

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14427

研究課題名（和文）金属ポルフィリン多量体の励起エネルギー移行効率に対する水和環境の協働作用

研究課題名（英文）Cooperative hydration effects for the transfer efficiency of the excitation energy in a metalloporphyrin polymer

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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：水溶液は人工光合成や太陽光発電における理想系のひとつである。しかし、水和環境下では、溶媒和相互作用に由来した溶質分子の構造異性化および電子状態変化が励起エネルギー移行過程を複雑化させる。

当該研究課題の最終目標は、時分割軟X線オージェ電子分光法を溶液試料に対して確立し、光アンテナ分子のひとつである金属ポルフィリン多量体の励起エネルギー移行効率に対する水和環境の協働作用を解明することである。

当該研究期間においては、水溶液試料を標的とした軟X線電子分光法におけるエネルギー分解能を大幅に向上した。また、気相の有機分子に対して軟X線レーザーを用いた時分割計測実験を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水溶液試料に対する軟X線レーザーを用いた時分割オージェ電子分光法に不可欠な基幹技術が当該研究において確立された。すなわち、液相状態を保ったまま溶液試料を真空実験槽導入する液体分子線技術、溶液試料に対する軟X線光電子分光、軟X線レーザーを用いた時分割計測技術等である。これらの技術を組み合わせることで、多様な溶液試料における溶質分子の過渡状態の観測が可能になると期待される。以上より、当該成果は多様な基礎研究分野を刺激すると期待される。

さらに、励起エネルギー移行過程に対する水和作用の寄与が明らかになれば、多様な光エレクトロニクスデバイスの創出・性能向上を促すと期待される。

研究成果の概要（英文）：Aqueous solution is the one of ideal systems for artificial photosynthesis and photovoltaics. However, the solvent interaction causes deviations of electronic states as well as isomerizations for solute molecules, which complicate energy transfer processes of the excitation molecules.

The final goal of this study is to elucidate the cooperative hydration effects for the transfer efficiency of the excitation energy in a metalloporphyrin polymer by the time-resolved Auger electron spectroscopy with soft-x-ray lasers.

In the present implementation period, we have improved the energy resolution of the photoelectron spectroscopy with the soft x-rays for aqueous solutions. And we conducted the time-resolved measurement for organic molecule in the gas phase by using the soft-x-ray lasers.

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 金属ポルフィリン多量体 協働作用 水和環境 光アンテナ分子 人工光合成 時分割計測 液体分子線

1. 研究開始当初の背景

持続可能社会の実現に向けて、エネルギー・環境問題は解決すべき喫緊の課題である。その第一解決策として自然エネルギーの有効利用が挙げられ、太陽光エネルギーを用いた人工光合成や太陽光発電が精力的に研究されている。

人工光合成や太陽光発電をはじめとした光エレクトロニクスデバイスの心臓部は、光アンテナ分子や触媒としてはたらく遷移金属錯体である。そして、これらの機能性分子の光応答性や光電子特性は、光誘起された励起電子・正孔の相互作用、およびそれらが引き起こす分子構造変化に強く支配されている。自然界を例に挙げれば、植物や藻類がおこなう光合成の明反応において、励起電子と正孔を物理的に素早く引き離し、再結合確率を下げることで、高いエネルギー効率を達成している[1]。つまり、光エレクトロニクスデバイスのエネルギー効率を向上する上で、その心臓部である機能性分子の励起電子・正孔移動過程の理解が不可欠である。

当該研究では、光アンテナ分子として期待されている金属ポルフィリン多量体に着目した。ポルフィリン環の中心に金属が配位した金属ポルフィリンは、蛍光共鳴励起エネルギー移動[2]を介して、可視領域の光を100%近い量子効率で吸収する機能性分子である。さらに、複数のポルフィリン環が連なった金属ポルフィリン多量体においては、共役 π 電子系が分子環平面に広がることで、長距離かつ高いエネルギー移行効率が発現する。

