

共同利用 成果報告書 平成 28年度 課題種別

利用課題名 有機色素の光吸収特性予測を目指した TD-DFT による励起状態計算

英文: TD-DFT calculation of excited states of organic dyes for prediction of light absorption properties

利用課題責任者 平井 良学

First name Surname Yoshitaka Hirai

所属 太陽ホールディングス株式会社

Affiliation TAIYO HOLDINGS CO., LTD.

URL <http://www.taiyo-hd.co.jp/jp/>

邦文抄録(300 字程度)

本研究では、TD-DFT 計算による色素の吸収スペクトル予測をめざすべく、アゾ色素を対象として計算化学の妥当性の検証を行った。複数の初期配座の検討により、最も妥当な配座を決定した上で4種類の色素に対しTD-DFT 計算を実行した。検討したアゾ色素の吸収スペクトル形状は振動構造を含んでおり、TD-DFT 計算の結果は吸収極大波長やスペクトル形状を必ずしも正しく再現しなかった。一方で、振動構造を仮定してのピーク分離により求めた0-0 遷移エネルギーとTD-DFT 計算の結果は直線関係を示し、発色に大きく影響する吸収スペクトルの長波長端をTD-DFT 計算から予測可能であることが明らかとなった。

英文抄録(100 words 程度)

In this research, TD-DFT calculation of azo dyes was performed in order to predict UV-vis spectrum of organic dyes. TD-DFT calculation with most proper conformation of the azo dyes could not reproduce shape of the spectra and absorption maximum wavelength, probably because of vibronic structure of the spectra. On the other hand, linear relationship was found between the result of TD-DFT and 0-0 transition energy, which was estimated from peak separation of the spectra. This indicates that TD-DFT calculation make it possible to predict the cut-off wavelength of the absorption, which is important in its color.

Keywords: 5つ程度

TD-DFT calculation, azo dyes, UV-vis spectrum, 0-0 transition

背景と目的

新規有機色素の開発は、経験的に導き出された構造の色素を実際に合成、単離したのちに、狙い通りの光吸収特性を有しているかを測定するという手法で行われてきており、非常に多くの労力を要することから非効率的であった。一方計算化学では、構造式の情報のみから光吸収特性の予測が可能であることから、望ましい光吸収特性を有する化合物を計算により抽出することで、実際に合成する候補化合物を絞り込み、開発スピードの向上につながると期待される。

しかしながら、計算化学を用いた光吸収特性の解析は、既存の色素の吸収極大波長との比較に留まる例が多く¹、実際の色素開発にまで応用できている例はあまり知られていない。また、既存の色素の吸収特性を一般的に再現するような計算法、条件は知られていない。

本プロジェクトでは、スペクトル未知の分子の光吸収特性を予測可能とすることを目的とし、既知化合物に対し TD-DFT 計算により光吸収特性を再現し、実測との比較、考察を行った。その結果、吸収スペクトルの長波長端と強く関連する0-0 遷移エネルギーと、TD-DFT 計算の結果の間に強い相関があることが認められた。

概要

本研究では、励起状態、及び電子遷移を取り扱う TD-DFT 法により分子の光特性を予測した。この計算には Gaussian09 を使用し、汎関数としては最も一般的に使用されており、広い範囲で比較的高い再現性を有するとされる B3LYP を用いた。基底関数は、構造最適化計算においては分極関数を含む 6-311G(d,p)を、TD-DFT 計算に関してはさらに分散関数を加えた 6-311++G(d,p)を使用した。計算対象の化合物として、

