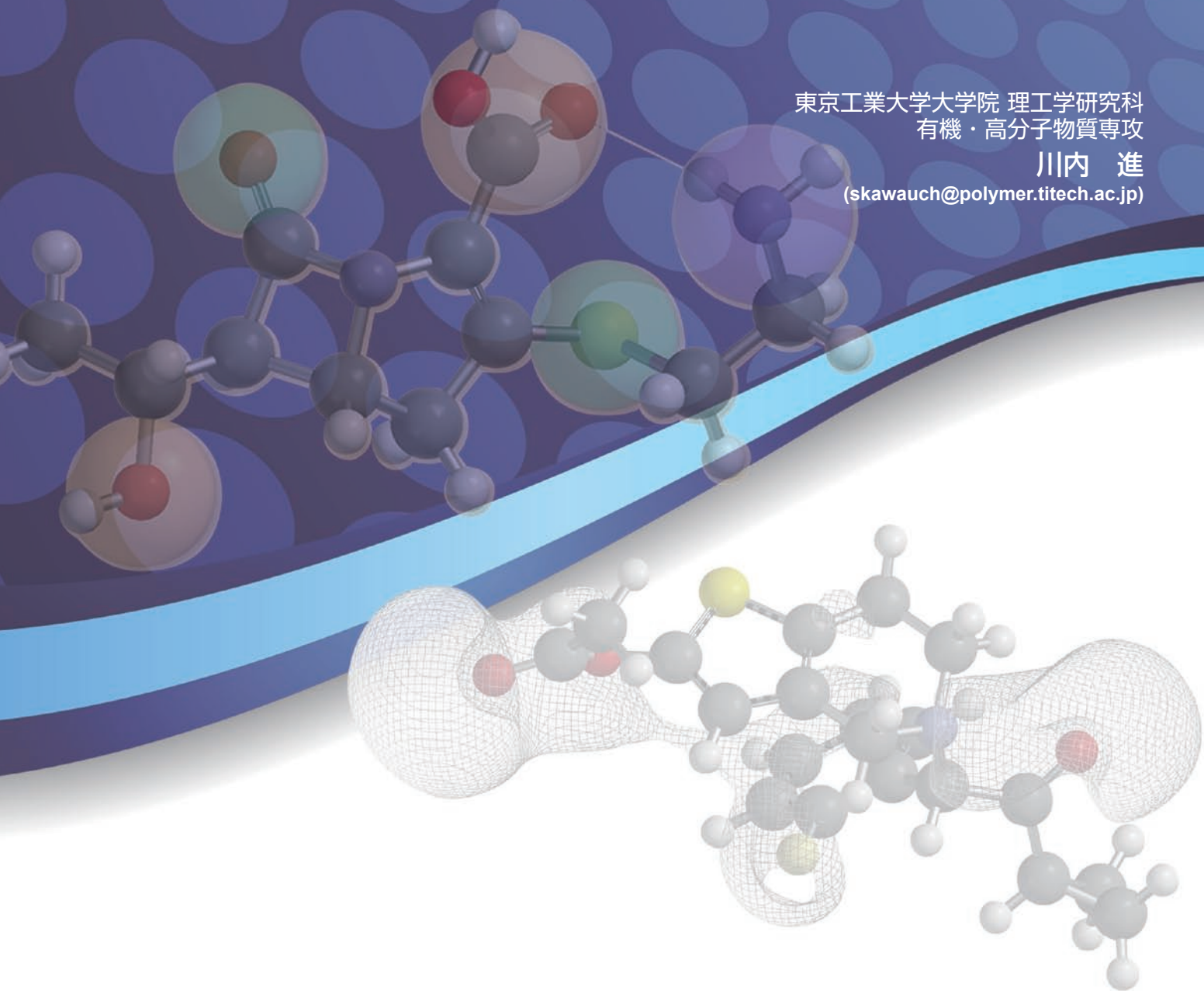


# SPARTANによる 紫外可視光吸収スペクトルの予測

東京工業大学大学院 理工学研究科  
有機・高分子物質専攻

川内 進

(skawauch@polymer.titech.ac.jp)



## ■ 序

密度汎関数法 (DFT) は、良好なコストパフォーマンスと大きな化合物の基底状態への適用可能性から、最もポピュラーな電子構造計算の手法になっている。現在、励起状態への応用を目指した研究が進められている。time-dependent DFT (TD-DFT) が有力で、一般に広く用いられはじめている。しかし、そのパフォーマンスは、電荷移動系では良くないな

