

Push-pull-biphenyl (PPB) 誘導体の開殻性、電荷移動性、非線形光学物性の相関とねじれ角依存性に関する理論研究

¹阪大院基礎工, ²阪大院理

○北野奨実¹, 山根正暉¹, 當波孝凱¹, 岸亮平¹, 平尾泰一², 久保孝史², 中野雅由¹

Theoretical Study on Twisted Angle Dependence of Correlations between Push-Pull-Biphenyl Derivatives in Open-shell Nature, Charge Transfer, and Nonlinear Optical Properties

○Shoma Kitano¹, Masaki Yamane¹, Takayoshi Tonami¹, Ryohei Kishi¹, Yasukazu Hirao², Takashi Kubo², Masayoshi Nakano¹

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Graduate School of Science, Osaka University, Japan

【Abstract】

Recently, we have theoretically predicted that asymmetric open-shell singlet systems have a potential to exhibit significantly enhanced nonlinear optical (NLO) properties compared to their symmetric and closed-shell counterparts. In this study, we focus on a push-pull-biphenyl derivative as a candidate of asymmetric open-shell singlet systems with tunable open-shell and asymmetric characters through the control of twisted angle θ between the donor and acceptor parts. We here investigate θ dependence of open-shell character, asymmetry and third-order NLO properties of this system by using several quantum chemical calculation methods.

【序】近年の理論、実験に基づく研究により、中間の開殻性を有する対称一重項開殻分子系が、従来の閉殻分子系に比べて著しい三次非線形光学 (NLO) 特性の増大を示すことが明らかになってきた [1]。一方、理論モデルによる予測からは、電荷分布の非対称性を導入した非対称開殻一重項分子において、対称系をさらに凌駕する三次 NLO 特性を示す可能性が示唆されており [2]、その分子設計に注目が集まっている。非対称開殻 π 共役系の候補として、ビフェニルにドナーとアクセプターを導入した Push-pull-biphenyl (Fig. 1, **1**) が考えられる。この系は、類縁体が合成されている実在系でもあり [3]、化学修飾などによりねじれ角 θ を変化させることで、ドナー-アクセプター間の相互作用強度が変化する一方、中央の π 結合の開裂に伴う開殻性の変化も期待されるため、開殻性と非対称性を同時に制御できる可能性がある。分子 **1** は中性閉殻(NC)、中性開殻(NO)、双性イオン閉殻(ZC)の三種類の共鳴構造を描くことができ(Fig. 1)、その寄与は θ に応じて変化すると考えられる。そこで本研究では分子 **1** の開殻性、非対称性および三次 NLO 特性の θ 依存性について、複数の量子化学計算法を用いて検討した。

【方法 (実験・理論)】分子 **1** の構造最適化を UNOCASSCF(12,12)/6-31+G*レベルで行った結果、 $\theta = 0^\circ$ で安定構造が得られた。そこで、 $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ の範囲で θ を 10° ずつ変化させ、 θ を固定した条件で構造最適化を行った。開殻性の指標であるジラジカル因

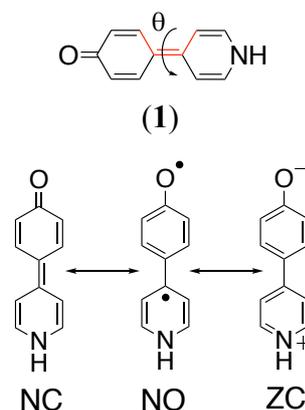


Fig.1. Push-pull-biphenyl (**1**) and resonance structure

子 y は最低非占有自然軌道 (LUNO) の占有数により算出する。電子状態計算法依存性を検討するため、UNOCASSCF(12,12)での結果の他に、PUHF、UCCSD、UB3LYP、LC-UBLYP ($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$)、CAM-UB3LYP の各手法を用いて計算を行った。分子長軸方向の静的第二分極率 γ は全エネルギーに基づく有限場法により算出し、UCCSD(T)の結果を参照として、LC-UBLYP($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$)、CAM-UB3LYP、 U_{ω} B97-XD の各種汎関数を用いて計算を行った。以上の計算は 6-31+G*基底関数系を用い、全ての電子状態計算は、Gaussian09 プログラムパッケージを用いて行った。

