

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オーダーの空間的挙動と(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と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たものと、閉回路制御方式のピエゾステージを用い、高い位置再現性・安定性を備えた自作装置を用いている。これらにフェムト秒Ti:Sapphireレーザー等、ダイナミクス計測に必要な装置群を組み合わせて測定を行う。現時点で光学像の横方向空間分解能は50nm程度、時間分解能は100 fs以上を同時に実現することができている。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、試料の測定と解析を行っている。いくつかのポルフィリン化合物のJ-会合体については、幅数十nm程度、長さ最大数 μm の微結晶状の構造と、遷移モーメントがその長軸方向に偏っていること、試料の吸収バンドが位置依存性を持っており不均一に広がっていることが見い出された。また時間分解吸収相関法の測定の結果、10ピコ秒オーダーの励起寿命が得られ、測定位置によって寿命が異なる(寿命が不均一)ことが分かった。
- c) 金属微粒子(球状、棒状)の分光及びダイナミクスの測定を、単一微粒子、また単一微粒子内で更に空間を分解して行っている。その結果、従来報告されていた単一微粒子の近接場スペクトルの測定と解釈には不十分であることが分かった。また時間分解測定の結果から、単一微粒子の超高速緩和過程を明確に測定することに成功し、さらに単一微粒子内でも緩和過程に若干の位置依存性のあることを示唆する結果を得ている。

B-1) 学術論文

T. NAGAHARA, K. IMURA and H. OKAMOTO, "Spectral Inhomogeneities and Spatially Resolved Dynamics in Porphyrin J-Aggregate Studied in the Near-Field," *Chem. Phys. Lett.* **381**, 368–375 (2003).

B-6) 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-7) 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-).

日本化学会 東海支部常任幹事 (2003-).

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-8) 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.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 2003年4月－9月.

C) 研究活動の課題と展望

現在, 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の開発と, メソスコピックな分子系の動的挙動の研究を平行して進めている。近接場分光の技術的基礎の習得と基本装置は一通りできており, 実際の分子系で興味深い実験結果が得られてきている。ある種の微粒子において, 数百nm以上にわたる空間的なコヒーレンスの存在を示す結果や, 空間的なエネルギーの移動を示唆する結果等も得られつつある。また微粒子の基本的な微視的な光学物性の理解も進んだ。これらを今後発展させ, 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に展開したい。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) 液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光
- b) ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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事が出来る。本年は,昨年に引き続き,ヘリウム-3およびヘリウム-4両種の液体ヘリウム中におけるEu原子のスペクトルのゼロフォノン線およびフォノンサイドバンドの圧力依存性を,固化圧力領域も含めて詳しく調べた。ヘリウム-3,ヘリウム-4ともに圧力の増加とともにスペクトル全体が長波長側へシフトするが,ヘリウム-4では固化圧2.5 MPa以上ではスペクトルはほとんど変化しなくなり,その一方で,固化圧以上でゼロフォノン線の分裂が観測される。分裂はヘリウムへの圧力のかけ方などに依存して2種類観測されるが,これはヘリウム-4固体の多結晶の形状によるものであろうと考えられる。また,ヘリウム-4では液相から固相への転移に際してスペクトル強度の急激な増加され,これはヘリウムが固体となることによってEu原子が固体ヘリウム中に閉じ込められ自由に拡散できなくなるためであると考えられる。一方,ヘリウム-3ではヘリウム-4のような強度の急激な増加やスペクトルの分裂のような急激な変化は見られない。このことから,ヘリウム-3では固相においてさえもEu原子の拡散が比較的自由にできているものと考えられ,固体ヘリウムのようないわゆる量子固体における特徴的な現象として興味深い。また,昨年までの実験で,ヘリウム-4超流動相および固相においてはフォノンサイドバンドスペクトル中に緩やかなピーク構造が現れ,しかもこのピーク構造は常流動相では現れず超流動相で現れることからヘリウムのロトン,マクソンのスペクトルであると考えられた。今回このスペクトルの圧力依存性を測定した結果,サイドバンド中の緩やかなピークが圧力とともに低周波数側へシフトすることから,これがロトン,マクソンのスペクトルであることが確認された。一方,以前の実験で観測したMg原子に関する追認実験も行った。その研究では励起状態において MgHe_{10} なるエキサイプレックスが生成されている可能性を指摘したが,外国の研究会において反論が寄せられた。そこで今回同じスペクトルの圧力依存性を調べた結果,CaやBaでは圧力を高めるに連れて発光スペクトルが大きくシフトするのに対しMgではほとんどシフトしないことが分かった。これはエキサイプレックスが生成されている事の傍証となると考えられる。
- b) ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップの研究:本年は昨年までに製作した装置を用いて,液体ヘリウムでも冷却可能な新しい準安定ヘリウム原子線源の特性を調べた。その結果,原子線源を液体窒素で冷却した場合には準安定ヘリウム-4原子の速度が750 m/sであるのに対し,液体ヘリウムで冷却すると250 m/sまで速度を低下させることが出来ることが分かった。この原子線源を用いるとレーザー冷却に要する距離を飛躍的に縮めることが出来るため,装置全体を著しくコンパクトに出来る可能性があるとともに,原子線強度も大きく増加させることが出来ることと期待される。

B-6) 受賞、表彰

森田紀夫, 松尾学術賞 (1998).

