

有機色素固体吸収スペクトルの分子軌道計算予測

Molecular Orbital Calculations for Solid State Absorption Spectra of Organic Dyes

汐崎 久芳* 中尾 聡** 日置 亜也子*
Hisayoshi Shiozaki Satoru Nakao Ayako Hioki

櫻井 芳昭* 木本 正樹*
Yoshiaki Sakurai Masaki Kimoto

(2002年7月1日 受理)

We studied absorption spectral shift of dyes, which have large $\chi^{(3)}$ values in spite of their small π -conjugation systems. These dyes have characteristics of large bathochromic shift of λ_{\max} from solution to solid state, and strong π - π interactions between molecular layers. CNDO/S and *ab initio* methods were used to calculate this spectral shift. To reproduce spectral shift, the CNDO/S program was modified by amplifying the intermolecular resonance integral term.

キーワード：分子軌道計算、吸収スペクトル、色素、非線形光学材料、分子間相互作用

1. はじめに

一般的に、有機色素が繊維、布、プラスチックの着色剤あるいは塗料として用いられる場合、色素分子は繊維表面あるいは高分子材料中に分子状分散した形で存在すると考えられる。そのような場合の特性は、その分子一個としての性質に大部分が依存している。ところが、有機非線形光学材料、CD-R等のコンピューター用光学的記録材料、有機EL材料等として用いられる場合は、単結晶あるいは色素だけから成る薄膜として用いられる。従ってこのような場合は、色素単体としてよりも、固体あるいは単結晶としての特性が重要

となってくる。最近、松岡らはその π 共役系が比較的小さいにも関わらず、大きな3次非線形光学活性を示す有機色素に関する報告を行っている¹⁾⁻²⁾。これらの色素では、溶液と固体状態でその吸収極大波長が大きく異なっており、固体状態の方が約100 nm近くも長波長シフトすることが観察されている。また、これらの色素は単結晶中では、分子層間に強い π - π 相互作用が示唆される構造を取っている。著者らはこれまでに、上記の大きな吸収長波長シフトを理論的に解析して、このシフトの予測が非線形光学材料の分子設計に役立つ事を提案している³⁾。本報告では、今後の光機能性材料開発のための分子設計手法確立を目標として、吸収スペクトルシフトを分子軌道計算から正確に再現することを試みた。

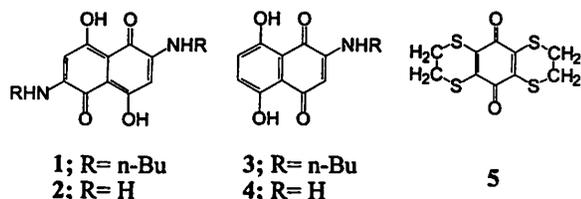


図1 用いた色素の構造

Fig. 1 Structures of dyes studied.

2. 実験結果と考察

検討を行った化合物の構造を図1に示した。図に示した構造中、色素1, 3, 5については吸収スペクトルの測定、単結晶構造解析、3次非線形光学活性測定がすでに行われている¹⁾⁻²⁾。それらの実測結果を表1に示した。色素1と5は溶液中と薄膜では吸収極大位置が大きく異なり、薄膜の方が100 nmほど長波長となっている。それに対して色素3ではそのようなシフトは認

* 材料技術部 有機材料グループ

** 材料技術部

められなかった。非線形光学活性 $\chi^{(3)}$ の実測値においても、色素1と5は大きな値を示すのに対して、色素3は2桁小さい値であった。

単結晶中において、色素1の分子は、横方向に同一平面上に並んでおりいわゆる分子シートを形成している。それぞれの分子層間の距離は3.3 Åであった。色素1の吸収スペクトル長波長シフトを検討するに当たり、ここでは色素1からブチル基を取り除いた色素2をモデル構造として用いた。まず色素1の単結晶構造解析結果から、最近接対を選び出し、それぞれ2量体、3量体としての構造座標を得た。これらの構造中のブチル基を水素に置換したものを分子軌道計算に用いて固体吸収スペクトル計算予測を行った。構造は図2に示してあり、それぞれ水素結合2量体、CONH2量体、平行2量体および3量体と呼ぶことにする。水素結合2量体は完全な平面構造である。その他の構造においては、プラスの電荷を帯びている炭素原子の真上あるいは真下にマイナスの電荷を帯びている酸素あるいは窒素原子が存在しており、強い分子間 $\pi-\pi$ 相互作用が示唆される構造となっている。図2において、点線は強い相互作用があると予測される原子対を示す。

