

平成22年 6月18日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008 ～ 2009

課題番号：20850016

研究課題名（和文）

相対論的モデルポテンシャル法の拡張的發展による燐光ELランタニド錯体化学の新展開

研究課題名（英文） Development of relativistic model core potentials for lanthanide elements and their applications to lanthanide complex chemistry

研究代表者

森 寛敏 （MORI HIROTOSHI）

お茶の水女子大学・お茶大アカデミック・プロダクション・特任助教

研究者番号：90501825

研究成果の概要（和文）：相対論的モデル内殻ポテンシャル（MCP）法を基盤とした、解析的エネルギー二次微分計算プログラムの開発とその、ランタニド錯体への応用を行った。また、巨大分子理論との連携により、ランタニド水和化学の解明にも取り組んだ。

研究成果の概要（英文）：New relativistic model core potential (MCP) parameters for lanthanide elements and analytic energy hessian code were developed. The developed MCPs were applied to lanthanide complex chemistry.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2009年度	960,000	288,000	1,248,000
総計	2,210,000	663,000	2,873,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：相対論的モデル内殻ポテンシャル，燐光EL錯体，GAMESS，相対論的分子軌道理論

1. 研究開始当初の背景

ランタニドを利用した高輝度発光体や超強力磁石は、電気電子機器の小型化・高性能化に貢献すると共に、省電力すなわちエネルギーの有効利用にも大きな効果を与えると考えられている。この意味で、資源の乏しい我が国にとって、ランタニドがもつ潜在能力は、未来の新エネルギー社会を切り開く極めて重要なツールになると言えよう。ランタニドがもつ化学特性の本質をよく理解し、ランタニドを基盤とした、より魅力ある未来材料を論理的に設計するには、多くの実験研究に加え、それらの実験結果を統一的に説明する理論研究の存在が欠かせない。本研究は、申

請者がこれまで開発を行ってきた高精度量子化学計算理論、相対論的モデル内殻ポテンシャル（MCP）法の拡張・応用により、ランタニド化学の本質＝電子状態に理論化学の観点から迫り、機能材料分野・エネルギー分野への寄与を目指す拡張発展的研究である。

2. 研究の目的

ランタニドに限らず、量子化学計算により重元素含有分子を取り扱う際には、(1) 重元素に付随する多数の価電子の電子相関取り扱いと、(2) 重元素に特有な相対論効果の取り扱いが、常に二大困難として立ちはだかる。これらの困難を解決する方法として、従

来、量子化学分野では欧米で開発された有効内殻ポテンシャル (ECP) 法が広く使用されてきた。ECP 法では、分子の化学的性質の決定に重要な価電子のみを露に取り扱い、相対論効果を考慮に入れつつ内殻電子を有効ポテンシャルに置換することで、重元素の存在による電子数増加を抑え、重元素含有相対論的量子化学計算の負荷軽減を図る。だが、ECP 法は内殻軌道と価電子軌道の直交性に何ら保障をしないため、正しく節構造をもった価電子軌道を持たせることができない。そのため ECP 法は、計算負荷軽減には役立つものの、電子相関理論と組み合わせる場合、電子相関エネルギーを過大に見積り、しばしば精度の点で欠点があることが知られている。一方、申請者は、これまでに、内殻・価電子軌道の直交性を露に満たし、より精密な電子相関見積もりを可能にする有効ポテンシャル法として、藤永・酒井・三好らによる相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法に着目、研究を行ってきた。代表者は、科学研究費補助金 (特別研究員奨励費) の支援の下、MCP 法を用いた分子構造最適化用プログラム (MCPgrd) の開発・公開、および JST-CREST の研究協力員として、MCP とフラグメント分子軌道法を連動させた重元素含有巨大分子計算用プログラムの開発・公開を行ってきた。これらの実績を踏まえ、本申請では、発展・応用的課題として、MCP 振動数解析コード (MCPPhss) の開発と、その分子系への適用を目的とした研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、まず、量子化学計算プログラムパッケージ GAMESS を基盤に、解析的 MCP ヘッシアン (MCPPhss) の開発に取り組んだ。従来、研究代表者は、相対論的 MCP 法の拡張として、解析的分子構造最適化コード (MCPgrd) の開発に携わってきた。だが、現行の GAMESS では、最適化構造の安定性評価・遷移状態予測・振動スペクトル評価に必要な MCP ヘッシアン計算に、MCPgrd を利用した長時間に亘る数値二次微分計算を強いられ、MCP 法の適用範囲は十数原子からなる小規模分子に制限されていた。MCP 法を駆使し、重元素を含めた周期表上のあらゆる元素を含む分子系の化学プロパティ予測・設計を行うには、解析的 MCPPhss の開発が必須である。そこで、H20 年度に、MCPPhss の開発により、MCP 法による相対論的量子化学計算の適用範囲拡張を図り、ランタニド錯体の量子化学計算に向け準備した。続いて H21 年度には、H20 年度に開発した MCPPhss を具体的なランタニド錯体系へと適用した。また、近年発展著しい巨大分子理論：フラグメント分子軌道 (FMO) 法と MCP 法を連動させるこ

