

領域中間評価用資料 添付資料 (C R E S T)

研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」

1. 応募件数・採択件数

	応募数	採択数	倍率
H16 年度	1 2 2	6	2 0 . 3 倍
H17 年度	6 9	5	1 3 . 8 倍
H18 年度	3 4	5	6 . 8 倍

2. 研究実施体制 [H20 年度現在]

平成 16 年度採択課題 (6 課題)

1) 米田 忠弘 (東北大学多元物質科学研究所 教授)

研究課題：低次元ナノマテリアルと単一分子の振動分光・ESR 検出装置開発

＜単一スピンを走査トンネル顕微鏡で検出する＞

研究概要：単一スピンの検出は極限の微小領域計測、量子観測問題といった観点からも非常に興味深いテーマである。応用としては、原子レベルでの物性計測の他、最近の話題である量子コンピューターが挙げられる。本研究は、走査トンネル顕微鏡を主な手法とし、トンネル電流を用いた単一スピンの検出方法を確立しようとするものである。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
米田研究グループ	米田 忠弘	東北大学多元物質科学研究所・教授	STM-ESR 装置の開発
川合研究グループ	川合 眞紀	東京大学大学院新領域創成科学研究科・教授	人工ナノ構造体の創製と STM-ESR による物性の解明 (研究費配分は H19 年度まで)
山田研究グループ	山田 太郎	理化学研究所中央研究所・前任研究員	強相関スピン界面の物性探索

2) 重川 秀実 (筑波大学大学院数理物質科学研究科 教授)

研究課題：フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開拓と極限計測

＜極微世界の高速現象をプローブ顕微鏡で探る＞

研究概要：走査トンネル顕微鏡およびその関連技術は、原子レベルの空間分解能を持ち、ナノスケールの科学研究を遂行する上で欠かすことが出来ないものであるが、高速現象の測定を得意としない。一方、光を用いた測定法では、短パルス光による高速測定の手法が確立されているが、一般に波長程度の空間的な分解能しか持たないものである。そこで、両先端技術を融合することにより、時空両領域で極限的な分解能を持ち、ナノスケールでの新たな物性研究を可能にする新しい極限計測・制御技術の開拓を目指す。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
重川グループ	重川 秀実	筑波大学数理物質科学研究科・教授	超高速プローブ計測技術の開発
長村グループ	長村 俊彦	株式会社ユニソク開発研究所・部長	マルチ計測光励起プローブシステムの開発(研究費配分はH18年度まで)

3) 下山 雄平（室蘭工業大学教育研究支援機構 教授）

研究課題：多量子遷移 ESR による巨大分子の構造解析

＜巨大分子の乱れと揺らぎを電子スピンので測る＞

研究概要：巨大分子の構造解析に用いる多量子遷移電子スピン共鳴法（ESR）によるナノメートルの距離測定法を確立すべく、二量子遷移（DQC）が観測可能なパルス ESR 装置を開発した。すなわち、ニトロキシバイラベルタンパク質について高感度での DQC を観測し、2-6nm の距離の構造解析に成功した。さらに、距離分布の解析システムと新規 ESR 共振器を開発し、複合タンパク質構造への応用研究を行った。（平成 19 年 9 月で研究終了）

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
下山研究グループ	下山 雄平	室蘭工業大学教育研究支援機構・教授	チーム全体の研究総括と MQC 信号の解析ソフトウェアへの展開
大庭研究グループ	大庭 裕範	東北大学多元物質科学研究所・准教授	Ku バンドマイクロ波回路の最適化と解析ソフトの構築
小野研究グループ	小野 光弘	山形大学工学部・客員教授	Ku バンド共振器および結合器の最適設計と開発
水田研究グループ	水田 幸男	日本電子株式会社分析機器本部・副主幹研究員	パルス発生器やADを含むパルス ESR 制御ソフトウェアの安定性／操作性の向上

荒田研究 グループ	荒田 敏昭	大阪大学大学院理学研究 科・准教授	バイラベルによる計測手法の 開発によるタンパク質の機能 と構造の解析
山崎研究 グループ	山崎 俊夫	理化学研究所横浜研究所・チ ームリーダー	1. タンパク質試料の調製 2. NMR-ESR 統合的構造解析 法
山本研究 グループ	山本 行男	京都大学大学院人間・環境学 研究科・教授	距離測定用標準試料の合成
Dzuba 研究 グループ	S. Dzuba	ロシア科学アカデミー 化学反応研究所・所長	Ku バンド TWTA の設計・製作 (研究費配分は H17 年度まで)
中村研究 グループ	中村 秀夫	北海道教育大学教育学部・准 教授	ラベル標品の合成(研究費配分 は H17 年度まで)

4) 高田 昌樹 ((独) 理化学研究所播磨研究所 主任研究員)

研究課題：反応現象の X 線ピンポイント構造計測

＜ピコ秒の光記録を SPring-8 で見る＞

研究概要：ナノ物質・材料の研究・開発分野では、デバイスの動作状態でのその場観察を含め、様々な環境下において、光・電場・磁場等の外場に対する微小材料や薄膜材料の動的応答の構造評価技術の重要性が高まっている。本研究では、これらの評価技術を実現するため、第三世代放射光 SPring-8 を用い、極短時間(ps)、極小空間(nm) という極限環境での構造解析装置の開発を目指す。また、この「X 線ピンポイント構造計測」技術を用いて、新原理・新現象を探索し、その有用性を実証する。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
JASRI グループ	高田 昌樹	(財) 高輝度光科学研究センター利用研究促進部門・部門長	反応現象の X 線ピンポイント構造計測
理研グループ	高田 昌樹	(独) 理化学研究所・主任研究員	超高速時間分解回折法の開発

5) 高柳 邦夫 (東京工業大学大学院理工学研究科 教授)

研究課題：0.5 Å 分解能物質解析電子顕微鏡基盤技術の研究

＜電子顕微鏡でリチウム原子をみる＞

研究概要：従来、電子顕微鏡の分解能はレンズの収差により制限されていた。本提案では、照射系と結像系の両方に収差補正レンズを搭載し、冷陰極電界放出型電子銃から出たエネルギーの揃った電子を利用して、水素原子半径に等しい

0.05nm の分解能をもつ電子顕微鏡を開発する。これは英米で開発された装置をしのぐ世界最高の分解能であり、炭素、窒素、酸素などの軽元素の位置や挙動を調べることが可能となる。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
高柳研究グループ	高柳 邦夫	東京工業大学大学院理工学研究科・教授	0.5 Å 分解能電子顕微鏡法の開発およびナノ物質解析
近藤研究グループ	近藤 行人	日本電子株式会社電子光学機器第1技術本部・課長	新世代・透過型 0.5 Å 分解能電子顕微鏡の開発

6) 並河 一道 (東京学芸大学教育学部 教授)

研究課題：高いコヒーレンスをもつ軟X線レーザーを利用した新固体分光法の構築

＜物質の励起状態をピコ秒のX線レーザーで探る＞

研究概要：極めて高い干渉性をもつプラズマ基盤の軟 X 線レーザーを利用し、時間・空間相関法と非線形分光法による新しい固体の分光法を構築する。この方法が確立すれば、リラクスなどの強誘電体や高温超伝導体などの強相関系物質に適用でき、これらの物質を利用する物性ナノテクノロジーの発展に寄与できると考えられる。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
並河 (学芸大) 研究グループ	並河 一道	東京学芸大学教育学部・教授	高コヒーレント軟X線分光法
並河 (光量子) 研究グループ	並河 一道	日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門光量子ビーム利用研究ユニット・第1種客員研究員	高コヒーレント軟X線分光法の実験的研究
那須研究グループ	那須 奎一郎	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所・教授	原子内殻2ホール生成分光法の分析
水木研究グループ	水木 純一郎	日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門放射光利用研究ユニット・ユニット長	放射光のスペックル時間相関分光法の研究(研究費配分は H18 年度まで)
圓山研究グループ	圓山 裕	広島大学大学院理学研究科・教授	放射光の線2色性による電子状態の研究(研究費配分は H18 年度まで)
松下 (栄) 研究グループ	松下 栄子	岐阜大学工学部・教授	スペックル時間相関分光法による強相関系物質の相転移の分析法(研究費配分は H18 年度まで)

渡辺研究 グループ	渡辺 恒夫	東京理科大学基礎工学部・教授	多層型銅酸化物高温超伝導体試料の作成と物性研究(研究費配分は H18 年度まで)
松下 (三) 研究グループ	松下 三芳	JFE ミネラル株式会社 技術研究所機能素材開発 センター・部長	誘電体リラクサー試料の作成と物性研究(研究費配分は H19 年度まで)

平成 17 年度採択課題 (5 課題)

7) 瀬戸 誠 (京都大学原子炉実験所 教授)

研究課題：物質科学のための放射光核共鳴散乱法の研究

＜放射光による原子核励起で物質の姿を探る＞

研究概要：近年、SPRING-8 等の大型放射光施設が利用可能となり、性質の優れた X 線が利用可能になってきた。本研究では、優れた性質を有しながら十分に活用できなかった原子核の共鳴励起過程と放射光とを最大限に活用することで先進的分光法を開発し、これまで不可能であった、物質中におけるそれぞれの元素やサイトについての詳細な研究を、複合極限環境下、ナノ構造体、超微量物質といった重要な研究対象において実現する。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
瀬戸研究 グループ	瀬戸 誠	京都大学原子炉実験所・教授	先進的核共鳴散乱法の開発研究
依田研究 グループ	依田 芳卓	高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門・主幹研究員	放射光核共鳴散乱用光学系の開発研究
三井研究 グループ	三井 隆也	日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・副主任研究員	放射光による先進的メスbauer 分光法の確立と材料科学への応用
岸本研究 グループ	岸本 俊二	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所・助教授	核共鳴散乱研究のための高速応答 X 線検出器の開発研究
小林研究 グループ	小林 寿夫	兵庫県立大学大学院物質理学研究科・教授	複合極限環境下における核共鳴散乱計測手法の開発とその応用に関する研究
壬生研究 グループ	壬生 攻	名古屋工業大学大学院工学研究科ながれ領域・教授	ナノ構造体計測用核共鳴散乱分光法の開発研究

8) 高橋 隆 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構 教授)

研究課題：バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置の開発

<スピン電子状態を光電子分光で探る>

研究概要：光電子分光法は外部光電効果を利用して物質の電子状態を直接測定できる強力な実験手段であるが、表面感受性や電子スピン測定の困難といった問題を持っている。開発する「バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置」は、物質固有のバルク電子状態を高分解能でスピンまで分解して測定できるもので、高温超伝導体やカーボンナノチューブをはじめとする新機能物質の物性理解に大きく貢献することが期待される。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
高橋研究グループ	高橋 隆	東北大学原子分子材料科学高等研究機構・教授	バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置の開発

9) 竹腰 清乃理 (京都大学大学院理学研究科 教授)

研究課題：材料開発に資する高感度多核固体 NMR 法の開発

<高感度 NMR 法で固体微細構造を読み解く>

研究概要：固体 NMR 法は、原子レベルの局所構造とそのダイナミクスに関する情報が得られ実材料の構造解析に有用な手段であるが、検出感度が低いことや、測定対象の核種が水素 (^1H) や炭素の同位体 (^{13}C) など双極子核にほぼ限定されているという問題があった。本研究では、検出系の冷却やコイルの微小化によって高感度化を図ると共に、四極子核に対する全く新しい発想に基づく高分解能測定法を開発し、先端材料の開発に貢献することを目指す。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
竹腰研究グループ	竹腰 清乃理	京都大学大学院理学研究科・教授	固体高分解能 NMR における検出器冷却法、および、四極子核の測定法の研究
武田研究グループ	武田 和行	京都大学大学院理学研究科・講師	微量試料の四極子核固体高分解能 NMR の研究
水野研究グループ	水野 敬	日本電子(株) 分析機器本部 NM/ER グループ 技術チーム・主任	クライオ MAS プロブ、およびマイクロ MAS プロブの開発支援
前川研究グループ	前川 英己	東北大学大学院工学研究科・准教授	クライオ MAS プロブ、およびマイクロ MAS プロブの評価
飯島研究グループ	飯島 隆広	自然科学研究機構分子科学研究科・助教	四極子核の固体高分解能 NMR の測定法開発と応用研究

10) 内藤 康秀（光産業創成大学院大学光医療・健康分野 准教授）

研究課題：超高分解能高速イメージング質量分析技術（質量顕微鏡）の構築

<質量分析カメラで物質分布を撮影する>

研究概要：イメージング質量分析は、半導体物理や生命科学など幅広い研究分野で現象解明の重要な手段となる、「どんな物質が試料上のどこに在るか」を調べる計測技術である。本研究では、試料表面中の微小領域をレーザー照射によって「剥ぎ取り」、表面を構成する様々な物質（イオン）を質量に基づいて分離し、刻々と飛来するイオンの像を連続的に「撮影」する装置を開発し、物質の微細な分布状態を迅速に計測するイメージング質量分析を実現する。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
内藤研究グループ	内藤 康秀	光産業創成大学院大学光医療・健康分野・准教授	イオン群光学像をイメージング解析する技術の構築
豊田研究グループ	豊田 岐聡	大阪大学大学院理学研究科・准教授	イオン群光学像を質量分離する技術の構築
栗津研究グループ	栗津 邦男	大阪大学大学院工学研究科・教授	イオン群光学像を生成するレーザー脱離イオン化技術の構築
益田研究グループ	益田 勝吉	財団法人サントリー生物有機科学研究所・主席研究員	イメージング質量分析を評価・検証する技術の構築

11) 福谷 克之（東京大学生産技術研究所 教授）

研究課題：水素のナノスケール顕微鏡

<水素の3次元分布を核反応で見る>

研究概要：水素は質量が軽く原子サイズも小さいため、容易に固体中に進入して固体の電氣的・力学的性質を大きく変えることがある。また、質量が軽いことを反映して、水素は量子的に広がって存在すると考えられている。本研究では、固体中の水素の挙動を明らかにするために、新たにマイクロビーム共鳴核反応を開発し、実環境下においてナノスケールで固体中水素の3次元分布測定を可能にする。また、核反応のドップラー効果を利用して表面吸着水素の波動関数観察を実現する。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
福谷研究グループ	福谷 克之	東京大学生産技術研究所・教授	水素のナノスケール顕微鏡の開発と応用
成沢研究グループ	成沢 忠	高知工科大学工学部・教授	核反应用マイクロビームの開発

岩村研究グループ	岩村 康弘	三菱重工業株式会社技術本部先進技術研究センター・主席研究員	イオン源・加速器・試料槽の開発と実環境化計測への適用
松崎研究グループ	松崎 浩之	東京大学工学系研究科・准教授	核反应用ビームラインの開発
笠木研究グループ	笠木 治郎太	東北大学大学院理学研究科・教授	核反応放出 γ 線及び α 線の高効率・高分解能計測法の開発
関場研究グループ	関場 大一郎	筑波大学数理物質科学研究科・講師	水素顕微鏡の開発と水素吸蔵過程の解析

平成 18 年度採択課題 (5 課題)

1 2) 河田 聡 (大阪大学大学院工学研究科 教授)

研究課題：プラズモニク走査分析顕微鏡

<フォトンとエレクトロンとフォースの顕微鏡>

研究概要：金属ナノ構造内で励起した電子の量子的な集団振動「表面プラズモンポラリトン (SPP)」をプローブとして用いる新しいナノスケール顕微分析技術を開拓する。SPP が誘起するナノスケールの増強電場を試料に作用させながら、さらにプローブからナニュートンオーダーの力を加えることによって試料分子に局所的に歪みを与え、それを光学応答の摂動として計測する全く新規なナノ分析・イメージング法を開発する。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
ナノ顕微分光グループ	河田 聡	大阪大学大学院工学研究科・教授	SPP ナノ顕微分光分析
SPP デザイングループ	早澤 紀彦	理化学研究所中央研究所・研究員	プラズモニクプローブの設計・作製、SPP に基づく新規機能の発現
機能性材料グループ	段 宣明	中国科学院理化技術研究所・教授	金属ナノ構造作製のための機能性材料の開発
スペクトル解析グループ	太田 泰輔	ナノフォトン株式会社・主任研究員	非線形最適化および数値計画法に基づくスペクトル解析法の確立(研究費配分は H19 年度まで)

1 3) 小宮山 進 (東京大学大学院総合文化研究科 教授)

