

JNC ZJ 1400 99-028

ニアフィールドにおけるアクチニドコロイドの移行に
関する研究 (IV)

(核燃料サイクル開発機構 委託研究成果報告書)

1999 年 2 月

東京大学大学院工学系研究科
システム量子工学専攻
鈴木 研究室

本資料の全部または一部を複写・複製・転写する場合は、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquirers about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1149,
Japan

ニアフィールドにおけるアクチニドコロイドの
移行に関する研究 (IV)

(核燃料サイクル開発機構 委託研究成果報告書)

1999 年 2 月

東京大学大学院工学系研究科
システム量子工学専攻

鈴木 研究室

ニアフィールドにおけるアクチノイドコロイドの移行に関する研究 (IV)

鈴木 篤之[※]、長崎 晋也[※]

要 旨

前半部では、非結晶性鉄酸化物コロイド粒子への NpO_2^+ の吸着挙動に関して吸着平衡と吸着速度という2つの観点から検討を加えた。その結果、吸着挙動はバルク溶液とコロイド粒子外表面間の速い吸着と、コロイド粒子内のマイクロポアに拡散し吸着する遅い吸着の2つのステップから構成されることを明らかにした。また、外表面への NpO_2^+ の吸着が内圏型吸着であること、マイクロポア内の表面拡散係数が $2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ であることを示した。後半部では、*ab initio* 計算法を用い、数種類のウラニル錯体の振動数を評価しラマン分光などの実測結果と比較するとともにウラニルイオンの水和の影響について考察を行った。また、銀コロイド粒子へのウラニルイオンの吸着挙動の解析を行い、ラマン分光法の実験結果とも合わせて、内圏型での吸着の可能性が高くそのときの銀-ウラン原子間距離が 3\AA であると評価した。

本報告書は、東京大学工学部が核燃料サイクル開発機構の受託により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部
処分バリア性能研究グループ

※ 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻

MIGRATION BEHAVIOR OF ACTINIDE COLLOIDS IN NEAR-FIELD

Atsuyuki Suzuki[✉] and Shinya Nagasaki[✉]

Abstract

In the first part, the sorption equilibrium and kinetics of NpO_2^+ onto colloidal particles of poorly crystallized ferric oxide were studied by conducting batch experiment. The sorption process was characterized by two steps. The first step was a rapid reaction between the bulk solution and the external surfaces of the colloidal particles. In this step, NpO_2^+ was sorbed on the external surfaces by formation of an inner-sphere complex. The second step was a slow reaction wherein the NpO_2^+ diffused through micropores in the colloidal particles. The surface diffusion coefficient of NpO_2^+ was evaluated at $2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. In the second part, complex structure of uranyl ion was studied, especially from the viewpoint of vibration behavior, by using ab initio calculation. The calculation results were discussed by comparing with the experimental results from Raman spectroscopy. The effect of hydration in uranyl ion was also studied. Furthermore, the sorption of UO_2^{2+} onto Ag colloidal particles was analyzed. By combining with the experimental results, it was found that UO_2^{2+} was sorbed by an inner-sphere complex and estimated that the distance between Ag atom and U atom was 3Å.

This work was performed by the Faculty of Engineering, the University of Tokyo under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

✉ Graduate School of Engineering, the University of Tokyo

目 次

第1章 緒言	1
1-1 序	1
1-2 研究の目的	2
1-3 研究内容	2
1-4 研究スケジュール	3
第2章 亀裂岩石中におけるコロイドに助長された核種移行の 評価に関するコメント	4
第3章 アモルファス性第2鉄酸化物への NpO_2^+ の吸着	9
3-1 序	9
3-2 実験方法	10
3-3 結果と考察	14
3-4 結論	18
参考文献	19
図表	21
第4章 量子化学計算によるウラニルイオンとその錯体の計算	26
4-1 序	26
4-2 計算方法	29
4-3 結果と考察	32
4-4 結論	39
参考文献	40
図表	42
第5章 量子化学計算によるウラニルイオン吸着挙動の解明	53
5-1 序	53
5-2 計算法	53
5-3 結果と考察	55
5-4 結論	59
参考文献	60
図表	62

第1章 緒言

1-1 序

高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価を行うにあたっては、長期的な放射線の毒性を支配すると考えられるアクチノイド元素の人工バリアならびに天然バリアにおける地球化学的挙動を解明する必要がある。最近の地層処分多重バリアシステムの性能評価結果では、ホウケイ酸ガラスによる固化体、炭素鋼オーバーパック、ベントナイトで満たされた緩衝材などから構成される人工バリアシステムの外側境界において、放射線の毒性は年摂取限度を下回り、人工バリアを取り囲む母岩（天然バリア）へのほとんどすべての放射性核種の放出が抑制されることや、少なくとも100メートル程度の厚みの母岩であれば、放射性核種の減衰が期待でき、生物圏への放射線的影响は十分に低く抑えることができることが示されている。

このような性能評価において、現時点ではまだコロイドの影響に関する評価は組み込まれていない。地下水中でコロイドが形成された場合、核種の移行距離がイオン種として評価した場合に比べて大きくなることや、溶解度が熱力学的な予測よりも高くなることなどが知られている。人工バリア自体は、ベントナイトの膨潤性によりコロイド移行の障壁となり得るが、ニアフィールド領域から天然バリア領域、最終的な人間生活圏におけるコロイド形成とその移行の定量化とそのためのメカニズム解明は重要な検討課題である。

これまでの委託研究において、アクチニドのコロイド粒子への吸着（コロイド形成）へのレーザ分光法と量子化学計算の有効性を明らかにしてきている。また、吸着の定量化にあたっては、コロイド粒子表面の不均質性の影響を考慮する必要があることも指摘してきた。

1-2 研究の目的

ウランイオンのコロイド粒子への吸着構造を明らかにするために、ラマン分光法を用いて配位している水和物イオンや炭酸イオンの影響を検討するとともに、量子化学計算を適用してその妥当性を検討する。

また、ニアフィールドの地下水中でその存在が予想されるアモルファス性の第2鉄酸化物粒子へのネプツニウムイオンの吸着プロセスを検討し、擬似コロイド形成メカニズム解明のための知見を得る。

1-3 研究内容

本研究の研究内容は以下の通りである。

- (1) 単分散コロイドを作成しやすい金コロイド、銀コロイドへの U(VI)の吸着構造に関し、レーザラマン分光法を適用して吸着構造評価を行う。その構造を仮定して、量子化学に基づく分子軌道法計算から予測されるラマンシフト量を

評価し、吸着構造に関する知見を得る。

- (2) NpO_2^+ が地下水コロイドの一種であるアモルファス性第 2 酸化物コロイド表面に吸着して擬似コロイド化する場合、コロイド表面の不均質性（本研究では、吸着サイトの場所やコロイド粒子内の細孔を言うものとする）がどのような影響を及ぼすかを検討する。

1-4 研究スケジュール

本研究は以下のスケジュールにより実施した。

- (1) 平成 10 年 10 月～平成 10 年 12 月

ラマン分光実験と量子化学計算

- (2) 平成 10 年 10 月～平成 11 年 2 月

NpO_2^+ の吸着実験

- (3) 平成 10 年 2 月

報告書作成

第2章 亀裂岩石中におけるコロイドに助長された核種移行の評価に関するコメント

亀裂媒体あるいは多孔質媒体の区別なく、地下水におけるコロイド粒子の移行挙動に関しては、実験的研究もまた理論的研究もまだ十分ではなく、多くの場合現象論的観測結果であったり、理想的な系における相互作用を考慮した移行モデルであるに過ぎない。

コロイドの移行に関しては、動力炉核燃料開発事業団（現 核燃料サイクル開発機構）と東京大学工学部との委託研究に基づく研究成果としてこれまで報告してきた通り、核種がコロイドを形成しある大きさを有するようになることで Filtration 効果により核種が遅延する一方、核種移行に与えるコロイドの影響は Filtration 効果による遅延の増加だけではないことが明らかにされてきている。そして、コロイドが共存しそのコロイドとの相互作用が大きい系においては、アクチノイドイオンなどの溶存種—コロイド粒子—固相の3相間の相互作用を考慮する必要がある。すなわち、コロイドが無視できる場合には、アクチノイドイオンの固相への吸着と低溶解度によるアクチノイドの沈殿が主要な考慮されるべき因子である。しかし、地下水コロイドとの相互作用やアクチノイド真性コロイド形成が有意な場合、アクチノイドイオンの地下水コロイドへの吸着、コロイドの固相への吸着、コロイドの粒径変化およびコロイドの Filtration なども考慮しなければならない。また、これらの現象に関連してコロイド形成による遅延の減少についても定量化していくことが望まれるとともに地下水流速より速く移行する現象も考慮されなければならない。

モデル化に関しては、これまでに示された様々なコロイドの特異的な移行挙動を考慮にいれた解析を通しての検討が行なわれているが、Filtration の効果は考慮され

ていない場合が多い。移行性のコロイドへの吸着が増加すれば、破過曲線のピークは早い時点で現われるとともに、そのフラックスの大きさはコロイドが存在しない場合に比べてオーダーで増加することが予想される。確かに Filtration による遅延の効果が含まれていないため極端な例であるとは考えられるが、アクチノド元素は地下水条件あるいはペントナイト空隙水条件のような中性からアルカリ領域でそれ自体が真性コロイドを形成するとともに、共存する地下水コロイドと擬似コロイドを形成しやすいことから、コロイド形成を無視した移行解析は核種遅延を過大評価する可能性が極めて高いと考えられる。従って、より信頼性の高い移行解析を行なうためには、コロイドの移行特性に関する詳細な研究が今後とも不可欠であると言わざるえない。

このような観点から、本「亀裂岩石中におけるコロイドに助長された核種移行の評価」は、現時点での知見に基づき、主要核種が擬似コロイド化したときの影響評価例として Filtration を考慮しない場合が報告されている。この評価においては、下記の事項をより検討を加えていくことが望ましいと考えられる。

- ① 溶質成分の移行に関する Tang らの報告に示された解析解導出過程に基づきコロイド移行解析解を導出した結果が式 (14) であり、一方 Hwang らの研究で報告されている解析解（導出過程の記述はない）が式 (12) である。本文中でも言及されているが、これらの解析解はともに同じ移流拡散方程式から導かれたものであるにもかかわらず、 Kd_3 が式 (14) では誤差関数の分母に、式 (12) では分子に表れている。どちらが正しい解析解であるかの確認を要する。

- ② コロイドが存在しない系に関する評価では、 $\xi_1 = 0$ とすることで評価は可能であるが、D の計算上 $Kd_3 = 1$ としている。あくまで数学上の取り扱いとしては正しいが、論理としては不都合であって、式 (1) を最初から考慮しない方法での解の導出という手続きを踏むほうが良い。
- ③ Kd_2 の設定において、亀裂からマトリクス拡散した核種の収着性に基づいたとの根拠が述べられている。しかし、 Kd_2 とマトリクス拡散とは必ずしも一意対応していないのではないか。マトリクス拡散には岩石表面に吸着するプロセスと岩石内のマイクロポア中を拡散し、液相中に存在してはいるが安全評価として捉えたときには固相内に保持されていると考えても良いプロセスの集合ではないかと考えられる。一方 Kd_2 は亀裂中の地下水との間で固液界面を形成する岩石表面への吸着を表しているものと思われる。
- ④ レーザ回折式粒度分布測定装置により粒径分布を測定し、平均粒径として 300 nm を得、Stokes-Einstein 式からの拡散係数評価が行われている。レーザ回折式粒度分布測定装置では、大粒径のコロイド粒子の存在により小粒径のコロイド粒子の存在がマスクングされる可能性があることに留意を要する。また、レーザ回折式粒度分布測定装置により測定されるコロイド粒径が、Stokes-Einstein 式での半径として用いられるストークス半径と同等であるかどうかの判断も要する。またベントナイト起源コロイドが球形であるという仮定は、現時点ではやむ得ないものではあるが、今後より現実的な設定も検討すべきであろう。
- ⑤ Filtration 効果による遅延を考慮しない、報告されている Kd 値の中でも大きい値

を選択するなど、保守性を担保した解析を実施しているにも関わらず、Hydrodynamic chromatography によるコロイドの移行促進効果を考慮に入れていないのは矛盾するのではないか。不確実性はあるものの、コロイドの影響を最大限に考慮した場合にどの程度の影響が見積もられるかを知るためには、考慮すべきではないかと考える。

本評価は、あくまで現時点での知見に基づいた評価であり、今後より多くの実験的あるいは理論的研究の進展を受けて定量性の向上を図る必要がある。このような観点から、とくにコロイド移行解析モデル構築に関しては以下のような研究が必要になると考えられる。

① コロイド系に限定されないが、瞬時可逆吸着ならびにコロイドの安定性 (K_d の設定とも関係する) に関する研究が必要となる。コロイドとくに粒径の小さいコロイド粒子の場合は、表面活性が高く、また結合がバルク状態とは異なる (例えばバルクでは共有結合性であってもコロイドとはイオン結合性であるなど) 可能性もあり、バルクでの知見の延長で議論できない。また Filtration や崩壊連鎖などを考慮する場合には、瞬時可逆吸着が必ずしも保守的ではなくなるかもしれない。コロイド形成とその安定性の定量化が望まれる。

② コロイドのマトリクス拡散は無視しなければならないのか。これまでの評価では多くの場合、保守的な設定としてコロイド粒子のマトリクス拡散は無視してきているが、マトリクス拡散はコロイドの粒径分布と固相側のマイクロポアの孔径分

布に依存する。もし安全評価を行った際にコロイドの移行による影響が大きく安全裕度を見込めない場合でも、マトリクス拡散が保持・遅延を担保するかもしれない。

- ③ 実験側とのやりとりという観点からは、 ξ_1 、 Kd_2 、 Kd_3 など主要なパラメータを軸とした 3 次元あるいはそれ以上の次元空間での、コロイドの有意性領域図を作成しておく必要がある。これにより、どのような条件であれば安全評価上好ましくないのかが解析側から要求され、実験側は対象位置がそれに該当するのか否か、また重要なパラメータがいくらなのかを優先的に示すことができる。

その上で、コロイドの移行現象を実験条件を整理しつつ、注目すべき作用が浮き出るような実験を行い、そのメカニズムを解明し、Filtration や 3 相間での相互作用、Hydrodynamic chromatography などを考慮した移行モデルを構築することが不可欠である。実際、Nevada 核実験サイトでの Pu 挙動、Los Alamos での Pu や Am の移行、自己触媒的再臨界における Pu や U、Np の挙動など、コロイド粒子の移動、凝集、安定性に関する定量的評価の重要性が指摘され続けており、本評価研究がより定量的に展開されることが望まれる。

第3章 アモルファス性第2鉄酸化物への NpO_2^+ の吸着

3-1 序

高レベル放射性廃液中に含まれる Np-237 は、他の放射性核種に比べて絶対量は少ないが、 2.14×10^6 年という長半減期と酸化性雰囲気のもとでは5価が化学的に安定となり天然中を移行しやすい形態となることから、高レベル放射性廃棄物中では重要な放射性核種と位置づけられる[1]。したがって、高レベル放射性廃棄物地層処分地の安全評価を実施する場合には、 Np-237 (以下 Np) の表面水ならびに地下水での移行挙動を定量的に解明することが不可欠である[2]。

酸化性雰囲気下で、鉄を含有する1次鉱物の風化にともなって2次的な鉄酸化物が形成される。そして、これらの鉱物の沈殿は、表面水や地下水中で観察されている。このように形成された鉄酸化物の結晶度にはばらつきがあり、コロイド自体あるいはコロイドを被覆するものとして地下水中に存在しているものがある。このような鉄酸化物、とくに水酸化鉄は、天然水中で非常に有効なスカベンジャーとして作用することが知られている[3]。したがって、鉄酸化物への Np の吸着挙動解明は、天然水中における Np の移行挙動を定量化するために不可欠であると考えられる。これまでに Np の鉄酸化物への吸着に関しては多くの研究が行われてきており、 Np と鉄酸化物との間の吸着平衡が速く達成されるという仮定に基づいたモデルの構築も行われてきている[4]。

