

## 状態と変革」研究領域 領域活動・評価報告書

- 平成 14年度終了研究課題 -

研究総括 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：

1) 審査は「状態と変革」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。

イ) 基礎的な研究（理論的研究を含む）を対象とする。

ロ) 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、

イ) 新しい発想をもった人。

ロ) これから新しい分野を創る。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。

ハ) 今後伸びることが予想できる人。

### 4. 選考の経緯

審査	書類審査	面接審査	採用者数
対象数	105	22	8名

### 5. 研究実施期間

平成 11 年 10 月～平成 14 年 9 月

## 6. 領域の活動状況

領域会議 6回

研究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

研究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 14 年 9 月	研究期間終了
平成 14 年 11 月	研究報告会を東京で開催
平成 14 年 12 月	研究報告書及び自己評価提出
平成 15 年 2 月	研究総括による評価

## 8. 評価項目

- (イ) 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
- (ロ) 得られた研究成果の科学技術への貢献

## 9. 研究結果

第 1 期研究者 10 名、第 2 期研究者 20 名の研究活動によって、本領域の『状態と変革』という理念が具体的にどのような性格のものであるかが、対外的に明示された。一言で言えば、分子レベルから固体に到る広範な物質系の性質に革新的変革をもたらす可能性を、物質探索、装置開発など多様な方法と既存分野を超えた広い視点から、追求しようとするものである。この課題に挑戦した第 3 期研究者 8 名の 3 年の研究期間を通しての活動は、本領域が目指してきた上記の共通課題に対する意欲的挑戦として期待に応える高い水準のものであったと評価できる。今期には本領域で初めての企業研究所所属の研究者 1 名が含まれていて、大学・国立研究所所属研究者たちとの間で建設的な交流の機会をもったことも注目される。本領域の最終研究者としての自覚から、第 1 期、第 2 期に増して意欲的なチャレンジの努力が目立った。その中からは既に注目に値する研究成果を挙げている研究者が少なくない。また、常識破りの困難な課題に挑戦を試みていて、現在は最終的目標を達成するまでには到っていないが、この研究を跳躍台として数年以内に大きな飛躍が期待される数名の研究者もいる。「さきがけ」研究の趣旨を活かすためには、この種の大器晩成型の若手研究者にも大きな期待を寄せたいと思う。個々の研究者の研究状況については、項目 4 の自己評価、項目 6 の研究総括の見解に詳細に記載されている。総計 38 名の本領域研究者が、将来も超分野的な交流を続け、その中から『状態と変革』の理念をさらに明確に内外に認知させる優れた成果を挙げることを期待している。その中で今回の第三期研究者 8 名は、第 1 期、第 2 期研究者に劣らない貢献を果たすことは間違いないと考える。

## 10. 評価者

研究総括 国府田 隆夫

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 大阪大学名誉教授  
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 理研 フロンティア研究システム長  
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	国外	計
論文	20	70	90
口頭	29	34	63
その他	0	3	3
合計	49	107	156

(2) 特許出願件数 国内 1 件  
外国 0 件

(3) 受賞等 1 件

(4) 招待講演件数 国内 2 件、国外 17 件

(別紙)

状態と変革」領域研究課題名および研究者名

研究者	研究課題名 (研究実施場所)	現職* (応募時所属)	研究費 (百万円)
朝光敦	スピン - 軌道偏極固体材料の創製と物性制御 (東京大学大学院低温センター)	東京大学大学院 助教授  (同上)	58
小川 晋	ナノ構造金属薄膜における光励起ダイナミクス (株)日立製作所 基礎研究所)	日立基礎研究所主任研究員 (同所研究員)	57
木村 真一	赤外磁気光学イメージングによる局所電子構造 (分子科学研究所)	分子科学研究所助教授  (神戸大学大学院助教授)	57
島田 敏宏	分子層制御溶液成長による有機導体超格子の作成と物性 (東京大学大学院理学研究科)	東京大学大学院 助教授  (同大 助手)	57
鈴木 俊法	超高速画像分光法による化学反応の可視化 (分子科学研究所)	分子科学研究所 助教授  (同上)	55
田中耕一郎	量子常誘電相の解明と光誘起強誘電相転移 (京都大学大学院理学研究科)	京都大学大学院 助教授  (同上)	57
古川はづき	強磁性と超伝導の共存と自己誘起磁束格子の探索 (お茶の水女子大学理学部)	お茶の水女子大 助教授  (同上)	57
松下 未知雄	スピントロロジーに基づく環境応答型機能の開発 (東京大学大学院総合文化研究科)	東京大学大学院 助手  (東京都立大学大学院 助手)	54

\* 現職は、研究終了時所属

## 研究課題別評価

1. 研究課題名： スピン - 軌道偏極固体材料の創製と物性制御

2. 研究者氏名： 朝光 敦 (東京大学低温センター研究開発部門助教授)

3. 研究のねらい：

スピン - 軌道偏極固体材料とは、固体中の伝導電子系のスピンあるいは軌道状態(軌道疑スピン)が偏極している物質を指す。さらに、輸送現象を担うフェルミ面上の電子が100%スピン偏極している物質をハーフメタルと呼ぶが、ペロブスカイト型マンガン酸化物  $R^{3+1-x}A^{2+x}MnO_3$  (R: 希土類イオン, A: アルカリ金属イオン) やルチル酸化物  $CrO_2$  などは、強磁性ハーフメタルとして多彩な物性を示すことは知られている。一方、反強磁性ハーフメタル(antiferromagnetic half metal、以下 AFHM)は、バンド計算などからはその存在を示唆されているものの、現在までにそのような物質が得られたという報告例はない。本研究は、上記性質を持つ AFHM 材料や軌道偏極した物質を創製し、その物性を制御することによって、スピン - 軌道偏極材料における新規物理現象を探索するとともに、将来的にスピントロニクス材料のひとつとして利用しようとするものである。

AFHM 材料は、スピン偏極電流固体素子として利用できることはいうまでもないが、反強磁性であるがゆえにマクロな磁化を示さないという特徴を有し、したがって、外部磁場に対して容易に影響を受けない、という性質が特徴的である。そこで、この物質をスピンバルブ素子の中に組み込むと、磁場に対する非反転のスピン偏極電流源として利用することができる。つまり、従来の磁気抵抗素子やスピンバルブ素子と組み合わせることにより高感度磁気記録読取などが可能になる。また、スピン偏極方向は結晶方位、あるいは反強磁性容易化軸に対して固定されると期待できるので、スピン走査型トンネル電子顕微鏡の探針として用いれば、高感度にスピン偏極度・方向を原子スケールで測定することも可能であろう。さらに、現在までの固体素子応用の中ではほとんど注目されていなかった軌道の自由度を制御できれば、興味深い新規物理現象(たとえば、Single Spin Superconductivity; SSS)が発現する可能性が極めて高い。

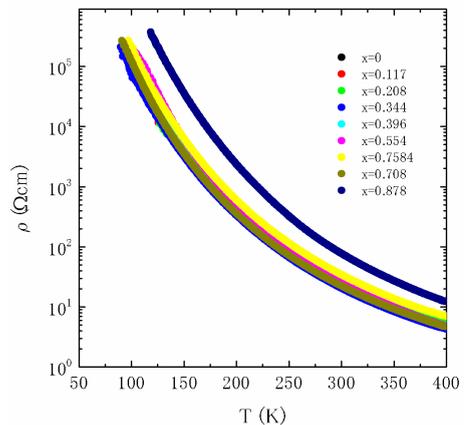
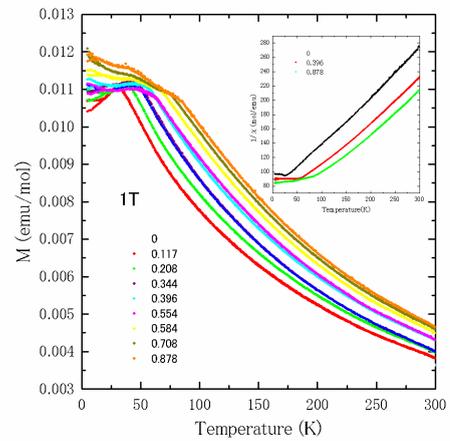
4. 研究結果：

4-1 2重秩序ペロブスカイト酸化物の創製と物性制御

2種類の異なった遷移金属元素を含むペロブスカイト型酸化物には、価数が大きく異なる、あるいはイオン半径が大きく異なる、というような適当な条件の下で、これらの遷移金属元素がペロブスカイト B サイト( $ABO_3$ )を空間的に交互に占有した(NaCl 型)、いわゆる二重秩序ペロブスカイト(Double ordered perovskite)と呼ばれる物質群が存在する。伝導電子系がスピン偏極した物質を作製するためには、系の磁性と伝導現象が強く結合していることが必要であるが、二重秩序ペロブスカイトを用いることによって、局在スピン系と伝導電子系の役割を、2種類の遷移金属元素に振り分けることが基本的なアイデアである。

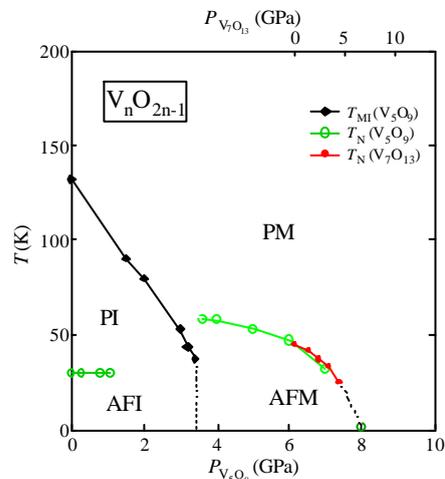
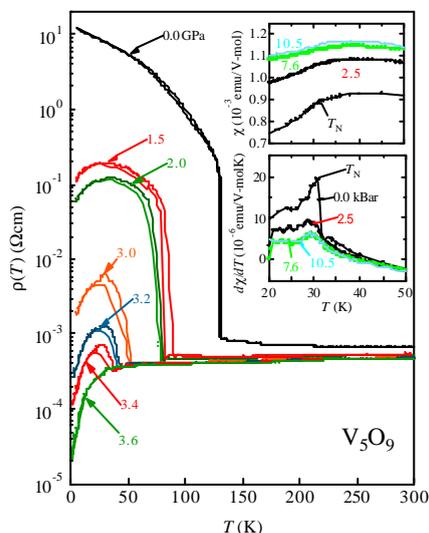
一例として、 $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$  は二重秩序ペロブスカイトとして知られており、室温以上で比較的小さなエネルギーギャップ ( $E_g \sim 0.02$  eV) を持つ半導体であることが報告されている (F. Galasso et al., Inorg. Chem. 4, 71(1965))。  $\text{Ni}^{2+}$  は  $3d^8: t_{2g}^6 e_g^2$  の高スピン状態をとり  $S = 1$ 、 $\text{Ru}^{4+}$  は  $4d^4: t_{2g}^4$  の低スピン状態をとり  $S = 1$  であると考えられ、これらが反強磁性的に結合し、かつフェルミエネルギーの状態密度が Ru の d 軌道から優勢に構成されていれば AFHM となりうる可能性を秘めている。

上記試料を、固相反応法(焼結体)、フラックス法(単結晶)により作成し磁化率、電気抵抗率、比熱の測定などを行った。右図に磁化率、電気抵抗率の温度依存性を示す。約 25 K で反強磁性転移を示すが、La サイトを Sr で置換しキャリアドープを試みたが金属化にはいたらなかった。Ru イオンのスピンを解析するとキャリアドープとともにほとんど変化が見られず、したがって、ホールが Ru サイトよりも酸素サイトに局在しているためであると考えられる。また、次元制御という意味で層状物質  $(\text{Sr}_2\text{RuO}_4)_{1-x} + (\text{La}_2\text{NiO}_4)_x$  の試料も作成し電子磁気相図を完成した。こちらは、 $x < 0.1$  で金属的伝導を示すが、磁気的には Ru の伝導電子系が Ni の局在モーメントを RKKY 的に結合しスピングラス相が出現しているものと考えられる。



#### 4-2 スピンプラストレーション系における圧力誘起絶縁体 - 金属転移

本テーマでは、反強磁性金属相を実現できる系のひとつとしてマグネリ相バナジウム酸化物  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  を取り上げ、高压下での輸送現象の測定を行った。下図に示すように圧力の印加とともに



絶縁体相がつぶれ約 3.6GPa 以上で反強磁性金属相が実現していると考えられる。また、この系では  $n$  によらないユニバーサルな電子磁気相図が得られ、約 8GPa に量子臨界点が存在すると考えられる。また、電気抵抗率の温度依存性から反強磁性金属相の振舞はスピネルバナジウム酸化物  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  で観測されている重い電子の挙動を示唆している。

#### 4-3 強磁性金属酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ の異常ホール効果

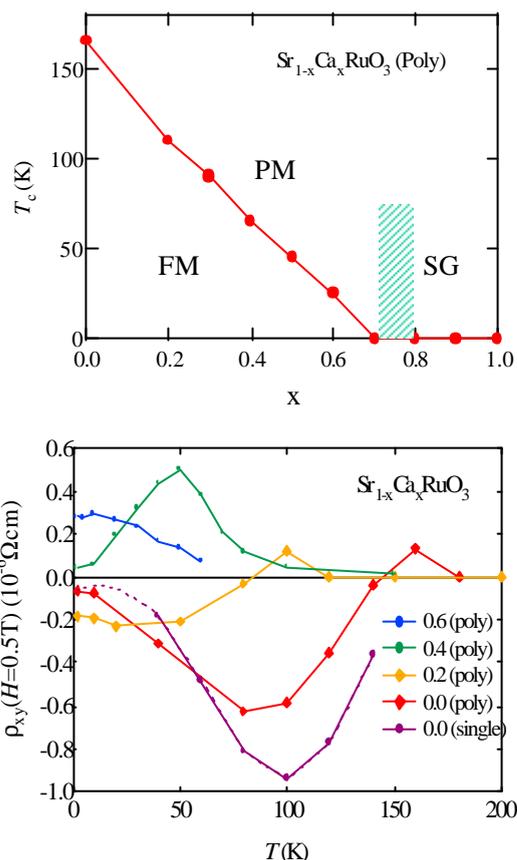
最近、スピン - 軌道偏極した固体中の伝導電子

の振舞を定性的に、かつ定量的に劇的に変化させる一因として、カイラリティーによるベリー位相の効果を直接反映した物理現象に注目が集まっている。

このベリー位相は伝導電子の波動関数の位相を変化させ、それゆえ数万テスラにも相当する有効磁場(ゲージ場)として作用すると考えられ、それに付随した新しい磁気伝導現象が異常ホール効果などに顕著に表れる。本テーマでは、強磁性金属酸化物

