

(阪大院基礎工) ○井上雄大、福井仁之、重田育照、中野雅由

【序】我々は量子化学に基づき、新たな非線形光学(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(γ)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-金属結合を有する一重項多核遷移金属錯体は、遷移金属核が一次元に並ぶ構造的特徴や、遷移金属間に直接結合が形成される特異な結合様式のために注目を集めているが、d-d 軌道相互作用により開殻一重項性を示すという点でも興味深い。この種の錯体では開殻一重項性や、金属-配位子間の電荷移動、d-d 電子共役の相乗効果により著しく大きな三次 NLO 物性を示すことが期待される。金属-金属結合の開殻一重項性が三次 NLO 物性に及ぼす効果を検討するため、我々は以前、配位子のない遷移金属二核系において結合の開殻性と静的 γ の相関を検討した[3]。この系は図 1 に示すような d-d 軌道相互作用により dX 軌道($X = \sigma, \pi, \delta$)を形成し、それぞれの軌道がジラジカル性を示す。これまでの研究から、(1) 各軌道の γ への寄与は中間ジラジカル性で極大を示すが、そのときの結合距離は軌道及び金属種に依存すること、(2) 大きな γ を示す結合距離領域では中間ジラジカル性をもつ d σ 軌道が主寄与であること、が明らかになった。

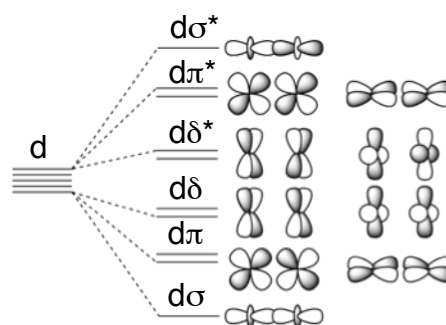


図 1. d-d 軌道相互作用

高効率な三次 NLO 物性を持つ遷移金属錯体の構造-特性相関の解明のために、 γ に対する配位子の効果や多核化の効果の検討が必要であるが、そのような系では UCCSD 法などの高精度な *ab initio* 分子軌道法の適用が計算コストの面で困難である。一方、いくつかの開殻一重項有機分子系においては、range separating parameter (μ)として 0.33 を用いた LC-UBLYP 法[4]が UCCSD(T)法による γ 値をよく再現することが判明した[5]。そこで本研究では、金属-金属結合を持つ遷移金属多核錯体の γ の計算に最適な μ 値を提案するため、遷移金属二核系の γ の μ 依存性を検討し、UCCSD 法の結果を再現する μ 値の探索を行う。

【モデル系・計算手法】本研究では、モデル系としてCr(II)-Cr(II)、Mo(II)-Mo(II)、W(II)-W(II)、V(II)-V(II)、Mn(III)-Mn(III)を検討するが、本要旨ではCr(II)-Cr(II)系の結果を取り上げ、他の系については当日報告する。Cr(II)の電子配置は $[\text{Ar}](3d)^4(4s)^0$

であるため、Cr(II)–Cr(II)系は一つの $d\sigma$ 結合、二つの同等な $d\pi$ 結合、一つの $d\delta$ 結合を持つ四重結合の系である。

モデル系の静的 γ の結合軸方向成分は有限場法に基づき、LC-UBLYP法で求めた外部電場存在化でのエネルギーから算出する。この計算において、全ての遷移金属原子に対してStuttgart/DresdenのECPを用いた擬相対論的基底関数SDDを使用した。実際の二核錯体では、配位子の種類により金属間の結合距離が変化し、それに応じて各 dX 軌道のジラジカル性も変わり、その結果、系の γ も大きく変化する。そこで本研究では、様々な結合距離(R)において γ を算出し、その μ 依存性を検討する。大きな γ を示す金属–金属多核錯体の分子設計指針構築のためには、 γ の最大値と、それを与える結合距離 R を正しく予測できることが重要である。本研究では、主にこの二点についてUCCSD法の結果をバランスよく再現するようLC-UBLYP法の μ 値を最適化する。

【結果】 図2に、いくつかの μ におけるCr(II)–Cr(II)系の γ 値の核間距離 R 依存性を示した。 μ の増加とともに γ の最大値は減少し、最大値を与える R も減少する傾向が明らかとなった。UCCSD法は $R = 2.8 \text{ \AA}$ において最大値1570 a.u.を与えるが、この結果とLC-UBLYP法の結果を比較し最適な μ を検討する。 $\mu = 0.33$ のLC-UBLYP法は、開殻一重項有機分子系ではUCCSD法の結果をよく再現していたが、Cr(II)–Cr(II)系では γ の最大値を過大評価し(3090 a.u.)、最大の γ を与える核間距離も過大に見積もる ($R = 3.2 \text{ \AA}$)。UCCSD法による γ の最大値を最もよく再現しているのは $\mu = 0.6$ であるが(1470 a.u.)、最大の γ 値を与える核間距離の面では $\mu = 0.7 - 0.9$ [γ の最大値は1219 a.u. ($\mu = 0.7$)、955 a.u. ($\mu = 0.9$)] がよく、 $\mu = 0.6$ は0.2 \AA だけ大きな値を与えている。これら二つの点でバランスよくUCCSD法を再現しているのは $\mu = 0.6 - 0.7$ のLC-UBLYP法である。Cr(II)–Cr(II)系と同様の結果が他のモデル系においても見られ、多くの遷移金属二核系でUCCSD法の結果を再現する計算手法は $\mu = 0.7$ のLC-UBLYP法であることが判明した。詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., J. Phys. Chem. A **109**, 885 (2005). [2] M. Nakano et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 033011 (2007). [3] H. Fukui et al., J. Phys. Chem. Lett. 10.1021/jz2007897 (2010). [4] H. Iikura et al., J. Chem. Phys. **115**, 3540 (2001). [5] S. Bonness et al., Chem. Phys. Lett. **493**, 195 (2010).

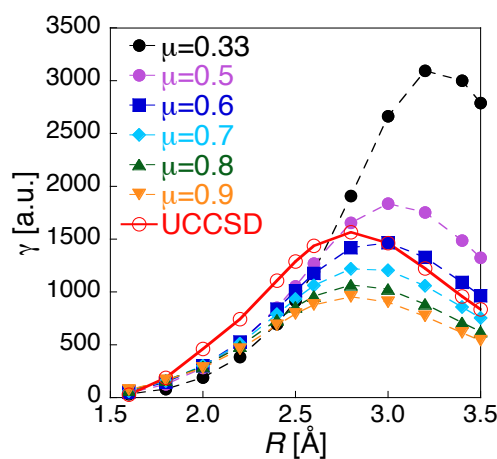


図2. Cr(II)–Cr(II)系の R と γ の関係