

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線吸収分光法，光電子分光法による分子間相互作用の研究
- b) 内殻励起の理論アプローチの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軟X線吸収分光法，光電子分光法による分子間相互作用の研究：本グループでは内殻励起・光電子スペクトルを1–10 meV オーダーで精密かつ系統的に観測することで，励起・イオン化した原子周辺の局所的な分子間相互作用の様子が明らかにできることを示してきた。特に最近では，その場観測用軟X線吸収試料セルを開発することによって，混合液体や固液界面反応系にも研究対象を拡大している。例えば，溶液（二成分液体）の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。電極反応や触媒反応のその場観測やこれまでバンド形成が見つからなかったような弱い分子間相互作用によるバンド分散の観測等にも成功している。
- b) 内殻励起の理論アプローチの開発：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，カナダ CLS，仏 SOLEIL，伊 ELETTRA など）の実験研究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いる。最近，内殻励起の実験研究が進み，多電子励起，スピン軌道相互作用，円偏光度などの新たな測定結果に対しても理論解析が要求されるようになった。そのため，新たに内殻励起計算用量子化学 CI コード GSCF4 の開発・整備を進めている。

B-1) 学術論文

M. NAGASAKA, H. YUZAWA and N. KOSUGI, “Development and Application of In Situ/Operando Soft X-Ray Transmission Cells to Aqueous Solutions and Catalytic and Electrochemical Reactions,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **200**, 293–310 (2015).

H. YUZAWA, M. NAGASAKA and N. KOSUGI, “In Situ Soft X-Ray Absorption Spectroscopy Applied to Solid–Liquid Heterogeneous Cyanopyrazine Hydration Reaction on Titanium Oxide Catalyst,” *J. Phys. Chem. C* **119**, 7738–7745 (2015).

T. BRANDENBURG, T. PETIT, A. NEUBAUER, K. ATAK, M. NAGASAKA, R. GOLNAK, N. KOSUGI and E. F. AZIZ, “Fluorination-Dependent Molecular Orbital Occupancy in Ring-Shaped Perfluorocarbons,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18337–18343 (2015).

T. PETIT, H. YUZAWA, M. NAGASAKA, R. YAMANOI, E. OSAWA, N. KOSUGI and E. F. AZIZ, “Probing Interfacial Water on Nanodiamonds in Colloidal Dispersion,” *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2909–2912 (2015).

M. YOSHIDA, Y. MITSUTOMI, T. MINEO, M. NAGASAKA, H. YUZAWA, N. KOSUGI and H. KONDOH, “Direct Observation of Active Nickel Oxide Cluster in Nickel–Borate Electrocatalyst for Water Oxidation by In Situ O K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* **119**, 19279–19286 (2015).

Y. F. WANG, S. B. SINGH, M. V. LIMAYE, Y. C. SHAO, S. H. HSIEH, L. Y. CHEN, H. C. HSUEH, H. T. WANG, J. W. CHIOU, Y. C. YEH, C. W. CHEN, C. H. CHEN, S. C. RAY, J. WANG, W. F. PONG, Y. TAKAGI, T. OHIGASHI, T. YOKOYAMA and N. KOSUGI, “Visualizing Chemical States and Defects Induced Magnetism of Graphene Oxide by Spatially-Resolved-X-Ray Microscopy and Spectroscopy,” *Sci. Rep.* **5**, 15439 (2015).

K. YAMAMOTO, R. FLESCH, T. OHIGASHI, S. HEDTRICH, A. KLOSSEK, P. PATOKA, G. ULRICH, S. AHLBERG, F. RANCAN, A. VOGT, U. BLUME-PEYTAVI, P. SCHRADE, S. BACHMANN, M. SCHAEFER-KORTING, N. KOSUGI and E. RÜHL, “Selective Probing of the Penetration of Dexamethasone into Human Skin by Soft X-Ray Spectromicroscopy,” *Anal. Chem.* **87**, 6173–6179 (2015).

H. YAMANE and N. KOSUGI, “Systematic Study on Intermolecular Valence-Band Dispersion in Molecular Crystalline Films,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204**, 61–67 (2015).

I. SONG, J. S. GOH, S.-H. LEE, S. W. JUNG, J. S. SHIN, H. YAMANE, N. KOSUGI and H. W. YEOM, “Realization of a Strained Atomic Wire Superlattice,” *ACS Nano* **9**, 10621–10627 (2015).

B-3) 総説, 著書

長坂将成, 大東琢治, 小杉信博, 「軟X線吸収分光法による電気化学反応の局所構造解析」*分析化学* **64(3)**, 163–172 (2015).

S. KERA, H. YAMANE and N. UENO, “Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) II: Electron–Phonon Coupling and Hopping Mobility,” in *Electronic Processes in Organic Electronics: Bridging Nanostructure, Electronic States and Device Properties*, Chapter 3 (2015).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Quantum Chemical Approaches to Molecular X-Ray Spectroscopy,” Workshop on Prediction and Interpretation of Core-Level (K-, L-Edge, *etc.*) Spectroscopy (PICKLES2015), The Molecular Foundry, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkley (U.S.A.), October 2015.

