

令和 3 年 5 月 10 日現在

機関番号：12605

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23622

研究課題名(和文)水和環境下における金属ポルフィリン化合物の励起エネルギー移行過程の解明

研究課題名(英文)Elucidation of excitation energy transfer processes of metal-porphyrin compounds under a hydration condition

研究代表者

熊谷 嘉晃(Kumagai, Yoshiaki)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60842739

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：持続可能な社会を実現する上で、環境・エネルギー問題の解決は人類における喫緊の課題である。その解決策として、人工光合成が広く研究されている。人工光合成における光アンテナ分子として、金属ポルフィリン化合物が着目されている。当該課題の最終目標は、金属ポルフィリン化合物の励起エネルギー移行効率への協同的な水和作用を明らかにすることである。当該研究期間では、水和試料を真空実験装置へ導入する液体分子線システムを改良した。新たなノズルにより、液体分子線試料の経時変化を小さく抑えることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

当該研究期間で開発された液体分子線ノズルは、真空環境下においても、液体分子線試料の経時変化を小さく抑えることを可能にする。当該液体分子線ノズルは、水和金属ポルフィリン化合物の励起エネルギー移行効率を観測する上で不可欠である。さらに、水和金属ポルフィリン化合物のみならず様々な水溶液試料に対して、真空環境下における実験的研究を行う上で、液体分子線試料の経時変化の抑制が重要であることは明白である。当該研究成果は、更なる応用的研究の発展を促すと期待される。

研究成果の概要(英文)：Resolving energy and environmental issues is a pressing task faced by humanity, in order to realize a sustainable society. Artificial photosynthesis has been studied as a solution of the energy and environmental issues. Metal-porphyrin compounds are expected as to be a light harvesting molecules for the artificial photosynthesis. The end goal is to reveal the cooperative hydration effects to the transfer efficiency of the excitation energy for the metal-porphyrin compounds. In the present implementation period, we improved a system of liquid jets which inject aqueous samples into the vacuum. The novel nozzle can highly suppress the temporal change of the aqueous samples during the experimental.

研究分野：原子分子物理学

キーワード：励起エネルギー移行 金属ポルフィリン化合物 水和作用 光アンテナ分子 人工光合成 液体分子線

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会を実現する上で、エネルギー問題は喫緊の課題である。その解決策として、自然エネルギーの有効利用が必然的に挙げられる。光合成は、まさに太陽光エネルギーを有効利用した化学反応である。人工光合成はエネルギー問題の解決策として高く期待されている。

あらゆる化学反応は、分子内だけでなく分子間の電子・正孔の移動と、それに伴うエネルギー移行および分子構造変化に支配されている。つまり、化学反応を理解する上では、電子・正孔移動過程の解明が鍵となる。例えば、光合成における明反応は、Z機構と呼ばれる多段階過程になっている。その利点の一つとして、光吸収で生じた励起電子と正孔が、物理的に素早く引き離されることで、再結合を逃れることである。これにより、高い量子効率が実現される。しかし、励起エネルギーの一部は分子間の電子移動に伴い失われる。すなわち、励起電子・正孔移動に伴う励起エネルギー移行効率を高めることが、人工光合成におけるエネルギー効率の向上へとつながる。

ポルフィリンは、天然色素の基本骨格をなす大環状分子である。ポルフィリン環の中心へ金属が配位した金属錯体、金属ポルフィリン化合物はヘモグロビンなどの生命維持に不可欠な生体物質である。金属ポルフィリン化合物は蛍光共鳴エネルギー移行を介して、可視光を 100% 近い量子効率で吸収する機能性分子である。また、分子環平面全体に広がった共役 π 電子系に由来し、金属ポルフィリン化合物は高い励起エネルギー移行効率を発現する。そのため、金属ポルフィリン化合物は人工光合成における光アンテナ分子や燃料電池の電極触媒としても着目されている。さらに、金属ポルフィリン化合物の励起エネルギー移行過程は、量子コヒーレンスを保ちつつ進む。そのため、金属ポルフィリン化合物の励起エネルギー移行過程解明は量子生命科学の重要課題でもある。

金属ポルフィリン化合物の励起エネルギー移行効率は隣接するポルフィリン環同士の電子的相互作用に依存する。即ち、隣接するポルフィリン環の距離のみならず立体配置もポルフィリン環同士の電子的相互作用に影響し、励起エネルギー移行効率を増強または減少させる。例えば、二つのポルフィリン環が三重結合により平行に連なる場合、同一平面内に全ての共役 π 電子系が共存するため、大きな電子的相互作用を示す。

水溶液は、人工光合成における理想環境の一つである。水溶液下に光アンテナ分子、水酸化触媒、プロトン還元触媒を共存させることで、光吸収、水分解、プロトン還元を同一環境下で進行させることができる。これにより、デバイスのデザイン性が広がるだけでなく、高い安定性ももたらされると期待される。

