機器センターたより

化学系研究設備有効活用ネットワーク 全国事務局 自然科学研究機構 **分子科学研究所 機器センター**











卷頭言

「機器センターたより」第一号をお届けしま す。新機器センターが発足するにあたり、機器 センターの研究所内外の共同利用者向けの読み 物としてこの機器センターたよりを企画しまし た。機器センターを支えている技術職員の紹 介、機器の性能についての紹介、利用状況、運 営の仕方等についてお知らせする予定です。毎 年一回発行します。「交流」欄は機器センター 職員と共同利用者の声を掲載する欄です。今回 は掲載しておりませんが、研究所内外の共同利 用者のご意見をこの「交流」欄へ掲載したいと 考えています。機器センターへのご意見・ご要 望のある方の投稿を歓迎します。是非ご連絡く ださい。「研究紹介」欄は所内1名、所外1名の 施設利用者に執筆をお願いしますので、今後と もご協力をよろしくお願いします。平成20年4 月より機器センターに斉藤碧さんが新技術職員 として赴任しました。当分はナノネットの電子 顕微鏡を担当しますが、将来は機器センターの 機器も担当する予定です。

新機器センターは2007年に組織改編を行って 発足した分子科学研究所の研究施設です。旧機 器センターは、1975年に創設された分子科学研 究所に、助教授1、助手1、技官2という態勢 で1979年に設置されました。旧機器センターで はセンターの機器を利用した独自の研究と研究 支援業務をほぼ1:1の割合で担っていまし た。その後、1997年分子物質開発研究センター に改組され、さらに、2002年分子スケールナノ サイエンスセンターに改組されました。これら のセンターは多くの研究系の研究グループを併 任としており、研究支援業務よりも研究そのも のに重きを置く組織になりました。その後、 2005年より開始された研究所全体の組織改編の 流れの中で、共同利用の支援を本務とする研究

機器センター長 薬師久彌

施設の重要性が指摘され、2007年に新機器セン ターが発足しました。この機器センターは分子 制御レーザー開発研究センター、分子スケール ナノサイエンスセンター、および研究系の一部 の汎用機器を統合して、汎用機器の保守・管 理・研究支援を行っています。機器センターの 役割は研究所内外の共同利用を通した研究支援 ですが、同時に化学系設備ネットワークの実務 も担当しています。

大学共同利用法人の役割は独創的な研究を主 体的に行うことは勿論ですが、同時に全国の大 学の研究者との共同研究を強力に推進すること です。分子科学研究所では共同利用研究として 各研究グループとの協力研究のほかに分子研の 汎用機器を利用する施設利用を実施していま す。機器センターは主に後者の施設利用を支援 しています。機器センターの運営は毎年一回開 催される機器センター運営委員会を中心に行わ れ、所内機器利用者の機器や寒剤の使用料金等 を決定しています。これらの使用料金は各研究 グループから機器センターへ振替えられ、機器 の維持費の一部に使用されています。機器セン ターは明大寺地区と山手地区にまたがってお り、機器類は各地区に分散配置されていますの で、毎月2回の連絡会を開き情報交換を行って います。この「機器センターたより」が一年間 の活動を省みて次年度への指針となることを希 望しています。

分子科学研究所 機器センターたより平成19年度

■巻頭言 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 機器センター長	薬師久彌
■目次	
1. 所有機器一覧	
2. 組織表	
3. 平成 19 年度 施設利用 採択課題一覧及び採択者の実施状況	
4. 機器センター技術職員の概要と役割 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	山中孝弥
5. 機器センター業務報告 山手地区 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	牧田誠二 藤原基靖 上田 正 高山敬史 齊藤 碧
6. 研究紹介 岡崎統合バイオサイエンスセンター 戦略的方法論研究領域 ・・・・ 准教授 法政大学 工学部物質化学科 ・・・・・・・・・・ 准教授	藤井 浩緒方啓典
7. 編集後記 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	山中孝弥

所有機器一覧

◆ 所外公開装置:『化学系研究設備有効活用ネットワーク』に登録しています。

▼ 所内専用装置:所外の方で使用されたい方はお問い合わせください。

装置名/機種	設置場所	担当者
1. 電子スピン共鳴装置		
◆ Bruker EMX Plus	極低温棟002	藤原
♦ Bruker E500	極低温棟001	藤原
▼ Bruker E680	極低温棟001	藤原
2. SQUID型磁化測定装置		
♦ Quantum Design MPMS-7	極低温棟006	藤原
◆ Quantum Design MPMS-XL7	実験棟101	藤原
3. 単結晶X線回折装置		
◆ CCD型/Rigaku MERCURY CCD-1	南実験棟SB02	藤原
◆ CCD型/Rigaku MERCURY CCD-2	南実験棟SB02	藤原
◆ イメージングプレート型/Rigaku R-AXIS IV	南実験棟SB02	藤原
◆ ミクロ単結晶 / Rigaku 4176F07	南実験棟SB04	岡野
▼ κ-四軸型/Enraf-Nonius CAD4	南実験棟SB10	藤原
4. 粉末X線回折装置		
◆ MAC Science MXP3VA	南実験棟SB10	藤原
♦ Rigaku RINT-UltimallI	山手3号館1階 X線回折測定室	藤原
5. 走查電子顕微鏡		
◆ 超高分解能電界放射型/Hitachi S-900	極低温棟007	藤原
6. 熱分析装置		
◆ TA Instruments TGA2950/ DSC2920/ SDT2960	極低温棟010	藤原
7. マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析計		
◆ Applied Biosystems Voyager DE-STR	山手4号館4階403	牧田
8. 元素分析計		
▼ ヤナコMT-6 * 所内依頼分析のみ	山手4号館4階404	牧田
9. 核磁気共鳴装置		
◆ JEOL JNM-LA500	山手4号館4階408	中野
▼ JEOL JNM-LA400	山手4号館4階408	中野
10. レーザー		
◆ エキシマー励起色素レーザー /LPX105i	レーザー棟103	上田
◆ Nd:YAG励起OPOレーザー/GCR-250/ScanmateOPPO	レーザー棟104	上田
◆ フッ素系エキシマーレーザー/LAMBDA PHYSIK Compex110F	レーザー棟207	上田
11. 分光光度計		
◆ 高感度蛍光分光光度計 / SPEX Fluorolog2	化学試料棟103	上田
◆ 円二色性分散計 /JASCO J-720WI	山手4号館4階406	牧田
◆ 可視紫外分光光度計 /Hitachi U-3500	レーザー棟207	上田

1. 所有機器一覧

12.小型機器		
	レーザー棟201	上田
その他		
▼ 15T超伝導磁石付希釈冷凍機/Oxford	実験棟104	藤原
低温冷媒の供給設備		
ヘリウム液化システム(150リットル/時間)	極低温棟105	
液体ヘリウム自動供給装置 2台	極低温棟105	
液体ヘリウム貯槽(3000リットル)	極低温棟105	
ヘリウム回収ライン	明大寺地区 各実験室	
液体窒素自動供給装置	化学試料棟 渡り廊下	
全自動へリウム液化機(40リットル/時間)	山手地区	
液体ヘリウム貯槽(5000リットル)	山手地区	
ヘリウムガス貯蔵量	山手地区	
液体窒素貯槽(2基)	山手4号館、山手2号館	
液体窒素自動供給装置(3台)	山手4号館2台、山手2号館1台	

構成スタッフ

機器センター長(併任)						
	薬師久弥	電子物性研究部門 教授	明大寺	研究棟 216		
技術職員						
班長	山中孝弥	レーザー、分光光度計等	明大寺	化学試料棟 204		
班長	高山敬史	寒剤 明大寺	明大寺	極低温棟 103		
主任	水川哲徳	寒剤等	山手	4号館2階204		
	岡野芳則	微結晶用 X 線回折装置、 化学系研究設備有効活用ネットワーク	明大寺	化学試料棟 204		
	牧田誠二	元素分析、質量分析等	山手	4号館4階401		
	藤原基靖	ESR、SQUID等	明大寺	極低温棟 102		
	中野路子	NMR	山手	4号館4階401		
	齊藤 碧	電子顕微鏡	明大寺	化学試料棟 204		
	上田正	レーザー、分光光度計等	明大寺	レーザー棟 205		
事務支援員	太田明代	化学系研究設備有効活用ネットワーク	明大寺	化学試料棟 204		
	中川信代		明大寺	化学試料棟 202		

平成19年度 施設利用採択課題一覧

【前期】

申請番号	所属	氏 名	職名	研究課題	利用機器
1	名古屋工業大学 大学院工学研究科	小野克彦	助教	新規なキャリア輸送材 料の合成と電子デバイ スへの応用	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD 粉末 X 線回折装置 Rigaku RINT-Ultimall
2	名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター	安達信泰	准教授	希土類薄膜磁石の高磁 気特性	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS 電子スピン共鳴装置 Bruker
3	愛知教育大学	中野博文	准教授	硫酸転移酵素の生物学 的機能解明を目的とし た糖鎖合成	核磁気共鳴装置 JEOL JNM-LA500
4	兵庫県立大学大学院 工学研究科	北村千寿	准教授	有機分子および金属錯 体のX線結晶構造解析	SQUID 型磁化測定装置 イメージングプレート型/ Rigaku R-AXIS IV 単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD
5	岡崎統合バイオサイエンスセンター	永山國昭	教授	核酸化学修飾法の開発	Applied Biosystems Voyager DE-STR, 円二色性 分散計/ JASCO J-720WI, 核磁気共鳴装置 JEOL JNM-LA500
6	名古屋工業大学大学院 工学研究科	山本勝宏	助教	側錯液晶性エチレン・マ レイミド共重合体の構 造解析	熱分析装置 TA Instruments TGA2950/ DSC2920/ SDT2960
7	慶応義塾大学 工学部科学科	秋津貴城	助教	金属錯体分子磁性体の 磁気物生測定	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS- XL7
8	法政大学 工学部	緒方啓典	教授	フラーレン誘導体ナノ ウィスカー結晶の合成 と物性研究	電子スピン共鳴装置 Bruker, SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS, 超高分解能電界放射型 / Hitachi S-900, Applied Biosystems Voyager DE-STR, 粉末 X 線回折装置, 熱分析装置
9	徳島大学大学院 ソシオテウノサイエンス研究部	岡博之	助教	フェノチアジンカチオ ンラジカルをスピン源 とする高スピン分子の 磁気特性評価	電子スピン共鳴装置 Bruker E500 SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS- XL7
10	秋田工業高等専門学校 物質工学科	丸山耕一	准教授	周期的ナノ構造膜の磁 気機能の評価に関する 実験	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS-7
11	島根大学総合理工学部	池上崇久	助教	ポルフィラジン鉄(Ⅲ) 錯体の磁気物性	核磁気共鳴装置 JEOL JNM-LA500
12	愛媛大学 総合科学研究支援むター	宇野英満	教授	ポルフィリンオリゴ マーの合成と構造	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD-1,CCD-2
13	名古屋工業大学大学院	市枝直子	博士 後期	ゲストとして磁性金属 イオンを捕捉した集積 化型金属錯体の構築	電子スピン共鳴装置 Bruker, SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS, 核磁気共鳴装置 JEOL JNM-LA500
14	東京大学物性研究所	高橋一志	助教	微少分子性結晶の単結 晶構造解析	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD-1 SQUID 型磁化測定装置 ミクロ単結晶/ Rigaku 4176F07
15	広島大学大学院 理学研究科	谷本能文	教授	ESR によるキラル磁性 体結晶の研究	電子スピン共鳴装置 Bruker E500
16	静岡大学 電子工学研究所	荻田正巳	客員 教授	液体金属、強磁性体金 属、半導体の電流磁気 効果に関する厚さとナ ノ構造の研究	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS- XL7
17	愛知県立大学	田浦俊明	教授	金属錯体の合成と核磁 気共鳴法 (NMR) による 構造決定	核磁気共鳴装置 JEOL JNM-LA500

