

TSUBAME 共同利用 令和元年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 近赤外線を利用する色素の探索

英文: Theoretical search for pigments utilizing near infrared radiation

利用課題責任者

Yu Komatsu

所属

NINS-ABC / NAOJ

<http://abc-nins.jp/>

邦文抄録(300 字程度)

近赤外線を利用する色素分子は生体バイオイメージングや色素増感電池などの分野で待望されている。光合成の長波長限界に関しても近年更新されており、その実現のされ方、既存の分子をどのように代替できるかは興味深い問題である。ここでは、より赤い光を利用し、光合成色素として機能し得る分子を探索するために、量子化学計算によって広い条件で網羅的に物性を調べた。バクテリオクロロフィル、フタロシアニンなどの分子を鋳型に、中心金属(Mg, Ca, Ni, Zn, Sr, Pd, Cd, Ba, Pt, Hg, Pb, H₂)、4種の溶媒などの条件を変えて計算した。その結果、中心金属をかえるだけで最低励起状態の波長に80nm以上の大きな幅が見られること、原子半径が大きいもののPbであるとより長波長を吸収して、既存の分子に近い物性を示すことなどが推定された。

英文抄録(100 words 程度)

Organic dye molecules utilizing NIR radiation are anticipated in the field of bioimaging, dye-sensitized solar cells and so on. In this study, in order to explore molecules as photosynthetic pigments which absorb redder radiation in varieties of conditions by quantum chemistry calculations: molecules like bacteriochlorophylls and phthalocyanines as templates, central metal (Mg, Ca, Ni, Zn, Sr, Pd, Cd, Ba, Pt, Hg, Pb, H₂) and four solvent conditions. As a result, we found that the estimated wavelengths at the lowest excited states range over more than 80 nm with different central metals, and pigments with Pb, whose radius is relatively large, absorb longer wavelength radiation and possess physical chemical properties close to existing pigments.

Keywords: quantum chemistry, photosynthesis, DFT, astrobiology

背景と目的

酸素を発生するタイプの光合成細菌であるシアノバクテリアを近赤外光下で生育すると、より長波長を吸収するクロロフィル *f* が光化学反応に利用されるようになったことが近年発見された (Nürnberg *et al.*, 2018, *Science* 360:1210–1213)。このように、光合成の長波長限界はなお更新されているところである。一方、天文学では、太陽より低温の恒星を持つ惑星が観測ターゲットであり、そこでの光合成の痕跡を同定することに興味を持たれている (Kiang *et al.*, 2007b, *Astrobiology*, 7:252–274)。また、生体バイオイメージングや色素増感電池などの医療・環境・エネルギーなどの分野でも近赤外線を利用する色素分子の提案が望まれている。

上記のような様々な研究領域で、近赤外線を有効利

用して、機能性を持った分子を効果的に探索することが期待されている。光合成の長波長限界に関しては、いくつかの推定があるもののその実現のされ方はわからないことが多い。これは、既存の色素分子を他のもので代替可能であるかという問題に置き換えることができる。昨今のハイスループットスクリーニングの方法論の重要性も鑑みつつ、理論的な土台を均一の基準で押さえておくことは有効である。

本プロジェクトでは、近赤外線を利用し、光合成色素として機能し得る分子を探索するために、色素、中心金属、溶媒などの広い条件で網羅的に、量子化学計算による物性の依存性を調べた。その結果、依存性のより小さなバクテリオクロロフィル *b* であっても中心金属をかえるだけで最低励起状態の波長に~80nmの差が出ること、原子半径が大きいもののPbがより赤くてさらに興味深い性質を示す可能性があること、などがわかった。

