

Photochemical mechanism of charge separation taken out of water molecule

○山本 憲太郎^{1*}, 高塚 和夫^{1*}¹ 東大院総合文化

kyamamoto@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

光に誘起された電荷分離は、光子のエネルギーの変換の引き金となる重要な反応である。半導体の太陽電池においては、この電荷分離状態は基本的に **electron-hole pair** によって実現される。一方で、有機系や生物系では、水の光分解によって生じる **electron-proton pair** がこれを担う。この反応には触媒が不可欠である。さまざまなタイプのものが提案されてきた中で、天然光合成系から着想を得た Mn 酸化物の触媒が、特に注目されている。本研究では、そのモデル系において、**electron-proton pair** の生成の機構、すなわち光触媒的な水分解の初期段階の基本的な機構を、非断熱電子動力学によって議論する。

我々は、モデル系 $X - Mn - OH_2 \cdots A$ において、非断熱の電子波束動力学を *on-the-fly* で計算する。ここで、 $X = (OH \text{ or } Ca(OH)_3)$ および $A = (N\text{-methylformamidine, guanidine, imidazole, or ammonia cluster})$ である。A は低エネルギー領域に密集した Rydberg-like states を持つ proton-electron acceptor である。動力学計算は、*path-branching representation* に基づく。[2] この理論では、電子波束 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_l C_l(t) \Phi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ が、反応経路に沿って時間発展する。ここで、 $\mathbf{R}, \mathbf{r}, t$ はそれぞれ原子核、電子、時間の座標である。 $\Phi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ は核座標 $\mathbf{R}(t)$ をパラメータとする量子化学計算によって求める。そして、電子の運動方程式は次式で表される。

$$i\hbar \dot{C}_l = \sum_J (H_{lJ}^{(el)} - i\hbar \sum_k \dot{R}_k X_{lJ}^k - \frac{\hbar^2}{4} \sum_k (Y_{lJ}^k + Y_{Jl}^{k*})) C_J$$

ここで、 $H_{lJ}^{(el)}$ は電子の Hamiltonian で、 $X_{lJ}^k = \langle \Phi_l | \partial \Phi_J / \partial R_k \rangle$, $Y_{lJ}^k = \langle \Phi_l | \partial^2 \Phi_J / \partial R_k^2 \rangle$ である。また、原子核は force matrix $F_{lJ} = \langle \Phi_l | \partial H^{(el)} / \partial R_k | \Phi_J \rangle$ に駆動される。

結果として、全ての X, A の組み合わせで、定性的に同じ電荷分離機構 (Coupled proton-electron transfer) が得られた (図 1)。その機構は、"●", $\Delta \pm$, そして*をそれぞれラジカル, $\pm 0.5e$ 程度の電荷, そして電子励起状態として、次式で表される。

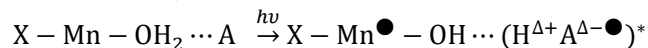


図 1 で示したローブは unpaired electron density $D(\mathbf{r})$ の空間分布である。図 1(a) および光励起直後の (b) では、 $D(\mathbf{r})$ は Mn 上にほぼ局在している。しかし (c) では、proton の移動に伴って非断熱領域を通り、 $D(\mathbf{r})$ の一部が A の Rydberg-like state に移動する。そして (d) では、A 上に $\Delta \pm$ の電荷分離状態が誘起される。この機構の特徴は、proton と electron がそれぞれ別々の経路を通じて、別々の場所に到達することである。本講演では、この機構の詳細[3]に加えて、Ca の役割、そして path の分岐をあらわに考慮することによって見出された、新規の電荷再結合の現象とその機構について発表する。

参考文献

- [1] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, and N. Kamiya, *Nature* **473**, 55 (2011).
 [2] T. Yonehara, K. Hanakasaki, and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).
 [3] K. Yamamoto, K. Takatsuka, *ChemPhysChem* **16**, 2534 (2015).

* 現在の所属: 京大福井センター

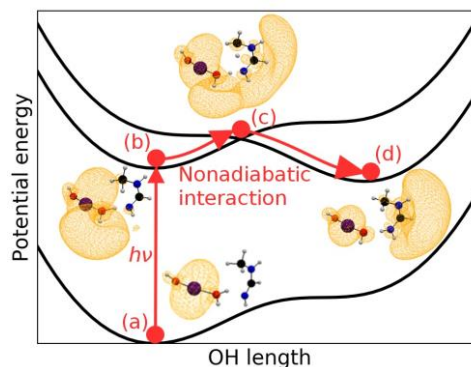


図 1 電荷分離の機構 (Coupled proton-electron transfer) の概念図。基底状態では電荷分離を起こさないことに注意されたい。