

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) (1993 年 1 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：軟 X 線光化学、光物性

A-2) 研究課題：

- a) 軟 X 線内殻分光による分子間相互作用の研究
- 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 線分光による分子間相互作用の研究: 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。100 eV を越える軟 X 線を使った内殻分光では局所的な電子構造が切り出せるので、最近の分光技術で可能になった 1 meV 精度の高分解能実験によって特定原子サイト周辺の弱い分子間相互作用を明らかにできる。さらに、我々の装置では、他の研究グループのものと比較して、小さなクラスターサイズの測定が可能であり、サイズに依存したいろいろなサイト(角、末端、面、クラスター内部など)での分子間相互作用を区別でき、それらの成分比からクラスターの大きさや構造が推定できる。また、内殻励起軟 X 線吸収エネルギーのシフト量(赤方、青方の違いもある)から分子間の配向もわかる。
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究: これまで内殻電子の大きなスピン軌道相互作用を利用して 1 重項基底状態分子から 1 光子イオン化で 4 重項状態を観測する共鳴光電子分光法、および 1 重項基底状態分子から 1 光子励起で 3 重項励起状態を観測する軟 X 線共鳴ラマン分光法の開発を行ってきた。これらの特徴ある実験手法は軟 X 線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り、現在、エネルギー分解能 5000 を達成するところまで開発が進んでいる。
- 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(スウェーデン MAX、米 ALS、独 BESSY、独 DESY、カナダ CLS、米 Aladdin、伊 Elettra など)の利用者によって小さな分子から高分子などの大きな分子まで活用されているが、実験家が使う場合は Hartree-Fock レベルに留めていた。しかし、放射光源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、実験家からも電子相関を考慮した実用的な計算コードの利用が要求されるようになった。現在、実験家のための使いやすい内殻励起計算量子化学 CI コード GSCF4 を整備しているところである。

B-1) 学術論文

K. WIESNER, A. N. de BRITO, S. L. SORENSEN, N. KOSUGI and O. BJÖRNEHOLM, “Core Excitation in O₃ Localized to One of Two Symmetry-Equivalent Chemical Bonds: Molecular Alignment through Vibronic Coupling,” *J. Chem. Phys.* **122**, 154303 (6 pages) (2005).

T. HATSUI, H. SETOYAMA, N. KOSUGI, B. WASSERMANN, I. L. BRADEANU and E. RÜHL, “Photoionization of Small Krypton Clusters in the Kr 3d Regime: Evidence for Site-Specific Photoemission,” *J. Chem. Phys.* **123**, 154304 (6 pages) (2005).

N. KOSUGI, “Valence in the Rydberg/Continuum Region in Molecular Inner-Shell Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 1203–1207 (2005).

T. HATSUI, H. SETOYAMA, E. SHIGEMASA and N. KOSUGI, “Design of a Novel Transmission-Grating Spectrometer for Soft X-Ray Emission Studies,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 1059–1062 (2005).

S. MASUDA, T. GEJO, M. HIYAMA and N. KOSUGI, “Vibronic Couplings in the C 1s-Rydberg and Valence Excitations of C₂H₂, Revealed by Angle-Resolved Photoion Yield Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 215–218 (2005).

H. SETOYAMA, T. HATSUI and N. KOSUGI, “S 2p Excited States of OCS in Rare Gas Matrices,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 87–89 (2005).

M. HIYAMA and N. KOSUGI, “Ab Initio R-Matrix/MQDT Method for Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure,” *Phys. Scr.* **T115**, 136–139 (2005).

M. HIYAMA and N. KOSUGI, “Ab Initio R-Matrix/Multi-Channel Quantum Defect Theory Approach to Study Molecular Core Excitation and Ionization: GSCF4R,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 35–47 (2005).

M. HIYAMA and N. KOSUGI, “Ab Initio R-Matrix/Multi-Channel Quantum Defect Theory Applied to Molecular Core Excitation and Ionization,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 1223–1226 (2005).

B-3) 総説、著書

J. ADACHI, N. KOSUGI and A. YAGISHITA, “Symmetry-resolved soft X-ray absorption spectroscopy: Its application to simple molecules,” *J. Phys. B* **38**, R127–R152 (2005).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Energy shift in inner-shell excitation of molecular clusters,” The 354th WE-Heraeus Seminar on Structure and Dynamics of Free Clusters and Nanoparticles using Short Wavelength Radiation, Bad Honnef (Germany), September 2005.

