

JAERI-Research

96-033



アクチノイド化学のための相対論  
DV-DS分子軌道法

1996年6月

平田 勝

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1996

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 株式会社原子力資料サービス

アクチノイド化学のための相対論 DV-DS 分子軌道法

日本原子力研究所大洗研究所管理部

平田 勝

(1996年5月21日受理)

相対論 DV-DS 分子軌道法のアクチノイド化学研究への応用を硝酸ウラニルを例にとり示した。同法の解説を行ったあと、この化合物の電子状態計算の結果として、中心のウラン原子と最近接の酸素原子の電荷分布と結合電子数分布を求めたほか、価電子帯における軌道成分と化学結合性の特徴を明らかにした。

Relativistic DV—DS MO Method for Actinide Chemistry

Masaru HIRATA

Department of Administrative Services  
Oarai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received May 21, 1996)

After a brief description of the relativistic discrete-variational Dirac-Slater (DV—DS) method, the electronic structure calculation of uranyl nitrate dihydrate cluster is performed. The charge distribution and bond overlap population between the central uranium atom and the closest oxygens are investigated by the Mulliken's population analysis. The orbital components and chemical bonding nature at the valence levels are also elucidated.

Keywords: Actinide Chemistry, Relativistic DV—DS, Uranyl Nitrate, Electronic Structure

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 計算手法の概要 .....	1
3. 硝酸ウラニルの電子状態 .....	5
3.1 入力データ .....	5
3.2 エネルギーレベル構造 .....	6
3.3 硝酸ウラニルの化学結合状態 .....	8
4. まとめ .....	9
謝 辞 .....	10
参考文献 .....	10
付録 硝酸ウラニルの電子状態計算のための入力例 .....	11

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Outline of Computational Method .....	1
3. Electronic Structure of Uranyl Nitrate .....	5
3.1 Input Data .....	5
3.2 Energy Level Structure .....	6
3.3 Chemical Bonding Nature of Uranyl Nitrate .....	8
4. Conclusion .....	9
Acknowledgement .....	10
References .....	10
Appendix Sample of Input Data for Uranyl Nitrate Calculation .....	11

## 1. はじめに

アクチノイド化合物にはウランもあればプルトニウムもある。しかしながら、実際にアクチノイドの化学的研究を始めようとした場合、同じアクチノイドでありながらこのウランとプルトニウムの取扱いに対する法的規制の違いに驚かされる。アクチノイド元素は、Ac (アクチニウム) から始まる一連の系列であり、原子番号の増加との関連で化学的挙動を理解すべき元素群である。しかしながら、原研内でもプルトニウムを取り扱う規制・基準を満たした施設は少なく、また、アクチノイド系列を系統的に実験できる施設は無いに等しい。

これまでの理論化学計算 (広い意味で) は、分光学的手法で得られたスペクトルの帰属など、実験結果の解析の分野で多くの成功を納めている。しかしながら、これらの理論化学計算を用いた材料設計や化学反応の設計に関する研究は、現在のところ発展途上にあり、研究の進展が著しい領域である。特に、アクチノイドの研究では、他の非放射性元素と比べてあまりにも実験データが少ないのが現状であり、アクチノイド系列特有の興味深い現象についても解明されていない事実が多い。このため、これらの理論化学計算がアクチノイドの化学的研究に応用できれば、様々な研究の進展に貢献できるはずである。

重い原子を取り扱う量子化学計算では、スピン-軌道相互作用、相対論的軌道収縮などの相対論的な効果が重要となり、非相対論的な計算結果と相対論を考慮した計算では、分子軌道のエネルギー準位自体が大きく変化することが指摘されており [1, 2]、アクチノイド元素の量子化学計算には、相対論の効果を取り込む必要性がある。現在のところ、比較的大きな系に適用できる相対論量子化学計算は、ディラック方程式を直接解くことができる相対論的DV-D S (Discrete Variational - Dirac Slater) 分子軌道法のみであるとして過言ではない。この報告書は、硝酸ウラニル2水和物の電子状態解析を相対論DV-D S分子軌道法により行った結果を示すものであるが、もう一つの目的には、この例を用いてアクチノイド化学の研究に同法を応用することの有用性を示すことがある。従って、2. 計算手法の概要、3. 硝酸ウラニルの電子状態の記述は、相対論DV-D S分子軌道計算がどのように行われ、どのような結果が得られるかを紹介することを念頭に置いて行った。

## 2. 計算手法の概要

相対論的な効果を取り扱わない通常の非相対論的量子化学では、ハミルトニアンとしてシュレディンガーの波動方程式を解くことにより分子軌道を求める。一方、アクチノイド元素のように原子番号の大きな元素 ( $Z > 50$ ) を対象とする場合、スピン-軌道相互作用等の相対論的な効果が重要になる。この場合、シュレディンガー方程式の代わりにディラックの相対論的量子力学に基づく計算を行うこと、すなわち、ディラック方程式を解く必要がある。

相対論DV-D S分子軌道法の場合、基底となる原子軌道をnumerical に与えることができるのが特徴であり、各原子のディラック方程式の解をサンプル点で数値積分することによ

## 1. はじめに

アクチノイド化合物にはウランもあればプルトニウムもある。しかしながら、実際にアクチノイドの化学的研究を始めようとした場合、同じアクチノイドでありながらこのウランとプルトニウムの取扱いに対する法的規制の違いに驚かされる。アクチノイド元素は、Ac (アクチニウム) から始まる一連の系列であり、原子番号の増加との関連で化学的挙動を理解すべき元素群である。しかしながら、原研内でもプルトニウムを取り扱う規制・基準を満たした施設は少なく、また、アクチノイド系列を系統的に実験できる施設は無いに等しい。

これまでの理論化学計算 (広い意味で) は、分光学的手法で得られたスペクトルの帰属など、実験結果の解析の分野で多くの成功を納めている。しかしながら、これらの理論化学計算を用いた材料設計や化学反応の設計に関する研究は、現在のところ発展途上にあり、研究の進展が著しい領域である。特に、アクチノイドの研究では、他の非放射性元素と比べてあまりにも実験データが少ないのが現状であり、アクチノイド系列特有の興味深い現象についても解明されていない事実が多い。このため、これらの理論化学計算がアクチノイドの化学的研究に応用できれば、様々な研究の進展に貢献できるはずである。

