

## 3-7 極端紫外光科学研究系

### 基礎光化学研究部門

#### 小 杉 信 博（教授）

A-1) 専門領域: 軟X線光物性、光化学

A-2) 研究課題

- a) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究(1) 偏光吸収
- b) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究(2) 共鳴光電子
- c) 内殻励起分子の振動分光と解離ダイナミクスの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軟X線吸収スペクトルと光電子スペクトルが同時測定できる超高真空測定装置を開発し、他の放射光施設では分光器や光電子測定装置の制約で質の高い測定がほとんど行われていないエネルギー領域の光(ニッケルや銅などの2p内殻を励起できる光)を使って固体物性の研究を展開している。これまで、中心金属としてニッケルを含む分子錯体の単結晶試料に対して、放射光の直線偏光性を利用した偏光吸収スペクトルを測定してきた。その結果、従来、全く考慮されていなかった金属2p内殻から配位子空軌道へのMLCT帯が強く観測されることを見だし、スペクトルから配位子空軌道と金属3d電子が関与した化学結合様式に新しい知見を得た。
- b) 内殻吸収が起きる光エネルギーでの共鳴光電子放出過程(共鳴ラマン過程に相当する2次光学過程)を詳細に研究している。非共鳴条件でも放出される光電子は内殻電子領域では共鳴効果を示さなかったが、価電子(3d電子)領域では一部の共鳴状態に励起したときに共鳴効果を示した。この価電子領域での共鳴効果は3d空軌道の関与した共鳴状態に励起した場合に強く、配位子空軌道の関与した共鳴状態に励起した場合に弱くなる。さらに、内殻電子領域では非共鳴条件では観測されない禁制の電子励起状態が共鳴状態に依存して離散的に次々と観測された。放出電子のエネルギーは、励起光エネルギーを増加させると減少し、最終的に元素固有のオージェ電子のエネルギーに収束していくという奇妙な挙動を示す。その勾配は分子間相互作用の強さに依存し、孤立性が高いと勾配は-1で、相互作用が強くなると勾配はゼロに近づくことがわかった。
- c) 振動準位まで分解できる高分解能な直線偏光軟X線を利用して、炭素、窒素、酸素の1s内殻や硫黄などの1s内殻、2p内殻の励起状態を研究している。これまでRydberg - 原子価混合による振動準位異常、脱励起過程におけるRenner-Teller効果やJahn-Teller効果の影響、振電相互作用により初めて許容になる振電状態、大きな交換相互作用(LS)によってスピン軌道相互作用の分裂が観測できない励起状態などを発見してきた。また、脱励起後にクーロン爆発的に放出される解離イオンの角度の偏光方向に対する異方性・等方性、イオン間の角度相関、運動エネルギー依存性などから内殻励起状態において変角振動の途中で解離性のポテンシャルにオージェ過程で脱励起することを解明した。

B-1) 学術論文

J. ADACHI, N. KOSUGI, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA, "Vibronic Coupling in the C 1s  $\rightarrow$  ns $\sigma_g$  Rydberg Excited States of CO<sub>2</sub>," *J. Phys. Chem.* **100**, 19783 (1996).

**J. ADACHI, N. KOSUGI, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA**, “Renner-Teller Splitting in the C 1s  $\rightarrow \pi^*$  Excited States of CS<sub>2</sub>, OCS and CO<sub>2</sub>,” *J. Chem. Phys.* **107**, 4919 (1997).

**A. P. HITCHCOCK, S. G. URQUHART, A. T. WEN, A. L. D. KILCOYNE, T. TYLISZCZAK, E. RÜHL, N. KOSUGI, J. D. BOZEK, J. T. SPENCER, D. N. MCILROY and P. A. DOWBEN**, “Inner-Shell Excitation Spectroscopy of *closo*-Carboranes,” *J. Phys. Chem. B* **101**, 3483 (1997).

**N. KOSUGI, R. G. CAVELL and A. P. HITCHCOCK**, “(LS) versus (jj) Coupling in P 2p Inner-Shell Excited States of PF<sub>3</sub>,” *Chem. Phys. Lett.* **265**, 490 (1997).

**N. WATANABE, J. ADACHI, K. SOEJIMA, E. SHIGEMASA, A. YAGISHITA, N. G. FOMINYKH and A. A. PAVLYCHEV**, “Fixed-Molecule 1s $\sigma_{g,u}$  Photoelectron Angular Distribution as a Probe of  $\sigma_g^*$  and  $\sigma_u^*$  Shape Resonances of CO<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4910 (1997).

**Y. TAKATA, M. NAKAMURA and N. KOSUGI**, “Ni L-edge Absorption Structure of K<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> Ionic Solid Investigated with Resonant Photoelectron Spectroscopy,” *J. de Physique IV France* **7**, C2-489 (1997).

**E. ITO, H. OJI, T. ARAKI, K. OICHI, H. ISHII, Y. OUCHI, T. OHTA, N. KOSUGI, Y. MARUYAMA, T. NAITO, T. INABE and K. SEKI**, “Soft X-ray Absorption and X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Tautomerism in Intramolecular Hydrogen Bonds of N-Salicylideneaniline Derivatives,” *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6336 (1997).

**H. OJI, R. MITSUMOTO, E. ITO, H. ISHII, Y. OUCHI, K. SEKI and N. KOSUGI**, “Core Excitonic Effects in the NEXAFS Spectra of Condensed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,” *J. de Physique IV France* **7**, C2-163 (1997).

