分子研 レターズ

Issue of July 2001

巻頭言

変われるってドキドキ……岩田末廣 研究紹介

競合する相互作用を持つ低次元電子 系としての分子性物質……米満賢治 猿倉研究室研究紹介……猿倉信彦 レターズ

日本の大学の研究活動のランキン グと独立行政法人化……岡本祐幸





















ISSN 0385-0560

競合する相互作用を持つ低次元電子系としての分子性物質

理論研究系分子基礎理論第四研究部門 米 満 賢 治

1.はじめに

物質がもつ性質(どれだけ電気を流すか、磁石に くっつくか、どんな色をしているかなど)とそれを 構成している分子の性質には大きな関係があります。 その関係は一筋縄に説明できるしろものではありま せんが、これを私たちは追求しようとしています。 分子研にはいろんな視点から研究している人たちが いて、分子のもつミクロな性質を分光などの手段を 使って精密にステップバイステップ理解しながら、 より大きな分子集団へ進んで凝縮系の物質の理解を 試みようとする研究者と、それとは全く逆の方向に なりますが、分子軌道の多数重なり合ったマクロな 電子状態を最初に意識しながら、その物性を論ずる 上でよりミクロな性質(どうしてその分子でなくて はいけないのか、分子をどう入れ替えるとどんな性 質が期待できるかなど)に向かっていく研究者がい ます。我々のグループは後者です。例えば前者のア プローチであれば、基本は1個の分子ですから分子 軌道はまず孤立しているところを思い描き、いかに それらを重ねあわせればうまく電子が動き回って電 気を流してくれたり、スピンがそろいあって磁石に なってくれるかということに、工夫がされます。そ ういう発想により多くの興味深い物質が作られてい ます。しかしながら、我々のグループは通常全く逆 の発想をしていて、電子は既に分子軌道の重なりに よって電気が流れようとしているのに、なぜ電気が 流れにくくなったり逆に電気抵抗が完全になくなっ て"超"ながれやすくなってしまうかを、議論して います。

物質はいろんな性質を持ちますが、これらの主役

はたいていの場合、電子です。電子は量子力学的な 運動法則によって動き回ったり、あるいはその場に いながらスピンが上を向いたり下を向いたりしてふ らついていたりします。すべての電子と原子核を念 頭に置きながら、近似などあいまいなことをなるべ くせず、最初からすべての性質を説明しようとする のを第一原理の方法と言って、分子構造の情報さえ あれば量子力学だけを使った計算で分子集団のある 程度の性質を予測できます。分子内の多数の電子が 関与しているのが大事なことではありますが、重要 な役者はたいてい分子の最高占有分子軌道か最低非 占有分子軌道にいる電子と、そのまわりに遷移金属 がいる場合はそのd軌道にいる電子たちです。たと えこれらの電子たちに限っても、それらの示す性質 は多様であり、ちょっと近似を落とすと本質的な過 ちを起こす例を多数、我々は知っています。そこで、 これらの分子軌道やd軌道にいる電子だけを記述す るモデルをたて、ほかの脇役電子は主役電子がどれ くらい動き回れるか、あるいはどれくらい強くお互 いに反発しあっているか、そのエネルギーレベルが その周辺にある原子核の位置にどれくらい敏感かな どを記述するパラメタに含まれていると考えます。 このパラメタはすでに多くの電子と原子核の相互作 用によって決まるものなので、たとえば単純にクー ロンの法則を使って求まるものよりも、大きさが一 桁くらい違うことがざらにあります。パラメタは、 むしろいろんな実験結果と矛盾のないように与えて、 最終的には第一原理からの計算で求められることを 期待しています。