ど、DFT 自体が持っている欠点を示しているようである。本研究では、紫外可視光吸収スペクトルの予測がどの程度できるか見る目的で Spartan'08 for Windows に組み込まれている2つの汎関数、B3LYP と  $\omega$ B97X-D を選択し、TD-DFT のパフォーマンスを見ることにした。

## ■ 色素骨格

計算に用いた代表的色素骨格は図1に示した indigo、diphenylamine、2,4-dinitrophenylhydrazone、malachite green cation、anthraquinone、azobenzene、naphthoquinone の7種である。また、置換基等の効果を見るために、Adachi と Nakamura [1] および Matsuura ら [2] に従ってこれらの骨格に置換基を加えたり、骨格原子を変えたりして50種の色素を選択した。まず SPARTAN で構造を構築し、MMFF で構造緩和した後、B3LYP と  $\omega$ B97X-D それぞれにより、構造最適化を行った。構造最適化および TD 計算の基底関数には 6-31+G (d) を用いた。Spartan'08 for Windows は並列化に対応しているので、Windows 7、8cpu で計算を行った。構造最適化後、連続して TD 計算を行った。計算時間は化合物の大きさによって異なるが、たいていの場合数時間で計算は終了した。TD 計算の部分はまだ並列化されておらず、これも並列化されれば PC で吸収スペクトルの TD-DFT 計算が容易に行えるであろう。

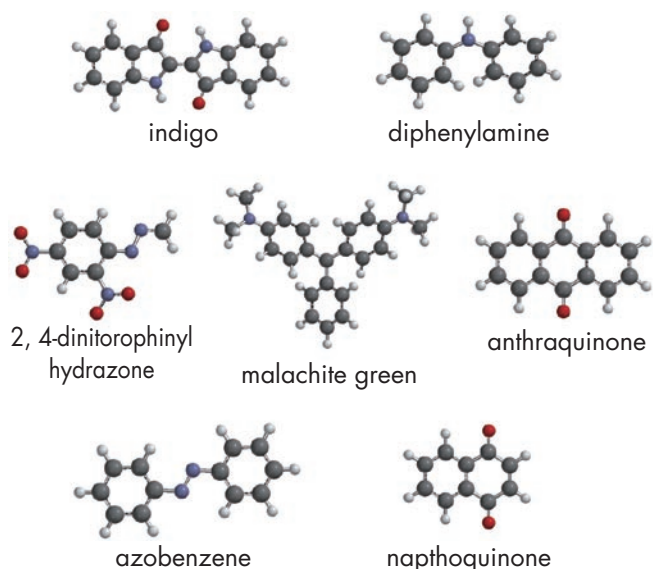


図1. 計算に用いた色素骨格

## ■ 結果と考察

結果を図2と3に示した。いずれも相関関係が見られる。しかし、図2に見られるように TD-B3LYP ではばらつきがより大きい。TD-B3LYP の相関直線は、 $\lambda_{\text{obs}}=1.32 \lambda_{\text{cal}}-69.1$ 、相関係数は  $r=0.749$  であった。一方、図3の TD- $\omega$ B97X-D では、相関直線は、 $\lambda_{\text{obs}}=1.57 \lambda_{\text{cal}}-99.7$ 、相関係数は  $r=0.849$  で相関が大きく改善されていることがわかる。これは汎関数自体の改善が励起状態へも有効であることを意味している。 $\omega$ B97X-D は B3LYP と同様、ハイブリッド型汎関数であるが、さらに長距離補正と分散力補正が加えられている。

