

## メロシアニン色素の光異性化に関する理論的研究

(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など様々な分野で応用されている分子である。メロシアニン色素の電子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。streptopolymethinemercyanine (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 NH<sub>2</sub> 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。

昨年度の発表では、 $\pi$ 軌道を active 軌道とした CAS-CI 法によって、SPMC の励起状態 (エネルギー) を計算し、その鎖長依存性について、AP や SPC と比較しつつ定性的な傾向を議論した。本発表では、①SPMC の励起状態 (エネルギー) の鎖長依存性を静的電子相関・動的電子相関の両方を含む GMC-PT 法を用いて、より定量的な議論を行うこと、②CAS-VB(complete active space valence bond)法を用いて SPMC の基底状態・励起状態の化学結合描像を記述すること、③SPMC の cis-trans 異性化反応のポテンシャルエネルギー曲線を求め、反応経路を議論することを行う。特に、これらを、AP や SPC と比較することによって、SPMC 特有の光学的性質や光化学反応を解明することに焦点を当てる。

**【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、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参照空間とする摂動法 (GMC-PT 法) によって励起エネルギーの精度を高めた。また、鎖長  $n$  を変えながら CAS-VB 法を用いて、各分子の励起状態における結合描像を求めた。さらに、CASSCF 法および、GMC-PT 法を用いて鎖長  $n=2$  における各分子の単結合または二重結合部を回転させながら、異性化反応のポテンシャルエネルギー曲線の計算を行った。SPMC では  $\pi$ 、 $\pi^*$ 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  $\pi$ 、 $\pi^*$ 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。

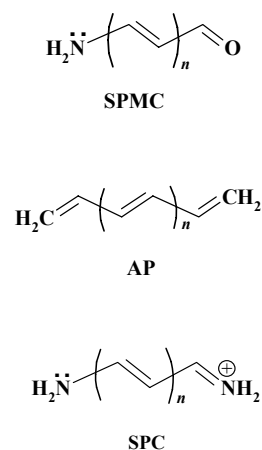


図1. 各色素モデル分子の構造

**【結果と考察】**図2は GMC-PT 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示したものである。図2から、最低励起状態は、AP は  $(\pi_1)^2 \rightarrow (\pi_1^*)^2$  状態、SPC は  $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$  状態

であり、SPMC は鎖長伸長に伴い  $n \rightarrow \pi_1^*$  状態から  $(\pi_1)^2 \rightarrow (\pi_1^*)^2$  状態に移行しており、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。 $n$  軌道が存在しない AP、SPC の励起状態の特徴と、このような SPMC の、 $n$  軌道が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。また図 2 から、SPMC の励起状態に対する傾向、つまり、グラフの描像は、 $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$  状態は AP、 $(\pi_1)^2 \rightarrow (\pi_1^*)^2$  状態は SPC のものと類似していることが分かる。

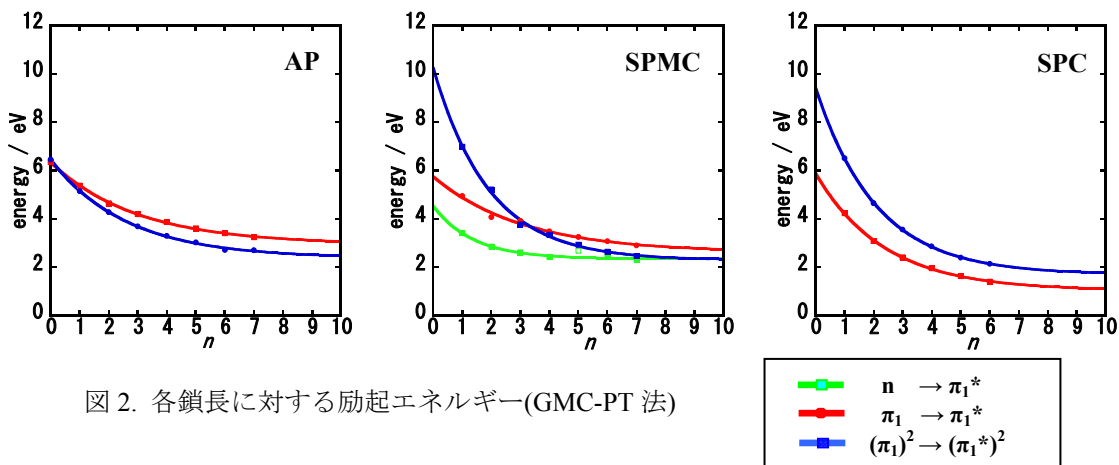


図 2. 各鎖長に対する励起エネルギー(GMC-PT 法)

表 1 は CAS-VB 法で求めた鎖長  $n = 1$  での各励起状態の結合描像を示したものである。この結果より、軌道描像が同じでも VB 共鳴構造による結合描像は分子によって異なることが分かる。 $n = 1$  のとき、SPMC の VB 共鳴構造は、 $n \rightarrow \pi_1^*$  状態、 $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$  状態、 $(\pi_1)^2 \rightarrow (\pi_1^*)^2$  状態すべて共有結合性軌道となり、 $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$  状態は SPC と類似している。また、 $(\pi_1)^2 \rightarrow (\pi_1^*)^2$  状態はどの分子においても、古典的な描像から結合交替の反転した構造をとることが分かる。

	AP	SPMC	SPC
基底状態	<chem>C=C-C=C-C=C</chem>		$\left[ \begin{array}{c} \overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{N}} \\ \overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{N}} \end{array} \right]$
$n \rightarrow \pi_1^*$ 状態			
$(\pi_1)^2 \rightarrow (\pi_1^*)^2$ 状態	<chem>C-C=C-C=C-C</chem>		$\left[ \begin{array}{c} \overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{N}} \\ \overset{-}{\text{N}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{N}} \end{array} \right]$
$\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ 状態	$\left[ \begin{array}{c} \overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}} \\ - [\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}] \\ \overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}} \\ - [\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}] \end{array} \right]$		$\left[ \begin{array}{c} \overset{-}{\text{N}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{N}} \\ \overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{-}{\text{N}} \end{array} \right]$

表 1. CASVB 法による結合描像

$n = 2$  以上の鎖長における CAS-VB 法による結合描像の結果、および、異性化反応におけるポテンシャルエネルギー曲線については、当日に詳細を報告する。