研究課題：半導体量子構造の探索とテラヘルツ波計測技術開拓

<物質現象を超微弱テラヘルツ波で探る>

研究概要：半導体量子構造の探索を通して超高感度テラヘルツ検出器を開拓し、測定対象自体が発する微弱なテラヘルツ波の計測技術を開発する。それにより、物質の同定を越えて、測定系中の微少領域で起こる現象やダイナミクスの情報を得る手法を創出する。この計測技術は、物質の物性・小数分子の分析や化学反応・生体細胞の基礎研究だけでなく、医療・安全・環境等の広範な分野に大きな応用可能性を持つことが期待される。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
小宮山グループ	小宮山 進	東京大学大学院総合文化研究科・教授	テラヘルツ検出器と顕微鏡の開拓
平川グループ	平川 一彦	東京大学生産技術研究所 第3部・教授	結晶成長
生嶋グループ	生嶋 健司	東京農工大学大学院・准教授	THz 光の近接場制御
ANグループ	AN Zhenghua	Fudan University, Institute of Advanced Materials, Associate Professor	検出器の開拓

14) 末永 和知 ((独) 産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター 研究チーム長)

研究課題：ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微鏡開発

<低加速高分解能電顕で単分子を観る>

研究概要：電子顕微鏡を使って、有機・生体分子など「軽元素からなる非周期性物質（ソフトマター）」を観察することは極めて困難とされてきた。電子顕微鏡の低加速化とレンズ球面収差補正技術を併用することによって、これまで第一の問題であった電子線損傷の影響を低減すると同時に、単分子観察における検出感度と時間分解能を飛躍的に向上させ、有機・生体分子の構造や振る舞いを分子・原子レベルでの直接観察することを可能にする。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
末永グループ	末永 和知	産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター・研究チーム長	低加速高感度電子顕微鏡の開発とソフトマターの分子・原子レベル観察実験への応用
木本グループ	木本 浩司	物質・材料研究機構ナノ計測センター・主席研究員	低加速高性能電子顕微鏡法の検討と非生物試料観察に向けての基盤技術整備

富田グループ	富田 健	日本電子株式会社・専任部長	冷陰極電界放出形低加速電子銃の開発と球面および色収差同時補正機構の検討
--------	------	---------------	-------------------------------------

15) 宝野 和博 ((独) 物質・材料研究機構磁性材料センター フェロー)

研究課題：レーザー補助広角 3 次元アトムプローブの開発とデバイス解析への応用

<材料・デバイスのナノ領域の原子分布を 3 次元で見る>

研究概要：磁気・半導体デバイスのナノ領域の原子分布を 3 次元的に可視化するために、フェムト秒レーザーにより針状試料表面からイオン化する原子を広い角度で取り込むレーザー補助広角 3 次元アトムプローブを開発する。同時に、あらゆる試料からアトムプローブ試料を作製する技術を開拓し、これまで解析不可能であった難分析試料ならびに半導体、磁気デバイスの高領域 3 次元原子分布解析を行う技術を確立する。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
アトムプローブグループ	宝野 和博	物質・材料研究機構 磁性材料センター・フェロー	レーザー補助広角 3 次元アトムプローブの開発とデバイス解析への応用
レーザーイオン化グループ	西村 昭彦	日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門・研究主幹	レーザー補助アトムプローブにおけるレーザーイオン化の基礎過程の解明

16) 水谷 五郎 (北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 教授))

研究課題：高機能光和周波顕微鏡の開発

<光の和の周波数でミクロの世界を見る>

研究概要：2 つの異なった周波数の光を生体試料などに照射し、そこから出る和の周波数の光を像化する顕微鏡を光和周波 (SF) 顕微鏡という。本研究では様々な技術革新により、この顕微鏡を、高い利便性、すなわち凝集体表面および内部でのダイナミクス研究、3 次元観察、表面界面電子準位などの観察の能力を持ったツールとして発展させる。そして、この顕微鏡で初めて観察できる物性を探る。

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
水谷グループ	水谷 五郎	北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科・教授	高機能光和周波顕微鏡の開発

3. 主要業績

3-1. 論文（原著論文）、招待講演数（国際会議のみ）、特許出願数件数

1) 年度別件数 [H20 年 12 月現在]

	原著論文数	招待講演数 (国際会議)	特許出願数	
			国内	海外
H16	7	6	0	0
H17	48	23	4	0
H18	100	47	7	2
H19	114	72	10	5
H20	121	57	8	1
計	390	205	29	8

2) 研究代表者別件数 [H20 年 12 月現在]

		原著論文数	招待講演数 (国際会議)	特許出願数	
				国内	海外
H16 採択	米田 忠弘	30	18	0	0
	重川 秀実	32	13	2	1
	下山 雄平	18	9	1	0
	高田 昌樹	60	24	3	0
	高柳 邦夫	24	20	6	7
	並河 一道	49	10	0	0
H17 採択	瀬戸 誠	20	9	0	0
	高橋 隆	30	7	0	0
	竹腰 清乃理	24	9	3	0
	内藤 康秀	8	2	1	0
	福谷 克之	9	3	0	0
H18 採択	河田 聡	38	44	10	0
	小宮山 進	6	3	0	0
	末永 和知	22	20	3	0
	宝野 和博	18	13	0	0
	水谷 五郎	2	1	0	0

3-2. 研究代表者毎の主要論文

1) 米田チーム

- T. Komeda, Y. Manassen, “Distribution of frequencies of a single precessing spin detected by scanning tunneling microscope”, Appl. Phys. Lett. 92, 212506 (2008).

磁気デバイスの高集積化は急速に発展し、個々のスピンを利用した応用に発展しているため、原子スケールでのスピン計測は注目を集めているが、特にラーマー歳差検出をトンネル電子で行う手法は固体素子との整合性の良さ、および原子分解能まで得られる空間精度から大きな可能性を持っている。しかしながらこの手法はまだその原理の理解が完全でなく、実験的にもピークの周波数がふらつく理由がよく理解されていない。この報告では、そのピークの揺らぎについて飛躍的に精密な測定を可能とする装置を開発し、その原因について詳しく調べた。その結果、単一スピンに由来するピークと多数のスピンの平均の周波数分布の関係を世界に先駆けて示すことができた。単一原子・分子からの蛍光分光測定では単一分子と分子集団のスペクトルの違いの研究が最近 20 年間で進歩し、現在では生体分子の測定には欠かせない手法となっているが、単一スピンについてはこれが最初の報告である。

- N. Okabayashi, Y. Konda, T. Komeda, “Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of an Alkanethiol Self-Assembled Monolayer Using Scanning Tunneling Microscopy”, Phys. Rev. Lett. 100, 217801 (2008).

ナノテクノロジーで必須とされる単一分子を対象とした化学分析の一つである単一分子振動分光手法、走査トンネル顕微鏡-非弾性トンネル分光 (STM-IETS) の検出効率を向上させ、従来 1 億個以上の分子の集合で得られていたのと同等の精度のスペクトルを単一分子で得ることに成功した。振動分光は分子の化学分析において標準計測手法のひとつであるが、10 以上ある主だった振動ピークを総合的に判断する必要がある。従来 STM-IETS では 1~2 個のピークしか検知することができず、そのため化学分析に使えるという見通しが立たなかった。本研究グループは、装置の改良で低温での安定した高分解能 STM-IETS 信号測定を可能にした。この技術により、ナノテクノロジーでの化学分析の重要な手法の一つとして多く用いられるであろう非弾性トンネル分光測定技術の標準スペクトルのデータベースを構築していくことが可能となった。

- M. Furuhashi and T. Komeda, “Chiral vector determination of carbon nanotubes by observation of interference patterns near the end cap”, Phys. Rev. Lett. 101, *** (2008).

カーボンナノチューブ (CNT) はその特異な電子状態から、スピンを組み合わせた電

子材料とし有望視される。CNT はグラフェンを巻いて筒状にしたものと考えることができるが、そのスピン状態を含めた電子状態はその巻き方を決定するキラルベクトルで決定される。キラルベクトルは従って CNT の最も重要な構造パラメーターであるが、その決定は顕微鏡手法を用いても容易ではない。本研究では電子波の干渉を捕らえるように特化した STM 装置を用いて、CNT の終端で反射された波が形成する電子の定在波からキラルベクトルを決定する手法を開発した。干渉パターンを構造解析に利用して高い分解能を得る手法は、光・電子を問わずよく知られている手法であるが、物質内部の電子状態の波動性を構造解析に応用した例は世界的にも珍しいと考える。

2) 重川チーム

- Y. Terada, M. Aoyama, H. Kondo, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, “Ultrafast photoinduced carrier dynamics in GaNAs probed using femtosecond time-resolved scanning tunnelling microscopy. ”, Nanotechnology 18,044028 (2007).

新しく開発・改良したフェムト秒時間分解走査トンネル顕微鏡 (STM) 装置・手法を用い、GaNAs を試料として時間分解トンネル信号を計測することに成功した。光学的なポンプ・プローブ法をあわせ用いることで、試料の電子構造の詳細を解析するとともに、フェムト秒時間分解トンネル信号より得られる信号が、光励起によるキャリアの再結合寿命を与えることを示した。また、半導体中での光励起によるキャリアのダイナミックスを検討し、時間分解トンネル信号に、表面フォトボルテージなど半導体中のバンド構造の変調の様子が反映され観察されることなどを明らかにした。

- S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, Y. Okada, O. Takeuchi and H. Shigekawa, “Microscopic Basis for the Mechanism of Carrier Dynamics in an Operating p-n Junction Examined by using Light-Modulated Scanning Tunneling Spectroscopy”, Phys. Rev. Lett. 98, 026802 (2007).

○SELECTED IN Focus., 17 January 2007

○SELECTED IN Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, January 22, 2007, Volume 15, Issue 3

半導体素子中のキャリアダイナミックスは、これまで主にマクロな機能の測定結果に基づいてメカニズムが議論され、それを基にして実験結果の解析、研究・開発が進められてきた。例えば、最も基本的な素子の一つである pn 接合において、順方向バイアスをかけたとき注入される少数キャリアの様子は、マクロな電圧電流特性を用いて解析されてきたが、実際に素子中で注入されるキャリアの流れを観察した例はなかった。我々は、光変調トンネル分光法を用い、注入キャリアの様子をナノスケールで可視化することに初めて成功した。本手法は、フェムト秒時間分解 STM を用いる上で相乗的な効果をもたらす情報を得ることを目的とし、研究の両輪として開発

を進めてきた手法である。注入キャリアーの観察とあわせて拡散長を定量的に評価し、これまで素子開発の基礎として用いられてきたメカニズムの正しさをナノスケールで直接示すことに成功した。Focus に選ばれウェブ掲載中。

- S. Yoshida, Y. Kanitani, O. Takeuchi and H. Shigekawa, “Probing nanoscale potential modulation by defect-induced gap states on GaAs(110) using Light-Modulated Scanning Tunneling Spectroscopy”, Appl. Phys. Lett. 92, 102105 (2008).

半導体デバイス構造の微細化により、半導体素子中のキャリアーダイナミクスは、単一原子レベルのドーパントや欠陥によって支配されるようになってきた。従来は、こうした原子構造の揺らぎを抑える方向で開発が進められてきたが、今後は、揺らぎを制御することによって新しい機能を実現する方向が模索されることになる。本研究では、光変調トンネル分光法により、GaAs 表面における単一原子レベル欠陥周辺での局所ポテンシャルの変調をナノスケールで計測し、捕獲されたキャリアー数の評価を可能にするなど、新たな展開をはかることに成功した。光変調トンネル分光法は、フェムト秒時間分解 STM と相補的な役割を担う研究の両輪として開発を進めてきた手法である。

3) 下山チーム

- Yasunori Ohba, Shigeaki Nakazawa, Shunji Kazama, Yukio Mizuta, “A new pulse width reduction technique for pulsed electron paramagnetic resonance spectroscopy”, Journal of Magnetic Resonance 191, 1–6 (2008)

パルス電子スピン共鳴 (ESR) 装置用に、約 1ns の短いマイクロ波パルスを生成できる、周波数通倍器の非線形効果を用いた新しいパルス変調技術を提案した。市販の定常波用周波数通倍器の特性を詳細に検討し、マイクロ波パルスの幅を減少させることが出来ることを示した。開発したパルス変調器を Ku バンド (17.5GHz) EPR 装置でテストした結果、マイクロ波パルス幅 1.5 ns、スペクトル帯域幅 1.6 mT を実現できた。これはパルス ESR 装置としては世界最高性能であり、従来の装置と比べて約 2 倍の特性を達成した。本 CREST で開発したパルス変調法は高い周波数でさらに有効である。この技術によって、Ku バンドを超える 20GHz 以上の高周波での 2 量子遷移の観測や、広帯域のスペクトル観測が可能となる。

- Yukio Mizuta, Shunji Kazama, Yasunori Ohba, Naoko Sakai, Yukio Yamamoto, and Yuhei Shimoyama, “Development of a control system for pulsed-electron spin resonance spectrometers”, Review of Scientific Instruments 79, 044705 (2008)

Ku バンドパルス ESR 装置の開発において、300 ピコ秒の分解能でパルス列を設定で

き、100kHz のスペクトル積算機能をもつ制御システムを構築した。装置を構成する各スイッチを 3.34GHz の時間分解能をもつタイミング発生器 2 台で連結制御した。データ取得においては 1GHz の ADC を利用し、目的とするコヒーレンス成分を抽出する上で必要となる位相サイクリングを極限的に高速化するため、一連の位相セットからなるパルスシーケンスを連続発生させて得られるスペクトルを ADC 上の異なるセグメント領域に分別格納する設計思想でシステム構築した結果、測定時間を従来の 1/1000 程度に短縮できた。

4) 高田チーム

- Fukuyama, N. Yasuda, J. E. Kim, H. Murayama, Y. Tanaka, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima and M. Takata, “Time-Resolved Investigation of Nanosecond Crystal Growth in Rapid-Phase-Change Materials: Correlation with the Recording Speed of Digital Versatile Disc Media”, *Applied Physics Express*, 1, 045001 (2008).

本 CREST で開発したピンポイント構造計測装置を使用し、DVD 記録媒体の代表的な材料である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の、ナノ秒時間スケールで起こる消去プロセス（アモルファス-結晶相変化過程）の観察に成功した。レーザー照射加熱により相変化を起こす DVD 媒体を対象に、繰り返し精密測定ができるよう、測定試料位置をワンショットごとに回転移動させて、常に新しい位置で測定ができる試料台を製作し、相変化過程を数十ピコ秒からナノ秒の時間分解能で X 線構造計測できるシステムを構築した。光学反射率との同時測定を実現し、1) 光記録と構造変化が同じ時間スケールで起こる、2) 2 つの材料で相変化直後の結晶成長プロセスに違いがある、という 2 つの新しい知見を得た。

- Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. E. Kim, H. Murayama, T. Ohshima, Y. Tanaka, S. Kimura, H. Kamioka, Y. Moritomo, K. Toriumi, H. Tanaka, K. Kato, T. Ishikawa and M. Takata, “Ultra-high-precision time control system over any long time delay for laser pump and synchrotron x-ray probe experiment”, *Rev. Sci. Instrum.*, 79, 045107 (2008).

モードロックレーザーと放射光をはじめとする他のパルス光源の間の時間遅延量を自由に、かつ高い時間精度を保ったまま制御する方法を開発した。モードロックレーザー光源などのパルス光源にトリガーとして与える高周波信号に、時間遅延を与える代わりに位相遅延を連続的に与えることにより、遅延量に制限がなくなり、かつ、時間精度の劣化もない手法の実現に成功した。この手法を、フェムト秒チタンサファイアレーザーと、X 線放射光パルス光源に適用して、ピコ秒時間分解 X 線回折装置を整備し、ヒ化ガリウムにおけるパルスエコーの時間間隔を 8.4 ps (rms) の高精度で観測

し、音速の超高精度測定が可能であることを示した。

- S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, K. Suzuya, H. Tanaka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Tanaka, H. Suematsu and M. Takata, “Structural basis for the fast phase change of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: Ring statistics analogy between the crystal and amorphous states”, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 201910.

