機器センターたより No.2



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」第二号をお届けしま す。新機器センターも発足後2年余りが経ち、 共同利用施設としての体制が整いつつありま す。化学試料棟に新設された機器センターの事 務室は諸般の事情によりわずか一年で南実験棟 一階へ移転することになりました。現在は2部 屋ですが、実験棟の耐震工事が完了後は3部屋 に拡張する予定です。平成21年4月より分子制 御レーザー開発研究センターから上田正技術職 員が機器センターへ配置転換となりました。 上田さんはレーザー関係の分光装置を担当し ます。これで、機器センターの技術職員は9名 (明大寺6名、山手3名)になりました。

平成20年度は中村宏樹所長のご配慮で機器セ ンターにはいくつかの新しい装置が入りまし た。共通に使用できる機器はできるだけ機器セ ンターに設置するという将来計画委員会の答申 に則ったもので、長期的な視野に立って研究所 の予算を計画的に運用する事ができます。今後 もこの方針が堅持されることを望みます。これ らの装置については新装置及び更新の紹介欄で 詳しい説明がなされます。山手地区には生体試 料用超高感度示差走
査型カロリメータと
等温
滴 定型カロリメータが設置されましたが、平成21 年度は所内に公開し、平成22年度より所外にも 公開する予定です。明大寺地区には蛍光X分析 装置が設置され、平成21年度より所外・所内に 公開しています。このほかミクロ単結晶X線回 折計の試料冷却装置を更新し、窒素ガスでもへ リウムガスでも冷却できるようにしました。 ESRにはデュアルモード共振器を導入して禁制 遷移の測定を可能にしました。また、パルス ESRのコンピュータとエキシマーレーザーも更 新しました。さらに、化学設備ネットワークに ついた平成21年度補正予算でパルスESRの一部

機器センター長 薬師久彌

を更新し性能向上を図りました。このほか、電 子構造研究部門の西グループが管理していた波 長可変ピコ秒レーザーシステムを平成21年4月 から、機器センターに移管して、所外・所内に 公開しています。この外、化学設備ネットワー クの予約課金システムを全面的に更新しまし た。将来は機器センターの三つの機器予約シス テムを化学設備ネットワークの予約システムに 一元化することを計画しています。

平成21年度7月より実験棟耐震工事に伴う 実験室の移動が始まりました。実験棟1階の SQUIDと超伝導磁石付希釈冷凍機を極低温セ ンター棟へ移設しました。これにともない、フ ァラデー法による磁化率測定装置を廃棄しまし た。希釈冷凍機については大阪大学大学院理学 研究科の中澤康浩教授が比熱測定装置を取り付 ける準備をしています。極低温・強磁場下の比 熱測定装置が完成したあかつきは所外・所内に 公開する予定です。そのほか、平成21年5月に 明大寺地区の液体ヘリウム液化機が動かなくな りました。膨張タービンという断熱膨張を行う 液化機の心臓部が破損して修理不能、代替品の 入手不能という事態になりました。購入後20年 を経ていますので、急遽平成22年度の概算要求 に乗せると同時にその他の方策も探っていま す。現在は山手地区の液体ヘリウムを明大寺地 区へ、明大寺地区で回収したヘリウムガスを山 手地区ヘトラックで運搬するという方法で凌い でいます。

平成20年度の利用状況は全国29機関から前期 27件、後期36件、計63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。

分子科学研究所 機器センターたより 第2号

■巻頭言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 機器センター長	ē 薬師久彌
■目次	
1. 所有機器一覧	
2. 組織表	
3. 機器利用方法	
4. 平成 20 年度施設利用採択課題一覧	
5. 採択者の実施状況	
 6. 新装置及び更新の紹介 【新装置】 極微小結晶用単結晶 X 線回折装置/ CCD3 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	 ・・ 岡野芳則 ・・ 山中孝弥 ・・ 中野路子 ・・ 中野路子 ・・ 上田 正 ・・ 上田 正
7. 交流 山手地区 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	 ・・・・中野路子 ・・・ ・・・・ ・・・ ・・ ・・・ ・・・ ・・・ ・・・ ・・ ・・・ ・・ ・・・ ・・ ・
8. 研究紹介 愛媛大学 理工学研究科 ····· ··· ··· ··· ··· ··· ··· ··· ···	教授 字野英满
9. 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。

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	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(CCD3)	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
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 B19	上田

1. 所有機器一覧

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
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	山中
▼ 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	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	南実験棟 111				
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 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	南実験棟 111				
	牧田誠二	元素分析、質量分析等	山手	4 号館 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 401				
	齊藤 碧	電子顕微鏡	明大寺	南実験棟 111				
	上田 正	レーザー、分光光度計等	明大寺	南実験棟 111				
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	南実験棟111				
	中川信代		明大寺	南実験棟 111				

3. 機器センター 施設利用方法

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
- ◎ 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(図2参照)。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

図2 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

3.機器センター 施設利用方法

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
単結晶 X 線回折装置 ⇒	http://chem-eqnet.ims.ac.jp
$NMR \Rightarrow$	E-mail to :michiko@ims.ac.jp
その他の機器(MARS) ⇒	http://mars.ims.ac.jp/mars/main.asp?lang=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1)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 E-mail: ic-office@ims.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	<u>初めて</u> 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1 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までの間に、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】

- ◎ 機器センター事務担当デスク ⇒ 南実験棟1階 S111室
- ◎ 事務的なお問い合わせ ⇒ ic-office@ims.ac.jp, TEL: (0564)55-7470
- ◎ 技術的なお問い合わせ ⇒ ic-pub@ims.ac.jp
- ◎「施設利用の手引き」 ⇒ 機器センターホームページ (http://ic.ims.ac.jp/index.html)

3. 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する研究者は、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

< 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20年4月現在 63 円/ℓ。

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、通常時とは異なる暫定的な利用方法となっております。 皆様方には、大変ご不便をお掛けし申し訳ございません。ヘリウム液化機が正常な状態になりました ら、より使いやすいシステムでご利用頂けるよう、只今検討中です。従いまして、利用方法につきま しては、次号以降に紹介させて頂きます。

(上田正 記)

平成20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	豊橋技術科学大学 物質工学系	助教	藤澤 郁英	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	SQUID 型磁化測定装置 イメージングプレート型/ Rigaku R-AXIS IV
2	愛媛大学 総合化学研究支援センター	教授	宇野 英満	ポルフィリンオリゴ マーの合成と構造	ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3
3	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	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD 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
4	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	希土類薄膜磁石の垂直 磁気異方性	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design 電子スピン共鳴装置 ESR
5	静岡大学 電子工学研究所	客員 教授	荻田 正巳	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
6	愛媛大学 理工学研究科	教授	御崎洋二	TTP(テトラチアペンタ レン)系有機伝導体の結 晶構造解明	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3
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	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3
8	名古屋大学 理学研究科	特任 助教	高見剛	コバルト酸化物の磁性 に関する研究	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
9	名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	山本勝宏	高分子 - クレイナノコン ポジットのナノ空間に 拘束された高分子の運 動特性と構造解析	走査型熱解析計 TA Instruments TGA2950/ DSC2920/ SDT2960
10	広島大学 大学院理学研究科	准教授	速水 真也	長鎖アルキル鎖を有す るコバルト(Ⅱ)錯体の 新規磁気挙動の解明	電子スピン共鳴装置 ESR 走査型熱解析計 TA Instruments TGA2950/ DSC2920/ SDT2960
11	名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	小野 晋吾	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
12	島根大学 総合理工学部	助教	池上崇久	ランタン型ルテニウム (Ⅱ)(Ⅲ) 二核錯体と コロラジン錯体の磁気 物性	SQUID 型磁化測定装置 電子スピン共鳴装置 ESR 電子スピン共鳴装置 Bruker EMX Plus
13	福井大学 工学部電気 · 電子工学科	教授	福井一俊	 Ⅲ - V窒化物半導体の中 性欠陥の探索(Ⅱ) 	電子スピン共鳴装置 ESR
14	徳島大学大学院 ソシオテウノサイエンス研究部	助教	岡博之	新規フェノアジンカチ オンニジカル誘導体の 光および磁気物性の評 価	電子スピン共鳴装置 ESR 可視紫外分光光度計 Hitachi U-3500 SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
15	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	大学 院生	平郡論	ナノカーボン化合物の 構造と磁気特性	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design SQUID 型磁化測定装置 Rigaku R-AXIS IV 粉末 X 線回折装置 Rigaku RINT-UltimaIII
16	北海道大学 大学院工学研究科	助教	柏本史郎	1/1 近 似 結 晶 Zn-M- Sc(M=Fe 族元素) にお ける 3d 遍歴電子磁性	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
17	大阪府立大学 理学系研究科	准教授	細越裕子	電子スピン共鳴による 有機磁性体の磁気相互 作用に関する研究	電子スピン共鳴装置 ESR
18	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
19	奈良女子大学 人間文化研究科	教授	飯田 雅康	金属錯体分子性ガラス の構造と性質	粉末 X 線回折装置 Rigaku RINT-Ultimall
20	東京大学 物性研究所	助教	高橋 一志	準安定結晶・微小結晶 の迅速結晶構造解析	ミクロ単結晶 X 線回折装置 Rigaku 4176F07/ MERCURY CCD-3
21	秋田工業高等専門学校 物質工学科	准教授	丸山 耕一	酸化チタン微粒子のナ 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

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
23	東京理科大学 理学部第二部化学科	講師	秋津	貴城	クラスター遷移金属錯 体を含む有機一無機複 合材料の交流磁化率測 定	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
24	静岡県立大学 環境科学研究所	教授	坂口	眞人	セルロース固体表面に 存在するブロック共重 合鎖の分子運動性	電子スピン共鳴装置 ESR
25	神戸大学 分子フォトサイエンス研究センター	准教授	笠原	俊二	パルスレーザーと超音 速ジェットを用いたナ フタレン分子のレー ザー分光	Nd:YAG 励起 OPO レーザー/ GCR-250/ ScanmateOPPO
26	基礎生物学研究所 分子細胞生物学研究部門	研究員	花田	孝雄	Atg3 のアミノ末端の構 造変化	円二色性分散計 JASCO J-720WI
27	名古屋大学 工学研究科	大学院生	織田	将成	サイト選択元素置換による RE系溶融バルク超伝導 体の臨界電流特性向上	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design

【後期】

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	遷移金属錯体を含む高 分子膜状の有機一無機 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	層状遷移金属化合物の 磁性に関する研究	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
З	愛媛大学 総合化学研究支援センター	教授	宇野 英満	高共役 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
4	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	大学院 生	平郡 論	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、Bruker EMX Plus
5	基礎生物学研究所 分子細胞生物学研究部門	研究員	花田 孝雄	Atg3 のアミノ末端の構 造変化	円二色性分散計 JASCO J-720WI
6	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	薄膜磁性体の面内及び 垂直磁気異方性に関す る研究	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design 電子スピン共鳴装置 ESR
7	名城大学 理工学部	准教授	丸山 隆浩	アーク放電法により作 製したカーボンナノ チューブの可視紫外領 域の透過率測定	可視紫外分光光度計 Hitachi U-3500
8	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 相分離ナノ構造解析	走査型熱解析計 TA Instruments TGA2950/ DSC2920/ SDT2960
9	京都大学 大学院理学研究科	大学院 生	田中泰央	環拡張ポルフィリン金 属錯体の磁気特性の解 明	電子スピン共鳴装置 ESR
10	名古屋大学 工学研究科	大学院 生	織田将成	サイト選択元素置換による RE系溶融バルク超伝導 体の臨界電流特性向上	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
11	静岡県立大学 環境科学研究所	教授	坂口 眞人	スピンラベル化アゾポ リマーの可視光照射効 果とその分子運動性相 関について	電子スピン共鳴装置 ESR
12	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
13	関西学院大学 大学院理工学研究科	博士 研究員	土肥 敦之	高次倍音振動の測定に よる高振動励起状態に おける分子間相互作用 に関する研究	エキシマー励起色素レーザー LPX105i Nd:YAG 励 起 OPO レーザー GCR-250/ScanmateOPPO
14	関西大学 化学生命工学部	准教授	荒地 良典	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
15	東京大学 物性研究所	助教	高橋一志	複合機能性鉄(Ⅲ)ス ピンクロスオーバー錯 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
16	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、 高分解能核磁気共鳴装置 JNM-LA500 円二色性分散計 JASCO J-720WI

