3C11

TiO₂表面上における Ru/Squaraine 色素共増感効果の第一原理計算解析 (物材機構¹、京大 ESICB²、JST-CREST³) 〇大谷優介¹、袖山慶太郎²、韓礼元¹、館山佳尚^{1,2,3} First-principle investigation of Ru/squaraine dye cosensitization effect on TiO₂ surface (NIMS¹, ESICB Kyoto Univ.², JST-CREST³) 〇Yusuke Ootani¹, Keitaro Sodeyama², Liyuan Han¹, Yoshitaka Tateyama^{1,2,3}

【序】

色素増感太陽電池(Dye-sensitized Solar Cell: DSC)は半導体電極に塗布した色素が光を吸収し、励起した色素が電子を電極へ注入することで発電する太陽電池である。軽量で製造コストが安く、室内光でも効率的に発電可能であることから、シリコン型太陽電池を補完する次世代の太陽電池として期待されている。しかし、色素増感太陽電池のエネルギー変換効率は未だに不十分であり、実用化に向けてさらなるエネルギー変換効率の向上が求められている。

共増感は光の吸収帯の異なる複数の色素を混合することにより、DSC のエネルギー変換効率を向上 させる手法である。しかし、色素の組み合わせ方によっては性能が向上しない場合や、低下する場合 もあり、適切な色素の組み合わせ方は明らかになっていない。典型的な例として最近、2種類のRu色 素/有機色素の組み合わせを比較した結果が報告された。^[1]Ru色素としてN3、有機色素としてHSQ1 とSQ1を用い、N3/HSQ1、N3/SQ1という2種類の色素の組み合わせで共増感DSCを作成し、N3単体 の場合とIncident photon to current conversion efficiency (IPCE)を比較した結果が報告された。N3/SQ1は N3単体の場合とIPCE がほとんど変わらなかった一方、N3/HSQ1は幅広い波長領域でN3単体の場合 よりも高いIPCEを示した。HSQ1とSQ1は似た分子構造を持っているが、この実験結果が示す通り、 共増感DSCでは色素の組み合わせ方が性能に大きな影響を与える。そのため、電極界面での異なる色 素間の相互作用に関する知見が共増感にとって重要になる。

本研究では第一原理計算から N3/HSQ1 と N3/SQ1 の TiO₂上での共吸着構造と電子状態を解析し、な ぜ HSQ1 のみが性能を向上させるかについて調べた。

【手法】

DSC の電極界面をアナターゼ TiO₂(101)スラブとそこに吸着する色素と溶媒分子(アセトにトリル: AN)でモデル化した。N3/HSQ1、N3/SQ1 と AN を TiO₂上に配置し、平面波基底を用いて周期境界条件 (Periodic boundary condition: PBC)下で第一原理分子動力学計算を行い、安定な共吸着構造の探索と電子 状態の解析を行った。吸収スペクトルの計算は吸着構造から色素分子のみを取り出し、時間依存密度 汎関数(Time-dependent density functional theory: TDDFT)法で行った。PBC 計算と TDDFT 計算にはそれ ぞれ CPMD と Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】

N3/HSQ1、N3/SQ1の共吸着構造を図1に示す。N3/HSQ1は立体障害があり、互いに離れた位置 に吸着する一方、N3/SQ1は表面上で水素結合を形成し、SQ1がN3を覆っていることがわかった。ま た、これらの共吸着構造での色素の電子状態(図2)と吸収スペクトルは、それぞれの色素が孤立吸着し ている場合とほぼ同じであった。