18	兵庫県立大学大学院 物質理学研究科	満身 稔	助教	金属錯体の結晶構造解 析	ミクロ単結晶/ Rigaku 4176F07
19	北海道大学大学院工学研究科	柏本史郎	助教	Tsai 型正二十面体相準 結晶における遍歴電子 磁性の研究	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS-7
20	東邦大学医学部化学研究室	大胡惠樹	講師	ポルフィリン関連鉄 (Ⅲ)錯体の磁気的性質 に関する研究	電子スピン共鳴装置 Bruker EMX Plus
21	(独)産業技術総合研究 所 強相関電子技術研究センター	長谷川達生	研究 チーム長	有機トランジスタの電 子スピン共鳴	電子スピン共鳴装置 Bruker E500 電子スピン共鳴装置 Bruker EMX Plus
22	北海道大学 電子科学研究所	太田信廣	教授	有機電荷移動錯体の磁性およびそれに対する 光照射効果の測定	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS-7
23	大阪大学大学院 工学研究科応用科学専攻	松尾貴史	助教	へム蛋白質マトリクス 中でのポルフィリン誘 導体の反応性および物 性評価	電子スピン共鳴装置 Bruker EMX Plus

【後期】

申請 番号	所属	氏 名	職名	研究課題	利用機器
1	計算科学研究センター	片岡正典	助教	核酸化学修飾法の開発	マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析計 Applied Biosystems Voyager DE-STR
2	徳島大学大学院 ソシオテウノサイエンス研究部	岡博之	助教	フェノチアジンカチオ ンラジカル誘導体の光 および磁気物性の評価	可視紫外分光光度計/Hitachi U-3500 SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS
3	愛知教育大学	中野博文	准教授	硫酸転移酵素の生物学 的機能解明を目的とし た糖鎖合成	核磁気共鳴装置 JEOL JNM-LA500
4	名古屋工業大学大学院 工学研究科	山本勝宏	助教	クレイ層間の極微少空間に拘束された高分子 の運動性と構造解析	TA Instruments TGA2950/ DSC2920/ SDT2960
5	愛媛大学 総合科学研究支援センター	宇野英満	教授	ポルフィリンオリゴ マーの合成と構造	単結晶 X 線回折装置 CCD 型 / Rigaku MERCURY CCD-1/CCD-2, SQUID 型磁化測定装置 ミクロ単結晶 / Rigaku 4176F07
6	兵庫県立大学大学院 工学研究科	北村千寿	准教授	有機分子および金属錯 体の X 線結晶構造解析	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD-1,CCD-2
7	名古屋工業大学大学院 工学研究科	小野克彦	助教	新規なキャリア輸送材料の合成と電子デバイスへの応用	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD-1,CCD-2
8	名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター	安達信泰	准教授	希土類薄膜磁石の高磁 気特性	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS-7 電子スピン共鳴装置 Bruker E500
9	東京大学物性研究所	高橋―志	助教	分子導体・磁性体の微少 単結晶の X 線構造解析	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD-2 SQUID 型磁化測定装置 ミクロ単結晶/ Rigaku 4176F07
10	静岡大学 電子工学研究所	荻田正巳	客員 教授	液体金属(強磁性体金属・半導体等も含む)の電流磁気効果に関する厚さとナノ構造の研究	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS
11	福井大学 工学部電気・電子工学科	福井一俊	教授	Ⅲ -V 窒化物半導体の中性欠陥の探索	電子スピン共鳴装置 Bruker E500
12	広島大学大学院 理学研究科化学専攻	井上克也	教授	キラル反強磁性体の ESR測定	電子スピン共鳴装置 Bruker E500 Bruker EMX Plus

3. 平成19年度 施設利用

	r			I = 11 = + 111 = 11 11 11	T
13	大阪府立大学大学院 理学系研究科	細越裕子	准教授	低次元有機磁性体 F2PNNNOの電子スピン共鳴実験による磁気 相互作用の解明	電子スピン共鳴装置 Bruker E500
14	名古屋大学 理学研究科	伊藤正行	教授	コバルト酸化物の単結 晶 X 線構造解析	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD-2 SQUID 型磁化測定装置 ミクロ単結晶/ Rigaku 4176F07
15	島根大学 総合理工学部	池上崇久	助教	ランタン型ルテニウム (Ⅱ)(Ⅲ) 二核錯体の 磁気物性	電子スピン共鳴装置 Bruker E500
16	北海道大学大学院工学研究科	柏本史郎	助教	3d 遍歴電子と 4f 局在電子が共存した Tsai 型準結晶の磁気特性	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS 電子スピン共鳴装置 Bruker
17	東邦大学 医学部化学研究室	大胡惠樹	講師	ポルフィリン関連鉄 (Ⅲ)錯体の磁気的性質 に関する研究	電子スピン共鳴装置 Bruker SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS
18	関西大学 化学生命工学部	荒地良典	准教授	リチウムイオン二次電 池材料の磁気的性質	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS- XL7
19	秋田工業高等専門学校 物質工学科	丸山耕一	准教授	希薄磁性半導体の微細 組織制御に関する研究	粉末 X 線回折装置 Rigaku RINT-Ultimalll SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS-7
20	秋田工業高等専門学校 物質工学科	丸山耕一	准教授	磁歪性酸化物微細磁性 体の磁気特性に関する 研究	粉末 X 線回折装置 Rigaku RINT-Ultimalll 電子スピン共鳴装置 Bruker
21	九州工業大学 工学部	美籐正樹	准教授	キラル分子磁性体にお ける非線形磁気応答検 出	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS- XL7
22	名古屋工業大学大学院	舩橋靖博	助教	機能性金属イオンを捕 捉した多核金属錯体の 構造と機能の検討	SQUID型磁化測定装置 Quantum Design MPMS-X,電子スピン共鳴装置 Bruker E500, 単結晶 X 線回折装置 CCD型/ Rigaku MERCURY CCD
23	兵庫県立大学大学院 物質理学研究科	満身 稔	助教	キラルー次元ロジウム (I)- セミキノネート錯 体の磁気特性の解明	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS- XL7
24	名古屋工業大学 大学院工学研究科	小野晋吾	准教授	フッ化物を用いた光学 素子開発に関する研究	高感度蛍光分光光度計/ SPEX Fluorolog2
25	福井工業高等専門学校 地域連携テクノセンター	北浦 守	准教授	長残光性物質の光照射 電子スピン共鳴実験	電子スピン共鳴装置 Bruker
26	広島大学大学院 理学研究科化学専攻	速水真也	准教授	コパルト(Ⅱ)錯体のスピン転移現象に関する 研究	電子スピン共鳴装置 Bruker EMX Plus
27	豊橋技術科学大学	藤澤郁英	助手	Rh 錯体とオリゴヌクレオチドとの立体特異的な認識機構の解明	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD-1
28	信州大学大学院 理学部	太田哲	助教	酸化還元応答性分子ピンセットの開発	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD-2

平成19年度 採択者の実施状況

所属	氏 名	利用件数
(独)産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター	長谷川達生	4
愛知教育大学	中野博文	14
愛媛大学 総合科学研究支援センター	宇野英満	30
岡崎統合バイオサイエンスセンター	永山國昭	17
関西大学 化学生命工学部	荒地良典	3
九州工業大学 工学部	美籐正樹	1
慶応義塾大学 工学部科学科	秋津貴城	1
計算科学研究センター	片岡正典	6
広島大学大学院 理学研究科	谷本能文	1
広島大学大学院 理学研究科化学専攻	井上克也	7
広島大学大学院 理学研究科化学専攻	速水真也	2
秋田工業高等専門学校 物質工学科	丸山耕一	6
信州大学大学院 理学部	太田哲	2
静岡大学 電子工学研究所	荻田正巳	2
大阪大学大学院 工学研究科応用科学専攻	松尾貴史	1
大阪府立大学大学院 理学系研究科	細越裕子	17
島根大学 総合理工学部	池上崇久	6
東京大学 物性研究所	高橋一志	30
東邦大学 医学部化学研究室	大胡惠樹	7
徳島大学大学院 ソシオテウノサイエンス研究部	岡博之	4
福井工業高等専門学校 地域連携 カノセンター	北浦守	5
福井大学 工学部電気・電子工学科	福井一俊	5
兵庫県立大学大学院 工学研究科	北村千寿	10
兵庫県立大学大学院 物質理学研究科	満身稔	2
豊橋技術科学大学	藤澤郁英	1
北海道大学 電子科学研究所	太田信廣	1
北海道大学大学院 工学研究科	柏本史郎	3
名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター	安達信泰	6
名古屋工業大学 大学院工学研究科	小野克彦	11
名古屋工業大学大学院 工学研究科	山本勝宏	4
名古屋大学 理学研究科	伊藤正行	6
総計		215

機器センター技術職員の概要と役割

機器センター 山中孝弥

無我という言葉がある。我欲のない真の愛情 を表す無我愛。我欲やよこしまなところのない 純粋な心を表す無我無心。何かに心を奪われ、 我を忘れる無我夢中。 平成19年4月より分子 スケールナノサイエンスセンターと分子制御レ ーザー開発研究センターの汎用機器を統合して 発足した機器センターの重要な役割を担う技術 職員の心身を表す言葉であろう。我欲のない真 の愛情で機器と共同利用研究者に接遇し、我欲 やよこしまなところのない純粋な心で技術開発 を行い、我をも忘れて大学共同利用機関法人の 窓口的な業務に邁進して主たる汎用機器である 山手地区のNMR、質量分析装置、粉末X線回 折装置、明大寺地区のESR、SQUID磁束 計、X線回折装置(粉末、単結晶)、希釈冷凍機、 蛍光分光装置、紫外可視近赤外分光装置、円二 色性分光装置などの保守管理や共同研究のサポ ートにあたってきた。また、施設利用などの共 同利用のみならず、レーザーと上記の汎用機器 を組み合わせた特殊仕様の実験装置における利 用技術の開発も行っている。さらに、山手と明 大寺、両地区において液体へリウム及び液体窒 素の供給及び、その液化機及び貯蔵層の保守管 理を行っている。化学系研究設備有効活用ネッ トワークでは、全国事務局を機器センターにお かれていることもあり、登録機器等の共同利用 支援を行っている。

