



小堀 康博

東北大学 多元物質科学研究所

プロフィール：1969年1月16日生。1994年3月東京工業大学理工学研究科化学専攻修士課程終了。理博。1996年東北大学 反応化学研究所（現 多元物質科学研究所） 助手に就任、現在に至る。専門分野は、光化学、スピン化学。日本化学会、光化学協会、国際磁気共鳴学会（ISMAR）会員。趣味は野球、スノーボード、ドライブ

## 交換相互作用検出によるナノメートル電子移動反応の状態と変革

### 要旨

分子エレクトロニクスや太陽エネルギー変換素子の機能できわめて重要な役割を持つ光電荷分離状態の磁性発現機構を解明した。この電子スピン状態を制御することにより、ナノメートル電子移動過程の再配向エネルギーや電子的相互作用を精密に測定し、遠距離電子移動プロセスの効率化のための基礎データを様々な系について分子種に固有の値として集積した。

#### (1) 光電荷分離状態の磁性メカニズム

光合成反応中心に代表されるように、光エネルギー変換プロセスには遠距離電子移動反応で生成した光電荷分離状態が中間体として重要な役割を果たしている。これまで、このような電荷分離状態（ラジカルイオン対）の電子スピンの磁性発現の原因は不明であった。本研究では、時間分解電子スピン共鳴（EPR）法を用いて、様々な光誘起電子移動反応系のラジカルイオン対の交換相互作用を観測し、この磁性のメカニズム（電荷移動相互作用機構）を解明し、理論的に確立した。（図1）

#### (2) 磁性スイッチングとナノメートル電子移動の再配向エネルギー

図1の機構に基づき、短寿命電荷分離状態の磁性（J）を温度や溶媒極性でスイッチさせることに初めて成功した。さらに、このようなJの変化を観測することによって、溶液中で1.2ナノメートル離れた遠距離電子移動反応に対する再配向エネルギーを分子種に固有の値として精密に測定できることを初めて示した。この手法により初めて、極性溶媒中の溶媒再配向エネルギー（ $\lambda_s$ ）がマーカスの連続誘電体モデルとほぼ一致することを実験的に示した。（図2）

#### (3) 人工光合成系分子の光電荷分離状態

分子エレクトロニクスを構成する系として注目されている金属ポルフィリンおよびフラーレンをスペーサーで連結した光合成反応中心モデル化合物の二段階光電荷分離過程を時間分解電子スピン共鳴法により観測し、光電荷分離状態の磁氣的相互作用を定量した（図3）。図1の機構により、二つの光電荷分離状態それぞれについて分子構造、相対配向および電子的相互作用の大きさを同時に定量することに初めて成功し、このような超分子化合物系のナノメートルスケールの光電子移動効率を詳細に評価することに初めて成功した。

近年、太陽エネルギー変換材料や光を入力とした分子エレクトロニクス素子の応用が期待されている。この観点から、光電荷分離状態の構造、配向、距離および、再配向エネルギーや電子的相互作用を評価する基礎的研究が極めて重要である。本さきがけ研究の成果をさらに展開させて、電子スピンによる光エネルギー変換制御と効率化を目指していきたい。

