

2D01 第一原理計算によるメスバウアースペクトル帰属

(阪大院理) ○庄司光男、小泉健一、北河康隆、山中秀介、
奥村光隆、山口兆

【序】メスバウアーは原子の酸化状態、配位環境を実験的に測定できるため、非常に重要な知見を与える。メスバウアー分光は主に鉄原子(^{57}Fe)に限れるが、生体内金属タンパク質の活性中心や磁性体において有用である。メスバウアーパラメーターには異性体シフト(IS)、四極子分裂(QS)、磁気分裂などがある。これらのパラメーターを第一原理計算によって求める試みはなされているが[1,2]、未だ限られている。

本研究は鉄化合物のメスバウアーパラメーター(IS, QS)を第一原理計算により求めるプログラムを作成し、手法依存性、基底関数依存性について研究を行った。特に当該実験と理論計算を直接比較できるため、系の電子状態をより詳細に比較検討することが可能になると考えられる。

【方法】

1. Isomer Shift δ

核のもつエネルギーは各近傍での電子密度 $\rho(0)$ に比例して変化するため、核励起状態で核半径が ΔR だけ変化したとき、エネルギーは

$$\Delta E = \alpha \pi Z e^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) R^2 \rho(0) \quad (1)$$

となる。ここで α , Z , R はそれぞれ係数, 原子核電荷, 核半径である。そのため異性体シフト δ は $\rho(0)$ に比例する[2]。

$$\Delta E = \delta = \alpha \{ \rho(0) - A \} + C \quad (2)$$

2. Quadrupole Splitting ΔE_Q

原子核は四極子を持つため、電子の作る電場勾配によって、核エネルギー準位が分裂する。核の持つ四極子テンソルを \mathbf{Q} とおくと

$$E_{ij} = \mathbf{Q}_{ij} \int \left(\frac{\partial^2}{\partial i \partial j} \frac{1}{r_e} \right) \rho(\mathbf{r}_e) d\mathbf{r}_e \quad (3)$$

である。電場勾配テンソル \mathbf{V} を対角化し、主軸 V_{zz} と非対称係数 η を用いると

$$V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0 \quad (4a)$$

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (4b)$$

$$\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{V_{zz}} \quad (4c)$$

核四極子分裂は

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e Q V_{zz} (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (5)$$

で求められる。核電子密度、電場勾配を求めるプログラムを作成し、IS, QS を求めた。

【結果】

UB3LYP/MINI 基底[3]における計算結果を図1に示す。縦軸は実験値であり、横軸は計算値($\rho(0)$ -10850)である。良く相関していることが分かる。本発表ではさらに QS や、多核金属錯体 ([8Fe-7S] complexes [4]) での Mössbauer shift について議論する。

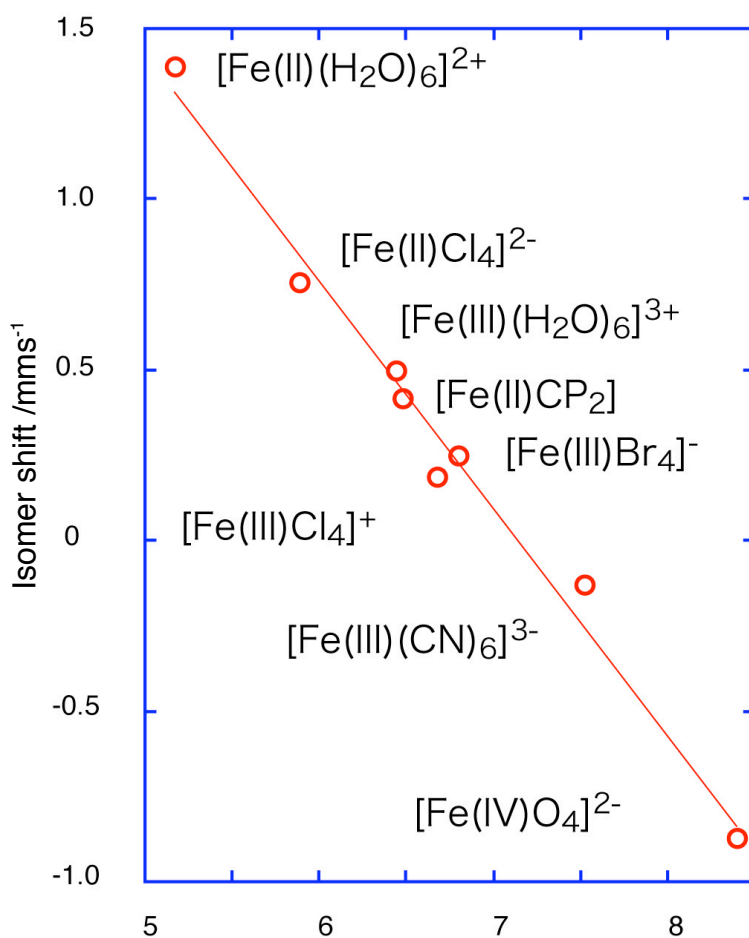


図1 ⁵⁷Fe Isomer shift と DFT 計算値の比較

【参考文献】

- [1] F. Neese, *Inorganica Chimica Acta* 2002, 337, 181.
- [2] T. Liu, R. Lovell, W.-G. Han, L. Noodleman, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 5244.
- [3] S. Huzinaga, *Gaussian basis sets for molecular calculations*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1984.
- [4] M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Y. Ohki, Y. Sunada, M. Honda, K. Tatsumi, *Int. J. Quantum Chem.* 2006, in press.