2.分子性物質の特徴

では分子が配列することによってできている物質 (分子性物質)に特徴的なことは何でしょうか。原 子が"まるい"こととは対照的に、分子はそれぞれ "かたち"を持っています。従って、分子性物質に は割れやすい方向、電気が流れやすい方向、磁石に なったときの向きなどがあります。電気の流れやす さを決めているのは分子軌道の重なり具合ですが、 それが方向によって十倍あるいは百倍くらい違って いることがあります。電気がある方向にだけ流れや すいときに、電子的な意味でこの物質は1次元的で あるといい、ある面内で流れやすければ2次元的で あるといいます。この電子的な意味での次元性は重 要な意味を持っています。特に低次元で金属状態が 不安定になりやすく、結晶構造が歪んだり(パイエ ルス絶縁体)、電荷が規則的に並んだり(電荷整列 絶縁体)、あるいはそれらの変形がなくても電子数 が特殊な場合に(モット絶縁体)、電気が流れにく くなります。たとえ金属のまま残っても、1次元金 属はほかの次元の金属と全く異なる性質をもつこと が知られています。次元性は分子軌道の重なりだけ でなく、相互作用によっても変わります。分子軌道 が少しだけ重なっている方向に電子が移動しようと しても、既に満員電車のなかのように電子がぎちぎ ちに埋まっていて移動できないことがあるからです。 ですから、みている温度やエネルギースケールによ っても次元性が変化することがあります。

もうひとつ分子性物質に特徴的なことは柔らかい ことです。外からの力に対して、分子自体は変形し

にくいのですが、分子間の結合が分子内の結合に比 べて弱いので、熱膨張率は高いです。さらに分子変 形や(より一般に)結晶格子の変形によって軌道の エネルギーや軌道の重なり具合が変わり易い性質 をもっています。これを電子格子相互作用が強いと いい、これ自体は金属状態を容易に不安定にして絶 縁化する性質を持ちます。格子変形によって電子が 周期的に散乱され、電子がとりうるエネルギーに "ギャップ"が生じて、系全体が安定化するからで す。分子はいろんなモードで振動していますが、電 子格子相互作用があるので、電子はこれらの振動も 感じながら動き回っていることになります。そのた めに電子間には実効的に引力が働き、もともとクー ロン反発しあっているのを弱める傾向があります。 これは負の電荷をもつ電子のいるところに正の電荷 をもつイオンが偏ってきて、電子がよそに動き回っ たあとも重い質量をもつイオンの偏りが残って、次 の電子が来やすくなるからです。ここまでを整理す ると、多くの分子性物質は電子的に低次元であり、 さらに電子間の斥力相互作用と電子格子間の相互作 用が競合している性質を持っていることになり、こ れが分子性物質の示す多様な電子相の起源になって いるのです。これを以下、 IMS フェローの桑原真 人さんが主体となって研究した物質群に即した例を 通してより具体的に説明します。

3.ハロゲン架橋複核金属錯体

ハロゲン架橋金属錯体は特に単核錯体が古くから 知られており、電子間相互作用と電子格子相互作用 が競合する1次元電子系として研究されてきました。



Halogen-bridged binuclear metal complexes (MMX chain compounds)

図1. MMX 錯体のd 軌道とp 軌道だけを取り出した模式図および実験で観測されている電子状態。 AV = 平均原子価相、CDW = 電荷密度波相、CP = 電荷分極相、ACP = 交互電荷分極相。

ここでは複核化されたために自由度が増えて、より 多様な電子相が現れ、その中には常磁性で強誘電性 をもつ可能性をもつものがある、複核錯体(MMX 錯体)について述べます。ここでの主役電子は金属 d軌道の電子と、場合によってはハロゲンp軌道の 電子です。複核化により(電子の抜け殻である)正 孔ひとつあたりがしめる空間が広がったので、単核 錯体に比べればクーロン反発の効果が弱まっている こともあり、電子が動き回ろうとするエネルギース ケールと、クーロン反発するエネルギースケールと、 ハロゲンと金属原子との距離が変化することにより d軌道のレベルが変更を受けるエネルギースケール がすべて拮抗し合う状況が生まれています。MMX 錯体でこれまでに観測されている電子状態を図1に 示します。

