

3-9 研究施設

電子計算機センター

青 柳 睦 (助教授)

A-1) 専門領域:理論化学

A-2) 研究課題:

- 高振動励起状態の理論的研究
- 大気環境化学に関連する素反応の理論的研究
- 分子軌道並列計算手法の開発研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- OCSの紫外光解離に関する電子基底及び励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を、状態平均多参照配置SCF軌道を基底とした配置間相互作用法(MR-CI)により決定し、非断熱遷移を含む解離ダイナミクスおよび生成物(CO)の内部状態分布を波束動力学法により解析した。その結果、生成物S(¹D₂)及びS(³P_{0,1})の速度角度分布から解離過程には2つのチャンネルが存在する可能性を示唆した。分子研の鈴木グループらの光イオン化画像観測法による実験事実を明確に説明することができた。ホルムアルデヒド分子の高い振動励起エネルギー領域において、固有値に対する摂動パラメタの2次微分(曲率)の分布を調べることで、振動準位構造とコリオリ摂動に対する状態の安定性及びK-mixingの様相を理論的に解析した。ここで求めた曲率分布の結果を他の簡単な量子カオス系(スクジウムピリヤード、スタンダードマップ)と比較した結果、ホルムアルデヒド系は高励起状態においても比較的長周期の準周期軌道が混在し小曲率を持つ準位の割合が大きい点で、スタジアムピリヤード系の分布に近いことを示した。非可積分系における反交差の起源を明確に理解する目的で、簡単なモデル系について半古典的手法を用いた解析を行った。非可積分系の反交差と実軌道との関係を調べるために、スタジアムピリヤード系に対するトレース公式を求め、フーリエ解析により量子力学的な結果との定量的な比較を行なった。次に、パラメタによる固有値変化に対して透熱変換を導入し、この結果、短い周期軌道への依存性が增大することを示した。さらに、周期軌道量子化を行ない、反交差が半古典的に再現されることを確認した。これらの解析から非可積分系における反交差の起源は、簡単な周期軌道の周囲に存在する長い周期を持つ複雑な軌道であることを示すことができた。
- フッ化炭化水素(HFC)とOHラジカルとの反応は、フロン地球温暖化への影響等に関する大気化学における重要な素反応である。高精度の非経験的分子軌道計算によりメタン系及びエタン系HFCとOHとの反応経路を決定し、変分的遷移状態理論により反応速度定数を求めた。また、1次元化した反応経路と他の自由度との相互作用の様相がそれぞれのHFCで異なるため、HFCから水素が脱離する過程でのトンネル確率の評価に大きく影響することが解った。シラン及びホスフィンの常温における自然発火のメカニズムには多くの未解決の課題が残されている。我々は非経験的分子軌道法によりシラン及びホスフィンの燃焼過程に関する50以上の素反応について遷移状態の構造と活性化エネルギーを決定し、反応の経路を探索した。その結果シランの反応では、酸化の2段階目でSiH₂ + O₂の反応経路にOSiH₂O及びOSiHOH中間体が重要な役割を果たしていることを示した。ホスフィンの酸化反応では、PH₂ + O₂から高振動励起されたPH₂O₂が生成され、環状のOPH₂Oを経てOPH₂Oに至る経路と、HPOOHを経てHPO + OHへと分解する経路が競合することを示した。その他、グリーン関数表現による確率演算子の固有値から多原子分子の全反応確率を効率よく求める方法を開発中である。

- c) 非経験的分子軌道計算を並列処理するための新たな手法を開発し、生体関連分子、金属クラスター等、従来の理論では計算が困難な系に並列手法を応用した。ネットワークで結合された複数台の高速計算機を用い、リチナル分子、ベリリウム及びリチウム等のアルカリ金属クラスターの電子状態計算を行なった。現在 *s*及び*p*型のガウス型関数から構成される関数系を原子中心以外に配置する基底系(Floating Gaussian Basis)を用いたアルゴリズムを新規に開発し、金属クラスターの計算に応用する研究を進めている。

B-1) 学術論文

S. NANBU, S. MINAMINO and M. AOYAGI, "Theoretical Study of the Potential Energy Surfaces and Dynamics of CaNC/CaCN," *J. Chem. Phys.* **106**, 8073 (1997).

S. KONDO, K. TOKUHASHI, H. NAGAI, A. TAKAHASHI, M. AOYAGI and S. MINAMINO, "Ab Initio Energetics Calculation of Elementary Reactions Relevant to Low Temperature Silane Oxidation by Gaussian-2 Theory," *J. Phys. Chem. A* **101**, 6015 (1997).

T. KODAMA, M. KATO, K. MOGI, M. AOYAGI and T. KATO, "ESR Measurements of C60- Anion Crystals," *Molecular Physics Report* **18**, 121-126 (1997).

B-4) 招待講演

青柳睦, 「分散並列環境における大規模分子軌道計算」, 電総研研究会, 電子技術総合研究所, つくば市, 1997年3月26 - 27日.

青柳睦, 「分子軌道計算のための並列分散システムの開発」, 総合情報処理センターシンポジウム, 東京工業大学, 東京, 1997年5月8日.

C) 研究活動の課題と展望

分子の電子状態理論、ポテンシャル曲面への応用および分子内ダイナミクスに関する重要な課題の一つである高振動励起状態の問題を主な研究テーマとしている。電子状態理論の分野では今後、配置間相互作用法等の電子相関を記述する既存理論の検討と並列処理に適した新たな方法論の開発を行って行きたい。これによって化学的に興味のある大規模系への応用が可能となるだけでなく、反応力学の基礎となるポテンシャル曲面を精密計算できる範囲が拡張される。また反応のダイナミクスを理解する上で非常に重要なIVRの諸問題を、これまでと同様に現実的な系の特徴を中心に考察してゆく。さらに簡単な量子カオス系との比較を行うなど、より基本的な物理概念とも結び付けて発展させたい。

分子制御レーザー開発研究センター

猿 倉 信 彦 (助 教 授)

