

## 3-7 極端紫外光科学研究系

### 基礎光化学研究部門

#### 小 杉 信 博 (教授)

A-1) 専門領域：軟X線光物性、光化学

A-2) 研究課題：

- a) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究
- c) 内殻励起の理論的アプローチの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究: 孤立分子、分子クラスター、マトリックス分離した分子、低温で凝縮させた分子、分子イオンを含む分子結晶や高分子鎖等の電子構造を比較するために、種々の実験を行っている。バルクの性質は孤立系から外挿して考えることができないことはよく知られているが、内殻分光では局所的な電子構造が切り出せ、高分解能な実験によって特定原子サイト周辺の分子間相互作用のサイズ依存性を明らかにできる。本年度は希ガスや分子のクラスターの実験に成功した。他の研究グループの同種の研究と比較して、我々の研究対象は小さなサイズのクラスターであり、分子間相互作用の変化を調べるのに適した系である。今回の実験で、クラスターの中のサイトによって相互作用の大小や方向に違いがあり、そのため、内殻光電子エネルギーが異なることやクラスターサイズがわかることを明らかにした。
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究: 昨年度まで1重項基底状態分子から1光子で4重項イオン化状態を観測する共鳴光電子分光法を開発してきた。今年度は1重項基底状態分子から1光子で3重項励起状態を観測する軟X線共鳴ラマン分光法の装置を製作し、最初のデータを得た。これらの特徴ある実験手法は軟X線による内殻励起を利用することで可能となるものであり、どちらも2次光学過程を使う。特に軟X線発光を観測する装置は従来のものと全く違う新しい発想でデザインしたものである。
- c) 内殻励起の理論的アプローチの開発: 本グループで開発した軟X線吸収スペクトルの量子化学計算コードGSCF3は世界の放射光施設 (MAX, ALS, BESSY, DESY, CLS, Aladdinなど) の利用者によって活用されているが、放射光源施設の性能向上によって内殻励起の実験研究が進んできており、より詳細な現象が記述できる理論と実用的な計算コードの開発が要求されるようになった。今年度、内殻励起に応用できるスピン軌道計算、量子欠損理論、R行列法、緊密結合法などの理論的アプローチをCI法の枠内に取り込む計算コードGSCF4Rの開発がほぼ完了した。すでにオックスフォード大学のグループが利用を始めている。

B-1) 学術論文

**R. FLESCH, N. KOSUGI, I. L. BRADEANU, J. J. NEVILLE and E. RÜHL,** "Cluster Size Effects in Core Excitons of 1s-Excited Nitrogen," *J. Chem. Phys.* **121**, 8343–8350 (2004).

**H. S. KATO, M. FURUKAWA, M. KAWAI, M. TANIGUCHI, T. KAWAI, T. HATSUI and N. KOSUGI**, “Electronic Structure of Bases in DNA Duplexes Characterized by Resonant Photoemission Spectroscopy near the Fermi Level,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086403 (2004).

**N. KOSUGI**, “Spin-Orbit and Exchange Interactions in Molecular Inner Shell Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **137**, 335–343 (2004).

**S. MASUDA, T. HATSUI and N. KOSUGI**, “Spin-Forbidden Shake-Up States of OCS Molecule Studied by Resonant Photoelectron Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **137**, 351–355 (2004).

**T. HATSUI, M. NAGASONO and N. KOSUGI**, “Ar 2p Excited States of Argon in Non-Polar Media,” *J. Electron Spectrosc.* **137**, 435–439 (2004).

**T. HATSUI and N. KOSUGI**, “Metal-to-Ligand Charge Transfer in Polarized Metal L-Edge X-Ray Absorption of Ni and Cu Complexes,” *J. Electron Spectrosc.* **136**, 67–75 (2004).

#### B-4) 招待講演

**N. KOSUGI**, “Valence in the Rydberg/continuum region: theory and experiment of molecular inner-shell spectroscopy,” The 14th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Cairns (Australia), July 2004.

**N. KOSUGI**, “Valence and Rydberg states in molecular soft X-ray absorption spectra,” Department of Chemistry, the University of Rome “La Sapienza” (Italy), September 2004.

**N. KOSUGI**, “Valence and Rydberg states in molecular soft X-ray absorption spectra,” Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford (U. K. ), October 2004.

**N. KOSUGI**, “Molecular inner-shell spectroscopy: Polarization dependence and characterization of unoccupied states,” The 2nd Brazilian Workshop on Molecular Physics and Spectroscopy, Federal University of Fluminense, Niteroi (Brazil), December 2004.

#### B-6) 受賞、表彰

小杉信博, 分子科学研究奨励森野基金研究助成 (1987).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員、委員

日本放射光学会庶務幹事 (1994).

日本放射光学会評議員 (1994-1995, 1998-1999, 2002-2003).

日本放射光学会将来計画検討特別委員会 (2001-2003).

