

3-9 研究施設

分子制御レーザー開発研究センター

猿 倉 信 彦 (助教授)

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス、非線形光学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) 遠赤外超短パルスレーザー：今までレーザーが存在していなかった遠赤外領域において、世界で初めて、強磁場を印加した半導体から、平均出力がサブミリワットの遠赤外放射(テラヘルツ放射)を得ることに成功した。このテラヘルツ放射の偏光が、磁場によって大きく変化することも発見した。また、昨年度にテラヘルツ放射の実験に用いた半導体非線形ミラーに磁場を印加することにより、テラヘルツ放射の増強を実現した。この領域は分子物質のフォノンやエキシトンを直接励起できることができるため非常に重要であるだけでなく、工業的応用においてもイメージングやセンシングなどの新たな手法となるため、世界的にも大いに注目されている。
- b) 紫外波長可変固体レーザー：紫外、および深紫外波長領域において、世界で初めて全固体、かつコンパクトな10 mJクラスの出力を持つ波長可変紫外超短パルスレーザーを実現した。この紫外、深紫外波長領域は様々な分子物質の分子科学の研究、特にオゾン層問題の研究や青色半導体レーザーの研究において必要不可欠と考えられる波長領域である。
- c) 非線形光学：半導体において、レーザー照射による遠赤外複素屈折率の変化を測定した。
- d) 青色半導体レーザー：青色で発光する窒化ガリウム系の半導体素子において精密な分光を行い、未解明の分野である発光メカニズムについて様々な知見を得た。窒化ガリウム系の半導体素子は、近年、青色半導体レーザー材料として急速に注目されてきている物質である。青色半導体レーザーにおいては、室温連続発振青紫色レーザーダイオードの寿命が1万時間を超えて製品化が間近になっているにもかかわらずその発振機構の解明には至っておらず、原点に戻って、InGaN系発光ダイオードの発光機構について、研究を進める予定である。
- e) 超高速分光：a)で述べたような強力な遠赤外放射光を用いて、様々な分子物質の超高速過渡分光を行う。現在、化合物半導体であるInAsにおいて、清浄表面からのテラヘルツ電磁波放射の研究を、総合研究大学院大学光先端学科松本教授と行っており、表面とテラヘルツ電磁波に関連する多くの情報を得ている。また、神戸大学富永助教、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. MURAKAMI, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, E. ISHIKAWA and T. YAMASE**, “Nanocluster crystals of lacunary polyoxometalates as structure-design-flexible, inorganic nonlinear materials,” *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3564 (2001).
- K. KAWAMURA, N. SARUKURA, M. HIRANO, N. ITO and H. HOSONO**, “Periodic nanostructure array in crossed holographic gratings on silica glass by two interfered infrared-femtosecond laser pulses,” *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1228 (2001).
- K. UEDA, S. INOUE, H. HOSONO, N. SARUKURA and M. HIRANO**, “Room-temperature excitons in wide-gap layered-oxy sulfide semiconductor: LaCuOS,” *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2333 (2001).
- K. KAWAMURA, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Holographic encoding of fine-pitched micrograting structures in amorphous SiO₂ thin films on silicon by a single femtosecond laser pulse,” *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1038 (2001).
- K. KAWAMURA, T. OGAWA, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Fabrication of surface relief gratings on transparent dielectric materials by two-beam holographic method using infrared femtosecond laser pulses,” *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **71**, 119 (2000).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, Z. LIU, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Time-resolved gain-spectrum measurement scheme using two potential laser media and a streak camera,” *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 2875 (2001).
- Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Chirped-pulse amplification of ultraviolet femtosecond pulses by use of Ce³⁺: LiCaAlF₆ as a broadband, solid-state gain medium,” *Opt. Lett.* **26**, 301 (2001).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, E. KAWAHATA, T. YANO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Terahertz radiation from a shallow incidence-angle InAs emitter in a magnetic field irradiated with femtosecond laser pulses,” *Appl. Opt.* **40**, 1369 (2001).
- M. OTO, S. KIKUGAWA, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Optical fiber for deep ultraviolet light,” *IEEE Photonics Technol. Lett.* **13**, 978 (2001).
- Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Ce³⁺:LiCaAlF₆ crystal for high-gain or high-peak-power amplification of ultraviolet light,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **7**, 542 (2001).
- K. SAITOW, H. OHTAKE, N. SARUKURA and K. NISHIKAWA**, “Terahertz absorption spectra of supercritical CHF₃ to investigate local structure through rotational and hindered rotational motions,” *Chem. Phys. Lett.* **341**, 86 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO and T. FUKUDA**, “Observation of new excitation channel of cerium ion through highly vacuum ultraviolet transparent LiCAF host crystal,” *J. Cryst. Growth* **229**, 501 (2001).

- K. SHIMAMURA, S. L. BALDOCHI, I. M. RANIERI, H. SATO, T. FUJITA, V. L. MAZZOCCHI, C. B. R. PARENTE, C. O. PAIVA-SANTOS, C. V. SANTILLI, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Crystal growth of Ce-doped and undoped LiCaAlF_6 by the Czochralski technique under CF_4 atmosphere,” *J. Cryst. Growth* **223**, 383 (2001).
- K. SHIMAMURA, H. SATO, A. BENSALAH, V. SUDESH, H. MACHIDA, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Crystal growth of fluorides for optical applications,” *Cryst. Res. Technol.* **36**, 801 (2001).
- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “THz-radiation emitter and receiver system based on a 2 T permanent magnet, 1040 nm compact fiber laser and pyroelectric thermal receiver,” *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **40**, L1223 (2001).
- T. A. LIU, K. F. HUANG, C. L. PAN, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Generation of THz radiation from resonant absorption in strained multiple quantum wells in a magnetic field,” *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **40**, L681 (2001).
- Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Ultraviolet femtosecond pulse amplification with high gain using solid-state, broad-band gain medium $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$,” *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **40**, 2308 (2001).
- K. SHIMAMURA, T. FUJITA, H. SATO, A. BENSALAH, N. SARUKURA and T. FUJUKA**, “Growth and characterization of KMgF_3 single crystals by the Czochralski technique under CF_4 atmosphere,” *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **39**, 6807 (2001).
- Y. SUZUKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “Compact THz radiation source from an InAs in a 2-T permanent magnet irradiated with 1.04 μm femtosecond fiber laser pulses,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **50**, 124 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, Z. LIU, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “New ultraviolet, tunable, solid-state laser medium: $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6$ for potential applications to high-power laser amplifiers,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **50**, 253 (2001).
- 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 the broad-band $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ crystal,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **50**, 495 (2001).
- Y. SUZUKI, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, Z. LIU and N. SARUKURA**, “High-gain, novel double-pass, Ti:sapphire cw-amplifier and its potential output-power scalability over 10-W level by cascading,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **50**, 526 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, Y. SEGAWA, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “THz radiation emitter and receiver system based on a 2-T permanent magnet, a 1.04- μm compact fiber laser, and a pyroelectric thermal receiver,” *Ultrafast Electronics and Optoelectronics*, Lake Tahoe, paper UThA2 (2001).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, H. OHTAKE, M. SAKAI, H. MURAKAMI and N. SARUKURA**, “Intense THz radiation from femtosecond-laser-irradiated InAs and its geometrical dependent saturation effect in high magnetic field,” *Ultrafast Electronics and Optoelectronics*, Lake Tahoe, paper UThA7 (2001).

- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “Compact THz radiation source from an InAs in a 2-T permanent magnet irradiated with 1.04- μ m femtosecond fiber laser pulses,” Advanced Solid-State Lasers, Seattle, paper MB16 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, Z. LIU, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “New ultraviolet, tunable, solid-state laser medium: $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6$ for potential applications to high-power laser amplifiers,” Advanced Solid-State Lasers, Seattle, paper ME9 (2001).
- Z. LIU, M. HIRANO, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, N. SARUKURA, Y. SUZUKI, T. KOZEKI and H. HOSONO**, “Chirped pulse amplification for ultraviolet femtosecond pulses using the broad-band $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ crystal,” Advanced Solid-State Lasers, Seattle, paper WA7 (2001).
- Y. SUZUKI, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, Z. LIU and N. SARUKURA**, “High-gain, novel double-pass, Ti:sapphire cw-amplifier and its potential output-power scalability over 10-W level by cascading,” Advanced Solid-State Lasers, Seattle, paper WB5 (2001).
- H. MURAKAMI, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, Z. LIU and N. SARUKURA**, “Average power scaling of high repetition-rate femtosecond pulses by cascading multi-pass cw-amplifier,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CMF5 (2001).
- T. A. LIU, C. L. PAN, K. F. HUANG, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Generation of THz-radiation from excitation in Strained-Multiple-Quantum-Wells under the magnetic field,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CTuA4 (2001).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, Y. SUZUKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “Novel emitter and receiver system for THz radiation consisting of a 2-T permanent magnet, a 1040-nm compact fiber laser, and a room-temperature-operating thermal receiver,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CTuA6 (2001).
- M. HIRANO, K. KAWAMURA, N. SARUKURA and H. HOSONO**, “Fabrication of micro holographic optical elements by interference of a single pulse from femtosecond laser,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CTuF2 (2001).
- H. MURAKAMI, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, E. ISHIKAWA and T. YAMASE**, “Various lacunary polyoxometalates: Cluster molecule crystals as new designable inorganic, nonlinear materials for the second harmonic generation,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CTuP5 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “Observation of new excitation channels of Cerium ion through absorption by various fluoride host crystals,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CWA19 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, Z. LIU, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Time-resolved gain spectrum measurement scheme using two crystals and a streak camera for new laser media development,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CWA23 (2001).
- K. SAITOW, K. NISHIKAWA, H. OHTAKE, N. SARUKURA and K. TOMINAGA**, “Terahertz absorption spectra of supercritical CHF_3 ,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CWA31 (2001).