4. 平成20年度 施設利用

17	愛媛大学 理工学研究科	教授	御崎洋二	拡張型 TTF ドナーおよ びそれらを用いた分子 性導体の構造と物性に 関する研究	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、 単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD
18	徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部	助教	岡博之	フェノチアジンカチオ ンラジカルオリゴマー の光および磁気物性の 評価	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design 可視紫外分光光度計 Hitachi U-3500 電子スピン共鳴装置 Bruker EMX Plus
19	静岡大学 機器分析センター	准教授	近藤 満	螺旋骨格をもつ新規金 属錯体の合成と性質	円二色性分散計 JASCO J-720WI
20	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	飛行時間型質量分析装置 Voyager DE-STR
21	北海道大学 大学院工学研究科	助教	柏本 史郎	準結晶の構造完全性と 磁気秩序	SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design
22	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
23	大阪大谷大学 薬学部	教授	谷本能文	希釈した磁性体を有す る半導体のスピンダイ ナミックスの研究	電子スピン共鳴装置 Bruker EMX Plus/ESR
24	神戸大学 分子フォトサイエンス研究センター	准教授	笠原俊二	パルスレーザーと超音 速ジェットを用いたベ ンゼン及びナフタレン 分子のレーザー分光	Nd:YAG 励起 OPO レーザー(GCR-250/ ScanmateOPPO
25	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 X 線構造解析	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
26	福井大学 工学部電気 · 電子工学科	教授	福井一俊	Ⅲ - V 窒化物半導体の 中性欠陥の探索(Ⅲ)	電子スピン共鳴装置 ESR
27	大阪府立大学 理学系研究科	准教授	細越裕子	電子スピン共鳴による 有機磁性体の磁気相互 作用に関する研究	電子スピン共鳴装置 E500
28	名古屋工業大学 工学研究科	准教授	小野 晋吾	フッ化物を用いた光学 素子開発に関する研究	高感度分光光度計 /SPEX Fluorolog2
29	秋田工業高等専門学校 物質工学科	准教授	丸山 耕一	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-UltimallI SQUID 型磁化測定装置 Quantum Design MPMS-7
30	秋田工業高等専門学校 物質工学科	准教授	丸山耕一	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
31	大阪大学 大学院工学研究科	講師	松尾貴史	ヘム蛋白質マトリクス 中でのコロール鉄錯体 の反応性および物性評 価	電子スピン共鳴装置 E500
32	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	助教	満身稔	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
33	東邦大学 医学部化学研究室	講師	大胡惠樹	テトラピロール類鉄 (Ⅲ)錯体の磁気的性質 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 E500、EMX
34	室蘭工業大学 教育研究等支援機構	助教	馬渡康輝	円二色性スペクトルに よる置換ポリアセチレ ンの溶液中における構 造変化の解析	円二色性分散計 JASCO J-720WI
35	静岡大学 機器分析センター	准教授	近藤満	酸化還元活性を有する 新規四核錯体の合成と 性質	飛行時間型質量分析装置 Voyager DE-STR
36		准教授	太田 哲	新規酸化還元応答性ホ ストの開発	単結晶 X 線回折装置 CCD 型/ Rigaku MERCURY CCD

【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20年度 採択者の実施状況

所属	氏名	利用件数
秋田工業高等専門学校 物質工学科	丸山 耕一	12
愛媛大学総合科学研究支援センター	宇野 英満	27
愛媛大学大学院 理工学研究科	御崎 洋二	36
大阪大学大学院 工学研究科応用科学専攻	松尾 貴史	4
大阪大谷大学 薬学部	谷本 能文	5
大阪府立大学大学院 理学系研究科	細越 裕子	10
関西学院大学大学院 理工学研究科	土肥 敦之	17
関西大学 化学生命工学部	荒地 良典	2
基礎生物学研究所	花田 孝雄]
京都大学 理学研究科	馬場 正昭	9
計算科学研究センター	片岡 正典	77
神戸大学 分子フォトサイエンス研究センター	笠原 俊二	31
静岡県立大学環境科学研究所	坂口 眞人	23
静岡大学機器分析センター	近藤 満	2
静岡大学電子工学研究所	荻田 正巳	2
島根大学 総合理工学部	池上 崇久	З
信州大学大学院 理学部	太田哲	4
東京工業大学大学院 有機·高分子物質専攻	芦沢 実	8
東京大学物性研究所	高橋 一志	47
東京理科大学理学部第二部化学科	秋津 貴城	4
東邦大学 医学部化学研究室	大胡 惠樹	З
徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部	岡博之	12
名古屋大学 工学研究科	織田 将成	14
名古屋大学 大学院理学研究科	槇 亙介	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	4
名古屋工業大学 大学院工学研究科	山本 勝宏	16
名古屋工業大学 大学院工学研究科	小野 克彦	15
名古屋工業大学 大学院工学研究科	小野 晋吾	50
名古屋大学 理学研究科	高見剛	7
奈良女子大学 人間文化研究科	飯田 雅康	1
兵庫県立大学大学院 物質理学研究科	満身 稔	1
兵庫県立大学大学院 工学研究科	北村 千寿	12
「兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	平郡 論	44
広島大学大学院 理学研究科化学専攻	井上 克也	З
広島大学大学院 理学研究科化学専攻	速水 真也	11
福井大学 工学部電気・電子工学科	福井 一俊	9
北海道大学大学院 工学研究科	柏本 史郎	3
室蘭工業大学教育研究等支援機構	馬渡 康輝	3
名城大学理工学部	丸山 隆浩	5
総計		539

極微小結晶用単結晶X線回折装置(CCD-3)の紹介

機器センター 岡野芳則

はじめに

この装置は X 線のビーム径を 0.1mm に絞っ た単結晶 X 線回折装置で 0.1 mm 以下の微小 な結晶の構造解析を行う装置です。

単結晶作成は往々にしてその結晶サイズと質 が相反するものですが、この装置は質の良い大 きな結晶が得られない場合に威力を発揮する装 置です。CCD-1, CCD-2 でうまく構造解析出来 ない場合等、こちらの装置をお試しください。

この装置には光学系に人工多層膜の confocal mirror と呼ばれる光学素子を装備しており、 このミラーで X 線を集光する事により、従来 のローター型 18kW クラスの装置の 7~10 倍 程度の高輝度 X 線ビームが得られます。

低温測定用には吹付け型の試料冷却装置を備 えており、室温から24Kまでの温度範囲で測 定が可能です。

装置スペック

X 線回折装置

メーカー・型式 Rigaku 4176F07 X線発生装置 型式 RA-micro7 ターゲット 回転対陰極型,Mo 定格出力 50kV,16mA(0.8kW) 実効焦点サイズ ϕ 0.075mm(円形) 光学系 confocal mirror コリメータ ϕ 0.1 mm ゴニオメータ AFC-8型 $1/4 \chi$ サークル 検出器 Mercury CCD 制御 PC IBM 互換機 OS Windows2000 Software 測定: CrystalClear v1.3.6 解析: CrystalStruecture v3.8.2



図1 装置全景(設置場所:南実験棟B04)



図2 線源~検出部

吹付け型試料冷却装置
 メーカー・型式
 日本サーマルエンジニアリング製 XR-HR10K
 冷却方式 冷凍機冷却式
 冷却ガス He / N₂ 切替え式

 (He: ボンベより N₂: PSA より供給)
 使用温度領域 [N₂] 室温~ 100K
 [He] 100K ~ 24K (実測)
 最低温到達時間 [N₂] 240 分
 [He] 150 分
 He 消費量 15 ℓ / 分 (ボンベ1本/8時間)

X 線回折装置

2007 年 4 月、旧・小林グループの所有して いた、リガク製・極微小結晶用単結晶 X 線回 折装置(図1,2)が小林教授の退官に伴い機器 センターに移管されました。この装置はリガク が人工多層膜のX線集光ミラーを備えたX線 回折装置として開発した試作1号機か2号機と 言われています。また検出器として Mercury CCD が搭載されています。

光学系

X線は単結晶、つまり周期的に並んだ原子によ りブラッグ反射を起こしますが、同様に、重元素 と軽元素を交互に積層した人工多層膜によっても このブラッグ反射を起こすことができます。(図3)

この多層膜は蒸着によって軽元素と重元素の層 を交互に1層ずつ積層する事により作成されたも ので、この層の間隔とX線の入射角がブラッグの式

 $2d \cdot \sin \theta = n \lambda$

を満たす条件で反射光が得られます。重元素に はタングステン (W)、軽元素には硅素 (Si) など が使われます。

この多層膜で X 線を集光する事を考えます。 まず図 4 の様な楕円があった時、楕円が鏡面に なっているとすると楕円の焦点 C1 から発せら れた光はもう一つの焦点 C2 に集光されます。 この焦点 C1 に X 線源を置き、楕円面のミラー を多層膜で構成する事を考えると、例えば a 点 では入射角が大きい為多層膜の層間隔 d1 は薄 く、b 点では入射角が浅い為層間隔 d2 が厚く する必要がある事が分かると思います。

実際の多層膜のミラーは楕円面全てをカバー する訳ではなく、楕円の一部を切り取った形状 の基板上に膜厚を距離によって変化させながら 重元素と軽元素を交互積層して図5の様な素子 を作ります。

単結晶による回折は3次元的で回折は点とし て現れますが多層膜による反射は1次元的で、 幅を持ったミラー1枚ではライン状にX線が 集光されます。(図5)

これを2次元的に集光させて1点にX線が 集まるようにする為に、2枚のミラーを直角に 配置した素子を作ります。これが confocal mirror と呼ばれる素子です。(図6)点光源から出 たX線はミラーで2回反射されて楕円のもう 一つの焦点に集光され、ここに測定する単結晶 を配置する事になります。

図はかなりデフォルメして描画していますが 実際の素子では入射角は1°前後、多層膜の積層





6.新装置及び更新の紹介

数は数十~数百層、層間隔は 5nm 程度、素子の 長さ方向の大きさは 5cm 程度のオーダーです。

Confocal mirror はモノクロメーターの機能も 合わせ持っておりますので、ミラーを備えた装置 では黒鉛単結晶モノクロメーターは使用しません。

ミラーから見込んだ X 線の焦点サイズが有 効な X 線として利用され、それ以外に広がっ た部分はムダになりますのでミラーを備えた システム用の X 線源としては、対陰極上の小 さい面積に電子ビームを集中させる事が肝要 となります。RA-micro7 では対陰極上で 750 x 75 μ m、ミラーから見込んだ実効面積で ϕ 75 μ mの円形の焦点を実現し、定格出力の数値 としては 0.8kW と小出力ですが対陰極の単位 面積あたりの電力は 18kW/mm² となる為ロー ター型のターゲットを使用しています。

実際の装置の写真を図7に示します。mirror と示した部品の中に confocal mirror が入ってい ます。X線により空気中の窒素と酸素が化合し て窒素酸化物が生じ、これによってミラーが傷 むのを防ぐ目的でミラーを納めた部品からコリ メーターに向かって不活性ガスをフローしてい ます。光路が長い為X線の減衰を小さくする目 的で不活性ガスには He ガスを使用しています。



図7 装置背面から見た光学系

サンプルのマウント

サンプルは図8の様なサンプルループ (Hampton Research 社製 CrystalCap Coppper + Mounted CryoLoop) にマウントします。サ ンプルループの先端はナイロンの糸を捩ったも ので適度に柔軟性があります。ここに結晶をワ セリンで固定します。ゴニオヘッドを交換すれ ば通常よく用いられるガラスキャピラリーを使 用する事も出来ます。



図8 サンプルループ

制御/解析用 PC

CCD-1, CCD-2 と同じく、装置の制御/解析 は IBM 互換 PC に Windows をインストールし たシステムで、測定用ソフトに CrystalClear、 解析用ソフトに CrystalStructure を使用して います。PC は 3 台あり、用途は (1) Mercury CCD から回折イメージの取り込み (2) 装置全 体の制御用 (3) 解析用 となっています。(図 9) 互いに EtherNet のクロスケーブルで接続 されていますが分子研ネットワークには接続し ておりません。データの取り出しには USB メ モリー、USB-HDD などが便利かと思います。



