

氏 名 熊木 文俊

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2400 号

学位授与の日付 2023 年 3 月 24 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻  
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 溶液試料の時間分解軟 X 線吸収分光法の開発と光反応への  
応用に向けた研究

論文審査委員 主 査 野澤 俊介  
物質構造科学専攻 准教授  
雨宮 健太  
物質構造科学専攻 教授  
中尾 裕則  
物質構造科学専攻 准教授  
山下 翔平  
物質構造科学専攻 助教  
足立 純一  
物質構造科学専攻 講師  
副島 浩一  
新潟大学 理学部 教授

## 博士論文の要旨

氏 名 熊木 文俊

論文題目 溶液試料の時間分解軟 X 線吸収分光法の開発と光反応への応用に向けた研究

生体由来の色素分子の光反応は、スピン状態間の電子遷移を伴いながら電荷分離・電荷移動を引き起こし、光合成における電子伝達系として機能する。その光反応中の素過程を分光学的に追跡することにより、各分子間での反応メカニズムを詳細に分析できる。光励起によって生じた状態の緩和過程や電荷移動過程の進行は  $10^{-15}$  ~  $10^{-3}$  秒スケールと幅広く、それぞれの時間スケールに応じた分析手法が必要となる。本研究では、光反応に関与する色素分子の局所的電子状態に着目し、特定元素まわりの電子状態を分析可能な軟 X 線吸収分光法を利用し、 $10^{-12}$  ~  $10^{-6}$  秒と幅広い時間スケールで進行する光反応をカバーした時間分解計測を実現させるためのシステムを構築し、最適化を目指した。加えて、生体色素において重要なスピン転移現象の観測を実証するため、光誘起スピン転移現象を示す基礎的かつ典型的な色素系である鉄フェナントロリン錯体 ( $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ) 水溶液を研究対象とした。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  は紫外-可視吸光度測定法や硬 X 線 XAFS などの他の分析手法によって、そのスピン状態の遷移過程が調べられており、相補的な評価や比較が可能である。本研究で開発した手法で光反応中の配位子側 (N-K 吸収端) と中心金属側 (Fe-L 吸収端) の両面を直接観測し、光反応における配位子と中心金属の電子的状態の変化として、その反応ダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

色素分子を多様な条件 (異なる濃度や溶媒、吸収端) で時間分解軟 X 線吸収分光測定 (略:TR-SXAS) するためには軟 X 線の吸収量を精密に制御する必要があり、透過型厚さ可変セルを採用した。レーザー励起、放射光軟 X 線 probe の pump-probe 法による時間分解計測によって、多様な液体試料の光反応を分析可能な新たな計測システムを開発することとした (第 1 章)。

本研究では特に、pump-probe 法による計測において重要な試料励起用レーザー (pump 光) と放射光 (probe 光) の精密な時間同期のための調整法を確立した。具体的には、試料位置における両ビームを空間的に  $29 \times 29 \mu\text{m}^2$  の精度で一致させ、正確なレーザー遅延の電氣的制御 (精度  $\pm 5\text{ps}$ 、範囲  $10^{-12}$  ~  $10^{-6}$  秒) を可能とするシステムを構築した。さらに、レーザー照射によるセルの窓材へのダメージ軽減のために、レーザー照射条件の最適化や窓材の工夫を行った。これらにより、セルを用いた既報の実験に比べて高繰り返しのレーザーで試料の励起が可能となった。検出系では、光励起された試料の透過光強度の微弱変化を高感度に捉えるため、アバランシェフォトダイオードとアンプの組み合わせを導入した。また、放射光だけを S/N よく検出するため、厚さを最適化した Al フィルタを検出器手前に設置し、レーザー光の検出を防止した。さらに、デジタルロックインアンプのボックスカーアベレージ機能を用いて、ビームの揺らぎや溶液セルの厚さの変動によるノイズを除去し、試料状態の変化だけに鋭敏な記録方式を構築した。以上のようにして、従来の液体セルタイプの TR-SXAS より高繰り返しのレーザーによる試料励起が可能で、ノイズ

に強く高精度・高感度な計測システムを開発できた（第2章においては放射光とレーザーの同期および計測システムの開発について、第3章でレーザー照射条件、セルの改良についてまとめた）。

