of α -Oxalic Acid Dihydrate, *Acta Cryst.*, B25, 2437-1441 (1969).
- [4] L. R. Falvello, *CSD Commun.*, Deposition Number:1456330 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 14件）

1. 著者名 Komabuchi Mai, Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Fukuda Koichiro, Ohhara Takashi, Munakata Koji, Ishikawa Yoshihisa	4. 巻 89
2. 論文標題 Crystal Structure and Cation Distribution of the X-type Hexaferrite Sr ₂ Co ₂ Fe ₂₈ O ₄₆	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 034601 ~ 034601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.034601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ikeda Shugo, Kaneko Koji, Tanaka Yuki, Kawasaki Takuro, Hanashima Takayasu, Munakata Koji, Nakao Akiko, Kiyonagi Ryoji, Ohhara Takashi, Mochizuki Kenji, Kondo Akihiro, Kindo Koichi, Homma Yoshiya, Frontzek Matthias D., Kobayashi Hisao	4. 巻 89
2. 論文標題 Multi-Step Magnetic Transitions in EuNiIn ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 014707 ~ 014707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.014707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Nakamura Naoki, Higashinaka Ryuji, Fushiya Kengo, Tsubota Ryo, Ito Takashi U., Higemoto Wataru, Nakao Akiko, Kiyonagi Ryoji, Ohhara Takashi, Kaneko Koji, Matsuda Tatsuma D., Aoki Yuji	4. 巻 29
2. 論文標題 μ SR and Neutron Scattering Studied on Possible Partially-Disordered Magnetic State Coexisting with Heavy Quasiparticles in SmPt ₂ Si ₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 12009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.29.012009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nakazato Seiya, Iwasa Kazuaki, Hashimoto Daisuke, Shiozawa Mami, Kuwahara Keitaro, Nakao Hironori, Sagayama Hajime, Ishikado Motoyuki, Ohhara Takashi, Nakao Akiko, Munakata Koji, Kiyonagi Ryoji	4. 巻 30
2. 論文標題 Successive Phase Transitions in R ₃ Ir ₄ Sn ₁₃ (R: La and Ce) Investigated Using Neutron and X-ray Diffraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 11128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.30.011128	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 OHARA Takashi	4. 巻 61
2. 論文標題 Recent Researches of Physical Properties and Reactions in Molecular Crystals Using Neutron Diffraction Technique	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nihon Kessho Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 153 ~ 154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.61.153	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Fujii Kotaro, Yashima Masatomo, Hibino Keisuke, Shiraiwa Masahiro, Fukuda Koichiro, Nakayama Susumu, Ishizawa Nobuo, Hanashima Takayasu, Ohara Takashi	4. 巻 6
2. 論文標題 High oxide-ion conductivity in Si-deficient La ₉ Si ₅ O ₂₆ apatite without interstitial oxygens due to the overbonded channel oxygens	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 10835 ~ 10846
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8TA02237B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tashiro Kohji, Kusaka Katsuhiko, Hosoya Takaaki, Ohara Takashi, Hanesaka Makoto, Yoshizawa Yoshinori, Yamamoto Hiroko, Niimura Nobuo, Tanaka Ichiro, Kurihara Kazuo, Kuroki Ryota, Tamada Taro	4. 巻 51
2. 論文標題 Structure Analysis and Derivation of Deformed Electron Density Distribution of Polydiacetylene Giant Single Crystal by the Combination of X-ray and Neutron Diffraction Data	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3911 ~ 3922
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b00650	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakane Tomohiro, Yoneyama Shota, Kodama Takeshi, Kikuchi Koichi, Nakao Akiko, Ohara Takashi, Higashinaka Ryuji, Matsuda Tatsuma D., Aoki Yuji, Fujita Wataru	4. 巻 48
2. 論文標題 Magnetic, thermal, and neutron diffraction studies of a coordination polymer: bis(glycolato)cobalt(ii)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 333 ~ 338
