

# 1E16

## 開殻一重項金属-金属結合系の第二超分極率に関する理論的研究

(阪大院基礎工) ○福井仁之, 井上雄大, 重田育照, 中野雅由

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

**【序】**我々は量子化学に基づき、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開殻一重項分子系の第二超分極率( $\gamma$ )は、閉殻分子系や完全開殻分子系と比較し著しく増大する」ことを見出し、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-金属直接結合を有する遷移金属二核錯体は結合次数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[3]。遷移金属間の多重結合は図1に示すようなd軌道間の相互作用に由来しているが、錯体中の結合距離ではd-d相互作用が弱いために、 $d\sigma$ 、 $d\pi$ 、 $d\delta$ 軌道それぞれがジラジカル性を持つ一重項マルチラジカル錯体であることが量子化学計算から示唆されている。この種の錯体では配位子の種類により金属-金属結合距離と有効結合次数が変化することが知られており、それに伴うジラジカル性の変化も期待される。

金属-金属結合を有する遷移金属二核錯体は安定な一重項マルチラジカル性を示す化合物として非常に興味深い錯体であるが、そのNLO物性に着目した研究は少なく、特に、開殻性(マルチラジカル性)との相関に焦点を当てた研究は皆無である。そこで本研究では、この種の錯体の三次NLO物性(静的 $\gamma$ )を開殻性の観点から検討し、その発現機構を解明する[4]。

**【モデル系・計算手法】**実際の錯体では、金属-配位子間の電荷移動や金属-金属結合の開殻性に対する配位子の影響など、配位子に起因した $\gamma$ への効果は無視できないが、本研究では金属-金属結合の開殻性と $\gamma$ の相関に焦点を当てるため、配位子のない遷移金属二核系をモデル系として扱う。典型的な遷移金属二核錯体であるCr(II)二核錯体は電子相関の強い系として知られており、 $d\sigma$ 、 $d\pi$ 、 $d\delta$ 軌道それぞれが中程度以上のジラジカル性を有すると期待されることから、Cr(II)-Cr(II)系をモデル系として選び、そのジラジカル性と静的 $\gamma$ の相関を検討した。また、比較対象として電子相関の弱いMo(II)-Mo(II)系も取り扱う。Cr(II)、Mo(II)の電子配置はそれぞれ[Ar](3d)<sup>4</sup>(4s)<sup>0</sup>、[Kr](4d)<sup>4</sup>(5s)<sup>0</sup>であるため、Cr(II)-Cr(II)系とMo(II)-Mo(II)系はともに一つの $d\sigma$ 結合、二つの同等な $d\pi$ 結合、一つの $d\delta$ 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 $[\gamma(dX), X = \sigma, \pi, \delta]$ 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[5,6]。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 $\gamma$ の結合軸方向成分は、有限場法に基づき、UCCSD法で求めた外場存在下でのエネルギーから算出される。本研究では各軌道のジラジカル性と $\gamma$ との相関を詳細に解析するため、 $\gamma$ を $d\sigma$ 、 $d\pi$ 、 $d\delta$ 軌道の寄与 $[\gamma(dX), X = \sigma, \pi, \delta]$ に分解する。これらの値は、

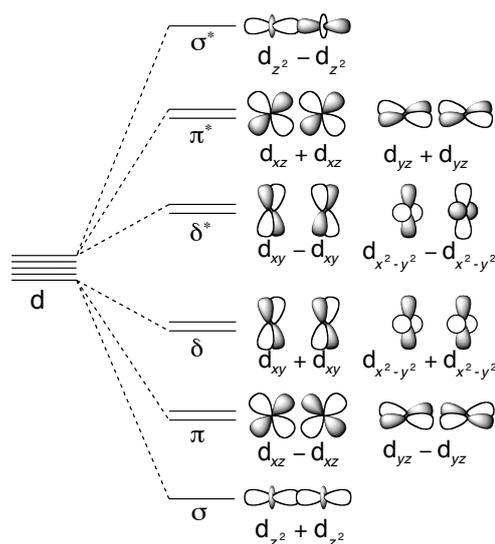


図1. d-d相互作用

UCCSD 法で得られる一電子縮約密度の電場による 3 階微分を用いて算出される[7]。これらの計算では、Stuttgart/Dresden の ECP を用いた擬相対論的基底関数 SDD を使用した。