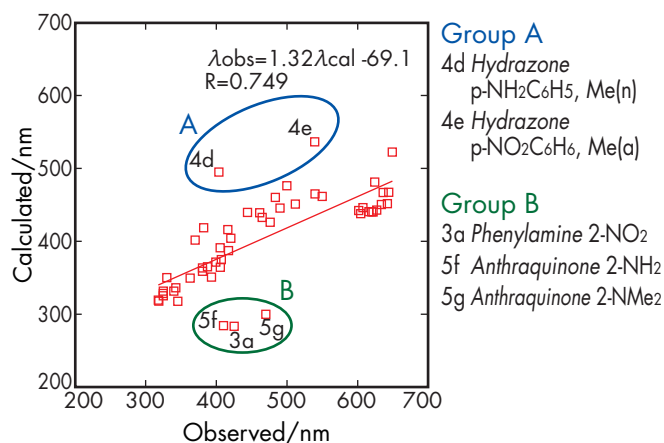


図2. Observed vs. calculated  $\lambda_{\text{max}}$  at TD-B3LYP

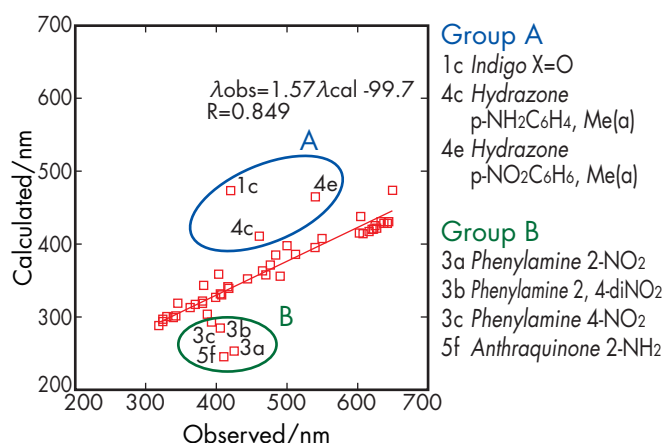


図3. Observed vs. calculated  $\lambda_{\text{max}}$  at  $\omega$ B97X-D

しかし、いずれの場合も相関から大きく外れている化合物がいくつか見られる。外れている化合物群はいずれの場合も、2つに分けることができ、それらを図中に楕円で囲んで示した。グループAは吸収極大を大きく見積もっているが、グループBは小さく見積もっている。外れている化合物の構造を図4に示した。これらに関しても面白いことは、外れている化合物は $\omega$ B97X-DとB3LYPで共通するものが多いことである。これらを詳細に見ると、色素骨格としては、hydrazone、phenylamine、anthraquinoneである。置換基としては、特にニトロ基を有するものが多いことに気づく。ちなみにこれらの相関から外れているグループを除いた相関は、TD-B3LYPでは、 $\lambda_{\text{obs}}=1.87 \lambda_{\text{cal}}-292$ 、相関係数は  $r=0.873$  であった。一方、図3の TD- $\omega$ B97X-Dでの相関直線は、 $\lambda_{\text{obs}}=2.18 \lambda_{\text{cal}}-323$ 、相関係数は  $r=0.978$  で相関が格段に改善されることがわかる。従ってこのような欠点に注意して用いれば、TD- $\omega$ B97X-Dの相関は良好であり、紫外可視光吸収スペクトルの予測に十分用いることができるレベルにあると考えられる。

汎関数 $\omega$ B97X-Dは、比較的新しいものであり、長距離補正、分散力補正を加えてパラメータを新た

に最適化したものである [3]。著者らによると基底状態のパフォーマンスを調べた結果、熱力学、反応速度、非結合相互作用においてこれまでの汎関数に

比べて優れていることが示されている。B3LYP に代わる新しい標準的汎関数になるかどうか、基底状態、励起状態共に今後の応用に期待したい。

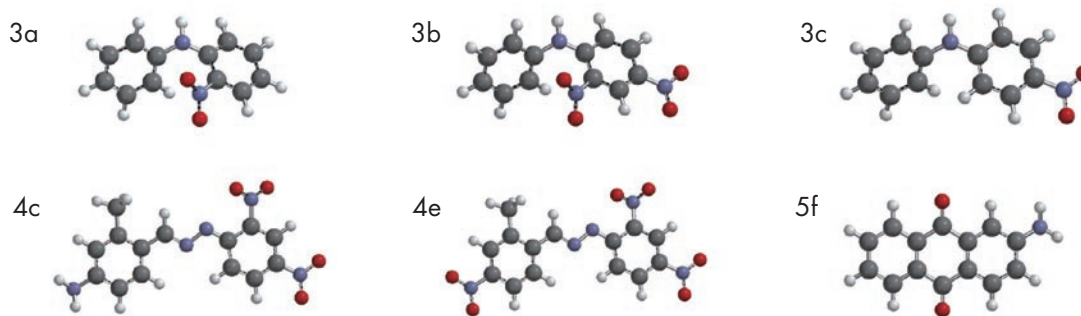


図 4. 直線から外れている分子

表. 計算結果および実測データ

#### Indigo

| Dye      | B3LYP      |           | wB97xD     |           | Observed |
|----------|------------|-----------|------------|-----------|----------|
|          | Wavelength | Intensity | Wavelength | Intensity |          |
| 1a X=NH  | 438        | 0.500     | 438        | 0.500     | 605      |
| 1b X=NMe | 523        | 0.335     | 474        | 0.348     | 650      |
| 1c X=O   | 405        | 0.313     | 474        | 0.348     | 420      |

