

分子研 レターズ

44
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



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。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いないのか、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、スピンの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、あるいはその場にながらスピンの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はありませんが、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。たとえば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次元的存在であるといい、ある面内で流れやすければ2次元的存在であるといいます。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（電荷整理絶縁体）、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。ここまですら整理すると、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。

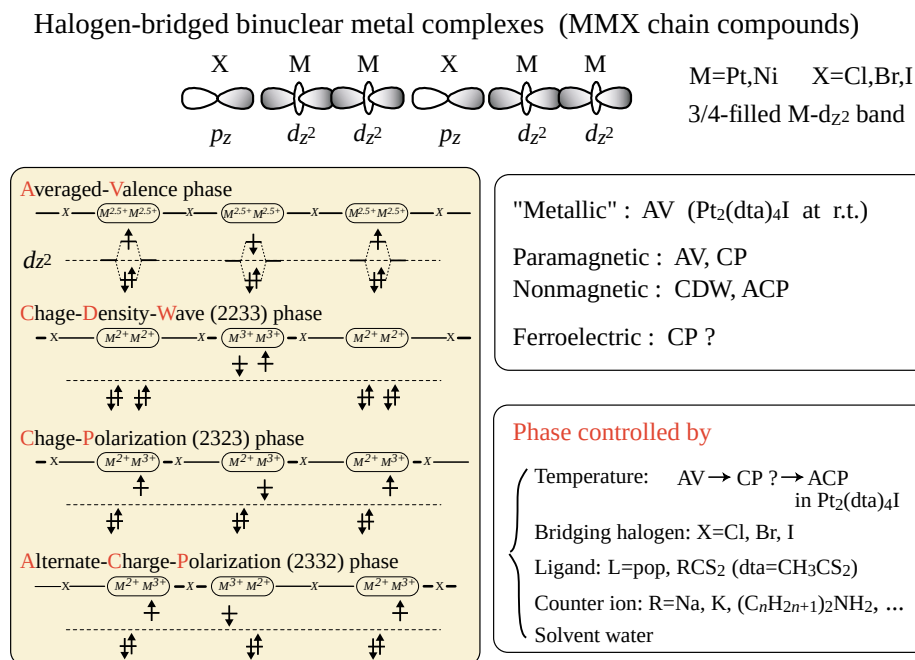


図1. MMX錯体のd軌道とp軌道だけを取り出した模式図および実験で観測されている電子状態。
AV = 平均原子価相、CDW = 電荷密度波相、CP = 電荷分極相、ACP = 交互電荷分極相。

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

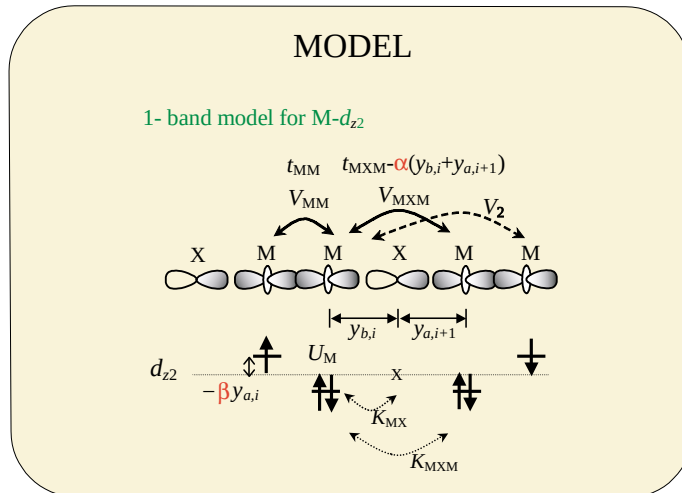


図2. MMX錯体のd軌道にいる電子だけに注目したモデル。軌道の重なりは t で、電子格子相互作用は α （サイト非対角型）と β （サイト対角型）で、電子間斥力相互作用は U （オンサイト）と V で、格子変位 y に対する弾性定数を K で表す。

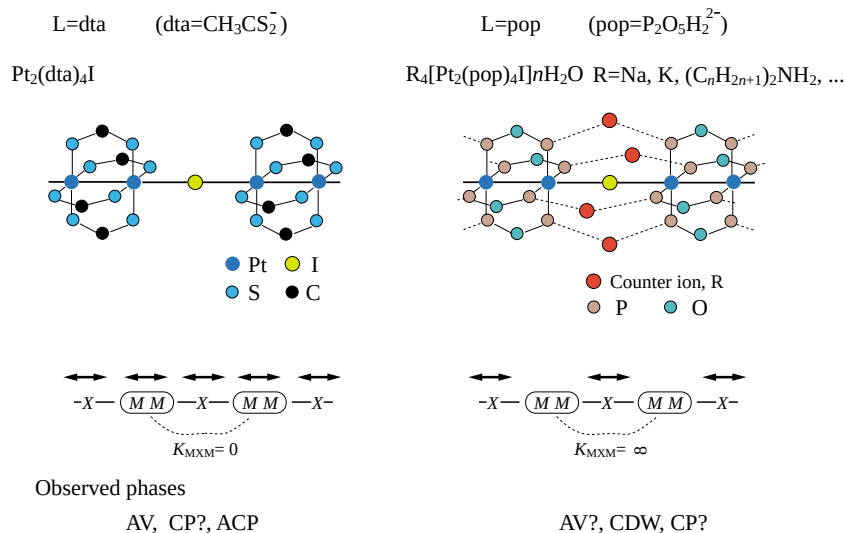


図3. dta系錯体とpop系錯体の模式図。

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見るため、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 RCS_2^- で表される系列（ $\text{R} = \text{CH}_3$ 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 $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2^{2-}$ 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 ($t_{MM} = t_{MXM} = \alpha = 0$)