人工光合成デバイスにおける理想環境のひとつとして水溶液が挙げられる[3]。しかし、溶液中では、溶媒分子との相互作用によって、溶質分子の構造異性化やそれにもなう電子状態の変化が引き起こされる[4]。溶媒中における静的作用、すなわちこれらの電子状態・分子構造変化が溶質分子の励起エネルギー移行効率に影響を与えることは容易に予想される。さらに、溶媒中においては励起電子・正孔移動過程は、孤立系と比べて格段に複雑化する。例えば、溶質分子の脱励起過程において、溶質-溶媒相互作用に由来したスピントスオーバーや溶媒分子の付加反応などが起こる[5]。すなわち、水和環境は金属ポルフィリン多量体の励起エネルギー移行効率に対して協働的に作用すると予想される。

当該研究では、人工光合成におけるエネルギー効率の向上に資する基盤的知見を取得すべく、金属ポルフィリン多量体の励起エネルギー移行効率に対する水和環境の協働作用の解明を目指した。そのために、時分割 X 線オージェ電子分光法[7]を溶液試料へと適用し、フェムト秒の時間スケールで進行する水和金属ポルフィリン多量体の励起エネルギー移行過程の観測を最終目標とした。

溶液試料に対して軟 X 線オージェ電子分光を行う上では、液相状態を保持したまま標的試料を真空実験槽へと導入する必要がある。そこで、我々は溶液試料の導入方法として液体分子線法を用いている。先行課題(研究活動スタート支援, 課題番号: 19K23622)においては、時分割 X 線オージェ電子分光を実現する上で欠かすことのできない液体分子線技術に焦点をあて研究を行った。その結果、液体分子線から導入される溶液試料の安定性を評価する方法を確立し、新たな液体分子線ノズルを開発することで大幅な安定性の向上を実現した。

[1] G. Govindjee *et al.*, *Photosynth. Res.*, **133** (2017) 5

[2] L. Stryer, *Annu. Rev. Biochem.*, **47** (1978) 819

[3] D. Gust *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **42** (2009) 1890

[4] F. A. Cotton *et al.*, *Basic Inorganic Chemistry* (1995)

[5] Ph. Wernet *et al.*, *Nature*, **520** (2018) 78

[6] H. Fuchs and H. Legge, *Acta Astronautica*, **6** (1979) 1213

[7] T. Barillot *et al.*, *Phys. Rev. X*, **11** (2021) 031048

2. 研究の目的

当該研究では、先行課題において開発した液体分子線システムを用いることにより、水溶液試料を標的とした時分割 X 線オージェ電子分光を実現する上で不可欠な基幹技術を確認することを目的とした。具体的には、(1) 水溶液試料に対する光電子分光器のエネルギー分解能の向上、(2) 液体分子線により導入された溶液試料の相状態の評価、(3) 気相試料を標的とした紫外光ポンプ-軟 X 線プローブ法に基づく時分割計測法の確立である。

3. 研究の方法

(1) 水溶液試料に対する光電子分光器のエネルギー分解能の向上

溶液試料を標的とした場合、光電子分光器のエネルギー分解能を悪化させる主な要因として、液体分子線表面から蒸発した溶媒分子の電極面への付着が挙げられる。溶媒分子が光電子分光器内の電極へ付着し、それらの表面を絶縁化すると、静電レンズや静電型エネルギー分析器の静電場を乱し、エネルギー分解能の悪化を引き起こす。

先行課題において、溶媒分子の付着を抑制するために、加熱機構を光電子分光器電極へ導入した。当該研究では、溶液試料が導入される主真空槽から光電子分光器への溶媒分子の流入を抑制することを目的として、光電子分光器の入口に設置された細孔の内径を 100 μm まで微細化した。さらに、液体分子線ノズルの外径が円錐形であることを利用し、液体分子線中心と細孔間の距離を 1 mm まで接近させ、光電子分光器の受容角を広げ、検出効率の向上を図った。

