機器センターたより No.3

自然科学研究機構 **分子科学研究所**

機器センター







目次

分子科学研究所 機器センターたより 第3号

■目 次						
1. 巻頭言 機器センター長 薬師久彌 ・・・・・・・・・・・・		•	•	•	•	1
2. 所蔵機器一覧	• •	•	•	•	•	2
3. 組織表	• •	•	•	•	•	4
4. 機器利用方法 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		•	•	•	•	5
5. 平成 21 年度施設利用採択課題一覧		•	•	•		13
6. 採択者の実施状況 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		•	•	•		16
7.新装置及び更新の紹介						
【新装置】						
1. 顕微ラマン分光装置 齊藤 碧 ・・・・・・・・・・・・・・・・		•	•	•	•	17
2.600MHz 核磁気共鳴装置 中野路子 ・・・・・・・・・・・・・・		•	•	•	•	20
3. 高感度パルス電子スピン共鳴装置 藤原基靖・・・・・・・・・・		•	•	•	•	21
【更新】						
4. 高感度蛍光分光光度計 上田 正 ・・・・・・・・・・・・・・・		•	•	•	•	23
【その他】						
5.元素分析(ヤナコ CHN コーダー MT-6)用電子天秤 牧田誠二 ・・		•	•	•	•	26
6. AC抵抗ブリッジ 藤原基靖 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		•	•		•	26
7. パルスNd:YAGレーザー 上田 正 ・・・・・・・・・・・		•	•	•	•	27
8. ピコ秒レーザー用オシロスコープ 上田 正 ・・・・・・・・・		•	•		•	27
9. X線フレームグラバー制御用パソコン 岡野芳則 ・・・・・・・		•	•	•	•	28
8. 交流						
1. 山手地区 牧田誠二 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		•	•	•	•	29
2. 明大寺地区 磁気・物性 藤原基靖 ・・・・・・・・・・・・・・		•	•	•	•	31
3. 明大寺地区 分光・蛍光X線 上田 正 ・・・・・・・・・・・		•	•	•	•	33
4. 明大寺地区 低温関係 高山敬史 ・・・・・・・・・・・・・・・		•	•	•	•	35
5.大学連携研究設備ネットワーク 岡野芳則 ・・・・・・・・・・・・・		•	•	•	•	37
6.「極低温・強磁場下の比熱測定装置」						
大阪大学理学研究科 教授 中澤 康浩 ・・・・・・・・・・・・		•	•	•		40
7.「機器センターへの要望、今後のあり方」						
京都大学大学院理学研究科 准教授 馬場正昭 ・・・・・・・・		•	•	•	•	45
9. 研究紹介						
1.「ナフタレンおよび重水素化ナフタレンの高分解能レーザー分光」						
神戸大学 理学部 分子フォトサイエンス研究センター 准教授 笠原俊二		•	•	•	•	47
2.「レーザーセラミックスのマイクロドメイン構造制御」						
分子制御レーザー開発研究センター 先端レーザー開発研究部門 研究員 秋山	順		•		•	52
10. 平成 21 年度 施設利用者 研究発表論文一覧 · · · · · · · · ·		•				56
11. 編集後記 山中孝弥 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		• •	•			59

1. 巻頭言

卷頭言

機器センターたより」第三号をお届けしま す。新機器センターも発足後3年余りが経ちま した。機器センターは南実験棟一階の2部屋に 事務室を移して施設利用の窓口としての業務を 行うとともに、大学連携研究設備ネットワーク 事業の業務を行っています。次期センター長へ の申し送り事項になるかもしれませんが、実験 棟の耐震工事が完了後は技術職員の居室として もう1部屋確保するとともに共同利用者用控室 を充実させる必要性を感じています。

平成20年度に引き続き、平成21年度も機器 センターにはいくつかの新しい装置の導入と更 新が行われました。最大の事項は昨年度老朽に より修復不能に陥ったヘリウム液化機の更新の 予算内示を受けた事です。購入後20年を経て運 転不能になったヘリウム液化機の更新は機器セ ンター最大の懸案事項でしたので胸をなでお ろしています。平成22年2月4日と6月1日に第1 回および第2回の「ヘリウム液化機」仕様策定 委員会を開催して仕様書を策定しました。7月 17日に入札公告を行い、8月20日に開札が行わ れ、小池酸素工業が落札しました。実際に機器 センターへ新しい液化機が導入されるのは、平 成23年11月の予定です。この他、平成21年度は 大学連携ネットワーク事業に補正予算がつき、 分子研では、溶液および固体プローブを有す る日本電子社の生体分子計測用高磁場低エネ ルギー核磁気共鳴装置(600 MHz)とブルッ カー社の高感度パルス電子スピン共鳴装置(Q バンド用付属装置)を購入して、機器センター が管理する事になりました。NMRは山手5号館 へESRは明大寺地区の極低温棟へ設置されまし た。また、研究所の予算でレニショー社の温度 可変顕微ラマン分光装置を明大寺地区に設置し ました。主に単結晶などの固体試料を対象とし ており、液体ヘリウム温度から500 Kまでの温

機器センター長 薬師久彌

度依存性を様々の偏光条件で測定する事が出来 ます。予算の関係でラマンマッピングの付属装 置は揃える事ができませんでしたが、アップグ レード可能な仕様になっていますので、将来の 検討事項になるかと思います。これらの装置は 平成22年10月より所内で公開し、平成23年4月 より所外・所内に公開の予定です。この他、高 感度蛍光高度分光計を更新して、大幅な性能向 上を図りました。また、第3号より、小さな機 器の更新についてもできるだけ紹介するように しました。「新装置および更新の紹介」欄をご 覧ください。

本号では「交流」欄にはじめて所外利用者 の方の寄稿をいただきました。大阪大学の中澤 康浩先生には低温強磁場下の比熱測定装置の製 作について書いていただきました。また京都大 学の馬場正昭先生より機器センターに対する貴 重なご意見をいただきました。機器センターの 運営に可能な限り反映させたいと思います。ま た、今回は所外・所内の分光関係の先生方に研 究紹介をお願いしました。

平成21年度の利用状況は全国34機関から前 期18件、後期34件、計52件の施設利用を受け付 けました。機器センターは今後とも設備の充実 を図る所存です。積極的なご利用をお願いしま す。また、皆様方のご意見・ご要望を「交流」 欄にお寄せください。

所蔵機器一覧

◆ 所外公開装置 : 『大学連携研究設備ネットワーク』に登録しています。

◆ 所外公開装置

▼ 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。

▼ 平成23年4月より所外公開予定

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
▼ 高感度パルス電子スピン共鳴装置	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	極低温棟 006	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-UltimaIII	山手3号館1階 X線回折測定室	藤原
5. 走査電子顕微鏡		
◆ 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
◆ 示差走査カロリメトリー/MicroCal VP-DSC	山手4号館 101	中野
◆ 等温滴定カロリメトリー/MicroCal iTC200	山手4号館 101	中野
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 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 404	牧田
9. 核磁気共鳴装置		
◆ JEOL JNM-LA500	山手4号館 408	中野
▼ JEOL JNM-LA400	山手4号館 408	中野
▼ JEOL JNM-ECA600	山手5号館1階	中野

2. 所有機器一覧

10. レーザー		
◆ エキシマー励起色素レーザー/Compex Pro 110	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 102	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
◆ 波長可変ピコ秒レーザーシステム	実験棟 B05	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 406	牧田
◆ 可視紫外分光光度計 /Hitachi U-3500	レーザー棟 207	上田
◆ ラマン分光分析装置/日本分光 NR-1800型	実験棟502	山中
▼ 顕微ラマン分光装置/RENISHAW INVIA REFLEX532	実験棟502	齊藤
12.小型機器		
	レーザー棟 201	上田
その他		
▼ 蛍光X線分析装置/JEOL JSX-3400RII	レーザー棟203	齊藤
▼ 15T超伝導磁石付希釈冷凍機/Oxford	極低温棟 105	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 104	
液体ヘリウム自動供給装置 2台 停止中	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	
全自動ヘリウム液化機(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	一長	(併任)

	薬師久彌	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	南実験棟111
班長	高山敬史	寒剤 明大寺地区	明大寺	極低温棟 103
主任	水川哲徳	寒剤 山手地区	山手	4 号館 204
主任	岡野芳則	微結晶用 X 線回折装置、 大学連携研究設備ネットワーク (旧・化学系研究設備有効活用ネットワーク)	明大寺	南実験棟111
	牧田誠二	元素分析、質量分析等	山手	4 号館 401
	上田 正	レーザー、分光光度計等	明大寺	南実験棟111
	藤原基靖	ESR、SQUID、X 線回折装置等	明大寺	極低温棟 102
	中野路子	NMR、生体試料用カロリメータ	山手	4 号館 401
	齊藤 碧	電子顕微鏡、分光光度計等	明大寺	南実験棟 111
事務支援員	太田明代	大学連携研究設備ネットワーク (旧・化学系研究設備有効活用ネットワーク)	明大寺	南実験棟111
	中川信代		明大寺	南実験棟 111

機器利用方法

【機器の利用資格】

以下に所属する研究者が、当センターの機器を利用することができます。

)

◎ 国立・公立大学法人(高等専門学校を含む)

- ◎ 私立大学法人(〃
- ◎ 国・公立研究所(独立行政法人を含む)等
- (但し、大学院博士課程後期に在学中の者を含む)
- ◎ 所長が上記研究者と同等の研究能力を有すると認められた者
- 【機器利用の流れ】

当センターの機器を利用する場合の手順を図1に示します。



図1 機器利用の流れ

以下に、図1の説明を添えます。

- 1. 当センター技術職員へ問い合わせ
 - (1)当センターを初めて利用される研究者の方は、利用申請書類提出の前に、センター技術職員宛 に電話あるいはメールで利用希望機器、実験内容、利用希望日時等をお問い合わせ下さい。

≪問い合わせ先≫

メールアドレス: ic-pub@ims.ac.jp 電話番号 : 0564-55-7470

上記メールアドレスは、当センター技術職員全員に送られます。お問い合わせ内容に応じて、 担当技術職員等から返信致します。お電話の場合は、当センター事務職員が、内容をお伺いし た上で、担当技術職員にお取次致します。

- (2)当センターを利用されたことのある研究者の方は、次の申請書類の提出から手続きを進めて下 さい。
- 2. 申請書類の提出

施設利用申請書を所属機関(部局)の長を通じて1部提出して下さい。申請書類は、http:// www.ims.ac.jp/use/joint_syosiki.htmlの(F)施設利用・機器センター(様式8-1)からダウンロー ドして下さい。X線回折装置を利用する場合は、申込書と併せて放射線業務従事承認書(様式第4 号)を提出して下さい(同アドレスからダウンロードできます)。

なお、利用申請は半期毎で随時受け付けておりますが、事務手続き上、申請が受理されてから採 択通知が発送されるまでの間は利用できません(表1参照)。予めご承知おき下さい。

申請書提出日	採択期間		機器利用開始日	機器利用終了日
1 日~15 日	採択審査中は		翌月1日から	申請書提出日に関わらず、
16日~末日	機器の利用が できません。	\Rightarrow	翌月 16 日から	前期は9月30日まで 後期は3月31日まで

表1 申請書提出から機器利用終了日まで

≪ 申請書類の送付先 ≫

〒444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中38番地

自然科学研究機構 岡崎統合事務センター

総務部国際研究協力課 共同利用係(0564-55-7133)

3. 採択通知

提出して頂いた申請書類に不備がなければ、採択通知が送付されます。

なお、研究期間が半期を超える分については,次年度以降も新規公募手続に従って改めて申請書の 提出が必要となります。 4. 機器センター 施設利用方法

4. 機器の予約

採択通知を受け取られましたら、来所計画を立て、それぞれの機器の予約システムにアクセスし て予約を行って下さい。予約システムのアドレスは以下の通りです。

予約システム							
粉末X線回折装置 MAC Science MXP3VA	_	MARS 予約システム					
走查電子顕微鏡 Hitachi S-900	\rightarrow	http://mars.ims.ac.jp/mars/main.asp?lang=jp					
その他の機器	_	大学連携研究設備ネットワーク予約システム					
		http://chem-eqnet.ims.ac.jp					

初めての機器の利用で当センター職員のサポートを必要とする場合は、担当職員と日程調整を行 う必要があります。利用機器名を明記の上、所外公開装置担当者(E-mail:ic-pub@ims.ac.jp)まで お問い合わせ下さい。

5. 宿泊手続き

宿泊を伴う場合は、共同利用研究者宿泊施設を利用できます。宿泊施設の利用を希望される時は 「ロッジ予約システム」 で予約を行って下さい。

なお、宿泊施設 http://www.occ.orion.ac.jp/lodge/から利用登録を行って頂く必要があります。 その際、"関係研究室"は [機器センター(分)]・[機器センター施設利用「施設利用申込書」申請者]を 選択し、ロッジの予約へ進んで下さい。

≪ お問い合わせ先 ≫

国際研究協力課共同利用係ロッジ担当(0564-55-7138)

6. 必要書類の提出(来所前)

下記書類(表2)のうち、必要なものを期日までに提出してください。事務処理の円滑化のた め、早期提出をお願いします。また、日程等変更が生じた場合は速やかにお知らせ下さい。

≪ 提出先 ≫

機器センター施設事務室 TEL:(0564)55-7470

FAX:(0564)55-7448

		<i>co</i>	<u></u>	
Hm	21/10	otheo	$(a)_{1m}$	C 20 1D
111-111	anic	Junce	Chin	s.ac.jp

提出書類	提出が必要な方	提出期限
施設利用実施計画書	旅費請求される方の代表者	来所の2週間前
出張命令簿の写し*1	旅費請求される教職員の方	来所の2週間前
銀行振込口座登録依頼書	初めて旅費請求される方	来所の3週間前
大学院生派遣書	旅費請求される大学院生の方	来所の2週間前
学部学生派遣書	学部学生の方 (来所ごと)	来所の2週間前
放射線管理区域立入申請書 (学部学生)	放射線を利用される学部学生の方 (来所ごと)	来所の2週間前
山手地区カードキー貸与 申請書	時間外(平日の 8:30 - 17:00 以外)に 山手地区を利用される方 http://ic.ims.ac.jp/tebiki/cardkey.html 参照	来所の1週間前

*1所属機関にて出張命令の手続きが困難な方は施設事務室までお問い合わせ下さい。

表2 提出書類一覧

7. 来所・機器利用

来所の際は、以下の点に留意して下さい。

(1)来所当日、守衛所で身分証明書を提示後、ネームプレートの交付を受け着用して下さい。

- (2)機器の利用は、原則的に申込者本人に使用して頂きますが、機器の使用目的を熟知していない方には装置担当者が助言致します。
- (3)ロッジを予約された方は宿泊当日11:00 ~ 15:30までの間に、国際研究協力課共同利用係 に来訪し、ロッジの鍵の受け取りと宿泊料金の支払いを済ませて下さい。
- (4)山手地区カードキーを申請された方は9:00 ~ 16:00の間に、機器センター施設事務室で 交付手続きを行って下さい。
- (5)施設利用終了後は、使用ノート等に必要事項を記入の上、必ず装置担当者に測定が終了した 旨を報告して下さい。
- 8. 施設利用実施報告書の提出

施設利用実施報告書を機器センター長へ提出して下さい。

提出期限は施設利用年度(前期あるいは後期)が終了してから 1ヶ月以内です。

書式は次のURLからダウンロードできます。

Word \Rightarrow http://ic.ims.ac.jp/tebiki/shisetsu_download/report.doc

 $PDF \Rightarrow http://ic.ims.ac.jp/tebiki/shisetsu_download/report.pdf$

- 【 お問い合わせ先 】
 - ◎ 機器センター施設事務室
 - ◎ 事務的なお問い合わせ
 ◎ 技術的なお問い合わせ

◎「施設利用の手引き」

- ⇒ 南実験棟1階 S111室
- \Rightarrow ic-office@ims.ac.jp, TEL : (0564) 55-7470
- \Rightarrow ic-pub@ims.ac.jp, TEL : (0564) 55-7470
- ⇒ 機器センターホームページ (http://ic.ims.ac.jp/index.html)

4. 機器センター 施設利用方法

液体窒素利用方法

液体窒素利用者のためのマニュアルは、

機器センターホームページ http://ic.ims.ac.jp/kiki/N2_user_manual2008.pdf にあります。当マニュ アルには、分子研における液体窒素汲み出しの手順だけでなく、液体窒素を取扱う上での注意点や液 体窒素用容器の種類と使用方法についても詳細に書かれておりますので、是非ご参照下さい。

以下では、要点を抜粋し簡単に記しておきます。

【特に危険を伴う注意点】

- ・凍傷を防ぐ:保護メガネ、革手袋を使用すること。
- ・酸欠を防ぐ:窒素ガス濃度が高くなると酸素濃度が下がることになるため、実験室内の換気を行うこと。
- ・爆発を防ぐ:温度上昇によるガス化(体積急増)によって爆発の危険があるため、容器を密閉し ないこと。

【液体窒素容器について】

- ・容器は、開放型容器と密閉型容器(自圧式容器)がある。特に密閉型容器の方は、取り扱いに注 意が必要で高圧ガス保安法の規制を受ける。必ずマニュアルに沿った使用を行うこと。
- · 容器を新規購入する場合は、予め機器センターに申し出ること。
- ・容器は登録しなければ使用できない。また、規格に適合しない容器は登録できない場合がある。
 登録した容器には、ベッセルバーコードが発行され、汲み出しは、バーコードリーダーによって
 行う。

