

## 「状態と変革」研究領域活動・事後評価報告書

- 平成 13 年度終了研究課題 -

領域総括 国府田 隆夫

## 1. 研究領域の概要

物質の構造秩序が急激に変革する現象（広義の相転移）、すなわち多様な可能性を秘めた安定秩序状態がどのように他の状態に変革するか、そのダイナミクスと機構を研究するものです。

例えば、分子、クラスター、液体、固体物質を研究対象とし、構造秩序変化の理論的・計算科学的研究、非線形光学など新手法による実験的研究、光誘起構造変化、スピン秩序変化など新規な物性を示す物質の創製研究を含みます。

## 2. 研究課題、研究者名

別紙一覧表参照

## 3. 選考方針

基本方針として、

- (1) 審査は「状態と変革」研究領域に設けた選考委員会（9名）で行う。
- (2) 審査方法は、書類審査、面接審査及び総合審査とする。
- (3) 選考の基本的考え方は以下の通りである。

- 1) 基礎的な研究（理論的研究を含む）を対象とする。
- 2) 独創的な発想に恵まれ、活力に富み、自ら研究を実施するものを優先する。

具体的には、

- 1) 新しい発想をもった人。
- 2) これから新しい分野を創られる人。すなわち、現在流行の研究ではなく、これから流行となる研究分野を切り拓いて行ける人。
- 3) 今後伸びることが予想できる人。

## 4. 選考経緯

審査	書類選考	面接選考	採用者数
対象数	185	32	20

## 5. 研究実施期間

平成 10 年 10 月～平成 13 年 9 月

## 6. 領域の活動状況

領域会議：6回

領域総括の研究実施場所訪問：研究開始に際し、全研究者を訪問。

## 7. 評価の手続き

領域総括個人が研究者からの報告・自己評価を基に領域アドバイザーの協力を得て行った。

(評価の流れ)

平成13年9月	研究期間終了
平成13年11月	研究報告会を東京で開催
平成14年1月まで	研究報告書及び自己評価提出
平成14年2月	領域総括による評価

## 8. 評価項目

- (1) 外部発表(論文、口頭発表など)、特許、研究を通しての新たな知見の取得等の研究成果の状況
- (2) 得られた研究成果の科学技術への貢献

## 9. 研究結果

本領域は、1997(平成9)年に「状態と変革」というキーワードを共通の研究目標に掲げ発足した。170名の応募者の中から選び抜かれた10名の第1期研究者が所定の3年間の研究期間を終えて、「さきがけ研究21卒業者」として巣立っていったのは、奇しくも20世紀最後の年の2000(平成12)年であった。これら第1期研究者の活動と成果は、既にその初年度から、物質科学の基礎・応用分野の研究に携わる多くの人々の注目を集め、21世紀の幕開けに“変革”をもたらすことを期している本領域の意義と役割を印象付けるものであった。10名の第1期研究者の中で、採用時に助教授の職位にあった5名の研究者が、その後、前後して教授職に昇格し、我が国の物質科学・物質工学を担うべき次世代研究者・技術者の指導・養成で中核的役割を果たしていることも、本領域の学際的活動の展開が社会的に高い評価を受けていることの証拠と言えよう。

第2期に当たる1998(平成10)年度では、予定枠の倍にあたる20名の研究者を採用することが認められた。「状態と変革」研究領域の特徴は、物理学、応用物理学、無機・有機化学、電子工学、量子エレクトロニクスなど多岐に渡る分野を包含しているため、応募者の研究提案も極めて広範囲に及ぶものであった。第1期研究者の活動が関心を集めたこともあって、第2期研究者に応募した計185件の研究提案は、いずれもそれぞれの専門分野での水準が高く、その中から新たに採用すべき20名の研究者を審査・選定することは、第1期審査に劣らぬ難事であった。その前年度の第1期研究者の選定においては、本「状態と変革」研究領域という趣旨の特徴と方向性を明確にすることを意識して、結果的に、優れた業績を既にそれぞれの分野で挙げている中堅研究者が最終的に選ばれる傾向に赴いた経緯がある。そのことを考慮して、

第 2 期研究者の審査に当たっては、本領域の目指している真の“変革”の先駆けとなることが期待される野心的研究提案に重きを置いて選考を行なうことが、審査会の最初に申し合わされた。

その基本方針としては、過去の業績にとらわれず、従来の常識を破る野心的発想の提案内容であることと、それを実現するに足る高い力量と意欲を特に評価することとした。従って、現在の職位としては既に研究スタイルや設備・環境が確立されている教授レベルの候補者は原則として避け、実質的に個人レベルの研究活動の自由度を有する若手助教授、講師、助手レベルに相当する少壮研究者を主な選考対象とした。さらに、明確な問題意識と、緻密かつ具体的な計画のもとに、“さきがけ研究 21” ならではの難度の高い独創的課題に積極的に挑戦するものであることを求めた。最後に、次世代物質科学の発展を担うべき世代を育成するという視点から、広い学際的視野と柔軟で協調性に富む性格的要因も、面接審査の段階で考慮に入れた。要約すれば、既に力量が保証済みの中堅研究者よりも、将来の可能性が期待される魅力ある若手研究者を優先することを、第 2 期研究者選定の原則的基準としたのである。幸い規定の 10 名枠がこの期に限り 20 名に増員されたことも、このような難しい条件のもとで、上記の基準に基づく選考を幅広い視野のもとに実施することを可能にしたと言える。それだけに、書類審査から面接審査までの過程で、アドバイザー諸氏と事務所関係者には並々ならぬ努力を頂いた。また、採用後の 3 年間を通じて、難しい課題に挑戦している 20 名の 2 期研究者のすべてに対して、アドバイザーの方々より絶え間ないアドバイスと激励を頂いたことも、ここに付記しておく。

21 世紀冒頭の年である 2001 (平成 13) 年 9 月末日に、これら 20 名の第 2 期研究者は無事に研究期間を終え、その成果を同年 11 月 2 日の研究発表会で発表した。

各研究者の成果に対する領域総括としての見解は別項に記したので、ここでは全般的な概要と評価を以下にまとめる。

最初に述べるべきことは、新しい物性研究の“さきがけ”として、国際的にも注目されている先駆的な研究成果が、期待に違わず若手研究者グループの中から生まれたことである。取り分けて、伊藤、河野、坪井氏の研究がその代表例であろう。

これらの研究者は、いずれも採用時に講師、助手の職位にあり、3 年間を通して文字通り単独で身を挺しての研究を続けてきた。その独創性と実行力には並々ならぬものがあり、その結果として達成された成果は「状態と変革」という研究領域名に相応しく、近い将来に大きな“変革”をもたらすに違いない傑出した成果と言える。

次に指摘すべき特徴は、いくつかの注目すべき独創的手法 (実験技術、理論) が、“さきがけ”研究の特徴とする長期的視野での助成の利点を活かして達成されたことである。取り分けて、芥川、石田、木塚、多辺、初貝、村越、百瀬氏などの若手研究者の成果が、そのような先駆的研究の代表例であろう。

また、最終的目標の達成にはまだ若干の努力を必要とするが、世界的にも例を見ない優れた発想の研究機器や希少試料の作成に成功した奥地、加藤、河合、桑原、小堀、斗内氏の成果も高い評価に値する。これらの研究者は、いずれも前述の基本方針に従って採用された 30 歳代の気鋭の若手研究者である。このような若手研究者が、事前に成否の見通しが困難ではあるが成功すれば学術的に意義の大きい発想の試みに敢えて挑戦するということは、将来の発展に欠かすことのできない要件である。

しかし、従来の我が国の研究制度の下では、そのような先駆的研究に援助を得ることは極めて困難であり、それが意欲的な若手研究者の活躍を妨げてきた。この点、3年間の自由な研究が保証された「さきがけ研究」制度は、このような障害を除くだけでなく、研究期間を通してアドバイザーの方々からの適切な教示や激励と研究領域内の多くの研究者との交流を通して、これら若手研究者が直面する困難な問題の克服に集中的な努力を傾けることを可能にする。

第2期研究者の中で、上記の新鋭研究者たちが示した高度のチャレンジ精神による優れた成果は、この国の若手研究者たちにとって少なからぬ刺激と励みを与えたことを見逃せない。実際に、本領域の第2期研究者の間の積極的交流の中から、いくつかの独創的な共同研究が生じ、現在も発展中であることは、「研究課題別研究評価」の項に記されている通りである。

また、若手研究者以外にも、新世紀の物質科学に求められる高度の学際性と基礎・応用の相互関連性という観点から既に優れた業績を挙げている岡本、河口、北森、谷垣氏が、中堅研究者としての実力を発揮して、大きな波及効果と世界的水準の優れた研究成果を挙げている。

このように、先述の基本方針によって多くの応募者の中から厳選された第2期研究者の全てが、それぞれの課題について期待に応える優れた成果を挙げる事が出来た。

個別的な成果だけでなく、多くの分野にわたる第2期研究者の間に作られた学際的交流の絆と相互協力の実績は、研究期間の終了後も、本領域研究者の全てにとって、将来に続く貴重な無形資産となるに違いない。第1期、第2期研究者によって培われたこのような伝統が、続く8名の第3期研究者の手で、発展的に継承されることを期待している。

## 10. 評価者

領域総括： 国府田 隆夫 東京大学大学院名誉教授

### 領域アドバイザー氏名 (現在の肩書き及び所属)

小尾 欣一	日本女子大学 理学部 教授
萱沼 洋輔	大阪府立大学 工学部 教授
北原 和夫	国際基督教大学 教養学部 教授
櫛田 孝司	奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 教授
谷 俊朗	東京農工大学 工学部 教授
三谷 洋興	北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究所 教授
増本 健	(財)電気磁気材料研究所 所長
丸山 瑛一	政策研究大学院大学 教授
吉森 昭夫*	岡山理科大学 総合情報学部 教授

\* 吉森 昭夫氏は平成12年(2000年)3月まで旧「場と反応」領域総括。

平成12年4月から「状態と変革」領域アドバイザー。

(参考)

(1)外部発表件数

	国内	国際	計
論文	31	134	165
口頭	197	114	311
その他	16	12	28
合計	244	260	504

(2)特許出願件数

国内 9 件

外国 1 件

(3)受賞等 国内 2 件 国外 2 件

谷垣 勝巳 大阪科学賞 H12 年 11 月

木塚 徳志 Sir Martin Woods 賞 H12 年 11 月

石田 敬雄 JRCAT 賞 H13 年 12 月

(4)招待講演

国際 17 件

国内 13 件

(5)研究者の流動状況

応募時から所属機関を移った研究者(20名中) : 3名

## 「状態と変革」領域 研究課題名および研究者名

研究者名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職** (応募時所属)	研究費* (百万円)
芥川 智行 (兼任)	動的イオン場を介した電子物性制御 (北海道大学電子科学研究所)	北海道大学電子科学研究所 助手 (同上)	44
石田 敬雄 (専任)	機能性分子自己組織化膜の相分離 およびその局所的物性 (アトムテクノロジー-研究体; オンゲストローム テクノロジー研究機構徳本研究グループ)	産業技術総合研究所機械シ ステム 研究員 (アトムテクノロジー-研究体; オンゲスト ロームテクノロジー研究機構徳本研 究グループ リサーチサイエンティスト)	34
伊藤 公平 (兼任)	同位体制御による半導体物性デザイ ン (慶應義塾大学理工学部物理情報 工学科)	慶應義塾大学理工学部物理 情報工学科 専任講師 (同上)	57
岡本 博 (兼任)	光によって生成する遷移金属錯体 の新しい電子相 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院新領域創成 科学研究科 助教授 (東京大学大学院工学系研究 科 助教授)	41
奥地 拓生 (兼任)	木星の海を地球に創る (名古屋大学理学部地球惑星科学 科)	名古屋大学大学院環境学研 究科 助手 (名古屋大学理学部地球惑星 科学科 助手)	62
加藤 昌子 (兼任)	発光性金属錯体による構造秩序識 別システムの構築 (奈良女子大学理学部)	奈良女子大学大学院人間文 化研究科 助教授 (奈良女子大学理学部 助教 授)	40
河合 明雄 (兼任)	不均一磁場を用いたクラスター-質量分 析装置の開発 (東京工業大学大学院理工学研究 科)	東京工業大学大学院理工学 研究科 助手 (同上)	38

研究者名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職** (応募時所属)	研究費* (百万円)
河口 仁司 (兼任)	偏光双安定面発光半導体レーザ (山形大学工学部)	山形大学工学部 教授 (同上)	43
北森 武彦 (兼任)	液相微小空間における単一クラスター計測と反応ダイナミクス (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科 教授 (同上 助教授)	55
木塚 徳志 (兼任)	点接触境界のダイナミクスの原子直視観察 (名古屋大学難処理人工物研究センター)	名古屋大学難処理人工物研究センター 講師 (同上)	48
桑原 英樹 (兼任)	スピン - 電荷 - 軌道結合系における電子物性の磁場制御 (上智大学理工学部物理学科)	上智大学理工学部物理学科 助教授 (同上 講師)	62
河野 淳一郎 (兼任)	半導体中非平衡電子系のテラヘルツ・ダイナミクス (Stanford University W. W. Hansen Experimental Physics Laboratory)	Rice Univ. 助教授 (Stanford University W. W. Hansen Experimental Physics Laboratory 主任研究員兼講師)	28
小堀 康博 (兼任)	高速分光法による交換相互作用発現の直接観測 (東北大学反応化学研究所)	東北大学反応化学研究所 助手 (同上)	45
谷垣 勝巳 (兼任)	遷移元素を含む f 族クラスタ固体における状態転移とその応用 (大阪市立大学大学院理学研究科)	大阪市立大学大学院理学研究科 教授 (同上)	57
多辺 由佳 (兼任)	2次元液晶性水面上単分子膜の光誘起非平衡ダイナミクス (工業技術院 電子技術総合研究所 超分子部)	産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門 主任研究員 (工業技術院 電子技術総合研究所超分子部 主任研究員)	41

研究者名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職** (応募時所属)	研究費* (百万円)
坪井 泰之 (兼任)	レーザーで創るタンパク質のマクロな形態・ミクロな構造 (京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科)	北海道大学大学院理学研究科 助教授 (京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科 助手)	49
斗内 政吉 (兼任)	磁束の量子化過渡現象と新規物性の解明 (大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター)	大阪大学超伝導フォトンクス研究センター 教授 (大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター 助教授)	49
初貝 安弘 (兼任)	基底状態の質的变化としての量子相転移 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科 助教授 (同上)	33
村越 敬 (兼任)	金属ナノ細線の集積自己形成 (大阪大学大学院基礎工学研究科)	大阪大学大学院基礎工学研究科 助教授 (大阪大学大学院基礎工学研究科 助手)	45
百瀬 孝昌 (兼任)	超低温・超高压下の固体水素の分光学的研究 (京都大学大学院理学研究科)	京都大学大学院理学研究科 助教授 (同上)	45

\*：研究費には研究者の person 費は含まず。

\*\*：研究終了時での所属



## 研究課題別評価

1. 研究課題名： 動的イオン場を介した電子物性制御
2. 研究者氏名： 芥川 智行
3. 研究のねらい

電荷移動錯体中に、“動的イオン場”と呼ぶ、超分子化学の手法から設計された機能ユニットを導入し、新規な  $\pi$ -電子物性の制御系を開発する事を研究目的とした。電荷移動錯体では、部分酸化された  $\pi$ -共役平面分子が 1 次元的に積層する事で  $\pi$ -バンドを形成し、導電機能を発現する。また、積層様式や電子相関の効果により、 $\pi$ -電子スピンの結晶中で孤立し、磁性機能を発現する事も可能である。一方、2 次電池や燃料電池中に存在する固体電解質中では、イオンやプロトン粒子が超イオン伝導体として固体中で運動している。本研究で着目した“動的イオン場”とは、固体中でイオンやプロトンの運動・認識を実現するデザインされた場を意味する。動的イオン場と電子機能を担う  $\pi$ -電子系を共存させる事で、電子 イオン（プロトン）連動性に起因する、新規な物性制御系の構築を目指した。電子とイオン（プロトン）の連動現象は、生体エネルギー変換に於ける基本的な情報伝達過程として重要である。しかしながら、電子材料や固体物性の観点から、電子 イオン（プロトン）連動性の物質設計・物性制御系への展開についての明快なアプローチは存在しない。本研究では、その実現の為にイオンチャンネル・超分子構造・水素結合を利用した“動的イオン場”の設計を分子錯体系で実現し、その構造構築・電子物性評価・ナノスケール化に関する検討を試みた。

### 4. 研究成果及び自己評価：

導電性や磁性機能を発現させる為に導入する  $\pi$ -共役平面分子として、電子受容体 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ)及びジチオレン系の金属錯体である  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  ( $\text{dmit} = 2\text{-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolate}$ )を用いた。これらの分子から作製される電荷移動錯体は、その対成分としてカウンターカチオンを結晶中に含んでいる。それを“動的イオン場”として利用する事で、研究成果(1)から(3)までの電子 イオン（プロトン）連動系を新規に作製した。また、イオン認識が可能な電子受容体分子としてマクロサイクリックビス TTF 分子を合成し、そのラングミュアー・プロジェクト(LB)膜の作製について検討したところ、分子集合体ナノワイヤを見出すに至った(4)。以下で、主たる研究成果である(1)から(4)について、研究結果、自己評価および今後の展開についてまとめる。

### 研究成果(1)： イオンチャンネルを含む分子性導体の作製

人工イオンチャンネルは、生体模倣による新規な分子デバイス構築の観点から、活発な研究が行われている。本研究では、クラウンエーテル分子を結晶中で配列させる事で、イオンチャンネル構造を含む $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体を構築した(1, 2)。18-crown-6 分子は、6つの酸素原子がエチレン基で環状に繋がる事で、分子中央に穴が開いている。すなわち、この穴を介したイオン運動が実現可能となる。錯形成定数を用いた考察から、クラウンエーテル分子の 1 次元配列から形成するイオンチャンネル構造を、導電性の  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  分子の積層構造と共存させた。新規錯体の組成は、 $(\text{M}^+)_x(18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ であった。チャンネル内の  $\text{M}^+$ イオンのサイズを、最も小さな  $\text{Li}^+$ から最大の  $\text{Cs}^+$ まで系統的に変化させる事で、イオンの動的自由度を制御した系を作製した。一連の錯体

の構築により、電子物性に及ぼすイオン-電子運動性の評価を実現した点は、固体物性の観点から自己評価できる。その結果、チャンネル内イオンの運動自由度が、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]分子上の伝導電子における局在 非局在性と密接に関連する事が示された(2)。電子-イオン運動性の存在により、伝導電子系に対する局在化ポテンシャルが、ダイナミックな摂動を受け、その電子状態を1次元 Heisenberg 反強磁性、Disordered 反強磁性、金属状態まで変化させる事が可能となった。単結晶を用いた物性評価によって、電子-イオン運動性の存在を系統的に評価可能な初の錯体系を実現できた点を自己評価している。

本系の今後の応用的な側面の展開としては、電子-イオン運動材料の電界発光素子における電子・ホール輸送層への適用が考えられる。また、より強い電子-イオン運動性の設計から、劇的な相転移現象を伴う固体物性の制御系への展開が可能である。

#### 関連論文リスト

- 1) [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Salts with Supramolecular Cation Structure; T. Akutagawa, T. Nakamura, Coord. Chem. Rev., 198, 297-311 (2000).
- 2) Ionic Channel Structures in (M<sup>+</sup>)<sub>x</sub>(18-crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Molecular Conductors, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, S. Takeda, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, A. E. Underhill, Chem. Eur. J., 7, 4902-4912 (2001).

#### 研究成果(2) : 電子-プロトン混合伝導性を有する分子性錯体の開発

ナフィオン膜に代表されるプロトン伝導膜は、次世代クリーンエネルギーとして注目を集めている燃料電池における、固体イオン電解質として利用されている。このような固体電解質における電子伝導性は、不必要である事から、その機能の複合化に関する研究は皆無であった。しかしながら、生体内の段階的なエネルギー伝達過程は、電子-プロトン運動性に支配されている。これを、固体物性・新規な材料の観点から再考したのが本研究である。

その実現にあたり、電子伝導が可能な TCNQ 分子の積層構造とプロトン伝導が可能な水素結合性の超分子チャンネル構造の共存系を作製した(1)。プロトン伝導チャンネルは、多段階プロトン移動系である 2,2'-bi-1H-benzimidazole(H<sub>2</sub>BBIM)分子を利用する事で実現できた。本分子は、生体分子として重要なヒスチジン骨格を有し、2段階のプロトン供与とプロトン受容が可能である。その1プロトン化状態である H<sub>3</sub>BBIM<sup>+</sup>状態を利用する事で、水素結合性の超分子チャンネル構造の形成を見出した。チャンネル内には、水分子と塩素イオンが存在し、その運動がプロトン伝導性と密接に関連している事を明らかにした。本錯体の電気伝導度は、室温で約 10 Scm<sup>-1</sup>と、良好な値を示した。一方、室温に於けるプロトン伝導度が 10<sup>-3</sup> Scm<sup>-1</sup>にも達し、これは低分子錯体としては、極めて高い値であった(1)。分子性錯体におけるこのような高いプロトン伝導性の報告例は皆無であり、新規なプロトン-電子混合伝導系を構築できた点を評価している。また、固体物性の観点から、電子-プロトン運動性の存在によるプロトン系の運動自由度の変化と電子系の相転移を対応させた点も自己評価できる。

本錯体の今後の応用的な発展として、燃料電池内で利用されるナフィオン膜と多孔質電極を接合させる際のバインダー材料としての利用を考えている。有機系の複合輸送材料は、ナフィオン膜

の様な有機材料との親和性が高いと考えられ、燃料電池の発電効率の向上が期待できるであろう。また、今回作製した1次元<sup>-</sup>電子系を、2次元・3次元に拡張する事で、より劇的な電子系の相転移現象の出現が期待できると考えている。

#### 関連論文リスト

- 1) Coupled Protonic and Electronic Conduction in Molecular Conductor: [2-(2-1H-benzimidazolyl)-1H-benzimidazolium] TCNQ, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, G. Saito, submitted for publication (J. Am. Chem. Soc.)

#### 研究成果(3) : 超分子カチオン構造を含む分子磁性体

超分子化学は、イオン抱接の様な弱い分子間相互作用を人工的に設計する事で、機能発現に必要な分子組織構造を設計する学問体系である。本研究全体で着目する“動的イオン場”の設計に際して、超分子カチオン構造を利用した手法の妥当性についての検討を試みた。研究に用いた錯体系は、M-(crown ethers)-[Ni(dmit)<sub>2</sub>]塩である。M塩とクラウンエーテルもサイズ、形状、価数及びスピン等を様々に変化させる事で発生する超分子カチオン構造の多様性について、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]分子の配列制御の観点から考察を行った。Mイオンの多様性として、1価イオンから2価及び遷移金属イオンまでを対象とする事で、板状(3,4)・サンドイッチ型(1,5)・ピラミッド型(1)・駒状(2,5)等の多彩な超分子カチオン構造を実現した。それぞれの[Ni(dmit)<sub>2</sub>]分子の配列様式は、マーデリングエネルギーと van der Waals 相互作用を反映して、1次元鎖、ダイマー鎖及び3量体など多彩な様式が実現できた。これは、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]分子の S = 1/2 スピン配列に反映され、多様な磁性が出現する事を明らかにした。分子性導体や磁性体の構築に際し、超分子カチオン構造を利用した配列制御法が有効である事を示せた点で、本研究成果は評価できるものである(5)。超分子カチオン構造を利用した配列制御系に関する基礎データがかなり蓄積された事から、本データベースを利用した“動的イオン場”の設計へと進展可能である。最近、固体中での分子ローター構造の実現など、本研究成果から発展した興味深い系が実現されつつある。今後の更なる発展が期待できる。

#### 関連論文リスト

- 1) M<sup>+</sup>(12-crown-4) Supramolecular Cations (M<sup>+</sup> = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) within Ni(dmit)<sub>2</sub> Molecular Conductor, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, S. Takeda, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, A. E. Underhill, Inorg. Chem. 39, 2645-2651 (2000).
- 2) Co<sup>2+</sup>(15-crown-5) magnetic supramolecular cation in [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> spin system, T. Akutagawa, S. Nishihara, N. Takamatsu, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, J. Phys. Chem. Sect. B, 104, 5871-5873 (2000).
- 3) One-dimensional Antiferromagnetic Chain in [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Salts of [K<sup>+</sup> or Rb<sup>+</sup> (4,13-diaza-18-crown-6)] Supramolecular Cation; N. Takamatsu, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, W. Fujita, K. Awaga, Inorg. Chem., 39, 870-871 (2000).
- 4) Potassium bis(4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thionato)nickelate 1,4,7,10,13,16-hexaoxa-2,3:11,12-dibenzocyclooctadeca-2,11-diene propanone solvate, K. Shitagami, T. Akutagawa, T.

Hasegawa, T. Nakamura, N. Robertson, Acta. Cryst. Sect. C57, 1271-1273 (2001).

- 5) Diversity in the  $d$ -spin arrangement of  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  anions in divalent  $\text{Ca}^{2+}$ (crown ether) supramolecular cation salts, T. Akutagawa, N. Takamatsu, K. Shitagami, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, W. Fujita, K. Awaga, J. Mater. Chem., 11, 2118-2124 (2001).

#### 研究成果(4) : 電子 イオン認識型の分子集合体ナノワイヤ

ナノスケールの電子素子作製の観点から、無機半導体を用いたナノワイヤに関する研究が活発に行われている。一方  $\pi$ -共役平面分子から構成される電荷移動錯体は、 $\pi$ -スタック様式の多様性、電子状態の低次元性から、分子ナノワイヤ構造の作製に適した系であると考えられる。本研究では、電子 イオン認識性を有するマクロサイクリック TTF 分子を設計し、その電荷移動錯体が形成する単分子膜ドメイン構造を利用した分子集合体ナノワイヤの作製に関する研究を試みた。更に、ナノワイヤ間のネットワーク構造を実現し、分子デバイスへの展開を目指した研究を行った。分子の設計に際しては、電荷移動相互作用が可能な TTF 部位とイオン認識が可能なクラウンエーテル部位を同時に導入した後、気 液界面において単分子膜を形成させる為、長鎖アルキル基の導入を行った(3)。作製した  $\text{F}_4$ -TCNQ との電荷移動錯体は、安定な水面上単分子膜を形成する事が判明した。イオン認識を行う為、下層水にアルカリ金属イオンを導入してマイカ基板上に単分子膜を移行させると、基板上に配列したナノワイヤ構造が出現する事を新規に見出した(3)。典型的なナノワイヤのサイズは、2(高さ) x 50(幅) x ~100(長さ)  $\text{nm}^3$  程度であり、下層水へのイオンの添加が、基板上におけるナノワイヤの配向方向に規則性を出現させる事が示された。更に、マイカ基板の対称性を保持したナノワイヤの接合様式が観測され、神経類似の複雑なネットワーク構造の作製が可能となった。このようなナノワイヤネットワークの自発的な成長は、無機半導体ナノワイヤでは実現不可能であり、分子集合体に特徴的な現象と考えられる。分子集合体から、ナノワイヤネットワーク結合を初めて実現した点を自己評価している。今後の課題としては、ナノワイヤ一本の導電性評価を実現し、その分子素子構造の作製までを行う必要性を考えている。ナノスケールの電子デバイス作製の観点から、新しい組織構造の構築法として更なる発展を行いたい。電荷移動錯体を基礎とする有機ナノ構造の作製は、他に研究例が皆無である事から、それら物質群の多様性を加味すると今後の発展が大いに期待できる研究成果であると考えている。

#### 関連論文リスト

- 1) Crystal Structures and Optical Properties of Cation Radical Salts of Tetrathiafulvalene Trisannulated Macrocycle; T. Akutagawa, Y. Abe, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, C. A. Christensen, J. Lau and J. Becher, J. Mater. Chem., 9, 2737 (1999).
- 2) Tuning of Intramolecular  $\pi$ - $\pi$  Overlap Mode of Tetrathiafulvalene Bisannulated Macrocycles in the Open-shell Electronic State; T. Akutagawa, Y. Abe, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, C. A. Christensen, and J. Becher, Chem Lett, 132-133 (2000).
- 3) Formation of Oriented Molecular Nanowires on Mica Surface, T. Akutagawa, T. Ohta, T. Hasegawa, T. Nakamura, C. A. Christensen, J. Becher, submitted for publication (Proc. Nat.

Acc. Sci).

## 5. 領域総括の見解

分子科学の視野には、無機電子材料には無い機能性（機能単位の分子レベル化、分子認識、イオン輸送機能、有機磁性体など）の開拓や、更に将来の夢として分子素子の実現が意識されている。本研究は、有機合成化学の立場から、多種多彩な有機物質の電子物性を制御するための指導原理として、“動的イオン場”という概念を導入し、いくつかの原形的物質群に着目して、指向性のイオン伝導性、電子とプロトンの連動的機能性、分子磁性体の3種の新規機能性を有する有機物質の開拓を主要な目標とした。それぞれの物質系で所期の機能性を実現するための“動的イオン場”として、機能要素的な超分子が設計・合成され、それらを含む試料が作製された。その特性評価の結果は、研究期間内に公表された8編（いずれも本人を筆頭著者とする）の英文原著論文に報告され、“さきかけ”研究に価する評価を内外の研究者から得ている。広い分野に属する本領域の他の研究者との積極的交流が、学際性に富んだ本研究の展開を助けたことも付記したい。

## 研究課題別評価

1. 研究課題名：自己組織化による機能性分子の集積化とその局所的電気伝導性
2. 研究者氏名：石田 敬雄
3. 研究のねらい

走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて原子や分子を動かすことが可能になった。もし、有機分子一つ一つをトランジスタとして働かせ、たくさん並べることが出来れば、現在のコンピュータやハードディスクの性能を大きく上回る、新しいコンピュータ及び記録媒体を作成することが可能となる。これらの有機分子一つ一つが、STM の技術を用いることでトランジスタとして動くかどうかを検証出来れば非常に興味深い。また、これら分子を、金属の表面に効率的に並べる手法の開発も非常に重要になってくる。そのためには、並べた一つ一つの分子やナノメートルスケールでの分子の集団の電気伝導を測定することを積み重ねることが必要となる。最終的には、これまで概念として提唱されているだけであった単一分子素子を形成し、その動作確認をすることも可能となる。また、自己組織化膜の工業的応用 (表面撥水性の発現、新しい潤滑材料) を目指した研究も重要であり、その点についての展開も行った。

## 4. 研究結果および自己評価：

本研究を通して得た結果の中で、重要な論文とその内容の概略は、以下の下線で示した物である。上付き番号は、本報告書の6項にある番号を示している。

- (1) 機能性分子 (ターフェニル・ロタキサン等) をアルカンチオール SAM に埋め込み、その集積化を試み、構造の作り替え (ドット構造・1次元構造) に成功した。
- (2) STM を用いてアルカンチオール SAM に埋め込んだターフェニル誘導体分子の電気伝導性測定法を見い出し、それらのナノスケール電気伝導性について議論した<sup>1,3)</sup>。
- (3) 導電性のカンチレバーを用いた原子間力顕微鏡においても SAM の電気伝導を測定した。比較的大きな負性抵抗などの興味深い物理現象も見いだした。
- (4) ターフェニル誘導体を用いて SAM の熱的安定性の向上に成功した。
- (5) 新規な SAM の一つとして炭素材料の一つであるダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜上への SAM 形成に成功し、従来の高分子潤滑剤に近い摩擦係数が得られた。
- (6) 可動性のターフェニル誘導体を SAM の中に埋め込み、分子の動きを利用した単一分子素子の動作確認に成功した。

## 自己評価

単一分子素子という極めて難しい課題を目標にしたために、実質的に3年間で出来たことはその取りかかり部分や要素技術の一部でしかなかったことは悔やまれる部分でもある。しかし、この単一分子エレクトロニクスというリスクではあるが夢のある分野や自己組織化という言葉がさきがけ研究期間中に非常に内外で注目されてきた。そのことはこのテーマ選択が誤っていなかったということを示していると思う。今後 STM などの手法のみならず、集積化や微細電極作製などとも組み合わせ、最終的な単一分子素子にも挑戦したい。また自己組織化膜の工業的応用まで考慮した

ターフェニル分子の耐熱性や DLC 上の SAM 形成なども手がけ、この自己組織化膜を表面科学の基礎研究だけでなく、残念ながら特許出願は出来なかったが、産業にもつなげる努力をしたことについては評価したい。

## 5. 領域総括の見解

有機分子を電子機能素子として利用する分子素子のアイデアは新しいものではなく、既に内外で数多くの野心的な試みがなされてきている。しかし、その実用性については、いまだに希望論と懐疑論が半ばしている現状である。本研究計画の特徴は、走査型トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡による高度な単分子操作技術を駆使して、特定の基板上に形成された自己組織化分子集積膜の電子機能性を評価し、将来の工学的応用に必要な諸条件を考慮しながら、単分子エレクトロニクスの実現に向かっての着実な展開を図ろうとするところにある。有機化学、表面科学、物性物理など広範囲な学際領域にわたる未踏分野の研究であり、3年間の研究期間で最終目標が達成される種類の提案ではなかったが、研究戦略が具体的で、かつ予想される多くの困難に挑戦しようとする積極的意欲が評価されて、本領域の研究者に採択された。その成果は、自己評価にも述べられているように最終目的達成の道半ばにあるが、“さきがけ研究”ならではのいくつかの重要な知見が得られ、内外の研究者から注目されている。将来の研究展開の基礎が達成されたと言える。

## 主な論文

### 1) Lateral Electrical Conduction in Organic Monolayer

T. Ishida, W. Mizutani, U. Akiba, K. Umemura, A. Inoue, N. Choi, M. Fujihira and H. Tokumoto  
J. Phys. Chem. B103(1999) 1686.

