

ランタニド・アクチニド化合物における
電子状態の第一原理計算
(共同研究報告書)

2002年5月

京 都 大 学
核燃料サイクル開発機構

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2002

ランタニド・アクチニド化合物における電子状態の第一原理計算
(共同研究報告書)

足立裕彦¹⁾, 田中 功¹⁾, 西谷滋人¹⁾, 小笠原一禎^{1,2)}, 石井琢悟¹⁾
青嶋 厚³⁾, 駒 義和³⁾, 矢野公彦³⁾

要 旨

既存の再処理工程の高度化・最適化や将来の再処理技術の確立のためには、ミクロな現象の理解と量子化学的手法に基づく理論的な評価手法の開発が必要である。ランタニド・アクチニドのような重元素を含んだ物質の電子状態計算を行う際には、相対論 DV - X 法のように、相対論効果を正確に取り入れた手法が必要となるが、既存のプログラムではスピン分極が考慮されておらず、4f, 5f 電子をもつ化合物などへの適用は難しかった。そこで本研究では、スピン分極を考慮した相対論 DV-X 分子軌道計算プログラムを新たに開発し、更にその応用としてランタニド・アクチニド化合物における化学結合状態の非経験的な解析を行った。ランタニド 3 塩化物では、スピン分極を考慮することにより Gd における電子状態の不連続性 (Gd ブレイク) を第一原理計算によって再現することに成功した。また、アクチニド化合物では、化学結合性の価数依存性が配位子により大きく変化することがわかった。更に、硝酸ウラニルおよびウランを他のアクチニド元素で置き換えた化合物における化学結合状態は原子種に依存して極めて複雑な変化をすることが明らかとなった。

-
- 1) 京都大学
 - 2) 現在、関西学院大学
 - 3) 東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 先進再処理技術開発グループ

First-Principle Calculation for Electronic State of Lanthanide and Actinide Compounds
(Document on Collaborative Study)

Hirohiko ADACHI ¹⁾, Isao TANAKA ¹⁾, Shigeto NISHITANI ¹⁾, Kazuyoshi OGASAWARA ^{1,2)},
Takugo ISHII ¹⁾, Atsushi AOSHIMA ³⁾, Yoshikazu KOMA ³⁾, and Kimihiko YANO ³⁾

Abstract

For advanced development and optimization of the existing reprocessing process and establishing future reprocessing technology, better understanding of micro phenomenon and a theoretical evaluation based on quantum chemistry are required. When calculating an electronic state of substances containing heavy elements, such as lanthanides and actinides, a method that accurately treats relativistic effect is required. However, the existing calculation programs do not consider spin polarization, and application for compounds of 4f- and 5f-electrons was almost impossible. In this study, the relativistic DV-X α molecular orbital calculation program with spin polarization was newly developed. And chemical bond of lanthanide and actinide compounds was non-empirically calculated as an application of the calculation code. Discontinuity of electronic state at gadolinium (Gd break) for lanthanide trichlorides was successfully reproduced with the first-principle calculation considering spin polarization. Dependency of chemical bond of actinide compounds on formal charge is strongly affected with ligands. Chemical bond of uranium nitrate and the compounds replaced with other actinides is dependent on atomic species and shows complex variation.

-
- 1) Kyoto University
 - 2) Present, Kwansai Gakuin University
 - 3) Recycle Process Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

目次

1 . はじめに	1
2 . 計算方法	2
2 . 1 スピン分極相対論 DV-X 法の開発	2
2 . 2 モデルクラスター	2
3 . 結果および考察	4
3 . 1 ランタニド 3 塩化物の電子状態	4
3 . 2 ウランおよびプルトニウムと酸素の結合性における価数依存性	4
3 . 3 ウランの結合性における配位子依存性	5
3 . 4 硝酸ウラニルおよびウランを他のアクチニドに 置き換えた物質の電子状態解析	5
4 . おわりに	6
参考文献	7

図目次

図 1	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O 結晶中のウラニル基の配置	8
図 2	ランタニド 3 塩化物の有効電荷の計算結果 (旧プログラム)	9
図 3	ランタニド 3 塩化物の有効電荷の計算結果 (新プログラム)	9
図 4	最高被占軌道を基準としたランタニド 3 塩化物のエネルギー準位 (旧プログラム)	10
図 5	最高被占軌道を基準としたランタニド 3 塩化物のエネルギー準位 (新プログラム)	10
図 6	U 及び Pu モデルクラスターの有効電荷の価数依存性	11
図 7	U 及び Pu モデルクラスターの共有結合電荷の価数依存性	12
図 8	U のモデルクラスターのエネルギー準位	13
図 9	Pu のモデルクラスターのエネルギー準位	14
図 10	UX ₆ (X = N, O, F, S) クラスターにおける U-X 間の共有結合電荷	15
図 11	UX ₆ (X = N, O, F, S) クラスターにおける U の有効電荷	15
図 12	AnO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O における An-O 間の共有結合電荷	16
図 13	AnO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O における An, O, N, H の有効電荷	16

1. はじめに

既存の再処理工程の高度化・最適化や将来の再処理技術の確立のためには、ミクロな現象の理解と量子化学的手法に基づく理論的な評価手法の開発が必要である。ランタニド・アクチニドのような重元素を含んだ物質の電子状態計算を行う際には、スピン軌道相互作用などの相対論効果を正確に取り扱う必要があるが、相対論 DV-X 分子軌道法は、アクチニドを含む全電子に適用可能であり、実験結果を参照する事なしに化合物の電子的物性を解析することが可能である¹⁾。しかし、既存のプログラムではスピン分極が考慮されておらず、4f 電子や 5f 電子をもつ化合物などへの適用は難しかった。そこで本研究では、まず、スピン分極を考慮した相対論 DV-X 分子軌道計算プログラムの開発を行った後、その応用として、以下に述べるランタニド化合物・アクチニド化合物に関する系統的な第一原理電子状態計算を行った。

(1) ランタニドイオン

3 価のランタニドイオンとキレート錯体の錯生成定数は、原子番号とともに一般的に系統的に増加するが、ガドリニウム(4f⁷)のところで系統的変化からのずれが生じることがある。ランタニドでは、原子番号の増加に従い原子半径やイオン半径が減少するランタニド収縮と呼ばれる現象が知られているが、3 価のランタニドイオンの塩基性も原子番号の増加とともに減少する。これを反映して、錯生成定数は原子番号の増加とともに増大する。ガドリニウムにおいて見られるこの系統的な傾向からのずれの原因は、ガドリニウムイオンの半径のランタニド収縮からのわずかなずれ、およびガドリニウム(f⁷配置)の配位子場安定化エネルギーが、他のランタニドイオンとの間にもつわずかな差に基づくものとされているが、定量的な説明は行われていない。そこで、ランタニド 3 塩化物について系統的な第一原理電子状態計算を行い、特にこのガドリニウムブレイクについて、新規に開発したスピン分極版相対論 DV-X 分子軌道計算プログラムでの評価を試みた。