重い原子を取り扱う量子化学計算では、スピン-軌道相互作用、相対論的軌道収縮などの相対論的な効果が重要となり、非相対論的な計算結果と相対論を考慮した計算では、分子軌道のエネルギー準位自体が大きく変化することが指摘されており [1, 2]、アクチノイド元素の量子化学計算には、相対論の効果を取り込む必要性がある。現在のところ、比較的大きな系に適用できる相対論量子化学計算は、ディラック方程式を直接解くことができる相対論的DV-D S (Discrete Variational - Dirac Slater) 分子軌道法のみであるとして過言ではない。この報告書は、硝酸ウラニル2水和物の電子状態解析を相対論DV-D S分子軌道法により行った結果を示すものであるが、もう一つの目的には、この例を用いてアクチノイド化学の研究に同法を応用することの有用性を示すことがある。従って、2. 計算手法の概要、3. 硝酸ウラニルの電子状態の記述は、相対論DV-D S分子軌道計算がどのように行われ、どのような結果が得られるかを紹介することを念頭に置いて行った。

## 2. 計算手法の概要

相対論的な効果を取り扱わない通常の非相対論的量子化学では、ハミルトニアンとしてシュレディンガーの波動方程式を解くことにより分子軌道を求める。一方、アクチノイド元素のように原子番号の大きな元素 ( $Z > 50$ ) を対象とする場合、スピン-軌道相互作用等の相対論的な効果が重要になる。この場合、シュレディンガー方程式の代わりにディラックの相対論的量子力学に基づく計算を行うこと、すなわち、ディラック方程式を解く必要がある。

相対論DV-D S分子軌道法の場合、基底となる原子軌道をnumerical に与えることができるのが特徴であり、各原子のディラック方程式の解をサンプル点で数値積分することによ

り分子軌道を求めることが可能である[3]。

非相対論的分子軌道法のひとつであるDV-X $\alpha$ 分子軌道法(Hartree-Fock-Slater法)では、1電子ハミルトニアンは次式で表される。

$$h(r_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum(\nu) \frac{Z_\nu}{r_{1\nu}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 - 3\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho_1(r_1) \right]^{1/3}$$

ここで、第1項は電子の運動エネルギーを、第2項は核と電子の引力を、第3、4項はそれぞれ $V_{el}(r)$  および $V_{ex}(r)$  であり、電子間反発および交換ポテンシャルを表す。Hartree-Fock法における交換ポテンシャルを用いる代わりにDV-X $\alpha$ 分子軌道法では、第4項の交換ポテンシャルが局在電荷密度の3乗根に比例するスレータの提案(スレータ近似)を用いている。この式の中で用いている $\alpha$ はパラメータであり、これがX $\alpha$ 法の名前の由来である。一方、相対論DV-DS分子軌道法の場合、ハミルトニアンは次式で表現される。

$$h(r_1) = c\alpha P + \beta mc^2 - \sum(\nu) \frac{Z_\nu}{r_{1\nu}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 - 3\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho_1(r_1) \right]^{1/3}$$

ここで、第1項および第2項が相対論効果を表すディラックハミルトニアンの特徴であり、 $c$ ,  $P$ ,  $m$ はそれぞれ光速、運動量演算子、電子の質量を表し、 $\alpha$ ,  $\beta$ はディラックマトリクスを表している。

分子軌道 $\phi$ は、対称軌道 $\chi$ を基底関数とするとRoothaanのLCAO近似[4]によって、

$$\phi_i(r) = \sum(j) \chi_j(r) c_{ji}$$

として定義される。対称性のよい分子やクラスターの場合には、この対称軌道はディラックのハミルトニアンの解として得られる原子軌道に対称化係数をかけることによって定義される。通常、非相対論近似の波動方程式を解く場合には、対称軌道は一般的な点群で表現することができる。この群論による対称軌道作成はハミルトニアンの対角化を極めて単純にするとともに分子軌道の性質を理解する上で非常に重要である。しかしながら、相対論波動方程式を解く場合には、その原子軌道が複素数を含む4成分の関数で与えられるために、点群で与えられる対称軌道を二重群の対称軌道に書き換える必要が生じる。この二重群の発生には、通常J. Meyerらによって開発されたprojection operator法に基づくTSYMプログラム[5]が用いられる。TSYMプログラムの入力には、分子もしくはクラスターの構造対称性に基



づく座標位置が必要である。得られる出力としては、対称軌道係数と分子構造座標が表示される。ここで与えられる分子構造座標をチェックすることにより、正しく対称性を考慮した対称軌道が作成されているかを判断することが出来る。また、相対論DV-D S分子軌道法に入力する一般入力データの構造座標は、このTSYM出力の座標関係と対応がとれていなければならない。上述の分子軌道を求めるために解くべき永年方程式は、

$$(H - \epsilon S)C=0$$

で与えられる。H、Sはそれぞれ共鳴積分と重なり積分であり、相対論DV-D S分子軌道法では、サンプル点における被積分関数の値の和をとって評価することができる。このサンプル点にもとづく代数方程式として与えられている永年方程式を解くことにより1電子ハミルトニアンに対する近似とLCAO近似のもとで変分（離散変分）原理にもとづく極小エネルギーを得ることができる。この極小エネルギーを求めるために収束計算をセルフコンシステントになるまで繰り返すことになる。以上のような過程を経て相対論DV-D S分子軌道法による電子状態計算を行うのであるが、実際の計算は通常非相対論近似のDV-X $\alpha$ 分子軌道法とは若干異なる。Fig. 1に相対論計算を行う作業の一連の流れを示した。太線で囲まれたところが入力データを作成するに当たって特に注意を要する作業である。現在のところ非相対論版のDV-X $\alpha$ 分子軌道法を用いる場合でもクラスターモデルの切り出し方やポテンシャル作成のための作業については議論の多い問題点であり、相対論DV-D S分子軌道法を用いた計算を行う場合でも全く同様である。

気体分子などの計算の場合には、クラスターモデルは一義的に決定することができる。しかしながら、固体のバルクの電子状態をある限られた数原子のクラスターで表現するためには、そのクラスターモデルの切り出し方によって得られる計算結果が異なる場合がある。例えば、単純なNaCl型の結晶構造をもつ化合物である炭化ウラン（UC）、窒化ウラン（UN）では、中心にウランを置く場合と中心に炭素もしくは窒素を置く場合の2通りのオクタヘドラル対称のクラスターを仮定することができる。この場合、炭化ウランに関する我々の最近の研究[6]では、中心に炭素を置き、8面体の頂点位置にウランを配置するUC<sub>8</sub>クラスターを計算モデルとして選択する方が、その逆のUC<sub>8</sub>クラスターの場合と比較して、よりバルクの物性を正しく表現できることが明らかになってきた。本来であれば、クラスターサイズをできる限り大きく取ることによって、周辺の境界条件を無視できるようなより高精度の計算を行うことが出来る。このように固体物性を議論するためには、クラスターモデルの作成に特に注意する必要がある、経験とノウハウに依存するところが大きい。