N. KOSUGI, “Energy shift in inner-shell excitation of molecular clusters,” Department of Physics, Stockholm University, Stockholm (Sweden), September 2005.

N. KOSUGI, “Energy shift in inner-shell excitation of molecular clusters,” Department of Theoretical Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden), September 2005.

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).

樋山みやび, 第6回原子衝突研究協会若手奨励賞 (2005).

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, 2006-2007).
- 日本放射光学会将来計画検討特別委員会 (2001-2003).
- 日本放射光学会先端的リング型光源計画特別委員会 (2005-2006).
- 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シンクロトン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994, 1997, 2000, 2003, 2005-2006).
- VUV真空紫外光物理国際会議国際諮問委員 (2004-2012).
- VUV-12, VUV-14真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1998, 2004).
- ICES-8,9,10電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員 (2000, 2003, 2005-2006).
- 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, 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).
- ICORS2006 第20回国際ラマン分光学会議プログラム委員 (2005-2006).
- IWSXR 軟X線ラマン分光及び関連現象に関する国際ワークショップ組織委員長 (2005-2006).
- 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, 2005).
- 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

- 文部科学省科学技術・学術審議会専門委員(研究計画・評価分科会)(2005-2006).
- 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).
- 大学共同利用機関法人自然科学研究機構教育研究評議員 (2004-2006).
- 高エネルギー加速器研究機構運営協議員会委員 (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員会委員 (2001-2003).
- 高エネルギー加速器研究機構加速器・共通研究施設協議員会委員 (2001-2003).

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-).

日本学術会議放射光科学小委員会委員 (2003-2005).

広島大学放射光科学研究センター顧問 (1996-1999).

学会誌編集委員

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Editorial Board member (2005-).

その他

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).

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).

B-7) 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非常勤講師, 特別講義, 2005年2月1日.

B-9) 学位授与

益田周防海, 「簡単な分子の内殻励起状態における価電子ダイナミクス」, 2005年3月, 博士(理学)

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B), 「内殻励起による分子性遷移金属化合物の光物性研究」, 小杉信博 (1999年-2001年).

基盤研究(B), 「内殻励起を利用したスピン禁制イオン化・励起状態の研究」, 小杉信博 (2003年-2005年).

科学技術振興調整費(若手任期付研究員支援) 「次世代軟X線発光分光器の開発」, 初井宇記 (2003年-2006年).

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, 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6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が、遷移確率の少ない過程でもあるので、高輝度で高分解能軟X線分光の最新技術を導入することが不可欠である。現在、高度化されたUVSOR光源の性能をフルに引き出せるように、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、クラスター研究用光電子分光システムと高分解能軟X線発光分光システムを完成させたところである。今後、測定試料の状態に依らないその場観測可能な分光法としての方法論の確立と基礎過程の研究を展開していく。

菱川 明 栄 (助教授) (2003 年 4 月 1 日着任)

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) 極短パルス光による反応イメージングと制御

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:分子内のクーロン場に匹敵するほどの極めて強い光子場における分子は摂動領域に比べて本質的に大きく異なったふるまいを示す。特に、光子場と分子との強い結合によって生じる「光ドレスト状態」においては、そのポテンシャル曲面の形状が光パルス形状に応じて刻一刻と変化するため、これを利用した化学反応コントロールや新奇反応経路の開拓へ向けた新たな展開が期待されている。このような強光子場における分子ダイナミクスを明らかにするために、これまで用いてきたコインシデンス運動量画像法とポンプ・プローブ計測を組み合わせることによって、その核ダイナミクスの実時間追跡(133 fs–3 ps)を行った。その結果、強光子場 (0.2×10^{15} W/cm², 60 fs)において生成したCS₂²⁺においては2体解離過程CS₂²⁺ → CS⁺ + S⁺に加えて、エネルギー的には不利な3体解離過程CS₂²⁺ → S⁺ + C + S⁺が効率よく起きていることが見いだされ、強光子場におけるポテンシャル曲面変化に伴って対称伸縮振動方向への核波束の運動が誘起されることがわかった。
- b) 極短パルス光による反応イメージングと制御:光パルス照射後の分子のふるまいを構造の変化として実時間計測するために、サブ10フェムト秒レーザーパルスによるクーロン爆発イメージング、および超短パルス軟X線を用いた内殻光電子のホログラムを利用した新規手法の開発を進めている。これによって光吸収に伴う化学反応過程の理解へ向けた新たなアプローチを創出するとともに、レーザー場と分子の相互作用に関する新たな原理の発見と高効率な分子反応制御手法の探索を目指している。現在のところ、高強度短パルスレーザーの改良を行い、サブ10フェムト秒極短パルス(~8 fs, 400 μJ/pulse)の発生に成功しており、この光源を利用したポンプ・プローブ計測を進めている。

