

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、物理化学

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
- c) 金属微粒子の素励起波動関数のイメージングと微粒子内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測定を行う。現時点で光学像の横方向空間分解能は50 nm程度、時間分解能は100 fs以上を同時に実現している。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。時間分解測定の検出光として、フォトリッククリスタルファイバーによりTi:sapphireレーザー光をブロードバンド光に変換し(パルス幅sub-ps~psレベル)、それを利用することにも成功した。また研究対象の拡大を念頭に、広帯域波長可変超短パルスレーザー光を得るため、同期励起光パラメトリック発振器を製作中である。
- 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、昨年までに吸収バンドと励起寿命の不均一性について議論したが、励起寿命の測定精度に問題があった。今回ブロードバンドパルス光をプローブ光とすることで測定精度が格段に向上し、励起寿命の空間的な不均一性を確実に議論できるようになった。その他、所内外との共同研究として、鎖状ポルフィリン化合物や、自己組織化膜を形成するポルフィリン化合物に関して、近接場分光法に基づいた研究を進行中である。
- 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、単一微粒子内で空間を分解して行っている。特に貴金属棒状微粒子(ナノロッド)について、近接場分光測定により、プラズモンモードの波動関数の二乗振幅に対応するイメージが得られることを示した。また光の波長やロッドのサイズにより、共鳴するモードが異なり、得られるイメージも対応して変化することを示した。この結果は、光学測定で波動関数の可視化を行ったという意義のみならず、ロッド全体にわたるコヒーレンスの存在や、双極子禁制遷移を局所励起による実現といった面においても意味があると考えられる。超高速時間分解測定では、微粒子内の位置によって全く緩和のスキーム(特に電子-格子緩和過程)が異なることを見いだしたが、その解釈については未解決な点が残っている。

B-1) 学術論文

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Plasmon Mode Imaging of Single Gold Nanorods,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12730–12731 (2004).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Imaging of Surface Plasmon and Ultrafast Dynamics in Gold Nanorods by Near-Field Microscopy,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 16344–16347 (2004).

T. NAGAHARA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Near-Field Spectroscopy of Water-Soluble and Water-Insoluble Porphyrin J-Aggregates,” *Scanning* **26** (Suppl. I), 10–15 (2004).

T. NAGAHARA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Time-Resolved Scanning Near-Field Optical Microscopy with Supercontinuum Light Pulses Generated in Microstructure Fiber,” *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4528–4533 (2004).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Characteristic Near-Field Spectra of Single Gold Nanoparticles,” *Chem. Phys. Lett.* **400**, 500–505 (2004).

B-4) 招待講演

H. OKAMOTO, “Position Dependent Dynamics by Ultrafast Near-Field Spectroscopy—Organic Materials and Metal Particles,” Riken Symposium on “Tip-Enhancement and Non-Linearity,” Wako, November 2004.

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).

井村考平, 応用物理学会講演奨励賞 (2004).

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-).

分子科学研究会 事務局 (2004-).

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).

その他

スーパーサイエンスハイスクール(愛知県立岡崎高等学校)活動支援 (2003, 2004).

B-10)外部獲得資金

- 奨励研究(A),「四光波混合による二光子電子遷移測定法の開発と長鎖ポリエチレン分子の S_1 状態」,岡本裕巳(1995年).
- 基盤研究(C),「超高時間分解指紋領域赤外分光法による電子励起状態の特異な分子構造の研究」,岡本裕巳(1997年-1998年).
- 萌芽的研究,「近接場光学による液相の励起状態ダイナミクス観測の可能性」,岡本裕巳(1999年).
- 分子科学研究奨励森野基金,「高速ダイナミクス解明のための分光手法の開発と応用」,岡本裕巳(1999年).
- 基盤研究(B),「電荷分離した励起状態の分子構造とダイナミクス:ピコ秒赤外分光法による研究」,岡本裕巳(1999年-2000年).
- 基盤研究(B),「動的近接場分光法による励起伝播ダイナミクスの分子科学」,岡本裕巳(2004年-).
- 若手研究(B),「メソスコピック領域における金微粒子を用いた空間的エネルギー伝播の直接観測」,井村考平(2004年-).