日本分光学会東海支部幹事 (1993-1997).

日本化学会化学技術賞等選考委員会委員 (2001-2002).

##### 学会の組織委員

SRIシンクロトロン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994, 1997, 2000, 2003, 2004-2005).

VUV-12, VUV-14真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1998, 2004).

VUV真空紫外光物理国際会議国際諮問委員 (2004-2012).

ICES-8電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員 (2000).  
ICES-9電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2003).  
IWP光イオン化国際ワークショップ国際諮問・プログラム委員 (1997, 2000, 2002, 2004-2005).  
COREDEC 内殻励起における脱励起過程国際会議プログラム委員 (2001).  
XAFS-VII X線吸収微細構造国際会議プログラム委員及び実行委員 (1992).  
XAFS-XI X線吸収微細構造国際会議組織委員及びプログラム委員 (2000).  
XAFS-XII X線吸収微細構造国際会議国際諮問委員 (2003).  
SRSM-2シンクロトロン放射と材料科学国際会議組織委員 (1998).  
ICFA-24 次世代光源に関する先導的ビームダイナミクス国際ワークショップ組織委員 (2002).  
原子分子の光イオン化に関する王子国際セミナープログラム委員 (1995).  
アジア交流放射光国際フォーラム組織委員及び実行委員 (1994, 1995, 2001, 2004).  
日仏自由電子レーザーワークショップ副組織委員長 (2002).  
XAFS討論会プログラム委員 (1998, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004).  
ISSP-6 放射光分光学国際シンポジウムプログラム委員 (1997).

#### 文部科学省、学術振興会等の役員等

大学共同利用機関法人準備委員会自然科学研究機構検討委員 (2003).  
日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1997-1999).  
日本学術振興会国際科学協力事業委員会委員 (2002-2003).  
新技術開発事業団創造科学技術推進事業研究推進委員 (1985-1990).  
高エネルギー加速器研究機構運営協議会委員 (2001-2003).  
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所運営協議会委員 (2001-2003).  
高エネルギー加速器研究機構加速器・共通研究施設協議会委員 (2001-2003).  
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員 (1997-2001).  
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設評価分科会委員 (2001-2002).  
東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設運営委員会委員 (1994- ).  
極紫外・軟X線放射光源計画検討会議光源仕様レビュー委員会委員 (2001-2002).  
SPring-8 (BL01B1, BL27SU, R&D) 評価委員会委員 (2002, 2003, 2004).  
広島大学放射光科学センター顧問 (1996-1999).  
日本学術会議放射光科学小委員会委員 (2003- ).

#### B-7) 他大学での講義、客員

東京大学大学院理学系研究科化学専攻集中講義, 「物理化学特論4」, 2004年11月.

#### C) 研究活動の課題と展望

内殻電子が絡む研究は、内殻励起特有の新しい現象の発見・理解やそれらの研究のための実験的・理論的方法論の開拓という観点から見直すとまだ多くの課題が残されている。我々は分子系(気体、クラスター、希ガスマトリックス、固体、表面吸着)に対して直線偏光軟X線を励起源として内殻励起過程とその脱励起過程(解離イオン放出、電子放出、軟X線放出)の研究

を続けている。ここ5年間は脱励起過程の研究に重点を置いており、特に基底状態からの直接過程では見ることのできない価電子領域のイオン化・励起状態の研究を展開している。内殻励起状態を中間状態とするこの種の二次光学過程では、寿命の短い内殻励起状態の寿命幅に支配されない高分解能分光が可能となる。ただし、そのためには高分解能軟X線分光の最新技術を導入することが不可欠である。幸い平成14年度にはUVSOR光源加速器の高度化計画が開始でき、平成15年度にはアンジュレータ、分光器、測定装置のマッチングを最適にした最新の軟X線ビームラインを建設し、クラスター系にも応用可能な光電子分光システムを完成させ、平成16年度には独自の高分解能軟X線発光分光システムもほぼ完成させた。今後、高輝度軟X線の性能を最大限に生かした放射光分子科学の新しい展開を図っていく。

## 菱川 明 栄 ( 助教授 )

A-1) 専門領域：光子場物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 運動量相関計測による強光子場中分子ダイナミクスの解明
- b) 超短パルス軟X線を用いた核・電子ダイナミクスの実時間追跡

