

ベンゾイルラジカル誘導体と各種オレフィンの反応速度定数を決定した。その結果、過酸化ベンゾイルラジカルがオレフィンへの付加反応は求電子であることが分かった。また、植物ホルモンの一種であるジベレリンの各種誘導体の二重結合に過酸化ベンゾイルを作用させ、各種エポキシド誘導体を合成した。

(ii) シアンイオンの研究

人体に有毒なシアンイオンは、コバルトポルフィリンと反応して、ジシアノ錯体を生成することが分かった。この結果は、シアンイオンの無毒化にコバルトポルフィリン錯体が有効であることを示した。また、このジシアノ錯体の構造を X 線結晶解析で決定し、光反応についても研究した。その結果、2 個のシアンイオンのうち、1 個が光解離・再結合して、フォトクロミズムを示すことが明らかになった。

(iii) ニトリルヒドラーゼの研究

ニトリルヒドラーゼの光応答および触媒機構を明らか

にし、新規なラジカル反応を創製することを目的として研究を行った。ニトリルヒドラーゼは、システイン酸化体 (Cys-SO₂H および Cys-SOH) を配位子とする非ヘム鉄酵素であり、新規な触媒機構を有すると考えられる。同酵素の反応機構を明らかにするため、阻害剤であるイソブチロニトリル (IBN) との反応を詳細に解析し、この阻害は IBN そのものではなく試薬中に含まれる微量の混入物に由来することを明らかにした。この混入物は IBN に良く似た構造をもつと考えられ、反応機構解析の有効な阻害剤になると期待される。また、システイン酸化体の 1 つである Cys-SOH は酵素活性の発現に必須であること、同酵素の競争阻害剤であり安定化剤として広く用いられている n-酪酸は、Cys-SOH の酸化を防ぐことで酵素を安定化していること等を明らかにした。

*¹ 基礎科学特別研究員, *² 共同研究員

原子スケール・サイエンジニアリング研究 (第 II 期)

Atomic-Scale Sciengineering Research (Phase II)

代表研究者 川 合 真 紀

(原子スケール・サイエンジニアリング研究推進グループ)

1. 原子スケール電子運動応答に関する研究

本研究の目的は、原子を 1~数個の単位で除去したり、供給したり、移動させたりする技術を開発し、その物理的・化学的機構を明らかにし、それを物質の新しい構造制御のために利用することにある。このために、走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針による原子の操作を中心に、関連の必須な技術と科学の研究を行う。本年度は、以下の研究を実施した。

(1) 原子操作のための原子間相互作用の研究

研究担当者：青野正和、鈴木隆則、中山知信、長谷川 剛、櫻井 亮、大川祐司、新ヶ谷義隆 (表面界面工学研)

走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針の先端原子と試料表面の原子との間の相互作用に関する研究を行った。すなわち、水素で終端された Si(001) 表面から STM 探針によって水素原子を個々に除去する研究、超イオン伝導体を STM 探針として用いて金属イオンを試料表面の局所に供給する研究、有機超伝導体を STM 探針として用いる研究、C₆₀ やジアセチレン化合物の単分子層膜を局所的に重合させる研究などを続行し、それらのメカニズムについてさらに検討を進めた。

これらの方法によって構築された原子スケールからナノスケールの人工構造の特性を直接計測するために、次のような新しい手法の開発を続行した。すなわち、電気特性を計測する独立駆動 3, 4 探針 STM、光電気特性を計測する放出光検出分光 STM、磁気特性を計測するスピン偏極 STM、表面磁性を計測する表面第 2 高調波発生 (SHG) 測定装置、電気伝導度の差を像にする渦電流顕微鏡などである。

(2) 原子操作に伴う原子結合状態変化の研究

研究担当者：青野正和、中山知信、長谷川 剛、櫻井 亮、大川祐司、新ヶ谷義隆 (表面界面工学研); 山口一郎、岡本隆之 (光工学研)

STM の探針によって試料表面において原子の操作を行う場合に周辺に生じる原子結合状態の変化について研究した。端的な例として、C₆₀ 単分子層の一部に STM の探針によって構造欠陥を形成すると周辺の広い領域に C₆₀ 分子の空孔が多く生じ、かつそれらが秩序配列するという興味深い現象が見られた。また、分子膜を局所に重合させたときその影響が周辺に伝わって重合反応が連鎖的に進行する例についても研究した。