DVD-RAM として高速動作する $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と高速動作しない GeTe の結晶・液体・アモルファス相の回折パターンを測定し、得られた結果を解析した。その結果、アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は結晶に存在する 4 員環の秩序が大きな偶数員環ユニット (6、8、10 員環) として保持されていることを明らかにした。この特徴は $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 固有のもので、DVD-RAM として高速動作しないアモルファス GeTe では結晶に存在する 4 員環の多くは奇数員環ユニット (3、5、7 員環) に変化していた。このことは、アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ はわずかな結合の組み替えによって、容易に小さな 4 員環へと変化でき、アモルファスから結晶へと高速に変化 (消去) することができることを示唆するものである。

5) 高柳チーム

- H. Sawada, F. Hosokawa, T. Kaneyama, T. Ishizawa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Sannomiya, T. Tomita, Y. Kondo, T. Tanaka, Y. Oshima, Y. Tanishiro, N. Yamamoto and K. Takayanagi, “Achieving 63 pm Resolution in Scanning Transmission Electron Microscope with Spherical Aberration Corrector”, *Jpn.J.Appl.Phys.* 46 [23] (2007) L568-L570.
非対称型 12 極子収差補正装置を新規に開発し、300kV 加速の電子顕微鏡に搭載した。 GaN 結晶を、様々な結晶軸方向から暗視野 STEM 法 (走査型透過型電子顕微鏡) で観察した。その結果、[211] 結晶軸からの観察で 63pm の間隔で隣接する Ga 原子列を分解して観察でき、世界で最高の分解能性能を示した。この成果は、国産技術 (特許) で収差補正の基盤技術ができたことを示したものである。本開発により物質解析手法の基盤技術が形成された。
- H. Sawada, T. Sannomiya, F. Hosokawa, T. Nakamichi, T. Kaneyama, T. Tomita, Y. Kondo, T. Tanaka, Y. Oshima, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, “Measurement Method of Aberration from Ronchigram by Autocorrelation Function”, *Ultramicroscopy* 108 [11] (2008) 1467-1475.
STEM 像の観察に必要な収差計測法を新規開発した。非晶質試料の Ronchigram をもとに、選択した複数領域のそれぞれについて自己相関を計算することによって、5 次

の収差係数までを計測できる方法を独自に工夫した。この方法、SRAM (Segmental Ronchigram of Auto-correlation Method) は、2 枚の Ronchigram を用い、秒単位での高精度な収差係数計測を可能としており (CREST 特許)、既存法に比べて優位な方法である。この研究により、非対称型収差補正装置、300kV 電子顕微鏡鏡体、ならびに収差計測・制御法が全て新規に開発され、物質解析の各要素技術がシステムとして機能する基盤が作られた。

- H. Sawada, F. Hosokawa, T. Kaneyama, T. Tomita, Y. Kondo, T. Tanaka, Y. Oshima, Y. Tanishiro, N. Yamamoto and K. Takayanagi, “Auto-Adjustment of Aberration Correction and Experimental Evaluation of R005 Microscope”, 投稿準備中 (Presented at Microscopy & Microanalysis 2008 Meeting (Albuquerque, 2008).)

非対称型収差補正装置、300kV 電子顕微鏡鏡体、ならびに収差計測・制御法を全て組み込んだ TEM-STEM システム (プロトタイプ) で、試料観察を行った。GaN、Si、Ge などの半導体試料の STEM 観察では 50pm (0.5 Å) 程度離れた原子列が分離して観察できることを示した。[411] 方向から見たとき、47pm 間隔の Ge-Ge 隣接原子列を分離観察できた。この性能は、同会議にて報告されたアメリカで進行中の巨大プロジェクト (TEAM) の結果に比肩するものである。

6) 並河チーム

- Kenji Ohwada, Kazumichi Namikawa, Jun'ichiro Mizuki, Susumu Simomura, Hironori Nakao, Kazuki Itoh, Mitsuyoshi Matsushita, Yasuhiro Yoneda, Youichi Murakami and Kazuma Hirota, “Coherent X-ray Diffraction for Domain Observation”, Transactions of the Materials Research Society of Japan. 巻 32、号 1、2007 年、7-10 ページ

コヒーレント X 線を利用したスペックル散乱の観測を出来るようにするため、高分解能 CCD カメラを開発し、実際に強誘電体リラクサー $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-9\%PbTiO}_3$ のドメイン観察に適用した。その結果、PZN-9%PT 内部では小さなドメインが集合して大きなドメインを形成し、その繰り返しが複数次に渡っていることがわかった。

- K. Namikawa, “Snap Shot Observation of Polarization Clusters in BaTiO_3 by means of X-ray Laser Speckle”, *International Conference on Synchrotron Radiation in Material Science (2008, Campinas, Brazil)*

極めて短いパルス幅をもつ X 線レーザーで瞬間的に見た、軟 X 線スペックルによる BaTiO_3 の分極クラスターの研究について招待講演を行った。強度相関分光法を構築し、 BaTiO_3 の相転移の前駆現象として現れるナノスケール分極クラスターの緩和時間の測定に成功した最近の研究成果も紹介し、Tc と異なる温度で臨界緩和が生成する

現象についても触れた。論文を PRL に投稿中である。

- Ji.Kai, K.Nasu and Zheng Huang, “Dynamics of ferroelectric nano domain in BaTiO₃ observed as a real time correlation between two soft x-ray laser pulses”, Journal of nonlinear optical physics and materials, Vol. 17 (2008), in press.

BaTiO₃ 結晶に於いて、約 80eV、波長 16nm、波数 k_0 の極高コヒーレンス高強度の軟 X 線で、7 ピコ秒 (Δ) 間パルス励起し、波数 q の強誘電モードをストークス・ラマン過程として発生させ、その後、100 ピコ程度の遅延時間 t を於いて照射された同形の次のパルスとの相関を観測する事で、結果として、ナノスケールで発生した強誘電モード波束の消失・散逸時間をピコ秒単位の精度で決定するという、多光子応答理論を世界に先駆けて確立した。この内容は、国際会議 The OSA topical conference on nanophotonics'08, (May 26 -29, 2008, New Century Hotel, Nanjing, Jiangsu, China).で口頭発表され、好評をえた。

7) 瀬戸チーム

- T.Mitsui, M.Seto, and R.Masuda, “Variable-Frequency Nuclear Monochromator Using Single-Line Pure Nuclear Bragg Reflection of Oscillating ⁵⁷FeBO₃ Single Crystal“, Jpn. J. Appl. Phys. 46, L930 (2007).

これまで本研究グループによって超単色 X 線生成に関する研究が実施され、neV バンド幅の大強度 X 線の生成に成功してきた。しかしながら、メスバウアー効果等に応用する際に必要とされるエネルギー変調はドップラー効果を利用しているため、それに伴うビームの出射位置の変動が問題となっていた。今回、これをドップラーシフトの方向および反射結晶を高精度に制御することにより解決し、定位置出射の可能なビーム生成に成功した。このような出射位置の安定したビームが使用可能となったことにより、複合極限下測定や高精度イメージングメスバウアー測定を可能にしたものである。

- R. Masuda, T. Mitsui, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda and M. Seto, “Development of neV-Resolution Spectroscopy Using Synchrotron-Based ⁵⁷Fe Mössbauer radiation“, Jpn. J. Appl. Phys., 47, 8087 (2008).

放射光核共鳴ブラッグ散乱を利用して neV 分解能を有する分光器を開発した。この分光器においては、⁵⁷FeBO₃ 単結晶により生成されたシングルラインの超単色 X 線を試料に照射し、試料から散乱された X 線のエネルギーをステンレスチールのシングルライン共鳴吸収体によりアナライズすることで、角度分解型の超高エネルギー分光を可能とするものである。この分光器を用いて、Si 結晶に印加された超音波振動によって変調を受けた X 線を、neV オーダーの分解能で測定することに成功した。この分光器を用いることで、neV オーダーの準弾性散乱が測定可能となり、ガラス転移やソフト

マターの研究への応用が期待されるものである。

- S. Higashitaniguchi, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Saito, R. Masuda, T. Mitsui Y. Yoda, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono, “Iron-Specific Phonon Density of States in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FePO}$ ”, Phys. Rev. B, 78, 174507 (2008).

これまで高効率核共鳴非弾性散乱計測系を開発してきたが、これを用いて近年発見された鉄系高温超伝導化合物 ($\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.11$), $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FePO}$ ($x = 0.13$)) の Fe フォノン状態密度測定を実施した。この結果、従来型の BCS 系超伝導体とは異なって、フォノンが超伝導の主な原因ではないことを示唆する結果が得られた。今回の鉄系高温超伝導体の場合は、Fe の 3d 電子がフェルミ面を構成していることから、超伝導に重要な元素となっているが、放射光核共鳴非弾性散乱法は、特定元素だけのフォノンを測定することが可能であり、このような系の研究に大変有用な測定方法である。

8) 高橋チーム

- 相馬清吾、佐藤宇史、高橋隆、PeterBaltzer, “High-intensity xenon plasma discharge lamp for bulk-sensitive high-resolution photoemission spectroscopy”, Review of Scientific Instruments, volume 78, issue 12, 2007

光電子分光法の持つ表面感受性を克服し、「バルク敏感」且つ「高分解能」の光電子分光を行うことのできる「キセノンプラズマ放電管」を開発した。この新型放電管はマイクロ波 ECR 方式を用いることで、8-10eV の範囲で非常に高輝度のキセノン共鳴線を発光する。重希ガスであるキセノンの内部浸食を克服し、高出力マイクロ波による異常発熱を圧縮空気による強制冷却機構で抑えることで、実用に十分な 1,000 時間以上の安定発光を達成した。この新型キセノンプラズマ放電管により、今まで表面等の問題で光電子分光測定が困難であった物質についても、高分解能・高精度の電子構造研究が可能となる。

- 菅原克明、佐藤宇史、高橋隆, “Fermi-surface-dependent superconducting gap in CeCa ”, Nature Physics , advanced online publication, Nov. 9th, 2008

40 年前からの難問であった黒鉛超伝導体の超伝導機構を明らかにするため、開発した世界最高のエネルギー分解能をもつ光電子分光装置を用いて、黒鉛超伝導体の超伝導電子の直接観測に成功した。その結果、超伝導を担う電子はグラファイト単独層に存在する π 電子や σ 電子ではなく、グラファイト層が重なり合うことで層の間に新たに形成される「層間電子状態」に存在する電子であることが明らかにした。また層間に挿入されたカルシウム原子は、この層間電子状態に電子を与えると同時に、層間電子が超伝導になることを助ける働きもしていることも判明した。この層間電子は 30 年

以上も前に日本の研究者により予言されながら実験的に観測できず、長い間その存在と超伝導への関与が未解明であった。今回の成果により、この層間電子の存在が初めて明確に確認されたと同時に、その超伝導への寄与が明らかとなった。

- 佐藤宇史、相馬清吾、中山耕輔、寺嶋健成、菅原克明、高橋隆、神原陽一、平野正治、細野秀雄, “Superconducting gap and pseudogap in iron-based layered superconductor $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ ”, Journal of Physical Society of Japan, volume 77, no. 6, 2008

最近発見された鉄オキシニクタイト高温超伝導体 $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ の電子構造を、高分解能光電子分光法により決定した。特に、キセノンプラズマ放電管の高バルク敏感性と高エネルギー分解能を用いることで、フェルミ準位近傍のバルク電子状態における超伝導ギャップの観測に世界に先駆けて成功した。実験結果の解析から、ギャップの大きさは $4\text{--}5\text{meV}$ と見積もられた。また、フェルミ準位上のバルク電子状態密度は、超伝導転移より上の温度においても通常の金属に比べて大幅に減少しており、さらに温度上昇とともに徐々に増加する事を見出した。この振る舞いは、銅酸化物高温超伝導体において観測される「擬ギャップ」と類似の構造であり、高温超伝導機構との強い関連性を示している。

9) 竹腰チーム

- T. Mizuno, K. Hioka, K. Fujioka, and K. Takegoshi, “Development of a Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Probe with a Cryogenic Detection System for Sensitivity Enhancement”, Rev. Sci. Instru., 79, 044706 (2008)

NMR は非常に強力かつ汎用性の高い分析手法の一つであるが、他の分光法に比べて感度が悪いという欠点があり、特に固体試料の NMR における感度向上が望まれている。我々は固体の NMR における感度向上を CREST 研究テーマとして掲げ、「クライオコイル Magic-angle spinning プローブ」を開発した。このプローブでは観測コイルを含めた NMR 受信系の温度を 20K 以下に下げることによって熱雑音を低減し、固体高分解能 NMR の信号／雑音比を向上させることを世界で始めて可能にした。第三者による評価としては、例えば、レフリーのコメント (This paper describes an important and long-awaited development in solid-state NMR: a cryoprobe for MAS.) が端的に重要性を表している。

- Kazuyuki Takeda, “OPENCORE NMR: Open-source core modules for implementing an integrated FPGA-based NMR spectrometer”, J. Magn. Reson., 192, 218-229 (2008).

NMR の測定手法を開発していくにあたって、アイデアを実行に移すためには、必要

に応じてハードウェアを自ら改造することが求められる。ここで筆者は新しい設計思想に基づいてコンパクトな NMR 分光計を開発した。その一番の特徴は、NMR 分光計に要求される全てのデジタル処理を 1 チップの Field-Programmable Gate-Array(FPGA)内で行っている点にある。このためデジタル処理に関して、部品や物理的配線を変更することなく仕様の変更を行うことが可能であり、改造に大幅な省力化が見込まれる。また分光計の動作原理や設計図は Web で公開しており、誰でも自由に利用し、自身のニーズに応じて自由に改造できる環境を提供している。この成果は大いに注目を集めることとなり、国際学会で招待講演を行った。

- Hideki Maekawa, Takashi Iwatani, Hangyan Shen, Tsutomu Yamamura, Junichi Kawamura, “Enhanced lithium ion conduction and the size effect on interfacial phase in Li_2ZnI_4 -mesoporous alumina composite electrolyte. ”, *Solid State Ionics*, 178 (2008) 1637–1641

リチウムイオン電池の安全化の観点から、電池の固体化が望まれている。この論文では、ナノ細孔アルミナとオリビン型リチウムイオン伝導体である Li_2ZnI_4 を複合化したナノコンポジットでイオン伝導度が飛躍的に向上することを発見した。また、 ^6Li 核の固体高分解能 NMR 測定により複合体中のリチウムイオン伝導について、ナノ界面固有のアモルファス相に起因することを明らかにした。

10) 内藤チーム

- Hisanao Hazama, Jun Aoki, Hirofumi Nagao, Ren Suzuki, Toshio Tashima, Ken-ichi Fujii, Katsuyoshi Masuda, Kunio Awazu, Michisato Toyoda, Yasuhide Naito, “Construction of a novel stigmatic MALDI imaging mass spectrometer”, *Appl. Surf. Sci.* (Vol. 255, 1257-1263, 2008).

多重周回飛行時間型イオン光学系 (MULTUM) の完全収束性に基づくイオン像投影型のマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) イメージング質量分析計の開発経過報告。MALDI イメージング質量分析の従来型であるプローブ走査方式に比べて、より位置分解能に優れた像をより高速に取得できる可能性を提示している。MALDI によって生成したイオン像を多重周回部で複数回周回させた後に撮像し、投影型イメージング質量分析における高質量分解能の実現性を世界で初めて実験的に検証した。

- Hisanao Hazama, Hirofumi Nagao, Ren Suzuki, Michisato Toyoda, Katsuyoshi Masuda, Yasuhide Naito, Kunio Awazu, “Comparison of mass spectra of peptides in different matrices using matrix-assisted laser desorption/ionization and a multi-turn time-of-flight mass spectrometer, MULTUM-IMG”, *Rapid Commun.*

Mass Spectrom. (Vol. 22, 1461-1466, 2008).

マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) で生成したペプチドのイオンを多重周回飛行時間型質量分析計 (MULTUM) で分析する際の、MULTUM 内におけるイオンの周回数 (飛行時間) の増加に伴う信号強度の低下量、およびそのマトリックスの種類による違いを測定した。その結果、MALDI と MULTUM の組み合わせによるペプチドの分析には長時間安定してイオンを生成することができ、MULTUM 周回数の増加に伴う信号強度の低下の少ない液体マトリックスが適していることを明らかにした。

- 豊田岐聡, 西口克, “マルチターン飛行時間型質量分析計のイオン像のシミュレーション”, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* (Vol. 55, No. 1, 17-24, 2007).

マルチターン飛行時間型質量分析計「MULTUM Linear plus」と「MULTUM II」について、トランスファーマトリックス法で3次収差までを考慮したイオン軌道シミュレーションを行った論文である。高次収差を考慮しても、3周させた後にも像が十分に保持されることを示し、MULTUM IIの方がイオン像投影型の質量顕微鏡に適していることが分かった。試料表面からイオンを引き出す際には、できるだけ並行にすることで、像の歪みを小さくすることができることも示している。また、MULTUM IIでは偶数周回で2次収差の影響が打ち消し合い像の歪みが小さくなることも分かった。これらの結果は、実際に質量顕微鏡を開発するにあたり、重要な情報である。

1 1) 福谷チーム

- D. Sekiba, H. Yonemura, T. Nebiki, M. Wilde, S. Ogura, H. Yamashita, M. Matsumoto, J. Kasagi, Y. Iwamura, T. Itoh, H. Matsuzaki, T. Narusawa, K. Fukutani, “Development of micro beam NRA for 3D-mapping of hydrogen distribution in solids; application of tapered glass capillary to 6 MeV ^{15}N ion, *Nucl. Instr. Meth. B* 266 (2008) 4027-4036.