C) 研究活動の課題と展望

昨年から今年にかけて、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の開発と、メソスコピックな分子系・微粒子に関する我々の研究がかなり進展した。超高速分光の新光源の採用により有機分子系のダイナミクスがより詳細に議論できるようになり、また金属微粒子では波動関数イメージングを可能とし、新たな研究領域の萌芽となりうるものと期待している。今後、これまで得られた研究成果で残された疑問点を解決していくこと、系を拡大していくことも無論であるが、以下のような新たな視点での研究を発展させたいと考えている。まず、今年行った波動関数イメージングを位相情報(符号)を含めて観察する手法に発展させる。また時間分解近接場分光の手法に関して、新技術を導入して格段の時間分解能の向上を目指す。これらによって励起直後の励起のコヒーレントな空間伝播や緩和の空間挙動の研究を行いたい。コヒーレンス消失後の散逸的な過程を時空間領域で研究するには、近接場下での熱的分光法も必要になると考えており、この方向でも実験方法の開発を進める。対象とする系は、金属微粒子を基本系として、半導体や有機分子集合体に拡張する。現在共同研究として進めている新規な有機化合物系にもこれらの手法を適用可能か、検討を進める。これらの試みを通じて、分子科学の視点からエネルギーや情報の伝播を研究していく。

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:液体ヘリウム中に注入された原子やイオンは泡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,そのような特殊な環境に置かれている原子やイオンの状態や泡の挙動,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。本年度は,以前の実験で得られた液体ヘリウム中のマグネシウム原子に関する結果の検証を行った。アルカリ土類原子は価電子を2個持つためアルカリ金属原子に比べてヘリウム原子との励起錯体(エキサイプレックス)を作り難いとされているが,以前の我々の実験では,超流動液体ヘリウム中にドーブしたマグネシウム原子に関し,その $3p$ 励起状態において $Mg(3p)He_{10}$ なる励起錯体が形成されているという結論を出した。しかし,当然ながらこれには異論が唱えられたため,今回これの検証を目的として,低温ヘリウムガス中($\sim 10\text{ K}$)のマグネシウム原子のスペクトルを測定した。その結果得られたスペクトルは,理論計算から求めた $Mg(3p)He_{10}$ のスペクトルと極めて良い一致を示した。これにより,少なくともマグネシウム原子に於いては,励起されていないもう一つの価電子($3s$ 電子)の存在にもかかわらず,それに阻害されることなくアルカリ原子と同様に励起錯体を形成できることが確かめられた。同様のことは液体ヘリウムの泡の中でも当然可能と考えられるので,以前の液体ヘリウム中のマグネシウム原子に関する我々の実験の結論は確かめられたと言える。
- 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新しい装置の性能を検証した。原子線源から出た準安定ヘリウム原子線は直ちにレーザーによって横方向の速度を減じてコリメートする必要があるが,本装置ではその目的のために縦横5個ずつ合計10個の直径10 cmのコーナーキューブプリズム列を用いて,ビーム軸に沿って長さ30 cmにわたってコリメートする。このコリメート系の特性を実際に測定してみた結果,シミュレーションの結果と同様の極めて良い性能を示すことが分かった。これにより,以前の装置の場合よりも飛躍的に高い原子線強度が得られるものと期待される。

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錯体磁性化合物の構造解析

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(MOKE)やX線磁気円二色性法(XMCD)により検討を行っている。今年度は、MOKEとXMCD法を用いて、CoおよびNi/Cu(001)薄膜のNO吸着によるスピン再配列転移と垂直磁化安定化、Ni/Cu(001)薄膜のCu被覆によるスピン再配列転移と垂直磁化安定化および不安定化、Cu単結晶ステップ表面上のCo薄膜の一軸異方的磁性、Fe/Cu(001)薄膜へのK吸着効果による磁化増大などに関して検討した。また、昨年度末から、表面界面の磁性を効果的に測定する磁気的第二高調波発生法(MSHG)システムの構築を行っており、これまでの評価実験から十分な性能を有することを確認した。
- b) 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。今年度は、分子磁石として著名なMn₁₂クラスターの1、2個のMnをCrやFeで置換した分子のCr、Fe周囲の局所構造の決定を行った。また、光照射によって強磁性相へ転移するCsCuMoプルシアンブルー系の低温光誘起相の電子状態・局所構造をXAFSにより検討した。

