

JNC TY8400 99-006

DV-X $\alpha$ 法による硝酸ウラニル錯体の電子状態に関する研究(IV)

平成10年度共同研究報告書

(研究報告)

1999年3月

核燃料サイクル開発機構  
京 都 大 学

本資料の全部または一部を複写・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33  
核燃料サイクル開発機構 東海事業所  
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Information Section  
Administration Division Tokai Works  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-33 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1194,  
Japan.

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
1999

DV-X $\alpha$ 法による硝酸ウラニル錯体の電子状態に関する研究(IV)  
(研究報告)

小田好博<sup>(A)</sup>、船坂英之<sup>(A)</sup>、足立裕彦<sup>(B)</sup>

要旨

硝酸ウラニルと水分子あるいはリン酸トリブチル系配位子からなる錯体について、相対論的 DV-X $\alpha$ 法による電子状態計算を行い、最も安定な結合距離及び錯体の対称性について解析を行った。その結果、結合距離を約 1 Å 大きく見積もることが示された。また TBP 系配位子の枝数の結合強度への影響を併せて解析した結果、tertial が最も強く結合し、以下 secondary, iso, normal の順に弱くなることが示された。これらの結果と最高被占軌道等の分子軌道の形状から配位子のウラニルイオンとの結合様式に関する解析及び新しい計算モデルを作成した。

また、本年度は共同研究の最終年度としての取りまとめを行った。

---

本報告は、核燃料サイクル開発機構と京都大学との契約により実施した業務の成果である。

契約番号：104F031

<sup>(A)</sup> 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

<sup>(B)</sup> 京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 量子材料設計研究室

DV-X $\alpha$  Molecular Orbital Study of the Uranyl Nitrate Complexes (IV)Yoshihiro Oda<sup>(A)</sup>, Hideyuki Funasaka<sup>(A)</sup>, Hirohiko Adachi<sup>(B)</sup>

## Abstract

The bond distance estimation for neutral ligand was performed for [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L=H<sub>2</sub>O, TBP, TiBP, TsBP, TtBP) by bond overlap population with Discrete-Variational Dirac-Slater molecular orbital method. For the study of structural effect on the bond strength, two different complex structures were prepared for H<sub>2</sub>O, and four structures for TBP. For the study of blanch effect on the bond strength, normal, iso, secondary, and tertial butyl group TBP were calculated.

Calculated bond distances have a tendency to estimate bond distance farther about 0.1 Å than experimental results and about 0.05 Å than Gaussian92 results. For TBP, the order of bond strength for distance and strength in model complex structure is type *b*, *c*, *a*, and *d*, from farther or stronger type. For the blanch effect of TBP, the strongest bonding is tertial, and following, secondary, iso, and last normal. And this result is opposite to the result of effective charge: normal, iso, secondary, and tertial.

According to the above results and contribution of uranium orbitals to ligand bonding, the uranium 6d orbitals decide the ligand coordination position, mainly. The uranium 5f orbitals have a role of receipt for charge transfer from ionic ligand, and decide the other direction of ligand coordination.

---

<sup>(A)</sup>Japan Nuclear Cycle Development Institute, Tokai Works, Waste Management & Fuel Cycle Research Center, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Recycle Process Technology Group

<sup>(B)</sup>Kyoto University Material Department of Material Science and Engineering

DV- $X\alpha$ 法による硝酸ウラニル錯体の電子状態に関する研究(IV)

1.序論	1
2.DV- $X\alpha$ 法	2
2.1DV- $X\alpha$ 分子軌道法	2
2.2 相対論的 DV- $X\alpha$ 法、あるいは DV-DS(Dirac-Slater)法	4
2.3 計算の概略	4
2.4 半経験的分子軌道法 MOPAC93 による配位子の構造最適化	6
2.5 相対論的分子軌道法における 2 重群表記による対称軌道の作成	6
2.6 構造最適化計算について	7
3.硝酸ウラニル錯体における中性配位子の最適結合距離探索	9
3.1 最適結合距離探索用計算モデルの作成	9
3.2 最適結合距離探索結果	10
3.3 最適結合距離探索用計算モデルの再検討	11
4.考察	13
参考文献	14

## 図・表 目次

## 表

表 1 : DV-DS による各配位子の結合距離と強さ	16
表 2 : 配位子の結合距離	16

## 図

図 1 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 分子モデル	17
図 2 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}_2]$ 分子モデル	17
図 3 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 計算用モデル	18
図 4 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ における Bond Overlap Population	18
図 5 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}_2]$ 計算用分子モデル	19
図 6 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}_2]$ における Bond Overlap Population	20
図 7 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TiBP}_2]$ における Bond Overlap Population	20
図 8 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TsBP}_2]$ における Bond Overlap Population	21
図 9 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TtBP}_2]$ における Bond Overlap Population	21
図 10 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TxBP}_2]$ type a における Bond Overlap Population	22
図 11 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TxBP}_2]$ type b における Bond Overlap Population	22
図 12 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TxBP}_2]$ type c における Bond Overlap Population	23
図 13 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TxBP}_2]$ type d における Bond Overlap Population	23
図 14 : 配位子の最高被占軌道	24
図 15 : f 電子軌道	25
図 16 : d 電子軌道	26
図 17 : 分子軌道準位	27
図 18 : $\text{NO}_3$ 配位プロセス	28
図 19 : $\text{H}_2\text{O}$ 配位プロセス	29
図 20 : TBP 配位プロセス	30

## 1. 序論

将来の核燃料サイクルとされる先進的核燃料リサイクルでは、アクチニド核種に関するより多角的な、より高度な観点からの研究開発が必要である。しかしながら、これらの研究開発ではアクチニド元素特有の取扱い上の制約があるため、その研究開発を実験のみで実施した場合には莫大な時間と資金を必要とする事が考えられる。そこで現在、国内外の研究施設において計算科学を取り込んだ合理的な研究開発が行われつつある。

近年のコンピュータ環境の急激な高速化・大容量化により計算機資源がそれまでに比べ非常に容易かつ安価に利用できるようになり、これまで量子化学的な計算の対象外であった元素を含む化合物の計算が比較的簡単に行えるようになりつつある。また豊富な計算機資源に支えられて量子化学的な計算手法そのものも発展し、より高精度かつ高速な計算が行えるようになりつつある。しかしながら、このように急速に発展し成功を収めつつある計算化学も、ランタニド・アクチニド元素においては1原子あたりの電子数の多さやこれらの元素群で特に強く現れる相対論的効果、f 電子の特異的な振る舞いによって計算が未だに非常に困難でありむしろこれからの開発が期待される分野である。

量子化学的手法は大きく2つに分類される。まずミクロな物性を計算する分子軌道法であるが、これは分子構造や電子状態を計算する手法で、安定な構造や反応部位などを研究する場合に用いられている。一方、マクロな物性を計算する手法として分子動力学法・モンテカルロ法があげられる。マクロな物性とは系のエントロピーやエンタルピー、圧力などであり、特別のことをせず実験結果とシミュレーションを比較することが可能である。特に分子動力学法は系の時間的変化を追うことが可能であり、近年特に大きな注目を集め急速に発展しつつある。分子動力学法はアクチニド化合物への適用も始まっているが、パラメータの作成が難しく、分子軌道法と組み合わせた第一原理分子動力学法の開発が積極的に行われている。

ランタニド元素のように材料の生産あるいは新材料の開発に注目を集めている元素への量子化学的計算手法の適用はかなりの例を見ることが出来る。しかしながらアクチニド化合物への量子化学的計算手法の適用研究はまだまだ限られており、サイクル機構が1994年に開始したのと相前後して漸く世界的に行われ始めた。主なところでは、米国 LANL、仏国 CEA、英国 BNFL が挙げられる。また国内では原研に幾つかの報告が見られ、徐々に報告例が増えつつある状況である。

そこでアクチニド元素を含む化合物について、従来サイクル機構が蓄積してきたアクチニド元素の再処理技術及び核燃料製造技術等の経験を活かしつつ、量子化学的側面より事象を解明し、原子力基盤技術としての計算科学技術を構築することを目的として本研究を行う。アクチニド化合物の取扱いに関しては、機構内には非常に多くの経験上の蓄積があり、これが計算科学的手法に応用されれば、アクチニド化合物の研究に対して飛躍的な発展が期待されるものと考えられる。

## 2. DV-X $\alpha$ 法

X $\alpha$ 法は1951年にSlaterによって提案されたX $\alpha$ ポテンシャルを用いる電子状態の計算法[1-3]である。非経験的Hartree-Fock(HF)法に比べ、2桁も3桁も計算時間を短縮できるのが特徴である。このX $\alpha$ 法(あるいはHartree-Fock-Slater(HFS)法とも呼ばれる)は当初、金属などの限定された系で利用されていたが1963年にHermannとSkilmanによって原子の電子構造計算に応用されその有効性が確かめられると俄然注目されることになった。そこで得られた原子のポテンシャルや波動関数は固体の電子構造や分子軌道の計算など様々な方面で用いられている。

1966年にはK. H. Johnsonがmultiple scattering (MS)-X $\alpha$ 分子軌道法を開発した。それまでは原子番号の大きな元素を含む分子やクラスターの計算は不可能に近かったが、MS-X $\alpha$ 法を使えば小さな有機分子以外の系でも、第一原理による電子状態の計算ができることが示され、分子軌道論への応用の飛躍的な拡張が始まった。

更に20年ほど前、Ellisや足立らによってDiscrete Variational (DV)積分法によるDV-X $\alpha$ 分子軌道計算法[4-17]が開発された。この方法は周期表のどの元素でも簡便に扱うことができるため、材料科学の研究には大変有効と考えられる。DV-X $\alpha$ 法は元来化学物質の電子状態を計算する方法であるため、金属・半導体やイオン化合物また固体、液体、気体などの存在状態にも適用できると考えられる。現在それらの基礎的な理論データが積み重ねられており、近い将来実用的な材料科学に使用に耐える理論が作り上げられるものと考えられ、また第一原理分子動力学法における分子軌道計算への適用が期待されている。

### 2.1 DV-X $\alpha$ 分子軌道法

DV-X $\alpha$ 法は米国Northwestern大学Ellisらによって、HF法を近似した分子軌道法として開発された[8-13]。日本では京都大学足立らによって導入され、相対論的効果の考慮等の積極的な改良・適用が行われている[4-7, 12-16]。またX $\alpha$ 法はその計算法の発表後にKohn及びShamによって展開されたより一般的な理論である密度汎関数法[17]によってその有効性が示されている。現在では、DV-X $\alpha$ 法は金属及びセラミックス材料学、触媒化学、錯体化学、分光化学、物性物理学(金属、半導体、表面物理)、原子物理学等の分野で理論解釈に用いられており、また実用材料の設計に威力を発揮しつつある。

DV-X $\alpha$ 法では交換ポテンシャルの項にSlaterの提案した

$$V_{xc\uparrow}(\vec{r}) = -3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right\}^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

を用いる。ここで $\uparrow$ は電子の上向きスピンを意味し、下向きスピンに対しても同様な式で計算される。 $\rho_{\uparrow}$ は上向きスピンをもち電子の密度である。



$\alpha$ はパラメータであるが、0.7などの固定した値を使うので、経験的に決めなければならないパラメータはない。 $X\alpha$ ポテンシャルは(1)式のように局所スピン密度 $\rho_{\uparrow}$ の1/3乗に比例するとして計算されるので、極めて簡単に求めることができる。

次に多中心積分の方法であるが、分子軌道を原子軌道の線形結合の形で

$$\phi_{\lambda}(\vec{r}) = \sum_i c_{i\lambda} \chi_{i}(\vec{r}), \quad (2)$$

のように表すと、永年方程式の $H$ 及び $S$ の行列要素をDV- $X\alpha$ 法では

$$\left. \begin{aligned} H_{ij} &= \sum_K \omega_{(\vec{r}_K)} \chi_{i(\vec{r}_K)} H \chi_{j(\vec{r}_K)}, \\ S_{ij} &= \sum_K \omega_{(\vec{r}_K)} \chi_{i(\vec{r}_K)} \chi_{j(\vec{r}_K)}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

のように数値積分で置き換えられる。ここで $\vec{r}_k$ はある空間にランダムにばらまかれたサンプル点で、 $\omega_{(\vec{r}_i)}$ はそのサンプル点における重み、あるいは体積素片である。この数値積分法は簡便であり被積分関数に数学的制約がないため、(3)式の計算が容易になることに伴っていろいろな長所がある。まず(2)式の基底関数 $\chi_i$ として数値的な原子軌道関数そのものを使うことができる。数値的原子軌道関数は分子中の各原子のポテンシャルに対するシュレディンガー方程式を数値的に解くことによって容易に求めることができる。この計算は $X\alpha$ ポテンシャルを用いると、周期表の全ての原子について短時間で実行でき、これをそのまま分子軌道の基底関数として使うことができるため、どのような元素が含まれていても同じ手続きで同じ精度の分子軌道計算を行うことが可能である。当然どのような元素に対しても原子軌道のパラメータを選択する必要等は全くない。

