

## 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、神戸大学富永助教授、千葉大学西川教授と溶液、及び期待に関する超高速遠赤外分光の実験を行っており、成果をあげている。

- f) 新真空紫外域光学窓材:紫外 ,および深紫外波長領域におけるレーザー結晶に関するノウハウを用いて 放射光に用いることが可能な新しい真空紫外領域の窓材の研究を課題研究として行っており ,いくつかの新結晶の開発に成功している。

#### B-1) 学術論文

- Z. LIU, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, T. KOZEKI, Y. SUZUKI and N. SARUKURA**, “High-Energy Pulse Generation from Solid-State Ultraviolet Lasers Using Large Ce:fluoride Crystals,” *Opt. Mater.* **19**, 123–128 (2002).
- K. SHIMAMURA, H. SATO, A. BENSALAH, H. MACHIDA, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Growth of Ce-Doped Colquiriite- and Scheelite-Single Crystals for UV Laser Applications,” *Opt. Mater.* **19**, 109–116 (2002).
- K. KAWAMURA, N. ITO, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “New Adjustment Technique for Time Coincidence of Femtosecond Laser Pulses Using Third Harmonic Generation in Air and Its Application to Holograph Encoding System,” *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1711–1714 (2002).
- Y. SUZUKI, T. KOZEKI, S. ONO, H. MURAKAMI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI**, “Hybrid Time-Resolved Spectroscopic System for Evaluating Laser Material Using a Table-Top-Sized, Low-Jitter, 3-MeV Picosecond Electron-Beam Source with a Photocathode,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3280–3282 (2002).
- K. YAMAMOTO, K. TOMINAGA, H. SASAKAWA, A. TAMURA, H. MURAKAMI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Far-Infrared Absorption Measurements of Polypeptides and Cytochrome c by THz Radiation,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 1083–1092 (2002).
- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, T. HIROXUMI and T. OKADA**, “Simultaneous Measurement of Thickness and Water Content of Thin Black Ink Films For the Printing Using THz Radiation,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L475–L477 (2002).
- Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, G. MASADA, H. SHIRAISHI and I. SEKINE**, “0.43 J, 10 Hz Fourth Harmonic Generation of Nd:YAG Laser Using Large  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Crystals,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L823–L824 (2002).
- Z. LIU, S. ONO, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA and H. HOSONO**, “Generation of Intense 25-fs Pulses at 290nm by Use of a Hollow Fiber Filled with High-Pressure Argon Gas,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L986–L988 (2002).
- S. ONO, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. MURAKAMI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. SATO, S. MACHIDA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “High-Energy, All-Solid-State, Ultraviolet Laser Power-Amplifier Module Design and Its Output-Energy Scaling Principle,” *Appl. Opt.* **41**, 7556–7560 (2002).
- H. MURAKAMI, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, E. ISHIKAWA and T. YAMASE**, “Nanocluster Molecular Crystals of Lacunary Polyoxometalates as Structure-Design-Flexible, New Inorganic Nonlinear Materials,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **68**, 61 (2002).
- Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, G. MASADA, H. SHIRAISHI and I. SEKINE**, “0.43-J, 10-Hz, Fourth Harmonic Generation of Nd:YAG Laser Using Large  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Crystals,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **68**, 472 (2002).
- H. MURAKAMI, S. ONO, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. SATO, S. MACHIDA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “Large-Aperture  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$  Power-Amplifier Module Development for the TW Ultraviolet Femtosecond CPA Laser System,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **68**, 475 (2002).

**Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI**, “Electron-Beam Excited Ce:LiCAF Spectroscopy by a Table-Top-Sized, Low-Jitter, 3-MeV Picosecond Electron-Beam Source with a Photo Cathode,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **68**, 478 (2002).

**S. ONO, T. KOZEKI, Z. LIU, N. SARUKURA, A. BENSALAH and T. FUKUDA**, “Crystals for the Ultraviolet Tunable Laser,” *Laser Rev.* **30**, 287 (2002).

**H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Intense THz Radiation from Se,” *Laser Revi.* **30**, 287 (2002).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

**H. MURAKAMI, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, E. ISHIKAWA and T. YAMASE**, “Nanocluster molecular crystals of lacunary polyoxometalates as structure-design-flexible, new inorganic nonlinear materials,” *Advanced Solid-State Lasers, Quebec City*, paper MB8 (2002).

**Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, G. MASADA, H. SHIRAIISHI and I. SEKINE**, “0.336-J, 10-Hz, fourth harmonic generation of Nd:YAG laser using large  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystals,” *Advanced Solid-State Lasers, Quebec City*, paper WC4 (2002).

**H. MURAKAMI, S. ONO, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. SATO, S. MACHIDA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “Large-aperture  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$  power-amplifier module development for the TW ultraviolet femtosecond CPA laser system,” *Advanced Solid-State Lasers, Quebec City*, paper WC5 (2002).

**Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI**, “Electron-beam excited Ce:LiCAF spectroscopy by a table-top-sized, low-jitter, 3-MeV picosecond electron-beam source with a photo cathode,” *Advanced Solid-State Lasers, Quebec City*, paper WC6 (2002).

**H. OHTAKE, Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI and N. SARUKURA**, “Simultaneous measurement of thickness and water content of thin black films for printing using THz radiation,” *Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach*, paper CMG6 (2002).

**S. ONO, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. MURAKAMI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. SATO, S. MACHIDA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “Large-aperture  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$  power-amplifier module for the terawatt-class ultraviolet solid-state laser system,” *Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach*, paper CMS5 (2002).

**Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, G. MASADA, H. SHIRAIISHI and I. SEKINE**, “Generation of 0.336-J, 10-Hz, 266-nm pulses from Nd:YAG laser using large  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  nonlinear crystals,” *Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach*, paper CFE5 (2002).

**Y. SUZUKI, H. OHTAKE, 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,” *Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach*, paper CF15 (2002).

**H. OHTAKE, H. MURAKAMI, T. YANO, Y. SUZUKI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Anomalous power and spectrum dependence of THz radiation from femtosecond-laser irradiated InAs under high magnetic field of 14T,” *Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach*, paper CPDA2-1 (2002).

**H. MURAKAMI, H. OHTAKE, T. YANO, H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Anomalous power and spectrum dependence of THz radiation from femtosecond-laser-irradiated InAs in a high magnetic field,” *The Asian Pacific Laser Symposium, Osaka*, paper ThLD7 (2002).

**S. ONO, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. MURAKAMI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. SATO, S. MACHIDA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “Ce<sup>3+</sup>:LiCaAlF<sub>6</sub> power-amplifier module development for the terawatt ultraviolet femtosecond CPA laser system,” The Asian Pacific Laser Symposium, Osaka, paper FrSB3 (2002).

**H. MURAKAMI, H. OHTAKE, T. YANO, S. ONO, H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Anomalous Power and Spectrum Dependence of THz Radiation from Femtosecond-Laser-Irradiated InAs in a High Magnetic Field of 14 T,” IEEE Lasers & Electro-Optics Society, Scotland, paper ThZ3 (2002).

**H. OHTAKE, Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, N. SARUKURA, T. HIROSUMI and T. OKADA**, “Simultaneous measurement of thickness and water content of thin black ink films for printing using THz-radiation,” IEEE Lasers & Electro-Optics Society, Glasgow, paper ThZ4 (2002).

**S. ONO, Y. SUZUKI, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, S. KOSHIHARA and N. SARUKURA**, “The control of optical damage threshold by the chirp of ultraviolet femtosecond pulses,” Conference on Ultrafast Phenomena, Vancouver, paper TuE14 (2002).

**Z. LIU, M. HIRANO, T. KOZEKI, S. ONO, N. SARUKURA and H. HOSONO**, “Generation of intense 25-fs, 290-nm seed pulses for the terawatt-class ultraviolet solid-state laser system,” Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach, paper CMK6 (2002).

#### B-4) 招待講演

大竹秀幸、猿倉信彦,「極短量子ビームポンプ&プローブ分析(III)」, 弥生研究会, 2002年3月.

**N. SARUKURA, S. ONO, Z. LIU and T. FUKUDA**, “Development for the future TW femtosecond Ce:LiCAF laser,” IEEE Lasers & Electro-Optics Society, Glasgow, November 2002.

**T. FUKUDA, H. SATO, A. BENSALAH and N. SARUKURA**, “Growth of fluoride single crystals for UV and IR laser applications,” The 8th International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2002), Xi'an (China), June 2002.

**H. SATO, T. FUKUDA, H. MACHIDA, N. SARUKURA and M. NIKI**, “Growth of Fluoride Single Crystals as Novel Window Materials for Optical Lithography,” The 2nd Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Hanyang University, Seoul (Korea), August 2002.

#### 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).

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- ).  
 電気学会アドバンスコヒーレントライトソース調査専門委員会委員長 (2001- ).  
 第28回赤外とミリ波に関する国際会議プログラム委員 (2002-2003).  
 Conference on Laser and Electro-Optics/ Pacific Rim プログラム委員 (2002- ).  
 Ultrafast Phenomena Conference運営委員 (2002-2004).  
 THz 2003, program committee (2002- ).  
 Ultrafast Optics, program committee (2002- ).  
 Laser and Nonlinear Optical Materials, program committee (2002- ).  
 学会誌編集委員  
 レーザー研究, 編集委員 (1997- ).

#### 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) 近年の半導体レーザー(LD)の高出力化、長寿命化などに刺激され、これを励起源とした固体レーザー(DPSSL)の研究が活発となった。今日DPSSLは、非線形波長変換技術と相まって基礎科学から産業分野にわたる広い領域でブレークスルーを起こすキーデバイスとして注目されている。DPSSLの代表である1064 nm発振Nd:YAGレーザーは、波長808 nmで励起されるため量子効率は76%が限界となり、励起パワーのうち3～4割が熱となり失われてしまう問題を有している。そのため極限的な性能を発揮させるためには強励起により顕在化する熱複屈折や熱レンズ、熱複レンズ、さらには熱による破壊等の様々な熱問題を解決しなければならない。これに対し、我々は希土類イオンの発光過程を詳細に解析し、量子欠損すなわち発熱を大幅に低減できるホットバンド直接励起(885 nmによる $^4I_{9/2}$ 準位から $^4F_{5/2}$ 準位への励起)法の有用性をNd<sup>3+</sup>高濃度添加YAGを用いることで実証した。さらに、Nd:YVO<sub>4</sub>、Nd:GdVO<sub>4</sub>を用いてスローブ効率80%と量子限界に迫る高効率特性を記録した。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Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や広利得幅のYSAG、Self-doublingの可能なGdYCOBなどLD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Nd系固体レーザーを中心に進めている。これまでモード品質を示す量として導入されつつあるM<sup>2</sup>因子を用いた設計法を提案、先の直接励起法を適用することで、Nd:YVO<sub>4</sub>、Nd:GdVO<sub>4</sub>を用いてスローブ効率80%と量子限界に迫る高効率特性を記録した。次に、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開発した。次に、浜松ホトニクス(株)に技術移転し、パルスエネルギー500 μJ、パルス幅2 ns出力を単一縦モードのマイクロチップレーザーを実

用化した。これまでに（独）通信総合研究所等に納入し、人工衛星を用いた実験に適用された。現在、このレーザーの高機能化として、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%以上の高い量子効率を有するYb:YAGは、レーザー下準位が基底準位群に属するため永らくレーザーには不向きな材料とされてきた。しかしながら、90年代に入りLDによる高密度励起の適用により状況は一変した。我々はYb系固体レーザー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。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  $\mu\text{m}$ 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130 W、スロープ効率63%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ため応用が制限されていた。非線形光学に基づく波長変換法ではレーザー光のコヒーレンス特性を損なわずに高効率に異なった波長に変換できる特長を持っているが、従来の方法では分子科学に限らず種々の分野から求められている高度な応用には適さなかった。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  $\mu\text{m}$ 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、マグネシウム添加ニオブ酸リチウム( $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ )にQPM構造を導入したQPM- $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 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  $\mu\text{m}$ 域までの中赤外光発生を確認した。現在、6  $\mu\text{m}$ 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 $\text{LiNbO}_3$ (LN)が広く用いられているが、従来の無添加LNでは光損傷のため高温での動作を余儀なくされていただけでなく、高い抗電界のため薄い素子しか作成できず実用的なQPM素子は望めなかった。一方で、MgO添加によりこれらの欠点が克服されることが知られていたがQPM構造を作り込むことは困難とされていた。これに対し我々は、分極反転その場観察装置を開発し反転メカニズムの詳細な特性を評価するとともに、新たに金属電極を用いて、抗電界の温度依存特性を調べることでにより最適なプロセスを開発した。結果として、3 mm厚の $\text{MgO}:\text{LN}$ を30  $\mu\text{m}$ 周期でQPM構造を作成することに成功した。

ところで、既存の非線形光学結晶では透明領域が5 ~ 6  $\mu\text{m}$ 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。

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、 $\text{MgO}:\text{LN}$ の $d_{31}$ を用いることで通信に有用な1.56  $\mu\text{m}$ 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。さらに、カスケードリングによるパルス圧縮効果も確認した。このことはQPM

素子により超短パルスの多彩な取り扱いが可能であることを示唆するものであり、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  $\mu$ W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<sub>3</sub>結晶のフォトリフラクティブ効果を用いた全固体型光メモリ方式を検討し、波長多重記録に始めて成功した。同一空間への多重記録が可能な波長多重型ホログラフィック体積メモリは、次世代の超高密度光メモリとして、注目されている。

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

#### B-1) 学術論文

**V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Highly Efficient Laser Emission in Concentrated Nd:YVO<sub>4</sub> Components under Direct Pumping into the Emitting Level,” *Opt. Commun.* **201**, 431–435 (2002).