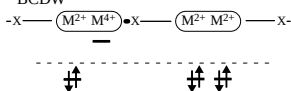
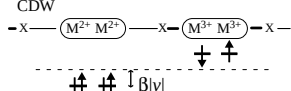
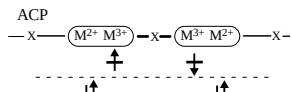
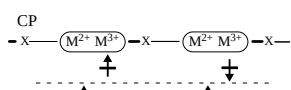
	β	U_M	V_{MM}	V_{MXM}	V_2
BCDW 	$E(\text{BCDW}) = -3 \beta + 1.5U_M + 2V_{MM} + 2V_{MXM} + 4V_2$				
CDW 	$E(\text{CDW}) = - \beta + U_M + 2.5V_{MM} + 2V_{MXM} + 4V_2$				
ACP 	$E(\text{ACP}) = - \beta + U_M + 2V_{MM} + 2.5V_{MXM} + 4V_2$				
CP 	$E(\text{CP}) = - \beta + U_M + 2V_{MM} + 2V_{MXM} + 5V_2$				

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すると、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 (β) 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 (V_2) 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 V_{MM} 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

Electron-lattice vs. electron-electron interactions

$$K_{MXM} = \infty \text{ for } L = \text{pop}$$

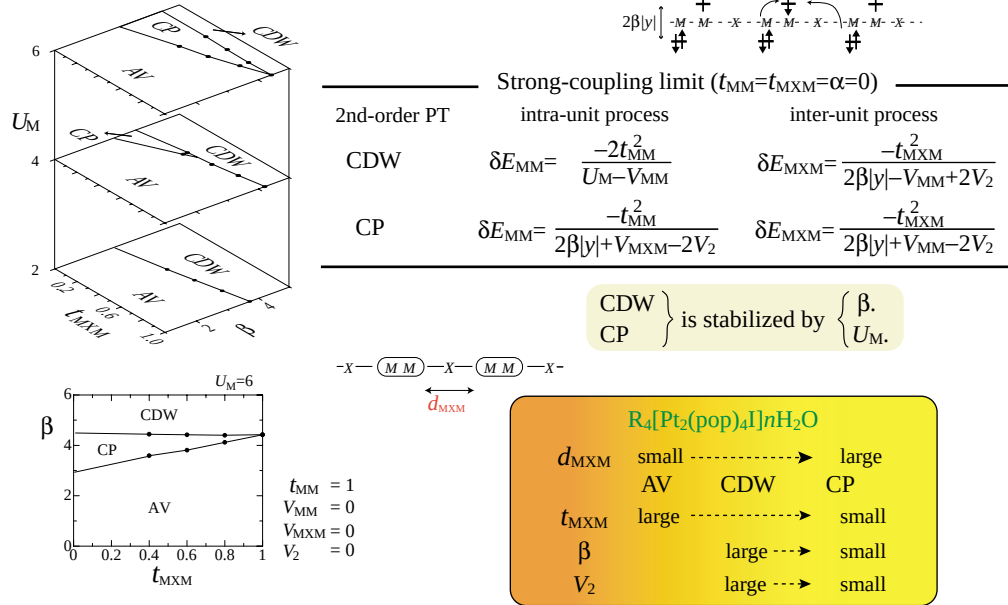


図5．複核ユニット間距離を固定したときの電子相図。

る V_2 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 (β) 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次過程で得るエネルギーの式の分母に、電荷密度波相の場合は U_M が、電荷分極相の場合は β が入っています。ですから、 β が大きくなると電荷分極相が損になり、 U_M 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 U_M ではなくて β のほうです。複核ユニット間が広がって β 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

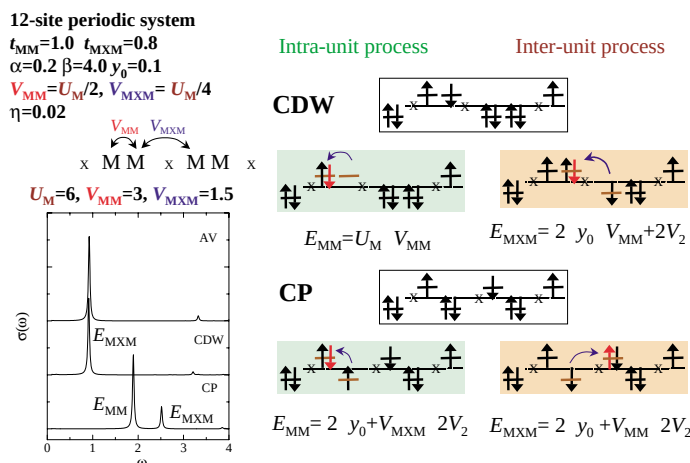


図6．光学伝導度の電子相依存性。

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個はといった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

