

博士学位論文（理学）

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

Development of time-resolved soft X-ray absorption spectroscopy for
liquid samples and the study for its application to photo reactions

総合研究大学院大学

高エネルギー加速器科学研究科

物質構造科学専攻

熊木 文俊

2022 年 12 月

目次

第 1 章 序論	1
1.1. 背景	1
1.1.1. 光反応と X 線吸収分光 (XAS)	2
1.1.2. 溶液試料の軟 X 線吸収分光 (SXAS)	3
1.1.3. 時間分解軟 X 線吸収分光法 (TR-SXAS)	5
1.1.4. セルを用いた新しい TR-SXAS 装置の開発	5
1.1.5. 厚さ可変の透過型液体セルによる XAS 測定	6
1.1.6. セルや真空窓を構成する窓材	9
1.2. TR-SXAS 装置の開発のための基本要素	12
1.2.1. 放射光 (probe 光)	12
1.2.2. 励起レーザー (pump 光)	14
1.2.3. レーザー遅延制御システム	15
1.2.4. デジタルロックインアンプ	17
1.2.5. Pump-probe 実験におけるレーザー照射条件	19
1.2.6. 本研究における TR-SXAS 装置開発	20
1.3. 研究対象とした色素分子	22
1.3.1. プロトポルフィリン IX	22
1.3.2. 鉄フェナントロリン錯体	27
1.3.3. TR-SXAS に向けた色素分子の XAS 測定	33
1.3.4. 光誘起 SCO 錯体の TR-SXAS 測定	33
1.4. 本論文の目的と構成	34
第 2 章 溶液試料の時間分解 軟 X 線吸収分光装置の開発	35
2.1. TR-SXAS 装置の概要	35
2.2. 本章の課題と目標	38

2.3.	レーザー導入用光路の構築.....	3 9
2.4.	レーザーと放射光の同期.....	4 3
2.4.1.	アライメント用高速フォトダイオードの導入.....	4 4
2.4.2.	空間的なアライメントの手法.....	4 4
2.4.3.	レーザーと放射光の同期システムの構築.....	4 5
2.5.	放射光（軟 X 線）の検出系・記録系の構築.....	4 7
2.5.1.	レーザー光検出防止用フィルター.....	4 8
2.5.2.	アバランシェフォトダイオードの導入.....	5 1
2.5.3.	放射光のゲート検出・記録.....	5 1
2.6.	まとめ.....	5 4
第 3 章	レーザー照射強度と 溶液セルの照射耐性の検証.....	5 5
3.1.	セルを用いた pump-probe 実験の課題.....	5 5
3.1.1.	TR-SXAS 装置による実試料測定で生じた問題.....	5 5
3.1.2.	本章の目的.....	5 9
3.2.	セルのレーザー照射耐性実験.....	6 0
3.2.1.	実験条件.....	6 0
3.2.2.	結果と考察.....	6 2
3.2.3.	照射時間とレーザー透過光強度の関係.....	6 5
3.3.	着色による影響の評価.....	6 6
3.3.1.	UV-Vis 測定.....	6 6
3.3.2.	結果と考察.....	6 7
3.4.	厚さ可変セルの窓材の改良と照射条件.....	6 8
3.5.	まとめ.....	7 0
第 4 章	色素錯体溶液の軟 X 線 XAS 測定.....	7 2
4.1.	本章の目的.....	7 2
4.2.	プロトポルフィリン IX 錯体水溶液の XAS 測定.....	7 3
4.2.1.	測定試料.....	7 4
4.2.2.	実験手順.....	7 5
4.2.3.	結果と考察.....	7 7

4.3.	鉄フェナントロリン錯体の XAS 測定	8 1
4.3.1.	実験手順	8 1
4.3.2.	結果と考察 (N-K 吸収端)	8 4
4.3.3.	結果と考察 (Fe-L 吸収端)	8 7
4.4.	まとめ	9 1
第 5 章	鉄フェナントロリン錯体水溶液の TR-SXAS	9 3
5.1.	本章の目的	9 3
5.2.	実験手順	9 4
5.3.	結果と考察	9 7
5.3.1.	N-K 吸収端 TR-SXAS	9 7
5.3.2.	Fe-L 吸収端 TR-SXAS	1 0 3
5.3.3.	差分強度の時間発展の測定	1 0 6
5.4.	まとめ	1 1 4
第 6 章	結論	1 1 5
6.1.	本論文のまとめ	1 1 6
6.1.1.	厚さ可変セルを応用した TR-SXAS 装置の開発	1 1 6
6.1.2.	色素試料の溶液 XAS スペクトルの測定	1 1 7
6.1.3.	TR-SXAS によるスピンの転移現象の測定の実証	1 1 8
6.2.	今後の展望	1 2 0
参考文献	1 2 1
業績リスト	1 3 0
謝辞	1 3 2	

第1章 序論

本研究は溶液中における多様な色素分子の光反応を軟 X 線吸収分光によって観測するための装置開発およびその実証研究を行ったものである。本章では、溶液試料の時間分解軟 X 線吸収分光法の研究背景と現状の課題、そして本研究の目的について説明する。

1.1 節では、本研究における背景について論述し、幅広い色素分子に時間分解軟 X 線吸収分光法を応用するために必要な装置開発の方針について記述する。1.2 節では、本研究を実施した高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設 Photon Factory において、時間分解実験を行うための基本要素について記述する。1.3 節では、時間分解軟 X 線吸収分光装置によって測定する色素試料について記述する。

1.1. 背景

最も重要な光によって誘起される化学反応の一つとして、光合成がある。光合成の素過程は、葉緑体内の光合成色素であるクロロフィル a が光を吸収し、光励起状態が生成されることをきっかけに生じる。光励起の結果生じたクロロフィルの励起一重項状態 ($\sim 10^{-9}$ s) は電荷分離を引き起こす。そして、周囲の分子との間で電子やエネルギーのやりとりをして電子伝達系の一部として作用する。図 1-1 に示したように、クロロフィルの励起一重項状態はその後、スピン状態の転移を伴いながら三重項状態、基底状態へと緩和する。実際の生体内では、クロロフィルなどの色素分子はたんぱく質との複合体や二量体を形成し、分子間で相互作用しながら光合成反応を駆動している。色

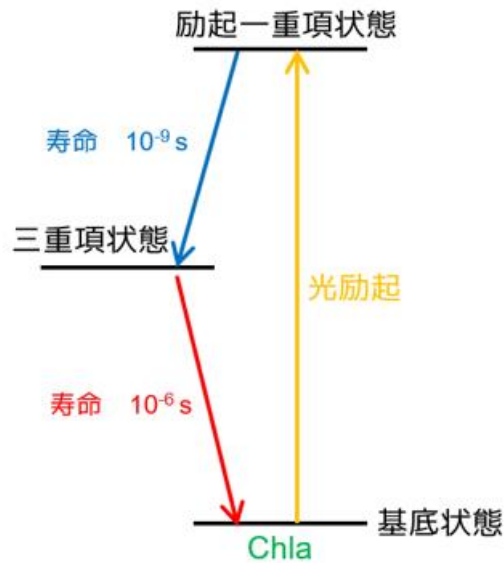


図 1-1 光合成色素クロロフィル a の光励起とその緩和過程におけるエネルギーダイアグラム。基底一重項状態の Chla は光励起によって、励起一重項状態に遷移する。励起一重項状態の寿命はナノ秒オーダーであり、スピン状態が転移して三重項状態を生じる。三重項状態の寿命はマイクロ秒～ミリ秒程度と長く、周囲の分子へのエネルギー移動によって基底状態に緩和する。

素分子の光反応における電荷分離・電荷移動過程、スピン状態の遷移などの素過程を分光学的に追跡することは、光合成における分子間の反応のメカニズムを解明する上で重要である[1]。これらの光反応によって生じる電荷分離やスピン状態の転移現象の時間スケールは $10^{-15} \sim 10^{-3} \text{ s}$ と幅広いため、観測したい系に合わせた分析の手法が必要となる。

1.1.1. 光反応と X 線吸収分光 (XAS)

本研究では、光反応における色素分子の電荷分離・電荷移動、またはスピンの転移を、局所的な電子状態の変化という観点から分析することを目指した。そこで、測定手法として特定元素の周りの局所的な電子状態を内殻軌道

から非占有軌道への励起によって観測できる X 線吸収分光法 (XAS) を選択した。これまで、様々な物質の局所構造、化学種、価数等、化学環境による違いが XAS によって研究されている [2]。

XAS で用いられる放射光は、パルス幅約 70 ps 程度の時間構造を有しているため、時間分解 X 線吸収分光 (TR-XAS) が可能である。これまでにピコ秒～サブマイクロ秒の光反応の反応ダイナミクスを対象とした XAS による超高速分光が報告されている [3-5]。

TR-XAS による研究の例として、金属錯体色素の光反応がある。金属錯体色素の中心金属の K 吸収端で TR-XAS 測定を行うことで、レーザー励起によって生じた錯体の構造やスピン状態、価数の 10^{-10} ~ 10^{-6} 秒オーダーの変化が明らかにされてきた [4-11]。近年では自由電子レーザー (X-FEL) のさらに 10^{-15} 秒オーダーのさらに短いパルス幅を持つ X 線パルスを利用して、光誘起の過程で生じる 10 ps 以下の短寿命な中間状態の研究も報告されている。 [12, 13]。

1.1.2. 溶液試料の軟 X 線吸収分光 (SXAS)

軟 X 線 (Soft X-ray) と呼ばれる 2 keV より低エネルギーの X 線領域には、炭素、窒素、酸素等の軽元素の K 吸収端や第一遷移金属の L 吸収端が数多く存在する。これらの吸収端は、光反応で重要な有機化合物や金属錯体などの色素試料の配位子や側鎖、そして中心金属の吸収端である。そのため、時間分解軟 X 線吸収分光法 (TR-SXAS) によって、光反応における色素分子のスピンの転移や電荷分離・移動過程の分析への応用が期待される。

しかしながら、軟 X 線は物質との相互作用の強さから大気中での減衰が大きく、大気圧条件では 1 mm も透過できない [2]。その利用には、真空環境や減衰距離が長いヘリウム環境が必要なうえ、溶液試料の SXAS 測定することは標準スペクトルの測定でさえ難しい。

XAS の中でも最も基本原理に忠実である透過法で溶液試料の SXAS 測定を行うためには、試料環境の工夫や試料厚を 2 μm 以下にする工夫が必要と

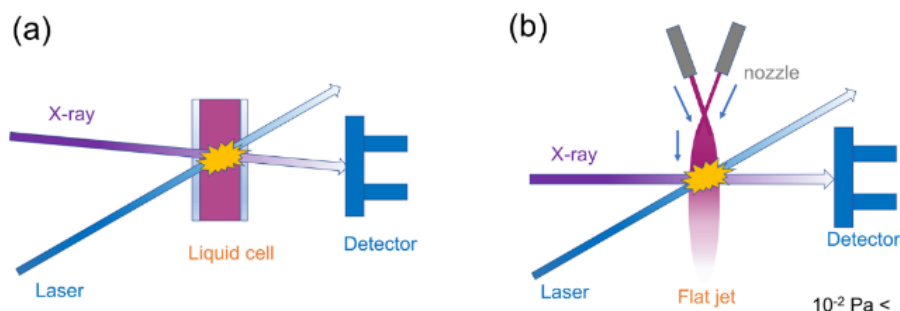


図 1-2 透過法による溶液試料の TR-SXAS の模式図。(a) 透過型セルに封入した液体試料に励起レーザーを照射し、その光反応を軟 X 線でプローブする手法。(b) 真空環境中で形成したフラットジェットにレーザーを照射し、その光反応を軟 X 線でプローブする手法。

なる。透過法の代わりに X 線吸収による 2 次過程を利用する蛍光収量法や電子収量法による SXAS 測定も報告されている [14]。しかし、これらの 2 次過程を利用する検出法では、弾性散乱の検出や自己吸収などによって XAS スペクトルがゆがむ現象が知られている。そのため、透過法で測定した正確な XAS スペクトルと完全に一致するスペクトルの観測は困難である。以上のことから、TR-SXAS によって、溶液試料の光反応のように微弱なスペクトルの変化を検出する場合は、透過法を用いることが望ましい。

溶液試料の透過法による SXAS の手法として主流となっているのは、2 つの測定法である。1 つは、透過型液体セルを用いる手法、もう 1 つはフラットジェットを用いる手法である。前者は、軟 X 線が透過可能な Si_3N_4 や SiC の薄膜で溶液試料を挟むことで構成された液体セルに X 線を入射し、その透過率を測定する手法である [15-18]。後者は、中真空条件のチャンバー内で、2 つのノズルから溶液を噴射し衝突させることで生成した数 μm 厚の液体シート（フラットジェット）の透過光を XAS 測定する手法である [19]。

1.1.3. 時間分解軟 X 線吸収分光法 (TR-SXAS)

溶液中の光反応の TR-SXAS は、透過法による溶液 XAS 測定の技術革新や第 3 世代放射光等の大強度軟 X 線光源の発展に伴って報告されるようになった比較的新しい研究である。報告されている TR-SXAS を模式的に図 1-2 に示した。透過型セルを用いる手法とフラットジェットを用いる手法の 2 つがよく知られている。これらの手法によって、光反応中の鉄錯体を中心金属側の Fe-L 吸収端または配位子側の N-K 吸収端で TR-SXAS した研究が報告されている [20-22]。

最初に報告されたセルタイプの TR-SXAS では、生体試料中の光反応への応用の可能性が示されたが、その後の報告はない [23]。近年は、効率的なレーザー励起による測定という観点から、膜損傷のリスクがなく高繰り返し励起レーザーが使用可能なフラットジェットを用いた TR-SXAS の報告が増えている [20, 21, 24-27]。これらの手法の生体試料や揮発性の高い溶媒などへの応用の実現性は低いと考える。多様な色素試料に対し、TR-SXAS による分析を可能にする実験手法はまだ報告されていない状況にある。

1.1.4. セルを用いた新しい TR-SXAS 装置の開発

本研究では、TR-SXAS の測定対象試料を多様化し、たんぱく質-色素複合体やクロロフィル会合体など電子伝達系を構成する生体色素分子に適応するため、セルを用いた TR-SXAS の利点に注目した。セルタイプの SXAS では真空中に試料をさらす必要がなく、液体温度、電極電位などの反応条件を制御でき、溶液中の様々な化学・生物現象や光化学の系へ適用できる可能性がある。また、溶媒蒸気のスpekトルの影響を無視できるため、多様な溶媒を選択できる。

既存の TR-SXAS におけるセルでは、測定対象に応じてその場で吸光度を精密に制御し、吸光度を変えて電荷分離・電荷移動の測定において重要と予

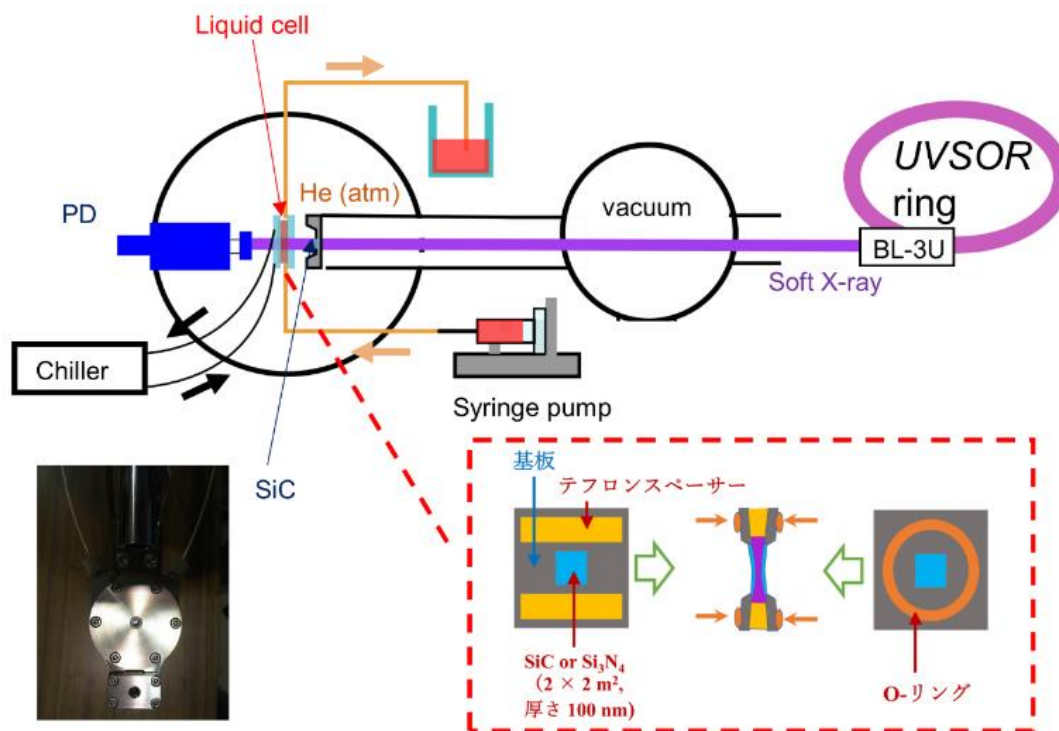


図 1-3 厚さ可変セルを用いた透過法による溶液 XAS 測定装置の概要。
 厚さ可変セルはヘリウム大気圧の試料槽に配置される。セルは液体層を 2 枚
 の SiC 膜または Si_3N_4 膜で挟むことで構成される。文献[16]を参考に作成。

想される同一試料中の複数の吸収端で測定を行うことはできていない。多様な色素分子に TR-SXAS を適応でき、なおかつ複数の吸収端で同一試料を分析できる装置を開発する必要がある。

1.1.5. 厚さ可変の透過型液体セルによる XAS 測定

TR-SXAS 測定における試料の多様化に寄与すると期待されたのが、分子科学研究所で開発された透過型厚さ可変セルである [15, 16, 28, 29]。

厚さ可変セルを用いた溶液 XAS 装置の模式図を図 1-3 に示した。この装

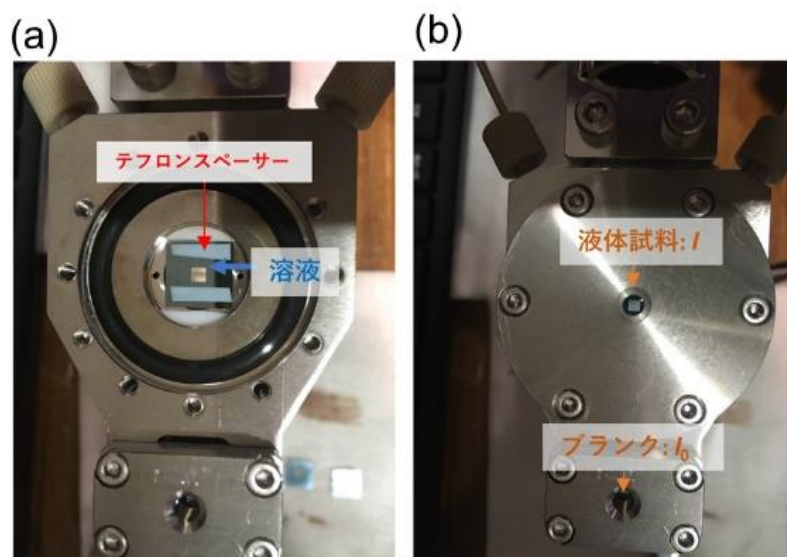


図 1-4 使用した軟 X 線用厚さ可変セル。(a) セルの液体層側。2 枚のテフロンスペーサーの間を溶液は流れる。(b) 組み立て後のセル。液体試料用のセル (I) の下側に溶液が入らないブランク用のセル (I_0) が取り付けられている。

置では、セルが配置されたチャンバー内のヘリウム大気圧を制御できる。ヘリウム圧によって窓材で挟まれた液体層の厚さを 20 ~ 2000 nm の幅広い範囲で可変し、X 線の吸光度を精密に調整できる[16, 30]。本装置によって、従来困難であった溶媒有機分子や溶媒水分子を C-K 吸収端、N-K 端、O-K 吸収端から SXAS 測定することが可能となった。この装置を用いてピリジン水溶液の濃度依存性やベンゼンの温度に依存した構造変化などの水溶液中の分子の局所構造が明らかにされている[15, 29]。

以下では厚さ可変セルによる SXAS 測定の詳細について記述する。

透過型厚さ可変セルは、液体層を 2 枚の窓材で挟み込み、外部両面から O-ring で圧迫することで構成される。窓材に大きさが 2 mm 角、厚さが 100 nm

の Si_3N_4 、または SiC 薄膜 (NTT-AT) が用いられる。窓材の材質は、測定を C-K 吸収端か N-K 吸収端で行うかの違いによって、吸収に被りがない材質を選択する。

図 1-4 (a) に示すように窓材における支持基板の液体層側の上下には 100 μm 厚のテフロンスペーサーが配置されており、その間を横方向に液体試料が流れる仕組みになっている。図 1-4 (b) のように溶液セルのホルダーには液体試料が入る溶液セル (I) と窓材による吸収の効果を取り除くためのブランクとして、2 枚の窓材のみで構成されたセル (I_0) が取り付けられている。液体セルの位置を上下にスライドさせるだけで、それぞれの透過光強度が測定できる。測定した透過光強度を用いて Lambert-Beer の法則 $\ln(I/I_0)$ の関係式から吸光度を算出し、液体セルを構成する窓材分の吸収が除かれた溶液試料の XAS スペクトルが得られる。

厚さ可変セルが配置されるヘリウム大気圧チャンバーの圧力条件は、チャンバー内へ流入させるヘリウムガスの流量をマスフローコントローラーで制御し、ヘリウムガス出口のニードルバルブを調整することで可変できる。その範囲は 1 atm ~ 1 atm + 30 kPa である。ヘリウム圧を変えると、窓材の弾性によって液体層の厚さを 20 ~ 2000 nm の範囲で精密に制御することができる。これにより、試料濃度や溶媒に応じて、軟 X 線の透過率を最適化することができる。液体層の最適化に必要な圧力条件は、測定試料に応じた試料の粘性条件や窓材の材質によっても変わり、その都度、調整の必要がある。

厚さ可変セル上での放射光のビームサイズは、試料槽と超高真空条件 ($<1.0 \times 10^{-5}$ Pa) のビームラインの間を隔てる、 SiC 膜または Si_3N_4 膜の真空隔壁窓の大きさによって決まる。セルは窓の直下 (間隔 5 mm 以内) に配置されているため、ビームサイズは窓サイズと同一視できる。真空窓サイズが大きいくほど透過する液体層の厚さが不均一となるため、可能な限り小さい窓材の利用が望ましい [16]。放射光の透過光量とのバランスから、本研究では厚さ 100 nm、窓サイズ $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ の窓材を採用した。

液体試料はガスタイトシリンジに封入して、シリンジポンプによって送液することで容易に交換することができる。試料を流す前に試料調製に用いた

溶媒を流す必要がある。

セル内に溶液を満たすのに必要な試料の量は 2 ml 程度で十分である。対照的に、フラットジェットによる XAS 測定では安定した液体層の形成のために、数 ml/min で溶液を流す必要があり [21]、必要とする溶液試料の量も多い。厚さ可変セルの応用により、希少なサンプルでも少量で TR-SXAS 測定ができる可能性がある。

また、チラーによる温度制御システムが取り付けられており、セルの温度は $-5 \sim 80$ °C まで制御可能である [15, 31]。この制御システムによって、試料温度はモニター温度と ± 1 °C の誤差範囲で一致させることができる [32]。

厚さ可変セルを TR-SXAS に応用することができれば、例えば金属錯体色素分子の光反応を、同一のセルで複数の吸収端から測定できるはずである。つまり、セル厚を変えて TR-SXAS を行うことで、色素分子の配位子を構成する軽元素 (C, N, O) の K 吸収端や中心金属の L 吸収端の両面からの測定が期待される。また、従来の TR-SXAS では報告されていない様々な濃度や溶媒中の試料の光反応を測定できる可能性がある。既報の TR-SXAS [22, 23] のように、対象の吸収端ごとにセルの切り替えや工夫を行う必要がなくなり、測定の効率を大きく向上させる効果も期待される。

チラーによる温度制御システムを、レーザー加熱による試料温度の上昇を防止するために使用することもできる。

本研究では多様な溶液試料を分析可能な装置を開発するため、この透過型厚さ可変溶液セルによる溶液 SXAS 装置を TR-SXAS に応用した。

1.1.6. セルや真空窓を構成する窓材

本研究で扱う厚さ可変セルや真空隔壁には SiC 膜や絶縁体である Si_3N_4 膜が窓材として使用されている。NTT-AT 社製のこれらの窓材は、 Si_3N_4 膜はアモルファス、SiC 膜は多晶質であると記載されている (<https://www.ntt-at.com/product/membrane/>)。 Si_3N_4 膜は SiC より絶縁性の高い材質として知られ、絶縁基板としても用いられる。SiC 膜は SiC 膜と Si_3N_4 膜は成膜温度で

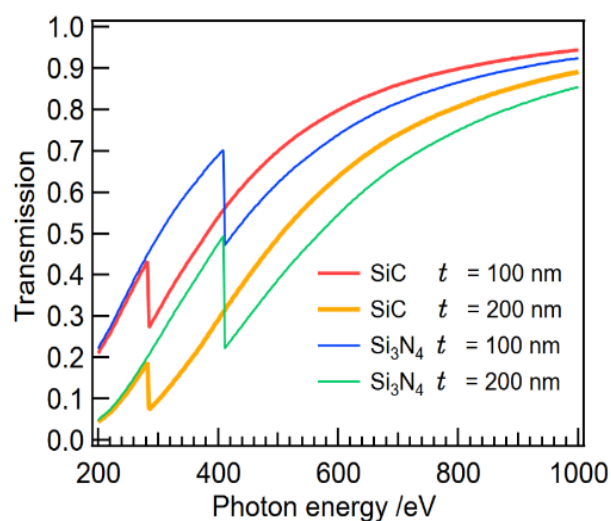


図 1-5 SiC や Si₃N₄ の軟 X 線透過率。横軸は光子エネルギー、縦軸は透過率を示す。SiC と Si₃N₄ についてそれぞれ、厚さ 100 nm、200 nm の透過率が示されている。

https://henke.lbl.gov/optical_constants/ で計算。

ある 800 度以上の加熱に対しても高い耐熱性を持っているため (NTT-AT との私信で確認)、レーザーによる加熱にもある程度の耐久性があると予想される。これらの膜は、軟 X 線に対して透過率が高く、SXAS 測定における真空隔壁窓やサンプルホルダーとして利用される。

本研究で用いた窓材は、100 nm 厚の SiC 膜の薄膜である。SiC と Si₃N₄ の厚さ 100 nm と厚さ 200 nm の窓材の透過率を図 1-5 に示した。軟 X 線透過率が高いといっても、どちらの窓材でも 500 eV 以下では 50% 以下であることがわかる。200 nm と 100 nm 厚の窓材を比較すると、SiC と Si₃N₄ のどちらも、100 nm の厚さで 20% 以上、500 eV 以下における軟 X 線の透過率が高い。

セルを用いた溶液試料の TR-SXAS 測定の場合、セル本体に 2 枚の窓材が用いられる。これに加えて、超高真空条件のビームラインとの真空隔壁、へ

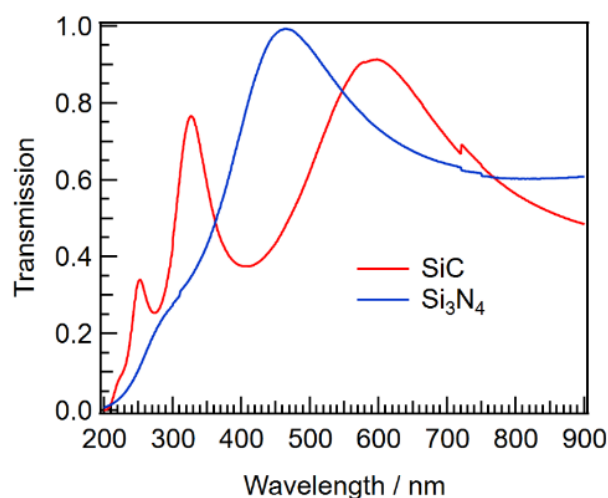


図 1-6 厚さ 100 nm の SiC 膜と Si₃N₄ 膜の UV-Vis スペクトル。
横軸は波長、縦軸は透過率を示す。赤線は SiC 膜、青線は Si₃N₄ 膜の UV-Vis スペクトル。軟 X 線に対しての透過率が同程度であっても、可視光の各波長の透過率は材質によって大きく異なる。

リウム大気圧の試料槽と検出器槽との真空隔壁として 2 枚の窓材が必要となる。そのため、試料を透過する軟 X 線は、検出されるまでに計 4 枚の窓材を透過する必要があり、減衰も大きくなる。本研究では、TR-SXAS において S/N 良く軟 X 線を検出するために、100 nm 厚の窓材を使用し、窓材による減衰を可能な限り少なくした。

TR-SXAS のためには、X 線の透過率だけではなく紫外光・可視光の透過率も重要である。セルに封入された液体を効率よく励起するためには、窓材の吸収を考慮してレーザーの波長や励起強度を選択する必要がある。

図 1-6 に厚さ 100 nm の SiC 膜と Si₃N₄ 膜の UV-Vis スペクトルの比較を示した。400 nm の透過率では、SiC 膜が 0.37 であるのに対し、Si₃N₄ 膜では 0.74 で 2 倍程度の違いがある。励起波長に合わせた窓材を選択することにより、高効率な試料励起ができると予想される。

1.2. TR-SXAS 装置の開発のための基本要素

本研究は厚さ可変セルを用いた TR-SXAS 装置の開発を目標とする。本節では、高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設フォトンファクトリー (KEK PF) において、レーザーによる試料励起と放射光による probe の pump-probe 実験を行うための基本的な要素について記述する。

1.2.1. 放射光 (probe 光)

本研究における pump-probe 実験では、放射光軟 X 線を probe 光として利用する。本研究のような時間分解実験では、パルスどうしの時間間隔が長く、1 バンチ当たりの電流値が高いシングルバンチを利用する。

実験はシングルバンチを利用可能な KEK PF リング・ハイブリッド運転

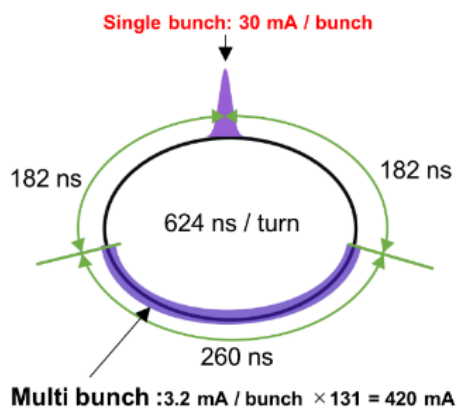


図 1-7 Photon Factory ハイブリッド運転モードのフィルパターンの模式図。フィルパターンは 30mA のシングルバンチと、総電流 420 mA (= 3.2 mA / bunch × 131) のマルチバンチで構成されている。シングルバンチを紫色のピークで、バンチトレイン部を紫色の太線で示した。マルチバンチとシングルバンチの間隔は 182 ns ある。マルチバンチどうしの間隔は 2 ns であるのに対し、シングルバンチ間の時間間隔は約 624 ns ある。時間分解実験では、この長い時間でなおかつ高い電流のバンチであるシングルバンチを利用する [36]。

モード時に行った[33]。図 1-7 に KEK PF-2.5 GeV リングのハイブリッド運転モードにおけるフィルパターンの模式図を示す。そのフィルパターンは、シングルバンチ（最大電流値:30mA、パルス幅 45 ps rms）とマルチバンチトレイン（131 バンチ、総電流値 420 mA）の組み合わせで構成されている[34]。

PF リングの高周波(RF)加速周波数は 500.08 MHz、ハーモニック数は 312 であることから、シングルバンチの繰り返し周波数は 1.6 MHz(= 500.08 MHz / 312) と見積もられる。本研究における TR-SXAS はこの 1.6 MHz の放射光のシングルバンチを probe 光として、励起レーザーのタイミングを同期することによって行う。

1.2.2. 励起レーザー（pump 光）



図 1-8 励起レーザーとして使用した Yb:KGW レーザー PHAROS（Light-Coverision 社）。製品紹介ページ (<https://lightcon.com/product/pharos-femtosecond-lasers>)より。

サブナノ秒以下の短い時間スケールの光反応を観測し、高繰り返しの効率の良いレーザー励起を行うため、周波数可変機能（ ~ 1 MHz）を備えたフェムト秒レーザーを励起光源として採用した。図 1-8 に示した導入したレーザーを示した。このレーザーシステムは、Yb:KGW（Ytterbium doped Potassium-Gadolinium Tungstate）結晶をレーザー媒質とした高出力フェムト秒レーザー（PHAROS, Light Conversion）である。

本レーザーは、PF-AR NW-12A での X 線によるソフトクリスタルの時間分解結晶構造解析[35]や PF BL-16A でのピコ秒 pump-probe 共鳴軟 X 線散乱測定[36]などでも活用された実績のあるレーザーシステムである。レーザー出力の基本波は 1030 nm であり、第二高調波（515 nm）、第三高調波（343 nm）への切り替えが可能である。そのため、研究対象となる色素分子の吸収に合わせて適切な励起波長を選択できる。本研究では、第二高調波（SHG 515 nm, 290 fs）を選択し、pump 光として使用した。

