

3-9 研究施設

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、いわゆるボルンオッペ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ッペ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 (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 (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 (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 (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 (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 (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。

* 2000年4月1日北海道大学大学院工学研究科助教授

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InAsI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

- H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU, T. TSUKAMOTO and N. SARUKURA**, “Saturation of THz-radiation power from femtosecond-laser-irradiated InAs in a high magnetic field,” *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1398 (2000).
- Z. LIU, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-gain reflection-double pass, Ti:sapphire continuous-wave amplifier delivering 5.77 W average power, 82 MHz repetitionrate, femtosecond pulses,” *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3182 (2000).
- H. OHTA, K. KAWAMURA, M. ORITA, M. HIRANO, N. SARUKURA and H. HOSONO**, “Current injection emiddion from atransparent p-n junction composed of *p*-SrCu₂O₂/*n*-ZnO,” *Appl. Phys. Lett.* **77**, 475 (2000).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, M. SAKAI, 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 2 T permanent magnet,” *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 554 (2000).
- K. SAITOH, K. NISHIKAWA, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. MIYAGI, Y. SHIMOKAWA, H. MATSUO and K. TOMINAGA**, “Supercritical-fluid cell with device of variable optical path length giving fringe-free terahertz spectra,” *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4061 (2000).
- Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, N. MUJILATU, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Direct Generation of 27-mJ, 309-nm Pulses from a Ce³⁺:LiLuF₄ Oscillator Using a Large-Size Ce³⁺:LiLuF₄ Crystal,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L88 (2000).
- Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. A. LIU, K. F. HUANG, and C. L. PAN**, “Efficient Terahertz Radiation Generation from a Bulk InAs Mirror as an Intracavity Terahertz Radiation Emitter,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L366 (2000).
- Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-pulse-energy ultraviolet Ce:LiCAF laser oscillator with newly designed pumping schemes,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L466 (2000).
- K. KAWAMURA, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Holographic Encoding of Permanent Gratings Embdded in Diamond by Two Beam Interference of a Single Femtosecond Near-Infrared Laser Pulse,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L767 (2000).
- H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU, T. TSUKAMOTO and N. SARUKURA**, “Intense THz radiation from femtosecond laser pulses irradiated InAs in a strong magnetic field,” *J. Lumin.* **87-89**, 902 (2000).
- H. OHTAKE, S. ONO, E. KAWAHATA, T. KOZEKI, H. MURAKAMI, Z. LIU and N. SARUKURA**, “Development of Intense and Compact THz-radiation source using femtosecond-laser irradiated InAs emitter in a high magnetic field,” *J. Chin. Chem. Soc.* **47**, 609 (2000).
- K. SHIMAMURA, S. L. BALDOCHI, N. MUJILATU, K. NAKANO, T. FUJITA, Z. LIU, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Growth of Ce-doped LiCaAlF₆ and LiSrAlF₆ single crystals by the Czochralski technique under CF₄ atmosphere,” *J. Cryst. Growth* **211**, 302 (2000).
- I. M. RANIERI, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, T. FUJITA, Z. LIU, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Crystal growth of Ce:LiLuF₄ for optical applications,” *J. Cryst. Growth* **217**, 151 (2000).
- H. OHTA, K. KAWAMURA, M. ORITA, M. HIRANO, N. SARUKURA and H. HOSONO**, “UV-emitting diode composed of transparent oxide semiconductors: *p*-SrCu₂O₂/*n*-ZnO,” *Electron. Lett.* **36**, 1 (2000).

Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Novel Design of High-Pulse-Energy Ultraviolet Ce:LiCAF Laser Oscillator,” *OSA TOPS Vol. 34 Advanced Solid State Lasers* 396 (2000).

T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO and T. FUKUDA, “Direct Generation of 27-mJ, 309-nm Pulses From a Ce:LLF Oscillator Using a Large-Size Ce:LLF Crystal,” *OSA TOPS Vol. 34 Advanced Solid State Lasers* 400 (2000).

Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. LIU, K. F. HUANG and C. L. PAN, “Bulk InAs Mirror as a THz-Radiation Intra-Cavity Emitter in a Femtosecond Mode-Locked Ti:sapphire Laser,” *OSA TOPS Vol. 34 Advanced Solid State Lasers* 612 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

E. KAWAHATA, S. ONO, T. YANO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High Power THz Radiation from an Optimized InAs Emitter in a Magnetic Field Irradiated with Femtosecond Laser Pulses,” The European Conference on Lasers and Electro-Optics, Nice, paper CMB5 (2000).

H. MURAKAMI, Z. LIU, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Novel Double-Pass, High-Gain, Ti:Sapphire CW-Amplifier Delivering 82-MHz Repetition-Rate, 5.77-W Average-Power, Femtosecond Pulses,” The European Conference on Lasers and Electro-Optics, Nice, paper CTuC7 (2000).

H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA, “Saturation of Intense THz-Radiation Power from Femtosecond-Laser Irradiated InAs in a High Magnetic Field,” The European Conference on Lasers and Electro-Optics, Nice, paper CTuK112 (2000).

M. SAKAI, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Observation of New Excitation Channel of Cerium Ion Through LiCAF Host Crystal,” The European Conference on Lasers and Electro-Optics, Nice, paper CWF27 (2000).

H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU, H. MURAKAMI and N. SARUKURA, “Femtosecond-laser-irradiated, magnetic-field enhanced, InAs THz-radiation emitter and its saturation effect in high magnetic field,” Nonlinear Optics, Hawaii, paper TuB2 (2000).

Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, T. FUKUDA, Y. SEGAWA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Tunable ultraviolet solid-state lasers using large Ce:fluoride crystals and new pumping scheme,” Nonlinear Optics, Hawaii, paper WA4 (2000).

Z. LIU, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High-average-power, high-repetition-rate, femtosecond Ti:sapphire lasers with intra-cavity and extra-cavity cw-amplification schemes,” Nonlinear Optics, Hawaii, paper WD4 (2000).

Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Bulk InAs mirror as a THz-radiation intra-cavity emitter in a femtosecond mode-locked Ti:sapphire laser,” *Advanced Solid-State Lasers, Davos*, paper TuB11 (2000).

T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Novel design of high-pulse-energy ultraviolet Ce:LiCAF laser oscillator,” *Advanced Solid-State Lasers, Davos*, paper WB1 (2000).

Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, N. MUJILATU, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Direct generation of 27-mJ, 309-nm pulses from a Ce:LLF oscillator using a large-size Ce:LLF crystal,” *Advanced Solid-State Lasers, Davos*, paper WB2 (2000).

- Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, N. MUJILATU, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-pulse-energy ultraviolet Ce:LLF and Ce:LiCAF lasers using CZ-grown large-size crystals and new cavity configuration,” Conference on Lasers and Electro-Optics, California, paper CMD7 (2000).
- Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-average-power femtosecond Ti:sapphire laser with an intracavity continuous-wave amplifier,” Conference on Lasers and Electro-Optics, California, paper CMQ6 (2000).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, H. OHTAKE, E. KAWAHATA, T. YANO and N. SARUKURA**, “Optimum geometry of the THz-radiation source using femtosecond pulse irradiated InAs (100) in a magnetic field,” Conference on Lasers and Electro-Optics, California, paper CThX3 (2000).
- H. OHTAKE, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA**, “Saturation of THz-radiation from femtosecond-laser irradiated InAs in a high magnetic field,” Quantum Electronics and Laser Science Conference, California, paper QThI4 (2000).
- Z. LIU, Y. SUZUKI, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. A. LIU, K. F. HUANG and C. L. PAN**, “Efficient THz radiation generation from a bulk InAs mirror as an intracavity emitter,” International Photonics Conference, Taiwan, paper W-S2-A003 (2000).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “Observation of new excitation channel of Cerium ion through LiCAF host crystal,” International Photonics Conference, Taiwan, paper F-T3-D004 (2000).
- N. SARUKURA, H. OHTAKE, H. MURAKAMI, S. ONO and T. TSUKAMOTO**, “Intense THz radiation from InAs irradiated with femtosecond laser pulses in a magnetic field,” Infrared and Millimeter Waves Conference Digest, paper TU-D4 (2000).
- H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, H. MURAKAMI and N. SARUKURA**, “Geometrical sophisticated, magnetic-field enhanced, InAs THz-radiation emitter,” 2000 International Terahertz Workshop, Sandbjerg Castle, Denmark, p. 70 (2000).
- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “Thermal receiver detectable THz radiation from InAs irradiated with 1.04-mm femtosecond fiber laser in a 2-T permanent magnet,” 8th International Conference on Terahertz Electronics, Darmstadt, paper SII. 2 (2000).
- H. MURAKAMI, Z. LIU, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Novel double-pass, high-gain, Ti:sapphire cw-amplifier,” The 7th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper TC-40 (2000).
- H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA**, “Saturation of intense THz-radiation power from Ti:sapphire laser irradiated InAs in a high magnetic field,” The 7th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FC-5 (2000).
- E. KAWAHATA, T. YANO, H. OHTAKE, N. SARUKURA and T. TSUKAMOTO**, “High power THz radiation from an optimized InAs emitter irradiated with Ti:sapphire laser in a magnetic field,” The 7th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FC-6 (2000).
- H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU, H. MURAKAMI and N. SARUKURA**, “Optimum geometrical conditions for femtosecond-laser-irradiated, magnetic-field enhanced, THz-radiation InAs emitter and its saturation effect in high magnetic field,” The Twelfth International Conference on Ultrafast Phenomena, Charleston, paper MD5 (2000).

Z. LIU, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Reflection-double-pass, Ti:sapphire continuous-wave amplifier delivering 5.77-W average power, 82-MHz repetition rate, 100-fs pulses,” The Twelfth International Conference on Ultrafast Phenomena, Charleston, paper MF23 (2000).

Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO, “Chirped pulse amplification for ultraviolet femtosecond pulses using Ce:LiCAF gain medium,” The Twelfth International Conference on Ultrafast Phenomena, Charleston, paper PDP2 (2000).

S. ONO, T. TSUKAMOTO, E. KAWAHATA, T. YANO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High Power THz Radiation from an Optimized InAs Emitter Irradiated with Ti:Salpphire Laser in a Magnetic Field,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper W-B-18 (2000).

H. OHTAKE, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA, “Saturation of Intense THz-Radiation Power from Ti:Sapphire Laser Irradiated InAs in a High Magnetic Field,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper W-P-02 (2000).

H. MURAKAMI, Z. LIU, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Novel Double-Pass, High-Gain, Ti:Salpphire CW-Amplifier,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper T-P-64 (2000).

Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKAN, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Noncollinear, Brewster-Pumped Ce:LiCAF Laser,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper T-P-94 (2000).

T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO and T. FUKUDA, “Direct Generation of 27-mJ, 309-nm Pulses from a Ce:LLF Oscillator,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper T-P-99 (2000).

K. SHIMAMURA, I. M. RANIERI, T. FUJITA, H. SATO, T. FUKUDA and N. SARUKURA, “Crystal Growth of Fluorides by the Czochralski Technique for Optical Application,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper F-C-07 (2000).

T. KOZEKI, M. SAKAI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, N. MUJILATU and T. FUKUDA, “Observation of New Excitation Channel of Cerium Ion through Li:CAF Crystal,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper F-C-08 (2000).

B-3) 総説、著書

大竹秀幸、猿倉信彦,「テラヘルツ電磁波によるイメージング」, 電気学会 **120**, 27-30 (2000).

大竹秀幸、猿倉信彦,「フェムト秒レーザー励起による半導体からの高強度テラヘルツ光発生」, *O plus E* **22**, 62-68 (2000).

大竹秀幸、山本晃司、富永圭介,「テラヘルツ電磁波の分子科学への応用」, *分光研究* **49**, 149-151 (2000).

榎田孝司編、大竹秀幸、猿倉信彦他,「丸善 実験物理学講座9 レーザー測定」, 319-330 (2000).

B-4) 招待講演

N. SARUKURA, “Chirped pulse amplification for ultraviolet pulses using the broad-band Ce³⁺:LiCaAlF₆ laser medium,” International Photonics Conference, Taiwan, December 2000.

H. OHTAKE, Z. LIU, H. MURAKAMI, Y. SUZUKI, T. KOZEKI and N. SARUKURA, “High-average-power, high-repetition-rate, femtosecond Ti:sapphire lasers with intra-cavity of extra-cavity cw-amplification schemes and its potential output-power scalability over 10-W level by cascading,” International Photonics Conference, Taiwan, December 2000.

N. SARUKURA, “Intense THz light source,” The 1st Asian Symposium on Ultrafast Phenomena, Korea, March 2000.

N. SARUKURA, “High power Ce fluoride lasers,” The 2nd International Symposium on Laser, Scitillator and Nonlinear Optical Materials, Lyon, May 2000.

N. SARUKURA, “Chirped pulse amplification for ultraviolet femtosecond pulses using Ce:LiCAF gain medium,” FRONTIER-SCIENCE RESERCH CONFERENCE Science and Technology of PHOTONIC MATERIALS, California, November 2000.

