



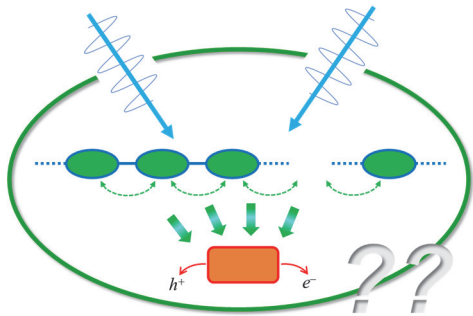
News letter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
 領域略称「人工光合成」領域番号 2406
 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：
 実用化に向けての異分野融合

班員から

“光捕集”を物質としてイメージする

A01班 柘植 清志



天然の光合成では、光の捕集に始まり、電荷分離による酸化体・還元体の生成、プロトン移動の伴う複雑な電子伝達、最後に触媒サイトで水の酸化、高還元性物質の合成が行われる。「水と二酸化炭素と光から有機物と酸素を作る」というわかり易い表現からはとても想像できないほど、全体像は複雑で巨大な物質群である。一方で、これだけ多くのパーツと機能を持つため、私のように金属錯体を合成する者にとっても、沢山の入り口がある（ように見える）テーマである。

金属カルコゲニドクラスター錯体の合成、アクア錯体の活性化、プロトン着脱を利用した酸化状態の制御、ハロゲン銅錯体の発光性、私の関わってきたテーマをざっと並べてみても、牽強付会ながら多少どこかで光合成に関係している（と思っている）。最初のクラスター錯体では、電子伝達系という言葉がイントロのどこかに入り、アクア錯体の活性化では、プロトン勾配という言葉が念頭に有り、次のプロトン着脱と酸化状態では、プロトン共役電子移動があり、最後の発光性銅錯体で、現在この研究領域に参加させて頂いている。

新しい化合物を合成する時は、ある程度のイメージを持ちつつ合成するが、“光合成”は直接物質を相手にする通常の化学と異なり、“光”と“電位”と“エネルギー”という抽象的な概念が関わる。このため、これまでの研究を通じて少しずつ“物質”につながる具体的なイメージを作ろうとしてきたように思う。

光のエネルギーについては、学生時代に金属クラスター錯体の研究で軌道計算をしていたため、電子状態のエネルギーの縦軸の単位として eV を知っていた。また、吸収波長を計算するために、“1 eV はおよそ 1200 nm”と言う知識はあり、nm と eV まではイメージが出来ていた。次の分子研時のアクア錯体の研究では、CV を測定することになり、分子軌道のエネルギーで出てくる“eV”と、子供の頃から知っている“V”が直結していることによく気が付いた。同時に、合成的には最強の還元剤の Na や K の還元電位が、およそ -3 V、塩素の酸化力が高々 1.5 V (vs NHE) であることを知り、いつも使っている 100 V の電位差に比べて随分小さいことに驚いた。一方で、電解反応の際に、1 mol は 96500 C もあり、1 A 流しても 1 mol 電気分解

するにはおよそ 1 日かかるという計算をして、合成化学と電気化学の量的な感覚の違いにも驚いた。1 V を化学結合のエネルギーに換算するとおよそ 100 kJ つまり 25 kcal という事も学び、乾電池がエネルギーの塊といわれることを実感した。当時、C-H 結合の酸化にもチャレンジしていたが、C-H 結合のエネルギーはおよそ 100 kcal つまり 4 eV ほどで、波長にすると約 300 nm という事になる。この時漸く、可視光よりほんの少し短い波長の光が、原理的には 1 粒で最も強い結合の 1 つを開裂させるぐらいのエネルギーを持つこととつながり、この 1 粒・1 結合の力をいつか使ってみたいと思うようになった。

北大では、ついに光関連の化合物として発光性の錯体に取り組みことになった。当然ながら、発光スペクトルや発光寿命を測定が必要になり、今度は“光と物質の相互作用”や“励起状態”のイメージを持つ必要が出てきた。“光と物質の相互作用”で、何とかイメージを得ようと右往左往していると、すぐに“遷移双極子モーメント”や、“Maxwell の方程式”など“物質”としてはイメージしにくいものに突き当たってしまう。一方で、分子に光が当たるとい現象は、幾つかの重い正電荷の周りに沢山の軽い負電荷が分布している所で、電場が変化する現象に対応するはずであり、大学一、二年時の電磁気学がわかっていたら、と思う事が良くある。ただ、最近ようやくイメージできるようになった（つもりでいる）のは、光のでき方と吸収のされ方である。極く単純には、二つの離れた位置にある電荷の組を考える。一つの電荷を揺らすと電磁気的な力を受けてもう一つの電荷が揺れる、という事が、光の発生と伝搬と吸収に相当するらしい。太陽を見てまぶしいと思うのは、太陽表面で電荷が揺れた（運動した）のが 8 分かかって私の眼の中の電子に伝わり、電子が揺すられるためらしい。教養の講義で 300 nm の光の振動数が 10^{15} Hz という事を説明しながら、1 秒間に 1000 兆回、1 ps あたりでも 1000 回揺れれば結合も切れるかも、という事で漸く振動する電磁場と光励起が少しイメージできた気分である。また、電荷の運動と考えると、“相互作用の伝達速度”を“振動数”で割った“波長”という値より、“振動数”の方がエネルギーにつながる量という事もイメージしやすいことにも気が付いた。

さて、現在、研究テーマとして取り組んでいる光捕集系は、光で物質中の電子が励起された、まさにここからの話である。定常状態の描像と変化していく物質の描像、光捕集系から触媒サイトへ電子を渡す部分など、自分の中のエネルギー移動・電子移動はまだ色々な点でじっくりしない、ぼやけたイメージのままの気がしている。この領域研究の中で、他の班員の方々の研究を勉強しながら、自分の中で励起状態とエネルギー移動・電子移動、そして電位を結び付け、もっとはっきりしたイメージを持って、より効率的で役に立つ光捕集系を作りたいと考えている。

新学術領域「人工光合成」ニュースレター

第 2 巻・第 8 号（通算第 20 号）平成 26 年 11 月 1 日発行

発行責任者：井上晴夫（首都大学東京 都市環境科学研究科）

編集責任者：八木政行（新潟大学 自然科学系）

<http://artificial-photosynthesis/>