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 強光子場中分子ダイナミクスの解明: コインシデンス運動量画像法を用いて、強光子場との相互作用によって生成したすべての解離イオンを検出し、それぞれイオンの持つ運動量を決定した。得られた運動量間の相関に基づいて、分子内のクーロン場に匹敵する大きな電場成分を持つ強光子場(  $\sim 1 \text{ PW/cm}^2$  )における分子の振る舞いを調べた。強光子場中(  $0.2 \text{ PW/cm}^2$  ,  $60 \text{ fs}$  )の $\text{CS}_2$ の非段階的3体クーロン爆発過程  $\text{CS}_3^{3+} \rightarrow \text{S}^+ + \text{C}^+ + \text{S}^+$  , によって生成した2つの $\text{S}^+$ イオンの運動量ベクトル $p_1(\text{S}^+)$ 、 $p_2(\text{S}^+)$ がなす角 $\theta_{12}$ は $\theta_{12} = 140^\circ$ にピークを示し、屈曲座標方向への運動が誘起されていることがわかった。また、 $p_1(\text{S}^+)$ 、 $p_2(\text{S}^+)$ の大きさがほぼ同じであることから、強光子場においては反対称伸縮座標よりも対称伸縮座標方向の運動が支配的になり、その結果2つのC-S結合が協奏的に伸長しながら解離に至ることが明らかとなった。

光子場強度(  $0.15 \text{ PW/cm}^2$  ,  $70 \text{ fs}$  )におけるアセトニトリルの2体クーロン爆発過程には、3つの異なる経路  $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_{3-n}^+ + \text{H}_n\text{CN}^+$  (  $n = 0, 1, 2$  ) , すなわちC-C結合が直接解離する経路(  $n = 0$  )に加えてメチル基(  $-\text{CH}_3$  )からニトリル基(  $-\text{CN}$  )への水素移動を伴う経路(  $n = 1, 2$  )が存在することが明らかとなった。これらの経路に対する分岐比がほぼ等しいことから、水素移動反応がクーロン爆発と競合して極めて高速に進行することがわかった。また、レーザー偏光方向に対する生成フラグメントイオンの空間異方性の解析から、メチル基からニトリル基への水素移動が進むにつれて、親イオン $\text{CH}_3\text{CN}^{2+}$ の寿命が長くなることを見いだした。

- b) 極短パルス軟X線による分子ダイナミクスの実時間追跡: フェムト秒からアト秒領域の短パルス軟X線光源の開発と、その高い時間分解能を利用した超高速分子ダイナミクスの実時間追跡を目指して準備を進めている。現在、高強度短パルスレーザーの改良を行い、パルス幅  $12 \text{ fs}$  /パルスあたり  $200 \mu\text{J}$  のエネルギーを得ることに成功している。これと並行して位置敏感型検出器を用いた電子画像計測系の開発を終え、強光子場中分子の光電子スペクトルの観測を進めているところである。

B-1) 学術論文

**A. HISHIKAWA, H. HASEGAWA and K. YAMANOUCI**, "Nuclear Dynamics on the Light-Dressed Potential Energy Surface of  $\text{CS}_2$  by Coincidence Momentum Imaging," *Chem. Phys. Lett.* **388**, 1–6 (2004).

**A. HISHIKAWA, H. HASEGAWA and K. YAMANOUCI**, "Hydrogen Migration in Acetonitrile in Intense Laser Fields Studied by Coincidence Momentum Imaging," *Phys. Scr.* **T110**, 108–111 (2004).

**A. HISHIKAWA, H. HASEGAWA and K. YAMANOUCI**, "Hydrogen Migration in Acetonitrile in Intense Laser Fields in Competition with Two-Body Coulomb Explosion," *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 195–200 (2004).

### B-3) 総説、著書

A. HISHIKAWA, "Introduction to Molecular Spectroscopy," *J. Plasma Fusion Res.* (in Japanese) **80**, 742–748 (2004).

### B-4) 招待講演

菱川明栄, 「コインシデンス運動量画像法による強光子場中分子過程」, 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, 2004年6月.

菱川明栄, 「強光子場中の分子と超短パルス軟X線の発生」, 日本放射光学会ワークショップ「今後30年の科学の未来像放射光の役割」, 東京, 2004年7月.

菱川明栄(ディスカッションリーダー), 「反応イメージング」, 第一回AMO討論会, 東京, 2004年7月.

菱川明栄, 「コインシデンス運動量画像法による強光子場中分子ダイナミクスの追跡」, 第111回物理化学セミナー, 京都, 2004年10月.

A. HISHIKAWA (Discussion Leader), "Molecules in intense laser fields," International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (ISUILS), Palermo (Italy), September 2004.

### B-6) 受賞、表彰

菱川明栄, 原子衝突研究協会若手奨励賞 (2000).

菱川明栄, 日本分光学会賞論文賞 (2001).

### B-7) 学会および社会的活動

#### 学協会役員、委員

日本分光学会企画委員 (1999-2003).

原子衝突研究協会企画委員 (2001- 2003).

分子科学研究会委員 (2002- ).

日本分光学会中部支部幹事 (2003- ).

強光子場科学懇談会企画委員 (2004-).

#### 学会の組織委員

分子構造総合討論会プログラム委員 (2000).

分子構造総合討論会シンポジウム「レーザー場による分子過程コントロール」主催者 (2000).

日本分光学会装置部会・理研合同シンポジウム「強光子場の科学とその応用」主催者 (2000).