放射光施設 SPring-8 の BL23 から供給されるエネルギー単色化された軟 X 線放射光を用いて水の光電子スペクトルを測定し、改良した光電子分光器のエネルギー分解能を評価した。

(2) 液体分子線により導入された溶液試料の相状態の評価

先行課題において開発した液体分子線システムによって真空中へ導入された溶液試料の相状態、および液体分子線表面から蒸発する溶媒分子の寄与などを明らかにすることを目的として、軟 X 線放射光照射にともなうイオン収量の計測を行った。飛行時間型のイオン質量分析器を用いることで、入射 X 線の光子エネルギーの関数として質量電荷比毎にイオン収量を測定した。

(3) 気相試料を標的とした紫外光ポンプ-軟 X 線プローブ法に基づく時分割計測法の確立

軟 X 線レーザーを用いた時分割計測技術の確立を目指し、X 線自由電子レーザー施設 SACLA の BL1 から供給される軟 X 線レーザー[8]を用いたポンプ-プローブ実験を実施した。紫外光波長のフェムト秒レーザーを気相の有機分子へとパルス照射し、光解離過程における過渡状態を軟 X 線レーザーによってプローブした。

軟 X 線レーザーのパルス照射によって、有機分子の元素選択的な内殻イオン化と後続したオージェ崩壊にともなう多重イオン化が引き起こされる。多重イオン化した気相分子は、自身のクーロン反発力によって、複数のフラグメントイオンを生成する(クーロン爆発)。クーロン爆発にともない生成したフラグメントイオンの運動量分布を同時計測することで、軟 X 線吸収直前の分子構造を同定することができる。この手法をクーロン爆発イメージング[8]と呼ぶ。この軟 X 線レーザーを用いたクーロン爆発イメージングにポンプ-プローブ法を組み合わせることで、気相分子の過渡的な分子構造を追跡することができる。

[8] S. Owada *et al.*, *J. Synchrotron Radiat.*, **27** (2020)1362

[9] H. Stapelfeldt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 3780

4. 研究成果

(1) 水溶液試料に対する光電子分光器のエネルギー分解能の向上

液体分子線と軟 X 線放射光が交差する相互作用領域に対して、光電子分光器の入口細孔(内径 100 μm)をレーザー光によってアライメントすることで、十分に高い検出効率で光電子スペクトルが計測できた。さらに、光電子分光器の真空度改善によって、光電子スペクトルのエネルギー分解能を入射軟 X 線の光子エネルギーのエネルギー分解能程度まで向上することができた。以上より、時分割軟 X 線オージェ電子分光を実現する上で、必要不可欠な要素の一つである光電子分光器のエネルギー分解能の向上が達成できた。

(2) 液体分子線により導入された溶液試料の相状態の評価

図 1 には、当該研究において測定された水の軟 X 線吸収スペクトルを示す。液相状態の水に特徴的な pre-edge ピーク[10]が 535.5 eV 付近に観測されている。これより、液体分子線により導入された試料は液相状態を保持しており、光電子分光器にて検出される光電子の多くが液相由来のものであることが確かめられた。

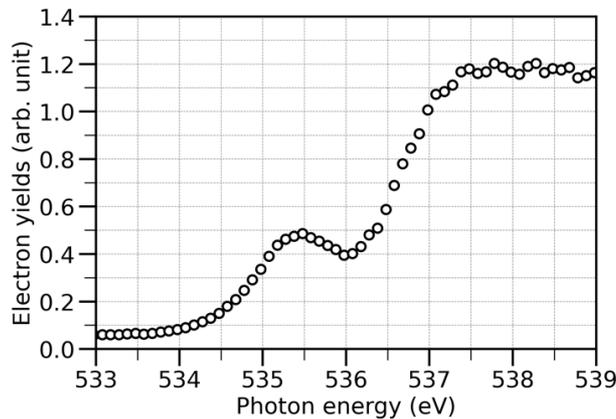


図 1 水の軟 X 線吸収スペクトル。

図 2 には、入射軟 X 線の光子エネルギーの関数として測定された水のイオン飛行時間スペクトルを示す。横軸はフラグメントイオンの飛行時間、縦軸は入射軟 X 線の光子エネルギーである。

