

# 1E11 二核遷移金属錯体のジラジカル因子と三次非線形光学物性 に対するアキシアル型配位子の効果についての理論的研究

(阪大院基礎工)○山田大志、高椋章太、福田幸太郎、廣崎裕多、中野雅由

## Theoretical study of axial ligand effect on the diradical characters and third-order nonlinear optical properties of dinuclear transition-metal compounds

(Graduated School of Engineering Science, Osaka University)○Taishi Yamada, Shota

Takamuku, Kotaro Fukuda, Yuta Hirosaki, Masayoshi Nakano

**【序】** 超大容量三次元光ディスク、超高速光スイッチングなど将来の光デバイスの基盤材料として、近年、非線形光学(NLO)物質の分子設計に注目が集まっている。我々は三次NLO物質としてこれまで殆ど検討されていなかった開殻性を示す分子に着目し、量子化学に基づき、開殻性の指標であるジラジカル因子( $y$ )と分子レベルの三次非線形光学特性を表す第二超分極率 $\gamma$ との相関を検討してきた。その結果、「 $y$ が中程度の開殻分子系は、サイズや構造が類似の開殻系や完全開殻系に比べて著しく大きい $y\gamma$ を示す」という $y\text{-}\gamma$ 相関を見出した[1]。最近、実在の有機開殻分子系において巨大な二光子吸収断面積が実測され、この $y\text{-}\gamma$ 相関の妥当性が示された[2]。

一方、金属-金属間に多重結合を有する多核遷移金属錯体では、弱い d-d 軌道相互作用に起因する各 dX 軌道[X= $\sigma, \pi, \delta$ ]の結合が開殻性を有しており、開殻 NLO 系の新たなターゲットとして有望であると期待される。以前、我々は金属-金属結合の一重項開殻性が三次 NLO 物性に及ぼす効果を明らかにするため、配位子なしの同核(homo)及び異核(hetero)二核系における  $y\text{-}\gamma$ 相関を量子化学計算により検討した。その結果、両系ともに有機 $\pi$ 電子系とは異なり、中間ジラジカル性を持つ d $\sigma$ 電子がその大きな三次 NLO 物性の起源であるという構造-物性相関を明らかにした[3, 4]。しかし、実在の金属錯体は配位子による安定化の効果を受けて存在しており、その金属-配位子間の電荷移動効果や軌道相互作用が三次 NLO 物性に大きく影響することが予想される。金属二核系における配位子は、結合軸方向に対して垂直に配位するエクアトリアル型配位子と、結合軸方向に沿って外側から配位するアキシアル型配位子に大別され(図 1)、エクアトリアル型配位子については、既に以前の研究で  $y$  と  $\gamma$  に及ぼす効果を明らかにした[5]。一方、未検討のアキシアル型配位子は、三次 NLO 物性に主寄与である d $\sigma$ 軌道と大きな軌道相互作用を持つと考えられ、金属-金属結合の開殻性に起因する  $y$  や  $\gamma$  により大きな影響を与えると予想される。そこで本研究ではアキシアル型配位子を含む二核遷移金属錯体モデルを構築し、配位子なしの系と比較することによりアキシアル型配位子が  $y$  や  $\gamma$  に与える効果を検討する。

**【モデル系・計算手法】** 本研究では1つの d $\sigma$ 結合と、2つの d $\pi$ 結合、2つの d $\delta$ 結合を持ち形式的に5重結合を形成する Mo(I)<sub>2</sub>系を参照系とし、この系にアキシアル位に CO が2つ配位

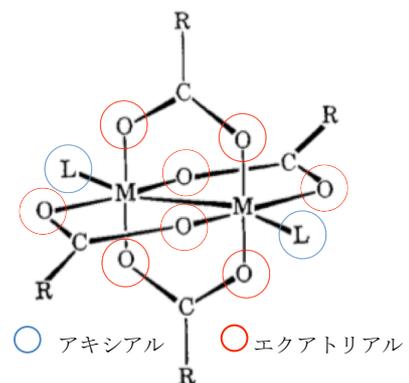


図 1. アキシアル、エクアトリアル型配位子を含む二核金属錯体

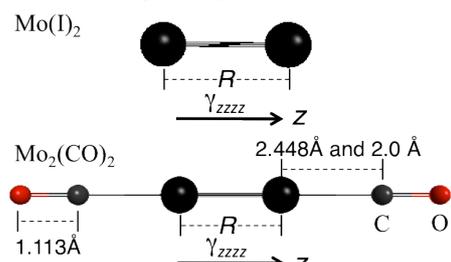


図 2. Mo(I)<sub>2</sub> と Mo(I)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> の構造

した  $\text{Mo}(\text{I})_2(\text{CO})_2$  錯体モデルを検討する(図 2)。 $\text{Mo}(\text{I})_2(\text{CO})_2$  の構造最適化は B3LYP 法を用い、C-O、Mo-C 間の距離はそれぞれ 1.113 Å、2.448 Å を得た。また配位子の効果をより強くしたモデルとして Mo-C 間の距離を 2.0 Å とした系も検討した。ジラジカル因子  $y$  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  $\gamma$  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、Mo には内核に Stuttgart/Dresden の ECP を適用した基底関数 SDD を使用し、C, O には 6-311++G\*\* を用いた。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( $R$ )のみ変化させ、それ以外の構造は固定して  $y$ - $\gamma$  相関を検討する。