### 2) Insertion Process and Electrical Conduction of Conjugated Molecules in n-Alkanethiol SAMs on Au(111)

T. Ishida, W. Mizutani, H. Tokumoto, N. Choi, U. Akiba, and M. Fujihira  
J. Vac. Sci. Technol A18 (2000) 1437.

### 3) Structural Effects on Electrical Conduction of Conjugated Molecules Studied by Scanning Tunneling Microscopy

T. Ishida, W. Mizutani, N. Choi, U. Akiba, M. Fujihira and H. Tokumoto,  
J. Phys. Chem. B104 (2000) 11680.

### 4) Adsorption Process of Self-Assembled Monolayers Made from Terphenyl Derivatied Thiols

T. Ishida, W. Mizutani, H. Azebara, F. Sato, N. Choi, U. Akiba, M. Fujihira and H. Tokumoto,  
Langmuir 17 (2001) 7459.

他 17 報 (計 21 報)

招待講演・依頼講演など

国際学会 Electrical Conduction of Self-Assembled Monolayer Made from Conjugated Molecules

T. Ishida, W. Mizutani, N. Choi and H. Tokumoto 第 3 回産研国際シンポジウム 大阪・大阪大学  
2000 年 3 月 等

計 8 回

受賞 2001 年度 JRCAT 賞

石田敬雄 水谷 亘

「有機機能性分子の自己組織化を利用したナノ構造形成の研究」



## 研究課題別評価

1. 研究課題名： 同位体制御による半導体物性のデザイン
2. 研究者氏名： 伊藤 公平
3. 研究のねらい

通常のシリコン(Si)結晶中には  $^{28}\text{Si}$   $^{29}\text{Si}$   $^{30}\text{Si}$  の3種類の質量および核スピン数が異なる安定同位体が存在し、それぞれの組成比は 92.2%( $^{28}\text{Si}$ )、4.7%( $^{29}\text{Si}$ )、3.1%( $^{30}\text{Si}$ )と常に一定である。ゲルマニウム(Ge)の場合も同様で、5種類の安定同位体( $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$ )から構成される。すなわち、SiやGeなどの半導体結晶中には質量や核スピン数の異なる複数の安定同位体が無秩序に分布しているが、それらの乱れが基礎物性におよぼす影響に関して探求した例は非常に少ない。そこで、本研究では、同位体組成とその分布を、バルクおよび低次元構造中で制御し、新しい質量・核スピン秩序を有する相を創製することから、格子・光・スピン物性研究の新しい展開が可能であることを提案した。

本研究の申請時における研究提案は以下の通りであった。

- (1) シリコンおよびゲルマニウムバルク同位体単結晶の成長
- (2) 同位体超格子の作製とラマン分光評価
- (3) シリコンバルク単結晶を用いた熱伝導研究
- (4) ゲルマニウムバルク単結晶を用いた金属-絶縁体転移研究
- (5) シリコン同位体超格子を用いた電気伝導に関する研究
- (6) ゲルマニウム同位体超格子を用いたコヒーレントフォノン研究

## 4. 研究結果及び自己評価：

はじめに、上記提案内容の個々に関する進捗状況を述べる。次に、提案時には考えてもいなかった核スピンを用いた量子コンピュータの構築を述べる。

尚、以下の文中で、上付き番号は6項の主要論文の番号に対応している。

### (1) シリコンおよびゲルマニウムバルク同位体単結晶の成長<sup>1,8)</sup>

本項目に関しては、提案どおりの成果が得られた。わずか数100グラムのSi同位体パウダーから高純度・高品質の単結晶を成長することは現在の半導体シリコンの常識から考えると非常に困難であったが、幸いなことに、「状態と変革」研究領域には酸化物のバルク単結晶成長に携わる仲間が多く、彼らにとっては常識的な静水圧プレス 焼結 Fz 成長というプロセスを通して半導体としても満足のいく単結晶の成長に成功した。その成果に半導体の研究者は驚いたが、酸化物の人々からみるとあまりにも当たり前であるところが非常に滑稽であった。いずれにせよ、半導体グレードの単結晶成長というねらいが達成できたことに満足をしている。ゲルマニウム同位体単結晶の成長は、融点がシリコンより低く、グラファイトがらつぼ材料として利用できるなど、比較的容易であった。

### (2) 同位体超格子の作製とラマン分光評価<sup>5)</sup>

さきがけ研究開始当初は東大先端研の分子線エピタキシー装置を借用して、Ge同位体超格子の作製に向けた様々な予備実験を行った。さきがけ研究2年目には慶應大学においても分子線エピタキシー装置を購入し、実際に同位体超格子の作製を行った。同位体超格子が興

味深いのは、電気的に見てバルク Ge となんら変わらない点である。よって、X線回折などの通常の手法では本当に同位体超格子が完成しているのかわからない。本研究では、同位体超格子ではフォノンのモードが変化する（ブリリュアンゾーン折り返し）ことに着目し、その様子をラマン分光で観察する評価法を確立した。得られたラマンスペクトルは理論予測の結果と定量的に比較され、良い一致が得られることから、同位体超格子が完成していることを確認した。

### (3) シリコンバルク単結晶を用いた熱伝導研究

さきがけ研究開始前に、我々はゲルマニウム半導体の熱伝導度に対する同位体効果を系統的かつ定量的に解明し、Si の場合でも熱伝導度が大幅に上昇することを予想した。それを機に、Si 熱伝導度の同位体効果に対する研究競争が一部で激化した。結果として、我々が先駆けて Si 同位体単結晶の成長に成功したが、熱伝導度の測定は独・マックスプランク研が先行した。彼らの結果は、同位体シリコンにおける大幅な熱伝度の上昇（20 で 60%、100 で 40%！）である。すでに 92%も存在した  $^{28}\text{Si}$  の濃度を 99.85%に変化させるだけで熱伝導度がこれほど変化することに研究者は驚き、産業界にも大きなインパクトを与えた。この熱伝導度上昇をもとに実際の 1GHz-CPU に対する熱シミュレーションを行うと、定常状態における動作温度が天然のウエハーを用いた場合と比較して 40 度近く下がることが明らかになったのである。この温度降下は極めて重要で、半導体 LSI の動作速度や歩留まりの向上に大きく寄与するであろう。

正直な気持ち、熱伝導度の成果を我々が先行発表できなかったことは非常に残念であり、申し訳なくも感じている。しかし、データが発表された数ヵ月後に気を取り直し、マックスプランク研のデータを詳細に解析すると、いろいろと不思議なことが見えてきた。詳細は省くが、理論的モデルが決定的に間違っているか、実験結果が大きな誤差を含むか、どちらかの可能性を今は考えている。熱伝導度の問題は理論的には非常に難しい分野であるが、実験が先行できるという意味で、今後の展開が楽しみな分野である。

### (4) ゲルマニウムバルク単結晶を用いた金属-絶縁体転移研究<sup>11)</sup>

過去 30 年以上、多くの研究者が携わってきた本研究分野では、理論的な研究が先行する一方、実験結果は混沌としていた。具体的には、臨界指数の値が 0.5 か 1 でもめてきたのだが、同じ Si:P（リンが添加されたシリコン）であっても、ある研究グループの試料では 0.5、異なる研究グループの試料では 1.2 と全くまとまりがなく、良い試料に基づく実験を実施することが非常に大切であった。そこで本研究では Ge:Ga を同位体ゲルマニウムから作製する新手法を開発し、理想的な試料を作製して他から議論の余地がない決定的な実験データを提示することに成功した。少なくとも実験としては決定的な結果を出せたと自負している。

### (5) シリコン同位体超格子を用いた電気伝導に関する研究

本課題はシリコンの同位体を交互に積層すればある条件下で電子移動度が大幅に上昇するというアイデアの検証である。申請段階では中心課題の一つであったが、申請時から本アイデアに関してはアドバイザーの方々から疑問の声があがった。当初の予定は実際にシリコン同位体超格子を用いて実験により実証することであったが、最近になって移動度の理論計算をいくつか行い、アドバイザーの先生方の懐疑的な予想を裏付ける結果しか出てこなかった。

すなわち、同位体超格子にしても移動度の上昇は難しいという結果である。実験の方は  $^{30}\text{Si}$  同位体が入手出来ずに終わったため全く進まなかった。申請時の提案に対して全く進まず、むしろ、後退した感の否めないテーマであった。

#### (6) ゲルマニウム同位体超格子を用いたコヒーレントフォノン研究<sup>2)</sup>

$^{70}\text{Ge}_n/^{74}\text{Ge}_n$  同位体超格子において、ラマン分光による光学フォノンの解析と、フェムト秒パルスレーザーによるポンプ・プローブ法を用いてコヒーレントに励起された光学フォノンの直接比較を行った。始めに振動モードのブリリュアンゾーン折り込みを確認し、超格子（質量の周期構造）が完成していることを示した。次にラマンとフェムト秒パルスの波長依存性が異なることを示し、同じ光学フォノンとはいえ、励起光が連続である場合と超短パルスである場合のフォノン発生機構が異なることを提示した。特に短パルス法の場合はラマン選択則と電子・正孔対の生成が複雑に絡み合い、励起光の侵入長に関する予想をはるかに下回る量であることが見出された。申請時には Ge 同位体超格子でコヒーレントフォノン分光が可能かどうかも確かではなかったため、本研究の成果には満足している。

#### 追加課題：全シリコン量子コンピュータの提案<sup>1)</sup>

申請時は質量の変化に起因する格子振動の変化のみに着目したが、さきがけ研究の2年目には核スピンに関する同位体効果の重要性を認識し、シリコンの同位体のみを利用した量子コンピュータの新しい形態を考案することに成功した。本課題は最後の一年間に熱中した課題で、世界的にも量子コンピュータに関する独自の提案が少ない中で、なんとか構成をまとめられたのは良かったと思う。

### まとめと展望

さきがけ研究の3年間をまとめてみて、あらためていろいろなことに手を出したことを実感した。まとまりのない研究に映るかもしれないが、すべては同位体単結晶の成長に成功したことから始まった。新しい材料が創られ、さらに産業の要であるシリコン半導体であったことから研究テーマは無数に考えられた。そのような状況で、熱伝導、低次元系中のフォノン、金属-絶縁体転移、核スピン効果の4点に絞って研究に没頭できたことは本当に恵まれていた。ただし、反省する点もいくつかある。何よりも残念であるのは、熱伝導度に関する実験結果の発表がタッチの差で他機関に先を越されたことである。その内容も室温における60%の上昇と大変インパクトのある結果だっただけに非常に悔やまれたが、しばらくして、その結果をモデル計算の結果と比較してみると不思議なことに色々気がついた。この研究もまだ始まったばかりで、そういう意味では研究の初期段階（先駆け）レベルでかかわれたのはよかったと思い、今後も精力的に進めていきたい。

同位体の利用方法は本さきがけ研究でとりあげた内容以外にも大きな広がりをもつ。例えば、Siチップの集積化の発展とともにナノスケールにおける酸化・拡散・加工技術の開発が急務となっており、それらのプロセスにおけるシリコン原子そのものの動き（ここではあえて物理とよぶ）を解明することは非常に重要である。そこでも異なるシリコン同位体がマーカーとして活躍する。当研究室では、ナノスケール酸化プロセスや、ドーパント拡散プロセスにおけるシリコン原子の挙動を詳細に調べる研究を開始した。また、世界的なスピントロニクスブーム（電子

の電荷とスピンの同時利用を目指す新分野)の要請で、核スピンの利用法を模索している。すでに論文にまとめたシリコン量子コンピュータ提案の実現に向けて、シリコンナノテクノロジーを徹底的に発展させなければいけない。ここでも同位体が役に立つ。

さきがけ研究を開始した98年は慶應大学に助手として採用されてから3年目にあたる。当初から一緒に研究を進めてきた大学院生たちがちょうど後期博士課程に進学した年でもあり、研究室もちょうど立ち上げが完了したときであった。タイミングとして最高の時期に国府田先生をはじめとするアドバイザーの方々に選んでいただいたことを心から感謝している。私が感動したのは、アドバイザーの方々が私のことを一人も知らないにも関わらず、研究提案等を中心に採択決定をして下さったこと、そして、それから常に興味をもって進展を見守って下さったことである。特に一年目を終えた中間報告会で、果てしなく先に感じる自分の研究目標に萎縮し、目先の目標のみを追っかけていた第2期生をそろって叱咤激励して下さった、アドバイザーの皆様の親心は一生心に焼きつくであろう。さきがけの精神にのっとり、今回の研究成果をスタートとして、大きな目標を常に掲げながら研究を続けていきたい。

## 5. 領域総括の見解

本研究は、その研究成果が基礎・応用の諸分野に及ぼしているインパクトの大きさの点において、また本研究者が未踏分野開拓に傾注している意欲の高さの点において本領域研究者の中でも傑出した水準のものである。本領域研究者採択の審査過程では、半導体元素の同位体利用というかなり特殊な研究提案が机上プランにとどまらず、実際にどれだけの進展を3年間の研究期間に期待できるのかの懸念は少なくなかった。いわば、従来の研究者の常識を超えた発想の研究であったが、同位体単結晶作製の成功がただちに同位体超格子作製に発展し、さらにそれらの試料がもたらす多くの可能性が、次々と本人の卓越した構想力と実力によって明らかにされた。この過程で、本研究領域の他研究者との熱心な交流が、本研究の進展に大きく貢献したことも特記すべきであろう。また、本研究者と本研究領域の他研究者との間に注目に値する発想の共同研究が生まれている。「状態と変革」という本研究領域の趣旨を具体的に示し、「さきがけ研究」制度の意義を内外に宣揚したと言う点で、極めて優れた研究成果である。今後の一層の進展が期待できる。

## 6. 主な論文等

- 1) T. D. Ladd, J. R. Goldman, F. Yamaguchi, Y. Yamamoto, E. Abe, and K. M. Itoh, "An All Silicon Quantum Computer," Phys. Rev. Lett. 投稿中
- 2) M. Nakajima, H. Harima, K. Morita, K. M. Itoh, K. Mizoguchi, E. E. Haller, "Coherent Confined LO Phonons in  $^{70}\text{Ge}/^{74}\text{Ge}$  Isotope Superlattice," Phys. Rev. B 63, 161304(R) (2001).
- 3) K. M. Itoh and E. E. Haller, "Isotopically Engineered Semiconductors - New Media for the Investigation of Nuclear Spin Related Effects in Solids," Physica E, 10, 463-466 (2001).
- 4) M. Watanabe, K. M. Itoh, Y. Ootuka, E. E. Haller, "Localization Length and Impurity Dielectric Susceptibility in the Critical Regime of the Metal-Insulator Transition in Homogeneously Doped P-Type Ge," Phys. Rev. B, 62, R2255-R2258 (2000).

- 5) K. Morita, K. M. Itoh, J. Muto, K. Mizoguchi, N. Usami, Y. Shiraki, and E. E. Haller, "Growth and Characterization of  $^{70}\text{Ge}_n/^{74}\text{Ge}_n$  Isotope Superlattices," *Thin Solid Films*, 369, 405-408 (2000).
- 6) M. Nakajima, K. Mizoguchi, K. Morita, K. M. Itoh, H. Harima, and S. Nakashima, "Comparison of Coherent and Incoherent LO Phonons In Isotopic  $^{70}\text{Ge}/^{74}\text{Ge}$  Superlattices," *J. Lumin.*, 87-89, 942-944 (2000).
- 7) K. M. Itoh, "Variable Range Hopping Conduction in Neutron-Transmutation-Doped  $^{70}\text{Ge:Ga}$ ," *Phys. Stat. Sol. (b)*, 218, 211-216 (2000).
- 8) K. Takyu, K. M. Itoh, K. Oka, N. Saito, and V. I. Ozogin, "Growth and Characterization of the Isotopically Enriched  $^{28}\text{Si}$  Bulk Single Crystal," *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L1493-L1495 (1999).
- 9) K. M. Itoh, M. Watanabe, Y. Ootuka, and E. E. Haller, "Scaling Analysis of the Low Temperature Conductivity in Neutron-Transmutation-Doped  $^{70}\text{Ge:Ga}$ ," *Ann. Phys. (Leipzig)*, 8, 631-637 (1999).
- 10) M. Watanabe, K. M. Itoh, Y. Ootuka, and E. E. Haller, "Critical Exponent for Localization Length in Neutron-Transmutation-Doped  $^{70}\text{Ge:Ga}$ ," *Ann. Phys.(Leipzig)*, 8, Spec. Issue, SI-3-SI-9, 273-276 (1999).
- 11) M. Watanabe, K. M. Itoh, Y. Ootuka, and E. E. Haller, "Metal-Insulator Transition of Isotopically Enriched Neutron-Transmutation-Doped  $^{70}\text{Ge:Ga}$  in Magnetic Fields," *Phys. Rev. B*, 60, 15817-15823 (1999).
- 12) M. Watanabe, K. M. Itoh, Y. Ootuka, and E. E. Haller, "Metal-Insulator Transition of NTD  $^{70}\text{Ge:Ge}$  in Magnetic Field," *Physica B*, 284-288, 1677-1678 (2000).
- 13) 大槻東巳、伊藤公平、Keith Slevin、「アンダーソン転移の理論と実験の現状」、*固体物理*、Vol. 34, No. 5, 301-308 (1999)
- 14) 伊藤公平、渡部道生、大塚洋一、「 $\text{Ge:Ga}$  における金属 絶縁体転移」、*日本物理学会誌*、Vol. 54, No.3, 205-208 (1999).
- 15) 伊藤公平、「半導体同位体工学」、*固体物理*、Vol. 33, No. 12, 965-978 (1998).

1. 研究課題名: 光によって生成する遷移金属錯体の新しい電子相
2. 研究者氏名: 岡本 博
3. 研究のねらい: (当初計画)

絶縁体を光励起すると、電子や正孔またスピンの生成するが、それらが周囲の結晶格子や局在スピンと強い相互作用を起こしたとすると、その相互作用を通じて結晶構造の変化(光誘起構造変化)やスピン配列の変化(光誘起磁性)が生じる可能性がある。本研究では、幅広い電子状態の制御が可能である遷移金属錯体系を対象として、電子格子相互作用や電子スピン相互作用が有効にはたらく物質系(固体場)を構築し、光誘起構造変化や光誘起磁性によって生じる新しい電子相を開拓することを目的とする。

#### 4. 研究結果及び自己評価

具体的な研究成果の詳細は研究報告書に記載したので、ここでは、研究の経緯および当初の研究計画との変更点、および自己評価を中心に述べる。

尚、次の文中で上付き番号は、6項の主要論文の番号である。

##### 4-1 ハロゲン架橋ニッケル錯体の巨大非線形光学応答について

上記3は、3年半ほど前に、本さきがけ研究を申請した際に提出した申請書の研究目的の文面である。中心的なテーマとしては、「一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体における光誘起電荷密度波-スピン密度波転移の研究」を掲げた。この光誘起相転移の研究を進めるにあたり、一次元系での電荷密度波相とスピン密度波相の光励起状態の情報を得ておくことがまず必要であると考えた。一次元電荷密度波相に関する研究は、筆者自身の研究を含め多くの研究があり、その光励起状態の性質はよく理解されている。一方、一次元スピン密度波相(厳密には、スピン液体状態にあるモットハバード相)の光励起状態の性質は、当時までほとんど研究されていないという現状であった。そこで、この一次元モットハバード相の光励起状態を解明する目的で、プロトタイプであるハロゲン架橋ニッケル錯体の光物性の研究を開始した。

当初、光誘起相転移に関連した情報が得られると期待される光誘起吸収や光伝導の測定を行ったが、なかなか強相関一次元電子系の特徴を引き出すことが出来なかった。そこで、共役系ポリマーなど一次元バンド絶縁体の光励起状態の研究に有効であった非線形分光法に注目し、三次元非線形光学定数<sup>(3)</sup>のスペクトル測定を切り口に光励起状態の性質を調べようと方針を変更した。電場変調分光法と呼ばれる手法でハロゲン架橋ニッケル錯体およびそれと全く同じ電子構造を持つ一次元銅酸化物について<sup>(3)</sup>スペクトルを測定したところ、これらの物質では<sup>(3)</sup>の絶対値が非常に大きいことがわかった。特にニッケル錯体の<sup>(3)</sup>は、従来<sup>(3)</sup>が大きいとされていた共役ポリマーやポリシランのそれよりも、一桁から二桁大きい。<sup>(3)</sup>スペクトルの解析を行うことにより、一次元モット絶縁体の光励起状態の性質と<sup>(3)</sup>の増大の機構に関して以下のような知見が得られた。一次元モット絶縁体では、奇と偶のCT励起状態が縮退しており、その結果、二つの励起状態間の遷移双極子モーメントが非常に大きくなる。これが、<sup>(3)</sup>が増大する主たる要因となっている。これは、強相関一次元系に特徴的な性質であり、バンド絶縁体やパイエルス絶縁体に属する他の一次元系と本質的に異なる点である。さらに、一次元銅酸化物においては、電場変調分光と第三高調波発生という異なる周波数領域で評価された二種類の<sup>(3)</sup>スペクトルを、同じ三準位モデルを

使ってほぼ矛盾なく再現することができた<sup>14)</sup>。このことは、電場変調分光の有効性を示すとともに、その解析結果の妥当性を証明するものである。

これらの強相関一次元系は、その光励起状態がピコ秒オーダーの速い緩和を示し、応用上すぐれた材料であることも明らかとなっている<sup>11)</sup>。このような超高速緩和には、スピン間相互作用が大きい一次元量子スピン系としての性質が重要な役割を演じている可能性があり興味深い。ニッケル錯体や銅酸化物をはじめとする遷移金属化合物のバラエティ、またこれらの物質における薄膜化や微細加工の可能性を考えあわせると、今後、強相関一次元系が非線形光学材料の対象として基礎、応用の両面から広範に研究されることが期待される。

#### 4-2 ハロゲン架橋複核白金錯体における光誘起相転移の探索

上記のように、ハロゲン架橋ニッケル錯体を中心とする一次元モット絶縁体において巨大な三次の非線形光学応答を発見し、光励起状態の特徴を理解することによって<sup>(3)</sup>増大の機構を解明することができ、この研究成果は英国 Nature 誌に掲載された<sup>6)</sup>。

また、新聞各紙にも報じられ、本研究の最大の成果となった。一方、当初の研究計画の柱である光誘起相転移の研究については、非線形光学応答の研究が軌道に乗り出した次年度（さきがけ研究開始から半年後）から集中的に行った。対象は、ハロゲン架橋複核白金錯体と呼ばれる一次元物質である。この物質の研究は、予想以上に難航した。当初、物質の結晶性がよくないために、物質の基礎データになかなか再現性が得られなかった。試料の合成は、東京都立大の山下グループにお願いしていたが、山下グループと綿密に情報交換を行って努力を重ねた。ほぼ一年半を費やしたが、その結果ようやく物質のキャラクタリゼーションが収束をみた。光誘起相転移の研究を開始したのは、さきがけ研究の研究期間が残り一年を切ってからであった。これについても、容易に結果は得られなかったが、圧力印加によって物質を相転移近傍に持って行き、それから光を照射するという手法を使って非常に鮮やかな光誘起相転移を発見することが出来た。この相転移は、当初の計画で目指した「一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体における光誘起電荷密度波 - スピン密度波転移」とみなすことが出来、光学的性質、磁性の他誘電性も変化する可能性がある興味深い転移であることが判明した。今後は、常温付近で相安定性を示す物質の開拓や、光誘起相転移の機構の解明、超高速光スイッチングの実現などを進めていく必要がある。

#### 4-3 自己評価について

筆者は、4年前の四月に東北大から東大に移り、研究室を構えることとなった。本さきがけ研究はその半年後に開始したため、まさにゼロからのスタートとなった。プロジェクト研究ということで、かなりねらいをしばって研究を始めたため、装置の立ち上げについては迷うことなく、集中的かつ効率よく進めることができた。得られた成果は、筆者自身としては完全に満足できるものではない。しかしながら、上記二つの研究結果は、その当該分野へのインパクトは非常に大きいものであった。これらは、光による物性制御という観点から、光物性研究の新しい展開への重要な切り口になるものと考えている。また、東京都立大の山下グループの他、さきがけ研究の期間中に名大の阿波賀グループとも共同研究が始まった。後者では、今後、有機ラジカル結晶における光による磁性制御をめざす予定である。

当初計画のテーマとしては、上記光誘起相転移の他、  
一次元ハロゲン架橋 Cu 錯体における光磁気機能性の開拓  
遷移金属ピリジン錯体における光誘起強磁性の探索

も掲げていた。非線形光学応答の研究が急務となったため、これらについては、有効に研究を進めることが出来なかった。この点は、本さがけ研究における最も大きな反省点である。

## 5. 領域総括の見解

各種の遷移金属酸化物を中心とした「強相関電子系」の研究は基礎物性物理の分野で流行のテーマであり、本領域の中にも複数の研究者がこの課題に携わっている。その中で、本研究は無機化学分野で研究対象とされてきた白金錯体などの遷移金属錯体について、その1次元的電子状態に由来する特異な光物性に着目し、他の強相関系物質には見られない新規な特性を開拓することを目指してきた。そこでは、無機合成化学分野で開拓された構造制御技術を利用し、広範な物質系を対象に組織的な特性評価測定を実施することによって、多種多様な物質群の中から特定の機能性を最大限に発揮する物質を探索し、更にその機能性を最適化するための物質設計の指針を見出すことが期待された。幸い、本研究領域第1期研究者の中で、この目的に関心を持つ合成化学研究者が本研究者と密接な共同研究を開始し、“さがけ研究”の趣旨を生かした独自の共同研究が進展した。その結果、いくつかの国際的な水準の成果が得られ、3年間の研究期間に当初の目的の多くは十分に達成されたと言える。しかし、なお残された重要な課題も少なくない。

## 6. 主な論文等

- 1) H. Okamoto and M. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Jpn., Accounts, 71, 2023-2039 (1998).
- 2) M. Yamashita, S. Miya, T. Kawashima, T. Manabe, T. Sonoyama, H. Kitagawa, T. Miya, H. Okamoto, and R. Ikeda, J. Am. Chem. Soc., 121, 2321-2322 (1999).
- 3) M. Yamashita, T. Manabe, K. Inoue, T. Kawashima, H. Okamoto, H. Kitagawa, T. Mitani, K. Toriumi, H. Miyamae, and R. Ikeda, Inorganic Chemistry, 38, 1894-1899 (1999).
- 4) M. Yamashita, T. Manabe, T. Kawashima, H. Okamoto, and H. Kitagawa, Coordination Chemistry Review, 190-192, 309-330 (1999).
- 5) H. Okamoto, H. Kishida, M. Ono, H. Matsuzaki, M. Yamashita, and T. Manabe, Journal of Luminescence, 87-89, 204-206 (2000).
- 6) H. Kishida, M. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, and Y. Tokura, Nature, 405, 929-932 (2000).
- 7) H. Kishida, K. Fujinuma, and H. Okamoto, Synth. Met., 120, 909-910 (2001).
- 8) T. Manako, Y. Okimoto, M. Izumi, S. Shinomori, H. Kishida, H. Okamoto, T. Fukumura, M. Ohtani, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett., 79, 1754-1756 (2001).
- 9) H. Kishida, M. Ono, K. Miura, H. Okamoto, M. Izumi, T. Manako, M. Kawasaki, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Tohyama, K. Tsutsui, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett., 87, 177401-177404 (2001).
- 10) “Room-Temperature Magnetic Bistability in Organic Radical Crystals: Paramagnetic-Diamagnetic Phase Transition in TTTA” W. Fujita, K. Awaga, H. Matsuzaki, and H. Okamoto,



Phys. Rev. B, (2001) in press.

- 11) "Ultrafast optical switching from an ionic to a neutral state in tetrathiafulvalene-p-chloranil (TTF-CA) as observed in femtosecond reflection spectroscopy" S.Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H.Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura Phys. Rev. Lett., 88 , 57402-57405 (2002) .
- 12) "Syntheses and physical properties of quasi-one-dimensional halogen-bridged CuII-PtIV mixed-metal complexes,  $[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{PtX}_2(\text{chxn})_2]\text{X}_4$  , T. Kawashima, K. Takai, H. Aso, T. Manabe, K. Takizawa, C. Kachi-Terajima, T. Ishii, H. Miyasaka, Inorganic Chemistry, (2001) in press.
- 13) 岡本 博、日本物理学会誌 Vol. 55, 31-36 (2000).
- 14) 岸田英夫、岡本 博、固体物理、Vol.36, 125-137 (2001).
- 15) 岡本 博、岸田英夫、化学と工業、Vol.54, 579-584 (2001).
- 16) 岡本 博、新しい磁気と光の科学 "新材料と電場効果"、第2章 強相関一次元系の巨大非線形光学応答 41-68、講談社サイエンティフィック (2001).