【液体窒素汲み出しの前に】

- ・初めて液体窒素を利用しようと研究者は、当センターの寒剤担当者にその旨を伝える。
- ・毎年年度初めに行う「液体窒素利用者講習会」を必ず受講する。受講できなかった研究者は、事前に寒剤担当者から直接指導(液体窒素利用者講習)を受ける。受講終了者には、ユーザーバーコードが発行され、汲み出し時において、ベッセルバーコードと共に必要となる。

【液体窒素汲み出し手順】

先に示したURL http://ic.ims.ac.jp/kiki/N2_user_ manual2008.pdf の 3. - 2) 「液体窒素汲み出し手順」 に従う。概略は以下の通り。

< 汲み出し場所 >

化学試料棟2階入り口の渡り廊下に、液体窒素自動 供給装置(写真1)が設置されている。



写真1. 液体窒素自動供給装置

写真4. 緊急停止弁

< 手順 > (写真 2~4 参照)

- 1、容器を測りA (100 ℓ 未満)又はB (100 ℓ 以上)の上に載せ、フレキシブルチューブCを 挿入 (※革手袋Dを使用のこと)。
- 2、登録済みのベッセルバーコードとユーザーバーコードをバーコードリーダーEで読み取り、操作画面(START)にタッチすれば、自動供給される。満量充填でも必要量充填でも可能。
 3、充填終了時、電子ブザーが鳴る(容器を測りから外すと電子ブザーが止まる)。

写真3. 操作画面



写真2. 液体窒素自動供給装置

なお、液体窒素自動供給装置のステータスモニターは下記URLで見ることができる。 http://ln2moni.ims.ac.jp

※異常時は、緊急閉止弁Fを締め、直ちに機器センター寒剤担当者に連絡すること。

≪ 連絡先 ≫

機器センター 内線 7471 または、4553, 携帯 090-4082-6162

【その他】

・汲み出しの時間は、原則平日午前9時~午後5時までである。

・無登録の所外研究者(液体窒素利用者講習会 未受講者)が液体窒素の汲み出しを行う場合は、 「液体窒素利用者講習会」受講終了者立会いのもとで行うこと。

・参考:液体窒素供給価格 平成21年後期 1 ℓ 当たり明大寺地区 65円、山手地区 80円。

液体ヘリウム利用方法

現在、ヘリウム液化機が故障中のため、液体ヘリウムの汲み出しが出来ません。そのため、暫定 的な利用方法として、予め液体ヘリウムを汲み入れたベッセルを何台か用意させて頂き、ベッセル の持ち出し、及び返却で液体ヘリウムをご利用頂くシステムをとっております。皆様方には、大変 ご不便をお掛けし申し訳ございません。

以下では、現在の暫定的な利用方法を中心に記しておきます。その他、利用規定や液体ヘリウム 取り扱い上の注意等につきましては、機器センターホームページ内の液体ヘリウム利用者のための マニュアル http://ic.ims.ac.jp/kiki/He_user_manual2008.pdf に詳しく書かれておりますので、ご参 照頂ければ幸いです。

【液体ヘリウム利用の前に】

- ・液体ヘリウム使用者は、『液体ヘリウム利用者講習会』を受講し、液体ヘリウム利用者として登 録すること。(必要があれば『液体ヘリウム利用者講習会』は随時行う)
- ・実験室のヘリウム回収配管を利用する場合、早めに機器センターの寒剤担当者に連絡すること。

【ベッセルの持ち出し手順】

- < 設置部屋:極低温棟1階105室>
 - 1. 所定の場所(写真1)にあるベッセルを手前 から順に持ち出す。
 - 2. 備え付けの「ベッセル持ち出し・返却入力用 パソコン」(写真2)の画面の「持出」にタッ チする。
 - 3. スキャナで、ユーザーコードを読み取る。 (次画面でユーザーコードが表示される)
 - 4. スキャナで、容器コードを読み取る。 (次画面で容器コードが表示される)
 - 5. 「確認」にタッチする。
 - 6. ベッセルを持ち出す。



写真1. ベッセル持ち出し場所 (極低温棟1階105室)



写真2. ベッセル持ち出し/返却入力用パソコン

4. 機器センター 施設利用方法

【ベッセルの返却手順】

- ヘリウム容器をロードセル中央 (写真3)に載せる。
- 2. パソコン(写真2)の「返却」に タッチする。
- スキャナで、容器コードを読み取る。
 (次画面で容器コードが表示される)
- (計量」にタッチする。
 (重量が計測され表示される)
- 5. 「確認」にタッチする。
- 容器を所定(写真4:He 供給室の奥) の場所へ置いておく。
- 7. 返却完了。





写真3. ロードセル

写真4. 返却場所

※異常時は、直ちに機器センター寒剤担当者に連絡すること。

≪ 連絡先 ≫

機器センター 内線 7471 または、4553,携帯 090-4082-6162

【その他】

- ・供給可能時間は、平日午前9時~午後5時までである。
- ・研究室で所有するベッセルも上記方法で利用可能である。
- ・使用期間の長期化は、貸し出し容器の不足が発生し液体ヘリウムの供給に支障が出るため、容器 はなるべく早めに返却すること。
- ·液体ヘリウムは、必ず5ℓ以上残した状態で返却すること。
- ・ヘリウムの回収ロスが直接供給価格に反映されるため、蒸発ガスの回収100%を心がけること。
- ・回収ガスに、なるべく空気を混入させないよう十分注意すること。
- ・参考:液体ヘリウム供給価格 平成21年後期 1 ℓ当たり228円。

(上田正 記)

平成21年度施設利用採択課題一覧

【前期】

申請 番号	所属	職名	提案代表者	研究課題	利用研究設備
1	東京理科大学 理学部第二部化学科	講師	秋津 貴城	有機一無機複合材料としての多核・クラスタ 一金属錯体の交流磁化 率測定	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
2	名古屋大学 理学研究科	特任 助教	高見剛	フラストレーション系 低次元酸化物および超 伝導体の磁性に関する 研究	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
З	静岡県立大学 環境科学研究所	教授	坂口 眞人	無溶媒固相反応を応用 した木質セルロースの 高機能化について	電子スピン共鳴装置 ESR
4	名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	山本勝宏	重合誘起相分離による 構造形成過程に関する 研究	走査型熱解析計 TA Instruments TGA2950/ DSC2920/ SDT2960
5	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	大学 院生	平郡 諭	ナノカーボン化合物の X 線回折と物性	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design, SQUID 型磁化測定装置 Rigaku R-AXIS IV, 電子スピン共鳴装置 E500
6	名古屋工業大学 大学院工学研究科	助教	小野 克彦	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	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design, ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3, 粉末X線回折装置 Rigaku RINT-UltimalII
7	愛媛大学 総合化学研究支援センター	教授	宇野 英満	新規π電子系化合物の 合成と構造	ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3
8	名古屋工業大学 セラミックス基盤研究センター	准教授	安達 信泰	希土類薄膜磁石の磁気 特性に関する研究	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design, 電子スピン共鳴装置 ESR
9	生理学研究所 計算科学研究センター	助教	片岡 正典	核酸化学修飾法の開発	飛行時間型質量分析装置 Voyager DE-STR, 円二色性分散計 JASCO J-720WI, 核磁気共鳴装置 JEOL JNM-LA500
10	東京工業大学大学院 有機・高分子物質専攻	助教	芦沢実	新規なチオフェン骨格 を有する系有機半導体 の結晶構造解析	ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3, 単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY
11	大阪大谷大学 薬学部	教授	谷本能文	ESR 法によるスピロピ ラン誘導体の固体光反 応の研究	電子スピン共鳴装置 Bruker EMX Plus、E500
12	北海道大学 大学院工学研究科	助教	柏本史郎	非周期系スピングラス におけるスローダイナ ミクス	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
13	名古屋大学 大学院理学研究科	准教授	槇 亙介	スタフィロコッカル・ヌ クレアーゼ変異体を用 いた蛋白質フォールデ ィング機構の研究(2)	飛行時間型質量分析装置 Voyager DE-STR
14	愛媛大学 大学院理工学研究科	教授	御崎洋二	高度拡張型ドナーを用 いた新規分子性導体の 構造と物性に関する研 究	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY, ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3, SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
15	広島大学 大学院理学研究科	教授	井上 克也	キラル結晶構造を持つ 分子磁性体のスピン状 態観測および内部磁場 の見積もり	電子スピン共鳴装置 E500
16	兵庫県立大学 大学院工学研究科	准教授	北村 千寿	有機分子のX線結晶構 造解析	イメージ ングブプレート型X線回折装置 R-AXIS-4, 単結晶 X線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY
17	大阪大学 工学研究科 応用化学専 攻	助教	小野田 晃	非天然金属中心を有す るヘム及びノンヘム人 工鉄含有タンパク質の 電子状態解析	電子スピン共鳴装置 E500
18	京都大学 大学院理学研究科	大学 院生	小若 泰之	多環芳香族炭化水素 (PAH)の構造と無輻射 遷移	エキシマー励起色素レーザー /Compex Pro 110/ LPD3002

【浴田】
【汉方】

申請 番号	所属	職名	提案代表者	研究課題	利用研究設備
1	東京理科大学 理学部第二部化学科	講師	秋津 貴城	金属錯体を構成要素と する有機無機複合材料 の磁性測定	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
2	名古屋大学 理学研究科	特任 助教	高見剛	熱電体遷移金属酸化物 および超伝導体の磁性	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
3	千葉大学大学院 薬学研究院	教授	根矢三郎	電子共鳴スペクトル法 によるヘムタンパク質 活性中心の分子ひずみ 解析	電子スピン共鳴装置 E500
4	愛媛大学 総合化学研究支援センター	教授	宇野 英満	新規π電子系化合物の 合成と構造	ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3
5	愛知教育大学	准教授	中野博文	硫酸転移酸素の生物学 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
6	岐阜大学 工学部	教授	嶋睦宏	Co-YIG ナノ粒子、Co/ Pt ナノ粒子の磁性	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
7	兵庫県立大学 大学院工学研究科	准教授	北村千寿	有機分子の X 線結晶構 造解析	イメージ゙ング・プレート型X線回折装置 R-AXIS-4、 単結晶 X線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD
8	静岡県立大学 環境科学研究所	教授	坂口 眞人	無溶固相反応を応用し たバクテリアセルロー スの高機能化について	電子スピン共鳴装置 Bruker E500/ EMX Plus
9	愛媛大学 総合化学研究支援センター	助教	白旗崇	新規電子供与体を用い た機能性有機結晶の構 造と物性に関する研究	ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3、 単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD
10	名古屋工業大学 セラミックス基盤研究センター	准教授	安達信泰	希土類磁性薄膜の磁気 特性に関する研究	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design 電子スピン共鳴装置 Bruker E500/ EMX Plus
11	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	大学 院生	平郡 諭	ナノカーボン化合物の 構造と物性	Rigaku 4176F07/MERCURY CCD-3、SQUID 型磁化測定装置、電子スピン共鳴装置 Bruker EMX Plus
12	名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	山本勝宏	重合反応誘起相分離に よる構造形成過程に関 する研究	走査型熱解析計 TA Instruments TGA2950/ DSC2920/ SDT2960
13	大阪大学院 工学研究科 応用化学専 攻	助教	小野田 晃	非天然金属中心を有す るヘム及びノンヘンム 人工鉄含有タンパク質 の電子状態解析	電子スピン共鳴装置 Bruker E500/ EMX Plus
14	東京工業大学大学院 有機 · 高分子物質専攻	助教	芦沢実	新規な有機半導体分子 の結晶構造解析	ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3、 単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD
15	京都大学 大学院 理学研究科	大学 院生	小若泰之	多環芳香族炭化水素 (PAH)の構造と無輻射 遷移	エキシマー励起色素レーザー /Compex Pro 110/ LPD3002
16	奈良先端科学技術大学 大学院 物質創成科学研 究科	准教授	松尾貴史	光応答性タンパク質の 電子移動反応機構に関 する研究	電子スピン共鳴装置 Bruker E500/ EMX Plus
17	名古屋工業大学 大学院工学研究科	助教	小野 克彦	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	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design, ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3, 粉末X線回折装置 Rigaku RINT-UltimaIII
18	北海道大学 大学院工学研究科	助教	柏本 史郎	スピングラス準結晶の 熱残留磁化	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
19	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	助教	満身稔	ー次元ロジウム(I)- セミキノナト錯体の磁 気特性の解明	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
20	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	助教	満身稔	ハロゲン架橋一次元複 核白金錯体の構造相転 移の解明	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design, ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3
21	関西学院大学 大学院理工学研究科	博士 研究員	土肥 敦之	高次倍音振動の観測に よる高振動励起状態の 振動構造に関する研究	エキシマー励起色素レーザー /Compex Pro 110/ LPD3002, Nd:YAG 励起 OPO レーザー GCR- 250/ScanmateOPPO
22	秋田工業高等専門学校 物質工学科	准教授	丸山 耕一	フェライト微粒子のナ ノ構造制御に関する検 討	粉末 X 線回折装置 Rigaku RINT-Ultimalll, 電子スピン共鳴装置 Bruker EMX Plus
23	秋田工業高等専門学校 物質工学科	准教授	丸山 耕一	希土類 – 遷移金属磁歪 薄膜の磁気特性に関す る検討	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design, 走査型熱解析計 TA Instruments TGA2950/ DSC2920/ SDT2960

5. 平成21年度施設利用採択課題一覧

申請 番号	所属	職名	提案代表者	街 研究課題	利用研究設備
24	法政大学 生命科学部	教授	緒方啓明	和 新規ナノマテルアルの 物性研究	電子スピン共鳴装置 Bruker E500/ EMX Plus, 飛行時間型質量分析装置 Voyager DE-STR
25	生理学研究所 計算科学研究センター	助教	片岡 正明	核酸化学修飾法の開発	飛行時間型質量分析装置 Voyager DE-STR、 高分解能核磁気共鳴装置 JNM-LA500 円二色性分散計 JASCO J-720WI
26	生理学研究所 分子神経生理部門	客員 教授	Jan Sedzik	Crystals of myelin membrane proteins	ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3
27	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	助教	満身稔	ハニカムシート構造を 持つ混合原子価鉄三核 錯体の構造解析	ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3
28	愛知県産業技術研究所 工学技術部 材料技術室	技師	藤原 梨科	グレージングへの応用 を目指した重合開始剤 フリーの紫外線硬化型 樹脂の開発	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD
29	北海道大学 電子科学研究所	教授	太田信服	有機導電結晶およびイ オン電導・物質の磁気 特性と光照射効果	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
30	関西大学 化学生命工学部	准教授	荒地良明	ロックション 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
31	東北大学 多元物質科学研究所	助教	松岡秀ノ	EPR 分光法による金属 、 クラスターの構造研究	電子スピン共鳴装置 Bruker E500/ EMX Plus
32	福井大学 工学部電気 · 電子工学科	教授	福井一個	 Ⅲ - V 窒化物半導体の 中性欠陥の探索(IV) 	電子スピン共鳴装置 Bruker E500/ EMX Plus
33	島根大学 総合理工学部	助教	池上崇	 ランタン型ルテニウム (Ⅱ,Ⅲ)錯体の磁気的 性質 	電子スピン共鳴装置 Bruker E500
34	東邦大学 医学部 化学研究室	准教授	大胡惠樹	 テトラピロール類鉄 (II) 錯体の磁気的性質 に関する研究 	電子スピン共鳴装置 Bruker E500/ EMX Plus

【機器の表記について】

*単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD : CCD-1 または CCD-2 * SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design : MPMS-7 または MPMS-XL7

平成21年度 採択者の実施状況

所属	職名	氏 名	利用回数
東京理科大学 理学部第二部化学科	講師	秋津 貴城	2
東京工業大学大学院 有機 · 高分子物質専攻	助教	芦沢 実	2
名古屋工業大学 セラミックス基盤研究センター	准教授	安達信泰	4
関西大学 化学生命工学部	准教授	荒地良典	2
島根大学 総合理工学部	助教	池上崇久	1
広島大学 大学院理学研究科	教授	井上 克也	13
東邦大学 医学部 化学研究室	准教授	大胡惠樹	2
北海道大学 電子科学研究所	教授	太田信廣	1
法政大学 生命科学部	教授	緒方 啓典	1
名古屋工業大学 大学院工学研究科	助教	小野 克彦	10
大阪大学 工学研究科 応用化学専攻	助教	小野田晃	1
北海道大学 大学院工学研究科	助教	柏本史郎	4
生理学研究所 計算科学研究センター	助教	片岡 正典	1
兵庫県立大学 大学院工学研究科	准教授	北村 千寿	9
静岡県立大学 環境科学研究所	教授	坂口 眞人	14
岐阜大学 工学部	教授	嶋睦宏	3
京都大学 大学院理学研究科	大学院生	小若 泰之	52
生理学研究所 分子神経生理部門	客員教授	Jan Sedzik	3
愛媛大学総合化学研究支援センター	助教	白旗崇	4
兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	大学院生	平郡 諭	25
名古屋大学 理学研究科	特任助教	高見剛	5
大阪大谷大学 薬学部	教授	谷本 能文	12
愛知教育大学 教育学部	准教授	中野博文	1
千葉大学大学院 薬学研究院	教授	根矢 三郎	1
福井大学 工学部電気・電子工学科	教授	福井 一俊	1
愛知県産業技術研究所 工学技術部 材料技術室	技師	藤原 梨斉	1
奈良先端科学技術大学、大学院、物質創成科学研科	准教授	松尾 貴史	2
東北大学 多元物質科学研究所	助教	松岡 秀人	1
兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	助教	満身 稔	3
愛媛大学 大学院理工学研究科	教授	御崎 洋二	6
名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	山本勝宏	1
愛媛大学総合化学研究支援センター	教授	宇野 英満	4
秋田工業高等専門学校 物質工学科	准教授	丸山 耕一	3
総計			195

