

課題名(タイトル):

超重元素錯体の相対論的量子化学計算

利用者氏名:

○笠松良崇(1)、渡邊瑛介(1)、速水翔(1)

理研における所属研究室名:

(1)仁科加速器科学研究センター 核化学研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

原子番号 100 番以降の超重元素は、強い相対論効果の影響により、同族元素から予測される性質から逸脱した化学的性質を持つことが予測されている。ニホニウムの発見と命名に代表されるように理化学研究所仁科加速器科学研究センターは超重元素科学における世界的なプレゼンスを発揮しているが、なかでも我々核化学研究チームではこれまでに発見されたラザホージウムなどの超重元素の化学的性質を調べるべく、核化学・放射化学的手法に基づく化学研究を行ってきた。超重元素の原子核は低生成率、短寿命であることから化学実験を行うことは難しく、また化学実験から得られる情報も吸着材への吸着率などごく簡単な物理量のみである。このように実験での取り扱いが極めて難しい超重元素の化学研究においては、計算化学シミュレーションが極めて強力なツールとなる。

本年度は、我々の研究グループの実験的研究に関連する研究として、104 番元素ラザホージウム(Rf)と 102 番元素ノーベリウム(No)に関する計算化学シミュレーションを行った。超重元素領域の計算化学の先行例は極めて少ないため、既存のパッケージを用いるにも、その計算の妥当性の検証が極めて重要である。そのためのベンチマーク計算として、①104 番元素 Rf の塩化物を用いたベンチマーク計算、②102 番元素 No の酸化物分子を用いたベンチマーク計算を行い、計算の信頼性ならびに、来年度以降行う分子動力学計算における計算条件や計算コストの見積を行った。さらに、③102 番元素 No とアルカリ土類金属の硫酸塩の量子化学計算を行い、我々が開発した超重元素の実験手法である「硫酸共沈実験」から No の化学的性質に関してどのようなことが理解できるかを考察した。

2. 具体的な利用内容、計算方法

量子化学計算には HOKUSAI に搭載されている Gaussian 16 を中心的に使用したが、一部の量子化学計算では、中嶋隆人博士(計算科学研究センター量子系分子

科学研究チーム・チームリーダー)協力のもと、氏が以前に開発した NTChem を用いた。各課題の具体的な計算方法は以下の通りである。

2-1. RfCl₄を用いたベンチマーク計算(渡邊)

104 番元素ラザホージウム(Rf)は、²⁶¹Rf 原子核の生成率が数個/分、半減期が 68 秒と超重元素の中で比較的化学実験で取り扱いやすいため、溶液化学研究が可能である。我々核化学研究チームは Rf の溶液化学実験を長年にわたり行ってきており、系統的な化学挙動データが揃いつつある。我々の次なる目標は、これら実験で得られた Rf の溶液中の挙動における相対論効果の影響を計算化学シミュレーションにより検証し、統一的に理解することである。

Rf の各種錯体の計算にあたって、本年度はまず、量子化学計算の手法の吟味を行った。先行例のある RfCl₄に対して、Gaussian 16 ならびに NTChem で密度汎関数法(DFT)に基づき構造最適化計算を行い、先行研究の結果を再現するか確認し、また汎関数の違いが結果に与える影響を調べた。

2-2. [No(H₂O)_n]²⁺の第一原理分子動力学計算(渡邊)

102 番元素ノーベリウム(No)は重アクチノイドのなかで水溶液中において唯一+2 価を安定にとる元素であることが知られているが、その化学的性質はほとんど知られていない。実験例も数例にとどまり、また我々の知る限りでは、No の溶液化学を志向した計算化学研究例は皆無である。溶液化学研究においては、水溶液中の No²⁺の周囲に水分子がどのように配位しているか(水和)を把握することが重要である。本研究では、第一原理分子動力学計算により No²⁺の水和構造を調べることを目的とした。

まず先行研究例のある NoO ならびに NoO₂ 分子を対象に、DFT に基づき構造最適化計算を行い、計算手法の妥当性を確認した。その後、[No(H₂O)_n]²⁺のモデルを構築し、NVT アンサンブルでの第一原理分子動力学計算を、B3LYP 汎関数を用いた DFT により行った。NTChem を用い、

今回はテスト的に 500 step のみ計算を行った。

2-3. 102 番元素ノーベリウムならびにアルカリ土類金属の硫酸錯体計算(速水)

本研究グループではNoの化学的性質解明のために新たな実験手法である硫酸バリウム共沈法を開発し、これによりNo²⁺と2族元素イオンの溶液中での硫酸イオンとの相互作用の違いを調べる計画である。本研究では、Noと硫酸イオンの反応について量子化学計算によって理解を深めることとした。

