

密度汎関数法による遷移金属錯体の赤外吸収スペクトル—理論と実験

(愛知県立大・情報) ○田浦俊明、宮崎正博

【序論】

密度汎関数法 (DFT 計算) をもちいて、典型的なウェルナー型遷移金属錯体であるトリスオキサト錯体 ($[\text{M}(\text{ox})_3]^{3-}$) とヘキサシアノ錯体 ($[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$) の周波数計算を行った。そして、得られた結果を実際に測定されている赤外スペクトルのデータ¹⁾ と比較検討した。計算には金属イオン(M)としてコバルト(III)、クロム(III)、鉄(II)と(III)、ロジウム(III)、イリジウム(III)、ルテニウム(III)などを持ち、LSDA、B3LYP、B3PW91 法に対して LanL2DZ、6-31G(d)、6-31+G(d) などの基底系を使用した。その結果、測定実験で得られる赤外スペクトルはDFT計算でよく再現することができ、スペクトル予測における密度汎関数法の有効性を実証することができた。

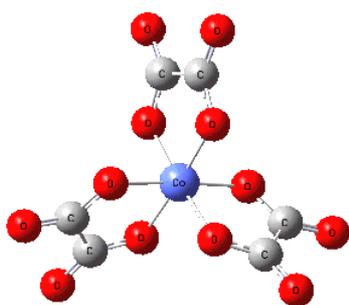
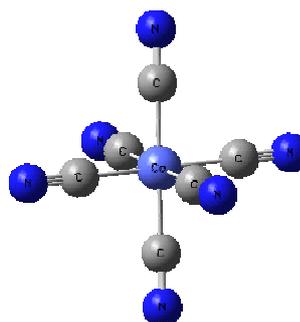
【方法】

DFT 計算には Gaussian 社の Gaussian03 プログラムパッケージを用いた。GaussView で作成した初期構造に対して LSDA, B3LYP, B3PW91/LanL2DZ, 6-31G(d), 6-31+G(d) で構造の最適化を行った。そして、それぞれの最適化構造に対して周波数計算をして、報告されている実測値と 300cm^{-1} から 1800cm^{-1} までの範囲で比較した。最適化および周波数の計算はすべて真空中である。

尚、計算は CPU が Pentium 4 の Windows マシンで実行した。

【結果と考察】

トリスオキサトコバルト(III)錯体とヘキサシアノコバルト(III)錯体の構造を以下に示す。

図 1. $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ の構造図 2. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ の構造

いずれも六配位八面体の構造をしており、置換不活性な錯体である (条件による構造の変化は少ない)。表 1 に、構造最適化計算で最も精度よい結果を与えた計算手法 DFT/B3PW91 で得られる結合距離と結合角をトリスオキサトコバルト(III)錯体 ($[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$) について示す。表の括弧内の数値は実測値との差である。

表 1. $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ の構造最適化計算結果

	B3PW91/LanL2DZ	B3PW91/6-31G(d)	B3PW91/6-31+G(d)	実測値
Co-O(Å)	1.921 (0.019)	1.900 (0.002)	1.909 (0.007)	1.902
O-Co-O(°)	85.0 (1.4)	85.4 (1.0)	85.0 (1.4)	86.4
C-C(Å)	1.565 (0.019)	1.561 (0.015)	1.564 (0.018)	1.546
In C=O(Å)	1.320 (0.035)	1.291 (0.006)	1.288 (0.003)	1.285
Out C=O(Å)	1.263 (0.043)	1.236 (0.016)	1.239 (0.019)	1.220
相対誤差(平均)	0.0198	0.00799	0.00986	

計算結果と実測値との誤差をみると、どの基底系でも実測から大きく離れたものはなく、相対誤差も 0.1~1.6 %ほどで正確に最適化ができています。この構造に対して行った周波数計算の結果を次に示す。

表 2. $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ の周波数計算結果 (cm^{-1} : 低周波数領域)

B3PW91/LanL2DZ	B3PW91/6-31G(d)	B3PW91/6-31+G(d)	実測値
864 (36)	906 (6)	898 (2)	900
790 (32), 770 (33)	821 (1), 805 (2)	820 (2), 794 (9)	822, 803
550 (15)	550 (15)	544 (21)	565
477 (5)	475 (3)	492 (20)	472
442 (4)	445 (1)	437 (9)	446
337 (27)	341 (23)	340 (24)	364
低周波領域の相対誤差(平均)			
0.0360	0.0162	0.0266	

表 3. $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ の周波数計算結果 (cm^{-1} : 高周波数領域)

B3PW91/LanL2DZ	B3PW91/6-31G(d)	B3PW91/6-31+G(d)	実測値
1638 (69)	1757 (50)	1713 (6)	1707
1615 (55)	1744 (74)	1695 (25)	1670
1337 (61)	1435 (37)	1428 (30)	1398
1213 (40)	1310 (57)	1310 (57)	1253
高周波領域の相対誤差(平均)			
0.0387	0.0350	0.0207	
全周波数領域の相対誤差(平均)			
0.0370	0.0231	0.0245	

表 2 の低周波数領域の結果だけをみると、B3PW91/6-31G(d) での計算結果が最もよい。それに比べて、表 3 における高周波数領域の計算結果では、基底関数 6-31+G(d) での結果が最もよかった。表 3 の全周波数領域の相対誤差をみると、基底関数 6-31G(d) の計算結果が最もよいが、どの方法でも全体的に精度よく実測の値を再現している。

より精度よく赤外スペクトルを予測したい時には、低周波数領域、高周波数領域のどちらの数値が必要かによって、計算方法を変える必要もある。討論会では、中心金属がコバルト(III)以外の系や他の構造のものについても報告する。

- 1) Nakamoto, K. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., John Wiley and Sons: New York, 1997; Part B, Chapter III.