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(1998-99).

Ultrafast Phenomena プログラム委員(1997-).

GORDON CONFERENCE '99 INTERNATIONAL COMMITTEE (1998-99).

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-).

JJAP 編集委員(1999-).

IEEE JSTQE 編集委員(2000-01).

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 (1998.4-98.9).

東京大学物性研究所客員助教授 (2000.4-01.3).

東北大学金属材料研究所客員助教授 (2000.10-01.3).

宮崎大学工学部非常勤講師 (1998.10-99.3).

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 (1994.4-95.3, 98.7-98.9).

財団法人神奈川科学技術アカデミー非常勤研究員 (1998.5-).

National Research Council of Canada (1999.12).

Wien Technical University (2000.6).

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：広帯域波長可変クロマチップレーザーの研究

a) 高性能マイクロチップ固体レーザーの研究

a-1) 新型固体レーザー材料の研究

a-2) 高輝度Nd:YAGマイクロチップレーザーの研究

a-3) 高性能Yb:YAGマイクロチップレーザーの研究

b) 高性能非線形光学波長変換チップの研究

b-1) 高効率中赤外光発生用非線形波長変換方式の研究

b-2) 高性能非線形波長変換用QPMチップの開発研究

b-3) 新しい非線形光学波長変換方式と応用の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

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) をめざして以下のような研究を進めている。

a-1) 日本に伝統的なセラミックスの持つ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。これまでにYAG単結晶では不可能であった、Nd高濃度添加YAGセラミックスを開発し、さらにマイクロチップレーザーに適用し、従来のNd:YAG単結晶の数倍の出力を得ることに成功した。また、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。これは、固体レーザーの高出力化の障害となる励起に伴う熱問題を緩和するものであり今後の展開が期待されている。さらに、YAGの倍程度の熱伝導率を有する Y_2O_3 やSelf-doublingの可能なGdYCOBや高効率化の可能なBSOなど半導体レーザー励起マイクロチップ固体レーザーの観点より材料開発に強い他機関と連携しながら新材料の研究、開発を進めている。

a-2) LD励起方式では、放電管励起方式と比べ、小型、長寿命、低電力動作が可能である特性に加え、励起光を空間的、スペクトル的に集中させた高密度励起が可能である特長を有する。すなわち、レーザー媒質の吸収係数が高い波長域で、レーザー発振する空間領域のみを選択的に励起できる。このため、高出力化の際に問題となった発熱も抑制され、冷却機構が簡単になり、小型高効率化、高安定動作が可能となった。我々はLD励起方式を最適設計するための高次横モードを含むレーザービームの取り扱い法を検討し、モード品質を示す量として導入されつつある M^2 因子を用いた設計法を新たに提案してきた。これにより、Nd:YVO₄マイクロチップレーザーにおいて、スロープ効率58.6%を達成し、さらに共振器内部SHG方式において240 mWのグリーン光を得ることができた。次に、パワースケーリングを図り、Nd:YAGにおいて最大出力4.1 Wをスロープ効率57%で得た。これらの値はNdレーザーにおいてはほぼ限界の最大値である。さらに、高輝度化を図るため拡散接合型Nd:YAG結晶にCr:YAGを併用した受動Qスイッチレーザーを試作し、最大平均出力4.2 Wと非常に高い値を得た。現在は、このレーザーを励起源とした赤外光発生を検討中である。

a-3) 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

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M²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3 W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85 nm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-1)レーザーは発明以来優れた光源として種々の分野で利用されているが、発振波長は限定されていた。非線形光学に基づく波長変換法ではレーザー光のコヒーレンス特性を損なわずに高効率に異なった波長に変換できる特長を持っている。しかしながら、赤外領域および紫外領域でも多くの報告が出ているものの分子科学に限らず種々の応用に足るスペクトル特性、出力特性を実現する非線形光学結晶は得られていない。一方、最近提案された擬似位相整合(Quasi Phase Matching:QPM)波長変換法では、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変換効率や位相整合波長が設計できるだけでなく空間領域、周波数領域、時間領域で位相整合特性を設計できるため従来結晶にQPM構造を導入することは新規結晶を開発したと同等もしくはそれ以上のインパクトを与える。

本研究では、OPO、DFGを組み合わせることで波長6 μm領域の広帯域赤外光を高効率に発生することを検討している。ここでは、ニオブ酸リチウム(LiNbO₃)にQPM構造を導入したQPM-LiNbO₃を検討している。この場合、最適な周期や領域長が決定されれば、光リソグラフィにより1つの結晶上にOPOとDFGの2つの機能を持たせることも可能になる。これまでにOPOによる3 μm域までの中赤外光発生を確認している。現在、6 μm域発生用DFG光源と性能評価用の分光分析装置を試作開発中である。

b-2)QPMデバイスには材料としてLiNbO₃が広く用いられているが、従来の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り、原理的な検証は可能でも実用的な出力を得ることは困難であった。現在、初期的なQPM-LiNbO₃を用いた赤外光発生実験と高出力化のための大断面積QPM-LiNbO₃作成プロセス開発を併行して進めている。IMSマシンとして開発している新規プロセス用チャンバーでは、均一高電界を実現するための雰囲気制御などが可能になるものであり、これにより実用的な赤外域のQPMチップ作成が期待できる。しかし、既存の非線形光学結晶では透明領域が5~6 μm以下と限られている。一方、高い性能指数を有する化合物半導体は赤外域でも透明度が高く大きな熱伝導率を有するが、複屈折性を持たないため複屈折位相整合(BPM)が不可能であり従来は非線形光学結晶としては検討されてこなかった。ここでは、拡散接合によりQPM構造を導入すること検討しており、そのための新規プロセスを開発中である。これまでに100 μm厚のGaAsプレートを拡散接合により4枚スタックすることに成功した。現在、その光学的な特性などを評価中である。

b-3)一方、紫外域においては、天然に豊富に存在し、堅牢で200 nm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。

その他、これまでに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、500 mW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 ~ 537.65 nmと22.4 nm(24.4 THz)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。

以上、広帯域波長可変光源をめざして高輝度マイクロチップレーザー、高性能非線形波長変換チップ、さらに新規光源を用いた新しい応用までを含めた研究開発を進めている。

B-1) 学術論文

A. IKESUE, T. TAIRA, Y. SATO and K. YOSHIDA, “High-performance microchip lasers using polycrystalline Nd:YAG ceramics,” *J. Ceram. Soc. Jpn.* **108**, 248 (2000).

I. SHOJI, S. KURIMURA, Y. SATO, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Optical properties and laser characteristics of highly Nd³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ ceramics,” *Appl. Phys. Lett.* **77**, 939 (2000).