図9 PC

吹付け型試料冷却装置

移管当初、この装置にはリガク製のHe吹 き付け型試料冷却装置が備わっていましたが 2009年3月より日本サーマルエンジニアリン グ製の装置を導入しました。リガクの装置は到 達温度42K程度で、全温度領域でHeガスを 使用し、室温~100Kの窒素ガス使用タイプの 装置でカバーできる温度領域でもHeガスを使 用するためランニングコストの問題がありまし た。日本サーマルの装置は使用する温度領域に よって冷却ガスをHeか窒素ガスかに切り替え て使える為100K以上の温度領域で気軽に低温 測定を利用出来るようになりました。

冷凍機でガスを冷却するタイプの装置の場合、 ガスを冷凍機の能力いっぱいで冷却した後、ヒー ターでガスを加熱して目的の温度のガスを得て います。吹き出しガスの温度を温度計でモニター しながらヒーターの出力をコントロールします が冷凍機の能力のコントロールはしません。

(ですので吹き出しガス温度を室温程度にコン トロールしている状態では最低温まで冷やした ガスをヒーターで加熱して室温にする為、最も 電力を消費していることになります。)更新前の リガクの装置で窒素ガスを流すと冷凍機が 30K 程度まで冷えていますので中で窒素ガスが固化 し流路を塞いでしまいます。日本サーマルの装 置では窒素モード運転時、冷凍機の能力を下げ て運転する事でガスの固化を防いでいます。

到達温度は窒素ガスモードで100K、He モー ドで24K(実測)です。最低温到達時間はHe モー ドで150分、窒素ガスモードでは冷凍機の能力 を下げている為240分かかります。

運転中のモード切り替えはヘリウムから窒素 には切り替えできますが、窒素からヘリウムに 切り替える場合には一旦冷凍機を室温に戻す必 要があります。

窒素ガスは PSA という装置を使い大気中から窒素を分離して使用します。ヘリウムはボン

べから供給され消費量は15ℓ/分、1本のガス ボンベで8時間保つ計算になります。ボンベは 3本接続されており、稼働中に交換できるよう になっています。余談ですがガスの消費は各ボ ンベから均等に消費される事は少なく、わずか な二次圧の違いにより1本のガスボンベが優先 的に消費されるような挙動を示します。通常は 先に減らしたいボンベの圧力を意図的に少し高 く設定しておきます。

窒素運転は無料ですがヘリウム運転の場合はへ リウムガス代の実費を請求させて頂いております。



図10 コールドヘッド



図11 冷却装置とHeボンベ

利用予約

2009 年 10 月 1 日より、この設備は「化学系 研究設備有効活用ネットワーク」の登録設備と なりました。設備の予約はこのネットワークの 予約システムからお願いします。 (http://chem-eqnet.ims.ac.jp/)



蛍光X線分析装置の新規導入

機器センター 山中 孝弥

原子の構造を描いたボーアモデルで は、原子核の周囲に内側から順にK殻、 L殻、M殻等々と名付けられた電子殻が あって円形の軌道となっている。これら の軌道にはそれぞれに決まった個数の電 子が存在しており、エネルギー状態は外 側に行くほど高くなり、内側の軌道を内 殻、外側の軌道を外殻といっている。X 線のエネルギーを電子ボルト単位で表す と数 keV ~数+ keV であり、これは内 殻電子と原子核との結合エネルギーに相 当する。したがって、X線は内殻電子を

はじき飛ばして光電効果を起こさせるエネル ギーを有している。内殻電子がはじき出された 後の空孔には、内殻のほうのエネルギー状態が 低いため外殻から電子が落ちてくる。このとき、 外殻のエネルギーと内殻のエネルギーの差に当 たるエネルギーがX線として放射される。この 原理を用いて物質にX線を照射した時に発生す る蛍光X線を検出し、元素分析を行う手法が蛍 光X線分析であり、X線を用いる化学分析の中 で最も幅広い用途に使われている。軌道のエネ ルギーは原子によって固有であるので、軌道と 軌道とのエネルギー差も固有である。そのため、 蛍光X線は元素に特有の波長を持ち、特性X線 とも呼ばれている。

発生した蛍光X線は分光器と検出器でスペク トルを取得して元素分析を行なうが、分光方式 には波長分散型(WDX)とエネルギー分散型 (EDX)がある。WDXは光分析において回 折格子を使うようにX線を波長の大きさごとに 分光するものであるが、人工の回折格子では実 現できない細かい溝が必要なため、代わりに分 光結晶を用いる。現在、ほとんどの機種でLiF (200)、PET、Ge、TAP(TIAP)の4結晶が使



用され、FからUまでの元素のスペクトルを分 解能高く測定できている。

これに対してEDXは半導体検出器を用いて X線のエネルギーの大きさを識別する。一般的 な半導体検出器では通常 Na 以上の原子番号の 元素が分析可能である。EDXはWDXよりも 分解能が劣るが小型・軽量であり、片手で持て るハンドヘルド型の装置も市販されている。ま た、蛍光X線分析法は、環境試料中の重金属、 エレクトロニクス関連、各種材料、犯罪捜査等 の分析に欠かせない手法である。

今回、機器センターに導入された装置は、エ ネルギー分散形蛍光X線分析装置である。特徴 として、液体窒素タイプのエネルギー分散形 で、RoHS 規制物質のスクリーニングが可能で あり、重元素にも感度が高い Si(Li) 半導体検出 器と、RoHS 規制成分の検出に最適化したX線 フィルタの採用で、微量元素を高感度で検出で きる。また、一般の分析にも対応可能で、金属、 岩石・土壌、食品、メッキ厚測定など汎用の蛍 光X線分析装置としても使用できる。専用の測 定メニューにより、ワンクリックで Cd、Pb、 Hg、Br、Cr のスクリーニングを開始し、試料 形状や材質を自動的に補正したスクリーニン グ結果を表示することが可能である。さらに、 RoHS スクリーニング結果から、カスタマイズ 可能なテンプレートを用いて簡単に報告書を作 成できる特徴がある。

さて、上述のRoHS とは、Restriction of Hazardous Substances(危険物質に関する制限) の頭文字から RoHS と呼ばれている。日本語に 訳すと、「電気・電子機器に含まれる特定有害 物質の使用制限に関する欧州議会及び理事会指 令」となるが、一般には、RoHS 指令あるいは RoHS 基準と呼ばれることが多い。日本での読 みとしては「ローズ」が主であるが、「ロース」、 「ロス」、「ロハス」とも読まれる。この RoHS は、 電気・電子機器に含まれる危険物質を規定し、 物質の使用を禁止する旨の指令のことである。 電気・電子製品の生産から処分までのすべての 段階で、環境や人の健康に及ぼす危険を最小化 することが、RoHSの主な目的である。RoHS は2003年1月にEU(ヨーロッパ連合)加盟 国 15 ヵ国で採決された指針であり、2006 年7 月以降に同圏内で発売される製品については特 定物質の使用が全面的に禁止されることになっ ている。RoHS によって指定された禁止物質は 6種類で、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、 ポリ臭化ビフェニール (PBB)、ポリ臭化ジフェ ニルエーテル (PBDE) となっている。これら の原料物質はおおむね電子機器によく用いられ てきた。特に鉛などは、その安定性や加工の柔 軟性といった特性から、プリント基板や電子部 品類を接続する材料(鉛ハンダ)として多く採

用されてきた。ところが、酸性雨などの影響も あって鉛を含んだ製品の廃棄物から鉛が溶出す る可能性がある、という指摘がされ始め、そし て RoHS の採択によって全面的に使用が禁止さ れるに至った。分子研でも装置開発室の電子部 品ストックルームにおけるはんだも無鉛はんだ に切り替えられた。

そこで、蛍光X線の測定例として、RoHS 司 令に準じた製品で、現在ストックルームにある 鉛フリーハンダと、それ以前にストックされて いた有鉛ハンダをそれぞれ測定した。

その結果を表1に示す。2006年7月1日以降、 鉛の RoHS 規制値は1,000ppm 以下となってい る。RoHS 規制以前に販売されたハンダからは 表1に示すように、規制値の500 倍以上の鉛成 分が検出された。一方、RoHS 規制以後に販売 されたものは規制値の1/3程度であった。ま た、カドミウムの規制値は100ppm 以下となっ ているが、RoHS 規制以前に販売されたハンダ では規制値を上回っていた。RoHS 規制以後に 販売されたものについても想定していた値より 規制値に近いものであった。

同様な測定を、キャプタイヤケーブルのシー ス及び絶縁体についても行った。測定に用いた キャプタイヤケーブルは、装置開発室の回路部 品ストックルームにある 2009 年製 VCTF 2m2 3 芯及び同様な規格の 1997 年製のものである。 キャプタイヤケーブルは、導体、その外側で導 体を被覆・保護し電気を遮断する絶縁体、ケー ブルの最も外側の被覆で、絶縁体を更に保護す るシースという部分から構成されている。シー



測定に用いたハンダ

左側がRoHS規制以前に販売された もの、右側がRoHS規制後に販売さ れ、装置開発室の回路部品ストック ルームに備えられているもの

6.新装置及び更新の紹介【新装置】

スの測定結果を表2に示す。1997年製のもの では、RoHS 規制値の10倍以上の鉛成分が検 出された。2009年製のものでは、規制値の

1/100程度であった。赤色、黒色、白色の各絶 縁体部分についてもシースと同様な結果が得ら れた。



表1. ハンダの測定結果

RoHS規制以後に販売されたもの



表2. キャプタイヤケーブルの測定結果

1997年製





6. 新装置及び更新の紹介【新装置】

示差走査型カロリメータ(VP-DSC)、 等温滴定型カロリメータ(iTC₂₀₀)のご紹介

機器センター (NMR、カロリメータ 担当) 中野 路子

<u>示差走査型カロリメータ</u>

平成 21 年 3 月に機器センターに新しい装置が 導入されました。MicroCal 社製の示差走査型カ ロリメータ(VP-DSC)と等温滴定型カロリメー タ(iTC₂₀₀)です。2 台とも初年度は所内利用の みの試用期間とし、平成 22 年 4 月より施設利用 装置として公開する予定です。所内・所外多く の研究者の方にご利用いただけるよう、利用環 境も整えていきたいと思います。

まず、装置の概要からご紹介します。カロリメ トリーとは化学プロセスにともなう熱変化を直接 的に観測する検出法です。すべての化学変化に は熱の出入りが生じるため、分子内・分子間問 わず様々な反応の熱力学解析を行うことができ、 そこから構造や機能に関する情報を得ることが できます。今回導入された2台はともに熱変化 を直接観測するカロリメータで、その仕組みは図 1のようになっています。



図1.カロリメータのコア部 (MicroCal社のカタログより)

サンプルセルとレファレンスセルの2つのセル があり、サンプルセル内で起こる熱量の変化をセ ルフィードバックシステムによって両セル間の温 度差ΔT1がゼロになるようにセル表面のヒータ 消費電力を調整し、その変化量を観測します。示 差走査型では温度変化に伴う状態変化の熱変化 を、等温滴定型では2つ溶液の混合によって生じ る熱変化を測定することが出来ます。それぞれの 仕様・特徴について以下に詳細にご紹介します。 温度を一定速度で上昇(下降)させたときに 試料が転移または変性した際の熱変化を測定し ます。転移中点温度(Tm)、エンタルピー変化(Δ H)、熱容量変化(Δ Cp)のパラメータを得る ことができます。サンプルの熱安定性の評価や、 構造変化のメカニズムの解析に用いられます。 主な仕様は以下の表のとおりです。生体分子に 最も適した仕様となっていますが、有機溶媒も 使用できますので有機化合物などにもご利用い ただけます。セル(Tantalum 製)の特徴として、 pH10以上の強アルカリ溶液やフッ素、シュウ酸 には弱い性質をもっていますので、それ以外の 溶媒で実験を行ってください。

Temperature	10 100%
range	$-10 \sim 130 \text{C}$
range Cell volume	-10 ~ 130 C 500μl
range Cell volume Scan rate	$-10 \sim 130 \text{ C}$ $500 \mu \text{l}$ upscan mode: $0 \sim 90^{\circ} \text{C} / \text{hr}$ downscan mode: $0 \sim -60^{\circ} \text{C} / \text{hr}$
range Cell volume Scan rate Accessory	$-10 \sim 130$ C $500 \mu l$ upscan mode: $0 \sim 90$ °C /hr downscan mode: $0 \sim -60$ °C /hr ThermoVac
range Cell volume Scan rate Accessory Computer	$-10 \sim 130$ C 500μ l upscan mode: $0 \sim 90$ C /hr downscan mode: $0 \sim -60$ C /hr ThermoVac OS:WindowsXP

