

3-10 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) テラヘルツ電磁波の発生とその応用
- b) 紫外新光学材料とその光源開発への応用

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) テラヘルツ電磁波の発生とその応用：近年の研究に置ける重点課題の一つは、テラヘルツ電磁波に関する研究である。テラヘルツ電磁波とは電波と光の境界の、振動数1 THz(波長300 μm)付近の電磁波で、これまで適当な光源や検出器がないため研究が進んでいなかった。我々は、磁場中の半導体にチタンサファイアレーザーにより汎用化された超短パルスレーザー光を照射することで、高平均出力のテラヘルツ電磁波発生に成功した。我々が発見した、磁場印加によるInAs基板からの電磁波の増強に関しては、理論研究者による新增強メカニズムの提唱もされつつある。また東北大金研・渡辺教授の協力の下、超高磁場下でのテラヘルツ電磁波発生について実験を行い、発生したテラヘルツ電磁波強度の、特異な磁場強度依存現象を発見し、その発生機構の解明に取り組んでいる。さらに光源の高性能化や小型化、分光学への応用を目指して研究を継続中である。我々が開発した新光源を用いた研究としては、神戸大の富永教授とのタンパクの溶液の分光研究、千葉大の西川教授との超臨界流体などの分光研究、日本分光やアイシン精機との計測器開発などがある。

それに加え現在は、従来のバルク素材を活用したテラヘルツ光工学の限界を超えるべく、様々なナノ構造を持つ新素材の探索も始めている。台湾国立交通大学のPan教授や産総研の板谷らとは、MQWやDBR構造を持つ半導体非線形デバイスの研究が進行中であり、東工大の山瀬教授との研究ではナノクラスターを用いた設計可能な新非線形材料を発見した。これらの新素材の活用や外場での物性制御による遠赤外・中赤外での新非線形光学の開拓とその物性研究に取り組んでいる。

- b) 紫外新光学材料とその光源開発への応用：近年のもう一つの重点課題は、素材研究者と共同で行っている、新光学素子や新レーザー結晶・非線形結晶による光デバイス開発である。三菱マテリアルとの研究では、新非線形結晶LB4によりYAGレーザーの第5高調波が発生可能であることを発見した。またロシアのDubinskii教授や東北大の福田教授と、セリウム添加フッ化物による紫外固体レーザー開発を行った。これまで紫外の波長可変レーザーは、赤外・可視レーザーの波長変換しか方法がなかったが、新結晶を用いた発振器によって、波長可変紫外レーザー光の直接・高効率発生に成功した。この新素材が赤外領域におけるチタンサファイアと同様に重要であることを、科技団・東工大の細野教授とともに、全固体紫外超短パルスレーザーを構築することにより示した。この“紫外のチタンサファイア”、あるいは“固体のエキシマ”としてセリウム添加フッ化物レーザーを使用し、新材料の真空紫外領域におけるバンド端発光特性の評価や、新レーザー媒質・非線形材料の探索を行っている。

B-1) 学術論文

- H. TAKAHASHI, M. P. HASSELBECK, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA**, “Broadband Terahertz Radiation Emitter Using Femtosecond-Laser-Irradiated n-Type InAs under Magnetic Field,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L221–L223 (2004).
- M. GOTO, A. QUEMA, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Teflon Photonic Crystal Fiber as Terahertz Waveguide,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L317–L319 (2004).
- J. B. SHIM, A. YOSHIKAWA, T. FUKUDA, J. PEJCHAL, M. NIKI, N. SARUKURA and D. H. YOON**, “Growth and Charge Transfer Luminescence of Yb³⁺-Doped YAlO₃ Single Crystals,” *J. Appl. Phys.* **95**, 3063–3068 (2004).
- H. TAKAHASHI, M. SAKAI, A. QUEMA, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Terahertz Radiation from InAs with Various Surface Orientations under Magnetic Field Irradiated with Femtosecond Optical Pulses at Different Wavelengths,” *J. Appl. Phys.* **95**, 4545–4550 (2004).
- M. YAMAGA, S. YABASHI, Y. MASUI, M. HONDA, H. TAKAHASHI, M. SAKAI, N. SARUKURA, J. -P. R. WELLS and G. D. JONES**, “Optical, Infrared and EPR Spectroscopy of CaF₂:Ce³⁺ Crystals Co-Doped with Li⁺ or Na⁺,” *J. Lumin.* **108**, 307–311 (2004).
- H. TAKAHASHI, M. P. HASSELBECK, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA**, “Effect of Ultrafast Optical Pulses with Different Pulse Duration on the Terahertz Radiation Spectrum of n-Type InAs,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L746–L748 (2004).
- H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Physical Origin of Magnetically Induced Periodic Structure Observed in Terahertz Radiation Spectrum Emitted from InAs,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1017–L1019 (2004).
- R. E. OUENZERFI, S. ONO, A. QUEMA, M. GOTO, N. SARUKURA, T. NISHIMATSU, N. TERAUBO, H. MIZUSEKI, Y. KAWAZOE, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA**, “Design Proposal of Light Emitting Diode in Vacuum Ultraviolet Based on Perovskite-Like Fluoride Crystals,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1140–L1143 (2004).
- A. YOSHIKAWA, H. OGINO, J. B. SHIM, V. V. KOCHURIKIN, M. NIKL, N. SOLOVIEVA, S. ONO, N. SARUKURA, M. KIKUCHI and T. FUKUDA**, “Growth and Scintillation Properties of Yb Doped Aluminate, Vanadate and Silicate Single Crystals,” *Opt. Mater.* **26**, 529–534 (2004).
- R. E. OUENZERFI, S. ONO, A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, N. SARUKURA, T. NISHIMATSU, N. TERAUBO, H. MIZUSEKI, Y. KAWAZOE, H. SATO, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA**, “Design Principle of Wide-Gap Fluoride Hetero-Structures for Deep Ultraviolet Optical Devices,” *J. Appl. Phys.* **96**, 7655–7659 (2004).
- A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, G. JANAIRO, R. E. OUENZERFI, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Onset Detection of Solid-State Phase Transition in Estrogen-Like Chemical via Terahertz Transmission Spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3914–3916 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- H. TAKAHASHI, M. HASSELBECK, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA**, “Broadband THz-radiation emitter using femtosecond laser-irradiated n-type InAs under magnetic field,” Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO 2004), May 16–21, 2004, San Francisco, California U.S.A., paper CTuB6 (2004).

- A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Temperature-dependent vibrational modes of potential estrogenic Environmental pollutants measured by terahertz spectroscopy,” Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO 2004), May 16–21, 2004, San Francisco, California U.S.A., paper CTuP47 (2004).
- M. GOTO, A. QUEMA, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Plastic Photonic crystal fiber as terahertz waveguide,” Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO2004), May 16–21, 2004, San Francisco, California U.S.A., paper CTuP49 (2004).
- A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, G. JANAIRO, R. EL OUEZNERFI, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Solid-state phase transition onset detection in estrogen-like chemical via terahertz transmission spectroscopy,” 14th International Conference on Ultrafast Phenomena, July 25–30, 2004, Niigata, Japan, paper ME3 (2004).
- M. GOTO, A. QUEMA, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Teflon photonic crystal fiber as polarization-preserving waveguide in THz region,” 14th International Conference on Ultrafast Phenomena, July 25–30, 2004, Niigata, Japan, paper ME33 (2004).
- H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Magnetically induced evolution of terahertz radiation spectrum emitted from InAs up to 27 T,” 14th International Conference on Ultrafast Phenomena, July 25–30, 2004, Niigata, Japan, paper ME44 (2004).
- H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Terahertz radiation spectrum emitted from InAs under the existence of Magnetic field up to 27 T,” Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, August 2–6, 2004, Waikoloa, Hawaii, U.S. A., paper MC1 (2004).
- H. TAKAHASHI, M. HASSELBECK, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA**, “Strong enhancement of higher frequency terahertz radiation from n-type InAs by the reduction of excitation pulse duration,” Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, August 2–6, 2004, Waikoloa, Hawaii, U.S. A., paper MC4 (2004).
- A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, G. JANAIRO, R. EL OUEZNERFI, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Onset detection of solid-state phase transition in a quasi-mimic natural Hormone chemical using transmission spectroscopy in the terahertz frequency region,” Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, August 2–6, 2004, Waikoloa, Hawaii, U.S. A., paper TuB5 (2004).
- M. GOTO, A. QUEMA, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Photonic crystal fiber waveguide for terahertz radiation,” Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, August 2–6, 2004, Waikoloa, Hawaii, U.S. A., paper WB5 (2004).
- M. GOTO, A. QUEMA, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Polarization-preserving teflon photonic crystal fiber waveguide for THz radiation,” The Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW 2004 / THz 2004), September 27–October 1, 2004, Karlsruhe, Germany, paper M7.2 (2004).
- A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, G. JANAIRO, R. EL OUEZNERFI, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Terahertz transmission spectroscopic detection of solid-state phase transition onset in endocrine-disrupting estrogen-like chemical,” The Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW 2004 / THz 2004), September 27–October 1, 2004, Karlsruhe, Germany, paper Tu6.4 (2004).

S. ONO, H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Evolution of terahertz radiation spectrum induced by a magnetic field applied on an InAs emitter in the Voigt configuration,” The Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW 2004 / THz 2004), September 27–October 1, 2004, Karlsruhe, Germany, paper P1.39 (2004).

H. TAKAHASHI, M. HASSELBECK, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA, “Higher frequency enhancement of terahertz-radiation spectrum from n-type InAs by using shorter excitation pulse,” The Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW 2004 / THz 2004), September 27–October 1, 2004, Karlsruhe, Germany, paper Th9.2 (2004).

B-4) 招待講演

猿倉信彦, 「セリウム添加フッ化物レーザー結晶」, 科研費特定領域全体会議, 東京, 2004年1月.

猿倉信彦, 「テラヘルツ分光の将来展望」, 原研テラヘルツ研究会, 奈良, 2004年1月.

猿倉信彦, 「フッ化物ホストを用いたレーザー材料」, 学振161委員会, 東京, 2004年4月.

猿倉信彦, 「真空紫外光学材料としてのフッ化物の可能性」, 新プロ全体会議, 静岡, 2004年7月.

N. SARUKURA, “Development of Future All-Solid-State, Ultraviolet, Terawatt Laser System using Ce:LiCAF as a Gain Medium,” IWPA, Vietnam, April 2004.

S. ONO and N. SARUKURA, “All-solid-state, ultraviolet, high power laser system using Ce:LiCAF as a gain medium,” The 22nd SPP Physics Congress, Tagbilaran City, Bohol, October 2004.

B-5) 特許出願

特願平10-018498, 「高出力遠赤外光発生方法及びその装置」, 猿倉信彦、大竹秀幸(JST), 1998年.

特願平10-048318, 「THz電磁波発生制御方法」, 腰原伸也、猿倉信彦、嶽山正二郎、宗片比呂夫、南不二雄((財)神奈川科学技術アカデミー), 1998年.

特願2000-109977, 「分光素子と遠赤分光装置」, 猿倉信彦、鈴井光一、矢野隆行、大竹秀幸(JST), 2000年.

特願2000-331796, 「発光材及びそれを用いた光源装置」, 川辺豊、山中明生、花村榮一、堀内大嗣、猿倉信彦、大竹秀幸(JST), 2000年.

特願2001-135236, 「光学材料」, 猿倉信彦、村上英利、大竹秀幸、山瀬利博、西 信之、井上克也(岡崎国立共同研究機構長), 2001年.

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

Ultrafast Phenomena, program committee (1997-2002).
Ultrafast Phenomena, local committee (2003-2004).
Advanced Solid- State lasers, program committee (1999-2002).
応用物理学会プログラム委員 (1997-2002).
レーザー学会年次大会実行委員 (1998-).
レーザー学会中部支部組織委員 (1998-)
電気学会光量子デバイス技術委員 (1998-).
電気学会アドバンスドコヒーレントライトソース調査専門委員会委員長 (2001-2002).
Femtosecond Technology プログラム委員 (1998-1999).
Ultrafast Optics, program committee (2002-).
THz 2003, program committee (2002-2003).
Laser and Nonlinear Optical Materials, program committee (2002-2003).
Conference on Laser and Electro-Optics/ Pacific Rim プログラム委員 (2002-).
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).

学会誌編集委員

レーザー研究, 編集委員 (1997-).
JJAP 編集委員 (1999-).
JJAP Head Editor (2001-).
IEEE JSTQE 編集委員 (2000-2001).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋工業大学, 「機能工学特別講義III」, 2004年4月 -2005年3月.

B-9) 学位授与

高橋啓司, 「Development of intense and ultrashort terahertz radiation sources using semiconductor surfaces under magnetic field」, 2004年3月, 博士(工学).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A), 「新紫外波長可変レーザーを用いた全固体高出力超短パルスレーザーシステム」, 猿倉信彦 (1996年-1998年).
奨励研究(A), 「紫外波長可変レーザー結晶を用いた高エネルギー出力抽出への試み」, 猿倉信彦 (1999年-2000年).
特定領域研究(B)(2), 「高強度テラヘルツ電磁波による画像新知覚化システムの構築」, 猿倉信彦 (1999年-2001年).
奨励研究(A), 「連続波レーザー光励起増幅器によるフェムト秒モード同期固体レーザーの高平均出力化」, 猿倉信彦 (2001年-2002年).
基盤研究(B)(2)(展開), 「高強度テラヘルツ電磁波を利用した環境ホルモン物質高感度小型検出システムの開発」, 猿倉信彦 (2001年-2004年).

特定領域研究(2),「テラワット紫外全固体超短パルスレーザーの開発」, 猿倉信彦 (2003年).

特定領域研究(2),「非同軸配置のパラメトリック増幅法による真空紫外超短パルスレーザー開発」, 猿倉信彦 (2004年-2005年).

学振特別研究員奨励費,「光結晶ファイバーを用いたテラヘルツ波ピッグテイルによる生体分子の実時間計測近接場顕微分析装置の開発」, Alex Quema (2004年-2005年).

若手研究(B),「紫外全固体レーザーのテラワット化にむけた高効率、高出力な新增幅器の開発」, 小野晋吾 (2004年-2006年).

科学技術振興事業団,「高出力遠赤外発生装置」, 猿倉信彦 (1999年).

科学技術振興事業団,「紫外レーザー材料の開発」, 猿倉信彦 (1999年-2000年).

中小企業総合事業団(NEDO再受託),「強磁場増強THz放射による時系列変換時間分解分光システムの研究開発」, 猿倉信彦 (1999年-2000年).

C) 研究活動の課題と展望

遠赤外超短パルスレーザーには, 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が必要となる。我々のグループでは, 半導体基板に強磁場を印加したテラヘルツエミッタを用いることで, 平均出力でサブミリワット級のテラヘルツ電磁波光源を実現し, 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った。現在我々は, これを分光測定に実際に使用し, タンパク質の分光測定やナフトール異性体の同定, ナフトール単結晶の構造相転移現象の観測など, すでにいくつかの成果を上げつつある。また, レンズダクトを使用した, テラヘルツ光を扱う新たな光学デバイスや, テラヘルツ領域だけでなく, 可視, 近・中赤外領域でも透明な新たな光学材料の開発など, テラヘルツ光を物性測定のツールとして用いるのに必要な周辺技術についても研究を行っている。これらを通し, テラヘルツ分光を新たな物性物理分野として確立しようと努力している。

また新紫外光学材料については, これまでの研究で, セリウム添加フッ化物結晶による紫外波長可変全固体レーザーの開発に成功した。今後はこれを用い, 新たな紫外非線形材料の探索や新紫外レーザー結晶の特性評価などの物性研究を行う予定である。

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) 驚くべき事に代表的な固体レーザー材料であるNd:YAGにおいてすら、その誘導放出断面積や蛍光寿命など設計に必要な基礎パラメータは文献により数倍以上の違いがあり、種々の場面で混乱を引き起こしている。我々は、希土類添加固体材料における発光過程の解析を行い、従来手法の矛盾を解消できるハイブリッド法を確立した。これにより新材料に対する正当な評価が可能となるだけでなく、従来レーザー材料に対する新機能の発見も可能となる。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レーザーは、これまで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も幸いし、1980年代半ばより飛躍的な発展を遂げた。しかし、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見出した。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、スペクトル幅を制御できるセラミックYSAG、高い吸収係数を有するNd:GdVO₄などLD励起マイクロチップ固体レーザーの観点より材料開発に強い他機関と連携しながら研究、開発を進めている。

a2) 小型固体レーザーの究極であるマイクロチップレーザーの高輝度化を、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、レーザー上準位直接励起法と併せNd:YVO₄、Nd:GdVO₄マイクロチップレーザーにおいて、入射光に対しスローブ効率80%を達成している。次に、高輝度化を図るため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、高平均出力化だけでなく高尖頭値化を図った。すでに、パルスエネルギー960 μJ、パルス幅400 psを得ている。尖頭値は1.7 MWにも達し、M²値が1.05であることより輝度にして0.14 PW/sr-cm²と従来は特殊な大型装置でしか実現できなかった

高輝度出力特性を、親指サイズでバッテリー駆動可能な低消費電力において実現した。さらに、単一縦モード発振である事より、非線形光学波長変換も容易となる。結果をb3)において言及する。

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。DPSSL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、厚み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、Yb:YSAGセラミックスにおいてSESAMを用いることで280 fsまでの超短パルス発生を実証した。一方、マイクロチップレーザーの高出力化を図るため、励起パワーのスケーリングが容易なエッジ励起法を考案し、準CW励起により最大出力400 W、スロープ効率50%を、またCW出力130 Wを直径5 mm、厚み300 μm のコアから取り出すことに成功した(最近CW 300 Wを達成)。現在、これらを融合した高平均出力の超短パルスレーザーについて検討を進めている。

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

本研究では、OPO、DFGを組み合わせることで波長6 μm 領域の広帯域赤外光を高効率に発生することを検討している。ここでは、ニオブ酸リチウム(LiNbO_3)にQPM構造を導入したQPM- LiNbO_3 を検討している。この場合、最適な周期や領域長が決定されれば、光リソグラフィにより1つの結晶上にOPOとDFGの2つの機能を持たせることも可能になる。これまでにOPOによる3 μm 域までの中赤外光発生を確認した。

b2) QPMデバイスには材料として LiNbO_3 が広く用いられているが、従来のプロセスでは分極を反転させるための印加高電界を深さ方向に制御することが不可能であり、原理的な検証は可能でも実用的な出力を得ることは困難であった。現在、初期的なQPM- LiNbO_3 を用いた赤外光発生実験と高出力化のための大断面積QPM- LiNbO_3 作成プロセス開発を並行して進めている。これまでに厚さ5 mmの $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 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77 mJ(12 ns)にも及ぶ高エネルギーQPM-OPOを実証した。結晶はノンコートながらスロープ効率は70%にも及ぶ高効率特性が得られた。

b3) 一方、QPM法では波長変換特性を設計できるものの許容幅が狭くなることが問題であった。非線形材料の分散特性を詳細に調べ、 $\text{MgO}:\text{LN}$ の d_{31} を用いることで通信に有用な1.56 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。また、試作したLD励起Nd:GdVO₄マイクロレーザー励起により、CW出力1.4 Wの緑色光(532 nm)であるSH光を単行で発生する事に成功した。続いて紫外光(354 nm)であるSF光、ディスプレイなどに有用な深青色光(456 nm)である912 nmのSH光を得た。さらには受動Qスイッチマイクロチップレーザーを用いて、波長355 nmの紫外光から数100 μm までのテラヘルツ光発生を手のひらサイズの光学系で実証した。

