

3-7 極端紫外光科学研究系

基礎光化学研究部門

小 杉 信 博（教授）

A-1) 専門領域：軟X線光物性、光化学

A-2) 研究課題：

- a) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究
- b) 内殻励起におけるスピン軌道相互作用と交換相互作用の研究
- c) 内殻励起を利用した禁制状態の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究:新しい実験手法として共鳴軟X線発光の偏光特性実験をスウェーデンのMAX-2施設で行っている。分子系特有の現象として他の系では知られていないような著しい偏光依存を見いだした(投稿準備中)。また、JVSOR施設における偏光軟X線吸収、共鳴光電子放出の実験では、遷移金属を含んだ系から希土類を含んだ系 RB_2C_2 (R =希土類)に展開して研究を進めている。内殻励起子やRydberg励起状態に対する環境効果の研究も進めている。
- b) 内殻励起におけるスピン軌道相互作用と交換相互作用の研究:イオウやリンの $2p$ 電子イオン化では1 eV前後の分裂幅で $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ ピークにスピン軌道分裂する。さらに $2p_{3/2}$ イオン状態に含まれる2状態が化学結合の異方性(分子場)でわずかに分裂している。一方、 $2p$ 電子の励起では励起電子と $2p$ 電子の間の交換相互作用も含めて考える必要があり、その電子構造は非常に複雑である。我々は独自の内殻励起分子の振動分光と解離ダイナミクスの研究手法を応用し、150 ~ 200 eVもの高い $2p$ 励起状態の電子スピン状態を40 meV前後の高分解能で解明するとともに、交換相互作用が励起対称性に大きく依存することをはじめてあきらかにした(投稿準備中)。
- c) 内殻励起を利用した禁制状態の研究:イオウやリンの $2p$ 励起状態ではスピン軌道相互作用で1重項に3重項が混合する。このような内殻励起を中間状態に選んだ場合、共鳴発光過程では双極子禁制な $gerade$ 対称の1重項価電子励起状態が観測できるとともに、スピン禁制な3重項価電子励起状態も観測できる。さらに、共鳴イオン化過程では通常の光電子分光法で観測される2重項価電子イオン化状態に加えて、これまで全く知られていなかった4重項価電子イオン化状態が観測できる。このように内殻励起を利用することで、基底状態からはdarkな電子励起状態を次々発見しているところである(投稿準備中)。

B-1) 学術論文

C. MIRON, M. SIMON, P. MORIN, S. NANBU, N. KOSUGI, S. L. SORESENSEN, A. NAVES DE BRITO, M. N. PIANCASTELLI, O. BJÖRNEHOLM, R. FEIFEL, M. BASSLER and S. SVENSSON, "Nuclear motion driven by the Renner-Teller effect as observed in the resonant Auger decay to the $X^2\Pi$ electronic ground state of N_2O^+ ," *J. Chem. Phys.* **115**, 864 (2001).

Y. TAKATA, T. HATSUI, N. KOSUGI, A. AGUI, M. MAGNUSON, C. SATHE, J. -E. RUBENSSON and J. NORDGREN, “Valence excitations observed in resonant soft X-ray emission spectra of $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ at the Ni 2p edge,” *J. Electron Spectrosc.* **114**, 909 (2001).

Y. TAKATA, E. SHIGEMASA and N. KOSUGI, “Mg and Al K-edge XAFS measurements with a KTP crystal monochromator,” *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 351 (2001).

Y. TAKATA, T. IWAZUMI and N. KOSUGI, “Resonant x-ray emission spectra of $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ at the Ni K-edge,” *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 404 (2001).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Molecular Inner-shell Spectroscopy. Symmetry and Dynamics of Inner-shell Excited States in Free Molecules and Molecular Solids,” Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications, Glumslöv (Sweden), June 2001.

B-5) 受賞、表彰

小杉信博, 分子科学研究奨励森野基金研究助成 (1987).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本放射光学会庶務幹事 (1994).

日本放射光学会評議員 (1994-1995, 1998-1999).

日本放射光学会将来計画検討特別委員会 (2001-).

日本分光学会東海支部幹事 (1993-1997).

学会の組織委員

VUV-12 真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1998).

ICESS-8 電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員 (2000).

SRI シンクロトロン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994, 1997, 2000).

IWP 光イオン化国際ワークショップ国際プログラム委員及び国際諮問委員 (1997, 2000, 2001-).

COREDEC 内殻励起における脱励起過程国際会議プログラム委員 (2001).

XAFS-VII X線吸収微細構造国際会議プログラム委員及び実行委員 (1992).

XAFS-XI X線吸収微細構造国際会議組織委員及びプログラム委員 (2000).

SRS-2 シンクロトロン放射と材料科学国際会議組織委員 (1998).

ICFA-24 次世代光源に関する先導的ビームダイナミクス国際ワークショップ組織委員 (2001-).

原子分子の光イオン化に関する王子国際セミナープログラム委員 (1995).

アジア交流放射光国際フォーラム実行委員及び企画運営委員 (1994, 1995, 2001).

XAFS 討論会プログラム委員 (1998, 2000, 2001).

ISSP-6 放射光分光光学国際シンポジウムプログラム委員 (1997).

文部科学省、学振等の委員会委員

高エネルギー加速器研究機構運営協議員会委員(2001-)。

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所運営協議員会委員(2001-)。

高エネルギー加速器研究機構加速器・共通研究施設協議会委員(2001-)。

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委(1997-2001)。

新技術開発事業団創造科学技術推進事業研究推進委員(1985-1990)。

東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設運営委員会委員(1994-)。

東京大学物性研究所高輝度光源計画推進委員会委員(1995-)。

広島大学放射光科学研究センター顧問 (1996-)。

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1997-1999)。

C) 研究活動の課題と展望

内殻電子が絡む研究は、内殻励起特有の新しい現象の発見・理解やそれらの研究のための実験的・理論的方法論の開拓という観点から見直すとまだ多くの課題が残されている。我々は分子系(気体、クラスター、希ガスマトリックス、固体)に対して内殻励起とその脱励起過程の研究を続けている。最近、メンバーが一掃され、研究テーマとして第二フェーズに入った。第一フェーズでは内殻励起状態そのものをターゲットにして、多くの新しい知見を得てきた。基底状態からの直接イオン化・励起過程ではポテンシャル曲面のごく一部しか情報を得ることができない。そのため、第二フェーズでは内殻励起状態を中間状態として位置付けて、基底状態からの直接過程では見ることのできない価電子領域のイオン化・励起状態を実験的に明らかにしつつある。

ただし、約20年前に建設されたUVSOR施設の現在の光源は軟X線領域で二次過程の観測を行うには非力である。最近まで国際的に共同研究を行うことで凌いできたが、いろいろな制約があり、研究の進み具合も遅くなる。幸い、平成14年度はUVSOR光源加速器の高度化に加えて、施設スタッフとの共同チームによるアンジュレータ、分光器、測定装置のマッチングを最適にしたビームラインの高度化が可能となったため、一二年のうちに高度化された光源の性能を最大限に生かした放射光分子科学の新しい展開が図れるものと大いに期待している。

田 原 太 平 (助 教 授)

