

**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**

1996年1月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

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小田好博<sup>A)</sup>、中村裕治<sup>B)</sup>、船坂英之<sup>A)</sup>

## 要 旨

相対論的DV-X $\alpha$ 法を用いて、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2]$ 及び $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ の電子状態の計算を行った。これらの錯体の構造は、既存の実験値から主な原子の座標値を設定し、欠けているTBPOの座標値についてはMOPAC93(PM3法)で単量体の構造を最適化することで原子の座標を求めた。これらの錯体におけるウラン原子と配位子の結合について、イオン結合性と共有結合性の点から解析した結果、特に共有結合性に大きな特徴があり、硝酸ウラニルにおけるTBPOの配位の安定性が、水分子の配位の安定性よりも大きいことが計算上からも明らかになった。さらに、これらの配位子の結合にウラン原子の5f,6d,7p軌道が大きく寄与していることも明らかになった。

---

<sup>A)</sup>核燃料技術開発部 先端技術開発室 <sup>B)</sup>(株)CSK

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

1.序論 .....	1
2.TBPOの構造最適化 .....	3
2.1. MOPAC93(PM法)によるTBPOの構造最適化 .....	3
2.1.1.計算方法 .....	3
2.1.2.結果及び考察 .....	4
2.2.DV-X $\alpha$ 法との比較 .....	5
2.2.1.計算方法 .....	5
2.2.2.結果及び考察 .....	5
3.硝酸ウラニル錯体の電子状態 .....	7
3.1.計算方法 .....	7
3.2.結果及び考察 .....	7
4.結論 .....	12
参考文献 .....	13

## 図・表 目次

図 1	X線回折による $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2]$ 単結晶の分子構造	14
図 2	MOPAC93(PM3法)によるTBPOの最適化構造	15
図 3	電子回折による気相中のTiBPOの分子構造	16
図 4	MOPAC93(PM3法)によるTiBPOの最適化構造	17
図 5	DV-X $\alpha$ 法計算に用いた $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2]$ の分子構造	18
図 6	DV-X $\alpha$ 法計算に用いた $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ の分子構造	19
図 7	エネルギー準位図	20
図 8	ウラン原子の動径関数	21
図 9	酸素原子の動径関数	22
表 1	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2]$ の内部座標表示による 結合距離と結合角及び標準偏差	23
表 2	TiBPOの内部座標表示による結合距離と結合角及び標準偏差	23
表 3	TBPO及びTiBPOにおける結合距離(角)の比較	23
表 4	DV-X $\alpha$ 法によるTBPOの有効電荷及び結合電子数	24
表 5	MOPAC93(PM3法)によるTBPOの物性値及び有効電荷	24
表 6	DV-X $\alpha$ 法計算に用いた $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2]$ の座標値	25
表 7	DV-X $\alpha$ 法計算に用いた $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ の座標値	26
表 8	DV-X $\alpha$ 法計算に用いた $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$ の座標値	26
表 9	DV-X $\alpha$ 法計算で用いたTBPOの座標値	27
表10	DV-X $\alpha$ 法計算で用いた $\text{NO}_3^-$ の座標値	27
表11	DV-X $\alpha$ 法計算で用いた $\text{UO}_2^{2+}$ の座標値	27
表12	DV-X $\alpha$ 法計算で用いた $\text{H}_2\text{O}$ の座標値	27
表13	DV-X $\alpha$ 法計算による原子有効電荷(I)	28
表14	DV-X $\alpha$ 法計算による原子有効電荷(II)	29
表15	DV-X $\alpha$ 法計算による $\text{UO}_2^{2+}$ のoverlap population	29
表16	DV-X $\alpha$ 法計算による $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$ のoverlap population	29
表17	DV-X $\alpha$ 法計算による $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ のoverlap population	29
表18	DV-X $\alpha$ 法計算によるTBPOのoverlap population	30

表19	DV-X $\alpha$ 法計算による[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2$ ]のoverlap population-(I)	31
表20	DV-X $\alpha$ 法計算による[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2$ ]のoverlap population-(II)	31
表21	DV-X $\alpha$ 法計算による原子軌道電子数	32
表22	$\text{UO}_2^{2+}$ 原子軌道間重なり積分値	33
表23	[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ]原子軌道間重なり積分値	33
表24	[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ]原子軌道間重なり積分値	33
表25	[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2$ ]原子軌道間重なり積分値	33

## 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、より多角的な、より高度な観点からのアクチニド核種に関する研究開発が必要である。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、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。そのため、計算科学的な手法も取り込んだ合理的な研究開発が望まれる。

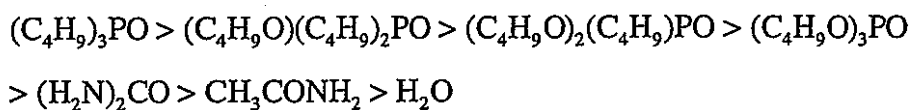
我々は、計算科学的手法の中でも特に分子計算、あるいは分子モデリングと呼ばれる分野に属する手法に着目することにした。これらの手法の目的は、化学理論に従った上で化学的な諸現象を原子・分子レベルでシミュレートすることによって、既知の、あるいは未知の物質の性質や挙動について調べるものである。

計算科学は、いわゆる軽元素を中心とした化合物において成功を収めているが、原子番号が50を越える元素では外殻軌道でも相対論的効果が無視できなくなるため、計算が非常に困難であり、現在まだ量子化学的な計算手法として確立するまでに至っていない。

そこで、アクチニド元素を含む化合物について、従来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生かしつつ、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研究を行う。

実際の再処理工程では、抽出溶媒としてtri-n-butylphosphate( $(C_4H_9O)_3PO$ 以下TBPと記す)が用いられているが、錯体の電子状態の計算を行う際に必要となるbis(nitrato)bis(tri-n-butylphosphate)dioxouranium(VI) ( $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$ )の分子構造に関する知見はほとんど得られていない。そこで、まず分子構造に関する報告があるbis(nitrato)bis(tri-n-butylphosphine oxide)dioxouranium(VI) ( $[UO_2(NO_3)_2\{(C_4H_9)_3PO\}_2]$ 以下 $[UO_2(NO_3)_2(TBPO)_2]$ と記す)を用いて硝酸ウラニル錯体を量子化学的に解析するものとした。

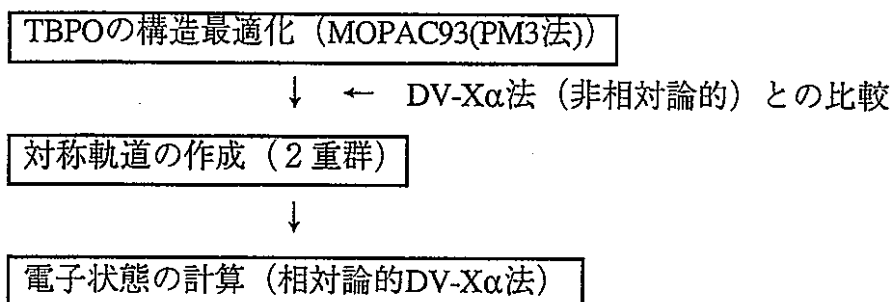
TBPOは、TBPに比べ硝酸(塩化)ウラニル錯体( $[UO_2X_2L_2]$  ( $X=Cl, NO_3$ ))における配位が強いことが知られている。特に3個のブチル基を含むリン酸系配位子の抽出能についてはVdovenko<sup>1)</sup>によって、



の傾向を持つことが報告されている。一般に、これらの錯体の中心金属と配位子の安定性の違いは、配位子と中心金属の間の共有結合性の大きさによるものと考えられている。

今回の解析における計算の概略を次に示す。まず、配位子TBPOをMOPAC93(PM3法)を

用いて構造最適化した後、錯体中の原子の座標を求め、2重群の手法を用いて錯体の対称軌道を計算し、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した。途中、MOPAC93(PM3法)で構造最適化したTBPOについて、DV-X $\alpha$ 法（非相対論的）との比較も行った。





## 2. TBPO 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、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、得られた構造における結合長や全エネルギー等を比較することによって、系の安定性を求めることができる。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難しく、特にウラン原子のような重原子を含む分子系では、相対論的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困難である。そこで今回はJ.H.Burns<sup>2)</sup>によって報告されている[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2$ ]の基本構造を用いることとした。Burnsは[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2$ ]の単結晶を作製し、X線回折によって分子構造を決定している(図1・表1)。

[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2$ ]は六角両錘型の八配位錯体である。 $\text{UO}_2^{2+}$ の二つの酸素原子が六角錐のそれぞれの頂点をなし、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 $\text{NO}_3^-$ 基と単座配位のTBPO基が、それぞれ2個ずつ六角形状にそれぞれの配位子が対角の位置を成すように配位している。

Burnsの報告によると、配位子TBPOとウラン原子の間の結合(U-O-P)が直線ではなく、角度を持っている。このため、この錯体の取りうる対称性としては、 $C_1$ ,  $C_i$ ,  $C_s$ ,  $C_2$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ が考えられる。今回は、 $C_{2h}$ から取りかかることにする。また、同論文では3個のブチル基の2面角やブチル基上の水素原子の座標が得られていないため、これを別に求める必要がある。ここでは、それらの座標をMOPAC93(PM3法)<sup>3-5)</sup>を用いて求めることとした。

### 2.1. MOPAC93(PM3法)によるTBPOの構造最適化

#### 2.1.1. 計算方法

MOPAC93は半経験的分子軌道法の一つで、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、熱化学諸量(エンタルピー、エントロピー、自由エネルギー、分配関数)、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。<sup>4)</sup>

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。そこでまず、ウラン原子を考慮せずにMOPAC93の中の計算法のひとつであるPM3法を用いてTBPOの単量体について構造最適化を行い、得られた構造をBurnsの報告やRankin等によるtri-t-butylphosphine oxide(TtBPO)の気相中での電子線回折による解析の報告<sup>6)</sup>、及びTtBPOのPM3法による単量体の構造最適化の結果と比較することにする。

構造最適化計算については、極小点探索にEFルーティンを用い、パラメータはENPART,PRECISE,HESS=1, RECALC=5,GNORM=0.01とした。

### 2.1.2. 結果及び考察

図2にMOPAC93(PM3法)によって構造最適化されたTBPOを、図3と表2にRankin等のTiBPOの実験結果を、図4にMOPAC93(PM3法)によって構造最適化されたTiBPOをそれぞれ示す。また、表3にそれらの内部座標値、及びBurnsの報告から対応する部分の内部座標値を示す。これらを主に結合距離について比較することにする。これらの分子のMOPAC93(PM3法)による計算結果が $C_{3v}$ の対称性を示し、またRankin等の議論がやはり $C_{3v}$ の対称性をもとに行われていることから、 $C_{3v}$ の対称性をもとに議論を行うものとする。

