

人工光合成分子の電荷分離状態に関する理論化学的研究

東大院・工

○城野 亮太 山下 晃一

【序】

環境に配慮した持続可能なエネルギーの創生は、地球レベルでの解決を必要とした最重要課題である。そのなかで、晴れている限り無尽蔵に利用可能な太陽光が注目を集めている。太陽電池は持続可能なエネルギー産出方法の最有力候補として、基礎研究および生産開発が精力的に行われているが、光・電気エネルギー変換の反応機構は未だ不明な点が多い。

光エネルギーから電気エネルギーへの変換は

1. 電子供与体(Donor)が光子を受け取り励起状態へ遷移する
2. 電子供与体から電子受容体(Acceptor)へ電荷が移動し、分子が電荷分離状態となる
3. 電子を電子伝達物質(Shuttle)へ受け渡す

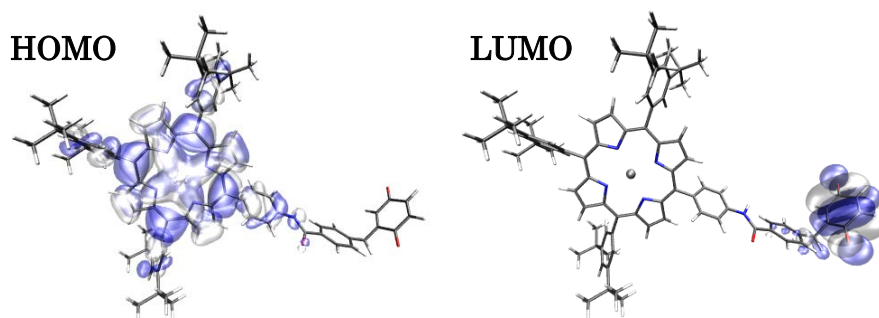
の3つの過程を経ている。ここで、3'. 電荷分離状態から電荷再結合を起こすことによって再び元の基底状態へと遷移すると、光子のエネルギーは熱あるいは光のエネルギーとして失われるため、エネルギー変換効率の改善には電荷分離を促進し、電荷再結合を抑制することが必要である。

太陽電池のような光エネルギーを電気エネルギーへ変換する系は、植物が行う光合成にも見ることができ、非常に高いエネルギー変換効率を実現している。この光合成においても太陽電池と同様の電荷分離・電荷再結合の過程が存在し、人工光合成分子は、進化の過程で最適化された光合成を模倣することで超高効率な光反応システムを獲得している。したがって、人工光合成分子の電荷分離状態および電荷再結合の過程を明らかにすることで、光・電気エネルギー変換の反応機構の理解が進むと考えられる。