概要

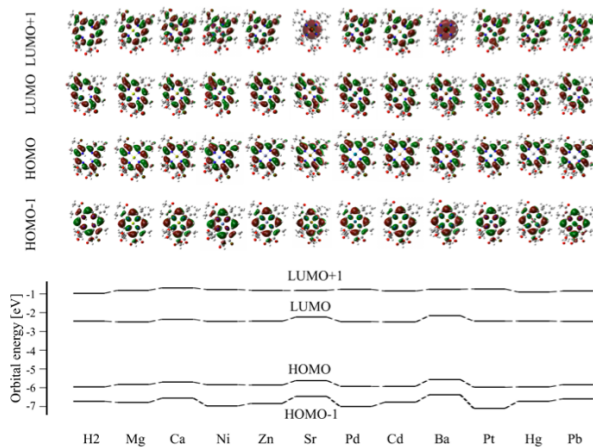


図 1 バクテリオクロロフィル *b* の中心金属を替えた分子に関して、推定された HOMO/LUMO 周辺の電子状態と軌道エネルギー(真空中)。

近赤外線を光吸収する分子をいくつか用意し(バクテリオクロロフィル *b*、フタロシアニン、ジベンゾポルフィセンなど)、中心金属として Mg(天然のクロロフィルが有する)、H2(クロロフィルに対してフェオフィチン系の分子に相当)、Zn(クロロフィルにおいて発見されている)、Ca, Ni, Sr, Pd, Cd, Ba, Pt, Hg, Pb、溶媒として、真空、水、メタノール、ベンゼン(PCM)の広い条件で、物性を調べた(図1)。現実的な計算コストで評価するために、CAM-B3LYP/Def2tzvp//B3LYP-D3/Def2tzvp の精度で、光学的特性、酸化還元的性質、中心金属の脱離の程度を評価した。

結果および考察

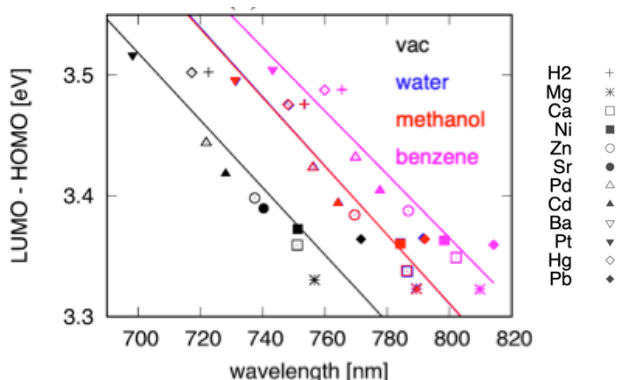


図 2 バクテリオクロロフィル *b* の中心金属を替えたもの(溶媒4種)について、推定された最低励起状態の波長に対して、HOMO-LUMO ギャップを示した。溶媒毎に fit した直線をプロットした。

天然の光合成色素で最も長波長に吸収極大を持つバクテリオクロロフィル *b* の、TDDFT で見積もった光学的特性に関して、中心金属、溶媒の条件を変えたときの依存性が図2に示されている。同じ色素分子をベースにしつつ、110 nm 以上の幅があることが推定された。中心金属の variation としては、80nm 以上差がある。より赤い条件を見ると、例えばベンゼン中では真空中と比較して~40nm レッドシフトしている。中心金属に関しては、天然に見られる Mg はより長波長に位置し、Pb はそれより若干赤く真空中では~17nm 長波長にシフトしていた。逆に最も青い側に位置していたのは Pt であった。

さらに酸化還元的な性質、イオン化ポテンシャル、電子親和力を計算したところ、大きな原子半径を持つ Ca, Sr, Ba などの条件では、他の中心金属と比較していずれも小さな値を取ることがわかった。さらに、金属と色素の間の結合エネルギーを評価したところ、先の Ca, Sr, Ba は様々な溶媒で脱離しやすいことがわかった。よってこれらは、色素としての役割を担うには適していないという結論を得た。一方、Pb に関しては、原子半径が比較的大きいにも関わらず、Mg などの値からは大きく外れておらず、既存の光合成色素の中心金属を代替する候補となる可能性がある。これらの傾向は他のクロロフィルや人工色素のフタロシアニンでも同様に見られた。

まとめ、今後の課題

より赤くて、光合成色素として機能しうる分子条件を、広く均一に調べた。その結果、1) 中心金属を変えるだけで 80nm 以上の幅が見られること(溶媒を含むと 110nm 以上)、2) Pb であると Mg よりわずかに赤く、既存の分子と近い物性を示すこと、3) Ca, Sr, Ba などの半径の大きなものは適していないこと、などがわかった。

ここまではかなり広い条件で網羅的に依存性をみたが、これを踏まえてさらに精密な評価をする必要がある。例えば実験で得られる酸化還元的電位を理論的に精度良く予言するのは難しいが重要である。ここまでの単量体の推定から、天然に見られる2量体(スペシャルペア)の評価にシフトし、妥当に酸化還元的電位と結びつける評価基準を作ることがさらなる課題である。

なお、関連研究に関して、物性研と国立天文台のスパコンも利用したことを追記する。