さらにMullikenのoverlap population解析法を用いると、電子密度の解析が可能である。

$$n = \sum_l f_l \int |\phi_{l(r)}|^2 d\vec{r} = \sum_{ij} q_{ij}.$$

ここで $n$ は全電子数、 $f_l$ は分子軌道 $l$ の占有数である。この式は

$$q_{ij} = \sum_l f_l C_{il} C_{jl} S_{ij}, \quad q_i = \sum_j q_{ij}, \quad (4)$$

と書くことができる。ここで $q_i$ はOrbital Populationと呼ばれ、各原子軌道に振り分けられる電子の数と考えることができる。また、 $q_{ij}$ はBond Overlap Populationと呼ばれ、原子軌道 $i$ と $j$ とが重なり合った領域に分布する電子密度と考えられ、共有結合の尺度とすることができる。

## 2.2 相対論的DV- $X\alpha$ 法、あるいはDV-DS(Dirac-Slater)法

アクチニド元素を含む化合物のような系では相対論的効果が無視できない。そこで相対論的量子力学による取扱いをする必要がある。相対論による Dirac の 1 電子 *Hamiltonian* は、

$$H = c\alpha\bar{p} + \beta mc^2 + V(\bar{r}), \quad (5)$$

と書かれる。ここで  $c$  は光速、 $\bar{p}$  は運動量演算子、行列  $\alpha$  及び  $\beta$  は Dirac の行列、 $m$  は電子の静止質量、 $V(r)$  は Coulomb 及び交換ポテンシャルの和である。 $V(r)$  を Slater の  $X\alpha$  ポテンシャルで置き換えたものを Dirac-Slater (DS) 方程式と呼ぶ。実際の計算では、分子軌道は原子における DS 方程式の数値解である原子軌道の線形結合で与えられる。

DV- $X\alpha$  法で計算する際、系が相対論的・非相対論的であるに関わらず、特に陰イオンクラスターの場合など、原子の軌道エネルギー固有値が正になってしまい、原子軌道が解けない状態が生じる。このようなことを防ぐため、「WELL ポテンシャル」と呼ばれるポテンシャル形状を変更する手続きを導入する必要がある。WELL ポテンシャルは「深さ」と「幅」で与えられる。深さに関しては、空軌道のエネルギー準位の必要な精度によって変更を行う。通常は  $-0.5 \sim -1.0$  a.u. 程度である。幅については多くの場合、金属で  $3.0$  a.u. 前後、分子中で  $8.0$  a.u. 程度である。この値は考慮している系における原子の影響をもとに変更する。今回は全ての計算で WELL ポテンシャルの深さを  $-1.0$  a.u.、幅  $8.0$  a.u. とした。

またこれらとは別に 1 電子交換相互作用ポテンシャルのスケールパラメータ  $\alpha$  を与える必要がある。 $\alpha$  値の決め方は得られた全エネルギーが HF 法の全エネルギーに一致するように決める方法の他、変分的に決めたり、ベリアル定理を満たすように決める方法などがある。通常、 $\alpha$  値は  $2/3 \sim 1.0$  の値をとる（自由電子の場合、 $\alpha$  値は解析的に求まり  $\alpha = 2/3$  となる）。分子の場合は最適な  $\alpha$  値を求めることは難しいため、構成原子の  $\alpha$  値の平均値を用いたり全ての原子に共通に  $0.7$  の値を用いて計算することが多い。本報告では  $\alpha = 0.7$  として計算を行っている。

一方、今回それぞれの計算において各々の原子の基底関数として、ウラン原子  $1s \sim 7p$ 、リン原子  $1s \sim 3p$ 、酸素、窒素及び炭素原子  $1s \sim 2p$ 、水素原子  $1s$  を用いている。

### 2.3 計算の概略

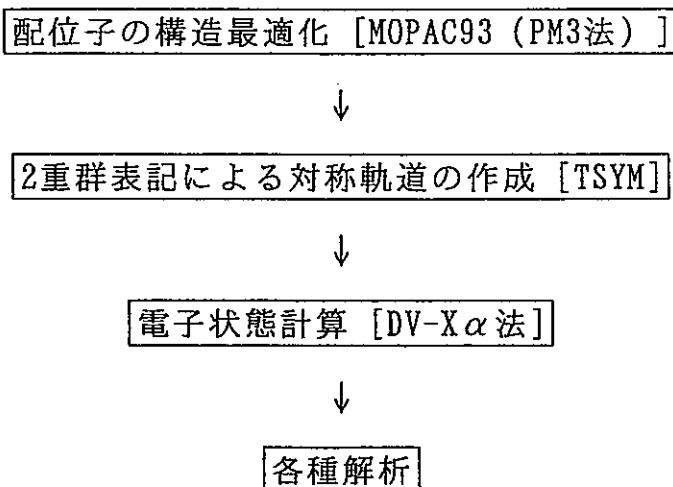
DV- $X\alpha$  法における量子化学的な電子状態解析に関する計算の概略を以下に示す。先ず  $X$  線回折等の実験による結晶構造解析データの文献等から、錯体の構造、特に各原子の座標や対称性を決定する。さらに本計算では構造データに記載がなされていない部分、特に配位子中水素原子の位置情報の欠落であるが、これを半経験的分子軌道計算手法である MOPAC93[18-20]を用いて構造最適化している。この際、本来であれば、中心金属原子等他の原子・分子から影響を受けて配位子の内部構造等も変化しているはずであるが、今回は中心金属原子からの影響

は無視して配位子単体で構造最適化を行っている。これまで報告したように配位子の構造は単体で構造最適化したものと結晶中の配位子の構造との間に大きな差異はみられなかったため、このモデルは第一近似として十分であると考えられる。

このようにして錯体中の全原子の座標が決定し、次に錯体の対称軌道の計算を行う[21]。対称軌道の計算は計算上の効率を高め、計算機資源を節約するとともに、分子軌道の性質を理解する上で非常に重要である。実際には計算しようとしているアクチニド化合物が相対論的效果を含む系であるため、相対論的波動方程式を表すために波動関数が複素数を含む4成分関数で与えられる。そのため、点群で与えられる対称軌道を2重群[19]の対称軌道に書き換えることになる。2重群表記による対称軌道を作成した後、最後に相対論的 DV- $X\alpha$ 法を用いて錯体の電子状態を計算する。

相対論的效果は、外殻軌道でもそれが無視できなくなる、原子番号 50 程度以上の元素から考慮されるのが普通である。相対論的效果は、具体的には軌道のエネルギーシフトとスピン-軌道相互作用による準位の分裂という形で現れる。自己無撞着な計算を行うと、これらの効果に伴う電荷密度の変化が2次の効果をもたらす。相対論的效果は原子番号が大きくなるにつれ、その効果も大きくなる。原子番号が小さい原子では、内殻軌道のシフトや分裂が認められる程度である。原子番号が大きくなると外殻軌道でもスピン-軌道相互作用で準位が分裂するようになり、さらに原子番号が大きくなると、原子軌道準位までも変動するようになり、相対論的效果は非常に複雑になる。このような効果の特徴的な例は、ランタニド（アクチニド）収縮と呼ばれる原子番号の増大に従って原子半径やイオン半径が小さくなる現象である。化合物において見られる相対論的效果としては、原子の平衡核間距離の減少や、結合エネルギー、振動数の増加傾向が挙げられる。

以下に DV- $X\alpha$ 分子軌道計算の流れを概略的に示す。



#### 2.4 半経験的分子軌道法 MOPAC93 による配位子の構造最適化

量子化学において分子や結晶のような系の構造安定性を解析する手法の一つとして、全エネルギー値の比較から導き出される最適化構造を用いる手法がある。系の全エネルギーが極小となる構造を計算によって求め、得られた構造と他の構造における結合長や角度、全エネルギー等を比較することによって系の安定性を調べることができる。しかしながら系の構造最適化は、アルゴリズム的に非常に困難が伴い、特にウラン原子のような重原子を含む分子系では、相対論効果が強く現れるため、量子化学計算による構造最適化は一層困難となる。そこで今回の硝酸ウラニル錯体の電子状態の研究では、計算モデルの構築において文献等に構造データとして与えられていない部分についてのみ半経験的分子軌道法であるMOPAC93[18-20]によって最適化構造を求め錯体の構造を補完する。

一般に硝酸ウラニル錯体( $[UO_2(NO_3)_2L_2]$ , L = ligand)は、6角両錘型の8配位錯体構造(図1, 2)を取る。ウラニルイオン( $UO_2^{2+}$ )上の2つの酸素原子が、6角錐のそれぞれの両端をなし、直線の $O=U=O$ 軸に垂直で、ウラン原子を含む平面上に、2座配位の硝酸イオン( $NO_3^-$ )と単座配位の配位子が、2個ずつ6角形の頂点にそれぞれが対角の位置を成すように配位している。

ところでMOPAC93は半経験的分子軌道法の一つであり、主として有機化合物の電子状態、最適化構造、生成熱、反応過程、振動解析、熱化学的諸量(エンタルピー、エントロピー、自由エネルギー、分配係数)、超分極率などを「化学的精度」を目指して計算するためのパッケージである。

しかしながら、同パッケージではウラン原子のような重元素を含んだ分子の計算は考慮されていない。本来であれば配位子と中心金属の結合によって、中心金属が配位子の内部構造に少なからず影響を与えるため、配位子の構造最適化の際にはこれを考慮する必要がある。MOPAC93では上述のように重元素を含んだ計算が不可能であるため、硝酸ウラニルに配位する配位子の構造最適化では中心金属であるウラン原子の構造への影響を無視して行っている。

MOPAC93による構造最適化は、その主要な計算法の一つであるPM3法を用いて構造最適化を行った。極小点探索にはEFルーティンを使用し、計算パラメータとしてENPART, PRECISE, HESS(=1), RECALC(=5), GNORM(=0.01)を用いた。得られた配位子の構造に関する議論については、前報を参照されたい。

## 2.5 相対論的分子軌道法における2重群表記による対称軌道の作成

分子軌道計算において最も時間及び計算機資源を消費するもう一つの部分は、永年方程式を解くための行列要素の計算である。この永年方程式において行列は分子の対称性に基づいて規約化する事が可能で、規約行列の基底関数は対称軌道(Symmetry Orbitals)と呼ばれる。それらは行列の積分の数を簡約化するためだけでなく、電子の空間分布と分子軌道間の相互作用の特性を表すのに役立つ。つまり分子の対称性から、その分子が持つ様々な特性を知ることができる。

対称軌道の計算は点群[21]の指標を用いた。点群に基づいて対称軌道を作成するアルゴリズムには2つの分類がある。一方は射影演算子のような群論の手法

で、対称軌道の関連した数量を直接計算する時に使われる。他方は対称軌道を原子軌道間の重なり行列を規約化する過程において、原子軌道の直接変換行列によって導く手法である。後者の手法は、FORTRAN の数値計算に適しており、前者は、空間内に軸が固定されているため、対称軌道の表現における一般的なシンボルを特定することができ、対称軌道を簡単な形で作成できる。そのため、前者の手法で生成された対称軌道は、分子軌道の空間特性を解析するのに便利である。本計算では分子の性質を調査するためにも前者の手法を用いて計算・解析を行っている。

ウラン原子等アクチニド元素を含む化合物の計算では、相対論的効果が非常に大きくなり、通常のシュレーディンガー方程式を解く計算法を用いることができない。そこで、相対論的量子力学に基づいた計算を行う必要がある。実際には Dirac-Slater 方程式を直接計算する相対論的 DV- $X\alpha$  法を用いて硝酸ウラニル錯体  $[UO_2(NO_3)_2L_2]$  の計算を行う。非相対論的な系ではスピンを空間座標と独立に扱うことができるため通常の点群による表記が可能であるが、相対論的な効果を考慮する必要がある系ではスピン座標と空間座標を独立に計算することはできない。これはスピン-軌道相互作用のためであり、波動関数が複素数を含む 4 成分関数で表記されるためである。そこで相対論的効果が無視できない系では、2 重群による表記を用いて相対論的な対称軌道を計算する。2 重群による対称軌道の計算は、J. Meyer によって開発された射影演算子の手法に基づく TSYM プログラム [22] を用いて行った。

