

テラヘルツ分光による 水和水の環境の分子レベルでの解明

東北大学大学院理学研究科物理学専攻 高橋 まさえ

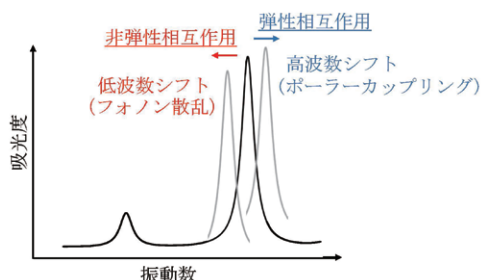
1. 緒言

テラヘルツ技術は非破壊非侵襲計測手段を提供し、テラヘルツ領域 ($3\sim 300\text{ cm}^{-1}$ または $0.1\sim 10\text{ THz}$) の振動吸収スペクトルは、分子の熱力学的特徴やナノスケール構造の研究に重要な役割を果たす¹⁻³⁾。分子結晶のテラヘルツ振動は結晶中での、たとえば結晶に捕らえられた水和水イオンなどの分子の局所環境に敏感であり、振動数およびピーク形状の温度依存性に反映される。肌から浸透した角質内水分子には、結合水（または水和水）と自由水の2種類の型があり、結合水には強く結合している一次結合水とその周りの比較的弱い結合をしている二次結合水とがある。これらの水分子の違いは、従来、示差走査熱量測定により区別されてきたが、分子レベルでの解析は行われていない。

本研究では、特に、角質層の水分保持能に重要な役割を果たす二次結合水に焦点をあて、分子レベルで物性を明らかにする。多くの生物学的プロセスは水性環境で発生し、水は生命にとって不可欠な溶媒である⁴⁾。一方で、生物は、本質的に蒸留水から飽和塩溶液まで、さまざまな塩分濃度の範囲内で生存する。本研究では、チアミン（ビタミンB1）の含イオン水和水結晶およびシアル酸の水和水結晶を調べた。チアミンの含イオン水和水

体結晶は一水和水、シアル酸の水和水結晶は二水和水を形成することが知られている⁵⁾⁶⁾。本稿では、チアミンの含イオン水和水結晶の結果⁷⁾を主として報告する。

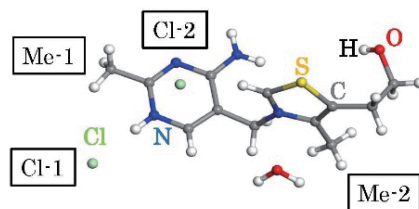
分子結晶では、温度上昇に伴う振動遷移振動数の高波数シフトはほとんど観測されないが、テラヘルツエネルギー領域での低波数シフトの観測は多数報告されている。結晶中の鋭いローレンツピークの温度依存振動数シフトは、主に振動時間スケール以下の電子格子相互作用と結晶の熱膨張によって引き起こされる。温度上昇に伴う結晶の熱膨張では、振動数の低波数シフトが生じる。結晶中の鋭いローレンツピークの温度依存高波数シフトを理解するために、弾性機構と非弾性機構によって生じる振動時間スケール以下の電子格子相互作用の基本概念を簡単に説明する。弾性機構は格子分極の電場を介したポーラーカップリング（位相緩和）であり、非弾性機構は格子構造特性に対する電子エネルギーの依存性を介した変形ポテンシャルカップリング（エネルギー緩和）である。弾性機構では、励起状態電子と縦光学（LO）フォノン間のポーラーカップリング相互作用により温度上昇とともに振動数が高波数シフトするのに対し、非弾性機構では、温度上昇に伴う振動数の低波数シフトが熱励起フォノンによる非弾性散乱によって引き起こされる（図1）。電子格子ポーラー