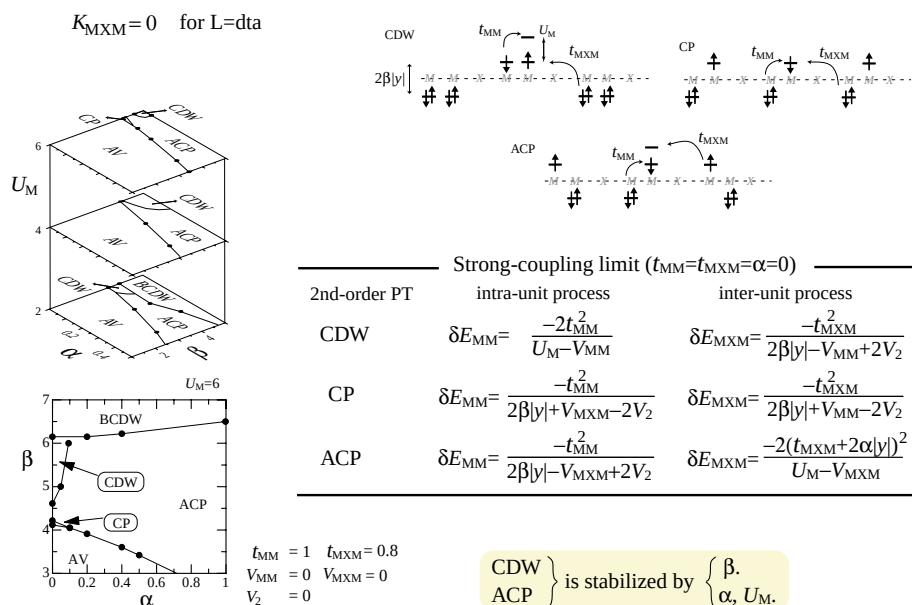


図7. 複核ユニット間距離を自由に変えられるときの電子相図。

こ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見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 (α) に変えて図7に示

します。

今度は α と U_M 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縮退が解け、 β と U_M の競合する様子が以前と同様に導けます。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 α 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 (α) とサイト非対角型 (β) が競合していて、オンサイト斥力 (U_M) は β と競合しています。これは α がボンド上の電荷を、 β がサイト上の電荷を粗密にする傾向があるのに対し、 U_M がサイト上の電荷集中をな

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 α 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. π d 複合電子系、 $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$

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 $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$ 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 π 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 π 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、磁氣的に秩序化しやすいので、両者がうまく複合した π 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 π 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 π 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、 π 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 π 軌道にどんどん抜けていくはずなので、非結合 π 電子帯がちょうど $1/3$ フィリング、 π d 混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 π 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入れた計算を行うと、 π 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 π 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 π 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、 π 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。



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ピング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攪乱を与えると、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、このよう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、 MgF_2 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（ LiCaAlF_6 ）とLiSAF（ LiSrAlF_6 ）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

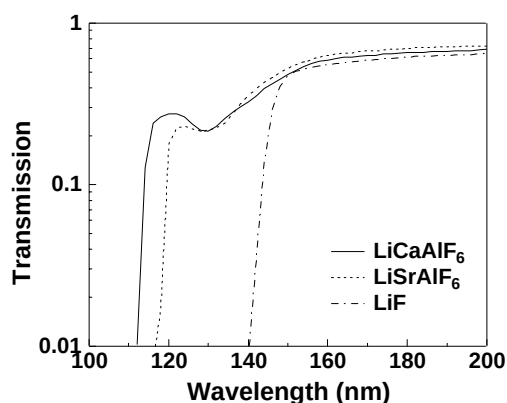


図1 吸収の測定実験
LiCAF（ LiCaAlF_6 ）とLiSAF（ LiSrAlF_6 ）、及びLiF吸収スペクトル。125 nm付近の吸収は不純物によるものと考えられる。

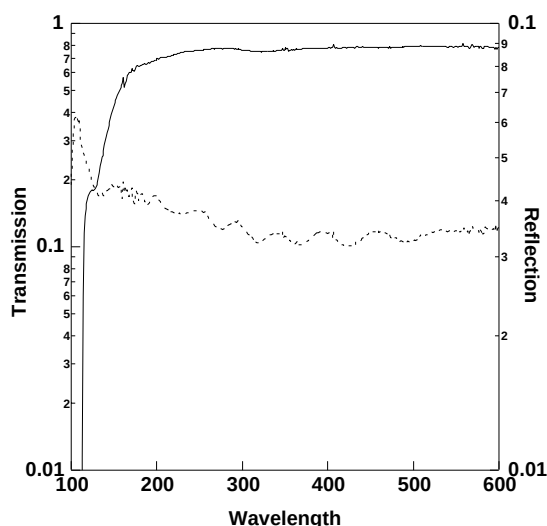


図2 LiCAFの吸収と反射スペクトル
LiCAF (LiCaAlF_6) の吸収、反射スペクトル。反射スペクトルに見られる振動構造は試料の表面と裏面での干渉である。

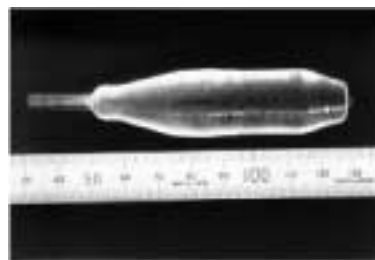


図3 LiCAF結晶の引き上げ後の写真
現在、比較的大きな結晶が容易に得られているため、VUV領域の光学材料として非常に有望である。

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。

「錯体触媒」はどこへ向かうのか

錯体化学実験施設錯体触媒研究部門 魚 住 泰 広

皆さんこんにちは。錯体化学実験施設・錯体触媒研究部門を担当する魚住泰広です。2000年4月に着任して以来、約1年が過ぎました。それまでは北海道大学、米国コロンビア大学、京都大学、名古屋市立大学で一貫して新しい後周期遷移金属錯体触媒の開発とそれらを利用した有機変換工程の開発研究に取り組み、特に新規かつ高立体選択的触媒機能を実現する配位子の開発を主たる課題としてきました。

最近の数年は完全水系メディア中で機能する触媒的有機変換に焦点を当てつつあります。これは水中でこそ有機物が示すであろう疎水性相互作用を反応の駆動力や制御因子として利用する試みです。様々な機能を有する分子の特徴を、一つの錯体触媒に組み込む機能集積型触媒の創製により、従来の触媒システムより高い活性、高い選択性、構造的柔軟性と一般性をあわせ持ち、また回収再利用も簡単にできて、無毒で安全な水の中で働き、しかもできれば従来型の錯体触媒では原理的に不可能な有機変換を司る、そんな触媒が夢？ 理想？ 目標？ もうすぐできる？……そんな課題に取り組んでいます。

