

RISM-SCF 法によるメロシアニン類の 励起スペクトルに対する溶媒効果と溶媒和構造

(九大院理) 田中佑一, 吉田紀生, 中野晴之

RISM-SCF study of solvent effect on excitation spectra and solvation structure of merocyanines

(Kyushu Univ.) Yuichi Tanaka, Norio Yoshida, and Haruyuki Nakano

【序論】

メロシアニンは分子内に窒素原子や酸素原子などのヘテロ原子を持つ分子で、色素として用いられている。このヘテロ原子の存在による極性のため、メロシアニンは気相中と溶液中で電子状態が大きく異なり、溶液中で励起スペクトルが変化するソルバトクロミズムを示す。また、励起スペクトルは溶媒の種類によっても変化する。よって、溶媒分子がメロシアニンの電子状態に与える影響を調べることは興味深い。

そこで本研究では、直鎖状のモデル系メロシアニンである streptopolymethinemercyanine (SPMC, 図 1) の溶液中での励起スペクトルを時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 法および Reference Interaction Site Model (RISM)-SCF 法によって求め、スペクトルの鎖長依存性、溶媒依存性、および溶媒和構造を系統的に調査した。対照分子として、直鎖状シアニン (streptopolymethinecyanine; SPC)、直鎖状ポリエン (acyclic polyene; AP) についても同様の計算を行い、これらとの比較も併せて行った。

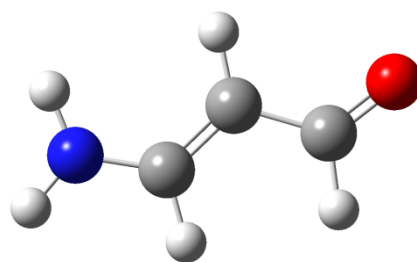


図 1. SPMC(C3)

【計算方法】

計算を行った分子は SPMC(C3~C15), SPC(C3~C15), AP(C2~C16) である。C(数字) は分子に含まれる炭素原子の数を表す。分子の形状から、SPMC と SPC は炭素数が奇数、AP は炭素数が偶数となる。また、SPMC と AP は中性分子、SPC は 1 価のカチオンとして計算した。基底関数は cc-pVDZ、汎関数は主に LC-BOP を用いた。構造は孤立状態で構造最適化したものを現状では使用している。この構造を用いて、さらに TD-DFT 計算および RISM-SCF 計算を行った。溶媒として、水、メタノール、アセトニトリルを用いた。

【結果と考察】

AP の孤立状態の $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起エネルギーの実験値を基に、数種類の汎関数を用いて汎関数依存性を調査したところ、汎関数に LC-BOP, LC-BLYP を用いたときに実験値とよい一致が得られたため、LC-BOP を用いることにした。

図 2 に孤立状態の SPMC の励起スペクトルを示した。炭素数が増加すると、励起スペクトルがレッドシフトする。また、炭素数が増加するにつれて、レッドシフトの度合いが小さくなる。この傾向は溶液中または SPC や AP でも見られる。

図 3 に SPMC の $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO-LUMO 遷移) 励起エネルギーを示した。この遷移は図 2 においてそれぞれの炭素数で最大のピークを示した遷移である。炭素数が小さいときはそれぞれの溶液中での励起エネルギーに違いが見られるが、炭素数が大きくなるにつれてその違いはほとんどなくなる。なお、前述のようにここでは汎関数として LC-BOP を用いているが、汎関数の(孤立状態の)励起エネルギーに対する信頼性と、溶媒効果に対する信頼性は異なる可能性がある。そのため、溶媒効果に対する汎関数依存性も併せて調査中である。

図 4 に SPMC(C3)の酸素原子(O)、窒素原子(N)と水の水素原子(H(水))、メタノールのヒドロキシ基の水素原子(H(メタノール))の動径分布関数 $g(r)$ を示した。図中の数字はそれぞれの動径分布関数のピークの位置を示す。O と H(水)、H(メタノール)の動径分布関数ではそれぞれ 1.40, 1.72 Å に大きなピークが見られる。また、N と H(水)、H(メタノール)の動径分布関数でもそれぞれ 1.56, 1.90 Å に小さなピークが見られる。これらはいずれも水素結合によるものと考えられる。ピークの位置が水よりもメタノールの方が大きいのは、溶媒分子の酸素原子に結合しているのが水では水素原子 2 個である一方、メタノールでは水素原子とメチル基で、メチル基が水素原子よりも大きく、SPMC の酸素原子、窒素原子に近づきにくいからであると解釈される。

その他の結果の比較については当日行う。

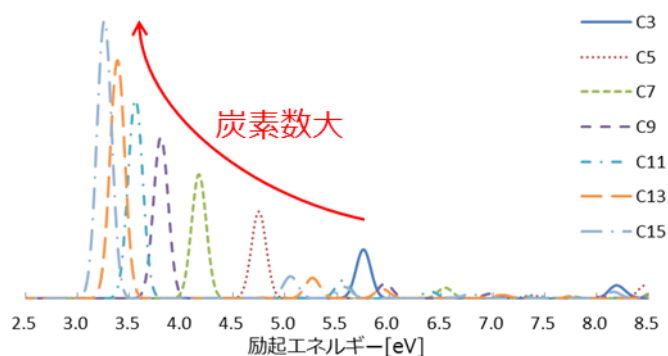


図 2. 孤立状態の SPMC の励起スペクトル

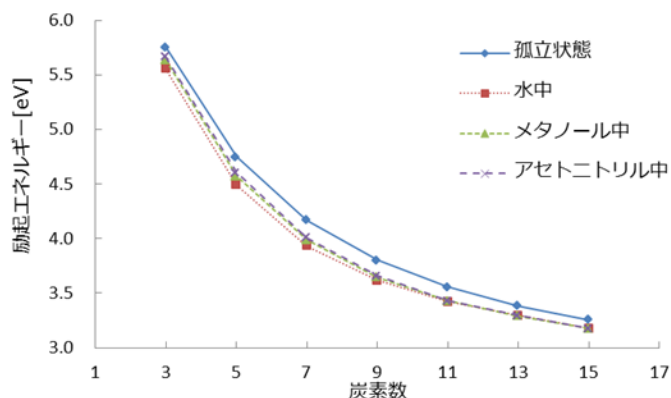


図 3. SPMC の $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO-LUMO 遷移) 励起エネルギー

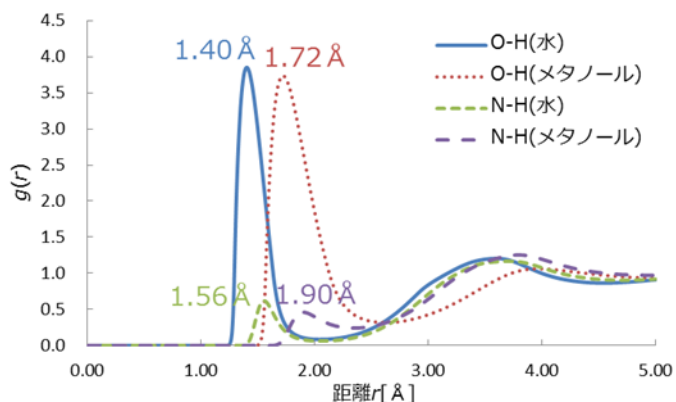


図 4. SPMC(C3)の動径分布関数 $g(r)$