1.2.3. レーザー遅延制御システム

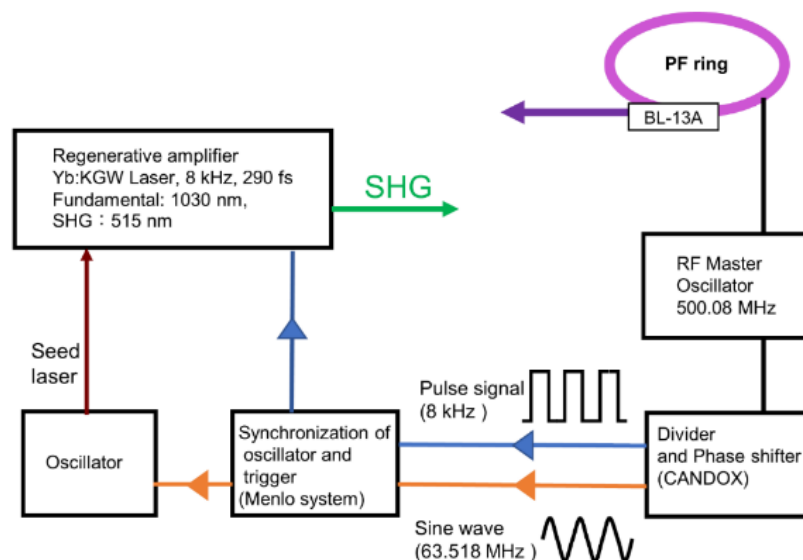


図 1-9 放射光とレーザーのタイミング同期のための信号の流れ。

RF Master Oscillator : RF 加速周波数、Driver and Phase shifter : トリガクロック遅延装置 (分周器 + 位相シフター)、Synchronization of oscillator and trigger : 周波数同期モジュール、Oscillator : レーザー共振器、Regenerative amplifier : 再生増幅器。

PF の RF 信号の 500.08 MHz をトリガクロック遅延装置で分周し、パルス信号とサイン波が作られる。この二つの信号を周波数同期モジュールに入力し、サイン波はレーザー発振のタイミングと同期される。また、パルス信号は再生増幅器と同期される。トリガクロック遅延装置によって、出力する 2 つの信号の位相を制御することで、レーザーの遅延時間を発振のタイミングから変えて、放射光と同期させることができる。

Pump-probe 実験を成功させるためには、過渡吸収変化の測定でレーザーと放射光の時間原点が高い精度で一致していることが重要である。レーザーパルスと放射光のシングルバンチを高い精度で同期するために、レーザーの発振のタイミングを KEK PF の高周波 RF (Radio Frequency) 信号で外部同

期する必要がある。そのために、トリガクロック遅延装置（84DgR5C03, CANDOX）と周波数同期モジュール（Menlo systems）を採用した。この2つのシステムを組み合わせてレーザー発振を行うことで、レーザー発振のタイミングをRF信号で外部同期することができる。さらに、外部同期に使用するRF信号の位相を電氣的にシフトさせることで、放射光とのタイミング同期やレーザーの遅延時間を掃引することが可能となる。

トリガクロック遅延装置は、分周器と位相シフターであるIQ（In-phase/Quadrature）変調器、デジタルカウンタとしての機能を持っている。そして、 ± 5 ps以内のジッターで外部トリガーを出力できる装置である[10]。

また、周波数同期モジュールは500 fs以下のジッターで、トリガクロック遅延装置によって出力された外部トリガーとレーザーオシレーターの発振を同期することができる装置である。

トリガクロック遅延装置から出力される信号の位相遅延（phase delay）はIQ位相変調器、デジタルカウンタ機能で制御・可変できる。本同期システムを使用することで、レーザーパルスの時間的遅延を発振から変えて、時間原点の調整や遅延時間のスキャンができる。

図1-9に図示したレーザーと放射光のタイミング同期の信号のための手順について記述する。前提条件として、本研究で利用したレーザーの繰り返しは8 kHzである。

まず、トリガクロック遅延装置の分周機能によって、PFリングのRFマスタークロックの500.08 MHzを分周し、正弦波（ $63.518\text{MHz} = 500.08\text{MHz} / 8$ ）とパルス信号（ $8\text{kHz} = 500.08\text{MHz} / 62400$ ）を出力する。正弦波はレーザーオシレーターの同期用外部トリガーとして、パルス信号は再生増幅器の繰り返し周波数を制御するために用いられる。これらの信号は、周波数同期モジュールを通して、レーザーオシレーター、再生増幅器と同期される。これにより、放射光と同期されたレーザー光が、8 kHzの繰り返しで出力される。

1.2.4. デジタルロックインアンプ



図 1-10 本研究で採用した UHF-デジタルロックインアンプ (Zurich Instrument)。参照信号によってノイズに埋もれた特定周波数帯の信号を復調することができる装置である。

TR-SXAS の検出系において、微弱な溶液試料の透過信号の時間構造を読み取るため、図 1-10 に示すノイズに強い検出装置である UHFLI 600 MHz デジタルロックインアンプ (Zurich Instruments) を採用した。

Pump-probe 実験では特定の時間領域のパルスを選択的に観測する必要性が生じるため、放射光軟 X 線のシングルバンチの時間構造をバックグラウンドのノイズに負けずに取得することが重要である。

図 1-11 にロックインアンプの信号測定の様式図を示した。ロックインアンプは、参照信号を用いて入力信号を変調し、特定周波数帯の信号のみを復調する装置である。デジタルロックインアンプを用いて、放射光の時間構造を観測すると、S/N よく高精度に放射光の時間構造を読み取ることができる。

本実験において参照信号とするのは、放射光の RF 加速周波数を分周した信号と同期して発振しているレーザーの繰り返しの 8 kHz の信号である。参照信号によって入力した放射光の信号に変調をかけ、放射光の周波数成分の

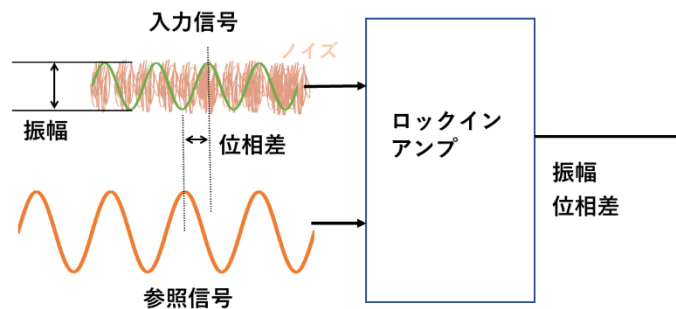


図 1-11 ロックインアンプによる信号測定のご概念図[37]。ノイズに埋もれた微小信号でも、参照信号によって変調をかけることで復調し、S/Nを大幅に改善できる。

みが選択的に抽出される。放射光のバンチ構造以外のノイズ成分が効率よく除去される。デジタルロックインアンプでは放射光の波形の振幅と入力した参照信号との相対位相が測定されており、このような検出手法は位相敏感検出法と呼ばれる[37]。

デジタルロックインアンプを時間分解実験において使用する理由は、S/Nよく信号を検出するだけでなく、レーザーとタイミングのあった放射光シングルバンチの情報だけを選択的に抽出するゲート検出を行うためでもある。本研究で使用したデジタルロックインアンプには、ボックスカーアベレージ機能と呼ばれる機能が備わっている。この機能により、特定の時間領域の信号のみを切り出し、積算することができる。ロックインアンプによって読み込んだ放射光のハイブリッド運転モードの波形に対し、ボックスカーアベレージ機能によって、レーザーと時間原点が対応する X 線のパルスにゲートをかける。ゲートをかけた信号強度を出力することで、レーザーによって励起された試料由来の信号を選択的に記録できる。

1.2.5. Pump-probe 実験におけるレーザー照射条件

表 1-1 セルを用いた TR-SXAS のレーザーの照射条件。

	研究 A*[23]	研究 B* [79]	研究 C* [22]
試料	[Fe(tren(py) ₃)] ²⁺ 100 mM CH ₃ CN 溶液	[Fe(tren(py) ₃)] ²⁺ 100 mM CH ₃ CN 溶液	[Fe(bpy) ₃] ²⁺ 100 mM 水溶液
セル	Si ₃ N ₄ 膜 (100 nm 厚) 2 枚	Si ₃ N ₄ 膜 (100 nm 厚) 2 枚	Si ₃ N ₄ 膜 (50 nm 厚) Si ₃ N ₄ 膜 (100 nm 厚)
波長 (nm)	560	560	400
繰り返し (kHz)	1	0.5	2
平均出力 (mW)	4	2	6
パルスエネルギー (μJ)	4	4	3
エネルギー密度 (mJ/cm ²)	23	3	6

セルを用いた溶液試料の TR-SXAS では、膜損傷の可能性が既存研究において示唆されている[21]。セルを用いる TR-SXAS を行うにあたって照射強度を最適化することは、測定を成功させるにあたって最も重要な要素の一つであると予想される。

表 1-1 に溶液セルを用いた TR-SXAS の先行研究におけるレーザーパラメーターを示した。表中に示されているように、励起レーザーの繰り返しは 2 kHz 以下であり、本研究で設定したレーザーの繰り返しである 8 kHz より少ない。既存研究のように、低繰り返しのレーザーの照射であればセルの損傷は比較的抑制されていたと推測される。

近年、効率のよい高繰り返しのレーザー励起による測定は可能なフラットジェット法が好まれる 1 つの要因にもなっており[21]、高繰り返しのレー

レーザー励起を実現することはセルを用いた TR-SXAS を発展させる上で重要である。

1.2.6. 本研究における TR-SXAS 装置開発

本研究では厚さ可変セルの溶液 XAS 装置と波長可変レーザー、レーザー遅延制御システムを新しい TR-SXAS 装置の基本的要素とした装置開発を目指した。以下にその目標と本研究における課題を記述する。

一つ目は、レーザー光によって厚さ可変セル内の溶液試料を励起することである。そのためには、セルの位置にレーザー光を放射光と同軸で導入するための、光路の構築が必要であった。

二つ目は、約 70 ps のパルス幅の放射光と 290 fs のパルス幅の励起用フェムト秒レーザーを精密に時間的に同期し、幅広い時間スケールで進行する光反応を観測するためのレーザーの遅延制御システムを構築することである。そこで、本章で記述したトリガクロック遅延装置と周波数同期モジュールによる電氣的な遅延制御の手法を導入する方針とした。これらの装置を導入することで、レーザーに $10^{-12} \sim 10^{-6}$ 秒の遅延をつけられる。高い精度で放射光とレーザー光の同期を実現するためには、実際の試料位置において、レーザー光と放射光が空間的に高い精度で一致していること、また両ビームのタイミングを同時にモニターし調整するための手法の確立が必要であった。

三つ目は光反応による微弱な信号の変化を観測するための、高精度な信号検出・記録系を構築することである。厚さ可変セルの透過法による XAS 測定装置に放射光をパルス検出する機構を組み込み、高感度かつ高精度にレーザーによるスペクトルの変化を鋭敏に観測する検出・記録系を構築する必要があった。

四つ目は、高繰り返しレーザーによる高効率な励起を行うための励起レーザーの照射条件を決定することである。そのために、レーザー照射によるセルの損傷状況やレーザー照射条件を実験的に検証する必要があった。

本研究では 2 章では三つ目までの課題に、3 章では四つ目の課題に取り組

むことで、多様な色素試料を分析可能な TR-SXAS 装置の開発を目指した。

1.3. 研究対象とした色素分子

開発した TR-SXAS 装置の生体色素への応用に向けて、基礎的かつ生体色素との関連の深い 2 種の色素分子を研究対象とした。

1 種は、クロロフィル a やヘム鉄などの代表的な生体色素を含む色素群であるポルフィリン化合物である。もう 1 種は、光誘起によってスピン転移を示す代表的なモデル錯体として知られる鉄 (II) 錯体である。光誘起によるスピン転移現象は生体内における光反応においても基礎的かつ重要な現象の一つである。

1.3.1. プロトポルフィリン IX

生体由来の色素分子の TR-SXAS に向けて、その代表例であるポルフィリン化合物を研究対象とした。

ポルフィリン (porphyrin) は、ヘム鉄やクロロフィル、クロリンなどの生体色素の基本骨格と知られる。ポルフィリンは、4 つのピロール分子がアルデヒドと縮合してできた環状テトラピロール構造を持つ化合物である [38, 39]。

ポルフィリンは中心に金属イオンを取り込んで四座配位子として働き、 π 共役系が分子全体に広がった平面性が高い構造をとる。その錯体分子の対称性は D_{4h} として示されることが多い。ヘム鉄などの色素は生体内のタンパク質中では、サドル型やラフル型など非平面化した構造をとることが報告されている [40]。

ポルフィリン錯体は、触媒や食品の染料、がんの治療、生体内における電子伝達系、光捕集アンテナとしての機能など多種多様な分野から注目されている [1, 41, 42]。

ポルフィリン化合物の光吸収による電子遷移は、主に π - π^* 遷移である。その可視・紫外吸収スペクトルの特徴は一般的に、Q 帯と呼ばれる基底状態から最低励起一重項状態 (S_1) への吸収帯が 500 ~ 600 nm にあり、ソーレ

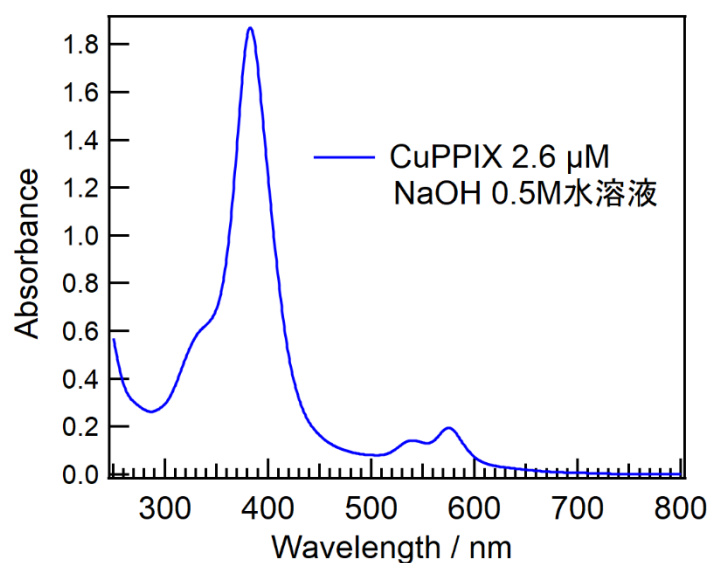


図 1-12 Cu プロトポルフィリン IX NaOH 水溶液の紫外・可視吸収スペクトル。500 ~ 600 nm の Q 帯、400 nm 付近のソーレー帯が確認できる。

一帯と呼ばれる 2 つめの励起一重項状態への吸収帯が 400 nm 付近に現れることである [43]。図 1-12 に Cu (II) プロトポルフィリン IX (CuPPIX) の NaOH 水溶液の紫外・可視吸収スペクトルを示した。CuPPIX の紫外・可視吸収スペクトルには、典型的なポルフィリン錯体の吸収スペクトルの特徴である Q 帯とソーレー帯がみられる。

ポルフィリン錯体の光反応では、中心に配位した金属によって光励起・緩和過程で生じる中間状態の寿命が大きく異なる。励起一重項状態の寿命が $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 秒オーダーと長いポルフィリンは、中心金属に Mg(II)、Zn(II)、無金属ポルフィリンに限定されている [44]。

無金属ポルフィリン、Zn 錯体や Mg 錯体の光励起・緩和過程は最低励起一重状態 (S_1) \rightarrow 三重項状態 (T_1) \rightarrow 基底状態 (S_0) と書き表せる。これらのポルフィリン化合物の S_1 状態からは、電荷分離やエネルギー移動が発生す

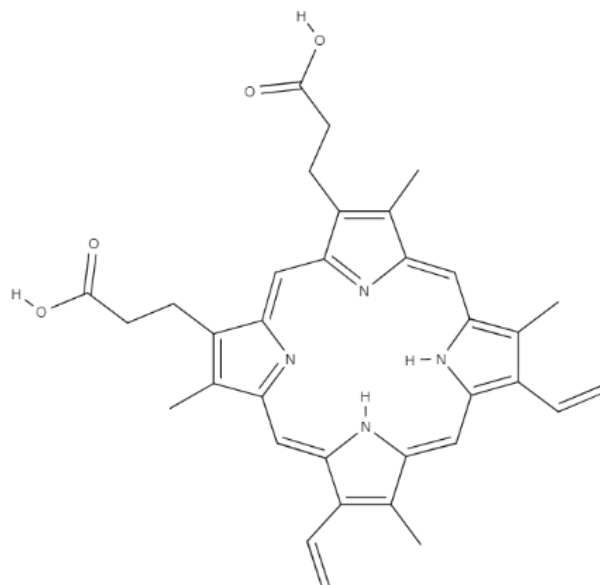


図 1-13 プロトポルフィリン IX (PPIX)の構造式。中心部分を構成するテトラピロール環にはイミン (N:) とアミン (N-H) が2個ずつ存在する。中心に金属が配位するとアミン (N-H) の H 原子が外れて、等価な四座配位子となる。

る。 S_1 状態の寿命が長いほど周辺分子と電子やエネルギーの授与を起こしやすい[41]。そのため、人工光合成の研究ではこれらのポルフィリンが高い収率を得る目的で使用されることが多い[44]。

S_1 状態から項間交差によってスピン状態が転移した T_1 状態が、 S_0 状態へ緩和する過程は禁制のため、 S_1 状態より寿命が大幅に長くなる。クロロフィルなどポルフィリン色素では、 T_1 状態の緩和過程で、エネルギー移動や電子移動など様々な反応が引き起こされる[1]。

T_1 状態のポルフィリンから S_0 状態への緩和過程で発生する反応の1つが、一重項酸素 O_2 ($^1\Delta_g$) の発生である。この現象は、 T_1 状態のポルフィリンが周囲の基底三重項酸素 3O_2 にエネルギーを受け渡すことで、ラジカルな一重

項酸素が発生する現象である。分光実験では、試料損傷の要因ともなる有害な一重項酸素の発生を防ぐため、溶液試料中の脱気作業により溶存酸素を取り除く作業が必要である。

一方、医療分野では一重項酸素発生が悪性腫瘍の治療法として応用されている。この治療法では、まず悪性腫瘍に投入したポルフィリン化合物に光照射を行い、一重項酸素を発生させる。そして発生した一重項酸素が、周囲の悪性腫瘍を破壊するというものである。この治療法は光線力学療法 (PDT) と呼ばれ、近年注目されている[45]。

TR-XAS によるポルフィリンの光反応の研究としては、Ni 錯体における光反応の研究がよく知られている。これは、光励起緩和の過程における Ni 錯体の電子構造の変化を硬 X 線 Ni-K 吸収端での TR-XAS により明らかにした報告である[4]。近年、Fe-M、C-K、N-K 吸収端での TR-SXAS によって、ポルフィリン化合物の光反応中における電子構造の変化を観測した研究が報告されている[27, 46-49]。

XAS によるポルフィリン化合物の研究は、静的な測定も含めテトラフェニルポルフィリン (TPP) など一部の安定なポルフィリンに偏っている[26, 50]。これは、TPP が安定なポルフィリンであり、蒸着薄膜などの XAS 測定のための試料の作製が比較的容易であったためと推測される。分光研究において一般的な溶液試料の XAS 測定でも、これらのポルフィリンが試料として選択されていることが多い[26]。幅広いポルフィリン化合物の溶液試料に対して TR-SXAS を行うためには、対象試料に最適化した試料調製法や測定法を確立する必要があった。

本研究において研究対象としたのは、光線力学療法などで用いられる代表的なポルフィリン化合物であるプロトポルフィリン IX (PPIX) である。このポルフィリンは、中心金属にマグネシウムが配位したクロロフィル a (光合成色素) や塩化鉄が配位したへム鉄などの生体分子の前駆体としてよく知られている。

図 1-13 に PPIX の構造式を示した。無金属の状態ではピロール環の 2 個の N に H が結合して、イミン (N:) とアミン (N-H) という 2 種の窒素の電子

状態がみられる。中心に金属が配位すると H が外れ、中心金属との間で等価な配位結合を生じる。

最近、PPIX が基本骨格である塩化鉄プロトポルフィリン IX (FePPIX-Cl、ヘミン) について、固体試料、DMSO 溶液中 (単量体)、NaOH 水溶液中 (二量体) の異なる化学環境中における電子構造の違いが N-K 吸収端 XAS 測定によって観測した研究が報告された [51]。この報告では、水溶液中におけるスペクトル構造と固体試料の XAS スペクトルの構造が凝集の効果などにより異なることが示されている。これらの効果は光反応における励起種の寿命にも大きく影響するため、様々な環境中でポルフィリンの電子状態を観測することはポルフィリン化合物を人工光合成などに応用する上でも重要である。

本研究では TR-SXAS に向けて、PPIX 錯体の溶液試料を XAS 測定するための手法を検討し、配位子側から N-K 吸収端スペクトル測定を行うことを目指した。また、ポルフィリンの光学的特性に大きく影響する中心金属に注目し、形式的な 3d 電子数が異なる 3 種の第一遷移金属が配位した PPIX 錯体を系統的に溶液 XAS 測定した。形式的な 3d 電子数が中心金属と配位子の相互作用に与える影響について検証した。

1.3.2. 鉄フェナントロリン錯体

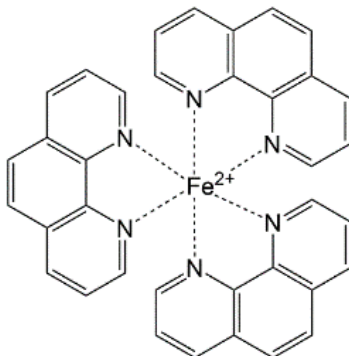


図 1-14 鉄フェナントロリン錯体の構造式。鉄（2 価）に 1,10-フェナントロリン（ $C_{12}N_2H_8$ ）が 3 個、配位した 6 配位八面体構造（ O_h ）を持つ錯体である。

生体由来の色素分子に TR-SXAS を応用する上で、典型的な色素分子の光反応過程の TR-SXAS 測定を実証する必要があった。そこで、生体内におけるヘムたんぱく質と酸素の結合などにも関与する鉄錯体[52]に注目した。本研究では特に、光誘起によるスピン転移を示すモデル錯体である鉄フェナントロリン錯体（ $[Fe(phen)_3]^{2+}$ ）を研究対象とした。この錯体は光反応において、形式的な 3d 電子の配置が変わって低スピン状態の基底状態から、準安定な高スピン状態を形成する特徴がある。

$[Fe(phen)_3]^{2+}$ のように光誘起によって HS 状態と基底状態の可逆的な磁性の変化を示す錯体群は、光誘起スピントロニクス（SCO）錯体と呼ばれる[53, 54]。SCO 錯体は磁気メモリやスイッチングデバイスなどへの応用が期待されており、光反応で生じた HS 状態の寿命をいかに伸ばすかが応用に向けた鍵とされている[55]。

$[Fe(phen)_3]^{2+}$ は室温において赤色の色素分子であり、光誘起によるスピン転移現象を示す錯体である。図 1-14 に $[Fe(phen)_3]^{2+}$ の構造式を示した。

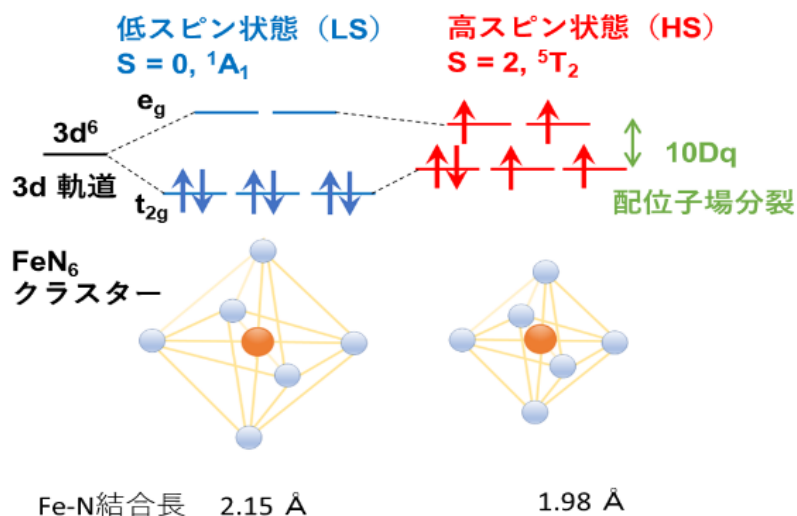


図 1-15 $[Fe(phen)_3]^{2+}$ の低スピン状態、高スピン状態の違い。

$S = 0$ の LS 状態から $S = 2$ の HS 状態にスピン転移が起きると、 t_{2g} 軌道を占有していた 2 つの電子が e_g 軌道に 2 つ電子が入って配位子場分裂 (t_{2g} 軌道と e_g 軌道の分裂のエネルギー幅) である $10Dq$ は減少する。それぞれの状態について、Fe-K 吸収端の EXAFS 解析で求められた Fe-N の結合長を示している [11]。

$[Fe(phen)_3]^{2+}$ は Fe^{2+} に芳香族イミン配位子である 1,10-フェナントロリンが 3 個、配位した 6 配位八面体型錯体である。

図 1-15 に先行研究で報告された $[Fe(phen)_3]^{2+}$ の光反応における 3d 軌道の電子配置モデルを示す。配位子場理論から、 $[Fe(phen)_3]^{2+}$ のように 6 配位八面体型錯体構造をとる第一遷移金属錯体の中心金属の 5 つの 3d 軌道は、縮退が解けて t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂する。 t_{2g} 軌道は d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} から構成され、 e_g 軌道は $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} から構成される。 t_{2g} 軌道と e_g 軌道の分裂のエネルギー幅は配位子場分裂 ($10Dq$) と呼ばれる。 $[Fe(phen)_3]^{2+}$ は基底状態では全スピン角運動量 $S = 0$ の一重項状態 1A_1 すなわち低スピン (LS) 状態をとる。3d 軌道の形式的な電子配置はこの時、 $(t_{2g})^6(e_g)^0$ となる。光誘起により生じ

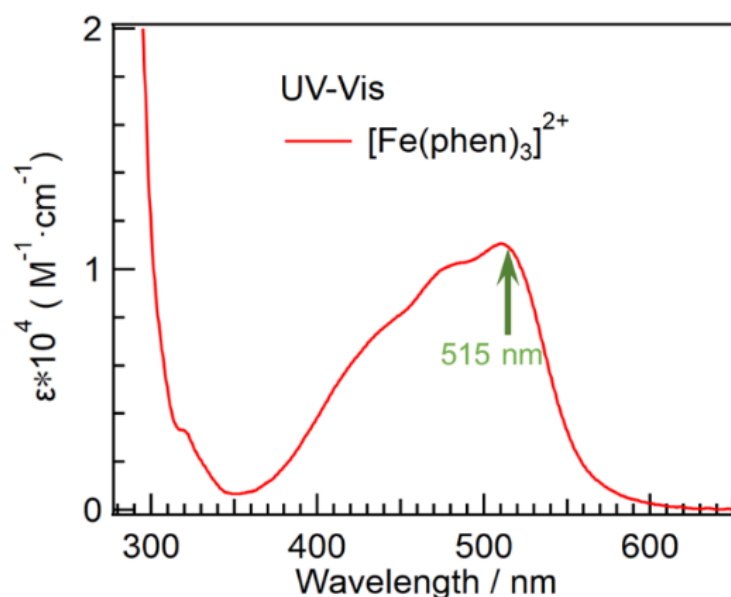


図 1-16 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の可視・紫外吸収スペクトル。350 nm~600 nm にかけて広がる吸収帯は、中心金属から配位子側への電子遷移（MLCT）に相当する。

準安定中間状態では $10Dq$ が減少して、 $S = 2$ の五重項 (5T_2) 状態すなわち高スピン (HS) 状態になる現象を示す。3d 軌道の形式的な電子配置はこの時、 $(t_{2g})^4(e_g)^2$ となる。次に $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ のこの光反応の過程の概要について記述する。

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は図 1-16 の UV-Vis に示したように、400 ~ 550 nm 付近に強い吸収帯を持つ。この吸収帯の極大は 510 nm 付近にあり、そのモル吸収係数は $1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と非常に大きい。この吸収帯は、LS 状態の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の分子内で、 t_{2g} 軌道を占有する 1 個の d 電子が配位子性の軌道へ遷移することに由来する。この過程は、中心金属側から配位子側への電子移動であるため、MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) 遷移と呼ばれる。

MLCT 遷移によって生じた励起状態 (${}^1\text{MLCT}$) から基底状態への緩和過程は複数の段階を経た多段的な過程である。図-17 にその過程をまとめた。こ

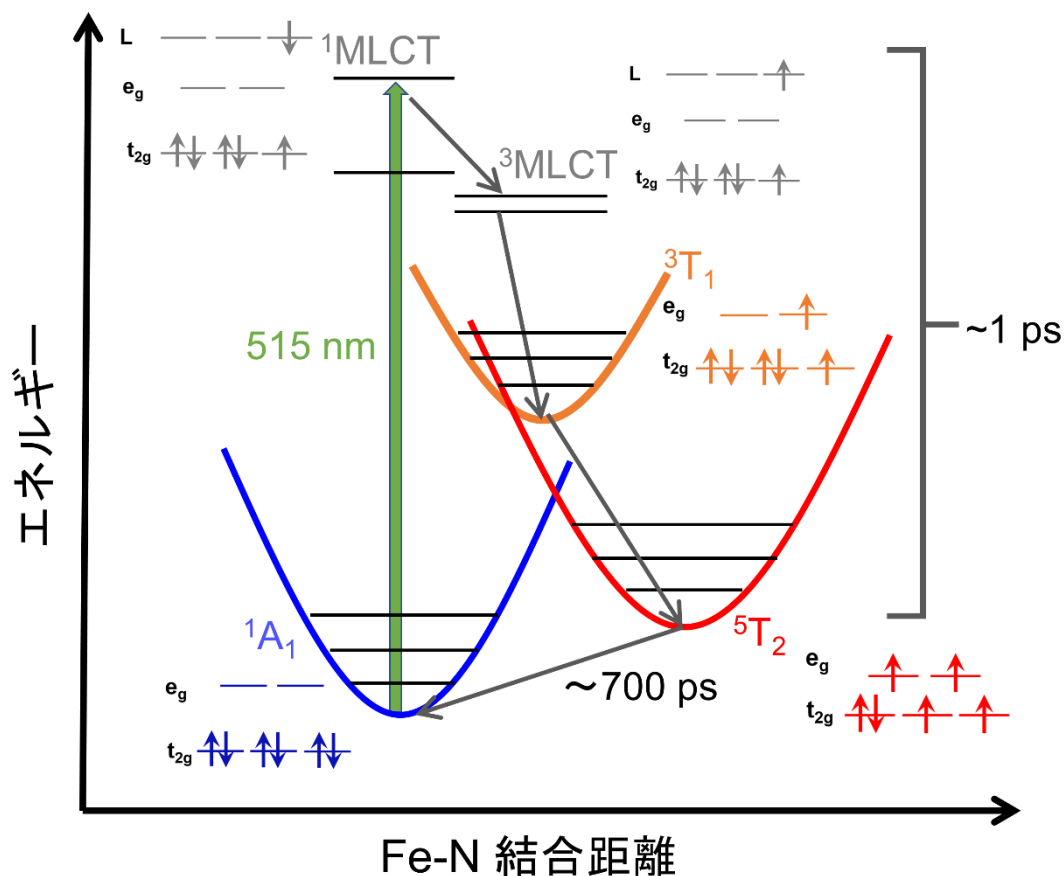
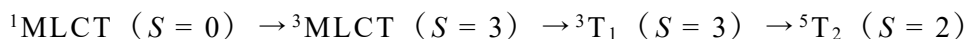


図 1-17 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の光反応のエネルギーダイアグラム。まず、光吸収によって、基底状態 (1A_1) の d 電子が 1 個配位子側へ移動した $^1\text{MLCT}$ 状態が生成する。 $^1\text{MLCT}$ 状態から基底状態への緩和過程は (1) 1ps 以内に終了する準安定な五重項状態 (5T_2) を生成する過程 ($^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT} \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$) と (2) 約 700 ps で五重項状態が基底状態に緩和する過程 ($^5T_2 \rightarrow ^1A_1$) に分けることができる。放射光で観測対象となるのは (2) の過程である。

の過程には 1 ps 以内に完結する早い過程と、寿命が 1 ns 程度の準安定状態からの緩和による遅い過程の 2 つに区分できる。1 ps 以内に生じる早い過程は、いくつかの中間状態を経由して緩和する過程である。この過程は以下のように示される。



まず、 ${}^1\text{MLCT}$ 状態から項間交差によって、 ${}^3\text{MLCT}$ 状態が形成される。この ${}^3\text{MLCT}$ 状態がさらに緩和する過程で、中心金属側へ電子が戻ってくる。戻ってきた電子は配位子場 ($10Dq$) によって分裂した 3d 軌道のうち e_g 軌道に入る (${}^3\text{T}_1$ 状態)。八面体錯体の場合 e_g 軌道は、配位子との配位方向に広がる軌道のため、 e_g 軌道に電子が入ったことで中心金属と配位子間の反発が強まる。 e_g 軌道に電子が 1 個入ったことによって、 $10Dq$ が低下し、フロント則によって 3d 軌道の電子の再配置が起こり、高スピン(HS)の五重項状態(${}^5\text{T}_2$)が生成される[55]。これらは 10^{-12} 秒オーダーで進行する過程である。高次高調波を用いた Fe-M 吸収端の TR-XAS で行われた研究が報告されている[56]。

放射光の 70 ps 程度のパルス幅で計測対象とされるのは、HS 状態から基底状態へ緩和する過程である。この ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^1\text{A}_1$ つまり HS \rightarrow LS の緩和過程は約 700 ps 程度で進行する。これらは可視紫外吸収分光法[57, 58]だけでなく、硬 X 線 Fe-K 吸収端による TR-XAS の測定によって研究されてきた[10]。

