

長 坂 将 成 (助教) (2007 年 4 月 1 日着任)

神谷 美穂 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学，軟X線分光学

A-2) 研究課題：

- a) 軟X線吸収分光法による溶液の局所構造解析
- b) 軟X線吸収分光法の生物化学分野への展開
- c) 溶液の軟X線吸収分光法の低エネルギー領域への開拓
- d) 時間分解軟X線吸収分光法によるエネルギー・電子移動のオペランド計測

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 2 keV 以下の軟X線領域には炭素，窒素，酸素の K 吸収端や遷移金属の L 吸収端が存在するため，軟X線吸収分光 (XAS) 法は溶液の局所構造を元素選択的に調べることができる有用な手法である。我々は液体層の精密厚さ制御法 (20 ~ 2000 nm) を独自に開発することで，溶液の XAS 測定を実現した。更に，XAS スペクトルのエネルギーシフトの高精度測定と量子化学に基づく内殻励起計算から，異なる元素ごとに溶液中の分子間相互作用を調べる手法を確立した。最近では，PNIPAM 高分子が純水や純メタノールでは溶解するのに対して，メタノールと水の混合溶液では溶解しなくなる，共貧性溶媒効果のメカニズムを O-K 吸収端 XAS 測定から調べた。
- b) XAS 法を生物化学分野へ展開するには，生体試料が機能を発現する状態で測定すると共に，生体試料とその周りの溶媒分子を考慮した比較的大きな分子系での内殻励起計算が必要である。我々が開発した液体セルは実環境下で XAS 測定が行えるため，生体試料の測定に適している。現在，ミオグロビン溶液の N-K 吸収端 XAS 測定を目指して，溶液調製を行っている。また，溶液中の生体分子の内殻励起計算を実現するために，分子動力学計算により得た複数の分子配置を基にして，その内殻励起計算を行う方法論を開発した。これにより，液体エタノールの C-K 吸収端 XAS スペクトルが，実験で得られたスペクトル形状を良く再現することを確かめた。
- c) 200 eV 以下の低エネルギー領域には，Li, B の K 吸収端や Si, P, S, Cl の L 吸収端が存在するため，化学研究において重要である。しかしながら，低エネルギー領域では，目的の一次回折光の透過率が極端に小さくて，一次回折光の強度変化が高次回折光の寄与に埋もれてしまうため，XAS 測定は不可能であった。そこで，Si が含まれていない高分子ナノ膜を開発すると共に，液体セルを満たすアルゴン光路長を 2.6 mm にできる超薄型液体セルを開発することで，低エネルギー領域の溶液の XAS 測定の実現を目指している。最近では，高分子ナノ膜の軟X線透過測定を行い，Si-L 吸収端においても十分な軟X線透過率を示すことを実証した。
- d) 超高速レーザーと放射光から発生する軟X線パルスを 70 ps の時間分解能で同期するシステムを構築して，溶液光化学反応のオペランド XAS 測定を実現した。これにより，鉄フェナントロリン水溶液の N-K 吸収端 XAS スペクトルにおいて，光励起後の高スピン状態から低スピン状態に緩和する過程の経時変化を，金属錯体の配位子の電子状態変化から観測することに成功した。現在，異種金属錯体間での蛍光共鳴エネルギー移動や，二元分子系における光電子移動の機構解明に，時間分解 XAS 法を適用するための実験条件の検討を行っている。

B-1) 学術論文

Y. KUDO, F. KUMAKI, M. NAGASAKA, J. ADACHI, Y. NOGUCHI, N. KOGA, H. ITABASHI and M. HIYAMA, “Experimental and Theoretical Study for Core Excitation of Firefly Luciferin in Carbon K-Edge Spectra,” *J. Phys. Chem. A* **128**(3), 611–617 (2024). DOI: 10.1021/acs.jpca.3c07504

B-3) 総説, 著書

長坂将成, 「軟X線吸収分光法による液体の分子間相互作用の解明」, *放射光*, **36**(4), 176–184 (2023).

B-4) 招待講演

長坂将成, 「軟X線吸収分光法によるバイオ研究の現状と展望」, UVSOR シンポジウム 2023 特別企画講演「バイオ系における光科学の展開」, 岡崎, 2023 年 12 月.

M. NAGASAKA, “Chemical Processes in Solutions Probed by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” International Symposium on X-Ray Spectroscopies of Synchrotron Radiation, Toyama (Japan), March 2024.

M. NAGASAKA, “Operando Soft X-Ray Absorption Spectroscopy for Observing Chemical Processes in Solutions,” UVSOR-III + MAX IV International Workshop: Frontier of Soft X-Ray Spectroscopy for Chemical Processes in Solutions, Okazaki (Japan), October 2023.

M. NAGASAKA, “Time-Resolved Soft X-Ray Absorption Spectroscopy for Observing Photochemical Reactions in Solutions,” Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2023 (LSC 2023), OPTICS & PHOTONICS International Congress 2023, Yokohama (Japan), April 2023.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

日本放射光学会放射光 60 周年記念シンポジウム現地実行委員 (2023).

UVSOR-III + MAX IV International Workshop: Frontier of Soft X-Ray Spectroscopy for Chemical Processes in Solutions, Chair (2023).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「励起キャリア移動の指向性制御による高効率光触媒表面の構築」(代表: 吉田真明), 長坂将成(研究分担者) (2021 年度–2023 年度).

科研費基盤研究(A), 「人工光合成をめざす半導体光触媒: オペランド計測によるミリ秒反応化学の解明」(代表: 大西 洋), 長坂将成(研究分担者) (2022 年度–2024 年度).

科研費基盤研究(B), 「難分解性有機物資源化を可能にするグラファイト担持型超強力酸化触媒活性種の開発」(代表: 山田泰之), 長坂将成(研究分担者) (2022 年度–2024 年度).