- K. YAMAMOTO, K. TOMINAGA, H. SASAKAWA, A. TAMURA, H. MURAKAMI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Far-infrared absorption spectra by THz radiation: its application to biopolymers,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CWA67 (2001).
- Y. SUZUKI, T. KOZEKI, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI**, “Evaluation of laser material using a table-top-sized, low-jitter, 3-MeV picosecond electron-beam source with a photo cathode,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CThM1 (2001).
- Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Ultraviolet femtosecond pulse amplification using $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ crystal as gain medium,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CThP5 (2001).
- T. KOZEKI, Z. LIU, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “All-solid-state $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ amplifier for femtosecond ultraviolet pulses toward terawatt level,” The 8th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FA-8 (2001).
- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “THz-radiation emitter and receiver system based on a 2-T permanent magnet, a 1040-nm compact fiber laser, and a pyroelectric thermal receiver,” The 8th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FC-15 (2001).
- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, S. ONO, T. KOZEKI, M. SAKAI, H. MURAKAMI and N. SARUKURA**, “Anomalous magnetic-field dependence of THz-radiation power from femtosecond-laser irradiated InSb and InP,” The 8th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FC-21 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI**, “Evaluation of laser media using a compact, low-jitter, 3-MeV picosecond electron-beam source with a photo cathode,” The 8th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FD-17 (2001).
- T. KOZEKI, Z. LIU, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Time-resolved gain-spectrum measurement scheme using two-potential laser media,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper MI2-5 (2001).
- T. KOZEKI, Z. LIU, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “New ultraviolet, tunable, solid-state laser medium: $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6$ for high-peak-power amplifier,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper MI2-6 (2001).
- K. SAITOW, K. NISHIKAWA, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Application of high average-power THz radiation to measure far infrared absorption spectrum of supercritical fluid,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper TuF1-2 (2001).
- M. SAKAI, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “Observation of new excitation channels of Cerium ion through absorption by various host crystals LiCAF, LiSAF, and LiSCAF,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper TuF2-5 (2001).
- T. KOZEKI, Z. LIU, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Vacuum ultraviolet, 157 nm video-rate imaging with a reflective optics and a back-thinned CCD camera,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper TuG2-2 (2001).

Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI, “Evaluation of laser media using a compact, low-jitter, 3-MeV picosecond electron-beam source with a photo cathode,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper TuJ2-6 (2001).

H. MURAKAMI, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, Z. LIU and N. SARUKURA, “Average power scaling of high repetition-rate femtosecond pulses by cascading cw multi-pass amplifier,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper P1-20 (2001).

K. YAMAMOTO, K. TOMINAGA, H. SASAKAWA, A. TAMURA, H. MURAKAMI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Application of THz radiation to far-infrared absorption measurements of biopolymers,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper P1-71 (2001).

Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO, “Long-term stable, high-pulse-energy fourth harmonic generation of Nd:YAG laser with large $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper WF3-2 (2001).

H. MURAKAMI, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, E. ISHIKAWA and T. YAMASE, “Various lacunary polyoxometalates: Cluster molecule crystals as new designable, inorganic, second-order nonlinear optical materials,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper WH3-1 (2001).

Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO, “All-solid-state $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ amplifier for femtosecond ultraviolet pulses toward terawatt level,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper WJ3-6 (2001).

T. A. LIU, C. L. PAN, K. F. HUANG, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Generation of THz-radiation from resonant absorption in Strained Multiple-Quantum-Well in a magnetic field,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper ThJ3-1 (2001).

H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT, “Novel emitter and receiver system for THz radiation consisting of a 2-T permanent magnet, a 1040-nm compact fiber laser, and a room-temperature-operating thermal receiver,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper ThJ3-4 (2001).

H. OHTAKE, Y. SUZUKI, S. ONO, T. KOZEKI, M. SAKAI, H. MURAKAMI and N. SARUKURA, “Anomalous magnetic-field dependence of THz-radiation power from femtosecond-laser irradiated InSb and InP,” Ultrafast Optics 2001, Château Montebello, paper Mon : PM 8:50 Poster No 9 (2001).

S. ONO, T. TSUKAMOTO, Y. SUZUKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT, “Novel THz radiation emission and detection system consisting of a 2-T permanent magnet, a 1040-nm compact fiber laser, and a room-temperature-operating thermal receiver,” Ultrafast Optics 2001, Château Montebello, paper Mon : PM 8:50 Poster No 24 (2001).

Y. SUZUKI, S. ONO, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI, “Time-resolved spectroscopic system for evaluating laser media using a table-top-sized, low-jitter, 3-MeV picosecond electron-beam source with a photocathode,” Ultrafast Optics 2001, Château Montebello, paper Tues : PM 9:00 Poster No 4 (2001).

Z. LIU, S. ONO, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO, “All-solid-state ultraviolet femtosecond pulse amplification using $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ crystal,” Ultrafast Optics 2001, Château Montebello, paper Tues : PM 9:00 Poster No 20 (2001).

B-4) 招待講演

N. SARUKURA, “Chirped-pulse amplification of ultraviolet femtosecond pulses by use of $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ as a broadband, solid-state gain medium,” GORDON CONFERENCE, New Hampshire, August 2001.

H. OHTAKE, S. ONO, Y. SUZUKI, H. MURAKAMI and N. SARUKURA, “Magnetic-field enhanced THz radiation from InAs; its physics and application,” 26th International Conference on Infrared and Millimeter waves 2001, Toulouse, September 2001.

N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO, “Development of all-solid-state, ultraviolet, toward TW laser system with $\text{Ce}:\text{LiCAF}$ gain media,” 電気学会, 光・量子デバイス研究会, 2001年10月.

猿倉信彦, 「半導体からのTHz電磁波の発生に関する研究」, 電気学会, 光・量子デバイス研究会, 2001年8月.

猿倉信彦, 「高出力紫外波長可変 $\text{Ce}:\text{LiCAF}$ レーザー」, 電気学会, 光・量子デバイス研究会, 2001年12月.

大竹秀幸、猿倉信彦, 「極短量子ビームポンプ&プローブ分析(II)」, 弥生研究会, 2001年3月.

大竹秀幸、猿倉信彦, 「THz電磁波光源の現状」, 学振161委員会, 2001年10月.

B-5) 受賞、表彰

猿倉信彦, 電気学会論文発表賞(1994).

猿倉信彦, レーザー研究論文賞(1998).

猿倉信彦, JJAP論文賞(ERATO 河村他)(2001).

和泉田真司, 大幸財団学芸奨励生(1998).

劉振林, レーザー学会優秀論文発表賞(1998).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

FST '99 実行委員会(1998-1999).

Ultrafast Phenomena プログラム委員(1997-2002).

GORDON CONFERENCE '99 INTERNATIONAL COMMITTEE (1998-1999).

応用物理学会プログラム委員(1997-2002).

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-).

電気学会アドバンスドコヒーレントライトソース調査専門委員会委員長(2001-).

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-).
JJAP, Head Editor (2001-).
IEEE JSTQE, 客員編集委員 (2000-2001).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学物性研究所客員助教授, 1998年4月-1998年9月.
東京大学物性研究所客員助教授, 2000年4月-2001年3月.
東北大学金属材料研究所客員助教授, 2000年10月-2001年3月.
宮崎大学工学部非常勤講師, 1998年10月-1999年3月.
理化学研究所非常勤フロンティア研究員, 1996年4月-.
工業技術院電子技術総合研究所非常勤研究員, 1994年4月-1995年3月, 1998年7月-1998年9月.
財団法人神奈川科学技術アカデミー非常勤研究員, 1998年5月-.
National Research Council of Canada, 1999年12月.
Wien Technical University, 2000年6月.

C) 研究活動の課題と展望

遠赤外超短パルスレーザーにおいては, その実用という点において, ミリワット級のアベレージパワーを持つテラヘルツ放射光源の開発が課題となる。現在, 我々のグループでは, 強磁場を印加することで, 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。この光源を用いることで, 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うことが可能となり, 様々な興味深い現象を発見してきている。これにより, 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

a1) 固体レーザー材料の研究

a2) 高輝度Ndレーザーの研究

a3) 高性能Yb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

b1) 高効率中赤外光発生法の研究

b2) 高性能QPMチップ作成法の研究

b3) 多機能非線形波長変換法の研究

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。

a1) レーザー材料の分光特性を詳細に調べることで、半導体レーザー(LD)励起固体レーザー(DPSSL)の中でも代表的なNd:YAGレーザーの性能を飛躍的に高めることのできる励起法を見出すことができた。Nd:YAGはGaAlAs-LDに適した808 nm(${}^4I_{9/2}$ - ${}^4F_{5/2}$)に強い吸収があったことが幸いしたものであるが、1064 nm発振に対する原子量子効率を76%と制限する要因ともなっていた。我々は、最近になりNd³⁺高濃度添加YAGにおいて上準位直接励起(${}^4I_{9/2}$ - ${}^4F_{3/2}$)を行うことでレーザー性能が著しく向上することを実証した。一方で、YAGの結晶構造に対する詳細な研究により、励起に付随し誘起される熱複屈折特性を大幅に改善できる新構成を発見した。YAGに関する研究の殆どは30年近く前に成された解析に帰着するが、これに致命的な誤りがあった。基礎に立ち返った検討の結果、従来広く用いられている熱複屈折解消法を必要としない簡便な手法を提案することができた。また、新材料探索としてNd高濃度添加の可能なセラミックYAG、YAGの倍程度の熱伝導率を有するY₂O₃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研究、開発を進めている。

