

# 中間体電子スピン分極の三次元画像解析：光エネルギー変換機構の解明 (神戸大分子フォト) ○小堀康博

Unveiling Primary Photo-Energy Conversion Mechanisms by Transient Electron Spin  
Polarization Imaging Spectroscopy

(Kobe Univ) Yasuhiro Kobori  
ykobori@kitty.kobe-u.ac.jp

In initial events of the photosynthesis by higher plants, the photosystem II (PSII) generates photoinduced primary charge-separation (CS) state composed of reduced pheophytin ( $\text{Pheo}_{\text{D1}}^-$ ) and oxidized special pair ( $\text{P}^+$ ) in chlorophylls a (Chla)  $\text{P}_{\text{D1}}/\text{P}_{\text{D2}}$  in the D1/D2 heterodimer, ultimately leading to the water oxidation at the oxygen-evolving  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  cluster by  $\text{P}^+$  with the very high quantum yield. Similar to the natural photosynthesis, the primary CS plays a crucial role on the organic solar cells (OCS) employing blend thin films composed of two kinds of organic semiconductors for the photoactive layer. However, molecular mechanisms of the efficient primary charge-generations and conduction are poorly understood. We herein introduce our novel developments of transient electron spin polarization imaging (ESPI) method based upon the electron paramagnetic resonance measurements to precisely obtain image views of the molecular geometries and motions of the primary CS states in the plant PSII and in the bulk-heterojunction interfaces of the photoactive layer of OCS using spin anisotropies in the transient CS states.

次世代のクリーンエネルギー創出に向け、光合成植物などの膜タンパク質や光触媒、有機薄膜太陽電池における光エネルギー変換機構の分子論的理解が望まれている。しかしながら、これら複合系に生成する中間体による機能発現の解明において、単結晶試料の観測が不可能あるいは意味を持たないことなどから、中間体の立体構造解析が極めて困難であり、励起子生成や初期電荷分離機構の根源的な仕組みの解明には至っていない。

当研究室では時間分解電子スピン共鳴 (EPR) 法を用い、光合成系を含む様々なタンパク質複合体<sup>1-4</sup>や有機薄膜太陽電池の光活性層薄膜<sup>5-7</sup>および、優れた分子ワイヤー機能性を有する連結系分子など<sup>8-11</sup>の光エネルギー変換初期過程で生成する短寿命電荷分離状態や励起三重項状態の横方向磁化に対する量子論的解析手法を確立した。これにより、各種の磁気異方性パラメータを用いた立体構造と電子的相互作用の同時解析が可能となり、光エネルギー変換の分子論的起源が提示できるようになってきた。<sup>1, 3, 5</sup>さらに我々は、一重項励起子分裂 ( $S_1S_0 \rightarrow T_1T_1$ ) による多重励起子五重項状態<sup>5</sup> ( $T_1T_1$ ) の生成過程<sup>12</sup>を調べ、ピコ秒励起子拡散のエントロピー効果による<sup>1</sup> ( $T_1T_1$ )  $\rightarrow$  <sup>5</sup> ( $T_1T_1$ ) 変換スピン副準位選択性と多重励起子立体配向変化を示し、<sup>13</sup> 五重項スピンを利用した量子制御による有機薄膜太陽電池や有機電界発光 (OLED) 素子高効率化への応用に期待を示すデータを報告した。<sup>14</sup>しかし、緒言の中間体立体構造解析の観点で見ると、電荷や励起子の位置や向きなどが従来よりも高い信頼性で得られるようにはなったものの、X線構造解析法のように高精度な分子構造理解ができる状況ではない。

我々は、試料の結晶化ができない複雑系であっても中間体やラジカル対の立体構造や運動性をオングストローム領域の高い空間分解能と高速な時間分解能で三次元映像化する実験的手

法の構築を目指している。この目的のため、近年、時間分解 EPR スペクトル線形と一対一で対応し得る構造情報データを三次元画像として可視化する「電子スピン分極イメージング法」を開発した。<sup>1</sup>本発表では、1) 光合成タンパク質や 2) 有機薄膜太陽電池の光活性層における相分離界面に生成する初期電荷分離状態の不对電子軌道に起因する磁気異方性の解析から、各中間体分子の位置と分子配向を画像化し(図 1)、光電荷分離機構の詳細について明らかにした結果について述べる。

