

遷移金属錯体の内殻イオン化・内殻励起スペクトルに関する理論的研究

¹首都大院理工○中谷 直輝¹

Theoretical Study of Core-Ionization and Core-Excitation Spectra of Transition Metal Complexes

○Naoki Nakatani¹¹ Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University

【Abstract】 X-ray absorption spectroscopy (XAS) is known as a useful tool to experimentally observe local structure and electronic state of a wide variety of molecules with atomic resolution. Particularly, it is applicable to non-crystalline and/or paramagnetic molecules such as iron complexes, in which X-ray diffraction and NMR spectroscopy don't really work. In 3d transition metal complexes, however, XAS spectra are too complicated to understand because of strong electron correlation effect between core-excited electron and 3d electrons. In this study, we theoretically investigated the XAS of a paramagnetic iron complex ([FeL₂SciOPP]), especially a near-edge structure (XANES), based on the RASSCF level of theory. Our computational results agreed with experimental spectra, at least qualitatively, without any empirical parameters those are employed in the previous works. Indeed, the experimentally observed two main peaks consist of hundreds of peaks which are assigned to 2p-3d transitions, indicating that the computational simulation can seek deep knowledge out from the spectra.

【序】近年、元素戦略の観点から 3d 遷移金属元素、特に Fe 元素による代替触媒や代替材料の設計・提案が重要な課題となっている。しかしながら、Fe 元素を含む錯体や材料は常磁性を示すことが多く、NMR の解析が困難であるため、X 線吸収分光法による構造解析が有力な構造解析ツールとして注目されている。

X 線吸収分光法 (XAS) では、原子の内殻電子を励起することにより、原子分解能の高いスペクトルが得られる。また、この励起電子がプローブとなることで対象原子の価電子状態や周辺原子の情報がスペクトルに微細構造 (XAFS) として現れる。これを解析することで対象原子の電子状態や周辺構造を調べることが可能であり、X 線回折では観測できない分子の溶液内構造や、NMR の解析が困難な常磁性分子の局所構造の解析においては、ほとんど唯一の実験手法となっている。

その中でも 3d 遷移金属原子の L 端吸収 (2p→3d) や、ランタノイド原子の M 端吸収 (3d→4f) には、これら原子の価電子状態の情報が含まれるため、上手く解析することが出来れば触媒の反応性や分子機能の原理解明に繋がる。しかしながら、励起電子と 3d 電子ないし 4f 電子との強い電子相関のために極めて複雑なスペクトルとなるため、現在までのところ経験的な指紋領域法以外の解析はほとんど行われていない。

そこで本研究では、多参照理論に基づいて電子相関効果をあらわに考慮した内殻励起状態の計算から、X 線吸収分光スペクトルの吸収端近傍に現れる微細構造 (XANES) の非経験的な解析を行った。特に常磁性錯体を含む 3d 遷移金属錯体の K 端および M 端吸収に着目し、実験スペクトルの定量的な帰属と電子状態の解析を行った。

【計算方法】京都大学・高谷グループから、クロスカップリング反応の触媒となる Fe 錯体触媒 ([FeL₂SciOPP], L = Br) の溶液中 X 線吸収スペクトルが報告されている [1]. そこで本研究では, [FeBr₂SciOPP] の L 端吸収スペクトルに着目し, 非経験的量子化学計算手法による計算解析を行った.

分子構造は密度汎関数法 (BP86 汎関数) を用いて行い, 得られた構造に基づいて RASSCF 法を用いた 1 点計算により基底・励起状態の計算を行った. 基底関数は, 構造最適化計算では Fe 原子に Stuttgart/Dresden ECP, その他の原子には 6-31G*基底関数を用い, P と Br 原子には分散関数を加えた. また, RASSCF 計算では, ANO-RCC 基底関数を valence double- ζ + polarization のレベルで縮約されたものを用いた. 活性空間は, Fe の 3d 軌道および 4d 軌道を CAS 空間, 2p 軌道を RAS 空間として考慮し, 2p 軌道に常にホールが現れるように制約をかけることで, 内殻励起状態の計算を行った. 内殻軌道における相対論効果を取り込むため, スカラ項は 2 次の Douglas-Kroll 積分を用いて取り込み, スピン-軌道相互作用についても考慮した.

構造最適化計算は Gaussian 09 プログラムを, スペクトルの計算は Molcas 8 プログラムに変更を加えたものを用いて実行した.

【結果・考察】 Figure 1 に [FeBr₂SciOPP] の XANES スペクトルの計算結果および実験スペクトルを示した. 3d 遷移金属原子では, 2p 軌道はスピン-軌道相互作用により 2p_{1/2} と 2p_{3/2} に分裂するため, 大きく 2 つのピークが観測される.

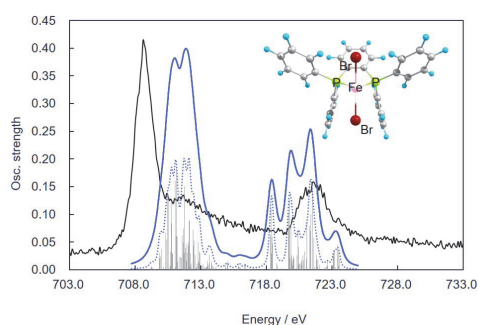


Figure 1. Calculated core-excitation spectra of FeBr₂SciOPP (blue) and XANES spectra from the experiment (black)

先行研究では, 相対論効果についてはパラメータを用いて考慮されることがほとんどであったが [2], 本研究ではパラメータに依存しない形で, 少なくとも定性的に正しくこのピーク分裂を再現することに成功した.

第一ピーク (L₃ 端) では, 吸収エネルギーの絶対値に約 3 eV 程度の誤差がみられたが, これは用いた基底関数が内殻ホール状態に最適化されていないことと, 動的電子相関の効果に由来すると考えられる. 基底関数に関しては, 原子核電荷が 1 つ大きい Co の基底関数を用いて, Fe の内殻軌道の基底関数を

augment することを試みた. [Fe(CN)₆]⁴⁻を用いた計算から, 内殻基底による吸収端のエネルギー誤差は約 0.7 eV と見積もられた. また動的電子相関については, RASPT2 法を用いた計算から, 約 1.8 eV の誤差があると見積もられ, 計約 2.5 eV の誤差があると考えられる. これを考慮すると実験で観測された吸収端のエネルギーを再現する.

実験スペクトルでは, 解像度の限界により大きく 2 つのピークしか観測できていないが, 計算からは 2p-3d 遷移に帰属されるものだけでも数百状態あることが確認できる. 今後 XAS 実験の解像度が向上すれば, スペクトルからこれら詳細な電子状態の情報が取り出せる可能性があるかと期待される.

【参考文献】

[1] H. Takaya, et al., “Investigation of Organoiron Catalysis in Kumada-Tamao-Corriu-Type Cross-Coupling Reaction Assisted by Solution-Phase X-ray Absorption Spectroscopy”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 410-418 (2015).

[2] R. K. Hocking, et al., “Fe L-Edge XAS Studies of K₄[Fe(CN)₆] and K₃[Fe(CN)₆]: A Direct Probe of Back Bonding”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1042-10451 (2006).