

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¹, CMSI 拠点研究員²○城野 亮太^{1,2}, 山下 晃一¹

【序】

光合成や太陽電池で行われる光電変換は 1. 光子を吸収し, 2. 電荷分離状態になり, 3. 伝達物質へ電子を受け渡す, の 3 つの過程を経る. この電荷分離状態はエネルギー創生を考える上で重要である. 光合成の電荷分離過程で主役となるクロロフィルとキノンをモデル化したポルフィリンとベンゾキノンをペプチド基で連結した ZnP-BQ(図 1)は人工光合成分子として知られており, ベンゼン溶媒中でポルフィリン Q 帯に対応する光子を吸収したあとに緩和によって電荷分離状態を形成することが時間分解過渡吸収によって観測されている[1][2]. 本発表では *ab initio* 法および密度汎関数法(DFT)を用いて電荷分離状態を探索し, その性質を明らかにしたので報告する.

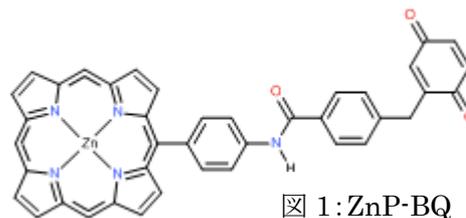


図 1: ZnP-BQ

【方法】

B3LYP/6-31G* レベルで最適化した構造を用いて, SAC-CI/LANL2DZ レベルで励起状態の計算を行った. 比較のため CIS および LDA, GGA, hybrid, LC-DFT を含む 16 種の汎関数を用いた時間依存密度汎関数法(TD-DFT)計算による励起状態計算を行った.

【結果】

最適化後の構造はポルフィリン環と *meso* 位に結合したフェニル基がほぼ垂直となるため, ZnP 部と BQ 部の電子の共役は断ち切られていた. この構造について frozen-core のもとで CIS/LANL2DZ 計算を行った結果, 電荷分離状態の準位を記述するには 73 の占有軌道と 242 の非占有軌道までを活性空間にいれれば CI 係数 0.01 以上の軌道を考慮に入れられることがわかった. この活性空間を用いて SAC-CI/LANL2DZ レベルで電荷分離状態のエネルギーを求めたところ, Q 帯よりも高いエネルギーを持つことがわかった(図 2). Q 帯から電荷分離状態への遷移双極子はなく, 結果として図 2 中に示したように振動子強度(f)はゼロであった. この結果は Q 帯から緩和によって電荷分離状態が生成するという実験結果を説明できない. 実験はベンゼン溶媒中で行われているが, ベンゼン分子を計 4 つ直接配置して得られた電荷分離状態のエネルギー準位はベンゼンなしのもの比べてわずか 0.1 eV 程しか安定化されなかったことから, ベンゼンのような非極性溶媒は電荷分離状態の安定化にあまり寄与していないことが示唆される. また, ZnP-BQ はその連結部位に回転可能な二面角が 4 箇所ある. この回転による構造変化が電荷分離状態の安定化に繋がる可能性を考慮するために 4 つそれぞれの二面角変化に対する励起状態のポテンシャルエネルギー変化を計算したが(図 3), いずれも電荷分離状態のエネルギーは Q 帯よりも高く, 実験結果を説明できなかった. これらの結果から, through bond では電荷分離状態を形成できないと考え, through space での形成を考えた.