**J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Tunable Frequency-Doubled Yb:YAG Microchip Lasers,” *Opt. Mater.* **19**, 169–174 (2002).

**I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, V. LUPEI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, “Thermal-Birefringence-Induced Depolarization in Nd:YAG Ceramics,” *Opt. Lett.* **27**, 234–236 (2002).

**V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Efficient Laser Emission in Concentrated Nd Laser Materials under Pumping into the Emitting Level,” *IEEE J. Quantum Electron.* **38**, 240–245 (2002).

**V. LUPEI, A. LUPEI, S. GEORGESCU, B. DIACONESCU, T. TAIRA, Y. SATO, S. KURIMURA and A. IKESUE**, “High-Resolution Spectroscopy and Emission Decay in Concentrated Nd:YAG Ceramics,” *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 360–368 (2002).

**I. SHOJI and T. TAIRA**, “Intrinsic Reduction of the Depolarization Loss in Solid-State Lasers by Use of a (110)-Cut Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Crystal,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3048–3050 (2002).

**V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “1064-nm Laser Emission of Highly Doped Nd:yttrium Aluminum Garnet under 885-nm Diode Laser Pumping,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4309–4311 (2002).

**N. E. YU, J. H. RO, M. CHA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Broadband Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation in MgO-Doped Periodically Poled LiNbO<sub>3</sub> at the Communications Band,” *Opt. Lett.* **27**, 1046–1048 (2002).

**T. DASCALU, T. TAIRA and N. PAVEL**, “Diode Edge-Pumped Microchip Composite Yb:YAG Laser,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L606–L608 (2002).

**I. SHOJI and T. TAIRA**, “Drastic Reduction of Depolarization Resulting from Thermally Induced Birefringence by Use of a (110)-Cut YAG Crystal,” *OSA TOPS* **68**, 521–525 (2002).

**V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Highly Efficient Continuous-Wave 946-nm Nd:YAG Laser Emission under Direct 885-nm Pumping,” *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2677–2679 (2002).

**Y. SATO and T. TAIRA**, “Spectroscopic Properties of Neodymium-Doped Yttrium Orthovanadate Single Crystals with High-Resolution Measurement,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 5999–6002 (2002).

**T. DASCALU, T. TAIRA and N. PAVEL**, “100-W Quasi-Continuously-Wave Diode Radial Pumped Microchip Composite Yb:YAG Laser,” *Opt. Lett.* **27**, 1791–1793 (2002).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

- I. SHOJI and T. TAIRA**, “Great reduction of thermally-induced-birefringence depolarization by use of a (110)-cut YAG crystal,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers 2002, Technical Digest*, WE3 (2002).
- J. AMAGAI, H. KUNIMORI, H. KIUCHI and T. TAIRA**, “A satellite laser ranging system based on a micro-chip laser,” *CRL International Symposium on Light Propagation and Sensing Technologies for Future Applications, Technical Digest*, March Tokyo, 93–94 (2002).
- A. SONE, H. SAKAI, H. KAN and T. TAIRA**, “Passively Q-switched high-brightness diode-pumped Nd:YAG micro-lasers,” *CRL International Symposium on Light Propagation and Sensing Technologies for Future Applications, Technical Digest*, March Tokyo, 101–102 (2002).
- I. SHOJI and T. TAIRA**, “Great reduction of depolarization loss by use of a (110)-cut YAG crystal,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2002*, LongBeach, CA, USA, CTuI5, 178–179 (2002).
- T. DASCALU, T. TAIRA, N. PAVEL, Y. AOYAGI and J. SAIKAWA**, “Continuous-wave low power diode radial pumped microchip composite Yb:YAG laser,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2002*, LongBeach, CA, USA, CWG2, 389–390 (2002).
- N. E. YU, J. H. RO, M. CHA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Broad band quasi-matched second harmonic generation in periodically poled lithium niobate at 1550nm,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2002*, LongBeach, CA, USA, CWL6, 420–421 (2002).
- V. LUPEI, N. PAVEL, T. TAIRA and A. IKESUE**, “CW and passively Q-switched 1064-nm laser emission of concentrated Nd:YAG components under 885-nm diode laser pumping,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2002*, LongBeach, CA, USA, CThO16, 512–513 (2002).
- H. ISHIZUKI, S. KURIMURA, M. CHA and T. TAIRA**, “Optically monitored poling characteristics of 3 mm-thick MgO:LiNbO<sub>3</sub> crystal,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2002*, LongBeach, CA, USA, CFE2, 642 (2002).
- V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Highly efficient 946 CW 946-nm Nd:YAG laser emission under direct 885-nm pumping,” *Technical digest of International Quantum Electronics Conference, IQEC/LAT 2002*, June 22-28, Moscow, QMF2, 237 (2002).
- V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “One-micron laser emission in concentrated Nd:NdVO<sub>4</sub> crystals,” *Technical digest of International Quantum Electronics Conference, IQEC/LAT 2002*, June 22-28, Moscow, QSuR32, 237 (2002).
- W. K. JANG, T. TAIRA, T. H. KIM, Y. M. YU and H. S. KIM**, “Improved lasing property of neodymium doped lanthanum scandium borate microchip laser,” *Proceedings of SPIE*, 4918, 259–266 (2002).

## B-3) 総説、著書

- 平等拓範, 「光学界の今とこれから～ひろがる光の世界～」, *日本光学会創立50周年記念企画CD-ROM*, 光学 31, 付録 (2002).
- 池末明生, 平等拓範, 吉田國雄, 「極低散乱を有するNd:YAGセラミックスの製造と多結晶媒質を用いた高性能レーザーの開発」, *Fine Ceramics Report* 20, 192–197 (2002).

**T. TAIRA, J. SAIKAWA, T. KOBAYASHI and R. BYER**, “Diode-pumped tunable Yb:YAG miniature Lasers at room temperature: modeling and experiment,” SPIE Milestone Series MS173, Tunable Solid-State Lasers, SPIE Optical Engineering Press, 375–379 (2002).

#### B-4) 招待講演

庄司一郎、平等拓範,「セラミックスNd:YAGレーザーの光学的基本特性と展望」, レーザー学会学術講演会第22回年次大会 講演予稿集, 38-39, 大阪, 2002年1月.

平等拓範,「マイクロチップレーザー」, 第4回光材料・応用技術研究会, 東京, 2002年3月.

平等拓範、庄司一郎、池末明生,「マイクロチップ・セラミックレーザー」, 平成14年電気学会全国大会シンポジウム, 東京, 2002年3月.

**T. TAIRA**, “Nd-ceramic laser material,” Boeing Co., CA (U. S. A. ), May 2002.

**T. TAIRA**, “Microchip ceramic lasers,” HRL Lab., CA (U. S. A. ), May 2002.

**T. TAIRA**, “Ceramic laser material,” US Army Workshop on Solid-State Lasers, Long Beach (U. S. A. ), May 2002.

**T. TAIRA**, “Ceramic laser material,” Stanford Univ., CA (U. S. A. ), May 2002.

**T. TAIRA**, “The promise of ceramic lasers,” SPRC, Stanford (U. S. A. ), September 2002.

**T. TAIRA**, “Laser performance of transparent ceramics,” Stanford Univ., Ginzton lab., U. S. A., December 2002.

#### 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, 他, 第51回(社)日本金属学会金属組織写真奨励賞(2001).

平等拓範, 他, (社)日本ファインセラミックス協会技術振興賞(2002).

庄司一郎, 第11回(2001年秋季)応用物理学会講演奨励賞(2001).

斎川次郎, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞(1998).

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学協会役員、委員

平等拓範, レーザー学会, レーザー素子機能性向上に関する専門委員会幹事(1997-1999).

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- ).

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 (1999-2001).

平等拓範, 地域連携推進研究(No. 12792003) 研究代表者 (2000-2002).

平等拓範, 科学技術振興調整費( 産学官共同研究の効果的な推進 )研究代表者 (2002- ).

#### B-7) 他大学での講義、客員

福井大学工学部, 「電子工学特別講義第三」, 2003年1月9日.

#### 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。このような高輝度レーザーは多様な非線形波長変換を可能にする。そこで、従来の波長変換法の限界を検討するとともに、これまでの複屈折性を用いた位相整合法では不可能であった高機能な非線形波長変換を可能とする新技術である擬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。

分子スケールナノサイエンスセンター  
分子金属素子・分子エレクトロニクス研究部門

多田博一（助教授）

A-1) 専門領域：有機エレクトロニクス、分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) 有機薄膜電界効果トランジスターの作製と動作機構の解明
- b) ナノギャップ電極の作製と有機デバイスへの応用
- c) シリコン - 炭素ナノインターフェースの構築
- d) スピン偏極STMの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 極低温4端子プローバーの導入によりFET特性の温度変化を測定することが可能となった。試料としてBTQBT(東京工業大学・山下敬郎教授の合成)を用いたところ、成膜温度が室温の場合は、100ナノメートル前後の球状結晶となり、80℃で成膜した場合に長さ数ミクロンにもおよぶ針状結晶が得られた。球状晶の電界効果移動度は温度を下げると低くなるのに対し、針状晶の移動度は、低温域でも下がることがなく、結晶粒界がキャリア輸送に重要な役割を果たしていることがわかった。
- b) リソグラフィー法によりより作製したマイクロギャップ電極を、電気メッキにより太らせ、ナノメートルサイズのギャップを有する電極を作製した。片側を金、反対側を銀というように仕事関数の異なる金属でメッキすることにより、キャリアの注入障壁に関する知見を得た。
- c) 水素終端シリコン(111)面に1-アルケンなど末端に2重結合を有する分子を反応させることにより、均一な単分子薄膜の作製を行ない、その構造を原子間力顕微鏡(AFM)接触角測定、分子シミュレーションにより調べた。今年度は、シリコン製カンチレバーにこの手法を適用して、カンチレバー表面をさまざまな有機分子でコーティングし、摩擦力顕微鏡像を観察した。
- d) 極低温、強磁場中での分子像観察に成功した。今後、強磁性探針を用いて、スピンの異なるトンネル電子像を観察する。

B-1) 学術論文

**M. TAKADA, H. YOSHIOKA, H. TADA and K. MATSUSHIGE**, “Electrical Characteristics of Phthalocyanine Films Prepared by Electrophoretic Deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L73–L75 (2002).

**M. TAKADA, H. GRAAF, Y. YAMASHITA and H. TADA**, “BTQBT Thin Films: A Promising Candidate for High Mobility Organic Field Effect Transistors,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L4–L6 (2002).

**M. ARA, H. GRAAF and H. TADA**, “Nanopatterning of Alkyl Monolayers Covalently Bound to Si(111) with An Atomic Force Microscope,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2565–2567 (2002).

**M. ARA, H. GRAAF and H. TADA**, “Atomic Force Microscope Anodization of Si(111) Covered with Alkyl Monolayers,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4894–4897 (2002).

