

物性研だより

第33卷
第2号

1993年7月

目 次

○ 「物性研レーザーグループの見解に反論する」	阪大・理 櫛田 孝司	1
○ 「櫛田氏の御意見に関連して」	竹内 伸	4
○ 「量子分光計画と共同利用」 極限レーザー	松岡 正浩	5
物性研究所談話会		7
短期研究会報告		
○ 「光の量子論的状態と極限分光」		9
世話人 松岡, 櫛田, 五神, 末元		
○ 「表面動的量子過程」		36
世話人 興地、村田、八木、高柳、吉森、小森、笠井		
物性研ニュース		
○ 東京大学物性研究所 助手公募		59
○ 人事異動		65
○ テクニカル・レポート 新刊リスト		67
編集後記		

東京大学物性研究所

ISSN 0385-9843

物性研レーザーグループの見解に反論する

阪大・理 櫛 田 孝 司

物性研だより第32巻第5号に竹内所長名で掲載された「物性研究所将来計画に対して寄せられた御意見について」の中のレーザーグループの見解は、余りにもひとりよがりであり、また、誤解を招くおそれもあるので、一言反論したい。これは物性研将来計画（中間報告）の中の量子分光研究センター、X線レーザー研究施設および新光源開発施設を作るという計画について、物性研から求められて私がコメントした内容についての物性研の見解である。このコメントは、物性研だよりの同じ号に載っているので、読んで頂ければわかるが、一言でいえば、この計画は小数精銳で物性研究の共同利用を看板とする物性研になじまない短波長レーザー開発に偏り過ぎており、物性研究所に最も期待される「物性研究」と「共同利用」にさっぱりウエイトが置かれていないことを指摘したものである。そして、共同利用の立場から望まれる施設としてCoherent Photon Factory が考えられるという私見をつけ加えた。これに対する物性研の見解は、そのような施設は全国数カ所に設置すればよく、物性研はやはり当初の計画をやるのだということで、結論は理解できるが、その説明は支離滅裂であり、物性研の、全国の物性研究者のことなど眼中にないという体質をはしなくも露呈してしまったと言われても仕方のない内容である。これを読んだ多くの人たちからあれはひどい、食べるパンがないという庶民の声にパンがないければお菓子を食べればよいのにと言ったマリー・アントワネットを思わせるという声があがり、私も、最先端の高度なレーザーの極めて多くの装置が各地に普及している、などということを他の分野の人たちに本気にされては困るので、いやいやながら筆をとることにした。

物性研の見解では、コヒーレント・フォトン・ファクトリーはレーザーグループの将来計画の主眼とするには問題があるとのことであるが、私が言っているのは共同利用のことも考えてほしいということで、主眼とせよなどとは言っていない。SORは大規模だが、レーザーは研究室で持てる規模だというが、それなら新しいレーザー関連計画で「SOR分光研究センター及び高輝度光源施設」と全く同額の100億円あまりの所要経費を計上しながら、そのほんの一部を割いて、全国の物性研究者のための施設を作ろうという発想が何故できないのか理解に苦しむ。物性研の見解では、例えばエキシマーレーザーは日本中で1000台以上あり、物性研究者にレーザーは行きわたっているかのようであるが、これが物性研の現状認識ならば、これは恐ろしいことである。1000台の中の大部分は企業が買っているのである、大学でも光プロセシングの分野などで主に使われ、物性研究者にはほんの一部の人の所にしかない。例えば、我々もずっと欲しいと思っているが手が届かない。この文を書くために念のため阪大理学部内を調べてみたが一台も無かった。我々はレーザーは大変高価なもので、なかなか買うことは難しいとつねづね思って暮らしており、それを購入するた

めの予算を何とかしようともすごい苦労をしているのである。それをレーザーなどはその辺にごろごろしているといった物性研側の発言には本当に怒りを禁じ得ない。

見解では、レーザーには種類が多く融通が利かない、進歩が激しい、とのことであるが、だからこそ共同利用すべきなのではないのか。各自で多くの種類のレーザーをもち、進歩にあわせて更新すればよいと言いたいのか。共同利用研でありながら自分のことだけを考えて、全国の物性研究者の立場に立って考えてみるという発想が全くないのはどうしてなのか。全国の物性研究者は、自分達の予算を削って物性研にまわしていると思っているのである。そのような態度でどうして新しい将来計画に賛成など得られるであろうか。SORと比べて規模がはるかに小さい言いながら、このような装置を絶えず更新していくことが、予算的にも可能だらうかと述べてみたり（絶えず更新しろなどと私は言っていない）、このような計画は真剣に考慮するに値すると言ってみたり、すでに多くの研究室で自前の装置をもっていると言ってみたり、支離滅裂で何が言いたいのか分からぬ。装置の開発云々の議論も何のことか。物性研に装置開発を主にせよとか、原理的に新しくはない領域での単なる開発をやれなどと誰も言ってないし、目的をもった研究者が自ら開発せざるを得ない部分はユーザーが開発すればよいと私の提案にちゃんと書いてあるではないか。要するに共同利用などやりたくない、大金を使って勝手なことをやりたい、と取られても仕方がないではないか。取って付けたように、コヒーレント・フォトン・ファクトリーはユーザーグループに対応して全国数カ所に設置することを考慮してみるのは有益であろう、と他人事のように述べているが、まさに全国の物性研究者のことなどは関係ないという感じそのものである。物性研で予算的にできるだらうかというものが物性研以外でできると思っているのか。共同利用には旅費が必要であるが、これは共同利用研である物性研だからこそ認められるのである。（伊達先生の作られた阪大超強磁場実験施設は世界的なものであり、多くの優れた共同利用が行われているが、それでさえ共同利用のための旅費は認められていない）。物性研の公式見解であるならばもっと責任をもった発言をして貰いたい。

私は、今の各研究者が自分のレーザーに適した試料を選んで研究するやり方では、個々の物質の違いに注目し物質の個性を前面にだす物質科学的な研究への発展はないと考えている。このような研究の例として擬1次元系有機高分子の非線形感受率を広い波長領域で測定し、それを励起子と関連づけて解析する仕事が国府田先生のグループで最近なされたが、この測定のためにあちこち利用させてもらえるレーザーを探すのにどれほど苦労されたかは、皆によく知られた話である。この現実を物性研はどう考えているのか知りたいものである。しかし、最後にもう一度言う。私は自分の提案が受け入れられないことをどうこう言っているのではない。物性研に日本全体の物性研究のことを考えるという視点が全く欠けていることを問題にしているのである。私には物性研の見解は何とか言い逃れをしようとしているように思われてならない。このような施設は全国の物性研究者が必要としていないから物性研に置かないとか、むしろこちらの方が要望が多いからこちら

を取るといった議論をして欲しいのである。自分たち以外の物性研究者ることをも視野にいれた考え方をして欲しいのである。だから、もし本当に必要ではあるが、物性研には置かず別の形をとるということなら、物性研が積極的にその実現のために努力するといった態度を示して欲しいのである。それこそが全国の物性研究者のために作られた共同利用研である物性研の使命であると私は思うのであるが。

櫛田氏の御意見に関連して

物性研究所長 竹内 伸

本号に記載された、物性研究所のレーザーグループ将来計画に対する櫛田氏の御意見は、その計画として極限レーザーの技術開発を行うのみでなく、予算の一部を割いて、光物性研究者のためにレーザー装置群を備え、共同利用にも力を注ぐべきであり、そのような視点が見えない計画は共同利用研としての意識が欠如しているからであるという主旨であります。

周知のように、物性研究所は、第二世代に入ってから、特殊な研究技術開発に重点をおいた研究体制をとってきており、物性の広い分野にわたる共同利用の要望に応えることを旨とした第一世代の総合的体制とは、研究所の性格を異にしています。この世代交代の大きな要因は、他大学や他機関に、十分とは言えないまでも、多くの設備が充実してきたという状況判断にあったこともご存じの通りです。その結果として、共同利用の形態にも幾分の変化がありました。決して所員の共同利用に対する意識が低下したとは思っていません。それぞれの分野に応じて多少の差異はあるにしても、所員は常に共同利用研究所であることを意識して行動していると思います。

今回のレーザーグループ将来計画においては、計画が先端的であることを強調する点に主眼が置かれ、共同利用に対する言及が不足していることは、ご指摘の通りです。しかし、そこで開発されるレーザーや設備されるレーザーは、必要に応じて共同利用に当然供されます。これによって、櫛田氏が提案されている「コヒーレント・フォトン・ファクトリー」の一部が満たされると考えています。問題は、真空紫外から赤外にわたる広い範囲の各種レーザーをすべて揃えるという点にあります。これは、特にそれに要するスタッフの配備を考えたときに、全体計画とのバランスを欠くことになります。従って、この種の要望に答える最も現実的な方策は、全国的なネットワークのもとで総合的な機能を果たすような組織作りに努め、物性研もその一翼を担うと同時に、その組織の中心的な役割（コーディネーター）を果たすのがよいと考えています。

なお、櫛田氏の御意見の中に、レーザーグループの将来計画の問題から派生して、「物性研究所に日本全体の物性研究のことを考えるという視点が全く欠けている」と言う物性研究所将来計画全体にかかる問題点が指摘されています。しかしながら、この件に関しては、将来計画立案の当初より種々の全国レベルでのアンケート調査や討論会を実施し、また最近では物性専門委員会、将来計画ワーキンググループ等で「物性研究におけるネットワーク構想」の提案などを行い、全国的な物性研究の将来計画との整合性に十分な配慮を払いつつ進めてきているつもりです。今後とも、全国の物性研究者のための「第三世代物性研究所」実現に所全體で努力していく所存であり、ご理解とご協力をお願いいたします。

量子分光計画と共同利用

極限レーザー 松岡正浩

2月に発表された物性研将来計画では、レーザー分野の計画として、量子分光研究センター計画が掲げられている。ここではレーザーの基礎研究としての短波長／X線レーザー研究と、分光学およびその基礎研究としての固体分光と量子光学という、これまで極限レーザーとして行ってきた分野に加え、X線レーザーの実現に備えて、その共同利用を目指したX線レーザー研究施設を計画しているのが大きな特徴である。新しさを強調するため、計画ではX線レーザー研究の先端面が前面にでているが、ここではもっと身近な共同利用について極限レーザーグループの考え方を述べたい。

物性研の極限レーザー計画に大きな予算が認められて以来、われわれはその責任を果たすべく努力してきた。今、将来計画を立てるにあたって、将来の必要性が予想されるレーザーの開発を行っていくことは、やはり物性研の責任の一つであると考えられる。その意味で、少し遠い将来のことではあるが、大きな分野が発展すると予想されるX線レーザーの研究施設を計画として掲げた。この点、他のセンターの計画が、比較的近い将来の計画であるとの大きな違いがあると思っている。X線レーザーは、現在のところ何時頃どのような形で実用化されるのか、また、施設の規模、あるいは人員がどの位のものになるのか、予測することは難しい。しかし、われわれは、あまり遠くない将来に、かならず物性研究に必要なものになってくると考えている。現在の極限レーザーグループの成果だけから見ても、レーザープラズマによるピコ秒X線パルスは強力で、瞬間的なX線分光／回折に実用可能であり、今その実証実験が進められている。また、高調波による軟X線高輝度光源がフェムト秒で得られている。これらの利用法の開発がこれからの課題である。

さて、櫛田氏のご意見に関して、移転という近い将来の計画としての共同利用について考えてみたい。量子分光センター計画では一般光物性研究用の汎用レーザーについては明記されていないが、大型計画の予算に伴って充実させ、さらにセンターの建物内に共同利用のための光学実験室をいくつか設け、所外、所内の共同利用に対応するよう計画している。これまで場所が狭く共同利用に不便を掛けてきたことはたびたび指摘されてきたからである。また、計画ではレーザーだけでなく、ある程度具体的な測定にかなった分光器などの周辺装置をシステムとして揃えるのが有効であると考えている。これまでの光学測定室における経験によると、これらの装置は絶えずよく管理されなければ利用価値が減少する。内部で開発されたレーザーや分光法も積極的に共同利用に供することになる。極限レーザーでの経験によると、活発に共同利用がなされたのは内部で新しいレーザーや分光法が開発された時であった。しかし、ユーザー自ら光源などを開発して利用していくことなども運営上の問題として可能であろう。これらの運営上の問題は外部委員を含む量子分光センターの運営委員会の役割である。

そこで、将来計画には述べられていなかったことであるが、センターの運営や装置の運用法についてもう少し具体的な提案を述べてみたい。レーザーの種類・性能は、あまりにも多種多様で一つの研究所に集めるには膨大すぎる。それらを日常的に利用し維持管理していく研究者を確保できるかどうかという問題もある。また外部からの利用者が継続的に維持管理していくことが可能かという心配もある。しかし、光物性研究者の立場からはいろいろな光源がまとまって使えるようになっているところがあることが望ましい。そこで、全国の研究者の合意が得られるならば、例えば全国数カ所の大学にそれぞれ特色のあるレーザー群を集めた実験施設を作ればよいのではないだろうか。例えば、物性研は今までの経緯から短波長、超高速の領域を担当することが可能である。量子分光センターが全国施設間ネットワークの運営の中心になることもできる。これらの施設ができれば施設間の装置の貸し借りも不可能ではないだろう。これらを実現するための予算と技官など人員の確保に努力したい。

所内では、新物質化学研究センター内の新物質評価施設に設けられる光学測定室との役割分担、とくに組織、運営、人員について目下検討中であるが、レーザーを用いた測定に関しては、レーザーグループとしてある程度関わることになろう。

櫛田氏のご提案のような外部からの具体的なご要望が寄せられたことをありがたく思っている。前回はご提案に対する理解の不足と当方の説明に不十分な点があったために、行き違いが生じたことを申し訳なく思う。今後とも多くの方々からのご意見をお願いしたいと思う。

物性研究所談話会

日 時 1993年 6月21日（月） 午前 1時30分～2時30分

場 所 物性研究所旧棟 1階講義室

講 師 飯 島 澄 男 氏

(所属) (日本電気基礎研究所)

題 目 カーボンナノチューブ

要 旨：

カーボンナノチューブは、グラファイト層が円筒状に成長したナノメートルサイズのユニークな構造をもつ。さらに円筒上の六員環はらせん状に配置され、先端には五員環が混在して円筒は閉じる。チューブの形態は六員環以外の環状炭素に影響され、チューブの成長機構と深い関係がある。こうした構造はチューブの電子構造にも反映され、半導体や金属になることが予測されている。円筒の中心部の孔に異物質を詰め込める「毛管現象」も実証されている。また、チューブの酸化反応は五員環部から始まることも確認されている。本講演では、以上の実験結果の紹介と、“単層”カーボンナノチューブなど、最近の研究成果についても言及する。

日 時 1993年 7月12日（月） 午前 1時30分～2時30分

場 所 物性研究所旧棟 1階講義室

講 師 早 野 龍 五 氏

(所属) (東大・理)

題 目 ヘリウム中で長生きする反陽子

要 旨：

反陽子を物質中に打ち込むとどうなるか？通常、物質中の反陽子はピコ秒(10^{-12} 秒)以下といった極めて短い時間に原子核に触れて「消滅反応」を起こし、消え去る。この世界では、反物質は長生きできないというのが常識である。

ところが我々は最近の研究で、この常識が成り立たない面白い例があることを偶然発見した。筑波の高エネルギー研究所の陽子シンクロトロンで得られる反陽子を減速して液体ヘリウム中に止めると（そして、不思議なことにヘリウムの場合のみ），反陽子が10マイクロ秒といった長い時間消滅せずに長生きすることを見いだした。

この不思議な現象を更に詳しく調べるため、我々は一昨年よりジュネーブのCERNにあるLEAR（低速反陽子蓄積リング）を利用して、実験を続けてきた。その結果、ヘリウム中の反陽子は、 $\bar{p}_e - \alpha$ という3体系を作ることで長寿命になっているらしいことが分かってきた。この3体系は奇妙な原

子と見ることもできるし、奇妙な分子（ただし一つの原子核の電荷が負である）と見ることも出来、Atomculeという造語で呼ぶのがふさわしい。

セミナーでは、実験事実、長成きの機構についての理解の現状、今後の研究の方向などについてご紹介させていただく予定である。

日 時 1993年7月7日（水）午前2時～3時

場 所 物性研究所A棟6階輪講室

講 師 Prof. Leonid S. Grigoryan

(所属) (分子科学研究所)

題 目 Evolution of Optical Spectra and Superconductivity
in Bi-Oxides Intercalated by Metal-Phthalocyanines

要 旨 :

Exposure to vapors of metal-phthalocyanines MPc ($M=Zn, Ni, Fe$ or Pb) brings about a systematical variation of optical and superconducting properties of Bi-2212 and 2223 high-T_c oxides. With increasing level of MPc uptake, the spectral weight of absorption is gradually transferred from IR to UV region, accompanied by a decrease of plasma frequency in reflectivity spectra, T_c, diamagnetic response, magnetic hysteresis and electrical conductivity.

This evolution is ascribed to a combination of two mechanisms: a decrease of the charge carrier concentration as a result of electron doping into the host oxide, and increase of an anisotropy of the system due to an incorporation of insulating MPc molecular layer between the Bi-O bilayers, thereby reducing the coupling along c-axis. Hence, intercalation by MPc is shown to be an effective technique for an electron doping leading to a reduction of the charge carrier concentration in the host oxides, complementary to the intercalation by iodine which leads to a hole doping and to an increase of the number of charge carriers.

