

4P102

金属—金属多重結合系におけるジラジカル因子と三次非線形光学物性の 相関に関する理論的研究

(阪大院基礎工) ○福井仁之, 米田京平, 岸亮平, 中野雅由

E-mail: hfukui@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】我々は理論および高精度量子化学計算に基づき、新規な非線形光学(NLO)物質として開殻分子系を提案している。特に、一重項ジラジカル分子系に注目し、「中間のジラジカル性を有する一重項開殻分子系の第二超分極率(γ)は、閉殻分子系や完全開殻系と比較し著しく増大する)ことを見出し(一重項ジラジカル分子系の第二超分極率の構造-特性相関)、その増大機構の解明および開殻非線形光学材料の物質設計を行ってきた[1,2]。一方、金属-金属直接結合錯体は結合次数3を超える分子として長年注目を集め、実験、理論の両分野から多くの研究がなされている。金属-金属直接結合錯体の多重結合性は図1に示すようなd軌道間の相互作用に由来しているが、錯体中の核間距離(2.2Å前後)では $d\pi$ や $d\delta$ 結合が弱いため、系がマルチラジカル性をもつ可能性がある。特にCr-Cr結合を含む錯体は、核間距離が配位子に依存して1.8Åから2.6Åと幅広く変化することが知られているが、これにより核間距離に応じた大きな開殻性の変化を示すと考えられる。金属-金属直接結合錯体は金属間のd-d共役、金属-配位子間d-p共役により大きなNLO物性を示すことが期待されているが、これまで金属-金属直接結合錯体における系の開殻性とNLO物性との相関に注目した研究は皆無である。本研究では、 Cr^{2+} - Cr^{2+} 系において核間距離(R)を1.6Åから3.5Åまで変化させ、系の γ 値を算出する。また、 $d\sigma$ 、 $d\pi$ 、 $d\delta$ 軌道のジラジカル性と γ への寄与の大きさも検討する。これらの結果をもとに、各d軌道のジラジカル性と γ への寄与の相関を議論する。

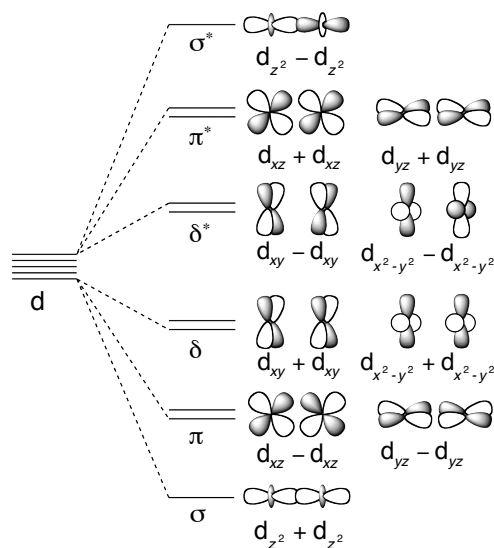


図1. d-d相互作用

【計算手法・モデル系】 Cr^{2+} の電子配置は $[Ar]4s^03d^4$ であるため、 Cr^{2+} - Cr^{2+} の電子配置は $s^2p^4d^2$ となり、一つの σ 結合、二つの同等な π 結合、一つの δ 結合を形成する。本研究では、 $d\sigma$ 、 $d\pi$ 、 $d\delta$ 軌道のジラジカル因子をUHF法で得た自然軌道のHOMO- i 及びLUMO+ i の占有数から算出する[3,4]。ここで、ジラジカル因子は0から1の値をとり、0と1はそれぞれ閉殻、完全ジラジカルに対応する。静的 γ の結合軸方向(z 軸方向とする)成分は、有限場(Finite-field)法に基づき、UCCSD(T)法で求めた外場存在下でのエネルギーから算出される。各d軌道の γ への寄与(γ_i)は、UCCSD法で得られる一電子縮約密度の電場による3階微分 $\rho_i^{(3)}$ を用いて次式により算出される。

$$\gamma_i = -\frac{1}{3!} \int r_z \rho_i^{(3)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

ここで、 $\rho_i^{(3)}$ は

$$\rho_i^{(3)}(\mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial F_z^3} \left\{ n_{H-i} \phi_{H-i}^*(\mathbf{r}) \phi_{H-i}(\mathbf{r}) + n_{L+i} \phi_{L+i}^*(\mathbf{r}) \phi_{L+i}(\mathbf{r}) \right\} \Big|_{F_z=0}$$