価数はあくまでも形式的なもので2価と3価はそ れぞれ2.5 – δ価と2.5 + δ価と解釈すべきものです。 3価の金属イオンのほうに-1価のハロゲンイオン が近づいています。複核ユニットの間の距離が変更 を受けるのは、交互電荷分極相だけです。すべて絶 縁体ですが、その中でも平均原子価相で電気抵抗が 最も小さくなります。磁場をかけたときそれに比例 して磁化が生じる常磁性を示すのは、この中で平均 原子価相と電荷分極相で、残りは弱い磁場をかけて も磁化が生じない非磁性を示します。電荷分極相で は分極がそろっているので、これが3次元的にそろ えば強誘電性をもつはずですが、いまのところ3次 元的な秩序は観測されていません。電子相はものに よって異なりますが、架橋ハロゲン、配位子、対イ オン、結晶水などの構成要素、温度、圧力、光照射 によって制御することができます。

これらの電子相がどのように制御されるかを図2 に示すモデルを使って調べました。電子状態を求め





図2. MMX 錯体のd 軌道にいる電子だ けに注目したモデル。軌道の重 なりはtで、電子格子相互作用は α(サイト非対角型)とβ(サイ ト対角型)で、電子間斥力相互 作用はU(オンサイト)とVで、 格子変位yに対する弾性定数を Kで表す。



図3.dta系錯体とpop系錯体の模式図。

るために使ったのは、有限サイズのクラスターを数 値的に厳密対角化する方法、有限サイズの効果をみ るため、かなり長いサイズまで正確に電子相関を計 算できる密度行列繰り込み群などです。計算結果は 強結合極限から4次までの摂動計算により解析しま した。

MMX 錯体には配位子が RCS₂-で表される系列
 (R = CH₃の場合はdtaと略されるのでdta系錯体と
 呼ぶことにする)と配位子が P₂O₅H₂²⁻で表される

系列(popと略されるのでpop系錯体と呼ぶことに する)があり、その模式図を図3に示します。すべ ての原子を書いているわけではありませんが、dta 系ではMMX鎖が中性なため対イオンが存在しない のに対し、pop系ではMMX鎖が荷電しているため 対イオンが存在することが大きな違いです。前者で は複核ユニット間の距離が変更を受けやすく、実際 に交互電荷分極相が観測されているのに対し、後者 ではそれが観測されていません。 Short-range vs. long-range electron-electron interactions

Strong-coupling limit ($t_{MM} = t_{MXM} = \alpha = 0$)



図4.強結合極限における各電子相の複核ユニットあたりの全エネルギー。

4.いろいろな相互作用の競合

図2に示したモデルはパラメタが多く、それらの パラメタ空間で電子相図を描くと複雑なものになり ます。しかし、相互作用のそれぞれが競合する様子 は比較的容易に理解することができます。電子の遍 歴性を取りあえず無視して、軌道の重なりをゼロと おくと、電子相それぞれの全エネルギーを計算でき ますが、それを図4に示しました。一番上には、実 験では観測されていないBCDW=ボンド電荷密度 波相を比較のためにいれてあります。ここでは電子 の抜け殻である正孔を使って説明すると、2価のサ イトに正孔はいなくて、3価のサイトに正孔が1個、 4価のサイトにスピンの異なる正孔が2個あること になります。

上からいくとボンド電荷密度波相は電子格子相互 作用()からのエネルギー利得が最大になる反面、 あるサイトに正孔が二重占有しているためにオンサ イト斥力(U_M)からのエネルギー損失も最大にな