**【結果】** 図3、図4にそれぞれ  $\text{Mo}(\text{I})_2$  と  $\text{Mo}(\text{I})_2(\text{CO})_2$  における  $y(\text{d}X)$  の  $R$  依存性を示している (Mo-C 間は 2.0 Å)。図3より  $\text{Mo}(\text{I})_2$  は  $R$  が 2.5 Å 以上でジラジカル因子の大きさの順が、 $y(\text{d}\delta) > y(\text{d}\pi) > y(\text{d}\sigma)$  となることが明らかになった。 $R$  が 2.4 Å 付近で見られる  $y(\text{d}\sigma)$  増大は  $\text{d}\sigma$  結合を構成する  $\text{d}z^2$  軌道の逆位相のリングの影響であると考察される。一方、図4より、配位子を導入した  $\text{Mo}(\text{I})_2(\text{CO})_2$  は全ての  $R$  でジラジカル因子の大きさの順が  $y(\text{d}\delta) > y(\text{d}\sigma) > y(\text{d}\pi)$  となっており、 $y(\text{d}\sigma)$  と  $y(\text{d}\pi)$  の大きさの順が配位子なしのものと逆転することが分かった。また、同じ  $R$  において両系で各  $y(\text{d}X)$  の結果を比較すると、 $y(\text{d}\pi)$  と  $y(\text{d}\delta)$  はほぼ同じ値をとるのに対し、 $y(\text{d}\sigma)$  は配位子を導入することで値が増大することが明らかになった。また Mo-C 間が 2.448 Å の  $\text{Mo}(\text{I})_2(\text{CO})_2$  の  $y(\text{d}X)$  の  $R$  依存性の結果については、Mo-C 間が 2.0 Å の場合よりも  $y(\text{d}\sigma)$  の増大は小さく、 $y(\text{d}\sigma)$  と  $y(\text{d}\pi)$  の大きさの順の逆転は  $R$  が 2.5 Å 以上でしか見られなかった。これは Mo-C 間の距離が小さいほど配位子による  $y(\text{d}\sigma)$  の増大効果が大きいことを示唆している。このリガンドによる  $y(\text{d}\sigma)$  の増大効果の原因を考察するため、Mo-C 間が 2.0 Å の場合について、 $R=2.0$  Å において UHF 計算で得られた  $\text{d}\sigma$  型の結合性自然結合の分布を比較した (図5)。その結果、配位子を導入した系では、金属-金属結合の強さと相関する結合軸方向の自然軌道の成分 (黄色) の寄与が減少する一方、 $\text{d}z^2$  軌道のリングに由来する逆位相の成分 (青色) の寄与が増大していることが明らかになった。以上の結果より、アキシアル配位子導入による  $y(\text{d}\sigma)$  の増大は、 $\text{d}\sigma$  軌道の結合軸方向の成分の寄与の減少に起因すると考察される。当日は  $y(\text{d}\sigma)$  軌道の成分の変化の詳細な考察に加え、 $\gamma$  の結果についても合わせて報告する。

**【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] T. Yamada et al., *Chem. Phys. Lett.* **579**, 73 (2013). [5] Y. Inoue et al., *Chem. Phys. Lett.* **570**, 75 (2013).

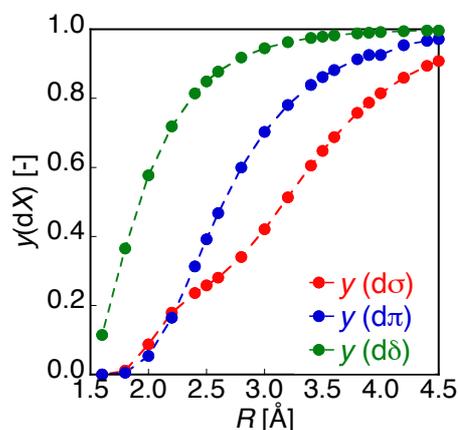


図 3.  $\text{Mo}(\text{I})_2$  における  $y$  の  $R$  依存性

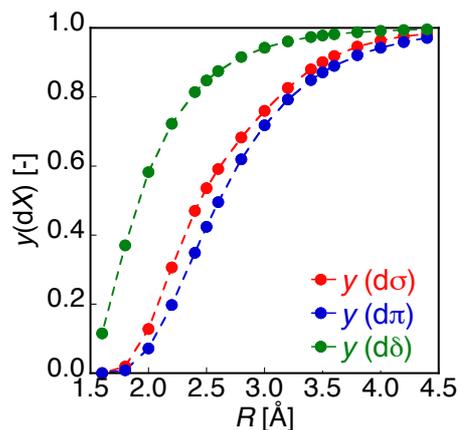


図 4.  $\text{Mo}(\text{I})_2(\text{CO})_2$  における  $y$  の  $R$  依存性

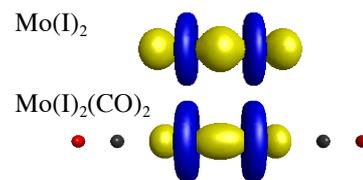


図 5.  $R=2.0$  Å における  $\text{Mo}(\text{I})_2$  と  $\text{Mo}(\text{I})_2(\text{CO})_2$  (Mo-C 間は 2.0 Å) の結合性  $\text{d}\sigma$  NO 図 (黄色: 結合軸成分、青色: 逆位相のリング)