A-1) 専門領域：分子分光、光化学

A-2) 研究課題：

- a) 極短フェムト秒光パルスを用いた凝縮相分子の核波束運動の実時間観測
- b) フェムト秒時間分解蛍光・吸収分光による光化学ダイナミクスの研究
- c) ピコ秒時間分解振動分光による光化学短寿命種と振動緩和ダイナミクスの研究
- d) 時間分解分光法における実験手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光パラメトリック増幅 (OPA) により発生させたサブ10 fsの光パルスを用いてポンプ - プロブ測定を行い、光励起直後の電子励起状態分子における核波束運動を観測した。特に、光解離反応をするジフェニルシクロプロペノンや光プロトン移動反応をするヒドロキシベンゾキノリンなど「反応する分子」の核波束運動観測へと研究を進め、これら分子の電子励起状態での核波束運動の観測に成功した。
- b1) アントラキノヒドロキシ誘導体の分子内光プロトン移動をフェムト秒時間分解蛍光分光法で系統的に研究した。1,8-ジヒドロ体、1,5-ジヒドロ体など分子内光プロトン移動を示すとされる分子について、互変異性体型の蛍光が光励起後50 fs以内に現れること、すなわち励起状態でのプロトン移動が50 fs以内で起こることを見出した。この極めて速い光プロトン移動は、これが通常の意味でのA → Bという反応というよりは、励起状態波動関数の非局在化を反映して障壁なしで進む構造変化であることを示唆している。また、すべての分子で分子内振動再分配過程を反映すると考えられる蛍光ダイナミクス(～数ピコ秒)を観測した。また対応するスペクトルの時間変化から、分子内光プロトン移動を示す分子ではこの分子内振動再分配にともなってプロトン平均位置の変化がおけると結論した。
- b2) DNA塩基対のモデル分子として重要な7 - アザインドール二量体の光プロトン移動反応をフェムト秒時間分解蛍光分光法を用いて研究した。この反応の機構については、二つのプロトンが協奏的に移動するのが(協奏的機構)、一つずつ段階的に移動するのが(段階的機構)に関して激しい論争がある。これまでのわれわれの研究で、反応前駆体からの蛍光が2成分からなることがわかっており、これと反応機構との関係を明らかにすることが急務であった。蛍光ダイナミクスの励起波長依存性を詳細に調べたところ、長波長励起の場合、反応前駆体からの蛍光減衰が単一指数関数的になることがわかった。これは、二つのプロトンの移動が実験的に単一の過程として観測されていることを意味している。よって(プロトンが一つだけ移動した中間体は観測されないという意味で)溶液中で反応は協奏的に進むということが明確になった。
- b3) アゾベンゼンの $S_2(\pi\pi^*)$ 励起に伴う光異性化はこれまで信じられていたのとは異なり、平面型の $S_1(n\pi^*)$ 状態に緩和してから進むということがこれまでのわれわれの研究で明らかになってきている。このことをさらに確定的にするために、 S_2 励起と S_1 励起によってフェムト秒時間分解吸収スペクトルを測定し、これまで断片的にしか得られていなかった吸収データの全貌を明らかにした。これにより、以前報告されていたデータには問題があって、時間分解吸収データ自身はわれわれがこれまでに得ているラマン分光・蛍光分光のデータと矛盾しないことを示した。さらに、時間分解分光によって得られた分光学的データと過去の光化学的データを統合的に考察することにより、アゾベンゼンの S_1 状態の高い振動状態からはN=N結合回りの回転運動に関係した(シス体には失活しない)緩和経路が存在

することを提唱した。

- c1) 水和電子の電子吸収に共鳴させて水のピコ秒時間分解ラマンスペクトルをはじめて測定し、バルクの水の変角振動バンドの約30 cm⁻¹低波数側にきわめて大きい強度をもつ過渡ラマンバンドを観測した。時間分解測定により、この過渡ラマンバンドの時間挙動が水和電子の過渡吸収時間変化と同一であることを確認し、観測された過渡ラマンバンドを電子周りの局所的溶媒和構造の振動が選択的共鳴効果をうけて現れたものであると結論した。さらに近赤外マルチチャンネル検出器を用いてピコ秒近赤外時間分解ラマン測定装置を製作し、800 nmをプローブ光として水のOH伸縮振動領域の測定を行った。この領域には強い過渡ラマンバンドは観測されず、OH伸縮振動領域の共鳴増大は変角領域に比較して著しく小さいことがわかった。
- c2) レチナールの共鳴ハイパーラマン散乱の励起波長依存性を測定し、このきわめて例外的に強いハイパーラマン散乱の共鳴機構を考察した。その結果、このレチナールのハイパーラマン散乱の共鳴効果は、大きな二光子遷移確率をもつ¹A_g状態との共鳴ではなく、小さい二光子遷移確率しかもたないがきわめて大きい一光子遷移確率をもつ¹B_u状態との二光子共鳴によって現れていることがわかった。ハイパーラマン過程は、二光子遷移(上向き)と一光子遷移(下向き)からなっているために、必ずしも二光子遷移確率が大きい状態が大きい共鳴効果を与えるわけではないことが明らかになった。
- d1) 短寿命化学種の低波数(テラヘルツ)領域の分子振動を観測するために、時間分解分光と時間領域分光を組み合わせた時間分解インパルス誘導ラマン散乱測定を行った。トランススチルベンS₁状態をはじめとするいくつかの芳香族分子の電子励起状態の低波数ラマンスペクトルに対応する信号を時間領域で得た。さらに、実験において観測された(インパルス誘導ラマン散乱以外の)過渡回折信号の由来を明らかにし、このタイプの測定で得られる信号の全貌を明らかにした。
- d2) 自発ラマン散乱測定において蛍光はきわめて大きな問題であり、蛍光とラマン散乱を分離することはラマン分光測定の重要な問題の一つである。フェムト秒光パルスを励起光とし、アップコンバージョン法を利用して自発ラマン散乱と蛍光を時間的に分離する試みを行った。これはパルス励起と時間ゲートの組み合わせによる蛍光除去ラマン測定の一つであるが、現時点で最高の時間分解能による実験であり、最高の蛍光除去比が得られた。反面、フェムト秒励起によるエネルギー分解能の低下のため、観測されたラマンバンドには顕著なエネルギー広がりが見られ、これ以上の時間分解能の向上は意味がない。よって、これは時間ゲートを用いた蛍光除去ラマン散乱測定としては限界的なものであるといえる。

B-1) 学術論文

T. FUJINO, S. Yu. ARZHANTSEV and T. TAHARA, “Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Study of Photoisomerization of trans-Azobenzene,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 8123 (2001).

M. MIZUNO and T. TAHARA, “Novel Resonance Raman Enhancement of Local Structure around Solvated Electrons in Water,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 8823 (2001).

S. TAKEUCHI and T. TAHARA, “Excitation-Wavelength Dependence of the Femtosecond Fluorescence Dynamics of 7-Azaindole Dimer: Further Evidence for the Concerted Double Proton Transfer in Solution,” *Chem. Phys. Lett.* **347**, 108 (2001).

K. IWATA, S. TAKEUCHI and T. TAHARA, “Photochemical Bimolecular Reaction between Biphenyl and Carbon Tetrachloride: Observed Ultrafast Kinetics and Diffusion-Controlled Reaction Model,” *Chem. Phys. Lett.* **347**, 331(2001).

A. UGAWA, T. TAHARA and D. B. TANNER, “Far-Infrared Pump-Probe Measurement of an Organic Semiconductor β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ using Synchrotron Radiation Source,” *Ferroelectrics* **249**, 31 (2001).

B-4) 招待講演

T. TAHARA, “Ultrafast Dynamics of Condensed-Phase Molecules Studied by Time-Resolved Vibrational/Electronic Spectroscopy Using 10 fs - 2 ps Optical Pulses,” Conference on Structure and Dynamics in Complex Chemical Systems, Bangalore (India), January 2001.

T. TAHARA, “Photochemistry of Fundamental Molecules Studied by Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy,” Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta (India), January 2001.

T. TAHARA, “Ultrafast Dynamics of Solution-Phase Molecules Studied by Time-Resolved Spectroscopy,” Indian Institute of Technology, Kharagpur (India), January 2001.

T. TAHARA, “Photochemical Dynamics in Condensed Phase Studied by Femto/picosecond Time-Resolved Spectroscopy,” The 5th RIKEN International Conference “Coherent Control in Matter,” Hayama (Japan), April 2001.

T. TAHARA, “Femtosecond Fluorescence Study of Double Proton Transfer of 7-Azaindole Dimer: Concerted or Stepwise?” IMS Mini-Symposium, “Intracuster Photochemical Reaction: Proton Transfer VS Hydrogen Transfer,” Okazaki (Japan), May 2001.

T. TAHARA, “A New Observation and A New Method in Time-Resolved Raman Spectroscopy,” The 10th International Conference on Time-resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS 2001), Okazaki (Japan), May 2001.

T. TAHARA, “Coherence, Relaxation and Reaction of Solution-Phase Molecules Studied by Femtosecond Nonlinear Spectroscopy,” The 17th International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2001), Minsk (Belarus), June 2001.

田原 太平, 「時間分解分光による凝縮相光化学ダイナミクスの研究」, 東京大学物理教室, 東京, 2001年7月.

田原 太平, 「フェムト秒～ピコ秒領域における凝縮相分子ダイナミクスの新しい観測と問題」, 日本物理学会2001年秋季大会, 徳島, 2001年9月.

田原 太平, 「ピコ秒・フェムト秒領域の振動分光と凝縮相ダイナミクス」, 平成13年度分光学会赤外ラマン部会シンポジウム, 2001年10月.

田原 太平, 「超高速光プロトン移動のフェムト秒分光」, 戦略的基礎研究—CREST—「サイクル時間域光波制御と単一原子分子現象への応用」チーム第4回研究会, つくば, 2001年11月.

田原 太平, 「フェムト秒～ピコ秒領域の凝縮相分子ダイナミクス: 光化学・緩和・コヒーレンス」, 平成13年度東北大学物理化学コロキウム, 仙台, 2001年11月.