I. SHOJI, S. KURIMURA, Y. SATO, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Optical properties and laser oscillations of highly neodymium-doped YAG ceramics,” *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **34**, 475 (2000).

J. SAIKAWA, S. KURIMURA, N. PAVEL, I. SHOJI and T. TAIRA, “Performance of widely tunable Yb:YAG microchip lasers,” *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **34**, 106 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

I. SHOJI, S. KURIMURA, Y. SATO, J. SAIKAWA, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Optical properties and laser characteristics of highly Nd³⁺-doped YAG ceramics,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers 2000 MF7*, 174-176 (2000).

J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA, “Yb:YAG based tunable green microchip laser for wavelength-multiplexed volume holography,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers 2000 MB1*, 24-26 (2000).

I. SHOJI, S. KURIMURA, Y. SATO, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Optical properties and laser performances of highly neodymium-doped YAG ceramics,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2000 CThM9*, 456-457 (2000).

J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA, “Tunable single-frequency Yb:YAG microchip green laser,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2000, CThJ5*, 439-440 (2000).

S. KURIMURA, M. FEJER, I. SHOJI, T. TAIRA, Y. UESU and H. NAKAJIMA, *The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1), WC-07*, 106-107 (2000).

I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Highly Nd³⁺-doped YAG ceramics for high power microchip lasers,” *The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1), TC-05*, 354-355 (2000).

Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA and A. IKESUE, “Spectroscopic properties of neodymium-doped Y₂O₃ ceramics,” *The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1), TP-63*, 472-473 (2000).

J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA, “Wavelength-multiplexed holographic recording in Fe:LiNbO₃ tunable Yb:YAG green laser,” *The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1), Sendai, JAPAN, WP-15*, 168-169 (2000).

N. PAVEL, S. KURIMURA, I. SHOJI, J. SAIKAWA and T. TAIRA, “High average power diode-pumped composite Nd:YAG laser passively Q-switched by Cr⁴⁺:YAG saturable absorber,” *Conference on Lasers and Electro-Optics Europe CLEO/EUROPE-EQEC 2000, Nice, FRANCE, 10-15 September 2000, CWB6*, p.177 (2000).

B-3) 総説、著書

平等拓範,「オンチップレーザーによる高コヒーレント化」, *光技術動向調査報告書* **16**, 448 (2000).

平等拓範,「マイクロチップレーザーの新展開」, *Laser Expo 2000 / 特別技術セミナー A6* (2000).

平等拓範,「新材料による固体レーザーの超小型化と多機能化」, *セラミックス* **35**, 279 (2000).

平等拓範他,「CLEO/QELS 2000 報告」, *レーザー研究* **28**, 526 (2000).

栗村直, M. Fejer, 平等拓範, 上江洲由晃, 中島啓幾,「紫外波長変換をめざした擬似位相整合水晶」, *応用物理* **69**, 548 (2000).

B-4) 招待講演

平等拓範,「マイクロチップ固体レーザー」, レーザー学会第264回研究会, 福岡, 2000年1月.

平等拓範,「レーザー光源の新展開 マイクロチップ固体レーザーとセラミックスYAG」, 結晶成長学会研究会, つくば, 2000年2月.

平等, 秋山,「ASSL 国際会議報告」, 電気学会調査専門委員会, 東京, 2000年3月.

平等拓範,「マイクロチップレーザーの新展開」, *Laser Expo 2000/特別技術セミナー*, 横浜, 2000年4月.

T. TAIRA, “Tunable Yb:YAG micrichip lasers,” The 2nd International Symposium on Laser, Scintillator and Nonlinear Optical Materials, Lyon (France), May 2000.

平等拓範,「マイクロチップレーザーの可能性」, 国研セミナー, 岡崎, 2000年6月.

平等拓範,「CLEO 報告」, レーザー学会専門委員会, 岡崎, 2000年6月.

平等拓範,「CLEO 国際会議報告」, 電気学会調査専門委員会, 東京, 2000年7月.

平等拓範,「誘電体材料を用いた光源の多様化」, 結晶成長学会研究会, つくば, 2000年7月.

N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA, “Diode Side-pumped microchip composite Yb:YAG laser: design and power scaling,” Proc. SPIE of ROMOPTO 2000 Conference, Bucharest (Romania), September 2000.

栗村直,「CLEO 会議報告」, 学術振興会第130委員会, 東京, 2000年9月.

平等拓範,「高性能マイクロチップレーザーの展望」, 分子研一般公開, 岡崎, 2000年10月.

T. TAIRA, J. SAIKAWA and N. PAVEL, “Solid-State diode end-pumped Yb:YAG microchip lasers,” FSRC Frontier Science Research Conferences, La Jolla International School of Science, La Jolla, Los Angeles (U. S. A.), November 2000.

平等拓範,「Nd:YAG セラミックスの熱複屈折特性」, 第2回光量子科学研究シンポジウム, 日本原子力研究所, 奈良, 2000年11月.

平等拓範,「レーザーの原理から研究最先端まで」, 大阪工業大学, 大阪, 2000年11月.

平等拓範,「マイクロチップ固体レーザーの進展」, ファインセラミックス技術者講座 シリーズ No.6, (財)ファインセラミックスセンター, 愛知, 2000年11月.

N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA, “CW Edge-Diode-Pumped Composite Yb:YAG Laser,” LASERS 2000 Conference, Albuquerque, New Mexico (U. S. A.), December 2000

平等拓範,「広帯域波長可変クロマチップレーザー」, レーザー学会第282回研究会, 広島, 2000年12月.

T. TAIRA, “Chroma-Chip Lasers for Nonlinear Wavelength Conversion and Photorefractive Optical Memory,” International Photonics Conference IPC2000, Hsinchu (Taiwan), December 2000.

S. KURIMURA, “Polarity engineering, periodically poled QPM devices,” International Photonics Conference IPC2000, Hsinchu (Taiwan), December 2000.

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).
Nicolai Pavel, The LASERS '99 Award for the most outstanding contributed paper (1999).
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(1997-99).
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, レーザー学会、専門委員会幹事(2000-).
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(1997-98).
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-).
栗村直, 日本光学会中部地区幹事(2001-).

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-).
平等拓範, 地域連携推進研究(No. 12792003)研究代表者(2000-).
栗村直, 萌芽的研究(No. 12875013)研究代表者(2000-).