B-7) 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

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。ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップについては、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とヘリウム-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。

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磁気特性が劇的に改質されること(例えば、スピン再配列転移が生じるなど)に注目し、磁気光学 Kerr 効果や X線磁気円二色性法により検討を行っている。昨年度初期立上げの終了した表面磁気光学 Kerr 効果測定システムにより、Co/Cu(001)、Ni/Cu(001)系への NO 吸着効果を検討した。NO 吸着により、保持力が減少したり増大することが観測された。これらは表面平行方向に安定な表面磁気異方性が NO 吸着により弱められる結果であることが統一的に理解できた。また、高度化された UVSOR の BL4B において、UVSOR スタッフの協力を得て、X線磁気円二色性測定システムの製作・立上げを行った。ここでも 3 ML 程度の Co/Cu(001) 薄膜系への NO 吸着測定を行い、定量的にも良質のスペクトルを得、今後の利用価値が高いことが示された。
- 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 Cu(dien)₂ 系の低温光誘起相の電子状態・局所構造を XAFS により決定した。光誘起相は高温相のトラップ状態であることが一般的だが、この系では光誘起相が低温相とも高温相とも構造的に異なる新しい相であることを突き止めた。すなわち、Cu(II)の第一配位は高温相と同じであるが、エチル基の配置が低温相のままトラップされたものであることがわかった。

B-1) 学術論文

T. YOKOYAMA, D. MATSUMURA, K. AMEMIYA, S. KITAGAWA, N. SUZUKI and T. OHTA, "Spin Reorientation Transitions of Ultrathin Co/Pd(111) Films Induced by Chemisorption: X-Ray Magnetic Circular Dichroism Study," *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S537–S546 (2003).

T. YOKOYAMA, K. TAKAHASHI and O. SATO, "Metastable Photoinduced Phase of Cu(II) Ethylenediamine Complexes Studied by X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectroscopy," *Phys. Rev. B* **67**, 172104 (4 pages) (2003).

K. AMEMIYA, S. KITAGAWA, D. MATSUMURA, T. YOKOYAMA and T. OHTA, "Development of a Depth-Resolved X-Ray Magnetic Circular Dichroism: Application to Fe/Cu(100) Ultrathin Films," *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S561–S572 (2003).

K. OKAMOTO, K. KOHDATE, K. NAGAI, J. MIYAWAKI, H. KONDOH, T. YOKOYAMA, A. NOJIMA and T. OHTA, "Development of Light-Modulated XAFS Spectroscopy," *J. Synchrotron Radiat.* **10**, 242–247 (2003).

H. KONDOH, M. IWASAKI, T. SHIMADA, K. AMEMIYA, T. YOKOYAMA and T. OHTA, “Adsorption of Thiolates to Strongly Coordinated Sites on Au(111) Evidenced by Photoelectron Diffraction,” *Phys. Rev. Lett.* **90**, 066102 (4 pages) (2003).

A. NAKAMOTO, Y. ONO, N. KOJIMA, D. MATSUMURA, T. YOKOYAMA, X. J. LIU and Y. MORITOMO, “Spin Transition and Its Photo-Induced Effect in Spin Crossover Complex Film Based on $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{trz})_3]$,” *Synth. Met.* **137**, 1219–1220 (2003).

A. NAKAMOTO, Y. ONO, N. KOJIMA, D. MATSUMURA and T. YOKOYAMA, “Spin Crossover Complex Film, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H-trz})_3]$ -Nafion, with a Spin Transition around Room Temperature,” *Chem. Lett.* **32**, 336–337 (2003).

B-7) 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-).

Executive Committee member of the International XAFS Society (2003.7-).

日本放射光学会評議員 (2004.1-).

学会の組織委員

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, 2003).

学会誌編集委員

日本放射光学会編集委員 (2000.9-2002.8, 2004.1-).

科学研究費の研究代表者、班長等

科学研究費補助金特定領域研究「分子スピン」総括班事務局 (2003-2006).