竹内 佐年, 「フェムト秒蛍光分光で観た溶液中7-インドール二量体のプロトン移動ダイナミクスとその機構」, 分子科学研究所ミニ研究会「光プロトン移動反応——7-アザインドールを中心として」, 岡崎, 2001年3月.

B-5) 受賞、表彰

田原 太平, 光科学技術研究振興財団研究表彰(1995).

田原 太平, 分子科学研究奨励森野基金(2000).

田原 太平, TRVS Outstanding Young Researcher Award (2001).

水野 操, TRVS Outstanding Poster Award (2001).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会東海支部幹事(1999-2001).

学会の組織委員

第9回放射光学会年会プログラム委員(1995).

分子構造総合討論会プログラム委員(1997).

分子研研究会「凝縮相ダイナミクス研究の現状と将来」主催者(2000).

分子研ミニシンポジウム「分子科学の未来展望:時間分解振動分光(Future Aspect of Molecular Science: Mini-Symposium on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy)」オーガナイザー (2000).

分子研ミニシンポジウム「光プロトン移動反応—7-アザインドールを中心として」主催者(2001).

The Tenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Local Organize Committee(2001).

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学, 総合科目「自然の科学——こんなに面白い」, 2001年12月.

理化学研究所主任研究員併任, 2001年4月1日-.

C) 研究活動の課題と展望

本研究グループでは超高速時間分解分光をベースとして凝縮相の分子ダイナミクスを研究する。特に現在フェムト秒からピコ秒時間領域における光化学ダイナミクスの解明に力点を置いている。フェムト秒時間領域においては分子の核運動のコヒーレンス(核波束運動)を実時間で観測することができるが、化学反応におけるコヒーレンスの意義については未だ明らかでない点が多い。このことを念頭におきながら、電子状態に対する分光、振動状態に対する分光、核波束運動を実時間で観測する分光を駆使して、凝縮相のダイナミクスについて多角的かつ総合的な研究を行う。今後は、溶液中の基本分子の研究に限定することなく、複雑系や多様な相における分子のダイナミクスについても精力的に研究を行っていく。

反応動力学研究部門

宇理須 恒 雄（教授）

A-1) 専門領域：電子シンクロトロン放射光光化学反応

A-2) 研究課題：

- a) 放射光励起反応によるナノ構造形成
- b) 埋め込み金属層基板赤外反射吸収分光法(BMLIRRAS)の開拓と反応機構の解明
- c) STM 技術の開拓と、放射光光反応のその場観察
- d) Si 表面への生体物質の堆積と生命機能の創生

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 放射光励起反応の高い空間分解能と低損傷性を利用した新しい(任意の形状で、任意の位置に大量につくれる)ナノ構造形成技術を開拓し、この構造をナノ反応場とみなしてこの表面での、自己組織有機単分子膜や脂質などの自己組織化反応を調べる。平成13年度において実際に放射光エッチングにより微細構造を形成し、AFMでエッチング平面の凹凸を調べた結果、平均値で1 nm 以下で、既存のエッチング技術としては最も優れており、単分子膜の自己組織化反応を調べる目的には極めて適したエッチング法であることが判った。
- b) 半導体表面反応のその場観察手法として、埋め込み金属層(BML)基板による赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)の開発を進めている。平成13年度は従来の手法(イオン注入法)で形成したBML基板を用いSi(100)表面の水素の反応を調べ、Si(100)結晶の内部に水素原子が拡散し、赤外スペクトルの幅を広げる効果を発見した。Si結晶への水素原子の拡散はこの分野の最新の話題として2001年の*Phys. Rev. Lett.* に報告されているが、我々の成果は、分光法により見出した点および、完全平坦面においもて拡散することを証明した点で新しい。さらに、新しいBML基板の製法として、Si単結晶層の厚みが可変なウエハーボンディング法による製作の技術開発を進めた。
- c) 放射光励起反応をナノ構造形成に応用するにあたり、放射光励起による表面反応の本質を解明することが重要であると考え、表面反応をSTMにより原子レベルで解明することを目指す。この問題は凝集系の内殻電子励起を原子レベルで解析する問題として、表面光科学の新分野でもあり興味深い。平成13年度は実験装置としての超高真空STM装置を立ち上げ、さらに、光源としてアンジュレータ光を用いるべくビームラインの設計を進めた。これまでの実験技術に加え、STMの探針の真下に放射光ビームを照射出来るよう改造を加えた。
- d) Si基板表面に、配置や配向を制御して、脂質やタンパク質を自己組織化反応を利用して堆積し、これらの物質の分子認識反応など生命機能特性や表面反応特性を調べる研究を平成12年度後半に新たにスタートした。平成13年度はSi基板表面への各種の有機単分子膜の堆積と赤外吸収スペクトルの測定を行い、膜成長機構についてのモデル(島状成長モデル)を提案した。

B-1) 学術論文

H. NODA, T. URISU, Y. KOBAYASHI and T. OGINO, "Initial Statge of hydrogen etching of Si surfaces investigated by infrared reflection absorption spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 6985 (2000).

- M. TAKIZAWA, S. BANDOW, M. YUDASAKA, Y. ANDO, H. SIMOYAMA and S. IIJIMA**, “Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts,” *Chem. Phys. Lett.* **326**, 351 (2000).
- Y. NONOGAKI, Y. GAO, H. MEKARU, T. MIYAMAE and T. URISU**, “STM observation of surface nanostructures on Si(111) formed after synchrotron radiation stimulated cleaning,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26**, 751 (2001).
- Y. NONOGAKI, Y. GAO, H. MEKARU, T. MIYAMAE and T. URISU**, “Nanostructure formation on Si(111) surface assisted by synchrotron radiation illumination—Characterization by scanning tunneling microscopy—,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **119**, 241 (2001).
- T. URISU, Y. NONOGAKI, T. KATO and Y. ZHANG**, “Device and material processes using synchrotron radiation—from micron to nanometers—,” *J. Jpn. Soc. Synchrotron Radiat. Res.* **14**, 112 (2001).
- N. TAKEZOE, H. YANAGIDA, T. TANAKA, K. KUROSAWA, Y. NONOGAKI, H. NODA, H. MEKARU and T. URISU**, “Design and construction of UVSOR-BL4A2 beam line for nanostructure processing,” *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res., sect. A* **467**, 1279 (2001).
- S. BANDOW, M. TAKIZAWA, K. HIRAHARA, M. YUDASAKA and S. IIJIMA**, “Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.* **337**, 48 (2001).
- S. MORE, A.P. SEITSONNEN, W. BERNDT and A.M. BRADSHAW**, “Ordered phases of Na adsorbed on Pt(111): Experiment and theory,” *Phys. Rev. B* **63**, 75406 (2001).
- S. TANAKA, S. MORE, J. MURAKAMI, M. ITOH, Y. FUJII and M. KAMADA**, “Observation of the surface core exciton and its decay on solid Xe,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 295 (2001).
- S. TANAKA, S. MORE, J. MURAKAMI, M. ITOH, Y. FUJII and M. KAMADA**, “Surface photovoltage effects on *p*-GaAs (100) from core-level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation and a laser,” *Phys. Rev. B* **64**, 5308 (2001).
- S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, S. EMURA, Y. TAKABAYASHI, S. KASHINO, A. FUJIWARA, K. ISHII, H. SUEMATSU, Y. MURAKAMI, Y. IWASA, T. MITANI and H. OGATA**, “Structure and raman scattering of Cs₃C₆₀ under high pressure,” *Phys. Rev. B* **62**, 5366 (2000).
- S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, S. KASHINO and S. EMURA**, “XAFS study on a pressure-induced superconductor Cs₃C₆₀ under high pressure,” *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 725 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- Z. -H. WANG, H. NODA, Y. NONOGAKI and T. URISU**, “Nearly ideally hydrogen-terminated Si(100) surface and spectrum width broadening due to hydrogen diffusion into the subsurface,” 10th International Conference on Vibrations at Surfaces, Saint Malo (2001).
- Y. NONOGAKI, Y. GAO, H. MEKARU, T. MIYAMAE and T. URISU**, “STM Observations of Si (111) Surfaces with Synchrotron Radiation Stimulated Cleaning,” XXV International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Nagoya (2001).

Y. NONOGAKI, Y. GAO, H. MEKARU, T. MIYAMAE and T. URISU, “STM observations of SR assisted SiO₂ desorption on Si (111),” International Conference on Photoinduced Phase Transitions, their Dynamics and Precursor Phenomena, Tsukuba (2001).

S. MORE, C. S. WANG, H. GRAAF, M. BAUNE, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Influence of substrate roughness on the formation of aliphatic self-assembled monolayers (SAM) on Si(100),” 2001 International Microprocess and Nanotechnology Conference, Matsue (2001).