今回は私達の研究室紹介（「研究紹介」ではない）をする機会をいただきましたので、アカデミックな話は端に追いや、読んで得にならない話を書きます。

まずは基本スペック：構成は魚住泰広（教授）、山野井慶徳（助手、2001年4月に着任して）、Heiko Hocke（JSPS 博士研究員）、柴富一孝（博士研究員）、中尾竜（特別協力研究員）、中井康司（博士課程1年）、田中博隆（特別共同研究員、修士課

程2年）、中國真紀（特別共同研究員、修士課程2年）、西村愛美（秘書）の9名で、分子研としてはまあまあ大所帯の方です。居場所は南実験棟の1階の東端に実験室、3階西端に教授室と居室があります。夜間にも必ず守衛さんが施錠チェックのために部屋の中まで入るので（各階端の室内に機械錠点検盤のような物体があるため）倒れていても早期発見が可能などとても良い保安状況にあります。つい先月にもある院生がコンピューターからプリント命令を出し、プリンターのところに歩み寄る5メートルほどの険しい道のり（途中で机、椅子などの障害物多数）で力尽き、翌朝寝息を立てる「物体」と化して床の上で発見されるという事件がありましたが幸いにも単なる睡眠不足だったようで大事には至りませんでした。

また現在、体育会系バドミントン部出身者が3名も在籍しており、化学系研究室対抗バドミントン大会があれば全国でもかなり有力であると自負しています。せっかくなので紙面を借りてお伝えしよう「我々は誰の挑戦でも受ける!!（ただし今年度限定）」

他に特筆すべき研究室の特徴としては、コンパで出てくる日本酒は宮城の地酒のみである。研究室で使うボールペンはビジネスホテルか学会の展示会場で入手するので決して購入してはいけない。研究室で飲むコーヒーは教授のおごりなので全員無料である。論文が学術誌に受理されたら著者持ちで研究室全員に奢る。ブロッコリーは人間の食べる物では無い。パイナップルこそが果物の王様である。などなど研究室には多くの鉄の掟が存在しています。もち



ろん鉄は錆びます。

一方、本分たる研究の方はどうなっているのかというと、こっちも結構頑張っています。もちろん「頑張る」というのは過程に関する表現ですから、結果が伴うかどうかは今後のことです。この1年間で研究所からの多大な支援などにより大型機器としてはゲル相核磁気共鳴分光装置を導入、立ち上げし、また実験設備の改修や種々の機器、器具の充実などもほぼ終了することができました。ハード面のみならずソフト面での研究環境という点でも分子研はとても良いです。化学を考える時間が以前の倍にはなっています。以前なら自動的に頭の中で「待った」をかけてしまったかも知れない思い付き的な発想もゆっくり反芻しブラッシュアップできる余裕があり、また議論できる相手も豊富にして多様。研究グループ間の敷居が低いのも化学、科学を楽しめる研究環境の大切な部分ですね。

分子研は私にとっては6つめの研究場所です。これまでの5つの研究環境においても常に骨を埋めるつもりで自分なりに全力投球してまいりました。分子研の研究環境は本当に素晴らしいので、もちろん骨を埋めるつもりです。

[(限界)×(超限界)の光]と分子

分子構造研究系分子構造学第一研究部門 岡 本 裕 巳

結局また来てしまいました。2000年11月から分子構造第一研究部門に着任いたしました。まずは初対面の方も多数おられますので自己紹介から。私は15年半ほど前（1985年）に、当時東京大学理学系研究科（田隅研究室）の博士課程の学生でしたが、どういうわけか分子研の電子構造研究部門の助手として拾っていただくこととなりました。当時の吉原グループのメンバーとしてフェムト秒レーザー分光装置の開発を行いました。なかなかうまく行かずにもがいていましたが、開き直って続けたところ、なんとか形だけは整えることができるようになり、6年の任期を1年残して1990年に東京大学理学部に戻りました。学位も3年遅れましたが分子研での仕事で取らせてもらえました。東大では振動分光の特徴をなるべく活かして、ピコ秒でよいから超高速現象のまだ見ぬ世界を調べたい、という立場でやってきました。アンチストークスラマン散乱を用いて振動緩和現象のこれまで明らかとなっていなかった側面を見るということと、まだ測定例のなかったピコ秒オーダーでの指紋領域赤外（有機分子の構造に敏感な波長領域）分光法を開発して励起分子の構造情報を引き出す、ということを2本の主要な課題として行いました。東大にはちょうど10年ほど在籍し、この度岡崎に帰って来てしまったというわけであります。10年ぶりに岡崎に住むことになってまずショッキングだったのは、某エスプレッソ系コーヒー専門店や、100種類前後も茶葉を揃えた某紅茶専門店なんかが、軒を連ねているショッピングセンターの存在でした。私の15年前～10年前からの外挿予想値には、このようなものは岡崎

には存在していませんでした（2.5σくらいには入っていたかも知れない）。

それはともかく。そもそも私は、大昔からなにかと工作することが好きでしたが、この私の特性は研究上にも陽陰の影響を与えていて、「実験の職人気質」を自認しています。いわば、ある意味で「装置屋」です。この方向性は、思えば以前の分子研助手時代に（図らずも）出来上がってしまったような気がします。恐らく私は当時、装置開発室のフライス盤の最もヘヴィーなユーザーの一人であったと思います。レーザーなどの実験装置を壊す（破壊することではない、念のため）ことも、平気になってしまいました。東大時代に研究上不便を感じたことの一つは、分子研の装置開発室に相当するようなものがなかった、ということがあります。分子研は、分子科学の基礎研究を行っていく上で必要になる新しい装置を作って実験するという環境において、やはり非常によい環境にあって、私は以前に分子研にいた時に、その恩恵にずいぶん浴することができたと思います。