著者らは以前、図2に示した構造について、半経験的分子軌道法の一つであるCNDO/S法⁴⁾及び非経験的分子軌道法を用いた吸収スペクトル計算について報告している³⁾。非経験的分子軌道法にはGaussian 94プログラム⁵⁾を用い、6-31G(d)基底関数と1電子励起配置間相互作用(SE-CI)計算から吸収スペクトルを求めた。計算結果を表2に示した。SE-CI/6-31G(d)計算は、CONH2量体に対して0.101 eVの長波長シフトを与えた。この値は色素1の実測値、0.358 eV、の約30%に相当する。一方、CNDO/S計算では、表2に示したよ

表1 色素のクロロホルム溶液及び薄膜の吸収極大波長と3次非線形光学活性 $\chi^{(3)}$ 測定値

Table 1. Absorption spectra and $\chi^{(3)}$ values of quinone dyes in CHCl_3 and solid state

Dye	in CHCl_3		Thin film	
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\Delta\lambda/\text{nm}$	$\chi^{(3)}/\text{esu}^{\text{a}}$
1	541	641	100	4.8×10^{-11}
3	534	534	0	$\sim 10^{-13}$
5	429	538	109	1.7×10^{-11}

^{a)} THG法を用いて測定した3次非線形光学活性

Measured by the third harmonic generation method in vapor deposited thin film.

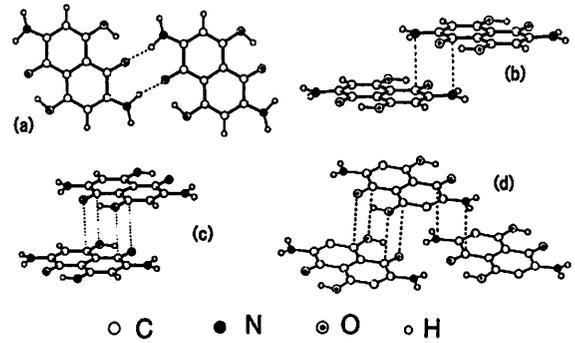


図2 色素2の吸収スペクトル計算用の構造。(a)水素結合2量体、(b)CONH2量体、(c)平行2量体、(d)3量体。

Fig. 2 Structures of dye 2 for the spectral calculations: (a) H-bond dimer; (b) CONH2 dimer; (c) parallel dimer; (d) trimer.

うに、かなり小さい長波長シフトを与えた。一般的に非経験的分子軌道を行うには多大の計算時間が必要であり、固体状態の計算に必要な2量体や3量体の計算に用いるのは現実的では無い。そこで、本報告では、計算時間の短いCNDO/S計算を用いて吸収スペクトルシフトを正確に再現することを検討した。CNDO/S計算結果が実測された吸収スペクトルシフトよりも大幅に小さくなったのは、計算における分子間相互作用の評価が正確でないことに起因すると著者らは考えた。この不具合を解消するために、CNDO/S計算に含まれる共鳴積分項の修正を試みた。

CNDO/S近似においては、原子rとs上の軌道 μ と ν の間のコア共鳴積分 $H_{\mu\nu}$ は式(1)で与えられる。

$$H_{\mu\nu} = (1/2)(\beta_r^0 + \beta_s^0)(S_{\mu\nu}^\sigma + \kappa S_{\mu\nu}^\pi) \quad (1)$$

ここで、 $S_{\mu\nu}^\sigma$ と $S_{\mu\nu}^\pi$ はそれぞれ重なり積分の σ 及び π 成分、 κ は定数で0.585である。 β_r^0 と β_s^0 は原子rとsに固有の値である。本報告では、分子間相互作用項の寄与を強調するために、原子rとsがお互いに異なる分子に属している場合のみ(2)式を用いて共鳴積分を計算し、同一分子に属している場合は(1)式を用いて計算した。

$$H_{\mu\nu} = 1.25(\beta_r^0 + \beta_s^0)(S_{\mu\nu}^\sigma + \kappa S_{\mu\nu}^\pi) \quad (2)$$

(2)式における係数1.25は、この報告で用いた化合物群の吸収スペクトル計算で、最も実測値と良い一致を与える値であった。この修正計算法を用いた計算結果も表2に示した。図2からわかるように、3量体は3種類の分子間相互作用を含んでいることから、3量体の計算結果から修正式の効果を検討した。修正プログラムは、3量体に対して、単量体よりも0.123 eV

(波長換算 23 nm) の長波長シフトを与えた。このシフト値は元のCNDO/Sプログラムが与えるシフトの約2倍であり、修正式の効果は明らかであった。また、CONH2量体について非経験的分子軌道計算結果と比較しても、大きな長波長シフトを与えている。さらに、SE-CI法の一般的な弱点として、波長の絶対値が実測値よりも大きく短波長にずれることが知られており、今回の場合も溶液状態の吸収極大に相当すると考えられる単量体の吸収極大計算値は365 nmと、かなりの短波長を示している。一方、修正CNDO/S法からは、単量体で473 nm, 3量体で497 nmと、より実測値に近い結果が得られた。

