

密度汎関数法計算による混合原子価二核鉄アquo錯体の構造最適化

和氣祥暁*¹, 松井拓海*¹, 大川政志*¹

Geometry Optimization of a Mixed-Valence Dinuclear Iron Aqua Complex by Density Functional Theory

WAKE Yoshiaki*¹, MATSUI Takumi*¹, OOKAWA Masashi*¹

Abstract: Vivianite, $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, is a mixed-valence compound containing both Fe^{2+} and Fe^{3+} ions, exhibiting blue coloration due to intervalence charge transfer (IVCT) transitions. In this study, we performed structural optimization of mixed-valence dinuclear iron aqua complexes using density functional theory (DFT) calculations. The O^{2-} -bridged complex $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{2+}\text{O}_2\text{Fe}^{3+}(\text{OH}_2)_4]^{1+}$ did not maintain octahedral geometry, converging to tetrahedral structures. In contrast, the OH^- -bridged complex $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{2+}(\text{OH})_2\text{Fe}^{3+}(\text{OH}_2)_4]^{3+}$ maintained stable octahedral structure. Two locally stable structures were obtained: a symmetric structure (a) with equal Fe-O distances (200 pm) and an asymmetric structure (b) with distinct Fe^{2+} -O (216 pm) and Fe^{3+} -O (206 pm) distances. Natural Population Analysis revealed that structure (a) exhibits delocalized electron density, while structure (b) shows localized electrons (Fe^{2+} : +1.45, Fe^{3+} : +1.62), consistent with vivianite belonging to Robin-Day Class II mixed-valence compounds.

Key Words: Mixed-Valence Compound, Density Functional Theory, Vivianite

1. 緒言

藍鉄鉱 $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は、リン酸塩鉱物の一種であり、発見時には無色であるが、大気により一部の Fe^{2+} が Fe^{3+} へ酸化され、酸化の程度に応じて緑色から青色へと変化する (Fig. 1) [1]。この着色は、625-630 nm 付近に現れる吸収バンドに起因し、隣接する Fe^{2+} と Fe^{3+} 間で起こる原子価間電荷移動 (IVCT) 遷移によるものである [2,3]。

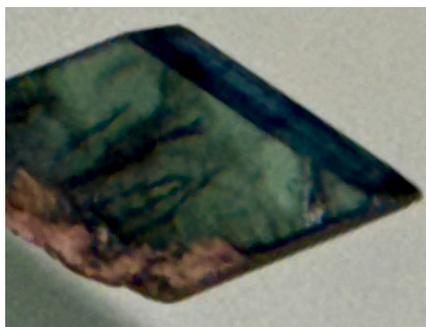


Fig. 1 天然藍鉄鉱の外観。酸化により緑色を呈している。(個人所蔵標本を撮影)

藍鉄鉱の結晶構造 (Fig. 2) は、 Fe^{2+} を中心とする FeO_6 八面体が稜を共有した構造を持つ [1]。

混合原子価化合物は、ロビン-デイ分類により Class I、II、III に分類され、藍鉄鉱は Class II に属する。Class II では、電子は主に特定の原子に局在しているが、光や熱により隣の原子へ移動することが可能である。

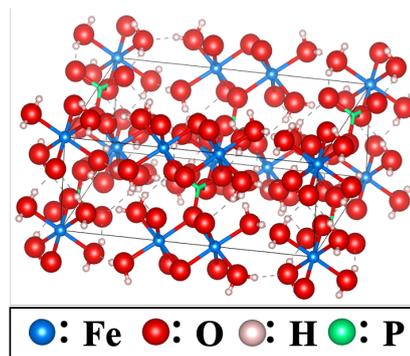


Fig. 2 藍鉄鉱の結晶構造。 FeO_6 八面体が稜を共有する構造をしている。

Sherman [4] は、 $[\text{O}_4\text{Fe}^{2+}\text{O}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]^{15-}$ モデルを用いて SCF-X α -SW 法による電子状態計算を行い、Fe-Fe 結合軌道と反結合軌道間の電子遷移が IVCT 遷移を引き起こすことを示した。

しかし、この研究では構造を固定しており、構造の最適化は行われていない。一方、Yang ら [5] は、密度汎関数理論 (DFT) 法により $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2\text{Fe}^{3+}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ の構造最適化と光学特性を報告しているが、 Fe^{2+} を含む混合原子価錯体の構造や光学特性については報告されていない。

*1 物質工学科

そこで本研究では、藍鉄鉱の稜共有 FeO_6 八面体構造を参考に、混合原子価二核鉄アコ錯体 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{2+}\text{O}_2\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_4]^{1+}$ および $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{2+}(\text{OH})_2\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_4]^{3+}$ について、DFT 法による構造最適化を行った。水配位子のみの単純化モデルを用いることで、 Fe^{2+} - Fe^{3+} 間の電子状態の本質的特徴を明らかにすることを目的とした。

