

4E03

ヘテロ二核金属系のジラジカル因子と
三次非線形光学物性の理論的研究

(阪大院基礎工) 山田大志、井上雄大、福田幸太郎、重田育照、中野雅由

Theoretical Study on the Diradical Characters and Third-Order Nonlinear
Optical Properties of Heterodinuclear Transition-Metal Systems(Graduated School of Engineering Science, Osaka University) Taishi Yamada, Yudai Inoue,
Kotaro Fukuda, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano

【序】 将来のフォトニクス材料の基本物質として、大きな非線形光学 (NLO) 物性を示す物質の探求が理論および実験の両面から盛んに行われている。分子レベルでの三次NLO物性を表す第二超分極率 γ の大きな系として、我々はこれまで殆ど検討されていなかった開殻分子系に着目し、その機構解明と新たな物質設計を量子化学に基づいて行ってきた。これまでの一連の理論研究から、 γ の大きさは開殻性の指標であるジラジカル因子(y)と関連し、 y が中程度の値を取る場合に γ が極大を持つことを見出した[1]。最近、実在開殻分子系での巨大な二光子吸収係数 (三次NLO効果の一つ) の実測によりこの理論の妥当性が示された[2]。

一方、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、金属-金属間で4を超える多重結合のために近年注目を集めている。この錯体の金属-金属間多重結合は弱い d-d 軌道相互作用に起因するため、図1に示す各 dX 軌道[X= σ, π, δ]はそれぞれ開殻性を有していると考えられ、開殻 NLO 系の新たなターゲットとしても有望である。このような視点から、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、配位子のない同核(homo)二核系を対象として y と γ の関連について量子化学計算による解析を行った。その結果、(i) 開殻有機系と同様に y が中程度の値を取る時に γ が増大すること、(ii) $d\sigma$ 軌道の電子が γ 値に対して主寄与であること (σ -dominant)、を見出し、開殻三次 NLO 物質の新たな探索領域を切り開いた[3]。

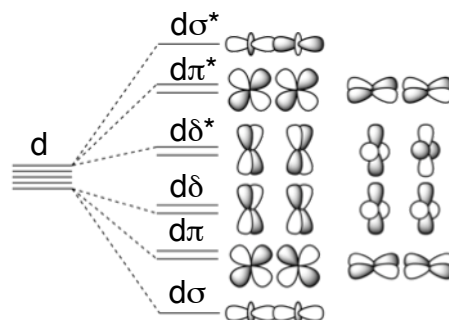


図 1. d-d 軌道相互作用

これらの開殻二核系に関する研究は同核(homo)系を対象としているが、最近様々な異核(hetero)二核遷移金属錯体が合成されており、これらの系の開殻性と三次 NLO 物性の関連の検討は興味深い。一方、最近の我々の理論研究から、静電場下で非対称電荷分布を持つ開殻一重項分子系が開殻系に比べて顕著な γ の電場依存性を示すことが明らかになった[4]。この結果より、非対称電荷分布をもつ開殻 hetero 系では γ 値のさらなる増大が期待される。そこで本研究では、族や周期の異なる種々の遷移金属を用いた hetero 二核遷移金属モデル系において、開殻性の構造依存性(結合距離依存性)や軌道対称性に基づく y - γ 関連を明らかにし、さらに遷移金属の組み合わせによる非対称性の違いに起因する γ 値増大効果を検討する。

【モデル系・計算手法】 本研究では、配位子のないモデル系として、(A) 同じ族で周期が異なる hetero 系[Cr(II)-Mo(II), Mo(II)-W(II), Cr(II)-W(II)]と、(B) 族と周期を変化させた hetero 系[Mo(II)-Re(III),

Mo(II)–Tc(III), Mo(II)–Mn(III)]を検討する。本要旨では(B)のMo(II)–Re(III)の結果について述べ、他の系については当日報告する。これら全ての単核の金属は最外殻d軌道に4個の電子を持つため、全ての系は1つのd σ 結合、2つの等価なd π 結合、1つのd δ 結合を持つ形式的に四重結合の系である。

