

学位論文要旨

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)

金子 政志

1. 研究の背景

メスバウアー分光は、化合物中における特定の元素の原子価状態や結合特性などの化学状態を知ることができる実験手法である。 ^{57}Fe メスバウアー分光は、鉄二価イオンのスピン基底状態がスイッチするスピントロニックオーバー(SCO)挙動を明らかにしてきた。鉄錯体の SCO 挙動を解明することは、分子メモリなどのスイッチングデバイスへの応用研究と繋がるが、SCO 発現の起源に関する研究は少ない。また、ランタノイドおよびアクチノイド化合物の結合状態は ^{151}Eu , ^{237}Np メスバウアー分光を用いて調べられてきた。f ブロック化合物の結合性を詳細に理解することは、基礎化学的・応用化学的に重要である。本研究では、メスバウアー分光パラメータを用いて密度汎関数法(DFT)の妥当性を評価し、集積型錯体の鉄二価 SCO スwitching 発現の起源や f ブロック錯体の結合性の議論に対してアプローチを行う。2 章では、鉄二価集積型錯体の温度依存 SCO の on / off 挙動に対する DFT 研究について述べる。3 章では、 ^{151}Eu , ^{237}Np メスバウアー異性体シフトを用いた DFT のベンチマーク研究について、4 章では、その計算手法を用いたランタノイドとマイナーアクチノイドの化学分離に対する適用可能性について述べる。

2. *trans*-Fe(NCS)₂(pyridine)₄ ユニットを持つ集積型錯体の SCO スwitching の起源

鉄二価正八面体錯体は、high-spin (HS; $t_{2g}^4 e_g^2$) と low-spin (LS; t_{2g}^6) の 2 つの基底状態を取り得る。温度依存 SCO を起こす錯体(SCO-on)は、低温で LS、高温で HS 状態であり、温度依存 SCO を起こさない錯体(SCO-off)は、温度によらず HS を示す。よって、SCO が起こるか否かは、基底状態における LS 状態と HS 状態の安定性を評価することによって判断可能である。ピリジン型配位子で架橋した集積型錯体は、同じ *trans*-Fe(NCS)₂(pyridine)₄ ユニットを持つにも関わらず、Fe に配位したピリジン環境によって SCO-on/off 挙動が異なる。そこで、単結晶の周期構造から *trans*-Fe(NCS)₂(pyridine)₄ 部分のみを抽出してモデルを作成した。Fe とピリジンの二面角を固定し、HS/LS 状態で UBP86/SVP 構造最適化を行い、得られた平衡構造に対して基準振動解析を行った。Hartree-Fock 交換の混合比が異なる 5 つの汎関数(BP86 [0%], TPSSh [10%], B3LYP* [15%], B3LYP [20%], PBE0 [25%])を用いて HS/LS 状態でのゼロ点補正エネルギーを求めた結果、TPSSh 汎関数が実験値の SCO-on/off 挙動を最もよく再現した。また、UTPSSh/TZVP//UBP86/SVP 分子軌道に対する密度解析により、d 軌道に基づく配位子場分裂(Δ_0)を見積もった。その結果、 Δ_0 が大きいほど SCO 現象が起こりやすくなることを明らかにした。これは、田辺-菅野ダイアグラムに示されるようによく知られている事実だが、DFT 計算を用いて Δ_0 と SCO スwitching 挙動を関連付けた初めての例である。

3. ^{151}Eu , ^{237}Np メスバウアー異性体シフトを用いた DFT のベンチマーク研究

メスバウアー異性体シフト(δ)は、メスバウアー元素と周囲環境との結合状態を定量的に表す指標であり、原子核位置の電子密度(ρ_0)に比例する。この関係性を利用して、いくつかのベンチマークセットに対して実験値の δ 値と計算値の ρ_0 をプロットし、計算理論の妥当性を評価する研究が行われてきた。この

ようなベンチマーク研究は、 ^{57}Fe 錯体については多く行われてきたが、 ^{151}Eu , ^{237}Np 錯体については知る限り報告されていない。 δ 実験値が利用でき、単結晶構造が参照可能な Eu, Np 錯体それぞれ 10 個選択した。相対論を考慮するため、全電子スカラー相対論 ZORA ハミルトニアンを用いた。全ての Eu, Np 錯体のスピン状態は HS として計算した。構造最適化および基準振動解析には UBP86/SVP(SARC)、一点計算および ρ_0 の計算には、3 種類の汎関数 UBP86, UB3LYP, UB2PLYP/TZVP(SARC)を用いた。全ての得られた Eu, Np 錯体の最適化構造は、local minimum であり、参照した幾何学とよく一致した。 δ 実験値と ρ_0 計算値のプロットを行った結果、 ^{151}Eu , ^{237}Np ともに B2PLYP が最も高い相関を示した。これは、B2PLYP 汎関数がランタノイド・アクチノイド錯体の結合状態を精度よく再現することを示している。BP86, B3LYP 汎関数は、Eu および Np 錯体の共有結合性を過大評価していることが密度解析により示唆された。また、Eu および Np のスピン密度は δ 実験値とよく相関していることから、スピン密度が結合性を評価する良い指標であることを示した。

4. S, N, O ドナーによる Am(III)/Eu(III)の化学分離に向けた結合状態研究

Am(III), Cm(III)はマイナーアクチノイド(MA)と呼ばれ、 α 放射能や長半減期を持つため有害であり、高レベル放射性廃液中に含まれる。化学的性質の類似したランタノイド(Ln)と MA の化学分離は、放射性廃棄物の分離変換処分において不可欠なプロセスである。MA(III)/Ln(III)抽出分離におけるこれまでの研究から、S, N ドナー配位子は Ln よりも MA を選択し、O ドナー配位子は Ln を選択することが分かっている。しかしながら、MA(III)/Ln(III)分離挙動のドナー元素依存性の起源は明らかでない。本研究では、同じ f^6 配置を持つ Am(III)/Eu(III)の分離挙動に焦点を絞り、水溶液中での錯形成反応を考慮した。S, N, O ドナー配位子には、それぞれジメチルジチオホスフィン酸, *N,N,N',N'*-テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン, ジメチルホスフィン酸を用いた。計算方法には、3 章で述べたように f ブロック錯体の結合状態に対して高いパフォーマンスを示した ZORA-UB2PLYP/TZVP(SARC)//ZORA-UBP86/SVP(SARC)を用い、全ての Eu(III), Am(III)錯体の基底状態は septet とした。構造最適化により得られた幾何学は、local minimum であり、先行研究の EXAFS 実験とよく一致した。錯形成による安定化エネルギーを Am(III)/Eu(III)で比較したところ、S, N ドナーの場合、Am(III)がより安定となった一方、O ドナーの場合、Eu(III)がより安定となった。この結果は、先行研究の溶媒抽出実験の結果と一致した。この Am(III)/Eu(III)選択性の起源を理解するために、得られた各ドナー錯体の分子軌道に対して密度解析を行った。スピン密度解析の結果、Eu と比較して Am のスピン密度は、S, N ドナー錯体の場合、より大きく、O ドナー錯体の場合、より小さくなった。スピン密度は主に f 価電子から成るため、原子価領域における金属の f 軌道電子と配位子の結合性に着目した。分子軌道重なり密度による解析を行い、Eu(III), Am(III)錯体を比較した結果、f 軌道の寄与に大きな違いが観測された。Eu の 4f 電子は、各ドナーと非結合的であるのに対し、Am の 5f 電子は、S, N ドナーと結合的、O ドナーと反結合的な寄与を持つことが示唆された。この 4f/5f 電子のドナーに対する結合性の違いが、Am(III)/Eu(III)選択性の起源であることを初めて明らかにした。

5. まとめ

本研究では、メスbauer分光パラメータと DFT 計算を組み合わせることによって、d, f ブロック錯体の特性を正しく評価できる計算理論を検討した。さらにその応用として、配位子場分裂と SCO 挙動との関連付けや、マイナーアクチノイドの分離に向けた理論研究について示した。これらの成果は、d ブロック化合物の配位子場・f ブロック化合物の結合状態などの基礎化学的視点や、分子スイッチング材料・MA/Ln 分離剤の設計などの応用化学的視点からも重要であると期待する。