

特集 2016年度学会賞

奨励賞

金子政志（日本原子力研究開発機構）

受賞題目：メスバウアー分光パラメータと密度汎関数法を用いた
d, f ブロック錯体の結合状態研究

<授賞理由>

金子博士は、メスバウアー分光によって得られるパラメータを用い、d, f ブロック錯体の電子状態に対する密度汎関数法（DFT）の妥当性を評価するとともに、得られた分子軌道を用いた結合状態の議論を展開した。このような研究の例として、主に以下の2つが挙げられる。

(1) 鉄二価正八面体錯体は、高スピン（HS; $t_{2g}^4 e_g^2$ ）と低スピン（LS; t_{2g}^6 ）の二つの基底状態を取り、熱によるスピントロクロソーパー（SCO）現象が起こるか否か（SCO-on/off）は、低温状態でのスピン状態の安定性を比較することで評価できる。金子博士は、Fe 単核の配位環境に着目し、SCO-on 系では Fe 原子を挟んだ二つのピリジンがプロペラ型に向かい合っているのに対し、SCO-off 系では、歪んだプロペラ型及びパラレルに向かい合っていることを見出すと共に、Hartree-Fock 交換エネルギーを 10 % 含む TPSSh 汎関数が実験挙動を最もよく再現することを示した。また、SCO-on/off 挙動の起源として、配位子場分裂（ Δ_0 ）の大きさとスピン状態の相対的な安定性の相関を見出した。この結果は、DFT を用いて、配位子場分裂から SCO-on/off 挙動を Δ_0 と関連付けた初の例である。

(2) マイナーアクチノイド（MA = Am, Cm など）は、高レベル放射性廃棄物中に含まれ、 α 核種であり長半減期を持つため、選択的に分離される必要がある。金子博士は、MA/Ln 分離挙動のドナー元素依存性を分子レベルで解明することを目的とし、 ^{151}Eu , ^{237}Np メスバウアー異性体シフトを用いた相対論 DFT のベンチマーク研究を行い、Hartree-Fock 交換エネルギーを 53 % 含む B2PLYP 汎関数が、メスバウアー異性体シフトを最もよく再現した。この計算理論を用いて、Am/

Eu に対する S, N, O ドナー錯形成による安定化エネルギーを比較した結果、Eu-4f 軌道はドナーによらず非結合的であり、Am-5f 軌道は S, N ドナー原子と結合的、O ドナー原子と反結合的となり、f 軌道とドナー原子の結合性の違いが Am/Eu 選択性を決定していることを初めて明らかにした。このことは、Am と Eu を分離する手法を開発する上でも重要な寄与をすると期待される。

これらの研究は、(i) 鉄二価集積型錯体の SCO-on/off 挙動を d 軌道由来の配位子場分裂の大きさによって関連付け集積型錯体を単核錯体へとモデル化することによって SCO スイッチングを再現した点、(ii) 分子軌道中の f 軌道とドナー原子との重なり密度を比較することによって結合状態を比較し、結合特性を評価するためにメスバウアー異性体シフト実験値を用いて DFT 計算のベンチマーク研究を行った点などが独創的で、メスバウアー分光法を用いた錯体化学研究や、f ブロック化合物の電子状態に基づく化学結合状態の評価などの分野の発展に大きく貢献するものである。

以上のように、金子博士は、計算科学とメスバウアー分光法の融合を進め、今後の発展性の高い研究を行っており、将来の発展が大いに期待される研究者である。そのため、日本放射化学会は、金子政志博士に日本放射化学会賞奨励賞を授与すべきと判断した。

（日本放射化学会学会賞選考委員会）

<受賞者の紹介>

研究紹介は受賞者自身が執筆するので、私はここでは金子政志氏の人となりを紹介いたします。金子氏が卒業研究生として私どもの研究室に入ってきたのは 2010 年です。研究室に配属されるまでは音楽のプロを目指していたようですが、きっぱり

