

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

H. OHTAKE, H. MURAKAMI, T. YANO, S. ONO, N. SARUKURA, H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Anomalous Power and Spectrum Dependence of Terahertz Radiation from Femtosecond-Laser-Irradiated Indium Arsenide in High Magnetic Fields up to 14 T,” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1164–1166 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, T. SUGIURA, T. HIROSUMI and M. YOSHIDA, “Significant Enhancement of Terahertz Radiation from InSb by Use of a Compact Fiber Laser and an External Magnetic Field,” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2005–2007 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, A. QUEMA, M. SAKAI, T. YANO, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Magnetic-Field-Induced Enhancement of THz-Radiation Power from Femtosecond-Laser-Irradiated InAs up to 27 T,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L532–L534 (2003).

H. TAKAHASHI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, H. SARO and T. FUKUDA, “Optical Property of Ce^{3+} -Ion-Doped LiCaAlF_6 Crystal in Vacuum Ultraviolet Region,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L660–L662 (2003).

H. TAKAHASHI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO and N. SARUKURA, “Excitation Fluence Dependence of Terahertz Radiation Mechanism from Femtosecond-Laser-Irradiated InAs under Magnetic Field,” *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1068–1070 (2003).

M. TAKESADA, E. VANAGAS, D. TUZHILIN, I. KUDRYASHOV, S. SURUGA, H. MURAKAMI, N. SARUKURA, K. MATSUDA, S. MONONOBE, T. SAIKI, M. YOSHIMOTO and S. KOSHIHARA, “Micro-Character Printing on a Diamond Plate by Femtosecond Infrared Optical Pulses,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 4613–4616 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, N. SARUKURA and T. NAKAMURA, “Mode-Locking Stability Adjustment of a Kerr-Lens Mode-Locked Ti:sapphire Laser, Analyzed by a Recently Developed Real-Time Spectrum Analyzer,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 4330–4333 (2003).

A. QUEMA, H. TAKAHASHI, M. SAKAI, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, N. YAMADA and R. SHIODA, “Identification of Potential Estrogenic Environmental Pollutants by Terahertz Transmission Spectroscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L932–L934 (2003).

H. TAKAHASHI, H. MURAKAMI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Mid-Infrared and THz Coherent Sources Using Semiconductor-Based Materials,” *Top Appl. Phys.* P425–P444 (2003).

H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA, “Terahertz Radiation Mechanism from Femtosecond-Laser-Irradiated InAs(100) Surface,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1259–L1261 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, T. SUGIURA, T. HIROSUMI and M. YOSHIDA, “Significant enhancement of THz-radiation from InSb(100) surface by use of a compact fiber laser and an external magnetic field,” the 2003 Ultrafast Electronics and Optoelectronics (UEO2003), January, 2003, Washington DC, U.S.A., 45–47 (2003).

G. MASADA, H. SHIRAISHI, I. SEKINE, Y. SUZUKI, S. ONO and N. SARUKURA, “Thermal-induced two-photon absorption reduction of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ for the high-pulse-energy scaling of the fourth harmonic generation of Nd:YAG laser,” Advanced Solid-State Photonics (ASSP), February, 2003, San Antonio, paper MB9 (2003).

H. MURAKAMI, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, H. SATO and T. FUKUDA, “Vacuum-ultraviolet, compact video camera system utilizing LiCaAlF_6 crystal optics transparent down to 112-nm,” Advanced Solid-State Photonics (ASSP), February, 2003, San Antonio, paper TuB11 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, S. SAITO, K. SAKAI, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Magnetic field dependence of THz-radiation from femtosecond-laser-irradiated InAs up to 27 T,” the Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO2003), June, 2003, Baltimore, U.S.A., paper CMI3w (2003).

M. SAKAI, T. KOZEKI, H. MURAKAMI, M. HOSOMIZU, R. YOSHIOKA, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, H. SATO and T. FUKUDA, “Vacuum-ultraviolet, real time imaging system utilizing LiCaAlF_6 optics,” the Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO2003), June, 2003, Baltimore, U.S.A., paper CThR6 (2003).

G. MASADA, H. SHIRAISHI, I. SEKINE, Y. SUZUKI, S. ONO and N. SARUKURA, “Thermal-induced two-photon absorption reduction of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and generation of 0.430-J, 10-Hz, 266-nm pulses from Nd:YAG laser,” the Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO2003), June, 2003, Baltimore, U.S.A., paper CTuF3 (2003).

A. QUEMA, H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, M. GOTO, R. SHIODA and N. YAMADA, “Identification of various hydroxynaphthalenes using terahertz spectroscopy,” Ultrafast Optics (UFO), June, 2003, Vienna, Austria, paper Tu3-7 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Magnetic-field induced enhancement of THz-radiation from InAs irradiated with 0.8 μm laser up to 27 T and InSb irradiated with 1.56 μm laser up to 5 T,” Ultrafast Optics (UFO), June, 2003, Vienna, Austria, paper Th2-3 (2003).

H. TAKAHASHI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, T. SUGIURA, T. HIROSUMI and M. YOSHIDA, “Enhancement of THz-radiation from InSb by use of a communication wavelength laser and an external magnetic field,” 11th International Conference on Terahertz Electronics THz 2003, September, 2003, Sendai, Japan, paper H-5 (2003).

H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “THz-radiation from femto-second-laser irradiated InAs under magnetic field up to 27T,” 11th International Conference on Terahertz Electronics THz 2003, September, 2003, Sendai, Japan, paper P1-8 (2003).

H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA, “Study of THz-radiation mechanism from femtosecond-laser irradiated InAs under magnetic field,” 11th International Conference on Terahertz Electronics THz 2003, September, 2003, Sendai, Japan, paper P2-4 (2003).

A. QUEMA, H. TAKAHASHI, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA, “Terahertz spectroscopy of various naphthols,” 11th International Conference on Terahertz Electronics THz 2003, September, 2003, Sendai, Japan, paper P2-31 (2003).

- H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “THz-radiation From Femto-Second-Laser Irradiated InAs In Magnetic Fields Up To 27 T,” The 28th International Conference on Infrared and Millimeter Waves(IRMMW), September, 2003, Otsu, Japan, paper Th4-2 (2003).
- A. QUEMA, H. TAKAHASHI, M. SAKAI, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, R. SHIODA and N. YAMADA**, “Determination Of Mono- And Di- Substituted Naphthalene via Terahertz Spectroscopy,” The 28th International Conference on Infrared and Millimeter Waves(IRMMW), September, 2003, Otsu, Japan, paper WP-12 (2003).
- H. TAKAHASHI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO and N. SARUKURA**, “Excitation Fluence Dependence Of THz –radiation From Femtosecond-Laser Irradiated InAs Under Magnetic Field,” The 28th International Conference on Infrared and Millimeter Waves(IRMMW), September, 2003, Otsu, Japan, paper WP-27 (2003).
- A. QUEMA, H. TAKAHASHI, M. SAKAI, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, R. SHIODA and N. YAMADA**, “Spectroscopic Studies Using Magnetically-Enhanced Terahertz Radiation from InAs of Various Hydroxynaphthalenes,” The 21st Samahang Pisika ng Pilipinas (SPP) Congress, October, 2003, Cebu, Philippines, paper 03-009 (2003).
- H. TAKAHASHI, A. QUEMA, S. ONO and N. SARUKURA**, “Excitation Fluence Dependence of Terahertz Radiation Mechanism from Femto-Second-Laser-Irradiated InAs Under Magnetic Field,” The 21st Samahang Pisika ng Pilipinas (SPP) Congress, October, 2003, Cebu, Philippines, paper 03-010 (2003).
- S. ONO and N. SARUKURA**, “All-solid-state Ultraviolet Femtosecond Laser system Using New Laser Medium,” JAPAN-TAIWAN Joint Seminar Toward Formation of New Network Between Physics and Chemistry On the Frontiers of Material Science, December, 2003, Taipei, Taiwan, paper P-4 (2003).
- G. MASADA, H. SHIRAISHI, I. SEKINE, Y. SUZUKI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Thermal-induced two-photo absorption reduction of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ for the high-pulse-energy scaling of the fourth harmonic generation of Nd:YAG laser,” CLEO / Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, 2003, Taipei, Taiwan, W2F-(5)-2 (2003).
- Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI**, “Development of future all- solid- state ultraviolet, terawatt laser system using Ce:LiCaF as a gain medium,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Taipei, December, 2003, paper W4D-(3)-3 (2003).
- 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,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Taipei, December, 2003, paper W4G-(6)-2 (2003).
- H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Magnetic field dependence of THz-radiation from femtosecond-laser-irradiated InAs up to 27 T,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, 2003, Taipei, Taiwan, W4G-(6)-4 (2003).
- H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA and T. NAKAMURA**, “Mode-locking stability observation of a Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser analyzed by a recently developed real-time spectrum analyzer,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, December, 2003, Taipei, Taiwan, WP-(6)-2 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, T. SUGIURA, T. HIROSUMI and M. YOSHIDA, “THz-radiation from InSb(100) surface by use of a communication wavelength laser and an external magnetic field,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, 2003, Taipei, Taiwan, TH1D-(6)-3 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, T. SUGIURA, T. HIROSUMI and M. YOSHIDA, “Excitation fluence dependence of terahertz radiation mechanism from femtosecond-laser-irradiated InAs under magnetic field,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, 2003, Taipei, Taiwan, TH1D-(6)-4 (2003).

M. SAKAI, T. KOZEKI, M. HOSOMIZU, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, H. SATO and T. FUKUDA, “Vacuum-ultraviolet, real time imaging utilizing LiCaAlF₆ optics,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, 2003, Taipei, Taiwan, TH2H-(7)-4 (2003).

A. QUEMA, H. TAKAHASHI, R. YOSHIOKA, Y. SUZUKI, S. ONO and N. SARUKURA, “Terahertz spectroscopic studies of mono- and di- substituted hydroxynaphthalenes,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Taipei, December, 2003, paper F1G-(4)-1 (2003).

B-4) 招待講演

小野晋吾, 猿倉信彦, 「真空紫外光学材料としてのLiCAFと、レーザー材料としてのCe:LiCAF」, UVSOR ワークショップ ビームライン高度化(第三回), IMS, 2003年3月.

N. SARUKURA, “Development of Future All-Solid-State, Ultraviolet, Terawatt Laser System Using Ce:LiCAF as a Gain Medium,” ACCGE-15, Keystone, July 2003.

猿倉信彦, 「強磁場下のInAsからのテラヘルツ電磁波放射」, 応用物理学会 関西支部セミナー「テラヘルツ・フォトリクス」 第3回目, 大阪大学, 2003年8月.

小野晋吾, 佐藤浩樹, 猿倉信彦, 福田承生, 「紫外領域における高出力全固体超短パルスレーザー開発」, 電気学会電子・情報・システム部門大会, 秋田大学, 2003年8月.

N. SARUKURA, “Application and generation of various ultrashort optical pulses ranging from soft x-ray to far-infrared,” The 21st Samahang Pisika ng Pilipinas (SPP) Congress, Cebu (Philippines), October 2003.

猿倉信彦, 「強磁場中での半導体からのテラヘルツ電磁波放射」, 物性研短期研究会「短波長光などのコヒーレンスの生成・消滅に関する新しい知見と構想」, 東京大学物性研究所, 2003年11月.

N. SARUKURA, “Magnetic Field Enhanced THz-radiation Emitted Irradiated with Femtosecond Optical Pulses,” JAPAN-TAIWAN Joint Seminar Toward Formation of New Network Between Physics and Chemistry On the Frontiers of Material Science, Taipei (Taiwan), December 2003.

小野晋吾, 猿倉信彦, 「紫外光学材料としてのLiCaAlF₆結晶の特性とその応用」, UVSOR20周年記念利用者研究報告会, IMS, 2003年12月.

B-6) 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-7) 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-).

Advanced Solid- State lasers, program committee (2000-2002).

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 (2001-2003).

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 (2002-2003).

Ultrafast Optics, program committee (2002-).

Laser and Nonlinear Optical Materials, program committee (2002-2003).

学会誌編集委員

レーザー研究, 編集委員 (1997-).

B-8) 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-2003年3月.

National Research Council of Canada, 1999年12月.

Wien Technical University, 2000年6月.

C) 研究活動の課題と展望

遠赤外超短パルスレーザーにおいては, その実用という点において ミリワット級のアベレージパワーを持つテラヘルツ放射光源の開発が課題となる。現在, 我々のグループでは, 強磁場を印加することで, 平均出力でサブミリワット級のテラヘルツ

電磁波光源の開発に成功している。この光源を用いることで、今まで非常に難しいとされていたテラヘルツ領域の時間分解分光も容易に行うことが可能となり、様々な興味深い現象を発見してきている。これにより、光による物性制御などの実現が現実味を帯びてきている。また、新たなテラヘルツ光源として、有機物結晶や磁性半導体にも探索の範囲を広げる方針である。深紫外波長可変全固体レーザーにおいては、大出力化と短波長化が当面の課題である。大出力化は励起配置や増幅光学系に特殊構造をもたせることによって大きな進歩が見込まれ、短波長化は新たなレーザー結晶を用いることにより具現化できる。現在、ロシア、東北大学との共同研究によるCe:LiCAF結晶を用いて、大出力紫外レーザーの開発を行っている。この共同研究により、200 nmより短波長での大出力深紫外波長可変全固体レーザーの実用化は、比較的早期に達成し得ると考えられている。

平等拓範(助教授)

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス、光エレクトロニクス、レーザー物理、非線形光学

A-2) 研究課題：広帯域波長可変クロマチップレーザーの研究

a) 高性能マイクロチップ固体レーザーの研究

a1) 固体レーザー材料の研究

a2) 高輝度Ndレーザーの研究

a3) 高性能Ybレーザーの研究

b) 高性能非線形光学波長変換チップの研究

b1) 高効率中赤外光発生法の研究

b2) 高性能QPMチップ作成法の研究

b3) 多機能非線形波長変換法の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

中赤外域から紫外域にわたる多機能な応用光計測を可能とする高機能・広帯域波長可変クロマチップレーザー(Chromatic Microchip Laser System; Chroma-Chip Laser)をめざして以下のような研究を進めている。

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

a2) 小型固体レーザーの究極であるマイクロチップレーザーの高輝度化を、代表的なNd系固体レーザーを中心に進めている。これまでにモード品質を示す量として導入されつつあるM²因子を用いた設計法を提案、Nd:YVO₄マイクロチップレーザーにおいて、スロープ効率58.6%を達成している。次に、パワースケーリングを図り、Nd:YAGを用いて最大出力4.1 Wをスロープ効率57%で得た。さらに、高輝度化を図るため拡散接合型Nd:YAG結晶にCr:YAGを併用した受動Qスイッチレーザーを試作、最大平均出力4.2 Wを得た。さらに、小型簡便構成を継承しつつ高機能な応用を目指した、受動Qスイッチの制御法を検討している。すでに、パルスエネルギー800 μJ、パルス幅1 ns、スペクトル線幅0.05 nm以下の優れた特性を得ている。現在、このレーザーの実用化を進めるとともに、非線形波長変換による紫外光及び赤外光発生を検討中である。

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

報告された。以来、我々はこの分野でも先導的な研究を行ってきた。高出力化が期待されているYb:YAGは、高効率発振が可能と言われながらも準四準位レーザーであるため、励起状態に敏感であり、条件によっては、発振効率が大きく損なわれる欠点を有する。全固体レーザーの励起光源であるLDは、ビーム品質が劣悪であるため、その高密度励起光学系の設計が困難であったが、 M^2 因子設計法を改良することでDPSSLの最適化を容易にした。これまでに、長さ400 μm のYb:YAGマイクロチップ結晶から、1 μm 領域において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。さらに、SESAMを用いて490 fsまでの超短パルスが発生可能であることを実証した。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ルアップ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、スローブ効率60%を、またCW出力90.2 Wを2 mm $\times$ 2 mm、厚み400 μm のコアから取り出すことに成功した(出力密度2.2 kW/cm²)。現在、高ビーム品質を維持しながら、さらなる高出力化を図る新規構成を検討している。

b1) レーザーは高輝度の優れた光源であるが、発振波長が限定されていることがその応用を制限していた。非線形光学に基づく波長変換法ではレーザー光のコヒーレンス特性を損なわずに高効率に異なった波長に変換できる特長を持っている。しかしながら、分子科学に限らず種々の応用分野から、より高度な非線形光学波長変換法が求められている。最近提案された擬似位相整合(Quasi Phase Matching: QPM)波長変換法では、位相整合条件を光リソグラフィによるデジタルパターンで設計できるため変換効率や位相整合波長が設計できるだけでなく空間領域、周波数領域、時間領域で位相整合特性を設計できる。

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

b2) QPMデバイスには材料としてLiNbO₃が広く用いられているが、従来のプロセスでは分極を反転させるための印加高電界を深さ方向に制御することが不可能であり、原理的な検証は可能でも実用的な出力を得ることは困難であった。現在、初期的なQPM-LiNbO₃を用いた赤外光発生実験と高出力化のための大断面積QPM-LiNbO₃作成プロセス開発を併行して進めている。これまでに厚さ3 mmのMgO:LiNbO₃結晶に周期30 μm のQPM構造作成に成功しており、中赤外域で22 mJ(15 ns)にも及ぶ高エネルギーQPM-OPOを実証した。しかし、既存の非線形光学結晶では透明領域が5~6 μm 以下と限られている。一方、高い性能指数を有する化合物半導体は赤外域でも透明度が高く大きな熱伝導率を有するが、複屈折性を持たないため複屈折位相整合(BPM)が不可能なため従来は非線形光学結晶としては検討されてこなかった。ここでは、拡散接合によりQPM構造を導入すること検討しており、そのための新規プロセスを開発中である。これまでに100 μm 厚のGaAsプレートを拡散接合により4枚スタックすることに成功した。現在、その光学的な特性などを評価中である。