時間分解 EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) の測定と解析から、HS 状態の Fe-N 間の結合長が基底状態 (LS 状態) から約 0.17 Å 伸びていることが明らかにされている[11]。このような結合長の増加は、電子配置が変わり、配位子との結合軸方向に伸びた e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) に電子が入ることで起きた電子反発によるものと解釈される。類似のポリピリジル鉄錯体では、Fe-N 間に非局在化していた電荷の局在化を招くとされている[23]。

光誘起 SCO 現象を示す $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ に対し、室温で HS 状態である鉄 2 メチルフェナントロリン錯体 ($[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$) が知られている。 $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ の配位子は、1,10-フェナントロリンの 2 位にメチル基が付属している。 $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ が $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ と対照的に室温で HS 状態となるのは、メチル基が配位子に付属したことによる立体障害による影響である[58]。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の光反応を調べる分光研究では、その HS 状態のアナログ試料として $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ がよく用いられる[11]。F-K 吸収端での TR-XAS の研究でも参照用試料として用いられ、光励起によって生じた $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の HS 状態のスペクトルと $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ の比較がなされて

いる [10, 11, 59]。軟 X 線領域の XAS スペクトルにおいて、HS 状態の特徴を評価するため、本研究では $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ も研究対象とした。

1.3.3. TR-SXAS に向けた色素分子の XAS 測定

生体色素への TR-SXAS の応用に向け、本研究では上述した PPIX 錯体と $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ を研究した。本研究においては、特に中心金属の形式的な d 電子数と電子配置に注目した。1.3.1 項で記述したようにポルフィリン錯体では中心金属がその光反応の性質に大きな影響を与える。また、1.3.2 項で記述したように、3d 電子の配置の違いによって生じるスピン状態の違いは、光誘起 SCO 反応において重要である。形式的な 3d 電子数や配置の違いは、配位子と中心金属間の結合の状態に大きく関係する [60]。配位子の原子吸収端から中心金属の d 電子数の違いやスピン状態の違いを観測することで、配位子と中心金属間の相互作用の変化を観測することを目指した。

1.3.4. 光誘起 SCO 錯体の TR-SXAS 測定

多様な色素分子の光反応素過程に TR-SXAS を応用するための基礎的な位置づけとして、生体色素における光反応の中でも基本的なスピン転移現象の TR-SXAS を実証することが必要であった。そこで、1.3.2 項において記述した $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の HS 状態から基底状態への緩和におけるスピン転移の過程を研究対象とした。この過程は硬 X 線による TR-XAS や可視紫外吸収分光でも研究されており、比較による評価がしやすい。また、それらの先行研究に対して、TR-SXAS を相補的な測定として行う意義もある。

本研究では、配位子原子吸収端である N-K 吸収端と中心金属の Fe-L 吸収端の両面から TR-SXAS を実証し、窒素原子と中心金属間の電子的状態の変化として、スピン転移のダイナミクスを明らかにすることを目指した。

また、2 つ以上の原子吸収端で同一試料に対するスピン転移のダイナミクスの観測を実証することで、電子伝達系や電荷分離過程などの多様な光反応の素過程分析に TR-SXAS が応用可能であることを示すことを目標とした。

1.4. 本論文の目的と構成

本研究では、TR-SXAS で測定できる系を多様化し、電子伝達系を構成する色素分子やたんぱく質-色素複合体などの光反応の素過程分析へ応用することを目標に以下の二つの課題に取り組んだ。

一つ目の目的は多様な色素試料の光反応をカバーした時間分解計測を実現させる装置の構築である。二つ目の目的は色素試料の光反応の中でも最も基礎的な現象であるスピンの転移現象を TR-SXAS 測定することである。

第 2 章では厚さ可変セルを用いた新しい TR-SXAS 装置の開発について、第 3 章においては、TR-SXAS を行うためのレーザー照射要件の検討について記述する。第 4 章においては、本章で記述した PPIX 錯体と $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の溶液 XAS スペクトルの測定手法を確立した。そして、各色素における中心金属の形式的な d 電子数や配置が配位子原子吸収端である N-K 吸収端の XAS スペクトルに与える影響を考察した。第 5 章においては、本研究で開発した装置による TR-SXAS の実証するため、光誘起 SCO 錯体である $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液の光反応を観測した研究について記述する。光反応中の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の配位子側 (N-K 吸収端) と中心金属側 (Fe-L 吸収端) の両面から電子状態を相補的に観測し、配位子と中心金属間の相互作用の変化を両原子周辺の電子的状態の変化として観測することを目指した。第 6 章においては、本研究を総括しまとめた。

第2章

溶液試料の時間分解

軟 X 線吸収分光装置の開発

本研究では多様な条件（異なる濃度や溶媒、吸収端）で溶液試料中の光反応の素過程を分析するため、透過型厚さ可変セルを応用したTR-SXAS装置の開発を目指した。本装置の開発にあたって、レーザーによる試料励起やレーザーと放射光の同期のための機構を透過型厚さ可変セルの装置内に組み込んで最適化する必要があった。

2.1節では、開発したTR-SXAS装置の概要について記述する。2.2節ではTR-SXAS装置の開発にあたって、必要となった開発要素について示す。2.3節では、レーザー光をTR-SXAS装置に導入するために構築した光学系について記述する。2.4節ではレーザーと放射光の時間同期のための、レーザーと放射光の空間的・時間的なアライメントの手法や手順について記述する。2.5節では、光反応によって生じた微弱な信号強度の変化を、高感度・高精度に計測するために構築したシステムについて記述する。

2.1. TR-SXAS 装置の概要

図 2-1 に本研究で構築した TR-SXAS 装置のセットアップの概要を示した。TR-SXAS 装置は軟 X 線領域のアンジュレータビームラインである BL-13A[61, 62]において構築した。装置は分子科学研究所で開発された透過型

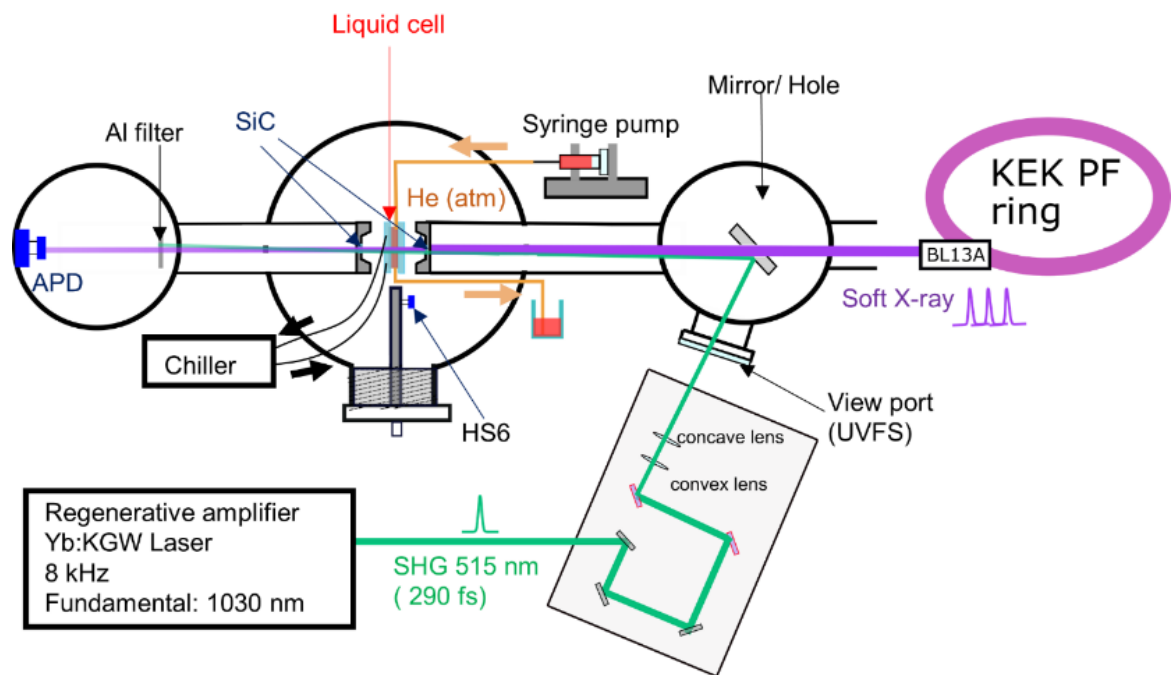


図 2-1 厚さ可変セルを応用して構築した TR-SXAS 装置のセットアップ。
レーザー光を明るい緑色で示し、放射光を紫色で示している。

・ ビームライン

KEK PF の軟 X 線アンジュレータビームライン BL-13A で構築。

・ レーザー導入およびアライメント

View port: レーザー導入用真空窓、Mirror / Hole: レーザー調整用アルミミラー（放射光通過用の径 1mm 穴つき）、HS6: AXUVHS6（タイミング確認用高速フォトダイオード）。SiC: SiC 真空窓 ($t = 100 \text{ nm}$ 、 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$)。

・ 厚さ可変セル関連

Liquid Cell: 厚さ可変セル、Syringe pump: 溶液導入用シリンジポンプ、Chiller: 溶液温度制御用チラー。

・ 検出系

Al filter: レーザー光除去用 ($t = 150 \text{ nm}$)、

APD: 検出器（アバランシェフォトダイオード）。

厚さ可変セルを用いた軟 X 線吸収分光 (SXAS) 装置を応用したものである [15, 16, 29, 32]。図 2-1 の中心に配置された試料槽内に厚さ可変セルが設置されている。

第 1 章でも記述したように、溶液セルは SiC (100 nm 厚) の薄膜で液体層を挟み込んだものである。試料槽内のヘリウム圧によりセル厚を可変し、試料濃度や溶媒、吸収端に応じて吸光度を精密に制御できる。

厚さ可変セル内の溶液試料を励起するための試料励起用レーザー (515 nm, 290 fs, 8 kHz) は、図 2-2 に示すように、試料槽上流に配置された真空チャンバーの側面のビューポートから導入される。チャンバー内に導入されたレーザーは、X 線が通過するように位置を調整した径 1 mm の穴あきミラーによって反射され、放射光とほぼ同軸で厚さ可変セルの位置に入射される。

セルの透過 X 線は、試料槽の後方に配置された検出器槽内で検出される。

1.2..3 項において示したトリガロック遅延装置と周波数同期モジュールによる PF ハイブリッド運転モードのシングルバンチ (30 mA) とレーザーのタイミング同期、およびレーザーの遅延のスキャン機能を組み合わせによって、光反応中の試料の過渡吸収変化を 10^{-12} ~ 10^{-6} 秒の幅広い時間スケールで観測できる。

2.2. 本章の課題と目標

様々な溶媒中や濃度、生体内のたんぱく質との複合体など、多様な色素分子を TR-SXAS により分析するため、厚さ可変セルを応用した新しい装置の開発を目指した。新しい TR-SXAS 装置の開発のためには、以下の課題があった。

一つ目は実際の厚さ可変セルの SXAS 装置に最適化した形で、フェムト秒レーザーによる試料励起の機構を組み込むことである。レーザーを XAS 装置の外部から試料位置に導入するための光学系の構築が必要となった。

二つ目は、レーザーと放射光を精密に厚さ可変セルの位置で空間的・時間的に一致させるためのアライメント手法を確立することである。トリガクロック遅延装置と周波数同期モジュールによるレーザー光の遅延の電気的な同期と制御を精密に行うために、このアライメント作業は重要である。

三つ目は、光反応によって生じた微弱な信号変化をノイズに埋もれず、鋭敏に観測するための検出・記録系を構築することである。

以上の課題に取り組むことで、多様な溶液試料中の光反応の素過程を、サブナノ～マイクロ秒オーダーの幅広い時間スケールで追跡可能な装置の開発を目指した。

2.3. レーザー導入用光路の構築

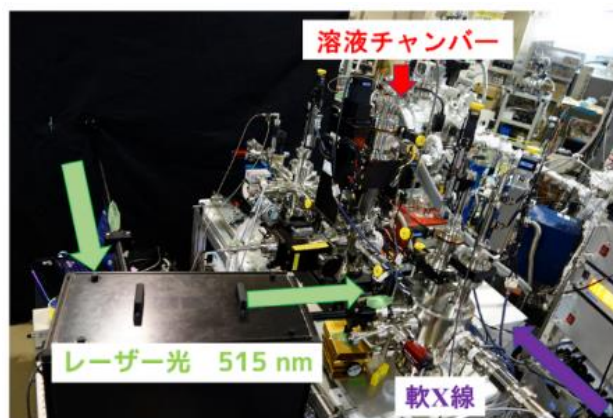


図 2-2 TR-SXAS 装置のセットアップ（写真）。図 2-1 示したセットアップをビームライン上流側から実際に撮影した。レーザー導入のための光学系や光路は安全面を考慮し、パイプやボックスで覆っている。

表 2-1 構築した光学系に用いた光学素子

光学素子	枚数	反射率	用途
銀ミラー	3	> 95 % (45° 入射)	光路作成用
高反射レーザー用ミラー	2	> 99 %	アライメント用
円形可変型 ND (減光) フィルター	1	—	レーザー強度調製用

* レーザーの波長は 515 nm を想定

試料の励起用レーザー光は TR-SXAS 装置のヘリウムチャンバーの上流槽側面に取り付けた石英ガラス製ビューポートから導入した。図 2-2 にそのセットアップを示した。本研究において使用したレーザーシステム (Pharos)

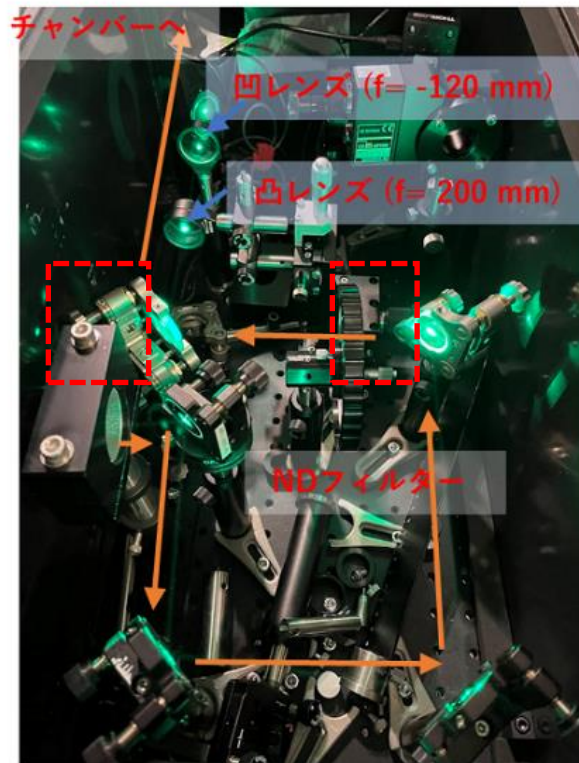


図 2-3 レーザー光のアライメント用に構築した光学系。

赤破線で囲った 2 枚のアライメント用ミラー（径 1 インチ、高反射レーザー用ミラー）によって、光路のアライメントの調整を行った。

から出力された 515 nm の波長のレーザー光が、黒色のパイプ内を通過してアライメント用の光学系が配置されたボックスまで導かれている。レーザー光はボックス内からさらに黒色のパイプ内を通過して、ビューポートから装置内に導入される。

レーザー光を導入し、チャンバー内の光路のアライメントを行うための光学系は、溶液 XAS 装置の脇に設置した光学テーブル上に固定したボックス内に構築した。チャンバー内は真空環境またはヘリウム環境であるため、チャンバーの外側に設置したこの光学系で、レーザー光路のアライメントを行う必要があった。

構築した光学系に用いた光学素子について、表 2-1 にまとめた。図 2-3 に

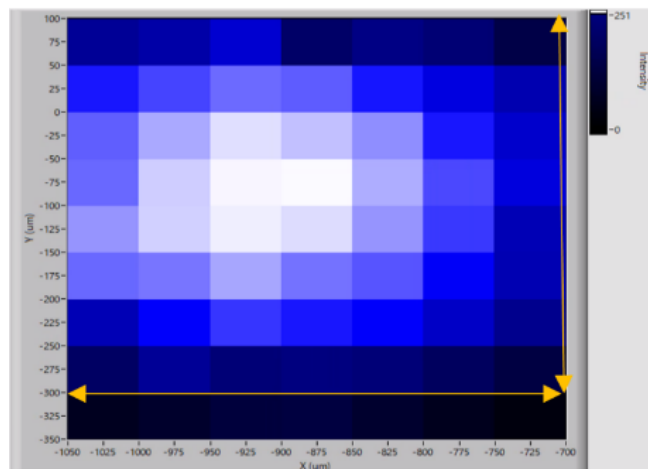


図 2-4 SiC 真空窓の位置でのレーザーのビームプロファイル。
SiC 真空窓を X 軸方向、Y 軸方向にスキャンすることで、計測された。
1 ピクセルあたりのサイズは $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ に相当する。黄色の矢印で
 $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ の範囲を示した。

示す構築した光学系では計 5 枚のミラーを使用した。うち、2 枚はアライメント用で、515 nm のレーザーの波長に対し反射率が 99 % 以上あるミラーを用いた。また、レーザー光の強度調整用に、減光フィルター (ND フィルター) を導入した。

チャンバー内に導入された後のレーザー光はヘリウムチャンバーの上流槽内に設置された穴径 1 mm のセンターホール付きアルミニウムミラーによって反射され、SiC 真空窓に X 線とほぼ同軸で導かれる。レーザーと X 線のパスを同軸にした理由は、溶液セル上における 2 つのビームの重なりを調整し、アライメント用の検出器でレーザーと放射光を同時に検出しやすくするためである。

光学系を配置したボックス内に配置した 2 枚のアライメント用ミラーを用いてレーザー光の光路を調整し、レーザーが放射光と同軸かつ SiC 真空窓 ($200 \times 200 \mu\text{m}^2$) を通って試料槽内に到達するようにした。

レーザー光は光学系に組んだ凸レンズ ($f = 200 \text{ mm}$) と凹レンズ ($f =$

-120 mm) の組み合わせレンズによって集光しながら、チャンバー内に導入した。レーザー光を最大限、試料槽に入射するため、真空窓試料槽と上流槽を仕切る SiC 真空窓の位置が焦点となるようにレンズの間隔を調整した。

SiC 真空窓の XY 軸方向のスキャン機能を使って、SiC 真空窓の位置におけるレーザー光の集光サイズを測定した。図 2-4 に測定されたレーザー光のビームプロファイルを示した。レーザー光のビームサイズは約 $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ 以下であることがわかる。SiC 真空窓を通過したレーザーの溶液セル上でのビームサイズは、X 線のビームサイズと同じ $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ と近似できる。そのため、SiC 真空窓によって減衰されるレーザー光強度は、入射に対し半分以下であると予想された。

チャンバー入射前のレーザー光強度に対する実際の試料位置におけるレーザー光強度を測定した。フォトダイオードとパワーメーターを組み合わせ、チャンバーへの入射前、試料位置での強度を測定することで評価した。

その結果、ビューポート、SiC 真空窓を透過後のレーザー光強度は約 40% 減少していることがわかった。SiC 真空窓における減衰が入射強度に対する半分以下であることが示され、図 2-4 のビームプロファイルが示す結果と一致した。

本測定の結果から、入射レーザー強度の 60% を実際の試料への入射強度として見積もればよいことがわかった。

2.4. レーザーと放射光の同期

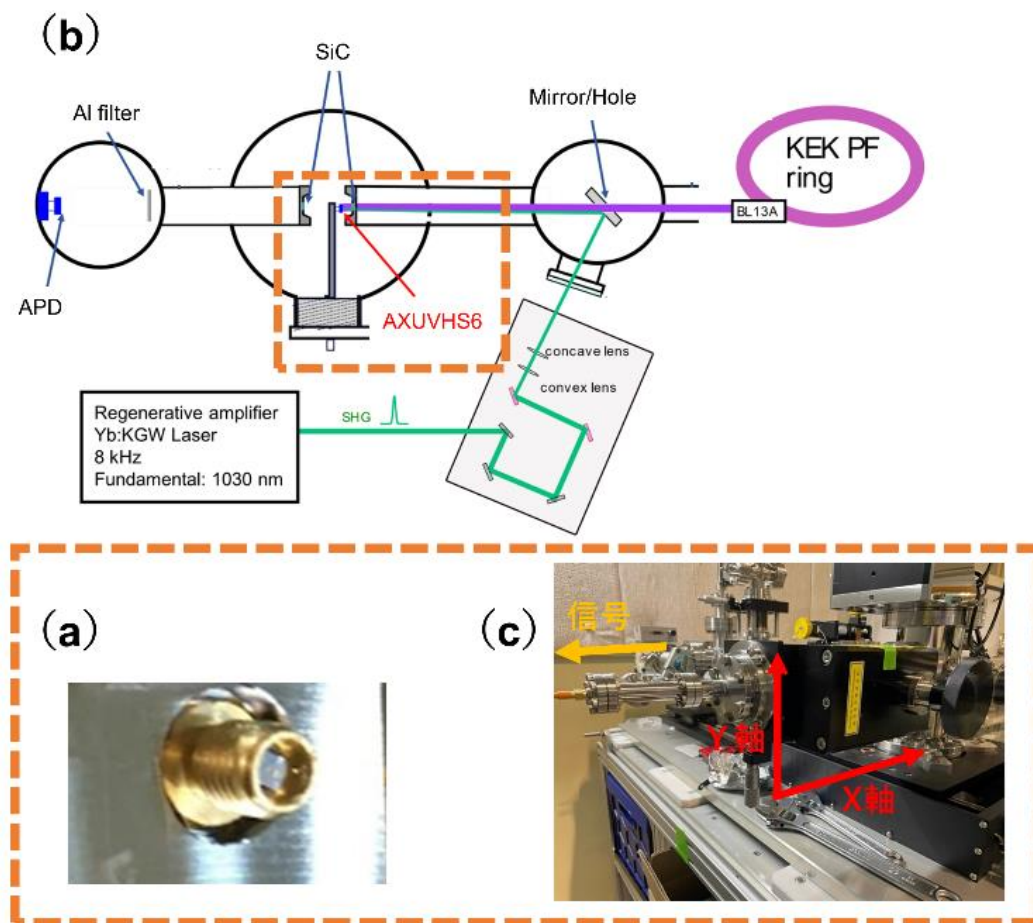


図 2-5 (a) 高速フォトダイオード (AXUVHS6)、(b) 放射光とレーザー光のアライメント時の TR-SXAS 装置のセットアップ、(c) AXUVHS6 の試料チャンバーへの導入及びアライメントのために取り付けした二軸ステージ。

TR-SXAS 測定では、軟 X 線パルスとレーザーパルスが試料位置で空間的・時間的に高い精度で一致していることが重要である。本研究においては、厚さ可変セルの位置において両ビームが空間的に一致していることが重要であった。

2.4.1. アライメント用高速フォトダイオードの導入

放射光とレーザー光を空間的および時間原点を一致させるためのモニターとして、小型の高速フォトダイオード（AXUVHS6, Optodiode Corp.）を導入した。

図 2-5 (a) に、高速フォトダイオード AXUVHS 6 の写真を示す。金色のホルダーの内側に、正方形の素子を取り付けられている。素子は可視光および放射光の両方に対し感度を持つ。その受光面積は $29 \times 29 \mu\text{m}^2$ である。これは、セルの位置における放射光およびレーザー光のビームサイズである $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ より十分に小さい。そのため、この AXUVHS6 を指標として、両ビームの空間的な重なりを受光面積の範囲内で高い精度で保証可能である。

AXUVHS6 の立ち上がり時間は約 50 ps と高速である。そのため、本検出器はパルス幅約 70 ps の放射光とパルス幅 290 fs のレーザー光の時間原点を一致させるためのモニターとしての役割も期待された。

2.4.2. 空間的なアライメントの手法

セルの位置における $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ の放射光とレーザー光を正確に一致させ、セルの透過光にレーザーが照射されていない領域が入らないようにする必要はある。

そこで、AXUVHS6 を横からセルの位置に差し込めるように実装した。図 2-5 (b) に、アライメント時における装置全体の模式図を示した。本検出器の試料位置への導入時は、液体セルを Y 軸ステージによって上方向にずらし、衝突することがないようにした。

アライメントのため、2 軸ステージ上に AXUVHS6 は取り付けた。図 2-5 (c) に実装した 2 軸ステージを示す。X 軸方向と Y 軸方向を手動でスキャンしながら、放射光とレーザー光のビームを追跡できるようにした。

AXUVHS6 で検出した信号は高速 GHz アンプ (HSA-X-1-40, Opto-Science) によって 100 倍の強度に増幅して、UHF-デジタルロックインアンプ (Zurich

Instruments) に入力してモニターした。これは受光面積が極小の検出器で、高い感度でビーム位置をとらえられるようにするためである。放射光に対し、レーザー光のパルスエネルギーは数桁高いため、アライメントの際はレーザー光の入射強度は可能な限り低くし、1 mW 以下とした。

アライメント手順としては、まず 2 軸ステージによって放射光の信号強度が強い位置に大まかに AXUVHS6 を合わせた。次に、X 軸方向、Y 軸方向で 1 軸ずつ位置をスキャンし、ビーム強度が最大となる点を見つけて、X 軸、Y 軸方向のそれぞれで検出器の位置を固定した。レーザー光の強度がこの位置で最大となるように図 2-5 の光学系のアライメント用ミラー 2 枚で、レーザー光路をアライメントした。両ビームを検出している状態で 2 軸ステージを 1 軸ずつスキャンし、両ビームの強度の最大値が出る位置が一致していることを確認した。

以上によって、レーザーと放射光の空間的な一致を保証した。レーザーと放射光のセルの位置において空間的に $29 \times 29 \mu\text{m}^2$ という高い精度で一致させる手順が確立された。

2.4.3. レーザーと放射光の同期システムの構築

セルの位置におけるレーザー光と放射光のタイミングをモニターとして、空間的なアライメントに用いた AXUVHS6 をそのまま用いた。AXUVHS6 で検出した信号をモニターするため、4 GHz デジタルオシロスコープ (RTO1044, Rohde & Schwarz) を用いた。図 2-6 にオシロスコープで記録した放射光とレーザー光のパルスを示す。放射光とレーザー光のタイミングがずれている様子が記録されている。図中に示した遅延時間 (delay) は放射光とレーザー光のタイミングの差に対応している。

セル位置における放射光とレーザー光をオシロでモニターしながら、放射光のタイミングを時間原点として、レーザー光の時間原点を一致させた。第 1 章で詳細を記述したトリガクロック遅延装置と周波数同期モジュールを用いることで、 $\pm 5 \text{ ps}$ の精度でレーザー光のタイミングを放射光に一致させた。

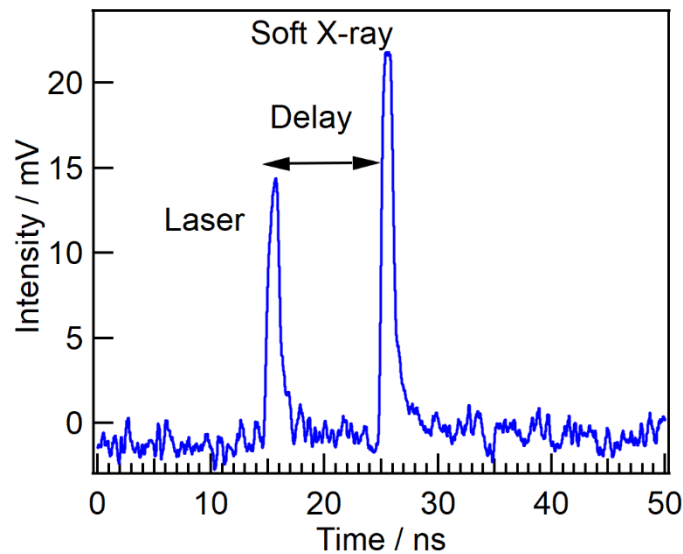


図 2-6 高速フォトダイオードで検出された、軟 X 線放射光とレーザーのパルス。横軸は時間に対応する。放射光に対して 10 ns 程度前にレーザーが到達したことが記録されている。レーザーの遅延は放射光とレーザーのタイミングの時間差に対応する。

以上のように、空間的なアライメントに用いた AXUVHS6 をそのままタイミングモニターとして用いて、放射光とレーザー光の時間原点を一致させた。厚さ可変セルのチャンバー内部における放射光とレーザーの時間原点を精密に合わせる手段を確立したことで、精密にレーザー光を放射光と同期できるようになった。

トリガロック遅延装置と周波数同期モジュールによるレーザーの遅延制御の仕組みを組み込んだことで、本実験装置は $10^{-12} \sim 10^{-6}$ 秒オーダーの幅広い時間スケールで進行する光反応を、1つの実験系で追跡可能な装置となった。

2.5. 放射光（軟 X 線）の検出系・記録系の構築

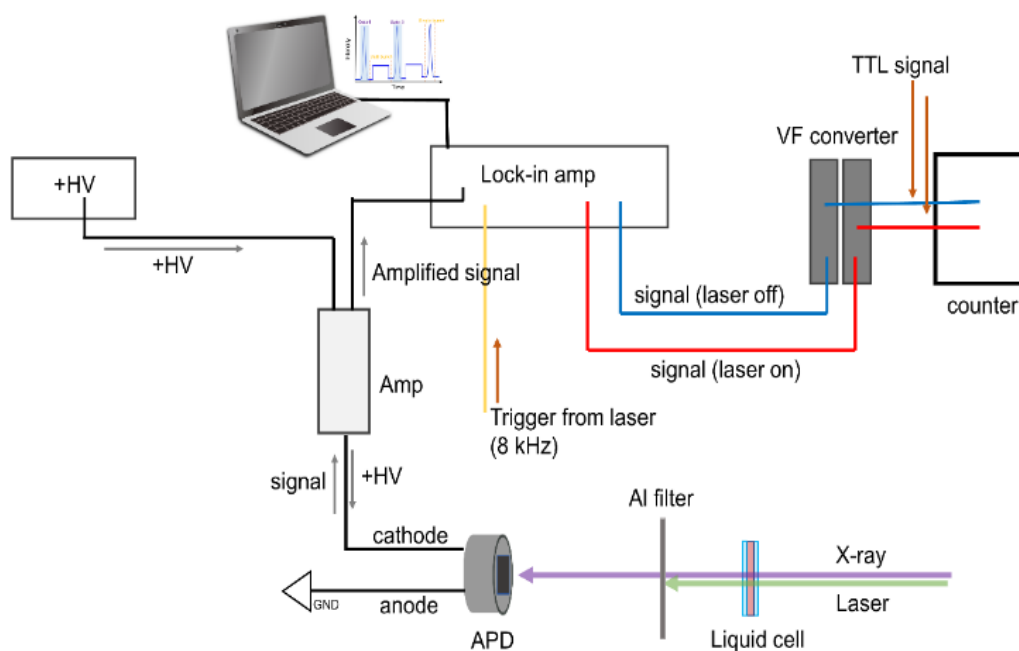


図 2-7 TR-SXAS のために構築した検出・記録系の概要図。セルを透過した透過 X 線は、高感度に信号を検出可能な検出器である APD（アバランシェフォトダイオード）で検出される。検出した信号はデジタルロックインアンプで積算される。レーザーで励起された試料を透過した X 線パルス（Laser on）とそこから 124 μs 、タイミングがずれた X 線パルス（Laser off）がデジタルボックスカーアベレージャ機能でゲートをかけて検出される。

本節では、pump-probe 実験において、光反応における微弱な透過信号強度の変化を鋭敏に観測するための検出および記録系について記述する。図 2-7 に構築した検出・記録系の概要図を示した。本測定系ではセルを透過した軟 X 線パルスを透過法で検出し、その時間構造から特定のタイミングのパルスだけを選択的に記録する。その詳細について、順を追って記述する。

2.5.1. レーザー光検出防止用フィルター



図 2-8 検出器槽まで透過してきたレーザー光。

管の内部で緑色に光っているのが、セルにレーザーが照射されたことによる散乱光や透過光である。

開発した装置の検出器槽において、放射光と同軸に透過してくる、あるいは管内を散乱して伝搬してくるレーザー光が問題となった。具体的には、放射光の同時にレーザー光も検出されてしまうことで、放射光のバックグラウンドが変わってしまう問題が発生した。

図 2-7 に示すように、セルと検出器は、直線上に配置されている。セルを透過したレーザーは、そのまま放射光と同じ光路を通過して、同時に検出されていた。

図 2-8 に、検出器槽側にレーザー光が透過してきた様子を示す。セルを透過後のレーザー光は SiC 真空窓を通過して、検出器槽の管内全体に、その透過光や散乱光が広がっている。

