2P121

遷移金属二核錯体のジラジカル性と第二超分極率に対する配位子効果の理論的研究

（阪大院基礎工）井上雄大、山田大志、重田育照、中野雅由

Theoretical study on the ligand effects on the diradical character and the second hyperpolarizability of dinuclear transition metal complexes

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) Yudai Inoue, Taishi Yamada, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano

【序】我々は、新たな非線形光学(NLO)物質として開殻分子系を提案し、「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に比べて著しく増大する」という原理を量子化学を用いて明らかにし、これに基づく開殻非線形光学材料の設計を行っている[1,2]。

最近､我々は開殻系として縮環共役炭化水素系だけでなく、金属−金属結合を有する一重項多核遷移金属錯体に注目している。この種の錯体では d−d 軌道相互作用により多重結合が形成されるが､その実質的な結合次数は形式的なものより小さいことが知られており､開殻一重項性を示すことが示唆される。以前我々は、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、配位子のない様々な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 d*X* 軌道(*X* = σ、π、δ)を形成し、それぞれの軌道がジラジカル性を示す｡各軌道のジラジカル性と系の γ 及び各軌道の寄与を検討した結果、系の γ は金属間の結合距離に著しく依存し、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 dσ軌道が主寄与であることが明らかになった。

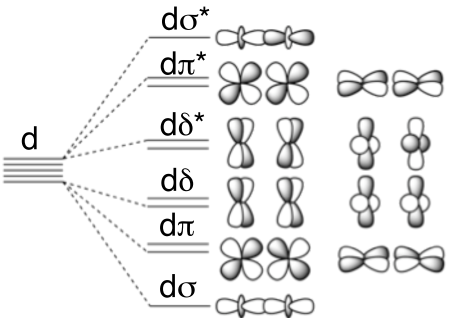

図 1. d−d 軌道相互作用図

一方、これまでに検討された遷移金属錯体では金属−配位子間の電荷移動効果が NLO 物性の増大に寄与することが指摘されており、同様にこれらの効果は金属−金属結合のジラジカル性にも大きく影響することが予想される。そこで本研究では遷移金属二核錯体モデルについて、配位子のない系との比較を通して、金属−配位子間の相互作用がジラジカル性や第二超分極率 γ に及ぼす効果を明らかにする。

【モデル系・計算手法】本研究では一つの dσ結合、二つの同等な dπ結合を持ち形式的に 3 重結合を形成する $Re(IV)_2$ 系とこの系に 8 つの F^-原子がエクアトリアル位に配位した $Re(IV)_2F_8$ 錯体を検討する。

Re(IV)$_2$F$_8$ 錯体の構造最適化には B3LYP 法を用いた。また d 軌道における開殻性の指標となるジラジカル因子[y (dX)、X = σ、π]は PUHF 法による自然軌道の占有数から、系の静的 γ の結合軸方向成分は UCCSD 法で求めた外部電場存在化でのエネルギーから有限場法により算出した。これらの計算において、Re 原子に対しては Stuttgart/Dresden の ECP を用いた擬相対論的基底関数 SDD を使用し、F 原子には 6-31G*を用いた。そして様々な金属核間結合距離(R)において y とγを算出した。ただし、Re(IV)$_2$F$_8$ 錯体の場合は金属−配位子間の距離、角度は錯体の構造最適化で得られた平衡構造での値で固定し、金属核間距離のみ変化させた。

【結果と考察】図 2、図 3 にそれぞれ Re(IV)$_2$、Re(IV)$_2$F$_8$ の y とγの金属核間距離(R)依存性を示す。考慮した核間距離領域では両系ともに y (dπ) > y (dσ)であるが、配位子が存在することで dσ、dπの両ジラジカル性が低下することが判明した。これは配位子−金属間の相互作用による、配位子から金属−金属結合への電子移動が原因であると考えられる。配位子なしの場合と同様に、dσ軌道のジラジカル因子が中程度の領域で γ の増大が見られたが、錯体系では同じ核間距離でのジラジカル性の低下に伴い、最大の γ 値を与える核間距離は 3.0Å から 3.6Å に伸び、その結果、γの最大値も配位なしの場合（2550a.u.）から約 7 倍の 17357a.u. に達した。図 4 に Re(IV)$_2$F$_8$ における γ の最大値を与える R = 3.6Å での γ 密度図を示す。この図からもエクアトリアル位に配位子をもつ錯体のγに対する主寄与は中間ジラジカル性をもつ dσ軌道であることがわかる。詳細は当日報告する。

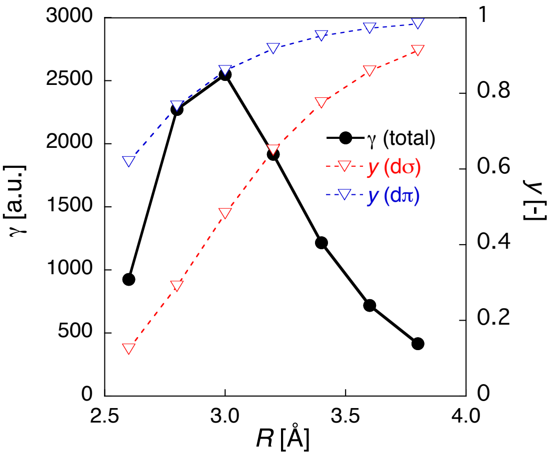

図 2. Re(IV)$_2$ 系における y (dX)とγの R 依存性

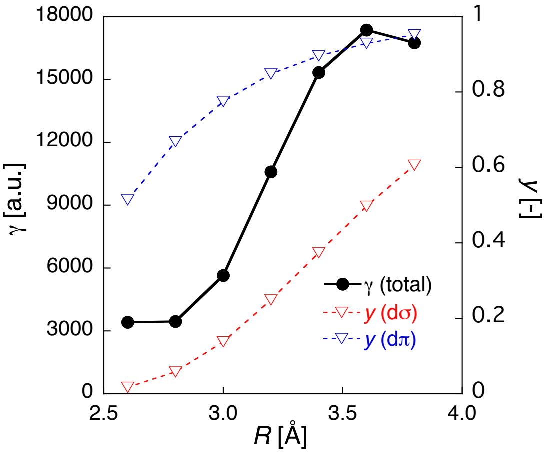

図 3. Re(IV)$_2$F$_8$ 錯体における y (dX)とγの R 依存性

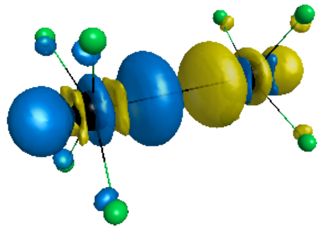
図 4 . Re(IV)$_2$F$_8$ 錯体における R = 3.6Å でのγ密度図（青：負のγ密度、黄色：正のγ密度）

【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.* **2**, 2063 (2011); *J.Phys.Chem. A* **116**, 5501 (2012).