H. GRAAF, M. ARA and H. TADA, "Force Curve Measurement of Self-Assembled Organic Monolayers Bound Covalently on Silicon (111)," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **377**, 33–35 (2002).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. TAKADA, Y. YAMASHITA and H. TADA, "Field Effect Transistors of BTQBT and Its Derivatives," *MRS Proc.* P.10.3 (2002).

#### B-3) 総説、著書

H. TADA and S. TANAKA, 「分子スケールの電気特性測定」, K. MATSUSHIGE and K. TANAKA, Eds., 「分子ナノテクノロジー」, 化学同人 (2002).

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学協会役員、委員

応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会常任幹事 (1995-1997, 1999-2001).

電気学会ハイブリッドナノ構造電子材料調査専門委員会委員 (1997-1999).

化学技術戦略推進機構 インターエレメント化学ワーキンググループ委員 (2000-2001).

化学技術戦略推進機構 コンビナトリアル材料化学産官学技術調査委員会委員 (2000-2001).

##### 学会の組織委員

光電子機能有機材料に関する日韓ジョイントフォーラム2000 組織委員 (2000, 2001, 2002).

環太平洋国際化学会議におけるシンポジウム "Ordered Molecular Films for Nano-electronics and Photonics," 組織委員 (2000).

##### 学会誌編集委員

「表面科学」編集委員 (1994-1996).

#### B-7) 他大学での講義、客員

京都大学工学研究科電子物性工学専攻, 「分子エレクトロニクス」, 2000年, 2001年, 2002年後期.

東京工業大学応用セラミックス研究所, 非常勤講師, 2001年2月.

#### C) 研究活動の課題と展望

有機電界効果トランジスタ (OFET) は, 1990年代後半になりペンタセン蒸着膜が, アモルファスシリコンに匹敵する  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の正孔移動度を示したことや, 大気中でも安定な  $n$  型半導体特性を示す材料が見出されたこと, インクジェットプリントやスクリーン印刷のような簡便な手法で作製できることが示されたことにより, 有機ELデバイスの市場化の動きとも相俟って, 米国・ドイツ・オランダなどでフレキシブル化, 低コスト化を意図した全有機デバイスの開発研究が活発化している。一方, 無機半導体デバイスにおける微細化の物理的・技術的限界が見え始め, 新しいパラダイムに基づくデバイス設計の必要性が指摘されている。そのひとつとして, 有機分子を高度に組織化した分子スケール素子が検討されている。走査プローブ顕微鏡をはじめとするナノ計測・加工ツールの急速な進歩により, 構成要素となる単一分子あるいは小数分子系の電気特性を計測することも可能となり, 分子スケールエレクトロニクスとよばれる研究領域が着実に広がっている。基礎特性を調べる方法

のひとつとして、電界効果トランジスター構造が用いられ、1本のカーボンナノチューブや単一分子を用いた研究が行われている。有機デバイスおよび分子デバイスの実現のために避けて通れない主な課題は下記の3点である：不純物の問題、吸着ガスの問題、信号(キャリア)の入出力インターフェースの問題、グレイン境界でのキャリア輸送の問題。我々は、前述のアプローチでこれらの問題解決の糸口を掴みたいと考えている。

## 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) 電界効果トランジスタのための有機半導体の開発
- b) 有機EL素子のため高効率燐光錯体の開発

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機物を用いた半導体デバイスは、エレクトロニクス産業に与える影響が大きいことから、基礎・応用研究として大きな注目を集めている。有機エレクトロニクス素子は、フレキシブルな基板が使えるなどシリコン半導体にはない特徴が活かせる可能性がある。我々は、新規な有機半導体としてアセンオリゴマーを提案し、ナフタレンオリゴマー (*nN*) およびアントラセンオリゴマー (*nA*) をSuzukiカップリング反応により合成した。ナフタレンオリゴマーは無色結晶、アントラセンオリゴマーは明るい黄色結晶である。3N、4N、2A、および3Aは高い融点と耐熱性をもつが、ジヘキシル体DH-2AおよびDH-3Aはアルキル基により分解温度が低下した。ナフタレンオリゴマーは溶液で青紫色、固体で青色の強い蛍光を示す。アントラセンオリゴマーは溶液で青色、固体で青緑から緑色の強い蛍光を示す。電気化学測定によると、アントラセンオリゴマーは比較的安定なラジカルカチオンを与えるが、酸化電位はテトラセンより高い。真空蒸着によって作成したアセンオリゴマーの薄膜は高い結晶性を示し、SiO<sub>2</sub>/Si基板に垂直か少し傾いて立っている。3Nおよび4NのFETを種々の基板温度で作成したが、FET動作は観測されなかった。一方、アントラセンオリゴマーではトランジスタ動作が見られ、移動度が2A < 3A < DH-2A < DH-3Aの順で向上した。特にDH-3Aは0.18 cm<sup>2</sup>/Vsとアモルファスシリコンに近い移動度を持つ。チオフェンオリゴマーは最もよく研究された有機トランジスタ材料であるが、アントラセンオリゴマーはそれより優れていることがわかった。FETの移動度を上げるためには、有機半導体のイオン化電位を下げることでより薄膜の質を向上させることのほうが重要である。そのため、分子を秩序よく並べ、欠陥を少なくすることを第一に考えて分子設計する必要がある。[K. Ito, T. Suzuki, Y. Sakamoto, D. Kubota, Y. Inoue, F. Sato and S. Tokito, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press]
- b) 有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、次世代のフラットパネルディスプレイとして盛んに研究開発が行われている。特に最近では、高効率の燐光発光材料であるイリジウム錯体が大きな注目を集めている。我々は、パーフルオロフェニル基で置換された高効率イリジウム錯体を開発した。これらの錯体は発光層のドーパントとして黄緑色からオレンジ色の発光を示し、外部量子収率は12%以上、最高で14.7%に達することがわかった。錯体のみを発光層とした場合でも、量子収率は6.2%を記録した。

### B-1) 学術論文

S. KOMATSU, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and S. TOKITO, "Perfluoro-1,3,5-tris(*p*-oligophenyl)benzenes: Amorphous Electron-Transport Materials with High Glass-Transition Temperature and High Electron Mobility," *J. Solid State Chem.* **168**, 470–473 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

N. SHIRASAWA, T. TSUZUKI, T. SUZUKI and S. TOKITO, “Perfluorophenyl-Substituted 2-Phenylpyridine Iridium Complexes: Efficient Materials for the Emission Layer of OLEDs,” *Proceedings of the Ninth International Display Workshops* 1207–1209 (2002).

B-4) 招待講演

鈴木敏泰, 「完全にフッ素化された芳香族オリゴマーの合成と有機ELおよびトランジスタへの応用」, 第2回F&F特別セミナー, 東京, 2002年5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) ナノ電子工学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」の創出に至る根幹技術として、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アーキテクチャの開拓が求められている。そのための基盤研究として本プロジェクトでは、i) 電子構造制御用分子ブロック ii) 被覆型分子ワイヤーブロック iii) 分子ジャンクションブロック iv) 分子アンカーブロックといった要素機能モジュール群の開発、並びにその大規模組織化法の新規開発を進めている。本件では固体基板上を分子機能の発現場と設定しており、今年度は主に各種分子モジュールの「基板表面上における分子構造-物性相関」について検討を行った。計測容易な溶液系( よって分子スクリーニングも容易 ) における構造 - 物性相関との比較から「表面分子系に特有な分子設計指針」について解明を進めている。

B-1) 学術論文

M. TACHIBANA, S. TANAKA, Y. YAMASHITA and K. YOSHIKAWA, “Small Bandgap Polymers Involving Tricyclic Nonclassical Thiophene as a Building Block,” *J. Phys. Chem. B* **106**, 3549–3556(2002).

B-3) 総説、著書

多田博一、田中彰治、「分子スケールの電気特性測定」、*分子ナノテクノロジー 化学同人*, pp. 65–72 (2002).

B-4) 招待講演

田中彰治、「有機合成量子化学からの分子スケール・エレクトロニクス素子開発」、産業技術総合研究所、つくば、2002年10月。

田中彰治、「固体基板上における自己組織化能を有する大型パイ共役分子の開発」、中化連・特別討論会「ナノテクノロジーへの錯体化学の寄与」、名古屋、2002年10月。

田中彰治、「構造有機化学の新天地——有機量子化学と量子デバイス工学の融合領域としての分子スケールエレクトロニクス」、新潟大学理学部講演会、新潟、2002年12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

近年、応用物理系領域においてナノ分子デバイスの動作実証研究が盛んとなっているが、それらの研究例はバルク電極の一部を微細化して形成したナノギャップ内に単一(少数)分子を配置した「ハイブリッド型分子素子」について行われたものである。しかし、そのようなバルク電極や配線部材を構築要素として多用する系では、「真に単一分子レベルの情報処理システム」にまでは原理的に進展しえない。この限界を打破するための新概念が「情報処理に必要とされる一連の基本機能ユニットを単一巨大分子内に定序配列に組み込む」「モリスック型分子アーキテクチャ」である。容易に予想されるように、この新分子アーキテクチャの具現化のためには、ハイブリッド型と比較してはるかに複雑で困難な分子開発が必要となる。だからこそ「機能分子の設計/合成だけで飯を食える」べく訓練された構造有機化学者が突破口を切り開く責任を有するものと考えている。

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) 大型有機分子を用いたナノ反応場の設計と制御

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について、反応機構を詳細に調べた。ベンジルアルコール, TEMPO(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) 2,5-ジ-*t*-ブチル-1,4-ベンゾ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、ベンズアルデヒドが生成する。TEMPOは反応に必須であり、TEMPOが一電子酸化されたオキソアンモニウムカチオンが反応活性種であることを示唆している。このことは、さまざまな基質に対する反応性のパターンからも裏付けられた。反応初期速度は基質濃度に依存し、オキソアンモニウムと基質の反応が律速段階に関わっていることがわかる。一方、キノンの濃度を変化させたところ、興味深いことにキノンの濃度増大とともに初速度が減少することがわかった。この奇妙な挙動は、ポルフィリンの励起三重項から反応が進行していると考えると理解できる。すなわち、キノンの濃度が高くなると、励起一重項のキノンによる直接消光のために、励起三重項の収率が低くなる。励起三重項状態の量子収率のキノン濃度依存性はStern-Volmerプロットの結果から見積もることができ、初速度のキノン濃度依存性と一致する傾向を示した。また、これとは別にTEMPO濃度に対する初速度の依存性を調べたところ、比較的低い濃度領域で初速度対濃度の傾きが減少しはじめ、25 mol%付近で飽和する傾向が見られた。TEMPOが反応活性種の前駆体であることを考えるとこの結果もまた奇妙であるが、TEMPOは芳香族分子の励起三重項状態をエネルギー移動で失活させることが知られており、三重項経由の反応を仮定することでこの現象も矛盾なく説明できる。これらの結果を元にして、予想される反応機構を図式化した。ところで、本反応の量子収率は0.1%であり、実用化するにはあまりにも低い。提案した反応機構では、光励起を受けた後に生成物に至らずに失活してしまう非生産的経路が少なくとも4種類存在しており、これらの経路を抑制することで原理的には反応効率を上げることができる。しかしながら、これらの経路はいずれも反応に不可欠な要素（キノンやTEMPO）が起こす副反応であり、反応条件を多少調整する程度では大きな改善は見込めない。それぞれの非生産的経路を選択的に阻害するための特別な分子設計が必要であると考えられる。
- c) 光反応を制御するための反応場構築への一段階として、金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成に取り組んだ。3-アセチルチオ-1-プロピルオキシ基を有するベンゼン環をチオエーテル結合で9個または15個結合した三脚型分子を合成し、これを用いて金とパラジウムのナノ粒子の安定化を試みた。適切な条件を選択することで有機溶媒中で安定なコロイド溶液を調製でき、2-4 nmの粒子が電子顕微鏡により確認できた。同じ条件で三脚型分子を除いて調製すると不溶性の沈澱（単体金属と思われる）が生成することから、ナノ粒子の安定化に三脚型分子が寄与していることが示された。

#### B-1) 学術論文

T. NAGATA and K. TANAKA, "Syntheses of a 6-(2-Pyrrolyl)-2,2'-bipyridine Derivative and Its Ruthenium Complex," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75, 2469–2470 (2002).