とにより、凝集系中で揺らぐランタニドイオンの水和錯体の化学にも取り組んだ。

4. 研究成果

H20 年度は、相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法の解析的二次微分コードの開発に着手し、シリアル版の動作確認を行った。本解析的 MCP 二次微分コードは、量子化学プログラムパッケージ GAMESS を基盤に作成しており、公開リリース予定である。H20 年度は、同時に、ランタニドに対するモデル内殻ポテンシャル法の精度検証をランタニド三ハロゲン化物を例に行った。CASPT2/MCPTzp レベルの計算を実施、実験結果と比較検討することで、ランタニド含有分子に対して MCP を用いた、相対論効果・電子相関の精度良い考慮が達成されていることを確認できた。図 1 に LnF3 を例にして MCPTzp と従来の欧米型 ECP による Ln-F 結合長の見積もりパフォーマンスの違いを、実験値と比較して示す。いずれの錯体においても、今回 MCP 法にて取り組んだ理論予測が、従来 ECP 法よりも精密な結果を与えることが示されている。ここでは紙面の都合上、基底状態の結果のみを示しているが、励起状態についても同様に精度良い結果を MCP 法で得ることができた。本成果は、次年度に予定しているランタニド錯体分子の、相対論的量子化学計算における、MCP 法の有用性を示すものと位置づけることができる。

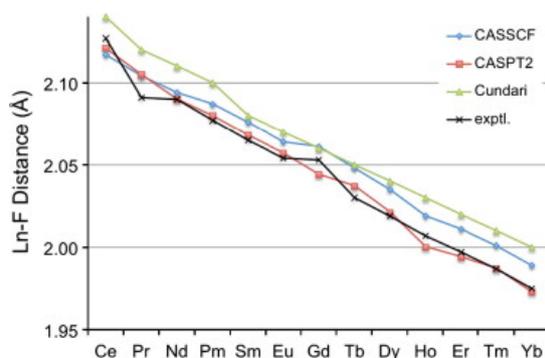


図 1 LnF3 (Ln=Ce-Yb) の CASSCF/MCPTzp, CASPT2/MCPTzp, SBKJC/CASPT2 レベルによる Ln-F 結合長予測

H21 年度は、前年度に開発した相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法の解析的二次微分コードシリアル版の並列化および、大規模分子軌道理論 (フラグメント分軌道法) との連携、更に第一原理分子動力学計算のためのコード開発を行った。幾つかのランタニド含有分子に対して量子化学計算を実施、実験結果と比較検討することで、MCP を用いた分子軌道計算に置いて、相対論効果・電子相関の精度良い考慮が達成されていることを確認できた。具体的には、前年度までに開発