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

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

- Y. SATO, T. TAIRA, N. PAVEL and V. LUPEI**, “Laser Operation with Near Quantum-Defect Slope Efficiency in Nd:YVO₄ under Direct Pumping into the Emitting Level,” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 844–846 (2003).
- H. ISHIZUKI, T. TAIRA, S. KURIMURA, J. H. RO and M. CHA**, “Periodic Poling in 3-mm-Thick MgO:LiNbO₃ Crystals,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L108–L110 (2003).
- N. E. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, J. H. RO, M. CHA, S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA and T. TAIRA**, “Efficient Frequency Doubling of a Femtosecond Pulse with Simultaneous Group-Velocity Matching and Quasi Phase Matching in Periodically Poled, MgO-Doped Lithium Niobate,” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3388–3390 (2003).
- A. LUPEI, V. LUPEI, T. TAIRA, Y. SATO, A. IKESUE and C. GHEORGHE**, “Energy Transfer Processes of Nd³⁺ in Y₂O₃ Ceramic,” *J. Lumin.* **102-103**, 72–76 (2003).
- J. SAIKAWA and T. TAIRA**, “Second-Harmonic Nonlinear Mirror CW Mode Locking in Yb:YAG Microchip Lasers,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L649–L651 (2003).
- H. ISHIZUKI, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Periodical Poling Characteristics of Congruent MgO:LiNbO₃ Crystals at Elevated Temperature,” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4062–4064 (2003).
- Y. SATO, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Laser Oscillation with more than 80% Slope Efficiency in Nd:YVO₄ under Direct Pumping into the Emitting Level,” *OSA TOPS* **83**, 46–50 (2003).
- T. DASCALU, T. TAIRA and N. PAVEL**, “Diode Edge-Pumped High Power Microchip Composite Yb:YAG Laser,” *OSA TOPS* **83**, 231–234 (2003).
- H. ISHIZUKI, I. SHOJI, T. TAIRA and S. KURIMURA**, “Periodical Poling Characteristics of 5mol% MgO-Doped Congruent LiNbO₃ Crystals at Elevated Temperature,” *OSA TOPS* **83**, 248–253 (2003).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, M. IWAI, T. YOSHINO, S. YAMAGUCHI and M. IMAEDA**, “High-Power Blue Generation in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Ridge-Type Waveguide by Frequency Doubling of a Diode End-Pumped Nd:YAG Laser,” *OSA TOPS* **83**, 388–392 (2003).
- Y. SATO, I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE**, “The Spectroscopic Properties and Laser Characteristics of Polycrystalline Nd:Y₃Sc_xAl_(5-x)O₁₂ Laser Media,” *OSA TOPS* **83**, 444–450 (2003).
- S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA, N. E. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, J. H. RO, M. CHA and T. TAIRA**, “Group-Velocity-Matched Cascaded Quadratic Nonlinearities of Femtosecond Pulses in Periodically Poled MgO:LiNbO₃,” *Opt. Lett.* **28**, 1442–1444 (2003).
- Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Spectral Parameters of Nd³⁺-Ion in the Polycrystalline Solid-Solution Composed of Y₃Al₅O₁₂ and Y₃Sc₂Al₃O₁₂,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 5071–5074 (2003).
- K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA, K. YAMAMOTO, N. PAVEL, I. SHOJI and T. TAIRA**, “High-Power Continuous Wave Green Generation by Single-Pass Frequency Doubling of a Nd:GdVO₄ Laser in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Operating at Room Temperature,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1296–L1298 (2003).
- V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Basic Enhancement of the Overall Optical Efficiency of Intracavity Frequency-Doubling Devices for the One-Micron Continuous-Wave Nd:Y₃Al₅O₁₂ Laser Emission,” *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3653–3655 (2003).

M. IWAI, T. YOSHINO, S. YAMAGUCHI, M. IMAEDA, N. PAVEL, I. SHOJI and T. TAIRA, “High-Power Blue Generation from a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Ridge-Type Waveguide by Frequency Doubling of a Diode End-Pumped Nd:Y₃Al₅O₁₂ Laser,” *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3659–3661 (2003).

T. DASCALU, N. PAVEL and T. TAIRA, “90 W Continuous-Wave Diode Edge-Pumped Microchip Composite Yb:Y₃Al₅O₁₂ Laser,” *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4086–4088 (2003).

V. LUPEI, N. PAVE, Y. SATO and T. TAIRA, “Highly Efficient 1063-nm Continuous-Wave Laser Emission in Nd:GdVO₄,” *Opt. Lett.* **28**, 2366–2368 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. SATO, N. PAVEL, T. TAIRA and V. LUPEI, “Near quantum-defect slope efficiency laser operation in Nd:YVO₄ under direct pumping into the emitting level,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Texas, San Antonio, USA, 2-5 February 2003, MB12, 62–64 (2003).

T. DASCALU, T. TAIRA and N. PAVEL, “Diode radially-pumped microchip composite Yb:YAG laser:high power operation,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Texas, San Antonio, USA, 2-5 February 2003, TuB19, 213–216 (2003).

H. ISHIZUKI, I. SHOJI, T. TAIRA and S. KURIMURA, “Fabrication of periodically-poled structures in 3mm-thick MgO:LiNbO₃ crystals for high-power wavelength conversion,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Texas, San Antonio, USA, 2-5 February 2003, TuC4, 230–232 (2003).

N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, M. IWAI, T. YOSHINO and M. IMAEDA, “High-power blue generation in a periodically poled MgO:LiNbO₃ ridge-type waveguide by frequency doubling of a diode end-pumped Nd:YAG laser,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Texas, San Antonio, USA, 2-5 February 2003, WC7, 350–353 (2003).

Y. SATO, I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE, “The spectroscopic properties and laser characteristics of a novel ceramic laser with Y₃Sc_xAl_(5-x)O₁₂,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Texas, San Antonio, USA, 2-5 February 2003, WE10, 403–406 (2003).

H. ISHIZUKI, I. SHOJI, T. TAIRA and S. KURIMURA, “Periodic poling of MgO:LiNbO₃ crystals for nonlinear wavelength conversion,” *Material Solutions for Photonics*, Tsukuba, 17-19 March 2003, 43–44 (2003).

S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA, N. E. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, J. H. RO, M. CHA and T. TAIRA, “Femtosecond pulse compression using cascaded quadratic nonlinearities in periodically-poled lithium niobate,” *Material Solutions for Photonics*, Tsukuba, 17-19 March 2003, 45–46 (2003).

T. YAMADA, K. HAYASHI, S. KURIMURA, N. E. YU, K. KITAMURA, T. TAIRA and M. M. FEJER, “Periodical twin structure in quartz with high aspect ratio,” *Material Solutions for Photonics*, Tsukuba, 17-19 March 2003, 49–50 (2003).

S. KURIMURA, N. E. YU, K. KITAMURA, T. YAMADA, K. HAYASHI, T. TAIRA and M. M. FEJER, “Periodical twinning for quasi-phase-matched quartz,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 2, CMF3 (2003).

H. ISHIZUKI, I. SHOJI, T. TAIRA and S. KURIMURA, “Fabrication of periodical poling in 3mm-thick MgO:LiNbO₃ crystals at elevated temperature,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 2, CMF5 (2003).

- N. E. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, J. H. RO,, M. CHA, S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA and T. TAIRA**, “Frequency doubling of fs-pulses with simultaneous group velocity and quasi phase matching in MgO-doped periodically poled lithium niobate,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 2, CMO4 (2003).
- T. DASCALU, T. TAIRA, N. PAVEL and I. SHOJI**, “Diode edge-pumped microchip composite Yb:YAG laser:thermal effects and laser performances,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 4, CWG2 (2003).
- Y. SATO, N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA and V. LUPEI**, “The laser oscillation with near quantum-limit slope efficiency under direct pumping in Nd:YVO₄,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 4, CWG4 (2003).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, M. IWAI, T. YOSHINO and M. IMAEDA**, “High-power blue emission by frequency doubling of a diode end-pumped Nd:YAG laser through a periodically poled MgO:LiNbO₃ ridge-type waveguide,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 4, CWO4 (2003).
- V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “The effect of Nd concentration on fundamental and frequency-doubled CW laser emission of miniature Nd:YAG lasers,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 5, CThM44 (2003).
- S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA, N. EI. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, J. H. RO, M. CHA and T. TAIRA**, “Femtosecond cascaded quadratic nonlinearities under simultaneous quasi-phase-matching and group-velocitymatching,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 5, CThU2 (2003).
- Y. SATO, I. SHOJI, AND T. TAIRA and A. IKESUE**, “The polycrystalline Y₃Sc_xAl_(5-x)O₁₂ as designable laser medium,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 6, CFG4 (2003).
- I. SHOJI, T. TAIRA and H. ISHIZUKI**, “Periodical poling of 3mm-thick MgO:LiNbO₃ crystals for high-power nonlinear wave-length conversion,” *Conference Digest CLEO/EUROPE 2003*, Munich GERMANY, June 23, CE2-2 (2003).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, M. IWAI, T. YOSHINO and M. IMAEDA**, “Harmonic blue light generation from a diode end-pumped Nd:YAG laser by a periodically poled MgO:LiNbO₃ ridge-type waveguide,” *Conference Digest CLEO/EUROPE 2003*, Munich GERMANY, June 24, CA8T (2003).
- N. PAVEL, V. LUPEI and T. TAIRA**, “The effect of Nd concentration on 1064 and 946-nm emission of Nd:YAG lasers under continuous-wave Ti:Sapphire pumping,” *Conference Digest CLEO/EUROPE 2003*, Munich GERMANY, June 24, CA9T (2003).
- T. DASCALU, T. TAIRA and N. PAVEL**, “Thermo-optical effects in high-power diode edge-pumped microchip composite Yb:YAG laser,” *Conference Digest CLEO/EUROPE 2003*, Munich GERMANY, June 27, CA8-3 (2003).
- I. SHOJI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, “Great reduction of thermally-induced-birefringence effect in highly Nd³⁺-doped YAG ceramics by laser oscillation, ” *Conference Digest CLEO/EUROPE 2003*, Munich GERMANY, June 27, CA8-4 (2003).
- Y. SATO, J. SAIKAWA, I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE**, “The optical properties of novel microchip laser with polycrystalline gain media, solid solutions of neodymium-doped YAG and YSAG,” *The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic societies*, Nagoya, 04-P-06, 90 (2003).

J. SAIKAWA and T. TAIRA, "Mode-locked Yb:YAG lasers by using SHG nonlinear mirror," *The 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics*, Taiwan, December 15-19, (2003).

B-4) 招待講演

平等拓範, 「国際会議 ASSP 報告」, 第4回光材料・応用技術研究会, 東京, 2003年2月.

T. TAIRA, "New generation of the ceramic lasers," Stanford Univ., CA (U. S. A.), June 2003.

平等拓範, 「CLEO2003 報告」第1回光材料・応用技術研究会, 東京, 2003年6月.

T. TAIRA, "Diode pumped microchip laser for chromatic light source," Grenoble Univ. (France), June 2003.

T. TAIRA, "Diode pumped microchip solid-state lasers," Bucharest (Romania), July 2003.

平等拓範, 「レーザー入門～光の基礎からレーザー研究の最前線まで～」, 安城市市民文化センター, 2003年7月.

B-6) 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-7) 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(1998-2002).

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(2000-2002).

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>(輻射制御直接励起マイクロチップレーザー)
研究代表者 (2002-).
平等拓範, 基盤 A (2) 一般研究(No. 15206073) 研究代表者 (2003-).

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

近い将来 ,高性能の新型マイクロチップ固体レーザーや新しい非線形波長変換チップの研究開発により ,中赤外域から紫外域にわたる多機能な応用光計測を可能とする高機能・広帯域波長可変クロマチップレーザー(Chromatic Microchip Laser System; Chroma-Chip Laser)が実現できると信じている。

分子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

小 川 琢 治 (教授)*)

A-1) 専門領域：有機化学、分子スケールナノサイエンス

A-2) 研究課題：

- a) サブマイクロメートル長 π 共役ポルフィリンワイヤーの合成と表面上での自己組織化
- b) 粗表面で分子像観察可能なポルフィリンワイヤーの合成と、その単分子電気特性の計測
- c) レドックスアクティブな有機金属錯体を用いた単電子素子の構築
- d) 有機金属ポリマーでつないだナノギャップ電極の電気特性の研究
- e) 有機分子の構造を利用した金ナノ粒子の自己組織化の制御
- f) ナノ球リソグラフィーを利用したナノ構造体の構築とその物性の研究
- g) 多探針電導性原子間力顕微鏡(分子スケールプローバー)の作成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 原子レベルの精度の設計が可能で、しかも巨視的な(マイクロメートルからミリメートル)大きさを持つ構造体の作成法の確立は、ナノサイエンスの基盤となる重要な課題である。これを、有機合成的手法と分子の自己組織化能を利用して実現しようとした。まず、直径が約1 nm、長さが100～500 nm程度のポルフィリンワイヤーを合成し、これをキャスト法でグラファイト上に展開し原子間力顕微鏡で観察したところ、展開条件により、高さ約0.4 nm、鎖間距離約5 nmで並んだ矩形構造体、高さ約0.4 nm、鎖間距離約10 nmで並んだ構造体、高さ約1.0 nm、鎖間距離約15 nmで並んだ構造体の3種類ができることがわかった。高さが分子力場計算で求めた値(約1 nm)より低いのは、基盤上での吸着と、原子間力顕微鏡のカンチレバーによる圧縮のためと考えられる。の構造体は、分子鎖が1本ずつグラファイト表面に並び、表面上で分子鎖が横に広がって横の分子鎖との疎水相互作用により構造体を形成した物と考えている。の構造体は、の構造体の上に2層目の分子鎖が並んだもので、1層目の分子鎖の影響で2層目分子同士の疎水相互作用が減り分子鎖間の反発により、1本おきに並んだ物ではないかと考えている。の構造体は、高さがおよそ2倍になっていること、分子鎖間の距離が、のおよそ3倍になっていることなどから、分子鎖が2～3本絡み合いバンドルとなり、これが並んで組織体を作った物と考えている。こうした巨大分子は、1 nm以下の小さな分子とは異なる複雑な自己組織体を生じる点で大変興味深い。巨大分子の構造を直線以外の物にした場合の自己組織化を現在検討中である。
- b) 単一分子の電気伝導度測定は既に2～3の研究例が報告されているが、実際に単一分子を計測しているとの証拠は、いずれの場合も間接的なものしかなく、走査プローブ顕微鏡などで単一分子像を確認しながらの電気伝導性の測定例はない。分子像を観察しながら、電気伝導を計測する手法としては、後述する多探針電導性原子間力顕微鏡を用いる方法、蒸着電極および1探針電導性原子間力顕微鏡を用いる方法、ナノギャップ電極を用いる方法を考えた。いずれに方法でも、分子の長さが100 nm以上ないと計測が困難である。また、ナノギャップ電極を用いる方法や、ゲート電極を使う実験では、その計測基板が原子レベルでは平坦でなく1 nm程度の凹凸がある。そうした粗い表面上でも

分子像が観察できるように、分子ワイヤーの直径が分子力場計算による見積もりで約5 nmの物を設計した。デンドロン保護されたジアセチレン連結ポルフィリンワイヤーの合成を行い、キャスト法、LBトラフを用いる方法によって基板（HOPG、酸化シリコン）上に分散させた。原子間力顕微鏡による分子像の観察の結果、キャスト法によるHOPG基板上においては、基板結晶表面に沿った分子の配列が観察された。LBトラフを用いて酸化シリコン基板上に展開した場合は、ネットワーク状の配列構造が観察された。観測された分子の高さは、およそ2.4 nmであり計算で求めた値のおよそ半分であるが、これも基盤上での吸着と、原子間力顕微鏡のカンチレバーによる圧縮のためと考えられる。この酸化シリコン基板の凹凸はおよそ1 nmであり、分子の直径が小さな物では分子像の観察はできなかった。今回合成した分子を用いるとかなりの凹凸がある表面でも分子像の観察が可能であることが明らかになった。更にネットワーク構造に金属電極を蒸着させ、電導性原子間力顕微鏡を用いて電気伝導性の測定を行なった結果、分子上における電流観測が示唆される結果を得た。

- c) これまでに報告されたクーロンブロック現象は、金属の微粒子を用いており、微粒子の体積により決まる静電反発エネルギーにより生じている。分子は、分子軌道により決まる電子順位を持っており、電子が注入されるとその次に入ろうとする電子がその順位により決まる静電反発により同様のクーロンブロック現象が見られるはずであると考えた。金属微粒子であると室温でクーロンブロック現象を観測するには1 nm以下の直径が必要であり、このサイズの大きさのそろった微粒子を作成することはそれほど容易ではないが、有機分子であれば本質的に全ての粒子＝分子が同じ静電エネルギーを持つことになるので、クーロンブロック現象を利用した単電子素子の材料としては金属微粒子よりも優れた物になることが期待できる。しかし、通常の有機分子であれば、1電子が注入された段階でアニオンラジカルになりあまり安定ではない。そこで、いくつかの安定な酸化還元状態を取ることが可能な有機金属錯体を用いることにした。ルテニウム錯体の周辺をデンドリマーで覆いトンネルギャップとした分子を合成し、これと絶縁体ポリマーの混合物を約20 nmのギャップを持つ電極にキャストした。その電気特性をはかると dI/dV - V スペクトルにおいて比較的再現性良くピークが観測された。これは、当初期待していた分子によるクーロンブロック現象であると考えている。
- d) ルテニウム錯体の両端にターチオフェニルをつけた分子をポリマー化させ、約20 nmのギャップ電極につけたデバイスを作成した。このデバイスの I - V 特性を種々の温度で計測した結果を、様々な伝導機構を用いて解析した。その結果、電圧領域、温度領域により伝導機構が異なることが、わかりフランケループール型の伝導や、ショットキー型伝導などが重なり合っていると考えると実験結果が解析できることがわかった。この実験において、伝導に関わっている分子の数はおよそ数百～千分子程度と見積もっている。単分子におけるこうした緻密な計測はまだ行われていないが、同様の解析が可能になると考えている。
- e) ポルフィリン環に4つないしは8つのアルキル鎖を付けその末端にジスルフィド基をつけた分子を合成した。その大きさは、3–5 nmであり、ジスルフィド基が金に吸着すると最大で5 nm四方の面積を一つの分子で覆うことが可能になる。今回は、この種の分子を金ナノ粒子に吸着させ、一つないしは二つの分子が金ナノ粒子一つに吸着した化学種を作り、分子同士の相互作用を利用してこの金ナノ粒子を自己組織化させる試みを行った。予備的な実験において作成した生成物の走査電子顕微鏡像においては、様々な形状を持つナノ粒子組織体と思われる物ができている。現在、この組織体の透過電子顕微鏡による解析を行う予定でいる。
- f) もっとも自由度が高く一般的なナノ構造の作成方法は、電子線描画装置を用いる方法であり、現在のCPUなどに用いられているVLSIも元の回路パターンはこの手法で作成されている。最先端の技術では既に10 nmを切るパターンを作成することも可能であるが、装置が非常に高価である、ランニングコストも高額である、走査によりパターン

を作るため複雑なパターンは長時間かかり多量生産には不向きであるなどの欠点がある。そこで、より安価に、電子線描画装置よりも微細なパターンを描画でき、多量生産が可能である手法を開発中である。こうした方法として、ナノ球の自己集合を利用したナノ球リソグラフィや、分子定規法が既に報告されているが、この手法を発展させた、ナノロッドや様々なナノ構造体の作成を行っている。

- g) ナノ構造体の電気特性を再現性良く、高精度で計測する装置として多探針電導性原子間力顕微鏡 (MP-CAFM) を開発中である。多探針走査トンネル顕微鏡 (MP-STM) は既に市販品があるが、原子間力顕微鏡はまだ実働している物は世界中で1台もない。しかし、電導性がそれほど高くない単一分子の電気伝導を計測することは、MP-STMでは不可能であり、MP-CAFMが必須である。この装置を電導性カンチレバーで使用することで、分子スケールの万能プローバーとすることが目的である。この装置が完成すると、上記で作成した様々な新規ナノ構造体の電気特性が効率よく、高精度で計測することが可能になる。現在、物材機構、JEOLとの共同研究体制を整えているところであり、来年度中には完成の予定でいる。

B-1) 学術論文

H. SATO, E. SENBARA and T. OGAWA, “Synthesis and Properties of Meso-Tetraaryl Rhodium Porphyrin with Axial Ligand of Molecular Wire,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 489–494 (2002).

