

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電子状態解析
- c) 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
- d) 複合的な生化学反応のオペランド軟X線吸収分光計測

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，溶液の状態を詳細に調べるために，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，大規模な分子系の内殻励起計算法を確立した。これにより，りん酸の水和構造，有機溶媒中のシリケートの構造，トリエチルアミン水溶液の相転移現象を調べている。また，高分子鎖の一部を切り出すことで，溶液中の高分子の内殻励起計算を実現して，その相転移現象を調べている。
- 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により，金属錯体の配位子の窒素 K 吸収端 XAS 測定から，その電子状態やスピン状態を議論できることを見出した。また，中心金属の XAS 測定から中心金属の電子状態が分かり，XAS による金属錯体の中心金属と配位子の電子状態の解析法を確立した。これにより，クロロフィルにおけるフィトール鎖の役割，アルミニウム錯体における溶媒の配位構造，鉄錯体におけるオキソ種の生成などを調べている。
- c) 超高速レーザーと放射光から発生する軟X線パルスで 100 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 法を開発した。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調べた。現在，光緩和過程への溶媒分子，溶液温度などの影響を時間分解 XAS 計測により調べている。更に，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。
- d) 生化学反応のオペランド XAS 計測を目指した手法開発を行っている。水溶液中のミオグロビンのヘム鉄のスピン状態の変化を窒素 K 吸収端 XAS 計測により調べた。タンパク質のポリペプチド鎖には大量の窒素原子が含まれるが，ポルフィリン環の窒素に由来するピークとエネルギー位置が異なるため，分離して観測できることを見出した。また，内殻励起計算から，異なる状態のヘム鉄のスピン状態を調べて，室温のミオグロビン溶液にスピン平衡を示す状態があることを見出した。今後は，光化学系 II タンパク質の XAS 測定を行い，将来的にその光合成反応の機構解明を行う予定である。

B-1) 学術論文

- H. XU, F. KUMAKI, M. NAGASAKA and T. SASAKI**, “N K-Edge XAS Measurements for Ionic Liquids and N-Heterocycle Molecules in Liquid Phase Analyzed by Simulations with Explicit Inclusion of Solvent Molecules,” *J. Chem. Phys.* **164**(10), 104502 (2026). DOI: 10.1063/5.0315131
- H. IWAYAMA, H. YUZAWA and M. NAGASAKA**, “Phase-Dependent Intermolecular Interactions of Nematic Liquid-Crystal Molecules Probed by Carbon K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy,” *Phys. Rev. E* **113**(1), 015413 (2026). DOI: 10.1103/17prb3wv
- F. KUMAKI, S. TSURU, S. YAMASHITA, J. ADACHI and M. NAGASAKA**, “Electronic Structures of Chlorophyll a Investigated by Nitrogen K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy under a Radiation-Induced Effect,” *J. Phys. Chem. A* **130**(1), 222–228 (2026). DOI: 10.1021/acs.jpca.5c07907
- R. TAKAHASHI, F. KUMAKI, J. ADACHI, Y. NISHIMOTO, M. YASUDA and M. NAGASAKA**, “Soft X-Ray Absorption Spectroscopy for Analysing Aluminium Complexes in Solution,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **27**(44), 24017–24023 (2025). DOI: 10.1039/D5CP03440J
- H. TEDZUKA, H. SAITO, N. MATSUMOTO, M. NAGASAKA, H. SATO, Y. SEKINE and T. SUGIMOTO**, “Nonthermal Catalytic Origin in DC-Enhanced Dry Reforming of Methane Unveiled by Multimodal Operando Analyses,” *J. Phys. Chem. Lett.* **16**, 12973–12981 (2025). DOI: 10.1021/acs.jpclett.5c03159
- Y. YAMADA, Y. TOYODA, M. NAGASAKA, N. NAKATANI, T. KOITAYA, A. KUZUME and K. TANAKA**, “Room-Temperature Direct Spectroscopic Observation of High-Valent Terminal Iron-Oxo Species of a μ -Nitrido-Bridged Iron Phthalocyanine Dimer Deposited on a Highly Oriented Pyrolytic Graphite Surface,” *ChemistryEurope* **3**(5), e202500277 (2025). DOI: 10.1002/ceur.202500277
- K. HARADA, A. SAKAI, S. TSUNEKAWA, Y. TAKAKI, M. NAGASAKA, H. YUZAWA, K.-H. WANG, T. INA, H. KONDOH and M. YOSHIDA**, “Improved Water Electrolysis Over Cobalt Oxyhydroxide by Carbonate Anion Adsorption: Direct Observation of Active Species Using Operando Hard/Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *ChemSusChem* **18**(16), e202500559 (2025). DOI: 10.1002/cssc.202500559
- S. TSURU and M. NAGASAKA**, “Solvatochromism Observed in the X-Ray Absorption Spectrum of Indole Dissolved in Water,” *J. Phys. Chem. A* **129**(13), 3020–3031 (2025). DOI: 10.1021/acs.jpca.5c00456

B-3) 総説, 著書

- M. NAGASAKA, F. KUMAKI, Y. YAO, J. ADACHI and K. MOCHIZUKI**, “Polymer Cononsolvency Explored Using Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *Photon Factory Highlights*, **2024**, 24–25 (2025).
- Y. KUDO, F. KUMAKI, M. NAGASAKA, J. ADACHI, Y. NOGUCHI, N. KOGA, H. ITABASHI and M. HIYAMA**, “Core-Electron Excitation of Firefly Luciferin with Carbon XAS Measurements,” *Photon Factory Highlights*, **2024**, 18–19 (2025).
- 長坂将成, 「軟X線吸収分光法による溶液のオペランド計測: 錯体化学と高分子化学への展開」, *Vac. Surf. Sci.*, **68**(4), 226–231 (2025). DOI: 10.1380/vss.68.226
- 為則雄祐, 長坂将成, 「軟X線技術」, *XAFSの基礎と応用 第2版*, 179–190 (2025).

B-4) 招待講演

長坂将成,「軟X線吸収分光法による液体と固液界面のオペランド計測」,第86回応用物理学会秋季学術講演会シンポジウム「ナノバイオテクノロジー分野における実験と分子シミュレーションのインタープレイ」,名古屋,2025年9月.

長坂将成,「軟X線吸収分光法による溶液のオペランド計測」,岩澤コンファレンス2025「持続可能な社会をささえる最先端サイエンス」,東京,2025年6月.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第3回PF-UAサマースクール「広がる放射光の利用研究」実行委員長(2025).

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(B),「複合的な生化学反応のオペランド軟X線吸収分光計測」,長坂 将成(2025年度–2027年度).

科研費基盤研究(B),「未利用有機資源の有効利用に資する超分子型難分解性有機物電解酸化触媒システムの開発」(代表者:山田 泰之),長坂 将成(研究分担者)(2025年度–2027年度).

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験S2課題,「軟X線吸収分光法による固液界面上の化学反応のオペランド計測」,長坂 将成(2025年度–2028年度).