Z. -H. WANG, H. NODA, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Hydrogen diffusion into the bulk at nearly ideal H-terminated region on Si(100) surfaces,” 2001 International Microprocess and Nanotechnology Conference, Matsue (2001).

B-4) 招待講演

宇理須恒雄,「放射光表面反応のSTMによるその場観察」, 東北大学通研プロジェクト研究「ナノ構造の形成と物性機能に関する研究」, 東北大学, 2001年2月.

宇理須恒雄,「Si表面の吸着水素の構造と反応性」, 日本表面科学会中部支部講演会, 名古屋工業大学, 2001年5月.

宇理須恒雄,「放射光励起表面化学反応を用いた超選択エピタキシーとエッチング」, 平成13年度放射光産学連携研究会, 柏, 2001年5月.

宇理須恒雄,「赤外反射吸収分光による水素吸着Si表面構造の解析」, 名古屋大学超小型放射光シンポジウム, 名古屋大学, 2001年6月.

宇理須恒雄,「放射光による物作り」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会2001年周期大会シンポジウム「シンクロトン光と新素材」, 九州産業大学, 2001年9月.

宇理須恒雄,「放射光ビームノ照射によって得られるシリコン表面ナノ構造と応用」, 第62回応用物理学会学術講演会シンポジウム「量子ビームが開く原子レベルの固体表面反応・解析」, 愛知工業大学, 2001年9月.

宇理須恒雄,「シリコン表面での生体物質の集積を目指して——放射光エッチングの応用——」, 東北大学通研プロジェクト研究「表面反応制御による高次ナノ構造の創製」, 東北大学, 2001年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

レーザー学会評議員 (1983-1985).

日本放射光学会評議員 (1993-1994, 1997-1998, 2001-2002).

電気学会, 放射光励起プロセス技術調査専門委員会幹事 (1992-1994).

電気学会, 放射光による材料加工技術調査専門委員会委員長 (1994-1997).

大型放射光施設安全性検討委員会委員 (1993-).

東北大学電気通信研究所研究評価委員 (1995).

日本工業技術振興協会, 放射光の半導体への応用技術研究委員会顧問委員 (1995-2000).

新機能素子研究開発協会, 新世紀素子等製造評価技術の予測委員会/ハードフォトン技術研究部会委員 (1995).

姫路工業大学ニュースパル利用検討委員会委員 (1996-1998).

姫路工業大学ニュースパル新素材開発利用専門委員会委員 (1999-2000).

近畿通産局, 超次世代原子デバイスの自己形成技術に関する調査委員会委員 (1997-1998).

電気学会, 放射光・自由電子レーザープロセス技術調査専門委員会委員(1997-1999).

放射線利用振興協会, 放射線利用技術指導研究員(1997年11月18-20日).

日本原子力研究所, 研究嘱託 (1998年4月-2002年3月).

科学技術庁, 「顕微光電子分光法による材料、デバイスの高度分析評価技術に関する調査」, 調査推進委員会委員(1998).

科学技術庁, 「顕微光電子分光法による材料、デバイスの高度分析評価技術に関する調査」, 研究推進委員会委員(1999-2000).

東北大学電気通信研究所, 外部評価委員(1998).

日本原子力研究所, 博士研究員研究業績評価委員(1998-1999).

佐賀県シンクロトン光応用研究施設整備推進委員会委員(2000-2001).

科学技術振興調整費「顕微光電子分光法による材料・デバイスの高度分析評価技術に関する研究」, 研究推進委員(1999-).

科学技術振興調整費「カーボンナノチューブエレクトロニクス研究」外部運営委員(2001-).

日本学術振興会学術創生研究費書面審査委員(2001).

科学技術交流財団「ナノ反応場とバイオエレクトロニクスインターフェイス制御研究会」座長(2001年4月-2003年3月).

学会の組織委員

マイクロプロセス国際会議論文委員 (1992-).

第1回光励起プロセスと応用国際会議論文委員 (1993).

VUV-11組織委員会, プログラム委員会委員 (1993-1995).

International Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography, 顧問委員(1995-2000).

SRI97組織委員会プログラム委員会委員 (1995-1997).

SPIE's 23rd Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員(1997).

SPIE's 24th Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員(1998).

SPIE's 25th Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員(1999).

レーザー学会第19回年次大会プログラム委員(1998-1999).

UK-JAPAN International Seminar, 組織委員長(1999, 2000).

Pacificchem 2000, Symposium on Chemical Applications of Synchrotron Radiation, 組織委員(2000).

学会誌編集委員

JJAP特集論文特別編集委員 (1992-1993).

電気学会, 電子情報システム部門誌特集号編集委員 (1995-1996).

JJAP特集論文特別編集委員 (1998).

Appl. Surf. Sci., 編集委員 (2001-).

B-7) 他大学での講義、客員

宇理須恒雄, 東北大学科学計測研究所, 非常勤講師, 2001年12月.

C) 研究活動の課題と展望

放射光励起表面プロセスの研究をスタートしてほぼ17年が経過した。単に白色光を照射してエッチングやCVDが誘起されることを確認するような研究段階はとっくの昔に終了している。この点をふまえ、今後は、高度な基礎研究と、高度な応用研究に的を絞って研究を進めねばならないと考える。前者については、アンジュレータによる波長可変単色光を利用し、表面の内殻電子励起反応をSTMにより原子レベルでその場観察する研究を進める。表面の内殻電子励起現象について調べた例は皆無に近く、STMとアンジュレータ光の組み合わせで初めてそのような研究が可能となる。一方、応用については、最近放射光エッチングにより、極めて平坦な表面を形成できるという結果を得たことから、空間分解能が高いこと、非常に清浄なエッチング技術であることとあわせて、表面への生体機能性物質の集積とその機能の発現をめざした、半導体表面のナノ加工に適していると判断し、この方向でのエッチング反応の利用を考えている。これまで、当グループにおいて開発を進めてきたBML-IRRASの赤外反射吸収分光技術は、シリコン表面に集積した生体物質の構造や自己組織化反応を調べるのに適している。

見 附 孝一郎（助教授）

A-1) 専門領域：化学反応素過程、軌道放射分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 極端紫外超励起状態や高励起イオン化状態の分光学と動力学
- b) 原子・分子・クラスターの光イオン化研究に用いる粒子同時計測法の開発
- c) レーザーと軌道放射のポンプ・プローブまたは2重共鳴分光
- d) 極端紫外域の偏極励起原子の光イオン化ダイナミクス
- e) 高分解能斜入射分光器の研究開発とその利用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軌道放射光施設に分子線光解離装置を製作し、 CO_2 , SO_2 , ハロゲン化メチル, フロンなど20種余の分子についてイオン対を生成する過程を初めて見いだした。また、同施設の直入射分光器ラインに2次元掃引光電子分光装置を建設し、 NO , C_2H_2 , OCS , SO_2 , CS_2 , HI 等の2次元光電子スペクトルを測定した。さらに、アンジュレータ斜入射分光器ラインで、 OCS や H_2O の極端紫外励起状態の緩和過程で放出される可視・紫外発光を検出し、蛍光分散および蛍光励起スペクトルを測定した。以上、得られた負イオン解離効率曲線、2次元光電子スペクトル、蛍光スペクトル等から、超励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を計算しイオン化状態との電子的結合を評価したり、自動イオン化や前期解離のダイナミクスおよび分子の2電子励起状態や解離性イオン化状態の特質などについて考察した。
- b) 正イオン・負イオン同時計測法を初めて開発し、複数の光解離過程の識別と放出されるイオンの並進エネルギーの測定を可能とした。また、光電子・イオン飛行時間同時計測法により始状態が選別されたイオンの光解離の研究を行った。
- c) 紫外モードロックレーザーとアンジュレータ光を組み合わせ、電子振動励起分子の光イオン化や光解離のダイナミクス、イオンの前期解離ダイナミクスなどに関する研究を行った。レーザーパルスとマルチバンチ放射光を厳密に同期させることで、分解能約500 psの時間分解ポンププローブ測定が可能である。また、レーザー誘起蛍光励起分光やレーザー多光子イオン化分光を起用することによって、超励起状態から解離生成したイオンまたは中性フラグメントの内部状態の観測を初めて実現した。フラグメントの回転分布から、解離の際のエネルギー分配について議論した。将来的には、特定の化学結合を選択的に切断したり、特異的な化学反応を起こすような光励起過程を実現するための方法論の開発と実用化を目標としている。
- d) 直線偏光した放射光を用いて、基底状態原子をそのイオン化ポテンシャルより低いリユドベリ状態へ共鳴遷移させ、放射光の偏光方向に偏極した特定量子状態の励起原子を高密度で生成させる。この偏極原子（≒始状態）を、直線偏光した高出力レーザーによってイオンと電子にイオン化させる（≒終状態）。光電子角度分布の解析と理論計算を併用して、選択則で許される複数の終状態チャンネルの双極子遷移モーメントの振幅と位相差を決定した。究極的には、希ガス偏極原子の光イオン化における「量子力学的完全実験」を目指している。
- e) 軌道放射光施設に、気相光励起素過程の研究を目的とした高分解能高フラックスの斜入射分光器を建設した。25から160 eVの光子エネルギーの範囲で、フラックス 10^{10} 光子/秒と分解能3000が同時に達成された。S原子またはBr原子を含む分子のそれぞれ2p電子と3d電子を励起して、偏光に対して水平または垂直方向に飛来した解離イオン

