

奨励金No.1479

無機人工葉の創生による二酸化炭素の光資源化

石田 洋平

北海道大学大学院工学研究院 助教

Inorganic Leaf for photoenergy conversion of carbon dioxide

Yohei Ishida,

Faculty of Engineering, Hokkaido University, Assistant Professor



天然植物の光合成系のような高次構造を人工的に再現することを目指し、二次元の無機ナノシート上への色素配列とその集合体構造の電子顕微鏡による原子分解能観察手法を確立した。原子番号が十分に異なる Pt ($Z=78$) と Pd ($Z=46$) の金属原子マーカーと ADF コントラストを組み合わせることで、ADF-STEM による空間分子分布の同時イメージングが可能であることを初めて示した。

Aiming to artificially reproduce higher-order structures like photosynthetic systems in natural plants, we have established a method for observing dye arrays and their aggregate structures on two-dimensional inorganic nanosheets with atomic resolution by electron microscopy. By combining ADF contrast with metal atom markers of Pt ($Z=78$) and Pd ($Z=46$), which have sufficiently different atomic numbers, we have shown for the first time that simultaneous imaging of spatial molecular distribution by ADF-STEM is possible.

1. 研究内容

1.1 目的

植物・光合成微生物が約 27 億年以上の時間をかけて地球上の二酸化炭素を光合成により固定してきた結果としての化石資源を人類は産業革命以降、極めて短期間に自身の活動の為にエネルギー源として、いわば「食いつぶし型」、「自然採取型」の消費を続けている。その結果、地球規模でのエネルギー危機への懸念と同時に二酸化炭素の大量排出による気候変動への懸念が深刻な状況になりつつある。人工光合成は、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する最も有望な方法としてその実現が渴望されている。

天然植物の光合成は理想的な化学反応の一つであり、タンパク質が色素を適切に配列・配向させることで極めて効率良く可視光を捕集し光エネルギー変換反応を実現している。また、タンパク質

の柔軟性に起因し、光捕集・伝達を担う部位と物質変換反応を担う反応中心部とは互いに近接しながらも異なる空間的な配置を取っている。このような高次構造を人工的に再現するのは現状極めて困難だが、申請者独自の静電的な化学反応場を利用した分子集合体構造制御技術により従来困難だった複数の光化学過程を高効率に共役可能な人工光合成モデルの構築を目指した。本年度は特に、2次元分子集合体のための電子顕微鏡観察手法の確立を行なった。

1.2 結果と考察

アニオン性ナノシート上に静電的に吸着・配列が可能色素類の合成を行い、その配列構造を制御した (図1)。合成した色素をアニオン性粘土鉱物上に吸着させると、ナノシートの有するアニオン電荷量をほぼ 100% 中和するまで単分子的に会

合せず高密度配列可能であることを吸収スペクトルにより確認した。また、発光スペクトル測定から単分子的な発光を示すことが明らかとなった。

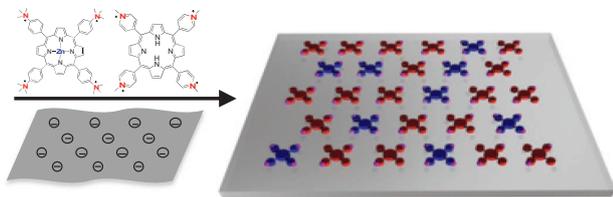


図1. 二次元分子配列制御の概念

また、分子集合体構造の電子顕微鏡観察を行った。ナノシートの水分散液と、Pt (PtTMPyP) と Pd (PdTMPyP) が配位した2種類のテトラキス(1-メチルピリジニウム-4-イル)ポルフィリンを1:1 (mol/mol)の割合で混合して調製した(Pt+PdTMPyP)。電子顕微鏡(ADF-STEM)定の前に、粘土鉱物ナノシート上のPtマーカーとPdマーカーのADF-STEMコントラストの違いを評価するために、マルチスライスADF-STEM画像シミュレーションを行った。PtマーカーとPdマーカーの強度比がおおよそ2であり、PtとPdの原子マーカーを直感的に識別可能であることを確認した。