しかし、一般的に吸着平衡モデルではトレーサ元素の吸着分配を正確にシミュレ

ートできないとの批判もある[5,6]。平衡モデルによって正確にシミュレートできない理由の一つとして、吸着速度 (kinetics) の効果が無視しているためであるとの指摘がなされている[7,8]。砒素、ニッケル、カドミ、ストロンチウム、亜鉛といった無機系イオンの金属酸化物への吸着プロセスとして、2段階の反応プロセスにしたがっているのではないかとの報告がなされている[9-13]。そこには、速い吸着と遅い吸着がある。第1段階反応プロセスとは、速い吸着で、バルクの溶液相と固相の外表面吸着サイトとの間で成立する可逆反応であり、第2段階反応プロセスは、外表面に吸着した無機系イオンが酸化物中のマイクロポア中にゆっくりと拡散する遅い反応をいう。最近、Axe と Anderson は、Cd と Sr の第2鉄酸化物への吸着を実験的に研究し、この2段階反応プロセスを考慮することで反応速度の予測に成功した[9,10]。しかし、Np に関してはこのような観点からの研究は行われてきていない。したがって、鉄酸化物内部における Np の吸着、拡散、反応を理解する必要がある。

本章では、 $\text{pH}=4 \sim 8$ の領域で第2鉄酸化物への NpO_2^+ の吸着挙動をバッチ法によって検討し、 NpO_2^+ が他の無機系イオンと同様に2段階反応プロセスによって鉄酸化物へ吸着するのか否かを明らかにすることを目的とした。ここでは、Axe と Anderson が用いた実験手法と解析方法を流用することとした。

3-2 実験方法

3-2-1 試薬

Np-237 以外の試薬はすべて特級試薬で、購入したままの状態で使用した。水は、2度の蒸留操作の後、Milli-Q によってさらに蒸留することで準備し、その蒸留水を

使用する直前にポアサイズ 2 nm の限外フィルタで限外濾過して使用した。

Np-237 溶液は、1 M HNO₃ 溶液としてフランス LMRI より購入した。CMPO を用いて液液抽出を行うことで、Np(V)のストック溶液を作成した[14]。この液液抽出によって、Np(IV)、Np(VI)、娘核種が除去される。ストック溶液中の Np 濃度は 1×10^{-5} M であった。Np の酸化状態は分光測定により 5 価の NpO₂⁺であることを確認した。

第 2 鉄酸化物（以下、鉄酸化物）は、CO₂ フリーの窒素雰囲気中で作成した。作成にあたっては、Matijevic と Scheiner による FeCl₃-HCl 試薬系での作成方法[15]にしたがった。作成した鉄酸化物の結晶化度は XRD を用いて分析したが、その結果低結晶性の鉄酸化物であることを確認した。この試料中に含有される水分量を評価するために TG/DTA 分析を行った。その結果、1 g の鉄酸化物試料中に 17.1 重量%の水が含まれていることがわかった。この鉄酸化物を氷結させ、BET 法と水銀ポロシメータを用いて比表面積と細孔径分布の測定を行った。その結果、比表面積は 35.5 m²/g と評価された。また、空隙率は 0.5 であった。測定された細孔径分布の結果を図 3-1 に示す。図 3-1 より、大部分の細孔の直径が 10 nm よりも小さいことがわかる。溶液中における鉄酸化物粒子の粒径分布を粒度形を用いて測定した。測定結果を図 3-2 に示す。Matijevic と Scheiner によると、本方法で作成した鉄酸化物粒子は球形であると考えられる。

全実験は、高純度の窒素ガス（純度 = 99.999 %）を充填したグローブボックス内で実施した。溶液の pH はガラス pH 電極を用いて測定した。

3-2-2 NpO₂⁺の吸着実験

(1) pH 依存性

本項では、NpO₂⁺の鉄酸化物外表面への吸着に及ぼす pH 依存性を検討した。鉄酸化物を分散させた溶液をポリプロピレン容器に入れ、Np(V)ストック溶液をスパイクした。溶液の pH は、CO₂フリーの NaOH を用いて pH = 4 ~ 8 に調整するとともに、イオン強度に関しては、NaClO₄を用いて 1×10^2 M に調整した。Np と鉄の濃度はそれぞれ 1×10^8 M と 1×10^2 M であった。容器をしっかりと締め、4 時間ゆっくりと振盪した。4 時間経過後、遠心分離を行った。容器中の上澄み液から試料を採取し、ポアサイズ 2 nm の限外フィルタ (UFP1) を用いて固液分離を行った。採取した試料と限外濾過した後の濾液中に含まれる Np 濃度を、井戸型 Ge 半導体検出器 (核燃料サイクル開発機構殿貸与) を用いて評価した。容器の壁への Np の吸着は無視できることがわかった。限外フィルタへの Np の吸着による測定誤差を防止するために、Notsche[16]による濾過方法を採用した。本バッチ実験は、すべての条件で 3 回繰り返した。また、吸着に及ぼすイオン強度の影響を検討するために、1 M NaClO₄ 溶液中での Np の吸着量測定もあわせて行った。

(2) 吸着等温線

鉄酸化物の外表面へ NpO₂⁺が吸着する系における吸着等温線をバッチ法により測定した。鉄酸化物の分散溶液を、ポリプロピレン容器に添加し、Np(V)ストック溶液をスパイクした。本研究では、溶液の pH を CO₂フリーの NaOH を用いて pH = 6 に調整した。イオン強度は、NaClO₄を用いて 1×10^2 M に調整した。初期に添加した Np の濃度は、 1×10^9 M から 1×10^7 M とした。これらの濃度領域は、NpO₂OH (s) の溶解度[17]以下であると考えられる。鉄の濃度は 1×10^2 M とした。本研

究では、このように調整したポリプロピレン容器を 42 本準備し、それぞれの蓋をしっかりと締め、あらかじめ設定してある時間だけゆっくりと振盪した。ここでの設定時間は、1、2、4、24、48、96 時間とした。それぞれの設定時間が経過した後、初期に添加した Np 濃度が違い異なる 7 本の容器を取り出し、遠心分離した。それぞれの容器の上澄み溶液から試料を採取し、UFP1 を用いて限外濾過した。採取した溶液と限外濾過後の濾液中の Np 濃度を、井戸型 Ge 半導体検出器を用いて評価し、鉄酸化物に吸着した Np 量を計算した。その他の実験手法に関しては、すべて (1) で述べた手法と同様であった。

(3) マイクロポア中への拡散

一般に、バッチ実験による吸着実験では、最初に測定対象となるイオンを添加した後の濃度変化を追跡する。このような実験方法では、添加された Np が固相表面に吸着しつづけることで、固相表面と液相との間の固液界面において形成される Np の濃度勾配すなわち吸着の駆動力が時間とともに減少することになる。本研究では、Axe と Anderson[9]によってマイクロポア中へのイオンの拡散を測定するために提案された境界条件一定法を適用し、結晶化度が低い鉄酸化物中に存在するマイクロポアへの Np の拡散を測定した。この境界条件一定法では、液相中の Np 濃度を継続的に測定し、Np 濃度が低くなれば Np ストック溶液を添加して、常に液相中の Np 濃度がほぼ一定となるように維持されねばならない。本研究では、Np、鉄、NaClO₄ の初期濃度はそれぞれ 1×10^{-8} M、 1×10^{-2} M、 1×10^{-2} M とした。液相の pH は pH = 6 に調整した。このような条件のポリプロピレン容器を 15 本準備し、事前に設定した振盪時間の間、激しく振盪した。本研究では、設定時間を 1、12、48、96、120、240、360、480、600、840、1080、1320、1560、1800、1920 時間とした。それぞれの振盪

時間が経過した後、容器を遠心分離した。容器の上澄み溶液から試料を採取し、UFP1で限外濾過を行った。採取した試料と限外濾過後の濾液中の Np 濃度を、井戸型 Ge 半導体検出器で評価し、鉄酸化物中のマイクロポア内に拡散侵入した Np 量を計算した。再現性を確認するために、境界条件一定法は 2 回繰り返した。

3-3 結果と考察

3-3-1 pH 依存性と吸着等温線

Np の吸着割合の pH 依存性を図 3-3 に示す。4 時間の振盪時間の後、pH = 6 においては初期に添加した Np の約 75 % が吸着し、pH が 7 以上では 95 % 以上が吸着することがわかった。図 3-3 に見られる急激な S 字曲線は、 NpO_2^+ が低結晶性の鉄酸化物に対して強い吸着力を有することを示している。このことは、Girvin ら[4]の実験結果と定性的に一致する。さらには、イオン強度を変化させたときの結果からは、Np の吸着曲線に変化は観測されることがわかった。Mayes[8]によれば、内圏型吸着をするイオンの場合には、そのイオンの吸着の pH 依存性曲線が溶液のイオン強度の大きな変化にも関わらず影響を受けないことが報告されている。したがって、本研究結果は、 NpO_2^+ が低結晶性の鉄酸化物外表面に内圏型吸着によって吸着していることを示唆していると考えられる。 NpO_2^+ の内圏型吸着に関しては、 NpO_2^+ の石英への吸着においても同様に観測されている[19]。

本研究では、吸着等温線と吸着の kinetics に関する知見を得るために、Np 吸着の振盪時間依存性も測定した。図 3-4 に吸着等温線を示す。振盪時間を 1 時間から 96 時間まで変化させたにもかかわらず、Np の吸着量には変化は見られなかった。

Dzombak と Morel[20]は、Cd の鉄酸化物への吸着実験において、吸着平衡に至るのに要する時間は Cd 濃度の Fe 濃度に対する割合の上昇にともない増加し、本研究条件に近い Cd 濃度が 5.5×10^{-7} M、全 Fe 濃度が 5×10^{-3} M のときに擬似的平衡に達するのに要する時間が 4 時間以内であることを示した。本実験条件では、Np の鉄酸化物外表面への吸着が 1 時間以内に擬似的平衡に至るが、粒子内の拡散は有意には起こっていないものと考えられた。図 3-4 より、Np の吸着分配係数として $K_d = 2.2 \times 10^3$ ml/g が評価された。また、図 3-4 は、吸着した Np と液相中の Np の濃度が直線関係にあることを示している。

3-3-2 マイクロポアへの拡散

図 3-5 に、境界条件一定法により測定した Np の低結晶性鉄酸化物への吸着量の振盪時間依存性を示す。縦軸は、振盪時間 1920 時間のときの吸着量を 100 %としたときの各振盪時間における吸着割合を示している。液相中の Np バルク濃度を 1×10^{-8} M で一定にした場合には、液相中の Np 濃度は 1920 時間で一定となった。

Axe と Anderson の実験と解析手法[9,10]を考慮したとき、本研究で得られた実験結果は、 NpO_2^+ が低結晶性の鉄酸化物へ 2 段階プロセスを経て吸着していることを強く示唆しているものと考えられる。すなわち、第 1 段階は外表面への速い吸着であり、第 2 段階は鉄酸化物内部の内表面ならびにマイクロポア表面に存在する吸着サイトへの吸着であると考えられる。そして、この第 2 段階が吸着の律速となっている。本研究条件で、球形の低結晶性鉄酸化物内における Np のマスバランスの式は下記のように表記される。

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho \frac{\partial C_S}{\partial t} = \frac{\rho}{r^2} \frac{\partial \left(D_s r^2 \frac{\partial C_S}{\partial r} \right)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial \left(D_e r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right)}{\partial r}, \quad (1)$$

ここで、 C_A は溶液中の Np 濃度、 C_S は吸着した Np 濃度、 ε は空隙率 (本研究では $\varepsilon = 0.5$)、 D_s は表面拡散係数、 D_e は空隙内の実効拡散係数、 r は球内の半径方向位置をそれぞれ示す。本研究では、鉄酸化物の密度を $\rho = 1.75 \text{ g/cm}^3$ [9] と仮定した。Froment と Bischoff[21] は、マイクロポアが存在しマイクロポア内での吸着が起こるとき、表面拡散が支配的であると述べている。吸着等温線を仮定し、空隙内の拡散を表面拡散に比べて無視できると仮定すると、式 (1) を下記の初期条件、境界条件で計算することとなる。

$$C_S(r, 0) = 0$$

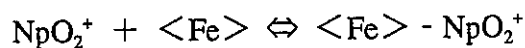
$$\partial C_S(0, t) / \partial r = 0$$

$$C_S(R, t) = C_0,$$

ここで、 R は球の半径、 C_0 は外表面に吸着した Np 濃度である。式 (1) の解は、

$$\frac{C_S}{C_0} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{R^2}\right), \quad (2)$$

となる。ここで、 $D = D_s / (1 + \varepsilon/\rho K C_0)$ である。K は



という吸着反応式の平衡定数を示す。ここで $\langle \text{Fe} \rangle$ は、低結晶性鉄酸化物上ならびに内部の有効な吸着サイトを示す。 C_t は、鉄酸化物中の全吸着サイトであり、有効吸着サイト数、つまり $\langle \text{Fe} \rangle$ 濃度とほぼ等しいと仮定した。したがって、 KC_t は吸着した Np 濃度と液相中の Np 濃度の比であり、これは図 3-5 より評価することができる。本研究の場合、 KC_t はさらに鉄酸化物内部に存在する吸着サイトの割合 (0.25) を掛ける必要がある。式 (2) を粒子体積にわたって積分することで、ある時刻 t において粒子に吸着している Np の量 M_s が下記により評価されることがわかる。

$$M_s = 4\pi C_0 \frac{R^3}{3} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{R^2}\right) \right]. \quad (3)$$

内部表面に吸着している Np の量は、この M_s を図 3-2 に示した粒径分布にしたがって全粒子粒径にわたって粒子数で掛け算し、それを積算することで評価されることになる。低結晶性鉄酸化物に吸着した全 Np 量は、この量に外表面に吸着した量を足し合わせて得られる。ただし、 D_s をフィッティングパラメータとして実験結果にフィッティングする必要がある。フィッティング結果を図 5-5 の実線として示す。このときの最適な NpO_2^+ の D_s は、 $D_s = 2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。フィッティング結果は、実験結果と比較的良く一致している。この一致は、 NpO_2^+ が低結晶性の鉄酸化物に対して 2 段階プロセスによって吸着していること、表面拡散に比べて空隙拡散の寄与は小さいことを示唆しているとも考えられる。本研究では、粒径分布として図 3-2 の実測結果を使用した。しかし、比較的粒径の大きな粒子が粒径の小さい粒子の存在をマスキングしている可能性は否定できないことには留意を要する。

また、図 3-3 の結果から、本実験条件ではマイクロポアへの拡散は 4 日目には起こっていないように見える。しかし、マイクロポアへの拡散が 4 日目以降に突然開始されるとは考えにくい。現時点では、低結晶性鉄酸化物への NpO_2^+ の吸着は 2 段階プロセスによって起こることは示すことができたが、第 2 段階がどの時点で開始されるかについては、今後さらに研究を要する。

