

文化財の材料分析における反射スペクトル測定への理論化学的展開の試み

高木 秀明^{1,2}

文化財材料分析に用いられる紫外から近赤外領域の反射スペクトルを理論化学的に解明するにあたり、量子化学計算の方法やその計算過程を調査した。具体的には、銅アクア錯体の励起状態の量子化学計算結果からスペクトルの推定をおこない、計算方法や過程、実測値との差について検討した。一般的に議論される分子軌道の縮重や対称性などの情報は、構造最適化計算で得られた分子構造を用いたため、量子化学計算結果には反映されなかった。

1. はじめに

文化財の材料分析において、非接触にて非破壊分析をおこなう場合、試料にダメージを与えない光を照射して、物質からの散乱、反射、蛍光など応答を解析する手法をとる。このうち紫外から近赤外領域の光の反射スペクトルを測定する方法は、標準試料と比較することで色材を同定することができる。なお、光の反射は、反射面にある物質の吸収特性（波長と吸光度）により、吸収されなかった光が反射する現象であり、反射特性（波長と反射率）を示す。

著者らは、銅元素を含む2種類の緑色顔料、緑青と銅フタロシアニンのそれぞれの近赤外部の反射スペクトルの違いを銅錯体の分子構造の違いに由来する光吸収特性の観点から考察した。銅元素を検出するのみではなく、吸収特性を解析できればおよその発色成分が推定できることになる。ここでは、配位子の分光化学系列に基づいて、緑青より銅フタロシアニンのほうが、平面構造をとるため、銅フタロシアニンの吸収帯が近赤外領域から紫外線側にブルーシフトし、可視部に吸収が観測されることを考察した [1]。

本報告では、吸収帯は基底状態と励起状態のエネルギー差に関係することから、基底状態の分子軌道の計算結果をもとに励起状態を量子化学計算し、紫外から近赤外領域における反射スペクトルや吸収スペクトルを推定可能かを検討した。

なお、著者は、理論化学計算から分子構造を推定する方法として、既報で最安定構造探索のための構造最適化計算と分子振動の計算について報告した [2]。この最適化した構造を用いて、励起状態の計算をおこなった。

2. 量子化学計算と紫外-可視吸収スペクトル

量子化学計算には、分子軌道法を用いて分子内の電子の状態をシュレーディンガー方程式を用いて近似的に解く方法がある。計算結果から、収束した全エネルギーや分子軌道のエネルギー準位、電子配置などを知ることができる。それぞれの分子軌道の成分が分子内の各原子の軌道のどの成分をいくらもっていることなども知ることができる。

紫外-可視吸収スペクトルは、分子に紫外から可視部の光を照射したときに、分子が吸収した波長とその吸収の程度を示したもので、光の吸収波長は、基底状態と光を照射したときに起こる励起状態との

間のエネルギー差に相当する。基底状態の分子軌道と励起状態の分子軌道がわかり、そのエネルギー差を求めることができれば吸収波長が推定できる。基底状態の分子軌道も励起状態の分子軌道も分子ごとに異なり、分子固有の吸収特性をもつことになる。

量子化学計算パッケージには、励起状態の計算を精密にできるものもあるが、計算機の性能と計算時間（計算コスト）がかかる。また、実測値と完全一致とまではいかなく、計算結果と実測値との間にある程度の差をもって一致としている [3][4]。

ベンゼンやナフタレンなどの芳香族の有機化合物の励起状態の計算に比べ、金属錯体は、金属原子のもつ d 電子と配位子との配位結合により、より複雑になる。本報告では、計算コストの低い方法で励起状態の計算を試み、計算結果に至る過程を調査し、吸収スペクトル推定の可能性を探る目的で量子化学計算をおこなっている。

3. 光吸収スペクトルの量子化学計算の実例

構造最適化計算から得られた銅アクア錯体 ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) の構造をもとに、紫外-可視吸収スペクトルを推定する試みのために、励起状態数を (1) 文献 [5] 等で議論されている基底状態から励起状態への 3 通りの遷移から想定した状態数 3、(2) (1) に余裕を持たせた状態数 4、(3) Cu^{2+} 自由イオンとした場合の電子配置数の 10 通りを想定した状態数 10 で量子化学計算をそれぞれおこなった。

3-1. 計算方法

銅アクア錯体 ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) の初期構造は、報告した最安定化構造を用いた [2]。Gaussian09W の計算パッケージ [6] を用いて、励起状態の計算を時間依存性 (Time-Dependent) 密度汎関数 (TD-DFT) 法 (UB3LYP)、LANL2DZ を基底関数としておこなった。励起状態数は、(1) 状態数 3 (TD=NStates=3)、(2) 状態数 4 (TD=NStates=4)、(3) 状態数 10 (TD= NStates=10) のキーワードをそれぞれ付しておこなった [注 1]。