とけじめをつけて研究活動に入りました。

金子氏の卒業研究は、集積型鉄錯体のスピントロスオーバー (SCO) 挙動についての実験研究でした。混晶実験を大変丁寧にいき、卒論発表も無事済ませました。その内容をまとめて日本化学会春季年会で発表する予定でしたが、2011年3月11日に東日本大震災が起きたので、「学会は中止になったが発表したことにする」という措置が取られました。そのような雰囲気の中で、博士課程前期に進学しました。私たちのグループでは実験研究を中心に進めてきましたが、金子氏は実験結果の理解には計算化学的な研究が重要であると判断し、計算化学の勉強をいち早く始めました。計算については、自分で本を読んで勉強して進め、最初は、DV- $X\alpha$ から始めました。京都大学原子炉実験所の専門研究会で彼の成果を私が発表したときに、山田康洋東京理科大学教授にプログラム ORCA を紹介いただきました。その研究会から帰る途中に ORCA について金子君に連絡しましたが、すぐに彼はそれをダウンロードし、英文の説明書を見ながらすぐに使用を開始しました。その後も山田先生には学会発表などの折に貴重なコメントをいただきました。

私自身面白い現象に興味があり、実験中に自分が出会った現象に夢中になる傾向がありますが、それと同時に少しずつ配位子を変えて、一つ一つ金属を変えて、あるいは少しずつ置換基を変えて議論することの重要性もよくわかっているつもりです。金子氏が、計算化学を開始した時も、一つの計算ですべてのことが説明できることを期待する私自身もいましたが、彼はたいへん慎重でした。計算結果の妥当性を示すためにベンチマーク研究が大変重要になります。彼は DFT 計算の際、Hartree-Fock 交換の混合比が異なる汎関数を用いて計算を行い、どの汎関数を実験結果である SCO-on/off 挙動をもっともよく再現するかを確認しました。SCO が生じる系のポテンシャルカーブはよくみかけるのに対し、SCO を起こさない系についてはこれまで見たことがなかったのですが、そのポテンシャルカーブを示したことは驚きでした。大学教員として、学生と研究を進めた小さな発見は楽しいことですが、SCO 挙動に重要な分子間相互作用の本質に迫ることができた

ことは大変楽しかったですし、DFT 計算で田辺・菅野ダイアグラムにたどり着けたのも楽しい思い出です。

金子氏が博士課程後期に進学してすぐに、私たちのグループは宮下直特任助教を迎えました。研究グループのなかで議論するうちに、ランタノイドとアクチノイドの分離に興味も持ちました。彼はこれに対しても計算化学的にアプローチするために、まずベンチマーク研究を行いました。この場合も、Hartree-Fock 交換の混合比が異なる汎関数を用いて計算を行い、また相対論の効果も考慮し、どの計算法が妥当であるかを評価しました。その指標となったのが、 ^{151}Eu と ^{237}Np のメスバウアー分光法の異性体シフト値でした。ランタノイドを選択的に抽出するには O 配位子がよく、マイナーアクチノイドを選択的に抽出するには N 配位子や、S 配位子が良いことは分かっていたことですが、このようなベンチマーク研究を行った後に、彼は DFT 計算により金属と配位子の結合性でうまく説明しました。

ベンチマーク研究を進めているうちにメスバウアー分光法の異性体シフト値と計算で求まる核位置での電子密度の間の相関関係の傾きに着目するようになりました。これはメスバウアー励起の際の $\Delta R/R$ を反映します。このような研究から ^{99}Ru や ^{189}Os の $\Delta R/R$ に関する研究を現在進めております。この場合も計算結果の妥当性を如何に示すかが重要となりますが、問題点を一つ一つクリアしていっています。

上に記した彼の活躍は、学内外でも知られるようになり、計算化学の初心者だけでなく専門家さえも計算に関して彼に相談するようになりました。そして上記の成果は、放射化学や錯体化学にとって大変意義のある研究であると判断し、大学院の指導教員が修了後すぐに放射化学会奨励賞に推薦するのは適切ではないかもわからなかったですが、あえて推薦しました。

研究室においては、我々のグループのリーダーとして、学生を引っ張ってくれました。通常の実験室のセミナー以外にも、自主的にセミナーを開催してくれました。研究室の他のメンバーにも DFT 計算の指導もしてくれ、自身の実験データを DFT 計算により評価するようになりました。