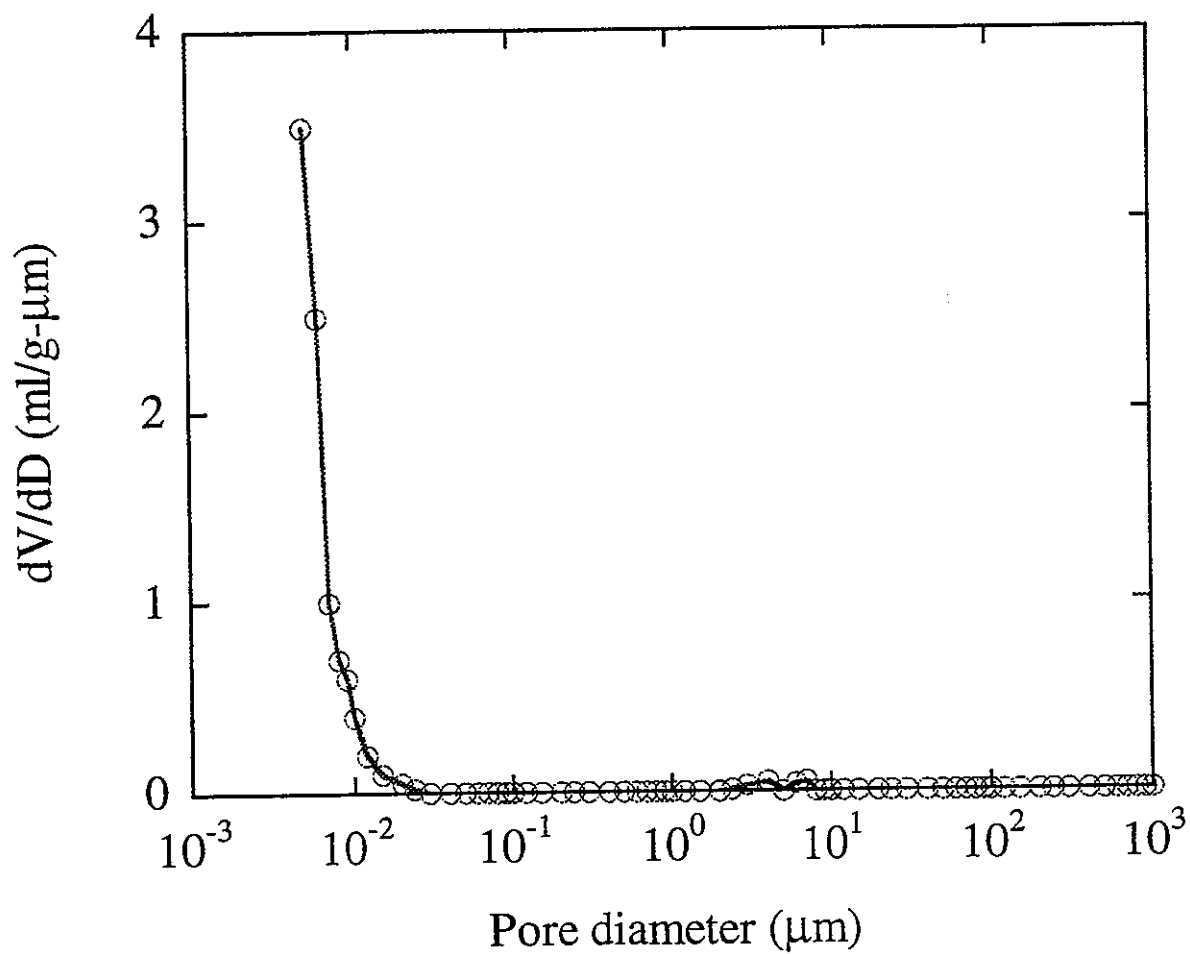
3-4 結論

本研究の結果、低結晶性鉄酸化物への NpO_2^+ の吸着が 2 段階プロセスによって起こることが強く示唆された。第 1 段階は、鉄酸化物の外表面やマクロポアへの速い吸着であり、第 2 段階は、鉄酸化物の内部表面やマイクロポアへの吸着・拡散であると考えられる。鉄酸化物の外表面への吸着は速く、1 時間以内に擬似的な吸着平衡に達する。吸着した Np 濃度と液相中に残存する Np 濃度との間には直線的な吸着等温線が得られ、吸着分配係数は $K_d = 2.2 \times 10^3 \text{ ml/g}$ であった。境界条件一定法を適用することで、律速反応であるマイクロポア中への拡散を検討した結果、本研究条件では、約 25 % の吸着サイトがマイクロポア内にあり、 NpO_2^+ とは 1920 時間で吸着平衡に達した。この 2 段階プロセスと鉄酸化物粒子内のマスバランスとから、拡散モデルを実験結果に適用した結果、計算結果と実験結果に良い一致が見られ、表面拡散係数として $D_s = 2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ を得た。

参考文献

- [1] J.I. Kim, Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides (Freeman, A.J., Keller, C., eds.), Vol. 4, North Holland, Amsterdam, 1986, Chap. 8.
- [2] J. Ahn, T. Ikeda, T. Ohe, T. Kanno, Y. Sakamoto, T. Chiba, M. Tsukamoto, S. Nakayama, S. Nagasaki, K. Banno and T. Fujita, *J. At. Energy Soc. Japan*, 37 (1995) 59 (in Japanese).
- [3] E.A. Jenne, *Symposium on Molybdenum in the Environment*, Dekker, 1977.
- [4] D.C. Girvin, L.L. Ames, A.P. Schwab and J.E. McGarrah, *J. Colloid Interface Sci.*, 141 (1991) 67.
- [5] J.S. Herman, *Eng. Geol.*, 26 (1989) 301.
- [6] R.J. Serne, R.C. Arthur and K.M. Krupka, NUREG/CR-558, Pacific Northwest Laboratory, 1990.
- [7] A.N. Sharpley, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51 (1987) 912.
- [8] M. Sayin, A.R. Mermut and H. Tiessen, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54 (1990) 1298.
- [9] L. Axe and P.R. Anderson, *J. Colloid Interface Sci.*, 175 (1995) 157.
- [10] L. Axe and P.R. Anderson, *J. Colloid Interface Sci.*, 185 (1997) 436.
- [11] G.W. Bruemmer, J. Gerth and K.J. Tiller, *J. Soil Sci.*, 39 (1988) 37.
- [12] C.C. Fuller, J.A. Davis and G.A. Waychunas, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57 (1993) 2271.
- [13] G.A. Waychunas, B.A. Rea, C.C. Fuller and J.A. Davis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57 (1993) 2251.
- [14] D.S. Wisnubroto, S. Nagasaki, Y. Enokida and A. Suzuki, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 11 (1993) 377.
- [15] E. Matijevic and P. Scheiner, *J. Colloid Interface Sci.*, 63 (1978) 509.
- [16] H. Nitsche, *Radiochim. Acta*, 52/53 (1991) 3.
- [17] V. Neck, J.I. Kim and B. Kanellakopoulos, *Radiochim. Acta*, 56 (1992) 25.

- [18] K.F. Hayes, Ph.D. thesis, Stanford University, Stanford, 1987.
- [19] S.Tanaka, S. Nagasaki, H. Itagaki and M. Yamawaki, *Proc. 1989 Joint Inter. Waste Management Conf.*, II (1989) 375.
- [20] D.A. Dzombak and F.M.M. Morel, *J. Colloid Interface Sci.*, 112 (1986) 588.
- [21] G.F. Froment and K.B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, 1990.



⊠ 3-1 Pore size distribution of freeze-dried poorly crystallized ferric oxide by using a mercury porosimeter.

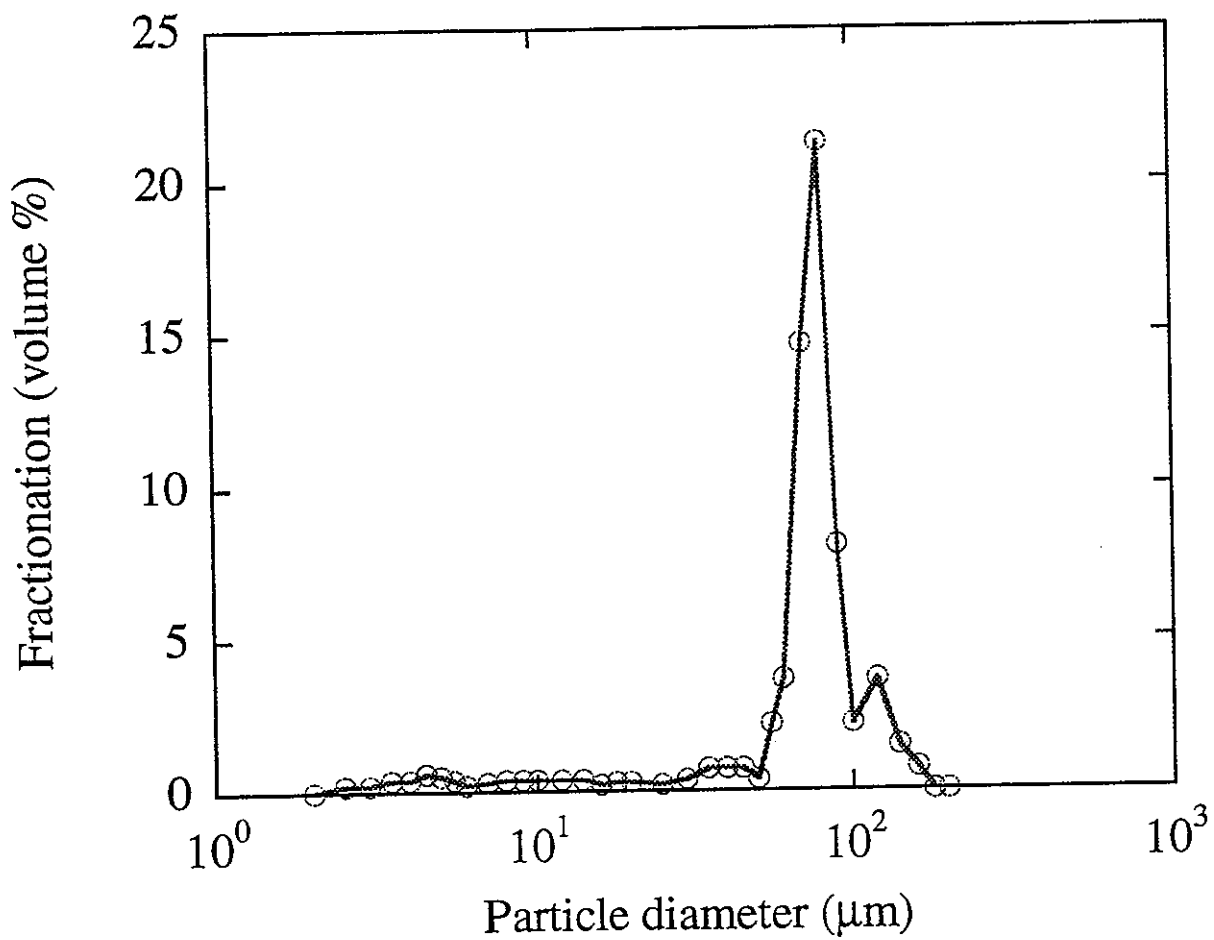


图 3-2 粒子尺寸分布 of poorly crystallized ferric oxide in an aqueous phase.