レーザー光を除去し、放射光のみを選択的に透過させるため、アルミニウ

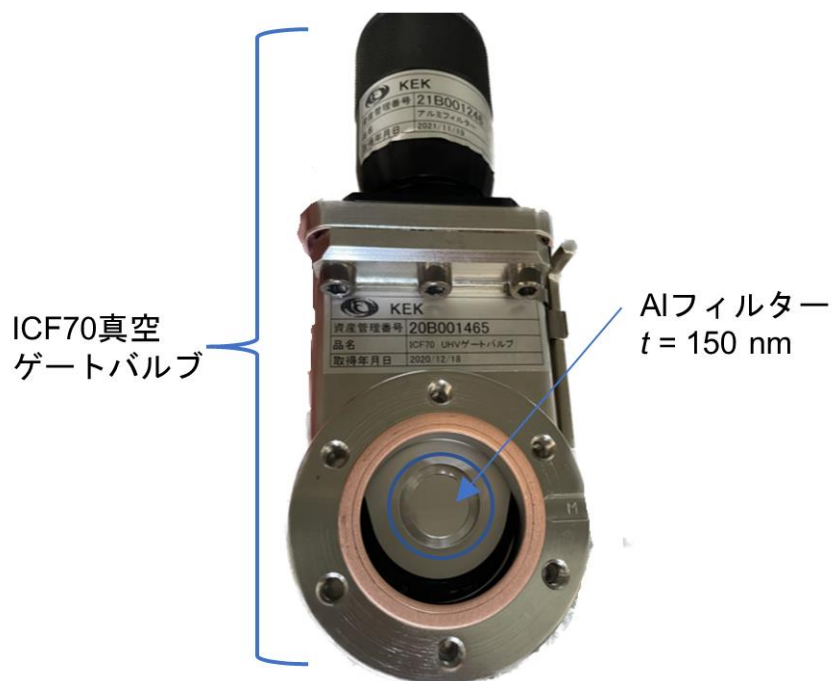


図 2-9 真空ゲートバルブに取り付けたアルミニウム (Al) フィルター。管内を散乱して伝搬してくるレーザー光も除去するため、VAT 社の ICF70 UHV ゲートバルブに Al フィルター ($t = 150 \text{ nm}$) を取り付けた。バルブを締め切ることで完全にレーザー光を除去できる。

ム (Al) フィルターを検出器の手前に導入した。導入したのは厚さ 150 nm の Al フィルターである。Al フィルターの厚さと検出器槽内に入射してくるレーザー光の強度の関係をフォトダイオードによって評価し、導入したフィルターの厚さを最適化した。

この厚さの Al フィルターを用いると、レーザーの透過光強度は 10^{-6} 倍以下に減少する。一方で、放射光の減衰率は 400 eV で 40% 程度である。放射光の減衰を考慮しても、レーザー光をほぼ完全に除去できる利点が大きいため、Al フィルターの設置が検出される信号の S/N の向上に十分寄与すると判断した。

チャンバー内の壁面を反射した散乱光や回折光も除去するため、フィルターは口径 16 mm の Luxel 社製を採用した。このフィルターを VAT 社の手

動式真空ゲートバルブに取り付け、直線的に抜き差しできるようにした。図 2-9 に実際に Al フィルターを取り付けた真空ゲートバルブを示す。バルブを閉めることによって、管内全体を遮蔽し、検出器側に伝搬してくるレーザー光を完全に除去した。

2.5.2. アバランシェフォトダイオードの導入

TR-SXAS では、光励起された試料の透過軟 X 線強度の微小な変化を高感度に検出する必要がある。そのために、検出信号にノイズに負けない十分な S/N を担保することが重要であった。そこで、電荷増幅型の超高速フォトダイオードであるアバランシェフォトダイオード (S11625-10N, Hamamatsu Photonics) を導入した。

アバランシェフォトダイオード (APD) は、入射光により生じた電荷を高電圧を印加することで検出素子自体によって増幅し、ナノ秒幅の高速パルスとして信号を出力できる検出器である [63]。APD に高電圧を印加して信号を検出することで、100 倍以上のゲインが得られる。APD を導入することで、検出信号のバックグラウンドに入る熱や電磁波など実信号以外に由来するノイズに負けない S/N を得られると考えた。

以降では、実際の APD の使用手順について記述する。使用におけるセットアップは、図 2-7 に図示した。構築したセットアップでは、APD で検出された信号をカソード側から取り出す接続を行った。APD のゲインを上げるために、バイアス電源 (E6665 型, CLEAR-PULSE) を使用した。バイアス電源によって逆バイアスとして、正電圧をカソード側から APD に印加した。このようにして、APD によって増幅された信号を、さらに Fast Charge Sensitive Preamplifier (A1425, CAEN) で増幅した。以上の APD とアンプの組み合わせによる検出系を採用したことによって、外部からのノイズに負けない十分な信号強度を得られ、微弱な信号を高い S/N で検出可能となった。

2.5.3. 放射光のゲート検出・記録

光励起された試料の状態を鋭敏に観測するためには、放射光の 1.6 MHz のシングルバンチから、励起レーザーにタイミングが合った信号のみを抽出して記録する必要がある。そのために、特定のタイミングのシングルバンチのみをゲートをかけて検出し、記録する計測系を構築した。以下に構築した系

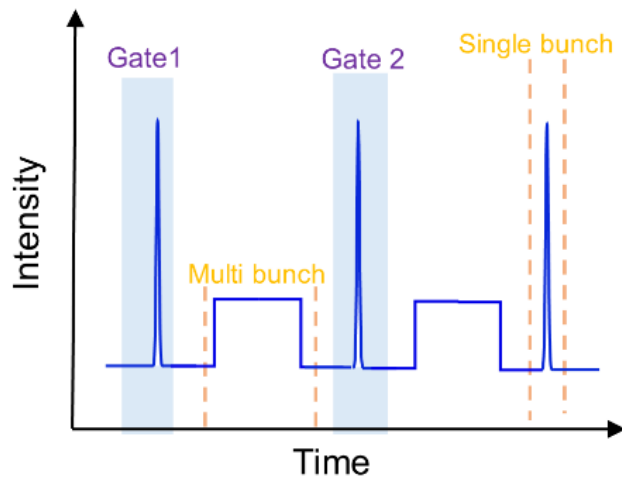


図 2-10 デジタルロックインアンプで読み込まれる放射光の波形の模式図。PF ハイブリッドモードのシングルバンチとマルチバンチの構造が検出される。この波形に対して特定のタイミングのシングルバンチにゲートをかけて、それぞれ別系統の電圧信号として出力できる。

の信号検出と記録の手法を示す。

特定のタイミングの放射光シングルバンチを記録するために、1.2.4 項で記述した UHF-デジタルロックインアンプ（Zurich Instruments）を用いた。まず、APD とアンプによって増幅された検出信号をロックインアンプに入力し、レーザーの 8 kHz のパルス信号でトリガーをかけて読み込んだ。

読み込まれた放射光の波形には、KEK PF ハイブリッドモードのバンチ構造[33]が 8 kHz の参照信号によって変調されて再現される。その波形の模式図を図 2-10 に示した。横軸は時間軸、縦軸は強度に対応する。この読み込み形式では、125 μ s 周期の 200 (= 16000 / 8000) 個のシングルバンチ間 (625 ns) に、マルチバンチがみられる。

読み込んだ放射光の波形から特定のシングルバンチを切り出して記録するために、ロックインアンプのボックスカーアベレージャ機能を用いた。レーザーの時間原点を一致させたシングルバンチのパルス（Laser on）に、

時間軸上で幅 85 ns のゲートを設定した。バックグラウンド測定用のゲートも、同じ幅でベースライン上に設定した。

レーザーとタイミングが一致したシングルバンチから 124 μ s 離れたシングルバンチ (Laser off) にもゲートをかけた。これは、基底状態のスペクトルも同時に測定するためである。100 μ s 未満のタイムスケールで進行する光反応では、124 μ s という時間は励起状態が基底状態に緩和するには十分な時間である。つまり、Laser off は、レーザー励起の影響が全くない基底状態の試料の透過光に相当する。

ゲートをかけて検出した Laser on と Laser off のシングルバンチを、それぞれ別の電圧信号として同時に出力した。出力された電圧信号を VF コンバーターに入力し、TTL 信号に変換して、カウンター (974A CCNIM Quad 100-MHz Counter/Time, ORTEC) で同時に記録した。

本手法では、ゲート検出によって Laser on と Laser off の信号を非常に短い時間差 (124 μ s 差) で検出できる。これは、基底状態のスペクトルとレーザー励起された状態のスペクトルをほぼ同時に測定できることを示す。そのため、スペクトルの形状に影響を与えるセルの厚さの変動や放射光の揺らぎなどが、ほとんど同じ形で両スペクトルに反映される。両スペクトルの差分を算出することで、バックグラウンドに入った光反応とは無関係のノイズ成分は打ち消される。これにより、光反応によって生じたスペクトルの変化を鋭敏に検出できる。この検出方法の構築によって、高精度、高感度に光反応の変化を観測できるようになった。

以上のように、光反応によって生じた信号変化を鋭敏に観測可能な検出・記録系を構築した。

2.6. まとめ

TR-SXAS によって、多様な溶液試料の光反応を分析するための装置を開発した。多様な試料の TR-SXAS を実現するため、透過型厚さ可変セルによる溶液 XAS 装置を応用した。厚さ可変セル内の溶液試料をレーザーによって励起し、サブピコ秒～マイクロ秒の幅広い時間スケールの光反応を追跡するために、以下の課題に取り組んだ。

(1) 励起レーザー導入用の光学系の構築

厚さ可変セルのシステムにレーザー光を導入するための光路調整用の光学系を構築した。構築した光学系によってチャンバー内の真空やヘリウム環境を破ることなく、セルへのレーザー光と放射光の同軸入射やセル上におけるレーザーの位置調整を可能にした。

(2) 放射光とレーザー光の同期に必要な調整法の確立

Pump-probe 実験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の確立に取り組んだ。アライメントのための指標として、小型の高速フォトダイオードを導入した。試料位置におけるビームの信号をモニターしながら、放射光に対しレーザーを空間的に $29 \times 29 \mu\text{m}^2$ 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 ± 5 ps、範囲 $10^{-12} \sim 10^{-6}$ 秒) を可能とするシステムを構築した。

(3) 光反応による微弱な信号の変化の検出・記録系の構築

検出系では、光励起による試料の透過光の微弱な信号の変化を、高い S/N で検出することを目指した。そこで、ゲインを最大で 100 倍以上に増幅可能な APD とアンプによる信号増幅による高感度なノイズに強い検出方法を導入した。検出した溶液試料の透過信号をデジタルロックインアンプで読み取り、そのボックスカーアベレージ機能によってゲート検出・記録するシステムを構築した。レーザーによって励起された状態と基底状態の XAS スペクトルを同時に測定する本手法によって、放射光の揺らぎやセルの膜厚変動等に影響されずに、光反応による信号の変化だけを鋭敏に観測可能にした。

第3章

レーザー照射強度と 溶液セルの照射耐性の検証

本章では、レーザー pump-軟 X 線放射光 probe による効率の良い TR-SXAS 測定に向け、高繰り返しの光励起を実現するため、レーザー照射条件の最適化やセルの改良に取り組んだ。

3.1 節では、開発した装置での実験において生じた、厚さ可変セルの窓材の着色や接着現象について記述する。3.2 節にて、セルの接着を起こさずに長時間安定した測定が可能なレーザー照射条件を実験的に探った。第 3.3 節では窓材の着色現象を紫外可視吸収分光法により評価した。第 3.4 節では着色を防ぐための窓材の改良について記述する。

3.1. セルを用いた pump-probe 実験の課題

3.1.1. TR-SXAS 装置による実試料測定で生じた問題

開発した TR-SXAS 装置を使用して、鉄錯体水溶液を試料とする pump-probe の実証実験を行った。しかし、液体セルの窓材 (SiC 膜) に高強度のレーザーを照射したことによる問題が発生し、十分な S/N 比でのデータを得る前に XAS 測定が困難になる現象が起きた。発生した問題は図 3-1 で示される以下の 2 種類の現象である。

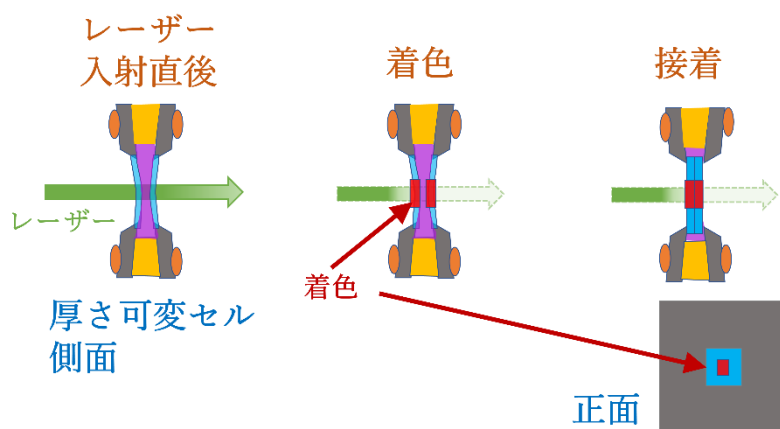


図 3-1 レーザー照射時に厚さ可変セルに起きた問題。

着色はレーザー光の膜の透過率を下げ、時間経過とともに励起効率の低下の要因となると予想される。接着はセルの表面と裏面の膜がくっついてしまう現象であり、セルの厚さ可変性を喪失させるだけでなく、セル内に溶液試料が存在しなくなるため、XAS スペクトルの測定ができなくなる。

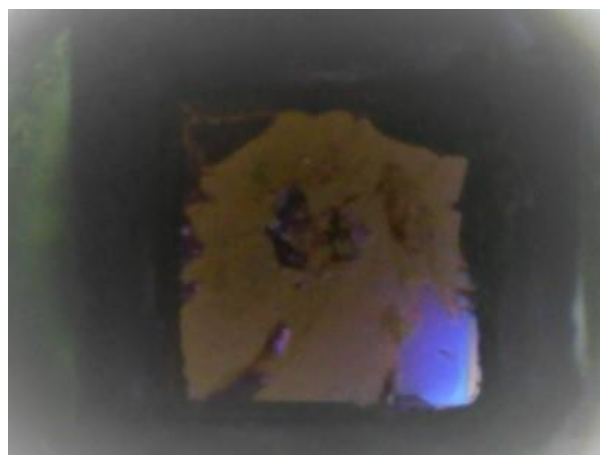


図 3-2 厚さ可変機能を喪失したセル。セルを構成する表と裏の膜が完全に接着にしてしまい、内部には溶液は残っていない。

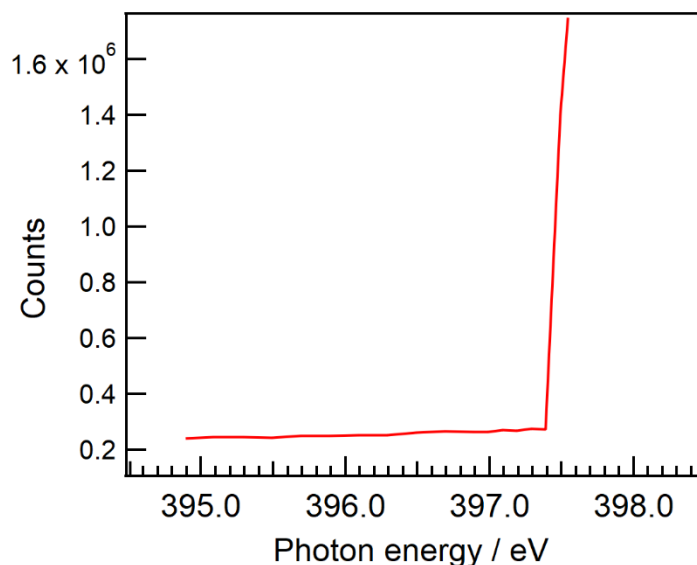


図 3-3 セルの接着する瞬間をとらえた透過 X 線強度のエネルギーキャン。縦軸は、信号のカウント数、横軸は、放射光の光子エネルギーである。エネルギーキャン中における透過光強度の急激な上昇が示されている。

- (1) セルを構成する SiC 膜の表面の着色によるレーザー透過率の減少。
- (2) セルを構成する SiC 膜の表側と裏側の接着、および接着現象に起因する溶液の漏れ出しによって、XAS 測定そのものが続行不能になる現象。

レーザー照射による悪影響により表面と裏面の窓材が完全に接着し、厚さ可変機能を失ったセルを図 3-2 に示した。2 枚の膜が接着してはがれなくなっており、セル内には試料溶液は存在していない。膜の中央のレーザー照射点を中心に着色も確認された。セルの接着現象が生じると、光路に試料がなくなって X 線の吸収量が減るため、図 3-3 に示したようにセルの透過 X 線強度が急激に増加する。この状態になると復旧不可能であり、送液ポンプにより試料を送り込もうとすると、内圧によってセルが破れ、チャンバー内

に溶液が漏れ出すことがあった。

この接着現象は、非常に強いレーザーを入射した際にはすぐに発生した。強度を抑えた実験でも接着が生じることがあった。したがって、強度を抑えた状況でも着色現象すなわち膜の劣化は進行し、最終的に接着を生じていると予想される。すなわち、現象は(1)→(2)の順で進行するものと考えられる。

放射光によって試料や窓材に損傷が生じ得ることが一般に知られている。本現象でも放射光による寄与が大きい可能性がある。今回の条件においては、要因はレーザー強度であり、放射光による寄与は小さいと判断した。その理由の一つは、レーザーを併用していない XAS 測定では同じセルで 60 時間以上の測定を行っても、セルの着色・接着の異常が生じないことである。レーザー照射時には、現象(1)、(2)が照射から数分から 1 日程度で生じ、XAS 測定自体も困難になる。これはレーザーを照射しない場合とは大きく異なる。第二の理由として、放射光シングルバンチのパルスエネルギーは本研究で使用したレーザーのパルスエネルギー($\sim 10^{-6}$ J)より 6 桁程度低いことが挙げられる。パルスエネルギーの比からも、レーザー照射による影響がより支配的であることが予想される。

(1)、(2)の現象はセル SiC と溶液試料、レーザー間の相互作用によって生じたものと推測される。理由は、単独の SiC 膜に今回の実験条件の強度のレーザーを照射しただけでは、膜に問題となる変質が起きていないことが確認されたからである。構築した TR-SXAS 装置では、セルが配置される試料槽と真空槽を仕切る SiC 真空窓を透過して、レーザー光がセルに入射する。この真空窓には着色や損傷は生じなかった。このことから、溶液試料と SiC 膜が接しない状況下では、レーザーを照射しても問題は起きないことがわかる。

3.1.2. 本章の目的

セルを用いた TR-SXAS では、レーザー照射によるセルの損傷があることが、これまでも断片的に示唆されていた[21]。本研究において開発した TR-SXAS 装置による実測では、セルにレーザー照射による着色と接着の二つの現象が確認された。接着現象は、溶液試料の XAS 測定そのものを困難にした。着色現象はレーザーの透過率の減少によって励起効率低下している可能性があった。以上のことから、レーザー照射によるセルの接着や着色を抑制することが TR-SXAS を安定して行うための重要な課題となった。これらの現象を抑制できるレーザー照射条件の最適化が必要であった。

本章では、開発した TR-SXAS 装置の厚さ可変セルへのレーザー照射条件を検討し、最適化することを目標とした。また、セルの損傷を抑制するため、使用するセルの窓材を工夫し、セルの改良も目指した。

本研究で使用したレーザーの繰り返し周波数は、高効率に測定を行うため、既存のセルタイプの TR-SXAS より高繰り返しの 8 kHz としている。この繰り返しの条件は固定し、照射強度の調整によって、最適な照射条件を検討する方針とした。

本研究で使用したセルには、N-K 吸収端における XAS 測定のために吸収端が被らない SiC 薄膜を窓材として用いた。セルタイプの TR-SXAS では、既存研究では Si_3N_4 薄膜が用いられることが多かった。SiC を使用した TR-SXAS は、本研究が初めての試みとなった。そこで、比較対象として Si_3N_4 薄膜で構成されたセルについても、レーザー照射による損傷を評価する方針とした。

レーザー照射条件の最適化とセル自体のレーザー照射耐性の向上によって、より安定した TR-SXAS 測定を確立することを目指した。

3.2. セルのレーザー照射耐性実験

3.2.1. 実験条件

表 3-1 照射実験の前提条件

試料	試料濃度	レーザー 波長	繰り返し 周波数
鉄フェナントロリン [Fe(phen) ₃] ²⁺ 水溶液	50 mM	515 nm	8 kHz

TR-SXAS 実証実験では、鉄 (II) フェナントロリン錯体水溶液 (濃度 50mM) を試料とし、波長 515 nm のレーザーを用いる。また、先行研究よりも高効率測定を目指しつつ、パルスパワーが低くなりすぎないようにするため、レーザー繰り返し周波数を 8 kHz に設定した。これらの条件を表 3-1 にまとめた。

レーザー照射条件を検討する実験は、表 3-1 の前提条件下で行った。ヘリウム大気圧槽に配置された厚さ可変セルに対し、任意の強度でレーザーを照射し。レーザーの照射強度は ND フィルターで調整し、照射強度や照射時間を変えて、セルの着色や接着を評価した。照射条件を変えるごとに、セルの位置をステップモーター駆動式の XY ステージによってずらして、同じセルの範囲内で複数の照射条件を比較できるようにした。照射条件は、予備的な TR-SXAS 実験で、短時間では接着がないことが確認された照射強度 (3.0 mJ/cm²) を大きく超えない範囲で設定した。

各条件でレーザーを照射した後のセルを解体せずにそのままの状態、超深度カラー 3D 形状測定顕微鏡 (VK-9510, keyence) を使用して観察した。

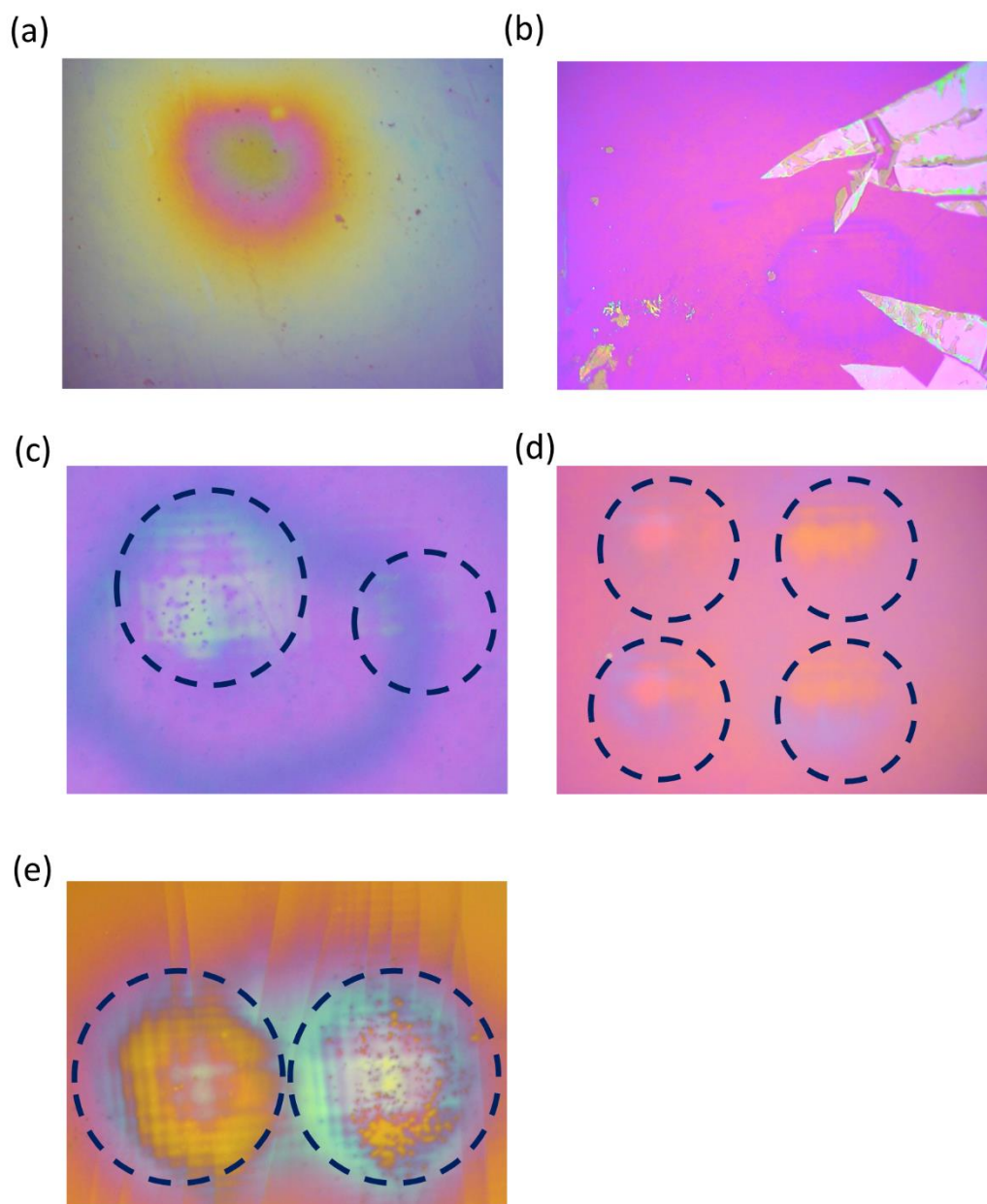


図 3-4. 顕微鏡で観察された厚さ可変セルの拡大画像。(a) レーザー照射前のセルの中心部、(b) 6.0 mJ/cm^2 のレーザー照射によって接着したセル、(c) 3.0 mJ/cm^2 、 3.7 mJ/cm^2 の異なる照射強度で位置を変えながら、レーザーを照射したセル、(d) 3.0 mJ/cm^2 の照射強度で 8 時間ずつ位置をずらしながらレーザーを照射したセル、(e) 3.7 mJ/cm^2 、 4.5 mJ/cm^2 の異なる照射強度で位置を変えながら、レーザーを照射したセル (Si_3N_4 膜を使用)。

3.2.2. 結果と考察

セルのレーザー照射耐性実験において観察されたセルの状態を図 3-4 に、対応する照射条件を表 3-2 にまとめて示す。照射強度（エネルギー密度）はセル上でのビームサイズを SiC 真空窓のサイズである $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ と同じであると近似して算出した。

照射実験に際し、レーザー照射前のセルを顕微鏡によって観察した。図 3-4 (a) の画像はレーザーを照射する前のセルを顕微鏡で拡大し、撮影したものである。中央に周囲と色が異なる変色域が見えるがこれはセル膜のたわみによる反射であり、膜表面自体にはダメージはない。

最初に、 6.0 mJ/cm^2 の照射強度でレーザー照射を行った。この照射強度は TR-SXAS 計測の予備実験において、1 日、照射を行っても接着がないことを確認していた値である 3.0 mJ/cm^2 の 2 倍の強度である。この照射条件では照射開始から約 4 時間でセルの接着が発生した。図 3-4 (b) の画像はその状況を顕微鏡で観察したものである。セルの中央やや右下側に約 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

表 3-2 照射実験におけるレーザー照射条件。

図番号	窓材	レーザー 平均出力 mW	レーザー エネルギー密度 mJ/c m^2	照射時間
(a)	SiC	0	0	0
(b)	SiC	19	6.0	4
(c)	SiC	12	3.7	8
		9.6	3.0	8
(d)	SiC	9.6	3.0	8
(e)	Si_3N_4	14	4.5	12
		12	3.7	12

の真空窓サイズとほぼ一致するレーザーの照射痕が着色として確認できる。膜の接着の範囲は照射痕だけでなく膜全体に及んでおり、厚さ可変セルの機能が完全に失われていることが確認できる。また、照射痕周辺に確認されるヒビ割れは、膜の接着の有無を確認するため溶液の送液を行ったことで発生したものである。

照射強度とセルの着色の関係について検証するために、異なるレーザーの照射強度でセルの各位置に 8 時間ずつ照射して、着色を比較した。図 3-4(c) は対応するセルの画像である。左の黒点線で囲まれている範囲は、 3.7 mJ/cm^2 で照射した際の照射位置、右の黒点線で囲われた範囲は 3.0 mJ/cm^2 で照射した照射位置である。 3.0 mJ/cm^2 のレーザー照射による着色に比べ、 3.7 mJ/cm^2 で照射した位置の付近の着色が濃い。レーザー照射による着色の濃さが、照射強度にほぼ比例して進行することを確認した。

レーザーの照射位置を数時間おきに変えることにより、着色を軽減し SiC 膜の劣化を防ぐことができる可能性がある。そこで、照射から 8 時間ごとにセルの位置を変えて、セルの着色を検証した。図 3-4 (d) は 3.0 mJ/cm^2 の強度で 8 時間ごとに位置をずらし、照射を行ったセルの画像である。黒点線で囲まれた 4 点は照射位置に対応している。照射位置ごとの着色の濃さはほぼ同じであり、同じ照射強度、同じ照射時間であればセルの着色具合が再現されることがわかった。照射時間としては計 32 時間以上であるが、位置を変えながらレーザーを照射することで、着色を抑制して長時間、測定を継続できることを実証した。

Si_3N_4 膜 ($t = 100 \text{ nm}$) を窓材としたセルの照射耐性についても検証を行った。図 3-4 (e) はセルを構成する膜を Si_3N_4 に変えたセルのレーザー照射後の画像である。左の黒点線で囲まれた領域は 3.7 mJ/cm^2 の強度で 12 時間、右の黒点線で囲まれた領域は 4.5 mJ/cm^2 の強度で 12 時間の照射位置に対応している。 SiC 膜と同様に着色の程度は照射強度と対応していることがわかる。一方で SiC との明確な違いとして縦方向に入った無数の亀裂のような跡が確認できる。外見上の損傷は大きいにも関わらず、セル自体は溶液を流しても流通し、接着は確認されなかった。一般的に SiC と Si_3N_4 の熱伝導率は SiC

の方が高く、SiCの方が熱による耐性が強い材質である。レーザー照射実験の結果にもこの熱伝導率の差が反映されていると解釈した。

本実験結果を以下にまとめる。

SiC膜で構成されたセルへの照射強度としては、接着が起きた 6.0 mJ/cm^2 以下の照射条件 (4.5 mJ/cm^2 が最大) ではどの条件でも8時間以上の照射を行っても、窓材どうしの接着は起きなかった。そのため、 6.0 mJ/cm^2 が実質的な接着が起きる閾値の目安であると決定した。

異なる照射強度のレーザー照射後のセルの比較から、セルの着色の濃さがレーザー照射の時間に比例する現象であることを明らかにした。

数時間おきにセルの位置を変えて照射点をずらすことで、32時間以上レーザーを照射しても、セルの接着を起こさずセルの着色も抑制できることを見出した。

Si_3N_4 膜を使ったセルでも SiC 膜と同様のレーザー照射強度に依存した着色が生じることを確認し、照射によるダメージに SiC 膜と異なる傾向があることがわかった。

3.2.3. 照射時間とレーザー透過光強度の関係

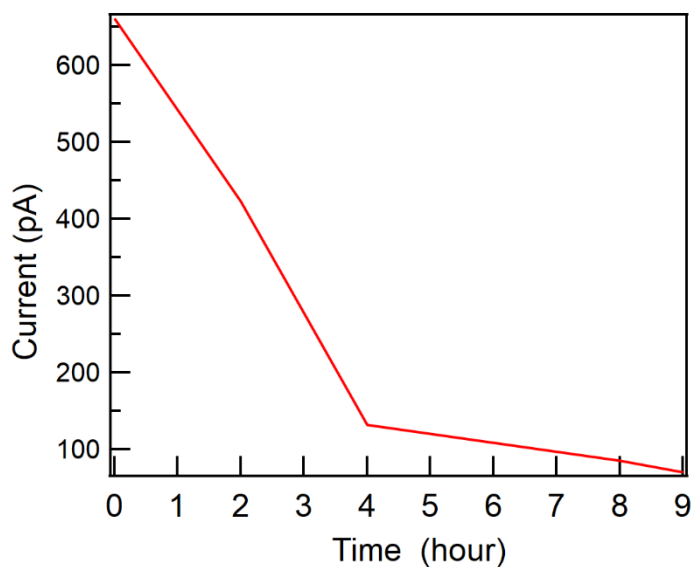


図 3-5 レーザー照射時間とセルの透過光強度の時間経過。

3.7 mJ/cm² の照射強度でレーザーを照射した際の、セルのレーザー透過光強度をフォトダイオードによって測定した。

3.2.2 項で示した着色による影響を評価するため、セルのレーザー透過光量とその時間変化について評価した。3.7 mJ/cm² に設定したレーザー光を、試料を入れたセルに照射した。その透過光強度をフォトダイオード (AXUV100G, Opto Diode Corp.) で記録した。図 3-5 に示すように、時間経過とともに、透過光強度は低下を示した。これは、時間経過とともに、着色による影響が大きくなり、レーザーの透過率が減少していることを示している。

3.3. 着色による影響の評価

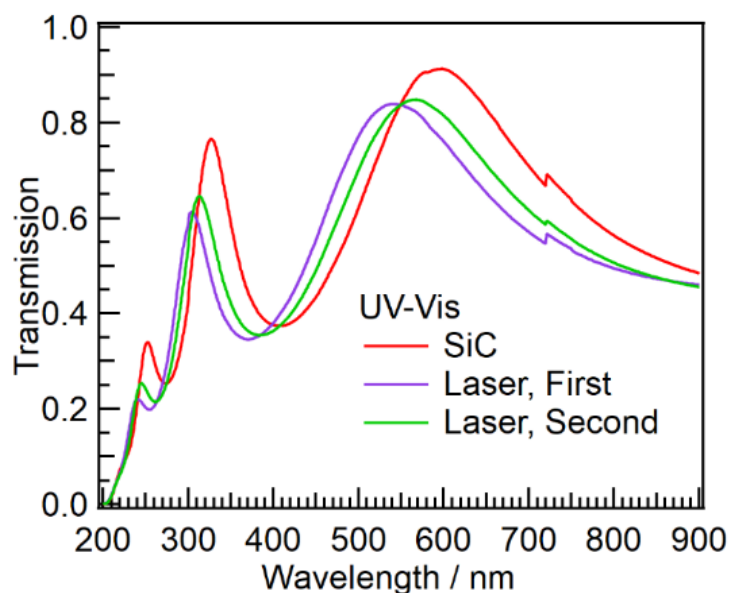


図 3-6 SiC 膜の UV-Vis スペクトルのレーザー照射前後での変化。縦軸は透過率、横軸は波長に対応する。レーザー照射前の SiC 膜（赤線）とレーザー照射後の SiC 膜（紫線、緑線）の UV-Vis スペクトルが示されている。紫線で示した Laser first はセルの表側、緑線で示した Laser Second はセルの裏側を構成していた SiC 膜に対応する。