## 2.6 構造最適化計算について

今回の報告では、後述するように最安定構造を求めるための計算を行っている。通常、最安定構造探索計算は構造最適化と呼ばれ量子化学における最重要課題の一つになっている。構造最適化に不可欠な計算値は系の全エネルギー  $E$  である。対称性によって異なるが  $n$  個の原子からなる系は最大  $(3n-6)$  次元の自由度を持つ。つまりこの  $(3n-6)$  次元の自由度に対する全エネルギー  $E$  を最小にする原子の座標を求めることが「構造最適化」である。ただしこれらの計算は、通常、扱っている系で原子の位置変化が可能な範囲内において極値探索を行っている。この時得られる極値は「極小値」であり、残念ながら「最小値」である保証はない。さらに、幾ら限られた原子の位置変化の範囲で計算を行っているとは言え、例えばふっ化ウラン ( $UF_6$ ) のような 7 原子系の計算では自由度が 15 (実際の  $UF_6$  は  $Oh$  対称性を持つため自由度は 2 である) になり、各自由度に対してそれぞれ 100 点を取ったとするならば、総計 1500 点を計算することになる。原子が増えればさらに計算に必要な点は増え、TBP では実に 44 原子 126 自由度 ( $C_{3v}$  対称性を取れば 30 自由度) になり非常に多くの点とそれに伴う時間を必要とする。そのため多くのプログラムでは構造最適化のためのアルゴリズムとして、Hellmann-Feynman Force によって原子間に働く力を求めそれに従って原子座標を変化させる方法を採用している。Hellmann-Feynman Force は全エネルギー  $E$  を

原子の位置座標で2次の偏微分を行うことで得る。ここでも全エネルギー値は非常に重要な役目を演じている。

一方、DV- $X\alpha$ 法での精度良い全エネルギー値の計算はかなり多くのDVサンプル点を必要とし、DV- $X\alpha$ 法のメリットの一つである時間と計算機資源の節約を失うことになる。そこで今回は尾上らが用いた手法であるBond Overlap Population (BOP)を最大化する点を探索する手法[23]を適用することとした。尾上らは異核あるいは同核2原子分子の結合距離に対してこの手法を適用しているが、ここでは更に拡大し硝酸ウラニルのような巨大錯体における中性配位子の結合角や結合距離の計算に適用した。多くの場合、このような錯体形成における配位子-中心金属間の結合距離(角度)のような1次の変化は、配位子内に構造変化等の2次・3次の変化をもたらすため、これを含めた計算を行うのが最良であるが、今回はこれらの変化が錯体全体の構造に与える影響は小さいとして無視することにした。

### 3. 硝酸ウラニル錯体における中性配位子の最適結合距離探索

抽出工程における錯体の構造に関する研究は、目的とする元素あるいは分子に対する最適な抽出溶媒の設計についてはもちろん、工程における抽出の最適条件を決定する上で非常に重要である。さらに錯体や抽出溶媒の最安定構造は、錯体を研究する上で最も基礎となる情報となっている。一方、抽出工程以外でも最安定構造の探索は、物質の反応性や反応経路を調べる上で重要であり、量子化学における最も重要な研究課題となっている。

#### 3.1 最適結合距離探索用計算モデルの作成

アクチニド、特にウラン化合物の構造化学的研究は数多くなされているが、実際に再処理工程中で現れる硝酸ウラニル錯体である水分子やリン酸系配位子が配位した錯体についてはそれほど構造解析が行われておらず、わずかに水分子[24]、TMP(Tri-Methyl Phosphate)[25]、TEP(Tri-Ethyl Phosphate)[26]、TiBP(Tri-*iso*-Butyl Phosphate)[27] 及び TBPO(Tri-Butyl Phosphine Oxide)[28]配位の結晶構造がX線回折によって解析されているのみである。これらの結晶構造では中性及びイオン性配位子が第1配位圏内に2つずつ赤道面( $O=U=O$ 軸に垂直な面)上で、それぞれ対角の位置に配位している。興味深いことに、水分子はウランを挟んで直線上に配位し全ての水素原子も赤道面上に存在しているのに対し、TMPやTiBPのようなリン酸系配位子は $\angle U-O-P$ が直線とならず、赤道面上で約150度の角度でウラン原子と結合している。一般的に化合物はその対称性が最大となる構造が最も安定であることが多い。つまりTBP(Tri-Butyl Phosphate)のようなリン酸系配位子を持つ硝酸ウラニル錯体では、結合 $\angle U-O-P$ が直線となる構造が最も安定である可能性が高い。ここでは前回の報告書に引き続き中心ウランに直線的にリン酸系配位子が配位した構造をモデルとして計算することとした。具体的にはTBP、TiBP、TsBP(Tri-*secondary*-Butyl Phosphate)及びTtBP(Tri-*tertiary*-Butyl Phosphate)を配位子とする硝酸ウラニル錯体について幾つかの構造を用意し結合安定性について解析を試みた。同時にアルキル基の枝数の結合に与える影響を4種類のブチル基から解析することを試みた。また構造がよく知られている $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ についても水分子平面の結合方向を変えて、その結合への影響を調べた。

モデルの作成において結合距離を変化させるのは中性配位子の配位の距離のみとした。これは多くの実験結果によると硝酸ウラニルの錯体では溶媒等による中性配位子の結合距離は変化するがウラニルのU=O間の距離やウランと硝酸の距離はほとんど変化しないことが知られていることによる。Allenらの実験[29]に依れば、高塩素濃度溶液中において中性配位子の結合距離は溶媒の濃度に依存して大きく変化するがウラニルやイオン性配位子の結合距離はあまり変化しないことがわかる。そこで本計算ではウラニルやイオン性配位子の結合距離は変えず、中性配位子の結合距離だけを変えて結合距離に対するBOPの変化を調べることとし

た。この結合距離に対する BOP の変化を調べる手法は尾上ら [23] が 2 原子分子の計算に適用し、他の計算結果と良い一致を得ている。

計算で使用した硝酸ウラニル錯体の構造は次の通りである。図 3 は  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  の 2 つの構造タイプである。ここで type a は X 線回折で得られた構造で、type b は比較のために用意した水分子平面が赤道面に垂直になっている構造である。またその計算結果を図 4 に示す。 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$  ( $\text{L}=\text{TBP}$ ,  $\text{TiBP}$ ,  $\text{TsBP}$ ,  $\text{TtBP}$ ) では 4 つのタイプを用意した (図 5)。図中、矢印は対称軸を示し、その添え字は系の対称性を示している。この図で type a, b はリン酸ブチル系配位子の 3 つのブチル基が全て赤道面外にあり、type c, d は一つのブチル基が赤道面上にある。type a はウラニルを軸とする  $\text{C}_{2v}$  対称性を持ち、type b は硝酸を軸とする  $\text{C}_{2h}$ 、type c は硝酸を軸とする  $\text{C}_{2v}$ 、type d はウラニルを軸とする  $\text{C}_{2h}$  対称性を持つ。これらについての計算結果は図 6 ~ 13 に示す。

### 3.2 最適結合距離探索結果

これまで報告 [30-32] したように、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (図 4) では結晶中での水分子と同じ向きになる type a の BOP のピークが高く、 $r=2.538\text{\AA}$  を得ている。この値は結晶中での距離  $2.397\text{\AA}$  に比べて  $0.141\text{\AA}$ 、Craw [33] の Gaussian92 [34] による計算値  $2.49\text{\AA}$  に比べて  $0.05\text{\AA}$  程外側になる。このことから計算値は外側に結合距離を大きく見積もる傾向があることが分かる。このときの結合距離の相対誤差は約 5.9% である。Type b では更に結合距離が大きくなり  $2.557\text{\AA}$  (6.7%) となっている。このことから type a の構造がより強い共有結合を持つために、より安定な構造であると考えられ、これは実験によって得られている構造と一致している。

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}_2]$  の計算結果を図 6 に示す。硝酸ウラニル溶液における TBP の結合距離は EXAFS を用いた計測 [35] が行われ  $2.41\text{\AA}$  が得られている。計算の結果、それぞれ type a:  $2.445\text{\AA}$ 、type b:  $2.486\text{\AA}$  でピークを得る。また type b の方が高い BOP ピークを得ている。ブチル基の一つが硝酸の作る平面嬢にある type c, d では結合距離が短くなると type a, b の場合と同じように BOP が減少する傾向を見せるが、 $2.45\text{\AA}$  付近を境に逆に急激に増加する様子を見せる。これは、本来結合に関与することのないウラン内殻軌道が積極的に結合に関与するためである。

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TiBP}_2]$  の計算結果を図 7 に示す。TiBP 配位では type a:  $2.511\text{\AA}$ 、type b:  $2.523\text{\AA}$ 、type c:  $2.492\text{\AA}$ 、type d:  $2.505\text{\AA}$  を得る。また最大ピークは type B で得られる。実験による TiBP の結合距離は固体において  $2.37\text{\AA}$  (X 線回折) [27]、液体において  $2.43\text{\AA}$  (EXAFS) [35] であり、最もピークの大きい type B は固体に対して  $0.15\text{\AA}$  (6.3%)、液体に対して  $0.09\text{\AA}$  (3.7%) となり、より液体の条件に近い結果を得ている。TBP の配位の場合と異なり、TiBP 配位では結合距離に配位方向の影響があまり見られない。



[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TsBP}_2$ ]の計算結果を図8に、[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TtBP}_2$ ]の計算結果を図9に示す。この二つの配位子については実験による結合距離が得られていない。TsBP配位するとき、type a:2.474Å、type b:2.512Å、type c:2.484Å、type d:2.429Å、TtBP配位するとき、type a:2.502Å、type b:2.514Å、type c:2.507Å、type d:2.504Åである。

以上の結果、BOPによるリン酸トリブチル系配位子の結合距離はいずれもtype bが最も安定であると考えられる。以下大きな傾向としてc, a, dの順に結合が弱くなっていく。また結合距離はそれぞれTBP:2.486Å、TiBP:2.523Å、TsBP:2.512Å、TtBP:2.514Åとなり、実験結果より約1Å大きい結合距離を得ている。

次に各構造毎の傾向をみる(図10~13)。これらの図からは大きな傾向としてTtBPが最も結合が強く、以下TsBP, TiBP, TBPの順序になることが分かる。この結果はこれまでに得られている配位子の配座側酸素原子の有効電荷の大きさの順序[31]に正反対になっている。これまでのこの研究[30]では配位子中の配座側原子(ここでは酸素原子)の有効電荷の大きさが配位子の結合の強さに最も重要な影響を与えることが示されている。そのため今回の計算でも配座側酸素原子の有効電荷の大きさと、BOPによる結合強度の順序が一致すると予想されていたが結果は逆となった。

### 3.3 最適結合距離探索用モデルの再検討

BOPによる結合強度の順序と有効電荷の大きさの順序が逆を示した原因、及び各TBP系配位子において強度が $b > c > a > d$ の傾向を示した原因を検討することとした。BOPについて各原紙軌道同士の重なり積分値単位に分けて傾向を探ってみたが、上記二つの結果を示すような特別の傾向は見つけられなかった。そこで計算用モデル構造の再検討を行うこととした。

今回計算に用いたTBP系配位子用の錯体の構造モデルでは $\angle\text{U-O-P}$ を直線としている。実際に実験で得られている $\angle\text{U-O-P}$ はX線による結晶構造解析でもEXAFSによる構造解析でも約150程度の角度を持っていることが示されている。そこでこの構造が形成される理由についても検討することとした。

新しいモデル構造を作成する指針を得るため、配位子の分子軌道図を作成することとした。用いた手法はGaussian94[36]である。 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , TBPの最高被占軌道(HOMO)を図14に示す。TBPのHOMO(図14下段)は $\text{C}_{3v}$ の対称性により2重に縮退している。ただしこの縮退軌道は例えば $\text{UO}_2^{2+}$ 近傍等の分子の対称性が低くなる場合や外場によって分裂し、図14左下がその場合のHOMOになり右下がHOMO-1になる。一方、DV-DS法においては完全に相対論的分子軌道を計算しているために、分子軌道を図として表すことが難しい。そこで主な結合軌道であるf電子軌道(図15)とd電子軌道(図16)を用いて定性的に議論することとした。また同時に分子軌道のエネルギー準位(図17)及び電荷移動の大きさからその結合軌道の役割についても議論することとした。

水分子と  $\text{NO}_3^-$  のいずれの配位子もウラン原子の 6d 軌道が主要な結合軌道である。また  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  及び  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  の構造の対称性を考慮すると、 $\text{NO}_3^-$  の HOMO-1 が  $\text{UO}_2^{2+}$  の U6d 軌道と、 $\text{NO}_3^-$  の HOMO は  $\text{UO}_2^{2+}$  の LUMO(U5f) と結合していることが分かる。さらにこの結合において  $\text{NO}_3^-$  から  $\text{UO}_2^{2+}$  へ大きく電荷が移動していることが分かる。同様に水分子においては HOMO-1 がやはり  $\text{UO}_2^{2+}$  の U6d 軌道と結合し、HOMO は  $\text{UO}_2^{2+}$  の HOMO(U5f) と結合していることが分かる。これらの結合を考慮して予想される配位プロセスを  $\text{NO}_3^-$  について図 18 に、水分子について図 19 に示す。このとき  $\text{NO}_3^-$  については主要な結合である U6d 軌道との結合軌道によって配位子の位置と分子面の方向が一意に決定され、U5f 軌道は単に電荷移動の受け皿として振る舞っていると考えられる。一方、水分子については HOMO-1 が水分子の対称軸方向に広がっているため U6d 軌道との結合でなお分子面の回転の自由度を残していると考えられ、さらに U5f 軌道( $\text{UO}_2^{2+}$  HOMO) との結合で水分子平面の方向が決定されるものと考えられる。