物性研短期研究会報告

「光の量子論的状態と極限分光」

プログラム

日 時： 1993年4月19日(月)～4月21日(水)

場 所： 東京大学物性研究所 Q棟講義室

司会人： 松岡正浩(代表), 櫛田孝司, 五神 真, 末元 徹

4月19日(月)午後 13:30～17:20

13:30～15:15(末元徹)

はじめに 東大物性研 松岡正治(10分)

1. ZnP₂におけるポラリトン量子ビートの観測(15分)

筑波大物理 三品具文, 鮎本泰章

2. GaSe中の自由誘導減衰(10分)

東工大理 長谷川敦司, 南不二雄

3. 半導体超格子におけるコヒーレントフォノン(15分)

筑波大物理 山本愛士, 三品具文, 鮎本泰章

4. ランダム2準位系と光の混合状態(15分)

東北大理 菅沼洋輔

5. 量子相関をもつ光の発生と応用(提案)(15分)

東大教養 久我隆弘, 平野琢也

15:45～17:20(松岡正治)

6. (特別講演) 非古典光は非古典的か(25分)

東大教養 清水明

7. 半導体レーザーによる振幅スクイーズド光を用いた吸収分光(10分)

慶大理工^A, NTT基礎研^B

山田興一^A, 佐々田博之^A, 山本喜久^B, 町田進^B, 井上修一郎^B

8. (特別講演) 量子測定と干渉効果(25分)

NTT基礎研・東大物性研 上田正仁

9. 量子測定と保存則と不確定性原理(15分)

名大教養 小澤正直

4月20日（火）午前 9:30～12:30

9:30～10:50（櫛 田 孝 司）

1. $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnS_ySe_{1-y}$ 混晶歪超格子のフェムト秒過渡吸収分光（15分）
名大工 時崎高志, 酒井 博, 中村新男
2. 電子一格子強結合系のフェムト秒分光－正孔, 励起子の自己捕獲初期過程－（15分）
名大工^A, 名大理^B 岩井伸一郎^A, 時崎高志^A, 中村新男^A, 柴田隆仁^B, 谷村克巳^B
伊藤憲昭^B
3. 100フェムト秒領域の時間分解ラマン分光（15分）
東大物性研 田中耕一郎, 大竹秀幸, 末元 徹
4. フェムト秒時間分解ラマン利得法による高分子の構造緩和の研究（15分）
東大理 小林孝嘉, 吉澤雅幸

11:10～12:30（久 我 隆 弘）

5. 原子系のスクイージング（15分）
阪大基礎工 北川勝浩, 小林哲郎
6. フォノンスクイージング（15分）
東大理 J. Janszky, 小林孝嘉
7. 光子のモード変換の理論と応用（15分）
NTT基礎研 井元信之
8. 二光子干渉とスクイーズド光による分光（15分）
東大物性研 松岡正浩

4月20日（火）午後 14:00～17:10

14:00～15:25（小 林 孝 嘉）

1. （特別講演）单一分子分光（25分）
NTT基礎研 光永正治
2. アモルファス半導体超微粒子のサイズ効果と光学非線形性（10分）
名大工, 名工大^A 中村新男, 李 精力, 時崎高志, 細野秀雄^A
3. ランダム系における位相共役光発生（15分）
東大工 谷口伸彦, 花村榮一
4. MX一次元鎖の光物性と非線形性（15分）
分子研, 高エネルギー研 岩野 薫^A, 那須奎一郎

15:55～17:10 (中 村 新 男)

5. 層状結晶 BiI₃の積層不整に起因した励起子遷移の光学非線形効果 (15分)

大阪市大理 赤井一郎, 唐沢 力, 小松晃雄

6. フェムト秒白色光干渉計 (15分)

東大物性研, 東大理^A, 理研^B 徳永英司, 寺寄 亨^A, 和田達夫, 小林孝嘉^A

7. 選択反射の過渡応答における干渉とゆらぎの競合 (15分)

東大教養 三井隆久, 桜井捷海

8. エバネッセント光原子相互作用の量子的側面 (10分)

山梨大工 堀 裕和

4月21日 (水) 午前 9:30～12:30

9:30～10:50 (北 野 正 雄)

1. (特別講演) 微小領域における光閉じ込め (25分)

東大工 五神 真

2. 超短共振器レーザーの指向性 (10分)

電通大 氏原紀公雄

3. マイクロキャビティ中の量子井戸におけるキャビティモードと励起子モードの結合 (10分)

阪大基礎工 小谷謙介, 張 紀久夫

4. 半導体マイクロ共振器における共振器-励起子結合効果 (15分)

東大生研 荒川泰彦, 張 振龍, 西岡政雄

11:20～12:30 (五 神 真)

5. 半導体レーザーによるRb磁気光学トラップ (10分)

京大工 北野正雄

6. ポール・トラップ中のレーザー冷却されたイオンのスペクトル (15分)

東大理 清水忠雄

7. 量子干渉効果と原子の非線形光学過程 (15分)

電通大レーザー研 白田耕蔵, 張 光志, 太田光弘

8. 縮退4光波混合法による金微粒子ドープガラスの非線形光学特性 (10分)

大阪工業技術試験所 福見俊夫

4月21日 (水) 午後 14:00～17:05

14:00～15:30 (舛 本 泰 章)

1. (特別講演) フォトンエコーフレーバーによる複雑系の低エネルギー励起の研究 (25分)

東北大理

斎官清四郎

2. 色素溶液と色素蛋白質の光励起状態のダイナミクス (15分)

阪大理, 北大理^A 櫛田幸司, 村上 洋, 渡辺純二^A

3. 低温マトリックス中の有機分子の高速ダイナミクス (15分)

筑波大物工 中塚宏樹

4. 1次元 Frenkel 励起子系の超放射 (15分)

東大工 時弘哲治, 真鍋芳宏, 花村榮一

16:00~17:05 (張 紀久夫)

5. Excitonic n-string (15分)

東大工 江崎ひろみ, 時弘哲治, 花村榮一

6. 時空間スペックルと長距離相関 (10分)

静大理 富田 誠

おわりに 阪大理 櫛 田 孝 司 (10分)

ZnP₂ におけるポラリトン量子ビートの観測

筑波大・物理 三品具文, 舛本泰章

光と励起子系のコヒーレントな相互作用は, 実験, 理論の両面に渡る重要な問題である。従来, この様な相互作用の研究においてはフォトン・エコー, 或いはポンプ・プロープ法などの実験手法が用いられてきた。これらの実験手法では相互作用の情報が物質系の非線形分極を通じて検出される。一方, 自由誘導緩和 (FID) は, 線形分極から得られる信号で, こうした相互作用のより直接的な情報が得られるのではないかと考えられる。我々は, 黒色ZnP₂半導体結晶中の励起子において自由誘導緩和の測定を行った結果, ポラリトン量子ビートならびに光と励起子のコヒーレントな相互作用に起因する現象を観測した。

黒色ZnP₂半導体結晶は, その吸収スペクトルにn = 7にも及ぶワニエ励起子系列が観測される興味深い物質である。実験は, サンプルとして石英管中で気相成長させたZnP₂結晶を用い, 光源にはフェムト秒モードロックチタンサファイヤレーザーを使用した。レーザー光は, 2つのビームに分割された後, 片側のビームはサンプルに入射させ, 透過光と時間遅延をつけたもう一方のビームとを光学非線形結晶により混合することにより, 透過ビーム強度の時間変化を測定した。

レーザースペクトルをn = 1励起子に同調させて自由誘導緩和の実験を行った場合, 単純な指數関数的減衰が期待されるが, 実際の実験結果では周期がしだいに広がっていく奇妙な振動構造が観測された。また, 時間原点付近では入射レーザパルスに対応するピークと自由誘導緩和信号との間に深いディップが観測された。前者の効果は, 光パルスの伝搬効果を反映したポラリトン分枝間の

干渉による量子ビートであり、また、後者の効果は励起子が光波の吸収から放出への転回点に相当するデイップである。これらの効果は、有限の厚みを持つサンプルと有限の時間幅を持つ励起光を用いた時間分解実験では不可避の効果であり、実験結果を解釈するに当たっては十分注意を要する問題である。

GaSe 中 の 自 由 誘 導 減 衰

通信総研、北大電子研^A、東工大・理^B 長谷川敦司、黒田 隆^A、南不二雄^B

半導体中の励起子分極の減衰の様子を時間領域で調べることを目的として、フェムト秒光パルスを励起光として用いて縮退4光波混合信号光と反射光の時間変化を直接調べた。実際には、層状半導体GaSeを試料として用い、励起子と共に鳴したエネルギーを持つフェムト秒光パルスを試料に入射して実験を行った。

励起子と共に鳴した縮退4光波混合信号の時間変化から、GaSe中の4光波混合信号はフォトンエコー的であることが判明した。フォトンエコーは励起子線の不均一広がりが大きい場合に観測される現象であるが、GaSeの4光波混合信号には均一広がりに起因する信号も重畠していることも分かった。この結果を解析することにより、この系の不均一幅と均一幅が同程度であることを示した。

励起子線と共に鳴したフェムト秒光パルスの反射光の時間変化の測定は非共鳴項の影響を取り除くために、ブリュスター角入射を行った。この配置を取ることにより、励起子系の自由誘導減衰の時間変化が直接観測できた。減衰曲線より、励起子の自由誘導減衰が時定数2ps程度で起こっていることが分かった。この結果は縮退4光波混合の結果と一致している。

半導体超格子におけるコヒーレントフォノン

筑波大・物理 山本愛士、三品真文、舛本泰章

近年、レーザー技術の発展により、フェムト秒オーダーの非常に短いパルス幅のレーザー光源が得られ、フォノンの振動周期に比べて十分に短いために、コヒーレントなフォノンを生成、測定することが可能となってきた。フェムト秒パルスを試料に照射すると、コヒーレントなフォノンが生成され、試料の屈折率の時間変化にその振動成分を持つ。従って試料の反射率や透過率変化も同様の振動成分を持つため、コヒーレントフォノンの動的な振る舞いを測定することが可能である。これまでにいくつかの試料においてコヒーレントフォノンの測定がなされているが、その生成メカニズムに関してはよく分かっていないのが現状である。[1, 2]

我々は、GaAs/AlAs超格子のラマン散乱において、バルク結晶ではみられない新しい音響フォノンの折り返しモードが観測されることに着目し、そのコヒーレントフォノンの測定を行ってみ

た。光源にはモード・ロック Ti:Al₂O₃レーザー (750nm, 180fs, 82MHz, 0.85nJ/pulse) を使用し、反射配置で時分解ポンプ・プローブ分光を行った。GaAs₁₅/AlAs₁₅超格子においてその反射率の時間変化を測定したところ、最も低次の音響フォノン折り返しモードに対応した振動を観測する事に成功した。このフーリエパワースペクトルを計算したところ、1本の鋭いピークがみられ、これはダブレットの折り返しモード内の高エネルギー側のモード (B₂モード)に相当することが分かった。このモードは、超格子の界面が節になる格子振動に対応することから、このコヒーレントフォノンは、ポンプ光によりキャリアが井戸層に選択的に生成されることに起因しているものと考えている。

最後に、試料を快く提供して下さいました大阪市大の中山正昭先生に感謝致します。

- [1] W.A. Kütt, W. Albrecht, and H. Kurz, IEEE J. Quantum Electron. QE-28, 2434(1992).
- [2] T. Mishina, Y. Masumoto, B. Fluegel, K. Meissner, and N. Peyghambarian, Phys. Rev. B46, 4229(1992).

ランダム2準位系と光の混合状態

東北大・理 萱 沼 洋 輔

ひとつひとつが大きな振動子強度をもった量子ドットを空間的に稠密に分布させたとき、電子・正孔は閉じ込められるが、電磁場を介して励起は移動する。その結果、試料全体としては光との共鳴にコヒーレントな効果が生ずるであろう。この問題を、格子上にランダムにばらまかれた2準位系のモデルにより調べる。¹⁾

s-likeな基底状態と p-like な励起状態とからなる濃度Cの2準位系とフォトン場との非相対論的量子電磁力学の方程式を、各自由度に対するグリーン関数の連立方程式とする。これを、C→0 およびC→∞の両極限で正しい解を与える自己無撞着の近似により解く。C→0 の極限では、2準位系の励起状態には自然放出による一定の自然幅がつき、入射した光はランダムな方向にレーリー散乱を受けるであろう。一方、C→∞の極限では、光と励起状態とのコヒーレントな混合モードであるポラリトンが系の固有状態となり、励起状態の「寿命」は（試料のサイズが無限大ならば）無限大となる。また、光の「散乱」は消える。一般に、他のパラメーターを固定して、Cを増して行くとある値のところで、フォトンの状態密度にギャップ（ストップバンド）が生まれ、二つの描像のあいだの乗り移りがあることがわかる。このような状態変化は、反射・透過係数の異常なドット濃度依存性として観測されるはずであり、実際、ゼオライト細孔中に分子クラスターをドープした系でそのような異常反射が報告されている。

1) Y. Kayanuma: J. Phys. Soc. Jpn. 62(1993) 346.

量子相関をもつ光の発生と応用（...提案...）

東大・教養 久我隆弘、平野琢也

パラメトリック過程により発生する二つの光線は、ツイン・ビームとも呼ばれ、両者は強い相関をもっている。講演では、パラメトリック蛍光、発振器、增幅器などによる、各国のグループの実験結果を紹介し、それぞれの方法の長所・短所を議論する。

また、最近の半導体素子を用いたツイン・ビームの発生なども紹介し、その応用・将来性などを議論する。さらに、教養学部で計画・準備している、半導体素子を用いた実験なども紹介し、議論したい。

古典系と量子系

東大・教養（物理学教室）清水 明

我々は通常、古典物理を習ってから量子物理を学ぶ。これは学び易いやり方なのかもしれないが、ともすると、様々な誤解の元凶にもなっているように筆者には思える。そこで「非古典性」等の、古典系と量子系の対応関係にまつわるいくつかのポイントを整理してみたい。

前半では、「ひとつの量子系に対応する古典系は、基本的に、古典波動にも古典粒子にもどちらにもなりうる」事を強調したい。従って、眞の「非古典性」とは「同じ量子状態が、ある場合には粒子性を示し、別の場合には波動性を示すという性質である」と考える他ない。この立場では、例えば電子系で研究されているものかなりの部分は古典波動としての電子波の性質に過ぎないことがある。この観点から、例えば「光子数の定まった状態（number state?）」には非古典的なものもそうでないものもある事を指摘したい。

次に、「非古典性」の定義をもっとゆるめて、光については「密度演算子をP関数表示したときに、Pが負になったり特異になったりするのが非古典的状態」という、よく使われる定義を採用してみる。これは、古典波動の示し得ない振る舞いをする状態を「非古典的光子状態」と呼ぶことにあたると考えられていて、ちょうど電子について古典粒子では説明できない現象を「量子効果」と呼ぶのと同様である。さて、この定義から導かれる非古典的光子の例として「フォトンカウンティングをした時にサブポアソン化していれば非古典（波動）的である」と結論されることが多い。しかし、この最後の結論だけが一人歩きしている例が少なからず見受けられる。その実例として、サブポアソン化が観測されたある実験の結果は、古典波動で完全に説明できてしまう事を注意したい。

後半では、上と逆の視点、即ち「ひとつの古典系に対応する量子系は、通常の量子化規則だけでは一意的に定まらない」という事を注意する。具体的には、古典系のハミルトニアン H_{cl} から量子系のハミルトニアン \hat{H} を定める事は一般には出来ず、少なくとも \hat{H} のオーダーの不定性が残る。

そして、正しい \hat{H} は本来ただひとつしかなく、それは量子力学自身によってのみ（ゲージ不变性などで）決定される。

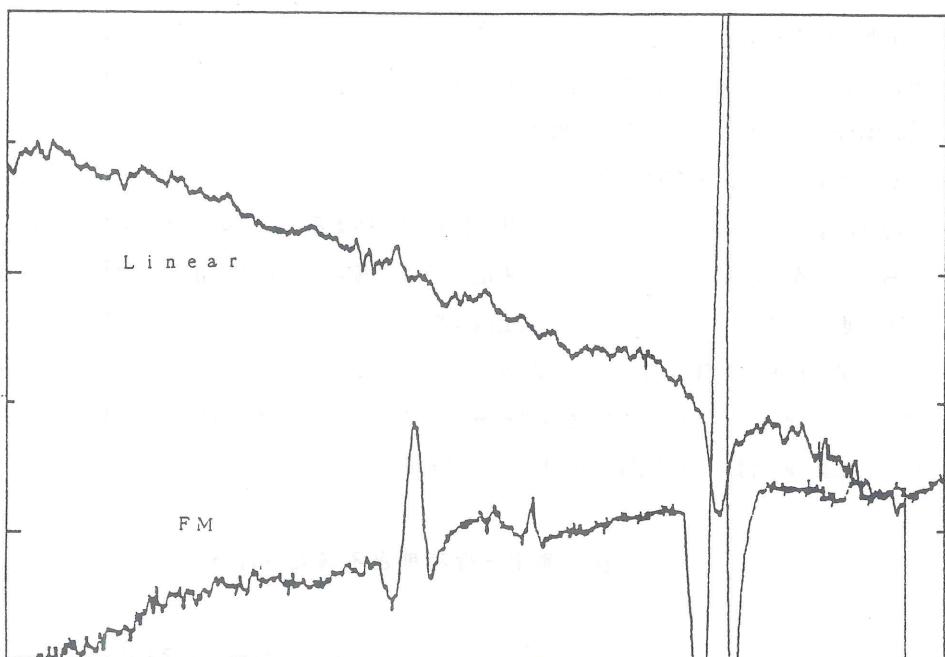
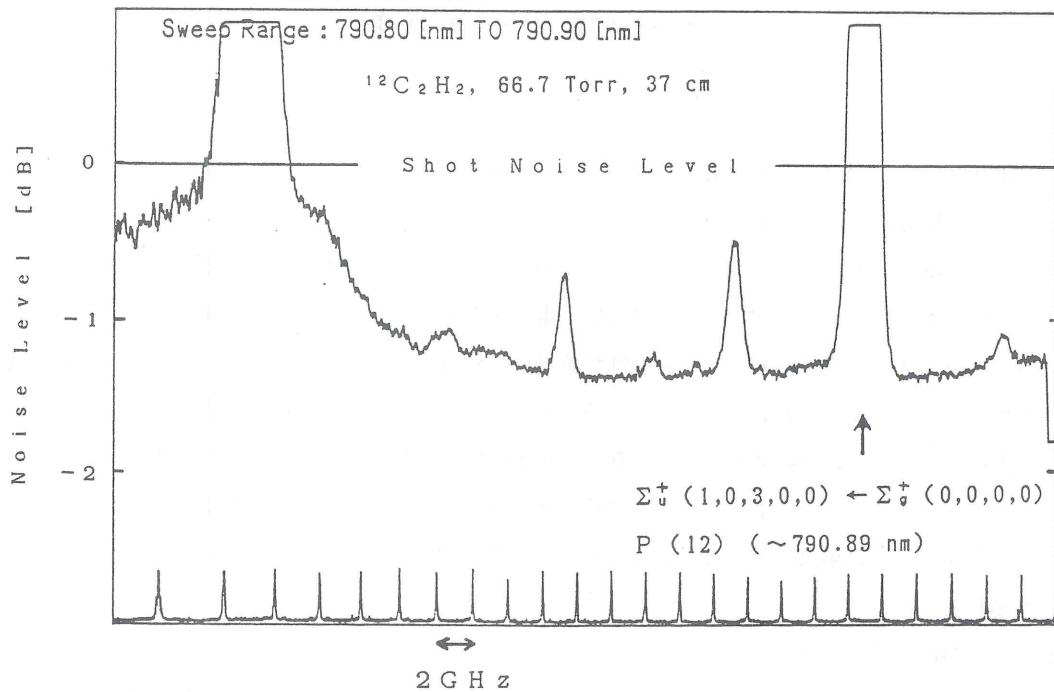
ところが、量子光学や測定理論の研究ではこの事実がほとんど無視され、 \hat{H} を得るのに、単純に H_{el} を通常の手続きで量子化したり、あるいは、全く勝手な形を仮定したりすることが多い。そのような理論は、少なくとも \hbar のオーダーの誤差を含む可能性があるわけで、量子効果については何も結論を下せないはずだ。従って、正しい \hat{H} を使って計算するか、または“有効ハミルトニアン”を使うにしても、その有効ハミルトニアンがどういう条件のもとで有効なのか、その条件を同時に計算して明示する必要があるはずだ。さもないと、理論の有効範囲が示されていないというはなはだ不十分な理論であるか、あるいは自然界と無関係な架空の議論になるか、あるいはひどい場合には、気がつかないところで矛盾が出てくるような理論になっている恐れもある（通常、座標系もゲージも固定して計算するので、ローレンツ不变性やゲージ不变性が破れていても気がつかない事がある）。一例として、量子非破壊（QND）測定の従来の理論の問題点を論じて、正しい一般理論 [A. Shimizu and K. Fujita, '91; '92] のポイントを紹介する。時間が余れば、その正しい理論の適用された最初の実例 [A. Shimizu, '91] も紹介したい。