2. 計算方法

2.1 計算手法

すべての計算は、Gaussian 09W プログラムパッケージ[6]を用いて行った。電子状態計算には密度汎関数理論 (DFT) 法を用い、汎関数として B3LYP[7,8]を、基底関数として 6-311++G(d,p)[9]を使用した。B3LYP は遷移金属錯体の構造最適化において広く用いられており、過去の鉄錯体の計算においても良好な結果が報告されている[5]。また、6-311++G(d,p) は拡散関数と分極関数を含む三重重基底関数であり、アニオン配位子や水素結合を含む系の記述に適している。

構造最適化は、エネルギー勾配が収束基準を満たすまで繰り返し行った。電子密度の解析には、Natural Population Analysis (NPA) [10]を用いた。NPA 電荷は、各原子の電荷を定量的に評価する手法であり、酸化状態の推定に有用である。

2.2 初期構造の作成

初期構造は、モデリングソフトの Avogadro 1.2.0[11]および GaussView 3.09 を用いて作成した。稜共有構造を持つ混合原子価二核鉄錯体 (Fe^{2+} - Fe^{3+}) のモデルとして、 O^{2-} 架橋 (oxo 架橋) を持つ $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{2+}\text{O}_2\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_4]^{1+}$ と OH^- 架橋 (hydroxo 架橋) を持つ $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{2+}(\text{OH})_2\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_4]^{3+}$ の 2 種類を検討した。末端配位子としては、すべて H_2O (水分子) を用いた。初期構造では、Fe-O 距離を約 210 pm、Fe-Fe 距離を約 300 pm とし、 FeO_6 八面体が稜を共有する配置とした。これらの値は、Sherman の報告[4]および藍鉄鉱の結晶構造データ[1]を参考にした。比較のため、単核錯体 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{n+}$ ($n = +2, +3$) についても構造最適化を行った。

2.3 計算条件

構造最適化および振動数解析は、B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで行った。スピン多重度は、 Fe^{2+} (d^6 、高スピン) を $S = 2$ 、 Fe^{3+} (d^5 、高スピン) を $S = 5/2$ 、混合原子価錯体 (Fe^{2+} - Fe^{3+}) を $S = 9/2$ として設定した。溶媒効果は考慮せず、気相計算を行った。収束基準は Gaussian のデフォルト設定を用いた。

3. 結果と考察

3.1 単核錯体 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{n+}$ の構造

混合原子価錯体の構造を議論する前に、単核錯体 $[\text{Fe}^{2+}(\text{OH})_6]^{2+}$ および $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_6]^{3+}$ の構造最適化を行った。 $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_6]^{3+}$ の最適化構造を Fig. 3 に示す。青色の球で Fe、赤色の球で O、白色の球で H を表している。 $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_6]^{3+}$ はすべての Fe-O 距離が概ね一致した対称的な八面体構造をとり、平均 Fe-O 距離は 206 pm であった。一方、 $[\text{Fe}^{2+}(\text{OH})_6]^{2+}$ は 2 軸 (214 pm) が他の 4 軸 (217, 218 pm) より短い歪んだ八面体構造をとり、平均 Fe-O 距離は 216 pm であった。 Fe^{2+} の方が約 10 pm 長いのは、イオン半径が大きいためである。本研究で得られた値は既報 ($[\text{Fe}^{2+}(\text{OH})_6]^{2+}$: 215-216 pm、 $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_6]^{3+}$: 205-206 pm) [12,13] とよく一致しており、計算手法の妥当性が確認された。

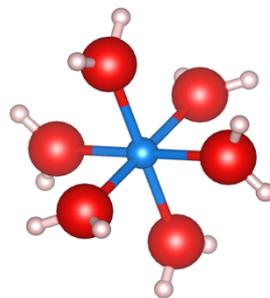


Fig. 3 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3+}$ の最適化構造 (Fe-O 距離 : 206 pm)

3.2 架橋配位子の種類と構造の安定性

稜共有構造を持つ混合原子価錯体 (Fe^{2+} - Fe^{3+}) について、架橋配位子の種類 (O^{2-} または OH^-) が構造の安定性に与える影響を調べた (Fig. 4)。

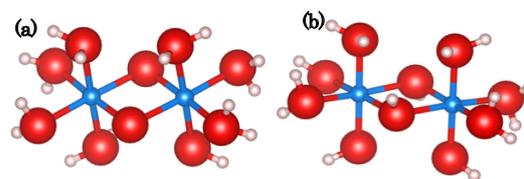


Fig. 4 架橋配位子の種類異なる 2 核錯体の初期構造
(a) O^{2-} 架橋 (oxo 架橋) : $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{2+}\text{O}_2\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_4]^{1+}$
(b) OH^- 架橋 (hydroxo 架橋) : $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{2+}(\text{OH})_2\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_4]^{3+}$

O^{2-} 架橋を持つ $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{2+}\text{O}_2\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_4]^{1+}$ について、初期構造の対称性を変えて構造最適化を行った結果、四面体-四面体構造、四面体-五面体構造、五面体-五面体構造の 3 種類の安定構造が得られた。いずれも振動数解析において虚数振動数が検出されず、安定構造であることが確認された。一方、 OH^- 架橋を持つ $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{2+}(\text{OH})_2\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_4]^{3+}$ は、初期構造によらず八面体-八面体構造に収束し、わずかに異なる構造パラメータを持つ 2 種類の局所安定構造が得られた。

3.3 O²⁻架橋混合原子価錯体の構造比較

[(H₂O)₄Fe²⁺O₂Fe³⁺(OH₂)₄]¹⁺の3種類の最適化構造を Fig. 5 に示す。エネルギーは四面体-四面体構造 (-89515.17 eV) が最も安定であり、四面体-五面体構造 (-89514.98 eV)、五面体-五面体構造 (-89514.79 eV) の順に不安定になった。最安定構造である四面体-四面体構造の Fe-O 距離 (Fe²⁺側: 架橋 202 pm、末端 196 pm; Fe³⁺側: 架橋 197 pm、末端 189 pm) は単核錯体 (Fe²⁺: 216 pm、Fe³⁺: 206 pm) よりも大幅に短く、配位数の減少により Fe-O 結合が強固になったと考えられる。Fe²⁺-Fe³⁺距離は 273 pm であり、Sherman の報告 (294 pm) [4] よりも約 20 pm 短い。

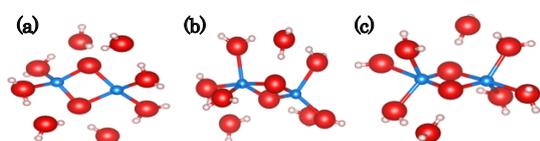


Fig. 5 [(H₂O)₄Fe²⁺O₂Fe³⁺(OH₂)₄]¹⁺の最適化構造
(a) 四面体-四面体構造 (-89515.17 eV、最安定)
(b) 四面体-五面体構造 (-89514.98 eV)
(c) 五面体-五面体構造 (-89514.79 eV、最も不安定)

3.4 OH⁻架橋混合原子価錯体の構造とエネルギー

[(H₂O)₄Fe²⁺(OH)₂Fe³⁺(OH₂)₄]³⁺の最適化構造を Fig. 6 に示す。対称的な初期構造から最適化した構造(a)は対称性を保持しており、両側の架橋 Fe-O 距離はいずれも 200 pm である。一方、単核錯体を組み合わせた初期構造から最適化した構造(b)では、Fe²⁺側 (架橋 216 pm、末端 217 pm) と Fe³⁺側 (架橋 206 pm、末端 206 pm) で明確な非対称性が見られ、これらの値は単核錯体 (Fe²⁺: 216 pm、Fe³⁺: 206 pm) とほぼ一致している。Fe²⁺-Fe³⁺距離は構造(a)で 315 pm、構造(b)で 292 pm であり、構造(a)の方が 23 pm 長い。いずれも O²⁻架橋四面体構造 (273 pm) よりも長い。

エネルギー的には、対称的な構造(a) (-89527.36 eV) が非対称的な構造(b) (-89527.32 eV) より 0.04 eV (約 4 kJ/mol) 安定である。この小さなエネルギー差は、両構造が室温で共存しうることを示唆している。

対称構造(a)では2つの Fe 原子の NPA 電荷が等しく、2つの Fe 原子間で電子密度が均等化していると考えられる。この構造は両側の Fe-O 距離が等しく、Fe²⁺と Fe³⁺の中間的な酸化状態 (Fe^{2.5+}相当) を示している。一方、非対称構造(b)では各 Fe 原子が単核錯体に近い局所構造を保持しており、Fe²⁺と Fe³⁺が明確に区別される混合原子価状態を表していると考えられる。

興味深いことに、Fe-Fe 距離が短い構造(b)の方がエネルギー的に不安定である。これは、Fe-Fe 距離の短縮が静電反発

を増大させるためと考えられる。対称構造(a)では、電子密度の均等化によって静電反発が緩和され、より長い Fe-Fe 距離でも安定な構造を形成できると解釈できる。

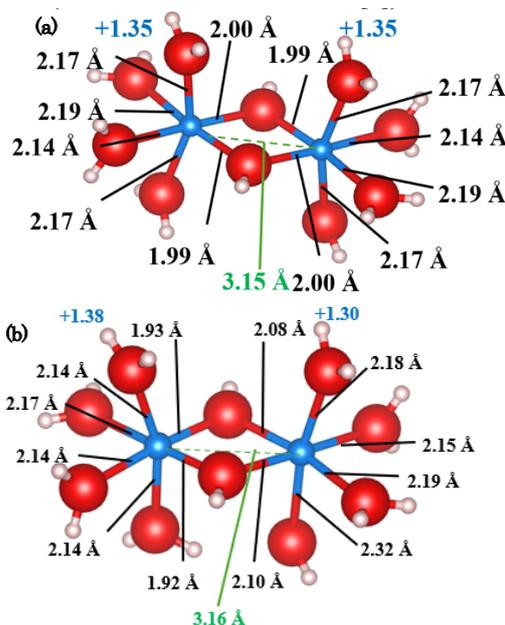


Fig. 6 [(H₂O)₄Fe²⁺(OH)₂Fe³⁺(OH₂)₄]³⁺の最適化構造
(a) 対称的な初期構造から最適化
(b) 単核錯体を組み合わせた初期構造から最適化

3.5 NPA 電荷解析

OH⁻架橋錯体[(H₂O)₄Fe²⁺(OH)₂Fe³⁺(OH₂)₄]³⁺の2種類の最適化構造について NPA 電荷解析を行った。非対称構造(b)では、Fe²⁺側の Fe の電荷は+1.45、Fe³⁺側の Fe の電荷は+1.62 であり、電荷の差は 0.17 であった。また、架橋酸素の電荷は -1.10、末端水分子の酸素の電荷は -1.05 であった。Fe 原子間の電荷の差 (0.17) は比較的小さいが、構造パラメータ (Fe-O 距離) が単核錯体とほぼ一致していることから、電子がそれぞれの Fe 原子に局在していると解釈できる。

一方、対称構造(a)では2つの Fe 原子の NPA 電荷がほぼ等しく (いずれも約+1.5)、3.4 節で述べた電子密度の均等化が定量的に確認された。架橋酸素および末端水分子の酸素の電荷は構造(b)とほぼ同じ値を示した。

構造(b)において電子がそれぞれの Fe 原子に局在していることは、藍鉄鉱がロビン-デイ分類の Class II に属し、電子が主に局在しているという特徴と一致している。対称構造(a)と非対称構造(b)のエネルギー差が小さいこと (0.04 eV) を考慮すると、実際の藍鉄鉱中では両方の電子状態が共存している可能性が示唆される。

4. 結言

本研究では、DFT 法を用いて混合原子価二核鉄錯体の構造

最適化を行った。単核錯体の計算結果は既報とよく一致し、計算手法の妥当性が確認された。 O^{2-} 架橋錯体 $[(H_2O)_4Fe^{2+}O_2Fe^{3+}(OH)_4]^{1+}$ は八面体構造を保持せず、四面体-四面体構造、四面体-五面体構造、五面体-五面体構造に変形した。一方、 OH^- 架橋錯体 $[(H_2O)_4Fe^{2+}(OH)_2Fe^{3+}(OH)_4]^{3+}$ は八面体構造を保持し、2種類の局所安定構造が得られた。対称構造(a)では両側の Fe-O 距離が等しく (200 pm)、NPA 電荷解析により電子密度の均等化が確認された。非対称構造(b)では Fe^{2+} 側 (216 pm) と Fe^{3+} 側 (206 pm) で明確な非対称性を示し、NPA 電荷 (Fe^{2+} 側 : +1.45、 Fe^{3+} 側 : +1.62) から電子がそれぞれの Fe 原子に局在していることが示された。これは、藍鉄鉱がロビン-デイ分類の Class II に属することと一致している。今後の課題として、TD-DFT 法による IVCT 遷移の解析および溶媒効果の考慮が挙げられる。

参考文献

- [1] M. B. Dines, P. W. R. Corfield, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 2429-2433.
- [2] D. M. Sherman, *Phys. Chem. Minerals*, 1987, 14, 355-363.
- [3] D. M. Sherman, *Am. Mineral.*, 1990, 75, 256-261.
- [4] D. M. Sherman, *Phys. Chem. Minerals*, 1987, 14, 364-367.
- [5] P. Yang, R. Zhao, J. Huang, B. F. Yates, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 4752-4759.
- [6] M. J. Frisch, et al., *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [7] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648-5652.
- [8] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785-789.
- [9] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, 72, 650-654.
- [10] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1985, 83, 735-746.
- [11] M. D. Hanwell, et al., *J. Cheminform.*, 2012, 4, 17.
- [12] M. Swart, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 360, 179-189.
- [13] D. A. Pantazis, V. Krewald, M. Orio, F. Neese, *Dalton Trans.*, 2010, 39, 4959-4967.