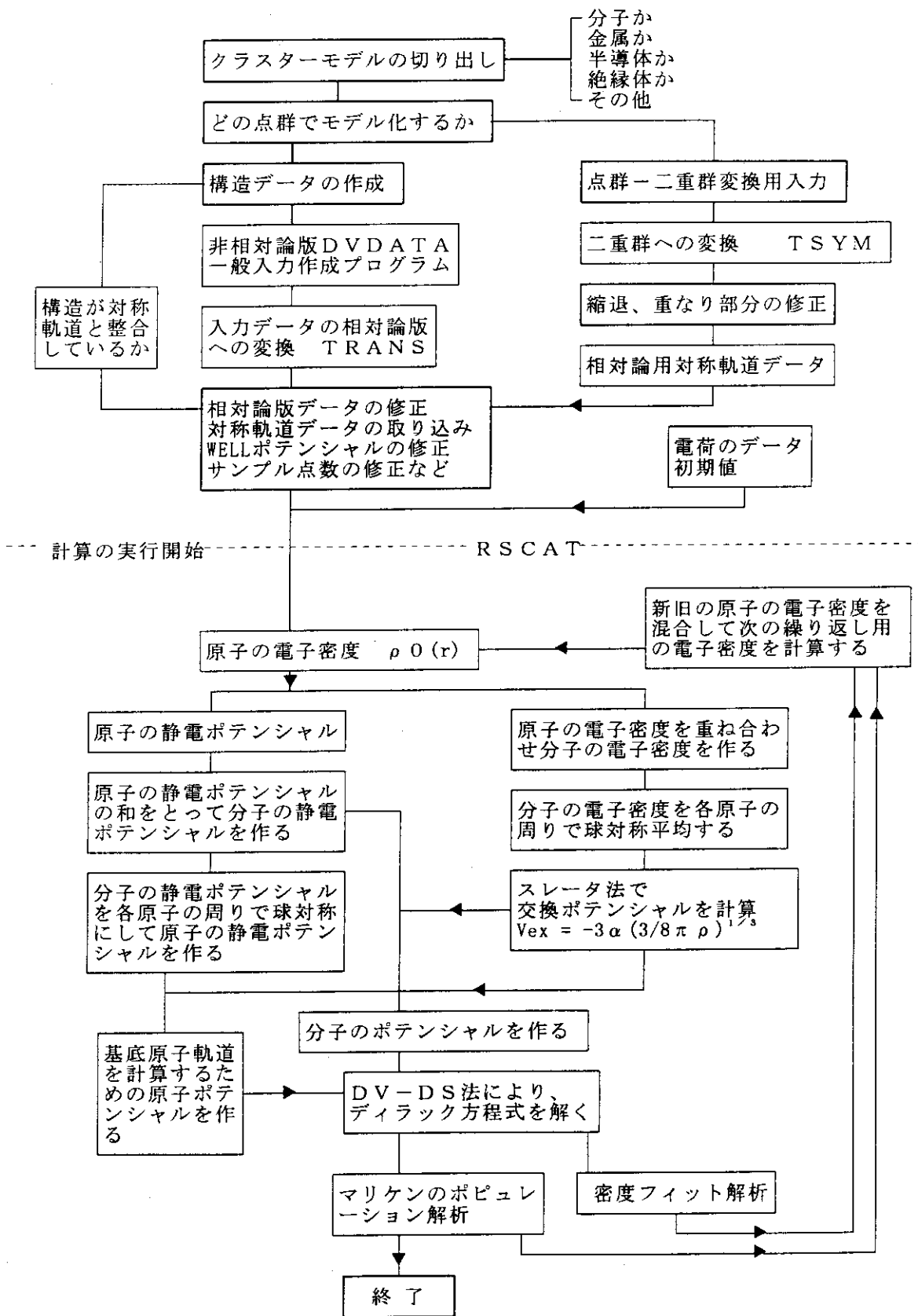


Fig.1 Flowchart of the relativistic DV-DS calculation

### 3. 硝酸ウラニルの電子状態

ここでは、核燃料サイクルに関連する化学研究にこのDV-DS分子軌道法を応用することを念頭におき、最も基本的なアクチノイド錯体の一つである硝酸ウラニルに関する計算について説明する。

#### 3.1 入力データ

計算に用いた硝酸ウラニル2水和物[7,8]のクラスターモデルをFig.2に示す。

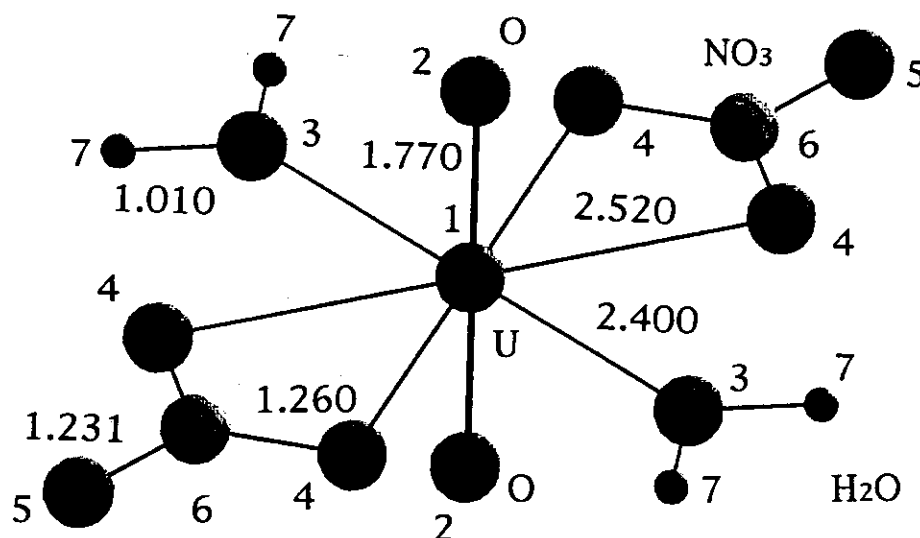


Fig.2 Structure of uranyl nitrate dihydrate ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