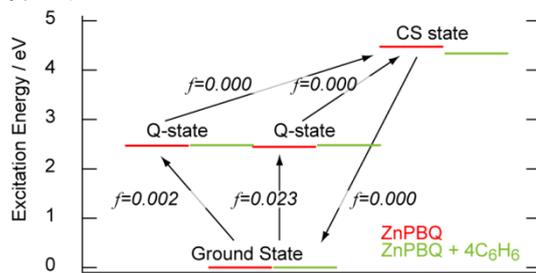


図 2: 基底状態と励起状態のエネルギー準位

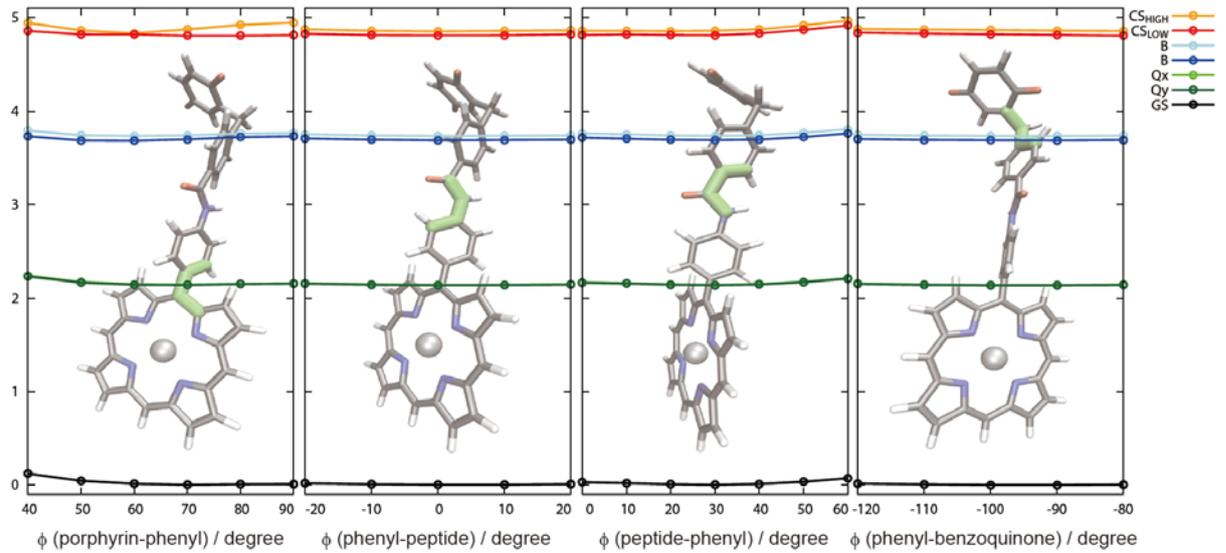


図 3：二面角変化に対するポテンシャルエネルギー曲線

through space で電荷分離状態を起こすような分子の配置は複数考えられるが、ここでは極端な例として *Ci* 対称な二量体を考え、B3LYP/6-31G* レベルで最適化した構造について SAC-CI/6-31G* レベルでエネルギーを求めた。単量体の計算から主要な分子軌道は ZnP 部の 4 つのフロンティア軌道と BQ 部の LUMO であることが分かっているため、これらの軌道を活性空間にとった。得られた電荷分離状態のエネルギーは Q 帯よりも低く、実験結果を定性的に再現した。亜鉛と酸素間で代表させた二量体間の距離に対するポテンシャルエネルギー曲線を図 4 に示す。これから ZnP-BQ の電荷分離状態は、基底状態(図 4 黒線)あるいは Q 帯の励起状態(図 4 緑線)でのポテンシャルエネルギー曲線を下ることで二量体を形成し、安定構造周辺で電荷分離状態のポテンシャルエネルギー曲線(図 4 赤線)と交差することによって電荷分離状態になることが示唆される。こうして得られた電荷分離状態はさらにポテンシャルエネルギー曲線を下ることでより安定な状態へと遷移し、有限な寿命をもつことがわかった。電荷分離状態に関連する遷移双極子については当日報告する。

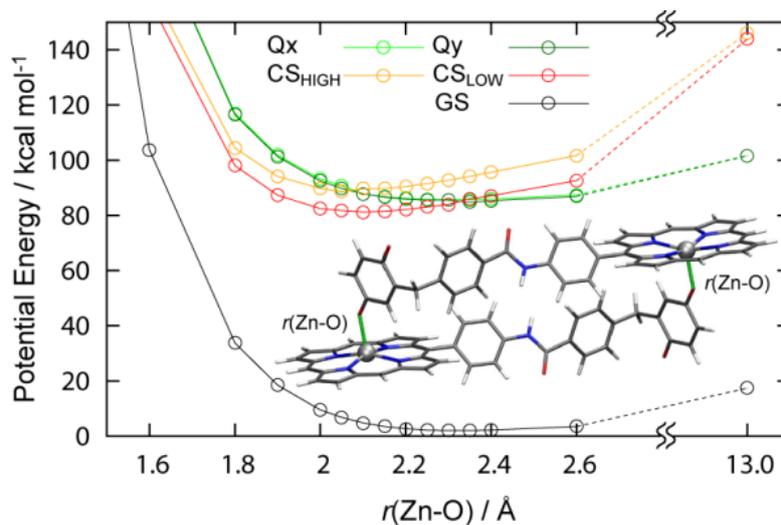


図 4：二量体間距離に対するポテンシャルエネルギー曲線

- [1] H. Imahori, et al. *Chem. Phys. Lett.*, (1996) **263** 545
 [2] T. Asahi, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, (1993) **115** 5665