B-1) 学術論文

A. HISHIKAWA, M. UEYAMA and K. YAMANOCHI, "Probing the Ultrafast Nuclear Motion in CS₂²⁺ in Intense Laser Fields," *J. Chem. Phys.* **122**, 151104 (4 pages) (2005).

M. UEYAMA, A. HISHIKAWA and K. YAMANOCHI, "Concerted and Sequential Coulomb Explosion Process of N₂O in Intense Laser Fields by Coincidence Momentum Imaging," *J. Chem. Phys.* **123**, 154305 (8 pages) (2005).

B-4) 招待講演

A. HISHIKAWA, "Polyatomic molecules in intense laser fields studied by coincidence momentum imaging," 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Daejeon (Korea), March 2005.

菱川明栄,「サブ10フェムト秒強光子場における分子過程」, 第1回『粒子相関と配向・偏極で探る有限量子系のダイナミクス』研究会, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2005年6月.

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).

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学大学院理学研究科, 「光子場物理化学」, 2005年11月16日, 12月5日.

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 客員助教授, 2005年4月- .

B-10) 外部獲得資金

松尾学術助成, 「強光子場中分子の電子相関ダイナミクス」, 菱川明栄 (1999年).

基盤研究(C), 「多原子分子ドレスト状態の高分解能干渉ドップラー分光」, 菱川明栄 (1999年).

基盤研究(B)(2), 「同時計数運動量測定による強光子場中多原子分子ドレスト状態の解明」, 菱川明栄 (2000年-2001年).

若手研究(A), 「電子 - イオンコインシデンス運動量計測による強光子場中分子ダイナミクス」, 菱川明栄 (2002年-2004年).

特定領域研究(公募), 「分子ドレスト状態における核波束実時間追跡: コインシデンス画像法によるアプローチ」, 菱川明栄 (2004年-2005年).

科学技術振興機構戦略的創造事業さきがけ, 「光電子ホログラフィーによるレーザー場反応追跡」, 菱川明栄 (2005年-2009年).

C) 研究活動の課題と展望

高強度極短パルスフェムト秒レーザーおよびレーザー高次高調波を用いた超高速分子ダイナミクスの解明に取り組む。

反応動力学研究部門

宇理須 恒 雄 (教授)(1992年5月1日着任)

