

メロシアニン色素分子の構造と電子励起状態の理論的研究

(九大院理) ○坊田徳子, 野口奈央, 中野晴之

【序】メロシアニン色素は、色素増感剤として写真用フィルムや、太陽電池に用いられるなど、さまざまな分野で応用されている分子であり、その励起状態の性質や光化学反応を理解することは、これらの分野の発展の基礎となるものである。この研究で取り扱うメロシアニンは、直鎖状ポリエンと、カチオンで対称性をもつシアニンとの中間的な性質をもち、溶媒の極性によりその性質をシフトできるという興味深い性質をもっている。streptopolymethinemercocyanine (SPMC)は、メロシアニン色素のひとつであり、奇数個のCH鎖によって構成され、それぞれの末端が電気陰性度の異なる窒素原子と酸素原子で修飾されている化合物である。SPMCは結合交替を持つポリエン(acyclic polyene; AP)と、末端が同一なNH₂で修飾され、等価な結合を持つポリメチンシアニン(streptopolymethinecyanine; SPC)の二つの中間的な性質を持つ。APやSPCの励起状態についての研究はすでに数多く報告されており、例えば、APは、鎖長の長いものでは、HOMO-LUMO一電子励起状態よりも低いHOMO-LUMO二電子励起状態が存在し、またSPCはHOMO-LUMO一電子励起状態が最低励起状態であるなど、電子構造が明らかにされている。

本研究では、SPMCの基底・励起状態を、鎖長を変化させて系統的に求め、APやSPCとの比較からSPMC特有の電子励起状態を解明し、また、それを基にSPMCの光学的性質や光化学反応を理解することを目的とする。

【計算方法】SPMC、AP、SPCの構造を図1に示す。各分子の構造を、鎖長 n を変えそれぞれ密度汎関数法(B3LYP)によって決定した。決定した構造を用いてHartree-Fock法により分子軌道を決定し、complete active space (CAS) CI法を用いて励起状態の計算を行った。さらに、CAS-CI波動関数の情報を基に重要な配置を選択し、それらが張る空間をactive空間とする摂動法(GMC-PT法)によって励起エネルギーの精度を高めた。SPMCでは π 、 π^* 軌道および末端の酸素原子上にある n 軌道を、また、AP、SPCでは π 、 π^* 軌道をactive軌道とした。基底関数には、すべての計算でDunningのcc-pVDZ基底を用いた。

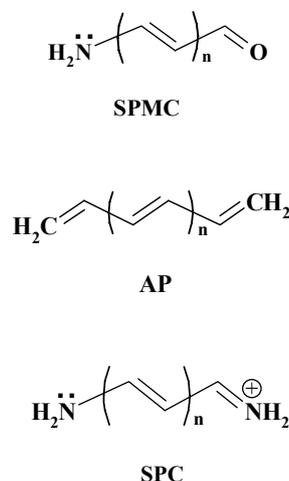


図1. 各色素モデル分子の構造

【結果と考察】図2にCAS-CI法で求めたSPMC、APおよびSPCの各鎖長 n での励起エネルギーを系統的に示している。図2から、SPMCにおいても、HOMO-LUMO一電子励起状態よりも低い励起状態が存在することが分かる。SPMCのHartree-Fock計算より、 n 軌道の軌道エネルギーは鎖長が長くなってもほとんど変化はないが($n=1\sim 7$ で $-0.39\sim -0.40\text{eV}$)、 π 軌道は鎖長が長くなるにつれて軌道エネルギーは小さくなるため(HOMOである π_1 軌道は $n=1\sim 7$ で $-0.32\sim -0.22\text{eV}$ 、

LUMOである π_1^* 軌道は $-0.13 \sim -0.04$ eV)、鎖長変化による励起エネルギーの変化は n - π^* 遷移よりも π - π^* 遷移のほうが顕著にあらわれる。

