

2P138 モデル内殻ポテンシャル法による3価の希土類イオンの水和構造についての理論研究

(九大院・総理工¹, お茶大², 名市大院・自然³, CREST⁴)

○藤原 崇幸¹, 森 寛敏^{2,4}, 舘脇 洋³, 三好 永作^{1,4}

【はじめに】

核燃料処理などの原子力関連研究においては、化学的挙動の類似している3価のランタニドイオンとアクチノイドイオンの相互分離ということが極めて重要である。この点から希土類イオンの水和構造の研究は重要であるだけでなく、3価のランタニドイオンの配位数がガドリニウムイオンのあたりで9配位から8配位に変化すると考えられる現象、いわゆる、ガドリニウム・ブレイクがあり興味を持たれている。われわれは、過去十数年にモデル内殻ポテンシャル (Model Core Potential, MCP) を開発してき、分極函数を含む基底函数とセットで提供してきた。MCPの特徴はシフト演算子を使用することで、節構造を持つ原子価軌道が自然に導入できる点にある。節構造を持つことで原子価電子の振る舞いを正確に記述することが出来る。特に、重なり分布間の電子反発を正しく記述でき、そのため電子相関を全電子的取り扱いと同程度に正確に取り扱いことが出来る特質を持っている。本研究においては、最近、GAMESSに組み込まれたMCPに関する勾配計算コードを使用して、ガドリニウム・ブレイクについての知見を得るために、まず、はじめにランタンおよびイットリウム3価イオンの水和物のモデル化合物についてMO法による構造最適化を行うとともに分子動力学により水和挙動を調べたので報告する。さらに、これらの水和物モデルに対してDRC計算も行ったので報告する。

【計算方法】

ガドリニウム・ブレイクを探索するために、大きなイオン半径を持つランタン3価イオン La^{3+} と小さなイオン半径を持つ代表としてイットリウム3価イオン Y^{3+} を取上げ、それらの水和構造について調べた。また、比較のために Gd^{3+} と Lu^{3+} の水和構造も調査した。 La^{3+} については4f, 5s, 5p, 5d, 6s殻を露に考慮するMCP[1]を、また、 Y^{3+} は4p, 4d, 5s殻を露に考慮するMCP[2]を使った。 La^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} の基底函数としては以下の縮約ガウス函数(s/p/d/f)を使った。

構造最適化計算

DRC 計算

La: MCP-tzp (8811/7111/511/42)	Y: MCP-tzp (611/52/311/3)	La: MCP-tzp (882/61/61/42)
Gd: MCP-tzp (10811/6121/315/622/3)	Lu: MCP-tzp (71/64/411/5)	Y: MCP-tzp (71/52/311/3)

また、O原子はMCPdzp [3], H原子はcc-pVDZを使った。

希土類3価イオンの水和構造のモデルとして $\text{Ln}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 20$, $\text{Ln}^{3+}=\text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) クラスタを考え、それぞれの構造最適化計算をMP2レベルで行ない、その結果に基づき水和構造の解析を行なう。また、分子動力学計算を行い水和構造の動的な性質についても調べる。計算には、最近、MCPの勾配計算コードを組み込んだGAMESSを使った。さらに、大きな水和モデルでの計算をフラグメント分子軌道計算法により行なう予定である。

