

Pyridinium *N*-Phenoxide Betaine とその π 拡張系の 開殻性と非線形光学物性の理論研究

¹阪大院基礎工, ²分子科学研究所

○渡部晃希¹, 岸亮平¹, 清水章弘¹, 中野雅由^{1, 2}

Theoretical Study on Open-Shell Characters and Nonlinear Optical Properties of Pyridinium *N*-Phenoxide Betaine and Its π -Extended Systems

○Koki Watanabe¹, Ryohei Kishi¹, Akihiro Shimizu¹, Masayoshi Nakano^{1, 2}

¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

Institute for Molecular Science, Japan²

【Abstract】 Recently, introduction of charge asymmetry to open-shell singlet molecules is predicted to cause a significant enhancement of third-order nonlinear optical (NLO) properties. Twisted intramolecular charge transfer (TICT) chromophores are considered as candidates of such asymmetric open-shell systems, since the intramolecular interaction between the donor and acceptor parts can be tuned by changing the dihedral angle between them. In this study, we investigate the dihedral angle dependences of open-shell characters, asymmetries, and third-order NLO properties of pyridinium *N*-phenoxide betaine and its π -extended systems by using the *ab initio* correlated molecular orbital and density functional theory methods.

【序】 最近の我々の理論研究から、一重項開殻分子に電荷分布の非対称性を導入した場合、開殻性や非対称性の程度によって非線形光学 (NLO) 物性が著しく増大する領域が存在すること示されている[1]。このような増大領域の条件を満たす可能性がある実在非対称開殻分子系の候補として Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) 化合物が考えられる。TICT 化合物は、ドナーとアクセプターを単結合によって直接結合させた部分を持つ分子であり[2]、ドナー-アクセプター間の基底・励起状態における CT 性がねじれ角を通じて制御されうることを利用して、主に二次 NLO 材料としての検討が理論・実験両面から行われている[3, 4]。TICT 状態を取る最も単純な骨格の1つである Pyridinium *N*-phenoxide betaine (Fig. 1, **1**) では、Zalesny らによる半経験的分子軌道計算から、二面角が 80° 付近で大きな三次 NLO 物性 (第二超分極率 γ) を有することが予想されている[5]。

これら既往の TICT 化合物の NLO 物性に関する研究は開殻分子を対象としたものであったが、分子 **1** の骨格をもとにした分子設計により、非対称性を保ちつつ開殻性を発現することも期待できる。本研究では分子 **1** の π 共役拡張系 (Fig. 1, **2, 3**) について、開殻性、非対称性および三次 NLO 物性の二面角依存性を量子化学計算により検討した。

【方法 (実験・理論)】 各分子 **1-3** について、完全構造最適化と、ドナー-アクセプター間の二面角 θ を 30° ~ 90° の間で固定

した部分構造最適化を UB3LYP/6-31+G* レベルで、真空中で行った。開殻性の指標であるジラジカル因子 y は LC-UBLYP/6-31+G* レベルで求めた自然軌道 LUNO の占有数として定義し、基底状態の電荷分布の非対称性はドナー側・アクセプター側の Mulliken 電荷の部分和を用いた。C-N 結合軸方向成分の静的第二超分極率 γ は、全エ

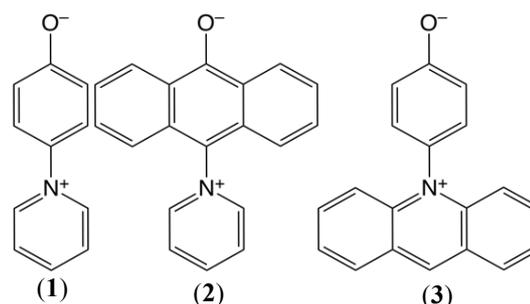


Fig. 1. Pyridinium *N*-phenoxide betaine (**1**) and its π -extended systems (**2-3**)

エネルギーの外部静電場に関する差分に基づく有限場法を用いて計算した。分子 **1** については CCSD および CCSD(T) 法による全エネルギーを用いて γ の計算を行い、種々の DFT 汎関数を用いた場合の結果と比較した。全ての計算は Gaussian09 を用いて行った。

