

## 光子束密度制限の問題を解決するための人工光捕集アンテナとは？

公募B班 山中 健一

メソポーラス有機シリカ (PMO: Periodic Mesoporous Organosilica) は、有機シランと界面活性剤の自己組織化によって得られるメソポーラス物質であり、豊田中央研究所の稲垣伸二博士らによって発見されました[1]。これまで、PMOの細孔壁中の有機基が光を吸収し、細孔中の色素分子へのエネルギー移動が起きることにより、色素分子の蛍光が増強される光捕集アンテナ機能が見出されました[2]。さらに、CO<sub>2</sub>還元光触媒をPMO細孔中に固定することにより、光捕集アンテナ効果でCO生成が加速されることも確認されています(図1)[3]。

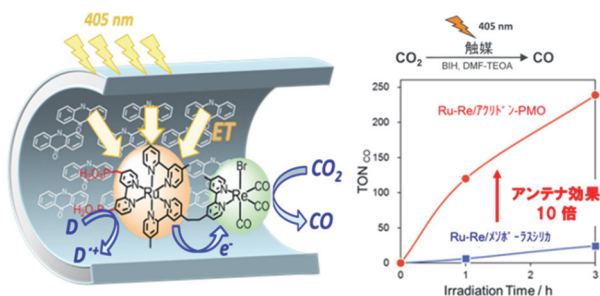


図1. PMO光アンテナを用いたCO<sub>2</sub>還元の様式図 (CO<sub>2</sub>の石谷先生との共同研究)。

幸いにも昨年度から2年間、公募B班として研究するチャンスをいただきました。天然の光捕集系をお手本としてPMO光アンテナを高度化・高性能化することにより、人工光合成の高効率化や光子束密度制限[4]の問題解決などに貢献したいと考えています。

昨年度の一年間で、非常に多くの有意義な議論・アドバイスをいただきました。その一部に限られてしまっていますが、情報共有の目的を兼ねて、本稿でご紹介いたします。

### 真夏の光合成光量子束密度と光子束密度問題

井上先生らは太陽光の光子数を試算し、1発色団が光励起された後に、次の光子が同じ発色団を光励起するためには約0.6秒(4電子だと2.4秒)待たねばならないと算出されました[4]。東京・冬・夕方・曇り空・400 nmの単色光を仮定しており、この値は恐らく最小値と考えられます。それでは、最大値ではどうでしょうか? Advisory board memberの伊藤攻先生にご指導いただき、光合成光量子束密度(Photosynthetic photon flux density, PPFD)から光子束密度問題を考えてみました。PPFDは、クロロフィル分子が吸収できる400 nmから700 nmまでの光量子束密度で

あり、真夏の直射日光は2000 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>です[5]。この値を用いると、1秒間にクロロフィル分子(面積1 nm<sup>2</sup>)に降り注ぐ光子数は1200個となります。すなわち、400 nmから700 nmの太陽光は、0.8ミリ秒に1個、クロロフィル分子に衝突することになります。真夏の直射日光でやっと1ミリ秒を切るのですから、普段(曇り空では50~200 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>[5])は光アンテナが不可欠であると再確認することができます。

さて、図1のシステムでは、光アンテナ効果として42個のアクリドン分子からのエネルギーがRu錯体に集まります[3]。そこで、太陽光に対して十分であるか、試算してみました。励起波長などの条件が近いので、先述の最小値0.6秒を用いると、アンテナ効果で14ミリ秒に改善されます。真夏の直射日光は40倍強いと仮定すると(曇り空50 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>との比較より)、0.36ミリ秒まで改善されます。反応中間体の寿命次第ですが、太陽光下でCO生成が観測されるまであと一歩か?と感じています。

### 多電子反応を多光子でタイミングよく起こすために

B班の個別班会議(1月)において、超高性能アンテナに必要なことを班長の橋本先生からご指導いただきました。天然の光合成では、いつ降り注ぐかわからない、気紛れな太陽光光子を吸収し、そのエネルギーを確実に反応中心に届けていることを念頭に、「打席数を増やすだけでなく打率を上げよ」、とのアドバイスをいただきました。次の光子がいつ来るかわからない太陽光下では、触媒の励起頻度を高める従来の光捕集アンテナ機能に加え、例えば1電子反応済みの触媒に選択的に2電子目を渡す仕組みが必要である、と理解しました。さて、どのようにして実現しようか?できるだけシンプルな設計でないと、PMO光アンテナの優位性は保てないのでは?など考えています。具体的なアイデアには至っておりませんが、光子束密度制限の問題解決に向けて、ぜひ挑戦したいと考えています。今後ともご指導よろしくお願いたします。

### 参考文献

- [1] S. Inagaki et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.
- [2] S. Inagaki et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4042.
- [3] Y. Ueda et al. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 439.
- [4] H. Inoue et al. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 173.
- [5] 光合成事典; Web版(日本光合成学会編)

### 新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター

第2巻・第6号(通算第18号)令和元年6月1日発行  
 発行責任者: 沈 建仁(岡山大学 異分野基礎科学研究所)  
 編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)

<http://photoenergy-conv.net/>