

2P120 金属-炭素結合の開殻性と光学物性についての理論研究

(阪大院基礎工)○高椋章太, 永海貴識, 北河康隆, 中野雅由

Theoretical Study on the Optical Properties and Open-Shell Nature of Transition Metal – Carbon Bonds

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

Takanori Nagami, Yasutaka Kitagawa, Masayoshi Nakano

【序】

我々はこれまでの研究で、三次非線形光学(NLO)特性の起源である第二超分極率(γ)が、基底状態における分子の開殻性を定量的に取り扱う指標である、ジラジカル因子(y)に強く依存すること(y - γ 相関)を理論的に明らかにしてきた[1]。こうした理論的な解析に基づいて、 y が0から1の間の中間的な開殻性を有する分子系が、従来の閉殻分子系($y=0$)に比べて著しく大きな γ を有することを予測し、有機縮環系[2]や遷移金属鎖系[3]といった様々な系において、 y - γ 相関に基づいたNLO物質の新規設計指針及び実在モデル系を提案してきた。特に中間開殻性を有するジフェナレニル化合物では実験による測定から、従来の閉殻系を遥かに凌駕する三次NLO特性を示すことが明らかとなり、現在、様々な系について我々の理論的予測の実証が行われるようになった[4]。

有機金属系は金属-配位子間電荷移動 (MLCT, LMCT) 等の寄与によって大きなNLO特性を示す分子系として、古くから注目されてきた[5]。この有機金属系において新たに開殻性を考慮することで、従来系を凌駕する大きなNLO特性が期待される。しかしながら、NLO物質の設計指針を構築するうえでは、有機金属系に特有の金属のd軌道と炭素のp軌道といった、異なる軌道対称性からなる結合の性質が開殻性やNLO物性に与える影響を理解する必要がある。そこで本研究では、金属炭素間に単結合、二重結合、三重結合を形成する単純なモデル系を考え、これらの結合におけるジラジカル因子と光学特性の関係を明らかにすることを目的として研究を行った。

【モデル系・計算手法】

モデル系として、遷移金属であるMn(I)とCとの間にそれぞれ、単結合、二重結合、三重結合を有する系を対象とした (Figure 1)。単核のMn(I)は7重項であるため、それぞれの系の基底状態は、

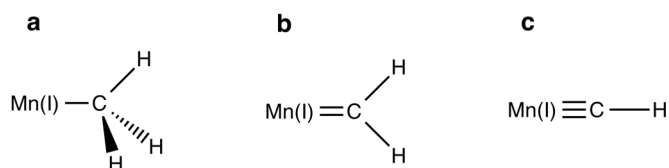


Figure 1 モデル系

6重項、5重項、4重項であると考えられる。計算手法には高精度分子軌道法であるUCCSD、基底関数にはMnにはSDD、C,Hにはaug-cc-pVTZを用いて構造最適化を行った。得られた構造から、有機部分の構造を固定し、金属炭素間の結合長 R を1.5-5.0 Åの範囲で変化させ、各距離における第二超分極率 γ を、UCCSD、UCCSD(T)により算出した。また、同時に各系、各距離におけるジラジカル因子をUCCSDにより計算した。基底関数としてMnにはSDD、C、Hにはaug-cc-pVDZを用いた。

【結果・考察】

結合距離に対するジラジカル因子の計算結果をFigure 2に示す。 π 結合、 σ 結合それぞれに対応する y が得られ、結合長 R の増大とともに y が増大し、結合解離が生じていることがわかる。さらに、Mn(I)CH₂、Mn(I)CHそれぞれにおいて、 y は π 結合の方が大きく、 σ 結合に比べて弱い結合であることが示されて