図中の1から7で示される番号は、それぞれ、ウラン、ウラニル酸素、水分子の酸素、ウランと結合する硝酸の酸素、ウランと結合していない硝酸の酸素、硝酸の窒素および水分子の水素を示す。また、図中の数値は各々の原子間距離 (Å) である。計算に用いた基底関数はウランについては7p軌道までを、酸素原子および窒素原子については2p軌道までを、また、水素原子については1s軌道のみを用いた。

## 3.2 エネルギーレベル構造

計算の結果として得られる価電子帯のエネルギーレベル構造をFig. 3に、各分子軌道エネルギーごとの軌道成分をTable-1に示す。

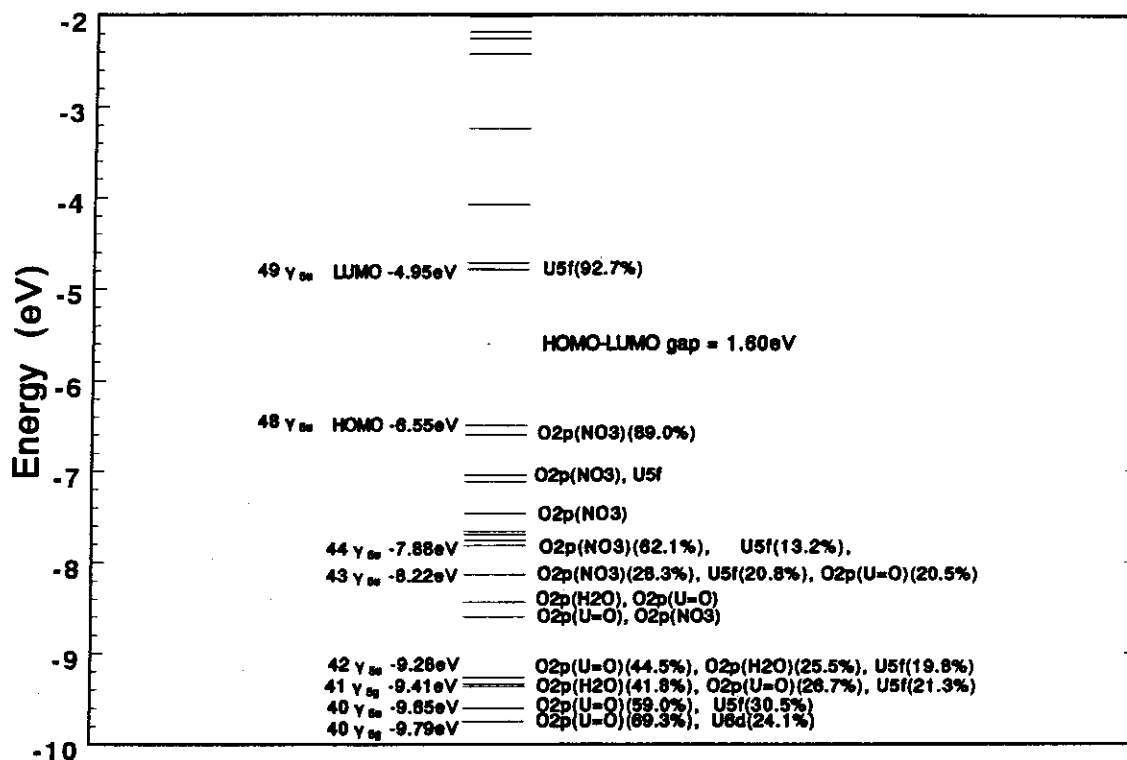


Fig. 3 Energy level structure of uranyl nitrate

最低空軌道 (LUMO) エネルギーは-4.95eVであり、最高被占軌道 (HOMO) エネルギーは-6.55eVである。HOMO-LUMO間のエネルギーギャップは1.60eVであり、これは、硝酸ウラニルが非金属的な性質をもつ錯体であることを再現している。

これまでに、M.V. Ryzhkov[11, 12]らによって非相対論DV-X $\alpha$ 分子軌道法と相対論DV-DS分子軌道法を用いた硝酸ウラニルの電子状態計算が行われており、相対論効果の必要性が指摘されている。しかしながら、Ryzhkovらの計算では各分子軌道エネルギーごとの結合状態に関する報告がなく、化学結合の本質的な議論はなされていない。このため、本報告書では、価電子帯を中心としたエネルギーレベル構造とその結合性に関する議論を行った。

LUMOおよび近接する空軌道準位は中心金属であるウランの5f軌道(U5f<sub>5/2</sub>=72.6%, U5f<sub>7/2</sub>=20.1%)が主成分であり、硝酸ウラニルをドナーである抽出剤と相互作用する相手側(アクセプタ)として考えれば、ドナー原子によって供与される電子はLUMOを占めるウランの5f軌道と相互作用するであろうことが予測できる。

Table-1 Atomic orbital components and XPS intensities for valence levels of UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O with D<sub>2h</sub> symmetry.

Orbital Energy (eV)	① U		② O(O=U)		③ O(O-H <sub>2</sub> )		④ O(U-O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O)		⑤ O(O-NO <sub>2</sub> )		⑥ N		⑦ H	
	5f	6p	6d	2s	2p	2s	2p	2s	2p	2s	2p	2s	2p	1s
49 $\gamma_{5u}$	-4.95			0.93										
48 $\gamma_{5u}$	-6.55			0.09				0.29	0.60					
47 $\gamma_{5g}$	-6.67		0.06					0.25	0.69					
47 $\gamma_{5u}$	-7.09			0.07	0.07			0.32	0.51					
46 $\gamma_{5g}$	-7.13			0.06	0.06			0.36	0.58					
45 $\gamma_{5g}$	-7.50							0.97						
46 $\gamma_{5u}$	-7.69			0.05				0.95						
45 $\gamma_{5u}$	-7.74			0.02				0.67	0.26					
44 $\gamma_{5g}$	-7.81							0.77	0.21					
44 $\gamma_{5u}$	-7.88			0.13	0.04			0.50	0.12	0.07				
43 $\gamma_{5u}$	-8.22			0.21	0.04			0.28	0.21	0.18				
43 $\gamma_{5g}$	-8.46					0.02			0.29	0.59				
42 $\gamma_{5g}$	-8.67							0.04	0.60					
42 $\gamma_{5u}$	-9.28			0.20	0.02				0.29	0.26				
41 $\gamma_{5g}$	-9.41				0.01				0.05	0.42				
41 $\gamma_{5u}$	-9.43			0.21		0.09			0.43	0.01				
40 $\gamma_{5u}$	-9.65			0.31					0.02	0.06				
40 $\gamma_{5g}$	-9.79					0.24								
39 $\gamma_{5g}$	-10.37					0.24				0.26				