顕微レーザーラマン分光装置の紹介

機器センター(電子顕微鏡・分光光度計等担当) 齊藤 碧

【はじめに】

平成22年3月に、機器センターに新しく顕微 レーザーラマン分光装置が導入された。ラマン 分光法は、物質にレーザーのような単色光を照 射し、散乱される光を分光器に通して観測する 分析方法である。得られるスペクトルは、分極 率の変化を起こすものに起因して入射光が受け るエネルギー変化をとらえたものであり、これ が物質固有の振動に相当するエネルギーに対応 しているため、物質の分子構造解析や不純物の 同定を行うことができる。また、その結果から 歪みの程度や、カーボンナノチューブの直径な ど多くの情報が得られる。

ここでは、今回導入された装置の概要と、そ れを用いて行った測定例を紹介する。

【装置の概要】

図1に装置の外観を示す。ラマン装置は大き く分けて顕微鏡部分、ラマン装置本体部分、 CCD検出器とレーザー発振器(図1の裏側)か ら構成されている。また、ラマン装置本体部分 は、ミラー、フィルタ、スリット、分光器など から構成されている。この構成と光学系の概略 図を図2に示す。本装置は488 nm、532 nm、 633 nm及び785 nmの計4本のレーザーを同時に 搭載しているが、これら励起レーザーの切り替 えと光学構成変更、及び光学系のアライメント の最適化はマウスをクリックするだけで可能と なっている。さらに、顕微鏡でのサンプル観察 とスペクトル測定モードの切り替えも自動で可 能となっているなど、通常の測定作業が簡素化 されており、大変使いやすくなっている。装置 の主な仕様を表1にまとめたので参考にしてい ただきたい。

●装置、光学系 RENISHAW

inVia Reflex ラマンマイクロスコープ



図1:装置の外観



図2:光学系概略図

●仕様

表1: 装置の仕様

	波長	488 nm, 532 nm, 633 nm, 785 nm
レーザー	位置調整	自動調整
	出力調整	16 段切替
	分光器	シングル モノクロメータ f=250 mm
分光器	最高波数分解能	1cm ⁻¹
	測定波数範囲	$\begin{array}{c} 100\text{-}4000 \text{ cm}^{-1} \\ (785 \text{ nm} \mathcal{O}\mathcal{A}: \\ 100\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}) \end{array}$
检出哭	検出器	CCD 検出器
快口命	チャンネル数	578×386
	顕微鏡	Leica 製
	試料観察	CCD カメラと 接眼レンズ
顕微鏡	ステージ	自動ステージ
	空間分解能	面方向:φ1μm (対物レンズ×100) 深さ方向:2μm (対物レンズ×100)

【ラマン分光の特徴】

ラマン分光では、固体、液体、気体などサンプ ルの形態を問わず、水溶液をはじめ、強酸、強 塩基の溶液でも測定が可能である。測定には特 別な材質のセルを必要とせず、石英セル以外に ガラスセルやプラスチック容器も使用できる。 サンプルは基本的には前処理の必要がなく、非 破壊、非接触で分析ができるが、有機物などの 場合はレーザーの照射によって焦げる場合があ るので注意が必要である。ラマン分光法は同じ 振動分光法である赤外分光法と比較されること が多く、上に挙げたような点が赤外分光法に対 するラマン分光法の特徴となっている。また、 赤外分光法では苦手とされる、無極性分子や カーボン系の黒色のサンプルの分析もラマン分 光法は得意としている。ただし、ラマン分光法 が赤外分光法に優っているわけではなく、両者 はお互いの弱点を補い合う関係にあり、複合的 に解析することによってより詳細な分子振動に 関する情報を得ることが可能となるのである。

ここで、ラマン分光法の短所には、蛍光など の強い発光があるサンプルに対しては適用でき ないことが挙げられる。蛍光やりん光による バックグラウンドがラマン散乱光を隠してしま い、測定が不可能になるためである。

【測定例】

図3に標準サンプルであるSiのラマンスペク トルを示す。Siは赤外分方法では検出不可能な 無極性分子であるが、ラマン分光法は威力を発 揮することが分かる。図4には有機物サンプル の例として広波数範囲を測定したナフタレンの スペクトルを示す。また、図5にはカーボン系 サンプルのラマンスペクトルを示すが、ここか ら化学結合や結晶構造の情報が直接得られるこ とがわかる。例えばsp²混成軌道をとる炭素か らなるHOPGは1581 cm⁻¹に単一のラマンバンド を有しているが、構造に乱れがある非晶質カー ボンでは、1580 cm⁻¹ 付近のラマンバンドは 高波数側にシフトし、1360 cm⁻¹ 付近には新 たにラマンバンドが現れていること、さらにラ マンバンドの幅は広くなっているといった情報 が得られる。一方、ダイヤモンドは1332 cm⁻¹ にシャープなバンドを示し、sp²混成軌道をと るカーボンに由来するバンドと、sp³混成軌道 をとるカーボンに由来するバンドは、別のバン ドを示すことが確認できる。





10 sec, Accumulations: 1, Laser power: 0.66 mW.)



図4: Naphthaleneのラマンスペクトル (Excitation: 488 nm, Grating 2400 l/mm, Exposure time: 10 sec, Accumulations: 1, Laser power: 0.66 mW.)



図5:カーボン系サンプルのラマンスペクトル (Excitation: 532 nm, Grating 1800 l/mm, Exposure time: 10 sec (SWNH & a-carbon), 120 sec (HOPG & diamond), Accumulations: 1,Laser power: 1.15 mW (SWNH), 1.97 mW (a-carbon), 10.1 mW (HOPG), 0.86 mW (diamond).)

7.新装置及び更新の紹介

【低温測定例】

本装置では、顕微鏡部分に図6に示したオッ クスフォード・インストゥルメンツ社のクライ オスタットを取り付けることで、液体ヘリウム 温度までサンプルの冷却が可能となっており、 低温でのラマンスペクトルも測定することがで きる。本クライオスタットには、バキューム ローディング型の液体ヘリウム連続フロー方式 が採用されており、広い温度範囲で利用可能と なっている。また、クライオスタットを一度室 温まで暖めてから真空ケースを取り外すこと で、サンプル交換も簡単に行うことができる。 クライオスタットの主な仕様は表2のとおりで ある。



図6:クライオスタット

表2: クライオスタットの	仕様
---------------	----

サンプルスペース	直径 20 mm ×厚さ 5.0 mm
温度範囲	3.2-500 K
温度安定性	± 0.1 K
サンプルホルダ ドリフト	±1μm(参考值)
サンプルホルダ振動	± 0.1 μm
ワーキング ディスタンス	5 mm (参考值)
He 消費量	450cc/hr @4.2 K

図7には様々な温度で測定した(TTM-TTP)I₃ 結晶のラマンスペクトルを示す。高温では一つ であった1500 cm⁻¹付近のバンドが、温度の低 下に伴って2つに分裂していく様子がとらえら れている。



図7:(TTM-TTP)L結晶のラマンスペクトル (Excitation: 785 nm, Grating 1200 l/mm, Exposure time: 180 sec, Accumulations: 1, Laser power: 54.7 µW.)

【おわりに】

近年、レーザーラマン分光法は最先端研究で 重要な分析手法の一つとなっている。材料科学 分野では、半導体のストレス解析や微小異物分 析、有機EL材料や有機薄膜太陽電池材料の分 析に用いられており、他にも高分子や医薬品関 係、鉱物・宝石学や法科学に応用されている。 このように応用範囲は多岐にわたっていること から、様々な分野の研究者からの利用を期待し ている。

現在、本装置の利用は分子科学研究所内のみ となっているが、平成23年度より施設利用の装 置として公開する予定である。さきに述べたよ うにラマン分光法は赤外分光法と相補的な関係 にある。赤外分光法を含む他の分析方法の長 所、短所と比較したうえで、それらとの併用も 考慮されながら、本装置を研究に役立てていた だきたい。

600MHz NMR 核磁気共鳴装置の紹介

機器センター (NMR、カロリメータ 担当) 中野 路子

平成22年3月に機器センターに3台目となる新 しいNMR装置が導入されました。JEOL社製の 600MHz NMR装置(ECA600)です。この装置は 平成23年4月より施設利用装置として外部にも 公開する予定です。公開する期間は毎月1週間 のみになりますが、多くの方の研究にご活用い ただければと思います。

機器センターでこれまでに所有しているのは、 400MHz NMR(Lambda400)と500MHz NMR (Lambda500)の2台で、10年以上前の装置に も関わらず所内に多くのユーザーがいます。 Lambda400は¹H、¹³Cの室温測定、かつ所内ユー ザーに限定しており、基本的には短時間での ルーチン測定に主を置いています。Lambda500 はフィールドグラジエントユニットや低温VT、 4種類のプローブなどのオプションを備えてお り、さまざまな核種、温度の溶液測定に対応でき るようになっています。今回導入されたECA600 は他の装置とどのような違いがあり、どのよう な測定に向いているのかをご紹介したいと思い ます。装置の概要は以下のようになります。

ECA600は山手5号館の1階予備測定室に設 置されました。空調は年間を通して23℃に設定 しております。この装置の1つ目の特徴は溶液



マグネット	14.1T	
	溶液	固体
プローブ	5mm HCN triple	4 m m C P M A S
	resonance probe	probe
観測核	$^{1}\mathrm{H}$	$^{15}N \sim {}^{31}P$
照射核	¹³ C, ¹⁵ N	¹ H
温度範囲	$-20 \sim +100^{\circ}$ C	$rt \sim +80^{\circ}C$
感度 (SN)	1000(¹ H:0.1% EB)	280(¹³ C:HMB)
オペレー	OS: WindowsXP Professional	
ション	Software : Delta4.3.6	5

だけでなく固体測定もできることです。4 mm CPMAS probeではCPMAS測定はもちろん、 チューナブルプローブですので一般的な核種は ほとんど測定ができます。サンプルは4mmのジ ルコニアまたは窒化珪素の試料管に均一につめ て測定します。溶液と異なり試料管は大変高価 ですので初回利用の場合はお貸ししますが、引 き続きご利用になる場合は各自で用意していた だきますようお願いいたします。固体測定に関 しては、物質分子科学研究領域・分子機能研究部 門の西村勝之准教授にサポートしていただいて おりますので、初めて利用する場合は共同研究 にお申し込みください。

溶液測定でもメリットがあります。まずは、磁 場が大きいことと分光器の性能が15年前より格 段によくなっているために、測定の感度・分解 能がよいことです。また、今回導入された溶液プ $\Box - \overleftarrow{\neg}$ (5 mm HCN triple resonance FG probe) は、他の2台にはないタイプのプローブで、生体 分子に有効な¹H⁻¹³C⁻¹⁵Nの3次元NMR測定が可能 です。¹H観測の2次元NMR測定、¹H1次元測定 はもちろん可能です。また、パルスプログラムが 豊富にラインナップされていますので、適切なも のを選択することによって複雑な測定が可能で す。フィールドグラジエントユニットを装備して いますので、グラジエントシムを使用した簡便な 分解能調整が可能なほか、拡散係数の違いを利 用してスペクトルを分離するDOSY測定にも対 応しています。また、長時間冷却ユニットがあり ますので、-20℃以上ですが室温以下で時間制 限なく測定が可能です。この装置のデメリット としてはLA400とLA500で標準装備している多 核測定用のプローブはありませんので、¹³C-1Dを はじめとする多核観測の測定には不向きです。

予約は大学連携研究設備ネットワークにて受け付けます。予約の単位は1日単位ですので、1 次元測定でもご利用いただけますが、長時間の2 次元測定が優先されます。装置に関するお問い 合わせは装置担当者ic-pub@ims.ac.jpまでお願いいたします。

高感度パルス電子スピン共鳴装置

機器センター(磁気・物性担当) 藤原 基靖

<u>1. はじめに</u>

電子スピン共鳴(ESR=Electron Spin Resonance) とは、静磁場中に置かれた不対電子(電子スピン)を持つ磁性物質が、マイクロ波を吸収し共鳴 がおきる現象を示す。ESR測定では、固体・液体 ・気体の状態によらず試料を破壊することなく、 電子スピンの状態をミクロスコピックに調べる ことが可能である。電子スピンの存在や構造な どの静的な情報だけでなく、化学反応や光反応 でのラジカル生成・消滅などの動的な過程を調 べるのにも使用されており、化学、物理学、生物 学、医薬など様々な分野で応用されている。

本センターでは、最も一般的なX-band(~ 9.5GHz帯)の連続波(cw) ESR測定装置の他に、 pulsed X-band、cw Q-band (35GHz帯)、cwお よびpulsed W-band (95GHz帯) ESR装置を保有 している。これら一連のESR装置の中で最も高 感度で、高度なアドバンスドESR測定が可能な "高感度パルス電子スピン共鳴装置"が導入され たので紹介したい。

<u>2.装置概要</u>

高感度パルス電子スピン共鳴装置は、 Q-band(35GHz帯)のマイクロ波を使用し、連続 波(CW)だけでなくパルス波を扱うことが出来 る。この装置では、従来までの単純なESR測定の みならず、電子スピンと核スピンとの二重共鳴 (ENDOR)や2つの異なる電子スピンとの二重共 鳴(ELDOR)測定といった、アドバンスドESR測 定も可能である。装置の仕様を以下に示す。

Q-band FT ESR装置

(パルスENDOR、パルスELDOR装置付)

1) 電磁石及び電源

電磁石直径:10インチ(25センチ) 最大磁場:1.48 T

2) Q-bandマイクロ波ブリッジ

発振周波数:34 GHz 出力:最大80 mW (ガン発振器)

 3) Q-band用誘電体標準キャビティ 共振モード:TE011 キャビティ長:5 mm 光透過率:90%以上(200 nm ~ 5 µm) 最大サンプル径: φ1.6 mm Q値:200



図1. Q-band FT ESR装置とパルスENDOR用共振器

3. 特徴

3-1. 高感度、高分解能測定

磁気共鳴測定では、電磁波エネルギーの二乗に 比例して感度(信号の強さ)が大きくなる。また 波長が短いために、電磁波エネルギーを蓄えて おく共振器が小さくなり、試料の占める相対的 な体積が増える。これらからX-bandに比べて、 Q-bandの方が高感度で測定できる。

ESR測定でゼーマン効果による共鳴吸収は、 高周波ほど高磁場で起こるため、分裂幅が広が り高分解能で測定できる。

3-2.パルス測定

CW測定では、スピンの時間平均を観測して いるが、パルス測定では、スピンダイナミックス を直接観測できる。さらにスペクトルの多次元 化も可能になるので、CW-ESRでは分からない 詳細な知見を得ることも出来る。

(測定例)

・スピン-スピン緩和時間T₂

一般的に、パルスを与えた後の自由誘導減衰 (FID)や電子スピンエコー(ESE)を観測する。 例えば、 $\pi/2$ パルスと π パルスとの間隔 τ を変 化させながらスピンエコー強度を観測すること でスピン-スピン緩和時間T₂を求められる。



・パルスENDOR

ENDOR(Electron Nuclear Double Resonance) 測定とは、ESRとNMRの2種の磁気共鳴を組み 合わせた二重共鳴法で、磁気的相互作用を行う核 種の同定や超微細結合定数を決定できる。さらに パルス測定法を使用することで、核スピンや電子 スピンの緩和時間などのダイナミクスを直接測 定することができ、電子スピンをプローブとして 核スピンの情報を詳細に得ることが可能になる。



・パルスELDOR

2種の電子スピンが非常に弱く相互作用してい る系に対し、2種類のマイクロ波パルスを用 いることでパルスELDOR (Electron-electron Double Resonance)測定が可能である。一方の 電子スピンを励起させたときの影響を、もう一 方の電子スピンを観測することで、ラジカル間 の距離を、相互作用の強さという形で求めるこ とが出来る。従来のCWとスピンラベル法の組 み合わせでは、比較的短距離の観測しか行えな いが、パルスでは80Å程度までの長距離の観測 が可能である。タンパクなどの生体系物質の距 離情報測定などに有用である。



図5. ESRで観測される相互作用の範囲(上) パルスESRによる観測範囲(下)(※1)

4. その他

詳細(仕様、使用法など)、大学連携研究設備ネ ットワークのホームページをご覧下さい。 http://chem-eqnet.ims.ac.jp

※参考

1. 原英之、分光研究Vol54, P245

2. ブルカー・バイオスピンHP

http://www.bruker-biospin.com/epr.html

高感度蛍光分光光度計(SPEX Fluorolog 3-21)