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT04358B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yano Naomine, Yamada Taro, Hosoya Takaaki, Ohhara Takashi, Tanaka Ichiro, Niimura Nobuo, Kusaka Katsuhiko	4. 巻 74
2. 論文標題 Status of the neutron time-of-flight single-crystal diffraction data-processing software STARGazer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section D Structural Biology	6. 最初と最後の頁 1041 ~ 1052
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2059798318012081	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Iwasa Kazuaki, Iga Fumitoshi, Moyoshi Taketo, Nakao Akiko, Ohhara Takashi	4. 巻 87
2. 論文標題 Magnetic-Ordering Propagation Vectors of Terbium Hexaboride Revisited	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 064705 ~ 064705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.87.064705	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kaneko Koji, Frontzek Matthias D., Matsuda Masaaki, Nakao Akiko, Munakata Koji, Ohhara Takashi, Kakihana Masashi, Haga Yoshinori, Hedo Masato, Nakama Takao, Onuki Yoshichika	4. 巻 88
2. 論文標題 Unique Helical Magnetic Order and Field-Induced Phase in Trillium Lattice Antiferromagnet EuPtSi	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 013702 ~ 013702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.013702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Igarashi Masayasu, Matsumoto Tomohiro, Yagihashi Fujio, Yamashita Hiroshi, Ohhara Takashi, Hanashima Takayasu, Nakao Akiko, Moyoshi Taketo, Sato Kazuhiko, Shimada Shigeru	4. 巻 8
2. 論文標題 Non-aqueous selective synthesis of orthosilicic acid and its oligomers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-017-00168-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Takahiro, Ohhara Takashi, Sugimoto Hidehiko, Bennington Stephen M., Ikeda Susumu	4. 巻 1
2. 論文標題 Quantum twin spectra in nanocrystalline silicon	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.1.051601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsuchiya Tomoki, Kobayashi Ryota, Kubota Takahide, Saito Kotaro, Ono Kanta, Ohhara Takashi, Nakao Akiko, Takanashi Koki	4. 巻 51
2. 論文標題 Mn2VAI Heusler alloy thin films: appearance of antiferromagnetism and exchange bias in a layered structure with Fe	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 065001 ~ 065001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6463/aaa41a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shamoto Shin-ichi, Ito Takashi U., Onishi Hiroaki, Yamauchi Hiroki, Inamura Yasuhiro, Matsuura Masato, Akatsu Mitsuhiro, Kodama Katsuaki, Nakao Akiko, Moyoshi Taketo, Munakata Koji, Ohhara Takashi, Nakamura Mitsutaka, Ohira-Kawamura Seiko, Nemoto Yuichi, Shibata Kaoru	4. 巻 97
2. 論文標題 Neutron scattering study of yttrium iron garnet	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.97.054429	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 M. Inukai, S. Horike, T. Itakura, R. Shinozaki, N. Ogiwara, D. Umeyama, S. Nagarkar, Y. Nishiyama, M. Malon, A. Hayashi, T. Ohhara, R. Kiyonagi and S. Kitagawa	4. 巻 138
2. 論文標題 Encapsulating Mobile Proton Carriers into Structural Defects in Coordination Polymer Crystals: High Anhydrous Proton Conduction and Fuel Cell Application	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8505-8511
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.6b03625	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Masuda, J. Arase, Y. Inagaki, M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ohhara, A. Nakao, H. Momma, E. Kwon and W. Setaka	4. 巻 16
2. 論文標題 Molecular Gyrotops with a Five-Membered Heteroaromatic Ring: Synthesis, Temperature-Dependent Orientation of Dipolar Rotors inside the Crystal, and its Birefringence Change	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Crystal Growth and Design	6. 最初と最後の頁 4392-4401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.6b00508	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Kawasaki, K. Kaneko, A. Nakamura, N. Aso, M. Hedo, T. Nakama, T. Ohhara, R. Kiyonagi, K. Oikawa, I. Tamura, A. Nakao, K. Munakata, T. Hanashima, Y. Onuki	4. 巻 85