図2は標準サンプルの測定例です。RNaseA というタンパク質が温度上昇によって変性する 際の熱変化を観測したデータで、変性中点(Tm) を挟んで吸熱ピークとして観測されます。2 状態

6.新装置及び更新の紹介【新装置】

転移のモデルでカーブフィッティングを行った結 果を赤いラインで示しています。解析には専用 のフィッティングルーチンを含んだ科学計算ソフ トウェア "ORIGIN" を用いることによって、高速 かつ簡単に解析できるようになっています。ベー スラインの作成やコントロールデータの差引き、 フィッテイングカーブの計算などが半自動的にで きるようになっており、熱力学パラメータを容易 に算出することができます。



Buffer	: 50mM KAc, pH5.5
RNaseA	: 0.06mM
Starting Temperature	: 10°C
Final Temperature	: 85°C
Scan rate	:60°C /hr
Pre scan Thermostat	: 3min
Post scan Thermostat	: Omin
Filtering Period	: 8sec
Feedback Mode/Gain	: None
Number of scan	: 15

図2. 標準サンプルの測定例 (RNaseAの昇温変性)

<u>等温滴定型カロリメータ</u>

一定温度で標的分子溶液(sample cell) にリ ガンド溶液を滴下した際に生じる熱変化を測定 します。結合定数(K)、結合比(M)、エンタルピ ー変化(ΔH)、エントロピー変化(ΔS)といっ た相互作用の熱力学パラメータを得ることがで きます。上記パラメータから相互作用の駆動メカ ニズムを解析することができます。装置の主な仕 様は以下の表のとおりです。セル(HASTELLOY 製)は強酸性溶液に弱い性質をもっていますの で、測定には pH3 以上の溶媒を用いてください。



2~80°C
10s
200µl
40µl Smallest injection size: 0.1µl Stirring Rate: 300-1500rpm
OS:WindowsXP
iTC200 ver.1.24.0.2 ORIGIN ver.7.10(analysis)

図3は標準サンプルの測定例です。上段グラ フはセルの EDTA 溶液にシリンジの CaCl₂ 溶 液を19回滴下した際の熱変化を示しており、 吸熱反応が起こっていることが分かります。下 段は各滴定によって発生した熱量(上段グラフ のピーク面積)をモル比に対してプロットした ものです。さらに1:1 結合のモデルを使用して カーブフィッティングを行い、各種熱力学パラ メータを算出しました。DSC と同様、解析は ORIGIN に組み込まれた専用のフィッティング ルーチンを用いて簡便に行うことができます。



Syringe Concentration	: 5mM CaCl ₂
Cell Concentration	: 0.4mM EDTA
Buffer	: 10mM MES(pH5.6)
Reference Power	:5 μ Cal/sec
Stirring Speed	: 1000rpm
Initial Delay	: 60sec
Total Injections	: 19
Volume 1 st Injection	: 0.4 µ 1
Duration 1 st Injection	: 0.8sec
Volume	:2 μ l
Duration	: 4sec
Injection Spacing	: 150sec
Filter Period	: 5sec
Feedback Mode/Gain	: High

図3.	標準サンプルの測定例
(ED)	ΓAとCaCl ₂ の結合実験)

現在、分子研内の方は機器予約システム (MARS)から装置の予約ができます。予約は1 日単位です。興味のある方は機器センターのホ ームページ(http://ic.ims.ac.jp/kiki.html)から マニュアルもダウンロードできるようになってい ますので、ぜひご覧ください。測定を希望される 方はお気軽にお問い合わせください。

<参考>

・MicroCal社のホームページ

http://www.microcalorimetry.com/

・DKSHジャパンのカタログ

"VP マイクロカロリメトリーシステム"

波長可変ピコ秒レーザーシステムの紹介

【 はじめに 】

本年度4月より、波長可変ピコ秒レーザーシ ステムが、新しく機器センターの共同利用装置 に加わった。筆者は、分子科学研究所にお世話 になってから昨年度まで、分子制御レーザー開 発研究センターに所属し、超短パルスレーザー システムの構築、及び保守・管理業務を行って きたこともあり、今回本システムも担当すること となった。

本システムは、平成10年度に導入された分子

【装置の概要】

本システムはすべて固体レーザーで構成さ れ、システムの安定化が図られている。システ ム全体の写真1と図1にブロック図を示す。C W半導体レーザーを励起光源としたモードロッ クTi:Sapphire レーザーの出力光をシード光とし て、ポンプ光にはQ-Switch Nd:YLF レーザーを 用い、チタンサファイア再生増幅器からピコ秒 赤外光 790 nm (パルスエネルギー 1.8 mJ、繰 り返し周波数1 kHz、パルス幅約 2 ps)のレー ザー光を得る。この再生増幅器の出力を2つに 分け、一方(約 1.18 mJ) で2倍波 395 nm を発 振させ紫外光用OPA (TOPAS 400: Travelling - wave Optical Parametric Amplifier of

レーザー・分光光度計担当 上田 正

研の大型研究設備であり、共同研究に供してい る。

450 cm × 150 cm の超大型除振台に、2台の パラメトリック発振 / 増幅装置: OPA (Optical Parametoric Amplifire)装置を含む、6台のレ ーザー装置を組み合わせた非常に大掛かりなレ ーザーシステムである。その2台のOPA装置に よって、紫外域から赤外域までの広波長範囲で 2色の高出力なピコ秒のレーザー光が得られる 連続波長可変装置となっている。

Superfluorescence 400)を励起し、残りのもう 一方(約 0.62 mJ)で赤外光用OPA(TOPAS 800)を励起し、チューナブルな紫外光、及び赤 外光を発生させている。



写真1. 波長可変ピコ秒レーザーシステム



得られる波長を表1に示す。TOPAS 800 か らシグナル光、アイドラ光が得られ、外付けの BBO Crystal (写真2) を取り替えることでそ れぞれの2倍波発生や、ポンプ光(790 nm)と シグナル光、或いはアイドラ光との和周波発 生、シグナル光、アイドラ光それぞれの4倍波 発生、さらにはシグナル光とアイドラ光との差周 波発生によって、波長 295 nm ~ 10500 nm の レーザー光を得ることができる。また、TOPAS 400 からも同様にシグナル光、アイドラ光、それ ぞれの2倍波発生を得ることができる。図2に、 TOPAS 400 と TOPAS 800 のパワースペクトル を示す。希望する波長は、図3に示すパソコン 画面にその値を入力することで、簡単に出力す ることができる。今後は、自動波長スキャンがで きるよう LabVIEW によるソフト開発を進める予 定である。また、現在オプティカルディレイステ ージを設置しており、UVとIRのタイミング制御、 及び時間分解測定も自動制御できるよう進めて いるところである。



写真2.外付けBBO結晶



TOPAS	800	[nm]
Signal	$1180 \sim 1700$	
Idler	$2385.69 \sim 1474.08$	
SHS	$590 \sim 850$	
(Second	Harmonic of Signal way	ve)
SHI	$1180~\sim~740$	
(Second	Harmonic of Idler wave	e)
\mathbf{SFS}	$474~\sim~538$	
(Pump a	and Signal Sum Frequer	ncy)
\mathbf{SFI}	$593 \sim 515$	
(Pump a	and Idler Sum Frequenc	y)
FHS	$295\sim425$	
(Fourth	Harmonic of Signal way	ve)
\mathbf{FHI}	$500~\sim~370$	
(Fourth	Harmonic of Idler wave	e)
DFG	$2400~\sim~10500$	
(Signal a	and Idler	
Diffe	rence Frequency Gener	ation)
TOPAS	400	[nm]
Signal	$490 \sim 800$	
Idler	$2030.73 \sim 779.27$	
SHS	$300 \sim 400$	
SHS	$245 \sim 355$	
SHI	$510 \sim 395$	

表1.得られる波長

Topas400	<u>M</u> otors	Tuning	<u>C</u> alibration	Settings	⊻iew	Help	Quit
>OP	G:	Sign	al :	553	.38	nm	
OP	G:	Idle	r:	144	3.1	6 nm	
Mi	xer	I: S	HS :	276	.69	nm	
2 0	2	20	ê 0	11			
	14 .	101	Waiting for c				¢.

図3. 波長入力画面

【時間分解能の測定】

本システムのレーザー評価として、時間分解 能の測定を行った。その方法は、設置したオプ ティカルディレイステージを利用した自己相関 法によるレーザーのパルス幅測定である。図1 に示すように、今回は TOPAS 400 のシグナル 光 600 nm を2つに分け、一方をオプティカルデ ィレイステージに通し再び BBO 結晶上でオーバ ーラップさせ、到達時間が合致する時に発生す る和周波光(300 nm)をピンフォトで観測した。 その結果を図4に示す。時間分解能は、およそ2 ps であることがわかる。



図4. パルス幅の測定

【おわりに】

現在の設置場所は、実験棟地下1階のB19室 であるが、実験棟改修に伴い来年度移設しなけ ればならない。改修工事が終了する次々年度以 降は、実験棟地下1階のB08室となる。移設後 には、レーザーシステムをクリーンブース内に設 置するなどの環境整備も行うと同時に、すべて パソコンによる自動制御が可能となるようシステ ムアップに努めていきたい。

最後に、本システムは、一つのレーザーシス テムで、波長を広範囲に渡って任意に選択する ことができるため、超高速分光光源として物理 化学分光実験の適用範囲が広い。例えば、液体 中に存在する中性およびイオンクラスターの光解 離、再配向および余剰エネルギーの散逸過程の ダイナミックスの研究や、分子線装置と結合さ せて気相中の化学反応過程を観測する実験も可 能であると聞いている。多くの施設利用を期待し ている。

6. 新装置及び更新の紹介【新装置】

エキシマー励起色素レーザーの更新

レーザー・分光光度計担当 上田 正

【 はじめに 】

機器センターのナノ秒波長可変レーザー装置 のうち、エキシマーレーザー励起色素レーザー のエキシマーレーザーのみ、平成20年度予算 で更新された。先に紹介した分光装置も古いが、 レーザー装置も古い装置が多く、今回のエキシ マーレーザーついても1994年に導入され、15 年が経過して今回の更新となった。そこで、機 器センター所蔵機器におけるナノ秒波長可変レ ーザーの歴史を振り返りながら、以下で本装置 を紹介する。

【ナノ秒波長可変レーザーの歴史】

旧機器センターの機器リストによると、ナノ 秒波長可変レーザーの歴史は、昭和52年度に 導入されたモレクトロン社の窒素レーザー励起 色素レーザーから始まっているようだ。そし て、昭和55年度から、レーザーや分光光度計、 NMRが更新されはじめた。エキシマーレーザ ーについては、上述の窒素レーザー励起色素レ ーザーの後継機器として、昭和58年度にラム ダフィジック社のEMG50MSCが導入されたよ うである。それ以来、利用者の増加に伴って数 年毎に同社の後継機が追加購入され、最も多い 時で合計5台のエキシマーレーザーが旧機器セ ンターで稼動していたと聞いている。保管され ているエキシマーレーザーの古いカタログやサ ービスレポートから、当時のエキシマーレーザ ーの性能等を表1にまとめてみた。

項目型式	使用ガス (発振波長)	パルス エネル ギー	最大発振繰 り返し速度	購入年度	備考
EMG50MSC	XeCl (308nm)	100 mJ	200 Hz	1983年度	1992 年 9 月まで FL2002 の励起に使用
EMG104MSC	XeCl (308nm)	70 mJ	$500~{ m Hz}$	1986年度	FL3002 の励起に使用
LPX110i	ArF (193nm) KrF (248nm) XeF (351nm)	150 mJ 250 mJ 100 mJ	100 Hz	1989年度	主として ArF で使用
LPX105i	XeCl (308nm)	200 mJ	$50~\mathrm{Hz}$	1991年度	LPD3002 の励起に使用
LPX205i	XeCl (308nm)	400 mJ	$50~\mathrm{Hz}$	1991年度	1992 年9月より FL2002 の励起に使用

