

## 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
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究

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: 孤立分子、分子クラスター、凝縮分子の電子構造変化を追跡するために、希ガスマトリックス場における分子の環境効果の系統的研究をUVSORにおいて進めている。特に環境効果が大きくなるにつれてイオン化しきいが安定化 (red shift) するとともに内殻励起子・Rydberg励起状態は不安定化 (blue shift) する現象を明確に観測することに成功した。また、固体表面付近の分子は環境効果が少なく、固体バルク分子とは異なる電子構造を持つことを実験的に分離することに成功した (投稿準備中)。
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究: イオウやリンの $2p$ 電子イオン化では1 eV程度の分裂幅で $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ ピークにスピン軌道分裂する。その際、 $3$ つの $2p$ 軌道は化学結合の異方性 (分子場) で縮重が解けている。さらに、内殻励起では励起電子と $2p$ 電子の間の交換相互作用 (1重項, 3重項) も含めて考える必要があり、電子構造は非常に複雑となる。このような内殻励起状態を中間状態とする共鳴発光過程では双極子禁制なgerade対称の1重項価電子励起状態の全体像が観測できるとともに、スピン禁制な3重項価電子励起状態の全体像も観測できる。また、共鳴イオン化過程では通常の光電子分光法で観測される一連の2重項価電子イオン化状態に加えて、これまで全く知られていなかった4重項価電子イオン化状態の全体像が観測できる。さらに非共鳴発光過程を利用すれば2重項価電子イオン化状態の内、geradeかungeradeか一方の対称性だけ抽出することができる。このように主にUVSOR施設においてdarkな価電子励起状態の解明を目指して研究を進めている。

B-1) 学術論文

- T. KINOSHITA, H. P. N. J. GUNASEKARA, Y. TAKATA, S. KIMURA, M. OKUNO, Y. HARUYAMA, N. KOSUGI, K. G. NATH, H. WADA, A. MITSUDA, M. SHIGA, T. OKUDA, A. HARASAWA, H. OGASAWARA and A. KOTANI,** "Spectroscopy Studies of Temperature-Induced Valence Transition on  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  around Eu  $3d-4f$ ,  $4d-4f$  and Ni  $2p-3d$  Excitation Regions," *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 148–155 (2002).
- A. Y. MATSUURA, T. OBAYASHI, H. KONDOH, T. OHTA, H. OJI, N. KOSUGI, K. SAYAMA and H. ARAKAWA,** "Adsorption of Merocyanine Dye on Rutile  $\text{TiO}_2(110)$ ," *Chem. Phys. Lett.* **360**, 133–138 (2002).
- E. RÜHL, R. FLESCHE, W. TAPPE, D. NOBIKOV and N. KOSUGI,** "Sulfur  $1s$  Excitation of  $\text{S}_2$  and  $\text{S}_8$ : Core-Valence and Valence-Valence Exchange Interaction and Geometry-Specific Transitions," *J. Chem. Phys.* **116**, 3316–3322 (2002).

**E. SHIGEMASA, T. GEJO, M. NAGASONO, T. HATSUI and N. KOSUGI**, “Double and Triple Excitations Near the *K*-Shell Ionization Threshold of N<sub>2</sub> Revealed by Symmetry-Resolved Spectroscopy,” *Phys. Rev. A* **66**, 022508 (2002).

B-3) 総説、著書

**N. KOSUGI**, “Molecular Inner-shell Spectroscopy: Polarization Dependence and Characterization of Unoccupied States,” *Chemical Applications of Synchrotron Radiation: Dynamics and VUV spectroscopy*, T.-K. Sham, Ed., World Scientific, Chapter 5, 228–284 (2002).

B-4) 招待講演

**N. KOSUGI**, “Exchange Interaction in Core Excitation of Some Simple Molecules,” International Workshop on Dynamics in Core-Excited Molecules, Higashi-Hiroshima, August 2002.

**T. HATSUI**, “Spin-forbidden Shake-up States in the Valence Ionization of Sulfur-containing Molecules,” International Workshop on Photoionization, SPring-8, August 2002.

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, 2002-2003).

日本放射光学会将来計画検討特別委員会 (2001- ).

日本分光学会東海支部幹事 (1993-1997).

学会の組織委員

VUV-12真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1998).

ICISS-8電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員 (2000).

ICISS-9電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2002-2003).

SRI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, 2002-2003).

IWP光イオン化国際ワークショップ国際プログラム委員及び国際諮問委員 (1997, 2000, 2002- ).

COREDEC 内殻励起における脱励起過程国際会議プログラム委員 (2001).

XAFS-VII X線吸収微細構造国際会議プログラム委員及び実行委員 (1992).

XAFS-XI X線吸収微細構造国際会議組織委員及びプログラム委員 (2000).

XAFS-XII X線吸収微細構造国際会議国際諮問委員(2002-2003).

SRSM-2シンクロトロン放射と材料科学国際会議組織委員 (1998).

ICFA-24 次世代光源に関する先導的ビームダイナミクス国際ワークショップ組織委員(2002).

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及び企画運営委員 (1994, 1995, 2001).

日仏自由電子レーザーワークショップ副組織委員長 (2002).  
XAFS 討論会プログラム委員 (1998, 2000, 2001, 2002).  
ISSP-6 放射光分光学国際シンポジウムプログラム委員 (1997).

#### 文部科学省、学術振興会等の役割等

高エネルギー加速器研究機構運営協議員会委員 (2001- ).  
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所運営協議員会委員 (2001- ).  
高エネルギー加速器研究機構加速器・共通研究施設協議員会委員 (2001- ).  
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 (1997-2001).  
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- ).  
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).  
日本学術振興会国際科学協力事業委員会委員 (2002-).  
極紫外・軟X線放射光源計画検討会議光源仕様レビュー委員会委員 (2001-2002).  
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研究施設評価分科会委員 (2001-2002).  
SPring-8 ビームライン( BL01B1 )評価委員会委員 (2002).

#### B-7) 他大学での講義、客員

東京大学大学院理学系研究科化学専攻, 物理化学特論Ⅳ( 集中講義 ), 「内殻励起・脱励起ダイナミクス」, 2002年12月.

#### C) 研究活動の課題と展望

内殻電子が絡む研究は、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、クラスター、希ガスマトリックス、固体 )に対して内殻励起とその脱励起過程の研究を続けている。第一フェーズ約7年間では内殻励起状態そのものをターゲットにして、多くの新しい知見を得ることができた。ただし、基底状態からの直接イオン化・励起過程ではポテンシャル曲面のごく一部しか情報を得ることができない。そのため、3年前より一新されたメンバーによって始めた第二フェーズでは内殻励起状態を中間状態として位置付けて、基底状態からの直接過程では見ることができない価電子領域のイオン化・励起状態を研究することとした。この種の研究では、共鳴効果による二次光学過程が利用できるため内殻励起状態の広い寿命幅に依らない分光が可能であり、高分解能軟X線分光の最新技術を導入することが不可欠である。幸い平成14年度にはUVSOR光源加速器の高度化に加えて、施設スタッフとの共同チームによるアンジュレータ、分光器、測定装置のマッチングを最適にしたビームラインの高度化に着手できた。平成15年度後半には高度化された光源の性能を最大限に生かした放射光分子科学の新しい展開が図れるものと大いに期待している。