

## 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、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 高振動励起状態の理論的研究
- b) 大気環境化学に関連する素反応のポテンシャル面とダイナミクス
- c) 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

a)  $\text{CH}_3\text{CO}$  ラジカルの解離速度定数  $k(E)$  は RRKM 理論からの予想より一桁以上小さいことが鈴木 (分子研) らの実験で示されている。実験結果と RRKM 理論の不一致の原因として、実際の解離障壁がこれまでの ab-initio 計算より高いこと、RRKM による見積りでポテンシャル面の非調和性が十分に考慮されなかったこと、あるいは、反応で生成される  $\text{CH}_3\text{CO}$  ラジカルの過剰エネルギーの分布が偏っていることなどが示唆される。我々は、Valence Bond 型のモデル電子ハミルトニアンをトラジェクトリーの各ステップで対角化して得られたポテンシャル面上において、IVR、解離反応動力学を解析することで原因を考察している。

HCP 分子の電子励起状態における振動前期解離反応の動力学的研究を行った。実験的には、東北大学の三上教授グループが、電子励起状態  $1^1\Delta$  における回転線の中に長寿命のものと短寿命のものが混在していることを見出ししている。そこで、波束動力学計算を行うためのポテンシャル曲面を作成し、Renner-Teller 結合を考慮した前期解離過程の動力学計算を行っている。

b) 昨年より OCS の電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面と紫外光解離ダイナミクスの研究を行っている。非経験的分子軌道計算により励起状態のポテンシャルエネルギー面を求め、得られたポテンシャル曲面上で量子波束計算を行った。その結果、A ( $1^1\Delta$ ) 状態を経た解離過程では基底状態との非断熱遷移が、解離生成物 (CO) の回転分布を説明する上で重要な役割を果たしていることを見出した。しかしながら、実験的にブロードな吸収が得られている吸収帯に対応する理論計算は吸収スペクトルに鋭い構造を予測した。振動励起した初期状態からの光解離過程について新たに波束計算を行った結果、零点振動準位 ( $0,0^0$ ) からの吸収よりも強い吸収強度を示すことがわかった。

化学反応の量子動力学は反応確率  $N(E)$  に反映されており、理論的に  $N(E)$  を求める事ができれば、直接反応のミクロカノニカルな速度定数  $k(E)$ 、あるいは温度依存性  $k(T)$  も導出できる。我々は、Seideman, Miller らの probability operator の方法を現実の 4 原子分子以上の化学反応に応用し、多原子系の反応確率を求めるために、Green 関数そのものを評価するのではなく、状態ベクトルへの作用を大次元連立方程式の反復解法によって評価する方法を提案した。我々の方法は Preconditioner を用いて反復的に Green 関数を評価する Born 展開に類似しており、Preconditioner が  $G(E)$  に近いほど、GMRES, Davidson 法などの Krylov 部分空間法の収束は加速される。これまでに、行列サイズの数パーセントの幅の帯行列でも収束が得られ、逆行列として作用させるために必要な演算量を

激減させることを示した。

- c)  $C_{84}$  は  $C_{76}$  について大量に得られている高次フラレンであり、24個の構造異性体が存在するが、実験的に全ての異性体の構造を予測することは困難である。本研究では非経験的分子軌道法による大規模な理論計算を行い、 $C_{84}$  ( $C_2$ ,  $D_2$ ,  $D_{2d}$ ) 異性体の赤外スペクトル及びRamanスペクトルにおける振動構造を理論的に求め、異性体の同定における指針を得た。基底関数には STO-3G, 3-21G 及び、D95V 基底を用い、それぞれの対称性において、制限付き HF 計算による構造の最適化と調和振動解析を行った結果、赤外及び Raman スペクトルにおいて、異性体に固有の幾つかの特徴を見いだした。 $D_2$  異性体間では、650, 1670, 1850  $cm^{-1}$  付近のピークが、 $C_2$  異性体間では 900  $cm^{-1}$  以下の振動領域と 1300, 1610, 1980  $cm^{-1}$  付近のピークが、それぞれ各異性体を同定する「指紋」となることがわかった。また、1300  $cm^{-1}$  以上の振動モードは  $C_{84}$  分子の炭素ケージに沿った面内の振動モードであり、1000  $cm^{-1}$  以下の振動モードは  $C_{84}$  分子の炭素ケージの面に垂直な方向に炭素原子が運動するいわゆる、breathing であることを明らかにした。また、1000-1200  $cm^{-1}$  の領域に赤外吸収スペクトルの窓領域が存在することがわかった。

#### B-1) 学術論文

**T. SUZUKI, H. KATAYANAGI, S. NANBU and M. AOYAGI**, “Nonadiabatic Bending Dissociation in 16 Valence Electron System OCS,” *J. Chem. Phys.* **109**, 5778 (1998).

**S. I. GHEYAS, T. URIS, S. HIRANO, H. WATANABE, S. IWATA, M. AOYAGI, M. NISHINO and H. OGAWA**, “Chemisorption of Deuterium on an Ultrathin Ge Film Deposited over Si(100)-2×1: Existence of a Dideuteride Phase,” *Phys. Rev. B* **58**, 9949-9954 (1998).

#### C) 研究活動の課題と展望

大気化学反応、燃焼反応等の化学反応素過程を理解する上で重要な、分子内エネルギー移動と反応の統計性・選択性、非断熱遷移過程、を主な研究課題としている。今後、具体的な研究対象を表面反応、生体内化学反応等、化学的に興味のある大規模系へ拡大してゆく上で必要な、電子状態計算手法の開発や、多自由度系の動力学計算手法について研究を進める。ここでは、大規模系の電子状態直接計算と動力学計算を融合した全自由度を陽に取り扱う方法論の他に、分子内エネルギー移動と反応の統計性・選択性に基礎を置いた自由度の分離が可能な方法論の開発を目指す。

## 分子制御レーザー開発研究センター

佐藤 信一郎 (助教授)

A-1) 専門領域：レーザー分光学、光化学

A-2) 研究課題：

- a) 巨大超高リユードベリ分子の緩和ダイナミクス
- b) ファンデルワールス錯体カチオン内の分子間相互作用
- c) 位相・波形の制御された極短パルス光源の開発と化学反応制御への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 気相・分子線中の分子をイオン化ポテンシャルより僅かに低エネルギー側(数 $\text{cm}^{-1}$ )にレーザー光励起すると、主量子数( $n$ )の非常に大きい( $n > 100$ )超高リユードベリ状態を比較的安定に生成することが出来る。この状態にある分子は非常に大きな電子軌道半径(サブ $\mu\text{m}$ )を持ち、巨大超高リユードベリ分子と呼ばれ、理論・実験の両面から研究が進められている。通常、分子は電子の動きにくらべ核の動きが遅い、いわゆるボルンオープンハイマー近似が成り立っているが、巨大超高リユードベリ分子においては、電子の周回運動のほうが核の運動より遅い逆ボルンオープンハイマー近似が成り立つと予想され、通常とは全く異なる振動回転 - 電子相互作用が期待される。これらの相互作用は分子サイズ(回転)や振動回転相互作用の大きさ等により変化すると考えられるが、簡単な2原子分子と多原子分子(ベンゼン等)では、明らかに多原子分子において振動回転 - 電子相互作用によるリユードベリ系列間遷移が顕著に起きることをみいだした。
- b) 分子間力の研究手段として、超音速ジェット中に生成するクラスター分子を研究対象とすることはもはや定番となりつつあるが、我々はZEKE光電子分光法の特長を生かして、中性 - カチオン間の分子間力の変化に着目して研究している。中性芳香族 - 希ガスvdW錯体では主たる分子間力は分散力であり、イオン化すると電荷 - 電荷誘起双極子(CCID)相互作用が新たに加わる。ZEKE光電子分光法によりCCID相互作用のエネルギーや、分子間振動、ジオメトリー変化、立体障害の影響等について新たな知見が得られている。
- c) 光解離や光異性化等の光化学反応において、光励起された波束は、個々の反応座標のポテンシャル局面によって決まる量子準位に即した運動をする。同一波長の極短パルス光による多光子励起では、この波束の運動を反応生成物の基底状態へむけて最適に誘導することは出来ない。最適に誘導するためには、ポテンシャルの非調和性に即した多波長の極短パルス列を、波束の時間発展に合致したタイミングで用意しなければならない。このための位相・波形の制御されたレーザー光源の開発を進めている段階である。即ち、チタンサファイアレーザーの出力をグレーティングペアとコンピューター制御された液晶空間マスクにより波形加工し再生増幅により多光子励起に十分な出力を得た後、OPG・Aにより波長変換するシステムである。

B-1) 学術論文

H. INOUE, S. SATO and K. KIMURA, "Observation of van der Waals Vibrations in Zero Kinetic energy (ZEKE) Photoelectron Spectra of Toluene-Ar van der Waals Complex," *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 125-130 (1998).

**H. SHINOHARA, S. SATO and K. KIMURA**, "Zero Kinetic Energy (ZEKE) Photoelectron Study of the Benzen-N<sub>2</sub> and Fluorobenzene-N<sub>2</sub> van der Waals Complexes," *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 131-136 (1998).

**S. SATO, K. IKEDA and K. KIMURA**, "ZEKE Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Force-Field Calculation of 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene," *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 137-142 (1998).