を検出することで、励起状態の対称性を分離した吸収スペクトルの測定を行った。続いて平成13年度から「フラーレンの軟X線分光専用ビームライン」の実用化を目指して、実験ステーションの改良と調整を施した。現在、他大学グループと共同して、金属内包フラーレンの吸収および光電子スペクトルの測定を開始している。

B-1) 学術論文

M. ONO, H. HATTORI, H. YOSHIDA and K. MITSUKE, “Performance of the 18 m-spherical grating monochromator newly developed in the UVSOR facility,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 577 (2001).

K. MITSUKE and M. MIZUTANI, “Laser induced fluorescence spectroscopy of $CN(X^2\Sigma^+)$ radicals produced by vacuum UV photoexcitation of CH_3CN with synchrotron radiation,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **119**, 155 (2001).

K. MITSUKE and M. MIZUTANI, “UV and visible emission spectra from the photodissociation of carbonyl sulfide using synchrotron radiation at 15 – 30 eV,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 1193 (2001).

Y. HIKOSAKA and K. MITSUKE, “Formation and autoionization of a dipole-forbidden superexcited state of CS_2 ,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 8130 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. IWASAKI and K. MITSUKE, “Development of a conical energy analyzer for angle-resolved photoelectron spectroscopy,” *The Thirteenth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV-XIII)*, K. C. Prince *et al.*, Eds., Trieste University, Tu130 (2001).

B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「孤立分子系の放射光・レーザー2光子過程の分光とダイナミクス」, フォトンファクトリーユーザーグループミーティング——アンジュレータ放射光による先端研究の展開, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2001年5月.

K. MITSUKE, “Photoelectron angular distribution of aligned Ar atoms,” Mini-Symposium on Photoionization Dynamics, Okazaki, May 2001.

K. MITSUKE, “VUV photofragments probed by fluorescence and electron spectroscopy,” Gordon Research Conference, “Photoions, Photoionization and Photodetachment,” Williams College, Williamstown (U. S. A.), July 2001.

見附孝一郎, 「長尺アンジュレータの気相実験利用」, 27 mアンジュレータ利用検討会, 東京大学物性研究所, 柏, 2001年9月.

K. MITSUKE, “VUV fluorescence spectroscopy of H_2O in the range of 20-55 eV,” Mini-symposium on Applications of Synchrotron Radiation to Molecular Science, Okazaki, October 2001.

B-5) 受賞、表彰

見附孝一郎, 日本化学会欧文誌BCSJ賞(2001).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会委員(1987, 1998-).

原子衝突研究協会、企画委員(1996-).

学会等の組織委員

質量分析連合討論会、実行委員(1993).

第9回日本放射光学会年会、実行委員(1995-1996).

第12回日本放射光学会年会、組織委員およびプログラム委員(1998-1999).

第15回化学反応討論会、プログラム委員および実行委員長(1998-1999).

International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules, Okazaki, Cochair (1998-1999).

原子衝突協会第25回研究会、実行委員(1999-2000).

International Workshop on the Generation and Uses of VUV and Soft X-ray Coherent Pulses, Lund, Sweden, Member of the Program Committee (2001).

その他の委員

東京大学物性研究所高輝度光源計画推進委員会測定系小委員会委員.

SeperSOR高輝度光源利用者懇談会幹事.

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学物性研究所嘱託研究員, 2000年4月 - 2002年3月.

C) 研究活動の課題と展望

光電子分光、蛍光分光、質量分析、同時計測法などを用い、気相分子やクラスターの光イオン化過程の詳細を研究する。また、真空紫外領域の中性超励起状態の分光学的情報を集積しその動的挙動を明かにしたい。近い将来の目標としては、軌道放射と各種レーザーを組み合わせ、(1)励起分子や解離フラグメントの内部状態を観測し、発光・解離・異性化・振動緩和などの過渡現象をポンプ・プローブ法や2重共鳴法で追跡すること、(2)偏極原子の光イオン化ダイナミクスを角度分解光電子分光法で研究し、放出電子とイオン殻内の電子との相互作用の本質を理解すること、(3)振動励起分子の放射光解離による反応分岐比制御の3つが挙げられる。

界面分子科学研究部門（流動研究部門）

小宮山 政 晴（教授）*）

A-1) 専門領域：触媒表面科学、光表面化学

A-2) 研究課題：

- a) 走査型トンネル顕微鏡 (STM) による光触媒励起状態の空間分解分光
- b) アップコンバージョン現象を利用した光触媒励起波長の広領域化
- c) ゼオライト表面における分子吸着配列構造形成の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察とその理論的検討
- d) アパチャレス近接場光学顕微鏡 (SNOM) の試作

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) STMを用いて、紫外光による光触媒励起状態の空間分布測定を試みた。光励起により、STMで観察される光触媒表面形状が変化する領域のあることが見出された。この領域の大きさはナノメートルオーダーであり、島構造の狭隘部など特殊な表面構造の部分に局在した。この現象を励起電子または空孔が特殊な表面構造部分に蓄積した結果であるとして解釈した。今後は空間分解仕事関数測定、空間分解状態密度測定などの方法を用いて、この解釈の妥当性を検討し、かつ光触媒励起状態の空間分布と光触媒の活性点分布との関連に研究を展開する。
- b) 現在用いられている光触媒は紫外光領域で動作するものが多く、励起波長の広領域化は重要な課題である。そこで多光子過程であるアップコンバージョン現象を利用した光触媒励起波長の可視・赤外光化を試みた。種々のアップコンバージョン材料を合成し、そのアップコンバージョン特性を検討すると共に、光触媒との組み合わせ方法を検討した。多光子過程であるがゆえの量子効率の低さが解決すべき問題点である。
- c) ゼオライト表面における液相（主に水溶液中）での分子吸着をAFMにより観察し、その吸着分子配列構造ならびにレジストリを決定した。このような非導電性試料表面への液相吸着のその場観察は、AFM出現以前には考えられなかったことである。このようにして得られた吸着分子配列構造ならびにレジストリを、分子動力学法ならびに分子力場法により検討した。またゼオライトへき解(010)面の原子配列をはじめてローカルに決定した。
- d) アパチャレスSNOMは、通常のSNOMの分解能が光ファイバプローブの開口径で制限されるのに対して分解能の制限がなく、原子分解能を実現する可能性の高い手法である。その試作のために、装置、制御回路、検出系などの設計・準備を開始した。

B-1) 学術論文

M. KOMIYAMA, M. GU and H. -M. WU, “Determination of Extra-framework Cation Positions and Their Occupancies in Heulandite(010) by Atomic Force Microscopy,” *J. Phys. Chem. B* **105**, 4680 (2001).

M. KOMIYAMA, T. UCHIHASHI, Y. SUGAWARA and S. MORITA, “Molecular Orbital Interpretation of Thymine/graphite NC-AFM Images,” *Surf. Interface Anal.* **29**, 53 (2001).

M. KOMIYAMA and T. SHIMAGUCHI, “Formation of Charge-Reduced Si^{4+} Species in Silica Thin Film due to the Contact with Ultrafine Metal Particles,” *Surf. Interface Anal.* **29**, 189 (2001).

D. YIN and M. KOMIYAMA, “TiO₂(110) Surface Preparation by UV Light Irradiation for STM Observations,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4281 (2001).

N. GU and M. KOMIYAMA, “Various Phases on Natural Stilbite (010) Surface Observed by Atomic Force Microscopy under Aqueous Conditions,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4285 (2001).

Y. J. LI, K. MIYAKE, O. TAKEUCHI, D. N. FUTABA, M. MATSUMOTO, T. OKANO and H. SHIGEKAWA, “Adsorption and wetting Structures of Kr on Pt(111) at 8 K and 45 K studied by scanning tunneling microscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4399 (2001).

B-3) 総説、著書

小宮山政晴,「界面ハンドブック」, 岩澤 梅沢 澤田 辻井監修(分担執筆), エヌ・ティー・エス (2001).

