

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理論的研究
- 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) 高振動励起状態の理論的研究: OCSの紫外光解離に關与する3重項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) により決定した。HCP 分子の電子基底状態及び励起状態 ($1^1A'$, $2^1A'$, $2^1A''$) のポテンシャルエネルギー曲面と振動回転固有状態の解析を行った。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。 $1^1A''$ 及び $2^1A'$ 電子励起状態のポテンシャル面に局所的並行構造を見出し、SEP 等の実験結果で未解決であった振動回転バンドを新たに帰属した。非経験的電子状態計算により $CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$ のポテンシャルエネルギー曲面を解析関数に最適化し、古典ダイナミクス計算、及び RRKM 計算の結果を比較することにより、単分子解離反応の解離速度が非統計的な挙動を示す起源を調べた。
- b) 大気環境化学に関連する素反応の理論的研究: フッ化炭化水素 (HFC) またはフッ素化エーテル類と OH ラジカルとの反応は、フロンの地球温暖化への影響等に關与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、フッ素化エーテル類と 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求めた。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關与する 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 $SiH_2 + O_2$ の反応経路に $OSiH_2O$ 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、 $PH_2 + O_2$ から高振動励起された PH_2O_2 が生成され、環状の OPH_2O を経て OPH_2O 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。
- c) 分子軌道並列計算手法の開発研究: 非経験的 MCSCF 計算と分子動力学手法を組み合わせ、多原子分子のポテンシャルエネルギー曲面の情報を電子状態計算から直接取得するための新たな手法を開発し、モデル計算として、イオン分子反応 $C + H_3^+$ に応用した。MCSCF エネルギー勾配を古典軌道計算の時間ステップ毎に求めることが可能となり、共有結合の生成・解離、電子励起状態を含む多くの気相素反応過程の動力学研究に応用できるだけでなく、並列計算手法を導入することにより、生体関連分子、金属クラスター、固体表面反応等、従来の理論では計算が困難な大規模系にを応用が可能となる。

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**, 6838 (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).

S. KONDO, K. TOKUHASHI, M. SUGIE and M. AOYAGI, “Ab Initio Study of PH₂ + O₂ Reaction by Gaussian-2 Theory,” *J. Phys. Chem.* **103**, 8082 (1999).

S. KONDO, K. TOKUHASHI and M. AOYAGI, “Ab Initio Molecular Orbital Studies of Isomerization Reaction from c-OSiH₂O to t-OSiHOH,” *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **469**, 25-30 (1999).

T. NISHIKAWA, T. KINOSHITA, S. NANBU and M. AOYAGI, “A Theoretical Study on Structures and Vibrational Spectra of C₈₄ Fullerene Isomers,” *J. Mol. Struct.* **461/462**, 453 (1999).

B-4) 招待講演

M. AOYAGI and S. NANBU, “Wavepacket Studies on photo-dissociation reactions,” 218th-ACS meeting, New Orleans, August 22-26, 1999.

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、MCSCF等の電子相関を記述する既存理論と並列処理に適した分子動力学手法を組み合わせたプログラム開発を引き続き行い、生体関連分子、金属クラスター、固体表面反応等、化学的に興味ある大規模系の動力学研究へ応用する。また、波束動力学計算とMCSCF直接法の併用により、4原子分子以上の反応系において、基礎となるポテンシャル曲面を解析関数として最適化することなく、電子励起状態を含む量子反応ダイナミクスの解析を行う。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、これまでと同様に実現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

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 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 μm)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-N₂ and Fluorobenzene-N₂ 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、及び期待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

- S. IZUMIDA, S. ONO, Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Spectrum control of THz radiation from InAs in a magnetic field by duration and frequency chirp of the excitation pulses,” *Appl. Phys. Lett.* **75**, 451-453 (1999).
- Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-repetition-rate, high-average-power, mode-locked Ti:sapphire laser with an intracavity continuous wave-amplification scheme,” *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3622-3623 (1999).
- Z. LIU and N. SARUKURA**, “All-Solid-State subnanosecond tunable ultraviolet laser sources based on Ce³⁺-activated fluoride crystals,” *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **8**, 41-54 (1999).
- S. IZUMIDA, S. ONO, Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Intense THz-radiation sources using semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses in a magnetic field,” *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **8**, 71-87 (1999).
- K. SHIMAMURA, N. MUJILATU, K. NAKANO, S. L. BALDOCHI, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Growth and characterization of Ce-doped LiCaAlF₆ single crystals,” *J. Cryst. Growth* **197**, 896-900 (1999).
- T. A. LIU, K. F. HUANG, C. L. PAN, Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High average power mode locked Ti:sapphire laser with intracavity continuous-wave amplifier and strained saturable Bragg reflector,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1109-L1111 (1999).
- H. OHTAKE, S. ONO, Z. LIU, N. SARUKURA, M. OHTA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO**, “Enhanced THz radiation from femtosecond laser pulse irradiated InAs clean surface,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1186-L1187 (1999).
- T. A. LIU, K. F. HUANG, C. L. PAN, Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “THz radiation from intracavity saturable Bragg reflector in magnetic field with self-started mode-locking by strained saturable Bragg reflector,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1333-L1335 (1999).
- Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Direct generation of 30-mJ, 289-nm pulses from a Ce:LiCAF oscillator using Czochralski-grown large crystal,” *OSA TOPS Vol. 26 Advanced Solid-State Lasers* 115-117 (1999).
- Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-average power mode-locked Ti:sapphire laser with newly-invented intra-cavity cw-amplification scheme,” *OSA TOPS Vol. 26 Advanced Solid-State Lasers* 394-395 (1999).
- S. IZUMIDA, Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Spectrum control of coherent, short-pulse, far-infrared radiation from InAs under magnetic field irradiated with stretched femtosecond laser pulses,” *OSA TOPS Vol. 26 Advanced Solid-State Lasers* 402-404 (1999).
- S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. TSUKAMOTO, S. NISHIZAWA, A. NAKANISHI and M. YOSHIDA**, “Compact THz-radiation Source Consisting of an InAs emitter, a Mode-Locked Fiber laser, and a 2-T Permanent Magnet,” *OSA TOPS Vol. 28 Ultrafast Electronics and Optoelectronics* 83-86 (1999).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, H. OHTAKE, Z. LIU, N. SARUKURA, M. OHTA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO**, “Enhancement of the THz radiation from InAs (100) clean surface at 50K,” *OSA TOPS Vol. 28 Ultrafast Electronics and Optoelectronics* 87-89 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- H. OHTAKE, S. ONO, S. IZUMIDA, Z. LIU, K. KURIHARA, N. SARUKURA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO**, “Significant enhancement of the THz radiation from an InAs (100) clean surface at low temperature,” Quantum Electronics and Laser Science Conference, Baltimore, May 23-28, 1999, paper QThG13.