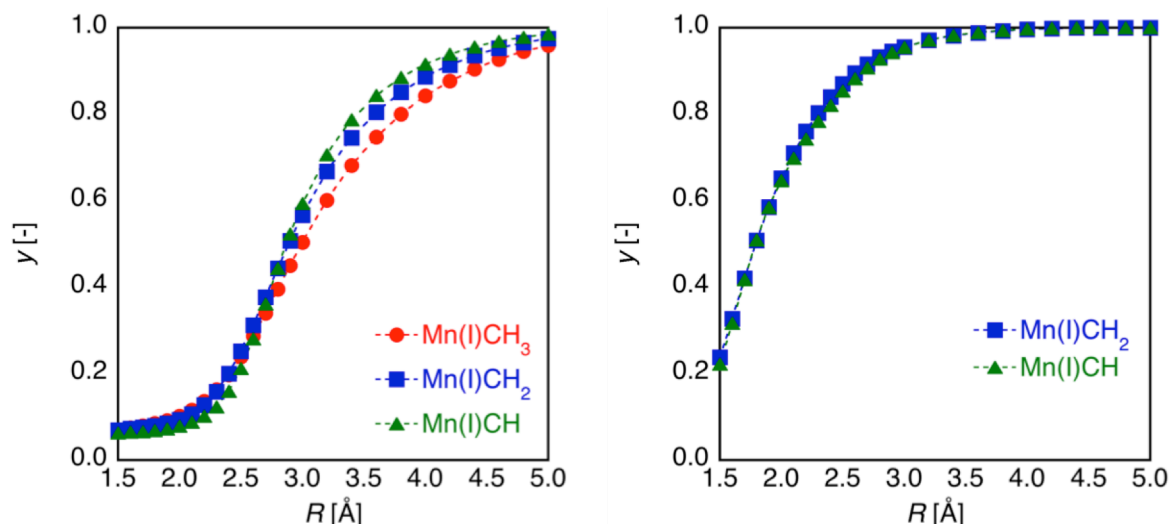


Figure 2 σ 結合(左)と π 結合(右)それぞれの結合距離(R)に対する y の依存性

いる。これは、 σ 結合の方が π 結合よりも軌道の重なりが大きいためであると考えられる。また、 π 結合ではいずれの系も各距離でほぼ同じ y の値が得られている一方で、 σ 結合においては、 $R > 3.0 \text{ \AA}$ で y の値が $\text{Mn(I)CH}_3 < \text{Mn(I)CH}_2 < \text{Mn(I)CH}$ となった。これは結合次数の増大に伴い C における混成軌道の s 性が強くなることと関係すると考えられる。 s 性の増大に伴い M-C 間の軌道の重なりが大きくなり、結合次数の増大に従い平衡核間距離が小さくなると考えられる。そのため全ての系を同じ距離 R まで解離することを考えると平衡核間距離($y \sim 0$)からのズレは結合次数と共に増大する。以上から、 y は結合次数の増加に伴い大きくなると考えられる。次に Figure 3 に各系の R に対する第二超分極率 γ の変化を示す。結果から、 γ は、(i) $R = 1.7 - 2.5 \text{ \AA}$ において、一度極大を取ること、(ii) $R = 1.8 - 3.0 \text{ \AA}$ で極小を取ること、(iii) その後、二度目の極大を取り次第に減少していくことが各系に共通した性質としてみられた。特に(ii)の極小値は、他の有機系や金属系にはみられない特徴的な振る舞いであり、軌道対称性の違いが関与していると考えられる。また、結合次数の増加に伴い、(i)の極大値とそのときの距離が増加し、(ii)の極小値の絶対値とそのときの距離が増大していることがわかる。さらに、 Mn(I)CH_2 、 Mn(I)CH においては、(i)の極大に至る前に極小を有することが見て取れる。これらはいずれも、 π 結合による寄与であると考えられる。当日は超分極率密度解析に基づき γ の空間的な寄与やその起源について詳細に議論する。

【参考文献】

[1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 033001 (2007). [2] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.*, **429**, 174(2006). [3] H. Fukui et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **53**, 8700(2014) [4] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3544 (2007). [5] S. D. Bella, *Chem. Soc. Rev.* **30**, 355 (2001).

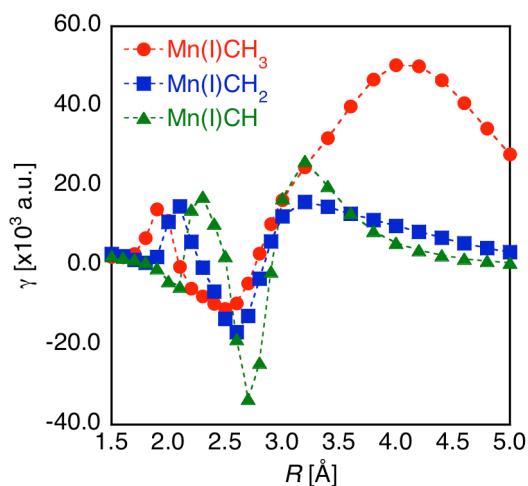


Figure 3 各系の R に対する γ の依存性