以上の配位子の配位プロセスを用いて TBP 配位について可能な結合を考察した結果を図 20 に示す。TBP は中性配位子であり、またやはり U6d 軌道が主な結合軌道であることから水分子と同様の配位プロセスを持つと予想される。しかしながら、TBP の HOMO は  $\text{UO}_2^{2+}$  近傍で縮退が解けて図 14 右下が新しい HOMO-1 となることから、図 20 上の結合を持つと考えられる。このとき TBP の分子軌道のもう一方のローブも U6d 軌道と結合することにより、より強い結合を得ると考えられるが  $\text{NO}_3^-$  が U6d のローブ方向に存在しているために結合を阻害していると考えられる。このようにして結晶等で得られている  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}_2]$  等の  $\angle\text{U-O-P}$  の結合角が決定されていると考えられる。更に U6d 軌道と結合した TBP は U-O(P) 周りで回転の自由度を持つが、水分子の配位と同様に U5f 軌道と結合することによりこの回転の自由度は取り除かれるものと考えられる。

#### 4. 考察

DV-DS 法を用いて硝酸ウラニル錯体における配位子の Bond Overlap Population を計算し、また配位子の結合距離と Bond Overlap Population の関係から配位子の最適結合距離の探索を行った結果を示した。その結果、水分子配位においては実験的に得られている構造が今回の計算で比較用に作成された構造よりも強い結合を持つことが示された。また、TBP 系配位子では  $\angle U-O-P$  を直線とする 4 種の構造を用いて計算を行い、大きな傾向として図 5 の type b が最も強い結合を持ち、以下 type c, a, d の順序をなすことを示した。結合長も同様に type b が最も遠く、以下 type c, a, d の順序をなすことを示した。これらの中性配位子の結合距離を BOP のピーク値から見積もると、実験値より約 1Å、計算値(Gaussian92)より約 0.5Å大きく見積もられることが示された。一方ブチル基の枝数の影響としては、結合の強い方から TtBP > TsBP > TiBP > TBP の順になり、これまでの研究で得られていた配位子の配座側酸素原子の有効電荷の大きさとは逆の順序が示された。これらの順序が逆になった理由を明らかにするために計算結果を詳細に検討したが、説明可能な原因を見いだすには至らなかった。そこで計算に用いた構造 ( $\angle U-O-P$  を直線としている) の再検討を行い、配位子の最高被占軌道等の分子軌道図、及びウラン原子の d, f 軌道の形状から新しい計算モデルを作成し、併せて  $\angle U-O-P$  結合角が形成される原因を示した。

相対論的 DV- $X\alpha$  法によるアクチニド系化合物の計算を委託研究で 1 年間、共同研究で 4 年間行ってきた。この間、密度汎関数法も大きく進歩を遂げ、アクチニド元素を含む計算が可能なパッケージも幾つか発表されている。しかしながらアクチニド元素を含む計算は今以って非常な困難を伴い、これまでにサイクル機構が行ってきたような巨大錯体の計算に適用可能な計算手法は、現在のところ DV- $X\alpha$  法において他に見あたらない。まして化合物中の全電子を含めた計算を可能とする方法は他になく、実際的なアクチニド化合物を計算する上で DV- $X\alpha$  法は最も有効な計算方法であると言える。その意味では DV- $X\alpha$  法をより改良し更に利用し易いインターフェイスを作成することにより、核燃料サイクルに係わる研究・開発を進める上で最も有効な手段となることが期待される。

## 参考文献

- [1] 米田貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎治, 「三訂量子化学入門 (上・下)」, 化学同人, 1983.
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev., 1951, 81, 385.
- [3] J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecular and Solids", Vol.4, McGraw-Hill, 1974.
- [4] 足立裕彦, 「量子材料化学入門-DV-X $\alpha$ 法からのアプローチ」, 三共出版, 1991.
- [5] 岩沢美佐子, 足立裕彦, 「DV-X $\alpha$ 法による電子状態計算—そのプログラムと解説—」, 三共出版, 1996.
- [6] 足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎, 「金属材料の量子化学と量子合金設計」, 三共出版, 1997.
- [7] 足立裕彦, 田中功, 「量子材料学の初歩」, 三共出版, 1998.
- [8] D. E. Ellis and G. S. Painter, Phys. Rev., B2, 2887, 1970.
- [9] F. W. Averill and D. E. Ellis, J. Chem. Phys., 59, 6412, 1973.
- [10] B. J. Barends, D. E. Ellis and P. Ros, Chem. Phys., 2, 41, 1973.
- [11] A. Rosen and D. E. Ellis, J. Chem. Phys., 1975, 62, 3039.
- [12] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, J. Chem. Phys., 65, 3629, 1976.
- [13] H. Adachi, A. Rosen and D. E. Ellis, Molecular Sci., 33, 199, 1977.
- [14] I. Tanaka, J. Kawao and H. Adachi, Solid State Commun., 93, 533, 1965.
- [15] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., 45, 875, 1978.
- [16] H. Nakamatsu, H. Adachi, T. Mukoyama, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 69, 4, 342, 1991.
- [17] 菅野暁, 里子允敏, 大岩楯平, 「密度汎関数法とその応用—分子・クラスタ—の電子状態—」, 講談社, 1994.
- [18] J. J. Stewart, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, 1993.
- [19] MOPAC93 MANUAL, Second Print by J. P. Stewart.
- [20] 平野恒夫, 田辺和俊, 「分子軌道法 MOPAC ガイドブック—2訂版—」, 海文堂, 1994.
- [21] 大岩正芳, 「群論と分子」, 化学同人, 1969.
- [22] J. Meyer, J. Quant. Chem., 33, 445, 1988.
- [23] J. Onoe, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, R. Sekine, H. Adachi and K. Takeuchi, J. Phys. Soc. Jpn., 65, 8, 2459, 1996.
- [24] J. C. Taylor and M. H. Mueller, Acta Cryst., 19, 536, 1965.
- [25] G. Agostini, G. Giacometti, D. A. Clemente and M. Vicentini, Inorg. Chim. Acta, 62, 237, 1982.

- [26] B. Kanellakopoulos, et. al., *Z. Anorg. Chem.*, 619, 593, 1993.
- [27] J. H. Burns, G. M. Brown and R. R. Ryan, *Acta Cryst.*, C41, 1446, 1985.
- [28] J. H. Burns. *Inorg. Chem.*, 20, 3868, 1981.
- [29] E. Allen, et. al., *Inorg. Chem.*, 36, 4676, 1997.
- [30] 小田好博, 中村裕治, 船坂英之, 足立裕彦, 「DV-X $\alpha$ 法による硝酸ウラニル錯体の電子状態に関する研究」, 動燃報告書, 1996.
- [31] 小田好博, 船坂英之, 足立裕彦, 「DV-X $\alpha$ 法による硝酸ウラニル錯体の電子状態に関する研究 II」, 動燃報告書, 1997.
- [32] 小田好博, 船坂英之, 足立裕彦, 「DV-X $\alpha$ 法による硝酸ウラニル錯体の電子状態に関する研究 III」, 動燃報告書, 1998.
- [33] J. S. Craw, M. A. Vincent, I. H. Hillier and A. L. Wallwork, *J. Phys. Chem.*, 99, 10181, 1995.
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, et. al., *Gaussian92*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [35] C. D. Auwer, et. al., *Polyhedron*, 16, 13, 2233, 1997.
- [36] *Gaussian 94*, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

表1. DV-DSによる各配位子の結合距離と強さ

L	a	b	c	d
H <sub>2</sub> O position	2.538	2.557		
height	0.230	0.229		
TBP position	2.445	2.486	2.532	2.524
height	0.296	0.304	0.307	0.296
TiBP position	2.511	2.523	2.492	2.505
height	0.296	0.305	0.302	0.294
TsBP position	2.474	2.512	2.484	2.429
height	0.309	0.314	0.310	0.309
TtBP position	2.502	2.514	2.507	2.504
height	0.314	0.320	0.316	0.310

表2. 配位子の結合距離

L	X-Ray	EXAFS	G92
H <sub>2</sub> O	2.397		2.49
TBP		2.41	
TiBP	2.372	2.41	
TBPO	2.347		
TEP	2.372		
TMP	2.35	2.36	