H. OHTAKE, S. ONO, S. IZUMIDA, Z. LIU, K. KURIHARA, N. SARUKURA, S. NISHIZAWA and A. NAKANISHI, “A compact THz-radiation source consisting a bulk semiconductor, a mode-locked fiber laser, and a 2-T permanent magnet,” Ultrafast Electronics and Optoelectronics (IEEE), Snowmass, April 14-16, 1999, paper UWA2.

K. WATANABE, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, S. ONO, Z. LIU, K. KURIHARA, N. SARUKURA and Y. MATSUMOTO, “Enhancement of the THz radiation from an InAs (100) clean surface at 50K,” Ultrafast Electronics and Optoelectronics (IEEE), Snowmass, April 14-16, 1999, paper UWA3.

H. OHTAKE, S. ONO, S. IZUMIDA, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA, “Intense THz radiation from femtosecond laser pulses irradiated InAs in a strong magnetic field,” 1999 International conference on luminescence and optical spectroscopy of condensed matter, Osaka, August 23-27, 1999, paper PB1-41.

M. SAKAI, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Y. MIYAZAWA, K. SHIMAMURA, S. L. BALDOCHI, K. NAKANO, N. MUJILATU and T. FUKUDA, “LiCAF crystal as a new vacuum ultraviolet optical material with transmission down to 112 nm,” 1999 International conference on luminescence and optical spectroscopy of condensed matter, Osaka, August 23-27, 1999, paper PB3-49.

H. OHTAKE, S. ONO, S. IZUMIDA, Z. LIU, K. KURIHARA, N. SARUKURA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Significant Enhancement of the THz Radiation from InAs(100) Clean Surface at Low-Temperature,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper FD4.

H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA, “Intense THz radiation from InAs irradiated with femtosecond laser pulses in a strong magnetic field,” 1999 IEEE seventh international conference on terahertz electronics, Nara, November 25-26, 1999, paper Th-C4.

S. ONO, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YANO, M. SAKAI, Z. LIU, Y. NAKAYAMA, T. TSUKAMOTO and N. SARUKURA, “Demonstration of newly invented Negative-mask scanning imaging scheme using THz-radiation sources,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, May 23-28, 1999, paper CTuK14.

S. ONO, T. TSUKAMOTO, M. SAKAI, S. IZUMIDA, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, S. NISHIZAWA, A. NAKANISHI and M. YOSHIDA, “Compact THz-radiation source consist of bulk semiconductor, a mode-locked fiber laser, and a 2T permanent magnet,” 1999 International Workshop on Femtosecond Technology, Chiba, July 13-15, 1999, paper WB-15.

S. ONO, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YANO, M. SAKAI, Z. LIU, Y. NAKAYAMA, T. TSUKAMOTO and N. SARUKURA, “Demonstration of newly invented Negative-mask scanning imaging scheme using THz-radiation sources,” 1999 International Workshop on Femtosecond Technology, Chiba, July 13-15, 1999, paper TC-29.

S. ONO, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YANO, M. SAKAI, Z. LIU, Y. NAKAYAMA, T. TSUKAMOTO and N. SARUKURA, “Demonstration of newly invented Negative-mask scanning imaging scheme using THz-radiation sources,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.61.

S. ONO, T. TSUKAMOTO, M. SAKAI, S. IZUMIDA, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, S. NISHIZAWA, A. NAKANISHI and M. YOSHIDA, “Compact THz-radiation source consisting of a bulk semiconductor, a mode-locked fiber laser, and a 2T permanent magnet,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.62.

S. ONO, T. TSUKAMOTO, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU and N. SARUKURA, “Saturation of the THz radiation

from femtosecond pulse irradiated InAs at high magnetic field,” OSA annual meeting, Santa Clara, September 26-30, 1999, paper ThN3.

S. ONO, T. TSUKAMOTO, M. SAKAI, S. IZUMIDA, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, S. NISHIZAWA, A. NAKANISHI and M. YOSHIDA, “Compact THz-radiation source consisting of a bulk semiconductor, a mode-locked fiber laser, and a 2T permanent magnet,” IEEE International Conference on Terahertz Electronics, Nara, November 25-26, 1999, paper P5.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High-repetition-rate, high-average-power mode-locked Ti:sapphire laser with newly invented intracavity cw-amplification scheme,” 1999 International Workshop on Femtosecond Technology, Chiba, July 13-15, 1999, paper WA-6.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Spectral control of coherent, short-pulse, far-infrared radiation from InAs under magnetic field irradiated with stretched femtosecond laser pulses,” Advanced Solid-State lasers, Boston, February 1-3, 1999, paper ME13.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Direct generation of 30-mJ, 289-nm pulses from a Ce:LiCAF oscillator using Czochralski-grown large crystal,” Advanced Solid-State lasers, Boston, February 1-3, 1999, paper TuB14.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High-average power mode-locked Ti:sapphire laser with newly-invented intra-cavity cw-amplification scheme,” Advanced Solid-State lasers, Boston, February 1-3, 1999, paper PD16.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High-Average Power Mode-Locked Ti:Sapphire Laser with Newly-Invented Intra-Cavity CW-Amplifier,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.44.

Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Characteristics of Gain Spectra in Highly Pumped Yb:Glass for High Power Lasers,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.77.

Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA and N. SARUKURA, “All-Solid-State UV Tunable Picosecond Ce³⁺:LiLuF₄ Laser Pumped by the Fifth Harmonic of Nd:YAG Laser,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.78.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE, S. IZUMIDA and N. SARUKURA, “Czochralski-Grown Large Ce:LiCAF Crystal for Efficient UV Laser with Output up to 60-mJ,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper ThJ6.

Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA, “ALL-SOLID-STATE ULTRAVIOLET PULSE GENERATION FROM VARIOUS CERIUM:FLUORIDE LASERS,” Proceedings of the International Conference on LASERS '98, 422, (1999)

S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE, Z. LIU and N. SARUKURA, “Spectral control of THz-radiation from InAs in magnetic field by the excitation pulse duration and chirp,” 1999 International Workshop on Femtosecond Technology, Chiba, July 13-15, 1999, paper TC-21.

S. IZUMIDA, H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA, “Saturation of Intense THz radiation from femtosecond-laser-pulse irradiated InAs in a strong magnetic field,” 1999 International Workshop on Femtosecond Technology,

Chiba, July 13-15, 1999, paper TC-22.

S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE, Z. LIU, and N. SARUKURA, "Spectral control of THz-radiation from InAs under magnetic field by the excitation pulse duration and chirp," Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, May 23-28, 1999, paper JThA4.

S. IZUMIDA, S. ONO, Z. LIU, K. Kurihara, H. OHTAKE and N. SARUKURA, "Visualization of the Beam Propagation and Focusability of Short-Pulse THz Radiation," The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.63.

M. SAKAI, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Y. SEGAWA, T. OBA, K. SHIMAMURA, S. L. BALDOCHI, K. NAKANO, N. MUJILATU and T. FUKUDA, "LiCAF crystal as a new vacuum ultraviolet optical material with transmission down to 112 nm," Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, May 23-28, 1999, paper CThW3.

