

励起状態と溶媒効果:界面錯体を用いた理論化学的研究

1.東大院・工, 2.CMSI 拠点研究員, 3.東大・先端研
城野 亮太^{1,2}, 藤沢 潤一³, 瀬川 浩司³, 山下 晃一¹

Solvent Effect on Excited States of Surface Complex

1. Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

2. Computational Materials Science Initiative (CMSI)

3. Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo

JONO, Ryota^{1,2}; Fujisawa, Jun-ichi³; SEGAWA, Hiroshi³; YAMASHITA, Koichi¹

【序】

光誘起電子移動反応は、光合成・光触媒・太陽電池などで主要な反応であり、電荷分離状態の生成が効率に強く影響する。この反応を計算科学的に明らかにすることでより高効率な材料の設計が可能になるが、電荷分離状態について実験を再現し予測する標準的な方法は未知である。

我々は酸化チタンと TCNQ からなる界面錯体が、電荷移動遷移によって可視光から近赤外領域の光を幅広く吸収する新物質であることを実験的に報告し、hybrid 汎関数を用いた密度汎関数計算によって電荷移動遷移を帰属した。[1] その一方で我々は、人工光合成分子を用いた研究で、電荷移動遷移を高精度 *ab initio* 計算と同等の精度で求めるためには長距離補正を施した密度汎関数法(LC-DFT)を用いる必要があることを確認している。[2] 本講演では、界面錯体の可視光領域の吸収を LC-DFT を用いて再現し、溶媒が電荷分離状態に及ぼす効果について報告する。

【方法】

酸化チタンナノクラスターはアナターゼ型の特性を有するように設計した Ti_9O_{18} [1]および $\text{Ti}_{14}\text{O}_{28}$ を用いた。界面錯体には TiO_2 -TCNQ を用いた。LC- ω PBE は人工光合成分子での計算で最も SAC-CI と励起エネルギーの一致が良かった。そこで、界面錯体について、溶媒を連続誘電体モデル(IEFPCM)で考慮し LC- ω PBE で構造を最適化し、LC- ω PBE を用いて時間依存密度汎関数法(TD-DFT)による励起状態計算を IEFPCM 環境下で計算した(Fig1a)。また、LC- ω PBE を用いて、真空中で構造最適化および励起状態計算を行った(Fig1b)。さらにアセトニトリル分子を露に配置した系の励起状態計算を行った(Fig1c, Fig1d)。

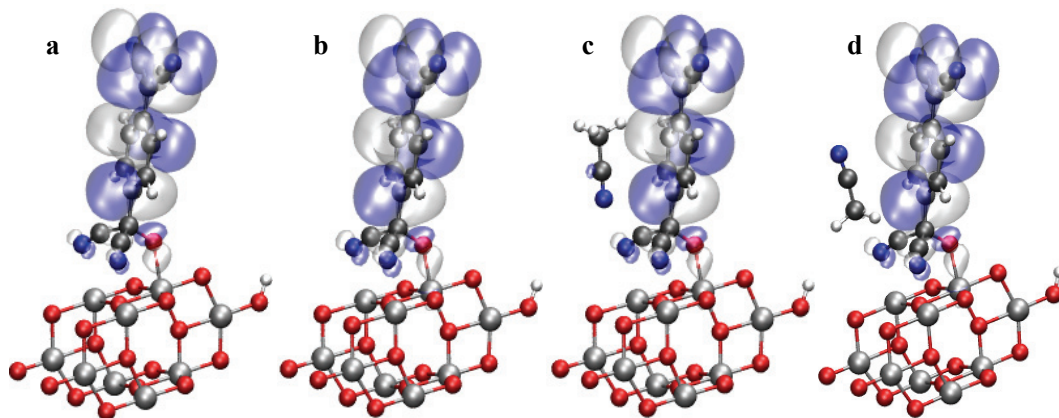


Figure 1 HOMO of TiO_2 -TCNQ at (a) LC- ω PBE+PCM/B3LYP+PCM, (b)LC- ω PBE/LC- ω PBE, and (c)(d) HOMO of TiO_2 -TCNQ + AN at LC- ω PBE/LC- ω PBE level of theory.