半導体レーザーによる振幅スキューズド光を用いた吸収分光

慶大・理工 山田興一、佐々田博之

NTT基礎研 町田 進、山本喜久、井上修一郎

スキューズド光を利用する分光法は、通常のコヒーレント光による分光法に伴う量子雑音（Shot Noise）の限界を越える超高感度分光の可能性を秘めている。ここでは、半導体レーザーによる振幅スキューズド光を用いたアセチレン分子 ($^{12}\text{C}_2\text{H}_2$) の吸収分光実験を行い Shot Noise レベル以下の信号を検出したので報告する。高出力抵抗定電流電源で充分高く励起された液体窒素温度の GaAlAs 系半導体レーザーからの光は、Balanced Detectionの結果検出系応答周波数 (<100MHz) の範囲で約 -1dB 振幅スキューズしている。790.8nm から 790.9nm でのスペクトルの例（図1）を、通常の線形吸収分光と FM 分光（toneburst法）の結果（図2）と併せて示す。Shot Noise 以下数本の信号の帰属は現在不明である。得られた信号の特徴は、次の通りである。(1) 当初、FM 分光との類推から微分形（の2乗）のスペクトル形状を予想したが結果は線形吸収形状に近い。(2) 長波長側の大きいピークは既知の線 ($\Delta I / I \sim 3 \times 10^{-3}$) であるが、短波長側の大きいピークに相当する信号は線形吸収及び FM 分光では検出されない。(3) FM 分光の線形性を信頼すると、信号強度が線形吸収係数に線形でない。以上より、信号発生機構は主にモード分配雑音に起因すると考えられ、数値計算での雑音信号レベルの予想値とも矛盾しない。



量子測定と干渉効果

東大・物性研 上田正仁

本講演では量子測定と干渉効果に関する以下の四つのトピックスについて議論する。

1. 干渉効果は量子的といえるか？

ここでは量子的という言葉の定義を古典極限 $\hbar \rightarrow 0$ に対する補正と解釈するものとする。古典極限では光（質量がゼロのボゾン）は波に、電子（フェルミオン）は粒子に帰着するので光にとっては粒子性が、電子にとっては波動性が量子性の現れということができる。しかしながら、波動性を示す干渉実験においても、粒子性を示すカウンティング測定（電流雑音測定）においても光と電子には完全に対応する現象が存在し、両者の間に差はみられない。この理由は、ヤングタイプの干渉やカウンティングされた数の揺らぎはともに一体効果の現れであるからである。しかし、高次の干渉効果には、exchange amplitudeが寄与するためにボゾンとフェルミオンの間に差が現れる。

2. 光子対の性質と用途

パラメトリック相互作用によって生じるシグナル光とアイドラー光には次の様な著しい特長があり、バラエティに富んだ実験を可能にしている。

- (1) 位相共役 (2) 同時刻発生 (3) 真空状態の位相情報の保持 (4) スピン相關

3. 二つの位相

干渉計に現れる位相は单一量子に対して well-defined で、ボゾンとフェルミオンの区別はない。他方、ホモダイン検波に現れる位相はかならずしも well-defined な概念ではなく、ボゾンの場合とフェルミオンの場合を峻別する必要がある。

4. 量子測定は本当に不可逆か？

観測によって密度演算子は非ユニタリーに時間発展するが、このことは必ずしも測定が非可逆であることを意味しない。たとえば、測定後の密度演算子から測定前の密度演算子が原理的に計算する事ができるなら、そのような測定は論理的に可逆であるということができる。いわゆるパウリの第一種測定に属するすべての測定やフォトンカウンティング等はすべてこの意味でも非可逆である。他方、真空揺らぎに反応する量子カウンティングは論理的可逆測定であることが示される。本講演では、その物理的起源について議論する。

量子測定と保存則と不確定性原理

名大・教養（数学科） 小澤正直

1952年に Wigner によって有界保存量と非可換な物理量の測定精度に量子力学的制約があること

が発見され、1960年に荒木と柳瀬によって、離散的物理量の測定に関して極めて厳密な証明が与えられた。しかし、多くの量子論的な測定精度の制約が不確定性原理から得られていることに反して、この保存則からの制約と不確定性原理との間の論理的関連はこれまで明確にされていなかった。この講演ではこの問題に関して、最近、得られた成果を報告する。従来より、測定精度を表す指標は二種類あり、一つは測定値の精度を表し、一つは測定後の状態の精度を表す。この両者に対応する量子力学的物理量として、誤差作用素N及び擾乱作用素Dを導入する。すると、N、D及び保存量との間に常に成立する交換関係が見い出される。この交換関係と良く知られた不確定関係の結果として、Wigner-Araki-Yanase の定理の証明が容易に得られる。この方法の応用として、1) Wigner-Araki-Yanaseの定理の連続スペクトルをもつ物理量への拡張、2) Yanase による、スピンの測定における精度の制約の精密化、3) 摆乱を許す、より一般的な測定における測定値の精度の制約の発見などが得られる。また、測定精度と装置の巨視性に関しても新しい知見が導かれることも報告する。

Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnS_ySe_{1-y}混晶歪超格子のフェムト秒過渡吸収分光

名大・工 時崎高志、酒井 博、中村新男

これまで様々な物質に対してフェムト秒ポンプ・プローブ分光法が応用してきた。とくにプローブ光として白色光を用いれば、吸収スペクトルの時間変化が測定できる。しかし、多くの場合、特定の波長における吸収の時間変化から光励起キャリアの緩和などが議論されていた。このような解析では、例えば吸収線のブロードニングによる見かけ上の吸収増加が誤って解釈される恐れもある。

本研究では、吸収線が“不均一広がり”と“均一広がり”から成ることを考慮し、光励起によって“均一広がり”的形状が変化するという解釈に基づいて、過渡吸収スペクトルの解析を行った。この解析によって、吸収変化のメカニズムや光励起キャリアの緩和ダイナミクスについて詳細な議論が可能となる。

試料に用いたZnCdSe/ZnSSe混晶歪超格子では、励起子結合エネルギーが～35meVと大きく、室温でも励起子吸収線は独立した吸収ピークを見せる。この試料に対して紫外フェムト秒パルス光によるバンド間励起を行った。測定された励起子吸収線の時間変化を前述の方法で解析し、均一広がり（ローレンツ形）の3つのパラメーター（幅、ピーク位置、面積）の時間変化を得た。この結果は、既存の理論にキャリアの緩和と励起子生成を考慮することで定性的に説明できた。また、この様な解析をより詳細に行えば、理論との定量的な比較も可能であると考えられる。

電子-格子強結合系のフェムト秒分光 -正孔、励起子の自己捕獲初期過程-

名大・工^A, 名大・理^B 岩井伸一郎^A, 時崎高志^A, 中村新男^A,
柴田隆仁^B, 谷村克巳^B, 伊藤憲昭^B

半導体や絶縁体における、光励起状態からの緩和過程に、電子-格子相互作用が重要な役割を果たすことは、よく知られている。アルカリハライドのように、その相互作用が非常に大きい物質では、自由電子-正孔対や励起子を励起した場合、自己捕獲励起子（STE）と呼ばれる局在状態が生成される。自由電子-正孔対から、STEへの緩和過程は、① ~100fsで、正孔の自己捕獲が起こり、[自己捕獲励起子（V_x 中心）+自由電子]となる。② 次に、V_x 中心が、電子を捕獲して、STEへ緩和する。と、長い間考えられてきた。しかし、このような、STE生成の初期過程を、リアルタイムで捉えた例は、これまでに無い。そこで、我々は、電子-格子強結合系での自己捕獲過程を明らかにするために、フェムト秒紫外光（波長 303nm, パルス幅 ~200fs）を用いてKI, RbIの過渡吸収分光を行った。第一に、電子捕獲中心（NO₂⁻）を含むKIを用いて、自由正孔単独の、緩和過程を調べた。その結果、① 励起後<1ps 以下で、一中心型の自己捕獲正孔（Small polaron）及び、三中心型の自己捕獲正孔が、V_x 中心の前駆体として生成されること。② それらの前駆体は、約10psを要して、二中心型の自己捕獲正孔（V_x 中心）へ緩和することがわかった。第二に、KI, RbIでの、自由電子-正孔対から、STEが生成される初期緩和過程を調べた。① 正孔は、一中心型及び、三中心型の自己捕獲状態を形成し(<1ps), ② この前駆体と電子は、相関を保ちながら、約10psで、STEを形成することがわかった。このような、初期過程の研究から、STE生成の従来の抽像が否定され、~10ps以下の時間領域に、これまでに知られていない緩和形態が存在することが明らかになった。

100フェムト秒領域の時間分解ラマン分光

東大・物性研 田中耕一郎, 大宅秀幸, 末元 徹

半導体の光励起キャリアの超高速緩和過程は高速応答のデバイスを開発する上での必要な情報であるばかりでなく、電子-電子散乱、電子-格子散乱などの相互作用が競合する非常に興味深い舞台でもある。従来こういった研究は白色光を用いたポンプ-プローブ型の飽和利得分光やアップコンバージョンを用いた時間分解発光でおこなわれていたが、装置が複雑である、調整が微妙である等の欠点があった。それに対して、自然放出ラマン散乱をポンプ-プローブ法で検出する時間分解ラマン分光は、簡単な装置で 100フェムト秒領域の励起電子の緩和に関する知見が得られるという利点が

ある。今回我々はGe結晶においてフェムト秒時間分解ラマン散乱の実験を行った。その結果, L点における電子ラマン散乱が約1psの時定数で増加することを見い出した。また, 光励起電子は約700fsの時定数で冷却することも明らかにした。1psの時定数は最初 Γ 点に励起された電子がL点に流入する時間であると結論される。

フェムト秒時間分解ラマン利得分光による高分子の構造緩和の研究

東大・理 小林孝嘉, 吉澤雅幸

共役高分子中の励起子は、電子フォノン相互作用により主鎖構造緩和を伴う自己束縛励起子を作ると予測されている。これまでに我々が行なったフェムト秒時間分解分光により、自己束縛励起子の生成過程に相当する150fsの時定数をもつ光誘起吸収スペクトルの変化が観測されている〔1-3〕。本研究では、フェムト秒時間分解ラマン利得分光により、共役高分子励起状態の主鎖構造緩和の研究を行なった。試料としては、ポリジアセチレン(PDA-C₄UC₄)青相配向蒸着膜を用いた。まず、第1の励起光(1.98eV, 100fs)により励起子を生成し、次に光励起された自己束縛励起子の吸収と共に鳴した第2の励起光(1.78eV, 200fs)とフェムト秒白色光を同時に試料に入射してラマン增幅過程を観測した。2つの励起光の遅延時間を変えることで、励起状態のラマン信号を時間分解測定することができる。基底状態の信号である遅延時間-0.5psでは、C=CおよびC≡C伸縮振動による信号が、1540cm⁻¹と2060cm⁻³に現われた。これに対し、0.0psでは1200-1400cm⁻¹に、0.2psおよび0.5psでは1200cm⁻¹に新たなラマン信号が観測された。これは、自己束縛励起子生成により主鎖構造緩和が起こり、アセチレン型(=C R-C≡C-C R=, Rは側鎖)の主鎖構造がブタトリエン型(-C R=C=C=C R-)に変化したことを示している。新たな1200cm⁻¹の信号は、C=C二重結合が一重結合に近づいたためである。一方、三重結合C≡Cは連続した二重結合に変化するために、伸縮振動モードの振動数変化が小さく本研究では観測されなかった。高分子の励起状態生成による構造緩和が、本研究のフェムト秒ラマン分光により初めて実験的に明らかにされた。

[1] M. Yoshizawa et al., IEEE J. QE-25 (1989) 2532.

[2] T. Kobayashi et al., J. Opt. Soc. Am. B7 (1990) 1558.

[3] M. Yoshizawa et al., Appl. Phys. B53 (1991) 296.

原子系のスケイジング

阪大・基礎工(電気工学科) 北川勝浩, 小林哲郎

二準位原子のエネルギーとダイポールの間には角運動量の交換関係に基づく不確定性関係があり、プロッホ・ベクターは方向不確定性 $\Delta\varphi$ によって円錐となる。全ての原子のベクターが平行な最も

コヒーレントな状態（コヒーレント・スピニン状態）でも $\varphi \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$ である。一つの極限分光として少数の原子の波動関数の位相変化を分布変化として検出するラムゼー法では $\Delta\varphi$ が精度を支配し、スクイジングによるその抑圧が重要となる。他に超低雑音光増幅、スクイズド光放出も期待される。二準位系のスクイジングにはいくつか定義があるが、WodkiewiczとEberlyのS U(2)スクイズド状態は、量子限界の克服に貢献しない。BarnettとDupertuisのMulti-Atomスクイズド状態は、対をなす二原子間には量子相関があるが、対と対の間には量子相関が無いので大きな改善は期待できない。北川と上田のスクイズド・スピニン状態は、全ての原子間に量子相関があり不確定性は究極的には原子1個分まで抑圧可能であるが、非線形ハミルトニアンの原子系での実現法が未解決である。Wineland等は二つの原子とスクイズド光との相互作用による量子相関の転写を提案した。原子のスクイズド状態の発生法と検出法の具体化には、原子系と光の相互作用における不確定性の考察が必要であり、実験的にも超高Q光学共振器内での少数原子と光との相互作用が重要と思われる。

フォノンスクイージング

東大・理 J. Janszky, 小林孝嘉

多くの分子の電子遷移には振電相互作用により、振動が結語している。そのため、例えば基底状態、最低電子励起状態を考えた場合、振動の周波数が変り、断熱ポテンシャルが最低となる配置座標が異なってくる。基底・励起状態を单一モードの単振動で近似したとすると、非常に短いパルスで励起すると、フォノンコヒーレント状態、非常に長いパルスで励起するとフォノン数状態が励起される。その途中でフォノンの直交成分のスクイーズ状態を形成する条件が満たされることがある。特に周波数が変る場合には、ある程度以上に短いパルスであると必ずスクイーズする条件を満たすことが示される。これを実験的に検証するために、更に高い励起状態への時間分解吸収スペクトルがどのように変化するかの計算を行なった。またスクイズ状態を形成するのにフォノン周期よりも短い超短パルスを用いずにチャープしたパルスを用いても可能であることが判った。

二光子干渉とスクイーズド光による分光

東大・物性研 松岡正浩

これまで我々の研究室では、スクイーズド光の発生に関して広帯域スクイージングやアンチバンチングとサブポアソン統計の観測を行ってきた。また、二光子干渉実験ではレーザーパルスや微粒子からの散乱光の超高速パルス幅測定を行ってきた。他方、現在各地でスクイーズド光発生の実験が試みられている。そこで、今後はスクイーズド光の分光への応用が必要になってくるという立場から、量子雑音以下の超高感度分光と原子系の位相緩和の制御の実験の可能性について述べた。

量子雑音以下の超高感度分光については、マイケルソン干渉計の高感度化、吸収分光やFM分光の高感度化を行うための条件について述べた。特に、少数原子系に対する分光、例えば、原子線や微小共振器中の原子、レーザー冷却された原子の分光への応用が今後重要になると予想されることを述べた。

原子系の位相緩和の制御は、直交位相スクイーズド状態の光の中では、原子の励起状態の位相が直交成分によって早い緩和と遅い緩和を示すというものである。その実験的実現が注目されることを述べた。

單一分子分光

NTT基礎研究所 光永正治

ここ2年程で固体分光の分野で急速に注目を集め始めた、単一分子分光について世界の流れを概説する。現在までに米国IBM、フランスCNRS、スイスETHで主にp-terphenyl中のpentaceneを用いて幅広い研究がなされている。手法は、単位均一幅あたりの平均分子数が1個以下であるような極端に濃度の低い試料からの蛍光を励起スペクトルとして観測する。これが可能となる条件は、(1) 吸収に関与する遷移が大きな双極子能率と狭い均一幅をもつこと、(2) 蛍光効率が高いこと、(3) ポトルネックが軽いこと等である。また、検出のための実験系は、(1) 狹いスポットを弱いパワーで照射する事、(2) 蛍光の回収効率を50%近くまで高める事が重要となる。単一分子分光を用いたトピックとしては、均一幅の観測、その温度依存性、励起強度依存性、スペクトル拡散、永続的ホールバーニング、1次および2次のシュタルク効果、フォトンバンチング及びフォトンアンチバンチング等多岐にわたる。今後この分野が発展するためには、(1) 他の分子、イオン、Fセンター等のゲスト材料、あるいは他の分子、結晶、ファイバー等のホスト材料で、いかに一般的に観測できるか、(2) 単一粒子系に特有の量子力学的挙動をいかに引き出していくか、(3) 単一分子メモリーを含めた応用的な側面をアピールできるか、が課題となろう。

アモルファス半導体超微粒子のサイズ効果と光学非線形性

名大・工 中村新男、李穎力、時崎高志

名工大 細野秀雄

アモルファス半導体の電子状態は、長距離の規則性を失って局在化しているが、短距離の規則性はもつと言われている。このような電子状態の拡がりや短距離的な規則性が及ぶ範囲がどの程度であるかを知ることは、アモルファスの電子状態の観点からも興味がもたれる。アモルファス構造の半導体を超微粒子化して、そのサイズを減少させた場合、このような局在状態の拡がりとサイズが

同程度になると、電子状態にサイズ効果が現れることが期待される。アモルファス化が容易なPを対象にして、イオン注入法とガラス溶融法を用いて、アモルファス超微粒子を作製し、その吸収と3次非線形感受率の測定を行った。 SiO_2 ガラス中に $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ のドーズ量で、Pをイオン注入した場合、直径が3～5 nmのa-p超微粒子が析出する。吸収スペクトルでは、吸収端がバルクのアモルファス試料のそれに比べ、短波長側のシフトを示した。これは、吸収端近傍の電子状態に対してサイズ効果があることを示唆する。さらに、非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は、 $\sim 1 \times 10^{-6} \text{ esu}$ という大きな値を示した。超微粒子のサイズと非線形感受率および吸収端のブルーシフトとの定量的な関係については、未だ、明らかではないが、これらの結果は、アモルファス半導体の大きさをナノメートルスケールで制限することによって、電子状態や緩和過程が変化することを示唆している。

ランダム系における位相共役光発生

東大・工 谷口伸彦、花村榮一

粒子（この仕事では、励起子または励起子ポラリトン）の弱局在は、多数の不純物による粒子の散乱とその時間反転の過程の干渉による。他方、位相共役光の発生は、前方及び後方ポンプ光照射下におけるプローブ光の時間反転波の発生である。不純物散乱の効果を摂動論で取り入れて、励起子ポラリトンが弱局在を示すようなときに位相共役光の発生強度が増大することを導くことができた〔文献(1)〕。この増大は、他の3次の非線形光学過程には期待できないことで、正に励起子ポラリトンの弱局在の時間反転の過程が、probe光の時間反転の過程を増強しているためである。

この仕事においては、不純物の散乱効果が強くなり励起子の局在・非局在転移を（易動度端 ω_0 ）を示すようなときは、アンダーソン局在のスケール則を援用して、位相共役光発生強度のポンプ周波数 Ω に対する依存性を調べた。 $\Omega \approx \omega_0$ 付近での特異な振舞いを予測することができた〔文献(2)〕。前方と後方ポンプ光の misalignment の大きさに依存して、 $\Omega \approx \omega_0$ 付近のプローブ光に対して、位相共役強度はカスプ状の特異性を示すことが分かり、逆にこの測定が易動端 ω_0 の観測に有力な手法を与えると思われる。

- (1) E. Hanamura: Phys. Rev. B39, 1152(1989).
- (2) N. Taniguchi and E. Hanamura: Phys. Rev. B47, May 15(1993).