水和環境下においては、励起エネルギー移行効率に対する溶質・溶媒相互作用の影響が無視できない。溶液環境下においては、溶媒中分子との配位子結合によって金属錯体の電子状態・分子構造が変化する。水溶液下においても、金属中心への水分子の配位等に由来して金属ポルフィリン化合物の電子状態・分子構造変化が起こり得る。金属ポルフィリン化合物の高い励起エネルギー移行効率が、分子平面全体へ広がる π 電子系に由来する隣接したポルフィリン環同士の電子的相互作用に依存することを思い起こすと、水和に伴う電子状態・分子構造の変化が励起エネルギー移行効率を低下(あるいは向上)させると予想される。

溶質・溶媒相互作用下では、溶媒分子の配位に伴う電子状態・分子構造変化によって、遷移金属錯体における励起電子・正孔の緩和過程が複雑する。さらに、周辺水分子への熱的なエネルギー散逸も、水和環境下では無視する事はできない。つまり、溶質・溶媒相互作用に基づき水和環境下では、金属ポルフィリン化合物の励起エネルギー移行過程に対して協働的な水和作用が起こると予想される。

2. 研究の目的

当該研究では、金属ポルフィリン化合物の励起エネルギー移行効率に対する協働的な水和作用の解明を目指し、水和金属ポルフィリン化合物を標的とした時分割 X 線オージェ電子分光法による励起エネルギー移行過程を司る励起電子・正孔過程の実時間計測を最終的な目的とした。

当該研究期間では、水和金属ポルフィリン化合物に対する軟 X 線放射光を用いた光電子分光スペクトルの取得を達成目標とした。

3. 研究の方法

当該研究の最終目標である時分割 X 線オージェ電子分光では、異金属中心を持ったポルフィリン環が連なった金属ポルフィリン化合物の水溶液を標的とする。中心金属原子に応じてポルフィリン環サイトの光吸収波長帯がシフトする。これを利用し、波長単色化されたフェムト秒光学レーザーにより、金属ポルフィリン化合物のポルフィリン環サイトを選択的に光励起する。次の

で、異なる原子に対する X 線吸収確率の差を利用し、光励起されたポルフィリン環とは別サイトの中心金属原子にエネルギー単色化されたフェムト秒 X 線レーザーを吸収させる。内殻イオン化に引き続き放出されるオージェ電子の運動エネルギーを、光学レーザーパルスと X 線レーザーパルスの到達時間差に対して測定することにより、水和金属ポルフィリン化合物内の励起電子・正孔移動過程を実時間計測し、励起エネルギー移行過程を直接観測する。

電子分光計測においては、真空環境が不可欠である。しかし、真空環境下において、水溶液試料は直ちに凝固してしまうため、水和環境を保つことが難しい。そこで、当該研究では、真空実験槽に対して、液体試料を高圧噴射し導入する液体分子線を用いる。液体分子線を用いて水和試料を導入することで、相反する真空および水和条件が両立できる。

時分割 X 線オージェ電子分光を行う上では、少なくとも 24 時間程度は標的試料の実験条件を安定させる必要がある。そこで、液体分子線の押し出し圧を常時計測することで、液体分子線の安定性を評価する手法を開発した。

液体分子線安定性評価法により、液体分子線の押し出し圧が断続的あるいは周期的に変化していることが明らかになった。そこで、時分割 X 線オージェ電子分光法の確立を目指して、液体分子線システムを改良した。とくに、液体分子線のノズル部を改造することで、液体分子線の安定性が大幅に向上した。

液体分子線を用いたとしても、液体試料付近は、水蒸気雰囲気下である。そのため、光電子分光器の電極表面は、蒸発水蒸気に覆われ、絶縁化すると予想される。光電子分光器の電極表面の絶縁化を防ぎ、安定な分光実験を行うために、電極を加熱し、付着した水蒸気を連続的に除去する機構を開発した。

軟 X 線照射に伴い生成するイオン収量を入射光子エネルギーの関数として測定し、新たに開発した液体分子線ノズルから導入された試料が、真空中で液相状態を保持しているか確認した。

4. 研究成果

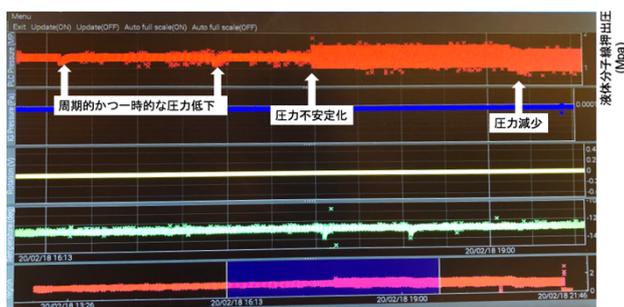


図 1 液体分子線押し出し圧の経時変化.(赤)

図 1 に液体分子線の押し出し圧を計測した結果を示す。1 時間程度の周期で、圧力が一時的に低下する様子が観測された。また、液体分子線の押し出し圧の不安定化に伴い、圧力低下が起こることも明らかにされた。常時計測することで、液体分子線の安定性を評価することができた。

押し出し圧を常時計測し、ポスト解析により液体分子線が安定している実験データを選定することが可能になった。本手法は、液体分子線を用いた水和ヌクレオチド分子の軟 X 線誘起発光分光計測[1]にて応用された。