本論文では、核反応を利用して固体中水素の3次元分布を測定する装置の開発とそれを用いた測定結果について報告した。出口径の異なるガラスキャピラリーを用いて窒素イオンを収束させ、5.7倍の収束効果があることを見いだした。また同時にビームの角度広がりが増えらることを発見した。この装置を利用して、膜中に埋め込んだ金属細線構造に対して核反応のエネルギープロファイルと面内分布を測定し、水素の3次元分布が測定できることを実証した。実験結果の解析から、深さ方向の分解能を約20nm、面内分解能を25 μm と見積もった。また、キャピラリーの低ガスコンダクタンスを利用して、10mbarの窒素雰囲気ですべての測定ができることを実証した。

- T. Nebiki, D. Sekiba, H. Yonemura, M. Wilde, S. Ogura, H. Yamashita, M.

Matsumoto, K. Fukutani, T. Okano, J. Kasagi, Y. Iwamura, T. Itoh, S. Kuribayashi, H. Matsuzaki, T. Narusawa, “Taper angle dependence of the focusing effect of high energy heavy ion beams by glass capillaries”, Nucl. Instr. Meth. B 266 (2008) 1324-1327.

本論文では、 $^{15}\text{N}^{2+}$ イオンのガラスキャピラリーによる収束効果を調べた。キャピラリーのテーパ角とビームのキャピラリーへの入射角を変化させ、ビームの透過率と透過ビームのエネルギースペクトルを測定した。 $^{15}\text{N}^{2+}$ イオンに対して、 $\pm 1.5\text{mrad}$ の角度で収束効果があること、さらにキャピラリーのテーパ角を大きくすると透過率が低下することを見いだした。実験結果から、窒素イオンの収束効果がイオンの小角散乱に起因することを明らかにした。

- K. Fukutani, S. Ogura, M. Wilde, M. Matsumoto, “Doppler analysis of hydrogen motion on Pt(111)-Sn surface alloys using the $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ nuclear reaction”, Nucl. Instr. Meth. B 261 (2007) 494.

本論文では、Pt(111)-Sn 表面に吸着した水素に対して、 $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ の共鳴プロファイルを測定し、ドップラー効果に基づき零点振動の解析を行った。イオンビームの入射角度を垂直および 45 度で測定を行い、その結果から零点振動の垂直成分が 78meV、水平成分が 54meV であることを明らかにした。

1 2) 河田チーム

- T. Ichimura, H. Watanabe, Y. Morita, P. Verma, Y. Inouye, and S. Kawata, “Temporal fluctuation of tip-enhanced Raman spectra of adenine molecules”, Journal of Physical Chemistry C, Vol. 111, No. 26, pp. 9460-9464 (2007).

プラズモニク走査分析顕微鏡による単一 DNA 塩基分子検出の可能性を示唆する実験を世界で初めて報告した。DNA 塩基の一つであるアデニン分子に銀探針先端を接触し増強ラマン散乱スペクトルを観察したところ、ピーク強度・振動数の時間的な揺らぎが観測された。この揺らぎは銀探針先端直下の単一～数個の分子の銀表面に対する配向および吸着状態の時間的変化に起因すると推論した。この結果は、本手法による DNA 塩基シーケンシングが実現可能であることを意味する。

- S. Kawata, A. Ono, and P. Verma, “Subwavelength colour imaging with metallic nanolens”, Nature Photonics, Vol. 2, pp. 438-442 (2008).

超解像観察、カラー観察、拡大観察を同時に実現する新しいイメージングデバイスとして、金属ナノレンズを世界で初めて提案した。金属ナノレンズは、金属ナノワイヤを扇形状に無数に束ねた構造から成る。観察する物体が発する光のパターンが、レンズ役であるワイヤ中の自由電子を集团的に振動させ、像をワイヤの反対側に結ぶ。ワ

イヤの長さ方向にナノギャップをつくることで、光学顕微鏡のようなカラー画像を映し出すことを解析により示した。レンズと言えばガラスやプラスチックなどの透明な物質という常識を覆した全く新しい金属でできたレンズと言える。

- Tarun, N. Hayazawa, M. Motohashi, and S. Kawata, “Highly efficient tip-enhanced Raman spectroscopy and microscopy of strained silicon in nanoscale”, Review of Scientific Instruments, Vol. 79, No. 013706 (2008).

高 SN 比で試料表面を観察・分析できるプラズモニク走査分析顕微鏡を開発し、次世代半導体材料として注目を集める歪みシリコン基板のナノスケール局所歪み分析に応用した。金属探針先端に励起光を入射し、生成したプラズモン増強場を利用して歪みシリコン表面のラマン散乱光を検出するシステムを作製した。ラマンシフトは結晶格子間隔を反映しており、ナノスケールの格子歪みに関する知見が得られた。さらに、プラズモン増強励起されたラマン散乱の偏光解消効果を利用することで、測定感度が 2.5 倍向上することに成功した。

1 3) 小宮山チーム

- Kenji Ikushima, Hisato Sakuma, Susumu Komiyama & Kazuhiko Hirakawa, “Visualization of quantum-Hall edge channels through imaging of THz emission”, Phys. Rev. B 76, 165323 (2007)

テラヘルツ(THz)検出器を搭載した走査型共焦点顕微鏡を用いて、量子ホール電子系からの極微弱テラヘルツ光のイメージングを行った。端状態のイメージングによる可視化を通して、量子ホールプラトー（ランダウ準位占有数=2）の弱磁場側では端状態が存在するが、強磁場側では消失することを初めて示した。この CREST 研究プロジェクトは、波長をはるかに越えた分解能で常温試料を計測するテラヘルツ領域の SNOM（走査型非開口光学顕微鏡）の開発を目指している。この仕事を通して、開発の土台となる顕微鏡（低温試料にたいする走査型共焦点顕微鏡）の最終形態を確定し、本プロジェクトで開発すべき SNOM の基本的構造を定めた。

- Zhenghua An, Takeji Ueda, Kazuhiko Hirakawa & Susumu Komiyama, “Reset Operation of Quantum Well Infrared Phototransistors”, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES 54, 1776-1780 (2007)

CREST プロジェクトで開発しようとする THz 領域の SNOM（走査型非開口光学顕微鏡）のためには、4.2K 程度で動作する超高感度検出器が必須である。検出器の候補として、当研究グループは数年前に 2 重量子井戸を用いた検出器、Charge sensitive infrared phototransistor (CSIP)、を提案した。しかし、検出器の出力電流が入射光の時間積算に比例するため、電流が飽和して感度が消失することが深刻な問題となっ

ていた。この論文では、検出器構造に本質的改善（リセット機構の導入）を行い、電流の飽和を起こすことなく常に超高感度で動作させることに成功し、目指す SNOM の実現性を高めた。

- Takeji Ueda, Zhenghua An, Kazuhiko Hirakawa & Susumu Komiyama, “Charge sensitive infrared phototransistors: Characterization by an all-cryogenic spectrometer”, J. Appl. Phys. 103, 093109(1-7) (2008)

本研究グループで開発した検出器（CSIP、波長 14 ミクロン帯域）が目指す SNOM のために十分な特性を有するかを見定めるために、検出器特性を定量的に評価した。そのため、閉じたヘリウム温度空間内に分光計測系（黒体輻射発光源、回折格子、コリメータ、および検出器）を構築し、雑音等価出力(NEP)、特性検出能(D*)、量子効率、ダイナミックレンジ、感度スペクトルを決定した。その結果、従来検出器に比べて極めて優れた特性を有することが確証でき、目指す SNOM 開発のためにも十分な性能を有することを確認した。

1 4) 末永チーム

- Z. Liu, K. Yanagi, K. Suenaga, H. Kataura and S. Iijima, “Imaging the dynamic behaviour of individual retinal chromophores confined inside carbon nanotubes”, Nature Nanotechnology, 2 , pp.422-425, 2007

網膜内で光を感じるレチナール分子の構造や立体配座変化を直接調べるために、レチナールをフラーレン分子に結合させカーボンナノチューブに閉じ込めることにより、電子顕微鏡による直接観察を可能にした。この方法によりシス形やトランス型の異性体の識別や、光を感じたときに起きるのと同様な構造変化を世界で初めて捉えることに成功した。この研究により、生体機能を担う分子レベルの活動が電子顕微鏡により単分子レベルで観察できることが示された。この手法は生体機能を分子・原子レベルで解明していくための新しい手段であり、今後の幅広い応用が期待される。

- Koji Kimoto, Toru Asaka, Takuro Nagai, Mitsuhiro Saito, Yoshio Matsui and Kazuo Ishizuka, “Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS”, Nature, 450, pp.702-704, 2007

酸化物の薄膜試料など低コントラスト無機材料においてその高分解能観察や STEM-EELS による化学組成マッピングなどを実現するための技術開発の集大成として、薄膜化したセラミック材料の原子カラムごとの化学組成マッピングを成功させた。結晶構造を元素毎に可視化できることを実証した世界初の論文で、材料物性や実用材料の性能に直接結びつく知見、特に異種材料の界面や局所的な材料の欠陥の解析に有効である。

1 5) 宝野チーム

- W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi, and S. Hirose, “Coercivity mechanism of hydrogenation disproportionation desorption recombination processed Nd-Fe-B based magnets”, Appl. Phys. Lett. 93, 052505 (2008).

従来のアトムプローブ技術では微粉からの試料作製が不可能であったために、新規ナノ材料の創製手法として用途の多い、微粉のアトムプローブ解析例がない。本研究では収束イオンビーム法によるリフトアウト法を用いて微粉からの針状試料作製を開発し、水素吸蔵・脱離不均化反応(HDDR)法により得られた単磁区粒子径の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒からなる磁石粉からアトムプローブ用試料を作製することに成功し、それを本研究で開発したフェムト秒レーザー補助広角3次元アトムプローブで解析した。その結果、HDDR 粉の粒界相の Nd 濃度が 20%程度であり、強磁性元素の濃度が 77%にも達することが分かった。これにより、HDDR 磁粉の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒は交換結合しており、保磁力は粒界相の低い結晶磁気異方性による磁壁のピニングによるものであることが明らかとなった。本研究によりナノ結晶磁粉のアトムプローブ解析が可能であることが世界で初めて示され、今後の高保磁力磁石研究においてレーザー補助3次元アトムプローブが開発の切り口を与える解析法として極めて有効であることをデモした。

- Y. M. Chen, T. Ohkubo, T. Mukai, and K. Honom, “Structure of shear bands in $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ bulk metallic glass”, J. Mater. Research, (2009), 印刷中.

金属ガラスの塑性変形は剪断帯の伝播による集団による原子変位によって起こるがその剪断帯の構造・組成については、これまで直接解析された例はない。本研究では、収束イオンビーム法のリフトアウト法を改良したアトムプローブ試料作製法を応用し、塑性変形された金属ガラスの剪断帯から直接アトムプローブ試料を作製し、剪断帯の局所組成を 3DAP により初めて定量的に測定することに成功した。さらに剪断帯から直接得られたナノビーム電子線回折より導き出された二体分布関数との相補的な知見から、剪断帯の組成は母相に対して変化がなく、また構造的にも単範囲規則構造にわずかな違いが見られるだけで、従来提唱されてきたような大きな構造変化が存在しないことを直接実証した。本研究は 2007 年度 MRS 秋季大会において優秀シンポジウム論文として選ばれ、剪断帯の組成を 3DAP で直接解析した唯一の例として注目されている。

- Kodzuka, T. Ohkubo, K. Hono, F. Matsukura and H. Ohno, “3DAP analysis of (Ga,Mn)as diluted magnetic semiconductor thin film”, Ultramicroscopy (2009) 印刷中

収束イオンビーム法のリフトアウト法を改良し、超薄膜からアトムプローブ試料作製を行う手法を開発し、それを本研究で開発したフェムト秒レーザー補助広角 3 次元アトムプローブで解析することにより、希薄磁性半導体中(Ga, Mn)As 中の Mn 分布が原子レベルで均一であることを初めて実証した。本研究は希薄磁性半導体の 3 次元アトムプローブによる解析の世界初の例であり、アトムプローブ法が半導体中の溶質原子の存在状態を解析するのに有効な手法であることをデモすることに成功した。これにより今後レーザーアトムプローブの磁性半導体への応用が広まり、これまで不明であった半導体の強磁性発現機構解明に繋がるものと期待される。

1 6) 水谷チーム

- Kitsakorn Locharoenrat, Haruyuki Sano, and Goro Mizutani, “Demonstration of confocal sum frequency microscopy”, *physica status solidi (c)*6, 304 (2009).

共焦点赤外可視光和周波顕微鏡を初めて実現した。赤外光としては固体または分子の振動に共鳴する振動数の光を用いる。ZnS 多結晶体を試料として像を観察することに成功した。また入射光を 5 μ m 単位で違う深さに集光することにより、3 次元的な和周波光試料像の取得が可能であることを示した。共焦点光学系においては、試料から発するシグナル光が可能な限り狭い領域から出なければならないが、赤外光を集光することは技術的に難しいので、本装置では可視光のみを集光することにより、共焦点光学系を実現しているところに特徴がある。

- Y. Miyauchi, H. Sano, and G. Mizutani, “Numerical analysis of Second harmonic intensity images of H-Si(111) surface after UV light pulse irradiation”, *Appl. Surf. Sci.* 255, 3442 (2008).

本 CREST 研究で、試料として用いている光照射後の H-Si(111)面上の水素脱離と融解の分布を熱脱離モデルで計算するコードを開発した。水素欠損の計算値分布は、測定された Si からの SH 光強度の分布をよく再現した。さらに、実験結果との比較から、本系では水素脱離と表面融解がほぼ同時に起こること、表面融解は水素脱離の頻度因子や活性化エネルギーには影響を及ぼさないことがわかった。従来、水素のレーザー誘起熱脱離の計算は、空間積分した量についてのものしか存在しなかったため、本論文により、光第二高調波顕微鏡や光和周波顕微鏡によるレーザー照射した H-Si(111)の像の解釈が進むことが期待される。

- G. Mizutani, Y. Miyauchi, and H. Sano, “Optical Sum Frequency Microscopy for Analyzing Starch in a Water Plant”, *Technical Digest of Nonlinear Optics Topical Meeting 2007, WE4* (2007)

光第二高調波顕微鏡法と光和周波顕微鏡法を組み合わせ、植物の一種である水草

Chara Fibrosa の観察を行った。試料中の造卵器から強い光第二高調波光と光和周波光が発生することがわかった。赤外光の波数を変化させながら光和周波イメージを計測し、その画像から造卵器各部の光和周波光強度スペクトルを得ることができ、この造卵器中の物質の主成分がアミロペクチンであることを見いだした。光和周波光強度像からこのレベルの解析に耐えうるスペクトルを取得したのは初めてと考えられる。そのキーテクニックは独自に開発した画像強度差し引きコードと、ZnS 多結晶体を用いた参照試料系との試料交換メカニズムである。

4. 受賞等（顕著なもののみ）

[平成 20 年 12 月現在]

受賞者名	賞の名称	授与者名	受賞日
高柳 邦夫	江崎玲於奈賞	茨城県科学技術振興財団、つくばサイエンス・アカデミー	2008 年 10 月 10 日
河田 聡	紫綬褒章	日本国	2007 年 11 月 3 日

5. シンポジウム等

当研究領域では、研究の進捗や方向性等に関して有用な議論を行うことを主眼として、クローズド・ミーティングを中心に活動を実施してきた。毎回、領域アドバイザーの先生方にはほぼ全員出席いただき、研究代表者ほか研究参加メンバーを交えてディスカッションを行ってきた。また 1 課題あたり十分な討議の時間を確保するため、採択年度別のミーティングを中心に実施してきたが、H21 年度には領域全体のワークショップを実施する予定である。また H21 年度には、2009 分析展（社団法人日本分析機器工業会主催）において公開シンポジウムを開催予定である。

[平成 20 年 12 月現在]

名称	日程	場所
H16 年度採択キックオフミーティング	2004 年 12 月 4 日	丸ビルホール&コンファレンススクエア（東京都千代田区）
H17 年度採択キックオフミーティング	2005 年 11 月 5 日	JST 八重洲通ビル会議室(東京都中央区)
H16 年度採択研究進捗報告会	2006 年 4 月 15 日	日本科学未来館(東京都江東区)

H18 年度採択キックオフミーティング	2006 年 9 月 30 日	JST 八重洲通ビル会議室(東京都中央区)
H17 年度採択研究進捗報告会	2007 年 4 月 21 日	キャンパス・イノベーションセンター(東京都港区)
H18 年度採択研究進捗報告会	2008 年 4 月 26 日	キャンパス・イノベーションセンター(東京都港区)
H16 年度採択研究進捗報告会	2008 年 5 月 17 日	キャンパス・イノベーションセンター(東京都港区)
領域ワークショップ (領域全体)	2009 年 4 月 25 日 (予定)	コクヨホール(東京都港区)
H17 年度採択研究進捗報告会	2009 年 5 月 16 日 (予定)	キャンパス・イノベーションセンター(東京都港区)
2009 分析展 (公開シンポジウム)	2009 年 9 月 2～4 日 (予定)	幕張メッセ国際展示場