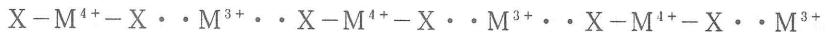
題目「MX-1次元鎖の光物性と非線形性」

分子研 岩野 薫、高エネ研 那須奎一郎

近年、1次元系の特異な物性についての関心が多方面で高まっている。その1つの例として、擬1次元ハロゲン架橋金属錯体について光物性の観点から、「非線形性」に力点を置いて報告した。

擬1次元ハロゲン金属錯体とは、金属M(M=Pt, Pd, Ni)とハロゲンX(X=Cl, Br, I)が交互に並んだ1次元鎖が、それを取り巻く配位子、カウンターイオンによってお互いに水素結合で結ばれたものであり、鎖間距離が8 Å以上と比較的大きいため、少なくとも電子的には1次元性が良いと考えられている。

M=Pt, Pdの場合、基底状態では電子格子相互作用によりパイエルス転移が起きており、以下のような混合原子価状態になっている。



我々は、このような状態からの線形及び非線形光学応答を理論的に考察した。具体的には、1次元パイエルス・ハバード模型を用い、励起子効果及びハロゲン副格子の古典揺らぎを取り入れて、光吸収、電場変調、及び、第3高調波発生の各スペクトルを求め、実験との良い一致を得た。

また、この物質では、格子の非線形性により、ソリトン、ポーラロンといった非線形励起が存在すると思われ、対応する理論結果についても報告した。

層状結晶BiI₃の積層不製に起因した励起子遷移の光学非線形効果

阪市大・理 赤井一郎、唐沢 力、小松晃雄

層状結晶BiI₃には、各種の積層欠陥に起因した励起子遷移が現れる。（積層欠陥励起子遷移R, S, T線、P線、W帯）R, S, T線は、結晶成長中に自然に形成され、マクロな領域で均一な対称性を保った構造をもつ積層欠陥に束縛された励起子による遷移で、極短時間光パルスで強励起することにより、励起子と光の強い相互作用による非線形光学効果（光学的ショタルク効果）を詳細に調べることが出来る。また、同じパルス光で実励起された励起子間での励起子-励起子相互作用によるスペクトル変化も観測される。一方、P線では、R, S, Tとは異なった非線形光学応答を示し、比較的弱い励起密度下において顕著な吸収強度の減少が観測される。W帯は、母体結晶中に人為的に歪みを加えることによって対称性の異なる円板状微結晶が生成され、その中に閉じこめられた励起子によるものと考えられている。W帯でも、P線と同様に顕著な吸収強度の減少が見られるが、吸収係数のsaturation densityの励起光エネルギー依存性に特異な振る舞いがみられる。講演では、これら励起子の非線形光学効果について述べ、励起子の環境の違いによる非線形応答の違いについて考察する。

フェムト秒白色光干渉計

東大・物性研, 東大・理^A, 理研フロンティア^B 徳永英司, 寺嶋 亨^A, 和田達夫^B, 小林孝嘉^A

フェムト秒白色光を用いて周波数領域の干渉計によるフェムト秒位相分光を行った。検索光（波長620nm, パルス幅60fs）を白色光に変換してから干渉計に導くことの他は文献¹⁾と全く同じである。カーポロードを示す透明な試料CS₂・ガラスについて位相変化・透過率変化スペクトル(DPS・DTS)を450～1000nmにわたって得た。白色光がチャープしているためにDPSは全スペクトルで一度に立上らず、試料のカーポロードのフェムト秒領域での時間変化がDPSに投影されるのを観測した。これを利用すればフェムト秒パルス波形の実時間測定が可能だが、そのための最適なチャープの条件を求めた。また誘起位相変調による白色光の周波数シフトのためにDTSに振動構造が現れるのを観測したが、これはチャープがあるとスペクトルにピークがなくてもシフトが起ることを示している文献²⁾。このシフトによる変化が過渡スペクトルの遅延時間補正後にどのように残るかを数値計算で示すとともに、このシフトによる信号を利用した白色光のチャープ特性の簡単な測定も行った。最後に、遅延時間補正後の時間分解スペクトルについてKK変換が適用できるのは、白色光のスペクトルが平坦かつチャープが線形な場合に限されることを示した。

- 1) E. Tokunaga et al., Opt. Lett. 17, 1131(1992)
- 2) E. Tokunaga et al., Opt. Lett. 18, 370(1993)

選択反射の過渡応答における干渉とゆらぎの競合

東大・教養 三井隆久, 桜井捷海

光学的ヘテロダイン検波の特徴として他の光検出法と比較して高分解能高感度という点が挙げられる。本講演では近年飛躍的に発展した非古典的光を用いた光学的ヘテロダイン検波による極限分光法の提案及びそのための基礎実験の成果としての選択反射における新しい現象について述べる。

一例としてサンプルから輻射される自然放出光（蛍光）をレーザー光を局部発振光として光学的にヘテロダイン検波する場合を考えてみる。蛍光強度が十分に弱い場合には単一光子のスペクトルム、したがって単一光子の電場を時間の関数として得る事ができると予想されるが、局部発振光がコヒーレント光の場合には、ゆらぎが大きすぎるため不可能である。しかし光学的なキャビティと組み合わせたパラメトリックダウンコンバージョンによって得られる二本の完全相關のある光を用い、一方を局部発振光としてヘテロダイン信号を観測し、他方の光の強度測定によって得られたデータと比較する事で可能となる。

本方法は単に単一光子の電場を測定する方法としての意義のみでなく、従来の量子力学が取り扱っていないかった期待値以上の情報すなわち個々の素過程もしくは標本過程の直接の検出という点で

量子力学に新しい視点をもたらす。その結果分光学において、自然幅よりも狭い分解能、光を分光するだけで均一広がり及び不均一広がりを区別して測定する事ができる等、従来量子力学的、統計力学的に平均化されて測定できなかった測定系に対する新しい情報を得る事が可能となる。

エバネッセント光原子相互作用の量子的側面

山梨大・工（電子情報科学科）堀 裕和

誘電体表面近傍での原子と電磁場の相互作用は、原子分極や真空の揺らぎに起因する van der Waals力や Casimir力との関連や、表面の局所場による緩和過程等の点から興味がもたれてきたが、一方、外部から照射されたレーザー光等によって生ずる表面分極と原子の相互作用、すなわちエバネッセント光と原子の相互作用の研究も興味深い内容を含んでいる。周波数 ω のエバネッセント光は、誘電体表面に対して、垂直方向に虚数の、並行方向に真空中の波数 ω/c よりも大きい波数を持つ電磁場として特徴付けられる。虚数の波数は、電磁場の指数的な強度勾配に対応し、表面に平行な波数は、電磁場の並進対称性に関連する運動量であると解釈するのが妥当である。これらの特徴から、強度勾配を利用した表面近傍での相互作用の抽出、また強度勾配に依存する相互作用の強調、さらに、平面方向の大きな運動量による原子の反跳効果の観測、等の実験が可能である。本報告では、これらの実験例を示すと共に、エバネッセント光と原子相互作用の持つ量子的側面、特に微細構造を持つ表面に局在したエバネッセント光と原子相互作用の興味深い点について考察する。

微小領域における光閉じ込め

東大・工 五 神 真

微小な光共振器の中では、輻射場のモードが離散的になる。例えば2準位原子がこの共振器の中にある場合、もし励起状態の均一幅が共振器のモード間隔に比べて十分に狭いとき、原子の遷移エネルギーが共振器のモードと一致しないかぎり、原子の自然放出は禁制となる。即ち、原子の自然放出を光共振器のモードを制御することによって、自由に制御出来るのである。これは、自然放出という輻射場の量子性を最も顕著に反映する現象を操作出来ることを意味するので、光の量子効果に起因する現象を研究する際の有力な手立てとなる。このような分野の研究は、共振器量子電気力学 (Cavity Quantum Electro-Dynamics, Cavity QED) と呼ばれ、これまで主にマイクロ波領域で、リドベルグ原子等を用いた研究が行われてきた。最近、微細加工技術の進歩により、準位幅が広い半導体や、有機色素の系で可視光領域の実験も行われるようになってきた。本講演ではこの分野の研究の現状を概観したうえで、特に微小球光共振器を取り上げ微小光共振器の問題について考える。

屈折率が1より大きな微小球を考える。この球の中では、光の全反射効果によって光が閉じ込め

られる。球の径と光の波長がある条件を満たすと、共振がおこる。この共振モードは Whispering Gallery Mode と呼ばれている。この共振条件は、微小球による平面波散乱、即ち Mie 散乱の問題で、散乱振幅が特異的に大きくなる条件と一致する。数値計算によると、直径40ミクロン、屈折率1.5程度の球の場合に共振器のQ値は10の数十乗にも及ぶ。このように、特異的に高いQ値は低しきい値のレーザーや光双安定素子に利用できる。本講演では、電磁気学的に導出された球形共振モードの特性について述べた上で、我々が最近行っているポリマー微小球による実験について述べる。さらに、微小球レーザーの発振モードを制御する方法として、(1) 光流入効果 (2) 色素のシェル構造ドーピングについて述べる。また、この球形共振器を用いた極限的分光法への応用についても検討する。

超短共振器レーザーの指向性

電通大 氏 原 紀公雄

超短光共振器を用いたレーザーの出力ビームの指向性について論じる。平行平板形の受動超短光共振器における共鳴モードの放射ビームの開き角は、その共振器内の原子からの自然放出光の開き角に等しく、量子論的摂動論による遷移率の式から推定し得る。この開き角は当該の擬モードの共振幅を用いて表現出来る。この共振器を用いたレーザー発振においては、実効的な共振幅が狭まり指向性が高くなる。実効共振幅すなわち実効損失を定常状態において速度方程式から推定すると、レーザービームの立体角はレーザー線幅と光周波数の比程度になることが導かれる。

マイクロキャビティ(MC)中の量子井戸(QW)におけるキャビティモードと励起子モードの結合

阪大・基礎工 小谷謙介、張紀久夫

D B R(Distributed Bragg Reflector)に挟んだQWについて、(半波長)キャビティモードと励起モードが互いに影響し合ってそれぞれの共鳴振動数および放射寿命幅が変化する様子を微視的非局所応答理論に裏付けられた半古典論により解析した。面に平行な波数ベクトル k は光・電子系の両方にとって良い量子数なので、各 k の値ごとに MC・QW 結合モードの(複素)振動数、反射・透過・吸収スペクトルを計算した。両モードの結合は2つのモードの固有振動数が一致する k の値 (k_c) で最も強くなる。MCのQ値(D B R内の層数N)とQW励起子の非放射寿命幅 Γ を変えすると両モードの結合の様子は大きく変化し、条件によっては(k の関数として)両モードの間に乗り移りが起こる。 $k = k_c$ 近傍での反射スペクトルは2つの極小を示すが、 $N \rightarrow \infty$, $\Gamma \rightarrow 0$ の極限では極小位置はほとんど変わらずにその幅が0に近づき、Vacuum-field Rabi Splitting(VRS)に対

応した状況になる。結論として、「MCがQW励起子の自発放射を制御するだけでなく、MCモードも大きく影響を受け、条件によっては両者の区別ができなくなり、極限としてVRSの状況を含む」ことがわかった。

半導体マイクロ共振器における光-励起子結合効果

東大生研 荒川泰彦

量子細線や量子ドットでは電子が、3次元光共振器では光子がそれぞれ波長オーダーの寸法の領域で閉じ込め効果を受ける。電子と光子をそれぞれの共振器の中に閉じ込め、その相互作用を制御することは量子光学の立場から興味深いのみならず、究極の光デバイスの実現という観点からも重要である。本講演では半導体マイクロ共振器における光-励起子結合効果について最近のわれわれの実験結果を述べる。

実験では量子井戸を有する垂直型マイクロ共振器を有機金属気相成長法により作製した。サンプルには厚さの面内依存性があるが、ここではこの依存性を積極的に利用して共振器周波数を変えながら、量子井戸中の励起子との相互作用を共振器の反射スペクトルを測定した。その結果、励起子の周波数と共振器の周波数が一致すると反射スペクトルのdipが明瞭に分離することが観測された（分離の大きさは約8meV）。これは共振器中の真空場と励起子という二つの振動子の強い結合によるものであり、この結果は真空ラビ振動の半導体中での初めての観測として位置づけることができる。さらに、このことを確認するために時間領域においても反射率の測定を行い、分離に対応する振動を観測することに成功した。

今後このような強い結合状態における光非線形効果の究明や新デバイスへの展開などを進めて行きたいと考えている。

半導体レーザーを用いたRb磁気光学トラップ

京大・工 北野正雄

レーザーにより冷却・トラップされた中性原子は、(1) 光との相互作用時間が長い、(2) ドップラー広がりがない媒質である、(3) ド・ブロイ波長が長い、(4) 容器に接触していない、などの際立った特徴があり、光と原子の量子状態の研究や極限的分光において重要な働きをするものと期待されている。

我々は、Zeeman光トラップを用いて⁸⁵Rb原子のレーザー冷却の実験を行なった。冷却、閉じ込めに必要な狭線幅のレーザー光を得るために、回折格子を用いた外部共振器型半導体レーザーを作製した。冷却に用いるセルは直径4cm、長さ12cmの円筒状パイレックスガラス製で、同位体分離された

^{85}Rb が微小量封入されている。 10^{-7} Pa 程度の高真空中を維持するため小型のイオンポンプが接続されている。反ヘルムホルツコイルによってセル中央部に4重極磁場を発生させ、その磁場の中心で6方向からの円偏光ビーム（直径8mm）を交差させた。レーザー周波数をD₂線の $F = 3 \rightarrow 4$ 遷移付近に同調させると中心に直径1mm程度の非常に明るい輝点が観測された。これはトラップに捕捉、集積された低速原子からの蛍光である。

ポールトラップ中のレーザ冷却されたMg⁺イオンのスペクトル

東大・理 森脇喜紀, 前野義晴, 立川真樹, 清水忠雄

イオントラップ中でレーザー冷却されたイオンは、高精度・高分解能分光の極めて有力な対象となっている。原理的には、レーザー冷却のドップラー限界までイオンを冷却でき、自然幅だけをもつシャープなスペクトルが得られるからである。しかし、多くのイオンを閉じ込める場合には、ポールトラップに特有なRF加熱によってイオンのレーザー冷却は制限されるため、実際のイオンの到達温度は、ドップラー限界よりも高くなるはずである。我々は、ドップラー冷却とイオン同士の衝突に起因するRF加熱とを取り込んだ、ポールトラップ中のイオンの新しいモデルを提案する。

冷却用レーザーの周波数を掃引して測定されるMg⁺イオンのスペクトルは、ピーク周波数が共鳴中心から低周波側にシフトし、通常のガウス型のドップラースペクトルとは異なった非対称な形となっている。このモデルによって、スペクトルが再現され、その各周波数でのイオンの温度が求められた。現在のところ、実験パラメータを調整することにより、イオンを1K程度まで冷却できることが分かっている。

また、イオン数を減らした場合には、ピークを2つもつスペクトルが測定されている。このスペクトルは気相から固相へのイオンの相転移を示しているものと考えられる。イオンの固相（結晶）化を確認するために、イオンの像を直接観測する準備を行っている。

量子干渉効果と原子の非線形光学過程

電通大 白田耕藏, 張 光志, 太田光弘

対象とする系に純粋な2準位系をではなく、光吸収過程にFano型の量子干渉効果を含む系を考え、上準位に適当な励起を与えれば反転分布無しでもレーザー作用は可能であることが最近理論的に示されている。レーザー作用と同様に非線形光学過程にこの着想を適用すれば、原子系において、共鳴的に増強された非線形感受率を維持しつつ吸収を著しく減じることが可能となり、原子の非線形光学に新しい可能性が生じえる。本報告では水素原子系をテスト原子として上記の可能性を理論的、実験的に検討した結果について述べる。

先ず、水素原子の準安定 2 s 状態を共鳴準位 2 p と電場により強く結合させ完全な混合状態を生成し、その混合状態の自然放出過程を会して生ずる Fano 型の量子干渉効果が生ずることを示し、その混合状態を基底 1 s 状態から 2 光子励起を介して生ずる 2 倍高調波 (121.6 nm) 発生について議論する。また、2 s 状態を 3 p 状態とレーザー場により強く混合させる事により同様の量子干渉効果が生ずる事を示し、2 s 状態の 2 光子励起を介して生ずる和周波 (102.6 nm) について述べる。両者の満たすスケーリング則についても述べる。現状での課題、将来の展望についても議論する。