S. MAEDA and T. OGAWA, “Formation of Gold Nano-Particles/Oligothiophene Dithiols Composite Thin Films between Micro-Gapped Gold Electrodes and Their Electronic Properties,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 557–562 (2002).

H. OZAWA and T. OGAWA, “Synthesis of Thick Porphyrin Molecular Wires by a Palladium Catalyzed Oligomerization,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 483–487 (2002).

H. ENDO and T. OGAWA, “Synthesis of Novel Nano-Meter Size Ruthenium Complexes for Single Electron Charging Devices and Their Electrochemical Properties,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 631–635 (2002).

M. E. ANDERSON, R. K. SMITH, Z. J. DONHAUSER, A. HATZOR, P. A. LEWIS, L. P. TAN, H. TANAKA, M. W. HORN and P. S. WEISS, “Exploiting Intermolecular Interactions and Self-Assembly for Ultrahigh Resolution Nanolithography,” *J. Vac. Sci. Technol., B* **20**, 2739–2744 (2002).

E. MOURI, T. NAKANISHI, N. NAKASHIMA and H. MATSUOKA, “Nanostructure of Fullerene-Bearing Artificial Lipid Monolayer on Water Surface by in Situ X-Ray Reflectometry,” *Langmuir* **18**, 10042–10045 (2002).

T. NAKANISHI, M. MORITA, H. MURAKAMI, T. SAGARA and N. NAKASHIMA, “Structure and Electrochemistry of Self-Organized Fullerene-Lipid Bilayer Films,” *Chem. Eur. J.* **8**, 1641–1648 (2002).

T. NAKANISHI, I. YILMAZ, N. NAKASHIMA and K. M. KADISH, “Thermodynamic Study of Ion-Pairing Effects between Reduced Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanines and a Cationic Matrix,” *J. Phys. Chem. B* **107**, 12789–12796 (2003).

I. YILMAZ, T. NAKANISHI, A. GÜREK and K. M. KADISH, “Electrochemical and Spectroscopic Investigation of Neutral, Oxidized and Reduced Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanines,” *J. Porphyrins Phthalocyanines* **7**, 227–238 (2003).

B-3) 総説、著書

小川琢治, 「単一分子ないしは少数分子の電気特性の研究の最近の展開」, *Electrochemistry* **71**, 952–955 (2003).

田中啓文,「自己組織化分子膜を用いたナノ構造制御～分子間相互作用と自己組織化を超高精密ナノリソグラフィーに利用する～」, 応用物理学会薄膜・表面物理分科会 ニュースレター 118, pp.10-18 (2003).

B-4) 招待講演

小川琢治, “Synthetic Approach toward Molecular Nanoscience,” Molecular and Bio-electronics International Conference 2, 東京, 2003年3月.

小川琢治, “Nanotech roundtable Self-organization in Nanotechnology,” organized by Nanotechnology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 東京, 2003年3月.

小川琢治,「合成化学からのナノサイエンスへのアプローチ」, ナノ支援京都シンポジウム, 京都, 2003年3月.

小川琢治,「ナノ電極で測る」, 日本化学会春期年会・先端ウオッチング, 東京, 2003年3月.

小川琢治, “Design and synthesis of organometallic complexes optimized for molecular electronic devices,” International Symposium Nano-Science of Advanced Metal Complexes, 岡崎市, 2003年3月.

田中啓文, “Fabrication, Observation and Measurement of Nanostructures,” International Conference on Nanoscience of Advanced Metal Complex, 岡崎市, 2003年3月.

田中啓文, “Nonconventional Lithography Utilizing the Molecular Ruler Method,” Tae Kyung Ahn, Sang Min Kim and Paul Weiss, ME&D14, Seoul (Korea), March 2003.

小川琢治,「分子ナノサイエンスのための有機合成」, 九州大学21世紀COE講演会, 福岡, 2003年5月.

小川琢治,「サブミクロン - ミクロンサイズ π -共役分子系の合成的研究」, 学術創成研究費「分子・DNAレベルの素子」研究会, 東京工業大学すずかけ台キャンパス, 2003年7月.

田中啓文,「自己組織化で得られる単分子多層膜を利用した新リソグラフィー法 = 分子定規法」, 電気通信大名取研セミナー, 2003年7月.

小川琢治, 化学技術戦略推進機構「単一分子発光研究会」, 東京, 2003年9月.

田中啓文, “New lithography method using molecular ruler,” Seminar in Univ. of Pittsburg, 2003年9月.

小川琢治,「分子ナノ科学への有機化学的アプローチ」, 産業技術総合研究所特別セミナー, つくば市, 2003年11月.

小川琢治,「単一・少数有機分子の電気特性計測のための有機化学的アプローチ」, 東北大学金属材料研究所研究会「ナノカーボンエレクトロニクス」, 仙台市, 2003年11月.

小川琢治, “Organic Synthesis for Molecular Nano-Science,” The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 熱川, 2003年12月.

小川琢治,「有機・無機ナノ構造体の創製とナノサイエンス」, 機能性有機電子材料専門委員会 (JEITA) 東京, 2003年12月.

小川琢治,「無機・有機ナノ構造体の作成とその電気特性」, 核融合科学研究所NIFSセミナー, 土岐市, 2003年12月.

中西尚志,「フラーレン・フタロシアニン・ルテニウム二核錯体を素材とした機能性薄膜修飾電極の構築及び機能解明」, 東京都立大学第32回理学部化学科コロキウム, 八王子市, 2003年12月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

独立行政法人通信総合研究所基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ併任職員 (2000-).

日本学術振興会産学協力研究委員会「分子ナノテクノロジー研究委員会」委員 (2001-).

日本学術振興会「次世代エレクトロニクスに向けての物質科学とシステムデザインに関する研究開発専門委員会」委員 (2001-).

文部科学省 科学技術政策研究所科学技術動向研究センター 専門調査員 (2001-).

国際高等研究所 特別研究「次世代エレクトロニクスに向けての物質科学とシステムデザイン」プロジェクトメンバー (2001-).

応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会幹事 (2002-).

Asia Nano国際会議 組織委員 (2002).

産業総合研究所 客員研究員 (2003-).

科学技術振興事業団 戦略的基礎研究「精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築」 チームアドバイザー (2003-).

科学研究費の研究代表者、班長等

小川琢治, 萌芽(No.14654135), 研究代表者 (2002-2003).

小川琢治, 基盤研究A(No.15201028), 研究代表者 (2003-2006).

B-8) 他大学での講義、客員

愛媛大学理学部, 集中講義「コンピュータ化学」, 2003年8月4-5日.

東京都立大学理学部, 集中講義「ナノサイエンス」, 2004年2月4-5日.

C) 研究活動の課題と展望

A-3の項で述べた以外に、これからの課題として次のことを考えている。

- ・ 全自動合成装置を使った巨大分子の合成法の確立: 巨大分子を合成するのは、いまだに非常に時間と労力がかかる作業である。しかし、その大部分は単純作業であり、自動化が可能であると考えている。今年度の科学研究費助成金により購入した全自動合成装置を利用して、単にプログラミングするだけで任意の組み合わせと大きさの巨大分子を合成できるシステムを開発したい。これにより、これまで不可能だと考えられていた複雑な巨大分子も合成が可能になると考えている。
- ・ 新規電極材料、新規分子 - 電極結合法の研究: 単分子の電気特性は分子 - 電極の界面の影響を大きく受けていることがわかってきた。これまでの金 - チオール以外の手法で分子を電極につなげることが必要である。
- ・ 単分子デバイスの光機能の研究: 単分子レベルの受光、発光の研究を行いたい。

* 2003年2月1日着任

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) 仕事関数の異なるソース、ドレイン電極を用いることにより、有機トランジスターにおけるキャリアの注入を検討した。アルミニウムと金を電極として用いることにより、アルミニウムからは電子が、金からは正孔が注入され、ポリマー材料で正孔と電子の再結合による発光を確認した。
- b) リソグラフィー法に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。原子間力顕微鏡のシリコン製カンチレバー表面に分子を固定化することに成功し、表面の摩擦力顕微鏡像および非接触原子間力顕微鏡像の観察を行った。
- d) 液体ヘリウム温度で、高分解能のフタロシアニン分子像を観察し、分子像のコントラストのバイアス依存性を確認した。 dI/dV 測定に成功し、状態密度の詳細な解析が可能となった。

B-1) 学術論文

M. ARA and H. TADA, "Friction Force Microscopy Using Silicon Cantilevers Covered with Organic Monolayers via Silicon-Carbon Covalent Bonds," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 578–580 (2003).

T. ISHIBASHI, M. ARA, H. TADA and H. ONISHI, "Molecular Conformation of *n*-Alkyl Monolayers Covalently Bonded to Si(111) Probed by Infrared-Visible Sum-Frequency Spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **367**, 376–381 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. TADA, M. ARA and S. TANAKA, "Wet Process Molecular Planting in A Specific Site in Silicon with Si–C Covalent Bonds," *MRS Proc.* **739**, H7.37 (2003).

B-3) 総説、著書

H. TADA, 「有機半導体膜のキャリア移動度測定技術」, 「有機トランジスタの動作性向上技術」, 技術情報協会 (2003).

H. TADA, 「有機トランジスタ」, ナノテクノロジーハンドブック編集委員会編, 「ナノテクノロジーハンドブック」, オーム社 (2003).

H. TADA, 「有機薄膜におけるキャリア移動度の評価」, 月刊マテリアルステージ, 技術情報協会 (2003).

B-5) 特許

多田博一、荒 正人(関西ティール・エル・オー) 「シリコン製被加工物への微細パターン形成方法」, 特開2003-168682 (2003.6.13).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理学会講演プログラム委員 (2003-).

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).

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).

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).

学会の組織委員

国際固体素子・材料コンファレンス(SSDM)論文委員 (2003-).

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組織委員 (2000-2003).

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

「応用物理」編集委員 (2003-).

「表面科学」編集委員 (1994-1996).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学工学研究科物質制御工学専攻, 「物質制御工学特論 VI」, 2003年.

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」, 2000-2003年.

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레인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) ペンタセン ($C_{22}H_{14}$) は平面的な芳香族炭化水素であり、有機トランジスタの p 型半導体として最も高い移動度を記録している。このペンタセンと相補回路や p-n ヘテロ接合を形成するとき、対になる n 型半導体はペンタセンとよく似た物理的・電気的性質を持つことが望ましい。フッ素は最も電気陰性度が高く比較的サイズの小さい元素であるため、パーフルオロ化はサイズをあまり変えることなく p 型半導体を n 型半導体に変換する効果的な方法である。我々は最近、パーフルオロペンタセン ($C_{22}F_{14}$) の合成、キャラクタリゼーション、単結晶 X 線解析、および有機トランジスタの作製を行った。パーフルオロペンタセンは、ペンタセンより電子親和力が高く、HOMO-LUMO ギャップは小さい。単結晶ではヘリングボーン構造をとり、分子間で短い炭素 - 炭素コンタクトおよび π スタッキングが見られた。パーフルオロペンタセンは n 型半導体としてトランジスタ動作を示し、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度を持つことが分かった。
- b) エチルフェニルカルパーゾルを単位とするデンドロンを合成し、これによりイリジウム燐光発光錯体を修飾した。0 世代から 2 世代までのデンドリマーは有機溶媒によく溶け、スピンコートにより良質のアモルファス膜を形成した。現時点で、量子収率は 8% を超えている。

B-1) 学術論文

K. ITO, T. SUZUKI, Y. SAKAMOTO, D. KUBOTA, Y. INOUE, F. SATO and S. TOKITO, "Oligo(2,6-Anthrylene)s: Acene-Oligomer Approach for Organic Field-Effect Transistors," *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 1159–1162 (2003).

T. TSUZUKI, N. SHIRASAWA, T. SUZUKI and S. TOKITO, "Color Tunable Organic Light-Emitting Diodes Using Pentafluorophenyl-Substituted Iridium Complexes," *Adv. Mater.* **15**, 1455–1458 (2003).

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リシ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、電子構造制御用分子ブロック、被覆型分子ワイヤーブロック、分子ジャンクションブロック、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。今年度は、個別分子レベルでの実空間観測が可能な「プレーナー型固体電極 - 分子間接合」の作成を目指して、部分被覆型分子ワイヤーブロックの開発を行った。また、分子への被覆部位の導入効果について、スペクトル的、電気化学的特性、並びに有機FET特性から検討を行い、非被覆型分子との差異を明らかにした。本知見は、従来、非被覆型分子を試料にして行われてきた導電性高分子のキャリアーに関する計測研究を再検討する必要性を示唆するものである。

B-1) 学術論文

K. ONO, S. YAMADA, M. OHKITA, K. SAITO, S. TANAKA and T. HANAICHI, "Electrochemical Synthesis and Properties of Poly[1,4-bis(*N*-pyrrolylalkoxy)benzene]s with a Three-Dimensional Crosslinked Structure," *Chem. Lett.* 516–517 (2003).

B-4) 招待講演

田中彰治, 「精密分子設計・合成化学からの単一分子素子作製」, 第50回応用物理学関係連合講演会・シンポジウム「分子パイオナノテクノロジー」, 横浜, 2003年3月.

田中彰治, 「プレーナー型単一分子発光素子の設計」, 単一分子発光素子研究会, 東京, 2003年9月.

田中彰治, 「プレーナー型機能分子集積系の構築」, 化学研究所・構造有機化学シンポジウム「 π 共役系化学の新展開」, 京都, 2003年12月.

B-7) 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D「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).

C) 研究活動の課題と展望

無機、有機を問わず「バルクレベルの固体電子素子」の根幹科学は「固体物理・化学」である。しかし、「分子スケール電子素子」の根幹科学は、複雑な分子や錯体の取り扱いに特化した「量子化学」であると考え、本研究を遂行している。バルクレベルの周期系やランダム系には有効な固体物理的概念や手法も、本研究で対象とするような非周期的定序配列型巨大分子を機能源とするシステム（実績のあるところでは DNA）の取り扱いには不向きである（伝導特性のような「単純機能」は除く）。抜本的に「科学の階層」が異なっていると思われるのであるが、分子スケールエレクトロニクスの基礎研究に対し、在来の固体物理的な評価基準が適応されることが多いのはこれ如何に？……とボヤいていても仕方なし。ただ、天然、人工を問わず多大な手間をかけて逐次精密合成された非周期的定序配列型巨大分子の構造には、「作者の強固な意志」が組み込まれていることを認識いただきたい。一見して難解な分子構造式を「読解する能力」の必要性を、今後の異分野間研究会等でも主張していく所存である。

ナノ触媒・生命分子素子研究部門

魚 住 泰 広 (教授)

A-1) 専門領域：有機合成化学、有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 完全水系メディア中での触媒反応
- b) 新規不斉触媒の開発
- c) 錯体触媒の固定化と新機能

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 水中での触媒機能を発現するパラジウム金属ナノ粒子を開発し、それを利用したアルコール類の水中での酸素酸化反応を実現した。
- b) 独自の不斉ユニットであるピロロイミダゾロンを配位部位とする新規な不斉ピンサー型錯体を開発した。
- c) 高分子担持ホスフィン - パラジウム錯体を利用したエンイン類の触媒的環化異性化反応を実現した。

B-1) 学術論文

H. HOCKE and Y. UOZUMI, "A Simple Synthetic Approach to Homochiral 6- and 6'-substituted 1,1'-Binaphthyl Derivatives," *Tetrahedron* **59**, 619–630 (2003).

Y. UOZUMI and R. NAKAO, "Catalytic Oxidation of Alcohols in Water under Atmospheric Oxygen by Use of an Amphiphilic Resin-Dispersion of Nano Palladium Catalyst," *Angew. Chem., Int. Ed.* **115**, 204–207 (2003).

Y. UOZUMI and Y. KOBAYASHI, "The Sonogashira Reaction in Water via an Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complex Under Copper-Free Conditions," *Heterocycles* **59**, 71–74 (2003).