モデル系の y はUHF計算による自然軌道のスピン射影占有数から求め、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を用いて算出した。以上の計算では、全ての遷移金属原子についてStuttgart/DresdenのECPを用いた擬相対論的基底関数SDDにf分極関数を加えたものを使用した。実在の二核錯体では配位子の種類により核間距離が変化し、それに対応し y が変化すると考えられるため、本研究では核間距離(R)を変化させて y - γ 相関を検討する。また、Mo(II)–Re(III)に対応する類似homo系のMo(II)–Mo(II)及びRe(III)–Re(III)の結果と比較し、非対称性による γ 値増大の効果を検討する。

【結果】 図2にMo(II)–Re(III)における R に対する y (dX)と系全体の γ 値、及び y (dX)の変化を示した。各dX軌道でそれぞれ y (dX)が0または1に近い場合には γ (dX)は小さく、 y (dX)が中間の値で γ (dX)が極大をとること、また系全体の γ 値はほぼ γ (d σ)によって記述されることが判明した。すなわち、これらの系はhomo二核系と同様の y - γ 相関を持つ、 σ -dominantな系であると結論づけられる。

また図3でMo(II)–Re(III)に対応する類似homo系[Mo(II)–Mo(II), Re(III)–Re(III)]において、系全体の γ 値と主寄与のd σ 軌道の y (d σ)の R に対する変化を示した。結果より、 y (d σ)は2つの類似homo系に比べ低い値をとったが、これはhetero系の二核間での強い電荷移動によるイオン性寄与の増大に起因すると考えられる。類似系に比べ γ_{\max} (γ の最大値)が数十倍増加したが、これはhetero系の非対称電荷分布に起因するもので、巨大静電場効果で見られた傾向とよく一致している[4]。従って族が異なる遷移金属を用いたhetero二核系では非対称効果により大きな三次NLO物性を持つことが期待される。また R_{\max} (γ_{\max} を与える R)も増大したが、これは非対称性により y (d σ)が低下し、中程度の y (d σ)値を与えるには R が増大する必要があることによる。この R_{\max} の増大も非対称系における顕著な γ_{\max} の増大の一因と推測される。

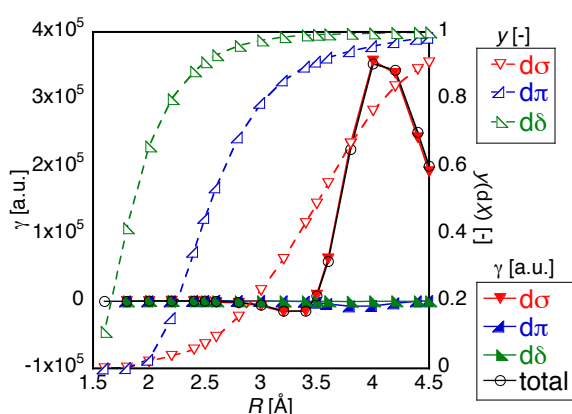


図2. Mo(II)–Re(III)の y , γ の R 依存性

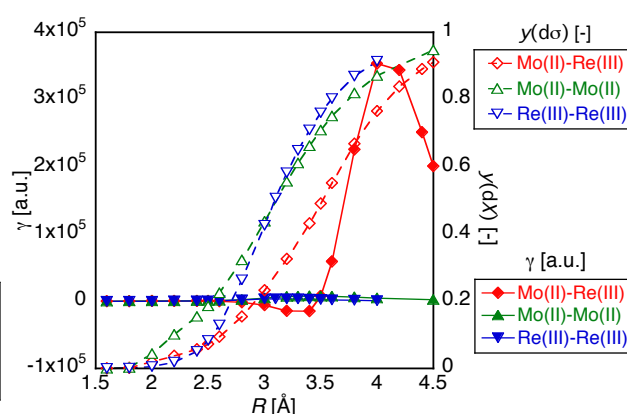


図3. Mo(II)–Re(III)と類似homo系の y (d σ), γ の R 依存性

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [2] K. Kamada et al. *Angew. Chem. Int Ed.* **46**, 3544 (2007). [3] H. Fukui et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2063 (2011); *J. Phys. Chem. A* **116**, 5501 (2012). [4] M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1094 (2011).