(2) アクチニドイオン

アクチニドイオンでは、ランタニドイオンの場合と異なり 3 価から 6 価までの範囲で種々の価数を取りうるが、価数に対する錯形成能の変化は一般に単調ではなく、 $> > >$ と複雑な傾向を示している。そこで、この変化の原因を探るために、配位子を考慮したモデルクラスターを用いて、イオンの価数に対する結合性の変化について系統的な計算を行った。更に、配位子を N, O, F, S と変化させ、価数依存性が配位子によってどのように変化するかを調べた。また、具体的な物質への応用として、硝酸ウラニルおよび、仮想的にウランを他のアクチニドに置き換えた物質についても、系統的な第一原理電子状態計算を行った。

2. 計算方法

2.1 スピン分極相対論 DV-X 法の開発

これまでの相対論 DV-X 分子軌道計算プログラムでは、スピン分極の効果が全く考慮されていなかったため、4f 軌道や 5f 軌道が不完全に占有されているような物質の解析は困難であった¹⁾。従来のプログラムにおいてスピン分極を取り入れることができなかったのは、クラマースの 2 重項を完全に等価なものとして取り扱い、片方のみを計算に用いていたためである。この近似では、計算すべき状態の数を半分に減らすことができるため、計算機資源の乏しかった時代には、大変有用であったと考えられるが、上向きスピンと下向きスピンを等価なものとして取り扱うため、スピン分極の計算が不可能になってしまっていた。現在では、計算機も著しく進歩しており、すべての状態を具体的に扱うことが十分に可能となっている。

そこで本研究では、まず、クラマース 2 重項の縮重を仮定せず、これらを独立に取り扱うプログラムの開発から行った。これには、プログラムの全般にわたる修正が必要であった。このプログラムでは、スピン分極が生じない系について計算を行うと、全く同じエネルギーの状態が 2 個ずつペアとなって現れることになる。次に、分子軌道計算において、上向きスピンと下向きスピンの電子密度を別々に計算するルーチンを作成し、また、ポテンシャルの計算にスピんに依存した表式を用いることにより、スピン分極版 DV-X 分子軌道計算プログラムの開発を行った。更に、化学結合性の解析等の周辺プログラムについても対応する部分に大幅な修正を加え、最終的にスピン分極を考慮した相対論 DV-X 分子軌道計算・解析システムが完成した。

2.2 モデルクラスター

ランタニド 3 塩化物の計算にはランタニドイオンの周りに Cl イオンを 3 配位させた D_{3h} 対称 (平面正三角形型) の LnCl_3 クラスター ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) を用いて計算した。原子間距離は、シャノンのイオン半径から計算によって求めた²⁾。

ウランおよびプルトニウムについては、シャノンのイオン半径表で 3 価から 6 価までのすべての価数について値が記載されているのは、6 配位の場合のみであった。そこで、3 価から 6 価の価数のウランとプルトニウムについて、シャノンのイオン半径に基づいて酸素を 6 配位させた O_h 対称の $(\text{UO}_6)^{n-12}$ および $(\text{PuO}_6)^{n-12}$ クラスター ($n=3,4,5,6$) を構築した。ウランについては、更に窒素・フッ素・硫黄などを配位子とした $(\text{UX}_6)^{n-12}$ クラスター [$(\text{X}=\text{N}, \text{F}, \text{S}), (n=3,4,5,6)$] についても計算を行った。

硝酸ウランルおよびウランを他のアクチニドで置換した一連の化合物については、図 1

に示される $AnO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ クラスタ (An=Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No) を用いて計算を行った³⁾。

3. 結果および考察

3.1 ランタニド3塩化物の電子状態

図2, 3にスピン分極を考慮しない相対論 DV-X 分子軌道計算プログラム(旧プログラム)およびスピン分極を考慮した相対論 DV-X 分子軌道計算プログラム(新プログラム)によって計算したランタニド3塩化物の有効電荷(net charge)の変化を示す。これらの図を比較すると、旧プログラム(nonspin)では ${}_{57}\text{La}\sim{}_{70}\text{Yb}$ 間で単調な減少が見られるが、新プログラム(spin)では ${}_{63}\text{Eu}$ と ${}_{64}\text{Gd}$ において大きなずれが確認され、ガドリニウムブレイクが生じることが確認された。また、スピン分極が生じない ${}_{57}\text{La}$, ${}_{70}\text{Yb}$, ${}_{71}\text{Lu}$ の有効電荷は、どちらのプログラムでもほぼ同じ値になることが示された。図4, 5に最高被占軌道を0としたエネルギー準位を示す。旧プログラムでも、5dと4fにエネルギー準位の分裂が認められるが、これらは主に結晶場分裂によるものと考えられる。一方、新プログラムで計算した結果では、5d及び4f軌道が大きく分裂し、スピン分極を正確に考慮する必要性が示されている。さらにここでも、 ${}_{64}\text{Gd}$ を挟んで両側で同様なエネルギー準位の変化が認められ、エネルギー準位においてもガドリニウムブレイクが起きていることが確認された。

3.2 ウランおよびプルトニウムと酸素の結合性における価数依存性

図6にイオン結合性の指標となる有効電荷の価数による変化を示す。価数が3価から6価に変化するにつれて、有効電荷は単調に増加しているが、不連続な変化は特に見られない。一方、図7は共有結合性の指標となる共有結合電荷(bond overlap population)の価数による変化を示している。この場合、3価から5価にかけては、共有結合電荷は負の値をとり単調に減少しているが、6価では、この傾向から外れ、突然正の値に変化していることが分かる。共有結合電荷の正負はそれぞれ、結合的・反結合的な相互作用を示している。したがって、5価の状態は、最も反結合的な相互作用が強く、不安定であることがわかる。これは5価イオンの錯形成能が最も低いことと関連していると考えられる。また、この計算結果は6価イオンの場合に共有結合性・イオン結合性が共に最も強く、安定であることを示しており、5価と6価の関係については、定性的に再現されているが、実験的には4価イオンの錯形成能が最も強くなる傾向があり、この点については、再現されていない。今回の計算では、配位数・配位構造を固定して純粋に価数の影響のみについて調べたために、このような結果が得られたものと考えられる。

図8および図9に、今回計算に用いたU及びPuモデルクラスターのエネルギー準位をそれぞれ示す。有効電荷および共有結合電荷の結果では、スピン分極を考慮した場合(spin)としない場合(nonspin)で、得られた値に大きな差は見られないが、エネルギー準位図をみると、スピン分極を考慮した場合にはアクチニドイオンの5f, 6d軌道がスピン分

極効果によって分裂しており，アクチノイドイオンの電子状態の正確な理解には，スピン分極効果の考慮が不可欠であることを示している。

3.3 ウランの結合性における配位子依存性

図10に共有結合電荷の価数依存性の配位子による変化を示す。先に述べたように、配位子が酸素の場合は、3価から5価にかけては、共有結合電荷は負の値をとり単調に減少しているが、6価では、この傾向から外れ、突然正の値に変化している。配位子が窒素の場合には右下がりの傾向が強くなり、3価がもっとも安定、5価がもっとも不安定となる。一方、配位子がフッ素になると、逆に右上がりの傾向を示し、3価がもっとも不安定であり、4価、5価、6価と共有結合性は単調に増加し、6価の状態がもっとも安定となる。配位子が硫黄の場合には、全体的に共有結合性は強くなるが、価数依存性はフッ素の場合と同様である。

図11は有効電荷の価数による変化をプロットしたものである。図から、有効電荷は共有結合電荷の場合と異なり、全ての価数において単調に増加することがわかる。また、価数ごとに配位子による変化を見ると、いずれの価数においても、N, O, F, Sの順で有効電荷は小さくなるが、価数が大きくなるにつれて変化量は大きくなっている。