3-2. 計算結果と考察

金属錯体やその溶液に紫外線から近赤外線の光を照射すると、配位子内や配位子間、配位子と金属間、金属の d 軌道内でそれぞれ電子移動による光吸収スペクトルが得られる。特に、可視部で観測される吸収スペクトルは、金属の d 軌道内での電子移動によるもので、配位子場吸収帯と呼ばれる。銅錯体には、配位子が 6 個配位した八面体型、配位子が 4 個配位子した平面正方形と四面体型、配位子が 5 個配位子した三角両錐型と四角錐型がある。このうち、銅アクア錯体は、水が 4 分子配位しており、平面正方形 D_{4h} が一番近い構造である。しかし、配位子である水分子は、折れ線型構造をしており、配位子部分の対称性も入れれば、最適化された構造では、錯体全体の対称性は C_1 対称となった。励起状態の計算では、励起エネルギーの小さいほうから順番に設定数の励起状態結果が示された。

(1) 状態数 3

状態数 3 に設定した時の計算結果を図 1 に示す。計算結果中、エネルギーの最も低い励起状態である励起状態 1 (Excited State 1) とその次の励起状態 2 (Excited State 2) は、振動子強度 f が $f = 0.0000$ となっているが、励起状態 3 (Excited State 3) は、 $f = 0.0002$ となっており、電子が光を吸収し、励起状態に遷移することが可能であることを示している。光の吸収波長は、651.61 nm となっており、硫酸銅 5 水和物の配位子場吸収帯の吸収極大と近い値である [注 2][7]。銅アクア錯体は、不対電子をもつため、開殻系の計算となるため、上向きスピンと下向きのスピンをそれぞれ、別々に考慮して α の状態、 β の状態として計算している。29B 番目の軌道は、 β 状態では最低空起動 (LUMO) となるため、電子が遷移可能な一番低い軌道である。22B 軌道から 29B 軌道への遷移が相当する主成分であると考えられる。

(2) 状態数 4

状態数 4 については、状態数 3 の計算結果に励起状態 4 (Excited State 4) が加わる結果となったが、軌道間の遷移は、励起状態 3 と全く同じとなった。加わった励起状態 4 は、 $f = 0.0002$ で吸収波長が 651.30 nm となっており、23B から 29B への遷移が主成分となっている。

(3) 状態数 10

状態数 10 にて計算した場合、励起状態 4 までは、状態数 3、状態数 4 とほぼ同じであった。励起状態 6 (Excited State 6) (励起状態 5 は、振動子強度が $f = 0.0000$ である。) は、321.88 nm、励起状態 7 (Excited State 7) は、321.77 nm、励起状態 8 (Excited State 8) は、294.93nm と紫外部における吸収となり、配位子場吸収帯ではなく、配位子-金属間電子移動に相当する遷移と推測している。特に、励起状態 6 と 7 は、振動子強度が、 $f = 0.0031$ 、 $f = 0.0030$ と励起状態 3 と 4 の 10 倍程度大きいことから、異なる遷移であると推測している。励起状態 9 (Excited State 9) と励起状態 10 (Excited State 10) は、振動子強度が $f = 0.1296$ 、 $f = 0.1295$ と大きく、吸収位置も 189.89 nm、189.88 nm と配位子内の電子遷移と考えられる。

状態数を増加させると、吸収帯のエネルギーの低い方から順番に計算がされていった。今回は、構造最適化させた結果を初期構造に利用した。銅アクア錯体の場合、4 つの水配位子を頂点とする平面正方形、4 面体型あるいはそれらの中間構造をもつことが考えられるが、水 1 分子を一つの球とみなせば平面正方形の構造をとると考えることは可能である。しかし、構造最適化された結果には、水分子の折れ線構造を取り入れた対称性を採用している。そのため、金属錯体の電子スペクトルを解釈するために使用する、金属錯体を平面正方形あるいは 4 面体型とし、分子軌道の縮重や対称性などの情報が計算結果には、反映されていない。

4. まとめ

銅アクア錯体の紫外-可視吸収スペクトルを予測することの可能性を低い計算コストで励起状態の計算が可能な TD-DFT 法を量子化学計算ソフト Gaussian09W を用いて探った。紫外から近赤外の領域内で、実測値と近い吸収極大の波長が結果として得られた。しかしながら、分子の対称性や分子軌道の縮重な

どを反映させた裏付けをするに至らなかった。

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State	1:	2.000-A	1.8207 eV	680.98 nm	f=0.0000	$\langle S^{*2} \rangle = 0.750$
		17B → 29B	0.14871			
		24B → 29B	0.98807			
This state for optimization and/or second-order correction.						
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.						
Excited State	2:	2.002-A	1.8717 eV	662.43 nm	f=0.0000	$\langle S^{*2} \rangle = 0.752$
		21B → 29B	0.75483			
		25B → 29B	-0.66343			
		21B ← 29B	0.12240			
Excited State	3:	2.001-A	1.9027 eV	651.61 nm	f=0.0002	$\langle S^{*2} \rangle = 0.751$
		22B → 29B	0.72675			
		23B → 29B	-0.23154			
		27B → 29B	-0.25078			
		28B → 29B	0.59049			