■ 図1 弾性および非弾性相互作用による振動吸収スペクトルの振動数シフト

カップリング相互作用は、鉛ハライドペロブスカイトなどの固体極性半導体におけるホット電荷キャリアを冷却するキャリアフォノンダイナミクスの駆動機構である。鉛ハライドペロブスカイトは、現在最も有望な低コスト、高性能の次世代光起電力デバイスであるため、結晶中のポーラーカップリング相互作用は最近大きな注目を集めている。しかし、電子格子ポーラーカップリング相互作用に関与するフォノンモードに関しては、かなりの曖昧さが存在する。また、位相緩和とエネルギー緩和の相対的な重要性は系によって大きく異なる。エネルギー緩和は非金属表面、固体中、液体中で多フォノン放出によってのみ発生することが知られており、ここでは低波数シフトが主に検出される。固体におけるフォノン媒介の高波数シフトには特別な環境が必要である。

イオンを含む分子結晶である塩化チアミン塩酸塩一水和体(図2)は、電子格子相互作用以外の温度依存振動数シフトへの寄与が最小限に抑えられており、フォノンを介した振動数シフトを調べるのに適している。電子格子ポーラーカップリング相互作用の強さと、電子と相互作用するフォノンの特性振動数を、遠赤外スペクトルおよびテラヘルツスペクトルに観測される高波数シフトを解析することで明らかにする。本稿では、分子間



■ 図2 塩化チアミン塩酸塩一水和体。分子内には2種のメチル基(Me-1、Me-2)と塩素原子(Cl-1、Cl-2)がある

振動モードを、電子との相互作用に関与する非局在集団格子振動(フォノン)と見なす。第一原理計算で得られたLO-TO(横光学)分裂を示すフォノン分散曲線を使用して、電子と相互作用する光学フォノンの特性(LOまたはTO)を特定する。高波数シフトを引き起こす環境条件は、X線結晶構造データと割り当てられた振動モードとから抽出する。特に、密に詰まった結晶とは異なる分子振動環境を提供し、高波数シフトの検出を可能にする、結晶内の空隙に注目する。最近の固体第一原理計算の適用により、分子結晶内の混みあった振動ピークの対応する振動モードへの割り当ては、環境に非常に敏感な低振動数領域であっても、物理化学現象を解明する上で非常に信頼性が高いものとなっている。

2. 方法

2.1. 水和体結晶の作製

塩化チアミン塩酸塩($C_{12}H_{17}ClN_4OS \cdot HCl$)を蒸留水に溶解し、常温で蒸気拡散法により結晶化し、結晶内に水分子を取り込んだ。蒸留水を良溶媒、アセトンを貧溶媒として用いた。良溶媒と貧溶媒の比率は1:4とした。塩化チアミン塩酸塩溶液から無色の針状結晶が数日かけてゆっくりと成長した。採取された結晶は、水和水の排出を防

ぐためParatone-Nオイル（凍結防止剤）を塗布し、その後の測定に供した。

2.2. 結晶構造解析

結晶学データは、Rigaku XtaLABmini を使用し Mo K α 線、150 K で収集された。得られた結晶は単斜晶系の空間群 P2₁/c で、単位格子に 4 分子含む。構造解析データから、得られた結晶は塩化チアミン塩酸塩の一水和体と確認された。

2.3. シンクロトロン FTIR 顕微分光測定

シンクロトロン FTIR スペクトルは、SPring-8 シンクロトロン放射 (SR) 施設の BL43IR IR ビームラインで、IR 線源に IR-SR を備えた Bruker IFS120HR FTIR 分光装置を使用して、2 cm⁻¹ の分解能で取得した。Paratone-N を塗布した約 2 mm 角の立方体結晶試料を、適切な吸収が得られる厚さにスライスした。スライスした試料をシリコン基板上に直接置き、測定のためにクライオスタットに挿入した。基板上に滴下した Paratone-N をブランクとして使用した。各ピークの振動数は、ローレンツ関数で近似し決定した。