B-3) 総説、著書

魚住泰広, 「錯体触媒反応における近年のブレイクスルー」, 先端科学シリーズV, 93–98 (2003).

魚住泰広, 「水中機能性固定化パラジウム錯体触媒反応」, ファルマシア **39**, 647–649 (2003).

魚住泰広, 「不斉工程開発へのコンビナトリアルアプローチ」, 先端科学シリーズI, 99–105 (2003).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, "Organic Transformations in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalysts," 21st Century COE International Symposium on Nano-future Catalysis, Tokyo (Japan), August 2003.

Y. UOZUMI, "Development of Amphiphilic Polymer-Supported Palladium-Phosphine Complexes: Catalysts for Green, Safe and High-Throughput Processes," 2nd Conference of European Society of Combinatorial Sciences, Copenhagen (Denmark), July 2003.

Y. UOZUMI, "Organic Transformations in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalysts," Basel University, Basel (Switzerland), June 2003.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

地球環境産業技術研究機構(RITE)技術評価分科会委員会 (2002-).

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事 (1998-).

有機合成化学協会支部幹事 (1998-).

学会の組織委員

名古屋メダル実行委員 (2000-).

International Conference on Organic Synthesis 実行委員 (2002-).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会第116委員会委員 (1998-).

日本学術振興会科学研究費補助金第一次審査員 (2002-).

科学振興調整費審査委員 (2003-).

学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員 (2001-2002).

SYNLETT誌アジア地区編集主幹 (2002-).

Tetrahedron Asymmetry誌アドバイザー - ボード (2002-).

その他

科学技術振興機構CREST研究「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製」, 研究リーダー.

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学教授, 併任.

名古屋大学工学研究科, 非常勤講師.

放送大学学園, 非常勤講師.

岡山大学工学研究科, 非常勤講師.

C) 研究活動の課題と展望

研究は順調に進捗しており 科研費、CRESTなどの外部研究資金の獲得により設備、人材の確保も問題ない。また今年度は当グループの前博士研究員2名を国立大学助手として送り出すことができ、人材の回転も良好である。来年度には現状に加えてさらに大学院生、博士研究員、助手も当グループに参画予定であります充実した研究体制となる。山手地区への移転により研究室環境も刷新され、より良い研究環境が得られるものと期待している。慢性的な過密スケジュールに加え、移転に関わる研究の一時的な停止が懸念材料である。

永 田 央 (助教授)

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- b) 金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成
- 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、ポルフィリンの種類に対する依存性を調べた。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。この反応で使用するポルフィリンの置換基を系統的に変化させて反応初速度を調べたところ、ポルフィリンの酸化電位に対してベル型の依存性が観測された。酸化電位の低い場合はTEMPOの一電子酸化が律速になり、一方酸化電位の高い場合はポルフィリンからキノンへの光励起電子移動が律速になると考えられる。実際、ポルフィリンの三重項のキノンによる失活速度を測定したところ、酸化電位の高いフリーベースポルフィリンでは電子移動失活が極めて遅いことが示された。この結果は、酸化電位の高いポルフィリンの場合に一重項からの反応が一部関与している可能性を示唆している。
- b) 金属ナノ粒子を光合成モデルの構成要素の一つとして有機分子系に組み込むために、金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成に取り組んでいる。アリ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、15、21個結合した三脚型分子をそれぞれ合成し、これを用いて貴金属ナノ粒子の安定化を試みた。平均粒径は9量体～15量体<21量体となり、9量体では粒径分布が15・21量体とくらべて広いことがわかった。また、粒径分布を透過電子顕微鏡観察と溶液中の小角X線散乱でそれぞれ測定して比較したところよい一致が見られ、溶液中でも乾燥時に近い状態をとっていることが示唆された。
- c) 内部にカルボキシル基を有する新しいタイプのデンドリマー様分子を開発した。この分子はカルボン酸塩の状態で、水/THF混合溶媒中で混合比によって大きな順ミセルから小さな逆ミセルへと集合状態を変化させることがわかった。また、この分子は空間的に比較的疎であるため、内部に官能基を容易に導入することができる。実際、フェロセンやキノンの誘導体を1分子あたり14個結合させた分子をそれぞれ合成し、酸化還元プールとしての機能を評価した。

C) 研究活動の課題と展望

今年度の最大の成果は新しいデンドリマー様分子の合成法確立である(上記課題(c))。着任以来「酸化還元プール機能を持つ分子の光化学挙動」に興味を持って研究を進めてきたが、多様な分子設計が可能なオリジナル骨格が手に入ったので、今後はこの骨格を中心に酸化還元プール分子の開発・機能探索を進めていく。

また、金属ナノ粒子・有機分子複合体もおおむね再現性よく安定に作れることがわかった。しかしながら、有機分子はまだ保護剤として働いているのみで、複合体に特別な機能を付与することが今後の課題である。

今年度は光励起電子移動を用いた反応開発(上記課題(a))については新たに大きな進展はなかったが、還元反応の開発を中心に引き続き取り組んでいく。

ナノ光計測研究部門

松 本 吉 泰 (教授)*)

A-1) 専門領域：表面科学、分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 走査型トンネル顕微鏡による銀表面における酸素消失光反応の研究
- b) 擬一次元表面化合物の構造揺らぎと反応
- c) 表面第二高調波発生による表面フォノンの超高速実時間測定
- d) 多光子光電子分光と第一原理計算によるナノグラファイトの電子状態の研究
- e) 有機半導体薄膜における電子緩和ダイナミックス
- f) Pt(111)-(2×2)O 表面におけるメタノールの反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Ag(110)表面を酸化すると擬一次元表面化合物とでもいふべきAgO鎖が表面に($n \times 1$)構造をとる。本研究グループは昨年度、この酸化表面に紫外光を照射すると酸素原子が表面から消失し、AgO鎖がなくなることを見出し、この酸素消失光反応のメカニズムについて集中的に研究を行った。その結果、表面上に存在する炭素種が重要な役割を果たしていることをはじめて明らかにした。そこで、本年度はSTM観測によりこの酸素消失光反応によるAgO鎖の表面構造変化を直接観測した。その結果、表面炭素原子が存在する表面ではAgO鎖がバンドル状に存在し、(2×1)構造を保ったまま光反応が進行すること、また、炭素原子の存在しない清浄表面では前年度行ったXPSなどの実験結果から予想されたようにまったく光反応が進行しないことを明らかにすることができた。
- b) 清浄なAg(110)表面に形成された擬一次元表面化合物であるAgO鎖は、表面における被覆率が小さくなるとお互いに間隔が広くなると同時に、鎖の途中で鎖の一部が直線性を乱すような構造揺らぎをはじめることをSTMにより観測した。一方、この表面をCOに曝すとCOが容易に鎖中の酸素原子により酸化されCO₂として表面から取り除かれる反応がごく低温でも起きることがわかっている。そこで、この反応効率と構造揺らぎの間の関係を詳細に調べた。その結果、興味深いことに、AgO鎖の構造揺らぎが起きると共に、COの酸化反応が急激に進行することを見出した。これは、AgO鎖の構造揺らぎにより、CO酸化反応の活性点が動的に作られることに起因する。表面反応では、表面におけるステップや欠陥サイトが重要な活性点であると従来から考えられている。この活性点が通常静的な描像でとらえられているのに対して、本研究では反応活性点が動的に作り出されることをはじめて具体的な例として示すことができた。この概念は、表面反応のみならずクラスターなどの有限な温度における構造揺らぎが頻繁に起きる少数多体系における反応においてもきわめて重要といえる。
- c) 表面近傍の電子励起に伴い電子状態の緩和、電子エネルギーの格子振動への移動などが極めて短時間のうちに起きる。これらの過程は、表面光反応にきわめて密接な関係がある。そこで、フェムト秒領域でのポンプ・プローブ表面第二高調波発生の実験を行った。まず、GaAs(100)-c(8×2)の清浄表面に注目した。観測した第2高調波強度にはポンプ光により生成されたキャリアダイナミックスを反映するシグナルに表面原子の振動を反映するビート状の信号が重畳している。このビート状信号をフーリエ変換することにより格子振動スペクトルを得ることができた。さらに、この研究を金属表面での吸着種に拡張した。Pt(111)表面にCsを単原子層以下の被覆率で吸着させ、この表面に

おける時間分解第二高調波発生を観測した。その結果 2.3 THzの振動成分を持った減衰信号をきわめて高いS/N比で観測することに成功した。これは Csと白金表面との結合における伸縮振動がコヒーレントに励起され、位相緩和をしていく様子をあらわしており、金属表面上でこのような振動波束のダイナミクスを観測した初めての例である。このきわめて高い強度の信号はCsにより誘起される電子状態間の遷移に共鳴した impulsive Raman散乱に起因していると考えられる。

- d) 表面光化学において吸着種の非占有電子状態が重要な役割を果たしている。Pt(111)表面に形成されたグラファイト単一層の占有、および非占有状態を紫外、多光子光電子分光により観測した。グラファイトのサイズは平均して6 nm程度である。さらに、これらのナノグラファイトを原子状水素に曝すと、 σ^* 励起状態と π 占有状態に起因するスペクトル強度がともに顕著に減少することを見出した。これは、ナノグラファイトのエッジ領域に水素原子が結合したために起きるものと推測される。そこで、第一原理による量子化学計算を行い、この水素添加の様式とこれによる電子状態変化のメカニズムを明らかにしようとした。ナノグラファイトのモデル分子としてコロネンを用い、B3LYP/6-31G(d,p)レベルで水素吸着に対するポテンシャル曲線を描くことによって、グラファイトテラス内部の炭素でもエッジにある炭素でも水素が吸着することが明らかになった。また、STMによる直接観測においてもグラファイトのテラス内のサイトで水素添加に基づくと思われる構造変化が観測された。したがって、光電子分光により明らかにされた水素原子暴露に伴う電子状態の変化は、エッジのみの水素修飾ばかりではなく、ナノグラファイト内部のテラスサイトの水素修飾も重要な役割を果たしていると考えられる。
- e) 有機半導体を用いたEL素子において、その薄膜中における電子緩和きわめて重要な素過程である。そこで、本研究課題では紫外光電子分光により有機半導体薄膜の占有電子状態を明らかにすると共に、フェムト秒時間分解多光子光電子分光により、励起状態の緩和過程を実時間で観測した。具体的な系としてはペリレン誘導体のPTCDAをとりあげた。この分子は薄膜中では第一励起一重項状態がきわめて迅速に失活することが知られていたが、どのようなタイムスケールでこの無輻射遷移が起きるかはまったくわかっていなかった。しかし、本研究の時間分解多光子光電子分光により、この励起状態が360 fsで失活することをはじめて観測することができた。
- f) 白金表面におけるメタノールの反応は燃料電池においてきわめて重要である。本研究課題では、昇温脱離と反射赤外分光により酸素修飾したPt(111)-(2×2)O表面におけるメタノールの反応を詳細に研究した。その結果、メタノール被覆率が小さい場合には、従来の研究ではまったく観測されたことがなかったフォルムアルデヒドやフォルメートが反応中間体として生成されることをはじめて明らかにした。また、これらの中間体はCO共吸着種により不安定化されることも明らかにした。このように、COは白金表面においてメタノールの酸化反応を被毒するばかりではなく、反応中間体を不安定化することがわかった。

B-1) 学術論文

O. NAKAGOE, M. OHTA, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, "Structural Changes of AgO Chains on Ag(110) by Photo- and CO-Induced Oxygen Elimination," *Surf. Sci.* **528**, 144–150 (2003).

Z. LIU, T. SAWADA, N. TAKAGE, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, "Reaction Intermediates in the Oxidation of Methanol on a Pt(111)-(2×2)O Surface," *J. Chem. Phys.* **119**, 4879–4886 (2003).

O. NAKAGOE, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, "Role of Structural Fluctuation in a Surface Reaction Studied by Scanning Tunneling Microscopy: The CO + O → CO₂ Clean-off Reaction on Ag(110)(2×1)-O," *Phys. Rev. Lett.* **90**, 226105 (4 pages) (2003).

B-4) 招待講演

松本吉泰,「時間分解SHG法による表面吸着原子層振動モードの実時間測定」, 日本物理学会, 領域5・領域9合同シンポジウム「表面多光子分光の可能性を探る」, 仙台, 2003年3月.

松本吉泰,「表面科学のフロンティア——非熱的表面過程を中心として——」, 第2回分子科学研究会シンポジウム, 岡崎, 2003年5月.

Y. MATSUMOTO, “Coherent surface phonon dynamics on a Cs-covered Pt(111) surface studied by time-resolved second harmonic generation,” 39th IUVSTA Workshop on Ultrafast Surface Dynamics, Telluride, CO, June 2003.

松本吉泰,「擬一次元表面化合物の構造揺らぎと反応性」, 東京大学物性研研究会, 東京, 2003年7月.

Y. MATSUMOTO, “Dynamic formation of reaction sites at nano-structured one-dimensional surface compounds,” SPIE Symposium on Physical Chemistry of Interfaces in Nanotechnology, San Diego (U. S. A.), August 2003.

松本吉泰,「実験研究の現状」, 分子科学研究所研究会「固体表面における非熱的電子励起状態の化学」, 岡崎, 2003年8月.

Y. MATSUMOTO, “Observations and Selective Excitation of Coherent Surface Phonons on Pt(111),” Japan-Taiwan Joint Seminar Toward Formation New Network Between Physics and Chemistry on the Frontiers of Material Sciences, Taipei (Taiwan), December 2003.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (1993-1994).

学会の組織委員

第1回 日米分子科学若手ワークショップ 組織代表者 (1991).

第8回 化学反応討議会 プログラム委員 (1992).

第51回 岡崎コンファレンス 組織委員 (1994).

分子研研究会「分子 - 表面ダイナミクス」 組織委員 (1995).

大阪大学50周年記念シンポジウム「固体表面動的過程」 組織委員 (1995).

IMS International Conference 組織委員 (1997).

分子構造総合討論会 プログラム委員 (1997).

Ninth International Conference on Vibrations at Surfaces 組織委員 (1997).

2000環太平洋国際化学会議 組織委員 (2000).

第2回表面エレクトロニクス研究会 実行委員長 (2000).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会学術参与 (1999-).

科学技術・学術審議会学術分科会科学研究費補助金審査部会理工系委員会委員 (2003-).

科学研究費の研究代表者、班長等

総合研究大学院大学グループ研究「光科学の新展開」研究代表 (1997-1999).

B-8) 他大学での講義、客員

東京工業大学大学院理工学研究科大学院化学専攻,「化学特別講義第三」,2003年11月12-13日.

C) 研究活動の課題と展望

「固体表面上でのレーザー誘起反応ダイナミクス」の研究課題のもとで金属や半導体の清浄表面に吸着した分子種の光誘起過程に関する研究をおこなってきた。これに加えて、2光子光電子分光、表面第2高調波発生などの非線形分光により固体表面における超高速現象の解明、表面コヒーレントフォノンの実時間観測と制御など、新しい観点から光誘起過程の機構と動的挙動に関する分子論的な理解を深めることに研究の主眼を置く。また、原子・分子レベルの分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡による実空間観測により、吸着種の幾何学的構造と固体表面における反応の空間・時間発展を明らかにし、不均一反応の根源的な理解を促進する。

* 2003年4月1日着任

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) 単分子膜保護金属クラスターの単離と構造評価
- b) 有機金属クラスターの光解離・光電子分光装置の制作
- 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) 有機単分子膜によって保護された金属クラスターは、その諸性質のサイズ依存性を理解するためのモデル系となるだけでなく、新しい機能性物質の基本単位として大きな可能性を秘めた物質群である。特に、クラスターとしての独自性が発揮されるサブナノメートルサイズの金属クラスター(数~数十量体)の性質が化学組成に対してどのように振る舞うかを理解するためには、その調製・単離法を確立する必要がある。我々は、高い還元能を持つチオールと金属塩の反応を利用した簡便なサブナノメートルクラスターの調製法を開発するとともに、電気泳動を用いた魔法数クラスターの単離に成功した。また、得られた金属サブナノクラスターの光学特性を調べた。

a1) ジメルカプトこはく酸(DMSA)と塩化金酸を反応させたところ、DMSAによって保護された金12量体クラスターがほぼサイズ選択的に得られた。400 nmの光で励起すると630 nm付近の発光が観測された(量子収率 10^{-6})。ストークスシフトの大きさおよび予備的な寿命測定の結果から、これは燐光によるものであると帰属した。保護分子膜厚を増大し溶媒を77 Kまで冷却することによって、発光量子収率は1%程度まで増加した。これはバルク金属に比べて約8桁の増大に相当する。

a2) グルタチオン(GSH)によって保護された金クラスター(姫路工大木村啓作教授提供)を、ポリアクリルアミドゲル電気泳動によってサイズ分離したところ、複数の明確なバンドが得られた。エレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いて、各成分の化学組成が $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{11}$ 、 $\text{Au}_{21}(\text{SG})_{12}$ 、 $\text{Au}_{25\pm1}(\text{SG})_{14\pm1}$ 、 $\text{Au}_{28}(\text{SG})_{16}$ 、 $\text{Au}_{32}(\text{SG})_{20}$ 、 $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{23}$ であることを明らかにした。光学吸収スペクトルから、これら一連の魔法数クラスターの電子状態は離散化されており、1-2 eV程度のHOMO-LUMOギャップを持つことが明らかになった。さらに、組成に応じたフォトルミネッセンスが観測された(量子収率 10^{-3})。

a3) *n*-オクタデカンチオール単分子膜によって保護されたパラジウムクラスターの構造を高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)、粉末X線回折(XRD)、X線吸収微細構造(EXAFS)解析によって調べた。HRTEMおよびXRDの結果、コアは直径3.1 nmのfcc結晶構造を持つことが明らかになった。Pd-K端でのEXAFSから求めたPd-Pd、Pd-Sの平均配位数から、Pdコアとチオール単分子膜の界面にPd-S混合層が形成されていることを示した。本研究は、千葉大一國伸之講師との共同研究である。

b) 単分子膜保護金属クラスターの電子構造に対する金属コアのサイズやチオールの化学吸着が及ぼす影響を調べるために、気相中に孤立した金属クラスター/チオール複合体に対する光解離分光および光電子分光実験を企画した。本年度は装置の制作を行った。装置は、レーザー蒸発部と冷却ガスセルからなる有機金属クラスター発生源、タンデムの質量分析装置、および磁気ボトル型光電子分光器で構成されている。現在、分子クラスターを用いて装置の動作確認および調整を進めている。

- c) 「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、金属や半導体のクラスターの質量分析を行った。
- c1) 自己組織化過程を利用して、気 - 液界面あるいは水素終端シリコン基板 - 液体界面にシリコンクラスターの単結晶を作成した。質量分析の結果、結晶構成粒子は部分的に酸化された水素終端シリコン10量体クラスターであることが明らかになった。結晶の格子点間隔は0.53 nmおよび0.60 nmであり、シリコン10量体のサイズと矛盾しない。本研究は姫路工大木村啓作教授との共同研究である。

B-1) 学術論文

- Y. NEGISHI and T. TSUKUDA**, "One-Pot Preparation of Subnanometer-Sized Gold Clusters via Reduction and Stabilization by *meso*-2,3-Dimercaptosuccinic Acid," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4046–4047 (2003).
- H. MURAYAMA, N. ICHIKUNI, Y. NEGISHI, T. NAGATA and T. TSUKUDA**, "EXAFS Study on Interfacial Structures of Pd Clusters and *n*-Octadecanethiolate Monolayers: Formation of PdS Interlayer," *Chem. Phys. Lett.* **376**, 26–32 (2003).
- S. SATO, N. YAMAMOTO, K. NAKANISHI, H. YAO, K. KIMURA, T. NARUSHIMA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA**, "Self-Assembly of Si Clusters into Single Crystal Arrangements: Formation of Si₁₀ Cluster Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L616–618 (2003).
- T. TSUKUDA and T. NAGATA**, "Gas Phase Reactions of Hydrated CO₂⁻ Anion Radical with CH₃I," *J. Phys. Chem. A* **107**, 8476–8483 (2003).

