



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

人工光合成の要素を繋ぐ連携法

総括班連携班員 宇佐美久尚

植物の光合成系では、精緻な分子配列と配向制御により高効率のエネルギー蓄積型反応が実現されている。この新学術領域では、光捕集、水の酸化、水素発生および二酸化炭素還元と総括班の体制で研究が進められており、その成果がニュースレターでも紹介されてきた。

各機能を発現する原理を解明し高性能を実現するためには、構造の単純化や酸化/還元剤の選択など、反応系に最適化したある種のモデル化が行われている。次のステップとして、各系の目指す機能を高めながらそれを連携させた人工光合成系を実現するため、各系の一部に連結能を組み込んだ研究が始まっている。さらに、最適化された各系の機能を最大限生かすため、汎用の連結部を工夫すれば一層効果的と考えられる。

化学反応系の連携には、電子回路の銅配線による電子移動に加えて、プロトンや基質、生成物の移動も併せて考慮する必要がある。これらは反応の化学量論で関連づけられるが、素反応における移動速度は桁違いに異なるため、何らかのバッファ機能が必要となる。光合成の電子移動系の中で、増感色素間の超高速電子移動とキノーン-ヒドロキノン酸化還元対の拡散による緩慢な電子伝達系が直列に組み込まれ、同時にプロトンポンプとして機能する点は示唆に富んでいる。

汎用連結部を利用する一例として、光捕集系から酸化チタン層に電子を移動させた研究を紹介する[1]。光合成微生物の一種 *Chloroflexus aurantiacus* はバクテリアクロロフィル分子の自己組織化したナノチューブを形成し、さらにこのナノチューブが集積した楕円体型の組織を形成する。この組織はクロロソームと呼ばれ、その大きさはおよそ長軸 100 nm、短軸 30 nm、最短軸が 15 nm である。タンパク質や両親媒性分子が無くともナノチューブ状の構造体が自発的に形成され、生体内の光捕集系として機能している点が注目される。これをモデルとして、庄司らは自己組織化能を持つクロロフィルを合成し、その集合構造を観察した。興味深いことに、合成したクロロフィルの組織体もナノチューブを形成し、外径 5 nm、内径 3 nm の中空シングルウォール構造を持ち、その全長が 100 nm を超える繊維状の組織体となることを明らかにした。

このナノチューブ組織体と酸化チタンを連携させるため、ナノスケールで平滑な酸化チタン薄膜の表面にこの組織体が担持された。透明導電膜の表面に形成した上記複合膜を作用極として、光照射下で電位掃引

するとアノード的な光電流が観測され、励起色素から半導体への光誘起電子移動が確認された。接続部のナノ構造に配慮しながら、サブ μm スケールのクロロソームと酸化チタン薄膜を接合させた点は、機能性組織を連携させるモデルとしても期待される。

生物の光捕集機能に関連する機能として、珪藻被殻の多孔質構造がフォトニック結晶として光閉じこめ効果を持つことを明らかにした[2, 3]。淡水珪藻の一種である *Melosira variances* は円筒型のシリカ被殻を持つが、被殻の側壁と円盤部には平均直径 100 nm の孔が中心間隔 200 nm の三角格子状に配列されている。この被殻はいわゆる珪藻土であるため、目視で観察すると白色粉末であるが、光学顕微鏡下では虹色の散乱光が観測される。

フォトニック結晶は光の伝搬方向に依存して透過スペクトルが変化するため、開口角の大きな集光レンズと対物レンズを用いる既往の顕微分光装置ではフォトニック結晶に由来する透過スペクトルは観測できない。このため、ガラスファイバーの先端を 10 μm に先鋭化した顕微ファイバー分光法を開発し、約 420 nm に幅広のディップを持つ透過スペクトルを観測した[3]。この波長帯はクロロフィルの二重項第二励起状態への遷移に相当し、*M. variances* の葉緑体の吸収極大とも一致した。また、電子顕微鏡で観察した多孔質構造をモデルとして、時間領域差分 (FD TD) 法で計算した透過スペクトルとも一致した。さらに、マイクロファイバーの先端にボールレンズ構造を形成すると、光束の平行度が高まるので規則性の低いフォトニック結晶の分光測定も可能となる [4]。これらの手法は、各機能部位の光化学過程をマイクロメートルスケールの分解能で独立に観測する汎用の手法となる。

さらに、マクロスケールの物質移動と光子の分配を考慮した光化学反応システムとして、多孔質ガラス反応器の開発を進めている。人工光合成システムの構築に向けて各機能の汎用の連携法に焦点を当て、本領域に貢献したいと考えている。

[1] S. Shoji et al., *Nano Lett.* **2016**, *16*, 3650-3654.

[2] S. Yamanaka, et al., *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 074701.

[3] S. Yoneda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55*, 072001.

[4] S. Yoneda et al., *Appl. Phys. Exp.* **2016**, *9*, 022503.

新学術領域「人工光合成」ニュースレター

第4巻・第4号(通算第40号)平成28年7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.net/>