

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) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究

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: 孤立分子、分子クラスター、凝縮分子の電子構造変化を追跡するために、希ガスマトリックス場における分子の環境効果の系統的研究をUVSORにおいて進めている。特に環境効果が大きくなるにつれてイオン化しきいが安定化 (red shift) するとともに内殻励起子・Rydberg励起状態は不安定化 (blue shift) する現象を明確に観測することに成功した。また、固体表面付近の分子は環境効果が少なく、固体バルク分子とは異なる電子構造を持つことを実験的に分離することに成功した (投稿準備中)。
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究: イオウやリンの2p電子イオン化では1 eV程度の分裂幅で $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ ピークにスピン軌道分裂する。その際、 $2p$ 軌道は化学結合の異方性 (分子場) で縮重が解けている。さらに、内殻励起では励起電子と2p電子の間の交換相互作用 (1重項, 3重項) も含めて考える必要があり、電子構造は非常に複雑となる。このような内殻励起状態を中間状態とする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の全体像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の全体像も観測できる。また、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一連の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の全体像が観測できる。さらに非共鳴発光過程を利用すれば2重項価電子イオン化状態の内、geradeかungeradeか一方の対称性だけ抽出することができる。このように主にUVSOR施設においてdarkな価電子励起状態の解明を目指して研究を進めている。

B-1) 学術論文

- T. KINOSHITA, H. P. N. J. GUNASEKARA, Y. TAKATA, S. KIMURA, M. OKUNO, Y. HARUYAMA, N. KOSUGI, K. G. NATH, H. WADA, A. MITSUDA, M. SHIGA, T. OKUDA, A. HARASAWA, H. OGASAWARA and A. KOTANI,** "Spectroscopy Studies of Temperature-Induced Valence Transition on $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ around Eu 3d-4f, 4d-4f and Ni 2p-3d Excitation Regions," *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 148-155 (2002).
- A. Y. MATSUURA, T. OBAYASHI, H. KONDOH, T. OHTA, H. OJI, N. KOSUGI, K. SAYAMA and H. ARAKAWA,** "Adsorption of Merocyanine Dye on Rutile $\text{TiO}_2(110)$," *Chem. Phys. Lett.* **360**, 133-138 (2002).
- E. RÜHL, R. FLESCHE, W. TAPPE, D. NOBIKOV and N. KOSUGI,** "Sulfur 1s Excitation of S_2 and S_8 : Core-Valence and Valence-Valence Exchange Interaction and Geometry-Specific Transitions," *J. Chem. Phys.* **116**, 3316-3322 (2002).

E. SHIGEMASA, T. GEJO, M. NAGASONO, T. HATSUI and N. KOSUGI, “Double and Triple Excitations Near the *K*-Shell Ionization Threshold of N₂ Revealed by Symmetry-Resolved Spectroscopy,” *Phys. Rev. A* **66**, 022508 (2002).

B-3) 総説、著書

N. KOSUGI, “Molecular Inner-shell Spectroscopy: Polarization Dependence and Characterization of Unoccupied States,” *Chemical Applications of Synchrotron Radiation: Dynamics and VUV spectroscopy*, T.-K. Sham, Ed., World Scientific, Chapter 5, 228–284 (2002).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Exchange Interaction in Core Excitation of Some Simple Molecules,” International Workshop on Dynamics in Core-Excited Molecules, Higashi-Hiroshima, August 2002.

T. HATSUI, “Spin-forbidden Shake-up States in the Valence Ionization of Sulfur-containing Molecules,” International Workshop on Photoionization, SPring-8, August 2002.

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, 2002-2003).

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).

ICISS-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).

ICISS-9電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2002-2003).

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, 2002-2003).

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, 2002-).

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).

XAFS-XII X線吸収微細構造国際会議国際諮問委員(2002-2003).

SRSM-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(2002).

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).

日仏自由電子レーザーワークショップ副組織委員長 (2002).
XAFS 討論会プログラム委員 (1998, 2000, 2001, 2002).
ISSP-6 放射光分光学国際シンポジウムプログラム委員 (1997).

文部科学省、学術振興会等の役割等

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放射光共同利用実験審査委員 (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).
日本学術振興会国際科学協力事業委員会委員 (2002-).
極紫外・軟X線放射光源計画検討会議光源仕様レビュー委員会委員 (2001-2002).
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研究施設評価分科会委員 (2001-2002).
SPRING-8 ビームライン(BL01B1) 評価委員会委員 (2002).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学大学院理学系研究科化学専攻, 物理化学特論Ⅳ(集中講義), 「内殻励起・脱励起ダイナミクス」, 2002年12月.