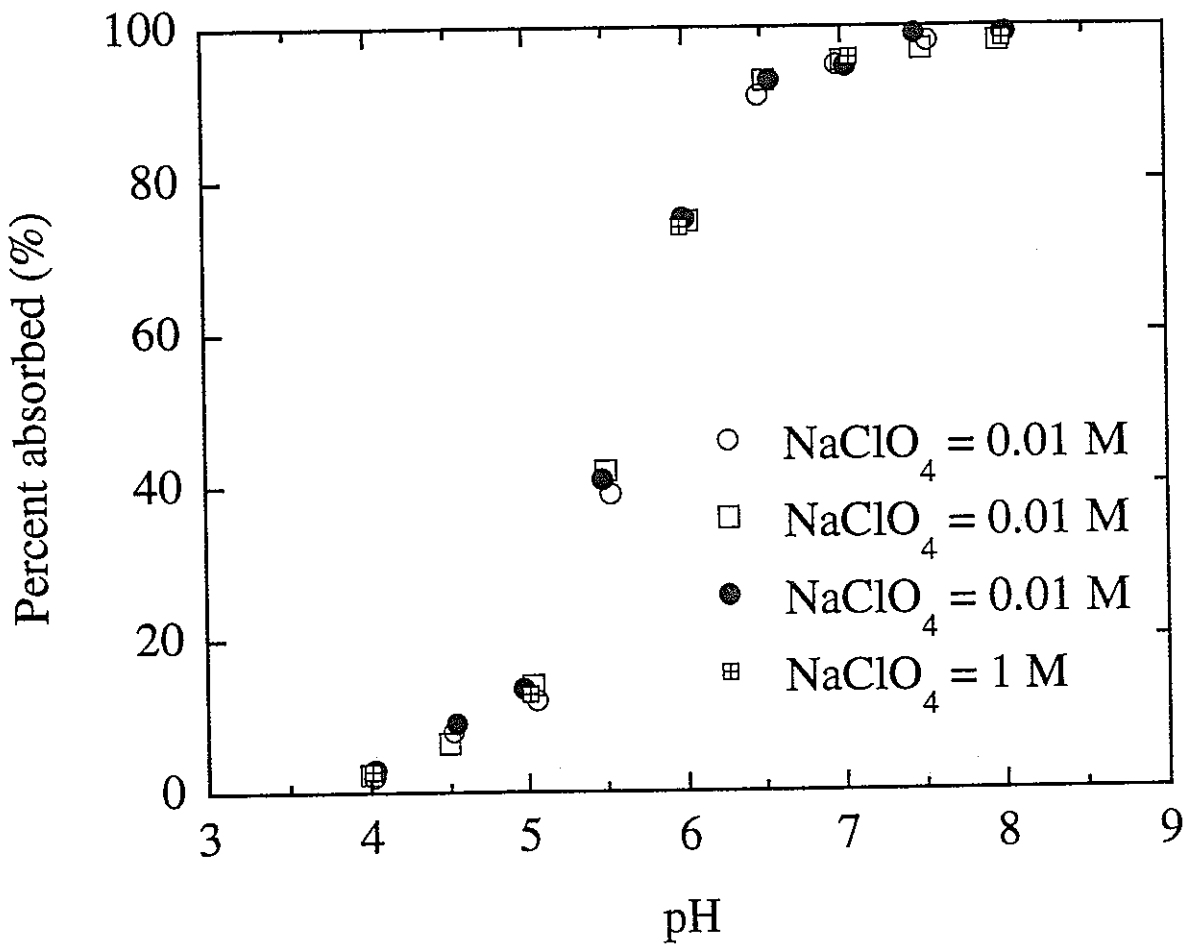
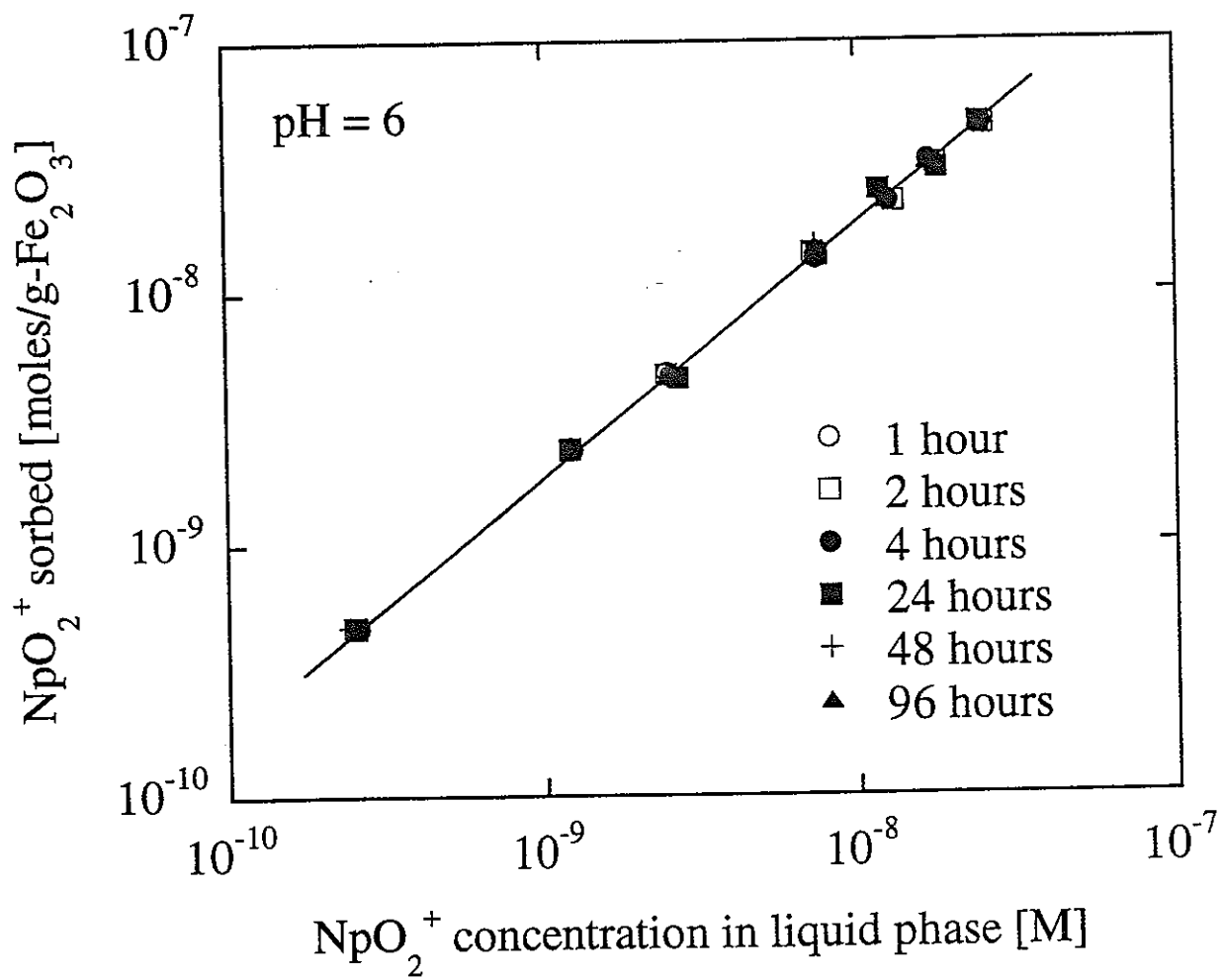
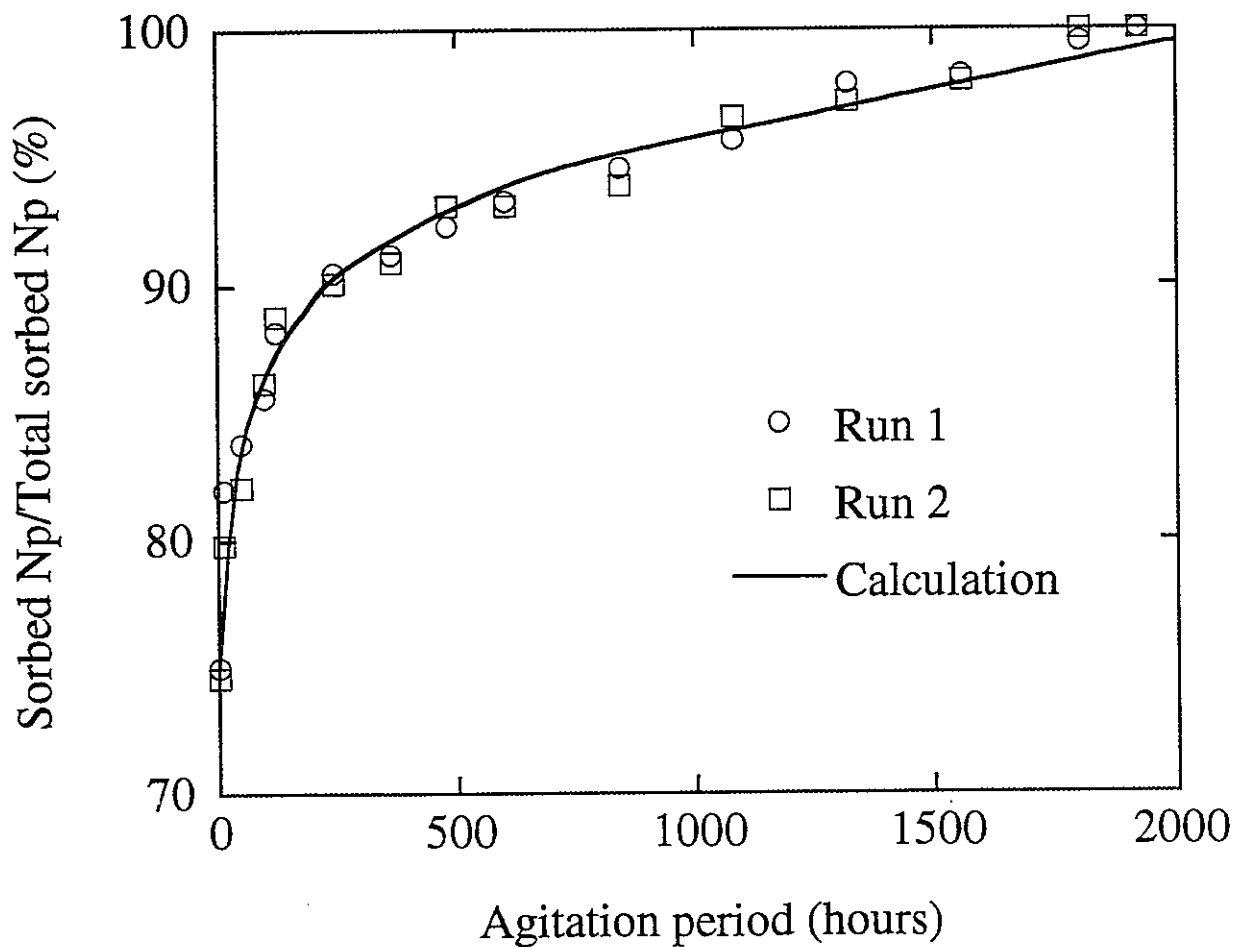


Fig 3-3 pH dependence of Np sorption on external surface of poorly crystallized ferric oxide. Experiments were performed in a glove box (< 1 ppm O₂) filled with highly pure nitrogen (purity = 99.999 %) at 25 °C. The concentrations of Np and Fe were 1 x 10⁻⁸ and 1 x 10⁻² M, respectively.



⊠ 3-4 Isotherm of Np sorption on external surface of poorly crystallized ferric oxide at pH = 6.



3-5 Fractionation of Np sorbed on poorly crystallized ferric oxide by a constant boundary condition technique at pH = 6. Solid line represents the calculated amount of Np sorbed. Vertical axis represent the ratio (%) of Np sorbed at each time to Np sorbed at 1920 hours.

第4章 量子化学計算によるウラニルイオンとその錯体の計算

4.1 序

ここ5年ほどの間の量子化学計算の分野の発展には、めざましいものがある。特に、有機化学やバイオテクノロジーの分野におけるその進歩は目覚ましく、今や、ある分子の構造を入力するだけで、その分子の毒性（発ガン性、皮膚刺激性、最大耐用量など）を評価できるほか、溶解度なども予測できるようになっている。量子化学計算を用いることで、実験に必要とされる約10分の1のコストで同じことができってしまう場合もある。有機化学の研究者の中には、もはや計算化学が実験化学を駆逐したと言ってはばからない者もいる。

ここ数年の計算化学の大きな進歩は、もちろん理論化学者による永年の努力によるところも大きいですが、やはりコンピューター技術の飛躍的進歩に依るところが大きいだろう。「計算化学」はもともとは少数の化学者が細々としてきたものであった。その考え方は、分子やその集合体の性質や挙動は、本来物理学の基本法則によって完全に先験的に記述されるはずである、とするものである。1929年にDiracは「理論化学計算に必要とされる物理学の法則の大部分と化学則のすべては、数学モデルによって記述することが可能である。」と述べている[1]。しかし、これに引き続くDiracの次の言葉は「Diracの悲観論」として長年知られてきた言葉である。「しかしながら、これらの数学モデルを正確に解こうとすれば、それに必要とされる計算式はあまりに複雑すぎる。」このことからDiracは、計算化学によって解くことのできる系は高々4原子系程度であるだろうと予測した。

1950年代に入っても、計算化学に対する悲観的な見方は変わらなかったが、それは理論計算をおこなう上で必要とされる計算が、当時の計算機の性

能から考えればあまりにも膨大すぎたからであろう。Boys は「エネルギーや波動関数の評価にあたっての唯一の問題は、必要とされる膨大な計算量である。」と述べている[2]。こうした考え方は 1967 年に Mulliken によっても確認された[3]。「障害はひとつしかない。計算時間である。」Clementi も同じ考え方ではあったが、もっと楽観的であった。「我々は何でも計算できる。」[4]。

コンピュータが予想外に早く発達したため、計算化学は当初予期されたよりも早くに実用レベルに達した。1998 年のコンピュータは 1950 年のその $10^9 \sim 10^{10}$ 倍近くも高速になっており、今やジャイアントフラレン (C が 540 個) の物性を理論計算可能なまでになっている。また、計算化学は早い時期より新薬創製を狙っていたが、すでにはじめから終わりまで完全にコンピュータドラッグデザインのみによって発見された薬が臨床試験段階にまで進んでおり[5]、有機化学の分野においては計算化学の応用には目覚ましいものがあるのは、前述の通りである。

しかしながら、アクチニド元素を含むような系に対する計算化学の応用例は少なく、特に実験化学者からのアプローチは極めて少ない[6-8]。これは、第 1 に原子番号の大きな元素のパラメータ (基底関数など) の開発が常に後回しにされてきたこと、第 2 に原子番号の大きな元素については相対論の効果が無視できないほど大きくなるため、その取り扱いが理論化学者サイドにおいても容易でなかったこと、第 3 に放射化学やアクチニド化学の実験研究者に理論化学に精通した研究者が殆どいなかったこと、そして第 4 に計算をおこなう上でのグラフィカルユーザインターフェース (GUI) に大きな立ち後れがあったことなどが挙げられよう。しかしながら、Macintosh OS と Windows の OS 競争に刺激され、今やこれらの OS 上で動く計算化学アプリケーションが数多く出てきている。すでに、Windows 画面上で動く半経験的分子軌道法ソフト MOPAC が、WinMOPAC として富士通より販売されている他、量子化学計算コード

Gaussian を販売している Gaussian Inc.もワークステーション上で Gaussian を操作するためのインターフェースとして Gauss View を販売している。また、Oxford Molecular 社(日本での販売代理はソニーテクトロニクス社)では、MOPAC, ZINDO, Mulliken, 拡張ヒュッケル法, 分子力場法, 分子動力学法など、様々な分子軌道・分子力場・分子動力学計算コードをパソコン上で簡単に操作できる GUIとして CAChe を販売している。

画像表示が簡単になったことは、計算化学の原理をブラックボックスにして計算していいことにはならない。そのような使い方には常に誤用の危険性がつきまとう。なぜなら、計算化学は実用的方法論としては未だ完成しておらず、いかなる手法を用いたにしても常に相当な制限がつきまとうからである。しかしながら、計算化学的手法の実験化学者サイドからの利用はいずれにせよ必要不可欠である。それは、実験化学者が理論計算をおこない、理論計算の結果と実験結果の比較をおこない、その比較の結果や計算プログラムに対する批判をその開発者である理論化学者側に返すことが、プログラムの開発者・利用者双方にとって有益であることが疑いもないからである。アクチニド化学の研究における計算化学的手法の立ち後れは、まさに計算化学屋と実験化学屋の接点のなさに依るところが大きかったと考えられる。

本委託研究においては様々なウランの錯体について、特にその振動波数の計算から、理論計算の結果と実験結果の比較をおこない、理論計算で求まる波数などの計算値と実験値の相関について検討した。中でも、計算結果に与えるウランの水和の影響について特に注目し、その影響の程度について評価した。

4.2 計算手法

4.2.1 ab initio Hartree Fock 法

本研究においては、ab initio Hartree Fock 法を用いて計算をおこなった。

ab initio Hartree Fock 計算とは、Hartree Fock Roothaan の方法 (Hartree Fock 法) を「はじめから(ab initio)」解く方法である[5]。計算量を軽減するために Slater 行列式に用いる分子軌道の基底として、計算の容易なガウス型基底関数を用いる場合が殆どであり、本研究で用いたすべての基底関数もガウス型である。ab initio 計算は、近似は使うが経験的なパラメータは一切用いない、非経験的分子軌道法である、と考えられている。しかし、ab initio 法で用いられる基底関数のエクスポネントや縮約係数も、結局は原子レベルでのパラメータであるとする考え方もあり、そうした考え方を取る研究者は ab initio 法も非経験的分子軌道法ではない、と考えている[5]。

ところで Hartree Fock 法では、同種スピンを有する電子間の相関 (クーロン相互作用) は Pauli の原理の適用で取り込んでいるが、異種スピンを有する電子間の相関は考慮していない。したがって電子相関を取り込んだより正確な計算をおこなう際には、たとえば2次、3次、4次、5次の Møller Plesset の摂動(MP2, MP3, MP4, MP5)計算などを実行する必要がある。

電子相関を考慮した計算は常に計算量が膨大になるために、大きな分子について計算するのは困難である。ab initio 計算を行う際には、どの基底関数を用いて、どの程度の精度 (計算の収束レベルなど) で計算をおこなったのかなどを常に把握する必要があり、そうすることで得られた結果がどの程度の精

度のものかを把握することができる。

4.2.2 有効内殻ポテンシャル(ECP)近似[9]

原子価の概念によれば、原子の一番外側の原子価殻にある電子のみが化学結合に関与する。これに基づいて、拡張ヒュッケル法や各種の半経験的分子軌道法においては、原子価電子だけを計算に採り入れている。ab initio 法においても、価電子のみ（あるいは価電子とその内側のいくつかの電子のみ）を考慮する近似法があり、有効内殻ポテンシャル(effective core potential, ECP)法などと呼ばれる。この手法では、系のハミルトニアン H^{ECP} は、原子価電子 n_v 個だけで表され、

$$H^{ECP} = \sum_{\mu=1}^{n_v} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mu} - \sum_{\alpha} V_{\alpha}^{ECP}(\mu) \right] + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{(Z_{\alpha} - n_{\alpha})(Z_{\beta} - n_{\beta})e^2}{R_{\alpha\beta}}$$

となる。ここに、最終項は、荷電 Z_{α} の核を n_{α} 個の内殻電子が完全に遮蔽したと仮定したときの内殻と内殻の反発エネルギーを表す。有効内殻ポテンシャル V_{α}^{ECP} を決めるには、種々の方法が提唱されている。

この手法の一つの利点は計算時間の短縮である。基底関数として内殻電子を記述するものは省略できるので、たとえば 4-31G 基底関数の代わりに 31G あるいは 41G 基底ですむことになる。ab initio 計算の場合、2 電子積分は基底関数の数 n の 4 乗に比例した計算時間を要するから、基底関数を 30% 減らせば計算時間は 3分の1 から 4分の1 ですむことになる。U に対して全電子計算を行えば C に対する全電子計算の 10000 倍近い時間を要するが、ECP を用いる

ことで、全電子計算の数十分の1～数百分の1の計算時間に短縮される。

ECP を用いるもう一つの利点は、U のような重い原子で重要となる相対論効果を実質的に取り込める点にある。重い原子では、電子の内殻電子の速度が大きくなるので、Hartree Fock 式の代わりに、相対論のハミルトニアンを使った Fermi-Dirac の式を解く必要があるが、これは非常に困難である。ところが、本当に相対論が効いてくるのは内殻電子で、原子価の波動関数は必ずしも相対論の必要はなく、ただ内殻電子の相対論の効果を受けて、非相対論に比べて収縮していることが見いだされている。したがって、 V_{α}^{ECP} をうまく選んで相対論計算の結果を再現するにすれば、Hartree-Fock 法で実験とうまくあうようにすることができる。こうして選んだ V_{α}^{ECP} は、相対論有効ポテンシャルと言われ、第六周期の元素やアクチニド元素を計算する有力な計算手法になっている。

