

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) 溶液中の金属錯体の金属－配位子間の非局在化の解明
- c) 大規模な分子系の構造解析のための内殻励起計算法の開発
- 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 $L_{2,3}$ 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 nm～40 μ m）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，小さな分子だけでなく，溶液中の高分子の XAS 計測を実現した。これにより，純水と純メタノールには溶ける高分子が，メタノール水溶液中では溶けなくなる共貧性溶媒効果のメカニズムを，高分子の C=O 基の酸素 K 吸収端 XAS 計測により明らかにした。
- b) 水溶液中のポルフィリン金属錯体の金属－配位子間の非局在化を，中心金属の $L_{2,3}$ 吸収端と配位子の窒素 K 吸収端の XAS 計測により明らかにした。配位子の窒素 K 吸収端を用いることで，金属－配位子間の非局在化の中心金属依存性を調べた。また，水溶液中で配位構造の分かっていないポルフィリンコバルト錯体の窒素 K 吸収端 XAS 計測と様々な配位モデルの内殻励起計算から，水溶液中においてポルフィリンコバルト錯体に溶媒の水は配位しないで，5 配位構造を維持することを明らかにした。
- c) XAS 計測から溶液中の高分子や生体分子の構造を調べるには，大規模な分子系の内殻励起計算法を確立する必要がある。そこで，分子動力学計算により得た分子配置から，励起分子とその周りの分子を切り出して，内殻励起計算するスキームを確立した。これにより，液体エタノールの炭素 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。また，アセトニトリル水溶液の酸素 K 吸収端 XAS スペクトルで得られたシャープなピークが，アセトニトリル中に孤立して存在する水分子に由来することを明らかにした。更に，高分子の鎖の一部を切り出して，内殻励起計算を行う方法論の開発を行った。
- 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，フェナントロリン鉄錯体水溶液の窒素 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。また，XAS の吸収端の違いによる緩和時間の変化や，緩和時間の溶媒依存性と温度依存性についても明らかにした。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

T. MIBU, R. MATSUOKA, M. NAGASAKA and T. KUSAMOTO, “Emission Enhancement in a Luminescent Polychlorinated Diphenylpyridylmethyl Radical through Coordination to Silver(I),” *Dalton Trans.* **54(6)**, 2265–2270 (2025). DOI: 10.1039/D4DT03129F

M. NAGASAKA, Y. YAO and K. MOCHIZUKI, “Oxygen K-Edge Inner-Shell Calculations of Polymers in Solutions Realized by the Extraction of Local Structures from Molecular Dynamics Simulations,” *J. Chem. Phys.* **162(5)**, 054901 (2025). DOI: 10.1063/5.0245456

M. NAGASAKA, S. TSURU and Y. YAMADA, “Metal–Ligand Delocalization of Iron and Cobalt Porphyrin Complexes in Aqueous Solutions Probed by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26(36)**, 23636–23645 (2024). DOI: 10.1039/D4CP02140A

Y. YAO, M. NAGASAKA and K. MOCHIZUKI, “Salt-Specific Effect on the Solubility and Aggregation of 1-Butanol in Water,” *Phys. A* **647**, 129917 (2024). DOI: 10.1016/j.physa.2024.129917

M. NAGASAKA, “Probing Isolated Water Molecules in Aqueous Acetonitrile Solutions Using Oxygen K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. Lett.* **15(19)**, 5165–5170 (2024). DOI: 10.1021/acs.jpclett.4c01087

M. NAGASAKA, F. KUMAKI, Y. YAO, J. ADACHI and K. MOCHIZUKI, “Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Cononsolvency in Aqueous Methanol Solutions Explored via Oxygen K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26(18)**, 13634–13638 (2024). DOI: 10.1039/D4CP00676C

B-3) 総説, 著書

工藤優斗, 熊木文俊, 長坂将成, 足立純一, 野口良史, 古賀伸明, 板橋英之, 樋山みやび, 「ホタル生物発光における内殻吸収計測技術」, *Photon Factory News*, **42(4)**, 15–20 (2025).

熊木文俊, 長坂将成, 深谷 亮, 足立純一, 「溶液試料の光励起緩和過程の研究に向けた時間分解軟X線吸収分光法の開発」, *しょうとつ*, **22(1)**, R001 (2025). DOI: 10.50847/collision.22.R001

長坂将成, 「軟X線吸収分光法による高分子溶液の共貧性溶媒効果の解明」, *月刊機能材料*, **44(10)**, 41–47 (2024).

B-4) 招待講演

長坂将成, 「軟X線吸収分光測定のための液体セルの開発」, 第24回R&Dビームライン検討会, オンライン講演会, 2024年10月.

長坂将成, 「溶液の軟X線吸収分光計測の現状と将来展望」, 物理化学と放射光・先端計測に関する研究会, 岡崎, 2024年10月.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第2回PF-UAサマースクール「放射光の特長を活かした分析手法」実行委員長 (2024).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

PF User Association 教育担当幹事 (2024–2027).

B-10) 競争的資金

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).