A-1) 専門領域: 量子エレクトロニクス、非線形光学

A-2) 研究課題

- a) 遠赤外超短パルスレーザー
- b) 紫外波長可変固体レーザー
- c) 非線形光学
- d) 青色半導体レーザー
- e) 超高速分光

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) 今までレーザーが存在していなかった遠赤外領域において、世界で初めて、強磁場を印加した半導体から、平均出力がサブミリワットの遠赤外放射(テラヘルツ放射)を得ることに成功した。このテラヘルツ放射の偏光が、磁場によって大きく変化することも発見した。また、昨年度にテラヘルツ放射の実験に用いた半導体非線形ミラーに磁場を印加することにより、テラヘルツ放射の増強を実現した。この領域は分子物質のフォノンやエキシトンを直接励起できることができるため非常に重要であるだけでなく、工業的応用においてもイメージングやセンシングなどの新たな手法となるため、世界的にも大いに注目されている。
- b) 紫外、および深紫外波長領域において、世界で初めて全固体、かつコンパクトな10mJクラスの出力を持つ波長可変紫外超短パルスレーザーを実現した。この紫外、深紫外波長領域は様々な分子物質の分子科学の研究、特にオゾン層問題の研究や青色半導体レーザーの研究において必要不可欠と考えられる波長領域である。
- c) 半導体において、レーザー照射による遠赤外複素屈折率の変化を測定した。
- d) 青色で発光する窒化ガリウム系の半導体素子において精密な分光を行い、未解明の分野である発光メカニズムについて様々な知見を得た。窒化ガリウム系の半導体素子は、近年、青色半導体レーザー材料として急速に注目されてきている物質である。青色半導体レーザーにおいては、室温連続発振青紫色レーザーダイオードの寿命が1万時間を超えて製品化が間近になっているにもかかわらずその発振機構の解明には至っておらず、原点に戻って、InGaN系発光ダイオードの発光機構について、研究を進める予定である。
- e) a)で述べたような強力な遠赤外放射光を用いて、様々な分子物質の超高速過渡分光を行う。現在、半導体において、エキシトンの準位に共鳴するテラヘルツ放射により、強制的にエキシトンを解離させる実験を準備中である。

B-1) 学術論文

N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, Y. SEGAWA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO, "Ultraviolet Short Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System," *Opt. Lett.* **22**, 994-996 (1997).

R. KOMATSU, T. SUGAWARA, K. SASSA, N. SARUKURA, Z. LIU, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, S. UDA, T. FUKUDA

and K. YAMANOUCI, "Growth and Ultraviolet Application of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Crystals: Generation of the Fourth Harmonic and Fifth Harmonics of $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Lasers," *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3492-3494 (1997).

N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "All-Solid-State, THz Radiation Source Using a Saturable Bragg Reflector in a Femtosecond Mode-Locked Laser," *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 560-562 (1997).

Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO, "Subnanosecond Tunable Ultraviolet Pulse Generation from a Low-Q, Short-Cavity $\text{Ce}:\text{LiCAF}$ Laser," *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1384-L1386 (1997).

S. CHICHIBU, T. AZUHATA, T. SOTA and S. NAKAMURA, "Luminescences from Localized States in InGaN Epilayers," *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2822 (1997).

S. CHICHIBU, T. MIZUTANI, T. SHIODA, H. NAKANISHI, T. DEGUCHI, T. AZUHATA, T. SOTA and S. NAKAMURA, "Urbach-Martienssen Tails in a Wurtzite GaN Epilayer," *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3440(1997).

N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "All-Solid-State, THz Radiation Source Using a Saturable Bragg Reflector in a Mode-Locked Laser," *OSA TOPS Vol. 13 Ultrafast Electronics and Optoelectronics* 241-243 (1997).

N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "All-Solid-State, Short Pulse, Far-Infrared Source Using a Saturable Bragg Reflector in a Femtosecond Mode-Locked Laser," *OSA TOPS Vol. 10 Advanced Solid-State Lasers* 347-349 (1997).

Z. LIU, N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO, "14-mJ, 1-nsec, 289-nm Pulses From an All-Solid-State $\text{Ce}:\text{LiCAF}$ Master Oscillator and Power Amplifier System," *OSA TOPS Vol. 10 Advanced Solid-State Lasers* 24-26 (1997).

T. HIKITA, N. SARUKURA, Z. LIU, Y. JANG, M. URANO and K. ITO, "Femtosecond Real Time Observation of the Vibrational Mode in Ferroelectrics," *J. Korean Phys. Soc.* **29**, S782 (1996).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

N. SARUKURA, Z. LIU, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO, "Ultraviolet Picosecond Pulses from an All-Solid-State $\text{Ce}:\text{LiSAF}/\text{Ce}:\text{LiCAF}$ Master Oscillator and Power Amplifier System," *CLEO 96* paper CME4.

R. KOMATSU, T. SUGAWARA, K. SASSA, N. SARUKURA, Z. LIU, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, S. UDA, T. FUKUDA and K. YAMANOUCI, "Lithium Tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) Crystals for the High-Energy Fifth Harmonic Generation of $\text{Nd}:\text{YAG}$ Lasers," *CLEO 96*, paper CWA2.

Z. LIU, C. LIU, S. IZUMIDA, N. SARUKURA, T. HIKITA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "1-GHz Repetition-Rate Mode-Locked $\text{Ti}:\text{Sapphire}$ Laser Using a Saturable Bragg Reflector," *CLEO 96*, paper CTuJ5.

T. IZAWA, S. MATSUI, M. MAEDA, N. YAMAMURA, R. UCHIMURA, T. YAKUOH, N. SARUKURA, Z. LIU, S. IZUMIDA and Y. SEGAWA, "Broad-Band Tunable, Compact, Low-Threshold, $\text{Ti}:\text{Sapphire}$ Laser Using a Single Set of Extremely Broad-Band Optics," *CLEO 96*, paper CTuL27.

- N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO**, “14-mJ, 1-nsec, 289-nm Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System,” *Advanced solid-state lasers '97* paper PD-12.
- N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, “All-Solid-State, Short Pulse, Far-Infrared Source Using a Saturable Bragg Reflector in a Femtosecond Mode-Locked Laser,” *Advanced solid-state lasers '97* paper MA5.
- N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, “A Saturable Bragg Reflector in a Mode-Locked Laser as an Intracavity THz-Radiation Emitter,” *CLEO '97*, paper CTuC3.
- K. KOYAMA, T. SUEMOTO, H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA and N. SARUKURA**, “New Measurement Scheme of Optically-Induced Complex-Index Change of Semiconductors in the Far-Infrared Region,” *QELS '97*, paper QTuE38.
- N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA and T. YAMANAKA**, “Ellipticity Change of High Average Power THz-Radiation from Femtosecond Optical-Pulse Irradiated Semiconductors under the Magnetic Field,” *QELS '97* paper QPD20.
- N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, “All-Solid State, THz-Radiation Source Using a Saturable Bragg Reflector in a Mode-Locked Laser,” *Ultrafast Electronics and Optoelectronics 1997* paper UWB2.
- Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO**, “14-mJ Short UV Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System,” *OSA Annual Meeting 1997* paper MH2.
- N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU and T. YAMANAKA**, “Ellipticity Change of High Average Power THz-Radiation from Femtosecond Optical-Pulse Irradiated Semiconductors under the Magnetic Field,” *OSA Annual Meeting 1997* paper ThV3.
- Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO**, “Ultraviolet Tunable Short Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System,” *Ultrafast Optics (IEEE) 1997* paper TP-22.
- N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU and T. YAMANAKA**, “Ellipticity Change of High Average Power THz-Radiation from Femtosecond Optical-Pulse Irradiated InAs under the Magnetic Field,” *Ultrafast Optics (IEEE) 1997* paper TP-16.
- Z. LIU, N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, “THz-Radiation Generation Using a Saturable Bragg Reflector in a Femtosecond Mode-Locked Laser,” *CLEO Pacific Rim '97* paper WF3.
- Z. LIU, N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, “70-mJ Pulse Energy Generation of Fifth Harmonic of Nd:YAG Laser Using Li₂B₄O₇ Crystals,” *CLEO Pacific Rim '97* paper WH5.

