

## 長坂 将成 (助教) (2007年4月1日着任)

萩原 久代 (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液体の局所構造解析
- b) 低エネルギー領域の軟X線吸収分光法の開発
- c) 軟X線吸収分光法による光化学系 II タンパク質の構造解析
- d) 溶液光化学反応の超高速軟X線吸収分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1 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, 液体の局所構造を元素選択的に調べられる有望な光領域である。我々は 20 ~ 2000 nm の範囲で液体層を精密に厚さ制御する手法を独自に開発することで, 液体の軟X線吸収分光 (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, 異なる元素ごとに液中の分子間相互作用を調べる手法を確立した。これにより, 異なる濃度のアセトニトリル水溶液の局所構造を, 溶質 (C, N-K) と溶媒 (O-K) の寄与を分離して観測して, 水とアセトニトリルの双極子相互作用により, 中間の濃度領域で微小不均一性が現れることを明らかにした。
- b) 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 (160 eV 等) の透過率が高次回折光 (320 eV, 480 eV 等) と比較して極端に小さく, 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。我々はアルゴンガスを用いると, Ar-L 吸収端 (240 eV) により効率良く高次回折光を除去して, 60 ~ 240 eV の範囲で一次回折光の透過吸収スペクトルを測定できることを見出した。これは, 「水の窓領域」に次ぐ, 新たな軟X線透過窓である。また, 一次回折光と高次回折光の光エネルギー差に着目して, 軟X線を金基板に照射して, 放出される Au 4f 光電子の運動エネルギー分析により, 一次回折光の強度だけを計量する新しいタイプの軟X線検出器を開発した。
- c) 光化学系 II (PSII) タンパク質の酸素発生中心  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  クラスターの局所構造解析を目指して, Mn-L, Ca-L, O-K 吸収端 XAS 測定を行った。液体層を構成する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜に PSII タンパク質包含脂質二重膜を調製することで, PSII が光活性を維持した状態で  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜への担持に成功した。これにより, 光活性を維持した状態の PSII の  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  クラスターの構造を, 主要な元素を網羅して明らかにできる。
- d) 放射光から発生する 70 ps の時間幅の軟X線パルスと 100 fs スケールの可視・紫外光レーザーの同期による, 溶液光化学反応の超高速 XAS 測定手法の開発を行った。今後は, 開発した手法を用いて, 鉄錯体溶液の紫外光励起過程の超高速 XAS 測定を行うことで, 金属-配位子間電子遷移における, 中心金属 (Fe-L) と配位子 (C, N-K) の両方の局所電子状態変化の解明を目指している。

B-1) 学術論文

**M. NAGASAKA, H. YUZAWA and N. KOSUGI**, “Microheterogeneity in Aqueous Acetonitrile Solution Probed by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 1259–1265 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c00551

**M. NAGASAKA**, “Soft X-Ray Absorption Spectroscopy in the Low-Energy Region Explored Using an Argon Gas Window,” *J. Synchrotron Radiat.* **27**, 959–962 (2020). DOI: 10.1107/S1600577520005883

**M. NAGASAKA and H. IWAYAMA**, “Photoelectron Based Soft X-Ray Detector for Removing High Order X Rays,” *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 083103 (7 pages) (2020). DOI: 10.1063/5.0011302

**T. TSUKAMOTO, A. KUZUME, M. NAGASAKA, T. KAMBE and K. YAMAMOTO**, “Quantum Materials Exploration by Sequential Screening Technique of Heteroatomicity,” *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 19078–19084 (2020). DOI: 10.1021/jacs.0c06653

**S. TSUNEKAWA, F. YAMAMOTO, K.-H. WANG, M. NAGASAKA, H. YUZAWA, S. TAKAKUSAGI, H. KONDOH, K. ASAKURA, T. KAWAI and M. YOSHIDA**, “Operando Observations of a Manganese Oxide Electrocatalyst for Water Oxidation Using Hard/Tender/Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* **124**, 23611–23618 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c05571