り、実現していないので実験でも観測されていない と考えられます。電荷密度波相はひとつおきの複核 ユニットに正孔が隣り合っているので、ユニット内 最近接斥力(V_{MM})からのエネルギー損失が他よ り大きくなります。同様に、交互電荷分極相はハロ ゲンを介した最近接斥力(V_{MXM})、電荷分極相は 次近接斥力(V₂)からの損失が大きくなります。 pop系錯体ではハロゲンがヨウ素のとき、対イオン や結晶水を置換して複核ユニット間を広げるほど、 平均原子価相から電荷密度波相そして電荷分極相へ 転移していることが観測されています。複核ユニッ ト間が狭いときは軌道の重なりが効いて電子の遍歴 性が高まっているので平均原子価相になります。複 核ユニット間の距離が長くなったときになぜ電荷密 度波相から電荷分極相に転移するかの一部は強結合 極限でのエネルギー解析でも予想がつきます。即ち、 電荷密度波相のエネルギーを高める VMM は影響を 受け難いのに対し、電荷分極相のエネルギーを高め



図5. 複核ユニット間距離を固定したときの電子相図。

る V2が弱められるので、これらの電子相が拮抗し ている場合は前者から後者へ転移するわけです。勿 論、相対的な安定性を決めるのはこれだけではあり ません。

はじめに述べたように、一般に電子間の斥力相互 作用と電子格子相互作用は競合することが多いです。 (いつもそうとは限らないので、次の章ではこれら が協力する例を述べます。)その競合の様子を図5 に示しました。

複核ユニットをまたぐトランスファー積分 (*t*_{MXM})が平均原子価相を安定化し、サイト対角型 電子格子相互作用()が電荷密度波相を安定化し、 オンサイト斥力(*U*_M)が電荷分極相を安定化して いることがわかります。電子間の長距離相互作用を 簡単のため無視すると、電荷密度波相と電荷分極相 のエネルギーが強結合極限で縮退しているので、ト ランスファー積分に関する2次摂動論により相図を 理解することができます。複核ユニット内のトラン スファー積分(t_{MM})の2次過程で得するエネルギ ーの式の分母に、電荷密度波相の場合はUMが、電 荷分極相の場合はが入っています。ですから、 が大きくなると電荷分極相が損になり、UMが大き くなると電荷密度波相が損になるので、このような 相図が書けるわけです。pop系錯体のハロゲンがヨ ウ素のときの変化について再考すると、複核ユニッ ト間の距離が長くなったときに影響が大きいのは UMではなくてのほうです。複核ユニット間が広 がってが小さくなるにつれ、相対的に電荷分極相 が安定になり、これも実験結果を説明する理由のひ とつになっています。



Optical conductivity of MMX chains

図6.光学伝導度の電子相依存性。

それではどの影響がどれくらい効いているので しょうか。それに答えるためにはモデルパラメタを 実験結果から求める必要があります。そのためには 光学伝導度の実験が有用なことがわかりました。金 属原子2個あたりハロゲン原子が2個はいった XMMX 錯体があり、そこでは XMMX ユニットがほ ぼ孤立していると考えてよいので、モデルを決めれ ば近似なしに光学伝導度を計算することができます。 XMMX 錯体は金属が3価でハロゲンが金属原子に 近寄っているMMX錯体の一部とみなすことができ ます。詳細は省略しますが、XMMX錯体のスペク トルのハロゲン依存性などから3つのピークの同定 をすることができ、励起エネルギーと励起強度から 独立な6つのパラメタをそれぞれのハロゲンについ て求めることができます。その結果、隣り合わない (少し離れた) MX 間のトランスファー積分が無視 できないことや、隣り合うMX間の斥力がかなり大 きいことがわかりました。

さらに光学伝導度のスペクトルは前述のような電 子相の起源の解釈が正しいかどうかについても指針 を与えてくれます。格子変位があるときはその大き さを一定にしておいたときの平均原子価相、電荷密 度波相、電荷分極相のスペクトルの違いを図6に示 します。

