

学位論文要約

Benchmark study of density functional theory by using Mössbauer spectroscopic parameters and its application to d-, f-block coordination chemistry

(メスバウアー分光パラメータを用いた密度汎関数法のベンチマーク研究と
d, f ブロック 錯体化学への応用)

広島大学大学院理学研究科化学専攻 金子政志

Chapter 1. General introduction

メスバウアー分光は、着目する原子核の γ 線共鳴を観測し、得られるパラメータは分子中の結合状態を定量的に記述する。密度汎関数法(DFT)は、遷移金属化合物の電子状態を評価する手法として優れているが、結合状態の評価は交換・相関ポテンシャルに含まれる経験的パラメータによって異なる。本論文では、メスバウアー分光パラメータをベンチマーク指標として DFT を最適化し、その理論を用いて d, f ブロック 錯体に関する計算化学的アプローチについて述べる。

Chapter 2. Theoretical background

本章では、着目する事象や用いる計算手法の概要を述べる。まず、Fe(II)錯体の spin-crossover (SCO) 現象の紹介や関連する DFT 研究について示す。次に、参照する実験値であるメスバウアー異性体シフトについて概説する。最後に、重元素の計算に必要な相対論ハミルトニアンについて述べる。

Chapter 3. Computational chemical study on spin-crossover on/off behavior of $[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{bpa})_2]_n$ (X = S, Se, BH₃; bpa = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane)

本章では、Fe(II)錯体の SCO-on/off 挙動に対する DFT の再現性を評価する。集積型錯体 $[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{bpa})_2]_n$ の単結晶構造から切り出した単核錯体 $[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{pyridine})_4]$ をモデル化合物として用い、いくつかの DFT 理論で再現性を評価した。鉄錯体の安定なスピン状態は、DFT に含まれる Hartree-Fock 交換エネルギーの割合に依存し、TPSSh 理論が実験値の SCO-on/off 挙動をよく再現した。単核錯体の Fe-ピリジン局所構造の違いが、SCO が起こるか否かを決定していることを明らかにした。

Chapter 4. Spin-crossover on/off behavior and ligand field study on Fe(II) coordination polymers possessing *trans*- $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{pyridine})_4$ unit

本章では、最適化された理論を用いて Fe(II)集積型錯体の SCO-on/off 挙動を一般化する。二つのスピン状態のゼロ点エネルギーを比較することによって、TPSSh 理論が 11 モデル中 10 モデルの SCO-on 挙動、7 モデル中 6 モデルの SCO-off 挙動を再現した。得られた分子軌道に対する密度解析によって配位子場分裂を算出した。配位子場分裂とゼロ点エネルギーのプロットにより、SCO-on/off 挙動を配位子場の観点から説明することに成功した。

Chapter 5. Benchmark study on relativistic DFT calculation by using Mössbauer isomer shifts of Fe, Ru, Os complexes

本章では、Fe, Ru, Os 化合物の結合状態に対する相対論 ZORA-DFT 計算の妥当性を評価する。⁵⁷Fe, ⁹⁹Ru, ¹⁸⁹Os のメスバウアー異性体シフト実験値が利用可能な各 10 錯体をベンチマーク化合物として用いた。メスバウアー異性体シフト(δ)は原子核位置での電子密度(ρ_0)と線形関係にあることを利用して、

δ 実験値と ρ_0 計算値のプロットを行い、いくつかの理論で線形性を比較した。その結果、B2PLYP 汎関数が最も高い相関を与えた。

Chapter 6. Benchmark study on relativistic DFT calculation by using Mössbauer isomer shifts of Eu, Np complexes

本章では、Chapter 5.と同様の手続きで Eu, Np 錯体の結合状態に対する ZORA-DFT 計算の妥当性を評価する。 δ 実験値と ρ_0 計算値のプロットから、B2PLYP 汎関数が Eu, Np 錯体について最も高い相関を与えた。また、その相関の強さは DFT に含まれる Hartree-Fock 交換エネルギーの割合に依存し、約 50 % の割合が f ブロック錯体の結合状態の評価に適していることを見出した。また、その割合が少ないほど Eu, Np イオンの共有結合性を過大評価する傾向にあることを示唆した。

Chapter 7. Bonding study on some organic-neptunium (IV) complexes based on ^{237}Np Mössbauer isomer shifts and relativistic DFT calculation

本章では、最適化された理論を用いて有機-ネプツニウム錯体の結合状態を系統的に議論する。 $\text{Cp}_3\text{Np}^{\text{IV}}\text{X}$ ($\text{X} = \text{BH}_4, \text{Cl}, \text{OtBu}, \text{Ph}, n\text{Bu}$) の $\delta(^{237}\text{Np})$ 実験値と ρ_0 計算値のプロットによって、良い相関が得られた。Np の 5f 軌道とドナー原子 X の軌道の結合重なり密度を比較した結果、X の違いによって f 電子の結合性の寄与が異なり、 $\delta(^{237}\text{Np})$ 値が小さいほど反結合性相互作用が増加した。これは、Np イオンの 5f 電子の結合性の違いが、 Cp_3NpX 錯体の共有結合性を決定していることを示唆した。

Chapter 8. Density functional study on the chemical separation of Am(III) from Eu(III) by S-, N- and O-donor ligands

本章では、最適化された理論を用いて、Am(III)と Eu(III)の分離研究へのアプローチを行う。S, N, O ドナー抽出剤を用いて、水和錯体 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ に対する錯形成エネルギーを比較した。その結果、B2PLYP 理論のみが各ドナーによる Am/Eu 分離挙動を再現した。金属イオンの f 軌道とドナー原子との結合重なり密度解析によって、4f 電子(Eu)はドナー原子とほとんど非結合的であるのに対し、5f 電子(Am)は S, N ドナーと結合的、O ドナーと反結合的な寄与を示した。f 電子とドナー原子との結合特性の違いが、Am/Eu の分離挙動の起源となっていることが示唆された。

Chapter 9. General conclusion

本論文のまとめを述べる。本論文では、メスバウアー分光による実験パラメータを用いて DFT に含まれる Hartree-Fock 交換エネルギーの割合を最適化し、d, f ブロック錯体化学への応用研究を行った。結合状態を精確に再現可能な理論を用いることによって、Fe(II)錯体の配位子場分裂や、f ブロック化合物の共有結合性に関する議論を可能にした。本研究は、化学結合特性に基づいたスピンスイッチング材料や高レベル放射性廃棄物の分離剤の開発へとつながる重要な成果であると期待する。

【公表論文】

- 1) M. Kaneko, S. Tokinobu, S. Nakashima, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 1432-1434.
- 2) M. Kaneko, S. Miyashita, S. Nakashima, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8080-8088.
- 3) M. Kaneko, S. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, 88, 1164-1170.
- 4) M. Kaneko, S. Miyashita, S. Nakashima, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 7103-7109.
- 5) M. Kaneko, S. Miyashita, S. Nakashima, *Croat. Chem. Acta*, **2016**, DOI: 10.5562/cca2746.