次に被占軌道のうちHOMOは、硝酸の酸素原子の2p軌道(外側の酸素原子の軌道成分が $02p_{1/2}=22.6\%$ ,  $02p_{3/2}=37.4\%$ , ウランと直接結合している酸素の軌道に起因する成分が、 $02p_{1/2}=9.9\%$ ,  $02p_{3/2}=19.1\%$ )であった。また、HOMOより高結合エネルギー側にあらわれる分子軌道準位のうち、 $-7.88\text{eV}$ ( $U5f=13.2\%$ ,  $02p(\text{NO}_3)=49.7\%$ ,  $02p(\text{ONO}_2)=12.4\%$ ,  $02p(\text{U}=0)=11.5\%$ ),  $-8.22\text{eV}$ ( $U5f=20.8\%$  +  $02p(\text{O}_2\text{NO})=28.3\%$   $02p(\text{U}=0)=20.5\%$  +  $02p(\text{H}_2\text{O})=17.8\%$ )の軌道準位はウランの5f軌道とウラニル酸素の2p軌道との結合性軌道、ウランの5f軌道と水分子酸素の2p軌道との反結合性軌道である。 $-9.28\text{eV}$ は、ウランの5f軌道とウラニル酸素の2p軌道( $U5f=19.8\%$  +  $02p(\text{U}=0)=44.5\%$  +  $02p(\text{H}_2\text{O})=25.5\%$ )、からなる反結合性軌道であり、 $-9.41\text{eV}$ の準位はウランの5f軌道と水分子の酸素の2p軌道との結合性軌道( $U5f=21.3\%$  +  $02p(\text{H}_2\text{O})=41.8\%$  +  $02p(\text{U}=0)=26.7\%$ )である。 $-9.65\text{eV}$ の準位は、ウランの5f軌道とウラニル酸素、水分子の酸素の2p軌道との反結合性軌道( $U5f=30.5\%$  +  $02p(\text{U}=0)=59.0\%$ )である。また、 $-9.79\text{eV}$ の準位には、ウランの6d軌道が含まれており、ウラニル酸素の2p軌道と結合性軌道( $U6d=24.1\%$  +  $02p(\text{U}=0)=69.3\%$ )を形成している。

このように被占軌道がウラン原子と結合する周辺の酸素との間でどのような化学結合性に寄与しているかを調べることは、硝酸ウラニルの結合特性を理解する上で特に重要であり、各分子軌道準位が結合性軌道であるか、それとも反結合性軌道であるかが、アクチノイド元素を含む錯体、化合物の安定性や化学反応性を理解するうえで不可欠である。

### 3.3 硝酸ウラニルの化学結合状態

Table-2に硝酸ウラニルクラスター内のウラン原子およびそれと結合する最近接酸素原子上に局在する有効電荷分布を示す。

Table-2 Effective charge distribution of uranyl nitrate

atom	effective charge
U	+0.836
O (O=U)	-0.295
O (O <sub>2</sub> NO)	-0.291
O (OH <sub>2</sub> )	-0.385

表から明らかなように、ウランの有効電荷は、+0.836であり、ウランと結合している周辺の酸素に電子が局在していることが分かる。また、ウラニル酸素と比較して水分子の酸素の有効電荷の絶対値が負側に大きくなっており、水分子の結合がイオン性の強いものであることを示唆している。一方、Mullikenのpopulation analysisの結果として得られる硝酸ウラニルクラスター内のウラン原子と最近接酸素原子間の結合電子数をTable-3に示す。

Table-3 Bond overlap population of uranyl nitrate

bond	bond overlap population
U=O	1.35
U=O <sub>2</sub> NO	0.806
U-OH <sub>2</sub>	0.403
O <sub>2</sub> =N	2.69

ここで得られる結合電子数は、共有結合性を示す指標の一つであり、表から明らかなように、水分子の酸素は硝酸の酸素やウラニル酸素と比べて弱くウランに結合していること、すなわち、共有結合性が弱いことが分かる。これは、結合電子数を比較することにより、分子内の各配位子の結合の強さを予測することが可能となることを表している。以上の解析結果から、硝酸ウラニル錯体の中で、ウラン原子と周辺の最近接酸素原子間の結合は、ウラニル酸素の共有結合性が強く、水分子の酸素および硝酸の酸素は共有結合性が弱く、むしろイオン結合性が強いことが明らかになった。

#### 4. ま と め

以上のように、硝酸ウラニルを例にとり、相対論DV-D S分子軌道法による計算結果について記述した。これまでに我々の共同研究者によって、この相対論DV-D S分子軌道法がアクチノイド化合物の光電子分光スペクトルの理論解析に有効であることが示されてきた[13, 14, 15, 16]。これは相対論DV-D S分子軌道法がアクチノイド化合物の電子状態を定量的議論できるレベルにあることを表している。今後は、同手法を応用してアクチノイド化合物の化学結合状態の解明や、反応性予測、バルクの物性予測等に応用する研究を重点的に進めるとともに、材料設計や5f電子系の基礎化学を充実させる必要性を痛感する。近年のアクチノイド化学に関する重要なトピックスの一つとして文部省の重点領域研究成果をまとめた報告書がある[17]。高純度のウラン化合物の調製技術の開発によって、これまで得られていた物性と異なる新事実が明らかにされている。これは、原研のアクチノイド化学の研究にとって極めて重要であり、試料調製技術の向上とそれに見合う実験レベルの向上を目指す必要性のあることを再認識させられる。そして、得られた精度の高い物性値と電子状態計算結果との対応から物性評価を行うことがアクチノイド化学の基礎的な理解につながるはずである。この相対論DV-D S分子軌道法を様々なアクチノイド化合物系に応用し、得られる知見を基にしてさらなる研究課題の発掘に取り組むことが、今後のアクチノイド化学にとって、さらに重要になると考えられる。

Table-3 Bond overlap population of uranyl nitrate

bond	bond overlap population
U=O	1.35
U=O <sub>2</sub> NO	0.806
U-OH <sub>2</sub>	0.403
O <sub>2</sub> =N	2.69