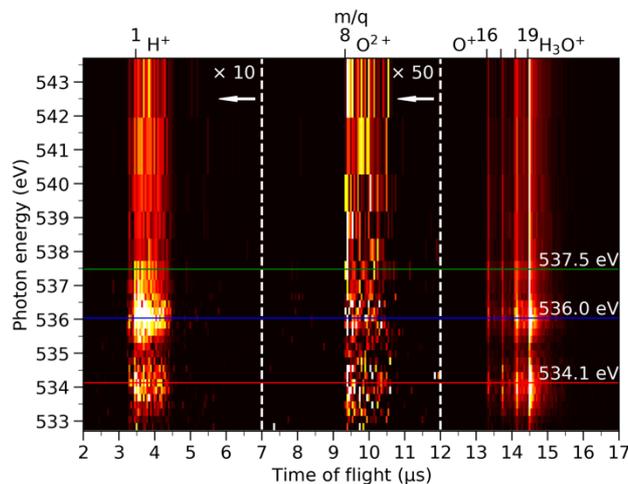


図 2 入射光子エネルギーの関数として測定された水のイオン飛行時間スペクトル。

H_3O^+ イオンは液相の水由来のイオン種であり、X線吸収スペクトルの結果とあわせて、液体分子線システムによって液相状態を保った水が真空実験槽に導入されており、それらが軟X線放射光によりイオン化されていることが確かめられた。

しかし、各イオン収量の入射光子エネルギー依存性は気相のものとはよく一致していた。光電子分光において液相由来の信号が支配的であるのに対して、イオン収量計測では気相分子の寄与が大きい理由は以下のように説明できる。まず、軟X線放射光の集光径(100 μm)は液体分子線の外径(20 μm)に対して比較的大きいため、液相状態の標的だけでなく気相標的も大量にイオン化してしまう。気相試料に比べて液相試料の数密度は圧倒的に高いため、液相由来のイオン化イベントの方が圧倒的に大きい。光電子は液体分子線の内側から真空中へ飛び出すことができるのに対して、フラグメントイオンは液体分子線表面からのみしか放出されない。そのため、イオン収量計測では、気相分子由来のイオン信号の寄与が支配的になっている。

これにより、液相状態の試料を観測する上では、電子分光法がより有効であることが実証された。また、時分割軟X線オージェ電子分光を実施する上では、軟X線レーザーを液体分子線の外径程度まで十分に集光することで、液体分子線表面からの蒸発で生じた気相分子の寄与が抑制できると期待される。

当該研究成果は、国際会議(Yoshiaki Kumagai *et al.*, *Quantum Innovation*, virtual format, 2021)および国内学会(熊谷嘉晃 他, 日本物理学会第77回年次大会, オンライン; 他2件)にて報告した。

(3) 気相試料を標的とした紫外光ポンプ-軟X線プローブ法に基づく時分割計測法の確立

当該研究は、スタンフォード大学(他8機関)との国際共同研究にもとづき実施された。時分割計測に先立ち、1-ヨードプロパンと2-ヨードプロパンのフラグメンテーションダイナミクスを軟X線クーロン爆発イメージングによって明らかにした [J. W. McMnaus *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24** (2022) 22699]。共分散イメージング法を適用することで、協同的な三体解離によるフラグメントイオン生成と逐次的な断片化に伴うフラグメントイオン生成を分離した。これにより、ふたつの異性体分子では、三体解離経路が大きく異なることが明らかにされた。さらに、古典的なクーロン爆発シミュレーションとの比較により、一段階目の結合解離過程と中間フラグメントイオンの振動回転モードとの相関を明らかにした。

