

### 3-3 分子構造研究系

#### 分子構造学第一研究部門

岡本裕巳(教授)

A-1) 専門領域：分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 近接場光学的手法による超高時間空間分解分光システムの構築
- b) メソスコピックな構造を持つ分子集合体の構造とダイナミクスの観測

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子・分子集団におけるナノメートルスケールの空間的挙動と(超)高速ダイナミクスを探るための近接場時間分解分光装置の製作を行い、テスト試料の測定を行っている。近接場光学顕微鏡はファイバプローブ方式による市販装置のパーツを改造して用い、フェムト秒Ti:Sapphireレーザー等ダイナミクス計測に必要な装置群を付加した。またこれとは別に特に時間分解測定を念頭に置いた、高い位置再現性・安定性を備えた近接場光学顕微測定装置を製作中である。現時点で空間分解能は100 nm以上、時間分解能は100 fs以上が得られている。時間分解測定は、蛍光検出2光子吸収、または直接吸収測定による時間分解吸収相関法で行っている。
- b) 上述の装置を用いて、基本性能のテストをも兼ねていくつかの試料の測定を行っている。半導体(GaAs)結晶試料については、蛍光検出吸収相関測定によって50 ps程度の緩和が観測された。シアニン色素のJ-会合体については、幅数十～百nm程度、長さ数 $\mu\text{m}$ の繊維状の構造と、蛍光遷移モーメントがその繊維方向に偏っていることが確認されたが、レーザー波長その他の都合により時間分解測定は実現していない。現在、いくつかのタイプのポルフィリン集積体等の試料に関して、構造およびダイナミクスの測定を試みている。

B-1) 学術論文

**H. OKAMOTO and M. KINOSHITA**, "Picosecond Infrared Spectrum of 4-(pyrrol-1-yl)benzotrile: Structure of the Excited Charge-Transfer States of Donor-Acceptor Systems," *J. Phys. Chem. A* **106**, 3485–3490 (2002).

**H. OKAMOTO, M. KINOSHITA, S. KOHTANI, R. NAKAGAKI and K. A. ZACHARIASSE**, "Picosecond Infrared Spectra and Structure of Locally Excited and Charge Transfer Excited States of Isotope-Labeled 4-(dimethylamino)benzotriles," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 957–963 (2002).

B-5) 受賞、表彰

岡本裕巳, 光科学技術研究振興財団研究者表彰 (1994).

岡本裕巳, 分子科学研究奨励森野基金 (1999).

## B-6) 学会および社会的活動

### 学協会役員、委員

日本化学会トピックス小委員会委員 (1993-1996).

日本分光学会編集委員 (1993-2001).

日本分光学会東海支部幹事 (2001- ).

### 学会の組織委員

The International Symposium on New Developments in Ultrafast Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (Tokyo), Organizing Committee (1995).

The Tenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (Okazaki), Local Executive Committee (2001).

## B-7) 他大学での講義、客員

お茶の水女子大学大学院理学系研究科, 「構造化学」, 1996年12月.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 1997年4月-9月.

お茶の水女子大学大学院理学系研究科, 「分子集合体物性論」, 1999年6月-7月.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 1999年4月-9月.

東京大学教養学部, 「物性化学」, 2000年4月-9月.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 2001年4月-9月.

## C) 研究活動の課題と展望

昨年度から、主として近接場光学の手法を用いて時間と空間の双方を分解した分子分光法を開発し、メソスコピックな動的挙動を研究するプロジェクトを開始した。現在のところ、まだ近接場分光の技術的基礎の習得に終始しており、ようやく基本装置ができつつある段階である。次年度からは、この装置を用いて、ナノメートルオーダーの構造の制御された分子集合体におけるエネルギー・物質移動を直接的にとらえる試み等を行いたい。レーザー波長など、装置の都合で対象が制限されてしまう面があるため、その制限を緩和するための装置開発、感度を高めるための改善等の努力も続けていく。またこの他に、ファーフィールドの新たな利用法も視野に入れて行きたい。液相の分子科学に顕微の考えを持ち込むことも計画している。