【結果・考察】 各分子の完全構造最適化後の θ とその構造における y の計算結果を Table 1 に示す。安定構造における θ は $1 < 2 < 3$ の順に大きくなり、分子 **1**、**2** は安定構造で閉殻である一方、分子 **3** は中間の開殻性を示す結果が得られた。最も単純な閉殻分子 **1** の γ の θ および手法依存性の結果を Fig. 2 に示す。参照となる RCCSD(T) の γ の結果は、 $30^\circ - 50^\circ$ では負の値を持つがその後急激に増大して正の値に転じ、 75° で最大値 (26.6×10^5 a.u.) を取った後、再び減少した。大きな θ で最大値を取る結果は、Zaleśny らが得た結果と同様の傾向である。RCCSD も同様の傾向を示したが、 γ のピーク値 (10.4×10^5 a.u.) は RCCSD(T) の約 39% であり、高次の電子相関が γ の絶対値の記述において重要であることが示唆される。今回検討した種々の DFT 汎関数のうち、LC-BLYP ($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$) は、ピーク値は RCCSD(T) の 19%、RCCSD の 49% であるが、これら高精度電子状態法と同じく 75° でピーク値を与えた。CAM-B3LYP、 ω B97X-D、M05-2X はピーク位置が角度の大きな領域にシフトする結果を得た。以上の結果より、LC-BLYP ($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$) が検討した中で最も γ の θ 依存性を定性的に再現できると考え、 π 共役拡張系の計算に適用した。

次に開殻性を示した分子 **3** に着目し、 y とドナー側およびアクセプター側の Mulliken 電荷の部分和および γ の θ 依存性を検討した (Fig. 3)。その結果、 y は θ が 30° では 0.4 程度であり、 60° 付近までは徐々に減少していき、 65° 以降からは $y=0$ の閉殻となる結果が得られた。Mulliken 電荷の部分和の結果から、 θ の増大に伴い基底状態の双性イオン性が強くなる結果が得られ、 60° 付近は開殻性と非対称性が共存する領域であることが示唆される。 γ の結果はこの領域で顕著に増大しており、分子 **3** は非対称開殻系の有望な候補である可能性が示された。その他の分子の結果に関する詳細な解析は当日報告する。

Table 1. Dihedral angle θ and diradical character y of fully optimized geometry

	1	2	3
θ [$^\circ$]	30.9	54.5	61.3
y [-]	0	0	0.43

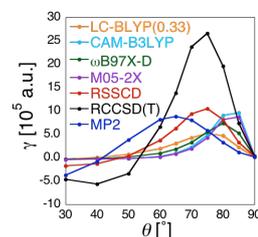


Fig. 2. Dihedral angle θ dependences of γ of **1**

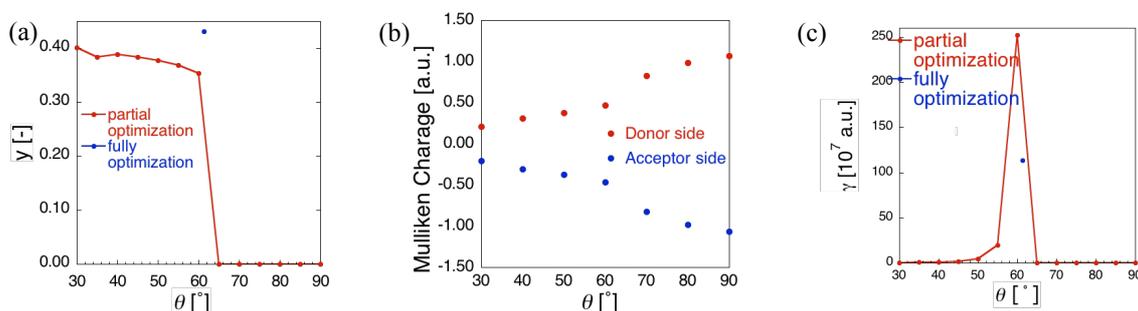


Fig. 3. Dihedral angle θ dependences of y (a), partial sums of Mulliken charges (b) and γ (c) of **3**

【参考文献】

[1] M. Nakano, B. Champagne, *J. Chem. Phys.*, **138**, 244306 (2013) [2] Z. R. Grabowski et al., *J. Lumin.*, **18/19**, 420 (1979) [3] I. D. L. Albert et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11174 (1998) [4] H. Kang et al., *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **44**, 7922 (2005) [5] R. Zaleśny et al., *J. Phys. Chem.*, **4032**, 106 (2002)