a2) 小型固体レーザーの究極であるマイクロチップレーザーの高輝度化を、代表的なNd系固体レーザーを中心に進めている。これまでにモード品質を示す量として導入されつつあるM²因子を用いた設計法を提案、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%を達成している。次に、パワースケーリングを図り、Nd:YAGを用いて最大出力4.1 Wをスロープ効率57%で得た。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、最大平均出力4.2 Wを得た。さらに、小型簡便構成を継承しつつ高機能な応用を目指した、受動Qスイッチの制御法を検討している。すでに、パルスエネルギー500 μJ、パルス幅2 ns、スペクトル線幅0.05 nmで得ている。現在、このレーザーの実用化を進めるとともに、非線形波長変換による紫外光及び赤外光発生を検討中である。

a3) 90年代に入り、レーザーには不向きとされていたYb系材料が、LD励起により高性能なレーザーとなり得ることが

報告された。以来、我々はこの分野でも先導的な研究を行ってきた。高出力化が期待されているYb:YAGは、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、条件によっては、発振効率が大きく損なわれる欠点を有する。全固体レーザーの励起光源であるLD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、 M^2 因子設計法を改良することでDPSSLの最適化を容易にした。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、複合共振器構成により狭線幅で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。一方、マイクロチップレーザーの高出力化を図るため、励起パワーのスケーリングが容易なエッジ励起法を考案し、準CW励起により最大出力41 W、スロープ効率38%を達成した。現在、高ビーム品質を維持しながら、さらなる高出力化を図る新規構成を検討している。

- b1) レーザーは高輝度の優れた光源であるが、発振波長が限定されていることがその応用を制限していた。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、分子科学に限らず種々の応用分野から、より高度な非線形光学波長変換法が求められている。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。

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(LiNbO_3)にQPM構造を導入したQPM- LiNbO_3 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た。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。

- b2) QPMデバイスには材料として LiNbO_3 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- LiNbO_3 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- LiNbO_3 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)が不可能なため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。

- b3) 一方、QPM法では波長変換特性を設計できるものの許容幅が狭くなることが問題であった。非線形材料の分散特性を詳細に調べ、 MgO:LN の d_{31} を用いることで通信に有用な1.56 μm で $\partial\Lambda/\partial\lambda = 0$ となることを見出し、実験により52 nmの広帯域位相整合特性を実証した。このことは通信領域での超短パルスの取り扱いを可能とするものであり、今後の展開が期待されている。

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 μW 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: LiNbO_3 結晶のフォトリ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

N. PAVEL, J. SAIKAWA and T. TAIRA, “Radial-pumped microchip high-power composite Yb:YAG laser: design and power characteristics,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 146 (2001).

N. SENGUTTUVAN, N. KIDOKORO, K. OOTSUKA, M. ISHII, M. KOBAYASHI, T. TAIRA, Y. SATO and S. KURIMURA, “Crystal growth and optical properties of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}$,” *J. Cryst. Growth* **229**, 188 (2001).

N. SENGUTTUVAN, K. OOTSUKA, N. KIDOKORO, M. ISHII, M. KOBAYASHI, T. TAIRA, Y. SATO, S. KURIMURA and M. IMAEDA, “Crystal Growth and Characterization of New Laser Crystal $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}$,” *Memoirs Shonan Inst. Tech.* **35**, 29 (2001).

N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA, “High average power diode end-pumped composite Nd:YAG laser passively Q-switched by Cr^{4+} :YAG saturable absorber,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 1253 (2001).

Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA, N. SENGUTTUVAN, M. ISHII and M. KOBAYASHI, “Optical absorption and emission spectroscopy of Nd: $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ grown by Bridgman method,” *OSA TOPS* **50**, 67 (2001).

N. PAVEL, J. SAIKAWA and T. TAIRA, “Intra-cavity frequency doubling of a diode-pumped Nd:YAG laser passively Q-switched by Cr^{4+} :YAG saturable absorber,” *OSA TOPS* **50**, 246 (2001).

I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, V. LUPEI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Thermal birefringence in Nd:YAG ceramics,” *OSA TOPS* **50**, 273 (2001).

Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA and A. IKESUE, “Spectroscopic properties of Neodymium-doped Y_2O_3 ceramics,” *OSA TOPS* **50**, 417 (2001).

V. LUPEI, A. LUPEI, N. PAVEL, T. TAIRA, I. SHOJI and A. IKESUE, “Laser emission under resonant pump in the emitting level of concentrated Nd:YAG ceramics,” *Appl. Phys. Lett.* **79**, 590 (2001).

V. LUPEI, T. TAIRA, A. LUPEI, N. PAVEL, I. SHOJI and A. IKESUE, “Spectroscopy and laser emission under hot band resonant pump in highly doped Nd:YAG ceramics,” *Opt. Commun.* **195**, 225 (2001).

N. PAVEL, J. SAIKAWA and T. TAIRA, “Diode end-pumped passively Q-switched Nd:YAG laser intra-cavity frequency doubled by LBO crystal,” *Opt. Commun.* **195**, 233 (2001).

V. LUPEI, A. LUPEI, S. GEORGESCU, T. TAIRA, Y. SATO and A. IKESUE, “The effect of Nd concentration on the spectroscopic and emission decay properties of highly doped Nd:YAG ceramics,” *Phys. Rev. B* **64**, 092102 (2001).

V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA, “Laser emission in highly-doped Nd:YAG crystals under $^4F_{5/2}$ and $^4F_{3/2}$ pumping,” *Opt. Lett.* **26**, 1678 (2001).

V. LUPEI, A. LUPEI, N. PAVEL, T. TAIRA and A. IKESUE, “Comparative investigation of spectroscopic and laser emission characteristics under direct 885-nm pump of concentrated Nd:YAG ceramics and crystals,” *Appl. Phys. B* **73**, 757 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Microchip high-power radially-pumped composite Yb:YAG laser,” ROMOPTO 2000, 6th Conference on Optics, proceeding of SPIE, **4430**, 27-34 (2001).
- N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Continuous-wave diode radial-pumped composite Yb:YAG laser,” *Proceeding of the international conference on LASERS 2000* 790-795 (2001).
- Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA, N. SENGUTTUVAN, M. ISHII and M. KOBAYASHI**, “Optical absorption and emission spectroscopy of Nd:Bi₄Si₃O₁₂ grown by Bridgman method,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers 2001, Technical Digest MB4*, 31-33 (2001).
- N. PAVEL, S. KURIMURA, J. SAIKAWA, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Diode-pumped Nd:YAG laser passively Q-switched by Cr⁴⁺:YAG saturable absorber and intra-cavity frequency-doubled by LBO crystal,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers 2001, Technical Digest ME8*, 144-146 (2001).
- I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, “Thermal birefringence in Nd:YAG ceramics,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers 2001, Technical Digest* 162-164 (2001).
- Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Spectroscopic properties of neodymium-doped Y₂O₃ ceramics,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers 2001* 258-260 (2001).
- S. KURIMURA, I. SHOJI, T. TAIRA, J. H. RO and M. CHA**, “Coercive field dependence on Mg concentration in MgO:LiNbO₃,” CLEO 2001, CTuI3, 139 (2001).
- N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Diode Radial-Pumped Composite Yb:YAG Microchip Laser,” CLEO 2001, CTuM25, 171 (2001).
- N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Intra-cavity frequency doubling of a Nd:YAG laser passively Q-switched by Cr⁴⁺:YAG saturable absorber,” CLEO 2001, CTuM27, 172 (2001).
- V. LUPEI, A. LUPEI, B. DIACONESCU, S. GEORGESCU, T. TAIRA, Y. SATO, S. KURIMURA and A. IKESUE**, “Spectroscopic properties of highly doped Nd:YAG ceramics,” CLEO 2001, CWA21, 281 (2001).
- Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA, H. HURUYA, H. NAKAO, Y-K. YAP, M. YOSHIMURA, Y. MORI and T. SASAKI**, “Spectroscopic properties of GdYCOB single crystals doped with rare-earth trivalent,” CLEO 2001, CWA24, 284 (2001).
- V. LUPEI, T. TAIRA, N. PAVEL, I. SHOJI and A. IKESUE**, “Laser emission under resonant pump in the emitting level of highly doped Nd materials,” CLEO 2001, CFD4, 559 (2001).
- I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, “Thermal birefringence in Nd³⁺-doped YAG ceramics,” CLEO 2001, CFD6, 560 (2001).
- S. KURIMURA, I. SHOJI, T. TAIRA, J. H. RO, M. CHA, T. FUKUDA, H. SEKI and H. NAKAJIMA**, “Optically-monitored periodical poling for fabrication of quasi-phase-matched wavelength converter,” CLEO/PR 2001, MF1-2, I-120 (2001).
- N. E. YU, J. H. RO, M. CHA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Broad Band Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation with MgO doped Periodically Poled LiNbO₃,” CLEO/PR 2001, MF1-3, I-122 (2001).
- M. CHA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Transverse Beam Effect on Mode Locking by Cascading of Quadratic Non-linearities,” CLEO/PR 2001, MF3-3, I-123 (2001).

V. LUPEI, A. LUPEI, S. GEORGESCU, B. DIACONESCU, T. TAIRA, Y. SATO, S. KURIMURA and A. IKESUE, “High resolution spectroscopy of concentrated Nd:YAG ceramics,” CLEO/PR 2001, M11-1, I-205 (2001).

