

ポルフィリンアレイの電場誘起電荷移動

(東北大院理) ○中井克典、加藤毅、Riadh Sahnoun、河野裕彦、藤村勇一

[序]

芳香族化合物を一次元状に結合した分子鎖は、光による電荷分離に引き続く電荷移動が期待される。この電荷移動は外部電場により促進、抑制などの制御が可能であると考えられる。電場変調吸収スペクトルは電荷移動を直接観測する手段として注目されているが、分子アレイにおける電荷発生、電荷移動の機構の解明は、そのスペクトル形状の複雑さから、理論的な解釈、解明がもとめられている。¹⁾ 本研究では、ポルフィリン分子アレイの電子状態を密度汎関数法(DFT)や時間依存密度汎関数法(TDDFT)をもちいて求め、特に電子状態の群に注目し、スペクトルの説明や電荷分離状態の決定、電荷移動量の見積りなどを行った。

[計算方法]

ポルフィリンの単量体、二量体について DFT 法 (B3LYP/6-31G(d)) を用いて構造最適化を行なった (図 1)。励起電子状態は TDDFT (B3LYP/6-31G(d)) をもちいて一重項励起状態を計算した。また、DFT(B3LYP/6-31G(d))を用い、各群における最低電子励起状態の電子密度を求めた。外部電場は分子の長軸に沿ってかけた。

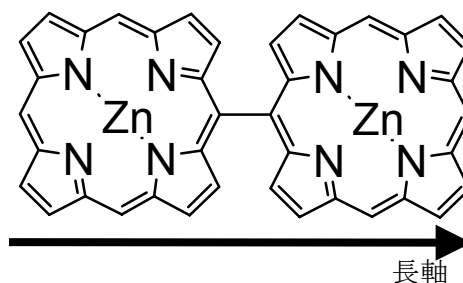


図1 ポルフィリン二量体

[結果]

ポルフィリン二量体の電子状態を、TDDFT 法を用いて外部電場を変化させて計算したところ、実測における電場変調スペクトルに相当する遷移エネルギーの変化がみられた。図 2 にこの電子吸収スペクトルに関与する励起電子状態のエネルギーを示す。

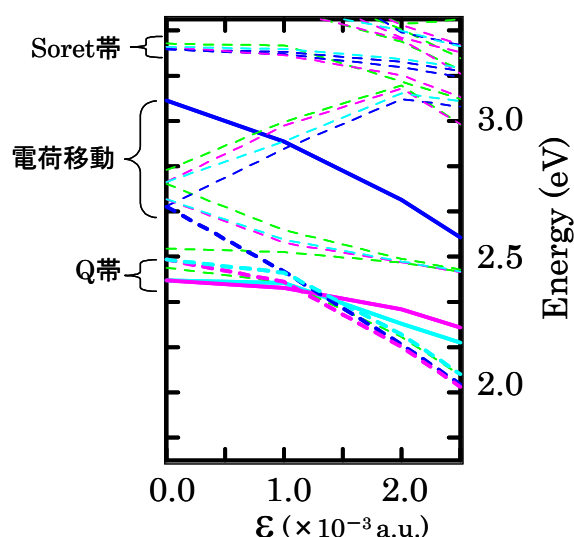


図2 状態エネルギーの電場効果
実線) DFT 法、破線) TDDFT 法

縦軸は電場無しの基底電子状態からの
相対エネルギー

横軸は外部電場強度

$10^{-3} \text{ a.u.} = 5.1 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$

線の色と群の関係

— A₁ — A₂
— B₁ — B₂

DFT で求めた状態に対応する状態を
太い破線で示した。

外部電場によって各状態はエネルギーのシフトが観測されたが、その変化の様子は一様ではなく、エネルギーシフトにおける複数の要因が存在していることが予想された。

【外部電場によるエネルギー変化】

電場による状態エネルギー変化は、永久双極子モーメント μ と分子分極率 α を用いることにより式(1)を用いて表すことができる。

$$E_i(\varepsilon) = E_i(0) - \mu\varepsilon - \alpha\varepsilon^2/2 \quad (1)$$

この式(1)を用いて TDDFT によって得られた電子状態のエネルギーをフィットさせることにより、各状態の μ と α を見積もった。

電場の影響が小さな電子状態のエネルギー変化は、分子分極率のみをもちいて表すことが可能で、その大きさはポルフィリン単量体において得られた値のほぼ 2 倍になっており、ポルフィリン環は単独で外部電場の影響を受けていると考えられた。一方、永久双極子モーメント μ は非常に電場に大きく影響をうける電子状態において値をもち、その大きさは約 10 a.u. と見積もられた。

【電荷移動量の見積り】

電場により大きく状態エネルギーを変化させる状態は、電荷移動電子状態であることが期待される。TDDFT による計算結果より、この状態として A₀ 群の最低電子状態が含まれていることが示された。そこで、この電子状態のキャラクターを明らかにするために、対称性を固定した DFT 法をもちいて計算をおこなった。

A₂ 群最低電子状態の双極子モーメントの大きさは外部電場無しで約 7 a.u.、外部電場が 2.0×10^{-3} a.u. で約 10 a.u. であると計算された。この値は、TDDFT、DFT 法によって計算された電子状態のエネルギーの電場依存性から求めることのできる双極子モーメントの大きさとはほぼ同程度であった。また、得られた Mulliken population を用いて計算した双極子モーメントもほぼ同一の値を示した。このことは、電子状態のエネルギー変化から双極子モーメントの大きさを見積もることの妥当性を示す結果である。

双極子モーメントを Mulliken population を用いて表すことが可能であったことから、電子の移動量を見積もった。ポルフィリン環毎に電荷を求めることで、電子の移動量を見積もったところ、約 0.65 個の電子がポルフィリン環を移動している結果が得られた。この電子の移動は、ポルフィリンの環全体にわたって起っていることも明らかになった。この結果は、式(1)より求めた双極子モーメントとポルフィリン環の中心間距離を用いて見積もった電子の移動量とも一致している。

しかし、TDDFT 法と DFT 法を用いた場合では、A₂ 電子状態のエネルギーの位置が大きく異なって現われた。太田らの電場変調スペクトルの実験結果によると、遷移強度の大きな Soret 帯と電荷移動状態とは非常に近接していると示唆されている。²⁾ TDDFT 法ではこの二つの状態は比較的離れて存在しており、DFT 法により得られた電子状態がより実測の結果をよく再現していると考えられる。当日は更にこの電子状態のエネルギーの妥当性や、電子の正確な移動量についての検討、状態間の遷移のレーザーにおける制御の可能性についても発表する。

1) A. Osuka and H. Shimidzu *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 135 (1997).

2) N. Ohta, Y. Iwaki, T. Ito, I. Yamazaki and A. Osuka, *J. Phys. Chem. B* **103**, 11242 (1999).