3.4 硝酸ウラニルおよびウランを他のアクチノイドに置き換えた物質の電子状態解析

図12は共有結合電荷を原子番号の順にプロットしたものである。図より、 $An-O(3,4)$ および $An-O(7)$ 間の共有結合電荷は若干右上がりの傾向を示してはいるが、U以降はあまり大きな変化は見られない。これに対して、 $An-O(5,6)$ 間の共有結合電荷はAcからUにかけて減少し、Uで極小値を取った後、CmとBkの間を除いて単調に増加する、という非常に複雑な傾向を示している。

図13は、同様に有効電荷を原子番号の順にプロットしたものであるが、図より、 An の有効電荷はAc-Th間で増加し、Thで極大をとった後、Mdまでほぼ単調に減少するという傾向を示す。酸素における有効電荷の変化を見てみると、 $O(3,4)$ および $O(5,6)$ に関しては、若干のジグザグはあるものの、全体的には増加傾向にあり、 An の有効電荷の変化と対応しているが、 $O(7)$ に関しては、大きな変化は見られない。また、N, Hについても有効電荷の変化はほとんど見られない。以上のように、アクチノイドイオンの結合性は原子番号の順にみても極めて複雑な傾向を示すことが第一原理電子状態計算より明らかとなった。

4 . おわりに

本研究では、4f 軌道や 5f 軌道が不完全に占有された元素を含む物質の電子状態計算を可能にするために、既存の相対論 DV-X 分子軌道計算プログラムを改良し、新たにスピン分極を考慮した相対論 DV-X 分子軌道計算プログラムの開発を行った。また、このプログラムを用いてランタニド・アクチニド化合物における電子状態の非経験的な解析を行った。ランタニド 3 塩化物では、スピン分極を考慮することにより、ガドリニウムにおける電子状態の不連続な変化（ガドリニウムブレイク）が第一原理計算によって再現可能であることが示された。アクチニド化合物の計算においては、結合性の価数依存性が配位子によって大きく変化することが示された。このような系統的なデータは、抽出溶媒などを探索する上で極めて重要な知見であると考えられる。また、硝酸ウラニルおよび仮想的にウランを他のアクチニドイオンに置き換えた物質の電子状態計算によると、化学結合状態は原子種に依存して極めて複雑な変化をすることが、明らかとなった。このような複雑さのために、アクチニド化合物においては、未知の物質の特性を予測することが困難であり、非経験的な電子状態計算による系統的な物性解析が重要になってくると考えられる。

参考文献

- 1) Advances in Quantum Chemistry, Volume 29, Electronic Structure of Clusters : Per-Olov Lowdin (ed. in chief), Academic Press (1997)
- 2) R. D. Shannon : “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, Acta Cryst., **32**, 751 (1976)
- 3) J. C. Taylor, M. H. Mueller : “A neutron diffraction study of uranyl nitrate hexahydrate”, Acta Cryst., **19**, 536 (1965)

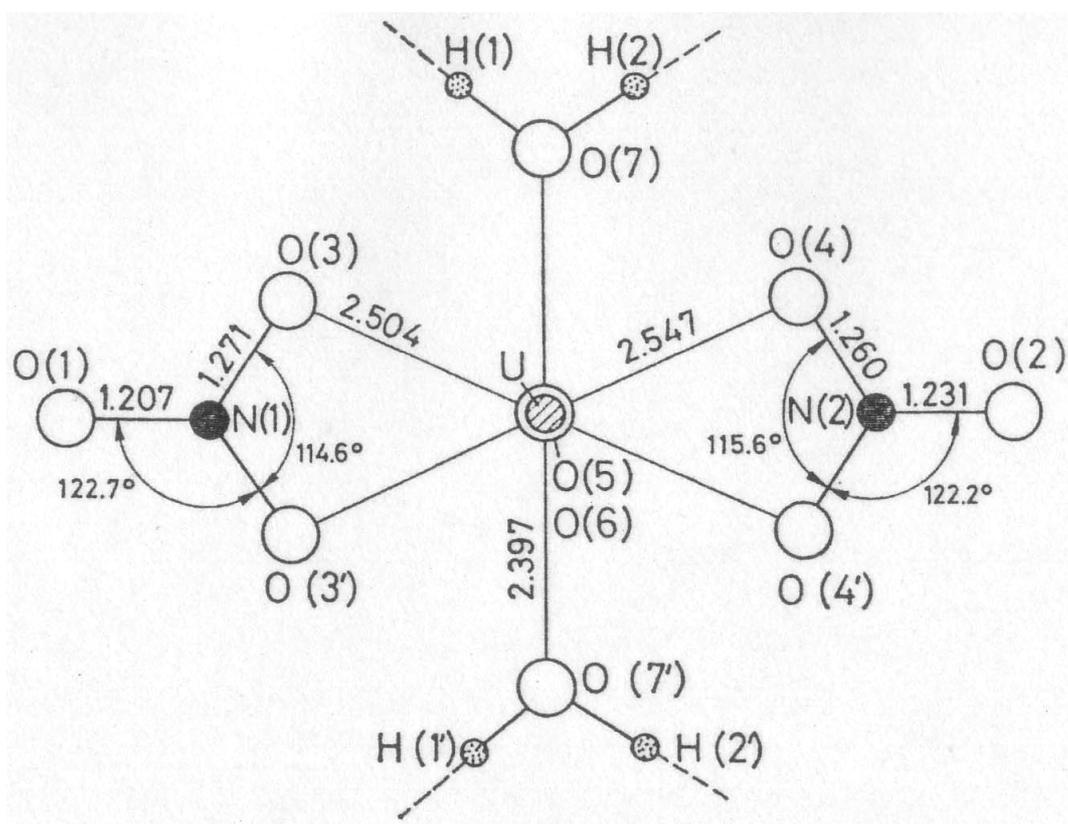


図 1 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 結晶中のウラニル基の配置

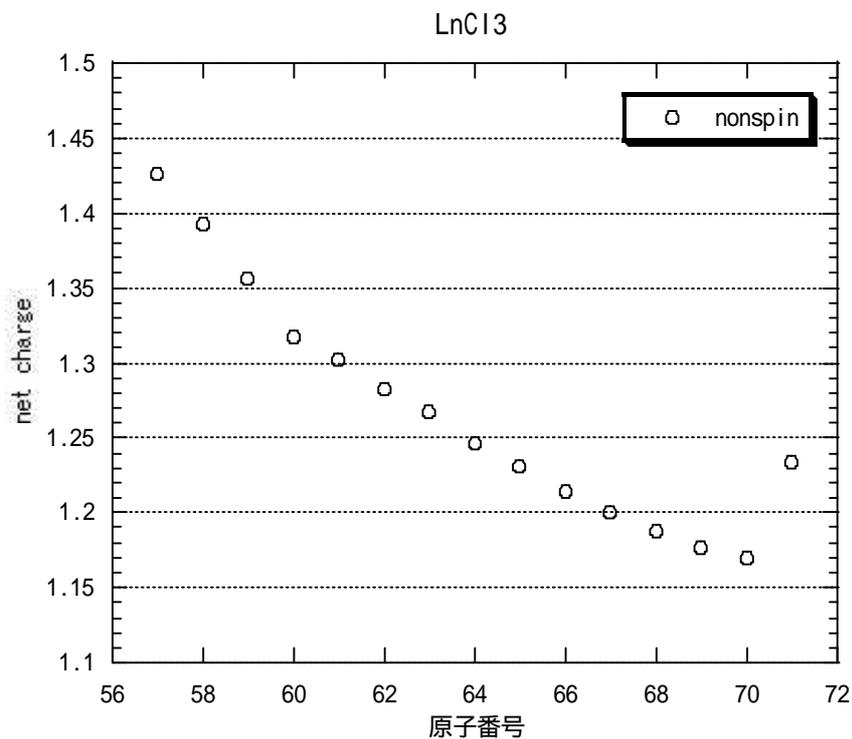


図2 ランタニド 3 塩化物の有効電荷の計算結果 (旧プログラム)