[1] Y. Terao *et al.*, International Journal of Radiation Biology (revised and resubmitted)

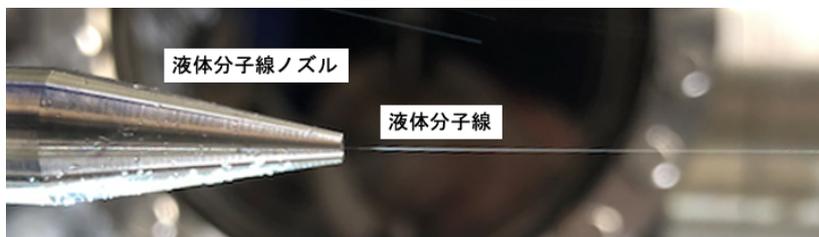


図 2 液体分子線ノズルの先端部と大気中における液体分子線の様子。

図 2 に当該研究で新たに開発した液体分子線ノズルの先端部と大気中における液体分子線の様子を示す。本ノズルを使用し真空実験槽内へ液体分子線を導入し、断続的あるいは周期的な押し出し圧力の変動が抑制されたことを確認した。

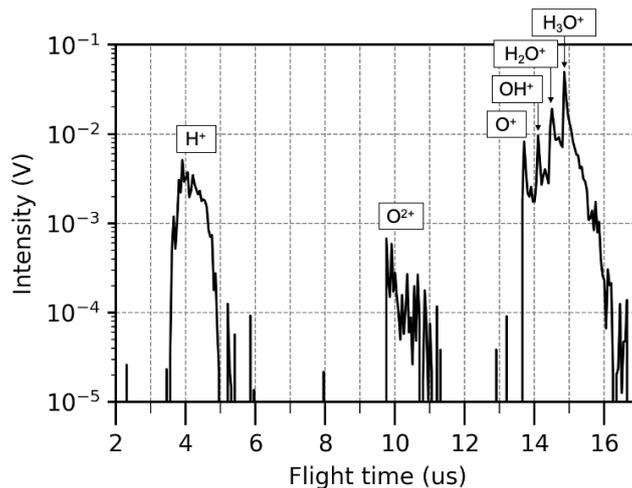


図3 軟 X 線照射に伴い液体の水から放出されるイオンフラグメントの飛行時間スペクトル。
入射光子エネルギー: 534.6 eV (nominal).

新たに開発した液体分子線ノズルを組み込んだ液体分子線システムを用いて、軟 X 線照射に伴う液体の水から生成されるイオンの収量を計測した。実験は SPring-8 にある軟 X 線ビームライン BL23SU にて行った。軟 X 線照射に伴い生成したイオンフラグメントは、飛行時間型イオン質量分析器を用いて質量電荷比毎に分離して検出した。ここで、イオン質量分析器の電極には、光電子分光器と同じ加熱機構が採用されている。図3に入射光子エネルギー534.6 eV(nominal)にて測定されたイオンフラグメントの飛行時間スペクトルを示す。水分子イオン(H_2O^+)のみならず、水分子の O1s 内殻励起に伴うオージェ崩壊および結合解離に由来したイオンフラグメント (OH^+ , O^+ , O^{2+} , H^+)が観測された。さらに、液体の水の放射線電離に由来したイオンとして特徴的な H_3O^+ イオンも検出された。

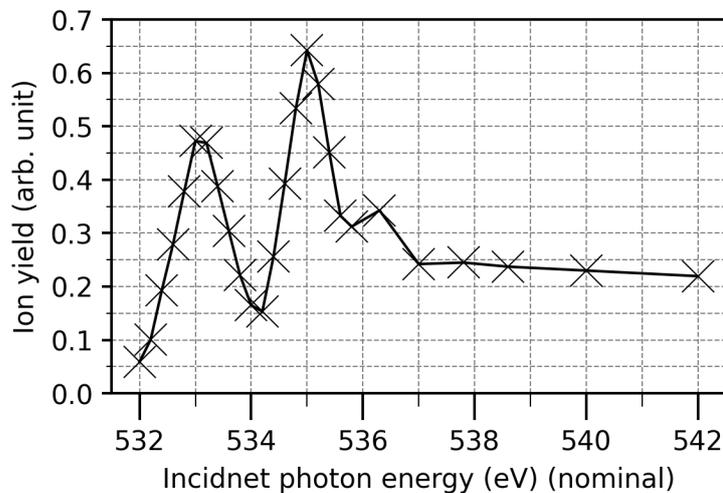


図4 入射光子エネルギーの関数として測定された全イオン収量。

図4には、入射光子エネルギー(nominal)の関数として測定された全イオン収量を示した。全イオン収量曲線は、液体の水表面から生成したイオン収量に特徴的な入射光子エネルギーを示しており、本液体分子線システムを用いて、液相状態の水を真空実験槽に導入できていることが確認された。

以上より当該研究期間において、液体試料を標的とした軟 X 線照射による光電子分光法の方法論が整備された。今後、水和金属ポルフィリンを標的とした光電子分光実験を実施する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------