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  の単結晶、多結晶を作成し異常ホール効果の測定を行った。右図に電子磁気相図と異常ホール係数の温度依存性を示す。組成に対して異常ホール係数の温度依存性は系統的に変化し、さらに、絶対零度において極めて大きな異常ホール効果が観測される。また、通常観測される磁化の発生に伴う異常ホール効果の関係  $\rho_{xy} = R_H B + 4$

$M$  ではこれらの振舞が定量的に説明できないことが明らかになった。理論的には、ベリー位相の効果を取り入れた第一原理バンド計算によって、組成や温度による複雑な符号の変化、非対角電気伝導率の大きさなどが極めてよく説明できることが明らかになっている。



#### 5. 自己評価 :

本研究の最終目標は「反強磁性ハーフメタルという性質を持つ物質を作り出す」ことでありテーマ自身の設定は、(実現可能性を含めて)極めてチャレンジ性の強いものであった。しかしながら現実にそういう物質群が発見できれば、固体物質科学の新しいカテゴリーとして貴重であるとともに応用的にも大きな可能性が広がると考えられ、さきかけ研究「状態と変革」の 1 テーマとして適当なものであったと思われる。まった新しい物質のカテゴリーということもあって、物質設計の指針の確立が最優先課題であった。こういうねらいでこの物質探索をしている研究は私自身を含めそれほど多くないのではないかとその点では自負している。本研究では、若干の理論的研究および強磁性ハーフメタルの物質設計を手がかりに、2 種類の磁性金属イオンに電気伝導性と局在ス

ピンの性質を付与し、磁性と電気伝導の相互作用を介して反強磁性ハーフメタルを実現できないかと考えたわけであるが、結果として反強磁性ハーフメタルを実現することができなかった点で、内心忸怩たる思いがある。この「ダブルペロブスカイトを利用する」ということ自体は悪くないアイデアであると考えているが、いろいろ試してみた結果、そう簡単に実現できることではないことも明らかになった。特に、交互に2種類のイオンが整列していることが固体中の電子の遍歴性を減少させ、多くの場合、金属化することに困難を生じせしめる要因となっているのではないかと考えている。当たり前の事であるが、物質探索は実際に作って見ないと本当には何が起こるかわからないというのが難しさでもありまた面白さでもある。研究の途中から、反強磁性ハーフメタルを作る」ということを念頭におきつつも、ひとつのアイデアに固執することなくいろいろな系で現象を探してみようとしたのが、マグネリ相バナジウム酸化物やルテニウム酸化物の研究につながった。こういう自由度(度量)のあるさきがけ研究の趣旨にどれほど救われたかわからない。今後とも「反強磁性ハーフメタルの創製」という夢だけは大切に育てていきたい。

#### 6. 研究総括の見解：

銅酸化物高温超伝導体の発見(1986年)以来、3d電子系を含む膨大な種類の金属酸化物の新規な物性に関する意欲的な研究が現在も世界中で盛んに行われている。本研究者はこの分野でのわが国の少壮気鋭研究者の一人であり、「反強磁性半金属相」の実現とその応用の開拓という野心的目標を掲げて本領域に参加した。この分野では、研究者が直感に基づいて特定の物質群に狙いを定め、組成を連続的に変えた多量の試料を作製し、磁性、電導性などの物性測定を組織的に行うという鉅脈探索型の研究スタイルがとられている。本研究者の3年間の活動も、このような困難を極める探索研究の連続であった。その間の経緯は年度ごとの領域会議で詳細に報告され、その進展が注目されていたが、研究終了時点では残念ながら上記の目標を実現するには到らず、電子-スピン-軌道の自由度を有するこの種の物質系の複雑さをあらためて認識させた。しかし、3年間にわたる本研究者の不屈の研究は、最終目標の達成に不可欠な「さきがけ」的挑戦であり、大きな困難を伴う3d電子系物質の開拓に敢えて挑む姿勢と経験が今後の活躍の基盤になると期待できる。

#### 7. 主な論文等：

原著論文：

1. C. Urano, A. Asamitsu, N. Takeshita, N. Mori, M. Kosaka, and Y. Uwatoko, 'Universal Phase Diagram and Nontrivial Transport Phenomena around Quantum Critical Point in Magnetite Phase  $V_nO_{2n-1}$ ', to be submitted.

口頭発表：

1. 「マグネリ相バナジウム酸化物  $V_nO_{2n-1}$  の輸送現象」  
浦野千春、菊池善明、朝光敦、  
日本物理学会 第55回年会(新潟大学) 2000年3月

2. 「マグネリ相バナジウム酸化物  $V_nO_{2n-1}$  の高圧下輸送現象」  
浦野千春、菊池善明、朝光敦  
日本物理学会 第56回年会(中央大学) 2001年3月
3. 「 $La_{2-x}Sr_xNiRuO_6$  の単結晶作製及び物性測定」  
菊池善明、浦野千春、朝光敦  
日本物理学会 第56回年会(中央大学) 2001年3月
4. 「 $La_{2-x}Sr_xNiRuO_6$  の構造解析と物性測定」  
菊池善明、浦野千春、朝光敦  
日本物理学会 第56回分科会(徳島大学) 2001年9月

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名 : ナノ構造金属薄膜における光励起ダイナミクス

### 2. 研究者氏名 : 小川 晋

### 3. 研究の狙い :

フェムト秒 ( $10^{-15}$ s)、ナノメートル ( $10^{-9}$ m) という領域は、時間および空間における物質科学のフロンティアである。近年の超高速レーザー技術の発展とともに、フェムト秒時間領域でおきる非平衡な現象が実時間で追跡できるようになってきている。この時間領域における研究においては、平衡な基底状態にはない物質の新奇な性質を明らかにするとともに、その瞬間的な性質を利用したりダイナミクスを制御したりすることにより、新しい物質利用の可能性が開けることが期待される。一方、物質は、ナノメートルレベルの空間的大きさになると、通常のバルクの状態とは大きく異なる性質を示すことがある。これは界面により物質中の電子が閉じ込められ、いわゆる量子化された電子状態が発現するためである。本さきがけ研究では、これら両方のフロンティアである、ナノ空間における電子の超高速ダイナミクスを初めて明らかにすることを狙った。

磁性 / 非磁性金属多層膜では、巨大磁気抵抗 (GMR) が発現することから、これまで主に磁性と輸送現象に関して研究されており、すでに磁気センサとして応用されている。これらの系では、磁性 (Fe, Co, Ni)、非磁性金属 (Au, Ag, Cu) 間のあるいくつかの組み合わせにおいて、磁性または非磁性金属中に量子井戸準位ができることが知られている。本研究では、この磁性 / 非磁性金属多層膜において発現する量子井戸という特異な電子状態に着目し、それがどのような状態なのか、そして光によってその電子を励起した時に、どのような性質を持っているかを調べることを目的とした。この金属多層膜中の量子井戸に関する光物性に関しては、これまで主に表面二次高調波や、表面磁気光学カー効果を用いて、量子井戸が絡んでいると考えられる光遷移に関して間接的に調べられてきた。しかし、これらの手法は、ブリリアンゾーンの中で起きるすべての光遷移の総和としての情報しか得られないため、量子井戸だけの光遷移の情報を分離して測定することが困難である。このように、光デバイスとして実用化されている半導体の量子井戸と異なり、金属薄膜量子構造の光物性に関してはこれまで直接的な情報は得られておらず、はっきりしたことは良く分かっていなかった。

一方、時間分解二光子光電子分光法は、光励起電子のエネルギーおよび運動量を選別して測定できるため、量子井戸が絡む遷移だけを選別して測定することが可能である。量子井戸という特異な状態にある金属薄膜中の電子を光により励起する時、どの状態にいる電子が励起されやすいかだけでなく、電子はどのような時間スケールで変化をしていくのかということを知ることも、光応答の速さと言う点で重要である。また、この量子井戸状態にある電子は、磁性体間の磁気的な相互作用を媒介しており、その電子の状態を変革することができれば、

磁性を制御できる可能性もある。以上の問題を調べるため、光電子分光法、干渉型時間分解二光子光電子分光法という手法を用いた。

#### 4. 研究結果：

##### 1) 実験手法の確立[1]

量子井戸準位にいる電子を、あいている量子井戸準位に光励起し、さらに再度光励起してその電子を試料の外へ光電子として放出させるのが、二光子光電子分光である。最初の励起と二段目の励起に時間差を設けることにより、励起中間状態のダイナミクスを測定することが可能である。本研究では、高エネルギー分解能電子エネルギー分析器を導入することにより、最高でエネルギー分解能 2.5meV での明るい光電子エネルギー測定が可能になった。また、各種蒸着源の導入と共に、成長時の基板温度の低温化が可能な装置の立ち上げを行った。本手法を、表面化学反応ダイナミクス観測に応用し、Cs 原子が Cu(111)表面より脱離する様子を観測、解析することもできた[2,3]。

##### 2) 量子井戸作製[4,5]

本研究では、Ag と Fe(100)との組み合わせ (および Au と Fe(100) )に関して実験を行なった。膜厚が一層 (0.204 nm) 異なると量子化条件が異なるため、Ag 電子は全く異なる量子化エネルギーを持つことになる。従って、均一な量子井戸薄膜を得るためには原子層レベルで均一な膜厚を持つ薄膜を作製する必要がある。Fe(100)表面は 1 $\mu$ m 程度ごとに多くのステップやテラスを持ち、それより広い領域で平坦にすることは現在のところ困難である。測定を行うレーザービーム径である 100 $\mu$ m 程度の広い領域で、Ag 膜厚として一定の膜を得るためには、成長中に Ag が Fe 基板上をあまり動きまわらず、かつエピタキシャルにならなければならない。このため、低温で成長させ、適度にアニールする必要がある。低温で成長させるのは Ag と Fe の原子同士の合金化を防ぐ狙いもある。40K の一定温度で Fe(100)単結晶上に成長させ、その後 570K でアニールした楔形 Ag 薄膜を作製したところ観測領域 (100 $\mu$ m 径程度) においてはほぼ均一な膜厚を持つ試料を作製できたことが、準位幅の狭い量子井戸準位の光電子スペクトル測定から得られた。

##### 3) 量子井戸波動関数と量子井戸間光遷移強度の評価[4,5]

前述した楔形 Ag 量子井戸薄膜において二光子スペクトルを測定したところ、量子井戸準位に起因する一連のスペクトルを初めて得ることができた。通常の光電子分光による占有量子井戸準位、および二光子光電子分光による非占有量子準位のエネルギーを用いて、位相蓄積モデル (phase accumulation model) により量子井戸波動関数を解析した。これは、量子井戸中の電子が界面で反射されてもとに戻ってきた時に位相が 2 の整数倍になることを記述している。位相は、界面での反射および膜中で変化する。フェルミ準位近傍の Ag 電子はほぼ自由電子で近似できるため、その波動関数は two-band model で表現できる。Ag 電子のバン

ト分散はほぼわかっているため、界面での位相変化分がわかれば Ag 電子の波数や量子化エネルギーを決定することができる。Feの電子状態は複雑であるため、Fe界面での位相変化を計算することは困難であるため、実験で求められた占有、非占有量子準位エネルギーを用いて逆に界面での位相変化を求めることができた。さらに、仕事関数を変化させることにより真空界面での位相変化を変化させることで、量子井戸準位のエネルギーを制御することにも成功した。

求められた量子井戸波動関数を使って、光遷移強度を計算した結果、ほぼ二光子スペクトル強度を再現した。この結果、任意の膜厚における波動関数および遷移強度を計算することが可能となった。これを利用して、磁性 / 量子井戸 / 磁性薄膜系において、磁性膜同士の相対的な磁化方向の違いによる量子井戸準位の変化を利用した磁化検出方法を提案[6]した。

#### 4) 励起電子のダイナミクス[4,5]

二光子光電子スペクトルにおける量子井戸準位に相当するエネルギーで二光子光電子放出強度のポンブプローブスキャンを行うと、量子井戸準位に励起された電子の寿命を求めることができる。バルクの Ag(100)面において測定した励起電子の寿命は、フェルミ液体理論による予測とよく一致しているが、量子井戸中の電子の寿命はそれよりも短く、しかも膜厚が薄い方が短いことが判明した。量子井戸準位に励起された電子は、界面における散乱ないしは膜中での電子-電子散乱によりエネルギーを失い緩和すると考えられる。観測された量子井戸中電子の寿命およびこのエネルギーを持つバルク Ag 電子の寿命より、界面での反射率  $R=0.75$  と求めることができた。18ML では  $R=0.76$  と求めることができるが、4 ML および 18ML においては、フェルミ準位上ほぼ同じ 1.2eV に量子準位が観測されており、これらの量子準位における  $R$  は、エネルギーが等しいため同じと予想できることと一致している。寿命に膜厚依存性があるのは、膜厚が大きくなるにつれ界面での散乱回数が減少するため、寿命が長くなることを意味している。同様に、1.35eV および 1.5eV の量子準位の反射率は、それぞれ  $R=0.65$  および 0.46 であり、これは 1.3eV 付近を境に鉄中の電子の対称性が  $\uparrow$  になることにより Ag 電子が膜中閉じ込められなくなることを反映していると考えられる。