A-1) 専門領域：電子シンクロトロン放射光光化学反応、ナノバイオエレクトロニクス

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) 生体材料のAFMおよび赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)による評価
- c) 神経細胞ネットワーク診断素子開発と基礎医学応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 放射光エッチングの特性を生かして、生体情報システムとSi電子回路システムの融合を目指す。前者はイオンによる電気伝導系で後者は電子による電気伝導系である。両者を結合する基本素子は膜タンパクのイオンチャンネルである。Si基板に貫通穴を形成し、そこに脂質二重膜/イオンチャンネル集積構造を形成しチャンネル前後に電極を取り付けた構造(イオンチャンネル電流記録素子)を作成する。2005年度は分子研装置開発の多大な協力を得て、Si基板に貫通穴を形成する技術をほぼ確立、微細貫通穴形状のさらなる高度制御のためのXeF₂放射光エッチングシステムを構築、Siを基板とする基本素子を、サスペンデッドメンブレン構造で製作し、グラミシジンをチャンネルとする単一イオンチャンネル電流の計測に成功した。サポータードメンブレン構造の素子は製造技術が一旦確立すれば、安定性、再現性などの点で優れていると考えられているがまだ製作の成功例がない。この素子製作の重要な一歩として、脂質二重膜によるギガオームシール形成に成功した。
- b) 脂質二重膜/膜タンパク集積系は、脂質-タンパクやタンパク-タンパク相互作用を調べる興味深い反応場と言える。この構造と機能の研究は分子科学の新分野であるとともに、上記の素子構造形成にも重要である。2005年度はシリコン基板表面に共有結合で固定したアビジン分子の配向をBML-IRRASとAFMで解明、ベシクルフュージョンで平面脂質二重膜を形成する場合の形成速度や膜質が固体基板表面のOH基密度に依存することを発見、同様な方法による二重膜形成において、形成速度への脂質と基板表面の静電相互作用の影響を調べた、tethered supported membrane構造を形成する技術を開発し、これにグラミシジンを導入した。ユニークなマイクロドメイン構造とグラミシジンの凝集構造を観測した。膜タンパク集積において基板と二重膜の間の水の層の存在の重要性を示した。
- c) 上記のイオンチャンネル電流記録素子は、通常のパッチクランプ法と比較した場合、Si基板表面の多数の点でイオンチャンネル電流を測定できる点が大きな特徴である。この事に着目し、Si基板表面に神経細胞ネットワークを培養し、複数の点でイオンチャンネル電流を計測できる素子を提案し製作を開始した。従来行われている蛍光観察を併用して、神経細胞ネットワークの新しい時空間計測が可能となる。このテーマは統合バイオサイエンスセンターの富永教授との共同研究として進める。2005年度はPDMSによるマイクロ流体回路と薬液供給系を作成、イオンチャンネル電流計測用の前置増幅器の設計と製作、神経細胞の培養とマイクロ流体回路の形成、などの実験を進めた。

B-1) 学術論文

T. URISU, Md. M. RAHMAN, H. UNO, R. TERO and Y. NONOGAKI, “Formation of High Resistance Supported Lipid Bilayer on the Surface of Si Substrate with Microelectrodes,” *Nanomedicine* **1**, 317–322 (2005).

H. WATANABE, Z. -H. WANG, S. NANBU, J. MAKI, T. URISU, M. AOYAGI and K. OOI, “H Atom-Induced Oxidation Reaction on Water-Terminated Si Surface, $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$: A Theoretical Study,” *Chem Phys. Lett.* **412**, 347–352 (2005).

Z. -L. ZHANG, T. HARA, H. OGURI, Y. -J. MO, M. AOYAMA, H. YOSHIDA, Y. -H. KIM, Md. M. RAHMAN, R. TERO and T. URISU, “Fluorescence Recovery after Photobleaching Apparatus Using Second Harmonic of 1120 nm Semiconductor Laser for Illumination,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 254–257 (2005).

R. TERO, N. MISAWA, H. WATANABE, S. YAMAMURA, S. NANBU, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Fabrication of Avidin Single Molecular Layer on Silicon Oxide Surfaces and Formation of Tethered Lipid Bilayer Membranes,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 237–243 (2005).

N. MISAWA, S. YAMAMURA, R. TERO, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Orientation of Avidin Molecules Immobilized on COOH-Modified $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ Surfaces,” *Chem. Phys. Lett.* **419**, 86–90 (2005).

Y. NONOGAKI and T. URISU, “Synchrotron Radiation Induced Si–H Dissociation on H-Si(111)- 1×1 Surfaces Studied by *In-Situ* Monitoring in the Undulator-STM System,” *J. Vac. Sci. Technol., A* **23**, 1364–1366 (2005).

Md. M. RAHMAN, Y. NONOGAKI, R. TERO, Y. -H. KIM, H. UNO, Z. -L. ZHANG, T. YANO, M. AOYAMA, R. SASAKI, H. NAGAI, M. YOSHIDA and T. URISU, “Giant Vesicle Fusion on Microelectrodes Fabricated by Femto Second Laser Ablation Followed by Synchrotron Radiation Etching,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1207–1210 (2005).

R. TERO, T. URISU, H. OKAWARA and K. NAGAYAMA, “Deposition of Lipid Bilayers on the OH-Density-Controlled Silicon Dioxide Surfaces,” *J. Vac. Sci. Technol., A* **23**, 751–754 (2005).