このように ECP は、計算時間の短縮と（相対論取り込みによる）計算精度の向上という、計算機科学では一般には二律背反とも思われる利点を、同時に実現する極めて希な手法である。しかしながら、ECP を用いた計算は、本来第一原理にのみ基づいて行うべきである *ab initio* 計算の考え方からはかなり離れたものであり、ECP 計算は半経験的分子軌道法に過ぎないとする批判があるのも事実である。

4.2.3 計算プログラム

計算には IBM 社の量子化学計算コード Mulliken2.0 を使用した。H,O,F,Cl については全電子計算で基底関数には 6-31G を使用し、U の計算には有効内殻ポテンシャル(ECP)近似を用いた。

分子の最適構造はエネルギーを最小化するように求められ、波数の計算は構造最適化された分子に対しておこなった。計算精度は、構造最適化計算が 0.001 Å、波数の計算が 1.5cm^{-1} と見積もられる(Mulliken2.0 マニュアルによる)。

4.3 結果と考察

4.3.1 水和した UO_2^{2+} と水和していない UO_2^{2+} の計算値の比較

まず、 UO_2^{2+} イオンの構造最適化と、その生成エネルギーおよび $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 対称伸縮振動の波数の計算を、様々な基底関数を用いておこなった。その結果を図 4.1 および図 4.2 に示す。電子相関を考慮した MP2 計算が Hartree Fock (HF) レベルの計算より低いエネルギーを与えている。変分原理によれば、近似的波動関数のエネルギーは真のエネルギーより必ず高い[6]。近似がよければよいほど、エネルギーは低くなり、真のエネルギーに近づく。したがって、より低いエネルギーを与える MP2 計算が Hartree Fock (HF) レベルの計算よりも高い精度を与えることが示されている。しかし、MP2 計算は極めて長い計算時間を要するため、以降の計算はすべて HF レベルで 6-31G の基底関数を用いておこなった。

次に、 UO_2^{2+} イオンの最適構造における U-O 結合距離と、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 対称伸縮振動の波数の値を表 4.1 に示す。水和水の存在を考慮しない計算においては、Pyykköらの既往の計算結果[10]とよく一致した結果を得られた。しかしながら、得られた U-O_{ax} の結合距離(U とジオキソ酸素との結合距離)は、EXAFS などにより実験的に測定された UO_2^{2+} イオンのそれよりも 4~5% 小さい値を示している[11-13]。水和の効果(溶媒の存在)を考慮しない溶液中のイオンの計

算は、ウラニルイオンの赤道面(equatorial plane)における水分子の存在を考えていないため、明らかに実際よりも短い U-Oax 距離を与えてしまうと考えられる。

溶液中の UO_2^{2+} イオンは、いくつかの水和水をその赤道面に有していると考えられている。その水和水の個数については様々な議論があり[14]、また溶液の種類や U の濃度など様々な因子にも左右されるが、第一水和圏における水和水の数としては 4, 5, 6 または 8 などが挙げられている。水和水は U に対して比較的弱く結合していると考えられるため、既往の UO_2^{2+} イオンの量子化学計算では水和水の存在は考慮されていない。しかしながら、4 ~ 8 個の弱い結合は 1 つの強い結合と同等の結合力にも相当すると考えられる上、この種のリガンド自身がウラニル全体の電子構造を形成する上でも重要であると考えられており[15]、したがって本研究においては第一水和圏の水和水を考慮した計算をおこなった。水和水の数については議論の余地が残されるところであるが、本研究においては水和数 6 を仮定した。計算に用いた水和した UO_2^{2+} イオンの構造を図 4. 3 に示す。

水和した UO_2^{2+} イオンの構造最適化と、O=U=O 対称伸縮振動の波数の計算の結果を表 4. 1 に示す。水和を考慮した結果、U-Oax の結合距離は長く(3%)、また波数の値は小さく(12%)なった。これは、ウラニルイオンの赤道面に水分子が配位したことによって、U-Oax が弱まったことによると考えられる。その結果、計算で求まる結合距離や波数の値は、実測値により近づいたことになり、またその影響は無視できない程度のものであることが明らかにされた。特に、振動波数の値は結合力のわずかな変化に対しても極めて敏感であり、振動波数の値としては極めて有意な 5cm^{-1} の変化も、U-Oax の結合距離に換算すると 0.002\AA の変化にしかならない[16]。これは、EXAFS の測定誤差の範囲内であり、このような小さな変化は通常観測できない。

さらに、ここでは水和した UO_2^{2+} イオンと水和していない UO_2^{2+} イオンについて、Mulliken の電子密度解析をおこなった。Mulliken の電子密度解析と実効電荷の計算結果を表 4. 2 に示す。水和を考慮しない計算結果については、Pyykköらの結果[10]とよい一致をみた。Mulliken の電子密度解析による UO_2^{2+} イオン中の U の実効電荷は 2.06 である。しかし、Choppin ら[17]によって溶媒抽出などによって実験的に求められた UO_2^{2+} イオン中の U の実効電荷は 3.3 である。Craw ら[18]は、Mulliken の電子密度解析は、アクチニド-酸素の分極を明らかに過小評価している、と指摘している。本研究では、水和水の存在を考慮して、 UO_2^{2+} イオンの実効電荷の評価を行ったが、U の実効電荷は 2.07 と U-O の分極はやはり見られなかった。

水和した UO_2^{2+} イオンと水和していない UO_2^{2+} イオンの Mulliken 電子密度の比較(表 4. 2)は、U-Oeq(U と水和水の O)結合への U の p 軌道の寄与を示唆している。6p セミコア殻の混成はよく知られており、ウラニルにおいては 6p 殻にホールを作り出す[10]。一方、7p 軌道は水和水のように離れて位置するリガンドとの結合には殆ど寄与できない。したがって、本研究の結果は、水和したウラニルにおいては、7p 電子が 6p ホールをうち消す役割を果たしていると言することができる。

4.3.2 ウラニル錯体の振動波数評価

次に、様々なウラニル錯体の振動波数の計算を、水和水の存在を考慮せずにおこなった。その計算結果を、実験による測定結果とともに表 4. 3 に示す。実験値の測定条件は文献[18]にある。この表は、計算で得られる波数の値は実験で得られる値より 14~37%大きいものであることを示している。さらに、

この表から、ウランに配位するリガンド（ここで言うリガンドに水和水は含まない）の数が多いうラニル種ほど、計算値が実験値により近いことが分かる。これは、リガンドの数が多いうラニル種ほど、計算上「無視」される水和水の数が少ないため、計算値が実験値に近くなるのだと考えられる。同じリガンドの数を有するウラニル種は、極めて近い $\nu_{\text{exp}}/\nu_{\text{calc}}$ 値を示している。たとえば、 UO_2OH^+ 、 UO_2Cl^+ 、および UO_2F^+ の $\nu_{\text{exp}}/\nu_{\text{calc}}$ 値はそれぞれ 0.78、0.78、および 0.77 である。つまり、リガンドの数が同じであれば、波数の計算値の実測値からのずれは、そのリガンドの種類などによらず、同じ程度のものとなる。このような、波数の値の計算値・実測値の相関は、量子化学計算を実験化学と結びつける上で極めて重要となると考えられる。

同じ計算を、次に水和水を考慮しておこなった。その結果を表 4.4 に示す。水和水の存在を考慮することによって、リガンドの数の異なる 4 つのウラニル種に対して、極めて近い $\nu_{\text{exp}}/\nu_{\text{calc}}$ 値を得られた。そして、水和水を考慮することで、リガンドの数に関わらず、常に近い $\nu_{\text{exp}}/\nu_{\text{calc}}$ 値を得られることが明らかにされた。しかしながら、計算で得られる波数の値は実験で得られる値より、まだ 15%~20% 高い値を示した。これは、HF 計算による波数の計算値には非調和項や電子相関が考慮されていないためである。一般に、非調和項や電子相関を考慮しない波数の計算の場合、 $\nu_{\text{exp}}/\nu_{\text{calc}}$ 値は 0.85~0.90 程度になることが経験的に知られている。

このように、これまではウラニル錯体の量子化学計算は困難であると考えられてきたが、ECP を取り込んだ *ab initio* Hartree Fock 法で計算される波数の値は、水和水の存在を考慮することで、実測値と相関を持たせることができることが示された。したがってこのような方法で計算をおこなうことで、赤道面に様々な配位子を持ったウランの無機・有機錯体についての知見をえることが可能だと考えられ、今後の応用が期待される。

4.3.3 ウラニル有機錯体の振動波数評価

ウランと有機物との相互作用は、ウランの地球化学的挙動を知る上で重要となる。その理由は、ウランが有機錯体を形成することで、地下水中のウランの濃度が著しく高くなる可能性があるからである。フミン酸を含む地層中の有機物とウランとの相互作用を調べるための、有機物の模擬物質として、シュウ酸、サリチル酸、フタル酸などが用いられてきた。本節においては、ウラニルイオンと、カルボキシル基やフェニル基を有する有機物の相互作用を、特にその振動波数から調べることを目的とした。シュウ酸、マロン酸、サリチル酸、テレフタル酸、およびフミン酸を試料として選定した。

ところで、 UO_2^{2+} イオンの対称伸縮振動(ν_1)の波数は 870cm^{-1} に観測される。これが、ウランの赤道面に様々なリガンドがつくことで、U-Oax 結合が弱まり、 ν_1 波数の値は短波数側にシフトする。そのシフト量は、配位したリガンドの種類に依るが、配位したリガンドの数とシフト量との間には線形な関係が成立することが知られている[18]。このことから、様々なウラニル錯体の ν_1 波数の値を調べることで、そのウラニル有機錯体の赤道面についての重要な情報を得ることができる。

図4.4にウランのシュウ酸、マロン酸、サリチル酸、テレフタル酸、およびフミン酸との錯体のラマンスペクトルを、シュウ酸、マロン酸、サリチル酸、およびテレフタル酸のラマンスペクトルと共に示す。これらのウラニル有機錯体のO=U=O対称伸縮振動の波数の値を表4.5に示す。この表より、本研究で対象としたウラニル有機錯体は、すべて近いO=U=O対称伸縮振動の波数の値を示すが、ウラニルサリチル錯体について得られた値は、他のウラニル有機錯体よりもやや大きいシフトを示しているのが分かる。

ウランに配位しているリガンドの数と、ラマン波数の 870cm^{-1} からのシフト量には線形な関係が成り立つことが知られていることから[18]、本研究の結果は、これらのウラニル有機錯体においては、リガンドの配位数がすべて同じ、すなわち一つのカルボキシル基が一つのウランに2座配位し、4員環を形成していると考えられる(図4.5-b)。シュウ酸ウラニルとマロン酸ウラニルの波数の比較から、カルボキシル基以遠の原子からのU=O結合への影響は小さいことがわかる。

一方、ウラニルサリチル酸のみ、波数のシフト量が他のウラニル有機酸より大きいのは、ウランとサリチル酸の結合においては、サリチルさんのフェニル基、カルボキシル基双方がウランに結合し、キレート6員環(図4.5-a)を形成していることを示唆していると考えられる。表4.5に示した、*ab initio*計算による構造最適化の結果も、シュウ酸ウラニル、マロン酸ウラニル、フタル酸ウラニルおよび2座配位のサリチル酸ウラニルに対してはU-Oax結合距離は近い値を得ているが、キレート環サリチル酸ウラニルのU-Oax結合距離は、やや長い値を得ている。図4.6に、シュウ酸ウラニルの構造最適化の例を示す。

フミン酸ウラニルは、波数のシフト量は、シュウ酸ウラニル、マロン酸ウラニル、フタル酸ウラニルよりは大きかったが、サリチル酸ウラニルよりは小さかった。フミン酸ウラニルも、フミン酸のカルボキシル基が2座配位してウランに結合しているが、フミン酸自身の分子量が極めて大きいため、シフト量が大きいのだと考えられる。フミン酸の一部のフェニル基はウランと結合しているとも考えられるが、その寄与は小さいものと考えられる。

ところで、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 対称伸縮振動の波数の実験値より、U-Oaxの結合距離を導き出すことが可能である。ウラニル $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ に対し、直線モデルを考え

れば、波数の値 ω_1 は、

$$\omega_1^2 = \frac{k \cdot (F_{U-O} + F_{O-O})}{16}$$

で与えられる。ここで、 F_{U-O} 、 F_{O-O} は、それぞれUとOおよび2つのOの間に働く力の定数を表す[19]。 F_{O-O} を無視すると、

$$F_{U-O} = 9.425 \times 10^{-6} \omega_1^2$$

を得る。ただし、ここで $k=(1302.9)^2$ とし、また単位はそれぞれ波数が cm^{-1} 、力の定数が $\text{mdyn}/\text{\AA}$ とする。一方、Jonesは経験式として、U-Oax結合距離と力の定数 F_{U-O} の間に、

$$R_{U-O} = 1.08 \cdot F_{U-O}^{-\frac{1}{3}} + 1.17$$

を得ている[20]。

この関係式を用いて、ラマン波数よりU-Oax結合距離を求めることができる。その結果を表4.5の中に示す。この結果は、Deneckeらによる実験結果[21]、すなわちウラニル有機酸におけるU-Oax結合距離は、EXAFSの測定誤差の範囲内である(したがって、その違いをU-Oaxの実測により見出すのは困難である)という結論、と一致している。しかし、U-Oax距離のずれとしては非常にわずかしが現れず、その差異を検出できないような系においても、ラマン波数には有意な違いとして現れることがここでは示され、ラマン波数測定によるウランの赤道面の評価が有効であることが再度示された。

しかしながら、ラマン波数より計算された U-Oax 距離と ab initio 計算により求められた U-Oax 距離との間には大きな開きが見られた。これは、主として ab initio 計算において取り込まれなかった溶媒効果によるところが大きいと考えられる。しかしながら、本研究の結果は、ラマン分光法・量子化学計算が、ウラニル有機錯体のみならず、様々なアクチニル無機・有機錯体の評価に適用可能であることを示したと考えられ、様々な応用が期待できるものと考えられる。

4.4 結論

ab initio Hartree Fock 計算により、様々なウラニル錯体の構造と振動波数の計算をおこなった。特に水和の効果を取り込むことによって、波数の実験値と計算値との間に相関が見出されることが明らかにされた。そして、水和の効果は無視できないほど大きく、またウラニル錯体の電子構造を正しく理解する上でも、水和の効果を取り込むことが重要であることが示された。

シュウ酸ウラニル、マロン酸ウラニル、サリチル酸ウラニル、テレフタル酸ウラニル、およびフミン酸ウラニルのラマンスペクトルの測定を行った。シュウ酸ウラニル、マロン酸ウラニル、テレフタル酸ウラニル、およびフミン酸ウラニルについては近いラマン波数の値が得られ、これらの錯体においてはカルボキシル基が2座配位でウランについていることが示唆された。サリチル酸ウラニルについては、これらよりやや小さい波数の値が得られ、カルボキシル基・フェニル基双方が関与して6員環を形成していることが示唆された。ab initio 計算の結果も、同様の考えを示唆した。

参考文献

- [1]Dirac,P.A.M.Proc.Roy.Soc.Ser.A 123,714-733 (1929).
- [2]Boys,S.F.Proc.Roy.Soc.Ser.A 200,542-554 (1950).
- [3]Mulliken,R.S.Science 157,13-24 (1967).
- [4]Clementi,E.J.Phys.Chem.54,2122-2134 (1980).
- [5]大澤映二、平野恒夫、本多一彦、「計算化学入門」、講談社サイエンティフィック、東京(1994).
- [6]Oda,Y., Funasaka,H., Nakamura,Y., Adachi,H., J.Alloys Compounds 255,24 (1997).
- [7]Hirata,M., Sekine,R., Onoe,J., Nakamatsu,H., Mukoyama,T., Takeuchi,K., Tachimori,S., J.Alloys Compounds 271-273, 28 (1998).
- [8]Hirata,M., Monjyushiro,H., Sekine,R., Onoe,J., Nakamatsu,H., Mukoyama,T., Adachi,H., Takeuchi,K., J.Electron Spectrosc.83, 59 (1997).
- [9]米澤貞次郎、永田親義、加藤博史、今村詮、諸熊奎治、「量子化学入門」、化学同人、京都(1995).
- [10]Pyykko,P., Li,J., Runeberg,N.,J.Phys.Chem. 98, 4809 (1994).
- [11]Dent,A.J.,Ramsay,J.D.F., Swanton,S.W., J.Colloid Interface Sci., 150, 45 (1992).
- [12]Hudson,E.A., Terminello,L.J., Viani,B.E., Reich,T., Bucher,J.J., Shuh,D.K., Edelstein,N.M., Mat.Res.Soc.Symp.Proc.375 (D.L.Perry Eds.), Materials Research Society, Pittsburgh, 1995, pp235
- [13]Reich,T., Denecke,M.A., Pompe,S., Bubner,M., Heise,K., Schmidt,M., Brendler,V., Baraniak,L., Nitsche,H., Allen,P.G., Bucher,J.J., Edelstein,N.M., Shuh,D.K., Characterization of the Interaction of Uranyl Ions with Humic Acids by X-ray Absorption Spectroscopy In: Synchrotron Radiation Techniques in Industrial, Chemical, and Materials

Science, (DiAmico Eds) Plenum Press, New York, 1996, pp215

[14]Garnov,A.Yu., Krot,N.N., Bessonov,A.A., Perminov,V.P.,
Radiokimiya 38,428-433 (1996)(in Russian).

