

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月14日現在

機関番号：12611  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22750011  
 研究課題名（和文） 相対論的モデルポテンシャル法の拡張による選択的アクチニド分離捕捉剤の理論設計  
 研究課題名（英文） Theoretical design of actinide chelating compounds by means of relativistic model potential methods  
 研究代表者  
 森 寛敏 (MORI HIROTOSHI)  
 お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・准教授  
 研究者番号：90501825

研究成果の概要（和文）：アクチニド・ランタニドイオンを選択的に捕捉のために必須となる水和様式の解明を目指した理論的研究を行った。これらの元素は、放射性元素であるものが多く、また、原子番号に比例して増加する核電荷に由来して、その電子状態は、多数の電子が複雑に絡み合う（電子相関）のみならず相対論効果に支配されたものとなる。これまで、電子相関と相対論効果を同時に精度良く取り扱った理論計算は困難であったが、酒井・三好型のモデル内殻ポテンシャル法を拡張することでこの問題を解決できることを示した。

研究成果の概要（英文）：Theoretical studies to understand structures of hydrated actinides/lanthanides were performed. Most of actinides are radioactive. Besides, the electronic structures of these heavy elements are governed by not only electron-electron interaction (electronic correlation) but also relativistic effects that originate from very strong nuclear-electron attraction potential. Previously, it has been difficult to perform theoretical electronic structure calculations that take into account both electronic correlation and relativistic effects because of very heavy calculation costs. In this study, using relativistic Model Core Potential, we solved the problem.

### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：アクチニド，ランタニド，相対論的分子軌道法，モデル内殻ポテンシャル

1. 研究開始当初の背景
- |                     |  |
|---------------------|--|
| 放射性廃棄物の処理方法として、地層処分 | システムが運用されている。地層処分システムは、地層中の放射性核種の移行速度が十分 |
|---------------------|--|

に遅く、地下水流に沿った放射性核種の拡散が無いことを前提に、放射性核種の安定物質への変換を行うものである。だが、諸外国の環境化学チームにより、この前提は 100% 満たされておらず、放射性アクチニドを含むコロイドが検出された例も存在することが明らかにされた。蓄積されたアクチニドの漏出を防止し、地球環境に配慮した、安全な放射性廃棄物処理技術を確立するには、選択的にアクチニドを捕捉分離・固定する技術、すなわちアクチニドが形成する化学結合に関する基礎研究が欠かせない。

## 2. 研究の目的

本研究は、申請者が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) の拡張・応用によりアクチニド化学の本質＝電子状態に理論化学の観点から迫る、環境分野への寄与を目指す拡張発展的研究である。

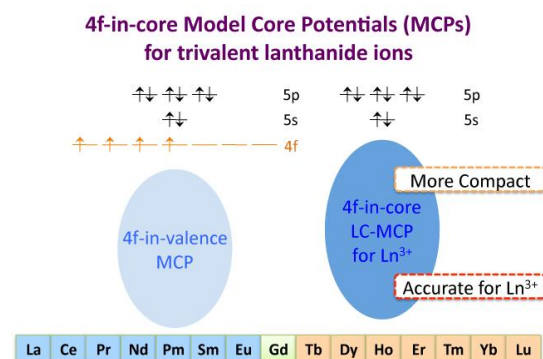
## 3. 研究の方法

量子化学計算および分子動力学計算によりアクチニドおよびアクチニドに類似したランタニド元素の電子構造と溶媒和構造について調査した。

量子化学計算により、アクチニドのような重元素含有分子を取り扱う際には、重元素に付随する多数の電子の電子相関と、重元素に特有な相対論効果の取り扱いが、二大困難として立ちはだかる。これらの困難の解決方法として、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、分子プロパティ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、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を保障せず、正しく節構造をもった価電子軌道を再現できない。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た場合、しばしば電子相関エネルギーを過大に見積り、精度の点で欠点があることが知られている。我々は、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りを可能にする有効ポテンシャル法として、酒井・三好らによる相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法に着目した研究を行った。MCP 法を巨大分子理論 FMO 法と組み合わせ、アクチニド、ランタニド系を中心に、各種金属イオンの電子構造と溶媒和構造を調査した。