色素3 のモデル化合物である色素4 についても計算を行った。単結晶中では色素3 は、色素1 のような平面分子層は構成せず、ジグザグ構造となっており、また色素1 で見られるような分子間 $\pi-\pi$ 相互作用を示唆するような構造は認められなかった。色素3 についても、色素1 と同様にブチル基を水素に置換した色素4 について修正CNDO/S計算を行った。結晶構造から5種類の最近接対を抽出して同様に計算したところ、有意な長波長シフトを与える最近接対は認められなかった。最近接対の1例についてその構造と修正CNDO/S計算から得られた吸収スペクトルを図3に示した。分子間の距離が離れており、分子間相互作用の影響がほとんど認められず、2量体と単量体との間で、吸収スペクトルにほとんど差がないことがわかる。

色素5 の単結晶構造解析から得られた構造を図4に示した。色素5 においても、横方向については平面性を示し、分子平面間が3.6 Åと強い分子間 $\pi-\pi$ 相互

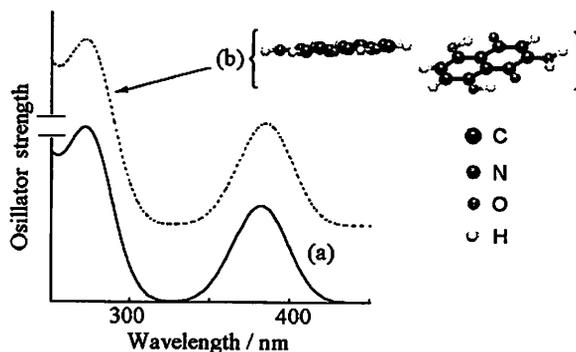


図3 修正CNDO/S法を用いて計算された色素4の単量体(a)及び2量体(b)の吸収スペクトル。吸収曲線は計算結果からガウス分布関数を用いて描いた。Oscillator strength は吸光度に対応する計算値である。

Fig. 3 Calculated absorption spectra of dye 4; (a) monomer; (b) one of the nearest pairs. The spectral curves were drawn with the Gaussian distribution function.

作用を示唆する構造となっていることがわかる。最近接対としては、3.6 Åの距離で分子面を接している対と図中(a)の水平方向の対、同じく(a)で斜め方向の対とが考えられる。図に示した4分子からなる4量体が上記した隣接対をすべて含むため、この4量体を用いて検討を行った。計算から得られた吸収曲線を実測吸収曲線とともに図5に示した。図から分かるように修正CNDO/S計算から得られた曲線は実測曲線を良く再現している。色素1 に対する計算に比べて、図5の計算結果はほぼ実測に近いシフトを与えている。原子半径

表2 Gaussian 94 及びCNDO/S法を用いて計算された色素2の単量体、2量体及び3量体の吸収極大波長
Table 2 Calculated λ_{\max} of the monomer, dimers and trimer of dye 2 by Gaussian 94 and CNDO/S

	SE-CI/6-31G(d)	CNDO/S ^{a)}	modified CNDO/S ^{a,b)}
	$\lambda_{\max} / \text{nm} [\lambda_{\max} (\Delta\lambda) / \text{eV}]$	$\lambda_{\max} / \text{nm} [\lambda_{\max} (\Delta\lambda) / \text{eV}]$	$\lambda_{\max} / \text{nm} [\lambda_{\max} (\Delta\lambda) / \text{eV}]$
Monomer	365 [3.394]	473 [2.620]	473 [2.620]
Dimer			
H-bond	374 [3.314 (-0.08)]	488 [2.543 (-0.08)]	489 [2.534 (-0.09)]
CONH	377 [3.293 (-0.10)]	485 [2.557 (-0.06)]	495 [2.503 (-0.12)]
Parallel	351 [3.531 (0.14)]	452 [2.741 (0.12)]	454 [2.734 (0.11)]
Trimer		486 [2.553 (-0.07)]	497 [2.497 (-0.12)]

^{a)} Configuration interactions were made with 100, 400 and 900 configurations for monomer, dimers and trimer, respectively.

^{b)} When the atoms belong to different molecules to each other, the equation (2) was used for the calculation of resonance integral.

