

## 遷移金属-炭素間結合における三次非線形光学特性についての理論研究

○高椋 章太, 永海 貴識, 藤吉 純也, 北河 康隆, 中野 雅由

阪大院基礎工

shota.takamuku@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】以前の研究から我々は、分子の開殻性の指標であるジラジカル因子  $y$  と三次非線形光学 (NLO) 特性の分子レベルの起源である第二超分極率  $\gamma$  との相関関係( $y$ - $\gamma$  相関)を理論的に見出した[1]。これより、閉殻( $y=0$ )や完全開殻( $y=1$ )領域に比べて、中間開殻( $0 < y < 1$ )領域で  $\gamma$  が顕著な増大を示すことが予測され、様々な開殻 NLO 分子系が提案されてきた[2,3]。

一方、金属-炭素間に結合を有する有機金属系は、金属と有機部分との間の電荷移動(CT)性による NLO 特性の増大や、酸化状態やスピン状態の変化を利用した物性スイッチングといった特徴を有することから、NLO 物質として盛んに研究がなされてきた[4]。我々は、従来 CT 性という観点のみから検討されてきた有機金属系の NLO 特性において、新たに開殻性の概念を導入することで、さらに高効率な NLO 材料の開発が可能になると予想した。こうした NLO 材料開発のためには、有機金属系に特徴的な金属-炭素間結合の基礎的な性質を十分に明らかにする必要がある。そこで、本研究では金属-炭素間結合を有する三種類のモデル系において、ジラジカル因子  $y$  と第二超分極率  $\gamma$  を量子化学計算により算出し、これらの関係を明らかにすることを目的とする。

【計算方法】本研究で対象とするモデル分子系を Figure 1 に示す。それぞれ  $\sigma$  結合からなる単結合(a)、 $\sigma$  結合と  $\pi$  結合からなる二重結合(b)、三重結合(c)を有する。これらの系において、構造最適化を行い、得られた構造から有機部分を固定し、金属 Mn(I) と炭素間の距離  $R$  を 1.5 – 5.0 Å で変化させ、それぞれの距離での、 $\sigma$  結合と  $\pi$  結合に関する  $y$  と  $\gamma$  を算出した。基底関数として Mn には SDD、C,H には aug-cc-pVDZ を使用した。また計算手法には UCCSD 法を用いた。

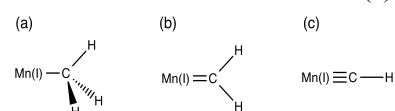
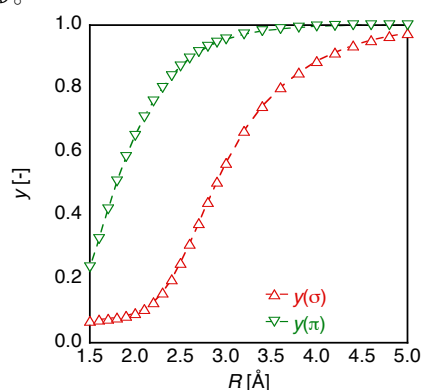
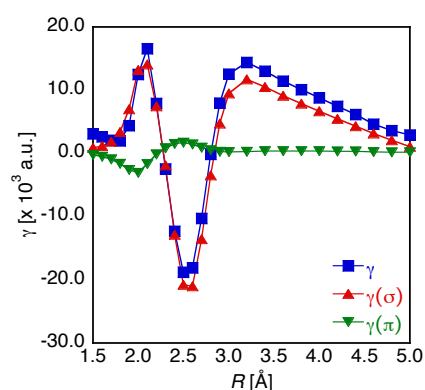


Figure 1. 対象分子系

【結果と考察】 Figure 2 に Mn(I)CH<sub>2</sub> における  $\sigma$  結合、 $\pi$  結合のジラジカル因子( $y(\sigma)$ ,  $y(\pi)$ )の変化を示す。この図から、 $R$  の増大に伴い各結合のジラジカル因子は増大するが、全  $R$  領域で  $y(\sigma) < y(\pi)$  であることがわかる。これは、Mn と C 原子の軌道の重なり大きさから説明できる。Figure 3 には Mn(I)CH<sub>2</sub> における  $\gamma$  値と、 $\sigma$ 、 $\pi$  電子からの寄与( $\gamma(\sigma)$ ,  $\gamma(\pi)$ )を示す。この結果から、 $\gamma$  には  $\sigma$  電子が主寄与であること、 $\gamma$  は二つの極大値および極小値を持つことがわかった。 $R = 3.2$  Å 付近の極大値は  $y(\sigma)$  が中間となる領域と一致することから、これは中間開殻性による増大であると推測される。さらに電荷密度解析により CT 性の程度を見積もった。その結果、 $R = 2.0$  Å 付近の極大と CT 性の極大が一致したため、この領域の  $\gamma$  の増大は CT 性に起因するものと考えられる。詳細な結果、他の系との比較については当日報告する。

Figure 2.  $y(\sigma)$ ,  $y(\pi)$  の  $R$  依存性Figure 3.  $\gamma(\sigma)$ ,  $\gamma(\pi)$  の  $R$  依存性

## 【参考文献】

[1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 033001 (2007). [2] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3236, (2015). [3] M. Nakano et al. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **6**, 198 (2016). [4] S. D. Bella, *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 355 (2001).