アルカリ土類金属の硫酸塩結晶構造を初期構造としてNoの硫酸塩モデル分子を構築し、密度汎関数法に基づきB3LYP汎関数を用いて構造最適化計算およびCCSD法を用いてNBO解析による硫酸塩の電子状態の解析を行い、アルカリ土類金属との比較を行った。計算にはGaussian 16を用いた。

3. 結果

3-1. RfCl₄を用いたベンチマーク計算(渡邊)

構造最適化されたRfCl₄分子のRf-Cl結合長は、計算ソフトや汎関数の違いによらず、先行研究の値とよく一致していることが分かった。一方で、スピン軌道相互作用(SO)を考慮した上での構造最適化計算は、Gaussian 16では実行不可能であり、超重元素の計算化学研究にはNTChemの方が適していることも分かった。

3-2. [No(H₂O)_n]²⁺の第一原理分子動力学計算(渡邊)

NoOとNoO₂分子の最適化構造におけるNo-O距離は、先行研究の値とよく一致していた。先行研究では、一部の汎関数を用いるとNoO₂の最安定構造は水分子のように曲がった構造であると論じられていた。これを精査すべく初期構造を何パターンか用意して先行研究と同じ汎関数で構造最適化計算を行ったところ、屈曲構造は局所安定構造であり、直線構造こそが最安定であることが示唆された。

[No(H₂O)_n]²⁺の第一原理分子動力学計算のテストの結果、1ステップあたり2-3分で計算可能であり、10 ps程度までであればHOKUSAIで計算可能であることが分かった。

3-3. 102 番元素ノーベリウムならびにアルカリ土類金属の硫酸錯体計算(速水)

構造最適化によって得られたNoおよびアルカリ土類金属の結合長は金属イオンのイオン半径に応じて変化し、アル

カリ土類金属については実測値と非常に近い結果となったため精度良く計算できていることが確かめられた。また、NBO計算においては、アルカリ土類金属の硫酸塩では金属イオンがほぼ閉殻状態となりイオン性が強くなっているのに対し、Noでは空軌道である外側のd軌道に寄与がみられた。これは相対論効果の影響が一因として現れているものだと考える。このことから、Noではアルカリ土類金属ではみられない共有結合性によって分子の安定性が高まり共沈実験の挙動に変化を与える可能性が示唆された。

4. まとめ

本年度は課題初年度として、次年度以降の大規模計算に向けたベンチマーク計算ならびに計算条件検討を中心に行った。超重元素分子のDFT計算を精度よく行うことができ、また、やや規模の大きい第一原理分子動力学計算もHOKUSAIを用いることにより実現可能であることが分かった。また実際にNo硫酸錯体の計算を行い、その電子状態が二族元素の硫酸錯体とは異なることが示唆された。

5. 今後の計画・展望

今後は、超重元素の化学的性質解明に向けたより体系的な研究として、Rfと塩化物イオン、フッ化物イオン、硫酸イオンなど無機イオンとの錯形成における電子状態を量子化学計算により求め、同族元素であるZrやHfと比較する。DFTよりも計算コストの高い結合クラスター法等を用いることでより高精度に分子軌道エネルギーを算出することが望まれる。また、本年度テスト計算を行った[No(H₂O)_n]²⁺について、数psにわたる分子動力学シミュレーションを行い、同様のシミュレーションを2族元素(Ca, Sr, Ba, Ra)についても行うことにより、Noの水和構造を調べる予定である。

2020 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

- 1 速水翔, 笠松良崇, 渡邊瑛介, 中西諒平, 東内克馬, 高宮幸一, 篠原厚, 「ノーベリウム」の化学実験に向けたアルカリ土類金属の硫酸バリウム共沈実験, 日本放射化学会第 64 回討論会, 大阪大学, 2020.
- 2 速水 翔, 102 番元素ノーベリウム」の化学研究に向けた 2 族元素の硫酸バリウム共沈実験と量子化学計算, 大阪大学大学院理学研究科博士前期課程業績発表会, 大阪大学, 2021
- 3 Y. Kasamatsu, Co-precipitation experiment of group 2 elements with barium hydrosulfate toward chemical study of No, Topical meeting on Condensed-matter Chemistry on Actinides, Online, Feb. 10, 2021.

【ポスター発表】

- 1 渡邊瑛介, 笠松良崇, 横北卓也, 速水翔, 東内克馬, 重河優大, 羽場宏光, 篠原厚, Rf の化学研究に向けた ^{89m}Zr の硝酸系でのオンライン陰イオン交換実験, 日本放射化学会第 64 回討論会, 大阪大学, 2020.