

## 凝縮系における電荷分離状態と分極相互作用に関する理論的研究

○屋内一馬<sup>1</sup>, 石村和也<sup>2</sup>, Mike Schmidt<sup>3</sup>, Mark Gordon<sup>3</sup>, 長谷川淳也<sup>4</sup><sup>1</sup> 北大院総化, <sup>2</sup> 分子研, <sup>3</sup> アイオワ州立大, <sup>4</sup> 北大触媒研

yanai@cat.hokudai.ac.jp

電荷分離 (CT) 状態は、太陽電池や人工光合成などの光電変換系における主要な中間状態である。これまで、光合成反応中心の CT 状態が、連続誘電体モデルで記述した周辺環境の影響を強く受けると報告された<sup>[1]</sup>。他方で、ドナー (D) とアクセプター (A) の距離を離し、大きな双極子モーメントの差を生成させることで、光電変換系の変換効率が向上した報告例がある<sup>[2]</sup>。そこで、本研究では、周辺環境との分極相互作用について解析し、D と A の距離に対して

励起エネルギーがどのように変化するかを詳細に検討した。具体的には、分極効果の寄与は、小さい分極エネルギーを与える水分子が数多くあること (数の効果) に起因するのか、あるいは限られた水分子が大きな分極エネルギーを与える (大きな分極効果) ことに起因するのかを検討した。電荷分離状態を示す化学的なモデルとして、水中におけるチミン (T)-グアニン (G) 系を用いた (Fig. 1)。また、水溶媒は有効フラグメントポテンシャル (EFP) 法で記述した (Fig.

2)。EFP 法は、*ab initio* レベルで相互作用エネルギーを再現するよう設計されている<sup>[3]</sup>。本研究では、分極効果を詳細に検討するために全分極エネルギーを EFP 上の各分極点ごとに分割した。電荷移動状態として、G から T への三重項状態を対象とした。結果を Fig. 3 に示す。T-G 間の距離が 6.7 Å と 13 Å では、それぞれ分極エネルギーは -0.38 eV と -0.69 eV

であった。つまり、T-G 間の距離を離すと分極相互作用は安定化に寄与することが確認された。また、分極エネルギーに -0.02~-0.01 eV の寄与を与える成分は、6.7 Å と 13 Å では、それぞれ -0.31 eV と -0.42 eV であり、約 0.11 eV 増大させている。分極エネルギーにおける -0.01~+0.01 eV 程度の寄与には、溶質から離れた分極点による相殺効果が含まれると考えられるが、6.7 Å と 13 Å では、それぞれ -0.15 eV と -0.29 eV であり、約 0.14 eV 増大させている。

[参考文献]

[1]M. A. Thompson and M. C. Zerner, JACS(1991), 113, 8210. [2]B. Carsten, J. M. Szarko, L. Lu, H. J. Son, F. He, Y. Y. Botros, L. X. Chen, and L. Yu, Macromolecules(2012), 45, 6390. [3]D. Ghosh, D. Kosenkov, V. Vanovschi, C. F. Williams, J. M. Herbert, M. S. Gordon, M. W. Schmidt, L. V. Slipchenko and A. I. Krylov, JPCA(2010), 114, 12739.

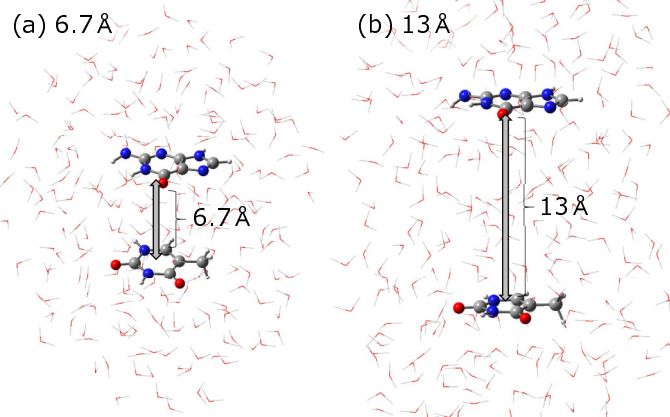


Fig. 1 Thymine and Guanine in water cluster. The distance between Thymine and Guanine is (a) 6.7 Å and (b) 13 Å.

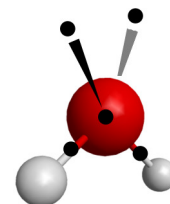


Fig. 2 EFP solvent with polarizability points

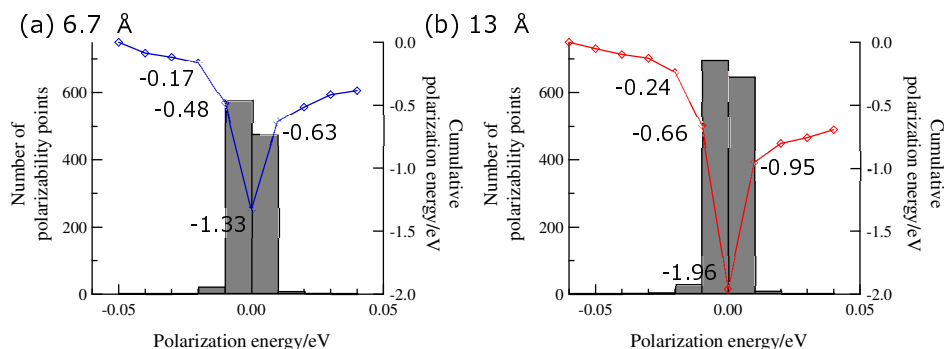


Fig. 3 Histogram of polarization energy of Thymine and Guanine in water cluster. The distance between Thymine and Guanine is (a) 6.7 Å and (b) 13 Å.