T. IZAWA, S. MATSUI, M. MAEDA, R. UCHIMURA, T. YAKUOH, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA and N. SARUKURA, “Broad-Band Tunable, Compact, All-Solid-State Ti:Sapphire Laser Using a Single Set of Extremely Broad-Band Optics,” *CLEO Pacific Rim '97* paper TuN2.

H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, N. SARUKURA, K. KOYAMA and T. SUEMOTO, “New Measurement Scheme of Optically-Induced Complex-Index Change of Semiconductors in the Far-Infrared Region,” *CLEO Pacific Rim '97* paper P50.

N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU and T. YAMANAKA, “High Average Power THz-Radiation from Femtosecond Laser Irradiated InAs under the Magnetic Field and Its Elliptical Characteristics,” *CLEO Pacific Rim '97*, paper PD1.7.

Z. LIU, N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO, “14-mJ Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System,” *Fourth International Workshop on Femtosecond Technology, FEST '97* 77.

T. DEGUCHI, T. AZUHATA, T. SOTA, S. CHICHIBU and S. NAKAMURA, “Optical Absorption Coefficient in Wurtzite GaN,” *The 2nd International conference on nitride semiconductors* Oct. 28, Tokushima Univ. paper P2-32.

M. SUGIYAMA, S. CHICHIBU, A. Shikanai, T. AZUHATA, T. SOTA, H. AMANO and I. AKASAKI, “Photoreflectance and Photoluminescence Spectra of Tensile Strained Wurtzite GaN Epilayers,” *The 2nd International conference on nitride semiconductors* Oct. 28, Tokushima Univ. paper P2-33.

S. CHICHIBU, T. AZUHATA, T. SOTA and S. NAKAMURA, “Bright Emissions due to Recombination of Localized Excitons in InGaN Bulk and Quantum Well Devices,” *The 2nd International conference on nitride semiconductors* Oct. 28, Tokushima Univ. paper Tu3-2.

M. ARITA, S. CHICHIBU, H. NAKANISHI, T. DEGUCHI, T. AZUHATA, T. SOTA and S. NAKAMURA, “Exciton-Phonon Interaction in Wurtzite GaN Epilayers,” *The 2nd International conference on nitride semiconductors* Oct. 30, Tokushima Univ. paper Th1-6.

H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU, T. YAMANAKA and N. SARUKURA, “High Average Power THz-Radiation from Femtosecond Optical-Pulse Irradiated Semiconductors under the Magnetic Field,” *LEOS annual meeting '97* paper Thk2.

B-3) 総説、著書

猿倉信彦他,「固体レーザー(小林喬郎編)」,学会出版センター,1997,pp.141-153.

大竹秀幸、猿倉信彦,「テラヘルツ電磁波のさまざまな発生法とその応用」, *応用物理* **66**, 984-985 (1997).

猿倉信彦,「紫外波長可変固体レーザーの新展開」, *OPTRONICS* **10**, 164-169 (1997).

大竹秀幸、猿倉信彦他,「CLEO/QELS'97 報告」, *レーザー研究* **25**, 588-607 (1997).

猿倉信彦,「紫外レーザー用結晶」, *光技術コンタクト* **35**, 663-669 (1997).

B-4) 招待講演

N. SARUKURA, “Solid-State Tunable Ultraviolet Short-Pulse Laser,” *CLEO Pacific Rim '97*, Chiba, paper TuN1 (1997).

N. SARUKURA, “Ultraviolet Short Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System,”

Proceedings of International Symposium on Laser and Nonlinear Optical Materials 1997, Singapore, 44-47 (1997).

N. SARUKURA, "Recent advances in tunable solid state lasers," CRL International Topical Workshop on Space Laser Communications, Tokyo, paper 2-2 (1997).

T. AZUHATA, "Valence band physics in wurtzite GaN," MRS 1997 spring meeting D5.3.

猿倉信彦, 「新波長域の超短パルス発生の可能性」, 量子エレクトロニクス研究会・討論会「フェムト秒サイエンス」, 伊豆長岡, paper 1-14 (1997).

猿倉信彦, 「AlGaAs/AlAs 飽和ブラッグ反射器を用いた高強度遠赤外パルス光の発生」, 第6回理研シンポジウム「極限微小構造の物理と制御」, 理化学研究所大河内記念ホール, 35-38 (1997).

B-5) 受賞、表彰

猿倉信彦, 電気学会論文発表賞 (1994).

B-6) 学会および社会的活動

猿倉信彦

Ultrafast Phenomena プログラム委員 (1997-).

レーザー学会編集委員 (1997-).

応用物理学会プログラム委員 (1997-).

科学技術庁委員 (1995).

通産省電子技術総合研究所客員研究員 (1994).

小豆畑敬

日本物理学会フォノン物性分科世話人 (1996-1997).

C) 研究活動の課題と展望

遠赤外超短パルスレーザーにおいては,その実用という点において ミリワット級のアベレージパワーを持つテラヘルツ放射光源の開発が課題となる。これは現在のエミッターの放射強度から考えても,より強い磁場を印加することやデバイス構造を工夫することによって実現できる。この光源を用いれば,今まで非常に難しいとされていたテラヘルツ領域の時間分解分光も容易に行えるようになる。また,新たなテラヘルツ光源として,有機物結晶や磁性半導体にも探索の範囲を広げる方針である。深紫外波長可変全固体レーザーにおいては,大出力化と短波長化が当面の課題である。大出力化は励起配置や増幅光学系に特殊構造をもたせることによって大きな進歩が見込まれ,短波長化は新たなレーザー結晶を用いることにより具現化できる。従って,200nmより短波長での大出力深紫外波長可変全固体レーザーの実用化は,比較的早期に達成し得ると見積られる。

分子物質開発研究センター

山下 敬 郎 (助教授)

A-1) 専門領域:有機化学

A-2) 研究課題

- a) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成
- b) 新規な有機電導体の開発
- c) 単一成分有機導体の分子設計
- d) 小さなバンドギャップ有機ポリマーの開発
- e) 単一分子導線の設計
- f) 有機電子移動反応の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1,2,5-チアジアゾール, 1,3-ジチオールなどのヘテロ環を有する新規なドナーおよびアクセプター分子を合成した。これらの中にはヘテロ原子の相互作用で特異な分子集合体を形成するものや、一段階で二電子酸化還元を行うものがある。
- b) 新しく合成したドナーおよびアクセプター分子を成分とする高電導性の電荷移動錯体およびイオンラジカル塩を開発した。これらの中には低温まで金属的性質を示すものがある。
- c) ヘテロ環の性質を利用して新しいドナー-アクセプター系分子を設計合成し、単一成分での高い電導性やホ-ル効果等の興味ある物性を見つけた。
- d) 非古典的なチアジアゾール環を利用することで世界最小のバンドギャップを持つポリマーの合成に成功した。
- e) 低エネルギーギャップ型の分子導線の創出を目指し、主鎖構造の剛直化、絶縁化および構造ユニットの可溶化を行っている。
- f) 電子移動を経由する新しい有機反応を見つけ、ビス(1,3-ジチオール)ドナーなどの新規物質の合成に応用した。

B-1) 学術論文

Y. YAMASHITA, M. TOMURA and K. IMAEDA, "Unusual Cation Radical Salts of Non-planar Bis(1,3-dithiole) Donors Incorporating Solvent Molecules," *Chem. Commun.* 2021-2022 (1996).