**T. TANAKA, S. YOSHIDA, R. KANAI, T. SHISHIDO, H. HATTORI, Y. TAKATA and N. KOSUGI**, “Structural Change of Calcium Silicate, a New Type of Desulfurization Materials, Studied by Si K Edge XAFS,” *J. de Physique IV France* **7**, C2-913 (1997).

**M. HIYAMA, N. KOSUGI and H. NAKAMURA**, “Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules: General Theoretical Procedure,” *J. Chem. Phys.* **107**, 9370 (1997).

#### B-3) 総説、著書

足立純一、小杉信博, 「高分解能軟X線放射光を用いた分子の振動分光」, *日本物理学会誌* 第52巻2号, 96 (1997).

#### B-4) 招待講演

**N. KOSUGI**, “Polarized Ni 2p Photoabsorption and Resonant Photoelectron Spectroscopy on Molecular Ni Complexes,” Symposium on Core Level Excitation of Molecules, Clusters, and the Condensed Phase, Osnabrück (Germany), July 23, 1997.

**N. KOSUGI**, “Vibronic Couplings and Rydberg-Valence Mixings in Inner-Shell Excited States of Some Simple Molecules,” Symposium on Core Level Excitation of Molecules, Clusters, and the Condensed Phase, Osnabrück (Germany), July 23, 1997.

**N. KOSUGI**, “Polarized K-edge and L-edge XANES of Some Ni and Cu Compounds,” International Symposium on X-ray Absorption Spectroscopy, Hsinchu and Tamsui (Taiwan), August 9, 1997.

**N. KOSUGI**, “Molecular Inner-shell Spectroscopy,” Todai Symposium 1997 and The 6th ISSP International Symposium (ISSP-6), Tokyo, October 29, 1997.

#### B-5) 受賞、表彰

小杉信博, 分子科学研究奨励森野基金研究助成 (1987).

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学協会役員、委員

日本放射光学会評議員 (1994-1995).

日本放射光学会庶務幹事 (1994).

日本分光学会東海支部幹事 (1993-1997).

##### 学会の組織委員

第7回X線吸収微細構造国際会議プログラム委員, 実行委員 (1992).

原子分子の光イオン化に関する王子国際セミナープログラム委員 (1995).

アジア交流放射光国際フォーラム実行委員 (1994, 1995).

第4回放射光光源国際会議実行委員 (1995).

シンクロトロン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994-).

光イオン化国際ワークショップ 97プログラム委員 (1996-1997).

第12回真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1997-).

第2回シンクロトロン放射と材料科学国際会議組織委員 (1997-).

##### 文部省、学術振興会等の役員等

新技術開発事業団創造科学技術推進事業研究推進委員 (1985-1990).

東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設運営委員会委員 (1994-).

東京大学物性研究所高輝度光源計画推進委員会委員 (1995-).

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員会委員 (1997-).

広島大学放射光科学研究センター顧問 (1996-).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1997-).

#### B-7) 他大学での講義等

東北大学科学計測研究所非常勤講師 1996年4月 - 1997年3月.

#### C) 研究活動の課題と展望

これまで内殻励起分子ではフェムト秒の時間スケールで種々の脱励起過程が起きるために寿命幅が大きく、ほとんどの研究者は分子振動を研究することを諦めていたが、小さな孤立分子に限れば分解能を上げれば分子振動の分離は可能である。それによって内殻励起の電子状態が分子振動と結合する様子や解離過程と脱励起過程の競争など内殻励起状態動力学を学ぶこともできる。また、固体ではバンドを形成しているので、分解能を上げて内殻励起状態の微細構造はあまり観測できないと考えられてきたが、分子錯体など孤立分子が相互作用して固体状態になっている系などでは孤立分子の性格の強い微細構造が観測でき、微細構造の挙動から分子間相互作用による摂動を解明することができる。

内殻電子が絡む研究は放射光の利用でますます広がりを見せているが、内殻励起特有の新しい現象の発見・理解やそれらの研究のための実験的・理論的方法論の開拓という観点から見直すとまだ多くの課題が残されている。我々は分子系(気

体と固体)を対象に内殻励起とその脱励起過程の基礎を着実に固めていく目的で研究を続けており、価電子励起とは違った内殻励起ならではの現象を追っている。これまで測定装置上の制約を解決することで、幸いにしていくつか新しい現象を見つけ、理論的にもその現象の本質を理解してきた。現在、測定装置の制約についてはほとんどなくなってきており、次に新しい展開を図るには光源の制約を解決しなければならない段階になっている。すなわち、励起光の強度を落とさずに分解能をさらに向上させることが必要であり、所外の大型施設での高輝度な光源の利用が必須となる。そのために今後、国内外の施設との協力体制を築いていきたい。

## 田 原 太 平 ( 助 教 授 )

### A-1) 専門領域: 光化学、分子分光

### A-2) 研究課題:

- a) フェムト秒時間分解分光による分子ダイナミクスの研究
- b) ピコ秒時間分解分光による光化学反応の研究
- c) 時間分解分光法における新しい実験手法の開発