B-8) 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

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させた。磁性薄膜の磁気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, 超高真空表面磁気光学Kerr効果法, X線磁気円二色性法(UVSOR利用)が既に立ち上がっている。さらに今年度フェムト秒Ti:Sapphireレーザーを導入し, 現在超高真空中での磁気的・表面第二高調波発生法を調整中である。これにより, さらに高感度な表面界面磁気測定が可能となる。また, 極低温超高真空走査トンネル顕微鏡が今年度末に納入される。これを来年度前期までに立ち上げ, 薄膜の構造評価に用いる予定である。さしあたって, ステップ単結晶表面に成長させた薄膜が擬似ナノワイヤの性質を示すことを利用して, この一軸異方性を分子吸着等により制御すること, 原子・分子の吸着により磁化の増大する薄膜系の探索とその物理的起源の解明など, を研究目標に置いている。

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) 連結した分子磁性系の磁気共鳴分光
- c) 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。La@C₈₂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@C₈₂, Eu金属を内包した不対電子7個持つEu@C₈₂, 異常に大きな超微細構造定数を持つLa₂@C₈₀アニオンなど, 特徴的な電子状態やスピンドYNAMIXを明らかにした。
- b) La@C₈₂を包摂したポルフィリンダイマー系, 人工DNAに包摂された銅イオンアレイ系, 複数の金属を持つ拡張ポルフィリン系, を題材として複数の金属イオンを並べたときに現れる連結分子磁性を明らかにした。
- c) 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

N. HAYASHI, T. KATO, T. AOKI, T. ANDO and A. FUKUDA, “Orientational Distributions in Smectic Liquid Crystals Showing V-Shaped Switching Investigated by Polarized Raman Scattering,” *Phys. Rev. E* **65**, 041714 (2002).

N. HAYASHI, T. KATO, T. ANDO and A. FUKUDA, “Molecular Ordering Deformation Induced by Externally Applied Electronic Field in an Antiferroelectric Liquid Crystal,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 5292–5297 (2002).

T. WAKAHARA, S. OKUBO, M. KONDOU, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELECHLI, 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@C₈₂,” *Chem. Phys. Lett.* **360**, 235–239 (2002).

M. KAMO, A. TSUDA, Y. NAKAMURA, N. ARATANI, K. FURUKAWA, T. KATO and A. OSUKA, “Metal-Dependent Regioselective Oxidative Coupling of 5,10,15-Triarylporphyrins with DDQ-Sc(OTf)₃ and Formation of an Oxo-Quinoidal Porphyrin,” *Org. Lett.* **5**, 2079–2082 (2003).

K. KOBAYASHI, H. OHTSU, T. WADA, T. KATO and K. TANAKA, “Characterization of a Stable Ruthenium Complex with an Oxyl Radical,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6729–6739 (2003).

K. TANAKA, A. TENGEIJI, T. KATO, N. TOYAMA and M. SHIONOYA, “A Discrete Self-Assembled Metal Array in Artificial DNA,” *Science* **299**, 1212–1213 (2003).

M. HIRAOKA, H. SAKAMOTO, K. MIZOGUCHI, T. KATO and R. KATO, “Charge Transport in the Insulating State of (DMe-DCNQI)₂Li above T_{SP} : A Possible Fractional Charge Soliton Conduction with $\pm 1/2e$,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 056604 (2003).

N. HAYASHI, T. KATO, T. ANDO and A. FUKUDA, “Intrinsic Aspect of V-Shaped Switching in Ferroelectric Liquid Crystals: Biaxial Anchoring Arising from Peculiar Short Axis Biasing in the Molecular Rotation around the Long Axis,” *Phys. Rev. E* **68**, 011702 (2003).

T. IKOMA, S. OKADA, S. TERO-KUBOTA, H. NAKANISHI, T. KATO, P. HOEFER, A. KAMLOWSKI and K. AKIYAMA, “Angle-Selective Measurements of Spin Soliton in Ladder Polydiacetylene by Pulsed 94GHz EPR,” *Appl. Magn. Reson.* **23**, 445–453 (2003).

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*, P. V. Kamat, D. M. Guldi and K. M. Kadish, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, **12** (2002).

H. MATSUOKA, T. YOSHIDA, K. KUBONO, K. SATO, D. SHIOMI, K. FURUKAWA, T. KATO, K. YOKOI and T. TAKUI, “Pseudo-octahedral high-spin Co(II) complexes with orbitally degenerate ground states as studied by SQUID and ESR spectroscopy,” *Synth. Met.* **137**, 1213–1214 (2003).

T. KATO, S. OKUBO, H. MATSUOKA and K. -P. DINSE, “Study on the Electron Spin State of $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ Anion,” *Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters in 203rd ECS Meeting in Paris (2003)*, P. V. Kamat, D. M. Guldi and K. M. Kadish, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, **13**, 564–569 (2003).

K. TANAKA, Y. YAMADA, A. TENGEIJI, T. KATO, N. TOYAMA, Y. TAKEZAWA, M. YORI, M. SHIRO and M. SHIONOYA, “Artificial metallo-DNA: structural control and discrete metal assembly,” *Nuclear Acids Research Supplement* **No. 3**, 121–122 (2003).

T. KATO, “Cage Structure Distortion of Fullerenes,” *Proceedings of the XVIth Jahn-Teller Conference*, Arnout Ceulemans, Ed., *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press, Elsevier USA, **44**, 313–317 (2003).

B-4) 招待講演

T. KATO, “Study on the Electron Spin state of $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ Anion,” The Symposium on Endofullerenes and Carbon Nanocapsules in the Electrochemical Society Meeting, Paris (France), April-May 2003.

B-7) 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磁気共鳴分光研究に大きな新しい展開をもたらした。ま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と発展した。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。