開発した TR-SXAS による色素分子の測定に向けて、軟 X 線 XAS スペクトルの測定条件（濃度や使用する溶媒）を確立する必要があった。また、光反応におけるスピン状態の遷移は、中心金属の形式的な d 電子数とその金属と配位子間の相互作用に影響する可能性が知られている。第4章では、その関係について系統的に理解するために、配位原子吸収端の内殻吸収スペクトルに現れる、中心金属の形式的な d 電子数とその配置の影響に着目した。そして、3d 軌道の占有電子数やスピン状態が異なる遷移金属錯体について N-K 吸収端で XAS スペクトルを測定し比較した。具体的には、生体由来の色素であるクロロフィルやヘム鉄の基本骨格であるプロトポルフィリン IX (PPIX) の中心遷移金属を変えた 3 種 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) で系統的に評価した。N-K 吸収端の XAS スペクトルの測定により、N 1s $\rightarrow$  $\pi^*$  遷移に対応するピーク位置が、PPIX では中心金属の 3d 軌道の電子の占有数の大きい順に約 0.1~0.3eV ずつ低エネルギーシフトする傾向があることを明らかにした。これは、中心金属と配位子間の電荷の局在化によるためであると解釈した。また、光誘起によって低スピン状態から高スピン状態へとスピン転移を起こすとされる  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  水溶液、および、その高スピン状態のアナログ試料にあたる鉄ジメチルフェナントロリン錯体 ( $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ ) 水溶液を対象として、N-K 端吸収スペクトルを測定した。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  に対して、 $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$  の N 1s $\rightarrow$  $\pi^*$  ピーク位置が、低エネルギーシフト (0.42 eV) を示す結果が得られた。さらに中心金属側からも高スピン状態の影響を評価するため、Fe-L 吸収端スペクトルも測定し比較した。 $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$  の Fe-L 吸収端スペクトルは、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  に対して低エネルギーシフトを示し N-K 吸収端スペクトルの比較と同じ傾向があることがわかった。以上の結果から、光反応中における中心金属の形式電子数とその配置の配位子原子吸収端スペクトルへの影響について明らかにした。また、本研究で対象とする光誘起スピントロソオーバー錯体の高スピン状態の特徴は、中心金属の吸収端および配位子原子吸収端の XAS スペクトルにおいて、基底状態に対する低エネルギーシフトとして観測されることを実験的に示すことができた。

第5章では、開発した装置および最適化した測定条件下において  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  水溶液の配位子側 (N-K 吸収端) と中心金属側 (Fe-L 吸収端) の TR-SXAS 測定を行なった。先行研究により、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  は光励起によって生じた中心金属側から配位子側への電荷移動状態 (MLCT 状態) が 1 ps 以内に緩和する過程と、MLCT 状態の緩和から生じた高スピン状態が 700 ps 程度で基底状態に緩和する過程が知られている。約 70 ps のパルス幅を持つ放射光による本研究の TR-SXAS 測定では、高スピン状態の緩和ダイナミクスを観測の対象とした。XAS スペクトル構造の低エネルギーシフトが N-K および Fe-L 吸収端の両方で観測され、第4章で考察した基底状態 ( $S=0$ ) から高スピン状態 ( $S=2$ ) が生じていると説明可能な結果が得られた。レーザー励起した状態と基底状態の XAS スペクトルの差分に現れる主要な構造の時間変化 (時間発展) を、レーザーの遅延時間を掃引することで観測した。得られた時間発展に対し、放射光の時間幅で畳み込んだ単一指数減衰関数でフィッティングし、高スピン状態の寿命を算出し、寿命は両吸収端で約 550 ps の値を得た。これらの値は、異なる実験条件下での硬 X 線 Fe-K 吸収端での時間分解 XAS により得られている

値 (690 ps) とは有意な差があった。以上より、光反応の素過程解析のための TR-SXAS を使った実試料の光反応中の緩和ダイナミクスの観測を、同一試料で 2 つの吸収端で実証でき、実験的知見を新たに得ることができた。

本研究では、軟 X 線吸収分光用厚さ可変セルを TR-SXAS に応用した装置と計測系を開発した。これにより、多様な溶液試料の光反応の時間分解計測の可能性を示すことができた。開発した計測システムを  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  水溶液に適用し、軟 X 線領域における配位子と中心金属の異なる元素吸収端で時間発展を観測した。そして、光励起によって生じた準安定状態の緩和の時定数を定量解析し、スピン状態の遷移のメカニズム解析における重要な知見を得ることに成功した。セルを使用したタイプの TR-SXAS 装置では初めて同一のセルを使って 2 つ以上の吸収端で TR-SXAS 測定を実証できており、今後の電子伝達系として働く生体色素分子への応用の道を拓いた。