表1. 過去に保有していたエキシマーレーザーの概要

項目型式	スキャン	高調波のト ラッキング	高調波 結晶の種類	エタロン	購入年度
FL2002	△:外部信号必要	×	KDP (270-348nm)	×	1983 年度
FL3002	0	0	KDP (260-285nm)	0	1986 年度
LPD3002	0	0	BBO, KDP	×	1991 年度

表2. 色素レーザーの概要

6.新装置及び更新の紹介【更新】

フッ素系はLPX110iが1台で他はXeClであ り、表2に示す色素レーザーと共に使用されて いたようである。当時の使用ノートや保管資料 から、エキシマーレーザー励起色素レーザー単 ーシステムを4~6つの研究グループが、1ヶ 月に1度開催されたマシンタイム打ち合わせ会 でスケジュール調整を行って共同利用されてお り、当時の稼働率の高さが伺い知れる。

中でも 1980 年代後半は、多くの研究者が高 い発振繰り返し速度で利用されていたようで、 消耗部品等の劣化も早く、メンテナンス業務も 大変だったと聞いた。例えば、パルス波形 写 真1で示すような異常発振がおよそ半年毎に起 こり、その修理として、電極・ガスフィルタ ー・電気部品(主として高圧コンデンサー)の 交換を行った内容の作業報告書がいくつも残っ ている。そのような過酷な条件の下で利用され てきたこともあって、1995年度にはCompex (型式)と呼ばれるエキシマーレーザー、及び Scanmate(型式)と呼ばれる色素レーザーに それぞれ2台ずつの更新があった。それらは現 在、エキシマー励起色素レーザーとして、分子 制御レーザー開発研究センターの共同利用機器 として利用されている。2007年度創設の新機 器センターの方では、エキシマー励起色素レー ザーのシステムとして、LPX105iとLPD3002 を組み合わせたシステムを所蔵することとなっ た。表1、2のとおり1991年度の購入で更に 古く、いずれも導入後17年が経過していた。





写真1 エキシマーレーザー光パルスの異常波形

【新規エキシマーレーザーの性能】

今回、LPX105iの更新として導入されたもの は、コヒレント社の型式 COMPex Pro 110 で ある。その性能概要を表3に示す。発振繰返し が100 Hz (20 Hz を超える場合は水冷式)ま で対応できるようになったが、本体寸法は逆に 小さくなり、ビーム均一性及びパルス安定性も 向上した。制御用ソフトウェアは、Windows ベースとなったため、レーザーの電源を落とす 際には、先にソフトウェアをシャットダウンす るなど、操作手順に若干変更があるので注意が 必要である。また、トリガ設定の方法に新機能 が導入され、例えばトリガパルス入力後のショ ット数を設定できるなどがある。本レーザーシ ステムを写真2に示す。LPX105iのビーム形 状は横長長方形であったが、COMPex Pro 110 は縦長長方形であるため、ミラー3枚を介して 横長ビームに変換し、色素レーザー LPD3002 へ導入している。

項 目	単位	波長	仕様
		193	200
星大パルスエネルギー	mJ	248	400
		308	250
		351	200
最大繰返周波数	Hz		100
		193	12
星十字定化出力	W	248	30
取八女定旧田刀		308	16
		351	12
パルス間エネルギー安定性	%		1
ビームサイズ(V×H, FWHM)	mm		24×10
ビーム拡がり角(V×H, FWHM)	mrad		3×1
パルス幅(典型)	ns		20
本体寸法 (L×W×H)	mm		$1282 \times 375 \times 793$
本体重量	kg		250

表3 COMPex Pro 110の性能



写真2 COMPex Pro 110 設置状況

【おわりに】

近年のレーザー技術の進歩は著しい。波長可 変レーザーにおいても、扱い易さや安定性の面 から固体レーザーが主流となってきているよう である。しかしながらナノ秒の時間領域におい ては、高出力が得られることや発振波長などの 理由で、現在でもエキシマー&色素レーザーの 組み合わせによる波長可変レーザーが使われ ることも少なくない。ガスボンベの交換や色素 交換が必要なため知識と手間がかかるレーザー ではあるが、技術職員の業務として最良の状態 でレーザー発振できるよう努めていきたい。

NMR (Lambda500) のプローブ

機器センター (NMR、カロリメータ 担当) 中野 路子

NMRをより有効に活用していただくため に、Lambda500用に保有している4種類のプ ローブを紹介します。プローブはNMRの最も 重要な部位であり、プローブの性能によって得 られるシグナルの強度や線形が変わってきま す。それぞれのプローブの特徴を理解し、知り たい情報をより効率的に得られるプローブを選 択する手助けになればと思います。

 TH5AT (X核観測¹H/¹⁹F 照射オートチュ ーニング付)

現在、常時装備しているプローブです。X核 というのは¹⁵N~³¹P までの周波数に対応し ています。¹³Cを含め、多核の測定に適したプ ローブです。オートチューニング機能が付いて いるので、ワンクリックで自動的にチューニン グが行えるため、多核測定が簡便にできます。 照射は¹H、¹⁹Fが選択できます。¹Hの観測に はインバースと呼ばれる¹H観測のタイプのプ ローブの方が感度・分解能ともによいのですが、 ¹H は感度がよいためこのプローブで測定して 問題になるようなことはありません(図1)。

最近はこのタイプのプローブにフィールド グラジエント (FG) がついたプローブが主流 になっています。 H5XFG2(¹H 観測 X 核照射フィールドグ ラジエント付)

インバースと呼ばれるタイプのプローブで、 ¹H 観測用のコイルが最もサンプルに近い位置 に配置されているため、¹Hの観測に適してい ます。Lambda500 で唯一フィールドグラジ エント (FG) 機能が使用できるプローブです。 Lambda500 の分光計にはオプションとして FG ユニットがついていますが、現在の新機種では デフォルト装備となっているくらい一般的かつ 有用な機能です。とくに異種核相関測定の際に 不要信号の除去に多大な効果を発揮します。¹H 観測の異種核相関測定 HMQC や HMBC 測定 の際にはこちらのプローブをご利用ください。 ただしオートチューニング機能はついていませ んので、手動で行う必要があります。

3. C5FH (X 核観測 ¹H·¹⁹F 同時照射)

¹³C 観測用のプローブで、¹H、¹⁹F の同時照 射が可能なのが特徴です。ただし観測は¹³C の みです。C に H と F の両方が結合しているサ ンプルのスペクトルの簡略化に役立ちます。

4. T10L (X 核観測 ¹H/¹⁹F 照射)

TH5AT では測定できない低周波核の測定の ためのプローブです。観測核は 103 R $\sim {}^{15}$ N です。

プローブ名	TH5AT	H5XFG2	C5FH	50T10L
サンプル管φ	5mm	5mm	5mm	10mm
観測核	X 核 (15 N $\sim {}^{31}$ P) 51 ~ 202 MHz	$^{1}\mathrm{H}$	¹³ C	$^{103} m R \sim {}^{15} m N$ 15–51MHz
照射核	¹ Hまたは ¹⁹ F	X 核	¹ H/ ¹⁹ F 同時照射	¹ H
測定温度	$-100 \sim 150^{\circ}\mathrm{C}$	$-100 \sim 150^{\circ}\mathrm{C}$	$-100 \sim 150^{\circ}\mathrm{C}$	$-50 \sim 120^{\circ}\mathrm{C}$
FG	×	0	×	×
Auto tune	0	×	×	×

感度を上げるために径が 10mm になっており、 その分分解能は低下します。10mm のサンプル 管を使用しますので、通常の倍以上の液量が必 要です。

プローブの交換は大変そう・・と思っている 方がいらっしゃるかもしれません。ですが、プ ローブの向きと接続するケーブルを間違えない ように注意し、プローブを乱暴に扱わなければ 壊す可能性はほとんどありません。プローブを 交換するメリットがあると思われた場合には、 交換してご使用いただければと思います。もち ろん必要な場合はこちらでサポートいたしま す。その他測定の希望などありましたら、お気 軽にご相談ください。



図1. TH5AT プローブと H5XFG3 プローブの比較 サンプルは strychnine を用い、すべて室温で測定を行った。

圧力下での磁化測定

1. はじめに

磁化(磁化率)は、物質の磁気的特性を知る 上で基本的な物理量のひとつであり、近年で は簡便で高精度の測定が可能な SQUID 磁束計 (Quantam Design 社 MPMS)が広く利用され ている。

圧力下では,原子間距離が変化して電子間相 互作用も大きく変化するため,絶縁体から金属 に転移したり,超伝導や磁気秩序が現れる等の 現象が観測される.このような圧力効果から物 質に対する新たな知見が得られたり,新現象・ 物質発見に繋がる可能性を秘めている.

下記,H20年度末に導入したピストンシリン ダー型圧力セルについて紹介する。

2. 圧力セル

圧力セルには、ピストンシリンダー型、マル チアンビル型、ダイヤモンドアンビル型などの 方式がある. [1][2]

ピストンシリンダー型は,到達圧力は低いが, サンプルスペースが大きく,静水性の高い圧力 を発生できるという特徴を持つ. [3]

図1,2に概要図を示す.材質は、シリンダ ー本体・ピストンバックアップにCuBe、ピ ストンにZnO₂,圧力媒体としてダフニオイル 7373を使用している.最大印加圧力は1.2 GPa (室温)である.

タイプIでは、低圧で O-リング (CuBe プ ラグ)、高圧で Cu リングが圧力媒体を封じる. 石英ロッドはスペーサーとして入れてある(図 1). なおサンプルは、必要に応じてテフロンセ ルに圧力媒体とともに封入する.[4][5]

タイプⅡでは、サンプルを圧力媒体ととも

機器センター 藤原 基靖

にテフロンセルに封入し、ピストンにより直接 加圧する.

なお材質や加工の工夫によりピストンシリン ダー型でも 3GPa の高圧に達するものもある.

3. 圧力較正

クランプ式ピストンシリンダーは、室温でプ レス機を用いて圧力をかけ、上部ボルトを締め て圧力を保持するが、低温では、熱収縮や圧力 媒体の固化により圧力欠損が生じる.ここでは、 Pb の超伝導転移温度 Tc から、低温での圧力 を見積もる.

図3にタイプIの圧力セルを用いて測定した Pbの磁化の温度依存性を示す.

d Tc / d P = - 0.384 ± 0.007 (K/GPa)[6] より, 図 4 が得られる. 低温 / 室温の効率は,約 80% であり,0.14GPa 以下 (室温) では,低温で圧 力媒体の熱収縮により,圧力が抜けている.

なお圧力セルの組立ては、空気が混入やピス トン等の引っかかりがないよう、注意して行う ことが必要である、パーツをオイルに馴染ませ 空気の混入がないように、また深さゲージでパ ーツが所定の位置にあることを確認しながら、 組立てると失敗が少ない.

4. 測定上の注意

配置の非対称性,マノメーターやテフロンセル,圧力セルに含まれる不純物等により,プロファイルに歪みが生じる場合,バックグラウンド処理が必要となる.

(参考文献)

- [1] 箕村茂,実験物理学講座 18 · 超高圧,共立 出版,(1988)
- [2] 毛利信男,新しい高圧力の科学,講談社,(2003)
- [3] エレクトロラボ

http://www.h4.dion.ne.jp/~el.com/piston.html



図1. 静水圧用セル (タイプI)



図2. 静水圧用セル (タイプⅡ)

- [4] Y. Uwatokoet al., Rev. High Pressure Sci. Technol., 7, 1508 (1998).
- [5] Y. Uwatoko, Rev. High Pressure Sci. Technol., 11, 181 (2001).
- [6] T. F. Smith et al., Phys. Rev., 159, 353 (1967).
- [7] K. Murata et al., Rev. Sci. Instrum., 68, 2490 (1997).