## 森 田 紀 夫 (助教授)

A-1) 専門領域：レーザー分光学、量子エレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップの研究
- b) 液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップの研究:三重項準安定励起状態のヘリウム原子のボーズ・アインシュタイン凝縮を実現するための実験装置の建設を行い、本年中に完成を見た。準安定ヘリウム原子線源は液体窒素または液体ヘリウムどちらでも冷却可能な直流放電型であり、前方の固定スキマーに対して三次元的に微調整が可能である。また、効率よく原子線を平行ビームにするためにスキマーの直後に直径10 cmのコーナーキューブプリズムを10個用いたレーザーコリメーターを配した。ゼーマン減速器による減速後の原子はレーザーによって進行方向を30°曲げられ、更に減速されたのちガラスセル中に導かれて光磁気トラップされる。その後同じ場所で磁気トラップされ、蒸発冷却などによって極低温へと冷却される。磁気トラップは、いわゆるQUIC型である。以上のような装置によって、間もなくボーズ・アインシュタイン凝縮が実現されるものと期待される。
- b) 液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光:液体ヘリウム中に置かれた原子やイオンは泡や氷球を作ってその中に納まっていると考えられるが、それらの原子やイオンのスペクトルを測定することによって泡や氷球の状態さらには液体ヘリウムそのものの性質を微視的に調べることが出来る。本年は、液体ヘリウム中のユーロピウム原子のスペクトルのフォノンサイドバンドを前年より低温で観測することを試み、ロトンサイドバンドとおぼしきピークが観測された。さらに、加圧してゆくと、低圧では低周波側にのみ現れていたフォノンサイドバンドが高周波側にも現れることが観測された。さらにもっと加圧して( ~30気圧 )固体ヘリウム状態になると、幾つかの独立したサイドバンドピークが顕著に現れることも分かった。これらの信号の意味付けや解析は現在進行中である。

B-1) 学術論文

T. YAMAZAKI, N. MORITA, R. S. HAYANO, E. WIDMANN and J. EADES, "Antiprotonic Helium," *Phys. Rep.* **366**, 183-329 (2002).

B-5) 受賞、表彰

森田紀夫, 松尾学術賞 (1998).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理学会量子エレクトロニクス研究会幹事 (1984-1987).

C) 研究活動の課題と展望

ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップについては、本年中に完成した装置を用いて準安定ヘリウム原子気体におけるボーズ凝縮の実現を目指したい。さらに、ヘリウム3と4の混合気体の冷却も行い、ボーズ・フェルミ両気体の混合状態の物性なども調べたい。液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光については、フォノンサイドバンドの観測を圧力や温度など様々なパラメーターを変えて行い、その特性を明らかにして行きたい。

## 分子動力学研究部門

横山利彦（教授）\*）

A-1) 専門領域：X線分光学、表面物性

A-2) 研究課題：

- a) X線磁気円二色性と磁気光学 Kerr 効果による磁性薄膜・ナノワイヤの表面分子化学的磁化制御の検討
- b) X線吸収分光法による遷移金属錯体における光誘起相転移の検討

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ナノスケール磁性薄膜は垂直磁化や巨大磁気抵抗などの興味深い磁気特性を示し、基礎科学的にも応用的な見地からも広く研究が行われている。特に、薄膜表面を分子吸着などで化学的に修飾することでスピン再配列転移が生じる現象に注目し、微視的な磁性を調べる手段であるX線磁気円二色性(XMCD)法により検討を行っている。今回、Pd(111)上に成長させたCo薄膜(3.5–6.5 ML程度)にCOやNO吸着させることでスピン再配列転移(面内・面直)を見出した。さらに、X線磁気円二色性法によって、CO、NOが吸着することで、面内の軌道磁気モーメントは減少し、面外の軌道磁気モーメントはほとんど変化しないことを突き止めた。この軌道磁気モーメントの変化がスピン再配列転移の起源に直接対応していると結論した。着任当初の今年度は実験室において可視領域の円二色性である表面磁気光学 Kerr 効果測定用の超高真空槽を製作した。既に初期立ち上げが終了し、評価としてNi/Cu(001)薄膜の極 Kerr 効果によるM-H曲線が精度よく測定できた。
- b) 光により相転移を引き起こす系は、スイッチング素子として注目を集め、基礎物理学的にも微視的な転移のメカニズムは大変興味深い。X線吸収微細構造(XAFS)分光法は金属の電子状態や局所構造などに関する情報を与え、特に試料が単結晶でなくてよいという利点がある。今回、光によって磁気転移を起こすプルシアンブルー誘導体RbMnFe(CN)<sub>6</sub>の低温相・高温相・低温光誘起相の電子状態・局所構造をXAFSにより決定した。低温相ではMn(III)-Fe(II)状態でMn(III)が大きなJahn-Teller歪をもつが、熱や光により転移が起こると、Mn(II)-Fe(III)状態となることがわかった。高温相と光誘起相は同じものであると結論できた。

B-1) 学術論文

**T. YOKOYAMA and T. OHTA**, “Structural, Thermal and Magnetic Properties of Thin Metal Films and Adsorbate-Substrate Systems Studied by XAFS and XMCD,” *Top. Catal.* **18**, 9 (2002).