**T. VONDRAK, S. SATO and K. KIMURA**, "Cation Vibrational Spectra of Indole and Indole-Argon van der Waals Complex. A Zero Kinetic Energy Photoelectron Study," *J. Phys. Chem. A* **101**, 2384-2389 (1997).

**S. SATO and K. KIMURA**, "One- and Two-Pulsed Field Ionization Spectra of NO. High-Lying Rydberg States near Ionization Threshold," *J. Chem. Phys.* **107**, 3376-3381 (1997).

**H. SHINOHARA, S. SATO and K. KIMURA**, "Zero Kinetic Energy (ZEKE) Photoelectron Study of Fluorobenzene-Argon van der Waals Complexes," *J. Phys. Chem. A* **101**, 6736-6740 (1997).

C) 研究活動の課題と展望

フェムト・ピコ秒レーザーシステムの導入立ち上げにともない、極短パルスの波形制御技術の開発と化学反応制御の研究に研究室の力点を置いていきたい。また巨大超高リユードベリ分子についても、これまでナノ秒レーザーとパルス電場検出の組み合わせで研究してきたが、これからはフェムト・ピコ秒レーザーと光誘起リユードベリイオン化検出の組み合わせで、より早い時間領域でのダイナミクスに迫っていきたい。

## 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
- f) 新真空紫外域光学窓材

### A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) 遠赤外超短パルスレーザー：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) 紫外波長可変固体レーザー：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 10 mJ 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) 非線形光学：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) 青色半導体レーザー：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) 超高速分光：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、化合物半導体である InAs において、清浄表面からのテラヘルツ電磁波放射の研究を、総合研究大学院大学光先端学科松本教授と行っており、表面とテラヘルツ電磁波に関連する多くの情報を得ている。また、神戸大学富永助教授、千葉大学西川教授と溶液、及び気体に関する超高速遠赤外分光の実験を行っており、成果をあげている。
- f) 新真空紫外域光学窓材：紫外、および深紫外波長領域におけるレーザー結晶に関するノウハウを用いて、放射光に用いることが可能な新しい真空紫外領域の窓材の研究を課題研究として行っており、いくつかの新結晶の開発に成功している。

## B-1) 学術論文

**Z. LIU, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO**, "Tunable ultraviolet short-pulse generation from a Ce:LiCAF laser amplifier system and its sum-frequency mixing with an Nd:YAG laser," *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**(1A/B), L36-L38 (1998).

**N. SARUKURA, H. OHTAKE, Z. LIU, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, "THz-radiation generation from an intracavity saturable Bragg reflector in a magnetic field," *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**(2A), L125-L126 (1998).

**Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA**, "All-solid-state tunable ultraviolet picosecond Ce<sup>3+</sup>:LiLuF<sub>4</sub> laser with direct pumping by the fifth harmonic of a Nd:YAG laser," *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **19**, 13-15 (1998).

**Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, S. ONO and N. SARUKURA**, "Sub-mW, short-pulse THz-radiation from femtosecond-laser irradiated InAs and its polarization and spatial properties," *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **19**, 370-373 (1998).

**H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, N. SARUKURA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, "All-solid-state, THz-radiation source using a femtosecond mode-locked laser with a saturable Bragg reflector in a magnetic field," *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **19**, 367-369 (1998).

**N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA and Z. LIU**, "High average-power THz-radiation from femtosecond laser-irradiated InAs in a magnetic field and its elliptical polarization characteristics," *J. Appl. Phys.* **84**, 654-656 (1998).

**N. SARUKURA, Z. LIU, S. IZUMIDA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA**, "All-solid-state tunable ultraviolet sub-nanosecond laser with direct pumping by the fifth harmonic of an Nd:YAG laser," *Appl. Opt.* **37**, 6446-6448 (1998).

**Z. LIU, S. IZUMIDA, H. OHTAKE, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, N. MUJILATU, S. L. BALDOCHI and T. FUKUDA**, "High-pulse-energy, all-solid-state, ultraviolet laser oscillator using large Czochralski-grown Ce:LiCAF crystal," *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, (1998).

**T. DEGUCHI, T. AZUHATA, T. SOTA, S. CHICHIBU, N. SARUKURA, H. OHTAKE, T. YAMANAKA and S. NAKAMURA**, "Nanosecond pump-and-probe study of wurtzite GaN," *Material Science and Engineering B* **50**, 180-182 (1997).

和泉田真司、小野晋吾、大竹秀幸、劉 振林、猿倉信彦、「短パルステラヘルツ電磁波集光特性の測定」、*レーザー研究* **26**, 551-553 (1998).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

**N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU, S. ONO and T. YAMANAKA**, "Sub-mW, short-pulse THz-radiation from femtosecond-laser irradiated InAs and its polarization and spatial properties," ASSL '98, paper AMB11.

**N. SARUKURA, H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, T. YAMANAKA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, "All-solid-state, THz-radiation source using a femtosecond mode-locked laser with a saturable Bragg reflector in a magnetic field," ASSL '98, paper AWB6.

**N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA**, "All-solid-state tunable ultraviolet picosecond Ce<sup>3+</sup>:LiLuF<sub>4</sub> laser with direct pumping by the fifth harmonic of a Nd:YAG laser," ASSL '98, paper PD12.

**H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU, S. ONO and N. SARUKURA**, "Intense THz radiation from femtosecond laser irradiated InAs under a high magnetic field and its polarization and spatial properties," Radiative Processes and Dephasing in Semiconductors '98, paper RTuD7.

**H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, N. SARUKURA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, "Intense THz-radiation generation from an intracavity saturable Bragg reflector in a magnetic field," Conference on Lasers and Electro-Optics '98, (Optical Society of America, Washington, D.C.,1998), paper CWF49.

**N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU, S. ONO and T. YAMANAKA**, "Sub-mW, short-pulse THz-radiation from femtosecond-laser irradiated InAs in a magnetic field," Conference on Lasers and Electro-Optics '98, (Optical Society of America, Washington, D.C.,1998), paper CTuB5.

**Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA**, "All-solid-state UV tunable picosecond  $Ce^{3+}$ :LiLuF<sub>4</sub> laser pumped at 213 nm," Conference on Lasers and Electro-Optics '98, (Optical Society of America, Washington, D.C.,1998), paper CWF40.

**Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA**, "All-solid-state tunable ultraviolet Ce activated fluoride laser systems directly pumped by the fourth and fifth harmonic of Nd:YAG lasers," Nonlinear Optics (IEEE/LEOS), Hawaii, August 10-14, 1998, paper ThC7.

**H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO and N. SARUKURA**, "Spectrum control of intense THz radiation from InAs under magnetic field irradiated with stretched femtosecond laser pulses," Nonlinear Optics (IEEE/LEOS), Hawaii, August 10-14, 1998, paper WD4.

**Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, N. MUJILATU, S. L. BALDOCHI and T. FUKUDA**, "30-mJ pulse from ultraviolet laser oscillator using large Czochralski-grown Ce:LiCAF crystal," OSA Annual Meeting 1998, paper PD11.

**S. IZUMIDA, S. ONO, Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, "Spectrum control of THz-radiation from InAs under magnetic field irradiated with chirped pulses," OSA Annual Meeting 1998, paper PD19.

**Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII and R. Y. ABDULSABIROV**, "All-solid-state tunable ultraviolet picosecond Ce:LuLiF<sub>4</sub> laser," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, 1998, p.92.

**Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII and R. Y. ABDULSABIROV**, "Tunable Ultraviolet Short-Pulse Generation from a Ce:LiCAF master oscillator and power amplifier system," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, 1998, p.93.

**T. ITATANI, T. IMAOKA, T. NAKAGAWA, K. MATSUMOTO, M. WAKAKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, "Photoconductive Switches with Antenna Structures Fabricated by Using an Atomic Force Microscope," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, 1998, p.135.

**H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA and N. SARUKURA**, "High average power THz-radiation from femtosecond laser irradiated InAs under the magnetic field," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, 1998, p.136.

**H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA and N. SARUKURA**, "Intense THz-radiation generation from an intracavity saturable Bragg reflector in a magnetic field," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, 1998, p.137.

**Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, "All-solid-state tunable ultraviolet Ce activated fluoride laser systems directly pumped by the fourth and fifth harmonic of Nd:YAG laser," 1998 International Photonics Conference, paper F-PO29.

**H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO and N. SARUKURA**, "THz radiation from InAs under magnetic field and its spectrum control," IEEE International conference on terahertz electronics, 1998, pp. 201-203.

**H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO and N. SARUKURA**, "THz radiation from InAs under magnetic field and its spectrum control," The 194 th meeting of the electrochemical society, 1998, p. 999.

#### B-3) 総説、著書

猿倉信彦, 講演会報告「THz 電磁波の発生とその応用」, *応用物理* **67**, 728 (1998).

緑川克美、中田芳樹、藤田雅之、伊沢孝男、斉藤徳人、小山二三夫、吉村政志、森 勇介、山川考一、猿倉信彦、  
玉木祐介、迫田和彰, 「CLEO/IQEC'98 報告」, *レーザー研究* **26**, 631-651 (1998).