カ  
ウ  
ー  
リ  
ー  
ー

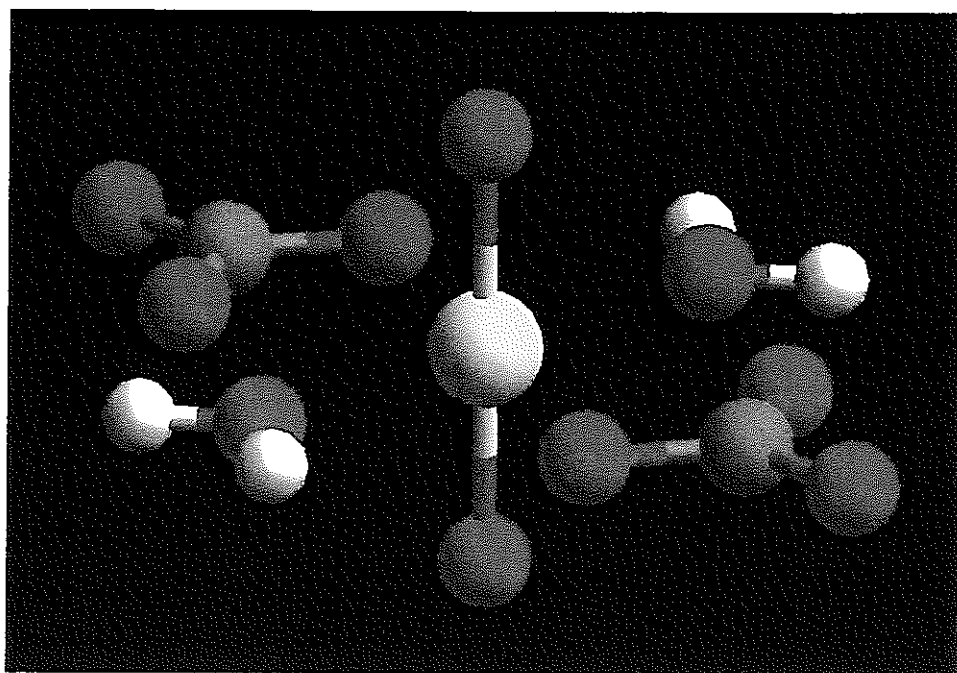


図1.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 分子モデル

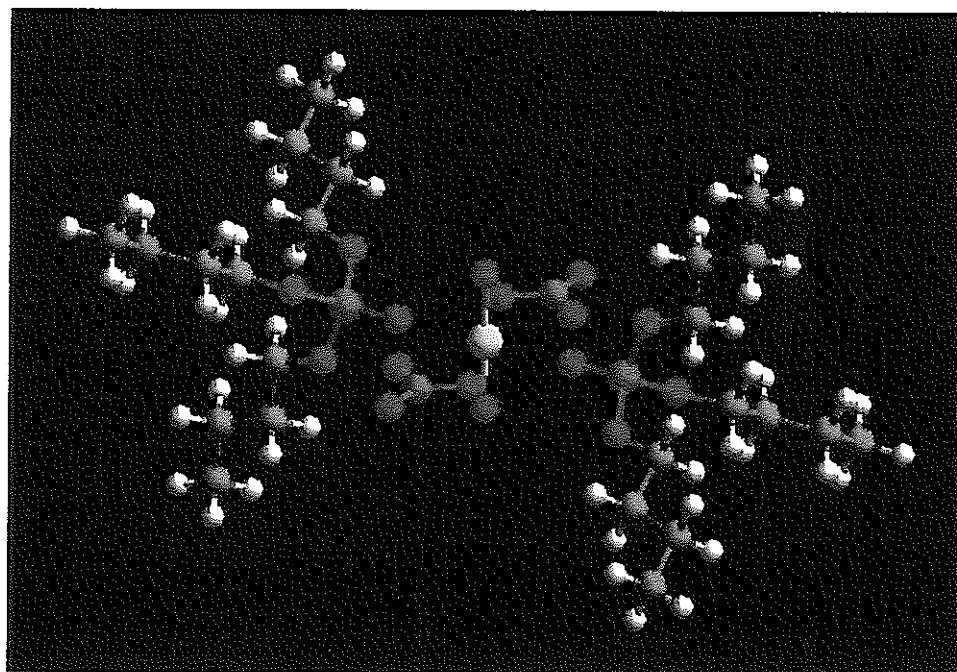


図2.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}_2]$ 分子モデル

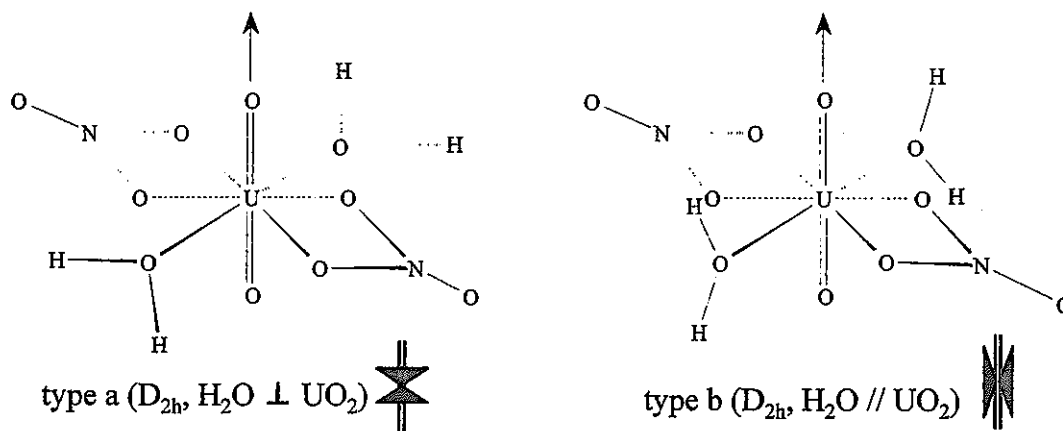


図3.  $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ 計算用モデル

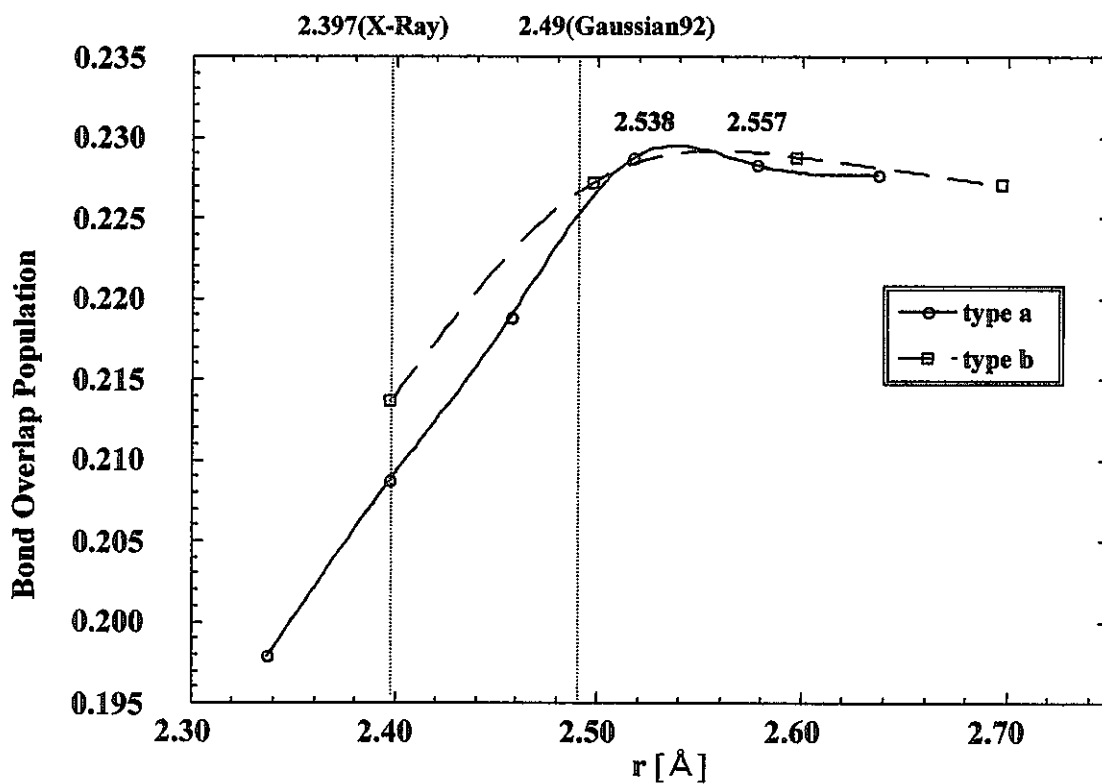


図4.  $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ におけるBond Overlap Population



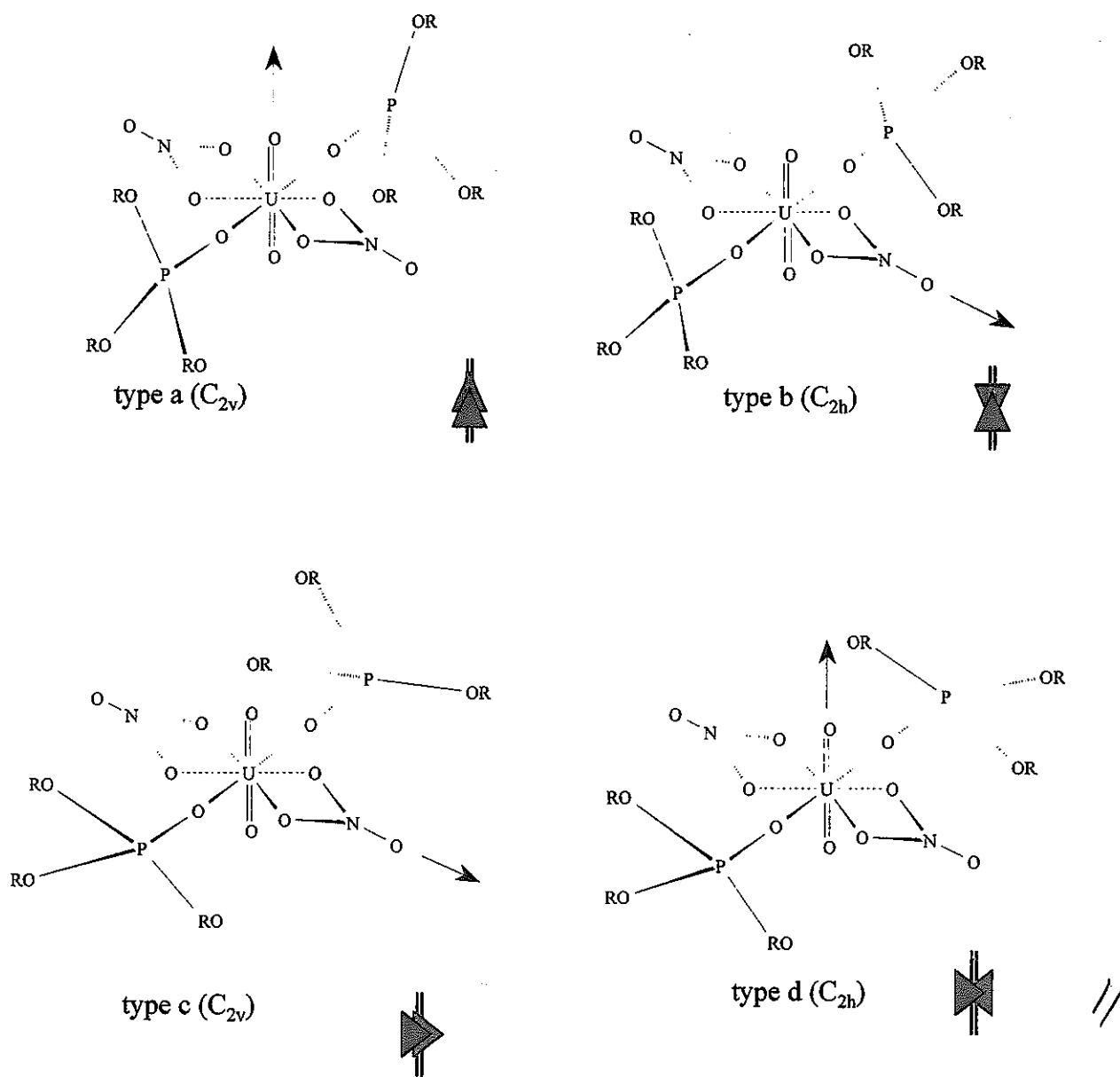


図5.  $[UO_2(NO_3)_2TBP_2]$ 計算用モデル

24

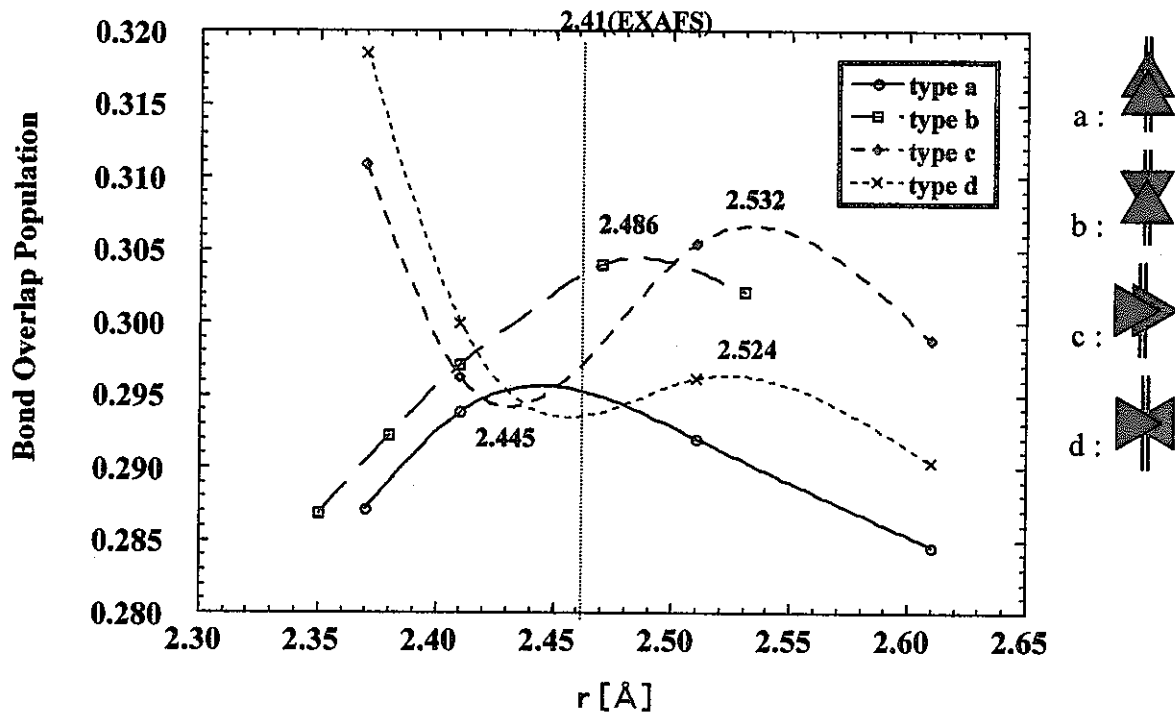


図6.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}_2]$  におけるBond Overlap Population

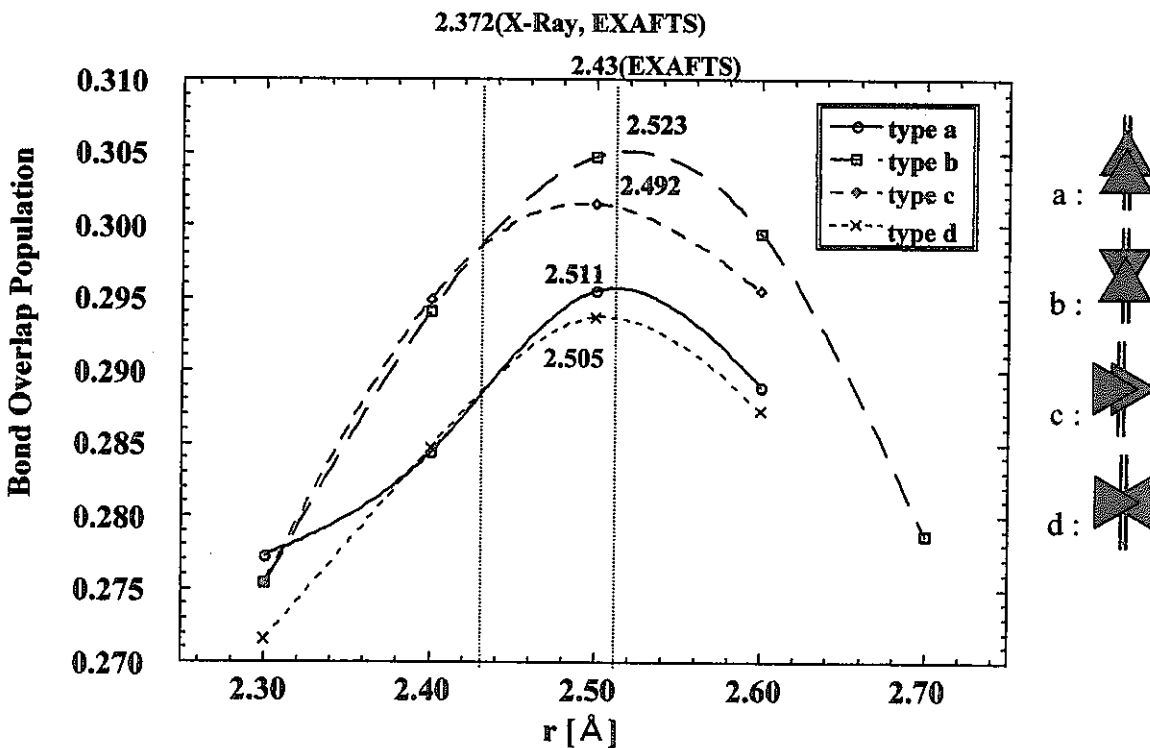


図7.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TiBP}_2]$  におけるBond Overlap Population