まず、炭素-炭素原子間、及び水素-炭素原子間の結合距離は、それぞれの分子で計算値と実験値との間に有意な差は見られない。リン-炭素原子間では、PM3法による計算値はそれぞれの分子で実験値よりも大きく見積もる傾向が見られる。リン-酸素原子間では、TBPOにおいては計算値と実験値がよく一致しているが、TiBPOでは大きく異なっている。一般に分子中のアルキル基が変わっても、直接結合していない分子内のその他の部分の結合に大きな影響を与えないと言われているが、今回の二つの系の実験値ではリン-酸素原子間の結合距離が大きく異なっている。これが $[UO_2(NO_3)_2(TBPO)_2]$ 単結晶の作製時の影響によるものか、あるいはウラン原子との結合の影響が表れているのかは検討の余地が残されている。計算による構造最適化の条件は、単量体の真空中での状態に対応するため、Rankin等の実験条件に近いことや、Rankin等の報告は試料作製時の影響が少ないと考えられることから、PM3法の有効性の議論は、むしろTiBPOにおいて行った方が信頼性が高いといえる。その場合、TiBPOにおいては、リン原子を中心とした結合長がかなり計算値と実験値で異なることから、リン原子を含む分子へのPM3法の適用は慎重な議論を必要とすると考えられる。

今回は、以上の検討を踏まえて $[UO_2(NO_3)_2(TBPO)_2]$ を計算するための第一近似としてMOPAC93(PM3法)による計算値を使用するものとした。

## 2.2.DV-X $\alpha$ 法との比較

### 2.2.1.計算方法

Discrete Variational(DV)X $\alpha$ 法はEllis等によって、Hartree-Fock法 (HF法) を近似した分子軌道法として開発された。日本では京都大学の足立等によって導入され、相対論的効果の考慮など積極的な改良や適用が行われている。近年では、密度汎関数法の一つに位置づけられている。<sup>7-12)</sup>

DV-X $\alpha$ 法において単量体のTBPOの計算を実行する。座標はMOPAC93(PM3法)によって構造最適化された座標を用いて行う。DV-X $\alpha$ 法での計算を行う前に、予め分子の対称性に基づいて対称軌道を計算しておく。これは中松等によるプログラム<sup>13)</sup>を用いて行う。対称軌道を計算することによって、DV-X $\alpha$ 法の計算に必要な時間と計算機資源を軽減することができる。分子の対称性とそれに基づく対称軌道の作成は群論を用いる。<sup>14)</sup>

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、原子軌道のエネルギー固有値が正になってしまい、原子軌道関数が解けない事態が生じる。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の形状の変更を導入する必要がある。これらはポテンシャルの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~ -1.0 程度である。「幅」については、多くの場合、金属で 3.0 前後、分子中で 8.0 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ポテンシャルの深さ -1.0 幅 8.0 とした。

また、これらとは別に一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、ビ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  $2/3 \sim 1$  の値をとる (自由電子の場合  $\alpha=2/3$ )。分子の場合は、最適な  $\alpha$  値を決めるのは難しいため、構成原子の  $\alpha$  の平均値を用いたり、全ての原子に共通に 0.7 の値を用いて計算されることが多い。本報告では、 $\alpha=0.7$  とした。

### 2.2.2.結果及び考察

DV-X $\alpha$ 法による計算結果を表 4 に、MOPAC93(PM3法)による結果を表 5 にそれぞれ示す。orbital populationの結果から、リン及び水素原子から酸素及び炭素原子側に電荷が移動している事がわかる。特にリン原子から酸素原子に電荷が大きく移動し、酸素原子上に電子が多く局在していることがわかる。また、overlap populationからリン-酸素原子間の結合が特に強く、逆にリン-炭素原子間の結合が弱いことがわかる。これはリン-酸素原子間の結合が 2 重結合であるのに対し、リン-炭素原子間の結合が単結合であることに対応する。

DV-X $\alpha$ 法とMOPAC93(PM3法)で原子の有効電荷が異なった値を得ているのは、前述の

MOPAC93(PM3法)におけるリン原子の取扱いに問題があるためと考えられる。

### 3. 硝酸ウラニル錯体の電子状態

#### 3.1. 計算方法

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、相対論のディラックースレーター方程式を直接計算する相対論的 DV-X $\alpha$  法<sup>15-17)</sup>を用いて [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBPO)<sub>2</sub>] の計算を行った。このとき、相対論的 DV-X $\alpha$  法では一般的な群論の議論から得られる対称軌道を使って計算を行うことができない。これは、非相対論ではスピンは空間座標と独立であるため、点群による表記が可能であるが、相対論ではスピン座標と空間座標を独立に分けることができないためである。そこで、2重群<sup>18-20)</sup>による表記を用いて、相対論的 DV-X $\alpha$  法で使用する対称軌道を計算<sup>18)</sup>する。[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBPO)<sub>2</sub>] は、O-N-U-N-O を主軸とする C<sub>2h</sub> とした (図 5)。また、[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBPO)<sub>2</sub>] の電子状態の比較のため、TBPO を水分子に置き換えた [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] の計算も併せて行う。[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] の構造は、文献(21)の値を用いた。主軸は、[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBPO)<sub>2</sub>] と同様に O-N-U-N-O とし、D<sub>2h</sub> の対称性のもとで計算を実行した (図 6)。それぞれの座標値を表 6 及び表 7 に示す。

さらに配位子等の状態を細かく比較するため、これらとは別に [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、TBPO、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>O の計算を行った。これらの計算に用いた座標を、表 8 から表 12 に示す。TBPO は前章で MOPAC93(PM3 法)で構造最適化した座標を用いた。これらの化合物の中で [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] と UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> については相対論的計算を行った。そのほかについては非相対論的計算を行った。[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] は、O-N-U-N-O を主軸とする D<sub>2h</sub>、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> は O-U-O を主軸とする D<sub>2h</sub>、TBPO は P-O を主軸とする C<sub>3v</sub>、H<sub>2</sub>O は酸素原子をとおり水素原子の中間を通る C<sub>2v</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は平面正三角形構造で、平面に垂直で窒素原子を主軸とする D<sub>3h</sub> とした。それぞれの計算において、ウラン原子の基底関数は 1s-7p までを、リン原子の基底関数は 1s-3p までを、酸素原子の基底関数は 1s-2p までを、窒素原子の基底関数は 1s-2p までを、炭素原子の基底関数は 1s-2p までを、水素原子の基底関数は 1s を用いた。

#### 3.2. 結果及び考察

エネルギーレベル図 (図 7) から、最高被占軌道(HOMO)は水分子や TBPO が配位しているときでも、硝酸イオン中の酸素原子の 2p 軌道が大きく寄与していることがわかる。逆に最低空軌道(LUMO)は、ウラン原子の 5f 軌道で決定されていることがわかる。HOMO

や LUMO のエネルギー準位は水分子が配位しているときの方が、TBPO が配位しているときに比べて 1eV 程低くなっている。HOMO - LUMO ギャップは TBPO 配位の方が若干大きくなっているが、有意な差はない。ウラン原子と配位子の結合は、HOMO -10 程度の準位までさかのぼって調べる必要がある。一般にウラン原子と他の原子の結合は、ウラン原子の 6d 軌道を中心に行っている。しかしながら、今回の硝酸ウラニル錯体では、ウラン原子の 5f 軌道の結合への寄与が非常に大きく、6d 軌道と混成をなしている様子が見られる。

次に分子の有効電荷から調べる (表 13・14)。ここでは、 $UO_2$  の 2 価の陽イオン状態、 $NO_3$  の 1 価の陰イオン状態を基点とし、その他については中性状態を基点とした。また、表中の  $[UO_2(NO_3)_2(TBPO)_2]$  において、硝酸イオンとブチル基について 2 種類示しているのは、錯体の対称性を考慮したものである。 $UO_2^{2+}$  は、2 個の  $NO_3^-$  と結合して中性状態となる。このとき、硝酸イオンの酸素原子からウラン原子に電荷が大きく移動していることがわかる。この状態にさらに TBPO や水分子が配位すると、ウラニルイオンはさらに中性に近づく。硝酸イオンは、これとは逆に僅かながらイオン性を増す。この傾向は TBPO 配位で特に大きくなっている。TBPO と水分子からの電荷の移動を比較すると、TBPO の方が電荷の移動が大きく、そのため TBPO 配位では硝酸イオンからの電荷の移動が減少し、硝酸イオンのイオン性が強くなっている。分子的には水分子-ウラニルイオンと TBPO-ウラニルイオンの間の電位差は TBPO の方が少し大きい両者における有意な差は見られない。また、硝酸イオンとウラニルイオンの間の電位差も、TBPO 配位で僅かに大きくなっているが、特に大きいとは考えられない。この結果、イオン結合性からみると硝酸イオンとウラニルイオンの結合は他の配位子によらず、また TBPO と水分子のウラニルイオンとの結合にも有意な差はないと言える。

さらに、それぞれの原子について詳しく調べることにする。ウラニルイオンの酸素原子や、硝酸イオン上の窒素原子が錯体を形成することによって電荷を得ていることがわかる。さらに水素分子が配位すると、硝酸イオンの特に酸素原子からの電荷の供給が減り、水分子からウラニルイオン側へ大きく電荷の供給が行われる。これは特に水分子の酸素原子からの供給が大きく、水素原子からの供給は僅かである。水分子の代わりに TBPO が配位すると、この傾向はさらに大きくなる。ただし、電荷の供給は酸素及びリン原子までで、ブチル基の各原子の変化は見られない。水分子や TBPO が配位してもウラニルイオンの電荷はほとんど変化していないが、ウラン原子はウラニルイオン単体の状態に比べてかなり電荷を取り戻して中性状態に近づいている。しかし、硝酸イオン以外にも配位子が存在すると、

むしろ電荷を失い、代わりにウラニルイオンの酸素原子が電荷を得て、イオン性を増す傾向が見られる。これは TBPO が配位したときに特に強くなっている。一方、硝酸イオンでは他の配位子が水分子であるか TBPO であるかにかかわらず、硝酸イオンの配座側の酸素原子に電荷が集まっていることがわかる。

