

## 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，液体・溶液（溶質，溶媒）分子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。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し，それらの成分比から混合クラスターの大きさや構造までも推定した。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った。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）からベンゼン環を含む分子のクラスターの分子間配向を解明した。
- 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，有機デバイス材料の評価に利用を開始し，結晶と非晶質で電子構造のわずかな違いを見つけることに成功した。
- 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 を引き続き開発・整備している。

B-1) 学術論文

**E. OTERO, N. KOSUGI and S. URQUHART**, "Strong Double Excitation and Open-Shell Features in the Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy of Ferrocene and Ferrocenium Compounds," *J. Chem. Phys.* **131**, 114313 (8 pages) (2009).

V. KIMBERG, N. KOSUGI and F. GEL'MUKHANOV, "Theoretical Studies of Angle-Resolved Ion Yield Spectra of Core-to-Valence Transitions of Acetylene," *J. Chem. Phys.* **130**, 114302 (10 pages) (2009).

Y. VELKOV, V. KIMBERG, N. KOSUGI, P. SALEK and F. GEL'MUKHANOV, "Origin of Fine Structures on the Dissociative  $1s \rightarrow \sigma^*$  Resonance in X-Ray Absorption Spectra of  $O_2$ ," *Chem. Phys. Lett.* **476**, 147–150 (2009).

H. S. KATO, R. HIRAKAWA, F. YAMAUCHI, T. MINATO, M. KAWAI, T. HATSUI and N. KOSUGI, "Electronic State Observation of Inner Organic Thin Films beneath Electrodes: Fluorescence-Yield X-Ray Absorption Spectra of Pentacene Derivative Films," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **174**, 93–99 (2009).

I. NAKAI, H. KONDOH, T. SHIMADA, M. NAGASAKA, R. YOKOTA, T. KATAYAMA, K. AMEMIYA, H. ORITA and T. OHTA, "Mechanism of N plus NO Reaction on Rh(111) Surfaces: A precursor-Mediated Reaction," *J. Phys. Chem. C* **113**, 13257–13265 (2009).

M. NAGASAKA, H. KONDOH, K. AMEMIYA, T. OHTA and Y. IWASAWA, "Proton Transfer in Water-Hydroxyl Mixed Overlayers on Pt(111): Combined Approach of Laser Desorption and Spatially-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *Surf. Sci.* **603**, 1690–1695 (2009).

H. YAMANE, K. KANAI, Y. OUCHI, N. UENO and K. SEKI, "Impact of Interface Geometric Structure on Organic-Metal Interface Energetics and Subsequent Films Electronic Structure," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **174**, 28–34 (2009).

T. IWAHASHI, T. NISHI, H. YAMANE, T. MIYAMAE, K. KANAI, K. SEKI, D. KIM and Y. OUCHI, "Surface Structural Study on Ionic Liquids Using Metastable Atom Electron Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C* **113**, 19237–19243 (2009).

S. KERA, H. YAMANE and K. SEKI, "First-Principles Measurements of Charge Mobility in Organic Semiconductors: Valence Hole-Vibration Coupling in Organic Ultrathin Films," *Prog. Surf. Sci.* **84**, 135–154 (2009).

#### B-4) 招待講演

N. KOSUGI, "Molecular Inner-shell Spectroscopy: Experiment and Theory in Gas, Cluster, Liquid, and Solid Phases," Jean Perrin Seminar, Université Pierre et Marie Curie, Paris (France), June 2009.

#### 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, 日本放射光学学会奨励賞 (2006).

山根宏之, 日本放射光学学会奨励賞 (2009).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

日本放射光学学会評議員 (1994–1995, 1998–1999, 2002–2003, 2006–2008, 2010–2011), 庶務幹事 (1994), 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).

##### 学会の組織委員等

VUV 真空紫外光物理国際会議国際諮問委員 (2004–2008).

X線物理及び内殻過程の国際会議国際諮問委員 (2006–2008).

VUVX 真空紫外光物理及びX線物理国際会議国際諮問委員 (2008–2012).

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

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, 2009).

ICISS 電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2006–).

ICISS-11 電子分光及び電子構造国際会議・共同議長, 国際プログラム委員長 (2009).

ICISS-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, 2008).

DyNano2010 短波長放射光によるナノ構造及びダイナミクス国際ワークショップ諮問委員 (2010).

台湾軟X線散乱国際ワークショップ組織委員 (2009).

COREDEC 内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議長 (2002).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

フランス国立研究機構 ANR 基盤研究審査員 (2009–2010).

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 (2003–2004).

日本学術振興会国際科学協力事業委員会委員 (2002–2003), 科学研究費委員会専門委員 (2007–2008), 特別研究員等審査会専門委員 (2009), 国際学会等派遣事業委員会委員 (2009).

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(さきがけ)領域アドバイザー (2008–).

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委員会委員 (2001–2003), 物質構造科学研究所運営協議委員会委員 (2001–2003), 加速器・共通研究施設協議会委員 (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 国際諮問委員及びプログラム委員 (2007, 2009).

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–), 登録機関利用活動評価委員会委員 (2008).

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), 放射光研究施設評価分科会委員 (2001–2002), 放射光戦略ワーキンググループ会議委員 (2007–), 放射光科学国際諮問委員会電子物性分科会委員 (2008).

台湾放射光科学国際諮問委員会委員 (2008–).

B-8) 大学等での講義, 客員

Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, 客員教授, 2008年–2009年.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(B), 「軟X線内殻分光による分子間相互作用系の局所電子構造研究」小杉信博 (2008年–2010年).

文部科学省科研費若手研究(B), 「表面共吸着系の電子状態の同時観測法の開発と電極反応への展開」長坂将成 (2009年–2010年).

文部科学省科研費若手研究(B), 「内殻励起を利用した有機半導体薄膜・界面の局所電子状態と電荷輸送ダイナミクスの研究」山根宏之, (2009年–2010年).

C) 研究活動の課題と展望

測定対象の現象としてはこれまでの内殻励起過程から脱励起過程に研究の重点をシフトし, 測定対象の物質系としてはこれまでの孤立分子系や分子固体を中心とした研究からクラスターや液体・溶液の研究に重点をシフトしている。そのため, 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・励起状態の研究を液体・溶液のようにこれまで困難とされてきた系に展開すべく実験装置と理論計算コードを整備した。内殻励起状態を中間状態とする二次光学過程では, 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, 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。現在, 完全に入れ替わった新しい研究室メンバーによって, 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展開している。