

【序】よく知られているように、遷移金属錯体の特徴の 1 つは可視域に d-d 吸収が見られることである。電子状態計算により吸収エネルギーと振動子強度を求めることが可能であり、最近では TDDFT 法で大きな金属錯体についても研究が可能となっている。しかし、対称禁制 d-d 吸収の振動子強度は分子振動によって生じるため、単なる電子状態計算では振動子強度を求めることはできず、その振動子強度の理論的研究はこれまでほとんど行われていない。また、吸収スペクトルの線幅についても同様の理由で求めることができない。本研究では対称禁制吸収の振動子強度を求める方法を考案し、それを典型的な遷移金属錯体に応用してスペクトルを理論的に求め、実験結果との比較検討を行った。

【計算】計算方法には DFT 法を、交換相関汎関数には B3LYP を用いた。金属原子は内殻電子を Stuttgart/Dresden グループの有効内殻ポテンシャルで置き換え、原子価電子には triple-zeta 基底関数を用いた。配位子の基底関数は aug-cc-pVTZ、aug-cc-pVDZ 又は cc-pVDZ を用いた。励起状態計算には TDDFT 法を用いた。

まず対称禁制吸収である d-d 吸収の振動子強度の計算を行った。振動計算によって得られた各振動モードに沿って錯体の構造を変化させ、TDDFT 法により吸収エネルギーと振動子強度を計算した。振動モードごとに得られたポテンシャル曲線を調和振動子近似し、エルミート多項式とガウス関数で調和振動子の波動関数を作った。各構造の振動子強度とその構造の分布から加重平均をとることにより、錯体の振動子強度を求めた。また、線幅を求めるために全対称振動のフランク - コンドン因子を、励起状態のポテンシャル曲線を調和振動子近似することによって求めた。

【結果と考察】典型的な六配位遷移金属錯体である $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の d-d 吸収の吸収エネルギーは 2.5eV 及び 3.5eV に、振動子強度はそれぞれ 6.8×10^{-4} 及び 6.2×10^{-4} と計算された。これらは実験値とよく一致している。フランク - コンドン因子を考慮して導出した吸収スペクトルは、実験スペクトルと比較して線幅が小さい。実験スペクトルは溶液中のものであり、溶媒効果により気相

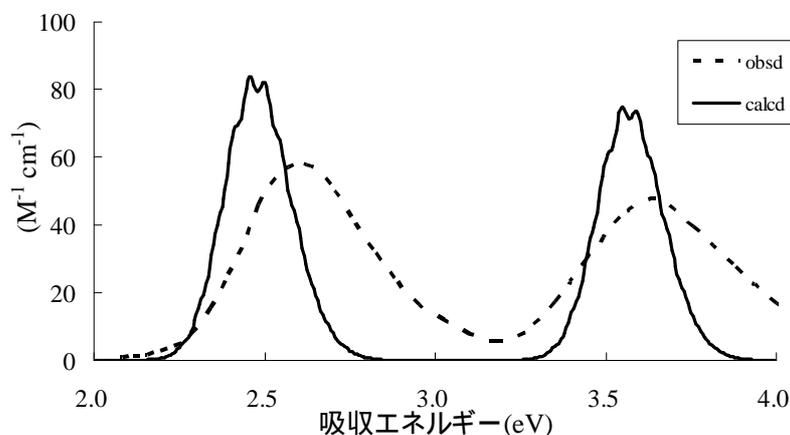


Figure 1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の実験及び計算による吸収スペクトル

Table 1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の吸収エネルギー及び振動子強度

吸収エネルギー -(eV)		振動子強度 ($\times 10^4$)		帰属	
calcd	obsd	calcd	obsd	calcd	obsd
2.5	2.60	6.8	9	d-d(T_{2g})	d-d(T_{2g})
3.5	3.60	6.2	9	d-d(T_{1g})	d-d(T_{1g})

中でのスペクトルに比べ線幅が大きくなっていると考えられることから、PCM法を用いて溶媒効果を考慮したが、線幅はほとんど変わらなかった。モデル計算から、線幅はポテンシャルの力の定数にはほとんど依存せず、基底状態と励起状態の金属 - 配位子間距離の相違に大きく依存することが示された。