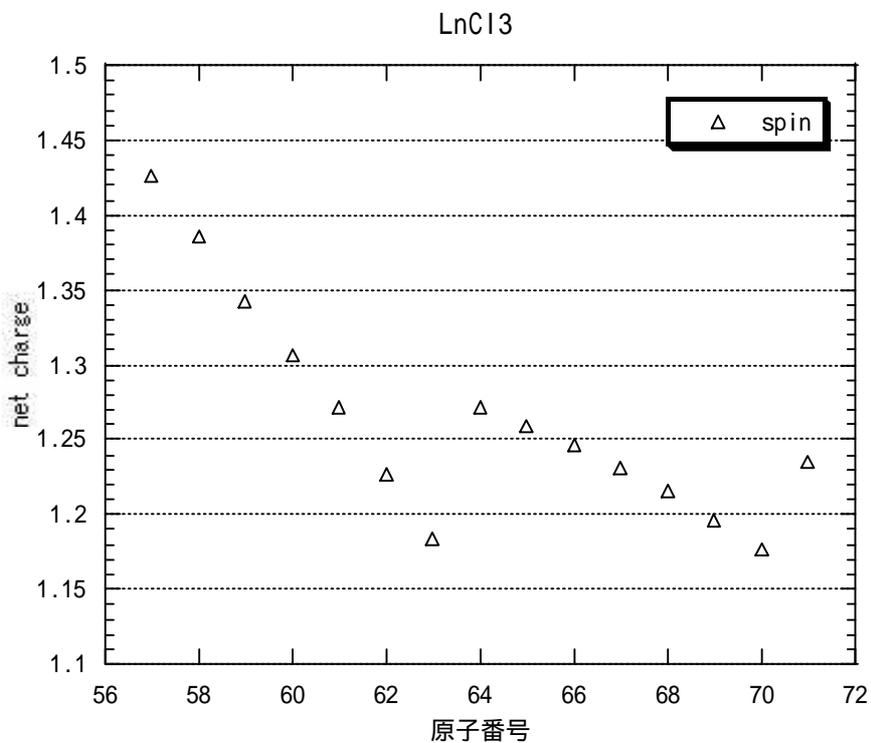


図3 ランタニド 3 塩化物の有効電荷の計算結果 (新プログラム)

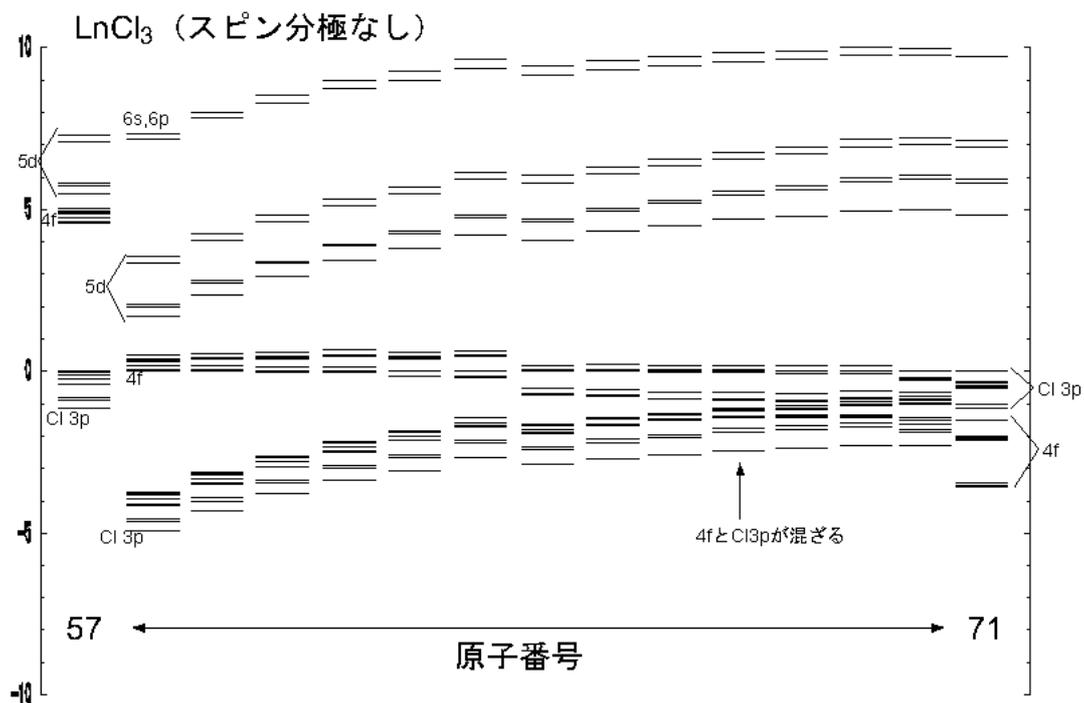


図4 最高被占軌道を基準としたランタニド3塩化物のエネルギー準位(旧プログラム)

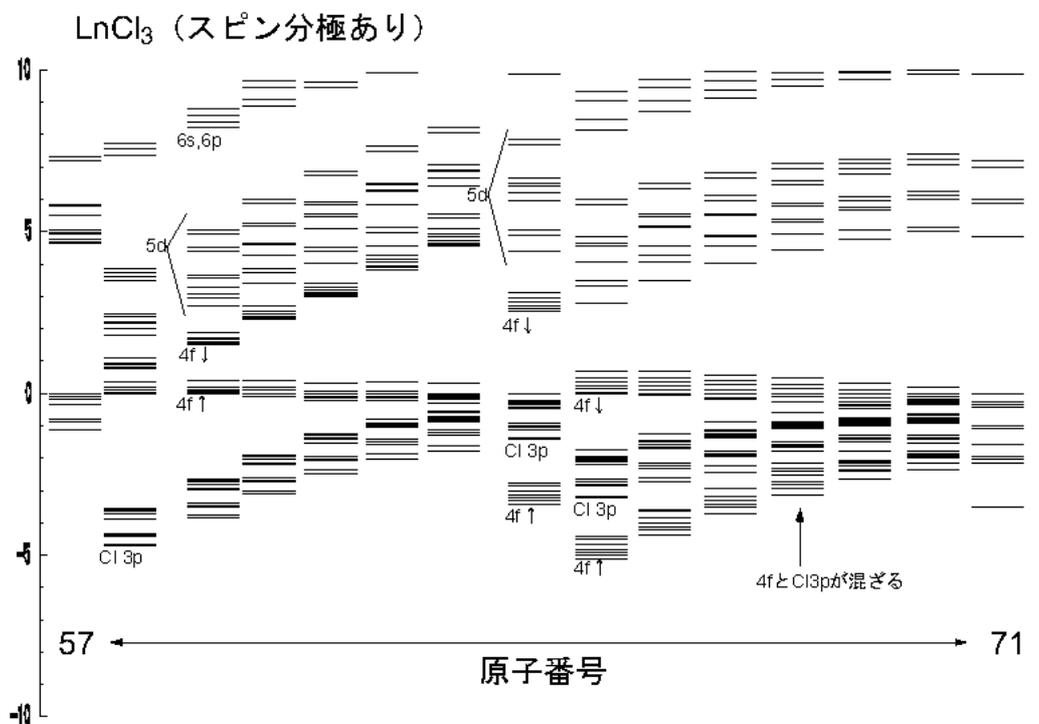


図5 最高被占軌道を基準としたランタニド3塩化物のエネルギー準位(新プログラム)

