

整理番号	H - J -	報告者氏名	石田洋平
------	---------	-------	------

研究課題名

ボトムアップ分子集積技術による量子ドット人工光合成の提案

<代表研究者> 機関名：北海道大学 職名：助教 氏名：石田洋平

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

Förster Resonance Energy Transfer (FRET)^[1] は双極子-双極子相互作用による光エネルギー伝達反応であり、その反応速度定数 k_{FRET} はドナー-アクセプター間距離の 6 乗に反比例する。本研究では水中で単層剥離したアニオン性の粘土ナノシートをホスト、カチオン性配位子で表面修飾した極大発光波長の異なる 2 種類の CdSe/CdS/ZnS(コア/シェル/シェル)量子ドット(QDs)をゲストとした静電相互作用による集合組織を用い、これまで種々の分光測定により主にバルク的な挙動として理解されてきた FRET を、電子線トモグラフィ像により決定される実際の粒子間相対配置から理解することを目指した。FRET のドナーとアクセプターとしてコアの直径が異なる 2 種類の CdSe/CdS/ZnS 量子ドット QD(D)及び QD(A)を合成し、表面をカチオン性配位子で修飾した。水中で単層剥離したアニオン性粘土ナノシートとカチオン性 QDs 水溶液を混合して得られた集合組織を HAADF-STEM モードで観察し、 -64° から $+56^{\circ}$ まで 2° 間隔で連続傾斜像を撮影した。Inspect 3D (FEI)を用いてトモグラフィ像の再構築を行った。決定された距離から k_{FRET} とエネルギー移動効率 η_{FRET} を算出し、分光測定の結果と比較した。決定された全ての QD(D)-QD(A)間相対距離を用いて、Förster 式に基づき 2 粒子間の k_{FRET} を計算した。求めた k_{FRET} の値から、36 個の QD(D) の η_{FRET} はそれぞれ 3-49%と算出され、その平均値である約 27%をドメイン全体の η_{FRET} として得た。ドナー定常蛍光強度の減少量から η_{FRET} はおよそ 28%であった。また時間分解蛍光測定によるドナーの励起寿命解析からはおよそ 25%と見積もられ、電子線トモグラフィから求めた結果と良く一致した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

学会発表

石田 洋平・秋田 郁美・米澤 徹 「半導体ナノ粒子集合系で進行する光エネルギー移動反応の電子線トモグラフィ解析」第68回コロイドおよび界面化学討論会 口頭発表 2017年9月

論文

Ishida, Y.; Akita, I.; Pons, T.; Yonezawa, T.; Hildebrandt, N. “Real-Space Investigation of Energy Transfer Through Electron Tomography” *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 28395–28402.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【目的】

本研究課題は、エネルギー枯渇問題を解決するための本命技術である人工光合成の実現を、全く新しいアプローチで挑むものである。植物の光合成ではクロロフィル色素の規則配列により高効率な光エネルギー捕集・伝達を達成しており、この機能がなければ、光密度の薄い太陽光下では CO₂ 還元、糖生成が進行しない。我々が太陽光を新しいエネルギー源として利用するにあたり、いかに効率的に光エネルギーを集め伝達するか、が最重要な課題である。

人工光合成研究の歴史は約 40 年である。これまで科学者は、“植物に習い、模倣する”という観点から人工光合成研究を推進してきた。すなわち、自然界に存在するクロロフィル等を模倣した有機分子・錯体が研究対象であり、その理解と機能向上、集合構造の制御、がすべての研究の根幹にあった。私が本研究で成し遂げたいのは、無機ナノ粒子を分子として用いた人工光合成の提案である。近年、CdS、CdSe、InP などの半導体量子ドット（粒径 2~10 nm 程度の無機ナノ粒子）が、まるで有機分子のような光学特性を示すことが明らかになってきた。申請者のオリジナリティである集合構造制御を適用することで半導体量子ドットの分子としての性能を最大限に引き出し、人工光合成の分野にブレイクスルーを生み出したい。近年の化石エネルギー枯渇の問題を鑑みても、新たなエネルギー資源としての太陽光の利用は大本命の研究課題である。植物による光合成反応は、地球上における最も重要なエネルギー変換反応の一つである。無尽蔵に降り注ぐ太陽光エネルギーを利用した新たなエネルギー循環システムを目指した人工光合成研究が世界中で行われている。本研究では、申請者のオリジナリティである集合構造制御を適用することで半導体量子ドットの分子としての性能を最大限に引き出し、新しい人工光合成系の提案を目指し本研究を立案した。

本研究では、人工光合成系構築への足がかりとして、植物が太陽光を有効に利用するために有している機能である光捕集システムを模倣する“人工光捕集アンテナ”の構築を目指した。この光捕集機能においては、Förster Resonance Energy Transfer (FRET) と呼ばれるエネルギー移動過程の理解が重要となる。FRET は、ドナーとなる蛍光体から励起エネルギーの低いアクセプターへの双極子-双極子相互作用による光エネルギー伝達反応であり、反応速度定数 k_{FRET} はドナーアクセプター間距離の 6 乗に反比例する。本研究では水中で単層剥離したアニオン性の粘土ナノシートをホスト、カチオン性配位子で表面修飾した極大発光波長の異なる 2 種類の CdSe/CdS/ZnS(コア/シェル/シェル)量子ドットをゲストとした静電相互作用による集合組織を用い、これまで分光測定によりバルク的な挙動として理解されてきた FRET を、電子線トモグラフィ像により決定される実際の粒子間相対配置から理解することを目指した。