図3. 磁化の温度依存性 (Pb) (タイプI)



可視紫外分光光度計の紹介

【はじめに】

本誌前号では、高感度蛍光分光光度計を紹介 した。本号ではもう一台の分光装置である可視 紫外分光光度計について紹介する。

本装置は、日立ハイテクノロジーズ社製 U-3500 で、平成8年度より導入され既に13年が経過し ている。高感度蛍光分光光度計と同じく古い装 置であるが、汎用的な装置で扱いやすく、現在で も共同利用に供している。比較的メンテナンスフ リーの装置でもあるが、老朽化は避けられず所々 オプティクスの汚れやくもりが見られ、クリーニ ング可能なものに関しては、適宜行っている。そ

レーザー・分光光度計担当 上田 正

れでも紫外域において、スリットを狭くした高分 解能測定時では、仕様値の範囲内ではあるがべ ースライン平坦度が悪くなっている。また、波長 駆動部からもしばしば異音が発生する場合があ り、光学素子と共に駆動部品の交換が望まれる。 データ処理用のコンピューターについては、平成 19年1月に Windows 95 から Windows Xp パソ コンへ更新と同時に、ソフトウェア(名称:UV Solutions)も最新のものが導入され、操作性に ついては、一段と良くなっている。



試料室

← 可視紫外分光光度計

【特徵·仕様】

装置の構成は、分光光度計本体部(光源、2つ の分光器、試料室、検知器及び機構系)とデータ 処理部(パソコン)に大別できる。分光光度計本 体部は、機構制御として波長走査、光源切換、グ レーティング切換、検知器切換、そして検知器出 力のA/D変換、検知器(紫外・可視域用)の高圧 印加電圧用D/A変換、赤外波長域ではスリット 制御、及び、PC部との通信制御を行っている。 データ処理部では、測定条件・記録条件などの設 定、及び測定したデータの信号処理、例えばデー タの平滑化、微分、積分、拡大、縮小やハードデ ィスク・フロッピーディスクへの保存を行う。



図1. 可視紫外分光光度計 光学系

特徴としては、2つの分光器をシリーズに結合 した、いわゆるダブルモノクロメータであり、第 1番目はプリズムによるリトロー形の分光器、第 2番目は2枚のグレーティングを使ったツエルニ ターナ形の分光器となっており超低迷光で高い 吸光度まで測定が可能である。光学系を図1に 示す。

主な仕様は、以下のとおりである。

・測定有効波長範囲	200 – 3200 nm
・分光器	プリズム・回折格子形ダブルモノクロメータ
・検知器	光電子倍増管 PMT:R- 928(紫外・可視域用)
	冷却形 PbS(近赤外用)
・試料室	室内寸法: 幅120 × 奥行300 × 深さ140 mm
	光束間距離(対照側と試料側との光束間距離):100 mm
・スリット幅表示	紫外・可視域: 0.01 ~ 8.0 nm (0.01 nm ステップ切換)
	近赤外域: 0.1 ~ 20.0 nm(0.1 nm ステップ切換)
・波長正確さ	紫外・可視域: ±0.2 nm
	近赤外域:±1.0 nm
	自動波長校正機能内蔵
・波長設定繰返し精度	紫外・可視域:±0.1 nm
	近赤外域:±0.5 nm
・光源	紫外域:重水素ランプ (D ₂) ランプ
	168 ~ 500 nm の連続スペクトル
	可視・近赤外域: 50 W ヨウ素タングステンランプ (WI) ランプ
	300 ~ 3000 nm の連続スペクトル
・測光方式	ダブルビーム直接比率測光方式
・測定モード	吸光度(Abs)、 透過率(%T)、 反射率(%R)、
	リファレンス側エネルギー、 サンプル側エネルギー
・ベースライン平坦度	<±0.002 Abs以内(240 ~ 850 nm、スリット幅 6 nm)
	<±0.004 Abs以内(850 ~ 2200 nm、スリット自動制御)
	<±0.008 Abs以内(2200 ~ 2600 nm、スリット自動制御)
・大きさ(本体)	幅600 × 奥行850 × 高さ850 mm

【測定例】

本装置を使って、身近なものをサンプルに用い た測定例を示す。

サンプルとして、UVカット仕様のメガネレン ズを用いた。紫外線は、日焼けや皮膚ガンの原因 となることはよく知られており、目に対しても角 膜の炎症や白内障の原因になると言われている。 そのため最近では、UVカットレンズを使用した メガネが多く出回っているが、実際にどれくらい 紫外線をカットできているか、本装置を用いて測 定してみた。

結果を図2に示す。2つの曲線は、異なるメー カーのレンズの透過率である。いずれも、紫外 域である波長430 nm付近から透過率が減少し始

【おわりに】

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」

(http://mars.ims.ac.jp/mars/main.asp?lang=jp)
 から装置の利用予約をして頂く。施設利用申請
 手続き、及び予約方法については、機器センター
 ホームページ(http://ic.ims.ac.jp/)に詳しく書

め、350 nm以下で殆ど透過していない。非常に 良好なUVカットフィルターの性能をもっている ことがわかる。



かれているのでご参照頂きたい。

また、本誌にも「機器利用方法」のページで概 要を紹介している。

なお、本装置の設置場所は、レーザーセンター 棟 207室である。気軽にご利用頂きたい。

山手地区低温施設の紹介

分子科学研究所 技術課 低温技術班 水川 哲德

1 はじめに

山手地区の低温施設は平成16年3月に設置さ れた。ここでは山手地区内の3研究所(分子研、 基生研、生理研)に液体窒素及び液体ヘリウム を供給している。山手地区の寒剤供給量の推移 を図1に示す。



寒剤供給量の推移(山手地区)

2 液体ヘリウムの供給

山手地区における液体ヘリウムの供給は予め低 温技術班のスタッフが満タンに汲み置きしてお いたベッセルをユーザーが持って行く方式であ る。ユーザーは持ち出し時と返却時にグループ コードと容器コードを付属のバーコードリーダ ーで読ませるだけである。ユーザーにとっては とても簡便な方式である。

3 液体窒素の供給

液体窒素はユーザーによるセルフサービス方式 になっている。容器をロードセルにセットしグ ループコードと容器コードを付属のバーコード リーダーに読ませスタートボタンを押すだけの これも簡便な方式である。 4 高圧ガス保安法への対応

山手地区低温施設のいくつかは高圧ガス設備に 該当し、法に基づく管理が義務づけられている。 図2のピンクのエリアが高圧ガス保安法の適用 を受ける部分である。これらについては、高圧 ガスに関する有資格者で適切に管理をしている。

5 明大寺地区への液体ヘリウム供給

2009年5月明大寺地区の液化機のタービンが 故障し、修理不可能な状況となった。そこで、 6月22日から明大寺地区へも液体へリウムを 供給している。

写真1のようなベッセルで液を運び、写真2、 3のカードルでヘリウムガスを受け取るわけで ある。

7. 交流





写真2



写真1



写真3



7. 交流

【地域貢献】一般公開における見学者との交流

10月17日(土)に分子科学研究所一般公開が開 催された。今回の一般公開は実験棟の耐震改修 工事と重なったこともあって、明大寺地区での 公開場所はUVSORだけとなったため、我々 機器センターの展示場所は、他の明大寺地区の 研究グループと合わせて岡崎コンファレンスセ ンター大会議室となった。機器センターでは、 「浮かべて走らせよう ~高温超電導体の体験 ~」(次ページのポスター参照)をテーマに、 液体窒素で冷却した高温超電導体(イットリウ ム・バリウム・銅の酸化物)がマイスナー効果 によって浮上し、その磁石がピン止め効果によ

り、コマのように回転させることができること を紹介した。さらにその応用として、磁気浮上 させた鉄道模型を走行させ、リニアモーター

機器センター 山中 孝弥

カーの浮上原理などを説明した。また、液体窒 素によって、ゴムボールを凍らせて破壊する実 験を通して、普段目にすることができない極低 温の世界を来場者に体験してもらった。展示の 準備及び当日の説明などは機器センター技術職 員全員が分担して対応した。当日は、新型イン フルエンザの感染拡大が心配される中にもかか わらず、多くの来場者があり、特に機器セン ターの展示には、小さな子供さんからお年寄り まで、幅広い年齢層の方々に極低温の世界を体 験して頂いた。その様子を写真にて紹介する。



写真左)一般公開前日、全員で機材を搬入し、準 備を行った後、記念撮影を行った。

写真左下)冷却した高温超電導体の上で浮上、回 転する磁石に見入る見学者。的を射た鋭い質問も 多くあった。

写真下)ゴムボールを液体窒素で冷却し、破壊する 実験を行った。大きな音と共に粉々になるボール を見て来場者の多くが驚いた様子だった。





7. 交流



高温超電導体(Y-Ba-Cu-0系)を液体窒素(-196℃)で冷やすと超 電導体特有の現象が起きる。そのひとつがいわゆるマイスナー効果 と呼ばれる現象である。

ネオジウム磁石をN極上向き2列にトラックレール上に敷き詰め、 その上に車体(発砲スチロール)の中に埋め込んだ高温超電導体を 載せ液体窒素で冷却すると、液体窒素が残っている間、車体は浮上 したまま滑らかに走行する。この時、超電導体の内部には敷き詰め られたレールの磁石と同じ磁石(鏡像磁石)ができ、お互いに反発 しあって浮上している。

浮上した車体は磁束のピン止め効果により、レールから外れる事がなくスムーズに走行する。「ピン止め効果」とは、超電導体に入

り込む磁束が多いと中心軸へ の磁束の集中が起きる現象で、 この部分では透磁率が見かけ 上増加しており、これがいわ ゆるピン止め効果で強磁性的 な振る舞いが観測される。

JRが山梨実験線で開発し ている中央リニア新幹線(磁 気浮上型高速列車)は車体に 液体ヘリウム冷凍機を積んで 超電導コイルを冷却し強磁場 を発生させている。

鉄道で走行速度時速500キロ、 東京-名古屋間の所要時間45分 ももう間近だ。



7. 交流

【地域貢献】職場体験学習の受入れ

【 はじめに 】

広報室から、中学生の職場体験学習の受入れ 依頼があった。岡崎市内の中学2年生1名と豊 川市内の中学2年生1名を同時に受入れるとい う内容であったが、今回初めて引き受けること になった。研究所での職場体験をどのような内 容にすべきかを考えるに際し、まず文部科学省 のホームページからその定義や意義等について 調べてみた。それによると、

職場体験とは、

「生徒が事業所などの職場で働くことを通じ て、職場や仕事の実際について体験したり、働 く人々と接したりする学習活動」

と書かれていた。必要性については、

「職場体験には、生徒が直接働く人と接する ことにより、また、実際的な知識や技術・技能 に触れることを通して、学ぶことの意義や働く ことの意義を理解し、生きることの尊さを実感 させることが求められています。また、生徒が 主体的に進路を選択決定する態度や意志、意欲 など培うことのできる教育活動として、重要な 意味を持っています。」とあった。その意義は、

- ① 勤労観、職業観の育成の場
- ② 新たな自分を発見する場



写真1 概要説明

機器センター 上田 正

- ③ コミュニケーション能力、社会的スキル を身に付け、人間関係の大切さを体得す る場
- ④ 学校と社会をつなぐ場
- 職業生活や社会生活に必要な知識、技術・ 技能を学ぶ場
- ⑥ 教員の新たな資質・能力の形成の場
- ⑦ 親子の会話を促進する場

⑧ 事業所、地域の理解と活性化を図る場と記述されていた。職場・仕事は様々であるが、 1日の限られた時間の中で「職場や仕事の実際について体験・・・」を実施することは難しく、研究所においてもそうである。そこで今回は、 実際的な知識や技術・技能に"触れる"ことで 分子科学研究所を体験して頂くことにした。職 場体験を経験された方々の意見を参考にしなが ら、難しい内容は極力避け、学校で学習した範 囲の実験から始めることで研究所という独特の 雰囲気に溶け込みやすいよう、その内容を策定 した。

【内容】

まずは、簡単に概要説明を行った(写真1)。 最初にこちらから、「大学とか研究所ってどん



写真2 光学基礎実験



写真3 高分解能透過電子顕微鏡の見学

なところか知ってる?」と問いかけてみたが、 イメージすらあまり無いようであった。液晶プ ロジェクターを使用して、「研究所 って何?」 「大学共同利用機関 って何?」から説明をし、 分子科学研究所、そして当センターについて簡 単な紹介を行った。