A. OHTA and Y. YAMASHITA, "Preparation, Properties, and Oxidation of Novel Bis(1,3-dithiole) Compounds Containing a Di(2-thienyl)methane Unit," *Heterocycles* **44**, 263-276 (1997).

C. KITAMURA and Y. YAMASHITA, "Synthesis and Reactions of 3,3'-Dibromodihydrodipyrrins," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1443-1447 (1997).

Y. YAMASHITA, K. ONO, M. TOMURA and S. TANAKA, "Synthesis and Properties of Benzobis(thiadiazole)s with Nonclassical π -Electron Ring Systems," *Tetrahedron* **53**, 10169-10178 (1997).

A. OHTA and Y. YAMASHITA, "Novel Bis(1,3-dithiole) Electron Donors by Oxidative Intramolecular Cyclization of 2,2'-Bis(1,4-dithiafulven-6-yl)-3,3'-bithienyls," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296**, 1-18 (1997).

T. SUZUKI, Y. YAMASHITA, T. FUKUSHIMA and T. MIYASHI, "Tetracyanoquinodimethanes Fused with a 1,2,5-Chalcogenadiazole Ring," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296**, 165-180 (1997).

K. IMAEDA, J. KRÖBER, C. NAKANO, M. TOMURA, S. TANAKA, Y. YAMASHITA, H. KOBAYASHI, H. INOKUCHI and A. KOBAYASHI, "Molecular Metals Based on Nonplanar Donor BEDT-ATD: Appearance of Metal-Insulator Transition by Anion or Solvent Replacement," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296**, 205-216 (1997).

Y. YAMASHITA, K. ONO, M. TOMURA and K. IMAEDA, "Synthesis and Characterization on New Electron Donors Containing 1,2,5-Thiadiazole and 1,1-Dihydro-4,4-bipyridine Units," *Chem. Commun.* 1851-1852 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. TANAKA and Y. YAMASHITA, "A Novel Monomer Candidate for Intrinsically Conductive Organic Polymers Based on Nonclassical Thiophene," *Synth. Met.* **84**, 229-230 (1997).

Y. YAMASHITA, M. TOMURA, S. TANAKA and K. IMAEDA, "Novel Organic Metals Based on Nonplanar Bis(1,3-Dithiole) Donors," *Synth. Met.* **84**, 1795-1796 (1997).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Synthesis, Structure, and Physical Properties of Novel Component Molecules with Fused Heterocycles for Organic Conductor," *Synth. Met.* **84**, 1871-1872 (1997).

B-4) 招待講演

山下敬郎, 「小さなHOMO - LUMOギャップを有する有機分子の開発」, 北海道大学大学院講演会, 札幌, 1996年11月.

Y. YAMASHITA, "Unusual Cation Radical Salts of Butterfly-Shaped Bis(1,3-dithiole) Donors Incorporating Solvent Molecules," Okazaki Conference, Okazaki, March 1997.

Y. YAMASHITA, "Novel Donor-Acceptor Compounds Showing Small HOMO-LUMO Gaps," Taniguchi Conference, Sanda, November 1997.

山下敬郎, 「新規なドナーおよびアクセプター分子に基づく特異な有機導電体の開発」, 広島大学大学院講演会, 1997年11月.

山下敬郎, 「新規なドナーおよびアクセプター分子の開発と機能性物質への展開」, 新潟大学大学院講演会, 1997年12月.

B-5) 受賞、表彰

山下敬郎, 有機合成化学奨励賞 (1988).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (1992-1993).

有機合成化学協会東海支部幹事 (1995-).

学術雑誌編集委員

J. Mater. Chem. Advisory Editorial Board (1994-).

C) 研究活動の課題と展望

有機電導体分野の研究の発展には、新規化合物の開発が極めて重要であるので「新規な有機電導体の合成研究」の課題を続行する。今までに金属的性質を示す電導体の合成に成功しているので、今後、超電導性を示す物質の開発を行う。また、ドナー - アクセプター系分子でHOMO - LUMOギャップの縮小により単一成分として高電導性の実現を計る。さらに、真性電導性を目指した小さなバンドギャップポリマーの開発や分子エレクトロニクスを目的とした分子電線や分子スイッチの開発研究を行う。

装置開発室

渡 邊 三千雄（助教授）

A-1) 専門領域:装置開発

A-2) 研究課題:

- a) 真空技術
- b) 精密駆動技術
- c) 高圧技術

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 超高真空中摩擦の第1次試作試験機は完成し、 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ Torr下の摩擦試験が出来るようになった。数種類の潤滑膜について摩擦試験を行った結果、興味深い結果を得た。摩擦試験を続行することにより超高真空用潤滑膜の評価と開発を実施する。
- b) 超高真空中精密駆動の要素技術について検討した。さらに検討を加え超高真空用クローズドループ精密駆動技術を完成させる。
- c) ダイヤモンドアンビルセルについて調査した。新しいダイヤモンドアンビルセルを考案する予定。

C) 研究活動の課題と展望

A-2)で述べた項目を逐次推進し、装置開発室の技術向上を図る。

浅 香 修 治 (助 手)

A-1) 専門領域:量子エレクトロニクス、レーザー分光

A-2) 研究課題:

- a) 放射光を用いた短波長域フェムト秒フォトンエコー
- b) 放射光とレーザーを組み合わせた2光子分光
- c) レーザー蒸発法によるカーボンナノチューブの生成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 固体におけるフェムト秒領域の位相緩和を、放射光を用いたインコヒーレントフォトンエコーの手法で測定することを目的とする。アニリンドープのPVCにおいて100fsecの緩和時間が測定された。他の色素についても測定し相互比較することを試みている。
- b) 放射光およびパルスレーザーを組み合わせてBaF₂の価電子の2光子遷移帯を初めて観測した。またこの実験のための高感度・高S/N比の測定システムを考案して開発した。
- c) 金属添加グラファイトをパルスNd:YAGレーザーによってダブルパルス照射することにより、単層カーボンナノチューブを効率良く生成することに成功した。原料温度によってナノチューブ直径の制御ができることがわかった。

C) 研究活動の課題と展望

- a)については無機固体を含む他の試料で測定して相互比較する b)については他のエネルギー帯で観測することが課題である。

極端紫外光実験施設

鎌田 雅夫 (助教授)

A-1) 専門領域:放射光科学、光物性

A-2) 研究課題:

