

立教大学学術推進特別重点資金 (立教 S F R)
 大学院生研究
 2011年度研究成果報告書

研究科名	立教大学大学院	理学	研究科	化学	専攻
研究代表者	在籍研究科・専攻・学年		氏名		
	理学研究科化学専攻博士後期3年		藤原 崇幸 印		
指導教員	所属・職名		氏名		
	教授		望月 祐志 印		
自然・人文・社会の別	自然 ・ 人文 ・ 社会		個人・共同の別	個人 ・ 共同 名	
研究課題名	大規模量子化学シミュレーションに向けた軌道エネルギー時間揺らぎ解析手法の開発				
研究組織	在籍研究科・専攻・学年		氏名		
	研究代表者 理学研究科化学専攻博士後期3年		藤原 崇幸		
研究期間	2011 年度				
研究経費	500 千円				

研究の概要 (200~300字で記入、図・グラフ等は使用しないこと。)

計算機の高速化や計算理論の発達により、急速に大規模分子系の高精度量子化学計算シミュレーションが可能になってきました。このような現在の状況下においても、遷移金属、特にランタニドのような重元素含有分子系を取り扱う際には、重元素に付随する多数の電子相関と、相対論効果の考慮が重要です。本研究では、ランタニドにまつわる電子状態計算の困難を克服し、応用計算を通じて新しい解析手法の構築を目指しました。具体的には、精度を落とさず計算負荷を軽減する4f-in-core MCPを開発し、ランタニド水和物シミュレーションを通じて水分子の動径分布関数や配位数を定量的に評価しました。また、軌道エネルギーに着目し、電子状態の揺らぎの効果を評価できるような解析手法の構築も行いました。

キーワード (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[配位結合] [水和クラスター] [遷移金属]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

近年のエネルギー事情やレアアース問題への関心の高まりから、遷移金属のみならず、ランタニドの分離・回収技術の構築が、理工双方の観点から重要課題となっています。理論化学の分野においても、計算機を用いて化学反応などの根本理解に対する研究が盛んにされてきています。FMO-MD (Fragment Molecular Orbital - Molecular Dynamics) などの第一原理分子動力学計算法の確立や計算機性能の向上により、on-the-fly で量子化学的手法のもと電子状態計算を解きつつ原子核座標を更新していく Full QM レベルでのシミュレーションが可能になりました。また、ランタニドなどの重金属イオンに対する水和イオンの理論研究では、重金属元素に由来する問題が立ちはだかります。本研究では、FMO-MD を金属水和イオン系に適用し、その適用範囲をランタニド元素にまで拡張した手法の開発と、大規模系を志向した応用計算を実施しました。

まずは、ランタニドイオンをより手軽に取り扱うことができる 4f-in-core MCP 法の開発を報告します。大規模 FMO-MD 計算への運用を考慮し、軽いながらも化学精度を保つ新しい MCP の開発を実施しました。モデル内殻ポテンシャル (Model Core Potential; MCP) は擬ポテンシャル法のひとつで、内殻に相対論効果を含めたポテンシャル関数として表現しつつ価電子軌道の直交性を露に保証し、原子価軌道に節構造を持たせることで、高精度な量子化学計算を可能にします。本研究では、この MCP の特徴に着目し、大規模 FMO-MD 計算への適用を考えました。

3 価ランタニドの 4f 軌道電子は、5s および 5p 軌道の電子よりも内側にあるため、4f 軌道の電子は、例えば水和物では配位子である水分子から見て有意に遮蔽され、分光学的スペクトルや磁氣的性質は大きな影響を受けないと見なせます。本研究ではこのランタニドの特徴に注目し、3 価ランタニドの“化学的な原子価軌道”が 6s/5d 軌道であると考え、4f 軌道も内殻軌道に見立てて取り扱った 4f-in-core MCP を開発しました。

4f-in-core MCP は、4f 電子までを内殻に入れた分、特に計算コストが高い f 関数の積分を省けるために計算時間が大幅に短縮できるようになりました。また、La から Lu までを閉殻状態で取り扱うことが可能になるため、開殻計算に伴う計算コストの増加も回避できます。

次に、4f-in-core MCP を用いた 3 価のランタニド水和物に対する FMO-MD シミュレーション結果を報告します。水溶条件での 3 価のランタニドイオンは、既述のように 4f の“内殻性”から化学的な挙動が類似しており、ランタニド種の個別分離・抽出が困難な理由のひとつとなっています。

また、イオン半径も独特な変化を見せます。3 価のランタニドイオン中の 4f 軌道電子による原子核電荷の遮蔽効果が不十分であるため、外殻電子が受ける有効核電荷は原子番号が増大するにつれて増し、原子番号の順にイオン半径が滑らかに小さくなっていくが、この現象はランタニド収縮としてよく知られています。さらに、関連する興味深い現象にガドリニウム・ブレイクがあります。ガドリニウム・ブレイクとは、3 価のランタニドイオン水和物における金属イオンへの水分子の配位数が、Gd³⁺ のあたりで 9 配位から 8 配位に変化する現象です。そこで本研究では、4f-in-core MCP による FMO-MD を通じて、理論化学の観点からガドリニウム・ブレイクの知見を得ることや、MD レベルでランタニド収縮を再現することを目的としました。