B-3) 総説、著書

- 佃 達哉、茅 幸二、「ナノクラスター」, 化学装置(工業調査会)3月号, 74–76 (2003).
- 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」, 先端化学シリーズIV理論・計算化学「クラスター」, スペースケミストリー, 日本化学会編, 107–111 (2003).

B-4) 招待講演

- 佃 達哉、「チオール単分子膜で保護された金属クラスターの調製と構造」, 分子研研究会, 分子研, 2003年2月.
- 佃 達哉、「有機単分子膜で保護されたサブナノ金属クラスターの構造と安定性」, 計算科学研究センタースーパーコンピュータワークショップ「実験家は計算科学に何を期待するか?」, 分子研, 2003年3月.

B-6) 受賞、表彰

- 佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

B-7) 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 (2002-2003).
- 日本化学会東海支部代議員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

平成15年度終盤に、一連の魔法数金クラスターの単離に成功した。16年度には、この技術的な成果を足掛かりとして、様々な構造を持つチオールで保護したクラスターを調製し系統的に魔法数クラスターを探索する。さらに、合成量をスケールアップし、分子研内外の研究グループの協力を得ながら、その幾何構造・電子構造・光学特性を調べ、化学組成との相関を明らかにしたい。また、これらの魔法数クラスターを出発物質として、モデル触媒系の構築を目指したい。

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) アパチャレス近接場光学顕微鏡(SNOM)の試作
- d) 燃料電池用燃料処理触媒の評価

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空間分布測定を試みた。バンドギャップ3.2 eVのTiO₂(110)単結晶表面は、紫外光励起により表面全体が励起されたが、ステップならびに(1×2)領域で励起の度合いが大きかった。この表面を可視光励起すると、表面のほとんどは反応しなかったが、ステップならびに(1×2)領域の応答が観察された。この可視光応答性を、チタニア表面における酸素欠陥ならびにその電子状態と関連付けて議論した。
- b) 石油系燃料による環境汚染の軽減のために、これら燃料中のイオウ含有量に対する規制は年々厳しくなっており、この規制を満たすための脱硫技術は益々その重要性を増してきている。ここでは、通常の脱硫過程の触媒として用いられているCo-Mo触媒に注目し、STMを用いてその活性点構造を解明しようと試みた。脱硫触媒は、硫化による活性化を経て使用に供されるため、STM装置に硫化処理専用の前処理室を作成した。MoS₂表面に、脱硫触媒の水素化分解活性点に帰属できる新規な構造を見出した。
- c) 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。現在装置、制御回路、検出系などの設計・試作を行っている。
- d) 将来のエネルギー問題解決の切り札と目されている燃料電池は、水素を大気中の酸素と反応させてその自由エネルギー変化を電気エネルギーとして取り出すものであるが、その水素を発生させる燃料処理装置は、天然ガス、灯油などを脱硫し水蒸気改質して水素に転換するものである。これら燃料処理装置のための触媒系の開発と評価研究とを開始した。

B-1) 学術論文

M. KOMIYAMA, D. YIN and Y. -J. LI, "Electronic Structure Change on TiO₂ Surface due to UV Light Irradiation," *Stud. Surf. Sci. Catal.* **145**, 203 (2003).

B-3) 総説、著書

小宮山政晴, 「STM/AFMによる触媒表面解析」, ベトロテック **26**, 478 (2003).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

“Atom-Level Informatics, Simulations and Experiments in Materials Designing,” 7th World Multi-Conference on Systemics, Cybernetics and Informatics, Invited Session Organizer (2003).

“The 12th International Conference on Solid Films and Surfaces,” Program Committee (2003-2004).

学会誌編集委員

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Editorial Board (2003-).

Chemistry Letters, Associate Editor (2003-).

B-8) 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」, 2003年3月.

信州大学工学部, 「環境機能特別講義」, 2003年7月16日-17日.

新潟大学工学部, 「機器分析化学」, 2003年9月24日-26日.

東京工業大学工学部, 「機器分析特別講義」, 2003年11月26日.

湖南師範大学, 客員教授, 2001年-2004年.

C) 研究活動の課題と展望

エネルギー問題は、人類が今世紀中に直面する最も大きな問題の一つである。有限なエネルギー資源を有効にかつ環境負荷の少ない形で使い続ける一方で、来るべき循環型社会に適合した再生可能エネルギー資源の開発は急務である。固体表面と光との相互作用は、光触媒を用いた水の分解による水素製造に関連して興味深い研究課題である。また再生可能資源であるバイオマスも、燃料電池用の水素供給源として有望であり、これから水素を抽出するための燃料処理装置の開発が待たれる。今後はこれらの方向に研究を展開してゆく。

* 2003年4月1日山梨大学大学院医学工学総合研究部教授

水 野 彰 (教授)*)

A-1) 専門領域：静電気応用

A-2) 研究課題：

- a) DNA 一分子操作
- b) 低温プラズマ化学反応
- c) プラズマと触媒との相互作用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) DNA一分子を対象としたマイクロマニピュレーション技術の開発を行った。溶液の組成を変化させることでDNA分子を凝縮(グロビュール化)させると、直接レーザーで捕捉して操作可能であることを示した。また、せん断応力に極めて強くなるため、損傷なく高速でDNAを選別操作できることをあわせて示した。また、グロビュール化した巨大DNA分子1個を静電気力で針電極に固定し、脱グロビュール化することで絡み付きがなく、DNA分子を巻き戻し、基板上に伸長固定できることを示した。現在、針電極先端にDNAを一分子固定し、真空中で電圧を加え、DNA分子を高電界中に置き、規則的に上に分子ビームかできるかどうか、装置を作成し、実験準備中である。
- b) ナノ秒パルス放電による低温プラズマを用いて燃焼排ガス中の窒素酸化物、硫黄酸化物を除去する反応において、炭化水素が重要な因子であり、その反応に対する特性を調べた。
- c) 直径数mmの触媒を担持した誘電体粒子を放電空間に充填させ、交番電圧を用いることで低温放電プラズマと触媒との組み合わせを実現し、ガス状汚染物質の分解反応などの効率が大きく向上できることを示した。

B-1) 学術論文

- M. NAKANO, J. KOMATSU, S. MATSUURA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO**, "Single-Molecule PCR Using Water-in-Oil Emulsion," *J. Biotechnology* **102**, 117–124 (2003).
- A. HASHEM, M. ABDEL-SALAM, A. MIZUNO, A. YEHIA, T. TURKY and A. GABR**, "Optimum Operation Conditions for Ozone Generation in AC Corona and AC Silent-Discharge Reactors," *J. IEJ* **27**, 129–134 (2003).
- G. RI, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO**, "Formation of Pearl-Chain Adhesion of Dielectric Particles in Electrostatic Field," *J. IEJ* **27**, 135–139 (2003).
- Y. MATSUI, S. SATO, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO**, "Simultaneous Removal NO_x and DEP from Diesel Engine Exhaust Using Plasma and Oxidative Catalyst," *SAE Technical paper* No.2003-01-1185 or SP-1759, 111–119 (2003).
- Z. SU, J. SAWADA, Y. MATSUI, K. TAKASHIMA and A. MIZUNO**, "NO_x Removal Using Discharge Plasma and Electrophoresis," *SAE Technical paper* No.2003-01-1188 or SP-1759, 139–143 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- A. MIZUNO**, "Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning," 3rd Asia Pacific Symposium on Plasma Technology, Taiwan, December (2003).

A. MIZUNO, “Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning,” International Conference on Phenomena of Ionized Gases, Greifswald (Germany), July (2003).

B-3) 総説、著書

水野 彰,「酸素ラジカルによる表面の殺菌」, 応用物理学会誌 72, pp. 457–461 (2003).

水野 彰,「一分子DNAの操作と計測」, 電気学会論文誌A 123, pp.209–212 (2003).

A. MIZUNO, “Manipulation of Single DNA Molecules, Micromachines as Tools for Nanotechnology,” H. Fujita, Ed., Springer-Verlag, pp.45–82 (2003).

B-4) 招待講演

A. MIZUNO, “Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning,” The third Asia Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technologies (APSPT-3), 台湾, 2003年12月.

水野 彰,「大気圧放電プラズマによるガス浄化」, 第1回日本真空協会関西支部セミナー 環境を守る電子線・プラズマによるガス浄化技術最前線, 2003年12月.

A. MIZUNO, “Industrial application of non-thermal plasma in gas cleaning—synergetic effect with catalyst, or absorbing liquid,” 10th Chinese Conference on Electrostatic Precipitation, Guanzhou, Guandong (China), 2003年11月.

A. MIZUNO, “Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning,” ICPIG2003, International Conference on Phenomena of Ionized Gases, Greifswald (Germany), July 2003.

B-5) 特許

桂 進司、水野 彰、大島昌平,「微小反応器からの微量溶液試料の回収方法およびその装置」, 特開2003-230828.

平野 研、松澤有希子、馬場嘉信、水野 彰,「長鎖状高分子の物理的操作方法」, 特開2003-200400.

岩淵宏之、加賀見守男、水野 彰、石橋 勝,「希ガス回収方法および希ガス回収装置」, 特開2003-221211.

山田 博、小澤義弘、水野 彰,「水膜式フード」, 特開2003-172534.

水野 彰、杉田章夫、鈴木政典、佐藤朋且,「静電霧化式無発塵イオナイザー」, 特開2003-112085.

水野 彰、桂 進司、中野道彦,「核酸増幅方法」, 特開2003-153692.

岩淵宏之、上田泰稔、加賀見守男、水野 彰、石橋 勝,「還元装置および脱硝装置」, 特開2003-080025.

岩淵宏之、上田泰稔、宇多信善、加賀見守男、水野 彰、石橋 勝,「酸化装置および酸化装置の保守方法」, 特開2003-080034.

山本 勲、水野 彰,「排気ガス物質の浄化装置」, 特開2003-049628.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

静電気学会, 電気学会, 応用物理学会, 化学工学会, エアロゾル学会, 日本伝熱学会,

IEEE Senior member

B-8) 他大学での講義、客員

東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻,「バイオ制御工学」教授(併任)

C) 研究活動の課題と展望

大気圧プラズマ環境技術・静電気応用の分野 ならびにDNA操作の分野の研究を行っている。前者においては、微粒子の帯電量および運動制御、電気集塵、ならびに非平衡放電プラズマ化学反応を用い燃焼排ガス中の窒素酸化物などの浄化を行なう研究を行っている。ディーゼル排ガス浄化など環境を改善するために有用であると考えており、効率を高め実用化を目指したい。後者の分野においては、静電気力とレーザートラッピングを用いたDNA一分子操作法の開発を行なっている。DNA一分子を、その表面電荷を中和して凝縮させることで、せん断応力などによる損傷を防いでレーザー光圧力や静電気力で操作できる。また、凝縮させたDNA一分子を再度、直線状に引き伸ばして固定できること、伸ばしたDNAに制限酵素を結合させ可視化した制限酵素地図を作成できること、伸長固定したDNAを冷凍しつつレーザー局所加熱により制限酵素を活性化して切り出すことなどのDNA一分子を対象とした操作と加工技術の開発を行っている。高電界中にDNA分子を一分子置くことが可能となりつつあるため、DNA分子をビーム化できるかどうかに興味を持っており、実験装置を製作中であり、装置の完成を待ってこの疑問点を追及したいと考えている。

* 2003年4月1日着任

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有機 / 金属界面の構造と電子状態の研究
- 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) 有機無機界面の電子構造を明らかにすることは、高機能性有機デバイスの開発には大変重要である。さらに実用デバイスとしては、表面及び界面の微細構造を考慮しなければならず、電子状態の2次元分布を測定する必要がある。本研究では膜構造がすでに既知であるペリレンテトラカルボン酸2無水物(PTCDA)/MoS₂膜に、微細構造を持つように(メッシュを通して)インジウム(In)を蒸着し、その電子構造の2次元分布を電子放射顕微鏡を用いて観測した。その結果、メッシュの窓が四角形であるにもかかわらず、蒸着されたInは3方向に優先的に拡散し、特異な三角形形状を形成することを見出した。さらにこの拡散方向は、下地であるMoS₂の結晶軸の方向とほぼ一致していた。このような異方性拡散は、MoS₂基板に直接Inを蒸着した場合には見られなかった。これまでの研究でPTCDAとInは超高真空中で接触させるだけで反応し、In₄PTCDAという物質を形成することが知られている。これらの点から、PTCDA膜上にみられたInの異方性拡散は、PTCDAとInの相互作用に起因していることが明らかになった。
- b) π 共役形を持つフッ素化合物は電子吸引性のフッ素が含まれることにより、電子伝導性を示すことが多く、有機EL素子の電子輸送層用の材料として興味深い物質である。このような電子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、フッ素化オリゴマー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PF8PのC-F結合の選択的結合切断がF1s $\rightarrow$ $\sigma^*(\text{C-F})$ への遷移でおこなわれていることが分かった。またこれを利用して軟X線吸収スペクトルの帰属を行うことが出来た。以上の結果は、内殻電子励起による選択的結合切断による放出イオンの励起波長依存性を測定することは、励起状態とくに非占有状態の帰属に有効であることを示している。

B-1) 学術論文

K. K. OKUDAIRA, K. OHARA, H. SETOYAMA, T. SUZUKI, Y. SAKAMOTO, M. IMAMURA, S. HASEGAWA, K. MASE and N. UENO, "Excited States of Perfluorinated Oligo(*p*-Phenylene) by Inner-Shell Excitation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **199**, 265–269 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, M. HARA, Y. HARADA and N. UENO, "Outermost Surface Reactions of Molecular Thin Films Induced by Metastable-Atom Impacts," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 597–601 (2003).

M. ONOUE, T. IBE, J. MIYAUCHI, M. SHIONOIRI, A. ABDUREYM, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, "Growth of CuPc Thin Films on Structured SiO₂/Si(100) Studied by MEEM and PEEM," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3588–3592 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, T. MURASE, M. IMAMURA, K. MASE, K. K. OKUDAIRA, M. HARA and N. UENO, "Partial Ion Yield and NEXAFS of 2-(perfluorooctyl)Ethanethiol Self-Assembled Monolayer: Comparison with PTFE Results," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **199**, 275–279 (2003).

M. ONOUE, J. MIYAUCHI, M. SHIONOIRI, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, "Evidence of Anisotropic Diffusion of Indium Atoms on a Surface of Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride/MoS₂ System Observed by Photoelectron Emission Microscopy (PEEM)," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1465–L1468 (2003).