## 4. 研究成果

研究初年度である、2010 年度は、まずアクチニド元素の MCP 法の開発とその精度検証に取り組んだ。具体的には、U・Th など最も頻りにアクチニド化学の対象となる元素について MCP を作成し、比較的小さく、実験により分子構造パラメータがよく調べられている  $UO_2$ 、 $ThO$  の電子状態計算にてその精度を検証、よい精度をもった MCP の作成に成功した。続いて  $UO_2$  の水和構造解析を目指し、水和錯体  $[UO_2(H_2O)_n]$  ( $n=1-5$ ) の構造最適化に取り組んだ。量子化学計算分野では、しばしば錯体の電子状態計算に密度汎関数法が適用される。上記水和錯体について、様々な密度汎関数法および ab initio MP2, CCSD(T) 法にて構造最適化を行ったところ、密度汎関数法と ab initio 法の結果は大きく異なり、ab initio 法のみが水和数を再現できることが分かった。



2011 年度は、アクチニドとの比較検討を行なうため、アクチニドと同じ f-block 元素であるランタニドについて、4f 電子を内殻電子として省略近似した 4f-in-core MCP 法の開発に取り組んだ。開発した 4f-in-core MCP は三価ランタニドを含む分子の分子構造を、4f 電子を露に取り扱った 4f-in-valuation MCP に匹敵する精度で再現できることが分かった。4f-in-core MCP では 4f 電子を省略計算するため、不完全に充填された 4f 電子軌道の存在に由来して、一般に開殻電子状態となるランタニドの電子状態計算を閉殻的に取り扱って計算できる。これにより、ランタニド水和系のような大規模系についても、高速な第一原理分子動力学計算も可能になった。2011 年度は、更に、アクチニド、ランタニド水和系に加え、重遷移金属元素および放射性アルカリ重金属について FMO 法と MCP 法を組み合わせた第一原理 MD 計算を実施した。その結果、白金錯体 cis/trans- $[PtCl_2(NH_3)_2]$  では trans-効果により cis-体の方が陰イオン性配位子  $Cl^-$  を解離させ易いことを、 $Ra^{2+}/Fr^+$  イオンの水和については、これらイオンと水分子との水和自由エネルギーが水和数 6-10 のとき、ほぼ  $-250 \text{ kcal mol}^{-1}$  で一定値を取ること、そ

の結果、揺らぐ水溶液中では平均水和水数が 8 であることを初めて決定した。

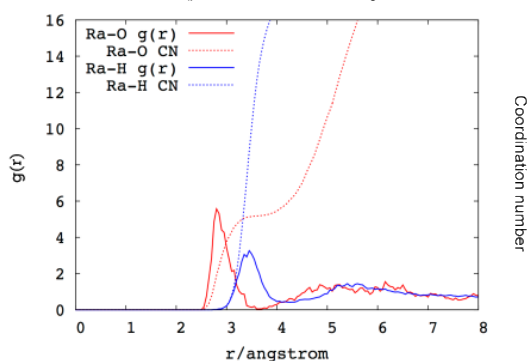


Fig. 1 Ra-O (red line) and Ra-H (blue line) RDF and their running integration numbers.

2012年度は、アクチニドの5f軌道を内殻的に取り扱った5f-in-core MCPの開発を進めると共に、モデル内殻ポテンシャルによる解析的二次微分報をf電子に対するg型分極基底を含めた場合まで取り扱えるよう拡張開発した。これらにより、アクチニド水和水系のような大規模系についても、MCP法に基づく高速な第一原理分子動力学計算および化学反応経路の量子化学計算が可能になった。本研究で開発した拡張MCPプログラムは量子化学計算プログラムパッケージGAMESSを通じて公開予定である。