新たに発足した機器センターを語るには、過去を知って頂く必要がある。実は分子研創設と同時に旧機器センターが設置されていた。当時の要覧の中に旧機器センターの役割が記述されており、「研究用機器のうち、共通性があり且つ最高級のものを集中管理し、二重投資を防止するとともに、常時高性能を維持し、研究所内外の研究者の利用に供する。そのため、設備更

新には特別に配慮する。」と記されている。昭 和50年度には、可視紫外分光光度計 Carv17、 マックファーソンの真空紫外分光光度計、さら にパーキンエルマーの光電子分光装置を皮切り に、昭和51年度には、100MHzのNMR、F T-IR、粉末 X線、けい光分光光度計、熱 解析装置、二波長分光光度計が導入された。昭 和 52 年度は、走査型電顕、ガスクロ、円二色 分散計、レーザーラマン分光光度計、ラマン用 の励起光源であるアルゴンイオンレーザー、汎 用実験用のパルス色素レーザー、けい光寿命測 定装置、ESR、四軸X線、ヘリウムネオンレ ーザー、FT-IR、パルス色素レーザーが導 入された。昭和55年度以降には、機器センタ ーの役割でご紹介したように、設備更新につい ては特別に配慮するということになっていたの で、設備の更新が始まり、NMRやレーザー、 分光光度計が更新され始めた。

このように分子研創設と同時に、当時の大 学では不可能な実験・計測を実現するため、大 学共同利用機関(当時は国立大学共同利用機関 と称した)である分子科学研究所に旧機器セン ターが設置され、核磁気共鳴、分光光度計、レ ーザーなどの特徴ある中型装置が配備され、そ の後、設置された放射光施設(UVSOR)と 共に共同利用施設の窓口的な役割を果たしてき た。時の流れと共に、国の予算配分の方向性が 変わり、大学研究者の実験設備に関する環境は 改善され、これまで旧機器センターが管理して きたような汎用機器の共同利用性は薄らぎ、平 成9年度の統合再編により、旧機器センターの 磁気・物性、当時の化学試料室、寒剤を供給を 担当していた極低温センターが一つになり、分 子物質開発研究センター、さらに、旧機器セン ターのレーザーや分光光度計を管理していた分

光関係が分子制御レーザー開発研究センターと して再編された。この2つの開発研究センター の発足により、汎用機器の管理も2つのセン ターに分散され管理されるようになった。平 成14年度に再度、統合再編があり、分子制御 レーザー開発研究センターはそのままである が、分子物質開発研究センターと研究系の2つ の研究部門が一つになり、分子スケールナノサ イエンスセンターが設立された。分子物質開発 研究センターで管理されていた汎用機器や寒剤 供給設備及びそのサービスは分子スケールナノ サイエンスセンターへ引き継がれた。法人化4 年目を迎えた平成19年4月1日に、研究系の 再編と共に、分子スケールナノサイエンスセン ターと分子制御レーザー開発センターの汎用機 器の管理を統合して行う機器センターが設置さ れた。新しい機器センターの研究教育職員は併 任のセンター長のみであり、所蔵機器の管理と 運用に関する専門知識を有する技術をもった技 術職員9名が、薬師久彌センター長の助言と指 導の下、事務支援員の中川信代さんと太田明代 さんのサポートを得て、分子研内外における研 究の技術開発及び技術支援を行っている。本稿 では、本冊子創刊にあたり、技術職員のメンバ 一紹介を行いたい。機器センターの技術職員 は、技術課の機器利用技術班と低温技術班から なり、さらに光技術班の上田係員による技術支 援を加えて、共同利用機器の管理体制を整えて いる。筆者が班長を務める共同利用機器技術班 は、機器利用技術第一係と第二係からなり、第 一係は、牧田誠二技術職員を筆頭に、藤原基靖 技術職員、斉藤碧技術職員の3名の技術職員を 配置している。機器利用第二係は、岡野芳則技 術職員と中野路子技術職員を配置している。低 温技術班は、高山敬史班長の下に、低温技術係 が置かれており、水川哲徳主任と共に、寒剤供 給装置の維持管理等にあたっている。光計測技 術班光計測技術係の上田技術職員が機器センタ

- の技術職員と共に共同利用機器の維持管理に あたっている。技術分野としては、高山敬史班 長は、高圧ガス保安設備の保安係員として、安 全衛生管理室においても高圧ガス作業主任者と して、分子研全般で重要な役割を担っている。 また、単なる設備や保安上の管理者ではなく、 フラッシュロスを考慮した寒剤供給装置の運用 見直し、回収配管の口径やバルブなどの変更に などにより寒剤供給価格の低減に関する努力な どを行っている。水川哲徳技術主任は山手地 区で寒剤供給を担当している。山手地区では、 920MHz-NMR装置が設置されていることか ら、それへの液体ヘリウム供給が重要な役割に なっている。液体ヘリウム供給量は年々大幅に 増加しており、その傾向はされに顕著になるこ とが想定される。また、山手地区では機器セン ターで液体ヘリウムを容器に満量充填してユー ザーに提供する体制がとられており、満量の検 知はデフォルトでは背圧の変化を圧力計で見る ことに依っていた。しかしながら、満量時の指 標となる背圧の絶対値は、液体ヘリウム貯槽の 圧力、小分け容器の大きさ等により異なるため、 一義的に決定できないとう問題点があり、それ を解決するため、水川技術職員により、新たに 満量の検知が明確にモニターできるシステムを 構築するなどの技術開発が行われている。岡野 芳則技術職員は、化学系研究設備有効活用ネッ トワークを担当している。全国の登録機関から の問い合わせへの対応、データベースへの登録、 予約課金システムの動作チェック、利用マニュ アルや FAQ の作成などを行っている。共同利 用機器に関しても、微結晶用X線回折装置や化 学試料棟設置のドラフトチェンバーや蒸留水製 造装置等も維持管理をしている。牧田誠二技術 職員は、元素分析、質量分析等担当し、山手地 区の要技術職員として、機器センターにおける 中核的な責務を負っている。今春に機器センタ 一所蔵の円二色分散計を山手地区に移転させた

こともあり、これまでの元素分析や質量分析の 分野のみならず、分光においても重要な役割を 担っている。また、山手地区の高圧ガス保安係 員として、安全衛生管理室作業環境測定士とし て、機器センターのみならず、分子科学研究所 全体に関わる重要な責務を負っている。藤原基 靖技術職員は、磁気・物性機器等担当している、 その守備範囲は明大寺及び山手両地区にまたが っている。守備範囲が広いにも関わらず、担当 する機器では、単なる維持・管理に留まらず、 ESR用クライオスタットにおいて液体窒素定 点を必要としないセルノックス温度センサーへ の交換や2機種のESRにおいて、それまで異 なっていたクライオスタットの台座を共通化し て、不測のトラブルなどにも迅速に対応できる 体制を整えるなど、利用者の視野にたった性能 の改善を行っている。また、化学系研究設備有 効活用ネットワークにおいて、発足当初から自 らが担当する機器が登録されたこともあり、積 極的に参画し、有能な意見及び作業を展開して いる。中野路子技術職員は、分子研が世界に誇 る 920MHz NMR(分子スケールナノサイエ ンスセンター所蔵) ほか、核磁気共鳴装置全般 を担当している。920MHz NMRでは、関係者 のメーリングリストを作成し、関係者全員が利 用状況やユーザーからの問い合わせ状況を把握 できるようにするなど、利便性の向上に関する 努力を行っている。また、機器センターの公 式Webサイトも担当し、時宜を射た更新編集 のタイミングは機器センターの職員及びユーザ 一双方に有益な情報を発信している。齊藤碧技 術職員は、平成20年4月1日付で採用された 新人ながら、透過型分析電子顕微鏡(ナノネッ ト所蔵)を担当し、ナノ物質の格子像、原子像 観察、電子線回折による構造分析、ナノスケー ル領域の元素分析を行っている。上田正技術職 員は、高感度分光光度計、可視紫外分光光度計 及び汎用レーザー機器の保守管理を担当してい

る。本業の卓越したレーザー技術は、改めてここで述べる必要のないことは周知の事実であろう。特に第1回自然科学研究機構技術研究会における講演では、レーザーの基本を解り易く説明し、生理研大庭技術課長の絶賛を浴びた。このためか、日常的に機器センター所蔵の分析機器とレーザーとを組み合わせた実験に関するコンサルタント的な業務も多く、ソフト面であらゆる分野の研究者及び技術者の知恵袋的な存在である。

分子科学研究所創設以来の特徴が研究者人 事の高い流動性である。これを支えてきたのは、 旧機器センターから現在の機器センターに引き 継がれた技術職員の精神であると言っても過言 ではない。経済環境の変化に伴う組織再編の中 でも、共同利用というものをしっかり支えてき たことの現れであろうと考えている。2008年 6月6日発行の科学新聞に『支援や確保 共同 利用型に限定』という記事が掲載されたことは 周知のとおりである。 分子研創設と同時に設 置された旧機器センターからの共同利用の精神 が、今日の共同利用の在り方ともマッチして新 たな共同利用の時代に入っていくものである。 化学系研究設備有効活用ネットワークはその先 駆的な事業であり、共同研究、とりわけ大学院 教育を含めた基礎研究の充実をなすものであ る。その意味で、分子科学研究所機器センター が大学共同利用機関の共同利用業務の窓口とし て活発な活動を行っていることは、分子研創設 当初と経済状況が違うものの、一貫して、日本 の分子科学研究者が利便性の高い共同利用機器 を求めているものと解釈している。 利便性の 高い共同利用機器とは、単によく整備された機 器だけをさすものではない。整備された機器を 研究者が使って結果を持ち帰ることだけが共同 利用ではない。分子科学研究所機器センターの 共同利用とは、研究所内外の共同利用機器を利 用する研究者と一体となって、試料の前処理方