さらに、紫外光レーザーのパルス照射により誘起されたヨードプロパンの光解離過程における過渡状態を時分割クーロン爆発イメージングにより観測した[F. Allum, Y. Kumagai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* (改定後再投稿済)]。光解離においてヨウ素原子-プロピル基間の核間距離の伸長にともない、軟X線吸収サイトであるヨウ素原子からプロピル基への電荷移行が抑制される様子を追跡した。

[10] M. Ukai *et al.*, *Rad. Phys. Chem.*, **77** (2008) 1265

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Joseph W. McManus, Tiffany Walmsley, Kiyonobu Nagaya, James R. Harries, Yoshiaki Kumagai, Hiroshi Iwayama, Michael N.R. Ashfold, Mathew Britton et al.	4. 巻 24
2. 論文標題 Disentangling sequential and concerted fragmentations of molecular polycations with covariant native frame analysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 22699 ~ 22709
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2cp03029b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 熊谷嘉晃, 土屋貴寛, 宮後海帆, 寺尾優作, 鈴木一世, 金井唯, 黒瀬研二, 鶴飼正敏, 横谷明德, 藤井健太郎, 福田義博, 斎藤祐児
2. 発表標題 水溶液中分子における放射線効果理解を目指したイオン質量分析法
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshiaki Kumagai
2. 発表標題 Ultrafast Electronic and Nuclear Dynamics in the Rare-Gas Cluster Induced by the Hard-X-Ray Laser
3. 学会等名 Molecular and Ionic Clusters Gordon Research Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Felix Allum, Yoshiaki Kumagai, Kiyonobu Nagaya, James Harries, Hiroshi Iwayama, Akinobu Niozu, Mike Ashfold, Matthew Britton, Phillip Bucksbaum et al.
2. 発表標題 Time-resolved Imaging of Transient Charge Transfer Dynamics
3. 学会等名 International Conference on Ultrafast Phenomena（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Felix Allum, Yoshiaki Kumagai, Kiyonobu Nagaya, James Harries, Hiroshi Iwayama, Akinobu Niozu, Mike Ashfold, Matthew Britton, Phillip Bucksbaum et al.
2. 発表標題 Ultrafast probing of charge transfer dynamics with an XUV free-electron laser
3. 学会等名 Study of Dynamics by Light-Matter Interaction: From Atoms to Complex Systems (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshiaki Kumagai, Masatoshi Ukai, Akinari Yokoya
2. 発表標題 Tracking radiation damage induction pathway following core-hole creation of DNA molecules in aqueous solution
3. 学会等名 Quantum Innovation (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮後 海帆, 熊谷 嘉晃, 土屋 貴寛, 寺尾 優作, 鈴木 一世, 金井 唯, 鶴飼 正敏, 横谷 明德, 藤井 健太郎, 福田 義博, 斎藤 祐児
2. 発表標題 液相における内殻空孔緩和に伴う水分子解離プロセス
3. 学会等名 原子衝突学会第46回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土屋 貴寛, 熊谷 嘉晃, 宮後 海帆, 寺尾 優作, 鈴木 一世, 金井 唯, 黒瀬 研二, 鶴飼 正敏, 横谷 明德, 藤井 健太郎, 福田 義博, 斎藤 祐児
2. 発表標題 水和DNAに対する放射線効果解明のための飛行時間型イオン質量分析法の開発
3. 学会等名 原子衝突学会第46回年会
4. 発表年 2021年

〔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			
米国	Stanford University	Argonne National Laboratory	Kansas State University	
英国	University of Bristol	University of Oxford,	University of Southampton	
カナダ	National Research Council of Canada			
フィンランド	University of Turku			
ドイツ	DESY			