3.3.1. UV-Vis 測定

セルの窓材（SiC 膜）の着色によるレーザー光の透過率の低下について検証するため、紫外可視吸収スペクトルを測定した。測定したのは前節で決定した照射条件である 3.0 mJ/cm^2 で約 48 時間、レーザーを照射したセルの表と裏の SiC 膜と、未使用の SiC 膜である。測定には分子科学研究所 機器センター所有の可視・紫外・近赤外分光光度計 (UV-3600i Plus, SHIMADZU) を用いた。

3.3.2. 結果と考察

上述の条件のレーザーを 48 時間照射した後のセル SiC 膜の UV-Vis スペクトルを図 3-6 に示した。横軸は波長、縦軸は透過率で示す。青の線はレーザーの入射方向に対してセルの表面、緑の線はセルの裏面を構成していた SiC 膜の透過スペクトルである。レーザー照射後の SiC 膜のスペクトルは、使用前の SiC 膜のスペクトルに比べ、短波長側へのピークシフトが確認できる。レーザー照射前の SiC 膜における 593 nm のメインピークに相当する構造のシフト量で比較すると、表面が約 50 nm、裏面が約 25 nm、短波長シフトしている。この波長シフトを指標とした単純比較で、表面を構成する膜にはレーザー照射の影響が 2 倍程度、強く出ていると解釈できる。

励起レーザー波長の 515 nm での透過率は、レーザー照射後の膜の方が高い結果となった。これは、3.2.3 項のレーザー透過光強度と照射時間の関係から予想された 515 nm での透過率の低下が起きているとする仮説に反する結果である。これは、UV-Vis 測定時のスポットサイズが幅 2 mm、高さ 17.0 mm とレーザーのスポットサイズ ($200 \times 200 \mu\text{m}^2$) よりかなり大きいことに由来している。UV-Vis の情報には、レーザーの照射スポットだけでなく膜全体の情報が含まれている。そのため、本測定の結果では、レーザー照射部の局所的な着色の影響を正しく評価できないことを意味している。一方で、レーザー照射によって生じた着色現象は、照射スポットの局所的な変質だけでなく、膜全体の変質を引き起こしている可能性が示唆されている。

3.4. 厚さ可変セルの窓材の改良と照射条件

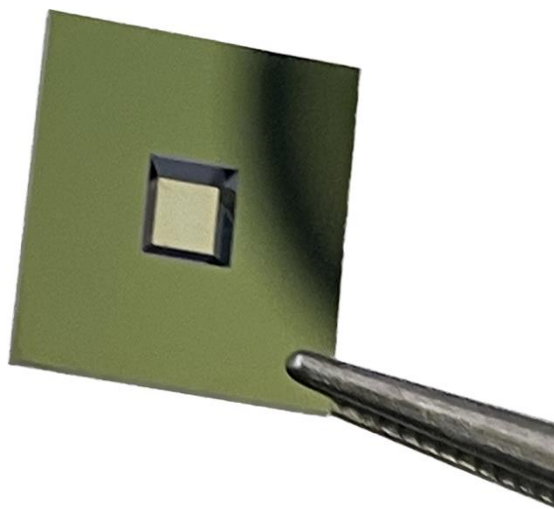


図 3-7 SiC 膜上に Au (20 nm) と Cr (5 nm) を蒸着した膜 (Au/Cr/SiC)。金蒸着によって、膜の外観は金色に反射している。

SiC 膜の着色現象を防止することは膜全体の劣化を防ぐため重要である。3.1 節において説明したように、この SiC 膜の顕著な着色および接着などの劣化現象は、レーザー照射と溶液試料、そして SiC 膜との間での何らかの相互作用で生じる現象であると解釈される。そのため、溶液試料が直接、SiC 膜と接しないようにすれば、着色を伴う膜全体の劣化を抑制できると考えた。

そこで、図 3-7 に示した SiC 膜表面にクロム ($t=5$ nm) と金 ($t=20$ nm) を蒸着した Au/Cr/SiC 膜を厚さ可変セルに採用し、その効果を検証した。Au/Cr/SiC 膜は厚さ可変セルによる溶液 XAS 実験で、電気化学 XAS 測定に用いられた実績のある膜である [28, 32, 64]。

Au/Cr/SiC 膜の蒸着層によって、膜を透過する軟 X 線の減衰は大きくなる。例えば、400 eV では透過率が 60 % 以下に減衰される。

軟 X 線の減衰を考慮して、Au/Cr/SiC 膜の使用は厚さ可変セルを構成する 2 枚の窓材のうち、レーザー照射の影響がより大きい照射方向に対して表側のみにとどめる方針とした。Au/Cr/SiC 膜の蒸着面が、溶液側に接するよう

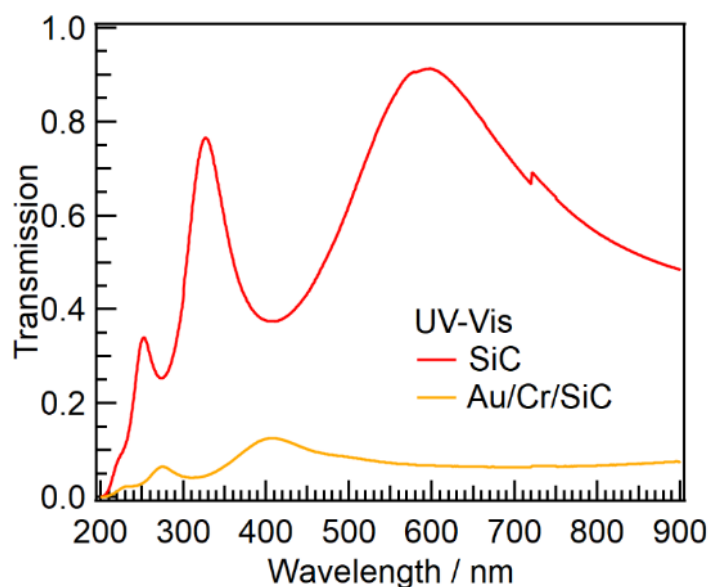


図 3-8 Au/Cr/SiC 膜と SiC 膜 ($t = 100 \text{ nm}$) の UV-Vis スペクトル。
 縦軸は透過率、横軸は波長に対応する。蒸着無しの SiC 膜 (赤線) と黄
 Au/Cr/SiC 膜 (黄線) の UV-Vis スペクトルが示されている。Au/Cr/SiC
 膜の透過率が蒸着なしの SiC 膜に比べ、低いことがわかる。

にセルを作製した。

Au/Cr/SiC 膜を使用した結果、SiC 膜のみで構成された変質を起こす閾値
 の目安である 6.0 mJ/cm^2 より照射強度を大幅に上げて 3 倍以上としても、膜
 が接着しないことを確認した。

しかしながら、Au/Cr/SiC 膜では可視光の透過率が通常の SiC 膜とは異なる。
 図 3-8 に示したのは UV-Vis によって測定した Au/Cr/SiC 膜と SiC 膜の
 透過スペクトルの比較である。蒸着無しの SiC に比べて、Au/Cr/SiC 膜のレー
 ザー波長 (515 nm) における透過率は約 9 分の 1 程度であることがわかる。
 セル内の溶液に対するレーザー励起強度を十分確保するため、3.2 節におい
 て最適化した値よりレーザー照射強度を上げて、照射条件を最適化した。

最適化後の照射条件は Au/Cr/SiC 膜の 515 nm の透過率を考慮し、SiC 膜

で構成されたセルでは 2.4 mJ/cm^2 に相当する 21 mJ/cm^2 に調整した。Au/Cr/SiC 膜を使用したことによって、3.2 節で検討した接着が起きる閾値 (6.0 mJ/cm^2) より 3 倍以上高い強度を入射してもセルは接着せず、照射耐性の向上が確認された。新たなレーザー照射条件において、長時間のレーザー照射 (8 時間以上) をしても、膜の接着現象は生じなかった。

3.5. まとめ

第 2 章において開発した TR-SXAS 装置において、長時間安定した測定が行えないという課題が生じた。これは、レーザー照射によって厚さ可変セルの窓材 (SiC 膜) に着色や接着現象が生じるためである。レーザー照射による厚さ可変セルの問題を軽減するために、最適なレーザー照射条件の検証やセルの改良に取り組んだ。

レーザー照射条件の検証実験によって、 3.0 mJ/cm^2 以下の照射強度で照射位置を数時間おきにずらしながら行う手法を確立した。確立したレーザー照射の条件では、セルの着色や接着を抑制し、32 時間以上、安定してレーザー照射を行うことができた。

また、 Si_3N_4 膜を窓材としたセルでも、レーザー照射によって着色が生じることを確認した。また、照射による Si_3N_4 膜のダメージには SiC 膜と異なるひび割れを伴うことを明らかにした。

レーザー照射後の窓材の UV-Vis 測定により、着色現象がレーザーの照射点における局所的なものではなく、窓材全体の変質を伴う現象である可能性を明らかにした。

レーザー照射による着色を軽減するため、セルの表面の窓材として、Au/Cr/SiC 膜を使用する改良を行った。改良後のセルは改良前のセルで接着現象が起きたレーザー照射強度の閾値より 3 倍以上高い強度にも、耐性を示した。

最適化したレーザー照射条件について表 2-1 にまとめた。改良後のセルでは、Au/Cr 蒸着層によるレーザー光の透過率の減衰を考慮して、照射強度を

表 3-3 最適化後の TR-SXAS のレーザーの照射の条件。

	本研究		先行研究[22]
試料	[Fe(phen) ₃] ²⁺ 50 mM 水溶液	[Fe(phen) ₃] ²⁺ 50 mM 水溶液	[Fe(bpy) ₃] ²⁺ 100 mM 水溶液
セル	SiC 膜 (100 nm 厚) 2 枚	Au/Cr/SiC 膜 (Au 20 nm 厚, Cr 5 nm 厚, SiC 100 nm 厚) SiC 膜 (100 nm 厚)	Si ₃ N ₄ 膜 (50nm 厚), Si ₃ N ₄ 膜 (100 nm 厚)
波長 (nm)	515	515	400
繰り返し (kHz)	8	8	2
平均出力 (mW)	9.6	67	6
パルスエネルギー (μJ)	1.2	8.4	3
エネルギー密度 (mJ/ cm ²)	3.0	21	6

最適化した。

本章において最適化したレーザー照射強度とその照射の手法の確立、およびセルの改良によって、従来のセルタイプの TR-SXAS より高繰り返し (8 kHz) のレーザーによる効率的な試料励起が可能になった。

第4章

色素錯体溶液の軟 X 線

XAS 測定

本章では開発した TR-SXAS 装置による色素分子の光反応素過程の実測に向けて、色素分子の電子基底状態の XAS 測定とその結果の考察について記述する。

4.1 節で本章における研究の目的を記述する。

4.2 節ではクロロフィルやヘム鉄など生体由来の色素試料と同じ基本骨格を持つプロトポルフィリン IX (PPIX) を研究対象とした。中心遷移金属を変えた 3 種 (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) と無金属 (H_2PPIX) の分子について、N-K 吸収端 XAS スペクトルによって系統的に比較した。

4.3 節では、光誘起によって低スピン (LS) 状態から高スピン (HS) 状態へスピン転移現象を示す鉄フェナントロリン錯体 ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$) を研究対象とした。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ とその HS 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 ($[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$) の N-K 端吸収スペクトル、Fe-L 吸収端スペクトルを測定し、比較した。

4.1. 本章の目的

本章では二つの目的のため、色素分子溶液の電子基底状態の軟 X 線 XAS 測定に取り組む。

第一の目的は、開発した TR-SXAS 装置を色素分子溶液の分析に適用するため、その標準となる電子基底状態のスペクトルの測定方法を確立することである。濃度や溶媒条件を工夫し、厚さ可変セルによって軟 X 線 XAS 測定を行う手法の確立が必要であった。

第二の目的は、錯体の中心金属の電子数や電荷配置が、錯体の中心金属と配位子間の相互作用に与える影響を明らかにすることである。例えば、光反応を示す代表的な色素であるポルフィリンにおいては、中心金属の形式的な 3d 電子数によって、励起一重項状態の寿命や電荷分離の起こりやすさが変化することが知られている [44]。鉄錯体においては、光誘起反応によって形式的な 3d 電子の配置の変化によりスピン状態が遷移することが知られている [59]。以上の違いを本研究における軟 X 線 XAS 測定によって観測し、検証する必要がある。

研究対象とした色素分子は以下の 2 種である。1 種は、ヘムやクロロフィルなど生体由来の色素分子の代表格であるポルフィリンの 1 種であるプロトポルフィリン IX (PPIX) 錯体である。もう 1 種は、光誘起によるスピン転移現象である光誘起スピントロクロソオーバー (SCO) 錯体の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ である。SCO 錯体では、光反応によって 3d 電子の配置が変わり、スピン状態や結合長が変化する。これら 2 種の色素分子の詳細については、1.3.1 項、1.3.2 項において記述した。

中心に配位した遷移金属の 3d 電子数を系統的に変えた PPIX 錯体を、配位子原子吸収端である N-K 吸収端 XAS スペクトルで系統的に比較し、評価することを目指した。また、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の LS 状態およびその HS 状態のアナログ試料である $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ の溶液試料について、配位子原子吸収端である N-K 吸収端、中心金属吸収端である Fe-L 吸収端の XAS スペクトルで比較し、評価することを目指した。

4.2. プロトポルフィリン IX 錯体水溶液の XAS 測定

色素錯体における中心金属と配位子との関係に着目し、無金属、 $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ 、

Cu^{2+} (d^9)、 Zn^{2+} (d^{10}) の 3d 電子数が異なる金属が配位した PPIX を測定対象とした。異なる中心金属の PPIX 溶液試料について、同じ視点で比較するため、配位子原子吸収端である N-K 吸収端 XAS スペクトルを測定した。中心金属の形式的な 3d 電子数の違いによって生じた中心金属と配位子間の相互作用の変化が、配位子側の電子状態に与える影響を議論した。

4.2.1. 測定試料

中心金属を変えた各種 PPIX 錯体試料は共同研究者である名古屋大学山田康之准教授に依頼し合成した。測定した PPIX は以下の 4 種である。

1. プロトポルフィリン IX (H2PPIX)

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$ 95 % \geq シグマアルドリッチ

2. Zn (II) プロトポルフィリン IX 名古屋大で合成

3. Ni (II) プロトポルフィリン IX 同上

4. Cu (II) プロトポルフィリン IX 同上

H2PPIX は黒みがかかった赤色であるのに対し、中心に金属が配位した PPIX は赤色を示した。各試料は、光による分解を防ぐため、使用する直前まで試薬瓶に入れて、アルミホイルで遮光し、暗所で保管した。

PPIX は、水中では会合構造を作りやすいため、純水には難溶性である。ジメチルスルホキシド (DMSO) などの有機溶媒を用いる方が溶液を調製しやすい。

N-K 吸収端 XAS スペクトルの測定の場合、有機溶媒を使用すると、バックグラウンドの吸収によって分光光が失われ、測定ができない場合がある。そのため、有機溶媒で N-K 吸収端の測定を行うためには、100 mM 以上の高濃度の溶液を調製する必要がある。

PPIX などのポルフィリン錯体溶液の調製法として、NaOH 水溶液に塩として溶解させる手法が知られている。バックグラウンドの吸収が有機溶媒に

比べて小さい水を溶媒とするため、10 mM 以下の低濃度でも、ポルフィリン錯体の N-K 吸収端 XAS スペクトルの測定が報告されている [26]。

4.2.2. 実験手順

PPIX と同じ基本骨格を持つヘミンの溶液 XAS 実験における試料調製 [51] を参考に、各 PPIX 試料を NaOH 0.5M 水溶液に溶解させた。濃度は懸濁がないように 15 mM に調製した。各 PPIX 粉末試料を 20 ~ 30 mg ずつ 3 mL の NaOH 水溶液に溶解させ、溶液を調製した。

表 4-1 に本研究の実験条件をまとめた。

XAS 測定は厚さ可変セルによる溶液 XAS 測定装置を用いて、透過法で行った。セルの窓材には N-K 吸収端付近に吸収を持たない SiC 薄膜を使用した。セルのチラー温度は 25°C に設定し、常温環境下で測定が行えるようにした。各溶液はガスタイトシリンジ (Hamilton) に封入し、シリンジポンプ (CX07200, Chemyx) を用いて 500 μ L/min の流速でセルに導入した。

測定は PF BL-13A で行った。高次光の影響を低減するため円偏光軟 X 線を使用した。回折格子は 1000 本/mm とし、スリット幅は 200 μ m の条件で測定を行った。

検出器にはフォトダイオード (AXUV100G, Opto Diode Corp.) を用いた。1 点当たりの積算時間を 2 秒として、各スペクトルを 5 回ずつ積算した。

エネルギー校正では、ピリジン (C_5H_5N) の 0.5 M 水溶液の N-K 吸収端スペクトルを測定し、その第 1 ピークを基準とした。

表 4-1 PPIX 15 mM NaOH 0.5 M 水溶液の XAS 測定条件

放射光	
ビームライン	KEK PF BL-13A
スリット幅	200 μm
ID パラメータ	$\sigma / 2 = 15.3 \text{ mm}$
回折格子	1000 本 / mm
エネルギー範囲	395 – 415 eV (円偏光)
光強度	$8.9 \times 10^{11} \text{ photons / s @395 eV}$
検出・記録系	
検出器	フォトダイオード (AXUV100G)
積算回数 (1 スペクトル当たり)	5 回
積算時間	2 s / step
試料	
セル	SiC 2 枚
試料	PPIX 15 mM NaOH 0.5 M 水溶液 (H ₂ PPIX, NiPPIX, CuPPIX, ZnPPIX)
チラー設定温度	25 °C
流速	10 $\mu\text{L} / \text{hr}$
エネルギー校正用試料	ピリジン 0.5 M 水溶液

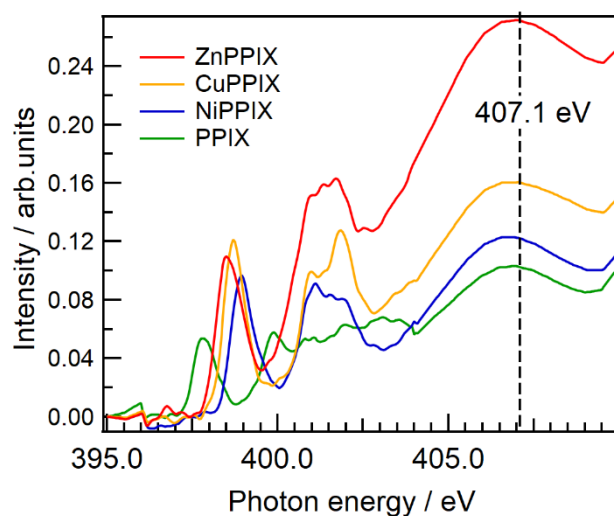


図 4-1 各種 PPIX 15 mM NaOH 水溶液の規格化前の N-K 吸収端 XAS スペクトル。便宜的に規格化に用いたエネルギー位置を破線で示す。

4.2.3. 結果と考察

厚さ可変セルを用いた透過法 XAS によって、4 種の PPIX 15 mM NaOH 0.5M 水溶液の N-K 吸収端 XAS スペクトルを得ることができた。

N-K 吸収端の規格化前の XAS スペクトルを図 4-1 に示した。それぞれの PPIX 試料のピーク形状や位置に差があることがわかる。各スペクトルの比較のため、便宜的に N 1s \rightarrow σ^* 軌道への遷移に相当する 407.1eV のピークの高さが 1 になるように規格化した。そして、本研究で注目する 396-406 eV の領域を拡大して、図 4-2 に示した。

H2PPIX のスペクトルには、N 1s \rightarrow π^* (LUMO) の遷移に相当する 2 つのピーク a、b が存在する。a、b はそれぞれ、a がイミン由来 (N-H)、b がアミン由来 (N:) のピークとして帰属できる。これらは、H2PPIX ではポルフィリン環の 4 個の窒素原子のうち 2 個が水素と結合しており、アミンとイミンの 2 種類の窒素原子の電子状態が存在していることに由来する。類似化合物

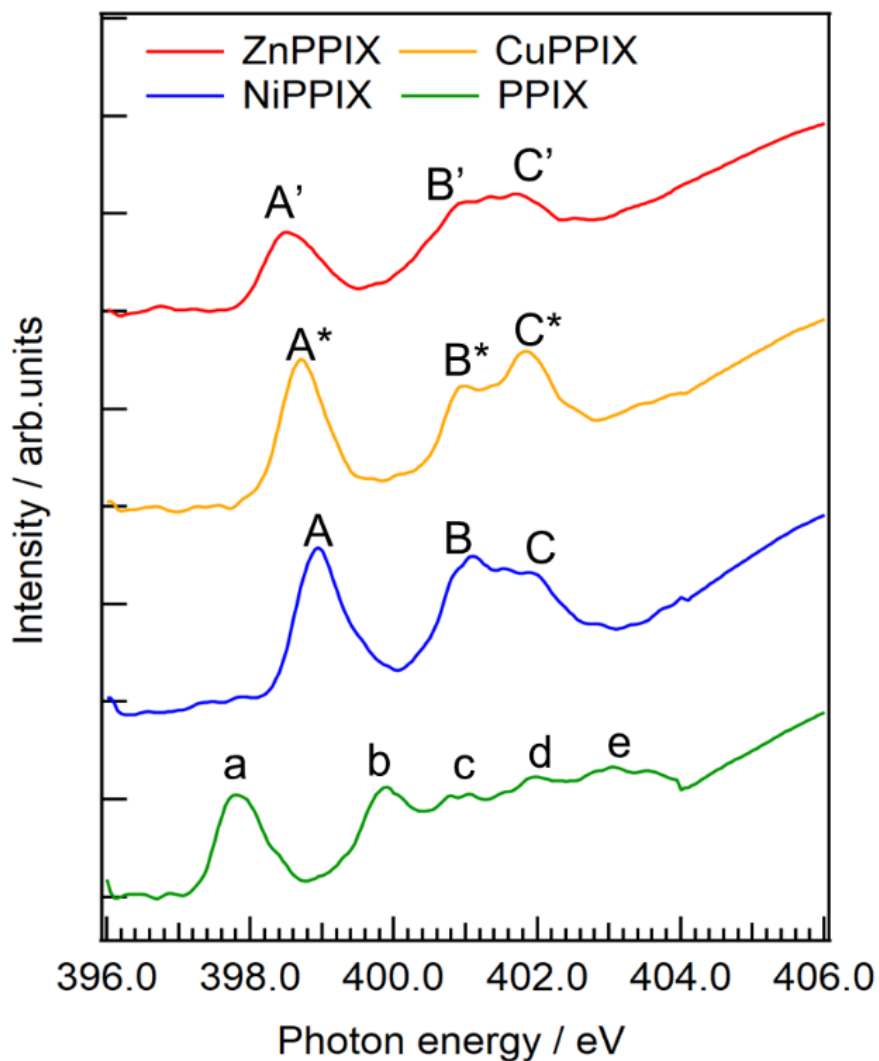


図 4-2 各種 PPIX 15 mM NaOH 水溶液の N-K 吸収端 XAS スペクトル。
 各 PPIX のスペクトルは、同一グラフ上でそれぞれのピークの形状を判別し易くするため、ベースラインを変えて示している。各スペクトルの主要な構造について図中のようにラベリングした。N 1s → π^* へ遷移に相当する各ピーク位置が NiPPIX → CuPPIX → ZnPPIX の順に低エネルギー側へシフトしている。無金属の PPIX では、N 1s → π^* 遷移に相当するピークが a、b に観測されている。

表 4-2 ガウシアンによるフィッティングで求めた第 1 ピークの位置。

試料	中心金属 イオン	3d 電子数	第 1 ピーク / eV
NiPPIX	Ni²⁺	8	398.96 ± 0.10
CuPPIX	Cu²⁺	9	398.70 ± 0.11
ZNPPIX	Zn²⁺	10	398.60 ± 0.24

であるテトラフェニルポルフィリン (TPP) の N-K 吸収端の XAS スペクトルの測定[26]や、XPS による H2PPIX の粉末試料の測定[65]でも、イミンとアミンに由来する 2 つのピークが観測されており、本測定結果と一致する。

中心に金属が配位した PPIX 錯体のスペクトルについて、ピークの帰属が明白な第 1 ピークに注目する。金属が配位した各 PPIX 錯体の N-K 吸収端スペクトルの 399 eV 付近にある第 1 ピークは N 1s → π^* (LUMO) 遷移に対応している。観測されているこれらの PPIX 錯体の第 1 ピークは、金属の配位により H2PPIX のポルフィリン環内の 4 つの N 原子が等価になり、 π^* 軌道へのピークは 1 本になっている [65-67]。

中心に金属が配位した PPIX 錯体のスペクトルは、金属の種類によらずスペクトルの形状がよく似ている。これは最近接原子の幾何配置の対称性が崩れていないこと、つまり、それぞれの錯体の平面構造が大きく破られていないことを示唆している。

PPIX 錯体は NaOH 水溶液中において、高濃度では二量体を形成することが明らかにされている。PPIX を基本骨格とするヘミン (FePPIX-Cl) についての研究では、その二量体の N-K 吸収端 XAS スペクトルが単量体のものと大きく差がないことが明らかにされている[51]。同様に、本研究における PPIX 錯体でも、二量体形成による効果は中心金属と配位子窒素原子の結合に大きく影響していないと推測される。

PPIX 錯体の N-K 吸収端 XAS スペクトルの第 1 ピークについて、そのエネ

ルギーシフトを検討した。ガウシアン関数によるピークフィッティングを行い、その結果を表 4-1 に示した。d 軌道を占有する形式電子数が多いほど、第 1 ピークが低エネルギー側にシフトする傾向 ($\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{d}^9) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{d}^{10})$) を示されている。それぞれの位置を比較すると、NiPPIX と CuPPIX の第 1 ピークのエネルギー差が約 0.2 eV 程度あるのに対して CuPPIX と ZnPPIX のエネルギー差は 0.1 eV 程度と小さいこともわかる。これらは、配位子場により分裂した中心金属の 3d 軌道準位の分裂幅 ($\text{d}_{x^2-y^2} - \text{d}_{z^2}$) の情報が、N $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移エネルギーに反映されている可能性を示唆する。

この低エネルギーシフトは、中心金属の 3d 軌道の占有電子数が増えるほど、中心金属と配位子間の電荷の局在化が起き、M-N 配位結合がイオン結合性を強めて伸長していることにより説明できる可能性がある。より詳細を説明するためには、他の分光学的データの測定および理論計算が必要である。

窒素原子上に電荷が局在化することで、N $1s \rightarrow \pi^*$ の遷移に相当する励起エネルギーが低下することは、これまでいくつかの金属錯体で明らかにされており、この説明を裏付ける [22, 68]。

近年、報告された Büchner らによるテトラフェニルポルフィリンの中心金属を系統的に変えた TD-DFT 計算と N-K 吸収端 XAS 測定の研究結果は、本研究における Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 錯体の N $1s \rightarrow \pi^*$ ピークにおけるエネルギー位置の関係と一致している [26]。また、この研究では、Cu-N に対し Zn-N の結合長が 2 倍程度長いことが構造最適化計算から示されている。この結果は、本研究において示唆される 3d 電子数の増加による結合長の伸長と電荷の局在化を裏付ける。

以上のように、PPIX の溶液試料において、3d 軌道の形式的な d 電子数に依存した系統的な低エネルギーシフトがあることを明らかにした。

4.3. 鉄フェナントロリン錯体の XAS 測定

本節では、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液と $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ 水溶液の XAS スペクトルを測定した。配位子側の N-K 吸収端、中心金属側の Fe-L 吸収端の XAS スペクトル測定し、比較した。TR-SXAS 測定に向けて、HS 状態のスペクトルの特徴を検討した。

4.3.1. 実験手順

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ と $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ は水溶性の錯体である。各溶液は、Fe-K 吸収端における TR-XAS[11]との比較のため、先行研究と同じ濃度である 50 mM 水溶液として調製した。

調製手法は文献中[59, 69]に記載された手法に倣った。手順としては初めに、精製水に塩化鉄(II)四水和物を溶解させ、塩化鉄 50 mM 水溶液を調製した。塩化鉄 50 mM 水溶液に対し、1:3 のモル濃度すなわち 150 mM になるように 1, 10-フェナントロリン ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ 、略: phen) を溶解させ混合した。以上によって、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 50 mM 水溶液を調製した。

$[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ 水溶液についても、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液と同じ方法で調製した。先に塩化鉄(II) 50 mM 水溶液を調製し、3 倍等量の 2-メチル-1, 10-フェナントロリン ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ 、略: 2- $\text{CH}_3\text{-phen}$) を溶解させ、混合することで、調製を行った。

表 4-3 に本実験の測定条件をまとめた。

XAS 測定は 4.2 節と同様に、N-K 吸収端 XAS 測定のため SiC 膜を窓材とする厚さ可変セルを用いて透過法で行った。セルのチラー温度も 25°C に設定し、常温環境下で測定を行った。調製した各水溶液はガスタイトシリンジ (Hamilton) に封入し、シリンジポンプ (CX07200, Chemyx) を用いて 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流速でセルに導入した。

測定は 4.2 節と同様に PF BL-13A で行った。回折格子は 1000 本/mm と

表 4-3 [Fe(phen)₃]²⁺ 50 mM 水溶液、[Fe(2-CH₃-phen)₃]²⁺50 mM 水溶液の XAS 測定 の 条件

放射光	
ビームライン	KEK PF BL-13A
スリット幅	200 μm
ID パラメータ	
N-K 吸収端測定時	$\sigma / 2 = 15.3 \text{ mm}$
Fe-L 吸収端測定時	$\rho / 2 = 12.56 \text{ mm}$
回折格子	1000 本 / mm
エネルギー範囲	395 – 405 eV (円偏光) 700 – 729 eV (水平偏光)
光強度	$8.9 \times 10^{11} \text{ photons / s @395 eV}$ $1.3 \times 10^{11} \text{ photons / s @700 eV}^*$ *Ni フィルター透過後
検出・記録系	
検出器	フォトダイオード (AXUV100G)
積算時間	2 s/step
積算回数 (1 スペクトル当たり)	2
積算時間	2 s / step
試料	
セル	SiC 2 枚
試料	[Fe(phen) ₃] ²⁺ 50 mM 水溶液 [Fe(2-CH ₃ -phen) ₃] ²⁺ 50 mM 水溶液
チラー設定温度	25 °C
流速	10 μL / hr

し、スリット幅は 200 μm の条件で測定した。円偏光軟 X 線を使用して、N-K 吸収端の XAS 測定では高次光の影響を低減した。Fe-L 吸収端の XAS 測定は水平偏向で測定を行い、Ni フィルター ($t = 400 \text{ nm}$) によって高次光の影響を可能な限り低減した。

N-K 吸収端スペクトルのエネルギー補正は、4.2 節と同様に、ピリジン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) の 0.5 M 水溶液の N-K 吸収端スペクトルの第 1 ピークを基準として行った。Fe-L 吸収端スペクトルのエネルギー軸は、純粋な Ni フィルター ($t = 400 \text{ nm}$) の試料電流から Ni -L 吸収端 XAS スペクトルを測定し、 L_{III} 吸収端ピーク位置を文献値[70]と一致させることで補正した。

検出器にはフォトダイオード (AXUV100G, Opto Diode Corp.) を用いた。1 点当たりの積算時間を 2 秒として、各スペクトルを 2 回ずつ積算した。

4.3.2. 結果と考察 (N-K 吸収端)

測定した 2 種の鉄フェナントロリン錯体水溶液の N-K 吸収端 XAS スペクトル第 1 ピークを比較する。図 4-3 に測定した N-K 吸収端スペクトルを示した。スペクトルは、吸収端前のバックグラウンドの強度で規格化した。これは、1,10-フェナントロリン (phen) と 2-メチル-1,10-フェナントロリン (2-CH₃-phen) の炭素による吸収の差が N-K 吸収端手前で 0.1 % 以内の微差であることが見積もられた [71] ことに基づいている。

両スペクトルに観測されているピークは、配位子である phen および 2-CH₃-phen の N 原子の N1s → π* (LUMO) の遷移に帰属した [21, 22]。[Fe(2-CH₃-phen)₃]²⁺ のピーク A* が、[Fe(phen)₃]²⁺ のピーク A に対して、低エネルギー側に明瞭にシフトしていることがわかる。そのシフト量は約 0.44 eV である。

[Fe(2-CH₃-phen)₃]²⁺ と [Fe(phen)₃]²⁺ の N-K 吸収端 XAS スペクトルの差分について検討する。これは、[Fe(2-CH₃-phen)₃]²⁺ は [Fe(phen)₃]²⁺ の HS 状態の類似体と見なすことができるからである [11]。硬 X 線 Fe-K 吸収端の TR-XAS では、[Fe(2-CH₃-phen)₃]²⁺ のような HS アナログ試料と計測対象の LS 基底状態の差分が、光反応による XAS スペクトルの差分強度の変化を評価するために用いられる [11, 23, 72]。

図 4-4 に示したのは XAS スペクトルの差分は、先行研究に倣って算出した図 4-3 の XAS スペクトルの差分 ([Fe(2-CH₃-phen)₃]²⁺ - [Fe(phen)₃]²⁺) である。差分の形状には、HS 状態のピーク A* の低エネルギーシフトに由来した低エネルギー側の吸光度の増大と高エネルギー側の吸光度の減少が顕著に示されている。