6. その他の重要事項 (新聞・雑誌・テレビ等)

(米田チーム)

- ・ 「新しい分子振動検出技術を開発 - 単一分子での分析が可能に」 / 日刊工業新聞 / 2008 年 6 月 1 日
- ・ 韓国 KIST(Korea Institute of Science & Technology Information)の Nano Weekly No.277 での記事紹介
- ・ 「ナノテクノロジー分野で分子特性測定などの化学分析の実用化へ」 / 産学官連携ニュース / 2008 年 5 月 27 日
- ・ 「分子振動を単一分子で検出する技術の開発に成功」 / イマコト! ～「ナノテクノロジー」のキーワードを含む経済ニュース / 2008 年 5 月 27 日

(高田チーム)

- ・ 「結晶内の“ひずみ”を高速 X 線ストロボ撮影でキャッチ - レーザー照射で生じたひずみを音響パルスエコーとして観測 -」 / 日刊工業新聞、日経産業新聞 / 平成 18 年 3 月 27 日付
- ・ 「DVD-RAM の記録速度を支配する構造の謎を解明 - さらに記録速度向上への材料設計の指針を提示」 / 科学新聞 (科学技術総合・4 面) / 平成 18 年 10 月 27 日付
- ・ 「DVD データ消去のしくみをはじめて解明」 / Newton / 2007 年 1 月号 13 ページ
- ・ 「化合物の磁性自在制御」 / 日刊工業新聞 (科学技術・19 面) / 2007 年 5 月 14 日付

- ・ 「光一種類でオンオフ」／日経産業新聞（先端技術・9面）／2007年5月14日付
- ・ 「光で磁性を制御」／朝日新聞（科学・23面）／2007年5月18日付
- ・ 「単色光のオンオフで化合物の磁性制御」／化学工業日報（科学技術・10面）／2007年5月21日付
- ・ 「強誘電体メモリー耐久性構造を解明」／日経産業新聞（先端技術・11面）／2007年10月2日付
- ・ 「鉛フリーのビスマス系強誘電体高耐久性の仕組みを解明」／日刊工業新聞（科学技術・23面）／2007年10月3日付
- ・ 「1兆回の使用に耐える強誘電体メモリー材料」／日刊工業新聞（科学技術・21面）／2007年10月29日付
- ・ 「相変化型光ディスク材料結晶化過程の観測成功」／化学工業日報（電子部材・5面）／2008年3月14日付
- ・ 「DVD データ消去の瞬間」／日経産業新聞（先端技術・8面）／2008年3月14日付
- ・ 「DVD 材料の構造変化観測」／フジサンケイ・ビジネスアイ（企業・5面）／2008年3月14日付
- ・ 「光ディスク材料の超高速構造変化リアルタイムに観測」／電波新聞（1面）／2008年3月17日付

（高柳チーム）

- ・ 「直径、原子1個分に」／日本経済新聞／2007年1月21日
- ・ 「東工大ー日本電子、分解能 0.5Å を実現 球面収差補正電顕を開発」／化学工業日報／2007年9月7日

（瀬戸チーム）

- ・ 「スクッテルダイト中の原子挙動観察」／化学工業日報／2008年3月11日

（高橋チーム）

- ・ Nature Physics 2006年1月号に掲載された論文（スピン分解光電子分光装置開発のための参照データを得るために、スピン非分解装置を用いて銅酸化物高温超伝導体について測定を行い、スピンが超伝導に関与している事を示す磁気的同位体効果を観測する事に成功した）の成果が、日本経済新聞をはじめとする全国各紙で報道された。
- ・ 「キセノンプラズマ放電管の開発」／日経産業新聞（2007年12月27日）、日刊工業新聞（2007年12月27日）、電波新聞（2008年1月7日）
- ・ 「鉄系高温超伝導体の超伝導電子対 - 対称性の決定に成功 - 機構解明に向けて大きく前進」／科学新聞／2008年8月1日
- ・ 「鉄系オキシプニクタイト高温超伝導体の超伝導電子の直接観測」／日刊工業新聞（2008年6月10日）、河北新報（2008年6月10日）、科学新聞（2008年6月27日）
- ・ 「黒鉛超伝導体のメカニズム解明」／読売新聞（2008年11月10日）、河北新報（2008

年 11 月 10 日)、日刊工業新聞 (2008 年 11 月 13 日)、日経産業新聞 (2008 年 11 月 13 日)、産経新聞 (2008 年 11 月 14 日)、科学新聞 (2008 年 11 月 14 日)

(竹腰チーム)

- ・ 「 LiBH_4 の電気伝導 (=結晶内部でのイオンや電子の長距離移動) および核磁気共鳴 (=主にリチウムイオンの短距離移動) などの測定から、388K (115°C) 付近での結晶構造の変化に伴ってリチウムイオンが 1000 倍も移動しやすくなる現象を世界で初めて観測」日刊工業新聞、河北新報 (平成 19 年 11 月 30 日付)、日経産業新聞 (同 12 月 7 日付)、日経 BP、OHM (技術総合雑誌、2008 年 1 月号) などで紹介

(河田チーム)

<主催した国際会議>

- ・ Satoshi Kawata, Organizing committee chair, Focus on Microscopy 2008 (Awaji, Japan, April 13-16, 2008). : JST のスポンサーセッションを企画. Nature Photonics 誌(2008 年 6 月号)で会議の様子が紹介. 光学顕微鏡の会議としては世界最大規模 (参加者約 500 名、展示企業 38 社)

<新聞記事>

- ・ “光と波長と現象 一目で (文科省が「光マップ」),”日経産業新聞 (2008 年 4 月 4 日)
- ・ “光の種類 図解マップ,” 朝日新聞 (2008 年 4 月 15 日)
- ・ “文科省が発表「一家に 1 枚」光マップ、全国 150 施設で無料配布,” 科学新聞 (2008 年 4 月 18 日)
- ・ “よみうり寸評/文科省が発行「光マップ」,” 読売新聞 (2008 年 4 月 19 日)
- ・ “おもしろマップできた 光の物語を旅しよう,” 中日新聞 (2008 年 5 月 4 日)
- ・ “先端顕微鏡国際会議報告がネイチャーフォトリクスに掲載,”Nature Photonics 6 月号 (2008 年 6 月)
- ・ “金属ナノレンズを提案 理研の河田主任研究員ら世界初,” 科学新聞 (2008 年 7 月 18 日)
- ・ “ナビ付きラマン顕微鏡 阪大発ベンチャーが開発・物性解析と形状計測両立,” 科学新聞 (2008 年 9 月 12 日)
- ・ “2008 年度運行学会「学術賞」受賞,”分光研究 (2008 年 6 月)

<テレビ>

- ・ “ひとかけらの大宇宙～ようこそナノテクの世界へ,”スカイパーフェク TV! 765ch, (2008 年 7 月 16 日 17:30-18:00)
- ・ “ナノの世界に輝く光 近接場光”NHK教育・サイエンス ZERO, (2008 年 7 月 12 日)
- ・ “大学の未来・都市の未来・メディアの未来,”中之島ソーシャルリバーフォーラム 2008 スカイ A Sports+ (CATV), (2008 年 6 月 5 日 14:30~15:30)

<海外プレスリリース>

- ・ “View from FOM 2008: Beyond the limit,” Nature Photonics, Vol. 2, pp. 338-339 (June 2008)

- ・ “Nanolens makes color imaging of nano objects possible,”Nanowerk, (June 2008).
- ・ “Scientists in Japan design first optical pacemaker for laboratory research,”
OSA Public Release (May 28, 2008)

(小宮山チーム)

- ・ 「テラヘルツ波－微弱でもキャッチー」 日経産業新聞 (2008/5/14)

(末永チーム)

- ・ 「世界最高の電子顕微鏡」／読売新聞／2006年12月4日
- ・ 「レチナール単分子の観察に成功」／2007年7月2日 フジサンケイビジネスアイ、
日刊工業新聞、化学工業日報、日経新聞、日経産業新聞、2007年7月13日 朝日新
聞、2007年7月13日 科学新聞、2007年7月29日 しんぶん赤旗に掲載
- ・ 「単原子カラムイメージングに成功」／日本経済新聞、日刊工業新聞、日経産業新聞
／2007年10月29日
- ・ 「動く原子をとらえた！ミクロの世界、ナノの宇宙を見る」ガリレオチャンネル／
Tokyo MX TV ／2008年10月18日

7. その他

<実用化の成果>

- ・ 高柳チームの研究で開発された世界最高の分解能 0.5 Å を凌ぐ電子顕微鏡は、日本電子
(株) で商用機の作製が行われ、海外の大学から 2 台の受注を受けた。

8. 課題中間評価結果

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名：低次元ナノマテリアルと単一分子の振動分光・ESR 検出装置開発

2. 研究代表者：米田忠弘

3. 研究概要

本研究課題は、単一スピン検出および単一分子のフォノン検出・振動分光を目的として、トンネル電流の高感度・高精度解析を原理とした走査トンネル顕微鏡－電子スピン共鳴（STM-ESR）分光計測装置および、走査トンネル顕微鏡－分子振動分光（STM-IETS）装置を開発しており、中間報告までに以下の成果を達成した。

STM-ESR 装置の開発では、超高真空環境下におけるスピン検出 STM の設計・試作を行い、（１）位相検知型スピン信号検知システムの構築、（２）データの長時間蓄積と統計処理の自動化などにより、スピンのラモア（Larmor）歳差運動と同期した周波数においてトンネル電流が変化することを検知し、STM-ESR 測定において過去に例を見ない高い精度でスピン信号を検出した。すなわち、シリコン清浄表面および極薄酸化膜において位相検出 STM-ESR 実験を行った結果、スピン由来のピークを検出し、そのピークの周波数が磁場に比例して変化することを観測した。

また、STM-IETS においては 400mK、11 テスラ磁場、超高真空という複合極限環境下で動作する STM システムを開発して、銅表面でのマンガノセン分子の吸着状態を調べた。マンガノセン分子では、A、B の２種類の吸着状態があることがわかり、IETS 測定により、B 種だけにおいて、マンガノ原子と炭素五員環の間の逆対称伸縮振動モードが 43meV に観測された。また、極低温 STM を用いた電子状態マッピングにおいては、劈開性が強く STM 観察に理想的な表面を容易に構築できる強相関系を研究対象とした実験を行った。

4. 中間報告結果

4－1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

（１）研究の進捗状況について

S/Nが悪いながら、ラモア歳差運動に伴うトンネル電流変化と考えられるシグナルを、STM-ESR により検出している。そして、超高真空下のシリコンに酸素を吸着させ、STM のトンネル電流変化の周波数変化を用いて、スピンのラモア歳差運動周波数が磁場に比例して変化することを実測し、観測したトンネル電流変化がスピンに由来するピークを持つことを証明した。実験によりスピンエネルギーに幅があることが見出された事実は、本質的な物理現象を捉えている可能性があり、評価できる。位相検知型スピン信号検知システムを構築するなど、STM-ESR で単一スピンの検出が可能であることを示した装置開発は、質の高い研究として評価できる。単一スピン検出を更に確実なものにできれば科学的・技術的インパクトは大きいと考えられる。そのために必要な低温化への試みやドリフト補正についての進捗は遅れているので、これらの方法の早期導入が望まれる。

また、実験の再現性がかなり低いという事実が明らかになり、統計手法を持ち込むことにより検出結果に説得力を持たせることができたことは評価できる。さらに、統計手法が本質的な重要性をもつ可能性が示された点は新しい展開と考えてよい。

(2) 研究実施体制について

3つの研究チームは夫々独立性が高く、これらの相関性に若干の疑問が持たれる。研究の進捗状況を相互に的確且つ正確に把握して、各グループ間の情報交換を促進し、ノウハウ、技術、材料の交流を有機的に行うことが必要である。

(3) 研究費の執行状況について

STM-ESR 装置の構築には、低温化、超高真空も含めて、多額の研究費が必要であり、代表者の研究に重点が置かれ大部分の研究費が支出されているのは概ね妥当である。しかし、各グループ間の相互連携の観点から、各グループの情報共有を図るような配慮も必要である。

4-2. 今後の研究に向けて

現在、STM-ESR 装置の低温化が進められており、研究の方向は妥当と考えられる。今後は、グループ間の協力体制の連携強化を図ることで、例えばドリフトを止める技術の解決などに繋げて欲しい。またトラッキングによる観察位置の固定化や、試料位置による STM-ESR の信号特性変化の測定が可能になれば大きな成果につながると考えられる。しかし、より適切な試料を選定することの方が有効である可能性もある。例えば、スピンの数が多い試料を使えば統計を上げられる可能性がある。そのため、試料についてもチーム内で十分に検討することが望まれる。

STM をベースにした単一スピン ESR に関しては、世界的にも認められる成果が期待できる。ヒストグラム検出は評価できる一方で、単一スピン検出として実証できることが最重要課題である。単一スピンを検出する技術は将来、応用面で重要となるであろう。現時点では本研究の成果は直ちに応用に結びつかないが、長い目で見て期待できる基礎研究である。

戦略目標に向けての成果は認められるが、社会的インパクトは将来に期待したい。まずは、新規性のあるデータを国際誌に発表することを検討して欲しい。

4-3. 総合評価

概ね当初計画どおりの進捗をしており、期待する研究成果が見込める。中間評価のコメントに留意し、研究代表者の予定する今後の進め方に従って推進することが望まれる。

観測されたトンネル電流変化のピーク周波数が印加磁場に比例して変化すること、および、その周波数がラーマー歳差運動周波数に対応していることから、スピンの由来するピークが観測されていることは証明されたが、低温化やドリフト補正についての進捗は遅れており、両者の早期実施が望まれる。また、これまでの観測で、スピンエネルギー自体が時間的、または、空間的に変化している可能性が見出されている。これは STM-ESR で単一スピンの検出ができる可能性を示したことになり、これらの観察を一層確実なものにすれば本課題の科学的・技術的インパクトは大きい。更なる研究進展のためには、スピン検出が容易な試料を検討することや各グループ間の連携強化により、情報交換、ノウハウ、技術、材料等の有機的な交流が望まれる。

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名：フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開拓と極限計測

2. 研究代表者：重川秀実

3. 研究概要

本課題は走査プローブ顕微鏡法の優れた空間分解能と超短パルス光を用いたポンプ・プローブ法の時間分解能を融合することで、時間・空間両領域での極限的な計測が可能な装置・手法を開発し、ナノスケールでの新たな計測手法の確立と科学技術の発展に貢献することを目的としている。通常ポンプ・プローブ法で用いる光強度変調では熱膨張の問題などが生じるため、本課題では二つのパルス光の間の遅延時間を変調する新しい手法の導入を図り、光軸のずれなどの安定性にも配慮した装置の設計、作製を進めた。その結果、分解能に関しては試料特性評価などを含めて検討の余地があるものの、時間・空間領域で分解された信号が見え始めている状況である。

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

これまでの期間は装置開発を重点的に進めてきたことで、装置の安定性、信号対雑音比の改善が図られ、時間・空間領域で分解された信号が見え始めている。具体的には、GaAs系のpn接合やAlGaAs/GaAsヘテロ構造、低温成長GaAsを含む構造を用い、その界面近傍に着目して、0.3ピコ秒間隔で時間分解した一次元マッピングが得られている。得られた信号の空間分解能は数10nmレベルであるが、この値には半導体界面でのキャリア拡散の影響が含まれている。拡散の影響を取り除くと、装置自体の空間分解能はより優れていることが期待されるが、正確な評価には至っていない。従って、SNOMと比較した本装置の優位性も現時点ではまだ不明である。一方で、2つの超短パルス光の遅延時間を制御できる新しい仕組みとして同期した2レーザ発振とポッケルスセルを用いたパルスピッキングを組み合わせる技術を考案した。この新しい技術により、従来の光路差を用いた遅延制御ではピコ秒領域までに限られていた遅延時間制御をナノからマイクロ秒に大幅に広げることが実現された。対応できる時間スケールが大幅に広がったことで、開発された装置を様々な材料に適用することが可能になり、新たな好ましい方向の展開が生じている。今後は進行している新しい遅延時間制御を利用した装置性能の実証研究を進めていくことが必要であるが、中間評価の段階としては、当初計画に対する装置開発はほぼ順調に推移しており、予定通りの進捗が達成されているものと評価できる。

