

Pyridinium *N*-Phenoxide Betaine の

開殻性・非対称性と非線形光学特性の理論研究

¹阪大院基礎工, ²京大院工

○渡部晃希¹, 松井啓史¹, 岸亮平¹, 清水章弘², 吉田潤一², 中野雅由¹

Theoretical study on open-shell, asymmetry and nonlinear optical properties of Pyridinium *N*-Phenoxide Betaine

○Koki Watanabe¹, Hiroshi Matsui¹, Ryohei Kishi¹

Akihiro Shimizu², Jun-ichi Yoshida², Masayoshi Nakano¹

¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

²Graduate School of Engineering, Kyoto University, Japan

【Abstract】 In recent years, design guidelines for asymmetric new open-shell π -conjugated molecules, in which a donor and an acceptor weakly coupled with each other by π -conjugation, have been proposed. Pyridinium *N*-phenoxide betaine and its derivatives are considered to be candidates for such asymmetric open-shell π -conjugated molecules, since by changing the dihedral angle between the pyridine and phenol rings, the interaction between the donor and acceptor can be tuned. In this study, we investigate the relationship between the dihedral angle, open-shell characters, and nonlinear optical (NLO) properties of Pyridinium *N*-phenoxide betaine using the highly correlated *ab initio* molecular orbital and density functional theory methods.

【序】 二つの同種なラジカル部位を、 π 共役を通じて弱く相互作用させることで設計される対称開殻 π 共役系分子は、特異な構造や物性で注目を集め、近年盛んに研究が行われてきた。これに対し、高い HOMO 準位を持つドナーと、低い LUMO 準位を持つアクセプターを弱く相互作用させることで、非対称開殻 π 共役分子を設計できる[1]。一方、近年、非対称開殻 π 共役分子が、従来系の非線形光学 (NLO) 特性を凌駕する性質を示す可能性が理論モデルにより予測されている[2]。実在非対称開殻 π 共役系の候補として、フェノールとピリジンを用いた Fig. 1 のように結合させた Pyridinium *N*-phenoxide betaine 骨格を持つ系が考えられる。この系は、置換基等でピリジン環とフェノール環の二面角を変化させることにより、ドナーとアクセプターの相互作用の強さを変化させることができる。そこで本研究では Pyridinium *N*-phenoxide betaine の非対称性、開殻性及び NLO 特性の二面角に対する依存性について、高精度量子化学計算を用いて検討した。

【方法】 Pyridinium *N*-phenoxide betaine を (U)B3LYP/6-31+G* レベルで構造最適化した結果、二面角は約 30° になった。そこで、二面角を 30°–90° の範囲で変化させ、それぞれの角度で固定した制限付きの構造最適化を (U)B3LYP/6-31+G* レベルで行った。次に、各二面角において RCCSD、RCCSD(T)、UCCSD、UCCSD(T) 法による全エネルギー計算を 6-31+G* 基底関数系を用いて行った。開殻性の指標であ

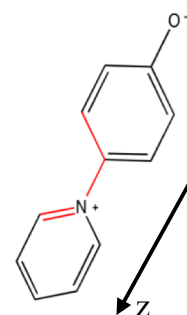


Fig.1. Pyridinium
N-Phenoxide Betaine

るジラジカル因子 γ は最低非占有自然軌道(LUNO)の占有数により、分子長軸 z 方向の第一超分極率 β 、第二超分極率 γ は有限場法によりそれぞれ算出した。以上の計算には Gaussian09 を用いた。

