

ナノイオンキャリアによる人工光合成実現へ向けた 電子伝達系の構築とその伝達過程の解明

山元颯太^A、埜本真友華^B、伊藤亮孝^{B,C}、小澄大輔^D

熊本大学大学院自然科学教育部^A、高知工科大学大学院工学研究科^B、高知工科大学
総合研究所分子デザイン研究センター^C、熊本大学産業ナノマテリアル研究所^D

H. Yamamoto^A, M. Taomoto^B, A. Ito^{B,C}, D. Kosumi^D

Department of Physics, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University^A

Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology^B

Research Center for Molecular Design, Kochi University of Technology^C

Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University^D

Constructing an efficient photo-induced electron-transfer system is one of the most important tasks toward artificial photosynthesis. It has been well-known that an electron-transfer rate depends on a distance between electron donor and acceptor. Therefore, a close accumulation is required to realize an efficient electron-transfer system. In this study, we investigated photo-induced electron-transfer dynamics from $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ to MV^{2+} codoped in ionic nanospheres by picosecond time-resolved luminescence spectroscopy. The luminescence from $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ was quenched in the presence of MV^{2+} due to an electron transfer from $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ to MV^{2+} . The decay profiles contain the lifetime of long-lived $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ and two time-constants concerning with an electron transfer to MV^{2+} . Therefore, the two types of mechanisms were applied to the electron-transfer dynamics between $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ and MV^{2+} codoped in ionic nanospheres.

1.はじめに 分子間の電子伝達過程は、次世代のエネルギー生産システムである人工光合成に必要な素過程であり、これまで長くに渡り研究されてきた。電子伝達速度は分子間距離に依存することが示されており¹、分子を高密度に集積することで電子伝達効率は向上する。また、光学デバイス等への応用を考慮すると、分子本来のもつ物性が保持され、なおかつ試料の透過性も確保されているほうが望ましい。そのため、薄膜及び結晶のように広範囲かつ均一に高密度化するのではなく、局所空間で分子を集積する手法が求められる。局所的な分子集積を行う手法では、界面活性剤、金属ナノ粒子、多孔子シリカ等

がこれまで用いられている^{2,3}。本研究で調製した直径 100 nm 程度のイオン性微小球体（ナノイオンキャリア）も分子の局所集積化を可能にする物質のひとつである。ナノイオンキャリアは負の電荷を帯びた微小球体であるため、図 1 のように様々な陽イオン性物

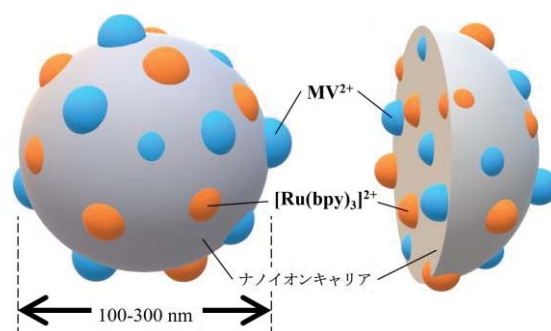


図 1: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と MV^{2+} を共担持したナノイオンキャリアの模式図。

質を共担持でき、100 nm 程度の局所空間内に集積する。また、このナノイオンキャリアは可視光域に吸収を示さず、溶液中で沈殿しないという性質も持ち合わせている。

また、分子集積環境下における分子間電子伝達ダイナミクスの研究には、電子ドナー分子及び電子アクセプターとして図 2 に示す $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) と MV^{2+} (メチルビオロゲン) がしばしば用いられる。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ では光励起により中心金属であるルテニウム(II)イオンの d 軌道から、配位子である 2,2'-ビピリジンへと電荷移動 (MLCT) し、一重項励起状態 ($^1\text{MLCT}$) となる。その後、約 100 fs で起こる項間交差 (ISC) により低エネルギー的な三重項励起状態 ($^3\text{MLCT}$) へと瞬時に遷移する⁴。 $^3\text{MLCT}$ から一重項性の基底状態 S_0 への電子遷移はスピン禁制であるために $^3\text{MLCT}$ は長寿命であることがこれまで報告されている。さらに、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は可視光領域に広く吸収を示すといった実用的な光増感剤としての利点を多くもっている。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^1\text{MLCT}$ 遷移に帰属される吸収極大波長は 450 nm であり、三重項状態からの発光は 620 nm に極大をもつ⁵。図 3 に金属錯体の遷移モデルを示す。