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、2点に着目して界面および表面での電子構造を明らかにしていきたい。興味深い電子状態をもつと考えられる複雑な構造を持つ高分子、生体分子に着目する。表面および界面での電子状態の2次元分布:微細構造による電子状態の影響。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および電子放射顕微鏡を組み合わせることで、以上の点を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とと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(特にフッ素化フタロシアニン)に着目しているを用いて結合切断と深く関連する励起状態の正確な帰属を行い、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。

* 2003年4月1日千葉大学大学院自然科学研究科助教授

高 橋 正 彦 (助 教 授) *)

A-1) 専門領域：分光学、原子分子物理

A-2) 研究課題：

- a) 電子運動量分光による電子構造の研究
- b) 電子線コンプトン散乱の立体動力学
- c) 配向分子の光電子角度分布による光イオン化ダイナミクスの研究
- d) X線をを用いた電子相関の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 波動関数の概念は物質科学から生命科学に亘る広範な自然科学の礎の一つであるが、分光実験で通常測定するものは状態間のエネルギー差であって波動関数そのものではない。こうした波動関数の形を観測する実験的試みの一つに電子運動量分光がある。本分光はコンプトン散乱実験の発展形であり、運動量空間波動関数形を分子軌道毎に分けて観測する。我々は画像観測電子運動量分光装置の開発を行い、これをスルースペース、スルーバンド相互作用の直接的観測、HOMOの波動関数形の決定、軌道の曖昧さの無い帰属など分子科学の幾つかの課題へ応用してきた。例えば、CO分子では、inner valence領域までのpole strength(spectroscopic factor)分布を実験的に求めた。電子状態理論計算との比較を行い、サテライトバンドに興味深い実験・理論の不一致を見出した。
- b) 分子軌道毎の波動関数形観測というユニークな特質がありながら、電子運動量分光の分子科学への応用は半定量的段階に止まる。その最大の原因は、対象とする気相分子の空間的ランダム配向により、得られる結果が空間平均したものに限定されることにある。この実験的困難を克服するため、三重同時計測装置を開発した。すなわち、電子運動量分光過程で生成する非弾性散乱電子、電離電子、解離イオンの3つの荷電粒子間のベクトル相関の測定から、三次元波動関数形の決定やコンプトン散乱の立体ダイナミクスの解明を試みる。H₂、O₂分子を標的として分子固定系での実験を行った結果、世界に先駆けて運動量分布の異方性を観測することができた。また、こうした配向分子の電子運動量分光実験を化学的に興味深い系に展開するため、レーザーの応用を目的とする新しい装置の開発に着手している。
- c) 光電効果によるイオン化ダイナミクスの研究を、主として物構研グループと共同で行っている。振動構造を分離した配向分子の光電子角度分布の測定など、光イオン化ダイナミクスのより詳細な研究を進めている。
- d) X線の全散乱強度の移行運動量 q 依存性 $\sigma_{ee}(q)$ は、距離 r_{12} だけ離れた電子対の存在確率を表す二体分布関数 $P(r_{12})$ を用いて表され、電子相関を直接反映する重要な物理量である。我々のグループの渡辺昇助手は、エネルギー分散型気体X線散乱法を用いることにより、N₂等の基本的な分子の $\sigma_{ee}(q)$ を高精度で測定し $P(r_{12})$ を求めた。得られた結果とHartree-Fock計算との差をとることで、クーロン孔の実験的観測に成功した。

B-1) 学術論文

M. TAKAHASHI, T. SAITO, J. HIRAKA and Y. UDAGAWA, "The Impact Energy Dependence of Momentum Profiles of Glyoxal and Biacetyl and Comparison with Theory at Their High-Energy Limits," *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **36**, 2539–2551 (2003).

M. TAKAHASHI, Y. KHAJURIA and Y. UDAGAWA, “(e,2e) Ionization-Excitation of H₂,” *Phys. Rev. A* **68**, 042710 (7 pages) (2003).

M. TAKAHASHI, T. HATANO, T. EJIMA, Y. KONDO, K. SAITO, M. WATANABE, T. KINUGAWA and J. ELAND, “Polarization Measurements of Laboratory VUV Light: A First Comparison between Multilayer Polarizers and Photoelectron Angular Distributions,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **130**, 79–84 (2003).

Y. KHAJURIA, M. TAKAHASHI and Y. UDAGAWA, “Electron Momentum Spectroscopy of N₂O,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **133**, 113–121 (2003).

L. Q. CHEN, Y. KHAJURIA, X. J. CHEN and K. Z. XU, “Triple Differential Cross-Sections of Ne (²S) in Coplanar to Perpendicular Plane Geometry,” *Eur. Phys. J. D* **26**, 141–146 (2003).

N. SAITO, A. DE FANIS, K. KUBOZUKA, M. MACHIDA, M. TAKAHASHI, H. YOSHIDA, I. H. SUZUKI, A. CASSIMI, A. CZASCH, L. SCHMIDT, R. DORNER, K. WANG, B. ZIMMERMANN, V. MCKOY, I. KOYANO and K. UEDA, “Carbon K-Shell Photoelectron Angular Distribution From Fixed-in-Space CO₂ Molecules,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **36**, L25–30 (2003).

K. HOSAKA, J. ADACHI, M. TAKAHASHI and A. YAGISHITA, “N 1s Photoionization Cross Sections of Nitric Oxide Molecules in the Shape Resonance Region,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **36**, 4617–4629 (2003).

J. ADACHI, K. HOSAKA, S. FURUYA, K. SOEJIMA, M. TAKAHASHI, A. YAGISHITA, S. K. SEMENOV and N. A. CHEREPKOV, “Shape-Resonance-Enhanced Vibrational Effects in the Angular Distributions of C 1s Photoelectrons from Fixed-in-Space CO Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 163001 (4 pages) (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. TAKAHASHI, Y. KHAJURIA, T. SAITO and Y. UDAGAWA, “Probing Electron Momentum Densities of Molecular Orbitals Using a New Multichannel (e,2e) Spectrometer,” in *Electron and Photon Impact Ionization and Related Topics 2002*, L. U. Ancarani, Ed., IOP series **172**, 131–140 (2003).

B-3) 総説、著書

高橋正彦, 「イオンの反跳運動量の高分解能測定」, 分光研究 **52**, 91–93 (2003).

B-4) 招待講演

M. TAKAHASHI, “Simultaneous Ionization-Excitation Processes of He and H₂ Studied by Electron Impact near the Bethe Ridge,” The Twelfth International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collisions, Königstein/Taunus (Germany), July–August 2003.

M. TAKAHASHI, “Probing Electron Momentum Densities in Molecules Using a New Multichannel (e,2e) Spectrometer,” International Crystallography Meeting (Sagamore XIV Meeting), Broome (Australia), August 2003.

B-7) 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, 企画委員 (1998-).

原子衝突研究協会, 補充委員 (2002-).

学会の組織委員

分子研研究会「光、電子および重粒子衝突ダイナミクスの現状と展望」主催者 (2002).

学会誌編集委員

J. Electron. Spectrosc. 特集号, “Recent Advances and Future Prospects in Electron Spectroscopy,” ゲストエディター (2003-).

B-8) 他大学での講義、客員

物質・材料研究機構(先端技術連携センター), 「Vector correlations among outgoing electrons and fragment ions produced by photon- and electron-impact」, 2003年4月24日.

分子科学若手の会夏の学校第4分科会講師, 「電子運動量分光で見る電子構造と衝突ダイナミクス」, 2003年8月6日—10日.

物質・材料研究機構(先端技術連携センター), 「電子オービタルを見る: 配向分子の電子運動量分光の開発」, 2003年11月27日.

C) 研究活動の課題と展望

種々のprojectileによる原子分子のイオン化に、光電効果とコンプトン効果が重要な役割を担うことは周知である。しかし、レーザーや放射光を用いた光電効果による研究が電子構造やイオン化ダイナミクスの理解に大きな貢献をしてきたのに対し、コンプトン効果の分子科学への応用は遥かに少ない。これら二つの効果は物理的性質が互いに大きく異なるので、電子構造の違う側面や異質の散乱立体ダイナミクスを我々に見せてくれるはずである。今後とも、コンプトン散乱をキーワードにして、分子科学の発展を目指す。

* 2003年4月1日着任

久保園 芳 博 (助手)*)

A-1) 専門領域：構造化学、物性物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属内包フラーレンおよび高次フラーレン固体の構造物性
- b) 高機能のフラーレン薄膜デバイスの開発
- c) フラーレンのナノスケール構造物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) これまで研究が行われてこなかった金属内包フラーレンや高次フラーレン固体の構造と物性の研究に本格的に取り組んだ。二価金属原子や三価金属原子を内包した $C_{82}(M@C_{82})$ の異性体分離された固体について、結晶構造と電気抵抗率の温度依存性を測定し、三価の金属原子を内包した C_{82} については、狭いバンドギャップを有する半導体で、結晶構造は単純立方構造を取るなどことがわかってきた。なお、二価金属原子を内包したものについては、現在研究が進行中である。また、金属原子を内包していない C_{82} については、溶媒を一切含まない結晶の粉末X線回折から、この結晶が単純立方構造を取ることを決定した。このように、この間の取り組みにより、金属内包フラーレンや高次フラーレンの固体物性研究に着実な一歩を踏み出した。
- b) 金属内包フラーレンや高次フラーレン薄膜を使った電界効果トランジスター(FET)を作製し、FET動作特性を低温から高温までの広い温度領域で調べた。この研究の目的は、フラーレンを使った新しい機能性デバイスを実現することにある。これまでに金属内包フラーレン薄膜FETとして、 $Dy@C_{82}$ と $Ce@C_{82}$ のFETデバイスを実現し、高次フラーレンについても C_{82} と C_{84} についてFET動作を確認した。これらはすべてnチャンネルノーマリオン型の特性を示した。これらのFET特性は、金属内包フラーレンや高次フラーレンが C_{60} や C_{70} と比べて狭いバンドギャップを有する半導体であることに密接に関連している。
- c) 金属内包フラーレンをシリコン清浄表面上に蒸着して、STMにより積層構造の観察を行った。 $Dy@C_{82}$ は、Siの 7×7 清浄表面の3個のアドアトム上(レストアトム直上)に70%以上の割合で吸着し、強い化学結合を形成することが明らかになった。また、常温でケージの内部構造を観察することに成功した。さらに、 $Dy@C_{60}$ のSTMイメージを取ることに成功した。このSTMイメージは、金属内包 C_{60} がケージ構造をとることを始めて実験的に明らかにしたものである。さらに、エネルギー分解STMによる内包金属原子位置の確認や、詳細な積層構造についての情報を得るための研究を進めている。

B-1) 学術論文

Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, K. SHIBATA, T. KANBARA, S. FUJIKI, S. KASHINO, A. FUJIWARA AND S. EMURA, "Crystal Structure and Electronic Transport of $Dy@C_{82}$," *Phys. Rev. B* **67**, 115410 (8 pages) (2003).

T. TAKENOBU, D. H. CHI, S. MARGADONNA, K. PRASSIDES, Y. KUBOZONO, A. N. FITCH, K. KATO and Y. IWASA, "Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Fullerene-Based Ferromagnets, Eu_3C_{70} and Eu_9C_{70} ," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1897–1904 (2003).

D. H. CHI, Y. IWASA, K. UEHARA, T. TAKENOBU, T. ITO, T. MITANI, E. NISHIBORI, M. TAKATA, M. SAKATA, Y. OHISHI, K. KATO and Y. KUBOZONO, "Pressure-Induced Structural Phase Transition in Fullerenes Doped with Rare

Earth Metals,” *Phys. Rev. B* **67** 094101 (9 pages) (2003).

J. KOU, T. MORI, M. ONO, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, “Molecular- and Atomic-Like Photoionization of C_{60} in the Extreme Ultraviolet,” *Chem. Phys. Lett.* **374**, 1–6 (2003).

J. B. CLARIDGE, Y. KUBOZONO and M. J. ROSSEINSKY, “A Complex Fulleride Superstructure-Decoupling Cation Vacancy and Anion Orientational Ordering in $Ca_{3+x}C_{60}$ with Maximum Entropy Data Analysis,” *Chem. Mater.* **15**, 1830–1839 (2003).

T. MORI, J. KOU, M. ONO, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, “Development of a Photoionization Spectrometer for Accurate Ion Yield Measurements from Gaseous Fullerenes,” *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3769–3773 (2003).

K. SHIBATA, Y. RIKIISHI, T. HOSOKAWA, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO, S. KASHINO, T. URUGA, A. FUJIWARA, H. KITAGAWA, T. TAKANO and Y. IWASA, “Structural and Electronic Properties of $Ce@C_{82}$,” *Phys. Rev. B* **68**, 094104 (7 pages) (2003).

T. KANBARA, K. SHIBATA, S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, S. KASHINO, T. URISU, M. SAKAI, A. FUJIWARA, R. KUMASHIRO and K. TANIGAKI, “N-Channel Field Effect Transistors with Fullerene Thin Films and Their Application to a Logic Gate Circuit,” *Chem. Phys. Lett.* **379**, 223–229 (2003).

B-4) 招待講演

久保園芳博, 「STMによる金属内包フラーレンの電子密度マッピング」, 東北大学金属材料研究所研究会 ナノカーボン材料の物性とエレクトロニクス, 東北大学金属材料研究所, 仙台市, 2003年11月.

Y. KUBOZONO, “Physical properties of metallofullerenes in solid, thin film and nanometer scale,” 203rd ECS Symposium (Solid-State Physics), Paris (France), April–May 2003.

久保園芳博, 「放射光による炭素クラスター物質の構造物性研究」, 兵庫県大型放射光施設産学官研究会 第三回無機系材料分科会講演会, 兵庫県立工業技術センター, 神戸市, 2003年3月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会の役員、委員

日本物理学会領域7世話人.

科学研究費の研究代表者、班長等

文部省科学研究費補助金 基盤研究 (B) (2) 代表者 (2003-2004).

B-8) 他大学での講義、客員

筑波大学TARA研究センター, 客員研究員 (2002.1-).

C) 研究活動の課題と展望

固体・薄膜・ナノの各階層において、フラーレンを始めとする炭素クラスターの機能性を引き出すための研究を進めている。とくに、フラーレンをベースにして、新しい物理現象をひっぱりだすための研究を進めたいと考えている。その過程で実用にも耐えうる、面白い物質を出せたらよいと考えている。

* 2003年4月1日岡山大学理学部助教授

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。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箔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。この場合、入射電子を非常に小さな角度で入射すると、多層箔の箔間でX線が全反射し、外部に取り出すことができるため、従来のパルクターゲットを用い多層箔よりも多くのX線を取りだせる可能性があることがわかった。
- b) 小型放射光施設の放射線遮蔽を効果的に行うため、小型電子蓄積リングから発生する放射線量(実効線量)を簡単に計算するための簡易式の提案を行った。
- c) 電子エネルギー1 GeV程度、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の検討を行っている。

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、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、セシウムテルライドをカソードとして使用し、高周波を印加して量子効率、寿命等の測定を行う準備を進めている。また、100 MeV程度の電子ビームを金属多層箔ターゲットに極浅い角度で入射した場合に発生するX線の実用性を理論的に検討している。これは、箔内部で発生したX線を箔表面で全反射させることによって、金属内部で吸収されることなく外部に取り出すことを狙ったものである。X線の発生過程として制動放射およびトランジション放射を仮定して、X線の発生量および、金属表面での反射率の計算を行っている。現在、実験的な検証を行うため金属多層箔の作製を検討している。

においては、硬X線を利用するための小型放射光施設として、電子エネルギー1 GeV程度の蓄積リングへ超伝導ウィグ

ラーを挿入した場合のビーム安定性等を検討しているが、小型でありながら十分な強度の硬X線を得るために、蓄積リングのデザインの検討も行っている。また、小型放射光施設においては、限られたスペースに、ユーザーの利便性を損なわない効果的な放射線遮蔽を行う必要があるが、実効線量を計算するための簡易式を作成したので、これを用いることで様々な形状の遮蔽体の効果を簡単に見積もることが可能となった。

* 2003年4月1日名古屋大学大学院工学研究科助手

解 良 聡 (助手) *

A-1) 専門領域：有機薄膜物性、電子分光

A-2) 研究課題：

- a) 有機・無機界面の膜構造と電子状態
- b) 軟X線 ,メタステーブル原子をプローブとした表面選択反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光電子分光法を用いた電子構造の評価は一般的に広く行われているが ,有機・無機界面においてはその複雑さから ,
いまだ体系的に捉える段階には至っていない。本研究では π 共役系巨大有機分子薄膜の価電子帯電子構造およびそ
の膜構造との関連を種々の手法(ARUPS ,MAES ,HREELS ,LEED ,MEEM ,PEEM)により多角的に評価を行い ,有機
界面における諸問題を理解すべく実験を進めている。一例として典型的な有機半導体PTCDAの高配向積層膜を作
成し ,放射光励起ARUPSによる精密測定を行うことで ,弱い π - π 分子間相互作用に基づく非常に小さなエネルギー
バンド分散の存在を見出した。これによりホール有効質量 ,移動度等 ,種々の物性値を見積もった。また有機薄膜に
おけるキャリアドーピングの効果を調べるため ,PTCDA薄膜とインジウム原子の接触界面を作成した。両者の反応によ
る新規分子の生成とインジウムからの電荷移動による励起子エネルギーの変化 ,および配向薄膜の構造変化を
HREELS ,LEEDにより観測した。また構造障害物の存在する基板表面における分子薄膜の成長過程について ,CuPc
分子の成長を光電子放射顕微鏡(MEEM, PEEM)によってダイレクトに追跡した。シリコン酸化膜構造パターン上
のエッジ部における分子配向の異方性を検知することに成功した。
- b) デバイスにおけるキャリア伝導機構を理解するうえで ,物質の励起状態に関する知見は重要な意味を持つ。軟X線
を用いた内殻電子励起による吸収端微細構造(NEXAFS)は非占有準位に関する多くの情報を含んでいる。さらに励
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切断することができるという興味深い現象を示す。
このような選択的結合切断と分子の励起状態は深く関連しており ,新たな分子加工技術(分子メス)と共に励起状態
の帰属評価法としての効果も期待される。一方 ,メタステーブル原子を試料表面へ照射すると ,膜表面最上層のみか
ら選択的に電子が放出され ,最表面電子分光法(MAES)として機能する。このとき照射原子線密度の増加によって ,
有機薄膜最表面における局所的な結合切断が観測される。本研究ではフッ素化アルカンチオール自己組織化膜を作
成し ,軟X線照射時のtime-of-flight法によるイオン質量スペクトルを測定した。軟X線照射と共に放出されたイオン
種および収量の励起波長依存性から ,分子の結合切断と励起状態の関係を調べた。これにより表面近傍からの選択
的なフッ素イオン放出が生じていることが明らかとなった。またメタステーブル原子による最表面選択結合切断を
いくつかの有機薄膜において検知した。このように通常 ,物性の評価手法として用いられている各手法であるが ,新
たな薄膜表面加工技術としての応用化の側面も期待できる。

B-1) 学術論文

H. YAMANE, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, D. YOSHIMURA, K. SEKI and N. UENO, "Intemolecular Energy-Band Dispersion in PTCDA Multilayers," *Phys. Rev. B* **68**, 033102 (4 pages) (2003).

T. NAKAMURA, K. IWASAWA, S. KERA, Y. AZUMA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Low-Energy Molecular Exciton in Indium/Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride System Observed by Electronic Energy Loss Spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.* **212-213**, 515–519 (2003).

