

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：13302

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740238

研究課題名（和文） アンテナクロロフィルのエネルギー伝搬過程の検証

研究課題名（英文） Study of energy transition on an antenna chlorophyll film

研究代表者

宮内 良広 (Miyuchi Yoshihiro)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号：70467124

研究成果の概要（和文）：

本研究では固体表面上の分子の双極子相互作用を理解するため、H-Si(111)1×1面の脱離過程に伴う、分子振動変調の光和周波観測と解析を行った。実験結果としてSi-H伸縮振動に対応したピークが赤方変移し、さらに幅広がりが見られていることが分かった。この赤方変移は双極子相互作用の理論計算でよく再現され、その効果に由来することが分かった。一方、幅広がりには理論計算と整合せず、局所的な構造欠陥または未結合種に由来していると推測される。

研究成果の概要（英文）：As the first step for understanding dipole-dipole interaction among molecules on a solid surface, we observed Sum Frequency Generation (SFG) spectra of H-Si(111)1×1 surface with coverage reduction. As the results, the peak positions of SFG spectra attributed to Si-H stretching vibration were red-shifted, and the widths of them were broadened with the coverage reduction. The red-shifted peak positions were well consistent with those calculated by theory of dipole-dipole interaction. However, the width broadening were not well consistent with the calculated those, and thus those may be attributed to local structure defects or effects of neighbor dangling bonds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：表面科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：双極子-双極子相互作用、不均一幅広がり、光和周波発生法

1. 研究開始当初の背景

天然の受光素子である葉緑体、光化学系の初期エネルギー伝搬過程の解釈は60年前に Förster らが提唱したランダムウォークモデルに基づいている^①。アンテナクロロフィル内のある分子(donor)が受光し励起すると、直ちにそのエネルギーは双極子を媒介として最近接分子(acceptor)の励起状態へ交換される。それが次々にランダムウォークしながら伝搬し、最終的に励起エネルギーの低い反応中心クロロフィルに集められるという

ものである。このモデルは Fluorescence の観測結果とよく整合するため、長い間支持を得てきた。しかし近年 Förster モデルでは理解できない ~ 1 ps より速く伝搬する葉緑体があることがわかり^②、この現象を理解するための新しい枠組みが求められている。

この電子移動は双極子-双極子相互作用を媒介として行われる^③。B. N. J. Persson と R. Ryberg はすでに1980年から Förster モデルより速く電子が伝搬する非局在双極子-

双極子相互作用モデルを提唱していた^b。しかし、このモデルが適切であるかということを検証するためには well-defined な固体表面上に高い配向、配列状態となっている chlorophyll 種分子を並べ、その分子間の双極子相互作用の効果を確認し、さらにはそれがどの様に電子授受へ関与しているかということを理解する必要がある。

参考文献

a: M. Sener et al., ChemPhysChem. **12**, 518 (2011).

b: B. N. J. Persson and R. Ryberg, Phys. Rev. **B24**, 6954 (1981).

2. 研究の目的

本研究の目的は光合成初期過程におけるアンテナクロロフィルのエネルギー伝搬過程を非局在双極子-双極子相互作用の観点から検証し、受光素子内のエネルギー伝搬過程の概念を再構築し、有機材料を用いた太陽電池の変換効率の打開策を提示することである。

3. 研究の方法

上記の目的、すなわち非局在な双極子相互作用がアンテナクロロフィルで起きていることを検証するための最も適切な方法の1つは In vivo な環境として高い配向状態にあるクロロフィル分子膜を作成し、同位体分子比率を変え、それに伴い分子振動がどのように変調するかということ調べることである。それ故、この研究を遂行するためには以下の5つのマイルストーンをクリアする必要がある。

(1) 非局在双極子相互作用の理論計算の確立と well-defined な固体表面系で同計算の有用性の確認

(2) ステアリン酸を用いた典型的な Langmuir Blodgett (LB) 膜の作成が可能であることを確認

(3) 高い配向性を持つ LB 膜が光和周波 (SFG) 分光で観測、評価可能であることを確認

(4) クロロフィル種のケトン基に ¹⁸O 同位体修飾を施す

(5) 同位体混合比を換えたクロロフィル種の LB 膜を作成し、双極子相互作用による C=¹⁸O, C=¹⁶O 伸縮振動の変調を SFG 分光法で検証

なお、本研究では(1)~(4)までのマイルストーンをすべてクリアした。しかし、多様な試行錯誤にも関わらず(5)の chlorophyll の LB 膜の作成ができず、当初の目的を達成することはできなかった。しかし、(1)の段階ですでに学術的に高い価値のある成果があがっており、本研究を遂行したことによる対価は十分に得られたことを強調しておく。以下、研究成果に詳しく述べる。