共有結合性を表す overlap population を表 15～20 に示す。ただし表 19・20 ではブチル基上の水素原子は煩雑になるため省略している。硝酸イオンが配位するとウラニルイオンのウラン-酸素原子間の overlap population が小さくなっている。さらに水分子や TBPO が配位すると、この傾向が大きくなっている。水分子や TBPO が配位することによって、ウラン原子と硝酸イオン中の配座側酸素原子の間の結合に大きな変化は見られない。一方水分子中の酸素原子とウラン原子の間の overlap population に対して、TBPO 中の酸素原子とウラン原子の間の overlap population は 2 倍近い大きさを持っている。このことから、共有結合的には TBPO の方が水分子よりも非常に強く結合していると言える。注意しなければならないのは、硝酸イオンの配座側の酸素原子とウラン原子の間の overlap population が、水分子や TBPO の overlap population に比べて小さいことであるが、硝酸イオンはウラン原子に対して 2 座配位しているため、単座配位している他の配位子とは単純に比較できない。そのため、硝酸イオンの個々の酸素原子とウラン原子との共有結合が TBPO とウラン原子との共有結合よりも弱くても、硝酸イオンそのものの配位が弱いとは言えない。TBPO 中での overlap population を調べてみると、酸素-リン原子間及び炭素-炭素原子間に変化は見られないが、炭素-リン原子間の overlap population が減少していることが分かる。

各原子の原子軌道上に存在する電子の数を比較する (表 21)。今回は結合に関与している軌道のみ対象とするため、5f,6s,6p,6d,7s,7p 軌道のみを考慮する。直接ウラン原子に配位している酸素原子については、2s,2p 軌道を考慮する。表 21 からウラニルイオンや他の錯体を通して、U6s 軌道にはほとんど変化が見られない。U6p 軌道は少しではあるが電子を失っている。U7s 軌道はほとんどの電子を失っており、逆に U7p,U6d 軌道の電子が増えている。特に U6d 軌道ではその傾向が著しい。U5f 軌道は、ウラニルイオンでは電子を失っているが、錯体が中性状態になるとすぐに電子を取り戻し、ほぼ基底状態と同じ電子数になる。しかしながらそれ以上の電子が U5f 軌道に入る様子は見られない。U6s,U6p 軌道があまり変化していないのは、その他の軌道に比べて内側に位置し、外からの影響が少ないためと考えられる。図 7 にウラン原子の動径波動関数を、図 9 に酸素原子

の動径波動関数を示す。逆に U7s, U7p, U6d 軌道の変化が大きいのは、軌道が外側に位置し外部の影響を大きく受けるためと考えられる。U6p 軌道は配位子が水分子から TBPO にかわると、少しではあるが電子を失う様子が見られる。ウラニルイオンの酸素原子については、ウラニルイオンの状態ではあまり変化が見られないが、硝酸イオンが配位して中性の錯体になると電子を大きく得ている。これは前述の原子上の有効電荷の変化に等しいことから、ウラニルイオンの酸素原子が得た電子は O2p 軌道に入っていることがわかる。その他の配位子上の酸素原子については、O2s:1.8, O2p:4.5 程度で、配位子あるいは配座による違いは特に見られない。

U5f, U6d 軌道の配位子との結合については、表 2 2 ~ 2 5 からも調べることができる。表 2 2 ~ 2 5 はウラン原子の 5f, 6s, 6p, 6d, 7s, 7p 軌道と、配座原子である酸素原子の 2s, 2p 軌道の原子軌道間の重なり積分値を計算したものである。これらの表の中で、特にウラニルイオンの酸素原子とウラン原子の各軌道間の重なり積分値が、他の配位子の酸素原子との重なり積分値に比べて大きくなっている。これは、ウラニルイオンのウラン-酸素原子間の結合距離が約 1.8 Å で、他の配位子の酸素原子とウラン原子の結合距離 (約 2.5 Å) に比べて非常に短いためと考えられる。そのため、ウラン原子の 6s, 6p 軌道と酸素原子の 2s, 2p 軌道との重なり積分値も、反結合的ではあるが大きくなっている。ウラニルイオン上では、ウラン-酸素原子間の重なり積分値は他の配位子の存在に関わらず変化が見られない。このことから、ウラニルイオンにおけるウラン-酸素原子間の結合が非常に強いと言える。硝酸イオンに関しては、ウラニルイオンに硝酸イオンのみが配位している状態に比べ、他の配位子が存在すると U6d 軌道と O2p 軌道の重なり積分値が半分に減少している。これは、前述の硝酸イオンからウラニルイオン側への電荷の移動の減少に対応している。TBPO 配位では、水分子配位に比べ U6d 軌道と酸素原子の間の重なり積分値が大きくなっている他、U5f 軌道と O2p 軌道間及び U7p 軌道と O2s 軌道間が大きくなっている。これらの重なり積分値は水分子配位から TBPO 配位で、ほぼ同じように値を大きくしている。U7p 軌道は、波動関数的には充分大きな広がりを持つため、酸素原子の結合に大きな寄与を与えることが期待されるが、軌道に入っている電子数が少ないため、あまり大きな寄与を与えていない。U5f 軌道は、U6s, U6p 軌道に比べてむしろ内側に位置しているため、一見他の軌道との重なり積分値は小さくなるように考えられるが、実は遠方まで拡がっているため、今回の硝酸ウラニル錯体では無視できない寄与を与えていることが分かる。一般に、U5f 軌道は遍歴性と局在性の 2 面性をもち、化合物によってその現れ方が異なるた



め、一概に述べることはできない。今回はウラン原子と配位子との結合に大きな寄与を与えていることから、局在性を示していると考えられる。

#### 4. 結論

(1) 相対論的 DV-X $\alpha$  法を用いて、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2]$  と  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  の結合の安定性について、イオン結合性及び共有結合性の両面から検討した。

イオン結合的には二つの錯体の間で大きな違いは見られず、overlap population に大きな差が見られることから、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2]$  と  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  の結合の安定性の違いは、共有結合性の大きさによるものと考えられる。

(2) 今回の計算は、真空中での単量体の状態について議論しており、実際の溶媒中での相互作用は考慮に入れていない。実際、水溶液中では水分子が分子や錯体と相互作用し、分子や錯体の極性は溶ける前より増加し、その分極が著しいと分子や錯体は水和イオンに分かれる。このような現象は共有結合性はもとより、特にイオン結合性に大きく影響する。共有結合性も当然であるが、イオン結合性に関する詳しい議論を行うには、以上の第1・第2水和圏をも考慮した計算が必要であると考えられる。

(3) また、錯体の中心にあるウラン原子の原子軌道上の電子数が大きく変化していることがわかった。特に、7s 軌道から電子が大きく失われ、6d 軌道が大きく、7p 軌道が少しながら電子を得ていた。5f 軌道は基底状態とほぼ同じ電子数を取り戻した後は、特に電子数を増やす様子は見られなかった。ウラン原子と直接配位している酸素原子は、配位子や配座の違いによる有意な差は見られなかった。

参考文献

- 1) V.M.Vdovenko, Zh.Neorgan.Khim. 1957, 2, 1677.
- 2) John H. Burns, Inorg. Chem. 1981, 20, 3868.
- 3) J.J. Stewart, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan 1993.
- 4) MOPAC93 MANUAL, Second Print by James J.P. Stewart.
- 5) 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.
- 6) David W.H. Rankin, Heater E. Robertson, Ragnhild Seip, Hubert Schmidbaur and Gunter Blaschke, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985, 827.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 菅野暁, 里子允敏, 大西権平, 「密度汎関数法とその応用 - 分子・クラスターの電子状態 -」, 講談社, 1994.
- 10) J.C.Slater, Phys. Rev., 1951, 81, 385.
- 11) J.C.Slater, "Quantum Theory of Molecular and Solids", Vol. 4, McGraw-Hill, 1974.
- 12) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., 1978, 45, 875.
- 13) Hirohide Nakamatsu, Hirohiko Adachi, Takeshi Mukoyama, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1991, 69, 4, 342.
- 14) 大岩正芳, 「群論と分子」, 化学同人, 19.
- 15) I. Tanaka, J. Kawao and H. Adachi, Solid State Commun., 1995, 93, 533.
- 16) A. Rosen and D.E. Ellis, J. Chem. Phys., 1975, 62, 3039.
- 17) H. Adachi, A. Rosen and D.E. Ellis, Molecular Sci., 1977, 33, 199.
- 18) J. Meyer, W.-D. Sepp, A. Rosen, Comp. Phys. Comm. 1989, 54, 55.
- 19) A. Rosen, Intern. J. Quant. Chem. 1978, 13, 509.
- 20) J. Meyer, J. Quant. Chem. 1988, 33, 445.
- 21) W.H. Zachariasen and H.A. Plettinger, Acta. Cryst. 1959, 12, 526.