- a) 固体の内殻励起状態とその減衰過程の研究
- b) イオン結晶表面における光スパッタリング過程の研究
- c) 半導体表面における吸着・結合状態の研究
- d) 放射光科学のための新しい測定方法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 固体の内殻励起状態は 輻射過程 光電子放出 欠陥生成 脱離などの種々の脱励起過程を経て、エネルギーを散逸する。これらの各過程の起こる機構やそれらに含まれる物性情報との関係などを解明することを目的として、研究をおこなっている。たとえば、バンドギャップの大きな物質においては、内殻励起状態がオージェ過程を生じないで輻射減衰するものがある。BaハライドやCsハライドについて、光電子分光と発光分光の同時測定により、その遷移の帰属を確認し、電子格子相互作用による効果が大いことを明らかにした。
- b) 結晶表面を電子線や光で励起すると、表面で光反応が生じたり、欠陥が生成されたり、構成原子が放出したりする。これらの機構を解明することを目指して研究をおこなっている。たとえば、アルカリハライドの構成原子の放出について、光脱離過程の応答時間をシンクロトロン放射光のパルス特性を利用して、初めて測定することに成功し、放出過程がナノ秒の早いものと、サブミリ秒の遅いものの2種類存在していることを明らかにした。また、レーザーと放射光の同期を取り、レーザー誘起蛍光法により脱離原子の測定ならびに脱離の時間応答性に成功し、基底状態原子のナノ秒の脱離を初めて見出した。
- c) 結晶表面はバルクとは異なった構造と電子状態を示し、表面に特有の物性を発現させたり、表面での光反応に関係している。そこで、清浄および吸着した表面における電子状態の研究を行っている。たとえば、電子放出材としての負の電子親和力表面をもつO₂/Cs/GaAsについて、共吸着状態の研究を行い、2段階の過程で負の電子親和力表面が形成されることを見出した。また、低温での高分解能光電子分光装置を立ち上げ、半導体表面上の分子吸着状態を調べるとともに、光電子とイオンの同時計測により、内殻励起に伴うイオン脱離機構を解明した。
- d) 放射光を利用した研究を行う上で、測定装置の開発は不可欠であるとの認識の基に、角度分解光電子エネルギー分析器を完成させ、それに取付けるスピン検出器を開発した。また、シンクロトロン放射光を分光する新型分光器を建設し、円偏光を発生させるアンジュレーターも建設した。これらが、接続した暁には、円偏光が真空紫外領域で利用することが可能になり、電子のスピン状態に依存した状態分析や光反応の研究ができるものと期待している。また、レーザーと放射光の組み合わせによる2光子実験をBaF₂結晶で成功させ、励起状態の構造の詳細を明らかにした。

B-1) 学術論文

M. ITOH, M. KAMADA and N. OHNO, "Temperature Dependence of Auger-Free Luminescence in Akai and Alkaline-Earth Halides," *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2502-2512 (1997).

E. FELDBACH, M. KAMADA, M. KIRM, A. LUSHCHIK, Ch. LUSHCHIK and I. MARTINSON, "Direct Excitation of Tl⁺ Impurity Ions by Hot Photoelectrons in Wide-Gap Crystals," *Phys. Rev. B* **56**, 13908-13915 (1997).

N. TAKAHASHI, S. TANAKA, M. ICHIKAWA, Y. Q. CAI and M. KAMADA, "Photoelectron Spectroscopic Study of Coadsorbed States of Cs and O on GaAs(100)," *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2798-2804 (1997).

K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA, M. KAMADA, T. URISU and Y. MURATA, "Development of Electron-Ion Coincidence Spectroscopy for the Study of Surface Dynamics Combined with Synchrotron Radiation," *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1703-1707 (1997).

J. W. KIM, S. KIM, J. M. SEO, S. TANAKA and M. KAMADA, "Surface Core-Level Shift of InSb(111)-2x2," *Phys. Rev. B* **54**, 4476-4480 (1996).

J. W. KIM, S. KIM, J. M. SEO, S. TANAKA and M. KAMADA, "Angle-Resolved Photoemission of InSb(111)-2x2," *J. Phys. Condensed Matter* **8**, 4189-4193 (1996).

N. TAKAHASHI, S. TANAKA, M. ICHIKAWA, S. OHARA, Y. FUJII, K. NAKANISHI and M. KAMADA, "Construction of a Compact Spin- and Angle-Resolved Photoelectron Spectrometer," *J. Jpn. Appl. Phys.* **35**, 6314-6321 (1996).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. ITOH, K. SAWADA, H. HARA, N. OHNO and M. KAMADA, "Phonon broadening of line widths of Auger-free luminescence in wide-gap ionic crystals," *J. Luminescence* **72-74**, 762-764 (1997).

M. KAMADA and S. HIROSE, "Laser-Induced Fluorescence Study of Fast Desorption of Ground-State K Atoms from Potassium Halides Excited by Synchrotron Radiation," *Surface Science* **390**, 194-198 (1997).

S. TANAKA, K. MASE, M. NAGASONO and M. KAMADA, "Desorption of H ions from water chemisorbed on Si(100) by O 1s excitation — an Auger electron-photoion coincidence spectroscopy study," *Surface Science* **390**, 204-208 (1997)

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本放射光学会評議員 (1995.4-1996.12).

学術雑誌編集委員

Synchrotron Radiation News Correspondent (1993.4-).

C) 研究活動の課題と展望

シンクロトロン放射光とレーザーの同期実験に成功し、光脱離のダイナミクスの研究が大きく進展した。また、2光子内殻分光実験やフォトンエコーなどの放射光分光学の新しい課題への試みも成功裏に進行中である。さらに、研究課題の飛躍のために数年かけて開発してきた、新型分光器、スピン角度分解光電子分光装置および円偏光アンジュレーターの建設が一段落し、それらを用いた、放射光物性研究が始められる段階になった。

濱 広 幸 (助教授)

A-1) 専門領域: 加速器物理、原子核物理

A-2) 研究課題:

- a) 加速器を用いた可干渉光生成の研究
- b) 円形加速器における非線形ビームダイナミクスの研究
- c) 高エネルギー 線をを用いた元素生成過程の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子蓄積リングに基づく自由電子レーザー(FEL)の実験的基礎研究において、円偏光アンジュレータを用いたオプティカルクライストロンを考案し、これを用いて紫外域のFEL実験を行ない、世界で最も短波長(240nm)のレーザー発振に成功した。
- b) 円形加速器を周回する電子バンチが真空ダクトなどの環境にあるインピーダンスと相互作用してその縦方向形状を変化させる様子を種々の条件下で精度良く調べ、非線形な振る舞いを定量的に理論計算と比較した。
- c) 自由電子レーザーを利用して、共振器内での光子と電子の衝突による非常に強度の強い 線発生を実験的に調べた。この線の高強度・単色性を利用し、これまで測定が困難といわれた微小反応断面積の光子-核反応を調べる可能性を開いた。

B-1) 学術論文

H. HAMA, K. KIMURA, J. YAMAZAKI, S. TAKANO, T. KINOSHITA and M-E. COUPRIE, "Microscopic Study on Lasing Characteristics of the UVSOR Storage Ring Free Electron Laser," *Nucl. Instr. and Meth. A* **375**, 32 (1996).