日本分光学会装置部会・理研合同シンポジウム「超短パルス電子線・X線技術の現状と新展開」主催者(2002).

第8回東アジア化学反応ワークショップ主催者 (2004).

### C) 研究活動の課題と展望

研究活動の課題と展望 現在進めている高強度短パルスフェムト秒レーザーの改良を終え、これを用いた分子ダイナミクスの研究に取り組む。特に、これまで解離フラグメントの運動量分布に基づいて議論がなされてきた光ドレスト状態ポテンシャル面上での核波束の動きを実時間で観測し、「いかに分子が光子場と相互作用するか」を明らかにすることを目指す。また放射光を用いて、高いエネルギー領域での反応追跡へ研究を発展させたい。

## 反応動力学研究部門

宇理須 恒 雄（教授）

A-1) 専門領域：電子シンクロトロン放射光光化学反応

A-2) 研究課題：

- a) 放射光エッチングによるSi表面の微細加工とその表面への生体情報伝達システムの構築と生命機能の発現
- b) 放射光励起反応によるナノ構造形成とSTMによる評価
- c) 埋め込み金属層基板赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)の開拓と応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 放射光エッチングによりSi基板表面に微細加工をほどこし、そこに生体情報伝達システムの基本構造としての脂質二重膜/膜タンパク質の集積構造を、分子構造のわかった化合物から自己組織化反応を利用してかつ、タンパク質の生命機能を保持して形成し、抗原-抗体反応やリガンド-リセプター反応など生体情報伝達の基本素過程を発現する。さらにこれらの反応を分子レベルで解析する。平成16年度は集積構造形成に必要な要素技術として、電極埋め込み超平坦Si基板の開発、SiO<sub>2</sub>表面の-COOH化技術とアビジン固定化技術の開拓、ベシクルフュージョン法による安定な脂質二重膜の形成とこれに関係したベシクルと固体表面との相互作用の解明、新細胞膜表面反応場としてのテザードサポータードメンブレン構造の形成、および、この反応場を利用し、グラミシジンやポーリンなどの膜タンパク質についてタンパクと脂質との相互作用の解明、などを進めた。
- b) 放射光エッチング反応の励起エネルギー依存性を調べるためアンジュレータビームラインの建設と放射光をSTM探針下に照射できる超高真空STM装置を製作した。エネルギー可変の放射光ビームにより誘起したエッチング反応をSTMによりその場観察を行う。原子状水素をSi(111)面に吸着させて形成したH-Si(111)-7×7表面での放射光照射による水素脱離の励起機構を調べた。照射光による価電子励起、即ちMGR機構が水素脱離の主な機構であるとの結論を得た。
- c) 半導体表面反応のその場観察手法として、埋め込み金属層(BML)基板による赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)の開発と応用の研究を進めている。最近Siバックボンドにそれぞれ0個、1個、2個の酸素が入った単独SiH<sub>2</sub>と隣接SiH<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>二つが隣接)からなる、これまで全く観測されていなかった三対の二重項ピークを発見した。これらは遷移モーメントが表面に垂直なため従来の検出方法では検出できず、BML-IRRASによって初めて検出されたもので、BML-IRRASでなくては測定できない領域の存在することを明確に実証した。また、これらのピークの発見によりSiの酸化機構にこれまで知られていないメカニズム、水素のトンネルによる酸化の存在することがわかった。平成16年度はさらにこのBML-IRRASをタンパク質の分子認識反応の解析に応用する研究に着手し、表面の凹凸が1 nm以下のSiO<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub>/Si(100)基板の開発と水中BML-IRRAS測定可能な試料槽の設計を装置開発室の協力により進めた。

## B-1) 学術論文

**H. WATANABE, S. NANBU, Z. -H. WANG, J. MAKI, T. URISU, M. AOYAGI and K. OOI**, “Theoretical Analysis of the Oxygen Insertion Process in the Oxidation Reactions of  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}/\text{Si}(100)$  and  $2\text{H}+\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ : a Molecular Orbital Calculation and an Analysis of Tunneling Reaction,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 523–527 (2004).

**G. RANGA RAO, Z. -H. WANG, H. WATANABE and T. URISU**, “A Comparative Infrared Study of  $\text{H}_2\text{O}$  Reactivity on  $\text{Si}(100)$ -( $2\times 1$ ), ( $2\times 1$ )-H, ( $1\times 1$ )-H and ( $3\times 1$ )-H Surfaces,” *Surf. Sci.* **570**, 178–188 (2004).

**Y. -H. KIM, M. TAKIZAWA and T. URISU**, “Characterization of Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC)/C Holesterol Langmuir-Blodgett Monolayers by AFM and FT-IR,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 3860–3864 (2004).

**Md. MASHIUR RAHMAN, R. TERO and T. URISU**, “Shrinking of Spin-on-Glass Films Induced by Synchrotron Radiation and Its Application to Three-Dimensional Microfabrications,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 3941–3944 (2004).