4. 研究成果

上記に述べたように本研究の目的は固体表面上の分子の双極子-双極子相互作用を理解し、特に光合成初期のクロロフィル分子間の超高速電子移動を理解するところであった。その第一歩としてまず双極子-双極子相互作用が起きることが知られている

H-Si (111)1×1面をモデルケースとして選び、その脱離過程に伴う、分子振動変調の観測と解析を行った(マイルストーン(1))。Si表面の水素脱離過程はCVD法による良質なa-Si膜を作成するための重要な基礎過程である。その水素脱離過程とはSi-H結合の切断を伴う過程である。しかし、水素脱離過程における構造変化などがどのようにSi-H結合状態にフィードバックされるのかということもまだ理解されていなかった。

この過程を理解するためにSi基板を722Kに~10秒加熱し、室温に戻してSFG観測を行うことを繰り返して、SFGをプローブとして等温脱離の実験を行ったところ、図1(a)に示した様にSi-H伸縮振動に対応したピークが赤方変移し、さらに不均一幅広がりが出ていくことが分かった。図1(b)に示した様にこの分子振動のSFGスペクトルを上述のPerssonとRybergの非局在双極子相互作用の計算によって再現したところ、ピークの赤方変移を良く説明出来ることが分かり、この赤方変移は双極子相互作用の効果であることが分かった。一方、幅の広がりはこの効果では説明出来ず、可能性のある原因を考えた結果、局所的な構造欠陥または未結合種に由来することが分かった。

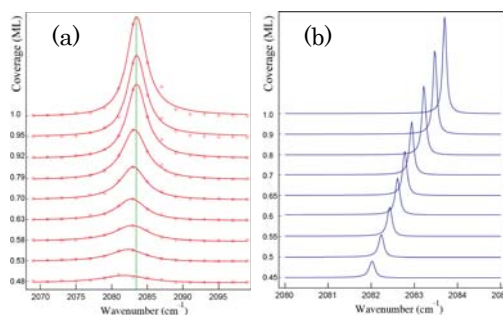


図1 被覆率依存に伴うSi-H伸縮振動に対応したSFGスペクトラ(a) 実験値, (b) 計算値

なお、本研究は表面科学として最も権威のあるSurface Science誌に掲載され、また、技術系の論文を紹介するサイトAdvances in Engineering (<http://advanceseng.com/page/2/>)にも Featured Articleとして掲載された。また、その他SciVerse Scopus他1件の検索データベースに登録された。また、国際会議

Vibrations at surfaces 14 (VAS14)で発表した際には表面科学分野の権威であるテキサス大Y. J. Chabal教授らから高い評価を受けた。

なお、この研究を土台として、クロロフィル薄膜間の双極子相互作用による超高速電子移動過程の研究を推進した。研究の方法の節で述べたように、当初計画のマイルストーンのほとんどをクリアし、また多様な試行錯誤を行ったにも関わらずLangmuir Blodgett (LB)法による均一なクロロフィル薄膜を形成することができず、よく配列したクロロフィル分子間の双極子相互作用の研究を行うには至らなかった。以下、到達した点、問題点について述べる。

まず、マイルストーン(2)としてLB成膜装置によって典型的なステアリン酸のLB膜ができることを確認した。Sub-phaseとしてCdCl₂ (0.2mM/l), NaHCO₃ (0.3mM/l)を溶かした超純水(pH=6.0)を用いた。この溶液上にステアリン酸を溶かしたベンゼン0.5mg/mlを40μl滴下し、予めクロム混酸で洗浄した石英基板を25mN/m, リフト速度0.013mm/sで昇降することにより、薄膜を作製した。

次のマイルストーン(3)として、この薄膜の性質を評価するためSFG分光法で観測した。図2(a)は気相法で作成したOTS(Octadecyltriethoxysilane; CH₃[CH₂]₁₇Si[OC₂H₅]₃)アルキルSAMs(Self-assemble monolayers)膜、(b)は今回作成したステアリン酸Cd塩膜のSFGスペクトルである。この薄膜の最たる違いはOTS-SAMs膜では2850cm⁻¹にCH₂対称伸縮、2910cm⁻¹に非対称伸縮振動観測されていることに対し、ステアリン酸Cd塩では観測されていないということである。アルキル鎖がall-transの状態の場合反対称性があるためこれらのピークはSFGでは観察されない。即ち、OTS-SAMs膜でこのピークが観察されたことはゴーシェ欠陥がこのSAMs膜に存在することを意味する。一方、LB膜(図2(b))ではCH₂由来のピークは観測されていない。このことはステアリン酸Cd塩膜のアルキル鎖がall-transとなっている、すなわち**LB膜は非常に整った配向状態で分子をパッキングできる**ことを意味している。