【結果・考察】全エネルギーの二面角依存性を Fig.2 に示す。UCCSD および UCCSD(T) の全エネルギーは二面角が 60° 付近で不連続になることが分かった。そこで以降の計算ではスピン制限解に基づく結果により議論を進めた。Fig.3 に RCCSD 法におけるジラジカル因子 γ の二面角依存性を示す。これより、全ての角度において γ は 0.1 を下回ることで、角度の増大に伴い γ は減少することが明らかとなった。RCCSD 法によるピリジン環およびフェノール環上の Mulliken 電荷を Fig. 4 に示す。二面角の増大に伴って、ピリジン環上の正電荷と、フェノール環上の負電荷がそれぞれ増大することが明らかとなった。これは、二面角の増大により、環同士の π 共役を通じた相互作用が弱くなり電荷が局在化するためであり、ジラジカル因子 γ の二面角増大にともなう減少は、イオン性の配置の寄与が増大するためであると考えられる。各二面角における β および γ の計算手法依存性を Fig.5、6 にそれぞれ示す。RCCSD と RCCSD(T)法は、ともに β 、 γ が 70° 付近でピークを持つが絶対値が大きく異なる結果が得られた。また RCCSD(T)法の γ は 30° – 50° で負になった。以上の結果より本系の NLO 特性の記述には高次の電子相関の取り込みが重要であると考えられる。また、DFT 計算は検討した全ての角度で閉殻解を与え、 80° – 90° でピークを持つことが分かった。LC-BLYP($\mu=0.33$) から得られた γ の最大値(4.90×10^6 a.u. at 80°)は、世界最大級の二光子吸収断面積を持つ対称開殻 π 共役系であるジフェナレニル化合物(IDPL)の γ 値(1.75×10^6 a.u.)を上回る大きさであることが分かった[3]。詳細は当日報告する。

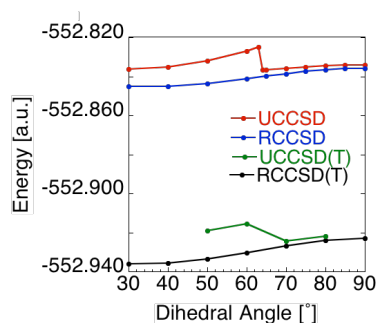


Fig.2. Total energy vs. dihedral angle

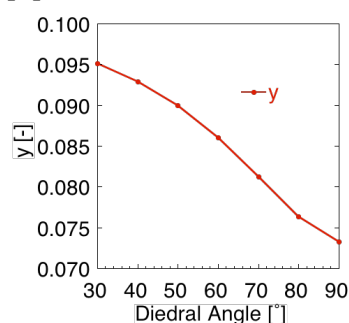


Fig.3. γ vs. dihedral angle

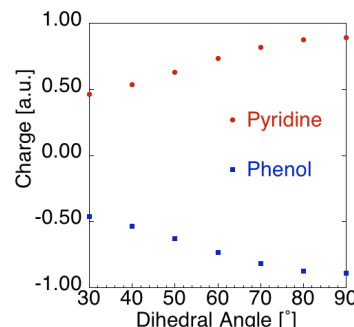


Fig.4. Partial charge vs. dihedral angle

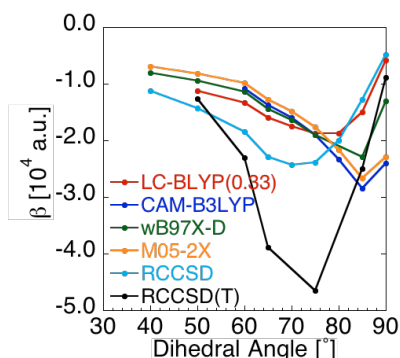


Fig.5. β vs. dihedral angle

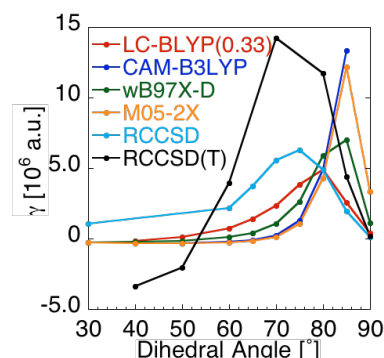


Fig.6. γ vs. dihedral angle

【参考文献】

- [1] J. Fabian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **28**, 677 (1989)
- [2] M. Nakano, B. Champagne, *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013)
- [3] R. Kishi et al., *J. Chem. Phys.* **132**, 094107 (2010)