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アップコンバージョン法によるフェムト秒時間分解蛍光分光装置を製作し、それを用いて ( 1 ) レチナル電子励起一重項における高い電子状態からの内部転換過程を研究した。 $S_3$ 、 $S_2$ 、 $S_1$  状態からの蛍光を初めて分離し、そのフェムト秒領域の超高速緩和ダイナミクスを明らかにした。( 2 ) 7-アザインドール二量体の電子励起状態プロトン移動反応を研究した。プロトン移動の前駆体である二量体電子励起状態からの蛍光を観測することに成功し、そのプロトン移動反応ダイナミクスを明らかにした。以上のような通常の溶液中の光化学反応の研究に加え、超臨界流体中の色素分子の蛍光ダイナミックストークスシフトの観測を行った。また、フェムト秒時間分解吸収分光装置 ( 近紫外 ~ 可視 ~ 近赤外 ) を製作した。
- b) ピコ秒時間分解自発ラマン散乱分光装置を製作し、それを用いてレチナルの光異性化反応の研究を行った。従来考えられていたのとは異なり、ある種のシス体からトランス体への構造変化が電子励起一重項状態で進んでいることを初めて示したほか、これまでいろいろ議論されていたレチナル光異性化の機構の全体像を明らかにした。また、東京大学のグループと共同で、光励起に伴う p-ニトロアニリンの溶媒和構造変化のピコ秒ダイナミクスを振動スペクトルの立場から研究した。
- c) 振動コヒーレンスを観測するフェムト秒インパルス誘導ラマン散乱測定において、光の位相を安定化させた光ヘテロダイン検出を初めて実現し、液体試料の3次の応答関数の各テンソル成分に比例する信号を得る方法を開発した。また、新しいエネルギー領域における時間分解分光のための光源としての放射光の可能性を探る目的で、放射光施設 ( UVSOR ) においてピコ秒モード同期レーザーと放射光の同期を行い、遠赤外領域の時間分解測定を試みるための測定システムを製作した。

### B-1) 学術論文

- S. MATSUO and T. TAHARA, "Phase-Stabilized Optical Heterodyne Detection of Impulsive Stimulated Raman Scattering," *Chem. Phys. Lett.* **264**, 636-642 (1997).
- S. TAKEUCHI and T. TAHARA, "Ultrafast Fluorescence Study on the Excited Singlet State Dynamics of *all-trans* Retinal," *J. Phys. Chem. A* **101**, 3052-3060 (1997).
- S. TAKEUCHI and T. TAHARA, "Observation of Dimer Excited-State Dynamics in the Double Proton Transfer Reaction of 7-Azaindole by Femtosecond Fluorescence Up-Conversion," *Chem. Phys. Lett.* **277**, 340-346 (1997).

### B-4) 招待講演

- T. TAHARA, "Potentiality of Free Electron Lasers in Time-resolved Spectroscopic Studies on Chemistry," The 4th Symposium on FEL Application, Osaka, June 1996.

田原太平,「放射光を用いた赤外・遠赤外時間分解測定を試み」, UVSORワークショップ, 岡崎, 1996年11月.

田原太平,「レーザー・放射光同期時間分解分光の可能性と問題点」, PFワークショップ, つくば, 1996年11月.

田原太平,「ピコ秒・フェムト秒時間分解コヒーレントラマン分光の新しい手法」, 日本分光学会赤外ラマン部会シンポジウム, 東京, 1997年1月.

#### B-5) 受賞、表彰

田原太平, 光科学技術研究振興財団研究表彰 (1995).

#### B-7) 他大学での講義、客員

東京工業大学応用セラミックス研究所, 1996年10月.

科学技術庁金属材料研究所客員研究官, 1995-1997.

#### C) 研究活動の課題と展望

本研究グループでは超高速時間分解分光を駆使して光化学反応を研究する。特にフェムト秒からピコ秒時間領域における分子ダイナミクスの解明に力点をおく。フェムト秒時間領域においては分子の核運動のコヒーレンス(波束)を実時間観測することができるが、化学反応におけるコヒーレンスの意義については未だ明らかでない点が多い。これを念頭におき、電子に対する分光と核運動(振動)に対する分光の両面から新しい知見を得るべく、さらに測定の時間分解能と分光のエネルギー領域の拡張を行う。これら研究を行う過程で、既存の方法の単なる改良にとどまらず新しい分光手法の開発をめざすとともに、放射光の時間特性を利用した新しいエネルギー領域での時間分解分光の可能性を模索する。

## 反応動力学研究部門

### 宇理須 恒 雄（教授）

#### A-1) 専門領域: 電子シンクロトン放射光光化学反応

#### A-2) 研究課題:

- a) 凝集系内殻電子励起反応の解明
- b) 高感度FTIR技術の開拓と反応機構の解明
- c) 電子イオンコインシデンス法による光刺激脱離種の検出と反応素過程
- d) SR光反应用分光技術の開発
- e) STMによる放射光光反応のその場観察
- f) モレキュラーナノプロセスの開拓

#### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 凝集系での内殻電子励起による表面反応を利用し、エッチング、エピタキシャル成長などの反応を各種の反応ガスと基板との組み合わせで試み、新しい光化学現象の発見とその反応機構の解明を進める。昨年度はSiHnの放射光による反応を調べ表面構造と放射光照射効果についての詳細な知見を得た。また、Si表面にGeを数モノレーヤ堆積し、その表面での原子状水素の挙動を調べた結果、Geが異常に早い速度でエッチングされる現象を見出した。今年度はこれら表面水素の振動スペクトルを詳細に調べ、水素吸着表面の構造の詳細な知見を得た。また、昨年度に引き続きジメチルアルミニウムハイドライド(DMAH)低温凝集層への放射光照射特性を調べた。反応量子効率の励起波長依存性を調べ内殻電子励起の場合、価電子励起と比べ2桁以上量子効率が高いことを見出した。
- b) 上記Si表面の水素の観察以外にカーボン膜やダイヤモンド膜形成の初期過程を赤外吸収スペクトルで調べる目的で超高真空反応系、放電管、赤外光学系の整備などを進めた。
- c) オージェ電子と関連のある光刺激脱離イオンをコインシデンス法により検出する、電子-イオンコインシデンス測定法を開発し、H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub>など各種の分子の低温凝集層に適用した。オージェ光刺激脱離において経由する途中の価電子状態を直接観察することに成功するとともに、共鳴オージェ遷移においてスペクテータオージェによるイオン脱離過程を見出した。
- d) 光反応研究を目的とした分光技術の開発に1994年度に着手した。金属薄膜フィルター、多層膜ミラーなどの広帯域分散素子による分光器を製作するとともに、これを導入するビームライン建設をほぼ完了した。多層膜ミラーについて別途反射率特性を単色放射光により測定しほぼ所定の特性が得られることを確認した。
- e) 上記b)により半導体表面上の分子種とその反応を赤外分光で調べられるようになったので、STMと組み合わせて表面での分子の分解過程を、従来と比べ格段に詳細に調べられる。そこで1995年度よりこの計画をスタートした。装置製作を完了し放射光ビームラインへの接続を終えた。Si表面の原子像観察に成功した。今後、装置を使いやすくするためのチップトランスファの改造をほどこした後、実際の反応観察を行う。
- f) 放射光励起のSiO<sub>2</sub>エッチングがナノオーダーの高い解像度を有することから量子ドットなどナノ構造の形成に利用できることに気付いた。このような内殻電子励起によるナノ加工を分子科学の立場から検討する研究(モレキュラーナノプロセス)に着手した。放射光励起エッチングによるナノ加工をまず実証すべく準備を進めている。

#### B-1) 学術論文

**Y. PARK, S. RHEE, Y. IMAIZUMI and T. URISU**, “Structural Changes of Silicon Dioxide Films Caused by Synchrotron Irradiation,” *J. Appl. Phys.* **80**, 1236 (1996).

**Y. IMAIZUMI, Y. TSUSAKA, T. URISU and T. IBUKI**, “Carbon Contamination in Synchrotron-Radiation-Stimulated Al Deposition Using a Low Temperature Condensed Layer of Dimethyl Aluminum Hydride,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 6588-6591 (1996).

**Y. PARK, S. RHEE, Y. IMAIZUMI and T. URISU**, “Structural Changes of Silicon Dioxide Films Caused by Synchrotron Irradiation,” *J. Appl. Phys.* **80**, 1236-1238 (1996).

**A. YOSHIGOE, S. HIRANO, K. MASE and T. URISU**, “In situ Observation of Surface Reactions with Synchrotron Radiation Induced Semiconductor Processes by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy Using Buried Metal Layer Substrate,” *Trans. IEE of Japan* **116-C**, 1348-1355 (1996).

**S. I. GHEYAS, M. NISHIO, T. URISU and H. OGAWA**, “Adsorption and thermal decomposition of diethyltellurium on GaAs(100),” *Appl. Surface Science* **100/101**, 211-215 (1996).

**T. URISU, T. IBUKI, Y. IMAIZUMI and M. KAWASAKI**, “Potential of Site Specific Photochemical Processing Using Synchrotron Radiation,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B122**, 364-367 (1997).

**M. NAGASONO, K. MASE, S. TANAKA and T. URISU**, “Auger-final-state Selected Ion Desorption Study of Condensed NH<sub>3</sub> and ND<sub>3</sub> by Using Auger Electron-Photoion Coincidence Spectroscopy,” *Surf. Sci.* **377-379**, 380-383 (1997).

**K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA, T. URISU and S. NAGAOKA**, “Study of ion Desorption Induced by Core-Level Excitations of Condensed Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> by Using Photoelectron-photoion coincidence spectroscopy (PEPICO) combined with synchrotron radiation,” *Surf. Sci.* **377-379**, 376-379 (1997).

**K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA, M. KAMADA, T. URISU and Y. MURATA**, “Development of Electron-Ion Coincidence Spectroscopy for the Study of Surface Dynamics Combined Synchrotron Radiation,” *Rev. Sci. Instr.* **68**, 1703-1707 (1997).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. URISU**, “Synchrotron Radiation Stimulated Materials Processing and Reaction Mechanisms,” *Proceedings of SPIE* **2888**, 159-167 (1996).

#### B-3) 総説、著書

吉越章隆、宇理須恒雄, 「赤外反射吸収分光法 - 放射光プロセスのその場観察 - 」, *応用物理* 66巻, 594-595 (1997).

#### B-4) 招待講演

宇理須恒雄, 「放射光励起プロセスの新展開」, 第39回放射光化学討論会, つくば, 1996年10月15日 - 10月17日.

宇理須恒雄, 「放射光による半導体加工研究の現状と展望」, 第5回放射光産業利用技術懇談会講演会, 品川, 1996年12月13日.

宇理須恒雄, 「放射光励起光化学反応とプロセス応用の展望」, 先端ビーム複合利用技術フォーラム, 大阪, 1996年12月5日.