#### [新聞記事]

- 1) 日刊工業新聞 2000年6月22日 6面 「モットハバード絶縁体 3次の光学非線形性発見 東大 光材料の開発に期待」
- 2) 日経産業新聞 2000年6月22日 10面 「東大が光素子用新素材 変化の大きさ、約1000倍」
- 3) 神奈川新聞 2000年6月22日朝刊 25面 「東大のグループ 光信号操作に新物質を発見 電算機にも応用」
- 4) 河北新報 2000年6月22日 朝刊 24面 「東大グループ 光で光信号切り替え可能 新しい物質を発見」
- 5) 中日新聞 2000年6月22日 朝刊 3面 「別の光で光信号を切り替え 新物質を発見 銅酸化物とニッケルハロゲン化物 岡本東大助教授ら発表」
- 6) 化学工業日報 2000年6月22日 11面 「東大、極めて大きな光学非線形性を発見、モット・ハバード絶縁体」
- 7) 四国新聞 2000年6月22日 朝刊 3面 「光で光信号切り替え 東大で発見 新物質、電算機の応用も」
- 8) 南日本新聞 2000年6月22日 夕刊 2面 「光で光信号切り替え 東大助教授ら 新物質を発見」
- 9) 日本工業新聞 2000年6月23日 19面 「東大、1000倍の光学非線形物質発見、光コンピューター実現へ」
- 10) 日本経済新聞 2000年6月24日 朝刊 15面 「光コンピューター用絶縁光学材料を発見 東大」

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名: 発光性金属錯体による構造秩序識別システムの構築

- ジイミン白金錯体における構造制御と発光状態の変革

### 2. 研究者氏名: 加藤 昌子

### 3. 研究のねらい

金属錯体は、有機-無機複合系として多様でフレキシブルな構造秩序体を形成しうる。また、錯体内および錯体間や他の分子との間に働く様々な相互作用によって制御され、特異な性質の発現をもたらす。従って、相互作用因子を抽出、制御することにより、金属錯体構造秩序体では種々の相や状態の構築およびその変換が比較的容易に実現可能と考えられる。本研究は、このような概念に基づき、未開拓の領域である発光性金属錯体に注目して、センサー機能やプローブ機能を発揮するような錯体の構築に取り組んできた。特に、平面四配位型の錯体単位がスタックして金属間相互作用を生じると、室温でも強い発光を示すジイミン白金(II)錯体に焦点を絞って、発光状態を変化させる様々な要因とその挙動を解明しながら系の探索を行った。

### 4. 研究結果及び自己評価:

本研究を通して得た成果のうち主なものを以下に示す(下線部分)。また、その文末にある番号は、本報告書の6項中の発表論文を示す。

種々の 共役系を有するジイミン配位子を用いて、直鎖構造系、高歪み系、複合系、および複核系の様々な白金(II)錯体を構築し、それらの発光特性を分光学的に調べるとともに、X線構造解析によりその構造化学的要因を追求した。その結果、金属間、配位子 - 相互作用、水素結合等に制御された構造秩序体において、原子間や分子間の相互作用が、温度や溶媒、溶質、ベイパー(気体分子)等の環境に対応して変化し、発光状態の変革を引き起こすような多くの興味深い系を見出した。

その中でも最も注目すべき結果として、ピリジンチオール類を架橋配位子とする(2,2'-ビピリジン)白金(II)複核錯体、 $\text{syn-[Pt}_2(\text{L})_2(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  (L = pyt (pyridine-2-thiolate ion), 2-qlt (quinoline-2-thiolate ion))が、特定の有機気体分子に鋭敏に感応して著しい発光変化(ベイポクロミズム)を示すことを見出した。この新規錯体群は、「環境感応型発光性ジイミン白金複核錯体」として特許申請中である(成果 -12)。また、直鎖構造系の $[\text{PtCN}_2(\text{bpy})]$ 結晶においては、水分子(水蒸気)による発光のベイポクロミズムを発光測定と結晶構造解析から明らかにした(成果 -9)。以下にそれらの要旨を示す。

「環境感応型発光性ジイミン白金複核錯体」 有機ベイパーに感応して発光変化を示すピリジンチオラト架橋ビピリジン白金(II)複核錯体(成果 -12)

架橋型白金(II)複核錯体は、溶液中でも安定した白金間相互作用を保持した構造をとる系として興味深いとともに、複核ユニットの構造制御により、直鎖構造系とは異なる発光状態の変化が期待される。そこで、ピリジンチオール類を架橋配位子とする一連の新規ジイミン白金(II)複核錯体を合成し、これらの構造と発光特性について検討した。その結果、室温でも強い発光を示すいくつかの複核錯体結晶を得たが、その中で最も興味深い系として、 $\text{syn-[Pt}_2(\text{pyt})_2(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  (pyt =

pyridine-2-thiolate ion) の結晶が特定の有機ベーパーに鋭敏に感応して発光変化を示すことを見出した。すなわち、この錯体結晶は、アセトニトリルやアルコールの蒸気によって赤色 暗赤色の变化をし、それに伴って、発光の可逆的な ON-OFF が観測される。この変化に伴って、発光スペクトルは、赤色の発光 ( $\lambda_{\text{max}} = 643 \text{ nm}$ ) から、目に見えない近赤外領域 ( $\lambda_{\text{max}} = 767 \text{ nm}$ ) にシフトすることが観測された。このようなベイポクロミズムは、図 1 に示すような、2 つの架橋配位子が head-to-head に配置した syn 型構造を持つ複核錯体に特有の現象であり、もう一つの異性体である anti 型の結晶は強い発光を示すが、ベイポクロミックな挙動は全く示さない。syn 型錯体の結晶構造には、特定の有機分子が容易に出入りできるチャンネルがあり、チャンネルを挟んで複核錯体が向かい合う構造を持つ。結晶溶媒は、このチャンネル内で -150 °C においてもディスオーダーしている。従って、結晶内のチャンネルに入ったエタノールやアセトニトリル分子は、錯体と明確な相互作用はしないが、複核錯体間を繋いで 4 核ユニットの形成を誘起する“接着剤”のような効果を持つのではないかと推定される。

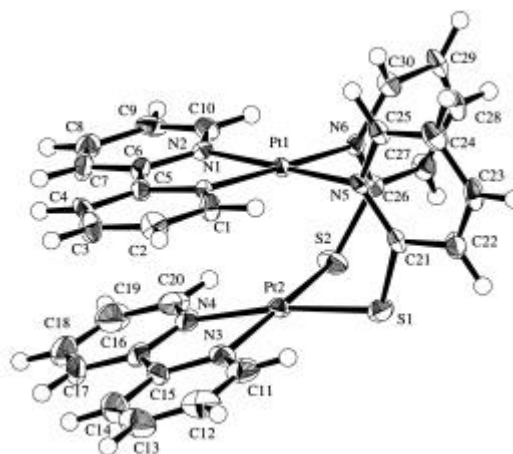


図 1. syn-[Pt<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> の構造

### ジシアノピリジン白金(II)錯体のベイポクロミズムと結晶構造 (成果 -9)

[Pt(CN)<sub>2</sub>(bpy)] の赤色結晶 (Red Form) は、空気中の水分子に鋭敏に感応して赤色 黄色の変化、“ベイポクロミズム(vapochromism)”を示す。X 線構造解析と発光測定からそのメカニズムを解明した。その結果、水分子が一分子取り込まれた組成をもつ Yellow Form のスタッキング構造 (図 2b) は、温度変化挙動から予想されるような白金間距離が伸びた構造ではなく、赤色結晶のスタッキング構造 (図 2a) に比べてスタックがより横ずれしたジクザク構造であることがわかった。従って、水分子の吸脱着に伴う赤色 黄色の構造変化が、白金錯体が対称性良く並んだ斜方晶形の Red Form から Yellow Form の三斜晶形への僅かな歪みによって引き起こされることが明らかとなった。色の変化に対応して、発光も赤色から黄色の変化を示し、エネルギーシフトした<sup>3</sup>MMLCT 発光スペクトルが観測された。このように、スタックの僅かな歪みが白金間相互作用の大きな変化をもたらすことが明らかとなった。

本さがけ研究 21「状態と変革」研究領域における 3 年間の研究から、多様な構造を取り、特異な発光とその変化を生じるジイミン白金(II)錯体に関して多くの知見を得ることが出来た。また、構造認識、分子識別を発光検出により行いような系を見出し、センサー機能を持つ新しい物質群の開発の手がかりが得られたと感じる。特に、概要を記した「環境感応型発光性ジイミン白金複核錯体」については、発光検出化学センサーとしても有望であり、今後、機能性の具体的な展開をめざして、結晶状態のみならず界面への適用や配列制御を検討していきたいと考えている。また、異なる気体分子に感応する類似の系も見出し、更に、ベイポクロミズム現象やその機能、メカニズム等を解明していきたい。「環境感応型発光性ジイミン白金錯体」には、今後も、興味深い系が続々出てくるが大いに期待される。

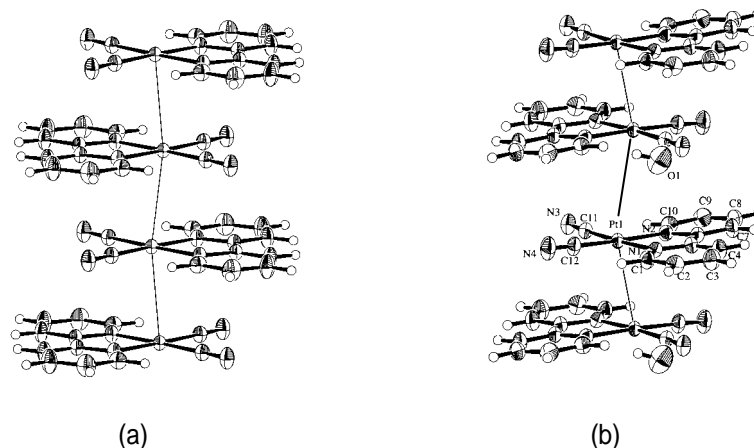


図 2.  $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{bpy})]$  のスタッキング構造: (a) Red Form,  $\text{Pt}\cdots\text{Pt} = 3.3385(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}\cdots\text{Pt} = 168.59(4)^\circ$ , (b) Yellow Form,  $\text{Pt}\cdots\text{Pt} = 3.3279(3), 4.6814(3) \text{ \AA}$ ,  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}\cdots\text{Pt} = 132.89(1)^\circ$ .

## 5. 領域総括の見解

有機化合物での本流は、未知の有機分子を世界に先駆けて合成・単離することであるが、材料科学的観点からは、有機物質ならではの新規な機能性の実現を目指して、独自のアイデアに基づいて分子構造体を設計し、巧妙な合成技術を駆使して新規分子構造の構築を実現する事である。「状態と変革」を共通の課題としている本研究領域では、確立された無機機能物質の他に、多種多様な可能性を秘めた有機物質の開拓を目指す数名の有機合成研究者が含まれ、本研究者もその一人である。その研究課題は特定の分子に対する識別機能を有する金属錯体を構築し、構造敏感な発光変化を検出手段として、特定の分子センサー機能、プローブ機能を有する有機物質を開拓することにあつた。各種の物質探索と注意深い特性評価の結果、アルコール蒸気などを敏感に検出できる環境反応型発光性有機物質を見出すことが出来た。学術的意義だけでなく、応用の可能性も高い。

## 6. 主な論文等

- 1) Luminescence Properties and Crystal Structures of Dicyano(diimine)platinum(II) Complexes Controlled by Pt-Pt and Pt-Ligand Interactions, M. Kato, C. Kosuge, K. Morii, J. S. Ahn, H. Kitagawa, T. Mitani, M. Matsushita, T. Kato, S. Yano, and M. Kimura, *Inorg. Chem.*, 38, 1638-1641 (1999).
- 2) “有機 EL 素子とはどのようにして光るのか? 電気化学発光の検討”, 加藤昌子, *化学*, 54, 65-66 (1999).
- 3) Anion-Controlled  $\pi$ -Stack of (Ethylenediamine-N,N')(1,10-phenanthroline-N,N')-platinum(II), M. Kato and J. Takahashi, *Acta Crystallogr.*, C55, 1809-1812 (1999).
- 4) Studies of the Lowest Excited Triplet State of  $[\text{Pt}(\text{i-biq})(\text{CN})_2]$  by means of Time-Resolved EPR and Optical Spectroscopy, T. Funayama, M. Kato, H. Kosugi, M.

- Yagi, J. Higuchi, and S. Yamauchi, Bull. Chem. Soc., Japan, 73, 1541-1550 (2000).
- 5) Luminescence Properties and Assembled Structures of Dicyano(diimine)platinum(II) Complexes in Glassy Solution, M. Kato, M. Kozakai, C. Fukagawa, T. Funayama, and S. Yamauchi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 343, 35-40 (2000).
  - 6) Stereoselective Inclusion and Structure of Equatorial-trans-1,2-dichlorocyclohexane, M. Kato, K. Tanaka, and F. Toda, Supramol. Chem., 13, 175-180 (2001).
  - 7) Selective Formation of the Integrated Stacks of ( -Diimine)(ethylenediamine)-platinum(II) and Neutral Systems of the Phenanthrene Type, M. Kato, J. Takahashi, Y. Sugimoto, C. Kosuge, S. Kishi, and S. Yano, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 747-752 (2001).
  - 8) “ 光る白金錯体の魅力 ” , 加藤昌子 , 学術月報, 54, 911-912 (2001).
  - 9) Vapochromism and Crystal Structures of Luminescent Dicyano(2,2'-bipyridine)-platinum(II), S. Kishi and M. Kato, Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.
  - 10) Bis(8-quinolinolato)platinum(II) and Its Synthetic Intermediate, 8-Hydroxyquinolinium Dichloro(8-quinolinolato)platinate(II) Tetrahydrate, M. Kato, Y. Ogawa, M. Kozakai, and Y. Sugimoto, Acta Crystallogr., in press.
  - 11) “ 気体分子や溶媒に感応して固体状態で発光変化を示す金属錯体 ” , 加藤昌子 , 光化学, in press.
  - 12) 「 環境感応型発光性ジイミン白金複核錯体 」 , 加藤昌子 , 特願 2001-253550.

## 研究課題別評価

1. 研究課題名: 木星の海を地球に創る
2. 研究者氏名: 奥地 拓生
3. 研究のねらい:

### 3-1 研究課題要旨

10～50Mbarの圧力下にある木星型惑星の中心部にはH<sub>2</sub>Oの巨大な海がある。H<sub>2</sub>Oの構造は水素結合形成のため多様であり、20kbarまでの圧力下に十以上の分子性結晶相が存在する。Mbarの圧力下では分子間距離の短縮の結果、水素結合は対称化して分子内結合を置き換え、H<sub>2</sub>Oはイオン性物質に変わる。この相転移は熱励起による陽子拡散を可能にする、つまり木星型惑星内部のH<sub>2</sub>Oは、電子ではなく陽子が電荷を運び新しい物質、速陽子伝導体の最有力候補である。

1Mbarを超える静水圧発生はダイヤモンドアンビルセル(DAC)により可能である。だがDAC試料の主観察手段であるX線回折法は、わずか1個の電子でH<sub>2</sub>Oの構造を支配する水素原子には無効である。本研究では水素に特に敏感であり、かつ流体の構造解析が可能な核磁気共鳴測定をDAC試料に対して行う方法を新しく開発し、超高压力下でのH<sub>2</sub>Oの構造と動的性質をその場観察する。

### 3-2 具体的研究目標

本研究の目的は、このような惑星内部での液体H<sub>2</sub>Oの状態と変革を捉えることにある。この目的の達成のために、高压容器に閉じ込められた試料について、水素結合、つまり陽子の化学結合状態を、圧力の関数として観測する手法が必要になる。

超高压力下での核磁気共鳴分光測定は、13GPaまでの圧力下、液体窒素温度から室温までの温度範囲で試みられている。しかしこれはH<sub>2</sub>Oのイオン性物質への相転移には未だ及ばない圧力である。さらに高压力、そして高温でもある惑星内部の条件下で核磁気共鳴分光測定を行うために、(1)圧力発生と、(2)高周波送受信の二つの実験技術について、それぞれ過去の例よりも優れた装置を製作し、これを組み合わせることによって研究の目的を達成したい。

## 4. 研究結果及び自己評価：

以下に、さきがけ研究期間の3年間に行った作業を(1)実験装置製作と(2)実験の成果に分けて具体的に述べる。研究者がさきがけ研究課題要旨において提案した内容の中心は装置開発である。よって本報告においても(1)を主体とする記述となることをご御了承頂ければ幸いである。



### 実験装置製作

製作した実験装置の目的、特徴、稼動状況、今後の展開を述べる。

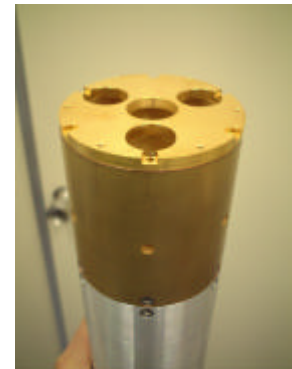
#### 4-1 チタン合金ディスク加圧型ダイヤモンドアンビルセル(DAC)

**目的** 強磁場中での静的圧力発生能力の更新、さらに高温の実験を可能にすること。また超伝導磁石のボア内に固定した状態で、手動で圧力調整が行えること。

**特徴** 非磁性高強度耐熱合金である Ti-6Al-4V 合金(高力チタン)を構造材とするため、従来の非磁性材料よりも高温で高荷重を達成できる。設計温度は最高 500 。超伝導磁石に設置した状態で手動により締結ボルトを操作し、発生圧力を調整できる。

**状況** 目標とした 10kN の一軸性荷重の達成が可能な設計および加工を、難削材である高力チタンに対して行うことができた。このため圧力発生時の荷重の摩擦・材料変形によるロスがなく、ディスクによる増圧機構を用いて手動で滑らかに加圧を行うことができる。常温の Re ガasket に対して圧力発生試験を行った結果、中心部で 40GPa の圧力発生を確認した。

**展開** 次項の電気炉と組み合わせて、高温での圧力発生試験を行う。



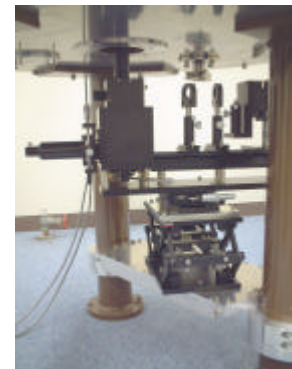
#### 4-2 加熱用電気炉

**目的** DAC の加熱。液体ヘリウム温度のクライオスタットの内側で加熱を行うため、熱を外に漏らさないこと。

**特徴** 小型の無誘導型シース線ヒーターの外部をセラミック加工品で断熱し、その外側に温度制御した冷却水を循環させる。

**状況** 設計、製作、冷却水循環試験を終了。

**展開** 高温での圧力発生試験を行う。



#### 4-3 観察用倒立型蛍光分光顕微鏡

**目的** 核磁気共鳴信号の長時間の安定な積算を可能にするために、DAC 試料の相、温度、圧力の時間変化をその場でモニターする。

**特徴** 対物レンズは 0.3 の開口数を維持しつつ、ダイヤモンド窓の収差補正機能と 30mm の作動距離を有するため、上記電気炉の外側に配置して試料の観察ができる。蛍光励起レーザーと CCD カメラは強磁場中では動作しないため、ボア外に配置する。このため対物-結像レンズ間距離を延長して結像が可能な設計とした。これらの光学素子は位置調整後にレール上に固定され、精密 XY ステージとラボジャッキにより、試料へのフォーカシングが出来る。長い鏡筒は振動に強く、構造材はすべて非磁性である。

**状況** 設計、製作、磁場中での動作試験を終了。

**展開** 強磁場中での高圧試料のラマン散乱測定など。



#### 4-4 高周波送受信システム

**目的** 熱雑音電力以下の強度の核磁気共鳴信号の励起、増幅、検波。

**特徴** 携帯電話の発達により性能向上の著しい、マイクロ波帯域の増幅素子を用いた、高利得低雑音指数の受信部を持つ(総合ゲイン 160dB 雑音指数 2dB)。増幅・周波数変換時の電力反射、漏洩、空中電波の混信は可能な限り抑えられ、熱雑音をボルトレベルに増幅しても、増幅回路の飽和、妨害、発振を起こさない。パソコン上で制御を行い、また原則として汎用の電子部品から構成されるため、市販の核磁気共鳴分光計よりもはるかに安価であるが、本研究の目的に限ってはそれと同等以上の性能を持つ。

**状況** 研究目的の達成に必要なベースラインの安定性を確保した。

現在も作業とともに S/N が向上している。中間周波数で 10kHz 程度の非常に狭い帯域幅を持つ Monolithic Crystal Filter(45MHz サンプル入手済)、PIN ダイオードを用いたアクティブ・デュプレクサなど、新たな素子を導入してさらに性能を向上させたい。また超伝導磁石の安定性に匹敵しうる  $10^{-8}$  精度の周波数源を導入し、一日以上の積算を実現したい。

**展開** 細胞内物質輸送を磁気共鳴イメージングによって捉えようという microcoil 法への応用など。

#### 4-5 耐荷重ステージ付き透過微分干涉顕微鏡

**目的** 超高压力下での  $H_2O$  の融解温度(融解曲線)の測定。

**特徴** 透過微分干涉法を用いてコントラストを増強し、良く見えなかった氷の融解に伴う微小な屈折率変化を捉える。

**状況** 圧力 10GPa、温度 400 までの範囲で氷の融解を観察した。

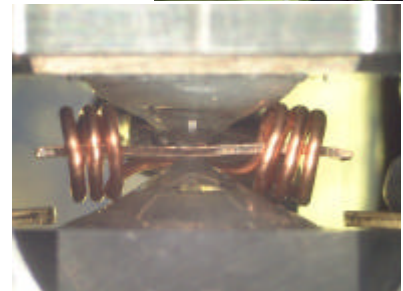
**展開** 低コントラスト試料の高温高压下での結晶成長の観察など。



### 実験の成果

#### (1) 信号検出

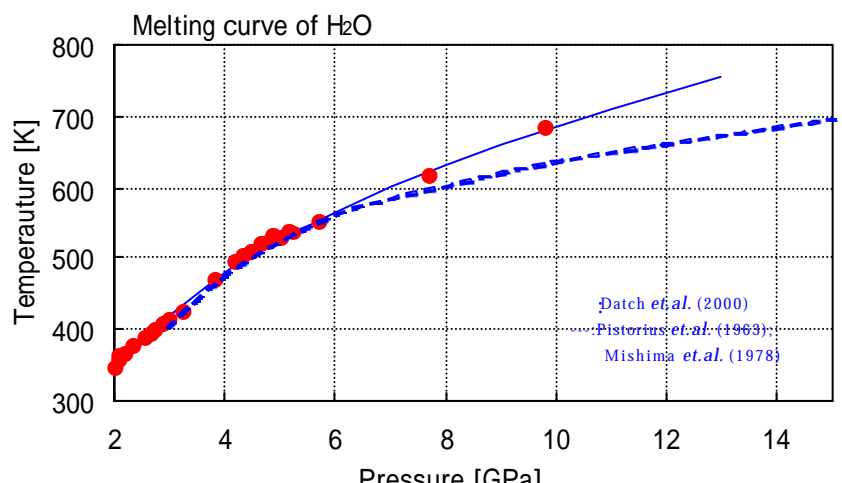
内径 2mm のヘルムホルツ型 RF コイルの間に配置され、キユレット径  $600 \mu m$  の対向型ダイヤモンドアンビルによって加圧された直径  $300 \mu m \times$  高さ  $150 \mu m$ 、圧力 1GPa の  $H_2O$  試料からの信号検出に成功した。約 1 万回の積算を行った結果、核磁気共鳴信号検出の証拠となるスピネコーを捉えること



ができた。常温では  $H_2O$  はこの圧力で固体になる。よってこれ以上の高压下での信号取得のためには、氷を融解させるために加熱を行う必要がある。

#### (2) 氷の融解曲線測定

圧力 10GPa までの  $H_2O$  の





融解曲線を、透過微分干渉法を用いて顕微鏡下で測定した。この問題はほぼ解決されたと考えられていたが、昨年になって従来よりも高温の結果が報告された。今回はこれを裏付ける結果が得られた。

(1)氷のイオン性物質への相転移に伴う融解曲線の折れ曲がり、(2)プレートテクトニクスによって地球内部に運ばれる海水がいったん氷となり、マントル内で再び融解して、深発地震の発生源となる可能性などの問題を解く手がかりの得られた結果である。

この研究の高圧討論会(日本高圧力学会年会)への発表時の予稿を、成果として本報告に添付する。

### 自己評価と今後の展開

以上が、さきがけ研究の3年間に行うことが出来た作業である。明らかにこの研究は、未だ途上であるが、現時点での成果としては、核磁気共鳴分光による物性測定の範囲を超高圧力、そして高温へとさらに拡大して行く道筋はつけることが出来たと考えている。しかし測定結果を出し、論文を世に問うところまで仕事を進めることが出来なかったのも事実である。

3年の研究期間の間、天井が高く、超伝導磁石を置いても他所に迷惑をかけない実験室を探し、掃除するところから始めて、今日までほほ息をつく暇が無い状況であった。領域会議を除いて学会にもあまり行かず、使える時間を注いできた。個人商店の限界を感じたことも事実だが、一個一個手作りをしてきたことで、遙かに霞んでいた道のりを進むために必要な装置をほぼ完成させ、目標の見える位置までやって来ることができた。

今後の展開は、これらの装置の調整、試験、そして本測定である。残されたハードルとしては加熱実験の実施があるが、設計上は十分な余裕があり、これまでに遭遇してきた問題点よりは解決しやすいと考えている。今後も提案時の内容を実現するか、または駄目だとはっきりさせるまでは、今までのペースをできるだけ守りながら、作業を続けていきたい。

### 5. 領域総括の見解

「木星の海を地球に創る」という意表を突く研究課題が、提案審査の段階で多くの議論を呼び起した。表題は別にしても、高圧物性の中でも水素結合を有する水の超高圧構造は、惑星科学での関心事であるばかりでなく地球上の生命体にとっても、身近で重要な物質である水の物性を解明するというロマンがある。実行可能な枠内での綿密な研究を手堅く実行する傾向が目立つわが国の若手研究者の中で、実現可能性が未知な高度の実験技術のハードルに敢えて挑むと言う意欲が最終的に評価されて、異色な研究ながら本研究領域第2期の研究者の一人として採択された。その後の3年間の研究期間にわたる努力と工夫の結果は領域研究会の都度に報告され、アドバイザーや他研究者から好意的批判や助言が寄せられた。最終段階では、10GPa、700Kまでの水の融解曲線の顕微分光測定に成功したが、当初の目標とされた超高圧、高温が実現されるにはまだ至っていない。

“遙かに霞んでいた地点から、ようやく目標の見える位置まで来た”(本人の言葉)と言う現状である。この“さきがけ”研究を足場として、残る難関の克服を期待したい。

## 6. 主な論文等

- 1) Y. Abe, E. Ohtani, T. Okuchi, K. Righter and M. Drake, in Origin of the Earth and Moon, R. M. Canup and K. Righter, eds, Univ. of Arizona Press, 413-433 (2000).
- 2) 奥地拓生、サイアス、朝日新聞社、1999年12月号.
- 3) 奥地拓生、地球化学、33、247-254 (1999).
- 4) T. Okuchi, Journal of Physics: Cond. Matt., 10, 11595-11598, 1998
- 5) T. Okuchi, EOS Transactions, 79, F70, 1998.

## 期間中の研究発表

- 1) 奥地拓生、栗田典明、高圧討論会、神戸ファッションマート、2001.11.20、1A14.
- 2) 奥地拓生、栗田典明、惑星科学会、岡山理科大学、2001.10.6、206.
- 3) 奥地拓生、栗田典明、地球惑星科学関連学会合同大会、国立オリンピック記念青少年総合センター、2001.6.5、Mm-012.
- 4) 奥地拓生、小林直樹、地球惑星科学関連学会合同大会、国立オリンピック記念青少年総合センター、2000.6.28、Pe-017.
- 5) 奥地拓生、阿部豊、岩森光、地球惑星科学関連学会合同大会、国立オリンピック記念青少年総合センター、1999.6.10、Aw-006.
- 6) 奥地拓生、地球惑星科学関連学会合同大会、国立オリンピック記念青少年総合センター、1999.6.9、Ae-007.
- 7) Takuo Okuchi, American Geophysical Union, San Francisco, 2 Dec 1998.
- 8) Takuo Okuchi, Yutaka Abe and Hikaru Iwamori,, “ Origin of the Earth and Moon ” Conference, Monteley, California, 9 Dec 1998.

## 研究課題別評価

1. 研究課題名: 不均一磁場を用いたクラスター質量分析装置の開発
2. 研究者氏名: 河合 明雄
3. 研究のねらい

ラジカル分子は、人間が生活する環境である大気中から生命体内部に至るまでの非常に広い範囲に分布する不安定で反応性に富んだ化学物質である。例えば、大気中ではオゾン層生成と破壊に關与する酸素ラジカルやハロゲンラジカル、浮遊有機物の反応などに携わるOHラジカル、生命体内では老化を引き起こす有害なラジカルや病原菌の撃退に寄与する活性酸素ラジカルなどが挙げられる。また、人類の生産活動においてもラジカルは重要な物質で、半導体エッチング、ポリマ - 生成など、ラジカル反応を利用した例は大変多い。このようにラジカルの研究は広範な分野に渡り、その数も多いが、詳細な基礎研究という観点では未だ多くの課題があると思われる。ラジカルはその高い反応性から単離が難しく、一部の安定なタイプのラジカルを除けば実験が難しいことがその原因と考えられる。私の行ったさきがけ研究課題では、ラジカル分子を研究するための新しい原理に基づく装置を試作し、身近な存在ながら謎の多いラジカルの諸性質を解明することを目的とした。製作した装置ではラジカルに特異的に働く六極磁場を用いており、ラジカル化した常磁性分子やそのクラスターの質量選別および真空中での単離が可能である。さきがけ研究課題における装置開発は、特にラジカルクラスター - 研究装置としての性能に重点をおいて行った。分子が複数個集合してできた分子クラスターは、気液固体と比べて物理的性質や内部での化学反応性が異なる場合があり、大変興味深い系である。クラスターの研究は、スモーレーとクロトーらがカーボンクラスターの研究からフラレンを発見したように、新物質の創生という観点からも大変興味深い。クラスターの物質としての諸性質はクラスターサイズに依存することが多く、サイズという気液固体にはない新たな因子が重要になる。したがって、クラスターの質量を選別できる開発装置は、クラスター研究に不可欠なものといえる。さきがけ研究課題で製作を目指した装置は、ラジカルクラスターの質量選別が可能であるという特徴があるため、ラジカルのクラスター - サイズに依存した反応性、物性等、新たな研究分野の門戸を開くことが将来可能になると期待する。

## 4. 研究結果及び自己評価：

### (1) 開発した装置の動作原理と概要および自己評価

これまでのクラスターの研究では、超音速分子線などでクラスターを生成し、特定分子や特定サイズのクラスターを質量選別して分光学的に調べることが多かった。サイズ選別の方法としては、イオン化法が一般的に用いられている。イオンは電場で飛行操作ができかつ検出も容易であるが、イオン化時のクラスターの破壊などの問題点も含んでいる。ところで、不對電子を持ったラジカルやそのクラスターでは、不均一磁場中を飛行したとき質量や量子数に依存して飛行軌跡が異なることが知られている。この飛行軌跡の違いを利用すれば、イオン化法のような分子やクラスターの破壊を伴わない質量選別が可能である (1)。これをラジカルクラスターの研究に適用すれば、ラジカルの研究とクラスターの研究の双方を組み合わせることが可能となる。不均一磁場により化学種を分離する場合、可能な限り大きな磁場勾配が要求され、また質量選別を可変で行うためには磁

場勾配を変化させる必要がある。従って、このような要請を出来る限り満たすような磁場を作る電磁石として六極電磁石フィルターを製作した。

さきがけ研究課題で開発した六極電磁石フィルターによる質量分析では、不対電子を持つ化学種が並進速度および方向の揃った分子線として六極磁場中に導入される。不均一磁場内では質量に応じて化学種の飛行軌跡が変わるため、磁場の空間分布を制御して飛行軌跡をコントロールすれば、異なる質量数の化学種を空間的に分離することが可能となる。不対電子を持った化学種の分子線は、6つの磁極がつくる円の中心部を進行する。六極磁石の場合、円の中心位置では磁場強度がゼロとなり、中心から外に向かって磁場強度が強くなっている。このような磁場勾配のある空間に不対電子を持つ化学種を置くと、スピンでは外方向に押し出され、スピンでは中心に押し返す力が働く。分子線の場合、進行方向に垂直な速度成分が若干あり、飛行距離が長くなるほど分子線が発散し分子密度が著しく減少する。しかし、六極磁場中の中心にスピンを持つ分子線が導入された場合、勾配磁場による力で中心方向に押し返されるため、ある距離を進むとスピン分子線のみが収束する。このような原理で収束点に集まる分子の質量( $m$ )と磁極先端磁場強度( $B_0$ )は、今回製作した装置の場合では  $m = 0.025 B_0$  の関係が成り立つ。例えば磁場強度が  $0.5 T$  では分子量  $125$  が収束する。この装置の選別可能な質量最大値は、印加する磁場の最大強度で決まる。クラスター等を研究対象とする場合、分子量は様々になるので、最大磁場強度をなるべく大きくとれるように、磁極先端が円形の電磁石設計を行なった。実際に製作した六極電磁石では、100A の電流通電時で  $1.6T$  の磁場強度が得られ、この磁場フィルターを用いた収束可能な最大質量数は  $400$  となる。過去のスピン偏極ビーム用の六極電磁石では最大磁場が  $1T$  程度で、製作した電磁石は最大磁場強度に関して大きな進展が見られた (1)。

ラジカルおよびラジカルクラスターの質量選別を行うには、これらの分子線を形成する必要がある。製作した分子線形成用真空装置とパルスバルブによる分子線形成は、二酸化窒素分子のレーザー分光で確認した。開発した装置では、収束点と分子線形成用パルスバルブの出射口との距離は  $1m$  程度と長く、分子線の収束点到達時間を正確に把握することが難しい課題となっており、現在  $Q$  マスによる分子線到達時間測定を行っている。到達時間を把握したら、レーザー誘起蛍光や多光子イオン化法によるクラスターの検出、質量選別能力の向上や、感度向上の工夫などを行う。

## (2) 今後の展開

さきがけ研究によって開発した装置の特徴であるラジカルクラスター - 質量選別および単離能力を生かして今後研究を進める。この特徴について興味深い点や期待できる点は、(1)ラジカル反応研究で、反応分子をラジカルに近接させた状態で各種実験を行えること、(2)ラジカルクラスターは結晶や溶液とは異なり有限サイズの分子集団であるため、新物性を示す可能性があること、(3)ラジカルに溶媒分子を付着させたクラスターを形成できるため、ラジカルの溶媒和に関する研究モデルに利用できること、である。それぞれの項目に対する具体的なテーマを以下に示す。