[15]Walch,P.F. ,Ellis,D.E., J.Chem.Phys. 65, 2387 (1976).

[16]Tsushima,S., Nagasaki,S., Tanaka,S., Suzuki,A., Czechoslovak J.Phys.
(Proc. 13th Radiochem. Conf., April 19-24 1998, Marianske Lazne and
Jachymov, Czech Republic), in press.

[17] Choppin,G.R., Rao,L.F., Radiochim. Acta 37, 143 (1984).

[18] Nguyen-Trung,C., Begun,G.M., Palmer,D.A., Inorg.Chem. 31, 5280
(1992).

[19] Faulques,E., Russo,R.E., Perry,D., Spectrochim. Acta 49A, 975-983
(1993).

[20]Jones,L.H.: Spectrochim. Acta 15, 409-411 (1959).

[21]Denecke,M.A., Pompe,S., Heise,K.H., Reich,T., Bernhard,G.,
Nitsche,H.: EXAFS Studies on Anhydrous Complexes of Uranyl and
Orthosubstituted Benzoic Acid, Annual Report 1995,
Forschungszentrum Rossendorf e.V., pp.87 (1995).

表4. 1. 水和していない UO_2^{2+} と水和した UO_2^{2+} の計算値の比較

method	hydration	U-Oax	U-Oeq	ν_1	ν_2	ν_3	ref
HF	considered	1.696Å	2.586Å	1058 cm^{-1}	---	1140 cm^{-1}	
HF	not considered	1.645Å	---	1195 cm^{-1}	289 cm^{-1}	1280 cm^{-1}	
HF	not considered	1.684Å	---	1156 cm^{-1}	264 cm^{-1}	1209 cm^{-1}	1
experiment	---	1.77Å	2.40Å	---	---	---	28 ^a
experiment	---	1.78Å	2.41Å	---	---	---	29 ^b
experiment	---	1.77Å	2.42Å	---	---	---	30 ^c
experiment	---	---	---	874 cm^{-1}	253 cm^{-1}	963 cm^{-1}	31 ^d
experiment	---	---	---	870 cm^{-1}	177 cm^{-1}	931 cm^{-1}	32 ^e

a uranyl nitrate solution (pH 1.8, U:0.5mol dm^{-3})

b approximately equal mixture of the fully hydrated and monochloride species

c uranyl nitrate solution + acetic acid (pH 0.5, U:0.05 mol dm^{-3} , calculated speciation UO_2^{2+} 100%)

d $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ in water solution

e combined from several measurements

表 4. 2 UO_2^{2+} の Mulliken 電子密度解析の結果

method	hydration	q_u		$q_{O_{ax}}$		$q_{O_{eq}}$	ref
HF	considered	2.07	s 2.10 p 5.99 d 1.40 f 2.43	-0.35	s 4.01 p 4.34	-0.90	
HF	not considered	2.06	s 2.03 p 5.83 d 1.36 f 2.71	-0.03	s 4.00 p 4.03	---	
HF	not considered	2.08		-0.04		---	1
experiment	---	3.3		---		---	31

表4. 3 ウラニル錯体の波数の計算値と実測値
(水和を考慮せず)

ligand	species	experimental [34]	calculated	$\nu_{\text{exp}}/\nu_{\text{cal}}$
none	UO_2^{2+}	870 cm^{-1}	1195.1 cm^{-1}	0.73
OH	UO_2OH^+	848.5 cm^{-1}	1087.3 cm^{-1}	0.78
	$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$	837 cm^{-1}	1018.7 cm^{-1}	0.82
	$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	805.5 cm^{-1}	960.5 cm^{-1}	0.84
Cl	UO_2Cl^+	866 cm^{-1}	1116.0 cm^{-1}	0.78
	UO_2Cl_2^0	862 cm^{-1}	---	---
	UO_2Cl_3^-	858 cm^{-1}	1049.1 cm^{-1}	0.82
F	UO_2F^+	858 cm^{-1}	1111.7 cm^{-1}	0.77
	UO_2F_2^0	846 cm^{-1}	1048.5 cm^{-1}	0.81
	UO_2F_3^-	834 cm^{-1}	---	---
	$\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$	822 cm^{-1}	935.5 cm^{-1}	0.88

表 4. 4 ウラニル錯体の波数の計算値と実測値
(水和を考慮)

ligand	species	experimental [34]	calculated	$\nu_{\text{exp}}/\nu_{\text{cal}}$
none	UO_2^{2+}	870 cm^{-1}	1057.7 cm^{-1}	0.82
OH	UO_2OH^+	848.5 cm^{-1}	1010.6 cm^{-1}	0.84
	$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$	837 cm^{-1}	998.5 cm^{-1}	0.84
	$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	805.5 cm^{-1}	960.2 cm^{-1}	0.84

表4. 5 ウラニル有機錯体のO=U=O ν_1 波数、力の定数、U-O結合距離

Ligand	Raman Band (cm^{-1})	Frequency Shift (cm^{-1})	$F_{\text{U-O}}$ ($\text{md}/\text{\AA}$)	$R_{\text{U-O}}$ (Raman) (\AA)	$R_{\text{U-O}}$ (MO) (\AA)
none	870.3	0.0	7.139	1.731	1.645
oxalate	851.0	19.3	6.826	1.739	1.687
malonate	849.3	21.0	6.798	1.740	1.691
salicylate	844.7	25.6	6.725	1.742	1.708*(ch), 1.698**(bi)
terephthalate	849.5	20.8	6.802	1.740	----
humate	847.5	22.8	6.770	1.741	----

*value for 6-membered chelate salicylate (with phenyl)

**value for 4-membered bidentate salicylate (no phenyl)

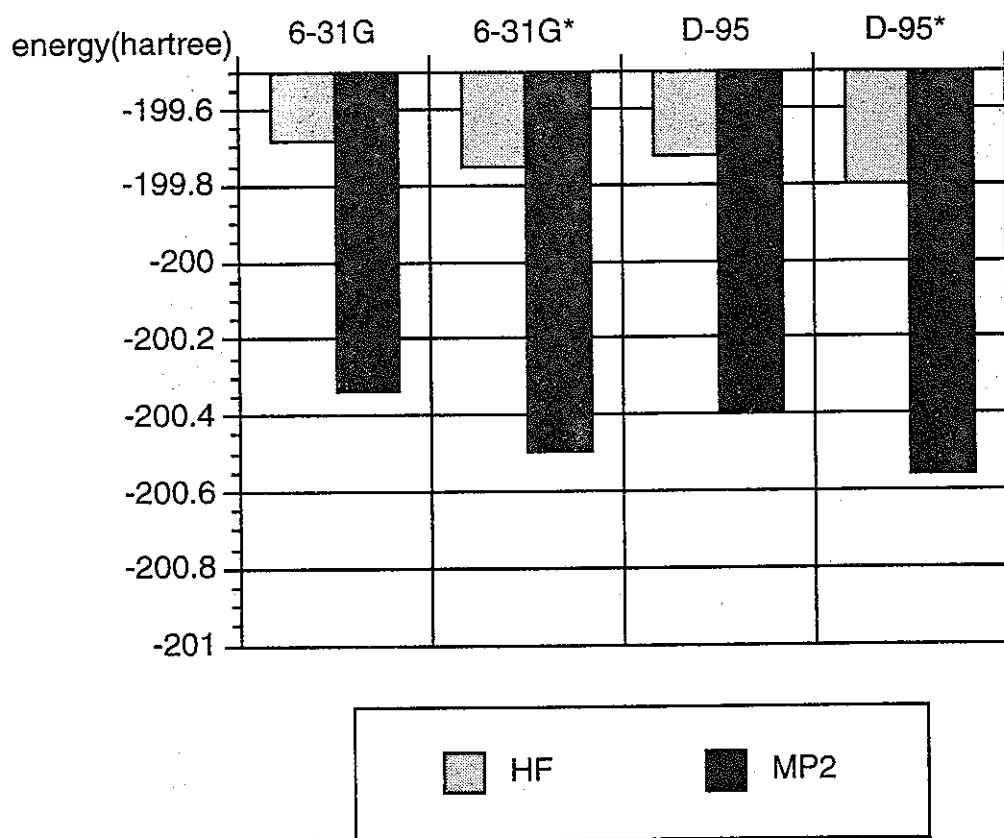


図4.1 様々な基底関数によるウラニルイオンのエネルギー計算結果

frequency (cm^{-1})

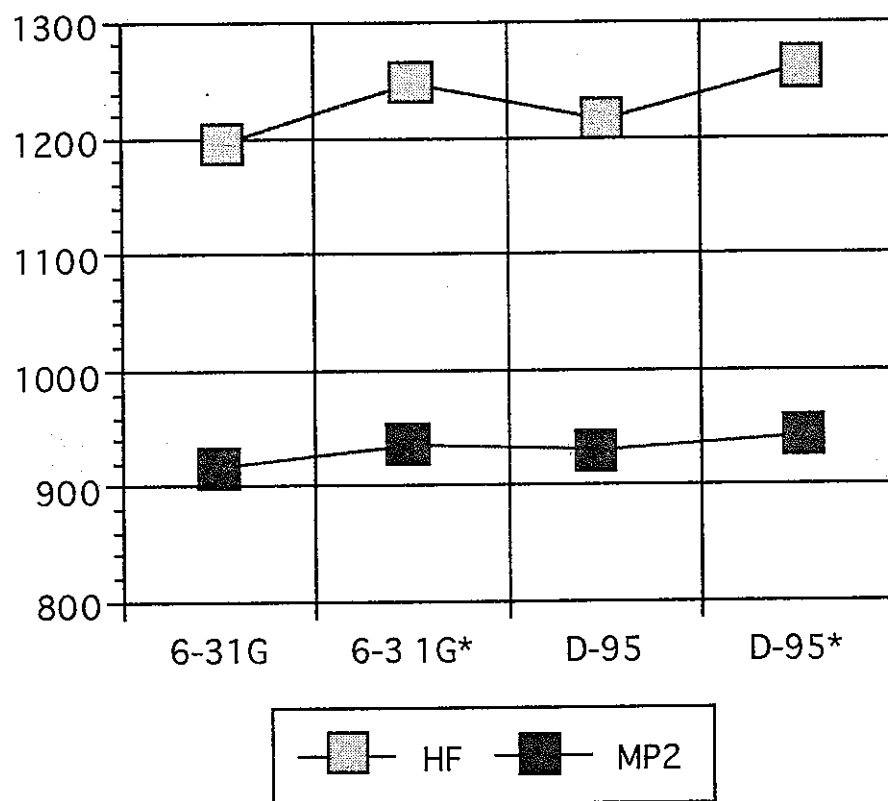


図4. 2 様々な基底関数によるウラニルイオンのO=U=O対称伸縮振動波数の計算結果

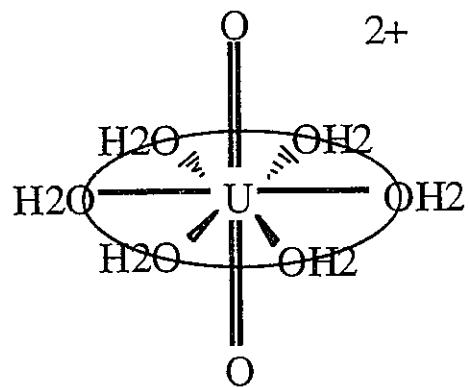


図 4. 3 水和した UO_2^{2+} の構造

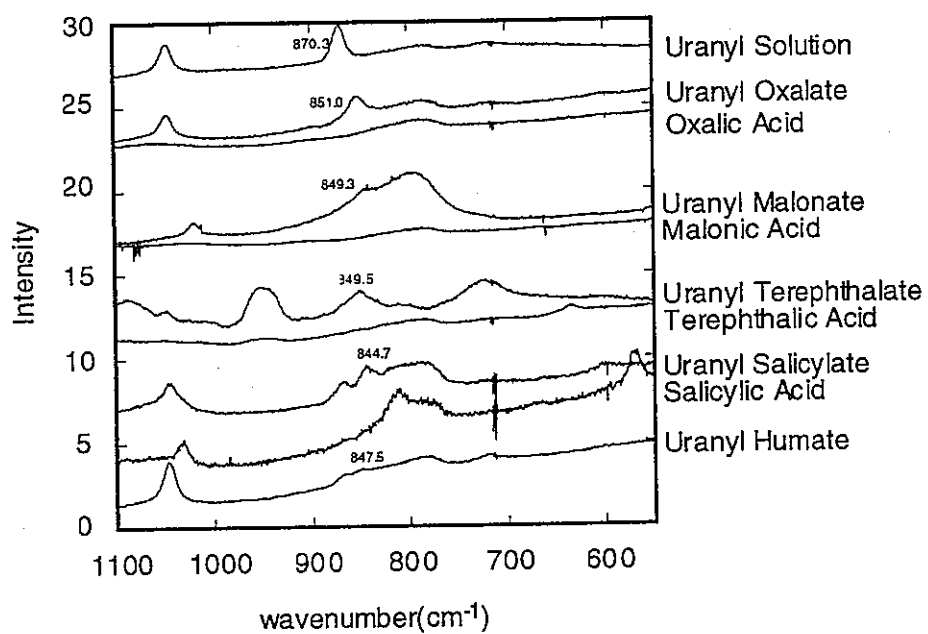
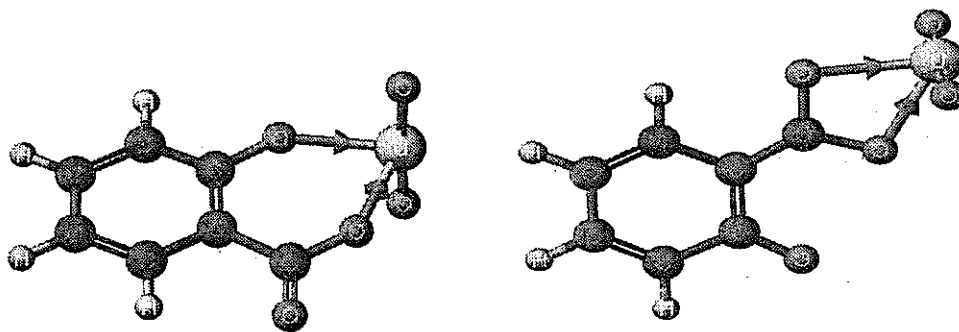