本研究では、ナノイオンキャリアにより 100 nm 程度の局所空間に集積されたカチオン性化合物間の電子伝達ダイナミクスを解明することを目的とした。ドナー及びアクセプターにはそれぞれ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と MV^{2+} を用い、これらを図 1 のようにナノイオンキャリア

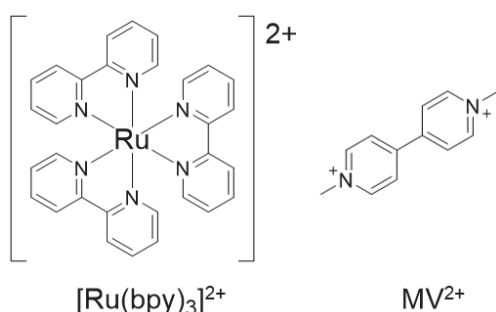


図 2: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と MV^{2+} の化学構造式。

ア内に共担持した。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と MV^{2+} の混合濃度比が異なる複数の試料において、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 励起後のダイナミクスをピコ秒時間分解発光分光により観測した。

2. 実験

2.1 試料

ナノイオンキャリアの調製 ポリスチレンスルホン酸 (2.5 mmol) とジビニルベンゼン (*meta/para* = 1/5, 2.7 mmol)、表面保護剤としてポリエチレングリコールメタクリラート (~0.14 mmol)、重合開始剤として過硫酸アンモニウム (0.065 mmol) を水/エタノール=9.4 mL/22 mL 混合液に加え、アルゴン雰囲気において 72°C で 17 時間加熱・攪拌した。その後、分画分子量 50,000 Da の再生セルロース透析チューブと水を用いて 3 日間で計 5 回透析し、ナノイオンキャリアの水分散液 (9.0 mg/mL) を得た。動的光散乱法により、ナノイオンキャリアの平均粒径を約 180 nm と決定した。

分子担持ナノイオンキャリアの調製

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の塩化物塩 37.5 $\mu\text{mol/L}$ と MV^{2+} の塩化物塩 0~6.19 $\mu\text{mol/L}$ を混合した水溶液 24 mL をそれぞれ調製し、ナノイオンキャリアの水分散液 1 mL を加えて 7 日間攪拌した。その後、分画分子量 50,000 Da の再生セルロース透析チューブと水を用いて計 4 回透析を行い、混合濃度比の異なるカチオン分子担

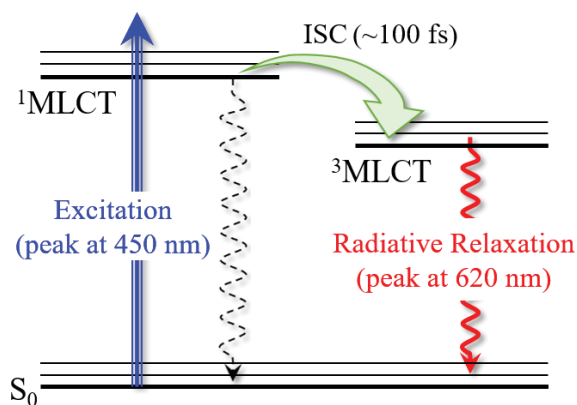


図 3: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の遷移モデル。

持ナノイオンキャリアの水分散液を得た。以下、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と MV^{2+} をそれぞれ 92 nmol/mg、 $[\text{xx}]$ nmol/mg ($[\text{xx}]=30\sim 152$) ナノイオンキャリアに共担持させた水分散液試料を $\text{MV}[\text{xx}]$ と表記する。また、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のみを 92 nmol/mg 担持させた試料を Ru とする。