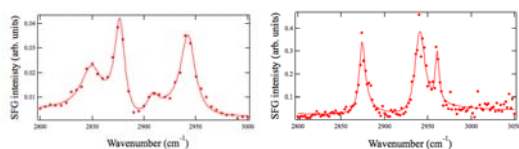


図2 (a) OTSのSFGスペクトル(CVD法) (b) ステアリン酸Cd塩のSFGスペクトル(LB法)

次のマイルストーン(4)として、chlorophyll1種の1つであるPheophytin-a (pheo-a)の同位体修飾を行った。修飾方法は市販のpheo-a 1mgを60°Cのトリフルオロ酢酸(TFA) 120ml, H₂O¹⁸ 0.1ml, CHCl₃ 2mlの混合溶液に2日間漬け、その後重曹で中和し、純水で洗浄し、その後カラムクロマトグラフィで抽出、ロータリーエバポレータで乾燥させた。図3の黒線と赤線はそれぞれ修飾前後のpheo-aのCHCl₃溶媒内でのFT-IRスペクトルである。黒線の1700cm⁻¹のピークは修飾前の⁹C=O¹⁶の伸縮振動である。この修飾処理を施すと1700cm⁻¹のピーク面積が約半分減少し、一方、⁹C=O¹⁸の伸縮振動に由来する1670cm⁻¹の信号が確認できた(緑線上のピーク)。このことは約半数のpheo-a分子で⁹C=O¹⁸修飾が行われていることを意味する。また、FT-MSスペクトルでも50%程度の9ケトン基の同位体修飾が起きていることも確認した。

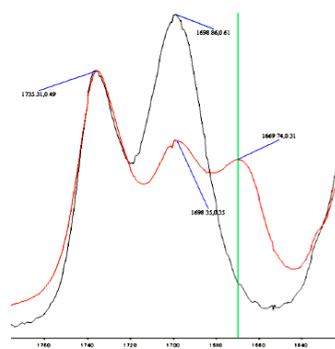


図3 pheo-aのFT-IRスペクトラム

最後のマイルストーン(5)ではこのpheo-a分子のLB薄膜作製を行ったが、残念ながら成功しなかった。リフト速度、Sub-phaseの種類(基本的にはリン酸溶液pH= ~8)等から遮光に至るまで、多様なパラメータを変えて試行錯誤を重ねたがpheo-aのLBフィルムは作成できなかった。なお、ランダムにpheo-a分子をZnS基板に吸着させることはできたため、全反射-赤外分光法で同位体の濃度を変えながらケトン基の分子振動を調べたが、その変調は観測されなかった(図略)。それ故少なくとも本研究でいえることは**強い双極子相互作用を引き起こし、超高速の電子伝導がおきる1つの条件はクロロフィル種分子が整って配向している**ということである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

1. Yoshihiro Miyauchi, Hien Chuat, Goro Mizutani, “Si-H vibrational mode on a H-Si(111)1×1 surface with hydrogen deficiency”, Surface Science, 査読有, 614 (2013) 24-29

[学会発表] (計3件)

1. Yoshihiro Miyauchi, “Modulation of Si-H vibrational mode as a function of the hydrogen coverage on a H-Si(111)1×1 surface”, the International Conference on Photonics Solutions, Royal Cliff hotel (Pattaya, Thailand) May, 27 2013.
2. Yoshihiro Miyauchi, “Si-H vibrational mode as a function of the hydrogen coverage on a H-Si(111)1×1 surface” Vibrations at Surfaces 14, Nichii-Gakkan (Kobe, Japan) September 25, 2012.
3. 宮内良広, “被覆率減少に伴う H-Si(111)1×1 表面の Si-H 伸縮振動モードの変調”、日本物理学会第67回年次大会、横浜国大(横浜、神奈川県) 2012年9月18日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

特に無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮内 良広 (MIYAUCHI YOSHIHIRO)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアル
サイエンス研究科・助教
研究者番号：70467124

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し