N. KOSUGI, “Molecular inner-shell spectroscopy from isolated to interacting systems and its application to in situ/operando spectroscopy,” Advanced Light Source Seminar, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkley (U.S.A.), October 2015.

M. NAGASAKA, “Soft X-Ray Absorption Spectroscopy of Liquid and Application to In Operando Observations,” SXET (Soft X-Ray in Energy and Time), Berlin (Germany), August 2015.

M. NAGASAKA, “Soft X-Ray Absorption Spectroscopy of Liquid and Its Application to Electrochemical Reaction,” The 74th Okazaki Conference “Frontier of X-Ray Absorption Spectroscopy and Molecular Science,” Okazaki (Japan), February 2015.

H. YAMANE, “Systematic Examination of Valence-Band Dispersion in 3D and 2D Crystalline Films of Organic Semiconductors,” 3rd JSPS-NSFC Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, Okazaki (Japan), December 2015.

山根宏之, 「放射光を用いた精密電子分光による有機薄膜・界面の構造と電子状態の相関の系統的解明」第9回分子科学討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京, 2015年9月.

H. YAMANE, “Quantitative Determination of Weak Electronic Interaction in Organic Thin Films and Interfaces using High-Resolution Photoemission Spectroscopy,” 日本化学会第95春季年会・アジア国際シンポジウム—物理化学, 日本大学船橋キャンパス, 船橋, 2015年3月.

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).

長坂将成, 日本放射光学会奨励賞 (2013).

山根宏之, 分子科学会奨励賞 (2014).

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, 2006–2007, 2009–2010, 2012–2013, 2015–2017), 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), 学術賞・進歩賞選考委員会委員 (2014–2015).

学会の組織委員等

SRI シンクロトン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994–2009, 2014–).

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 (2008–2013).

ICISS 電子分光及び電子構造国際会議国際諮問会議委員 (2006–), 副議長 (2015–).

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

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-8,9,10,12 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委員・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).

SXET 軟X線周波数領域及び時間領域に関する国際ワークショップ共同議長 (2015).

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).

日独セミナー Present State and Perspectives of Accelerator-based Photon Sources 日本側代表 (2013).

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, 2012), 特別研究員等審査会専門委員 (2009–2010), 特別研究員等審査会審査員 (2014–2015), 国際事業委員会書面審査員 (2009–2010, 2014–2015).

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 (2008–2014).

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, 2010–2016).

高エネルギー加速器研究機構運営協議員 (2001–2003), 物質構造科学研究所運営協議員 (2001–2003), 加速器・共通研究施設協議会委員 (2001–2003), 物質構造科学研究所運営会議委員 (2015–).

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, 2014–).

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 AOFSTR 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), 登録機関利用活動評価委員会委員 (2008), 専用施設審査委員会委員 (2007–2010), パートナーユーザー審査委員会 (2013–2014).

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 大学物理学科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, 2014).

B-10) 競争的資金

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).

科研費基盤研究(A), 「軟X線内殻励起によるその場観測顕微分光法の確立と応用」小杉信博 (2014年–2016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(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).

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), 「分子間バンド分散の精密観測による有機半導体の電気伝導特性の定量的解明」山根宏之 (2012年–2014年).

科研費挑戦的萌芽研究,「動作環境における有機デバイス電子状態の「その場」観測」山根宏之(2012年-2013年).

科研費若手研究(B),「軟X線吸収分光法によるクロスカップリング反応中間体の直接検出」湯澤勇人(2014年-2015年).

C) 研究活動の課題と展望

本研究グループは、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きた。特に、最も基本的な分光法である光吸収分光と光電子分光に重点を置いて、放射光の分子科学応用を展開してきた。UVSOR-IからUVSOR-IIに高度化されたことで、吸収エネルギーや光電子エネルギーのmeVオーダーシフトが観測できるようになり、孤立分子や固体を対象とした研究から、クラスター、液体・溶液、有機薄膜などの弱い分子間相互作用系の局所構造解析を可能とした。さらに、UVSOR-IIからUVSOR-IIIに高度化されたことで、輝度がさらに向上するとともに空間分解能が向上したので、これまでの均一系を対象とした基礎化学から不均一系の化学やバイオ系も対象として、現在、精力的にその場観測・オペランド観測や顕微分光を展開している。また、緩やかな時間変化の追跡を組み合わせた実験も開始している。これらは放射光分子科学分野において国際的な競争力があり、海外の他施設でも不可能なものも多く、欧米の最先端軟X線高輝度光源施設と連携をとりながら相補的な国際共同に貢献している。今後も引き続き国際的な視野に立った特徴ある研究を国際連携しながらUVSOR-III施設で進めていく。