[Fe(2-CH₃-phen)₃]²⁺ のスペクトルの低エネルギーシフトの要因は、HS 状態において結合長が伸びることで、Fe-N 間の電荷が局在化する影響である可能性がある [68]。以下で理由を記述する。

HS 状態である [Fe(2-CH₃-phen)₃]²⁺ は、硬 X 線による EXAFS の測定によって、Fe-N 間の結合長が LS 基底状態より 0.17 Å 長く、Fe-N 間の相互作用が

減少していることが明らかにされている[11]。HS 状態において結合長が伸びる現象は、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ を含む鉄(II)錯体において、共通の現象である[55]。

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ を含む鉄(II)錯体の中心金属と配位子の相互作用は、一般に配位子側から中心金属側への電子供与(σ 供与)、中心金属側から配位子側への電子供与(π -逆供与)で説明される[23]。結合長が伸びて、これらの効果が減少すると、Fe-N間に非局在化していた電荷がそれぞれの原子上に局在化すると考えられる。

局在化によって錯体の配位子窒素原子周りの電荷密度が高くなると、1s電子が核電荷から遮蔽される効果によって、N 1s電子の励起エネルギーが減少することが知られている[68]。これは、本研究で測定された $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ のスペクトルの低エネルギーシフトが、N原子周りの電荷の局在化によって起きたことを裏付ける。

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ と同様に、 ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^5\text{T}_2$ のスピントランスと結合長の増加を示す光誘起SCO錯体として、鉄トリスビピリジン錯体($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$)が知られている。この鉄(II)錯体のHS状態のN-K吸収端XASスペクトルは、基底状態に対し低エネルギーシフトすることを示している[21]。このことから、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体の場合と同様に、光反応によって生成される $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ のHS状態のN-K吸収端XASスペクトルと $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ のスペクトルは類似した結果となると予想される。

以上の結果から、HS状態の $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ 錯体のN-K吸収端XASスペクトルの特徴を、基底状態のスペクトルに対する低エネルギーシフトであると解釈した。その要因については、結合長が伸長したことによる電荷の局在化であると推察された。

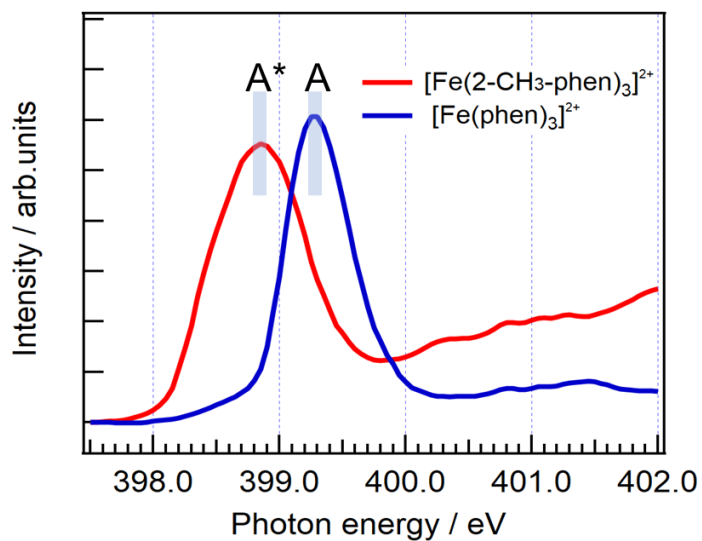


図 4-3 2つの鉄フェナントロリン錯体水溶液の N-K 吸収端 XAS スペクトル。青実線で示したのは $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 50 mM 水溶液の基底状態のスペクトルである。赤点線で示したのは $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ 50 mM 水溶液のスペクトルである。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ のピーク位置をそれぞれ A、A*とラベリングした。

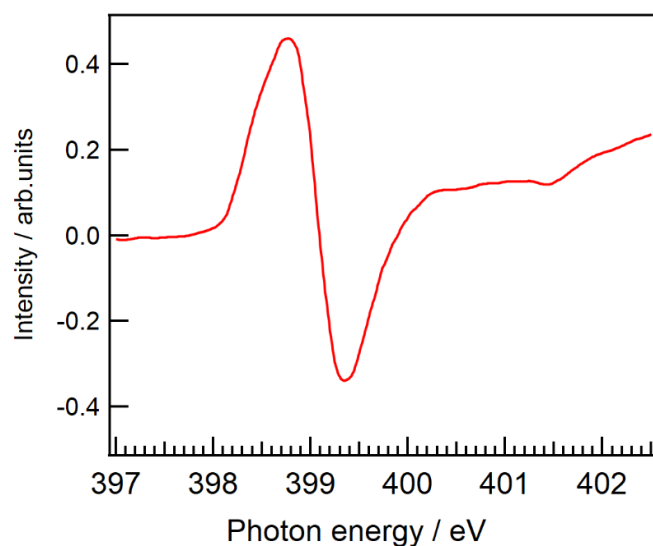


図 4-4 鉄フェナントロリン錯体 50 mM 水溶液の N-K 吸収端 XAS スペクトルの差分 ($[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+} - [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$)。

4.3.3. 結果と考察 (Fe-L 吸収端)

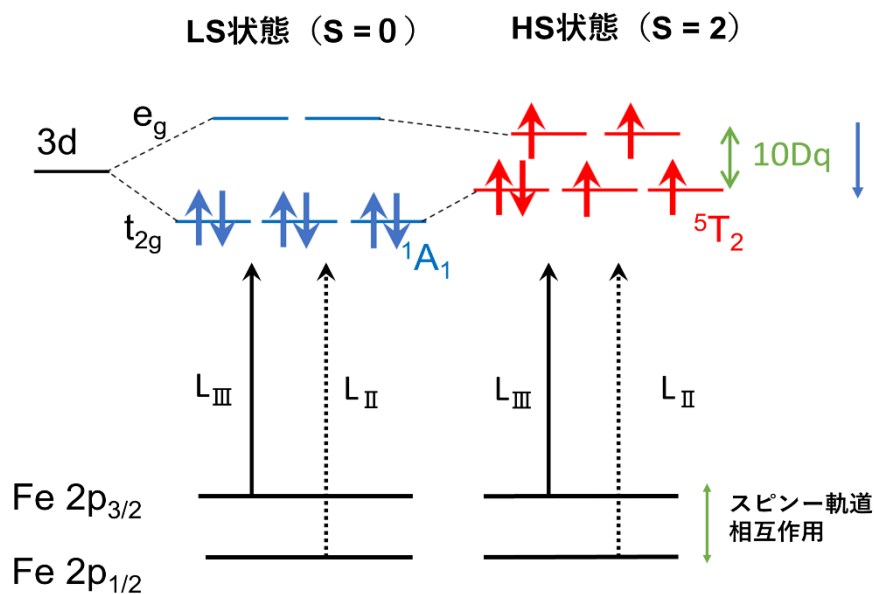


図 4-5 LS 状態及び HS 状態の Fe-L 吸収端 XAS で観測される 3d 軌道への遷移の模式図。スピン軌道相互作用により分裂した Fe-2p_{1/2}、Fe-2p_{3/2} から 3d 軌道への 2 種類の遷移 (L_{II}、L_{III} 吸収端) が示されている。LS 状態では、10Dq で分裂した 3d 軌道のうち e_g 軌道が LUMO となって、主要な遷移先となる。一方、HS 状態では t_{2g} 軌道にも空きが生じるため、e_g 軌道と t_{2g} 軌道の両方への遷移が観測できる。

本項では [Fe(phen)₃]²⁺50mM 水溶液と [Fe(2-CH₃-phen)₃]²⁺50 mM 水溶液の Fe-L 吸収端 XAS スペクトルを比較する。

鉄錯体における Fe-L 吸収端 XAS では、スピン軌道相互作用により分裂した Fe の 2p 軌道 (2p_{1/2}, 2p_{3/2}) から、配位子場により分裂した 3d 軌道 (t_{2g}, e_g) への遷移が観測される。この Fe 2p→3d の遷移に対応する模式図を図 4-5 に示した。Fe-2p_{1/2} からの遷移に対応する吸収端は Fe-L_{II} 吸収端、Fe-2p_{3/2} からの遷移に対応する吸収端は Fe-L_{III} 吸収端と呼ばれる。Fe-2p_{3/2} は Fe-2p_{1/2} よりエネルギー準位が高いので、XAS スペクトルでは Fe-L_{III} 吸収端の方が低エ

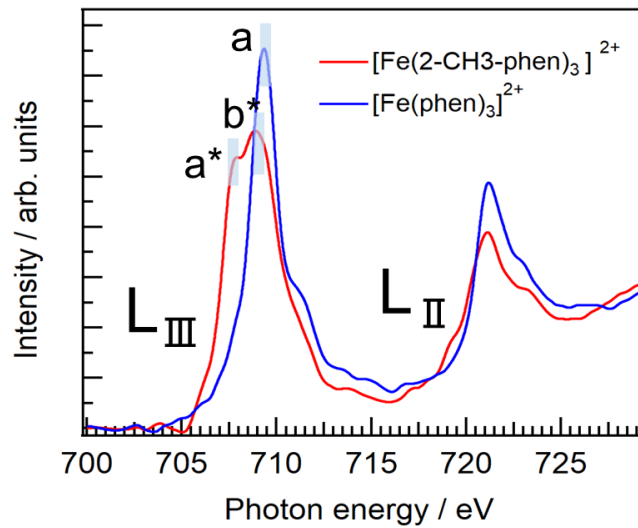


図 4-6 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 50 mM 水溶液と $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ 50 mM 水溶液の Fe-L 吸収端 XAS スペクトル。L_{III} 吸収端は Fe-2p_{3/2} からの遷移に相当し、L_{II} 吸収端は Fe-2p_{2/1} からの遷移に相当する。

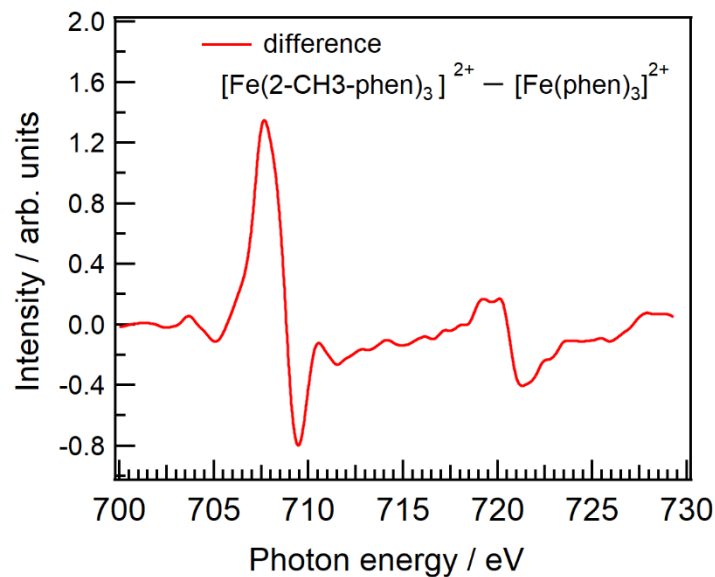


図 4-7 フェナントロリン錯体 50 mM 水溶液の Fe-L 吸収端 XAS スペクトルの差分 ($[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+} - [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$)。L_{III} 吸収端で観測される低エネルギー側の吸光度の増大が極端に強調されている。 $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ のバックグラウンドの処理などに問題がある可能性がある。

エネルギー側に観測される。

図 4-6 に測定した $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 50 mM 水溶液 (青線) と $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ 50 mM 水溶液 (赤線) の Fe-L 吸収端 XAS スペクトルを示した。各スペクトルには、低エネルギー側に L_{III} 吸収端、高エネルギー側に L_{II} 吸収端が観測されている。

2つのスペクトルを比較すると、 $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ では、 L_{III} 吸収端において基底状態の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ に対し、低エネルギー側の吸収が顕著に増大していることがわかる。また、 $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ の L_{III} 吸収端には a*、b* の 2本のピークが観測されている。それに対して、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の L_{III} 吸収端ではピーク a の 1本しか観測されていない。

ピーク a は、 $\text{Fe-}2p_{3/2} \rightarrow e_g$ の遷移、ピーク a* は $\text{Fe-}2p_{3/2} \rightarrow t_{2g}$ 、b* は $\text{Fe-}2p_{3/2} \rightarrow e_g$ の遷移に帰属した。ピーク a の帰属は LS 基底状態では、3d 軌道の電子配置が $(t_{2g})^6(e_g)^0$ となり、 e_g が LUMO となることに対応させた。a*、b* の帰属の由来は、HS 状態では 3d 軌道の電子配置が $(t_{2g})^4(e_g)^2$ となり、 t_{2g} 、 e_g の両軌道に遷移が可能になることに対応させた。

L_{II} 吸収端においても、 t_{2g} 軌道への遷移に相当する可能性のある構造が 718 eV 付近の低エネルギー側の肩に確認できるが L_{III} 吸収端ほど明瞭でないため、ピークの帰属はしていない。

以上のようなピークの帰属は配位子場理論に基づいて、六配位八面体構造の錯体では配位子性の分子軌道 (MO) である $N \pi^*$ 軌道より中心金属性の MO である t_{2g} 軌道と e_g 軌道のエネルギー準位が下であるという仮定して、行った [73]。この仮定の上で、N-K 吸収端、Fe-L 吸収端のそれぞれで観測されている主たるピークの構造は、異なる遷移先に由来すると考えた。

2つのスペクトルを同じ $\text{Fe-}2p_{3/2} \rightarrow e_g$ の遷移に相当すると帰属したピーク a とピーク b* で比較する。そのエネルギー差は 0.47 eV あり、b* の方が低エネルギーシフトしていることがわかる。この $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ の e_g への遷移に相当するピークの低エネルギーシフトには二つの要因が重なっていると推測される。

一つは前節で記述した中心金属と配位子間 (鉄錯体では Fe-N 間) の電荷

の局在化である。 $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ のように HS 状態では Fe-N 間の結合長が伸長するため、3d 電子の非局在化が抑制され、Fe 原子周りの電荷密度も高くなる。3d 電子の非局在化が抑制されることによって、鉄錯体の Fe-L 吸収端 XAS スペクトルが低エネルギーシフトすることは、Huse らによって明らかにされている[23]。

二つ目に、配位子場分裂 $10Dq$ の低下が挙げられる。 $10Dq$ の強さは、一般に結合長に依存し反比例するため[55]、HS 状態で結合が伸長することで $10Dq$ が低下し、 e_g のエネルギー準位も低下する。これにより、Fe 2p から e_g への遷移エネルギーも低下すると予想される。

以上の二つの要素によって、 $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ のスペクトルの $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ に対する低エネルギーシフトが生じていると解釈した。

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ のスペクトルと $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ のスペクトルの形状の違いをより詳細に分析するため、XAS スペクトルの差分 ($[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+} - [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$) について検討する。

図 4-7 に図 4-6 の XAS スペクトルから算出した差分 ($[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+} - [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$) を示した。HS 状態の低エネルギーシフトに伴う Fe- L_{II} 、 L_{III} 吸収端の低エネルギー側における吸光度の増大と高エネルギー側における吸光度の減少が顕著に現れている。

差分の 705 eV 付近からの吸光度の上昇は t_{2g} 軌道への遷移に対応するピーク a^* の位置に対応している。このことは、Fe-L 吸収端スペクトルの低エネルギーシフトには、 t_{2g} 軌道への遷移による成分が大きく寄与していることを示している。

本測定では、HS 状態である $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ の Fe-L 吸収端 XAS スペクトルの特徴が、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の基底状態のスペクトルに対する低エネルギーシフトとして観測された。その要因は、Fe 原子周りの電荷の局在化による遮蔽効果や結合長の増加による $10Dq$ の低下、 e_g よりエネルギー準位の低い t_{2g} 軌道への遷移に相当する吸収が現れることによる複合的なものであると推察された。

4.4. まとめ

開発した TR-SXAS による色素分子の測定に向けて、標準状態の XAS スペクトルを測定するために濃度や使用する溶媒を最適化し、XAS スペクトルを測定した。本研究では代表的な色素分子である PPIX と $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ について、N-K 吸収端（配位子側）や Fe-L 吸収端（中心金属側）で XAS スペクトルを計測した。そして、中心に配位した第一遷移金属の形式的な d 電子数やその配置がスペクトルに与える影響を比較した。

一つ目の測定対象として、プロトポルフィリン IX (PPIX) の中心遷移金属を変えた 3 種 (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) と無金属の化合物を選択し、その XAS スペクトルを系統的に比較した。

各種の PPIX を NaOH 水溶液に溶解させ、15 mM の懸濁のない溶液として調製し、N-K 吸収端での XAS スペクトルの測定を行った。

得られた N-K 吸収端の XAS スペクトルを、N 1s \rightarrow π^* 遷移に対応するピーク位置で比較した。その結果、中心金属の 3d 電子数の大きい順に約 0.1 ~ 0.3 eV ずつ、N 1s \rightarrow π^* ピークが低エネルギーシフトする傾向が明らかになった。これは、中心金属の 3d 電子数が増大することで、配位結合がよりイオン性を帯び、電荷の局在化をもたらすためであると解釈した。

二つ目の測定対象として、光誘起 SCO 錯体として知られる $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液を研究対象とした。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の比較対象として、その HS 状態のアナログ試料である $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ 水溶液も測定した。

それぞれについて、N-K 端吸収端 XAS スペクトルを測定した。また、中心金属側からも HS 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た。

各水溶液は硬 X 線 Fe-K 吸収端における TR-XAS の研究との比較[11]のため、同じ 50 mM 水溶液として調製した。N-K 吸収端、Fe-L 吸収端の両方において、各試料の XAS スペクトルの測定に成功した。

測定の結果、LS 状態の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ に対して、 $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ の N 1s \rightarrow π^* の電子遷移を示すピーク位置が、低エネルギーシフト (0.44 eV) する

結果が得られた。これは、HS 状態において結合長が増大し、中心金属と配位子間の電荷が局在化したことによる影響と考えられた。

Fe-L 吸収端スペクトルでも $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ は、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ に対して低エネルギーシフトする結果が示された。この低エネルギーシフトは、HS 状態において、電荷が局在化したことに加え、結合長の伸長による $10D$ の低下することや、 t_{2g} 軌道への遷移成分が現れることによる複合的な要因に起因すると考えられた。

以上の結果から、N-K、Fe-L の両吸収端で観測される HS 状態のスペクトルの特徴が、LS 状態のスペクトルに対する低エネルギーシフトであると結論付けた。TR-SXAS による光反応の測定でも、HS 状態の生成の証拠が基底状態のスペクトルに対する低エネルギーシフトとして現れると予想された。

第5章

鉄フェナントロリン錯体水溶液 の TR-SXAS

色素分子の光反応におけるスピン転移現象を実証するため、典型的な光誘起 SCO 錯体である 鉄フェナントロリン錯体 ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$) を TR-SXAS の研究対象とした。本章では、光誘起によって生じた $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の高スピン (HS) 状態が低スピン (LS) の基底状態へ緩和する過程を、配位子側 (N-K 吸収端)、中心金属側 (Fe-L 吸収端) の両面から測定した。

5.1 節で本章における研究の目的を記述する。5.2 節で実験条件について説明する。5.3 節では N-K 吸収端および Fe-L 吸収端での TR-SXAS で観測されたスペクトル構造の変化とその時間発展について考察した。

5.1. 本章の目的

本章では、色素分子のスピン転移現象の測定を実証するため、典型的な光誘起 SCO を示す $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ を研究対象とした。光反応におけるスピン転移現象は、生体内の色素分子における光反応の素過程で、電荷分離やエネルギー移動の起点となる基礎的な現象である [1]。

TR-SXAS の測定対象とした $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ のスピン転移現象は、光誘起で生じた準安定な HS 状態が LS 基底状態に約 700 ps で緩和する現象である。この過程は、紫外-可視吸光度測定法 [57, 58, 74, 75] や硬 X 線 XAFS [11, 59] によって研究されており、相補的な評価と比較が可能である。

本研究では、N-K 吸収端、Fe-L 吸収端での TR-SXAS によって、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ における HS 状態の緩和のダイナミクスを測定した。配位子と中心金属の両面から TR-SXAS 測定することで、中心金属と配位子の相互作用の変化として、HS 状態の緩和のダイナミクスを明らかにすることを目指した。

また、本研究における厚さ可変セルを応用した装置で、同一試料に対する複数の吸収端で TR-SXAS 測定できることの実証を目指した。

5.2. 実験手順

試料は 4.3.1 項において記述した手法と同様に、塩化鉄水溶液と 1, 10-フェナントロリンを混合することで、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 50 mM 水溶液として調製した。

試料中の溶存酸素を除去するために、セルに導入前にアルゴンガスで2分間脱気した。脱気後はすぐにガスタイトシリンジに封入することで、外気が溶け込まないように注意した。これは、光反応の緩和過程で、励起種からのエネルギー授与によってラジカルな一重項酸素が発生し、試料を損傷させることを防ぐためである。

表5-1にTR-SXAS測定の実験条件をまとめた。

測定は PF BL-13A で行った。N-K 吸収端、Fe-L 吸収端ともに回折格子は 1000 本/mm とした。スリット幅は 200 μm の条件で測定を行った。

N-K 吸収端での測定では、高次光の影響を低減するため円偏光軟 X 線を使用した。Fe-L 吸収端での測定では直線偏光を使用し、Ni フィルター ($t = 400 \text{ nm}$) によって高次光を低減した。

第 4 章と同様、XAS 測定には厚さ可変セルを用い、セルの窓材には N-K 吸収端付近に吸収を持たない SiC 薄膜を使用した。3.4 節で記述したように、セルのビームライン側表面には、Au/Cr/SiC 膜を使用することで、セルの着色によるレーザー透過率の低下を防止した。

セルのチラー温度は 25°C に設定し、レーザーによる熱の影響を取り除くことで、常温環境下で測定が行えるようにした。レーザー照射中におけるモニ

ター温度でも測定中の表示温度が、25°Cで一定であることを確認した。

励起レーザーには、第2、3章で記述したように Yb:KGW レーザーの2倍波（515 nm, 8 kHz）を用いた。第3章で最適化した条件である 21 mJ/cm² の照射強度で、溶液試料を励起した。

第2章で記述したように、セルの透過 X 線の検出器には、アバランシェフォトダイオード（APD）を用い、アンプとの組み合わせによって高い S/N が得られるようにした。

検出方法として、第2章で構築したデジタルロックインアンプのボックスカー機能を用いたゲート検出と記録方法を用いた。レーザーと時間原点が一致した X 線由来、つまりレーザー励起された試料の状態の XAS スペクトル（Laser on）と基底状態（Laser off）の XAS スペクトルを同時に記録した。

レーザーの遅延を変えることで、Laser on にはレーザー励起前後の試料の状態を反映したスペクトルが観測された。本章ではこのレーザー励起と対応したスペクトル（Laser on）を”レーザーオンのスペクトル“と定義した。

N-K 吸収端における光子エネルギーのスキャン範囲は 395 – 405 eV であった。Fe-L 吸収端では、700 – 729 eV の範囲で測スペクトルを測定した。1 点当たりの積算時間を 2 秒として、各スペクトルを 5 回ずつ積算した。

エネルギー校正は 4.3.1 項で記述したように以下のように行った。N-K 吸収端ではピリジン 0.5 M 水溶液の N-K 吸収端スペクトルを測定し、その第 1 ピークを基準としてエネルギー軸を補正した。Fe-L 吸収端では、Ni フィルター（ $t = 400$ nm）の試料電流によって Ni-L 吸収端 XAS スペクトルを測定し、文献[70]の L_{III} 吸収端ピークの値でエネルギー軸を補正した。

表 5-1 本研究で設定した TR-SXAS の測定条件。

レーザー照射条件	
レーザー	Yb:KGW レーザー
繰り返し	8 kHz
波長	515 nm (2.4 eV)
照射強度	21 mJ/cm
放射光	
ビームライン	KEK PF BL-13A
スリット幅	200 μ m
ID パラメータ	
N-K 吸収端測定時	$\sigma / 2 = 15.3$ mm
Fe-L 吸収端測定時	$\rho / 2 = 12.56$ mm
回折格子	1000 本 / mm
エネルギー範囲	395 – 405 eV (円偏光) 700 – 729 eV (水平偏光)
光強度	8.9×10^{11} photons / s @395 eV 1.3×10^{11} photons / s @700 eV*
	*Ni フィルター透過後
検出・記録系	
検出器	APD
積算時間	2 s / step
積算回数 (1 スペクトル当たり)	5 ~ 10 回
試料	
セル	Au/Cr/SiC, SiC
試料	[Fe(phen) ₃] ²⁺ 50 mM 水溶液
チラー設定温度	25 °C
流速	10 μ L / hr

5.3. 結果と考察

5.3.1. N-K 吸収端 TR-SXAS

N-K 吸収端で測定された $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液のレーザーオンのスペクトルと基底状態のスペクトルを比較する。

図 5-1 (a) に、レーザーオンすなわちレーザー励起後 60 ps 後の N-K 吸収端 XAS スペクトル (赤線、Laser on) と、基底状態の N-K 吸収端 XAS スペクトル (青線、Laser off) を示した。2つのスペクトルは、放射光シングルバンチのゲート検出によって、同時に計測された。

基底状態のスペクトルは、399.35 eV に N 1s \rightarrow π^* の遷移に相当するメインピークを持つ。一方、レーザーオンのスペクトルでは、399.2 eV より低エネルギー側の強度が増加し、メインピークを含む高エネルギー側の強度が低下していることがわかる。

基底状態のスペクトルに対するレーザーオンのスペクトルの変化を抽出するため、XAS スペクトルの差分を算出した。図 5-1 (b) に得られた差分を示した。

ノイズレベルは吸収端手前のバックグラウンドの標準偏差によって評価した。その大きさは 398.97 eV の差分強度の 1.8 % であり、レーザーオンのスペクトルの変化が高い S/N で明瞭に観測されていることを示している。

差分の構造の 398.97 eV、399.56 eV はそれぞれ a、b としてラベリングされている。構造 a はメインピークの低エネルギー側の吸収が増大し、b は高エネルギー側の吸収が減少したことを顕著に示している。

以上のように、基底状態のスペクトルに対するレーザーオンの N-K 吸収端 XAS スペクトルの変化は、基底状態に対する低エネルギーシフトとして観測された。レーザーオンの XAS スペクトルの低エネルギーシフトおよび基底状態の XAS スペクトルとの差分の形状は、第 4 章で考察した HS 状態のスペクトルの特徴と傾向が一致する。つまり、レーザーオンのスペクトルはレーザーの照射によって、基底状態 ($S=0$) から HS 状態 ($S=2$) が生じ

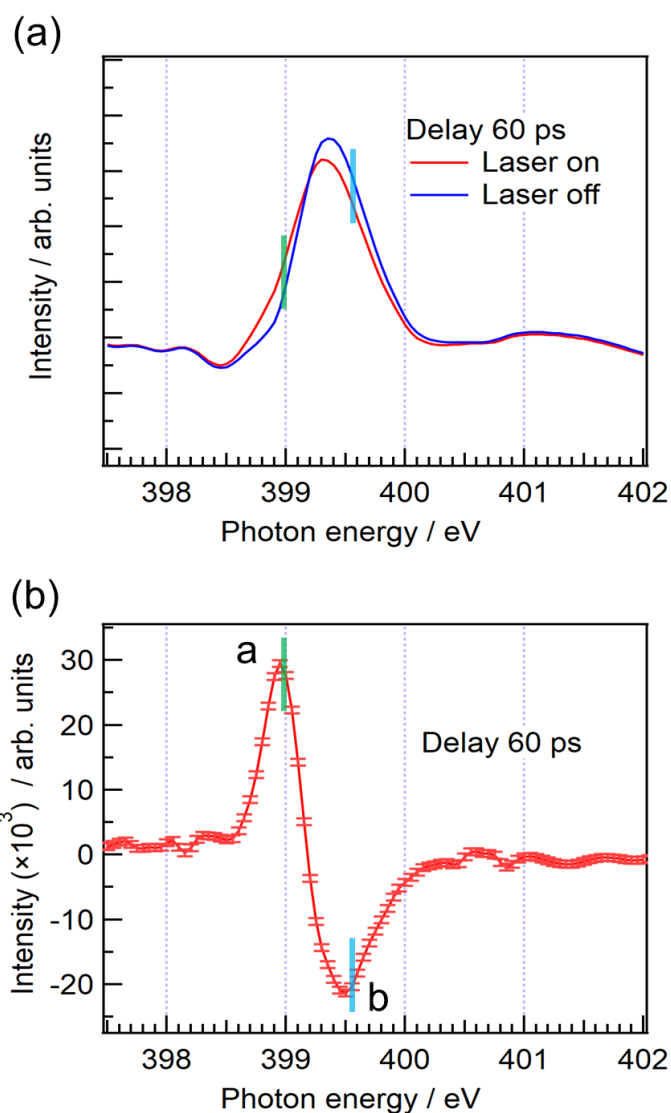


図 5-1 (a) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液 50 mM の N-K 吸収端 XAS スペクトル。青実線が基底状態 (Laser off)、赤実線がレーザー励起 60 ps 後の状態 (Laser on) に相当する。(b) 図 5-1 (a) で示した XAS スペクトル差分 (Laser on - Laser off)。ノイズレベルは 398.97 eV の差分ピーク強度の 1.8% をエラーバーとして示す。a、b で示されたエネルギー位置は、それぞれ 398.97 eV、399.56 eV である。

たことを示している。また、4.3.2 項と同様に、その低エネルギーシフトの要因は、HS 状態における中心金属と配位子間の結合長の増加[11]によって、配位子窒素原子周りの電荷が局在化した影響であると考えられる。

次に、励起レーザーの遅延を X 線から 440 ps 後に大きくずらして、N-K 吸収端 XAS スペクトルの測定を行った。これは、レーザー励起後 60 ps 後に観測されたレーザーオンのスペクトルの変化が、レーザー励起により生じた HS 状態に由来することを確認するためである。このレーザーの遅延時間の設定におけるレーザーオンのスペクトルは、レーザー励起より 440 ps 手前における試料の状態、つまり基底状態を観測したものである。

基底状態の XAS スペクトル (Laser off) と、レーザーオンの XAS スペクトル (Laser on) を図 5-2 (a) に示した。レーザーオンと基底状態のスペクトルは完全に一致している。

図 5-2 (b) は図 5-2 (a) のレーザーオンと基底状態の XAS スペクトルの差分である。ノイズレベルは吸収端手前におけるバックグラウンドの標準偏差の値 (0.66) として評価した。図 5-3 における XAS スペクトルの差分構造に対応する a、b のエネルギー位置にも構造がないことが明らかである。

以上によりレーザー励起の手前では、基底状態の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ しか存在していないことが確認された。この結果は、レーザー励起後 60 ps 後に観測されたレーザーオンのスペクトルの変化が、レーザー励起による HS 状態の生成を示すことを裏付けている。

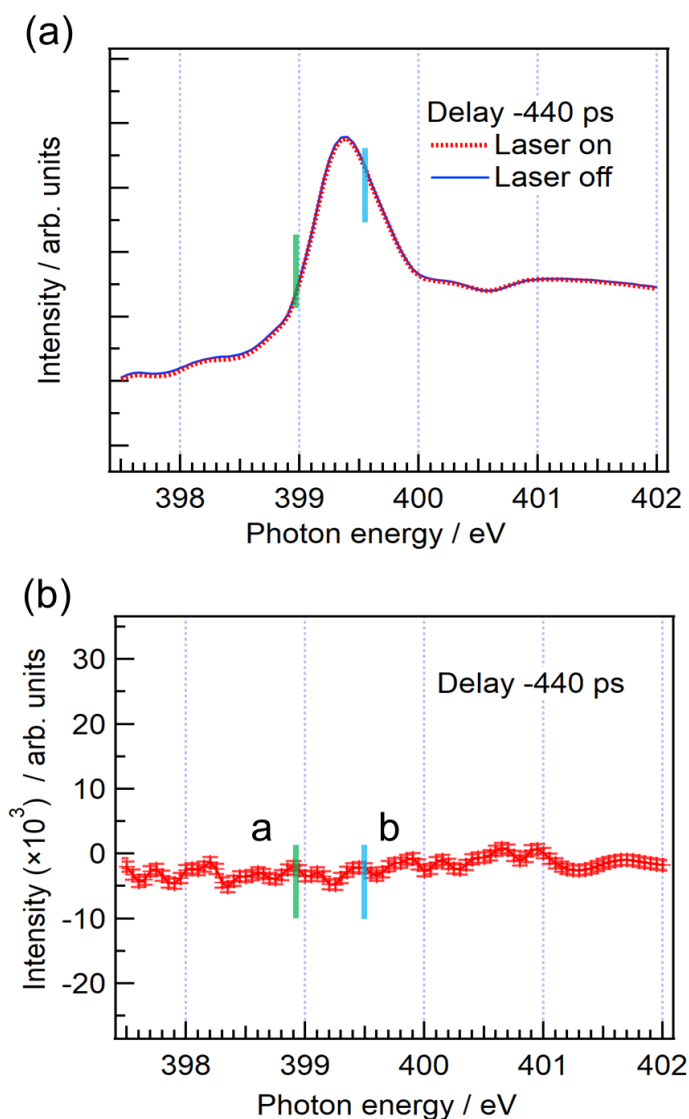


図 5-2 (a) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液 50 mM の N-K 吸収端 XAS スペクトル。青実線が基底状態 (Laser off)、赤実線がレーザー 440 ps 前の状態 (Laser off) に相当する。(b) 図 5-2 (a) で示した XAS スペクトルの差分 (Laser on - Laser off)。エラーバーは吸収端手前のバックグラウンドの標準偏差 (0.66) を示す。a、b で示されたエネルギー位置は図 5-1 に示した値と同じで、それぞれ 398.97 eV、399.56 eV である。