電荷密度波相と電荷分極相のスペクトルの違いも 基本的に強結合極限から理解することができます。 電荷密度波相で見えているスペクトルは強いオンサ イト斥力がかかわらない複核間電荷移動過程です。 正孔がひとつおきの複核ユニットに隣り合って並ん でいたのが、光があたったことにより、ひとつがそ れまで正孔のいなかった複核ユニットに移動します。 そのために電子と正孔のペアができ引きつけあうの で、電子間相互作用のぶんだけ低エネルギー側に吸 収が起こります。一方電荷分極相では、正孔が最大 の距離を保ちながら等間隔に離れあっていたので、 光があたることにより、どれかの正孔が必ず近づい てしまいます。そのために、電子間相互作用のぶん だけ高エネルギー側に吸収が起こります。ここまで の話は軌道の重なりを無視したときの話ですが、重 なりを摂動的に取り入れても状況は変わりませんし、 実際に厳密対角化の結果は図に示した通りです。こ

Electron-lattice vs. electron-electron interactions



図7. 複核ユニット間距離を自由に変えられるときの電子相図。

れは実験結果と矛盾しません。複核ユニット間の距 離を長くするにつれて、光学伝導度のスペクトルに みえるピークエネルギーは高くなっていきますが、 電荷密度波相から電荷分極相へ移るときに不連続に 高くなっています。さらに昨年、東大新領域の岡本 グループにより、圧力をかけることによって電荷分 極相から電荷密度波相への不連続転移が観測されま したが、このときの色の変化も目ではっきりみえる もので、吸収エネルギーは不連続に低くなっていま す。つまり対イオン、結晶水を変えながら化学圧を 変える場合と物理圧を変える場合を、同じ過程とみ なすことができそうなことがわかりました。

ここまではpop系錯体の実験結果を参照しながら 述べましたが、dta系錯体との違いをもう一度認識 していただくために、複核ユニット間の距離が自由 に変えられる場合の相図を、以前のt_{MXM}をサイト 非対角型電子格子相互作用())に変えて図7に示 します。

今度は とUMが交互電荷分極相を安定化するよ うに働きますが、これも摂動論から理解できます。 電子間の長距離相互作用を簡単のため無視すると、 今度は電荷密度波相と電荷分極相と交互電荷分極相 のエネルギーが強結合極限ですべて縮退しているの で、トランスファー積分に関する2次摂動論を使い ます。複核ユニット内のトランスファー積分(t_{MM}) の2次過程で以前と同様に電荷分極相とそれ以外の とUMの競合する様子が以前と同様 縮退が解け、 に導けます。今度は複核ユニットをまたぐトランス ファー積分(t_{MXM})の2次過程で が大きいとき は交互電荷分極相が安定化することがわかります。 つまり電子格子相互作用のサイト対角型()とサ イト非対角型()が競合していて、オンサイト斥 力(U_M)は と競合しています。これは がボン ド上の電荷を、 がサイト上の電荷を粗密にする傾 向があるのに対し、UMがサイト上の電荷集中をな

Web

くそうとする傾向が強いからです。dta系錯体では 対イオンがないので複核ユニット間の距離が変わり 易く、結果的にの影響が強く出やすくなって交互 電荷分極相が現れるのに対し、pop系錯体では対イ オンが邪魔をして複核ユニット間の距離が一定に保 たれ交互電荷分極相が現れないのだと考えられます。

5. d 複合電子系、 (DCNQI)₂Cu

ここでは電子格子相互作用が電子間相互作用と協 力する例を述べます。擬1次元電子系である (DCNQI)₂Cuでは、リエントラントな転移を含め、 不連続な金属絶縁体転移がよく知られています。 Cuの周りにDCNQI分子が4方向から配位し、 DCNQI分子は両側からCu原子に挟まれていて、あ る方向にDCNQI分子だけあるいはCu原子だけが積 層している構造をもっています。DCNQI分子の 軌道は重なり合って非結合電子帯と結合電子帯を構 成しており、後者がCu原子のd軌道と混成して3 次元的な電子帯を形成しています。一般に電子は 遍歴性が高く、電子格子相互作用により絶縁化しや すい傾向をもっているのに対し、一般に d 電子は局 在性が高くて、磁気的に秩序化しやすいので、両者 がうまく複合した d電子系には複合物性が期待 されます。例えば圧力下で生じる絶縁相には、3倍 周期の格子変形を持ち、非結合 電子帯のちょうど フェルミ面のところでギャップが開くのでパイエル ス絶縁体のように見えます。そうであれば非磁性の はずですが、実際には常磁性です。これは結合 軌道とd軌道が混成してできる電子帯がほぼ1/6 フィリングであり、3倍周期の格子変形により実質