M. SAKAI, Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA, "LiCAF Crystal as a New Vacuum Ultraviolet Optical Material with Transmission down to 112 nm," The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper WL4.

B-3) 総説、著書

島村清史、S. L. BALDOCHI、Z. LIU、猿倉信彦、福田承生、「紫外固体レーザー用フッ化物単結晶」, *レーザー研究* **27**, 547-552 (1999).

大竹秀幸、猿倉信彦、「高強度テラヘルツ電磁波の発生法」, *応用物理* **68**, 1394-1395 (1999).

B-4) 招待講演

N. SARUKURA, H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA and S. ONO, "Highly Efficient Generation of THz Radiation in Semiconductors under Magnetic Field," The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 1999.

K. SHIMAMURA, S. L. BALDOCHI, T. FUKUDA, H. OHTAKE and N. SARUKURA, "Growth of New Fluoride Single Crystals for the Superior UV and IR Lasers," The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 1999.

N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI and Z. LIU, "Saturation of THz-radiation from femtosecond-laser irradiated InAs in a high magnetic field," UPS, October 1999.

N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA, "High Pulse Energy from Ce:LiCAF Laser as Potential Terawatt UV Ultrashort Pulse Laser System," Xiangshan Science Conference '99, November 1999.

N. SARUKURA, "Enhanced THz-Radiation from InAs in a Magnetic Field and Its Spectrum Control," Lasers '99, December 1999.

猿倉信彦、「強磁場下での超短パルスレーザー励起半導体からの THz 電磁波の飽和現象」, テラフォトニクス研究会, 1999 年 9 月.

猿倉信彦、「新紫外波長可変固体レーザーの開発」, 応用物理学会春季シンポジウム, 1999 年 3 月.

猿倉信彦、「新紫外波長可変固体レーザーの開発」, 照明学会シンポジウム, 1999 年 10 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(1998-1999).
Ultrafast Phenomena プログラム委員(1997-).
GORDON CONFERENCE '99 INTERNATIONAL COMMITTEE (1998-1999).
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-).
Advanced Solid State Lasers プログラム委員(1999-).

学術雑誌編集委員

「レーザー研究」編集委員(1997-).
「応用物理」編集委員(1999-).
「J J A P」編集委員(1999-).

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年4月 - 9月.
宮崎大学工学部非常勤講師, 1998年10月 - 1999年3月.
理化学研究所非常勤フロンティア研究員, 1996年4月 - .
工業技術院電子技術総合研究所非常勤研究員, 1994年4月 - 1995年3月, 1998年7月 - 9月.
財団法人神奈川科学技術アカデミー非常勤研究員, 1998年5月 - .

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。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, 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。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, 大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素子と応用の開発研究

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発見された。以来、我々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注目される半導体レーザーは、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が困難であったが、モード品質を示す量として導入されつつある M^2 因子を利用することにより半導体レーザー励起固体レーザーの最適化に成功した。現在、長さ400 μm 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、最近、アップコンバージョン損失が無いことを利用し上記構成で85nmと蛍光幅の9倍にも及ぶ広帯域波長可変動作を実現した。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持つ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、4at.%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) 現在、開発した共振器内部SHG型Yb:YAGマイクロチップレーザーにおいて、500mW級の単一周波数青緑色光を得ている。さらに、同調素子を挿入することで、515.25～537.65nmと22.4nm(24.4THz)にわたる広帯域の波長可変特性も確認した。この応用として、Fe:LiNbO₃結晶のフォトリフレクティブ効果を用いた全固体型光メモリ方式を検討し、波長多重記録に始めて成功した。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、注目されている。また、上記手法では、結晶の複屈折位相整合(BPM)法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(QPM)法では、位相整合条件を光リソグラフィによるデジタルパターンで設計できるため高機能、多機能な非線形波長変換が可能となる。しかしながら、従来のLiNbO₃におけるプロセスでは分極を反転させるための印加高電界を深さ方向に制御することが不可能であった。現在、均一高電界を実現するための雰囲気制御と、光伝導効果を用いた新しい制御方式を検討しており、これにより実用的な赤外域のQPMチップ作成を目指す。一方、

紫外域においては，天然に豊富に存在し，堅牢で200nm以下の短波長領域までの透過特性を有する水晶を用いることを検討している。しかし，水晶ではBPMによる位相整合が不可能であるだけでなく，自発分極を持たないため電界ポーリングも不可能である。そこで，応力による擬位相整合法を検討し，その可能性を見出した。今後，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

N. PAVEL and T. TAIRA, “Pump-beam M^2 factor approximation for design of diode fiber-coupled end-pumped lasers,” *Opt. Eng.* **38**, 11 (1999).

N. PAVEL, S. KURIMURA and T. TAIRA, “Design criteria for optimization of fiber-coupled diode longitudinally-pumped lasers using pump-beam M^2 factor,” *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **26**, 253 (1999).

T. TAIRA, S. KURIMURA, J. SAIKAWA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Highly trivalent neodymium ion doped YAG ceramic for microchip lasers,” *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **26**, 212 (1999).

N. PAVEL, M. FURUHATA and T. TAIRA, “High-efficiency longitudinally-pumped miniature Nd:YVO₄ laser,” *Opt. Laser Tech.* **30**, 275 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. TAIRA, J. SAIKAWA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Highly Nd doped YAG ceramic microchip laser,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '99, Boston, Massachusetts (U. S. A.), 1-3 February 1999, TuB3, 220-222 (1999).

N. PAVEL and T. TAIRA, “A high-efficiency TEM₀₀ miniature Nd:YAG laser designed by pump-beam M^2 factor method,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '99, Boston, Massachusetts (U. S. A.), 1-3 February 1999, MB13, 54-56 (1999).

T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Performance of highly Nd³⁺-doped YAG ceramic microchip laser,” Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO '99, CTuK39, 136-137 (1999).

J. SAIKAWA and T. TAIRA, “Frequency-doubled tunable Yb:YAG microchip laser for holographic volume memories,” Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO '99, CWO5, 333-334 (1999).

J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA, “Volume holographic memories by using tunable frequency-doubled Yb:YAG microchip laser,” CLEO/Pacific Rim '99, FK4, 1179-1180 (1999).

B-3) 総説、著書

T. TAIRA, “Yb³⁺-doped solid-state lasers,” *Kougaku* **28**, 435 (1999).

池末明生、平等拓範、吉田國雄，「セラミックスレーザー素子の開発と発展性」，*レーザー研究* **27**, 593 (1999).

池末明生、平等拓範、吉田國雄，「高性能多結晶 YAG レーザー媒質の開発」，*Materia Japan* **38**, 784 (1999).

B-4) 招待講演

平等拓範，「最近の固体レーザー研究動向」，レーザー学会研究会，大阪，1999年3月。

平等拓範，「Advanced Solid-State Laser Conference 会議報告」，學術振興会第130委員会，東京，1999年3月。

平等拓範，「マイクロチップ固体レーザーとその応用」，無機材質研究所，東京，1999年4月。

平等拓範, 「多機能計測応用を目指した小型固体レーザーの開発」, 宮崎大学, 宮崎, 1999年7月.