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

- W. K. JANG, T. TAIRA, Y. SATO and Y. M. YU**, “Laser Emission under $^4F_{5/2}$ and $^4F_{3/2}$ Pumping in Nd:LSB Micro-Laser,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 70–72 (2004).
- S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA, N. E. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, M. CHA and T. TAIRA**, “Optical Pulse Compression Using Cascaded Quadratic Nonlinearities in Periodically Poled Lithium Niobate,” *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1055–1057 (2004).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Saturation Factors of Pump Absorption in Solid-State Lasers,” *IEEE J. Quantum Electron.* **40**, 270–280 (2004).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO**, “Room-Temperature, Continuous-Wave 1-W Green Power by Single-Pass Frequency Doubling in a Bulk Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Crystal,” *Opt. Lett.* **29**, 830–832 (2004).
- R. KAWAI, Y. MIYASAKA, K. OTSUKA, J.Y. KO, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Oscillation Spectra and Dynamic Effects in a Highly-Doped Microchip Nd:YAG Ceramic Laser,” *Opt. Express* **12**, 2293–2301 (2004).
- Y. SATO, J. SAIKAWAI, SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Spectroscopic Properties and Laser Operation of Nd:Y₃ScAl₄O₁₂ Polycrystalline Gain Media, Solid-Solution of Nd:Y₃Al₅O₁₂ and Nd:Y₃Sc₂Al₃O₁₂ Ceramics,” *J. Ceram. Soc. Jpn. Supple.* **112**, 313–316 (2004).
- I. SHOJI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, “Reduction of the Thermal Load by Laser Oscillation in Highly Nd³⁺-Doped Ceramic YAG,” *OSA TOPS* **94**, 415–420 (2004).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO**, “High-Power Green Generation at Room Temperature in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ by Frequency Doubling of a Diode End-Pumped Nd:GdVO₄ Laser,” *OSA TOPS* **94**, 196–202 (2004).
- J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Optical Properties of Yb³⁺-Doped Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Lasers,” *OSA TOPS* **94**, 222–226 (2004).
- T. DASCALU, N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “High Power Microchip Composite Yb:YAG Laser,” *OSA TOPS* **94**, 245–250 (2004).
- Y. SATO, T. TAIRA, O. NAKAMURA and Y. FURUKAWA**, “Spectroscopic Properties of Disordered Single Crystals: Solid-Solution of Gd₃Ga₅O₁₂ and Nd₃Ga₅O₁₂,” *OSA TOPS* **94**, 288–292 (2004).
- J. SAIKAWA, Y. SATO, I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Passively Mode-Locked Nd³⁺-Doped Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Laser with a Cascaded Quadratic Nonlinear Mirror,” *OSA TOPS* **94**, 319–322 (2004).
- Y. SATO, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Spectroscopic Properties and Near Quantum-Limit Laser-Oscillation in Nd:GdVO₄ Single Crystal,” *OSA TOPS* **94**, 405–409 (2004).
- I. SHOJI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, “Reduction of the Thermal Load by Laser Oscillation in Highly Nd³⁺-Doped Ceramic YAG,” *OSA TOPS* **94**, 415–420 (2004).
- K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA, K. YAMAMOTO, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Continuous-Wave Deep Blue Generation in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Crystal by Single-Pass Frequency Doubling of a 912-nm Nd:GdVO₄ Laser,” *Jpn. J. Appl. Phys. Express.* **43**, L1293–L1295 (2004).
- N. PAVEL, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Continuous-Wave High-Power Nd:YAG-KNbO₃ Laser at 473 nm,” *Opt. Laser Tech.* **36**, 581–585 (2004).

M. HARADA, K. MURAMATSU, Y. IWASAKI, S. KURIMURA and T. TAIRA, “Periodic Twinning in Crystal Quartz for Optical Quasi-Phase Matched Secondary Harmonic Conversion,” *J. Mater. Res.* **19**, 969–972 (2004).

J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE, “Absorption, Emission Spectrum Properties, and Efficient Laser Performances of Yb:Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramics,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1898–1900 (2004).

H. ISHIZUKI, I. SHOJI and T. TAIRA, “High-Energy Quasi-Phase-Matched Optical Parametric Oscillation in a 3-mm-Thick Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Device,” *Opt. Lett.* **29**, 2527–2529 (2004).

K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA, K. YAMAMOTO, N. PAVEL and T. TAIRA, “Continuous-Wave Ultraviolet Generation at 354 nm in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ by Frequency Tripling of a Diode End-Pumped Nd:GdVO₄ Microlaser,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3959–3961 (2004).

J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE, “Passive Mode Locking of a Mixed Garnet Yb:Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Laser,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5845–5847 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. AOYAGI, T. TAIRA and I. SHOJI, “Thermal Analysis Simulation Using Depolarization Loss in Solid-State Microchip Laser,” *SICE Annual Conference*, Fukui University, August 4–6, 2410–2415 (2003).

J. YI, H. ISHIZUKI, I. SHOJI and T. TAIRA, “Grating Period and Temperature Dependence of OPO Wavelength in 5 mol.% MgO:PPLN Cavity,” *Proceedings of the 11th International Symposium on Laser Spectroscopy*, vol. 11, no. 3, Daejeon, Korea, November 7–8, 116–119 (2003).

I. SHOJI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Reduction of the Thermal Load in Highly Nd³⁺-Doped Ceramic YAG by Laser Oscillation,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, MB1 (2004).

J. SAIKAWA, Y. SATO, I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE, “Passively Mode-Locked Nd³⁺-Doped Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Laser,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, TuB17 (2004).

T. DASCALU, N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA, “Continuous-Wave 90-W Output Power Diode Edge-Pumped Microchip Composite Yb:YAG Laser,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, WA2 (2004).

J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE, “Spectroscopic Properties and Efficient Laser Performances of Yb³⁺-Doped Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramics,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, WB1 (2004).

Y. SATO, N. PAVEL and T. TAIRA, “Near Quantum Limit Laser Oscillation and Spectroscopic Properties of Nd:GdVO₄ Single Crystal,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, WB5 (2004).

Y. SATO, T. TAIRA, O. NAKAMURA and Y. FURUKAWA, “Spectroscopic Properties of Heavily Nd³⁺-Doped GGG and NdGG Single Crystals,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, WB6 (2004).

- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO**, “High-Power Green Generation at Room Temperature in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ by Frequency Doubling of a Diode End-Pumped Nd:GdVO₄ Laser,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, WD3 (2004).
- H. ISHIZUKI, I. SHOJI and T. TAIRA**, “High Energy Optical Parametric Oscillation Using 3-mm-thick Periodically Poled MgO:LiNbO₃,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CTuA3 (2004).
- J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Passively Mode-Locked Yb³⁺-Doped Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Laser,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CTuT6 (2004).
- T. DASCALU, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Investigation of Temperature Distribution and Phase Distortion in High-Power Diode Edge-Pumped Microchip Composite Yb:YAG Laser,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CThT56 (2004).
- N. PAVEL, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Continuous-Wave High-Power Nd:YAG-KNbO₃ Blue Laser at Room Temperature,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CThT65 (2004).
- Y. SATO, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Comparative Study of Nd:GdVO₄ and Nd:YVO₄:Laser Oscillation under 808-nm and 879-nm Pumping,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CThJJ7 (2004).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO**, “1-W Green Generation by Frequency-Doubling of a Diode End-Pumped Nd:GdVO₄ Laser in a Bulk Periodically Poled MgO:LiNbO₃ at Room Temperature,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CFE4 (2004).
- N. PAVEL, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO**, “Continuous-Wave Ultraviolet Generation at 354 nm in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃,” *Nonlinear Optics:Materials, Fundamentals and Applications*, Waikoloa, Hawaii, Aug. 2–6, TuA2 (2004).
- N. PAVEL, T. TAIRA, Y. TAMAOKI and H. KAN**, “Continuous-Wave High-Power Intracavity Frequency-Doubled Nd:GdVO₄-LBO Green Laser,” *Nonlinear Optics:Materials, Fundamentals and Applications*, Waikoloa, Hawaii, Aug. 2–6, WD6 (2004).
- J. WISDOM, R. GAUME, S. WONG, T. PLETTNER, R. ROUTE, R. FEIGELSON, M. DIGONNET, R.L. BYER, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Transparent Ceramic Fabrication, Performance and Characterization at Stanford University,” *Stanford Photonics Research Center(SPRC), 2004 Annual Report*, Stanford University, September 13-15A (2004).
- K. KASAZUMI, A. MORIKAWA, T. SUGITA, K. MIZUUCHI, K. YAMAMOTO, N. PAVEL and T. TAIRA**, “A Laser Light Source Generating Ultra-Violet and Green Light for Holographic Memory System,” *International Symposium on Optical Memory ISOM'04*, Jeju Island, Korea, October 11–15, Th-I-05 (2004).

B-4) 招待講演

平等拓範, 「Advanced Solid-State Photonics 2004(1-4 Feb.)報告」, 第4回光材料・応用技術研究会, 東京, 2004年3月.

平等拓範,「擬似位相整合(QPM)MgO:LiNbO₃素子の可能性:作製プロセスと高効率 波長変換特性」, 東京工業大学, 東京, 2004年4月.

T. TAIRA, “Promise of QPM-MgO:LiNbO₃ Devices: Fabrication Process and Highly Efficient Wavelength Conversion at Room Temperature,” Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004, CMA4, San Francisco (U. S. A.) May 2004.

平等拓範,「最先端技術 高出力固体レーザとその応用」, 日本自動車部品総合研究所, 2004年6月.

平等拓範,「小型マイクロチップレーザの動向」, 第1回小型高効率固体レーザ光源実用化に関する研究会, 名古屋, 2004年6月.

平等拓範,「小型マイクロチップレーザの動向」, 物質材料研究機構, つくば, 2004年8月.

平等拓範,「波長可変マイクロチップ固体レーザの最前線」, 基礎生物学研究所研究会, 2004年11月.

平等拓範,「高輝度マイクロチップレーザの現状と展望」, 第62回レーザ加工学会大会, 大阪, 2004年12月.

T. TAIRA, “Mixed Garnet Yb:Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Lasers,” Stanford Univ., CA (U. S. A.), December 2004.

T. TAIRA, “Next Generation of Laser Ceramics,” University of California, Los Angeles (U. S. A.), December 2004.

B-5) 特許出願

特公平7-69804,「データ処理装置」, 平等拓範、松尾雅仁(三菱電機(株)), 1988年.

第2618723, 「テスト回路」, 平等拓範、是松次郎(三菱電機(株)), 1989年. (符号理論を適用したマイクロプロセッサのテスト回路)US Patent, No. 5,247,525.

特開平6-88979,「Qスイッチ・第2高調波発生複合素子」, 平等拓範、小林喬郎(住友セメント(株)、(株)応用光電研究室、平等拓範、小林喬郎), 1992年.

特開平10-84155,「固体レーザ装置」, 平等拓範、鈴木剛((株)リコー), 1996年. US Patent, No. 6,026,101.

特開平11-46026,「レーザ励起固体レーザの設計法」, 平等拓範(平等拓範、ホーヤ(株)), 1997年.

特開2000-216468,「レーザ発振器」, 佐々木基、小関良治、平等拓範(澁谷工業(株)), 1999年.

特開2001-220223,「レーザ媒質およびその製造方法、ならびにそのレーザ媒質を用いたレーザ発振器」, 池末明生、吉田國雄、平等拓範(レッドゴールド(株)), 2000年.

特開2002-136506,「血糖値検出装置」, 佐々木基、小関良治、平等拓範(澁谷工業(株)), 2000年.

特開2002-141585,「固体レーザ発振装置」, 佐々木基、小関良治、平等拓範(澁谷工業(株)), 2000年.

特開2002-223021,「レーザ発振素子、レーザ発振装置、レーザ発振素子用共振器、及びレーザ発振素子共振器用ホスト結晶」, 石井満、平等拓範、今枝美能留(日本碍子(株)), 2001年.

特開2002-372731,「波長変換、光演算素子」, 栗村直、平等拓範、谷口浩一(三菱電線工業(株)、栗村直、平等拓範), 2001年.

特開2003-15175,「固体光源装置」, 山本修平、平野嘉仁、庄司一郎、平等拓範、栗村 直(三菱電機(株)), 2001年.

特開2003-75876,「角膜手術装置」, 山田 毅、笠松充男、栗村直、平等拓範((株)ニデック), 2001年.

特開2003-86873,「受動Qスイッチレーザ」, 酒井 博、曾根明弘、菅 博文、平等拓範(浜松ホトニクス(株)), 2001年.

特開2003-198019,「レーザ光源」, 菅 博文、曾根明弘、酒井 博、平等拓範、ニコライ・パベル、ボイク・ルペイ(浜松ホトニクス(株)), 2001年.

特開2003-158325,「受動Qスイッチレーザ」, 酒井 博、曾根明弘、菅 博文、平等拓範(浜松ホトニクス(株)), 2002年.

特開2003-229619,「光学素子」, 平等拓範、庄司一郎(JST), 2002年.

特開2003-332657,「レーザーシステム」, 和田智之、小川貴代、平等拓範、庄司一郎、佐藤庸一、ボイク・ルペイ、ニコライ・パベル((株)メガオプト), 2002年.

特開2004-119487,「レーザ装置」, 平等拓範、ニコライ・パベル、ボイク・ルペイ、庄司一郎(JST), 2002年.

特開2004-152817,「レーザ装置」, 平等拓範、トライアン・ダスカル、ニコライ・パベル(JST), 2002年.

特開2004-356479,「レーザー装置」, 平等拓範、トライアン・ダスカル(JST), 2003年.

特願2003-275522,「レーザ装置」, 菅 博文、曾根明弘、平等拓範、古川保典(岡崎国立共同研究機構長、(株)オキサイド、浜松ホトニクス(株)), 2003年.

特願2003-375057,「固体レーザー装置」, 平等拓範、常包正樹(JST), 2003年.

特願2004-87361,「レーザー装置」, 平等拓範、常包正樹(JST), 2004年.

特願2004-87362,「固体レーザー装置の光ガイドの光入射窓」, 平等拓範、常包正樹、トライアン・ダスカル(JST), 2004年.

特願2004-87363,「固体レーザー装置」, 平等拓範、常包正樹(JST), 2004年.

特願2004-282428,「レーザ装置」, 平等拓範、佐藤庸一、玉置善紀(自然科学研究機構、(株)オキサイド、浜松ホトニクス(株)), 2004年.

特願2004-280425,「レーザ装置」, 平等拓範、ニコライ・パベル、玉置善紀(自然科学研究機構、(株)オキサイド、浜松ホトニクス(株)), 2004年.

特願2004-258947,「受動Qスイッチレーザ装置」, 平等拓範、酒井 博、菅 博文(自然科学研究機構、浜松ホトニクス(株)), 2004年.

B-6) 受賞、表彰

斎川次郎, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞 (1998).

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).

池末明生、平等拓範、吉田國雄, 第51回(社)日本金属学会金属組織写真奨励賞 (2001).

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

池末明生、鈴木敏之、佐々木優吉、平等拓範, (社)日本ファインセラミックス協会技術振興賞 (2002).

平等拓範, 平成16年度文部科学省文部科学大臣賞(第30回研究功績者) (2004).

NICOLAI PAVEL, The ROMANIAN ACADEMY Awards, The “Constantin Miculescu” Prize (2004).

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, (財)光産業技術振興協会, 光材料・応用技術研究会幹事 (2004-).

平等拓範, (社)レーザー学会, 学術講演会プログラム委員 (2001, 2004).

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

平等拓範, CLEO/PacificRim 2005, 国際会議プログラム委員 (2005).

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-).

平等拓範, NEDO評価委員 (2004-).

科学研究費の研究代表者、班長等

平等拓範, 奨励研究(A) (No. 08750054) (1995).

平等拓範, 重点領域(2) (No. 07246220)(1995), (No. 08236216)(1996), (No. 09222207)(1997).

平等拓範, 奨励研究(A) (No. 10750245) (1998-1999).

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, 特別研究奨励費(No. 10-98381) 研究代表者 (1999-2000).

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 (2002-2005).

平等拓範, 基盤(A)(2) 一般研究(No. 15206073) 研究代表者 (2003-).

B-8) 他大学での講義、客員

福井大学, 「電気・電子工学特別講義第三」, 2004年12月13日.

福井県中小企業産業大学校, 「超短パルスレーザの基礎技術」, 2004年11月4日.

福井大学, 非常勤講師, 1999年-.

B-9) 外部獲得資金

奨励研究(A), 「半導体レーザー励起高効率単一縦モード発振Yb:YAGリングレーザーの研究」, 平等拓範 (1995年).

重点領域研究(2), 「有機材料による近赤外域多機能マイクロチップ光パラメトリック発振器の研究」, 平等拓範 (1995年-1997年).

奨励研究(A), 「波長多重高密度記録光メモリのための新型青緑域波長可変高コヒーレントレーザーの提案」, 平等拓範 (1998年-1999年).

基盤研究(B)(2)(展開), 「広帯域波長可変超短パルス光源のための高出力Yb:YAGモードロックレーザーの開発」, 平等拓範 (1998年-2000年).

特別研究員奨励費, 「非線形波長変換に適した高輝度レーザーシステムの開発研究」, 平等拓範 (1999年-2000年).

基盤研究(B)(2)(一般), 「大出力小型固体レーザーによる広帯域赤外光発生に関する研究」, 平等拓範 (1999年-2001年).

地域連携推進研究費(2), 「界面制御による高機能光計測用波長可変クロマチップレーザーの開発研究」, 平等拓範 (2000年-2002年).

基盤研究(A)(2)(一般), 「次世代セラミックレーザー」, 平等拓範 (2003年-2005年).

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」, 平等拓範 (2002年-2004年).

地域新生コンソーシアム, 「ヒートシンク一体型Yb:YAGマイクロチップデバイスの開発」, 平等拓範 (2004年-2005年).

NEDO, 「カラーリライタブルプリンタ用高効率小型可視光光源“Tri Color Laser”の研究開発」, 再委託(研究代表 リコー)
(2004年-2007年).

応用光電研究室,「Yb:YAGレーザー研究助成」, 平等拓範 (1996年).

HOYA(株),「Ybレーザー研究助成」, 平等拓範 (1996年).

(株)ユニタック,「半導体レーザー励起固体レーザーに関する研究補助」, 平等拓範 (1997年).

HOYA(株)R&Dセンター,「高安定化Yb固体レーザーの研究助成」, 平等拓範 (1997年).

HOYA(株),「LD励起Yb:YAG及びYb:ガラスレーザーの研究開発」, 平等拓範 (1998年).

三菱電機(株),「擬似位相整合波長変換デバイスに関する研究助成」, 平等拓範 (1999年).

(株)澁谷工業,「高性能レーザー開発研究の支援」, 平等拓範 (1999年).

カンタム(株),「マイクロチップレーザーの研究助成」, 平等拓範 (1999年).

(財)光科学技術研究振興財団,「高機能レーザー応用のための新型青緑光域波長可変高コヒーレントYb:YAGマイクロチップレーザーの開発研究」, 平等拓範 (1999年-2000年).

(株)澁谷工業,「LD励起固体レーザー研究補助」, 平等拓範 (2002年).

三菱電機(株),「高出力Yb:YAGレーザーの研究」, 平等拓範 (1996年).

リコー応用電子研究所,「固体レーザーに関する研究」, 平等拓範 (1996年).

科学技術振興事業団,「高精度応用計測をめざした多機能な中・遠赤外光発生デバイスの開発研究」, 平等拓範 (2000年).

浜松ホトニクス(株),「高輝度波長可変クロマチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2000年).

澁谷工業(株),「LD励起固体Yb:YAGレーザーモジュールの研究開発」, 平等拓範 (2000年).

(財)福井県産業支援センター,「超短パルスマイクロチップレーザー及び超短パルス増幅器の開発」, 平等拓範 (2000年).

(財)福井県産業支援センター,「中赤外領域波長可変高出力OPOの開発」, 平等拓範 (2000年).

浜松ホトニクス(株),「高輝度波長可変クロマチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2001年).

(財)福井県産業支援センター,「超短パルスマイクロチップレーザー及び超短パルス増幅器の開発」, 平等拓範 (2001年).

(財)福井県産業支援センター,「中赤外領域波長可変高出力OPOの開発」, 平等拓範 (2001年).