【結果・考察】全エネルギーのねじれ角 θ 依存性を Fig. 2 に示す。 $\theta = 0^\circ$ で最も低くなり、 θ の増加に伴って滑らかにエネルギーが増加した。Fig. 3 にジラジカル因子 y を Fig. 4 に電荷の非対称性を表すピリジン環側の NPA 電荷の総和 Q の θ 依存性をそれぞれ示す。UCCSD の結果は、 $\theta = 0^\circ$ では $y = 0.048$ 、 $Q = 0.308$ となり、中性閉殻型の共鳴構造の寄与が大きいと考えられる。 $\theta = 90^\circ$ では $y = 1$ 、 $Q = 0$ となり、中性開殻型の寄与が大きく、双性イオン閉殻型の寄与はほぼないと考えられる。一方、 y 、 Q ともに中程度の値を取る領域は $\theta = 60^\circ - 80^\circ$ 付近に存在し、この領域では開殻性と非対称性が共存すると考えられる。UB3LYP を除く各汎関数は UCCSD の傾向を定性的に再現しており、HF 交換項の割合により $\theta = 90^\circ$ で異なる電子構造が予測された。 $\theta = 60^\circ - 90^\circ$ における γ の結果を Fig. 5 に示す。UCCSD(T)では開殻性と非対称性が共存する $\theta = 75^\circ$ でピーク値 $\gamma = 20.2 \times 10^6 \text{ a.u.}$ をとり、この値は $\theta = 0^\circ$ ($6.11 \times 10^4 \text{ a.u.}$) および 90° ($8.50 \times 10^4 \text{ a.u.}$) に比べて大きく増大する結果が得られた。一方、検討した各種 DFT 汎関数では、ピーク位置は $75^\circ - 80^\circ$ となるが、ピークの絶対値は大きく過大評価する結果が得られた。このことから開殻性と非対称性が共存する領域では、三次 NLO 特性が著しく増大する一方、計算による評価は電子相関手法に大きく依存することが明らかになった。

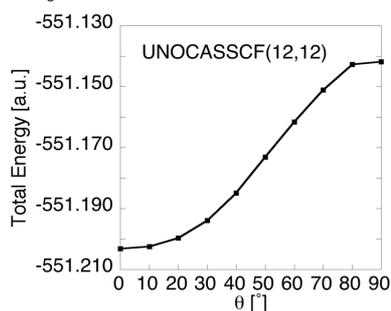


Fig. 2. θ dependence of total energy at UNOCASSCF(12,12)

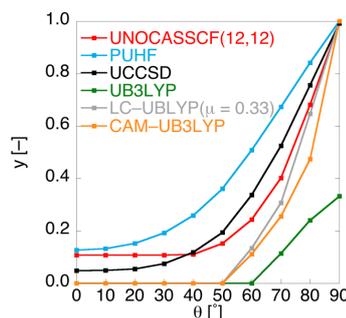


Fig. 3. θ dependence of y

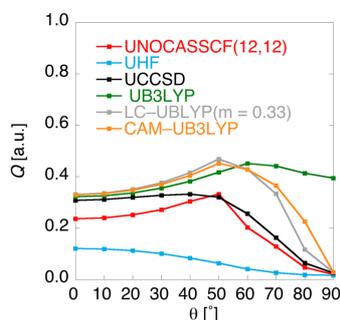


Fig. 4. θ dependence of Q

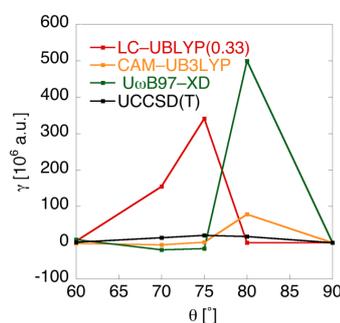


Fig. 5. θ dependence of γ

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Phys. Chem. Lett. (Perspective)* **6**, 3126 (2015)
- [2] M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013)
- [3] V. Diemer et al., *Tetrahedron Letters* **46**, 4737 (2005)