V. LUPEI, T. TAIRA, N. PAVEL, I. SHOJI, A. LUPEI and A. IKESUE, “Efficient laser emission in resonantly pumped highly concentrated Nd:YAG ceramics,” CLEO/PR 2001, M11-3, I-208 (2001).

I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, V. LUPEI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Thermal birefringence effect in Nd³⁺-doped YAG ceramics,” CLEO/PR 2001, M11-5, I-212 (2001).

S. KAWATO, Y. SUGIURA, T. KOBAYASHI and T. TAIRA, “Optimum design of highly efficient end-pumped Yb:YAG rod amplifier,” CLEO/PR 2001, Tu11-1, I-544 (2001).

T. TAIRA, N. PAVEL and V. LUPEI, “Highly efficient Nd-ion doped microchip lasers under hot band pumping,” 2001 International Laser, Lightwave and Microwave Conference Proceedings, Shanghai(China), 170-171 (2001).

B-3) 総説、著書

I. SHOJI and T. TAIRA, “Trend of Microchip laser development,” *Optical Alliance* **12**, 19-24 (2001).

I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE, “Ceramic lasers,” *The Transactions of the Inst. of Electro., Information and Communication Engineers C* **J84-C**, 918-925 (2001).

B-4) 招待講演

平等拓範, 「LD励起Yb:YAGレーザの開発研究」, 電気学会, パワー半導体レーザ技術調査専門委員会, 東京, 2001年3月.

T. TAIRA, “Direct-pumped highly Nd-ion doped microchip lasers,” Medical Laser Research Center in Dankook university, Korea, November 2001.

T. TAIRA, “Highly doped Nd:YAG ceramics for microchip lasers,” The 9th symposium on laser spectroscopy, Korea, November 2001.

T. TAIRA, “Microchip lasers,” Stanford University, Ginzton lab., U. S. A., December 2001.

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).

平等拓範, 第51回(社)日本金属学会金属組織写真奨励賞 (2001).

斎川次郎, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞 (1998).

庄司一郎, 第11回(2001年秋季)応用物理学会講演奨励賞 (2001).

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 (1997-1999).

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, レーザー用先端光学材料に関する専門委員会委員 (2000-).

平等拓範, レーザー学会, 学術講演会プログラム委員 (2001-).

平等拓範, LASERS 2001, 国際会議プログラム委員 (2001-).

平等拓範, 米国スタンフォード大学, 客員研究員 (1999-2002).

平等拓範, 宮崎大学, 非常勤講師 (1999-2000).

平等拓範, 福井大学, 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, 物質・材料研究機構, 客員研究員 (2001-).

栗村 直, 日本光学会, 論文抄録委員会委員 (1997-1998).

栗村 直, 応用科学会, 常任評議委員 (1997-).

栗村 直, 科学技術庁, 振興調整費自己組織化作業分科会委員 (1997-).

栗村 直, 日本光学会, 企画・事業担当幹事 (2000-2001).

栗村 直, レーザー学会, 学術講演会プログラム委員 (2001-).

庄司一郎, 日本光学会, 企画・事業担当幹事 (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 (1998-2000).

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-).

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, 波長可変化, 短パルス化についても検討したい。この様な高輝度レーザーは多様な非線形波長変換を可能にする。そこで, 従来の波長変換法の限界を検討するとともに, これまでの複屈折性を用いた位相整合法では不可能であった高機能な非線形波長変換を可能とする新技術である擬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

永 田 央 (助教授)

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ポルフィリンの光励起電子移動を利用したアルコールの酸化反応系を開発した。ベンジルアルコール、TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, free radical)、デュロキノンのピリジン溶液に触媒量のポルフィリンを加えて可視光照射すると、ベンジルアルコールの酸化生成物であるベンズアルデヒドが最大70%の収率で得られた。この反応は、(1) ポルフィリンからデュロキノンの光励起電子移動、(2) ポルフィリンカチオンラジカルによるTEMPOの一電子酸化、(3) (2) で生成したTEMPO由来のオキソアンモニウムカチオンによるアルコールの酸化、の三段階から成ると考えられる。デュロキノンは2電子還元を受けていったんテトラメチルヒドロキノンとなるが、系中のTEMPOがテトラメチルヒドロキノンを再酸化するため、デュロキノンが触媒量でも反応は進行する(デュロキノン 20 mol%, TEMPO 200 mol% で最高収率 63%)。高価なTEMPOの使用を触媒量に抑えるためにはTEMPOとヒドロキノンの反応を抑制する必要がある。デュロキノンのかわりに2,5-ジセブチル-1,4-ベンゾキノンを用いたところ、TEMPO 20 mol% で最高86%の収率を実現できた。

また、ポルフィリンカチオンラジカルとTEMPOの間の電子移動の効率を上げるために、ポルフィリンとTEMPOを共有結合で結んだ化合物を合成したところ、触媒反応の効率がポルフィリン・TEMPO間の鎖長に依存することがわかった。この系の詳細な光化学について現在検討中である。

- c) ターピリジン N,N''-ジオキシド(terpyO₂)の金属錯体について研究した。TerpyO₂はマンガン・鉄・コバルト・ニッケルのそれぞれ2価イオンとビス型(2:1)の錯体を作る。ニッケル・鉄錯体のX線結晶構造解析から、2分子のterpyO₂がそれぞれmeridional位に3座配位していることがわかった。ターピリジン錯体と異なり、それぞれのterpyO₂分子はC₂対称の非平面配座をとっており、錯体全体の対称性はD₂となっている。M(III)/M(II) (M=Mn, Fe, Ni)の酸化還元電位は対応するターピリジン錯体と比較して-0.77から-0.24 V 負側にシフトしている。一方コバルト錯体ではCo(III)/Co(II)の電位はわずかに(+0.03 V)正側にシフトすることがわかった。

これらのビス型錯体のうち、鉄錯体とコバルト錯体はアセトニトリル中で一部配位子が解離して溶媒が配位することがESI-MSの結果から示唆された。そこで、3元系錯体の性質を調べる目的でterpyO₂・2座配位子(2,2''-ビピリジンなど)・過塩素酸鉄(II)を1:1:1で混合した溶液の電気化学応答を測定したが、錯体自体が不安定であるか、またはterpyO₂のビス型錯体と2座配位子のトリス型錯体の混合物の応答が得られるのみであった。以前にターピリジンを含む3元系錯体を効率良く合成する方法としてターピリジンと2座配位子をメチレン鎖で結んだ配位子を報告したが、ジオキシドの場合も同じようなアプローチが必要であると考えられる。

また、これらの錯体と同様に、低い酸化還元電位を持ちかつ配位環境がターピリジンと類似している錯体を得ることを目的として、ターピリジンのピリジン環を1つまたは2つピロール環で置き換えた配位子を開発した。これらの配位子はルテニウムと安定な錯体を形成することがわかった。ピロール環1つの配位子についてルテニウム錯体のX線構造解析を行い、2分子の配位子がそれぞれmeridional位に3座配位していることがわかった。配位子はほぼ平面構造で、ビス(ターピリジン)錯体と構造的には類似している。この錯体の酸化還元電位はルテニウムビス(ターピリジン)錯体に比べて1 V負側にシフトしており、当初狙った通り低い酸化還元電位を持つ錯体が得られた。なお、本配位子は第一遷移金属とは安定な錯体を形成しにくいことがわかった。一方、上述のterpyO₂は鉄・マンガン・コバルト・ニッケルとは安定な錯体を形成するが、ルテニウムと反応させるとオキシドが脱離してターピリジン錯体のみが得られてしまう。従って、これらの配位子は金属の種類に関して相補的な機能を持っていると言える。

B-1) 学術論文

K. ITO, T. NAGATA and K. TANAKA, “Synthesis and Electrochemical Properties of Transition Metal Complexes of 2,2':6',2"-Terpyridine 1,1"-Dioxide,” *Inorg. Chem.* **40**, 6331 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

本年度は主に研究課題のc)に力を入れて取り組んできた。これは分子物質開発研究センターの開発課題研究であるが、本年度までの結果でこの課題についてはある程度の見通しがついたと考えている。来年度前半を目処に、課題提案者の田中晃二教授と協力してこれまでの結果をすべて論文発表し、本課題研究を完了する計画である。

研究課題のa)については、前年度までに還元反応を開発したのに対して、今年度は酸化反応の開発を行った。まだ効率の向上や反応機構の理解に関して不満足な点は残されているものの、実際に機能する系を見つけたことの意味は大きい。人工光合成系を設計するための役者は揃ったことになる。ただし、昨年度の「分子研リポート」にも書いた通り、これらの反応系はかなり複雑であり、さらに組み合わせて大きな反応システムを組み上げようとするときさまざまな干渉が起こってくる。

実際、研究課題b)に関連して「多段階レドックスポリマー」を利用した光合成モデル系を作るべく努力したが、反応系同士の望ましくない干渉のために意図した機能が実現できなかった(このため上では成果として報告していない)。干渉をできるだけ小さくする方策を現在検討している。個々の反応系ごとにアドホック的な方策をとるだけにとどまらず、できるだけ一般性のある原理を開拓したいと考えている。

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 および直線状オリゴマーの合成と評価を昨年度までに行っている。今年度は、ベンゼン環の1,3,5位にオリゴパラフェニレン基をもつ全フッ素置換体の合成と評価を行った。ベンゼン環をそれぞれ10, 13, 16個もつPF-10Y, PF-13Y, PF-16Yは、DSC測定でガラス転移のみが観測され、安定なアモルファス固体であることがわかった。PF-10Yの電子移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、アモルファス n 型半導体としてはかなり大きな値を示した。また、PF-10Yは最近注目されている燐光EL素子のホールおよびエキシトンブロック層として最も優れた材料であることがわかった。
- 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、たとえばセキシチオフエンに代表されるようにそのほとんどが p 型であり、 n 型のものは少ない。 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り、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。今年度、目標としていた完全フッ素化セキシチオフエンの合成に成功した。X線構造解析によるとこの分子は結晶中で完全な平面で、 π スタック構造をとることがわかっている。現在トランジスタの作成を進めているが、この方向での高い電子移動度が期待できる。

B-1) 学術論文

Y. SAKAMOTO, S. KOMATSU and T. SUZUKI, "Tetradecafluorosexithiophene: The First Perfluorinated Oligothiophene," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4643 (2001).