#### 5) スピン偏極量子準位に起因する円偏光二色性

Au 薄膜では、スピン軌道分裂した Au 5d 準位から、量子井戸準位への遷移による磁気光学カー効果が予測および観測されている。量子井戸準位はスピンの向きにより閉じ込め条件が異なり、minority spin の量子井戸のみが明確に観測されているため、minority spin の量子井戸への光遷移強度の方が、majority spin の量子井戸への光遷移強度よりも大きくなり、この違いにより磁気カー効果が起きると考えられている。従って、二光子光電子スペクトルにおいては、より明確に左右円偏光によってスペクトル強度が異なる様子が観測できるはずである。楔形 Au 量子井戸薄膜における、右回りおよび左まわり円偏光励起による二光子光電子スペクトルに、Au 5d から非占有量子準位への光遷移における円偏光二色性があることがわ

かった。また、Cs の非占有準位のスペクトルにも大きな円偏光二色性があることが見い出された。Cs の円偏光二色性は、Au 量子井戸において最大で、Au(100)では小さくなり K 原子をつけた場合はさらに小さくなる。これは、スピン偏極した量子井戸準位から、スピン軌道分裂した Cs 非占有軌道への光遷移によるものと考えられる。

5. 自己評価：

金属ナノ薄膜構造における量子状態発現と、その光遷移、ダイナミクスに関して、当初の狙いであった結果はほぼ得ることができた。これによりナノ薄膜中の電子状態、その制御の可能性、さらには時間分解二光子光電子分光の可能性を示すことができた。今後は、本研究により得られた光磁気機能のより詳細な検討、金属ナノ量子状態のよりアクティブな制御を通じて磁化制御に挑戦したい。計測面では、空間分解能、スピン分解能、励起波長領域の拡大により固体やその表面、ナノ構造におけるスピンダイナミクス、反応ダイナミクスの研究に発展させていきたいと考えている。

6. 研究総括の見解：

本研究者は、第1期以降の総計38名の本領域研究者の中で唯一人、企業研究所所属の研究者である。これは本領域課題の“さきがけ性”が実用化にはまだ距離があると思われるためと思われ、大学・国公立研究所研究者が主体となったが、その中で本研究者は、磁性/非磁性金属多層膜でのフェムト秒時間分解光電子分光測定というわが国を代表する企業研究所ならではの超高度技術を駆使する研究課題で本領域に参加した。物理、化学基礎分野での物質探索型、新規現象追求型の研究課題が多い本領域では、高度な精密測定と緻密な定量的解析を積み上げていく本研究のスタイルはかなり異色であったが、本研究者は3年間の研究期間を通して、本領域の他研究者との積極的交流に努めながら着実に研究を進め、当初の課題を十分に果たしたと考える。最近、国際的に注目されている「ナノ構造エレクトロニクス」に関して多少なからぬ“さきがけ”的貢献が期待できよう。

7. 主な論文等：

1. S. Ogawa “Femtosecond electron dynamics studied by interferometric time-resolved two-photon photoemission” J. Elec.Spec.Rel.Phen, 124/2-3, 245(2002).
2. H. Petek and S. Ogawa “Surface femtochemistry: Observation and quantum control of frustrated desorption of alkali atoms from noble metals” Ann. Rev. Phys. Chem, 53, 507(2002).
3. 小川 晋 “表面光反応のフェムト秒実時間計測” 日本結晶学会誌、43, 9(2001).
4. S. Ogawa H. Nagano, M. Weida, and H. Petek, “Femtosecond electron

dynamics in metallic quantum well "Symposium on spin-electronics 2000 p.134

5. S. Ogawa, H. Nagano, and H. Petek " Optical Intersubband transitions and femtosecond dynamics in Ag/Fe(100) quantum wells " Phys.Rev.Lett. 88, 116801(2002).

6. 小川 晋 "光を用いた磁化検出方法および装置", 特願 2001-284405

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名：赤外磁気光学イメージングによる局所電子構造

### 2. 研究者氏名：木村 真一

### 3. 研究の狙い：

磁性体などの物質は、低温で磁気相転移や構造相転移、超伝導転移が生じ、物質の性質(物性)が大きく変わる。その起源となっているのが物質中の電子の状態である。電子は一つの状態に1つの電子しか存在できないために、電子が存在できる最大のエネルギーがあり、フェルミ準位と呼ばれている。磁性や伝導などの物性は、そのフェルミ準位の極近傍の電子状態が支配している。そこで、その電子状態の情報が得られれば、物性を担っている電子の性質がわかるはずである。特に、各種の相転移では電子状態の変化がきっかけになって起こっているものがあり、相転移の起源である電子状態を特定することは極めて重要である。このように、物質の状態が相転移によって変革する過程をフェルミ準位極近傍の電子状態の変化としてつぶさに観測できれば、極めて重要な情報が得られると考えられる。

そのような観点から、フェルミ準位極近傍の電子状態を個別に励起できる赤外分光に着目した。特に相転移の途中で生じる相分離の状態は、極めて面積が小さく、顕微鏡的な観察が必要である。そのために、本研究では「赤外磁気光学イメージング」という実験手法を開発した。この装置は、シンクロトロン放射光(大型放射光施設 SPring-8)からの赤外線の高輝度性と円偏光性を使い、顕微鏡分光と円偏光二色性を組み合わせて、磁場中の顕微赤外磁気光学分光および特定の構造に着目してイメージングを行うというものである。このことで、磁性体などの相転移途中の電子状態の変化を空間的に軌道モーメントを分離して調べることができる。

### 4. 研究結果：

本研究では、まず世界最高輝度のシンクロトロン放射光であるSPring-8に赤外線を利用するビームラインを建設した。その結果、実験室で通常使われている黒体輻射光源に比べて100倍程度高い輝度が得られた。また、空間分解能は波長程度(波長10 $\mu$ mの光で10 $\mu$ m程度)まで絞り込むことができた。このような光を効率よく超伝導マグネット中の試料に導く光学系を設計・製作し、これまで測定が難しかった微小試料や微小な領域の顕微赤外磁気光学測定を可能にした。

この装置を用いて、擬二次元有機超伝導体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brの電子状態を調べた。この物質は、直径1mm以下の小さな試料しか育成できず、磁場中での光学スペクトルの測定は不可能であった。また、この物質は、磁場中や中間の温度では試料中で超伝導と金属・絶縁体の状態が共存している相分離が起こっていると考えられている。本研究で開発した装置を用いることで、このような微小な領域からのスペクトルの測定が可能であるばかりでな

く、それらを空間的に分離して可視化 (イメージング)する測定も可能である。実際に、相分離に由来すると思われる光学スペクトルの空間分布はごく最近観測できており、本装置を使うことで初めて可能になる研究がスタートした。

将来的には高圧セルも導入し、低温・高磁場・高圧下での赤外分光によって、多重極限環境下での電子状態の研究を遂行する予定であり、その基盤となる方法論が確立した。このことは、多重極限環境下で現れる特異な物性の起源を調べる上で極めて重要な研究になる。

#### 5. 自己評価：

本研究では、世界最高スペックの放射光 SPring-8 に新しい赤外ビームラインを作り、そこで得られる高輝度赤外線と高い磁場を組み合わせた装置を作り固体の分光研究を行うということが主題であった。その中では、高輝度な光を効率よく集める鏡など、いくつかの R & D を行い、試行錯誤の末にゴールにほぼたどり着けたものと思う。また、磁場中での顕微赤外分光は最近ではいくつかのグループで行われはじめており、本研究者が先鞭をつけたものであるといえる。

本研究期間内で、研究課題名にあるように「イメージング」までたどりつくことが目標であったが、不幸にもビームラインの故障などのトラブルがあったために、期間中にデータを出すことができず、期間終了直後に最初のデータを得ることができた。

今後は、これまで研究が不可能であった領域である多重極限環境下の電子状態を調べる研究を進めていきたい。

#### 6. 研究総括の見解：

シンクロトロン放射科学は、基礎科学と工学のほとんど全ての分野にわたり高度の学際性と汎用性を特徴とする分野である。その潜在的可能性を開拓するには、電子加速器という大型設備に付随した用途限定的手法の技術開拓が不可欠となる。本研究者は、物質の相転移現象研究に有効性を発揮する赤外磁気分光と微量試料の顕微イメージング技術の開発を目標として、本領域に参加した。シンクロトロン放射の強力赤外ビームを集光し、高磁場のもとで顕微分光を行うという野心的発想は国際的にも注目されていたが、3年にわたり単身で研究を遂行する過程では、当然ながら多くの技術的難問が続出し、さらにビーム・ライン故障など不測の障害にも遭遇した。しかし、幸い研究期間の終了近くにほぼ目標の技術開発を達成することができた。日本放射光学会・若手奨励賞受賞(2001)などその努力と成果は研究期間の間にも広く国際的に認められていて、「さきがけ」研究者の優れた特質を内外に示した成果として高く評価できる。今後、この技術を駆使した物性研究の進展を期待したい。

#### 7. 主な論文等：

##### 発表論文 解説記事

S. Kimura, H. Iwata, K. Kanai, S. Shin, G. Schmerber, J.P. Kappler and J.C. Parlebas, "Collapse of

- Kondo Lattice in  $Ce_{1-x}La_xPd_3$  ( $x = 0, 0.03$ ), *Physica B* (in press).
- J. Sichelschmidt, V. Voevodin, S. Paschen, W. Carrillo-Cabrera, Yu. Grin, F. Steglich and S. Kimura, "Optical reflectivity of the clathrate compound  $Ba_6Ge_{25}$ ", *Physica B* (in press).
- S. Kimura, T. Nishi, T. Takahashi, T. Hirono, Y. Ikemoto, T. Moriwaki and H. Kimura, "Infrared Spectroscopy under Extreme Conditions", *Physica B* (in press).
- S. Kimura, M. Okuno, H. Iwata, H. Kitazawa, G. Kido, F. Ishiyama and O. Sakai, "Optical and Magneto-Optical Studies on Electronic Structure of CeSb in the Magnetically Ordered States", *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 (2002) (in press).
- S. Kimura, T. Nishi, M. Okuno, H. Iwata, H. Aoki and A. Ochiai, "Charge Ordering Effect of Electronic Structure of  $Yb_4(As_{1-x}Sb_x)_3$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 Suppl. p. 300 (2002).
- S. Kimura, M. Okuno, H. Iwata, T. Saitoh, T. Okuda, A. Harasawa, T. Kinoshita, A. Mitsuda, H. Wada and M. Shiga, "Temperature-Induced Valence Transition of  $EuNi_2(Si_{0.25}Ge_{0.75})_2$  Studied by Eu 4d-4f Resonant Photoemission and Optical Conductivity", *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 Suppl. p. 255 (2002).
- H. Okamura, M. Matsunami, S. Kimura, T. Nanba, F. Iga and T. Takabatake, "Optical conductivity of diluted Kondo semiconductors  $Yb_{1-x}Lu_xB_{12}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 Suppl. p. 303 (2002).
- S. O. Hong, B. H. Min, H. J. Lee, S. Kimura, M. H. Jung, T. Takabatake and Y. S. Kwon, "Influence of electronic structure of  $CeSbNi_{0.15}$  on its optical conductivity", *Physica B* 312-313, 251 (2002).
- H. Okamura, M. Matsunami, S. Kimura, T. Nanba, F. Iga, T. Takabatake, "Optical gap in the diluted Kondo semiconductors  $Yb_{1-x}Lu_xB_{12}$ : lattice and single-site effects", *Physica B* 312-313, 157 (2002).
- H. Okamura, T. Koretsune, M. Matsunami, S. Kimura, T. Nanba, H. Imai, Y. Shimakawa, Y. Kubo, "Magneto-optical study of the colossal magnetoresistance pyrochlore  $Tl_2Mn_2O_7$ ", *Physica B* 312-313, 714 (2002).
- S. Kimura, M. Okuno, H. Iwata, H. Kitazawa and G. Kido, "Low-Energy Electronic Structure of  $Ce_{1-x}La_xSb$  ( $x = 0, 0.1$ ) in the Magnetically Ordered States", *Physica B* 312-313, 228 (2002).
- S. Kimura, M. Okuno, H. Iwata, T. Nishi, H. Aoki and A. Ochiai, "Low-Energy Optical Conductivity of  $Yb_4As_3$ ", *Physica B* 312-313, 356 (2002).
- T. Kinoshita, H. P. N. J. Gunasekara, Y. Takata, S. Kimura, M. Okuno, Y. Haruyama, N. Kosugi, K. G. Nath, H. Wada, A. Mitsuda, M. Shiga, T. Okuda, A. Harasawa, H. Ogasawara and A. Kotani, "Spectroscopy Studies of Temperature-Induced Valence Transition Material  $EuNi_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$  around Eu 3d-4f, Eu 4d-4f and Ni 2p-3d Excitation Regions", *J. Phys. Soc. Jpn.* 71, 148 (2002).
- H. Okamura, T. Koretsune, M. Matsunami, S. Kimura, T. Nanba, H. Imai, Y. Shimakawa and Y. Kubo, "Charge dynamics in the colossal magneto-resistance pyrochlore  $Tl_2Mn_2O_7$ ", *Phys. Rev. B*