法、分析法など、計測法の技術開発を行ってい る機器を意味している。そのような活動の中で、 検出感度の向上により、これまで観ることがで きなかったものを観ることができれば、それが 新たな発見に遭遇することに他ならない。能力 のある技術職員にとって直面する問題はやは り、機器の老朽化ではないか。技術職員には能 力があるのに、その技術、とりわけ高度化する 最新機器への対応能力があるにもかかわらず、 その才能技術を生かせる環境に置かれていない のである。国の行財政改革のもとで法人化され た状況下では、致し方ないかもしれないが、こ れまでに蓄積した技術を最新機器にて発揮でき ないという嘆きがあちらこちらから聞こえてく ることも事実である。これが技術職員個人のな げきと純粋に捉えて頂けるならば救いである。 見方によれば古い機器しか保守できない技術者 とのレッテルを貼られ、それによって、その技 術者の人格までも評価されるならば、極めて憂 慮すべき事態であることに違いない。歴史的に みても、著名な技術者は、技術をうまく発揮で きる場所や条件に、偶然も含めて、自分の力あ るいは第3者の力によって、身を置くことがで きたと考えている。自分の力と第3者の力は決 して同格ではない。成果主義の昨今においては、 自分の力をまず伸ばさなければならないことは 理解できるが、その方向性は、技術職員の努力 や思考のみによって決まるものではないと考え ている。しかし、それを第3者に押し付けるつ もりはない。京セラ・KDDI創業者の稲盛和 夫氏の言葉に、「成功しない人は成功した人の 素晴らしい話を聞いても、そんなお金がないと か、そんな余裕がないとか、人材・技術がない とか、とにかく自分に無い条件、自分にできな い理由を並べて、どうすればいいのか教えてほ しいといいます。しかし成功する人の考えるこ とは、皆同じです。それは、まずくそういうも のがなければならない>と思うのです。まず思

わなければ、そうはならないのです」とあるよ うに、広い視野からの判断力と技術者としての 倫理観が重要になる。さらに機器センター技術 職員は研究者に夢を抱いて頂けるようなサービ スが必要であると思う。ウォルト・ディズニー の言葉に「人は誰でも、世界中でもっとも素晴 らしい場所を夢に見、創造し、デザインし、建 設する事が出来る。しかし、その夢を現実のも のとするのは人である。」この言葉にある人を 技術者と置き換えるならば、機器センターの技 術職員が研究者の心を魅了する必要がある。研 究機器、分析機器は、とにもかくにもスペック が重要であることは紛れもない事実である。機 器の性能や仕様に目が行きがちになることはや むを得ない。しかし技術者がもっとも大切にす るのはソフト面の目に見えない部分でなければ ならないし、機器センター技術職員の腕の見せ どころもそこにある。上述したように、機器セ ンターの技術職員が単に性能や仕様のみを維持 するサービスマンやルーチンにデータを収集す るオペレーターでないことは、研究所内外の研 究者から評されており、このことは、分子研技 術課と他大学技術組織との研修交流などにおけ る他大学の技術者の人材育成に関する基本理念 となっている。

最後に、「修身斉家治国平天下」という言葉がある。これは、身を修め、家庭を整え、国家を治め、天下を平和にする。天下を治めるには、まず自分の行いを正しくし、次に家庭をととのえ、次に国家を治め、そして天下を平和にすべきである、という意味である。科学技術の進展と価値の多様化が進む技術社会に立ち向かうためには、自ら未来を切り拓く力、精神の力が必要となる。これからも、身を修め、家庭を整え、機器センター及び技術課に寄与し、大学共同利用機関法人としての分子科学研究所、ひいては全国における研究者の基礎科学研究を支えてゆきたいと考えている。

円二色性分散計(JASCO J-720WI)のご紹介

機器センター (元素分析、質量分析等 担当) 牧田 誠二

平成19年4月、分子スケールナノサイエンスセンターと分子制御レーザー開発研究センターがそれぞれ所有していた汎用機器を統合し、機器センターが新たに発足した。

本装置は分子制御レーザー開発研究センターにて平成8年に導入され、分子科学研究所(明大寺地区^[1])で長年使用されてきた。その後、明大寺地区から数百m離れている旧愛知教育大学跡地に新たに研究施設(以下、山手地区^[1])が設立され、幾つかの研究室が山手地区に移動することになった。その結果、本装置の利用者の多くが山手地区で研究に従事しており、利用ごとに明大寺地区まで足を運ぶ必要性が生じていた。そのため、機器センターでは利便性を考慮し平成20年5月に移設作業を行った。今回は1.移設作業の様子、2.装置の仕様、3.装置の利用、ならび化学系研究設備有効活用ネットワーク^[2]への登録等についてご紹介致します。

1. 移設作業

(1) 移設先の選定、配管工事

装置の設置には幾つかの条件を満たさなければならない。とりわけこの装置は、温度・湿度の影響を受けやすいため、恒温・恒湿の部屋に設置することが望ましいとされている。また、装置を冷却するために水道設備が必要となっている。新規の設置場所である山手4号館 「1」4F406号室はこれらの条件を十分満たしている。当フロアは分析機器を集約して設置することを目的に設計されており核磁気共鳴装置、質量分析装置、有機微量元素分析装置等の機器センター所有の共通機器を集約し設置されている。また、必要に応じてヘリウム回収配管、実

験用冷却水配管、各種ガス供給配管、水道設備のほか、恒温・恒湿を維持するためのパッケージエアコン(写真1)を備えている。また、装置冷却用のため水道配管延長工事を行った。 (写真2)



写真1 パッケージエアコン



写真2 水道配管延長工事の様子

(2) 移設作業

移設作業は計2日間で行われた。作業内容は 以下に記述する。(写真3.4) (図1)

1日目・・・①移設前データチェック②配線、 配管取外し作業実施③波長カム及びスリットレ バー固定④移設立会

2日目・・・①移設後組立作業実施②調整および移設後データチェック③付属品データチェック (4)取り扱い説明実施

5. 機器センター業務報告



写真3 搬入作業の様子



写真4 組立および調整

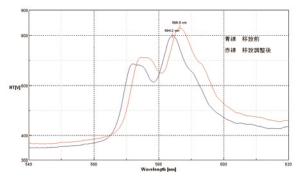


図1 ネオジミウムガラスによる波長正確さ点検

(3) 問題点

今回の移設作業に伴い2点の問題点が生じる こととなった。①冷却用に使用している水道水 (水道配管、冷却水ホース等含む) の汚れが原 因と思われるキセノンランプハウス(写真5) の目詰まり(対処;キセノンランプハウス新品 交換)②水圧不足による規定水量に到達しない (対処;装置の使用状況を判断し今後の対策を 考慮)



写真5 交換したキセノンランプハウス

2. 装置の主な仕様

・光源 : 450W Xeランプ水冷方式 ・検出器 : ヘッドオン型光電子増倍管 ・変調器 : ピエゾエラスティックモデ

ユレータ

·測定波長範囲 : 165~1100nm

 $165\sim180 \text{nm} \pm 0.2 \text{nm}$ ・波長正確さ

> $180 \sim 250 \text{nm} \pm 0.1 \text{nm}$ $250 \sim 500 \text{nm} \pm 0.3 \text{nm}$ $500 \sim 800 \text{nm} \pm 0.8 \text{nm}$ $800 \sim \text{nm} \pm 2.0 \text{nm}$

・バンド幅 : 0.1~10nm ・スリット幅 : $1 \sim 3000 \,\mu\,\mathrm{m}$ ・レスポンス $: 0.5 \text{msec} \sim 16 \text{sec}$ ・走査速度 : 1~5000nm/min

(感度100mdegのとき)

 ± 2000 mdeg

 ± 200 mdeg

(感度1000mdegのとき)

· 縦軸分解能 : 0.01mdeg

・フルスケール

(感度100mdegのとき)

0.1mdeg

(感度1000mdegのとき)

・RMSノイズ : 185nm 0.05mdeg

> 200nm 0.04mdeg 500nm 0.035mdeg

5. 機器センター業務報告

・ベースライン安定性 : 0.2mdeg/hr

・UV測定 : シングルビーム測定

測光レンジ (0~5Abs)

測光正確さ±0.01Abs

・主な付属品

:ペルチェ式恒温装置,クライオスタット,温度 コントローラ,MCD,ストップドフロー装置, タンパク質二次構造解析プログラム他(※一部 のオプションについては現在整備中)

3. 装置の利用、ならび化学系研究設備有効活用ネットワーク^[2]への登録

機器センターは物質開発を行う上で基盤整備となる汎用物性測定機器と汎用分析機器、それに液体へリウム液化機を管理し、研究所内外の共同利用に資するために設立された。共同利用としては協力研究を通して利用する形態と施設利用の二種類がある。また、平成19年度より発足した化学系研究設備有効活用ネットワークに平成20年度から本装置が新たに設備登録され、今後の有効活用が見込まれている。詳細につきましては機器センターHP^[3]を参照してください。

参考

- 〔1〕分子科学研究所HP(施設案内) <u>http://www.ims.ac.jp/location/shonai.</u> html
- [2] 化学系研究設備有効活用ネットワーク HP http://chem-eqnet.ims.ac.jp/
- 〔3〕機器センターHP http://ic.ims.ac.jp/

光照射ESR測定

機器センター (明大寺地区 磁気・物性担当) 藤原 基靖

1. はじめに

電子スピン共鳴法(ESR)は、不対電子をプローブとし、ミクロな観点から電子状態を理解する手法であり、物理化学、電子物性をはじめ、機能性材料や生体関連の研究まで幅広い分野で利用されています。また、光照射を用いて電子状態の励起・緩和による物性研究、光応答による機能性材料、光触媒活性などの研究も行われています。

2. 光照射測定

ESR測定は、φ4 mmの石英試料管などに封入したサンプルを空洞共振器(キャビティ)内に設置して行います。サンプルは、固体、液体など形状は問いません。キャビティには、光照射用の窓として、スリット(50%透過)が切られています。

光源として、水銀ランプ、キセノンランプ、 小型CWレーザーを所有しています。その他 に、石英バンドルファイバー、ミラー、レン ズ、カットフィルター等も用意してます。図 1、2にファイバーやミラーを用いて、キャビテ



図1. キセノンランプ照射 (石英バンドルファイバー+集光レンズ)

ィに光を導入した例を示します。

また、お手持ちの光源やフィルター等もご利 用可能です。

なお、キャビティは、クライオスタットに取り付け可能で、光照射と温度可変測定を同時に行うことが出来ます。温度可変装置は、液体へリウムを流すことにより、3.8~300K(または1.9~300K)の温度範囲で測定を行うことが出来ます。

3. その他

機器センターは、分子スケールナノサイエンスセンターと分子制御レーザー開発センターの汎用機器を統合して、平成19年4月より発足した。両センターの技術職員同士の交流も増え、今回取り上げたESR装置をはじめ、汎用機器とレーザーを組み合わせた測定環境の整備、支援が出来るようにしていきたい。興味のある方は、一度お問い合わせ下さい。

(参考URL)

- ・機器一覧 http://ic.ims.ac.jp/kiki.html
- ・小型機器 http://haruka.ims.ac.jp/kogata/silist/kogatacl.html