H. HAMA, "A Helical Optical Klystron for an UV-FEL Project at the UVSOR," *Nucl. Instr. and Meth. A* **375**, 57 (1996).

K. KIMURA, J. YAMAZAKI, S. TAKANO, T. KINOSHITA and H. HAMA, "Gain Narrowing of Spectral and Temporal Widths in the UVSOR-FEL," *Nucl. Instr. and Meth. A* **375**, 62 (1996).

M. HOSAKA, H. HAMA, K. KIMURA, J. YAMAZAKI and T. KINOSHITA, "Observation of Intracavity Compton Backscattering of the UVSOR Free Electron Laser," *Nucl. Instr. and Meth. A* **393**, 525 (1997).

H. HAMA, K. KIMURA, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI and T. KINOSHITA, "Testing for Qualification of a Helical Optical Klystron for UV Storage Ring Free Electron Laser," *Nucl. Instr. and Meth. A* **393**, 23 (1997).

K. KIMURA, S. TAKANO, J. YAMAZAKI, T. KINOSHITA, M. HOSAKA and H. HAMA, "Demonstration and Consideration for UV Free Electron Laser Oscillation around 270 nm," *Nucl. Instr. and Meth. A* **393**, 28 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. KIMURA, M. KAMADA, H. HAMA, X. M. MARECHAL, T. TANAKA and H. KITAMURA, "Design of a Helical Undulator for UVSOR," *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.* **80**, 437 (1996).

E. NAKMURA, H. HAMA, J. YAMAZAKI, T. KINOSHITA, O. MATSUDO, H. YONEHARA, T. KASUGA, G. ISOYAMA and M. WATANABE, "Construction and Commissioning of a Superconducting Wiggler for the UVSOR Storage Ring," *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.* **80**, 421 (1996).

H. HAMA, "Status and Recent Progress on the UVSOR Storage Ring," *Proc. of 4th Int. Conf. on Synch. Rad. Sources, Kyongju, Korea* 46 (1995).

D. ROBIN H. HAMA and A. NADJI, "Experimental Results on Low Alpha Electron-Storage Rings," *Proc. of Micro Bunches Workshop, AIP Conference Proceedings No. 367* (AIP, New York, 1996) p. 150.

H. HAMA, K. KIMURA, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI and T. KINOSHITA, "UV-FEL Oscillation Using a Helical Optical Klystron," *Proc. of 3-rd Asian Symposium on Free Electron Lasers* (Hirakata, 1997) p. 17.

M. HOSAKA, H. HAMA, K. KIMURA, J. YAMAZAKI and T. KINOSHITA, "High Energy Photons from Intracavity Compton Backscattering in the UVSOR Storage Ring," *Proc. of 3-rd Asian Symposium on Free Electron Lasers* (Hirakata, 1997) p. 25.

B-4) 招待講演

H. HAMA, "Microscopic Study on Lasing Characteristics of the UVSOR Storage Ring Free Electron Laser," 17th Int. Free Electron Laser Conf. New York City, New York, August 1995.

H. HAMA, "Recent Progress of the UVSOR Storage Ring Free Electron Laser," Advanced Technologies for Generating VUV Radiation Today and in the Future, Daresbury Laboratory, Warrington (UK), February 1997.

C) 研究活動の課題と展望

次世代の光源といわれて久しい自由電子レーザーであるが 紫外あるいは真空紫外の短波長領域においては 困難な状況にある。UVSOR - FELでこれまで行ってきた短波長化にいったん区切りをつけ FELの制御および性能の向上のため、加速器物理や光学などの多方面からのアプローチを行ない またFELに最適化されうる電子蓄積リングのデザインを進める。加えてFELの応用の観点から He燃焼による元素生成過程で重要な軽い核の(,)反応における共鳴状態の断面積を FEL共振器内での逆コンプトン散乱で生成する高エネルギー 線を用いて測定する実験の可能性を探る。

木下豊彦(助教授)

A-1) 専門領域:放射光物性、表面物性

A-2) 研究課題:

- a) 放射光を用いた光電子分光実験
- b) 放射光を用いた光電子顕微分光実験
- c) 真空紫外光用高分解能分光器の建設
- d) UVSOR軟X線ビームラインの改造

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1) Si表面およびそれと金属初期界面の電子状態の研究: Siの表面 また、その表面に微量の金属が吸着した初期界面では、様々な超格子構造が存在することが知られている。こうした表面に対して角度分解光電子分光や、高分解能内殻光電子分光を測定することによって、表面特有の電子状態を詳細に調べている。
2) 希土類化合物の電子状態を赤外分光、共鳴光電子分光などの手法を用いて調べた。他の放射光施設では行うことの難しい、重希土類化合物の3d-4f共鳴光電子分光なども、高性能電子分析器を用いて研究を開始した。
3) ペロブスカイト構造を持つ遷移金属酸化物の電子状態を光電子分光法を用いて調べた。バンド計算との比較から、酸素成分を持つ価電子帯は、バンド計算の結果を良く再現するが、遷移金属の3d成分を持つ価電子帯はバンド計算の結果をあまり再現しない。これは、一電子近似を用いているバンド計算では記述できない電子相関の効果が重要であり、バンド計算による状態密度に自己エネルギー補正を加えて解析を行った。
- b) 光電子顕微鏡は、位置分解能も兼ね備えた光電子分光法である。位置分解能は、STMやSEMなどの電子顕微鏡にはおとるが、電子のエネルギー分析も同時に行うことによって、原子種や、電子状態を特定したイメージがえられることが特色である。さらに、放射光の光エネルギー可変性や、偏光特性を組みあわせることによって、いろいろと興味深い研究が可能となる。われわれは、この装置の建設を開始し、予備的なデータを得た。今後、いろいろな物質に対して測定を行っていく予定である。そのためのサンプル準備室を建設し、現在は温度可変の測定に対応できるような準備を進めている。鹿野田グループと共同で微小有機伝導体の一つである(DI-DCNQI)₂-M(M=Ag, Cu)の研究も開始した。
- c) UVSORのBL7Bに設置されていた瀬谷一波岡型分光器は、300~6000 の領域で固体分光の実験に利用されてきたが、近年のこの分野の測定の進歩は著しく、世界的な競争力を高めて行くためには、新しい高性能の分光器の導入が必要となってきた。われわれは、福井大学の中川英之教授、福井一俊助教授らと協力し、直入射型の高分解能分光器の建設を進めている。500~10000 の波長範囲をカバーする予定である。分光器の設置はほぼ完了し、現在調整を進めている。このビームラインの完成の暁には、通常の分光実験のみならず、磁場中分光、レーザーとの同期分光など、さまざまな分野で成果を上げることが期待されている。
- d) UVSORのBL7Aに設置されている2結晶軟X線分光器は1.7keV以下の領域で分光実験が行える世界でも貴重なビームラインである。(他の施設では熱負荷や放射線損傷などのため、この領域をカバーできる結晶がダメージを受けやすい。)一方、このビームラインでは挿入光源の一つである4テスラウィグラーの利用により、高エネルギー領域の光の利用も可能となっている。しかし、ウィグラー光利用の際には、低エネルギー用の分光結晶はダメージを受けやすいために偏向電磁石からの光を利用するべくビームラインを動かす作業が必要となっている。この作業は労力と時間を必要とし、ビームラインの性