宇理須恒雄,「放射光で新材料を創る」,“夢の光”放射光 97(浜松)講演会,浜松,1997年2月8日.

宇理須恒雄,「放射光励起光反応研究の近況と分子制御プロセス」,放射光の半導体への応用技術研究委員会第27回定例会,東京,1997年3月7日.

T. URISU, “Synchrotron Radiation Syimulated Materials Processing and Reaction Mechanisms,” Laser Processing of Materials and Industrial Applications, Beijing (China), November 6-7, 1996.

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学協会役員、委員

レーザー学会評議員 (1983-1985).

日本放射光学会評議員 (1993-1994).

電気学会、放射光励起プロセス技術調査専門委員会幹事 (1992-1994).

電気学会、放射光による材料加工技術調査専門委員会委員長 (1994-1997).

大型放射光施設安全性検討委員会委員 (1993-).

東北大学電気通信研究所研究評価委員 (1995).

日本工業技術振興協会 放射光の半導体への応用技術研究委員会顧問委員 (1995-).

新機能素子研究開発協会 新世紀素子等製造評価技術の予測委員会 / ハードフォトン技術研究部会委員 (1995).

姫路工業大学ニューズバル利用検討委員会委員 (1996-).

日本放射光学会評議員 (1997-).

##### 学会の組織委員

第5-10回マイクロプロセス国際会議論文委員 (1992-).

第1回光励起プロセスと応用国際会議論文委員 (1993).

VUV-11組織委員会 プログラム委員会委員 (1993-1995).

1995年X線リソグラフィ及び極端紫外光リソグラフィ国際ワークショップ顧問委員 (1995).

1997年X線リソグラフィ及び極端紫外光リソグラフィ国際ワークショップ顧問委員 (1997).

SRI97組織委員会プログラム委員会委員 (1995-1997).

##### 学会誌編集委員

JJAP特集論文特別編集委員 (1992-1993).

電気学会 電子情報システム部門誌特集号編集委員 (1995-1996).

#### B-7) 他大学での講義

Freie Univ. Berlin, “Synchrotron Radiation Process,” June 10, 1996.

#### C) 研究活動の課題と展望

分子間あるいは分子と固体表面との相互作用のある凝集層や吸着系での内殻電子励起反応について調べる。内殻電子励起反応については中生種の反応生成物の研究が極度に立ち遅れている。この点について 表面反射吸収赤外分光法とSTMとを組み合わせ single moleculeでの内殻励起反応の観察を行い 特に反応の材料選択性やサイト選択性の機構を解明する。また 内殻電子励起については励起後のオーグメント緩和の素過程について不明の点が多いので この問題につ

いて電子 - イオンコインシデンス法により調べる。さらに、これら、内殻電子励起反応特にエッチング反応のナノ加工への応用研究を、工学系の大学研究者や、企業の研究者と共同して“molecular nano process”の研究として新たに展開する。

## 見 附 孝一郎（助教授）

A-1) 専門領域: 化学反応素過程、軌道放射光分子科学

A-2) 研究課題:

- a) 真空紫外超励起状態の分光学と動力学
- b) 粒子同時計測法の開発とそれを用いた原子・分子・クラスターの光イオン化過程の研究
- c) レーザーと軌道放射の時間分解ポンプ・プローブまたは2重共鳴分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軌道放射光施設に分子線光解離装置を製作し、2酸化炭素、2酸化硫黄、ハロゲン化メチル、フロンなど20種余の分子についてイオン対を生成する過程を初めて見いだした。また、同施設の直入射分光器ラインに2次元掃引光電子分光装置を建設した。得られた負イオン解離効率曲線や2次元光電子スペクトル等から、超励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を計算しイオン化状態との電子的結合を評価した。これらに基づいて自動イオン化や前期解離のダイナミクス、分子の2電子励起状態の性質などについて考察した。
- b) 正イオン・負イオン同時計測法を初めて開発し、複数の光解離過程の識別と放出されるイオンの並進エネルギーの測定を可能とした。また、光電子・イオン飛行時間同時計測法により始状態が選別されたイオンの光解離の研究を行った。
- c) 紫外モードロックレーザーとアンジュレータ光を組み合わせ、電子振動励起分子の光イオン化や光解離のダイナミクス、イオンの前期解離ダイナミクスなどに関する研究を行った。レーザーパルスとマルチバンチ放射光を厳密に同期させることで、分解能約500psの時間分解ポンププローブ測定が可能である。とくに、特定の化学結合を選択的に切断したり、特異的な化学反応を誘起するような光励起過程を実現するための方法論の開発を目標としている。

B-1) 学術論文

**Y. HIKOSAKA, H. HATTORI, T. HIKIDA and K. MITSUKE**, "Formation of Autoionizing Atomic Nitrogen from Superexcited States of Nitric Oxide," *J. Chem. Phys.* **105**, 6367-6374 (1996).

**M. MIZUTANI, M. TOKESHI, A. HIRAYA and K. MITSUKE**, "Development of Tunable UV Laser System Synchronizing Precisely with Synchrotron Radiation Pulses from UVSOR," *J. Synchrotron Rad.* **4**, 6-13 (1997).

**H. HATTORI, Y. HIKOSAKA, T. HIKIDA and K. MITSUKE**, "Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy of Acetylene: Rydberg-Valence Interaction between the  $(3\sigma_g)^{-1}(3p\sigma_u)^1$  and  $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$  States," *J. Chem. Phys.* **106**, 4902-4911 (1997).