2.4. テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) 測定

テラヘルツ吸収スペクトルは、Tochigi Nikon RT-20,000 THz-TDS を使用して、0.8 cm⁻¹ の分解能で測定した。Paratone-N を塗布した結晶試料を粉碎し、直径 1 mm の開口部に充填して、低温での亀裂やマウントされた試料の不均一性による光漏れを防いだ。Paratone-N はテラヘルツスペクトル領域で吸収がないことを確認した。各ピークの振動数は、ローレンツ関数で近似し決定した。

2.5. 計算の詳細

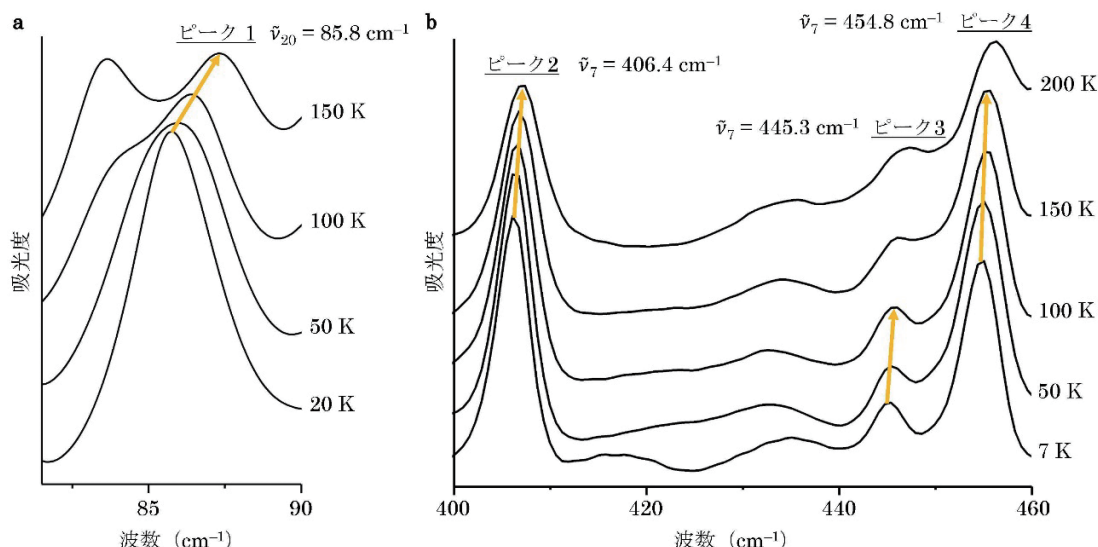
振動吸収スペクトルのピーク割り当てのために、CASTEP (2018 版) を使用して、分散補正固体

第一原理計算を行った。全エネルギー計算は一般化勾配近似での平面波密度汎関数理論に基づき、交換相関汎関数は CASTEP に実装されている Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) を用いた。電子-イオン相互作用はノルム保存擬ポテンシャルを使用して記述した。分散補正には Tkatchenko-Scheffler 法を使用した。スカラー相対論の処理を、Koelling-Harmon 近似で実施した。価電子波動関数は、運動エネルギーカットオフ 1200 eV の平面波基底で展開した。電子的最小化においては、共役勾配法を使用してエネルギー 10⁻¹³ eV/原子未満、各原子にかかる力 4 × 10⁻⁴ eV/Å 未満に収束させた。ブリルアンゾーン積分は、間隔が 0.09 Å⁻¹ 未満 2 × 1 × 1 の k 点メッシュを使用して Monkhorst-Pack 法で行った。

分率座標を維持せず、格子定数と原子座標の両方について構造最適化を行った。初期構造には X 線結晶構造解析データを使用した。対称性の拘束は $\alpha = \gamma = 90^\circ$ を除いて P₁ とした。基準振動モードの振動数は、線形応答理論（または密度汎関数摂動論）を用い、補間用 q ベクトルグリッド 0.05 Å⁻¹ を使用し、 Γ 点で、調和振動近似で求めた。虚のモードがないこと、および、3 つの振動数ゼロのフォノンモードがあることを確認した。モードの説明と割り当ては、各基準振動モードの固有ベクトル原子変位を視覚的に調べて決定した。