## 博士論文審査結果

Name in Full  
氏 名 熊木 文俊Title  
論文題目 溶液試料の時間分解軟 X 線吸収分光法の開発と光反応への応用に向けた研究

光反応を示す生体由来の色素分子は、スピン状態間の電子遷移を伴いながら電荷分離・電荷移動を引き起こし、光合成における電子伝達系として機能する。その光反応中の素過程を分光学的に追跡することにより、各分子間での反応メカニズムを詳細に分析できる。光励起によって生じた状態の緩和過程や電荷移動過程の進行は  $10^{-15}$  ~  $10^{-3}$  秒スケールと幅広く、それぞれの時間スケールに応じた分析手法が必要となる。本研究では、光反応に関与する色素分子の局所的電子状態に着目し、特定元素まわりの電子状態を分析可能な軟 X 線吸収分光法を利用し、 $10^{-12}$  ~  $10^{-6}$  秒と幅広い時間スケールで進行する光反応をカバーした時間分解計測を実現させるためのシステムを構築し、最適化を目指した。加えて、生体色素において重要なスピン転移現象の観測を実証するため、光誘起スピン転移現象を示す基礎的かつ典型的な色素系である  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  錯体水溶液を研究対象とした。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  錯体は紫外-可視吸光度測定法や硬 X 線 XAFS などの他の分析手法によって、そのスピン状態の遷移過程が調べられており、相補的な評価や比較が可能である。本研究で開発した手法で光反応中の配位子側 (N-K 吸収端) と中心金属側 (Fe-L 吸収端) の両面を直接観測し、光反応における配位子と中心金属の電子的状態の変化として、その反応ダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

色素分子を多様な条件 (異なる濃度や溶媒、吸収端) で時間分解軟 X 線吸収分光測定 (略:TR-SXAS) するためには軟 X 線の吸収量を精密に制御する必要があり、透過型厚さ可変セルを採用した。レーザー励起、放射光軟 X 線 probe の pump-probe 法による時間分解計測によって、多様な液体試料の光反応を分析可能な新たな計測システムを開発することとした (第 1 章)。

本研究では特に、pump-probe 法による計測において重要な試料励起用レーザー (pump 光) と放射光 (probe 光) の精密な時間同期のための調整法を確立した。具体的には、試料位置における両ビームを空間的に  $29 \times 29 \mu\text{m}^2$  の精度で一致させ、正確なレーザー遅延の電氣的制御 (精度  $\pm 5\text{ps}$ 、範囲  $10^{-12}$  ~  $10^{-6}$  秒) を可能とするシステムを構築した。さらに、レーザー照射によるセルの窓材へのダメージ軽減のために、レーザー照射条件の最適化や窓材の工夫を行った。これらにより、セルを用いた既報の実験に比べて高繰り返しレーザーで試料の励起が可能となった。検出系では、光励起された試料の透過光強度の微弱変化を高感度に捉えるため、アバランシェフォトダイオードとアンプの組み合わせを導入した。また、放射光だけを S/N よく検出するため、厚さを最適化した Al フィルタを検出器手前に設置し、レーザー光の検出を防止した。さらに、デジタルロックインアンプのボックスカーアベレージ機能を用いて、ビームの揺らぎや溶液セルの厚さの変動によるノイズを除去し、試料状態の変化だけに鋭敏な記録方式を構築した。以上のようにして、従来の

液体セルタイプの TR-SXAS より高繰り返しレーザーによる試料励起が可能で、ノイズに強く高精度・高感度な計測システムを開発できた（第2章においては放射光とレーザーの同期および計測システムの開発について、第3章でレーザー照射条件、セルの改良についてまとめた）。