しておいたランタニド元素用 MCP を、水溶液中でのランタニドイオンの挙動解析および、発光性ランタニド錯体の電子状態解析に適用した。本研究で作成したコードは、ランタニド元素に適用範囲を限らないため、その他金属イオンの分子シミュレーションへの適用も実施した。本解析的 MCP 二次微分コードおよびフラグメント分子軌道法との連携コードは、量子化学プログラムパッケージ GAMESS を基盤に作成した。本成果は、ランタニドイオンが関わる、溶液化学・錯体化学分野における、MCP 法の有用性を示すものと位置づけることができる。今後、本プロジェクトにて開発したコードを広く知って頂き、活用して頂けるよう精力的に活動をしていく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- 1 Osanai Y., Ma San Mon, Noro T, Mori H., Nakashima H, Klobukowski M, Miyoshi E., Revised Model Core Potentials for First Row Transition Metal Atoms from Sc to Zn, *Chem. Phys. Lett.*, 452, 210-214 (2008).
- 2 Kataoka Y, Paul D., Miyake H., Yaita T., Miyoshi E., Mori H., Tsukamoto S., Tatewaki H., Shinoda S., Tsukube H., Experimental and Theoretical Approaches Toward Anion-responsive Tripode-Lanthanide Complexes: Mixed Donor Ligand Effects on Highly Coordinated Complexation and Luminescence Sensing Profiles, *Chem. Eur. J.*, 14, 5258-5266 (2008).
- 3 Osanai Y., Soejima E., Noro T, Mori H., Mon M S, Klobukowski M, Miyoshi E., Revised Model Core Potentials for Second Row Transition Metal Atoms from Y to Cd, *Chem. Phys. Lett.*, 463, 230-234 (2008).
- 4 Tsukamoto S, Mori H., Tatewaki H., Miyoshi E., CASSCF and CASPT2 Calculations for Lanthanide Trihalides LnX₃ using Model Core Potentials, *Chem. Phys. Lett.*, 474, 28-32 (2009).
- 5 Mori H., Ueno-Noto K., Osanai Y., Noro T., Fujiwara T., Klobukowski M, Miyoshi E., Revised Model Core

Potentials for Third Row Transition Metal Atoms from Hf to Hg, *Chem. Phys. Lett.*, 476, 317-322 (2009).

- 6 Fujiwara T., Mori H., Mochizuki Y., Tatewaki H., Miyoshi E., Theoretical study of hydration models of trivalent rare-earth ions using model core potentials, *THEOCHEM*, 949, 28-35 (2010).

[学会発表] (計 21 件)

国際会議 (ポスター発表)

- 1 Mori H., Ueno-Noto K., Mon M. S., Tsukamoto S., Zeng T., Fujiwara T., Soejima E. Osanai Y., Noro T., Mariusz Klobukowski, Miyoshi E., "Recent developments and applications of Relativistic Model Core Potentials for Heavy elements", XIII th International Congress of Quantum Chemistry Satellite Meeting: Molecular Properties (MP 2009), Oslo, Norway, (Jun 2009).
- 2 Tsukamoto S., Mori H., Tatewaki H., Miyoshi E., Ab initio Study of Lanthanide Fluorides Molecules by Means of Relativistic Model Core Potential, 4th Asia-Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, PP47, Port Dickson, Malaysia, (Dec 2009).
- 3 Mori H., Zeng T., Klobukowski M, Theoretical Thermo Chemistry of Transition Metal Complexes with Relativistic Model Core Potential, XIII th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC 2009), A87, Helsinki, Finland, (Jun 2009).
- 4 Tsukamoto S., Mori H., Tatewaki H, Miyoshi E., CASSCF and CASPT2 calculations for lanthanide trihalides LnX₃ using model core potentials, XIII th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC 2009), B87, Helsinki, Finland, (Jun 2009).
- 5 Fujiwara T., Miyoshi E., Mori H., Tatewaki H, Mochizuki Y., Theoretical study on hydrated structures of trivalent lanthanide ions using the model core potentials (MCPs), XIII th International Congress of Quantum