さらに、原子の操作をもっと大きな規模で行った場合に周辺に生じる原子配列の乱れを検出することを目的として、局所光プローブを用いた光学計測の装置開発とその応用研究を続行した。

(3) 原子操作における二次因子効果の研究

研究担当者：青野正和、中山知信 (表面界面工学研); 渡部 秀 (基盤技術開発室)

STM の探針による原子操作が電場や磁場のような外場の存在によってどのように影響されるかを明らかにするための研究を続行した。電場に関しては、1 V/nm 程度の電場が原子操作に極めて大きな影響を及ぼすことを多くの例で明らかにした。磁場に関しては、強磁場中 (12 T) で動作する STM の開発をさらに進めている。

2. 原子スケール分子状態認識に関する研究

原子・分子スケールでの物質操作により材料を加工、合成する手法を確立し、そこで得られた分子状態の認識と状

態制御方法の確立をめざす研究を展開する。

(1) 原子スケールでの化学状態認識と状態制御

研究担当者：川合真紀，米田忠弘，小笠原寛人，加藤浩之（表面化学研）

原子スケールでの分子状態の認識の極限として，金属表面に吸着した分子を対象に単一分子の振動分光を目指した。液体ヘリウム温度で動作可能な操作トンネル顕微鏡（STM）システムを用いて，探針と金属試料間の電圧電流を詳細に制御し，個々の吸着分子に対して非弾性トンネル分光を行い，一酸化炭素（CO），エチレン，ブタジエン，ブテンなどの小さな分子に適応したところ，吸着分子に特有の振動スペクトルに対応するデータを得ることに成功した。また，次世代の電子デバイスとして注目されている DNA 分子の電子状態に関する研究も遂行した。本年度は，Cu(110) 表面に吸着したシトシン分子を対象に，電子分光を中心とした研究を展開した。シトシン分子に含まれる，炭素，チッ素，酸素 X 線吸収スペクトルおよび，フェルミレベル近傍の占有状態のスペクトルから吸着分子の電子物性を検討した。

(2) 原子スケール複合材料の状態制御

研究担当者：川合真紀，南任真史（表面化学研）

強誘電体薄膜のナノスケール電気特性を計測することを目的として，レーザーアブレーション法にて作成した $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ヘテロエピタキシャル薄膜を用いて，PZT と YBCO の界面近傍の物性を SPM と TEM の測定より評価した。原子レベルで平坦な $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板を用い，下部電極としては原子レベルで平坦な YBCO (50 nm) 薄膜を用意し，80 nm の PZT 薄膜に対してプローブ顕微鏡を用いて残留分極の大きさと方向を測定した結果，およそ 20 nm の膜厚の負の分極方向を持つ非反転分極層の存在が確認された。PST と酸化物下部電極との界面には 10~20 nm の大きさに結晶粒子が成長しており，この微粒子領域が，およそ 20 nm の膜厚の負の分極方向を持つ非反転分極層の元になっていることが電子顕微鏡の観察から確認された。

(3) 界面分子状態制御

研究担当者：丑田公規（ビーム分配技術開発室）

固体表面の活性なダングリングボンド（ラジカル中心）の常磁性測定を行った。光触媒微粒子表面などに生成する不安定な固体表面ラジカル中心の動的観察は，同時に生成する動的キャリアの誘電率変化の影響を受けるために従来不可能であった。我々の新しく開発した時間分解 EPR 法（DoCAB-TREPR）では誘電変化の影響を完全に取り除くことに成功し，時間分解 ESR が測定可能になった。

金属イオンの LB 膜に対する光制御した吸着における 2 種の機能性光を照射することにより金属イオンを吸着することのできる LB 膜に 2 つ以上の金属イオンを作用させると，金属の種類によって，自ら吸着する能力が優れているものと，吸着しながら LB 膜の間隔をこじ開けて他のイオンの浸透をよくするものという 2 つのカテゴリーが見いだされた。これはイオンの大きさ以外に LB 膜との結合様式，結合状態の違いが反映されたもので，この LB 膜の機能を高度化する上で重要である。