SPMCを励起状態ごとにみると、 $n \rightarrow \pi_1^*$ (一電子励起)状態は n 軌道が励起にかかわるため鎖長の伸長に対して励起エネルギーは大きくは変化しない。 $n = 1, 2$ のときは最低励起状態であるが、 $n = 3$ でその順序は入れ替わり、 $n = 4$ 以上では第2励起状態以上になる。 $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ (一電子励起)状態、 $(\pi_1)^2 \rightarrow (\pi_1^*)^2$ (二電子励起)状態は、ともに鎖長の伸長に伴い励起エネルギーは減少しているが、 $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ 状態はイオン結合型の励起状態であるため、共有結合型励起の $(\pi_1)^2 \rightarrow (\pi_1^*)^2$ 状態に比べその減少の割合は小さい($n = 1$ で 6.9eV、 $n = 7$ で 3.9eV)。共有結合型励起の $(\pi_1)^2 \rightarrow (\pi_1^*)^2$ 状態は $n = 1$ では 8.1eV、 $n = 7$ では 2.7eVと励起エネルギーが急速に小さくなる。よって鎖長の短い $n = 1 \sim 3$ では $n \rightarrow \pi_1^*$ 状態が最低励起状態であるが、そのとき第2、第3励起状態であった $(\pi_1)^2 \rightarrow (\pi_1^*)^2$ 状態が、 $n = 4$ 以上では最低励起状態になることが分かる。 n 軌道の存在しないAP、SPCの励起状態の特徴と、このようなSPMCの、 n 軌道に関わる遷移を除いた励起状態の特徴とを比較すると、SPMCは鎖長の短い $n = 1, 2$ ではSPCと類似しているが、鎖長の伸長とともにその状態は変化し、 $n = 4$ 以上ではAPと類似していることが分かる。すなわちSPMCは鎖長の伸長に伴い、その電子構造が変化していることが示唆される。

当日は、より精度のよい、GMC-PT法で求めた励起エネルギーによって、SPMCの性質を議論する。

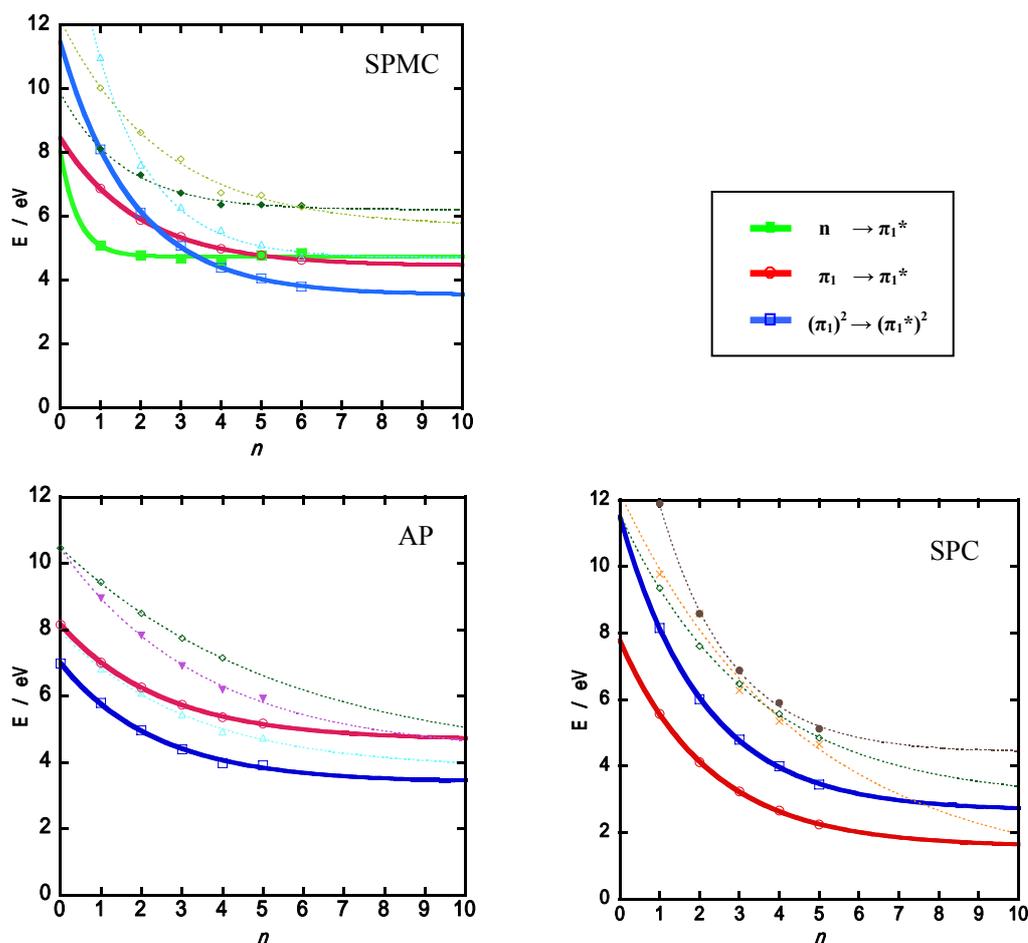


図2. 各鎖長に対する励起エネルギー(CAS-CI法)