縮退 4 光波混合法による金微粒子ドープガラスの非線形光学特性

大阪工業技術試験所 福 見 俊 夫

Quantum Dot を形成する金超微粒子をドープしたガラスの非線形光学特性を縮退 4 光波混合法により調べた。金ドープガラスは溶融法、スペッタリング法及びイオン注入法により作製した。 $\chi^{(3)}$ は位相共役の反射率よりその大きさと、ポンプ光に遅延をかけることにより時間応答を測定した。得られた $\chi^{(3)}$ はイオン注入法で求めた 10^{-7} esu が最も大きかったが、微粒子そのものの $\chi^{(3)}$ は一定であったから高濃度にドープ出来たことが原因と考えられる。時間応答は用いたレーザーのパルス幅 40 ピコ秒より速い成分と数百ピコ秒の長い成分があることが分かった。前者はホットエレクトロンの励起によるものであり、後者はエレクトロンの緩和に伴う格子振動の励起によるものと考えられる。第三高調波の測定では約 5 衝小さな $\chi^{(3)}$ が得られたことと考え合わせると、非線形性の機構はインコヒーレントな電子励起であると考えられる。このことは $\chi^{(3)}$ のテンソル成分の測定からも支持される。即ちプロープ光の偏光をポンプ光に直交させたときテンソル成分は測定誤差以下になった。またレーザー光照射による経時変化は見られず耐光性も良いことが分かった。

フォトンエコー分光による無規則系の低エネルギー励起の研究

東北大・理(物理学科) 斎 宮 清四郎

蓄積フォトンエコーの測定から、ポリマーの低エネルギー励起について、どの様な情報が得られるかについて報告する。

色素・ポリマー系の吸収スペクトルは、色素の π 電子とホストポリマーの低エネルギー励起(フオノンあるいはトンネリング準位)の相互作用の結果として理解できる。フォトンエコー信号のフーリエ変換からフオノンサイドバンドの形状がわかる。この形状は、ホストポリマーの低エネルギー励起の状態密度を反映したものであるから、非晶質ポリマーの中距離構造の議論ができる。フオノンサイドバンドのピーク周波数はいわゆるボゾンピークにほぼ対応することが判っており、フォトンエコー分光法はボゾンピーク研究の一つの方法を提供する。非晶質系固有のボゾンピークを説

明するために、フラクトンモデル、プロブモデルが提案されているが、未だ結論には至っていない。しかし、非晶質系の中距離構造と密接に関係することは確かであろう。

一方、フォトンエコーの減衰特性から、零フォノン線の幅についての情報が得られる。その温度特性は、高温部では2フォノンラマン過程が支配的であり、低温部では2タンネロン過程が支配的であることを示している。このタンネリング準位の存在が、もう一つの非晶質系の特徴であると我々は考えている。天然に損する色素・ポリマー系の一つであるミオグロビンから、鉄を取り除いた試料でのエコー信号の減衰特性は、温度の低下に伴い10K近傍で、指数関数から非指数関数に変化することが観測されている。この非マルコフ緩和の原因として、ミオグロビンにおけるタンネリング準位（TLS）の密度が、通常の色素・ポリマー系と比べて極めて少ないことが挙げられる。

色素溶液と色素蛋白質の光励起状態のダイナミクス

阪大・理、北大・理^A 櫛田孝司、村上 洋、渡辺純二^A

色素分子の励起状態のダイナミクスを理解するのに、基底状態と励起状態のエネルギーを放物線で表す配位座標モデルが便利である。例えば、ローダミンのアルコール溶液を150K付近でパルス励起したときの蛍光スペクトルのピークエネルギーと幅の時間依存性は、横軸を色素のまわりの溶媒分子の配置に対応すると考え、ポテンシャル曲線上のエネルギー緩和過程をガウス・マルコフ過程とうまく説明することができる。βカロチンのイソペンタン溶液では、励起状態の寿命が 170fs と短いため、この時間内にまわりの溶媒分子の配置は変化しないと思われる。その場合、格子振動に対応して、横軸を相互作用モードとして上と同じ配位座標モデルが考えられるが、177Kにおける蛍光スペクトルのピークエネルギーと幅の励起波長依存性は、曲線上の超高速のエネルギー緩和をガウス・マルコフ過程として、このモデルでうまく理解できることが知られた。一方、亜鉛置換ミオグロビンはローダミン溶液の場合と同程度の寿命の蛍光を示すが、パルス励起した場合、どの温度でも蛍光スペクトルの時間変化は見られなかった。にもかかわらずピークエネルギーと幅は励起波長に依存し、また蛍光スペクトルは温度上昇とともにレッドシフトを示し幅も広がることがわかった。この説明には、曲線上の緩和過程として特殊なものを仮定する必要があるが、複雑系に特有な hierarchically constrained dynamics による説明の試みについて述べる。

低温マトリックス中の有機分子の高速ダイナミクス

筑波大・物理工学系 中 塚 宏 樹

化学反応の主な舞台でもある、溶液中の分子や溶媒中のダイナミクスの研究が、盛んである。しかし、そのダイナミクスや緩和過程は、分子内外からの相互作用や擾乱のため、通常極めて高

速であり、必然的に多くの自由度やエネルギー準位が関与した、複雑なものとなる。一方、有機ガラスやポリマー中の色素分子などでは、極低温において、非常に狭いホールが掘られることが知られており、ホスト媒質との相互作用が小さいことを示している。この状況では、緩和過程を、エネルギー準位を特定しながら、追跡することも、不可能ではない。そして、温度を高くするに従い、分子内外の他の自由度との相互作用が増大し、最終的には、常温下の溶液中などの分子の超高速ダイナミックスに漸近していく。

我々は、これらの超高速ダイナミックスの研究に、低温マトリックス中のダイナミックスの研究が、役立つものと考えて、超短パルス励起後のホットルミネセンスの観測や、超短パルス白色光などを用いた、ポンプ・プローブ法による研究を進めている。

Frenkel 励起子系の超放射

東大・工 時弘哲治、真鍋芳宏、花村榮一

超放射とは、強く励起された原子もしくは分子集団が、通常の自然蛍光とは異なり、強く短い光を放つ現象である。これは、量子力学的な協力現象であり、その理論的な予言は、Dicke(1954年)によって、成された。Dicke の考えた系(Dicke model)は、互いに相互作用を持たない2準位原子の集団であり、 N 個の系からは、強度が、 N^2 に比例し、パルス幅が、自然蛍光に比べて、 $1/N$ になることが、示されている。

固体等の素励起のひとつ、Frenkel 励起子系も、互いに双極子相互作用する2準位原子模型によって取り扱う事ができる。したがって、超放射現象を起こす事が予想されるが、相互作用の効果が重要になる。

われわれは、励起状態で永久双極子相互作用を持つ1次元 Frenkel 励起子系の超放射現象を spin 系との analogy を用いて理論的に考察し、Master 方程式を数値的に解いて、以下の事を明らかにした。

1. 一般に、放射光には、chirping が見られる。
2. Dicke の場合に比べて、slow emission tail が存在する。
3. 遷移の双極子モーメントと永久双極子モーメントの大きさの比によって、発光強度の振動現象など、超放射の様子が大きく異なる。

Excitonic n-string

東大・工 江崎ひろみ, 時弘哲治, 花村榮一

1次元 Frenkel 励起子系において静的双極子モーメントが励起状態において誘起されるとき, その方向が軸方向に平行か垂直かによって励起子間に働く相互作用は引力あるいは斥力となる。引力の場合には多励起子の束縛状態が可能となることが示される。そのような n 個の励起子の束縛状態をスピン系との対応から n -string と呼ぶことにする。2個の励起子の束縛状態はいわゆる励起子分子ゆてあるが, Wannier 励起子系の場合と異なりこの系では2個以上, 一般に n 個の励起子の束縛状態が可能であることを理論的に示した。斥力の場合にはエネルギー的には不安定であるが, やはりある種の束縛状態が存在する。

このような束縛状態を反映して Differential Transmisson(DT)Spectrum には引力の場合通常の励起子吸収より低エネルギー側に, 斥力の場合高エネルギー側に誘導吸収が現れることが示された。特に引力の場合には, single exciton から 2-string への遷移による誘導吸収のピークよりもさらに低エネルギー側に 2-string から 3-string への遷移による誘導吸収が現れるため, 実際に 3-string を観測することが可能である。

時空間スペックルと長距離相関

静岡大・理 富田 誠

乱れた媒質中を伝播する波動は, 多重散乱された波の不規則な干渉によって大きな揺らぎをつくる。電子系では, この揺らぎはコンダクタンス揺らぎとして知られ, また, 光の場合にはスペックルとして知られている。この一見まったく無秩序な揺らぎの中にはさまざまな相関が残されている。このうち, 「長距離相関」と呼ばれるものは, その大きさが(アンサンブル平均の数) $^{1/2}$ に比例しないという意味で非古典的で, メソスコピック電子系での普遍的コンダクタンス揺らぎに関係している。

光の実験では, 電子系に比べてさまざまな意味で高い分解能が実験的に得られるため, 相関を多面的に調べられる。特に, 媒質の典型的な長さよりも短い超短時間パルスが媒質中を通過すると時間領域にもスペックルが現れるが, この時間スペックルを利用すると相関を時間領域で調べることが可能となる。この結果, 「短距離相関」に現れるメモリー効果は, パルスが媒質に入射後時間と共に($t^{-1/2}$)に比例して失われていく。一方, 長距離相関は, (1) 時間と共にその大きさが小さくなり, また, (2) Δk 空間での長い相関は短時間成分から現れることが分かる。

光子のモード変換の理論を応用

NTT基礎研 井 元 信 之

光子はそれ以上分割できない光エネルギーの最小単位である。しかし強引にチョッパーをかけたり変調したりして光子の波束を分断することは实际上可能である。このとき光子の可干渉性あるいは一般に光の量子状態・量子効果はどのような影響を受けるか? 具体例として、一光子干渉計の一方の光路に吸収体を挿入した場合と、遅いチョッパー(光子を分断せずまるごと通すか通さないかのいずれか:平均吸収率は吸収体と同じにしておく)を挿入したときとでは干渉の visibility が異なることが知られている。しかしチョッパーのスピードを上げ光子を分断するようにすれば、光子波束のタイムスケールでは吸収体かチョッパーか見分けがつかない状況になるであろう。このとき visibility は吸収体のそれに近づくあるいはあくまでもチョッパーの visibility を保持するか? 従来の量子工学では一つのモードあるいは複数のモード間の状態変化を扱って来たが、モードそれ自身が変調を受ける上述のような場合は扱われていない。

我々はこのような問題を扱う一般的理論を構築した。基本的には時間 t の位置における光子の生成・消滅演算子を定義することにより任意の波束形状のモードに対する光の量子状態を記述し、チョッパーなどの動的素子を通過した光パルスの量子状態を計算するものである。これを用い、先述の問題に対してはチョッパー如何に速くとも光子は吸収体とチョッパーを見分けるという結論を得た。そのほか delayed choice experiment の系の解析等、いくつかの問題を解いた。この方法は多光子干渉計やもっと一般の動的な量子工学実験系にも適用可能である。

物性研短期研究会

「表面動的量子過程」

大阪大学 工学部 興地斐男

日 時 : 1993年5月24日(月) 9:00-17:40

5月25日(火) 9:00-12:45

場 所 : 東京大学物性研究所 講義室

提案者 : 興地斐男(阪大工, 代表) 村田好正(東大物性研)

八木克道(東工大理) 高柳邦夫(東工大大学院総合理工)

吉森昭夫(岡山理大) 小森文夫(東大物性研究所)

笠井秀明(阪大工)

最近の超高速・極微細計測分析技術、原子レベルでの表面制御技術の進歩によって、原子・分子の運動に比べてはるかに速い時間領域で生じる電子状態の変化を直接観測し、それによって表面近傍での原子・分子の動的性質を詳細に解明することが最先端の研究領域となりつつある。短時間領域での電子状態の変化によって、原子の結合や分子の解離などの運動が誘引される。さらに、このような原子・分子の運動は、再び電子状態の変化を伴いながら、ピコ秒からナノ秒の時間領域での動的量子過程として進展していく。そして、表面構造相転移が誘起する振動反応などに見られるようなマイクロ秒からミリ秒オーダーの時間領域での動的量子過程に至ると考えられる。すなわち、表面反応は反応物の吸着、吸着物の解離、拡散、結合の形成、生成物の脱離などの過程からなる原子・分子の裏面近傍での運動と電子状態の変化とが絡み合う動的量子過程であると捕らえることができる。このような表面動的量子過程に関する研究は世界的に注目されており、近い将来物性研究の中心をなすテーマの一つになると期待される。このような状況から、この分野で先駆的研究を進めている研究者が一堂に会し、物理・化学の枠を越えた多角的な立場から集中的に討議する研究会が行えたことは有意義であったと確信している。ご参加いただき、熱心な討論を行って下さった各位に敬意を表す次第である。

以下にプログラムと、各講演者にまとめていたいた要旨を挙げる。

プ ロ グ ラ ム

5月24日（月） 9:00～

（座長：吉森昭夫）

9:00～9:05

村田好正（東大物性研） はじめに

9:05～9:35

福谷克之，村田好正（東大物性研） 「レーザー誘起脱離 ナノ秒からフェムト秒へ」

9:35～9:55

小森文夫（東大物性研） 「光励起表面の電子状態」

9:55～10:25

笠井秀明，興地斐男（阪大工） 「金属表面近傍での電子状態遷移と原子・分子の運動状態変化」

休憩（10:25～10:45）

（座長：村田好正）

10:45～11:05

吉森昭夫（岡山理大工） 「金属表面系の光励起緩和」

11:05～11:25

潮田資勝（東北大通研） 「短パルスレーザーによる光電子分光」

11:25～11:45

張紀久夫（阪大基礎工） 「共鳴光励起された表面吸着子の近接電磁場」

11:45～12:05

岩澤康裕（東大理） 「電子刺激脱離による表面の動力学」

12:05～12:25

上田一之（阪大工） 「電子励起脱離法による水素の吸着特性の研究」

昼食（12:25～14:00）

（座長：高柳邦夫）

14:00～14:30

松本吉泰（分子研） 「レーザー誘起表面反応のダイナミックス」

14:30~14:50

江川千佳司（宇都宮大教養）

「表面・界面電子状態を制御した鉄薄膜上でのダイナミック」

14:50~15:10

馬越健次（阪大基礎工）

「固体表面の局在スピンによる水素分子オルソーパラ変換」

15:10~15:30

河野公俊（東大物性研）

「低温蒸着した水素膜上の表面電子の物性」

休憩（15:30 ~ 15:50）

(座長：興地斐男)

15:50~16:20

高柳邦夫（東工大総合理工）

「TEM-STIM」

16:20~16:40

塚田 捷，広瀬賢二（東大理）

「強電流・強電界下の表面電子状態の理論」

16:40~17:00

尾浦憲治郎（阪大工）

「表面水素に誘起された原子組み替え過程」

17:00~17:20

大門 寛（阪大基礎工）

「脱離イオンの二次元測定による原子組替えの観測」

17:20~17:40

八木克道（東工大理）

「電子-光電子顕微鏡法による表面の動的過程の観察」

懇親会（18:00~）

5月25日（火） 9:00~

(座長：寺倉清之)

9:00~ 9:30

中辻 博（京大工）

「固体表面反応の量子化学研究」

9:30~ 9:50

堂色一成（東工大資源研）

「酸化物表面における化学反応のダイナミック」

9:50~10:10

田中虔一（東大物性研）

「金属表面でのPseudo-Molecule の生成とその配列」

10:10~10:30

松島龍夫（北大触媒センター） 「白金ステップ状表面のCO酸化の反応場」

休憩時間（15:30～15:50）

（座長：田中虔一）

10:50～11:20

寺倉清之（東大物性研） 「Si(001)表面での秩序・無秩序転移」

11:20～11:40

西嶋光昭（京大理） 「Si(100)(2x1)-K表面の反応性」

11:40～12:00

並木 章（豊橋技科大） 「分子線-Si表面相互作用」

12:00～12:20

原田義也（東大教養） 「表面におけるメタステークル原子の脱励起」

12:20～12:40

左右田龍太郎（無機材研） 「定速イオンの中性化過程とそれに基づく表面結合状態の解析」

12:40～12:45

興地斐男（阪大工） おわり

金属表面近傍での電子状態遷移と原子・分子の運動状態変化

大阪大学工学部 笠井秀明、興地斐男

まず、電子照射やパルス・レーザー光照射による電子励起脱離過程について、電子照射やレーザー光照射によって表面吸着分子あるいはその近傍の空間的に局所的な領域の電子系が励起された後の吸着分子の脱離過程が注目されてきた。空間的な領域の電子系の励起状態は電子系を記述するハミルトニアンの固有状態ではない。したがって、このような励起状態の緩和過程が生じると考えられている。そして、この状況を脱離してくる分子に作用するポテンシャルの虚数部分として考慮するモデルの枠内で分子の脱離ダイナミックスが調べられている。

ここでは、電子系を記述するハミルトニアンの固有状態として基底状態、励起状態を求める。そして、試みに、ボルン・オッペンハイマー近似の枠内で分子の運動状態についても量子論的に求めれる。さらに、摂動論的ではあるが、超短パルス・レーザー光照射による電子系の励起過程をも考慮した上で、脱離ダイナミックスを調べている。今のところ実験結果と直接比較できるほどの精密な計算が行えているとは言えないが、この計算によって幾つかの実験結果と同程度のオーダーの値をもつ脱離確率の得られることが明らかになっている。

次に、金属表面吸着分子の分子内振動に関するポンプ・プロープ分光について、とくに、パルス・レーザー光が有限の時間幅を持つことが過渡吸収スペクトルに及ぼす影響について調べた結果について報告した。パルス・レーザー光の時間幅が有限の場合には、無限小の場合とは異なり、ポンプ光が表面に照射される時刻とプロープ光が照射される時刻との差 t_D が零のスペクトルも $t_D < 0$ で見られる振動的振る舞いが現れることや、観測している系に固有の緩和時間よりも見かけの緩和時間が長くなることなど、実験結果を定性的に説明しうる結果を得ている。

レーザー誘起脱離 ナノ秒からフェムト秒へ

東大物性研 福谷克之、村田好正

金属表面に吸着した分子が外部からの刺激特に電子励起に誘起され脱離する場合、この過程は系のポテンシャル曲面の形状や励起状態の寿命に支配される。従って脱離の機構の解明はこれらの量を求めるにほかならない。またこの様な表面反応では、以下にも述べるように一般に金属表面系の電子が大きな役割を果たしており、その本質を理解することで触媒作用等に関する知見も得ることができるを考えられる。一方、励起源として光を用いることで、熱過程では達成できない様な反応過程を選択的に誘起することも可能であり、応用面から見てもたいへん興味深い。ここではPt表面上にNO及びCOを80Kで吸着させ、紫外光(3.5-6.4eV)を照射したときに脱離する中性分子を共