M. IKAI, S. TOKITO, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and Y. TAGA, "Highly Efficient Phosphorescence from Organic Light-Emitting Devices with an Exciton-Block Layer," *Appl. Phys. Lett.* **79**, 156 (2001).

B-4) 招待講演

鈴木敏泰, 「フッ素化フェニレン dendrimer およびオリゴマーの合成と有機発光素子への応用」, 有機フッ素化学セミナー, 岡山, 2001年9月.

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。

田 中 彰 治 (助手)

A-1) 専門領域：構造有機化学、分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

a) シリコンナノテクノロジーとの融合を目指した大型分子機能システムの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 極限の機能集積度(1機能ユニット/平方ナノメータ)を有する「真に分子レベルの電子情報処理システム」の創出に至る中長期目標として、単一の大型平面分子骨格内に多種多様な分子機能ユニットを定序配列に作り込むプレーナー型モノシリック機能集積化分子の開発があげられる。その実現を目指して、本研究では可溶性・中分子量の機能分子モジュールを各種開発し、理論予想や実験条件に応じてモジュールを選択・結合する大型分子構築法について検討を進めている。一般に分子合成と半導体ナノテクノロジーとの融合を考慮した場合、機能分子群の組織化サイズとしては10 nm × 10 nmから100 nm × 100 nmが一応の数値目標と考えられる。本研究では、10 nm × 10 nm領域までは単一大型分子で対応し、それ以上のサイズ領域においては超分子的な方法論を用いることとした。具体的な研究課題は以下のとおり。

i) 電子構造制御用分子ブロックの開発：パルクレベルの電子素子の機能は半導体バンドのヘテロ接合に伴う現象を活用するものであるが、分子スケールエレクトロニクスにおいてはバンドー分子軌道間、並びに分子軌道ー分子軌道間のヘテロ接合が機能源と考えられる。その実験的検討を系統的に遂行するための分子開発として、フロンティア軌道準位を広範に変化させた一連の分子ブロック群の開発を進めている。本年度は、各ブロックを鎖状高分子化した場合の電子構造について九大・有機化学基礎研究センター理論グループとの共同研究を行った。[*J. Phys. Chem. B*, in press]

ii) 被覆型分子ワイヤーブロックの開発：パイ共役分子鎖内のキャリア移動について安定性・信頼性を確保するため、分子鎖に絶縁層を付与する研究が進展している。本研究では、絶縁層部の配置や構造における欠陥を極限まで抑止するため、絶縁部を共有結合で強固に固定した分子電線(分子エナメル線)の逐次合成について検討を行っている。現在までに、鎖長1~10 nmまでのブロックの合成に成功している。

iii) 分子ジャンクションブロックの開発：分子鎖を格子状に精密配列するための分子ジャンクション部位の新規合成を行った。現在、大型鎖状分子のラダー化について検討を行っている。

iv) 分子アンカーブロックの開発：各種金属や半導体基板上に機能分子系を配置・固定化するためのアンカー分子ブロックとして、共有結合タイプ、水素結合タイプ、及び配位結合タイプのものを新規合成した。

v) 基板上における分子組織化法の新規開発：各種の構造修飾を行った鎖状分子の基板上での構造特性を系統的に解明するため、物質・材料研究機構ナノマテリアル研究グループとの共同研究を進めている。本年度は、アルキル鎖や絶縁被覆部位を有する鎖状分子について高分解能STM計測を行い、その実空間像から基板上での分子構造と自己組織化能との相関について明らかにした。そのフィードバックとして、基板上で特異的に機能する分子認識システムの新規開発を進めている。

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. TANAKA and Y. YAMASHITA, “Novel Synthetic Approach to 5-10 nm Long Functionalized Oligothiophenes,” *Synth. Met.* **119**, 67 (2001).

S. TANAKA and Y. YAMASHITA, “Novel Synthetic Approaches to Multifunctional π -Conjugated Oligomers for Molecular Scale Electronics,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26**, 739 (2001).

B-4) 招待講演

田中彰治, 「自己組織化能を有する大型分子の設計・開発」, 第2回 宇宙環境利用推進センター・ナノ構造体の自己組織化研究会, 東京, 2001年9月.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

分子研分子物質開発研究センター・特別シンポジウム「分子スケールエレクトロニクスにおける新規分子物質開発」主催者 (1998).

応用物理学会・日本化学会合同シンポジウム「21世紀の分子エレクトロニクス研究の展望と課題——分子設計・合成・デバイスからコンピュータへ——」日本化学会側準備・運営担当(2000).

第12回日本MRS学術シンポジウム:セッション H「単一電子デバイス・マテリアルの開発最前線 ～分子系・ナノ固体系の単一電子デバイス～」共同チェア (2000).

First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 組織委員 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

本研究は「最も狭義の分子エレクトロニクス」の立場をとるものであり, システムの全構成分子の各々に対しユニークなアドレスと電子機能を割り振ることを前提とした分子開発を進めている。そのための要素技術は分子の高次組織化法であるが, この課題に関し現在主流となっている分子設計戦略は, 合成簡便な低分子ブロックベースの超分子アーキテクチャである。しかし, DNAに代表される生体情報処理システムの主幹をなす分子物質系が「各種機能ユニットが共有結合により定序配列に組み込まれた大型分子, 並びにそれら大型分子の超構造体」であることを考えると, 分子エレクトロニクスにおける大規模・素子集積化においても大型分子が根幹構成ユニットとなる可能性は大であると考えている。一般に合成に多大な労力が必要となる大型分子ブロックの新規開発ではあるが, 分子開発者として挑戦する魅力は多々あるものと考えている。

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
- b) ^{14}N overtone 断熱的反転パルスを用いた REDOR 現象の観測

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、これまでは もっぱら 固体状態のスピン系の間接スピン-スピン結合を測定するために用いられてきた。我々は MAS 条件下でスピンエコー NMR 法を炭素-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位差により決まることを見出した。さらに付加的な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。
- b) 固体粉末試料中の炭素-窒素核間距離を測定するために開発された Rotational echo double resonance (REDOR) NMR 法は、測定対象となるスピン系の窒素核を ^{15}N で同位体置換しないと使えない。本研究では、天然で 99.6% の存在比をもつ ^{14}N をそのまま用いて REDOR の実験を行うことを試みた。固体粉末試料中の ^{14}N スピンは、大抵 1 MHz を超える核四極子結合定数をもつため、いままではほとんど NMR 測定で利用されることがなかった。本研究では、overtone 断熱的反転パルスを使って ^{14}N スピンの磁化を反転させることを行った。

B-1) 学術論文

H. FUJIMORI, D. KUWAHARA, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, “Transient ^{13}C - ^1H nuclear overhauser effect in liquid crystal,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1117 (2001).

D. KUWAHARA, T. NAKAI, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA, “Real figure of two-dimensional spin-echo NMR spectra for a homonuclear two-spin system in rotating solids,” *Mol. Phys.* **99**, 939 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

D. KUWAHARA, T. NAKAI, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA, “Novel structure discovered on two-dimensional spin-echo NMR spectra for a homonuclear two-spin system in rotating solids,” *Proceedings of 14th Conference of the International Society of Magnetic Resonance* 130 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

MAS を行っている粉末試料にスピンエコー NMR 法を用いると、核間距離に関する情報が簡単に手に入る。しかしながらこの手法では、隣り合った炭素-炭素間の距離しか測定することができない。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を用いて距離情報を引き出すことを考えたい。また ^{14}N スピンの overtone 断熱的反転パルスを用いた REDOR の実験に関しては、 ^{13}C - ^{14}N スピン系のハミルトニアンを使った計算機シミュレーションを行って、最適な実験条件を求めることを試みる。

装置開発室

渡 辺 三千雄（助教授）

A-1) 専門領域：装置開発

A-2) 研究課題：

a) 摩擦・摩耗

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 試作Ball on Disk摩擦試験機により, エンジニアリングプラスチック, バイコートなどの摩擦係数と耐摩性を評価した。また, 各種鋼材とセラミックスの組み合わせによる摩擦特性を評価した。
- b) 個体潤滑膜作製のミキサーを試作し, 得られた個体潤滑膜の摩擦特性を評価した。

C) 研究活動の課題と展望

A-2)項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。

極端紫外光実験施設

鎌 田 雅 夫 (助教授) *)

A-1) 専門領域：放射光科学、光物性

A-2) 研究課題：

- a) 固体の内殻励起状態とその減衰過程の研究
- b) 光誘起現象(脱離、相転移)のダイナミックスの研究
- c) 半導体表面の電子状態の研究
- d) 放射光科学の新しい方法論の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 固体の内殻励起状態は、輻射過程、電子放出、欠陥生成、脱離などの種々の脱励起過程を経て、エネルギーを散逸する。これらの各過程の起こる機構やその中の物性情報などを解明する目的で研究を行っている。たとえば、オージェフリー発光物質の光電子分光測定などを行い、無輻射過程による内殻励起子の減衰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、京大や産総研と共同で電子状態や構造変化の測定を行い、スピנקロスオーバー錯体を光励起した際の電子状態の変化を明らかにした。
- c) 結晶表面はバルクとは異なった構造と電子状態を示し、表面に特有の物性を発現させたりする。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、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、新しい測定法の開発が必要である。スピン角度分解光電子分光法、レーザー光との組み合わせ実験、時間分解測定、分光器、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、レーザー変調反射法、赤外過渡吸収分光などの放射光とレーザーの組み合わせ実験を行なった。

B-1) 学術論文

S. ASAKA, M. ITOH and M. KAMADA, "Ultraviolet light amplification within a nanometer-sized layer," *Phys. Rev. B* **63**, 81104 (2001).