3. 結果と考察

図 3 は、テラヘルツおよび遠赤外エネルギー領域で観測された異常な温度依存の高波数シフトを示す。20 ~ 90 cm⁻¹ (テラヘルツ) よび 240 ~ 550 cm⁻¹ (遠赤外) の振動数範囲にある他の多くのピークは、結晶系では一般的な低波数シフトを示している。測定された最低温度（ピーク 1 は 20 K、ピーク 2 ~ 4 は 7 K）では、ピーク 1 ~ 4 の形は主にローレンツ型で、半値全幅は 4 ~ 5 cm⁻¹



■図3 温度依存テラヘルツスペクトル(a)と遠赤外スペクトル(b)。 $\tilde{\nu}_{20}$ と $\tilde{\nu}_7$ は、それぞれ20Kと7Kで観測された振動数。スペクトルは垂直方向にオフセットされている。オレンジ色の矢印は視覚用のガイド。

の範囲にある。ピーク1は50Kでブロードになり、100Kからピークが分離した。分裂した2つのピークのうちの1つは通常の温度依存低波数シフトを示し、もう1つは異常な高波数シフトを示した。

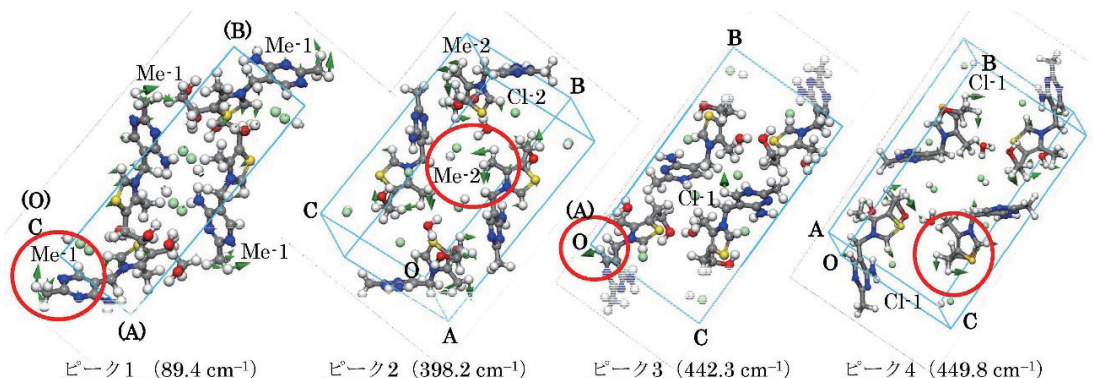
テラヘルツおよび遠赤外スペクトルの全振動数領域にわたり観測された明確に分離したピークは、第一原理計算によってすべて各振動モードに割り当てられた。図4に、ピーク1~4に割り当てられた振動モードを示す。結晶中には、2種のメチル基（それぞれ6員環および5員環上のMe-1およびMe-2）と2種の塩素原子（それぞれ塩酸塩およびチアミン塩化物からのCl-1およびCl-2）が含まれる（図2）。ピーク1は、6員環に対するMe-1の面外変角振動を、ピーク2は主に5員環に対するMe-2の面内変角振動を示す。ピーク3と4は、弱い水素結合を介してCl-1に結合したCHおよびCH₂基の振動モードを示す。図5は結晶中の空隙を示す。空隙は、2種のメチル基（Me-1とMe-2）