図1 状態数3の励起状態の計算結果 (一部抜粋)

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State	1:	2.000-A	1.8207 eV	680.98 nm	f=0.0000	$\langle S^{*2} \rangle = 0.750$
		17B → 29B	0.14868			
		24B → 29B	0.98807			
This state for optimization and/or second-order correction.						

```

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI
density.

Excited State  2:  2.002-A      1.8717 eV  662.43 nm  f=0.0000 <S**2>=0.752
  21B -> 29B      0.75484
  25B -> 29B     -0.66342
  21B <- 29B      0.12241

Excited State  3:  2.001-A      1.9027 eV  651.61 nm  f=0.0002 <S**2>=0.751
  22B -> 29B      0.72678
  23B -> 29B     -0.23149
  27B -> 29B     -0.25082
  28B -> 29B      0.59045

Excited State  4:  2.001-A      1.9036 eV  651.30 nm  f=0.0002 <S**2>=0.751
  22B -> 29B      0.23165
  23B -> 29B      0.72731
  27B -> 29B     -0.58987
  28B -> 29B     -0.25037
    
```

図2 状態数4の励起状態の計算結果 (一部抜粋)

```

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State  1:  2.000-A      1.8207 eV  680.98 nm  f=0.0000 <S**2>=0.750
  17B -> 29B      0.14868
  24B -> 29B      0.98807

This state for optimization and/or second-order correction.
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI
density.

Excited State  2:  2.002-A      1.8717 eV  662.43 nm  f=0.0000 <S**2>=0.752
  21B -> 29B      0.75483
  25B -> 29B     -0.66343
  21B <- 29B      0.12240

Excited State  3:  2.001-A      1.9027 eV  651.61 nm  f=0.0002 <S**2>=0.751
    
```

	22B → 29B	0.72673					
	23B → 29B	-0.23160					
	27B → 29B	-0.25072					
	28B → 29B	0.59051					
Excited State	4: 2.001-A	1.9036 eV	651.30 nm	f=0.0002	<S**2>=0.751		
	22B → 29B	0.23176					
	23B → 29B	0.72726					
	27B → 29B	-0.58993					
	28B → 29B	-0.25028					
Excited State	5: 2.007-A	3.4523 eV	359.13 nm	f=0.0000	<S**2>=0.757		
	26B → 29B	0.99931					
Excited State	6: 2.007-A	3.8519 eV	321.88 nm	f=0.0031	<S**2>=0.757		
	23B → 29B	0.62931					
	27B → 29B	0.49848					
	28B → 29B	0.58254					
Excited State	7: 2.007-A	3.8532 eV	321.77 nm	f=0.0030	<S**2>=0.757		
	22B → 29B	0.63006					
	27B → 29B	0.58245					
	28B → 29B	-0.49784					
Excited State	8: 2.007-A	4.2039 eV	294.93 nm	f=0.0001	<S**2>=0.757		
	21B → 29B	0.65923					
	25B → 29B	0.74966					
Excited State	9: 2.010-A	6.5292 eV	189.89 nm	f=0.1296	<S**2>=0.760		
	20B → 29B	0.98508					
Excited State	10: 2.010-A	6.5296 eV	189.88 nm	f=0.1295	<S**2>=0.760		
	19B → 29B	0.98509					

図3 状態数10の励起状態の計算結果 (一部抜粋)

注

[注 1] Gaussian のジョブには以下のキーワードを入力した (状態数 3 の場合)。# td=nstate=3 ub3lyp/lanl2dz scrf=check guess=tcheck geom=connectivity POP=FULL 6D

[注 2] 硫酸銅 5 水和物の紫外-可視スペクトルは、結晶、飽和、希釈溶液のスペクトルがそれぞれ掲載されており、結晶のスペクトルの吸収極大の位置は、740 nm となっている (著者がグラフより算出) [7]。

参考文献

[1] 高木秀明・大久保俊紀・白石奈緒子、「銅を含む顔料の近赤外光吸収特性とそれらの分子構造の関連性について」、文化財情報学研究、第 11 号、pp.25-32、2014 年。

[2] 高木秀明、「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 -」、文化財情報学研究、第 15 号、pp. 37-45、2018 年。

[3] 山内清語・野崎浩一 編著、『配位化合物の電子状態と光物理』、三共出版、2016 年。

[4] 山口 兆・榊 茂好・増田秀樹 編著、『金属錯体の量子・計算化学』、三共出版、2014 年。

[5] 今井 弘著、『金属錯体の化学 - 基礎と応用』、培風館、1993 年。

[6] 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.

[7] 今井庸二・大角重治・倉知三夫、「硫酸銅、硫酸ニッケルおよび硫酸亜鉛の含水結晶とその希釈溶液の溶解熱ならびに吸収スペクトルについて」、日本鉱業会誌、第 94 巻、pp.411-415、1978 年。

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