**Y. YONAMOTO, T. YOKOYAMA, K. AMEMIYA, D. MATSUMURA, S. KITAGAWA, Y. HAMADA, T. KOIDE and T. OHTA**, “Magnetic Interaction between Adsorbed NO and *fcc* Co(001) Thin Films Studied by X-Ray Magnetic Circular Dichroism,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 607–612 (2002).

**T. YOKOYAMA, K. OKAMOTO, T. OHTA, S. OHKOSHI and K. HASHIMOTO**, “Local Structure and Electronic State of the Photomagnetic Material CoW Cyanide Studied by X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **65**, 064438 (8 pages) (2002).

**K. AMEMIYA, H. KONDOH, T. YOKOYAMA and T. OHTA**, “Performance of the Soft X-Ray Beamline for Surface Chemistry in the Photon Factory,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **124**, 151–164 (2002).

**D. MATSUMURA, T. YOKOYAMA, K. AMEMIYA, S. KITAGAWA and T. OHTA**, “X-Ray Magnetic Circular Dichroism Study on Spin Reorientation Transitions of Magnetic Thin Films Induced by Surface Chemisorption,” *Phys. Rev. B* **66**, 024402 (6 pages) (2002).

**T. YOKOYAMA, H. TOKORO, S. OHKOSHI, K. HASHIMOTO, K. OKAMOTO and T. OHTA**, “Photoinduced Phase Transition of RbMnFe(CN)<sub>6</sub> Studied by X-Ray-Absorption Fine Structure Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **66**, 184111 (10 pages) (2002).

### B-3) 総説、著書

横山利彦, 「EXAFS」, 「機器分析実験」梅澤喜夫編, 東京化学同人, 6章3節, 169–173 (2002).

横山利彦, 「XAFSの理論」, 「X線吸収分光法 XAFSとその応用」, 太田俊明編, アイピーシー, 第2章, 7–54 (2002).

### B-4) 招待講演

**T. YOKOYAMA**, “X-ray magnetic circular dichroism study on spin reorientation transitions of magnetic thin films induced by surface chemisorption,” 281th WE Heraeus Seminar, Spin-Orbit Interaction and Local Structure in Magnetic Systems with Reduced Dimensions, Wandlitz (Germany), June 2002.

### B-6) 学会および社会的活動

#### 学協会役員、委員

日本化学会関東支部幹事 (1999.3-2001.12).

日本XAFS研究会幹事 (2001.1-2003.12).

日本放射光学会編集委員 (2000.9-2002.8).

#### 学会等の組織委員

第11回X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2000.8).

XAFS討論会プログラム委員 (1998, 1999, 2000, 2001, 2002).

### B-7) 他大学での講義、客員

横浜国立大学工学部(教養課程), 「基礎化学I」, 1995年4月-1995年9月.

横浜国立大学工学部(教養課程), 「基礎化学II」, 1995年10月-1996年3月.

### C) 研究活動の課題と展望

A-3) a), b)で示した成果は概ね旧所属でのものであり 2002年1月着任以降、磁性薄膜の表面分子科学的制御を主テーマとして研究グループをスタートしたところである。磁性薄膜の磁氣的性質が分子吸着などの表面化学的な処理により劇的に変化する新しい現象の発見とその起源の解明を目指す。さらに薄膜にとどまらず、ナノワイヤ・ナノドットの磁気特性とその分子科学的制御に迫りたい。実験手法としては、今年度製作した超高真空表面磁気光学Kerr効果法を用いて、新しい磁気特性を発現する系を探索する。

2003年度はUVSOR高度化が行われる。高度化後、斜入射不等間隔回折格子ビームラインBL4B(偏向電磁石)において円偏光を取り出すことにより、X線磁気円二色性実験を行う予定である。これまでの実験では磁場中測定ができなかったが、超高真空仕様の電磁石(2000 Oe程度)を導入することによりこれを可能にし、X線磁気円二色性の情報量を増すことにより、これまで以上に詳細な物性の微視的評価を目指す。また、より高感度な磁化測定のため、表面磁気光学Kerr効果法に加えて、超高真空中での磁氣的表面第二高調波発生も検討している。