平等拓範, 「マイクロチップレーザー」, 理化学研究所, 仙台, 1999年9月.

平等拓範, 「広帯域波長可変クロマチップレーザーの展望」, 福井大学, 福井, 1999年11月.

B-5) 受賞、表彰

平等拓範, 第23回(社)レーザー学会業績賞(論文賞)(1999).

平等拓範, 第1回(財)みやぎ科学技術振興基金研究奨励賞(1999).

栗村 直, レーザー顕微鏡研究会優秀賞(1996).

齋川次郎, 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, レーザー学会 研究会委員(1999-).

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-).

平等拓範, 福井大学非常勤講師(1999-).

平等拓範, 宮崎大学非常勤講師(1999-).

平等拓範, 理化学研究所非常勤研究員(1999-).

平等拓範, 米国スタンフォード大学客員研究員(1999-).

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-).

平等拓範, 基盤 B(2)一般研究 (No. 11694186) 研究代表者(1999-).

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, 短パルス化についても検討したい。このような高輝度レーザーは多様な非線形波長変換を可能にする。そこで, 従来の波長変換法の限界を検討するとともに, これまでの複屈折性を用いた位相整合法では不可能であった高機能な非線形波長変換を可能とする新技術である擬似位相整合法のためのプロセス及び設計法の研究開発を行う。

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チップの研究開発により, 中赤外域から紫外域にわたる多機能な応用光計測を可能とする高機能・広帯域波長可変クロマチップレーザー(Chromatic Microchip Laser System; Chroma-Chip Laser)が実現できると信じている。

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) 新規な有機伝導体の開発
- 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) 新規な有機伝導体の開発：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伝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、単一成分での高い導電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

T. FUKUSHIMA, N. OKAZERI, T. MIYASHI, K. SUZUKI, Y. YAMASHITA and T. SUZUKI, "First Stable Tetracyanodiphenodimethane with a Completely Planar Geometry: Preparation, X-ray Structure, and Highly Conductive Complexes of Bis[1,2,5]thiadiazolo-TCNDQ," *Tetrahedron Lett.* **40**, 1175-1178 (1999).

M. URUICHI, K. YAKUSHI and Y. YAMASHITA, "Spectroscopic Study of Narrow-Band Organic Metal (BEDT-ATD)₂PF₆-(THF) without Dimerized Structure," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 531-538 (1999).

S. IRIE, S. ISODA, K. KUWAMOTO, M. J. MILES, T. KOBAYASHI and Y. YAMASHITA, "Monolayer Epitaxy of a Triangular Molecule on Graphite," *J. Cryst. Growth*, **198/199**, 939-944 (1999).

M. B. ZAMAN, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, “Novel Supramolecular Synthon in Crystal Engineering: Ionic Complexes of 4,4'-Bipyridine and 1,2-Bis(2-pyridyl)ethylene with 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone,” *Chem. Commun.* 999-1000 (1999).

M. B. ZAMAN, M. TOMURA, Y. YAMASHITA, M. SAYADUZZAMAN and A. M. S. CHOWDHURY, “A Decamethylferrocene and Chloranilic Acid Complex with Hydrogen Bonded Supramolecular Structure between CA and H₂O Molecules,” *Cryst. Eng. Commun.* 9 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. TANAKA and Y. YAMASHITA, “New Building Unit for Rigid and Coplanar Oligo-Aromatic Molecular Wires with Insulating Mantel,” *Synth. Met.* **101**, 532-533 (1999).

K. SUZUKI, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, “TCNQ Analogues Composed of Heterocyclic Rings,” *Synth. Met.* **102**, 1480-1481 (1999).

H. YAMOCHI, S. NAKAMURA, G. SAITO, M. B. ZAMAN, J. TOYODA, Y. MORITA, K. NAKASUJI and Y. YAMASHITA, “Cyananilate Anion as Hydrogen Bonded Counter Ion in Conducting CT Complexes,” *Synth. Met.* **102**, 1729 (1999).

Y. YAMASHITA, M. TOMURA, S. TANAKA and K. IMAEDA, “Novel TTF Vinylogues Affording Stable Cation Radicals,” *Synth. Met.* **102**, 1730-1731 (1999).

M. URUICHI, K. YAKUSHI and Y. YAMASHITA, “Temperature Dependent Reflection Spectra of Metallic (BEDT-ATD)₂-X(THF) (X = PF₆, AsF₆),” *Synth. Met.* **103**, 2206 (1999).

B-4) 招待講演

Y. YAMASHITA, “Crystal Structure Control for Organic Conductors,” The Second SANKEN International Symposium on Chemical and Physical Perspective for Molecular Devices, Osaka (Japan), January 1999.

山下敬郎, 「結晶構造制御を目指した 電子系の分子設計」, 日本化学会秋季年会, 札幌, 1999年9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

有機伝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「新規な有機伝導体の合成研究」の課題を続行する。今までに金属的性質を示す伝導体の合成に成功しているので、今後、超伝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導電性の実現を計る。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) 金属酵素反応中間体の電子構造と反応性の研究
- b) 磁気共鳴法による小分子活性化機構の研究
- c) 金属酵素が作る反応場の特色と機能との関わり
- d) 窒素循環過程に關与する金属酵素の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体内には、活性中心に金属イオンをもつ金属酵素と呼ばれる一群のタンパク質が存在する。生体内で金属酵素が行う反応は、生体エネルギー合成、物質代謝、生体防御、生理活性物質の合成など多種多様である。金属酵素が、多くの生体反応をおこなうことができるのは、金属酵素それぞれが独自の反応場を使って、その反応中間体の電子状態、反応性を制御しているからだと考えられる。我々は、金属酵素の構造と機能との関わりを解明することを目指して、これまでにペルオキシダーゼやカタラーゼのヘム酵素反応中間体 (Compound I) のモデル錯体を合成した。現在、ヘムを活性中心に持たない非ヘム酸素活性化酵素の反応中間体の特色を解明するため、そのモデル錯体の合成を行っている。
- 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ている。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解明することを試みている。生体内に多く存在する銅酵素を対象として、銅一酸化炭素錯体の⁶³Cu-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。現在¹⁷O-NMRを用いて、銅イオンにより活性化される酸素分子の電子状態と反応性の研究へと展開している。また、ヘム鉄に配位するシアニオンをプローブとした酵素の反応場の解析法の開発も行っている。
- c) 金属酵素が作る反応場の特色と機能との関わりを解明するため、ヘムオキシゲナーゼを題材にして研究を行っている。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、胆汁色素合成に關与し、脳に存在する本酵素は情報伝達に關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。酵素の活性中心近傍のアミノ酸残基をミュートーションすることにより、反応選択性に關与する構造因子を解明することができた。
- d) 我々多くの動物は、生命エネルギー合成に酸素を利用しているが、酸素の乏しいところで生育する菌類やバクテリアなどは窒素をエネルギー合成に利用している。これらの菌類やバクテリアは、酸素の代わりに硝酸イオンを電子受容体として利用している。硝酸イオンは、菌体内のさまざまな金属酵素により亜硝酸イオン、一酸化窒素、

