

学 位 論 文 題 名

Fe(CO)_n (n = 1, 2 and 3) の結合様式ならびに Mo, Re 六核錯体の励起状態の電子構造に関する理論的研究

学位論文内容の要旨

第 I 部 序論

遷移金属錯体は複雑な結合をとることで知られている。また金属の不完全殻をなす *d* 電子の作用により、常磁性などの磁氣的性質、発色や発光などの分光学的性質、化学反応における触媒作用など、多様な性質を持つことで知られている。遷移金属錯体は Werner 型、有機金属型、複核錯体とおおまかに分類することも可能であるが、本研究ではそのうち、有機金属型錯体の一つのである Fe(CO)_n (*n* = 1, 2 and 3) と、Mo, Re 六核錯体を取り上げ研究対象とした。なお Mo, Re 六核錯体は複核錯体のなかでも金属クラスター型の錯体として分類されることもある。

第 II 部 計算方法

本研究においては錯体の電子状態を調べるに際し *ab initio* 分子軌道法を使用している。*ab initio* 法では、多電子波動関数理論として Self Consistent Field 法 (SCF 法), Multi Configuration SCF 法 (MCSCF 法), Configuration Interaction 法 (CI 法) などがある。また分子中に重い原子が含まれている場合には相対論的な取り扱いも必要とされる。相対論的な全波動関数は非相対論的取り扱いにより求められた CI 波動関数の重ね合わせによって得られるが、得られた波動関数から遷移モーメントを計算することで振動子強度、発光強度を求めている。

第 III 部 Fe(CO)_n (*n* = 1, 2 and 3) の結合様式についての研究

Fe(CO)_n (*n* = 1, 2 and 3) の系では、配位数の違いに対する結合様式の変化を分子構造や振動数と関連させ議論した例はない。本研究では、その点に着目して研究を行なった。計算においては Complete Active Space SCF 法, Single and Double excitation CI 法, Multi-Reference SDCI 法を用いた。SDCI や MRSDCI 法による Fe(CO)_n (*n* = 1, 2 and 3) の幾何構造、振動数と CASSCF 法による結果とを比較し、CASSCF 法で結合様式の特徴を説明することが可能であることを示した。その後 CASSCF 法によるポピュレーション解析を行い、Fe(CO)_n (*n* = 1, 2 and 3) において σ 供与に対する電子の移動量が配位数が増加するに従い減少する傾向にあり、一方 π 逆供与に対する電子の移動量は Fe(CO)₂ で最低値となることを明らかにした。この電子の移動量の傾向と、計算により得られた Fe-C 間の結合長が配位数が増えることで増加する傾向にあること、C-O 間の結合長が Fe(CO)₂ で最短になるといった傾向に相関があることを見出した。さらに上のポピュレーション解析と差電子密度解析の結果から、ピラミッド型である Fe(CO)₃ においても、通常の σ 供与、 π 逆供与として結合様式をとらえることが可能であることを明らかにした。

第 IV 部 Mo, Re 六核錯体の励起状態の電子構造についての研究

$[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ と $[(\text{Re}_6\text{S}_8)\text{Cl}_6]^{4-}$ は長寿命の発光を示す系として知られているが、その発光に関与する励起状態ならびに遷移の特徴、さらに吸収遷移における励起状態ならびに遷移の特徴を、励起状態の波動関数を直接求める方法により研究した。

内殻の効果と Darwin 項, Mass-velocity の効果をモデルポテンシャル法により取り込み、また原子の実験データから経験的に求めたスピン軌道相互作用強度因子を使用することでスピン軌道相互作用ハミルトニアンを求め、CI 波動関数の線形結合による全波動関数を計算した。CI 計算の際には Tamm-Dankov 近似を使用した。

両錯体について吸収スペクトルの極大のエネルギー位置付近に振動子強度の大きなピークがみられ、約 2 eV 付近の実験で観測されている発光のエネルギー帯にはほぼ 3 重項を主成分とする発光強度の弱いピークがみられた。これらは実験に対応した結果となっている。また吸収、発光のスペクトルは Mo, Re 両錯体について金属上の局在遷移 + 電荷移動型遷移により特徴付けられるといった結果が得られた。

第 V 部 まとめ

遷移金属錯体として、まず本研究では有機金属型錯体である $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($n = 1, 2$ and 3) に対してその結合様式を調べた。その結果から、ピラミッド型である $\text{Fe}(\text{CO})_3$ においても通常の σ 供与, π 逆供与として、結合様式をとらえることが可能であることを明らかにした。また、供与-逆供与に対する電子の移動量と配位数との関係と $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($n = 1, 2$ and 3) のそれぞれの分子の Fe-C と C-O の結合長の関係とに相関がみられた。

次に金属クラスター型錯体である Mo, Re 六核錯体について励起状態の電子構造を調べ、スペクトルに現われるピークに対しての遷移の特徴を調べた。その結果、実験で得られているスペクトルを良く再現する結果が得られ、それぞれの遷移の特徴は、両錯体の吸収、発光ともに金属に局在した遷移 + 電荷移動型の遷移により特徴付けられることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	田 中	皓
副 査	教 授	佐々木	陽 一
副 査	教 授	喜多村	昇
副 査	助教授	野 呂	武 司