【方法】

FRET のドナーとアクセプターとしてコアの直径が異なる 2 種類の CdSe/CdS/ZnS 量子ドット QD(D)及び QD(A)を合成し、表面をカチオン性配位子で修飾した。水中で単層剥離したアニオン性粘土ナノシートとカチオン性 QD 水溶液を混合して得られた集合組織を HAADF-STEM モードで観察し、 -64° から $+56^{\circ}$ まで 2° 間隔で回転させた連続傾斜像を撮影した。Inspect 3D (FEI)を用いて、この傾斜像の相互相関法による各軸のアライメント及び SIRT アルゴリズムによるトモグラフィ像の再構築を行い、Amira (FEI)によって集合組織中の QD 間の相対距離を解析した。決定された距離から k_{FRET} とエネルギー移動効率 η_{FRET} を算出し、分光測定の結果と比較した。

【結果と考察】

Volume-rendering 像から、集合組織はナノシートの高アスペクト比を反映しており、QD はシート両面上に平面的に配列していた。ナノシートは非常に薄いため再構築に十分なコントラストが得られなかったが、QD が成す2つの面(Surface I, II)は1 nm 程度の完全な空白で分かたれており、この空白がシートに相当すると考えられる。シート水平及び垂直方向のスライス像から、再構築像における粒子の直径と3次元座標での相対距離を決定した。直径の違いによってQD(D)とQD(A)に分別し、色分けして表示したSurface-rendering 像をFig. (a)に示す。全てのQD(D)とQD(A)の相対距離から計算した k_{FRET} の値により36個のQD(D)の η_{FRET} はそれぞれ3~49%と算出され、その平均値である27%をドメイン全体の η_{FRET} として得た。Fig. (b) はQD (D)とQD(A)、QD-ナノシート集合組織の発光スペクトルであり、ドナーの発光強度の減少量から η_{FRET} はおよそ28%であった。また時間分解蛍光測定による励起寿命解析からはおよそ25%と見積もられ、どちらも電子線トモグラフィから求めた結果とよく一致した。本研究ではナノ集合組織中のFRETを電子線トモグラフィを通して初めて積算的に解析し、光化学反応の多角的な理解における電子線トモグラフィの有用性を示した。

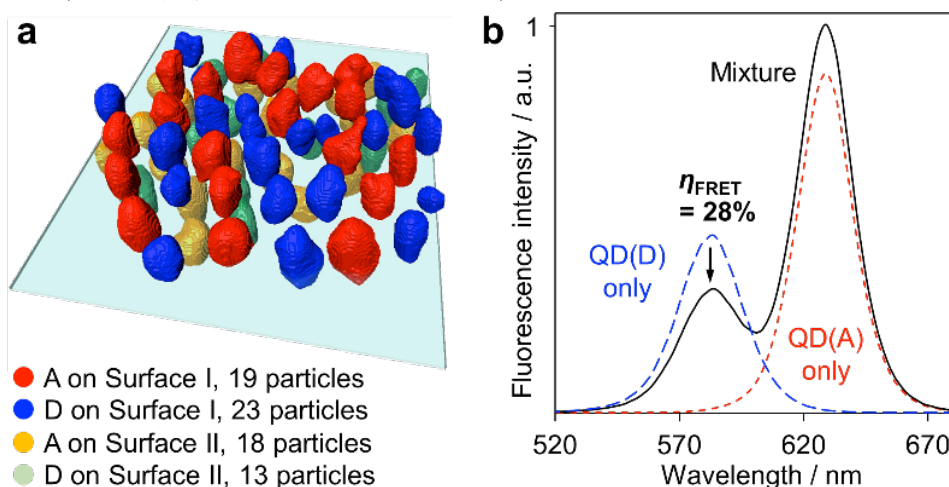


Figure a. A surface-rendering image (the clay nanosheet (light-blue square) was sketched for guiding eyes), b. Steady state fluorescence spectra of QD(D) and QD(A) (dashed lines), and the mixture (FRET sample, solid line) excited at 405 nm.

本研究では、これまでは主に分光測定（例えば定常蛍光測定、時間分解蛍光測定）で解析されてきたFRETを、電子線トモグラフィ手法を用いて世界で初めて解析することに成功した。人工光合成系を構築するための機能（FRETの量子効率）という点では高くないが、それ以上にFRETの基礎的な理解をする上で重要な知見を得た。本研究では半導体ナノ粒子（量子ドット）を用いたが、原理的にはクライオ電子顕微鏡観察手法と組み合わせることで有機物への展開できる可能性を秘めており、非常に広い分野への応用が期待できる。現在は、異なる量子ドットを用いてより高効率なFRET系（人工光捕集アンテナ）の構築を目指し研究を行っている。また、基礎的には、本研究で初めて示した電子線トモグラフィ手法の適応性を広げるべく、様々な粒子径（1~10 nm程度）の材料に対して同様の解析を行っている。