機器センター(レーザー・分光光度計担当) 上田 正

【はじめに】

本装置は、汎用の蛍光分光光度計とは違いフ ォトンカウンティング検出による高感度タイ プである。また、近赤外の領域まで測定できる 検出器も備えていることも大きな特徴の一つ であり、全国的にも設置台数が少なく貴重な装 置である。しかしながら、購入から15年近く経過 し、分光器の光学系の劣化と供に安定性の問題 やS/Nの悪化が著しい状態にあった。制御及び データ収集用のコンピューターも当初のまま で、起動にも時間を要し、測定途中においても不 安定な状態で止まってしまうことさえあった。 OSがDOSであったことも問題であり、非常に扱 い難い装置となっていた。そんな状況の中、平成 21年度の予算で更新を行うことができた。

【装置の概要】

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。本装置の写真と光学系のポン チ絵を示す。装置構成は、光源部、励起側分光器、 試料室、観測側分光器、光検出部、制御部となって おり更新前と同じであるが、今回、光検出部を除 くすべての更新を行った。光検出部については、 その心臓部である赤外光検出用の光電子増倍管 (Photomultiplier Tube:以下PMT)を平成20年度 に既に交換していることや、紫外可視用PMTと



の切換機構が本装置独自のものであることから、 そのまま使用することとした。その他のモジュー ルについては、更新前と機能的には同様で、本誌 前々号で紹介しているので割愛させて頂く。

本装置の主な仕様を以下に記す。

- ・検出方式:フォトンカウンティング検出
- ・励起光分光器:ダブルモノクロ分光器
- ·信号対雑音比率:4000:1
- ・検出波長範囲:250 nm ~ 1500 nm
 ※近赤外領域での測定も可能
- ・波長精度:±0.5 nm、
- ・光電子増倍管:浜松ホトニクス社製
 紫外可視用R928(電子冷却)
 近赤外用R5509-73(液体窒素冷却)
- ・光源:450W Xeランプ
- ・スキャンスピード:最大150nm/sec
- ・リファレンス検出器付きT型試料室



高感度蛍光分光光度計 (上:内部光学配置、 左:外観写真) 今回の更新で、高感度に加え高速スキャンに よって測定時間が短縮でき、時間とともに劣化 したり光照射により変化する試料についてもよ り信頼性の高いデータを得る事ができるように なった。また、制御やデータ収集用のコンピュー ターについては、Windows Xp上でデータ解析・ グラフ作成に定評のある「Origin」ベースの新し いソフトウェア「FluorEssence」によって、3D 表示と扱いやすい操作体系を実現している。

【測定例】

1、水のラマンスペクトル測定

本装置のような蛍光分光装置において、水の ラマンスペクトル測定は、性能評価の一つの目 安となる。図1に、平成11年導入当時の水(水道 水)のラマンスペクトルの測定結果を示す。上段 が紫外可視用PMTで観測した結果、下段が近赤 外用PMTで観測した結果である。導入当時と性 能比較するため、今回の更新後についても、同様 な測定条件で実験を行ってみた。結果を図2に 示す。上段が紫外可視用PMT、下段が近赤外用 PMTの結果である。なお、水道水を使用したた め、バックグランドが大きくなっている。蛍光波 長は365 nm ~ 450 nm、励起側・蛍光側のスリ ットは5 nm、励起光と蛍光の角度は90度設定と した。

ラマンの信号振幅を比較すると、今回の更新 で可視用(VIS) PMTでは3倍以上、赤外(IR) PMTについては1桁以上、感度が良くなってい ることが一目瞭然である。



図1. 導入当時(平成11年)の水のラマンスペクトル



図2. 今回の更新後の水のラマンスペクトル

7.新装置及び更新の紹介【新装置】

参考までに、蒸留水でのラマンスペクトル測 定結果を図3に示しておく。なお、水のラマン光 のS/N比は、

<u>ピークシグナル値 – バックグランド値</u>

で定義されており、ラマン光シグナルが現われ ない波長450 nmをバックグランド値としてい る。グラフから、

 $\frac{512,690 - 4010}{\sqrt{4010}} = 8033$

となり、仕様値4000を十分満足している。



2、励起/蛍光スペクトル測定

(3Dマトリックススキャン)

本装置は、近赤外領域の測定にも対応できる という特徴を持っている。そこで、レーザー媒 質として最もよく使われているYAG:Yttrium Aluminum Garnetにネオジウムをドープした Nd:YAGの結晶(Y_{3x}Nd_xAl₅O₁₂)を用いて、3D マトリックススキャンを行った。この媒質は、ネ オジウムイオンが0.73 μ mと0.8 μ m付近の光を吸 収して、基底状態から高いエネルギー準位に遷 移し、その後速い無放射遷移を経て1.06 μ m でレーザー発振が起こることでよく知られてい る。励起波長を700 nm ~ 900 nm、蛍光波長を 1000 nm ~ 1100 nmとして測定した結果を図 4に示す。3D表示によって、励起波長に対する 蛍光波長のピーク(1064 nm)がよく見て取れる。 また、「Origin」によって、データ解析やグラフ作 成、データ管理等も手軽に行うことができる。勿 論、スキャン範囲などの設定条件を入力すれば、 後は自動測定となる。なお、今回の測定時間は、 Increment:2 nm で1時間強の短時間であった。



図4. Nd:YAG 励起/蛍光スペクトル

【おわりに】

フォトンカウンティング検出による高感度測 定方式は他の機種には無く、本シリーズ(SPEX 製Fluorolog)のみである。本装置では、励起側に ダブルグレーティング分光器を採用しており低 迷光を実現、超微弱蛍光及び蛍光励起スペクト ルや、赤外領域の観測にも威力を発揮できる。今 回の更新で、感度向上とともに最新のソフトウ エアの導入によって、非常に扱いやすいシステ ムとなった。

利用予約方法については、所定の施設利用申 請手続きの上、「大学連携研究設備ネットワー ク」予約システム、

(<u>http://chem-eqnet.ims.ac.jp/index.html</u>) をご利用頂きたい。

元素分析 (ヤナコCHNコー ダーMT-6) 用電子天秤 機器センター (元素分析・質量分析等相当) 牧田 誠二

有機微量元素分析装置では試料をμgの単 位まで量りとり定量分析を行うため、天秤の性 能の占める割合は大きい。長年使用していたミ クロ天秤が老朽化したため本年度、ウルトラミ クロ天秤^{*1} (METTLER TOLEDO社製 型番: XP2U)への更新を行った。これによって分析結 果の精度向上が期待される。

※1 ミクロ天秤・・・・・最小表示 1µgウルトラミクロ天秤・・最小表示 0.1µg

【XP2Uの主な仕様】

・ひょう	〕量	2.1g	
・最小表	長示	0.0001mg	
・繰り込	反し性	0.0002mg	
・直線性		0.001mg	
・偏置調	呉差	0.0025mg	
・感度調	呉差	1.5×10^{-5}	
・感度	温度ドリフト	0.0001%/°C	
・感度	長期安定性	0.0001% /a	



参考

 "XP2Uウルトラミクロ天びん", METTLER TOLEDOホームページ http://japan.mt.com/jp/ja/home.html

希釈冷凍機用 AC抵抗ブリッジ

機器センター(磁気・物性担当) 藤原 基靖

【概要】

希釈冷凍機における低温測定では、ノイズや 自己発熱の影響が無視できない。370 型AC 抵 抗ブリッジは、精密かつ高精度で低ノイズ、低駆 動パワーのAC 抵抗測定が可能です。

3708型プリアンプ/スキャナ(8 チャンネ ル)、IEEE-488/RS-232Cインターフェース、閉 ループ温度制御などの機能により、既存の冷凍 装置やほとんどの市販冷凍器に組み込んで使用 することが可能です。

【仕様】

メーカー:	LakeShore
型番:	370型(3708型プリアンプ/
	スキャナ付)
入力CH数:	8チャンネル
抵抗測定:	$2m\Omega \sim 2M\Omega$
温度測定:	<20mK~420K
駆動周波数:	13.7Hz
駆動電流:	3.16pA~31.6mA
PC-IF:	GPIB、RS-232C
その他機能:	PID温度制御、アナログ出力、
	オートレンジ



【参考】 東陽テクニカ製品情報 <u>http://www.toyo.co.jp/lakeshore/controller/</u> <u>370.html</u>

パルスNd:YAGレーザー

機器センター(レーザー・分光光度計担当) 上田 正

【使用目的】

機器センターの所有するESR、SQUID、X線な どの装置を利用して頂いている共同利用研究者 から、レーザーを導入した実験を行いたいとの要 望があった。特にパルスESRについては、レーザー の波長を任意に変えて実験を行いたいとの要望 から、波長可変レーザーを構築しているところで り、その励起光源としてパルスNd:YAGレーザー を導入した。その他の共同利用装置については、 擬似CW光として実験出来るよう検討中である。

【性能紹介】

- 1、主な仕様
 - Spectra-Physics社製 Nd:YAG LASER: INDI
 - ・出力 200 mJ@532 nm
 - ・パルス幅 < 8 nm
 - ・繰返し周波数 10 Hz
 - ・寸法:733 x 152 x 179 mm (本体)
 - 647 x 334 x 554 mm(電源)
- 2、導入紹介

本装置(INDI)を励起光源としてOPO: Optical Parametric Oscillator (光パラメト リック発振)を構築した写真を示す。本装置から は、2倍波の532 nmが出力され、外置きのKDP 結晶によって355 nmを発生させている。その 355 nmのビーム径を約1/3に縮小させ、BBO 結晶によるOPOによって、可視光(650 nm ~ 450 nm)を発振させ、OPA:Optical Parametric Amplification (光パラメトリック増幅)を加え ることで十分な出力光を得ることに成功した。 さらにその出力光を光ファイバーに導入し、 ESRまで容易に誘導できるようにしている。現 状では、BBO結晶の角度を手動で回転させる ことで、簡単に波長を連続的に変えることがで きる。写真では、オレンジ色(5 mJ @598 nm)の レーザー光が発振しているのがわかる。今後は、 実際にESRにレーザー光を導入して実験を行え るよう整備を進めていく。



写真. Nd:YAG 355nm励起波長可変レーザー

ピコ秒レーザー用オシロスコープ

機器センター(レーザー・分光光度計担当) 上田 正

- ・ 周波数帯域:1 GHz
- ・ 最高サンプル・レート:5 GS/s
- ・ 最大レコード長:16Mポイント
- ・ 立ち上がり時間: 300 ps
- チャンネル数:4
- オシロスコープ・タイプ:
 最高で毎秒100.000波形取込
- ・ 寸法:
- 447 (幅) x 285 (高) x 288 mm (奥)
- その他:Windowsが搭載、
 LANによるデータ転送が可能

【更新目的】

波長可変ピコ秒レーザーシステムにおいて、 レーザー調整や超高速分子分光実験の信号モニ タ用に高速デジタルオシロスコープは必要不可 欠である。本レーザーシステムは、導入から12 年以上経過しており、同様に備え付けの高速オ シロスコープも古く動作が不安定となってい た。メーカーの保守サービス期間も終了してい たため、今回、後継機種を導入した。

【主な仕様】

テクトロニクス社製 TDS5104B

単結晶X線回折装置(CCD-1, 2, 3)のフレームグラバー更新

機器センター(微結晶用X線、設備ネットワーク担当) 岡野 芳則

単結晶X線回折装置のフレームグラバーを Windows XP搭載のPCに更新した。

装置構成

機器センターではリガク社製の単結晶X線回 折装置を3台所有している。3台ともCCD型検 出器を備えた装置で「CCD-1」「CCD-2」「CCD-3」 と呼び習わしている。1台のX線回折装置は2台 のPCでコントロールされている。CCD型検出 器からX線回折画像イメージを取り込んで内部 処理用にデータ変換を行うPC(フレームグラ バーと呼ばれる)と装置全体をコントロールす るPC(CCD-コントロールと呼ばれる)である。

動作としては (1) CCD-コントロールがゴニオ メーターをコントロールして結晶を回転させX 線発生装置のシャッターを開閉し、(2) CCD検出 器の画像データをフレームグラバーが取り込み、 (3) 処理した画像データをCCD-コントロールに 送る、という流れになる。(CCD-コントロールに 送る、という流れになる。(CCD-コントロールと フレームグラバーはLAN接続されている。)測定 データの解析処理はCCD-コントロール上で行う 為、利用者はフレームグラバーを明示的に操作す る事はない。利用者から見た場合、フレームグラ バーは「裏で動いている」PCということになる。

更新理由

このフレームグラバーであるが、利用者から 時々フリーズして測定が止まってしまうとの 報告があった。リガクでもこの現象を把握して おり、原因としてはフレームグラバーで動作し ているOSがWindows98であり、このような処 理に向かないOSである為、根本的にはこれを Windows XPなどに交換しないと改善されな い、との事であった。

機器センター利用者は外部から来所される方 も多く、終夜測定を仕掛けて翌朝来てみたら測定 が止まっていたという事も起きていたので、これ らフレームグラバーの更新を行う事にした。

更新内容

フレームグラバー PCにはCCD検出器との通 信を行うPCIカードが装着されている。今まで 使用していたカードには Windows XP 用のド ライバが供給されていない為、このカードも更 新する必要がある。また、CCD-3ではCCD-コン トロール用のPCもWindows 2000搭載の旧式機 だった為、この際に新しいPCに更新した。 都合、以下のような更新となった。

- ・ CCD-Mercury用PCIカード(3枚)
 ・ フレームグラバー用PC(3台) DELL Optiplex 870MT CPU: Core2Duo 3.00 GHz Memory: 2 GB、HDD: SATA 320 GB OS: Windows XP SP3
 ・ CCD-コントロール用PC(1台)
 - 上記とほぼ同じ、HDDのみ500GB。

結果

更新後3ヶ月近く経過したが、利用者から フリーズしたとの報告はあがっておらず、 目的の性能を果たしていると思われる。



図1:右側が更新したフレームグラバー用PC

NIST08 Mass Spectral Libraryの紹介

機器センター(元素分析、質量分析等 担当) 牧田 誠二

EIマススペクトルは汎用性が高く、ある種 の標準条件において測定されるので再現性も 良い。これは同一の装置のみでは無く、異なる 装置の間でも成立する。この性質を利用して測 定試料のマススペクトルをライブラリー(EI マススペクトルを集め電子化されたデータラ イブラリー)にある数十万種のマススペクトル と照合することが可能であり、これをライブラ リーサーチと呼ぶ。ライブラリーとして最も良 く確立されているものではNIST(約22万種) およびWiley (約40万種)で、それらに集録され ているスペクトルの参照が可能となっている。 機器センターでは、最新バージョン(2008ver)の [NIST08 Mass Spectral Library] を所有してお り、このソフトウェアの紹介とそれに伴う以下 のサービスを提供する。

1. NIST08 Mass Spectral Library主要機能

【ライブラリー】

- ・192,108件の化合物
- ・220,460件のスペクトル
- ・21,847化合物に224,038件のリテンション
 インデックス
- ・14,802件のMS/MSスペクトル
- 【ソフトウェア】
 - ・NIST08ライブラリーサーチ
 - ・MSスペクトルから部分構造の推測
 - ・名称、ピーク値、CAS番号、分子式、分子量 からの検索
 - ・プライベートライブラリーの構築
- 2. 使用例
- 【ライブラリーサーチ】
 - ① Lib.Searchタブ
 - ライブラリーサーチメイン画面、様々な検索 結果を表示(次頁 図1)

② Compareタブ サンプルスペクトルとライブラリーとの照合 したスペクトルを様々な形式で表示
③ Other Searchタブ Formula, CAS registry number, Molecular weight, Sequential method, Any peaks, ID number, NIST number等での検索
④ Namesタブ NIST Incremental name検索
⑤ MSMSタブ ESI, APCIによるMS/MS Library
【マススペクトル解釈ツール(MS Interpreter)】
① フラグメント解析 化学構造式とマススペクトルを関連付けて、 分子の論理フラグメントとして作成されたス

- ペクトルのピークがマークされる。
- (次頁 図2)
- ② 同位体強度比較

同位体強度を観測されたスペクトルと比較

【部分構造識別(Substructure Information)】 部分構造の有無の確率をリスト表示(図3)



図3. Substructure Report

3. 使用方法

機器センターでは所内利用者に対し質量分析 の依頼分析を行っている。未知試料の測定結果 において【NIST08 Mass Spectral Library】の利 用を希望する際は質量分析依頼書にその旨を記 載していただくことで対応している。また、当ソ フトウェアでは各研究室にある質量分析計で測 定したデータに対しても一部使用することがで きる。 利用の際は所定のファイル形式に変換した質量 分析測定データとChemDrawやChemSketchな どで構造式が明記されている電子ファイルにて 使用が可能となっている。尚、詳細については機 器センター HP^[1]を参照して下さい。

参考

[1] 機器センター HP

http://ic.ims.ac.jp/imsonly/request/NISTHP/ nist.html



図1. Lib.Searchタブ



図2. フラグメント解析

サンプル準備室のご案内

機器センター(磁気・物性担当) 藤原 基靖

分子研来所後にサンプル調整や準備が必要な 場合、明大寺地区・極低温棟201号室の準備室が お使いいただけます。真空ラインやドラフト、天 びんなど、各種設備が設置してあります。なおそ の他の部屋に設置してある設備も可能な場合が あります。使用方法・注意事項は、各部屋の担当 者までお問い合わせ下さい。

