

長 坂 将 成 (助教) (2007 年 4 月 1 日着任)

萩原 久代 (事務支援員)

石川 裕子 (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) 溶液の軟X線吸収分光法の低エネルギー領域への開拓
- c) 軟X線吸収分光法の生命科学への展開
- d) 超高速軟X線吸収分光法による金属錯体溶液の光励起過程の解明

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，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，異なる濃度のエタノール水溶液の C-K 吸収端 XAS 測定から，中間の濃度領域でエタノール分子が疎水性相互作用によりクラスター形成することを見出した。
- 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。軟X線透過率の計算から，液体セルを満たすアルゴンの光路長を 2.6 mm にすれば，XAS 測定が行えることが分かった。そこで，アルゴン光路長を 2.6 mm にする超薄型液体セルを開発した。
- c) XAS の生命科学への展開を目指して，光化学系 II (PSII) タンパク質の酸素発生中心 Mn_4CaO_5 クラスターの XAS 測定を行った。液体層を構成する Si_3N_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 Si_3N_4 膜への担持に成功した。これにより，PSII の Mn_4CaO_5 クラスターの O-K 吸収端 XAS スペクトルを得ることができた。今後は，PSII タンパク質の担持量を増やすことで，Mn-L, Ca-L 吸収端 XAS 測定の実現を目指しているところである。
- d) 金属錯体溶液の光励起過程を調べるために，70 ps の時間分解能の超高速 XAS 法の開発を行った。軟X線 XAS 法は，鉄錯体における中心金属 (Fe-L) と配位子 (C, N-K) の両方の電子状態を調べることができる特長があり，我々もヘミン水溶液において，Fe-L, N-K 吸収端 XAS 測定に成功している。現在，鉄フェナントロリン水溶液の超高速 XAS 測定を行っていて，N-K 吸収端から配位子の構造変化を示唆するスペクトル変化を得た。今後は，レーザーと軟X線のポンプ・プローブ測定を異なる遅延時間で行うことで，金属錯体溶液の光励起過程における中心金属 (Fe-L) と配位子 (N-K) の電子状態の時間変化を得ることを目指している。

B-1) 学術論文

S. TSURU, B. SHARMA, M. NAGASAKA and C. HÄTTIG, “Solvent Effects in the Ultraviolet and X-Ray Absorption Spectra of Pyridazine in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. A* **125**(33), 7198–7206 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05183

D. AKAZAWA, T. SASAKI, M. NAGASAKA and M. SHIGA, “X-Ray Absorption Spectra of Aqueous Cellobiose: Experiment and Theory,” *J. Chem. Phys.* **156**, 044202 (7 pages) (2022). DOI: 10.1063/5.0078963

B-3) 総説, 著書

M. NAGASAKA and N. KOSUGI, “Soft X-Ray Absorption Spectroscopy for Observing Element-Specific Intermolecular Interaction in Solution Chemistry,” *Chem. Lett.* **50**(5), 956–964 (2021). DOI: 10.1246/cl.200938

B-4) 招待講演

長坂将成, 「軟X線吸収分光法による溶液反応のオペランド観測」, 日本学術振興会 69委員会第2分科会(新素材関連技術)第74回研究会「機能材料開発を支えるその場(In-situ)・動作環境下(Operando)計測技術の最近の進展」, オンライン開催, 2021年7月.

長坂将成, 「SX吸収散乱の現状と展開」, UVSOR 第4回次期施設建設検討会, オンライン開催, 2021年11月.

M. NAGASAKA, “Soft X-ray absorption spectroscopy of liquids for understanding chemical processes in solution,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) “Frontiers of Higher Energy UV Spectroscopy,” Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

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).

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濃度依存性の解明」, 長坂将成 (2021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).

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–2023年).