ここで得られる結合電子数は、共有結合性を示す指標の一つであり、表から明らかなように、水分子の酸素は硝酸の酸素やウラニル酸素と比べて弱くウランに結合していること、すなわち、共有結合性が弱いことが分かる。これは、結合電子数を比較することにより、分子内の各配位子の結合の強さを予測することが可能となることを表している。以上の解析結果から、硝酸ウラニル錯体の中で、ウラン原子と周辺の最近接酸素原子間の結合は、ウラニル酸素の共有結合性が強く、水分子の酸素および硝酸の酸素は共有結合性が弱く、むしろイオン結合性が強いことが明らかになった。

#### 4. ま と め

以上のように、硝酸ウラニルを例にとり、相対論DV-D S分子軌道法による計算結果について記述した。これまでに我々の共同研究者によって、この相対論DV-D S分子軌道法がアクチノイド化合物の光電子分光スペクトルの理論解析に有効であることが示されてきた[13, 14, 15, 16]。これは相対論DV-D S分子軌道法がアクチノイド化合物の電子状態を定量的議論できるレベルにあることを表している。今後は、同手法を応用してアクチノイド化合物の化学結合状態の解明や、反応性予測、バルクの物性予測等に応用する研究を重点的に進めるとともに、材料設計や5f電子系の基礎化学を充実させる必要性を痛感する。近年のアクチノイド化学に関する重要なトピックスの一つとして文部省の重点領域研究成果をまとめた報告書がある[17]。高純度のウラン化合物の調製技術の開発によって、これまで得られていた物性と異なる新事実が明らかにされている。これは、原研のアクチノイド化学の研究にとって極めて重要であり、試料調製技術の向上とそれに見合う実験レベルの向上を目指す必要性のあることを再認識させられる。そして、得られた精度の高い物性値と電子状態計算結果との対応から物性評価を行うことがアクチノイド化学の基礎的な理解につながるはずである。この相対論DV-D S分子軌道法を様々なアクチノイド化合物系に応用し、得られる知見を基にしてさらなる研究課題の発掘に取り組むことが、今後のアクチノイド化学にとって、さらに重要になると考えられる。



## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、相対論DV-D S分子軌道法の計算手法についてご指導下さいました、京都大学化学研究所の向山毅教授、中松博英先生、静岡大学理学部の関根理香助教授、理化学研究所の尾上順先生および京都大学大学院の足立裕彦教授に心からお礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- [1] J. Onoe, K. Takeuchi, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, R. Sekine, B. Kim and H. Adachi  
J. Chem. Phys. 99(9), (1993)6810.
- [2] P. Pepper and B. E. Bursten, Chem. Rev. 91(1991)719.
- [3] 足立裕彦：量子材料化学入門-DV-X $\alpha$ 法からのアプローチ(1991)三共出版。
- [4] 例えば、米澤貞次郎他著：量子化学入門(1983)化学同人。
- [5] J. Mayer, W. D. Sepp, B. Fricke and A. Rosen, Computer Phys. Commun.,  
54(1989)55.
- [6] M. Kurihara, H. Hirata, R. Sekine, J. Onoe, H. Nakamatsu, T. Mukoyama,  
H. Adachi and K. Takeuchi, to be submitted
- [7] N. K. Dalley, M. H. Mueller and S. H. Simonsen, Inorg. Chem., 10(1971)323.
- [8] J. C. Taylor and M. H. Mueller, Acta Cryst., 19(1965)536.
- [9] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, J. Chem. Phys., 65(1976)3629.
- [10] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23(1955)1833; 23(1955)1841; 23(1955)2338;  
23(1955)2343.
- [11] M. V. Ryzhkov, V. A. Gubanov and A. M. Rozen, Radiokhimiya, 32(1990)14.
- [12] M. V. Ryzhkov and V. A. Gubanov, J. Radioanal. Nucl. Chem., 143(1990)85.
- [13] J. Onoe, K. Takeuchi, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, R. Sekine and H. Adachi,  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 60(1992)29.
- [14] T. Mukoyama, H. Nakamatsu and H. Adachi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.,  
63(1993)409.
- [15] J. Onoe, K. Takeuchi, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, R. Sekine and H. Adachi,  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 70(1994)89.
- [16] M. Hirata, H. Monjyushiro, R. Sekine, J. Onoe, H. Nakamatsu, T. Mukoyama,  
H. Adachi and K. Takeuchi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. submitted
- [17] T. Kasuya, T. Ishii, T. Komatsubara, O. Sakai, N. Mori, T. Saso,  
"Physical properties of actinide and rare earth compounds"  
JJAP Series 8, (1993),

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、相対論DV-D S分子軌道法の計算手法についてご指導下さいました、京都大学化学研究所の向山毅教授、中松博英先生、静岡大学理学部の関根理香助教授、理化学研究所の尾上順先生および京都大学大学院の足立裕彦教授に心からお礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- [1] J. Onoe, K. Takeuchi, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, R. Sekine, B. Kim and H. Adachi  
J. Chem. Phys. 99(9), (1993) 6810.
- [2] P. Pepper and B. E. Bursten, Chem. Rev. 91(1991) 719.
- [3] 足立裕彦：量子材料化学入門-DV-X $\alpha$ 法からのアプローチ-(1991)三共出版。
- [4] 例えば、米澤貞次郎他著：量子化学入門(1983)化学同人。
- [5] J. Mayer, W. D. Sepp, B. Fricke and A. Rosen, Computer Phys. Commun.,  
54(1989) 55.
- [6] M. Kurihara, H. Hirata, R. Sekine, J. Onoe, H. Nakamatsu, T. Mukoyama,  
H. Adachi and K. Takeuchi, to be submitted
- [7] N. K. Dalley, M. H. Mueller and S. H. Simonsen, Inorg. Chem., 10(1971) 323.
- [8] J. C. Taylor and M. H. Mueller, Acta Cryst., 19(1965) 536.
- [9] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, J. Chem. Phys., 65(1976) 3629.
- [10] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23(1955) 1833; 23(1955) 1841; 23(1955) 2338;  
23(1955) 2343.
- [11] M. V. Ryzhkov, V. A. Gubanov and A. M. Rozen, Radiokhimiya, 32(1990) 14.
- [12] M. V. Ryzhkov and V. A. Gubanov, J. Radioanal. Nucl. Chem., 143(1990) 85.
- [13] J. Onoe, K. Takeuchi, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, R. Sekine and H. Adachi,  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 60(1992) 29.
- [14] T. Mukoyama, H. Nakamatsu and H. Adachi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.,  
63(1993) 409.
- [15] J. Onoe, K. Takeuchi, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, R. Sekine and H. Adachi,  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 70(1994) 89.
- [16] M. Hirata, H. Monjyushiro, R. Sekine, J. Onoe, H. Nakamatsu, T. Mukoyama,  
H. Adachi and K. Takeuchi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. submitted
- [17] T. Kasuya, T. Ishii, T. Komatsubara, O. Sakai, N. Mori, T. Saso,  
"Physical properties of actinide and rare earth compounds"  
JJAP Series 8, (1993),