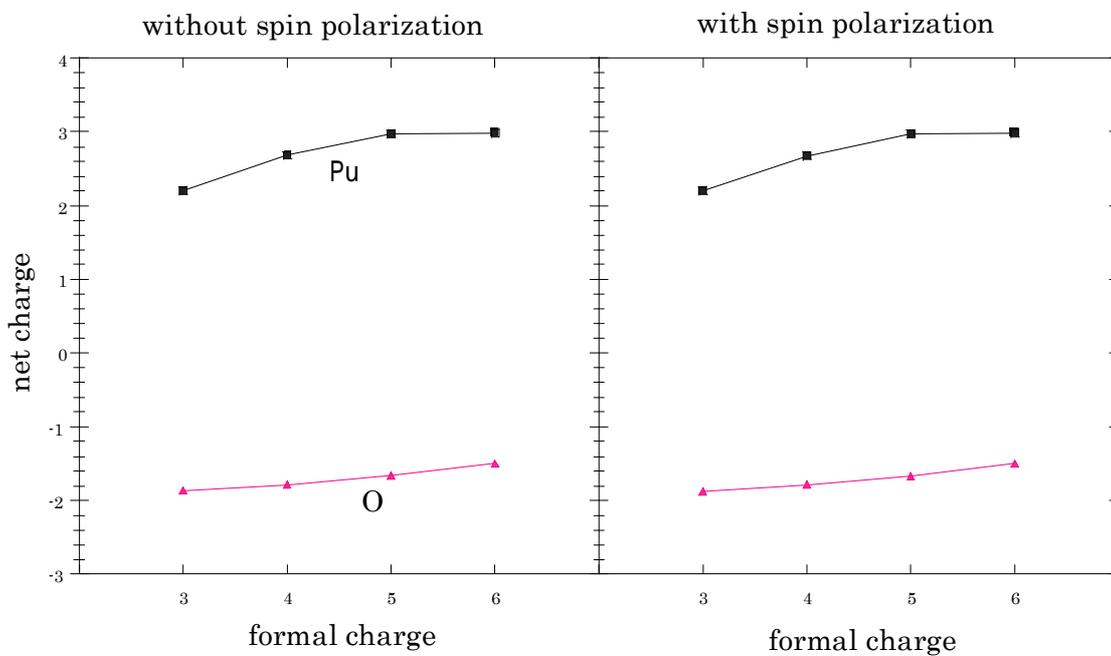
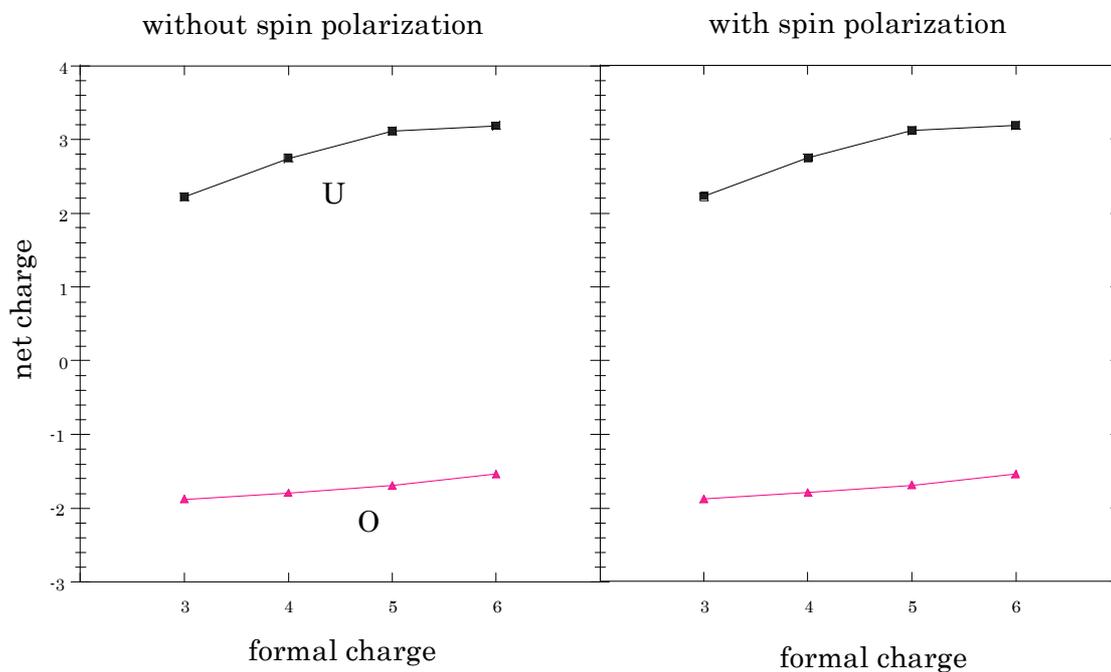