さて今度は分子研で何をやるか。実のところ、私は将来の抱負を述べるのは苦手なのです。特に基礎研究では、今から何が起こるかわからないところに、ある意味で面白さがあって、それについて具体的なことをあれこれ話せるわけがない、と思ったりします。（本当のところは、自分の企画力と表現力の問題なのかもしれませんが。）しかし今の時代、そうも言っていられないところもあるようで、今現在申し上げられる範囲のことを書かせていただくことにします。他の場所から移って来た時に、いままで自



分自身に蓄積があって、よそよりも進んだところをもっと極めていく、という方向性も考えられるのですが、今これはちょっと飽きました。一方で、私の特性である「実験の職人気質」の立場は今後もできるだけ崩さずに保っていききたい（分子研はそれに適した環境があると思います）、その上で何か新しい領域を開いていくことができれば、と思います。自分の得意なところを活かしつつ、若干方向転換したいと思っています。それで、私が7～8年前からやってみていたと思いながら、時間と¥などの都合でできなかったことを、この際いい機会なので始めさせていただきたい、と考えています。

その以前からやりたかったことというのは、私に蓄積のある高速分光の研究（特に凝縮相）に、高い空間分解能を持つ顕微光学的な手法を持ち込んで、分子のダイナミクスの研究に新たな展開がはかれないうか、ということです。超短パルスレーザーの分野では、今では振動数の幅と時間の幅の積がほぼ限界に近い小さい値となった、いわゆるトランスフォームリミットな光は当たり前になっており、光の単色性を適切に保った条件下で時間分解能を限界まで押し進めることが普通にできるようになりました。一方空間分解能のほうは従来、光を用いるかぎり回折限界の壁があって、これを超えた空間分解能は得られないというのが普通の常識でした。しかし最近、この限界を超えた超解像の手法が、いくつか実用的に用いられるようになって来ました。特に最近急速に発展して来た近接場光学の方法は、ナノメートルのオーダーの空間分解能で物質の光学的・分光学的性質を知ることができる手法として注目されます。

このように、限界まで時間分解能を確保した光を用いた超高速分光実験を、通常の光の限界を超える空間分解能で行うことが、原理的には可能となっている状況にあります。

実はこのような方向での試みは、既に内外のいくつかのグループで始まりつつあります。時間も空間も同時に高い分解能で測定したい、というのは当然出てくる発想といえます。しかしまた、この手の実験は測定法として完成したとは言えない状況で、現在のターゲットは測定が容易なテストサンプルに留まっているようです。私も最初は超短パルスレーザーとファイバプローブ近接場分光システムの組み合わせによって、テストサンプルの位置特異的な蛍光ダイナミクスの観測などから始めたいと思っていますが、基本的な技術を習得できれば、新たな発想で測定法に奥行を持たせること、分子ダイナミクスの研究に活用していくことを行っていきたいと考えています。測定法の奥行を拡げるという面では、従来の超高速分光法に用いられて来たさまざまな測定手法を近接場分光測定のさまざまな測定モードと合わせていき、広い測定対象に適用可能な方法を作っていくことも当然行っていききたいと思います。その他に、ポンプの過程とプローブの過程を空間的に分離する可能性や、分子の動きを直接検出する方法の開発（必ずしも走査光学系を用いない）など、恐らくまだ試みられていないことも含めてアイデアを温めているところです。

測定手法とノウハウを蓄積していくと同時に分子ダイナミクスの研究に適用していきたいと考えています。物質化学、生命科学の広い領域を含めて現在

「ナノメートル」が注目を集めていることもあり、このような測定手法の対象は、ある意味でいくらかでもあるといえますし、私も測定法が完成すればそのような立場からの共同研究は積極的に行っていきたいと思います。しかしそればかりではなく、私のこれまでの超高速分子ダイナミクスの興味とも関連した分子科学の基礎的な研究として、次のようなことを少し長いスパンで考えてみたいと思っています。一つは、最近合成の方々が精力的に行っておられるような、構造と大きさの制御された自己集積型超分子は、これまでの分子・分子集合体にはない性質や機能が期待され、超高速ダイナミクスの観点からも興味深い対象です。そのような分野の方たちと協力して時間空間分解の特徴を活かした研究が展開できれば良いなあ、と思っています。今一つは、液相の分子ダイナミクスの問題です。液体のような系は一見、空間分解した分光法の対象とはならないようにも思えますが、ここに時間分解やダイナミクスの考え方を持ち込むと、必ずしもそうではなくなると思うのです。私は東大にいた頃に、液体中の分子の光励起に伴う余剰エネルギーの流れに関する研究を振動分光法の立場から行って来ましたが、その関連においても、空間を分解したダイナミクスの研究は意味が出て来そうです。液相中の分子の動的なプロセスは、分子科学の基礎としての興味だけでなく、固体や気体と違ってその中を大量の大きな分子が移動でき、それを通じた情報・エネルギー等の伝達が可能であるという面でも、重要性を持っていると思います。

つかみ所のない漠然としたことばかり書いて来て

しまいましたが、まだ実験装置が整備された状況ではなく、私自身の中でアイデアを出しては消している段階なので、この程度でお茶を濁させていただきます。雑用もじわりじわりと来はじめましたが、時々楽器をやったりして右脳を活性化させながら、大学とは異なる環境を活かしつつ研究をしていきたいと思っています。研究がうまくいった時には、とっておきのB級イタリアワインをあける積もりで、それに向けて頑張ります！