猿倉信彦, 「Ultrafast Phenomina'98 報告」, *レーザー研究* **26**, 759-761 (1998).

大竹秀幸、猿倉信彦, 「磁場による半導体からのテラヘルツ電磁波放射の増強」, *レーザー研究* **26**, 527-530 (1998).

#### B-4) 招待講演

**N. SARUKURA, H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA and S. ONO**, "Spectrum control of intense THz-radiation from InAs under magnetic field irradiated with stretched femto-second laser pulses," 1998 International Photonics Conference, December 1998.

**H. OHTAKE**, "Spectrum control of intense THz-radiation from InAs under magnetic field irradiated with stretched femtosecond laser pulses," International Workshop on Current Topics of Laser Technology, March 1998.

**N. SARUKURA and Z. LIU**, "Ultraviolet short pulse generation from an all-solid-state Ce activated laser system," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, February 1998.

**N. SARUKURA, Z. L. LIU and H. OHTAKE**, "Tunable Ultraviolet Sub-Nanosecond Pulses from All-Solid-State Laser Systems Based on Ce-Activated Fluorides," International Conference on Lasers '98, December 1998.

猿倉信彦, 「磁場による半導体からのテラヘルツ電磁波放射の増強」, FEL 研究会, 関西学院大学, 1998 年 1 月.

猿倉信彦, 「Advanced Solid State Laser'98 国際学会報告」, 第 4 回光学材料・デバイス研究会, 1998 年 3 月.

猿倉信彦, 「磁場を用いた THz 電磁波の増強」, テラヘルツ電磁波放射に関する研究会, 大阪大学, 1998 年 3 月.

猿倉信彦, 「磁場を用いた THz 電磁波の増強」, 応用物理学学会 THz 電磁波の発生とその応用」シンポジウム, 1998 年 3 月.

猿倉信彦, 「新波長領域での極短パルスレーザーの可能性」, 平成 10 年度 KAST 研究報告会, 1998 年 6 月.

猿倉信彦, 「CLEO/IQEC'98 会議報告」, 光エレクトロニクス第 130 委員会, 1998 年 6 月.

猿倉信彦, 「新波長領域での極短パルスレーザーの可能性」, 第 2 回光量子源専門部会, 1998 年 7 月.

猿倉信彦, 「磁場による THz 電磁波の高出力化」, 第 1 回テラフォトニクス研究会, 1998 年 8 月.

猿倉信彦, 「新波長領域での極短パルスレーザーの可能性」, 理研フォーラム, 1998 年 8 月.

猿倉信彦, 「テラヘルツ電磁波の発生と医学応用」, レーザー医学会, 1998 年 9 月.

猿倉信彦, 「高出力遠赤外光発生装置」, 新技術フェア, 1998 年 10 月.

猿倉信彦, 「磁場による半導体からのテラヘルツ電磁波放射の増強」, レーザ・量子エレクトロニクス研究会 (電子情報通信学会), 1998年10月.

猿倉信彦, 「新紫外波長可変固体レーザー」, 第2回テラフォトニクス研究会, 1998年11月.

#### B-5) 受賞、表彰

猿倉信彦, 電気学会論文発表賞(1994).

猿倉信彦, レーザー研究論文賞(1998).

和泉田真司, 大幸財団学芸奨励生(1998).

劉 振林, レーザー学会優秀論文発表賞(1998).

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学会の組織委員

FST'99 実行委員会(1998-).

Ultrafast Phenomena プログラム委員(1997-).

GORDON CONFERENCE '99 INTERNATIONAL COMMITTEE(1998-).

応用物理学会プログラム委員(1997-).

電気学会光量子デバイス技術委員(1998-).

レーザー学会年次大会実行委員(1998-).

レーザー学会中部支部組織委員(1998-).

##### 学術雑誌編集委員

レーザー学会編集委員(1997-).

#### B-7) 他大学での講義、客員

東京大学物性研究所客員助教授(1998.4-1998.9).

宮崎大学工学部非常勤講師(1998.10-1999.3).

理化学研究所非常勤フロンティア研究員(1996.4-).

工業技術院電子技術総合研究所非常勤研究員(1994.4-1995.3, 1998.7-1998.9).

財団法人神奈川科学技術アカデミー非常勤研究員(1998.5-).

#### 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リッ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。現在, 我々のグループでは, 強磁場印加すのもとで, 平均出力でサブミリワット級のテラヘルツ電磁波光源の開発に成功している。この光源を用いて, 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っており, 様々な興味深い現象を発見してきているため, 光による物性制御などの実現が現実味を帯びてきている。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高出力化と短波長化が当面の課題である。高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。現在、ロシア、東北大学との共同研究による Ce:LiCAF 結晶を用いて、高出力紫外レーザーの開発を行っている。この共同研究により、200 nm より短波長での高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考えられている。

## 平等拓範(助教授)\*)

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス、光エレクトロニクス、レーザー物理、非線形光学

A-2) 研究課題：

- a) 半導体レーザー励起マイクロチップ固体レーザーの開発研究
- b) 新型固体レーザー材料の開発研究
- c) 新しい非線形光学波長変換方式と応用の開発研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 90年代に入り、Yb:YAGは、レーザー励起により高性能なレーザーとなり得ることが見出された。以来、当研究室は先導的な研究を行ってきた。Yb:YAGは高出力、高効率発振が可能と言われながらも準四準位レーザーであるため、励起状態に敏感であり、高密度励起が実現されない場合は、発振効率が大きく損なわれる欠点を有する。全固体レーザーの励起光源として有用な半導体レーザーは、ビーム品質が劣悪であるため、その高密度励起光学系の設計を困難にしていた。そこでモード品質を示す量として導入されつつある $M^2$ 因子を半導体レーザー励起固体レーザーの設計に利用し最適化を図った。現在、長さ400 $\mu\text{m}$ のYb:YAGマイクロチップ結晶から、常温で、スロープ効率60%、CWで3Wの出力を確認している。また、蛍光幅が、10nmと従来のNd:YAGに比べ10倍以上広いばかりでなく、アップコンバージョン損失が無いため上記構成で30nmに及ぶ広帯域波長可変動作を確認した。このことは、高平均出力の超短パルスレーザーとしての可能性を示唆するものと考えている。
- b) 日本に伝統的なセラミックスのフレキシブルな材料設計の可能性を利用した新型固体レーザー材料について開発研究を行っている。YAG単結晶では不可能であった、4 at.%以上のNd高濃度添加YAGセラミックスを開発した。さらにマイクロチップレーザーに適用し、従来のNd:YAG単結晶の4倍の出力を得ることに成功した。一方、固体レーザーの励起に伴う発熱は、材料の機械的な歪みを引き起こし、破壊に至るばかりでなく、それ以前に熱複屈折効果や熱レンズ効果によるビーム品質の劣化や出力低下が生ずるためレーザー出力を制限してきた。最近、熱効果を緩和できる複合材料によるレーザーの高性能化をYb:YAGやEr:ガラスレーザーにおいて実証してきたが、光学接着剤を用いていたため制約があった。今回は、セラミックスのフレキシブルな特性を用いることにより原子レベルでの材料の複合化に成功した。今後、この新材料の特性を詳細に調べレーザー共振器に適用する予定である。
- c) 今回開発した共振器内部SHG型Yb:YAGマイクロチップレーザーでは、数100mW級の単一周波数青緑色発生が得られる。また、514.8～525.7nmと10.9nm(12.4THz)にわたる波長可変特性も確認した。この応用として、Fe:LiNbO<sub>3</sub>結晶のフォトリフラクティブ効果を用いた全固体型光メモリ方式を検討し、波長多重記録に成功した。同一空間への多重記録が可能な波長多重型ホログラフィック体積メモリは、次世代の超高密度光メモリとして、その研究、開発が精力的に進められている。また、上記手法では、バルク光学結晶による非線形波長変換を試みたが、これには幾つかの致命的な制限がある。近年開発された擬似位相整合法では、位相整合が不可能とされていた材料においても非線形波長変換を可能にする。例えば天然に豊富に存在する水晶は、安定で堅牢であるだけでなく200nm以下の短波長領域までの透過特性を有する。しかし、位相整合が不可能であっただけでなく、自発分極を持たないため擬似位相整合LiNbO<sub>3</sub>などで行われてきた電界ポーリングも不可能である。これに対し、応力

よる擬似位相整合法を検討し, その可能性を見出した。今後も, 従来は発生が不可能または困難とされてきた紫外域や中・遠赤外域光の高効率発生や CW 発生法を目指した新しい非線形波長変換方式を検討する予定である。

#### B-1) 学術論文

**T. TAIRA, J. SAIKAWA, T. KOBAYASHI and R. L. BYER**, "Modeling of end-pumped quasi-three-level lasers by using a  $M^2$  factor and cw operation of tunable Yb:YAG miniature lasers," *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **10**, 189-191 (1997).

**T. TAIRA, W. M. TULLOCH and R. L. BYER**, "Modeling of quasi-three-level lasers and operation of CW Yb:YAG lasers," *Appl. Opt.* **36**, 1867-1874 (1997).

**T. TAIRA, J. SAIKAWA, T. KOBAYASHI and R. L. BYER**, "Diode-pumped tunable Yb:YAG laser at room temperature: Modeling and experiment," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **3**, 100-104 (1997).