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。第一フェーズ約7年間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ることができた。ただし、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、3年前より一新されたメンバーによって始めた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ができない価電子領域のイオン化・励起状態を研究することとした。この種の研究では、共鳴効果による二次光学過程が利用できるため内殻励起状態の広い寿命幅に依らない分光が可能であり、高分解能軟X線分光の最新技術を導入することが不可欠である。幸い平成14年度には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に着手できた。平成15年度後半には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) ピコ秒時間分解振動分光による光化学短寿命種の研究
- 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) 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
- 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) 水和電子の電子吸収に共鳴させてラマンスペクトルを測定すると電子周りの局所水和構造の振動スペクトルが測定できることをわれわれは初めて見だし報告した。さらに、観測された溶媒和水分子のOH伸縮振動とOH変角振動のラマン強度の励起波長依存性を調べ、この共鳴効果が溶媒和電子の $s \rightarrow p$ 遷移にもとづく共鳴であることを明らかにした。また、偏光測定を行い、溶媒和した水分子のラマン線の偏光消度がゼロでないことを見いだした。これは共鳴する溶媒和電子の p 状態の3つの副準位(p_x, p_y, p_z)がラマン光学過程の時間スケール(2~3 fs)では等価でなく、縮重していないことを意味している。長く理論的に予想されながらも実験的には確認されていなかった p 状態の非縮重性を示す初めてのデータを得た。
- b) 蛍光顕微鏡による細胞構造の研究において最も重要なプローブタンパクである、緑蛍光タンパク(Green Fluorescent Protein, GFP)の発色団分子の超高速緩和ダイナミクスを研究した。この発色団分子は、タンパク中では高い収率で蛍光を発するが、溶液中では蛍光収率がきわめて低く、高速の無輻射緩和過程が存在することが示唆されている。中性型、アニオン型の両方について蛍光ダイナミクスをフェムト秒時間分解測定したところ、いずれにおいても、数ピコ秒以内で非単一指数関数的減衰する蛍光時間挙動が観測された。またこの減衰の速度は溶媒粘度に対して極めてわずかな依存性しか示さないことがわかった。これらを、hula-twist型の異性化と分子内振動再分配による緩和モデルによって議論した。
- c1) 非同軸光パラメトリック増幅(NOPA)を用いた超高時間分解2色波長可変ポンプ-プローブ分光によって、超高速反応する電子励起状態分子の振動コヒーレンス(核波束運動)の観測を行った。分子内プロトン移動する10-ヒドロキシベンゾキノリン分子では、反応後の互変異性体からの誘導放出信号に振動コヒーレンスが観測され、この超高速プロトン移動反応はコヒーレンスを保ったまま進行することが明らかになった。さらに汎関数法による理論計算の結果をもとに、観測された振動コヒーレンスの振動の帰属をおこなった。
- c2) われわれが開発した時間領域時間分解ラマン分光法(TR-ISRS分光)を用いて、1,1'-ビナフチルの電子励起状態における構造緩和の研究を行った。光励起後200 psにラマン測定を時間領域で行い、電子励起一重項状態の低波数(テラヘルツ)領域のラマンスペクトルを得た。結晶の低波数ラマンスペクトルとの比較から、光励起直後に起こる過渡吸収の大きな変化は、 S_1 状態の2つのナフチル環の二面角変化に起因するものであると結論した。
- d) 共焦点顕微鏡とフェムト秒時間分解蛍光分光法を組み合わせ、サブミクロンの空間分解能とフェムト秒の時間分解能を有するフェムト秒時間分解蛍光顕微鏡を初めて実現した。

B-1) 学術論文

M. MIZUNO and T. TAHARA, "Observation of Resonance Hyper-Raman Scattering from *all-trans* Retinal," *J. Phys. Chem. A* **106**, 3599–3604 (2002).

T. FUJINO, S. Yu ARZHANTSEV and T. TAHARA, "Femtosecond/picosecond Time-Resolved Spectroscopy of *trans*-Azobenzene: Isomerization Mechanism following S_2 ($\pi\pi^*$) S_0 Photoexcitation," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 1031–1040 (2002).