亜酸化窒素と還元されて、最終的に窒素になる。これらの菌類は、この反応過程で環境破壊につながる窒素酸化物を分解するため、環境保全の面で最近大きな注目を集めている。我々は、これら一連の酵素の中で、亜硝酸還元酵素に焦点をあて研究を行っている。菌体から本酵素を単離する研究は古くから行われているが、不明な点が多い。本研究では、本酵素の機能発現機構を解明する目的で、ミオグロビンという酸素貯蔵タンパク質をミュレーションにより亜硝酸還元酵素へ機能変換することを行っている。

B-1) 学術論文

K. CZARNECKI, J. R. KINCAID and H. FUJII, “Resonance Raman Spectra of a Legitimate Model for the Ubiquitous Compound I Intermediates of Oxidative Heme proteins,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7953-7954 (1999).

C. T. MIGITA, H. FUJII, K. M. MATERA, S. TAKAHASHI, H. ZHOU and T. YOSHIDA, “Molecular oxygen oxidizes the porphyrin ring of ferric α -hydroxyheme in heme oxygenase in the absence of reducing equivalent,” *Biochim. Biophys. Acta* **1432**, 203-213 (1999).

M. NAKAMURA, T. IKEUE, A. IKEZAKI, Y. OHGO and H. FUJII, “Electron Configuration of Ferric Ions in Low-Spin (Dicyano)(meso-tetraarylporphyrinato)iron(III) Complexes,” *Inorg. Chem.* **38**, 3857-3862(1999).

N. NISHIMURA, M. OOI, K. SHIMADZU, H. FUJII and K. UOSAKI, “Post-assembly insertion of metal ions into thiol-derivatized porphyrin monolayers on gold,” *J. Electroanal. Chem.* **473**, 75-84 (1999).

T. IKEUE, Y. OHOGO, A. UCHIDA, M. NAKAMURA, H. FUJII and M. YOKOYAMA, “High-Spin (meso-Tetraalkylporphyrinato)iron(III) Complexes As Studied by X-ray Crystallography, EPR, and Dynamic NMR Spectroscopies,” *Inorg. Chem.* **38**, 1276-1281 (1999).

K. CZARNECKI, L. M. PRONIEWICZ, H. FUJII, D. JI, R. S. CZERNUSZEWICZ, and J. R. KINCAID, “Insensitivity of Vanadyl-Oxygen bond Strengths to Radical Type (${}^2A_{1g}$ vs ${}^2A_{2g}$) in Vanadyl Porphyrin Cation Radicals,” *Inorg. Chem.* **38**, 1543-1547 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. FUJII, “ ${}^{13}\text{C}$ -NMR study of cyanide complexes of iron porphyrins and hemoproteins,” *J. Inorg. Biochem.* **74**, 132 (1999).

B-4) 招待講演

藤井 浩, 「多核NMRによる生体内金属酵素の構造と機能の研究」, MRサイエンス99, 理化学研究所, 和光, 1999年12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。

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) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- c) 高効率電子移動触媒を指向した新規金属錯体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コバルト(III)錯体とポルフィリンが配位結合を介してつながった化合物を合成した。この化合物は溶液中光照射すると容易に配位結合が切断され、溶媒(アセトニトリル)が配位したコバルト(III)錯体とポルフィリンの混合物となる。暗所ではこの反応は極めて遅いため、ポルフィリンからコバルト(III)錯体への分子内光励起電子移動が配位子交換を促進していることが示唆された。実際、この化合物においてはコバルト錯体の影響によってポルフィリンの蛍光が定常状態で10%ほどまで消光されており、電気化学測定の結果と合わせると励起一重項状態から電子移動が起こっている可能性は高い。この系は原始的ながら「光励起電子移動によって生成した活性金属中心の反応」を実現しており、今後より有用な触媒反応への展開の足掛かりになると考えている。
- b) 光励起電子移動を利用して、ポルフィリンを触媒として用いる合成反応を開発した。触媒量のポルフィリンの存在下で、キノンと電子ドナー・シリル化試剤の混合物を光照射するとキノンの還元的シリル化が進行する。照射光の波長依存性を調べたところ、500 nm以下の短波長領域ではキノンの励起状態も反応に関与するが、それ以上の長波長領域ではポルフィリンの励起状態のみから反応が進行していることがわかった。生体内などの電子伝達系では電子移動と共役してプロトン移動が起こるが、本反応では無水溶媒中でシリル基を「fancy proton」として働かせて電子移動と共役させている。
- c) ターピリジンとカテコールを分子内で結んだ配位子とその金属錯体を合成し、構造と反応性について調べた。ターピリジン・カテコール・金属の3元錯体はルテニウムについて詳細に調べられているが、配位子交換が容易に起こる第一遷移金属でこのような混合配位子錯体を合成することは一般に困難である。本研究では、同一分子内にターピリジンとカテコールを持つ配位子を利用することで3元錯体を安定化することを試みた。コバルト・鉄・マンガンについて1:1の錯体が高い錯形成定数で生成していることがESI-MSにより明らかとなった。コバルト(III)の錯体については単離およびX線構造解析に成功し、ターピリジンとカテコールを結ぶメチレン鎖長の違いは金属周りの構造にはあまり影響を及ぼさないことを示した。また、電気化学的挙動についても調べ、コバルト(II)への還元に伴って6番目の配位子(この場合は1-メチルイミダゾールを用いた)の交換と錯体の構造変化が同時に起こっていることを示した。

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(1999-).

C) 研究活動の課題と展望

生体内で多くの反応がワンポットで同時進行しているのは、生体系の空間的・時間的な不均一性によるところが大きい。これまでいわゆる「光合成モデル系の構築」として化学の立場からアプローチされてきた研究は、こと光励起電子移動に関する限りこの不均一性を分子レベルで模倣することに主眼をおいてきたように感じられる。しかしながら、触媒反応の開発というセンスでアプローチしてみると、完全な均一系でもうまく条件を選べば多数の同時進行する反応を手なずけることが可能である、ということがわかってきた。この上に空間的不均一性をうまく導入できれば、より複雑な反応系を設計することができるであろうと考えている。このときもまた、さまざまな不均一系触媒反応のノウハウが参考にできるに違いない。こういったアプローチを進めていくことで、化学と生物の間の大きなギャップを少しでも埋めて、新しい「生体関連化学」を打ち立てていきたい。