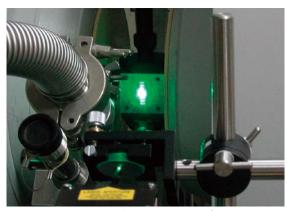


図2. 小型CWレーザー照射 (ミラー+集光レンズ)

5. 機器センター業務報告

【ESR装置】

• Bruker EMX Plus

X-band					
CW measurement					
Universal High	Universal High Sensitivity Cavity(TE011)				
Irradiation meas	surement				
Temperature	erature 3.8 to 300 K (ESR900)				
	1.9 to 300 K (ESR910)				
	100 to 500K(VT)				
Common Spec					
Magnet	-50 G to 14.5 kG				
Option	Goniometer				
Software Xenon					
	(full automatic tunning)				

· Bruker E500

X-band					
CW measureme	CW measurement				
Universal cavity	•				
Irradiation meas	surement				
Temperature	3.8 to 300 K (ESR900)				
	1.9 to 300 K (ESR910)				
Q-band					
CW measurement					
Temperature 4.2 to 300 K (CF935)					
Common Spec					
Magnet	-50 G to 14.5 kG				
Option Goniometer					
Software	Xepr				
	(full automatic tunning)				

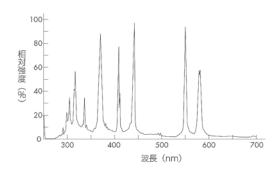


Bruker EMX Plus

【光源】

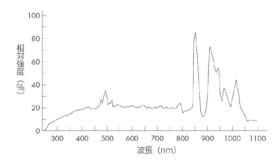
・水銀ランプ (Ushio USH 500H)

Input power: 500 W



・キセノンランプ (Ushio UXL 500D)

Input power: 500 W



・小型CWレーザー (Shimadzu)

Wavelength: 532 nm Output power: 20 mW



【その他】

- ・石英バンドルファイバー(ϕ 5 mm)
- ・ミラー、レンズ、フィルター等
- ・パワーメーター

高感度蛍光分光光度計の紹介

機器センター(レーザー・分光光度計担当) 上田 正

【はじめに】

平成19年度機器センター発足に伴って、分子 制御レーザー開発研究センター(以下:レーザ ーセンター) の所有であった共同利用装置と小 型貸出機器が当センターに移管された。共同利 用装置としては、レーザー装置が3台:エキシ マー励起色素レーザー、Nd:YAG励起OPOレ ーザー、フッ素系エキシマーレーザー、分光装 置が3台:高感度蛍光分光光度計、円二色性分 散計、可視紫外分光光度計の計6台である。汎 用性の高い小型貸出機器については、光スペ クトラムアナライザー、オシロスコープ、ボ ックスカー、電源、発振器、エレクトロメー ター等、120台余りのすべてが移管された。筆 者は、分子科学研究所着任時からレーザーセン ターに所属しており、これら共同利用装置・小 型貸出機器の保守管理業務を担当してきた。今 回その殆どが移管されたが、現在もレーザーセ ンターに所属しながら、引き続きその業務を担 当させて頂いている。レーザーセンター発足時 の1997年の要覧には、「レーザー・分光機器の うち共通性があり、かつ最高級のものを集中管 理し、二重投資を防止するとともに常時高性能 を維持し、研究所内外の研究者の利用に供して いる」とあるように、装置導入時においては高



高感度蛍光分光光度計

性能・高機能で高価なものであったため、全国 の研究者が頻繁に来所され、装置稼働率が非常 に高かったと聞いている。しかしながら、装置 の殆どが更新、或いは新規購入されることなく 年々古くなり、一方では各大学・各研究室の実 験設備の改善が進んだことによって、それら装 置の稼働率は減少していった。今回、共同利用 施設である機器センターが復活し、共同利用の 装置が集約されたことを機に、古くなってしま った装置ではあるが、各装置の性能改善やバー ジョンアップを改めて行った。また、研究者の 利用し易い環境整備にも努力した結果、少しず つではあるが稼動率が増加の傾向を示すように なってきた。大学共同利用機関の技術職員の重 要な任務として、今後も尽力していきたい。

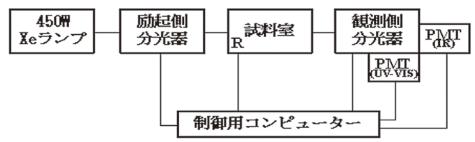
そこで本誌では、順次各装置の紹介をしてい きたいと考えている。なお、円二色性分散計に ついては、平成20年度5月より山手地区に移設 され牧田技術職員が担当することとなったため 割愛させて頂く。本号ではまず、分光装置とし て高感度蛍光分光光度計について紹介する。

【高感度蛍光分光光度計】

本装置は、平成8年度より導入され12年が経過 しているが、汎用の蛍光分光光度計と違い、装



(制御用パソコン)



装置構成図

置構成の規模が大きく計測制御も複雑なため、 非常に高価で全国的にも設置台数が少ない。

特徴として、極めて微弱な蛍光及び蛍光励起スペクトルの測定に有効なことから、現在においても学際的な共同利用に十分貢献できる装置であると考えている(装置写真参照)。

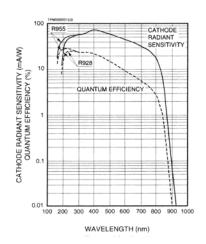
本装置利用方法については、所定の施設利用申請手続きの上、予約システム「MARS」から装置の利用予約をして頂いていたが、本年度9月からは、国立大学法人・全国共同利用機関法人による「化学系研究設備有効活用ネットワーク」に設備登録され、こちらから利用予約して頂くこととなった。予約方法や新システムの概要は、ホームページ(http://chem-eqnet.ims.ac.jp/index.html)をご参照頂きたい。

装置の概要は、以下の通りである(装置構成図 参照)。

米国のSPEX社製モジュール方式の蛍光分光 測定装置である。装置の構成は、(1)光源部 (2) 励起側分光器 (3)試料室 (4)観測側分光器 (5)光検 出器 (6)制御部となっている。

(1) 光源部

高圧放電灯、バックアップミラー、集光レンズで構成されている。高圧放電灯には、450 Wのキセノンランプを使用している。ランプハウス上部には、アルミダクトフランジから排気設備が接続されており、オゾン発生タイプのキセノンランプと交換することで、200 nm付近の紫外域の励起波長が必要な測定にも対応でき



R928 放射感度特性 (浜松ホトニクス (株) カタログより引用)

る。また、光源をパルス発光させることで、りん光の測定も可能である。

(2) 励起側分光器

入口、出口には手動のスリット $(0 \sim 6 \text{ mm})$ があり、回折格子1200 gr/mm, 330 nm ブレーズを用いたダブルグレーティング方式によって、高い分解能0.2 nm、波長精度 $\pm 0.5 \text{ nm}$ を実現している。

(3) 試料室

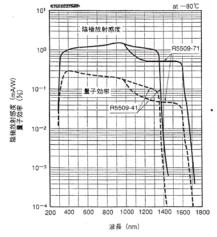
溶液測定用の10 mm角のセルホルダー、固体試料を保持するための試料ホルダー等を備えており、サンプルに応じた実験が可能となっている。また、試料室前部には蛍光励起スペクトルの励起光分光強度分布を補正するため、光量子計が装備されている。

(4) 観測側分光器

入口、出口にはパソコンから制御可能なスリットと、 $1200~{\rm gr/mm}$, $500~{\rm nm}$ ブレーズ(可視域用)、及び $600~{\rm gr/mm}$, $1\mu {\rm m}$ ブレーズ(近赤外用)の各回折格子から構成されている。出口にある手動の切替ミラーによって、可視、或いは近赤外の光検出器へ導入する。可視域において分解能 $0.1~{\rm nm}$ 、波長精度 $\pm 0.1~{\rm nm}$ を実現している。

(5) 光検出器

波長域によって効率のよい2種類の光電子増 倍管 (PMT: Photomultiplier Tube) を備えて いる。浜松ホトニクス製で、紫外から可視域で はR928 (放射感度特性参照)、近赤外域では R5509を使用し、220 nm ~1.4 μmの範囲で蛍 光測定が可能である。蛍光の測定方式は、フ ォトンカウンティング方式であるため低濃度 試料でも解析が可能である。また、PMTの暗 電流を大幅に減少させるため、紫外可視域では R928を電子冷却装置で冷却している。近赤外 域でもR5509を液体窒素とその搬送に窒素ガス を用いた冷却器によってマイナス75度に冷却 し、かつ温度コントローラにより一定の温度に 保たれているため、周囲の温度変化に影響され ることなく安定に測定を行うことができる。ま た電界・磁界のシールドにより外来ノイズも低



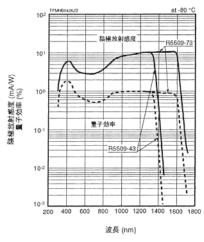
R5509-71 放射感度特性 (浜松ホトニクス (株) カタログより引用)

減し高いS/Nを得られ、シングルフォトンレベルのような微弱な光でも測定可能である。

(6) 制御部

MS-DOS上のアプリケーションソフト (DM3000F) によって、データ収集、及び分 光器制御等(分光器波長走査・グレーティング 交換・観測側分光器スリット制御・光電子増倍 管用高圧電源の印加電圧調整)を行っている。

本装置の特徴として高感度であることは先に述べたが、観測波長範囲も220-1400 nmと広く、特に近赤外域での測定が可能であることも大きな特徴の一つである。本年度、12年前の購入時のままであった近赤外域用のPMT: R5509-71(放射感度特性参照)から、現行の高感度のタイプのR5509-73への交換を行った。R5509-73は、従来のR5509-71に対して概ね20倍以上の感度向上となっており、近赤外域において更なる高感度測定が可能となった。これにより、近年のカーボンナノチューブ等に関する研究にも供するものと考えている。加えて「化学系研究設備有効活用ネットワーク」への設備登録による新予約システムの導入によって利用環境も整備され、更なる共同利用の増加を期待している。



R5509-73 放射感度特性 (浜松ホトニクス (株) カタログより引用)

明大寺地区低温施設の紹介

分子科学研究所 技術課 低温技術班 高山 敬史

1 はじめに

分子研では、明大寺地区および山手地区において液体窒素・液体へリウムの供給を行っている。今回は、明大寺地区の低温施設を中心に紹

介を行う。明大寺地区では、平成 19 年度の寒 剤供給量はそれぞれ液体へリウム $40,409 \ell$ 、液 体窒素 $20,100 \ell$ に及ぶ。年度別の寒剤供給量を 以下に示す。



次に、明大寺地区の高圧ガス製造施設の概要 を掲載する。

2 寒剤の供給

寒剤の供給業務は主に以下に掲げる項目がある。

2.1 液体ヘリウムの供給

高分解能核磁気共鳴装置・電子スピン共鳴装置・各種物性機器など、超電導マグネットを有した実験機器の運転には必要不可欠な冷媒である。

2.2 液体窒素の供給

主にサンプルの冷却用に用いるが、液体窒素トラップによる不純物の除去、あるいは低温実験装置内部への輻射熱を抑える断熱を目的とした用途に用いられるなど使用用途は幅広い。