鳴イオン化法で検出した結果を述べ、脱離の機構について議論する。共鳴イオン化法を利用する利点は、脱離分子の内部エネルギーの測定が可能であることあり、この結果から脱離過程における電子系から吸着子へのエネルギー移行のメカニズムを明らかにすると期待される。

Pt(001)-NOの系では、脱離分子の並進、振動、回転温度は照射する赤外光のエネルギーに依存しないことから、脱離に関与する光吸收は基盤内で生じており、励起された伝導電子が吸着子へ移行することで一時的にNO⁻のイオン化状態が形成され、脱離が誘起されていると考えられる。これに対してPt(111)-NOの系では、励起光のエネルギーが高くなるほど脱離分子の並進、振動、回転温度も高くなる傾向が見られた。Pt(001)では(001)面特有の欠陥サイトから選択的に脱離することがわかつており、局在した欠陥準位を考えることで、(111)面においても(001)同様に基盤励起に起因して脱離が起こっていると解釈することができる。一方、COの脱離の場合、(001)面では3光子過程で、(111)面では1光子過程で脱離が起こっており、脱離の詳細なメカニズムは未だ解明されていない。引き続き研究を続行中である。

今後は赤外吸収による振動分光を用いて、脱離の吸着状態選択性を明らかにすると同時に、励起レーザーのパルス幅を変えることで、基盤の電子系の温度を意図的にコントロールし、脱離現象との関連を調べることで、一般の表面反応における金属電子の役割を明らかにする予定である。

光励起表面の電子状態

東大物性研究所 小森文夫

吸着表面では、光によって励起すると大きく構造を変える系がある。我々は、このような表面の一つとして、塩素吸着Si(111)7×7表面を研究している。この系では、飽和吸着の後、波長266nmの弱い紫外パネル光を照射すると、熱平衡な過程では実現できない周期7nm程度の縞状表面構造が観測される。この構造の成因を探るために、走査型トンネル顕微鏡を用いて、吸着表面の反応性及び弱い光による励起性について調べている。

塩素吸着表面では、最初にアドアトムと塩素が反応し、表面にSiClができる。さらに、塩素の吸着量が増すと、そのSiClが反応し、アドアトムシリコンのバックボンドが切れて、SiCl₂やSiCl₃が形成される。この際、センターアドアトム上のSiClの方が、コーナーアドアトム上のSiClよりも反応性が高い。同様の選択性は、SiClの形成の際にも観測されたが、選択性はかなり低くなっている。これらアドアトム間の反応性の違いは、アンモニアなどの他の吸着物に対しても知られている。しかし、この原因の解明には、表面の電子状態、吸着物の表面拡散、吸着の機構についてのさらに詳細な研究が必要である。

三種類の塩化物の共存する表面の光励起後の観測では、塩化物の脱離に光励起と脱離種に選択性があることが分かった。すなわち、光の波長が266nmの場合はSiCl₂とSiCl₃が脱離するが、波長が

355nm の場合は塩化物の脱離が起こらない。波長依存性からは、光励起可能な準位が、この二つの波長に対するエネルギーの間にあり、その励起を初期過程として脱離が起こっていることがわかる。一方、脱離種の選択性から、光励起が SiCl_2 や SiCl_3 の脱離をひきおこす過程は存在するが、 SiCl の脱離をおこす過程がないことがわかる。これら脱離機構の解明には、吸着表面の電子状態と光励起から脱離へ至る過程の研究が必要である。

今後に残された課題が多いが、走査型トンネル顕微鏡の分光機能を用いたり、温度を変えた様々な実験を行なうことにより、これら表面（動的）現象を電子状態から出発して理解できるようにしたいと考えている。

金属表面系での光励起緩和 I

— 予備的考察 —

岡山理科大工 吉森昭夫、垣谷公徳

金属表面吸着系での吸着子のレーザー励起脱離の研究が近来進み、レーザー励起が下地の金属電子系を励起した後、吸着子の到達し脱離させるとして理解されている場合も多い。その場合は表面金属電子系のレーザーによる励起の緩和について基本的な知見は重要であろう。の点に関して、Fann, Storz, Tom, Boker の Au 薄膜での伝導電子のレーザー励起緩和の観察は非常に興味がある。

フェルミ流体理論によればフェルミ面近傍では電子間散乱による電子分布の緩和時間は電子のフェルミ準位から測ったエネルギーの自乗に逆比例して長くなる。Fann達のデーターも明らかにそのことを反映し、フェルミ面近傍の電子分布の緩和がフォノンによるものと同程度になっている。さらに明らかに分布の緩和の振る舞いが単純なものでないことも見て取れる。そこでこの予備的考察ではまずバルクの電子系の電子間散乱による緩和過程の詳細をフェルミ面近傍に焦点をおきながら調べることにする。

電子の分布関数を f_k と書くと、分布はまず空間的に一様で、外場はかかっていないとして、

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} = -(1/\tau\rho) \sum_{k'q} \delta(\epsilon_{k+q} + \epsilon_{k'-q} - \epsilon_k - \epsilon_{k'}) [f_k f_{k'} (1-f_{k+q}) (1-f_{k'-q}) - f_{k+q} f_{k'-q} (1-f_k) (1-f_{k'})]$$

となる。ここで τ はバンド端での緩和時間、 ρ は状態密度で、エネルギー依存性は無視できるとした。フェルミ分布からずれた分布を初期条件としてこの方程式を解いてみると、一つの方法はフェルミ分布からのずれが小さいとして解くことで、もう一つはこの方程式をシミュレーションで解くことであろう。それについて計算を行い、ある程度実験事実に似た振る舞いが認められた。

「短パルスレーザーによる光電子分光」

東北大学電気通信研究所 潮田 資勝

我々は短パルスのGaAlAsレーザー(60ps)を励起光源として用い、負の電子親和力(NEA)を持ったCs, O₂/p-GaAs およびCs, O₂/p-Si 表面から放出される光電子のエネルギーを飛行時間法(TOF)によって高分解能で分光する実験を行なってきた。TOFエネルギー分光には我々が開発した新しいタイプの電子ゲートを用い約3meVのエネルギー分解能を得ている。この手法を用いることにより今までにない高いエネルギー分解能で光電子分光を行なった結果、これらの表面から放出される電子のエネルギー分布の中に表面近傍におけるバンド曲がり領域に曲在する2次元電子状態のエネルギー準位を経由して放出される電子による周期的なエネルギー微細構造が見つかった。この講演ではこの手法を一般化し多くの半導体や金属の表面励起の研究にこの手法を応用するために必要な将来の研究について述べる。

この実験法の特徴と一般的の光電子分光法との違いは、入射する光子によって固体表面直下にエネルギーが真空レベルに非常に近い電子を励起し、運動エネルギーが極めて低い電子を放出することである。非常に遅い電子が表面から放出される過程で表面に局在する励起と相互作用して異なる運動エネルギーを持った光電子が放出される。したがって放出電子を高分解能で分光することにより表面から電子の自由行程程度の距離内に局在する励起を高い感度で検知することができる。

我々の今まで使ってきた半導体パルスレーザーでエネルギーギャップが低く、NEA表面ができる試料に限ってこの手法が可能であった。現在計画している一連の実験ではこのTOF光電子分光システムの光源として波長可変パルスレーザーを導入し、第2次高調波や第3次高調波を発生することにより1.9eVから5.5eVの領域の光子ハルスを得る。多くの物質の仕事関数はこの範囲に分布しているので1光子あるいは2光子過程によって真空レベルに近いエネルギーを持った電子を励起できるから、今まで限られた試料系でのみ可能だった高分解能低エネルギー光電子分光が一般の物質表面において可能になる。

共鳴光励起された表面吸着子の近接電子場

阪大基礎工 張 紀久夫

荷電粒子系と電磁場のセルフコンシスティントな運動を決めるこことにより、物質に誘起される分極（または電流）と電磁場を、任意の場所と時間の関数として、求めることのできる非局所応答理論〔I〕の概略を述べ、その応用〔2-4〕の一つとして、いろいろな微小物質系の近接電磁場の計算を取り上げる。これは表面吸着子の問題としては共鳴吸収や散乱(SERS)に関係しており、また

別な観点からはフォトンSTMの基礎理論もある。一般にこの種の問題では物質がいくつかの部分系（表面と吸着子、基盤と微小試料など）から構成されているが、それらの間には電子のtransfer、誘起双極子間相互作用、フォトンの出し入れによる遅延相互作用のいずれか或いは全てが存在する。これを非局所応答理論で扱うときの仕組みと可能な近似方法について述べる。簡単な微小物質系する共鳴光の近接電場の空間分布について計算例を示す。

〔文献〕

1. K. Cho : Prog. Theor. Phys. Suppl. 106 (1991) 225,
2. 張紀久夫 : 数理科学 (サイエンス社) 10 (1992) 22
3. 石原 一, 張紀久夫 : 固体物理 (アグネ) 27 (1992) 210
4. Y. Ohfuti and K. Cho : Jpn. J. Appl. Phys. Series 9 (1993) 197

電子刺激脱離による表面の動力学

東大理 有賀哲也, 岩澤康裕

低速電子線による価電子励起により表面から脱離するイオン、中性粒子は、親吸着種の吸着ポテンシャルエネルギー曲面に関する情報を担っている。脱離種の角度分布、並進エネルギー分布、内部状態分布などから、吸着ポテンシャル曲面や、表面近傍における電荷交換などに関する情報が得られると考えられる。希ガスなどの物理吸着系、さらにいくつかの化学吸着系においても、脱離種の並進エネルギー分布はいわゆるAntoniewicz模型でよく説明することができる事が明らかにされている。一方、基底吸着状態で吸着子が正イオン的であるような系では、別の機構で脱離が起こると予測される。これを検証するための実験について述べる。また、高い検出効率でイオンおよび中性粒子の並進エネルギー分布を測定し得る非行時間フーリエ変換型エネルギー分析器について、その概略を述べる。

電子励起脱離法による水素吸着特性の研究

— Ni(100) 清浄表面からの水素の検知 —

大阪大学工学部 上田一之

現在進行中の研究テーマは 1) Si表面の水素吸着特性、2) Siの水素終端化によるエピタキシー成長の改善、3) 金属表面への水素吸着特性等であるが、3)に関係して副題の Ni(110)表面の水素検知について述べることにする。

Ni(110) 表面をイオン衝撃して 1000K でアニールして冷却中に、 1×10^{-10} Torr の UHV にも拘らず ESD によるプロトンの信号が増大した。プロトンの増加速度は試料の温度に強く依存し 150K ではプ

ロトンのイールドの増加は僅かであり、水素の表面への偏析は拡散係数に関係していることが判った。同様に800Kで200Lの重水素を導入した後UHVに排気して冷却したところ、プロトンと重水素イオンのイールドが観測され、それらの比は0.06であった。これは重水素イオンの水素イオンに対する脱出確率が関係する同位体効果から考えて真空中に重水素は水素の5倍は存在しなければならないのに実際には質量分析計にはノイズレベルの重水素しか観測されず重水素も吸着ではなく内部からの拡散であることがわかった。

ESDによるプロトンの増加の割合を温度の逆数でプロットしたアーレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは0.046eVとなりバルクの拡散の0.5eVと比較して1桁小さいものであった。これは先にLichtmanらや、Christmannらによる研究によるとNiの水素吸着には2段階プロセスがあるといわれている。またNi表面での水素原子のポテンシャルは理論計算が行われており、(110)面に関しては2種類の吸着位置が得られており、一つは2価のブリッジサイト、もう一つは3価の位置(第2層のNi原子の両側)で、これらの間の活性化エネルギーは0.05eVで本実験とほぼ一致している。従って、内部から拡散してくる過程で準安定なサブサーフェイスが存在すると考えられその障壁は0.05eV程度である。

脱離するプロトンの入射電子に対するしきい値とエネルギー分布を求めたが、しきい値は17eVと23eVに観測され、エネルギー分布は4eVにピークをもち励起エネルギーが20eVと300eVで本質的な違いがなかった。表面からは大きな水素ピークのほかに酸素ピークも観測されているので酸素の価電子レベルを励起したオジェ過程を含む水素の脱離とも考えられるが正確なところはわかっていない。

レーザー誘起表面反応のダイナミックス

分子科学研究所 松本吉泰

固体表面上での吸着種の光化学反応は、反応機構やダイナミクスという基礎科学的な観点からのみならず、光触媒やマイクロエレクトロニクスでの光によるプロセッシングという応用面からも重要で興味深い過程である。ここでは、特に金属や半導体単結晶表面における吸着種の光解離反応、並びに、その結果生成する解離片が引起する化学反応のダイナミクスについて述べる。具体的な例としては、Pt(111)表面上でのN₂OとSi(100)表面上でのNOをとりあげる。

N₂OはPt(111)表面上に比較的弱く吸着し、赤外光によって解離し酸素原子と窒素分子を生成する。窒素分子は表面との相互作用が小さいため表面から脱離する。励起光として6.4eVの紫外光を照射し、その並進エネルギー分布を飛行時間分析から求めた結果、平均の並進エネルギーとして0.75と0.26eVという高いエネルギーを有した2つの速度成分がすることがわかった。一方、解離直後には酸素原子も大きな余剰エネルギーを持つと考えられるが、多くの酸素原子は表面との大きな

相互作用のため失活し表面吸着種として残存する。しかし、 N_2O 酸素原子の共吸着系に光を照射すると、酸素原子の一部はあらかじめ強く化学吸着している酸素原子を表面上から引き抜き酸素分子として脱離することが明らかとなった。これは、光解離によって生成された酸素原子が余剰エネルギーを完全に失う前に他の吸着種と反応を起こし得ることを示している。

シリコン表面上でのNOの光誘起反応においても上記のような吸着種の光解離によって生成された活性な原子が反応を誘起することがわかった。90KでNOを飽和吸着させたSi(100)表面に6.4eVの紫外光を照射すると窒素分子の脱離が観測され、その並進リネルギーは0.9eVと極めて高い。この系では110K以下の比較的の低温でも熱的に反応が起きるため、実験結果の解釈は複雑であるが、熱反応との詳細な比較を行うことによって窒素原子とNOとの表面反応における窒素原子の余剰エネルギーの効果を議論することができると思われる。

以上のように、レーザー光を照射することによって活性な原子やラジカルを生成し、表面反応を誘起できること、また、その結果生成する化学種のエネルギー状態を測定することによって表面反応ダイナミックスの一端を明らかにできることができることがわかつてきた。更に、脱離種の回転・振動状態の測定がダイナミクスについてのより詳しい情報をあたえることは言うでもない。また、光解離によって生成された原子やラジカルのエネルギー状態を制御して実験を行うことも極めて有用であると思われる。

表面、界面電子状態を制御した鉄薄膜上でのダイナミックス

宇都宮大教養 江川千佳司

下地に異なる構造をもつ単結晶表面を用いると、バルクの安定構造と異なる fcc構造の鉄薄膜を室温において創製することができる。fcc構造の鉄薄膜はその格子定数のわずかな違いによって、フェルミ準位近傍の電子状態密度が大きく変動することが理論的に予測されている系である。このフェルミ準位近傍の表面電子状態は、水素の隔離吸着をはじめとして吸着や表面反応に重要であることが知られており、下地に用いる単結晶表面の格子定数を適切に選択すると、表面構造／表面対称性を保つまま電子状態だけを変化させ、その関連を明らかにできるものと期待される。そこで、Cu及びRh単結晶の(001)表面を下地として成長する鉄薄膜を調べた結果、いずれの表面においても、鉄と下地の元素の格子定数の違いによる歪みがしるため、膜厚よって表面構造が次第に変化すること、表面構造の変化とdバンドの準位のシフトが対応すること、また、これらfcc構造の鉄薄膜における水素の吸着状態も、bcc構造のバルクの鉄単結晶表面におけるものとは異なっていることが明かとなった。このように構造や電子状態を制御した鉄薄膜を用いて、その表面における吸着原子、分子のダイナミックスをレーザー誘起脱離法(PSD)によって調べると、表面結合の基底状態と励起状態に及ぼす表面電子状態の効果を詳細に検討できるものと考えられる。吸着分子としては、表面

電子状態と結合状態が異なると考えられる水素、一酸化炭素、窒素、アンモニア分子を選んで、PSDの機構及び表面状態との関連を調べる。

表面局在スピンによる水素分子のオルソーパラ変換

阪大・基礎工 馬越 健次

$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面では水素分子のオルソーパラ変換が促進されることは、実験的に示されているが、理論的研究はあまりなされておらず、Crの局在スピンを大きさの無いスピンとして取り扱ったWignerの理論が適用されているにすぎない。ここでは、Crのd-軌道を考え、水素分子はCr直上に存在するとして、系の対称性（ここでは C_{4v} を考える）から許されると思われるスピン3/2を与える軌道を取り、磁気双極子型、Fermi接触型両相互作用をとて、オルソーパラ変換がCrからの距離の関数として、また、Crの軌道半径の関数として、どのように与えられ、どの程度Wignerの理論からずれるかを考察する。話を簡単化するため、水素分子の波動関数としては、水素原子の1s-軌道のみによるHartree-Fock軌道のs-部分波のみ採り（98%はs-部分波である）、Crスピンは3d-軌道： $N_{3d}r^2e^{-\mu r}Y_m^2$ (N_{3d} は規格化定数) からできるとした。また、双極子、接触両相互作用とも、水素分子の陽子間距離が小さいとして、その重心の周りに展開して最低次を探り、3d-軌道と水素の分子軌道の重なりは小さいとして1次の補正まで採って、オルソ水素からパラ水素への遷移確率を計算した。

双極子型相互作用による結果は、スピン3/2を与える3d-軌道の組み合わせにより大きく変化する。また、接触型の相互作用による効果は、特に表面に垂直なスピンを担うダンギングポイントが存在しないと現さず、Cr-水素間の距離が小さくなると、双極子型より大きな寄与をすることを示した。従って、詳細な実験が可能になれば、吸着サイトの情報を含めて、電子状態の情報が得られる可能性があることが示された。