本研究では、時間依存密度汎関数法(TDDFT)を用いた人工光合成分子の励起状態の記述について、様々な汎関数を用いてその妥当性を検討した。

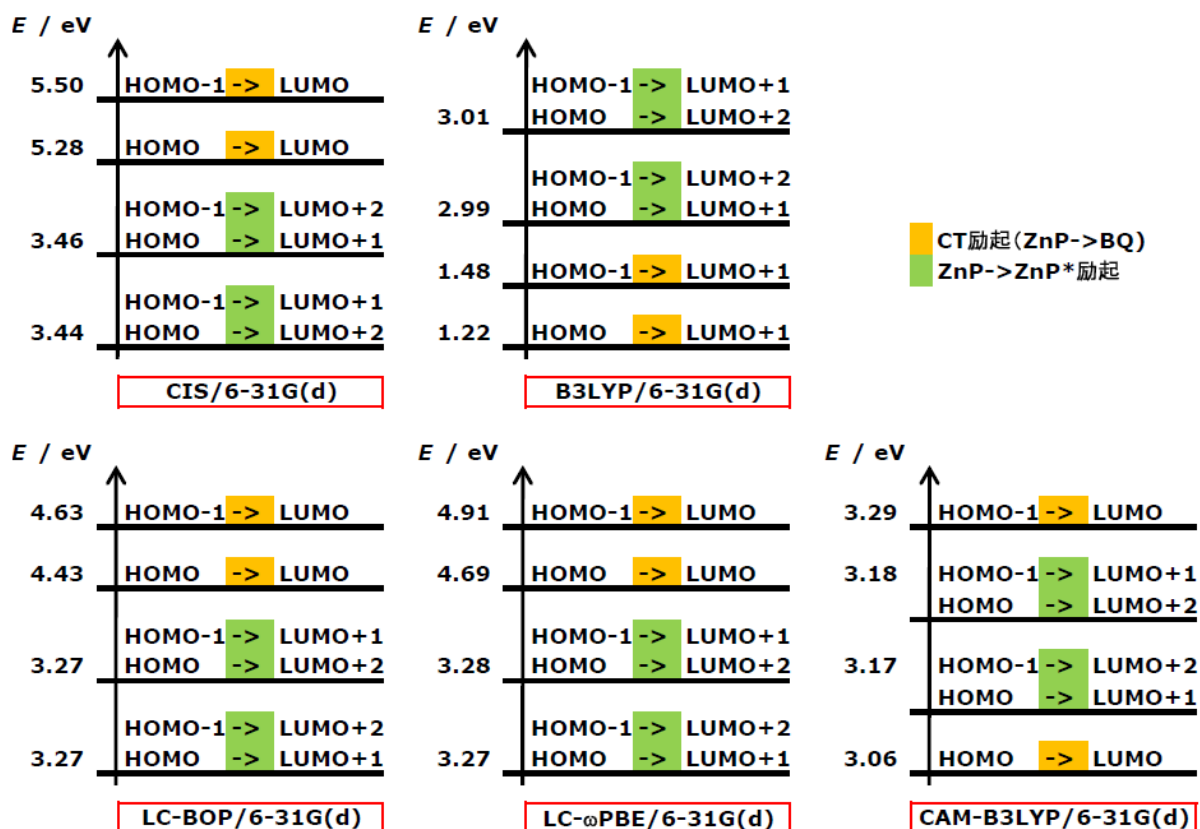
【方法】

下図のような Zn を含む Porphyrin と BenzoQuinone を Linker でつないだ人工光合成分子 ZnP-BQ について B3LYP/6-31G(d)レベルで構造最適化を行った。次いで、その構造における励起状態を 6-31G(d)基底を用いて CIS 計算及び B3LYP, LC-BOP, LC- ω PBE, CAM-B3LYP を汎関数に用いた TDDFT 計算を行った。尚、Hartree-Fock 法による分子軌道と、本研究で用いた汎関数による KS 軌道はおおよそ一致を示し、HOMO 及び LUMO はそれぞれ Porphyrin 環及び BenzoQuinone に局在化していた。



【結果】

下図にそれぞれの汎関数を用いたとき TDDFT による励起状態とエネルギーを示した。



実験測定によれば[1][2], 基底状態で光を吸収した人工光合成分子は 1. porphyrin の S1 状態 ZnP*-BQ へ励起し, 次いで 2. 電荷分離状態 ZnP⁺-BQ⁻へ遷移した後, 3'. 電荷再結合し基底状態へ戻ることが分かっている. その際 1. の過程で電荷分離せずに脱励起する光が 500 nm および 570 nm 付近に観測され, 3'. の過程で 460 nm および 650 nm 付近で蛍光が観測されている. このことから励起状態の準位は基底状態から電荷分離状態, porphyrin の S1 状態 ZnP*-BQ, 電荷分離状態の順に位置していると考えられる.

CIS では HF 交換項を正しく取り入れているが電子相関の記述が欠けているため基底状態および電荷分離状態の両方の記述が不十分になっていると考えられる. 一方で B3LYP を用いたときは広く知られているように電荷分離状態を過大に安定に見積もっていると考えられる[3]. LC-BOP と LC- ω PBE は $r \rightarrow \infty$ で HF 交換項を正しく取り入れている意味で物理的要請を満たしている. 最近これらの汎関数と比べ CAM-B3LYP による電荷分離状態が RI-CC2 計算と一致したとの報告が Plötner らによってなされた[4]が, 本研究でも励起状態の順番が実験と一致したのは CAM-B3LYP のみであった. 当日は構造変化による励起状態の変化についても報告する.

[1] Imahori, et al. *Chem. Phys. Lett.*, (1996) **263** 545

[2] T. Asahi, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, (1993) **115** 5665

[3] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004) **126** 4007

[4] J. Plötner, D.J. Tozer, and A. Dreuw, *J. Chem. Theory Comput.* in press