

訪問日 2016 年 7 月 5 日

北海道大学 工学研究院材料科学部門 石田 洋平 助教

研究題名：金属分子を光合成色素として利用する新規人工光合成系の構築

北海道大学・石田洋平先生を訪ねて

植物の光合成ではクロロフィル色素の規則配列により高効率な光エネルギーの捕集・伝達を行っていますが、先生の研究は独自の集合構造制御により、金属ナノクラスターを用いた新しい人工光合成モデルの提案です。研究の背景、先生の研究背景、助成研究とご説明いただきました。

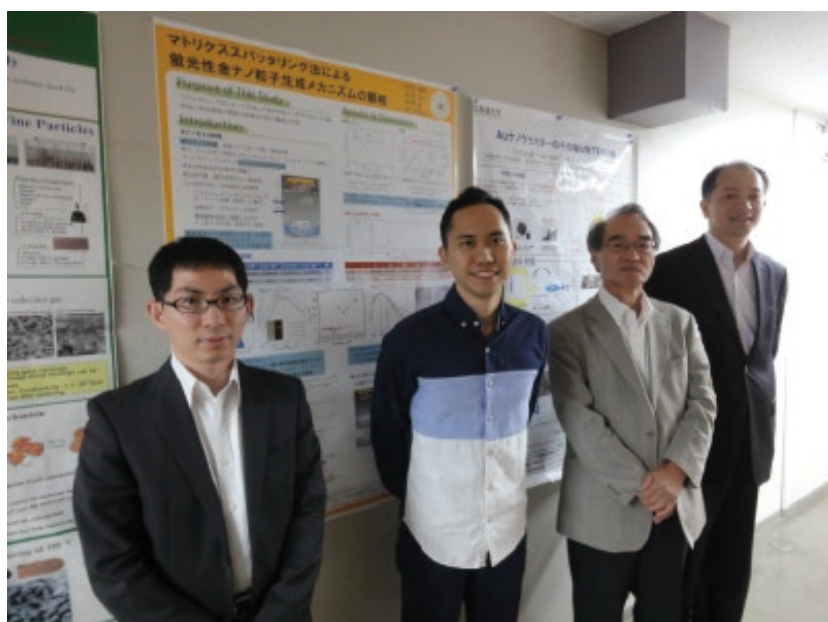
人工光合成は光エネルギーを化学エネルギーに変えるものです。光合成の中身が分かったのは 20～30 年程前で、何をもって光合成反応をしているのかが分かり、また色素であるクロロフィルが綺麗に並んだリング状の構造が非常に重要であることが分かりました。実際に CO₂ を分解して糖質を作る物質変換をしているのはリングの中央で、その周りのリング状のクロロフィルは何の反応もしていない、ただただ太陽の光を集める光捕集の役割をしていることが分かりました。大量に光を集めるものと、ほんの少し実際に反応するものがうまく組み合わさって、初めて光合成ができることが分かったのです。丁度その頃、フランスの化学者の Jean-Marie Lehn が、分子を組み合わせる複雑な構造を作る化学の学問分野、超分子化学を立ち上げました。そこで、光合成を模倣するにあたり人工的に作らなければならない構造の指針が得られたので、この綺麗な分子の集合体をどうやって作るかに研究がシフトしました。酸化チタンなどの無機の半導体を使った光合成は、光子 1 個で 1 個の電子を生み出し、その 1 個の電子だけで反応が進行し、光を集めるパスが不要です。一方、この有機分子の光合成は、複数個の光子を貯めて初めて反応が進行します。これはとてつもなく難しいことで、人工的には全然できません。それを実現するために、植物は作るのが難しい分子の集合体を作っています。もし、光子 1 個で反応ができれば、このリングは不要です。植物は光を集め、化学的には電子 1 個増えたラジカルという不安定な状態で、次の光子を吸収したリングから後続の電子を受け取り、複数個の電子を利用して反応を行っています。迅速な光の伝達が行われないと、ラジカルは不安定ですので分解してしまいます。植物は不安定なラジカルをなるべく安定化するために、タンパク質で周りを取り囲んでいます。たとえばこれを化学的に取り出したら、一瞬でラジカルの状態で分解してしまい、光合成などできません。タンパク質で保護されて、その周りに光を捕集する分子の集合体を取り囲んで、次々と集めた光を濃縮して供給することでやっと植物の光合成ができています。光を濃縮する過程とは、受けた光エネルギーを渡すパスで、植物はほぼ 100%の効率でやっています。本当に綺麗な構造を作った時には、植物のように 100%になるそうです。単独の分子と分子が近い距離で綺麗に並んでいるとき、光のエネルギーだけ伝達が可能で、電子は渡せません。電子移動と光の伝達は全く別の機構で動いています。光子 1 個吸収して電子励起状態になり、基底状態の HOMO にいた分子が 1 個励起され、それが元の状態に落ちる過程で隣の分子が励起されます。これは電子移動が関与しないエネルギーの伝達になります。フェルスターの理論です。光を吸ってから元の状態まで戻る時間、励起寿命は一般的な分子で 10n(ナノ)秒です。この 10n 秒という短時間に光を渡す必要があります。