B-1) 学術論文

K. AMEMIYA, S. KITAGAWA, D. MATSUMURA, H. ABE, T. OHTA and T. YOKOYAMA, "Direct Observation of Magnetic Depth Profiles of Thin Fe Films on Cu(100) and Ni/Cu(100) with the Depth-Resolved X-Ray Magnetic Circular Dichroism," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 936–938 (2004).

H. KONDOH, A. NAMBU, Y. EHARA, F. MATSUI, T. YOKOYAMA and T. OHTA, "Substrate Dependence of Self-Assembly of Alkanethiol: X-Ray Absorption Fine Structure Study," *J. Phys. Chem. B* **108**, 12946–12954 (2004).

H. HACHISUKA, K. AWAGA and T. YOKOYAMA, "Structure and Magnetic Properties of the Single-Molecule Magnet [Mn₁₁CrO₁₂(O₂CCH₃)₁₆(H₂O)₄]-2CH₃COOH-4H₂O: Magnetization Manipulation and Dipolar-Biased Tunneling in a Mn₁₁Cr/Mn₁₂ Mixed Crystal," *Phys. Rev. B* **70**, 104427 (2004).

S. SHIMIZU, V. G. ANAND, R. TANIGUCHI, K. FURUKAWA, T. KATO, T. YOKOYAMA and A. OSUKA, "Biscopper Complexes of Meso-Aryl-Substituted Hexaphyrin: Gable Structures and Varying Antiferromagnetic Coupling," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12280–12281 (2004).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

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

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-).

日本放射光学会評議員 (2004.1-).

日本放射光学会幹事 (2005.1-).

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, 2004).

日本放射光学会年会組織委員 ,プログラム委員 (2005.1).

学会誌編集委員

日本放射光学会編集委員 (2000.9-2002.8, 2004.1-).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005.1-).

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).

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)、磁気的第二高調波発生法(フェムト秒Ti:Sapphireレーザー使用)が既に動作しており、さらに今年度は極低温超高真空走査トンネル顕微鏡を導入し立ち上げ中である。これは磁性薄膜の構造評価に用いる予定である。また、来年度以降、X線磁気円二色性法システムの電磁石を現在の常伝導(最大0.3 T)から超伝導(最大7 T)に大改造し、さらに研究対象を広げる計画である。系としては、巨大磁気抵抗を示す積層薄膜の分子吸着等による磁化制御、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、表面のキュリー点測定、磁場中徐冷法による表面構造配向の可能性、光誘起磁気転移を起こす系の元素選択的磁化測定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。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YNAMICS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

K. FURUKAWA, S. OKUBO, H. KATO, H. SHINOHARA and T. KATO, "High-Field/High-Frequency ESR Study of Gd@C₈₂-I," *J. Phys. Chem. A* **107**, 10933–10937 (2003).

K. KANEMOTO, T. KATO, Y. ASO and T. OTSUBO, "ESR Studies on Polarons in Long Oligothiophenes," *Phys. Rev. B* **68**, 09230241 (2003).

H. MATSUOKA, K. FURUKAWA, K. SATO, D. SHIOMI, Y. KOJIMA, K. HIROTSU, N. FURUNO, T. KATO and T. TAKUI, "Importance of Fourth-Order Zero-Field Splitting Terms in Random-Orientation EPR Spectra of Eu(II)-Doped Strontium Aluminate," *J. Phys. Chem. A* **107**, 11539–11546 (2003).