特徴 (1) クラスター形成で選別された分子間の分光や反応研究

大気中での酸化反応に関与する重要な活性種として注目されている  $HO_2$  - 水、 $CH_3O_2$  - 水などのラジカルクラスターを質量選別単離し、ラジカルの光励起によるクラスター内部緩和過程や化学

反応の追跡をレーザー分光法で行う。HO<sub>2</sub> - 水などは、酸化反応での重要性が指摘されながら、電子励起スペクトルすら解決していないクラスターである。私の装置でこれらのラジカルクラスターを非破壊的に単離すれば、クラスターに起因した励起スペクトルを観測出来る。また、近年、ラジカル - 励起分子間の錯体が新たな常磁性分子として注目され、主に凝縮相で研究されている。ラジカル - 励起対象分子クラスターを形成単離すれば、対象分子部位励起で励起分子 - ラジカル分子間相互作用や反応速度の研究が可能である。励起状態 - ラジカル相互作用で強磁性的カップリングを示すことが指摘されているナフタレンとガルビノキシルの系などを対象とし、蛍光モニターで新たな常磁性励起状態を観測する。こうした研究は、光励起による質量選別が可能一部の系を除けば未知のものが数多く存在し、私の装置による研究方法確立は意義が高い。

#### 特徴 (2) 新たな物性を持ったクラスターの探索

ラジカルクラスターの新物性探索では、アブレーション法などで炭素やケイ素などの元素クラスターを形成し、六極磁場フィルター質量選別スペクトルを観測する。以前のクラスター研究は、イオン質量選別を行っていたため、電気的中性クラスターについては知見が得られない。本装置は電子スピンを持つクラスター - のみに作用するため、収束できたクラスターは常磁性と証明出来る。どのような質量のクラスターが常磁性かを探索し、ラジカルクラスターの磁性等を研究する。

#### 特徴 (3) ラジカルクラスターを利用した溶媒和構造の研究

化学物質の溶媒和構造は、分子の諸性質、特に化学反応性を制御するため、溶媒和構造の研究は重要である。ラジカルに溶媒分子を付着させたクラスターを形成し、電子分光などで構造を研究すれば、溶媒分子個数とラジカル電子状態の関連などが考察出来、ラジカルクラスターの溶媒和の仕組みを議論出来る。ラジカル種は数多く、研究対象は極めて広いが、第一段階は、私が過去に ESR 測定で溶媒和による構造変化を指摘しているベンゾフェノンケチルラジカル [J.Phys.Chem.A.,2001,105, 9628] の溶媒和クラスターについて、電子スペクトル測定、赤外レーザー解離スペクトル測定、マジックナンバー探索による安定クラスター構造の推測などを行い、クラスター内結合や溶媒和の詳細を議論したい。

### 5. 領域総括の見解

遊離基(ラジカル)を含む不安定分子の研究は、各種の有利な化学反応や生体内での有害反応の分子機構に関連して、重要な研究課題である。本研究者は、ラジカル分子からなる特定のサイズの集合体(クラスター)を分子ビームとして空間的に分離するための質量分析装置を独自の原理のもとに設計・製作することを第一の目的とし、次いで、選別された分子クラスターを用いて、その諸特性を評価し、通常の試験管内化学反応では実現できない反応の可能性を探索することを提案した。この研究計画の基本は、六極の電磁石を利用した不均一磁場空間の実現であり、その開発に3年間の研究期間のほとんどが費やされた。最終的に、これまでの最高磁場強度をかなり上回る磁場強度(1.6 テスラ)と必要な磁場勾配を有する装置が得られ、自作の分子形成用真空装置と組み合わせて、分子線が予備的段階ながら確認された。意欲的ながら難度の高い実験であるため、予測される成果を得るにはまだ数歩の段階であるが、今後の進展は期待に値する。

## 6.主な論文等

### 単名論文

#### 1) 河合明雄

“常磁性分子の質量選別を目的とした六極磁場フィルターの試作”

日本分光学会誌「分光研究」・第49巻・4号・p 193・2000年

#### 2) 河合明雄

“電子スピン分極プローブ法による凝縮相での励起消光過程の研究”

日本分光学会誌「分光研究」・第50巻・4号・p147・2001年

### 共著論文

#### 3) Akio Kawai, Yasuyuki Watanabe and Kazuhiko Shibuya

“Time resolved ESR study on energy difference of quartet and doublet states in radical-triplet encounter pairs”

Molecular Physics・2002年印刷中

#### 4) Akio Kawai, Takahito Fuse and Kazuhiko Shibuya

“Quenching of singlet molecular oxygen ( $^1\Delta_g$ ) by vitamins and polyphenols studied by time-resolved ESR”

Proceedings of the third Asia-Pacific ESR/EPR Symposium・2002年印刷中

研究課題別研究評価

1. 研究課題名: 偏光双安定面発光半導体レーザ
2. 研究者氏名: 河口 仁司
3. 研究のねらい:

我々は最近、外部から光トリガパルスを注入することにより、面発光半導体レーザの発振偏光を極めて高速にスイッチング出来ること、動作条件によっては双安定にスイッチング出来ることを実験的に世界で初めて明らかにした。現在のところ、我々はこれらの現象は利得飽和効果によって生ずるものと考えている。

本研究では、この現象を一層明確にし、より高速なスイッチングや新規な機能をもつ光機能素子を実現するため、偏光のスイッチングや双安定特性を相転移としてとらえ一般化するとともに、半導体のバンド構造もとり入れた密度行列法を用いて詳細な解析を行いその物理機構を解明する。又、半導体レーザの発振偏光を任意に制御することを目標として、円偏光発振の可能性を検討する。さらに、半導体レーザのレーザ発振偏光と注入電子のスピン状態との関係を明らかにし、スピン偏極した電子の注入によるレーザ発振偏光の制御の可能性を検討する。

4. 研究結果及び自己評価:

偏光双安定性の起源の解明

半導体レーザの偏光双安定特性は、その光自身による光学利得の飽和と、相直交した偏光面を持つ光によって引き起こされる光学利得の飽和の大きさに依存している。これまで、これらの係数の間の関係について詳細な検討がなされていなかった。解析の結果、バルク活性層をもつ VCSEL では、広い波長域にわたって双安定の条件を満足すること [国際会議 3]、量子井戸 VCSEL の場合には、電子と重い正孔の間の遷移に対応する波長付近でより一層偏光双安定性が得やすいことがわかった [学術論文 1]。従って、面発光半導体レーザの偏光双安定特性は、極めて普遍的な特性であると言える。

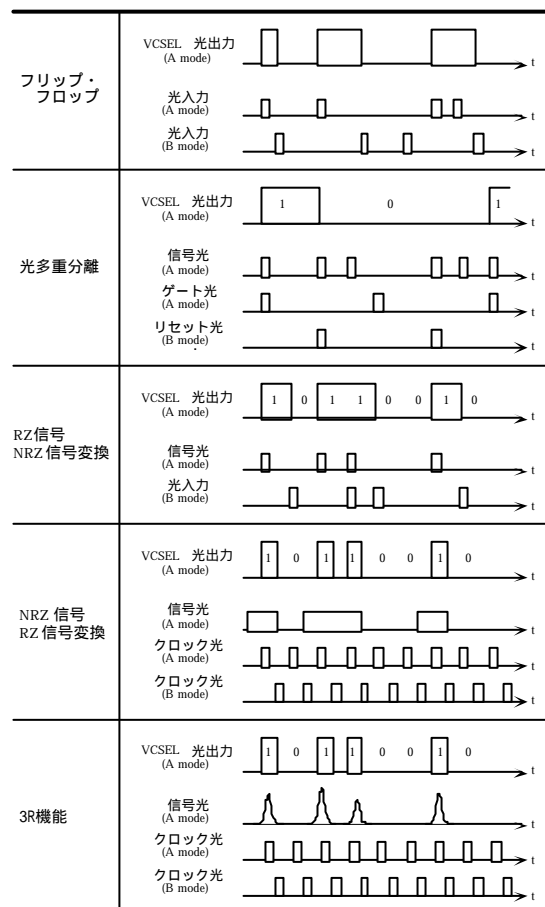
各種全光型信号処理の実現

面発光半導体レーザの偏光双安定性と高速スイッチング特性を用いて、表 1 に示す種々の光信号処理を実現した [国際会議(招待講演)1.4、国際会議 6]。

面発光半導体レーザの発振偏光が、光入力偏光と同一の偏光にスイッチングし、保持されることから、全光型フリップ・フロップが実現できる。一時メモリとして光交換への応用が期待される。信号光とゲート

光が同時に入力されたとき偏光がスイッチするように設定すれば、時間多重信号から必要なチャンネルを取り出す光多重分離が可能になる。このときビット長が変換できる他には見られない機能を

表 1 . 実現した種々の光信号処理



もつ[国際会議(招待講演) 2.3、国際会議 1]。さらに RZ 信号(return-to-zero 信号)と NRZ 信号(non-return-to-zero 信号)との変換も可能 [国際会議 2.5]であり、基幹回線のような高速の回線に適した RZ 信号と LAN のような低速の回線に適した NRZ 信号とが自由に変換出来る。さらに、信号光からクロック光を抽出し、信号光と、2 つの直交する偏光をもつクロック光を面発光半導体レーザに注入することにより、光中継器として必要とされる光 3R 機能(Retiming, Reshaping, and Regenerating)も実現できる。光 3R 中継に関しては特許を出願した[特許]。

### スピン偏極電子の緩和およびスピン偏極電子注入

面発光半導体レーザの偏光を制御する事を目標に、光励起により生成したスピン偏極電子が半導体中を輸送される間のスピン緩和、強磁性金属から半導体へのスピン偏極電子の注入を検討した。

$Al_{0.1}Ga_{0.9}As$  層で光励起により生成されたスピン偏極電子が、pn 接合を介して InGaAs 井戸層へ注入され、ドーパされた正孔と発光再結合をする構造の試料を作製した。図 1 に示すようにスピン緩和時間は 170ps であった。一方、直接井戸層で励起された電子のスピン緩和時間が 100ps であったことから、pn 接合を伝導したスピン偏極電子は井戸層の正孔を枯渇させ、その結果 BAP スピン緩和機構の寄与が小さくなり、スピン緩和時間が若干長くなったものと考えられる [国際会議 4]。

スピン偏極した電子を半導体中に注入するため、 $Co_{0.75}Cr_{0.25}$  の薄膜を GaAs 上にスパッタ法により作製した。膜面に垂直方向に c 軸配向し、BH 曲線にヒステリシスを持ち、磁化容易軸が膜面に垂直になる作製条件を求めた。図 2 に示す構造をもち、上記のスパッタ条件で成膜した  $Co_{0.75}Cr_{0.25}$  薄膜を電極とする発光ダイオードを作製し、電流注入により自然放出光を観測した。現在、自然放出光の偏光特性から、注入された電子のスピン偏極度を求める実験を行っている。

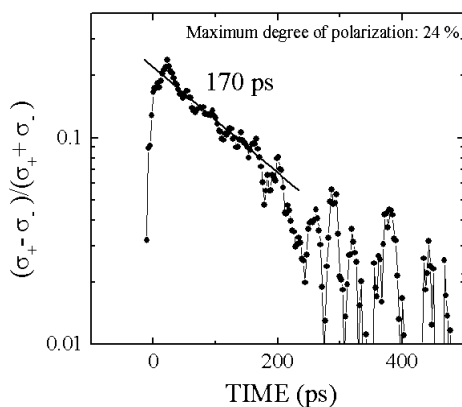


図 1. 偏極度の時間変化

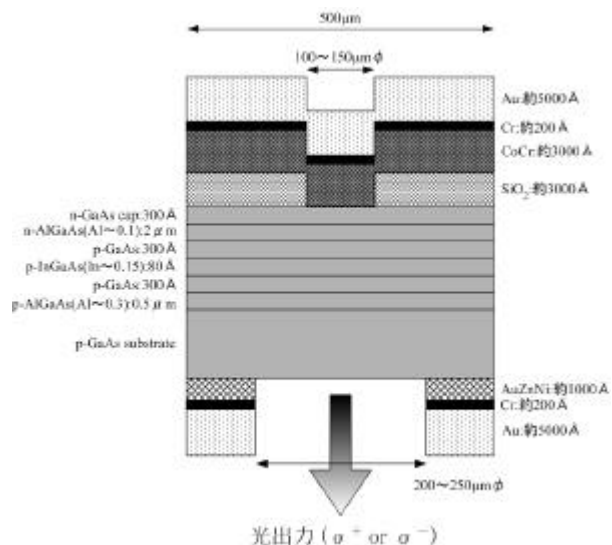


図 2. スピン注入発光ダイオードの構造

### [自己評価]

研究開始時の研究計画書で、以下のような研究スケジュールを提出した。



研究項目	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度
偏光双安定性の解明	密度行列法により 利得飽和の解析 利得飽和の測定	双安定特性の解析		
			フリップ・フロップ 動作の限界速度の測定	
円偏光発振の可能性の検討	外部光注入		自己帰還型	
電子のスピン状態のレーザー発振への影響		電子のスピン状態の自然放出光による観測		スピン偏極電子の注入によるレーザー発振偏光の制御

「偏光双安定性の解明」：バルクおよび MQW 活性層 VCSEL で一般的に利得飽和により偏光双安定が生じることが理論的に解明し、計画が達成出来た。さらに各種全光型信号処理を提案し、実験的に実証出来た。これは、私自身の初期の予定を上まわる成果である。

「円偏光発振の可能性の検討」：上記のように、全光型信号処理が期待以上に進展しそうであったため、この項目は研究期間内には実施しなかった。しかし、量子エレクトロニクスの観点から極めて重要な研究内容であり、今後別の研究として行っていきたい。

「電子のスピン状態のレーザー発振への影響」：光励起したスピン偏極電子は、半導体ヘテロ構造中を輸送される場合にも、スピン偏極がかなり保存されることが分かったこと、および GaAs 基板上  $\text{Co}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$  膜で磁化容易軸が膜面に垂直に出来ること、 $\text{Co}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$  膜を電極とする発光ダイオードで電流注入により発光を観測出来たことなどの成果が得られた。従って、おおむね計画が達成できたと考える。しかし、素子作製プロセスの立ち上げなどに時間がかかり、発光の偏光特性によるスピン偏極度の評価や、スピン偏極電子の注入によるレーザー発振偏光の制御は、研究期間内に十分な検討が出来なかった。現在、検討している。

#### [ 今後の展開 ]

偏光双安定 VCSEL を用いた信号処理の部分では、(1) 本研究の成果として特許出願した光 3R 機能の実験的実証、(2) 光通信に適する 1.55  $\mu\text{m}$  帯の VCSEL の開発と、この波長帯での全光型信号処理の実現、(3) 1 ビットの光メモリ作用をもつユニークな特徴と、二次元アレイ化が容易であることを生かした、超高速光通信のためのパケット交換用光メモリの実現が実用上も重要で、極めてインパクトの大きな展開として考えられる。又、本研究の計画にありながら実施出来なかった円偏光発振の可能性は量子エレクトロニクスの興味深いとともに双安定スイッチングの高速化の観点からも重要である。一方、光励起スピン偏極電子の緩和については、この研究からも構造や材料依存性が大きいことが分かっており、今後、より系統的な検討が必要である。スピン注入発光ダイオードに関しては、自然放出光の偏光制御、VCSEL 構造によるレーザー発振とその偏光制御等広い展開が期待される。

#### 5. 領域総括の見解

半導体レーザーは、素子構造と動作条件によって決まる特定の偏光モードを示すが、本研究者は動作条件を変えることにより、2つの偏光モードの間で高速の相安定性が生じること、この効果を利

用して各種の全光型信号処理システムが実現出来ることを実証した。

これは、基礎的な光電子過程の解明に基づいた新規な光中継器としての実用化につながる成果として評価できる。また、この研究課題の進捗に伴い、新しい試みとして、強磁性体薄膜から偏極したスピンを有する電子を光励起によって半導体超格子の中に注入し、半導体レーザの偏極モードを制御する可能性を追求する試みを3年間の研究期間の後半で行ない、これについても注目すべき結果を得ている。意表外の発想による“さきがけ”研究ではなく、成熟した半導体レーザ技術に基づき、そこに新規な可能性をもたらした“さきがけ”研究であるが、本領域の他の研究者に少なからぬ刺激を与えた点も評価できる。

## 6. 主な論文等

### 学術論文

1. Y. Takahashi and H. Kawaguchi, “ Polarization Dependent Gain Saturations in Quantum Well Lasers ”, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 36, No. 7 pp. 864-871, 2000.

### 国際会議（招待講演）

1. H. Kawaguchi, “ Bistable Laser Diodes and Their Applications for Optical Networks ”, ICTON ' 99 (1st International Conference of Transparent Optical Networks), Th.A.1, 1999.
2. H. Kawaguchi, “ All Optical Demultiplexing and Format Conversion Using an Ultrafast Polarization VCSEL ” 2000 2nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON 2000), Th, A. 1., pp. 207-210, 2000.
3. H. Kawaguchi, “ All optical demultiplexing and format conversion using an ultrafast bistable laser diode, Third International Workshop on LASER and FIBER-OPTICAL NETWORKS MODELLING(LFNM ' 2001) , Proceedings, pp. 56-60, 2001.
4. H. Kawaguchi, “ All Optical Signal Processing Using a Bistable VCSEL ”, ICTON ' 02 ( 4th International Conference of Transparent Optical Networks), to be presented, 2002.

### 国際会議

1. H. Kawaguchi, Y. Yamayoshi, and K. Tamura, “ All-optical Demultiplexing using an ultrafast polarization bistable vertical-cavity surface-emitting laser ”, ECOC ' 99 (The European Conference on Optical Communication), Vol II, pp. 268-269, 1999.
2. H. Kawaguchi, Y. Yamayoshi, and K. Tamura, “ All-Optical Format Conversion Using an Ultrafast Polarization Bistable Vertical Cavity Surface-Emitting Lasers ”, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 2000), CW2, pp. 379-380, 2000.
3. Y. Takahashi and H. Kawaguchi, “ Polarization-Dependent Optical Gain and Gain Saturation in Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers, ” Extended Abstracts of the 2000 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2000), C-1-6, pp. 80-81, 2000.
4. M. Iwamoto, T. Kawazoe, Y. Takahashi, Y. Kawamura, and H. Kawaguchi, “ Spin Relaxation Time of the Spin-Polarized Electrons Transmitting Through the p-n Junction, ” The 7th International Workshop on Femtosecond Technology (FST 2000), p. 68, 2000.

5. H. Kawaguchi, Y. Yamayoshi, and K. Tamura, " All-Optical RZ to NRZ Format Conversion Using an Ultrafast Polarization Bistable Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser," IEEE Lasers and Electro-Optics Society 2000 Annual Meeting (LEOS 2000), Vol. 2, pp. 575-576, 2000.
6. H. Kawaguchi, " All-Optical Signal Processing Using an Ultrafast Polarization Bistable VCSEL", International Workshop on Optical Signal Processing, pp. 26-28 2001.

**特許**

河口仁司、「双安定性半導体レーザを用いた再生中継器」特願 2001-244302.

## 研究課題別評価

1. 研究課題名: 液相微小空間における単一クラスター計測と反応ダイナミクス

2. 研究者氏名: 北森 武彦

3. 研究のねらい:

液体の構造や反応性等の基礎物理化学は、これまでの連続流体の理論から分子論へ移行しようとして近年積極的に研究が進められている。しかし、この分野では理論的研究が先行し、実験的研究は気体や固体のそれに比較して大幅に遅れている。理論・実験の両面から液体クラスターについての研究が進められているが、気相中のクラスターをいくら集合させても、凝縮相中の反応や物性を再現できないことが近年理論的に示され、クラスターとバルク相とのエネルギー交換を最も大きな特徴とする液体の分子論的描像への外挿には限界がある。そこで、バルク相中のクラスターを直接対象とする実験手法が望まれている。計測の対象が多数個のクラスターの場合、得られる情報が統計平均となりバルク液相との区別が困難になる。このため、可能な限り少数のクラスター、究極的には単一クラスターを計測可能な方法論が必要である。

本研究では、独自に開発を進めているインテグレートド・ケミストリー・ラボを活用して数 nm ~ 数百 nm の溝 (ナノチャンネル) をガラス上に加工し、従来になく少数分子による溶液マイクロ化学実験空間を作製する。また、極限微細加工技術と新規分光法により、液相中の単一クラスターを直接取り扱う実験法を研究し、液相中のクラスターを直接観測することを本研究の目的とした。

4. 研究結果及び自己評価:

分光計測に好適な熔融石英ガラス上に微細な溝を形成する方法としては、レーザ加工法・ウェットエッチング法・ドライエッチング法などがあるが、これらの方法ではナノメートルサイズの加工は非常に困難である。また、高速荷電粒子を用いた加工では微細な加工は可能であるが、本研究に必要な 100nm サイズの加工には、電子同士の反発による空間的広がりが問題となる。そこで、本研究では加速した中性原子によるガラス加工 (高速原子線法) により溝を加工した。この方法では、加工粒子が中性であるため、電荷反発によるビーム広がりを抑制でき、かつ基板の帯電も同時に防止でき、100nm スケールの加工が可能であった。この加工法により、最小で幅 150nm 深さ、150nm のチャンネルを 500nm 周期で加工出来た。

ナノチャンネルに液体を導入する場合、単一のチャンネルを用いると流速が限られてしまうという問題点がある。また複数本のチャンネルを作製すると、空気を残さないようにチャンネルを液体で満たすことが困難である。本研究では、毛細管現象を利用してすべてのナノチャンネルに液体が導入できる方法を開発した。気体が完全に除かれた状態を実現したことにより、揮発や乾燥などの効果を考えなくてよい分光測定ができることが保証されたといえる。

このナノチャンネル内の化学を計測するために、本研究では、光熱変換分光法の一つである熱レンズ顕微鏡をさらに高感度化し、時間分解能を持たせた過渡レンズ顕微鏡を開発した。この手法の特長は、超高感度分光法であるため、短い光路長でも高い信号強度を得られることにあり、従来の過渡的な吸収を超高感度に測定出来る。水の集团的挙動を追跡するため、過渡レンズ顕微鏡により、ナノ空間での電子水和過程を計測した。測定結果から、石英に囲まれたナノ空間中では、水素結合状態などは変化し水分子の回転・配向が抑制されているということが示唆された[11]。

次に、溶質クラスターの性質を調べるために、蛍光分子をプローブとしたナノ空間の特性を測定した。ナノチャンネル中とバルク溶液中の、ローダミン 6G 水溶液の蛍光スペクトルには有意な差は認められなかったが、蛍光寿命については、バルク空間の 4.0ns に対して、ナノ空間では 3.4ns 程度となった。この結果は、分子の励起状態そのものは変化しないが、溶媒環境により発光過程がサイズの影響を受けることを示唆している [11]。ローダミン B の場合、ナノ空間で蛍光寿命が長くなり、スルホローダミン 101 の場合、ナノ空間でも蛍光寿命が変化しなかった。粘度に鋭敏なローダミン B の結果から、ナノ空間では粘度が高くなっていることが示唆された [11]。環境に影響されにくいスルホローダミン 101 の結果から、蛍光寿命の変化が確かに化学的情報を含んでいることが分かった。

ナノ空間でのダイナミクス測定を主テーマとして研究を進めてきたが、この研究の他にデンドリマー分子の分光化学的研究 [9]・熱レンズ顕微鏡による単一分子計測 [8]・マイクロチップを利用した多相流形成とその応用などのテーマも平行して行い、ナノ空間の液相を操作・計測するための技術基盤となった。

## 自己評価

本研究により作製したナノチャンネルは、石英基板上に作製した実験空間としては世界最小である。前人未踏のサイズの液体を取り扱う上で、液体導入や気体の除去など技術的基盤を確立するのに試行錯誤を繰り返し、時間を費やしたが最終的には、信頼性の高い分光計測に必要な条件を満たした実験操作法を開発することに成功した [11]。この方法論は、技術的にも洗練されており、オリジナリティー・プライオリティーという面でも世界の研究者にさきがけている結果であると考えられる。

過渡レンズ顕微鏡によるナノ空間での電子水和過程の計測と、時間分解蛍光法によるナノ空間中溶液の光励起緩和過程計測においては、従来の分子細孔を利用した方法とは一線を画すサイズ効果を観測した。数百 nm という分子にとっては広大な空間で、溶媒環境が変化していることはこれまで報告されておらず、新しい方法論を得て初めて観測された現象であると考えられる [11]。

並行して進めた研究に関しても、近年合成化学・高分子化学・光化学などの分野で非常に注目を集めているデンドリマー分子の光励起緩和過程を、初めて厳密に取り扱いこれらの分野の研究者から注目される結果を得た。熱レンズ顕微鏡によって、液相中分子を測定する方法としては蛍光法以外で初めて単一分子レベルの計測に成功し [9]、非発光性分子の超高感度分析法として注目を集めている [8]。マイクロチップを利用した多相流形成とその応用は、化学装置の微小化という分野において世界にさきがけたアイデアであり、非常に高い注目を集めている。

他研究者との協調に関しては、ナノチャンネルの作製において東京大学大学院工学系研究科精密機械工学専攻の畑村教授（現工学院大学教授）・中尾教授の協力を得た。一連の分光測定においては、東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻の火原助手・（財）神奈川科学技術アカデミーの渡慶次研究員の協力を得た。また、デンドリマーの分光化学的研究では、東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻および当事業団さきがけ研究の相田教授（現創造科学技術推進事業相田ナノ空間プロジェクト総括責任者）の協力を得た。これらの研究者との協調により、世界最先端の高い技術に基づいた独創性の高い研究が実現できた。

## 今後の展開

本研究で推進した、人工的に作製したナノ空間での液相の化学は、技術的には洗練度を高めており完成度が高いが、「なぜナノ空間での溶媒環境が異なるのか？」という部分については、未解明な部分が多く、今後基礎的検討を継続していく必要があると考える。100nm オーダーという分子にとって広大な空間での性質変化は、分子集団であるクラスターの性質を示していることが予想され、本研究で解明を目指した液相クラスターの性質について知見を得ることが期待出来る。

## 5. 領域総括の見解

微小空間での液体の化学反応を「ミニラボ」実験空間として利用する発想は、高速かつ微量な試料を用いた分子化学的、医療化学的な応用につながる興味深いテーマである。本研究者は、この発想を具体化する実験技術の開発を内外の研究グループに先駆けて進めていたが、微小空間での化学反応を分子レベルで解明するためには、多くの未解決な課題が残されていた。そこには本研究領域の目指す「状態と変革」に関わる多彩な現象も予想され、難度の高い実験技術を駆使した意欲的研究の推進が期待された。3年間の研究期間を終えて、精密化学的な観点からは更に詳しい検討を必要とする多くの問題が残されてはいるが、“さきがけ”研究に相応しい新規性を保有する未開拓分野に先駆けた成果は高く評価できる。本研究の性格が高度の学際的なものであることから、本領域研究会において他分野研究者との積極的交流から研究の推進に努力し、それが領域全体の活性化に少なからぬ寄与したことも評価される。

## 6. 主な論文等

- 1) Sub-zeptmole Molecule Detection in a Microfabricated Glass Channel by Thermal Lens Microscope  
Kiyoshi Sato, Hiromasa Kawanishi, Manabu Tokeshi, Takehiko Kitamori, and Tsuguo Sawada  
Anal. Sci., 15, 525-529 (1999)
- 2) Integration of Flow Injection Analysis and Zeptomole-Level Detection of the Fe(II)-o-Phenanthroline Complex  
Kiyoshi Sato, Manabu Tokeshi, Takehiko Kitamori, and Tsuguo Sawada  
Anal. Sci., 15, 641-645 (1999)
- 3) Single and Countable Molecule Detection of Non-Fluorescent Molecules in Liquid Phase  
Manabu Tokeshi, Marika Uchida, Kenji Uchiyama, Tsuguo Sawada, and Takehiko Kitamori  
J. Luminescence, 83-84, 261-264 (1999)
- 4) Long-Term Energy Storage of Dendrimers  
Yuki Wakabayashi, Manabu Tokeshi, D-J. Jiang, Takuzo Aida, Tsuguo Sawada, and Takehiko Kitamori  
J. Luminescence, 83-84, 313-315 (1999)
- 5) Thermal Lens Microscope  
Kenji Uchiyama, Akihito Hibara, Hiroko Kimura, Tsuguo Sawada, Takehiko Kitamori  
Jpn. J. Appl. Phys., 39, 5316-5322 (2000)
- 6) Infrared Absorption Characteristics of Large-Sized Spherical Aryl-Ether Dendrimers  
Yuki Wakabayashi, Manabu Tokeshi, Akihito Hibara, Dong-Lin Jiang, Takuzo Aida, Takehiko

- Kitamori  
Anal. Sci. 16, 1323-1326 (2000).
- 7) Integrated Multilayer Flow System on a Microchip  
Akihide Hibara, Manabu Tokeshi, Kenji Uchiyama, Hideaki Hisamoto, Takehiko Kitamori  
Anal. Sci. 17, 89-93 (2001)
  - 8) Determination of Sub-Yoctomole Amounts of Non-Fluorescent Molecules Using a Thermal Lens Microscope: Sub-Single Molecule Determination  
Manabu Tokeshi, Marika Uchida, Akihide Hibara, Tsuguo Sawada, Takehiko Kitamori  
Anal. Chem. 73, (2001) 2112-2116.
  - 9) Morphological Dependence of Radiative and Non-Radiative Relaxation Energy Balance in Photoexcited Arylether Dendrimers as Observed by Fluorescent and Thermal Lens Spectroscopies  
Yuki Wakabayashi, Manabu Tokeshi, Akihide Hibara, Dong-Lin Jiang, Takuzo Aida, Takehiko Kitamori  
J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 4441-4445.
  - 10) Distribution of Methyl Red on Water-Organic Liquid Interface in Microchannel  
Mariana Surmeian, A. Hibara, M. Slyadnev, K. Uchiyama, H. Hisamoto, T. Kitamori  
Anal. Lett., 34 (2001) 1421-1429.