M. ONOUE, T. IBE, J. MIYAUCHI, M. SHIONOIRI, A. ABDUREYM, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “Growth of CuPc Thin Films on Structured SiO₂/Si(100) Studied by Metastable Electron Emission Microscopy and Photoelectron Emission Microscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3588–3592 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA M. HARA, Y. HARADA and N. UENO, “Outermost Surface Reactions of Molecular Thin Films Induced by Metastable-Atom Impacts,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 597–601 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, T. MURASE, M. IMAMURA, K. MASE, K. K. OKUDAIRA M. HARA and N. UENO, “Low-Energy Electron Transmission through Organic Monolayers: An Estimation of the Effective Monolayer Potential by an Excess Electron Interference,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **199**, 275–279 (2003).

B-3) 総説、著書

解良 聡、上野信雄, 「有機薄膜界面の電子状態:現状と課題」, *応用物理* **72**, 1260–1267 (2003).

C) 研究活動の課題と展望

有機薄膜の膜構造および電子状態の研究は、高機能有機デバイスの開発という応用化の側面のみならず、有機系における表面・界面特有の現象を調べるという基礎学術的な面からも多くの興味深いテーマが残されており、まだまだあらゆる観点での実験データの蓄積が不可欠である。特に当面は、有機系における光電子スペクトルの価電子帯微細構造の起源に関して明らかにすることが課題となる。これによりこの分野における分子間相互作用や界面での分子・基板間相互作用といった曖昧な用語を物理的に解釈できる日が訪れることと期待している。本研究において以後具体的には、高度に配向した巨大有機分子系の薄膜を作成し、電子状態の高エネルギー分解能、高角度分解能測定を行い、エネルギーバンド分散や吸着状態の違いによる電子状態の微細変化を観測する。また基底状態・励起状態における励起子、振動子カップリング等の由来を明らかにし相互作用に関する知見を得ることを目的として実験を行う。

* 2003年4月1日着任

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) 3次元形態的キラリティーの磁気誘導
- b) 固液界面反応の強磁場効果
- c) 磁気泳動によるイオン分離
- d) 分子集合体の磁気配向
- e) 光化学反応の強磁場効果
- f) 磁場による擬似微小重力場による結晶の高品位化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ケイ酸ナトリウム水溶液に重金属塩の結晶をいれると、ケイ酸金属の半透膜チューブが成長する。ケイ酸亜鉛半透膜チューブの3次元形態的キラリティーの磁気誘導に昨年世界で初めて成功した。すなわち磁場により右巻きまたは左巻き螺旋の半透膜チューブを選択的につくることができることを示した。この磁場効果は、水溶液中のイオンに対するローレンツ力が原因と推定される。今年度は、この新規現象が一般性のある現象かどうか、またメカニズムの詳細について解明するため、他の反磁性・常磁性金属塩結晶についての研究を行った。その結果反磁性のケイ酸マグネシウム膜や常磁性のケイ酸銅膜チューブの場合もケイ酸亜鉛の場合と同様に右巻き・左巻きのチューブを磁場で誘導することができた。3次元形態的キラリティーの磁気誘導は一般的な現象であることがわかった。また、常磁性金属塩を用いた場合、磁気力により膜の成長速度が大きく左右され、螺旋成長にむしろ不都合で磁気力はキラリティー誘導に関与しないことが明らかになった。メカニズムについてはさらに検討中である。
- b) 硝酸銀水溶液と金属銅や金属亜鉛の反応により銀樹が生成する。この銀樹に対する垂直磁場の効果を検討した。その結果、自然対流を磁気力により制御できること、形状磁気異方性により銀樹が配向することなどが分かった。また、銀樹が成長する際ローレンツ力により銀樹付近の溶液が対流することが、磁場中のその場観察により証明された。
- c) 2種類の常磁性や反磁性金属イオンを含む水溶液を水で湿らせたシリカゲル上にスポット勾配磁場中に置き、2種類のイオンを磁気力により分離する研究を行っている。現在、 Co^{2+} と Fe^{3+} の分離、 Cr^{3+} と Al^{3+} の磁気分離に成功している。また、シリカゲルに対するイオンの吸着能が分離に大きな影響を与えることなどが明らかとなった。
- d) カーボンナノチューブの磁気配向の温度依存性を詳細に検討した。その結果、温度を上昇させるとナノチューブの反磁性磁化率の異方性が増大することが分かった。一方、カーボンファイバーでは、その反磁性磁化率の異方性は温度とともに減少することが分かっており、なぜナノチューブの異方性が温度とともに増大するかその理由は不明である。
- e) 酸化チタン光触媒反応によるメタノール分解反応に対する磁場効果を研究している。4 Tまでの磁場の印加により生成する水素気体の収量が減少し、ラジカル対機構の Δg 機構により説明される。さらに強い垂直磁場を印加したところ収量は徐々に減少したが、10 T、1500 T²/m付近の磁場で一時的な収量の増大が見られた。この磁場は水が磁気

浮上する磁場強度であり、強い磁気力の影響が光触媒反応に何らかの影響を与えたものと推定される。

- f) 磁気力による擬似微小重力場によりリゾチーム蛋白の結晶を作成し、結晶の高品位化が可能かどうか検討中である。作成した結晶のX線構造解析を行い IR_{merge} とB因子により結晶の品位を評価したところわずかながら高品位な結晶が得られており、現在その再現性を検討中である。

B-1) 学術論文

Y. TANIMOTO, S. IZUMI, K. FURUTA, T. SUZUKI, Y. FUJIWARA, M. FUJIWARA, T. HIRATA and S. YAMADA, “Effects of High Magnetic Field on *Euglena gracilis*,” *Int. J. Appl. Electromag. Mechanics* **14**, 311–316 (2001/2002).

M. G. SUNG, K. SASSA, H. OGAWA, Y. TANIMOTO and S. ASAI, “Strengthening of Carbon Fibers by Imposition of a High Magnetic Field in a Carbonization Process,” *Mater. Trans.* **43**, 2087–2091 (2002).

R. B. MORGUNOV, S. Z. SHMURAK, A. A. BASKAKOV and Y. TANIMOTO, “Magnetosensitive Defects Generated During Plastic Straining of NaCl:Eu Crystals,” *J. Exp. Theor. Phys.* **97**, 754–762 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディング

Y. TANIMOTO, R. YAMAGUCHI, Y. KANAZAWA and M. FUJIWARA, “Magnetic Orientation of *Lysozyme* Crystals,” *RIKEN Review* **44**, 162–163 (2002).

M. FUJIWARA and Y. TANIMOTO, “Magnetic Orientation of Carbon Nanotubes at Temperatures of 231 and 314 K,” *RIKEN Review* **44**, 164 (2002).

B-3) 総説、著書

Y. TANIMOTO and Y. FUJIWARA, “Effects of High Magnetic Fields on Photochemical Reactions,” in *Handbook of Photochemistry and Photobiology 1*, H. S. Nalwa, Ed., American Scientific Publishers, Stevenson Ranch; California, pp.413–446 (2003).

B-4) 招待講演

谷本能文, 「磁場による化学反応制御」, 日本化学会関東支部講演会「特殊環境場での反応」, 東京, 2003年6月.

谷本能文, 「スピン化学と反応の磁場効果」, 第5回分子ダイナミック分光ワークショップ「複雑系のリズム現象とスピン科学」, 浜松, 2003年7月.

I. UECHI, A. KATSUKI, L. DUNIN-BARKOVSKIY and Y. TANIMOTO, “Magnetic chirality induction in zinc silicate membrane tube morphology,” 8th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena, Chapel Hill, North Carolina, September 2003.

谷本能文, 上地一郎, 北村周, 藤原好恒, 「ケイ酸銅膜チューブの3次元形態的キラリティーの磁気誘導」, 第7回新磁気科学シンポジウム, つくば, 2003年11月.

Y. TANIMOTO, “Magneto-Science—Chemistry in a High Magnetic Field,” Singapore International Chemical Conference III: Frontiers in Physical and Analytical Chemistry, Singapore, December 2003.

谷本能文, 「3次元形態的キラリティーの磁気誘導」, 特定領域研究「強磁場新機能の開発」第一回公開シンポジウム「強磁場でなにができるか」, 東京, 2003年12月.

B-6) 受賞、表彰

谷本能文, 平成元年度日本薬学会奨励賞 (1989).

谷本能文, 平成9年度日本化学会学術賞 (1998).

B-7) 学会および社会活動

学協会役員、委員

電気学会生体内物質・機能に対する磁場効果調査専門委員会委員 (2002-2003).

新磁気科学研究会委員 (2002-).

学会の組織委員

International Symposium on Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena国際組織委員 (2001-).

光化学討論会2003プログラム委員 (2003).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2002-2003).

新エネルギー・産業技術総合開発機構「産業技術研究助成」事前書面審査委員 (2002).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究「強磁場新機能の開発」班長 (2003-).

その他

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援 (2002-2003).

B-8) 他大学での講義、客員

愛媛大学理学部, 「分子光化学」, 2002年7月.

広島大学大学院理学研究科, 「磁気科学(2)」, 2003年7月.

広島大学理学部, 「分子光化学」, 2003年11月-12月.

C) 研究活動の課題と展望

3次元形態的キラリティーの磁気誘導のメカニズムの詳細な解明を行うとともに、このメカニズムによる結晶の高品位化への道の可能性を探る。3次元形態的キラリティーの磁気誘導のマイクロサイズ・ナノサイズへのスケールダウンを行い、磁場によるキラルな分子の創製にチャレンジしたい。また、磁場による擬似微小重力場の特性を詳細に検討し、この新規物理環境場の化学反応・物理変化への影響を解明したい。

石 田 俊 正 (助 教 授)

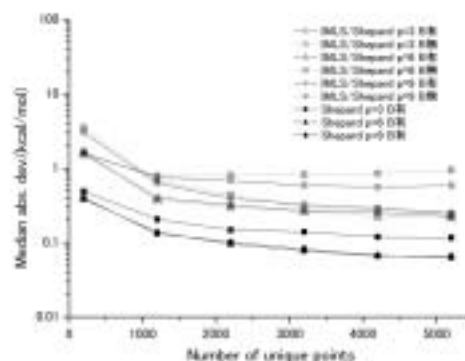
A-1) 専門領域：計算化学、理論化学

A-2) 研究課題：

- ab initio 計算からのポテンシャル面の自動的・効率的生成
- 多環芳香族分子を触媒とする、星間空間での水素分子問題の解明
- 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

- 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。この系に対するOchoa de AspuruとClaryによる解析ポテンシャルを用いて、IMLS/Shepard法の誤差を検討した。図に、内挿点を増やしていったときのエネルギーの誤差(メジアン値からの偏差の絶対値)の変化を示す。パラメータ p は重み関数の広がり具合を表し、大きいほど広がりが小さくなっている。図から0.5 kcal/mol



以下の誤差が達成可能であることがわかる。IMLS/Shepard法の

結果を見ると、この系では p の値にかかわらず、Bayesian解析を用いた方が精度が向上していることがわかる。これは、 $O+H_2$ 系での結果と異なっている。この系は、単純な遷移状態を持つ系に対して、 $O+H_2$ 系は深い井戸を持つ系であり、そのポテンシャル面の違いがBayesian解析を用いた結果の違いに反映していると考えられる。次に、重み関数を制御するパラメータ p について見ると、 $p=3, 6, 9$ のうちでは、 $p=6$ の結果が最も誤差が小さいが、この計算では、内挿点の数を数千取ったためであると考えられる。内挿点が多くなると、ある内挿点に着目した場合の周囲の内挿点が増え、近くのものみの値を使う方が精度が向上することを反映している。Shepard法と比較すると、この系の場合、内挿点数が同じ場合ではShepard法の精度がよい。ただし、Shepard法では、内挿点における2次微分までの情報を用いているので、数値計算でそれを賄おうとすると、 $6 \times 7/2 = 21$ 倍程度の点が必要になる。そのことを考慮すると、IMLS/Shepard法の方が優れていると考えられる。(Northwestern大学Schatz教授との共同研究)

また、 $Li + H_2 \rightarrow LiH + H$ およびその逆反応について、ab initio法と組み合わせ精度のよいポテンシャル面を生成した。[15s8p5d3f/7s3p2d]基底を用いたab initio計算を行い、7,000点についてエネルギーを評価し、3,400点を用いてポテンシャル面を構築した。反応前の分子の分光定数をよく再現することがわかった。そのポテンシャル面を用いて反応断面積を計算した。(KAIST Lee教授との共同研究)

- 水素分子の量が、単純な水素原子同士の反応速度では説明できないという、いわゆる水素分子問題とその関連反応について共同研究を行っている。具体的には、アントラセン、ピレンのような、現実には宇宙に存在すると考えられる大きな多環式芳香族炭化水素(PAH)を用いたab initio計算が可能となってきたので、このようなPAHやその他の多原子星間分子の分子イオン(陽イオン)を触媒とする水素分子や代表的な星間分子の生成過程を計算化学的に探索する。DFT, MP2, CCSD, CCSD(T)を用いての電子相関を考慮した分子軌道計算を行っている。 H_2 や星間分子は2段

階の素反応で生成すると想定した。すなわち， PAH陽イオンに水素原子が付加する， 第1段階で生じたモノヒドロPAH陽イオン(arenium ion)から ,もう1個の水素原子が水素を引き抜き 水素分子を生じるとした。分子の周辺の水素原子と結合した炭素原子を介する反応・水素原子と結合していない炭素原子を介する同様の反応経路の両方の探索を行った。また ,星間分子生成の際には ,第2段階でメチルラジカルやエチニルラジカルが水素を引き抜くことを想定した。これらの反応はいずれも活性化エネルギーが小さく ,その大小が遷移状態での電子相関の評価の仕方に大きく影響することがわかった。(静岡大学の相原教授との共同研究)

- c) アモルファス酸化タング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。今年 は着色過程を調べるため ,電荷移動モデルをW原子4個までを含むクラスターモデルを使ってTDDFT計算をして ,電圧印加による着色を再現する結果を得た。(静岡大学喜多尾助教授との共同研究)

B-1) 学術論文

T. ISHIDA, M. MURAKAMI, G. WATANABE, H. YOSHIKAWA and S. NISHIKIORI, “Theoretical Study on Photoinduced Color Change and Charge Transfer of Methylviologen,” *Internet Electronic J. Mol. Design* **2**, 14–23 (2003).

T. ISHIDA and G. C. SCHATZ, “A Local Interpolation Scheme Using No Derivatives in Potential Sampling: Application to $O(^1D) + H_2$ System,” *J. Comput. Chem.* **24**, 1077–1086 (2003).

M. HIRAMA, T. ISHIDA and J. AIHARA, “Possible Molecular Hydrogen Formation Mediated by the Radical Cations of Anthracene and Pyrene,” *J. Comput. Chem.* **24**, 1378–1382 (2003).

K. H. KIM, Y. S. LEE, G. -H. JEUNG and T. ISHIDA, “Potential Energy Surface Generation Using Ab Initio Calculations and IMLS/Shepard Interpolation for the $LiH + H \rightleftharpoons Li + H_2$ Reactions,” *J. Chem. Phys.* **119**, 4689–4694 (2003).

H. YOSHIKAWA, S. NISHIKIORI and T. ISHIDA, “Crystal Structure and Spectroscopic Properties of the CT Complex of Methyl Viologen Dication and *o*-Dimethoxybenzene Included in a Polycyano-Polycadmiate Host, and Theoretical Study on Its Red Shifted CT Absorption,” *J. Phys. Chem. B* **107**, 9261–9267 (2003).

B-4) 招待講演

T. ISHIDA, “Efficient generation of potential energy surfaces using a local interpolation scheme,” Stereo Dynamics and Time-Space Control of Chemical Reactions, Satellite Meetings for the 19th Symposium of Chemical Kinetics and Dynamics, Sendai, June 2003(「立体反応ダイナミクスと化学反応の時空制御」, 第19回化学反応討論会サテライト研究会, 仙台, 2003年6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。水素分子問題に関する反応エネルギー障壁について ,MP2計算を行うと ,総じてB3LYP法より活性化エネルギーが大きく見積られる。最近Turecekらが ,電子相関の過大評価と過小評価を相殺しあうB3-MP2法を提唱しているが ,その方法による解析も進めている。

エレクトロクロミズムについては ,電荷注入が逆方向に起こるニッケル錯体についても今後進めたい。また ,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。

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、次世代の材料にはナノスケール・分子スケールの高い集積度だけでなく、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。我々は蛋白質「チューブリン」を利用したナノデバイスの構築を通して、そうした次世代材料の設計指針を検討した(投稿準備中)。また、研究をさらに進め、ナノデバイスに自己形成能や自己修復能を付与するための設計指針を検討している。分子を並べる新しい方法論についても開発中である。
- 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・結合する機能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、そのような光機能分子を合成した。本来は非水溶性のクロロフィル類縁体に水溶性と正電荷を付与することができ、クロロフィルの水中での物性を知ることができた。このクロロフィル類縁体と蛋白質やDNAとの相互作用についても検討した(投稿準備中)。
- 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 π 共役系平面には「表」と「裏」がある。昨年我々は、この「表面」と「裏面」ではわずかながら性質が異なることを初めて明らかにした。本研究ではそうした微細な偏りが一つの分子の中に生ずるメカニズムを、クロロフィルの構造の分子モデル計算によって明らかにした(投稿準備中)。

B-3) 総説、著書

大庭 亨、民秋 均、「裏表のない『裏表』の話～平面分子の非平面性とキラリティ～」, 化学 58, 12-18 (2003).

B-7) 学会および社会的活動

岡崎高校スーパーサイエンス部支援.