#### Azobenzene

| Dye                                       | B3LYP      |           | wB97xD     |           | Observed |
|-------------------------------------------|------------|-----------|------------|-----------|----------|
|                                           | Wavelength | Intensity | Wavelength | Intensity |          |
| 2a None                                   | 320        | 1.020     | 289        | 1.009     | 318      |
| 2b 2-NH <sub>2</sub>                      | 389        | 0.351     | 340        | 0.539     | 417      |
| 2c 3-NH <sub>2</sub>                      | 403        | 0.102     | 318        | 0.243     | 370      |
| 2d 3-NO <sub>2</sub>                      | 321        | 0.641     | 289        | 0.966     | 317      |
| 2e 4-Cl                                   | 330        | 1.174     | 295        | 295.180   | 324      |
| 2f 4-CN                                   | 333        | 1.188     | 297        | 1.236     | 324      |
| 2g 4-Me                                   | 327        | 1.125     | 295        | 1.082     | 324      |
| 2h 4-NEt <sub>2</sub>                     | 376        | 1.325     | 331        | 1.289     | 407      |
| 2i 4-NEt <sub>2</sub> -4'-NO <sub>2</sub> | 446        | 1.145     | 357        | 1.490     | 490      |
| 2j 4-NH <sub>2</sub>                      | 351        | 1.200     | 313        | 1.144     | 363      |
| 2k1 4-NHMe                                | 365        | 1.211     | 323        | 1.165     | 380      |
| 2k2 4-NHMe                                | 360        | 1.279     | 320        | 1.230     | 380      |
| 2l 4-NMe <sub>2</sub>                     | 372        | 1.258     | 328        | 1.243     | 399      |
| 2m 4-NMe <sub>2</sub> -4'-NO <sub>2</sub> | 440        | 1.097     | 353        | 1.439     | 444      |
| 2n 4-NO <sub>2</sub>                      | 352        | 1.001     | 301        | 1.204     | 329      |
| 2o 4-OH                                   | 333        | 1.149     | 300        | 1.082     | 339      |
| 2p 4-OMe                                  | 337        | 1.215     | 302        | 1.152     | 342      |

#### Phenylamine

| Dye                       | B3LYP      |           | wB97xD     |           | Observed |
|---------------------------|------------|-----------|------------|-----------|----------|
|                           | Wavelength | Intensity | Wavelength | Intensity |          |
| 3a 2-NO <sub>2</sub>      | 285        | 0.182     | 254        | 0.198     | 425      |
| 3b 2, 4-diNO <sub>2</sub> | 365        | 0.429     | 286        | 0.601     | 405      |
| 3c 4-NO <sub>2</sub>      | 352        | 0.631     | 294        | 0.770     | 393      |

#### Hydrazone

| Dye                                                        | B3LYP      |           | wB97xD     |           | Observed |
|------------------------------------------------------------|------------|-----------|------------|-----------|----------|
|                                                            | Wavelength | Intensity | Wavelength | Intensity |          |
| 4a H, H(anion)                                             | 477        | 0.103     | 399        | 0.138     | 500      |
| 4b H, H(neutral)                                           | 319        | 0.578     | 320        | 0.183     | 345      |
| 4c p-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , Me(a) | 440        | 0.205     | 411        | 0.195     | 461      |
| 4d p-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Me(n) | 495        | 0.149     | 359        | 0.676     | 403      |
| 4e p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , Me(a) | 536        | 0.652     | 465        | 1.576     | 540      |
| 4f p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> , Me(n) | 419        | 0.574     | 344        | 0.908     | 382      |

#### Anthraquinone

| Dye                       | B3LYP      |           | wB97xD     |           | Observed |
|---------------------------|------------|-----------|------------|-----------|----------|
|                           | Wavelength | Intensity | Wavelength | Intensity |          |
| 5a 1-NH <sub>2</sub>      | 433        | 0.170     | 364        | 0.228     | 465      |
| 5b 1-OH                   | 392        | 0.172     | 333        | 0.229     | 405      |
| 5c 1, 2-diOH              | 417        | 0.123     | 342        | 0.189     | 416      |
| 5d 1, 4-diNH <sub>2</sub> | 462        | 0.322     | 408        | 0.368     | 550      |
| 5e 1, 4-diOH              | 427        | 0.274     | 372        | 0.337     | 476      |
| 5f 2-NH <sub>2</sub>      | 285        | 0.384     | 246        | 0.468     | 410      |
| 5g 2-NMe <sub>2</sub>     | 300        | 0.446     | 358        | 0.129     | 470      |