また、下記以外に希望の設備がありましたら、お 問い合わせ下さい。可能な限り対応いたします。

【真空ライン】

(自作)「極低温棟201」

- ・真空度:(RP) ~ 3 Pa、(DP) ~ 10(-4) Pa
- ・サンプル:TS15/25×2本、 ϕ 6mm管×2本
- ・置換:ヘリウム、窒素など



【ドラフトチャンバー】 (Yamato KFC2180)「極低温棟201」 ※廃液処理は各自で行って下さい。



【グローブボックス】 (IUCHI)「極低温棟201」 ・サイズ:

- ・真空引き:不可
- ・置換:PSA式窒素ガス発生装置、各種ボンベ



【定温恒温乾燥器】 (EYELA NDO-400)「極低温棟201」

- ·温度調整:室温+10℃~250℃
- ・温調精度:±1℃
- ・庫内サイズ:450W×450D×400H



【超音波洗浄機】

(アズワン・US-1R)「極低温棟201」

- ・槽内寸法:152×139×100mm
- ・機能:ヒーター、タイマー、プログラム



【天びん】

(島津・UW620H)「極低温棟201」

- ・ひょう量:620g
- ·最小表示:0.001mg



(メトラートレド・XS-105DU)「極低温棟006」

- ・ひょう量:41 g / 120 g
- ・最小表示:0.01 mg / 0.1 mg
- ・安定時間:1.5秒



【実体顕微鏡】

- (島津・SMZ)「極低温棟006」
- ・接眼レンズ:10X、20X
- 対物レンズ:0.8X~4X
- ・照明:リング、透過
- ・作動距離:77.5mm
- ・その他:作業台(292×305mm)



- (ライカ・S8 APO)「南実験棟SB06」
- ・接眼レンズ:10X、16X、20X
- ・対物レンズ:1X~8X
- ・照明:リング、スポット、透過、偏光
- ・作動距離:75mm



小型貸出機器の紹介

機器センター(レーザー・分光光度計等担当) 上田 正

【はじめに】

これまで本誌では、分光・蛍光X線装置の紹 介を順に行ってきた。平成22年度4月現在、 明大寺地区における分光装置として、高感度蛍 光分光光度計(SPEX Fluorolig 3-21)、可視紫外 分光光度計(Hitachi U-3500)、そして新装置の 顕微レーザーラマン分光装置(Renishaw in Via Reflex)がある。顕微ラマン分光装置、高感度蛍 光分光光度計については、それぞれ本号の新装 置、更新機器のページで紹介している。可視紫外 分光光度計についても前号で紹介し、蛍光X線 分析装置(JEOL JSX-3400RII)も同号で紹介済 みであるのでご参照頂けば幸いである。そこで 今回は、小型貸出機器の紹介をさせて頂きたい。

【小型貸出機器の紹介】

各種実験に利用できる汎用性の高いものを、 小型貸出機器として現在121台を保有している。 例えば、電源・ボックスカー・発振器・エレク トロメーターなどがあり、光スペクトラムアナ ライザー・オシロスコープ・分光器などの高価 なものも備えている。現在は、所内専用とさせて 頂いているが、所外の方でも施設利用等の実験 の際に利用して頂くことは可能である。

利用の手続きについては、小型貸出機器の利 用・予約システム

http://haruka.ims.ac.jp/kogata/yoyaku/ kogatayoyaku.htm

から、クリック操作で簡単に行えるようになって いる(図1参照)。画面の内容に従って進んで頂 ければ、機器の予約や利用の手続き、検索閲覧が できる。なお、既に利用、あるいは予約されている 機器の場合であっても、同様に手続きをして頂 ければ、ご利用頂けるよう、当センターで出来る 限り日程調整をさせて頂く。貸出期間について は、原則2週間とさせて頂いているため、返却予 定日を設定される方は利用開始日から2週間以 内の日を記入して頂き、「継続使用を希望」として 頂ければ新たな予約が入るまで継続してご利用 頂けるようにしている。但し、新たな予約が入っ



「返却手続き画面」をクリック、返却手続き行う。

機器センター事務室から、件名:「小型貸出機器の返却」メールが送られる。

機器を所定の場所に返却(小型貸出機器保管室:レーザーセンター棟201室)。

予約・利用状況表の登録から解除され、提番センター事務室から、 件名:「小型貨出提器の返却を確認しました」メールが送られ、返却手続完了。

図1.利用・予約・返却方法の手順

機器名	台数
ロックイン増幅器	6
ボックスカー積分器	23
広帯域前置増幅器	4
高速電流増幅器	1
スペクトル解析装置	1
ユニバーサルカウンター	1
スペクトラムアナライザー	1
関数信号発信器	1
ファンクションジェネレーター	1
ファンクションシンセサイザー	1
Synthesized Sweeper	1
任音波形発生器	1
パルスジェネレーター	1
デジタルディレイジェネレーター	6
デジタルマルチメーター	6
$T \cup A \land D \lor - A - D$	1
ニーフルチメーター	1
マーマルノクショー	1
同感度プンタルホルトメーター	1
アングル温度司	1
シングルモノクロメーター	2
水銀フィノ	1
キセノンフンフ	1
	1
フィトナヨッハー	1
分光光度計波長較止用ランブセット	1
標準ハロゲンランプ	1
波長較止用水銀ランプ	1
デジタルフォトメーター	1
パルスウェーブメーター	1
光スペクトラムアナライザー	1
ストレ-ジオシロスコープ	3
デジタルオシロスコープ	7
オシロスコ - プ用ポラロイドカメラ	2
サンプリングユニット	1
オシロスコープ用高圧プローブ	1
アンプユニット	2
時間軸ユニット	1
直流定電圧/定電流電源	5
2出力直流定電圧電源	1
直流安定化電源	1
定電圧電流電源	1
高圧安定化電源	13
2 ペン X – Y – t 記録計	1
X – Y – t 記録計	1
データロガー	1
時間軸較正器	1
シングル チャンネル アナライザー	1
パルスカウンター	2
增幅器	1
タイミングフィルター増幅器	1
C.F. ディスクリミネーター	1
フラックスゲート型磁力計	1
NMR ガウスメータ	1

表1. 小型貸出機器 機器名別リスト

た時点で、出来る限り速やかに返却して頂きた い。返却の際も、同ページから返却手続きを行う ことができる。本予約システムをご利用頂くほか に、お電話やメール、或いは直接声を掛けてご連 絡頂いても結構である。なお、小型貸出機器は、 レーザーセンター棟201室の所定の場所に保管 しており、利用の際の機器の持ち出し、及び返却 は、利用者自身にお願いしている。参考までに、小 型貸出機器のリスト(機器名別)を表1に示す。詳 細は、

<u>http://haruka.ims.ac.jp/kogata/silist/</u> <u>kogataclsw.html</u> をご参照頂きたい。

【おわりに】

汎用性のある小型貸出機器は、流動性の高い 分子科学研究所にはなくてはならないものと 思っている。また無駄な投資を防ぐ意味でも共 通性のある機器を備えておくことは必要であろ う。

今後も、機器の必要性や利用率、性能等を調 査・検討しながら更新・新規購入等、適宜行い、 更なる利便性の向上に努めていきたいと考えて いる。

明大寺地区低温施設の現況報告

機器センター(寒剤明大寺地区担当) 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・液体ヘリウムの供給を行ってい る。平成21年5月、明大寺地区のヘリウム液化機 が故障してから現在に至るまで、山手地区のバ ックアップを得て液体ヘリウムの供給が行われ ている。今回は、明大寺地区の低温施設の現状報告を中心に紹介を行う。明大寺地区では、平成21年度の寒剤供給量は、それぞれ液体ヘリウム38,970 ℓ、液体窒素19,758 ℓ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 を報告する。

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。 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 山手地区からの供給

現在、明大寺地区のヘリウム液化機が故障し ているため、液体ヘリウムは山手地区にあるヘ リウム液化機TCF20により完全なバックアッ プを受けて、暫定的な供給方法で賄っている。 共通に使用できる容器は50 ℓ×2台、100 ℓ× 16台がありこれらを使用して、ヘリウムユーザ ーへの貸し出しを行っている。ヘリウム容器の 持ち出し期間が長くなると、使用できる容器に 余裕がないため液体ヘリウムの供給に支障が出 てしまう。更に、液体ヘリウムを完全に空になる まで使用すると、ヘリウム容器は室温まで温ま ってしまうため、この場合、容器はすぐには使え なくなるので注意が必要である。

3.2 ヘリウムガスの回収

回収されたヘリウムガスは、12本組カードル 4基に充填されて山手地区に輸送される。昨年度 からのヘリウムガス運搬実績等を以下に示す。

年 月	運搬容器の回数	カードル運搬の回数	液体ヘリウム供給量(2)
平成21年6月	26	3	2,940
平成21年7月	53	10	3,502
平成21年8月	51	6	3,081
平成21年9月	35	7	2,409
平成21年10月	59	7	3,072
平成21年11月	73	10	4,141
平成21年12月	70	9	5,026
平成22年1月	52	8	2,722
平成22年2月	51	7	3,338
平成22年3月	26	7	1,679
平成22年4月	21	1	1,398
平成22年5月	23	3	1,644
平成22年6月	45	8	2,451
平成22年7月	76	8	5,136
合 計	661	94	42,539

3.3 液体ヘリウムの持ち出し自動化システム

ヘリウム容器の持ち出しは、『液体ヘリウム供 給自動システム』によりパソコン制御で行うた め完全に全自動で管理されている。システムに 付随するタッチパネルとスキャナで必要な情報 の読み込みを行うだけで、初心者でも簡単に取 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。

6 ヘリウム液化機の更新

明大寺地区のヘリウム液化装置の更新が決ま った。液化機・液化用圧縮機・液体ヘリウム貯槽・ バッファタンク・ガスバッグ・回収用圧縮機・ 中圧ガスドライヤーおよび周辺装置が、平成23 年11月末には新しくなる予定である。新装置の 主な特徴は、今までの機器と比較して省エネ型 になっている。具体的には、ほぼ同じ液化率に対 して、液化用圧縮機の電動機が旧型410KWに対 し、新型では160KWの能力で実現できる等、今 の時代に相応しい環境エコロジーを意識したも のとなっている。

大学連携研究設備ネットワークについて

機器センター(微結晶X線、設備ネットワーク担当) 岡野 芳則

1. はじめに

大学連携研究設備ネットワークは全国の大学 が所有する研究設備を提供しあい、これを相互 に利用する事によって大学の研究活動をより推 進する為のプロジェクトである。本稿では、この プロジェクトの概要について紹介する。

2. 背景

1980年代から90年代前半にかけて政府は巨額 の予算を投入して大学・研究機関の研究設備の 整備を行ってきた。しかし国公立大学が独立行 政法人化した後、設備の更新予算などが得られ にくい状況となった為、これらの設備の保守、更 新、機器の新規購入が極めて困難な状況となっ てきた。日本の基礎科学の研究教育基盤の崩壊 が危惧される中、この危機に対処する為に、化学 系としては唯一の全国共同利用機関である分子 研が中心となり、化学系の教育研究組織を持つ 全国の機関(72国立大学 + 分子研)が協同し「化 学系研究設備有効活用ネットワークの構築」と いうプロジェクトが立ち上げられた。

プロジェクトは平成19年度からスタートし、 3年を経てプロジェクトの見直しがされ(1)対 象を化学系のみに限らず、物理・生物・医学な どの方面にも広げていく(2)国立大学以外の私 立・公立大、民間にも参加対象を広げる、の2点 を入れ、プロジェクト名称は「大学連携研究設備 ネットワークの構築」と変更された。

3. プロジェクト概要

本プロジェクトの活動は以下の項目が柱とな っている。

- 設備の相互利用を行い、その利用料金を徴 集する事で設備の維持費を確保する。
- プロジェクトで確保した予算により、老朽
 化・型遅れとなった設備に対して修理/部

品の交換/オプション部品の追加/制御コ ンピュータ系の更新などを全国的な協調の 元に行う。(設備の復活再生)

- 更に、古い機種の復活再生だけでは研究の 進歩に対応出来ない為、最先端の設備に対 して重点的に整備を行う。(最先端設備の 整備)
- ・平成22年度からは共同研究の採択も行い、
 設備利用の為の旅費や利用料金などに当て
 てもらう。
- 相互利用を円滑に行う為にインターネット を利用した予約課金システムを構築し、登 録機器のマシンタイムを利用者がWebブ ラウザ上から確保できる様にする。
- 各種業務を円滑にする為に全国を12の地域 に分け、それぞれの地域を代表する拠点校 を設定する。

設備の利用者側からみた場合、自分の研究に 利用できる設備が全国の大学から選択できる 為、より高度な測定が可能となる事が期待でき る。また、設備の提供側からみた場合、利用料徴 集による設備の維持費確保やプロジェクト予算 による設備の整備が期待でき、また利用者が全 国に広がる事により利用頻度の低い設備の有効 活用が期待できる。

4. 利用料金の処理

設備の利用予約、課金処理などは全てwebを 使ったシステム上で行われる。利用記録は毎月 大学事務に報告され、四半期ごとに料金の相殺 処理が行われる。相殺処理とは他大学設備を使 ったその大学の支払額と設備提供による収入を 差引し、その差額分のみを拠点大学との間でや り取りするものである。学内の各研究室からの 料金徴集は利用記録を元に研究室費の振替など によって行われる。学内設備を学内利用者が使 用した分については、利用記録は大学事務に報 告されるが実際の処理をどのようにするかは各 大学にまかされている。

5. 公立・私立大、民間の参加について

平成22年度より参加可能となった公立・私立 大、民間については国立大学と扱いが若干異な っている。これらの機関については以下のよう な規定がある。

- 私立大等所有の設備はシステムに登録できない(設備提供できない)。又、復活再生や最先端設備の予算措置はない。
- ・設備提供大学は私立大等の機関に対して設備を提供する事が可能であるが、これは義務ではない。(個々の機関に対して利用を許可する/しないは各大学の判断となる。)よって私立大等の利用者は利用前に利用が可能か確認する必要がある。
- ・料金のやり取りは設備提供大学と私立大等の利用機関の間で、1対1で処理を行ってもらう。(相殺処理等は行わない)

6. 予約課金システムを使った利用の流れ

予約課金システムには当ネットワークホーム ページ(図1)からログインする。利用者、設備管 理者ともに、このシステムにログインして各種 作業を行う。利用の流れは(1)利用者が予約を 入れる(2)設備管理者が予約の承認をする(3) 実際の測定が行われる。(4)利用に対する課金 処理を行う、となる。

設備の利用形態には「相互利用」と「依頼測定」 がある。相互利用とは利用者自らが操作して測 定を行う形態で予約時にマシンタイムを確保す る。「依頼測定」はサンプルを送付して設備管理 者に測定を行ってもらうものである。どちらも 利用者が予約課金システムから予約を入れると 設備管理者にメールで通知が入り、予約を受け 付けるなら承認処理、受け付けないなら却下処 理を行う。予約が承認されれば実際の測定が行 われ、その後設備管理者が課金処理を行う。

7. 予約課金システムに備わっている機能 マシンタイム

- 予約時間の単位は1日単位から最小5分単位 まで、設備ごとに個別に設定できる。X線 など長時間測定するものは1日、NMRなど すぐに測定が終わるものは5分単位など、設 備にあわせた運用が可能。
- 設備管理者がメンテナンス用等にマシンタ イムを確保できる。

料金

- ・学外料金、学内料金、部局内料金など、利用 者所属に応じて別々の料金が設定可能で、 適応する料金はシステムで自動判定され る。
- オプションで寒剤料金を設定したり、質量 分析装置の低分解能/高分解能測定のよう な測定の種類によって別料金を設定でき る。

予約

- ・相互利用(マシンタイム確保)、依頼測定の2 種類の予約を扱える。
- 研究室全体で使える予算を設定しておき、
 利用者(研究室メンバー)が設定額以上に利用できない様になっている。(金額が不足した段階で予約が入らなくなる)
- 利用者が普段よく使う設備を登録しておく 事ができる。

その他

- ・学内専用設備。この設定にしておくと他大
 学利用者から設備の存在が見えず、また予約も入れられない。他大学に解放していない設備も本システムで運用ができる。
- 自動課金処理機能。通常は設備管理者が予約を1件ずつ課金処理するが、料金が1種類しかなければ利用期間を「利用者の予約通り」としてシステムに自動的に課金処理を行わせる事ができる。

8. 交流



図1 ネットワークホームページ (http://chem-eqnet.ims.ac.jp/index.html)

8. 各種実績数値(2010年11月現在)

参加機関:78機関

(国立大 72:公的研究機関 2:

私立大 1:民間 1)

- 登録研究室数:1,480
- 登録利用者数:6,634名
- 登録設備数:337台

(他大学に公開:258台、学内専用:79台)累積利用件数:49,008件

(相互利用:48,048、依頼測定:960)

復活再生予算措置	H20年度	19台、
	H21年度	25台、
	H22年度	1台
最先端設備予算措置	H21年度	36台
共同研究採択	H22年度	25件

9. 終わりに

学内専用設備の運用も可能となっているので 当システムを多くの人に使っていただければ幸 いである。

Oxford社Kelvinox300希釈冷凍装置を用いた熱容量測定システム

大阪大学 大学院理学研究科 化学専攻 中澤 康浩, 福岡 脩平 機器センター(磁気・物性担当) 藤原 基靖

1. はじめに

機器センター長の薬師久弥先生から,分子 研の実験棟1Fにある大型の希釈冷凍機装置を 使って極低温実験をしてみないかという話を頂 き,平成21年から物質分子科学研究部門の客員 教員として、大阪と岡崎を行き来しながら装置 のセットアップと実験をしております.薬師先 生からお話があった平成20年の秋ごろ、酸化ル テニウムチップを温度計に用いて極低温・17.5 Tまでの強磁場下で測定できるコンパクトな熱 容量測定装置を東北大金研で野尻グループと共 同開発をおこなっておりました[1]. さらに少量 の試料を用いて分子性化合物の熱容量測定装置 を作成するとともに,汎用型の微細加工したマ イクロチップ熱測定装置を分子研の冷凍機に組 み込めれば共同利用などにも有効に使えるので はないかと考え開発に着手しました.