低温蒸着した水素膜上の表面電子の物性

東大物性研 河野 公俊

表面における量子過程というと、やはり電子物性に関連した現象がその大半を占めてしまう。そのような中にあって、我々は液体ヘリウムや固体水素などの電子以外の量子系における表面・界面現象に注目している。この系ではすでにいくつかのオニークな表面現象が発見されているが、「表面科学」とはあまり関連なく研究されて来たと言つてよい。それには通常使用される表面分析の手法が低温では使いづらいという技術的な問題に一因があったのではないだろうか。我々は液体ヘリウムや固体水素の外表面に束縛された表面電子の物性に現われる現象をプローブとして、この系の

表面現象を研究することを試みている。その中で、特にここでは低温蒸着した水素膜表面に関する研究について紹介する。

低温蒸着された水素はいわゆるケンチされた系で、蒸着直後には非常に不規則な構造を持つと考えられる。このことは、蒸着直後の表面電子の伝導度が非常に低いことと符合し、水素膜表面も極めて不規則な構造をしていることが推測される。しかし、この蒸着膜をアニールすることによって、電子の伝導度はだいに高くなり、表面の状態が改善されることが分かった。アニールの方法によっては、バルク固体の表面と同程度の完全性を回復する。そこでは吸着ヘリウムの第1層完結に対応する電子伝導度の極大が観測された。このことは、固体水素膜の表面が原子サイズで平坦であることを示すと考えられる。これまでの研究で、表面の改善は固体水素の昇華と関連していることが分かっているが、そのプロセスの詳細は不明である。今後、低温STM/AFMなどの方法と組み合わせることにより原子スケールでの表面構造の変化を捕らえることによって固体水素表面での水素分子の量子拡散過程などの新しい現象を明らかにすると期待される。

表面相互作用のその場観察 TEM-STM

東京工業大学、大学院総合理工学研究科 高柳邦夫

走査トンネル顕微鏡(STM)によって、表面を原子のレベルで観察する表面研究が、一般的に行われるようになった。STM法は、また、表面電子状態の観察法としても用いられると考えられ、表面の局所的な電子状態変化を捉えようとする試みがされている。さらに、こうした、表面構造や状態の評価(表面探索)だけでなく、表面の加工への応用がとりざたされ、STM探針の先端で表面原子を一つづつ操作する(表面操作)技術やその原理が追及されている。表面研究は、清浄表面やその上での様々な物理、化学現象を観察する「表面探査」の研究から、表面をさらに積極的に制御する「表面操作」の研究へと広がりつつある。表面探査や操作の研究で、もっとも基礎的な課題は、表面と原子、分子、クラスターとの相互作用であろう。この基礎的課題の研究には、STM法だけに頼った研究では限界があり、現状を打破していくことは困難である。この相互作用を調べるために、STMを原子操作に、一方、電子顕微鏡を探査に用いて、表面相互作用を明らかにしようというのが、本研究の目標である。

予備的な研究段階として、以下の項目を遂行している。

- 1) 既存の電子顕微鏡をもちいた表面の原子レベルの観察
- 2) STMを用いた、表面の原子組み替えの現象の観察
- 3) 既存の電子顕微鏡に入れられるTEM-STM 試料ホルダーの試作、ならびに動作特性の検討
- 4) TEM-STMホルダーを用いた、微粒子と表面、あるいは微粒子と微粒子の相互作用の電子顕微鏡観察

「強電流・強電界下の表面電子状態の理論」

東京大学理学部 塚田 捷, 広瀬賢二

強い電流や電界が加わったときに表面で起こる現象は、電界蒸発など物理的に興味深いのみならず、FEM, FIM, STM など応用的にも重要である。更に最近盛んになっている原子レベルでの表面加工（アトムマニピュレーション）においても強電流・強電界下での表面状態は極めて大切な役割を果たしている。我々はこのような系の表面電子状態を局所密度汎関数法の範囲内で第一原理的に求めることを目標にして研究を行っている。

我々の計算手法の特徴は、二つの電極間を電流が流れる非平衡系を記述する波動関数として散乱波解を用いて計算を行うことである。これにより二つの電極で異なる化学ポテンシャルを持つ電界、電流のかかった系への応用が可能になる。具体的には、電極としてジェリウムモデルを用いることで両電極での解を平面波とする。表面付近では行列形へと拡散された連分数展開法を用いることによって効率よくシュレーディンガー方程式を解き散乱波解を求める。更にポアソン方程式を各逆格子ごとに数値的に解き、セルフコンシスティントにあるまで計算を行う。計算は $rs = 2$ (Al) の各電極ジェリウムに Na が各層付いた系について 0V と 10V の電圧差で行ない、電荷密度分布、ポテンシャル、電流密度分布、電流-電圧曲線を得た。10V の場合には、トンネル電流が流れると共に真空領域に電荷が浸み出る様子が見られた。今後は更に様々な物質や現象に適用していく予定である。

「表面水素に誘起された原因組替え過程」

阪大工 尾 浦 憲治郎

最近の多くの研究により、Si 清浄表面における水素の振舞いについての理解が急速に進んできた。ダングリングボンドの安定化、ダイマーボンドの切断、アドアトムバックボンドなどが原子レベルで観察され、これらの結果を要約すると、水素吸着現象は単純なバルク構造表面に水素が吸着した構造に近づいてゆく現象であると理解される。

一方、Si と水素の他に別の元素が関係する場合には、その理解はまだ不十分と言えよう。例えば、HF 系溶液処理により形成される水素終端 Si 表面、あるいは、清浄表面に水素を飽和吸着させた表面における Ag, Al, Au など金属原子の吸着構造などについてはその詳細が明らかではない。

Si(111)-7x7 表面では、水素の飽和吸着量は約 1.5 モノレイヤーであるが、Ag の室温蒸着により吸着量が約 0.5 モノレイヤーまで減少することがイオンビーム実験からわかっている。また、Si(100)-2x1 表面では同様に約 2 モノレイヤーから約 1 モノレイヤーまで減少する。これらの事実は、Si との結合の弱い Ag の吸着によって水素と Si との結合の一部が切断されることを示唆するものである。

同様の減少は、例えば水素と金属原子の吸着順序を入れ替えた場合にも観察されているが、その解明はいづれも今後に残されている。

脱離イオンの二次元測定による原子組替えの観測

阪大基礎工 大門 寛

電子刺激による脱離イオンの角度分布 (Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution ; ESDIAD) の研究は、分子吸着系の表面構造モデルの構築に非常に有力である。本研究に於いては、我々が開発した二次元表示型の球面鏡分析器を用いて、パターンの時間変化を測定し、原子組み替えのダイナミカルな変化を測定する事を目標とする。

我々の分析器は、通常のESDIADの測定器と異なり、イオン種ごとのパターンを測定できるという、他の測定器にはない大きなメリットがある。我々は、これまで、WやSi上からの H⁺ や O⁺ イオンの種別ごとのパターンを測定し、表面吸着分子の配向などを測定してきた。本分析器の時間分解能としては現在 1 μsec 程度である。吸着分子を分子線の技術でパルス的に吸着させ、その後のダイナミカルな変化を測定したい。例えば、酸素分子の解離過程や、酸化物の形成過程などを μsec から msec オーダーで測定したい。

電子-光電子顕微鏡法による表面の動的過程の観察

東工大理 八木克道、大川達郎、鈴木孝将

表面観察手法としては STM をはじめとして、この10年の間にいろいろ進歩した。われわれは、従来用いてきた反射電子顕微鏡法 (REM) が解析現象に基づくコントラストを通じて、表面の結晶学的情報を与えるが、表面の電子状態の変化や、乱れた系での観察が困難な点に着目して、光電子顕微鏡法を兼ね備えた顕微鏡法を開発した。

反射法と共に用いたため、PEEMモードでの分解能は 100nm である。REM像との比較から清浄な Si (111) 7x7 表面のステップバンドや単原子ステップとおもわれる像を得た。もちろん吸着領域は明瞭なコントラストを示す。

PEEMモードで表面に蒸着すると光電子量が変化するが、その変化と表面エレクトロマイグレーションの電流に対する移動方向との間によい相関があることがわかった。この手法の応用について述べた。

研究会では、[110] 晶帶のREM観察の結果を併せて報告した。(5512)面など、高指数面でも平坦な面があることが分かった。

固体表面反応の量子化学的研究

京都大学工学部 中 辻 博

量子化学の方法論は特に有限系に有用である。これを有限系と無限系が接する固体表面反応に応用しようとすると、何らかのモデル化が必要である。最も直載的なものが cluster modelであり、Grimley-Pisaniは下地の固体を接続する embeded cluster model^{1), 2)} を考え、我々は固体特に金属をその自由電子で代表させ、これに吸着分子とクラスターの相互作用系 (adcluster と呼ぶ) を浸して化学ポテンシャルの平衡を考える dipped adcluster model (DAM) を考えた。³⁾ DAMは電子移動の大きな表面相互系に特に有効であり、我々はPd表面へのO₂の吸着、³⁾ Ag表面へのO₂の吸着、⁴⁾ アルカリ金属へのハロゲン吸着⁵⁾ に応用した。

表面はダンギングボンドに活性な電子を有し、従って、低い励起状態を多数有している。触媒活性な状態が励起状態であることも多い。また、一般に遷移金属の関与する反応には電子相関は不可欠である。このように、表面反応研究には、基底・励起状態を精度よく記述する電子相関理論が必要である。我々が励起状態研究のために開発してきたSAC/SAC-CI理論(SACはsymmetry-adapted-clusterの意味) はまさにそのような理論であり、^{6), 7)} 分子の反応やspectroscopyだけでなく、クラスターモデルや上記のDAM法とも組み合わせて固体表面反応系にも広く応用してきた。⁴⁻¹¹⁾

この2つのアプローチの接点として、固体表面における光化学反応がある。先の、アルカリ金属へのハロゲン吸着では、Harpooning、表面化学発光、表面電子放出などの現象があり、我々の理論はこれらをうまく表現することができた。⁵⁾ 今後この研究の一環として、貴金属上のNOやCOの光脱離反応のメカニズム等を研究する予定である。

- 1) T. B. Grimley, C. Pisani, J. Phys. C7, 2831 (1974).
- 2) Y. Fukunishi, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 97, 6535 (1992).
- 3) H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 87, 4995 (1987); H. Nakatsuji, H. Nakai, Y. Fukunishi, J. Chem. Phys. 95, 640 (1991).
- 4) H. Nakatsuji, H. Nakai, Chem. Phys. Letters 174, 283 (1990); H. Nakatsuji, H. Nakai, Can. J. Chem. 70, 404 (1992); H. Nakatsuji, H. Nakai, J. Chem. Phys. 98, 2423 (1993).
- 5) H. Nakatsuji, R. Kuwano, H. Morita, H. Nakai, J. Mol. Catalysis, in press.
- 6) H. Nakatsuji, Chem. Phys. Letters 59, 362 (1978); H. Nakatsuji, Chem. Phys. Letters 67, 329 (1979).
- 7) review; H. Nakatsuji, Acta Chimica Hungarica 129, 719 (1992).
- 8) H. Nakatsuji, M. Hada, J. Am. Chem. Soc. 107, 8264 (1985); H. Nakatsuji, M. Hada,

- T. Yonezawa, J. Am. Chem. Soc. 109, 1902
(1987) ; H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, Surf. Sci. 185, 319 (1987).
- 9) H. Nakatsuji, Y. Matsuzaki, T. Yonezawa, J. Chem. Phys. 88, 5759 (1988).
- 10) H. Nakatsuji, Y. Fukunishi, Intern. J. Quantum Chem. 42, 1101 (1992).
- 11) review ; H. Nakatsuji, H. Nakai, M. Hada, in Metal-Ligand Interactions : From Atoms, to Clusters, to Surfaces, Ed. by D. R. Salahub, N. Russo, NATO ASI Series, Reidel, Dordrecht 251 (1992).

酸化物表面における化学反応のダイナミクス

東京工業大学・資源化学研究所 堂 免 一 成

固体表面上に二種類のコヒーレント光を導入すると、その和周波光が指向性をもって発生する。このとき一つのコヒーレント光に波長可変の赤外光を用いると表面の振動スペクトルを測定できる。本研究では、MgO(001)面上に吸着した蟻酸のC-H伸縮振動のSFGスペクトルを測定しその表面反応への応用の可能性について検討した。レーザー光源は時間幅35ピコ秒のモードロックNd:YAG レーザーを使用した。波長可変の赤外光はニオブ酸リチウムの単結晶を用いるパラメトリック発振・贈幅により得た。これにより、2500-4000cm⁻¹の領域を走査可能である。試料は厚さ1mmのMgO単結晶の裏面にタンタルを蒸着し通電加熱により昇温脱離の実験も可能である。SFGスペクトルには、2880cm⁻¹に蟻酸イオンのC-H伸縮振動に対応する共鳴が観測された。またこのピークの低波数側にショルダーが観測されたが現在その帰属は明らかでない。288cm⁻¹のピークは蟻酸のドース量と共に成長したがある強度で飽和した。これに対し吸着蟻酸量は更にゆっくりと増加したことからSFGに不活性な吸着蟻酸が存在すると考えられる。昇温脱離により蟻酸は主にCOとH₂に約530Kと680Kで分解するが、この過程を2880cm⁻¹のSFGシグナルでモニターするとSFGの共鳴シグナルは530Kで消失した。また、用いたMgO単結晶表面をAFMにより観察したところ劈開面と比較してかなりステップのあることがわかった。したがって680Kの脱離ピークは、エッジに吸着した蟻酸イオンとも考えられる。今後さらにSFGスペクトルの分解能をあげ、より詳細な検討を行うと共に振動エネルギー緩和等のダイナミックの測定も行う予定である。

金属表面での Pseudo Molecule の生成とその配列

東大物性研 田 中 虔一

H_2 , O_2 , CO , NO 等の簡単な分子と金属表面の相互作用やこれによって、生ずる現象は、殆ど「吸着」の概念で理解し説明されてきた。そのため、これらの分子により誘起される表面での構造変化を、吸着に伴う金属表面移転であるとしたり、金属表面自身の構造変化であると錯覚したりする人が多い。これまでにも、指摘してきたように(1)、室温あるいはそれ以上の温度では、吸着とは全く異なる現象が金属表面で起きている。その代表的な例は、220K 以下の低温Ni(110) 表面に H_2 を触れさせた際の可逆的な(1x2) 構造変化と、室温で見られる不可逆的変化である。室温での変化は吸着に伴う変化ではなく、表面に低次元の化合物が生成し配列する現象と見ることができる。

$Ag(110)$ や $Cu(110)$ 表面を O_2 触れさせた際の表面の構造変化も、表面に於ける低次元化合物(pseudo molecule) の生成とその配列構造と考えと、現象を原子レベルで理解することができる(2)。例えば、 $Ag(110)$ 表面ではp(nx1)構造をとるのに、 $Cu(110)$ 表面ではp(2x1)構造しかとらないのはなぜか。また、p(2x1)構造の $Ag(110)$ 表面及び $Cu(110)$ 表面を加熱した際の表面での原子レベルでの構造変化は酸素の吸着の概念では全く説明できない事は既に指摘してきた(3)。また、 $Ni(110)$, $Ni(111)$, $Ni(100)$ 表面の炭素の配列も多分同様の例であり、化学的に意味のある構造は pseudo moleculeの構造で、LEED等でみる周期構造には化学的な意味はない。Pseudo molecule の生成と配列の概念に従って考えると、合金表面に対し、新しい展開が可能になる。即ち、A金属の上にB金属の化合物を配列させるとの発想が可能になる。Pt-Rh(100)合金表面とPt(100) 表面にRhイオンを析出させた表面を使ってこのことを証明した(4)。

参考文献

- 1) 田中虔一・谷口昌宏, 表面科学 13(1992)101
- 2) M. Taniguchi, K. Tanaka, T. Hashizume and T. Sakurai, Chem. Phys. Letters, 192(1992)117
- 3) K. Tanaka, J. J. Appl. Phys., 32(1993)1389
- 4) M. Taniguchi, E. Kuzembaev, and K. Tanaka, Surf. Sci. Letters, in press.

白金ステップ状表面のCO酸化の反応場

北海道大学触媒化学研究センター 松島龍夫

反応場の構造を検出できるダイナミクスの検討の一環として、白金表面上のCO酸化で生成脱離するCO₂の角度分布や速度分布に反応場の傾きがどの程度保存されるかを調べた。テラスの傾きが35.2°；Pt(110)(1x2), 19.5°；Pt(112), 14.4°；Pt(533)の3表面を用いた。CO₂の分布を昇温脱離型飛行時間測定法で測定した。即ち、低温で酸素とCOの共吸着層を作り、昇温中に生成脱離するCO₂のfluxと並進速度を脱離角の関数として測定した。

Pt(110)(1x2)：3原子巾(111)構造のテラスが交互に連なる。CO₂の脱離は[001]方位の脱離角±25度を指向して鋭く分布した。この表面はCO(a)量を増すと(1x2)構造が(1x2)構造に変換するので角度分布にも変化が見られた。並進温度は表面温度より高く強い反発性の脱離で、flux最大の角度で最高値を示した。Pt(112)：3原子巾の(111)のテラスと1原子高の(001)構造のステップが交互に連なる。脱離はテラス垂直より4.5°ずれた脱離角度15°に鋭く指向した。分布は非対称であり、2成分（2種類の反応場）の可能性を示唆した。Pt(533)：4原子巾の(111)のテラスと1原子高(001)構造のステップが交互に連なる。脱離はテラス垂直とbulk表面垂直のほぼ中間の脱離角7°を指向した。分布は非対称で2成分を示唆した。

脱離はテラス垂直から常に僅かずれた方向に鋭く指向した。ズレの大きさはテラスの傾きの20%以下であった。反応場の傾きはほぼ保存されている。このズレの原因は表面の歪と伝導電子によるsmoothing効果と思われる。

Si(001)表面での秩序・無秩序転移

東芝ULSI研 井上耕一郎 物性研 森川良忠
富士通厚木研 山崎隆浩 九大教養 中山正敏
物性研 寺倉清之

Si(001)清浄表面では、表面Si原子は非対称ダイマーを作り、それらがc(4×2)構造に配列する。温度を上げると、約200Kで無秩序相に移転することが実験的に知られている。興味深い点は、ダイマー列に沿う方向では、非対称ダイマーの配列の短距離秩序が約400Kまで残ること、転移が非常になだらかであることなどである。

この相転移を理論的に調べるために、非対称ダイマーの4種類の配列に対して、第一原理分子動力学法に基づいて構造を最適化して全エネルギーを計算した。その結果から、非対称ダイマー間の3種類の相互作用エネルギーを見積もり、イジングスピニンの問題に焼き直してモンテカルロシミュ