#### C) 研究活動の課題と展望

着任以来人工光合成系の研究を進めており、本年度は1つの光酸化反応についてほぼ全貌を明らかにした。同時に、今後この反応を光物質変換系に展開していくにあたって、解決すべき問題点も数多く明らかになった。いくつかの問題点を解決する分子設計のアイデアを現在暖めている。来年度はこのアイデアに基づいていくつかの新しい分子を合成して検証を行う予定である。

もう1つ来年度に実現すべきものは、TEMPO酸化反応との同時進行が可能な還元反応の開発である。これが実現できれば、光エネルギーを用いてアルコールの酸化と別の還元反応を同時に進行させ、犠牲基質を用いない光物質変換が可能となる。本グループで以前開発した光還元反応は、残念ながらTEMPO還元反応との組み合わせに適さないことが明らかとなった(未発表)。これまでに還元反応のスクリーニングは行ってきたが、光酸化反応の詳細が明らかになったことを踏まえて、別の視点から新たな反応探索に取り組もうと考えている。

(c)は本年度から本格的に取り組んでいる課題で、現在はまだナノ粒子の合成と同等に苦労している段階である。課題の欄に「ナノ反応場」と記述した通り、これらの粒子には酸化還元反応の場としての機能を期待している。遅くとも来年度の後半には、これらのナノ粒子を用いた電子移動化学に本格的に参入したいと考えている。上に示した通り現時点では還元反応の開発が急務であるため、ナノ粒子に電子をため込み還元反応を駆動する、という方向で研究を進める。

## ナノ光計測研究部門

### 佃 達 哉 ( 助教授 )

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター科学

A-2) 研究課題：

- a) サブナノ金属クラスターの調製と構造評価
- b) 金属クラスター表面上の単分子膜の構造と安定性
- c) 質量分析法を用いたナノクラスターの構造評価

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属クラスターは、気相と固・液相の中間に位置する物質相として基礎理学をはじめとして様々な応用分野で注目を集めている。なかでも数個から数十個からなるサブナノメートルスケールの金属クラスターは、バルクとは異なる特異的な性質・機能を示すことが期待されているが、その調製法は未開拓であり、それを確立することは重要な課題のひとつに挙げられる。我々は、チオール分子が持つ還元能と金属クラスターに対する保護能を利用した簡便な調製法を開発した。
  - a1) 塩化パラジウムとアルカンチオールとの反応では、チオラート錯体の他に低収率(～20%)ながら、アルカンチオールで安定化されたPdクラスターが生成することを見い出した。レーザー脱離イオン化質量分析法を用いて、これらの組成とコアサイズの分布を調べたところ、20量体を中心に60量体程度までが生成していること、構成原子数に対して6割という高い被覆率でチオールが配位していることが分かった。また、吸収スペクトルから、これらのPdクラスターが金属的な性質を失い、分子的(絶縁体的)な性質が発現していることを明らかにした。
  - a2) ジメルカプトこはく酸(DMSA)などのジチオールと金属塩を反応させたところ、金属サブナノクラスターの収率が飛躍的に向上した。このことは、分子内でジスルフィドを生成する過程が、金属塩の還元を促進することを示唆している。また、例えば金イオンとDMSAの反応では $\text{Au}_{13}(\text{DMSA})_8$ が効率良く生成したが、これは立方八面体構造の $\text{Au}_{13}$ の8つの(111)面にそれぞれ1つのDMSAが配位した構造の特異的な安定性によるものと考えられる。
- b) チオールなどの有機単分子膜はただ単に金属クラスターを保護・安定化するだけでなく、電子輸送などの物性や超格子形成能などの発現に直結した重要な構造因子である。本研究では、一連のアルカンチオール $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$  ( $n = 10, 12, 14, 16, 18$ )によって保護されたパラジウムクラスター(直径～3 nm)を調製し、その単分子膜の構造と安定性をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)、透過型電子顕微鏡(TEM)、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)を用いて系統的に調べた。その結果、 $n = 16, 18$ ではアルカン鎖はすべてトランス形の配座を持った結晶性の高い単分子膜を形成しているのに対して、 $n = 10, 12, 14$ ではゴーシュ形の欠陥を含む液体的な膜構造を形成することがわかった。 $n \geq 16$ では強固で均一な膜が形成されることを利用して、GPCによってコアのサイズ評価およびサイズ選別が可能であることを示した。一方、 $n \leq 14$ ではチオール配位子が金属を伴って脱離する過程が観測されたが、このことはこれらのクラスターではエッチングや配位子交換などのナノ加工が可能であることを示唆している。
- c) 質量分析法を用いて以下に挙げる様々なクラスターの構造解析を行った。
  - c1) 電子衝撃・超音速ジェット法によって $(\text{CO}_2)_n^-$ を生成し、そのサイズ分布を求めた。負イオン状態に固有の安定性に

起因する魔法数のほかに、60量体から1000量体に渡って規則的な周期構造が観測された。シェルモデルに基づく解析の結果、CO<sub>2</sub>クラスターは立方八面体構造を持ち、観測された周期構造はこのファセットを逐次的に埋めることによるものであると結論した。1 μm程度のサイズのドライアイス結晶が八面体構造を持つことから、CO<sub>2</sub>クラスターでは切頭(truncation)によって表面エネルギーを抑えていることがわかった。本研究は、永田敬教授(東大院総合)との共同研究である。

c2) C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>を加熱気化し、放射線(アメリカシウム)およびコロナ放電によってイオン化し、質量分析を行った。放射線によるイオン化では、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>の親イオンのみが観測されたが、放電イオン化では酸化物イオンが観測された。フローアルゴン中の酸素添加量により酸化の程度は制御が可能であり、最大30-35個程度までの酸素原子が付加したヘテロフラレンの生成が始めて確認された。本研究は、田中秀樹博士(理研)との共同研究である。

c3)「ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」の一環として、全国の大学の研究者と協力して、液相法で調製した金属や半導体のクラスターの質量分析を行っている。配位子の種類やコアサイズの領域やその分散度に応じて、イオン化法(レーザー脱離イオン化法またはエレクトロスプレーイオン化法)や試料の前処理などを試行錯誤によって最適化しているのが現状であるが、一部のサンプルについては分析に成功しており、これを足掛かりとして汎用性を高める努力を継続して行っている。

#### B-1) 学術論文

Y. NEGISHI, H. MURAYAMA and T. TSUKUDA, "Formation of Pd<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub> Clusters ( $n < 60$ ) in the Reactions of PdCl<sub>2</sub> and RSH (R = *n*-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)," *Chem. Phys. Lett.* **366**, 561-566 (2002).

Y. NEGISHI, T. NAGATA and T. TSUKUDA, "Structural Evolution in (CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> Clusters ( $n < 10^3$ ) as Studied by Mass Spectrometry," *Chem. Phys. Lett.* **364**, 127-132 (2002).

T. TSUKUDA, L. ZHU, K. TAKAHASHI, M. SAEKI and T. NAGATA, "Photochemistry of (NO)<sub>n</sub><sup>-</sup> as Studied by Photofragment Mass Spectrometry," *Int. J. Mass Spectrom.* **220**, 137-143 (2002).

H. SAKURAI, T. TSUKUDA and T. HIRAO, "Pd/C as a Reusable Catalyst for the Coupling Reaction of Halophenols and Arylboronic Acids in Aqueous Media," *J. Org. Chem.* **67**, 2721-2722 (2002).

H. SAKURAI, T. HIRAO, Y. NEGISHI, H. TSUNAKAWA and T. TSUKUDA, "Palladium Clusters Stabilized by Cyclodextrins Catalyze Suzuki-Miyaura Coupling Reactions in Water," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **27**, 185-188 (2002).

#### B-3) 総説、著書

根岸雄一、佃 達哉,「金属クラスターの液相合成と質量分析」, *エアロゾル研究* **17**, 18-22 (2002).

#### B-4) 招待講演

佃 達哉,「クラスターの科学——原子・分子小集団が織りなす機能——」, 平成14年度国研セミナー, 岡崎市, 2002年6月.

佃 達哉,「表面修飾による金属クラスターの安定化と機能化」, 第23回触媒夏の研修会, 山梨県南都留郡, 2002年8月.

佃 達哉,「クラスターの科学——原子・分子小集団が織りなす機能——」, 平成14年度東部高齢者教室, 安城市, 2002年10月.

B-5) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

「ナノ学会」編集委員 (2002).

C) 研究活動の課題と展望

チオール単分子膜で保護された金属クラスターを主たるターゲットとして、研究を進める。特に、サブナノ領域のクラスターを扱う際には精度の高いサイズ選別法を確立することが不可欠であるが、当面は金属ナノ粒子との対比を通して、サブナノ領域のクラスターの電子的、構造的特徴を浮き彫りにすることを念頭に置く。実際のテーマとしては、EXAFSなどによる構造解析、電子分光による電子構造解明、磁性や発光などの機能探索を考えている。また、これらの金属クラスターを機能単位として生かすための基盤技術を開発するという観点から、光や熱による配位子脱離過程や表面基板への固定化反応についての基礎的な実験に着手したい。将来的には、これらの技術を総動員して金属クラスター触媒系を構築し、その機能を調べてゆきたい。

## 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) STM による脱硫触媒活性点構造の解明
- c) 燃料電池用水蒸気改質触媒の開発
- 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・可視光による光触媒励起状態の原子レベルでの空間分布測定を試みた。ルチル型TiO<sub>2</sub>(110)表面においては、特定の構造部分が特定波長の光照射に対して応答することが見出された。たとえば325 nmの紫外光照射に対しては(110)面のほぼ全域が応答したが、とくにステップ部分の応答が著しかった。一方442 nmの可視光を使用した場合には、ルチル型TiO<sub>2</sub>のバンドギャップが3.2 eVであるにもかかわらず、ステップの一部ならびに(2×1)表面再構成構造の一部が光照射に応答した。現在この光応答の局所構造依存性を、局所電子状態から解釈しようと試みている。
- b) 近年の燃料油中の硫黄含量規制の強化を受けて、石油系燃料の深度脱硫の重要性が増してきている。このプロセスでは通常Co-Mo硫化物系の触媒が使用されるが、その活性点構造は必ずしも明らかではない。そこでSTMによりCo-Mo硫化物系触媒の調製過程と活性点構造を明らかにするための研究を開始した。本触媒系は調製途中で硫化水素による硫化が必要になるため、STMの前処理室として硫化処理専用のチャンバを製作した。現在、二硫化モリブデンの基底面にCoカルボニルを吸着させ、これを分解・硫化して調製したモデルCo-Mo硫化物の表面構造を原子レベルで観察し、MoS<sub>2</sub>上でのコバルトカルボニルの吸着位置や分解・硫化後のMo、Co、S各原子の相対位置の解明を試みている。
- c) 水素燃料電池を用いた発電は、環境負荷の低さならびに装置の小ささからくる分散電源としての可能性から、将来家庭における主要な発電装置として期待されている。オンサイトでの水素発生には、都市ガスやプロパン、灯油などを水蒸気改質する必要があるため、そのための長寿命・高効率触媒の開発が急務となっている。ここでは灯油を燃料とする場合を想定して、その水蒸気改質触媒の開発と評価を開始した。現在Ru/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒の寿命・活性の評価方法について検討中である。
- 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・試作を行っている。

B-1) 学術論文

Y. YOKOI, G. YELKEN, Y. OUMI, Y. KOBAYASHI, M. KUBO, A. MIYAMOTO and M. KOMIYAMA, "Monte Carlo Simulation of Pyridine Base Adsorption on Heulandite (010)," *Appl. Surf. Sci.* **188**, 377 (2002).

**M. KOMIYAMA, Y. -J. LI and D. YIN**, “Apparent Local Structural Change Caused by Ultraviolet Light on a TiO<sub>2</sub> Surface Observed by Scanning Tunneling Microscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4936 (2002).

B-4) 招待講演

**M. KOMIYAMA**, “Application of Scanning Probe Microscopy to Catalyst Research: A Few Examples,” The Workshop of Molecular Design and Simulation, Changsha (China), June 2002.

小宮山政晴, 「STMによる触媒表面と光との相互作用: TiO<sub>2</sub> (110)」, 第90回触媒討論会A, 浜松, 2002年9月.

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」, 2002年度.

新潟大学工学部, 「機器分析化学」, 2002年8月5日-7日.

東京工業大学工学部, 「機器分析特別講義」, 2002年11月11日.

島根大学総合理工学部, 「物質設計特論」「物質設計特別講義」, 2002年12月16日-18日.

湖南師範大学, 客員教授, 2001年-.