分子研に赴任して

関連領域研究系分子クラスター研究部門 久 保 厚

平成12年4月に京都大学理学部化学教室より分子研の流動部門に赴任しました。京都大学からは博士課程の西山君と市川君がいっしょに来ました。市川君は今年4月から富山市の博物館に就職しました。非常に緻密な実験データを出す人でいつも感心するのですが、貴重なデータをまとめて近く世に出してもらえると信じています。西山君も現在、京都大学の寺尾教授の御指導で論文の仕上げに取り組んでいるところです。市川君は分子性結晶のdisorderを重水素NMRスピン拡散の実験で調べました。また西山君はコレステリック液晶やネマティック液晶の高分解能 ^{13}C NMR法の開発を行っています。

私自身の紹介をさせていただきます。博士課程修了まで名古屋大学理学部化学教室の中村研究室にいました。卒業後、カナダのブリティッシュ・コロンビア大学にポスドクとして約2年、留学したことが大きな経験であった様に思います。西洋社会では若者が権力におべっかを使ったり擦り寄ったりすることは必要とされないとは聞いていたのですがまさにそのとおりであった様に思います。私のボスはすでに引退して名誉教授だったのですが、彼が金曜の夕方時々皆にビールや中華料理をおごってくれたりしました。日本人のポスドクはたいがい喜んで付いて行くのですが、イギリス人のポスドクの1人はあいつの話を聞かされるのは御免だという感じでいっしょに食事をするのを拒否していました。前提としてそのような行動をとっても不利益を受けないということが保障されているようです。また日本から来た先生が講演された時、話がわかりにくかった所為か学生が話

の途中でどんどん席を離れていきました。カナダの学生は講義で寝る必要はないようです。

ボスがまた親切な人でよその研究室のポスドクにおまへのところの先生は学生のデータを取り上げて自分でさっさと論文にしてしまう癖があるとアドバースしていました。アメリカ人の友人が人間よりも犬の方がよっぽど誠実だと言っていたことも思い出します。ボスがよく言っていたのは大学は原則を教える場所だということでした。かつてその大学で学生をしていたという教授らしき人は、自分も学生のころは彼とよく衝突したが今になってみると彼のやりかたはほぼ正しかったというようなことを言っていました。さてその原則として彼や私の友人達は何を言っていたかと断片的に思い出すと、「才能は伸ばすためではなく皆で使うためにある。」日本に帰って文庫本を読んでいると似たような考えに出会いました。「道具は作った人のためにあるのか？ 使う人のためにあるのか？」「医術は、医術の利益になることを考察するものでなく、身体の利益になることを考察するものなのだ。」：（プラトン、国家。）「西洋の学者は、東洋の学者のように知識を集めて悟りを開くことが目的ではなく、ただ皆の使えるように知識を図書館にでも整理しておくのが役目。」（おそらくパール・バック、大地）同様にして「論文はpublishした時点で学会発表し、使ってくれそうな人に配る。」「終わったら、さっさと他のテーマに移る。」「博士論文は使うためにある。」

「若い時は人格など問うても仕方ない。だが年をとれば誰でも理解できるようになる。」「何が悪いことか皆が判るように、悪の標本のような人も時には必

要。」ポスドク時代、廊下で他の研究室の先生とすれ違うと嫌な顔をしていたのを覚えています。同僚のポスドクもそのように言っていました。装置の修理や工作等は年配の優秀な技官の人が素早く対応してくれました。俺達が働かないことには大学が成り立っていかないから、というような自覚と自信を技官の人達が持っていたのが印象的でした。同僚にインド人のポスドクがいて、仕事は速くないが非常に親切な人でした。彼は、「キリスト教ではどんな悪いことをやっても心から謝罪すれば許される。」と言っていました。ボスがNMRの本を書いた著者の名を挙げて「こいつは自分の本には一個所も誤りがないと主張している。」と非難していました。「良い人はどこにもいない。」

また留学中に広島かどこかの大学の助手が教授を殺害したという記事が物理教室の掲示板に張っており、ボスがそれを見て、大学院生に殺されない様という戒めだと言っていました。「ここではfacultyになったらほぼ自動的にprofessorになる。」とも言っていました。「私におとなしく付いて来れば教授にしてやる。」とか言う人がいたとすれば目標の設定が根本から間違っているのではないのでしょうか？原則を理解させ、社会において自分の持ち場で可能な限り原則に従って行動する人を育てるとというのが、カナダの大学での教育方針でした。

留学して半年あまり、論文を読んだり、自分の提案したテーマで結晶作りを試みたり、ことごとく失敗しました。その頃、研究室は気の優しいインド人と私の2人だけでしたので日に日にボスの表情が硬くなっていったような気がしました。その時もらっ

たのがスピン拡散のテーマでした。2つの論文があり、一方はノーベル賞学者の、もう一方はアメリカの企業研究者の論文でした。ノーベル賞学者の方は非常にきれいに書かれていて、もうこの実験を繰り返しても結論は全く同じになってしまうような気がしました。もう一方の企業研究者の論文は読みづらいものでした。けれど良く読んでみると企業研究者の論文も異なる近似方法を取っていて無視するのは公正でない気がしました。またボスが「ノーベル賞学者は優秀な学生を集めて使っているだけ。」「自分の論文以外は引用せず小さなグループの論文を無視する傾向がある。」と非難していました。実験結果を良く眺めてみると自分の系においてはノーベル賞学者の近似は適用できないことがわかりました。またバス停でバスを待っている時、児童を数人連れた先生が「私達は多人数だから先に乗って欲しい。」と譲ってくれることがありました。「人は地位や家柄ではなく行為によって評価されるべき。」論文でなされた行為を考えると、きれいにまとまっていれば確かに後で読み易いが、自分の限界ぎりぎりのところでもがきながら新しいことを見つけようという仕事も大切に思います。編集のプロがいて体裁良く論文を仕上げるということは読者にとっては結構なことですが、逆に論文を読むプロがいて、体裁の悪い論文から真にその論文でなされた行為を抽出し公正な評価を下すということの方が必要な気がします。そんな調子でずいぶん年配の先生方に反感を持たれるような論文を書いてしまいました。ただ比較的若い人には今でもその頃の論文を引用してくれたりするようです。