- 64, 180409(R) (2001).
- S. Kimura, M. Okuno, H. Iwata, H. Aoki and A. Ochiai, "Temperature Dependence of Low-Energy Optical Conductivity of  $\text{Yb}_4(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ )", J. Phys. Soc. Jpn. 70, 2829 (2001).  
木村洋昭, 木村真一, 岡村英一, 篠田圭司, 森脇太郎, 福井一俊, 櫻井誠, 難波孝夫, "SPring-8 赤外物性ビームライン - BL43IR - の建設", 放射光 14, 250 (2001).
- S. Kimura, H. Kimura, T. Takahashi, K. Fukui, Y. Kondo, Y. Yoshimatsu, T. Moriwaki, T. Nanba and T. Ishikawa., "Front end and optics of infrared beamline at SPring-8", Nucl. Instrum. Meth. A 467-468, 437 (2001).
- S. Kimura, T. Nanba, T. Sada, M. Okuno, M. Matsunami, K. Shinoda, H. Kimura, T. Moriwaki, M. Yamagata, Y. Kondo, Y. Yoshimatsu, T. Takahashi, K. Fukui, T. Kawamoto and T. Ishikawa, "Infrared spectromicroscopy and magneto-optical imaging stations at SPring-8", Nucl. Instrum. Meth. A 467-468, 893 (2001).
- H. Kimura, T. Moriwaki, N. Takahashi H. Aoyagi, T. Matsushita, Y. Ishizawa, M. Masaki, S. Ohishi, H. Okuma, T. Nanba, M. Sakurai, S. Kimura, H. Okamura, N. Nakagawa, T. Takahashi, K. Fukui, K. Shinoda, Y. Kondo, T. Sata, M. Okuno, M. Matsunami, R. Koyanagi and Y. Yoshimatsu, "Infrared beamline at SPring-8: design and commissioning", Nucl. Instrum. Meth. A 467-468, 441 (2001).
- H. Okamura, M. Matsunami, T. Inaoka, T. Nanba, S. Kimura, F. Iga, S. Hiura, J. Klijn, T. Takabatake, "Optical conductivity of  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$  : Energy gap and mid-infrared peak in diluted Kondo semiconductors", Phys. Rev. B 62, R13265 (2000).
- S. Kimura, F. Arai and M. Ikezawa, "Optical Study on Electronic Structure of Rare-Earth Sesquioxides", J. Phys. Soc. Jpn. 69, 3451 (2000).
- S. Kimura, H. Kitazawa, G. Kido and T. Suzuki, "Optical and magneto-optical studies on magnetic phase transition of CeSb and CeBi", Physica B 281-282, 449 (2000).
- H. Okamura, T. Inaoka, S. Kimura, T. Nanba, F. Iga, S. Hiura and T. Takabatake, "Energy gap evolution in the optical spectra of Kondo alloy system  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ ", Physica B 281-282, 280 (2000).
- H. Okamura, J. Kawahara, T. Nanba, S. Kimura, I. Shimoyama, K. Nakagawa, K. Soda, U. Mizutani, Y. Nishino, M. Kato, K. Fukui, H. Miura and H. Nakagawa, "Pseudogap formation in the intermetallic compounds  $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ ", Phys. Rev. Lett. 84, 3674 (2000).
- S. Kimura, H. Kitazawa, G. Kido and T. Suzuki, "Electronic structure in the magnetically ordered states of CeSb studied by magneto-optical spectroscopy in the infrared region", J. Phys. Soc. Jpn. 69, 647 (2000).
- 木村真一, "赤外域の円偏光放射光の利用 - 赤外磁気円偏光二色性 - ", 放射光 13, 62 (2000).
- S. Kimura, "Infrared Magnetic Circular Dichroism of Strongly Correlated 4f Electron Systems

with Synchrotron Radiation", Jpn. J. Appl. Phys. 38 Suppl. 38-1, 392 (1999).

#### **招待講演**

木村真一, "赤外放射光の利用の現状と将来", 第14回 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2001年1月, 広島大学)

木村真一, "赤外放射光の利用研究", 第11回 名古屋大学NSSRシンポジウム (2001年6月, 名古屋大学).

S. Kimura, "Optical and magneto-optical studies on strongly correlated electron systems with low carrier concentration", Festkörperphysikalisches Kolloquium, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (2001年8月, Dresden, Germany).

T. Nanba, S. Kimura, H. Okamura, M. Sakurai, M. Matsunami, H. Kimura, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, T. Hirono, T. Takahashi, K. Shinoda, K. Fukui, M. Teragami and Y. Kondo, "Infrared synchrotron radiation in Japan", 26th International Conference on Infrared and Millimeter Wave, (2001年10月, Toulouse, France)

#### **受賞**

木村真一, 日本放射光学会 第5回若手奨励賞 (2001年1月).

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名 分子層制御溶液成長による有機導体超格子の作成と物性

### 2. 研究者名 島田敏宏

3. 研究のねらい：溶液中での結晶成長機構を探求し、有機導体をはじめとするさまざまな物質を1分子層単位で成長する手法を開発する。その手法を用いて有機導体の単結晶超薄膜や超格子を作成し、表面電子分光やさまざまな物性測定を行い新物性の発現を追究する。

### 4. 研究結果および自己評価

興味深い物性を示す有機結晶の中には溶液からしか結晶成長が行えない物質が多く存在する。私はこのような物質について結晶成長を原子レベルで制御して、超格子をはじめとする新しい構造を作成し物性を測定することを目標に研究を行った。溶液中の結晶成長機構の研究は、基本概念は出揃っているが実験手法がない状況が長く続いてきたように見える。私は、光化学によって物質濃度を変えることにより溶液から結晶への相転移を起こさせること、およびこれまで行ってきた真空中の表面の研究を溶液系の研究と結びつけることを考えて研究をスタートした。さまざまな試みを行ったが、溶液系の実験はほとんど一人で行ったので3年間を効率的に生かせなかった反省がある。特に障害となったのは、電解結晶成長によりmm単位の平坦な表面を持つ単結晶を得ることが困難であったことである。このため、電荷移動錯体の大きな単結晶を基板として用いようとした計画が頓挫し、電荷移動錯体を用いた物性研究にまで3年間では到達することができなかった。

しかし、目標に近い将来実現するための端緒は得られたと考えている。溶媒蒸気圧を制御した環境下でパルスバルブから溶液を噴射して溶媒を除去することにより、分子層単位で制御された単結晶成長を行えることを示した点と、電解結晶過程を干渉光学顕微鏡を用いて観察し、結晶核発生に伴い核周辺の溶質濃度が大きく変化する様子の測定に成功した点が今後につながる結果である。また、詳細な機構は未解明であるが、金属錯体に under potential 条件で光照射を行うと光照射に対応して電極電流が流れ、電極に金属が析出する「光電析」が起こることを見出した。この現象は、それぞれの金属に対応した光を照射することにより電析する金属を迅速に切り替えて結晶成長を行う技術につながると期待している。また、成長した結晶薄膜の電子状態と物性の測定を超高真空下の電子分光と3端子測定を組み合わせる装置を開発し、有機薄膜電界効果トランジスタ(FET)に適用することができた。

私の長期的目標は一言でいえば「溶液からの結晶成長で集積回路をつくる」技術の開発である。将来、物質一般の加工精度・加工の自由度を高める過程において、構成原子・分子を固体・液体の界面において自在の位置に結合させる技術が必ず重要になると信じている。このさきがけ研究では、その技術要素についての研究を自由にやらせていただき、今後重点をおくべき研究テーマ

がはっきりしてきた。今後数年は、光電析の機構解明と、研究期間終了間際に見つかった干渉顕微鏡による制御法で作成した試料の低温 STM による物性測定を進めていきたい。ご指導・励ましをいただきましたことを感謝申し上げます。

## 5. 研究総括の見解

分子レベルの機能を付与された電子デバイスを実現することは、有機化学分野だけでなく半導体集積構造の究極化を目指している固体エレクトロニクス分野の研究者・技術者の夢である。機能性分子を単位とするデバイス構築には、自己組織化法、真空蒸着法などが工夫されているが、実用化の観点からは難点がある。本研究者は、これまでの有機分子蒸着膜作製の経験を活かして、溶液から基板表面上に有機分子分子膜を作製するという野心的研究を提案した。審査段階でその可能性が問題となったが、この種の試みは成否を問わずいずれ誰かによって敢行されるべき性質の研究であり、“さきがけ研究”としての強い熱意をもった本研究者が本領域に含まれることは、他の研究者にも少なからぬ刺激を与えることになるだろうという判断で、最終的に採択された。当初の予想に違わず、3年間の本人の研究経過は試行錯誤の連続であり、研究終了に近くなってようやく曙光が見えてきた状況にある。最終目標の達成までには、まだ多くの難しい課題が残されているが、溶媒の除去、基板上での分子膜形成の初期過程、光照射による分子析出効果など、今後の展開が期待されるいくつかの成果が得られている。本人は今後も挫折することなく研究を継続しようとする意志が強く幸運に恵まれれば、画期的な成果が期待できるであろう。

## 6. 主な論文等

- (1) Nucleation control in organic selective epitaxy by pulsed molecular beam technique.  
K.A. Cho, T. Shimada and A. Koma  
Physica E 7, 887-890 (2000).
- (2) Surface migration dynamics of a planar organic molecule studied by pulsed molecular beam scattering.  
T. Shimada, R. Hashimoto, J. Koide, Y. Kamimuta, A. Koma  
Surf. Sci. Lett. 470, 52-56 (2000).
- (3) Ordered growth and crystal structure of Alq3 on alkali halide substrates.  
H. Ichikawa, T. Shimada and A. Koma  
Jpn. J. Appl. Phys. 40, L 225 (2001).
- (4) Control of initial growth processes of epitaxial films using pulsed molecular beam experiments  
T. Shimada, K.A. Cho and A. Koma  
Phys. Rev. B. 63,153034 (2001).
- (5) Epitaxial growth and electronic structure of a C<sub>60</sub> derivative prepared by using a solution spray technique  
T. Shimada, H. Nakatani, K. Ueno, A. Koma, Y. Kuninobu, M. Sawamura and E. Nakamura

- J. Appl. Phys. 90,209-212 (2001).
- (6) Electron spectroscopy of C<sub>60</sub> thin film FET structures  
T. Shimada and A. Koma  
Jpn. J. Appl. Phys., 41, 2724-2726 (2002).
- (7) Prospects of electron spectroscopy of working organic electronic device structures,  
T. Shimada and A. Koma  
ICICE Trans. Electron., E85-C, 1330 (2002).
- (8) Highly-stable passivation of a Si(111) surface using bilayer-GaSe  
K. Ueno, H. Shirota, T. Kawamura, T. Shimada, K. Saiki and A. Koma  
Appl. Surf. Sci. 190 (2002) 485-490.
- (9) Ultraviolet photoelectron spectroscopy of a methyl-terminated Si(111) surface  
T. Miyadera, T. Shimada and A. Koma  
Surf. Sci., in press
- (10) Electron spectroscopy of chemically synthesized ZnS clusters  
Y. Kamimuta, A. Koma and T. Shimada  
Solid State Communications, submitted.
- (11) Interferometric microscopy observation of initial process of electrochemical crystal growth:  
(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu  
T. Shimada, T. Kaji, K. Saiki and A. Koma  
J. Cryst. Growth, submitted
- (12) パルス分子線を用いた有機エピタキシー素過程の探求  
島田敏宏、小間 篤  
信学技報 Vol.100 No.245, 1 (2000).
- (13) 分子エレクトロニクスのためのドライブプロセス  
島田敏宏  
化学工業 52(No.8), 605 (2001).
- (14) 'Electronic Structure of Interfaces between Organic Molecules and van der Waals Surfaces', by T. Shimada and A. Koma, in 'Conjugated Polymer and Molecular Interfaces: Science and Technology for Photonic and Optoelectronic Applications', Ed. by R. Salaneck et al., Marcel Dekker, New York, 2002, pp.241-269.
- (15) 'Preparation of van der Waals surfaces', by T. Shimada and A. Koma, *ibid*, pp. 811-817.

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名 超高速画像分光法による化学反応の可視化

### 2. 研究者氏名 鈴木俊法

### 3. 研究の狙い:

化学反応を見ることは化学者の長年の夢である。しかし、反応はフェムト秒からピコ秒の時間内に起こる超高速過程であるため、その時間発展を可視化することは殆ど不可能とわれてきた。本研究では、超短パルスフェムト秒レーザーと荷電粒子の二次元検出を組み合わせ、時間分解光電子画像観測法を実現する。そして、簡単な分子の化学反応の画像化を実現するとともに、溶液の化学解明を目標において研究を進める。

### 4. 研究結果:

#### 1)方法論の開発と完成

フェムト秒レーザーを用いた pump-probe 法と 2 次元検出器を用いた光電子散乱分布の画像観測を初めて結合し、化学反応途上にある分子の電子状態の変化を光電子散乱分布の時間発展という形で画像化することに成功した。全散乱角度の同時測定によって、光電子角度分布の測定には前例を見ない精度が達成され、時間変化の詳細な解析が可能になった。

#### 2)電子位相緩和の観測と回転波束の検出

ピラジン分子を例にとり、光励起によって生成した 1 重項状態 ( $S_1$ ) が分子内のスピン軌道相互作用によって 3 重項状態 ( $T_1$ ) に変化する様子(項間交差)を直接検出した。電子スピンの up スピンと down スピンを区別する代わりに、スピン状態の変化に伴って起こる電子エネルギーの低下と振動エネルギーの上昇を光電子エネルギーから検出した。さらに、フェムト秒パルスによって分子の回転運動をコヒーレントに起こし、項間交差過程の前後で回転運動が変わらない様子を確認した。

#### 3) Rydberg 状態の内部転換の研究

波長可変フェムト秒レーザーを用いて、ピラジンの Rydberg 状態を経由した光電子画像の観測を行い、電子状態の帰属を行なった。さらに、一重項電子状態間の超高速位相緩和(内部転換)を光電子散乱分布から検討し、レーザーパルス(100fs)以内に緩和の無いことが判明した。

#### 4)化学反応の実時間観測

NO ダイマーを 200nm の光で励起し、その解離途上の電子状態変化を光電子画像の観測によって解析した。光励起後 350fs で valence 状態から 3 sRydberg 状態への電子位相緩和が起こっていることが判明し、さらに valence 状態は cis 型の平行構造から大きく構造変化していることが明らかになった。生成する NO 分子の内部状態を観測したところ、NO の振動状態分布