たまに学生たちで麻雀をやって親睦を深めてくれました。彼は学長賞をはじめ学内外でいろいろな賞を受賞しました。そのおかげで、ほかのメンバーも受賞を目指して日々努力してくれ、その結果として各自のパフォーマンスが上がってきたと感じております。周りに全く素晴らしい影響を与えてくれました。

最初に音楽のプロへの道はあきらめたと書きましたが、クオアチアでの学会やメスバウアー分光研究会での懇親会などでピアノを披露して皆を楽しませています。

(中島 覚)

＜奨励賞受賞者による研究紹介＞



メスバウアー分光パラメータと密度汎関数法を用いたd,fブロック錯体の結合状態研究

金子政志（日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究センター）

放射化学的手法であるメスバウアー分光によって得られるパラメータは、原子・分子中の電子状態を詳細に反映する。鉄二価イオンは6個のd電子を価電子として持ち、正八面体場において高スピン状態（HS; $t_{2g}^4 e_g^2$ ）と低スピン状態（LS; t_{2g}^6 ）の二つのスピン状態を取りうる。 ^{57}Fe のメスバウアー分光測定によって、鉄のスピン状態を見分けることができる。そのため、メスバウアー分光は二つのスピン状態が熱や光などの外場に応答して変化する現象であるスピנקロスオーバー（SCO）現象の解析に非常に有用である。

また、メスバウアー異性体シフト(δ)は原子核と核外電子との単極子相互作用によって変化し、原子核位置での電子密度(ρ_0)に比例する。 ρ_0 値は価電子が化学結合による電子密度の変化によって1sなどのコア電子に与える遮蔽の大きさを反映して増減する[1]。つまり、 δ 値は錯体中の配位結合の強さを定量的に表す指標であり、d,fブロック元素の結合状態を明らかにする有用な手掛かりとなる。

本研究では、密度汎関数法（Density Functional Theory; DFT）を用いて、鉄二価集積型錯体のSCOスイッチング現象とランタノイド・アクチノイドの分離メカニズムの二つの事象に対してアプローチする。メスバウアー分光とDFT計算を組み合わせることによって、一見独立しているように見える二つの事象が、どちらも金属と配位子との結合状態の違いが鍵となっていることを明らかにした。

Fe(NCS)₂(pyridine)₄ 単核ユニットを持つ鉄二価集積型錯体のSCO-on/offスイッチング [2-4]

軸位にNCSが配位し、4,4'-ビピリジン型配位

子で架橋した鉄二価集積型錯体は、単核ユニットとして $trans\text{-}[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{pyridine})_4]$ の正八面体型配位球を有する。それらの SCO 挙動は、集積した構造の違いやゲスト分子の吸脱着によって敏感に変化する。単結晶構造を観測すると、SCO 現象が起こるか起こらないかで鉄周りのピリジンの配置が異なり、SCO を示すもの (SCO-on) は鉄原子を挟んで二つピリジンがプロペラ型に向かい合うのに対し、SCO を示さないもの (SCO-off) は歪んだプロペラ型もしくは平行に向かい合うことが分かった。SCO-on と SCO-off のスイッチングと、鉄周りの局所的な環境の相関に着目し、単核錯体 $trans\text{-}[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{pyridine})_4]$ を周期構造から切り取ってモデル化した。

SCO-on/off 挙動を正しく評価するために、SCO-on 型モデル、SCO-off 型モデルについてそれぞれの HS 状態と LS 状態のエネルギーを比較した。その結果、SCO-on 型モデルは SCO-off 型モデルよりも SCO を起こしやすく、実験の傾向と一致した。いくつかの異なる汎関数で比較した結果、SCO-on/off 挙動の再現性は用いる汎関数によって異なり、Hartree-Fock 交換項を 10% 含む TPSSh 汎関数が、SCO-on/off 挙動をよく再現した。

TPSSh 汎関数を用いて、SCO-on/off 型モデルの配位子場分裂 (Δ_0) を求めた。その結果、HS 状態と LS 状態のエネルギー差 $\Delta E_0 (= E_0^{\text{HS}} - E_0^{\text{LS}})$ と一次の相関が得られた。Fig. 1 に Tanabe-Sugano ダイアグラムとして示した。この結果は、SCO スwitching 挙動が配位子場によって制御できることを DFT によって示した初めての例で