(株)リコー,「擬似位相整合波長変換デバイスの高出力化の研究」, 平等拓範 (2001年).

(株)ニコン,「水晶を用いた擬似位相整合非線形光学素子の開発」, 平等拓範 (2001年).

浜松ホトニクス(株),「高輝度波長可変クロマチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2002年).

浜松ホトニクス(株),「ホットバンド励起Nd:YAGレーザー」, 平等拓範 (2002年).

(財)福井県産業支援センター,「超短パルスマイクロチップレーザー及び超短パルス増幅器の開発」, 平等拓範 (2002年).

(財)福井県産業支援センター,「中赤外領域波長可変高出力OPOの開発」, 平等拓範 (2002年).

(株)リコー,「高出力擬似位相整合非線形波長変換デバイス用高アスペクト分極反転法の開発」, 平等拓範 (2002年).

浜松ホトニクス(株),「高輝度波長可変マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2003年).

(財)福井県産業支援センター,「超短パルスYb:YAGレーザーの開発」, 平等拓範 (2003年).

(株)リコー,「小型・高出力波長変換レーザー光源の研究」, 平等拓範 (2003年).

サンクス(株),「Yb:YAGパルスレーザー」, 平等拓範 (2003年).

松下電器産業(株),「レーザーディスプレイ用マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2003年).

浜松ホトニクス(株),「高輝度マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2004年).

(財)福井県産業支援センター,「超短パルスYb:YAGレーザーの開発」, 平等拓範 (2004年).

(株)リコー,「側面励起型小型高出力緑／青色レーザー光源の研究」, 平等拓範 (2004年).

サンクス(株),「Yb:YAGパルスレーザー」, 平等拓範 (2004年).

松下電器産業(株),「レーザーディスプレイ用マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2004年).

日本自動車部品総合研究所・デンソー,「マイクロチップレーザを用いたパルスレーザの高輝度化研究」, 平等拓範 (2004年).

C) 研究活動の課題と展望

結晶長が1 mm以下のマイクロチップ固体レーザーの高出力化, 高輝度化, 多機能化と高性能な非線形波長変換方式の開発により従来のレーザーでは困難であった, いわゆる特殊な波長領域を開拓する。このため新レーザー材料の開発, 新レーザー共振器の開発を行う。さらに, マイクロチップ構造に適した発振周波数の単一化, 波長可変化, 短パルス化についても検討したい。この様な高輝度レーザーは多様な非線形波長変換を可能にする。そこで, 従来の波長変換法の限界を検討するとともに, これまでの複屈折性を用いた位相整合法では不可能であった高機能な非線形波長変換を可能とする新技術である擬位相整合法のためのプロセス及び設計法の研究開発を行う。

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

分子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
- h) 超分子的手法を用いた、分子ナノ構造体の形成

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①高さ約0.4 nm、鎖間距離約5 nmで並んだ矩形構造体、②高さ約0.4 nm、鎖間距離約10 nmで並んだ構造体、③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。①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。②の構造体は、①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。③の構造体は、高さがおおよそ2倍になっていること、分子鎖間の距離が①のおおよそ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ケード現象は、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ケード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ケード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、クーロンブロッケード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ケード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。この組織体の透過電子顕微鏡による解析を行った結果、1次元性の高い金ナノ粒子集合体が形成していることが判った。
- 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ーや、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、今年度中には完成の予定でいる。
- h) ロジウムポルフィリンを基本骨格とした分子と、ロジウム金属への配位能力を持つ分子を、特殊な条件で水／空気の界面に広げることで、簡単に1マイクロメートル程度の長さの1次元ナノ構造体ができることが判った。この構造体の高さはおよそ1 nm程度であり、おそらく分子の一本鎖であると思われる。この手法は、非常に一般性が高く、様々な構造の分子を用いることで簡単に種々のナノ構造体を作成することができ非常に興味深い。このナノ構造体の電気物性、光物性を現在研究中である。

B-1) 学術論文

K. ARAKI, H. ENDO, G. MASUDA and T. OGAWA, “Bridging Nanogap Electrodes by In Situ Electropolymerization of a Bis-Terthiophenylphenanthroline Ruthenium Complex,” *Chem. Eur. J.* **10**, 3331–3340 (2004).

K. ARAKI, H. ENDO, H. TANAKA and T. OGAWA, “Simultaneous Multi Curve Fitting Analysis of Temperature Dependent I-V Curves from Polythiophene Bridged Nanogap Devices,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L634–L636 (2004).

H. TANAKA, M. E. ANDERSON, M. W. HORN and P. S. WEISS, “Position-Selected Molecular Ruler,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L950–L953 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. TANAKA, P. S. WEISS and M. W. HORN, “Fabrication of Periodic Standing Rod Arrays by The Shadow Cone Method,” *Proceedings for Asian Conference for Nanoscience and nanotechnology, Asia NANO* (2004).

B-3) 総説、著書

小川琢治, 「単一分子デバイス」, 第5版実験化学講座 28「ナノテクノロジーの化学」, 日本化学会編, 丸善 (2004).

小川琢治, 「少数分子における電子伝導についての最近の話題」, *固体物理* 609–616 (2004).

田中啓文、マリー・アンダーソン、リンピュウ・タン、モーガン・ミホック、マーク・ホーン、ポール・ワイス, 「自己組織化分子多層膜を用いた超高精密ナノリソグラフィー」, *表面科学* **25**, 40–45 (2004).

小川琢治, 「少数分子の電気伝導特性」, *表面科学* **25**, 732–737 (2004).

B-4) 招待講演

田中啓文, 「有機分子を用いた新しいナノリソグラフィ法」, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会, 名古屋, 2004年9月.

小川琢治, 「分子ナノ構造体の形成と単一・少数分子計測」, 名古屋大学有機・分子エレクトロニクス拠点形成研究会, 名古屋, 2004年10月.

田中啓文, 「Fabrication, Observation and Measurement of Nanostructures」, 金属研究所セミナー, 北京中国科学院金属研究所, 2004年11月.

小川琢治, 「有機分子を利用したナノ構造体の形成と物性の研究」, 第25回日本化学会九州支部シンポジウム, 福岡, 2004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 (2002-2003).

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

田中啓文, 萌芽(No.16651073), 研究代表者 (2004-2005).

B-8) 他大学での講義、客員

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。2003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。
- ・ 分子構造研究系の岡本教授との共同研究で, SNOMを用いた単分子レベルでの光物性の研究を行っており, 単分子フォトニクスの研究へと広げたい。

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、内部多重反射赤外分光法により、分子の熱的安定性、耐薬品性、成長素過程を調べた。
- d) 液体ヘリウム温度で、銅および金清浄表面に吸着したフタロシアニン分子像を観察した。 dI/dV 測定により、吸着により誘起された新しい電子状態の生成を確認した。

B-1) 学術論文

M. ARA, A. SASAHARA, H. ONISHI and H. TADA, “Non-Contact Atomic Force Microscopy Using Cantilevers Covered with Organic Monolayers via Silicon–Carbon Covalent Bonds,” *Nanotechnology* **15**, S65–S68 (2004).

R. YAMADA, M. ARA and H. TADA, “Temperature Dependence of the Structure of Alkyl Monolayers on Si(111) Surface via Si–C Bond by ATR-FT-IR Spectroscopy,” *Chem. Lett.* **33**, 492–493 (2004).

T. SAKANOUE, E. FUJIWARA, R. YAMADA and H. TADA, “Visible Light Emission from Polymer-Based Field-Effect Transistors,” *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3037–3039 (2004).

M. TAKADA and H. TADA, “Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy of Phthalocyanine Multilayers on Au(111) Surfaces,” *Chem. Phys. Lett.* **392**, 265–269 (2004).

J. NISHIDA, NARASO, S. MURAI, E. FUJIWARA, H. TADA, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, “Preparation, Characterization and FET Properties of Novel Dicyanopyrazinoquinoxaline Derivatives,” *Org. Lett.* **6**, 2007–2010 (2004).

S. ANDO, J. NISHIDA, E. FUJIWARA, H. TADA, Y. INOUE, S. TOKITO and Y. YAMASHITA, “Characterization and Field-Effect Transistor Performance of Heterocyclic Oligomers Containing a Thiazolothiazole Unit,” *Chem. Lett.* **33**, 1070–1071 (2004).

H. SAKAI, Y. FURUKAWA, E. FUJIWARA and H. TADA, “Low-Voltage Organic Field-Effect Transistors with a Gate Insulator of Ta₂O₅ Formed by Sputtering,” *Chem. Lett.* **33**, 1072–1073 (2004).

M. MURATSUBAKI, Y. FURUKAWA, T. NOGUCHI, T. OHNISHI, E. FUJIWARA and H. TADA, “Field-Effect Transistors Based on Poly(p-phenylenevinylene) Derivatives,” *Chem. Lett.* **33**, 1480–1481 (2004).

B-3) 総説、著書

H. TADA, 「シリコンと分子との出会い」, 先端化学シリーズ VI, 界面・コロイド／ナノテクノロジー／分子エレクトロニクス／ナノ分析, 日本化学会編, 丸善 (2004).

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

H. TADA, 「分子線蒸着膜の配向と構造」, 新訂版表面科学の基礎と応用, 日本表面科学会編, エヌティーエス (2004).

B-4) 招待講演

H. TADA and M. TAKADA, “Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Phthalocyanine Molecules on Metal Surfaces,” The 12th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, December 2004.

H. TADA, “Preparation of Light Emitting Field-effect Transistors Based on Organic Materials with Asymmetric Electrodes,” International Symposium on Construction of Nanostructured Molecular Assemblies with Novel Electronic Functions, Osaka, December 2004.

B-5) 特許出願

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

特願2004-038951, 「発光型トランジスタ」, 埴田博一、坂上 知(JST), 2004年.

特願2004-074647, 「物体表面のぬれ性の可逆的制御方法」, 山田 亮、埴田博一(JST), 2004年.

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結晶材料工学専攻,「結晶材料特別講義」, 2004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」, 2000-2004年.

B-9) 学位授与

荒正人, “ Study on Molecular Assemblies on Silicon via Silicon-Carbon Covalent Bonds, ”2004年3月, 博士(理学).

B-10) 外部資金獲得

基盤研究(B)(2),「超高真空環境下で発現する有機半導体の intrinsic 物性の解明」, 冨田博一 (2000年-2003年).

基盤研究(B)(2),「シリコン-炭素共有結合を起点とする3次元分子組織体の構築」, 冨田博一 (2003年-2006年).

萌芽的研究,「原子スケール表面改質によるシリコン-炭素結合の創成と局所電子物性の測定」, 冨田博一 (2001年-2003年).

萌芽研究,「スピン偏極STMを用いた分子の磁気特性の観察と制御」, 冨田博一 (2004年-2006年).

第14回東レ科学研究助成,「局所表面改質による Si-C 結合の創成と分子素子のためのナノインターフェースの構築」, 冨田博一 (2000年).

立松財団研究助成,「界面制御による高効率有機トランジスターの作製指針の導出」, 冨田博一 (2002年).

C) 研究活動の課題と展望

有機電界効果トランジスターに関する研究では, 移動度の向上とフレキシブル化を目指した研究が活発に行われており, キャリアの注入過程や輸送過程などの基礎的知見の重要性が認識されている。我々は, 電極の種類や表面状態に着目し, キャリアの注入を制御することにより新しいデバイスの可能性を探っている。すでに電子と正孔の同時注入による発光型トランジスターの作製に成功したが, 今後は, 発光効率をより向上させ有機レーザーなどへ展開を図る。

分子スケールデバイスの構築を目指して, メッキによるナノギャップ電極の作製とシリコン上の有機分子の組織化に関する研究を遂行してきた。前者では, 10 nm 程度のギャップを持つ電極の作製方法を確立した。今後は, より薄い電極の作製を試み, 実際に分子を挟み込んで特性を調べる。シリコン上の有機分子では, STMを用いた局所電気伝導度の計測を行い, 基板の種別(P型, N型)や伝導度の影響を調べる。

極低温STMでは, 安定して分子像および微分コンダクタンス像の観察が可能となっている。磁性探針を用いることにより, 局所的なスピンの情報を得ることを目指す。

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・電氣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、 $0.2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度を持つことが分かった。また、ペンタセンとのバイポーラトランジスタおよびCMOSではこれまでの有機半導体には見られない優れた性能を示した。
- b) ホール輸送性エチルフェニルカルバゾールおよび電子輸送性エチルフェニルトリアゾー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

- Y. INOUE, S. TOKITO, K. ITO and T. SUZUKI**, "Organic Thin-Film Transistors Based on Anthracene Oligomers," *J. Appl. Phys.* **95**, 5795–5799 (2004).
- Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, M. KOBAYASHI, Y. GAO, Y. FUKAI, Y. INOUE, F. SATO and S. TOKITO**, "Perfluoropentacene: High-Performance p-n Junctions and Complementary Circuits with Pentacene," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8138–8140 (2004).

B-3) 総説、著書

- 時任静士、井上陽司、阪元洋一、鈴木敏泰**, 「フッ素化ペンタセンのトランジスタ特性と新しいデバイス展開」, 未来材料 **4**, 34–41 (2004).

B-10)外部獲得資金

基盤研究(C),「有機EL素子のためのアモルファス性有機電子輸送材料の開発」, 鈴木敏泰 (1999年-2000年).

基盤研究(B)(展開),「フッ素化フェニレン化合物の有機ELディスプレイへの実用化研究」, 鈴木敏泰 (2000年-2001年).

基盤研究(B)(一般),「有機トランジスタのためのn型半導体の開発」, 鈴木敏泰 (2002年-2003年).

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) 近年、単電子トンネル現象を機能源とする単電子素子回路の開発研究が半導体工学分野において進展している。しかし、単電子移動過程は、バルク半導体よりもパイ共役分子にとって自然なプロセスであると考えられ、よって「パイ共役分子ベースの単電子素子回路の全合成」を研究ターゲットとして設定した。単電子制御系創出の当面の課題として、「単一大型分子内の定位置における電荷キャリアの準安定保持」と、「高効率・高信頼性の分子－分子間、また分子－電極間接合の構築」の実現を目標に検討を進めた。具体的アプローチとして、「キャリア保持機能を有する構造部位」としてパイ共役中心を嵩高い置換基により速度論的に安定化した被覆型分子鎖(分子エナメル線)、また「電荷キャリアの入／出力に適した構造部位」として非被覆型パイ共役鎖を用い、その各々を単一分子鎖内の定位置に作りこんだオリゴチオフエン系多機能化分子電線の設計・開発を行なった。

B-1) 学術論文

M. C. R. DELGADO, V. HERNANDEZ, J. T. L. NAVARRETE, S. TANAKA and Y. YAMASHITA, “Combined Spectroscopic and Theoretical Study of Narrow Band Gap Heterocyclic Co-Oligomers Containing Alternating Aromatic Donor and o-Quinoid Acceptor Units,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 2516–2526 (2004).

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 H「単一電子デバイス・マテリアルの開発最前線～分子系・ナノ固体系の単一電子デバイス～」共同チェア (2000).

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

B-10) 外部獲得資金

一般研究(C), 「多段階酸化還元系を含む真性伝導 π 共役ポリマーの創出」, 田中彰治 (1994年-1995年).

基盤研究(C)(2), 「定序配列・低エネルギーギャップ型高次ヘテロ環 π 共役オリゴマーの構築」, 田中彰治 (1996年-1997年).

基盤研究(C)(2), 「高度の電子輸送能を有するナノスケール単一分子電線の創出」, 田中彰治 (1998年-1999年).

基盤研究(C)(2),「シリコンナノテクノロジーとの融合を目指した機能集積型巨大パイ共役分子の開発」, 田中彰治 (2000年-2001年).

C) 研究活動の課題と展望

本邦は非ベンゼン系有機化学の始原の地であり, 特異な電子的特性を有する各種のパイ共役系分子群について「徹底的な実験による試練に耐えた設計・合成体系」が確立している。本研究PJは, この知的資産(継承者が少ない)をナノ科学・技術の新規開拓に活用する先鞭をつけようとするものであり, あまりに広義化してしまった「分子エレクトロニクス」のなかでも, 最も高度で規格外の分子の抜本的開発が要求される領域の進展に寄与しようとするものである(ついでに, 継承者が増えてくれると少し嬉しい)。

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) 高機能金属錯体触媒・金属ナノ触媒の設計・開発
- c) 錯体触媒・ナノ触媒の固定化と新機能開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム錯体触媒、ロジウム錯体触媒などを両親媒性高分子によって機能修飾することで、これら遷移金属錯体触媒有機変換工程の多くを完全水系メディア中で実施することに成功した。
- b) 上記課題と関連し、水中での触媒機能発現を視野に据えた新しい不斉金属錯体触媒を設計開発した。また高分子分散型ナノ粒子金属触媒を開発した。不斉触媒では世界にさきがけて水中での高立体選択的炭素－炭素、炭素－窒素結合形成を実現し、またパラジウムナノ粒子触媒では水中でのアルコール酸素酸化を確立した。
- c) 不溶性両親媒性高分子レジンへの錯体触媒、ナノ触媒の固定化を経て、水中かつ不均一条件下での高度精密有機合成が実現しつつある。特に3段階の連続した炭素－炭素結合形成を経る不斉ヒドリンダン骨格形成などにおいて大きな進歩を示した。

B-1) 学術論文

H. HOCKE and Y. UOZUMI, “PS-PEG Resin-Supported Palladium-MOP Complexes. Application in Asymmetric π -Allylic Reduction,” *Tetrahedron* **60**, 9297–9306 (2004).

K. TAKENAKA and Y. UOZUMI, “Development of Chiral Pincer Palladium Complexes Bearing a Pyrroloimidazolone Unit. Catalytic Use for Asymmetric Michael Addition,” *Org. Lett.* **6**, 1833–1835 (2004).

T. HAYASHII, K. YAMASAKI, M. MIURA and Y. UOZUMI, “Deuterium-Labeling Studies Establishing Stereochemistry at the Oxypalladation Step in Wacker-Type Oxidative Cyclization of an *o*-Allylphenol,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3036–3037 (2004).

Y. UOZUMI, H. TANAKA and K. SHIBATOMI, “Asymmetric Allylic Amination in Water Catalyzed by an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex,” *Org. Lett.* **6**, 281–283 (2004).

R. NAKAO, H. RHEE and Y. UOZUMI, “Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst,” *Org. Lett.* web edition (2004).

Y. NAKAI and Y. UOZUMI, “Cycloisomerization of 1,6-Enynes: Asymmetric Multi-Step Preparation of a Hydrindane Framework in Water with Polymeric Catalysts,” *Org. Lett.* web edition (2004).

B-3) 総説、著書

Y. UOZUMI, “Recent Progress in Polymeric Palladium Catalysts for Organic Synthesis,” *Top. Curr. Chem.* **242**, 77–112 (2004).

魚住泰広, 「Heck 反応」, 第5版実験化学講座 18「有機化合物の合成VI 金属を用いる有機合成」, 日本化学会編, 丸善, 381–393 (2004).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” SIOC Lecture, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai (China), October 2004.

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” Invited Lecture at Pekin University, Beijing (China), October 2004.

魚住泰広, 「低環境負荷を実現する両親媒性ポリマー担持触媒による水中での有機合成」, 科学技術振興機構, 公開シンポジウム: 環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製, 東京, 2004年11月.

魚住泰広, 「不斉触媒の固定化」, 日本化学会, 実力養成化学講座: 第2回「キラル化学—不斉合成」研修コース, 東京, 2004年6月.

魚住泰広, 「高分子担持パラジウム触媒による水中不斉合成」, 日本化学会, 第39回春季年会, 西宮, 2004年3月.