**Y. HIKOSAKA, H. HATTORI, T. HIKIDA and K. MITSUKE**, "Superexcited States of OCS Probed by Using Photoelectron Spectroscopy for Autoionizing Atomic Sulfur," *J. Chem. Phys.* **107**, 2950-2961 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**K. MITSUKE, Y. HIKOSAKA and H. HATTORI**, "Predissociation of Superexcited States of OCS Studied by Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy," Abstracts of Contributed Papers of Twentieth International Conference of the Physics of Electronic and Atomic Collisions (XX. ICPEAC), **1**, WE004 (1997).

### B-3) 総説、著書

K. MITSUKE and M. MIZUTANI, "Synchrotron Radiation-Laser Combination Studies of Molecular Ionization and Dissociation," *J. Japan. Soc. Synchrotron Rad. Res.* **10**, 463-479 (1997).

彦坂泰正, 「2次元光電子分光法で探る超励起分子の中性解離ダイナミクス」, *光化学* **26**, 1-7 (1997).

### B-4) 招待講演

水谷雅一、渡慶次学、見附孝一郎, 「軌道放射と紫外レーザーを併用した時間分解ポンププローブ分光」, 原子衝突研究協会第21回研究会, 学習院大学, 東京, 1996年8月.

見附孝一郎、水谷雅一、渡慶次学、平谷篤也, 「放射光に同期したモードロックレーザーシステムの開発」, 第10回日本放射光学会年会, 東京大学, 東京, 1997年1月.

見附孝一郎, 「コインシデンス分光」, 物性研究所短期研究会, 物性研究所, 東京, 1997年3月.

見附孝一郎, 「超励起分子の解離反応ダイナミクス」, 日本化学会第72春季年会, 立教大学, 東京, 1997年3月.

K. MITSUKE, M. MIZUTANI, A. HIRAYA and H. NIIKURA, "UV Laser/SR Studies of Molecular Dissociation and Ionization," International Workshop on Photoionization (IWP '97), Chester (U.K.), July 1997.

### B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会役員 (1987).

原子衝突研究協会企画委員 (1996-).

学会の組織委員

質量分析連合討論会実行委員 (1993).

日本放射光学会年会実行委員 (1995-1996).

### B-7) 他大学での講義

広島大学理学部, 「光化学反応動力学」, 1997年12月16日 - 18日.

### C) 研究活動の課題と展望

光電子分光、蛍光分光、質量分析、同時計測法などを用い、気相分子の光イオン化過程の詳細を研究する。とくに、真空紫外領域の中性超励起状態の分光学的情報を集積しその動的挙動を明かにしたい。また、軌道放射とパルスレーザーを組み合わせて、励起分子の内部状態を観測し、発光・解離・異性化・振動緩和などの過渡現象を時間分解ポンプ・プローブ法や2重共鳴法で追跡することが近い将来の目標である。

## 界面分子科学研究部門

上 野 信 雄（教授）＊）

A-1) 専門領域:有機薄膜物性、電子分光

A-2) 研究課題:

- a) 電子分光法による有機超薄膜の構造と電子状態
- b) 内殻励起による有機固体の位置選択的光化学反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 機能性有機超薄膜の物性 / 電子状態は分子の配列・配向に大きく依存するが、この分子配向・配列は基板表面第1分子層中の分子配向・配列に支配される。本研究の結果、シンクロトロン放射光励起による光電子角度分布の定量的解析から、清浄結晶表面の有機超薄膜中の分子の3次元配向を実験的に決定できるようになった。
- b) 内殻電子を励起することにより位置を選択して化学結合切断が生じる現象が期待されている。本研究では、放射光の波長連続性を利用して、有機固体の特定の励起状態を選択的に励起し、励起位置と結合切断位置の相関、結合切断の素過程を研究することを目的としている。PMMA薄膜の  $1s-\sigma^*$  励起により顕著位置選択的結合切断が生じ、2次電子効果などの固体に特徴的な影響に打ち勝って、位置選択的反応が実現できることが見出された。

B-1) 学術論文

- K. K. OKUDAIRA, S. YAMAMOTO, N. UENO, Y. HARADA, M. AOKI, K. FUJII, T. SEKITANI, K. TANAKA, M. IMAMURA, N. MATSUBAYASHI, H. SHIMADA and M. REI VILAR, "Photon Stimulated D<sup>+</sup> Desorption From Selectively Deuterated Polystyrene by Inner Shell Excitation," *J. de Physique IV France* 7(C2), 541-542 (1997).
- Y. YAMAMOTO, R. MITSUMOTO, T. ARAKI, Y. OUCHI, H. ISHII, K. SEKI, N. UENO and Y. TAKANISHI, "NEXAFS Studies on the Surface Structure of Liquid *n*-C<sub>50</sub>H<sub>102</sub> (Pentacontane)," *J. de Physique IV France* 7(C2), 709-710 (1997).
- N. UENO, A. KITAMURA, K. K. OKUDAIRA, T. MIYAMAE, Y. HARADA, S. HASEGAWA, H. ISHII, H. INOKUCHI, T. FUJIKAWA, T. MIYAZAKI and K. SEKI, "Angle-Resolved UPS of Thin Films of Bis(1,2,5-Thiadiazolo)-*p*-Quinobis (1,3-Dithiole) on the MoS<sub>2</sub> Surface," *J. Chem. Phys.* **107**, 2079-2088 (1997).
- N. UENO, Y. AZUMA, T. YOKOTA, M. AOKI, K. K. OKUDAIRA and Y. HARADA, "Low Energy Electron Transmission Spectroscopy of Thin Films of Chloroaluminum Phthalocyanine on MoS<sub>2</sub>," *Jpn. J. Appl. Phys.* **3**, Part 1, 5731-5736 (1997).
- S. YAMAMOTO, S. MASUDA, H. YASUFUKU, N. UENO, Y. HARADA, T. ICHINOKAWA, M. KATO and Y. SAKAI, "Study of Solid Surfaces by Metastable Electron Emission Microscopy (MEEM): Energy-Filtered Images and Local Electron Spectra at the Outermost Surface Layer of Silicon Oxide on Si(100)," *J. Appl. Phys.* **82**(6), 2954-2960 (1997).
- N. UENO and K. TANAKA, "Site-Specific Chemical-Bond Scission in PMMA by Inner Shell Excitation," *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**(12B), Part 1, 7605-7610 (1997).

