

アゾ色素の TD-DFT 計算による吸収スペクトルシミュレーション

(太陽 HD¹・東工大物質²) ○佐原 豪¹・平井 良学¹・安藤 慎治²

UV-vis spectra Simulation of azo dyes by using TD-DFT calculation (¹TAIYO HLD CO., LTD, ²Tokyo Tech) ○Go Sahara,¹ Yoshitaka Hirai,¹ Shinji Ando²

DFT and TD-DFT calculations of azo dyes containing 2-naphthol moiety were performed. The calculations identified the most stable geometries and simulated UV-vis absorption spectra. The UV-vis spectra simulation successfully reproduced the substituent effect of the azo dyes. Introduction of electron-donating groups into a benzene ring caused red-shifts of the absorption peaks, which indicates that the aromatic group contribute to HOMO rather than LUMO. Furthermore, based on the calculated vibrationally-resolved electronic spectra of 2-naphthol which is a part of the dyes, the complicated structure of the UV-vis spectra of the dyes are presumed to originate from 2-naphthol moiety.

Keywords : TD-DFT, azo dye

図 1 に示すナフトール系アゾ色素に対し、DFT 計算(B3LYP/6-311G(d,p)レベル)により構造最適化および最適な配座の推定を行い、得られた構造に対し TD-DFT 計算(B3LYP/6-311++G(d,p)レベル)により、可視紫外吸収スペクトルシミュレーションを行った。この計算により、置換基が吸収スペクトルの吸収極大波長変化に与える影響を再現することに成功した。アゾ結合の一方に連結した芳香環に電子供与性基を導入することで吸収の長波長化が見られたことから、この芳香環は LUMO よりも HOMO の電子状態により強く寄与していることが示された。また、アゾ色素の一部位である 2-ナフトールの振動構造計算から、アゾ色素の複雑なスペクトル形状は 2-ナフトール部位の振動構造由来であると推定された。この仮定のもとアゾ色素の実測スペクトルのピーク分離から求められた 0-0 遷移のエネルギーと、TD-DFT 計算より得られた一電子遷移エネルギーが良い相関を示したことから、今回の手法により、スペクトル未知のナフトール系アゾ色素における 0-0 遷移エネルギーを精度よく予測できる可能性がある」と結論付けた。

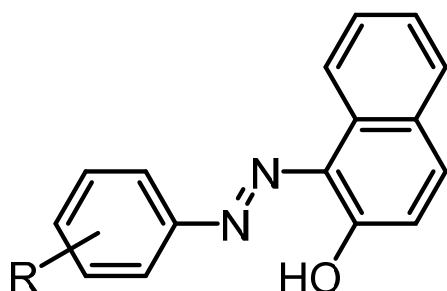


図 1. 本研究で使したアゾ色素の構造式.

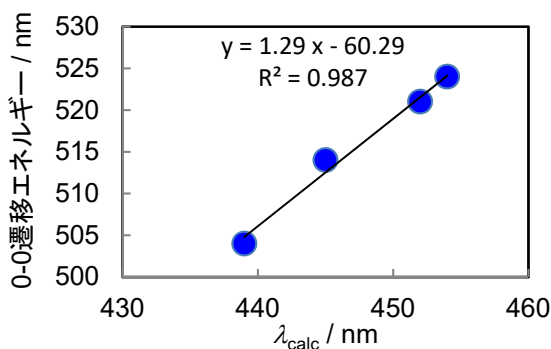


図 2. アゾ色素の 0-0 遷移エネルギー(実測)と TD-DFT 計算より得られた一電子遷移エネルギーの相関.