2.2 ピコ秒時間分解発光分光 試料の励起状態ダイナミクスを観測するため、時間相関単一光子計数法 (Time-Correlated Single Photon Counting : TCSPC) を用いた発光寿命測定を行った。光源としてチタンサファイア再生増幅器 (Spitfire Pro, Spectra-Physics) の出力光を光パラメトリック増幅器 (TOPAS-C, Spectra-Physics) により波長変換し、繰り返し周波数 1 kHz、中心波長 450 nm、パルス幅 100 fs の光パルスを得た。光源からの光を試料前で二つに分け、片方の光を高速フォトダイオードで検出することで同期信号とし、もう一方を試料に照射した。試料からの発光信号は、分光器を通したのちシングルフォトンアバランシェダイオード (PD-050-CTD, MPD) で検出した。同期信号と発光信号はそれぞれ TCSPC モジュール (SPC-130EM, Becker&Hickel) に取り込み、各遅延時間における光子数ヒストグラムを得ることで発光寿命の測定を行った。

3. 結果と考察

図 4 に各試料の発光減衰曲線を示す。励起波長は 450 nm、検出波長は $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の発光が最も強い 620 nm で測定を行った。 MV^{2+} をより高濃度で含む試料ほど $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 由来の発光減衰が速くなっており、これは $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ から MV^{2+} への電子伝達を示唆している。得られた発光減衰曲線は、指数関数による信号の立ち上がり及び減衰を用いた

フィッティングにより解析された。また、本研究の実験機器上、長寿命成分を正確に特定できないため、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 本来の $^3\text{MLCT}$ 寿命にはこれまで報告されている 1 μs を用いた⁶。Ru には 2 成分含まれており、1 μs のほかに 410 ns の時定数が特定された。

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と MV^{2+} 間で行われる電子伝達過程はしばしば Perrin モデルに従って解析される⁷。Perrin モデルとは、ドナー分子を中心としたある半径 r_c の消光圏内にアクセプターがある場合、電子は同じ速度で伝達され、圏内にアクセプターが存在しない場合は電子伝達されないというモデルである⁸。本研究でもこの Perrin モデルを用いて解析を行った。MV152 から特定された 62 ns の時定数を Perrin モデルに基づいた電子伝達を行う $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の寿命として、 MV^{2+} を含むすべてのサンプルで固定し、フィッティングを行った。その結果 MV30~152 の減衰曲線には、62 ns (τ_1)、288~392 ns (τ_2)、1 μs (τ_3) を時定数に持つ 3 成分が含まれていると考えられた。また、この 62 ns を時定数に持つ成分の振幅比率から、 MV^{2+} をより高濃度で含む試料ほど、Perrin モデルに基づいた電子伝達は高効率で生じることが示された。