B-3) 総説、著書

上野信雄,「有機超薄膜の分子配向 成長過程とその評価」, 応用物理 66(10), 1054-1060 (1997).

B-4) 招待講演

N. UENO, “Site-Specific Chemical-Bond Scission in PMMA by Inner Shell Excitation,” 1997 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Nagoya, July 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

電気学会放射光による材料加工技術調査専門委員会幹事 (1995-1997).

学会の組織委員

第7回電子分光国際会議実行委員 (1996-1997).

同プロシーディング編集委員 (1997-).

科学研究費の研究代表者、班長等

国際学術研究「放射光の特徴を利用した有機薄膜の定量的紫外光電子分光」研究代表者 (1997-).

基盤研究(B) 角度分解光電子分光法による機能性有機薄膜の分子配向・配列の定量的決定」研究代表者 (1996-).

B-7) 他大学での講義

千葉大学工学部, 同自然科学研究科.

C) 研究活動の課題と展望

機能性有機超薄膜の物性や表面の化学的性質は分子の配列・配向に大きく依存するがこの分子配向・配列は基板表面第1分子層中の分子配向・配列に支配される。有機薄膜の物性を解明し、制御するためにはこれらに関する正確な情報と電子構造を知ることが不可欠である。本研究では、シンクロトロン放射光の直線偏光特性と、波長可変性を積極的に利用した放射光励起角度分解紫外光電子分光法により、有機超薄膜中の分子配向・配列に関する定量的知見を得ると同時に、超薄膜や有機/無機界面に特徴的な電子状態を研究する。また本実験法を用いて、高分子表面での側鎖の配向決定など、準不規則系表面における化学種の配向研究も行えるので、このような系について研究する道を開拓したい。

\*)1997年4月1日着任

## 櫻 井 誠 ( 助教授 )

A-1) 専門領域: 表面物理学、原子物理学

A-2) 研究課題:

- a) 低温分子吸着表面の構造解析および振動分光
- b) 多価イオンと表面の相互作用に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 低速電子線回折 (LEED) の動力的解析により、低温の固体表面上に吸着した分子が形成する結晶構造を精密に解析する手法を開発した。実験的には、表面上にファンデルワールス力などの弱い力で吸着している分子層を対象にしているため、冷却 CCD を用いて微弱な電子電流で LEED 観測ができるシステムを構成した。これと並行して赤外反射吸収分光法 (IRAS) と高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) の 2 種類の測定をその場で行える実験装置を設計した。
- b) 本課題では、電子ビーム型イオン源 (EBIS) で生成される多価イオンを固体表面に照射したときの、放出される 2 次粒子や放射を観測するとともに照射後の表面構造の変化を STM・AFM など で観察し、多価イオンがもつ大きな内部エネルギーが固体表面で解放される際の諸過程を探究する。今年度は、イオン源で生成された多価イオンを価数選別し、特定の入射エネルギーで固体表面上に集束させる、イオン輸送系を製作した。イオン輸送系は、A 極子型静電偏向器、静電レンズ系、偏向電磁石、入射・出射スリットで構成される。Ar, Kr などの希ガスに対し、輸送系通過後の多価イオンの価数分布を測定し、例えば Kr では He 様イオン ( $Kr^{34+}$ ) までが利用可能であることがわかった。(電気通信大学との共同研究)