次に、実際の研究・実験の現場を体験しても らいたいところであるが、世界最先端の実験装 置を使った実験はすぐに出来ないことはもちろ んのこと、装置によっては実験室に入ることす ら出来ないことを説明した。その上で、光学基 礎実験として卓上で出来、学校で学習済みの内 容を含んだ簡単な光の屈折の実験を行っても らった(写真2)。ただ、単に実験してもらう のではなく、「なぜだろう?」と思うこと、自 分で色々調べてみること、そして実験のやり方 を工夫して実験すること、実験のやり方によっ ては違う結果が出てしまうこと、また他の人の 結果や意見を聞き自分の実験結果を検証するこ となど、実際の研究の現場と同様なステップを 踏み、考えを持って行ってもらった。それによっ て、教科書では得られないことも発見できたよ うである。その後、最先端の大型実験設備とし て、高分解能透過電子顕微鏡(写真3)や大規 模なレーザーシステム等々の見学を行いながら 所内を回り、午前のスケジュールを終えた。

午後からは、実際の実験装置に触れてもらう



写真4 分光実験

ため、共同利用装置を使った分光実験を行った。 レーザーのような危険な装置ではなく、汎用的 で扱い易い可視紫外分光光度計(日立ハイテク ノロジーズ社製 U-3500)を用いた(写真4)。 実験の前に、波長や分光、そしてこの装置につ いて簡単に説明したが、やはり難しい様子で あった。そこで、デモンストレーションとして、 UV カット仕様の古いメガネレンズをサンプル に用いて測定を行ったところ、自分の掛けてい るメガネも測定してみたいとの発言があった。 試料室にセットする時にレンズに傷が付くかも しれないと注意したが、2人も進んで測定をし、 自分のメガネの UV 特性に見入っていた。身 近なものをサンプルに用いたことで、実験に興 味を持ってもらえたようである。今回用意した サンプルも、化粧品や夏の海でも大活躍、肌を 保護するUVカットクリーム等でお馴染みのも のである。サンプルセットからパソコン操作ま ですべて行ってもらった。得られた実験結果の 一部を図1に示す。幾つか測定していくと、一 方の生徒さんが、230 nm 付近~280 nm 付近 で不自然に盛り上がっていることに「なぜだろ う?」と気付いた。まずは自分で調べるべきと ころではあるが、時間の都合もあり私の方から 説明を行った。同時に、実験を行って色んなこ とに気付き、また疑問に思うことがとても大事 であること、そしてそこには新しい発見がある

7. 交流

かもしれないことも伝えた。



図1 分光実験結果

【おわりに】

台風18号が心配されたが、職場体験1日目 は無事、予定通り終えることができた。今回来 所した中学生の2名は、理科と数学が大好きで、 将来、研究者になる夢をもってこの職場体験に 臨んだようである。そんな彼らにとって、この 職場体験が今後の進路の方向性を決めるとても 重要な時間であったと受け止めている。中学2 年生に話をするには難しい言葉が多く、適切に 説明出来たか、また内容的に十分であったか不 安は残るが、彼らが引き続き研究者への道を歩 んで頂けたら幸いである。

ジエタノアセン縮合ジポルフィリン類の合成と そのフラーレン類との錯形成挙動

1. はじめに

私の研究室では、以前よりビシクロ [2.2.2] オ クタジエン環(BCOD 環)の縮環したπ電子 系を合成し、熱による逆 Diels-Alder 反応を利 用してこの前駆体のπ電子系の拡張や融合によ り新規π電子系化合物を合成する手法を開発し てきた。[1] この方法は、前駆体以外には化学 物質を用いないことから非常に純粋な生成物が 精製操作なしに得られる利点がある。この反応 をデバイス上で行なうことにより、塗布法によ る有機低分子 FET デバイスの作成にも成功し た。^[2]この研究途上で、前駆体化合物が、嵩 高い BCOD 環と平面のπ電子系からなること から、このπ電子系部位で囲まれた空孔を持つ ことがわかった。³ そこで、このπ電子で囲 まれた空孔によるフラーレン類の分子認識を検 討するプロジェクトを開始した (図1)。π電

Figure 1

子系としてポルフィリンを選び、二つのポルフ ィリン環の間にベンゼン環やナフタセン環など の様々なスペーサーを組み込むことで、ある一

愛媛大学理工学研究科 宇野 英满

定の体積を持つ空間を作ることができる。さら に、骨格を形成する BCOD 環は適度に剛直で あり、ポルフィリン環は剛直な平面ではなく、 適度にたわむことが出来ることから、非常に似 た分子の微小な差を区別できるのではないかと 期待した。

2. ジポルフィリン類 1-3 の結晶構造解析とフ ラーレン類との錯形成

ジポルフィリン類のX線結晶構造解析を行 なった。単結晶を作成する際に取り込まれる溶 媒によって、BCOD 環の面角度が異なること から、BCOD 環にはある程度の柔軟性がある ことがわかった。これらジポルフィリンはフラ ーレンと包摂錯体を形成する。トルエン中での 1bと C₇₀ 及び C₆₀ との錯形成を UV より評価し たところ、1b/C₇₀ の錯形成定数は 1b/C₆₀ の約 2 程度であるが、3/C₇₀ の定数は 3/C₆₀ の約6倍 の値を示し、選択的に C₇₀ を取り込むことがわ かった。^[4]

 ジポルフィリン類とC₇₀の包摂錯体のX線 結晶構造解析

ジポルフィリン類 1-3 と C_{70} の包摂錯体を作成 し、X 線結晶構造解析を行なった。いずれの錯 体においても、ポルフィリン環が C_{70} の球面に 沿ってドーム状に歪んでいた。また、ポルフィ リン平面とフラーレン間距離が 2.72 ~ 2.81 Å となり、典型的な π - π 相互作用である 3.0 ~ 3.5 Å よりも短くなっていた。これらのことよ り、ポルフィリンとフラーレン環に強い相互作 用が存在することがわかる。また C_{70} の長 軸がポルフィリン中心方向を向いた end-on 配 向と、短軸がポルフィリン中心方向を向いた 8. 研究紹介

Figure 2. **1a**/C₇₀のOrtep図

side-on 配向のいずれかの配向をとりうる。ジ エタノアントラセン融合ジポルフィリン 1a と C_{70} の包摂錯体では、 C_{70} の長軸がジエタノアン トラセン架橋方向を向いており、side-on 配向 であることが分かった(図2)。ジメトキシジ エタノアントラセン融合ジポルフィリン 1b と C_{70} の包摂錯体では、 C_{70} の長軸は外を向いてお り、ポルフィリン面に対して平行になっていた。 この場合も side-on 配向であることが分かった (図3)。この配向の違いは、メトキシ基水素と

Side view

View along dimethoxydiethanoanthracene axis

Figure 3. 1b/C₇₀のOrtep図

 C_{70} のCH- π 相互作用によるものと考えられる。 ジェタノアントラキノン融合ジポルフィリ ン2とC₇₀の包摂錯体ではC₇₀の長軸は 1aの 時よりも傾いた配置で錯体を形成していた(図 4)。これは架橋部分が少しねじれていることと、 C₇₀がディスオーダーしていることから、空孔 がこれまでのジポルフィリンに比べ自由度が大 きいことに由来していると考えられる。

8. 研究紹介

Figure 4. 2/C₇₀のOrtep図

2/C₇₀における C₇₀のディスオーダーは,主 な構造の長軸を 20.5°傾け,長軸周りに 37.6°回 転させると,別の構造が現れる結果となった(図 5)。

ジェタノナフタセン融合ジポルフィリン3と C₇₀の包摂錯体では空孔が大きくなり、C₇₀の長 軸はさらに傾いており、C₇₀はディスオーダー していた(図6)。

Side view

View along diethanonaphthacene axis Figure 5. $3/C_{70}$ Ortep [2]

C₇₀のディスオーダーは主な構造の長軸を 9.85 度傾け長軸周りに 21.2 度回転したものと 10.55 度傾け長軸周りに 5.9 度回転した構造で あった(図 7)。

4. ジポルフィリン類と C₆₀ の包摂錯体

C₆₀においても、ジエタノアントラキノン融 合ジポルフィリン2とは共結晶が容易に得ら

Figure 6. 2/C₇₀におけるC₇₀のディスオーダー

Fugure 7. 3/C₇₀におけるC₇₀のディスオーダー

れた。こちらもポルフィリン環が C_{60} の球面に 沿ってドーム状に歪んでおり、ポルフィリン平 均平面とフラーレン間距離は2.460Åであった (図8)。また、 C_{60} は2の分子軸方向に回転し た形のディスオーダーをしていることが分った (図9)。ジエタノナフタセン融合ジポルフィリ ン3と C_{60} の包摂錯体の作成にも成功したが、 溶媒分子のディスオーダーのためR値は満足 のいくものではなかった(図10)。

5. 溶液中でのジポルフィリン類とC₇₀の錯形成 溶液中で包摂錆体中のC₇₀はどのような配向 をとっているかを確かめるため、ジメトキシジ エタノアントラセン融合ジポルフィリンとC₇₀ の¹³C NMRを重THF中で測定した。C₇₀の 5つの幅広いシグナルから、溶液中でも包摂錯 体を形成していることが分かった(図11)。ま た、短軸付近の炭素原子が長軸付近の炭素原子 に比べて、より高磁場シフトしていることから、 C₇₀は溶液中でも side-on 配向を取っているこ とが分かり、単結晶 X 線構造解析の結果と一 致した。

Side view

View along diethanoanthraquinone axis

Figure 8. $2/C_{60}$ Ortep

Figure 9. $2/C_{60}$ における C_{60} のディスオーダー

8. 研究紹介

Figure 10. 3/C₆₀のOrtep図

6. 今後の展望

現在、ジエタノペンタセン縮合ジポルフィリ ン4の合成をおこなっている。これとともに分 子研の計算機を利用して、種々のジポルフィリ ン/フラーレン錯体の理論計算による電子状態 とフラーレンの配向の関係を検討している。

7. 謝辞

本研究は科学研究費の一部を使用してなされ たものです。共同研究者の滋賀大学小松直樹准 教授、Burdwan大学のBhattacharya博士、研 究に携わった富永和孝、藤本明子、橋本昌一お よび古川美奈の学生諸氏の貢献に深く感謝致し ます。また、本研究は、分子化学研究所機器分 析センターのX線CCD解析装置なくしては遂 行できないものでした。この場を借りて深く感 謝いたします。

8. 文献

- 最近の例: H. Uoyama, T. Takiue,
 K. Tominaga, N. Ono, and H. Uno, J. Porphyrins Phthalocyanines, 2009, 13, 122-135.
- [2] Masumoto, Y. Yamashita, S. Go, T. Kikuchi, H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, and H. Uno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2009, 051505/1-051505/5.
- [3] H. Uno, A. Masumoto, and N. Ono, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 12082-12083.
- [4] S. Bhattacharya, K. Tominaga T. Kimura,
 H. Uno, and N. Komatsu, *Chem. Phys. Lett.* 2007, 433, 395-402; S. Bhattacharya,
 M. Hashimoto, A. Fujimoto, T. Kimura, H.
 Uno, and N. Komatsu, *Spectrochim. Acta*, *Part A*, 2008, 70A, 416-424.

Figure 11. 1b/C₇₀の重THF中での1H-NMRスペクトル

機能性材料のスピンダイナミクス研究

物質分子科学研究領域 古川 貢 •中村 敏和

1. はじめに

我々のグループでは、 有機導体・分子性固体 などの機能性材料を磁気共鳴の観点から物性・ 機能性を明らかにすることを目的として研究を 行っている.本稿では、特に色素増感型太陽電 池の光電変換機能のスピンダイナミクス研究に 関して紹介したい.

化石燃料の枯渇が叫ばれて久しくなるが、代 替エネルギー問題は科学者が解決しなければな らない大きな社会問題のひとつである. その解 決方法のひとつとして、太陽電池は大きな注 目を集めている. 中でも色素増感型太陽電池 は、希薄・軽量のみならずフレキシブル、カ ラフルという特徴を兼ね備えた次世代太陽光 エネルギーとして着目されている. 色素増感 型太陽電池は、色素分子、TiO2電極、透明電 極, 電解質溶液から構成されており, 色素分子 が光を吸収し、色素分子から TiO2 電極へと電 子移動することで光電変換が行われるといわ れている. (図1) Gretzel らの発表^[1]以降、従 来のシリコン太陽電池と比べて光電変換機能 が大きくならないことが唯一の問題点といえ る。これを解決するために国内外の多くの研究 者により効率的な色素分子や電極の開発研究^[2] が行われている.光電変換効率を根本的に解決 するためには、詳細な光電変換メカニズムを解 明することが不可欠である. 微視的な観点から 見れば、電子移動を介して電荷分離状態を形成 する系とみなせる. その際に, 必ず孤立電子ス ピンが形成されるはずである. その電子スピ ンダイナミクスは電子状態を反映するもので あり,詳細な研究により色素増感型太陽電池 の電荷生成輸送機構解明に迫ることが出来る. このような観点からの太陽電池系の研究例³³ はほとんどない、本稿の研究では、電子スピン

をプローブとして、時間分解 ESR 法によりス ピンダイナミクスを調べることで、光電変換メ カニズムの解明することを目的としている。時 間分解 ESR は、光照射前後の ESR シグナルを 時間分解的に測定する方法であり、元来、孤立 分子系の励起状態を調べる手法として確立され てきた測定方法である。機能性材料のようなス ピン集団系では、緩和時間が早くなってしまう ために適用されてこなかったが、高速で緩和す る時間分解 ESR 信号が検出できれば光誘起機 能性の解明研究に強力な測定手法となりうる.