**R. TERO, M. TAKIZAWA, Y. -J. LI, M. YAMAZAKI and T. URISU**, “Deposition of Phospholipid Layers on  $\text{SiO}_2$  Surface Modified by Hydrophobic SAM Islands,” *Appl. Surf. Sci.* **238**, 218–222 (2004).

**Y. -J. LI, R. TERO, T. NAGASAWA, T. NAGATA and T. URISU**, “Deposition of 10-Undecenoic acid Self-Assembled Layers on H-Si (111) Surfaces Studied with AFM and FT-IR,” *Appl. Surf. Sci.* **238**, 238–241 (2004).

**M. TAKIZAWA, Y.-H. KIM, and T. URISU**, “Deposition of DPPC Monolayers by Langmuir-Blodgett Method on  $\text{SiO}_2$  Surfaces Covered by Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayer Islands,” *Chem. Phys. Lett.* **385**, 220–224 (2004).

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

**R. TERO, M. TAKIZAWA, Y. -J. LI, M. YAMAZAKI and T. URISU**, “Lipid Membrane Formation by Vesicle Fusion on Silicon Dioxide Surfaces Modified with Alkyl Self-Assembled-Monolayer-Islands,” *Langmuir* **20**, 7526–7531 (2004).

**Y. -J. LI, R. TERO, T. NAGASAWA, T. NAGATA, Y. HARUYAMA and T. URISU**, “Structure and Deposition Mechanism of 10-Undecenoic Acid Self-Assembled Layers on H-Si (111) Surfaces Studied by AFM and FT-IR,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4591–4594 (2004).

**S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, T. HOSOKAWA, T. KANBARA, A. FUJIWARA, Y. NONOGAKI and T. URISU**, “Scanning Tunneling Microscopy of  $\text{Dy}@C_{82}$  and  $\text{Dy}@C_{60}$  Adsorbed on  $\text{Si}(111)$ -( $7\times 7$ ) Surfaces,” *Phys Rev. B* **69**, 045415 (5 pages) (2004).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. URISU**, “Fabrication of Supported Membrane Biosensor by SR Process,” The 8<sup>th</sup> Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, Hiroshima, March 18-19, Proceedings, pp. 107–120 (2004).

**Y. NONOGAKI and T. URISU**, “Construction of Undulator Beamline for STM Observations of Surface Reaction Stimulated by Synchrotron Irradiation,” The 14<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Cairns, Australia, July 19-23 (2004).

#### B-4) 招待講演

T. URISU, "Fabrication of Supported Membrane Biosensor by SR Process," The 8<sup>th</sup> Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, Hiroshima, March 2004.

T. URISU, "Surface Microfabrication and Chemical Modifications of Si for Fabrication of Membrane Protein Biosensors," International Workshop on Surface-Biotronics, Tokyo, October 2004.

T. URISU, "Integration of Bio-Functional Materials on Si and Application to Supported Membrane Biosensors," Fourth International Symposium on Advanced Fluid Information/First International Symposium on Transdisciplinary Fluid Integration, Sendai, November 2004.

T. URISU, "Integration of Membrane Protein on Si and Application to the Biosensor," オープンワークショップ「バイオとナノテクノロジーの融合研究」, 京都, 2004年10月.

宇理須恒雄, 「シリコン基板上への膜タンパク質の集積とバイオセンサー応用」, 化学技術戦略推進機構(JCII)交流連携推進委員会講演会, 2004年9月.

#### B-5) 総説、著書

T. URISU, "Nanostructure Fabrication by Synchrotron Radiation Etching and Applications," in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H. S. Nalwa, Ed., American Scientific Publishers, January (2004).

宇理須恒雄, 「7-2放射光応用プロセス」, 新訂版・表面科学の基礎と応用, 岩沢康裕他編, (株)エネ・テイ・エス, 5月(2004).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員、委員

レーザー学会評議員 (1983-1985).

日本放射光学会評議員 (1993-1994, 1997-1998, 2001-2002).

電気学会, 放射光励起プロセス技術調査専門委員会幹事 (1992-1994).

電気学会, 放射光による材料加工技術調査専門委員会委員長 (1994-1997).

(財)高輝度光科学研究センター大型放射光施設安全性検討委員会委員 (1993-).

東北大学電気通信研究所研究外部評価委員 (1995-).

日本工業技術振興協会, 放射光の半導体への応用技術研究委員会顧問委員 (1995-2000).

新機能素子研究開発協会, 新世紀素子等製造評価技術の予測委員会 / ハードフォトン技術研究部会委員 (1995).

姫路工業大学ニューズバル利用検討委員会委員 (1996-1998).

姫路工業大学ニューズバル新素材開発利用専門委員会委員 (1999-2000).