SQ1 は N3 を覆うように吸着していることから、酸化した N3(N3⁺)が電解質(Γ)から電子を受け取るこ とを妨げると考えられる。これは TiO₂から N3⁺への逆電子移動を引き起し、エネルギー変換効率を低 下させる原因となる。また、状態密度(図 2)より、N3 から酸化された SQ1(SQ1⁺)への電子移動がスムー ズに起こると考えられる。SQ1⁺が電解質からではなく N3 から電子を受け取ると、前述のように N3⁺ が電解質から電子を受け取ることが妨げられるため、逆電子移動が引き起こされる。一方、HSQ1 は N3 との立体反発のため離れた位置に吸着し、このような性能を低下させる効果は起こらないと考えら れる。

以上から SQ1 は N3 と水素結合により DSC の性能を低下させ、一方の HSQ1 は N3 と独立吸着し、 本来の色素としての役割を果たすことが示された。^[2]



図2. 色素吸着構造の状態密度

【参考文献】

[1] C. Qin, Y. Numata, S. Zhang, A. Islam, X Yang, K. Sodeyama, Y. Tateyama, L. Han, Adv. Funct. Mater. 23, 3782–3789 (2013).

[2] Y. Ootani, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, submitted.

有機色素-酸化チタン界面電荷移動の単一分子分光

(立教大学) 〇三井正明, 海野紹

Single-molecule spectroscopy of interfacial charge transfer between organic dyes and titanium oxide

(Rikkyo University) OMasaaki Mitsui, Aki Unno

【序】酸化チタン(TiO₂)表面に吸着した色素分子の光誘起電荷移動(半導体への電 子注入過程)は、色素増感太陽電池の光電変換のキープロセスであるとともに、局在 化した電子状態をもつ分子と非局在化した電子構造をもつ半導体との間で起こる電 荷移動反応として,基礎科学的にも強い関心がもたれている。これまでの研究から, この過程は単一の時定数(first-order kinetics)では記述できない、いわゆる"dispersive kinetics"を示すことが明らかにされてきたが、その原因については未だ十分に理解が 進んでいない[1]。近年、このような色素-半導体系の界面電荷移動(ICT)ダイナミク スにおける不均一性を、単一色素が示す蛍光ブリンキングを通じてより直接的に捉え る試みが行われるようになった[2]。しかしながら、蛍光ブリンキングにおける on/off イベントのデータ取得量やその解析手法が研究によって大きく異なっており, ICT に 基づく on-time, off-time 分布がどのようなモデル関数で再現されるかについて未だに 議論が続いている[3.4]。そこで本研究では、酸化チタン上に吸着した有機色素が示す 蛍光ブリンキングの on-time, off-time 分布に対して, 最近, Reid らによって提唱され た最尤推定法(MLE)と Kolomogorov-Smirnov(KS)検定を組み合わせたロバストな 統計解析法[3]を適用することで、分布を再現するモデル関数を決定し、その結果に基 づいて有機色素-酸化チタン系の ICT が示す dispersive kinetics について考察を行った。

【実験と解析】 蛍光色素には ATTO647N を, 色素を吸着させた酸化チタンには, 表面 構造がアナターゼ型の微粒子および焼結処理した多孔質膜(厚さ:ca.100 nm), さら に表面構造がルチル型およびブルッカイト型の微粒子を用いた。1 分子計測条件を満 たす極低密度(~0.1 分子/µm²)となるよう酸化チタンへの色素吸着量を調整した。単 一分子分光(SMS)測定では,任意の単一分子に回折限界まで集光したピコ秒パルス レーザー光(波長 634 nm,パルス幅 40 ps, 直線偏光)を照射し続け,蛍光強度・蛍 光寿命・蛍光スペクトルの時間変化を並列測定した。測定はすべて室温・真空(<10⁻² Pa)下で行った。蛍光強度の時間変化の解析では,ICT 過程の寄与により単位時間あ たりに観測される蛍光光子数が著しく減少するため,観測された蛍光強度の時間変化 に対して閾値を設定する方法は大きな不確かさを伴う。そこで,データ中のノイズ由 来ではない有意な強度レベルの変位点を統計的に判定し,人工的なトレース(図1中 の赤線)へと変換した。これに対して適切な閾値を設定し, on-time と off-time を求め た。得られた on-time, off-time に MLE を適用し, モデル関数 (power-law 関数, lognormal 関数など)のパラメーターを決定した。さらに累積度数分布 (CDF) から得ら れる統計量 D を用いた KS 検定を行い、分布を最もよく再現する関数を決定した。