付録

硝酸ウラニルの電子状態計算のための入力例

相対論 DV-D S 分子軌道計算用入力データの一例として、硝酸ウラニル用の一般入力データ (F 0 5) を以下に示す。

```

6  17  9  15  12  16  16  1
↑
└─ IOUT 出力ファイルなどの指定行

UO2(NO3)2(H2O)2 D2H symmetry      7.00000 -0.50000  10.000  0.0
↑                                ↑
└─ MMOL タイトル                  └─ ポテンシャルの指定 (原子間の領域)

SCFSQGRN  100  500 20000  099999  0  0 -3  0  0.10000E-03
↑          ↑      ↑      ↑          ↑
└─ MSCF 基底関数を発生させる条件 SCFS (分子中原子)、SCCS (孤立原子)
    NMAXK DV SAMPLE点数
    NTABPT 原子計算のMESH点数
    NCYCLE 収束計算の繰り返し数
    ↑
    └─ 収束判定条件

17  7  52  17  7  0
↑    ↑    ↑
└─ NAT クラスタ内の原子数とポテンシャル用原子を加えた総数
    └─ NDAT クラスタ内原子の種類の数とポテンシャル用原子を加えた種類の総数
        └─ NCORE 動径軌道関数の総数

1  92.0  2  8.0  2  8.0  3  8.0  3  8.0  4  8.0  4  8.0  4  8.0
↑
└─ NEQ 原子の種類番号 (1番目の原子が原子番号92のウランを表す)

4  8.0  5  8.0  5  8.0  6  7.0  6  7.0  7  1.0  7  1.0  7  1.0
7  1.0

190.00000  0  0  0.00000  0  0  0.00000  0  0  0.00000
↑
└─ TL クラスタ内の全電子数

0
    
```

↓ ウラン原子のディラックースレータ計算用データ

U HFS ATOM CALC.

1	500	31				
92.00000	0.70000	40.00000	32.00000	0.00000	0.00000	
1.0	0.0	0.5	-4307.00000	2.00000	0.00000	
2.0	0.0	0.5	-797.00000	2.00000	0.00000	
2.0	1.0	0.5	-625.00000	2.00000	0.00000	
2.0	1.0	1.5	-625.00000	4.00000	0.00000	
3.0	0.0	0.5	-200.00000	2.00000	0.00000	
3.0	1.0	0.5	-155.00000	2.00000	0.00000	
3.0	1.0	1.5	-155.00000	4.00000	0.00000	
3.0	2.0	1.5	-134.50000	4.00000	0.00000	
3.0	2.0	2.5	-134.50000	6.00000	0.00000	
4.0	0.0	0.5	-51.70000	2.00000	0.00000	
4.0	1.0	0.5	-45.00000	2.00000	0.00000	
4.0	1.0	1.5	-45.00000	4.00000	0.00000	
4.0	2.0	1.5	-27.60000	4.00000	0.00000	
4.0	2.0	2.5	-27.60000	6.00000	0.00000	
4.0	3.0	2.5	-15.20000	6.00000	0.00000	
4.0	3.0	3.5	-15.20000	8.00000	0.00000	
5.0	0.0	0.5	-12.60000	2.00000	0.00000	
5.0	1.0	0.5	-9.70000	2.00000	0.00000	
5.0	1.0	1.5	-9.70000	4.00000	0.00000	
5.0	2.0	1.5	-4.30000	4.00000	0.00000	
5.0	2.0	2.5	-4.30000	6.00000	0.00000	
5.0	3.0	2.5	-0.10000	1.28571	0.00000	
5.0	3.0	3.5	-0.10000	1.71429	0.00000	
6.0	0.0	0.5	-1.70000	2.00000	0.00000	
6.0	1.0	0.5	-1.10000	2.00000	0.00000	
6.0	1.0	1.5	-1.10000	4.00000	0.00000	
6.0	2.0	1.5	-0.10000	0.40000	0.00000	
6.0	2.0	2.5	-0.10000	0.60000	0.00000	
7.0	0.0	0.5	-0.10000	2.00000	0.00000	
7.0	1.0	0.5	-0.10000	0.00000	0.00000	
7.0	1.0	1.5	-0.10000	0.00000	0.00000	

000000000000000000000000000000000000

O HFS ATOM CALC.

2	500	4				
8.00000	0.70000	20.00000	32.00000	0.00000	0.00000	
1.0	0.0	0.5	-19.72000	2.00000	0.00000	
2.0	0.0	0.5	-1.07000	2.00000	0.00000	
2.0	1.0	0.5	-0.52000	1.33333	0.00000	
2.0	1.0	1.5	-0.52000	2.66667	0.00000	

0000

O HFS ATOM CALC.

3	500	4				
8.00000	0.70000	20.00000	32.00000	0.00000	0.00000	
1.0	0.0	0.5	-19.72000	2.00000	0.00000	
2.0	0.0	0.5	-1.07000	2.00000	0.00000	
2.0	1.0	0.5	-0.52000	1.33333	0.00000	
2.0	1.0	1.5	-0.52000	2.66667	0.00000	

0000

O HFS ATOM CALC.

4	500	4				
8.00000	0.70000	20.00000	32.00000	0.00000	0.00000	
1.0	0.0	0.5	-19.72000	2.00000	0.00000	
2.0	0.0	0.5	-1.07000	2.00000	0.00000	
2.0	1.0	0.5	-0.52000	1.33333	0.00000	
2.0	1.0	1.5	-0.52000	2.66667	0.00000	

0000

O HFS ATOM CALC.