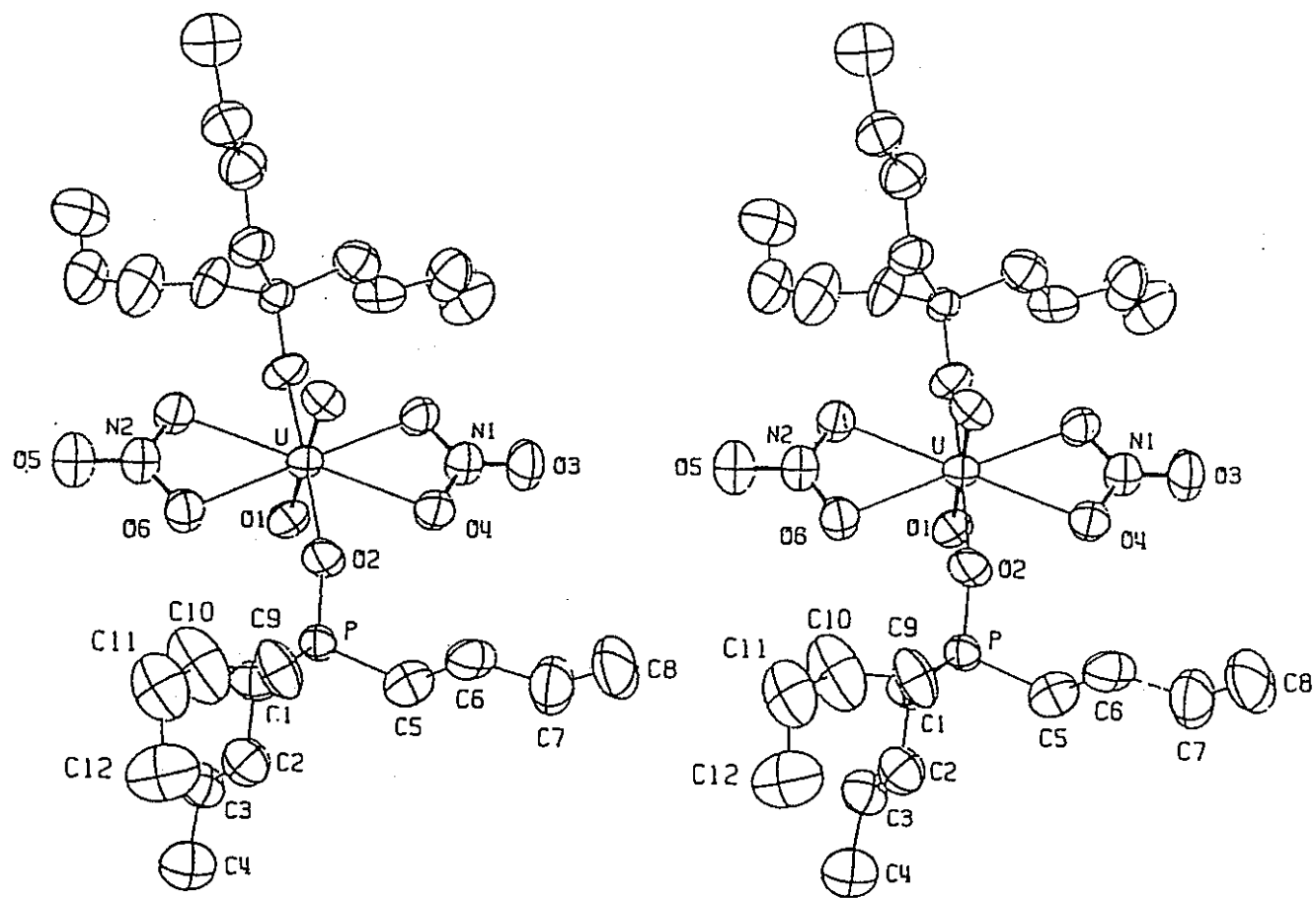


図1. X線回折による $[UO_2(NO_3)_2(TBPO)_2]$ 単結晶の分子構造<sup>(2)</sup>

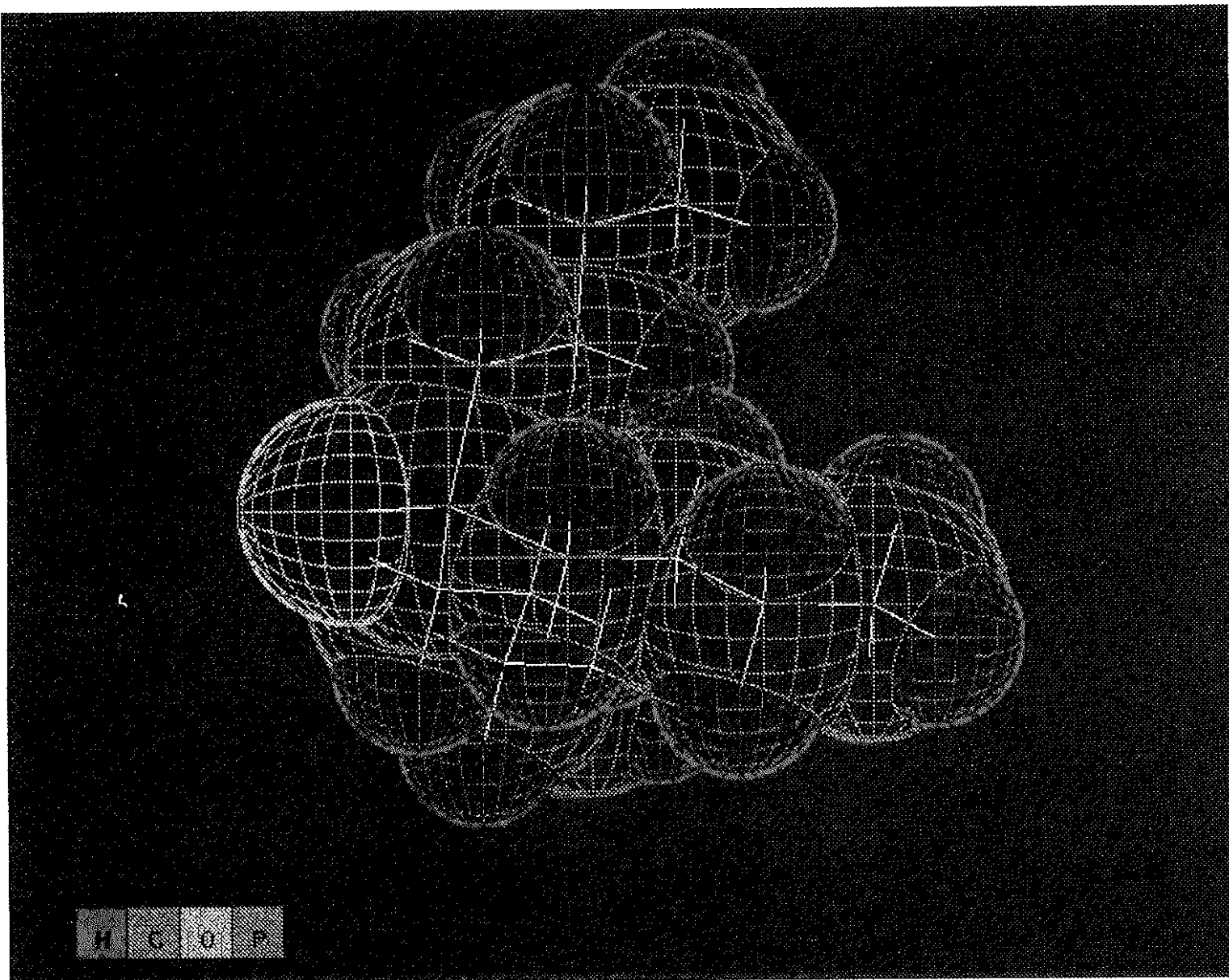


図 2. MOPAC93(PM3法)によるTBPOの最適化構造

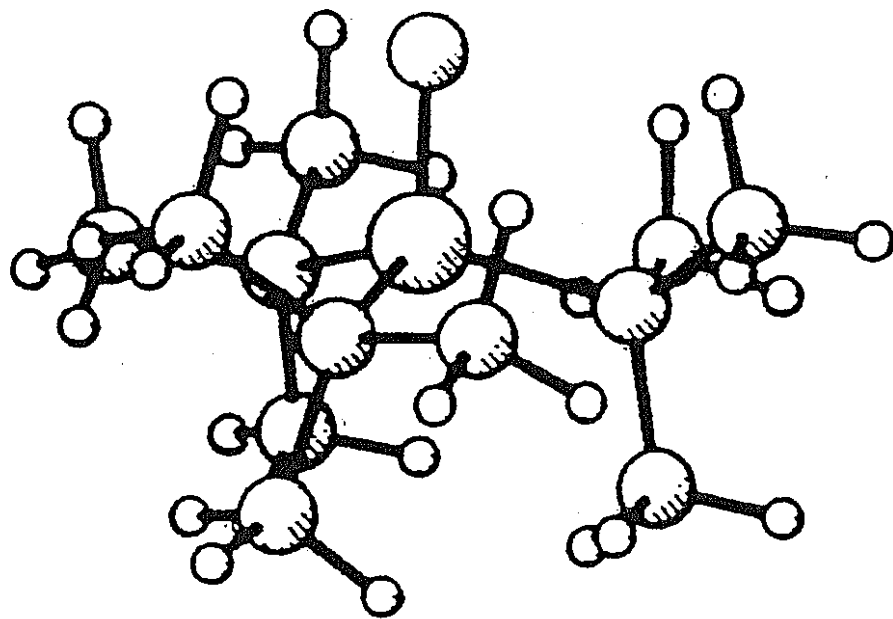


図3. 電子線回折による気相中のTiBPOの分子構造<sup>(6)</sup>

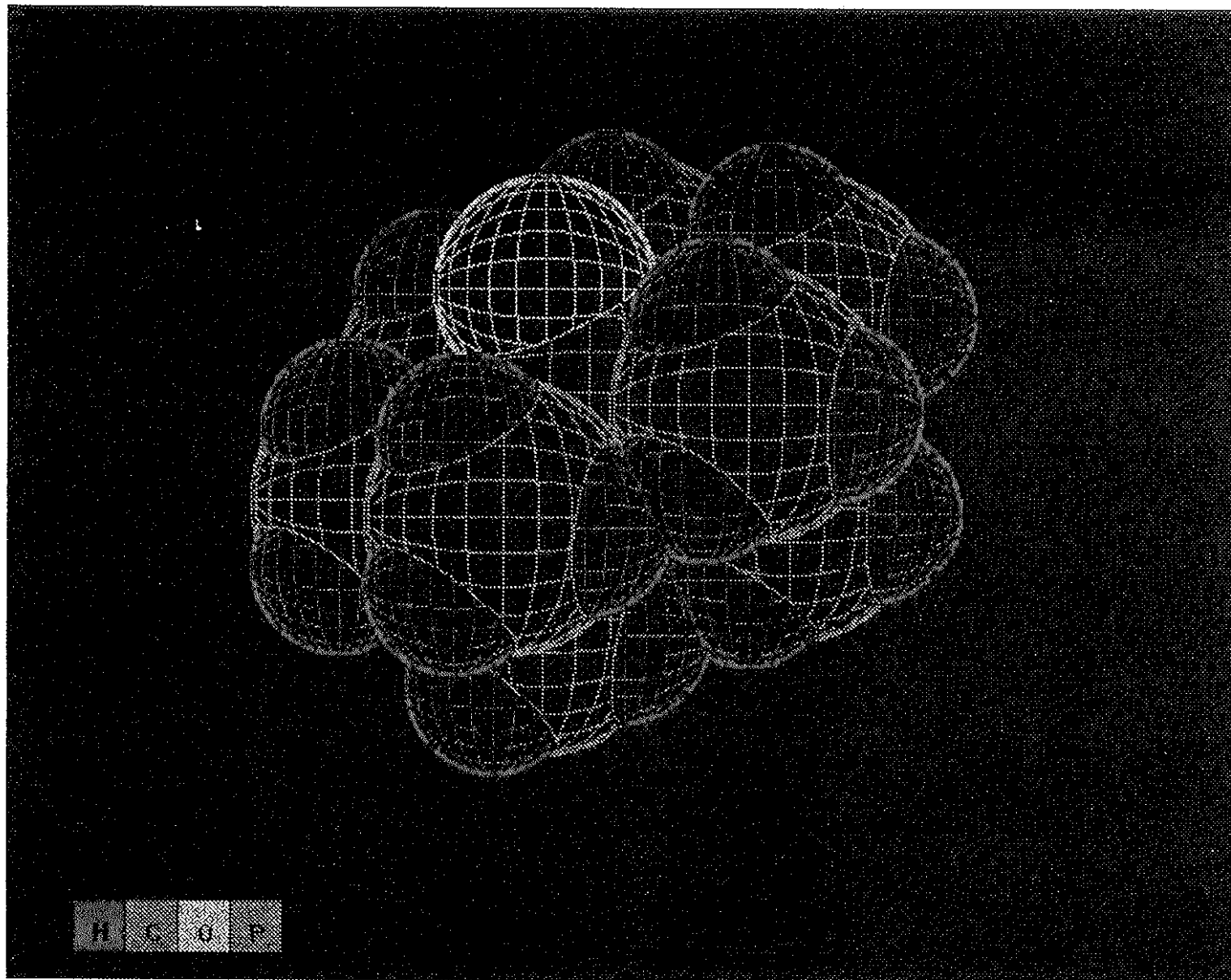