図4. 4 ウラニルシュウ酸、ウラニルマロン酸、ウラニルテレフタル酸、ウラニルサリチル酸、およびウラニルフミン酸のラマンスペクトル



a) 6-membered Chelate
Ring Model

b) 4-membered Bidentate
Carboxyl Ring Model

図4. 5 カルボキシル基とフェニル基のウラニルへの6員環配位(a)、と
カルボキシル基のウラニルへの4員環配位(b)

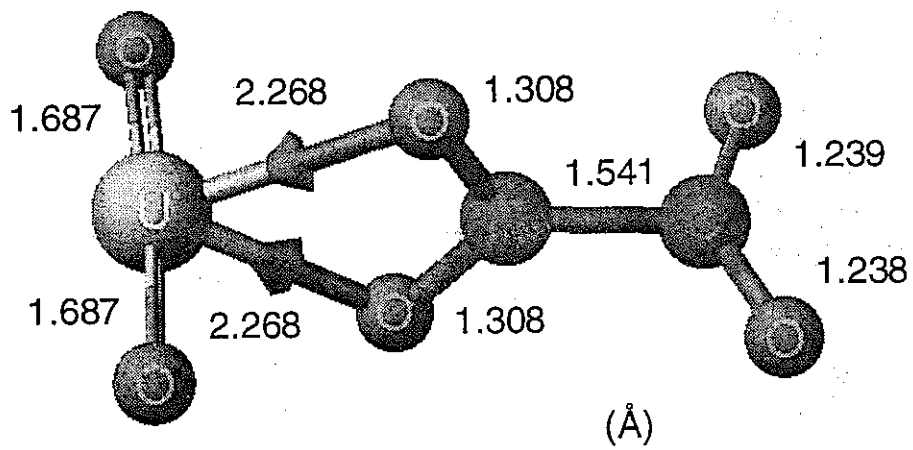


図4.6 ab initio 計算によるシュウ酸ウラニル(1:1 錯体)の最適構造

第5章 量子化学計算によるウラニルイオン吸着挙動の解明

5.1 序

第4章では、ウランを含む系に対して ab initio Hartree Fock (HF) 計算をおこない、その結果、実験値と計算値との間に相関が見出されることを報告した。

本章では、量子化学計算を、ウランの界面吸着現象に応用することを試みた。ここでは、ウランの銀コロイド表面への吸着挙動について、ab initio HF 計算により知見を得ることを試みた。銀表面の理論計算をおこなった研究の多くはクラスターモデルを使用している。酸素原子の Ag(110)表面への吸着が、ab initio ECP 計算[1,2]および NDDO/MC 法[3]により行われた。これらの研究では、Ag 表面と O 原子との距離、およびその振動波数が、実験値とのよい一致を見た。

本研究では、ウラン(VI)の Ag(111)表面への結合を、その全エネルギー計算による構造最適化から明らかにすることを試みた。そして、Ag₁₀ 原子のクラスターをモデルとして使用した。

5.2 計算法

本章での計算は、量子化学計算コード Gaussian 94 (Gaussian, Inc.) を使用しておこなった。Gaussian94 は、米国ノースウエスタン大学の J.A.Pople 教授とその共同研究者による非経験的分子軌道法プログラムパッケージである。Pople 教授は、理論化学の方法論の確立、および Gaussian70 に始まる量子化学

計算コードの開発により化学モデリングを可能にした功績によって 1998 年のノーベル化学賞を授与されている。

Gaussian94 は、分子の様々な特性や反応を計算により予測可能であり、分子のエネルギー、構造、遷移状態のエネルギーや構造、振動波数、分子軌道、原子価などを計算可能である[4,5]。

1 点エネルギー計算は、制限 Hartree Fock 理論に基づいて、自己無撞着場(SCF)的に求められ、構造最適化は Fletcher Powell 法(原子に働く力を解析的ではなく、差分法により求める。計算時間を要するが、原子に働く力を解析的に求められないような基底関数に対して有効。)により行った。

Gaussian94 では、入力はすべてフリーフォーマットである。本研究では、必要な有効内殻ポテンシャル(ECP)と基底関数を文献から引用し、入力として用いた。

Ag に対しては、吸着サイト近傍の Ag に対しては Hay らの 11 価電子基底関数を用いた[6]。ここでは、Ag の [Kr] 殻が ECP の内殻として定義され、基底関数は(3s3p4d)/[2s2p2d] として記述される。残りの Ag については、4d 軌道の結合への寄与は殆どないと考えられることから、4d 軌道を含んだ ECP を定義し、5s 電子 1 電子のみに対して基底関数を定義した。これには、Hay らの 1 電子基底関数を用いることでおこなった[6]。

U に対しては、14 価電子 ECP を用いた。基底関数は Hay らの基底関数を使用した[7]。ここでは、(4s4p3d4f) / [3s3p2d4f] として記述される。表 5. 1 および表 5. 2 に、使用したウランの ECP と基底関数を示す。ab initio 法の SCF 計算では、初期値を通常拡張ヒュッケル計算で求めるが、Gaussian94

では、ウランの拡張ヒュッケルのパラメータがないため、原子"U"を入力として使用することはできない。しかし、実際に計算の際に問題となるのはコアの電子数のみである。そこで、ここでは"U" (ウラン) を"Mo"(モリブデン) として入力し、コア電子数を 28 とした (14 価電子、 $42-14=28$)。このことで、"Mo" と入力することで"U"が計算される。

計算の高速化のために、O 原子に対しても ECP 近似を用いた。ECP と基底関数は Stevens らのものを用いた[8]。ここでは、基底関数は(4s4p)/(2s2p) で表される。

計算は DEC Alpha Server 4100 5/466 (CPU Alpha 21164A (466MHz)x4) 上で行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 クラスタサイズと Ag 擬似ポテンシャル

界面の問題を扱うために、クラスタモデルを用いる際には、クラスタの切り出しサイズの妥当性を最初に評価する必要がある。そこで、図 5. 1 の a~d のような様々なクラスタを考えて、その Mulliken 電子密度解析を行った。まず、 UO_2^{2+} のみ(図 5. 1-a)、 UO_2^{2+} を Ag1 原子のクラスタから 3 Å の距離に置いた場合(図 5. 1-b)、 UO_2^{2+} を Ag3 原子のクラスタから 3 Å の距離に置いた場合(図 5. 1-c,d)について、Mulliken の電子密度解析を行った結果を表 5. 3 に示す。この計算においては Ag の内殻は[Ar]3d¹⁰とおかれ、基底関数には 19 電子(4s²4p⁶4d¹⁰5s¹)が定義される[9]。また、Ag 原子間の距離は 2.9Å と、固相の銀の結合距離の値を用いた[10]。

aの結果より、 UO_2^{2+} イオンにおけるUとOの結合は、Oのp軌道とUのdおよびf軌道との相互作用であることがわかる。また、aとbの比較より、 UO_2^{2+} とAgとの相互作用はUの5f軌道とAgの5s軌道の相互作用が強いことがわかる。

次に、 UO_2^{2+} イオンのAg1原子（クラスター）への吸着ポテンシャル曲線を調べた。その結果を図5. 2に示す。 UO_2^{2+} イオンがAgに近づくにつれて、エネルギーは単調に増加する傾向が見られ、このことは UO_2^{2+} イオンがAg表面に非吸着性であることを示す。これは、ウラニルイオンと銀コロイドとの間における強い結合を観測した、昨年度の委託研究における実験結果と相反した結果である。このことは、明白にAg1原子が銀表面をモデルできていないことを示している。

そこで、次にクラスターのサイズを「縦」や「横」方向に大きくすることにした。Agクラスターのサイズを横向きに大きくした計算(図5. 1-c)についてもAgの5s以外の軌道の結合への関与は認められず、したがって5s軌道以外は殆ど結合に関与していないことがわかる。ただし、Agのクラスターサイズを大きくすることで、クラスターからUへの電子の流れがUとは直接には接していないAgからも大きく及んでいることがわかり、界面を対象とするような研究においてはAgクラスターのサイズを十分大きく取る必要性が伺われる。

一方、クラスターを縦向きに大きく取った場合(図5. 1-d)、AgとUの結合に、Uの5f軌道は殆ど寄与が見られない一方、Agの4p,4d軌道の寄与が大きいのが分かる。また、吸着の際の電子の移動には、クラスターの第2層の役割も顕著であることが明らかとされた。したがって、銀表面をクラスターで表すには、最低でも第2層が必要なことが明らかにされた。また、吸着サイ

ト付近の Ag については、4p,4d 軌道の結合への寄与が見られた一方、吸着サイトから比較的離れて位置する Ag については 5s 電子以外の寄与は殆ど見られなかった。したがって、19 電子基底関数と 1 電子基底関数を上手に組み合わせることで、計算時間を節約しながら比較的大きなクラスターを計算上扱うことが可能なことが示された。

5.3.2 銀表面に吸着した UO_2^{2+} イオンの最適構造

金属表面の理論計算では、どの程度のサイズのクラスターを切り出せばいいのかについて、特に明確な基準はできていない。たとえば、クラスターモデルを用いた銀表面の理論計算では、Ag クラスターのサイズは Ag2 個から Ag36 個と、様々な大きさのクラスターが用いられてきている。しかし、極めて最近の研究では、Ag10 個のクラスター(第 1 層に Ag7 個、第 2 層に Ag3 個)は、銀表面を比較的妥当に再現していると報告されている[11-12]。

そこで、本委託研究においても、銀表面を再現するのに Ag10 クラスターを用いることとした。計算に用いた Ag10 クラスターの、上から見た図と横から見た図を図 5. 3 に示す。斜線のついた Ag 原子についてのみ、11 電子基底関数を用い、残りの Ag については 1 電子基底関数を使用した。

次に、 UO_2^{2+} イオンの Ag10 原子 (クラスター) への吸着ポテンシャル曲線を調べた。 UO_2^{2+} イオンは、 C_{2v} 対称性を保持したまま、銀表面に近づいていくものとした。U-Ag 間の距離は、1.5Å~5.0Å に変化させた。また、Ag10 クラスター内の Ag 原子間距離はすべて 2.89Å にフィックスした。U-Oax 距離は、Fletcher-Powell 法により構造最適化を行った。

図 5. 4 は、 UO_2^{2+} イオンの銀表面への吸着の吸着ポテンシャル曲線である。ポテンシャル曲線は U-Ag 間距離が 3.0\AA の際に最小値を示す。Ag1 原子クラスターでは表現されなかった UO_2^{2+} イオンの銀表面への吸着性が、Ag10 原子のクラスターでは表現できたことで、吸着に及ぼすクラスターの第 2 層の役割が明らかになった。

次に、同様の計算を UO_2^{2+} イオンの水和を考慮しておこなった。ウランの配位数は 6 と仮定し、ウランはジオキソ酸素 2 個、銀原子 1 個、そして 3 つの水和水の酸素 3 個と結合しているものと仮定して計算をおこなった。その結果を図 5. 5 に示す。水和水を考慮した計算でも、水和水を考慮しない結果 (図 5. 4) と近い結果をえられた。

この結果は、 UO_2^{2+} イオンは銀表面に対して吸着性であり、内圏型で銀表面に強く吸着しうることを示しており、昨年度の委託研究で行ったラマン分光法の実験結果と一致を見せている。

しかしながら、ここではクラスターモデルを用いて界面の計算を行っているが、クラスターの境界部分 (すなわち「端」に位置する Ag 原子) において、Ag 原子に明らかな電子の欠如が起きており、この結果クラスター全体の電子 (電荷) のバランスが、不自然になっている部分が見受けられる。吸着サイトにおける電荷分布を正しく理解するためには、このような部分を改良することが今後必要となると考えられる。

5.4 結論

ab initio Hartree Fock 理論に基づく量子化学計算を用い、 UO_2^{2+} イオンの銀表面への吸着についての解析を行った。1 電子基底関数 Ag と 11 電子基底関数 Ag を組み合わせた Ag10 クラスタモデルを用いた解析結果から、 UO_2^{2+} イオンは銀表面に内圏型で強く吸着され、またその際の Ag-U 原子間距離は約 3.0\AA であることが明らかにされた。

参考文献

- [1] Martin, R.L., Hay, P.J.: Theoretical Studies of Chemisorbed Oxygen on Ag(110). *Surf.Sci.* 130, L283-L288 (1983).
- [2] Upton, T.H., Stevens, P., Madix, R.J.: Chemisorption of Dioxygen on the Ag(110) Surface, *J.Chem.Phys.* 88, 3988-3995 (1988).
- [3] Zilberberg, I.L., Zhidomirov, G.M.: Forms of Chemisorbed Oxygen on Ag(110): Semiempirical Investigation by the NDDO/MC Method, *J.Struct.Chem.* 38, 528-535 (1997).
- [4] 木原寛、内田希、生田茂：「分子軌道法」講談社サイエンティフィック、東京 (1994).
- [5] 大澤映二、田辺和俊、水野正城、杉江正昭：「計算化学ガイドブック」丸善株式会社、東京(1994).
- [6] Hay, P.J., Martin, R.L.: All-electron and Valence-electron Calculations on AgH, Ag, and AgO, *J.Chem.Phys.* 83, 5174-5181 (1985).
- [7] Hay, P.J., Wadt, W.R., Kahn, L.R., Raffanetti, R.C., Phillips, D.H.: Ab Initio Studies of the Electronic Structure of UF_6 , UF_6^+ , and UF_6^- using Relativistic Effective Core Potentials, *J.Chem.Phys.* 71, 1767-1779 (1979).
- [8] Stevens, W.J., Basch, H., Krauss, M.: Compact Effective Potentials and Efficient Shared-Exponent Basis Sets for the First- and Second-Row Atoms, *J.Chem.Phys.* 81, 6026-6033 (1984).
- [9] Hay, P.J., Wadt, W.R.: Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals. *J.Chem.Phys.* 82, 299-310 (1985).
- [10] Nakatsuji, H., Nakai, H.: Dipped Adcluster Model Study for Molecular and Dissociative Chemisorptions of O_2 on Ag Surface, *J.Chem.Phys.* 98, 2423-2436 (1993).
- [11] Ohwaki, T., Kamegai, K., Yamashita, K.: Electric Field Effects on the Adsorption and Charge Transfer at Metal Electrodes, Abstracts of Symposium on Theory of Surface Reactions (「表面反応の理論」シンポジウム), Okazaki, Japan, December 9-10, 1998

(1998).

[12]Kobayashi,H.: Density Functional Study on Metal Catalysts. Interactions of Ethylene with Pt and Ag Surfaces , Abstracts of Symposium on Theory of Surface Reactions (「表面反応の理論」シンポジウム), Okazaki , Japan, December 9-10, 1998

(1998).