能を発揮できないままユーザータイムに供せざるを得ないような状況も生じている。また、ユーザーからは光を鏡によって集光することによりより小さいサンプルに対する実験を行いたい旨の要求も出てきている。集光を行うことにより、これまでは不可能であった光電子分光実験も可能になることが期待できる。われわれは所外ユーザーの協力もおおき、これらの要求を満たすようなビームラインの改造計画をスタートさせた。その一つは2keV以下の分光結晶であり、放射線損傷の少ないYB₆₆の利用である。スタンフォードの施設についてこの分光結晶による分光実験に成功した。また、1997年度には集光と高エネルギー光をカットするフィルター作用を兼ね備えたミラーシステムをビームラインに導入し、その調整を進めている。

B-1) 学術論文

C. Y. PARK, J. S. KIM, K. S. AN, R. J. PARK, T. KINOSHITA and A. KAKIZAKI, "Initial Adsorption of Cs on a Si(111)7x7 Surface at High Temperature," *Journal of the Korean Physical Society* **30**, 225-229 (1997).

T. OKUDA, K. SAKAMOTO, H. NISHIMOTO, H. DAIMON, S. SUGA, T. KINOSHITA and A. KAKIZAKI, "Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy of the Si(111)3x1-Na Surface," *Physical Review B* **55**, 6762-6765 (1997).

M. H. JUNG, Y. S. KWON, T. KINOSHITA and S. KIMURA, "Optical Properties of LaTe₂ and CeTe," *Physica B* **230-232**, 151-154 (1997).

Y. HARUYAMA, S. KODAIRA, Y. AIURA, H. BANDO, Y. NISHIHARA, T. MARUYAMA, Y. SAKISAKA and H. KATO, "Angle-Resolved Photoemission Study of SrTiO₃(100) and (110) Surfaces," *Phys. Rev. B* **53**, 8032 (1996).

I. H. INOUE, H. MAKINO, Y. AIURA, Y. HARUYAMA and Y. NISHIHARA, "High-Resolution and Low Temperature Photoemission Study on Ca_{1-x}Sr_xVO₃ Single Crystals," *Physica B* **230-232**, 780 (1997).

Y. HARUYAMA, Y. AIURA, H. BANDO, H. SUZUKI and Y. NISHIHARA, "Surface Electronic Structure of Electron-Doped SrTiO₃," *Physica B* **237-238**, 380 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. AIURA, H. BANDO, I. HASE, Y. NISHIHARA, Y. HARUYAMA and H. SUZUKI, "Effects of Doping Carrier on Electronic State of La_xSr_{1-x}TiO₃," *Superlattices and Microstructures*, **21**, 321(1997); (the proceedings of the 5th International World Congress on Superconductivity, Budapest, July 1996).

I. H. INOUE, Y. HARUYAMA, Y. AIURA, S. NISHIZAKI, Y. MAENO and T. FUJITA, "Photoemission Study on a Layered 4d-Electron Superconductor Sr₂RuO₄" in *Advances in Superconductivity IX*, S. Nakajima and M. Murakami, Eds., 1997, Springer-Verlag; Tokyo, pp.165-168 (the proceedings of the 9th International Symposium on Superconductivity, Sapporo, October 1996).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

14th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces, E-MRS Symposium on Magnetic Ultrathin Films, Multilayers and Surfaces, Local Organizing Committee (Düsseldorf, August 1994).

11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Local Organizing Committee (Tokyo, August 1995).

第9回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム組織委員および実行委員(副委員長)(1995-1996).

第10回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム組織委員およびプログラム委員 (1996-1997).

7th International Conference on Electron Spectroscopy, Local Committee (Chiba, September 1997).

C) 研究活動の課題と展望

昨年に引き続いてわれわれのグループでは固体、および固体表面の光電子分光実験を進めるとともに、新しい光電子顕微鏡装置を立ち上げ、それを使った研究をすすめている。今年は新しいメンバーとしてIMSフェローの春山雄一が加わった。光電子顕微鏡ではサンプル準備室をとりつけ、表面の評価を行った物質に対する研究を開始した。高性能のアナライザーの特徴を生かし、強磁性薄膜、微小サンプル(有機伝導体など)、1keV-2keV領域での共鳴光電子分光などの実験が進行中である。放射光の特性と上手に組み合わせた実験を行うことによって、様々な興味深い成果が得られることが期待される。マンパワーの不足という問題はあるが、外国人特別研究員や所内外のグループとの協力によって研究を行っている。

また、JVSOR施設では現状のビームラインの再構築を行って、より高度な実験を行うことが必要となってきたが、その作業も進行中である。BL7Bの分光器を高性能直入射のものに置き換える作業では、設置が完了し調整を行っている。なるべく早く共同利用にオープンしたい。さらにBL7Aの軟X線2結晶分光器では集光機能を備え付ける改良を進めたり、新しい分光結晶(YB₆₆)による分光を試みたりといった改造を進めている。今後、これらの改造ビームラインからの成果が上がってくることを期待される。

木村真一(助手)

A-1) 専門領域: 固体物性、放射光科学

A-2) 研究課題

- a) 強相関伝導系の電子状態の光学的・光電的分光による研究
- b) 赤外放射光による磁気光学効果分光法の開発
- c) 放射光挿入光源・真空紫外分光器の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 希土類化合物等の強相関伝導系と呼ばれている物質は、フェルミ準位近傍にキャリアと局在モーメントの相互作用により生じた電子状態が物性を支配している。この電子状態を明らかにすることを目的として、赤外から真空紫外領域にわたる広いエネルギー範囲での光学スペクトルと共鳴光電子分光を用いて、総合的な電子状態に関する知見を得ている。少数キャリア系で重い電子的な振る舞いをするヒ化イッテルビウム (Yb_4As_3) は、通常の金属とは違った電気抵抗・ホール効果を示すことが以前より知られていたが、この原因が明確ではなかった。そこで、遠赤外から真空紫外領域(2meV ~ 50eV)の光反射スペクトルの温度変化を、 δ ~ 320Kの間で詳細に調べ、電子状態の情報を得た。その結果、高温では、フェルミ準位近傍の4f-5d混成により多体的に生じたホールバンドが、温度の上昇によってフェルミ準位に近づき、200K付近でフェルミ準位を横切り、伝導帯に移行すること、低温では、近藤格子モデルで予測される、コヒーレントな伝導とハイブリダイゼーションギャップの組み合わせで説明できることがわかった。さらに今年度は、二次元ヘビーフェルミオン物質のCePtAsや、温度及び磁場で価数転移をするEuNi₂(Si_{1-x}Ge_x)₂の電子状態を、光反射、共鳴光電子により調べた。
- b) 放射光と超伝導電磁石を用いた赤外領域での高磁場下での分光装置を建設した。この装置は、光のエネルギー範囲: 1meV ~ 2eV、温度範囲: 6 ~ 300K、磁場範囲: 0 ~ 8Tの各パラメータを3次的に変えた分光測定が可能である。また、今年度は、UVSORの赤外ビームラインの改造を行い、偏向電磁石からの放射光の軸外成分の円偏光と組み合わせて、光学素子を用いずに上記の広いエネルギー範囲で磁気円偏光二色性が測定が可能になった。この装置を用いると、強相関伝導系のような電子状態が広がっている場合でも、吸収を全体像を観測することが出来る。この装置を用いて、ヒ化ガドリニウム (GdAs) の ρ .4eVに観測された磁気励起による構造が磁場によってゼーマン分裂していくこと、また、 Yb_4As_3 のハイブリダイゼーションギャップ間の吸収に磁気二色性が観測された等の実験結果を得た。
- c) UVSORに設置予定の円偏光アンジュレータの磁石配置の設計(発生する光の分布、電子の軌道等の計算)建設を行い、このアンジュレータからの真空紫外光のスペクトルが測定できた。また、次世代放射光の赤外・可視・紫外用の挿入光源として、偏光方向を変調した赤外円偏光ウイグラーを提案している。

