

光分子科学第三研究部門

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 線内殻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。内殻分光では内殻励起した原子のサイトで局所的に射影した電子構造（電子構造そのものが局在しているわけではない）がわかる。最近の分光技術では 100 eV を越える軟 X 線領域でも 1 meV 精度の高分解能実験が可能になり，注目した原子サイトに影響を及ぼしている弱い相互作用を抜き出して明らかにできる。例えば，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。分子イオンの電荷分布が電子状態により違うこともわかる。さらに，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）から分子間の配向までわかる。
- 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。これら全く新しいスピン禁制光電子放出，スピン禁制価電子励起は軟 X 線を利用することで初めて可能となる 2 次光学過程に基づく。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，ほぼ完成させた。評価の結果，エネルギー分解能 5000 を越えていることを確認した。
- 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）の利用者によって簡単な分子から高分子などの大きな分子まで 10 年以上前から活用されてきた。ところが，ここ 10 年ほどの間に放射光源の性能向上によって内殻励起の実験研究が大きく進み，多電子励起，スピン軌道相互作用，円偏光度などの新たな観測データに対して理論支援が要求されるようになった。そのため，実験家のための使いやすい内殻励起計算用量子化学 CI コード GSCF4 を開発・整備している。

B-1) 学術論文

I. NAKAI, H. KONDOH, T. SHIMADA, R. YOKOTA, T. KATAYA, T. OHTA and N. KOSUGI, "Geometric and Electronic Structures of NO Dimer Layers on Rh(111) Studied with Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **127**, 024701 (6 pages) (2007).

V. KIMBERG and N. KOSUGI, “Calculation of K-Edge Circular Dichroism of Amino Acids: Comparison of Random Phase Approximation with Other Methods,” *J. Chem. Phys.* **126**, 245101 (10 pages) (2007).

M. FURUKAWA, H. S. KATO, M. TANIGUCHI, T. KAWAI, T. HATSUI, N. KOSUGI, T. YOSHIDA, M. AIDA and M. KAWAI, “Electronic States of the DNA Polynucleotides Poly(dG)-Poly(dC) in the Presence of Iodine,” *Phys. Rev. B* **75**, 045119 (9 pages) (2007).

Y. HIKOSAKA, T. KANEYASU, E. SHIGEMASA, Y. TAMENORI and N. KOSUGI, “Autoionization Dynamics of Core-Valence Doubly Excited States of N_2 ,” *Phys. Rev. A* **75**, 042708 (5 pages) (2007).

T. GEJO, A. MACHIDA, K. HONMA, E. SHIGEMASA, E. NAKAMURA, N. KOSUGI and Y. TAMENORI, “The Vibrational Structure of a Conjugated Shake-Up Satellite Band in the C 1s Core-Level Photoemission of CO,” *J. Electron Spectrosc.* **156**, 274–278 (2007).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Molecular Inner-shell Spectroscopy: Experiment and Theory,” 12th Korea-Japan Joint Symposium on Frontiers of Molecular Science “Leading-Edge and the Future of Photo-Molecular Science,” Jeju (Korea), July 2007.

N. KOSUGI, “Energy shift in inner-shell ionization of molecular clusters,” 52nd IUVESTA International Workshop on Structure and Dynamics of Free and Supported Nanoparticles Using Short Wavelength Radiation, Erice (Italy), July 2007.

N. KOSUGI, “Intermolecular Interaction and Multi-electron Processes in Photoionization of Free Molecular Clusters,” The 4th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications ASOMEA-IV, Chiba (Japan), October 2007.

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).

初井宇記, 日本放射光学会奨励賞 (2006).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本放射光学会評議員 (1994–1995, 1998–1999, 2002–2003, 2006–2008)、庶務幹事 (1994).

日本放射光学会特別委員会委員 (将来計画 2001–2003、先端的リング型光源計画 2005–2006).

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

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).

X線及び内殻過程の国際会議国際諮問委員 (2006–).

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, 2003, 2006).

ICESS 電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2006–).

ICESS-11 電子分光及び電子構造国際会議共同議長 (2007–).

ICESS-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, 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, 2007–).

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 (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 (2006).

XAFS X線吸収微細構造国際会議実行委員(1992)、組織委員(2000)、プログラム委員(1992, 2000)、国際諮問委員(2003).

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).

日仏自由電子レーザーワークショップ副組織委員長 (2002).

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)(2005–2007).

文部科学省放射光施設の連携・協力に関する連絡会議作業部会委員 (2007–2008).

文部科学省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).

日本学術振興会国際科学協力事業委員会委員 (2002–2003).

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).

学会誌編集委員

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Editorial Board member (2005–2006), Editor (2007–).

その他

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).

アジア・オセアニア放射光フォーラムAOFSSR Cheiron School 国際諮問委員 (2007).

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 評価委員会委員 (2002, 2003, 2004)、専用施設審査委員会委員 (2007–).

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-8) 大学等での講義、客員

第1回アジア・オセアニア放射光フォーラム Cheiron School 2007,「Photoemission(1) Spectroscopy」2007年9月14日.

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).

科学技術振興機構戦略創造事業さきがけ,「価電子をその場観測する顕微軟X線発光分光法の開発」初井宇記 (2006年–2008年).

C) 研究活動の課題と展望

ここ4年ほど方法論の開発に集中したため成果発表の機会があまりなかったが、その開発研究もほぼ最終段階になってきた。我々はこれまで孤立分子系や分子固体を中心に直線偏光軟X線を励起源として内殻励起過程とその脱励起過程の研究で貢献してきた。特に最近は脱励起過程の研究に重点をシフトし、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すべく実験装置と理論計算コードの開発に着手した。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。そこで、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の開発に取り組んだ。研究室のメンバーも完全に入れ替わったところなので、今後、これらの装置を利用して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弱い相互作用系における基礎過程の研究を新たに展開する。