が反転していることがわかり valence 状態の構造変化が NO 結合長の変化を伴っていることが確認された。

#### 5) 分子固定系での光電子角度分布の観測

本研究で初めて光電子角度分布が分子の回転運動とともに変化する様子が観測されたことから、これを利用して回転が止まった場合の分子固定形から見た光電子散乱分布を求める方法を探索した。ピラジンと NO 分子の両方について解析が行なわれたが、特に二原子分子である NO について理論(カリフォルニア工科大学 McKoy 教授ら)との詳細な比較を行った。その結果、実験と理論には顕著な差が確認され、イオン化過程に関する更に精確な理論計算の必要性が認められた。

#### 6) 液滴に関する超高速光電子画像化

液体の動的過程を光電子分光で研究するために、微小液滴の発生装置を試作した。レーザー光散乱や四重極質量分析器を用いて噴霧状態を調べた。自動車エンジンの燃料噴射装置を利用した第一号機では噴霧量が大きく、第二号機では短い噴射時間をもつソレノイドバルブを試験した。さらに噴霧状態を改善するためには、噴霧する細孔をできるだけ小さく加工することが必要と判断し、現有のフェムト秒レーザー光を利用して自ら金属加工する方法について基礎研究を進めている。

### 5. 自己評価：

化学反応の観測に光電子分光を用いるというアイデアを、さらに散乱分布の画像化という形で完成したことは大きな成果と考えている。この新しい実験手法で何ができるかを熟考し、電子位相緩和、化学反応、光イオン化動力学の研究という3つの柱を実現し、世界に先駆けた研究を実現した。これらは、国際的にも高い評価を得ている。さらに、大きな研究につながるためには、複雑系への展開を追及する必要がある。液滴に対する超高速分光はその大きな柱である。その展開はさきかけ研究の中では完成には至らなかったが、科学と技術の大きなシーズが秘められているように感じている。幸い、事業団から研究の延長が認められたので、更なるチャレンジを続けて行く。

### 6. 研究総括の見解：

本研究者は本領域研究者の中でも、もっとも野心的であり、したがって短期間での目標達成の困難な研究課題に挑戦した研究者の一人である。真空中の孤立分子や微小液滴を超短時間レーザーパルスで狙い打ちし、その化学反応過程を光電子散乱測定により画像化して観測しようという本研究者独自の発想は、もしそれが実現すれば基礎分子化学だけでなく内燃機関の噴射燃焼時の基礎過程の解明など技術開発にも大きな貢献が期待される画期的な技術となる。その発想の新しさと実行力が評価されて、本領域研究者として採択された。3年間の研究開始の直後から若手研究者として国際的に注目され、第2年度(2000年)から研究終了時(2002年)までに国際会議で計10件の招待講演(いずれも海外)を行っている。

研究経過と主な成果は本研究者の記載に譲るが、本領域第三期研究者の中でも特筆すべき“さきがけ”研究者であり、今後の発展に大きな期待がもてることは疑いない。

このような活躍が注目されて、発展実施課題としての研究継続が認められている。

## 7. 主な論文等：

### 1)原著論文

1. Femtosecond time-resolved photoelectron imaging  
Li Wang, Hiroshi Kohguchi, Toshinori Suzuki, Faraday Discuss. Chem. Soc., 113, 37-46 (1999).
2. Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on ultrafast electronic dephasing in an isolated molecule  
Toshinori Suzuki, Li Wang, Hiroshi Kohguchi, Journal of Chemical Physics, 111, 4859 (1999).
3. Vector correlation in molecular photodissociation: Quantum mechanical expression and comparison with the formal expansion formula  
Yuxiang Mo and Toshinori Suzuki, Journal of Chemical Physics, 112, 3463 (2000).
4. Photoelectron imaging on time-dependent molecular alignment created by a femtosecond laser pulse  
Masaaki Tsubouchi, Benjamin J. Whitaker, Li Wang, Hiroshi Kohguchi, and Toshinori Suzuki, Physical Review Letters 86, 4500-4503 (2001).
5. Fully State-Resolved Differential Cross Sections for the Inelastic Scattering of the Open-Shell NO Molecule by Ar  
Hiroshi Kohguchi, Toshinori Suzuki, Millard H. Alexander, Science 294, 832-835 (2001).
6. Femtosecond photoelectron imaging on pyrazine: spectroscopy of 3s and 3p Rydberg states  
Jae Kyu Song, Masaaki Tsubouchi, and Toshinori Suzuki, J. Chem. Phys. 115, 8810-8818 (2001).
7. Non-adiabatic bending dissociation of OCS: The effect of bending excitation on the transition probability  
Hideki Katayanagi and Toshinori Suzuki, Chem. Phys. Lett. 360, 104 (2002).
8. One- and two-color photoelectron imaging of the CO molecule via the B  $1^2+$  state  
Hideki Katayanagi, Yoshiteru Matsumoto, Cornelis de Lange, Masaaki Tsubouchi, and Toshinori Suzuki, J. Chem. Phys. Submitted.
9. Photodissociation of NO dimer studied by femtosecond charged particle imaging  
Masaaki Tsubouchi, Cornelis de Lange, and Toshinori Suzuki, J. Chem. Phys. Submitted.

### 2)総説

1. “Non-adiabatic dynamics effects in Chemistry revealed by time-resolved charged particle imaging”

Toshinori Suzuki and Benjamin Whitaker, *International Reviews of Physical Chemistry*, 20, 313 (2001).

2. 'Rotational inelastic scattering of free radicals "  
Hiroshi Kohguchi and Toshinori Suzuki, *Annual Report on the Progress of Chemistry Section C*. 98, 421-449 (2002).
3. "Time-resolved photoelectron spectroscopy and imaging "  
Toshinori Suzuki  
Submitted, *Advanced Series in Physical Chemistry*, Ed. by C.Y. Ng (2002).

### 3)国際学会招待講演

1. 'Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on ultrafast molecular dynamics "  
*Workshop on Imaging Techniques in Chemical Dynamics*, Crete, Greece, 2000.
2. 'Femtosecond pump-probe photoelectron imaging of ultrafast molecular dynamics "  
*Spectroscopy in the 21st Century*, Hayama, Kanagawa, Japan, March 18-22, 2001.
3. 'Femtosecond photoelectron imaging on ultrafast molecular dynamics "  
*XIX International Symposium on Molecular Beams*, Rome, Italy, June 3-8, 2001.
4. 'Pyrazine: a classic system revisited by femtosecond photoelectron imaging "  
*Gordon Conference on Photoions, Photoionization and Photodetachment*, Williams College, Massachusetts, USA, July 8-13, 2001.
5. 'Ultrafast molecular dynamics studied by femtosecond pump-probe photoelectron imaging "  
*XVIII Conference on the Dynamics of Molecular Collisions*, Copper Mountain, Colorado, USA, July 15-20, 2001.
6. 'Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on ultrafast molecular dynamics "  
*XXII-International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions*, Santa Fe, New Mexico, USA, July 18-24, 2001.
7. 'Femtosecond time-resolved photoelectron imaging of molecular reaction dynamics "  
*Sweden-Japan-Taiwan workshop on chemical dynamics*, Sweden, June, 2002.
8. 'Non-adiabatic dynamics probed by charged particle imaging "  
*Gordon Research Conference on Atomic and Molecular Interactions*, Roger Williams University, USA, July 7-12, 2002.
9. 'Femtosecond pump-probe photoelectron imaging on time-dependent molecular alignment and photoionization dynamics "  
*International Workshop on Photoionization*, Spring 8, Japan, August 22-26, 2002.
10. 'Femtosecond pump-probe photoelectron imaging of photon-induced dynamics "  
*The 5<sup>th</sup> Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics*, Nara, Japan, October 2-5, 2002.

## 研究課題別評価

1. 研究課題名 :量子常誘電相の解明と光誘起強誘電相転移

2. 研究者氏名 :田中耕一郎

3. 研究の狙い :

低温で  $10^3$ - $10^4$  におよぶ巨大な誘電率を有する量子常誘電相は、強誘電相転移の前駆的状态が何かの原因で凍結されたものと考えられる。誘電率を担う揺らぎの原因について様々な議論がなされてきたが、統一の見解は未だに得られていない。Muller (BM Zurich Lab.)らが最近 He に相当する量子状態であるというモデルを提案したが、その時空間コヒーレンスの有無は未解明のままである。本研究では量子常誘電体の低温相の秩序状態を解明するために、代表的な量子常誘電体であるチタン酸ストロンチウムとタンタル酸カリウムの単結晶を作成し、フェムト秒レーザーをもちいたハイパーレイリー散乱強度の温度変化、角度依存性、時間相関を調べることにより反転対称の破れの時空間相関を明らかにする。また、テラヘルツ分光やフォノンエコーにより量子揺らぎに本質的な役割を果たしていると考えられるフォノンに関する知見を得る。さらに、バンドギャップ励起を行うことにより、量子揺らぎを破壊し強誘電相転移の誘起を試みる。光照射により強誘電相転移が達成されれば、制御可能な相転移現象という特徴をいかした、核形成過程などの相転移ダイナミクスの研究への展開が期待される。

4. 研究結果 :

### 4-1 SrTiO<sub>3</sub>におけるハイパーレイリー散乱の時空間相関 (参考文献 14)

SrTiO<sub>3</sub> は極低温まで反転対称を有することがわかっている。これは、2倍高調波またはハイパーレイリー散乱が発生しないことを意味している。ところが、我々は40K以下の低温においてハイパーレイリー散乱が2桁ほど増大することを見出した。これから、反転対称の破れた領域の数が低温で増加していることが推察される。散乱強度の角度依存性からサブミクロン程度の大きさの反転対称の破れたドメインが存在することがわかった。時間領域の揺らぎを決定するために、ハイパーレイリー散乱をもちいた時間相関分光装置を開発した。この測定法をもちいると反転対称の破れた領域のゆらぎの特性時間を決定できる。SrTiO<sub>3</sub> の場合40K以下で温度によらず、1-2ps程度のゆらぎをもつことがわかった。これらの結果は量子常誘電相における動的な強誘電領域の存在を示唆している。

### 4-2 KTaO<sub>3</sub>におけるテラヘルツ時間領域分光 (参考文献 13)

量子常誘電体 KTaO<sub>3</sub> (タンタル酸カリウム)の低温における巨大誘電率 (~ 5000)はテラヘルツ領域に存在する低周波数フォノンモード(ソフトモード)と密接な関係があると考えられている。この周波数域での誘電率を直接決定するために、超短パルスチタンサファイアレーザーをもちいた時間領域分光システムを構築した。テラヘルツ電磁場発生にはInAs結晶を用

い、観測には ZnTe 単結晶の EO 効果を用いることで、0.4THから3THにわたる領域での誘電率の実部と虚部の同時決定が可能になった。この装置をもちいて透過法で  $\text{KTaO}_3$  の誘電率の温度変化を測定した結果、 $\text{TO}_1$  モードのソフト化を観測した。また、フォノン周波数の低周波側の誘電率は交流インピーダンス測定で決定された静的誘電率(100Hz)とほぼ一致することがわかった。この結果から、巨大な静的誘電率はソフトモードによって与えられていることが確認された。

#### 4-3 $\text{KTaO}_3$ におけるフォノンエコー (参考文献 2)

量子常誘電体のマイクロ波領域の電磁波に対する応答を測定し、その低周波ダイナミクスを明らかにすることを試みた。20K 以下の低温で  $\text{KTaO}_3$  の単結晶に二つのマイクロ波パルスを、時間差 を付けて印加すると、第一パルスと第二パルスとの間隔と同じ時間間隔で第二パルスの後にエコーが生じる事がわかった。パルス間の時間差を変化させるとその強度は時間差に対して指数関数的に減衰することがわかった。エコー強度は印加するマイクロ波強度の二乗に比例して増加する。緩和時間は4Kで約  $1.2 \mu\text{s}$  であった。また、ほとんど磁場依存性をもたないことから、このエコーは電子スピン共鳴(ESR)のようなスピンの関与したものではなく、超音波を起源とするフォノンエコーであると結論される。量子常誘電状態が強誘電相転移の前駆的状态であることを考えると、相転移近傍における原子ポテンシャルの大きい非調和性が電場と超音波との非線型な相互作用 (たとえば非線型電歪効果) をもたらし、エコーを生じていると考えられる。

#### 4-4 $\text{SrTiO}_3$ および $\text{KTaO}_3$ における光誘起巨大誘電効果 (参考文献 1および 3)

量子常誘電体  $\text{SrTiO}_3$  および  $\text{KTaO}_3$  にバンドギャップより大きい光子エネルギーをもつ紫外線照射下で誘電率測定をおこなった。光の照射により誘電率が 1桁から2桁以上も増大することがわかった。この現象は光強度やDCバイアスに対して敏感であり、弱い光においても外場との組み合わせで1桁以上の増大が見られた。誘電分散の測定を行った結果、この増大成分はデバイ緩和をしめすことがわかった。緩和時間の温度変化、光励起密度依存性は通常の有極性液体などの永久双極子とはまったく異なることから、これまでにないエキゾチックな誘電状態が非平衡光励起により作られたことが示唆される。SHG測定、外場依存性、光照射条件や光誘起吸収などの結果から、誘電体 電極界面でのショットキバリアが原因である可能性は小さいことを示すことができるため、これらの現象は量子常誘電体そのものの現象であると結論付けられる。この現象の原因としては、光励起キャリアを中心にメソスコピックなドメイン構造が生じていることが考えられる。ドメインが巨大分極を持つ、または金属的になっていれば、デバイ緩和や緩和時間の温度依存性が説明できることを示した。