**【結果】**図 2 に Cr(II)–Cr(II)系における、 $y(dX)$ と $\gamma(dX)$  および系の $\gamma$ の結合距離( $R$ )依存性を示す。ここで、 $\gamma(d\pi)$ は等価な二つの  $d\pi$ 軌道のうちの一方の寄与のみを表している。また、図中の色を付けた領域は実在系の結合距離の範囲を表している。 $y(dX)$ は結合距離が長くなるにつれて増大するが、 $R > 1.6 \text{ \AA}$  では、どの  $R$ においても  $y(d\delta) > y(d\pi) > y(d\sigma)$  という傾向が得られた。 $\gamma(dX)$ の  $R$  依存性に注目すると、 $\gamma(d\sigma)$ と $\gamma(d\pi)$ は  $R$  の増加とともに増大し、最大値に達した後、減少することが明らかとなった。 $\gamma(d\sigma)$ と $\gamma(d\pi)$ が最大に達する時の  $y(d\sigma)$ と  $y(d\pi)$ の値はそれぞれ 0.776 と 0.576 であり、ある軌道の $\gamma$ に対する寄与はその軌道のジラジカル性が中程度の時に大きくなることが示唆された。 $\gamma(d\sigma)$ と $\gamma(d\pi)$ はそれぞれ中程度の  $y$  で最大値に達するが、そのときの値は $\gamma(d\sigma) \gg \gamma(d\pi)$ である。実在系の結合距離の範囲内では、 $d\sigma$ 軌道の寄与が系の $\gamma$ に対して主寄与であることが明らかとなった。この結果は、Cr(II)–Cr(II)結合を持つCr(II)二核錯体は” $\sigma$ -dominant”の三次 NLO 系であることを示唆している。

Mo(II)–Mo(II)系でも Cr(II)–Cr(II)系と同様の結果が得られたが (図 3)、同じ  $R$  で比較した場合  $y(dX)$  が Cr(II)–Cr(II)系よりも小さいこと、 $\gamma(dX)$ が最大値に達する  $R$  は Cr(II)–Cr(II)系よりも大きいことが判明した。また、実在系の結合距離では  $d\pi$ や  $d\delta$ 軌道の寄与が大きいことも明らかとなり (図 4)、Mo(II)二核錯体は” $\pi$ -dominant”または” $\delta$ -dominant”の三次 NLO 系であることが示唆された。以上の結果は、従来の $\pi$ -dominant な有機 NLO 系には見られない特性であり、結合様式とその開殻性に基づく新たな非線形光学物性発現機構が提案できる。結果の詳細は当日報告する。

**【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] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, Multiple Bonds between Metal Atoms; F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, Eds.; Springer: New York, 2005. [4] H. Fukui et al., J. Phys. Chem. Lett. 10.1021/jz2007897 (2011). [5] K. Yamaguchi, Self-Consistent Field: Theory and Applications; R. Carbo, M. Klobukowski, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1990, p.727. [6] S. Yamanaka et al., J. Mol. Structure **310**, 205 (1994). [7] M. Nakano et al., Theor. Chem. Acc. 10.1007/s00214-010-0871-y (2011).

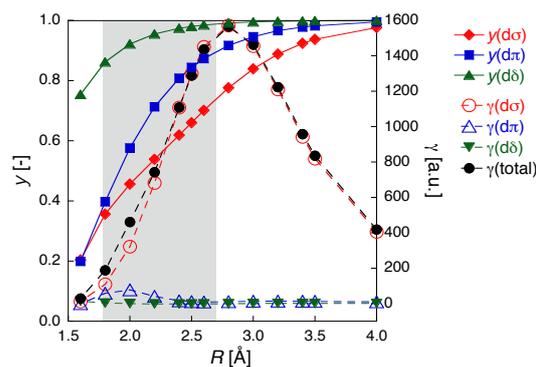


図 2. Cr(II)–Cr(II)系の結合距離( $R$ )と  $y$ 、 $\gamma$ の関係

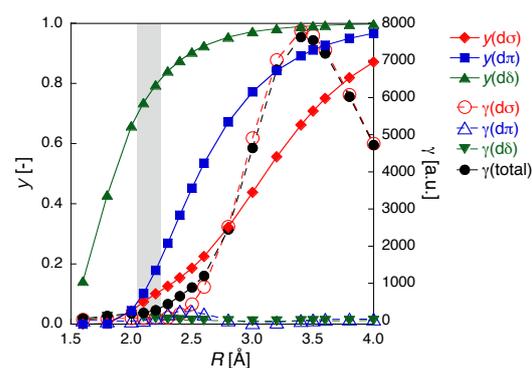


図 3. Mo(II)–Mo(II)系の結合距離( $R$ )と  $y$ 、 $\gamma$ の関係

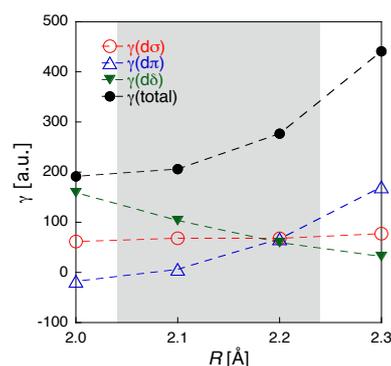


図 4. Mo(II)–Mo(II)系の結合距離( $R$ )と  $y$