友人の一人にそんなに働いてもどうせ professor の仕事となるだけだ、と忠告してくれる人がいました。自分でも自分のしたことただ与えられた問題を解いただけということはよく自覚していました。しかしながら何人かの人（論文の読者や友人）と共感することができたことが大きな経験として残りました。ボスは、「模倣はやはりオリジナルにはかなわない。それは読めばわかる。」また新たに教授として赴任する人について、「彼も他大学へ移ってから（自分のやっていた）緩和時間測定で有名になったからなあ。」とっていました。私もこの時の仕事の残像が長い間、頭の中に残り、かなり彼のテリトリーを侵害したに違いありません。ただ孤島で外界との接触なしで自分独自のオリジナルな研究をする人はおそらくいないだろうし、いてもいないに等しい。もらった物の一部でも返すように自分でも色々調べ、思い浮かんだアイデアもしゃべる様にはしました。（Mulliken の population analysis と同じでどこに境界線を引くかは厳密には決まらない。）他人のやった仕事はちゃんと引用し、自分が少しでも付け加えることを見つけ正直に書くように心がけるしかないと思いました。

ボスは第2次大戦中のドイツの軍人を評して「彼らはワッペンを集めるのが好きだった。兵士をこき使った。」とっていました。戦争というのは国内問題でもあります。財産や能力を多く持った人が「やはり持っている人は捨てるのが嫌なのだ。」といわれまいよう日頃から責任を果たすことも必要でしょう。カナダのボスも私が去った後、皆が予想もしないようなテーマを見つけ学会発表していました。

学生時代から同じテーマを一貫して続けてこられたことを自慢する方も見受けられますがどうでしょうか？ すでにあるテリトリーを維持することではなく新たなフロンティアを見出すことが本当は重要ではないでしょうか？ 戦争中飢餓状態に陥った人間の悲惨さは大岡の「野火」や山崎豊子の「大地の子」にもよく描かれています。学問の飢餓状態というのは別に人が死ぬわけでもなくたいしたことはないのですが。「ピラトの罪」という原則も友人から教わりました。ハンナ・アーレント「イェルサレムのアイヒマン」。私には何も責任はないとは同時代の人には言えない様です。学問の目的がギリシャ時代のように何が正しくて何が誤っているのか判断する能力を養うことであるとすれば、どんなことが必要でしょうか？ もちろん知識の図書館として応用に奉仕するという今日的意義もあるでしょうが。プリティシュ・コロンビア大の化学教室のヘッドになった人が「私もこの年になってやっと、アフリカ人や東洋人の学生の面倒を見る気になりました。」といていたのがとても印象的でした。学術研究は後世の人すべての利益のためでもあり、先進国のお坊ちゃま、お嬢ちゃまの名誉欲を満足させるためにあるのではないと思います。

まとまりのない話を長々と書いてしまいました。流動の助手に呼んでいただき独立に研究費をいただき大変感謝しています。研究費を無駄にしないよう新しいNMRのプロープの作成に取り組んでいます。

「目で見る」原子と分子

極端紫外光科学研究系界面分子科学研究部門 小宮山 政 晴

1. STMのこと

走査型トンネル顕微鏡（STM）を初めて見たのは、かれこれ15年ほど前のことになります。「STMというものを作ったのですが、一緒に応用をやりませんか？」という、当時東北大通研の助手をしていた現阪大教授の森田さんのお話がきっかけでした。もちろん当時は市販の装置はなく、手探り、試行錯誤で装置づくりを重ねては、今日はナノメートルまでいった、もう一桁上げるにはどうしたらよいだろうと、いくつかのグループが通研の一室で頭を寄せ集めては情報交換をしながら仕事を進めるというような様子でした。

STMというのは、原理的にとくに新しいことはなく、ただただノウハウのかたまりとってよいような装置です。STM（そしてこれから派生した、原子間力顕微鏡（AFM）などのいわゆる走査プローブ顕微鏡（SPM））は、基本的には鋭い針（探針）で試料表面をなぞって、表面の原子や分子の像を見るという顕微鏡です。探針先端の原子と試料表面原子との間に働く何らかの物理量を検出して両者間の距離を数オングストローム以内に保ち、一方探針を試料の面内方向にオングストローム以下の精度で移動させて試料表面の原子像を得るのです。

探針をオングストローム以下の精度で制御することは、そんなに難しいことはありません。この目的には piezo 素子を使うのですが、変位量が 10 nm/V 程度の piezo 素子は一般に市販されています。これを 10 mV 程度の精度で制御すればよいわけですから、ノイズ対策さえ十分にやれば、制御回路の作成はそんなにたいへんなことではありませんでした。

