

## 1P102 3体補正を導入した3価のランタンイオン水和系のFMO-MDシミュレーション

(<sup>1</sup>立教大・理, <sup>2</sup>お茶大, <sup>3</sup>CREST, <sup>4</sup>産総研, <sup>5</sup>国立衛生研, <sup>6</sup>九大院・総理工)

○藤原 崇幸<sup>1</sup>, 森 寛敏<sup>2,3</sup>, 古明地 勇人<sup>4</sup>, 中野 達也<sup>3,5</sup>, 望月 祐志<sup>1,3</sup>, 三好 永作<sup>3,6</sup>

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ニドイオンの相互分離ということが極めて重要である。これらの元素は、原子力エネルギーの利用により超ウラン元素および核分裂生成物として大量に生成されるので、使用済み核燃料の再処理における根本課題として、工学的にも着目され、ランタニドイオンの水和構造の研究が必要とされている。しかしながら、重元素含有系では相対論効果の取込みが必須であり、計算コストを抑えて大規模系を扱うためには原子価軌道のみを露わに取り扱う擬ポテンシャル法を用いて計算負荷を軽減する必要がある。本研究では、擬ポテンシャル法の一つであるモデル内殻ポテンシャル (Model Core Potential ; MCP) を用いて計算を行ってきた。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。つまり、節構造をもたないECP (Effective Core Potential) と比べて、MCPでは原子価電子の振る舞いを精度よく記述出来るので、電子相関を全電子的計算と同程度に精確に取り扱うことが出来る特質を持っている [1]。 (1式は、MCPのハミルトニアンであり、2式は1電子MCPハミルトニアンである。)

$$\hat{H}(1,2,\dots,N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} h_i^{MCP} + \sum_{i>j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{L>M}^{N_{atom}} \frac{(Z_L - N_{L,Core})(Z_M - N_{M,Core})}{R_{LM}} \quad (1)$$

$$h_i^{MCP} = -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_K \left[ V_K^{MCP}(\mathbf{r}_i) + \sum_{Core} B_{K,Core} |\mathbf{P}_{Core}\rangle \langle \mathbf{P}_{Core}| \right] \quad (2)$$

ここで、 $N_v$ は露わに考慮する価電子数、 $N_{atom}$ は分子を構成する原子数、 $N_{L,Core}$ はL番目の原子に属する内殻電子数、 $r_{ij}$ はi番目とj番目の電子間距離、 $R_{LM}$ はL番目とM番目の核間距離を表す。

近年の計算機高速化の追い風もあり、分子シミュレーション分野では、モデル系からリアル系へと研究ステージが移行しており、取り扱う分子系が巨大化へベクトルが向いている。本研究では、大規模分子の量子化学計算を可能にするフラグメント分子軌道 (Fragment Molecular Orbital ; FMO) 法 [2,3] と、ランタニドのような重元素の化学プロパティを支配する電子相関・相対論効果を効率的かつ高精度に取り扱うことができるMCPとの連携 [4] により、巨大なランタニド水和物をターゲットにした。FMO法は、巨大系を小さな分子フラグメントの集合体として捉え、フラグメントモノマーおよびダイマーのエネルギーから、フラグメント分子間相互作用を計算、小規模計算から効率よく巨大系の分子プロパティ予測を行う方法である。しかし、従来のFMO理論は、ある時刻における静止分子プロパティ計算法であり、

ユーザが入力する「静的なフラグメント定義」を用いている。しかし、リアルな揺らぐ化学系、例えば、溶液中で起こる化学反応を追跡する第一原理分子動力学計算を実行するには、時々刻々と構造を変化させる反応分子・溶媒分子の電子状態を適切に記述できるよう、フラグメント定義を動的に変化させる必要がある。現在、量子化学計算プログラムである ABINIT-MPX と PEACH [5-7] との連携により、FMO ベースの第一分子動力学計算が実現されている。

これらを基に、我々はまず、3 価のランタンイオンの水和物に対して、3 体補正を導入した [8,9] FMO-MD (*Ab initio* FMO Molecular Dynamics) を行った。基底関数は、 $\text{La}^{3+}$  については、4f, 5s, 5p, 5d, 6s 殻を露に考慮する MCP を、O 原子は MCPdzp [10], H 原子は cc-pVDZ を用いた。水和構造のモデルとしては、 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{64}^{3+}$  クラスタを考へ、計算レベルは HF レベルで行った。図 1 は、FMO-MD 中に見られた 8 水和構造を示している。結果の詳細は発表当日に報告する。

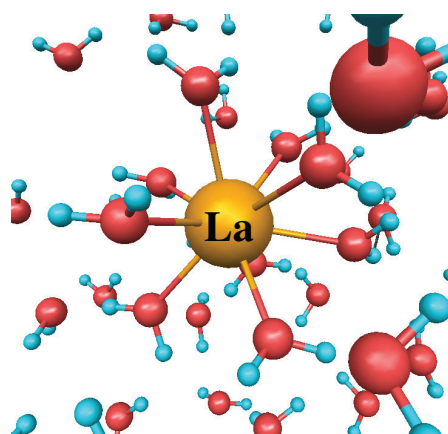


図 1 FMO-MD ( $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{64}^{3+}$ ) のスナップショット

本研究は、JST-CREST プロジェクト「フラグメント分子軌道法による生体分子計算システムの開発」、立教大学「未来分子研究」プロジェクト、笹川科学研究助成からの支援を受けている。

#### 【参考文献】

- [1] E. Miyoshi et al., *THEOCHEM*, **451**, 143-150 (1998).
- [2] K. Kitaura et al., *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 701 (1999).
- [3] D. G Fedrov et al., *J. Phys. Chem. A*, **111**, 6904 (2007).
- [4] T. Ishikawa et al., *Chem. Phys. Lett.* **427** 159-165 (2006).
- [5] Y. Komeiji et al., *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 342 (2003).
- [6] Y. Komeiji et al., *J. Comp. Chem.*, **30**, 40 (2009).
- [7] Y. Komeiji et al., *Theochem.*, **898**, 2 (2009).
- [8] D. G. Fedorov et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 6832 (2004).
- [9] T. Fujita et al., *Chem. Phys. Lett.*, in press (2009).
- [10] E. Miyoshi et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 074104-1-8 (2005).