#### Nopthoquinone

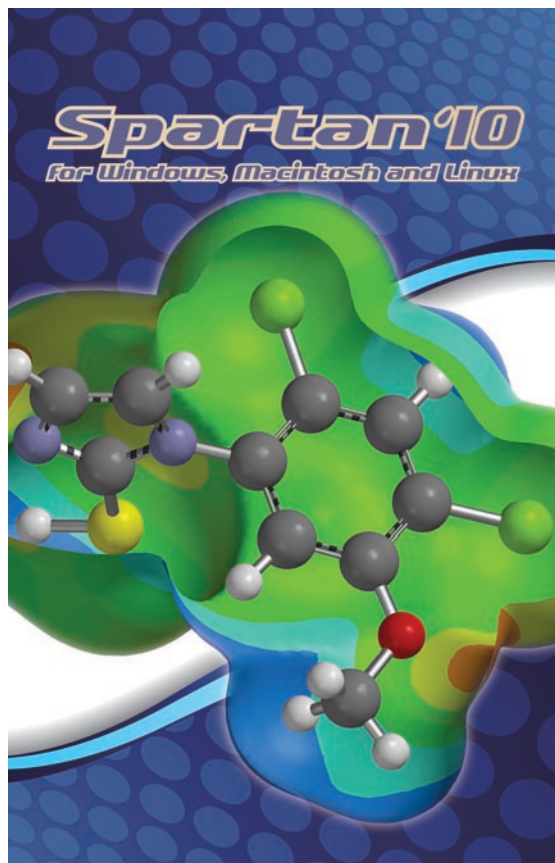
| Dye                                   | B3LYP      |           | wB97xD     |           | Observed |
|---------------------------------------|------------|-----------|------------|-----------|----------|
|                                       | Wavelength | Intensity | Wavelength | Intensity |          |
| 6a 2, 3-diCl-5-NH <sub>2</sub> -8-OMe | 465        | 0.156     | 396        | 0.185     | 540      |
| 6b 5-NH <sub>2</sub>                  | 461        | 0.130     | 386        | 0.162     | 484      |
| 6c 5-NH <sub>2</sub> -8-OMe           | 452        | 0.113     | 387        | 0.161     | 512      |
| 6d 5-OMe                              | 366        | 0.083     | 305        | 0.105     | 387      |

#### Malachite green

| Dye                  | B3LYP      |           | wB97xD     |           | Observed |
|----------------------|------------|-----------|------------|-----------|----------|
|                      | Wavelength | Intensity | Wavelength | Intensity |          |
| 7a None              | 440        | 1.381     | 420        | 1.304     | 621      |
| 7b 2-NO <sub>2</sub> | 467        | 0.440     | 429        | 1.375     | 637      |
| 7c 2-OMe             | 481        | 0.121     | 426        | 1.205     | 625      |
| 7d 2, 2'-diMe        | 451        | 1.277     | 431        | 1.219     | 634      |
| 7e 3-OMe             | 441        | 1.304     | 421        | 1.279     | 622.5    |
| 7f 4-Cl              | 444        | 1.353     | 422        | 1.302     | 627.5    |
| 7g 4-CN              | 452        | 1.305     | 429        | 1.330     | 643      |
| 7h 4-Me              | 441        | 1.329     | 418        | 1.268     | 616.5    |
| 7i 4-NO <sub>2</sub> | 468        | 1.010     | 431        | 1.331     | 645      |
| 7j 4-OH              | 442        | 1.273     | 416        | 1.224     | 602.5    |
| 7k 4-OMe             | 447        | 1.182     | 415        | 1.188     | 608      |

#### 文献

1. M.Adachi and S. Nakamura, Dyes and Pigm.17 (1991) 287.
2. A. Matsuura, H. Sato, W. Sotoyama, A. Takahashi and M. Sakurai, THEOCHEM 860 (2008) 119.
3. J.-D. Chai and M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 6615.