2. 時間分解 ESR 装置

前節でも述べたように、光照射直後からの 電子スピンダイナミクスを調べるために、時 間分解 ESR 測定を行った.図2に時間分解 ESR システムの外観および概要図を示す.基 本となる ESR 装置は機器センター所有の Bruker Elexsys E680 分光器である. 一般に

8. 研究紹介

図2.時間分解ESRシステムの(a)外観と(b)概要図.

ESR 装置では定常状態のスペクトルを得てい る. それに対して、本システムでは光照射前 後の時々刻々変化する過渡的な ESR シグナル を transient recorder にて取得している. こ れを可能にするには、レーザー照射と検出器 とを完全に同期させる必要がある.本システ ムでは、pulse generator (Stanford Research DG535) により同期をとり時間分解測定を可 能としている. 光源として機器センター所 有のパルス Nd:YAG レーザー (Continuum Minilite-II)を使用した.本システムでは、高 速で緩和する電子スピンを観測するために、 広帯域の前置増幅器(20 Hz - 6.5 MHz)を導 入し 60ns 程度の時間分解能を実現している.

3. 測定試料

色素増感型太陽電池の時間分解 ESR 測定は 例がない.まず研究を始めるに当たり,色素 分子の選択には注意を払った.無機物質の場 合,遷移金属などのイオンそのものが持つスピ ン-軌道相互作用が大きくなるために,装置測 定限界を超える速い緩和時間が予想される.し たがって一つ目の条件として軽元素からなる純 有機物である方が望ましい.また励起光源に関 しても使用するパルスレーザーの発振波長の制 約により,532nm に吸収帯がある色素である 必要がある.加えて,すでに色素増感型太陽電 池として報告例があり、できる限り高い光電変 換機能を持つものが望ましい.そこで、我々は Eosin-Y(図3)を色素分子として選択した.ま ずは色素分子単体のスピンダイナミクスを明ら かにしておく必要ある.その後、光電変換機 能を調べるために Eosin-Y を吸着させた TiO₂ ナノ粒子について調べた.Eosin-Y は SIGMA-Aldrichより購入したものを再結晶して使用 した.TiO₂ナノ粒子は TEYCA より購入した Anatase 型ナノ粒子(ϕ 6 nm)を使用した.上 記の2種の試料において吸収スペクトル測定 し、両者において吸収波長帯が大きく変らない ことを確認している.

図3. Eosin-Yの分子構造

4. 実験結果

まず Esoin-Y 単体のスピンダイナミクスを明 らかにするために, Eosin-Y 単体での時間分解 ESR スペクトル (20 K) を測定した. その結果 を図4に示した.縦軸にトリガーパルス後の時 間 t, 横軸に磁場 B₀, 紙面垂直方向にシグナル 強度 I を示している. t < 200 ns の領域では何 のシグナルも観測されていない. Eosin-Y は基 底状態では一重項であり、レーザー照射前の上 記の時間領域ではシグナルは観測されない。お よそ200 ns でレーザー照射するように設定さ れており、実際にt > 200 ns でシグナルが観 測されている.およそ1500 ns で最大ピークを 迎えた後に、緩和していくことが観測されてい る.磁場挿引スペクトルは図4のようになり典 型的な励起三重項に由来するスペクトルパター ンを示している.励起三重項に対応するスペク トルは、以下のスピンハミルトニアンであらわ される.

$H = \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_0 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \tag{(1)},$

ここで, S, g, B₀, D はスピン演算子, g テン ソル, 磁場ベクトル, ゼロ磁場分裂相互作用 テンソルを示す. 上記のスピンハミルトニアン によりスペクトルシミュレーションを行った結

果を図4に示した.用いたスピンハミルトニ アンパラメータは以下のとおりである. S = 1. $\mathbf{g} = (2.01, 2.01, 2.01), D = 0.068 \text{ cm}^{-1}, E = 0.02$ cm⁻¹. シミュレーションスペクトルは, 実測を よく再現しており、励起三重項状態に由来する と帰結できる、これらの結果は、基底一重項状 態から、光励起することにより励起三重項を経 て緩和することを実験的に示している.ここで、 ゼロ磁場分裂定数Dに注目する. このパラメー タの起源は、スピン間の磁気双極子―双極子相 互作用である.この値を基にして点双極子近似 の元で、スピン間距離を見積もるとおよそ3.4 Å程度となる.分子サイズを考慮すると、分子 内で2つのスピンが充分に近接していることを 示している. これらの結果は Eosin-Y 単体にお ける過去の報告^[4]と矛盾がない.

Eosin-Y を吸着させた TiO₂ ナノ粒子の時間分 解 ESR スペクトルを図5に示す. TiO₂ ナノ粒 子のみの測定も行ったが,全く ESR シグナル が観測されないことを確認しており,得られ たシグナルは Eosin-Y を吸着したことに由来す る.t < 200 ns 以下の時間領域でシグナルが観 測されていないことから,光励起状態に関する シグナルである.このスペクトルは Eosin-Y 単 体で得られたシグナルパターンとは全く異なっ ており,Eosin-Y 単体とスピンダイナミクスが 大きく異なることを示唆している.この系のシ

図 4. (a) 20KにおけるEosin-Yの時間分解ESRスペクトル. 横軸は磁場, 縦軸は時間, 紙面垂直方向がシグ ナル強度を示す. (b) 20 K, t = 1.0 μsにおける時間分解ESRスペクトル.

グナルの観測される磁場領域が極端に狭いのが 大きな特徴である。磁場領域の広さは先に示し たD値の大きさに比例しており,磁気双極子 一双極子相互作用の大きさに反比例する.仮 に得られたシグナルが. Eosin-Y と同様の励起 三重項状態に由来するとみなし、スペクトルシ ミュレーションを行った結果を図5に示す.ス ピンハミルトニアンパラメータは以下のとおり である. S = 1, g = (2.010, 2,018, 2.020), D = 0.0030 cm⁻¹, E = 0.0004 cm⁻¹. D 値を点双極子 近似の元でスピン間距離に換算するとおよそ 9.6 Åと分子サイズよりも長くなっていること がわかる. つまりこの系では, Eosin-Y が光を 吸収し光励起状態を形成した後に, Eosin-Y か ら TiO₂へと電子移動を起こし、電荷分離状態 を形成していると考えられる.

交換相互作用は非常に弱いことが予想され, 励起三重項としての取扱うことは粗い近似では ある.しかしながら,電荷分離状態を捕捉した 事実には変わりなく,これは正に光電変換プロ セスを実験的に捉えたとみなせる.また時間分 解測 ESR 測定の時間分解能(-60 ns)の範囲 内では,光励起直後から電荷分離状態を形成し ているように見え,光励起状態から電荷分離状 態へのプロセスに励起三重項状態は関与してい ないことが示唆される.つまり,電荷分離状態 の形成は,充分に速い緩和メカニズムにより電 荷分離状態が形成されていることを示唆してい る.もうひとつの特徴は、シグナルが非常に弱 いことにある.電荷分離状態のシグナル強度は、 光電変換効率に由来する.したがって、この実 験結果では、光電変換効率はそれほど高くない ことを意味している.光励起状態から基底状態 へと緩和する直接緩和プロセスが支配的である ことを示唆しており、これが光電変換効率を上 がらない要因であることを実験的に証明するこ とができた.

4. まとめ

時間分解 ESR 装置を利用することで,スピ ンダイナミクスという観点で色素増感太陽電池 の光電変換機能のメカニズムの解明を試みた. 先にも示したとおり,スピンダイナミクスに着 目した実験例はほとんど無く,機能性物質にお ける電荷分離状態の観測に成功した数少ない成 功例である.しかし電荷分離状態へ到達するま でのメカニズムの十分な理解までには至ってい ない.これからの課題を克服するためには,時 間分解能の向上が必要である.孤立分子系で は,スピン間相互作用が抑えられるので比較的 緩和時間が長くなる.しかしながら機能性部分 を評価するためには,スピン間相互作用が重要 であり,そのスピンダイナミクスを解明するこ とが本質である.機能に関するスピンダイナミ

図 5. (a) 20KにおけるEosin-Yを吸着させたTiO2ナノ粒子の時間分解ESRスペクトル. 横軸は磁場, 縦軸は 時間, 紙面垂直方向がシグナル強度を示す. (b) 20 K, t = 1.0 µsにおける時間分解ESRスペクトル.

8. 研究紹介

クスを追随するには、最低でも 1ns 程度の時間 分解能があることがもとめられる.現在の測定 システムの時間分解能(60 ns)は、①前置増 幅器の帯域(20 Hz - 6.5 MHz)により、高速 な信号は増幅できていないこと、② transient recorder の時定数が4 ns であることという2 つの制約に起因している.これらの制約を取り 払い、より高速なスピンダイナミクスを捕捉で きるようになれば、多くの機能性物質をスピン ダイナミクスという観点からの解明が実現でき るようになることが期待できる. 5. 謝辞

本研究の時間分解 ESR 装置は,分子研 機器 センター 藤原基靖 博士,上田正 博士をはじめ とする機器センタースタッフの多大な協力の上 で測定を行うことができた.機器センターのこ の場を借りて感謝の意を表したい.

^[1] B. O'Regan and M. Gratzel, Nature, 353, 737-740 (1991).

^[2] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrybaker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc., 115, 6382-6390(1993); M. K.Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, and M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc., 127, 16835 (2005).

^[3] K. Akiyama, S. Hashimoto, S. Tojo, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, T. Majima, Angew. Chem. Int. Ed., 44, 3591-3594 (2005).

^[4] D. H. Harryvan, W. H. Lubberhuizen, E. Von Faassen, Y. K. Levine, and G. Kothe, Chem. Phys. Lett., 257, 190-196 (1996).

編集後記

機器センターたより第2号発刊にあたり、ご執筆頂きました先生方に感謝申しあげます。ありがと うございました。

さて、本年は分子科学研究所実験棟の耐震改修工事が始まりました。昭和50年、創設と同時に建設 された建物と聞いております。西暦では1975年、既に34年が経過しております。過去を振り返る時の 定番ですが、1975年にあった出来事を調べてみました。3月10日に山陽新幹線が岡山から博多まで延 長。5月7日にはエリザベス女王夫妻が来日しました。その最中に旧国鉄の労働組合である国労及び 動労による72時間のストライキがありました。ちょうど筆者は高校生で、通っていた高校が旧国鉄沿 線ということもあって、教頭先生から「いかなる交通手段を使ってでも登校しなさい」という校内放 送が流れたのを覚えています。スポーツでは、5月16日に日本女子登山隊が女性初のエベレスト登頂 に成功。また、7月5日に全英オープン女子ダブルス決勝で、沢松和子、アン・キヨムラ(アメリカ 日系三世)組が優勝を成し遂げています。

機器センターたよりを創刊した2008年はノーベル化学賞と物理学賞を日本人科学者が受賞しました。第2号を発刊する2009年、政治において二大政党制が根付こうとしています。スポーツでは、昨年に引き続き、マリナーズ・イチローが偉業を達成しました。機器センターたよりが、発刊の歴史を 積み重ねて、昨今の出来事と共に回顧してもらえる時が迎えられるように引き続き努力いたす所存で す。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	ーたより 第2号
発行日	平成 21 年 12	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	
	〒 444 - 858	85
	愛知県岡崎明大寺町字西郷中 38	
編集	薬師 久弥	(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