図2は、PtTMPyP-、PdTMPyP-、およびPt+PdTMPyP-粘土集合体について、加速電圧80kV、入射電流 ~ 30 pA ($\sim 3.5 \times 10^1 e^-/\text{\AA}^2$)でADF-STEM観察を行った結果を示す。試料はカーボン膜の細孔に水平に堆積していた(図2a)。PtTMPyP-およびPdTMPyP-粘土の高倍率ADF-STEM画像(図2b、c)には、PtおよびPdマーカーに対応する明所と粘土鉱物ナノシートの周期的コントラストが見られた。一方、原子番号30のZnが配位したポルフィリンでは明確な輝点が見られず、コントラストは粘土鉱物ナノシートのそれとほぼ同じであった。したがって、Zn ($Z=30$)よりも小さい原子番号の元素は、比較的厚い粘土鉱物ナノシートのADF-STEMマーカーとして適さないことがわかった。

2種の色素を混合した試料を観察すると(図2d)、2種類の異なる強度の輝点が観察された。ヒストグラムから得られた分類によると、図2eに示すように、PtTMPyP(赤)とPdTMPyP(青)のよく混ざった分布が初めて原子スケールで可視化された。画像のどの領域でも、例えば $6 \times 6 \text{ nm}^2$ 、約15分子を含むPt:Pdの比率が約1:1で観察され、2種分子が相分離することなくよく混ざった分布であった。一般に色素は固体表面で偏析しやすいが、多重静電相互作用による強いホスト-ゲスト相互作用により、均一な空間分布が観察されたと考えられる。図2f-hは、図2eの白枠領域の1回目から3回目までの連続したADF-STEMイメージングを示す。マーカーの凝集、移動、脱落がなく、安定した観察が繰り返しのスキャンが可能であった。図2i-jは、図2fの黄色い枠で囲まれた領域で示された輝点の各組み合わせの代表的な強度プロファイルを示す。粘土鉱物ナノシートのコントラストを差し引いたPtとPdの強度は、それぞれ図2iで 7.8×10^4 と 3.7×10^4 、図2jで 7.0×10^4 と 3.9×10^4 であり、シミュレーションで得られた強度比の2とほぼ一致した。なお、明るいスポットと暗いスポットのコントラストは、繰り返しスキャンしても明らかな変化が見られないことから、得られたコントラストはマーカーの原子番号に起因し、分子運動による点滅などの疑似効果にはよらないことが分かる。したがって、原子番号が十分に異なるPt ($Z=78$)とPd ($Z=46$)の金属原子マーカーとADFコントラストを組み合わせることで、ADF-STEMによる空間分子分布の同時イメージングが可能であることを初めて示した。本内容は、論文 Mixed Metal-Atom Markers Enable Simultaneous Imaging of Spatial Distribution in Two-Dimensional Heterogeneous Molecular Assembly by Scanning Transmission Electron Microscopy, *ACS Meas. Sci. Au* 2022として発表した。