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性能な非線形波長変換を可能とする新技術である擬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-p-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

M. B. ZAMAN, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "New Hydrogen Bonded Donor-Acceptor Pairs between Dipyridylacetylenes and 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone," *Org. Lett.* **2**, 273 (2000).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Crystal Engineering in π -overlapping Stacks: Unusual One- and Two Dimensional Stacking of the π -System in the Crystal Structure of the Cation Radical Salts of Tetrathiafulvalene Vinylogues," *CrystEngComm* **14** (2000).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "One-Dimensional Supramolecular Tapes in the Co-Crystals of 2,5-Dibromo-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone (bromanilic acid) with Heterocyclic Compounds Containing a Pyrazine Ring Unit," *CrystEngComm* **16** (2000).

E. HASEGAWA, K. IWAYA, T. IRIYAMA, T. KITAZUME, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Reaction of Ethyl 2-haloethyl-1-tetralone-2-carboxylate and Samarium Diiodide: First Example of Intramolecular O-Alkylation of Samarium Ketyl Radical by Carbon-halogen Bond," *Tetrahedron Lett.* **41**, 6447 (2000).

K. SUZUKI, M. TOMURA, S. TANAKA and Y. YAMASHITA, "Synthesis and Characterization of Novel Strong Electron Acceptors: Bithiazole Analogues of Tetracyanodiphenodimethane (TCNDQ)," *Tetrahedron Lett.* **41**, 8359 (2000).

Y. WADA, M. TSUKADA, M. FUJIHARA, K. MATSUSHIGE, T. OGAWA, M. HAGA and S. TANAKA, "Prospects of Single Molecule Devices for Future High Performance Information Technologies," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 3835 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YAKUSHI, M. URUICHI and Y. YAMASHITA, "Phase Transition in Narrow-Band Organic Metals, (BEDT-ATD)₂X- (solvent) (X = PF₆, AsF₆, BF₄; solvent = THF, DHF, DO)," *Synth. Met.* **109**, 33 (2000).

B-4) 招待講演

田中彰治, 「単一分子の電子物性研究に対応した大型パイ共役有機分子の設計」, 東大物性COE「強相関電子系におけるスピンと電荷の励起」研究成果検討会, 東大物性研付属中性子散乱研究施設, 東海村, 2000年1月.

田中彰治, 「分子軌道操作の傾向と対策」, JST異分野研究者交流ワークショップ「単一分子情報技術の構築」, 山梨, 2000年8月.

田中彰治, 「ナノスコピック系分子物性理論への有機合成化学的対応」, 第3回分子エレクトロニクス研究会, 松山, 2000年11月.

B-5) 受賞, 表彰

有機合成化学奨励賞(1988年度).

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(1992-93年度).

有機合成化学協会東海支部幹事(1995-99).

学術雑誌編集委員

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

B-7) 他大学での講義

信州大学理学部集中講義, 2000年11月.

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。

* 2000年4月1日東京工業大学大学院総合理工学研究科教授

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) 酸化反応に関与する金属酵素反応中間体モデルの合成
- b) 磁気共鳴法による金属酵素の小分子活性化機構の研究
- c) ヘムオキシゲナーゼの酸素活性化機構の研究
- d) アミノ酸の位置特異的ミューテーションによる酵素機能変換

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。これらの中で酸化反応に関与する金属酵素は、その反応中に高酸化状態の反応中間体を生成する。この高酸化状態の反応中間体は、酵素反応を制御するキーとなる中間体であるが、不安定なため、詳細が明らかでないものが多い。高酸化状態の反応中間体の電子構造と反応性を解明するため、そのモデル錯体の合成を行った。配位子に独自のアイデアを加えること、 -80 度以下の低温で反応を行うことにより、ペルオキシダーゼやチトクローム酸化酵素反応中間体のモデルを合成することができた。合成したモデル錯体と酵素反応中間体の吸収スペクトルを測定することにより、新たな酵素反応機構を提案した。
- b) 自然界にある窒素や酸素などの小分子は、金属酵素により活性化され、利用される。活性中心の金属イオンに配位した小分子は、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。小分子の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。銅型亜硝酸還元酵素の反応中間体である銅 1 価亜硝酸錯体を合成し、その活性化状態を ^{63}Cu -、 ^{15}N -NMRから研究した。その化学シフトから、銅イオンから亜硝酸イオンへの電子の流れ込みが非常に強いことを見いだした。また、酵素がもつヒスチジン配位子の役割を解明するため、イミダゾール基をもつ酵素類似に錯体を合成し、 ^{63}Cu -NMRから電子的性質を検討した。その結果、ピラゾールやピリジンに比べ、強く亜硝酸イオンを活性化する性質があることがわかった。
- 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。酵素の活性中心近傍のアミノ酸残基をミューテーションすることにより、酸素活性化に関与するアミノ酸残基を同定することができ、新しい酸素活性化機構を提案した。
- 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ーテ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

N. NISHIMURA, M. OOI, K. SHIMATZU, H. FUJII and K. UOSAKI, “Post-Assembly Insertion of Metal Ions into Thiol-Derivatized Porphyrin Monolayers on Gold,” *J. Electro. Chem.* **473**, 75 (1999).

K. FUKUI, H. FUJII, H. OHYA-NISHIGUCHI and H. KAMADA, “Electron Spin-Echo Envelope Modulation Spectral properties of Amidate Nitrogen Coordinated to Oxovanadium(IV) Ion,” *Chem. Lett.* 198 (2000).

T. IKEUE, Y. OHGO, T. SAITOH, M. NAKAMURA, H. FUJII and M. YOKOYAMA, “Spin Distribution in Low-Spin (meso-Tetraalkylporphyrinato)iron(III) Complexes with $(dxz, dyz)^4 (dxy)^1$ Configuration. Studies by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and EPR Spectroscopies,” *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4068 (2000).

H. ZHOU, C. T. MIGITA, M. SATO, D. SUN, X. ZHANG, M. IKEDA-SAITO, H. FUJII and T. YOSHIDA, “Participation of Carboxylate Amino Acid Side Chain in Regiospecific Oxidation of Heme by Heme Oxygenase,” *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8311 (2000).

B-3) 総説、著書

Y. WATANABE and H. FUJII, “Characterization of High-Valent Oxo-Metalloporphyrins” in *Mtal-Oxo and Mtal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations*. B. Meunier, Ed., Structure & Bonding 97, Springer; Berlin 61 (2000)

B-4) 招待講演

藤井 浩, 「 $^{63}\text{Cu-NMR}$ による非ヘム銅酵素の反応場と反応性の研究」, 分子研研究会「タンパク質の振動分光」, 分子研, 岡崎, 2000年6月.

藤井 浩, 「EPRによる金属ポルフィリンラジカルの磁氣的相互作用の研究」, 分子研研究会「スピン化学の現状と展望 高周波EPRの可能性」, 分子研, 岡崎, 2000年8月.

