

## 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) 内殻共鳴分光による未知の電子状態の研究
- 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：固体中の不純物状態や分子クラスターの研究を進展させて，溶質・溶媒分子系などの局所構造（幾何学的構造及び電子構造）を解明するための種々の実験を行っている。例えば，溶媒分子を溶質（不純物）に近接したスペクトル成分とそれ以外のものに分離して，溶質の周りの局所的な配位構造や電子構造を解明することに成功している。バンド形成がはっきりしなかった弱い分子間相互作用を持つ有機固体のバンド分散の観測にも成功している。
- b) 内殻共鳴分光による未知の電子状態の研究：大きなスピン軌道相互作用を持つ2p内殻の共鳴励起を利用することによって，1光子イオン化で4重項状態や1光子励起で3重項励起状態の観測を実現してきた。さらに，同じ双極子対称性を持つ価電子励起と内殻励起の類似性からだけでは解明できない複雑な非断熱遷移を，内殻共鳴による高振動励起状態や異なる双極子対称性の状態への遷移を利用することによって，解明することができた。
- c) 内殻励起の理論的アプローチの開発：本グループで独自開発している軟X線内殻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，仏SOLEIL，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

M. NAGASAKA, T. HATSUI, H. SETOYAMA, E. RÜHL and N. KOSUGI, "Inner-Shell Spectroscopy and Exchange Interaction of Rydberg Electrons Bound by Singly and Doubly Charged Kr and Xe Atoms in Small Clusters," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **183**, 29–35 (2011).

H. YAMANE, T. HATSUI, K. IKETAKI, T. KAJI, M. HIRAMOTO and N. KOSUGI, "Site-Specific Intermolecular Interaction in  $\alpha$ -Phase Crystalline Films of Phthalocyanines Studied by Soft X-Ray Emission Spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **135**, 034704 (6 pages) (2011).

H. S. KATO, H. YAMANE, N. KOSUGI and M. KAWAI, "Characterization of an Organic Field-Effect Thin-Film Transistor in Operation Using Fluorescence-Yield X-Ray Absorption Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.* **107**, 147401 (5 pages) (2011).

**K. NISHIZAWA, N. KURAHASHI, K. SEKIGUCHI, T. MIZUNO, Y. OGI, T. HORIO, M. OURA, N. KOSUGI and T. SUZUKI**, “High-Resolution Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Liquid Water,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 413–417 (2011).

**J.-C. LIU, C. NICOLAS, Y.-P. SUN, R. FLAMMINI, P. O’KEEFFE, L. AVALDI, P. MORIN, V. KIMBERG, N. KOSUGI, F. GEL’MUKHANOV and C. MIRON**, “Multimode Resonant Auger Scattering from the Ethene Molecule,” *J. Phys. Chem. B* **115**, 5103–5112 (2011).

**O. ENDO, H. OZAKI, R. SUMII, K. AMEMIYA, M. NAKAMURA and N. KOSUGI**, “Orientation of *n*-Alkane in Thin Films on Graphite (0001) Studied using C K-NEXAFS,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184**, 257–260 (2011).

**O. ENDO, T. HORIKOSHI, N. KATSUMATA, K. OTANI, T. FUJISHIMA, H. GOTO, K. MINAMI, K. AKAIKE, H. OZAKI, R. SUMII, K. AMEMIYA, M. NAKAMURA and N. KOSUGI**, “Incommensurate Crystalline Phase of *n*-Alkane Monolayers on Graphite (0001),” *J. Phys. Chem. C* **115**, 5720–5725 (2011).

### B-3) 総説, 著書

**E. SHIGEMASA and N. KOSUGI**, “Molecular Inner-Shell Spectroscopy: ARPIS Technique and Its Applications,” *Adv. Chem. Phys.* **147**, 75–126 (2011).

### B-4) 招待講演

**N. KOSUGI**, “Inner-Shell Spectroscopy Applied to Photoexcitation Dynamics in Gas and Liquid Phases,” Les journées d’automne 2011 du Groupe Français de Photochimie, Photophysique et Photosciences, Société Chimique de France ( フランス化学会光物理化学部会秋季年会 ), Paris (France), November 2011.