B-1) 学術論文

- S. MORITA, S. MUTO and M. SAKURAI, "Radial Profiles of Impurity Lines from a Scanning Mirror VUV System in a Compact Helical System," *Fusion Engineering and Design* 34-35, 211-214 (1997).
- K. HOSAKA, F.J. CURRELL, A. DANJO, M. KIMURA, A. MATSUMOTO, N. NAKAMURA, S. OHTANI, H.A. SAKAUE, M. SAKURAI, H. TAWARA, H. WATANABE, I. YAMADA and M. YOSHINO, "A Scaling Law for Charge Transfer Cross Sections," *Fusion Engineering and Design* 34-35, 781-783 (1997).
- H.A. SAKAUE, H. TAWARA, I. YAMADA, K. HOSAKA, F.J. CURRELL, N. NAKAMURA, S. OHTANI, H. WATANABE, A. DANJO, M. KIMURA, A. MATSUMOTO, M. SAKURAI and M. YOSHINO, "Multi-Electron Transfer Processes of Highly Charged Ion  $I^{q+}$ -Atom Collisions ( $6 < q < 30$ )," *Fusion Engineering and Design* 34-35, 785-787 (1997).
- K. MOTOHASHI, J. ASADA, F.J. CURRELL, T. FUKAMI, T. HIRAYAMA, N. NAKAMURA, E. NOJIKAWA, S. OHTANI, K. OKAZAKI, M. SAKURAI, H. SHIRAISHI, S. TSURUBUCHI and H. WATANABE, "Extraction of Trapped Ions from the Tokyo Electron Beam Ion Trap," *Physica Scripta* T73, 368-370 (1997).
- H. WATANABE, J. ASADA, F.J. CURRELL, T. FUKAMI, T. HIRAYAMA, K. MOTOHASHI, N. NAKAMURA, E. NOJIKAWA, S. OHTANI, K. OKAZAKI, M. SAKURAI, H. SHIRAISHI and S. TSURUBUCHI, "Control System of the Tokyo Electron Beam Ion Trap," *Physica Scripta* T73, 365-367 (1997).

N. NAKAMURA, J. ASADA, F.J. CURRELL, T. FUKAMI, T. HIRAYAMA, K. MOTOHASHI, T. NAGATA, E. NOJIKAWA, S. OHTANI, K. OKAZAKI, M. SAKURAI, H. SHIRAISHI, S. TSURUBUCHI and H. WATANABE, "Overview of Tokyo Electron Beam Ion Source/trap at ILS/UEC," *Physica Scripta* T73, 362-364 (1997).

J. ASADA, F.J. CURRELL, T. FUKAMI, T. HIRAYAMA, K. MOTOHASHI, N. NAKAMURA, E. NOJIKAWA, S. OHTANI, K. OKAZAKI, M. SAKURAI, H. SHIRAISHI, S. TSURUBUCHI and H. WATANABE, "X-Ray Spectroscopy at the Tokyo Electron Beam Ion Trap," *Physica Scripta* T73, 90-92 (1997).

F.J. CURRELL, J. ASADA, T. FUKAMI, T. HIRAYAMA, K. MOTOHASHI, N. NAKAMURA, E. NOJIKAWA, S. OHTANI, K. OKAZAKI, M. SAKURAI, H. SHIRAISHI, S. TSURUBUCHI and H. WATANABE, "Detector Systems for Use with an Electron Beam Ion Trap," *Physica Scripta* T73, 371-372 (1997).

H.A. SAKAUE, H. TAWARA, I. YAMADA, K. HOSAKA, F. KROK, F.J. CURRELL, N. NAKAMURA, S. OHTANI, H. WATANABE, A. DANJO, M. KIMURA, A. MATSUMOTO, M. SAKURAI and M. YOSHINO, "Projectile Charge Dependence of Multi-Electron Transfer Processes in Highly Charged Ion-Atom Collisions," *Physica Scripta* T73, 182-184 (1997).

F. KROK, H. TAWARA, H.A. SAKAUE, I. YAMADA, K. HOSAKA, I.Y. TOLSTIKHINA, M. KIMURA, A. MATSUMOTO, N. NAKAMURA, S. OHTANI, M. SAKURAI, H. WATANABE and M. YOSHINO, "Double Electron Capture in Slow, Highly Charged Ion-Molecule Collisions," *Physica Scripta* T73, 264-266 (1997).

K. HOSAKA, H. TAWARA, I. YAMADA, H.A. SAKAUE, F. KROK, F.J. CURRELL, N. NAKAMURA, S. OHTANI, H. WATANABE, A. DANJO, M. KIMURA, A. MATSUMOTO, M. SAKURAI and M. YOSHINO, "Multiple Electron Capture Processes between Highly Charged Ions and Molecules," *Physica Scripta* T73, 273-275 (1997).

#### B-3) 総説、著書

大谷俊介、櫻井誠,「電子ビームイオントラップを用いた多価イオンの研究」, プラズマ・核融合学会誌 73, 1063-1079 (1997).

#### B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本真空協会規格標準部会第3小委員会委員

日本真空協会関西支部幹事 (1996-1997).

学術雑誌編集委員

日本真空協会関西支部編集委員 (1996-1997).

科学研究費の研究代表者

基盤研究(B)代表者 (1996-1998).

#### B-7) 他大学での講義、客員

神戸大学理学部,「原子分子物理学」, 1997年4月10日 - 9月30日.

#### C) 研究活動の課題と展望

低温の表面上に物理吸着あるいは凝縮した分子層(凝縮分子相)は,電子と分子の弾性・非弾性散乱過程を詳細に研究す

るうえで、気相と化学吸着相の間の中間的状態という意味で、興味深い対象である。この中間的状態の特徴は共鳴散乱において顕著にみられる。また、凝縮分子相では特定の条件下で2次元凝縮相を示す場合が少なくない。2次元凝縮相自体の物性も興味深い研究対象であるが、この系は規則正しく配向した分子を標的とした電子-分子散乱実験を可能にする。電子-分子散乱過程を凝縮分子相という新しい対象について研究すること、吸着分子と基盤表面との間に働く弱い力が、吸着相の構造や振動スペクトルにどのように現れるかを低速電子線回折およびエネルギー損失分光法により明らかにすることが当面の課題の一つである。