と2種の塩素原子のうちのCl-1の周囲に見られる。ピーク1~4の全てのモードは主として空隙内で振動し、温度依存の高波数シフトを示す可能性がある。

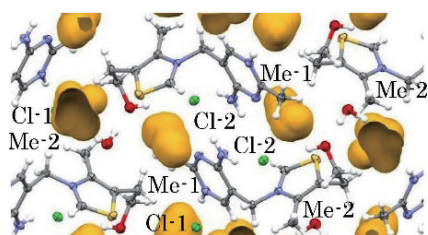
温度 T における振動数 $\tilde{\nu}_T$ は、電子格子相互作用によるフォノン媒介振動数シフトに対し、ボーズ-アインシュタイン統計因子に比例し、以下のようになる。

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_T &= \tilde{\nu}_{00} \pm AT_c \left[\frac{1}{2} + \left(\exp\left(\frac{T_c}{T}\right) - 1 \right)^{-1} \right] \\ &= \tilde{\nu}_0 \pm AT_c \left(\exp\left(\frac{T_c}{T}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (1)\end{aligned}$$

ここで、 $\tilde{\nu}_{00}$ は着目する振動モードの非摂動振動数、 $\tilde{\nu}_0 (= \tilde{\nu}_{00} \pm (1/2)AT_c)$ は0Kでの振動数、パラメータ A ($A > 0$)は電子格子相互作用の強度を表す定数、 T_c は温度スケールでの有効フォノンエネルギーを表す特性温度パラメータ、 $(\exp(T_c/T) - 1)^{-1}$ は平均フォノン占有数。負と正の符号($\pm$)



■図4 ピーク1-4に割り当てられた振動モード（カッコ内は計算値）。緑矢印は、原子変位ベクトル。Me-1、Me-2、Cl-1、Cl-2は図2を参照。OA、OB、OCは、それぞれa軸、b軸、c軸。カッコ付きのO、A、Bは、軸の後ろ側を意味する。



■図5 黄土色で示された結晶中の空隙。

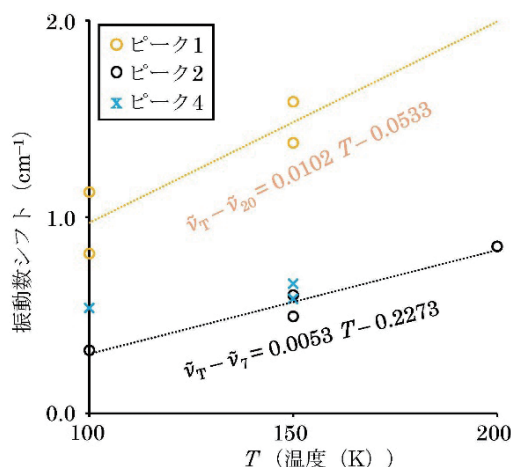
はそれぞれ多フォノン散乱とポーラーカップリングによる振動数シフトを示す。

ピーク1~4の温度依存ピークシフトは高波数シフトであり、式(1)の±のうちポーラーカップリング相互作用による振動数シフトである正の符号を使用する。パラメータAはパラメータ $\tilde{\nu}_{00}$ および T_c とは独立に、高温での振動数シフトから得られる。つまり、高温では、

$$\tilde{\nu}_T \approx \tilde{\nu}_{00} + \frac{1}{2} AT_c + AT_c = \tilde{\nu}_0 + AT_c \quad (2)$$

となり、式(2)から、パラメータAは高温での振動遷移の線形温度係数($d\tilde{\nu}_T/dT$ ($\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$))として求まる。

図6は比較的明瞭なピーク1、2、4についての高温域(>100 K)における温度依存の振動数シフトをプロットしたものである。線形温度係数($d\tilde{\nu}_T/dT$)であるパラメータAは、線形近似によって決定された。ピーク1と2についての線形近似曲線と近似式を図6に示す。決定係数(r^2)はそれぞれ0.79と0.95であった。決定定数がより1に近いピーク2の線形温度係数から、Aは $5.3 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ と求まった。これは非弾性散乱誘起低波数シフト⁸⁾で得られた値に近く、Aで表される電子格子相互作用強度が、同じ結晶内のポーラーカップリングと多フォノン散乱の両方で同程度であることを示す。この相互作用強度は、ボルツマン定数($0.695 \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)の約0.8%である。ピーク4の振動数シフトの値は、ピーク2の線形近似曲線近傍にある。ピーク1の線形温度係数から導出されたA値は、ピーク2の線形温度係数から導出されたA値の約2倍である。A値の離散性は、テラヘルツエネルギー領域でピーク1に対して、多フォノン散乱で発生する多重相互作用と同様に、長寿命励起状態のために多重電子格子ポーラーカップリング相互作用が発生していることを