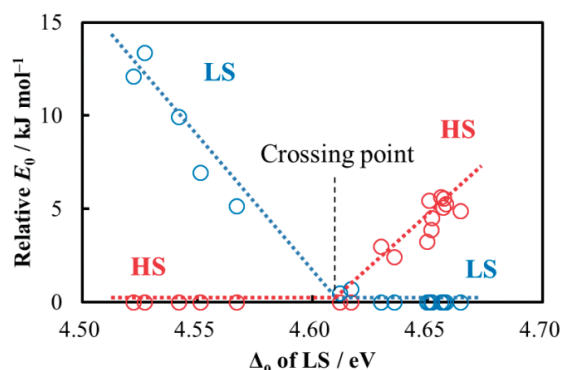


Fig. 1 Correlation between relative E_0 and ligand field splitting (Δ_0).

ある。今後は、配位子場分裂を大きくする配位子の設計し、課題となっているスピン転移温度の上昇を目指した展開が期待される。

マイナーアクチノイドとランタノイドの抽出分離メカニズム [5-8]

高レベル放射性廃液の分離変換技術の一環として、マイナーアクチノイド (MA = Am, Cm) とランタノイド (Ln) の分離は重要なプロセスである。MA と Ln は、溶液中において三価であり配位幾何学や安定性が類似するため、それらを選択的に分離するのが困難である。溶媒抽出法によって様々な抽出剤が検討された結果、S, N をドナーとして持つソフトドナーは MA を分離し、O をドナーとして持つハードドナーは Ln を分離する傾向が示された。この選択性は、MA/Ln とドナー原子との共有結合性が起源であることが示唆されてきたが、詳しくは理解されていない。

この分離メカニズムを DFT 計算によって解明することを目的として、f ブロック元素の結合状態を再現可能な DFT 手法を検討した。Eu, Np のそれぞれ 10 錯体について、¹⁵¹Eu, ²³⁷Np の δ 実験値を参照し、 ρ_0 計算値とのプロットの線形性を比較することで妥当性を評価した。その結果、Hartree-Fock 交換項を 53% 含む B2PLYP 汎関数が実験値をよく再現した。

価電子として同じ f⁶ 電子を持つ Eu³⁺ と Am³⁺ の選択性に着目し、S ドナーとしてジチオホスフィン酸、O ドナーとしてホスフィン酸による錯形成反応をモデル化した。B2PLYP 汎関数による計算の結果、S ドナーは Eu より Am と好んで錯形成し、O ドナーは Am より Eu と安定な錯体を形成し、実験の選択性を再現した。S, O ドナー錯体中の配位結合を調べるために電子密度解析を行い、Eu/Am の S/O ドナー錯体中の共有結合ダイアグラムを示した (Fig. 2)。Eu (4f)-S ドナー、Eu (4f)-O ドナー、Am (5f)-S ドナーは結合的な重なりを持ち、Am (5f)-O ドナーは反結合的な重なりを持つことが分かった。この結果、f 電子の共有結合への寄与の違いが Am/Eu 分離メカニズムの起源であることが示唆された。今後は、化学結合評価に基づいた新規 MA 分離剤を理論設計することで、MA/Ln 分離プロセスの開発に貢献し