研究成果の概要 つづき

まず、4f-in-core MCP を用いて微小水和クラスターについて構造最適化計算を行いました。MP2 レベルの結果から、La-Lu の平均結合距離の差が 0.23 \AA となっており、過去の理論研究の結果 (0.21 \AA) と比べて良い一致が得られており、ランタニド収縮が良く再現できていました。一方、HF レベルでも準定量的な結果が得られることが分かりました。

次に、 Ln^{3+} (Ln=La, Eu, Gd, Tb, Lu) 水和物に対して水 64 個を含んだ液滴モデルを用いて FMO-MD を実施しました。時間刻み幅は、1 fs としました。基底関数は、 Ln^{3+} 、O については、MCPdz, H には 6-31G を適用しました。温度は 300K とし、定温アルゴリズムは Nosé-Hoover Chains 法を用いました。束縛ポテンシャルは、Harmonic 型のものを用いました。系の回転運動は凍結させました。Eu, Gd, Tb については、金属イオンへの配位数が 8, 9 についてそれぞれについて検討しました。計算レベルは、多数のシミュレーションを行う必要があることから HF としました。

9 配位についての結果は、La, Eu, Gd, Tb それぞれ 2.58 \AA , 2.53 \AA , 2.53 \AA , 2.51 \AA で、8 配位についての結果は、Eu, Gd, Tb, Lu それぞれ 2.50 \AA , 2.46 \AA , 2.46 \AA , 2.31 \AA でした。EXAFS による報告では (2.54 \AA), Eu (2.42 \AA), Gd (2.41 \AA), Tb (2.39 \AA), Lu (2.31 \AA) であり、Eu, Gd, Tb はいずれの結果も、8 配位のほうが実験値に近い値になっており、本研究では Gd は 8 配位をとると結論しました。

このように、動径分布関数や配位数などの構造プロパティが定量的に評価できるものの、系の電子状態の揺らぎの解析には至っていません。今後ますます、系の大規模化が要求される中、その解析手法は実験に沿った限定的なものが主流です。そこで本研究では、FMO 計算で導入されている Monomer - SCC (Monomer - Self Consistent Charge) 計算に着目し、その情報から軌道エネルギーの揺らぎの効果を評価できるような解析手法を構築しました。具体的には、軌道エネルギーを抜き出せるように量子化学計算プログラムである ABINIT-MPX を拡張しました。

この拡張開発した ABINIT-MPX を用いて、前述の FMO-MD シミュレーションによって得られた La, Lu 水和物の構造のトラジェクトリに対応する Monomer - SCC を再度実施しました。ランタニドイオンが水和を受ける際に、水のローンペア電子を受け取る軌道は LUMO です。LUMO ゆらぎに注目すると、La, Lu の水和挙動の違いが見えてきます。Monomer - SCC を実施した結果、La 水和物においては LUMO が大きくゆらいでおり、Lu 水和物では LUMO ゆらぎが小さく安定していることが分かりました。

この結果は、上記の構造最適化計算で得られた描像と一致しています。気相中における La^{3+} の LUMO が 5d 軌道であるのに対し、 Lu^{3+} の LUMO は 6s 軌道となっており、ランタニド系での遮蔽の不完全さに関連して、 Lu^{3+} の LUMO の方がエネルギー的に安定になっていることが構造最適化計算により示されました。この関係は、FMO-MD で得られた水和殻構造の違いや、La, Lu 水和物についての LUMO のゆらぎ方の違いに対応していると言えます。

今後は、FMO-MD シミュレーション等で得られた種々の構造のトラジェクトリを用いて、軌道レベルの観点からも議論できるようになると期待されます。

研究発表 (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ① 雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ② 図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③ シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④ その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

① 雑誌論文 (査読付き)

[1] T. Fujiwara, H. Mori, Y. Mochizuki, Y. Osanai, E. Miyoshi, “4f-in-core model core potentials for trivalent lanthanides”, *Chem. Phys. Lett.*, **510** (2011) 261-266.

②, ③は該当なし

④ 学会発表

[1] ○T. Fujiwara, H. Mori, Y. Mochizuki, Y. Osanai, E. Miyoshi, “4f-in-core model core potentials for trivalent lanthanides: developments and their applications to ion hydration dynamics”, The World Association of Theoretical and Computational Chemists Satellite Meeting ; Theoretical Modeling of Materials, (July 2011) .

[2] ○T. Fujiwara, Y. Mochizuki, H. Mori, Y. Komeiji, T. Nakano, Y. Okiyama, E. Miyoshi, “FMO-MD simulations for hydrated trivalent lanthanide ions”, The World Association of Theoretical and Computational Chemists, (July 2011) .

[3] ○T. Fujiwara, Y. Mochizuki, H. Mori, Y. Komeiji, T. Nakano, Y. Okiyama, E. Miyoshi, “FMO-MD simulations for hydrated trivalent lanthanide ions using 4f-in-core model core potentials”, The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, (September 2011) .