\* 2002年1月1日着任

## 加藤立久(助教授)

A-1) 専門領域：凝集系の分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光
- b) 液晶系の振動ラマン分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光:金属内包フルラーレンについて ESR測定から磁気的分子定数の大きさを決め、分子構造・電子構造に関する新しい情報を得た。一連のLa金属を内包した炭素数の異なる金属内包フルラーレン  $La@C_{82}$  を包摂したポルフィリンダイマー、Gd金属を内包し不対電子8個持つ  $Gd@C_{82}$ 、異常に大きな超微細構造定数を持つ  $La_2@C_{80}$  アニオンなど、特徴的な電子状態やスピンドYNAMICSを明らかにした。
- b) 液晶系の振動ラマン分光:液晶系について、入射レーザー光偏光面と配向方向の角度に依存した振動ラマン強度を測定し、液晶分子の配向状態を調べた。反強誘電性を示すMHPOBC液晶に続いて、電圧応答において「V字応答」をする一連の液晶の配向オーダーパラメータを調べ、特殊な電圧応答のダイナミクス機構を明らかにした。

B-1) 学術論文

- A. ITO, H. INO, K. TANAKA, K. KANEMOTO and T. KATO**, "Facile Synthesis Crystal Structures and High-Spin Cationic States of All-para- Brominated Oligo(*N*-phenyl-*m*-aniline)s," *J. Org. Chem.* **67**, 491–498 (2002).
- K. TANAKA, A. TENGEJI, T. KATO, N. TOYAMA, M. SHIRO and M. SHIONOYA**, "Efficient Incorporation of a Copper Hydroxypyridone Base Pair in DNA," *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12494–12498 (2002).
- S. OKUBO and T. KATO**, "ESR Parameters of Series of  $La@C_n$  Isomers," *Appl. Magn. Reson.* **23**, 23405 (2002).
- T. WAKAHARA, S. OKUBO, M. KONDOU, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, M. KAKO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, K. YAMAMOTO, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH**, "Ionization and Structural Determination of the Major Isomer of  $Pr@C_{82}$ ," *Chem. Phys. Lett.* **360**, 235–239 (2002).
- T. KATO, S. OKUBO, M. INAKUMA and H. SHINOHARA**, "Electronic State of Scandium Trimer Encapsulated in  $C_{82}$  Cage," *Phys. Solid State* **44**, 410–412 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. KATO, K. FURUKAWA, N. TOYAMA, S. OKUBO, T. AKASAKA, H. KATO and H. SHINOHARA**, "High-Field/High-Frequency ESR Study of Metallofullerenes," *Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters* **12**, P. V. Kamat, D. M. Guldi and K. M. Kadish, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington (2002).

#### B-4) 招待講演

**T. KATO**, "An Inclusion Complex of a Cyclic Dimer of Metalloporphyrin with La@C<sub>82</sub>," The Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials in the Electrochemical Society Meeting, San Francisco (U. S. A. ), September 2001.

**T. KATO**, "High-Field/High-Frequency ESR Study of Metallofullerenes," The Symposium on Endofullerenes and Carbon Nanocapsules in the Electrochemical Society Meeting, Philadelphia (U. S. A. ), May 2002.

**T. KATO**, "Cage Structure Distortion of Fullerenes," XVI<sup>th</sup> Jahn-Teller Conference, Catholic Univ. of Leuven, Belgium, August 2002.

**T. KATO**, "ESR Study of Lanthanum Dimer Anion within Highly Symmetrical Fullerene Cage," Sendai-Berlin Joint Seminar on Advanced ESR, Free University Berlin, Berlin, October 2002.

#### B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌 (BCSJ) 編集委員 (2002- ).

#### C) 研究活動の課題と展望

研究所に導入された、W-バンド (95 GHz) パルスESR装置は、我々の金属内包フラーレンの磁気共鳴分光研究に大きな新しい展開をもたらした。複数の不対電子を持つ金属内包フラーレンの高スピン状態や、分子間相互作用して連結磁性をしめす分子間錯体系への発展が可能になった。また、金属内包フラーレンとは異なる生体関連高分子が示す特徴的な磁性発現研究へ展開している。液晶系の振動ラマン分光研究では、反強誘電液晶系に関する測定結果の蓄積ができ、また電圧に対し「V字応答」する特殊な液晶系のダイナミクスに分子科学論的な検討を加えていきたい。