図1 (a) 希釈冷凍装置全体 (極低温棟 004)

平成21年度は、しばらく使っていなかった希 釈冷凍装置の性能チェックから始めました、冷 凍機は100 mK前後のある程度の低温までは比 較的に簡単に冷えるのですが、温度の安定が悪 くガスの凝縮に必要な時間も不確定で、どこに 原因があるのかあれこれ原因をさぐりました が、かなり以前に修理していた真空配管にリー クが生じてしまっていることがわかりました. 実験棟の改修工事に伴い、装置を実験棟1Fから 極低温棟004室に移動する必要もあり、そのタイ ミングにあわせて再修理を行いました.この種 の冷凍機ではよくあることですが、リークがと まってみると、冷凍機の性能は非常に安定して おり、順調に稼動してみれば取り扱いもそれ程 大変ではないことがわかりました.最初みたと



図1(b) 制御パネル



図1 (c) 希釈冷凍装置トップフランジ

きにはたこ足のようになっていて,果たして自 分らだけで組み上げられるのか不安を感じた真 空配管も,実はそれ程大変なものでなく気をつ けなければいけないところは数点であることが わかりました.

2. 希釈冷凍装置Kelvinox300

順番が逆になってしまいましたが,ここで,あ らためて装置について説明いたします. 冷凍装 置は英国Oxford Instruments社のKelvinox300 というタイプの希釈冷凍装置です.希釈冷凍装 置とは、³Heと⁴Heの混合液体が1K以下の低温 領域での相分離する特徴を利用し、2つの相の 間を³He原子を移動させることで冷却能力を生 みだし,最低温度で10 mK台の超低温まで温度 をさげ物質の基底状態に近いところで実験を行 うことができる装置です.図1にその全体写真 と制御システム、配管の概観を写真で示します. 液体ヘリウムにつかった断熱槽(IVC Inner Vacuum Can) 中に, 上部から順に1Kプレート, 分留器(Still)、冷却プレート(Cold Plate), 熱交 換器, 混合器(Mixing Chamber)という構造に なっており、段階的に温度が下がります.

図2はその原理と構造を示しています.細い 凝縮ライン(コンデンサーライン)から導入さ れた³He-⁴Heの混合ガスは、1Kプレート部にあ る1Kポット内で凝縮して液体となります. その 後,分留器(Still)を経て、チューブインチュー ブの構造をもつ熱交換器に入り,最終的に混合 器の中に相分離した液体としてたまります.相 分離した液体は、混合器内の下側は⁴Heがメイ ンでそこに6% 程度の³Heが混ざった相. 上側は 純粋な³Heだけの相となります. 下側の相から ³Heをポンプで減圧して取り去ると上の相から ³Heが2成分間の組成のバランスを保つように 境界を越えて移動してきます.両相の中で³He 原子がもっているエントロピーが異なり,大き なエントロピーをもつ上側の相から,低いエン トロピーの下側の相に³He移動するため相境界



で吸熱がおこり大きな冷却パワーが生じます [2].この装置の場合,100 mKでの冷却能力は 300 µWとなるように設計されており, そのパ ワーによって混合器の最低到達温度は21 mKに なります. 冷凍機本体は最高16 Tまでかけられ る超伝導磁石に組み込まれています.磁場を上 下させるときの誘起電流によって混合器の温度 が上昇するのを防ぐため、混合器からは、スリッ トをいれた銅製のロッドをおろしその先端につ けた試料プレート部が丁度磁場中心になるよう になっています. 測定したい試料があれば、この 試料プレートに貼り付けて測定することになり ます.一回の冷凍には液体ヘリウム100 Lと液体 窒素30 Lくらいが必要ですが,一度低温に下が れば、液体ヘリウムは4,5日に一度,約40L程 度を追加するくらいですみます.

3. 緩和法による極低温熱測定システム

冷凍機の内部では24本のリード線が,室温か ら低温までおりているので,自分の測定したい 実験にあわせて配線は変えることができます. 我々は,試料ロッドの先端に図3に示した写真



図3. 緩和型熱容量測定セル

のような構造をもつ緩和法による熱容量測定ユ ニットを組み込みました. 緩和法は100 µg程度 の少量の単結晶や多結晶を用いて熱測定の絶対 値まで含めて求めることができる熱測定手法で す [3-4]. バルク状の試料であれば、必ずしも結 晶でなくても粉末を固めたペレットなどでも測 定ができます. 測定セルは、熱浴部とそこに弱く 熱的にリンクされた試料ステージから成りま す. 試料ステージには, 小型の温度計とヒーター がついており.図4に示したようなヒーターに 一定電流を通電することで、試料温度を熱浴か ら一定の温度∆Tだけ高い定常状態をつくるこ とができます. 定常状態からヒーター通電をや め試料温度を熱浴温度に等しくなるように緩和 させると、指数関数的な温度の緩和がおこって きます.緩和の時定数をτとすると、試料ステー ジの熱容量は、熱浴と試料ステージの間の熱伝 導度をkを用いて $C_{\rho}=k^{-1}\tau$ と記述できます.こ



図4. 緩和法熱容量測定の温度変化曲線(左)と 熱系の概念図(右)

の式から熱容量を求める方法であるため,熱緩 和法.あるいはより簡単に緩和法といわれてい ます. 熱測定というと断熱法による大きな複雑 な装置をイメージしますが,分子性化合物のよ うな薄片状の単結晶試料の測定をするために は、この緩和法が一番適した方法です、また、こ の方法には、磁場などの外場をかけても測定が できる利点があり,分子性伝導体,超伝導,分子 磁石,金属錯体などを対象に広く進められてい ます. 最近, 多くの研究者が基礎物性のデータ をとるために使用している,カンタムデザイン 社のPPMS (Physical Properties Measurement System)の比熱測定オプションにも取り入れら れており[5]、大阪大学でも有機伝導体や有機磁 性体などを対象に,³He温度,15 Tまでの実験 は自作の装置で定常的に行っております.

我々は,分子研の希釈冷凍機にあわせて新た なセルの設計を行い100 mK 以下のより低温領 域で効率よく測定できるようにしました. 極低 温でも熱伝導が良く、しかも100 mK以下の低温 でも原子核スピンの寄与による熱容量が出てこ ない材料として,銀を選び,純銀のセルを金属加 工し、ハンダ付けをしてセルの主要部を作成し ています(図3の写真参照).また,低温領域ま で比較的効率よく冷却しながら一方で、熱容量 の温度依存性の測定を精度良く比較的高温まで 連続的に測定したいので、試料ロッドから肉薄 のステンレス管を用いて熱の伝わりを遮断し. リード線に用いている銅線と銀箔の熱伝導で 低温まで冷やすようにしました. 試料センサー にはKOA社の酸化ルテニウムのチップ温度計 を用いています. KOA社の室温1 kΩのセン サーは、低温領域での温度特性が良く知られた variable range hoppingという伝導機構を示す 式にあいます. 50 mK程度まで温度が下がって も100 kΩ程度までの抵抗の上昇に抑えられる ため、機器センター所有の LakeShore社の370 ブリッジなど低励起電流の精密交流ブリッジで 十分測定可能になります.

8. 交流

図 5 に,この希釈冷凍機を用いて測定した分子 性伝導体の熱容量の一例を示します.



物質は以前,分子科学研究所におられた小林 速男先生が合成された有機磁性超伝導体の κ -BETS₂FeCl₄です[6]. アニオン層のFe³⁺が反強 磁Fe³⁺性の磁気秩序を示しますが、その秩序構 造の中で、BETS分子層が超伝導になります. 磁性と超伝導が共存する物質として非常に注 目されています.アニオン層にあるFeイオンの 秩序化による相転移が0.5 KのC_nT⁻¹での大きな ピークとして見えています. 実験に用いた試料 は45 μgの単結晶で, Fe³⁺の様な大きなスピン をもつ物質であれば、ほんの少量での測定も可 能です. 超伝導転移による熱容量の異常は, この 磁性転移にくらべると遥かにエントロピーが小 さく今のところ見えていませんが,現在,より高 感度な測定を進めて何とか観測したいと思って います.このデータでは0.16 Kからのデータを 出していますが、70 mK程度から10 Kくらい の間を連続的に測定できるように現在改良を加 えているところです.

4. 分子性化合物と熱測定

分子性の化合物では,個々の分子がもつ振動 や回転運動の自由度に関連した様々な相転移, 相変化が起こります.また,これらの化合物で は,分子内の電荷の偏りによる分極構造に起因

した誘電現象,開殻構造をもつ原子上や分子軌 道に非局在化した分子スピンの自由度,さらに 固体中での格子振動の自由度が存在しており. それらが相互作用しながら多様な相を発現しま す. 室温から温度を下げていくと, たとえ相互作 用が弱くても,熱力学的には,秩序化した状態を つくっていくことになります. 相転移の機構を 明らかにし、各相の間の相関係を理解すること は、物性研究の醍醐味の一つです.相互作用は小 さくても,乱れの少ないきれいな試料では極低 温で大きなエントロピーをもつ相転移となった り、また、比較的大きな相互作用が拮抗してい るところに生じる微妙な差異による相転移や. 量子スピンのフラストレーション系のように多 体効果によって生じる新しい自由度が相変化を 引き起こす可能性もあります. さらに、分子クラ スター内での磁性や伝導,分子結晶界面での電 子状態や単分子デバイスなどが現実のものと なってくると,極低温での精密な電子エントロ ピーの計測が新しい現象の開拓につながること が多々出てくるように思われます.低い温度領 域まで物質を冷やしての熱的な測定を行うこと は、このような新しい現象の開拓のためにも重 要な実験になります.

筆者の1人である中澤は以前,分子研の分子集 団研究系に在籍しておりました.極低温棟の004 室は,そのころは一世代前の古い希釈冷凍機が おいてあり,それを実験に使用していました.そ の後,分子研を出て二つの大学に在籍しました が,液体へリウムなどの寒剤の使用はどの大学 も様々な独自の工夫をして能率よく使う努力を しています.客員教員の機会を頂き,もう一度分 子研で実験をしてみると,ここでの実験のしや すさを改めて感じます.極低温棟にいると,窒 素,へリウムなどの寒剤はすぐにも取りにいく ことができます.土,日,祝日でも緊急の場合に は使うこともできるのは驚きです.ちょっとし た加工でも装置開発室にお願いすることができ ます.夜間でも,あまり気兼ねすることなく実験

8. 交流

を継続することができます. 是非, この環境を維持して頂ければと思います.

低温での測定に興味のある皆様は,是非,機器 センターにご連絡ください.

謝辞

希釈冷凍装置で実験については、機器セン ター長の薬師先生に多大なる尽力を頂きまし た。御礼申し上げます。また、寒剤等の使用でご 協力いただいております、高山敬史さん、急な出 張手続き等にもいつも対応して頂いている電子 物性研究部門の阿部仁美さんに感謝いたしま す.

文献

- [1] 中澤康浩、山下智史 大阪大学化学熱学レポート No.27 (2006) p.54-p.55
- [2] 第5版 実験化学講座7 電気物性,磁気物性 p.361-p.365.
- [3] 熱量測定・熱分析ハンドブック 2.2.16 緩 和法熱容量測定 p.74-p.76.
- [4] Y. Nakazawa: in Comprehensive Handbook of Calorimetry&Thermal Analysis, ed. M. Sorai (John Wiley & Sons, 2004) p.72-p.75.
- [5] 日本カンタムデザイン社HP

http://www.qd-japan.com/

[6] T. Otsuka, A. Kobayashi, Y. Miyamoto, J. Kikuchi, S. Nakamura, N. Wada, E. Fujiwara, H. Fujiwara and H. Kobayashi, J. Solid State Chem. 159 (2001) 407.

機器センターへの要望

学術基礎研究を続けていくことが難しくなっ ている昨今において、分子科学研究所の施設利 用制度、とりわけ機器センターの共同利用機器 を使用できることは、たいへん有難いことと感 謝致しております。特に私がこれまで続けてき た高分解能レーザー分光は日本では非常に厳し い状況であるにもかかわらず、協力研究や施設 利用で機器センタースタッフの皆様に支えて頂 き、ここ数年大きな成果を上げることが出来ま したことを改めて御礼申し上げますと共に、そ の利用で気づいた点などを述べさせて頂きたい と思います。

機器センターの分光装置は、各種分光光度計 と汎用レーザー装置に大別され、機器ごとに決 められた担当者のもとで行き届いた保守管理を 実施して頂いております。中でも汎用型レーザ ー装置は、一部更新された機種があるものの、そ のほとんどが導入後15年を経過しております。 経年劣化で消耗部品の交換が必要になっても部 品の入手ルートが既に断たれているものが多 く、交換部品の製作や他の部品の改造流用等の 機器センター担当技術職員の並々ならぬ努力に より、性能を維持できています。これは正しく大 学連携設備ネットワークの設立理念であり、機 器センターでは名実ともに実行されているわけ です。しかしながら、そのように組織によって維 持されている汎用レーザー装置であっても、観 測系の整備は機器センター技術職員個人の興味 と努力に頼っているのが現状です。我々、レーザ ー分光、とりわけジェット分光を行うものにと って、レーザー装置など光源だけで実験を行う ことはできません。たとえ1ヵ月に1回の利用 であっても、その都度、観測用真空チェンバーな どを持ち込むことは多くの困難と遭遇します。 これまでの利用では、機器センターの技術職員 の方が、科学研究補助金や所長奨励研究費で支

京都大学大学院理学研究科 馬場 正昭

援された予算で整備及び維持されている真空チ エンバーやデータ処理装置を利用させて頂き、 たいへん有難く思っておりますが、このような 観測系においても、汎用レーザー装置と合わせ て機器センターの予算で構築され、利用者が試 料を持ってくれば、誰でもデータを出せるよう な状態に整備されることを望んでいます。

さらに、研究領域研究者との協力研究を行う 中で技術的な問題に立ち向かう時があります。 そんな時に、分光計測に詳しい機器センター技 術職員に相談を申し上げたところ、快くレーザ ーの調整や計測装置の取り扱い、データ処理ソ フトの開発などを引き受けて下さいました。も ちろん、これは機器センター技術職員の通常業 務ではありませんでしたが、職員の方々のボラ ンティア的な尽力で非常に助かりました。そこ で、機器センター技術職員が日常の保守管理業 務で培った技術やノウハウを機器センター以外 の場所でも生かされる仕組みを考えて頂けな いでしょうか。このことは機器センターだけの 問題でもありませんので、研究施設の垣根を超 える点において、全国の技術職員の先進的な組 織である技術課がその底力を発揮して、研究施 設間、研究領域と研究施設間の連携強化による 相互技術支援をお願いできればと思っておりま す。

特に、測定ソフトウェアの著作権保護につい ては早急に対策を講じる必要があります。これ まで施設利用及び協力研究をサポートして頂い た中で、データの積算や処理を行う有能なソフ トウェアが開発されています。これらは利益を 得るために開発したものではないので特許や実 用新案申請等には値しないかもしれませんが、 多くの企業や大学は知的財産として組織的に保 護を行っています。分子研においても、これらの 技術職員の努力の結晶が簡単に流出してしまう

8. 交流

ことが無いように保護していかなければならな いと思います。

先ごろ南アフリカで行われたサッカーワール ドカップにおいて、岡田ジャパンは予想外の活 躍を見せました。試合前の練習試合4連敗で、 「岡田監督で大丈夫なのか」「3連敗確実」とあれ だけあった岡田バッシングはどこに行ったので しょうか。「勝てば官軍」の由来を再認識された 方もたくさんいたのではないでしょうか。分子 科学研究所は、予算の流れがどのように変わろ うとも基礎科学の官軍であることを信じていま す。今後も分子科学研究所が協力研究や機器セ ンターの施設利用制度で、大学共同利用機関法 人としての使命を継続して発揮されることを願 って止みません。

ナフタレンおよび重水素化ナフタレンの高分解能レーザー分光

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター 笠原 俊二

1. はじめに

分子の励起状態を詳細に調べることにより、 分子の構造や変化を知ることができる。特に、励 起分子では単に蛍光を発して輻射過程により緩 和するだけでなく、多くの無輻射的な励起ダイ ナミクスが顕著に見られ、これらの現象は励起 状態が他の電子状態や振電準位と相互作用して いることを示すものである。このような相互作 用を詳細に理解するために、レーザー光の単色 性の良さを活用した超高分解能レーザー分光法 を用いて、励起状態を電子・振動・回転準位ま で分離した観測を行っている。回転線まで分離 して観測した超高分解能スペクトルを解析する と、スペクトル線の規則性から励起状態のエネ ルギー準位構造を高い精度で決定できるとと もに、スペクトル線の位置・強度・線幅の変化 から相互作用に関する情報も得られる。そこで 我々は、可視領域ならびに紫外領域における高 出力・高安定なレーザー光源、および、気体分子 のドップラーフリー超高分解能レーザー分光装 置を用いてスペクトルを観測するとともに、レ ーザー光の絶対波数を高い精度で決定して、従 来の分解能と精度をはるかに凌ぐ超高分解能ス ペクトルを測定し、多原子分子の励起状態ダイ ナミクスを解明することを目的とした研究を展 開している。ここでは、ナフタレンの励起状態に 関する研究を紹介したい。