で表される[5]。ここで、 $\{\phi_k\}$ は自然軌道、 $\{n_k\}$ は占有数である。各自然軌道対(ϕ_{H-i} , ϕ_{L+i})からの寄与 γ_i の総和はエネルギーを用いた有限場法から算出される γ と一致する。これらの計算では、Huzinaga の MIDI 基底関数を分極関数で拡張した MIDI+pdfg 基底関数を用いる。

【結果】まず、UCCSD 法が UCCSD(T)法による結果をどの程度再現するか検討する。表 1 に結果を示す。核間距離 R が 2.5Å 以上では UCCSD 法は UCCSD(T)法とほぼ同じ値を与えることがわかった。2.0Å では他の場合より再現性は低い、それでも 80%以上の一致を示している。この結果から、UCCSD 法は系の γ の変化をほぼ定量的に記述できることがわかる。次に、 R と軌道のジラジカル

表 1. UCCSD と UCCSD(T)の γ [a.u.]の比較

R [Å]	2.0	2.5	3.0	3.5
UCCSD	425	1318	1728	1057
UCCSD(T)	508	1376	1753	1064
$\frac{\text{UCCSD}}{\text{UCCSD(T)}}$	0.84	0.96	0.99	0.99

因子について議論する。図 2 に示すように、 R が大きくなると軌道のジラジカル因子は増加する。それぞれの核間距離において、ジラジカル因子は $d\delta > d\pi > d\sigma$ の順であるが、 $R = 1.6\text{\AA}$ ではわずかに $d\sigma > d\pi$ となっている。図 3 に R と γ の関係を示した。 R が大きくなると γ は増加し、 $R = 2.8\text{\AA}$ で最大値に達すると、その後は減少することがわかった。各 d 軌道の寄与も図 3 に示す。この図より、 $d\sigma$ 軌道の寄与は $d\pi$ 、 $d\delta$ 軌道に比べ非常に大きいこと、また、 R と γ の関係は主に $d\sigma$ 軌道によって支配されていることが明らかとなった。 $d\sigma$ 軌道の寄与が最大値に達するのは $R = 2.8\text{\AA}$ のときであり、このとき $d\sigma$ 軌道のジラジカル因子は 0.771 であることから、 $d\sigma$ 軌道のジラジカル性とその γ への寄与の関係も一重項ジラジカル系の γ の構造-特性相関に従うことが判明した。また、同じ中間ジラジカル性でも軌道対称性の種類により寄与の大きさが異なる ($d\sigma$ の寄与 \gg $d\pi$ の寄与 $>$ $d\delta$ の寄与) ことも判明した。有機分子系では σ 軌道が中間のジラジカル性を持つような分子を作るのは難しいが、金属-金属直接結合錯体では配位子で金属を固定できるため中間のジラジカル性を持つ σ 結合が実現可能であると予想され、物質設計の観点からも興味深い。

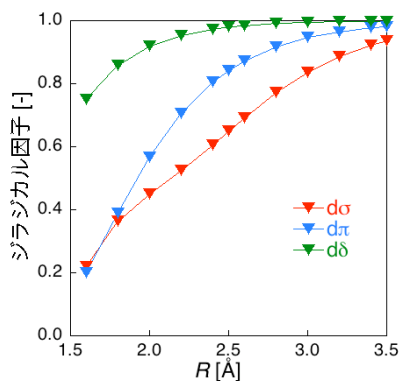


図 2. 核間距離 R とジラジカル因子

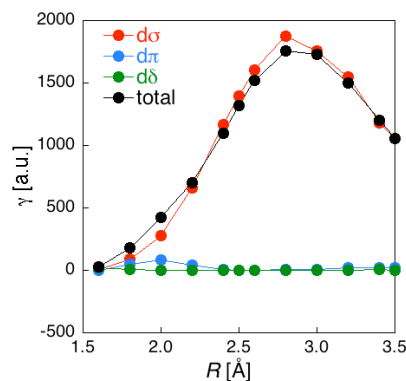


図 3. 核間距離 R と γ 、 γ への寄与

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., J. Chem. Phys. **125**, 074113 (2006). [2] M. Nakano et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 033001 (2007). [3] K. Yamaguchi, Self-Consistent Field: Theory and Applications; R. Carbo, M. Klobukowski, Eds.; Elsevier:Amsterdam, 1990, p.727. [4] S. Yamanaka et al., J. Mol. Structure **310**, 205 (1994). [5] Prepared for submission.