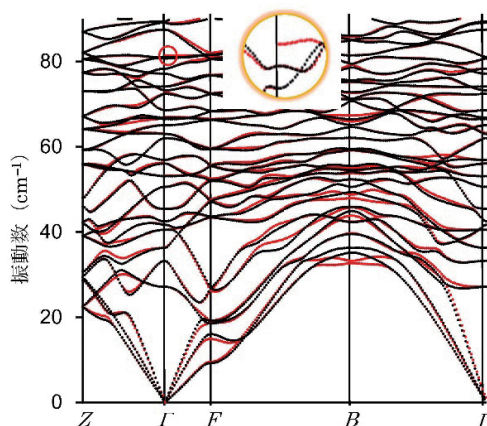


■ 図6 温度に対する振動数シフト（ピーク1では $\tilde{\nu}_T - \tilde{\nu}_{20}$ 、ピーク2および4では $\tilde{\nu}_T - \tilde{\nu}_7$ ）。 $\tilde{\nu}_{20}$ および $\tilde{\nu}_7$ は、それぞれ20 Kおよび7 Kでの振動数。橙と黒の点線は、それぞれピーク1および2の線形近似曲線を示す。線形近似によって得られた式は、対応する曲線の近くに示す。振動数は、補正決定係数が0.998を超える高精度のローレンツ近似を使用して求められた。

示唆している。

パラメータ T_c は、低温での振動数シフト含めて指数関数的に近似する代わりに、以前の研究⁸⁾の方法に従って、線形近似曲線の水平（温度軸）切片から求めた。図6のピーク2の式、 $\tilde{\nu}_T - \tilde{\nu}_7 = 0.0053 T - 0.2273$ から、温度軸切片は42.9 Kと求まった。極低温では、振動数シフトは非常に小さいため、 $\tilde{\nu}_7 \approx \tilde{\nu}_0$ とみなせる。式(1)から、温度依存の振動数シフトは、 $\tilde{\nu}_T - \tilde{\nu}_7 \approx AT_c (\exp(T_c/T) - 1)^{-1}$ と表される。 $\tilde{\nu}_T - \tilde{\nu}_7$ を T/T_c に対してプロットすると、 T/T_c 軸切片0.390で42.9 Kの温度に相当し、100~200 Kの範囲で線形近似された $AT_c (\exp(T_c/T) - 1)^{-1}$ から、 T_c は110.2 K、対応する特性振動数 $\tilde{\nu}_c$ は 76.6 cm^{-1} と求まった。

