

3D-RISM-SCF 法によるメロシアニンの 電子状態に対する溶媒効果の解析

(九大院理) ○田中佑一, 吉田紀生, 中野晴之

3D-RISM-SCF analysis of the solvent effect on the electronic structures of merocyanines

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

【序論】

ソルバトクロミズムとは、溶媒の種類によって溶液の色が変化する現象のことである。この現象は溶媒の種類によって溶質の電子状態が変化し、それに伴って励起エネルギーがシフトすることによって生じる。このときのシフトの大きさは大まかには溶媒の極性によって説明されるが、例えばメタノールとアセトニトリルのように誘電率が比較的近い溶媒でも異なる色を示すなど、溶媒の極性だけでは十分に説明できない場合もある。そのため、溶質-溶媒間相互作用を分子論的に調査することは極めて重要である。

そこで本研究では、直鎖状のモデルメロシアニンである streptopolymethinemerocyanine (SPMC, 図 1) の溶液中での励起エネルギーを three-dimensional reference interaction site model self-consistent field (3D-RISM-SCF) 法および時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) によって求め、励起エネルギーの溶媒依存性と鎖長依存性について系統的に調査した。また、その要因について溶媒和構造から議論した。なお、これまでも RISM-SCF 法を用いた調査を行ってきたが[1]、本研究では 3D-RISM-SCF 法を用いて、より詳細な溶媒和構造の解析を行った。

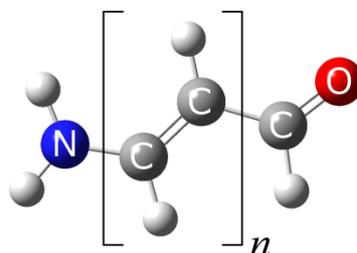


図 1 SPMC

【計算方法】

SPMC ($n=1-8$) を溶質として水、メタノール、アセトニトリル溶媒中での計算を行った。電子状態の手法として密度汎関数理論 (DFT) を用い、基底関数として aug-cc-pVDZ を、汎関数として LC-BOP を使用した。SPMC を孤立状態で構造最適化した分子構造を用いて、3D-RISM-SCF 計算および TD-DFT 計算を行い、溶液中での垂直励起エネルギー、溶媒和構造等を求めた。

【結果と考察】

図 2 に SPMC の垂直励起エネルギーを示した。まず溶媒依存性に着目する。鎖長が短いとき (例えば $n=1$ のとき) は $\pi-\pi^*$ 励起エネルギーはレッドシフトし、 $n-\pi^*$ 励起エネルギーはブルーシフトする。また、シフトの大きさは水中 > メタノール中 > アセトニトリル中の順となる。一方、鎖長が長

いとき (例えば $n=8$ のとき) は、水中とメタノール中では鎖長が短いときと同様に $\pi-\pi^*$ 励起エネルギーはレッドシフトし、 $n-\pi^*$ 励起エネルギーはブルーシフトするが、アセトニトリル中では $\pi-\pi^*$ 励起エネルギーはブルーシフトし、 $n-\pi^*$ 励起エネルギーは気相中からほとんどシフトしない。

次に鎖長依存性に着目する。

気相中でも溶液中でも鎖長を伸ばすにつれて $\pi-\pi^*$ ・ $n-\pi^*$ 励起エネルギーともに減少する。しかし、その減少の割合は溶媒の種類に依存して異なっている。その結果、 $\pi-\pi^*$ 励起エネルギーと $n-\pi^*$ 励起エネルギーの大小が気相中では $n=3$ と 4 の間で入れ替わっていたのが、水中では $n=1$ と 2 の間、メタノール中では $n=2$ と 3 の間で入れ替わるようになる (アセトニトリル中では気相中と同様に $n=3$ と 4 の間で入れ替わる)。

よって、これらの結果は SPMC の励起エネルギーが溶媒と鎖長の両方に依存することを示している。

このような依存性を示す要因を溶媒和構造により考察する。図 3 に水中での SPMC ($n=1$) の周りの溶媒和構造を、図 4 にアセトニトリル中での SPMC ($n=1$) の周りの溶媒和構造を示した。これらの図より、水中では SPMC は両端 (カルボニル基の酸素原子とアミノ基の水素原子) で溶媒と水素結合を形成できるが、アセトニトリル中では SPMC はアミノ基側のみで溶媒と水素結合を形成していることがわかる。そのため、溶質-溶媒間相互作用は水中の方がアセトニトリル中よりも大きくなり、その結果、励起エネルギーの溶媒和シフトの大きさが水中 > アセトニトリル中となることが説明される。

鎖長が長いときの溶媒和構造による考察については発表当日に行う。

【参考文献】

[1] Y. Tanaka, N. Yoshida, H. Nakano, Chem. Phys. Lett. in press.

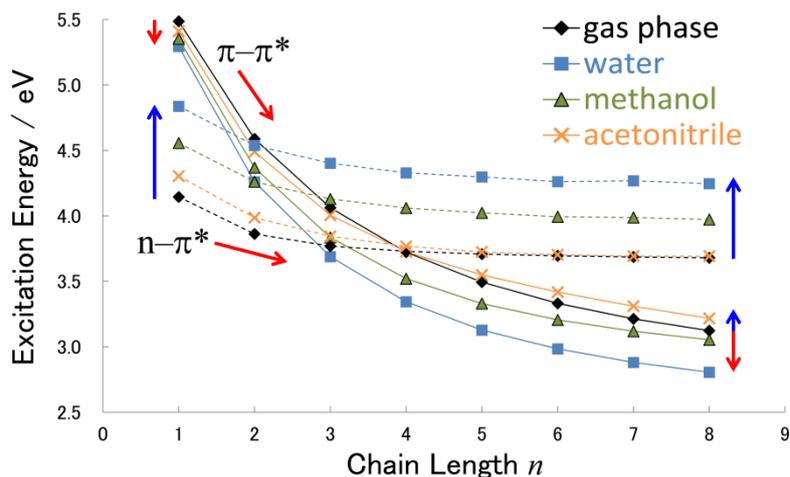


図 2 SPMC の垂直励起エネルギー

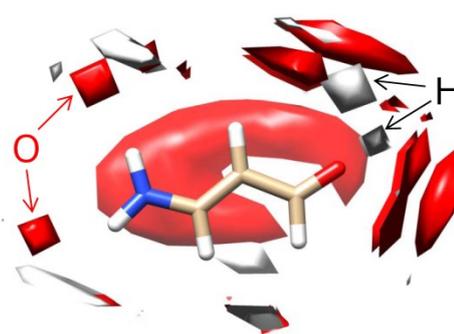


図 3 SPMC ($n=1$) の水中での溶媒和構造

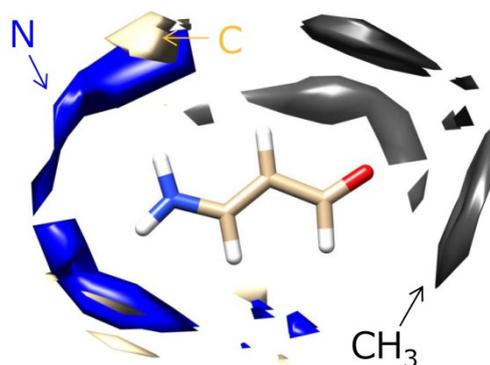


図 4 SPMC ($n=1$) のアセトニトリル中での溶媒和構造