**H. IWAYAMA, M. NAGASAKA, I. INOUE, S. OWADA, M. YABASHI and J. R. HARRIES**, “Demonstration of Transmission Mode Soft X-Ray NEXAFS Using Third- and Fifth-Order Harmonics of FEL Radiation at SACLA BL1,” *Appl. Sci.* **10**, 7852 (7 pages) (2020). DOI: 10.3390/app10217852

**G. MICHALOUDI, J. J. LIN, H. YUZAWA, M. NAGASAKA, M. HUTTULA, N. KOSUGI, T. KURTÉN, M. PATANEN and N. L. PRISLE**, “Aqueous-Phase Behavior of Glyoxal and Methylglyoxal Observed with Carbon and Oxygen K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy,” *Atmos. Chem. Phys.* **21**, 2881–2894 (2021). DOI: 10.5194/acp-21-2881-2021

**H. WANG, M. HE, Y. LI, H. ZHANG, D. YANG, M. NAGASAKA, Z. LV, Z. GUAN, Y. CAO, F. GONG, Z. ZHOU, J. ZHU, S. SAMANTA, A. D. CHOWDHURY and A. LEI**, “Electrochemical Oxidation Enables Regioselective and Scalable  $\alpha$ -C(sp<sup>3</sup>)-H Acyloxylation of Sulfides,” *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 3628–3637 (2021). DOI: 10.1021/jacs.1c00288

B-3) 総説, 著書

**M. NAGASAKA, H. YUZAWA and N. KOSUGI**, “Soft X-Ray Absorption Spectroscopy of Liquids for Understanding Chemical Processes in Solution,” *Anal. Sci.* **36**, 95–105 (2020). DOI: 10.2116/analsci.19R005

長坂将成, 小杉信博, 「精密厚さ制御による液体の軟X線透過吸収分光測定」, *日本物理学会誌* **75**, 496–503 (2020).

B-4) 招待講演

**M. NAGASAKA**, “Molecular Interactions in Liquids Probed by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy in Transmission Mode,” Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2020 (LSC 2020), OPTICS & PHOTONICS International Congress 2020, Online, April 2020.

長坂将成, 「放射光を活用した溶液の軟X線吸収分光法の開発と応用」, 茨城大学 令和2年度第1回量子線科学セミナー, オンライン開催, 2020年7月.

長坂将成, 「液体の軟X線吸収分光法のバイオ研究への展望」, 電気学会 光・量子デバイス研究会「医療・バイオ研究に有効なインターフェースと量子ビーム応用の未来」, オンライン開催, 2020年12月.

長坂将成,「軟X線吸収分光法による溶液の化学現象の解明」,第34回日本放射光学会年会,オンライン開催,2021年1月.

B-6) 受賞,表彰

**M. NAGASAKA, H. YUZAWA and N. KOSUGI**, *Analytical Sciences Hot Article Award* (2020).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本放射光学会行事委員 (2013–2015, 2017–2019).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「超高速軟X線吸収分光法による光化学系IIタンパク質の光合成反応の機構解明」,長坂将成 (2019年–2021年).

自然科学研究機構新分野創成センター先端光科学研究分野プロジェクト,「軟X線吸収分光法による光化学系IIタンパク質の酸素発生中心の構造解析」,長坂将成 (2019年).

公益財団法人村田学術振興財団研究助成,「軟X線吸収分光法によるリチウムイオン電池のオペランド測定」,長坂将成 (2019年–2020年).

公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団一般公募研究助成,「軟X線吸収分光法による塩水溶液の水和構造の元素選択的観測」,長坂将成 (2020年).

自然科学研究機構新分野創成センター先端光科学研究分野プロジェクト,「軟X線吸収分光法による光化学系IIタンパク質の酸素発生中心の構造解析」,長坂将成 (2020年).

科研費挑戦的研究(萌芽),「生体膜へのイオン配位状態の分子レベルでの理解:水中X線吸収分光」(代表:手老龍吾),長坂将成(研究分担者) (2020年–2021年).

自然科学研究機構分野融合型共同研究事業,「マイクロ波による化学反応加速機構の解明」,(代表:高谷 光),長坂将成(研究分担者) (2020年–2021年).