Z. -H. WANG, T. URISU, G. RANGA RAO, S. NANBU, J. MAKI, M. AOYAGI, H. WATANABE and K. OOI, “Assignment of Surface IR Absorption Spectra Observed in the Oxidation Reactions: $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)$,” *Surf. Sci.* **575**, 330–342 (2005).

B-4) 招待講演

T. URISU, “Integration of lipid bilayer/membrane protein on Si and application to biosensors-as one of the major subjects in the post-genome,” The third international Forum on Post-Genome technologies (3’ IFPT)- Molecular diagnosis and Bio-Nanoscience, Guilin (China), April 2005.

T. URISU, “The membrane-protein biosensor fabricated by top-down and bottom-up nanotechnologies,” China NANO 2005, Beijing (China), June 2005.

T. URISU, “The membrane-protein biosensor and nanotechnologies,” First Annual Meeting, American Academy of Nanomedicine, Baltimore (U.S.A.), August 2005.

宇理須恒雄,「バイオセンサーに向けたシリコンへの膜タンパク集積に関する研究」, ヒューマンライフサイエンスフォーラム, インテックス大阪, 2005年10月.

宇理須恒雄,「膜タンパク・脂質二重膜の固体表面上への集積とバイオセンサー応用」, 奈良商工会議所, 2005年7月.

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).

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 / ハードフトン技術研究部会委員 (1995).

姫路工業大学ニュースパル利用検討委員会委員 (1996-1998).

姫路工業大学ニュースパ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, 研究囑託 (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 (2003.4-2006.12).

学会の組織委員

マイクロプロセス国際会議論文委員 (1992-).

第1回光励起プロセスと応用国際会議論文委員 (1993).

VUV-11組織委員会, プログラム委員会委員 (1993-1995).

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

SRI97組織委員会プログラム委員会委員 (1995-1997).

SPIE's 23rd Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1997).
SPIE's 24th Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1998).
SPIE's 25th Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1999).
レーザー学会第19回年次大会プログラム委員 (1998-1999).
レーザー学会第23回年次大会プログラム委員 (2002-2003).
UK-JAPAN International Seminar, 組織委員長 (1999, 2000).
Pacifichem 2000, Symposium on Chemical Applications of Synchrotron Radiation, 組織委員 (2000).
MB-ITR2005, 組織委員長 (2005).

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-).
日本表面科学会, 出版委員 (2005.6-2006.5)

B-8) 他大学での講義、客員

宇理須恒雄, 名古屋大学工学部集中講義, 2005年12月14日.
宇理須恒雄, 放送大学客員教授, 2005年6月1日-2006年3月31日.

B-9) 学位授与

Md. Mashur Rahman, 「Fabrication of lipid bilayer giga-ohm seals on silicon-based microelectrodes」, 2005年9月, 博士(学術)
Kim Yong-Hoon, 「Formation of supported membranes and characterization by atomic force microscopy, fluorescence microscopy and IRRAS」, 2005年9月, 博士(理学)

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(C)(2), 「内殻電子励起による単一分子加工と新素材創製への応用」, 宇理須恒雄 (1997年-1999年).
総合研究大学院大学, 共同研究, 「化学的ナノ加工の基礎の確立」, 宇理須恒雄 (1996年-1998年).
基盤研究(B), 「放射光励起反応による新ナノ反応場の構築とSTMによる評価」, 宇理須恒雄 (2000年-2003年).
総合研究大学院大学, 共同研究, 「シリコン基板上への生体機能物質の集積 ナノバイオエレクトロニクス」の構築」, 宇理須恒雄 (2001年-2003年).
特定領域研究(公募研究), 「放射光赤外反射吸収分光による膜タンパク・脂質二重膜表面反応場の極微構造解析」, 宇理須恒雄 (2005年-2006年).