【計算結果および議論】

表 1 に水和モデル $\text{Ln}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2, 6, 8, 9$, $\text{Ln}^{3+}=\text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}$)における MP2 計算による平均 Ln-O 距離($r_{\text{Ln-O}}$), 結合エネルギー(ΔE)および Ln, O 上の電荷(C_A)をあげておく. Y^{3+} および La^{3+} の両水和モデルで水分子数が増加するにしたがい平均 Ln-O 距離が 0.2 Å および 0.3Å 伸びている. このことは, 水和水分子数が増加するにしたがい水 1 分子あたりの結合エネルギー $\Delta E/n$ が減少すること, さらに, 中心金属イオンの電荷が減少していることに対応している. $n=2 \rightarrow 9$ の変化にともない, 水 1 分子あたりの結合エネルギーは, $\text{Y}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ では 1.51 eV 減少し, $\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ では 0.60 eV 減少している. また, 中心金属イオンの電荷は, $\text{Y}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ では 1.03 減少し, $\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ では 0.70 減少している. この結果は, $\text{Y}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ における方が不安定になる度合いが大きいことを示唆している. 表 2 には水和モデル $\text{Ln}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2, 6, 8, 9$, $\text{Ln}^{3+}=\text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$)における MP2 計算結果をあげている. $\text{Gd}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ の中心金属イオンの電荷や結合エネルギーの変化の度合いは, $\text{Y}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ と $\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ の中間くらいになっていることが分かる. また, $\text{Lu}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ の結果は, $\text{Y}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ の結果と同じような傾向になっており, リーズナブルな結果だと言える.

表 1. 水和モデルにおける Metal-O 距離($r_{\text{M-O}}$), 結合エネルギー(ΔE)および Metal 上の電荷(C_A)

水和モデル	$\langle r_{\text{Y-O}} \rangle$ (Å)	$\Delta E/n$ (eV)	C_Y	水和モデル	$\langle r_{\text{La-O}} \rangle$ (Å)	$\Delta E/n$ (eV)	C_{La}
$\text{Y}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2$	2.25	4.29	2.19	$\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2$	2.40	2.86	2.54
$\text{Y}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.27	3.31	1.48	$\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.55	2.61	2.11
$\text{Y}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_8$	2.35	2.97	1.21	$\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_8$	2.61	2.39	1.92
$\text{Y}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_9$	2.40	2.78	1.16	$\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_9$	2.64	2.26	1.84

表 2. 水和モデルにおける Metal-O 距離($r_{\text{M-O}}$), 結合エネルギー(ΔE)および Metal 上の電荷(C_A)

水和モデル	$\langle r_{\text{Y-O}} \rangle$ (Å)	$\Delta E/n$ (eV)	C_Y	水和モデル	$\langle r_{\text{La-O}} \rangle$ (Å)	$\Delta E/n$ (eV)	C_{La}
$\text{Gd}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2$	2.16	4.24	2.59	$\text{Lu}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2$	2.21	4.44	2.10
$\text{Gd}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.29	3.58	2.04	$\text{Lu}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.33	3.46	1.24
$\text{Gd}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_8$	2.42	3.19	1.70	$\text{Lu}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_8$	2.41	3.02	1.00
$\text{Gd}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_9$	2.48	2.98	1.56	$\text{Lu}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_9$	2.46	2.80	0.98

図 1 に $\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ の最適化構造を示す. 10 番目の水分子は金属イオンに配位した 2 つの水分子に水素結合して第二水和圏にある. 直接金属イオンに配位した 9 つの水分子は, Tricapped Trigonal Prism(TTP)の形をして $\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_9$ の構造とほぼ同じものになっている. その他の計算結果と議論の詳細は当日発表する.

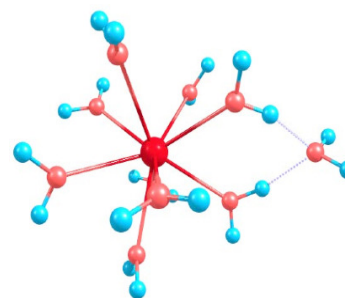


図 1. $\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ の最適化

【参考文献】

- [1] Y. Sakai, E. Miyoshi, and H. Tatewaki, *THEOCHEM*, **451**, 143-150 (1998).
- [2] Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, and S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* **8**, 256-264 (1987).
- [3] E. Miyoshi, H. Mori, R. Hirayama, Y. Osanai, T. Noro, H. Honda, and M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.* **122**, 074104-1-8 (2005).