【結果と考察】アナターゼ型 TiO₂の多孔質膜 に吸着させた ATTO 色素 1 分子の蛍光強度の時 間変化の典型例を図 1 に示す。観測したほぼす べての単一分子の蛍光強度の時間変化には、図 1 のような長い off-time を伴う ICT 由来のブリ ンキングが観測された。計 126 個の単一分子に 対して測定した蛍光強度の時間変化を解析し, それらを併せて得た on-time の度数分布, 確率 密度分布 (PDF) および CDF を図 2 に示す。 PDF, CDF ともに両対数プロットでほぼ直線的



図1 単一分子の蛍光強度の時間変化

な分布が得られ,分布がべき乗則関数に従っていることが示唆された。実際,べき乗 則関数 (PDF: $P(t) = (m-1/t_{min})(t/t_{min})^{-m}$, CDF: $S(t) = 1-(t/t_{min})^{1-m}$) を仮定して得られた最 適なパラメーター ($t_{min} = 0.1$ s, $m_{on} = 2.49$) を用いて,KS 検定を行いp 値を求めたと ころ 0.61 と高い値が得られ,べき乗則関数が分布を最も良く再現する関数であるこ とが分かった。なお,最良の t_{min} が 0.1 s となったのは,それよりも短い時間領域に 色素の項間交差の寄与が混在しているためと推測される。on-time は電子注入過程と 関連しており,そのべき乗則分布の発現機構は,色素の周辺に存在する TiO₂の局在ト ラップ準位への電子移動のエネルギー障壁が指数関数的に分布していると仮定する ことで説明される[1]。当日の発表では,off-time の解析結果とこれまでに検討してき た様々な系に対する結果も含め,ICT の dispersive kinetics の要因について議論する。





 McNeil, I.J.; Ashford, D.L.; Luo, H.; Fecko, C.J. J. Phys. Chem. C 2012, 116, 15888.
(a) Wang, Y. M.; Wang X.F.; Lu, H.P. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1479., (b) Wu, X.Y.; Bell, T.D.M.; Teow, E.K.L. Angew. Chem., Int. Ed. 2009, 48, 7379.
Riley, E.A.; Hess, C.M.; Whitham, P.J.; Reid P.J. J. Chem. Phys. 2012, 136, 184508-1.
Wong, N.Z.; Ogata, A.F.; Wustholz, K.L. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 21075.

Hofmann 型多孔性配位高分子による ヘテロ接合型ナノ薄膜の構築と物性

(京大院理¹・JST-CREST²・NIMS/SPring-8³・JASRI /SPring-8⁴・関西学院大理工⁵)
☆原口 知之¹, 大坪 主弥^{1,2}, 坂田 修身^{3,4}, 藤原 明比古⁵, 北川 宏^{1,2}

Fabrication and properties of Hofmann-type metal–organic framework heterojunction nanofilms

(Kyoto Univ.¹ • JST-CREST² • NIMS/SPring-8³ • JASRI /SPring-8⁴ • Kwansei Gakuin Univ.⁵) ☆Tomoyuki Haraguchi¹, Kazuya Otsubo^{1,2}, Osami Sakata^{3,4}, Akihiko Fujiwara⁵, Hiroshi Kitagawa^{1, 2}