魚住泰広, 「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」, 科学技術振興機構, ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ 全体発表会, 東京, 2004年2月.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” Organic Chemistry Seminar, Hanyang University, Seoul (Korea), January 2004.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” KAIST Organic Chemistry Seminar, Korea Advanced Institute of Science & Technology, Taejeon (Korea), January 2004.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” KRICT Lecture, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon (Korea), January 2004.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience,” 7th SANKEN International Symposium on “Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science-Perspectives in Nanoscience,” Osaka, January 2004.

B-5) 特許出願

US 2004097738/JP 2004161963, “Polymer-carrying optically active binaphthyl-type oxazoline compound,” Uozumi, Yasuhiro; Hoche, Heiko; Sumi, Kenzo. U.S. Pat. Appl. Publ., 2004年.

JP 2003261584, “Preparation of solid-phase supported-bidentate phosphines and solid-phase supported-bidentate phosphine-palladium or rhodium complexes as catalysts,” Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2003年.

WO 2002072644, “Solid-phase-supported transition metal catalysts,” Uozumi, Yasuhiro; Nakao, Ryu, PCT Int. Appl., 2002年.

JP 2001328993, “Preparation of optically active phosphines as catalysts for asymmetric synthesis,” Uozumi, Yasuhiro; Shibatomi, Kazutaka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2001年.

JP 10287691, "Optically-active bisoxazolylbiaryl-palladium complexes and preparation of heterocycles by asymmetric Wacker-type cyclization using the complexes," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Kato, Kazuhiko, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1998年.

JP 10287663, "Preparation of optically active heterocyclic compounds by asymmetric Wacker-type cyclization of olefins," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1998年.

JP 09235289, "Tertiary phosphines, their transition metal complexes, and regioselective and stereoselective preparation of optically active organosilicon compounds using the complexes as catalysts," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1997年.

JP 07247234, "Preparation of racemic or optically active 1-phenylnaphthalene derivatives," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1995年.

JP 07223976, "Preparation of optically active aromatic hydrocarbons," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1995年.

EP 647647/JP 07149776/JP 07224073, "Preparation of tertiary phosphines and their transition metal complexes as catalysts for asymmetric synthesis reactions," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Iwakura, Kazunori; Kurimoto, Isao; Minai, Masayoshi, Eur. Pat. Appl., 1995年.

JP 06199875, "Preparation of optically active trichlorosilanes," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Tanahashi, Asako, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1994年.

JP 05255351, "Preparation of optically active silylbicycloalkane or -alkene compounds," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1993年.

JP 05255285, "Stereoselective preparation of vinylmorpholines or vinylpiperazines," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Tanahashi, Asako; Kyo, Takao, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1993年.

EP 503884/JP 05017491/ JP 2733880/ US 5231202, "Preparation of optically active binaphthylphosphines as components of enantioselective hydrosilylation catalysts," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Yamazaki, Akiko; Kumobayashi, Hidenori, Eur. Pat. Appl., 1992年.

B-6) 受賞、表彰

魚住泰広, 有機合成化学協会研究企画賞 (1992).

魚住泰広, 日本薬学会奨励賞 (1997).

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 (2002-2004).

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 (2002-2004).

IUPAC meeting “Polymer in Organic Chemistry 2006” 実行委員 (2004-2006).

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 (2003-2004).

振興調整費「新機能材料開発に資する強磁場固体NMR」研究運営委員 (2004-).

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誌アドバイザリーボード (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.

B-9) 学位授与

中井康司, 「水中機能性固定化触媒による炭素-炭素結合形成反応」, 2004年3月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B)(展開研究), 「水中での触媒的有機合成プロセス: 環境負荷物質のゼロエミッション化」, 魚住泰広 (1999年-2001年).

基盤研究(B)(一般研究), 「水中有機合成を実現する両親媒性固相担持触媒の開発」, 魚住泰広 (1999年-2000年).

特定領域研究(公募: 領域番号283), 「触媒的不斉ワッカー反応」, 魚住泰広 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「高効率アリル位不斉酸化を実現する錯体触媒の開発研究」, Heiko Hocke (2000年-2001年).

特定領域研究(公募: 領域番号412), 「高い不斉誘起能を持つ新規複素環ユニット開発」, 魚住泰広 (2001年-2003年).

特定領域研究(計画: 領域番号420), 「完全水系中での遷移金属触媒反応場」, 魚住泰広 (2002年-2005年).

基盤研究(A)(一般研究), 「水中で機能する高分子分散型複合金属ナノ触媒の創製」, 魚住泰広 (2003年-2006年).

受託研究(RITE), 「優秀研究企画」, 魚住泰広 (2001年-2002年).

受託研究(マイクロ化学プロセス組合: NEDO・再委託), 「テーマ名」, 魚住泰広 (2002年-2004年).

受託研究(日本化学会: 科学振興調整費・再委託), 「テーマ名」, 魚住泰広 (2000年).

受託研究(第一製薬), 「テーマ名」, 魚住泰広 (2001年-2002年).

受託研究(科学技術振興機構), 「テーマ名」, 魚住泰広 (2003年-2004年).

奨学寄付金(日産化学), 「新規有機合成手法開発研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2004年).

奨学寄付金(ゼリア新薬), 「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(クラレ), 「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(高砂香料), 「不斉合成触媒開発研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2004年).

奨学寄付金(和光純薬),「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年).

奨学寄付金(旭硝子財団),「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(上原記念生命科学財団),「学術研究助成」, 魚住泰広 (2001年).

奨学寄付金(住友財団),「基礎科学研究助成」, 魚住泰広 (2001年).

研究奨励金(東レ財団),「科学研究助成」, 魚住泰広 (2002年).

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造」, 魚住泰広 (2002年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

数年前にゼロからのスタートを切った精密有機分子変換反応のaqueous-switching, heterogeneous-switchingの試みも十分な成果と蓄積を得て,現時点では高度な立体選択機能を合わせ持った触媒の開発に至り,さらには数段階の炭素-炭素結合形成を経る多段階有機合成の全工程・全操作を有機溶剤を全く用いずに実現しつつある。その過程で従来の有機合成手法では獲得し得ない疎水性相互作用に立脚した新規な反応駆動概念を提案することができた。今後さらに基礎科学的論証を重ねる予定である。

独自に開発した高立体選択的不斉ユニットであるpyrroloimidazolone骨格ならではの有効な利用を推進しつつあり,上述の水中不斉触媒プロセスの達成に加えて,新しいピンサー型錯体触媒の設計・開発に至っている。その過程で見いだしたリガンド導入法によるピンサー錯体構築は従来の種々のピンサー型錯体調製と全く異なる錯体形成経路を経ることから,従来法では合成困難であった立体規制に富むピンサー型錯体の自在調製に道筋をつけた。発展に注力したい。

ナノパラジウム粒子の高分子マトリクス内での発生・分散と固定化に成功し,アルコール酸化やハロゲン化芳香族の脱ハロゲン反応など,グリーン化学の中心課題を解決しつつある。他の金属種に適用範囲を拡張しつつある。

我々のグループでは,本年度新たに山田陽一博士を助手に任用し,研究指導・研究推進体制は格段と充実した。競争的研究資金の獲得も順調であり,研究設備などは充足している。また競争的研究資金により最近数年は常に3-4名の博士研究員の確保が達成されている。大学院生も今年度5名,来年度は7名(予定)が在籍することとなっている。研究資金および人的資源の面で問題はない。

山手地区への移動後,研究環境の整備も完了した。ますますの研究展開に注力する。

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) 空間制御された大型有機分子内での光励起電子移動
- b) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- c) 金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 空間制御された大型有機分子内での光励起電子移動：内部に酸化還元活性基と光活性基をともに有するデンドリマー分子を合成し、その光励起電子移動挙動について調べた。デンドリマーの骨格としては、内部にカルボン酸エステル官能基を持つものを新たに開発して利用した。この骨格は以下のような特徴を持つ：①デンドリマーにおける分岐ユニットの間にエステル官能基が置かれているため、分子が占める空間内に官能基が三次元的に均一に分布する、②分岐ユニットの間隔が大きい、隙間が多い構造であり、溶媒等が内部まで浸透しやすい。このデンドリマーの中心(核部位)にポルフィリンを結合し、エステル基を官能基変換して酸化還元活性基(フェロセンおよびキノン)を結合することで、ポルフィリン：フェロセン＝1：2, 1：6, 1：14, およびポルフィリン：キノン＝1：2, 1：6, 1：14の分子をそれぞれ合成した。

ポルフィリン／フェロセン結合分子では、ポルフィリンの光励起によってフェロセンからの電子移動が起こる。電子移動の効率はポルフィリンの蛍光消光によって見積もることができ、明確な世代依存性が観測された。すなわち、デンドリマーの世代数が上がってフェロセンの数が増えるにつれて、蛍光消光の効率が高くなった。蛍光寿命の測定から、すべてのフェロセンが独立に消光に寄与していると仮定すると、デンドリマーの第一・第二・第三世代の位置に結合しているフェロセンはそれぞれ9.5, 16, 3.8 μs^{-1} の速度でポルフィリンの励起一重項と反応していることが導かれた。第二世代の位置が最も効率がよいのは、このデンドリマーがポルフィリンにかぶさるような配置をとっているためと考えられる。

ポルフィリン／キノン結合分子では、逆にポルフィリンの励起状態からキノンへの電子移動が起こる。この系では、蛍光消光だけでなく、電子移動の後続反応としてキノンのヒドロキノンへの光還元を行うことができた。この反応では見かけ上、第一・第二・第三世代のキノンがすべて同様の速度で光還元を受ける。これは上記のデンドリマーの構造に関する知見と一見矛盾するようだが、観測された光還元速度は電子移動の速度よりもはるかに遅いため、電子移動よりも後の段階が全体の速度を支配しているものと解釈できる。

- b) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発：光励起電子移動を利用する前段階として、コバルト・ニッケル錯体を触媒とする電気化学還元反応について研究している。シクロペンタジエニル基を有する一連のハーフサンドイッチ型コバルト錯体を合成して電気化学的挙動を調べたところ、プロトン存在下で還元波形が大きく変化することを見出した。

B-1) 学術論文

Y. KIKUZAWA and T. NAGATA, “Synthesis and Properties of New, Spatially Relaxed Dendrons Containing Internal Carboxyl Groups,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 993–1000 (2004).

B-9) 学位授与

菊澤良弘, 「内部に機能性官能基が導入可能なデンドリマーを用いた、多段階光酸化還元分子構築に関する研究」, 2004年9月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

萌芽研究, 「無機ナノ粒子を包含する単一分子素子を用いた光合成物質変換」, 永田 央 (2003年-2004年).
特定領域研究(公募研究), 「デザインされた空孔を持つ有機分子と金属ナノ粒子の1:1複合体の調製」, (2004年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

現在3つのテーマを平行して進めているが、過去2年で上記課題(a)については興味深い成果が得られつつある。すでに合成が完了している分子については、物理化学的測定について分子研内外の研究者の協力を仰いで、各々の理解を深めていく。複雑な分子の溶液中での構造を予測するため、計算化学的な手法も積極的に導入する。また、これらの分子骨格を元にして、空間制御された光励起電子移動を実現し、新しい機能発現を目指す。

課題(b)については、しばらくの間地道な探索が続くと考えている。興味深い反応が見つかれば(a)と組み合わせて、新しいタイプの光合成物質変換の開発を進める。

課題(c)も、最終的な目標は課題(b)と同じ位置にある。すなわち、金属ナノ粒子を酸化還元反応の場として用い、それを(a)の分子系と組み合わせて光合成物質変換に展開することを目指している。現段階では、まだナノ粒子を単一の分子として扱う(つまり、保護分子とナノ粒子の1:1複合体を得る)方法が確立していないので、当面はそのための分子設計の探索が続ける。

櫻井英博(助教授)

A-1) 専門領域：有機化学

A-2) 研究課題：

- a) ボウル型共役化合物の合成手法の開発と物性評価
- b) 金属ナノクラスターを触媒とする新規反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン部分構造を有するボウル型共役化合物(バッキーボウル)は、フルーレン類のモデルとしてだけでなく、ヘテロフルーレン類の出発原料として、またそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質の基本骨格として魅力的な化合物群である。我々は、これらバッキーボウル・ヘテロフルーレン類の「シンプル」かつ「エレガント」な合成経路を確立し、さらに合成した化合物の物性や錯体触媒への応用を目指している。前任地において、 C_3 対称基本骨格を有する「スマネン」の初合成に成功したことをふまえ、今年度は同様な対称性を有し、かつ一部の炭素を他の元素に置換した「ヘテロバッキーボウル」の合成に関する研究を行った。
- b) ナノメートルサイズの金属クラスターはバルク金属とも単核金属錯体とも異なる特性を示すことから、従来にない触媒の開発が期待される。特に金は金属表面と分子との相互作用が弱く、ほとんど触媒活性がないが、ナノ粒子においては酸化触媒としての活性が発現することが固体担持触媒において報告されている。本研究は、同センターナノ光計測研究部門の佃達哉助教授のグループとの共同研究で、水溶性有機高分子を用いた保護によって金ナノクラスターを可溶化し、擬均一系触媒としての可能性を探索するものである。その結果、ポリ(ビニルピロリドン)を保護分子とした1.3 nm平均の粒子サイズを有する金クラスターが有機ホウ素化合物の酸素酸化反応に対して極めて高活性を示すことを見出した。

B-1) 学術論文

K. TANI, H. SAKURAI, H. FUJII and T. HIRAO, "Synthesis of Re(I) Complexes Bearing Tridentate 2,6-Bis(7'-azaindolyl)phenyl Ligand with Green Emission Properties," *J. Organomet. Chem.* **689**, 1665–1674 (2004).

L. MAO, H. SAKURAI and T. HIRAO, "Facile Synthesis of 2,3-Disubstituted Quinoxalines by Suzuki-Miyaura Coupling," *Synthesis* 2535–2539 (2004).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI, N. ICHIKUNI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Colloidal Gold Nanoparticles as Catalyst for Carbon–Carbon Bond Formation: Application to Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid in Water," *Langmuir* **20**, 11293–11296 (2004).

H. FUJII, H. SAKURAI, K. TANI, L. MAO, K. WAKISAKA and T. HIRAO, "Highly Efficient and Vivid-Red Phosphors Bearing 2,3-Diphenylquinoxaline Units and Their Application to Organic Light-Emitting Devices," *IEICE Trans Electron* **E87-C**, 2119–2121 (2004).

B-3) 総説、著書

平尾俊一、櫻井英博(分担),「第4章 その他の酸化剤による酸化」,第5版実験化学講座 17「有機化合物の合成Ⅴ 酸化反応」,日本化学会編,丸善(2004).

櫻井英博,「金ナノ粒子を用いた触媒反応」, *Organometallic News* 100 (2004).

平尾俊一、櫻井英博,「ボウル型共役系化合物スマネンの合成」, *化学と工業* 57, 954-956 (2004).

B-4) 招待講演

櫻井英博,「ボウル型共役化合物の合成」, 21世紀COE京都大学化学連携研究教育拠点化学研究所有機元素化学セミナー, 宇治, 2004年1月.

櫻井英博,「ボウル型共役化合物の合成」, 第1回物理有機化学のニュートレンド, 箕面, 2004年9月.

B-5) 特許出願

特願2001-320762, 特開2003-128608,「ヒドロキシビアリール化合物の製造方法」, 平尾俊一、櫻井英博(平尾俊一、三菱化学(株)), 2001年.

特願2002-348751, 特開2004-050641,「アニリン系オリゴマーないしポリマー、その製造方法、有機EL素子及びその製造方法、並びに、光電変換有機デバイス」, 平尾俊一、櫻井英博(関西ティール・エル・オー(株)), 2002年.

特願2003-024462, 特開2004-067446,「スマネンおよびその製造方法」, 平尾俊一、櫻井英博、大光太朗((財)大阪産業振興機構), 2003年.

特願2003-197957, 特開2005-035902,「ジカルボニル化合物及びその金属錯体並びにこれを用いた発光材料及び発光素子」, 藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷 和恭(三洋電機(株)), 2003年.

特願2004-052742,「キノキサリン構造を含む有機金属化合物及び発光素子」, 藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷 和恭、Mao Lisheng(三洋電機(株)), 2004年.

特願2004-091341,「含窒素五員環構造を含む有機金属化合物及び発光素子」, 藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷 和恭(三洋電機(株)), 2004年.

B-6) 受賞、表彰

櫻井英博, 有機合成化学協会研究企画賞 (2002).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A),「クロム錯体の特徴を利用した光触媒のデザインと立体選択的光反応の開発」, 櫻井英博 (1995年).

奨励研究(A),「アシルクロマト錯体を用いた有機合成反応の開発」, 櫻井英博 (1999年-2000年).

特定領域研究(A)(公募研究),「Pd(0)/Cr(CO)₆/CO系による効率的新規カルボニル化反応の開発」, 櫻井英博 (1999年).

科学技術振興調整費,「高度な光機能を発現する有機金属分子システムの創製」, 櫻井英博 (2002年-2003年).

若手研究(B),「金属カルベノイドの実用的発生法と精密有機合成への応用」, 櫻井英博 (2003年-2004年).

特定領域研究(公募研究),「動的カルベン錯体の設計と機能」, 櫻井英博 (2003年).

特定領域研究(公募研究),「ボウル型共役配位子を有する金属錯体の動的挙動と機能」, 櫻井英博 (2004年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

初年度の研究室整備も一段落つき, 次年度からは大学院学生とIMSフェローもグループに加わる予定で, いよいよ本格的に研究が進められるものと期待している。有機化学, 特に合成化学の分野はとかく「力づく」のイメージをもたれがちだが, 少数精鋭のプロ集団によるエレガントな研究を披露できるように努力していきたい。当面は分子研における研究の核となるべき化合物の創製が課題であり, 現在目標としている新たなタイプのバッキーボウル分子の新合成法の開発に精力を傾ける予定である。

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) 時間分解第二高調波発生による固体表面核波束ダイナミックスの研究
- b) 時間分解多光子光電子分光による有機半導体薄膜, および, 有機半導体/金属界面における電子緩和・移動ダイナミックス
- c) 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
- d) 擬一次元表面化合物の構造揺らぎと反応
- e) Pt(111)表面におけるメタノールの吸着構造と酸化反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 清浄な金属表面における光刺激脱離や多くの光化学反応が研究されてきたが, 金属との相互作用による極めて迅速な電子緩和により, その量子効率はいずれも小さい。したがって, 大部分の電子励起状態にある吸着種は脱励起されるが, それに伴い吸着種内, あるいは, 吸着種と表面間の振動が励起される。しかし, このような多くの吸着種がたどる振動励起状態とそのダイナミックスはこれまでほとんど研究されてこなかった。そこで, 本研究課題では電子状態間の遷移に伴いどのように吸着種の振動がコヒーレントに励起でき(振動核波束の生成), また, その振動核波束のダイナミックスを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により調べた。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核波束のダイナミッ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。また, Csが(2×2)などの超構造をとる場合, 非常に良く似た振動周波数を持つ成分が存在することを見出した。そこで, フェムト秒パルスを整形し, 一連のパルス列を作りその時間間隔をちょうどどちらかの振動の周期にあわせたポンプ光により, この2つのモードのどちらかを選択的に励起することに成功した。また, 現時点では, K/Pt(111), Na/Cu(111)吸着系でも振動核波束の励起とそのダイナミックスの観測に成功している。さらに, コヒーレント励起のメカニズムを明らかにするために, 密度汎関数法による第一原理量子化学計算を行っている。
- b) 有機半導体を用いたEL素子において, その薄膜中や金属との界面における電子移動や緩和が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をまずとりあげた。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し, ほとんど蛍光を発しない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

じめて明らかにすることができた。次いで、有機LEDにおける発光層や電子輸送層として使われる代表的なAlq₃分子と金属表面との界面における電子移動ダイナミックスを研究した。Cu(111)清浄表面にAlq₃分子を吸着させ、電子移動に直接関与する単分子層におけるAlq₃分子の負イオン状態を同定することに成功した。そして、時間分解2光子光電子分光の結果、この状態の寿命は31 fsというきわめて短寿命であることを見出した。これは、Alq₃薄膜内でのポーラロンのホッピング速度に比べて100倍近い速度で電子が金属表面へ逆移動していることを意味しており、金属との界面での電子移動が有機LED素子における効率を大きく左右することを実時間測定により明確に示すことができた。

- c) Ag(110)表面を酸化すると擬一次元表面化合物とでもいえるべきAgO鎖が生成され、表面において(n×1)構造をとる。本研究課題では、AgO鎖の光照射による消失反応のメカニズムを明らかにする目的で研究を行った。まず、XPSや質量分析などにより、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鎖がなくなると同時にCO₂が脱離することを見出した。また、炭素吸着種を注意深く表面に導入することにより、この反応においては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、さらに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XPSなどの実験結果から予想される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。すなわち、この一次元鎖の光消失反応は以下のような機構で進行することがわかった。すなわち、まず光励起により生成されるホット電子がAgO結合の反結合性軌道へ移動することによりAgO間の結合が緩み、もしその近傍に炭素原子がある場合これと反応してCOが生成される。生成されたCOは容易にAgO鎖中の酸素と反応してCO₂まで酸化されることがわかっている。したがって、最終的にはCOはすべてCO₂として表面から脱離する。
- d) 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の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が起きることを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、本研究課題では、この反応効率と構造揺らぎの関係の詳細に調べた。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。
- e) 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、まず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。次いで、低温にてメタノールと酸素分子共吸着系におけるメタノールの酸化反応を研究した。この結果、吸着酸素分子は清浄表面で解離する温度よりはるかに低温でメタノールと反応しフォルメートを生成することを初めて見出した。これは、吸着酸素分子の高い反応性を示すものである。

B-1) 学術論文

D. INO, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Ultrafast Excited State Dynamics in 3,4,9,10-Perylene Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Thin Films,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 261–265 (2003).