## 研究課題別研究評価

### 1. 研究課題名: 点接触境界構造ダイナミックスの原子直視観察

- 原子を観て、操り、測る実験法「アトムラボラトリー」 -

### 2. 研究者氏名: 木塚 徳志

### 3. 研究のねらい:

かつて病気は目に見えない悪魔が乗り移って罹ると信じられていた。顕微鏡によって、細菌やウイルスが発見されなければ、近代医学が芽生えることはなかった。現在の最先端ナノデバイス研究でも事情は同じである。原子を操ってナノデバイスを作ろうという時代に、その過程を観察しなければ、不良品の原因は不明のまま悪魔のせいになってしまう。どこのナノデバイス研究室にも潜むこうした悪魔の正体を見極めるために、顕微鏡をヴァージョンアップした「アトムラボラトリー」を開発することが本研究のねらいであった。構造のダイナミックスを原子レベルで直視して生中継し、更に構造を操って、出来あがった構造の物性をその場で評価できる原子世界の実験室が実現した。

新しく開発された手法は、実際に応用されて、その真価が分かる。本研究では、手法開発と共に、題目のナノメートルサイズの固体表面が接触してできる点接触境界（固体ポイントコンタクト）の応用研究も並行して進めた。点接触境界は、量子効果が現れる 1 次元バリスティック系であると予想され、電子輸送現象の基礎を解明するために、また電子デバイスやナノ構造材料要素への応用を図るために研究が進められてきた。半導体界面に形成される 2 次元電子ガスの量子ポイントコンタクトとは異なり、点接触境界は、固体の針の接触と変形によって作製され、その伝導領域は 3 次元である。従って、形状だけでなく原子配列も伝導に関わる因子となる。この形状と原子配列は、点接触境界に印加するときの応力値に応じて刻々と変化し、その構造ダイナミックスは、従来用いられてきた走査プローブ顕微鏡法や機械的制御破壊法では解析することが出来ない。このように、力学的作用によって、構造と電気伝導が変化する点接触境界は、原子配列、応力、および電気伝導のミリ秒ダイナミックスを同時に観察する本手法アトムラボラトリーを適用するには、正に好適な題材である。

### 4. 研究結果および自己評価:

ナノメートルデバイスの原子配列、電気伝導および力学特性を同時に解析できる「アトムラボラトリー」を、高分解能透過電子顕微鏡その場観察法を基盤にして、本研究 2 年目に世界に先駆けて独自に開発した。この手法を用いて、固体ポイントコンタクト、ナノメートルおよび原子ワイヤー、量子ドット、原子クラスター、原子サイズホール等のナノ構造を作製・加工し、その電気伝導特性と力学的特性について評価してきた。本研究の独創的な点は、作製・加工、構造観察、物性評価の3つの面で、それらを直接リンクさせて、ナノ材料の研究を進めてきたことである。作製・加工しているとき常に、その場で局所構造のダイナミックスを原子レベル、ミリ秒単位で連続的に観察、解明し、同時に構造と環境条件・物性の変化を対応させて解析出来るのは本手法だけである。他の研究のように、試料作製後、もしくは物性測定後に静的に構造を観察したり、多くの試料の平均的な物性を評価するのではなく、注目するナノ構造個々の原子配列と、その時現れる構造に対応する物性を明らかにしてきた。以下に手法開発と実験結果について述べる。



#### 4-1 . 手法の開発過程と構成

さきがけ研究に着手するまで我々が採用していた方法と同様に、表面・界面および内部構造を観察出来る原子直視観察系、1原子を引き離す力を測定出来る微小力測定系、1原子を流れる電流を測定できる高感度電気伝導測定系、およびこれらの測定結果を全て記録する記録系で本手法は構成されている。測定された情報量は膨大であり、それを解析するためには、従来の解析技術では実質的に不可能であるため、そのための解析系も併せて開発した。具体的に製作した機器とコンピューターソフトは以下の通りである。

##### 1. 試料操作系

- ・ ピエゾ駆動 3 軸変位型カンチレバーホルダーおよび駆動電源
- ・ カンチレバーホルダー側ゴニオメーターステージおよび駆動電源
- ・ ピエゾ駆動 3 軸変位型対向側試料ホルダーおよび駆動電源
- ・ 対向試料ホルダー側ゴニオメーターステージおよび駆動電源
- ・ その場真空蒸着装置

##### 2. 力測定系

- ・ レーザー入射装置
- ・ レーザー受光装置
- ・ 4 分割光ダイオード増幅回路

##### 3. コンダクタンス測定系

- ・ 印加電圧用回路
- ・ 電流検出用増幅回路

##### 4. 構造・結像系

- ・ 試料室枠
- ・ 対物ポールピース（改造）
- ・ 対物レンズ絞りおよび駆動装置（改造）

##### 5. 真空系

- ・ 真空排気装置

##### 6. 画像・信号動的記録系

- ・ 画像・信号時間同期記録ソフト
- ・ 観察時画像・信号時間同期表示ソフト
- ・ 再生時画像・信号時間同期表示解析ソフト

##### 7. 周辺装置

- ・ 試料ホルダー予備排気装置
- ・ イオン照射式試料薄片化装置
- ・ 試料表面被覆用真空蒸着装置

最終的に完成した本装置の試料操作分解能は 10pm、観察空間分解能は 0.1nm、応力検出最小値は ~10pN、および電流検出最小値は ~10pA である。各信号は 260  $\mu$  秒間隔で記録出来る。原子スケールの構造、力学特性、伝導特性のダイナミクスを十分に解析できる分解能である。

本装置では、構造、力、コンダクタンスの時間変化だけでなく、それらはもとより、従来のいかな

る手法でも決して得られない、力学現象を的確に表す歪み、応力や電流密度といった物理量変化と、それらの関係である歪み - 応力関係、歪み - 電流密度関係を実験的に直接得ることが出来る。これらの新しい測定が実験的に可能になって、力学変形を基盤とするこれまでにない原子スケールのナノデバイス研究分野が新たに開拓された。

#### 4-2. 応用例 - 実験結果

##### 1) 固体ポイントコンタクトの構造・電気伝導・力学特性

ナノメートルチップの接触による固体ポイントコンタクト(接点)の形成、その後の変形、疲労、破断等の過程における原子運動、コンダクタンスおよび印加された応力を観察した。変形の最も基本的な完全格子の原子面間の滑り、双晶形成、転位の導入・移動・消滅、相変態、引き上げ型結晶成長、粒界滑り、接触・接合時の原子拡散、単原子ネック形成、孤立クラスターの変形等の過程を初めて明らかにした。特徴的な結果は、以下の通りである。

- (1) 金や銅の数原子巾のポイントコンタクトはバリスティックな伝導を示すが、単原子が1列に連結する原子ワイヤーでは、このバリスティック伝導は生じないことを発見した。また、その強度と弾性限界は、バルクのそれらと比較して100倍程度に増加することを見出した。
- (2) ナノメートルシリコンや金クラスターは、弾性限界がバルクの50倍以上に増加し、かつ繰り返し変形しても破壊しないことを発見した。
- (3) 表面を清浄化して半導体を接合すると、内部強度を上回る異常強度が得られること等の新しい現象を見出した。
- (4) 孤立金属クラスターと半導体を使って、世界で最も小さなトンネル接合構造や量子ドット構造(ドット径2nm)を作製し、その力学的・伝導的性質を実験的に明らかにした。

##### 2) カーボンナノチューブ電界放出特性、ナノチューブ間接合と伝導特性

最も注目されるナノ材料の1つであるカーボンナノチューブの電界放出をその場で観察し、放出中に成長する原子サイズの突起がその放出源であることを明らかにした。印加電圧と放出電流の関係を調べ、次世代モニター素子への応用を進めた。ナノチューブ同士を接合する手法を見出し、接合境界の強度と伝導特性を明らかにした。これは、ナノチューブ等のフラレーンを用いたナノネットワーク創製の伝導、強度の両面に関する最も基礎となる研究である。

##### 3) 原子を個別に取り除く電子線加工とナノデバイス作製

高密度電子線を固体表面に照射したときの表面・界面の原子拡散と原子脱離の過程を初めて直接観察した。この原子脱離現象を制御して、原子レベルの電子線加工が出来ることを提案した。加工精度の飛躍的な向上と、その加工過程の原子直視観察に成功した。1998年には、加工孔径0.86nm(4原子間隔)、加工孔間隔0.63nm(3原子間隔)の加工精度を達成した。2000年には、1原子幅(0.2nm)の加工に成功し、極限の精度に達した。いずれも、当時の電子線加工における世界最高の加工精度である。ナノサイズの細く深い孔は、この手法によってのみ作製可能である。

応用研究では、このように基礎物理学的にも、工学・産業的にも、ナノ物質研究にブレークスルーをもたらす結果が得られている。

## 自己評価と今後の展開

ナノ構造物質を構成する原子個々の元素と配置を設計どおりに操作することは、材料構造制御技術の目指す最終的な到達点であり、その結果現れる特異な物性を発見して利用し、新規な機能を実現することが、ナノテクノロジー研究の目標である。ナノ構造を力学作用、気相堆積、電子線加工等で原子操作し、それと同時に構造と力学的・電気伝導的性質をその場で評価できる「アトムラボラトリー」は、間違いなく今後のナノテクノロジー研究の実験的基盤になる。今後、この手法によって、著者はナノテクノロジー研究の1分野を切り開き、指導的立場で独創的な研究を展開することを目指している。

本研究の手法開発と応用研究では、いずれも、さきがけ研究を始める前までの著者の研究企画力、実験技術と知識、物理学的素養が背景にあって、はじめて前述の成果を得ることが出来る。同じ予算規模と研究期間で、これほどの成果をあげられる研究者は、国内外を問わず、また若手に限らず著者だけであると自負する。もちろん、さきがけ研究として本研究成果を評価すれば、十分すぎるほどの成果が得られたといえよう。

本研究で開発された手法は、新しい研究分野を切り開く独創的な手法であるが、現在、予算の制限もあり、時間的にも開発されて間もないこともあって、機能は基礎的なものに限定されている。さらに大きな予算が得られれば、魅力的な新機能が追加でき、より拡張された応用研究が可能になることは、これまでの研究経過から容易に想出来よう。すでに、次のステップ、さらにその次のステップへの研究構想と具体的な計画を持っているが、残念ながら予算だけが欠乏している。アイデアは無限であるが、実際の実験はものが無くては始まらない。

これまでの研究は関連する学会では極めて高く評価されて、著者はすでに若手としては異例の合計30もの賞を受賞している（さきがけ研究21以後のものはそのうち10）。なお、分野の異なるナノ研究になじみのない科学技術関係者の中には、本手法は従来の顕微鏡法を複合化しただけで独創性がない、と評価する者もいるが、それは明らかに間違いである。第一、従来そうした複合化の発想自体が無かったし、当然実現もされていなかった。さらに、この評価書でも述べたように、本手法では、これまでいかなる手法でも調べることが出来なかった、ナノ構造の構造、力学・伝導特性のダイナミクスを実験的に直接解明できるという、全く新しい機能を有している。その機能を実現するために、従来の技術を当然利用しただけであって、単に複合化だけでは、新しい機能を得る発想は生まれようがない。新しい機能を得るために、従来の手法を複合化することが批判されるのであれば、ノーベル賞を受賞した走査プローブ顕微鏡や電子顕微鏡の発明の科学への貢献も否定しなければならない。単純な複合化だけでは、本研究者は前述のように多くの受賞は出来ないはずである。また先駆性に関しても、知識が不十分な人からは類似研究があると誤解されるが、これは著者の論文の後に発表した何人かの者、特に年長の日本人が科学的に不適切な判断をして、その後発の論文に著者の論文を引用していないだけのことである。海外の著名な研究者は、この点を痛烈に批判している。ナノ構造体の接触・変形を操作して、その過程の原子を直視したのはまぎれもなく本研究者が初めてであることは、論文発表の詳細な時期を調べれば自明である。本研究者の所属した科学技術振興事業団では、本研究成果に対してこうした誤解が生じないように正しく評価されることを願う次第である。また、そうした正しい評価をすることが、科学技術振興事業団の存在する理由の一つではないかと信じている。

## 5. 領域総括の見解

原子の挙動を電子顕微鏡下で直視観察することは、現在の高度化技術時代にあっても、限られたエキスパート研究者のみが可能な難事である。本研究者は、徒手空拳というべき状況での個人的努力によって、固体同士の点接触によって生じる原子構造体の動力学と、それに関連する諸物性を実時間、実空間的に解明するという野心的発想を評価されて本領域研究者に採択された。高度な実験装置と周辺機器の自作、試料操作と動的画像解析のコンピューター制御システム開発など多くの技術的課題を精力的に克服し、その独自技術を駆使して原子レベル・ナノ構造の力学的、電気的特性に関して先駆的成果を得るに至った。

これは、さきがけ研究の趣旨を体現した代表的な研究成果と言える。3年間の研究期間に渡って領域研究会議などの機会に本領域研究者と積極的な交流を行ない、本研究領域全体の活性化に貢献したことも高く評価したい。その成果は、多くの英文原著論文、国際会議報告などで内外に好評され、高い評価を得ている。今後の発展が期待される。

## 6. 主な論文等

- 1) Tokushi Kizuka, Atomic process of point contacts in gold studied by time-resolved high-resolution transmission electron microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 81, 4448 (1998).
- 2) Tokushi Kizuka, Atomistic visualization of deformation in gold, *Phys. Rev.* B57, 11158 (1998).
- 3) Tokushi Kizuka, Direct atomistic observation of deformation in multiwalled carbon nanotubes, *Phys. Rev.* B 59, 4646 (1999).
- 4) Tokushi Kizuka and Kazue Hosoki, In-situ high-resolution transmission electron microscopy of direct bonding processes between silicon tips with oxide surfaces at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2743 (1999).
- 5) Tokushi Kizuka, Direct atomistic observation of a contact process between crystalline silicon surfaces at room temperature, *Phys. Rev.* B 63, 033309 (2001).
- 6) Tokushi Kizuka, Shinjiro Umehara and Satoru Fujisawa, Metal-insulator transition in single atom gold wires, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L71 (2001).
- 7) Tokushi Kizuka, Hajime Ohmi, Takao Sumi, Katsuyoshi Kumazawa, Shunji Deguchi, Mikio Naruse, Satoru Fujisawa, Shinya Sasaki, Akira Yabe and Yuji Enomoto, Simultaneous Observation of Millisecond Dynamics in Atomistic Structure, Force and Conductance on the Basis of Transmission Electron Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L170 (2001).
- 8) 木塚徳志, 固体力学現象の原子挙動, 固体物理, 6巻 (2000), p.383.

なお、さきがけ研究 21 に関連する現在までの発表等は、次の通りである。

原著論文 13 英文総説 4 国際会議論文 10 邦文解説 18 受賞 10 招待講演 30 特許 1 新聞・報道 (受賞紹介含む) 18

## 研究課題別評価

1. 研究課題名: スピン - 電荷 - 軌道結合系における電子物性の磁場制御
2. 研究者氏名: 桑原英樹
3. 研究のねらい:

通常の金属や半導体を記述するバンド理論は、電子同士に働くクーロン斥力相互作用は平均化し、独立した1個の電子の感じるポテンシャルとして扱うことにより、多数の電子の運動をバンドの充填率により金属・絶縁体などの物質の諸物性の説明に成功してきた。ところが、電子間のクーロン斥力が強すぎてバンド理論が適用出来ない物質「強相関電子系物質」の存在が、1986年の高温超伝導体の発見を契機として再認識されるようになってきた。つまり高温超伝導といった特異な興味深い物性を生み出す可能性を秘めた物質群として「強相関電子系物質」が再評価されてきている。「強相関電子系物質」では、多数の電子がお互いに影響を及ぼし合いながら存在しており、このとき、電子の集団はちょうど分子の集団が固体や液体や液晶の形態をとるように、量子固体 - 液体 - 液晶の間を、磁氣的・電氣的・光学的な性質を大きく変えながら状態の変革（相転移）を行う。

本研究では「強相関電子系物質」である3d遷移金属複合酸化物に注目し、これに系統的な物質設計を施し、その電子物性を精密に測定することによって、新規電子物性の開拓、およびその物性の解明を目指した。ここでいう物質設計とは、物質から電子を抜いたり加えたり（キャリアドーピング、占有電子数制御）することや、電子の運動エネルギーを変化（バンド幅制御）させること、あるいは物質の結晶構造（次元性）そのものを変化させたりすることを指す。

電子は、電荷とスピンの自由度を持ち、半導体エレクトロニクスでは電荷のみを、磁気工学ではスピンのみを情報担体として活用している。この研究の「強相関電子系物質」では、スピンと電荷の自由度に加えて、原子に束縛された電子が描く異方的な複数の軌道（電子雲）が第三の自由度として働き、結晶格子を歪めて電気抵抗を高くしたり、磁性や電気伝導に異方性を与えたりすることが期待される。「スピン - 電荷 - 軌道」の3つの自由度は互いに結合し、その結合の強さは上記の精密な物質設計によって比較的自由に制御することが出来る。以下の成果に見られるように、この「スピン - 電荷 - 軌道」の3つが織り成す多彩で多様な複合現象が、電荷の自由度のみを用いている半導体材料には持ち得ない「強相関電子系物質」の潜在的能力・魅力と言える。

更に、研究では、電子状態（固体 - 液体 - 液晶）を、磁場や電場、圧力などの外場の印加によって変革する「電子物性の外場制御」を試みた。

通常の金属状態とは違い、種々の相互作用が競合する「強相関電子系物質」では、外部からのほんのわずかな刺激（外場）によって、その電氣的・磁氣的・光学的物性を劇的に変化させられる可能性があり、外場制御によって未知の新しい現象が期待される。

尚、本研究で得た成果の中で重要なものについては、次項で下線を引いて示し、その発表論文などに関しては、7項の論文番号に対応した上付き数字で示してある。

#### 4. 研究成果及び自己評価:

本研究では、Floating Zone(FZ)法を用いて、非常に正確に組成制御された良質の結晶試料を作製し、その物性を精密に測定した。従来の酸化物セラミック焼結体試料では、結晶粒界による伝導電子の散乱の問題があり、本質的な物質の持つ特性が隠されてしまっていたが、本研究では良質の結晶試料を作製することによって、この問題を克服した。具体的には、試料は広いホール濃度（キャリア濃度）で単結晶が得られやすい  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  系を用いた。この系では母物質の反強磁性モット絶縁体  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  系の Nd を Sr に化学的に置換することによって電子を引き抜き（ホールを導入し）キャリア数を精密に制御している。試料作製は通常の固相反応法により原料棒を作製し、その原料棒を FZ 赤外集光炉で溶融固化させることにより行い、良質の単結晶試料を得ている。広いホール濃度  $0.3 \leq x \leq 0.85$  にわたって、その結晶構造、磁気構造、電気伝導を調べ上げ、電子相図にまとめた。

反強磁性モット絶縁体に導入されたホールは電子同士が影響を及ぼし合いながら辛うじて動き、通常の半導体のキャリアとは異なった電荷のみならずスピンの自由度も生き残った強磁性金属相が出現している。この領域でいわゆる巨大磁気抵抗（CMR）効果が発見されている。この研究ではキャリアドーピング量をさらに増加させた試料を作製した。キャリア数を多くすると、強磁性金属相から電荷軌道整列絶縁体相を経て、さらに A-タイプと呼ばれる、層状の反強磁性構造を持つ状態になることが分かった。ここで特徴的なことは、反強磁性転移に伴い電気伝導に大きな異方性を示すことである。つまり、反強磁性結合をしている c 軸方向は絶縁体的に電気抵抗が増大し、強磁性層を形成する ab 面内は金属的な振る舞いを持つ。

この大きな異方性の原因の一つに電子軌道による閉じこめ効果がある。反強磁性転移に伴い結晶構造が大きく変化し、強磁性的に揃っている ab 面内は広がり、反強磁性的に結合している c 軸方向は縮まっている。この実験結果から  $3d_x^2-y^2$  軌道が ab 面内に広がり、自身の運動エネルギーを稼ぎ、2 重交換相互作用により強磁性金属層を形成していると考えられる。c 軸方向には軌道が伸びていないので、二重交換強磁性相互作用はクエンチされ、反強磁性超交換相互作用により結合していると考えられる。従って、軌道整列の意味から、c 軸方向へのトランスファーは抑えられている。このように、観測された大きな異方性が磁気および軌道整列による 2 次元閉じ込め効果によるものであることを明らかにした 14)。

層状反強磁性磁気構造は、従来の反強磁性的に結合した金属多層膜を想起させる。実際、c 軸に磁場を印加すると面内に寝ていたスピンの c 軸方向に整列して、その強磁性成分の増加とともに大きな負の磁気抵抗効果が得られた。この新奇な磁気抵抗効果は、従来マンガン酸化物の常磁性-強磁性転移温度付近のごく限られた温度領域でのみ観測されている通常の CMR 効果と大きく異なり、反強磁性転移温度以下の広い温度範囲で観測された。これは軌道整列の言葉で言うと、ゼロ磁場では  $3d_x^2-y^2$  に整列していた電子軌道が、磁場の印加によって  $3d_{3z^2-r^2}$  成分が混成し、c 軸方向にもホッピングできるようになったと解釈することもできる。

このような軌道整列秩序状態を持つ  $x=0.55$  試料がどのような磁化過程で飽和磁化まで達するか調べることは、軌道・磁気秩序の安定性を考える上で重要であると考えられる。そこで 45 T まで

でのパルス強磁場を用いて、軌道・磁気秩序の安定性を検討した。その結果、 $T_N$  直下から最低温までメタ磁性転移が観測された。また電気抵抗の磁場依存の測定も行い、メタ磁性転移磁場において急激な電気抵抗の減少を観測した。これは外部磁場の印加によってメタ磁性転移が起こり、それと共に  $3d_{3z^2-r^2}$  軌道が混成し、c 軸方向にもホッピングできるようになったものと考えられる。すなわち外部磁場によって層状反強磁性秩序と、それと協同的に起こる 2 次元的な  $3d_{x^2-y^2}$  軌道整列状態から等方的な 3 次元強磁性金属状態に 1 次相転移することが明らかとなった。言い換えると磁場印加により軌道液晶状態から軌道液体状態に変化させることができたということもできる 3.5)。最近になってこの軌道融解現象を格子歪み（磁歪）測定により検証することにも成功した。

更に、キャリアドーピングを進めると、また異なった軌道・電子状態を取ることも分かった。 $0.63 \leq x$  の領域では、液晶のスメクチック相のように c 軸方向に一軸性をもったロッド状の軌道 ( $3d_{3z^2-r^2}$  軌道) が整列していることが期待され、現在シンクロトロン放射光を使った実験により検証中である。本研究では、上記の通り、キャリア数の精密な制御によってスピン構造、電子状態の変革に加えて電子軌道の状態を固体から液体さらに液晶状態と自由に変革させることができることを明らかにした 4.11,13)。またそれらの状態は、外部磁場によっても変化（磁場誘起相転移）させられることも実証出来た。

上記成果以外にも  $3d$  遷移金属に与える  $4f$  希土類イオンの影響を磁性と電気伝導測定により検証したり 1) 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物の低温で異常な振る舞いを見せる異常ホール係数を見出すことも出来た。

これら成果に平行して、新規物質の開発 例えばダブルペロブスカイトや、層状ペロブスカイト型構造、パイロクロア型構造 にも力を注いでいたのであるが、時間的な問題や、力不足で思うような成果が得られなかった点が反省される。また、装置や人の問題で個人研究であるにも係わらず、多くの共同研究者に助けられ進めてきたことも、もう少し自分の研究室できちんとものに出来たらと、自分の力不足を反省している。

## 今後の展開

何も無いゼロの研究室から出発し、この 3 年間で結晶成長や種々の精密測定系の立ち上げが完了し、上記成果を得ることが出来た。しかしながら、まだまだ途中段階でさらに突っ込んだ研究が必要であるものが多く残されている。例えば  $3d$  遷移金属と  $4f$  希土類の相互作用の研究や、層状物質の異常ホール効果、トンネル磁気抵抗効果のバイアス依存性等々、現在進行させている事柄を一つ一つきちんと決着させて行きたいと考えている。さらに本研究では 外場制御に関して、主に磁場制御を中心に行ってきたが、磁場だけでなく電場や光なども検討し、これら外部からのさまざまな刺激にตอบสนองする新たな機能を見出して行きたい。また、その外場誘起物性の動的（非平衡）相転移メカニズムを解明する方向に展開して行きたい。また、反省点に述べた事柄であるが、本研究では特にマンガン酸化物を中心に研究を進めてきたが、さらに物質系を広げて新規電子物性開拓を行って行きたい。ダブルペロブスカイト型構造やパイロクロア構造を用

いて、軌道整列が関与する新しい現象を見出していきたいというのが現在の目標である。

#### 5. 領域総括の見解

従来の半導体の諸機能が、弱い電子間相互作用を前提とした1電子バンド描像を指導原理としていたのに対して、それと逆に、強い電子間相互作用を持つ系(強相関電子系)が、内外で大きな関心を集めている。この種の物質は、多成分、難溶性を共通の特徴とし、良質な単結晶の作製が精密で信頼性の高い実験研究の成否を握る鍵となっている。

本研究計画の中心は、浮遊溶融帯域炉を用いて、一連の類似組成の金属酸化物の単結晶を、その組成を連続的に変化させて作製し、その結晶構造・磁氣的構造・電気伝導などを組織的に測定することによって、温度と磁場をパラメーターとした電子状態相図を実験的に求め、強相関電子系の特徴を解明することにあつた。実験室開設と平行して、3年間の研究を意欲的に推進し、ほぼ所期の成果が得られたことは評価出来る。今後は磁場以外の外部摂動として電場、光なども加え、さらに広範な物質系に研究を展開することが望まれる。

#### 6. 主な論文等

1) ``Resistive Anomaly Relevant to Nd Moments in the Antiferromagnetic Phase of the Bandwidth-Controlled Manganites"

H. Kuwahara, K. Noda and R. Kawasaki:

Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol. 658 (2000) (in press).

2) ``Low-Frequency Excitations in the Charge-Ordered Phase of  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ "

H. Kuroe, I. Habu, H. Kuwahara and T. Sekine:

Physica B, (in press).

3) ``Field induced orbital order-disorder transition in an A-type antiferromagnetic manganite: High field study of  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ "

T. Hayashi, N. Miura, K. Noda, H. Kuwahara, S. Okamoto, S. Ishihara and S. Maekawa:

Physical Review B 65, 024408-1 - 5 (2002).

4) 「第6章 電子集団の七変化 コロサル磁気抵抗」

桑原英樹

ナノテクノロジーの最前線「アトムテクノロジーへの挑戦2」～電子スピンを見る操る～(日経BP社、東京、2001、pp.113-143)

5) ``Field-induced orbital order transition of  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  observed in high-field magnetization and resistivity"

T. Hayashi, N. Miura, K. Noda and H. Kuwahara:

Physica B 294-295, 115-118 (2001).

6) `X-ray diffuse scattering from  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ "

S. Shimomura, T. Tonegawa, K. Torashima, K. Tajima, N. Wakabayashi, H. Kuwahara, Y. Tomioka



and Y. Tokura:

AIP Conf. Proc. Vol. 554, pp. 437-441 (2001).

7) ``Nonlinear Magneto-Optical Properties of Colossal Magnetoresistive Manganites''

M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura and K. Reimann:

Physical Review Letters 86, 6002-6005 (2001).

8) ``Orbital-ordering-induced anomalous softening of the ferromagnetic spin waves in perovskite manganites''

R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano-Furukawa, H. Kuwahara, Y. Tomioka and Y. Tokura:

J. Magnetism and Magnetic Materials 226-230, 892-894 (2001).

9) ``Local magnetic states in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  with  $x=0.5$ ''

S. Imada, S. Suga, T. Muro, S. Ueda, R.-J. Jung, M. Kotsugi, Y. Saitoh, T. Matsushita, H. Kuwahara, Y. Moritomo and Y. Tokura:

Physica B 281-282, 498-499 (2000).

10) ``Critical Spin Dynamics in  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  with  $x \approx 0.5$ ''

V. V. Krishnamurthy, I. Watanabe, K. Nagamine, H. Kuwahara and Y. Tokura:

Physical Review B 61, 4060-4069 (2000).

11) ``Orbital-State-Mediated Phase-Control of Manganites''

Y. Konihsi, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara M. Kawasaki, K. Terakura and Y. Tokura:

Journal of the Physical Society of Japan 68, 3790-3793 (1999).

12) ``X-ray Diffuse Scattering due to Polarons in a Colossal Magnetoresistive Manganite''

S. Shimomura, N. Wakabayashi, H. Kuwahara and Y. Tokura:

Physical Review Letters 83, 4389-4392 (1999).

13) ``Hole-Concentration-Induced Transformation of the Magnetic and Orbital Structure in  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ''

R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama and M. Ohashi:

Physical Review B 60, 9506-9517 (1999).

14) ``Two-dimensional charge-transport and spin-valve effect in the layered antiferromagnet  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ ''

H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu and Y. Tokura:

Physical Review Letters 82, 4316-4319

## 研究課題別評価

1. 研究課題名：「半導体における非共鳴非摂動非線形光学効果」

2. 研究者氏名：河野 淳一郎

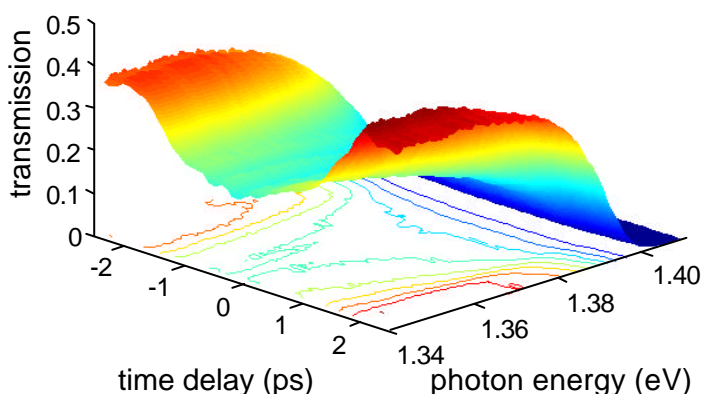
3. 研究のねらい：

本研究の目的は、中赤外・遠赤外（またはテラヘルツ）強電場下に置かれた半導体の光学的性質を調べることである。強電場中のプロックホ粒子の運動、またそれによる系の光学的性質の変化を理解することは固体物理学における中心課題の一つである。強電場に揺すられた電子、正孔、励起子のダイナミクスは半導体バンド端近傍の光学的性質に劇的な影響を与える。例えば、よく知られたフランツ・ケルディッシュ効果や量子閉じ込めシュタルク効果においては、強電場はバンド端以下での吸収を引き起こし、励起子共鳴線を大きく動かす。このような電気光学効果は基礎・応用両面において興味を持たれ、バルクおよび種々の量子閉じ込め半導体構造において幅広く研究されてきた。

4. 研究結果及び自己評価：

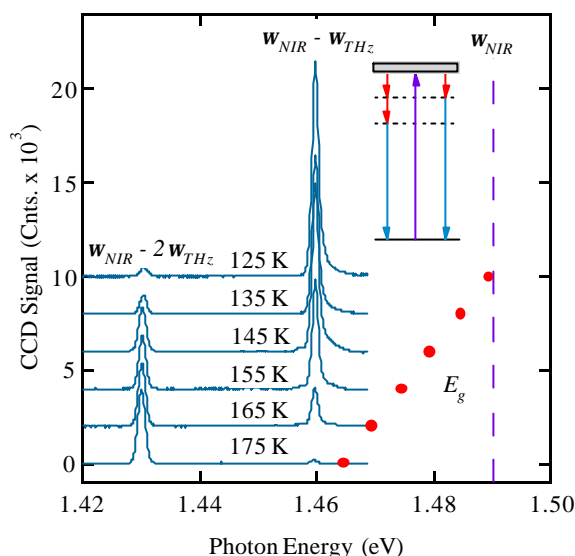
私のさきがけ研究における最大の結果は、強電場の周波数を徐々に上げていくときに電気光学効果がどう変化していくかに一つの明瞭な答えを与えた点である。交流電場中の量子系は振動数と電場強度の相対比によって非常に異なった振る舞いをすることが知られている。非共鳴現象に話を限れば、これらの振る舞いは動重エネルギー（運動エネルギーの時間平均）とフォトンエネルギーの比によって古典領域と量子領域に分類される。我々は半導体中でこの両者がほぼ同様に重要になる領域において異常に大きな超高速電気光学効果の観測に成功した。バンド端以下約1電子ボルトにまでおよぶこの巨大誘導吸収は、30年以上前に理論的に予言されたダイナミック・フランツ・ケルディッシュ効果としてうまく説明できる (16)。

図1にGaAsにおける典型的なデータを示す。中赤外強電場での超短パルスが存在する瞬間のみに巨大誘導吸収が起きることが見える。



上記の巨大誘導吸収に加え、様々な多光子非線形過程を中・遠赤外領域で調べた。小さなフォトンエネルギーは帯間吸収を最小化することによって試料破壊を防ぐ。また、長波長領域に存

在する小さな分散は長い位相整合距離を可能にする。さらに、動重ポテンシャルは光子エネルギーと同程度までに増大する。これらの利点を最大限に利用して、我々は最大7光子まで含む過程の観測に成功した。サイドバンド発生プロセスにおいては、微弱な可視光線がテラヘルツ電場に揺すられた半導体を透過する際にテラヘルツ周波数の整数倍だけ離れたサイドバンド周波数を取得する（図2参照）。



我々はテラヘルツ電場にドライブされた半導体のバンド端近傍の光学的性質はこれらのサイドバンド光に圧倒的に支配されることを示した。

このような研究は、非平衡多電子系の非線型ダイナミクスに対して全く新しい知見を与えると共に、技術的に未開の地である中・遠赤外領域で作動する半導体デバイスの開発につながると考えられる。特に、上記の様々な結果を利用した超高速スイッチング・超高速電気光学変調の実現は、光通信・光コンピュータの分野への応用が期待される。

##### 5. 領域総括の見解：

本研究者は、本研究領域では例外的に在米研究者である。しかしながら、申請の研究内容が本研究領域の「状態と変革」という共通のテーマに密接に関連する野心的なものであること、国内ではまだ実用化が立ち遅れている自由電子レーザーを駆使して、光と電波の中間の未開拓領域である中・遠赤外～テラヘルツ電磁波が半導体に及ぼす強電場効果を実験的に解明しようとする意欲的な目標が評価されて、第2期研究者として採択された。その後、3年間の研究成果は、十分にこの期待に応える極めて高い水準のものであり、基礎的物性研究としてだけでなく、超高速光変調素子など将来の新規技術の開拓に新しい可能性を開拓したものと言える。

研究期間の終盤に所属大学を変更したが、講師から助教授への昇格によって研究環境の改善により大きな自由度がもたらされ、本研究課題の実施にとってより良い有利な状況下で研究が継続された。本領域研究会議での研究者間の交流に積極的に貢献したことも、特筆に値する。

## 6. 主な論文等

賞：

- 1) National Science Foundation, CAREER Award, 2001.