C) 研究活動の課題と展望

A-3)-a)について: 自己修復するナノデバイスを構築するために散逸過程の応用を検討しているが、素子間のコミュニケーションの効率向上が目下の最大の課題である。今後はこの課題の克服のために、A-3)-b)で開発したような分子認識の応用を図ると同時に、システム全体のあり方についても再検討を行うつもりである。また、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についても継続して検討していく予定である。

A-3)-b)について: これまでのクロロフィル類の応用では光機能と会合特性を組み合わせたとこに新しい機能が見出され

てきたが、クロロフィルに水溶性と電荷を付与できたことで応用範囲がさらに広がったと考えている。蛋白質やDNAと複合化した人工生体機能素子のほか、イオン強度やpHで粒径を制御できる色素ナノ粒子などとして具体的応用を目指したい。A-3)-c)について:「表裏」の一方の面が選ばれやすいという事実は、色素の蛋白質への固定化が自己集合によって行われることを強く示唆している。したがって、光合成アンテナや反応中心は分子レベル、超分子レベル、超分子複合体レベルのいずれの階層でも動的な複合化集積システム(離合集散型システム)になっていると言える。今後は、離合集散型システムでありながら高い効率を実現できる巧妙な分子設計・超分子設計・システム設計のエッセンスを、現実の光合成系の中から「抽出」していきたい。

装置開発室

渡 辺 三千雄（助教授）

A-1) 専門領域：装置開発

A-2) 研究課題：

a) 摩擦・摩耗

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 各種固体潤滑膜の性能評価。 各種焼成潤滑膜について 配合 混合 塗布 焼付け条件を検討し ,それらの摩擦特性を評価した。

B-1) 学術論文

渡辺三千雄,「金属スクラップの再利用——省資源・省エネルギーに向けて——」, 金属 173, 65–68 (2003).

C) 研究活動の課題と展望

コスト / パフォーマンスに優れた固体潤滑膜の探索。

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) 内殻励起分子の光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
- c) 分子の二価イオン状態の分光的研究
- d) 正・負イオン二次元同時計測装置の開発

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、まず吸収スペクトルの正しい理解が不可欠である。90 ~ 900 eVのエネルギー範囲で、分解能5000以上を達成し、内殻励起領域での振動分光を実現する事を目指して、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、 SO_2 及び NO_2 分子の窒素、酸素の1s励起領域、更に Cl_2 及び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) 内殻励起しきい値近傍における多電子効果、特に多重励起状態の電子構造と崩壊過程を調べることを目的として、二原子分子の内殻励起領域におけるEUV発光（又は高励起中性解離種）の生成効率スペクトルの観測を試みた。どの分子についても、XPSで決定された内殻電離しきいエネルギー位置において信号強度の増大が観測された。この構造の起源を探るため、EUV発光分光器の開発に着手し現在立ち上げ作業を進めている。
- 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。直接二重イオン化が起こる光エネルギー領域において、しきい電子を二つ同時に計測すれば、二価イオン状態を正確に規定することが出来る。内殻電離に後続するオーグメント過程の終状態は、価電子に二正孔を持つ二価イオン状態であり、通常、直接二重イオン化で生じる電子状態と同じであると考えられる。しかし、内殻電子の局在性を反映した特異な価電子二正孔状態が存在すれば、その電子状態特有の解離ダイナミクスを示す可能性がある。分子の二価イオン状態と解離ダイナミクスを研究するための新しい同時計測装置の開発を開始した。
- d) 放射光による内殻励起分子の研究では、従来、電子及び正イオンが主たる観測対象であった。しかし、近年の放射光源の高輝度化に伴い、軟X線発光や負イオンなどマイナープロダクトを絡めた同時計測実験により、内殻励起しきい値近傍で顕著な多電子効果を多面的に捕らえる試みがなされるようになってきた。我々は、内殻電子の連続状態中に埋もれた多電子励起状態の崩壊過程を探索するため、正・負イオンの二次元同時計測装置の開発に着手している。

B-1) 学術論文

K. TAKAHASHI, T. NAKAYAMA, Y. MATSUMI, S. SOLOMON, T. GEJO, E. SHIGEMASA and T. J. WALLINGTON, "Atmospheric Lifetime of SF₅CF₃," *Geophys. Res. Lett.* **29**, 1–4 (2002).

T. GEJO, Y. TAKATA, T. HATSUI, M. NAGASONO, H. OJI, N. KOSUGI and E. SHIGEMASA, "Angle-Resolved Photoion Spectroscopy of NO₂ and SO₂," *Chem. Phys.* **289**, 15–29 (2003).

Y. HIKOSAKA, T. AOTO, R. I. HALL and K. ITO, "Fragment Emission Anisotropy on Dissociative Photoionization of O₂ Investigated by Angle-Resolved Two-Dimensional Photoion Yield Measurement," *J. Phys. B* **36**, 1423–1432 (2003).

Y. HIKOSAKA, T. AOTO, R. I. HALL, K. ITO, R. HIRAYAMA, N. YAMAMOTO and E. MIYOSHI, "Inner-Valence States of O₂⁺ and Dissociation Dynamics Studied by Threshold Photoelectron Spectroscopy and a Configuration Interaction Calculation," *J. Chem. Phys.* **119**, 7693–7700 (2003).

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, M. AHMAD, R. I. HALL, J. G. LAMBOURNE, F. PENENT and J. H. D. ELAND, "Competition between Autoionization and Dissociation in the [O₂⁺(B²Σ_g⁻)]*nl* and [O₂⁺(c⁴Σ_u⁻)]*nl* Rydberg States Investigated by Photon Induced Dissociation to Neutral Fragments," *J. Phys. B* **36**, 4311–4326 (2003).

Y. HIKOSAKA and J. H. D. ELAND, "Photoionization into the Dissociation Continuum of H₂⁺(X²Σ_g⁺) Studied by Velocity Imaging Photoionization Coincidence Spectroscopy," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **133**, 77–86 (2003).

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, M. AHMAD, F. PENENT, J. H. D. ELAND and R. I. HALL, "The Formation of Fluorescent and Metastable Fragments by Photoexcitation of Some Diatomic Molecules in the Vacuum Ultraviolet Region," *J. Phys. B* **37**, 283–293 (2003).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第14回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム組織委員 (1999-2001).

学会誌編集委員

Synchrotron Radiation News, Correspondent (2001.10-).

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、JVSOR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年度末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、更には負イオン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。また、内殻電子のイオン化に後続するオージェ崩壊の終状態である二価イオン状態の分光と反応動力学についても引き続き研究を行う。2価イオンの解離についての従来の議論は、単純に内殻電子の局在性とサイト選択性の相関に終始することが多かった。しかし実際には、関与する二価イオンの電子状態とそのポテンシャルエネルギー曲面の形状において個々の解離ダイナミクスは決定される。価電子の直接二重イオン化状態の解離と内殻電離後のイオン性解離を詳細に比較・検討すれば、二価

イオン状態の生成過程の違いが解離ダイナミクスに及ぼす影響を直接調べることが出来る。これにより、初めて内殻イオン化後のイオン性解離の本質的理解が得られるものと考えている。2003年度後半から関連する装置の開発を開始し、2004年度前半から順次テスト実験を開始する予定である。

加 藤 政 博（助教授）

A-1) 専門領域：加速器科学、放射光科学、ビーム物理学

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法の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) かねてより提案していたUVSORの高度化計画は2002年度に予算化された。高度化に必要な加速器装置類の製作は予定通り2003年3月末までに完了し、4月より加速器の改造を開始した。改造作業は順調に進み予定通り3ヶ月で完了した。7月より試運転を開始、7月14日にビーム蓄積に成功した。高度化されたUVSOR(UVSOR-II)は以前の2倍に相当する計6台までのアンジュレータが設置可能となり、同時に、ビームのエミッタンス(空間広がりと角度広がり)の積も以前の約1/6となった。これにより最新の第3世代光源と競争可能な高輝度放射光を多くのビームラインに供給できるようになった。
- b) 従来のUVSORでは偏向電磁石からのシンクロトロン放射の利用が中心であったが、UVSOR-IIでは高輝度のアンジュレータが光源の主力となる。光源リングの高度化の一環として、老朽化したアンジュレータ1台と超伝導ウィングラ1台を撤去し2台の真空封止型アンジュレータを導入した。これらは旧来のアンジュレータでは困難であった100 eVを超えるエネルギー領域の高輝度放射光を生成することが可能である。アンジュレータの制御系も新たに構築し、これまでUVSORでは実現されていなかった、利用側からの放射光エネルギーの随時変更が可能となる。現在、立ち上げ調整の最終段階に入っている。
- c) 2000年以降、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が、その結果、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。自由電子レーザー光とシンクロトロン放射光を組み合わせ、原子・分子の二重励起実験にも成功した。光源リングが高度化され電子ビームが高品位化されたことで、より短波長域での発振が狙えるようになった。12月には可視域であるがUVSOR-IIとなって初めてのレーザー発振に成功した。
- d) レーザーと電子ビームを相互作用させることで電子パンチの一部に1ピコ秒程度あるいはそれ以下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。このような手法で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きた。現在予備的な実験を行うための準備を進めている。

B-1) 学術論文

M. HOSAKA, M. KATOH, A. MOCHIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA and H. HAMA, "Q-Switching Operation of UVSOR-FEL," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **507**, 289–293 (2003).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

加速器科学研究発表会世話人 (2001-).

加速器学会設立準備委員会委員 (2003-).

学会誌編集委員

放射光学会誌編集委員 (2000-2002).

その他の委員

日中拠点大学交流事業(加速器科学分野)国内運営委員会委員 (2000-).

佐賀県シンクロtron光応用研究施設・光源装置設計評価委員 (2001-).

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-8) 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加速器群は予定通りのスケジュールで高度化改造され、2003年7月から高度化された光源リングUVSOR-IIの運転を開始し、9月より利用実験も再開した。既にマシンスタディの段階では目標とした運転条件でのビーム入射・蓄積が問題なく行えることを確認しており、現在、ビーム性能の測定を進めているところである。当面の課題は、電子ビームの高輝度化によって引き起こされるTouschek効果(ビーム内の電子同士の散乱により電子が失われる現象)の抑制である。これに対処するために、2005年春に高周波加速系の更新を行う予定であり、現在設計を進めている。更新によりビーム寿命は現在の数倍に改善される見込みである。

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。またこの波長域での利用実験も推進していく。具体的には円偏光レーザー光の生体物質への照射実験、放射光との同期性を利用した原子分子の二重励起実験を予定している。

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、基礎実験を2004年初頭に実施する予定である。

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) 有機伝導体の電子状態の磁気光学的研究
- b) 角度分解光電子分光による強相関電子系の電子状態の研究
- c) 多重極限環境下赤外分光による強相関伝導系の電子状態の研究
- 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) 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 κ -(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。今年度は、基底状態における超伝導と反強磁性絶縁体との相分離を空間分解した赤外磁気光学で調べ、超伝導ドメインの大きさが数10 μ mであることがわかった。
- b) 角度分解光電子分光による強相関電子系の電子状態の研究: 強相関電子系と呼ばれる物質群は、その系におけるフェルミ準位近傍の伝導電子間の異方的相互作用を介して、超伝導・磁性に代表される様々な異常物性(機能)を示す系として知られている。この系における機能の起源を明らかにするために、角度分解光電子分光を用いたフェルミ面の直接決定を行い、共鳴光電子分光や光学スペクトルと併せて総合的な研究を行っている。たとえば、典型的少数キャリア系であり、非常に複雑な磁気相転移を示すCeSbにおける角度分解光電子分光を行い、常 - 反強磁性相転移に伴って、バンド構造及びフェルミ面が大きく変化する様子を直接観測する事に成功した。観測された変化は、これまで予測されていたモデルでは説明されず、CeSbの磁気相転移を理解する上で、Sb 5p-Ce 5d電子間の混成相互作用が重要な役割をはたしている事が明らかになった。また、新規機能性物質として注目されている低次元有機導体系についても、研究範囲を拡大する事で、機能と電子状態の関わりについて総合的な理解を得る事ができると期待される。
- c) 多重極限環境下赤外分光による強相関伝導系の電子状態の研究: 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。この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、低温・強磁場・高圧を同時に実現した多重極限環境下の赤外分光研究を開始した。たとえば、CeSbでは、高圧下での磁気・温度相図に対応する電子状態の情報が得られている。
- 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、装置が立ち上がり研究がスタートした。このビームラインでは、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て、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現在開発中である。ただし、光電子分析器の性能が高い一方で分光器の分解能が1世代前であり、早急な更新が必要になっている。そこで、新規直入射分光器のデザインを固めつつある。一方、テラヘルツ顕微鏡は、ビームラインの更新が進行中であり、2004年

度当初に新規ビームラインが立ち上がる。このビームラインでは、ストレージリングからの赤外放射光としては世界最高強度になる予定である。この光を使って、テラヘルツ顕微分光を発展させる。

B-1) 学術論文

K. G. NATH, Y. UFUKTEPE, S. KIMURA, Y. HARUYAMA, T. KINOSHITA, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, “Photoemission Study of Mixed-Valent Tm-Monochalcogenides: Evidence of Electron-Correlation Effect in Different Tm-Core Levels,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1792–1799 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. KIMURA, T. NISHI, T. TAKAHASHI, T. HIRONO, Y. IKEMOTO, T. MORIWAKI and H. KIMURA, “Infrared Spectroscopy under Extreme Conditions,” *Physica B* **329-333**, 162–1626 (2003).

S. KIMURA, H. IWATA, K. KANAI, S. SHIN, G. SCHMERBER, J. P. KAPPLER and J. C. PARLEBAS, “Collapse of Kondo Lattice in $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3$ ($x = 0, 0.03$),” *Acta Physica Polonica B* **34**, 975–978 (2003).

J. SICHELSCHEIDT, V. VOEVODIN, S. PASCHEN, W. CARRILLO-CABRERA, YU. GRIN, F. STEGLICH and S. KIMURA, “Optical Reflectivity of the Clathrate Compound $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$,” *Acta Physica Polonica B* **34**, 613–616 (2003).

T. ITO, P. A. RAYJADA, N. KANAKURA, Y. TAKATA, T. YOKOYA, A. CHAINANI, S. SHIN, M. NOHARA and H. TAKAGI, “Soft X-Ray Energy-Dependent Angle-Resolved Photoemission Study of CeIrIn_5 ,” *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S2149–S2152 (2003).

B-4) 招待講演

S. KIMURA, “Optical conductivity of the non-Fermi-liquid compound YbRh_2Si_2 and recent topics,” Festkörperphysikalisches Kolloquium, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden (Germany), July 2003.

S. KIMURA, “Infrared Magnetic Circular Dichroism on Strongly Correlated Electron Systems,” The 28th International Conference on Infrared and Millimeter Waves, Otsu (Japan), September 2003.

T. ITO, “Electronic structure of low-dimensional organic conductors studied by photoemission spectroscopy,” The 2nd Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA II), Shonan Village Center, Kanagawa (Japan), October 2003.

木村真一, 「UVSOR高度化の現状と固体物性研究」, 物性研短期研究会「高輝度放射光による物質科学」, 東大物性研究所, 2003年11月.

木村真一, 「有機超伝導体の赤外磁気光学イメージングと相分離」, 理研シンポジウム「モレキュラー・アンサンブル2003」, 理化学研究所, 2003年12月.

B-6) 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-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本放射光学会渉外幹事 (2003-2004).

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, 2003).

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 (1999-2003).

文部科学省、学術振興会等の役員等

(財)高輝度光科学研究センター SPring-8 研究課題審査専門委員.

(財)高輝度光科学研究センター SPring-8 ナノテク課題審査委員.

B-8) 他大学での講義、客員

神戸大学理学部, 「電磁力学」, 2003 年 4 月 - 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 - .

東京大学物性研究所, 嘱託研究員, 2003 年 4 月 - (伊藤助手)

(財)理化学研究所播磨研究所, 非常勤連携研究員, 2003 年 4 月 - (伊藤助手)

C) 研究活動の課題と展望

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) のフェルミオロジー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。

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) 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
- d) 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。今年度は特に、分子の振動状態間コヒーレンスの消失の動力学について解析を開始した。
- 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、不純物を含む溶液系への展開を進めてきている。
- c) 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ことができ、これまでにポリアラニン、ポリグルタミン酸の α -ヘリックスと β -ストランド間の転移について解析を進めている。
- d) 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。

- e) 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、超臨界水などは安全で効率のよい化学反応溶媒としても興味を集めている。この超臨界流体の示す構造と動力学について大規模系に対する分子動力学シミュレーションを実施し、臨界タンパク光の発生に対応する強い小角散乱や臨界減速などを良好に再現した上で、流体中に生成されるクラスターの構造と動力学について詳細な検討を行ってきている。そこでは、流体系においても液滴モデルがよく成り立つことやクラスターのフラクタル性、パーコレーション等について実証的に検証してきた。特にクラスターの生成消滅の動力学については、従来のイジングモデル等ではほとんど議論することのできなかったところであるが、本研究における一連のシミュレーションによりその特徴を明らかにすることができた。一方で、溶解度に大きな関係を持つ水の誘電率についても、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

T. MIKAMI and S. OKAZAKI, “An Analysis of Molecular Origin of Vibrational Energy Transfer from Solute to Solvent Based upon Path Integral Influence Functional Theory,” *J. Chem. Phys.* **119**, 4790–4797 (2003).

B-3) 総説、著書

岡崎 進, 「シミュレーション化学」, 化学便覧応用化学編, 丸善, 515–517 (2003).

岡崎 進, 「ナノ力学の分子動力学シミュレーション」, 「バイオ高分子のナノ力学理論」, 原子分子のナノ力学, 森田清三編著, 丸善, 65–73, 189–193 (2003).

B-4) 招待講演

岡崎 進, 「AFMカンチレバーを用いたタンパク質1分子操作の計算機シミュレーション」, 触媒学会, 徳島, 2003年9月.

S. OKAZAKI, “A molecular dynamics study of Vibrational energy relaxation of a solute in liquid and supercritical fluid,” Bunsen Discussion, Tutzing, September 2003.

S. OKAZAKI, “Simulation study of molecular process of solute Vibrational relaxation in the condensed phase,” Ohtaki Symposium, Kusatsu, October 2003.

B-7) 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-8) 他大学での講義、客員

東京大学教養学部,「熱力学B」,1998年4月-.

新潟大学大学院自然科学研究科,大学院特別講義「分極モデルを用いた水および超臨界水の計算機シミュレーション」,
2003年7月23日-24日.

東北大学大学院理学研究科,大学院特別講義「分子シミュレーションの基礎」,2003年7月10-11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,グリッドコンピューティングなど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。