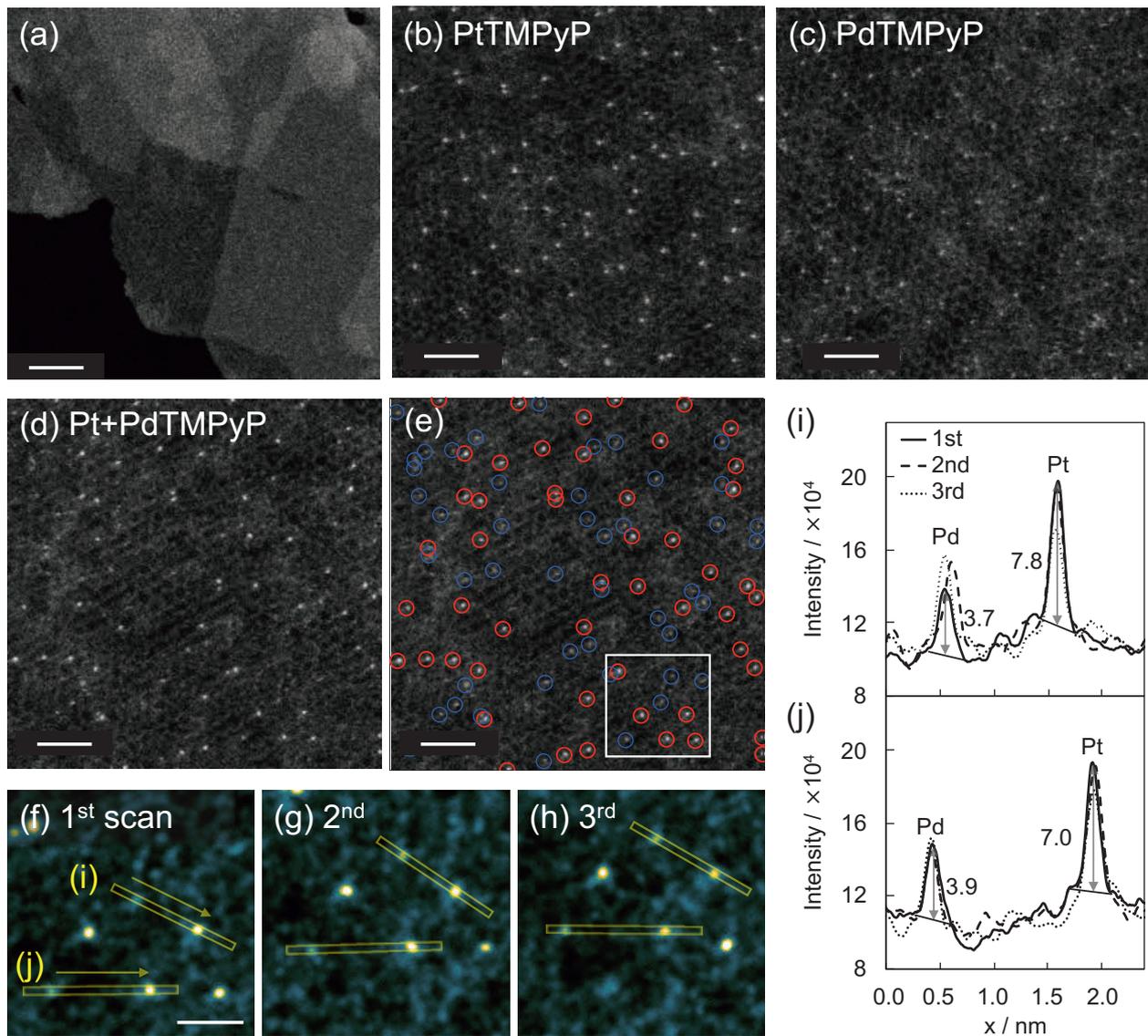


図2. (a) ナノシートの低倍率像、(b) PtTMPyP-, (c) PdTMPyP-, (d) Pt+PdTMPyP- ナノシートの ADF-STEM 像。(e) は (d) 中の Pt と Pd マーカーの分布をそれぞれ赤と青の丸で示している。(f-h) 3 回繰り返しスキャンで得られた (e) の白枠領域の拡大像。(i, j) (f) の黄色枠の領域の 1 回目 (実線)、2 回目 (破線)、3 回目 (点線) の強度プロファイル。スケールバー: (a) は 50 nm、(b-e) は 2 nm、(f-h) は 1 nm。

2. 発表 (研究成果の発表)

Mixed Metal-Atom Markers Enable Simultaneous Imaging of Spatial Distribution in Two-Dimensional Heterogeneous Molecular Assembly by Scanning Transmission Electron Microscopy, *ACS Meas. Sci. Au* 2022, 2, 542.