図6 U 及び Pu モデルクラスターの有効電荷の価数依存性

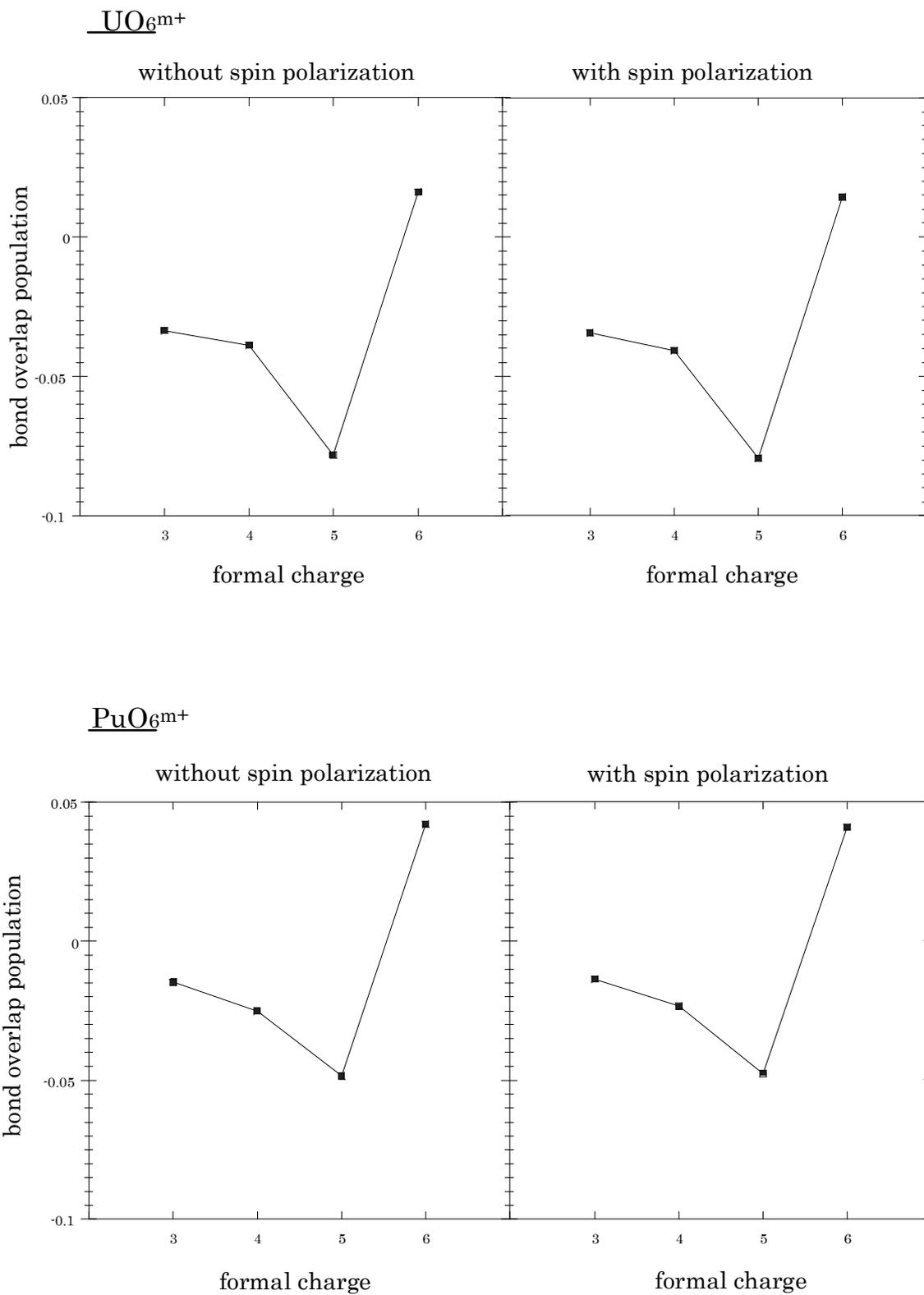
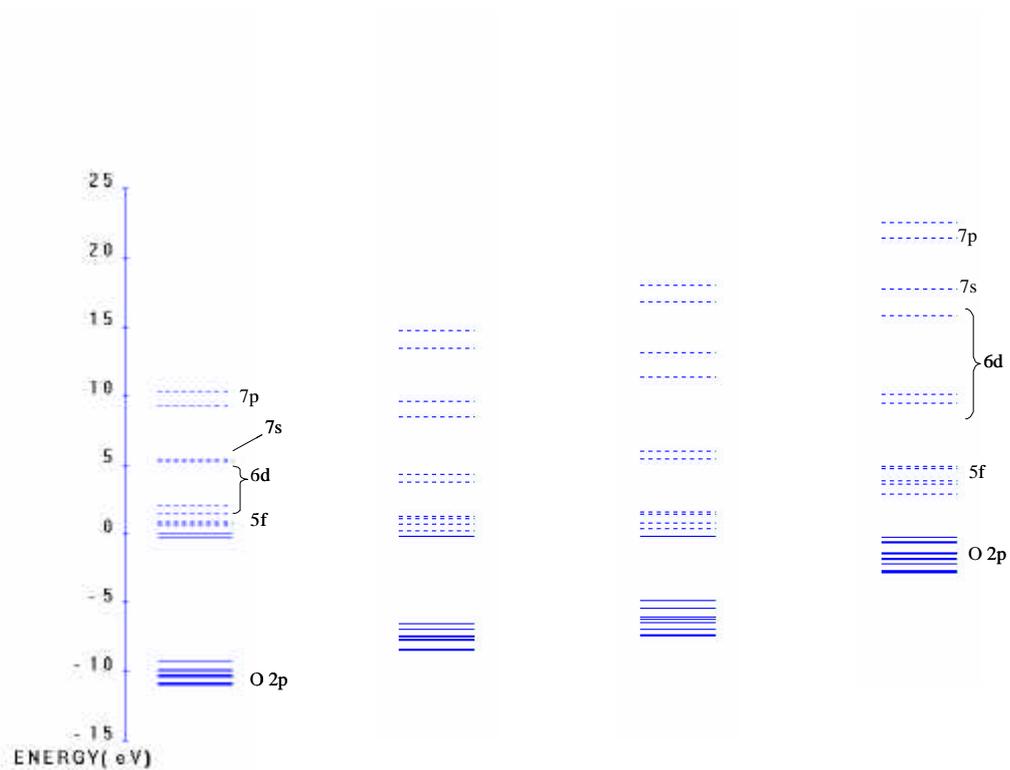
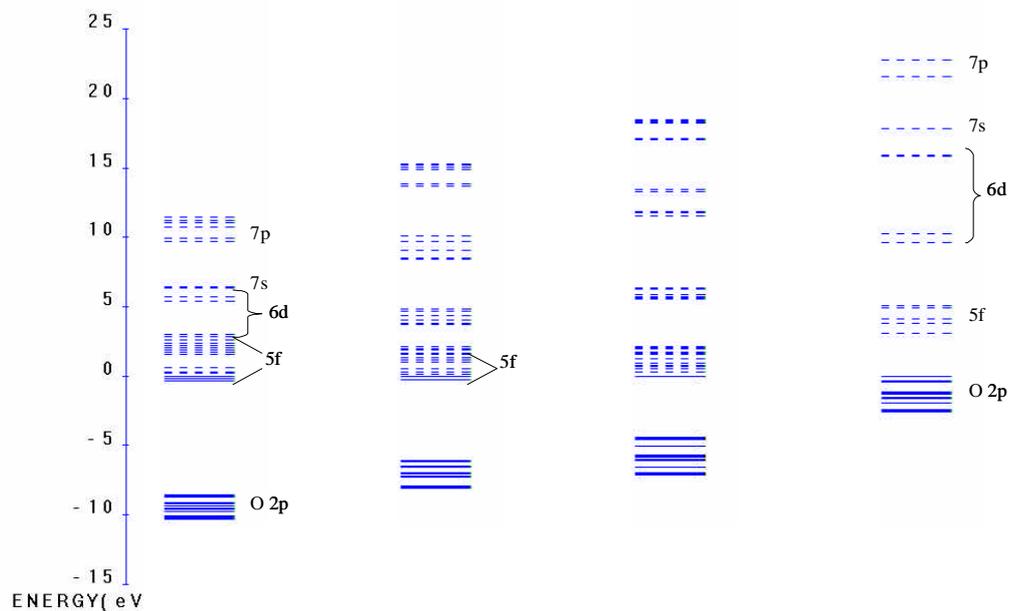


図7 U 及び Pu モデルクラスターの共有結合電荷の価数依存性



UO_6^{m+} (スピン分極なし)



UO_6^{m+} (スピン分極あり)