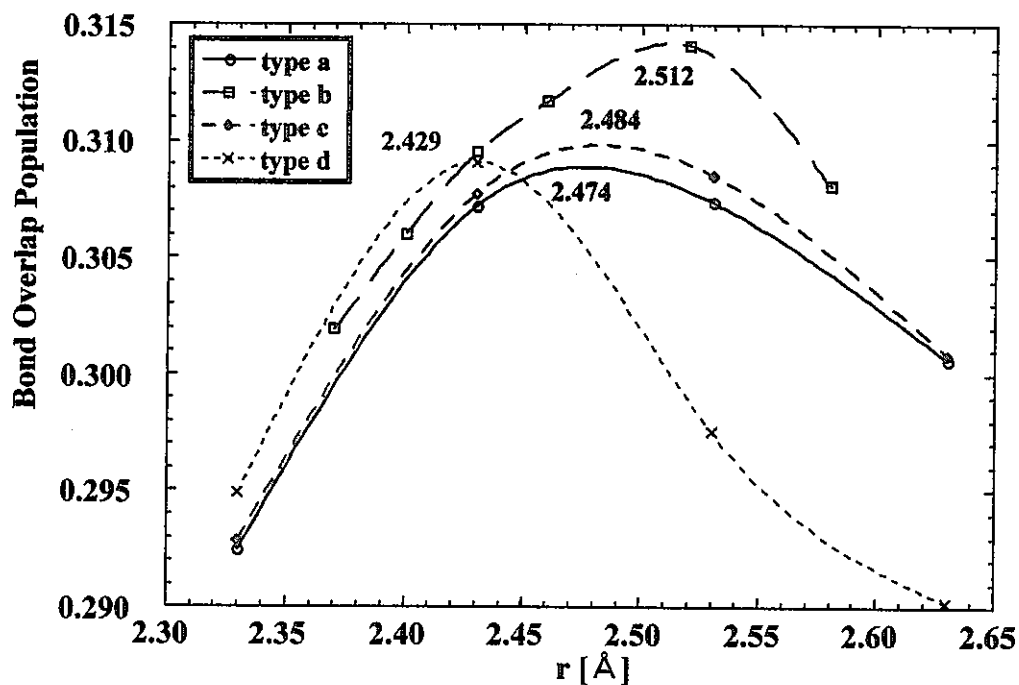


図8.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TsBP}_2]$  におけるBond Overlap Population

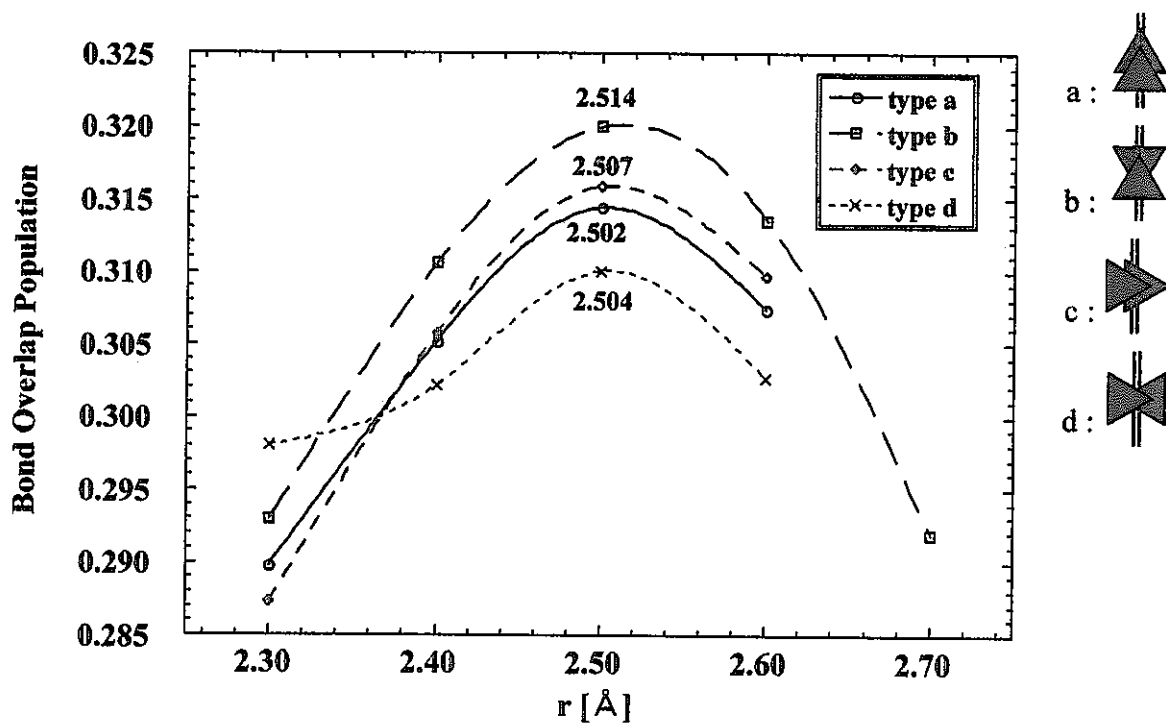


図9.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TtBP}_2]$  におけるBond Overlap Population

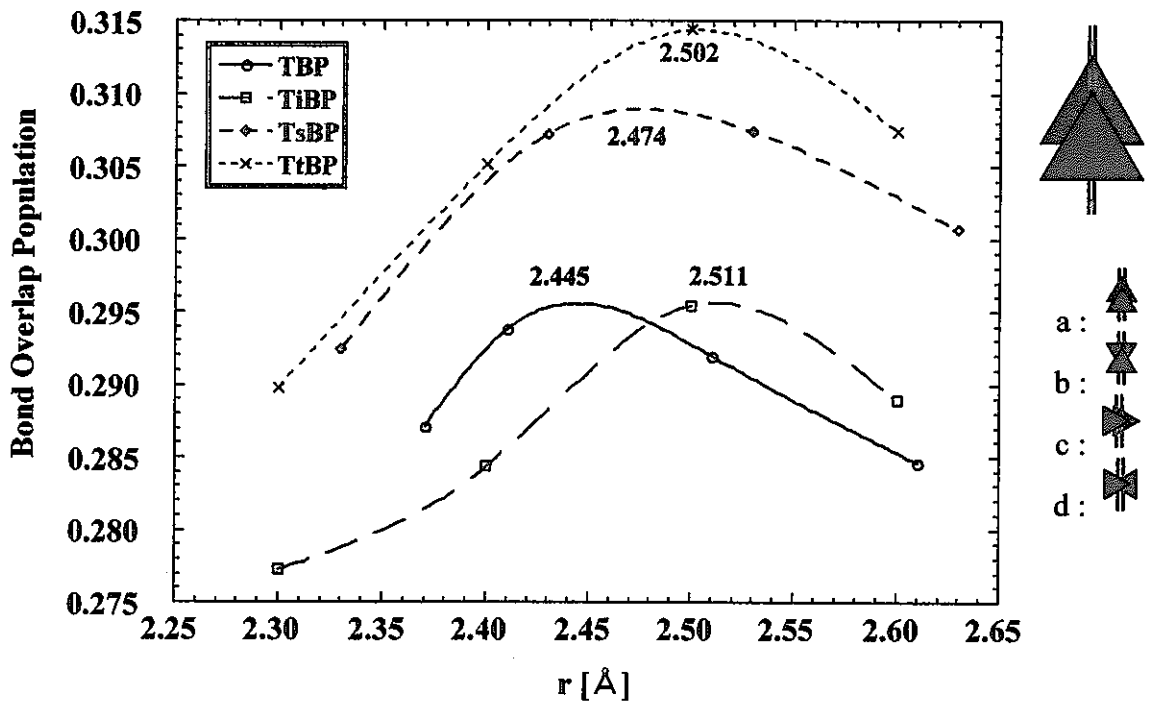


図10.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TxBP}_2]$  type aにおけるBond Overlap Population

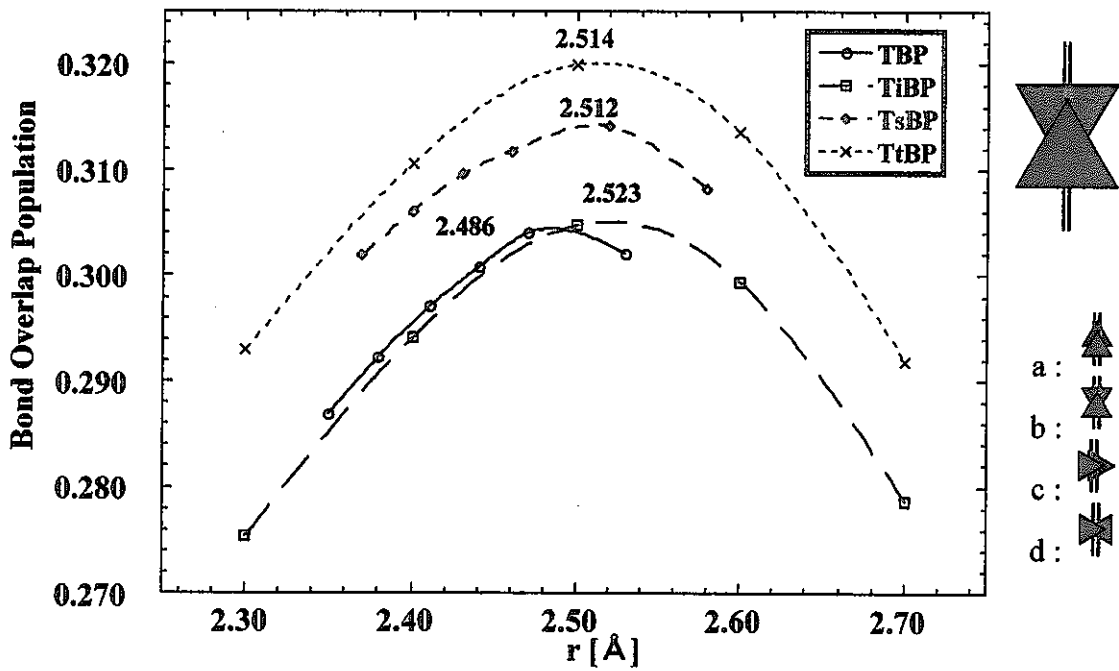


図11.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TxBP}_2]$  type bにおけるBond Overlap Population