図 4. MOPAC93(PM3法)によるTtBPOの最適化構造

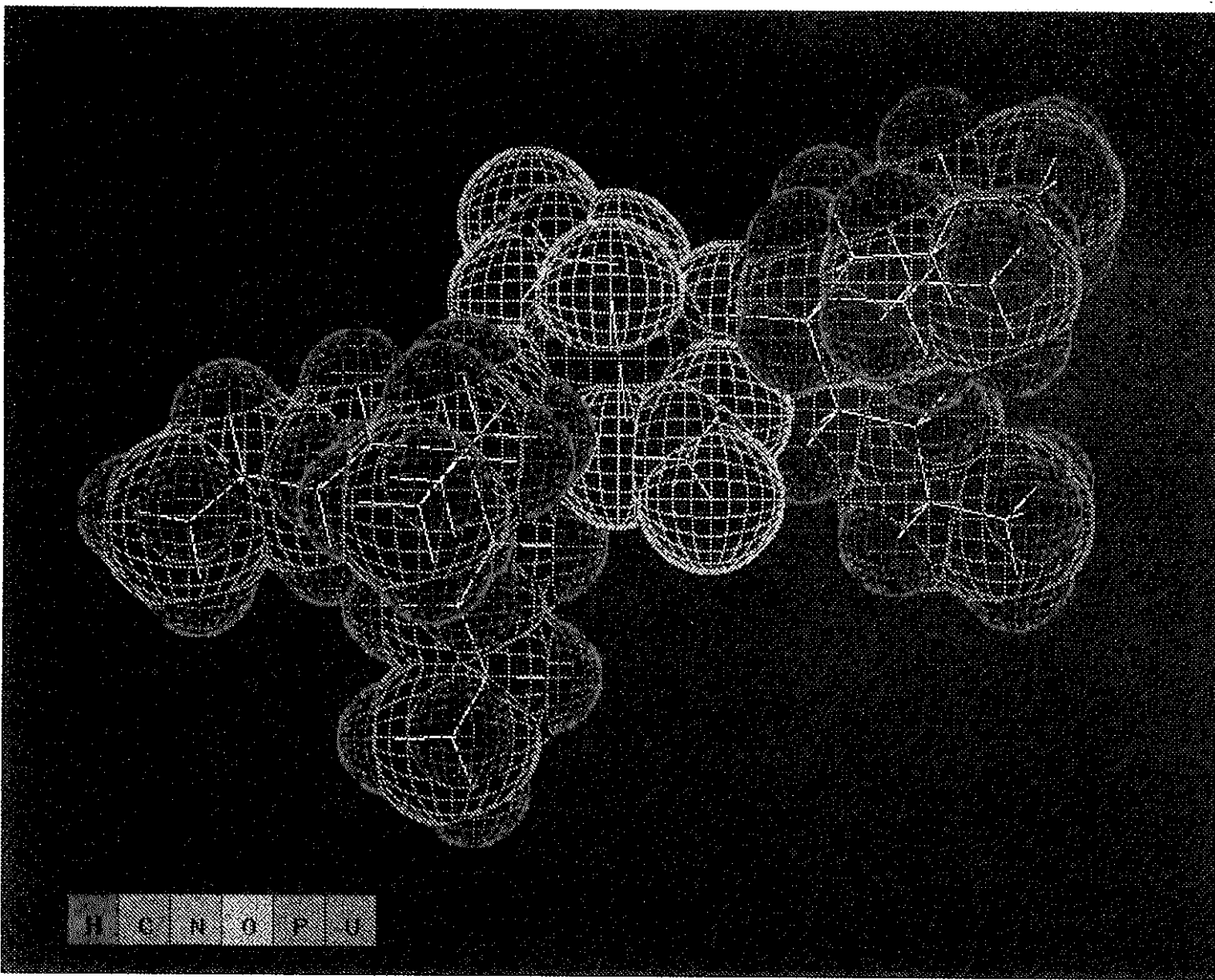


図5. DV-X $\alpha$ 法計算に用いた $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2$ の分子構造



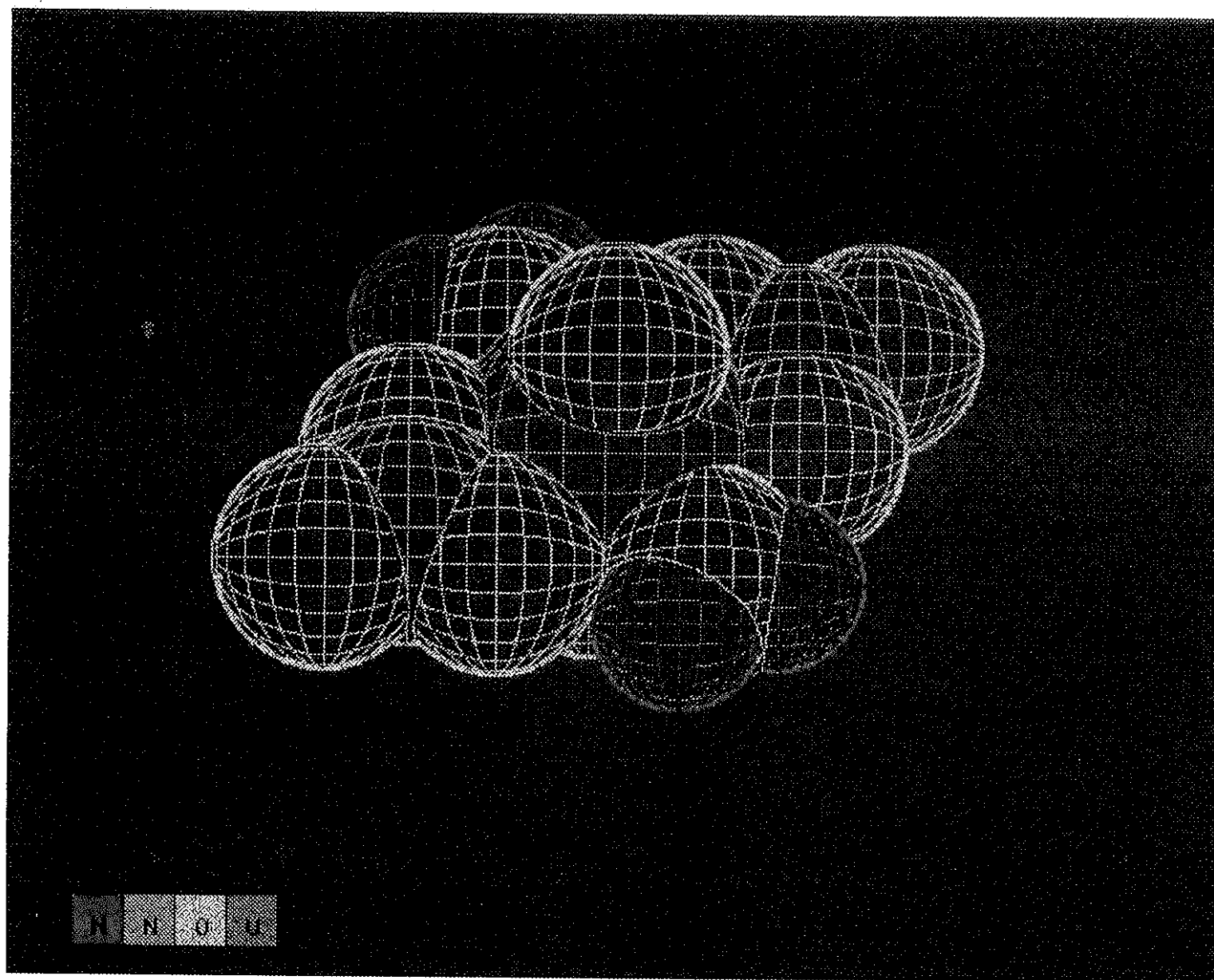


図6. DV-X $\alpha$ 法計算に用いた $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ の分子構造

