

## 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) (1993年1月1日着任)

A-1) 専門領域：軟X線光化学、光物性

A-2) 研究課題：

- a) 軟X線内殻分光による分子間相互作用の研究
- 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線分光による分子間相互作用の研究: 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。100 eVを越える軟X線を使った内殻分光では局所的な電子構造が切り出せるので、最近の分光技術で可能になった1 meV精度の高分解能実験によって特定原子サイト周辺の弱い分子間相互作用を明らかにできる。さらに、我々の装置では、他の研究グループのものと比較して、小さなクラスターサイズの測定が可能であり、サイズに依存したいろいろなサイト(角、末端、面、クラスター内部など)での分子間相互作用を区別でき、それらの成分比からクラスターの大きさや構造が推定できる。また、内殻励起軟X線吸収エネルギーのシフト量(赤方、青方の違いもある)から分子間の配向もわかる。
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究: これまで内殻電子の大きなスピン軌道相互作用を利用して1重項基底状態分子から1光子イオン化で4重項状態を観測する共鳴光電子分光法、および1重項基底状態分子から1光子励起で3重項励起状態を観測する軟X線共鳴ラマン分光法の開発を行ってきた。これらの特徴ある実験手法は軟X線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り、現在、エネルギー分解能5000を達成するところまで開発が進んでいる。
- 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(スウェーデンMAX、米ALS、独BESSY、独DESY、カナダCLS、米Aladdin、伊Elettraなど)の利用者によって小さな分子から高分子などの大きな分子まで活用されているが、実験家が使う場合はHartree-Fockレベルに留めていた。しかし、放射光源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、実験家からも電子相関を考慮した実用的な計算コードの利用が要求されるようになった。現在、実験家のための使いやすい内殻励起計算量子化学CIコードGSCF4を整備しているところである。

#### B-1) 学術論文

**K. WIESNER, A. N. de BRITO, S. L. SORENSEN, N. KOSUGI and O. BJÖRNEHOLM**, “Core Excitation in O<sub>3</sub> Localized to One of Two Symmetry-Equivalent Chemical Bonds: Molecular Alignment through Vibronic Coupling,” *J. Chem. Phys.* **122**, 154303 (6 pages) (2005).

**T. HATSUI, H. SETOYAMA, N. KOSUGI, B. WASSERMANN, I. L. BRADEANU and E. RÜHL**, “Photoionization of Small Krypton Clusters in the Kr 3d Regime: Evidence for Site-Specific Photoemission,” *J. Chem. Phys.* **123**, 154304 (6 pages) (2005).

**N. KOSUGI**, “Valence in the Rydberg/Continuum Region in Molecular Inner-Shell Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 1203–1207 (2005).

**T. HATSUI, H. SETOYAMA, E. SHIGEMASA and N. KOSUGI**, “Design of a Novel Transmission-Grating Spectrometer for Soft X-Ray Emission Studies,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 1059–1062 (2005).

**S. MASUDA, T. GEJO, M. HIYAMA and N. KOSUGI**, “Vibronic Couplings in the C 1s-Rydberg and Valence Excitations of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Revealed by Angle-Resolved Photoion Yield Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 215–218 (2005).

**H. SETOYAMA, T. HATSUI and N. KOSUGI**, “S 2p Excited States of OCS in Rare Gas Matrices,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 87–89 (2005).

**M. HIYAMA and N. KOSUGI**, “Ab Initio R-Matrix/MQDT Method for Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure,” *Phys. Scr.* **T115**, 136–139 (2005).

**M. HIYAMA and N. KOSUGI**, “Ab Initio R-Matrix/Multi-Channel Quantum Defect Theory Approach to Study Molecular Core Excitation and Ionization: GSCF4R,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 35–47 (2005).

**M. HIYAMA and N. KOSUGI**, “Ab Initio R-Matrix/Multi-Channel Quantum Defect Theory Applied to Molecular Core Excitation and Ionization,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 1223–1226 (2005).

#### B-3) 総説、著書

**J. ADACHI, N. KOSUGI and A. YAGISHITA**, “Symmetry-resolved soft X-ray absorption spectroscopy: Its application to simple molecules,” *J. Phys. B* **38**, R127–R152 (2005).

#### B-4) 招待講演

**N. KOSUGI**, “Energy shift in inner-shell excitation of molecular clusters,” The 354th WE-Heraeus Seminar on Structure and Dynamics of Free Clusters and Nanoparticles using Short Wavelength Radiation, Bad Honnef (Germany), September 2005.

**N. KOSUGI**, “Energy shift in inner-shell excitation of molecular clusters,” Department of Physics, Stockholm University, Stockholm (Sweden), September 2005.

**N. KOSUGI**, “Energy shift in inner-shell excitation of molecular clusters,” Department of Theoretical Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden), September 2005.

#### 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).

樋山みやび, 第6回原子衝突研究協会若手奨励賞 (2005).

## 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, 2006-2007).
- 日本放射光学会将来計画検討特別委員会 (2001-2003).
- 日本放射光学会先端的リング型光源計画特別委員会 (2005-2006).
- 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, 2005-2006).
- VUV真空紫外光物理国際会議国際諮問委員 (2004-2012).
- VUV-12, VUV-14真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1998, 2004).
- ICES-8,9,10電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員 (2000, 2003, 2005-2006).
- 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, 2005).
- 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).
- ICORS2006 第20回国際ラマン分光学会議プログラム委員 (2005-2006).
- IWSXR 軟X線ラマン分光及び関連現象に関する国際ワークショップ組織委員長 (2005-2006).
- 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 (2003).
- SRSM-2シンクロト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, 2005).
- 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

- 文部科学省科学技術・学術審議会専門委員(研究計画・評価分科会)(2005-2006).
- 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).
- 大学共同利用機関法人自然科学研究機構教育研究評議員 (2004-2006).
- 高エネルギー加速器研究機構運営協議員会委員 (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員会委員 (2001-2003).
- 高エネルギー加速器研究機構加速器・共通研究施設協議員会委員 (2001-2003).

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- ).

日本学術会議放射光科学小委員会委員 (2003-2005).

広島大学放射光科学研究センター顧問 (1996-1999).

#### 学会誌編集委員

*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Editorial Board member (2005- ).

#### その他

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).

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).

#### B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学工学研究科結晶材料工学専攻非常勤講師, 特別講義, 2005年2月1日.

#### B-9) 学位授与

益田周防海, 「簡単な分子の内殻励起状態における価電子ダイナミクス」, 2005年3月, 博士(理学)

#### B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B), 「内殻励起による分子性遷移金属化合物の光物性研究」, 小杉信博 (1999年-2001年).

基盤研究(B), 「内殻励起を利用したスピン禁制イオン化・励起状態の研究」, 小杉信博 (2003年-2005年).

科学技術振興調整費(若手任期付研究員支援) 「次世代軟X線発光分光器の開発」, 初井宇記 (2003年-2006年).

#### 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, 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6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の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が、遷移確率の少ない過程でもあるので、高輝度で高分解能軟X線分光の最新技術を導入することが不可欠である。現在、高度化されたUVSOR光源の性能をフルに引き出せるように、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、クラスター研究用光電子分光システムと高分解能軟X線発光分光システムを完成させたところである。今後、測定試料の状態に依らないその場観測可能な分光法としての方法論の確立と基礎過程の研究を展開していく。