4-2. 今後の研究に向けて

研究は装置開発から装置性能を実証する段階に移っている。ナノスケールの構造を持つ試料を対象としてデータの蓄積を進め、開発した装置の優位性を実証し、成果を外部にアピールすることが急務である。現在一次元マッピングを中心に研究を進めているが、STMの特徴をアピールするには、今後の予定として視野に入れている二次元マッピングが不可欠である。装置の安定性などをさらに改善して二次元マッピングを実現することで、測定

したナノ構造との対応から優れた位置分解能が確認されれば、STM の新たな可能性を開く研究として大きなインパクトを持つことが期待できる。実証実験の最初の試料としては、その産業的重要性からも、半導体界面・半導体ナノ構造に着目するのが妥当である。しかしその一方で、開発した装置を極限まで利用するにはどのような試料が望ましいか、開発した装置でどのような物理が見られるかは最も重要な点であるため、引き続き十分な検討が必要である。遅延時間制御で時間分解した信号が得られるメカニズムに関しても、まだ曖昧な部分が残されており、その解明も大変重要である。また研究に参加している人数が小規模の研究チームのため、効率的に絞り込んで研究を進めていくことが重要である。今後も研究方向が散漫にならぬよう、プロジェクトリーダーのしっかりしたリーダーシップを期待したい。

4－3．総合評価

時間分解能と空間分解能の両方を有する顕微鏡の開発には多くの研究者が関心を持っており、成功すればその意義は大きい。高い空間分解能で高速の光誘起信号の計測を実現する装置開発がほぼ予定通りに進捗しており、CREST スタート時に目標としていた新しい計測装置の完成を期待することができる。今後、作製した測定装置の優れた時間・空間分解能を時間分解二次元マッピングなどで明確にしていくこと、さらに、測定装置の性能を最大限に発揮できる応用対象を見つけることで、戦略目標に貢献し、社会的にも大きなインパクトのある成果が得られことを期待したい。

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名：多量子遷移 ESR による巨大分子の構造解析

2. 研究代表者：下山 雄平

3. 研究概要

構造解析の主要手段である X 線構造解析 (XRD) は目標物質の結晶化が必須である。巨大分子 (特にたんぱく質) は結晶化できないものが数多く存在するので、アモルファス状態でも構造情報がえられる手法が開発されると、研究の一段の進歩に資する。また、この方法により高分子・ガラス・セラミックスなど無秩序構造をとるナノデバイスとしての豊富な機能解析にも役立てることができる。核磁気共鳴法 (NMR) は無秩序状態での構造解析が可能であるが、その距離情報は $5 \text{ \AA}$ の核スピン間距離に制約される。電子スピン共鳴法 (ESR) は不対電子 (スピン) を選択的に検出する機器であるが、常磁性分子種を含む材料においては、結晶、非晶質、液体状態に関わらず構造解析が可能である。しかもその距離情報は通常の ESR (CW-ESR) では $10 \sim 15 \text{ \AA}$ まで長距離になり、さらにパルス ESR を用いると、理論限界は $80 \sim 90 \text{ \AA}$ と言われている。本研究は、そのような特徴を有するパルス ESR 分光法を使用して、多量子遷移を誘起し、スピン間の双極子相互作用の応答を観測して距離情報を得るのが目的である。ガラスやセラミックスの格子欠陥も対象となるが、本研究では特に巨大分子 (たんぱく質) をターゲットとしている。そのためには巨大分子をスピンラベルする必要があるので、その手法の開発を目指すとともに、ラベル化したたんぱく質の機能を構造解析情報に基づいて解明しようとしている。この応用研究では距離情報として $20 \text{ \AA}$ 程度から出発し、その距離を順次長くして、検出限界距離を探ることも大きな目標である。

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

当初の全体計画では、①多量子遷移 (MQC) 電子スピン共鳴 (ESR) 測定に関する基礎研究と装置開発 (下山グループ・北海道教育大学、H17.4 室蘭工業大学へ異動)、②マイクロ波回路の機器開発 (大庭グループ・東北大学)、③共振器の設計 (小野グループ・山形大学)、④バイラベルによる計測手法の開発 (荒田グループ・大阪大学)、⑤ESR と NMR データの比較検討 (山崎グループ・理化学研究所)、⑥新規スピンラベル法の開発 (西井グループ・東洋紡績 (株)) という体制に加えて、ロシア科学アカデミー化学反応研究所 (Dzuba グループ) との共同研究を行う予定でスタートした。しかし研究進捗報告会やサイトビジットによる進捗状況の確認において、5 年間という研究期間である一定の成果を上げるためには、MQC-ESR 装置開発により重心を置いた研究体制にする必要があること、および ESR の使用マイクロ波周波数として Ku バンド (17.5 GHz) と Q バンド (35 GHz) の 2 種類を両方進めていくことは技術的・時間的に困難であることなどの見通しが立った。

そこで 2 年度目からは、MQC-ESR 装置開発を重心に置くため、パルスマイクロ波回路および計測器連携制御ソフトの開発を分担する水田グループ (日本電子 (株)) をチーム体

制に加え、さらに装置開発は予算の効率化を考え大庭グループにて集中的に行うこととした。また合わせて、ESR の使用マイクロ波周波数は Ku バンド (17.5GHz) に特化して開発を行うこととし、その性能として 1) 3ns パルス幅、2) マイクロ波磁場 $B_1 > 4\text{mT}$ 、3) 帯域 $> \pm 120\text{MHz}$ 、4) 位相サイクルの精度の改良 を目標とすることとした。さらに、水田グループは高速データ処理に関する開発を担当し、装置の性能を X バンドパルス ESR より格段に進展させることにした。

上記計画に従った研究進捗状況については、現段階での目標は全てほぼ完了していることから、全般的に良好である。具体的な成果としては、X-バンド (9GHz) との感度比較において SN 比 5.3 に達し、高速化により積算所要時間の半減となったこと、多量子遷移のうち 2 量子遷移 (DQC) 法の結果では、27.5 Å の試料について変調振幅と距離誤差の改良が達成され、もう 1 つの距離測定である 2 重共鳴 (PELDOR あるいは DEER) よりも精度がよいことを示すことができた。また応用研究では、トロポニン C での成果を発表できるところまでに至り、また試料による緩和時間の問題もあって少し精度は悪いが、ATPase では 56 Å の距離観測を記録した。Ku バンドで 50 Å のスピン相関を検出ことは科学的・技術的にもインパクトのある成果である。

以上を総合すると、当初の Q バンドを含めた研究計画を途中で Ku バンド装置開発に特化したという点からすると、当初計画された研究成果は達成できていないものの、Ku バンド多量子遷移パルス ESR 装置の開発は順調に進展しており、応用研究での成果も上がりつつあるため、変更後の計画に対しては順調に成果が得られていると判断される。

なお研究実施体制について付言すると、各要素技術を持った複数の研究グループが一つの装置開発を目指すような研究課題においては、研究代表者を中心としたグループ間の密接な連携体制の構築が重要となるが、この点において本研究チームはやや不足が見られた。

4-2. 今後の研究に向けて

今後の短期的な課題としては、50~60 Å のデータの確実性の獲得と、さらに長い距離への挑戦を挙げたい。加えて、スロットアレイ共振器の Ku バンド装置への組み込みを早急に完成させることを期待したい。これらは、今の段階で到達している Ku バンドパルス ESR 装置を基本とした新しい共振器の融合と応用研究試料の調整を工夫することで可能であり、時間的には多くを要しないと考えられる。これらにより、Ku バンド-ESR 装置開発に関してはある一定の水準において完成と言える状況に達すると言えよう。また中長期的には、完成した Ku バンドの装置を利用して、巨大分子の構造解析を対象とする応用研究が進められることが期待される。

なお、当初計画で予定していた Q バンド (35GHz) MQC 装置の開発に関しては、周波数が上がることで共振器を含む分光器全般にわたってより工夫が必要であり、当初予定した研究期間で当初計画した研究成果を得ることは困難であると判断される。

4-3. 総合評価

本研究は、現段階で Ku バンド-ESR-DQC 装置開発に関しては完成の見通しが立っており、この点に関する研究計画はほぼ達成されたと言える。また本装置は実用性が期待できるため、将来的には多くのサンプルを測定して、巨大分子への応用研究あるいは先端機能

性材料への展開を図り、開発装置の有用性を高めていくことが期待される。

一方、当初計画で予定していた Q バンド (35GHz) MQC 装置の開発に関しては、今後の残された研究期間で当初計画した研究成果を得ることは困難であると判断されるため、本研究課題としては今後の着手を見送ることが妥当である。

したがって、本研究課題は Ku バンド-ESR-DQC 装置の完成が達成された時点をもって終了することが妥当と判断される。

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名：反応現象のX線ピンポイント構造計測

2. 研究代表者：高田 昌樹

3. 研究概要

第三世代放射光の出現により、桁違いに輝度の高いX線が得られるようになった。高輝度の放射光 X 線を用いると、物質の微小領域のナノ構造、さらには、その構造の時間的な変化まで測定できる。しかしながら、高輝度の放射光 X 線の性能を最大限に発揮させて、上記の計測を可能ならしめるには、それに見合う高性能の X 線光学系、X 線検出器系、さらには、測定器系の開発が必須である。放射光源に発展に伴って、このような計測器系の高度化の必要性は急速に高まっている。

本研究の目的は、第三世代放射光を用いた X 線ピンポイント構造計測装置を構築し、物質現象の解明と応用に資する新しい構造ダイナミクス・構造プロセス計測技術を提供することである。ここで言う「ピンポイント」とは、

- 1) 空間的に限られた領域（サブミクロン領域）
- 2) 時間的に限られた領域（ピコ秒領域）
- 3) DVD 材料の動作状態（記録・消去）でのナノ構造変化のその場観察を含む、

様々な環境下での時間分割、空間分割のナノ構造測定を意味している。

そのために、SPring-8 の BL40XU ビームラインに新たなピンポイント構造計測専用ハッチを建設し、X 線マイクロビーム測定技術、極短時間構造計測技術、極限環境構造計測技術、微小空間構造計測技術を開発し、それらを融合した「X 線ピンポイント構造計測」システムの構築を行う。また、その具体的な応用測定として、DVD 材料の記録・消去にともなう構造変化の過程を時間分解 X 線回折測定を用いて観測する。

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

X 線ピンポイント構造計測ハッチの建設を行い、BL40XU で測定器開発を行える条件を整えた。

時間分解測定技術に関しては、時間遅延の長さに依存せずに高精度の遅延時間を実現できる回路（パルス遅延器）を考案して厳密な時間分割タイミング制御法（特許出願済）を開発した。これにより、150ns の範囲で、25ps のステップで精度よく遅延時間を変えることを可能にした。このパルス遅延器を用いて、ポンプ光として用いるために導入したフェムト秒レーザーとプローブ光として用いる放射光パルス X 線を同期させ、その間の遅延時間の精度をヒ化ガリウムにおける高速光子応答を利用して評価した。その結果、パルスレーザー光とパルス X 線の同期が十ピコ秒以内の精度で達成していることを確認した。

また、加速器グループとの協力の下に遂行されている本研究課題は、SPring-8 における

時分割実験の環境整備の契機となった。まず、時分割実験における観測強度の向上を図るため、大電流少数バンチモード運転 (3mA/pulse) の実現により、パルスあたりの電流値を従来の 1.5mA の 2 倍とすることに成功した。さらに、従来の時分割実験におけるパルスセレクターで 1kHz に間引いたパルス X 線に、同様に間引いたパルスレーザー光を同期させて行う、非効率的 X 線利用による観測強度不足を解消するため、7 バンチモード運転と言う 1MHz のパルス X 線を得る事ができる運転モードを SPring-8 において採択し、フェムト秒レーザーと、X 線パルスの完全同期による時分割実験を可能にした。これらにより SPring-8 の放射光パルスの利用率を 0.007% から 15% へと約 2000 倍に高め、パルスセレクターを不要とする高繰り返し測定を実現した。これは、CREST 研究と言う、高い専門性を持つチーム構成が、その有機的連携により、SPring-8 全体としての時分割実験の環境整備へと結実した結果である。

上記のシステムを用いて、DVD 媒体の消去過程に相当するアモルファスからの結晶化過程の時間分割 X 線回折実験を 5Hz の繰り返し周波数で行った。この過程は不可逆過程であり、測定毎に新しい試料を準備する必要があるため、測定試料を回転台の上に乗せて試料を移動させながら実験を行った。2 つの異なる DVD 媒体である GST225($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) と AIST と呼ばれる新物質に対して結晶化過程 (消去過程) を比較した。その結果、GST225 では核形成的、AIST は共晶的な結晶化が起きていることを示唆するデータが得られた。詳細な構造変化を議論するためには、今後、測定精度を更に高める必要がある。しかしながら、得られたデータは時間分割測定の具体的な進捗を示す例であり、高く評価できる。

時間分割測定で使用した X 線ビームサイズは DVD 媒体の素子サイズ ($0.32\ \mu\text{m}$) に比べて桁違いに大きいため、今後は所期のビームサイズに絞った集光 X 線を実現して実験を進める必要がある。また、難度はさらに高いが、記録過程に対応する結晶相→液体相→アモルファス相の時間分割実験をできるだけ速やかに進めることを期待する。

DVD 媒体の時間分割 X 線回折実験の予備実験として、結晶相とアモルファス相の各々の静的な X 線散乱像の測定も行った。その結果、高速動作する $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では、アモルファス相は主に偶数員環ユニットから構成されているのに対し、高速動作しない GeTe では、偶数員環ユニットと奇数員環ユニットの両方から構成されていることを明らかにした。この結果は、それ自体で DVD の記録速度の違いについて議論できるという点で興味深いものである。さらに、時間分割実験において初期状態と最終状態の構造を定量的に押さえておくことは、十分な SN 比が得られにくい時間分割測定から信頼性のある動的構造変化を議論するために予め押さえておくべき重要な事柄であり、その意味で静的測定の意義も大きい。

X 線マイクロビーム測定技術については、精密回折計を導入して、100nm 精度で位置を再現できる顕微試料位置調整機構を開発した。また、高フラックスタイプと高分解能タイプの 2 種類のマイクロビーム形成用ゾンプレートを導入した。前者では高密度のフラックス (2×10^{16} 光子/秒/ mm^2) を実現した。マイクロビーム形成においては、屈折レンズも平行して導入している。それぞれの光学素子をどのように使い分けて応用実験に結びつけるか、今後明確にする必要がある。

極限環境構造計測技術と微小空間構造計測技術に関しては、着実に経験を積み上げているが、進捗状況は遅れぎみである。

4-2. 今後の研究に向けて

これまでは、X線マイクロビーム測定技術、極短時間構造計測技術、極限環境構造計測技術、微小空間構造計測技術の各々が独立に開発されてきた。そのこと自体は、ある一定の段階までは効率的な進め方であり、問題はない。しかし、今後は部分的であるにせよ、これらの技術を更に組み合わせた測定を行うことが望まれる。特に、X線マイクロビーム測定技術と極短時間構造計測技術を組み合わせることに力を注いでその成果を示して頂きたい。また、応用研究テーマについては、「時間分割実験による DVD 材料の結晶アモルファス相変化の機構解明」を最優先テーマとして更に推進してほしい。また、チーム全体として連携を更に深め、各々が独立に開発してきた技術を組み合わせる成果が出ることを期待する。

4-3. 総合評価

本研究は、下記の 4 つの技術の開発、および、それらを組み合わせた「X線ピンポイント構造計測」システムの構築、さらには、そのシステムを応用した「時間分割実験による DVD 材料の結晶アモルファス相変化の機構解明」が目的である。

1. X線マイクロビーム測定技術
2. 極短時間構造計測技術
3. 極限環境構造計測技術
4. 微小空間構造計測技術

上記 2、およびその応用としての「時間分割実験による DVD 材料の結晶アモルファス相変化の観察」は高度な実験であるにも関わらず、順調に進んでおり、高く評価できる。しかしながら、定量的な議論を行うためには更に測定精度を上げる努力が必要である。また、所期の目標であるビームサイズまで集光した X 線を用いて時間分割実験を遂行することが望まれる。また、難度が更に高い DVD 材料の記録過程（結晶相→液体相→アモルファス相）の時間分割測定も実現してほしい。

上記 2 以外の項目については、確実に進めているものの、進捗状況は遅れ気味であり、具体的な実験結果を明確に示すことができる段階に至っていない。今後、具体的な実験事例を通して、その性能と成果が示されることを期待する。さらに、4 つの技術を融合した所期のシステムの構築を行うことをできるだけ速やかに進めることを期待する。

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名： 0.5 Å 分解能物質解析電子顕微鏡基盤技術の研究

2. 研究代表者： 高柳邦夫

3. 研究概要

透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び透過型走査電子顕微鏡 (STEM) の複合装置に球面収差補正装置を独自に開発し、冷陰極電界放射型電子銃を用いて 0.5 Å の世界で最高の分解能を持つ電子顕微鏡を新規に作製し、軽元素の原子でも観測できる高機能の電子顕微鏡の基盤技術を確立する研究である。