B-1) 学術論文

S. KIMURA, "Optical Study of Low Carrier Concentration Systems," *J. Phys. Soc. Japan* **65**, Suppl. B 109 (1996).

S. KIMURA, A. OCHIAI, T. SUZUKI and M. IKEZAWA, "Optical Study on Heavy Fermion and Mixed Valence State of Yb_4As_3 ," *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 3591 (1996).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. KIMURA, A. OCHIAI and T. SUZUKI, "Low energy excitation of Yb_4As_3 ," *Physica B* **230-232**, 705 (1997).

S. KIMURA, Y. S. KWON and T. SUZUKI, "Mixed valence of Yb_3S_4 ," *Physica B* **230-232**, 301 (1997).

M. H. JUNG, Y. S. KWON, T. KINOSHITA and S. KIMURA, "Optical properties of CeTe_2 and LaTe_2 ," *Physica B* **230-232**, 151 (1997).

C) 研究活動の課題と展望

強相関伝導系では、キャリアと局在モーメントとの相互作用により、広いエネルギー範囲に電子状態が広がっている。そのため、一般に吸収の線幅が広い。吸収の総和則を満たすためには遠赤外から真空紫外領域にわたる広いエネルギー範囲での光学測定が必要である。通常の反射・吸収の測定と共鳴光電子分光では、電荷の移動を観測できるが、磁気モーメントを選択して励起した吸収を観測していくことが、強相関伝導系の物性の全体像を観測するのに不可欠である。低エネルギー領域では、最近開発した赤外磁気光学装置を使うとそのような測定が可能である。またこの装置は、赤外放射光の特徴の1つである円偏光性を使ったものであり、赤外放射光の新しい測定手段として、今後も発展させていきたい。

下 條 竜 夫 (助手)

A-1) 専門領域: 化学反応動力学

A-2) 研究課題

- a) オゾンの光イオン化解離ダイナミクスの研究
- b) 二次元画像観測法を利用したコインシデンス測定装置の開発
- c) レーザ(FEL)とSOR光のポンプ・プローブ実験手法の開発
- d) 新型分光器の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 成層圏のオゾンが紫外領域の光を吸収し、地上の生物が太陽からの強い紫外線から守られていることはよく知られている。最近フロンなどによる成層圏でのオゾン破壊によりオゾンの電子状態の研究が注目を集めているが、20eV以上の高エネルギーでは、その取り扱いの難しさからオゾンの電子状態に関する情報はほとんど得られていない。我々は、UVSORのBL8B1にオゾン生成装置と処理装置を設置し、オゾンのK-edge付近(525-540eV)の吸収スペクトル測定を行った。その結果、1s⁻¹遷移などいくつかのピークの観測に成功した。またSCF法による*ab initio*計算を行い、これらのピークのアサイメントを行った。さらに、フラグメントの飛行時間を測定することで、フラグメントの解離異方性の情報を得ることに成功し、そこからオゾンのイオン化解離ダイナミクスについて考察した。
- b) 二次元画像観測法は、光解離時に放出されるイオンのフラグメントの運動量ベクトルを二次元面に射影し、測定する観測法である。我々はイオン化解離の新たな測定方法として、この二次元画像観測法を利用したコインシデンス測定装置の開発を行っている。この方法は、コインシデンス測定により、多価イオン化解離におけるフラグメントの運動量ベクトルを正確に求めることができるため、三体以上の解離ダイナミクスの解明に対しては非常に有効である。今年度は実際にビームスキマー、Position Sensitive Detector、多段のイオン加速装置などを用いた二次元画像観測装置の製作を行った。また開発した装置を用いて、BL3A2において窒素の価電子帯での光解離の測定も行った。実際に画像観測に成功したが、データにはノイズによるものが多く含まれており、装置の一層の改良が必要である。
- c) XeIは励起状態(Xe*5p⁵5d)を経由して自動イオン化させた場合、直接吸収とは大きく異なる吸収スペクトル(Fanoプロファイル)を示す。これはイオン化過程のダイナミクスの違いによるものと考えられるが、その理由はまだよくわかっていない。我々はピコ秒レーザーシステムをSOR光に同期させ、中間状態(Xe*5p⁵5d)を経由でXeをイオン化し、2つの光の偏光関係、時間間隔などがこのイオン化ダイナミクスにどのような影響を及ぼすかを観測している。(フランス LUREにおける共同研究)
- d) 現在UVSORには1KeV付近の光を高い分解能で得られる分光器が存在しない。この分光器として、不等間隔グレーティングを用いた高分解能かつ高スループットな分光器の設計を行っている。

B-1) 学術論文

T. GEJO, K. OKADA and T. IBUKI, "Photoabsorption Spectrum of Ozone in the K-edge Region," *Chem. Phys. Letters* **277** 497 (1997).

C) 研究活動の課題と展望

気相中でのイオンの解離は質量分析の基本的な研究課題であり、また大気物理化学や宇宙化学の分野でも重要な現象である。とくに短い寿命の孤立イオンの解離はもっとも単純な単分子反応の一つであり、化学反応の重要なテーマでもある。オゾンは大気化学的に非常に重要な分子であるが、それに加え、等殻三原子分子という特異性を持っており、その解離ダイナミクスには大きな興味もたれている。今後はPIPICO等の測定により、オゾンの二価イオン解離過程のダイナミクス、リュードベルグ状態のスペクトル測定などを行っていく。

またこれと並行して、自由電子レーザー(FEL)とSOR光のポンプ・プローブ実験、二次元画像法を利用した電子とイオンの解離異方性のコインシデンス測定などの技術にも取り組んでいく予定である。これらの技術は未開発な部分を多く含んでおり、新技術という点でも興味深い。さらに将来的には、第三世代シンクロトロン放射光のための実験装置、たとえばシングルバンチでの電子の飛行時間測定による光電子エネルギー分布測定装置の開発などにも着手していきたいと考えている。