招待論文・解説記事：

- 1) J. Kono, “ Cyclotron resonance, ” in Methods in Materials Research, edited by E. N. Kaufmann, R. Abbaschian, A. Bocarsly, C.-L. Chien, D. Dollimore, B. Doyle, A. Goldman, R. Gronsky, S. Pearton, and J. Sanchez (John Wiley & Sons, New York, 2001), Unit 9b.2.
- 2) J. Kono and A. H. Chin, “ Extreme midinfrared nonlinear optics in semiconductors ” (invited paper), to be published in the Proceedings of the 26<sup>th</sup> International Conference on Infrared and Millimeter Waves.
- 3) J. Kono and A. H. Chin, “ Extreme nonlinear optics in semiconductors with small energy photons ” (invited paper), to be published in the Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Conference on Narrow Gap Semiconductors and Related Small Energy Phenomena, Physics and Applications, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.
- 4) T. Inoshita, J. Kono, and H. Sakaki, “ Resonant terahertz sideband generation in quantum wells and exciton spectroscopy, ” 日本物理学会誌 53, 700 (1998).
- 5) J. Kono, M. Y. Su, J. Cerne, M. S. Sherwin, S. J. Allen, Jr., T. Inoshita, T. Noda, and H. Sakaki, “ Resonant generation of terahertz optical sidebands from confined magnetoexcitons ” (invited paper), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 144 (1998), pp. 115-122.
- 6) J. Kono and T. Inoshita, “ Terahertz spectroscopy of excitons with free-electron lasers, ” 固体物理 32 (1998), pp. 617-624.

発表論文・会議プロシーディング：

- 7) M. A. Zudov, J. Kono, A. P. Mitchell, and A. H. Chin, “ Time-resolved, nonperturbative, and off-resonance generation of optical terahertz sidebands from bulk GaAs, ” Physical Review B - Rapid Communications 64 (2001), 121204(R).
- 8) A. H. Chin, O. G. Calderin, and J. Kono, “ Extreme mid infrared nonlinear optics in semiconductors, ” Physical Review Letters 86 (2001), pp 3292-3295.
- 9) O. G. Calderin, A. H. Chin, and J. Kono, “ Multiphoton processes in the presence of self-phase modulation, ” Physical Review A 63 (2001), 053807 (9 pages).
- 10) Y. H. Matsuda, T. Ikaida, N. Miura, M. A. Zudov, J. Kono, and H. Munekata, “ Electron cyclotron resonance in  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ , ” Physica E 10 (2001), pp. 219-223.

- 11) M. A. Zudov, A. P. Mitchell, A. H. Chin, J. Kono, and K. Johnsen, " Non-perturbative terahertz sideband generation from bulk GaAs, " Proceedings of the 25<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, edited by N. Miura and T. Ando (Springer-Verlag, Berlin, 2001), pp. 77-78.
- 12) M. A. Zudov, J. Kono, T. Ikaida, Y. H. Matsuda, N. Miura, S. Sasa, and M. Inoue, " Cyclotron resonance anomalies near the semimetal-semiconductor transition in a 2D electron-hole system, " Proceedings of the 25<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, edited by N. Miura and T. Ando (Springer-Verlag, Berlin, 2001), pp. 991-992.
- 13) J. Kono and A. H. Chin, " Ultrafast electro-absorption at the transition between classical and quantum response, " Proceedings of the 25<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, edited by N. Miura and T. Ando (Springer-Verlag, Berlin, 2001), pp. 188-189.
- 14) J. Kono, A. H. Chin, and O. G. Calderin, " Extreme midinfrared nonlinear optics in semiconductors, " Proceedings of the 25<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, edited by N. Miura and T. Ando (Springer-Verlag, Berlin, 2001), pp. 583-584.
- 15) A. H. Chin and J. Kono, " Ultrafast electro-absorption at the transition between classical and quantum response, " Ultrafast Phenomena XII, edited by T. Elsaesser, S. Mukamel, M. M. Murnane, and N. F. Scherer (Springer Verlag, Berlin, 2001), p. 360.
- 16) A. H. Chin, J. M. Bakker, and J. Kono, " Ultrafast electro-absorption in semiconductors at the transition between classical and quantum response, " Physical Review Letters 85 (2000), pp 3293-3296.
- 17) A. P. Mitchell, A. H. Chin, and J. Kono, " Picosecond time-resolved cyclotron resonance of non-equilibrium carriers in semiconductors, " Physica B 272 (1999), pp. 434-437.
- 18) J. Kono, A. H. Chin, A. P. Mitchell, T. Takahashi, and H. Akiyama, " Picosecond time-resolved cyclotron resonance in semiconductors, " Applied Physics Letters 75 (1999), pp. 1119-1121.

## 課題別研究評価

1. 研究課題名： 交換相互作用検出によるナノメートル電子移動反応の状態と変革
2. 研究者氏名： 小堀 康博
3. 研究のねらい：

近年、分子エレクトロニクス素子や生体系のエネルギー変換機能の重要性から数ナノメートル程度の遠距離電子移動反応に多くの関心が集まっている。例えば植物中の光合成反応中心では、太陽光による励起がクロロフィルダイマーに集められると、電子励起状態から直ちに1ナノメートル以上離れたフィオフェチン、キノン分子へ次々と電子が移動し、伝達された電子が生命活動のエネルギー源として使われる。効率よく電子伝達を行うためには、数ナノメートルの分子間距離で電荷分離を促進させ、なおかつ電荷再結合を抑制させることが極めて重要である。マーカス理論によれば、電子移動反応速度は主に、1) 電子ドナーとアクセプターの電子軌道間の重なりや化学結合を介した電子間相互作用(電子的相互作用:  $V$ )、2) 媒体を含む系全状態の構造変化に必要なエネルギー(再配向エネルギー:  $\lambda$ )に依存する。すなわち、効率のよい「光化学エネルギー変換」を実現するには、 $\lambda$  と  $V$  のエネルギーを巧みに制御することが必要である。これら両者のエネルギーは電子ドナーとアクセプターの構造や配向、距離に依存すると考えられている。このため遠距離電子移動の効率を正しく評価するには、ナノスケールの構造、配向、距離を特定した上で電子移動反応に対する  $\lambda$  と  $V$  を反応系に固有のものとして特徴付けなければならない。しかしながら例えば、液体中で1ナノメートル以上の中心間距離( $r$ )を特定した上で分子間の電子移動反応に対する  $\lambda$  を分子種に固有の値として精密に測定した例は皆無である。このため、溶媒再配向エネルギーに対して、1956年にマーカスが提唱した連続誘電体モデルが実際にどこまで液体中の分子レベルの反応場に適用できるのか未だ明らかになっていない。

これまで電子移動過程はフラッシュホトリシス法に代表されるような過渡種の生成、失活速度をリアルタイムに追跡する方法で膨大な数の研究がなされてきた。このような方法を使って分子間電子移動反応を観測した場合、電荷分離や電荷再結合過程は拡散運動している様々な分子間距離での反応速度のアンサンブルを観測していることになる。このため従来の手法では、1ナノメートル以上のある特定の距離のみを選別してその分子間反応に対する  $\lambda$  を得ることは到底不可能であった。本さきがけ研究 21 では、時間分解電子スピン共鳴(EPR)法および、パルス EPR 法を用いて光電荷分離状態(溶媒和ラジカルイオン対)の磁気的な性質(交換相互作用:  $J$ )のメカニズムを解明し、この磁性を制御、検出することによってナノスケール離れた様々な電荷分離状態の再配向エネルギーや電子的相互作用を分子種に固有の値として精密に測定することに初めて成功した。

4. 研究結果および自己評価：

4-1. 電荷分離状態の磁性メカニズム：電荷移動相互作用機構の構築

これまで、光電荷分離状態において、一重項状態が三重項状態よりも安定な電子スピン状態をとる反強磁性的な相互作用 ( $J < 0$ ) と、これとは逆のエネルギー関係を持つ強磁性的な相互作用 ( $J > 0$ ) の両者が知られていた。しかしながら長年にわたってこの磁性メカニズムは不明であった。本研究では、パルスEPR法や時間分解EPR法を用いて様々な分子において光誘起電子移動反応を観測し、 $J$  の符号が電荷再結合自由エネルギー ( $-G_{CR}$ ) に依存することを見出した。これらすべての磁性現象を統一的に説明する機構として電荷移動相互作用( $J_{CT}$ )機構を提案した(1,2)。観測しているラジカルイオン対状態(e)は、電荷再結合状態(g)から、電子的相互作用( $V$ )によってスピン選択的な相互作用を受ける。このため、一重項や三重項の e 状態のスピン選択的なエネルギーシフトが起こり  $J$  が生じる。

$J$  についての定量的な議論を行うため、量子力学的モデルとして溶質分子内の構造変化(分子内再配向エネルギー:  $\epsilon_v$ )に対する量子効果と溶媒再配向エネルギー( $\epsilon_s$ )に対するラジカル中心間距離( $r$ )の依存性、さらに  $V$  に対する  $r$  依存性を同時に考慮した理論を考案し、摂動論を用いて、 $J_{CT}$  の符号や大きさについて一般的な関係式を導いた。このモデルを用いることによって、様々な溶質、溶媒系における  $J$  の符号や大きさの距離依存性を具体的に予測することが初めて可能となった(3)。

更に、本研究で提案したモデルの妥当性を検討するため、EPR 信号を  $J$  の距離依存性を用いて確率リュービル方程式により理論的に再現した。その結果、ラジカルイオン対の  $J$  が電荷移動相互作用に支配されることが定量的に明らかとなった。さらに、 $J=0$  を与える条件下では、 $-G_{CR}$  が「中心間距離  $r=1.2$  nm の電子移動反応に対する全再配向エネルギー」と等しいことが明らかとなった(3)。

#### 4-2. 磁性スイッチングとナノメートル電子移動の再配向エネルギー

様々なドナーアクセプター系の分子間の光電荷分離過程をパルスEPRや時間分解EPR法で観測し、「 $J=0$ の磁性」を測定した。 $J=0$ を満たす条件下での酸化還元電位の測定から $-G_{CR}$ を得、1.2 nm離れた分子間電荷分離状態の全再配向エネルギーを決定することに初めて成功した。密度汎関数法によって $\epsilon_v$ を計算し、値からの差をとることによって $r=1.2$  nmの電子移動に対する溶媒再配向エネルギー( $\epsilon_s$ )を得た。それぞれの分子系に対して得られた $\epsilon_s$ 値をマーカーの誘電体理論の値に対してプロットした。得られた結果は中心間距離 $r=1.2$  nmの理論値と極めて良い一致を示した(4)。特に、光合成反応中心モデルの金属ポルフィリンキノン系で最も小さな $\epsilon_s$ 値を示した原因は、ポルフィリン分子の電子軌道が分子全体に大きく非局在化している効果によることが明らかとなった。このような光合成系に特有の小さな溶媒再配向エネルギーが光電荷分離を促進させ、さらには電荷再結合反応を抑制する効果を与えているものと考えられる。

様々な溶質分子系において、分子間電子移動に対する溶媒再配向エネルギーが誘電体理論に支配されることを実験的に示したのは本研究が初めてである。この結果は、分子動力学計算等の理論計算結果ともよい対応を示した。この研究では液体中で1.2 nm離れた分子間で起こる

遠距離電子移動過程において、初めて溶媒和状態の変化を分子固有の性質を表すエネルギーとして特徴づけることができた。この成果は、電子移動を通して液体中の反応場の分子論的な理解を目指すための第一歩となる(4)。

#### 4-3. 人工光合成モデル分子の二段階光電荷分離過程

分子エレクトロニクスを構成する物質として最近注目を集めているポルフィリンおよびフラレーンを実用なアミド結合スペーサーで連結した光合成反応中心モデル化合物( $\text{ZnP-H}_2\text{P-C}_{60}$ )の二段階の分子内光電荷分離過程を時間分解 EPR 法で観測した。

二段階の電荷分離状態それぞれでラジカルイオン対のスピン状態 $r$ の運動に対する連立積分方程式を立て、数値解析法によって EPR スペクトル信号をシミュレーションした。スペクトルシミュレーションから、電荷分離状態のナノスケール構造が特定され、 $D$  値を得た。点双極子近似により、 $D$  値からラジカル中心間距離を決定した。これらの距離は分子力場計算で得られた値とほぼ一致する。またスペクトルパターンはラジカル部位の  $g$  テンソルの主軸にも依存するため、電荷分離状態におけるフラレーンやポルフィリン部分のそれぞれの分子配向が決まる。さらに、得られた  $J$  値とこの連結化合物系で報告されている再配向エネルギーの値から、電荷移動相互作用機構を用いることによって両者の電荷分離状態の電荷再結合反応に対する電子的相互作用  $V$  を得た。電荷分離状態の電子的相互作用の値はこの連結分子系の電荷再結合速度の解析によって得られた値とよい一致が得られた。以上から分子内電荷分離状態の  $J$  が電荷移動相互作用に支配されることを改めて示し、 $J$  の符号、大きさを測定することによって電荷分離状態の電子的相互作用を決定することが可能であることを実験的に示した。 $J$  の値から直接  $V$  を決定したのは本研究が初めてである。二段階目の電荷分離過程が電荷再結合反応よりも優先的に起こる場合、光検出法では電子的相互作用を決定することは出来なかった。今回、時間分解 EPR 法を用いることによって初めて中間状態の電荷再結合に対する電子的相互作用を直接的に得ることが出来た。得られた値は、最初の電荷分離に対する値に比べて 1/10 程度と非常に小さいことが分かった。このことから、電荷分離過程ではバクテリア光合成反応中心で知られているようなスペーサーを介した電子的相互作用が有効に働いているため、電荷分離が電荷再結合過程よりも効率よく起こることが明らかとなった。

この研究は液体中でナノメートルスケールの分子内光電荷分離状態の構造、配向、距離を特定し、その上で電荷再結合反応に対する電子的相互作用の値を決定することに成功した初めての例である。このことはナノメートルサイズの電子伝達効率を評価し、さらに制御する上において極めて意義が大きい。今後、電子スピンをプローブとした本測定手法が分子エレクトロニクス構築や生体系のエネルギー変換プロセス機構の解明などに大きな役割を果たすものと期待される。

#### 4-4. 今後の展開

##### A. 液体反応の分子論的理解を目指した溶媒再配向エネルギー測定

様々な溶質や溶媒についてナノメートル電子移動に対する溶媒再配向エネルギー ( $\epsilon$ ) を測



定することが可能になった。今後も様々な溶媒、溶質種において同様の方法で  $\rho_s$  を測定することが必要である。局所的な溶媒和構造や溶媒和エネルギーの変化が溶質の特異的な立体構造の変化や電子軌道の性質とカップルすれば、誘電体モデルとは全く異なった  $\rho_s$  が得られるはずである。このような効果が観測されれば、液体反応場における分子論的な描像を得ることができる。例えば現在の我々の研究では、プロトン性溶媒中におけるキノン分子の  $\rho_s$  が誘電体モデルより大きな値を示すことが明らかになってきている。現在、溶質-溶媒分子間の局所的な水素結合の効果であると考えており、詳しい解析を進めている段階である。

## B. DNA 分子の電子伝達機能の解明

最近、DNA などの生体系の長鎖分子が電子伝達能力に優れていることが明らかにされてきている。また、カーボンナノチューブ等の炭素クラスター分子なども分子エレクトロニクスへの利用に期待が集まっている。時間分解EPR法を用いて、このような分子ワイヤーにおけるJの符号、大きさを測定することによって電子移動に対する電子的相互作用や再配向エネルギーを定量することができれば、電子伝達機能の評価やメカニズムの解明につながるものと期待される。

## 5. 領域総括の見解

無機材料に比べて遥かに複雑な多原子構造を有する有機分子の電子状態は、経験的に分子内の局所的原子配置や外部環境などの強い影響を受けていることが知られている。本研究は、分子集合体や溶液中で接近した2つの分子間での電子移動反応の微視的機構を、時間分解電子スピン共鳴法によって定量的に解明し、分子場での“状態と変革”現象に精密科学的な知見を与えることを目的とするものであった。この研究課題は、分子化学と分子物理学との境界領域に属する性格のものであるが、我が国では制度的・心理的制約の影響でこの分野での若手研究者の活躍が乏しい状況にあった。本研究者は、本研究領域の多様な分野の研究者との学際的交流の機会を通して、従来の既成概念を超えた新しい視点から、将来の常識を破る新規な分子間電子移動系を開拓する野心的試みへの挑戦を期待したい。

## 6. 主な論文等

- 1) S. Sekiguchi, Y. Kobori, K. Akiyama, S. Tero-Kubota : “ Marcus Free Energy Dependence of the Sign of Exchange Interactions in Radical Ion Pairs Generated by Photoinduced Electron Transfer Reactions ” , J. Am. Chem. Soc., 120, 1325-1326 (1998).
- 2) Y. Kobori, S. Sekiguchi, K. Akiyama, S. Tero-Kubota : "Chemically Induced Dynamic Electron Polarization Study on the Mechanism of Exchange Interactions in Radical Ion Pairs Generated by Photoinduced Electron Transfer Reactions “ , J. Phys. Chem.A, 103, 5416-5424 (1999).
- 3) Y. Kobori, K. Akiyama, S. Tero-Kubota : "Theoretical Analysis of Singlet-Triplet Energy Splitting Generated by Charge-Transfer Interaction in Electron Donor-Acceptor Radical Pair Systems “ , J. Chem. Phys., 113, 465-468 (2000).

- 4) Y. Kobori, T. Yago, K. Akiyama, S. Tero-Kubota : "Determination of Electron-Transfer Reorganization Energy in Nanometer-Separated Radical Ion Pair by Time-Resolved EPR Spectroscopy " , J. Am. Chem. Soc., 123, 9722-9723 (2001).

## 研究課題別研究評価

1. 研究課題名： 二次元液晶性水面上単分子膜の光誘起非平衡ダイナミクス
2. 研究者氏名： 多辺 由佳
3. 研究のねらい

本さきがけ研究 21 に応募する少し前に、我々は、両親媒性アゾベンゼン誘導体が形成する 2 次元液晶性水面上単分子膜（ラングミュア膜）に、時空間的に一様に微弱（ $\sim$ 数  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）な青緑波長域の偏向光を照射すると、アゾベンゼンの光異性化と液晶性とが強く結合して、分子配向の連続波やソリトンが自発的に発生するという非平衡パターン生成現象を見い出していた。これは、光異性化による分子レベルの摂動が、液晶性を介して時空間スケールを超えてコヒーレントに増幅され、巨視的な配向波・ソリトンに至る劇的な現象であり、光のみを駆動力とした凝縮系の新しい非平衡・非線形現象として注目されていた。しかし現象自体の明瞭さに反し、2 次元液晶そのものは我々が見出した新しい相であり、物性的にも未解明な部分が多く光誘起配向波やソリトン生成のメカニズムはまったく分かっていなかった。凝縮系に特有の階層的な非線形現象過程、更に液晶性の本質にも関わってくる、光誘起配向波の機構解明を研究の主題とした。

## 4. 研究結果及び自己評価

### 4-1 研究結果

#### ・完全密閉型超低ドリフトラングミュアトラフの設計と製作

下相水のドリフト・フローを押さえ、完全に膜分子の配向の動きだけを見るために、完全密閉型で偏光顕微鏡を組みこんだトラフを設計し、自身で工作した。組みこんだ 2 台の偏光顕微鏡により、分子配向の方位角分布とティルト角分布を同時に観察できる。水面高さは自動調整で、顕微鏡の焦点等すべて自動合わせにした。このトラフにより、これまでとは各段にドリフトが押さえられ、また毎回微調整をする必要が無く、精度の高い実験ができるようになった。

#### ・二次元液晶における分子配向方位角とティルト角の時空間相関

自作した 2 組の顕微鏡で、まずは静状態で自発的に形成される縞状パターンを観察した。その結果、自発的パターンは分子配向の方位角とティルト角が互いに協調しあって空間変化した結果、安定化されていることが確かめられた。2 つの角度の結合は非線形で、ティルト角変調は方位角に対して 2 倍の周波数を持つことがわかった。その理由は、角度変調は密度変調を伴ない、この密度変調もオーダーパラメータとして 2 つの角度変調にカップルしているためと考えられる (1)。

#### ・光誘起配向波発生条件 - 対称性・次元・外部変数 -

配向波発生時のティルト角・方位角同時観察により、これら 2 つの非線形結合は、静的パターン形成の時とは違って、ダイナミクスに寄与していないことが明らかになった。配向波は、方位角のみの周期的振り子運動で伝搬されて、ティルト角は時空間変化しない。したがって、ティルト角の自由度は配向波の要因の 1 つにはなっていないことが新たに分かった。

次に次元性の寄与を調べるため、同じ 2 次元液晶だが上下ともに空気で挟まれた液晶自己保

持膜 (free standing film) を対象に、同じアゾベンゼン分子を用いて光照射実験を行った結果、自己保持膜では配向波が発生しないことが確認された。すなわち、気水界面という上下の非対称性が、配向波発生に必要なことがわかった。

次に配向波発生時の方向及び速度と、膜の温度・圧力及び励起光の性質との関係を調べた。その結果、以下の事実が確認された。波は励起光が直線偏光でなければ伝播しない。波の方向は励起光の偏光方向と境界条件で決まっている。ただし、偏光を 90 度回転すると波伝播方向は 180 度回転するという非線形な関係が見られる。配向波の速度は、膜の圧力にはほとんど依存しない。波の速度は温度に比例して増加。速度は励起光の強度にも比例して増加する。

波の速度と温度・密度の関係は、配向拡散の温度・密度依存性と類似している。ここから、配向波は液晶膜が元々持っている配向揺らぎのあるモードが、条件がそろったことで顕在化したものと考えられる。

・疎水性分子（両親媒性ではない）が作れる水面上単分子膜

本さきがけ研究 21 の副産物として、安定かつ均一な水面上単分子膜を作るのは教科書に書かれているような両親媒性分子だけではないことを、実験をしている中で見出した。両末端を長鎖アルキルではさまれた疎水性の分子も、バルクで液晶相を持つ場合には、水面上に展開出来ることが分かったのである。この発見により、用いることの出来る分子の種類が大きく増加した。更に、両親媒性分子と違い、液晶オイルの単分子膜は、圧縮により 2D 固体に相転移することはなく、単分子膜から 2 分子膜、3 分子膜と段階的な層成長を見せる（拡張により元に戻ることで完全に可逆的变化）ので、この特徴を利用することでスメクティック液晶の層内・層間の配向相関を直接にかつ定量的に求めることが出来た。

・光誘起層成長

で述べたジアルキルの分子で、骨格にアゾ基を持つものを水面上に展開して液晶性単分子膜を作り、これに光を照射したところ、両親媒性分子の膜で見られた同様の配向波が生ずる前にあたたかもジアルキル分子膜を圧縮した時のような、段階的な層成長が見られた。光照射直後にまず層成長が起こり、それが終了すると同時に配向波が発生する。分子レベルで起こっているのは平均して 2~3% のシス体生成だけだが、それが単にマクロな配向方向を変えるだけでなく、分子の重心そのものを動かす力にも発展することが分かった。

#### 4 - 2 . 自己評価

配向波のメカニズムを階層的に追って解明するという目標には到底及ばなかったという点では、評価は低い。ほぼ当初の計画通りに出来たのは、顕微鏡一体型トラフの設計・製作で、これまでとは格段に実験がし易くなった。しかし、その他の計画では、表面和周波実験と強制レーラーがうまく進まず、また第二次高周波実験は一通り行ったものの、解釈には不明な点が多く、国際会議で発表はしたが論文にするには至っていない。結局、配向波の解明に関する新たな知見としては、それが分子配向方位角の周期的振り子運動で伝搬されること、速度が圧力に非依存、温

度と励起光強度に比例するという、マクロな視点の結果に限られてしまった。しかし、ジアルキルアゾベンゼンが、配向波を生ずる前段階として層成長をすることは、現象として面白い発見だった。平均僅か 2~3%の分子のシス体形成が、全体の 50%以上もの分子の重心位置を大きく変化させてしまうという大きな変換の非線形性は、この現象が配向波と同じ起源で起こっていることを考えると、波のメカニズムを考える重要なヒントになっているように思える。

一方、予期しない方向の研究の発展があり、それについては教科書を書きかえることが出来る新規な結果であると同時に、これまでできなかった液晶の物性を決定することが出来た。すなわち、安定かつ均一な水面上単分子膜を得るためには、両親媒性分子を構成要素としなくてはならないという「常識」が、実は正しくなく、すべての(少なくとも私が確かめた 100 以上の分子については)親水基のない液晶オイルが、安定な液晶性水面上単分子膜を形成することが分かったのである。しかもこの系は、圧縮や伸張により可逆的に単分子膜と多層膜を 1 層ずつ行き来出来るので、これまで不可能と考えられていた二次元から三次元にわたる連続的な液晶の物性評価やスメクティック液晶の層間の配向相関評価が、直接的に可能になる。さきがけ研究 21 の研究計画とはずれているが、私にとって飛躍的に研究対象が広がった成果であり、国際会議で招待講演をした際の周囲の反応からも、低からぬ評価をしてよいのではないかと思っている。

以上の理由で、3 年間のさきがけ研究 21 で私にとって最も大きな成果は、ジアルキルの液晶オイルが自発的に水面上に広がって安定な液晶性単分子膜を形成する現象を見つけたこと、更にこの系を圧力制御して、段階的に層成長を起こしスメクティック液晶の層間の配向相関を定量的に求められたことと言える。これらの成果はまだ論文発表されていないが、現在PRLに論文投稿中であるので、その要旨の日本語訳を代わりに記す。

「水とオイルの間には強い疎水性相互作用が働いて反発しあうので、水の上に安定に広がって水表面を覆う膜を作るには、両親媒性が必要不可欠と考えられてきた。両親媒性の界面活性分子であれば界面張力を下げて水の上に広がり、ラングミュア膜と呼ばれる単分子膜を形成することはよく知られている。しかし我々はここに、疎水性のオイルが、液体でも固体でもなく液晶相にある時に限り、親水基を持たないにも関わらず自発的に水の上に展開されるという新しい結果を得た。展開される分子はそれがバルクでサーモトロピック液晶になりさえすれば種類を選ばず、得られた単分子膜は例外無く二次元液晶相を示す。両親媒性分子のラングミュア膜と異なり、ジアルキル液晶オイルのラングミュア膜は、圧縮により段階的な層成長を見せ、ここから我々はスメクティック C 液晶の層間の配向相関を直接的かつ定量的に求めることが出来た。」

#### 4 - 3 . 今後の展開

配向波に関しては、間に合わなかった和周波発生測定による実験を、2002 年 4 月から共同研究者を得て立ち上げることになっている。また、得られたマクロな結果から現象論的な理論解析はある程度出来ると考えられるので、考察を進めたいと考えている。また、メカニズムが完全には分からなくても、この波を利用してセンサーに応用する研究計画があり、現在そちらも進行中である。

液晶性オイルの layer-by-layer growth に関しては現在さらに論文を執筆中で、今後、常誘電・反強誘電・強誘電液晶の相転移が膜数によってどう出現するか、これまで長く疑問視されてきたこれらの相の分子配向を、今回見つけた系を利用した実験で直接的に明らかにすることを短期計画として考えている。

#### 5. 領域総括の見解：

液晶物性の解明は、液晶表示素子の基礎として多方面からの意欲的取り組みを必要とする重要な研究課題であるが、現状はもっぱら試行錯誤的な開発研究のみが先行している。本研究者は、この分野での基礎研究の重要性に注目して、基礎的観点から独自の発想による研究計画を提案し、その新規性と意欲を評価されて本研究領域の第2期研究者に採択された。

本研究計画の特徴は、第一に精密な偏光顕微鏡観察を可能にする全自動ラングミュア単分子膜作成を独自の設計指針に基づいて自作し、水面上の2次元液晶単分子膜に予想される特徴的なダイナミクスを直接観測できる実験技術を確立すること、第二に光照射下で機能性液晶分子を異性化させることにより特徴的な配向波を励振し、新規な非線型光学機能を発現させたことであった。3年間の研究期間内に、多くの困難を克服して第一の課題が達成され、著名な国際的速報誌の英文論文、国際会議での招待講演などにより国際的に高く評価されている成果が得られた。第二の課題については最終的段階に至っていないが、全体として“さきがけ研究”としての意義を認めうる優れた研究成果と言える。

#### 6. 主な論文等

- 1) Y. Tabe, N. Shen, E. Mazur and H. Yokoyama, “Simultaneous observation of molecular tilt and azimuthal angle distributions in liquid-crystalline Langmuir monolayer”, Phys. Rev. Lett., 82, 759 (1999).
- 2) Y. Tabe and H. Yokoyama, “In-plane polar structure in 2D liquid-crystalline monolayers probed by optical second harmonic generation spectroscopy”, *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Thoma University International Conference on Statistical Physics*, 133 (2000).
- 3) Y. Tabe, I. Nishiyama and H. Yokoyama, “Langmuir monolayer studies of chiral smectic C phase”, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Display Workshop*, 1143 (2000).
- 4) Y. Tabe and H. Yokoyama, “Photoisometrization-induced orientational wave generation in two-dimensional liquid crystals at the air-water interface”, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 358, 125 (2001).
- 5) Y. Tabe and H. Yokoyama, “Near-critical two-dimensional smectic-C to solid-like phase transition in azobenzene-derivative Langmuir monolayers”, *J. Chem. Phys.*, 115, 1041 (2001).
- 6) Y. Tabe, I. Nishiyama and H. Yokoyama, “Extraordinary spreading of hydrophobic liquid crystalline oils on water” submitted to PRL.