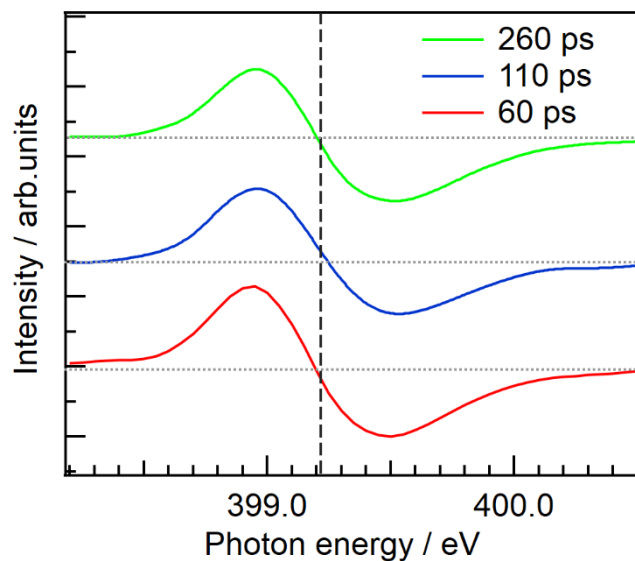


図 5-3 異なるレーザーの遅延 3 か所で測定した $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液 50 mM の N-K 吸収端 XAS スペクトルの差分。差分強度が 0 のエネルギー位置は、レーザー励起前と後での軟 X 線吸収が等しい点に対応する。各タイミングで計測した差分強度が 0 のエネルギー位置の平均は 399.22 ± 0.03 eV と求められた。図中には各タイミングの差分強度が 0 に対応する横破線（灰色）と、平均化した差分強度が 0 のエネルギー位置を縦破線（黒）で示した。

次に、基底状態から HS 状態（五重項状態）以外の中間状態が生成していないことを確認するため、等吸収点の有無を検証した。

本研究では、等吸収点を確認するためのスペクトルどうしの比較は行っていない。各レーザーの遅延で計測された差分算出前の XAS スペクトルは、セルの厚さの変動や放射光の揺らぎの情報を含んでいる。そのため、異なるレーザー遅延のタイミングで測定したスペクトルを直接比較することはできない。

本研究では XAS スペクトルの差分から等吸収点の解析を試みた。本測定において等吸収点があるとするれば、それはレーザーオンと基底状態のスペクトルが常に同じ吸光度を示す点である。これは、レーザーオンのスペクトルと基底状態のスペクトルの差分強度が 0 になる点であると解釈できる。

そこで、異なるレーザーの遅延時間の 60 ps、110 ps、260 ps の 3 点で、N-K 吸収端の TR-SXAS スペクトルを測定した。各遅延時間における基底状態とレーザーオンの XAS スペクトルの差分を図 5-3 に示した。3 つの差分の比較から、 399.22 ± 0.03 eV に遅延を変えても XAS スペクトルの差分強度が 0 を示す点があることがわかった。このエネルギー位置が等吸収点であると解釈される。

以上によって、等吸収点の存在が確認できた。このことから、本研究における約 70 ps のパルス幅の X 線で計測されている中間状態が基底状態から生じた HS 状態（五重項状態）のみであり、他の中間状態が観測されていないことがわかった。

5.3.2. Fe-L 吸収端 TR-SXAS

Fe-L 吸収端で測定された $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液のレーザーオンのスペクトルと基底状態のスペクトルを比較する。図 5-4 (a) にレーザーオンすなわちレーザー励起後 60 ps (赤線、Laser on) 後の Fe-L 吸収端 XAS スペクトルと、基底状態 (青線、Laser off) の Fe-L 吸収端 XAS スペクトルを示した。スピン軌道相互作用により分裂した Fe 2p 軌道 Fe-2p_{3/2}、Fe-2p_{2/1} から非占有軌道への遷移に由来する L_{III}、L_{II} 吸収端が観測されている。

基底状態のスペクトルは、L_{III} 吸収端は 709.5 eV に、L_{II} 吸収端は 721.2 eV にメインピークを持つ。これらは、それぞれ Fe-2p_{3/2} → e_g、Fe-2p_{2/1} → e_g の遷移に帰属した。

レーザーオンの XAS スペクトルでは、L_{III} 吸収端スペクトルの 708 eV 付近の強度が増加し、メインピークの強度が低下している。メインピークの低エネルギー側における強度の増加とメインピークの強度の低下の傾向は L_{II} 吸収端でも同様にみられる。

基底状態のスペクトルに対するレーザーオンのスペクトルの変化を鋭敏に抽出するため、本測定においても XAS スペクトルの差分を算出した。図 5-4 (b) に得られた差分を示した。ノイズレベルは吸収端手前のバックグラウンドの標準偏差から 708 eV 付近の差分強度変化の 1.6% と見積もられた。

図 5-4 (b) の差分スペクトルの変化量は、図 5-1 (a) の N-K 吸収端で観測された差分に比べて、吸光度の変化量が 1/6 以下である。これは、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ における Fe と N の原子数の比が、Fe : N = 1:6 であることから理解できる。N 原子に比べて、希薄な濃度の Fe 原子の XAS 測定を行うためには、セルの厚さを N-K 吸収端での XAS 測定より厚くする必要がある。セルの厚さが影響し、励起効率に差が生じたものと推測される。

差分の構造について詳細を検討する。L_{III} 吸収端の差分構造の 708.00 eV、709.26 eV はそれぞれ i、j としてラベル付けした。構造 i はメインピークの低エネルギー側の吸収の増大、j は高エネルギー側の吸光度が減少したことを顕著に示している。また、i の低エネルギー側に広がる吸収の増加は、t_{2g}

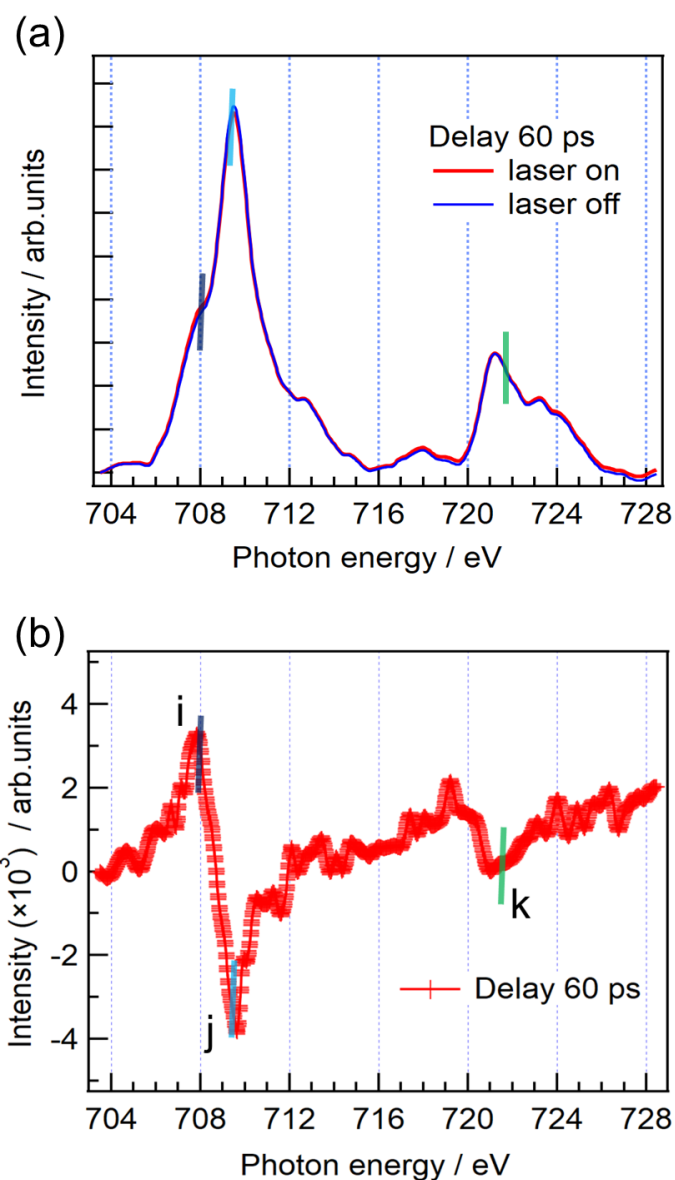


図 5-4 (a) [Fe(phen)₃]²⁺水溶液 50 mM の Fe-L 吸収端 XAS スペクトル。青実線が基底状態(Laser off)、赤実線がレーザー励起 60 ps 後の状態(Laser on) に相当する。(b) 図 5-4 (a) で示した XAS スペクトル差分 (Laser on - Laser off)。ノイズレベルを 708.00 eV の差分ピーク強度の 1.6% としてエラーバーで示す。i, j, k で示されたエネルギー位置はそれぞれ、708.00 eV, 709.26 eV, 721.51 eV に対応する。

軌道への遷移に帰属できる [23]。

L_{II} 吸収端の差分構造では 719.25 eV 付近の吸光度の増加と、721.51 eV 付近の吸光度の減少を示している。721.51 eV 付近の構造は、k とラベル付けた。

以上のように、基底状態のスペクトルに対するレーザーオン Fe-L 吸収端 XAS スペクトルの変化は、 L_{III} 、 L_{II} 吸収端における基底状態に対する低エネルギーシフトや、 L_{III} 吸収端における低エネルギー側の顕著な吸光度の増加としてまとめられる。これらの結果は、第 4 章で考察した $S=2$ の HS 状態の Fe-L 吸収端におけるスペクトルの特徴と同じ傾向を示し、光反応による HS 状態の生成が示された。

HS 状態生成によるスペクトルの低エネルギーシフトには、4.3.3 項において記述したように複数の要因があると推察される。第一に結合長の増加による Fe 原子周りの電荷の局在化によって生じた遮蔽効果、第二に結合長の増加による配位子場の低下、第三に e_g 軌道に t_{2g} 軌道から電子が 2 個遷移したことによって、 t_{2g} 軌道への遷移に相当する吸収成分が出現することが挙げられる。

XAS スペクトルの差分には主要な構造以外にもいくつかの吸光度の増加や低下を示す構造が確認できる。 L_{III} 吸収端の 712 eV 付近にも吸光度の低下を示す構造がある。この付近は、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ と同様に光誘起 SCO 錯体である $[\text{Fe}(\text{tren}(\text{py})_3)]^{2+}$ ($\text{tren}(\text{py})_3 = \text{tris}(2\text{-pyridylmethyliminoethyl})\text{amine}$) の TDDFT 計算の研究 [76] では、配位子性の軌道への遷移に帰属されている。このことは、Fe-L 吸収端スペクトルでは、配位子側の電子状態の変化も観測できる可能性を示している。

5.3.3. 差分強度の時間発展の測定

[Fe(phen)₃]²⁺の HS 状態が LS 基底状態に緩和する過程における中心金属と配位子間の相互作用の時間変化を、配位子側 (N-K 吸収端) と中心金属側 (Fe L 吸収端) の両面から分析する。そこで、5.3.1 項、5.3.2 項で測定した N-K、Fe-L 吸収端のレーザーオンと基底状態の XAS スペクトルの差分に現れた主要な構造について時間発展 (時間変化) を観測した。図 5-1 (b) の N-K 吸収端における差分の構造 a、b、図 5-4 (b) の Fe-L 吸収端における差分の構造 i、j、k で、X 線のエネルギーを固定し、レーザーの遅延時間を掃引することで、その時間変化の観測に成功した。

N-K 吸収端におけるエネルギー位置 a、b の時間発展を図 5-5 に示した。ノイズレベルはバックグラウンドの標準偏差から、a、b の強度変化の最大値に対してそれぞれ 2.1%、3.8% と見積もられた。これらの時間発展は HS 状態から基底状態への緩和のダイナミクスを観測したものとして解釈される。

得られた時間発展をフィッティングすることで、緩和の時定数の解析を行った。図 5-6 に解析手法について模式的に示した。観測された時間発展は、プローブ光すなわち X 線のパルス幅を考慮して解析を行う必要がある。そこで、レーザーの遅延時間が 0 ps のステップ関数と単一指数減衰関数 ($I = I_0 \exp[-(\Delta t/\tau)]$) を X 線のパルス幅を考慮した装置応答関数 ($\sigma = 60$ ps、FWHM = 141 ps のガウス関数) で畳み込んだ関数で、時間発展をフィットした [59]。

フィットの結果は図 5-5 中に赤点線で示した。フィットは時間発展の形状をよく再現していることがわかる。時間発展を単一指数減衰関数でフィッティングできたことから、N-K 吸収端において観測された時間発展は HS → LS の 1 つの緩和過程のみを観測したものであると解釈される。

フィッティングから得られた緩和の時定数 τ すなわち HS 状態の寿命は、a では 550 ± 12 ps、b では 540 ± 20 ps であった。これらはフィッティングエラーを考慮するとほとんど差がない。N-K 吸収端においては、フィッティン

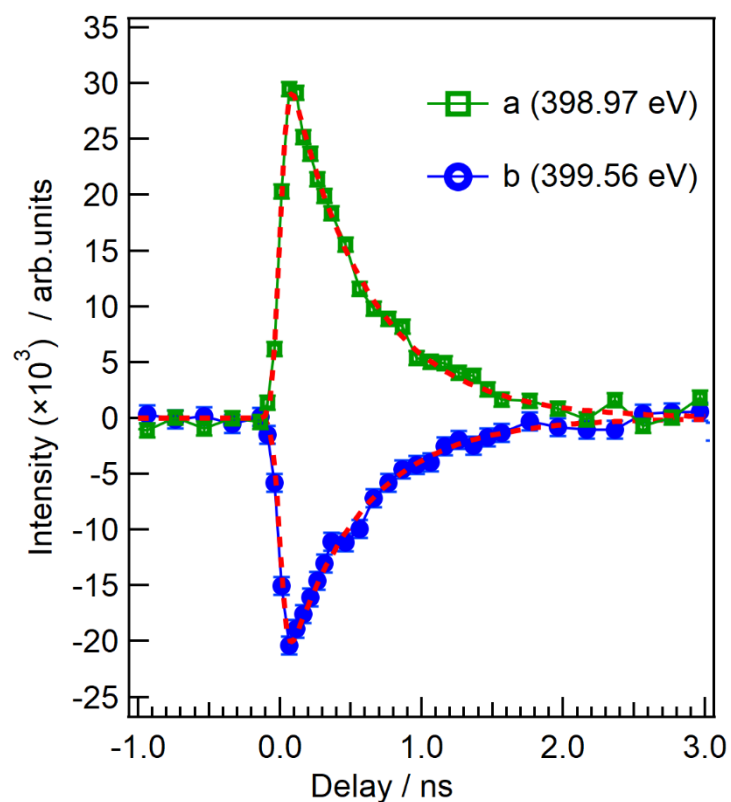


図 5-5 N-K 吸収端 XAS スペクトルの差分強度の時間発展。a、b は図 5-1 に示したエネルギー位置に対応する。横軸はレーザーと X 線の遅延時間、縦軸は吸光度の変化に対応する。装置応答関数 ($\sigma = 60$ ps、半値全幅 141 ps のガウス関数) で畳み込んだ単一指数関数によるフィット (赤点線) を示す。ノイズレベルを a、b の強度変化の最大値に対してそれぞれ 2.1%、3.8% として見積もり、エラーバーで示す。

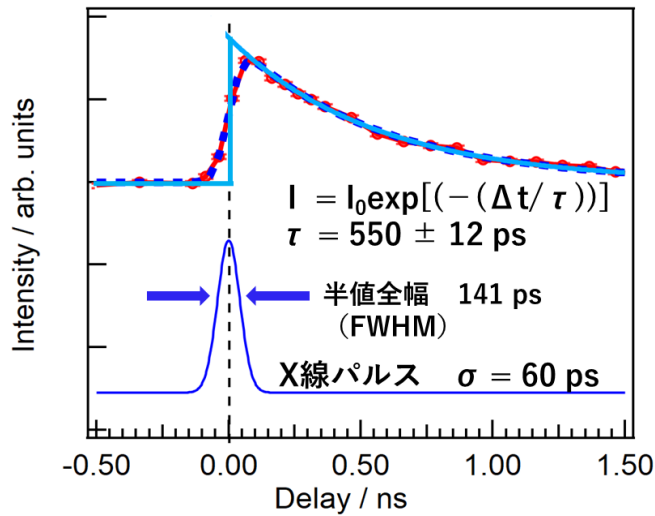


図 5-6 時間発展のフィッティングの模式図。装置関数（ $\sigma = 60 \text{ ps}$ 、半値全幅 141 ps のガウス関数）で単一指数減衰関数及びレーザー遅延が 0 ps のステップ関数（水色線）を畳み込んだ関数（青点線）によって、時間発展をフィットした。

グ誤差 3 % 以下の高い精度で、HS→LS の緩和の時定数が観測できることを実証した。

次に、Fe-L 吸収端において観測した時間発展について記述する。図 5-7 に示したのは、エネルギー位置 i 、 j での時間発展、図 5-8 に示したのは k での時間発展である。ノイズレベルはバックグラウンドの標準偏差から評価し、 i 、 j 、 k の時間発展のそれぞれで吸収変化量の 4 %、10 %、17 % と見積もられた。

観測された各時間発展について、N-K 吸収端と同じく装置関数で畳み込んだ単一指数減衰関数でフィッティングを行い、その緩和の時定数を求めることに成功した。各エネルギーにおいて得られた時定数は i では $560 \pm 41 \text{ ps}$ 、 j では $480 \pm 45 \text{ ps}$ 、 k では $650 \pm 100 \text{ ps}$ であった（表 4-1 も参照）。

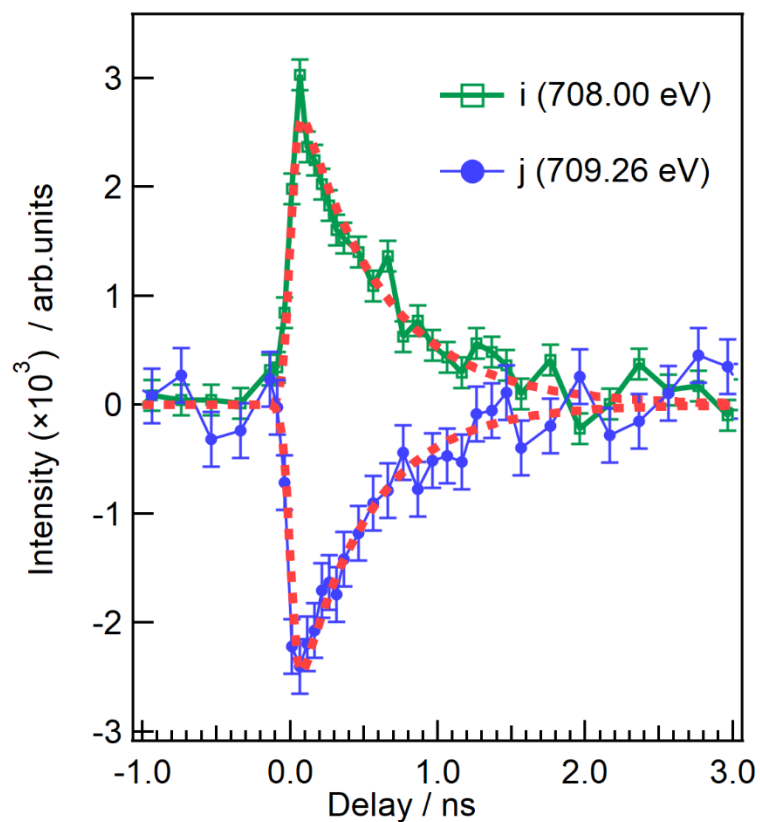


図 5-7 Fe-L_{III} 吸収端 XAS スペクトルの差分強度の時間発展。i、j は図 5-4 に示したエネルギー位置に対応する。フィッティングによる結果を赤点線で示す。ノイズレベルを i、j の強度変化の最大値に対してそれぞれ 4%、10% として見積もり、エラーバーで示した。

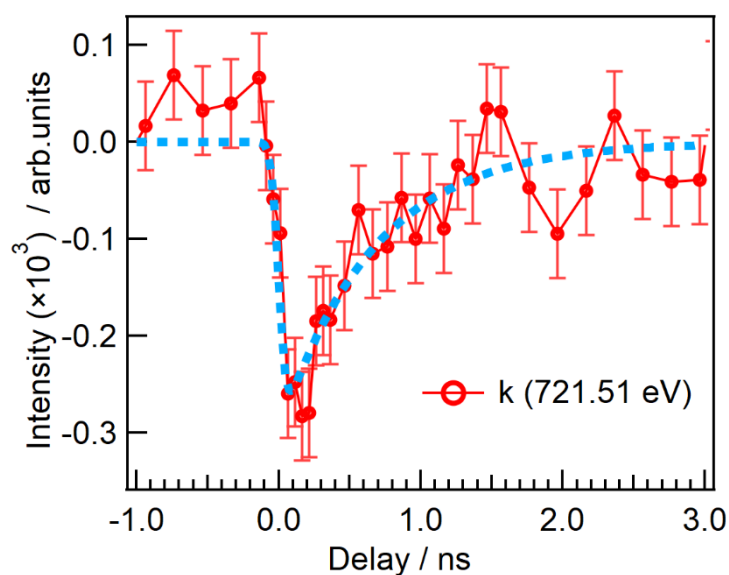


図 5-8 Fe-L_{II}吸収端 XAS スペクトルの差分強度の時間発展。k は図 5-6 に示したエネルギー位置に対応する。フィッティング結果を青点線で示す。ノイズレベルを k の強度変化の最大値に対してそれぞれ 17 % として見積もり、エラーバーで示す。

表 5-1 フィッティングによる解析によって得られた時定数一覧。

ラベル	吸収端	E / eV	τ / ps
a	N-K	398.97	550 ± 12
b	N-K	399.56	540 ± 20
i	Fe-L _{III}	708.00	560 ± 41
j	Fe-L _{III}	709.26	480 ± 45
k	Fe-L _{II}	721.51	650 ± 100

E:photon energy, τ :時定数。

以上のように、N-K 吸収端、Fe-K 吸収端における時間発展を観測し、その HS 状態の緩和ダイナミクスを観測することに成功した。これらの結果は、同一試料に対するセルタイプの TR-SXAS として、初めて複数の吸収端でおかつ同一のセルによって、光反応のダイナミクスの観測に成功した結果である。

観測された時間発展の解析により得られた緩和の時定数の一覧を表 5-2 にまとめた。Fe-L 吸収端、N-K 吸収端の時定数の値は、フィッティングエラーの幅を考慮すると N-K 吸収端で観測された最もフィッティングによる誤差の小さい時定数の値である 550 ps に近似できる。この時定数の値である 550 ps を本研究において求められた HS 状態の寿命として決定した。

各時間発展が全て単一指数減衰関数でフィットされたことは、配位子側 (N-K 吸収端) および中心金属側 (Fe-L 吸収端) の両面から観測しても、放射光の約 70 ps のパルス幅で観測できる緩和過程が 1 つであることを示唆している。これは、Fondell らによって報告された光誘起 SCO 錯体である鉄トリスピリジン錯体 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$) の TR-SXAS の研究結果とも一致する [21]。

4.3.2 項では N-K 吸収 XAS スペクトルの HS 状態の変化は、結合長の伸長によって電荷が局在化し、N 1s 空孔の遮蔽効果によって N 1s \rightarrow π^* 軌道への遷移エネルギーが低下することに由来すると考察した。また、4.4.2 項では Fe-L 吸収端 XAS スペクトルの HS 状態生成による変化は、電荷の局在化による Fe 2p \rightarrow 3d 軌道への遷移エネルギーの低下に加え、3d 軌道の形式的な電子配置の変化によって t_{2g} 軌道への遷移が可能になること、そして配位子場分裂 $10Dq$ の低下によるものであると考察した。これらの現象が実際の HS 状態でも生じていると予想される。

N-K 吸収端と Fe-L 吸収端の両面で測定された HS 状態の緩和時間が一致したことから、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の HS 状態における電荷の局在化と五重項状態の 3d 軌道における形式的な電子配置、および低下した配位子場分裂が、放射光の時間分解能で計測される範囲内では同じ時間スケールで光励起前の状態に戻るといった知見が得られた。

本研究で決定した 550 ps の時定数は、時間分解紫外・可視吸収分光法によ

表 5-3 [Fe(phen)₃]²⁺ の TR-XAS の実験条件の比較。

研究	先行研究[11]	本研究
X線吸収端	Fe-K	Fe-L, N-K
励起波長 (nm)	400	515
励起強度 (mJ/cm ²)	350	21
温度 (°C)	室温	25
試料環境	大気圧	ヘリウム大気圧
手法	液体ジェット	厚さ可変セル
試料流速 (μL/hr)	1.1 × 10 ⁴	10
試料厚 (μm)	300	2

る研究[57]や硬 X 線 Fe-K 吸収端での TR-XAS の研究[10, 11]で測定された値である 690 ps とは有意な差がある。550 ps の時定数の値はこれまで室温で報告されている [Fe(phen)₃]²⁺ の HS 状態の寿命としては最も短い。様々な差を生じた要因が予想されるため、差を生じた理由を完全に特定することは困難である。

Fe-K 吸収端における TR-XAS の先行研究[11]と本研究を比較するため、表 5-3 にそれぞれの実験条件をまとめた。先行研究と本研究においては、pump-probe 実験における試料の条件が、レーザー励起波長や試料厚などの点でかなり異なる。

本研究における時定数の差異の要因として最も有力な候補は、レーザーによる局所加熱の影響である。HS→LS の緩和過程は熱的な緩和プロセスとして解釈される[54]。実際に、[Fe(phen)₃]²⁺ に類似する光誘起 SCO 鉄錯体では、HS 状態から LS 状態への緩和の時定数に温度依存性があることが報告されている[77]。

本研究における TR-SXAS 装置で使用した厚さ可変セルの温度はチラーによる制御によって、25°C 付近で一定に保たれていると予想されていた。しか

し、試料厚が 2 μm 以下と非常に薄いため、レーザー照射点付近は加熱の影響を受けやすく、局所的に 25°C より温度が上昇していた可能性がある。対照的に先行研究では、液体層の厚さが 350 μm と厚く、溶液を流す流速も 1.1×10^4 $\mu\text{L/hr}$ と非常に大きいため、レーザー照射強度が大きくても、加熱の影響が観測されていなかった可能性が高い。

今後、セルの温度制御機構によってセル温度を可変して TR-SXAS を行うことで、温度依存性について検証する予定である。

5.4. まとめ

色素分子の光反応の中でも最も基礎的な反応であるスピン転移現象の観測を実証することを目標として、光誘起 SCO 錯体として知られる $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液について研究した。そこで、開発した TR-SXAS 装置によって、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液を配位子側 (N-K 吸収端) と中心金属側 (Fe-L 吸収端) から TR-SXAS 測定した。

本測定では、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の光励起・緩和ダイナミクスの中でも、光励起とその緩和後に生じた準安定な HS 状態から基底状態への緩和過程を研究対象とした。

測定の結果、第 4 章で考察した HS 状態が生成したことを示す特徴である LS 状態に対する低エネルギーシフトを、レーザー励起後の N-K 吸収端 XAS スペクトル、Fe-L 吸収端 XAS スペクトルの両方で観測することに成功した。

また、N-K 吸収端 TR-SXAS スペクトルの測定において、等吸収点の存在を確認し、本研究における時間分解能で観測される過程が HS 状態から基底状態への緩和過程の 1 つだけであることを明らかにした。

レーザー励起後の状態と基底状態の XAS スペクトルの差分の主要な構造の時間発展の観測と解析によって、HS 状態が基底状態へ緩和する時定数を N-K 吸収端、Fe-L 吸収端の両方で決定した。N-K 吸収端および Fe-L 吸収端で得られた時定数は 550 ps に一致し、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の HS 状態の緩和における電子状態の変化が、配位子側と中心金属側、どちらから観測しても同じ時間内で収束するという知見を明らかにした。得られた時定数 550 ps は先行する Fe-K 吸収端での TR-XAS で明らかにされた結果とは有意な差があり、実験条件の違いによる時定数の変化が観測されていることが示唆された。

セルを用いた TR-SXAS の手法として、光反応における緩和ダイナミクスを同一試料に対する 2 つ以上の吸収端の観測で実証できたのは本研究が初めてである。多様な色素分子の光反応の素過程解明に向けて、開発した TR-SXAS 装置の有用性が示された。

第6章

結論

本研究では、生体内の色素分子をはじめとする多様な色素分子の光反応の素過程を時間分解軟 X 線分光 (TR-SXAS) による分析に向けて、厚さ可変セルを応用した TR-SXAS 装置の開発を行った。

また、光反応を示す錯体色素の中心金属の形式的な d 電子数や電子配置の違いによる中心金属と配位子間の相互作用の変化を溶液試料の標準 XAS スペクトルの測定によって観測した。中心金属を系統的に変えたプロトポルフィリン IX 錯体や鉄フェナントロリン錯体において、中心金属と配位子間の電子の局在化を示す影響が配位子原子吸収端 (N-K 吸収端) における XAS スペクトルのエネルギーシフトとして観測できることを明らかにした。

開発した装置を用いて、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液を TR-SXAS 測定し、中心金属 (Fe-L 吸収端) と配位子 (N-K 吸収端) の軟 X 線領域における二つの元素吸収端で、光誘起によって生成された高スピン状態の緩和過程を示す時間発展を観測することに成功した。また、得られた時間発展の時定数の解析により、その緩和の寿命を得ることができた。

本研究は、セルタイプの TR-SXAS 装置では初めて同一のセルを使って二つ以上の吸収端で TR-SXAS 測定を実証したものである。色素分子の電荷分離・電荷移動過程、さらに生体におけるアンテナ色素の電子伝達系など、TR-SXAS による多様な色素分子における光反応の素過程分析への可能性が示された。

6.1. 本論文のまとめ

6.1.1. 厚さ可変セルを応用した TR-SXAS 装置の開発

第 2 章ではレーザー励起・軟 X 線プローブによる TR-SXAS を、多様な溶液中の色素分子に適応するため、透過型厚さ可変セルを応用した装置を開発した。特に、pump-probe 実験において重要な試料励起用レーザー（pump 光）と放射光（probe 光）を厚さ可変セルの位置において精密に時間同期するための調整法を確立することを目指した。

開発した厚さ可変セルのシステムに、レーザー光が放射光と同軸に試料に導入される実験系を構築した。アライメント用に小型の高速フォトダイオード（AXUVHS6）を導入することで、レーザー光が試料位置において、放射光と空間的に $29 \times 29 \mu\text{m}^2$ の精度で一致するようにした。また、AXUVHS6 を試料位置におけるタイミングの指標とすることで、レーザー光の時間原点を放射光と一致させられるようにした。以上のようにして放射光とレーザー光の空間的、時間的なオーバーラップの調整法を確立し、トリガクロックシステムと周波数同期モジュールによる、正確な時間同期および電氣的遅延制御の（精度 ± 5 ps、範囲 $10^{-12} \sim 10^{-6}$ 秒）を可能とするシステムを構築した。

検出系では、光反応中の試料由来の微弱な信号の変化を高い S/N で検出するため、アバランシェフォトダイオード（APD）とアンプの組み合わせによる高感度でノイズに強い検出方法を導入した。また、レーザー光の検出を防止するため、厚さを最適化し、フィルターバルブに取り付けた Al フィルターを APD の手前に設置した。APD で検出した信号を高い S/N で読み込むため、デジタルロックインアンプを使用した。そして、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によって、特定の放射光シングルバンチの信号だけをゲート検出・記録するシステムを構築した。これにより、放射光のビーム位置の揺らぎやセルの膜厚変動などに影響されず、光反応による信号の変化だけが鋭敏に記録可能となった。

第 3 章では、pump-probe 実験におけるレーザー照射による厚さ可変セル

の着色や接着によるセルの不安定化に対処するため、レーザー照射条件の最適化とセルの構成する窓材の改良を行った。これにより、従来のセルを用いた TR-SXAS より高繰り返しな 8 kHz のレーザー励起による効率的な測定を可能にした。

以上のようにして、既報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、ノイズ耐性が強く、高精度・高感度な記録方式を開発できた。

6.1.2. 色素試料の溶液 XAS スペクトルの測定

第 4 章において、標準状態の XAS スペクトル測定の条件（濃度や使用する溶媒）を検討し、プロトポルフィリン IX (PPIX) 錯体、および鉄フェナントロリン錯体 ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$) の異なる色素分子を研究対象として、XAS スペクトルを測定し、考察した。

本研究では、開発した厚さ可変セルを用いた TR-SXAS 装置による多様な色素分子の分析のため、色素分子溶液を軟 X 線 XAS 測定するための条件（濃度や使用する溶媒）を確立することを目指した。また、光反応における励起状態の寿命や構造の変化に影響を与えることが知られている色素錯体の中心金属の形式的な 3d 軌道の占有電子数や配置にも注目した。これらの関係を系統的に理解するために、3d 電子数やスピン状態が異なる遷移金属錯体を配位原子吸収端の N-K 吸収端で XAS 測定し、比較した。

プロトポルフィリン IX (PPIX) 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として知られる色素分子である。PPIX 錯体の中心遷移金属を変えた 3 種 (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) と無金属の H2PPIX の水溶液試料の N-K 吸収端 XAS スペクトルを測定し、3d 電子数の影響を系統的に評価した。その結果、測定された N-K 吸収端 XAS スペクトルの N $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に対応するピーク位置は、中心金属の 3d 軌道の電子数の大きい順に約 0.1 ~ 0.3 eV ずつ低エネルギーシフトする傾向を示した。この低エネルギーシフトの要因については、3d 電子数の増大により中心金属と配位子間の結合長が増加し、電荷