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) アモルファス性有機電子輸送材料の開発
- b) テルル原子を含有した新規有機伝導体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機エレクトロルミネッセンス素子は次世代のフラットディスプレイとして注目されているが、これを構成する電子輸送材料は選択の余地がないほどに少ない。このため我々は全フッ素置換されたフェニレン dendrimer を設計し、 $C_{60}F_{42}$ (分子量：1518) および $C_{132}F_{90}$ (分子量：3295) を臭素化反応と有機銅を使ったクロスカップリングにより合成した。*p*-トリフェニレンおよび *p*-テトラフェニレン基を含んだ 2 つの $C_{60}F_{42}$ 異性体も比較のため合成した。これら 3 つの $C_{60}F_{42}$ は 125-135 度でガラス転移を示し、アモルファス相が安定であることがわかった。高真空下での昇華によりアルミニウムキノリン錯体を発光層、フッ化フェニレン化合物を電子輸送層とした有機 EL 素子を作成した。すべての素子で発光が見られ、最高輝度は 24.4 V で 2860 cd/m² であった。電気化学測定の結果によれば、フッ化フェニレンの電子親和度が増加するとともに素子の性能が向上することがわかった。これらの知見をもとに合成した perfluoro-*p*-sexiphenyl では素子の性能が劇的に改善され、最高輝度が 13.7 V において 12200 cd/m² に達した。
- b) 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。テルルはイオウやセレンに比べそのサイズが大きく、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。しかしながら、テルル原子を含む有機電子ドナーはイオウやセレンのものに比べて少なく、テトラテルラフルバレン (TTeF) でもこれまで数種類のものが合成されたにすぎない。今回我々は、1-Benzyl-2,5-dihydropyrrole の TTeF 誘導体の合成に成功した。このものは溶液では黄緑色で、塩化メチレンより黒色のプレート結晶を与えた。X線構造解析によれば、分子間の Te-Te の最短距離は 3.95 Å であり、Te のファンデルワールス半径の和より小さい。また、このものは電解合成により種々のアニオンと良質の電荷移動錯体塩を作ることがわかった。

B-1) 学術論文

T. AKASAKA, T. SUZUKI, Y. MAEDA, M. ARA, T. WAKAHARA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, M. FUJITSUKA and O. ITO, "Photochemical Bissilylation of C_{60} with Disilane," *J. Org. Chem.* **64**, 566-569 (1999).

B-3) 総説、著書

鈴木敏泰, 「フラレン類の合成 - ヘテロフラレン」, 季刊 化学総説 44, 49-51 (1999).

鈴木敏泰, 「フラレン類の反応 - 構造特性と電子的性質」, 季刊 化学総説 44, 79-84 (1999).

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。

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, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA, "Novel satellites in a two-dimensional spin-echo NMR experiment for homonuclear dipole-coupled spins in rotating solids," *Chem. Phys. Lett.* **305**, 35-38 (1999).

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) 試作した超高真空摩擦試験機により約20種類の表面処理膜について超高真空中における潤滑性能を評価した。また焼付の発生する過程を追跡調査した。
- b) 旧型機を改造し装置開発室でガラスやセラミックスの精密加工が出来るようにした。

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イオン結晶の分光
- c) 内殻 - 価電子帯遷移を利用した光活性物質の開発

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、BaF₂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) 内殻 - 価電子帯輻射遷移を示すイオン結晶において光増幅作用を初めて観測した。

B-1) 学術論文

M. KAMADA, S. ASAKA, T. TSUJIBAYASHI, O. ARIMOTO, M. WATANABE, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. HIROSE and M. ITOH, "Combination of Synchrotron Radiation and Lasers for Solid- and Surface-Researches," *J. Jpn. Soc. Synchrotron Radiat. Res.* **12**, 48-55 (1999).

T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, O. ARIMOTO, M. ITOH, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. ASAKA and M. KAMADA, "Resonance enhancement effect on two-photon absorption due to excitons in alkaline-earth fluorides excited with synchrotron radiation and laser light," *Phs. Rev. B* **60**, R8442-R8445 (1999).

V. B. MIKHAILIK, M. ITOH, S. ASAKA, Y. BOKUMOTO, J. MURAKAMI and M. KAMADA, "Amplification of impurity-associated Auger-free luminescence in mixed rubidium-caesium chloride crystals under core-level excitation with undulator radiation," *Opt. Commun.* **171**, 71-76 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

a)については真空紫外光用のMichelson型干渉計を建設中である。b)については広い意味でのポンププローブ法を用いた新規測定手法を開発中である。c)については極端紫外光領域においてレーザー発振させうる方法を検討中である。

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) 光誘起現象（脱離，相転移）のダイナミックスの研究
- c) 半導体表面の電子状態の研究
- d) 放射光科学の新しい方法論の開発

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，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の中の物性情報などを解明する目的で研究を行っている。たとえば，オージェフリー発光における内殻励起子の役割を明らかにするために，共鳴光電子分光を行い，減衰確率を求めることを行った。
- b) 結晶を光励起すると，表面から構成原子が脱離したり，結晶構造が変化したりすることがある。この光誘起の原子移動や光誘起相転移などの現象を研究している。たとえば，イオン結晶表面を励起すると表面からアルカリ原子が脱離する。その時間応答をレーザー誘起蛍光法で測定した結果，電子遷移誘起の過程が起こっていることが明らかになった。また，スピנקロスオーバー錯体を光励起すると電子状態が大きく変わることが見出された。
- 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する。そこで，清浄ならびに吸着した半導体表面の電子状態を調べている。たとえば，Cs や酸素を共吸着させた GaAs について光電子分光を行い，負の電子親和力表面の形成過程を明らかにした。また，光誘起起電力の測定に成功した。
- d) 放射光を有効に利用するためには，新しい測定法の開発が必要である。スピン角度分解光電子分光法，レーザー光との組み合わせ実験，時間分解測定，分光器の開発などを行っている。たとえば，放射光とレーザー光との組み合わせにより，1 光子遷移とは異なった選択則に従う 2 光子励起を行い，p 励起子のエネルギー位置を決定することに成功した。

B-1) 学術論文

T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, O. ARIMOTO, M. ITOH, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. ASAKA and M. KAMADA, "Resonant enhancement effect on two-photon absorption due to excitons in alkaline-earth fluorides excited with synchrotron radiation and laser light," *Phys. Rev. B* **60**, 8442-8445 (1999).

M. SANO, Y. SEIMIYA, Y. OHNO, T. MATSUSHIMA, S. TANAKA and M. KAMADA, "Orientation of oxygen admolecules on a stepped platinum(133) surface," *Surf. Sci.* **421**, 386-390 (1999).

N. SANADA, S. MOCHIZUKI, S. ICHIKAWA, N. UTSUMI, M. SHIMOMURA, G. KANEDA, A. TAKEUCHI, Y. SUZUKI, Y. FUKUDA, S. TANAKA and M. KAMADA, "The (2×4) and (2×1) structures of the clean GaP(001) surface," *Surf. Sci.* **419**, 120-127 (1999).

M. KOBAYASHI, T. NAMBA, M. KAMADA and S. ENDO, "Proton order-disorder transition of ice investigated by far-infrared spectroscopy under high pressure," *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 11551-11555 (1998).