**T. ITO, T. TAIRA and T. KOBAYASHI**, "Q-switching and mode selection of coupled-cavity Er,Yb:glass lasers," *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L206-L208 (1997).

**Y. YAMAMOTO, T. Ashida, S. KURIMURA and Y. UESU**, "Two-dimensional observation of the Maker fringe and its application to the poling state evaluation of ferroelectric domains," *Appl. Opt.* **36**, 602-605 (1997).

**S. KURIMURA and Y. UESU**, "Application of the second harmonic generation microscope to nondestructive observation of periodically-poled ferroelectric domains in quasi-phase-matched wavelength converters," *J. Appl. Phys.* **81**, 369-375 (1997).

**Y. UESU, S. KURIMURA and Y. YAMAMOTO**, "Non destructive observations of the 180° ferroelectric domain using the nonlinear optical microscope," *Ferroelectrics* **191**, 135-140 (1997).

栗村、上江洲, 「分極反転光素子の光第二高調波による非破壊観察」, *光学* **26**, 437-443 (1997).

**T. ITO, T. TAIRA and T. KOBAYASHI**, "Output characteristics of coupled-cavity Q-switched Er,Yb:Glass lasers," *The Review of Laser Engineering* **26**, 272-276 (1998).

**T. TAIRA, J. SAIKAWA, E. YAMAGUCHI, T. KOBAYASHI and R. L. BYER**, "Intracavity frequency doubled Yb:YAG miniature laser," *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **19**, 119-121 (1998).

**T. TAIRA, N. PAVEL, M. FURUHATA, M. OHTAKA, T. KOBAYASHI and H. ITO**, "Design of longitudinally-pumped solid-state lasers by using  $M^2$  pump-beam factor," *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **19**, 411-414 (1998).

**T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, "Diode-pumped Nd:YAG ceramic lasers," *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **19**, 430-432 (1998).

**N. PAVEL, M. FURUHATA and T. TAIRA**, "High-efficiency longitudinally-pumped miniature Nd:YVO<sub>4</sub> laser," *Optics & Laser Tech.* **30**, 275-280 (1998).

**S. KURIMURA, R. BATCHKO, J. MANSELL, R. ROUTE, M. FEJER and R. BYER**, "Twinned quartz for quasi-phaseshifted ultraviolet generation," *CNOM Annual Report A4* (1998).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. TAIRA, J. SAIKAWA, T. KOBAYASHI and R. L. BYER**, "Diode-pumped tunable Yb:YAG miniature lasers at room temperature," *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '97 TuC3*, 174-176 (1997).

**T. ITO, T. TAIRA and T. KOBAYASHI**, "Diode-pumped coupled-cavity Q-switched Er,Yb:glass microchip lasers,"

*Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO '97 CThL24*, 371 (1997).

**T. TAIRA, N. PAVEL, M. FURUHATA, M. OHTAKA, T. KOBAYASHI and H. ITO**, "M<sup>2</sup> factor method for design of longitudinally pumped solid-state lasers," *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '98, Coeur d'Alene, Idaho, USA, 2-4 February 1998 AMB13*, 62-64 (1998).

**T. TAIRA, J. SAIKAWA, E. YAMAGUCHI, T. KOBAYASHI and R. L. BYER**, "Single longitudinal mode oscillation in the frequency doubled Yb:YAG miniature laser," *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '98, Coeur d'Alene, Idaho, USA, 2-4 February 1998 AME14*, 151-153 (1998).

**T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, "Diode-pumped tunable Yb:YAG miniature lasers at room temperature," *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '98, Coeur d'Alene, Idaho, USA, 2-4 February 1998 AWB7*, 290-292 (1998).

**K. YOSHIDA, T. TAIRA and A. IKESUE**, "Continuous-wave diode-pumped Nd<sup>3+</sup>:YAG ceramics laser" *CLEO/EUROPE-EQEC'98, Glasgow, Scotland, UK, 14-18 September 1998 CWF17*, 167 (1998).

**T. TAIRA, M. FURUHATA, T. KOBAYASHI, A. YOKOO and T. KOMATSU**, "Miniature parametric oscillators for Q-switched microchip lasers," *4th International Conference on Organic Nonlinear Optics, Chitose, Japan, 12-15 October 1998 P-109*, 292-295 (1998).

#### B-3) 総説、著書

平等拓範他, 「固体レーザー」, 小林喬郎編, 学会出版センター社, pp. 11-52 (1997).

栗村 直他, 「光デバイス精密加工ハンドブック」, 板生清 他 編, オプトロニクス社, pp. 490-496 (1998).

栗村 直他, 「光サイエンス辞典」, オプトロニクス社, pp. 18-19, 66, 74, 81-82, 105, 175-176, 217, 233-234, 337 (1998).

和田智之、増田 久、平等拓範, 「第 12 回 Advanced Solid State Lasers トピカルミーティング報告」, *レーザー研究* **25**, 247-253 (1997).

浅井和弘、平等拓範, 「Advanced Solid-State Lasers Twelfth Topical Meeting」, *オプトニュース* **2**, 25-26 (1997).

平等拓範, 「半導体レーザー励起 Yb:YAG レーザ」, *光技術コンタクト* **35**, 682-690 (1997).

平等拓範、小林喬郎, 「マイクロチップレーザー」, *オプトロニクス* **193**, 63-70 (1998).

平等拓範, 「レーザービーム品質測定の基礎」, *レーザー研究* **26**, 723-729 (1998).

平等拓範, 「マイクロチップ固体レーザー」, *レーザー研究* **26**, 847-854 (1998).

#### B-4) 招待講演

**S. KURIMURA**, "QPM visible light generation," CNOM meeting, Stanford (USA), September 1997.

平等拓範, 「LD 励起ミニチュア Yb:YAG レーザの高機能化」, レーザー学会研究会, 東京, 1997 年 12 月.

平等拓範, 「Advanced Solid-State Laser Conference 会議報告」, レーザー学会研究会, 大阪, 1998 年 3 月.

平等拓範, 「環境計測ライダーのための固体レーザー」, 微小光学研究会, 東京, 1998 年 7 月.

平等拓範, 「小型高輝度固体レーザー」, 理研フォトダイナミクス公開フォーラム, 仙台, 1998 年 8 月.

平等拓範, 「セラミック Nd:YAG レーザー」, テラフォトニクス研究会, 仙台, 1998 年 10 月.

#### B-5) 受賞、表彰

栗村 直, レーザー顕微鏡研究会優秀賞(1996).  
斎川次郎他, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞(1998).

#### B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

平等拓範, レーザー学会レーザー素子機能性向上に関する専門委員会幹事(1997-).

平等拓範, 電気学会高機能全固体レーザーと産業応用調査専門委員会幹事(1998-)

栗村 直, 日本光学会論文抄録委員会委員(1997-1998)

栗村 直, 応用科学会常任評議委員(1997-)

栗村 直, 科学技術庁振興調整費自己組織化作業分科会委員(1997-)

科学研究費の研究代表者、班長等

平等拓範, 基盤 B (2) 展開研究 (No. 10555016) 研究代表者(1998-).

#### C) 研究活動の課題と展望

結晶長が 1 mm 以下のマイクロチップ固体レーザーの高出力化, 高輝度化, 多機能化と高性能な非線形波長変換方式の開発により従来のレーザーでは困難であった, いわゆる特殊な波長領域を開拓することを目指している。このため新レーザー材料の開発, 新レーザー共振器の開発を行う。さらに, マイクロチップ構造に適した発振周波数の単一化, 波長可変性, さらに短パルス化についても検討したい。このようなレーザーは多様な非線形波長変換を可能にする。今後, 従来のバルク結晶を用いた波長変換の限界を検討するとともに, 複屈折性を用いた位相整合法では不可能であった材料に非線形位相整合を発現できる擬似位相整合法による非線形波長変換の研究開発を進めたい。近い将来, 高性能の新型マイクロチップ固体レーザーや新しい非線形波長変換方式の開発により, 中・遠赤外域や紫外域光の高効率発生や CW 発生などが実現されるものと期待される。

\*)1998 年 2 月 16 日着任

# 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) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成：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) 新規な有機電導体の開発：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) 単一成分有機導体の分子設計：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ール効果等の興味ある物性を見つけた。
- d) 小さなバンドギャップ有機ポリマーの開発：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) 単一分子導線の設計：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) 有機電子移動反応の研究：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

**M. URUICHI, K. YAKUSHI, Y. YAMASHITA and J. QIN**, "Charge-transfer Salts of  $M(\text{mnt})_2$  ( $M=\text{Ni, Pd, Pt, Au}$ ) with BDNT: Ferromagnetic Interactions in Conductive  $(\text{BDNT})_2\text{-}[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ ," *J. Mater. Chem.* **8**, 141-146 (1998).

**K. ONO, A. ADACHI, K. OKITA, M. GOTO and Y. YAMASHITA**, "Terphenyl and Poly(p-phenylene) Derivatives Containing Fused 1,2,5-Thiadiazole Units," *Chem. Lett.* 545-548 (1998).

**K. SUZUKI, M. TOMURA and Y. YAMASHITA**, "New Electron Acceptors Containing Thieno[3,4-b]pyrazine Units," *J. Mater. Chem.* **8**, 1117-1119 (1998).