B-4) 招待講演

小宮山政晴,「走査プローブ顕微鏡概論」, 分子科学研究所技術課セミナー「走査プローブ顕微鏡——ナノメーターの世界を創る、視る」, 岡崎, 2001年11月.

B-6) 学会および社会的活動

科学研究費の研究代表者等

基盤研究(B)「STMを用いた空間分解分光法による光触媒の活性点構造と局所電子状態」代表(1999年-).

B-7) 他大学での講義、客員

山梨大学工学部,「物理化学大要」「基礎物理化学」「資源物理化学」, 2001年度.

新潟大学工学部,「機器分析化学」, 2001年度.

湖南師範大学客員教授.

C) 研究活動の課題と展望

固体表面と光との相互作用は、ことに光触媒反応との関連で興味深い研究課題である。固体表面の光励起は一般的には無限の三次元配列を想定する固体のバンドモデルで解釈されるが、光触媒反応はナノレベルの局所原子配列によって左右され、この両者を統合的に理解するためには固体表面の光励起を原子分子のレベルで把握することが必要不可欠である。このために原子レベルのローカルプローブであるSTMを使用して、光触媒の励起過程とその触媒反応過程の解明を進めている。さらに通常の分光法にプローブ顕微鏡の手法を生かした空間分解能を組み合わせる手段として、アパチャレス SNOMの試作と応用を行う。

* 2001年4月1日着任

福 井 一 俊 (助 教 授) *)

A-1) 専門領域：真空紫外分光光学、固体物性

A-2) 研究課題：

- a) 化合物半導体の電子構造に関する研究
- b) 放射光分光技術に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ワイドギャップ半導体である窒化物半導体混晶の光学定数や光学的特性を知るために、放射光を用いて遠赤外 - 真空紫外の広い波長範囲での反射測定及びその温度依存性の測定を行っている。また、窒化物半導体混晶の発光のメカニズムを知るために、放射光を励起光源として発光及びその時間分解測定も行っている。
- b) a) と同様な技法を利用して、紫外・真空紫外領域での光学材料の光学定数測定を行っている。
- c) ワイドギャップ半導体である窒化物半導体を用いた可視不感フォトダイオードセンサーの開発。特に放射光を用いてフォトダイオードセンサーの光学特性の評価を行っている。

B-1) 学術論文

A. MOTOGAITO, M. YAMAGUCHI, K. HIRAMATSU, M. KOTOH, Y. OHUCHI, K. TADATOMO, Y. HAMAMURA and K. FUKUI, "Characterization of GaN-Based Schottky Barrier Ultraviolet (UV) Detectors in the UV and Vacuum Ultraviolet (VUV) Region Using Synchrotron," *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L368 (2001).

T. KINOSHITA, K. FUKUI, S. ASAKA, H. YOSHIDA, M. WATANABE, T. HORIGOME, MA PEIJUN, K. OHTSUKA, M. IWANAGA and E. OHSHIMA, "Development of a Surface Profiler for Optical Elements," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 329 (2001).

K. FUKUI, H. MIURA, H. NAKAGAWA, I. SHIMOMURA, K. NAKAGAWA, H. OKAMURA, T. NANBA, M. HASUMOTO and T. KINOSHITA, "Performance of IR-VUV Normal Incidence Monochromator Beamline at UVSOR," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 601 (2001).

K. FUKUI, R. HIRAI, A. YAMAMOTO, H. HIRAYAMA, Y. AOYAGI, S. YAMAGUCHI, H. AMANO, I. AKASAKI and S. TANAKA, "Near K-edge Absorption Spectra of the III-V Nitride," *Phys. Status Solidi B* **228**, 461 (2001).

A. MOTOGAITO, K. OHTA, K. HIRAMATSU, Y. OHUCHI, K. TADATOMO, Y. HAMAMURA and K. FUKUI, "Characterization of GaN Based UV-VUV Detectors in the Range 3.4 – 25 eV by Using Synchrotron," *Phys. Status Solidi A* **188**, 337 (2001).

B-6) 学会および社会活動

佐賀大学シンクロトン光応用研究センター運営委員会専門委員会委員(2001年10月 -).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学物性研究所嘱託研究員, 1999年4月-.

高輝度光科学研究センター外来研究員, 1999年4月-.

C) 研究活動の課題と展望

化合物半導体の光学的性質や電子構造に関する知見は基礎物性として物質系の物性を理解するためだけでなく、応用するための重要な情報である。この様な研究に対し、光学定数の決定に必要な基礎吸収端を含む広い波長範囲をカバーでき、かつまた電子構造に関し構成元素別に切り分けることを可能にする内殻電子励起を行うことができる放射光は極めて有用な光源である。対象とする物質系に合わせた測定系・測定法・解析法の開発も含め、放射光を利用した化合物半導体の光学的性質や電子構造に関する研究を引き続き進めていきたい。

* 2001年4月1日 福井大学遠赤外領域開発研究センター助教授

長岡伸一（助教授）^{*}

A-1) 専門領域：光物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 光のナイフの創成——内殻準位励起後のサイト選択的解離の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子全体に非局在化している価電子と異なり、内殻電子は元々属していた原子付近に局在化している。一つの分子中の同じ元素の同じ内殻の準位でも、その原子の周囲の結合などの環境によって内殻電子の励起エネルギーは変化する（例えば CF_3CH_3 ）。そこで、照射光のエネルギーを厳密に選ぶと、分子を構成する原子のうち特定のもののみを選択的に励起することが可能であると考えられる。その結果、その原子との結合だけが選択的に切れるようなサイト選択的解離反応を起こすことができる。このような発想に基づいて、放射光と同時計数法を用いて、内殻電子励起後の励起サイトに選択的な解離反応を検討し、分子中の原子の位置によって反応がどのように変化するかを研究した。

B-1) 学術論文

S. NAGAOKA, S. TANAKA and K. MASE, “Site-Specific Fragmentation following C:1s Core-Level Photoionization of 1,1,1-Trifluoroethane Condensed on a Au Surface and of a 2,2,2-Trifluoroethanol Monolayer Chemisorbed on a Si(100) Surface,” *J. Phys. Chem. B* **105**, 1554 (2001).

Y. NISHIOKU, K. OHARA, K. MUKAI and S. NAGAOKA, “Time-Resolved EPR Investigation of the Photo-induced Intramolecular Antioxidant Reaction of Vitamin K-Vitamin E Linked Molecule,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 5032 (2001).

H. OHASHI, E. ISHIGURO, Y. TAMENORI, H. OKUMURA, A. HIRAYA, H. YOSHIDA, Y. SENBA, K. OKADA, N. SAITO, I. H. SUZUKI, K. UEDA, T. IBUKI, S. NAGAOKA, I. KOYANO and T. ISHIKAWA, “Monochromator for a Soft X-Ray Photochemistry Beamline BL27SU of SPring8,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 533 (2001).

K. UEDA, H. YOSHIDA, Y. SENBA, K. OKADA, Y. SHIMIZU, H. CHIBA, H. OHASHI, Y. TAMENORI, H. OKUMURA, N. SAITO, S. NAGAOKA, A. HIRAYA, E. ISHIGURO, T. IBUKI, I. H. SUZUKI and I. KOYANO, “Angle-Resolved Electron and Ion Spectroscopy Apparatus on the Soft X-Ray Photochemistry Beamline BL27SU at SPring-8,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 1502 (2001).

B-3) 総説、著書

小原敬士、恵谷優子、長岡伸一、向井和男、「時間分解ESR法によるビタミンE類の一重項酸素消光速度の測定」、*ビタミンE研究の進歩IX*, ビタミンE研究会編, ビタミンE研究会, pp. 1-6 (2001).

西奥義憲、長岡伸一、向井和男、「ビタミンCによるビタミンE再生反応におけるトンネル効果の研究」、*ビタミンE研究の進歩IX*, ビタミンE研究会編, ビタミンE研究会, pp. 43-47 (2001).

I. H. SUZUKI, N. SAITO, S. NAGAOKA, T. IBUKI, Y. SHIMIZU, Y. TAMENORI, H. OHASHI, Y. SENBA and K. KAMIMORI, “Observation of Resonant Auger Electron Emission following Photoexcitation of the Kr 2p Electron to the 5s Orbital,” *Atomic Collision Res. Jpn.* **26**, 69-70 (2000).

B-4) 招待講演

長岡伸一, 「EUVを用いた有機ケイ素分子の原子分子操作」, EUVリソグラフィ(EUVL)マスク技術検討会, 東京, 2001年9月.