【結果】

Fig1 に示したように、励起状態計算時の LC- ω PBE による最高占有軌道(HOMO)はいずれの構造でも TCNQ に分布していた。一方でその励起スペクトルは Fig2 のようにそれぞれの計算条件で大幅に異なる結果を示した。特に IEFPCM で溶媒を近似した場合、電荷移動遷移は酸化チタン内励起よりも長波長側には観測できなかった。真空中で最適化した構造における吸収は可視光領域で電荷移動遷移を示し、定性的には実験事実と一致した。ここで Fig1c のようにアセトニトリル分子を配置すると、その吸収は短波長側にシフトした。これは電荷移動錯体の持つ双極子とアセトニトリル分子の双極子が、基底状態で安定化・電荷分離状態で不安定化する向きに配置された結果である。一方 Fig1d のように配置した場合はそれぞれの双極子が基底状態では不安定化・電荷分離状態では安定化するような相互作用をするため、長波長側にシフトした。実際の実験環境では溶媒分子は多数存在しており、その構造を一意に特定することはできない。したがって実用的な電荷分離状態の計算を行うためには PCM のような連続誘電体モデルの改良が必要である。

当日は $\text{Ti}_{14}\text{O}_{28}$ を用いたアナターゼ(101)面の結果、詳細な吸収の帰属、及び他の溶媒についての結果を追加して報告する。

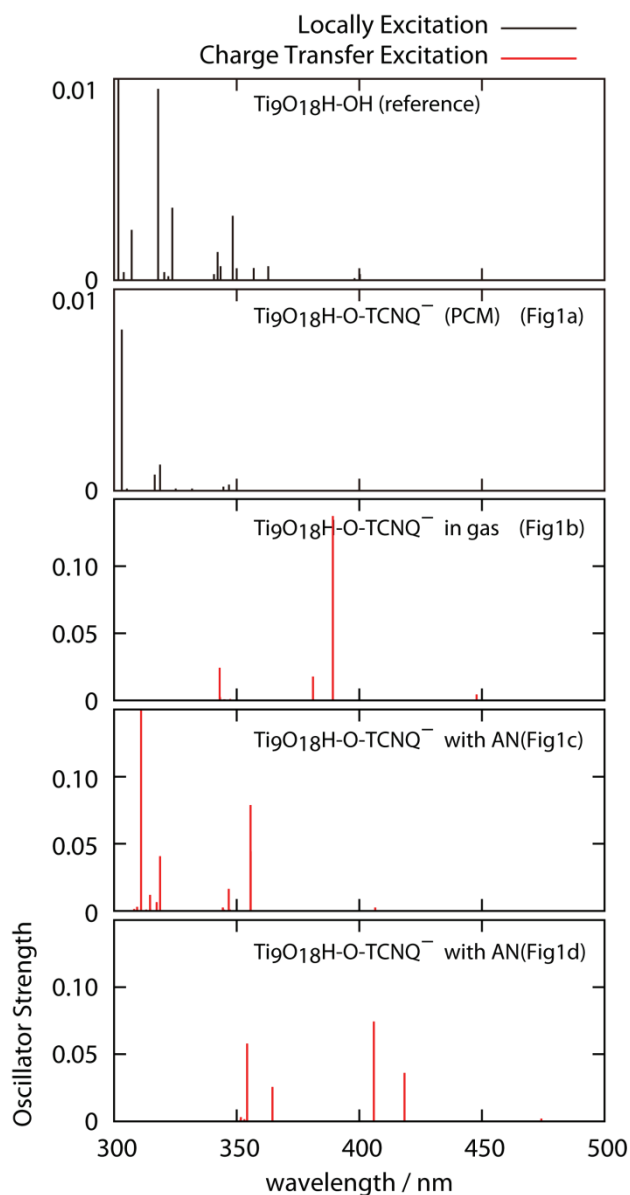


Figure 2 Calculated absorption spectra

[1] R Jono, J Fujisawa, H Segawa, K Yamashita *J.Phys.Chem.Lett* 2, 1167-1170 (2011)

[2] R Jono, K Yamashita *J.Phys.Chem.C* 116, 1445-1449 (2012)