

## 4B07

### 有機・無機界面における電荷移動遷移の発現機構に関する理論的研究

(東大院・工, 東大・先端研, JST CREST) ○城野亮太, 藤沢潤一, 瀬川浩司, 山下晃一

Theoretical study on the mechanism of Interfacial Charge-Transfer between organic and inorganic material

(The University of Tokyo, JST CREST) Ryota Jono, Jun-ichi Fujisawa, Hiroshi Segawa, Koichi Yamashita

#### 【序】

有機・無機複合系の界面で起こる光誘起電荷移動遷移は、太陽電池や光触媒に適用可能な有望な材料である。我々は白色 TiO<sub>2</sub> と淡黄色 TCNQ が作る界面錯体が、TCNQ 部から TiO<sub>2</sub> 部への強い電荷移動遷移に由来する深紫色を示す事を見だし[J.Phys.Chem.Lett.2,1167(2011)] (図1), その類縁体 TCNX も同様の遷移を起こす事[J.Phys.Chem.C 115, 21487(2011)]を確認している。本年度はその電荷移動遷移の発現機構を理論化学的に明らかにした研究について報告する。

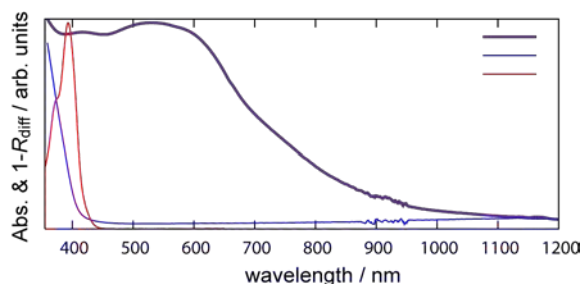


図1: TiO<sub>2</sub>-TCNQ 界面錯体の拡散反射スペクトル

#### 【方法】

計算は GAUSSIAN09 を用いて LC- $\omega$ PBE/6-31G\*レベルで行った。酸化チタンナノクラスター Ti<sub>14</sub>O<sub>28</sub>H-OH をもとに TCNQ 分子を吸着させた Ti<sub>14</sub>O<sub>28</sub>H-O-TCNQ<sup>-</sup>について、構造最適化・振動数計算を行った。実験の表面構造および光化学特性を再現する(101)面を持つアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> ナノクラスターを作成するため、構造を特徴づけている角度 $\theta$ および二面角 $\phi$ をバルクの実験値 ( $\theta(\text{O-Ti-O})=77.7^\circ$ ,  $\phi=0$  or  $90^\circ$ ) に固定して構造最適化を行った。

#### 【結果】

酸化チタン表面酸素と TCNQ 分子中のジシアノメチレン炭素間距離  $r(\text{OC})$  を 1.4 Å から 0.2 Å ずつ 2.6 Å まで変化させたときの最適化構造を図に示す。TCNQ が酸化チタン表面に近づくにつれジシアノメチレン炭素が sp<sup>2</sup> から sp<sup>3</sup> 混成軌道へと変化し結合を形成する。その際の CN 伸縮振動の変化を図に示す。TCNQ が分子として存在するときは 2446 cm<sup>-1</sup> にある CN 伸縮振動は、TiO<sub>2</sub> 表面に近づくにつれ 2 つの低波数シフト(red shift)と 2 つの高波数シフト(blue shift)に分裂した。このうち高波数シフトしたものは IR 実験では 1 つのピークしか観測されていないが、これはピーク強度が弱くまた互いに近いため 1 つのピークのみが現れていると考えられる。