的に1/2フィリングとなって、あたかもモット絶 縁体のようになっているからです。つまり電子格子 相互作用によるパイエルスの機構と、電子帯のフィ リング(電子の密度)が特殊なときに働き電子相関 に由来するモットの機構が協力的に働いたのだと解 釈することができます。単純に上の電子帯描像が成 り立つのなら、 軌道とd軌道のレベルが特別なと きにだけ起こるはずですが、実際にはそうなってい ません。

圧力をかけていくとCu原子の周りにあるDCNQI 分子の配置が正四面体の頂点の位置からどんどんず れてひしゃげていくので、d軌道のうち完全に占有 されていない軌道が上にシフトしていきます。つま り圧力とともに電子がCu原子のd軌道からDCNQI 分子の 軌道にどんどん抜けていくはずなので、非 結合 電子帯がちょうど1/3フィリング、 引記 成電子帯がちょうど1/6フィリングにはならない 筈なのです。しかし実際には、かなり広い圧力領域 で3倍周期の格子変形がみられることから、そのよ うな d間の電子移動が抑制されていることが期待 されます。実際、電子相関を正しく取りいれた計算 を行うと、 軌道と d 軌道のレベル差がちょうどよ い値をとらなくても、自動的に格子がひずんで 電 子の数とd電子の数がちょうど3倍周期の格子変形 を安定にするような配置になります。自己ドーピン グが起きているとみなしてもよいでしょう。あるい は本来は 軌道とd軌道の間に起こるべき電子移動 が抑制されているので、 d電子移動ブロッキング が起きていると言ったほうがより正確かもしれませ



ん。これは d 軌道にいるべき電子の数がある特定の 数でないと安定にはならないという、格子との整合 性による電子数のピン止めが起こるからです。つま り強い電子相関により安定化するために、電子間相 互作用に比べて弱い電子格子相互作用が犠牲になっ て、全体として安定な構造をとるわけです。

6.今後の展望

ここでは多様な電子相を発現している機構として、 電子間と電子格子間の相互作用が競合あるいは協力 して初めて生じる電子状態に焦点をあてて、電子的 に低次元な分子性物質を紹介しました。通常は、こ れらの相互作用が競合していても、どれかひとつの 効果が他を圧倒していることが多いので、優勢でな い相互作用は隠れています。電子状態に"欠陥"が ある場合はその隠れた相互作用が見えることがあり ます。例えばノーベル化学賞の対象になったトラン スポリアセチレンにおけるソリトンという状態は一 重結合と二重結合の順序が逆になる"欠陥"として 現れますが、中性ソリトンの周りには電子間相互作 用によるスピン密度交替が局所的に現れていること が、核磁気二重共鳴などによって知られています。 電子相関の強いことで知られている銅酸化物の反強 磁性相中にドープされてはいった正孔の周りには、 電子格子相互作用により振動数が変わった赤外活性 モードがあることが知られています。

このように一様で平衡な状態にある撹乱を与える と、通常は隠れている比較的弱い相互作用が顔を出 して、電子物性に影響を及ぼすことがあります。い ま光をあてて多電子の協力効果により磁性、光物性、 誘電性などがドラスティックに変わる現象が注目を 集めています。光励起の閾値特性や相転移を始める 前の孵化時間などの一般的な特性が論じられること が多いのですが、電子相の発現機構や制御機構をよ り詳しく理解する上でも重要だと考えています。そ ういった多重安定な電子状態をもつ物質の電子相関 を正しく考慮して、熱力学的転移と光誘起相転移を 矛盾なく記述することも今後目指していく方向のひ とつです。