ナフタレンは基本的な芳香族分子であり、そ



図1. 励起状態ダイナミクス

のダイナミクスや分子構造を正確に理解するこ とは非常に重要である。分子の励起状態では、 状態間相互作用により内部転換(IC)、項間交差 (ISC)、分子内振動再分配(IVR)などが起こること が知られている。(図1) ナフタレンについてこ れらの励起状態ダイナミクスを解明するため数 多くの研究が行われてきた。ナフタレンのS₁状 態での蛍光量子収率は約0.3と報告されており、 主な無輻射遷移はISCと考えられていた。^[1]し かし、近年回転線のZeeman効果の観測が行わ れ、ISCは非常に小さいことが示された。^[2] こ れらの結果を説明するためには、より詳細な研 究が必要である。本研究では、パルスレーザー を用いてナフタレンと重水素化ナフタレンの S₁←S₀遷移とS₀←S₀遷移の高分解能蛍光励起ス ペクトルと振電バンドの蛍光寿命の観測を行っ た。さらに励起状態ダイナミクスを解明するの に大変興味深いと考えられる振電バンドにつ いては、回転線まで分離した超高分解能蛍光励 起スペクトルとそのZeeman効果の観測を行っ た。回転線の解析とZeeman効果から励起状態 ダイナミクスに関する情報を得た。



図2.実験配置:ジェット分光 (分解能 0.1 cm⁻¹)

2. 実験

2-1. パルスレーザーを用いた振電バンドの観 測 (分解能0.1 cm⁻¹)

振電バンドの観測実験は、分子科学研究所機

器センターの装置を利用して行った。図2に実験 配置図を示す。光源はNd³⁺:YAGレーザー (Spectra-Physics GCR-200-10, 355 nm 50 mJ, $\Delta t = 5$ ns)励起のナノ秒パルス色素レーザー (Lambda Physik Scanmate OPPO, ΔE = 0.1 cm⁻¹)の出力 光の二倍波を生成して、紫外レーザー光を得た。 試料は加熱、気化し、アルゴンガスとともにパル スノズルより噴出して超音速ジェットを生成し て、紫外レーザー光と直交させ、励起分子からの 蛍光を光電子増倍管で検出した。蛍光励起スペ クトルは、レーザー光の波長の変化に伴う蛍光 強度の変化を記録することで観測した。また、特 定の振電バンドの蛍光寿命について、紫外レー ザー光の波長を振電バンドのピーク波長に固定 しつつ励起分子からの蛍光の減衰をストレージ オシロスコープ(Iwatsu-LeCrov 9362)を用いて 計測した。

2-2. 単一モードレーザーを用いた回転線の分 離 (分解能0.0001 cm⁻¹)

幾つかの振電バンドについて、回転線まで分離 した超高分解能レーザー分光を行った。図3に 実験配置図を示す。光源はNd³⁺:YVO₄レーザー (Spectra-Physics MillenniaXs, 532 nm, 8 W)励 起の単一モード波長可変リングレーザー (Coherent CR699-29, ΔE = 1 MHz, 500 mW)の出 力光を第二次高調波発生外部共振器(Spectra Physics WavetrainSC)に入射して、単一モード 紫外レーザー光(ΔE = 2 MHz、出力20 mW) を 得た。試料は加熱、気化してアルゴンガスととも にパルスノズルより噴出させ、スキマー(**b**1 mm)とスリット(幅1 mm)を通すことで並進方 向の揃った分子線を生成した。得られた分子線 と紫外レーザー光とを直交させ、分子の並進運 動に起因するドップラー幅を抑え、励起分子の 発光を光電子増倍管によって検出することによ り、超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。 さらに、分子線とレーザー光の交点に設置され た電磁石によって磁場を1 T まで印加して、ス ペクトルの変化を観測した。このとき、レーザー 光の偏光は磁場に対して垂直とした。また、スペ クトル強度の微弱なバンドについてはレーザー 光と分子線が直交する場所に球面鏡と回転楕円 体面鏡を組み合わせた反射集光鏡を設置して 検出効率を向上させた。スペクトルの絶対波数 は、色素レーザーの出力の一部を取り出して同 時に測定したヨウ素のドップラーフリー吸収ス ペクトルと安定化エタロンの透過パターンを用 いて、高分解能ヨウ素アトラス⁽³⁾のデータから 0.0002 cm⁻¹ の精度で決定した。



図3. 実験配置:分子線・レーザー交差法による超高分解能レーザー分光 (分解能 0.0001 cm⁻¹)

3. 結果と考察

3-1. 振電バンドおよび蛍光寿命の観測結果

パルスレーザーを用いた超音速ジェット分光 により、ナフタレンおよび重水素化ナフタレン のS1←S0遷移とS2←S0遷移の振電バンドについ て広い波長範囲で蛍光励起スペクトルを観測す るとともに、各振電バンドに励起したときの蛍 光減衰曲線の観測を行った。観測した蛍光励起 スペクトルを図4に示す。観測された各スペクト ル線は、振電バンドである。S2←S0遷移のO0⁰バ ンドは、S₁←S₀遷移の0₀⁰バンドに比べて非常に 強く観測されている。ナフタレンと重水素化ナ フタレンのS₂←S₀遷移の最も強度の強い振電バ ンドを0。0バンドと帰属した。それぞれの絶対波 数は35907 cm⁻¹、35987 cm⁻¹であった。S₂←S₀遷 移では、振電バンドは0,0バンドに比べて弱く観 測されている。観測された振電バンドは、a。対 称の振動であると考えられる。S₂←S₂遷移の振 電バンドは、S1←S0遷移の振電バンドと比べて 幅広いスペクトル線となっている。これは、相互 作用がS₂←S₀遷移の方が強いためであり、S₂状 態ではS₁状態の高い振動準位と振電相互作用し ていると考えられる。電子状態のエネルギー間 隔からS1状態とS2状態間の振電相互作用は、S0 状態とSi状態間の振電相互作用に比べて非常に



図4. ナフタレン(a)および重水素化ナフタレン(b) の蛍光励起スペクトル(分解能0.1 cm-1)。 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移については5倍に拡大したスペクトルも示した。 0_0^0 バンドからのエネルギーを示した振電バンドについては高分解能測定も行った。青字は*a*-type遷移、赤字は*b*-type遷移を示す。

大きいと考えられる。 $S_2^{1}B_{2u}$ 状態のゼロ振動準 位では、 $S_1^{1}B_{3u}$ 状態の振動準位と相互作用して おり、その振動の対称性は b_{1g} である。

次にナフタレンと重水素化ナフタレンの S₁←S₀遷移とS₂←S₀遷移の各振電バンドの蛍光 寿命の測定結果を示す。図5の右側にナフタレン $\mathcal{O}0_0^{0}$ +1380 cm⁻¹ および 0_0^{0} +1390 cm⁻¹ バンドに 励起した時の蛍光減衰曲線を示す。S₁←S₀遷移 の0⁰+1380 cm⁻¹バンドの蛍光寿命は134 ns で、 0_0^{0} +1390 cm⁻¹バンドでは52.8 nsと113 nsの2成 分であった。 0_0^0 +1390 cm⁻¹バンドの蛍光寿命は、 他の振電バンドと比べて短く、またSi状態でISC が最も効率良く起こっている振電バンドである と報告されている。⁴⁴こうして得られたナフタ レンおよび重水素化ナフタレンの各振電バンド の蛍光寿命を、00%バンドからのエネルギーを 横軸にして図5の左側に示す。これらの値はRice らによって観測された蛍光寿命の値^[1]とよく一 致していた。ナフタレンの振電バンドの蛍光寿 命のおよその傾向は、励起エネルギーの増加と ともに減少している。これは励起エネルギーが 大きくなるにつれて相互作用の相手の準位密度 が増加し、無輻射遷移が促進されることに対応 している。また、幾つかの振電バンドでは、例外 的に短い蛍光寿命や長い蛍光寿命が観測されて



図5. ナフタレン0⁰+1380 cm⁻¹ および0⁰,0+1390 cm⁻¹ バンドに励起 した時の蛍光減衰曲線 (左図)とナフタレンおよび重水素化ナフタレン の各振電バンドの蛍光寿命 (右図)。各振電バンドの蛍光寿命はS₁の0⁰ バンドからのエネルギーを横軸にプロットした。ナフタレンの蛍光 寿命は●で、重水素化ナフタレンは〇で示す。また、青はS₁←S₀遷移 のatype遷移、赤はS₁←S₀遷移のbtype遷移、緑はS₁←S₀遷移を示す。

いる。この結果は、蛍光寿命が励起エネルギーだ けでなく、振動準位にも強く依存していること を示している。

ナフタレンと重水素化ナフタレンのS₁←S₀遷 移の0₀⁰バンドの蛍光寿命を比較すると重水素 化ナフタレンの方が3倍も長くなっている。

これは、重水素効果で無輻射遷移が抑制され ているためである。しかしながら、ナフタレンの 0_0^0+435 cm^1 バンドと同じ振動を持つ重水素化 ナフタレンの 0_0^0+419 cm^1 バンドの蛍光寿命を 比較すると、重水素化ナフタレンの方が短くな っており、逆重水素効果を示している。 S_2 状態 での蛍光寿命は、 S_1 状態と大きく変わらなかっ た。したがって、 S_2 状態での S_1 状態との振電相 互作用は、蛍光寿命にほとんど影響を与えてい ないと考えられる。

3-2. 回転構造と磁場効果の観測結果

図4のスペクトル中で、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0_0^0 バンドおよび 0_0^0 バンドからのエネルギーを示した振電バンドについてはそれぞれ回転線まで分離した高分解能測定も行った。回転構造のパターンから、青字で示したバンドはa軸方向に遷移モーメントをもったa-type遷移であることを明確にした。観測されたナフタレン $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0_0^0 バンドの超高分解能分光スペクトルを図6に示す。

S₁←S₀遷移の0⁰バンドは強度が非常に弱い遷移 であるが、検出点に球面鏡と回転楕円体面鏡を 組み合わせた反射集光鏡を設置して従来の検出 よりも1桁以上高いS/N比で観測することがで きた。観測されたスペクトルの回転線を各バン ドについて数百⁻数千本の回転線の帰属を行い、 分子定数を高精度で決定した。図6の上側のスペ クトルは決定した分子定数から線幅15 MHz、回 転温度30 Kにて計算して得られたスペクトル で、観測されたスペクトルと細部にわたりよく 一致している。

Si状態でISCが最も効率良く起こっていると 報告されている振電バンドである0₀⁰+1390 cm⁻¹ バンドと近傍の0⁰+1380 cm⁻¹バンドの超高分 解能蛍光励起スペクトルの観測を行った。⁵⁹回 転構造のパターンから0₀⁰+1380 cm⁻¹バンドはbtype遷移で、 0_0^0 +1390 cm⁻¹バンドはa-type遷移 であることがわかった。また、 0_0^0 +1390 cm⁻¹バ ンドでは一部の回転線で微弱なエネルギーシフ トを見出し、これをCoriolis相互作用によって生 じた相互作用によるIVRに起因するものと帰属 した。さらに、外部磁場を1 Tまで印加して回転 線の磁場による変化を観測した。観測したスペ クトルの一例を図7に示す。図7でわかるように、 0_0^{0} +1380 cm⁻¹バンド(左側)と 0_0^{0} +1390 cm⁻¹バン ド(右側)の双方で小さいながらも磁場によるス ペクトルの広がりが見られ、これをZeeman分 裂によるものと帰属した。Zeeman分裂の大き さは非常に小さいことから三重項状態との相互 作用は非常に小さいと考えられる。解析の結果、 Zeeman分裂の大きさは回転量子数K』が小さい ほど大きく、磁気モーメントはc軸方向(面外方 向)であることを見出した。また、回転量子数」が 大きいほど分裂は大きく、これらの回転量子数 依存性から、磁気モーメントはS2状態とのJ-Lカ ップリングから生じていることがわかった。こ れはベンゼンやナフタレンのほかのバンドで観 測されたZeeman分裂と同様である。^[2] これら の結果から、ナフタレンのSi状態での主な無輻 射過程は、三重項状態との相互作用であるISC ではなくSo状態との相互作用によるICであると 考えられる。

9. 研究紹介



図6. ナフタレンS₁←S₀遷移0₀⁰バンドの超高分解 能蛍光励起スペクトル (分解能 0.0001 cm-1:下側) と分光定数から計算したスペクトル(上側)。

4. まとめ

本研究では、励起状態ダイナミクスを解明す るためパルスレーザーを用いてナフタレンと重 水素化ナフタレンのS1←S0遷移とS2←S0遷移の 高分解能蛍光励起スペクトルの観測と振電バン ドの蛍光寿命の観測を行った。さらに励起状態 ダイナミクスを解明するのに興味深い振電バン ドについては単一モードレーザーを用いて回転 まで分離した超高分解能蛍光励起スペクトルと そのZeeman効果の観測を行った。振電バンドの 観測および寿命の測定と各バンドの高分解能ス ペクトルを利用して、S₁状態でISCが最も効率 良く起こっていると報告されている振電バンド である0₀⁰+1390 cm⁻¹バンドの観測を中心に行っ た結果、寿命は早くなっているもののZeeman分 裂は小さくかつ観測された回転量子数依存性か ら0⁰+1390 cm⁻¹バンドにおいても三重項状態と の相互作用であるISCの寄与は小さく、Sa状態 との相互作用によるICの寄与が大きいと結論し た。これはベンゼンやナフタレンのほかのバン ドの観測結果と同様で、これは、(π,π*)の一重 項状態と(π,π*)の三重項状態間ではスピン軌道 相互作用が小さいというEl-Saved則⁶⁰ をベンゼ ンやナフタレンで実験的に高い精度で実証した ことになる。このような現象は比較的小さな多 環芳香族炭化水素(PAHs)では、孤立分子のS₁状 態では一般的な現象であると考えられる。



図7. ナフタレンS₁←S₀遷移0₀⁰+1380 cm⁻¹バンド(a) および0₀⁰+1390 cm⁻¹バンド(b)の超高分解能蛍光励起 スペクトル (分解能 0.0001 cm⁻¹:上段) と磁場による スペクトルの変化 (中段および下段)。スペクトル線 の上部に帰属を^{$\Delta K_a \Delta J_{K_a}(J)$}として示す。ここにはそ れぞれ $pP_1(20)$ 遷移と $qP_1(20)$ 遷移を中心に示した。

謝辞

本研究は共同研究者の京都大学の馬場正昭准 教授と、神戸大学の学生の吉田和人氏の貢献に 深く感謝いたします。実験の一部は分子科学研 究所機器センターの装置を使用して行ったもの で、山中孝弥技術班長に深く感謝いたします。ま た、反射集光鏡は分子研装置開発室に製作して いただいたもので、この場を借りて感謝の意を 表します。

References

- F. M. Behlen and S. A. Rice, J. Chem. Phys. 75, 5672 (1981).
- [2] H. Katô, M. Baba, and S. Kasahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 80, 456 (2007).
- [3] H. Katô, et. al. Doppler-Free High Resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule 15000-19000 cm⁻¹ (JSPS, Tokyo, 2000).
- [4] T. Suzuki, M. Sato, N. Mikami, and M. Ito, Chem. Phys. Lett. 127, 292 (1986).
- [5] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, and M. Baba, J. Chem. Phys. 130, 194304 (2009).
- [6] M. A. El-sayed, J. Chem. Phys. 38, 2834 (1962).