2. 論文標題 Magnetic Structure of Divalent Europium Compound EuGa4 Studied by Single-Crystal Time-of-Flight Neutron Diffraction	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 114711[5 pages]
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.85.114711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件(うち招待講演 8件/うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Takashi Ohhara
2. 発表標題 Temperature-induced intramolecular proton transfer in a novel polymorph of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole crystal
3. 学会等名 Asian Crystallographic Association Conference 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大原高志
2. 発表標題 MLFの単結晶回折計SENJUによる中性子構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会サテライトプログラム 第1回新材料の開発を目指した構造科学研究会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Ohhara
2. 発表標題 Latest status of a TOF single crystal neutron diffractometer SENJU at J-PARC
3. 学会等名 1st European Neutron Diffraction Single-Crystal Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takashi Ohhara, Ryoji Kiyonagi, Kenichi Oikawa, Takuro Kawasaki, Koji Kaneko, Itaru Tamura, Akiko Nakao, Takayasu Hanashima, Koji Munakata
2. 発表標題 Single Crystal Neutron Diffraction Study of a Crystalline-State Photoisomerization in a 3-Cyanopropyl Cobaloxime Complex
3. 学会等名 International Conference on Neutron Scattering 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takashi Ohhara, Ryoji Kiyonagi, Akiko Nakao, Koji Munakata, Taketo Moyoshi, Takayasu Hanashima and Takaaki Hosoya
2. 発表標題 Temperature-dependence of the crystal structure of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole studied by single-crystal neutron diffraction
3. 学会等名 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takashi Ohhara
2. 発表標題 Deuteration in Crystal Chemistry
3. 学会等名 International Workshop: Deuterated Materials Enhancing Neutron Science for Structure Function Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takashi Ohhara
2. 発表標題 Neutron structure analysis at J-PARC
3. 学会等名 第66回錯体化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Takashi Ohhara
2. 発表標題 Single crystal neutron diffraction experiment at J-PARC
3. 学会等名 Workshop on Advanced Structural Study (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 大原高志、鬼柳亮嗣、中尾朗子、宗像孝司、茂吉武人、森山健太郎
2. 発表標題 TOF単結晶中性子回折計SENJUの最新状況
3. 学会等名 日本中性子科学会第16回年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 T. Ohhara, R. Kiyonagi, A. Nakao, K. Munakata, T. Moyoshi, K. Moriyama, T. Hanashima, T. Kuroda
2. 発表標題 Recent advances of a single crystal neutron diffractometer SENJU at J-PARC
3. 学会等名 14th Conference of the Asian Crystallographic Association (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Takashi Ohhara, Ryoji Kiyonagi, Akiko Nakao, Koji Munakata, Yoshihisa Ishikawa, Kentaro Moriyama, Itaru Tamura and Koji Kaneko
2. 発表標題 The latest status of a TOF single crystal neutron diffractometer SENJU at J-PARC
3. 学会等名 The 3rd J-PARC Symposium (J-PARC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Ohhara, Ryoji Kiyonagi, Akiko Nakao, Koji Munakata, Yoshihisa Ishikawa, Kentaro Moriyama, Itaru Tamura and Koji Kaneko
2. 発表標題 The latest status of a TOF single crystal neutron diffractometer SENJU at J-PARC
3. 学会等名 16th Conference of the Asian Crystallographic Association (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大原高志
2. 発表標題 結晶構造解析におけるMLFと3号炉の相補的利用を考える
3. 学会等名 量子ビームサイエンスフェスタ2019 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

200年にわたる謎に終止符、ガラスの基本単位の構造を決定 http://www.j-parc.jp/ja/topics/2017/Press170727.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----