D. MANDAL, T. TAHARA, N. W. WEBBER and S. R. MEECH, "Ultrafast Fluorescence of the Chromophore of the Green Fluorescent Protein in Alcohol Solutions," *Chem. Phys. Lett.* **358**, 495–501 (2002).

D. MANDAL, S. SOHBAN, T. TAHARA and K. BHATTACHARYA, "Femtosecond Study of Solvation Dynamics of DCM in Micelles," *Chem. Phys. Lett.* **359**, 77–82 (2002).

S. TAKEUCHI, S. FUJIYOSHI and T. TAHARA, "Excited-State Vibrational Coherence of Solution-Phase Molecules Observed in the Third-Order Optical Process using Extremely Short Pulses," *RIKEN REVIEW* **49**, 28–32 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. TAHARA, S. TAKEUCHI, S. FUJIYOSHI and S. MATSUO, "Coherence, Relaxation and Reaction of Solution-Phase Molecules Studied by Femtosecond Nonlinear Spectroscopy: Vibrational Coherence Observed in the Third-Order Optical Process," Proceedings of SPIE Vol. 4752 "ICONO 2001: Ultrafast Phenomena and Strong Laser Fields," 4752-10 (2002).

B-4) 招待講演

T. TAHARA, "Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Scattering from Solvated Electrons," Gordon Conference on "Radiation Chemistry," Waterville, Maine (U. S. A.), June 2002.

T. TAHARA, "Time-Resolved Resonance Raman Scattering from Solvated Electrons in Water," NIST, Gaithersburg (U. S. A.), July 2002.

T. TAHARA, "Time-Resolved Resonance Raman Scattering from Solvated Electrons in Water," Joint German-Japanese seminar "Dynamics of elementary excitations in condensed molecular systems and at interfaces," Hayama (Japan), September 2002.

田原太平, 「凝縮相分子のフェムト秒光化学ダイナミクスとコヒーレンス」, レーザー学会学術講演会第22回年次大会, 大阪, 2002年1月.

田原太平, 「凝縮相励起状態分子の振動コヒーレンスの実時間観測」, 日本化学会春季年会特別企画「フェムト秒ダイナミクスと量子制御」, 東京, 2002年3月.

田原太平, 「凝縮相分子の超高速反応と振動コヒーレンス」, 理研シンポジウム第4回コヒーレント科学「凝縮系のコヒーレンス」, 和光, 2002年4月.

田原太平, 「時間分解分光と凝縮相ダイナミクス」, 2002年分子構造総合討論会, 神戸, 2002年10月.

田原太平, 「極性溶媒中の分子ダイナミクス: 時間分解分光による研究」, 科学研究費補助金基盤研究(C)企画調査「イオン液体の化学」, 2002年11月.

田原太平, 「フェムト秒蛍光分光による超高速分子ダイナミクスの観測とその微小空間への展開」, 理研シンポジウム第1回モレキュラーアンサンブル, 和光, 2002年12月.

田原太平, 「ピコ秒・フェムト秒領域の凝縮相分子ダイナミクス」, 分光学会顕微分光部会「非線形顕微分光法の生物学への応用」, 東京, 2002年12月.

竹内佐年,「反応する電子励起状態分子の極限高速吸収分光~10 fsパルスをもちいたコヒーレント核運動の実時間観測~」,東京大学物性研究所先端分光部門セミナー, 柏, 2002年11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).

分子科学研究会幹事 (2002-).

分子総合討論会運営委員会委員 (2002-).

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

理化学研究所主任研究員併任, 2001年4月1日-2002年3月31日.

C) 研究活動の課題と展望

極限的分子分光実験により、凝縮相複雑系ダイナミクスを研究する。凝縮相のダイナミクスを解明するためには、分子の電子状態・振動状態、周辺場の応答、あるいはそれらの背景にあるエネルギーの揺動と散逸を総合的に理解しなければならない。これを念頭におき、様々な線形・非線形分光手法を駆使し、また独自の方法論を開発し、個々の問題に本質的な時間・空間スケールを選択して研究をすすめる。超高速分光法をベースとして、今後さらに、極短フェムト秒パルスを用いた分光実験による分子の核運動の実時間観測とそのコヒーレンス制御、分子の電子状態および振動状態に対するフェムト~ミリ秒時間分解分光による生体系を含む凝縮相複雑系のダイナミクスの解明、時間分解線形/非線形分光による界面をはじめとする不均一複雑系の極微ダイナミクスの研究、の3つを中心に研究を展開する。