#### 5. 自己評価 :

プロポーザルの研究計画は8割方実行できたと考えている。ただ、複数の方向性の研究を平行して進めたために、3年間では時間が足りず未消化に終わった部分も多く、今後の研究が必要である。しかし、今後の研究の`seed`となるような新しい知見や解釈を打ち出せたこと

は大いに評価できる点であると考えている。

研究計画は大きく分けて量子常誘電相の解明と光誘起強誘電相転移の2つから成っていた。前者に関しては、当初の目論見通りハイパーレイリ-散乱の時空間分解測定を行い、反転対称性の破れに関する揺らぎの情報を得た。しかし、試料が含む不純物や欠陥の寄与を分離することは難しく、量子常誘電相の完全な解明には至らなかった。現在、当初の計画にあった不純物を系統的にドーブした系の実験を行っており、今後も継続的に解明への努力を続けたい。3年間の研究期間で時空間分解ハイパーレイリ-散乱測定装置とテラヘルツ時間領域分光装置を構築できたメリットは大きく、今後の研究展開が大いに望める。後者に関しては、光照射による誘電率増大という劇的な現象を見出せた結果は大きい。増大のメカニズムなどは現在議論中であるが、少々停滞気味であった量子常誘電体の研究に新たな視点を加えた研究として位置づけることができる。

#### 6. 研究総括の見解：

「状態と変革」の代表的課題である固体物質での特異な相転移現象に関して、もっとも注目に値する成果を挙げ、今も活発で意欲的な研究を展開している研究者のひとりである。基礎・応用の両分野で、磁性体とともに長い研究の歴史を有する強誘電体の研究で、最近、量子的揺らぎに関係していると考えられている量子常誘電体の巨大誘電率効果と光誘起強誘電相の発現が大きな関心を集めている。本研究者は、この現象の基礎的メカニズムの解明に正面から挑戦する研究計画を提案し、本領域研究者として期待に違わない活発な研究を展開してきた。良質な単結晶試料の育成と、ハイパーラマン散乱分光、テラヘルツ時間分解分光、フォノン・エコー測定など、高度で多角的な物性測定により、提案の目的をほぼ達成し、さらに大きな展開を目指して活躍中である。3年間の研究業績は、前記の多くの研究論文、国際会議招待講演などからも明らかのように、本領域研究者全体の中でも傑出した水準にあるといえる。また、研究期間を通して領域会議などで他分野の多くの研究者たちと積極的な討論と研究交流を進めてきた熱意も高く評価したい。

#### 7. 主な論文等：

< 発表論文 >

- 1) 'Critical behaviors of photoinduced giant permittivity in potassium tantalate', Ikufumi Katayama, Yuki Ichikawa and Koichiro Tanaka, submitted.
- 2) 'Nonlinear microwave response in quantum paraelectric potassium tantalate', Ikufumi Katayama, Masanobu Shirai, and Koichiro Tanaka, submitted.
- 3) 'Giant photo-induced dielectricity in SrTiO<sub>3</sub>', Tomoharu Hasegawa, Shin-ichiro Mouri, Yasuhiro Yamada and Koichiro Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. (2003), in press
- 4) 'Local Structure of Photoinduced Phase Probed by X-ray Absorption Spectroscopy: Photoinduced Spin Crossover Transition', H.Oyanagi, T. Tayagaki and K. Tanaka, J.

- Nanotechnology (2002), in press.
- 5) 'A NEW SPIN-CROSSOVER-COMPLEX PHASE GENERATED BY PHOTO-INDUCED PHASE TRANSITION', Koichiro Tanaka and Takeshi Tayagaki, Phase Transitions (2002), in press.
  - 6) 'Photoelectron spectroscopic study on photo-induced phase transition of spin-crossover complex', M. Kamada, K. Takahashi, Y. Doi, K. Fukui, T. Tayagaki and K. Tanaka, Phase Transitions (2002), in press.
  - 7) 'スピノクロスオーバー錯体の光誘起相転移と新しい物質相の創成', 太野垣 健、田中耕一郎, 表面科学11月号(2002).
  - 8) 'Photoinduced phase transition of a spin-crossover complex studied with the combination of SR and laser', K. Takahashi, M. Kamada, Y. Fukui, K. Fukui, T. Tayagaki and K. Tanaka, Surface Review and Letters 9, 319 (2002).
  - 9) 'Self-trapped states and the related luminescence in PbCl<sub>2</sub> crystals', Masanobu Iwanaga, Masanobu Shirai, Koichiro Tanaka, and Tetsusuke Hayashi, Phys. Rev. B 66, 064304 (2002)
  - 10) 'Self-trapped electrons and holes in PbBr<sub>2</sub> crystals', Masanobu Iwanaga, Junpei Azuma, Masanobu Shirai, Koichiro Tanaka, and Tetsusuke Hayashi, Phys. Rev. B 65, 214306 (2002).
  - 11) 'Two Types of Self-Trapped Excitons in a Quasi-One-Dimensional Crystal', Junpei Azuma, Koichiro Tanaka and Ken-ichi Kan'no J. Phys. Soc. Jpn. 71, 1-7 (2002).
  - 12) 'Valence-Band Structures of Quasi-One-Dimensional Crystals C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH<sub>2</sub>PbX<sub>3</sub> [X=I, Br]', Junpei Azuma, Koichiro Tanaka, Masao Kamada, and Ken-ichi Kan'no, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 71, No. 11, (2002)
  - 13) 'KTaO<sub>3</sub>のテラヘルツ時間領域分光', 第13回光物性研究会 (2002) 予稿集 p169、市川雄貴、田中耕一郎
  - 14) '時間相関周波数領域SHG干渉分光法による量子常誘電体SrTiO<sub>3</sub>の研究', 第12回光物性研究会 (2001) 予稿集 p442、長谷川智晴、田中耕一郎
  - 15) 'Photo-induced polaron states in strontium titanate', Tomoharu Hasegawa and Koichiro Tanaka, J. Luminescence 94-95 15-18 (2001).
  - 16) 'Electron spin resonance study of the photo-induced phase transition in the spin-crossover complex', Masanobu Shirai, Naoki Yonemura, Takeshi Tayagaki, Ken-ichi Kan'no and Koichiro Tanaka, J. Luminescence 94-95 529-532 (2001).
  - 17) 'Photoinduced phase transition to a new macroscopic phase in spin-crossover complex', Takeshi Tayagaki and Koichiro Tanaka, J. Luminescence 94-95 537-540 (2001).
  - 18) 'Photoinduced phase transition to a new macroscopic spin-crossover-complex phase', Takeshi TAYAGAKI and Koichiro Tanaka, Phys. Rev. Lett. 86(2001), 2886
  - 19) 'Symmetry lowering in the photoinduced phase in spin-crossover complexes', Takeshi TAYAGAKI, Koichiro TANAKA, Naoki YONEMURA, Masanobu SHIRAI, and Ken-ichi KAN'NO,

- International Journal of Modern Physics B, Vol. 15, Nos. 28, 29 & 30 (2001) 3709-3713
- 20) 'Retrieved Anisotropy of One-Dimensional Crystal Piperidinium-Triblomoplumbate', Junpei Azuma and Koichiro Tanaka, International Journal of Modern Physics B, Vol. 15, Nos. 28, 29 & 30 (2001) 3646-3650
- 21) 'Localizing nature of photo-excited states in SrTiO<sub>3</sub>', Tomoaki HASEGAWA, Masanobu SHIRAI and Koichiro TANAKA, Journal of Luminescence. 87-89 (2000), 1217-1219.

< 国際学会の招待講演 >

1. 'Symmetry and local structure of the photo-induced phase in Fe spin crossover complexes', Koichiro Tanaka, NEDO conference, "Intelligent CT materials", Rennes, Oct. 26-29, 2002.
2. 'PHOTO-INDUCED DIELECTRICITY IN QUANTUM PARAELECTRIC PEROVSKITE OXIDES', Koichiro Tanaka, IQEC2002, Moscow, June 24-28, 2002.
3. 'A new spin-crossover-complex phase generated by photo-induced phase transition', Koichiro Tanaka, Int. Conf. on Photoinduced Phase Transitions, their Dynamics and Precursor", Tsukuba, Nov.14-16. 2001, Tsukuba.
4. 'Retrieved Anisotropy of One-Dimensional Crystal Piperidinium-Triblomoplumbate', Junpei AZUMA and Koichiro TANAKA, EXCON2000 Media Center, Osaka City University, Osaka, August 22-25, 2000.
5. 'Symmetry lowering in the photoinduced phase in spin-crossover complexes', Takeshi TAYAGAKI, Koichiro TANAKA, Naoki YONEMURA, Masanobu SHIRAI, and Ken-ichi KAN'NO, EXCON2000 Media Center, Osaka City University, Osaka, August 22-25, 2000.

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名 強磁性と超伝導の共存と自己誘起磁束格子の探索

### 2. 研究者氏名 古川 はづき

### 3. 研究の狙い：

近年発見された新しい金属間化合物超伝導体  $RE T_2 B_2 C$  ( $RE = Lu, Er, Ho, Y, \text{etc.}$   $T = Ni, Pd, Pt$ ) は、希土類サイトに磁性原子を配すことにより、磁性と超伝導の競合・共存に関する研究が期待されることから大変注目され、現在、世界中で精力的な研究が進められている物質である。我々は、さきがけの研究開始以前に、この系の大型で良質な単結晶試料の育成条件の確立に世界で初めて成功し、磁性を含む超伝導体  $RE Ni_2 B_2 C$  系 ( $RE = Ho, Er$ ) の研究を開始した。そして  $Er Ni_2 B_2 C$  系の良質な大型単結晶試料を用いて偏極・非偏極中性子散乱実験を行い、この物質の低温で超伝導状態と弱強磁性状態が共存していることを証明することに成功した。それぞれの性質が相反すると考えられている強磁性と超伝導のミクロスコピックな共存状態の確認は、世界で最初の例であり、今後の磁性超伝導体の研究分野に大きな発展を促す非常に重要な成果である。

さきがけ研究では、これらの研究をさらに発展させ、強磁性と超伝導状態の共存・競合についての研究、および、「自己誘起磁束格子構造の探索」を行うことを研究目標とした。我々は、まず初めに、強磁性と超伝導状態のミクロな共存について詳細を調べるため  $Er Ni_2 B_2 C$  の弱強磁性状態における磁気構造を中性子回折実験により決定することを第一の研究目標とした。また、 $Er Ni_2 B_2 C$  系で観測された弱強磁性成分の自発磁化はわずか約  $0.3 \mu_B$  である。この磁化が作る内部磁場  $4 M$  の大きさは、系の超伝導の下部臨界磁場  $H_{C1}$  よりわずかに小さいと見積もられる。自発磁化が作る内部磁場  $4 M$  の大きさが系の  $H_{C1}$  より大きくかつ上部臨界磁場  $H_{C2}$  より小さい場合、これまでその存在が理論的に示唆されてきた強磁性成分の内部磁場による自己誘起渦糸構造が、この系で実験的に初めて観測される可能性がある。中性子小角散乱は超伝導状態の渦糸構造を直接的に観測できる非常に有効な実験手段である。そこで本研究では、 $Er Ni_2 B_2 C$  系について中性子小角散乱法による自己誘起渦糸構造の直接観測に挑戦した。また、その他、強磁性と超伝導の関係する系についての研究を行なうことを目標とした。

### 4. 研究結果：

本研究における研究成果は、以下の4つにまとめられる。

#### 4-1 強磁性超伝導体 $Er Ni_2 B_2 C$ における強磁性と超伝導の共存状態の研究

(H. Kawano-Furukawa et al., PRB 65 180508 (2002) )

強磁性と超伝導の微視的な共存状態の研究には、 $Er Ni_2 B_2 C$  に現われる磁気秩序の詳細な研究が不可欠である。そこで、本研究では、スピンの空間相関を直接観測することができる中性子回

折実験を行い、この系に現われる磁気秩序の決定を行なった。弱強磁性成分は強磁性面を形成し 35 の間隔で発生することが明らかになった。(図 1 参照)

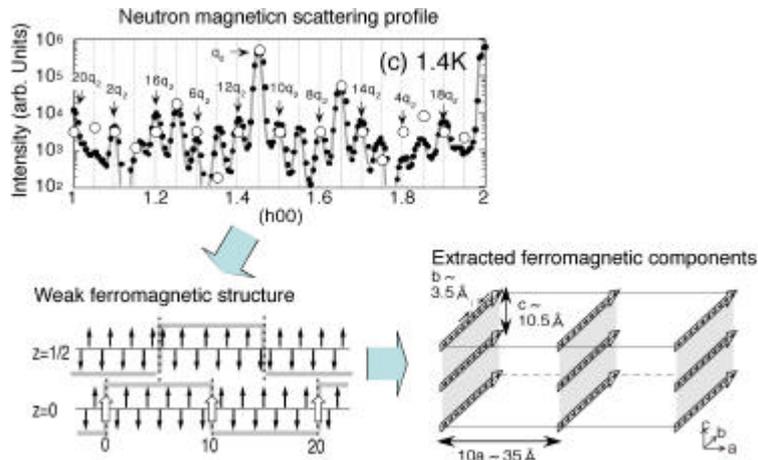


図 1:  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  系の中性子散乱データと決定された磁気構造 ( $T=1.4\text{K}$ )

#### 4-2 強磁性超伝導体 $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ における自己誘起磁束格子構造の探索

(H. Kawano-Furukawa et al., submitted to PRL)

我々の磁化測定の結果は、ゼロ磁場下で系を冷却すると、強磁性のドメインがランダムな方向を向くために内部磁場がゼロとなり磁束格子が出現しないが、系を磁化容易軸方向に印加された磁場中で冷却し、強磁性のドメインを揃えると、その後、磁場を切っても内部磁場が有限となって残り、自己誘起磁束格子が出現する事を強く示唆した。(図 2 参照)