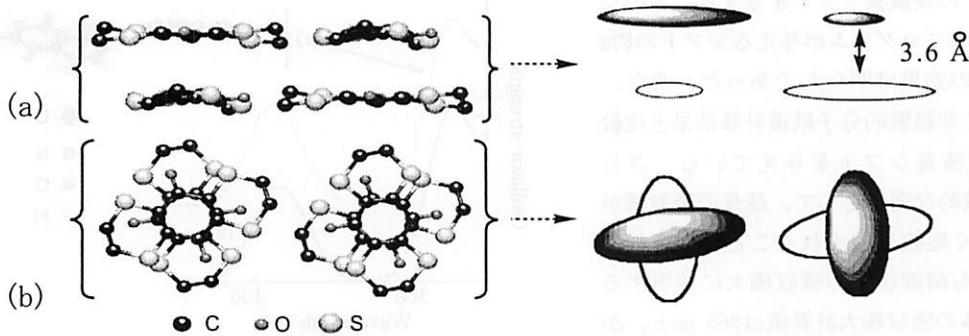


図 4 色素5の単結晶中における構造とその模式図. 水素原子は表示から省いてある. (a)は分子平面に対して横方向から見た図, (b)は垂直方向からみた図.

Fig. 4 Structure and schematic description of the tetramer of dye 5. Description of protons are omitted.

の大きい硫黄が近接して存在する場合, 分子間相互作用も大きくなるものと予測され, 硫黄含有ピロピロール系化合物でも同様の大きな長波長シフトが報告されている⁶⁾. 色素5の場合は, CNDO/S計算においても, 原子半径の大きさに由来する効果が大きく出たも

のと考えられるが, 炭素, 窒素, 酸素が関与している相互作用と比較すると少し大きすぎる傾向がある. バランスの良い結果を与えるようにパラメータ調整する必要があるものと考えられる.

3. まとめ

分子間相互作用を強調するよう修正したプログラムを用いることにより, 溶液-固体間の吸収スペクトル変化を良く再現できた. 本報告で用いた方法で固体の吸収スペクトルを予測するには, 結晶中での分子配列の座標が必要である. そのため未知化合物に対しては, 分子動力学計算を用いて結晶構造を予測し, その後ここで報告した方法で固体の吸収スペクトルを予測するという2段階が必要である. 計算予測精度を上げるためには, 両方の計算方法の精度を上げる必要があるものと考えらる.

参考文献

- 1) M. Matsuoka, A. Oshida, A. Mizoguchi, Y. Hattori, and A. Nishimura, *Nonlinear Optics*, **10**, 109 (1995)
- 2) K. Takagi, A. Mizuno, A. Iwamoto, M. Furusyo, and M. Matsuoka, *Dyes and Pigments*, **36**, 35 (1998)
- 3) H. Shiozaki and M. Matsuoka, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **427**, 253 (1998)
- 4) Y. Ono, JCPE program No. 83.
- 5) Gaussian 94, Revision D.4, M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995
- 6) G. Mizuguchi, G. Giller, and E. Baeriswyl, *J. Appl. Phys.*, **75**, 514 (1994)

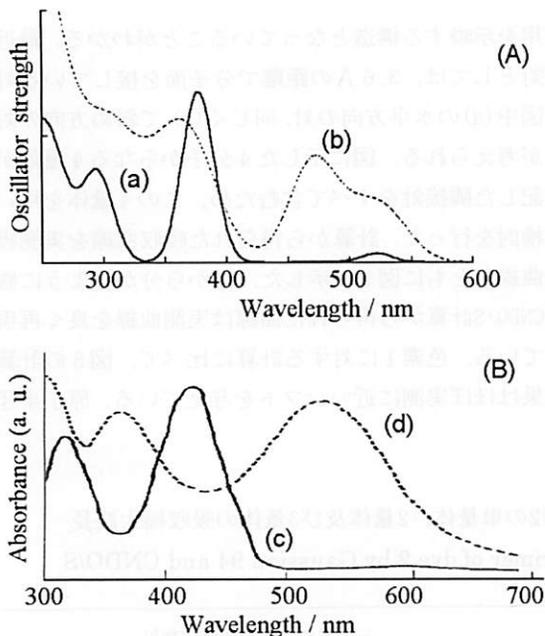


図 5 色素5の吸収スペクトル: (A) 修正CNDO/S計算から得られた吸収曲線, (a)単量体, (b)4量体: (B)実測吸収曲線, (c)クロロホルム溶液中, (d)薄膜. (A)の吸収曲線は分子軌道計算結果からガウス分布関数を用いて描いた.

Fig. 5 Absorption spectra of dye 5: (A) calculated spectra, by the modified CNDO/S, of the monomer (a) and the tetramer (b); (B) observed spectra in chloroform (c) and of the thin film (d). The spectral curves of (A) were drawn with the Gaussian distribution function.