レーションを行った。

完全な表面についてのシミュレーションでは、c(4 × 2)構造に対する秩序度は転移温度を320Kとして、そこで急激にゼロになる。この転移温度の理論値は実験値200Kより高いが、調節パラメタを一切含まない計算としては、かなり満足できるものと思われる。実験で観測されているように、ダイマー列方向の強い短距離秩序度もよく再現された。しかし、理論計算による相転移はシャープであり、実験でのようにゆるやかではない。この点を説明するために、表面でのダイマー欠陥の効果を現象論的に取り入れた。ダイマー欠陥を僅か1%存在するとしただけで、秩序度は充分に低温でも0.3程度になってしまい、転移は非常にだらだらしたものになった。この系はランダム磁場のもとでの2次元イジングスピン系と等価であり、その時は相転移が無くなっている。零度でも長距離秩序は存在しないことが証明されている。我々の計算結果はこの理論とコンシスティントであり、見かけ上のゼロでない長距離秩序度は、扱っている系が有限なための揺らぎによるものである。なお、研究会ではモンテカルロシミュレーションのビデオを上映した。

Si(100)(2×1)-K表面の反応性

京大理 西嶋光昭

近年、Si表面に金属原子など異種原子を吸着して修飾した表面についての研究が、新たな物性を示す表面物質の探求を目的として、注目されている。中でも、アルカリ金属による修飾表面の研究は、これが表面修飾の最も基本的な系の1つであることから、盛んに研究が行われている。本研究では、主としてSi清浄表面の化学反応性に対するK修飾効果に着目して、Si(100)-K表面へのO₂の吸着過程を、高分解能電子エネルギー損失分光(EELS)、昇温脱離分光(TDS)等の複合解析手段を用いて、O₂露出量やK表面被覆率(θ_K)を変えて研究した。

すべての θ_K に対してO₂吸着の促進が認められた。 $\theta_K \leq 1$ では、O₂は解離し、第一層Si原子の直上位置に吸着しSiO種を作る。O₂露出量の増加につれSi-Si結合を切断してSiOSi種を作る。すなわち、酸化は二段階で進行する。酸化促進の要因は、仕事関数の低下による初期吸着確率の増大である。O₂はSi表面から1π_{g*}軌道への電子移動により生じるO₂⁻イオンを中間体として解離吸着する(銛打ち機構)。K修飾による仕事関数の低下のため電子移動が起りやすくなり、初期吸着確率が増大する。一方 $\theta_K > 1$ ではKの酸化物(K₂O₂, K₀O₂)が生成する。これらの酸化物はO₂の“貯蔵庫”的役割を果たし、熱分解の過程でSi基板に酸素を供給し、その結果酸化が促進される。 $\theta_K = 1$ を境にして酸化促進の機構が大きく異なる。

また銛打ち機構に基づいて、いくつかの二原子分子H₂, CO, N₂, NOについて解離吸着が促進されるかどうかについて検討した。NOはSi清浄表面に解離吸着するが、残りの三つの分子はSi清浄表面に対して不活性で吸着しないため、K修飾により活性化され解離吸着が可能となれば非常に興味

深い。N₂についてはO₂と同様、解離は促進されると推測されるか、H₂, CO, N₂についてはK修飾による活性化はみられないと推測された。

分子線・Si表面相互作用

豊橋技科大 並木 章

二原子分子の表面解離吸着反応が電子移動相互作用を介して進む場合、反応サイトのHOMO（最高占有軌道）と、反応分子のLUMO（最低非占有軌道）が反応の鍵を握る。更に、反応をダイナミカルな視点で捉えるなら、反応サイト・分子間距離Z、及び、分子の核間距離Qをパラメーターとしたボテンシャルエネルギー表面での運動を解明する必要がある。

我々は、分子線法により入射分子のエネルギー状態を規定し、ダーゲットとしてアルカリ被覆したSi(100), Ge(100)を用いることにより、電子移動が関与したO₂, Cl₂の解離吸着過程を調べてきた。アルカリ被覆率θ_MによりHOMOを変化させることが出来る。

酸素分子線散乱測定から吸着確率S₀をθ_{CS}の関数として求めると、S₀はθ_{CS}=0.2MLで急激に大きくなる。このことは、θ_{CS}=0.2ML前後で吸着アルカリ電子状態が大きく変化していることを示している。吸着アルカリはθ_{CS}≤0.2MLではイオン化しており、θ_{CS}>0.2MLでは逆に中性的であると判断される。

Cl₂分子をアルカリ吸着表面に照射して、S₀のθ_M(M:Cs, K)依存性、及び、入射エネルギー依存性を調べた。E_i=0.87eVでは、S₀はθ_Mと共に増加し、θ_M=1.0MLでは、S₀=1.0となった。しかし、E_i=0.08eVでは、S₀はθ_Mと共に減少した。Cl₂の電子親和力EAは約2.4eVであり、O₂のそれ(0.4eV)と比べると格段に大きい。それにも拘らず、S₀が減少する事実は大変興味がある。未反応散乱Cl₂が物理吸着状態を経ている事実は、z<5Åで電子が起こっていないことを示している。電子移動がフランクーコンドン的に起こっているなら Cl₂のEAは必ずしも大きくなき事情によっているのかも知れない。

将来計画としては、解離吸着反応にアルカリ毒作用が明らかにされているH₂, D₂を現在進行中のO₂, Cl₂に加え、表面解離吸着反応のダイナミックスを、E_i及び振動エネルギーの関数として調べていく。

表面におけるメタステーブル原子の脱励起

東大教養 原田 義也

希ガスのメタステーブル原子A*を固体表面に衝突させると、A*の励起エネルギーは表面に与えられ、表面から電子が放出されるとともに、A*は脱励起する。放出電子のエネルギースペクトル

MAES(metastable atom electron spectrum)を測定すると、固体表面最外層の電子状態についての情報が得られる。その理由は、固体表面のプローブとして通常用いられる光子や電子などと異なり、メタステーブル原子が固体内部に進入しないためである。

$\text{He}^*(1s2s)$ の場合を例にとると、固体表面上でのメタステーブル原子の脱励起過程は次の二つに大別される。

(1) RI+AN過程

通常の金属や半導体では、 He^* が固体表面に近づいてきたとき、 He の2s軌道のエネルギー位置に固体の空軌道があるので、2s電子がトンネル効果により金属の空軌道に入り He^+ イオンが生じる。これを共鳴イオン化(resonance ionization, RI)という。次に金属の電子が1個、 He^+ の1s軌道に移ると同時に、金属の他の電子が真空中に放出される。この過程をオージェ中和(Auger-neutralization, AN)という。この場合、メタステーブル原子の励起エネルギーは固体表面の2個の電子に分配されるので、スペクトルは構造の乏しいものになるが、RI過程が関与しているので、スペクトルの解析から空軌道についての情報が得られる。

(2) AD(PI)過程

絶縁体では、 He^* の2s軌道のエネルギー位置に空軌道がないので、RI過程は起こらない。このときは固体表面の電子が He^* の1s軌道に移ると同時に、 He^* の2s電子が真空中に放出される。この過程はオージェ脱励起(Auger deexcitation, AD)またはペニングイオン化(Penning ionization, PI)と呼ばれる。なお金属でもアルカリ金属のように仕事関数の低いものでは、2s準位が金属の被占軌道の位置になるので、脱励起過程として、RI+ANではなく、ADが起こる。DA過程では、表面の1個の電子が関与するので、スペクトルに明瞭な構造が現れ、その解析から被占軌道についての情報が得られる。

本報告では、 $\text{He}^*(2^1S, 20.62\text{eV})$ および $\text{He}^*(2^3S, 19.82\text{eV})$ による種々の固体表面のMAESの測定結果を基にして、固体表面上でのメタステーブル原子の脱励起機構と表面最外層の電子状態について述べる。

定速イオンの中性化過程とそに基づく表面結合状態の解析

無機材質研究所 左右田 龍太郎

He^+ と D^+ のイオンビームを用いて表面との電子交換に関する研究を行った。これらのイオンの中性化確率には顕著な相違が存在することが以前からよく知られていたが、その原因は未解決の問題として残されてきた。本研究の結果、衝突過程で起こる電子昇位機構を媒介とする共鳴中性化(衝突中性化)が D^+ 散乱では He^+ 散乱に比べて効果的に起こっているためであることが明らかになった。さらに興味深いことに、 D^+ の衝突中性化の確率が表面原子の局所的な結合状態と密接に関係してい

る事が結論された。これらの発見に基づき、アルカリ及びアルカリハライドの金属、半導体表面での結合状態の解析を行った。アルカリ原子は S原子を放出しやすいため、特に低被覆率の時には固体表面でほぼ完全にイオン化して吸着していると考えられてきた。これに対し、アルカリ吸着子はどの被覆率においても本質的に中性で分極した共有結合状態をとり得ることが最近、理論的に示されている。実験的にこの可能性を議論するには結合のイオン性と共有性が明確に定義されることが必要であるが、 D^+ の衝突中性化の確率はまさに標的となる原子のイオン性の尺度を与える。本研究により、低被覆率 ($< 0.2M1$) では、半導体表面上でNa以外のアルカリ原子(K, Rb, Cs)はイオン化しているのに対し、金属表面上のアルカリ原子は基本的に中性の共有結合状態にあることが判明した。また、Si(100) 表面ではアルカリ原子は共吸着した酸素とイオン的に結合するが、Pt(111) 表面では酸素の存在によってもアルカリはイオン化されにくい事が結論された。古典的な共吸着系として、アルカリハライドの吸着状態を本手法で調べた。Si(100) 表面上ではダングリングボンドとハロゲンが反応するため解離吸着し、吸着子間のイオン的な結合は弱い事がわかった。

東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の公募をお願いいたします。

1 研究部門名等及び公募人員数

凝縮系物性部門 勝本研究室 助手 1名

2 研究内容

金属微小接合、量子細線などのメゾスコピック系、その他半導体超格子などの新しい人工系の作製と、それらにおける量子現象の実験的研究。

このような分野に意欲があれば、これまでの研究経験は問わない。

3 応募資格

修士課程終了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

4 任期

5年以内を原則とする。

5 公募締切

平成5年9月30日（木）必着

6 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

7 提出書類

(イ) 推薦の場合

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で良い）
- 主要業績リスト（必ずタイプすること）
- 主要論文の別刷

(ロ) 応募の場合

- 履歴書

- 業績リスト（必ずタイプすること）
- 主要論文別刷
- 所属の長又は指導教官等の本人にいつての意見書（宛先へ直送のこと）
- 健康診断書

8 宛 先

〒106 東京都港区六本木 7 丁目22番 1号

東京大学物性研究所 総務課人事掛

電話 03 (3478) 6811 内線 5021, 5022

9 注意事項

凝縮系物性部門 勝本研究室 助手応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書し、書留で郵送のこと。

10 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成5年6月8日

東京大学物性研究所長

竹 内 伸

東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

1 研究部門名等及び公募人員数

理論部門 常行研究室 助手 1名

2 研究内容

本研究室では、分子動力学法を用いた計算機シミュレーション、電子状態計算法の開発、表面に関する理論研究などを行っています。

過去の経験は問いませんが、現実の物質の電子状態、構造、ダイナミックスなどに興味があり、新しい計算物理学的手法の開発に意欲的な人の応募を期待します。

3 応募資格

修士課程終了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

4 任期

5年以内を原則とする。

5 公募締切

平成5年9月30日（木）必着

6 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

7 提出書類

(イ) 推薦の場合

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で良い）
- 主要業績リスト（必ずタイプすること）
- 主要論文の別刷

(ロ) 応募の場合

○履歴書

○業績リスト（必ずタイプすること）

○主要論文別刷

○所属の長又は指導教官等の本人についての意見書（宛先へ直送のこと）

○健康診断書

8 宛 先

〒106 東京都港区六本木 7 丁目22番 1号

東京大学物性研究所 総務課人事掛

電話 03 (3478) 6811 内線 5021, 5022

9 注意事項

理論部門 常行研究室 助手 応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書し、書留で郵送のこと。

10 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成5年6月8日

東京大学物性研究所長

竹 内 伸

東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

1 研究部門名等及び公募人員数

理論部門 小谷研究室 助手 1名

2 研究内容

当研究室では、光物性理論、特に高エネルギー分光理論の研究を、実験家とも密接に協力しながら進めている。

この分野の研究に意欲的な人材を希望します。

3 応募資格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

4 任期

5年以内を原則とする。

5 公募締切

平成5年10月29日（金）必着

6 就任時期

決定後なるべく早く時期を希望する。

7 提出書類

(イ) 推薦の場合

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で良い）
- 主要業績リスト（必ずタイプすること）
- 主要論文の別刷

(ロ) 応募の場合

- 履歴書

- 主要業績リスト（必ずタイプすること）
- 主要論文別刷
- 所属の長又は指導教官等の本人についての意見書（宛先へ直送のこと）
- 健康診断書

8 宛 先

〒106 東京都港区六本木 7 丁目22番 1号

東京大学物性研究所 総務課人事掛

電話 03 (3478) 6811 内線 5021, 5022

9 注意事項

理論部門 小谷研究室 助手 応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書きし、書留で郵送のこと。

10 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成5年6月30日

東京大学物性研究所

竹 内 伸

人 事 異 動

1. 研究部

(転出)

所 属	職・氏名	発令日	異動内容
理 論 部 門	助手 北 孝 文	5. 5.16	北海道大学助教授理学部へ

(勤務換)

所 属	職・氏名	発令日	異動内容
新物質開発部門	技官		
研究技術室	武内節子	5. 6. 1	共通文献室より
電子顕微鏡室			
軌道放射物性部門	教授 神谷幸秀	"	施設勤務命
"	助教授 柿崎明人	"	施設勤務免

(採用・転入等)

所 属	職・氏名	発令日	異動内容
理 論 部 門	助手 河原林 透	5. 7. 1	採用
中性子散乱研究施設	事務室主任 坪 源洋	"	薬学部会計掛より

2. 事務部

(転出)

所 属	職・氏名	発令日	異動内容
経理課	経理掛主任 貝沼孝雄	5. 6. 16	附属図書館総務課管理掛長へ

(昇任・配置換等)

所 属	職・氏名	発令日	異動内容
経理課	用度掛物品主任 穂阪英子	5. 7. 1	用度掛主任より
"	用度掛契約主任 小檜山幸秀	"	昇任(用度掛員)より

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser. A.

- No. 2664 A Mimic Model of Pt-Rh Catalyst Prepared by Electrochemical Deposition of Rh on Pt(100) Surface. by Masahiko Taniguchi, Erik K. Kuzembaev and Ken-ichi Tanaka.
- No. 2665 Successive Structural Phase Transitions in Stoichiometric La_2NiO_4 Observed X-ray Diffraction. by Akihiko Hayashi, Hiroyasu Tamura and Yutaka Ueda.
- No. 2666 Toward Insulating Quasicrystalline Alloy in Al-Pd-Re Icosahedral Phase. by Hirofumi Akiyama, Yuko Honda, Tatsuo Hashimoto, Keiichi Edagawa and Shin Takeuchi.
- No. 2667 Formation of Three Types of Quasicrystals in Al-Pd-Mg System. by Naokiyo Koshikawa, Keiichi Edagawa, Yuko Honda and Shin Takeuchi.
- No. 2668 Aluminum-Ion Sputtering from Al Surfaces with Very-Low-Energy Ions. by Michio Okada and Yoshitada Murata.
- No. 2669 Relations between Oxygen Deficiency and Structures in the La-Sr-Cu-O System; (III) Oxygen Contents and Structure of $(\text{La}, \text{Sr})_8\text{Cu}_8\text{O}_{16+\delta}$ Phase. by Kenji Otsuchi, Keiichi Koga and Yutaka Ueda.
- No. 2670 Electronic Structure of Light Transition Metal Compounds Studied by Photoemission. by S. Sin, Y. Tezuka, T. Ishii and Y. Ueda.
- No. 2671 Quasi-Localization of Light Waves in Fibonacci Dielectric Multilayers. by W. Gellermann, M. Kohmoto, B. Sutherland and P. C. Taylor.
- No. 2672 Magneto-Optical Effects of Excitons in BiI_3 Crystals under Pulsed High Magnetic Fields III. Excitons Confined around a Stacking Disorder Formed by Bending Stress. by Katsuyoshi Watanabe, Shojiro Takeyama, Noboru Miura, Teruo Komatsu,

Takenori Higashimura and Takeshi Iida.

- No. 2673 Two Successive Spin Glass Transitions in Non-Diluted Heisenberg-Like Spin Glass $\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.58}\text{TiO}_3$ by Hazuki Kawano, Hideki Yoshizawa, Atsuko Ito and Kiyoichiro Motoya.
- No. 2674 High-Field Cyclotron Resonance and Impurity Transition in n- and p-3C-SiC at Magnetic Fields up to 175 T. by Junichiro Kono, Shojiro Takeyama, Hiroyuki Yokoi, Noboru Miura, Mitsugu Yamanaka, Mikiya Shinohara and Keiko Ikoma.
- No. 2675 High-Field Cyclotron Resonance and Valence-Band Structure in Semiconducting Diamond. by Junichiro Kono, Shojiro Takeyama, Noboru Miura, Naoji Fujimori, Yoshiki Nishibayashi, Takeshi Nakajima and Kazuo Tsuji.
- No. 2676 Charge Mass Singlarity in Two-Dimensional Hubbard Model. by Nobuo Furukawa and Masatoshi Imada.
- No. 2677 Octa-twin Model of Tetrapod ZnO Crystals. by Shin Takeuchi, Hiroshi Iwanaga and Mitsuhiro Fujii.
- No. 2678 Magnetic Properties of Carbon Nanotubes. by Hiroshi Ajiki and Tsuneya Ando.
- No. 2679 Novel Electronic States of Partially Deuterated $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$. by Hiroshi Sawa, Masafumi Tamura, Shuji Aonuma, Reizo Kato, Minoru Kinoshita and Hayao Kobayashi.
- No. 2680 Determination of Intervalley Scattering Time in Germanium by Subpicosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy. by Koichiro Tanaka, Hideyuki Otake and Tohru Suemoto.
- No. 2681 Optical and Spin Susceptibilities of the Plane Copper Sites in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ System. by Tadashi Shimizu, Haruyoshi Aoki, Hiroshi Yasuoka, Toshinobu Tsuda, Yutaka Ueda, Kazuyoshi Yoshimura and Kojk Kosuge.

編 集 後 記

物性研だより7月号をお届けします。今号では、物性研レーザーグループの将来計画についての阪大櫛田先生のご意見（反論）と、物性研関係者の考え方方が述べられております。しかし内容をよく読んでみると、問題はレーザーグループのみならず、時代と共に変化している全国共同利用研究所のありかたにもかかわるような気がします。この点について、物性研の将来計画と関連してご意見をお持ちのかたのご投稿をお待ちします。

次号の原稿締切は8月10日です。

武居文彦
高橋敏雄