が局在化により引き起こされた可能性がある」と推察した。

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は色素分子の光反応の中でも最も基礎的なスピン転移現象を示す光誘起スピクロソオーバー (SCO) 錯体として知られる。本研究では $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ とその HS 状態のアナログ試料である $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ の水溶液について、配位子側の N-K 端吸収 XAS スペクトル、さらに中心金属側の Fe-L 吸収端 XAS スペクトルを測定し、比較した。

基底 LS 状態の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ に対して、 $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ の N $1s \rightarrow \pi^*$ の電子遷移を示すピーク位置が、低エネルギーシフトする結果が得られた。この結果は、HS 状態における結合長の増加によって、配位子 N 原子周りに電荷が局在化したことを示唆していると推察された。

Fe-L 吸収端スペクトルでも $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ は、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ に対して低エネルギーシフトを示した。この結果は、HS 状態における結合長の増加による配位子 Fe 原子周りに電荷が局在化した影響と、配位子場分裂の強度の低下、そして t_{2g} 軌道への遷移による吸収成分が低エネルギー側に生じたことによる複合的な要因で引き起こされた現象であると推察された。

以上のように中心金属の形式 3d 電子数が配位子原子吸収端スペクトルへ及ぼす影響を明らかにした。また、光誘起 SCO 錯体である $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の高スピン状態における XAS スペクトルの特徴は、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が示された。

6.1.3. TR-SXAS によるスピン転移現象の測定の実証

第 5 章では、開発した装置を用いて最適化した測定条件下で、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液を TR-SXAS 測定した。配位子側 (N-K 吸収端) と中心金属側 (Fe-L_{III}, Fe-L_{II} 吸収端) の両面を直接観測することで、光反応における中心金属と配位子の電子的状態の変化を分析することを目指した。

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は典型的な光反応である光誘起によるスピン状態の転移 ($S = 0 \rightarrow S = 2$) を示す光誘起 SCO 錯体の一種である。光励起によって生じた $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の高スピン状態 ($S = 2$) は 700 ps 程度で基底状態に緩和するこ

とが知られており、この緩和過程を TR-SXAS 測定の観測の対象とした。

TR-SXAS によって、N-K および Fe-L の両吸収端で、レーザー励起後の状態における XAS スペクトルの構造が、基底状態に対し低エネルギーシフトする結果が得られた。これは、第 4 章において考察された HS 状態における XAS スペクトルの特徴と一致した。つまり、レーザー励起によって基底状態の低スピン状態 ($S = 0$) から高スピン状態 ($S = 2$) が生じた証拠が得られた。各吸収端における XAS スペクトルの低エネルギーシフトの要因は、第 4 で考察された通り、N-K 吸収端においては結合長の増加による電荷の局在化の影響、Fe-L 吸収端においてはこれに加えて配位子場の強さの低下、 t_{2g} 軌道への遷移に由来する吸収成分が現れたためであると考えた。

各吸収端で観測された XAS スペクトルの時間変化を分析するため、レーザー励起後および基底状態の XAS スペクトルの差分における主要な構造の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。観測された時間発展をフィッティングにより解析した。得られたすべての時間発展は、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トされた。このことから、配位子側 (N-K 吸収端) および中心金属側 (Fe-L 吸収端) のどちらから観測しても、HS 状態から基底状態への緩和過程が一つであるという知見が得られた。また、フィッティングによって HS 状態の緩和の時定数つまり寿命が算出された。N-K 吸収端、Fe-L 吸収端の各時間発展から求められた時定数は 550 ps に一致した。この値は同試料の先行研究における Fe-K 吸収端の TR-SXAS で観測された時定数の値 (690 ps) とは、140 ps 程度の有意な差があった。この差は、本研究の実験条件において、セル内の溶液試料がレーザーによる局所的な加熱の影響を受けている可能性を示唆した。

以上のように、開発した TR-SXAS 装置を用いて溶液中における光反応中の色素分子の緩和ダイナミクスを観測できることを実証した。セルタイプの TR-SXAS としては初めて同一試料に対して 2 つ以上の吸収端での観測を実現した。

6.2. 今後の展望

本研究で開発した TR-SXAS 装置は厚さ可変セルをベースとしているため、溶液を代表とする湿潤試料を限りなく自然環境に近い状態で測定できるという大きな利点がある。光合成生物におけるアンテナ色素タンパク質複合体の光化学反応の観測など、電子伝達系として機能する生体試料の時間分解計測にも応用が期待される。生体色素分子の TR-SXAS の応用に向け、厚さ可変セル上に脂質二重層を担持し、生体内に近い状態を再現して色素分子の光反応を観測する研究にも取り組んでいる [78]。

また、本研究で開発した実験系を基本として、KEK PF 以外の放射光施設でも厚さ可変セルを応用した TR-SXAS 装置を構築可能である。そのため、X 線自由レーザーや高次高調波などのシンクロトロン放射光よりもパルス幅の狭い軟 X 線光源でも、本研究において開発した TR-SXAS の手法を適用することは容易である。よりパルス幅の短い軟 X 線を probe 光とすることで、本研究で対象としたサブナノ秒オーダーのスピンの転移現象よりも寿命の短い中間状態の緩和過程や電荷分離や電荷移動の観測が可能になると予想する。例えば、金属錯体の MLCT 状態におけるフェムト秒～数ピコ秒オーダーの緩和過程のプローブが期待される [24, 25, 79, 80]。

参考文献

- [1] 三室守, 垣谷俊明, 民明均, 「クロロフィルー構造・反応・機能ー」, 裳華房 (2011).
- [2] 日本XAFS研究会編, 「XAFSの基礎と応用」, 講談社 (2017).
- [3] L. X. Chen, X. Zhang, J. V. Lockard, A. B. Stickrath, K. Attenkofer, G. Jennings, and D. Liu, "Excited-state molecular structures captured by X-ray transient absorption spectroscopy: a decade and beyond," *Acta Crystallogr. A* **66**, 240-251 (2010).
- [4] L. X. Chen, W. J. H. Jäger, G. Jennings, D. J. Gosztola, A. Munkholm, and J. P. Hessler, "Capturing a Photoexcited Molecular Structure Through Time-Domain X-ray Absorption Fine Structure," *Science* **292**, 262-264 (2001).
- [5] W. Gawelda, C. Bressler, M. Saes, M. Kaiser, A. N. Tarnovsky, D. Grolimund, S. L. Johnson, R. Abela, and M. Chergui, "Picosecond time-resolved X-ray Absorption Spectroscopy of solvated organometallic complexes," *Phys Scr* **T115**, 102-106 (2005).
- [6] C. Bressler and M. Chergui, "Molecular Structural Dynamics Probed by Ultrafast X-Ray Absorption Spectroscopy," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **61**, 263-282 (2010).
- [7] M. Khalil, M. A. Marcus, A. L. Smeigh, J. K. McCusker, H. H. W. Chong, and R. W. Schoenlein, "Picosecond X-ray absorption spectroscopy of a photoinduced iron(II) spin crossover reaction in solution," *J. Phys. Chem. A* **110**, 38-44 (2006).
- [8] C. J. Milne, T. J. Penfold, and M. Chergui, "Recent experimental and theoretical developments in time-resolved X-ray spectroscopies," *Coord. Chem. Rev.* **277-278**, 44-68 (2014).
- [9] S. Nozawa, S. Adachi, J. Takahashi, R. Tazaki, L. Guérin, M. Daimon, A.

Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. Sasaki, T. Mori, K. Ichiyanagi, H. Sawa, H. Kawata, and S. Koshihara, "Developing 100 ps-resolved X-ray structural analysis capabilities on beamline NW14A at the Photon Factory Advanced Ring," *J Synchrotron Radiat* **14**, 313-319 (2007).

[10] T. Sato, S. Nozawa, K. Ichiyanagi, A. Tomita, M. Chollet, H. Ichikawa, H. Fujii, S. Adachi, and S. Koshihara, "Capturing molecular structural dynamics by 100 ps time-resolved X-ray absorption spectroscopy," *J Synchrotron Radiat* **16**, 110-115 (2009).

[11] S. Nozawa, T. Sato, M. Chollet, K. Ichiyanagi, A. Tomita, H. Fujii, S. Adachi, and S. Koshihara, "Direct Probing of Spin State Dynamics Coupled with Electronic and Structural Modifications by Picosecond Time-Resolved XAFS," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 61-63 (2010).

[12] H. T. Lemke, K. S. Kjær, R. Hartsock, T. B. Van Driel, M. Chollet, J. M. Glowacki, S. Song, D. Zhu, E. Pace, S. F. Matar, M. M. Nielsen, M. Benfatto, K. J. Gaffney, E. Collet, and M. Cammarata, "Coherent structural trapping through wave packet dispersion during photoinduced spin state switching," *Nat. Commun.* **8**, 15342 (2017).

[13] W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, C. Bressler, M. Chollet, A. Galler, W. Gawelda, R. G. Hadt, R. W. Hartsock, T. Kroll, K. S. Kjær, K. Kubiček, H. T. Lemke, H. W. Liang, D. A. Meyer, M. M. Nielsen, C. Purser, J. S. Robinson, E. I. Solomon, Z. Sun, D. Sokaras, T. B. van Driel, G. Vankó, T.-C. Weng, D. Zhu, and K. J. Gaffney, "Tracking excited-state charge and spin dynamics in iron coordination complexes," *Nature* **509**, 345-348 (2014).

[14] J. W. Smith and R. J. Saykally, "Soft X-ray Absorption Spectroscopy of Liquids and Solutions," *Chem. Rev.* **117**, 13909-13934 (2017).

[15] M. Nagasaka, H. Yuzawa, and N. Kosugi, "Soft X-ray Absorption Spectroscopy of Liquids for Understanding Chemical Processes in Solution," *Anal Sci* **36**, 95-105 (2020).

[16] M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome, and N. Kosugi, "Reliable absorbance

measurement of liquid samples in soft X-ray absorption spectroscopy in transmission mode," *J Electron Spectros Relat Phenomena* **224**, 93-99 (2018).

[17] C. Schwanke, L. Xi, and K. M. Lange, "A soft XAS transmission cell for operando studies," *J Synchrotron Radiat* **23**, 1390-1394 (2016).

[18] J. Meibohm, S. Schreck, and P. Wernet, "Temperature dependent soft x-ray absorption spectroscopy of liquids," *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 103102 (2014).

[19] M. Ekimova, W. Quevedo, M. Faubel, P. Wernet, and E. T. J. Nibbering, "A liquid flatjet system for solution phase soft-x-ray spectroscopy," *Struct. Dyn.* **2**, 054301 (2015).

[20] R. M. Jay, S. Eckert, R. Mitzner, M. Fondell, and A. Föhlisch, "Quantitative evaluation of transient valence orbital occupations in a 3d transition metal complex as seen from the metal and ligand perspective," *Chem. Phys. Lett.* **754**, 137681 (2020).

[21] M. Fondell, S. Eckert, R. M. Jay, C. Weniger, W. Quevedo, J. Niskanen, B. Kennedy, F. Sorgenfrei, D. Schick, E. Giangrisostomi, R. Ovsyannikov, K. Adamczyk, N. Huse, P. Wernet, R. Mitzner, and A. Föhlisch, "Time-resolved soft X-ray absorption spectroscopy in transmission mode on liquids at MHz repetition rates," *Struct. Dyn.* **4**, 054902 (2017).

[22] B. E. Van Kuiken, H. Cho, K. Hong, M. Khalil, R. W. Schoenlein, T. K. Kim, and N. Huse, "Time-Resolved X-ray Spectroscopy in the Water Window: Elucidating Transient Valence Charge Distributions in an Aqueous Fe(II) Complex," *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 465-470 (2016).

[23] N. Huse, T. K. Kim, L. Jamula, J. K. McCusker, F. M. F. de Groot, and R. W. Schoenlein, "Photo-Induced Spin-State Conversion in Solvated Transition Metal Complexes Probed via Time-Resolved Soft X-ray Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6809-6816 (2010).

[24] C. Kleine, M. Ekimova, G. Goldsztejn, S. Raabe, C. Strüber, J. Ludwig, S. Yarlagadda, S. Eisebitt, M. J. J. Vrakking, T. Elsaesser, E. T. J. Nibbering, and A. Rouzée, "Soft X-ray Absorption Spectroscopy of Aqueous Solutions Using a Table-Top Femtosecond Soft X-ray Source," *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 52-58 (2019).

- [25] A. D. Smith, T. Balčiūnas, Y. P. Chang, C. Schmidt, K. Zinchenko, F. B. Nunes, E. Rossi, V. Svoboda, Z. Yin, J.-P. Wolf, and H. J. Wörner, "Femtosecond Soft-X-ray Absorption Spectroscopy of Liquids with a Water-Window High-Harmonic Source," *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 1981-1988 (2020).
- [26] R. Büchner, M. Fondell, R. Haverkamp, A. Pietzsch, V. V. da Cruz, and A. Föhlisch, "The porphyrin center as a regulator for metal-ligand covalency and π hybridization in the entire molecule," *Phys. Chem. Chem.* **23**, 24765-24772 (2021).
- [27] R. Büchner, V. V. da Cruz, N. Grover, A. Charisiadis, M. Fondell, R. Haverkamp, M. O. Senge, and A. Föhlisch, "Fundamental electronic changes upon intersystem crossing in large aromatic photosensitizers: free base 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxylatophenyl)porphyrin," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 7505-7511 (2022).
- [28] M. Nagasaka, T. Ohigashi, and N. Kosugi, "Development of In-Situ/Operando Sample Cells for Soft X-ray Transmission Spectromicroscopy at UVSOR-III Synchrotron," *Synchrotron Radiat News* **30**, 3-7 (2017).
- [29] M. Nagasaka and N. Kosugi, "Soft X-ray Absorption Spectroscopy for Observing Element-specific Intermolecular Interaction in Solution Chemistry," *Chem. Lett.* **50**, 956-964 (2021).
- [30] M. Nagasaka, T. Hatsui, T. Horigome, Y. Hamamura, and N. Kosugi, "Development of a liquid flow cell to measure soft X-ray absorption in transmission mode: A test for liquid water," *J Electron Spectros Relat Phenomena* **177**, 130-134 (2010).
- [31] 長坂将成, 小杉信博, 精密厚さ制御による液体の軟 X 線透過吸収分光測定, *日本物理学会誌* **75**, 496-503 (2020).
- [32] 長坂将成, 軟 X 線吸収分光法による液体と液液界面のオペランド観測, *Molecular Science* **12**, A0096 (2018).
- [33] R. Takai, T. Obina, Y. Tanimoto, T. Honda, M. Shimada, Y. Kobayashi, and T. Mitsuhashi, "Test of Hybrid Fill Mode at the Photon Factory Storage Ring," in *Proceedings of the International Particle Accelerator Conference (IPAC) (JACoW Publishing, Kyoto, Japan, 2010)*, pp. 2564–2566.

- [34] N. Yamamoto, O. Tanaka, and R. Takai, "Mitigation of the Single-Bunch Current Limit by Using Higher Harmonic Cavities for PF Hybrid Filling Mode," *Photon Factory Highlights 2020* **6**, 64 (2020).
- [35] 佐藤文菜, 梅名泰史, 一柳光平, 深谷亮, 引田理英, 松垣直宏, 務台俊樹, 放射光 X 線を用いた時間分解結晶構造解析法, *日本結晶学会誌* **63**, 24-30 (2021).
- [36] R. Fukaya, J. Adachi, H. Nakao, Y. Yamasaki, C. Tabata, S. Nozawa, K. Ichiyanagi, Y. Ishii, H. Kimura, and S. Adachi, "Time-resolved resonant soft X-ray scattering combined with MHz synchrotron X-ray and laser pulses at the Photon Factory," *J Synchrotron Radiat* **29**, 1414-1419 (2022).
- [37] Z. Instruments, "Principles of lock-in detection and the state of the art," (2016), <https://www.zhinst.com/applications/principles-of-lock-in-detection>, (accessed on 24 February 2023).
- [38] 大河内直彦, 柏山祐一郎, クロロフィルの分子化石ポルフィリンの地球科学, *光合成研究* **19**, 142-154 (2009).
- [39] 井上晴夫・高木克彦・佐々木政子・朴鐘震編, 「基礎化学コース 光化学I」, 丸善出版 (1999).
- [40] 日本化学会編, 「人工光合成と有機太陽光電池 最新の技術とその研究開発」, 化学同人 (2010).
- [41] Kadish, K., K.M. Smith, and R. Guillard (Eds.), *The Porphyrin Handbook*, vol. 1, Academic Press, San Diego (2000).
- [42] 大胡恵樹, ポルフィリン類縁体を用いた生体へムタンパク質の機能発現のメカニズムに関する研究, *日本結晶学会誌* **47**, 140-146 (2005).
- [43] 浅野素子, 海津洋行金属ポルフィリン錯体の光励起緩和過程, *分光研究* **39**, 149-163 (1990).
- [44] 佐竹彰治, 遷移金属錯体を用いたポルフィリンの機能化と多量化-巨大機能性分子系の構築と課題, *有機合成化学協会誌* **65**, 298-307 (2007).
- [45] M. Ethirajan, Y. Chen, P. Joshi, and R. K. Pandey, "The role of porphyrin chemistry in tumor imaging and photodynamic therapy," *Chem. Soc. Rev.* **40**, 340-362 (2011).

- [46] A. A. Cordones, C. D. Pemmaraju, J. H. Lee, I. Zegkinoglou, M.-E. Ragoussi, F. J. Himpsel, G. De La Torre, and R. W. Schoenlein, "Excited-State Charge Distribution of a Donor- π -Acceptor Zn Porphyrin Probed by N K-Edge Transient Absorption Spectroscopy," *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 1182-1188 (2021).
- [47] H. Stiel, J. Braenzel, A. Jonas, R. Gnewkow, L. T. Glögger, D. Sommer, T. Krist, A. Erko, J. Tümmeler, and I. Mantouvalou, "Towards Understanding Excited-State Properties of Organic Molecules Using Time-Resolved Soft X-ray Absorption Spectroscopy," *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 13463 (2021).
- [48] E. S. Ryland, M.-F. Lin, M. A. Verkamp, K. Zhang, K. Benke, M. Carlson, and J. Vura-Weis, "Tabletop Femtosecond M-edge X-ray Absorption Near-Edge Structure of FeTPPCl: Metalloporphyrin Photophysics from the Perspective of the Metal," *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 4691-4696 (2018).
- [49] A. Jonas, K. Dammer, H. Stiel, B. Kanngiesser, R. Sánchez-de-Armas, and I. Mantouvalou, "Transient Sub-nanosecond Soft X-ray NEXAFS Spectroscopy on Organic Thin Films," *Anal. Chem.* **92**, 15611-15615 (2020).
- [50] G. I. Svirskiy, A. V. Generalov, A. Y. Klyushin, K. A. Simonov, S. A. Krasnikov, N. A. Vinogradov, A. L. Trigub, Y. V. Zubavichus, A. B. Preobrazhenski, and A. S. Vinogradov, "Comparative X-Ray Absorption Analysis of the Spectrum of Vacant Electronic States in Cobalt and Nickel Tetraphenylporphyrin Complexes," *Phys. Solid State* **60**, 581-591 (2018).
- [51] R. Golnak, J. Xiao, K. Atak, J. S. Stevens, A. Gainar, S. L. M. Schroeder, and E. F. Aziz, "Intermolecular bonding of hemin in solution and in solid state probed by N K-edge X-ray spectroscopies," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 29000-29006 (2015).
- [52] 石森浩一郎, ヘムを生体内シグナル伝達分子として利用する制御タンパク質の構造と機能, *Journal of Japanese Biochemical Society* **90**, 297-305 (2018).
- [53] A. Hauser, "Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin \rightarrow Low-Spin Relaxation in Spin Crossover in Transition Metal Compounds II," *Top. Curr. Chem.* **234**, 155-198 (2004).

- [54] C. Brady, J. J. McGarvey, J. K. McCusker, H. Toftlund, and D. N. Hendrickson, "Time-Resolved Relaxation Studies of Spin Crossover Systems in Solution," *Top. Curr. Chem.* **235**, 1-22 (2004).
- [55] 山下正廣, 小島憲道編, 「金属錯体の現代物性化学」, 三共出版 (2008), p152.
- [56] K. Zhang, R. Ash, G. S. Girolami, and J. Vura-Weis, "Tracking the Metal-Centered Triplet in Photoinduced Spin Crossover of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ with Tabletop Femtosecond M-Edge X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 17180-17188 (2019).
- [57] J. K. McCusker, K. N. Walda, R. C. Dunn, J. D. Simon, D. Magde, and D. N. Hendrickson, "Subpicosecond $^1\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}_2$ intersystem crossing of low-spin polypyridyl ferrous complexes," *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 298-307 (1993).
- [58] J. Tribollet, G. Galle, G. Jonusauskas, D. Deldicque, M. Tondusson, J. F. Letard, and E. Freysz, "Transient absorption spectroscopy of the iron(II) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complex: Study of the non-radiative relaxation of an isolated iron(II) complex," *Chem. Phys. Lett.* **513**, 42-47 (2011).
- [59] 野澤俊介, 腰原伸也, 田中義人, 林雄二郎, 石川哲也, 時間分解 X 線吸収微細構造法による過渡的な分子磁性と分子構造変化の動的解析, *光学* **40**, 222-228 (2011).
- [60] 佐々木陽一, 石谷治編, 「金属錯体の光化学」, 三共出版 (2007).
- [61] A. Toyoshima, T. Kikuchi, H. Tanaka, K. Mase, K. Amemiya, and K. Ozawa, "Performance of PF BL-13A, a vacuum ultraviolet and soft X-ray undulator beamline for studying organic thin films adsorbed on surfaces," *J. Phys.: Conf. Ser* **425**, 152019 (2013).
- [62] K. Mase, A. Toyoshima, T. Kikuchi, H. Tanaka, K. Amemiya, and K. Ito, "Construction of a New VUV/Soft X-ray Undulator Beamline BL-13A in the Photon Factory for Study of Organic Thin Films and Biomolecules Adsorbed on Surfaces," *AIP Conf. Proc.* **1234**, 709-712 (2010).
- [63] 岸本俊二, 田中義人編, 「放射光ユーザーのための検出器ガイドー原理

と使い方」, 講談社 (2011).

[64] M. Nagasaka, T. Ohgashi, and N. Kosugi, "Local Structure Analysis of Electrochemical Reaction by Soft X-ray Absorption Spectroscopy," *Bunseki Kagaku* **64**, 163-172 (2015).

[65] A. Garcia-Lekue, R. González-Moreno, S. Garcia-Gil, D. F. Pickup, L. Floreano, A. Verdini, A. Cossaro, J. A. Martín-Gago, A. Arnau, and C. Rogero, "Coordinated H-Bonding between Porphyrins on Metal Surfaces," *J. Phys. Chem. C* **116**, 15378-15384 (2012).

[66] F. Buchner, J. Xiao, E. Zillner, M. Chen, M. Röckert, S. Ditze, M. Stark, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, and H. Marbach, "Diffusion, Rotation, and Surface Chemical Bond of Individual 2H-Tetraphenylporphyrin Molecules on Cu(111)," *J. Phys. Chem. C* **115**, 24172-24177 (2011).

[67] R. González-Moreno, C. Sánchez-Sánchez, M. Trelka, R. Otero, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, M. Ruiz-Bermejo, A. García-Lekue, J. Á. Martín-Gago, and C. Rogero, "Following the Metalation Process of Protoporphyrin IX with Metal Substrate Atoms at Room Temperature," *J. Phys. Chem. C* **115**, 6849-6854 (2011).

[68] J. M. García-Lastra, P. L. Cook, F. J. Himpsel, and A. Rubio, "Communication: Systematic shifts of the lowest unoccupied molecular orbital peak in x-ray absorption for a series of 3d metal porphyrins," *J. Chem. Phys.* **133**, 151103 (2010).

[69] P. Pfeiffer and W. Christeleit, "Komplexsalze des α -Methyl-*o*-phenanthrolins," *J. Prakt. Chem.* **151**, 127-133 (1938).

[70] G. Akgul, F. A. Akgul, and Y. Ufuktepe, "Investigation of thickness dependence on electronic structures of iron and nickel thin films by L-edge X-ray absorption spectroscopy," *Vacuum* **99**, 211-215 (2014).

[71] The Center for X-ray Optics / X-Ray Interactions With Matter, https://henke.lbl.gov/optical_constants/から計算。

[72] H. Cho, M. L. Strader, K. Hong, L. Jamula, E. M. Gullikson, T. K. Kim, F. M. F. de Groot, J. K. McCusker, R. W. Schoenlein, and N. Huse, "Ligand-field

symmetry effects in Fe(ii) polypyridyl compounds probed by transient X-ray absorption spectroscopy," *Faraday Discuss.* **157**, 463-474 (2012).

[73] 棚瀬知明, 石井洋一編, 「錯体化学－誘起・無機複合体の分子科学」, 三共出版 (2021).

[74] A. Hauser, "Excited-state lifetimes of $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ and $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$," *Chem. Phys. Lett.* **173**, 507-512 (1990).

[75] M. A. Bergkamp, B. S. Brunschwig, P. Gütllich, T. L. Netzel, and N. Sutin, "Temperature dependence of the lifetimes of the ligand-field states of tris(1,10-phenanthroline)iron(II)," *Chem. Phys. Lett.* **81**, 147-150 (1981).

[76] W. Hua, G. Tian, G. Fronzoni, X. Li, M. Stener, and Y. Luo, "Fe L-Edge X-ray Absorption Spectra of Fe(II) Polypyridyl Spin Crossover Complexes from Time-Dependent Density Functional Theory," *J. Phys. Chem. A* **117**, 14075-14085 (2013).

[77] M. C. Carey, Sara L. Adelman, and J. K. McCusker, "Insights into the excited state dynamics of Fe(ii) polypyridyl complexes from variable-temperature ultrafast spectroscopy," *Chemical Science* **10**, 134-144 (2019).

[78] F. Kumaki, M. Nagasaka, Y. Kinjo, R. Tero, Y. Okano, M. Fujimoto, J. Adachi., "Oxygen K-edge X-ray Absorption Spectroscopy of Molecular Oxygen Adsorbed on Lipid Bilayers," *uvsour activity report* **49**, 118 (2021).

[79] N. Huse, H. Cho, K. Hong, L. Jamula, F. M. F. de Groot, T. K. Kim, J. K. McCusker, and R. W. Schoenlein, "Femtosecond Soft X-ray Spectroscopy of Solvated Transition-Metal Complexes: Deciphering the Interplay of Electronic and Structural Dynamics," *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 880-884 (2011).

[80] R. M. Jay, S. Eckert, B. E. Van Kuiken, M. Ochmann, M. Hantschmann, A. A. Cordones, H. Cho, K. Hong, R. Ma, J. H. Lee, G. L. Dakovski, J. J. Turner, M. P. Minitti, W. Quevedo, A. Pietzsch, M. Beye, T. K. Kim, R. W. Schoenlein, P. Wernet, A. Föhlisch, and N. Huse, "Following Metal-to-Ligand Charge-Transfer Dynamics with Ligand and Spin Specificity Using Femtosecond Resonant Inelastic X-ray Scattering at the Nitrogen K-Edge," *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 6676-6683 (2021).

業績リスト

投稿論文

○ Fumitoshi Kumaki, Masanari Nagasaka, Ryo Fukaya, Yasuaki Okano, Shohei Yamashita, Shunsuke Nozawa, Shin-ichi Adachi, and Jun-ichi Adachi, “*Operando* time-resolved soft X-ray absorption spectroscopy for photoexcitation processes of metal complexes in solutions,” The Journal of Chemical Physics **158**, 104201 (2023).
<https://dx.doi.org/10.1063/5.0129814>

発表実績

国際会議における発表 [2件]

(口頭発表)

○ Fumitoshi Kumaki, Masanari Nagasaka, Ryo Fukaya, Jun-ichi Adachi, Development of a time-resolved soft X-ray absorption measurement with synchrotron radiation to observe photochemical reactions of liquids, LSC2-04, Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2022, Yokohama, Japan, April.

(ポスター発表)

○ Fumitoshi Kumaki, Shohei Yamashita, Jun-ichi Adachi, Development of a movable differential pumping system for soft x-ray spectroscopy under helium atmospheric pressure, Poster number: 2.85, 14th International Conference on

Synchrotron Radiation Instrumentation, Hamburg, Germany, April. 2022.

国内学会・シンポジウム等における発表 [6 件]

(ポスター発表)

○熊木文俊、山下翔平、足立純一「大気圧下における時間分解軟 X 線分光測定用の差動排気装置の開発」、原子衝突学会 第45回年会、CD5、オンライン開催、2020 年12 月

○熊木文俊、山下翔平、足立純一「軟 X 線ビームライン用差動排気装置の開発」、第 34 回日本放射光学会年会、10P006S、オンライン開催、2021 年 1 月

○熊木文俊、山下翔平、足立純一「ヘリウム消費を低減した軟X 線分光用差動排気装置の開発」、原子衝突学会 第46回年会、CE3、オンライン開催、2021 年10 月

○熊木文俊、長坂将成、山下翔平、足立純一「光合成色素クロロフィルの軟 X 線吸収分光」、第 35 回日本放射光学会年会、8PB06S、オンライン開催、2022 年 1 月

○熊木文俊、長坂将成、深谷亮、山下翔平、足立純一「レーザー励起による溶液試料の時間分解軟 X 線吸収分光法の開発」、原子衝突学会 第 47 回年会、Q01、宮崎、2022 年 9 月、優秀ポスター賞受賞

(口頭発表)

○熊木文俊、長坂将成、深谷亮、山下翔平、足立純一「溶液試料の時間分解軟 X 線吸収分光法の開発」、第 36 回日本放射光学会年会、4D04S、滋賀、2023 年 1 月

謝辞

本研究は高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設 Photon Factory で行われました。本研究における TR-SXAS の開発は、高エネルギー加速器研究機構の実験課題（2021G047、2021PF-S002、2018S2-003）において行いました。また、ポルフィリン錯体を始めとする溶液試料の静的 XAS 測定は、実験課題 2022PF-T002 において行いました。

総研大生として D3 から開始した本研究では、指導教員や共同研究者の方々、同じ博士課程に所属する学生の皆様の支えによって、軟 X 線を利用した時間分解実験の技術革新に一定の貢献ができたと考えています。

指導教員である高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の足立純一研究機関講師には、放射光の実験経験がない中で、私を総研大生として受け入れていただきました。それまで一緒に実験した経験もない中で突然の申し出にも拘らず、私を受け入れていただいたことはとてもありがたいことでした。研究では、pump-probe 実験の開発という非常にやりがいのあるテーマをいただきました。様々な検出器や機器を使った実験を経験させていただけたことは、成長の糧となりました。実験で様々な失敗や間違いをする中でも、辛抱強く暖かく見守っていただきました。本論文の執筆にあたっては執筆が遅れ、ご迷惑をおかけしている中でも親身にご指導をいただきました。また、国際学会や国内学会で、何度も発表するチャンスを与えていただきました。心から感謝申し上げます。

物質構造科学研究所の山下翔平助教には、ビームラインの使い方やチャンバーの締め方など基礎的な放射光実験の手順について丁寧に指導していただきました。研究発表スライドや論文への的確な指摘もいただきました。また、私の至らない点や失敗について、厳しくも優しく見守っていただいたこ

と深く感謝しております。心からお礼を申し上げます。

分子科学研究所の長坂将成助教には共同研究者として、溶液 XAS 装置を用いた XAS 測定の手法や解析などのご指導を賜りました。試料の提供などの面でも大変お世話になりました。開発の方針や実験結果について、ご多忙の中、長い時間をとって議論してくださりました。また、投稿論文の執筆およびその投稿の過程においても、心強いお力添えをいただきました。本研究は長坂先生のご尽力無くして成り立たないものでした。この場にて、深く感謝申し上げます。

物質構造科学研究所の深谷亮特任助教にはレーザーの使い方やアライメント、レーザー照射条件のご助言や実験結果の解析についてのご指導をいただきました。時間分解実験においては、休日にも拘らず、何度も対応していただいたこともありました。心からお礼を申し上げます。

名古屋大学の山田康之准教授にはご多忙の中、プロトポルフィリン IX 錯体の合成を行っていただきました。深くお礼を申し上げます。

本論文の主査である物質構造科学研究所の野澤俊介准教授には、投稿論文の共著者として本研究への助言をいただきました。博士論文の内容についても、様々なご助言や相談にのっていただきました。また、本論文について何度も提出の期限の延長を重ね、大変なご迷惑もおかけしてきました。その中でも温かい目で見守ってくださったことに深く感謝を申し上げます。

本論文の副査である物質構造科学研究所の雨宮健太教授、中尾裕則教授、新潟大学の副島浩一教授にも、本論文の提出の過程でご迷惑をおかけしてきました。それにも係わらず、本研究や論文について様々なご助言をいただきました。皆様のご助力に深く感謝いたします。

Photon Factory の学生室の皆様にも感謝いたします。私が入学当初から様々な相談や研究の議論を一緒にしてくれた東京大学の渋谷昂平さん、山本涼輔さん、総研大の菅原隆宏さんの存在は、本研究を行うにあたって大きな助けになりました。実験や論文執筆がうまくいかず落ち込んでいた時を乗り越えることができたのも、皆様の存在があったからこそだと思っています。この場にて深く感謝申し上げます。

最後に長らく学生の立場であった私を支えてくれた家族に感謝します。修士と博士の両過程を含めて私は何度も困難に陥り、家族のみんなにも迷惑をかけてきたと思います。それでも応援してもらえ、私はとても幸せでした。深く感謝申し上げます。