2.3 高圧ガス製造施設の管理

寒剤は高圧ガス保安法の対象となる物質であるため、高圧ガス製造施設としての保安の管理も重要な業務となる。

3 液体ヘリウムの供給

3.1 セルフサービス方式

ユーザー自身が液体へリウムを汲み出すシステムとなっている。

3.2 汲み出しの予約はオンライン方式

機器予約システム (通称名 MARS) による Web ブラウザーでのオンライン予約方式を 採用する。使用可能時間は、平日の 9:00 から 17:00 となる。

3.3 液体ヘリウムの汲み出しは完全自動化

へリウム容器のセットを行えば後は、『液体 ヘリウム自動供給装置』によるパソコン制御

(LabVIEW 独自開発) によるため完全に全自 動で行われる。 ボタンをクリックするだけの 簡単操作で初心者でも取り扱うことができるの が特徴。

4 液体窒素の供給

4.1 セルフサービス方式

ユーザー自身が液体窒素を汲み出すシステム となっている。

4.2 供給の予約は特に必要なし

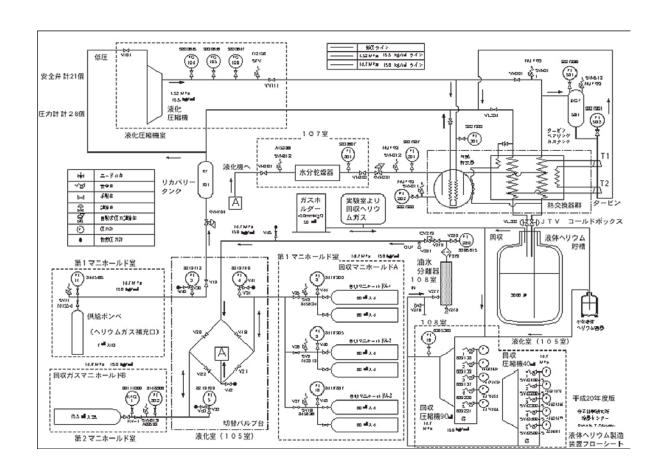
勤務時間内であれば好きな時間に汲み出すこ とができる。

4.3 液体窒素の汲み出しは完全自動化

分子研ではすでに25年ほど前から自動化に 対応している。 両地区共通のバーコードによ る管理情報の読み取り方式を採用。 操作画面 にタッチするだけの簡単操作で初心者でも取り 扱うことができるのが特徴。

5 高圧ガス製造施設の管理

液体ヘリウム製造装置、ヘリウムガス回収装 置、液体窒素貯槽は何れも高圧ガス保安法に則 り有資格者が管理をしている。最後にヘリウム 液化システムのフロー図を示す。



着任にあたり

機器センター (電子顕微鏡 担当) 齊藤 碧

平成20年4月1日付で、技術課・機器利用技 術班に着任いたしました。「文部科学省 先端 研究施設共用イノベーション創出事業ナノテク ノロジー・ネットワーク 中部地区ナノテク総 合支援:ナノ材料創製加工と先端機器分析」で 支援提供されている高分解能透過分析電子顕微 鏡を担当し、主に依頼試料の観察・分析をユー ザーの方と一緒に行っています。依頼試料は多 種にわたり、その研究背景も合成方法も様々で す。ユーザーの方々はみなさんとても楽しそう に研究のお話をしてくださいますし、分析結果 をもとに学生さんと先生が議論を重ねている様 子を目にすると、満足していただける測定結果 を出さなくてはと、使命感が湧き上がってきま す。僭越ながらこれまでの知識をもとに意見を 述べさせていただくこともあります。

私が初めて透過型電子顕微鏡に触れたのは、 今から4年前、学生実験で行った先の研究室で した。当時、走査型電子顕微鏡やその観察像は 科学館の実演などで見たことがありましたが、 透過型電子顕微鏡そのものや観察像は教科書や 参考書などで目にしただけでした。初めて実際 に観察したのは、テトラポッド状の酸化亜鉛微 粒子だったと思います。学生実験でいくつかの 微粒子を観察し、その形態の多様性や解析・分 析の面白さを知ったため、博士前期課程修了ま での3年間電子顕微鏡を用いて微粒子の研究を 行ないました。具体的にはガス中蒸発法と呼ば れる手法を用いて、ガスから直接ナノメートル サイズの微粒子を作製し、電子顕微鏡による形 態観察や構造解析を行ってきました。ガスから 直接作製した微粒子は、宇宙空間に存在するダ ストと呼ばれる微粒子の生成過程やそのサイズ をおおむね再現していることから、私はこれを 基に光学特性などと合わせてダストの生成・変

成過程の解明に実験的な立場からアプローチしてきました。

このような研究を行ってきたためか、恥ずか しながら分子研の存在はこちらに来る半年前ま で知りませんでした。そんな私がこちらに来て まず驚いたのは、大変落ち着いた静かな環境で あるということでした。と言うのも、私がそれ まで所属していた研究室は学生が20名もいる大 所帯で、実験装置も所狭しと並んでいたため快 適とは言い難い空間でした。モノや人で溢れて いるというのが私の中の研究室や研究所のイメ ージだったのです。分子研に一歩足を踏み入れ た時、大学とは全く違った自然の中の静かな環 境と、どこかひんやりとした空気に身が引きし まる思いがしたことを覚えています。こちらに 来てから、当然のことながら分子研で行われて いる研究に関して見聞きする機会が多くありま す。分子科学は化学が基盤になっているため、 物理学を専攻してきた私には多くのことが新鮮 で、知的好奇心が刺激されて毎日楽しく過ごし ています。最先端の研究に多数触れられること は非常に貴重な経験で、素晴らしい機会を与え られたことに感謝しています。

最後になりましたが、こちらに来てから、すでに5ヶ月が過ぎました。分子研での生活にもだいぶ慣れ、業務を行う中で技術不足の点、知識不足の点、コミュニケーション能力の大切さなどを感じています。特に外国人研究者や留学生の方々には、思うようにコミュニケーションが取れずご不便をおかけしていることと思います。まだまだ力不足ではありますが、みなさまの研究を精一杯支援できるよう、日々学ぶ姿勢を持って色々な知識や技術を身につけていきたいと思っていますので、よろしくお願いいたします。

かさだかいサレンを用いた金属酵素活性中心の構築と 機能の研究

岡崎統合バイオサイエンスセンター 藤井 浩

1. はじめに

生体内にはたくさんの金属酵素と呼ばれるタ ンパク質が存在し、生物の生命活動を支えてい る。酵素とは、種々の生体反応を触媒する分子 であるが、その中で金属酵素は、活性部位に金 属イオンを含み、金属イオンの特性を利用して 機能する酵素である。我々の体内の金属イオン が不足すると調子がおかしくなるのも、この金 属酵素の機能と関係している。最近は種々の金 属イオンを含むサプリメントが売られている が、体内に摂取した金属イオンはタンパク質と 結合し、金属タンパク質、金属酵素となり、我々 の生命を支えているのである。金属イオンは、 我々の身近な化学工場で触媒として利用される ように、その反応性はたいへん優れている。我々 人間を含めた生物も、こうした金属イオンの活 性を金属酵素という形で利用し進化してきたこ とは興味深い。しかし我々の体が化学工場と大 きく異なる点は、化学工場では反応ごとにさま ざまな金属イオンを使用しているが、我々の体 が利用とする金属イオンは、鉄、銅などわずか 十数種類であり、このわずか十数種類で莫大な 数の生体反応をまかなっている (図1参照)。

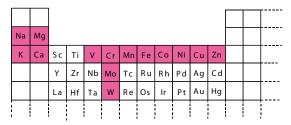


図1. 生体が利用している金属イオンの種類。 ピンクで塗った金属イオンを利用している。

どうしてわずかな金属イオンからたくさんの種類の反応ができるのであろうか?私たちの研究グループでは、この問題に答えるため、金属酵素がどのようなからくりで働いているかを分子レベルで研究している。金属酵素の研究と聞く

と生物学の研究のように思われるが、酵素も1つの分子であり、生体内の分子科学である。ここでは、分子科学研究所、機器センターの物性機器(X線構造解析装置、EPR,SQUIDなど)を利用しながら進めてきた研究をいくつか紹介する。

カテコールジオキシゲナーゼの活性部位の 構造モデルの構築

カテコールジオキシゲナーゼは、地中のバク テリアの中で芳香環の代謝過程に関わっている 酵素である。図2にカテコールジオキシゲナー ゼの活性中心の構造を示した。活性中心には鉄

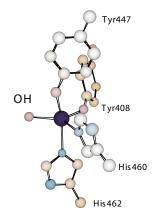


図2. カテコールジオキシゲナーゼの活性中心の構造

イオンがあり、ここに基質であるカテコールが結合する。鉄イオンには、チロシン残基のフェノレート基が2つ、ヒスチジン残基のイミダゾール基が2つ、水分子(ヒドロキシル基)が1つ配位し、全体として三角両錐の特異な構造をとっている。我々は、この酵素の活性中心モデルを構築するため、サレンに着目した。サレンは、分子内にフェノレート基を2つ、イミン基を2つもち、酵素と類似の活性中心をとることが期待できた。しかし、サレンは平面性の高い配位子であり、分子間相互作用によりダイマーを容易に形成してしまう問題があった。酵素で

は、タンパク質が活性中心を分子間相互作用から保護している。そこで、このタンパク質と同様の機能をサレン配位子に持たせるため、立体的にかさだかいメシチル基(2.4,6-トリメチルフェニル基)をサレン配位子の周囲に導入することを試みた。図3に、新たに合成した鉄3価サレン錯体のX線構造解析の結果を示した。

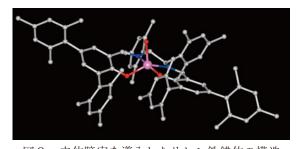


図3. 立体障害を導入したサレン鉄錯体の構造 サレンに導入したメシチル基が活性中心を分子 間相互作用から保護していることがわかる。 さらに興味深いことに、この錯体の配位構造は これまでに報告されているサレン鉄錯体とは大 きくことなり、平面構造から大きく歪み、酵素 と類似の三角両錐構造になっていることがわか った。配位子を酵素のものと似せたら、配位構 造までも似る結果となった。なぜサレン配位子 が大きく歪み、三角両錐構造になったのかを、 さらにこの配位子を使って研究した。塩素イオ ン錯体、アルコキシ錯体を合成して構造解析を 行って結果、塩素錯体は水錯体ほど歪んでおら ず、むしろこれまでのサレン錯体と同様の四角 錐構造であることがわかった。さらに外部配位 子とサレン錯体の構造ひずみの関係を調べる と、サレン錯体に配位する外部配位子のドナー 性が大きくなるにつれ、錯体の歪みが大きくな ることがわかった。つまり、錯体の立体的な要 因で歪んだのではなく、電子的な要因で歪んだ ことを示した。この結果をさらに検証するため DFT計算を行い、最適化構造を求めた。結果 は、実験結果と一致し、構造歪みが電子的な要 因によることを支持した。今回の結果は、カテ