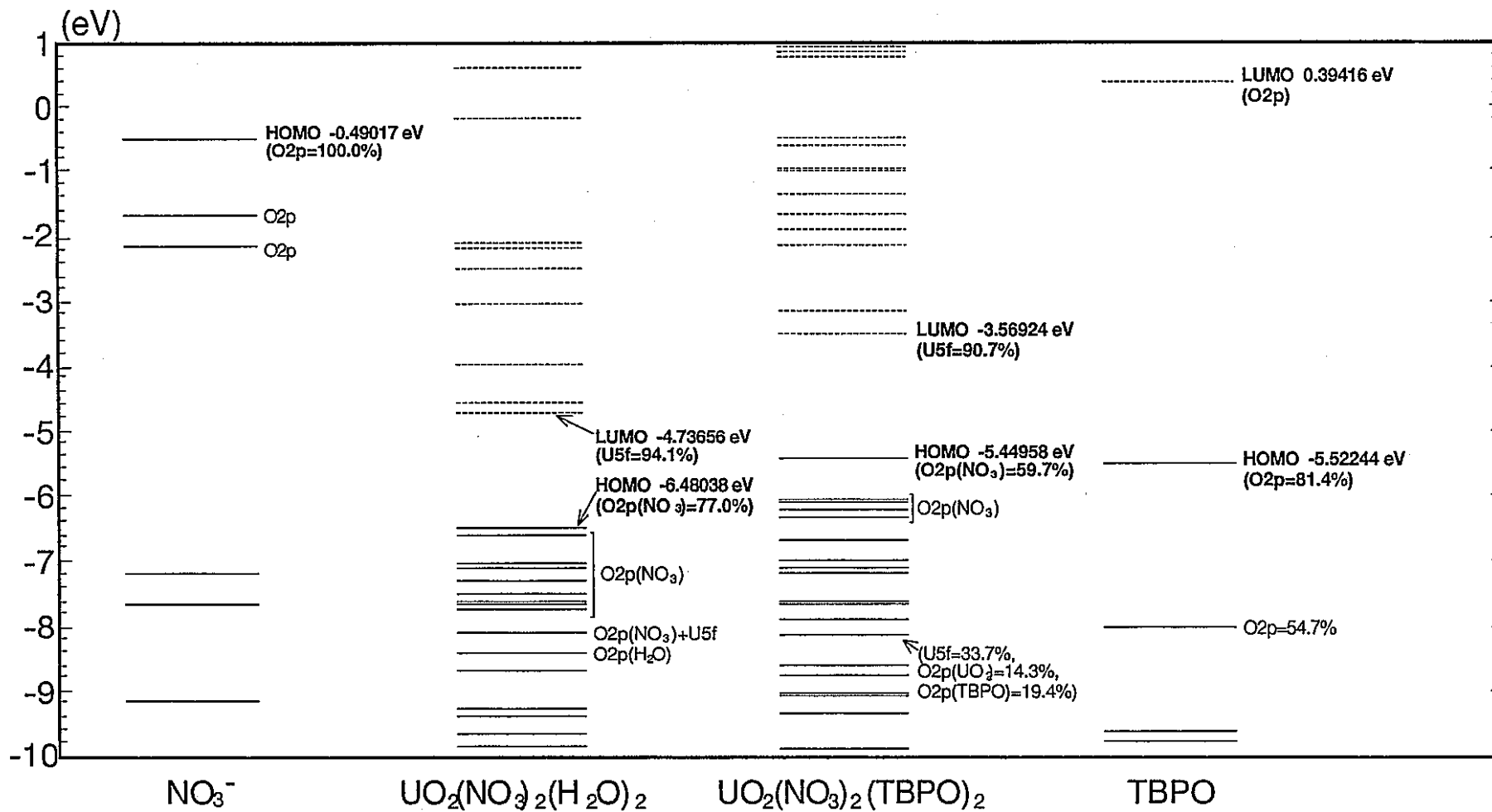


図7. エネルギー準位図

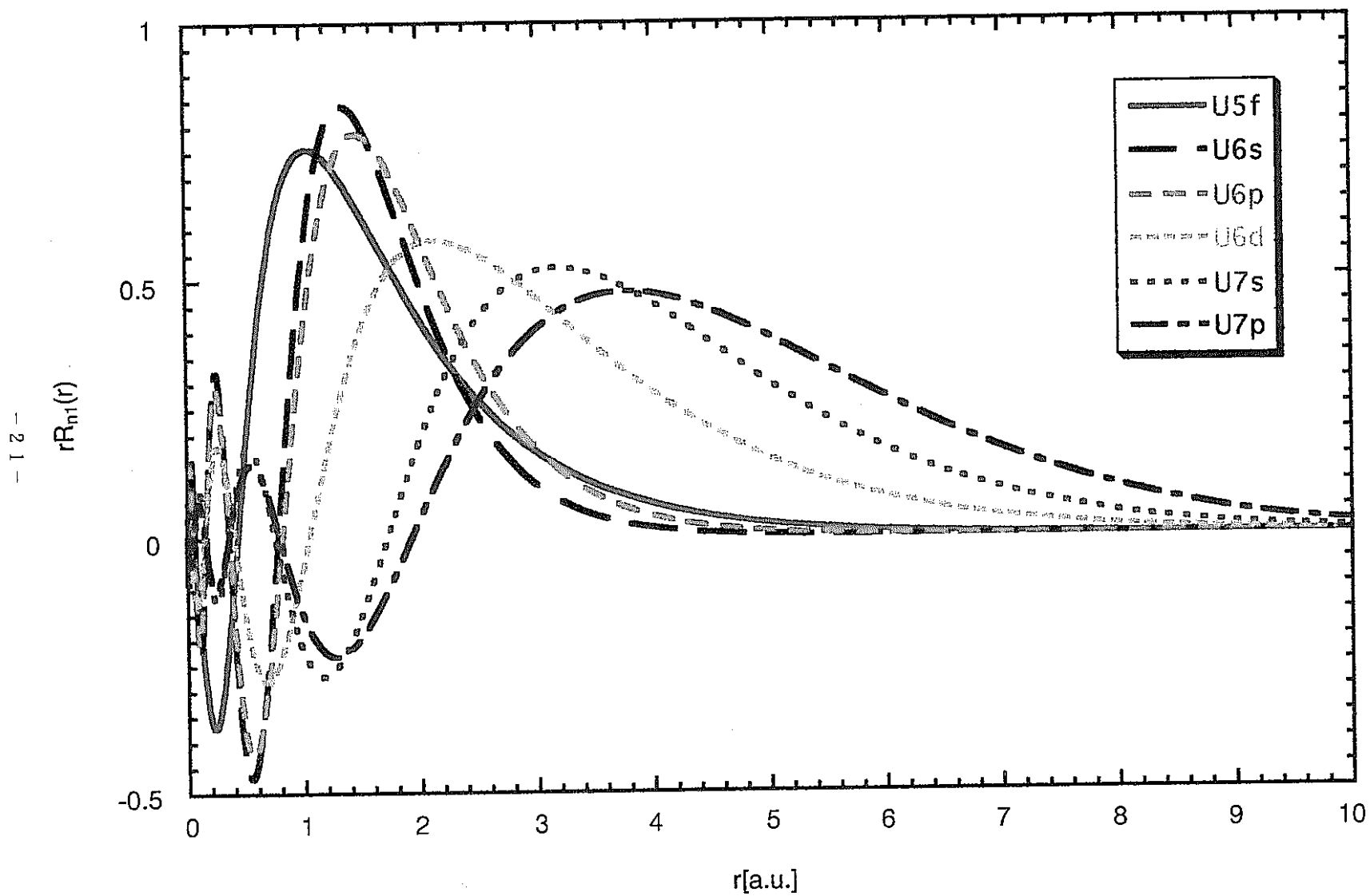


図 8. ウラン原子の動径関数

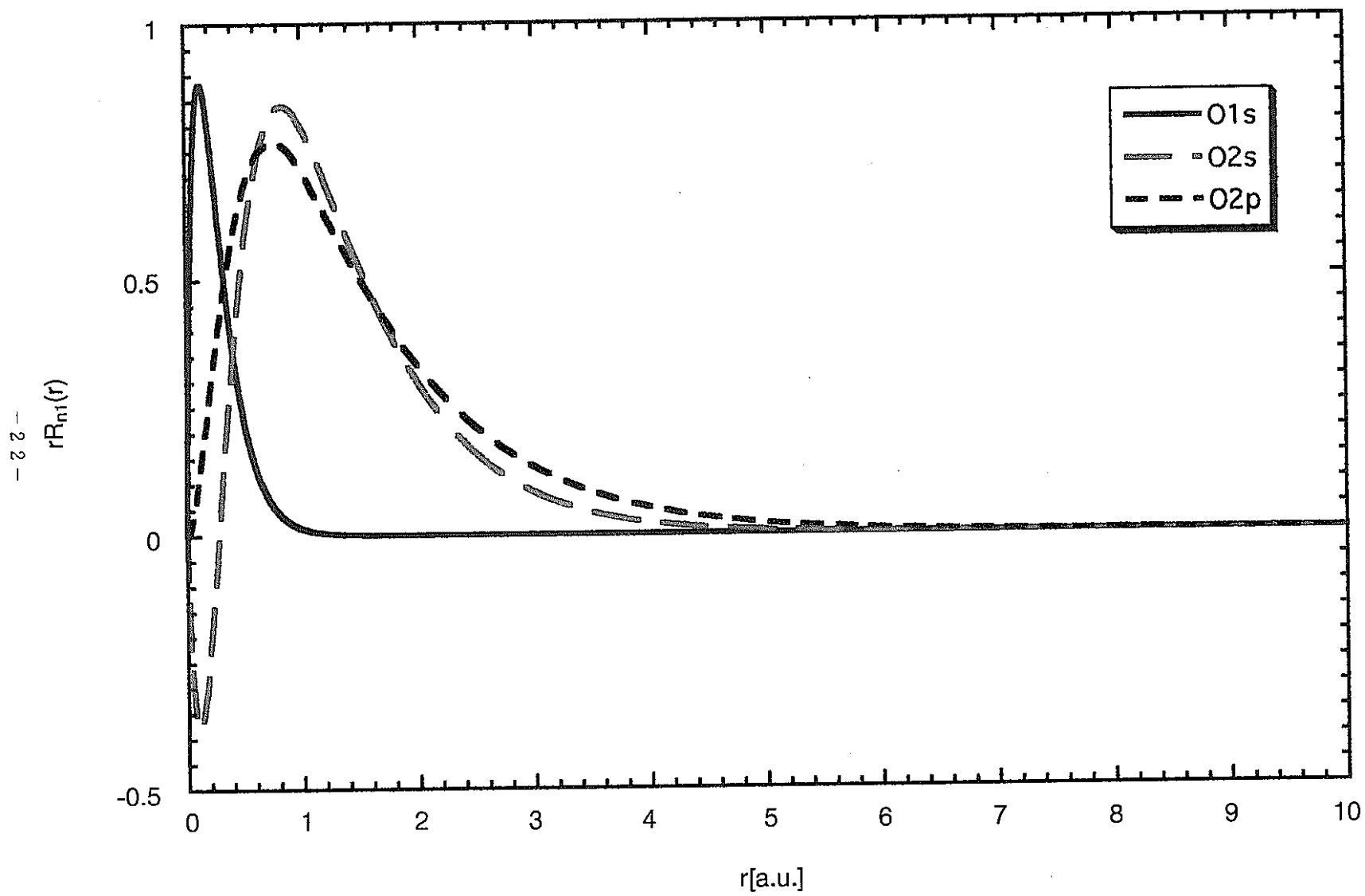


図9. 酸素原子の動径関数

表 1.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2]$  の内部座標表示による結合距離と結合角及び標準偏差<sup>(2)</sup>

atoms	dist, Å	atoms	angle, deg
U-O(1)	1.742 (7)	O(4)-N(1)-O(4)	110 (2)
U-O(2)	2.347 (6)	O(4)-N(1)-O(3)	124.7 (8)
U-O(4)	2.530 (8)	O(6)-N(2)-O(6)	114 (2)
U-O(6)	2.535 (8)	O(6)-N(2)-O(5)	123.0 (8)
P-O(2)	1.489 (7)	U-O(2)-P	146.0 (5)
P-C(1)	1.85 (2)	C(1)-P-O(2)	109.5 (5)
P-C(5)	1.77 (2)	C(5)-P-O(2)	109.0 (6)
P-C(9)	1.73 (2)	C(9)-P-O(2)	111.5 (7)
N(1)-O(3)	1.19 (2)	C(1)-P-C(5)	108.1 (7)
N(1)-O(4)	1.27 (1)	C(1)-P-C(9)	108.1 (6)
N(2)-O(5)	1.19 (2)	C(5)-P-C(9)	110.6 (8)
N(2)-O(6)	1.26 (1)	P-C(1)-C(2)	117 (1)
C(1)-C(2)	1.47 (2)	C(1)-C(2)-C(3)	113 (2)
C(2)-C(3)	1.52 (2)	C(2)-C(3)-C(4)	113 (2)
C(3)-C(4)	1.49 (2)	P-C(5)-C(6)	114 (1)
C(5)-C(6)	1.52 (2)	C(5)-C(6)-C(7)	115 (2)
C(6)-C(7)	1.52 (2)	C(6)-C(7)-C(8)	117 (2)
C(7)-C(8)	1.42 (2)	P-C(9)-C(10)	123 (2)
C(9)-C(10)	1.36 (2)	C(9)-C(10)-C(11)	122 (2)
C(10)-C(11)	1.56 (2)	C(10)-C(11)-C(12)	119 (2)
C(11)-C(12)	1.44 (3)		