図8 U のモデルクラスターのエネルギー準位

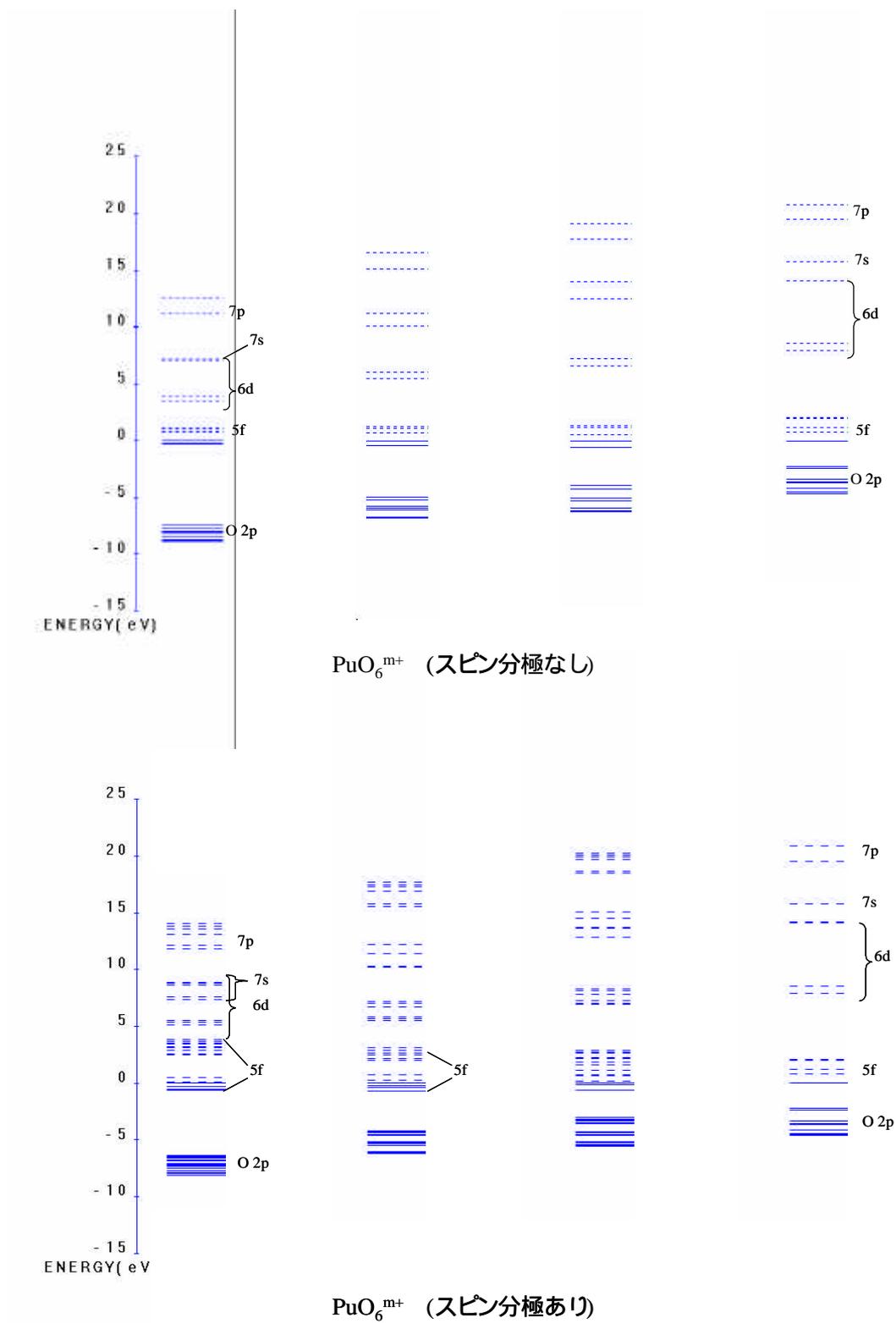


図9 Pu のモデルクラスターのエネルギー準位

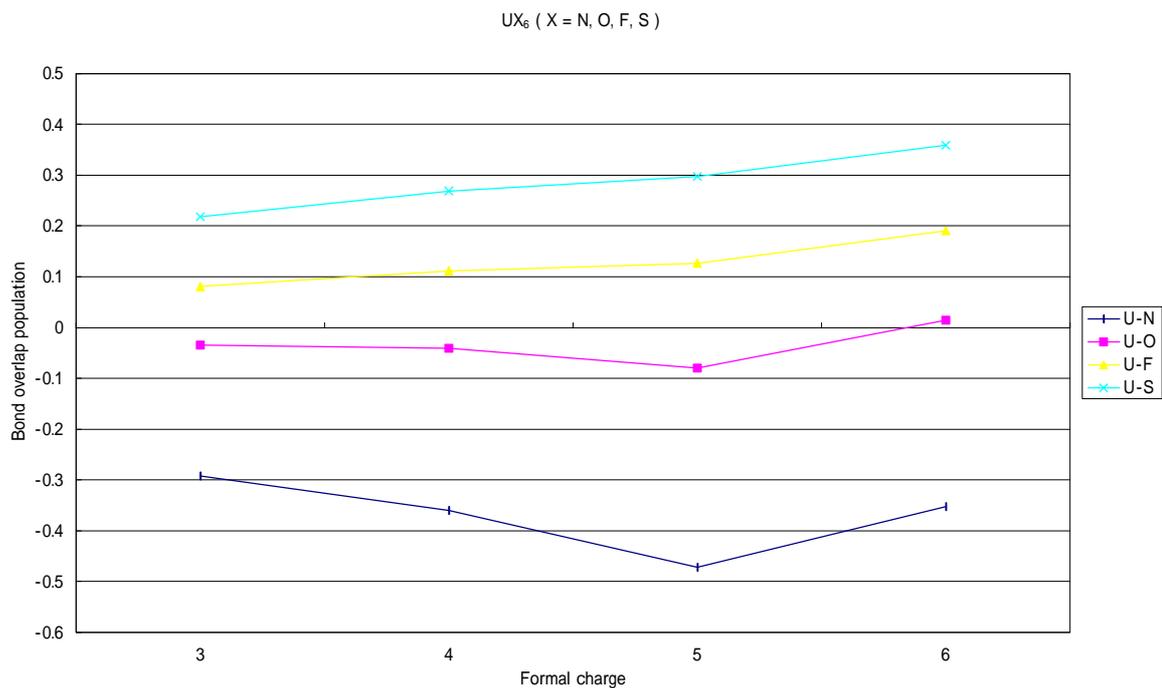


図 1 0 UX₆ (X = N, O, F, S) クラスタにおける U-X 間の共有結合電荷

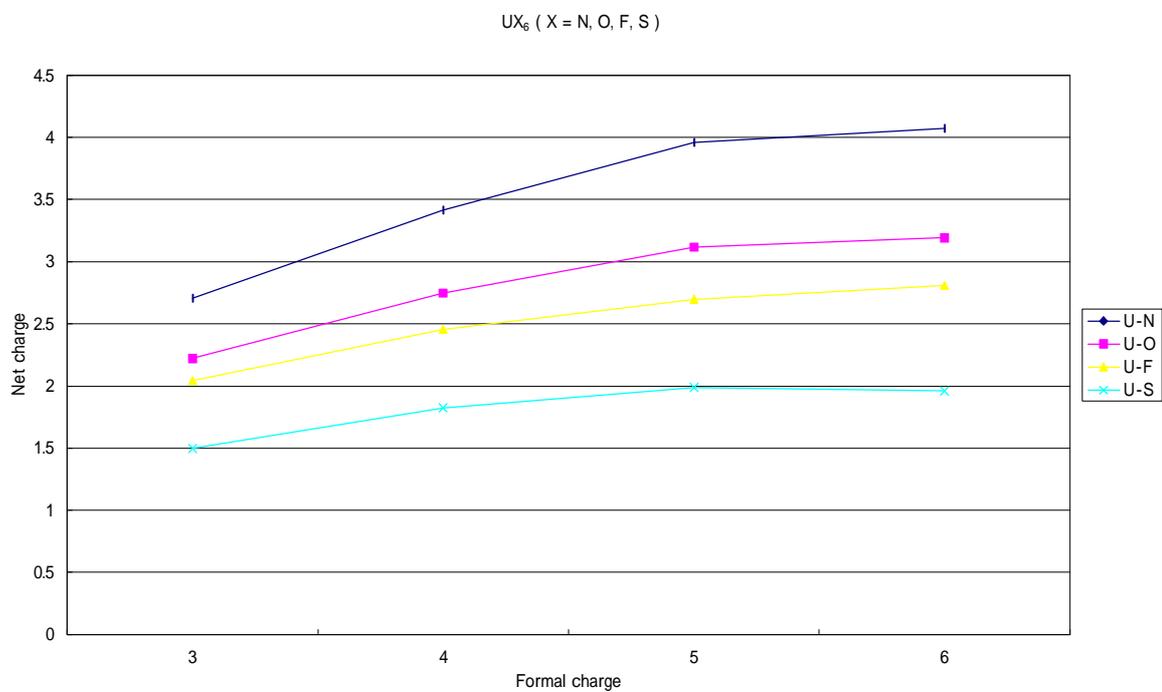