開発した TR-SXAS による色素分子の測定に向けて、軟 X 線 XAS スペクトルの測定条件（濃度や使用する溶媒）を最適化する必要があった。また、光反応におけるスピン状態の遷移は、中心金属の形式的な d 電子数とその金属と配位子間の相互作用に影響する可能性が知られている。第4章では、その関係について系統的に理解するために、配位原子吸収端の内殻吸収スペクトルに現れる、中心金属の形式的な d 電子数とその配置の影響に着目した。そして、3d 軌道の占有電子数やスピン状態が異なる遷移金属錯体について N-K 吸収端で XAS スペクトルを測定し比較した。具体的には、生体由来の色素であるクロロフィルやヘム鉄の基本骨格であるプロトポルフィリン IX (PPIX) の中心遷移金属を変えた3種 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) で系統的に評価した。N-K 吸収端の XAS スペクトルの測定により、N 1s $\rightarrow$  $\pi^*$ 遷移に対応するピーク位置が、PPIX では中心金属の 3d 軌道の電子の占有数の大きい順に約 0.1~0.3eV ずつ低エネルギーシフトする傾向があることを明らかにした。これは、中心金属と配位子間の電荷の局在化によるためであると解釈した。また、光誘起によって低スピン状態から高スピン状態へとスピン転移を起こすとされる鉄フェナントロリン錯体 ( $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ) 水溶液、および、その高スピン状態のアナログ試料にあたる鉄ジメチルフェナントロリン錯体 ( $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ ) 水溶液を対象として、N-K 端吸収スペクトルを測定した。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ に対して、 $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ の N 1s $\rightarrow$  $\pi^*$ ピーク位置が、低エネルギーシフト (0.42 eV) を示す結果が得られた。さらに中心金属側からも高スピン状態の影響を評価するため、Fe-L 吸収端スペクトルも測定し比較した。 $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ の Fe-L 吸収端スペクトルは、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ に対して低エネルギーシフトを示し N-K 吸収端スペクトルの比較と同じ傾向があることがわかった。以上の結果から、光反応中における中心金属の形式電子数とその配置の配位子原子吸収端スペクトルへの影響について明らかにした。また、本研究で対象とする光誘起スピントロリン錯体の高スピン状態の特徴は、中心金属の吸収端および配位子原子吸収端の XAS スペクトルにおいて、基底状態に対する低エネルギーシフトとして観測されることを実験的に示すことができた。

第5章では、開発した装置および最適化した測定条件下において $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 錯体水溶液の配位子側 (N-K 吸収端) と中心金属側 (Fe-L 吸収端) の TR-SXAS 測定を行なった。先行研究により、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は光励起によって生じた中心金属側から配位子側への電荷移動状態 (MLCT 状態) が 1 ps 以内に緩和する過程と、MLCT 状態の緩和から生じた高スピン状態が 700 ps 程度で基底状態に緩和する過程が知られている。約 70 ps のパルス幅を持つ放射光による本研究の TR-SXAS 測定では、高スピン状態の緩和ダイナミクスを観測の対象とした。XAS スペクトル構造の低エネルギーシフトが N-K および Fe-L 吸収端の両方で観測され、第4章で考察した基底状態 (S=0) から高スピン状態 (S=2) が生じていると説明可能な結果が得られた。レーザー励起した状態と基底状態の XAS スペクトルの差分に現れる主要な構造の時間変化 (時間発展) を、レーザーの遅延時間を掃引することで観測した。得られた時間発展に対し、放射光の時間幅で畳み込んだ単一指数減衰関数でフィッティングし、高スピン状態の寿命を算出し、寿命は両吸収端で約 550 ps の値を得た。こ

これらの値は、異なる実験条件下での硬 X 線 Fe-K 吸収端での時間分解 XAS により得られている値 (690 ps) とは有意な差があった。以上より、光反応の素過程解析のための TR-SXAS を使った実試料の光反応中の緩和ダイナミクスの観測を、同一試料で 2 つの吸収端で実証でき、実験的知見を新たに得ることができた。

本研究では、軟 X 線吸収分光用厚さ可変セルを TR-SXAS に応用した装置と計測系を開発した。これにより、多様な溶液試料の光反応の時間分解計測の可能性を示すことができた。開発した計測システムを  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  水溶液に適用し、軟 X 線領域における配位子と中心金属の異なる元素吸収端で時間発展を観測した。そして、光励起によって生じた準安定状態の緩和の時定数を定量解析し、スピン状態の遷移のメカニズム解析における重要な知見を得ることに成功した。セルを使用したタイプの TR-SXAS 装置では初めて同一のセルを使って 2 つ以上の吸収端で TR-SXAS 測定を実証できており、今後の電子伝達系として働く生体色素分子への応用の道を拓いた。

本審査の発表では予備審査での指摘事項 (1)「本研究による成果が何か、そしてその意義を明確にすること」(2)「各種実験条件の定量的な検証を行うこと」(3)「光誘起スピン状態転移に起因したスペクトル変化、およびポルフィリン錯体試料群のスペクトル変化について電子状態的視点から、より深い考察を行うこと」、に適切に対応したことが示され、これらを反映した発表が行われた。質疑応答にも的確に答え、研究内容及び関連する分野に関する十分な知見があることを示した。

以上のことから、本審査委員会では博士論文審査は合格であると判断した。