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

300kV の透過型走査電子顕微鏡(ショットキー型電子銃付き)に独自に開発した球面収差補正装置を照射系に装着し、GaN 結晶の Ga-Ga 間隔 0.63Å や Ga-N を分離した STEM 像を観測している。また球面収差補正装置によって、収差が 50mrad まで補正されることを確認している。さらに、冷陰極電界放射型電子銃を装着して、上記の 0.63 Å の分離をより高い S/N で観察することに成功し、STEM フーリエ像にて 0.53 Å を確認した。この数値は世界最高記録である。これらの結果は初期に計画した STEM に球面収差補正を行う目的と成果を達成できたものとして十分評価できる。従って、研究の進捗状況は現在までのところ順調に推移していると考ええる。

4-2. 今後の研究に向けて

さらに分解能の向上や軽元素の原子列を観察するためには、300 k Vで稼動する冷陰極電界放射型電子銃を改良する必要がある。すなわち、真空度の更なる改善によって長時間の安定度を増し、光学系の改善によってビーム量を増強した冷陰極電界放射型電子銃の完成、収差自動補正システムの完成、TEM モードでの分解能テストと分解能の向上、さらには、軽元素の適当な試料の作製等、今後に残された問題は少なくないが、これらの問題を克服できれば、世界的に与えるインパクトも大きく、社会的な貢献も大きく期待できる。

4-3. 総合評価

概ね当初計画どおりに研究は進捗している。新たに、ダイヤモンド微粒子の作成をも考慮しており、これの構造が観察できれば、低元素の原子構造の観察につながり、世界的に与えるインパクトも非常に大きい。中間評価のコメントに留意し、研究代表者の予定する今後の進め方に従って推進していくことを望む。

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名：高いコヒーレンスを持つ軟 X 線レーザーを利用した新固体分光法の構築

2. 研究代表者：並河一道

3. 研究概要

プラズマ軟 X 線レーザーの極めて高いコヒーレンス特性と短パルス・高輝度性とを生かして始めて実現できる新しい固体分光手法を構築することが、本研究の目的である。この目的の実現のため、軟 X 線レーザーグループが中心となり、その活動に協力するかたちで放射光グループ、試料作成グループ、理論グループを加え、研究チームを組織している。新しい固体分光法として、(1) 短い時間スケールのゆらぎの現象に適用できる軟 X 線スペckル時間相関分光法、(2) 銅酸化物高温超伝導体などの強相関電子系の物性解明に適用できる原子内殻 2 ホール生成分光法の 2 つの大きなテーマを設定している。

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

本計画は、軟 X 線レーザー、理論、試料、放射光の 4 グループで推進されているが、中核となるのは、軟 X 線レーザーグループであり、そこでの成果がこの計画の成否を決定することになる。2 つの大きなテーマが設定されているので、それぞれについて評価を記す。

時間分解スペckル測定：

サイトビジットの時に問題だった(1)時間原点付近の測定ができない、(2)ストリーク像の明るさがアンバランスであるという問題は、マイケルソン型の遅延光学系を導入することで解決され、ストリークカメラによる時間分解スペckルの測定に成功した。測定されたストリーク像が試料の物性を反映したものであるかの確認が最大の課題であったが、時間原点付近で相関が増大すること、相関時間に相転移近傍で明らかな温度依存性があることが確認されたので、最初の関門は通過したと認められる。 BaTiO_3 の測定結果から、転移温度より数度高い温度で相関時間が最長になるというデータが得られており、相転移の機構についても新しい知見が得られるのではないかと期待される。しかし、定量的な議論を行うには、まだデータの信頼度が不足である。波数 Q に対する依存性も重要な情報であるが、これも現在のところ精度が不足であるので、更なるデータの蓄積が必要である。

2 ホール励起状態からの発光：

励起および発光の集光検出を含む光学系は完成し、当初に問題であった反射鏡の反射効率スペクトル形状が、期待される 2 ホールのスペクトルと紛らわしいという問題は、新たな多層膜反射鏡を製作することで解決している。この装置を用いて関西原研においてスペクトルの測定まで行っているが、未だ銅酸化物超伝導物質における 2 ホール励起状態からの発光を観測するには至っていない。副次的に観測されるはずのラマン散乱と 1 ホール発光の強度も現状では非常に低いことから、(単位面積当たりの) 励起密度もさることながら、

励起フォトンの絶対数が不足していると考えられる。また検出系のノイズ対策なども十分とは言えない。

全体としてみれば研究計画は、当初の予定どおり着実に進められており、予算の使い方も適正である。

4-2. 今後の研究に向けて

時間分解スペックル測定：

原理実証までは成功したので、今後は定量性のあるデータを蓄積して、 Q 依存性、温度依存性などを含め信頼できる情報を出して欲しい。原理的に新しい実験なので、早期に論文発表する方向で検討すべきであろう。XFEL などの新光源を利用すればさらなる展開が期待できるので、学術的な意義は大きいと考えられる。対象物質は現在のところ BaTiO_3 に限定しているが、次の段階としては、超伝導体など幅広い物質群を対象とする方向へ持っていくとよいであろう。しかし、現在の 20 分に 1 回というパルスの繰り返しでは、多くの対象を研究することは現実的に非常に困難である。もし高速繰り返しで測定できる環境を整えることができれば、上記を含め、膨大な画期的なデータが得られると考えられる。

2 ホール励起状態からの発光：

S/N 比を 1 桁から 2 桁は改善しなければ、目的の達成は困難と思われる。X 線 CCD 検知器を冷却したり、レーザーに同期したゲートをかけて暗電流ノイズを低減するなど、まだ可能な対策がいくつかあるので、早急に行うべきであろう。もっと発光効率の高い試料を用いて実際に発光を観測しながら装置の最適化を行うことも有効であろう。また、研究代表者自身も言及しているように、フランス LOA の光源を利用して、銅酸化物以外の試料について試してみることも意味があると思われる。

4-3. 総合評価

最重要課題である時間分解スペックル測定に関しては、概ね当初の計画どおり、あるいはやや早めの進捗状況と見てよい。スペックル測定は短波長レーザーの高いコヒーレンスを最大限に利用した独自性の高い実験であり、これに時間分解機能を加えられるかどうかは、多くの研究者の関心事である。原理実証は一応成功しているようであるが、未だデータのばらつきが大きいので、より信頼度の高いものにしていくことが望まれる。2 ホール励起状態からの発光に関しては、装置の整備などは計画どおりに行われているものの、実験は未だ成功していない。この実験も成功すれば軟 X 線領域での固体非線形分光としてインパクトがあるので、今後に期待したい。

研究課題別中間評価結果（未定稿）

1. 研究課題名：物質科学のための放射光核共鳴散乱法の研究

2. 研究代表者：瀬戸 誠

3. 研究概要

核共鳴散乱法では、原子核の共鳴励起過程を用いることにより、物質を構成する元素の中でも、特定の元素（同位体）だけの性質（電子構造、磁性、振動状態）を調べることが原理的には可能である。本課題は、核共鳴散乱法を物質科学の研究に役立てる計測法として確立するため、先端的放射光核共鳴散乱法を開発することを目的としている。具体的には、以下に掲げる核共鳴散乱法の計測手法を開発することである。

- ① 高エネルギー核種における核共鳴散乱・吸収分光法の開発
- ② neV 超高分解能 X 線分光法の開発
- ③ 顕微分光法のための超単色 X 線の生成と利用に関する開発
- ④ 多核種核共鳴非弾性散乱法の開発

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

これまでの研究では、世界最高性能の SPring-8 のハッチ内に装置も立ち上げが、メインな研究活動であった。装置立ち上げの一環として行った実験は、実証実験的色彩が濃かったが、その中でも、各種の成果を上げてきた。項目別に記述すると、以下のようになる。

- ① 高エネルギー核種における核共鳴散乱・吸収分光法の開発研究では、高エネルギー・短寿命励起状態の核種の 1 つとして Ge-73 の第 3 励起状態（励起エネルギー：68.752 keV、半減期：1.74 ns）の核共鳴吸収スペクトルの観測に成功した。それにより、これまで主として低エネルギー核種に限定されていた核共鳴散乱測定が 80KeV 程度の高エネルギー核種にまで可能となり、対象となる核種が飛躍的に増えた。この研究は、今後 Fe 系超伝導体の研究への展開が期待できる。
- ② neV 超高分解能 X 線分光法の開発研究では、予備的な測定としてイオン液体の準弾性散乱測定を試み、過冷却状態におけるイオンのスローダイナミクスを反映した準弾性散乱スペクトルの温度変化を観測することに成功した。
- ③ 顕微分光法のための超単色 X 線の生成と利用に関する開発研究では、核モノクロメーターとして、Flux 法による反強磁性体 $^{57}\text{FeBO}_3$ 結晶の育成を行い、全体の歪が秒程度の高品質な単結晶を得ることに成功した。この核モノクロメーターを用いて、超高压下でのメスバウアー分光が可能となり、超高压化での FeH の強磁性—反強磁性の相転移に関するメスバウアー分光スペクトルの観測に成功した。
- ④ 多核種核共鳴非弾性散乱法の開発研究では、鉄系高温超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の Fe - フォノン状態密度を観測した。その結果、強い電子・格子相互作用が存在しないことから、

超伝導が主としてフォノンによるものではないとの超伝導発現機構についての考察を行っている。

以上に見るように、これまでの進捗状況を見る限り、特に大きな遅れもなく、順調に進んでいると思われる。

4-2. 今後の研究に向けて

世界最高性能の SPring-8 をベースにして、特徴を持った放射光核共鳴散乱法の装置が立ち上がっており、今後の研究では、多くの成果を期待することができる。実証実験は終了した状況にあり、これからインパクトの高い物性測定が実現されていくことを期待したい。

研究の性質からして特許にはなじまない研究課題であるように思われるし、第 3 世代放射光源と組み合わせる威力を発揮する装置なので、開発した装置がカタログ商品として販売されることは、考えにくい。しかし、供用施設である SPring-8 で、国内外の研究者に広く公開された放射光核共鳴散乱測定装置が完成すれば、高いレベルの物性測定が推進できるので、十分に戦略目標に貢献し、社会的にもインパクトのあるプロジェクトになることも期待できる。

その為にも、技術開発のターゲットが散漫にならぬように、プロジェクトリーダーが広い視野での先見性を発揮することを期待する。

4-3. 総合評価

概ね、研究計画は順調に推移している。モノクロメーター、ディテクターも含めて、多数の研究開発が並行して行われているが、どのグループもほぼ順調に進行している。質の高い成果は出ていることは評価されるが、システム技法として再現できるような手法として顕在化できているかに注意を要する。

類似の研究を組織的に行っているところはないようなので、オリジナリティは高い。しかし、放射光核共鳴散乱法という計測分野の国際的認知度は、必ずしも高いとは言えないようなので、インパクトのある成果を公表して、計測手法そのものをアピールしていく必要がある。その為には、海外の有力誌に載せるなどの努力をしてほしい。例えば、neV 領域の超高分解能 X 線分光法の開発は物性研究において重要であるので、物性的に重要な物質に対しての neV 領域測定を行うことなども考えられる。いずれにしろ、①～④の研究分野にかかわらず、測定装置の性能を最大限に発揮できる応用対象を見つけることで、戦略目標に貢献し、社会的にも大きなインパクトのある成果が得られることを期待したい。

研究課題別中間評価結果（未定稿）

1. 研究課題名：バルク敏感スピン分解超高分解能光電子分光装置の開発

2. 研究代表者：高橋 隆

3. 研究概要

材料科学や物性科学の分野で広く使われている高分解能光電子分光法には、表面敏感性とスピン分解測定の困難さという2つの大きな難点がある。本研究では、これらを解決するために、(1) 新たな高輝度プラズマ放電管を開発して、10eV 近傍の励起光による長い脱出深さを持つ光電子を用いて、光電子分光のバルク成分を高い感度で検出するとともに、(2) 光電子のスピン分解測定を行う小型モットスピン検出器を開発して、光電子のスピン検出を行うことを目的としている。

本研究では、これまでに、光電子分光装置の主要部分(電子エネルギー分析器、キセノンプラズマ放電管、モット検出器、装置排気系)の製作と調整、および周辺装置(極低温マニピュレータ、超高真空測定槽、排気系、試料準備・作成槽)の設計・製作および調整を行ってきた。新型の高輝度キセノンプラズマ放電管の開発はほぼ完成し、1000 時間以上の実用上十分長い寿命を実現している。超高分解能光電子分光装置に関しては、これらの各要素装置のマッチング調整により、当初の目的の分解能である 1meV を超える 900 μ eV を既に到達しており、装置は順調に稼働している。角度分解光電子検出システムもほぼ完成しており、一度に測定できる角度は ± 7 度で、ブリューアンゾンの 1/3 程度カバーできる。

モット検出器については、市販品では効率が低いとの判断のもと、散乱電子の取り込み角度を増やした新型モット検出器を設計製作した。試作した偏向器の透過効率がほぼ 1 に近いこと、収束性能が設計通りであること、モット検出器が稼働していることを確認している一方で、バックグラウンドノイズなどの対策を行うなど、検出効率を上げるための改良を行いつつある。

これらの装置の製作・調整と並行して、この装置を用いて、Yb および CoSe₂ 試料についてバルク敏感性を検証した。キセノン放電管の開発を中心とするこれらの成果は、*Nature Physics* 誌をはじめとする 37 件の論文、および 13 件の国内外会議の招待講演において発表された。現在、米国やドイツなど世界各地からの研究者の見学や問い合わせが相次いでおり、世界的に極めて高い評価を得つつある。また、国内の新聞 7 件に報道されている。

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

本研究グループは、これまでの研究成果により、角度分解光電子分光測定、特に独自に開発した優れた装置で定評のあるグループである。研究開始時の最大の課題はキセノンプラズマ放電管の開発であった。途中かなり困難な課題もあったが、結果的にはそれらを克服して高強度、長寿命(>1000 時間)でキセノンプラズマ放電管を実現し、十分に実用に耐える光源が完成した。そのため計画全体もスムーズに進捗し、バルク敏感光電子分光が安定して可能になった。また電子分光器に関しても当初の目標分解能を達成しており、あとは小型モット検出器の開発のみが残されているが、これに関しても順調に進んでいると

評価できる。研究計画は順調に進捗していて、部分的には当初の目標・計画以上に進捗していると判断できる。

当初の研究計画においては、かなり難度が高い研究課題と考えられたキセノンプラズマ放電管に関して、当初計画では想定されていなかったほど高度な技術開発がなされ、光電子分光の分野で世界をリードするキセノン光源の開発に成功した。新たな展開があり、好ましい展開になったと判断する。

本研究で開発されたキセノンプラズマ放電管はきわめて優れた特性を持ち、高分解能電子分光器と組み合わせた高強度、長寿命キセノン光源を開発したことは科学的、技術的に大きなインパクトを与えた。このバルク敏感高分解能電子分光装置は、世界の光電子分光研究において、このプロジェクトだけで立ち上がっているきわめてユニークでポテンシャルの高い重要な装置と位置づけられる。外国からも光源について問い合わせがあるなど、装置開発に関して国際的に高い評価を受けている。科学的成果に関しても、世界に先んじた高品質のデータも出ていて、注目論文を発表するなど、国際的に非常に高い評価を受けつつある。

研究実施体制については、装置開発に必要なリソースとしては研究代表者のグループと外部装置業者だけで構成しているため、研究遂行のリーダーシップを十分に発揮している。研究チームがコンパクトであり、全体に高いチームワークの下に研究が進められていると判断する。

研究費の執行状況については、装置への投資、消耗品費、人件費の配分が良く、妥当であると判断する。

4-2. 今後の研究に向けて

研究の方向性、実施体制、研究費など、今後の研究の進め方に関しては、今後、残された課題である高効率のモット検出器の開発を継続する。スピン分解モット検知器は過去に多くの人が手掛けたが、効率を上げることは困難であったので、モット検出器が動けば装置のインパクトはさらに高くなる。高効率モット検出器の開発については、放電などの特性改善についていくつかの工夫を予定していて、成功裡に研究の仕上げができると期待される。一方で、市販品の性能を大きく上回るためには根本的に新しい方式の考案も必要となると考えられる。その他の点については順調なので物性測定で成果を上げてほしい。一般的な研究推進の方向は妥当である。

今後見込まれる成果については、小型モット検出器もキセノンプラズマ光源同様にうまく稼働することにより、世界に唯一の装置として様々なハイレベル物性測定への貢献が期待できる。出てくる成果のインパクトはかなり高いものになると期待される。キセノンプラズマ放電管は光電子分光法の光源として優れた性質を持ち、他の手法では計測不可能なデータを期待できる。研究者のこれまでの実績から判断して、優れた成果が期待できる。