K. OHTANI, H. DOSHITA, M. KOHAMA, Y. TAKAMINE, K. ASAO, S. TANAKA, M. KAMADA and A. NAMIKI, "Physisorption lifetimes of Cl₂ on the Si(100) surfaces adsorbed with Cs and Cl," *Surf. Sci.* **414**, 85-92 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

I. OUCHI, I. NAKAI, M. KAMADA, S. TANAKA, T. GEJO and T. HAGIWARA, "Structure and Core Electron Absorption Spectra of Polyester Films," *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 183-186 (1999).

M. KAMADA, N. TAKAHASHI and S. HIROSE, "Nanosecond desorption of alkali fluorides excited by synchrotron radiation pulses," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101/103**, 599-602 (1999).

N. KIDA, N. OHNO, K. DEGUCHI and M. KAMADA, "VUV optical spectra of hydrogen-bonded ferroelectrics PbHPO₄ and PbHAsO₄," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101/103**, 603-606 (1999).

B-4) 招待講演

鎌田雅夫, 「放射光を用いた新しい物質科学」, 原子分子レベルのキャラクタリゼーションシンポジウム, 大阪電通大学エレクトロニクス基礎研究所, 1999年3月.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザーの組み合わせによる固体表面の研究」, 放射光産業利用技術懇談会第22回講演会, 立命館大学, 1999年4月.

鎌田雅夫, 「放射光利用光電子分光法による半導体表面研究」, 表面分析講演会, 1999年6月.

鎌田雅夫, 「アンジュレーターとレーザーの組み合わせ実験への期待」, 物性研アンジュレーター検討会, 東大物性研, 1999年7月.

鎌田雅夫, 「半導体表面における光誘起現象 高輝度光源への期待」, 日本物理学会領域9シンポジウム, 岩手大学, 1999年9月.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザーの組み合わせ実験」, 物性研研究会「先端分光物性研究の現状と将来展望」, 1999年10月.

鎌田雅夫, 「レーザーと高輝度軟X線を組み合わせさせた研究」, SPring-8研究会「30m軟X線アンジュレータ利用固体物理学研究の展望」, SPring-8, 1999年12月.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザーの組み合わせによる表面研究」, 第5回X線結像光学シンポジウム, 名古屋国際会議場, 1999年12月.

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(1995-96, 1999-).

日本放射光学会渉外幹事(1999-).

学会の組織委員

日本放射光学会合同シンポジウムプログラム委員(1999).

日本物理学会イオン結晶光物性分科世話人(1998.11-1999.10).

学術雑誌編集委員

Synchrotron Radiation News, correspondent (1993.4-).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究B「放射光と可視レーザー光との組み合わせによる新しい分光法」班代表者(1999-).

B-7) 他大学での講義、客員

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った。たとえば, 半導体表面がレーザー光によってバンドの曲がりが生じるなどの光誘起現象の測定に成功した。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, 短パルスレーザーの整備によって, 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半導体表面の電荷移動についての研究が進んでいる。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：加速器物理学，ビーム物理学、原子核物理学

A-2) 研究課題：

- a) 加速器を用いた光源の研究
- b) 自由電子レーザー
- c) 非線形ビーム運動学の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子蓄積リングの挿入光源の非線形磁場の解析と，それが電子ビームに与える影響の理論的考察を行い，実際に UVSOR蓄積リングに設置されている円偏光アンジュレータがビームに及ぼす収束力を精度良く説明することに成功した。
- b) 電子蓄積リングを用いた自由電子レーザーにおける飽和レーザー出力を解析的に導き，実験値と良い一致を得た。また負の運動量収縮因子を持つ蓄積リングを用いた自由電子レーザー相互作用を数値シミュレーションし，その特性評価を行った。また，電子ビームと自由電子レーザーの時間ずれを両者の高調波スペクトルの位相差を検出して，これをフィードバックすることにより自由電子レーザー発振の安定性を保つ制御システムを開発した。
- c) 電子蓄積リングに現われる非線形なエネルギー分散関数を測定し，解析的に導出されたそれと良く一致することを見い出した。これによって蓄積リングに多重極のガイド磁場を持ち込むことにより非線形エネルギー分散関数を変化させ電子パンチの縦方向長さを極端に短く制御する可能性を開いた。

B-1) 学術論文

H. HAMA and M. HOSAKA, “Longitudinal Beam Dynamics and FEL Interaction on a Negative Momentum Compaction Storage Ring,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **429**, 172-178 (1999).

M. HOSAKA, J. YAZAMAKI and H. HAMA, “Influences of Electron Beam Properties on Spontaneous Radiation from an Optical Klystron,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **429**, 191-196 (1999).

H. TANAKA, M. TAKAO, K. SOUTOME, H. HAMA and M. HOSAKA, “A Perturbative Formulation of Nonlinear Dispersion for Particle Motion in Storage Rings,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **432**, 396-408 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, T. KINOSHITA and H. HAMA, “Longitudinal Beam Dynamics on an Electron Storage Ring with Negative Momentum Compaction Factor,” *Proceedings of the 1st Asian Particle Accelerator Conference* 426-428 (1998).

H. HAMA, M. HOSAKA, H. TANAKA and J. YAMAZAKI, “Consideration for an FEL-Optimized Electron Storage Ring,” *Proceedings of the 1st Asian Particle Accelerator Conference* 728-730 (1998).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

超先端電子技術開発機構ニューズバル調査委員(1999).

兵庫県ニューズバル技術検討委員(1999).

日本原子力学会先端的自由電子レーザー研究専門委員(1999-).

Executive Committee of International Free Electron Laser Conference (1998-).

学会の組織委員

Local Organizing Committee of the 1st Asian Particle Accelerator Conference.

ビーム物理研究会幹事会委員.

加速器科学研究発表会組織委員.

C) 研究活動の課題と展望

蓄積リングにおける電子ビームと自由電子レーザーの相互作用がもたらす非線形な電子の運動の理解が深まってきた。しかしながらその挙動は非常に複雑であり、加速器中での電子ビームの特性を自由電子レーザーに最も適したものにするための制御は困難なものと言える。電子ビームのエネルギー分布関数を明確にすることと、それによる位相空間での非線形運動を明確にし、いかに蓄積リングのガイド磁場を構築するかが今後の課題となっている。従来の高輝度光源を目指した放射光リングとは異なったアプローチで加速器設計の最適化を図って行かなければならない。また自由電子レーザー相互作用によって形成したマイクロバンチを崩さずコヒーレントな高調波放射光を発生させることなどの応用を考えても、高次エネルギー分散関数の正確な評価は非常に重要で、そのための基礎的な実験及び理論の進展を急がなくてはならないと考える。

*) 1999年9月1日東北大学大学院理学研究科助教授

繁 政 英 治 (助 教 授) *)

A-1) 専門領域：軟X線分子分光、光化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 内殻励起分子の光解離ダイナミクスの研究
- b) 配向分子からのオージェ電子角度分布測定 (繁政)
- c) 高性能斜入射分光器の開発
- d) 二次元画像法を用いた高効率同時計測装置の開発 (下條助手)