27

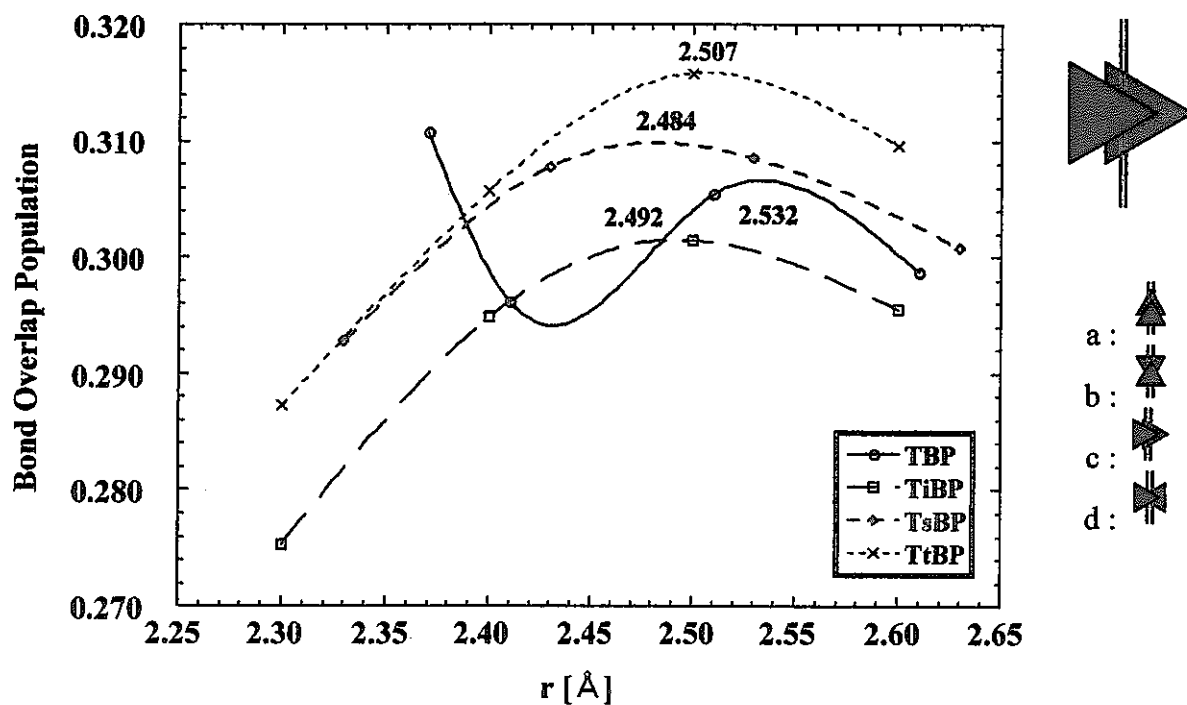


図12.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TxBP}_2]$  type cにおけるBond Overlap Population

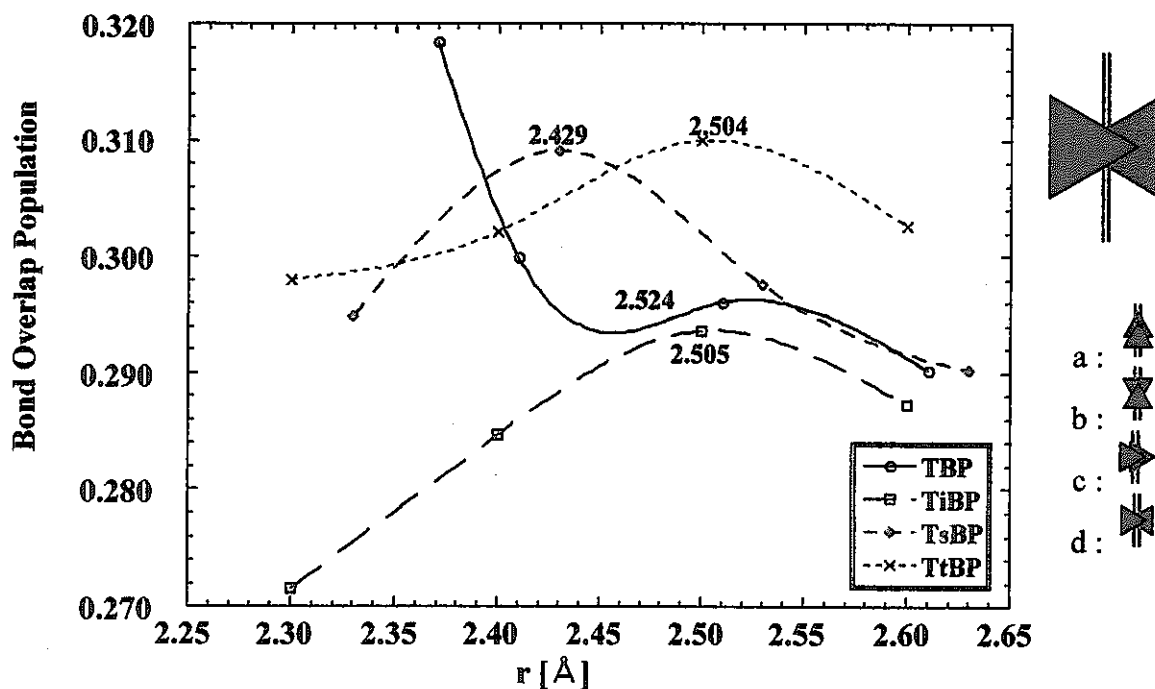
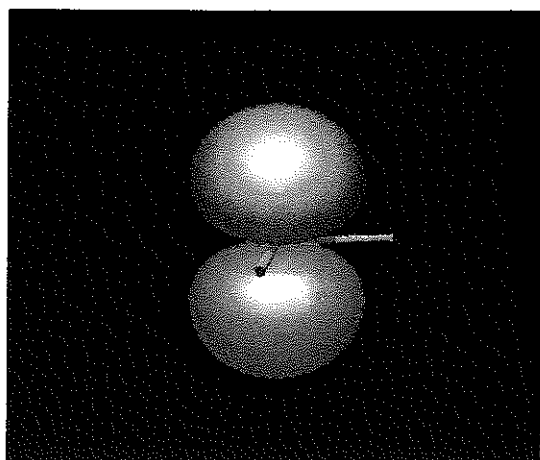
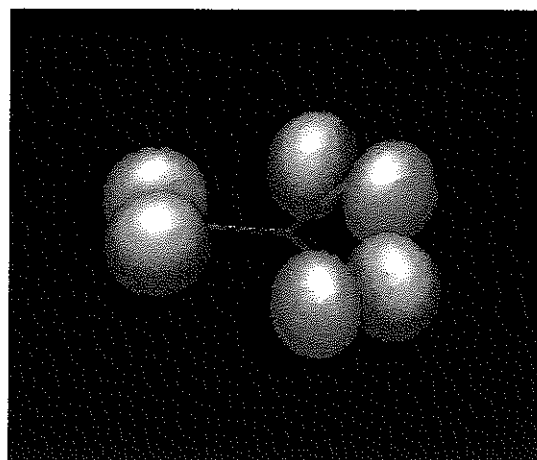


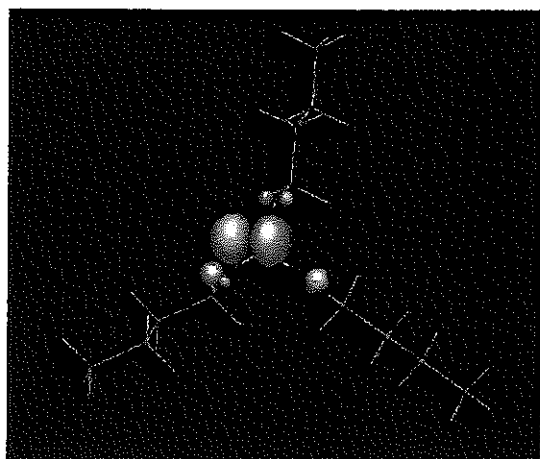
図13.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TxBP}_2]$  type dにおけるBond Overlap Population



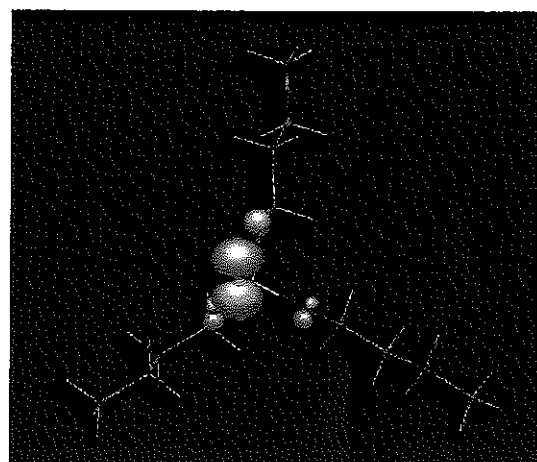
H<sub>2</sub>O (b<sub>1</sub> of C<sub>2v</sub>)



NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (a<sub>2</sub>' of D<sub>3h</sub>)



TBP (e of C<sub>3v</sub>)



TBP (e of C<sub>3v</sub>)

図14. 配位子の最高被占軌道  
(Highest Molecular Occupied Orbital)

//

28

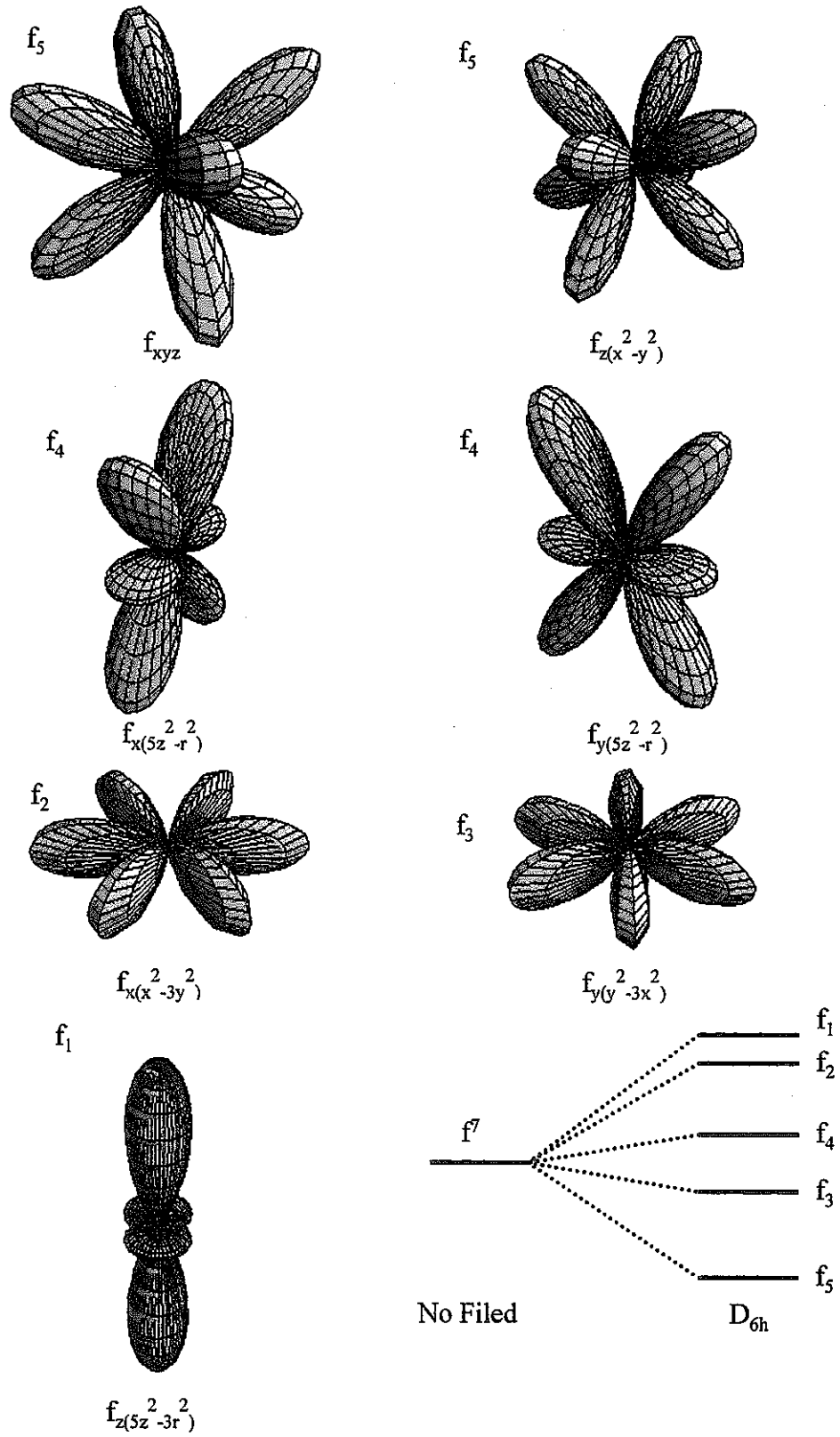


图15. f电子轨道 (General set)