近畿通産局, 超次世代原子デバイスの自己形成技術に関する調査委員会委員 (1997-1998).

電気学会, 放射光・自由電子レーザープロセス技術調査専門委員会委員 (1997-1999).

放射線利用振興協会, 放射線利用技術指導研究員 (1997.11.18-20).

日本原子力研究所, 研究嘱託 (1998.4-2002.3).

科学技術庁, 「顕微光電子分光法による材料, デバイスの高度分析評価技術に関する調査」調査推進委員会委員 (1998-1998).

科学技術庁,「顕微光電子分光法による材料, デバイスの高度分析評価技術に関する調査」研究推進委員会委員 (1999-2000).

日本原子力研究所, 博士研究員研究業績評価委員 (1998-1999).

佐賀県シンクロトン光応用研究施設整備推進委員会委員 (2000-2001).

科学技術振興調整費「顕微光電子分光法による材料・デバイスの高度分析評価技術に関する研究」研究推進委員 (1999-2002).

科学技術振興調整費「カーボンナノチューブエレクトロニクス研究」外部運営委員 (2001-2003).

日本学術振興会学術創生研究費書面審査委員 (2001).

科学技術交流財団「ナノ反応場とバイオエレクトロニクスインターフェイス制御研究会」座長 (2001.4-2003.3).

日本原子力研究所研究評価委員会, 光科学研究専門部会専門委員 (2002.11.1-2003.3.31).

電気学会「量子放射ビームを用いたナノ・バイオプロセッシング技術調査専門委員会」アドバイザー (2004.5-).

日本表面科学会評議員 (2003.4-).

日本放射光学会評議員 (2003.4-).

#### 学会の組織委員

マイクロプロセス国際会議論文委員 (1992-).

第1回光励起プロセスと応用国際会議論文委員 (1993).

VUV-11組織委員会, プログラム委員会委員 (1993-1995).

International Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography, 顧問委員 (1995-2000).

SRI97組織委員会プログラム委員会委員 (1995-1997).

SPIE's 23<sup>rd</sup> Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1997).

SPIE's 24<sup>th</sup> Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1998).

SPIE's 25<sup>th</sup> Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1999).

レーザー学会第19回年次大会プログラム委員 (1998-1999).

レーザー学会第23回年次大会プログラム委員 (2002-2003).

UK-JAPAN International Seminar, 組織委員長 (1999, 2000).

Pacificchem 2000, Symposium on Chemical Applications of Synchrotron Radiation, 組織委員 (2000).

#### 学会誌編集委員

JJAP特集論文特別編集委員 (1992-1993).

電気学会, 電子情報システム部門誌特集号編集委員 (1995-1996).

JJAP特集論文特別編集委員 (1998).

*Appl. Surf. Sci.*, 編集委員 (2001-2003).

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

日本真空協会「真空」誌編集部会委員 (2004-).

#### C) 研究活動の課題と展望

パッチクランプ法は細胞生物学の分野で最も多く利用されている計測技術であるが、その測定系は高度な除震設備とファラデーケージによる電氣的誘導雑音の遮蔽を必要としている。それと比較して、我々を含む生き物においてはそのようなもの

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

## 見 附 孝一郎 ( 助教授 )

A-1) 専門領域 : 化学反応素過程、軌道放射分子科学

A-2) 研究課題 :