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) オージェ終状態と解離イオンの相関, 特に内殻電子の局在性により, ある原子サイトの内殻電子を選択的に電離した後に期待される選択的な結合の切断の原因を直接検証することは興味深いテーマである。この本質的な原因は何かを探るために $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ 分子を対象として Si2p-VV, C1s-VV オージェ電子と解離イオンの相関を観測した。サイト選択的な結合の切断が起こるためには, オージェ終状態に於ける二正孔が切断される結合に局在化し, しかも振動緩和を通じてエネルギーが再配分される前に速やかに解離する必要があると考えられる。測定結果から, 価電子二正孔状態の内, 最もエネルギーの小さい状態を選んだ場合, 内殻電離サイトに依存した解離の選択性が最も高くなり, それ以外の電子状態では明確なサイト選択性が見られない事が判明した。さらに, 高分解能電子分光のデータから, 内殻電離サイトに依存した二価イオン状態が最低束縛エネルギー領域に形成される事が, サイト選択性の原因であると結論付けられた。
- b) 観測される二次応答スペクトルの高分解能化及び理論計算の進歩により, 共鳴オージェ電子放出過程については, 共鳴励起と脱励起過程とを分離して記述できないという認識が広まった。一方, 通常のオージェ電子放出過程の場合には, 先ず内殻正孔状態が形成され, 引き続いてオージェ電子放出過程が起こる二段階過程と考えられてきた。ところが, CO 分子の炭素 1s 電離領域において, 配向分子からのオージェ電子の角度分布を測定したところ, 炭素 1s 電子が 対称性の波として分子を離れる場合と 対称性の場合とはオージェ電子の角度分布が全く異なる結果が得られた。内殻電子のイオン化しきい値近傍で光のエネルギー (つまり光電子の運動エネルギー) を変化させると, 光電子とオージェ電子の運動エネルギーとスペクトルプロファイルが変化する事は PCI (Post Collision Interaction) 効果として知られているが, 角度分布の中でその影響らしきものを捉えたのは世界初である。このことは, 通常のオージェ電子放出過程もまた完全に独立した二段階過程ではない事を示唆しているものと思われる。
- c) 近年のシンクロトロン放射光に関連する分光技術の進歩は目覚ましく, 通常の偏向電磁石部からの放射光でも, 炭素, 窒素, 酸素を含む分子の内殻励起状態の振動分光が比較的容易に行える, いわゆる高分解能斜入射分光器が世界各地の放射光施設で次々と建設されている。しかし残念ながら, 現在の UVSOR には, 200 eV を越える領域でこの種の実験を可能にする高性能斜入射分光器が存在しない。内殻励起分子の解離ダイナミクスの詳細の解明のためには, 振動分光が可能な高性能分光器が必要不可欠である。90 ~ 600 eV のエネルギー範囲で, 分解能 5000 以上を達成するように, 不等刻線平面回折格子を用いた分光器のデザインを行った。
- d) 内殻励起状態の崩壊ダイナミクスは, 分子解離とオージェ電子放出との競争過程であるという間接的な証拠が二

次応答スペクトルの解析から得られている。しかし、反結合性の強弱と競争過程の関係や内殻電離状態の場合はどう変わるのかなど、内殻正孔状態に起因する解離ダイナミクスではまだまだ不明な点が多い。これは、原子核の変位に対しては、より敏感で直接的情報が得られるはずの解離イオンのベクトル相関測定や、電子とイオンのベクトル相関測定から解離ダイナミクスを議論出来ていない事に起因すると思われる。我々は、解離イオン種間のベクトル相関測定の実現を目指して、新しい計測システムの開発を行っている。二次元検出器の導入は急務であり、本格的導入に向けたテスト実験を行っている。(下條助手)

B-1) 学術論文

A. A. PAVLYCHEV, N. G. FOMINYKH, N. WATANABE, K. SOEJIMA, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA, “Dynamic Properties of N and O $1s^{-1} \sigma_u^*$ Shape Resonances in N_2 and CO_2 Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3623-3626 (1998).

T. HAYAISHI, T. TANAKA, H. YOSHII, E. MURAKAMI, E. SHIGEMASA, A. YAGISHITA, F. KOIKE and Y. MORIOKA, “Post-collision interaction effects of threshold photoelectrons in Kr L_3 -shell photoionization,” *J. Phys. B* **32**, 1507-1513 (1999).

J. ADACHI, N. KOSUGI, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA, “Vibronic coupling and valence mixing in the $1s \rightarrow$ Rydberg excited states of C_2H_2 in comparison with N_2 and CO ,” *Chem. Phys. Lett.* **294**, 427-433 (1999).

E. MURAKAMI, T. HAYAISHI, Y. LU, Y. MORIOKA, F. KOIKE, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA, “Post-collision interaction effects induced by Auger cascades following Xe L_1 -shell photoionization,” *J. Electron Spectrosc.* **101-103**, 167-171 (1999).

T. GEJO, K. OKADA, T. IBUKI and N. SAITO, “Photodissociation of Ozone in the K-edge Region,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 4598-4601 (1999).

B-4) 招待講演

E. SHIGEMASA, “Photoelectron Angular Distributions from Oriented Molecules,” LURE, Orsay (France), January 1999.

E. SHIGEMASA, “Angular Distributions of Photoelectrons from Fixed-in-space Molecules as a Probe of Shape Resonances,” University of Freiburg, Freiburg (Germany), February 1999.

繁政英治, 「配向した分子からのオージェ電子の角度分布」, 日本物理学会 1999 年秋の分科会, 盛岡, 1999 年 9 月.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

繁政英治, 第 13 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(1999-).

学会誌編集委員

下條竜夫, 日本放射光学会誌編集委員(1999-).

C) 研究活動の課題と展望

他施設での研究とは異なる独自性を出すために、我々は内殻励起状態の寿命幅以下の光分解能により実現される共鳴×線散乱過程における内殻励起状態の崩壊ダイナミクスを詳細に研究する事を目指す。このような実験条件下では、多原子分子でもある程度振動モードを選択励起することが可能であり、共鳴オージェ電子と生成イオン

との同時計測により、内殻励起後の解離過程における原子移動（分子振動あるいは分子変形）と結合切断との関係の詳細を解明出来ると考えている。また、直線偏光に対する分子の空間的な配向や原子核の運動が、電子放出や解離過程に対してどのように影響するのか、そのダイナミクスの詳細の解明を目指した研究を展開して行きたい。これらの研究をUVSORで実現するためには、高性能分光器の建設と二次元検出器内蔵の高効率同時計測装置の開発が必須である。しかし、このような大型装置の開発・立ち上げにはかなりの時間が必要なので、UVSORに既存の設備を活用した予備的な実験を中心に、国内外の放射光施設での共同研究も当面は継続して行く方針である。

*) 1999年5月1日着任