

電子線トモグラフィによる 光反応系の実空間解析

SATテクノロジー・ショーケース2019

■ はじめに

Förster Resonance Energy Transfer (FRET)^[1]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 R 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宿主、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)ナノ粒子をゲストとした静電相互作用による集合構造を用い、これまで分光的手法によりバルク的な挙動として解析されてきた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。

電子線トモグラフィは、本系のような結晶性でない、柔軟な(超分子的)集合構造の解析において非常に魅力的な観察方法である。本研究では電子線トモグラフィによりナノシートに吸着した粒子の3次元相対配置を決定、集合構造中のFRETを初めて積算的に解析し、ナノシートを用いた柔軟な集合構造と光化学反応系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。^[2]

■ 活動内容

1. 実験方法

FRETのドナー(D)およびアクセプター(A)として、コアの直径が異なる2種類のCdSe/CdS/ZnSナノ粒子を合成し、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水溶液の混合により集合構造を作製した(図1)。集合構造の連続傾斜HAADF-STEM像(-64°から+56°まで2°間隔)から、トモグラフィ像を再構築し、構造中の粒子相対距離 R を解析した。得られた R から反応速度定数 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。

2. 結果

トモグラフィ像から、粒子はシートに相当する1nm程度の空隙を介して、シート両面に1層ずつ吸着していた。さらにスライス像より、オモテとウラの粒子の配置は全く異なっていた(図2a, b)。粒径差によりDとAを分別し、D-A中心間相対距離 R から全2粒子間反応の k_{FRET} を算出した。つぎに各Dの η_{FRET} を、Dの励起寿命 τ_D と、求めた k_{FRET} から算出した。36個の各Dの η_{FRET} は3-51%、ドメイン全体の η_{FRET} は27%であった。また、Dの発光強度減少量から η_{FRET} は28%(図2c)、励起寿命解析からは25%と見積もられ、電子線トモグラフィから求めた結果とよく一致した。

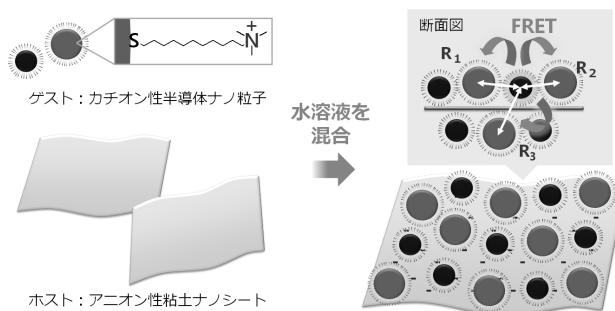


図1 静電相互作用による集合構造構築の模式図

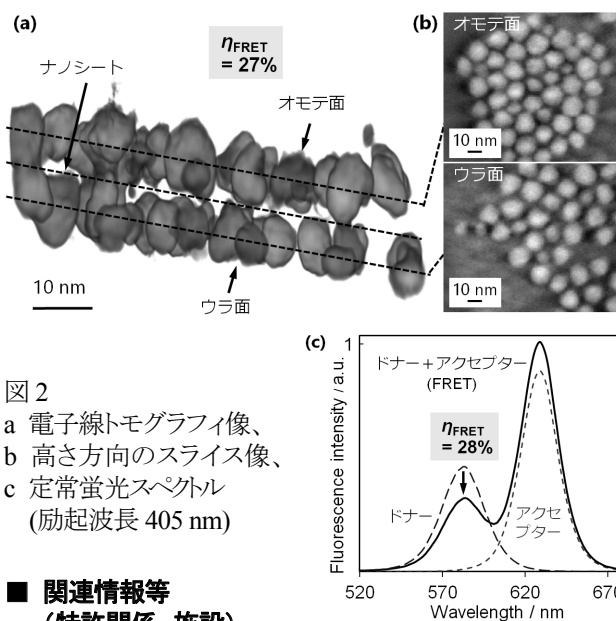


図2

- a 電子線トモグラフィ像、
b 高さ方向のスライス像、
c 定常蛍光スペクトル
(励起波長 405 nm)

■ 関連情報等

(特許関係、施設)

[1] Y. Ishida, Manipulation of supramolecular 2D assembly of functional dyes toward artificial light-harvesting systems, *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 3-14.

[2] Y. Ishida, I. Akita, T. Pons, T. Yonezawa, N. Hildebrandt, Real-Space Investigation of Energy Transfer through Electron Tomography, *J. Chem. Phys. C* **2017**, 121, 28395-28402.

代表発表者 **秋田 郁美(あきた いくみ)**
所属 **北海道大学 大学院工学院**
問合せ先 **〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目**
TEL:011-706-7112 FAX:011-706-7881
Email: i_akita@eis.hokudai.ac.jp

■キーワード: (1) 電子線トモグラフィ
(2) 自己集合
(3) 励起エネルギー伝達反応

■共同研究者:
米澤 徹(北海道大学 大学院工学研究院)、
石田 洋平(同上)