【序論】 近年、金属イオンと配位子が集積する ことによって形成される無限構造とナノ細孔を 有する物質群「多孔性配位高分子」が格子と空 間の自由度を持ち合わせることから注目を集め ている。多孔性配位高分子(MOF)は細孔の大 きさに応じたガス吸着特性などを示し、さらに 一部のMOFはガス分子の導入や温度変化などの 外部摂動に対して構造相転移やスピン転移を示 す。こうした特性はメモリー材料やセンサーと

c b a Fe M

図 1 Hofmann 型 MOF: Fe(pz)M(CN)₄ (pz = pyrazine; M = Ni, Pt)の結晶構造

しての応用が期待されており、この観点で MOF のナノ薄膜化が重要になっている。 これまでに我々は、温度や光、ガスの吸脱着などの様々な外部刺激に応答してスピン 転移を示す Hofmann 型 MOF、Fe(pz)M(CN)4 (pz = pyrazine) [M = Ni (Nipz); M = Pt (Ptpz)] について、配向性を制御した上で結晶性のナノ薄膜を金基板上に構築するこ とに成功し、その構造を X 線回折により確認している[1, 2]。今回、歪みの導入によ る Fe²⁺周りの配位子場とスピン転移の制御を目的として格子定数の小さな Nipz 層に 対して Ptpz 層をヘテロ接合させて結晶配向性のナノ薄膜を作製したところ、スピン 転移の顕著な変化が観測されたので報告する。

【実験】4-mercaptopyridine による自己 組織化単分子膜を形成した Au(111)基 板を使用し、layer-by-layer 法によりへ テロ接合膜を作製した; 図 2 に示す ように面内ユニットである Fe²⁺と [M(CN)4]²⁻および面内ユニットをつな ぐピラジンの各エタノール溶液に -60℃で浸漬する操作を繰り返すこと で、Nipz 層を 5 層積層し、さらにその 上部に Ptpz 層を 30 層積層したヘテロ 接合膜(Nipz5L-Ptpz30L)を作製した。 試料膜の積層を赤外反射吸収スペクト



図2 ヘテロ接合膜の積層過程

ル (IRRAS)を用いて確認し、結晶配向性の評価を放射光 (SPring-8, BL13XU, λ=1.550 Å) を用いた X 線回折(XRD)法により行った。スピン状態の温度依存性評価を温度可 変ラマン分光測定 (励起波長 632 nm) により行った。



図 3 ヘテロ接合膜(Nipz5L-Ptpz30L)のX線回折測定結果(RT, λ=1.550Å)

【結果と考察】 IRRAS を用いて積層過程をモニターしたところ、[Ni(CN)4]²の CN 伸縮モード: u(CN)に加えて、Ptpz 層の積層過程において[Pt(CN)4]²由来のu(CN)モードが増大していく様子が観測され、ヘテロ接合膜の構築が示唆された。さらに放射光を用いて基板に垂直(out-of-plane)、水平(in-plane)方向で XRD 測定を行った結果、それぞれで独立なパターンが観測された(図3)ことから、Nipz5L-Ptpz30L が高い結晶配向性のナノ薄膜として構築されていることが明らかになった。さらにバルクのシ

ミュレーションパターンと比較して高 角度側へのピークシフトが観測された。 これは、歪みの導入にともなって Ptpz 層が収縮していることを示唆しており、 Fe²⁺周りの配位子場の変化が期待された。 そこで、温度可変ラマン分光測定を行い、 スピン状態の温度依存性について検討 した。高スピン(S=2)・低スピン(S=0) 間で強度比変化が顕著なピラジン環由 来の振動モード:v(ring)、 δ (CH)に着目 し、v(ring)/ δ (CH)の温度変化をプロット したところ、スピン転移温度が 50 K 以 上高温側にシフトしていることが明ら かとなった(図 4)。温度可変 XRD 測定 等の結果を含めた詳細は当日報告する。



図4 温度可変ラマン分光測定からモニ ターしたスピン状態の温度依存性

【参考文献】

[1] K. Otsubo et al., J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 9605.

[2] 原口 知之ら, 第5回分子科学討論会(2011年9月、札幌), 2P054.