ドナーを中心とした半径 r_c 内にアクセプターが 1 つ以上存在する確率 $F(r_c)$ は、(1) 式で表すことができると報告されている⁹。

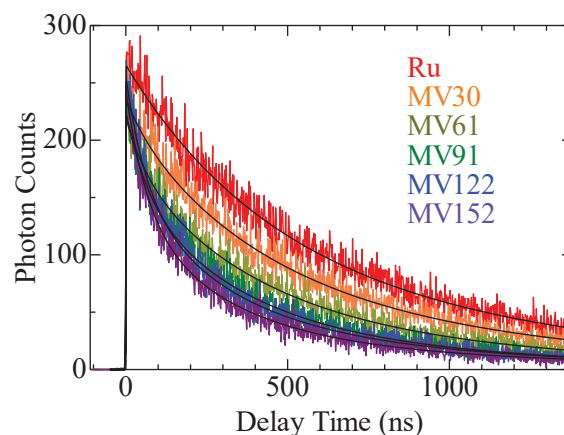


図 4: 各試料における発光減衰曲線。励起波長は 450 nm、検出波長は 620 nm。

$$F(r_c) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r_c^3 N_A [A]\right) \quad (1)$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 $[A]$ はアクセプターのモル濃度(mol/L)である。本研究の場合、 α をナノイオンキャリアの密度(mg/L)、 $[MV^{2+}]$ を MV^{2+} の濃度(nmol/mg)とすると、 $[A]$ は $\alpha[MV^{2+}] \times 10^{-9}$ に相当する。 $F(r_c)$ はナノイオンキャリア内で Perrin モデルに基づいた電子伝達効率、すなわち τ_1 を時定数に持つ成分の割合と等しいことが考えられる。また、 $[Ru(bpy)_3]^{2+}/MV^{2+}$ 系における Perrin モデルの消光球半径 r_c は10~14 Åとこれまで報告されている⁷。上記の値を考慮すると、ナノイオンキャリアの密度は $\alpha = 7.7 \times 10^5$ mg/Lと算出された。さらに、この値を用いてナノイオンキャリアの集積状況をモル濃度で見積もることができ、例えば MV152 の場合は MV^{2+} を0.12 mol/Lという濃度で局所集積していると推算された。

図5に τ_2 を時定数に持つ成分の Stern-Volmer プロットを示す。このプロットが直線状になったことから、 τ_2 を時定数に持つ成分は分子濃度に依存した伝達速度をもつ動的な電子伝達過程を反映していると示唆された。また、この直線は(2)式で表記される。

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{2,Ru}} + k_{qd}[MV^{2+}] \quad (2)$$

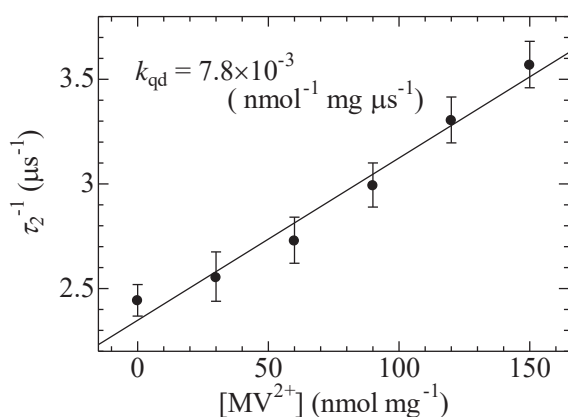


図5: τ_2 に関する Stern-Volmer プロット

ここで、 $\tau_{2,Ru}$ はRuから特定された410 nsの時定数である。(2)式より、動的な電子伝達速度 k_{qd} は 7.8×10^{-3} mg nmol⁻¹ μs⁻¹と求めた。

4.まとめ 本研究では、ナノイオンキャリアに共担持された $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ と MV^{2+} 間の電子伝達ダイナミクスを調べるため、ピコ秒時間分解発光分光を行った。 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ を中心とした消光圏内に MV^{2+} が存在する場合に一定の速度で電子伝達が生じる Perrin モデルで解析を行うことができ、ナノイオンキャリアの密度やカチオン性化合物の集積レベルが見積もられた。また、そのほか化学種間距離に依存した動的な電子伝達も同時に生じていることが推察された¹⁰。

参考文献

- [1] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966-978 (1956).
- [2] F. M. el Torki, et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **85**, 349-362 (1989).
- [3] J. Wheeler, et al., *J. Phys. Chem.* **86**, 4540-4544 (1982).
- [4] A. T. Yeh, et al., *Science* **289**, 935-8 (2000).
- [5] D. W. Thompson, et al., *Pure Appl. Chem.* **85**, 1257-1305 (2013).
- [6] G. Cosa, et al., *J. Phys. Chem. B* **106**, 2460-2467 (2002).
- [7] P. K. Dutta, et al., *J. Phys. Chem.* **96**, 9410-9416 (1992).
- [8] F. Perrin, *CR Acad. Sci. Paris* **178**, 1978-1980 (1924).
- [9] P. B. Merkel, et al., *J. Phys. Chem. A* **112**, 10790-800 (2008).
- [10] H. Yamamoto, et al., *J. Photochem. Photobiol. A* **401**, 112771 (2020).