先生の博士課程での研究は、植物の配置を作っているのはタンパク質ですが、2次元状のナノシートを人工的なタンパク質のように使って分子の配置を決定しようと考え、このシート自体が持っている分子との相互作用で、分子を決まった位置に配置、並べる研究だったとのこと。植物の系は 3次元ですが、2次元の状態でも分子配列するものです。このナノシートに代表的な粘土鉱物であるマイカ（雲母）を使いました。粘土鉱物は基本的には表面が負に帯電しており、当然ながら正電荷を持った分子

が吸着します。この負電荷と正電荷をうまく配置することで、分子を綺麗に並べるものです。綺麗なゲストに合ったホストという構造を作って初めて綺麗な分子配列ができることが分かりました。

人工光合成をやるには、有機物質を使う必要が特別ある訳ではありません。金原子 5~20 個というスケールで金原子だけが集まったナノクラスター（一般的には直径が 2 nm 以下の微粒子）は、有機色素のように光を吸収したり発光したりします。このナノクラスターは無機物ですが、理論的には有機物のように使え、これを光合成の要素に使えないかと考えたのが、研究の動機のようなのです。安定な金属でできた金属のクラスターを作り、クラスターの表面に有機的に正もしくは負の電荷を持たせて、正又は負の電荷を持ったクラスターにし、静電的な力により、そのクラスターを 3 次元的に凝集した集合体を作ります。研究はこの各クラスター同士が一定な距離に保たれた綺麗な集合体を使って人工光合成をやろうとするものです。金属を変えれば発光性も異なり、正又は負の電荷をもつクラスターを混ぜれば、適当な距離間隔を持った 3D 集合構造が容易に作製できます。金属と各電荷（正又は負）のリガンドの距離は、例えば金とチオールの場合にはチオールに入れる(CH₂)_n の n の大きさと距離が量子的に変えられます。距離が大きすぎると人工光合成の反応が起こりにくくなりますので、なるべく近い距離にします。最終的には、青い光を出す金の 1 nm 位のクラスターができました。どの位の波長の光を出すかは半導材料と全く同じで、表面の配位に全く関係なく、金が何個集まったクラスターかで決まり、金の数が増えると長波長側になります。金のナノ粒子の製法として、金イオンを化学的に還元する方法以外に、研究室独自の手法として、大気圧下で液体中にプラズマを発生させ、ナノ粒子が凝集する前に、液中の例えばチオールでトラップ、保護することで粒径の制御を行なっています。この方法だと粒径の成長を止められ、簡単に微粒子ができ工業的に有用です。ナノクラスターの金属としては、銅は安価ですが簡単に酸化してしまい、銀でも結構厳しいようです。クラスターになるとほぼ全部表面に原子がむき出しになり、容易に酸素にアタックされ発光しなくなるようです。また、クラスターの吸収波長のチューニングは有機分子よりやりやすいようです。

光エネルギーを集める光捕集アンテナと、光エネルギーを伝達する機構の不思議に触れた訪問でした。
(2016年7月5日訪問、技術参与・飯塚)



左から2人目が石田先生

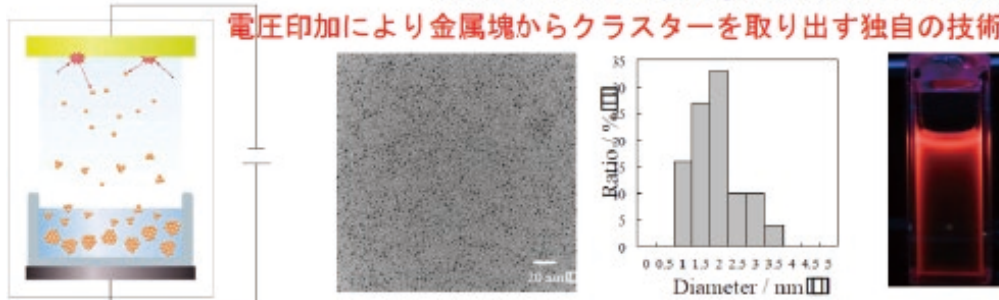
1. 化学法で、青色に発光するカチオン金クラスターの新規合成に成功

R. D. Corpuz, Y. Ishida and T. Yonezawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 8773–8776.



2. 物理法で、赤色に発光するカチオン金クラスターの新規合成に成功

Ishida, Y. et al., *Scientific Reports* **2015**, *5*, 15372–15377.



発光性カチオン金クラスターの新規合成