#### 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4件)

1. Mori H., Kojima R., Mochizuki Y., Uenohara W., Umezawa I., Matsushita N., Importance of spin-orbit coupling effect and solvent effect in electronic transition assignments of Pt<sup>II</sup> complexes: in the case of *cis/trans*-[Pt<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], *J. Mol. Struct.*, 1035, 218-223 (2013). 査読有り  
doi:10.1016/j.molstruc.2012.11.027
  2. Mori H., Hirayama N., Komeiji Y., Mochizuki Y., Differences in hydration between *cis*- and *trans*-platin: Quantum insights by *ab initio* fragment molecular orbital-based molecular dynamics (FMO-MD), *Comp. Theor. Chem.*, 986, 30-34 (2012). 査読有り  
doi:10.1016/j.comptc.2012.02.008
  3. Mori H., Zeng T., Klobukowski M., Assessment of chemical core potentials for the computation on enthalpies of formation of transition-metal complexes, *Chem. Phys. Lett.*, 521, 150-156 (2012). 査読有り  
doi:10.1016/j.cplett.2011.11.044
  4. Fujiwara T., Mori H., Mochizuki Y., Osanai Y., Miyoshi E., 4f-in-core model core potentials for trivalent lanthanides  
*Chem. Phys. Lett.*, 510, 261-266 (2011). 査読有り  
doi:10.1016/j.cplett.2011.05.028
- [学会発表] (計21件)
1. Mori H., Hirayama N., An *ab initio* molecular orbital/molecular dynamics study on the palladium binding of crown ether and its heterocyclic analogs, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Yokohama, Japan, (Sep/23~28<sup>th</sup>/2012).
  2. 望月 祐志, 福澤 薫, 沖山 佳生, 古明地 勇人, 渡邊 千鶴, 塚本 貴志, 中野 達也, 森 寛敏, 松田 彩, 田中 成典 ABINIT-MP(X)によるFMO計算の最近の展開 分子科学討論会 2012, 2E16, 本郷, 2012年9月18日.
  3. 松田 彩, 古明地勇人, 望月祐志, 森 寛敏, 量子化学計算を用いたラジウムの水和構造探索 分子科学討論会 2012, 1P135, 本郷, 2012年9月18日.
  4. 森 寛敏, Toby Zeng, Mariusz Klobukowski, 遷移金属錯体の生成エンタルピー計算における内殻省略近似の精度, 日本化学会春期年会 2012, 1PC-183, 三田, 2012年3月25日
  5. 小嶋亮平, 森 寛敏, 望月祐志, 上野原和佳, 梅沢いつみ, 松下信之, 白金錯体の励起状態-スピン軌道相互作用の重要性  
日本化学会春期年会 2012, 4B1-34, 三田, 2012年3月28日.
  6. 加藤雄司, 藤原崇幸, 古明地勇人, 中野達也, 森 寛敏, 沖山佳生, 望月祐志 水とCu(II)のFMO3-UHF-MDシミュレーション, 日本化学会春期年会 2012, 3A4-15, 三田, 2012年3月27日.
  7. 古明地 勇人, 望月 祐志, 中野 達也, 森 寛敏  
FMO-MD: 最近の方法と応用  
分子科学討論会 2011, 1P096, 札幌, 2011年9月20日.
  8. 森 寛敏, 平山 奈津実, 古明地 勇人,