- Chemistry (ICQC 2009), A31, Helsinki, Finland, (Jun 2009).
- 6 Mori H., Zeng T., Klobukowski M., “Calculation of Enthalpies of Formation for Transition Metal Complexes: DFT/Core Potential Assessment Study”, The International Conference on Simulation and Dynamics for Nanoscale and Biological Systems, (Horiba International Conference), P33, Tokyo, Japan, (Jan. 2009).
 - 7 Mori H., Nakashima H., Miyoshi E., “Theoretical Study of first-row transition metal dimers using newly developed spdsMCP”, World Association of Theoretical and Computational Chemistry (WATOC08), PP417, Sydney, Australia, (Sep 2008).
 - 8 Tsukamoto S., Mori H., Tatewaki H., Miyoshi E., “Ab initio study for lanthanide trihalide by means of relativistic model core potential”, World Association of Theoretical and Computational Chemistry (WATOC08), PP064, Sydney, Australia, (Sep 2008).
 - 9 Fujiwara T., Mori H., Tatewaki H., Miyoshi E., “Theoretical study on the hydrated structures of Y3+ and La3+ using model core potential”, World Association of Theoretical and Computational Chemistry (WATOC08), PP220, Sydney, Australia, (Sep 2008).

国内会議 (口頭発表)

- 10 Mori H., Matsuda A., “Theoretical study of the C-F bond activation mediated by the lanthanide mono cations”, 化学反応討論会 2010, 2A02, 広島, 2010年6月
- 11 森 寛敏, 松田 彩 C-F 結合を選択的に切断できるか? : 相対論的分子軌道計算によるランタニド触媒反応機構解明 日本化学会春期年会 2010, 2H9-32, 大阪, 2010年3月
- 12 藤原崇幸, 森 寛敏, 三好永作, 望月祐志 『モデル内殻ポテンシャル法による3価の希土類水和物に関する理論研究』 原子力学会 春の年会 2010, N33, 水戸, 2010年3月
- 13 森 寛敏 (依頼講演) 『計算化学によるレアメタル抽出錯体設計の課題』 エコマテリアル・フォーラム 都

市鉦山型新レアメタル抽出技術研究会, 第1回公開シンポジウム東京, 2010年3月

- 14 森 寛敏, Tao Zeng, 能登 香, Mariusz Klobukowski 『遷移金属錯体の化学熱力学に関する理論的研究: 各種密度汎関数法と擬ポテンシャルの組み合わせに関するアセスメント』 理論化学討論会 2009, 1D3b, 東京, 2009年6月
- 15 森 寛敏 (依頼講演) 『MCPによる高精度な重元素量子化学計算: エネルギー微分法の開発・応用例と大規模動力学計算を志向した最近の取り組み』 エコマテリアル・フォーラム 「最先端ナノ物性を最大限に活用した代替材料開発可能性の探求」, 第5回シンポジウム「計算科学を駆使した材料開発」2, つくば, 2009年2月

国内会議 (ポスター発表)

- 16 Matsuda A., Mori H., “Relativistic density functional studies on the reactivity in the C-F bond activation of fluoromethane by lanthanide mono cations”, 化学反応討論会 2010, 2P28, 広島, 2010年6月
- 17 松田 彩, 森 寛敏 『ランタニド一価カチオンによるフッ化メチル C-F 結合触媒的切断: 相対論的量子化学計算による反応経路解析』 日本化学会春期年会 2010, 1PC010, 大阪, 2010年3月
- 18 森 寛敏 『相対論的モデル内殻ポテンシャルに基づく解析的エネルギー二次微分コードの開発とその応用』 分子科学討論会 2009, 2P103, 名古屋, 2009年9月.
- 19 藤原崇幸, 森 寛敏, 古明地勇人, 中野達也, 望月祐志, 三好永作 『三体補正を導入した三価ランタンイオン水和系の FMO-MD シミュレーション』 分子科学討論会 2009, 1P102, 名古屋, 2009年9月.
- 20 能登 香, 森 寛敏, 長内 有, 野呂武司, 藤原崇幸, Mariusz Klobukowski, 三好永作 『第三遷移金属原子に対するモデル内殻ポテンシャルの改良』
- 21 藤原崇幸, 三好永作, 森 寛敏, Mariusz Klobukowski, 望月祐志 『Model Core Potential による三価のランタニドイオンの水和構造についての理論研究』 理論化学討論会 2009, 1P18, 東京, 2009年6月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 寛敏 (MORI HIROTOSHI)

お茶の水女子大学・お茶大アカデミック・

プロダクション・特任助教

研究者番号：90501825