## 課題別研究評価

1. 研究課題名： 遷移金属元素を含むIV族クラスタ固体における状態転移とその応用
2. 研究者氏名： 谷垣勝巳
3. 研究の概要

1998年10月 2001年9月の期間、さきがけ研究21、「状態と変革」研究領域で行った研究は、IV族元素を主成分とする正12面体ナノクラスタ物質にdブロック電子系である磁性元素を導入して、従来の伝導に加えて磁性が発現する新しいナノクラスタ物質を設計して実際に作り出し、その物性を明確にしたことである。本研究で合成した物質は、dブロック元素であるMnを正12面体クラスタ結晶の特殊なサイトに導入した新しい磁性クラスタである。この物質では、10Kにキュリー温度を有する自発磁化に基づく強磁性転移が観測されることが、磁化率測定により明らかにされた。研究で達成した磁性ナノクラスタ物質の意義は、クラスタネットワークを利用して磁性電子系と伝導電子系を独立に制御できる可能性を秘めた新しい磁性電子系物質を作りだし、ナノクラスタ物質を用いた物質開発の方法論における新しい基礎を作った事にある。従って、さきがけ21個人研究で遂行した本研究は、多面体ナノクラスタ材料において、従来の伝導系ばかりでなく初めて磁性系を導入して、ナノクラスタを基礎とする次世代新素材への新しい道を開拓したという観点から評価される。

## 4. 研究のねらいおよび自己評価

近年の物性科学は、物質の極微細構造まで踏み込んで、物性と構造との関係を理解し、その理解を基礎として新しい素材を開拓しようとする時代に突入している。このような物質科学の発展はこれまで、リソグラフィ技術を基盤として進められてきた。現在では、電子線加工技術を使用すると数百程度の微細細線の加工が可能となっている。また、トンネルスペクトロスコピーの発展により、原子を1個ずつ制御する事が可能となった。しかし、原子を1個ずつ並べていたのでは、固体物性が観測できる程度の構造体を構築するためには、半永久的な時間が必要となる。このような状況において、クラスタは自然が備えている自己形成機能と関係した物質形成機構により形成されるナノ素材である。従って、ナノ領域のサイズを有するクラスタを基本構成要素として創生することのできる結晶固体は、ナノ構造に基づいて発現する物性を精密に制御する事のできる新しい物質を設計する舞台を提供する。本研究では、IV族クラスタ結晶の特定のサイトに、磁性電子を有する遷移系列元素を導入した新しい結晶を合成して、ナノ構造に基づいて発現する磁性現象を探究する事を目的として研究を行った。すなわち、さきがけ研究21、「状態と変革」研究領域における本研究テーマは、最近の進歩が著しいクラスタ物質を基本として構成される結晶において、伝導物性に加えて特異な磁性物性が発現する物質群を開拓して、従来のクラスタ結晶の研究を伝導領域の研究から磁性領域にまたがる研究に展開することを意図した研究である。

### 4-1 主な研究成果

磁性ナノクラスタに関する研究の目的は、先に述べたように伝導系と磁性系が相関関係を有す

る系において、磁性電子系と伝導電子系を独立に制御できる新しいナノクラスタ物質を、クラスタネットワークの階層構造を活用して生み出し、ナノクラスタ物質を用いた新しい物質開拓を行うと共に、ナノクラスタ物質の次世代新素材への道を開拓することにあつた。そのために研究の初期においては、IV族クラスタ固体と種々の遷移系列元素を組み合わせた結晶相の探索を行った。その結果、正12面体クラスタを結合する結晶サイトが特別なサイトであり、このサイトを制御することにより目的とする物質系を合成できる可能性がある事を見出した [ Phys. Rev. B, 1999]。またこの結晶サイトを利用すると、Si元素とGe元素が混合した正12面体クラスタが安定に存在し、SiとGeが混合した正12面体クラスタを基本構成要素とする結晶が合成できることを示した。実際にこのような研究で得られた知見を適用して、IV族正12面体ナノクラスタ(IV)<sub>20</sub>を構成単位とする結晶に磁性元素を導入した新しいナノ素材を作り出し、ナノクラスタ結晶を従来の伝導領域から磁性領域に発展させる事に成功した。本物質は、dブロック元素であるMnをクラスタ結晶のこの特殊なサイトに導入した、新しいクラスタである [ Appl. Phys. Lett., 2000]。新しく生み出されたナノクラスタからは、クラスタに内包された元素から供給される伝導電子とクラスタに組み込まれた磁性電子の間の相互作用に基づくと考えられる興味ある磁性物性が発現し、ナノクラスタ物質における新しい展開を拓くものと考えられる [ 物理学会誌、最近の研究2001 ]。

さきがけ研究21の研究期間で行った本研究は、ナノクラスタ物質に対して従来の伝導系ばかりでなく、初めて磁性系を導入したという観点で重要である。合成したナノクラスタ磁性体に関する二連の特許は、2000年(シリコンおよびゲルマニウム磁性クラスレート化合物およびその製造方法：特願 2000-210850)および2001年(磁性クラスレート化合物およびその製造方法：特願 2001-186266)と、合計2件提出する事が出来た。

この他に関連研究として、研究プロジェクトの期間中に他のメンバーの方々と共同研究する機会を持つことができた。第1期の守友浩先生とは、Siクラスタ超伝導物質の比熱測定を共同研究し、超伝導体の対称性を決定することができた。第2期の伊藤公平先生からは<sup>30</sup>Si同位体元素を分譲頂き、Siクラスタ超伝導体物質の超伝導同位体効果を測定して、この超伝導体がBCS超伝導体である事を確認する事ができた。また、第2期の斗内政吉先生とは、クラスタ系物質に電界効果型トランジスタ素子を適用した超伝導物性の研究を、共同研究として現在進めている。本研究プロジェクトのテーマ以外に、さきがけ研究21メンバーの方々と共同研究をすることが出来たことは、私にとって大きな収穫であった。

#### 4-2 国内外の研究状況・背景と科学技術上の研究の意義

ナノクラスタに関する研究はC<sub>60</sub>ならびにナノチューブを代表とするフラーレンの研究を契機として、アルカリ元素クラスタなどを中心とする基礎的な研究の段階から、正多面体構造を基本とするクラスタおよびそれらのクラスタネットワークを基礎とする関連固体の研究へと、発展を続けている。現在の研究の中心は、ナノ構造制御されたこれらのクラスタ物質を用い、どのような物質設計をすれば将来の新しいエレクトロニクス素材を生み出せるかという点にある。また新しい素材の創製は、興味深い物性論を含んでいるので基礎科学分野の観点からも重要な研究となっている。最新技術



である電子トンネル顕微鏡および原子間力顕微鏡などを用いると、原子1個1個を動かすという手法でオングストローム構造体を作ることが出来る。しかし、この手法では、物質として有用な大きさの構造体を作り出すために膨大な時間が掛かってしまい非現実的である。しかし、ナノクラスタ結晶はある意味、物質形成の環境を整えておけば、セルフアSEMBル(自己組織化現象)によりナノ領域の構造を微細加工せず形成することが出来る。従って、欠陥の無い高品質のナノ物質を形成することが出来る。この概念は、ナノ物質を作り出す基本的手法として、世界中で様々な観点から研究されている。その中でも、鍵を握る重要な物質と考えられているのが、多面体ナノクラスタである。

一方、社会・経済的要請として、従来の物質とは異なる新しい物質探索を必要としている。このような要請に対処することができるのは、これまでのシリコン半導体とは異なる新しい素材の開拓にある。このような社会の動きは、新しい科学技術を基盤とした社会を模索するものであり、また文明の進展を優先して無視してきた地球環境汚染問題に、真剣に取り組むためでもある。従って新しい概念を用いて、地球上に豊富に存在する無害な元素を使用して環境に優しく従来の素材の機能を凌駕する素材を研究して作り出すことは極めて重要である。この意味で、地球に豊富で安全性の高いIV族元素(C、SiおよびGe)を物質の構成要素としてまず考える事が重要である。本研究は、IV族元素を中心としたナノクラスタを単位とする物質創製概念を持ち込み、この要請に相応しい素材の開拓を進めたものでもある。

このようなナノクラスタに関連した研究は1990年代に世界中で幅広く行われ始め、現在でも研究の対象として増え続けている。しかし、多面体ナノクラスタ結晶において磁性を発現させようとする研究は、これまで試みられていなかった。本研究は、このような多面体ナノクラスタ物質を磁性領域に初めて展開した研究であり新規性は高い。

#### 4-3 自己評価

さきがけ研究21の期間に提案させて頂いた研究課題目標である「多面体ナノクラスタ物質の磁性系への発展」は、その展開の基礎となる物質合成を成功させたことで、成し遂げることが出来た。しかし研究期間内に、重要であるにもかかわらず幾つかの研究課題を完結させる事が出来ていない。第1に、クラスタ構造ならびに組成を変化させることにより新しい物質群を探索して産業技術に結びつけ、ナノクラスタ物質を磁性領域の素材として広く活用していくための研究に着手出来ていない。第2に本研究の発展として、光ならびに電場など外部からの影響により磁性が非線形に応答する興味深い物性が発現する可能性があるが、研究を開始出来ていない。第3に、何故この物質系で強磁性などの磁性現象が現れるのかという機構の本質が未解決の状態を終了している。この1番目ならびに2番目の課題は、ナノクラスタ磁性材料を次世代の素材として発展させていくために非常に重要な研究課題である。また基礎物性分野を考えると、磁性発現機構を基礎的な観点から詳細に理解するという第3の課題は、極めて重要である。従って、この残された3つの課題を研究対象として今後押し進めることにより、さきがけ研究21で達成した成果を大きく進展させる必要がある。f電子系元素としてCeを導入した場合の研究を同時に行ったが、その後決定した構造が誤り

である事が判明した。研究の正確性が欠如していた事を反省している。総合として自己評価するとすれば、70点 80点というところと考えている。

#### 4-4 研究の今後の課題とその進め方

I V族ナノクラスタ物質の最も大きな特徴は、物質構造の階層性にある。この階層性が存在するために、物質を原子→結晶ではなくて、原子→クラスタ→結晶という段階を経て物質設計を多段階で制御できる。従って、物質設計のための種々の物質パラメーターを独立に変化させる事が出来る。本研究の今後の課題は、(1) 本クラスタネットワーク系構造に基づく物質設計の自由度を活用して、従来の物質設計では困難な電子機能を発現する物質を開拓し、次世代エレクトロニクスに適用できるナノ磁性物質を開拓すること、(2) 基礎科学分野で重要な話題である、磁性と超伝導が同時に関係する新しい物質をナノクラスタ物質系に基づいて開拓して、基礎科学の理解を深めること である。ここで課題(1)は、さきがけ研究 21 で得られた成果を、更に産業技術分野で応用の可能性がある素材の探索に結びつける目的研究である。また課題(2)は、ナノクラスタ結晶の特徴を基礎科学の重要な領域を理解するために、適用しようとする基礎研究である。(1)に関しては、組成や構成元素を変化させて物質の最適化を図ると共に、光ならびに磁場などの外部摂動に対して高感度に非線形応答する磁性ナノクラスタを探索する。(2)に関しては、クラスタの階層構造の柔軟性を利用して、種々の基礎物性を測定することで機構を解明したい。

#### 5. 領域総括の見解：

籠状構造の原子集合体(クラスタ)を要素とする固体で、クラスタ構造内の特定の部位に種々の遷移金属を意図的に導入し、磁性体を含む新規機能性物質を実現しようというアイデアが本研究独自の提案であった。類似の発想として、サッカーボール型 C60 の固体に各種の不純物を添加する研究が広く内外で試みられているが、より制御性に富んだ Si Ge クラスタに着目したのは、内外でも本研究が最初である。3 年間における研究の進展は予想以上のものであり、数多くの英文原著論文発表により国際的に注目される成果が得られた。特に、上記の新規物質に関しては、2件の特許により実用化の指針が公開されるなど、基礎・応用にわたる広い視野での「さきがけ研究 21」の特徴が最大限に活かされた代表的研究の一つと言える。更に、この成果を踏まえて、基礎・応用の両面で多くの新しい研究計画が展開している。また、本研究領域の研究者(3名)との交流により、それぞれ相補的発想のもとに共同研究が進行中であることも特筆に値しよう。

#### 6. 主な論文等

- 1) C. Brown, S. Taga, B. Gogia, K. Kordatos, S. Margadonna, K Prassides, Y. Iwasa and K. Tanigaki, " Structural and Electronic Properties of the Non-Cubic Superconducting Fullerdies A4C60 (A=Ba and Sr) ", Phys. Rev. Letter, 83 (11), pp. 2258-2261 (1999).
- 2) Mayumi Kosaka, Katsumi Tanigaki, Kosmass Prassides, Serena Margadonna, Alexandos

- Lappas and Craig Brown, " Superconductivity in  $\text{Li}_x\text{CsC}_{60}$  Fullerides ", Phys. Rev. B 59, R6628 (1999).
- 3) R. F. W. Herrmann, K. Tanigaki, T. Kawaguchi, S. Kuroshima, and O. Zhou, " Silicon and Germanium Clathrates-Gold Inclusion Compounds ", Phys. Rev. B 60, 13245 (1999).
- 4) Tetsuji Kawaguchi, Katsumi Tanigaki and Masahiro Yasukawa, " Magnetism in Ge-Clathrates with Mn ", Appl. Phys. Lett. 77, 3438 (2000).
- 5) Katsumi Tanigaki, Tetsuji Kawaguchi and Rudiger Herrmann, " Doped Si and Ge Clathrates", Proceed. in Electrochemical Society Meeting, Toronto, Canada, May15-18, Vo.10, 2000, p.184.
- 6) Tetsuji Kawaguchi, Katsumi Tanigaki and Masahiro Yasukawa, " Silicon Clathrate with f-Electron System ", Phys. Rev. Lett. 85, 3189 (2000).
- 7) K. Mizoguchi, A. Sasano, H. Sakamoto, M. Kosaka and K. Tanigaki, "Evidence of 1-D Short Range-Order Below 50 K in Polymer Phase of  $\text{Rb}_1\text{C}_{60}$ ", Phys. Rev. B, 62(12), R7691-R7694 (2000).
- 8) 谷垣勝己, Si および Ge 正 1 2 面体クラスター固体における伝導と磁性、日本物理学会誌、56, No.8, 600-604 (2001).
- 9) 谷垣勝己, IV 族クラスター固体の強磁性、応用物理学会薄膜・表面物理分科会 pp.22-28 (2001).

[ 特許リスト ]

シリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物およびその製造方法	特願	2000-210850	2000.07.12
磁性クラスレート化合物およびその製造方法	特願	2001-186266	2001.06.27

[ 賞 ]

2000 年大阪科学賞： IV 族クラスター固体の伝導と磁性

## 研究課題別評価

1. 研究課題名： レーザーで創るタンパク質のマクロな形態・ミクロな構造
2. 研究者氏名： 坪井 泰之
3. 研究のねらい：

タンパク質は、ミクロには高次構造、マクロには膜状・繊維状といった複雑な状態を有する。本研究では、このタンパク質特有の“状態”を、レーザー光という外部摂動で制御することを大きなねらいとした。タンパク質はバイオエレクトロニクスの中心材料であり、レーザーは優秀なプロセシング・ツールとなる可能性が高い。また、タンパク質系のレーザー化学は、医療におけるレーザーメスや角膜整形の基礎としても極めて重要である。

研究申請段階での具体的なねらい(テーマ)は以下に記した通りであった(研究計画書の要約)。対象試料としては、シルクの主成分タンパク質であり機能性材料としても大きく期待されているシルクフィブロインを主に取り挙げた。レーザーは、ナノ秒パルス発振のエクシマー・レーザーやYAGレーザーである。解析手法としては、時間分解電子スペクトル測定や赤外吸収スペクトル測定、それに原子間力顕微鏡観察などを行った。

### A マクロ形態の制御

- ) レーザー堆積法による機能性タンパク質の薄膜作製
- ) 機能性タンパク質フィルム表面のレーザー微細加工とそのダイナミクスの解析
- ) レーザー誘起衝撃波による機能性タンパク質の微粒子作製

### B ミクロ構造の制御

- ) レーザー堆積法で作製した薄膜における2次構造制御
- ) レーザーによる機能性タンパク質の2次構造の変換

以上の5テーマが申請段階で目指したものであり、これ以外にミクロ構造(2次構造)の可視化の研究も実際に行った。

## 4. 研究結果及び自己評価

上述のA- )~B-ii)のテーマ毎に、その研究結果と達成度(自己評価)を以下に記す。

### A- ) レーザー堆積法による機能性タンパク質の薄膜作製

代表的な単純タンパク質であるフィブロインやケラチンを対象に、レーザー堆積法によりその薄膜を作製することに成功した。機能性タンパク質に対するドライプロセスによる薄膜作成方法を確立し(業績論文1)、目標を十分に達成した。

#### A- ) 機能性タンパク質フィルム表面のレーザー微細加工とそのダイナミクスの解析

フィブロインのフィルムに様々な波長のレーザーを高強度で照射し、その微細加工を試みた。その結果、誘起されるミクロな形態変化の挙動は、励起モードに大きく依存するという、興味深い知見を得た。

これを利用し、フィルムの表面にナノメートルスケールの微細構造を形成したり（248 nm レーザーによる主鎖アミド結合励起の場合）、表面に 500  $\mu\text{m}$  以上の膨張や 10  $\mu\text{m}$  以上のエッチングを施すことに成功した（532 nm レーザーによる増感剤励起の場合）。さらに、これら微細構造形成や温度変化のダイナミクスを明らかにした上で、機構の詳細を光熱的・光化学的の観点から明快に説明した。

以上の研究結果は、業績論文 2 にまとめられ、目標を十分に達成した。

#### A- ) レーザー誘起衝撃波による機能性タンパク質の微粒子作製

水中に、フィブロインの微粒子（直径 10  $\mu\text{m}$ ）を分散した。レーザーを集光し、ブレイクダウンプラズマを発生し、伝播する衝撃波により微粒子を微小化（破碎）することを試みた。しかし、照射前後で微粒子のサイズに有意の変化が観測されたとは言い難かった。レーザー光強度が充分でなく、発生する衝撃波の圧力が破碎には不十分だったと考えられる。本テーマに関しては、目標を達成出来なかった。

#### B-i) レーザー堆積法で作製した薄膜における 2 次構造制御

光増感法を提案し、これを用いて堆積したフィブロインの薄膜における 2 次構造を解析した。増感剤の濃度と光強度を適宜変化させ、薄膜において シート構造のドメインを創ることに成功した。これらは業績論文 3 にまとめられ、目標を十分に達成した。

また、この光増感法がポリテトラフルオロエチレンなどの機能性高分子材料の薄膜作製にも極めて有効であることを示した（業績論文 4）。

#### B-ii) レーザーによる機能性タンパク質の 2 次構造の変換

フィブロインの 2 次構造には、準安定なランダムコイル型と安定な逆平行 シート型の二つが存在する。既述の励起モード依存性を利用して、前者から後者への変換を目指した。いろいろな励起モードと光強度で、ランダムコイル型のフィブロイン薄膜に照射実験を行い、2 次構造変化を赤外吸収分光法で検討した。その結果、フィブロインの側鎖インドール環（トリプトファン）を励起する 266 nm レーザー光の場合でのみ、シート構造ドメインが形成することが分かった。更に、後述する 2 次元超薄膜と原子間力顕微鏡を用いて、この光誘起 2 次構造変化を可視化することに成功した。

これらの研究結果は、業績論文 5 にまとめられ、目標を十分に達成した。

#### B-その他 2 次元超薄膜の作製と、構造変化の可視化

簡便なキャスト法を用いて、マイカ基板にフィブロインの2次元超薄膜を作製することに成功した。作製した超薄膜は、ランダムコイル型フィブロインが2次元にネットワーク状に展開した形態をとる。これを加熱したところ、ランダムコイル型フィブロイン鎖が収縮し、シートアイランドを形成する様子が原子間力顕微鏡により鮮やかに観測された。これは、従来、赤外吸収スペクトルの微小なピークシフトにより議論されていたフィブロインの2次構造が、直接可視化された初めての例であり、極めて重要な知見が得られたと考えている（業績論文6）。

今後の展開： 上記の研究は、タンパク質系のレーザー化学を系統的に研究した初めての例である。基礎的には、凝縮系であるにも関わらず、光化学挙動が励起モードに大きく依存する点が極めて興味深い。これに関しては、超高速振動分光法による振動エネルギー再分配過程の研究を展開していこうと考えている。

一方、応用的見地からも多くの知見が得られている。例えば、レーザー堆積法によりタンパク質分子がその構造を損なうことなく基板上に堆積できることが示された。近年、マイクロ分析チップ科学が注目を浴びているが、特に医療診断分野で期待されている。その場合、固体基板上に生体機能性分子（多くはタンパク質を含む）を堆積、植え付けを行うことが重要である。ここで開発したレーザー堆積法は、それらをドライプロセスで可能とする重要な技術である。様々な生体機能分子に本手法を適用し、生理活性を保持したチップの開発を目指していきたいと考える。

## 5. 領域総括の見解

天然の機能材料であるシルク(絹)の構成成分であるタンパク質(プロテイン)を対象を当て、その機能性を更に高度化する手段としてレーザー照射技術を駆使する方法を採用したことが、研究提案時点での本研究独自のアイデアであり、その意欲的な着想と旺盛な実行力が期待されて、本研究領域第2期研究者に採択された。その後の研究で、先例がほとんど無い新規分野の開拓に賭ける本人の意気込みは、この期の20名の研究者中でも随一のものであったと言える。3年間の研究期間に達成された研究成果の水準は、当初の期待を上回るものであり、基礎研究としても応用展開としても、多くの注目すべき成果が得られた。レーザー物理、高分子化学、医療応用工学など広範な分野にわたる多彩な研究展開が予想され、研究期間の終盤に栄転した大学付属研究所における学際的研究環境を活かした発展を期待したい。

## 6. 主な論文等

### ) 原著論文

- 1) Y. Tsuboi, N. Kimoto, M. Kabeshita, and A. Itaya, "Pulsed Laser Deposition of Collagen and Keratin" J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 145, 209 (2001).
- 2) Y. Tsuboi, H. Adachi, K. Yamada, H. Miyasaka, and A. Itaya, "Laser Ablation of Silk Protein Films" Appl. Phys. A, submitted
- 3) Y. Tsuboi, M. Goto, and A. Itaya, "Pulsed Laser Deposition of Silk Protein: Effect of Photosensitized-Ablation on the Secondary Structure in Thin Deposited Films"

- J. Appl. Phys. 89, 7917 (2001).
- 4) Y. Tsuboi, H. Adachi, E. Yamamoto, and A. Itaya, " Pulsed Laser Deposition of Poly(tetrafluoroethylene), Poly(methylmethacrylate), and Polycarbonate Utilizing Anthracene-Photosensitized Ablation " Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002), in press.
  - 5) Y. Tsuboi, T. Ikejiri, S. Shiga, K. Yamada, and A. Itaya, " Light Can Transform the Secondary Structure of Silk Protein " Appl. Phys. A. 73, 637 (2001).
  - 6) Y. Tsuboi, K. Yamada, and A. Itaya, "AFM observation of Silk Fibroin on Mica Substrates" Langmuir, in preparation.

) 解説

1. 坪井泰之、板谷 明, "シルクのレーザー化学とアブレーション", 光化学, 32 (2001), 印刷中.

) 特許出願

- 1) "パルスレーザーアブレーション法による シート型シルクフィブロイン薄膜の作製方法" (平成 12 年 2 月 1 日、特願 2000-23875)  
坪井泰之、板谷 明、科学技術振興事業団
- 2) "光増感パルスレーザーアブレーション堆積法によるポリテトラフルオロエチレン薄膜の作製方法" (平成 12 年 4 月 5 日、特願 2000-103003)  
坪井泰之、板谷 明、科学技術振興事業団

) 招待講演

- 1) 第 1 回反応研若手交流講演会「ナノ構造化学」, "シルク蛋白質のレーザー化学", 坪井泰之, 平成 12 年 4 月 14 日, 於 東北大学 反応化学研究所
  - 2) 2001 高分子若手研究会「関西」, "シルクのレーザーケミストリー", 坪井泰之 平成 13 年 7 月 28-29 日, 於 関西地区セミナーハウス
  - 3) レーザー学会学術講演会第 22 回年次大会, "シルクのレーザー化学とアブレーション", 坪井泰之, 平成 14 年 1 月 24-25 日, 於 大阪国際交流センター
- (以上)

## 課題別研究評価

1. 研究課題名： 磁束の量子化過渡現象と新規物性の解明
2. 研究者氏名： 斗内 政吉
3. 研究のねらい

固体中における量子化現象の研究対象は、定常量子状態が主であった。一方、近年の極短光パルス発生技術の進展により超高速でのキャリア変調が可能となり、統計領域の扱えない非マルコフ過程における研究が可能となってきた。本研究では、巨視的量子効果の実現される超伝導体を用いて、特に磁束量子に注目し、その量子状態を極短光パルスで変調することで、新しい光磁束量子相互作用の現象を観測すること、および解明することを試みるとともに、その変調される過程をダイナミックに観測することで、量子化状態の過渡現象を研究する分野を新しく切り開くことを目指している。更に、この新しい現象に基づく光磁束量子変換機構を用いて、フェムト秒光パルスに対するメモリーの開発も視野に入れている。

## 研究課題

当初研究計画では、以下の3項目の課題を設定し、研究を開始した。

研究項目 A：磁束量子の光生成・変調の観測と新規物性の解明

- 細目 1：磁場下での磁束量子光パルス生成・変調の観測
- 細目 2：超伝導電流の光パルス変調による磁束量子の生成と変調
- 細目 3：極短光単一パルスによる磁束量子生成・変調の観測
- 細目 4：磁束観測システムの高感度・高分解能化
- 細目 5：磁束量子の光生成・変調過程のモデル化と解析

研究項目 B：磁束量子光変調過程のダイナミクスの観測

- 細目 1：磁束量子光変調過渡現象観測システムの設計・開発
- 細目 2：過渡現象観測システムによるテラヘルツ電磁波放射の観測
- 細目 3：過渡現象観測システムによる磁束量子光変調過渡現象の観測
- 細目 4：磁束量子光変調過程の過渡的現象のモデル化と解明

研究項目 C：光磁束量子変換メモリーの開発

- 細目 1：光磁束量子変換メモリーの単一セル設計・開発
- 細目 2：光磁束量子変換メモリーの単一セルの基本動作確認
- 細目 3：光磁束量子変換メモリー1次元アレーの設計・開発
- 細目 4：光磁束量子変換メモリー1次元アレーの基本動作確認

## 4. 研究結果及び自己評価

### A. 当初課題に対する研究結果

研究項目 A：磁束量子の光生成・変調の観測と新規物性の解明



細目 1 および 2: 様々な条件下で、超伝導ループにおける磁束量子の生成・変調過程を観測し、フェムト秒光パルスによる磁束量子生成が、従来の超伝導理論では説明されない新現象であることを見出した(4,6)。また磁束の安定性についても詳しく検討し、70K 程度までこの現象が観測可能であり、フォトン、 $1 \times 10^{20}$  個 /  $\text{cm}^3$  以上注入しても安定していることも確認した (到達度 100%)。

細目 3: 単一フェムト秒光パルス照射システムを構築し、磁束量子の単一パルス生成に成功した(10,12)。その時、生成磁束量子が、レーザーパワー、バイアス電流、光パルス数ならびに超伝導ループインダクタンスに大きく依存していることを明らかにした (到達度 100%)。

細目 4: スタート時の超伝導電流分布分解能  $30 \mu\text{m}$  を  $8 \mu\text{m}$  (目標  $5 \mu\text{m}$ ) に改善し、約 20 個の磁束量子まで観測できるテラヘルツ電磁波放射イメージングシステムを構築した(1,2,3,5) (到達度 80%)。

細目 5: 磁束量子の光生成・変調過程を現象論的に説明したが、具体的なモデルの定式化と解析には至らなかった (到達度 40%)。

#### 研究項目 B: 磁束量子光変調過程のダイナミクスの観測

細目 1: 当初計画とは異なるが、新しい超高速光励起ダイナミック観測システム (ポンプ・プローブテラヘルツ電磁波放射) を構築した(9,12) (到達度 80%)。

細目 2: 上記ポンプ・プローブテラヘルツ電磁波放射を観測することで、雪崩的クーパ対破壊過程や緩和過程等超高速電荷ダイナミクスが評価可能であることを明らかにした(9,12) (到達度 60%)。

細目 3 および細目 4: 磁束量子光変調過程の観測について、アイデアを具体的な手法にすることはできたが、人員不足のため直接観測には至らなかった (到達度 20%)。

#### 研究項目 C: 光磁束量子変換メモリーの開発

細目 1: 光磁束量子変換メモリーの単一セル設計・試作を行った(8)。各デバイス部分は動作することが確かめられたが、全体の動作確認計測システムの構築には至らなかった (到達度 80%)。

細目 2: SQUID の電流 - 電圧特性から、光励起に伴う  $\mu_0$  の変化を観測し、磁束量子がメモリー内に生成され、その存在を SQUID により検出可能であることを確認した(8)。但し SQUID 信号の観測には至らなかった (到達度 50%)。

細目 3 および細目 4: 時間不足により着手出来なかった (到達度 0%)。

## B. 研究期間中の新展開とその結果

#### 研究項目 D: 磁束量子の光生成を用いたフェムト秒レーザーイメージング

細目 1: 超伝導ストリップラインにおけるボルテックスの生成

連続および単一光パルスを照射することにより、超伝導薄膜中にボルテックスが生成されることを見出した(7,11,12)。また、超伝導ストリップライン中に微細なアンチドット

を導入することでボルテックスに対応するピンニング力が増大し、安定した磁束量子が生成されるようになった（到達度 70%）。

#### 細目 2：超伝導イメージングプレートへの展開

連続および単一パルスを用いて、ボルテックスの薄膜内での分布が、レーザービーム径に依存して変化することを見出し、フェムト秒レーザー用超伝導イメージングプレートへの展開が可能であることを見出した(12)（到達度 50%）。

#### 細目 3：超伝導ストリップライン中でのボルテックス生成の発現機構

超伝導ループの場合と同様に、現象論的には説明することが出来た(12)が、明確なモデル化までには至っていない（到達度 10%）。

#### 細目 4：将来応用の提案(12)

超伝導薄膜がフェムト秒レーザー用イメージングプレートとして動作する可能性を指摘したが、それを磁気光学センサーと組合せることで、具体的なシステム化を提案した。また、SQUID アレーと組合せた 2 次元光インターフェイス開発や空間量子ビット研究展開の可能性のあることを指摘した（到達度 50%）。

### C. 全体的な研究内容に関する自己評価

本プロジェクト 3 年間における研究成果としては、到達度から見てほぼ満足すべき結果を得ていると考えている。ただし、達成出来なかった項目や、挑戦出来なかったアイデアは多数あり、それらが、主に人員不足と自己研究時間のマネジメント失敗によるものであることから、これを教訓に研究への取組みを改善したいと考えている。また、多くの興味ある成果が出ているにもかかわらず、外部発表の到達度としては、50%にも満たない状態にあると言えます、今後アカウンタビリティを向上させることが自己にとって、最も重要な課題といえる。全体としてのプロジェクト達成度は 70 点と自己評価する。

### D. 今後の展開

当初の目標であった、超高速電荷ダイナミクス研究と新量子効果研究分野への扉を開くことは、できたと考えている。今後は、上記課題のうち、極限的超高速電荷ダイナミクスの物理と、フェムト秒光信号イメージングおよび光信号処理デバイスへの研究に重点をおき、その研究の質を向上させることで、この分野の重要性を明らかにするとともに、現在、本プロジェクト外で行っている様々な電子材料のテラヘルツ電磁波放射とテラヘルツ波物性評価と統合させることで、強相関電子系材料のテラフォトンクス分野を創製していきたいと考えている。

### 5. 領域総括の見解：

極短時間レーザー光照射により超伝導体ループ構造に量子化された磁束状態(磁束量子)を発生させ、更にそれを光・磁束量子相互作用により変調・制御する可能性を追求することが、本研究の提案趣旨であった。野心的な研究課題であり、本研究領域の共通課題とも一致する内容で

あるが、提案された実施目標が所定の研究期間内に実行するには多すぎ、いくつかの基本的な研究課題を選んで重点的に研究を進める必要があるという注意が、初年度の領域研究会でアドバイザーから指摘された。

その後の研究の進展により、本研究の中心課題である磁束量子の生成・制御・変調の実験的確認に成功し、ついで、その動作特性評価とデバイス応用の試みがなされた。これらの研究成果は国際的にも評価されているが、微視的機構がきわめて複雑な現象であるため、既存の理論モデルが適用できず、更に詳細な実験データの集積と理論モデルの模索が必要な段階で研究期間を終えた。

本研究でのいくつかの注目すべき成果を端緒として、より組織的な研究の発展が望まれる。

## 6. 主な論文リストなど

- 1) O. Morikawa, M. Yamashita, H. Saijo, M. Morimoto, M. Tonouchi and M. Hangyo  
“ Vector Imaging of Supercurrent Flow in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - Thin Films Using Terahertz Radiation ”  
Appl. Phys. Lett., 75(1999)3387.
- 2) M. Tonouchi, M. Yamashita, and M. Hangyo  
“ Terahertz radiation imaging of supercurrent distribution in vortex-penetrated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - thin film strips ”  
J. Appl. Phys., 87(2000) 7366.
- 3) A. Moto, M. Hangyo, and M. Tonouchi  
“ Terahertz Radiation Imaging of Vortex Penetration into YBCO Thin Films with and without Ordered Arrays of Antidots ”  
IEICE Trans. Electron., Vol. E84-C, No.1, Jan. (2001) 67.
- 4) M. Tonouchi, K. Shikita, M. Morimoto, and M. Hangyo  
"Optical Control of Magnetic Flux Quanta in YBCO Thin Film Loops by Selected Femtosecond Laser Pulses",  
IEEE Trans. on Applied Supercond., vol. 11, No. 1, March (2001) 3939.
- 5) M. Tonouchi, A. Moto, M. Yamashita, and M. Hangyo  
“ Terahertz Radiation Imaging of Vortices Penetrated into YBCO Thin Films ”,  
IEEE Trans. on Appl. Supercond., 11, (2001) 3230.
- 6) M. Tonouchi  
"Magnetic Flux Quanta in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - Thin-Film Loops Controlled by Femtosecond Optical Pulses"  
Jpn. J. Appl. Phys Part 2. vol.40, No.6A, 1 June (2001) L542 .
- 7) A. Moto and M. Tonouchi  
“ Temperature Dependence of Supercurrent Distribution in YBCO Thin Film Strips Observed by Terahertz Radiation Imaging ” , Physica C, 357-360 (2001) 1603.