- 望月 祐志, FMO-MD 法による白金錯体 *cis/trans-platin* の抗がん特性活性化過程に関する理論的研究  
分子科学討論会 2011, 2E09, 札幌, 2011 年 9 月 21 日.
9. 加藤 雄司, 中野 達也, 望月 祐志, 沖山 佳生, 藤原 崇幸, 森 寛敏, 古明地 勇人, 山下勝美  
開殻系 FMO 計算法の整備と応用  
分子科学討論会 2011, 3P100, 札幌, 2011 年 9 月 22 日.
  10. Fujiwara T., Mochizuki Y., Mori H., Komeiji Y., Nakano T., Okiyama Y., Miyoshi E., FMO-MD simulations for hydrated trivalent lanthanide ions using 4f-in-core model core potentials,  
7th International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP IIV), 4PP-36, Tokyo, Japan, (Sep/4<sup>th</sup>/2011).
  11. 森 寛敏, 藤原 崇幸, 望月 祐志, 長内 有, 三好永作  
三価ランタニドイオンに対する 4f-in-core モデル内殻ポテンシャル法の開発  
日本化学会 第 5 回関東支部大会 2011, PB1b012, 小金井, 2011 年 8 月 30 日.
  12. Fujiwara T., Mochizuki Y., Mori H., Komeiji Y., Nakano T., Okiyama Y., Miyoshi E., FMO-MD simulation for hydrated trivalent lanthanide ions, WATOC 2011, PI-254, Santiago de compostela, Spain, (Jul/17th/2011)
  13. Fujiwara T., Mochizuki Y., Mori H., Komeiji Y., Nakano T., Okiyama Y., Miyoshi E., 4f-in-core model core potentials for trivalent lanthanides: potential developments and their applications to ion hydration dynamics,  
WATOC 2011 Satellite Meeting: Theoretical Modeling of Materials, Barcelona, Spain, (Jul/13th/ 2011)
  14. 篠田 哲史, 御前 仁美, 矢野 径子, 築部 浩, 松田 彩, 森 寛敏  
TPEN 型 6 座配位子と硝酸ランタン (III) との錯体形成: 実験化学と計算化学の融合, 第 28 回 希土類討論会, 1C03, 東京, 2011 年 5 月 12 日.
  15. 松田 彩, 森 寛敏  
ウラニル水和物の相対論的量子化学計算, 原子力学会 春の年会 2011, A40, 福井, 2011 年 3 月 30 日.
  16. 藤原 崇幸, 望月 祐志, 森 寛敏, 古明地 勇人, 沖山 佳生, 中野 達也, 三好 永作, 3 価のランタノイド水和物に関する FMO-MD シミュレーション  
原子力学会 春の年会 2011, A39, 福井, 2011 年 3 月 30 日.
  17. 藤原 崇幸, 森 寛敏, 古明地 勇人, 三好 永作, 望月 祐志  
La(III) 水和物, La 含有小分子に関する理論的研究, 原子力学会 秋の年会 2010, B41, 札幌, 2010 年 9 月 16 日.
  18. 森 寛敏, 松田 彩, 三好永作  
アクチノイド元素に関する相対論的モデル内殻ポテンシャル法の開発  
分子科学討論会 2010, 2P105, 大阪, 2010 年 9 月 15 日
  19. 松田 彩, 森 寛敏, 藤原 崇幸, 沖山 佳生, 望月 祐志, 三好 永作  
相対論的モデル内殻ポテンシャル法によるウラニル水和物の電子構造に関する研究  
分子科学討論会 2010, 2P106, 大阪, 2010 年 9 月 15 日
  20. 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亜鉛(II) 水和物の FMO-MD シミュレーション  
理論化学討論会 2010, 1E03, 札幌, 2010 年 5 月 23 日.
  21. 森 寛敏  
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 都市鉱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 4 月
- 〔図書〕 (計 2 件)
1. Yuto K., Mochizuki Y., Nakano T., Mori H., Chapter X: Recent advances in fragment molecular orbital-based molecular dynamics (FMO-MD) simulation, in Molecular Dynamics / Book  
ISBN 979-953-307-615-6 Book edited by: Prof. Lichang Wang (2012) InTech.
  2. レアメタル・希少金属リサイクル技術の最先端-ナノ・有機・メタラジーが広げるリサイクル技術, 監修 (独) 物質・材料研究機構 元素戦略センター長 原田 幸明, 第 6 章 計算科学 6-1 計算科学によるレアメタル抽出錯体設計の課題  
森 寛敏 (2011) (フロンティア出版). ISBN978-4-902410-22-8 C3057
6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
森 寛敏 (MORI HIROTOSHI)  
お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・准教授  
研究者番号: 90501825

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし