

文化財の材料分析に供する理論化学的展開について —無機金属錯体の計算化学の点から—

高木秀明^{1, 2}

文化財の材料分析をサポートするための理論化学的な手法について、無機金属錯体の計算化学を試みた。具体的には、硫酸銅5水和物を天然顔料のモデルとし、その銅アクア錯体の部分を切り出して密度汎関数法にて構造最適化計算と振動計算を行った。初期構造を変えて、収束する過程を追うことによって、分子のどの部分が収束に寄与しているかを考察した。

1. はじめに

文化財の材料分析において、それらの材料に含まれるさまざまな物質が複合された状態で測定する場合がある。特に、非破壊分析では、化学分析の基本でもある複数成分（化学種）を分離して行うことが不可能な場合が多く、仮に、純物質でも長期間置かれていた環境によって分解や不純物の付加などが起こっていることもある。非破壊分析では電磁波を利用するので、それらの種類を使い分け、できる限り測定対象種を絞り込む努力をする。物質が、異なる物質へと変化する場合に中間体と呼ばれる状態を経由することがある。安定に存在する中間体もあれば不安定で次の物質に変化してしまい、取り出して構造や性質などを調べることができないものもある。化学の世界では、化学結合の強弱など物質のもつ化学的情報を考察しながら推測することがある。

これらのような推測に役立つのが理論化学的な手法である[注1]。また、後述する光の吸収や発光などの物性を考察する場合にも有効な手法でもある。

以上のような背景から発色の仕方や分光分析で得られたスペクトルと化学情報との相関を考察するうえで理論的なアプローチは、有用な手段と考えている。本稿は、文化財に使用された色材に類似の化合物を取り上げた実践的な試みを報告するものである。

2. 理論化学と物性測定の接点

文化財の材料分析のうち、色材に関する分析調査は、著者らの実例の中でも特に多く、分析結果は、色材の流通経路などの歴史的背景の考察にも利用することが多い。付け加えて、文化財保存の観点から劣化過程の推測や保存状態の改善などの一助として利用されることもある。

文化財に使用される色材の発色原理は、(1) 可視光線を吸収し発色するもの、(2) 紫外から可視光領域の光を吸収し蛍光として発色するもの、および(1)と(2)が合わさったものであり、人間は、それらの発色を色彩として認識しているのである。

色材に含まれる発色物質（分子）は、光の吸収と透過あるいは光の吸収と発光によって発色する。分子ごとにその特性をもっており、例えば、有機化合物の置換基と呼ばれる特性をあらわす分子の一部を取り換えるだけで、光の波長や強度を変えることができた。ここでは特性の予測に理論計算の結果を用いた[1]。光を吸収した分子は、吸収する前の状態（基底状態）よりもエネルギー的に高い状

態（励起状態）になる。短時間のうちに元の基底状態に戻る。発色原理（1）の場合は、基底状態に戻る際に得られたエネルギーは、熱的なエネルギーに変換されて失活する。その際、吸収されなかった光が透過し、物体表面で反射し、人間の眼に届くことになる。発色原理（2）の場合は、励起状態より幾分エネルギーの低い状態に遷移し、元の基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出して失活する。そのため、照射した光が人間の識別できない紫外線でなおかつ暗所で観察した場合を除けば、透過光や反射光の他に発光した光を観察することになる。

色材は、文化財への展色方法の違いにより顔料と染料に大別できるが、本稿では、古来より色材として使用されている天然顔料の発色成分に絞って述べている。天然顔料として使用されている岩絵具は、金属を含む無機化合物で構成されている。特に、遷移金属元素を含む無機化合物は、色とのかかわりの深い物質である。特に、金属錯体の構造と色・電子スペクトル（主に紫外・可視・近赤外吸収スペクトル）との関係は、詳細な研究がなされている [2]。色の定量化や発色機構の解明はもとより、研究成果を発展させ、新たな色材の開発へと結びついている。

3. 理論計算の一例

3-1. 化合物の選定

文化財に使用された金属を含む天然顔料に群青や緑青がある。これらの顔料の発色成分は、塩基性炭酸銅であり、銅イオンと炭酸イオンあるいは水酸化物イオンが配位結合している。そこで、これらの顔料のモデルとなる化学的性質が類似の銅錯体化合物として、銅アクア錯体を取り上げて、量子化学計算を行うこととした。

銅アクア錯体 ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) は、銅 (II) イオン (Cu^{2+}) に 4 分子の水 (H_2O) が配位し、平面 4 配位している。身近な銅アクア錯体の結晶をもつ化合物として、硫酸銅 5 水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) がある。この化合物は、銅の硫酸塩に水分子が 5 個、結晶に水和しているのではなく、4 個の水分子が銅イオンに配位し、平面 4 配位錯体を形成している。硫酸銅 5 水和物は、青色の結晶であるが、これを加熱していくと、水分子が結晶から取り除かれていく、無水和物は、無色の結晶である [3]。

本著者は、硫酸銅 5 水和物を塩基性炭酸銅を発色成分とする天然顔料のモデルとしたのは、原子数や構造を単純化して、量子化学計算を行い、その結果を妥当に考察できると推測したからである [注 2]。

本稿では、計算結果の妥当性を確認する方法として、構造最適化と振動計算が収束するか否か、また、収束しない原因を推測することも目的としている [注 3]。

3-2. 計算方法

3-2-1. 初期構造の設定

GaussView 5.0 上で分子構造を描画して初期構造とした。水分子の各原子を頂点とする平面と Cu-O 結合で構成される平面とは直角に描画した (初期構造 A) (図 1)。4 つの Cu-O 結合距離を 1.94 から 2.50 Å の間で変化させながら計算した。なお、X 線構造解析で議論されている距離は、1.94 から 1.97 Å である [4]。

本著者がエネルギー的に安定と推測していた、Cu-O 距離が 1.94 から 1.97 Å、配位子の水分子 H-O-H

の3原子で構成される平面と4つのCu-O結合のある平面が直角とする初期構造では、構造最適化計算は収束するものの振動計算では虚数解が現れ、さらにCu-O結合距離を2.00 Å以上のほうが安定な計算結果が得られた。そこで、結晶構造解析結果を使用することとした。硫酸銅5水和物の結晶構造は、既報の論文[4(b)]を参考にし、無機化合物データベースよりcif形式の結晶構造データをダウンロードした[5]。結晶構造、電子・核密度等の三次元データ、及び結晶外形の可視化プログラムVESTA[6]を利用して、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ の部分の構造を切り出して初期構造（初期構造B）（図2）とし、カーテシアン座標に変換した。4つのCu-O結合のうち2つは1.96691 Å、残り2つは1.94462 Åで同じ距離同士の結合がCuを中心に向かい合っている。

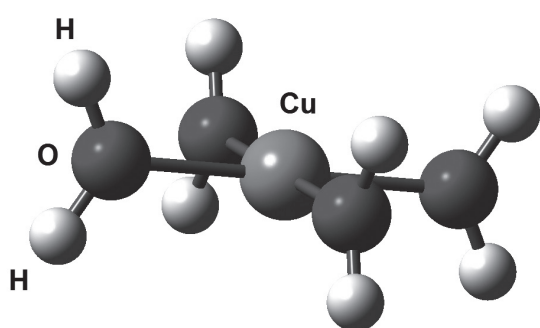


図1 GaussView 5.0 で描画した初期構造

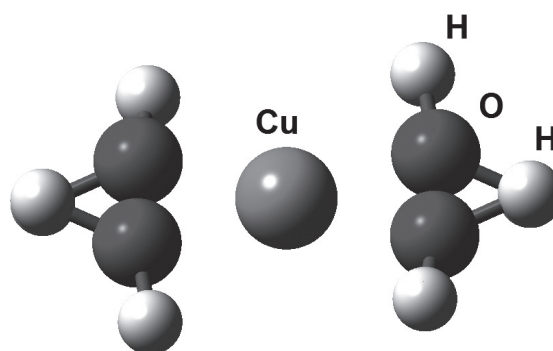


図2 結晶構造から切り出した初期構造

3-2-2. 計算パッケージ上での計算方法

Gaussview 5.0 上で切り出した構造を再確認し、Gaussian09W の計算パッケージ [7] を用いて、密度汎関数法 (B3LYP) と LANL2DZ を基底関数として、初期構造で構造最適化 (OPT) と振動計算 (FREQ) を行い、最適構造を探索した。周期表の第三周期以下の原子番号の大きな原子では、その核の近傍の電子は有効内殻ポテンシャル (ECP) で近似的に扱われる。LANL2DZ 基底は、これらの扱いでよく使われる double zeta の基底系の一つである。デフォルトの基底関数 (5D, 7F) に d 型の分極関数を 1 つ加え、6 つの d 型と 7 つの f 型としたのが (6D, 7F) (キーワードに 6D を付けた。) であり、この 2 種類の基底関数を用いた比較を行なった。

3-3. 計算結果と考察

3-3-1. 初期構造 A

基底関数を LANL2DZ (5D, 7F) にした場合、4 つの Cu-O 距離を全て 1.89 から 1.97 Å の初期構造間 (初期構造の結合距離が短いグループと呼ぶ) では、total energy が -501.277 hartree であった。2.00 から 2.50 Å (初期構造の結合距離が長いグループと呼ぶ) では、-501.290 hartree であった。この 2 つの total energy の間には -0.013 hartree (-8.16 kcal mol⁻¹) の差があり、この差は、初期構造の結合距離が

長いグループの方が安定であることを示している。最適化構造計算の結果、最適な Cu-O 距離は、4つの結合のうち 1.94 Å が2つと 1.99 Å が2つとが得られ、それぞれ同じ距離同士の結合が Cu を中心に向かい合っている。初期構造の結合距離が短いグループではいずれの場合も 1.98 Å で、距離の差は、ほとんどない。振動計算では、虚数解が得られ、初期構造の短いグループでは5つ、長いグループでは、1つとなっている（表1）。

基底関数を LANL2DZ (6D, 7F) にした場合、2.37 Å の初期構造は、途中で計算が止まり収束しなかった。残りの初期構造では、(5D, 7F) とは異なり、1.89 から 2.20 Å の初期構造間には虚数解が5つ、2.50 Å の初期構造が1つとなった（表2）。

4つの Cu-O 結合距離をすべて同じにせず、結晶構造解析結果を元に 1.94 Å と 1.97 Å とを Cu を中心に向い合せになるよう初期構造を設定したが、最適化構造は4つの結合距離がいずれも 1.98 Å となりほとんど差がなくなってしまった。

3-3-2. 初期構造 B

結晶構造から1分子を切り出して初期構造 B とした。分極関数を (5D, 7F) とした場合、最適化構造計算の結果、最適な Cu-O 距離は、4つの結合のうち 1.94 Å が2つと 1.99 Å が2つとが得られ、それぞれ同じ距離同士の結合が Cu を中心に向かい合っている。初期構造 A のときと同じ結果である。しかし、虚数解は1つであった。また、total energy は、-501.290315 hartree であった。初期構造 A では、初期構造で Cu-O を 2.00 Å から 2.50 Å にすると虚数解は1つとなるため、GaussView 5.0 で初期構造を4つの Cu-O を 2.50 Å に編集して計算を行ったが、結果は、ほとんど同じであった（表3）。

分極関数を (6D, 7F) として、同じ初期構造で計算を行った。結晶構造を初期構造とした場合は、構造最適化の結果は、分極関数を (5D, 7F) とした場合とほぼ同じであった。しかし、初期構造を4つの Cu-O を 2.50 Å に編集して計算を行うと、構造最適化計算結果は、4つの Cu-O が 1.97 Å、total energy が -501.2911432 hartree で虚数解は0であった（表4）。この結果をもって、構造最適化と振動計算との両方で最安定構造が得られたものと判断した。

3-3-3. 安定化に寄与する分子構造

構造最適化計算では、各原子間距離や角度を少しずつ変化させて最安定化構造を探索していく。この時、結晶構造解析から得られた構造を初期構造とするのが定石であるが、探索中に初期構造とは全く異なる構造が最安定構造結果となる場合がある。原子間の結合距離や角度をおおまかに考慮して分子構造を作図するアプリで作成しても構造最適化計算と振動計算が収束し、実験値に一致する結果が得られる場合もある。また、多少異なる初期構造からスタートしても収束する結果はどれもほぼ同じになる場合もある。

本稿では、分子構造を作図して初期構造としたが、構造最適化計算は、収束するものの、振動計算では虚数解 (Imaginary frequency) が5つもしくは1つ得られた（表1と表2）。初期構造を結晶構造解析結果から切り出した分子構造を用いても、振動計算で虚数解が1つ得られた（表3と表4）。

一般に直線分子以外の分子の基準振動の数は、(分子内の原子数) × 3 - 6 で求めることができる。

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ は、 $13 \times 3 - 6 = 33$ で 33 個振動がある。そのうち、虚数解が得られた振動はどのようなものかを GaussView 5.0 の分子振動アニメーションで確認したところ、水分子が Cu-O を軸とする正転・反転であった。そして、構造最適化計算結果の水分子平面と Cu-O 平面の幾何学的な関係は、初期構造が 4 つとも 90° からスタートした場合、分極関数を (6D, 7F) として計算した結果、Cu-O 間が 2.50 \AA の場合は、2 つが平行、残り二つが 90° となって、互いに Cu を中心に向き合っている (図 3)。その他の 2.50 \AA よりも短い 1.96 \AA の場合は、4 つとも 90° となっている (図 4)。報告にある解析された結晶構造は、この二つの面は、およそ 30° をなすので、ほぼ平行と言っても良いと思われる。しかし、この構造、Cu-O 結合距離 1.94 と 1.97 \AA 、で計算をスタートしても、2 つは 90° 、残り 2 つは平行となってしまう、虚数解が 1 つ現れる。そこで、結合距離を 4 つ全て 2.50 \AA にして、計算すると分極関数が (6D, 7F) の場合、虚数の振動数は現れず、最安定構造が得られた。最適化された構造を確認すると、4 つの Cu-O 結合距離は 1.97 \AA 、水分子平面と Cu-O 平面は、 90° ではなく、 26 から 37° で、結晶構造と同じように平行に近かった (図 5)。

本稿の計算では、結合距離を実験値よりも長い方から構造最適化し、振動計算すると虚数解が少なくなる傾向があった。また、水分子平面と Cu-O 平面は、平行に近いところからスタートすると虚数解が少なる傾向となった。

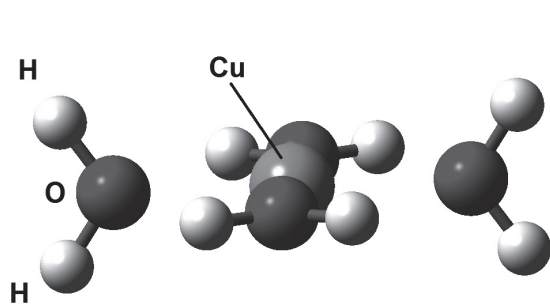


図 3 初期構造 2.50 \AA の計算結果
分極関数 (6D, 7F)

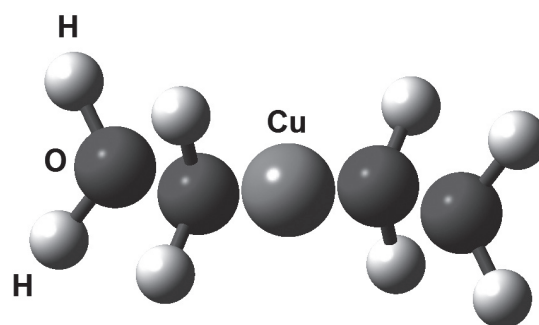


図 4 初期構造 1.96 \AA の計算結果
分極関数 (6D, 7F)

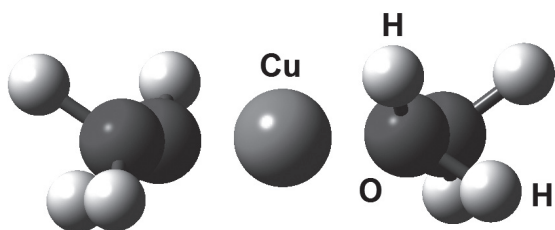


図 5 結晶構造解析結果の Cu-O を 2.50 \AA とした計算結果
分極関数 (6D, 7F)

表 1 基底関数に LANL2DZ(5D, 7F)を用いた構造最適化と振動計算結果

Bond distance / Å	Optimized bond distance / Å	Total energy / hartree ^a	Imaginary frequency
1.89	1.983074, 1.982930, 1.983353, 1.982930	-501.2775446	5
1.94	1.982066, 1.982066, 1.982065, 1.982066	-501.2775427	5
1.96	1.982347, 1.982347, 1.982347, 1.982347	-501.2775441	5
1.97	1.982454, 1.982454, 1.982454, 1.982454	-501.2775442	5
1.94, 1.97	1.982194, 1.983488, 1.982194, 1.983488	-501.2775444	5
2.00	1.943072, 1.994064, 1.942978, 1.994076	-501.2903401	1
2.20	1.943072, 1.994064, 1.942978, 1.994076	-501.2903401	1
2.37	1.942989, 1.993966, 1.943000, 1.994005	-501.2903409	1
2.50	1.942855, 1.993961, 1.942777, 1.994021	-501.2903406	1

^a1 hartree = 4.3597842 x 10⁻¹⁸ J = 627.5095 kcal mol⁻¹

表 2 基底関数に LANL2DZ(6D, 7F)を用いた構造最適化と振動計算結果

Bond distance / Å	Optimized bond distance / Å	Total energy / hartree	Imaginary frequency
1.89	1.982634, 1.982634, 1.982634, 1.982634	-501.278203	5
1.94	1.982610, 1.982610, 1.982609, 1.982610	-501.278265	5
1.96	1.982887, 1.982887, 1.982887, 1.982887	-501.2782637	5
1.97	1.983004, 1.983004, 1.983003, 1.983004	-501.2782637	5
1.94, 1.97	1.982747, 1.984036, 1.982747, 1.984036	-501.2782639	5
2.00	1.983020, 1.983020, 1.983019, 1.982550	-501.2782303	5
2.20	1.982598, 1.982615, 1.982578, 1.982550	-501.2782303	5
2.37	—	—	—
2.50	1.943254, 1.993945, 1.943294, 1.993983	-501.2909978	1

“—”: 計算が正常に終了しなかった。

表 3 結晶構造解析結果[5]を元に基底関数に LANL2DZ(5D, 7F) を用いた構造最適化と振動計算結果

Bond distance / Å	Optimized bond distance / Å	Total energy / hartree	Imaginary frequency
1.94462, 1.96691	1.942304, 1.993555, 1.942304, 1.993555	-501.290315	1
2.50	1.948447, 1.985140, 1.948802, 1.986711	-501.2904108	1

表 4 結晶構造解析結果[5]を元に基底関数に LANL2DZ(6D, 7F) を用いた構造最適化と振動計算結果

Bond distance / Å	Optimized bond distance / Å	Total energy / hartree	Imaginary frequency
1.94462, 1.96691	1.942762, 1.993364, 1.942762, 1.993364	-501.2909725	1
2.50	1.966542, 1.966391, 1.966355, 1.966351	-501.2911432	0

4. まとめ

本稿では、文化財の材料分析に量子化学計算を利用して、分析結果を考察する試みとして、簡単な化合物、硫酸銅 5 水和物を対象に密度汎関数を用いた構造最適化計算と振動計算を行った。この二つの計算の収束が、次の物性計算に向かう第一歩でもある。

今回取り上げたほとんどの初期構造で構造最適化計算は収束するものの、振動計算は収束しなかった。唯一収束した初期構造として、4つの水分子平面と Cu-O 結合 4つで構成される面が水平に近い状態で、Cu-O 距離が 2.50 Å と結晶構造解析結果よりも 0.53 Å 長い結合距離でスタートすると収束する結果が得られた。

注

[注1] 理論化学の最新・最先端の動向をフロンティアの研究者たちがわかりやすく説明したレビュー集中の「巨大分子の理論と基礎」[8]の序にも“分子の大きさにかかわらず、理解しておかなければならない分子の性質とその理論的取り扱いの基礎について述べる。・・・”。理論化学は、理論と計算機の発展を踏まえ、分子の構造・エネルギー・機能・反応過程などの理解において実験化学では「見えない」部分の実態を解明することで重要な役割を果たしてきた。とくに、比較的小さい孤立分子の電子状態や、二分子衝突過程などの「化学素過程」における理論計算の成果にはめざましいものがある。しかし、分子の素過程だけでは、化学がわかったことにはならない。例として・・・”と記述され、巨大分子や分子集団での状態へのチャレンジも記述されている。巨大分子系に取り組まないまでも、実験化学で見えない部分を解明することができる。

[注2] 硫酸銅 5 水和物の結晶構造は、硫酸イオンの酸素原子が平面 4 配位の上下からゆるやかに銅に配位していて銅原子まわりは 8 配位で全体として八面体形配位をとっているとされる [3]。本著者は、結晶色と水溶液の色が類似していることから、平面 4 配位の $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ イオンで計算を行うこととした。

[注3] 初期構造の入力には、少数点第 2 位までの結合距離を入力した。計算結果は、Gaussian のアウトプットファイルにある結合距離、total energy を表に示した。

参考文献

[1] Fluorescent Tin (IV) Complexes with Schiff Base Ligands: Synthesis, Structures, and Fluorescence Lifetime, Kentaro Takano, Masayuki Takahashi, Takaaki Fukushima, Makoto Takezaki, Toshihiro Tominaga, Haruo Akashi, Hideaki Takagi, Takashi Shibahara, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 85, 1210-1221, 2012.

[2] 海崎純男著、『金属錯体の色と構造－電子スペクトルと機能物性の基礎－』、2015 年、三共出版。

[3] 大木道則・大沢利昭・田中元治・千原秀昭 編、『化学事典』、p.1523a、1994年、東京化学同人。

[4] (a) Electron Density in Non-Ideal Metal Complexes. I. Copper Sulphate Pentahydrate, J. N. Varghese, E. N. Maslen, *Acta Cryst.*, B41, 184-190, 1985. (b) Neutron-diffraction studies of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$, G. E. Bacon, D. H. Titterton, *Z. Kristallogr.*, 141, 330-341, 1975.

[5] 国立研究開発法人物質・材料研究機構 AtomWork <<http://crystdb.nims.go.jp/>> (参照: 2018年1月16日), *Inorganic Materials Database for Exploring the Nature of Material*, Yibin Xu, Masayoshi Yamazaki, Pierre Villars, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 11RH02, 2011.

[6] K. Momma and F. Izumi, "VEST 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data." *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276, 2011.

[7] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[8] 高塚和夫著、「第2章巨大分子の理論の基礎」、日本化学会編、『CSJ Current Review 08 巨大分子系の計算化学－超大型計算機時代の理論化学の新展開』、pp.12-22、2012年、化学同人。

所属：

¹ 吉備国際大学外国語学部外国学科

² 吉備国際大学文化財総合研究センター