固体における低波数フォノン伝搬と緩和 GaAs およびグラファイトを試料にイオンビームを用いて，定量的に結晶格子を壊しながら，低振動モードコヒーレントフォノンの

ピコ秒時間領域での緩和機構を解析した。コヒーレントフォノンの緩和機構はフォノンの広がりを反映し，速い緩和においてはバンドギャップ間に存在するトラップ準位の寄与が重要であることが判明した。

(4) 表面分子の励起状態認識

研究担当者：宗像利明（表面ダイナミクス研究ユニット）

Si(001),(111) 面や吸着分子の 2 光子光電子分光から，電子励起状態の分光測定を行うとともに，時間分解顕微光電子分光装置の開発を進めた。2 光子光電子分光の結果から表面電子励起状態への励起過程は 0.1~0.3 eV の幅の狭い共鳴が起こり，さらに，光電子スペクトルにはしばしば幅が 0.1 eV 以下の構造が現れる。そこで，顕微光電子分光装置の特徴として光電子のエネルギー分解能を高くできる設計とした。パルス幅 100 fs のレーザーでの時間分解測定と組み合わせることを考慮して，エネルギー分解能 20~30 meV を目的とした。この分解能を実現し，しかも，効率よく測定点ごとの大量の光電子スペクトルを記録できるように，飛行時間型のエネルギー分析器を作成した。100 fs レーザー光の高調波（9 eV）を光源とした測定では，実際に，4 eV の電子に対して 30 meV のエネルギー分解能が実現した。また，レーザー光を集光することで，光の回折限界に近いサブミクロンの空間分解能も実現した。サブミクロンの空間分解能で 30 meV のエネルギー分解能は，微小域の光電子分光として最高の性能に達しているが，さらに装置の性能向上と振動対策などを進行中である。

3. 原子スケール電子状態制御に関する研究

研究担当者：青柳克信，目黒多加志，塩川高雄，尾笹一成，野村晋太郎，塚越一仁，武内道一（半導体工学研）

原子スケール状態制御チームでは原子スケールで材料の状態を制御することにより種々の新しい現象の制御とその応用を試みた。以下にその結果を示す。

(1) アトミックナノマスクによる低転位 GaN 薄膜製作法の開発

窒化物半導体の貫通転位の低減は，レーザーへの応用に際し問題となっている。特に，デバイス寿命には大きな影響を及ぼすことが明らかになっている。従来 Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) という外部リソグラフィ手法で転位を低減する試みが一般的であり，この場合，成長を中断し一度資料を外に出さなければならない，あるいは，リソグラフィのための多大なコストがかかる等，多くの問題があった。しかし他の手法が現在のところなく，新たな手法の開発が望まれていた。本研究は，昨年度見いだされたアトミックナノマスクを用いることによって結晶を結晶成長装置外に取り出す必要がなく，いかなるリソグラフィプロセスも用いずに低転位化が可能であることを利用して，GaN エピタキシャル基板の作製を試みるものである。アトミックナノマスクによる貫通転位密度は，通常の方法と比較して 2~3 桁の減少が既に確認されており，結晶成長のみでこの効果が得られることより，大面積化が容易となる。大面積基板へのアトミックナノマスク均一吸着が，その際のキーポイントとなり，成長温度制御，フローの均一性が問題となった。更に，アトミックナノマスク処理下部の転位密度低減も転位低減度向上のための重要な鍵であり，表面を気相エッチングすることによるステップ化基板の使用

や、核密度制御法による GaN 層ダイレクト成長といった新規手法が開発された。これによって一切外部プロセスを用いることなく、結晶成長のみで得られる低転位 GaN 薄膜を、エピタキシャル基板として利用する道が開かれた。

(2) カーボンナノチューブの電気伝導に関する研究

カーボンナノチューブはグラフェンを丸めて継ぎ目を作らないようにつなげた電気伝導性の高い材料である。このナノチューブは直径ナノメートルサイズである。このナノチューブをナノメートルサイズのブロック材料として利用してより小さい構造を作成することを試みた。直径 10 nm の多層カーボンナノチューブを伝導チャネルとして電極を形成し、さらにエッチングによって素子サイズを小さくすることに成功した。素子サイズの評価は単電子輸送を利用して行い素子の電気容量を求めサイズを見積もった。おおよその長さは数十 nm 程度であり帯電容量は 38 meV 程度と室温のエネルギー 25 meV を凌ぐ値であった。この結果はカーボンナノチューブを制御良く加工し電子集積回路を作製するための基礎技術となり得る。