S. TANAKA, S. D. 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**, 155308-1 (2001).

M. ITOH and M. KAMADA, “Comparative study of Auger-Free Luminescence and Valence-Band Photoemission in Wide-Gap Materials,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3446 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. KAMADA, S. TANAKA, K. TAKAHASHI, Y. DOI, K. FUKUI, T. KINOSHITA, Y. HARUYAMA, S. ASAKA, Y. FUJII and M. ITOH, “Beam-line systems for pump-probe photoelectron spectroscopy using SR and laser,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467/468**, 1441-1443; Proc. 7th Int. Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation (2001).

S. ASAKA, J. AZUMA, T. TSUJIBAYASHI, M. ITOH, M. WATANABE, O. ARIMOTO, S. NAKANISHI, H. ITOH and M. KAMADA, “Optical detection system using time structure of UVSOR for combined laser-SR experiments,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467/468**, 1455-1457; Proc. 7th Int. Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation (2001).

S. D. MORÉ, S. TANAKA, T. NISHITANI, T. NAKANISHI and M. KAMADA, “Cesiumoxide-GaAs Interface and layer thickness in NEA surface formation,” *SPIN2000* 916-919, proceedings of 14th international Spin physics symposium (2001).

S. TANAKA, K. TAKAHASHI, S. D. MORÉ, T. NISHITANI, T. NAKANISHI and M. KAMADA, “Surface photo-voltage effect on clean and NEA surfaces of GaAs and its superlattice,” *SPIN2000* 1000-1002, proceedings of 14th international Spin physics symposium (2001).

B-4) 招待講演

鎌田雅夫, 「電子バンド構造の変化——放射光とレーザーの組み合わせによる測定——」, 東大弥生研究会, 極短量子ビームポンプ&プローブ分析(II), 2001年3月.

T. KAMADA, “Photo-induced phase transition studied by photoelectron spectroscopy,” Int. Conf. Photo-induced phase transition, November 2001.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザーの複合実験——光誘起現象——」, 物性研研究会, 2001年11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(1995-1998, 1999-2000).

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(1998.11-1999.10).

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

山形大学理学部特別講義, 2001年9月.

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。そこで, 多くの物質への応用研究も意識して, より原理的な理解を深めるつもりである。また, 2001年10月から佐賀大学に本拠を移し, 佐賀県鳥栖に建設されるシンクロtron施設計画を推進するとともに, 分子研UVSOR施設などを利用して, 放射光とレーザーシステムの組み合わせによる物性研究の展開を行う。

＊)2001年10月1日佐賀大学理工学部教授

繁 政 英 治 (助教授)

A-1) 専門領域：軟X線分子分光、光化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 内殻励起分子の光解離ダイナミクスの研究
- b) 二次元検出器付き高効率エネルギー分析器の開発
- c) 高性能斜入射分光器の開発
- d) しきい電子-イオン同時計測装置の開発(下僚助手)
- e) 放射光と自由電子レーザーを併用した分光実験

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 内殻励起分子の解離ダイナミクスの詳細を解明するためには、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。性能評価実験の結果、新分光器は初期の目標に近い性能を有することが確認された。この分光器を用いて、窒素分子の1s励起領域における高分解能対称性分離スペクトルを測定し、連続状態中に埋もれた通常の吸収分光では検出できない多電子励起状態の観測に成功した。特に、 Π 対称性スペクトルにおいて、 Σ 対称性スペクトル中に観測される形状共鳴とほぼ同じエネルギー位置に新たに見出された構造は、三電子励起状態である事が量子化学計算から明らかにされた。
- b) 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($1\Sigma \{(5\sigma)^{-1}(4\sigma)^{-1}\}$)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、それら角度分布は光エネルギーに顕著に依存した振る舞いを示す。本来、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、光電子とオージェ電子の間の相互作用、PCI (Post Collision Interaction) 効果が大きな電離しきい値近傍では成立しない事が知られており、今回の観測結果はこの事実と矛盾しない。配向分子からの角度分布を記述する従来の理論計算は殆どが二段階モデルに基づいているが、我々の実験結果から、しきい値近傍での角度分布の解析には、二段階モデルを超えた新しい理論が必要である事が示された。
- c) 多電子励起状態や光電離に伴う価電子の励起や電離と言ったいわゆるShake過程は、電子相関に起因する現象である。そのような状態を検出する手段としては、高分解能化し易く検出感度が極めて高い理由から、しきい電子分光法が主流となっている。内殻励起領域には、上述したように、内殻吸収スペクトル中に多電子励起状態が多数存在するが、これらを高分解能しきい電子分光法で調べた例はない。そこで、これらの電子状態に関する知見を得る事を目的として、高分解能しきい電子検出器と対称性分離分光装置を組み合わせた新しい分光法を実現するべく装置の立ち上げを行っている。また、電子やイオンの角度分布とエネルギー分布の同時計測を可能にするため、二次元検出器を組み込んだ新しいエネルギー分析器を製作し、現在立ち上げを進めている。(下僚助手)
- d) 自由電子レーザー(FEL)を実際の分光実験に利用する事を目指して、UVSORマシングループと共同研究を進めている。放射光とレーザーを組み合わせたいわゆる二色実験は、フランスのLUREをはじめ、各地の放射光施設で行われ、成果も報告されているが、放射光とFELを組み合わせた実験例は殆ど報告がない。そこで我々は、これを世界に

先駆けて行う事を最優先し、既にLUREで研究成果が上がっているXe原子の $5p^5(^2P_{3/2})4f$ 共鳴自動イオン化状態の観測にターゲットを絞り実験を行った。綿密にアライメントを行い、実験条件を最適化する事により、FELを用いた気相実験としては世界で初めてこの共鳴状態の観測に成功した。

B-1) 学術論文

T. KIYOKURA, F. MAEDA, Y. WATANABE, Y. IKEKAKI, K. NAGAI, Y. HORIKAWA, M. OSHIMA, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA, “Throughput Measurement of a Multilayer-Coated Schwarzschild Objective Using Synchrotron Radiation,” *Opt. Rev.* **7**, 576 (2000).

K. ITO, J. ADACHI, R. HALL, S. MOTOKI, E. SHIGEMASA, K. SOEJIMA and A. YAGISHITA, “Photoelectron angular distributions from dissociative photoionization channels of fixed-in-space molecular hydrogen,” *J. Phys. B.* **33**, 527 (2000).

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).

R. GUILLEMIN, E. SHIGEMASA, K. LE GUEN, D. CEOLIN, C. MIRON, N. LECLERCQ, P. MORIN and M. SIMON, “Dynamical Angular Correlation in Molecular Auger Decay,” *Phys. Rev. Lett.* **87**, 203001-1 (2001).

B-4) 招待講演

E. SHIGEMASA, “Anisotropy in molecular inner-shell photoexcitation, photoionization and subsequent decay processes,” VUV-XIII Satellite Meeting “Decay Processes in Core-Excited Species,” Rome (Italy), July 2001.

T. GEJO, “A two-color experiment on Xenon at UVSOR,” “Workshop on Scientific Opportunities with the SOLEIL Free Electron Laser,” Paris (France), September 2001.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第14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(1999-2001).(下條助手)

C) 研究活動の課題と展望

ようやく高性能斜入射分光器を有する専用ビームラインの建設が終了し、新しい研究拠点の整備の半분이終了した。引き続いて、実験装置の整備を重点的に進めているところである。他施設での研究とは異なる独自性を出すために、当面は、内殻励起状態の解釈、特にスペクトル同定に繋がる情報を引き出す実験手法の開発に重点を置きたい。これは、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といったダイナミクスの詳細の解明のためには、その初期状態である内殻励起状態の正しい解釈が不可欠だからである。ダイナミクスの研究をUVSORで実現するためには、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、このような装置の開発・立ち上げにはかなりの時間が必要なので、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。また、FELと放射光の二色実験も、比較的实验のやり易い希ガスを中心に実験条件に相応しい系を模索しつつ、アルカリ原子や分子も視野に入れながらマシングループとの共同開発研究を進めて行くつもりである。

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) 自由電子レーザーの研究
- 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光源リングの高度化を目指してビームオプティクス你再検討を行った。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。高度化に用いられるビーム収束用多極電磁石の設計・試作を行い、性能評価を行った。その結果目標の磁場を発生できることを確認した。また高度化後に主力の光源となる真空封止型短周期アンジュレータの開発を開始した。ハードウェアはほぼ完成し精密磁場調整を進めている。2002年春にリングに実装し性能評価を開始する予定である。
- 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1.2 W(可視域)まで出力を高めることに成功した。これは蓄積リング自由電子レーザーとしては世界最高記録となる。また自由電子レーザー光をアンジュレータ放射光ビームラインに輸送し、2つの光パルスの完全な同期をとることに成功した。これらを用いてXeの二重励起実験に成功した。自由電子レーザー光とアンジュレータ放射光の組み合わせによる実験は世界初のものである。
- c) 従来の放射光パルスは100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進めている。

B-1) 学術論文

S. KODA, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, M. KATOH and H. HAMA, “Development of Longitudinal Feedback System for a Storage Ring Free Electron Laser,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **475**, 211 (2001).

M. HOSAKA, S. KODA, M. KATOH, J. YAMAZAKI and H. HAMA, “FEL Induced Electron Bunch Heating observed by a Method based on Synchronous Phase Detection,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **475**, 217 (2001).

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

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. KATOH, M. HOSAKA, A. MOCHIHASHI, Y. HORI, T. KINOSHITA, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA and S. KODA, “Present Status of UVSOR Accelerators,” *Proceedings of the 13th Symposium on Accelerator Science and Technology*, 181-183 (2001).

J. YAMAZAKI, M. KATOH, Y. HORI, M. HOSAKA, A. MOCHIHASHI, T. KINOSHITA, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA and S. KODA, “Lattice Components for Upgrading UVSOR,” *Proceedings of the 13th Symposium on Accelerator Science and Technology*, 280-282 (2001).

K. HAYASHI, M. KATOH, M. HOSAKA, A. MOCHIHASHI, T. KINOSHITA, J. YAMAZAKI, Y. TAKASHIMA, T. HONDA and S. KODA, “New BPM System at UVSOR,” *Proceedings of the 13th Symposium on Accelerator Science and Technology*, 372-374 (2001).

T. FUJITA, K. GOTO, T. KASUGA, M. KATOH, Y. KOBAYASHI, T. OBINA, M. TOBIYAMA, K. UMEMORI, K. YADOMI and K. YOSHIDA, “Bunch Lengthening caused by HOM in HiSOR electron storage ring,” *Proceedings of the 13th Symposium on Accelerator Science and Technology*, 322-324 (2001).

B-3) 総説、著書

加藤政博, 「UVSOR高度化計画」, *日本放射光学会誌* **14**, 27-33 (2001).

B-6) 学会および社会的活動

学会等の組織委員

加速器科学研究発表会世話人 (2001-).

学会誌編集委員

放射光学会誌編集委員 (2000-).

その他の委員

日中拠点大学交流事業(加速器科学分野)国内運営委員会委員(2000-).

佐賀県シンクロtron光応用研究施設・光源装置設計評価委員(2001-).

みつ小川原地域における放射光施設整備に係る基本設計等調査評価会(加速器)委員(2001-).

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、真空系など、必要な加速器要素の設計開発をほぼ完了し、ビーム収束系に関しては性能評価も完了している。このUVSOR高度化計画の2002年度からのスタートを目指して準備作業は最終段階に入っている。自由電子レーザーに関しては、実用化に向けた技術開発を続けていく。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検討を続けている。

電子計算機室

岡 崎 進（教授）＊）

A-1) 専門領域：計算化学、理論化学、計算機シミュレーション

A-2) 研究課題：

- a) 溶液中における溶質分子振動量子動力学の計算機シミュレーション
- b) 量子液体とその中での溶媒和に関する理論的研究
- c) 超臨界流体の構造と動力学
- d) 生体膜とそれを横切る物質透過の分子動力学シミュレーション
- e) タンパク質の機械的一分子操作の計算機シミュレーション

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子振動緩和など、溶液中における溶質の状態間遷移を含む量子動力学を取り扱うことのできる計算機シミュレーション手法の開発を進めている。これまですでに、調和振動子浴近似に従った経路積分影響汎関数理論に基づいた方法論や、注目している溶質の量子系に対しては時間依存のシュレディンガー方程式を解きながらも溶媒の自由度に対しては古典的なニュートンの運動方程式を仮定する量子-古典混合系近似に従った方法論を展開してきているが、これらにより、溶液中における量子系の非断熱な時間発展を一定の近似の下で解析することが可能となった。特に前者の方法では個々の多フォノン過程を分割して定量的に表すことができ、これに基づいてエネルギーの溶媒自由度への散逸経路や溶媒の量子効果などを明らかにしてきた。また後者の方法では個々の溶媒分子の運動と溶質量子系とのカップリングを時間に沿って観察することができ、液体に特徴的な緩和機構について解析してきている。
- b) 常流動ヘリウムや超流動ヘリウムなど量子液体の構造と動力学、そしてこれら量子液体中に溶質を導入した際の溶媒和構造や動力学について、方法論の開発を含めて研究を進めてきている。前者については交換を考慮しない経路積分モンテカルロ法や積分方程式論、そして経路積分セントロイド分子動力学法などを用いて解析を進め、ヘリウムの動的性質や溶媒和構造などを明らかにしてきている。一方、後者に対しては粒子の交換をあらわに考慮した上で、溶液系の静的な性質の研究に適した形での経路積分ハイブリッドモンテカルロ法を提案しこれまでにすでに超流動を実現した。また、動的な性質についても交換を精度よく取り入れた方法論について手法の実用性も考慮しながら検討を進めてきている。
- c) 超臨界流体は温度や圧力を制御することによって溶質の溶解度を可変とすることができ、物質の分離抽出のための溶媒として注目される一方で、超臨界水など安全で効率のよい化学反応溶媒としても興味を集めている。この超臨界流体の示す構造と動力学について大規模系に対する分子動力学シミュレーションを実施し、臨界タンパク光の発生に対応する強い小角散乱や臨界減速などを良好に再現した上で、流体中に生成されるクラスターの構造と動力学について詳細な検討を行ってきている。そこでは、流体系においても液滴モデルがよく成り立つことやクラスターのフラクタル性、パーコレーション等について実証的に検証してきた。特にクラスターの生成消滅の動力学については、従来のイジングモデル等ではほとんど議論することのできなかったところであるが、本研究における一連のシミュレーションによりその特徴を明らかにすることができた。一方で、溶解度に大きな関係を持つ水の誘電率に

についても、常温常圧から亜臨界、超臨界状態にわたって水の分極を取り入れた分子モデルに基づいて分子論的な立場から検討した。

- d) 水中において異方性を示し、かつ不均一系を構成する脂質二重層膜に対し、自然で安定な液晶層を良好に再現できる分子動力学シミュレーション手法について検討し、これに基づいて膜の構造や動力学の分子論的解析を行ってきた。その中で特に、水中の膜の大きな面積ゆらぎや水-膜界面に生成される電気二重層、そして界面での異方性を持った水の誘電率などについて明らかにし、その微視的な描像を解明してきた。一方で、生理活性物質の透過や吸収などに関しても計算を展開し、膜を横切る低分子の透過に際しての自由エネルギープロファイルによる解析等を進めてきた。さらには、単純なイオンチャンネルを埋め込んだ系に対しても予備的な分子動力学シミュレーションを試みている。
- e) 非接触型原子間力顕微鏡のカンチレバーの機構を利用して試みられつつあるタンパク質の機械的延伸実験に対応した分子動力学シミュレーションを行っている。これにより、延伸実験で測定される力のプロファイルの分子論的な意味を明らかにするとともに、水中でのタンパク質のコンホメーション変化に際しての自由エネルギープロファイルを得る。現時点ではポリペプチドの α -ヘリックスと β -ストランド間の転移について解析を進めているが、今後 β -シートと β -ストランド間の転移、さらにはより複雑なタンパク質の高次構造の破壊などについても解析する。そして、これらをさらに展開し、タンパク質の安定構造や準安定構造を人工的に積極的に生成させ得る機械的な一分子操作の可能性について検討を進める。

B-1) 学術論文

T. TERASHIMA, M. SHIGA and S. OKAZAKI, “A mixed quantum-classical molecular dynamics study of vibrational relaxation of molecule in solution,” *J. Chem. Phys.* **114**, 5663 (2001).

K. SHINODA, S. MIURA and S. OKAZAKI, “A molecular approach to quantum fluids based on a generalized Ornstein-Zernike integral equation,” *J. Chem. Phys.* **114**, 7497 (2001).

S. MIURA and S. OKAZAKI, “Path integral molecular dynamics for bosonic oscillators,” *J. Mol. Liq.* **90**, 21 (2001).

W. SHINODA and S. OKAZAKI, “Molecular dynamics study of the dipalmitoylphosphatidylcholine bilayer in the liquid crystal phase. An effect of the potential force field on the membrane structure,” *J. Mol. Liq.* **90**, 95 (2001).

K. SHINODA, S. MIURA and S. OKAZAKI, “Isotope effect on the structure of quantum fluids : A generalized Ornstein-Zernike analysis,” *Chem. Phys. Lett.* **337**, 306 (2001).

N. YOSHII, S. MIURA and S. OKAZAKI, “A molecular dynamics study of dielectric constant of water from ambient to sub- and supercritical conditions using fluctuating-charge potential model,” *Chem. Phys. Lett.* **345**, 195 (2001).

K. SHINODA, S. MIURA and S. OKAZAKI, “A generalized Ornstein-Zernike integral equation study of atomic impurities in quantum fluids,” *J. Chem. Phys.* **115**, 4161 (2001).

S. MIURA and S. OKAZAKI, “Path integral molecular dynamics based on pair density matrix approximation : An algorithm for distinguishable and identical particle systems,” *J. Chem. Phys.* **115**, 5353 (2001).

T. MIKAMI, M. SHIGA and S. OKAZAKI, “Quantum effect of solvent on molecular vibrational energy relaxation of solute based upon path integral influence functional theory,” *J. Chem. Phys.* **115**, 9797 (2001).

B-3) 総説、著書

S. OKAZAKI, "Dynamical approach to vibrational relaxation," *Adv. Chem. Phys.* **118**, 191-270 (2001).

岡崎 進, 「分子動力学法——動く分子模型」, *化学と教育* **49**, 714-717 (2001).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

分子シミュレーション研究会幹事(1998-).

電気化学会普及委員会委員(1998-).

学会の組織委員会

第15回分子シミュレーション討論会実行委員(2001).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学教養学部, 「熱力学」, 1998年4月-.

東京工芸大学工学部, 特別講義「計算機シミュレーションと化学」, 2001年11月14日.

東京工業大学大学院総合理工学研究科, 併任教授, 2001年12月-2002年3月.

C) 研究活動の課題と展望

溶液のような多自由度系において, 量子化された系の動力学を計算機シミュレーションの手法に基づいて解析していくためには, 少なくとも現時点においては何らかの形で新たな方法論の開発が要求される。これまでに振動緩和や量子液体についての研究を進めてきたが, これらに対しては, 方法論の確立へ向けて一層の努力を続けるとともに, すでに確立してきた手法の精度レベルで解析可能な現象や物質系に対して具体的に計算を広げていくことも重要であると考えている。また, 電子状態緩和や電子移動反応への展開も興味深い。

一方で, 超臨界流体や生体系のように, 古典系ではあるが複雑であり, また巨大で時定数の長い系に対しては計算の高速化が重要となる。これには, 方法論そのものの提案として実現していく美しい方向に加えて, 計算アルゴリズムの改良やさらには現実の計算機資源に対する利用効率の高度化にいたるまで様々なレベルでのステップアップが求められる。このため, 複雑な系に対する計算の実現へ向けた現実的で幅広い努力が必要であるとも考えている。

※)2001年10月1日着任

青 柳 睦 (助教授)

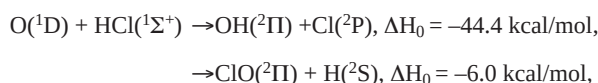
A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 素反応ダイナミクスの理論的研究
- b) 非断熱遷移の半古典論の理論的開発
- c) 大気環境化学に関連する化学反応の理論的研究
- d) 分子軌道並列計算手法の開発研究
- e) 超分子カリックスアレン誘導体の理論的研究
- f) 準安定励起 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化過程の理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 素反応ダイナミクスの理論的研究：励起酸素原子と塩酸の反応は長い間、実験と理論の研究における一つの興味の中心であった。



この反応は、大気化学のモデリングにおける一つの重要な反応でありまた、基礎的な反応ダイナミクスの視点からも次の様な点で興味深い系である。(i)電子基底状態において HOCl と HClO 分子に対応する二つの深い井戸が存在することにより $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ 反応のように単純な挿入反応を想起させられるが、引き抜き反応の可能性も実験から示唆される。(ii)二つの生成経路が存在する(上の反応式)。(iii)スピン対称性を保持した場合、5つの電子状態がこの反応には関与するが、今まで電子基底状態のみ理論研究が行われてきており、電子励起状態の役割については不明な点が多い。本研究では第一に、今まで基底状態の特徴のみで議論されてきた問題について新たに2つの電子励起状態を含めた3つの電子状態を考慮することにより、この反応の全体像をつかむための考察を行った。そこでまず、現在考えられる最高レベルの計算を行い、精密なポテンシャルエネルギー曲面を得た。電子構造計算の方法は、状態平均を行った多配置SCF(MCSCF)計算を行い分子軌道(MO)を求め、得られたMOを基に多配置参照配置間相互作用計算(MRCI)を行い、最後にDavidsonの補正を行った。基底関数は、Dunningらの4重基底関数aug-cc-pVQZを用いた。これらの方法を用い、約5000核配置について $1^1\text{A}'$, $1^1\text{A}''$, $2^1\text{A}'$ 状態のポテンシャルエネルギーを求めた。行った計算の規模は例えば、ある一つの核配置において A' 状態に関するCI行列の大きさは、約450万次元程度であり、合計の計算時間がSGI Origin2800(64CPU)を用いて約1ヶ月半を要した。得られた計算精度は、実測のポテンシャルパラメーターに対して全域において0.1 kcal/mol以内で一致していることが確認された。相互作用ポテンシャルは、 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ と同様に、挿入型の基底状態ポテンシャルと引き抜き型の励起状態ポテンシャルからなり、引き抜き型のエネルギー障壁は0.09 eV(約2 kcal/mol)と極めて類似した結果となっている。そこで、得られたポテンシャルエネルギー曲面を用い量子波束計算を行い、反応の生成物の分岐比を衝突エネルギーの関数として評価した結果、ほぼ衝突エネルギーと無関係に $\text{OH} + \text{Cl}$ の収率が $\text{ClO} + \text{H}$ の2倍であることが判明した。また、実験結果をほぼ再現する結果を得ている。さらにこの研究は、分子研基礎理論第二中村宏樹グループとの共同研究として実施している。

- b) 非断熱遷移の半古典論の理論的開発：非断熱遷移が化学反応において重要であることは多くの例で明らかであるが、その基礎部分での理論的研究を、非可積分量子系の半古典論の立場から進めている。多レベルの時間依存非断熱遷

移系でSuperadiabatic基底を導入し、それによって多レベル非断熱遷移を半古典的に解析した。今後は同様の解析方法を時間非依存系へ拡張し、非断熱遷移過程を位相空間解析することを通じて化学反応系へ応用することを目指している。

- 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 $C + H_3^+$ および CH_2^+ の放射再結合反応に応用した。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機能に加え今年度は、ポテンシャル擬交差領域で直接透熱変換を実行することにより励起電子状態との非断熱結合を扱うことが可能となり、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が可能となった。今後、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応用する。
- d) 分子クラスターの分子間ポテンシャルとダイナミクス: 分子クラスターは分子間振動と呼ばれる大振幅振動を持つ。この大振幅振動を観測することは、分子間のポテンシャルエネルギー面の特徴を知ることが、分子間の相互作用運動を学ぶ上で基礎となる。我々は、九州大学理学部の田中助教授、原田助手らと共同研究を行い、実験と理論の両面から解析した。実験ではサブミリ波領域での超音速分子分光法を用い、HeHCN, NeHCN, ArHCNらの分子クラスターについて変角振動遷移を観測した。また、重水素置換による変化も観測した。一方、理論ではすでに様々なモデルポテンシャルが提案されていることから、それらの中で最新のものを選び、そのポテンシャルを歪めるパラメータを導入し、実験結果を再現するようにパラメータの最適化を行った。その結果、分子間の振動の特徴を示す波動関数の期待値 $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ がかなり実験値を再現し、HeHCNにおいては、HCN分子が自由回転に近い運動をしているのに対し、ArHCNでは、変角振動に近いものとなっていた。現在、得られたポテンシャルを基に実験では観測されていない伸縮振動の予測と観測を行い、これら分子クラスターの特徴を総合的に理解したいと考えている。また、今年度からは H_2HCl 等の原子分子系における解析を進める予定である。
- e) 超分子カリックスアレン誘導体の理論的研究: 超分子カリックスアレンは、分子内に極性と非極性を示すサイトがあり、有機アンモニウム種と錯体を構成するときユニークな結合特性を示す。このことは、生化学において重要な役割を果たす。我々は、誘導体の一つである *p*-tert-Butylcalix[4]crown-6-ether を取り上げ、アルキルアンモニウムカチオンとの錯体形成における特徴を非経験的分子軌道法により解明した。また、理論結果は実験結果を再現するものとなった。引き続き、他の超分子誘導体の研究を行う。
- f) 準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化過程の理論的研究: 準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化により $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ が主に生成されるが、生成される $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ 分子の内部状態において回転励起を起こしている兆候が観測されている。我々は、新潟大学理学部の徳江教授とともに非経験的分子軌道計算によりポテンシャルエネルギー曲面を決定し、その上での波束動力学計算を行うことにより理論による原因解明を行っている。予備的な計算結果によると、準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子との錯合体を形成するときは T の字の分子形で安定化するが、ペニングイオン化の後、 $He + HCl^+(A^2\Sigma^+)$ のポテンシャル面においては、直線分子形付近に安定な井戸があることから回転起力(トルク)を得て、 $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ 分子の回転励起分布へつながっているものと思われる。

B-1) 学術論文

J. I. CHOE, S. K. CHANG, S. W. HAM, S. NANBU and M. AOYAGI, "Ab Initio Study of *p*-tert-Butylcalix[4]crown-6-ether Complexed with Alkyl Ammonium Cations," *Bull. Korean Chem. Soc.* **22**, 1248 (2001).

C. MIRON, M. SIMON, P. MORIN, S. NANBU, N. KOSUGI, S. L. SORENSEN, A. NAVES DE BRITO, M. N. PIANCASTELLI, O. BJORNEHOLM, R. FEIFEL, M. BASSLER and S. SVENSSON, "Nuclear motion driven by 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).

C) 研究活動の課題と展望

分子の電子状態理論ポテンシャル曲面への応用および分子内ダイナミクスに関する重要な課題の一つである高振動励起状態の問題を主な研究テーマとしている。電子状態理論の分野では今後、MCSCF等の電子相関を記述する既存理論と並列処理に適した分子動力学手法を組み合わせたプログラム開発を引き続き行い、生体関連分子、金属クラスター、固体表面反応等、化学的に興味ある大規模系の動力学研究へ応用する。また、波束動力学計算とMCSCF直接法の併用により、4原子分子以上の反応系において、基礎となるポテンシャル曲面を解析関数として最適化することなく、電子励起状態を含む量子反応ダイナミクスの解析を行う。また反応のダイナミクスを理解する上で非常に重要なIVRの諸問題を、これまでと同様に実現的な系の特徴を中心に考察してゆく。さらに簡単な量子カオス系との比較を行うなど、より基本的な物理概念とも結び付けて発展させたい。