コンゴーレッドの荷電に対応する凝集機構の解明

(東京理大薬¹, 東京理大薬 DDS 研セ², 東京理大総研³) ○和田 崇¹, 飯島 羽¹, 遅沢 周亮¹, 南 賀子¹, 島田 洋輔¹⁻³, 後藤 了¹⁻³

The aggregation mechanism of Congo Red corresponding to the electric charge

○Takashi Wada ¹, Tsubasa Iijima ¹, Syusuke Osozawa ¹, Yoshiko Minami ¹, Yohsuke Shimada ¹⁻³, Satoru Goto ¹⁻³

(Fac. Pharm. Sci., Tokyo Univ. Sci.¹, Center for Drug Delivery Res., Fac. Pharm. Sci., Tokyo Univ. Sci.², Res. Inst. Sci. Tech., Tokyo Univ. Sci.³)

[背景] アルツハイマー型認知症やプリオン病、ハンチントン病等の多くのアミロイド関連疾患 は、タンパク質の自己組織的な凝集により、アミロイドが形成されて誘発される。タンパク質の 凝集は重大な生化学的、生理学的および臨床的意義を持っている。アミロイド繊維化プロセスの 初期段階には、オリゴマーやプロトフィブリルのようないくつかのより小さな凝集があると考え られた。しかし、これらがどのように堅いクロスβ構造であるアミロイド・フィブリルの形成の 一因となるかについてはほとんど何もわかっていない。アミロイド繊維を特異的に染色するコン ゴーレッド (CR) はアミロイド繊維形成の阻害作用を持ち、水溶液中で自己組織的に凝集・会合 すると考えられている。我々は両者の凝集機構に類似性があると仮定し、そこで生体内環境のモ デルとして、油/水界面における CR の自己組織化のメカニズムを詳細に検討した。

Fig.1 CR の構造式



[実験]様々な pH やイオン強度(I)の緩衝液中における CR を水緩衝液/1 - オクタノール分配し、 吸光度及びスペクトルを測定した。I 調節には NaCl 溶液を用いた。またインスリンについても同 様に、pH や I を調節し加熱処理前後の蛍光強度を測定した。 [結果・考察] CR の分配は濃度依存的ではないことが 分かった。pH 7.0以上では I による分配係数の変化 がほとんど見られず、また CR の pKa=4.9 であること から、I の影響を大きく受けるのは両性イオン型で あると考えられる。pH 6.0以上では、I \leq 0.17 での みエマルションが観察された。CR の pKa=4.9 付近の pH では、両性イオン型とアニオン型の CR の二量体 が凝集して、紫色になったと考えられる。pH 3.0以 下では、両性イオン型の CR の二量体が凝集して青色 になったのに対し、pH 7.0以上では、アニオン型と 水のエマルションが形成されたと考えられる (Fig. 2)。pH や I の条件によって CR の自己組織化を 防ぐことが確認できた。

インスリンは酸性条件下で加熱処理すると容易 に繊維形成することが知られている。また、チオフ ラビンT(ThT)はアミロイド線維と結合すると 490 nm 付近に強い蛍光を発することが知られ ている。加熱処理したインスリン溶液において、 pH 2.0 では I \leq 0.20 で ThT による蛍光強度が大 きく増加している。pH 7.0 では I = 0.40 で ThT による蛍光強度が大きく増加している(Fig. 3)。 同様の条件下におけるカゼイン溶液では、加熱 処理後の蛍光強度にあまり変化は見られなかっ た。これらの実験結果から、溶液中やタンパク 質自身の荷電を変化させることで、アミロイド 形成に影響を与える可能性が示唆された。 Fig.2 CR の油/水分配





蛍光強度 pH 7 250 214.12 200 150 100 100 ■加熱前 ■加熱後 48.56 50 33.29 8.77 7.52 7.61 0 I=0.02 I=0.20 I=0.40