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。

また化石燃料使用による環境問題の悪化を極力回避するためには、脱硫のような対症療法から燃料電池使用のような根本的解決法まで、さまざまな局面での取り組みが必要である。これらの問題を触媒という側面から検討したいと考えている。

## 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の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高性能な有機分子素子の作製には、その動作機構の解明が重要である。しかしながら、その動作機構の詳細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。本研究では、側鎖に $\pi$ 共役系を持つスチレン(PSt)、ポリビニルナフタレン(PVNp)、ポリビニルカルbazol(PVCz)を試料とし、準安定励起原子電子スペクトル(MAES)および紫外光電子スペクトル(UPS)を測定した。MAESはプローブとして準安定励起原子(今回の測定では $\text{He}^+$ )を使用しているため、膜最表面の電子状態を選択的に捉えることができる測定法である。今回、各試料のMAESの測定結果から、PSt、PVNp、PVCz各薄膜表面が大気中スピンキャスト法で作成したにもかかわらず、非常に清浄であることを見出した。またMAESとUPSと比較することにより、側鎖である $\pi$ 共役系を持つ環(PStならベンゼン環、PVNpならナフタレン環)が基板から立っており、環の端にあるC-H基がこれらの高分子薄膜表面の電子状態を支配していることを示すことが出来た。これらの結果は、先に放射光を用いた角度分解紫外光電子分光法(ARUPS)および軟X線吸収スペクトル(NEXAFS)の結果とよく一致している。
- b) フッ素化ベンゼンのオリゴマー(perfluorinated Oligo(p-phenylene) PF8P)は、電子( $n$ -タイプ)伝導性を示す興味深い物質である。このような $n$ -タイプの伝導性を示す有機分子を用いて有機分子素子を作製した場合、その伝導機構は非占有状態をはじめとする励起状態に深く依存している。一方内殻電子励起は、励起状態の局在性を利用することで、特定の化学結合を選択的に結合切断することができる興味深い現象であるが、その選択的結合切断と励起状態は深く関連しており、これを利用することで励起状態の帰属が期待される。本研究では、PF8P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。その結果をテフロン等の結果と比較することで、PF8Pにおけるフッ素1s領域の軟X線吸収スペクトルの最もエネルギーの低い領域に現れるピークは、 $\pi$ 電子系で通常予測される $\pi^*$ への励起ではなく、 $F1s \rightarrow \sigma(\text{C-F})^*$ であることを見出した。これは、励起された電子と、生成されたホールとの相互作用により $\sigma(\text{C-F})^*$ が低エネルギー側にシフトしたと考えられる。

B-1) 学術論文

K. K. OKUDAIRA, H. YAMANE, K. ITO, M. IMAMURA, S. HASEGAWA and N. UENO, "Photodegradation of Poly(Tetrafluoroethylene) and Poly(Vinylidene Fluoride) Thin Films by Inner Shell Excitation," *Surf. Rev. Lett.* **9**, 335-340 (2002).

H. YAMANE, K. ITO, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Low Energy Electron Transmission Study of Indium/ (Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride) System,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 6591–6594 (2002).

S. KERA, H. YAMANE, I. SAKURAGI, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Very Narrow Photoemission Bandwidth of the Highest Occupied State in a Copper-Phthalocyanine Monolayer,” *Chem. Phys. Lett.* 91–98 (2002).

H. YAMANE, K. ITO, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Low-Energy Electron Transmission Through Organic Monolayers: An Estimation of the Effective Monolayer Potential by an Excess Electron Interference,” *J. Appl. Phys.* **92**, 5203–5207 (2002).

#### C) 研究活動の課題と展望

有機薄膜の表面および界面の電子状態の研究は、高機能な有機分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からも重要な研究テーマである。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、バイオ素子への適用を考え生体分子まで視野に入れた研究を行う。これらの分子からなる薄膜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。

一方、内殻電子励起による結合切断は、分子内の特定の結合を選択的に切断する“分子メス”として新たな化学反応として興味深い現象である。結合切断のメカニズムは、内殻電子励起とそれにもなうオージェ過程が関与しているといわれているが、その詳細については不明な点が多い。今後は高い配向性のある超薄膜を作製し、励起状態の正確な帰属をおこなう。さらにコインシデンス法を用いて、励起状態とそれに関与するオージェ過程と結合切断の関係を明らかにしていきたい。

## 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) 金属内包フラーレン固体の構造・物性
- b) フラーレン薄膜の物性とデバイス展開
- c) ナノメータスケールでのフラーレンの物性とナノデバイスへの展開

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Dy@C<sub>82</sub>およびCe@C<sub>82</sub>の異性体Iの精製・分離試料を得て、その結晶性固体を使ったX線粉末回折から、10–423 Kまでの広い温度領域と1から70 kbarまでの圧力下での構造を調べた。Rietveld解析の結果、常温では両結晶ともにPa $\bar{3}$ の空間群をもつ単純立方構造をとり、C<sub>2v</sub>構造のM@C<sub>82</sub>(M: CeおよびDy)がC<sub>2</sub>軸を結晶の[111]に向けて $\bar{3}$ を満たすようにdisorderした構造をとっていることがわかった。また、150 K付近に $\bar{3}$ を満たすdisorderの凍結に起因すると考えられる構造相転移が存在することが示唆された。これらの結果は、すべて *Physical Review B* に掲載ないし投稿された。
- b) C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>およびDy@C<sub>82</sub>薄膜を用いた電界効果トランジスタ(FET)デバイスを作製し、FET動作特性を調べた。これらは、すべて正のゲート電圧印加においてFET動作する *n*-channel FETであり、C<sub>60</sub>とC<sub>70</sub>はエンハンスメント型、Dy@C<sub>82</sub>はdepletion型として動作することがわかった。実現した移動度( $\mu$ )はC<sub>60</sub>薄膜FETで、0.14 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>であり、有機薄膜FETとしては極めて高い。また、C<sub>60</sub>およびC<sub>70</sub>薄膜FETの $\mu$ の温度依存性から、これらはすべてホッピング型輸送機構に基づく伝導特性を示すことがわかった。なお、C<sub>60</sub>は*n*型半導体であることから、FET動作には多数キャリアが寄与していることになり、蓄積型のチャンネル形成が行われているものと示唆される。さらに、C<sub>60</sub>FETの $\mu$ のガス曝露効果や膜厚依存性を調べるとともに、C<sub>60</sub>薄膜FETを用いた論理回路を作製した。また、M@C<sub>82</sub>の薄膜の電気抵抗率測定により、三価金属を内包したM@C<sub>82</sub>が基本的に小さなギャップを有する半導体であることを見出した。これらの結果は *Physical Review B* に投稿された。
- c) Si(111)-7×7表面上に蒸着された単分子のDy@C<sub>82</sub>および数モノレイヤーのDy@C<sub>82</sub>の配列構造の観察を常温と130 Kにおいて行い、Dy@C<sub>82</sub>の分子サイズ、Si(111)-7×7表面上での吸着サイトの特定および分子間の距離に関する情報を得た。また、STSからギャップが0.1–0.2 eV程度であることが示唆されたが、これは薄膜の電気抵抗率から示唆された結果と同じである。この結果は *Physical Review B* に投稿予定である。

### B-1) 学術論文

Y. TAKABAYASHI, Y. KUBOZONO, T. KANBARA, S. FUJIKI, K. SHIBATA, Y. HARUYAMA, T. HOSOKAWA, Y. RIKIISHI and S. KASHINO, “Pressure and Temperature Dependences of Structural Properties of Dy@C<sub>82</sub> Isomer I,” *Phys. Rev. B* **65**, 73405-1–73405-4 (2002).

H. ISHIDA, T. NAKAI, N. KUMAGAE, Y. KUBOZONO and S. KASHINO, “Crystal Structure and Phase Transition in *Tert*-butylammonium Tetrafluoroborate Studied by Single Crystal X-Ray Diffraction,” *J. Mol. Struct.* **606**, 273–280 (2002).

K. ISHII, A. FUJIWARA, H. SUEMATSU and Y. KUBOZONO, "Ferromagnetism and Giant Magnetoresistance in the Rare-earth Fullerides  $\text{Eu}_{6-x}\text{Sr}_x\text{C}_{60}$ ," *Phys. Rev. B* **65**, 134431-1–134431-6 (2002).

D. H. CHI, Y. IWASA, X. H. CHEN, T. TAKENOBU, T. ITO, T. MITANI, E. NISHIBORI, M. TAKATA, M. SAKATA and Y. KUBOZONO, "Bridging Fullerenes with Metals," *Chem. Phys. Lett.* **359**, 177–183 (2002).

S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, M. KOBAYASHI, T. KAMBE, Y. RIKIISHI, S. KASHINO, K. ISHII, H. SUEMATSU and A. FUJIWARA, "Structure and Physical Properties of  $\text{Cs}_{3+\alpha}\text{C}_{60}$  ( $\alpha = 0.0\text{--}1.0$ ) under Ambient and High Pressures," *Phys. Rev. B* **65**, 235425-1–235425-7 (2002).

Y. MARUYAMA, S. MOTOHASHI, N. SAKAI, K. WATANABE, K. SUZUKI, H. OGATA and Y. KUBOZONO, "Possible Competition of Superconductivity and Ferromagnetism in  $\text{Ce}_x\text{C}_{60}$  Compounds," *Solid State Commun.* **123**, 229–233 (2002).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. NAGAO, R. IKEDA, S. KANDA, Y. KUBOZONO and H. KITAGAWA, "Complex-Plane Impedance Study on a Hydrogen-Doped Copper Coordination Polymer:  $N,N'$ -bis-(2-hydroxy-ethyl)-dithiooxamidato-copper(II)," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 89–94 (2002).

#### B-3) 総説、著書

Y. KUBOZONO, "Encapsulation of atom into  $\text{C}_{60}$  cage," in "Endofullerenes: A new family of carbon clusters," T. Akasaka and S. Nagase, Eds., Kluwer academic publishes b. v., Chap. 12 (2002).

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」, 「特集 フラーレン科学の新展開」, *化学工業* **53**, 13–17 (2002).

#### C) 研究活動の課題と展望

金属内包フラーレン固体の構造・物性研究のアクティビティーを上げるために、HPLCにより  $\text{M}@\text{C}_{82}$  や  $\text{M}@\text{C}_{60}$  の分離精製を精力的に行うとともに、その結晶性固体を得て放射光を使った粉末X線回折およびXAFSの研究を進めています。また、金属内包フラーレン薄膜を使った電気抵抗率測定や光電子分光による電子構造の研究も進めています。これらの研究は、分子研滞在2年間の研究で順調に立ち上がっています。また、フラーレン薄膜を用いたFET研究についても結果が出始めているが、次の研究ステップに向けて準備を進めています。ナノメータスケールでのフラーレンの物理に関する研究は、結果がやっと出始めたところですが、得られた成果をベースにナノデバイスに向けた研究を進めていくつもりです。

## 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、モリブデン基板およびガリウムヒ素基板上にセシウムテルライドを蒸着し、量子効率の波長依存性を測定した。さらに、電子蓄積リングを用いない小型のX線源の実現可能性を検討するため、エネルギー100 MeV程度の電子ビームを金属多層泊に入射した場合に発生するX線の強度をモンテカルロシミュレーションにより計算した。
- b) UVSOR電子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方位角分布を測定し、電子損失の原因となる電子ビームの残留ガスとの衝突及び、電子ビーム同士の衝突の断面積から導いた理論的な放射線量の予測と比較した。
- 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超伝導電磁石を複数個用いた場合の電子ビームの安定性に対する影響を検討した。また、偏向部からX線を発生させる方法として、偏向電磁石を超伝導電磁石で作成し、強い偏向磁場を発生した場合の電子ビームの性質を検討した。

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、低エミッタンスの電子ビームを取り出し加速した後、レーザーあるいは物質との相互作用で光を発生する方法、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し、必要な波長の放射光を十分な強度発生する方法。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。セシウムテルライドを作成する基板として、モリブデン、ガリウムヒ素、チタン等を用いて量子効率の比較を行い、最良なカソードを作成するための研究を続ける。また、100 MeV程度の電子ビームを金属多層泊に入射した場合に発生するX線の実用性を理論的及び実験的に検討する。においては、電子エネルギー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、電子ビーム損失の原因となっている様々な反応の断面積から正確に予測するための簡単な計算方法を確立する。