**Y. YAMASHITA, M. TOMURA, M. B. ZAMAN and K. IMAEDA**, "Synthesis and Properties of Novel Tetrathiafulvalene Vinylogues," *Chem. Commun.* 1657-1658 (1998).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**Y. YAMASHITA, S. TANAKA and M. TOMURA**, “Novel Donor-Acceptor Compounds Showing Small HOMO-LUMO Gaps,” *Proceeding of the 9th International Symposium on Novel Aromatic Compounds*, 33 (1998).

**M. TOMURA, S. TANAKA and Y. YAMASHITA**, “Control of Structure and Physical Properties in Novel TTF Vinylogues,” *Proceeding of the 9th International Symposium on Novel Aromatic Compounds*, 56 (1998).

#### B-3) 総説、著書

**Y. YAMASHITA and M. TOMURA**, “Highly Polarized Electron Donors, Acceptors and Donor-Acceptor Compounds for Organic Conductors,” *J. Mater. Chem.* **8**, 1933-1944 (1998).

#### B-4) 招待講演

山下敬郎, 「分極構造を有するドナー, アクセプターおよびドナー - アクセプター型分子」, 構造有機化学夏の学校, 福山, 1998年8月.

山下敬郎, 「新規な拡張共役系ドナーおよびアクセプター分子の開発」, 日本化学会秋季年会, 松山, 1998年9月.

**Y. YAMASHITA**, “Preparation and Properties of Novel TTF Vinylogues,” The 6th Japan-China Joint Symposium, Okazaki (Japan), October 1998.

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有機導電体の開発」, 日本化学会東海支部愛知地区講演会, 名古屋, 1997年11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-).

#### B-7) 他大学での講義、客員

岡山大学理学部, 「有機機能化学」, 1998年10月26日 - 27日.

#### 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, 真性導電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。

## 藤 井 浩 ( 助 教 授 ) \* )

A-1) 専門領域：生物無機化学、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) ヘム酵素高原子価反応中間体の電子構造と反応性の研究
- b) 金属イオンで活性化された小分子の電子構造と反応性の研究
- c) ヘムオキシゲナーゼによる酸素活性化およびヘム代謝機構の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ペルオキシダーゼ,カタラーゼ,チトクローム P - 4 5 0 などのヘム酵素はその反応中に Compound I と呼ばれる反応中間体を生成する。Compound I はこれら酵素の共通の反応中間体であるにもかかわらず,その反応性は多様である。我々は,Compound I の電子構造と反応性の関わりを解明するため,低温で安定に生成するモデル錯体の構築を行った。これまで酵素由来の配位子をもつモデル錯体は,配位子の還元力のため合成されていなかった。我々は,酸化剤やアニオンの種類を工夫することにより,還元をおさえ,ペルオキシダーゼ,カタラーゼの Compound I のモデル錯体を初めて合成した。合成された錯体は - 80 度以下で安定に存在し,その電子構造を NMR により解明することに成功した。
- b) 金属イオンに配位した小分子(酸素,窒素など)は,配位する金属イオンの種類,配位子,構造によりその反応性を大きく変化させる。このような多様な反応性を支配する電子構造因子がなにかを解明するため,磁気共鳴法により研究を行った。とりわけ金属イオンやそれに配位した小分子を磁気共鳴法により直接観測して,電子構造と反応性の関わりを検討した。銅一酸化炭素錯体の  $^{63}\text{Cu}$ -NMR の測定を行った結果,極めてシャープなシグナルを観測することができた。その化学シフトは,銅イオンから一酸化炭素への電子の流れ込みを反映することがわかり,化学シフトから小分子の活性化を測定できることを示した。また,ヘム酵素シアン体の  $^{13}\text{C}$ -NMR を測定した結果,はじめてヘム酵素由来のシアンの  $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの観測に成功した。化学シフトを検討した結果,酵素が作る反応場を解析する手法になることがわかった。
- c) ヘムオキシゲナーゼは,肝臓,脾臓,脳などに多く存在し,ヘムを代謝する酵素である。肝臓,脾臓の本酵素は,胆汁色素合成に関与し,脳に存在する本酵素は情報伝達に関与していると考えられている。本酵素の研究は,これら臓器から単離される酵素量が少なく,その構造,反応など不明な点を多く残している。最近,本酵素は大腸菌により大量発現することができるようになり,種々の物理化学的測定が可能になった。本研究では,大腸菌発現の可溶性酵素と化学的に合成したヘム代謝中間体を用いて本酵素による酸素の活性化およびヘムの代謝機構の研究を行っている。ヘムをコバルトポルフィリンに置換した酵素複合体の EPR スペクトルから,本酵素の活性中心では配位した酸素がタンパク質の交換性プロトンと水素結合を形成していることを明らかにした。また,本酵素と酸素,一酸化炭素との結合過程を研究した結果,本酵素はヘモグロビンやミオグロビンと異なり,酸素に対する親和性が特に高いことが明らかとなった。

#### B-1) 学術論文

**H. FUJII, T. YOSHIMURA and H. KAMADA**, "Imidazole and p-Nitrophenolate Complexes of Oxo Iron(IV) Porphyrin  $\pi$ -Cation Radical as Models for Compounds I of Peroxidases and Catalases," *Inorg. Chem.* **36**, 6142 (1997).

**C. T. MIGITA, K. M. MATERA, M. IKEDA-SAITO, J. S. OLSON, H. FUJII, T. YOSHIMURA, H. ZHOU and T. YOSHIDA**, "The Oxygen and Carbon Monoxide Reactions of Heme Oxygenase," *J. Biol. Chem.* **273**, 945 (1998).

**K. ISHIKAWA, K. M. MATERA, H. ZHOU, H. FUJII, M. SATO, T. YOSHIMURA, M. IKEDA-SAITO and T. YOSHIDA**, "Identification that Histidine 45 is the Axial Heme Iron Ligand of Heme Oxygenase-2," *J. Biol. Chem.* **273**, 4317 (1998).

**M. NAKAMURA, T. IKEUE, H. FUJII, T. YOSHIMURA and K. TAJIMA**, "Electron Configuration and Spin Distribution in Low-Spin (meso-Tetraalkylporphyrinate)iron(III) Complexes Carrying One or Two Orientationally Fixed Imidazole Ligands," *Inorg. Chem.* **37**, 2405 (1998).

**S. IMAI, K. FUJISAWA, T. KOBAYASHI, N. SHIRASAWA, H. FUJII, T. YOSHIMURA, N. KITAJIMA and Y. MOROOKA**, "<sup>63</sup>Cu-NMR Study of Copper(I)-Carbonyl Complexes with Various Hydrotris(pyrazolyl)borates: Correlation between <sup>63</sup>Cu Chemical Shifts and CO Stretching Vibrations," *Inorg. Chem.* **37**, 3066 (1998).

**E. C. WILKINSON, Y. DONG, Y. ZANG, H. FUJII, R. FRACZKIEWICZ, G. FRACZKIEWICZ, R. S. CZERNUSZEWICZ and L. QUE, JR.**, "Raman Signature of the Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'Diamond' Core," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 955 (1998).

**H. FUJII, Y. DOU, H. ZHOU, T. YOSHIDA and M. IKEDA-SAITO**, "Cobalt Porphyrin Heme Oxygenase Complex. EPR Evidences for the Distal Heme Pocket Hydrogen Bonding," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8251 (1998).

#### B-4) 招待講演

藤井 浩, 「Heme Oxygenase の構造と反応機構」, 第4回東京酸素フォーラム, 慶應義塾大学, 東京, 1998年3月.

#### C) 研究活動の課題と展望

これまで生体内の金属酵素の構造と機能の関わりを, 酵素反応中間体の電子構造から研究してきた。金属酵素の機能をより深く理解するためには, 反応中間体の電子状態だけでなく, それを取り囲むタンパク質の反応場の機能を解明することも重要であると考え。これまでの基礎研究で取得した知見や手法を活用し, 酵素タンパクのつくる反応場の特質と反応性の関係を解明していきたいと考える。さらにこれらの研究成果を基礎に, 遺伝子組み替えによるアミノ酸置換の手法を用いて, 金属酵素の機能変換および新規金属酵素の開発を行いたい。

\* 1998年3月1日着任

## 永田 央 (助教授)\*)

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体およびポルフィリンを用いた光合成モデル化合物の合成
- b) 電子移動・プロトン移動を利用した触媒反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光合成酸素発生部位のモデル化合物としてのマンガン二核錯体の合成を行った。2つのマンガンイオンを適切な距離をおいて固定する目的で、二核化配位子をいくつか合成して錯体生成を試み、ターピリジン誘導体を用いた場合に安定で結晶性に優れた錯体が得られることがわかった。二核化配位子と塩化物イオンが配位したマンガン二核錯体についてX線構造を得た。
- b) ターピリジンとカテコールを分子内で結んだ新しい配位子を設計・合成し、その金属錯体の合成を行った。

B-1) 学術論文

H. IIKURA and T. NAGATA, "Structural Variation in Manganese Complexes: Synthesis and Characterization of Manganese Complexes from Carboxylate-containing Chelating Ligands," *Inorg. Chem.* **37**, 4702-4711 (1998).

