

分子連結系光電荷分離の学理構築とエネルギー・生物学的応用

(京大院工¹・京大アイセムス²) ○今堀 博^{1,2}

Molecular Photoinduced Charge Separation for Science and Energy and Biological Applications (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-iCeMS, Kyoto University) ○Hiroshi Imahori^{1,2}

Photoinduced charge separation in molecular donor (D)-acceptor (A) systems have drawn much attention due to its potential applications in photosynthesis, organic solar cells, and photocatalysts. In this talk, I will give an overview of our studies on photoinduced charge separation for its fundamentals and energy and biological applications. Specifically, we have introduced a new concept of “dynamic exciton” as a comprehensive, charge-transfer photochemistry in molecular D-A systems, creating science and making innovations in electronics, energy, medicine/health care, and functional materials. The examples include dye-sensitized solar cells, bulk heterojunction solar cells, and optogenetics.

Keywords : Donor-Acceptor System; Photoinduced Charge Separation; Dye-Sensitized Solar Cells; Bulk Heterojunction Solar Cells; Optogenetics

ドナー・アクセプター (D・A) 系における光誘起電荷分離は、光化学において最も重要な現象の一つである。実際にいかに高効率に長寿命で光電荷分離状態を生成するかは、光合成、太陽電池、光触媒の高性能化に直結している。演者は、ポルフィリン・フラレーン系の光電荷分離やポルフィリン色素増感太陽電池の先駆的な研究に代表されるように、有機分子の特性を生かした合理的な分子設計と自己組織化を巧みに利用し、連結分子系の光電荷分離に関する研究で世界を先導する研究成果をあげてきた。本講演ではそれらの主な業績を紹介したい。

1. 分子連結系を用いた光電荷分離に関する学理構築

光合成、太陽電池、光触媒において、太陽エネルギー変換を効率よく行うためには、D・A 系において、いかに効率よく長寿命の光電荷分離状態を生成するかが鍵となる。演者らは、ドナーとしてポルフィリン、アクセプターとしてフラレーンを用いた分子連結系において電子移動の再配列エネルギーが小さいことを実証し、多段階電子移動系に展開して、人工光合成分野における数々の世界記録を打ち立てた。一方、上記の研究成果はマーカスの古典的な電子移動理論に基づく精緻な分子設計、合成、物性評価、解析により実現されたものである。演者らは、振動、回転、ゆらぎなどの原子核の運動やそれらの集団運動に対して、電子やスピンの振る舞いが時間発展的にどのように動的に関与するのかに興味を持ち、研究を推し進めた。たとえば、架橋構造を工夫することで、D・A 間電子的相互作用を連続的に変化させたポルフィリン・フラレーン連結系を構築した。詳細な物理化学的測定および解析の結果、光励起電子移動で生成する一重項電荷分離状態を、三重項電荷移動状態を経て、三重項電荷分離状態に高速かつ高効率で変換することに成功した。これは、分子構造の回転、ゆらぎを通して、3次元的な分子軌道を有するフラレーンと平面的なポルフィリン間のスピン軌道

相互作用が増強された結果であることを明らかにした。また、単分散ポリチオフェンとフラーレンをオリゴフェニレンで架橋した有機薄膜太陽電池のモデル分子連結系を構築した。時間分解電子スピン共鳴分光法により、D・A 界面で電荷分離状態が生成し、さらにホールがポリチオフェン主鎖に沿って、非局在化していく様子を明らかにした。そしてポリチオフェンのアルキル側鎖の集団運動により、エントロピーが増加し、クーロン力に打ち勝って電荷解離が促進されることを提案した。このように動的効果を導入することで局所励起状態、電荷移動状態、電荷分離状態を相互に自在に操れば、有機太陽電池、有機電界発光素子などのさらなる高機能化が期待できることから、多様な光機能開拓の契機となった。

2. 有機太陽電池における分子構造・太陽電池特性相関解明

演者らはポルフィリンが極めて高いモル吸光係数を 400 nm および 550 nm 付近に示すことに着目し、ポルフィリン π 系の非対称拡張により、ポルフィリンの吸収特性と太陽光分布を合致できることを提案した。ポルフィリンへの D・A 置換基の導入、置換型メチレン構造を介した非対称な縮合環化を組み合わせることで、非対称 π 拡張ポルフィリン系色素増感太陽電池として最高のエネルギー変換効率を達成した。また、演者らは金属、半導体表面上に有機分子が密に自己組織化単分子膜を形成する場合、傾いて配向することに着目し、酸化チタン電極上に吸着した増感色素の傾きと太陽電池特性との相関を初めて解明した。具体的には、増感色素と酸化チタン電極との電子のやりとりは増感分子が酸化チタン電極表面へと傾いているため、空間を通して起こることを実証した。

一方、有機薄膜太陽電池に関しては、化学修飾されたフラーレン誘導体の異性体効果は知られていなかった。演者らは異性体を分離・精製することで、その異性体構造と有機太陽電池特性の相関を明らかにした。さらに、非フラーレンアクセプターにおいて、会合性の大きな π 共役系をコア部位に用いることで、溶液中よりも膜中において長い寿命を有する励起一重項状態生成に成功した。有機薄膜太陽電池の高効率化には電圧損失を抑制することが重要であると言われており、励起状態の長寿命化は電圧損失を抑制する独自の戦略につながると期待される。

3. 光を用いた細胞制御工学の開拓

D・A 連結分子における光電荷分離状態は 10^6 V/cm と細胞の静止膜電位 10^5 V/cm を一桁上回るナノ電場を発生できる。演者らは D・A 連結系を細胞膜に導入し、光を照射すれば、膜電位を制御できるとの仮説を打ち立てた。実際に、D・A 連結分子を生きた細胞の細胞膜に導入し、光照射を行なったところ、膜電位の低下とイオンチャンネルタンパク質の阻害が観測された。また、神経細胞の脱分極による発火にも成功した。さらに、複数のカチオン性置換基を D・A 連結分子に導入することで、人工細胞膜中での光電荷分離効率の最高値 86% を達成した。光を用いた遺伝子工学はオプトジェネティックスとして近年注目を集めており、今後精神疾患などの医学的治療への応用が期待される。