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法拉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、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する。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。また、このような集積構造体の形成術を応用し、神経細胞ネットワーク診断素子を開発し、アルツハイマーなどの神経細胞変性疾患の原因解明研究への応用をはかる。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)(1991 年 4 月 1 日着任)

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C₆₀やC₇₀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。将来的には、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、CO₂、SO₂、ハロゲン化メチル、フロンなど20種余の分子についてイオン対を生成する過程を初めて見いだした。また、同施設の直入射分光器ラインに2次元掃引光電子分光装置を建設し、NO、C₂H₂、OCS、SO₂、CS₂、HI等の2次元光電子スペクトルを測定した。さらに、アンジュレタ斜入射分光器ラインで、OCSやH₂Oの極端紫外励起状態の緩和過程で放出される可視・紫外発光を検出し、蛍光分散および蛍光励起スペクトルを測定した。以上、得られた負イオン解離効率曲線、2次元光電子スペクトル、蛍光スペクトル等から、超励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を計算しイオン化状態との電子的結合を評価したり、自動イオン化や前期

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

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

B-1) 学術論文

J. KOU, T. MORI, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, "Photofragmentation of C_{60} in the Extreme Ultraviolet: Statistical Analysis on the Appearance Energies of C_{60-2n}^{z+} ($n \geq 1, z = 1-3$)," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 119 (2005).

K. MITSUKE, "Photofragmentation Mechanisms of H_2O Studied by Ultraviolet Dispersed Spectroscopy," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 131 (2005).

T. MORI, J. KOU, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, "Absolute Photoabsorption Cross Section of C_{60} in the Extreme Ultraviolet," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 243 (2005).

J. KOU, T. MORI, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, "Photofragmentation of C_{60} in Valence Ionization," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 247 (2005).

K. MITSUKE, T. MORI, J. KOU, Y. HARUYAMA and Y. KUBOZONO, " $4d \rightarrow 4f$ Dipole Resonance of the Metal Atom Encapsulated in a Fullerene Cage: $Ce@C_{82}$," *J. Chem. Phys.* **122**, 064304 (2005).

K. MITSUKE, T. MORI, J. KOU, Y. HARUYAMA, Y. TAKABAYASHI and Y. KUBOZONO, "Photoion Yield Curves of $Dy@C_{82}$ in the Vacuum UV Region," *Int. J. Mass Spectrom.* **243**, 121 (2005).

B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「フラーレンの共鳴励起・イオン化・多段階離」, 宇宙空間原子分子過程研究会, 宇宙科学研究本部, 相模原, 2005年1月.

見附孝一郎, 「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?」, (財)光科学技術研究振興財団 平成16年度講演会, 浜松名鉄ホテル, 浜松, 2005年3月.

見附孝一郎, 「高性能直入射分光器を用いた原子分子研究の現状と将来」, UVSORワークショップ ビームライン高度化, 真空紫外領域の強化, 分子科学研究所, 岡崎, 2005年3月.

K. MITSUKE, "Photofragmentation of C_{60} , C_{70} and $Ce@C_{82}$ in the Extreme Ultraviolet," The 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Daejeon (Korea), March 2005.

K. MITSUKE, "Photoionization Dynamics and Fragmentation Kinetics of Fullerenes and Endohedral Metallofullerenes in the Extreme Ultraviolet," International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics, Buenos Aires (Argentina), July 2005.

見附孝一郎,「金属内包フラーレンの軟X線吸収とイオン化」,分子研研究会 金属内包フラーレン研究の新展開,基礎と応用,分子科学研究所,岡崎,2005年11月.

K. MITSUKE, “Photoionization of Solitary C₆₀, C₇₀ and Endohedral Metallofullerenes,” Workshop on the Beamlines of National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei, Anhui (P. R. China), November 2005.

K. MITSUKE, “Photoionization Dynamics of Solitary C₆₀, C₇₀ and Endohedral Metallofullerenes in the Extreme Ultraviolet,” 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Symposium on Synchrotron Radiation Research in the Pacific Rim: Emerging Techniques and Applications, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-5) 特許出願

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.

特許番号:3665032,「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,特開2005-276679,「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,組織委員,実行委員およびプログラム委員長(2005-2006).

第22回化学反応討論会,プログラム委員および実行委員(2005-2006).

原子衝突研究協会第31回研究会,実行委員(2005-2006).

その他

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 (2002-2004).

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).

独立行政法人科学技術振興機構, 平成17年度シーズ育成試験研究, 「新奇高沸点物質の質量分析装置の開発と実用化試験」, 見附孝一郎 (2005年-2006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。