## 分子クラスター研究部門（流動研究部門）

### 谷 本 能 文（教授）＊）

#### A-1) 専門領域：磁気科学

#### A-2) 研究課題：

- a) 結晶成長の促進抑制、モルフォロジー変化
- b) 不斉誘導
- c) 固液界面の光化学反応
- d) 遷移金属イオンの移動、分離
- e) 電子スピン緩和とラジカル対失活

#### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) グリシン結晶の成長が磁場(8 T)によって抑制されることを見出した。また、カーボンナノチューブを磁場内(0–8 T)で配向させて、その磁気異方性の値を見積もった。この結果は、以前にSQUID磁束計を用いて測定された結果と符合が異なる。磁気異方性の温度変化についても調べている。
- b) ケイ酸塩水溶液中で $\text{ZnX}_2$ 結晶が溶解すると、ケイ酸イオンと $\text{Zn}$ イオンが結合して結晶から不溶性のケイ酸 $\text{Zn}$ 膜を生成する。膜はゼロ磁場では結晶から直線状に成長するが、磁場下(15 T)では容器の壁に沿ってキラルならせんを巻いて成長する。この形態変化はイオンに働くローレンツ力によって説明できる。
- c) Ptを担持した $\text{TiO}_2$ にメタノール中で光照射すると $\text{H}_2$ と $\text{CO}_2$ が発生する。この光反応の磁場依存性を調べた。現在までに磁場印加(15 T)によって反応が抑制される結果を得ている。
- d) 磁場内でイオンに作用する磁気力は、電場内でイオンに働くクーロン力に比べて、一般に $10^{-6}$ 程度小さい。したがって、液相で磁気力によってイオンは動かないと思われてきた。我々は、シリカゲルを担体として用いて熱拡散を抑制すれば、磁場内(8 T)で遷移金属イオンの移動が観測でき、さらに、移動距離の差からイオンの分離が可能であることを示した。この移動の機構には、金属イオンと水分子からなる大きな塊(クラスター)の存在を提案している。
- e) 液相で生成したラジカル対について、電子スピンの緩和過程を磁場内(14 T)でラジカル吸収、エキシプレクスケイ光の観測から調べている。

#### B-1) 学術論文

Y. TANIMOTO, R. YAMAGUCHI, Y. KANAZAWA and M. FUJIWARA, “Magnetic Orientation of Lysozyme Crystals,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75, 1133–1134 (2002).

S. KOHTANI, M. SUGIYAMA, Y. FUJIWARA, Y. TANIMOTO and R. NAKAGAKI, “Asymmetric Photolysis of 2-Phenylcycloalkanones with Circularly Polarized Light: A Kinetic Model for Magnetic Field Effects,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75, 1223–1233 (2002).

I. UECHI, M. FUJIWARA, Y. FUJIWARA, Y. YAMAMOTO and Y. TANIMOTO, “Magnetic Field Effects on Anodic Oxidation of Potassium Iodide,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75, 2379–2382 (2002).

**A. KATSUKI, I. UECHI, M. FUJIWARA and Y. TANIMOTO**, “High Magnetic Field Effect on the Growth of 3-Dimensional Silver Dendrites,” *Chem. Lett.* 1186–1187 (2002).

**T. HAINO, H. ARAKI, Y. FUJIWARA, Y. TANIMOTO and Y. FUKAZAWA**, “Fullerene Sensors Based on Calix[5]arene,” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2148–2149 (2002).

**M. FUJIWARA, K. KAWAKAMI and Y. TANIMOTO**, “Magnetic Orientation of Carbon Nanotubes at Temperatures of 231 K and 314 K,” *Mol. Phys.* **100**, 1085–1088 (2002).

**Y. FUJIWARA, J. HAMADA, T. AOKI, T. SHIMIZU, Y. TANIMOTO, H. YONEMURA, S. YAMADA, T. UJIIE and H. NAKAMURA**, “Chain Length Dependence of High Magnetic Field Effects on Lifetimes of Radical Ion Pairs Linked by a Methylene Chain: Interpretation by Both Spin-Lattice and Spin-Spin Relaxations,” *Mol. Phys.* **100**, 1405–1411 (2002).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**Y. FUJIWARA, J. HAMADA, Y. TANIMOTO, H. YONEMURE, K. HAYASHI, M. NODA and S. YAMADA**, “High Magnetic Field Effect on Lifetimes of Biradicals Generated by Photo-Induced Intramolecular Electron Transfer Reaction in C<sub>60</sub>-Phenothiazine Linked Compound,” 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo (2002).

**Y. FUJIWARA, M. TOMISHIGE, Y. TANIMOTO, T. KADONO, T. KAWANO, T. KOSAKA and H. HOSOYA**, “Effects of 8 T Strong Static Magnetic Field on Behavior of Some Paramesia,” VI Asian Conference on Ciliate Biology, Tsukuba (2002).

#### B-3) 総説、著書

谷本能文、藤原昌夫, 「結晶成長のダイナミクス」, 6巻, 分担執筆, 共立 (2002).

藤原昌夫、藤原好恒、谷本能文, 「磁気科学」, 分担執筆, アイピーシー (2002).

#### B-4) 招待講演

藤原昌夫, 「勾配磁場内における常磁性イオン移動について」, 分子科学研究所研究会「磁気科学の新展開」, 岡崎コンファレンスセンター, 2002年12月.

#### B-5) 受賞、表彰

谷本能文, 日本化学会学術賞 (1997).

#### B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

谷本能文、藤原昌夫, 分子科学研究所研究会「磁気科学の新展開」組織委員 (2002).

#### B-7) 他大学での講義、客員

広島大学大学院理学研究科, 「磁気科学」, 2002年7月.

広島大学理学部, 「分子分光学」, 2002年11月-12月.

C) 研究活動の課題と展望

微小重力環境の構築:宇宙実験の試み。磁気力が重力と逆向きに作用することによって、地上で微小重力環境が実現する。微小重力場は物体が浮上する3次元対称な場である。その中で、特に熱拡散と粘性対流の観測を中心に研究を進めたい。これらは重力場では重力によって歪められて綿密な観測が困難な現象である。

\* 2002年4月1日着任

## 石 田 俊 正 (助教授)\*)

A-1) 専門領域：計算化学、理論化学

A-2) 研究課題：

- a) ab initio 計算からのポテンシャル面の自動的・効率的生成
- b) 固体中で色変化を行う分子・アモルファスの量子化学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 最新のab initio計算手法と組み合わせ可能なポテンシャル超曲面生成法としてIMLS/Shepard法を提案している。この方法とその応用した結果について、Bayesian解析の適用も行った。参照ポテンシャルとしてH<sub>2</sub>Oによるポテンシャル面を用いた。Bayesian解析を用いた場合の誤差は用いない場合の誤差より少し大きい。したがって、Bayesian解析を用いても、IMLS/Shepard法においてはポテンシャル面が改善されなかった。一方、Shepard法のみを用いた場合についてみると、断面積もrms誤差もひじょうに改善された。Bayesian解析にShepard法のみを組み合わせた場合のrms誤差の最小値が、IMLS/Shepard法での最小誤差に近く、最良の結果どうしを比べると、Shepard法とIMLS/Shepard法は精度があまり変わらなかった。しかるに、IMLS/Shepard法では、ポテンシャル面の微分の情報を必要としないので、同精度のポテンシャル面を得るのに必要な計算量ははるかに少なくすむ。この点でIMLS/Shepard法は優れた手法であると考えられる[J. Comput. Chem. 印刷中] (Northwestern大学 Schatz 教授との共同研究)

b) 無色のメチルピオロゲンジカチオンとそのジカチオンが光照射を受けて生じる有色のモノカチオンについてピリジン環同士のねじれ角に対するエネルギーが変化を調べ、ジカチオンは約60°ねじれたときに安定であるのに対し、モノカチオンは平面型のときに安定であることを見いだした。これは光誘起でラジカル化がおこったときに構造変化が起こることを示している。また、メチルピオロゲンと他の中性分子をゲスト分子として含む、電荷移動吸収帯を示す包接体結晶においてピオロゲン分子が平面に近いが、メチルピオロゲンジカチオンが中性ゲスト分子から電子を一部受け入れた結果、モノカチオンに近い構造をとっているものと解釈できた。さらに、精度をあげた構造変化の計算およびメチルピオロゲンジカチオン、モノカチオン、その中性分子との電荷移動錯体について紫外・可視スペクトルの計算を行い、光照射によって着色することを再現でき、電荷移動吸収帯は半定量的に実験値と一致した。(東京大学錦織助教授との共同研究)

アモルファス酸化タンゲステンのエレクトロクロミズムに伴う顕著な赤外スペクトル変化について研究した。現在までのところ、W原子2個までを含むクラスターモデルを使って計算をして、電圧印加による着色に伴い、実験赤外スペクトルに3200 cm<sup>-1</sup>から2400 cm<sup>-1</sup>へのピークシフト、1000 cm<sup>-1</sup>のピークの成長が現れているが、それぞれが水素結合したOHによるものであること、W=O結合の生成によるものであることを示す結果を得ている。(静岡大学喜多尾助教授との共同研究)

B-1) 学術論文

H. YOSHIKAWA, S. NISHIKIORI, T. WATANABE, T. ISHIDA, G. WATANABE, M. MURAKAMI, K. SUWINSKA, R. LUBORADZKI and J. LIPKOWSKI, "Polycyano-Polycadmate Host Clathrates Including a Methylviologen Dication. Syntheses, Crystal Structures and Photo-Induced Reduction of Methylviologen Dication," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1907–1917 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. KONOSHIMA, T. GOTO, T. ISHIDA, K. URABE and M. KITAO, "IR Absorption Spectra of Electrochromic WO<sub>3</sub> Films," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **27**, 349–352 (2002).

K. KIMURA, T. KONOSHIMA, T. GOTO, T. ISHIDA, K. URABE and M. KITAO, "Vibration analysis for IR absorption spectra on EC coloring of WO<sub>3</sub> Film," *Proc. of Joint International Conference on Advanced Science and Technology 2002* 448–451 (2002).

B-4) 招待講演

T. ISHIDA, "Theoretical study on Penning ionization: Anisotropic and spin-orbit effects," IMS Research Symposium, "Current Status & Future Prospect of Dynamics of Photon, Electron and Heavy-Particle Collisions," (「光、電子および重粒子衝突ダイナミクス」の現状と展望」) Okazaki (Japan), July 2002.

B-7) 他大学での講義、客員

静岡大学工学部, 「工学基礎化学」, 2002年4月 - 2003年3月.

C) 研究活動の課題と展望

ポテンシャル面の生成については 5原子以上の系への拡張を目指している。また 計算機環境に恵まれた流動期間中に高精度のab initio計算と組み合わせてポテンシャル面生成を行いたいと考えている。一部は共同研究により進行中である。ホストとゲストからなる包接体の計算では 近隣のゲスト分子およびホストからの影響を受けた場での分子の計算を行わなくてはならず 単位格子に数百原子を含むため まともには扱えない。まわりの電荷の影響を考慮するために分子表面での静電ポテンシャルの計算から求めた電荷をまず用いる予定であるが ホストについてこの計算を行うのはab initio法では困難である。現在までのところ 半経験的方法による電荷はあまりよくないこと 分子軌道計算を用いない電荷平衡法の結果が比較的ab initio法による電荷をよく再現していることがわかっているので 電荷平衡法を用いて 結晶場に当たるホストの電荷の計算を行う予定である。

エレクトロクロミズムについては 今まで用いてきたタングステンの2核モデルは小さすぎると考えられるので 少なくとも4核・8核程度の計算を行い 現在のスペクトルの帰属を確認し 同時に ab initio動力学的手法で動的な構造変化とスペクトルの関係も明らかにしたい。