最後に、第一原理計算を使用して、LO-TO分裂を示すフォノン分散曲線と示さないフォノン分



■ 図7 LO-TO分裂を入れた場合と、入れない場合（それぞれ赤と黒の点線）の対称線に沿ったフォノン分散曲線。挿入図は、赤で囲まれた領域の9倍の拡大図。

散曲線（図7）を求め、これらと比較して、ポーラーカップリング相互作用に参与するLOフォノンを特定した。この結晶では、単位胞に4分子含まれている。分子間相互作用をフォノンとみなすとフォノン総数は24 ($=4 \times 6$) となり、そのうち3フォノンは音響フォノン、残りの21フォノンは光学フォノンである。光学フォノンのうち、1/3はLO、残りの2/3はTOフォノンである。計7つのLOフォノンは、3方向のうちのOC方向のIR活性並進モードと、3方向の計6つのIR活性回転モードで構成される。LO-TO分裂を示すフォノン分散曲線では、LOフォノンは Γ 点で高振動数シフトを示す。よく知られているように、振動数の高いLOフォノンほど大きなシフトを生じる。図7は、全LOフォノンを含む振動数範囲のフォノン分散曲線を示す。LO-TO分裂による振動数シフトは非常に小さい。 Γ 点で、振動数シフトが最も大きい最高振動数LOフォノンが赤円で示され、その拡大図が挿入図に示されている。LO-TO分裂の大きさは、最高振動数LOフォノ

ンが Γ 点に近づく方向によって異なり、F点から Γ 点までは 0.7cm^{-1} である。最も高い振動数と2番目に高い振動数のLOフォノン、 Γ 点ではそれぞれ 80.7cm^{-1} と 72.4cm^{-1} と計算された。計算値は実測値より最大で 4cm^{-1} 高くなる。従って、ポーラーカップリング相互作用に關与する実測の特性振動数 76.6cm^{-1} に対応するのは、計算値 80.7cm^{-1} の最高振動数のLOフォノンと推定される。共鳴多フォノンラマン散乱とテラヘルツ時間領域分光法を組み合わせ、電子格子ポーラーカップリング相互作用に寄与するLOフォノンを直接調べた研究から、 CsPbBr_3 では単一のフォノンモードが電子格子ポーラーカップリング相互作用を支配していることが最近明らかとなった⁹⁾。我々の系でも、電子格子ポーラーカップリング相互作用を支配する単一フォノンモードを特定した。我々の系では最も振動数の高いLOフォノンであることも明らかとなった。

4. 総括

アルカリハロゲン化物水溶液中のハロゲン化物イオンは、溶媒和水によって定義される水ケージ内を動き回る。塩化チアミン塩酸塩一水和体においては、弱い水素結合ネットワーク内に取り込まれ動き回る塩素イオンが作る空隙に水和水が取り込まれ、水和水は溶液中の秩序パラメータ¹⁰⁾に近い秩序パラメータを持ち、溶液中と同じ状態で存在している。これは、角層に取り込まれる二次結合水に対応していると推定される。シアル酸二水和体については今回報告に至っていないが、結晶作製、X線構造解析、スペクトル測定などは実施済みである。比較のために無水体も調べた。無水体は単結晶が得られず、微結晶のX線回折により格子定数を決定し、第一原理分子動力学計算を用いて結晶構造を推定した。秩序パラメータの解析から、結晶に取り込まれた2種類の水分子のう

ち、一方は分子に強く結合し、もう一方は水溶液中の水分子の状態であることが判明した。この2種類の水分子は、一次結合水と二次結合水に対応していると推定される。今後、テラヘルツスペクトル解析など詳細な検討を進める。本研究は、一次結合水と二次結合水に対応すると考えられる水分子を分子レベルで捕らえ、人体にやさしい非破壊非侵襲計測手段であるテラヘルツ技術を利用してその特性を調べたものである。