- a) レーザーと軌道放射を組合せたポンプ・プローブまたは2重共鳴分光
- b) 高分解能斜入射分光器の研究開発とフラーレン科学への利用
- c) 極端紫外超励起状態や高励起イオン化状態の分光学と動力学
- d) 原子・分子・クラスターの光イオン化研究に用いる粒子同時計測法の開発
- e) 極端紫外域の偏極励起原子の光イオン化ダイナミクス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 紫外モードロックレーザーとアンジュレータ光を組み合わせ、電子振動励起分子の光イオン化や光解離のダイナミクス、イオンの前期解離ダイナミクスなどに関する研究を行った。レーザーパルスとマルチバンチ放射光を厳密に同期させることで、分解能約500 psの時間分解ポンププローブ測定が可能である。また、レーザー誘起蛍光励起分光やレーザー多光子イオン化分光を起用することによって、超励起状態から解離生成したイオンまたは中性フラグメントの内部状態の観測を初めて実現した。フラグメントの回転分布から、解離の際のエネルギー分配について議論した。また、特定の化学結合を選択的に切断したり、特異的な化学反応を起こすような光励起過程を実現するための方法論の開発と実用化を目標としている。具体的には可視又は近赤外レーザーで生成する振動励起した水分子に放射光(20–1000 eV)を照射して、振動基底分子の放射光解離とは全く異なる反応分岐比や分解確率を得るという実験をフォトンファクトリーで開始した。
- b) 軌道放射光施設に、気相光励起素過程の研究を目的とした高分解能高フラックスの斜入射分光器を建設した。25から160 eVの光子エネルギーの範囲で、フラックス $10^{10}$ 光子/秒と分解能3000が同時に達成された。SまたはBr原子を含む分子のそれぞれ2p電子と3d電子を励起して、偏光に対して水平または垂直方向に飛来した解離イオンを検出することで、励起状態の対称性を分離した吸収スペクトルの測定を行った。続いて平成13年度から「フラーレンの軟X線分光専用ビームライン」の実用化を目指して、実験ステーションの改良と調整を施した。そしてフラーレンや金属内包フラーレンの吸収および光電子スペクトルの測定を行っている(装置に関し特許出願中)。最近ではC<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>の吸収曲線に見られる巨大共鳴ピーク(~20 eV)に付随する形状共鳴遷移を初めて観測した。また高分解質量分析計を用いて多価イオンやフラグメントの収量曲線を正確に決定し、求めたしきい値や極大値を検討した結果、通常の分子では予想もつかない興味深い現象を観測した。現在は、遷移金属原子の4d電子励起軟X線巨大共鳴が、炭素ケージの中でどのような影響を受けるかを実験的に明らかにすることが最大の目標である。
- c) 軌道放射光施設に分子線光解離装置を製作し、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、ハロゲン化メチル、フロンなど20種余の分子についてイオン対を生成する過程を初めて見いだした。また、同施設の直入射分光器ラインに2次元掃引光電子分光装置を建設し、NO、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、OCS、SO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub>、HI等の2次元光電子スペクトルを測定した。さらに、アンジュレータ斜入射分光器ラインで、OCSやH<sub>2</sub>Oの極端紫外励起状態の緩和過程で放出される可視・紫外発光を検出し、蛍光分散および蛍光励起スペクトルを測定した。以上、得られた負イオン解離効率曲線、2次元光電子スペクトル、蛍光スペクトル等から、超励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を計算しイオン化状態との電子的結合を評価したり、自動イオン化や前期

解離のダイナミクスおよび分子の2電子励起状態や解離性イオン化状態の特質などについて考察した。

- d) 正イオン・負イオン同時計測法を初めて開発し、複数の光解離過程の識別と放出されるイオンの並進エネルギーの測定を可能とした。また、光電子・イオン飛行時間同時計測法により始状態が選別されたイオンの光解離の研究を行った。
- e) 直線偏光した放射光を用いて、基底状態原子をそのイオン化ポテンシャルより低いリユドベリ状態へ共鳴遷移させ、放射光の偏光方向に偏極した特定量子状態の励起原子を高密度で生成させる。この偏極原子(=始状態)を直線偏光した高出力レーザーによってイオンと電子にイオン化させる(=終状態)。光電子角度分布の解析と理論計算を併用して、選択則で許される複数の終状態チャンネルの双極子遷移モーメントの振幅と位相差を決定した。究極的には、希ガス偏極原子の光イオン化における「量子力学的完全実験」を目指している。このテーマに関連して、円錐型の高効率角度分解電子エネルギーアナライザーを設計・製作し、感度や各種分解能などの性能を評価した(特許審査中)。

#### B-1) 学術論文

**H. KATAYANAGI, Y. MATSUMOTO, C. A. DE LANGE, M. TSUBOUCHI and T. SUZUKI**, “One- and Two-Color Photoelectron Imaging of the CO Molecule via the  $B^1\Sigma^+$  State,” *J. Chem. Phys.* **119**, 3737 (2003).

**J. KOU, T. MORI, S. V. K. KUMAR, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE**, “Production of Doubly Charged Ions in Valence Photoionization of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  at  $h\nu = 25 - 50$  eV,” *J. Chem. Phys.* **120**, 6005 (2004).

**Y. HIKOSAKA and K. MITSUKE**, “Autoionization and Neutral Dissociation of Superexcited HI Studied by Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **121**, 792 (2004).

**H. KATAYANAGI, S. HAYASHI, H. HAMAGUCHI and K. NISHIKAWA**, “Structure of an Ionic Liquid 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium Iodide Studied by Wide-Angle X-Ray Scattering and Raman Spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* **392**, 460 (2004).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**K. MITSUKE**, “Laser-Synchrotron Radiation Combination Studies of Molecular Ionization and Dissociation,” *Proceedings of the American Chemical Society*, **225**: U463, 201-PHYS Part 2 (2003).

#### B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「極端紫外域におけるフラーレンの光イオン化過程」, UVSOR 20周年記念研究会, 分子科学研究所, 岡崎, 2003年12月.

見附孝一郎, 「フラーレンまたは金属内包フラーレンの光イオン化と解離過程」, フォトンファクトリー原子分子ユーザーグループ研究会, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2004年3月.

見附孝一郎, 「フラーレンのイオン化と解離: フラグメントの出現エネルギーに関する統計論的取扱い」, 分子研研究会「原子・分子反応素過程における粒子相関」, 分子科学研究所, 岡崎, 2004年6月.