**N. KOSUGI**, “Molecular X-Ray Spectroscopy in Gas, Cluster, Liquid, and Solid Phases. Experiment and Theory,” Institut des Sciences Moléculaires d’Orsay (ISMO), Université Paris-Sud 11, Paris (France), December 2011.

### 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).

山根宏之, 日本放射光学会奨励賞 (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, 放射光光源計画 2009–2011).

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 シンクロトン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994, 1997, 2000, 2003, 2006, 2009).

ICESSE 電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2006-).

ICESSE-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).

ICESSE-8,9,10,12 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, 2012).

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, 2011).

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, 2011).

台湾軟X線散乱国際ワークショップ組織委員 (2009).

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

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 (2009-2010), 国際事業委員会書面審査員 (2009-2010).

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, 2010-2011).

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 (1994-2012).

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 (2007-2010), 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 (2007-2009), 放射光科学国際諮問委員会電子物性分科会委員 (2008).

核融合科学研究所外部評価委員会共同研究・連携研究専門部会委員 (2010–2011).

台湾放射光科学国際諮問委員会委員 (2008–2011).

台湾中央研究院研究計画審査委員 (2010–2012).

フィンランド Oulu 大学物理学教授選考外部専門委員 (2010).

フランス CNRS ANR 基盤研究審査員 (2010–2012).

フランス UPMC(Paris 6)/CNRS Multi-scale Integrative Chemistry (MiChem) プロジェクト外部審査委員 (2011).

#### B-8) 大学等での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科，「光化学」2011年前期.

京都大学大学院理学研究科，「内殻励起の分子科学」2011年10月.

Erasmus Mundus International Master Course on Surface, Electro, Radiation, and Photo Chemistry, Université Paris-Sud 11, “Basic X-ray Spectroscopy,” 2011年11月.

Erasmus Mundus International Master Course on Surface, Electro, Radiation, and Photo Chemistry, Université Paris-Sud 11, “Quantum Chemistry applied to Molecular X-ray Spectroscopy,” 2011年12月.

#### B-10) 競争的資金

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).

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).

科研費基盤研究(A), 「軟X線分光による液体・溶液の局所電子構造解析法の確立」小杉信博 (2011年–2013年).

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).

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).

科研費若手研究(A), 「軟X線吸収分光法による電極固液界面の局所電子構造の解明」長坂将成, (2011年–2013年).

#### C) 研究活動の課題と展望

本研究グループは、放射光分子科学における新たな方法論、特に局所構造解析に関わる方法論、の開発・確立を目的としており、これまでわからなかった新しい知見をいくつかの具体例で得ることができたら、また、次の新しい方法論の確立に向かうのを常としている。最近、観測する現象としては、内殻励起過程を中心とした研究から、脱励起過程も考慮した研究に重点をシフトし、測定対象の物質系としては、孤立分子・クラスター系や分子固体を中心とした研究から、溶質・溶媒間や有機分子間の弱い相互作用など、これまで観測が困難とされてきた、より複雑な系に重点をシフトしつつある。その場観測手法や顕微分光法も駆使する必要がある。これらは世界的な放射光研究の最近の動向にも沿っている。これまでアンジュレータ、分光器、測定装置のマッチングを最適にした軟X線ビームラインを建設し、高分解能軟X線吸収分光システム、高分解能光電子分光システム、高分解能軟X線発光分光システム等の開発を行っている。これらの装置群は国際的な競争力があり、国内のみならず国外の研究者との共同研究にも貢献している。本研究は、以前のUVSOR-I光源の性能では全く不可能であり、UVSOR-IIをさらに高度化したUVSOR-III光源の性能をフルに引き出せるように、UVSOR施設スタッフの協力も得て、今後も継続的に高分解能軟X線分光の最新技術を導入していくことが国際競争上、必須である。