K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Direct Time-Domain Observation of Ultrafast Dephasing in Adsorbate-Substrate Vibration under the Influence of a Hot Electron Bath: Cs adatoms on Pt(111),” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 57401 (4 pages) (2004).

T. SAWADA, Z. LIU, N. TAKAGI, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Reactivity of Molecular Oxygen: Conversion of Methanol to Formate at Low Temperatures on Pt(111),” *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 334–339 (2004).

B-3)) 総説、著書

渡邊一也、高木紀明、松本吉泰, 「時間分解第2高調波測定による表面吸着原子層振動モードの時間領域観測」, *真空* **47**, 412–417 (2004).

松本吉泰, 「表面反応における反応サイトの構造揺らぎによる動的創出」, *触媒* **46**, 558–563 (2004).

松本吉泰, 「時間分解非線形分光法による表面ダイナミックスの研究」, *レーザー研究* **32**, 694–700 (2004).

B-4) 招待講演

松本吉泰, 「時間分解表面第2高調波分光による表面吸着種のコヒーレント振動観測と選択的励起」, 表面科学講演会, 長津田, 2004年3月.

松本吉泰, 「金属表面でのアルカリ金属吸着系におけるコヒーレント表面フォノンの発生とダイナミックス」, AMO研究会, 東京, 2004年7月.

Y. MATSUMOTO, “Ultrafast electron dynamics at metal-organic molecule interfaces studied by time-resolved two-photon photoelectron spectroscopy,” SPIE Annual Meeting, Denver (U. S. A.), August 2004.

Y. MATSUMOTO, “Ultrafast electron dynamics at an Alq₃-covered Cu(111) surface,” International Discussion Meeting on Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III), Wako, September 2004.

渡邊一也、高木紀明、松本吉泰, 「実時間で観る表面吸着種のコヒーレント振動とその制御」, 日本物理学会2004年秋季大会, 青森, 2004年9月.

松本吉泰, 「フェムト秒時間分解第二高調波発生による表面吸着種の振動ダイナミックス」, 表面科学講演大会, 東京, 2004年11月.

K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Femtosecond vibrational dynamics of alkali adsorbates on metal surfaces,” Indo-Japan Joing Workshop on Frontiers of Molecular Science Developed by Advanced Spectroscopy, Kolkata (India), December 2004.

B-6) 受賞、表彰

Hanse Wissenschaftskolleg (Fellow of Hanse Institute for Advanced Studies), Germany (2002).

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「分子一表面ダイナミクス」 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).

第2回分子科学研究会シンポジウム 組織委員 (2003).

10th Interanational Workshop on Desorption Induced Electronic Transition プログラム委員(2004).

分子構造総合討論会運営委員会 幹事 (2004-).

5th Symposium on Ultrafast Surface Dynamics 実行委員長 (2004-).

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 (1999-2004).

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).

その他

総合研究大学院大学先導科学研究科科長 (2000-).

B-9))学位授与

Daisuke Ino, “Ultrafast electron transfer and relaxation dynamics at organic molecules-metal interfaces,” March 2004.

澤田健, 「Pt(111)表面上でのメタノールと酸素吸着種との反応」, 2004年9月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(A)(2), 「表面ナノ構造物質を用いた反応制御」, 松本吉泰 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「金属表面上の自己組織化膜におけるフェムト秒電子移動ダイナミクス」, 松本吉泰 (2001年-2002年).

基盤研究(B)(2), 「表面光反応の2次元サブナノマッピング」, 松本吉泰 (2002年-2003年).

特定領域研究(A)(2), 「金属酸化物単結晶・色素吸着系における電子ダイナミクス」, 松本吉泰 (2001年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

表面科学反応研究としては「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に従事してきた。これをさらに発展させる方向で、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いている。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することも主要な研究課題の一つである。今後は、化学種を識別する能力を持った時間・空間分解スペクトロスコープやマイクロスコープの手法を新たに開発し、不均一反応の根源的な理解を促進する。

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) 金属クラスターの精密合成と構造評価
- b) 金クラスターの触媒機能の探索・解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 我々は、チオール単分子膜で保護された金属クラスター(monolayer-protected clusters; MPCs)の特異的な性質や機能がどのような構造因子によって支配されているのかを解き明かすことを目指している。特に、サブナノメートルサイズの金属クラスターをコアとするMPCの性質は、コアサイズだけでなくチオールの配位に対して顕著に変化することが予想される。そこで、化学組成が原子・分子レベルで規定されたMPCを系統的に合成するための方法論の開発に取り組んでいる。

a1) 精密かつ系統的な組成制御を目指して、ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)を用いた分離法、およびエレクトロスプレーイオン化質量分析法による組成評価法の開発を行った。今年度は、質量分析装置にリフレクトロンを導入することによって組成評価の精度を向上させるとともに、多連のPAGE装置を用いて一度の操作でmgスケールの単離を可能とした。例えば、グルタチオンと呼ばれるトリペプチドを保護分子とした金クラスターについては、10-40量体の領域で9種類のMPCの完全単離を実現した。本合成法は、解離性チオールで保護された無機クラスター一般に対して適用することが可能である。

a2) 組成が規定された一連のグルタチオン保護金クラスターの電子状態を、紫外可視吸収分光、XPS、蛍光分光法を用いて調べた。得られた吸収スペクトルの特徴的なプロファイルは、分子研信定助教授による理論計算の結果に基づいて合理的に解釈することができた。本研究を通して、金(I)チオラート錯体とチオール保護金ナノ粒子を繋ぐ中間領域のクラスターの構造転移について系統的理解が得られた。

b) 担持金ナノ粒子がCO酸化反応に対して高い触媒活性を示すことが発見されて以来、金ナノ粒子の触媒機能の発現メカニズムの解明や実用触媒への応用に向けた研究が活発に繰り広げられている。我々は、金クラスターを有機分子と複合化することによって、反応活性サイトの幾何構造・電子状態だけでなく反応場の立体環境が制御された触媒系の創製を目指している。

b1) 代表的な水溶性ポリマーpoly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)で安定化された金ナノ粒子を系統的に調製し、水中における有機化合物の酸化反応に対する触媒活性を調べた。その結果、金クラスターが空気中の酸素分子によって活性化され、比較的温和な条件下でカップリング反応やアルコール酸化反応に対して高い活性を示すことが明らかになった。本研究は、分子研櫻井助教授、千葉大一國講師との共同研究である。

b2) 組成が規定されたチオール保護金クラスターを出発物質として金クラスターモデル触媒系の構築を目指している。そのための要素技術の一つとして、水溶性チオール保護金クラスターの単分子膜生成法を検討した。

B-1) 学術論文

Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Visible Photoluminescence from Nearly Monodispersed Au₁₂ Clusters Protected by *meso*-2,3-Dimercaptosuccinic Acid,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 161–165 (2004).

H. TANAKA, K. TAKEUCHI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Highly Oxygenated Fullerene Anions C₆₀O_n[−] Formed by Corona Discharge Ionization in the Gas Phase,” *Chem. Phys. Lett.* **384**, 283–287 (2004).

H. MURAYAMA, T. NARUSHIMA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Structures and Stabilities of Alkanethiolate Monolayers on Palladium Clusters as Studied by Gel Permeation Chromatography,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 3496–3503 (2004).

Y. NEGISHI, Y. TAKASUGI, S. SATO, H. YAO, K. KIMURA and T. TSUKUDA, “Magic-Numbered Au_n Clusters Protected by Glutathione Monolayers (*n* = 18, 21, 25, 28, 32, 39): Isolation and Spectroscopic Characterization,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6518–6519 (2004).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI, N. ICHIKUNI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Colloidal Gold Nanoparticles as Catalyst for Carbon–Carbon Bond Formation: Application to Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid in Water,” *Langmuir* **20**, 11293–11296 (2004).

B-4) 招待講演

佃 達哉, 「魔法数サイズ金クラスターの単離と構造評価」, 第52回質量分析総合討論会, 名古屋, 2004年6月.

佃 達哉, 「有機単分子膜保護クラスター」, 2004分子構造総合総合討論会, 広島, 2004年9月.

B-6) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究 (C)(2), 「単分子膜保護金属サブナノクラスターの電子状態と発光メカニズム」, 佃達哉 (2004年-2005年).

住友財団研究助成, 「有機・金ナノクラスター複合体の精密合成と触媒機能の探索」, 佃達哉 (2004年).

総研大共同研究, 「有機・無機ナノ粒子複合体の構造と機能」, 佃達哉 (2002年-2004年).

若手研究 (B), 「化合物半導体クラスターにおける量子現象の解明——単分散したクラスターの合成法の利用」, 根岸雄一 (2002年-2004年).

奨励研究 (A), 「分子クラスター負イオンの電子構造と化学反応過程」, 佃 達哉 (1998年-1999年).

奨励研究 (A), 「分子クラスター表面における光誘起反応のダイナミクスに関する研究」, 佃 達哉 (1997年).

C) 研究活動の課題と展望

チオール保護金属クラスターを系統的かつ精密に単離する技術は、ほぼルーチン作業といえるレベルに成熟した。構造評価・物性測定の実験結果を信定助教授の理論計算の結果と比較検討しながら、チオラート錯体と金属ナノ粒子の中間の

“ missing region ”でのチオール保護金属クラスターの構造転移について基礎的な理解を深めてゆきたい。一方, ポリマーで安定化された金クラスターが水中で触媒活性を持つことを見いだした。櫻井助教授と連携しながらサイズ依存性や反応のバリエーションを探ってゆく。今後, 蓄積した技術と知識を総動員して金クラスター触媒系を精密に合成し, その反応機構を明らかにしたい。

界面分子科学研究部門（流動研究部門）

水 野 彰（教授）＊）

A-1) 専門領域：静電気応用工学

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微細操作技術の開発を行った。DNA溶液を凍結させることに伴う固液界面の移動によってDNAを基板上に伸張固定することが可能であることを示した。また、先端を曲率半径10 μm 以下に加工した金属マグネシウムから電気分解によってマグネシウムイオンを溶出させることにより、伸張固定したDNA分子近傍の局所的なマグネシウムイオン濃度を高め、制限酵素反応を活性化させ、位置特異的にDNAを切断することが可能であることを明らかにした。
- 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ることを確かめ、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、交流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

J. KOMATSU, M. NAKANO, H. KURITA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Ice-Water Interface Migration by Temperature Controlling for Stretching of DNA Molecules,” *J. Biomol. Struct. Dyn.* **22**, 331–338 (2004).

S. KATSURA, N. HARADA, Y. MAEDA, J. KOMATSU, S. MATSUURA, K. TAKASHIMA and A. MIZUNO, “Activation of Restriction Enzyme by Electrochemically Released Magnesium Ion,” *J. Biosci. Bioeng.* **98**, 293–297 (2004).

G. LI, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Electrostatic Assisted Formation of Porous Ceramic Film,” *J. Mater. Sci.* **39**, 4067–4068 (2004).

G. LI, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Electrostatic Assembly of Particle Chains from Fine Particles Suspended in Gas Phase,” *静電気学会誌* **28**, 133–137 (2004).

G. LI, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Controlled Formation and Deposition of Chain Aggregates from Fine Al_2O_3 Particles,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 722–725 (2004).

Z. Z. SU, J. SAWADA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Basic Study for Gas Cleaning Using Discharge and Electrophoresis,” *Catal. Today* **89**, 103–107 (2004).

松井良彦、稲葉光人、高島和則、桂進司、水野彰, 「放電と白金触媒の併用によるディーゼル排ガス低温処理」, *静電気学会誌* **28**, 35–40 (2004).

TUN LWIN, 成奉祚, 高島和則, 桂進司, 水野彰, 「加圧直流コロナ放電によるポリプロピレンフィルタのエレクトレット化に関する研究」, 静電気学会誌 **28**, 41–46 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

J. KOMATSU, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Recovery of yeast chromosomal DNA molecules from agarose gel using electrophoresis and electrolysis,” *Proceedings of IES-ESA Joint Symposium on Electrostatics (International Symposium on Electrostatics and Atmospheric Pressure Plasma Applications)*, 97–102 (2004).

K. TAKASHIMA, J. KOMATSU, S. KATSURA and A. MIZUNO, “On Generation of DNA Molecular Beam and Plasma,” *Proceedings of IES-ESA Joint Symposium on Electrostatics (International Symposium on Electrostatics and Atmospheric Pressure Plasma Applications)*, 435–444 (2004).

J. SAWADA, Y. MATSUI, K. HENSEL, I. KOYAMOTO, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Micro-discharge in Porous Ceramics for Exhaust Gas Cleaning,” *Proceedings of the 5th International Conference on Applied Electrostatics*, 128–131 (2004).

M. NAKANO, N. NAKAI, M. INOUE, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Electrostatic droplet-formation in water/oil flow in a microchannel system,” *Proceedings of the 39th IEEE/IAS Annual Meeting*, 61p6 (2004).

Y. KINOSHITA, H. IKEDA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “NO₃- Reduction for Flue Gas Cleaning Using Wet-type Plasma Reactor,” *Proceedings of the 39th IEEE/IAS Annual Meeting*, 07p2 (2004).

Y. MATSUI, S. KAWAKAMI, K. NISHINAKAMURA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Liquid phase fuel reforming at room temperature using nonthermal plasma,” *Proceedings of the 277th ACS National Meeting*, FUEL 75 (2004).

Y. KINOSHITA, N. OKUMURA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Influence of iron on ammonium ion generation from nitrate ion in liquid phase using discharge plasma,” *Proceedings of the 277th ACS National Meeting*, FUEL 203 (2004).

Y. MATSUI, J. SAWADA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “After treatment of NO_x using Combination of Non-thermal Plasma and Catalyst,” *Proceedings of the 4th International Symposium on Non-thermal Plasma Technology for Pollution Control and Sustainable Energy Technology*, 47–51 (2004).

Y. KINOSHITA, N. OKUMURA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Combination of Three Different Pulsed Discharges for Water Treatment,” *Proceedings of the 4th International Symposium on Non-thermal Plasma Technology for Pollution Control and Sustainable Energy Technology*, 178–182 (2004).

M. NAKANO, N. NAKAI, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Injection of Water Droplets into Oil at T-Junction of Microchannel by D.C. High Electric Field,” *Proceedings of 17th International Symposium on Microscale Separations and Capillary Electrophoresis*, 192 (2004).

O. YOGI, T. KAWAKAMI and A. MIZUNO, “Properties of Droplets Formation made by a Cone Jet using a Novel Capillary with and External Electrode,” *Proceedings of the 5th international EHD Workshop*, 114–118 (2004).

M. SUZUKI, S. IMAI, H. MATSUHASHI and A. MIZUNO, “Detection of low energy scattered X-rays using charged spheres,” *Proceedings of the 4th SFE Meeting (SFE2004)*, O 3-3 (2004).

T. LWIN, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Recovery of Electret Filter Performance by Corona Charging,” *Proceedings of the 4th SFE Meeting (SFE2004)*, P13 (2004).

J. KOMATSU, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “On generation of DNA molecular plasma,” *Proceedings of the 4th SFE Meeting (SFE2004)*, P30 (2004).

B-4) 招待講演

A. MIZUNO, “Environmental application of non-thermal discharge plasma,” 7th Asian Pacific Conference on Plasma Science and Technology, Fukuoka, June 2004.

水野 彰, 「非平衡放電プラズマの環境応用」, 電気学会東海支部, 静岡大学, 2004年1月.

A. MIZUNO, “Atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for gas cleaning,” International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications, ベルギー, 2004年1月.

B-5) 特許出願

特開2004-293417, 「内燃機関の排気ガス浄化方法及びその装置」, 河西純一、宮永逸男、藤田哲也、水野 彰、内藤健太、大八木茂樹、千林 暁(いすゞ自動車(株)、水野 彰、日新電機(株)), 2003年.

特開2004-247223, 「気体励起用の電極」, 水野 彰、稲葉一弘、飯田暁光、瑠樹伸彦(日鉄鉱業(株)), 2003年.

特開2004-290612, 「高電圧放電を用いたまな板殺菌装置と殺菌方法」, 鈴木周一、水野 彰(アドバンスフードテック(株)), 2003年.

特開2004-293416, 「内燃機関の排気ガス浄化方法及びその装置」, 河西純一、宮永逸男、藤田哲也、水野 彰、内藤健太、大八木茂樹、千林 暁(いすゞ自動車(株)、水野 彰、日新電機(株)), 2003年.

特開2004-220872, 「無発塵除電除塵システム」, 水野 彰、杉田章夫、鈴木政典、佐藤朋且、日野利彦、鋒 治幸((株)テクノ菱和、浜松ホトニクス(株)、原田産業(株)), 2003年.

特開2004-167315, 「気体の励起装置及び励起方法」, 稲葉一弘、瑠樹伸彦、水野 彰(日鉄鉱業(株)), 2002年.

特開2004-068797, 「窒素酸化物除去装置」, 蘇振洲、水野 彰(水野 彰), 2002年.

特開2004-069665, 「DNA分子の片端固定法」, 水野 彰、桂 進司、松浦俊一(桂 進司、水野 彰), 2002年.

特開2004-076701, 「低級炭化水素生成方法及び装置」, 野村重夫、野村由利夫、水野 彰((株)デンソー、水野 彰), 2002年.

特開2004-052609, 「低級炭化水素生成方法及び装置」, 野村重夫、野村由利夫、水野 彰((株)デンソー、水野 彰), 2002年.

B-6) 受賞、表彰

静電気学会 論文賞 (1981).

IEEE/IAS [Industry Applications Society] J. Melcher Prize Paper Award (1991).

静電気学会 論文賞 (1988).

静電気学会 功績賞 (1997).

IEEE/IAS [Industry Applications Society] J. Melcher Prize Paper Award (1998).

International Society of Electrostatic Precipitation M. Johan Holmfeld Award (2001).

IEEE/IAS [Industry Applications Society] J. Melcher Prize Paper Award (2002).

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 会員

静電気学会理事 (1987-).
エアロゾル学会理事 (2000).
IEEE/IAS Electrostatic Processes Committee 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).