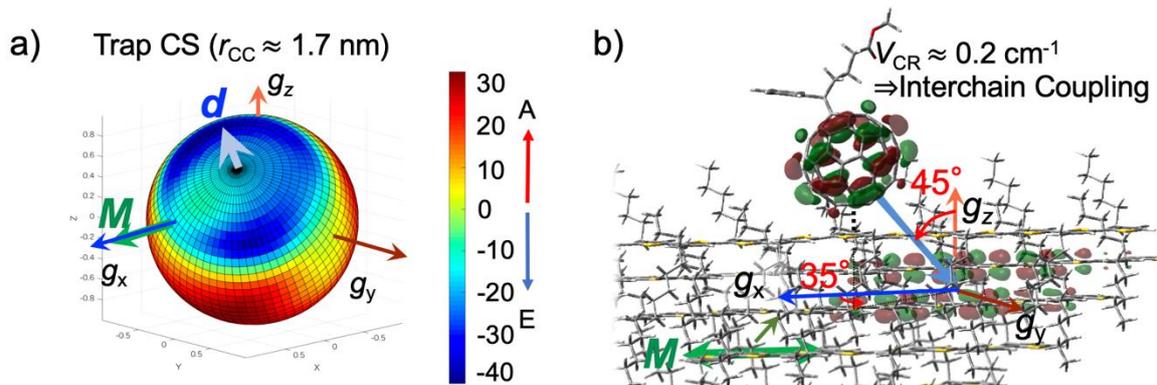


図 1. a) 有機薄膜太陽電池光活性層の相分離界面で生成した電子スピン共鳴信号強度(電子スピン分極)を外部磁場方向に分解し投影した画像。Aはマイクロ波の吸収、Eは放出による信号を表す。座標軸は正孔側の不对電子軌道が持つ  $g$  テンソルの主軸方向を表す。 $d$  ベクトルは、不对電子間の双極子-双極子相互作用の主軸方向を示している。b) 電子スピン分極イメージング法(a)から得られたスピン緩和時間( $T_1 = 1.6 \mu\text{s}$ ,  $T_2 = 3.0 \mu\text{s}$ )が大きな低運動性トラップによる光電荷分離状態の立体配置と電子的相互作用( $V_{CR}$ )。この他、より高い運動性( $T_1 = 0.3 \mu\text{s}$ ,  $T_2 < 0.2 \mu\text{s}$ )を持つ光電荷分離状態の立体配置と電子的相互作用を上記低運動トラップと区別して特徴づけ、異なるフォノンモードに起因する不均一な電荷生成機構が明らかになった。

#### 参考文献

- (1) Hasegawa, M.; Nagashima, H.; Minobe, R.; Tachikawa, T.; Mino, H.; Kobori, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1179-1184.
- (2) Fuki, M.; Murai, H.; Tachikawa, T.; Kobori, Y. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 4365-4372.
- (3) Kobori, Y.; Ponomarenko, N.; Norris, J. R. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 8078-8088.
- (4) Kobori, Y.; Fuki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16770-16773.
- (5) Kobori, Y.; Miura, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 113-123.
- (6) Miura, T.; Aikawa, M.; Kobori, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 30-35.
- (7) Kobori, Y.; Noji, R.; Tsuganezawa, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1589-1599.
- (8) Miura, T.; Tao, R.; Shibata, S.; Umeyama, T.; Tachikawa, T.; Imahori, H.; Kobori, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5879-5885.
- (9) Higashino, T.; Yamada, T.; Yamamoto, M.; Furube, A.; Tkachenko, N. V.; Miura, T.; Kobori, Y.; Jono, R.; Yamashita, K.; Imahori, H. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2016**, *55*, 629-633.
- (10) Kobori, Y.; Fuki, M.; Murai, H. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14621-14630.
- (11) Carmieli, R.; Smeigh, A. L.; Conron, S. M. M.; Thazhathveetil, A. K.; Fuki, M.; Kobori, Y.; Lewis, F. D.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11251-11260.
- (12) Sakai, H.; Inaya, R.; Nagashima, H.; Nakamura, S.; Kobori, Y.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3354-3360.
- (13) Nagashima, H.; Kawaoka, S.; Akimoto, S.; Tachikawa, T.; Matsui, Y.; Ikeda, H.; Kobori, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5855-5861.
- (14) Lubert-Perquel, D.; Salvadori, E.; Dyson, M.; Stavrinou, P. N.; Montis, R.; Nagashima, H.; Kobori, Y.; Heutz, S.; Kay, C. W. M. *Nat Commun* **2018**, *9*, 4222.