\* 2002年4月1日着任

## 大 庭 亨（助手）\*）

### A-1) 専門領域：生物分子科学

### A-2) 研究課題：

- a) ナノ分子の自己会合をモチーフとする新材料の開発
- b) 蛋白質表面を認識する分子の合成と応用
- c) 光合成メカニズムの分子レベルでの解明

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 地球社会の長期持続的発展を目標とすると、次世代のデバイスにはナノスケール・分子スケールの高い集積度だけでなく、省エントロピー性、すなわち必要なときだけ機能し、不要になったら容易に分解・リサイクルできるような性質をもたせたい。蛋白質「チューブリン」は自己会合してナノサイズの円筒構造体「微小管」を形成する。チューブリン／微小管は温度や阻害剤濃度などに応じて素早く会合・脱会合を繰り返すこともできる。そこで本研究では、チューブリンにエネルギー・物質・情報を伝達・変換・保持する機能分子を複合化し、そうした「電子ブロック」を組み立てることにより、優れた省エントロピー性をもつインテリジェント・ナノデバイスを構築することを目的とした。現在までに、蛍光色素や増感剤などを微小管上に集積することにより、太陽電池のはたらきをもつナノデバイスを構築することができた（投稿中）。また、複数の酵素を微小管上に集積した物質変換ナノデバイスについても検討を行っている。
- b) 上記ナノデバイスとの複合を視野に入れて、種々の相互作用により蛋白質の特異的部位に吸着・結合する分子の開発を行っている。これまでに、ホウレンソウより抽出したクロロフィル $a$ を原料として、正電荷を有するクロロフィル類縁体やピオチン部分を有するクロロフィル類縁体を合成した。前者はタバコモザイクウイルスのもつ円筒構造の内部に特異的に吸着させることができた。また、後者は蛋白質アビジンと特異的に結合させることができた。
- c) 光合成の中で中心的役割を果たすクロロフィルは非対称な分子であり、その大きな $\pi$ 共役系平面には「表」と「裏」がある。この $\pi$ 共役系の中心にあるMgが表裏いずれの側から配位子を近づけ易いのかについては、従来まったく議論されてこなかった。本研究では、これまでに解明された光合成蛋白質結晶中のクロロフィルの構造調査とMMおよびMO計算から、配位を受けやすい面を初めて特定した。また、配位を受ける面と生体中でのクロロフィルの機能との関係についても考察した。

### B-1) 学術論文

**T. OBA and H. TAMIAKI**, "Which Side of the  $\pi$ -Macrocyclic Plane of (bacterio)chlorophylls Is Favored for Binding of the Fifth Ligand?" *Photosynth. Res.* **74**, 1–10 (2002).

### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. OBA and H. TAMIAKI**, "Coordination chemistry of chlorophylls: Which side of the chlorin macrocycle is favored for the ligand coordination?" *J. Photosci.* **9**, 362–363 (2002).

B-6) 学会および社会的活動

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援

C) 研究活動の課題と展望

A-3)-a)について:微小管を応用した「ナノ太陽電池」により,第一段階をほぼ達成することが出来たと考えている。今後は,微小管以外のナノ分子(タバコモザイクウイルスや蛋白質アビジンなど)を用いて同様のデバイスを構築することにより,我々の提案するナノデバイス設計原理の一般化を図りたい。また,研究の第2段階として,特定の位置に特定のナノ分子を簡便に並べる方法論の開発を目指したい。

A-3)-b)について:蛋白質に吸着・結合できたものの,特にアビジン系ではクロロフィル類縁体とアビジンとの結合定数が小さいことが現在の問題である。充分な量のクロロフィル類縁体が結合しなかったのは,この化合物の水溶性の低さに原因があると考え,現在この点を改善した化合物を合成している。

A-3)-c)について:上記A-3)-a)の結果を踏まえ,離合集散型システムの立場から生物のもつ光合成系の特徴を探っていく。また,A-3)-b)の結果を用い,光合成モデル系の立場からクロロフィルと蛋白質との間の様々な関係性を調べたいと考えている。

\* 2002年4月1日着任

## 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) 低公害で安価な焼成潤滑膜の開発を実施した。開発した膜の中で最良のものは、現在、宇宙機器等で用いられている MoS<sub>2</sub> スパッタリング膜より優れた摩擦特性を示した。

B-1) 学術論文

**T. KINOSITA and M. WATANABE**, “Development of a Surface Profiler for Optical Elements,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 329–332 (2001).

B-8) 特許

笠井俊夫、渡辺三千雄, 「導電性カーボン樹脂超軽量電極」.

笠井俊夫、渡辺三千雄, 「ポリアセタール製電極保持装置」.

C) 研究活動の課題と展望

開発焼成膜を超高真空中で評価する。

## 極端紫外光実験施設

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) 内殻光励起分子の解離ダイナミクスの研究
- b) 内殻電離しきい値近傍における多電子効果の研究
- b) しきい電子 - イオン同時計測装置の開発(下僚助手)
- c) 自由電子レーザーを利用した分光実験

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BL4Bに建設した。この分光器を用いて、 $\text{SO}_2$ 及び $\text{NO}_2$ 分子の窒素、酸素の1s励起領域、更に $\text{Cl}_2$ 及び $\text{HCl}$ 分子の塩素2p励起領域において、高分解能対称性分離スペクトルを観測した。高度な量子化学計算を援用することにより、屈曲三原子分子のスペクトルの正確な帰属を行い、スピン・軌道相互作用による分裂が複雑であるために、これまで解釈が殆どなされていたかった塩素の2p励起領域のスペクトル構造の電子状態を明らかにした。
- b) 内殻光電離によって放出される光電子の運動エネルギーが、脱励起過程で放出されるオージェ電子のそれに比べて十分に大きく、それらがエネルギー的に完全に区別して検出可能な場合、内殻光電離過程とオージェ電子放出過程を独立事象として取り扱う、いわゆる二段階モデルが良い近似となる。しかし、光のエネルギーを下げて光電子がオージェ電子と同等の運動エネルギーを持つような状況を実現すると、両者を区別することが出来なくなる上に、PCI効果と呼ばれる放出二電子間の相互作用が無視できなくなり、二段階モデルは適用できなくなる。内殻電離しきい値近傍における多電子効果の角度分布への影響を調べることを目的として、高速二次元検出器を用いた高効率エネルギー分析器の開発を行った。これを用いて、オージェ電子の角度分布が分子軸の配向に依存し、それらが光エネルギーにも依存する事を明らかにした。更に、真空紫外から軟X線領域(10～2000 eV)における原子分子の光吸収過程において非常に高い精度で成立すると考えられてきた電気双極子近似が、分子の内殻光電離については、原子の場合よりもずっと低エネルギー(約400 eV)で破綻していることを示した。
- c) 光のエネルギーが、原子・分子のイオン化エネルギーに正確に一致すると、運動エネルギーが殆どゼロの光電子を放出する。これをしきい電子と呼び、そのような電子を積極的に捕集する分光法をしきい電子分光法と言う。しきい電子分光法は、内殻励起分子の二電子放出過程の検出にも非常に敏感であり、電子相関が重要な役割を演じる内殻電離しきい値近傍は、しきい電子分光法による研究対象として格好のターゲットである。我々は昨年度から対称性分離分光法としきい電子分光法を組み合わせた新しい分光法、対称性分離しきい電子分光法の確立を目指し、装置の開発を行ってきた。窒素分子の内殻励起領域に於いてテスト実験を行い、対称性分離しきい電子スペクトルが観測可能であることを確認した。更なる高分解能化には、偏向電磁石部を光源とするBL4Bでは光強度が不足しているため、JVSORの高度化に合わせて新設されるアンジュレータービームラインBL3Uを利用した実験が待たれる。これ

により、内殻電離しきい値近傍に潜む電子相関に起因するスペクトル構造の詳細の解明が可能になると期待される。  
(下條助手)

- 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FELを組み合わせた二色実験を世界に先駆けて行う事を最優先し、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、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。更に短波長側に存在する $5p^5(^2P_{3/2})nf$ 系列の観測を目指して、実験装置の整備を行っている。

#### B-1) 学術論文

**R. GUILLEMIN, O. HEMMERS, D. W. LINDLE, E. SHIGEMASA, K. L. GUEN, D. CEOLIN, C. MIRON, N. LECLERCQ, P. MORIN, M. SIMON and P. W. LANGHOFF**, “Nondipolar Electron Angular Distributions from Fixed-in-Space Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **89**, 033002-1 (2002).

**E. SHIGEMASA, T. GEJO, M. NAGASONO, T. HATSUI and N. KOSUGI**, “Double and Triple Excitations near the K-Shell Ionization Threshold of N<sub>2</sub> Revealed by Symmetry-Resolved Spectroscopy,” *Phys. Rev. A* **66**, 022508-1 (2002).

**T. IBUKI, K. OKADA, S. TANIMOTO, K. SAITO and T. GEJO**, “Fragmentation Competing with Energy Relaxation in Core-Excited CF<sub>3</sub>CN,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **123**, 323 (2002).

**T. GEJO, J. A. HARRISON and J. R. HUBER**, “Depletion Spectrum of Ozone in a Molecular Beam. Evidence for Interference Effect in the Hartley Band,” *Chem. Phys. Lett.* **350**, 558 (2001).

#### B-4) 招待講演

**T. GEJO**, “User experiments on the UVSOR FEL,” France-Japanese workshop on Free Electron Laser, Tokyo (Japan), November 2002.

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学会の組織委員

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 (1999-2001).

##### 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)

*Synchrotron Radiation News*, correspondent (2002- ).

#### C) 研究活動の課題と展望

原子分子の分光学的手法により得られるスペクトルは、一般にはある側面からの観測であって、そこにある物理全体を理解するためには、幾つかのスペクトルを組み合わせることが望ましい。このような観点から、内殻励起分子のダイナミクスの研究に同時計測の手法を積極的に導入してきたが、UVSOR施設のビームライン分光器の性能や実験装置の制約から、これまでは電子やイオンの単純な検出に限らざるを得なかった。2003年度から利用可能となるBL3Uの分光器は、これまで利用してきたBL4Bに比べて桁違いに高性能であり、世界最高水準の高分解能かつ高強度の軟X線の利用が可能となる。これにより、光源性能による実験条件の制約は大幅に緩和されるはずなので、従来実現が困難であったしきい電子や発光を絡めた新しい同時計測実験を、内殻励起状態の寿命幅を大幅に下回る高分解能下で実施したい。2003年度には、関連する装

置の開発を開始する予定である。内殻励起に起因する解離のダイナミクスを多角的・立体的に捉えることを目指し、二次元検出器を導入した電子とイオンの多重ベクトル相関測定法も引き続き開発中であるが、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暫くは継続して行く方針である。

## 加 藤 政 博（助教授）

### A-1) 専門領域：加速器科学

### A-2) 研究課題：

- a) シンクロトロン放射光源の研究
- b) 自由電子レーザーの研究
- 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計画は2002年度に予算化された。過去2年間に行ってきた設計検討作業、試作機性能評価などの成果をもとに、高度化に必要な加速器装置類の製作を進めている。リングの高度化改造は2003年春に開始される予定である。ラティスの全面的な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。
- b) 高度化後のUVSORにおいて主力の光源となることが期待される真空封止型アンジュレータ1号機を、リング高度化改造に先行して2002年春に導入した。UVSORのような比較的低エネルギーのリングに真空封止型のアンジュレータを導入するのは世界的にも初めての試みであったが、ビーム不安定も観測されず、また、ビーム寿命への影響も予想の範囲内であり、十分実用的であることが実証できた。UVSOR観測系、極端紫外光科学研究系の協力により、アンジュレータ光のスペクトル観測も行われ、設計通りの光源性能を有していることがわかった。
- c) 自由電子レーザーの実用化を目指して高出力化、高安定化に取り組んできた結果、平均出力は1 Wを超え、2時間を越える連続発振も可能となった。この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、これら2つの種類の光を組み合わせたXeの二重励起実験を継続して行っている。
- d) レーザーと電子ビームを相互作用させることで電子バンチの一部に1ピコ秒程度のディップ構造を作り出すことができる。このようなディップ構造は遠赤外領域においてコヒーレント放射する可能性がある。この手法を用いてUVSORにおいて生成可能なコヒーレント遠赤外放射の強度、波長スペクトルの計算を進めている。

### B-1) 学術論文

**M. HOSAKA, S. KODA, M. KATOH, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA, T. GEJO and H. HAMA**, “From the Operation of an SRFEL to a Users Facility,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **483**, 146–151 (2002).

### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**M. KATOH**, “Researches and Developments for Upgrading UVSOR,” *Proceedings of the 25<sup>th</sup> ICFA Advanced Beam Dynamics Workshop: “Shanghai Symposium on Intermediate-Energy Light Sources,”* 150–154 (2001).

**M. HOSAKA, M. KATOH, A. MOCHIIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI and T. KINOSHITA**, “Operation of 3<sup>rd</sup> Harmonic RF Cavity at UVSOR Storage Ring,” *Proceedings of the 25<sup>th</sup> ICFA Advanced Beam Dynamics Workshop: “Shanghai Symposium on Intermediate-Energy Light Sources,”* 171–173 (2001).