表 2. TtBPO の内部座標表示による結合距離と結合角及び標準偏差<sup>(6)</sup>

atoms(dist)	dist, Å	atoms(angle)	angle, deg
P=O	1.590(12)	O-P-C	106.1 (5)
P-C	1.888 (6)	C-C-C	109.1 (4)
C-C	1.532 (2)	C-C-H	110.3 (16)
C-H	1.107 (3)	Butyl tilt	-3.1 (8)
		Methyl twist	-7.3 (34)
		Butyl twist	15.8 (7)

表 3. TBPO 及び TtBPO における結合距離 (角) の比較

	TBPO (実験値) <sup>(2)</sup>	TBPO (計算)	TtBPO (実験値) <sup>(6)</sup>	TtBPO (計算)
O-P (Å)	1.489	1.488	1.590	1.486
P-C (Å)	1.783	1.859	1.888	1.964
C-C (Å)	1.478	1.514	1.519	1.521
C-H (Å)		1.104	1.090	1.098
O-P-C (deg)	110.0	102.8	106.1	100.7

表4. DV-X $\alpha$ 法によるTBPOの有効電荷及び結合電子数

	O	P	C	C	C	C	H	H	H	H	H
O 8.625(-0.625)	8.472										
P 14.097(+0.903)	0.839	13.488									
C 6.497(-0.497)		0.468	5.447								
C 6.332(-0.332)			0.627	5.260							
C 6.357(-0.357)				0.662	5.281						
C 6.527(-0.521)					0.596	5.212					
H 0.800(+0.200)			0.879				0.513				
H 0.838(+0.162)				0.883				0.581			
H 0.816(+0.184)					0.879				0.542		
H 0.829(+0.171)						0.848				0.531	
H 0.820(+0.180)							0.846				0.568

表5. MOPAC93(PM3法)によるTBPOの物性値及び有効電荷

HEAT OF FORMATION	-119.204 KCAL	ELECTRONIC ENERGY	-15613.583 EV
CORE-CORE REPULSION	13357.585 EV	DIPOLE	3.904 DEBYE
IONIZATION POTENTIAL	9.709 EV	HOMO LUMO ENERGIES (EV)	-9.709 0.696
MOLECULAR WEIGHT	218.318	SYMMETRY	C <sub>3v</sub>
CHARGE			
O	-0.847	C	-0.087
P	1.803	C	-0.100
C	-0.509	C	-0.109
		H	0.082
		H	0.055
		H	0.050
		H	0.037
		H	0.039

表6. DV-X $\alpha$  法計算に用いた[UO2(NO3)2(TBPO)2]の座標値 (O-N-U-N-Oを主軸とするC<sub>2v</sub>)

	X	Y	Z		X	Y	Z
U	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	C	-9.073E+00	-3.244E+00	5.388E+00
O	0.000E+00	3.292E+00	0.000E+00	C	9.073E+00	3.244E+00	5.388E+00
O	0.000E+00	-3.292E+00	0.000E+00	C	8.808E+00	-5.676E+00	6.902E+00
O	1.982E+00	0.000E+00	4.356E+00	C	-8.808E+00	5.676E+00	6.902E+00
O	-1.982E+00	0.000E+00	4.356E+00	C	-8.808E+00	-5.676E+00	6.902E+00
O	1.982E+00	0.000E+00	-4.356E+00	C	8.808E+00	5.676E+00	6.902E+00
O	-1.982E+00	0.000E+00	-4.356E+00	C	1.103E+01	-6.058E+00	8.663E+00
N	0.000E+00	0.000E+00	5.693E+00	C	-1.103E+01	6.058E+00	8.663E+00
N	0.000E+00	0.000E+00	-5.693E+00	C	-1.103E+01	-6.058E+00	8.663E+00
O	0.000E+00	0.000E+00	7.942E+00	C	1.103E+01	6.058E+00	8.663E+00
O	0.000E+00	0.000E+00	-7.942E+00	H	5.094E+00	-2.834E+00	4.726E+00
O	4.435E+00	0.000E+00	0.000E+00	H	-5.094E+00	2.834E+00	4.726E+00
O	-4.435E+00	0.000E+00	0.000E+00	H	-5.094E+00	-2.834E+00	4.726E+00
P	6.766E+00	0.000E+00	1.572E+00	H	5.094E+00	2.834E+00	4.726E+00
P	-6.766E+00	0.000E+00	1.572E+00	H	6.699E+00	-4.491E+00	2.346E+00
C	9.628E+00	0.000E+00	-4.660E-01	H	-6.699E+00	4.491E+00	2.346E+00
C	-9.628E+00	0.000E+00	-4.660E-01	H	-6.699E+00	-4.491E+00	2.346E+00
C	1.222E+01	0.000E+00	7.296E-01	H	6.699E+00	4.491E+00	2.346E+00
C	-1.222E+01	0.000E+00	7.296E-01	H	1.088E+01	-3.289E+00	4.302E+00
C	1.431E+01	0.000E+00	-1.248E+00	H	-1.088E+01	3.289E+00	4.302E+00
C	-1.431E+01	0.000E+00	-1.248E+00	H	-1.088E+01	-3.289E+00	4.302E+00
C	1.689E+01	0.000E+00	-3.496E-02	H	1.088E+01	3.289E+00	4.302E+00
C	-1.689E+01	0.000E+00	-3.496E-02	H	9.254E+00	-1.614E+00	6.707E+00
H	9.443E+00	-1.657E+00	-1.723E+00	H	-9.254E+00	1.614E+00	6.707E+00
H	-9.443E+00	1.657E+00	-1.723E+00	H	-9.254E+00	-1.614E+00	6.707E+00
H	-9.443E+00	-1.657E+00	-1.723E+00	H	9.254E+00	1.614E+00	6.707E+00
H	9.443E+00	1.657E+00	-1.723E+00	H	7.022E+00	-5.643E+00	7.997E+00
H	1.244E+01	1.675E+00	1.985E+00	H	-7.022E+00	5.643E+00	7.997E+00
H	-1.244E+01	-1.675E+00	1.985E+00	H	-7.022E+00	-5.643E+00	7.997E+00
H	-1.244E+01	1.675E+00	1.985E+00	H	7.022E+00	5.643E+00	7.997E+00
H	1.244E+01	-1.675E+00	1.985E+00	H	8.637E+00	-7.310E+00	5.603E+00
H	1.410E+01	-1.667E+00	-2.500E+00	H	-8.637E+00	7.310E+00	5.603E+00
H	-1.410E+01	1.667E+00	-2.500E+00	H	-8.637E+00	-7.310E+00	5.603E+00
H	-1.410E+01	-1.667E+00	-2.500E+00	H	8.637E+00	7.310E+00	5.603E+00
H	1.410E+01	1.667E+00	-2.500E+00	H	1.282E+01	-6.171E+00	7.625E+00
H	1.718E+01	1.671E+00	1.163E+00	H	-1.282E+01	6.171E+00	7.625E+00
H	-1.718E+01	-1.671E+00	1.163E+00	H	-1.282E+01	-6.171E+00	7.625E+00
H	-1.718E+01	1.671E+00	1.163E+00	H	1.282E+01	6.171E+00	7.625E+00
H	1.718E+01	-1.671E+00	1.163E+00	H	1.120E+01	-4.501E+00	1.002E+01
H	1.839E+01	0.000E+00	-1.465E+00	H	-1.120E+01	4.501E+00	1.002E+01
H	-1.839E+01	0.000E+00	-1.465E+00	H	-1.120E+01	-4.501E+00	1.002E+01
C	6.868E+00	-2.849E+00	3.625E+00	H	1.120E+01	4.501E+00	1.002E+01
C	-6.868E+00	2.849E+00	3.625E+00	H	1.083E+01	-7.812E+00	9.752E+00
C	-6.868E+00	-2.849E+00	3.625E+00	H	-1.083E+01	7.812E+00	9.752E+00
C	6.868E+00	2.849E+00	3.625E+00	H	-1.083E+01	-7.812E+00	9.752E+00
C	9.073E+00	-3.244E+00	5.388E+00	H	1.083E+01	7.812E+00	9.752E+00
C	-9.073E+00	3.244E+00	5.388E+00				

表7. DV-X $\alpha$ 法計算に用いた[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ]の座標値 (O-N-U-N-Oを主軸とする $D_{2h}$ )

	X	Y	Z
U	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
O	0.000E+00	3.325E+00	0.000E+00
O	0.000E+00	-3.325E+00	0.000E+00
O	4.530E+00	0.000E+00	0.000E+00
O	-4.530E+00	0.000E+00	0.000E+00
H	5.637E+00	0.000E+00	1.430E+00
H	-5.637E+00	0.000E+00	1.430E+00
H	5.637E+00	0.000E+00	-1.430E+00
H	-5.637E+00	0.000E+00	-1.430E+00
O	2.018E+00	0.000E+00	4.325E+00
O	-2.018E+00	0.000E+00	4.325E+00
O	2.018E+00	0.000E+00	-4.325E+00
O	-2.018E+00	0.000E+00	-4.325E+00
N	0.000E+00	0.000E+00	5.608E+00
N	0.000E+00	0.000E+00	-5.608E+00
O	0.000E+00	0.000E+00	7.911E+00
O	0.000E+00	0.000E+00	-7.911E+00

表8. DV-X $\alpha$ 法計算に用いた[ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ]の座標値 (O-N-U-N-Oを主軸とする $D_{2h}$ )