表5. 1: ウランの有効内殻ポテンシャル (以下のような Gauss 型関数により記述: $d_k r^{n_k} \exp(-\zeta_k r^2)$) (文献[7]より)

n_k	ζ_k	d_k	n_k	ζ_k	d_k
	$(U_g - N_c/r)r^2$			$(U_s - U_g)r^2$	
0	14.1854000	-0.22527100	0	173.4721000	0.87062700
1	353.9256000	51.94526900	1	664.8590000	67.45696900
2	113.3707000	-505.52254200	2	197.7844000	958.64840900
2	31.0962000	-203.33525900	2	65.8127000	572.52446800
2	10.7324000	-67.53326700	2	18.7086000	52.13534800
2	3.6015000	-22.93055800	2	8.3551000	122.07915800
2	1.3043000	-1.71393300	2	3.0358000	39.80970000
			2	1.1031000	5.17494500
	$(U_p - U_g)r^2$			$(U_d - U_g)r^2$	
0	336.4847000	1.84143800	0	113.9900000	2.90820600
1	259.5891000	47.86189200	1	138.0140000	34.23232000
2	98.5246000	692.99940300	2	31.3510000	96.24768200
2	15.3957000	71.45361700	2	19.9354000	314.29830700
2	9.5292000	165.43488200	2	7.5077000	127.38420400
2	3.2468000	49.23183600	2	2.4365000	33.92587300
2	1.0757000	6.20552900	2	0.6817000	3.29044400
	$(U_f - U_g)r^2$				
0	45.3127000	3.93503300			
1	3585.7634000	259.78017900			
2	856.9634000	4358.70026600			
2	190.6303000	926.65019600			
2	41.8509000	255.70804500			
2	12.8356000	81.48291400			
2	3.7764000	14.93276500			
2	0.8058000	-0.66172700			
2	0.2811000	-0.15829000			

表 5. 2 :ウランの基底関数 (文献[7]より)

Exponent	Contraction Coefficient	Exponent	Contraction Coefficient
s functions		p functions	
1.751	-2.55661	2.803	-0.23065
0.9817	<u>2.89155</u>	0.6507	<u>1.10576</u>
0.3430	<u>1.0</u>	0.2668	<u>1.0</u>
0.1200	1.0	0.1200	1.0
d functions		f functions	
4.963	-0.02952	9.932	0.09411
0.5652	<u>1.00469</u>	3.336	0.43691
0.1904	1.0	1.165	<u>0.65431</u>
		0.3655	1.0

表 5. 3 : UO_2^{2+} イオンと $\text{UO}_2^{2+}\text{-Ag}_n$
 クラスターの Mulliken 電子密度解析結果

	s	p	d	f
U (a)	2.03	5.83	1.36	2.71
U (b)	2.03	5.68	1.25	3.54
Ag(b)	2.00	6.02	9.96	---
U(c)	2.05	5.82	1.33	3.18
Ag _{mid} (c)	3.41	6.07	9.93	---
Ag _{edge} (c)	2.17	6.08	9.99	---
U(d)	2.23	5.85	1.71	2.67
Ag _{up} (d)	3.62	6.91	8.23	---
Ag _{low} (d)	2.55	6.14	9.75	---

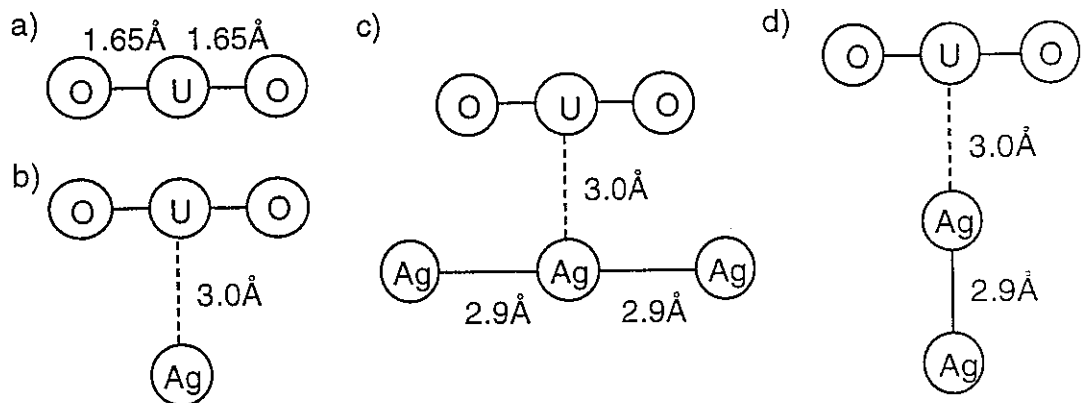


図 5. 1 : UO_2^{2+} イオンと $\text{UO}_2^{2+}\text{-Ag}_n$ クラスターのモデル

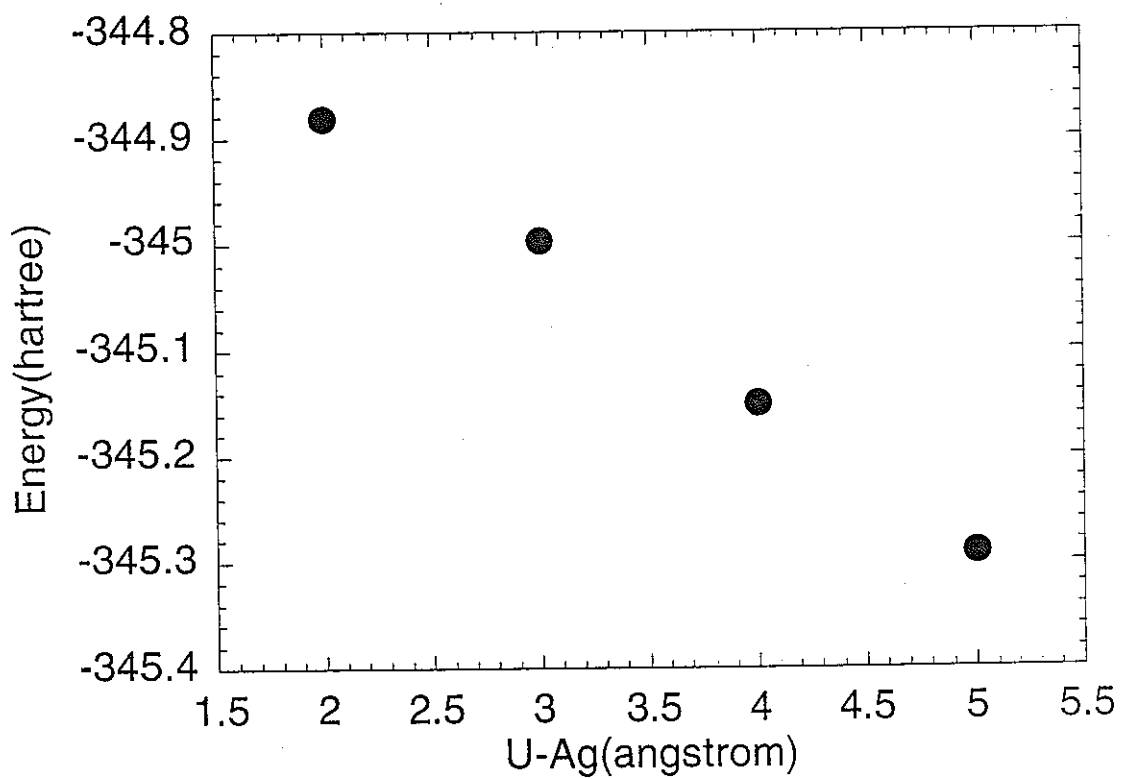


図5. 2 : UO_2^{2+} イオンの Ag_1 クラスターへの吸着ポテンシャル曲線

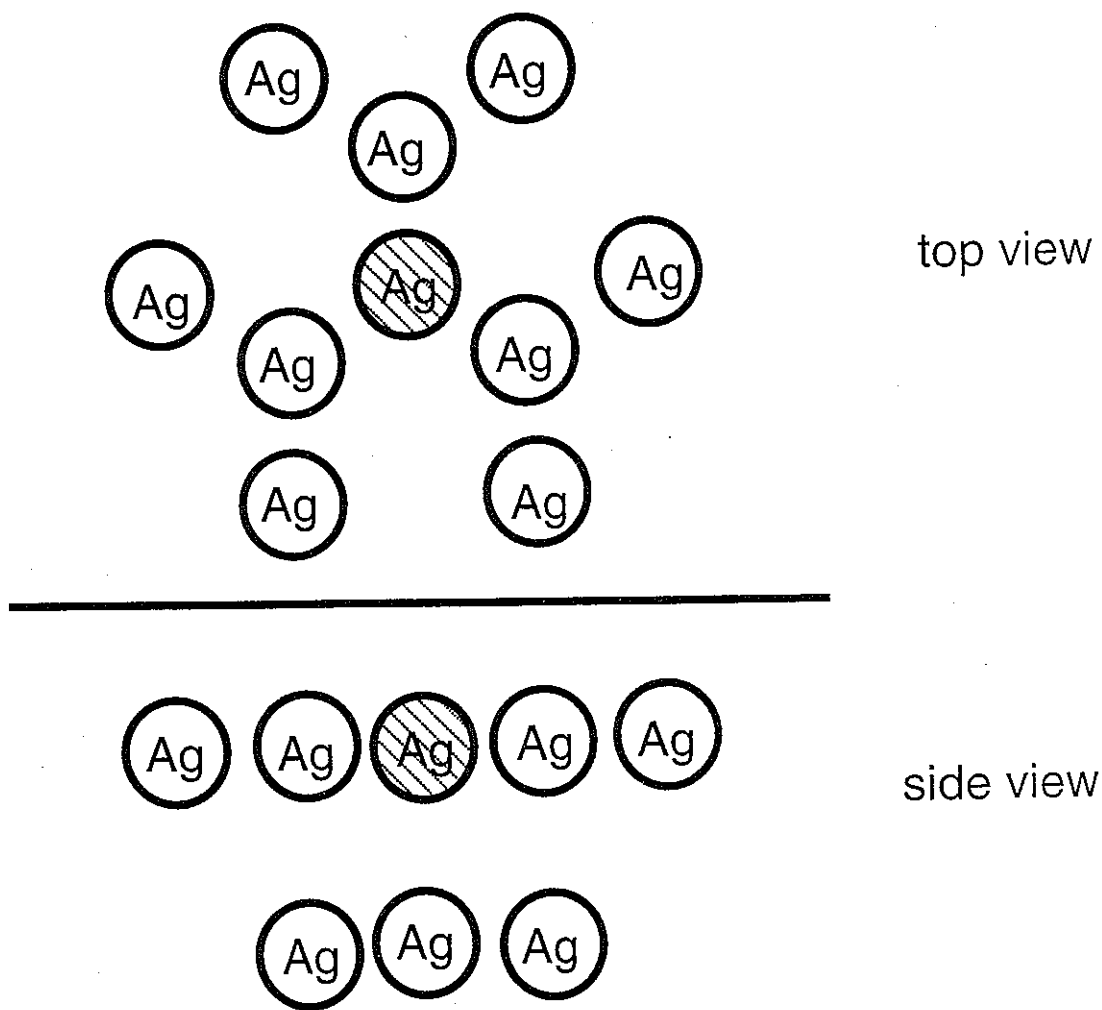


図 5. 3 : Ag_{10} クラスターの正面図と側面図
(斜線原子が吸着サイトを示す)

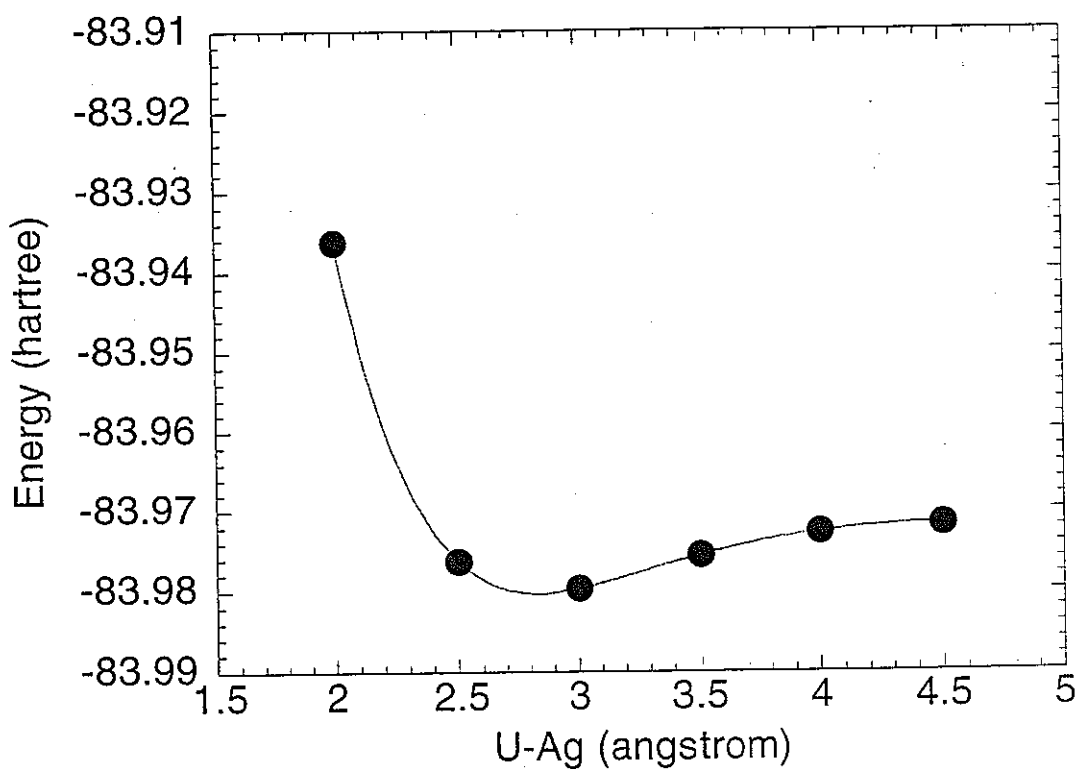


図 5. 4 : UO_2^{2+} イオンの Ag_{10} 表面への吸着ポテンシャル曲線

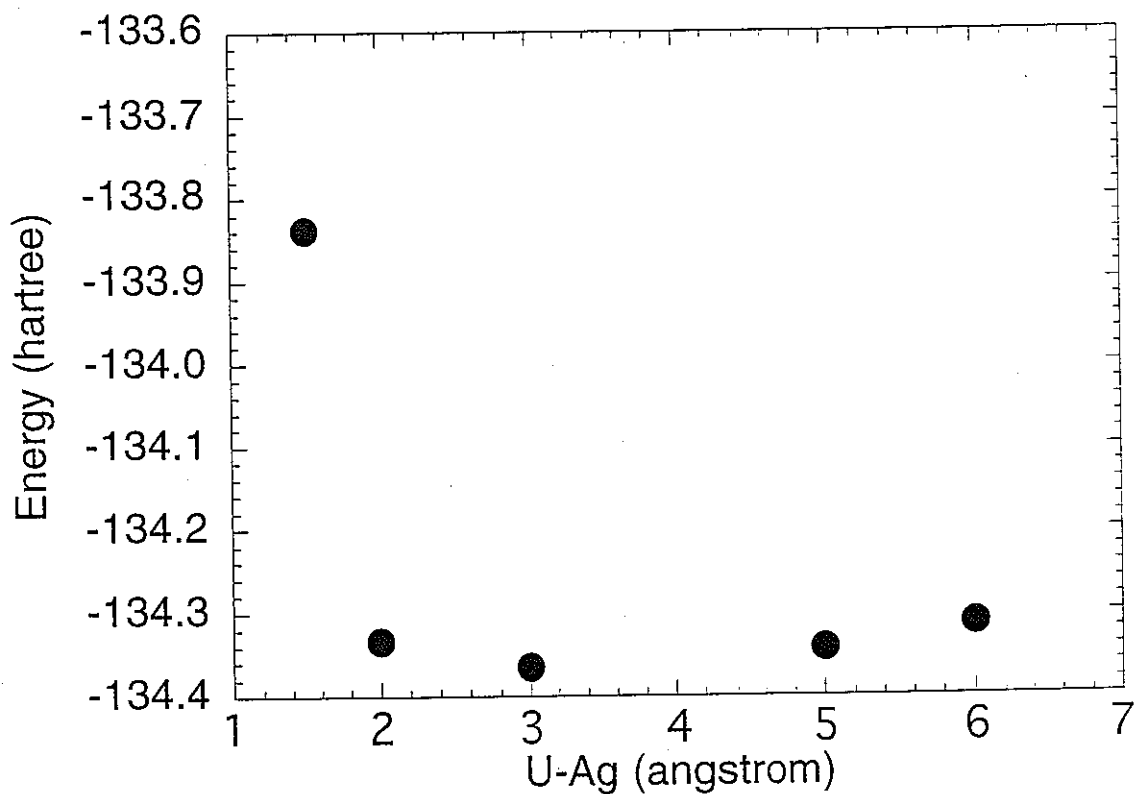


図 5. 5 : 水和した UO_2^{2+} イオンの Ag_{10} 表面への吸着ポテンシャル曲線