片柳英樹, 霜崎英紀, 三木久美子, Peter Westh, 古賀精方, 西川恵子, 「熱力学関数の測定による、イオン液体 - 水系の混合状態の解明」, イオン液体研究会, 東京大学, 東京, 2004年12月.

#### B-5) 特許

特開昭61-163551;特公平07-046595,「質量分析方法」,近藤 保、見附孝一郎、朽津耕三(近藤 保),1985年.  
特開2003-257361,「高分解能電子エネルギー分析器」,見附孝一郎(JST),2002年.  
特願2004-089485,「高沸点物質の光イオン化質量分析装置」,見附孝一郎、江潤卿、森崇徳(JST),2004年.  
特願2004-212365,「多成分液体の相分離点の検出方法及びその検出装置」,加藤仁、片柳英樹、西川恵子,2004年.

#### B-6) 受賞、表彰

見附孝一郎,日本化学会欧文誌BCSJ賞(2001).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員、委員

原子衝突研究協会委員(1987,1998-2003).

原子衝突研究協会,企画委員(1996-2003).

##### 学会の組織委員

質量分析連合討論会,実行委員(1993).

第9回日本放射光学会年会,実行委員(1995-1996).

第12回日本放射光学会年会,組織委員およびプログラム委員(1998-1999).

第15回化学反応討論会,プログラム委員および実行委員長(1998-1999).

International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules, Okazaki, Cochair(1998-1999).

原子衝突協会第25回研究会,実行委員(1999-2000).

International Workshop on the Generation and Uses of VUV and Soft X-ray Coherent Pulses, Lund, Sweden, Member of the Program Committee(2001)(真空紫外・X線コヒーレント光の発生と利用に関する国際集会,プログラム委員)

XIV International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Cairns, Australia, Member of the Program Committee(2003-2004)(第14回真空紫外光物理国際会議,プログラム委員)

IV International Conference on Atomic and Molecular Data and their Applications, Toki, Japan, Member of the Program Committee(2003-2004)(第4回原子分子データとその利用に関する国際会議,プログラム委員)

第19回日本放射光学会年会,プログラム委員長(2004-).

##### その他の委員

東京大学物性研究所高輝度光源計画推進委員会測定系小委員会委員(1998-2003).

SeperSOR高輝度光源利用者懇談会幹事(1999-2002).

All Japan高輝度光源利用計画作業委員(2002-).

#### B-8) 他大学での講義、客員

東京大学物性研究所,嘱託研究員,2000年4月-2005年3月.

## B-10)外部獲得資金

重点領域研究「フリーラジカルの科学」；「クラスターおよび凝縮系に生成する超励起状態の動力学」, 見附孝一郎 (1993年-1995年) .

井上科学振興財団, 井上フェロー研究奨励金「レーザーと軌道放射の同時吸収による化学結合の選択的開裂」, 見附孝一郎 (1997年-1999年) .

日本学術振興会 重点研究国際協力派遣研究員「米国バークレー研究所ALS施設への派遣」, 見附孝一郎 (1998年) .  
分子科学研究奨励森野基金, 学術集会開催援助金「International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules」, 見附孝一郎 (1999年) .

大幸財団, 学会等開催助成金「International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules」, 見附孝一郎 (1999年) .

基盤研究(C)「放射光とレーザーの同時照射による分子の多光子電子励起」, 見附孝一郎 (1998年-2000年) .

松尾科学振興財団, 学術研究助成「放射光励起で生成した偏極原子のレーザー光イオン化 光イオン化完全実験を目指して」, 見附孝一郎 (1998年) .

基盤研究(B)「レーザーと放射光を組合わせた振動高次倍音励起分子の光解離制御」, 見附孝一郎 (2002年-2004年) .  
光科学技術研究振興財団, 研究助成「ナノ分子場中の原子と光の相互作用 金属内包フラーレンに軟X線巨大共鳴は存在するか?」, 見附孝一郎 (2002年-2003年) .

大幸財団, 海外学術交流研究助成「XIV International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics」, 見附孝一郎 (2004年) .

## C) 研究活動の課題と展望

光電子分光, 蛍光分光, 質量分析, 同時計測法などを用い, 気相分子やクラスターの光イオン化過程の詳細を研究する。また, 真空紫外領域の中性超励起状態の分光学的情報を集積しその動的挙動を明かにしたい。近い将来の目標としては, 軌道放射と各種レーザーを組合せて, 振動励起分子の放射光解離による反応分岐比制御, 偏極原子の光イオン化ダイナミクスを角度分解光電子分光法で研究し, 放出電子とイオン殻内の電子との相互作用の本質を理解すること, 励起分子や解離フラグメントの内部状態を観測し, 発光・解離・異性化・振動緩和などの過渡現象をポンプ・プローブ法や2重共鳴法で追跡することの3つが挙げられる。