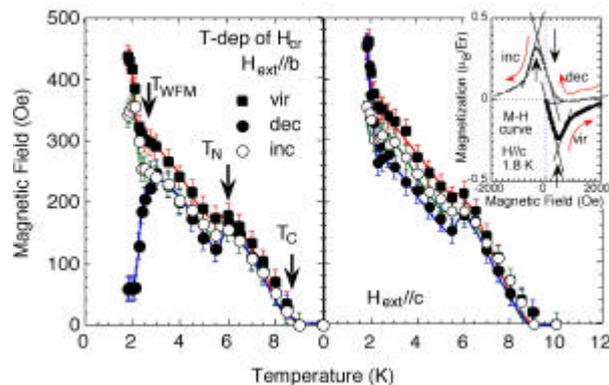


図 2: 下部臨界磁場  $H_{c1}$  の温度変化。

弱強磁性転移温度  $T_{\text{WFM}}$  以下で  $H_{c1}^{\text{dec}}$  ( $H // b$  磁化容易軸) が減少し、この条件下での自己誘起磁束格子構造実現の可能性を示唆している。

そこで、磁化測定に引き続き、磁束格子の空間相関を直接観測する中性子小角散乱実験を行

なった。その結果、この系で自己誘起磁束格子構造が実現していることを強く示唆する結果を得た。(図3参照)

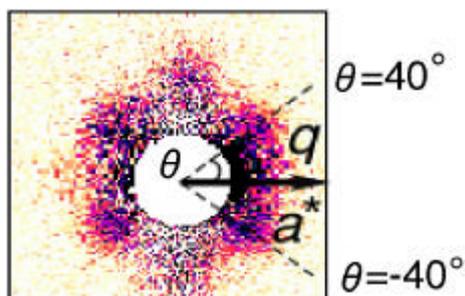


図3： 中性子小角散乱データ。(H<sub>ext</sub>=0、T=1.6K)  
= ± 40° 付近に磁束格子の存在を示す散乱が観測されている。測定がゼロ磁場下で行なわれているため、弱強磁性の内部磁場により形成された自己誘起磁束格子構造の存在を示す。

#### 4-3 (Er,Tb)Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C, Er(Ni,Co)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C における強磁性と超伝導の共存状態の研究

我々は ErNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C で実現する自己誘起磁束格子構造の観測に成功した。しかし、この系の場合、磁気ドメインの整列のため、実験の過程で超伝導状態に磁場をかける必要がある。このため、この共存状態についてさらに詳細な研究を行なうためには「外部磁場印加以外の方法でドメインを揃える方法を見つけ出す」、あるいは、強磁性転移後より低温で超伝導になる新物質を見つける必要がある。後者の条件を満たす系を探る目的で ErNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C の近隣物質として(Er,Tb)Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C, Er(Ni,Co)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C の試料を作成しその物性を調べた。

結果として、ErNi<sub>1.9</sub>Co<sub>0.1</sub>B<sub>2</sub>C (右図)では強磁性転移後より低温で超伝導転移が起こることが示された。

このことから、超伝導状態に外部磁場を印加すること無く自己誘起磁束格子構造の形成過程を研究することが可能となる。この系についてのもより詳細な研究は現在も進行中である。(図4参照)

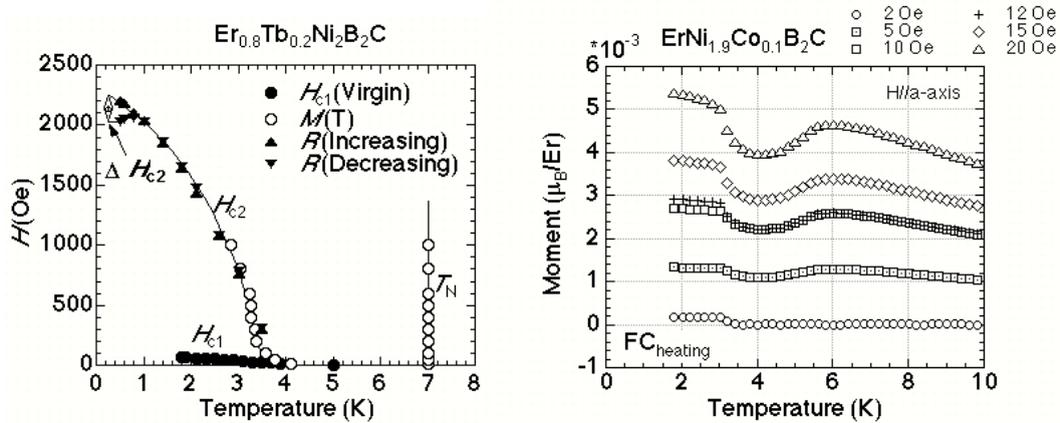


図 4 左 磁化測定、電気抵抗測定から決めた  $\text{Er}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  の磁気相図。1K 以下の低温で強磁性秩序出現による  $H_{c2}$  のヒステリシスが観測されている。右  $\text{ErNi}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{B}_2\text{C}$  の磁化の温度依存性。6K での磁化の減少が SDW 転移、また、4K 以下での増加が強磁性転移を示唆する。超伝導転移温度  $T_c$  は約 2.5K。

#### 4-4 p 波超伝導 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ における磁気揺らぎの超伝導メカニズムに果たす役割の解明

(論文投稿準備中)

銅酸化物高温超伝導体と同じ結晶構造をもつ  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  において超伝導が発見されて以来、この物質に対して様々な研究がなされている。バンド計算は、この系のフェルミ面が強い二次元性を持つことを示し、また NMR などの実験により、この系はスピントリプレットの p 波超伝導体であるということが示唆された。p 波超伝導体のクーパ対形成には、 $^3\text{He}$  の超流動状態からの類推から強磁性揺らぎの寄与が考えられた。そこで、我々は、強磁性揺らぎと超伝導の対称性 の関係を明らかにすべく、中性子非弾性散乱実験を行ない、この系での強磁性揺らぎの存在の確認に乗り出した。しかし  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  において強磁性揺らぎの証拠は全く見つからなかった。この結果は、当初、この系の超伝導の対称性が p 波的であるとする様々な実験結果に疑問を投げかけた。一方で、この系には、フェルミ面のネスティングに由来する動的帯磁率のピークが不整合位置  $q=(2/3, 2/3, 0)$  に発生する可能性が理論的に指摘され、実際、フランスのグループの実験により確認された。またこの反強磁性揺らぎが系の二次元面に対して垂直な方向 (c 軸方向) に磁気異方性を持つ場合に、この揺らぎが p 波の対称性をもつクパ対を形成することが理論的に指摘された。そこで、我々は、この系の研究の延長として、この反強磁性揺らぎが異方性を持つかどうか 非弾性中性子散乱実験による研究を行なった。その結果、この系の反強磁性揺らぎが c 軸方向に異方性を持つことが明らかになり、この揺らぎが系の p 波超伝導メカニズムに寄与する可能性が高いことを実証することに成功した。

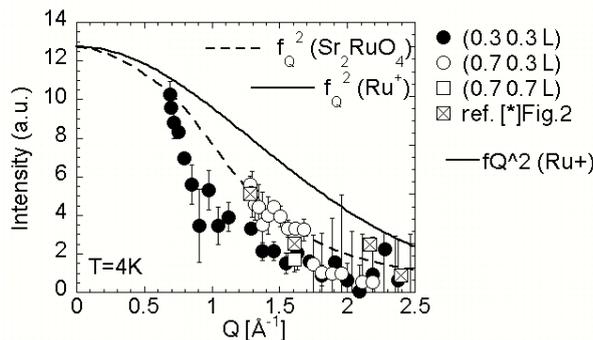


図5： 中性子非弾性散乱データ。

$q=(0.3\ 0.3\ 0)$ に観測される反強磁性的の性質を持つ

動的帯磁率の  $Q$  依存性。散乱強度が  $Q$  に対して  
点線で描かれた  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  系の磁気形状因子  
 $f^2(\text{Sr}_2\text{RuO}_4)$  より早く減少していることが異方性  
の存在を示唆している。

得られた異方性係数  $c/a$  は約 6。

## 5. 自己評価：

強磁性超伝導体における自己誘起磁束格子構造の観測は、これまでの20年以上にわたる自己誘起磁束格子に関する研究、また、さらには40年以上にわたり継続的に行なわれてきた強磁性超伝導研究に大きな変革をもたらす非常に重要なテーマである。本研究では、この自己誘起磁束格子構造の存在を強く示唆する結果が得られた。しかし、未だに、レフェリーを十分に納得させるだけのデータを集め切れていない。私の信念は、万人が納得し、文句のつけようのない実験データを示すこと。そのためには、正面からだけではなく、様々な角度からもう一度物理を眺め、さらに、研究を確実なものにしたいと考えている。また、さきがけ研究は、これまで私が取り組んできた研究のスタイルとは異なり、最初から3年間で一つのテーマを完成させることを計画したため、かなりじっくりと着実に研究に取り組むことができたと思う。

## 6. 研究総括の見解：

安定状態として反撥競合関係にあると考えられていた強磁性相と超伝導相とが現実に共存している物質系が最近発見されて、超伝導物質の基礎・応用の両面に関心を引いている。本研究者は、磁性金属(Ni)を含む一連の金属間化合物単結晶を作製し、中性子線回折と磁化測定によりこれらの特異な物質系での磁気状態と超伝導状態との競合と共存の機構を詳しく解明することを三年間の研究目標として提案し採択された。本領域研究者総勢 38 名中の 3 人目の女性研究者であり、期待に違わない活発な研究を行ってきたといえる。東大物性研究所の中性子回折研究施設(東海村原研内)を協同利用した意欲的な実行力と、自らに厳しく妥協に甘んじない研究態度は、他の本領域研究者たちに対して、大きな刺激を与えてきたことも特筆に値する。3年間の

研究成果には少なからぬ新規性が認められ、それに基づいて新しい解釈を提案しているが、競争の激しいこの分野で国際的に認知されるには、今後の実験的、理論的な詰めが必要であろう。将来の発展に期待したい。

#### 7. 主な論文等：

さきがけ研究に参加させていただいた三年間の論文と研究の成果発表は以下の通りである。

#### 発表論文

##### Original Papers

Spontaneous vortex phase in  $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ ,

H. Kawano-Furukawa, E. Habuta, T. Nagata, M. Nagao, H. Yoshizawa, N. Furukawa, H. Takeya and K. Kadowaki,

submitted to Phys. Rev. Lett.

Anomalous phonon peak in the superconducting state of  $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$

H. Kawano-Furukawa, H. Yoshizawa, H. Takeya, and K. Kadowaki

Phys. Rev. B, to be published

Weak ferromagnetic order in the superconducting  $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$

H. Kawano-Furukawa, H. Takeshita, M. Ochiai, T. Nagata, H. Yoshizawa, N. Furukawa, H. Takeya, and K. Kadowaki

Phys. Rev. B 65, 180508(R)

Coexistence of superconductivity and (anti-)ferromagnetism in  $\text{RuSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$

H. Takagiwa, J. Akimitsu, H. Kawano-Furukawa, H. Yoshizawa

J. Phys. Soc. Jpn. 70, 333

##### Proceedings

Study of H-T Phase Diagram of  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$

H. Takeshita, M. Ochiai, E. Habuta, T. Nagata, H. Kawano-Furukawa, N. Furukawa, H. Takeya, H. Yoshizawa, and K. Kadowaki

Physica C, to be published.

New anomaly of  $H_{C1}$  in  $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$

H. Kawano-Furukawa, H. Yoshizawa, H. Takeya, and K. Kadowaki  
J. Magn. Magn. Matter. 226-230, 278

Magnetization isotherms on  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{Er}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  and  $\text{Er}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  single crystals  
H. Takeya, E. Habuta, H. Kawano-Furukawa, T. Ooba, and K. Hirata  
J. Magn. Magn. Mater. 226-230, 269

Weak ferromagnetism in superconducting  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$

H. Kawano-Furukawa

Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties, Vol. 14 of NATO Advanced Study Institute, Series II (Kluwer Academic, Dordrecht, 2001), p. 223

## 学会発表

2002 年

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  における反強磁性スピン揺らぎ

浦田真理子, 永田貴志, 古川はづき, 吉澤英樹, 門脇広明, Pengcheng Dai

日本中性子科学会第 2 回年会 (Dec.9-10,2002, 熊取)

$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  における自己誘起磁束格子の観測

永田貴志, 矢野史子, 土生田恵美, 古川はづき, 長尾道弘, 吉澤英樹, 古川信夫, 竹屋浩幸, 門脇和男

日本中性子科学会第 2 回年会 (Dec.9-10,2002, 熊取)

$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  における自己誘起磁束格子の観測

永田貴志, 矢野史子, 土生田恵美, 古川はづき, 長尾道弘, 吉澤英樹, 古川信夫, 竹屋浩幸, 門脇和男

日本物理学会 2002 年秋季大会 (Sep.6-9, 2002 中部大)

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  系の反強磁性スピン揺らぎ

浦田真理子, 永田貴志, 古川はづき, 吉澤英樹, 門脇広明

日本物理学会 2002 年秋季大会 (Sep.6-9, 2002 中部大)

金属間化合物超伝導体  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  における磁場中磁気相図

竹下晴子, 落合みち代, 土生田恵美, 永田貴志, 古川はづき, 吉澤英樹, 古川信夫, 竹屋浩幸,

門脇和男

日本物理学会 2002 年秋季大会 (Sep.6-9, 2002 中部大)

The antiferromagnetic spin fluctuation in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

M. Urata, T. Nagata, H. Kawano-Furukawa, H. Yoshizawa, and H. Kadowaki

The 23rd International Conference on Low Temperature Physics (LT23) (Aug.20-27, 2002 広島)

H-T phase diagram and magnetic structure in  $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$

H. Takeshita, M. Ochiai, E. Habuta, T. Nagata, H. Kawano-Furukawa, N. Furukawa, H. Takeya, H. Yoshizawa, and K. Kadowaki

The 23rd International Conference on Low Temperature Physics (LT23) (Aug.20-27, 2002 広島)