C) 研究活動の課題と展望

これまで光励起電子移動の制御を目標にしてきた光合成モデル化合物の研究は今や新しい時代を迎え、今後は電子移動を用いた化学反応への展開が重要な目標となろう。我々の研究グループでは、光励起電子移動と化学反応を効率よく結び付けるために必要な分子設計・反応制御について今後取り組んでいく予定である。この中に含まれる研究課題としては、光励起電子移動それ自体の研究に加えて、電子移動によって駆動される触媒反応の開発・複数の酸化還元系を分子レベルで組み合わせるための設計指針の確立・電子の流れとプロトンの流れの分子レベルでの制御、などが挙げられる。有機合成を用いた複雑分子の合成を主要な武器にして、これらの困難な課題の解決に取り組んでゆきたい。

\*)1998年3月16日着任

## 鈴木敏泰(助教授)\*)

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) テルル原子を含有した新規有機伝導体の開発
- b) 新規フラーレン化合物の開発
- c) アモルファス性有機電子輸送材料の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) これまでの分子伝導体の開発では、伝導電子を発生させるために複数の分子あるいはイオン間の電荷移動現象を用いている。したがって、金、銅、アルカリ金属等に相当する単一組成の分子性金属は未だ存在しておらず、単一中性分子の結晶で金属状態を実現することは長い間化学者の大きな目標であった。本研究の目標は中性分子の金属結晶の実現である。今年度は、テルル原子を含有した新規電子供与体を設計し、その前駆体である臭素化合物の合成を行った。テルルはイオウやセレンに比べサイズが大きく、Te-Te間の強い分子間相互作用により、無機物と有機物の中間的な電子物性が期待される。
- b)  $C_{60}$ は様々な反応剤による付加反応が可能であり、その表面上に任意の官能基を導入することができる。中でも興味深いのは、付加した官能基に不飽和結合が含まれ、その電子が $C_{60}$ の電子系と相互作用する場合である。これらの例の中で、光による分子内転移反応を起こすものが幾つか知られている。我々は、 $C_{60}$ 上に不飽和結合を導入するために、アセチレン類と $C_{60}$ の反応を試みている。アセチレンジカルボン酸ジメチルより合成された $Pd[C_4(COOCH_3)_4]$ は $C_{60}$ と反応し、[4+2]型の付加体 $C_{60}[C_4(COOCH_3)_4]$ を与えた。このものは光照射によりビスフレロイド体へ異性化し、さらに、酸素との反応によりジケトン体 $C_{60}O_2[C_4(COOCH_3)_4]$ に変換した。また、X線構造解析を目的として、ジケトン体の遷移金属錯体(Pd, Pt, Ir)の合成も行った。
- c) 有機エレクトロルミネッセンス素子は、液晶に続く次世代のフラットディスプレイとして注目されている。これらを構成するホール輸送材料や発光材料に関しては、すでに多くの高性能な分子材料が知られている。一方、金属電極から発光層への電子移動を滑らかにする役割の電子輸送材料は、ほとんど選択の余地がないほどに少ない。このため、我々は dendritic 構造を持つフッ化フェニレン化合物を設計し、そのうち $C_{36}F_{26}$ および $C_{60}F_{42}$ の合成を行った。これらの分子は平面性が悪く、昇華性に優れているため、 $C_{60}F_{42}$ (分子量：1518)のような比較的大きな分子の真空蒸着も可能であった。これらを電子輸送層として用いた素子では、フッ素の電子吸引力により分子の電子親和力が大きくなり、金属電極からの電子の注入障壁が低くなった。これにより素子の駆動電圧の低下と発光効率の上昇が見られた。特に $C_{60}F_{42}$ は、最も頻繁に使用されているアルミニウムキノリン錯体(Alq)に匹敵する優れた電子輸送性を備えていることがわかった。

C) 研究活動の課題と展望

次世代の有機電子材料として、「単一分子素子」や「ナノワイヤー」等のキーワードで表される分野に注目が集まり始めている。SPM 技術の急速な発展により、単一分子メモリ、単一分子発光素子、単一分子ダイオード、単一分子トランジスタなどの基礎研究が現実的なものになってきた。一個の分子に機能をもたせるためには、従来のバルクによる素子とは異なった分子設計が必要である。計測グループとの密接な共同研究により、この新しい分野に合成化学者として貢献していきたい。現在行っている有機EL素子のための電子輸送材料開発は、単一分子素子研究の基礎知識として役立つものと信じている。

\* ) 1998 年 1 月 1 日着任

## 桑原 大 介 (助手)

A-1) 専門領域：核磁気共鳴

A-2) 研究課題：

a) マジック角試料回転下で双極子相互作用を測定する

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 固体状態の試料をマジック角 (MAS) で回転させながら NMR 測定を行うと、溶液のスペクトルのような高分解能スペクトルが得られるが、その代償として、固体物質のミクロな情報に関する貴重な情報を与える化学シフト異方性や磁気双極子相互作用が失われてしまう。我々は、MAS 条件下で失われた双極子相互作用を「MAS のもとで高分解能スペクトルとともに」測定する新しい手法を開発した。それをを用いることにより、蛋白質中の炭素窒素核間距離の測定が、窒素の同位体置換を行わなくても可能となった。

B-1) 学術論文

**D. KUWAHARA, T. NAKAI and S. MIYAJIMA**, "Two-Dimensional NMR measurements of heteronuclear dipolar powder spectra using the chemical-shift-anisotropy recovery technique," *Chem. Phys. Letts.* **291**, 244-248 (1998).

C) 研究活動の課題と展望

NMR の発展は次々と発表される新手法によってもたらされた。そして、今までに開発されたほとんどの手法は、スピン系のハミルトニアンを構成する 2 つの部分、スピンパートと空間パートのどちらかを manipulate するものであった。我々は、その両方のパートを同時に manipulate して自分達の望むハミルトニアンを生み出すことのできる "Hybrid NMR" の完成を究極の目標としている。

## 装置開発室

渡 辺 三千雄（助教授）

A-1) 専門領域：装置開発

A-2) 研究課題：

- a) 超高真空技術
- b) セラミックスの精密加工技術

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 多目的超高真空試験装置および超高真空摩擦試験機の試作により，装置開発室の超高真空技術力は向上した。超高真空摩擦試験により各種の超高真空用潤滑膜の特徴を評価した。
- b) 装置開発室でセラミックスの精密加工を可能とするため，設備・文献等の調査を実施した。今後，加工体制を作り上げる予定。

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) 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) 紫外～真空紫外波長域に共鳴準位のある物質においてフェムト秒領域の位相緩和時間を測定するシステムを構築中である。
- b) 放射光およびそれと同期したパルスレーザー光を同時に用い、BaF<sub>2</sub>などアルカリハライドにおいて2光子分光を行った。そのための高感度測定システムの開発も行った。
- c) 金属添加グラファイト原料へのパルスNd:YAGレーザー光の照射により、単層カーボンナノチューブの効率的な生成を行った。その生成条件および各種物性を明らかにした。

B-1) 学術論文

**S. ASAKA, S. NAKANISHI, H. ITOH, M. KAMADA, M. WATANABE, O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, T. TSUJIBAYASHI and M. ITOH**, "Time-Gated Photon Counting Method for Two-Photon Spectroscopy Using Synchrotron Radiation and Laser," *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1931-1933 (1998).

**S. BANDOW, S. ASAKA, Y. SAITO, A. M. RAO, L. GRIGORIAN, E. RICHTER and P. C. EKLUND**, "Effect of the Growth Temperature on Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3779-3782 (1998).

**S. BANDOW, S. ASAKA, X. ZHAO and Y. ANDO**, "Purification and Magnetic Properties of Carbon Nanotubes," *Appl. Phys. A* **67**, 23-27 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, M. ITOH, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. ASAKA and M. KAMADA**, "Combination of Synchrotron Radiation and Laser for Two-Photon Spectroscopy of BaF<sub>2</sub>," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **92**, 219-223 (1998).

**M. KAMADA, S. HIROSE, S. ASAKA, T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, H. ITOH, S. NAKANISHI and M. ITOH**, "Combined System of SR and Laser for Solid-State Researches," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 1035-1037 (1998).

C) 研究活動の課題と展望

a)については位相ロック型干渉計を構築し、高精度測定を目指す予定である。b)については2光子分光以外の分光手法を用いて結晶内の動的過程を明らかにしうる手法を開発予定である。

## 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とその減衰過程の研究：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きいことを明らかにした。
- 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：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) 半導体表面における吸着、結合状態の研究：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 O<sub>2</sub>/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) 新しい測定方法の開発：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BaF<sub>2</sub>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 Alkali 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<sup>+</sup> 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)-2×2," *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)-2×2," *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).

**S. ASAKA, S. NAKANISHI, H. ITOH, M. KAMADA, M. WATANABE, O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, T. TSUJIBAYASHI and M. ITOH**, "Time-gated photon counting method for two-photon spectroscopy using synchrotron radiation and laser," *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1931-1933 (1998).

**M. ITOH, T. SHIOKAWA, K. SAWADA and M. KAMADA**, "Ultraviolet Photoemission Studies of Valence Bands in Lead Halides," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2140-2141 (1998).