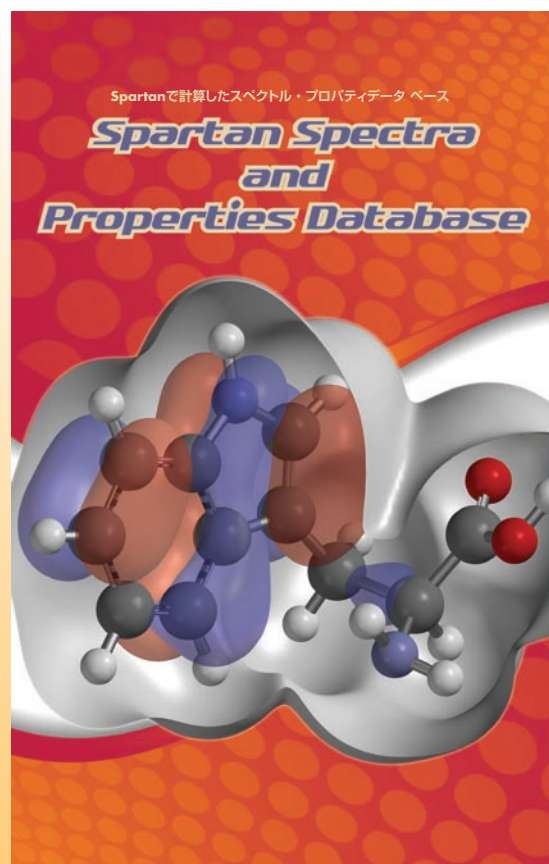
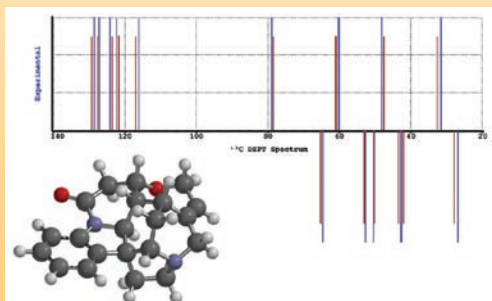


## NEW In Spartan'10

- 軌道エネルギーダイアグラム表示
- 「Surface」ダイアログの改善により主なサーフェスは1クリックで設定可能に
- 求核選択性の探索に使用可能なハイドライドポテンシャルサーフェスの導入
- サーフェスの切り抜き機能
- データベースの構造と反応の検索条件の改良
- IRスペクトルデータベースの検索方法の改良
- 分子/原子のプロパティおよびQSARプロパティの拡張
- PM6半経験パラメータ
- 熱化学レシピT1にケイ素(Si)、リン(P)の導入
- ラマンスペクトルの計算/表示機能
- NMRスペクトル表示の拡張:DEPT, HSQC, HMBC
- $^{13}\text{C}$ 化学シフトの計算精度向上
- データマイニング機能: 統計解析とグラフ化の拡張
- Spartan Spectra and Properties Database(SSPD)\*1へのインターフェイス  
IR/NMRスペクトル、分子/原子プロパティ、QSARプロパティを内蔵
- ドキュメント(Tutorial、Problems)の内包化
- WikipediaをSpartan画面から検索、表示
- HFおよびDFTにおける振動解析、およびRI-MP2における並列化処理
- フル64bitインプリメンテーション
- 複数ファイルの表示時にタブベースの管理を設定可能

## Spartan Spectra and Properties Database

Spartan Spectra and Properties Database(SSPD)は分子量500amuまでの有機低分子約75,000件に対して赤外、およびNMRスペクトル情報と様々な原子分子レベルのプロパティや構造活性相関で使用可能な各種プロパティを内蔵したデータベースで、そのすべてのプロパティはあらかじめSpartanで計算して得られたものです。各々のデータはT1熱力学的レシビによって得られた最安定の配座を元にして、EDF2/6-31G\*密度汎関数法により、求められています。データベースのそれぞれのエントリーは波動関数も保有しているので、分子軌道図や静電ポテンシャルマップなどのグラフィックスをすばやく「On-The-Fly」に計算し、表示することができます。SSPDはSpartan'10から部分構造、分子名、分子式から検索することができるほか(分光器から得られた)赤外スペクトルを検索条件とすることもできます。データベースの検索結果はリスト表示され、その候補をいつでもすぐに取り出すことができます。



米国法人 WAVEFUNCTION, INC. 日本支店

〒102-0083 東京都千代田区麹町3-5-2 BUREX麹町

Tel 03-3239-8339 Fax 03-3239-8340

E-mail japan@wavefun.com