平面四角形錯体である $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の結果をFigure 3に示した。吸収エネルギー及び振動子強度共に実験とよく一致している。この錯体はd軌道の分裂が小さく、線幅も大きいためd-d

吸収が重なり合っており、d-d吸収が帰属の数だけ見られないことが明らかとなった。また、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ のCT吸収の線幅はd-d吸収や他の錯体のCT吸収に比べて小さい。d-d吸収は金属 - 配位子間の反結合性の弱い $d\pi$ 軌道から、LMCT吸収は非結合性の π^* 軌道から、強い反結合性軌道である $d_{x^2-y^2}$ へ励起するのに対して、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ のMLCT吸収では $d\pi$ 軌道から金属 - 配位子間の非結合性 π^* 軌道に励起する。このため、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ では金属 - 配位子間距離が基底、励起状態で大きく変化せず、MLCT吸収の線幅は小さくなることが明らかとなった。

八面体錯体は平面四角形錯体と異なり、励起状態はヤーン - テラー効果により歪んでいると考えられる。当日はこの点についても報告する予定である。

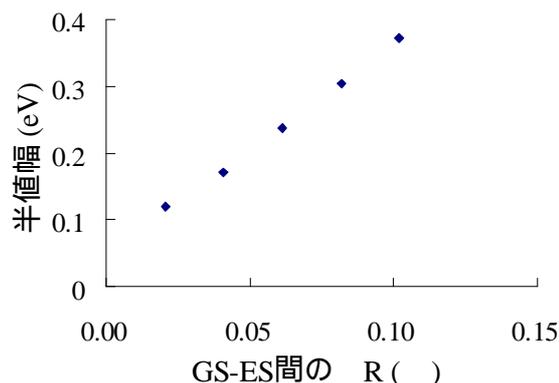


Figure 2. フランク - コンドン因子のモデル計算による半値幅の変化

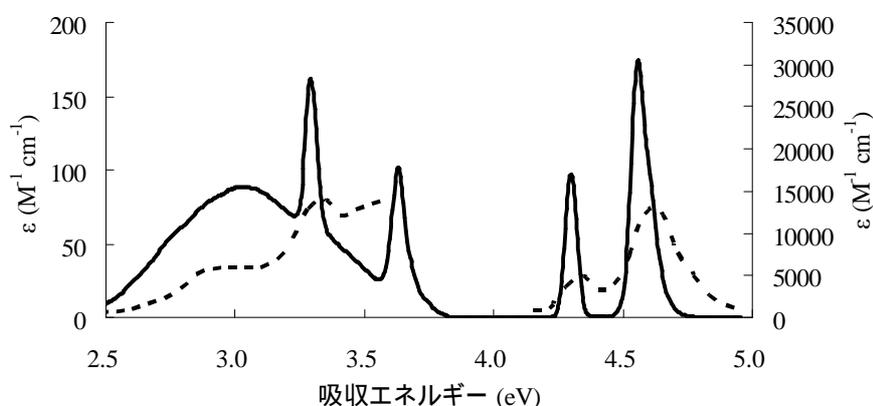


Figure 3. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の計算による吸収スペクトル (計算値は0.2eV低エネルギー側にシフトさせてある)

Table 2. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の吸収エネルギー及び振動子強度

吸収エネルギー -(eV)		振動子強度 ($\times 10^4$)		帰属	
calcd	obsd	calcd	obsd	calcd	obsd
2.9	2.85	6.9	(50)	d-d(B_{1g})	d-d(B_{1g})
3.3	3.35	10	(100)	d-d(E_g)	d-d(E_g)
3.5		6.0		d-d(A_{2g})	
3.5		1.4		CT(A_{1g})	
3.8	4.00	2.3	(700)	CT(E_g)	d-d(A_{2g}) or CT
4.5	4.36	330	(4200)	CT(A_{2u})	CT(A_{2u})
4.8		950		CT(E_u)	
4.8	4.66	-550	(10600)	CT(E_u)	CT(E_u)

括弧内は吸光係数($M^{-1} \text{cm}^{-1}$)