**M. ITOH, M. KAMADA and N. OHNO**, "Temperature Dependence of Auger-Free Luminescence in Alkali 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<sup>+</sup> impurity ions by hot photoelectrons in wide-gap crystals," *Phys. Rev. B* **56**, 13908-13915 (1997).

#### 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).

- S. HIROSE and M. KAMADA**, "Time and Temperature Dependence of Photo-Stimulated Desorption of Alkali Atoms from Alkali Halides," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **92**, 109-113 (1998).
- S. TANAKA, M. MASE, M. NAGASONO and M. KAMADA**, "Study of ion desorption induced by the core-level excitation on the CaF<sub>2</sub>(111) surface," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **92**, 119-122 (1998).
- O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, M. ITOH, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. ASAKA and M. KAMADA**, "Combinational Use of Synchrotron Radiation and Laser for Two-Photon Spectroscopy of BaF<sub>2</sub>," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **72**, 219-223 (1998).
- M. SAKURAI, H. OKAMOTO, M. WATANABE, T. NAMBA, S. KIMURA and M. KAMADA**, "Upgraded IR beamline at UVSOR," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 578-580 (1998).
- M. KAMADA, H. HAMA, T. KINOSHITA and N. KOSUGI**, "Present status of the UVSOR facility -1997-," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 1166-1169 (1998).
- M. KAMADA, M. HASUMOTO, N. MIZUTANI, T. HORIGOME, S. KIMURA, S. TANAKA, K. FUKUI and K. SAKAI**, "Construction and performance test of SGM-TRAIN at UVSOR," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 766-768 (1998).
- S. NAKANISHI, H. ITOH, T. FUJI, T. KASHIWAGI, N. TSURUMACHI, M. FURUICHI, H. NAKATSUKA and M. KAMADA**, "Application of SR to ultrafast spectroscopy," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 1072-1074 (1998).
- M. KAMADA, S. HIROSE, S. ASAKA, T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, H. ITOH, S. NAKANISHI and M. ITOH**, "Combined systems of SR and Laser for solid-state researches," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 1035-1037 (1998).
- S. KIMURA, M. KAMADA, H. HAMA, K. KIMURA, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, X. MARECHAL, T. TANAKA and H. KITAMURA**, "Performance of a helical undulator of UVSOR," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 453-455 (1998).
- S. TANAKA and M. KAMADA**, "Observation of the Surface States on the CuCl(100) Surface," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 689-693 (1998).
- M. KAMADA, Y. Q. CAI, N. TAKAHASHI, S. TANAKA and D. A. WOOLF**, "Circular Dichroism in Angular Distribution of Core-Level Photoelectrons from GaAs(111)," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 219-223 (1998).
- J. YOSHINOBU, M. KAWAI, S. TANAKA, K. WATANABE, Y. MATSUMOTO and M. KAMADA**, "Electronic Structure in the Valence Region of Chemisorbed and Physisorbed Species on Pd(110)," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 665-669 (1998).
- M. KAMADA, S. FUJIWARA, O. ARIMOTO, Y. FUJII and S. TANAKA**, "Simultaneous Measurements of Photoelectron and Luminescence of Barium Halides," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 297-301 (1998).
- J. YOSHINOBU, M. KAWAI, I. IMAMURA, F. MARUMO, R. SUZUKI, H. OZAKI, M. AOKI, S. MASUDA, S. TANAKA, M. KAMADA and M. AIDA**, "Electronic Structure Near the Fermi Level and STM Images of the Pd(110)<sub>c</sub>(4×2)-Benzene Surface," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 997-1002 (1998).
- M. A. TEREKHIN, N. YU. SVECHNIKOV, S. TANAKA, S. HIROSE and M. KAMADA**, "High-density effects due to interaction of self-trapped exciton with (Ba,5p) core hole in BaF<sub>2</sub> at low temperature," *Low Temp. Phys.* **23**, 349-350 (1997).
- I. AKIMOTO, K. KAN'NO, M. SHIRAI, F. OKINO, H. TOUHARA, M. KAMADA and V. G. STANKEVITCH**, "Photoluminescence from fluorinated fullerene C<sub>60</sub>F<sub>x</sub> (x < 48) thin films," *J. Luminescence* **72**, 503-504 (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).

日本物理学会イオン結晶光物性分科世話人(1998.11-).

学術雑誌編集委員

Synchrotron Radiation News, Correspondent (1993.4-).

#### B-7) 他大学での講義、客員

宮崎大学工学部, 「X線光学」, 1997年1月7日 - 10日.

京都大学大学院理学研究科併任助教授, 1997年4月1日 - .

#### C) 研究活動の課題と展望

放射光とレーザーを組み合わせた実験が萌芽的な第一段階から, 有用な情報が得られる第二段階に入り, 短パルスレーザー関係の整備を行った。また, レーザーによる光誘起現象の放射光プローブ光電子分光に成功した。また, 光エネルギー蓄積物質の光物性や2光子内殻分光などの実験を行った。さらに, 光電子とイオンのコインシデンス分光を用いた表面からの脱離ダイナミックスの研究も順調に進行した。また, 新型高分解能分光器と光電子分光装置の組み合わせによる実験が漸く可能になり, 半導体表面の電荷移動についての研究を進行中である。今後は, 一層強力なレーザーシステムを導入し, 光誘起現象の放射光利用研究を軸に研究展開を行う。

## 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 (240 nm) 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。

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でこれまで行な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) 磁気線 2 色性の光電子分光における観察や, スピン偏極光電子分光などを行っている。内殻電子の 2 色性や, スピン偏極度の角度依存性については, atomic なモデルでは説明がつかず, 固体構造による光電子の回折効果を考えることが重要であることを示した。
- a-2) 重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行っている。4f 電子状態のみならず, 内殻状態の測定も行って, 理論との比較検討から正孔 - 電子相互作用に関する情報を得た。
- a-3) ペロブスカイト構造を持つ遷移金属酸化物 SrTiO<sub>3</sub>(111)の電子状態および表面構造を光電子分光, 低速電子線回折を用いて調べた。800 K で加熱した表面に対して金属的なフェルミ端を観測したのに対し, 1200 K で加熱した表面に対しては, フェルミ端が消失することを観測した。これらの加熱温度による差違は表面構造の違いに関係していることを示し, (110)面との類似性から電子状態と表面構造の関係について議論した。
- a-4) フェルミ面等の詳細な電子状態の解明のために, 低温に冷却可能で高エネルギー分解能を持つ角度走査光電子分光装置の開発を行った。この装置の開発に必要な要点を述べ, 一例として, 高温超伝導体 Bi<sub>2.1</sub>Sr<sub>1.9</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub> のフェルミ面のマッピングやフェルミ準位近傍のバンド構造について議論した。
- b) 放射光を用いた光電子顕微分光実験：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。磁性薄膜の研究の他, 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)<sub>2</sub>-M (M = Ag, Cu)の研究を行った。また, 現在は薬師グループと共同で, 同じく微小な結晶である(DMTSA-BF<sub>4</sub>)の研究を行っている。
- c) 真空紫外光用高分解能分光器の建設：UVSOR の BL7B に設置されていた瀬谷 - 波岡型分光器は, 300 ~ 6000 Å 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, 神戸大学のグループと協力し, 直入射型の高分解能分光器の建設を行った。500 ~ 10000 Å の波長範囲をカバーし, 通常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。1999 年度より共同利用に公開される予定である。
- d) UVSOR 軟 X 線ビームラインの改造：UVSOR の BL7A に設置されている 2 結晶軟 X 線分光器は 1.7 keV 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發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あおぎ、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YB<sub>66</sub>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。1997 - 98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

**H. B. ROSE, T. KINOSHITA, Ch. ROTH, F. U. HILLEBRECHT and E. KISKER**, "Influence of Photoelectron Diffraction on Magnetic Linear Dichroism," *Surf. Rev. Lett.* **4**, 915-918 (1997).

**Ch. ROTH, T. KINOSHITA, H.B. ROSE, F. U. HILLEBRECHT and E. KISKER**, "Diffraction of Spin-Polarized Cu 3p Photoelectrons," *Surf. Rev. Lett.* **4**, 911-914 (1997).

**S. KIMURA, Y. UFUKTEPE, K. G. NATH, T. KINOSHITA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI and H. OGASAWARA**, "4d-4f and 3d-4f Resonant Photoemission of TmX (X = S, Se, Te)," *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 349-350 (1998).

**K. G. NATH, Y. UFUKTEPE, S. KIMURA, T. KINOSHITA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI**, "4d Core Level Resonant Photoemission Spectroscopy of Tm Monochalcogenides around Tm 3d Threshold," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 369-375 (1998).

**T. KINOSHITA, Y. UFUKTEPE, K. G. NATH, S. KIMURA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI**, "Resonant Photoemission Studies of Thulium Monochalcogenides around the Tm 3d Threshold," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 377-384 (1998).

**Y. HARUYAMA, Y. AIURA, H. BANDO, Y. NISHIHARA, H. KATO**, "Annealing Temperature Dependence on the Electronic Structure of the Reduced SrTiO<sub>3</sub> (111) Surface," *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **88-91**, 695-699 (1998).