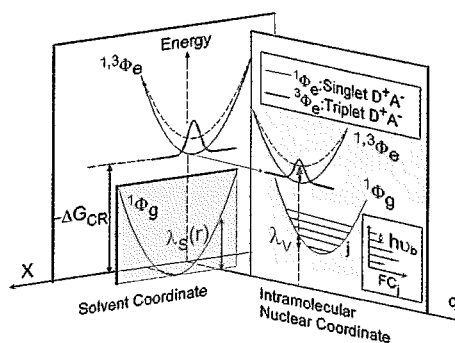


図1 電荷移動相互作用機構

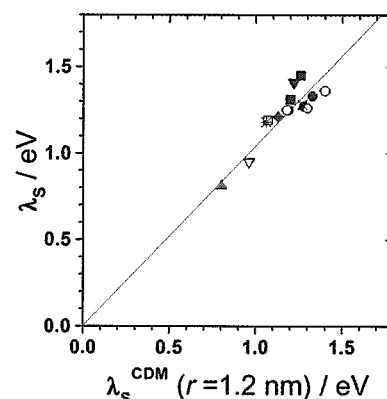


図2 溶媒再配向エネルギー（縦軸）とマーカス式（横軸）との相関

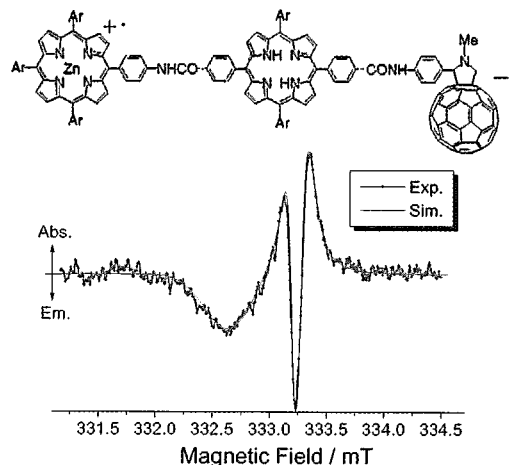


図3 光電荷分離状態の時間分解EPRスペクトル

## 研究成果

### 論文

1. S. Sekiguchi, Y. Kobori, K. Akiyama, S. Tero-Kubota: "Marcus Free Energy Dependence of the Sign of Exchange Interactions in Radical Ion Pairs Generated by Photoinduced Electron Transfer Reactions", *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1325-1326 (1998).
2. Y. Kobori, K. Takeda, K. Tsuji, A. Kawai, K. Obi: "Exchange Interaction in Radical-Triplet Pairs: Evidences for CIDEP Generation by Level Crossings in Triplet-Doublet Interactions", *J. Phys. Chem.A*, 102, 5160-5170 (1998).
3. S. Sasaki, Y. Kobori, K. Akiyama, S. Tero-Kubota: "Intrinsic Enhancement Factors of the Spin-Orbit Coupling Mechanism Polarization in the Duroquinone-N, N-Dimethylaniline Derivative Systems", *J. Phys. Chem.A*, 102, 8078-8083 (1998).
4. Y. Kobori, S. Sekiguchi, K. Akiyama, S. Tero-Kubota: "CIDEP Studies on the Signs of Exchange Interactions in Radical Ion Pairs Generated by Photoinduced Electron Transfer Reactions", Proceedings of the Joint 29<sup>th</sup> AMPERE-13<sup>th</sup> ISMAR. International Conference on Magnetic Resonance and Related Phenomena, Berlin, vol. II, pp. 929 (1998).
5. Y. Kobori, S. Sekiguchi, K. Akiyama, S. Tero-Kubota: "Chemically Induced Dynamic Electron Polarization Study on the Mechanism of Exchange Interactions in Radical Ion Pairs Generated by Photoinduced Electron Transfer Reactions", *J. Phys. Chem.A*, 103, 5416-5424 (1999).
6. Y. Kobori, K. Akiyama, S. Tero-Kubota: "Theoretical Analysis of Singlet-Triplet Energy Splitting Generated by Charge-Transfer Interaction in Electron Donor-Acceptor Radical Pair Systems", *J. Chem. Phys.*, 113, 465-468 (2000).
7. S. Sasaki, Y. Kobori, K. Akiyama, S. Tero-Kubota: "Magnetic Field Effects on the Triplet Exciplex Dynamics in the Duroquinone- N, N-Dimethylaniline Derivative Systems", *Res. Chem. Intermed.* 27 (1,2) 155-164 (2001).
8. S. Tero-Kubota, A. Katsuki, Y. Kobori: "Spin-Orbit Coupling Induced Electron Polarization in Photoinduced Electron Transfer Reactions", *J. Photochem. Photobiol. C*, 2, 17-33 (2001).
9. Y. Kobori, T. Yago, K. Akiyama, S. Tero-Kubota: "Determination of Electron-Transfer Reorganization Energy in Nanometer-Separated Radical Ion Pair by Time-Resolved EPR Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, in press.