図 1 に示すような市販のアゾ色素を用い、PGMEA 中での吸収スペクトルと TD-DFT 計算の結果を比較検討した。

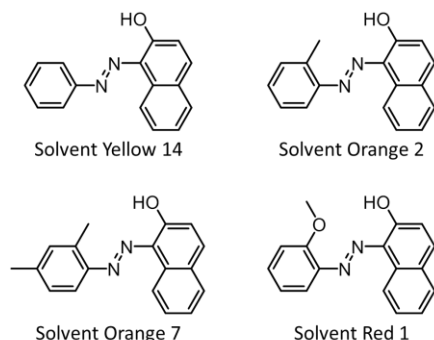


図 1. 使用したアゾ色素の構造式

結果および考察

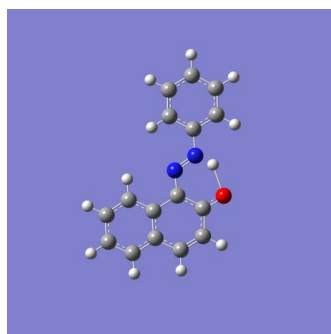


図 2. 計算に使用した Solvent Yellow 14 の配座

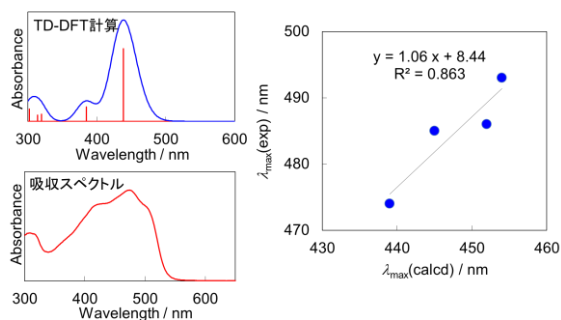


図 3. 左: Solvent Yellow 14 の、TD-DFT 計算により求められた吸収スペクトル(上)及び PGMEA 中での吸収スペクトル 右: 吸収極大波長の、実測値と DF-DFT 計算から見積もられた値の相関。

上記のアゾ色素は、-OH やナフタレン環の向きにより複数のコンホメーションを取り得ることが推定されるが、構造最適化計算後のエネルギー、及び TD-DFT 計算におけるスペクトル再現度の比較から、図 2 に示す配座での計算が最も妥当であると結論した。この条件下において、TD-DFT 計算から求められた吸収波長と、PGMEA 中での吸収極大波長を比較したところ(図

3 右)、その相関は比較的弱かった。また、図 3 左に示すように、TD-DFT 計算の結果は実測の複雑なスペクトル形状を再現できないことが分かった。このスペクトルの形状の違いは振動構造に由来すると考えられる。

そこで、単一の振動モードにより振動構造が生じていると仮定し、吸収スペクトルのピーク分離を行った。このピーク分離で得られた複数の成分の内、最も長波長側の成分のエネルギー(0-0 遷移エネルギー)と TD-DFT 計算の結果を比較したところ、図 5 に示すように強い相関が見られることが分かった。この直線関係は、TD-DFT 計算によって、スペクトルが未知の化合物であっても、吸収スペクトルの最も長波長側の成分の波長を予測可能であることを示している。

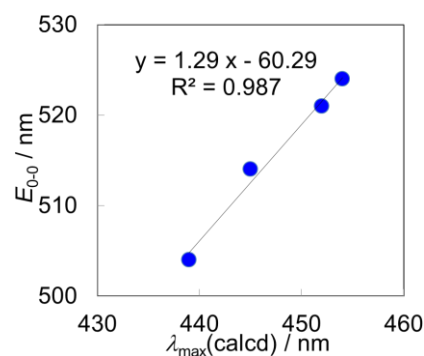


図 5. 各色素の 0-0 遷移エネルギーと、TD-DFT 計算での吸収波長の相関

まとめ、今後の課題

本研究により、TD-DFT 計算の結果と、アゾ色素の 0-0 遷移エネルギーの間に直線関係が認められた。用途にも依存するが、一般に色素を使用するときは比較的高濃度で使用するため、吸収極大付近での透過率はほぼ 0 となる。従って、吸収極大付近のスペクトルの変化は発色に大きな影響を与えずむしろ吸収端の波長の方がその発色に大きな影響を与えることになる。本研究により、長波長端の情報を表す 0-0 遷移エネルギーを推測可能となったことは、構造式から色素の発色を予測可能となったことを意味し、計算化学の活用が色素の開発に有用であることを意味していると考えられる。今後は、様々な色素系においてもこのような相関が見られるかを検討し、適用範囲の拡大を図ることが課題となる。