**T. KINOSHITA, K. G. NATH, M. WATANABE, S. YAGI, S. KIMURA and A. FANELSA**, "Photoelectron Spectromicroscopy Experiments at the UVSOR Facility," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **921**, 165-169 (1998).

**Y. UFUKTEPE, S. KIMURA, T. KINOSHITA, K. G. NATH, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI**, "Resonant Photoemission Studies of Thulium Monochalcogenides around the Tm 4d Threshold," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2018-2026 (1998).

**T. KINOSHITA, Y. TAKATA, T. MATSUKAWA, H. ARITANI, S. MATSUO, T. YAMAMOTO, M. TAKAHASHI, H. YOSHIDA, T. YOSHIDA, K. G. NATH, Y. UFUKTEPE, S. KIMURA and Y. KITAJIMA**, "Performance of YB<sub>66</sub> Soft X-ray Monochromator Crystal at the Wiggler Beamline of the UVSOR Facility," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 726-728 (1998).

**K. FUKUI, H. NAKAGAWA, I. SHIMOYAMA, K. NAKAGAWA, H. OKAMURA, T. NANBA, M. HASUMOTO and T. KINOSHITA**, "Reconstruction of BL7B for UV, VIS and IR Spectroscopy with a 3m Normal Incidence Monochromator," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 836-838 (1998).

**M. KAMADA, H. HAMA, T. KINOSHITA and N. KOSUGI**, "Present Status of the UVSOR Facility -1997-," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1166-1169 (1998).

### B-3) 総説、著書

相浦義弘、阪東 寛、春山雄一、上野智行、西原美一、「角度走査光電子分光装置の開発」、*電子技術総合研究所彙報* **61**, 479-494 (1997).

### 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。光電子顕微鏡では昨年取り付けしたサンプル準備室や温度可変の測定を行うマニピュレーターやレーザーアニール装置を用いて、様々なサンプル、温度条件下での研究をすすめている。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)、1 keV-2 keV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、UVSOR 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はほぼ完了し、1999年度から共同利用にオープンされる。BL7Aの軟X線2結晶分光器では集光機能を備え付けたり、新しい分光結晶(YB<sub>66</sub>)による分光を試みたりといった改造を進めており、性能の向上が認められた。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が期待される。

研究グループの各メンバーは、1999年度より国内の他の放射光施設に活動の拠点を移すことになるが、それぞれの場で放射光科学の発展に寄与したいと考えている。

\* )1998年11月1日東京大学物性研究所助教授、分子科学研究所併任

## 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) 赤外磁気光学による磁気相転移の電子状態の研究
- c) 放射光挿入光源・赤外放射光ビームライン・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) 強相関伝導系物質の電子状態の光学的・光電的分光による研究: 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。今年度は、昨年度に引き続き、温度及び磁場で価数転移をするEuNi<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub>の電子状態を、光反射、共鳴光電子により調べ、電子状態の温度依存性の情報を得た。また、近藤半導体YbB<sub>12</sub>とその希釈系Yb<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>B<sub>12</sub>のエネルギーギャップの起源を含む電子状態を調べている。
- b) 赤外磁気光学による磁気相転移の電子状態の研究: 円偏光赤外放射光と超伝導マグネットを用いた赤外領域での高磁場下での磁気円偏光二色性測定装置を昨年度までに建設した。この装置を使うことによって、光のエネルギー範囲: 1 meV ~ 2 eV、温度範囲: 6 ~ 300 K、磁場範囲: 0 ~ 8 Tの各パラメータを3次元的に変え、円偏光放射光を使って、磁気モーメントを分離した分光測定が可能である。今年度から本格的な実験がスタートした。まず、セリウム・モノブニクタイト(CeX; X=P, As, Sb, Bi)の複雑な磁気構造の起源を明らかにすることを目的として、CeSbとCeBiについて各磁気相での光反射スペクトル及び磁気円偏光二色性を測定した。その結果、磁気相転移に伴って、非占有Ce5dバンドが大きく変化していることが明らかになった。
- c) 放射光挿入光源・赤外放射光ビームライン・真空紫外分光器の開発: 西播磨の大型放射光SPring-8に建設予定の赤外ビームラインの設計を行った。その際、水平方向の広い取り込み角を実現するため、magic mirrorの導入を検討している。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おり、来年度にプロトタイプを制作し、実験を行う計画である。

### B-1) 学術論文

H. OKAMURA, S. KIMURA, H. SHINOZAKI, T. NANBA, F. IGA, N. SHIMIZU and T. TAKABATAKE, "Optical conductivity of the Kondo insulator YbB<sub>12</sub>: Gap formation and low-energy excitations," *Phys. Rev. B* **58**, R7496 (1998).

Y. UFUKTEPE, S. KIMURA, T. KINOSHITA, K. G. NATH, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "Resonant photoemission studies of thulium monochalcogenides around the Tm 4d threshold," *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 2018 (1998).

F. ARAI, S. KIMURA and M. IKEZAWA, "Resonant Photoemission Study of Electronic Structure of Rare-Earth Sesquioxides," *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 225 (1996).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

- S. KIMURA, D. X. LI, Y. HAGA and T. SUZUKI, "Magnetic field dependence of low energy excitation of GdAs," *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 351 (1998).
- S. KIMURA, Y. UFUKTEPE, K. G. NATH, T. KINOSHITA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "4d-4f and 3d-4f resonant photoemission of TmX (X = S, Se, Te)," *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 349 (1998).
- S. KIMURA, M. KAMADA, H. HAMA, K. KIMURA, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, X. MARECHAL, T. TANAKA and H. KITAMURA, "Performance of a helical undulator of the UVSOR," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 453 (1998).
- T. KINOSHITA, Y. TAKATA, T. MATSUKAWA, H. ARITANI, S. MATSUO, T. YAMAMOTO, M. TAKAHASHI, H. YOSHIDA, T. YOSHIDA, Y. UFUKTEPE, K. G. NATH, S. KIMURA and Y. KITAJIMA, "Performance of the YB<sub>66</sub> soft x-ray monochromator crystal at the wiggler beamline of the UVSOR Facility," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 726 (1998).
- A. HIRAYA, K. YOSHIDA, S. YAGI, M. TANIGUCHI, S. KIMURA, H. HAMA, T. TAKAYAMA and D. AMANO, "Undulators at HiSOR — a compact racetrack type ring," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 445 (1998).
- M. SAKURAI, H. OKAMURA, M. WATANABE, T. NANBA, S. KIMURA and M. KAMADA, "Upgraded IR beamline at UVSOR," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 578 (1998).
- M. KAMADA, M. HASUMOTO, N. MIZUTANI, T. HORIGOME, S. KIMURA, S. TANAKA, K. SAKAI and K. FUKUI, "Contraction and performance test of SGM-TRAIN at UVSOR," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 766 (1998).
- T. KINOSHITA, K. G. NATH, Y. HARUYAMA, M. WATANABE, S. YAGI, S. KIMURA and A. FANELSA, "Photoelectron spectro-microscopy experiments at the UVSOR Facility," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **92**, 165 (1999).
- K. G. NATH, Y. UFUKTEPE, S. KIMURA, T. KINOSHITA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, H. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "4d Core level photoemission spectroscopy and the resonance behavior of mixed-valence Tm monochalcogenides," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 369 (1998).
- T. KINOSHITA, Y. UFUKTEPE, K. G. NATH, S. KIMURA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "Resonant photoemission studies of Thulium monochalcogenides around the Tm 3d threshold," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 377 (1998).

## 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、磁気光学効果等を使って、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。1 eV以下の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一つである円偏光性を世界で最初に使ったものであり、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。

\* 1998年4月1日神戸大学大学院自然科学研究科助教授

## 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) レーザーと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) 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。しかし軟X線領域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、K-edge付近(525-540 eV)の光解離フラグメントの飛行時間スペクトルと異方性の測定実験を行い、そこからオゾンの光解離ダイナミクスの考察を行った。その結果、2つの $1s^{-1}$ 遷移(真ん中の酸素と両側の酸素の $1s$ 状態)から生成する酸素イオンと酸素分子イオンフラグメントが異なる解離異方性をもつことがわかった。  
また同様に電子イオンコインシデンス(PEPIPICO)法による測定を行い、イオンフラグメント間の並進エネルギー分布も、2つの違った $1s^{-1}$ 遷移により明確に区別できることがわかった。
- 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する観測法であり、我々はイオン化解離ダイナミクスの新たな測定方法として、この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。今年度はビームスキマー、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を製作し、実際にBL3A2において窒素の価電子帯での光解離の測定を行った。現在システムにノイズやクロストークなどの問題があり改良中である。
- c) Xeは励起状態( $Xe^*5p^55d$ )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( $Xe^*5p^55d$ )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。  
また同様の手法を駆使し、 $N_2O$ の内殻励起状態から生成する $N_2^+(X_2\Sigma_g)$ 振動回転状態を、 $N_2^+$ のA-X遷移を利用したLIFスペクトルにより測定している。
- d) 新BL4Bのビームライン分光器として、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の軟X線用分光器の設計を行っている。約600 eVで、入射スリットスループットほぼ100%の場合、分解能( $E/E$ )1500が可能であることがわかった。

### 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、リユ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、レーザーとSR光のパンプ・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。