A. MOCHIHASHI, M. KATOH, K. HAYASHI, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, J. YAMAZAKI, K. HAGA, T. HONDA and Y. HORI, "UVSOR Upgrade Project," *Proceedings of the 8<sup>th</sup> European Particle Accelerator Conference* 697–699 (2002).  
A. MOCHIHASHI, K. HAYASHI, M. HOSAKA, M. KATOH, T. KINOSHITA, J. YAMAZAKI and Y. TAKASHIMA, "Observation of Vertical Instability in UVSOR Electron Storage Ring," *Proceedings of the 8<sup>th</sup> European Particle Accelerator Conference* 1939–1941 (2002).

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- ).

佐賀県シンクロトロン光応用研究施設・光源装置設計評価委員(2001- ).

む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光源リングに適切な規模の改造を施し、飛躍的にその性能を向上する、UVSOR高度化計画を提唱し、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行ってきた。さいわい本計画は2002年度に予算化され、現在必要な機器類の製作が順調に進んでいる。2003年度には高度化された光源リングのコミッショニングが開始される。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きたが、光源リングの高度化により、従来以上に短波長領域での発振の可能性が出てきた。今後は紫外から真空紫外領域へと段階的に発振域を移し、短波長域での高出力化、高安定化を目指して研究開発を続けていく。レーザーとの相互作用を利用した遠赤外領域でのコヒーレント放射の生成は、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く。

## 木 村 真 一 ( 助教授 ) \* )

A-1) 専門領域：固体物性、放射光科学

A-2) 研究課題：

- a) 光学・光電子分光による強相関伝導系のフェルミオロジーの研究
- b) 有機伝導体の電子状態の磁気光学的研究
- c) 放射光とレーザーの組み合わせによる光誘起現象の研究
- d) 放射光を使った新しい分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光学・光電子分光による強相関伝導系のフェルミオロジーの研究:希土類化合物等の強相関伝導系と呼ばれている物質は、フェルミ準位近傍にキャリアと局在モーメントの相互作用により生じた電子状態が物性を支配している。物性の起源である電子状態(フェルミオロジー)を明らかにすることを目的として、赤外から真空紫外領域にわたる広いエネルギー範囲での光学スペクトルと共鳴光電子分光を用いて、総合的な知見を得ている。たとえば、低密度キャリア系で低温・磁場中で異常な磁気転移を示すCeSbやCeBiは、磁気転移に伴って電子状態が大きく変わることが発見され、混成効果を厳密に取り入れた計算との比較によって、磁気転移のオーダーパラメータを導き出すことができた。また、新規物質の電子状態を調べるために、分子線エピタキシー装置と光電子分光装置を組み合わせ、強相関系薄膜を作成した状態のまま電子状態を調べる装置を開発している。
- b) 有機伝導体の電子状態の磁気光学的研究: 擬二次元有機超伝導体 $k$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Brは、BEDT-TTFの水素基を部分的に重水素に置換したり冷却速度を変えたり磁場を加えることで、基底状態を超伝導から反強磁性絶縁体に連続的に変化させることができる。この基底状態を決めている電子状態を調べるため、赤外域の顕微分光と磁気光学顕微分光を行っている。現在のところ、重水素置換効果と冷却速度は電子状態に対して同じ効果を与えることがわかった。磁場効果に関してもSPRING-8に設置した赤外磁気光学イメージング装置で調べている。
- c) 放射光とレーザーの組み合わせによる光誘起現象の研究: 遷移金属錯体等において観測される光誘起相転移現象は、光照射により協力的にマクロな領域に秩序が形成される現象として光物性物理学の観点からも、光記録デバイスなどへの応用的観点からも興味深い。放射光とレーザーの組み合わせた光電子分光測定と軟X線吸収測定により、鉄ピコリルアミン錯体ならびにTTTA結晶の熱的及び光誘起相転移における電子状態の変化について明らかにした。
- d) 放射光を使った新しい分光法の開発: UVSORでは、高分解能共鳴角度分解光電子分光とテラヘルツ顕微鏡、SPRING-8では、赤外磁気光学イメージング分光を開発中である。高分解能共鳴角度分解光電子分光は、最近装置が導入され、円偏光アンジュレータを光源としたビームライン(BL5U)に取り付けて研究がスタートする。この装置は、UVSOR高度化後の主要な装置の1つになる。テラヘルツ顕微鏡は、実験室に現有の赤外顕微鏡をUVSORに持ち込み、テストを行った。その結果、 $200\text{ cm}^{-1}$ 以上で通常光源より2桁程度強いことがわかり、じゅうぶん分光研究に使えることがわかった。今後は、ビームラインに専属の顕微鏡を開発する方針である。赤外磁気光学イメージング分光は、これまで3年間の立ち上げ・テスト期間を経てやっと一般的に使えるようになった。この装置を使うことで、有機超伝導体の磁場中の相分離状態の空間分布などの情報が得られている。

#### 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 Material  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  around Eu  $3d-4f$ , Eu  $4d-4f$  and Ni  $2p-3d$  Excitation Regions,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 148–155 (2002).

**S. KIMURA, M. OKUNO, H. IWATA, H. KITAZAWA, G. KIDO, F. ISHIYAMA and O. SAKAI**, “Optical and Magneto-Optical Studies on Electronic Structure of CeSb in the Magnetically Ordered States,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2200–2207 (2002).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**S. KIMURA, T. NISHI, M. OKUNO, H. IWATA, H. AOKI and A. OCHIAI**, “Charge Ordering Effect of Electronic Structure of  $\text{Yb}_4(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_3$ ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** Suppl. 300–302 (2002).

**S. KIMURA, M. OKUNO, H. IWATA, T. SAITOH, T. OKUDA, A. HARASAWA, T. KINOSHITA, A. MITSUDA, H. WADA and M. SHIGA**, “Temperature-Induced Valence Transition of  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75})_2$  Studied by Eu  $4d-4f$  Resonant Photoemission and Optical Conductivity,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** Suppl. 255–257 (2002).

**H. OKAMURA, M. MATSUNAMI, S. KIMURA, T. NANBA, F. IGA and T. TAKABATAKE**, “Optical conductivity of diluted Kondo semiconductors  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** Suppl. 303–305 (2002).

**T. NANBA, S. KIMURA, H. OKAMURA, M. SAKURAI, M. MATSUNAMI, H. KIMURA, T. MORIWAKI, Y. IKEMOTO, T. HIRONO, T. TAKAHASHI, K. SHINODA, K. FUKUI, M. TERAGAMI and Y. KONDO**, “SPRING-8 as IR-light source,” *Proc. 26th International Conference on Infrared and Millimeter Waves* (2002).

**S. O. HONG, B. H. MIN, H. J. LEE, S. KIMURA, M. H. JUNG, T. TAKABATAKE and Y. S. KWON**, “Influence of electronic structure of  $\text{CeSbNi}_{0.15}$  on its optical conductivity,” *Physica B* **312-313**, 251–252 (2002).

**H. OKAMURA, M. MATSUNAMI, S. KIMURA, T. NANBA, F. IGA and T. TAKABATAKE**, “Optical gap in the diluted Kondo semiconductors  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ : lattice and single-site effects,” *Physica B* **312-313**, 157–158 (2002).

**H. OKAMURA, T. KORETSUNE, M. MATSUNAMI, S. KIMURA, T. NANBA, H. IMAI, Y. SHIMAKAWA and Y. KUBO**, “Magneto-optical study of the colossal magnetoresistance pyrochlore  $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,” *Physica B* **312-313**, 714–715 (2002).

**S. KIMURA, M. OKUNO, H. IWATA, H. KITAZAWA and G. KIDO**, “Low-Energy Electronic Structure of  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Sb}$  ( $x = 0, 0.1$ ) in the Magnetically Ordered States,” *Physica B* **312-313**, 228–229 (2002).

**S. KIMURA, M. OKUNO, H. IWATA, T. NISHI, H. AOKI and A. OCHIAI**, “Low-Energy Optical Conductivity of  $\text{Yb}_4\text{As}_3$ ,” *Physica B* **312-313**, 356–358 (2002).

**K. TAKAHASHI, M. KAMADA, Y. DOI, K. FUKUI, T. TAYAGAKI, and K. TANAKA**, “Photo-induced phase transition of spin-crossover complex studied with the combination SR and laser,” *Surf. Rev. Lett.* **9**, 319–323 (2002).

#### B-4) 招待講演

**S. KIMURA**, “Infrared magneto-optical study on SCES,” Festkörperphysikalisches Kolloquium, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden (Germany), October 2002.

B-5) 受賞、表彰

木村真一, 日本放射光学会・第5回若手奨励賞 (2001).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

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 (2000, 2002).

日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム・プログラム委員 (1999- ).

UVSOR利用者懇談会世話人・事務局 (2000.4-2002.3).

第9回UVSORワークショップ・ビームライン高度化(第2回)「固体の低エネルギー光電子分光とナノサイエンスの可能性を探る」主催者 (2002).

分子研研究会「赤外放射光の現状と将来計画」主催者 (2002).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2002.1- )(高橋助手)

B-7) 他大学での講義、客員

科学技術振興事業団さきがけ研究21「状態と変革」研究者, 1999年10月-2002年9月.

東京大学物性研究所嘱託研究員, 1995年4月-.

(財)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

本年4月に着任して以来, UVSORを使った2つの新しい装置(光電子分光とテラヘルツ顕微鏡)を立ち上げ中であり, まずはその両方とも完成させることが第1の課題である。その後, 研究課題である強相関伝導系(有機伝導体を含む)のフェルミオロジの研究を展開する方針である。光電子分光と赤外・テラヘルツ分光は, 電子個別の励起であるところは同じであるが, 選択則や励起後の終状態が違っており, それぞれ相補的な関係にある。これらを1つの試料で観測することで, これまで以上の新しい知見や解釈が得られるものと考えられる。

\* 2002年4月1日着任

## 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) 量子液体とそこでの溶媒和に関する理論的研究
- c) 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
- d) 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
- e) 水溶液中における溶質分子の平均力とメモリー解析
- f) 超臨界流体の構造と動力学

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) 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。

- d) 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 $\alpha$ -ヘリックスと $\beta$ -ストランド間の転移について解析を進めているが、今後 $\beta$ -シートと $\beta$ -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。
- e) ミセルや二重層膜に代表されるような水溶液中における溶質分子の集団的な自発的構造形成に対するシミュレーション手法を確立することを目的として、溶質分子にかかる平均力やメモリーについての解析を行っている。特に前者については、水中での自由エネルギー解析に対応し、十分な精度を得るために大規模計算を行っている。同時に、溶質分子がとる構造の安定性が、おかれた環境にどのように依存するかについての検討も行っている。その典型的な例として、真空中と水中、そして生体膜中などにおいてポリペプチドがとる構造の安定性の変化について計算を進めている。
- f) 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た。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。

#### B-1) 学術論文

K. MASUGATA, A. IKAI and S. OKAZAKI, "Molecular Dynamics Study of Mechanical Extension of Polyalanine by AFM Cantilever," *Appl. Surf. Sci.* **188**, 372–376 (2002).

#### B-3) 総説、著書

岡崎 進、岡本祐幸, 化学フロンティア「生体系のコンピュータシミュレーション」(共編), 1–262 (2002).

S. OKAZAKI, "Solvation Structure in Supercritical Fluids," in *Supercritical Fluids*, Y. Arai, T. Sako and Y. Takebayashi, Eds., Springer Verlag, Berlin, pp. 30–36 (2002).

#### B-4) 招待講演

岡崎 進, 「生体膜を横切る水の直接透過に関する計算機シミュレーションからの一考察」, 日本化学会秋季年会シンポジウム「生体分子科学と溶媒分子」, 豊中, 2002年9月.

岡崎 進,「溶液中における溶質分子振動量子力学の計算機シミュレーション」,日本物理学会2002秋季大会シンポジウム「分子シミュレーションが開く世界」,春日井,2002年9月.

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- ).

日本学術振興会第139委員会委員 (2000- ).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学教養学部,「熱力学A」,1998年4月-.

名古屋大学大学院人間情報学研究科,「コンピュータシミュレーションの基礎と応用」,2002年9月9日-12日.

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。