猿倉研究室 研究紹介

分子制御レーザー開発研究センター 猿 倉 信 彦

軌道放射光とレーザーは、分子科学研究に用いる 代表的な光源の中でも最も重要なものである。これ らの光はそれぞれ長所・短所をもち、互いに相補的 である。その意味で、2つの光の併用実験は多くの 研究者に興味を持たれているが、それにもかかわら ず、まだ世界的に見てもほとんど未開拓の領域であ る。具体的には、輝度や分解能における放射光の弱 点を、高強度で高分解能なレーザーを利用すること によって補ってやることで、広い波長範囲で光励起 ダイナミクスの詳細な研究が可能となり、まだ知識 が不足している励起分子の動的過程(イオン化、解 離、脱離、振動緩和など)について精密な情報が得 られると期待される。とくに、放射光に含まれる極 端紫外光(VUV)は、分子を構成する個々の原子、 または特定の化学結合に局在化した深いエネルギー 準位にある電子を励起することができる。従って、 放射光で分子中のある結合を選択的に切断して特異 的な光反応を起こし、生成した励起分子の時間変化 を、時間同期がとれたレーザーでリアルタイムに追 跡するといった実験手法が、実現可能となる。

しかしながら、この様な実験を行うに際し、最も 問題となるのはVUV領域における光学素子である。 VUV領域では可視域で使用可能でレンズや波長板 などがその吸収特性のため役に立たない。そこで、 我々のグループは極端紫外分光の基礎であるVUV 光学素子の作成を行った。VUVを透過する物質は LiFが有名であるが、潮解性があり扱いが非常に難 しいという欠点をもっていた。また、MgF2は潮解 性こそ少ないが、複屈折性があり、光学材料として は適していない。そこで、我々はUVレーザー結晶 の母体として使用されているLiCAF(LiCaAIF₆)と LiSAF(LiSrAIF₆)を用いて吸収の実験を行った。 図1にその結果を示す。比較として用いたLiFは結 晶の品質が良くなかったため、138 nm付近に吸収 端をもっているが、LiCAFは112 nmという極端紫 外領域に及ぶ透過領域を有している。125 nm付近 に存在する吸収は不純物によるものであると考えら れる。

図2にLiCAFの吸収スペクトルと反射スペクト ルの比較を示す。実線は吸収スペクトルを、波線は 反射を示す。この吸収測定でも125 nm付近にプラ トーが存在しているため、やはり何らかの不純物に



図1 吸収の測定実験 LiCAF(LiCaAIF₆)とLiSAF(LiSrAIF₆)、 及びLiF吸収スペクトル。125 nm付近の吸 収は不純物によるものと考えられる。







- 図 2 LiCAFの吸収と反射スペクトル
 LiCAF(LiCaAIF₆)の吸収、反射スペクト
 ル。反射スペクトルに見られる振動構造は
 試料の表面と裏面での干渉である。
- 図3 LiCAF 結晶の引き上げ後の写真 現在、比較的大きな結晶が容易に得られて いるため、VUV 領域の光学材料として非常 に有望である。

よるものだと考えられる。一方、反射スペクトルも 吸収スペクトルに合致した形状を示しており、極端 紫外領域における光学素子としてのLiCAF結晶の 優位性を示している。従って、LiCAF結晶は、他の 結晶に見られるような複屈折性や潮解性もないため、 波長板やレンズなどの光学素子、大気中にさらされ る窓材としても利用できるため、非常に有望である と考えられている。

光学材料としての将来性として、図3にLiCAF 結晶の引き上げ直後の写真を示す。およそ2センチ 径の結晶であるが、現在は大きさ、品質共に向上し ており、新たな分子科学を開拓する新素材として期 待されている。

また、猿倉研究グループでは、主に科研費特定領 域研究B、NEDOの中小企業創造基盤技術研究の 支援を受けて、遠赤外領域のテラヘルツ電磁波発生 の研究も行っており、数々の成果をあげている。