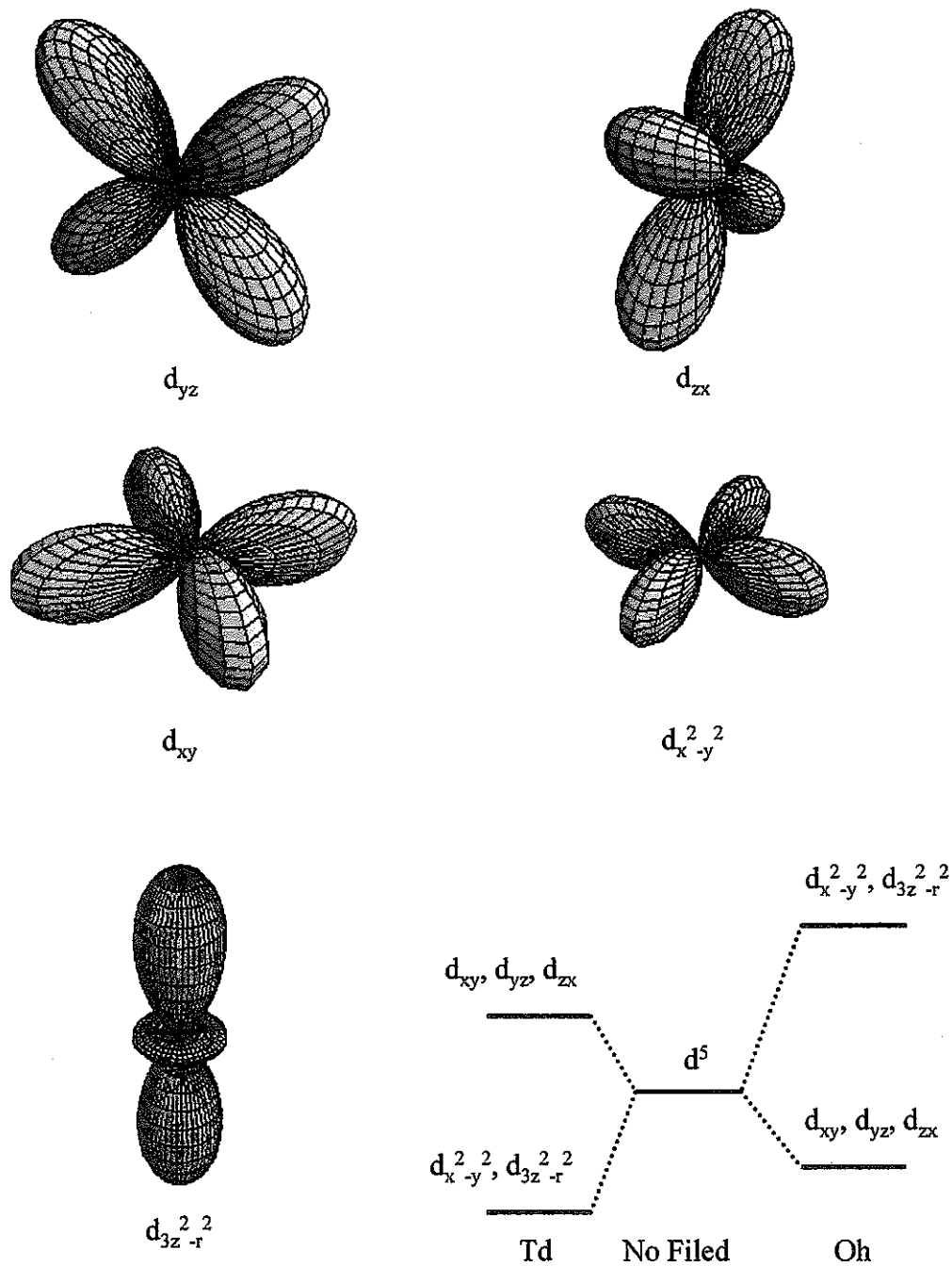


图16. d电子轨道(General set)

31



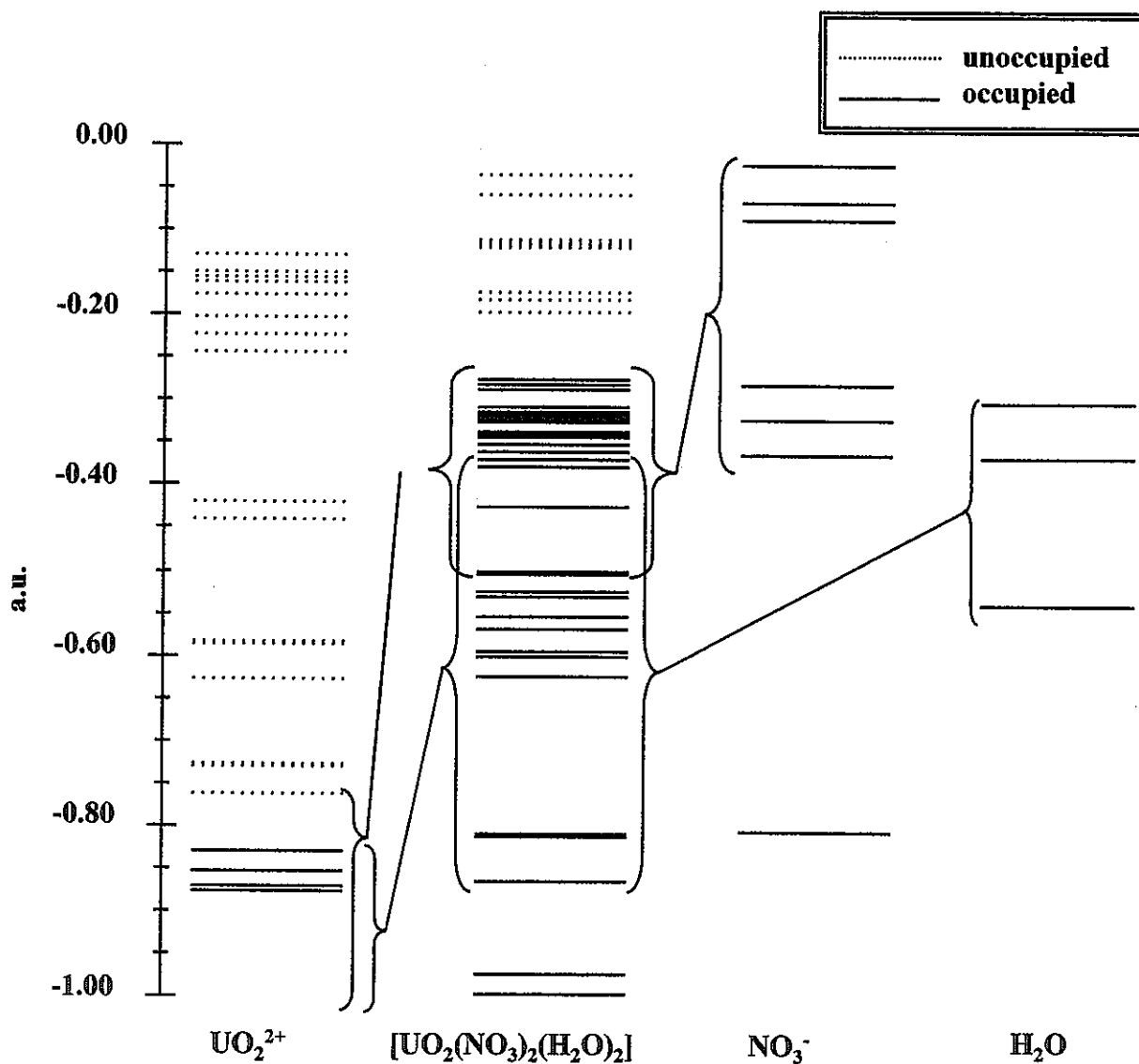


图17. 分子軌道準位

32

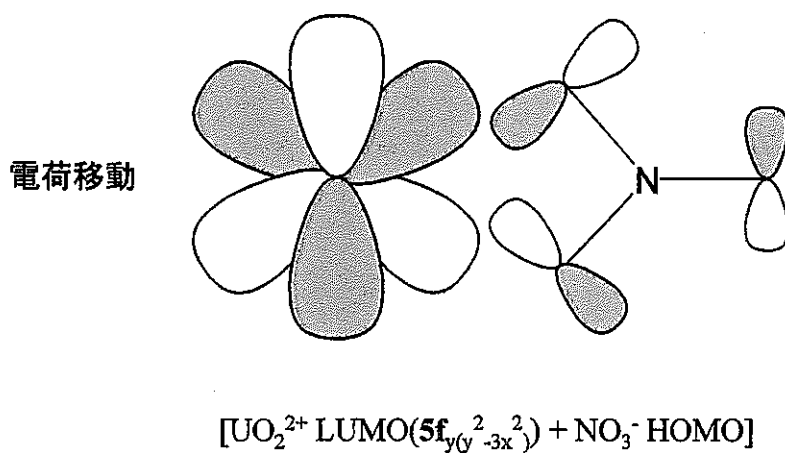
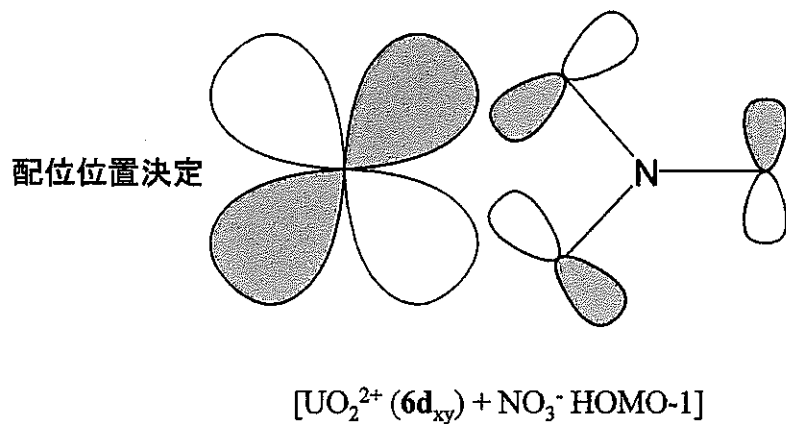
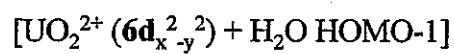
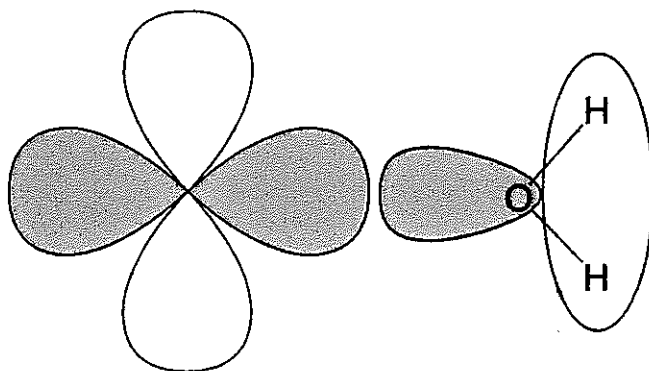


図18.  $\text{NO}_3^-$ 配位プロセス

配位位置決定



水分子平面の  
方向決定

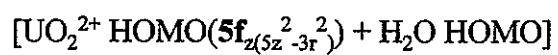
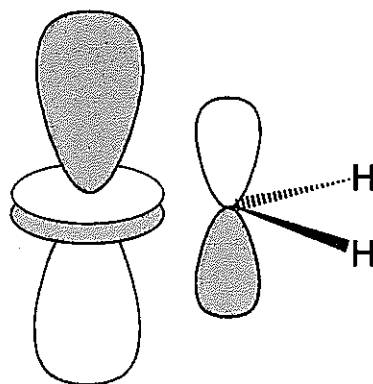
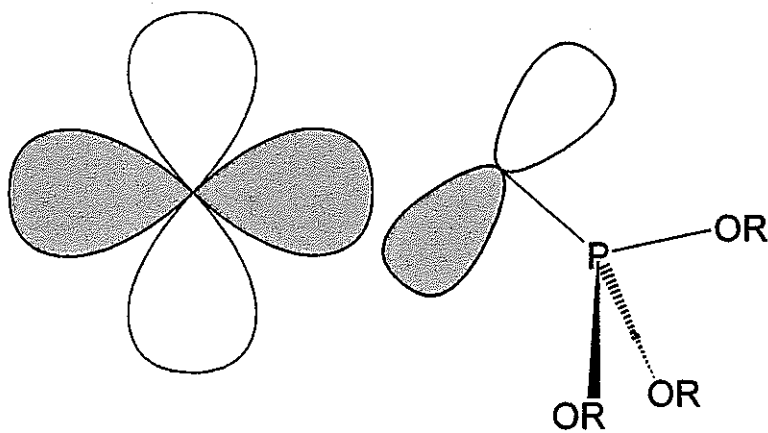


図19. 水分子配位プロセス

配位位置決定及び  
∠U-O-P決定



配位方向決定

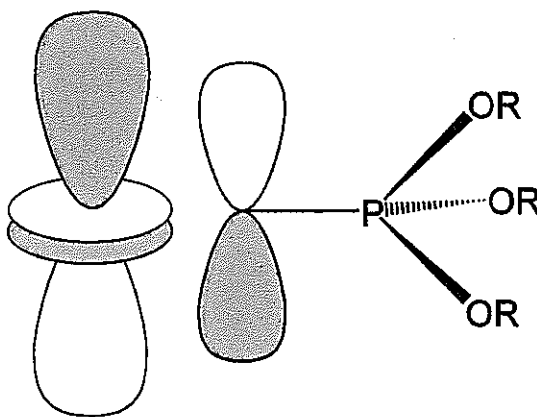


図20. TBP配位プロセス

35  
/ 35