コールジオキシゲナーゼの三角両錐構造がタン

パク質からの立体的な要因によるものではなく、鉄イオンに配位した水分子の電子的な要因によることを示した。鉄イオンに配位した水分子は、カテコールの配位に伴い解離する。これに伴い三角両錘構造から四角錐構造に変化する。水分子の配位と解離は、鉄イオンのルイス酸性を変化させ、酵素反応がスムーズに進行するように電子的に制御していると考えられる。

3. カテコールジオキシゲナーゼの反応機構の研究 酸素分子の活性化は、代謝、生命エネルギー 合成など多くの生命維持の生体反応に関わって いる。上に示したカテコールジオキシゲナーゼ においても、酸素分子が切断されてカテコール に添加される。多くの酸素分子活性化酵素の反 応過程では、高原子価の鉄錯体が活性反応中間 体として生成すると考えられているが、その詳 細な電子構造、反応性は明らかでない。一方、 カテコールジオキシゲナーゼでは他の酵素と異 なり、基質であるカテコールを活性化し、酸素 分子との反応を触媒している。カテコールジオ キシゲナーゼがなぜ高原子価反応中間体を生成 しないで特異な反応機構をとり反応するのか を、先の研究で合成したサレン鉄錯体を用いて 検討した。まず、サレン鉄錯体から高原子価鉄 錯体の合成を検討した。サレン鉄3価錯体に、 酸化剤としてメタクロロ過安息香酸(mCPBA) を低温下で添加すると、錯体の色が褐色から緑 青色に変化した。図4に緑青色の錯体の吸収ス

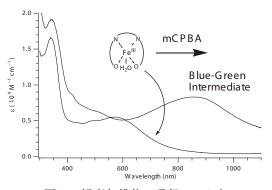


図4. 緑青色錯体の吸収スペクトル

ペクトルを示した。この錯体は、低温下のみで 安定であり、溶液を室温にすると分解して褐色 のサレン鉄3価錯体になった。緑青色の錯体の 物性を明らかにするため、EPR、NMR、共鳴 ラマンスペクトル、メスバウアーの測定を行っ た。その結果、この緑青色の錯体は鉄イオンが 酸化されたのではなく、サレン配位子のフェノ ール基が酸化された鉄3価フェノキシラジカル 錯体であることが明らかとなった。鉄3価イオ ンは、高スピン状態にあり、フェノキシラジカ ルが反強磁性相互作用をしていることが明らか となった。サレン配位子には2つのフェノール 基があるので、それぞれを1電子酸化できるこ とも明らかとなった。2つのフェノール基がフ ェノキシラジカルに酸化された錯体では、2つ のフェノキシラジカルスピンが鉄3価高スピ ンと反強磁性相互作用するため、基底状態は S=3/2になり、それに対応するEPRも観測でき た。次に、この緑青色の鉄3価フェノキシラジ カル錯体の酸化活性能力を検討するため、種々 の有機物との反応を行った。その結果、鉄3価 フェノキシラジカル錯体はオレフィン、スルフ ィド、フォスフィンなど多くの外部有機基質と の反応性は低いが、鉄イオンに配位したアルコ ールを酸化できることがわかった。これら一連 の結果から、カテコールジオキシゲナーゼの活 性中心が酸化を受けると、鉄イオンが酸化され た高原子価反応中間体をとらず、鉄イオンに配 位したフェノール基 (チロシン残基) がフェノ キシラジカルに酸化されてしまうことが示唆さ れた。このフェノキシラジカルでは、外部的な カテコールを酸素酸化することができず、酵素 機能を維持できないことが考えられた。そのた

め酵素は、他の多くの酵素と異なり、鉄イオンに配位した基質を活性化して酸素分子との反応を行う機構をとったと考えられた。基質のカテコールは1,2-ジフェノキシ構造をもち酵素の良い配位子となる。配位したカテコールは、ラジカル状態に活性化され、これが酸素分子と反応し二原子酸素添加反応へと導き、酵素の機能発現につながっているのである。

4. マンガンイオンをもつ酵素の機能研究

植物が行う光合成において、マンガンイオンを活性部位にもつ酵素が中心的な役割を担っている。活性部位のマンガンイオンは、光合成の光アンテナ部位で生成した酸化当量を利用して、水を酸素分子に酸化する反応を触媒している。光合成で発生する酸素分子は、この酵素が作っているである。この反応過程では、活性部位近傍にあるチロシン残基が電子伝達、プロトン移動に関与していることが提案されている。

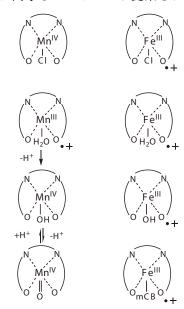


図6. 外部配位子による酸化生成物の変化

図5. 緑青色錯体の電子構造

我々は、先に合成したサレン配位子にマンガン イオンを導入した錯体を用いて酸化生成物の同 定やそれらとプロトンとの相互作用を研究でき れば、光合成の酸素発生過程をモデル化できる と考えた。また、マンガンサレン錯体は非常に 良い酸化反応触媒として知られ、先に示した酸 化触媒活性の低い鉄サレン錯体とは対照的であ る。こうした研究は、なぜ鉄サレン錯体の活性 が低いのにマンガンサレンが高い活性をもつの かという問題にも明確な答えを与えると考え た。そこで先のサレン配位子からマンガンサレ ン錯体を合成し、さらに酸化生成物を同定する ことを試みた。マンガン3価サレン塩化物錯体 の1電子酸化を行った。酸化生成物を同定する ため、吸収スペクトルやEPRを測定した。その 結果、マンガン4価サレン錯体が生成している ことが明らかとなった。この結果は、鉄3価サ レン塩化物錯体が鉄3価フェノキシラジカル錯 体を与えたのとは対象的な結果である。そこで さらに、軸位に結合する配位子により電子状 態がどのように変化するかを検討した。その 結果、図6に示すようにマンガンサレン錯体で は、塩素イオン、ヒドロキシイオンが配位した 場合はマンガン4価サレン錯体を生成するが、 水分子が配位した錯体ではマンガンサレンフェ ノキシラジカル錯体を生成することがわかっ た。軸位の配位子の電子的な要因によりサレン 錯体の酸化部位が変化する結果は、興味深い。 さらにマンガンサレン錯体を3節で行ったよう にmCPBAで酸化すると、マンガン4価オキソ 錯体を生成することが明らかとなった。これら の結果は、鉄サレン錯体ではどの配位子からも 鉄サレンフェノキシラジカル錯体を生成ことと 対照的である。このようなマンガンサレン錯体 と鉄サレン錯体の酸化生成物の違いが、これら の錯体の酸化触媒活性と関係していることが示 された。つまり、マンガンサレン錯体ではオキ ソ錯体に代表されるような高原子価オキソ錯体

を生成するため、酸化反応を効率的に触媒する ことができるが、鉄サレン錯体ではすべてフェ ノキシラジカル錯体となり、先に示したように これらの酸化活性は低く、その結果良い触媒と ならなかったのである。さらに水分子が配位し たマンガンサレンフェノキシラジカル錯体で は、塩基を添加することによりマンガンに配位 した水分子が脱プロトン化を起こし、ヒドロキ シ基になり、これに伴い酸化部位もフェノキシ ラジカルからマンガン4価サレン錯体に変化す ること、さらにヒドロキシル錯体とオキソ錯体 はプロトンの付加、解離により可逆に変換が可 能であること示した。この結果は、光合成にお いて酵素活性中心のマンガン3価イオンに配位 した水分子の脱プロトン化が、近傍のチロシン 残基(フェノキシラジカル)との電子移動を誘 発して水の酸化反応が進行しているという新し い考えを提案させた(図7)。

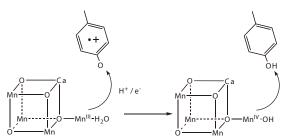


図7. 提案された光合成中心におけるプロトン、 電子移動機構

5. 今後の発展

ここに示したように、立体障害を導入したサレン配位子はチロシン残基が関わる金属酵素の構造や機能を研究するよいモデルとなった。 4 節で示したオキソマンガン 4 価サレン錯体のプロトン脱着現象は、光合成中心の反応を含め多くの水素引き抜きが関連する酸化反応を研究する良い材料となると考える。またもう1電子酸化当量の高いマンガン5 価サレン錯体は、酸化活性種として注目を集めているが、詳細は不明であり、電子構造、反応性には興味が持たれる。さらに、マンガンサレン錯体は不斉酸化反

応(Jacobsen-Katsuki反応)触媒として注目を 集めている。マンガンサレン錯体による不斉誘 導の機構は明らかになっておらず、多くの研究 者が研究を進めている。最近我々は、マンガン サレン錯体が、高原子価状態になると構造変化 を起こし、マンガン中心に不斉が誘導されるこ とを見出した。この不斉誘導と反応選択性の関 わりも明らかにしていきたいと考える。

6. 謝辞

本稿で紹介した研究は、倉橋拓也助教が主と なって行った研究成果である。共鳴ラマン測定 は、北川禎三教授(分子研、現豊田理研)や小 倉尚志教授(兵庫県立大)の研究グループとの 共同研究である。またメスバウアー測定は、小 林義男専任研究員(理研)と共同研究である。 理論計算は、杉本学准教授(熊本大学)、波 田雅彦教授(首都大学東京)に行っていただ いた。X線構造解析、NMR、EPR、SQUID、 CD、元素分析は、分子研の機器センターで行 った。牧田誠二氏、藤原基靖博士、高山敬史氏 をはじめとする機器センターのスタッフの方々 の親切なサポートに厚く感謝の意を表したい。

ここに記した研究の詳細は、以下の論文を参照ください。

- 1. Takuya Kurahashi, Kenji Oda, Manabu Sugimoto, Takashi Ogura, and Hiroshi Fujii Inorg. Chem. **2006**, 45, 7709-7721
- 2. Hiroshi Fujii and Yasuhiro Funahashi Angew. Chemie. Int. Ed. 2002, 41, 3638-3641
- 3. Takuya Kurahashi, Yoshio Kobayashi, Shigenori Nagatomo, Takehiko Tosha, Teizo Kitagawa and Hiroshi Fujii Inorg. Chem. 2005, 44, 8156-8166
- 4. Takuya Kurahashi, Akihiro Kikuchi, Takehiko Tosha, Yoshitsugu Shiro, Teizo Kitagawa and Hiroshi Fujii Inorg. Chem. 2008, 47, 1674-1686
- 5. Takuya Kurahashi and Hiroshi Fujii Inorg. Chem. 2008, 47, 7559-7567

