

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) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究(3) 共鳴発光
- d) 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線分光による内殻電子の光物性研究(1) 偏光吸収：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。中心金属としてニッケルを含む一連の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、金属2p内殻から配位子 π^* 空軌道への一電子遷移(MLCT)がサテライト帯として異常に強く観測されることを見いだした。固体光物性の研究者は多体効果ではないかとして我々の解釈を疑っていたが、その後、理論解析によっても一電子性の強いMLCT帯であることがはっきりした。配位分子と金属の共有結合が強く、擬縮重による多体効果は押さえられているものと考えられる。さらに π -MLCT帯の強度解析から、 π 逆供与の大きさが半定量的に評価できること、また、偏光依存性から異なる対称性の π 逆供与を分離して議論できることを理論計算結果との比較から示した。
- 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：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(無放射遷移の2次光学過程)を詳細に研究している。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吸収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するという奇妙な挙動を示す。金属、強相関系、分子性錯体の違いと類似性を整理し議論している。
- c) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究(3) 共鳴発光：光電子放出のような無放射遷移の2次光学過程に加えて、放射遷移の2次光学過程であるX線共鳴ラマン遷移の研究を同じ試料に対して調べ、分子性の遷移金属錯体では一電子性が強いことを明らかにしている。
- d) 内殻励起分子の振動分光と解離ダイナミクスの研究：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

L. G. M. PETERSSON, T. HATSUI and N. KOSUGI, “Ni 2p-3d photoabsorption and strong charge transfer satellites in divalent Ni complexes with molecular ligands. Evaluation of π -back donation based on the DFT approach,” *Chem. Phys. Lett.* **311**, 299 (1999).

T. HATSUI, Y. TAKATA and N. KOSUGI, “Metal-to-ligand charge transfer bands observed in polarized Ni 2p photoabsorption spectra of $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$,” *J. Electron Spectrosc.* **101-103**, 827 (1999).

Y. TAKATA, T. HATSUI and N. KOSUGI, “A unified view of resonant photoemission of metallic, molecular, and correlated solid systems,” *J. Electron Spectrosc.* **101-103**, 443 (1999).

H. OJI, R. MITSUMOTO, E. ITO, H. ISHII, Y. OUCHI, K. SEKI, T. YOKOYAMA, T. OHTA and N. KOSUGI, “Core hole effect in NEXAFS spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons: Benzene, chrysene, perylene, and coronene,” *J. Chem. Phys.* **109**, 10409 (1998).

J. J. NEVILLE, A. JORGENSEN, R. G. CAVELL, N. KOSUGI and A. P. HITCHCOCK, “Inner-shell excitation of PF_3 , PCl_3 , PCl_2CF_3 , OPF_3 and SPF_3 ,” *Chem. Phys.* **238**, 201 (1998).

A. JORGENSEN, N. KOSUGI and R. G. CAVELL, “The sulphur 2p photoabsorption spectrum of NSF_3 ,” *Chem. Phys.* **247**, 445 (1999).

J. ADACHI, N. KOSUGI, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA, “Vibronic coupling and valence mixing in the 1s-Rydberg excited states of C_2H_2 in comparison with N_2 and CO ,” *Chem. Phys. Lett.* **309**, 427 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

E. ITO, H. OJI, T. ARAKI, K. OICHI, H. ISHII, Y. OUCHI, N. KOSUGI, T. OHTA, Y. MARUYAMA, T. NAITO, T. INABE and K. SEKI, “Tautomeric structure of N-salicylideneaniline derivatives studied by soft X-ray absorption spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy,” *J. Synchrotron Radiat.* **6**, 781 (1999).

T. HATSUI, Y. TAKATA and N. KOSUGI, “Strong metal-to-ligand charge transfer bands observed in Ni K- and L-edge XANES of planar Ni complexes,” *J. Synchrotron Radiat.* **6**, 376 (1999).

T. HATSUI, Y. TAKATA and N. KOSUGI, “Polarized Ni K- and L-edge and S K-edge XANES study of $[\text{Ni}(\text{III})(\text{mnt})_2]^{1-}$,” *J. Synchrotron Radiat.* **6**, 781 (1999).

B-3) 総説、著書

高田恭孝、小杉信博，「内殻領域の共鳴光電子スペクトルの統一の見方．酸化ニッケル，金属ニッケル，ニッケル錯体の Ni 2p 吸収端での比較」，*日本放射光学会誌* **12**, 117 (1999)

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

- 日本放射光学会庶務幹事(1994).
- 日本放射光学会評議員(1994-1995, 1998-1999).
- 日本分光学会東海支部幹事(1993-1997).

学会の組織委員

- X線吸収微細構造国際会議第7回プログラム委員及び実行委員(1992).
- X線吸収微細構造国際会議第11回組織委員及びプログラム委員(2000).
- 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, 1997, 2000).
- 光イオン化国際ワークショップ国際プログラム委員(1997).
- 光イオン化国際ワークショップ国際諮問委員(2000).
- 第12回真空紫外光物理国際会議プログラム委員(1998).
- 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(1998).
- 第8回電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員(2000).

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(1997-1999).

B-7) 他大学での講義、客員

- 東京大学大学院理学系研究科, 「物性化学特論 III」, 1999年11月24, 25日.

C) 研究活動の課題と展望

内殻励起分子では寿命幅が大きい, 小さな孤立分子に限れば分解能を上げることで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ができる。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、現状としてはUVSORに拘らず国内外の高輝度光源施設を利用しなければならない。このように国内外の施設との協力体制を築きながら、UVSORの将来計画に備えることが肝要である。