Antiferromagnetic fluctuations and p-wave superconductivity in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

H. Kawano-Furukawa

The workshop on CMR Manganites and Related Transition Metal Oxides (July 14-20, 2002, Telluride, CO, US)

$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ : a ferromagnetic superconductor

H Kawano-Furukawa

CERC-ERATO 2002 International Workshop on "Phase Control of Correlated Electron Systems." (22 - 25 May, 2002 Waikoloa, Hawaii, US)

Spontaneous vortex phase in the weak ferromagnetic superconductor  $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$

H. Kawano-Furukawa, E. Habuta, H. Takeshita, T. Nagata, M. Nagao, H. Yoshizawa, N. Furukawa, H. Takeya, and K. Kadowaki

American Physical Society March Meeting 2002 (Mar.18-22, 2002 Indianapolis, US)

$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ : a ferromagnetic superconductor

H. Kawano-Furukawa,

US-JAPAN workshop (Mar.14-15, 2002 Tennessee, US)

2001 年

弱強磁性超伝導体と自己誘起磁束格子

古川はづき

日本中性子科学会第 1 回年会 (Dec.6-7, 2001 仙台)

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>におけるスピン揺らぎとそのスケールリング則の検証

浦田真理子, 永田貴志, 古川はづき, 吉沢英樹, 門脇広明

日本中性子科学会第1回年会 (Dec.6-7, 2001 仙台)

ErNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>C の磁場中磁気相図

竹下晴子, 落合みち代, 土生田恵美, 永田貴志, 古川はづき, 竹屋浩幸, 吉沢英樹, 門脇和男

日本中性子科学会第1回年会 (Dec.6-7, 2001 仙台)

H-T phase diagram in ErNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>C

E. Habuta, H. Kawano-Furukawa, H. Yoshizawa, H. Takeya, and K. Kadowaki

Todai International Symposium, ISSP-Kashiwa 2001, Correlated Electrons (Oct.2-5, 2001 東大物性研)

Magnetism in superconducting ErNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>C

H. Kawano-Furukawa, M. Ochiai, H. Takeshita, T. Nagata, H. Yoshizawa, N. Furukawa, H. Takeya, and K. Kadowaki

International Conference on Neutron Scattering (ICNS2001) (Sep.9-13, 2001 Munchen)

H-T phase diagram in Er<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>Ni<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>C

H. Kawano-Furukawa, H. Takeshita, E. Habuta, T. Nagata, H. Yoshizawa, H. Takeya, and K. Kadowaki

International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2001) (Aug.6-10, 2001 Ann Arbor)

Possibility of spontaneous vortex phase in ErNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>C

H. Kawano-Furukawa, E. Habuta, T. Nagata, H. Yoshizawa, H. Takeya, and K. Kadowaki

American Physical Society March Meeting 2001 (Mar.12-16, 2001 Seattle)

2000 年

ホウ素炭化物超伝導体 ErNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>C における弱強磁性秩序

古川はづき, 土生田恵美, 竹屋浩幸, 吉沢英樹, 門脇和男

日本物理学会第55回年会 (Sep.22-55, 2000 新潟大)

弱強磁性超伝導体 ErNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>C における H<sub>C1</sub> の異常

土生田恵美, 古川はづき, 竹屋浩幸, 吉沢英樹, 門脇和男

日本物理学会第 55 回年会 (Sep.22-55, 2000 新潟大)

Possibility of spontaneous vortex phase in  $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$

H. Kawano-Furukawa, H. Takeya, H. Yoshizawa, and K. Kadowaki

International Conference on Magnetism (ICM2000) (Aug.6-11, 2000 Recife)

Single crystal growth and physical properties of  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$

H. Takeya, T. Ooba, K. Hirata, E. Habuta, and H. Kawano-Furukawa

International Conference on Magnetism (ICM2000) (Aug.6-11, 2000 Recife)

Orbital-ordering-induced anisotropic ferromagnetic spin fluctuations in perovskite manganites

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

International Conference on Magnetism (ICM2000) (Aug.6-11, 2000 Recife)

$\text{RuSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$  の中性子回折

高際寛之, 秋光 純, 古川はづき, 吉沢英樹

日本物理学会 200 年春の分科会 (Mar.22-25, 2000 関西大)

Possibility of spontaneous vortex phase in  $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$

H. Kawano-Furukawa, H. Takeya, H. Yoshizawa, and K. Kadowaki

18th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society  
(EPS-CMD18) (Mar.13-17, 2000 Montreux)

## 研究課題別評価

1. 研究課題名：有機分子性固体における環境応答型電子機能の発現

2. 研究者氏名：松下 未知雄

3. 研究の狙い：

原子が集合して分子を形成すると、原子の種類や数、及びそのつながり方に応じ、様々な性質が現れてくる。これと同じ事は、分子の集合体についてもいえる。分子を基本単位として、集合化させることで、分子のレベルより一段と多様な性質が現れる可能性がある。電荷移動錯体をはじめとする分子間化合物や、分子の配座や分子配列が異なる結晶多形などは、よく知られた例である。一方、分子間に働く分子間相互作用は、分子中における原子間の化学結合に比べ、総じて1桁以上弱いため、このような集合体の構造は、外場（圧力や電場、磁場、光、熱など）により影響を受けて変化することがある。本研究では、これを逆手に取り、このような分子集合体の集合体構造への変調を通じて、操作性や、刺激に応答する動的な機能を発現させることを試みた。

4. 研究結果：

### 4-1 スピンプラストレーション系への外場の印加による磁性の変調

高い対象性を持った有機多座配位子と金属イオンから、対象性の高い幾何学的構造を持った金属錯体を構築し、その高い対象性が外場により崩れる際の金属イオンの磁気的な挙動を検出することを目的とした。基本となる数種類の有機分子（配位子）の合成を行い、金属錯体の調製を試みた結果、配位子の種類に依存して磁気的相互作用の符号が代わることを確認することが出来た。しかしながら、様々な対象性の錯体を得るための環状多座配位子の合成については、少量の生成を確認したものの、純度良く大量に合成することはできなかった。（文献2）

### 4-2 レドックス活性配位子を用いた金属錯体の光 - 磁性制御

電気化学的な酸化還元能を持つピリジニウム塩は、光を浴びると、周囲の分子から電子を奪い取って一電子還元され、ラジカル種となる。そこで、分子内に2つのピリジニウム塩と2つのピリジン骨格を持った2座配位子を合成し、金属錯体の調製を試みた。直鎖状の配位子とMn<sup>2+</sup>イオンからなる錯体において、X線結晶構造解析を行ったところ、金属イオン間が配位子でつながれた構造が確認されるとともに、SQUID 磁束計を用いて、光照射下において磁性が変化することが確認された。光照射により配位子上にラジカルが生成し、それが両側の金属イオンと相互作用することにより、磁気的相互作用が変化すると解釈できる。（文献1、3）

#### 4-3 レドックス活性配位子とヒドロキノン類からなるプロトン - 電子 - スピン連動系

上記の配位子は、ピリジン部分が水素結合のアクセプターとなることにより、水素結合のドナー性と電子的なドナー性を併せ持ったヒドロキノン類との間に、水素結合と電荷移動相互作用が共存した1:1の分子化合物を形成する事を見出した。この結晶に光照射を行ったところ、光により生じた電子移動が引き金となり、プロトン移動が連動して生じ、その結果、高スピンの磁性種が生成する」という興味深い系となることを見出した。

#### 4-4 金 - チオールの相互作用を利用した有機安定有機ラジカル SAM の形成

安定ラジカル分子に硫黄原子を導入し、この硫黄原子が金属の金に共有結合することを利用して、金の表面に磁性を有する単分子膜を形成する事を検討した。実際に、金の表面に、ラジカル分子からなる単分子膜が形成されることを、様々な手法で明らかにすることが出来た。この際、金の導電性の原因となっている伝導電子と、ラジカル分子の電子スピンとの間にどのような相互作用が働いているかは興味深いところであるが、この系ではスピン量が少ないためか、その間の相互作用に起因するような顕著な物性は現れなかった。(文献4)

#### 4-5 シクロファン型ツインドナーのイオンラジカル塩における電流誘起構造変化

代表的な有機伝導性物質の構成分子であるテトラチアフルバレンを2分子、4本のアルキル鎖でつないだ構造をもつシクロファン型ツインドナー分子のイオンラジカル塩は、160Kを境に、高温では抵抗が高く、低温では抵抗が低くなる構造相転移を起こす。この両者の構造をX線結晶構造解析により明らかにしたところ、高温では分子が対称性の高い構造を持ち、結晶内で等方的な相互作用を示すのに対し、低温では、分子構造の対称性が低下し、それによってある方向に分子間が接近することにより、抵抗が下がることが明らかになった。この結晶の高温側に高電圧を印加したところ、ある電圧から電流値が急激に上昇し、電流を減少してもその状態が維持される、ヒステリシスを示すことが見出された。電流を流しつづけた状態でX線結晶構造解析を行ったところ、電流が流れていない状態では、積み重なったTTFユニットはほぼ中性分子とイオンラジカルが交互に積層した状態になっているのに対し、大電流が流れている状態では、電子がこの2種類のユニット間を流れることにより、構造が平均化されていることが明らかになった。このような電流の印加による構造変化を結晶構造解析により明らかにしたのはこの研究が初めてである。

#### 5. 自己評価：

当初は「スピントポロジーに基づく環境応答型機能の開発」という課題名で研究提案を行ったが、この内容は研究結果(1)に記した通り、その前提となる環状多角形配位子の大量合成が実現できなかったため、先に進むことが出来なかった。この研究は、分子の設計に始まり、数段階の有機合成反応と精製を繰り返した後、金属との錯体形成を行い、構造同定を行って、

望みどおりの構造が得られた場合に、初めて物性の評価に入ることが出来る。その上、期待通りの物性が発現するかどうかは、測定するまで分からないため、系の最適化に非常に時間がかかる研究である。特に、合成と錯体調製に膨大な人手がかかる点が、個人研究として遂行する上での問題であった。目指すコンセプトそのものが否定された訳ではないが、3年間という研究期間に対して、研究提案時に見通しの甘さがあったことも明らかである。そのような経緯もあり、東京都立大学から東京大学へと研究室を移った時点からは、若干漠然としたきらいはあるものの、間口を広げて分子集合体の示す刺激応答性機能全般を対象とすることとした。また、新規に分子を合成することにこだわらず、所属する研究グループ内で以前に合成されていた種々の有機機能性分子を、このコンセプトに沿って新しい切り口で見直すこともあわせて行った。研究結果(5)のシクロファン型ツインドナー分子の研究がその例である。私自身はもともと有機合成を専門としており、物性の評価に関しては素人であったため、自分で合成した分子では無いものを単に測定するだけという点には忸怩たるものを覚えていたものの、最後の半年間には必要に迫られて様々な計測系を自分自身で立ち上げ、物性の評価に力を注いだ結果、多くのことを学び取ることが出来、物性の面からも、その手法についても、十分に特徴ある研究になったと考えている。一方、この3年間に多くの研究の芽が生まれたが、手を広げたあまり、研究の半ばで止まっているものがほとんどである。これら一つ一つを育て、目に見える形でまとめて行くことが残された課題である。

#### 6. 研究総括の見解：

新規な「状態と変革」現象の発現が期待される物質を見出だすには、鉱脈探索に似た直感性、実行力と忍耐力（そして幸運）を必要とする。本領域研究者の大部分では、既に先人によって発見された鉱脈から、よりよい物質を選び出しそれを精製する方法が採られている。これに対して、本研究者は有機合成化学研究者としての経験に基づいて、外部環境の変化に应答する機能性をもった、まったく新しい有機分子とその集合体を合成し、機能性材料の新しい鉱脈を見出だす研究計画を提案した。この提案の実行可能性に関しては審査段階で議論もあったが、最大限の個人研究の自由度が許される「さきがけ」研究には、自分自身の経験、判断と試行錯誤的実行力に賭ける意欲的な若手研究者を支援することにも意義があるという意見がまとめられ、本領域研究者として採択された。その後、三年間の研究経過は、逐次、領域会議などで報告されてきたが、新規分子の合成と評価を積み上げていく過程には予想以上の困難が伴い、加えて都立大から東大への移動もあって、試行錯誤状態で得られたいくつかの興味ある結果を、じゅうぶん詰めるには到らないまま三年間の研究期間を終えた。しかし、発想そのものに基本的問題があったのではなく、新しい物質創製研究の宿命である予想外の難路に直面していると解すべきであろう。本領域研究者として得た他分野交流の経験を活かして初志貫徹の努力を期待したい。

7. 主な論文等：

- 1) Michio M. Matsushita, Naoto Ozaki, Tadashi Sugawara, Fumio Nakamura, and Masahiko Hara, Formation of Self-Assembled Monolayer of Phenylthiol Carrying Nitronyl Nitroxide on Gold Surface, Chem. Lett., 2002, 596-597.
- 2) Jie Zhang, Michio M. Matsushita, Xiang X. Kong, Jiro Abe, Tomokazu Iyoda, Photoresponsive Coordination Assembly with a Versatile Logs-Stacking Channel Structure Based on Redox-Active Ligand and Cupric Ion, J. Am. Chem. Soc. 123, 12105-12106 (2001).
- 3) Michio M. Matsushita, Tomohiro Yasuda, Ryuji Kawano, Tadashi Kawai, and Tomokazu Iyoda, Intramolecular Magnetic Interaction of Phenylene-Linked Bis-?-Diketone Metal Complexes, Chem. Lett., 2000, 812-813.
- 4) Michio M. Matsushita, Masanari Morikawa, Tadashi Kawai, and Tomokazu Iyoda, Metal Coordination Complexes Composed of Photo-Electrochemically Active Ligands, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 343, 87-96 (2000)