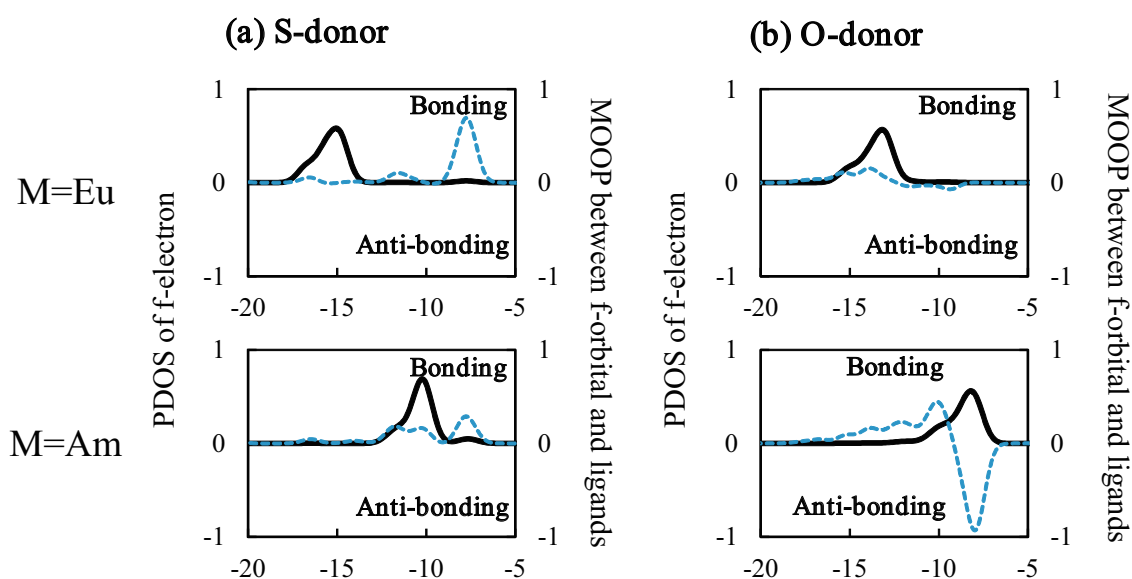


Fig. 2 Bond overlap population diagram for Am/Eu complexes of S-donor (a) and O-donor (b), where solid and broken lines describe partial density of states (PDOS) and molecular orbital overlap population (MOOP) curves, respectively.

ていくつもりである。

まとめ

メスバウアー分光と DFT 計算を組み合わせることによる d,f ブロック化学研究について紹介した。これらの研究を行うにあたって多大なご指導・ご協力いただいた広島大学の中島覚教授、宮下直特任助教、放射線反応化学研究グループの皆様、日本原子力研究開発機構の渡邊雅之グループリーダー、放射化学研究グループの皆様には、深く感謝を申し上げます。最後に、日本放射化学会賞選考委員会の皆様、「放射化学」および「JNRS」編集委員会の皆様には、このような素晴らしい賞や研究紹介・論文投稿の機会を与えてくださり、深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) P. Güttlich, R. Link, A. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, ISBN 978-3-662-12547-2, chap. 3, pp. 15-20, 1978.
- 2) M. Kaneko, S. Tokinobu, S. Nakashima, Density Functional Study on Spin-crossover

Phenomena of Assembled Complexes, $[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{bpa})_2]_n$ (X = S, Se, and BH_3 ; bpa: 1,2-bis(4-pyridyl) ethane), Chem. Lett., 42, 1432-1434, 2013.

- 3) M. Kaneko, S. Nakashima, Computational Study on Thermal Spin-Crossover Behavior for Coordination Polymers Possessing $\text{trans-Fe}(\text{NCS})_2(\text{pyridine})_4$ Unit, Bull. Chem. Soc. Jpn., 88, 1164-1170, 2015.
- 4) S. Nakashima, M. Kaneko, A Spin-Crossover Phenomenon Depending on the Environment around an Iron Atom for the Assembled Coordination Polymers, Advances in Chemistry Research Volume 36, accepted.
- 5) M. Kaneko, S. Miyashita, S. Nakashima, Benchmark Study of the Mössbauer Isomer Shifts of Eu and Np Complexes by Relativistic DFT Calculations for Understanding the Bonding Nature of f-Block Compounds, Dalton Trans., 44, 8080-8088, 2015.
- 6) M. Kaneko, S. Miyashita, S. Nakashima, Bonding Study on the Chemical Separation of Am(III) from Eu(III) by S-, N- and O-Donor Ligands by Means of All-Electron ZORA-DFT

- Calculation, *Inorg. Chem.*, 54, 7103-7109, 2015.
- 7) M. Kaneko, S. Miyashita, S. Nakashima, Computational Study on Mössbauer Isomer Shifts of Some Organic-Neptunium (IV) Complexes, *Croat. Chem. Acta*, 88, 347-353, 2016.
- 8) M. Kaneko, M. Watanabe, T. Matsumura, The Separation Mechanism of Am(III) from Eu(III) by Diglycolamide and Nitrilotriacetamide Extraction Reagents Using DFT Calculations, *Dalton Trans.*, 45, 17530-17537, 2016.