* 2002年4月1日理化学研究所分子分光研究室主任研究員

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) 放射光エッチングによるSi表面の微細加工とその表面への生体機能性物質の集積による生命機能の発現
- b) 放射光励起反応によるナノ構造形成とSTMによる評価
- c) 埋め込み金属層基板赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)の開拓と応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 放射光エッチングによりSi基板表面に微細加工をほどこし、そこに脂質二重膜/チャンネルタンパク質の人工細胞膜構造を、分子構造のわかった化合物から自己組織化反応を利用して形成し、生命機能(イオンチャンネル特性)の発現、言い換えれば、「プロテントランジスタ」の創成をめざす。また、これらバイオ素子とSi-MOSトランジスタとの高次集積回路の創成をめざす。平成14年度は、パターン化したCo薄膜をエッチングマスクとする放射光エッチングと各種の鎖状アルキル分子のSiやSiO₂表面での自己組織化反応を利用し、Si表面を領域選択的に異なる種類の自己組織誘起単分子膜を形成することに成功した。また、LB膜堆積法により脂質単分子膜を固体表面に形成しAFMにより構造を解析し固体表面の特性(親水性、疎水性)と膜の構造との関係を調べた。
- b) 放射光エッチング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膜などの自己組織化反応を調べる。また、エッチング反応の励起エネルギー依存性を調べるためアンジュレータビームラインの建設と、放射光をSTM探針下に照射できる超高真空STM装置を製作し、エネルギー可変の放射光ビームにより誘起したエッチング反応をSTMによりその場観察を行う。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14年度はアンジュレータビームラインを設計し、さらにSTM装置を立ち上げた(Si(111)の原子像を確認)。
- c) 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)の開拓と応用の研究を進めている。特に平成13年度からはウエハーボンディング法によるBML基板の新しい製法を進めているが、平成14年度は研究担当者である総研大生(D2)山村周作氏の画期的とも言える発明により、活性層である最上層Si単結晶の表面だけでなくSiと埋め込み金属層との界面の両方とも原子レベルで平坦なBML基板の製作に成功した。従来のイオン注入法により製作したBML基板では界面だけでなく表面もイオン注入損傷の影響で平坦にすることが困難であったことを考えると画期的な改良と言える。また、応用面でも、13年度のSiバルクの水素原子の検出に引き続き、14年度は同じ研究者である総研大生(D3)冨志宏氏の努力により、Siバックボンドにそれぞれ0個、1個、2個の酸素が入った単独SiH₂と隣接SiH_x(SiH₂二つが隣接)からなる、これまで全く観測されていなかった三対の二重項ピークを発見した。これらは遷移モーメントが表面に垂直なため従来の検出方法では検出出来ず、BML-IRRASによって初めて検出されたもので、BML-IRRASでなくては測定できない領域の存在することを明確に実証した。また、これらのピークの発見によりSiの酸化機構にこれまで知られていないメカニズムの存在することがわかった。

B-1) 学術論文

- Z. -H. WANG, H. NODA, Y. NONOGAKI, N. YABUMOTO and T. URISU**, “IR Line Width Broadening at Nearly Ideal H-Termination Region on Si(100)-(2×1) Surfaces,” *Surf. Sci.* **502-503**, 86–90 (2002).
- Z. -H. WANG, H. NODA, Y. NONOGAKI, N. YABUMOTO and T. URISU**, “Hydrogen Diffusion and Chemical Reactivity with Water on Nearly Ideally H-Terminated Si(100) Surface,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4275–4278 (2002).
- S. MORE, H. GRAAF, M. BAUNE, C. WANG and T. URISU**, “Influence of Substrate Roughness on the Formation of Aliphatic Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Silicon(100),” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4390 (2002).
- S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, M. KOBAYASHI, Y. KAMBE, Y. RIKIISHI, S. KASHINO, K. ISHII, H. SUEMATSU and A. FUJIWARA**, “Structure and Physical Properties of $Cs^{3+}_\alpha C_{60}$ ($\alpha = 0.0-1.0$) under Ambient and High Pressures,” *Phys. Rev. B* **65**, 235425 (2002).
- Y. TAKABAYASHI, Y. KUBOZONO, T. KANBARA, S. FUJIKI, K. SHIBATA, Y. HARUYAMA, T. HOSOKAWA, Y. RIKIISHI and S. KASHINO**, “Pressure and Temperature Dependences of the Structural Properties of Dy@C-82 Isomer I,” *Phys. Rev. B* **65**, 073405 (2002).
- B. G. MSHRA and G. RANGA RAO**, “Promoting Effect of CeO_2 on Cyclohexanol Conversion over CeO_2 -ZnO Mixed Oxide Catalysts Prepared by Amorphous Citrate Process,” *Bull. Mater. Sci.* **25**, 155 (2002).
- G. RANGA RAO and B. G. MISHRA**, “Mixed Al/Ce Oxide Pillaring of Montmorillonite: XRD and UV-VIS Diffuse Reflectance Study,” *React. Kin. Catal. Lett.* **75**, 251 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- C. WANG, M. RAHMAN and T. URISU**, “Synchrotron radiation stimulated etching SiO_2 thin films with a Co contact mask for the area-selective deposition of self-assembled monolayer,” 2002 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Tokyo, November 6-8, (2002).

B-4) 招待講演

- 宇理須恒雄,「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」, 科学技術交流財団研究会, 岡崎コンファレンスセンター, 2002年3月.
- 宇理須恒雄,「放射光エッチングによるSi表面の微細加工と生体機能性物質の集積」, コンボン研究所講演会, 2002年3月.
- 宇理須恒雄,「タンパク質トランジスタとシリコン電子回路の集積をめざして」, 学術創成研究報告会 生命科学と物質科学の統合をめざして, 岡崎コンファレンスセンター, 2002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ズバル利用検討委員会委員 (1996-1998).

姫路工業大学ニューズバ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).

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).

日本原子力研究所研究評価委員会, 光科学研究専門部会専門委員 (2002年11月1日-2003年3月31日).

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).

レーザー学会第23回年次大会プログラム委員 (2002-2003).

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).

C) 研究活動の課題と展望

基本的には昨年度の分子研リポートの本節の記述とそれほど変わらない。ただし、この1年間の進展を反映し(課題)がより明白になった。この点について、以下に述べる。

課題:パッチクランプ法は細胞生物学の分野で最も多く利用されている計測技術であるが、その測定系は高度な除震設備とファラデーケージによる電氣的誘導雑音の遮蔽を必要としている。それと比較して、我々を含む生き物においてはそのようなものがいっさい装備されていないにもかかわらず、振動や電気誘導雑音の影響を全く受けずに、生命機能維持に必要な信号伝達が常時行われている。この違いはなぜか? この素朴な疑問について私は、生物においては、信号伝達を電気信号と化学物質信号とを交互に組み合わせて伝達しかつ、それぞれがナノレベルの微小素子あるいは回路となっており、全体がそれらの高度な集積体として機能を発現していることにより、外部擾乱に強いシステムとなっているものと考え。私はこのような集積構造自体、およびこのようなものを人工的に作るのに、自分の専門である放射光エッチングとシリコンの素材としての長所が役立つことに興味を持ち、細胞膜構造を、分子構造の明確な化学物質を素材として、微細加工をほどこしたシリコン表面に自己組織反応により形成し、この集積体の構造と物性を解明するとともに、生命機能を発現させることをめざす。構造や物性の解明においてはAFM、STM、我々が開発した新赤外反射吸収分光BML-IRRAS、近接場顕微鏡、ナノ加工、分子動力学計算など分子科学の最先端的手法を適用し、表面化学の新分野開拓と位置づけて研究を進める。

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) レーザーと軌道放射を組合せたポンプ・プローブまたは2重共鳴分光
- b) 高分解能斜入射分光器の研究開発とフラーレン科学への利用
- c) 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
- d) 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
- e) 極端紫外域の偏極励起原子の光イオン化ダイナミクス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。また、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。具体的には可視又は近赤外レーザーで生成する振動励起した水分子に放射光(20-1000 eV)を照射して、振動基底分子の放射光解離とは全く異なる反応分岐比や分解確率を得るという実験を開始している。
- b) 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、フラーレンや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。特に、遷移金属原子の4d電子励起軟X線巨大共鳴が、炭素ケージの中でどのような影響を受けるかに興味を持っている。
- c) 軌道放射光施設に分子線光解離装置を製作し、CO₂、SO₂、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、C₂H₂、OCS、SO₂、CS₂、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H₂O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。
- d) 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。

e) 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。このテーマに関連して、円錐型の高効率角度分解電子エネルギーアナライザーを設計・製作し、感度や各種分解能などの性能を評価した(特許出願中)。

B-1) 学術論文

S. MIYAKE, I. SHIMIZU, R. MANORY, T. MORI and G. KIMMEL, "Structural Modifications of Hafnium Oxide Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition under High Energy Oxygen Irradiation," *Surf. Coat. Technol.* **146-147**, 237 (2001).

S. SAKABE, K. NISHIHARA, N. NAKASHIMA, J. KOU, S. SHIMIZU, V. ZHAKHOVSKII, H. AMITANI and F. SATO, "The Interactions of Ultra-Short High-Intensity Laser Pulses with Large Molecules and Clusters: Experimental and Computational Studies," *Phys. Plasmas* **8**, 2517 (2001).

K. IWASAKI and K. MITSUKE, "Development of a Conical Energy Analyzer for Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy," *Surf. Rev. Lett.* **9**, 583 (2002).

H. NAKANO, T. MORI, T. HORIKUBI and N. KAMEGASHIRA, "Structural Analysis of a New Layered Compound: $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{MnO}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1576 (2002).

T. MORI, N. KAMEGASHIRA, K. AOKI, T. SHISHIDO and T. FUKUDA, "Crystal Growth and Crystal Structures of the LnMnO_3 Perovskites: Ln = Nd, Sm, Eu and Gd," *Mater. Lett.* **54**, 238 (2002).

R. MANORY, T. MORI, I. SHIMIZU, S. MIYAKE and G. KIMMEL, "Growth and Structure Control of HfO_{2-x} Films with Cubic and Tetragonal Structures Obtained by Ion Beam Assisted Deposition," *J. Vac. Sci. Technol., A* **20**, 549 (2002).

K. MITSUKE, "UV and Visible Dispersed Spectroscopy for the Photofragments Produced from H_2O in the Extreme Ultraviolet," *J. Chem. Phys.* **117**, 8334 (2002).

M. ONO and K. MITSUKE, "Anisotropy of Fragment Ions from SF_6 by Photoexcitation between 23 and 210 eV," *Chem. Phys. Lett.* **366**, 595 (2002).

B-4) 招待講演

見附孝一郎,「水の解離性サテライト状態とその崩壊過程」,分子研究会「原子分子の価電子素過程ダイナミクス」,分子科学研究所,岡崎,2002年2月.

見附孝一郎,「極紫外原子分子分光」,物性研究所研究会「極紫外・軟X線高輝度光源実現に向けて」,物性研究所,柏,2002年2月.

見附孝一郎,「高感度蛍光分光法による真空紫外光解離機構の研究」,日本化学会第81春季年会,BCSJ賞受賞講演,早稲田大学,東京,2002年3月.

見附孝一郎,「極端紫外域の分子動力学と反応制御 大強度アンジュレータの利用研究」,フォトンファクトリー研究会「VUV領域放射光を用いた物性基礎研究の最前線」,高エネルギー加速器研究機構,つくば,2002年5月.

見附孝一郎,「放射光を利用した価電子領域のダイナミクス研究」,広島大学理学部化学教室講演会,東広島,2002年7月.

K. MITSUKE, "Photoion yield spectrum of C₆₀ in the region of 23–210 eV," IMS Research symposium on Current Status and Future Prospect of Dynamics of Photon, Electron and Heavy-Particle Collisions, Okazaki, July 2002.

江潤卿, 「フラーレンの光吸収測定と光電子分光」, 物性研究所ワークショップ「VUV・SX原子分子科学・生命科学の展望」, 柏, 2002年9月.

見附孝一郎, 「フェムト秒パルス放射光源の開発と新しいサイエンスの展開」, フォトンファクトリー将来計画に関する研究会, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2002年10月.

K. MITSUKE, "Development and recent results of synchrotron radiation and laser two-color experiments," The 8th User's Meeting of the Synchrotron Radiation Research Center (SRRC), Hsinchu (Taiwan), October 2002.

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 (1998-).

SeperSOR高輝度光源利用者懇談会幹事 (1999-2002).

All Japan高輝度光源利用計画作業委員 (2002-).

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.

広島大学大学院理学系研究科集中講義, 2002年7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、振動励起分子の放射光解離による反応分岐比制御、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、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の3つが挙げられる。