- 8) T. Fukui, A. Moto, H. Murakami, and M. Tonouchi  
“ Distribution of Optically-Generated Vortices in YBCO Thin Film Strips ”  
Physica C, 357-360 (2001) 454.
- 9) M. Morimoto, T. Yoshimura, and M. Tonouchi  
“ Fabrication of Superconductive Optical Flux Trap Memory Cell ”  
Physica C, 357-360 (2001) 1607.
- 10) H. Wald, P. Seidel, and M. Tonouchi  
“ Pump and Probe Terahertz Beam Excitation Technique to Investigate  
Carrier Dynamics in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - Thin Films ” , Physica C, 357-360 (2001) 146.
- 11) M. Tonouchi and K. Shikita  
“ Magnetic Flux Generation in an YBCO Thin Film Loop with a Single Shot Femtosecond  
Optical Pulse ”  
Physica C 367 (2002) 37-40.
- 12) T. Fukui, H. Murakami, and M. Tonouchi  
“ Investigation of Optical Magnetic Flux Generation in Superconductive YBCO Strip ”  
IEICE Trans. Electron. Vol. E85-C (2002) in press.

#### 特許

- 1) 斗内、小林、村上、“光磁束変換素子、画像検出装置、画像記録装置、画像検出方法および  
画像記録方法”、特願 2001-270997

## 研究課題別評価

1. 研究課題名： 基底状態の質的变化としての量子相転移
2. 研究者氏名： 初貝 安弘
3. 研究のねらい

物質の特定の状態である「相」Phase と、それが劇的に変化する現象である相転移は物理学において常に基本的概念であった。熱揺らぎにより引き起こされる転移はニュートン以来の古典力学に従うもので基本的には古典的な相転移といえる。一方で現実の物理現象、たとえば物質の形態、変化などは現代的には量子力学に従うと考えられ、現代の物質科学ならびにその上に構成される情報化社会は（意識されることが少ないとはいえ）、その基礎を量子力学におくといえる。この量子力学によると熱揺らぎの存在しない絶対零度においてすら量子力学に起因する量子揺らぎが存在し物質、および物理系の基底状態はその量子揺らぎを十分に取り込んだもとで構成されることとなる。この量子力学による物質の基底状態に注目したとき、系の何らかのパラメータ、例えば粒子密度、磁場の強さなどを連続に変化させたとき引き起こされる変化は、必ずしも連続変化ではなく急激かつドラスティックなものである場合も多い。これが「量子相転移」といわれる現象で、今回の私の研究テーマ「基底状態の質的变化としての量子相転移」において研究対象としたものである。特に現実の物質には必ず存在する「ランダムネス（乱れ）」の効果と、同種の電荷間に働くクーロン斥力に起因する「電子相関、相互作用」の 2 つをキーワードとして取り上げそれらの対比、もしくはそれらの共存効果に着目したものに注目し研究を行った。

## 4. 研究結果及び自己評価

研究のねらいに沿った以下の幾つかの研究テーマに関して研究を行い、それぞれの分野で有益な成果を得た。その結果はそれぞれ数編の研究論文として、読者付きの権威ある欧文誌に出版した（論文リスト参照）。

- [A] 量子相転移の典型例である量子ホールプラトー間転移
- [B] 強相関電子系におけるモット転移近傍における乱れの効果
- [C] アンダーソン局在における電子相関の効果
- [D] 量子ホールプラトー間転移の応用としての超伝導体における量子相転移

また、これらの研究においては数値的手法が必須の技術であり、この数値的手法にも特に独立して興味を持ち、方法論的ブレークスルーを目指した研究を進めた。その成果として、幾つかの数値計算のためのプログラムを完成させた。相互作用の無いランダム系と相互作用の強い乱れの無い系とは歴史的には独立した分野として研究が進められてきたわけだが、これらの 2 つの異なる分野で開発されてきたいくつもの手法を、他の分野へ応用ならびに転用する可能性を探りつつ新しい手法の開発も行ってきた。

特筆する点としては研究テーマ [D] に関しては当初計画していなかった発展が研究の遂行中にあり、現在も関連論文を執筆中である。

基本的には当初の計画通りに研究を遂行することが出来、その成果も順調に出版することが

出来た。量子相転移という観点は、本研究期間に物性物理、材料科学においてますます重要かつ基本的な概念であることが広く認識されるに至り、研究分野が急速に拡がりつつある。これは本研究テーマならびにその成果が、ある種「先駆け」としての視点を持っていたことを意味すると考えている。特に研究テーマ[D]に関しては、『トポロジカルな』量子相転移としてもう一步新しい局面を開きうる側面を持ち、今後研究を精力的に進めていきたい。

最終的に、本研究プロジェクトを自己総括すれば大成功であったと考えている。

#### 今後の展開

個々の研究テーマに関しても、その研究がすべて完了したわけではなく、今後とも継続的に研究を進めていく予定である。特に、『トポロジカルな』量子相転移の観点は概念的にも重要かつ新規なものを含み、今後の発展を期待している。更に、本研究期間において、幾つか見出された数値的研究手法における新たなブレイクスルーに至りうる「種」を、真のブレイクスルーを目指して発展させていきたい。

#### 5. 領域総括の見解

本領域の中心課題である「状態と変革」には、物質の電子状態とそのダイナミクスを量子力学的に綿密に解明するための最先端の理論的方法を開拓する必要がある。本研究は同期 20 名の本研究領域研究者の中で、ただ一人の理論研究者であり、提案された独自の理論構築によって、他の実験研究者の研究推進に役立つ理論モデルを与えるとともに、新規な実験データの中から新しいアイデアを汲み取ることが期待され、第 2 期研究者として採用された。3 年間の研究期間の成果が高度な水準のものであることは、国際学術誌の公表された多くの英文研究論文によって明らかである。特に、「量子相転移」に関する本研究者の理論は、第 3 期研究者を含む本研究領域研究者の行なっている実験と直接に関係するものと思われ、両者の間での積極的交流が今後も進められることを期待したい。

#### 6. 主な論文等

- 1) Y. Hatsugai, Y. Morita, X.-G. Wen, and M. Kohmoto, "Disordered Critical Wave Functions of Two-Dimensional Dirac Fermions on a Lattice", Physica B249-251 796-800 (1998).
- 2] Y. Morita and Y. Hatsugai, "Scaling near random criticality in two-dimensional Dirac fermions", Phys. Rev. B58, 6680-6683 (1998).
- 3) Y. Otsuka, Y. Morita, Y. Hatsugai, "Collapse of Charge Gap in Random Mott Insulators", Phys. Rev. B58 15314-15316 (1998).
- 4) Y.Hatsugai, K. Ishibashi, and Y. Morita, "Sum Rule of the Hall Conductance in Random Quantum Phase Transition", Phys. Rev. Lett. 83,2246-2249(1999).
- 5) Y. Hatsugai and Y. Morita, "Delocalized States of the Quantum Hall Effect in the Weak Magnetic Field", Physica B: Condensed Matter, Vol. 284, Part 2, July 2000, Pages 1724-1725 (2000)

- 6) Y. Morita, K. Ishibashi and Y. Hatsugai, "Transition from Quantum Hall State to Anderson Insulator: Fate of Delocalized States", Phys. Rev. B61,15952 (2000).
- 7) Y. Morita and Y. Hatsugai, "Plateaux Transitions in the Pairing Model: Topology and Selection Rule", Phys. Rev. B62,99(2000)
- 8) K. Hoshi and Y. Hatsugai, "Exact Landau Levels from Quantum", Phys. Rev. B61, 4409-4412 (2000).
- 9) Y. Otsuka and Y. Hatsugai, "Numerical Study of the effects of disorder on the three-dimensional Hubbard model", J. Phys. C, Condensed Matter 12, 9317-9322 (2000).
- 10) Y. Hatsugai and A. Sugi, "Effects of interaction for the quantum diffusion in coupled chains", Int. J. Mod. Phys. B 15, 2045-2052 (2001).
- 11) Y. Morita and Y. Hatsugai, "Duality in the Azbel-Hofstadter problem and the two-dimensional d-wave superconductivity with a magnetic field", Phys. Rev. Lett 86,51-154(2001).
- 12) Y. Morita and Y. Hatsugai, "Breakdown of the IQHE and the Selection Rule", Physica B 298, 24-27 (2001).
- 13) S. Ryu and Y. Hatsugai, "Numerical Replica Limit for the Density Correlation of the Random Dirac Fermion", Phys. Rev. B63, 233307, (2001).
- 14) "T. Matsumoto and Y. Hatsugai", Numerical Study of Delocalized States in an Extended Network Model", preprint.
- 15) Y. Otsuka and Y. Hatsugai, "Mott Transition in the Two-Dimensional Flux Phase", to appear in Phys. Rev B 2002.
- 16) Y. Otsuka, Y. Morita, and Y. Hatsugai, "Anisotropy on the Fermi surface of the two-dimensional Hubbard model", submitted to Phys. Rev. Lett.
- 17) S. Ryu and Y. Hatsugai, "Singular Density of States of Disordered Dirac Fermions in the Chiral Models", to appear in Phys. Rev B 2002.
- 18) 初貝安弘, "量子ホール効果---その幾何学的構造と代数的構造", 物性若手夏の学校 2001 講義録および物性研究 2002 出版予定.
- 19) "Correlation Effects on the Fermi Surface of the two dimensional Hubbard model", (Y. Otsuka, Y. Morita, and Y. Hatsugai), to appear in Physics and Chemistry of Solids, 2002.
- 20) "Topological Quantum Phase Transitions in Superconductivity on Lattices", (Y. Hatsugai and S. Ryu), cond-mat/0111077, submitted to PRL.
- 21) "Topological Origin of Zero energy Edge State in Particle-Hall Symmetric Systems", (S. Ryu and Y. Hatsugai), preprint.

## 研究課題別研究評価

1. 研究課題名： 光による金属ナノ構造形成

2. 研究者氏名： 村越 敬

3. 研究のねらい

ナノメートルオーダーの構造形成の重要性は、エレクトロニクスデバイス、マイクロマシン、センサーなどの分野における素子の高密度化、高速化、低エネルギー消費化といった観点より、近年益々高まってきている。現在の微細加工技術においては、走査型トンネル顕微鏡の利用やエピタキシャル成長、超分子合成などの手法における非常に急峻な進展により、原子・分子レベルでの構造形成は可能となっている。しかし、微細構造形成によって任意の機能を付与し、それを素子化し、利用するには、ナノサイズの機能単位構造形成のみでは十分ではなく、それを組織化あるいは保持する数十ナノメートルオーダーの構造構築が必要となってくる。上記の方法では、原子あるいは分子一つ一つ操作することが実際可能であるが、ナノメートルから数十ナノメートルのサイズ領域にある構造形成においては、膨大な時間と手間がかかり実用的ではないことが認識されている。

本研究では、これまで複数の構造単位の同時形成といった観点からは空白領域であったナノメートルから数十ナノメートルのサイズ領域にて、金属微粒子特有の局所的な光と電場応答を利用して形状異方性の制御された導電性ナノ構造を構築することを目的として検討を行った。

4. 研究結果及び自己評価

(a) 金単結晶表面での金微粒子の配列構造形成<sup>1,2)</sup>

規則構造形成における重要な課題は、異方性の付与とその制御である。機能発現に重要なナノオーダーでの規則構造形成に自発的過程を利用しつつ任意の方向への異方性を付与出来ることが、この技術に将来必要な要件である。溶液内に均一に分散したナノメートルサイズの金属コロイドは、その表面電荷を共存イオン、表面修飾剤分子によって変化させることにより種々の異方性をもった凝集形態をとることが知られている。本研究においては、その粒子間相互作用を光により制御し、Au(111) 単結晶表面へ固定することを試みた。その結果、表面修飾 Au 微粒子の凝集挙動が、光照射によって変化することを見出した。TNA 表面修飾 Au 微粒子溶液の凝集挙動を光照射下での吸収スペクトルの時間変化によって評価した。照射光波長は、Au 粒子のプラズモン吸収波長である 530nm と Au 異方的凝集体の長軸方向のプラズモン励起波長帯に相当する 830nm とした。その結果、830nm 光照射では、この異方的凝集が促進されることが分かった。一方、530nm 光照射では、異方的凝集が促進されるが、同時に沈降も促進されることが分かった。このことは、光照射によって何らかの構造形成的な摂動が与えられることを示している。530nm 光照射における沈降の促進は、おそらく Au 微粒子の 1 次構造が破壊され、沈降しやすいサイズの大きな凝集体を形成するためと考えられる。光照射の効果は、Au(111)表面へ微粒子を担持させた際の配列構造においても観測された。Au 微粒子を含む溶液に Au(111) を浸漬す



ることによって、そのAu(111) 表面にはAu 微粒子の単粒子層が形成される。暗下での担持では、ランダムな吸着構造がみられるが、吸着の際に光照射を行うことによってその構造は変化する。830nm 光照射下にて吸着させた Au(111)表面での配列構造を STM により検討したところ、粒径 6nm 程度の Au 微粒子が特定の方向に配列していることが示されている。配列は、テラス上では全て揃っており、1 つのステップの方向と平行であった。この様な配列形成は、530nm 光照射では観測されず、その場合では、単粒子層の破壊が Au 単粒子サイズの孔形成として観測された。この現象は、光という外部摂動により微粒子の配列構造が制御可能となる新しい手法への展開が期待される。

#### (b) 銀微粒子の光による非接触溶液内電場変形<sup>4)</sup>

実験では、ガラス基板上に蒸着によって形成した粒径が 20 ~ 30nm 程度の Ag ナノ微粒子を脱気した超純水中に浸漬し、サンプル基板とは接触していない二本の白金線の電極を用いて基板表面に対して平行に 0 ~ 50V/cm の電場を印加した。その際の Ag ナノ微粒子の構造変化について、可視 - 近赤外吸収スペクトル測定、ならびに AFM による基板表面の構造観察により検討した。蒸着により形成した Ag 薄膜は、粒径 20 nm 程度のアイランド状であり微粒子に特徴的な表面プラズモン吸収を示した。この微粒子吸収は、水溶液中での光照射と電場印加により変化した。照射光強度が 0.06 mW/cm<sup>2</sup> から 0.90 mW/cm<sup>2</sup> 程度まで強くなるに従い、スペクトル変化の速度が速くなることが分かった。この吸収スペクトル変化は、溶液中に支持電解質などが存在する場合には見られなかった。また、溶媒を純粋なアセトニトリルにした場合は、非常に変化が遅くなることが分かった。AFM 測定から、これらの光照射ならびに電場印加により、Ag 微粒子の担持密度は減少し、その粒子形状が変化することが分かった。この形状変化の様子は光強度に依存し、光強度が比較的強い場合には粒子径の増大が、一方、比較的光強度の弱い場合には、粒子径の増大よりむしろ異方的な粒子変形が観測されることが分かった。更に、この変形には光照射と電場印加の両方が必要であることが明らかとなった。光照射のみでは反応が進行しなかった事実は、この反応誘起には粒子の電位分極が重要な役割を果たしていることを示唆している。一般的に 50V/cm 程度の電場印加では、ナノサイズの金属微粒子に電気化学的な溶解・析出を誘起されるのに十分な電位勾配を与えることは困難である。しかし、光照射と電場印加を組み合わせることにより、金属ナノ微粒子の分極が強くなり反応が進行するようになったと考えられる。機構としては、単一微粒子内において Ag の酸化溶解と水の還元反応などが同時に進行し、分極により粒子の局所溶解によって溶出した Ag イオンの拡散速度と隣接微粒子近傍での濃度変化が加速され、特定の粒子における金属電析が誘起されたことが考えられる。本系においては、分極下での光照射により、Ag 微粒子それぞれにおいて局所的な電気化学反応が誘起され、微粒子の溶解・析出が外部電極とは非接触の状態にて進行することが示された。粒子変形の異方性に光強度依存性がみられたことより、本系においてこの局所溶解・析出反応の速度を制御することによりナノオーダーでの構造制御が可能となることを明らかにした。これらは、絶縁

基板上の金属を非接触の条件下にて構造制御する新しい技術として発展が期待される。

## 自己評価

本さがけ研究21の期間に、上記の2点をはじめとしたこれまでにない新しい現象を見出すことが出来た。前者の微粒子の光照射配列現象は、全く予想しない結果であり極めてユニークなものと自負している。後者の非接触電場変形については、これも実験手法をはじめ検討した条件なども非常に特徴的であると考えている。これまでの金属微粒子の光化学反応条件からは予想し難い非常に微弱な強度領域での現象であり、これも特徴の一つである。反省点としては、いずれの現象についても機構的な検討が未だ不十分な点である。前者については、金微粒子の粒径、照射光強度、波長、担持金属単結晶面依存性などの詳細な検討が不可欠である。後者については、本来の異方的な構造形成のための条件の探索などが未だ完了していない。これらは、上記現象を理解・応用・展開するためには必要不可欠であり、検討の遅れについては反省しなければならない。

研究全体に関してだが、まったくの提案段階から新しい研究場所にて研究を開始したことを差し引いても、本来の目的である「機能単位の集積自己構築」に到達出来なかったことは反論の余地がない。構造形成とナノ構造物性制御を行うための「部品」については、いくつかの発見があったが、集積化に関する検討は未だ課題として残されている。これについては、周期構造特有の光励起状態を積極的に利用した新しいアプローチが必要である。

## 5. 領域総括の見解

「ナノ科学」は基礎・応用両面で激しい国際的競争の舞台である。そこでは大規模な組織的研究だけでなく、新規な発想による萌芽的研究の土壌が求められている。本研究のねらいは、本研究領域の趣旨である「状態と変革」に添って、光照射により人工的に制御された金、銀の微粒子の配列構造を作成し、ナノ構造に特有な機能性発現の場を創製することであった。ナノ・サイズの金属微粒子の凝集機構が光励起によって制御されるという可能性に着目し、その試料作成技術の確立を目指すということが本研究独自の発想であり、3年間の研究期間の大部分は、多数の関連パラメータを系統的に変化させ、緻密にその構造と特性を評価させる研究に費やされた。この研究の成果は、本人を筆頭著者とする7編の英文原著論文と国際会議での2件の招待講演(いずれも米国)で報告され、国際的な評価を得ている。最終的な研究目標の達成には、なお克服すべき多くの課題を残しているが、“さがけ研究21”の意義としては十分に評価出来る成果と言える。

## 6. 主な論文等

<学術論文>

- 1) “ Formation of Linearly Arrayed Structure of Gold Nanoparticles On Gold Single Crystal

- Surfaces ” , K. Murakoshi and Y. Nakato, *Adv. Mater.*, 12, 791-795 (2000).
- 2) “ Anisotropic Agglomeration of Surface -Modified Gold Nanoparticles in Solution and on Solid Surfaces ” , K. Murakoshi and Y. Nakato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 4633-4634 (2000).
  - 3) “ Localized Photoresponses of Nanostructured Metal Surfaces Observed by a Scanning Tunneling Microscope ” , K. Murakoshi, T. Kitamura and Y. Nakato, *Phys. Chem .Chem. Phys.*, 3, 4572-4577 (2001).
  - 4) “ Nanoscale Structural Characteristics of Photodissolved Gold (111) Single Crystalline Surface ” , K. Murakoshi, T. Kitamura and Y. Nakato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 1918-1922 (2001).
  - 5) “ Photo -induced Structural Changes of Silver Nanoparticles on Glass Substrate in Solution under an Electric Field ” , K. Murakoshi, H. Tanaka, Y. Sawai and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, in pres
  - 6) “ Facile Preparation of Sustainable Metal Thin Wire Showing Quantized Conductance in Solution ” , J. Li, K. Murakoshi and Y. Nakato, *Chem. Comm.*, 2170-2171 (2001).
  - 7) “ Metal Dependences on Conductance Quantization in Solution ” , J. Li, K. Murakoshi and Y. Nakato, submitted.

<招待講演>

- 1) K. Murakoshi, The Electrochemical Society 197<sup>th</sup> Meeting (Toronto, 2000)
- 2) K. Murakoshi, 222<sup>nd</sup> National Meeting of American Chemical Society (Chicago, 2001)

<国内特許>

- 1) 村越 敬、「貴金属ナノ構造の形状制御」 (1999).

## 研究課題別評価

1. 研究課題名: 超低温・超高压下の固体水素の分光学的研究
2. 研究者氏名: 百瀬 孝昌
3. 研究のねらい

固体や液体などの凝縮系の線幅は一般的に非常に広いため、分光学的手法を用いた詳細な研究はこれまでほとんど行われていない。しかしながら、固体水素の凝縮相としては、例外的に高分解能分光が可能であることを最近見出した。固体水素はもっとも基本的で単純な分子(H<sub>2</sub>)から構成される分子性結晶であることから、分子性結晶あるいは分子間多体相互作用の研究の理想的なモデル系である。また、その簡単な構成にも関わらず、固体水素は温度や圧力を変えらることによって、様々な相転移を示すことが知られている。そこで、この固体水素の高分解能分光特性を用いて、固体水素の振動・回転・電子状態の温度・圧力依存性を微視的に調べることにより、固体内の分子集団固有の相互作用の解明、特にこれまで曖昧にされてきた分子集団における多体相互作用の定量的な研究や、固体水素の相転移等の動的過程の微視的な立場からの研究を進めた。特に相転移現象の研究のためには、出来る限り低温・高压の固体を作り出すことが望まれることから、本研究ではそのための超低温・超高压下における分光手法の開発を進めながら、固体水素の様々な光学遷移の分光研究を行った。

## 4. 研究結果及び自己評価

本研究の成果として、以下の項目があげられる。

### I 光学用極低温クライオスタットの設計・製作

固体水素の相転移などのダイナミクスを観測するためには、1K以下の極低温にする必要がある。そこで、冷媒に<sup>3</sup>Heを用いた分光測定用クライオスタットを設計製作した。光学窓には13μm~200nmの光を透過出来るよう、直径20mmのBaF<sub>2</sub>窓を取り付け、赤外分光用の光学窓を装着したときの外部からの熱流入を抑えるための工夫を随所に行った。冷却テストでは、暗所の状態で300mK以下、光学窓を開けたときには到達温度0.8K(長時間)、0.4K(ワンショット)であり、ほぼ設計どおりのものを作ることが出来た。

### II 固体水素の結晶成長方法の確立

これまで、閉じた銅セルの中にゆっくりと水素ガスを流し込むことによって固体水素の結晶を成長させていた。このような方法で成長させた結晶は、完全なhcp構造をとることが分光学的に示されているが、必ず光学窓を必要とするために、真空紫外の分光が出来ないなどの難点があった。そこで、今回新たに真空下で結晶を作成させる手法を検討した。これまで真空下では多結晶状の白濁した結晶しか得られなかったが、基板を2K以下の温度にし、水素ガスを高速で吹き付けることにより光学的に透明な結晶が得られることが分かった。更に、分光観測から、この高速吹きつけ法による結晶は、hcpとfccの混晶であることを明らかにした。

### III 固体中にドーピングした分子の回転線を用いた結晶構造の決定(1,2)

固体水素中にドーピングした不純物の振動回転遷移の高分解能分光をプローブとすることによって、相転移現象等における固体の構造変化を回転線の分裂の変化としてスペクトル上で明瞭に分離できることを見出し、解析方法を詳細に明らかにした。固体中の不純物の振動回転スペクトルをプローブとして結晶構造や結晶軸の方向を明らかにする手法は、これまでにない全く新しい方法であり、今後固体の様々な相を研究していく上で重要な手法となりうる。

#### IV 極低温で現れるオルト水素の ordered phase の赤外吸収観測 (未発表)

非常に極低温の固体水素では、オルト水素の四重極間の相互作用が回転運動を妨げるようになり、オルト水素の量子化軸を配向した配向相があることが NMR の実験から知られている。そこで、この hcp-fcc(配向相) 転移を観測するため、固体水素の温度を変えながら純振動遷移の観測を行った。その結果、相転移に伴う急激な赤外スペクトルの変化を観測した。fcc(配向相) では純振動遷移の線幅が狭くなっていたが、この線幅の先鋭化は、配向相における vibron のバンド幅が狭くなることを示している。また、この相転移にヒステシスがある兆候を得た。

#### V 固体中に捕捉した分子の回転線の温度効果 (3.5)

固体水素中にドーピングしたメタン分子の振動・回転状態の吸収スペクトルの温度・圧力依存性の観測から、周りの固体水素自身の性質を明らかにすることを試みた。スペクトル線形の温度依存性の解析から、純位相緩和の温度依存性が、 $\nu_3$ (伸縮振動) 状態・ $\nu_4$ (変角振動) 状態ともに温度のべき乗的な振る舞いをすることが明らかとなった。線幅は  $T^4$  にきれいに比例していることが実験的に得られたが、このような線幅の温度依存性の系統的な報告は未だなされていない。これまでの温度依存性の理論予測は  $T^7$  であり、実験と明らかな違いが見られたが、これには量子固体固有のフォノンの非調和性が影響していると考えられる。

#### VI 光励起に伴う結晶構造の変化と量子的な揺らぎ (4.6,7,8)

$8000\text{cm}^{-1}$  付近に現れるオルト水素周りに局在化したパラ水素の純振動遷移の第 1 高調波を、高分解能近赤外差周波レーザーを用いて観測した。その結果、振動励起状態が結晶内を飛び回る(vibron hopping)ことによる微細分裂が観測され、スペクトル構造の解析から、光励起に伴う結晶構造の瞬間的な変化に関する情報が得られることが明らかになった。また、その解析から、結晶内相互作用の異方性と、零点振動振幅の分布の異方性についての情報が得られることを明らかにした。

#### VII HD 固体水素結晶を用いた凝縮系内多体相互作用の直接観測 (投稿準備中)

固体固有の重要な相互作用として、3 体以上の多体相互作用がある。その解明は凝縮系でおこる各種現象の理解に必要不可欠である。そこで、HD 結晶の同時励起遷移を用いた多体相互作用の直接観測を試みた。HD は、分子の重心と電子分布の中心が僅かに異なるため、かすかな双極子を持つ。そのため HD は双極子に起因した相互作用が生じ、その結果  $\text{H}_2$  にはない多様な遷移が起きる。このことに着目し HD 結晶の赤外から可視域の吸収を高分解能フーリエ変換型分光装置で測定した。その結果、第 2 振動高調波の領域に、1 光子 3 分子励起と見られる遷移が観測出来た。この遷移の温度・圧力依存性を現在観測中であり、その解析から凝縮系内の多体相互作用に関する情報が得られるものと期待される。

## 自己評価と今後の予定

本研究では、量子固体の一つとして知られる固体水素を研究対象に取り上げ、その高分解能特性を生かして、固体内の動的過程を分光学的に調べることを目的として研究を進めてきた。赤外分光用の極低温クライオスタットの開発に予想以上の時間がかかり、プロジェクトの終了間際になってようやく固体水素の相転移の観測が出来る温度域に到達した。極低温に到達することに時間がかかってしまったため、当初予定していた高圧発生については、実際にセルを作成するだけで研究期間が終わってしまい、高圧スペクトルの観測までには至っていない。しかし、低温に関しては、実際に相転移を起こすところまで観測出来たことは評価に値する。更にその間、固体水素中にドーブした不純物の振動回転遷移の高分解能分光をプローブとすることによって、相転移現象等における固体の構造変化を回転線の分裂の変化としてスペクトル上で明瞭に分離して観測出来ることなど、様々な新たな発見があった。これらの結果は、これから様々な条件下で生じる固体水素の多様な相のダイナミクスを分光学的に明らかにしていく上で、強力な手法として活用できるものである。その意味では、さきがけ研究 21 の研究期間を通してようやく研究準備が整い、今後数年間でこれまでの成果を基にした様々な新しい結果が出せる状況になったと言える。今後更に低い温度、高い圧力などの条件で、水素自身と不純物の振動回転線や多体同時励起遷移を観測することにより、分子性結晶の量子的揺らぎの本質の解明、極低温において出現する ordered phase あるいはスピングラス様といわれる回転量子化軸配向相の解明、更に水素の金属化の兆候などを捉えていきたいと考えている。

## 5. 領域総括の見解

最も軽い元素である水素の挙動は、基礎物理的にも燃料電池などに関係した応用的観点からも重要な研究課題であるが、極低温、高圧下での実験を必要とするため、本格的研究の例は内外を問わず数が少ない。本研究者は、独自の発想による光学測定用の極低温槽を設計・製作し、低温高圧下で固体水素結晶を成長させると言う難度の高い研究課題に挑んだ。その意欲的な計画を評価されて、本研究領域の第2期研究者として採択された。3年間の研究期間の大半を、実験装置の自作と試料作成に費やしたが、試行錯誤的努力の積み重ねによって、研究期間の終了間際に精密な赤外分光測定に耐える良質の固体水素結晶の作製に成功し、相転移に関係すると思われるいくつかの特徴的なスペクトル変化を観測することができた。技術的困難のため高圧発生には至らず、温度・圧力を変数とした状態図の完成までには至らなかったが、その解明も時間の問題であり今後の飛躍的展開に大きな期待が持てる。“さきがけ研究 21”としての期待には十分応えたと評価出来る。

## 6. 主な論文等

- 1) Simon Tam, Mario E. Fajardo, Hiroyuki Katsuki, Hiromichi Hoshina, Tomonari Wakabayashi, and Takamasa Momose, "High Resolution Infrared Absorption Spectra of Methane Molecules Isolated in Solid Parahydrogen Matrices", J. Chem. Phys. 111 (9), 4191-4198 (1999).

- 2) Norihito Sogoshi, Toshiyasu Kato, Tomonari Wakabayashi, Takamasa Momose, Simon Tam, Michelle E. DeRose, and Mario E. Fajardo, "High Resolution Infrared Absorption Spectroscopy of C<sub>60</sub> Molecules and Clusters in Parahydrogen Solids", J. Phys. Chem. A 104(16), 3733-3742 (2000).
- 3) Hiroyuki Katsuki and Takamasa Momose, "Observation of Rovibrational Dephasing of Molecules in Parahydrogen Crystals", Phys. Rev. Lett. 84(15), 3286-3289 (2000).
- 4) Takamasa Momose, Yu Zhang, and Takeshi Oka, "High Resolution Spectroscopy of Ions in  $\gamma$ -ray Irradiated Solid Parahydrogen", Physica B, 284-288, 387-388 (2000).
- 5) Masaaki Miki and Takamasa Momose, "Rovibrational Transitions and Nuclear Spin Conversion of Methane in Parahydrogen Crystals", Low Temp. Phys. 26(9/10), 661-668 (2000). [Fiz. Nizk. Temp. 26(9/10), 899-908 (2000).]
- 6) Takamasa Momose, C. Michael Lindsay, Yu Zhang, and Takeshi Oka, "Sharp Spectral Lines Observed in  $\gamma$ -ray Ionized Parahydrogen Crystals", Phys. Rev. Lett. 86(21), 4795-4798 (2001).
- 7) Hiroyuki Katsuki and Takamasa Momose, "Observation of Discrete energy States of Weakly Confined Vibron in Solid Parahydrogen", J. Phys. Chem. submitted.
- 8) Hiroyuki Katsuki and Takamasa Momose, "New Analysis of Pure Vibrational Overtone Transitions of Solid Parahydrogen", Mol. Phys. Submitted.

#### 国際会議における招待講演

- 1) Takamasa Momose, "High-resolution Infrared Spectroscopy of Molecules Isolated in Parahydrogen crystals", Gordon Research Conference, Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species, July 11- 16, 1999, Plymouth State College, New Hampshire
- 2) Takamasa Momose, "High-resolution Spectroscopy of Solid Parahydrogen", CLEO/Pacific Rim '99, August 30 - September 3, 1999, Seoul, Korea
- 3) Takamasa Momose, "High-resolution Infrared Spectroscopy of Rovibrational States of Molecules in Parahydrogen Crystals", IV. Workshop on Quantum Fluid Clusters, June 25 - 28, 2000, Bavaria, Germany.
- 4) Takamasa Momose, "High-resolution Spectroscopy of Molecules in Solid Parahydrogen ", 220th ACS national meeting, Symposium on Very Low Temperature Spectroscopy and Dynamics, August 20 - 24, 2000, Washington D. C.
- 5) Takamasa Momose, "Ultra High Resolution FT Spectroscopy of Molecular Crystals", Fourier Transform Spectroscopy 2001 Topical Meeting, February 5 - 8, 2001, Coeur d'Alene, Idaho.
- 6) Takamasa Momose, "High Resolution Spectroscopy of Molecules in Quantum Crystal", Spectroscopy in the 21st Century, March 18 - 22, 2001, Hayama, Japan.

- 7) Takamasa Momose, "Dynamics of Molecules in Solid Parahydrogen", Euroconference Matrix 2001 The Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species, July 7 - 13, 2001, Szklarska Poreba, Poland.
- 8) Takamasa Momose, "Molecules in Quantum Matrices", 4th International Conference on Low Temperature Chemistry, August 3-8, 2002, Jyvaskyla, Finland.

特許など

なし。