長岡伸一, 「2B1における表面上のサイト選択的解離研究の現状と展望」, UVSORワークショップ「ビームライン高度化」, 岡崎, 2001年11月.

S. NAGAOKA, “Site-Specific Fragmentation Caused by Core-Level Photoexcitation on Surfaces,” International Symposium on Manipulation of Atoms and Molecules by Electronic Excitations, Tokyo (Japan), March 2002.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

International Symposium on Manipulation of Atoms and Molecules by Electronic Excitations (ISMAMEE), Member of Organizing Committee (2002).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究「電子励起を用いた原子分子操作」班長(1999-2001).

B-7) 他大学での講義、客員

広島大学放射光科学研究センター, 客員研究員, 1999年7月-.

C) 研究活動の課題と展望

今後は、UVSORのBL2B1、SPring8のBL27SU、PFのBL8Aなどのビームラインを用いて、放射光励起による表面および気相におけるサイト選択的解離反応を研究する。また、電子線励起の実験装置を実験室で製作して性能を評価している。本装置は、内殻電子励起状態あるいはオーグメント終状態を選別して、エネルギー選別したイオンの収量を定量的に測定でき、本研究に最も適しているとともに世界的に前例が無い装置である。

* 2001年4月1日愛媛大学理学部助教授

奥平 幸司（助教授）^{*}

A-1) 専門領域：有機薄膜物性、電子分光、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 電子分光法による有機薄膜表面及び界面の構造と電子状態
- b) 内殻励起による有機薄膜の光分解反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機EL素子に代表される有機分子素子は近年実用化がはじまっているが、その動作機構に関してまだ十分な知見が得られていない。このような素子の特性に大きな影響を与える膜表面および界面の電子構造は、分子配向等に大きく依存する。有機高分子薄膜は、大気中で安定なことから、スピンキャスト法を用いることで大量生産が可能であるという特徴をもつ。しかしながらその膜表面構造は複雑であり、分子配向等の定量的解析が困難であった。本研究では、側鎖に π 共役系を持つポリピニルナフタレンを試料とし、放射光を用いた角度分解紫外光電子分光法 (ARUPS) を中心として軟X線吸収スペクトル (NEXAFS) を測定した。NEXAFSからは分子の傾き角の平均値を、ARUPSからは光電子放出角度依存性の測定値と、1回散乱まで取り込んだ解析結果と比較することで、側鎖であるナフタレン環は膜表面で立ったものが多い3次元等方ランダム配向をしていることがわかった。この結果からポリピニルナフタレン薄膜表面は側鎖であるナフタレン環の端にあるC-Hが支配的であることを示した。
- b) テフロンに代表されるフッ素系高分子薄膜は耐酸、対アルカリ性が高いが、電子線や紫外光やX線の照射により容易に分解することが知られている。そのため医療用マイクロマシンの材料として期待されている。これを実用化するためには、光分解反応機構を明らかにし、より効率の良い光分解反応を見出す必要がある。本研究では、テフロンやポリビニリデンフロライド (PVDF) 薄膜に軟X線を照射しtime-of-flight法によるイオンマススペクトルを測定した。放出されたイオンのイオン種およびイオン収量の励起波長依存性から、内殻励起による結合切断と励起状態の関係を調べた。その結果テフロンやPVDFにおいて共に $F1s \rightarrow (C-F)^*$ への励起により、 F^+ イオンが選択的に放出されていることがわかった。これはテフロンやPVDF分子中のC-F結合切断が $F1s \rightarrow (C-F)^*$ への励起にともない選択的に起こっていることを示している。

B-1) 学術論文

H. YASUFUKU, M. OKUMURA, T. IBE, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, "Surface Images of $SiO_2/Si(100)$ Pattern using Electron Emission Microscopy with Metastable Atoms, Photons and Low-Energy Electrons," *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 2447 (2001).

H. YASUFUKU, T. IBE, M. OKUMURA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, "Diffusion of Chloroaluminum Phthalocyanine on MoS_2 Surface Detected by Photoemission Electron Microscopy and Metastable Electron Emission Microscopy," *J. Appl. Phys.* **90**, 213 (2001).

S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, "Molecular Orientation and Aggregation of Titanyl Phthalocyanine Molecules on Graphite Substrates: Effects of Surface Topography of the Substrate," *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 783 (2001).

- H. YASUFUKU, M. OKUMURA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO**, “PEEM and MEEM of Chloroaluminum Phthalocyanine Ultrathin Film on MoS₂,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 1025 (2001).
- A. ABDUREYIM, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA, S. MASUDA, M. AOKI, K. SEKI, E. ITO and N. UENO**, “Characterization of 4-mercaptohydrocinnamic Acid Self-assembled Film on Au(111) by Means of X-ray Photoelectron Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 371 (2001).
- S. KERA, H. SETOYAMA, K. KIMURA, A. IWASAKI, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO**, “Direct Observation of S-Au Bonding State of Self-assembled Monolayers by Outermost-surface Spectroscopy using Metastable Atom Beam,” *Surf. Sci.* **482-485**, 1192 (2001).
- S. KERA, H. SETOYAMA, M. ONOUE, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO**, “Origin of Indium-[perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride] Interface States Studied by Outermost Surface Spectroscopy Using Metastable Atom,” *Phys. Rev. B* **63**, 115204 (2001).
- H. YAMANE, H. SETOYAMA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO**, “Low-energy Electron Transmission Experiments on Graphite,” *Phys. Rev. B* **64**, 113407 (2001).
- K. K. OKUDAIRA, S. KERA, H. SETOYAMA, E. MORIKAWA and N. UENO**, “Electronic Structure and Molecular Orientation at Thin Film Surfaces of Pendant Group Polymers Studied by Outermost Surface Spectroscopy Using Metastable Atoms,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **121**, 225 (2001).
- K. K. OKUDAIRA, E. MORIKAWA, S. HASEGAWA, H. ISHII, Y. AZUMA, M. IMAMURA, H. SHIMADA, K. SEKI and N. UENO**, “Surface Electronic Structure and Molecular Orientation of Poly(9-vinylcarbazole) Thin Film: ARUPS and NEXAFS,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-467**, 1233 (2001).

B-4) 招待講演

- K. K. OKUDAIRA, Y. AZUMA, E. MORIKAWA, S. HASEGAWA and N. UENO**, “Electronic Structure and Molecular Orientation at Polymer Surface and Metal/Organic Interface,” First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE1), Awaji Yemebutai (Japan), 6a-OB-4, 2001年3月.

C) 研究活動の課題と展望

有機薄膜の表面および金属との界面の電子状態の研究は、高機能な有機電子素子の開発という実用的な面だけでなく、表面および界面特有の現象(基板後分子の相互作用に依存する表面分子配向、界面での反応とそれに伴う新しい電子状態の発現)という基礎科学の面で興味深い。これまで、いくつかの有機分子からなる薄膜に関する研究を行ってきたが、実際に有機EL素子に使用されている有機分子(高分子も含む)に関しては十分の研究がなされていなかった。今後は、複雑な構造をもち、興味深い電子状態をもつと考えられる高分子をはじめ実用レベルの素子にもちいる有機分子に焦点を絞り、表面および界面でどのような電子状態が形成されているのかを、放射光を用いた角度分解紫外光電子分光法を中心としたいくつかの表面敏感な測定法(ペンニングイオン化電子分光法、低速電子線透過法等)を組み合わせることで、明らかにしていきたい。

* 2001年4月1日着任

高 嶋 圭 史（助手）

A-1) 専門領域：加速器物理学

A-2) 研究課題：

- a) 電子蓄積リングに代わる小型光源の研究
- b) 小型放射光施設の放射線遮蔽の研究
- c) X線発生用小型電子蓄積リングの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子蓄積リングに代わる小型光源のための電子発生装置として、フォトカソードを用いた高周波電子銃の研究、開発を行っている。フォトカソード材料としてのセシウムテルライドの、入射光の偏光にたいする量子効率を調べるとともに、フォトカソードに印可する高周波を発生するためのクライストロン等、高周波発生装置の整備を行った。
- b) 放射光施設から発生する電磁シャワーによる放射線量の遮蔽効果を計算するための計算コードを作製した。また UVSOR蓄積リングにおいて、電子ビーム損失によって発生する放射線量の空間分布を測定するための準備実験を行った。
- c) 電子エネルギー 1 GeV、周長 40 m 程度の小型電子蓄積リングに、X線発生用挿入光源として 7 T 超伝導電磁石を用いた場合の影響を調べるため、超伝導電磁石の 3 次元磁場強度を計算により求めた。このデータをもとに、電子トラッキングコードを用いて電子ビームの閉軌道のずれやダイナミックアパーチャーを計算した。

B-1) 学術論文

M. KATOH, K. HAYASHI, T. HONDA, Y. HORI, M. HOSAKA, T. KINOSHITA, S. KOUDA, Y. TAKASHIMA and J. YAMAZAKI, "New lattice for UVSOR," *Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 68 (2001).

