

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
- c) 内殻励起の理論的アプローチの開発

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、マトリックス分離した分子、低温で凝縮させた分子、分子イオンを含む分子結晶や高分子鎖等の電子構造を比較するために、種々の実験を行っている。バルクの性質は孤立系から外挿して考えることができないことはよく知られているが、内殻分光では局所的な電子構造が切り出せ、高分解能な実験によって特定原子サイト周辺の分子間相互作用のサイズ依存性を明らかにできる。本年度は希ガスや分子のクラスターの実験に成功した。他の研究グループの同種の研究と比較して、我々の研究対象は小さなサイズのクラスターであり、分子間相互作用の変化を調べるのに適した系である。今回の実験で、クラスターの中のサイトによって相互作用の大小や方向に違いがあり、そのため、内殻光電子エネルギーが異なることやクラスターサイズがわかることを明らかにした。
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究: 昨年度まで1重項基底状態分子から1光子で4重項イオン化状態を観測する共鳴光電子分光法を開発してきた。今年度は1重項基底状態分子から1光子で3重項励起状態を観測する軟X線共鳴ラマン分光法の装置を製作し、最初のデータを得た。これらの特徴ある実験手法は軟X線による内殻励起を利用することで可能となるものであり、どちらも2次光学過程を使う。特に軟X線発光を観測する装置は従来のものと全く違う新しい発想でデザインしたものである。
- c) 内殻励起の理論的アプローチの開発: 本グループで開発した軟X線吸収スペクトルの量子化学計算コードGSCF3は世界の放射光施設 (MAX, ALS, BESSY, DESY, CLS, Aladdinなど) の利用者によって活用されているが、放射光源施設の性能向上によって内殻励起の実験研究が進んできており、より詳細な現象が記述できる理論と実用的な計算コードの開発が要求されるようになった。今年度、内殻励起に応用できるスピン軌道計算、量子欠損理論、R行列法、緊密結合法などの理論的アプローチをCI法の枠内に取り込む計算コードGSCF4Rの開発がほぼ完了した。すでにオックスフォード大学のグループが利用を始めている。

B-1) 学術論文

R. FLESCH, N. KOSUGI, I. L. BRADEANU, J. J. NEVILLE and E. RÜHL, "Cluster Size Effects in Core Excitons of 1s-Excited Nitrogen," *J. Chem. Phys.* **121**, 8343–8350 (2004).

H. S. KATO, M. FURUKAWA, M. KAWAI, M. TANIGUCHI, T. KAWAI, T. HATSUI and N. KOSUGI, “Electronic Structure of Bases in DNA Duplexes Characterized by Resonant Photoemission Spectroscopy near the Fermi Level,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086403 (2004).

N. KOSUGI, “Spin-Orbit and Exchange Interactions in Molecular Inner Shell Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **137**, 335–343 (2004).

S. MASUDA, T. HATSUI and N. KOSUGI, “Spin-Forbidden Shake-Up States of OCS Molecule Studied by Resonant Photoelectron Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **137**, 351–355 (2004).

T. HATSUI, M. NAGASONO and N. KOSUGI, “Ar 2p Excited States of Argon in Non-Polar Media,” *J. Electron Spectrosc.* **137**, 435–439 (2004).

T. HATSUI and N. KOSUGI, “Metal-to-Ligand Charge Transfer in Polarized Metal L-Edge X-Ray Absorption of Ni and Cu Complexes,” *J. Electron Spectrosc.* **136**, 67–75 (2004).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Valence in the Rydberg/continuum region: theory and experiment of molecular inner-shell spectroscopy,” The 14th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Cairns (Australia), July 2004.

N. KOSUGI, “Valence and Rydberg states in molecular soft X-ray absorption spectra,” Department of Chemistry, the University of Rome “La Sapienza” (Italy), September 2004.

N. KOSUGI, “Valence and Rydberg states in molecular soft X-ray absorption spectra,” Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford (U. K.), October 2004.

N. KOSUGI, “Molecular inner-shell spectroscopy: Polarization dependence and characterization of unoccupied states,” The 2nd Brazilian Workshop on Molecular Physics and Spectroscopy, Federal University of Fluminense, Niteroi (Brazil), December 2004.

B-6) 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-7) 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 (2001-2003).

日本分光学会東海支部幹事 (1993-1997).

日本化学会化学技術賞等選考委員会委員 (2001-2002).

学会の組織委員

SRIシンクロトン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994, 1997, 2000, 2003, 2004-2005).

VUV-12, VUV-14真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1998, 2004).

VUV真空紫外光物理国際会議国際諮問委員 (2004-2012).

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).
 ICESS-9電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2003).
 IWP光イオン化国際ワークショップ国際諮問・プログラム委員 (1997, 2000, 2002, 2004-2005).
 COREDEC 内殻励起における脱励起過程国際会議国際プログラム委員 (2001).
 XAFS-VII X線吸収微細構造国際会議国際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 (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組織委員及び実行委員 (1994, 1995, 2001, 2004).
 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, 2003, 2004).
 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、学術振興会等の役員等

大学共同利用機関法人準備委員会自然科学研究機構検討委員 (2003).
 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 (2002-2003).
 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).
 高エネルギー加速器研究機構運営協議会委員 (2001-2003).
 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会委員 (2001-2003).
 高エネルギー加速器研究機構加速器・共通研究施設協議会委員 (2001-2003).
 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).
 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).
 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-).
 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).
 SPring-8 (BL01B1, BL27SU, R&D) 評価委員会委員 (2002, 2003, 2004).
 広島大学放射光科学研究センター顧問 (1996-1999).
 日本学術会議放射光科学小委員会委員 (2003-).

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集中講義, 「物理化学特論4」, 2004年11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、表面吸着)に対して直線偏光軟X線を励起源として内殻励起過程とその脱励起過程(解離イオン放出、電子放出、軟X線放出)の研究

を続けている。ここ5年間は脱励起過程の研究に重点を置いており、特に基底状態からの直接過程では見ることはできない価電子領域のイオン化・励起状態の研究を展開している。内殻励起状態を中間状態とするこの種の二次光学過程では、寿命の短い内殻励起状態の寿命幅に支配されない高分解能分光が可能となる。ただし、そのためには高分解能軟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計画が開始でき、平成15年度にはアンジュレータ、分光器、測定装置のマッチングを最適にした最新の軟X線ビームラインを建設し、クラスター系にも応用可能な光電子分光システムを完成させ、平成16年度には独自の高分解能軟X線発光分光システムもほぼ完成させた。今後、高輝度軟X線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を図っていく。