B-10) 外部獲得資金

萌芽的研究, 「微量液滴形成技術を用いた多色蛍光ビーズ調整技術の開発とゲノム解析への応用」, 水野 彰 (2003年-2004年).

基盤研究(B), 「染色体DNAの操作プローブ顕微鏡試料の調整および遺伝子マッピングへの応用」, 水野 彰 (2000年-2002年).

萌芽的研究, 「高電界中のDNA分子の規則的分解の検討」, 水野 彰 (2000年-2001年).

萌芽的研究, 「高電界によるDNAの分子ビーム化の検討」, 水野 彰 (1998年).

民間との共同研究(自動車メーカー・電力会社など), 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2004年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2004年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2003年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2002年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2001年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2000年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (1999年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (1998年).

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等の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。

※)2004年4月1日豊橋技術科学大学工学部教授

先導分子科学研究部門（流動研究部門）

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 波動関数の概念は今や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。本分光は歴史的に有名な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の一電子密度分布を分子軌道毎に分けて観測できる。我々は画像観測電子運動量分光装置の開発を行い、本分光の検出効率を数桁改善することに成功した。この成果を踏まえて、従来は困難であった、軌道の曖昧さの無い帰属や pole strength (spectroscopic factor) 分布など分子科学の幾つかの課題へ本分光を応用してきた。
- 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未だ定性的段階に止まる。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、我々は、電子線コンプトン散乱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三重同時計測装置を開発した。その結果、 H_2 , O_2 分子を標的として分子座標系での実験を世界に先駆けて行い、運動量分布の異方性を観測することができた。この我が国発信の新しい手法を化学的に興味深い系に展開するため、レーザーによる標的分子のアライメント効果を応用する新しい装置の開発を進めている。
- 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。

B-1) 学術論文

- J. ADACHI, K. HOSAKA, S. FURUYA, K. SOEJIMA, M. TAKAHASHI, A. YAGISHITA, S. K. SEMENOV and N. A. CHEREPKOV**, “Angular Distributions of Vibrationally Resolved C 1s Photoelectrons from Fixed-in-Space CO Molecules: Vibrational Effect in the Shape-Resonant C 1s Photoionization of CO,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-40**, 243–248 (2004).
- M. TAKAHASHI and Y. UDAGAWA**, “A High Sensitivity Electron Momentum Spectrometer with Two-Dimensional Detectors and Electron Momentum Distributions of Several Simple Molecules,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-40**, 387–391 (2004).

A. C. R. PIPINO, J. P. M. HOEFNAGELS and N. WATANABE, “Absolute Surface Coverage Measurement Using a Vibrational Overtone,” *J. Chem. Phys.* **120**, 2879–2888 (2004).

R. W. Van BOEYEN, N. WATANABE, J. P. DOERING, J. H. MOORE and M. A. COPLAN, “Practical Means for the Study of Electron Correlation in Atoms,” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 223202 (2004).

A. De FANIS, M. OURA, N. SAITO, M. MACHIDA, M. NAGOSHI, A. KNAPP, J. NICKLES, A. CZASCH, R. DÖRNER, Y. TAMENORI, H. CHIBA, M. TAKAHASHI, J. H. D. ELAND and K. UEDA, “Photoelectron-Photoion-Photoion Coincidence Momentum Imaging in Ar Dimmer,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, L1–L8 (2004).

K. HOSAKA, J. ADACHI, M. TAKAHASHI, A. YAGISHITA, P. LIN and R. R. LUCCHESI, “Multiplet-Specific N 1s Photoelectron Angular Distributions from the Fixed-in-Space NO Molecules,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, L49–L55 (2004).

M. TAKAHASHI and Y. UDAGAWA, “Development and Use of a Multichannel (e,2e) Spectrometer for Electron Momentum Densities of Molecules,” *J. Phys. Chem. Solids*. **65**, 2055–2059 (2004).

N. WATANABE, J. W. COOPER, R. W. Van BOEYEN, J. P. DOERING, J. H. MOORE and M. A. COPLAN, “(e, 3e) Collisions on Mg in the Impulsive Regime Studied by the Second Born Approximation,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 4551–4560 (2004).

N. WATANABE, Y. KAMATA, K. YAMAUCHI, Y. UDAGAWA and T. MÜLLER, “Coulomb Hole in N₂, CO and O₂ Deduced from X-Ray Scattering Cross-Section,” *Mol. Phys.* **102**, 649–657 (2004).

M. TAKAHASHI, N. WATANABE, Y. KHAJURIA, K. NAKAYAMA, Y. UDAGAWA and J. H. D. ELAND, “Observation of Molecular Frame (e,2e) Cross Section Using an Electron-Electron-Fragment Ion Triple Coincidence Apparatus,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 83–93 (2004).

B-4) 招待講演

M. TAKAHASHI, “(e,2e) Ionization-Excitation Experiments with Randomly Oriented and Fixed-in-Space H₂ Molecules,” China-Japan Symposium on Atomic and Molecular Processes in Plasma, Lanzhou (China), March 2004.

M. TAKAHASHI, “(e,2e) Ionization-Excitation of the H₂ Molecule,” Lecture, Tsinghua University (China), March 2004.

N. WATANABE, “Development of an Electron-Electron-Fragment Ion Triple Coincidence Spectrometer for Molecular Frame (e,2e) Experiments,” 8th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Okazaki, March 2004.

高橋正彦, 「電子線コンプトン散乱実験の新展開:二電子系原子分子の(e,2e+M)と(e,3-1e)」, 分子研研究会「原子・分子反応素過程における粒子相関」, 岡崎コンファレンスセンター, 2004年6月.

高橋正彦, 「三重同時計測法による配向分子の(e,2e)分光」, 原子衝突研究協会第29回研究会シンポジウム「立体ダイナミクス」, 東北大学金属材料研究所, 2004年8月.

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).

International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics (Buenos Aires, Argentina), International Advisory Committee (2004).

その他

出前授業,「光と原子・分子の世界」, 仙台市立金剛沢小学校, 2001年9月.

原子衝突セミナー講師,「電子オービタルを見る:電子運動量分光の現状と展望」, 東工大, 2002年4月.

分子科学若手の会夏の学校講師,「電子運動量分光で見る電子構造と衝突ダイナミクス」, 飯坂温泉, 2003年8月.

B-10)外部獲得資金

文部省長期在外若手研究員,「同時計測画像観測法の開発と光電子・解離イオンのベクトル相関の研究」, 高橋正彦 (1997年-1998年, 英国Oxford大).

基盤研究(C),「(電子・電子・イオン)三重同時計測法による分子軌道の3次元観測」, 高橋正彦 (1999年-2000年).

基盤研究(B),「配向分子の電子運動量分光」, 高橋正彦 (2001年-2003年).

萌芽研究,「配向分子による電子線非弾性散乱の立体ダイナミクス」, 高橋正彦 (2002年-2003年).

萌芽研究,「コンプトン散乱の衝突立体ダイナミクス」, 高橋正彦 (2004年-2006年).

基盤研究(A),「波動関数形の3次元観測法の確立と運動量分光の構築」, 高橋正彦 (2004年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

光や電子, 多価イオンといった種々の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共に重要な役割を担うことは周知である。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, 標的原子分子の電子構造や散乱立体ダイナミクスの異なる側面を我々に見せてくれるはずである。しかし, これまでの分子科学は, 主としてレーザーや放射光を用いた光電効果による研究が数多く行なわれてきているのに対し, コンプトン効果に基礎を置く研究は遥かに少ない。我々は, 今後とも, コンプトン散乱の物理のより詳細な理解を試み, 従来とは異なる新しい視点からの分子科学への貢献を目指す。

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) 高分解能光電子分光法による巨大分子吸着系の電子状態
- b) 内殻励起による有機薄膜の表面選択反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機薄膜が構造的に異方性を持つことは自明であるが、薄膜状態における吸着分子の配向の異方性と電子状態の関連は正しく理解されていない。これまでグラファイト基板上的フタロシアニン分子吸着系について、種々の手法 (ARUPS, MAES, HREELS, LEED, LEET, MEEM, PEEM, LEEM) により多角的な評価を行い、有機無機界面における諸問題 (エネルギー準位接合, 分子間相互作用, キャリアダイナミクス) を理解すべく研究を進めている。一例として、分子内双極子を持つ分子は膜の作製条件により、お互いの相互作用により双極子をうち消すように配向するアイランド構造と、基板との相互作用により双極子を配列したレイヤー構造の2種類を示した。このとき各々の膜構造の違い (配向変化による電気二重層の形成) によって観測される価電子帯エネルギー位置は大きく変化した。また、このような膜の不均一性が結果としてバンド幅の広がりとして検知されることが確認された。一方、良く配向した単分子膜において、巨大分子吸着系としては異例ともいえる振動と価電子帯ホールの結合に基づく電子状態の微細構造を検知し、この分野における新たな議論展開の場を切り開いた。
- b) 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ような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。これまでフッ素化有機化合物に関して、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てきた。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。また放出イオンの励起波長依存性を測定することで NEXAFS スペクトルの非占有状態の帰属を行うことができた。

B-1) 学術論文

S. KERA, H. YAMANE, H. HONDA, H. FUKAGAWA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, "Photoelectron Fine Structures of Uppermost Valence Band for Well-Characterized ClAl-Phthalocyanine Ultrathin Film: UPS and MAES Study," *Surf. Sci.* **566-568**, 571-578 (2004).

S. KERA, Y. YABUUCHI, H. YAMANE, H. SETOYAMA, K. K. OKUDAIRA, A. KAHN and N. UENO, "Impact of an Interface Dipole Layer on Molecular Level Alignment at an Organic-Conductor Interface Studied by UPS," *Phys. Rev. B* **70**, 085304 (6 pages) (2004).

H. YAMANE, H. HONDA, H. FUKAGAWA, M. OHYAMA, Y. HINUMA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, "HOMO-Band Fine Structure of OTi- and Pb-Phthalocyanine Ultrathin Films: Effects of the Electric Dipole Layer," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 223-227 (2004).

K. K. OKUDAIRA, H. SETOYAMA, H. YAGI, K. MASE, S. KERA, A. KAHN and N. UENO, “Study of Excited States of Fluorinated Copper Phthalocyanine by Inner Shell Excitation,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 137–140 (2004).

M. ONOUE, M. SHIONOIRI, J. MIYAUCHI, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “PEEM and SEM Studies of In/PTCDA/MoS₂ System: An Evidence of Anisotropic Surface Diffusion of In Atoms,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 131–135 (2004).

B-4) 招待講演

S. KERA, “High-resolution UPS studies of organic-conductor interfaces: Deep insight into the HOMO hole in π -conjugated molecules on conductive substrates,” International Symposium on Super-Functionality Organic Devices, Chiba, October 2004.

B-10) 外部獲得資金

日本学術振興会特別研究費, 「メタステーブル原子をプローブとする有機超薄膜表面の電子状態の研究」, 解良聡 (1998年-2000年).

若手研究(B), 「高度に配向を規定した有機積層膜の電子状態と価電子帯スペクトル構造の真の原因」, 解良聡 (2002年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

電子分光法による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, 有機分子吸着系における表面・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いる。本研究によりグラファイト上の吸着分子系が有機薄膜における光電子スペクトルの価電子帯微細構造の研究に極めて有効であることがわかったが, 今後そのバンド幅やエネルギー位置に着目して詳細な実験をおこない, その起源を明確にすることが課題となる。また観測された価電子帯微細構造は, 電荷ポンピングやホール振動カップリングなど, 吸着分子の分子振動に誘起された界面現象であると考えられ, 有機超伝導体などの有機電気伝導機構を紐解く鍵となると期待できる。今後は, 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, こうした電子状態微細構造の解明を狙う。

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) 強磁場による重力対流の制御
- c) 固液界面反応の強磁場効果
- 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と硫酸亜鉛結晶の反応により生成するケイ酸亜鉛半透膜チューブは、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をすでに示した。そこで、この新規現象が一般性があるかどうか、またそのメカニズムの詳細について検討した。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容器内壁に沿って右巻きのチューブを磁場で誘導することができた。磁場の向きを逆転させることにより、左巻き螺旋チューブができた。容器の中に立てたガラス棒の外壁に沿って左巻きの螺旋チューブができた。また、容器壁から離れて成長したチューブは、磁場により左巻きに捻れて成長した。これらのことから、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。磁場中の溶液の運動の様子を磁場中でその場観察したところ、磁場中・金属塩を加えたときにのみ顕著な溶液の対流が起こることが分かった。検討の結果、磁場による形状キラリティー誘導は、半透膜チューブから噴出する金属塩水溶液に対するローレンツ力が原因であり、その方向は磁場の方向と壁とチューブの相対位置により決まることが解明された。
- b) 強磁場を用いることにより種々の磁場効果が期待される。その中のひとつに垂直磁場による対流の制御の可能性が上げられるが、具体的な実験例は非常に少ない。そこで、フォトクロミック化合物を用いて磁場中の熱対流の可視化を試みた。ジアリルエテン誘導体(CTME)のベンゼン溶液を10 mm × 10 mm × 40 mmの石英セルに入れ、底からXeClエキシマーレーザーで照射、生成した光異性体の溶液の対流の様子をCCDカメラで観察した。試料溶液の光照射により光エネルギーの一部は光異性化に使われ溶液の色は赤紫に変色、残りは溶媒の並進運動のエネルギーに使われる。このため光異性体(PI)溶液の温度は上昇し、熱対流が起きる。ゼロ磁場では溶液は励起後5秒でセルの底を離れるが、 $-1300 \text{ T}^2/\text{m}$ と $1000 \text{ T}^2/\text{m}$ の磁場中ではそれぞれ9秒後と3秒後に底を離れた。また、後者の場合は20秒後には溶液は、再度セル下部に移動を始めた(U-ターン現象)。セル底からの離れやすさは、CMTE溶液とPI溶液の液中の圧力差 ΔP により説明される。 $-1300 \text{ T}^2/\text{m}$ では、上向きの磁気力のため、液圧差が小さくなりPI溶液は底から離れにくい。一方 $1000 \text{ T}^2/\text{m}$ では下向きの磁気力のため液圧差が大きくなりPI溶液はすみやかに底から離れたものである。U-ターン現象はPIの磁化率がCMTEの磁化率より小さいためと説明された。詳細については更に検討中である。

- c) 硝酸銀水溶液と金属亜鉛の反応により銀樹が生成する。この銀樹に対する磁場効果を検討した。その結果、磁氣的に等方的な銀結晶の集合体が磁場により配向することが分かった。種々検討の結果、配向は形状磁気異方性により起こるものと推論された。このことは磁気異方性のない物体でも形状が異方的であれば配向が起こるということを意味し、汎用性のある新しい磁気応用の可能性が示された。
- d) 光機能性材料の一つであるテトラフェニルポルフィン(TPP)の磁気配向について検討した。磁場中(8 T)でクロロフォルム溶液からTPPの微結晶(数100 μm)を作成し、その配向を光学顕微鏡で観察したところ、微結晶の長軸は磁場と約40°の角度に配向した。配向は結晶の磁化率の異方性によるものと説明された。現在、さらに磁場中でTPP薄膜を作成し磁気配向するかどうか検討中である。
- e) 光化学反応より生成する三重項ビラジカルやラジカル対の寿命は、磁場の印加とともに1 T程度までは伸びそれ以上の強磁場では逆に寿命が短くなるという、いわゆる磁場効果の逆転現象を起こすことがこれまでの研究で明らかである。その機構として異方的ゼーマン相互作用による緩和機構を提唱しているが、実験データの定量的解析には多数のパラメーターが必要であるがその大部分の値は不明のため、信頼できる解析はこれまで困難であった。そこで、量子化学計算によりパラメーターを求め信頼性の高い解析を試みた。まず量子化学計算により約60種類の有機ラジカルの異方的 g 値、異方的 hfc 値を計算し、実測値と比較、計算値の信頼性を確認した。次に量子化学計算により求めたパラメーターを使って寿命の磁場依存性のシミュレーションを行なった。解析の結果、強磁場効果を説明するには、0.5 ピコ秒程度の非常に短い相関時間が不可欠であることが明白となった。
- 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した。斜方晶系のリゾチーム結晶を擬似微小重力($\mu\text{G}/11\text{ T}$)、1.8 Gの過重力(1.8 G/ 11 T)、磁場中で通常の重力の作用するところ(1 G/15 T)、通常の重力中(1 G/0 T)で作成し、それらの結晶の品質をX線構造解析により調べた。ここでは、結晶の品質を評価する指標として結晶のサイズに依存しない値であるB因子(通常温度因子と呼ばれているが、結晶に対するもろもろの影響を総合的に反映し、結晶の品質評価に最適なパラメーター)を選び、解析を行なった。3回の実験で得られたB因子の平均値は、擬似微小重力中で14.95、過重力中で15.72、磁場の中の通常の重力中で15.17、通常の重力中で16.01となり、擬似微小重力場がもっともB因子が小さい、すなわち擬似微小重力により重力や過重力中と比べ、最も品質のよい結晶が得られたことが実験的に示された。この研究は、強磁場を利用した擬似微小重力場により地上でも品質のよいタンパク質結晶が得られること世界ではじめて実証したものである。

B-1) 学術論文

K. CHIE, M. FUJIWARA, Y. FUJIWARA and Y. TANIMOTO, "Magnetic Separation of Metal Ions," *J. Phys. Chem. B* **107**, 14374–14377 (2003).

YU. A. OSSIPYAN, R. B. MORGUNOV, A. A. BASKAKOV, S. Z. SHMURAK and Y. TANIMOTO, "New Luminescent Bands Induced by Plastic Deformation of NaCl:Eu Phosphors," *Phys. Status Solidi A* **201**, 148–156 (2004).

I. UECHI, A. KATSUKI, L. DUNIN-BARKOVSKY and Y. TANIMOTO, "3D-Morphological Chirality Induction in Zinc Silicate Membrane Tube Using a High Magnetic Field," *J. Phys. Chem. B* **108**, 2527–2530 (2004).

A. KATSUKI, I. UECHI and Y. TANIMOTO, "Effects of a High Magnetic Field on the Growth of 3-Dimensional Silver Dendrites," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 275–279 (2004).

M. FUJIWARA, K. CHIE, J. SAWAI, D. SHIMIZU and Y. TANIMOTO, "On the Movement of Paramagnetic Ions in an Inhomogeneous Magnetic Field," *J. Phys. Chem. B* **108**, 3531–3534 (2004).

R. B. MORGUNOV, A. A. BASKAKOV, L. R. DUNIN-BARKOVSKIY, S. S. KHASANOV, R. P. SHIBAEVA, T. G. PROKHOROVA, E. B. YAGUBSKIY, T. KATO and Y. TANIMOTO, “Localization of Conduction-Band Electrons in β ”-(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃]·DMF Single Crystals,” *J. Phys. IV France* **114**, 335–337 (2004).

H. YONEMURA, H. NOBUKUNI, S. MORIBE, S. YAMADA, Y. FUJIWARA and Y. TANIMOTO, “Magnetic Field Effects on the Decay Rates of Triplet Biradical Photogenerated from Intramolecular Electron-Transfer in a Zinc-Tetraphenylporphyrin-Fullerene Linked Compound,” *Chem. Phys. Lett.* **385**, 417–422 (2004).

D. C. YIN, N. I. WAKAYAMA, K. HARATA, M. FUJIWARA, T. KİYOSHI, H. WADA, N. NIIMURA, S. ARAI, W. D. HUANG and Y. TANIMOTO, “Formation of Protein Crystals (Orthorhombic Lysozyme) in Quasi-Microgravity Environment Obtained by Superconducting Magnet,” *J. Cryst. Growth* **279**, 184–191 (2004).

W. DUAN, M. FUJIWARA and Y. TANIMOTO, “*In situ* Observation of Laser-Induced Convection of Benzene Solution of Photochromic Compound in High Magnetic Fields,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 8213–8216 (2004).