S. ANAMI, M. Yu. ANDREYASHKIN, A. ENOMOTO, T. FUJITA, K. FURUKAWA, R. HAMATSU, T. KAMITANI, M. INOUE, H. KOJIMA, A. MASUYAMA, T. MIYAKAWA, H. NAKAGAWA, Y. OGAWA, S. OHSAWA, H. OKUNO, A. P. POTYLITSIN, Y. TAKASHIMA, K. UMEMORI, I. E. VNUKOV and K. YOSHIDA, "Experimental study of positron production from crystal targets by 0.6-1.0 GeV electrons," *Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. B* **183**, 459 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

放射光源を小型化する方法として、次の2つの方法を研究している。高周波フォトカソードからの高密度、低エミッタンス電子ビームとレーザーの相互作用を用いる方法、小型の蓄積リングへウィグラー、アンジュレーター等の挿入光源を挿入する方法。このうち、においては、電子密度を上げるため量子効率の良いカソード材料を選択する必要があり、セシウムテルライドは有望な候補であるが、その高周波フォトカソードとしての性質はまだ十分に調べられていない。現在、高周波を発生するためのクライストロン及びその電源の整備を行っており、カソードに高周波を印加して量子効率、カソードの寿命等の測定を行う予定である。においては、1 GeV程度の蓄積リングに磁場強度 7 T の超伝導ウィグラーを挿入した場合のビームの安定性を、ビームの入射から加速の過程にわたって調べている。また、小型放射光施設で発生する放射線の空間分布を容易に計算する計算コードを作成したので、UVSOR蓄積リング周辺において放射線分布の測定を行い、計算との比較を行う。

久保園 芳 博 (助手)*)

A-1) 専門領域：物性物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 新奇な物性を有するフラーレン固体の構造と物性
- b) フラーレンをベースにした界面・ナノメータレベルでの物性発現

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン固体に対して金属原子をドーピングすることによって、新奇な物性を有する新物質を創成し、その構造および物性を幅広い温度・圧力領域で研究している。現在、力を入れているのは、圧力誘起超伝導体CsドーピングC₆₀の圧力誘起超伝導機構の解明と、これまで超伝導相の特定がなされていなかったCaドーピングC₆₀の構造と物性の解明である。Cs_xC₆₀については、圧力誘起超伝導相が体心斜方構造のCs₃C₆₀であることを見いだした。Ca_xC₆₀については、他のフラーレン化合物が多く採用する面心立方格子が、*x*, *y* および *z* 軸についての二倍格子となっていることを見いだした。また、金属原子をフラーレン中に内包した金属内包フラーレン固体の構造と物性の研究を行っている。これまでに、Dy@C₈₂異性体Iの構造相転移を見いだすとともに、電気抵抗率などの基本的物性を明らかにした。さらに、従来、ほとんど研究が行われていなかった金属内包C₆₀については、Dy@C₆₀の構造と電子状態をX線分光とラマンから明らかにし、結晶構造についてもX線粉末回折から明らかにした。
- b) フラーレン薄膜を用いて電界効果トランジスタ(FET)構造を作製し、キャリア制御による超伝導実現に向けた研究を行っている。この分野の研究は、単結晶を用いたFETによる超伝導が2000年にベル研から報告されて世界的な注目を集めているが、我々は、比較的容易に絶縁膜が作製できるSiO₂を用いて薄膜FET構造を作製し、常温でのFET特性を実現している。また、低温での特性についても調べており、移動度や、しきい電圧などの薄膜C₆₀の基本的なFET特性パラメータを得ている。最近、金属内包フラーレン薄膜へのキャリア導入についても研究を展開している。さらに、Si清浄表面へのフラーレン蒸着によるナノパターン形成と、STM観察とSTSによる局所状態密度測定を行っている。これらは、現在研究を集中的に展開しており、界面からナノメータ領域でのデバイス構造を通じた物性発現につなげたいと考えている。

B-1) 学術論文

T. KANBARA, Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, S. FUJIKI, S. IIDA, Y. HARUYAMA, S. KASHINO and S. EMURA, "Dy@C₆₀: Evidence for Endohedral Structure and Electron Transfer," *Phys. Rev. B* **64**, 113403 (2001).

S. IIDA, Y. KUBOZONO, Y. SLOVOKHOTOV, Y. TAKABAYASHI, T. KANBARA, T. FUKUNAGA, S. FUJIKI, S. KASHINO and S. EMURA, "Structure and Electronic Properties of Dy@C₈₂ Studied by UV-VIS absorption, X-ray Powder Diffraction and XAFS," *Chem. Phys. Lett.* **338**, 21 (2001).

Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, S. KASHINO, M. KONDO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and S. EMURA, "Structure of La₂@C₈₀ Studied by La K-edge XAFS," *Chem. Phys. Lett.* **335**, 163 (2001).

Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, T. KAMBE, S. FUJIKI, S. KASHINO and S. EMURA, "Physical Properties of Na₄C₆₀ under Ambient and High Pressures," *Phys. Rev. B* **63**, 45418 (2001).

S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, S. KASHINO and S. EMURA, “XAFS Study on Pressure-Induced Superconductor Cs_3C_{60} under High Pressure,” *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 725 (2001).

Y. KUBOZONO, T. INOUE, Y. TAKABAYASHI, S. FUJIKI, S. KASHINO, T. AKASAKA, T. WAKAHARA, M. INAKUMA, H. KATO, T. SUGAI, H. SHINOHARA and S. EMURA, “XAFS Study on Metal Endohedral Fullerenes,” *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 551 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. EMURA, K. MATSUGUCHI, Y. ITO, Y. TAKABAYASHI and Y. KUBOZONO, “Local Lattice Instability of Cuprous Ions in NaBr and NaCl,” in *CP554, Physics in Local Lattice Distortions*, H. Oyanagi and A. Bianconi, Eds., AIP Conference Proceedings, New York: American Institute of Physics, 309-314 (2001).

Y. TAKABAYASHI, Y. KUBOZONO, S. FUJIKI, S. KASHINO, K. ISHII, H. SUEMATSU and H. OGATA, “Study on the Physical Properties of Na_4C_{60} ,” in *Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems*, S. Saito, Ed., AIP Conference Proceedings, New York: American Institute of Physics, 345-348 (2001).

S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, S. KASHINO, M. KOBAYASHI, K. ISHII and H. SUEMATSU, “Study on the Origin of Pressure-Induced Superconductivity of Cs_3C_{60} ,” in *Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems*, S. Saito, Ed., AIP Conference Proceedings, New York: American Institute of Physics, 357-360 (2001).

B-3) 総説、著書

Y. KUBOZONO, “Encapsulation of atom into C_{60} cage,” in *Endofullerenes: A new family of carbon clusters*, T. Akasaka and S. Nagase, Eds., Kluwer academic publishes b. v., Chapter 12 (2001).

B-4) 招待講演

久保園芳博, 「フラーレンをベースにした高機能複合材料の設計」, 日本化学会第80秋季年会・シンポジウム・π電子がつくる機能性: 有機導体, 磁性体からフラーレン・ナノチューブの物理と化学, 千葉, 2001年9月.

C) 研究活動の課題と展望

固体から界面・ナノメータサイズを通じた新奇な物性を有する物質系の開発を目指して研究を行っている。フラーレン系は, 固体において超伝導を始めとする新奇な物性を示す物質系であるが, 金属内包フラーレンを始めとする多くのフラーレン物質群の構造と物性は, 未だに明らかになっていない。現在, 金属内包フラーレン固体の物性を広い温度・圧力領域において調べており, キャリア制御の観点から金属外接・内包フラーレン固体による新奇な物性発現に向けての研究も開始している。また, デバイス構造を通じたキャリア制御による新奇な物性発現を目指して, 電界効果トランジスタ構造を薄膜フラーレンにおいて実現している。さらに, フラーレン薄膜を用いた *pn* 接合系の実現に向けた研究を行っている。ナノメータサイズでの物性発現というとナノチューブが大きな役割を果たすと信じられているが, フラーレン系は, それ自身がナノメータサイズを有しており, ナノメータサイズでの科学の主役の一つとなりうる。現在, Si 清浄表面上でのフラーレンナノパターンの形成と STM/STS による局所表面構造観察と局所状態密度測定を通じたナノメータサイズでの物性研究を展開している。研究は, 一貫して新奇な物性を有する新物質を固体から界面・ナノメータサイズで実現することを目的としている。

* 2001年4月1日着任