戦略目標に向けての貢献、および、成果の社会的なインパクトの見通しに関しては、バルク敏感光電子分光装置の開発に成功したことにより、専門分野での科学的、技術的貢献は非常に大きく、戦略目標に向けての貢献は年次計画に沿って十分果たされている。本研究で開発された装置は、本戦略目標に十分に合致するものであり、またこの開発は光電子分光研究に多くのインパクトを与えるとともに、バルクの物性研究全体にもインパクトを与えられる。一方で、戦略目標を考えると、特許の提出、企業とタイアップして

の完成した装置の商品化の可能性を検討することは今後の課題である。バルク敏感であることとスピン情報が取得できる特性により、将来のスピン트로ニクス材料、デバイスなどへの応用が期待され、社会的なインパクトが期待される。

4－3．総合評価

本研究は、キセノンプラズマ放電管を開発して、バルク敏感の高分解能光電子分光装置を開発し、さらに、その光電子をスピン分解して計測しようとするプロジェクトである。心配された新型のキセノンプラズマ放電管の開発が順調に進み、8-10eV の範囲で非常に高強度、長寿命（1000 時間以上）の光源を実現し、表面から数 nm 領域までのバルクの測定を可能とした。超高分解能光電子分光装置については、当初の分解能の目標である 1meV を超える 900 μ eV を既に到達した。本研究はきわめて順調に進んでおり、バルク電子状態に関して、これまで得られた成果も非常に質の高いものであり、今後も、高いインパクトのある成果が見込まれる。今後、モット検出器の感度向上などにより一層の進展が期待できる。キセノン放電管の開発を中心とするこれらの成果は、Nature Physics 誌をはじめとする論文、国内外会議の招待講演において発表され、米国やドイツなど世界各地からの研究者の見学や問い合わせが相次いでおり、世界的に極めて高い評価を得つつある。また、国内の新聞に報道されるなど、積極的に成果の発信がおこなわれている。一方で、戦略目標の実現に向けて特許の出願、および、装置全体、または、キセノンプラズマ放電管など個別部品の商品化は今後の重要検討課題である。

研究課題別中間評価結果（未定稿）

1. 研究課題名：材料開発に資する高感度多核NMR法の開発

2. 研究代表者：竹腰 清乃理

3. 研究概要

固体高分解能 NMR 用 CP/MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning : 交差分極／マジック角回転) プローブにおいて、試料領域は温度変化可能とし、RF コイルのみを冷却する方式を採用することにより、NMR 信号の信号対雑音比を飛躍的に向上させると同時に、広い温度範囲で物性評価に使用できるプローブの開発を行う。マイクロコイルを用いた固体高分解能 NMR 用 CP/MAS プローブを開発し、微量のサンプルでも固体高分解能 NMR スペクトル分析を可能とする。四重極モーメントを有する原子核に対する新しいパルスシーケンスの有用性を検証する。

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

RF コイルを冷却することにより、固体高分解能 NMR における NMR 信号の信号対雑音比を向上させる研究（クライオ MAS プローブ開発）において、RF コイルだけでなく、送受信切替 RF スイッチ、受信用プリアンプを液体ヘリウムで冷却することにより、市販の固体用プローブに比較して約 3 倍の信号対雑音比の向上を実現した。これを実現するに当たっては、まず RF コイルの巻き枠の誘電ロスの評価を行い、巻き枠としてサファイアを使用することにより問題を解決した。また、低温で動作する送受信切替スイッチは、これまで存在しなかったため、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems : 微小電気機械システム) デバイスなどを活用することによりこれを実現し、問題を解決した。

マイクロコイルを用いた CP/MAS プローブの開発（マイクロ MAS プローブの開発）においては、既存の MAS プローブにマイクロコイルを装着することにより、これを実現した。また、マイクロコイルでは、通常のサイズ（直径約 5mm）の RF コイルに比べて遙かに強い RF 磁場が発生できるが、これを有効に活用するためのデジタル NMR トランシーバーシステムを開発した。このシステムは、ゲートアレイと汎用 RF 集積回路を活用して構築した NMR スペクトロメーターの中核をなすものであり、複数の実験拠点における高精度な NMR 計測を可能にするものである。

本研究の開始当初に提案された新しいパルスシーケンスである ORIMAS (Off Resonance Irradiation under MAS) 法に関しては、実験を開始し、問題点などを明らかにしつつある。

4-2. 今後の研究に向けて

これまでのクライオプローブは、水素原子核（プロトン）を対象核種とし、300MHz (7T) で動作させ、この周波数において市販のプローブに比べ 3 倍の信号対雑音比を実現していた。この経験を踏まえて設計する次のプローブにおいては、同じ静磁場強度においても、より低い周波数（約 45MHz）で動作させ、プロトン以外の核種 (^2H , ^6Li , ^{33}S , ^{14}N) を対象として、信号対雑音比のより効果的な向上をめざす予定である。共鳴周波数が低下した場合、冷却に伴う NMR 信号の信号対雑音比の向上は、高い周波数におけるよりもより効果的であるため、クライオプローブの有用性は、より明瞭に現れるものと期待される。

マイクロ MAS プローブにおいては、強い RF パルスを使用するため、その逆効果としてパルス幅は狭くなっており、このため、パルス波形の歪みが無視できなくなっていた。この影響を取り除いて計測の精度を向上させるために、RF コイルへの入力波形を工夫することにより、理想的な RF 磁場を作成する試みを実装の予定である。この手法の採用による NMR スペクトル計測精度の向上が期待される。

4-3. 総合評価

従来、蛋白質解析用の NMR 装置の高分解能化が図られてきたが、固体用 NMR プローブの開発には関心が向けられてこなかった。本研究では、300MHz 級の NMR 用のクライオ MAS プローブにおいて、その試料部分は冷却せず、信号の受信部のみを冷却することによって、市販のプローブの約 3 倍の高感度化に成功した。試料部分の温度は独立に変えられるために物性測定には極めて有用なプローブとなっており、商品化が期待される。また、従来、水素原子核（プロトン）に限られていた対象核種をプロトン以外の核種 (^2H , ^6Li , ^{33}S , ^{14}N) に広げようとしていることは、NMR の適用範囲の拡大を図るもので、高く評価される。

マイクロ MAS プローブの開発においては、既存の MAS プローブにマイクロコイルを装着することにより、微量試料からの NMR 信号の検出に成功したことは、簡便に微量試料からの測定を各所で行えるようにしたもので、実用的意義は大きい。さらに、 $I = 1/2$ 以外の核種からの信号の検出効率を上げるパルス系列を探索するなど、NMR の適用範囲を広げる努力をしているので、今後の成果が期待される。

研究は、計画書通り、もしくはそれより前進して進捗している。研究成果も当初の期待通りに得られている。

研究課題別中間評価結果（未定稿）

1. 研究課題名：超高分解能高速イメージング質量分析技術（質量顕微鏡）の構築

2. 研究代表者：内藤 康秀

3. 研究概要

本課題は、投影型イメージング用多重周回飛行時間型質量分析計（MULTUM-IMG）を製作し、位置分解能 $0.1\mu\text{m}$ 、質量分解能（ $m/\Delta m$ ）10,000、測定時間（1 サンプル当たり）数 10 分以内の超高分解能高速イメージング質量分析計を実現することを目的としている。その方法は、（1）数 $100\mu\text{m}$ のレーザー照射面における局在性が保たれるように被分析物分子を試料表面から脱離イオン化し、（2）イオンの空間的分布形状を保持しつつイオン源加速領域から抽出し、（3）イオンの周回の前後で運動の状態（位置分散・速度分散・角度分散・時間分散）を保存できる多重周回飛行時間型イオン光学系（MULTUM）に入射して多重周回させることにより高質量分解能で質量分離した後、（4）MULTUM から取り出される質量分離された個々のイオン群を検出面上で結像するように静電レンズで拡大し、（5）高速のイメージング検出器で飛行時間情報（質量情報）とともに拡大されたイオン像を撮像することである。このような質量顕微鏡を開発することにより、最終的には細胞スケールでのイメージングおよび質量分析の同時測定可能な計測技術を確立することを目指している。

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

これまでの研究では、MULTUM をベースとして投影型イメージング質量分析装置を設計・製作し、色素ドットパターンを用いて質量顕微鏡としての実証実験を行っているところである。従来の MULTUM は通常の質量分析計として開発されているため、投影型イメージング質量分析のための最適化が進行しているところである。現在、イオン光学系を装備した MALDI イオン源、多重周回型質量分析計(MULTUM)、蛍光面付き MCP と CCD カメラによる検出器によるシステムを完成し、評価用の微小ドット模様サンプルを用いて、MULTUM で 10 周回(総飛行距離 14m)させた像を $7.6\mu\text{m}$ の分解能で観測することに成功している。同一の条件での通常の質量分析モードによる実験で、2300 の質量分解能を確認されている。また、装置内のイオン軌道を精確に計算するソフトを開発し、装置設計や最適な実験条件の探索に活用している。

しかしながら、当初計画が高すぎる設定であることもあったのか、質量分解能、位置分解能とも目標に達していない。現時点では、質量顕微鏡の開発に成功したと言える段階ではなく、更なるブレークスルーが必要な時期である。

本課題のように、一度に目的の全測定範囲からイオンを発生させ、そのまま全イオンの質量を測定できる方法は他に見当たらない。この方式で質量分析部分に直線型質量分析器を用いることも可能であるが、イオンの初期エネルギーの広がりによって高質量分解能を得ることは原理的に困難である。この点、MULTUM はエネルギー収束性を持っているの

で高質量分解能を得られる可能性があり、本研究の優れた点である。実用化されるとインパクトは大きいものと思われる。空間分解能と質量分解能で目標値を達成してはいないが、ともかく多重周回イメージングで質量分解像が取得できている点は評価できるので、今後の研究の展開に期待したい。

4-2. 今後の研究に向けて

当初の質量分解能および位置分解能が目標値に達していない原因は、これまでの研究により明らかになってきた。本研究は、質量分析計としては非常に優秀な **MULTUM** をイメージングに拡張する研究として発展してきた研究である。そのために、イメージングの装置として必要なイオン光学系に対する考え方に不十分な点があったように思う。イオン群をイメージとして捉える新しい軌道計算法の開発も同時に行われ、現在の装置の欠点も分かってきた。現装置は、シミュレーションの結果からビーム・アライメントが多少甘くなっている。これを補うために、補正電場により軌道修正して一応周回させるようにしているが、この方法はあくまでも緊急避難的方法である。根本的な問題点の克服のために、現在2号機の設計・製作が進んでいる。2号機の設計には、1号機で明らかになった問題点が克服され、実証実験だけにとどまらず、質量顕微鏡の開発に成功することを期待している。

4-3. 総合評価

独創性の高い課題で、予想外の事態が生じ、進捗状況は当初の予想よりは遅れている。また、当初の数値目標の達成は、必ずしも容易ではないように思われる。一方、脱離イオンの初期過程で、ブレイクスルーとなり得る技術開発が進行していたり、1号機の経験を基に2号機の設計が始まったりするなど、ダイナミックに研究が進展しているところでもある。正に、研究が佳境に入ってきたことを感じさせる。この時期に、これまでの研究経過に基づいて、より精度の高い目標値を新たに設定しなおすことは、研究の進展にも寄与するものと考えられる。新しい数値目標の下で、2光束でのレーザーイオン化法の検討、バイオターゲットのみの展開だけでなく、他用途への展開に向けた方策の検討など、総合的に判断していく必要がある。それにより、既存の **MALDI-TRIFT II** を上回る性能を実現すれば、戦略目標に貢献し、社会的にも大きなインパクトのある成果が得られることも期待できる。

研究課題別中間評価結果（未定稿）

1. 研究課題名：水素のナノスケール顕微鏡

2. 研究代表者：福谷 克之

3. 研究概要

本研究課題は質量 15 の窒素イオンのマイクロビームを利用した共鳴核反応計測により、固体中の水素の 3 次元分布計測を実環境下で行うこと、および表面に吸着した水素の運動量空間での波動関数観測を目的として、レンズ系およびキャピラリーを用いて、面内分解能 10 μ m、深さ分解能 10nm の水素顕微鏡の開発を行っており、中間報告までに以下の成果を達成した。

マイクロビーム作製に関しては、東京大学工学系研究科タンデム加速器施設に新たにマイクロビーム用ビームラインを建設した。キャピラリーを用いたマイクロビーム実験では、埋め込み Y(イットリウム)細線に吸収させた水素の空間分布について、出口径 50 μ m のキャピラリーにより、ビーム径 25 μ m、深さ分解能 10nm を達成している。また、80hPa の窒素ガス雰囲気中での測定に成功した。さらにキャピラリー入射直前に短焦点レンズを付加することにより、10 μ m の面内分解能を実現した。

キャピラリーを用いた雰囲気ガス中の測定では、ビーム取り出しに関しては試料雰囲気が 1 気圧においても行えないことはないが、100hPa 以上の雰囲気ではキャピラリー内壁に吸着した水分子によると思われるノイズが増大することが判明した。この問題を解決するために、50nm の厚さの SiN 隔膜を介してビームを雰囲気ガス中へ取出すことを検討し、試験的ではあるが、1 気圧条件下での測定が可能であることを明らかにした。

Pd(パラジウム)薄膜に関して、水素透過のその場観察において、Pd-H 系の α 相から β 相への相転移を初めて観測し、容器の外壁側から β 相に相転移をおこすことを発見した。

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

(1) 研究の進捗状況について

当初の目標にはまだ達していないが、ガラスキャピラリーを用いて、深さ分解能 10nm、面内分解能 25 μ m まで達成し、またガス雰囲気中における測定においても 80hPa における水素検出を可能としていることは評価できる。また、Pd 薄膜中の水素濃度による挙動に関しても、 α - β 相転移の空間分布についての測定にも成功しており、新しい結果が得られている。一方で、ガラスキャピラリーの収束性および耐熱性に関して限界があることが明らかになり、新たな展開として、レンズ系とキャピラリーの組み合わせによる分解能の向上と、大気圧雰囲気下での測定を可能にする SiN 隔膜法、および金属キャピラリーの開発を検討している。これが望ましい展開かどうかは、これらの開発の成否にかかっている。

しかし、現段階においても、材料中の水素の空間分布についての世界初の成果も得られており、材料中の水素分布の高分解能測定はきわめて重要なテーマであることを考えれば、これまでの成果は十分に評価できるものである。

(2) 研究の実施体制について

チーム内の各グループの役割分担が明確であり、キャピラリーの開発、ビームラインの整備とともに、応用への展開に関してもチーム内の連携は良好であり、研究代表者のリーダーシップの下に良くまとまった研究チームといえる。

(3) 研究費の執行状況について

研究費の配分もバランスよく、また装置開発費を十分に確保していて、妥当である。

4-2. 今後の研究に向けて

世界的に見ても特徴的な方法であり、本研究目標が達成されれば、その社会的なインパクトは非常に高く、応用上非常に重要な手法である。本研究では、特に、大気圧下での水素測定を目指しており、実現できれば画期的な水素顕微鏡となる。そのためには、キャピラリーによる方法が優れており、金属キャピラリーの開発を含む、差動排気法による手法を実現することが求められる。一方、隔膜を用いたレンズ系による方法も捨てがたい面があり、これについても開発を進めることが望まれる。

4-3. 総合評価

キャピラリーを用いた研究は、キャピラリーの透過率に関する見込み違いのために、当初予定した通りには進捗していないが、レンズ系の集束とキャピラリーとの組み合わせにより、ある程度の空間分解能、深さ分解能を持った水素顕微鏡が実現されている。また、これまでの開発過程において、パラジウムに埋め込まれた 20 μm 幅のイットリウム細線中の水素分布計測や、パラジウム膜中の水素透過に伴う、パラジウム-水素系の α 相から β 相への相転移など、インパクトのある成果が得られており、国内・国際会議への招待講演も多数受けており、すでにかかなりのインパクトを有する高い成果に到達していると考えられる。したがって当初目標にあるように実環境で水素顕微鏡が実現できると、そのインパクトは格段に大きい。この実現にはキャピラリーを用いた差動排気が不可欠であり、高温度に耐えうる新しいキャピラリーの開発を是非とも進めるべきと思われる。

また、本方法は物質内の水素量を定量できる方法として特長があり、とくに金属中の水素量の定量ができる方法が開発されることは、種々の材料開発における材料評価や、反応機構の解明に役立つと期待できる。NMR で測定できない水素の分析にとくに有用と思われる。

以上のように、キャピラリーの透過率や計測できる雰囲気圧力など、当初の期待からずれた実験結果がいくつか出ているが、それらの問題の克服に関して、種々の検討が行われており、順調に研究は進んでいると考えられる。