

長 坂 将 成 (助教) (2007 年 4 月 1 日着任)

石川 裕子 (事務支援員)

神谷 美穂 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学, 軟X線分光

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線吸収分光法による金属錯体溶液の局所構造解析
- 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) 溶液光化学反応のオペランド時間分解軟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) 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, ジメチルスルホキシド水溶液の O-K 吸収端 XAS 測定を行うことで, 異なる濃度におけるジメチルスルホキシドと水の水素結合ネットワークの変化を明らかにした。また, 液体エタノールの C-K 吸収端 XAS スペクトルを分子動力学計算と内殻励起計算の組み合わせから再現する方法を確立した。
- b) 水溶液中のヘミン (FePPIX) とその異種金属錯体 (CoPPIX) の N-K 吸収端 XAS 測定を行い, 金属錯体の中心金属依存性を調べた。N-K 吸収端では金属錯体の配位子の電子状態を観測するが, 配位子の 2p 軌道と中心金属の 3d 軌道の混成のため, その金属-配位子間相互作用を調べることに成功した。更に, 金属錯体のスピン状態や水溶液中での溶媒の配位効果などを, N-K 吸収端 XAS 測定から調べられることを実証した。
- 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。
- d) 溶液光化学反応のオペランド時間分解 XAS 測定を実現するために, 超高速レーザーパルス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た。これにより, 鉄フェナントロリン錯体水溶液の 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。

B-1) 学術論文

M. NAGASAKA, M. BOUVIER, H. YUZAWA and N. KOSUGI, “Hydrophobic Cluster Formation in Aqueous Ethanol Solutions Probed by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B* **126(26)**, 4948–4955 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c02990

M. NAGASAKA, “Site Selective Analysis of Water in Hydrogen Bond Network of Aqueous Dimethyl Sulfoxide Solutions by Oxygen K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Mol. Liq.* **366**, 120310 (2022). DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120310

M. NAGASAKA, “Carbon K-Edge X-Ray Absorption Spectra of Liquid Alcohols from Quantum Chemical Calculations of Liquid Structures Obtained by Molecular Dynamics Simulations,” *J. Chem. Phys.* **158(2)**, 024501 (2023). DOI: 10.1063/5.0131017

F. KUMAKI, M. NAGASAKA, R. FUKAYA, Y. OKANO, S. YAMASHITA, S. NOZAWA, S. ADACHI and J. ADACHI, “Operando Time-Resolved Soft X-Ray Absorption Spectroscopy for Photoexcitation Processes of Metal Complexes In Solutions,” *J. Chem. Phys.* **158(10)**, 104201 (2023). DOI: 10.1063/5.0129814

Y. YAMADA, K. MORITA, T. SUGIURA, Y. TOYODA, N. MIHARA, M. NAGASAKA, H. TAKAYA, K. TANAKA, T. KOITAYA, N. NAKATANI, H. ARIGA-MIWA, S. TAKAKUSAGI, Y. HITOMI, T. KUDO, Y. TSUJI, K. YOSHIZAWA and K. TANAKA, “Stacking of a Cofacially Stacked Iron Phthalocyanine Dimer on Graphite Achieved High Catalytic CH₄ Oxidation Activity Comparable to That of pMMO,” *JACS Au* **3(3)**, 823–833 (2023). DOI: 10.1021/jacsau.2c00618

B-4) 招待講演

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 130 回触媒討論会, 富山市, 2022 年 9 月.

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」, 第 12 回岩澤コンファレンス「サステナブル社会のための触媒化学・表面科学の最前線」, 東京, 2023 年 3 月.

M. NAGASAKA, “Development of Time-Resolved Soft X-Ray Absorption Spectroscopy for Observing Photochemical Reaction in Solution,” Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2022 (LSC 2022), OPTICS & PHOTONICS International Congress 2022, Yokohama (Japan), April 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

International Workshop on Photoionization—Resonant Inelastic X-ray Scattering 2022, local organizing committee (2021–2022).

理科教育活動

出前授業「分子研授業～授業の先に何があるのか～『軟 X 線で観る液体の化学』」愛知県立岡崎北高等学校あいち STEM ハイスクール研究指定事業 (2022).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所, 客員研究員, 2022 年 4 月–2023 年 3 月.

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).