(3) 量子周期ポテンシャル制御による光物性制御

人工的に作成した正方格子を用いて、横方向周期ポテンシャルを印加し、電子密度を連続的に二次元電子系から 0 次元系へと変化させることができることを、発光スペクトルの観測を通じて示してきた。ここで、どのような状態のホールが発光に寄与するかは、横方向周期ポテンシャル下において興味を持たれてきた。時間分解発光スペクトルの温度依存性・外部バイアス電圧依存性等を測定することにより、電子密度が高い領域に存在するホールと電子系との直接遷移が主に発光に寄与していることが明らかにされた。さらに、近接場顕微鏡を用いた空間分解発光測定により、発光

の空間分布は電子密度を反映することが明らかになり、量子ドットアレーの形成が直接的に示された。以上の結果は、発光に寄与するホールは、ホールにとってのポテンシャル極小値である正方格子電極の直下ではなく、量子ドットの中心付近であることを示す。このことは自己無撞着計算によるポテンシャルプロファイルにより、量子ドット中心付近では電子系によるスクリーニングが効果的であるために、ポテンシャルが平坦に近く、ホールの拡散速度が遅いためであることが示された。

(4) 多価イオン利用による新しいナノ材料創製

多価イオンの持つ大きなクーロンポテンシャルを利用して、固体表面において原子スケールでの電子状態制御を行うことにより、新しいナノ材料創製に関して研究を行っている。多価イオンを利用した場合、1 個のイオン照射で数ナノメートルスケールの領域の電子状態が一括して短時間内に変化し、他の領域に損傷を誘起しない利点を有している。現段階で、グラファイト基板に低速多価イオンを照射することにより、ナノダイヤモンドの形成に成功している。

(5) 近接場微小発光測定によるナノセンサーの開発

準 0 次元閉じ込めの量子ドットを作製し、その構造を観察し、近接場微小発光測定を利用して発光スペクトルを調べ、ナノセンサーへの応用を考案する。準 0 次元閉じ込め構造として、InGaAs ドットの「その場でヒ素/燐置換」を応用して半平坦化量子ドットを作製し光学的測定が可能な埋め込み構造とした。また埋め込み層の厚さを薄くして、構造を平面 TEM で観察できるようにした。埋め込みが 10 nm 程度で浅ければ、透過する電子によって平面 TEM 観察で構造が見えることが分かった。

MR サイエンス研究 (第 II 期)

MR Science Research (Phase II)

代表研究者 林 久 治

(MR サイエンス研究推進グループ)

I. MR 磁性研究

研究担当者：勝又紘一，萩原政幸，香取浩子，山崎展樹，吉久純子^{*1}，堀 秀信^{*2}(磁性研)；若槻康雄(有機金属化学研)

超高周波電子スピン共鳴 (ESR) 測定用ベクトルネットワークアナライザーと 90 GHz 以下の空洞共振器を用いた高感度の自家製の ESR スペクトロメーターおよび高分解能フーリエ変換遠赤外 (FTIR) 分光装置を用いて種々の磁性体の測定を試みた。本年度に得られた主な成果のうちの 2 つを記載する。

(1) 正方晶擬二次元反強磁性体の量子効果によるエネルギーギャップの観測

正方晶擬二次元反強磁性体 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ と $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ において 20 GHz から 660 GHz の広い周波数範囲での測定を行った。面内異方性のないこれらの磁性体において量子効果によって現れると理論的に予想されたエネルギーギャッ

プを初めて観測し、理論との比較を行い良い一致を見た。

(2) ランダム磁性体における磁気励起

イジング型希釈反強磁性体 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ における磁気励起について、高分解能 FTIR 分光装置を用いて調べ、局所的な交換相互作用を分子場近似的に扱った解析を行い、この系における励起が 1 イオン性であることを明らかにした。

^{*1} 基礎科学特別研究員，^{*2} 共同研究員

II. MR 反応研究

研究担当者：林 久治，坂口喜生，北濱康孝^{*}(分子光化学研)；木村一宇(ビーム分配技術開発室)；加藤礼三(分子物性化学研)

化学反応の進行に伴い時間的に変化する電子スピン状態を、ナノ秒の時間分解能で測定する手法を確立することにより、化学反応の初期過程をスピン状態まで分解して解明