学 位 論 文 題 名

$\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($n = 1, 2 \text{ and } 3$) の結合様式ならびに Mo, Re 六核錯体の励起状態の電子構造に関する理論的研究

遷移金属錯体の電子構造に関する研究は主に配位子場理論によって研究されてきたが、この理論では遷移金属の d 電子のみを顕に取り扱い、配位子の影響は点電荷による電場として取り扱われる。しかし配位子と金属原子或いはイオンとの間の共有結合性が強い場合、或いは金属原子 (イオン) - 配位子間の電子移動の励起状態が絡む場合は配位子の電子を顕に考慮に入れる必要がある。本論文において対象となった鉄カルボニル錯体の基底状態や Mo, Re 六核錯体の低い励起状態はこのような配位子場の理論を適用することが不適当な系である。

本論文の前半は鉄カルボニルの単核錯体の基底状態における CO 分子の鉄への結合様式を多配置自己無撞着場 (MCSCF) 法によって調べた研究である。CO 分子の金属表面への吸着は CO の C 側から金属原子と結合し、C の孤立電子対からの電子供与、金属からの CO の π 反結合性軌道への電子逆供与によって結合の説明がされているが、分子性の錯体においてもこのようなメカニズムが成立するかどうかという観点から、 $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($n=1, 2, \text{and } 3$) を対象に系統的に調べた世界で最初の研究である。その結果

- 1) いずれもその結合様式が供与、逆供与のメカニズムによって説明される；
- 2) 逆供与の程度を表すインデックスと CO の距離に相関があって逆供与の程度が増すと、CO 距離が伸びる；

ことを示した。

本論文の後半は、化学専攻の錯体化学研究室と分析化学研究室で行われている Re の 6 核錯体の低い励起状態に関する、実験的研究に密接に関連した理論的な研究である。2 核錯体に関する基底状態および励起状態に関する比較的信頼度の高い計算に基づく理論的研究は行われているが、6 核錯体に対しては基底状態に対する $X\alpha$ 法による SCF レベルの計算があるのみである。これは、系が大きく本格的な高精度の計算が可能では

ないことに起因している。本研究では実現可能な近似法の採用について次のように考えた。系が大きいということは同じようなエネルギーの励起電子配置が多く、それらの重ね合わせで励起状態の波動関数が表される事になるはずである。更に重い原子を含むゆえ相対論的な効果を取り込む必要もある。

本研究では以上の考察から、次の計算手法を採用した。

- 1) 励起状態の電子的波動関数は固体、核物質の素励起の記述によく用いられるタム-ダンコフ近似を採用した。電子配置数は過大とならず、遂行可能である。この近似では遠距離相関は取り込まれるが原子内など近距離相関は取り込まれない。低い励起状態と基底状態では近距離相関の差はほとんど無視出来ると考えられるので比較的信頼度の高い励起エネルギーが得られると期待される。
- 2) 内殻電子を頭に取り込むと計算はほとんど不可能になるので、内殻電子は頭に取り込まず、原子価電子へのモデルコアポテンシャルを採用する。その中に mass-velocity と Darwin 項が相対論の項として取り込まれている。
- 3) 金属内 d 軌道に関してのみスピン軌道相互作用を半経験的に取り込み、スピン軌道相互作用のパラメーターは原子のデータを参考にして決めた。

これによって得た $[(\text{Re}_6\text{S}_8)\text{Cl}_6]^{4+}$ 及びこれとほとんど似た性質を示す $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ のエネルギーと遷移強度を計算し、実験で得られている吸収帯のエネルギー領域に一重項励起を主成分とする励起状態が多数あり、それらへの遷移強度分布も実験と比較的よい一致を示した。またこれらの系は発光するが、その発光帯のエネルギー領域には三重項励起を主成分とする状態があつて非常に弱い電子的遷移があることを示した。更に、申請者は波動関数の内容を解析して、吸収帯に対応した励起状態は金属イオン内の d-d 遷移と配位子から金属イオンへの電荷移動型の遷移が約半々に混じった状態である事を示し、配位子を変える事によってスペクトルが少し変化する事から電荷移動の励起状態であるとする実験からの同定を部分的に支持した。また発光は金属クラスターからの電子遷移によると実験からの結論が得られているが、本研究では対応する状態から基底状態への遷移は金属イオン内の d-d 遷移と金属から配位子への電荷移動の遷移であることが示され実験からの結論を支持している。

本研究は配位子場の理論を越えて研究する必要がある系に対し、方法は決して新しいが、現在考えうる理論的手法を駆使して、物質の持つ興味深い性質に対する新しい視点を理論的に示した研究と位置づけることが出来る。特に 6 核錯体の研究ではこのような大きなクラスター錯体でも実験との共同作業による研究を可能とする道を開いた意義は評価に値する。

審査員一同は、権威ある学術雑誌に掲載される関連論文 1 編と本論文の内容を検討し、上記の理由により申請者が博士（理学）の学位を得るに充分の資格があるものと認めた。