一番大きな問題は、外界からの振動をどう遮断するか、ということでした。オングストロームのオーダーで探針の位置を制御しているわけですから、外界から侵入するほんのわずかの振動（音波その他）でも命取りになります。いろいろな方法で除振対策を施した結果、最後まで取りきれなかったのは建物が有する固有振動でした。1982年にSTMの開発を発表したIBMのグループは、超伝導磁石をつかってSTMを実験台から浮かせるという方法まで試みています。私たちが実験を始めた当時は、良いデータがとれるのは建物内で人が動いていることの少ない深夜から早朝の時間帯でした。ことに休み明け（月曜日など）の早朝（2～3時ころ）がベストです。このようなわけで、STMの原理を利用した建物の振動検出器を特許申請したこともありますが、いまだに買い手は現れません。今はもちろんそんな時間に実験をする必要はなく、通常二重ばねつり型の除振台と渦電流ダンパの組み合わせを用いることにより、この問題を解決しています。

原子レベルの分解能をもつ装置は、STMの出現以前にもいくつかありました。たとえば透過型の電子顕微鏡は、原子一個一個を見ることはできませんが、同じ原子が10個くらい縦方向に並んでいると（たとえば結晶など）、試料面内でその原子列を一つの原子として分解することができます。またX線回折や電子線回折、EXAFSなどでは、逆格子空間ではありますが、結晶の原子配列を決定することができます。さらに電界放射顕微鏡（FIM）も、試料系は極端に限られますが、原子分解能を有しています。ちなみにSTMの研究者にFIMの研究から転進した



人が多いということも、興味深い事実です。

これらの装置に比較して、STMやAFMがこれだけの普及を果たしたのは、いろいろな理由があると思います。たとえば、装置や制御回路が比較的簡単であること、試料系に制限が少ないこと、原子像を見るのに真空は必ずしも必要でなく大気中・水中でも動作すること、実空間で「通常目で見えるような」原子像を得ることができること、などを挙げることができます。なかでも最後の項目は重要で、STM以前の原子分解能を有する装置の多くが試料中の原子配列に長周期性を必要としていたのに比べ、原理的にはSTMでは無秩序な試料でも孤立した吸着分子でも観察することが可能なのです（ただし実際にはとてもたいへんです）。STMの認知が非常に早かったのも（1986年ノーベル物理学賞）、開発者である Binnig らが STM 開発の早い時期に Si(111) 7×7 構造の原子分解像を得たからだ、といわれています。

このように STM では、他の手法では観察できない条件下、他の手法では観察できない構造を見ることができたために、表面科学や電気化学、その他の分野に長足の進歩をもたらしたことはよく知られているとおりです。その一方で、「見た者勝ち」という状況もしばらくの間続きました。たとえばある著名雑誌の表紙もかざった「グラファイト表面に吸着した DNA 分子の像」は、実はグラファイト表面のアーティファクトであったことが、今では一般に受け入れられています。私たちも AFM を用いて、水溶液中でゼオライト表面の原子像やそこに吸着したピリジン塩基分子などの分子像を観察し（アーティ

ファクトではないと信じています）、その配列・配向構造を決定していますが、「ゼオライト（非導電性試料）表面」に水相で吸着させた分子像の「その場」観察などは、これまでの他の手法ではまったく不可能であったことです。

2. 空間分解分光法

最近私たちは、SPM を使った分光法、すなわち SPM の高い空間分解能を利用した「空間分解分光法」とでも呼ぶべきものに興味をもっています。

一般に分子の形状や性質を知ろうと思うと、三つの分解能が必要だといわれます。すなわち、エネルギー分解能、時間分解能、空間分解能です。エネルギー分解能は種々の分光法として、時間分解能は非常に速いレーザーを用いて、また空間分解能は SPM により、それぞれ単独ではほぼ極限に近づいていると見てよいでしょう。そしてしばらく前から、複数の分解能を組み合わせる分子の姿に迫ることが行われています。なかでも進んでいるのは時間とエネルギーの組み合わせによる時間分解分光法で、これによる研究が Zewail に 1999 年のノーベル化学賞をもたらしたことは記憶に新しいところです。

STM により空間分解分光が可能であろうということは、STM 出現後かなり早い時期から指摘されていました。一つは走査トンネル分光法 STS と呼ばれるもので、これは試料表面のフェルミエネルギー近辺の電子状態密度を空間分解して見るのに有効です（フェルミ端近傍での光電子分光、逆光電子分光の空間分解に相当）。一方以前から行われている非

弾性電子トンネル分光法との類推から、1分子の振動分光ができるはずだという指摘もあり、実際グラファイトに吸着したソルビン酸1分子の振動分光を行ったという報告が出たこともあります。長い間その追試に成功するグループはありませんでしたが、最近になって、銅表面に吸着したアセチレン1分子の振動スペクトルが報告されています。これも追試は難しそうですが、データの信頼性は高そうです。

このようにSTM装置そのものを用いた空間分解分光法に対して、光を使った分光法を利用しようという考え方もあります。この場合には光の回折限界が空間分解能を左右しますが、それを近接場により回避しようというのが現在主流の考え方で、このような考え方による装置を走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM) と呼びます。

最近のSNOMの発展も著しく、すでに何機種か市販品もでていますが、現在のところ空間分解能はよくて数十nmで、原子・分子を見るには今ひとつものたりません。SNOMタイプの顕微鏡で原子レベルの空間分解分光を行うには、もう一つか二つ（またはそれ以上？）のブレークスルーが必要なのではないかと推測されます。そのなかには、現在のSNOMオプティクスとはまったく異なるオプティクス開発も含まれるかも知れません。

私共のグループの分子研での2年間は、これまでのSTM装置のみを用いたいわゆる走査トンネル分光法STSによる空間分解分光法の研究を続けながら、一方で光とSPMを組み合わせた空間分解分光法の装置開発もしてみたいと考えています。このような装置 (SNOMに限らないかもしれませんが) の分解能

を、現在の数十nmから原子・分子のレベルまであげるためのブレークスルーのきっかけを、この2年間でつかめればと願っています。皆様方のご支援、ご鞭撻を願い上げる次第です。