B-3) 総説、著書

Y. TANIMOTO, “Studies of Magnetic Field Effects on Chemical and Physical Processes Using Vertical High Magnetic Field,” *Technical Report of IEICE* (in Japanese) **EMJC-2003-138**, 73–76 (2004).

M. WAKASA and Y. TANIMOTO, “Control of Catalytic Reaction Using a Magnetic Field,” *Catalysis* (in Japanese) **46**, 224–229 (2004).

B-4) 招待講演

Y. TANIMOTO, “Application of High Magnetic Field to Chemical and Physical Processes, International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields,” Tallahassee (U. S. A.), March 2004.

谷本能文, 「高磁気力用超伝導磁石による磁場効果の研究」, 電磁環境・マグネティックス合同研究会, 八王子, 2004年1月.

Y. TANIMOTO, “Magneto-Science: Application of High Magnetic field to Chemical and Physical Processes,” II All-Russian Conference on High-Spin Molecules and Molecular Magnets, Novosibirsk (Russia), May 2004.

谷本能文, 「強磁場による化学反応と物理変化の制御」, 岩手県地域結集型共同研究事業第3回有機素材活用研究会, 盛岡, 2004年7月.

谷本能文, 「強磁場によりキラリティーを誘導する」, 2004分子構造総合討論会, 広島, 2004年9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

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-).

分子構造総合討論会実行委員 (2004).

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-).

B-10)外部獲得資金

特定領域研究(2),「高磁気力による微小重力の生成と高機能性材料の創製」, 谷本能文 (2003年-2005年).

基盤研究(B)(2),「強磁場によるキラリティー誘導の研究」, 谷本能文 (2003年-2004年).

磁気健康科学研究振興財団,「微生物の行動に対する強磁場の影響」, 谷本能文 (2003年).

特定領域研究,「液体-固体界面における光反応の磁場効果」, 谷本能文 (2002年).

特別研究員奨励費,「鎖連結化合物の分子内エキサイプレックス光の強磁場効果」, 谷本能文 (1998-1999年).

重点領域研究,「分子内エキサイプレックス蛍光の強磁場効果」, 谷本能文 (1995年-1996年).

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形態を有するナノロッドなどの創製にチャレンジしたい。また, 磁気配向により, 高機能物質材料の創製を図りたい。磁場による対流制御の研究を完成させ, 制御に必要な諸条件を解明する。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。これらの研究を通して, 「磁気科学」なる新研究領域を確立したい。

＊)2004年4月1日広島大学大学院理学研究科教授

石 田 俊 正 (助教授) *)

A-1) 専門領域：計算化学、理論化学

A-2) 研究課題：

- a) ab initio計算からのポテンシャル面の自動的・効率的生成
- b) 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
- c) NiCl分子の精密計算
- d) フォトクロミック分子の光転換反応の理論的研究
- e) らせん不斉を有する縮合芳香族化合物の理論スペクトルによる絶対配置の決定

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最新のab initio計算手法と組み合わせ可能なポテンシャル超曲面生成法としてIMLS/Shepard法を提案している。この方法とその応用した結果について、Bayesian解析の適用も行った。今年度はIMLS/Shepard法の多原子系への応用として、H₄系への適用と5原子系以上へのアプローチについて述べる。5原子以上の系に対しては、独立な内部座標の定義を行う必要がある。5原子以上の系については、核間距離の数が自由度を上回るので、独立変数として核間距離をとれなくなる。この際には、特異値分解法を使って、核間距離から独立変数を定義する必要がある。H₄については、Boothroydらが多参照CIによる6,101点の計算結果を報告し、さらに、最近48,180点のab initio計算に基づく解析ポテンシャルを提案している。ここでは、6,101点の計算結果からポテンシャル面を構築した。ポテンシャル障壁を形成するあたりの等高線が異なっている。内挿点2,000点のみを考えた場合は、1,000点のみを考えた場合と同様な等高線が得られ、考えている点に近い1000点程度を考えればこの系の場合よいことがわかった。(Northwestern大学 Schatz教授との共同研究)
- b) 水素原子移動反応では、B3LYPでは遷移状態の相関エネルギーを過大評価し、MP2では過小評価する。ナフタレン陽イオンを触媒とし次の2つの素反応からなる水素分子生成反応を想定して、2個の水素原子から1個の水素分子を生成する反応経路の再検討を行った。Turecekは、水素原子移動反応のB3LYPとMP2の活性化エネルギーの誤差を相殺する方法として、B3LYPの最適化構造を使って得られたB3LYPとPMP2の活性化エネルギーを平均する方法B3LYP-PMP2を提案した。B3LYPでの構造を基準とするTurecekの方法B3LYP-PMP2に加えて、MP2での最適化構造を基準とする方法PMP2-B3LYPを用いて活性化エネルギーを見積もった。2-ナフタレニウムイオンを介する反応についてもPMP2-B3LYPで活性化エネルギーの大きな低下が見られた。4a-ナフタレニウムイオンを介する反応の場合、PMP2/6-31G**で3.64 kcal/mol程度だった活性化エネルギーが、PMP2-B3LYPでは0.68 kcal/molに低下した。このように、B3LYPとMP2で求めた活性化エネルギーを平均すると、より適切な活性化エネルギーが得られると考えられる。(静岡大学の相原教授との共同研究)
- c) 遷移金属化合物は遷移金属のd電子に起因する多数の低い電子状態を有し、その電子状態間に複雑な相互作用が見られる。中でもハロゲン化ニッケルNiX (X = F, Cl, Br, I)は低エネルギー領域に多数の電子状態を持つ。本研究では高レベルのab initio計算によりNiClをはじめとするNiXの電子状態を予測し、実験結果と合わせて電子構造に関する手がかりを得ることを目的とした。g関数を含むANOまたはANO相当の大規模基底を用い、CASSCFに基づくMRSDCI+Q計算に相対論補正を行い、ポテンシャル曲線を得た。実験で報告されているXおよびA両電子状態に対

し、平衡核間距離は実測値と1%以内で一致した。ポテンシャル曲線から得た振動数は $\omega = 400 \text{ cm}^{-1}$ となり、これも実測値とほぼ同じ値となった。これまでに電子スペクトルにより20000 cm^{-1} 付近にいくつかの電子状態が報告されているが、今回得られた電子構造と比較すると、これらは $\text{Ni}^+ [{}^2G \text{ 3d84s1}]$ または $[{}^2P \text{ 3d84s1}]$ から生じた状態である可能性が高い。同様に13000 cm^{-1} 付近で観測されている状態は $\text{Ni}^+ [{}^2D \text{ 3d84s1}]$ から派生したものと考えられる。本研究の結果はNiClの電子構造を明らかにする手がかりとなると期待できる。(静岡大学谷本教授との共同研究)

- d) 光の照射により可逆的に構造が変化する分子はフォトクロミック分子と呼ばれ、感光材料、光記録、光スイッチなどの機能物質として利用できる。ジアリールエテンは光照射により開環・閉環反応を起こすフォトクロミック分子として知られている。ジアリールエテンのモデル系として、シクロヘキサジエン(CHD)からヘキサトリエン(HT)への光開環反応の研究を行った。CHDが光照射により電子励起された後、基底状態へ無輻射遷移する過程を解析し、CHDとHTが生成する選択性について考察した。 S_0 , S_1 , S_2 の断熱・透熱ポテンシャルを多参照配置CI計算に基づき決定した。状態間の円錐交差点を求め、対応する非断熱遷移確率をZhu-Nakamura理論で計算した。 $1^1B(S_2)$ から $2^1A(S_1)$ への遷移は分子の C_2 対称性を壊す運動で起こる一方、 $2^1A(S_1)$ から $1^1A(S_1)$ への遷移は5員環生成への変形によって起こることがわかった。(中村所長、南部助手との共同研究)
- e) らせん不斉を有する縮合芳香族化合物について、密度汎関数法による理論円二色性スペクトル(理論CD)と実験による円二色性スペクトル(実験CD)を比較することで、絶対配置の決定を試みた。TDDFT/6-31G(d,p)の計算を行い、旋光強度からスペクトルをシミュレートした。理論スペクトルは実験スペクトルの特徴をよく再現しており、スペクトルの比較から絶対配置を決定できることがわかった。(静岡大学工学部田中康隆助教授との共同研究)

B-1) 学術論文

J. AIHARA and T. ISHIDA, "Aromatic Character of Annulated Dimethyldihydropyrenes," *J. Phys. Org. Chem.* **17**, 393–398 (2004).

M. HIRAMA, T. ISHIDA and J. AIHARA, "Possible Molecular Hydrogen Formation Mediated by the Inner and Outer Carbon Atoms of Typical PAH Cations," *Chem. Phys.* **305**, 307–316 (2004).

M. WATANABE, H. SUZUKI, Y. TANAKA, T. ISHIDA, T. OSHIKAWA and A. TORI-I, "One-Pot Synthesis of Helical Aromatics: Stereoselectivity, Stability against Racemization, and Assignment of Absolute Configuration assisted by Experimental and Theoretical Circular Dichroism," *J. Org. Chem.* **69**, 7794–7801 (2004).

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(C), 「局所内挿法と分子力学法を組み合わせた大規模系ポテンシャル面構築法の開発」, 石田俊正 (2004年-2007年).

基盤研究(C), 「最新ab initio法と組み合わせ可能なポテンシャル内挿法の開発と応用」, 石田俊正 (2000年-2002年).

特定領域研究, 「分子物理化学」, 「Ab initio法と融合したポテンシャル面自動生成に関する研究」, 石田俊正 (2000年-2001年).

奨励研究(A), 「超励起状態からの自動イオン化の理論的研究」, 石田俊正 (1997年-1998年).

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、多原子系への拡張を目指している。また、高精度のab initio計算と組み合わせでポテン

シャル面生成を共同研究にて現在進行中である。

水素分子問題に関する反応エネルギー障壁について, CCSD, QCISDを使わない簡便な方法で見積もる方法を探索している。

※)2004年4月1日静岡大学工学部助教授, 2004年10月1日京都大学福井謙一記念研究センター助教授

大 庭 亨 (助手) *)

A-1) 専門領域：生物分子科学、生体関連化学

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) クロロフィル誘導体の薬剤への応用
- c) 光合成メカニズムの分子レベルでの解明
- d) フルオレン誘導体の立体選択的反応の解明と、フラレンフラグメント合成への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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が必要となるだろう。我々はこのような性質をもつナノデバイスを初めて構築した(2005年2月出版予定2報)。さらに、強磁場を応用したこのデバイスの高機能化や、ナノスケールへの機能分子集積方法を種々検討している。
- b) クロロフィル誘導体はガンの光線力学的療法増感剤として有望視されているが、水溶性がほとんどなく、大きな会合体コロイドを形成することが研究を妨げてきた。我々はクロロフィルにカチオン性の高分子鎖を修飾し、水溶性と会合特性の制御を試みた(2005年2月出版予定1報)。さらに、細胞標的化や分子標的化を念頭において、最適な分子の設計を目指している。
- 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。これまでに我々は、この「表面」と「裏面」ではわずかながら性質が異なることを明らかにしてきた。本研究ではこの微小な偏りが、昨年新たに詳細な構造が発表されたクロロフィル蛋白質中にも見られることを明らかにした。さらに、クロロフィルの「表面・裏面」の命名法を提案した(2005年2月出版予定2報)。
- d) フルオレンをメソゲンとする液晶分子(非直線的分子)を種々合成し、それらの液晶性をビフェニル誘導体(直線的分子)と比較した(2005年3月出版予定1報)。さらに、分子内に大きな歪みをもつ化合物フルオレニリデン誘導体が生ずる際に見られる立体選択性について、その由来を物理化学的に検討した。

B-4) 招待講演

T. OBA, "Functionalized cytoskeleton as a possible nano-device," International workshop on supramolecular nanoscience of chemically programmed pigments (SNCPP04), Kusatsu, June 2004.

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省スーパーサイエンスハイスクール支援 愛知県立岡崎高等学校 (2002-2003).

B-10) 外部獲得資金

池谷科学技術振興財団研究助成, 「生体高分子を用いた新規な集光超分子システムの構築」, 大庭 亨 (1998年-1999年).

関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団海外派遣助成,「クロロフィルの分子構造と、その自己会合体の光捕集機能について」, 大庭 亨 (1998年).

奨励研究(A),「超分子“電子ブロック”の構築」, 大庭 亨 (1999年-2001年).

住友財団研究助成,「超分子“電子ブロック”の構築」, 大庭 亨 (1999年-2000年).

泉科学技術振興財団研究助成,「超分子“電子ブロック”の構築」, 大庭 亨 (2000年-2002年).

新世代研究所研究助成,「『足場蛋白質』を中心とする情報伝達蛋白質複合体のモデル化と、リサイクル可能なナノ・マテリアル・システムとしての応用」, 大庭 亨 (2001年-2002年).

基盤研究(C),「自己集合性蛋白質をビルディングブロックとした複合化集積システムの構築」, 大庭 亨 (2001年-2004年).

特定領域研究,「強磁場新機能の開発」研究計画班,「生物分子素子の高機能化」, 大庭 亨 (2003年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

A-3-aについて:強磁場を応用したデバイスの高機能化を引き続き検討していく予定である。同時に, ナノサイズの構造体中に機能分子を集積する方法を, 高分子の利用を中心として検討する。また, 最終目標である自己修復するナノデバイスの実現のために, 散逸過程の応用方法を考えていきたい。

A-3-bについて:クロロフィルに複合化する高分子鎖について, TAT配列などを参考に細胞内移行能をもつよう最適化を行う。また, 分子標的化や種々の反応触媒としての利用を念頭に, 高分子鎖の複合化方法や新たな分子設計を検討していきたい。

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の裏付けを, さらに実験的手法と計算化学的手法から明確にしていく予定である。このような検討を通して, クロロフィル蛋白質の(あるいは離合集散型超分子システムの)フォールディング過程や設計原理に迫りたい。

A-3-dについて:フルオレニリデンが生成する際に見られる立体選択的反応機構についての物理化学的検討をさらに進めるとともに, この特徴的な反応をフラレンフラグメント等の新規合成手法に結び付けていきたい。

*)2004年4月1日宇都宮大学工学部助手

極端紫外光研究施設

加 藤 政 博 (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) 2003年度に成功裏に立ち上がった光源加速器 UVSOR-II の更なる性能向上に向けた開発研究を継続している。UVSOR-II の高輝度という優れた特徴は一方でビーム寿命の短縮をもたらす。この問題を解決するためにその第一段階として高周波加速空洞の増強を計画し、設計・製作を進めている。2005年春に導入できる見通しである。また、この問題に対する究極的な解決策としてトップアップ入射による一定電流運転の導入を検討している。また UVSOR-II で光源の主力となっているアンジュレータの制御システムを新たに開発し、それによりビームライン側からのアンジュレータ光波長の自由な変更、あるいは分光器に連動した波長変更が可能となった。
- b) 高度化された光源加速器 UVSOR-II の高品質電子ビームを自由電子レーザーに用いることで従来よりも短波長域での大強度発振が可能となった。高度化以前には発振可能波長限界に近かった 250 nm 付近で数 100 ミリワットの高い平均出力を得ている。これを生体物質への照射実験に供するための準備を進めている。またフランスの研究グループと協力し、蓄積リング自由電子レーザーの発振メカニズムやレーザー場のダイナミクスに関する研究を開始した。これらは極めて安定且つ強力な発振が実現されている UVSOR-II ならではの研究テーマである。
- c) 通常のシンクロトロン放射光に比べて桁外れに強いコヒーレント放射光をテラヘルツ領域において生成することに成功した。コヒーレント放射とは放射に寄与する電子が波長程度の空間領域に集群すると起きるが、UVSOR-II では電子群をそのように集群することは不可能であり、なんらかの理由で電子ビーム上に波長程度の密度揺らぎが形成されコヒーレント放射が起きているものと解釈している。ビーム力学的にも実用的にも興味深い現象であり、今後も強力に研究を進めていく予定である。

B-1) 学術論文

T. GEJO, E. SHIGEMASA, E. NAKAMURA, M. HOSAKA, S. KODA, A. MOCHIIHASHI, M. KATOH, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA and H. HAMA, “The Investigation of Excited States of Xe Atoms and Dimmers by Synchronization of FEL and SR Pulses at UVSOR,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **528**, 627–631 (2004).
M. HOSAKA, M. KATOH, A. MOCHIIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI and Y. TAKASHIMA, “Upgrade of the UVSOR Storage Ring FEL,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **528**, 291–295 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. KATOH, M. HOSAKA, A. MOCHIIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. HORI, T. HONDA, K. HAGA, Y. TAKASHIMA, T. KOSEKI, S. KODA, H. KITAMURA, T. HARA and T. TANAKA, “Construction and Commissioning of UVSOR-II,” *Proceedings of 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 49–52 (2004).

M. HOSAKA, M. KATOH, A. MOCHIIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA, T. GEJO, E. SHIGEMASA and E. NAKAMURA, “Status and Prospects of User Application of the UVSOR Storage Ring Free Electron Laser,” *Proceedings of 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 61–64 (2004).

A. MOCHIIHASHI, M. KATOH, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. HORI, Y. TAKASHIMA, H. KITAMURA, T. HARA and T. TANAKA, “In-vacuum Undulators in UVSOR Electron Storage Ring,” *Proceedings of 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 259–262 (2004).

Y. NONOGAKI, M. KATOH, E. SHIGEMASA, K. MATSUSHITA, M. SUZUI and T. URISU, “Design and Performance of Undulator Beam-line (BL7U) for in-situ Observation of Synchrotron Radiation Stimulated Etching by STM,” *Proceedings of 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 368–371 (2004).

S. KIMURA, E. NAKAMURA, J. YAMAZAKI, M. KATOH, T. NISHI, H. OKAMURA, M. MATSUNAMI, L. CHEN and T. NANBA, “New Infrared and Terahertz Beam Line BL6B at UVSOR,” *Proceedings of 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 416–419 (2004).

B-3) 総説、著書

M. KATOH, “Successful Commissioning of UVSOR-II,” *Synch. Rad. News* **16**, 33–38 (2004).

M. KATOH, “Construction and Commissioning of UVSOR-II,” *J. Jpn. Soc. Synch. Rad. Res.* **17**, 10–16 (2004).

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 (2001-2003).

加速器学会設立準備委員会委員 (2003).

加速器学会組織委員 (2004-).

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-).

佐賀県シンクロトン光応用研究施設・光源装置設計評価委員 (2001-).

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

B-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, 客員教授, 2004年- .

東京大学物性研究所, 嘱託研究員, 2002年- .