S. OKUBO and T. KATO, "ESR Parameters of Series of La@C_n Isomers," *Appl. Magn. Reson.* **23**, 481–493 (2003).

T. WAKAHARA, Y. MATSUNAGA, A. KATAYAMA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, M. OKAMURA, T. KATO, Y.-K. CHOE, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, H. HUANGE and M. ATAE, "A Comparison of the Photochemical Reactivity of N@C₆₀ and C₆₀: Photolysis with Disilirane," *Chem. Commun.* 2940–2941 (2003).

N. WEIDEN, T. KATO and K. -P. DINSE, "Hyperfine Interactions in La@C₈₂ Studied by W-Band Electron Paramagnetic Resonance and Electron Nuclear Double Resonance," *J. Phys. Chem. B* **108**, 9469–9474 (2004).

T. WAKAHARA, A. SAKURABA, Y. IIDUKA, M. OKAMURA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, S. OKUBO, T. KATO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. M. KADISH, "Chemical Reactivity and Redox Property of Sc₃@C₈₂," *Chem. Phys. Lett.* **398**, 553–556 (2004).

T. WAKAHARA, J. -I. KOBAYASHI, M. YAMADA, Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, M. OKAMURA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, M. KAKO, K. YAMAMOTO and MK. KARL, “Characterization of Ce@C₈₂ and Its Anion,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4883–4887 (2004).

S. SHIMIZU, V. R. G. ANAND, R. TANIGUCHI, K. FURUKAWA, T. KATO, T. YOKOYAMA and A. OSUKA, “Biscopper Complexes of meso-Aryl Substituted Hexaphyrin. Gable Structures and Varying Antiferromagnetic Coupling,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12280–12281 (2004).

H. MATSUOKA, N. OZAWA, T. KODAMA, H. NISHIKAWA, I. IKEMOTO, K. KIKUCHI, K. FURUKAWA, K. SATO, D. SHIOMI, T. TAKUI and T. KATO, “A Multi-Frequency EPR Study of Metallofullerenes: Eu@C₈₂ and Eu@C₇₄,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 13972–13976 (2004).

Y. MAEDA, Y. MATSUNAGA, T. WAKAHARA, S. TAKAHASHI, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOKURA, E. HORN, K. YOZA, T. KATO, S. OKUBO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. YAMAMOTO, “Isolation and Characterization of a Carbene Derivative of La@C₈₂,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6858–6859 (2004).

A. ITO, H. INO, Y. MATSUI, Y. HIRAO, K. TANAKA, K. KANEMOTO and T. KATO, “A Bindschedler’s Green-Based Arylamine: Its Polycations with High-Spin Multiplicity,” *J. Phys. Chem. A* **108**, 5715–5720 (2004).

L. O. HUSEBO, B. SITHARAMAN, K. FURUKAWA, T. KATO and L. J. WILSON, “Fullerenols Revisited as Stable Radical Anions,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12055–12064 (2004).

B. CAO, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, A. HAN, T. AKASAKA, T. KATO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Lanthanum Endohedral Metallofulleropyrrolidines: Synthesis, Isolation, and EPR Characterization,” *Chem. Eur. J.* **10**, 716–720 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. TANAKA, A. TENGEIJI, T. KATO, N. TOYAMA and M. SHIONOYA, “Artificial Metallo-DNA: Structural Control and Discrete Metal Arrays by Metal-Mediated Base Pairing,” *Biomolecular Chemistry “A Bridge for the Future” (Proceedings of the ISBC 2003)*, 170–171 (2003).

B-3) 総説、著書

T. KATO, “Electron spin resonance spectroscopy for metallofullerenes,” in *Endofullerenes A New Family of Carbon Clusters*, Takeshi Akasaka and Shigeru Nagase, Eds., Kluwer Academic Publishers, 153–168 (2002).

B-4) 招待講演

T. KATO, “Recent Results obtained by a High-field ESR Spectrometer in Okazaki,” 10th Sendai-Berlin Joint Seminar on Advanced ESR, Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Sendai, October 2004.

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。