レーザーセラミックスのマイクロドメイン構造制御

分子科学研究所 分子制御レーザー開発研究センター 平等 拓範 秋山 順

1. はじめに

焼結法によって作製される多結晶のレーザー 利得媒体、すなわち「レーザーセラミックス」は 従来の単結晶材料と比較し、大型で均質な材料 を比較的容易に作製することが可能、複合材料 を作製することが可能、発光中心として添加す る希土類または遷移金属イオンの添加濃度許容 幅が大きい、力学的特性が高い、など多くの特長 を有することから、高エネルギー、超短パルス発 生を可能とするレーザー媒体として先端光科 学分野において近年注目を集めている¹。例え ばNd³⁺添加YAG(Nd:Y₃Al₅O₁₂)系セラミックス 固体レーザー (IHPSSL)により100kWを超える CW出力が実現している²。またコアクラッド型 複合構造を具備するYb:YAGセラミックスマイ クロチップレーザーは、400W(等価出力密度 換算値:190kW/cm³)を超える高い性能を有す る³など、最新のセラミック媒体の性能は単結晶 媒体を凌駕しつつある。

一般にセラミック材料は粒界や粒内に残存 する気孔、不純物相などに起因する光散乱によ り透光性を示さない。しかし精密な材料プロセ ス設計により、それら欠陥数を極限まで低減 するか欠陥のサイズを光の波長より小さくす れば散乱の無い透明媒体を得ることができる。 ただし微細かつ無配向な多結晶組織によって 構成される既存のレーザーセラミックスの組 成は、結晶粒界部における光散乱を回避する必 要性からYAG、GGGといったGarnet系のほか Sesquioxide系のY₂O₃、Sc₂O₃など立方晶のみ に限定されている。一方、誘導放出断面積が大 きく、レーザー核融合ドライバーとして研究が 進められているApatite系材料(FAP、S-FAP、 S-VAP、六方晶系)、若しくは量子効率の高い Vanadate系材料(YVO₄、GdVO₄、正方晶系)な どに代表される「異方性材料」はレーザー媒体と して有用であるにも関わらず、無配向多結晶組 織とした場合その光学的異方性により失透す る。従来の成形・焼結手法では、セラミックバル ク体の結晶方位を精密かつ均質に制御する手法 が確立していなかったことから、これら異方性 材料からなる透明セラミックスは長年にわたり 作製不可能とされた。ここではレーザー媒体の 母材に光学活性元素として添加される希土類イ オンの磁気異方性に 着目したレーザー媒体の マイクロドメイン配向構造制御に関する新手法 について述べる。

2. 磁場による希土類添加レーザー媒体のマイ クロドメイン構造制御に向けた検討

多結晶材料は、その化学組成や表面性状など に加え結晶粒の配向性が物理的、力学的特性に 影響を及ぼす。一般に正方晶、六方晶、菱面体晶 など結晶構造に異方性を有する物質は屈折率、 電気伝導度、熱伝導率、線膨張係数などが結晶方 位により異なる。固体レーザー媒質材料に於い ては励起光吸収特性や発光スペクトルに異方性 が存在するほか、強励起状態における熱複屈折 現象の結晶方位依存性が報告されている。従っ て、様々な組成や晶系を有するレーザー材料に 対する包括的な結晶配向手法を確立することが レーザー媒体の機能向上を図る上で重要であ る。近年、物質・材料科学において磁場を用いた 結晶配向法が注目されつつある。その基本原理 は、結晶構造の異方性に起因する磁気的な双極 子相互作用、すなわち結晶磁気異方性を駆動力 とし、印加磁場方向に結晶粒の磁化容易軸を配 列させるものである。同法は操作条件(印加磁場 強度、分散媒の粘性係数、結晶の分散性、磁場の 回転など)を適切に制御することにより、サブミ クロンオーダーの異方性粒子を物質の組成や形 状に限定される事無く均質に一軸配向させるこ

とが可能である。

磁場印加による非磁性結晶の配向現象は磁化 エネルギーの観点から説明される。磁場中に非 磁性結晶を置いた場合、単位体積あたりの磁化 エネルギーUの値は、

$$U = -\int_{0}^{H} \mu_{0} \chi V H dH$$
 (1)

と定義される。ここでμαは真空の透磁率、χは結 晶の磁化率、Vは体積、Hは磁場強度である。立 方晶を除いた結晶の磁化率 γ は結晶方位により 異なるため、磁化エネルギーの値は結晶軸によ り異なる。例えば六方晶系結晶の場合、a軸とb 軸の磁化率は結晶の対称性から等しく、c軸の 磁化率は異なるので $\chi_a = \chi_b \neq \chi_c$ (a, b, cはそ れぞれ結晶の主軸)の関係となる。単結晶粒子を 液体などに分散させ、これに磁場を印加すると、 磁化エネルギーが極小の状態、すなわち磁化率 の最も大きい結晶軸が磁場方向と平行となるよ うに粒子が配向する。ゆえに磁化率の異方性が $\chi_{a} = \chi_{b} < \chi_{c}$ である時、磁化エネルギーはU_c< U_a=U_bとなるため、磁化エネルギー的に最も安 定なc軸が磁場印加方向と平行に配向する。反対 に $\chi_{c} < \chi_{a} = \chi_{b}$ (U_a=U_b<U_c)のとき、結晶はa,b 軸が磁場印加方向と平行となるようc軸が磁場 と垂直な面内に配向する。このような系に対し ては回転磁場を用いる事により一軸配向が可能 となる。

ここでRE:YVO₄を例にとり、粒子が配向可能 となる臨界外部磁束密度H_{min}について考察す る。ここでH_{min}は磁化エネルギーUと熱擾乱と の比較により次式で与えられる。

$$\sqrt{\frac{20k_BT}{\mu_0 \Delta \chi V}} < H_{min} \tag{2}$$

ここで k_B はボルツマン定数、Tは温度である。 希土類イオン無添加のYVO₄結晶は反磁性を示 し、結晶磁気異方性 $\Delta \chi$ の値は 1.4×10^7 である。 T=280K、粒子径D=250nmにおけるYVO₄のH_{min}

は3.4Tとなり、その配向には超伝導磁石システ ムを用いた強磁場発生が必要となる。一方、レー ザー媒体の発光中心として最適な濃度である数 %の希土類イオン添加により磁気異方性は顕著 に増大する。1.8at.%のYb³⁺を添加したYVO₄の 場合、室温における磁気異方性の値は8.0×10⁻⁷、 H_{min}は1.4Tとなり、汎用の電磁石によってレー ザーセラミックスの配向組織を制御する事が可 能である。以上の効果はNd³⁺など発光中心とし て有用な、他の軌道角運動量を有する希土類イ オンにおいても認められる。Fig.1に磁場印加 による結晶配向異方性レーザーセラミックスの 作製の概略図を示す。母材に添加された希土類 イオンは材料作製段階においては磁気異方性増 強効果による「結晶配向剤」として、材料完成後 は「発光中心」として機能する。



Fig.1 磁場によるレーザーセラミックスのマイクロ

高配向Nd:FAP(Ca₁₀(PO₄)₆F₂)透明セラ
 ミックスの作製と評価⁴

ドメイン配向制御

湿式法により作製したNd:FAP粒子を乳鉢に て粉砕し、これにイオン交換水と分散剤を少量 添加する事により懸濁液を作製した。同懸濁液 を石膏モールドに注ぎ、電磁石を用いて1.4T水 平方向の磁場を印加しつつ室温でスラリーを重 力方向に脱水して成形した。得られた成形体を 大気雰囲気で仮焼した後、アルゴン雰囲気下、 1600℃、190MPaで加圧処理したところ、透光 性の試料が得られた (Fig.2)。同試料の測定波長 1 µmにおける直線透過率は最大84%、損失係数 は1.5cm⁻¹と高い光学的特性を示した。

of for Molecular Scient titute for Molecular Sci istute for Molecular institute for Molecul Institute for Molecul

Fig.2 結晶配向2at.%Nd:FAPセラミックス (3.5mm*3.5mm*0.5mm)

得られたレーザーセラミックスの希土類イ オン添加濃度、および配向度はそれぞれ蛍光X 線分析装置(JEOL JSX-3400RII、FP法)および 粉末X線回折装置(Rigaku RINT UltimaIII)に より評価した。Fig.3に2at.% Nd:FAPセラミッ クスのX線回折パターンを示す。ここでX線の 照射は磁場印加方向に対し平行となる面に行 なった。粉末Nd:FAp(b)およびJCPDSカード(c) と磁場処理により作製したセラミック試料(a) を比較すると、(a)は(hk0)面の相対強度が上昇 し、c軸を磁化容易軸とした結晶配向が観察さ れた。本XRDデータにより導出された同サンプ ルのLotgering配向指数⁵はL=0.96(L=0: 無配 向、L=1:完全配向)となり、1.4Tという比較的 弱磁場の印加であっても高度な一軸配向性を付 与し得ることを実証した。さらに同Nd:FAP配 向セラミックスの吸収/蛍光スペクトル測定に より、光学的な異方性の発現についても確認さ れた(Fig.4)。

4. まとめ

本稿では超高輝度温度光の創成と制御を目指す 科学技術である「ジャイアントマイクロフォト ニクス」の実現に向けた材料学的アプロローチ として、希土類添加による磁気異方性増強作用 を用いたレーザーセラミックスのマイクロドメ イン配向制御プロセスの構築、および同手法を 用いた1.4T磁場印加による世界初のNd:FAP系 異方性レーザーグレードセラミックスの実証に ついて紹介した。



Reference

- 1. T. Taira, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 13, 798 (2007).
- 2. S. J. McNaught et. al., Conference on Quantum Electronics and Laser Science Conference on Lasers and Electro-Optics, CLEO/QELS, (2009) CThA1.
- M. Tsunekane and T. Taira, Appl. Phys. Lett. 90, 121101 (2007).
- 4. J. Akiyama, Y. Sato, and T. Taira, in Advanced Solid-State Photonics, OSA Technical Digest Series (CD) (Optical Society of America, 2009), MF1. (post deadline)
- F. K. Lotgering, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 113 (1959).

平成21年度 施設利用者 研究論文一覧

- "NMR study on local magnetic properties of Ca₁-xNaxCo₂O₄ with the CaFe₂O₄-type structure" T. Takami, M. Itoh, M. Isobe, M. Arai, T. Kwashima, and E. Takeyama-Muromachi International Conference on Magnetism(ICM2009)Karisruhe, Germany, Tu-D-1.7-23.
- 2. "Growth of YBa2(Cu,Co)₄O₈ single crystals under ambient pressure and their superconducting"
 T. Takami, A. Shimokata, andM. Itoh
 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity
 (M2S-IX)[PS-A-8], Tokyo Japan.
- "LaCoO₃単結晶のNMR"
 山田俊平,高見剛,清水康弘,伊藤正行
 日本物理学会 熊本大学 黒髪キャンパス, 26aPS-69(2009).
- 4. "FeSe₀₅Te₀₅の¹²⁵Te-NMR"
 山田貴斗,高見剛,清水康弘,伊藤正行,新高誠司,高木英典
 日本物理学会 熊本大学 黒髪キャンパス, 26aPS-97(2009).
- "マルチフェロイック系CuOの不整合反強磁性相におけるNMR測定" 柳原秀昭,高見剛,清水康弘,伊藤正行 日本物理学会 熊本大学 黒髪キャンパス, 28pRL-7(2009).
- 6. "Magnetic and Electrical Properties of Zn SC Based Quasicrystals."
 S. Kashimoto and T. Ishimasa
 The 5th Asian International Workshop on Quasicrystals(AIWQ5),June 1-4(2009), Tokyo Japan.
- 7. "Zn-Fe-Sc(-Tm)準結晶における残留磁化の緩和過程"
 柏本史郎,石政勉
 日本物理学会 2009年秋季大会 熊本大学,2009年9月
- "Shnthesis, Crystal Structure, and Electron-Accepting Property of the BF2 Complex of a Dihydroxydione with a Perfleorotetracene Skelton"
 K. Ono, J. Hashizume, H. Yamaguchi, M. Tomura, J. Nishida and Y. Yamashita Org. Lett, 11, 4326-4329(2009).
- 9. "(3Z,3'Z)-3,3'+(Ethane-1,2-diylidence)bis[isobenzofuran-1(3H)-one]"
 K. Ono, O. Tokura, and M. Tomura
 Acta Crystallog, *E65*, o2118(2009).
- "5,5'-Di-4-pyridyl-2,2'-(5-*tert*-butyl-*m*-phenylene)bis(1,3,4-oxadiaole)"
 K. Ono, K. Tsukamoto, and M. Tomura
 Acta Crystallog, *E65*, o1873(2009).
- "Preparation, Crystal Structure, and Solid-state Fluorescene of a CH₂Cl₂-Solvated Crystal of 6,13-Bis(*t*-butylphenly)-2,3,9,10-tetrapropoxypentacene"
 C. Kitamura., T. Naito, A. Yoneda, T. Kobayashi, H. Naito, T. Komatsu
 Chem. Lett., 38, 600-601, (2009).

10. 施設利用者 研究論文一覧

12.	"Valences and spin states of Ni and Pt ions in the quasi-one-dimensional conpounds
	$(Sr, A)_3$ NiPtO ₆ (A=La and Na)"
	T. Takami, H. Igarashi, and M. Itoh
	J. Phys. Soc. Jpn. 79, 044715 (2010).
13.	"擬1次元系Ca ₃ Co ₂ O ₆ とSrCo ₅ O ₁₅ における磁性と輸送特性への粒径サイズおよび酸素欠損効果"
	堀部宗尚, 高見剛, 伊藤正行, J-G. Cheng, JS. Zhou, and J. B. Goodenough
	2010年3月22日 日本物理学会 岡山大学 津島キャンパス [22pGD-2]
14.	"擬 1 次元系(Sr,A) ₃ NiPtO ₆ (A=La, Na)におけるNiおよびPtの価数とスピン状態"
	五十嵐広和, 高見剛, 伊藤正行
	2010年3月20日 日本物理学会 岡山大学 津島キャンパス [20aPS-111]
15.	"酸素欠損型 (SR, R)CoO ₃ - δ における構造の乱れとキャリア量の変化が磁性と輸送特性に
	及ぼす影響"
	下方綾子, 高見剛, 伊藤正行, J-G. Cheng, JS. Zhou, and J. B. Goodenough
16.	"Growth of $YBa_2(Cu,Co)_4O_8$ single crystals under ambient pressure and their superconducting
	properties"
	T. Takami, A. Shimokata, and M. Itoh
	J. Phys. Soc. Jpn. 79, 014711 (2010).
17.	"Crystal Structure of <i>anti</i> -1,4,5,8-Tera-t-butyl-2,3,6,7-tetrahydro-1,4:5,8-diepoxyaanthracene"
	Chitoshi Kitamura, Hideki Tsukuda, and Takeshi Kawasse
	X-ray Structure Analysis Online 26, 65-66 (2010).
18.	"Synthesis and Crystallochromy of 1,4,7,10-Tetraalkyltetracenes: Tuning of Solid-State Optical
	Properties of Tetracenes by Alkyl Side-Chain Length"
	T. Takami, Y. Abe, T. Ohara, A. Yoneda, T. Kawase, T. Kobayashi, H. Naito, T. Komatsu
	Chem. Eur. J. 16, 890-898 (2010).
19.	"Synthesen, strunture and properties of vinylogous EDO-TTFs"
	T. Shirahata, T. Morikawa, H. Miyamoto, Y. Nakano, H. Yamochi,Y. Misaki
~~	Physica B. (2010).
20.	Development of nano phase-separated structure induced bay radical copolymerization
	Shuhei Fukaya, Katsuhiro Yamamoto, Eri Ito
01	The 1st FAPS Polymer Congress, Oct 20-23, 2009, Nagoya, Japan
21.	Synthesis, Crystal Structure, and Electron-Accepthingu Proprety of the BF_2 Complex of a
	Dinydrroxydione with a Periluoroterrazene Skelton.
	K. Ono, J. Hashizume, H. Ymamaguchi, M. Tomura, J. Nishida, and Y. Yamashita
ഹ	Urganin Letter 11,4320-4329(2009). "7- F_2 So 進体目 スピングラスのスロー・ダイナミックス"
<i>4</i> 4.	ZII-FE-SC 単和面スピングノスのスロー・タイナミックス 約本中部 石砂価
	伯平文郎, 石政超 第14回進結県研究合 ラフォーレ歳王(宣城里) 9000年19日18日
23	第14回半和間初元云, フノオーレ蔵工(音城宗), 2009年12月10日 "7n其進結島の執建図化"
<i>u</i> 0.	柏本中郎 石政勉
	日本物理学会第65回年次大会 岡山大学(岡山市) 2010年3月21日

編集後記

機器センターたより第3号発刊にあたり、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。今後もそれぞれの研究領域でご活躍の先生方にご執筆をお願いすることと存じますの で、その節はよろしくお願い申し上げます。

さて、今年は記録的なというより歴史的な猛暑の夏となりました。日本の津津浦浦で猛暑日が60日以 上となり、この地域では、岐阜県多治見市の気温が連日のようにニュースで取り上げられていたのは記 憶に新しいところです。また、ゲリラ豪雨も連日のように報じられました。猛暑や大雨は、自然界から 我々人類への何らかの警鐘と感じざるを得ません。そんな厳しい自然も、秋分の日あたりから、心地よ い風を運んでくれるようになりました。暑さ寒さも彼岸までとはよく言ったものです。秋風と共に大 リーグ・マリナーズのイチロー選手が、10年連続の200本安打を達成したニュースが入ってきました。 コツコツと確かな一歩そしてまた一歩を積み重ねられた結果であると思います。我々、共同利用機器を 保守管理する技術職員も同じであろう思います。研究所内のニーズはもちろん、施設利用者あるいは共 同研究者など所外利用者の痒いところに手が届く運営に心がけながら一歩一歩確実に前進し、大学共 同利用機関としての窓口的な役割を果たしてゆきたいと考えております。引き続き、読者の皆様から忌 憚のないご意見を頂戴できれば幸いです。

(山中孝弥 記)

全国共同利用への道しるべ		
機器セ	ンタ-	ーたより 第3号
発行日	平成 22 年 1	2月1日(年1回発行)
発 行	大学共同利用機関法人 自然科学研究機構	
	\mp 444 - 8585	
	愛知眞岡崎	明大寺町字西郷中 38
<i>姤 隹</i>	支际 方率	
桶集	楽印 八爛	(センター長)
	山中 孝弥	(本号編集担当)
	高山 敬史	(寒剤部門担当)
	牧田 誠二	(山手地区担当)
	藤原 基靖	(磁気・物性部門担当)
	上田 正	(分光部門担当)

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