フラーレンナノウィスカーの構造と分子運動

法政大学生命科学部環境応用化学科 緒方 啓典

1. はじめに

Cmをはじめとするフラーレン類は、電荷移 動型Cm化合物における超伝導体、強磁性体の 発見に伴い、その特異な物性に関心が集まり、 現在さまざまなフラーレン化合物の合成および 固体物性の研究が活発に行われている。近年、 フラーレン溶液の界面を用いた液-液界面析出 法(LLIP法)と呼ばれる方法によりきわめて容易 に直径サブミクロンオーダーの繊維状結晶が生 成することが報告され、フラーレン・ナノウィ スカー (F-NW) と名つけられた [1] 。F-NW はその特異な形態から新たな機能性材料として 期待されており、現在活発に研究が行われてい るものの、その生成機構や詳細な結晶構造およ びその詳細な性質については明らかにされて いない。本稿ではC60およびC70をベースとした C₆₀-NW, C₇₀-NWの結晶構造および結晶内の分 子運動の詳細からわかるF-NWの特徴について 述べる。

2. 実験結果

サンプル瓶に C_{60} もしくは C_{70} のm-キシレン飽和溶液を入れ、その上に貧溶媒であるイソプロピルアルコールを静かにサンプル瓶の壁を伝わらせるように滴下し液-液界面を形成させる。界面形成直後から界面で結晶核の形成が起こるとともに褐色の繊維状結晶(NW)が成長し沈澱を始める。数日静置することによりほぼ沈殿は終了する。図1に C_{60} -NWの光学顕微鏡写真とSEM写真を示す。繊維状結晶(褐色)と針状結晶(黒色)が確認できる。さらに、繊維状結晶のSEM写真より結晶は外径300 nm程度であることがわかる。

(a)



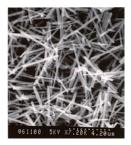


図1 C₆₀-NWの(a)光学顕微鏡写真と(b)SEM写真

 C_{60} -NWの室温における粉末 X結晶回折の実験結果を図2に示す。指数つけを行った結果、 C_{60} -NWの結晶系は六方晶系(空間群 $P6_3$)であり、格子定数は $a=24.158(\pm0.003)$ Å, $c=10.183(\pm0.007)$ Åで最適化することができた。得られた実験データをもとにRieteveld法により構造パラメータの最適化を行った。図3に得られた結晶構造モデルを示す。 C_{60} -NW結晶ではc軸方向に延びる C_{60} 分子が作る隙間に、m-キシレン分子が取り込まれた溶媒和構造をしていることが分かった。

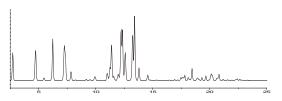


図2 C₆₀-NW の粉末 X 線回折パターン (室温)

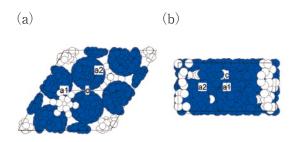


図3 C_{60} C-NWの(a)a-b面および(b)b-c面から見た 結晶構造

図4に室温における C_{60} -NWの 13 C-CP/MAS NMRスペクトルを示す。図中143.8 ppmのピークは C_{60} 由来、135.9、131.2、129.8、126.6および23.4 ppmのピークはm-キシレン由来のピークである。この結果からも C_{60} -NWがm-キシレン分子を結晶中に取り込んだ溶媒和化合物であることが分かる。また、約30 ppm付近に炭素のx-カッカのは、x-カッカのは

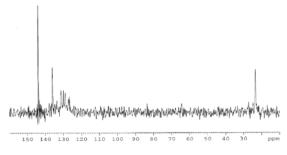


図4 C₆₀-NWの¹³C-CP/MAS NMRスペクトル

図 5 に C_{60} -NWの広幅 13 C-NMRスペクトルの温度依存性を示す。293 K付近で観測されたシャープで等方的なピークが約250 K以下でわずかに非対称なスペクトルへと変化していることがわかる。このことはこの温度で C_{60} 分子の運動が自由回転から一軸性の拘束回転へと変化していることを示唆している [7]。 さらに、約120 K以下で線幅は大きく広がり化学シフトの異方性による粉末パターンを示している。このことは、120 K以下では結晶中の C_{60} 分子の回転

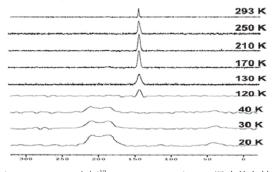


図5 C₆₀-NWの広幅¹³C-NMRスペクトルの温度依存性

運動の周波数が化学シフトの異方性による線幅 (数十KHz)以下に低下していることを示している [8]。

図6にC₆₀-NWの¹³C-NMR T₁の温度依存性を示 す。磁化回復曲線は250 K以上の温度では単一 指数関数的であるが、250 K以下の温度では2 つの指数関数の和で表すことができた。これ は、250 Kを境にCm分子の回転運動が自由回転 から一軸性の拘束回転に変化していることと 関連があると考えられる。得られたT₁の値か ら、化学シフトの異方性による緩和機構を仮定 して各温度における相関時間を計算し、CoO分 子の回転運動の活性化エネルギー(Ea)を見積 った結果、250 K以下におけるE_a=14.7 kJ/mol と求めることができた。この値は通常のC60固 体の280 K以下での値(E_a=24.1 kJ/mol) [7] と 比較して小さく、C60-NWでは結晶内のm-キシ レン分子の存在によりC60固体と比較してC60分 子間の相互作用が弱いことを示唆している。

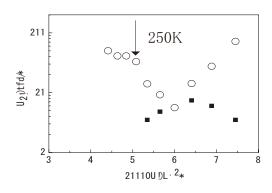


図 6 C_{60} -NW の 13 C-NMR(75MHz) T_1 の温度依存性 T_1 (long)(\bigcirc)、 T_1 (Short)(\blacksquare)

3. まとめ

本稿では C_{60} を用いてLLIP法によりNW結晶を合成し、その構造および分子運動の性質について調べた。その結果、 C_{60} -NWの室温における結晶構造は六方晶系(P63)であり、格子定数は $a=24.158(\pm0.003)$ Å、 $c=10.183(\pm0.007)$ Åで最適化することができた。 C_{60} -NWはc軸に沿って発生する C_{60} 分子間の隙間に、m-キシレン分

6. 研究紹介

子が取り込まれた溶媒和化合物を形成することがわかった。また、 13 C-NMR T_1 測定より250 K以下での C_{60} 分子の回転運動の活性化エネルギーを E_a =14.7 kJ/molと見積もることができた。この値は配向秩序状態の固体 C_{60} の E_a =17.4 kJ/molよりも小さく、溶媒を含まない C_{60} 固体に比べ C_{60} 分子間相互作用が小さいことがわかった。

現在F-NWの研究に関しては、その結晶形態の制御方法を確立させるとともに、FETや様々なフラーレン誘導体を用いた物性付加を行う試みがなされている。今後は、結晶成長機構を解明するとともに、分子間相互作用を制御する何らかの工夫が必要であると考えられる。

参考文献

- [1] K.Miyazawa, Y.Kuwabara, A.Obayashi and M.Kuwabara, J.Mater.Res., 17, 83 (2002).
- [2] T.Suzuki, Q.Li, K.C.Khemani and F.Wudl, J.Am.Chem.Soc., 114, 7301 (1992).
- [3] R.Arnz, J.W.M.Carneiro, W.Klug, H.Schmickler and E.Vogel, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 30, 683 (1991).
- [4] Y.Iwasa, T.Arima, R.M.Fleming, T.Siegrist, O.Zhou, R.C.Haddon, L.J.Rothberg, K.B.Lyons, H.L.Carter Jr., A.F.Hebard, R.Tycko, G.Dabbagh, J.J.Krajewski, G.A.Thomas and T.Yagi, Science, <u>264</u>, 1570 (1994).
- [5] H.Alloul, V.Brouet, E.Lafontaine, L.Malier and L.Forro, Phys.Rev.Lett., 76, 2922 (1996).
- [6] Y.Maniwa, M.Sato, K.Kume, M.E.Kozlov and M.Tokumoto, Carbon, 34, 1287 (1996).
- [7] P.A.Heiney, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Roma now, A.M.Denenstein, J.P.McCauley. Jr., A.B.Smith. III and D.E.Cox, Phys. Rev. Lett., <u>66</u>, 2911 (1991).
- [8] R.Tycko, G.Dabbagh, R.M.Fleming, R.C.Haddon, A.V.Makhija and S.M.Zahurak, Phys.Rev.Lett., 67, 1886 (1991).
- [9] A.Abragam, Principles of Nuclear Magnetism (Oxford Univ. Press, New York,1961), Chap.8.
- [10] W. Kratschmer, Lowell D.Lamb, K.Fostiropoulos and Donald R.Huffman, Nature, <u>347</u>, 354 (1990).
- [11] Y. Maniwa, A. Ohi, K. Mizoguchi, K. Kume, K. Kikuchi, K. Saito, I. Ikemoto, S. Suzuki and Y. Achiba, J.Phys. Soc.Jpn. 62, 1131 (1993).
- [12] H.Ogata, S.Moyohashi, to be published

編集後記

機器センターたより創刊にあたり、ご執筆頂きました先生方に感謝申し上げます。ありがとうございました。創刊年2008年は、さまざまな意味において忘れることのできない年になりそうです。ギョーザやお米など食の安全が問われた事件、親が子供の命を奪う痛ましい事件、岡崎市も甚大な被害が出た大雨、アメリカから端を発した金融不安、残念ながらよい出来事が浮かんできません。視点をスポーツにむけると、個人的には阪神ファンながら王監督の退任には一つの節目を感じました。そのニュースで心に残っているのはマリナーズ・イチローのコメントです。「決して記録だけではない人柄や器の大きさが世界の王と言われる由縁だと思います」。その後、明るいニュースがないまま年の瀬を迎えてしまうのかと思っていたら、秋のさわやかな風と共に飛び込んできたニュースが、「ノーベル化学賞と物理学賞、日本人科学者が受賞」。機器センターたより創刊年、2008年は決して忘れることのできない年となりました。

(山中孝弥 記)

分子科学研究所機器センター 『機器センターたより』 編集委員

薬師久弥(センター長)

山中孝弥(本号担当)

高山敬史

牧田誠二

藤原基靖

Instrument Center

Nishigonaka 38, Myodaiji, Okazaki 444-8585, JAPAN

TEL:+81-564-55-7470 FAX:+81-564-55-7448

http://ic.ims.ac.jp/

mail to : ic-office@ims.ac.jp