

研究課題名2016年度：多孔質ガラス板の導電化と人工光合成デバイスへの応用

2017年度：光捕集系タンパク質(LHCII)の非線形光学特性評価

研究代表者 名古屋工業大学大学院工学研究科 生命・応用化学専攻 近藤 政晴

拠点受入研究者 2016年度 野地 智康 特任講師、2017年度 杉崎 満 准教授

2016年度 研究成果 我々は、貫通した数十ナノメートルの細孔を持つガラスの板(多孔質ガラス板)の内部に、3次元的に光化学反応に関連した触媒分子群を固定化する技術を開発した(特願2015-529601)。3次元的に触媒分子群を高濃度に固定化する事で、大気下での水素発生効率を3000倍に向上させる事ができた。もし、このガラス板に導電性を持たせる事ができれば、反応の律速段階である光誘起電子移動効率が改善されるため、変換効率が向上する。本研究では、この多孔質ガラス板の導電化と導電性多孔質ガラス板への人工光合成系構築を目的とした。多孔質ガラス板の導電化方法として、金属ナノ粒子の分散溶液に多孔質ガラス板を浸漬させ、細孔内に金属ナノ粒子を導入した後に乾燥、焼結させ、細孔内部の表面を金属で導電化できるかを検討した。結果 金属ナノ粒子を導入する前は半透明なガラス板であるが、金属ナノ粒子が固定化された多孔質ガラス板は、金属ナノ粒子の色により黒くなり(光を透過できない)、電気伝導性が得られた。導電率は、非常に低く導電性を測定する場所によって大きく値が変化したため、導電性がある場所とそうでない場所が存在することが示唆されたため、細孔内部に、途切れ途切れに島状の銀導電帯が形成されていると推察される。今後、光化学反応を導電化した多孔質ガラス内で進めるためには、導電化した多孔質ガラスの光の透過率と導電性の両方がバランスよく得られるように、導入する金属ナノ粒子の濃度依存性を評価する必要がある。

2017年度 研究成果 最近、杉崎らはこれまであまり注目をされてこなかった800 nm付近の近赤外光に対して、クロロフィルが非常に大きな非線形光学性を持つことを明らかにした。この近赤外波長領域の光はクロロフィルにより吸収されないために、試料にダメージを与えることなく光合成初期反応過程を人為的に操作可能になるものと期待される。そこで本研究では、この仮説を光合成初期反応において光を捕集する役割を担う膜タンパク質複合体 LHCIIの非線形光学性を複合先端研究機構に設置されている超短パルスレーザーを用いて調べる。また、有機溶媒に分散させたカロテノイドやクロロフィルの非線形光学信号と比較することにより、タンパク質が光合成初期過程にどのように影響を与え、機能を発現させるかについても明らかにする。2017年度の研究において、光化学系反応装置に含まれる代表的なカロテノイド β -カロテンの非線形光学応答を調べた。最終的に目標とするLHC IIでは、ルテインやネオキサンチンといったカロテノイドが含まれているが、複合先端研究機構において開発を行った非同軸型光パラメトリック増幅器 (NOPA) のスペクトル領域で良好な信号強度を得るために、第一段階として共役鎖長の少し長い β -カロテンを用いて研究に着手した。約30 fsの超短パルスにチャープを与え、 β -カロテンの過渡回折スペクトルを測定した。結果 励起光を僅かに負チャープとすると、信号強度が減少するとともに、スペクトル全体が長波長側にシフトするという現象が見られた。得られた結果をBrownian振動子モデルを用いて解析を行った。その結果、非線形光学応答の強度については定性的には実験結果を再現可能であることが明らかになった。すなわち、断熱ポテンシャルの形状を反映して、負チャープの励起光を用いた時には非線形光学応答が弱くなることが分かった。このことを言い換えると、ポテンシャル形状にあったチャープを与えることにより、光合成機能を増大させることができることを示唆した結果が得られたことになる。その一方で、スペクトル形状については時間とともに複雑な変化をすることが明らかになった。詳細な議論を行うためには、今後信号のS/Nを向上させてよりクリーンなスペクトルを得る必要がある。