B-10)外部獲得資金

基盤研究(B)(2),「電子蓄積リングによる遠赤外コヒーレント放射光の生成」,加藤政博 (2003年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

UVSOR高度化計画は成功裏に終了し,現在は,高度化された加速器群の性能を最大限引き出す努力を継続している。当面の課題はビーム寿命の改善であり,2005年に予定している高周波加速空洞の増強により大幅に改善され,次のステップはトップアップ運転の実現になる。後者に関しては放射線遮蔽,入射器増強などの技術的な検討が必要であり,今後の大きな課題であると認識している。また高度化で増設された直線部へのアンジュレータの導入を急ぐ必要がある。観測系と協力しつつ設計検討作業を進めていきたい。

自由電子レーザーに関しては,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ことから,今後は紫外から真空紫外領域へと発振波長域を移し,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。現在,円偏光レーザー光の生体物質への照射実験に向けて準備を進めているが,放射光との完全同期という特徴を活かせる実験テーマを探しているところである。また,発振メカニズムやレーザー場のダイナミクスといった自由電子レーザーの基礎的な研究を,フランスのグループと共同で開始している。現在のところUVSOR自由電子レーザーは世界でも最も安定且つ強力な蓄積リング自由電子レーザーであり,このような研究を展開するには最適な施設である。今後3年程度を目処に集中的に研究を行いたい。

テラヘルツ領域でのコヒーレント放射の生成は,ビーム物理学的な興味に加えて実用的な興味もあり,観測系とも協力しつつ研究を継続していきたい。また,レーザーと電子ビームの相互作用を利用したコヒーレントテラヘルツ光の生成の検討も行っており,早急に基礎的な実験を開始すべく外部資金の獲得に努めているところである。

＊)2004年1月1日教授昇任

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 内殻励起分子の解離ダイナミクスの詳細を解明するためには、振動分光が可能な高性能分光器が必要不可欠である。90～600 eVのエネルギー範囲で、分解能5000以上を達成する事を目指して、不等刻線平面回折格子を用いた斜入射分光器をBL4Bに建設した。この分光器を用いて、簡単な分子の内殻電離しきい値近傍における多電子励起状態の探索に関係した実験装置の開発研究、新しい同時計測分光法の試みなどを行っている。今年度は三件の国際共同研究をBL4Bで実施した。特に、HCl分子の塩素 2p 励起後に生ずる励起水素原子からのバルマー α 発光と解離イオンである Cl^+ との同時計測法の開発では、同時計測信号の観測には至らなかったが、バルマー α 放出に想定外の強い異方性が観測されることが判明した。
- b) 内殻励起分子の崩壊ダイナミクスを理解するためには、先ず後続過程の出発点となる内殻励起状態を正しく理解することが不可欠であるという立場から、光吸収スペクトルをその対称性について分離して観測することが出来る、いわゆる対称性分離光吸収分光法を簡単な分子に適用し、内殻励起状態の同定を行ってきた。UVSORのBL4Bで行った窒素分子の高分解能測定では、形状共鳴による断面積の増大に埋もれた Π 対称性を持つ「三電子励起状態」の存在を明らかにし、その後の電子分光法による脱励起過程の研究の端緒を開いた。しかし対称性分離分光法は、多電子励起状態の検出に特に敏感な方法という訳ではない。分子の内殻電離しきい値近傍における多電子励起状態を探索し、その崩壊過程の研究へと展開して行くためには新しい実験手法の開発が必要である。多電子励起状態をより高感度に観測できる可能性として、真空紫外から極端紫外の発光(EUV発光)に注目した。分子の多電子励起状態は複数の励起電子を有しているので、通常の内殻正孔状態とは異なった崩壊過程を示す可能性がある。プローブとしての有用性を調べるため、UVSORのBL4Bにおいてテスト実験を行った。窒素分子のK殻励起領域における全EUV発光収量を測定した結果、丁度しきい値の位置にブロードなピークが観測された。その後実施した角度分解測定や時分割測定などの結果から、このピークはEUV発光によるものではなく、高励起状態にある原子フラグメントに起因する可能性が高いことが明らかになってきた。

B-1) 学術論文

Y. HIKOSAKA and J. H. D. ELAND, “Dissociative Double Photoionisation of CO below the CO^{++} Threshold,” *Chem. Phys.* **299**, 147–154 (2004).

T. AOTO, Y. HIKOSAKA, R. I. HALL, K. ITO, J. FERNÁNDEZ and F. MARTÍN, “Dissociative Photoionization of H_2 at High Photon Energies: Uncovering New Series of Doubly Excited States,” *Chem. Phys. Lett.* **389**, 145–149 (2004).

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, F. PENENT, J. G. LAMBOURNE, R. I. HALL, T. AOTO and K. ITO, “Sub-Natural Linewidth Auger Electron Spectroscopy of the 2s Hole Decay in H₂S,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 287–291 (2004).

Y. HIKOSAKA, T. AOTO, E. SHIGEMASA and K. ITO, “Autoionization Selectivity of Ne⁺ Rydberg States Converging to Ne²⁺(¹S^e),” *J. Phys. B* **37**, 2823–2828 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. HOSAKA, M. KATOH, A. MOCHIIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA, T. GEJO, E. SHIGEMASA and E. NAKAMURA, “Status and Prospects of User Applications of the UVSOR Storage Ring Free Electron Laser,” *AIP Conf. Proc.* **705**, 61–64 (2004).

Y. NONOGAKI, M. KATOH, E. SHIGEMASA, K. MATSUSHITA, M. SUZUI and T. URISU, “Design and Performance of Undulator Beamline (BL7U) for In-Situ Observation of Synchrotron Radiation Stimulated Etching by STM,” *AIP Conf. Proc.* **705**, 368–371 (2004).

T. HATSUI, E. SHIGEMASA and N. KOSUGI, “Design of a Transmission Grating Spectrometer and an Undulator Beamline for Soft X-Ray Emission Studies,” *AIP Conf. Proc.* **705**, 921–924 (2004).

E. SHIGEMASA, E. NAKAMURA and T. GEJO, “New Molecular Inner-Shell Spectroscopy for Probing Multiple Excitations,” *AIP Conf. Proc.* **705**, 1118–1121 (2004).

B-4) 招待講演

E. SHIGEMASA, “Spectroscopy and dynamics of inner-shell excited molecules,” 8th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Okazaki, March 2004.

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-).

B-8) 他大学での講義、客員

新潟大学大学院自然科学研究科, 自然環境科学集中講義, 「放射光を用いた分子の内殻励起における異方性と解離ダイナミクス」, 2004年7月21日-23日.

C) 研究活動の課題と展望

近年のシンクロトロン放射光に関連する分光技術の進歩により, 軟X線領域の分子科学には急速な展開が見られつつある。そこでの興味深い対象の一つは, 多電子励起状態である。多電子励起は分子場中を運動する電子間の相関に基づくものであり, 多電子励起状態の理解は我々が「分子」というものを正しく描写するために必要な根本的な情報の一つとして重要であると考えている。内殻電子の励起では, 価電子に対する核電荷の遮蔽が大きく変化し, 多電子励起がより顕著に観測さ

れ得ると考えられる。一般に分子の多電子励起状態は、圧倒的に大きな断面積をもつ内殻イオン化連続状態に埋もれており、観測は容易でない。しかし、内殻イオン化によって生成する内殻空孔状態の崩壊過程においては、オージェ終状態からのイオン性解離が支配的であり、負イオンフラグメントを放出する過程が起こるとは考え難いので、多電子励起状態の崩壊で特徴的に生成される負イオンフラグメントを積極的に検出すれば、多電子励起状態を高感度に検出できる可能性がある。我々は、先述したEUV発光や中性種の検出と共に、この負イオンフラグメントの検出に着目している。負イオンフラグメントは、通常、飛行時間型質量分析器で観測されるが、現在開発中の画像観測の技術を導入することによってこれを格段に高度化し、より高分解能な負イオン生成スペクトルを観測することを目指している。また、観測された画像から負イオンフラグメントの持つ運動量を決定することによって、多電子励起状態の対称性についての直接的な情報を得ることも併せて計画している。これらにより、分子の内殻電子の励起に伴う多電子励起状態に関する理解が飛躍的に深まることが期待される。予備的な実験はBL4Bで集中的に実施するが、更なる高分解能化には、アンジュレータービームラインを利用した実験が望ましい。来年度以降、UVSORの高度化に合わせて新設されたBL3Uでの実験を本格的に開始する予定である。これにより、内殻電離しきい値近傍に潜む電子相関に起因するスペクトル構造の詳細の解明が可能になると期待される。また、将来的には正イオンの画像観測と組み合わせて、研究課題a)の光解離ダイナミクスの研究へと展開して行きたい。

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) 赤外・テラヘルツ分光と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
- b) 多重極限環境下赤外・テラヘルツ分光法の開発と強相関伝導系の電子状態の研究
- c) 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) 赤外・テラヘルツ分光と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：赤外・テラヘルツ分光と角度分解光電子分光は、どちらも物質の伝導を担っているフェルミ準位近傍の電子状態の研究に適しており、それらを組み合わせることで、光電子分光による電子占有状態ばかりでなく非占有状態の情報も得ることができる。我々はそれらの実験条件に合わせた第一原理電子状態計算を組み合わせることで、強相関電子系の電子状態の総合的な情報を得ている。本年度は、Ce 4f電子の二面性である局在と遍歴性が同一の結晶構造で格子定数の変化が小さい系である $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$ ($x = 0 \sim 1$) の 4d-4f および 3d-4f 共鳴光電子分光と赤外分光、および $x = 0$ と 1 でのバンド計算を行い、Ce4fの二面性がNiとCoの3dバンドのエネルギー位置に深くかかわっていることを明らかにした。また、局在と遍歴性の中間に低温まで磁気揺らぎが残る量子相転移点があるが、そこではNi, Coの3dバンドと4fとの混成に異常が生ないことも明確にした。
- b) 多重極限環境下赤外・テラヘルツ分光法の開発と強相関伝導系の電子状態の研究：低温・高圧・高磁場の多重極限環境下では、通常的环境下からは推測もできない新しい物性が出現する。その起源である電子状態を調べるために、多重極限環境下での赤外・テラヘルツ分光法の開発を行っている。これまでに、SPring-8の赤外物性ビームラインBL43IRに設置した赤外磁気光学イメージング装置に高压セルを取り付けた分光を開発してきたが、そこでの最初のデータとして、CeSbの擬ギャップの出現と磁場や温度による崩壊を観測した。今後は、UVSORの赤外・テラヘルツビームラインにテラヘルツ顕微鏡を設置し、テラヘルツ領域の低温・高圧下の分光によって、伝導機構に直接かわる電子状態の外場による変化の観測を開始する予定である。
- c) 放射光を使った新しい分光法の開発：UVSORでは、高分解能三次元角度分解光電子分光とテラヘルツ顕微分光法、SPring-8では多重極限環境下赤外分光法を開発中である。高分解能三次元角度分解光電子分光は、BL5Uでは高分解能光電子分析器を用いた研究が進行中であるが、放射光分光器の性能が悪いため、新規に直入射領域($h\nu = 5 \sim 40$ eV)の高分解能・高フラックス分光器の設置を検討している。テラヘルツ顕微分光法は、赤外ビームラインが2004年度に赤外・テラヘルツビームラインとして生まれ変わった。ここでの光強度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であり、それを用いることで、これまでほとんど行われていないテラヘルツ顕微鏡の設置を計画している。多重極限環境下赤外分光法は、これまでに立ち上げてきた赤外磁気光学イメージング装置への高压セルの導入が完了し、温度 3.5 K、圧力 5 GPa、磁場 14 T の多重環境下での赤外分光が可能になった。

B-1) 学術論文

S. KIMURA, M. OKUNO, H. KITAZAWA, F. ISHIYAMA and O. SAKAI, "Change of Electronic Structure Induced by Magnetic Transitions in CeBi," *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2041–2044 (2004).

D. Y. KIM, D. H. RYU, J. B. HONG, J. -G. PARK, Y. S. KWON, M. A. JUNG, M. H. JUNG, N. TAKEDA, M. ISHIKAWA and S. KIMURA, “Anomalous Magnetic Properties and Non-Fermi-Liquid Behavior in Single Crystals of the Kondo Lattice $\text{CeNiGe}_{2-x}\text{Si}_x$,” *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 8323–8334 (2004).

B. K. LEE, D. H. RYU, D. Y. KIM, J. B. HONG, M. H. JUNG, H. KITAZAWA, O. SUZUKI, S. KIMURA and Y. S. KWON, “Magnetic Ordering in Frustrated $\text{Ce}_5\text{Ni}_2\text{Si}_3$,” *Phys. Rev. B* **70**, 224409 (5 pages) (2004).

I. OUCHI, I. NAKAI, M. ONO and S. KIMURA, “Features of Fluorescence Spectra of Polyethylene Terephthalate Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 8107–8114 (2004).

M. NAKAYAMA, H. AOKI, A. OCHIAi, T. ITO, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI and H. HARIMA, “Ultrahigh-Resolution Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of La and Ce Monochalcogenides,” *Phys. Rev. B* **69**, 155116 (8 pages) (2004).

Y. SAKURAI, Y. HOSOI, H. ISHII, Y. OUCHI, G. SALVAN, A. KOBITSKI, T. U. KAMPEN, D. R. T. ZAHN and K. SEKI, “Vibrational Spectroscopic Study of the Interaction of Tris-(8-Hydroxyquinoline) Aluminum (Alq_3) with Potassium : Examination of the Possible Isomerization upon K-Doping,” *J. Appl. Phys.* **96**, 5534–5542 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. ITO, S. KIMURA and H. KITAZAWA, “Para- to antiferro-magnetic phase transition of CeSb studied by ultrahigh-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy,” *Physica B* **351**, 268–270 (2004).

Y. IKEMOTO, T. MORIWAKI, T. HIRONO, S. KIMURA, K. SHINODA, M. MATSUNAMI, N. NAGAI, T. NANBA, K. KOBAYASHI and H. KIMURA, “Infrared Microspectroscopy Station at BL43IR of SPring-8,” *Infrared Phys. Tech.* **45**, 369–373 (2004).

S. KIMURA, E. NAKAMURA, J. YAMAZAKI, M. KATOH, T. NISHI, H. OKAMURA, M. MATSUNAMI, L. CHEN and T. NANBA, “New Infrared and Terahertz Beamline BL6B at UVSOR,” *AIP Conf. Proc.* **705**, 416–419 (2004).

S. KIMURA, T. NISHI, J. SICHELSCHEIDT, V. VOEVODIN, J. FERSTL, C. GEIBEL and F. STEGLICH, “Optical conductivity of a non-Fermi-liquid material YbRh_2Si_2 ,” *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 36–37 (2004).

H. OKAMURA, T. MICHIZAWA, M. MATSUNAMI, T. NANBA, S. KIMURA, T. EBIHARA, F. IGA and T. TAKABATAKE, “Optical study on c-f hybridization states in mixed-valent Yb compounds: metallic YbAl_3 vs semiconducting YbB_{12} ,” *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, e51–e52 (2004).

B-4) 招待講演

木村真一, 「赤外放射光を用いた磁気光学効果」, 分子研研究会「表面磁性の最近の展開」, 岡崎, 2004年11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 (1999-2004).

International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources 2005, International Advisory Board (Rathen, Germany, June 2005).

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 (2003-).

(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 (2003-).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻, 集中講義「量子工学特論I」, 2004年10月.

神戸大学理学部物理学科, 「電磁力学」, 2004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)

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究(公募), 「モット転移系有機超伝導体の高圧・高磁場下の電子状態」, 木村真一 (2004年-2005年).

若手研究(A), 「電子相関が強い系の多重極限環境下における物性発現メカニズムの分光研究」, 木村真一 (2002年-2004年).

萌芽研究, 「シンクロトロン放射光を使ったテラヘルツ顕微分光法の開発」, 木村真一 (2002年).

(財)ひょうご科学技術協会・奨励研究助成, 「多重極限環境下における物質の電子状態の赤外分光」, 木村真一 (2001年).

(財)ひょうご科学技術協会・海外研究者招聘助成金, 「CeSbNi_x ($x > 0.08$)の金属絶縁体転移の光学的研究」, 木村真一 (2000年).

科学技術振興事業団・さががけ研究21, 「赤外磁気光学イメージング分光による局所電子構造」, 木村真一 (1999年-2002年).

日本原子力研究所・黎明研究, 「赤外・テラヘルツ磁気光学素子としての低密度キャリアf電子系の基礎研究」, 木村真一 (1999年).

(財)稲森財団・助成金, 「テラヘルツ磁気光学材料としての少数キャリア強相関伝導系の研究」, 木村真一 (1999年).

(財)島津科学技術振興財団・研究開発助成金, 「テラヘルツ磁気光学分光法の開発」, 木村真一 (1999年).

(財)実吉奨学会・研究助成金, 「赤外イメージング分光による磁性体の局所電子構造の研究」, 木村真一 (1999年).

(財)マツダ財団・研究助成金, 「テラヘルツ磁気光学素子としての強相関4f電子系の基礎研究」, 木村真一 (1998年).

奨励研究(A), 「赤外磁気光学効果による強相関伝導系物質の低エネルギー励起の研究」, 木村真一 (1997年-1998年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでに、UVSOR-IIで立ち上げてきた2つのビームラインである高分解能三次元角度分解光電子分光装置(BL5U)と赤

外・テラヘルツ分光装置(BL6B)は、2004年度から順調に共同利用を開始できた。今後は、BL5Uの発展として、UVSOR-IIの特長を生かして、高分解能・高フラックスの分光器を用いた真空紫外三次元角度分解光電子分光を早期に実現し、高い次元でのフェルミ準位近傍の電子状態(フェルミオロジー)の研究を行っていきたい。BL6Bでは、高い強度・輝度を生かして、これまでに世界的に見てもほとんど行われていないテラヘルツ顕微分光を行い、通常行われている温度依存性のみならず、高圧・高磁場下や1 K以下の極低温下の電子状態を物性の出現に絡めて理解していく。これらの2つの実験手法を解釈するために、第一原理電子状態計算を今年度から本格的に導入し、実験条件に即した計算も可能になっている。これらの結果をコンシステントに説明することで、物性の起源の電子状態の本質を理解できるものと考えている。

安全衛生管理室

戸村正章(助手)*)

A-1) 専門領域：有機化学、構造有機化学、有機固体化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子間の弱い相互作用による分子配列制御と機能性分子集合体の構築
- b) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) クロラニル酸と種々の窒素配位子を用いて、Bifurcateな水素結合系超分子シントンを開発し、その分子配列制御能を検討した。その結果、この超分子シントンにより、無限の一次元テープ構造を様々な分子系において構築できることを明らかにした。さらに、分子のスタッキングは、ほとんどの場合、分離積層型であり、分子配列がある程度予測可能であることを示唆している。また、この超分子シントンを用いて、結晶内空孔(ナノスペース)をもつ構造や一次元ジグザグ構造の構築にも成功した。
- b) 1,2,5-チアジアゾール、1,3-ジチオールなどのヘテロ環を有する新しいドナーおよびアクセプター分子を合成した。これらの中には、ヘテロ原子間の相互作用により特異な分子集合体を形成するものや、一段階で二電子酸化還元を行うものがある。さらに、これらの分子を成分とする高伝導性の電荷移動錯体およびラジカルイオン塩を開発した。

B-1) 学術論文

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Crystal Structure of 4,7-Dibromo-2,1,3-Benzothiadiazole, $C_6H_2Br_2N_2S$," *Z. Kristallogr. NCS* **218**, 555–556 (2003).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "4,5-Diiodo[1,2,5]thiadiazolotetrathiafulvalene," *Acta Crystallogr., Sect. E* **60**, o63–o65 (2004).

M. AKHTARUZZAMAN, M. TOMURA, J. NISHIDA and Y. YAMASHITA, "Synthesis and Characterization of Novel Dipyridylbenzothiadiazole and Bisbenzothiadiazole Derivatives," *J. Org. Chem.* **69**, 2953–2958 (2004).

J. NISHIDA, NARASO, S. MURALI, E. FUJIWARA, H. TADA, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Preparation, Characterization and FET Properties of Novel Dicyanopyrazinoquinoxaline Derivatives," *Org. Lett.* **6**, 2007–2010 (2004).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会コンピューター統括委員会CSJ-Web統括的管理運営委員会委員 (2001-2002).

日本化学会広報委員会ホームページ管理委員会委員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

有機固体における電気伝導性、磁性、光学的非線形性などの物性の発現には、その分子固有の特質のみならず、集合体内

でどのように分子が配列しているかということが大いに関与している。そのため、このような機能性物質の開発には分子配列および結晶構造の制御、つまり、分子集合体設計ということが極めて重要である。しかしながら、現状では、簡単な有機分子の結晶構造予測さえ満足には成し遂げられていない。このことは、逆に言えば、拡張 π 電子系内に、水素結合などの分子間の弱い相互作用を導入し、種々の分子集合体を設計・構築するという方法論には、無限の可能性が秘められているということを示している。今後は特に、ヘテロ原子間相互作用・C-H $\cdots\pi$ 相互作用・立体障害といった新しいツールによる分子集合体設計に取り組みたい。また、この分野の研究の発展には、新規化合物の開発が極めて重要であるので、「新しいドナーおよびアクセプター分子の合成」の研究課題も続行する。

＊)2004年6月1日着任