5	500	4				
8.00000	0.70000	20.00000	32.00000	0.00000	0.00000	
1.0	0.0	0.5	-19.72000	2.00000	0.00000	
2.0	0.0	0.5	-1.07000	2.00000	0.00000	
2.0	1.0	0.5	-0.52000	1.33333	0.00000	
2.0	1.0	1.5	-0.52000	2.66667	0.00000	

0000

N HFS ATOM CALC.

6	500	4				
7.00000	0.70000	20.00000	32.00000	0.00000	0.00000	
1.0	0.0	0.5	-15.00000	2.00000	0.00000	
2.0	0.0	0.5	-0.85000	2.00000	0.00000	
2.0	1.0	0.5	-0.42000	1.00000	0.00000	
2.0	1.0	1.5	-0.42000	2.00000	0.00000	

0000

H HFS ATOM CALC.

7	500	1				
1.00000	0.70000	20.00000	32.00000	0.00000	0.00000	
1.0	0.0	0.5	-0.30000	1.00000	0.00000	

0

└─ NSYM 対称ブロックの数 (T SYM出力のブロック数)

2 0 0

└─ ISYML 使用するブロックには= 1、使用しないブロックには= 0を指定する。

1 1  
1 1

└─ JSYML 縮退度パラメータ

XVP, YVP, ZVP 構造座標データ			NEQ 原子指定
			↓
0.0000000000D+00	0.0000000000D+00	0.0000000000D+00	1
0.0000000000D+00	0.0000000000D+00	0.3345000000D+01	2
0.0000000000D+00	0.0000000000D+00	-0.3345000000D+01	2
0.0000000000D+00	0.4535000000D+01	0.0000000000D+00	3
0.0000000000D+00	-0.4535000000D+01	0.0000000000D+00	3
0.4309000000D+01	0.2020000000D+01	0.0000000000D+00	4
-0.4309000000D+01	-0.2020000000D+01	0.0000000000D+00	4
0.4309000000D+01	-0.2020000000D+01	0.0000000000D+00	4
-0.4309000000D+01	0.2020000000D+01	0.0000000000D+00	4
0.7897000000D+01	0.0000000000D+00	0.0000000000D+00	5
-0.7897000000D+01	0.0000000000D+00	0.0000000000D+00	5
0.5571000000D+01	0.0000000000D+00	0.0000000000D+00	6
-0.5571000000D+01	0.0000000000D+00	0.0000000000D+00	6
0.1504000000D+01	0.5711000000D+01	0.0000000000D+00	7
-0.1504000000D+01	-0.5711000000D+01	0.0000000000D+00	7
0.1504000000D+01	-0.5711000000D+01	0.0000000000D+00	7
-0.1504000000D+01	0.5711000000D+01	0.0000000000D+00	7
↓ EXALF (αの値)			
0.7000000000D+00			
↓ VECBAS DVサンプル点作成パラメータ (サンプル点のばらまき方を決める)			
0.0000000000D+00	0.0000000000D+00	0.0000000000D+00	
0.1364086018D+00	0.7000000000D+00	0.3000000000D+01	
0.1937116764D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.2510147509D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.3083178254D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.3656208999D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.4229239745D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.4802270490D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.5375301235D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.5948331980D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.6521362726D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.7094393471D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.7651279256D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.8208165041D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.8656123781D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.9104082520D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.9552041260D+00	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
0.1000000000D+01	0.7000000000D+00	0.1000000000D+01	
1 1 1 1	1 1 1		

SCF 回数 の 指定



31	100					
0.00000	7.00000	-0.50000	0.00000	0.00000	0.00000	
1.0	0.0	0.5	-4307.00000	2.00000	0.00000	
2.0	0.0	0.5	-797.00000	2.00000	0.00000	
2.0	1.0	0.5	-625.00000	2.00000	0.00000	
2.0	1.0	1.5	-625.00000	4.00000	0.00000	
3.0	0.0	0.5	-200.00000	2.00000	0.00000	
3.0	1.0	0.5	-155.00000	2.00000	0.00000	
3.0	1.0	1.5	-155.00000	4.00000	0.00000	
3.0	2.0	1.5	-134.50000	4.00000	0.00000	
3.0	2.0	2.5	-134.50000	6.00000	0.00000	
4.0	0.0	0.5	-51.70000	2.00000	0.00000	
4.0	1.0	0.5	-45.00000	2.00000	0.00000	
4.0	1.0	1.5	-45.00000	4.00000	0.00000	
4.0	2.0	1.5	-27.60000	4.00000	0.00000	
4.0	2.0	2.5	-27.60000	6.00000	0.00000	
4.0	3.0	2.5	-15.20000	6.00000	0.00000	
4.0	3.0	3.5	-15.20000	8.00000	0.00000	
5.0	0.0	0.5	-12.60000	2.00000	0.00000	
5.0	1.0	0.5	-9.70000	2.00000	0.00000	
5.0	1.0	1.5	-9.70000	4.00000	0.00000	
5.0	2.0	1.5	-4.30000	4.00000	0.00000	
5.0	2.0	2.5	-4.30000	6.00000	0.00000	
5.0	3.0	2.5	-0.10000	1.28571	0.00000	
5.0	3.0	3.5	-0.10000	1.71429	0.00000	
6.0	0.0	0.5	-1.70000	2.00000	0.00000	
6.0	1.0	0.5	-1.10000	2.00000	0.00000	
6.0	1.0	1.5	-1.10000	4.00000	0.00000	
6.0	2.0	1.5	-0.10000	0.40000	0.00000	
6.0	2.0	2.5	-0.10000	0.60000	0.00000	
7.0	0.0	0.5	-0.10000	2.00000	0.00000	
7.0	1.0	0.5	-0.10000	0.00000	0.00000	
7.0	1.0	1.5	-0.10000	0.00000	0.00000	
4	100					
0.00000	7.00000	-0.50000	0.00000	0.00000	0.00000	
1.0	0.0	0.5	-19.72000	2.00000	0.00000	
2.0	0.0	0.5	-1.07000	2.00000	0.00000	
2.0	1.0	0.5	-0.52000	1.33333	0.00000	
2.0	1.0	1.5	-0.52000	2.66667	0.00000	
4	100					
0.00000	7.00000	-0.50000	0.00000	0.00000	0.00000	
1.0	0.0	0.5	-19.72000	2.00000	0.00000	
2.0	0.0	0.5	-1.07000	2.00000	0.00000	
2.0	1.0	0.5	-0.52000	1.33333	0.00000	
2.0	1.0	1.5	-0.52000	2.66667	0.00000	