藤井 浩, 「生体内で働く金属酵素の構造と機能の関わり」, 錯体化学若手の会東海地区勉強会, 名大, 名古屋, 2000年11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：

- 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- 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
- 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

- ポルフィリンの光励起電子移動を利用したキノンの還元的シリル化反応について詳細に調べた。この反応は(1)ポルフィリンからキノンの光励起電子移動、(2)シリル化試剤によるキノナンイオンラジカルのトラップ、(3)電子ドナーによるポルフィリンカチオンラジカルの還元、の3つのステップから成る。シリル化試剤としてフェニルトリメチルシリルスルフィドを用いると、ステップ(2)のシリル化で生じるチオフェノラートアニオンがステップ(3)の電子ドナーとして働くため、特別な電子ドナーを加えることなく反応が効率良く進行する(触媒0.5 mol%、10時間の光照射で収率94%)。一方、シリル化試剤としてより安価なクロロトリメチルシランを用いることもできるが、この場合は別に電子ドナーを供給する必要がある。種々の電子ドナーが利用可能であるが、ジイソプロピルエチルアミンが最もよい結果を与えた。ただ、基質キノンに対する制限は強く、デュロキノン(2,3,5,6-テトラメチルベンゾキノンの場合)反応は好収率で進行するが、無置換のベンゾキノンの場合副生成物が多く観測された。途中でセミキノンラジカルを経由するため、キノンの骨格が立体障害で保護されていない場合に副反応が起こるものと考えられる。また、シリル化試剤の代わりに無水酢酸を用いれば還元的アセチル化が進行することも確かめた。
- ポルフィリンとフェロセンをポリマー骨格に結合し、その光化学挙動について調べた。デュロキノン・クロロトリメチルシラン・ピリジン(シリル化の塩基触媒)を加えて光照射を行ったところ、キノンの還元的シリル化が進行した。この反応は、光によってフェロセンポリマーに正電荷を蓄積したことと等価であり、新しい光合成モデル化合物への展開が期待できる。
- ターピリジンとサリチルアルデヒドまたはその類縁体を分子内で結んだ配位子とその金属錯体を合成し、その電気化学的性質について調べた。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。主に鉄錯体について詳しく電気化学的性質を調べたが、サリチルアルデヒド・サリチルアルコール・サリチル酸誘導体のいずれについても錯体の酸化還元電位(Fe(II)/Fe(III))はほとんど変化せず、錯体の電気化学的性質は主にターピリジンの効果(特に鉄(II)状態を安定化する効果)によって決まっていることがわかった。マンガン・コバルトの錯体についても同様の傾向が観測された。

次に、ターピリジンのN-オキシド類の金属錯体について調べた。ターピリジンのN,N'-ジオキシドは銅、鉄、マンガンなどと錯体を形成するが、銅(II)の場合ターピリジンと異なり1:1の錯体が収率よく得られることがわかった。X線結晶構造解析で、銅(II)が平面4配位構造(ターピリジンN,N'-ジオキシドが3座配位し、さらに水が1分子配位)をとることが明らかとなった。鉄・マンガン錯体の酸化還元電位はターピリジン錯体のそれとくらべてアノード側に大きくシフトしており、この配位子が金属の高原子価状態を安定化する傾向があることを示している。

B-1) 学術論文

T. NAGATA and K. TANAKA, "Pentadentate Terpyridine-Catechol Linked Ligands and Their Cobalt(III) Complexes," *Inorg. Chem.* **39**, 3515 (2000).

K. AIKAWA and T. NAGATA, "Synthesis of a Dinucleating Ligand Xanthene-bis(tris(2-pyridylmethyl)amine) and Its Manganese Complex," *Inorg. Chim. Acta* **306**, 223 (2000).

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(1999-2000).

C) 研究活動の課題と展望

これまで、光合成モデル系の構築を目指して均一系の分子間光励起電子移動を利用した触媒反応の開発に取り組んできた。昨年度は新たにポリマーを研究対象として加えたが、これは電子ドナー・アクセプター間の相互作用を溶液中でよりよく制御することを目指すものである。光励起電子移動を利用した触媒反応は効率を上げたり適用範囲を広げたりすることが大変難しいが、これは一見単純そうな反応であっても実際には非常に多くの反応が同時進行していることによる。特に、逆電子移動によるエネルギー散逸とラジカル中間体による副反応を抑制することは大変難しく、現状ではまだ基質や反応試剤を制限することによってようやく反応の選択性を確保する、という段階にとどまらざるを得ない。この壁を乗り越えるには電子移動と化学反応の速度ギャップを埋めることが不可欠である。上記b)で述べたレドックスポリマーの活用が1つの鍵になると期待している。

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) 有機n型半導体の開発

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(EL)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、昨年度、 $C_{60}F_{42}$ および $C_{132}F_{90}$ を有機銅を使ったクロスカップリングにより合成した。今年度は、直線状のオリゴマーである perfluoro-*p*-quinquephenyl から octiphenyl (PF-5P, 6P, 7P, 8P) の合成と評価を行った。これらの化合物は無色の固体で、有機溶媒に不溶である。DSC の測定ではガラス転移は観測されなかった。これらの材料を電子輸送層とした有機EL素子を作成したところ、Dendrimer に比べはるかに優れた性能を示した。PF-6P の誘導体では、最高輝度が 10 V で 19970 cd/m^2 に達した。PF-7P および PF-8P の輝度 - 電圧、電流 - 電圧曲線は PF-6P のそれとほとんど同じであった。これは電子注入よりも電子移動が律速になっている可能性が高いためであると考えている。
- b) 最近、有機トランジスタ (Field Effect Transistor: FET) に注目が集まっている。これを構成する有機半導体は、たとえば α -sexithiophene に代表されるようにそのほとんどが p 型であり、n 型のは少ない。p 型および n 型から構成される消費電力の小さい相補型集積回路を構築するためには、大気中安定で電子移動度の高い有機 n 型半導体の開発が必要である。また、有機単結晶を使った FET ではレーザー発振や超伝導が観測されるなど基礎物理としても大きな関心を集めている。有機 n 型半導体は既存の化合物かその改良にとどまっておらず、合理的な分子設計による全く新しい分子というのは見当たらない。我々は、有機EL素子の電子輸送材料開発から得た知識を使い、有機FETに適した新規 n 型半導体の開発を進めている。具体的には全フッ素置換により電子受容性を高め、分子骨格にはできるだけ平面性の高いものを用いる。これにより、電子注入が改善され、結晶性が高くなることにより電子移動度の向上が期待できる。

B-1) 学術論文

Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, A. MIURA, H. FUJIKAWA, S. TOKITO and Y. TAGA, "Synthesis, Characterization, and Electron-Transport Property of Perfluorinated Phenylene Dendrimers," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1832 (2000).

S. B. HEIDENHAIN, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, A. MIURA, H. FUJIKAWA, T. MORI, S. TOKITO and Y. TAGA, "Perfluorinated Oligo(*p*-Phenylene)s: Efficient n-Type Semiconductors for Organic Light-Emitting Diodes," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10240 (2000).

B-4) 招待講演

T. SUZUKI, "Perfluorinated Phenylene Dendrimers and Oligomers: Efficient Electron-Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes," FLUOROPOLYMER 2000: Current Frontiers and Future Trends, Savannah (U. S. A.), October 2000.

C) 研究活動の課題と展望

最近、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っている。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となってきた。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半導体の開発は、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) スピンエコー-NMR法の新たな可能性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) マジック角試料回転(MAS)とスピンエコー-NMR法の組み合わせは、もっぱら固体状態の物質に含まれるスピン系の J 結合定数を測定するために用いられてきた。我々はスピンエコー-NMR法をMAS条件下で炭素-炭素(^{13}C - ^{13}C)2スピン系に適用した。その結果、今までに観測されたことのない複数の共鳴線が出現した。我々は付加的な共鳴線の位置および強度を表す解析式を導いて、それらの共鳴線の位置が試料回転周波数と化学シフト等方値差により決まることを見出した。さらに共鳴線は同種核間双極子相互作用が存在する時のみ生じることがわかった。

C) 研究活動の課題と展望

MAS条件下で用いられるスピンエコー-NMR法は、双極子相互作用を復活させることができる。それゆえ核間距離に関する情報が粉末試料を用いて簡単に手にはいる。しかしながら、この手法は隣り合った炭素-炭素同士の距離情報を得ようとする場合にしか使えない。それは付加的な共鳴線の強度が非常に小さいからである。今後は比較的長い核間距離をもったスピン系に対してもこの手法の適用を可能とするアイデアを考案したい。

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) 摩擦・摩耗

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) Ball on Disk 摩擦試験機を試作し、種々の材料および表面処理材について、摩擦係数と耐摩性を評価した。

b) 構造材料に対する各種刃材の耐焼付・耐摩性を評価した。

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使い、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。

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。

*) 2000年4月30日転出

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、長残光物質の真空紫外線励起効率の測定などを行い、エネルギー伝達の機構を明らかにした。
- b) 結晶を光励起すると、構造や機能などが基底状態と異なった新たな光誘起相が出現することがある。これらの光誘起現象は、非平衡電子格子状態や協同現象の理解を要求する興味深いテーマである。これを明らかにするために、京大や電総研と共同で電子状態や構造変化の測定を行っている。たとえば、スピント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光電子分光により明らかとなった。
- 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、名大と共同で、GaAsや超格子について、Csや酸素を共吸着させた負の電子親和力表面の形成過程を光電子分光法で明らかにした。また、レーザーとの同期システムを用いて、光誘起起電力のダイナミクス測定を続行中である。
- d) 放射光を有効に利用するためには、新しい測定法の実用化が必要である。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、顕微分光の開発などを行っている。たとえば、京大、信州大、岡山大、香川大、大阪歯科大などと共同して、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。また、東大、姫路工大、福井大と共同して光電子顕微鏡システムを設置した。

B-1) 学術論文

S. TANAKA, K. MASE, M. NAGASONO, S. NAGAOKA, M. KAMADA, E. IKENAGA, T. SEKITANI and K. TANAKA, "Electron-Ion Coincidence Spectroscopy as a New Tool for Surface Analysis—Application to the Ice Surface," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4489 (2000).

S. TANAKA, K. MASE, M. NAGASONO, S. NAGAOKA and M. KAMADA, "Electron-ion coincidence study for the TiO₂(110) surface," *Surf. Sci.* **451**, 182 (2000).

S. WAKO, M. SANO, Y. OHNO, T. MATSUSHIMA, S. TANAKA and M. KAMADA, "Orientation of oxygen an-molecules on stepped platinum (112)," *Surf. Sci.* **461**, L537 (2000).

V. B. MIKAHAILIK, 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 (1999).

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 (1999)

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. KAMADA, J. MURAKAMI and N. OHNO, “Excitation spectra of a long-persistent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ in vacuum ultraviolet region,” *J. Lumin.* **87-89**, 1042 (2000).

T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, O. ARIMOTO, M. ITOH, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. ASAKA and M. KAMADA, “Two-photon excitation spectra of exciton luminescence in BaF_2 obtained by using synchrotron radiation and laser,” *J. Lumin.* **87-89**, 254 (2000).

M. KAMADA, J. MURAKAMI, S. TANAKA, S. D. MORE, M. ITOH and Y. FUJII, “Photo-induced change in semiconductor-vacuum interface of p-GaAs(100) studied by photoelectron spectroscopy,” *Surf. Sci.* **454-456**, 525 (2000).

S. MORE, S. TANAKA, S. TANAKA, Y. FUJII and M. KAMADA, “Coadsorption of Cs and O on GaAs: Formation of negative electron affinity surfaces at different temperatures,” *Surf. Sci.* **454-456**, 161 (2000).

B-4) 招待講演

鎌田雅夫, 「ポンププローブ光電子分光」, 日本放射光学会, 2001年1月.

M. KAMADA, “Photo-induced effect on semiconductor surfaces studied by synchrotron radiation and laser,” OKAZAKI Conference (Nano-structure and nano-Science), January 2000.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザーの組み合わせによる新しい物性研究: 現状と将来展望 脱離と光電子分光」, 日本物理学会, 2000年3月.

鎌田雅夫, 「Versatile放射光光源 放射光とレーザーの組み合わせ実験」, 応用物理学会, 2000年3月.

鎌田雅夫, 「ポンプ - プローブ分光」, 東大弥生研究会, 2000年3月.

鎌田雅夫, 「時間分解内殻光電子分光による半導体表面の研究」, 電総研研究会, 2000年7月.

鎌田雅夫, 「放射光パルス利用の現状と短パルス軟X線源への期待」, 原研光量子科学センター研究会, 2000年7月.

M. KAMADA, “Experiments with Combined Laser and SR at the UVSOR Facility,” LSWAVE (Laser and short wavelength) meeting, Berlin, August 2000.

M. KAMADA, “Photo-induced phase transition studied by photoelectron spectroscopy,” Dusseldorf Univ. (Germany), August 2000.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザー組み合わせ光電子分光による光誘起相転移」, 光誘起相転移研究会, 2000年9月.

鎌田雅夫, 「光電子分光による光誘起相転移」, 強相関研究会, 2000年11月.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザー組み合わせによる半導体表面研究」, 表面科学会年会, 2000年11月.

鎌田雅夫, 「21世紀のVUV光物性への一考察」, 分子研研究会(紫外・真空紫外の新しいニーズと放射光利用), 2000年12月.

鎌田雅夫,「放射光とレーザーとの併用実験」,東大物性研研究会(高輝度光源計画の現状と放射光利用研究の展望)2000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, 99-2000).

日本放射光学会渉外幹事(1999-2000).

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(1998.11-99.10).

学会誌編集委員

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(1999-2001).

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時間分解測定に成功した。また、2光子内殻分光や光増幅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、光電子顕微鏡とレーザーシステムの組み合わせによる、光誘起現象の放射光利用研究を軸に研究展開を行う。

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) 通常のオージェ電子放出過程は、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であると考えられてきた。ところが、CO分子のC1sノーマルオージェ電子スペクトル中のB状態 ($1\Sigma \{(5s)^{-1}(4s)^{-1}\}$) について、平行遷移と垂直遷移後の配向分子からのオージェ電子の角度分布を、 σ^* 形状共鳴において測定したところ、両者が全く異なる事が分かった。さらに、光エネルギーを変えてゆくと、1) どちらの遷移後でも、PCI(Post Collision Interaction)効果の大きなイオン化しきい値近傍で、最も豊富な構造の角度分布を示す。2) しきい値から約100 eV上になると、どちらの遷移後でも複雑な構造が無くなり、等方的な角度分布に近づく。ことが明らかになった。これらの観測結果は、オージェ過程を記述する際に用いられる二段階モデルは、PCI効果が大きな領域では破綻していることを示唆している。
- b) 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以上を達成する事を目指して、不等刻線平面回折格子を用いた斜入射分光器を建設した。現在光焼きだし等の立ち上げ作業を行っている。
- c) 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

T. HAYAISHI, Y. FUJITA, M. IZUMISAWA, T. TANAKA, E. MURAKAMI, E. SHIGEMASA, A. YAGISHITA and Y. MORIOKA, "Multi-step post-collision interaction effects in K-shell photoionization of Kr," *J. Phys. B* **33**, 37 (2000).

A. EHRESMANN, S. MACHIDA, M. KITAJIMA, M. UKAI, K. KAMETA, N. KOUCHI, Y. HATANO, E. SHIGEMASA and T. HAYAISHI, "Dissociative single and double photoionization with excitation between 37 and 69 eV in N₂," *J. Phys. B* **33**, 473 (2000).

R. GUILLEMIN, E. SHIGEMASA, K. LE GUEN, D. CEOLIN, C. MIRON, N. LECLERCQ, K. UEDA, P. MORIN and M. SIMON, “New setup for angular distribution measurements of Auger electrons from fixed in space molecules,” *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4387 (2000).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

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(1999-).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員(1999-)(下條助手)

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。

加藤 政博 (助教授)*)

A-1) 専門領域：加速器科学

A-2) 研究課題：

- a) シンクロトロン放射光源の研究
- b) 自由電子レーザー
- c) 相対論的電子ビームを用いた光発生の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) UVSOR光源リングの高性能化を目指してビームオプティクス再検討を行った。その結果、直線部のビーム収束系の改良により、ビームエミッタンスを現在の値の約1/6まで小さくでき、一方で挿入光源設置可能な直線部の数を倍増できることを見出した。ビーム収束用多極電磁石の設計を行い、性能評価のための試作を開始した。また数100 eV領域での高輝度光生成のための真空封止型短周期アンジュレータの開発を開始した。現在磁極部の設計を完了し製作を進めている。
- b) 放射光と自由電子レーザー光を併用した利用実験を実現するための技術開発として、レーザー出力の向上と安定化に取り組んでいる。光共振器の防振、電子ビームとの精密な同期の維持の実現により、安定なCW発振の実現に成功した。一方で蓄積リングを4バンチで運転することにより最大250 mW(可視域)まで出力を高めることに成功した。またレーザー光を放射光ビームラインに輸送し、実験ステーションで放射光パルスとの完全な同期をとることに成功した。
- c) 従来の放射光パルスは1000ピコ秒程度であるが、これよりもはるかに短いサブピコ秒の放射光パルスの生成の可能性について検討を行った。その結果、UVSOR光源リングの電子ビームとピーク出力1 GW程度の短パルスレーザーを相互作用させバンチの一部を切り出すことで、サブピコ秒の放射光パルスを生成できる可能性があることを見出した。現在、基礎実験のための機器配置の検討を行っている。

B-1) 学術論文

M. HOSAKA, S. KODA, J. YAMAZAKI and H. HAMA, "Temporal Stability of the UVSOR FEL micropulse," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **445**, 208 (2000).

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員(2000.11-).

B-7) 他大学での講義、客員

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 客員助教授, 2000年4月 - .

C) 研究活動の課題と展望

UVSOR光源リングは適切な規模の改造により、飛躍的に性能を向上できる。ビーム収束系、真空系、挿入光源類など、必要な加速器要素の設計開発を進めており、順次性能評価を実施していく。自由電子レーザーに関しては、当面、実用化に向けた技術開発を行っていくが、特に放射光との同時利用を意識して、高出力化、安定化、同期性の維持、実験ステーションまでの安定な輸送などに重点をおく。レーザーとの相互作用を利用した極短パルス放射光の生成は、加速器本体に大幅な改造を加えることなく実現できることから、基礎実験の早期実現に向けて準備を開始している。

* 2000年3月1日着任

電子計算機室

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の紫外光解離に関与する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、フロン地球温暖化への影響等に関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を求めた。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関与する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

S. NANBU, S. K. GRAY, T. KINOSHITA and M. AOYAGI, “Theoretical Study of the Potential Energy Surfaces and Bound States of HCP,” *J. Chem. Phys.* **112**, 5866 (2000).

S. KONDO, K. TOKUHASHI, M. SUGIE and M. AOYAGI, “Ab Initio Study of $\text{PH}_2 + \text{O}_2$ 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*- OSiH_2O to *t*- OSiHOH ,” *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **469**, 25 (1999).

T. NISHIKAWA, T. KINOSHITA, S. NANBU and M. AOYAGI, “A Theoretical Study on Structures and Vibrational Spectra of C_{84} Fullerene Isomers,” *J. Mol. Struct.* **461/462**, 453 (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、 A 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。