

3E09 異核遷移金属鎖における一重項開殻性と
 三次非線形光学特性の理論研究：金属種配列効果について
 (阪大院基礎工)○高椋章太、中野雅由

Theoretical study on open-shell natures and third-order nonlinear optical properties of heteronuclear transition-metal chains: Metal alignment effects

(Graduated School of Engineering Science, Osaka University) Shota Takamuku,
 Masayoshi Nakano

【序】

我々はこれまでの研究で、対称分子系について基底状態の分子の開殻性の指標であるジラジカル因子(γ)と三次非線形光学(NLO)特性の起源である第二超分極率($\chi^{(2)}$)との間に強い相関 (γ - $\chi^{(2)}$ 相関)があることを理論的に明らかにした[1]。これらの理論的な解析から、中間開殻性をもつ開殻分子系が従来の閉殻分子系に比べて大きな γ を示すことを予測し、新しい「開殻分子系の非線形光学物性」の領域を開拓している[1]。また最近、非対称開殻分子系にも理論を拡張し、非対称な電荷分布の導入が γ や $\chi^{(2)}$ に与える影響を明らかにした。その結果、 γ が中間的な領域で、非対称開殻分子系の γ が対称開殻分子系のそれを遥かに上回る可能性があることを見出した[2]。

これらの原理に基づき、我々は実在開殻系の一つとして遷移金属間に多重結合を持つ多核遷移金属系に着目した。図1の二核遷移金属系に示すように遷移金属間の多重結合は d 軌道間の相互作用に由来しており、その相互作用が弱いために開殻性を有する系であることが量子化学計算によって明らかとなっている。我々はこれまでに多核遷移金属錯体において鎖長や系の非対称性が γ や $\chi^{(2)}$ に与える影響を解明してきた。その結果、配位子なしの同核遷移金属鎖における研究から(i) $d\sigma$ 電子が $\chi^{(2)}$ に対して主寄与であり $d\sigma$ 軌道の開殻性が中間の領域で $\chi^{(2)}$ が極大をとる σ -dominant な系であること、(ii) 遷移金属鎖の鎖長増大に対して、 $\chi^{(2)}$ が非線形的に増大することが明らかとなった[3]。また、異なる金属を用いた二核遷移金属系においては(iii) 非対称性の大きな系において $\chi^{(2)}$ が著しく増大すること、が明らかとなった[4]。以上の観点から非対称な電荷分布の導入と鎖長変化が γ や $\chi^{(2)}$ の制御因子であると推測される。これらの制御因子を同時に制御できる系として本研究では異核遷移金属鎖に着目し電荷分布や鎖長変化が γ や $\chi^{(2)}$ に与える影響を解明することを目的とする。

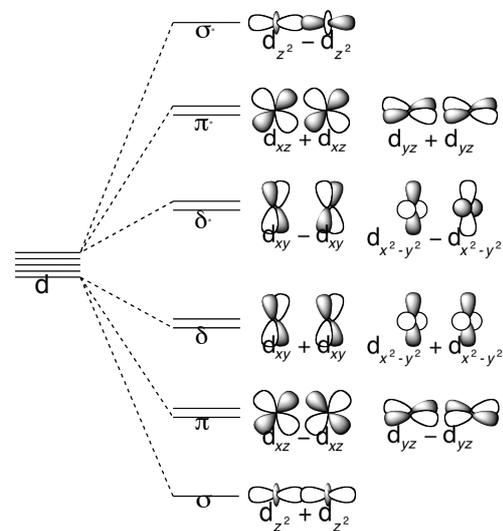


図1. d-d 相互作用

【モデル系・計算手法】

本研究では四核金属における電荷分布が、 γ や $\chi^{(2)}$ に対してどのような影響を与えるかを明らかにするために異なる金属を用いて電荷分布を変化させた系を対象とする。具体的には二価の6族遷移金属

Cr(II),Mo(II)を一次元に配列した二核 **a** 及び四核 **b1-b4** の各配列 (表 1)について検討を行った。**b1** における配置を図 2 に示す。隣接する金属原子間距離(R)を一様に伸ばし、各 R での $d\sigma$, $d\pi$, $d\delta$ の

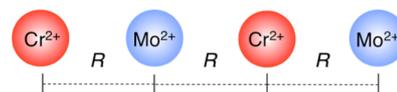


図 2. 異核遷移金属鎖

開殻性を UHF 計算から得た自然軌道の占有数から算出し、静的 γ の結合軸成分を UCCSD 計算で得られた外場存在下におけるエネルギーを用いて有限場法により算出した。本研究では各軌道のジラジカル性と γ との相関を詳細に解析するため、 γ 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、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[5]。以上の計算では、Stuttgart/Dresden の ECP を用いた擬相対論基底関数 SDD に f 分極関数を加えた SDD(f)基底関数を用いた。

【結果】

各系における γ の最大値 (γ_{\max}) とそのときの原子間距離 (R_{\max}) を表 1 に示す。結果から全ての系が σ -dominant な系であること、 $d\sigma$ 軌道の開殻性の指標である $y^{\text{odd}}(d\sigma)$ が 0.5-0.8 といった中間の領域で γ_{\max} をとることが明らかとなった。非対称な配列 (**b1, b2**) では R_{\max} は同程度となり、 γ は **a** に対する増大率がそれぞれ 24 倍、32 倍となった。これらの配列では、鎖長増大が γ に対して有効に寄与しないことが三次の分極の空間的寄与を表す γ 密度解析から明らかとなった。**b3** では R_{\max} が他の系に比べて減少したが、これは軌道相互作用の影響による。この小さな R_{\max} が **b3** が他より小さな γ_{\max} を与える主要因と考えられる。**b4** では R_{\max} は **a, b1** と同程度であるが、考慮した系中で最大の γ_{\max} を示し、二核から四核にしたときの γ_{\max} の増加率は 44 倍と同核系 (32 倍) よりも大きいことがわかった。 γ 密度解析から **b3, b4** では、金属鎖全体にわたって三次の分極が生じており、電荷分布の偏りが大きい **b4** の方が γ 密度が増大することが判明した。**b4** は鎖長増大と電荷分布の偏りの増大が共に有効に γ の増大に寄与したと考察される。

表 1. γ_{\max} と R_{\max} の計算結果

	配列	$\gamma_{\max} [\times 10^3 \text{ a.u.}]$	$R_{\max} [\text{\AA}]$	$y^{\text{odd}}(d\sigma) [-]$
a	Cr(II)Mo(II)	5.14	3.4	0.826
b1	Cr(II)Mo(II)Cr(II)Mo(II)	121	3.3	0.743
b2	Cr(II)Cr(II)Mo(II)Mo(II)	165	3.4	0.732
b3	Cr(II)Mo(II)Mo(II)Cr(II)	68.0	2.8	0.513
b4	Mo(II)Cr(II)Cr(II)Mo(II)	229	3.4	0.744

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 033001 (2007). [2] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.*, **138**, 244306(2013). [3] H. Fukui et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2063(2011); *J. Phys. Chem. A* **116**, 5501 (2012); *Chem. Phys. Lett.*, **527**, 11 (2012). [4] T. Yamada et al., *Chem. Phys. Lett.* **579**, 73 (2013). [5] M. Nakano et al., *Theor. Chem. Acc.* **130**, 711 (2011).