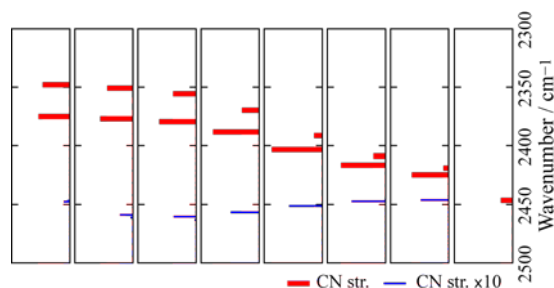


図2：TiO<sub>2</sub>表面酸素とTCNQメチレン炭素間距離に対するCN伸縮振動の変化

$r(\text{OC})$ 距離に応じてCN伸縮振動の分裂幅が大きくなっていることから、TCNQ部分の電子状態変化が推測される。実際、表面と吸着しないジシアノメチレン基の電荷をCHELPG法を用いて計算すると、 $r(\text{OC})$ 距離に応じて負に帯電していく事が分かった。その際の分子軌道変化を図に示す。

TCNQが分子として存在するときのHOMOは、表面に近づくにつれ酸化チタン表面酸素と結合性および反結合性軌道を形成する。表面酸素の2p軌道にある電子は求核付加反応によりTCNQジシアノメチレン炭素へ移り結合を作るが、TCNQ分子内の分極を引き起こし、結合を作らない方のジシアノメチレン炭素へ電子が移動する。このようにして求核付加反応によってTCNQが負に帯電した

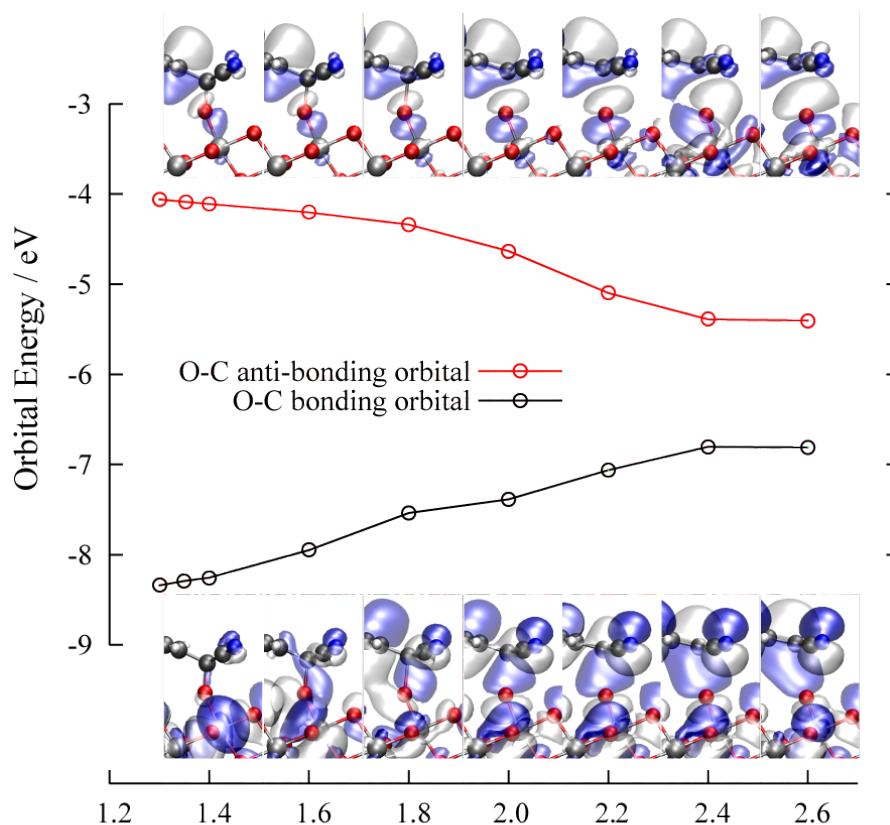


図3：分子軌道の変化

TiO<sub>2</sub>-TCNQ界面錯体が形成される。HOMOはOC間の反結合性軌道とTCNQのHOMOからなるため酸化チタンとの電子的重なりが常に存在し、光吸収によって励起された電子は直接酸化チタンへ注入される。さらに反結合性軌道は $r(\text{OC})=2.4 \text{ \AA}$ 以下では複合系のHOMOにもなるが、結合を作るにつれHOMOは不安定化しHOMOに由来する吸収が長波長化するようになる。このようにして酸化チタン界面での求核付加反応は電荷移動遷移を引き出すことが分かった。