図 1 1 UX₆ (X = N, O, F, S) クラスタにおける U の有効電荷

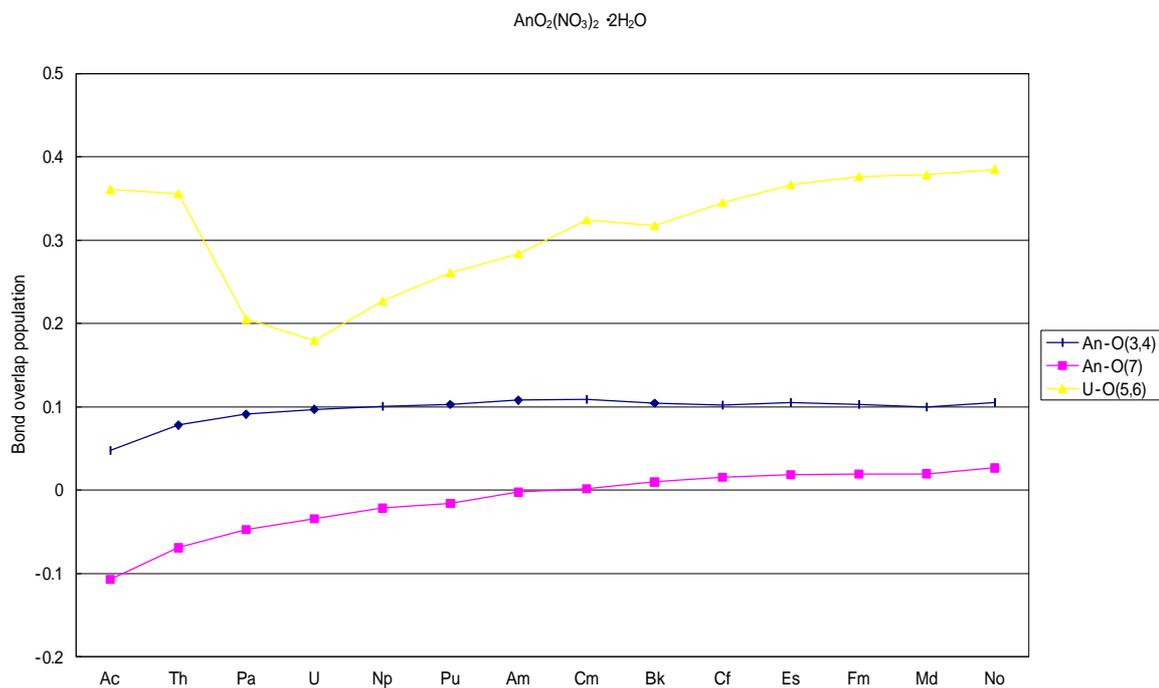


図 1.2 AnO₂(NO₃)₂ · 2H₂O における An-O 間の共有結合電荷

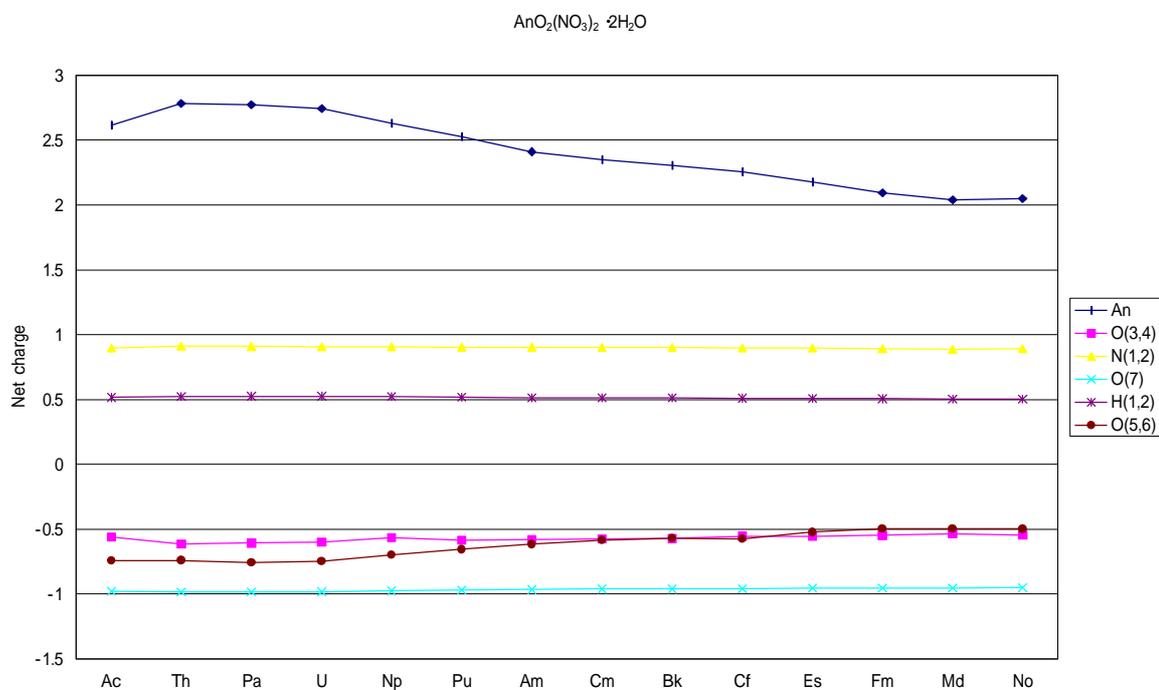


図 1.3 AnO₂(NO₃)₂ · 2H₂O における An, O, N, H の有効電荷