参考文献・他

- 1) Ferguson, B.; Zhang, X.-C. Materials for terahertz science and technology. *Nature Mater.* 2002, *1*, 26-33.
- 2) Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Khan, A. L. T.; Köhler, A.; Davies, A. G.; Linfield, E. H. Low-energy vibrational modes in phenylene oligomers studied by THz time-domain spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 2003, *377*, 256-262.
- 3) List, E. J. W.; Creely, C.; Leising, G.; Schulte, N.; Schlüter, A. D.; Scherf, U.; Müllen, K.; Graupner, W. Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers. *Chem. Phys. Lett.* 2000, *325*, 132-138.
- 4) Rothschild, L. J.; Mancinelli, R. L. Life in extreme environments. *Nature* 2001, *409*, 1092-1101.
- 5) Takahashi, M.; Kowada, M.; Matsui, H.; Kwon, E.; Ikemoto, Y. Temperature-dependent low-frequency vibrations of thiamine crystal containing hydrated ions. *J. Phys. Chem. A*, 2021, *125*, 1837-1844.
- 6) Flippen, J. L. The crystal structure of β -D-N-acetylneuraminic acid dihydrate (sialic acid), $C_{11}H_{19}NO_9 \cdot 2H_2O$. *Acta Cryst.* 1973, *B29*, 1881-1886.
- 7) Takahashi, M.; Matsui, H.; Kwon, E.; Ikemoto, Y. Upward vibrational frequency shift due to electron-phonon polar-coupling interaction in $C_{12}H_{17}ClN_4OS \cdot HCl \cdot H_2O$ crystals. *Chemical Physics Impact* 2024, *8*, 100442.
- 8) Takahashi, M.; Kowada, M.; Matsui, H.; Kwon, E.; Ikemoto, Y. Terahertz frequency shifts due to multiphonon scattering in thiamin crystals containing hydrated ions. *Appl. Phys. Lett.* 2022, *120*, 051104.
- 9) Iaru, C. M.; Brodu, A.; van Hoof, N. J. J.; ter Huurne, S. E. T.; Buhot, J.; Montanarella, F.; Buhut, S.; Christianen, P. C. M.; Vanmaekelbergh, D.; de M. Donega, C.; Rivas, J. G.; Koenraad, P. M.; Silov, A. Y. Fröhlich interaction dominated by a single phonon mode in $CsPbBr_3$. *Nat. Commun.* 2021, *12*, 5844.
- 10) Errington, J. R.; Debenedetti, P. G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature* 2001, *409*, 318-321.

Title : Elucidation of the environment of hydrated water at the molecular level using terahertz spectroscopy

Author : Masae TAKAHASHI

Department of Physics, Graduate School of Science,
Tohoku University

Abstract : Terahertz (THz) spectroscopy has become an increasingly popular technique for probing the properties of a wide range of materials and compounds. Extensive inter- and intramolecular vibrations in the low-frequency THz energy region are expected in molecular crystals. The intermolecular vibrational modes in these crystals are non-localized but are of a collective (phonon-like) nature and are regarded as lattice vibrations. We have investigated the anomalous temperature-dependent upward frequency shift due to electron-pho-

non (e-p) polar-coupling interactions in thiamin chloride hydrochloride monohydrate crystal, focusing on the open cavities within the crystal. These open cavities are located around two methyl groups and one of two chlorine atoms that are close to each other, with the chlorine atom and one of the methyl groups connected to the hydration water. X-ray crystallography and first-principles calculations reveal that the key structure for the e-p polar-coupling interaction is an open cavity near the considered vibration. The vibrational modes assigned to temperature-dependent blue-shifted peaks exhibit large atomic displacements near the open cavity. Analysis of the temperature-dependent frequency shift proportional to the Bose-Einstein statistical factors based on the quantum mechanical description revealed that the strength of the e-p polar-coupling interaction and the frequency of the phonons interacting with the electrons were $5.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and 76.6 cm^{-1} , respectively. Interestingly, in the same crystal, the e-p interaction strength was similar for both polar coupling and multiphonon scattering. Phonon dispersion curves exhibiting LO (longitudinal optical)-TO (transverse optical) splitting confirmed that the highest frequency LO phonon participates in the polar-coupling interaction. Our results suggest that open cavities are essential for generating e-p polar-coupling interactions in crystals. The current study to interpret the temperature-dependent upward frequency shift is still preliminary, and future studies will require further accumulation of data on this phenomenon.

※本論文は、(公財)コーセーコスメトロジー研究財団(改称前)の公益事業として執筆されたものであり、論文掲載にあたり(公財)コーセー小林財団のご承諾を得ております。また、財団HPでも無償公開しています。
<https://kose-kobayashi-foundation.or.jp/>