	X	Y	Z
U	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
O	0.000E+00	3.325E+00	0.000E+00
O	0.000E+00	-3.325E+00	0.000E+00
O	2.018E+00	0.000E+00	4.325E+00
O	-2.018E+00	0.000E+00	4.325E+00
O	2.018E+00	0.000E+00	-4.325E+00
O	-2.018E+00	0.000E+00	-4.325E+00
N	0.000E+00	0.000E+00	5.608E+00
N	0.000E+00	0.000E+00	-5.608E+00
O	0.000E+00	0.000E+00	7.911E+00
O	0.000E+00	0.000E+00	-7.911E+00



表9. DV-X $\alpha$ 法計算に用いたTBPOの座標値 (O-Pを主軸とするC<sub>3v</sub>)

	X	Y	Z		X	Y	Z
O	0.000E+00	0.000E+00	0.00E+00	H	3.500E-02	3.289E+00	7.746E+00
P	0.000E+00	0.000E+00	2.812E+00	H	-2.866E+00	-1.614E+00	7.746E+00
C	3.290E+00	0.000E+00	4.044E+00	H	2.831E+00	1.675E+00	7.746E+00
C	-1.645E+00	2.849E+00	4.044E+00	H	3.500E-02	-3.289E+00	7.746E+00
C	-1.645E+00	-2.849E+00	4.044E+00	H	-2.866E+00	1.614E+00	7.746E+00
C	3.746E+00	0.000E+00	6.858E+00	H	7.479E+00	1.667E+00	6.616E+00
C	-1.873E+00	3.244E+00	6.858E+00	H	-5.183E+00	5.643E+00	6.616E+00
C	-1.873E+00	-3.244E+00	6.858E+00	H	-2.296E+00	-7.310E+00	6.616E+00
C	6.554E+00	0.000E+00	7.484E+00	H	7.479E+00	-1.667E+00	6.616E+00
C	-3.277E+00	5.676E+00	7.484E+00	H	-5.183E+00	-5.643E+00	6.616E+00
C	-3.277E+00	-5.676E+00	7.484E+00	H	-2.296E+00	7.310E+00	6.616E+00
C	6.995E+00	0.000E+00	1.031E+01	H	6.161E+00	-1.671E+00	1.121E+01
C	-3.497E+00	6.058E+00	1.031E+01	H	-1.634E+00	6.171E+00	1.121E+01
C	-3.497E+00	-6.058E+00	1.031E+01	H	-4.528E+00	-4.501E+00	1.121E+01
H	4.229E+00	1.657E+00	3.188E+00	H	6.161E+00	1.671E+00	1.121E+01
H	-3.550E+00	2.834E+00	3.188E+00	H	-1.634E+00	-6.171E+00	1.121E+01
H	-6.794E-01	-4.491E+00	3.188E+00	H	-4.528E+00	4.501E+00	1.121E+01
H	4.229E+00	-1.657E+00	3.188E+00	H	9.020E+00	0.000E+00	1.075E+01
H	-3.550E+00	-2.834E+00	3.188E+00	H	-4.510E+00	7.812E+00	1.075E+01
H	-6.794E-01	4.491E+00	3.188E+00	H	-4.510E+00	-7.812E+00	1.075E+01
H	2.831E+00	-1.675E+00	7.746E+00				

表10. DV-X $\alpha$ 法計算に用いたNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の座標値 (Nを主軸とするD<sub>3h</sub>)

	X	Y	Z
N	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
O	0.000E+00	-2.362E+00	0.000E+00
O	2.046E+00	1.180E+00	0.000E+00
O	-2.046E+00	1.180E+00	0.000E+00

表11. DV-X $\alpha$ 法計算に用いたUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の座標値 (O-U-Oを主軸とするD<sub>2h</sub>)

	X	Y	Z
U	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
O	0.000E+00	0.000E+00	3.307E+00
O	0.000E+00	0.000E+00	-3.307E+00

表12. DV-X $\alpha$ 法計算に用いたH<sub>2</sub>Oの座標値 (Oを主軸とするC<sub>2v</sub>)

	X	Y	Z
O	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
H	1.430E+00	0.000E+00	-1.107E+00
H	-1.430E+00	0.000E+00	-1.107E+00

表13. DV-X $\alpha$  法計算による原子有効電荷 (I)

	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	TBPO	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (TBPO) <sub>2</sub>
U	91.210(+0.790)		91.108(+0.892)
O	8.270(-0.270)		8.316(-0.316)
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	107.750(+0.250)		107.740(+0.260)
O	8.299(-0.299)		8.343(-0.343)
N	6.519(+0.481)		6.502(+0.498)
O	8.275(-0.275)		8.280(-0.280)
			8.299(-0.299)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	31.392(-0.392)		31.468(-0.468)
			31.480(-0.480)
H	0.670(+0.330)		
O	8.393(-0.393)		
H <sub>2</sub> O	9.733(+0.267)		
O		8.625(-0.625)	8.438(-0.438)
P		14.097(+0.903)	14.045(+0.955)
C		6.497(-0.497)	6.482(-0.482)
C		6.332(-0.332)	6.311(-0.311)
C		6.357(-0.357)	6.352(-0.352)
C		6.527(-0.521)	6.514(-0.514)
H		0.800(+0.200)	0.799(+0.201)
H		0.838(+0.162)	0.851(+0.149)
H		0.816(+0.184)	0.809(+0.191)
H		0.829(+0.171)	0.825(+0.175)
H		0.820(+0.180)	0.819(+0.181)
C			6.478(-0.478)
C			6.343(-0.343)
C			6.365(-0.365)
C			6.528(-0.528)
H			0.797(+0.203)
H			0.804(+0.196)
H			0.832(+0.168)
H			0.828(+0.172)
H			0.809(+0.191)
H			0.811(+0.189)
H			0.825(+0.175)
H			0.820(+0.180)
H			0.823(+0.177)
TBPO		122.000(±0.000)	121.656(+0.344)

表14. DV-X $\alpha$  法計算による原子有効電荷 (II)

	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
U	91.038(+0.962)			90.405(+1.595)
O	8.221(-0.221)			7.798(+0.202)
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	107.480(+0.520)			106.000(+2.000)
O	8.255(-0.255)	8.488(-0.488)		
N	6.512(+0.488)	6.535(+0.465)		
O	8.237(-0.237)	8.488(-0.488)		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	31.260(-0.260)	32.000(-1.000)		
H			0.717(+0.283)	
O			8.566(-0.566)	
H <sub>2</sub> O			10.000(±0.000)	

表15. DV-X $\alpha$  法計算によるUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>のoverlap population

	U	O
U	89.377	
O	1.028	7.284

表16. DV-X $\alpha$  法計算による[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]のoverlap population

	U	O	O	N	O
U	90.115				
O	0.736	7.851			
O	0.217		7.922		
N			1.315	5.617	
O				0.760	8.048

表17. DV-X $\alpha$  法計算による[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]のoverlap population

	U	O	O	N	O	O	H
U	90.427						
O	0.690	7.926					
O	0.199		7.996				
N			1.333	5.634			
O				0.749	8.104		
O	0.203					7.659	
H						0.662	0.400

表18. DV-X $\alpha$  法計算によるTBPOのoverlap population

	O	P	C	C	C	C	H	H	H	H	H
O	8.472										
P	0.839	13.488									
C		0.468	5.477								
C			0.627	5.260							
C				0.662	5.281						
C					0.596	5.212					
H			0.879				0.513				
H				0.883				0.581			
H					0.879				0.542		
H						0.848				0.531	
H						0.846					0.568

表19. DV-X $\alpha$  法計算による[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBPO)<sub>2</sub>]のoverlap population — (I)

	U	O	O	N	O	O	N	O	O	P	C	C	C
U	90.570												
O	0.586	8.022											
O	0.199		8.121										
N			1.343	5.598									
O				0.746	8.100								
O	0.152					8.061							
N						1.311	5.640						
O							0.760	8.131					
O	0.387								8.079				
P									0.822	13.481			
C										0.531	5.507		
C										0.540		5.550	
C										0.543			5.579

表20. DV-X $\alpha$  法計算による[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBPO)<sub>2</sub>]のoverlap population — (II)

	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
C	5.507											
C	0.650	5.264										
C		0.668	5.272									
C			0.591	5.206								
C					5.550							
C					0.645	5.341						
C						0.651	5.312					
C							0.581	5.198				
C									5.579			
C									0.621	5.298		
C										0.659	5.282	
C											0.585	5.253

表21. DV-X $\alpha$ 法計算による原子軌道電子数

	U5f	U6s	U6p	U6d	U7s	U7p	O2s [UO <sub>2</sub> ]	O2p [UO <sub>2</sub> ]	O2s [NO <sub>3</sub> ]	O2p [NO <sub>3</sub> ]	O2s [H <sub>2</sub> O]	O2p [H <sub>2</sub> O]	O2s [TBPO]	O2p [TBPO]
ground state	3.00	2.00	6.00	1.00	2.00	0.00	2.00	4.00	2.00	4.00	2.00	4.00	2.00	4.00
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2.50	1.99	5.80	1.77	0.12	0.22	1.77	4.03						
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.03	1.99	5.75	1.82	0.19	0.25	1.83	4.39	1.80	4.45				
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	2.98	1.99	5.73	2.03	0.20	0.27	1.83	4.44	1.80	4.50	1.71	4.68		
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (TBPO) <sub>2</sub>	3.05	1.99	5.69	1.94	0.18	0.25	1.85	4.47	1.79	4.55			1.80	4.48

U:[Rn] 7s<sup>2</sup>5f<sup>3</sup>6d<sup>1</sup>→5f<sup>3</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup>7p<sup>0</sup>    O:[He] 2p<sup>4</sup>→2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>

表22.  $\text{UO}_2^{2+}$  原子軌道間重なり積分値

	5f	6s	6p	6d	7s	7p
O2s( $\text{UO}_2$ )	0.041	-0.020	-0.128	0.084	0.089	0.090
O2p( $\text{UO}_2$ )	0.353	-0.077	-0.030	0.613	-0.018	0.056

表23.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$  原子軌道間重なり積分値

	5f	6s	6p	6d	7s	7p
O2s( $\text{UO}_2$ )	0.044	-0.029	-0.163	0.094	0.049	0.057
O2p( $\text{UO}_2$ )	0.421	-0.167	-0.101	0.549	-0.018	0.040
O2s( $\text{NO}_3$ )	0.004	-0.003	-0.021	0.039	0.025	0.098
O2p( $\text{NO}_3$ )	0.126	-0.032	-0.106	0.201	0.073	0.032

表24.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  原子軌道間重なり積分値

	5f	6s	6p	6d	7s	7p
O2s( $\text{UO}_2$ )	0.048	-0.031	-0.169	0.105	0.042	0.057
O2p( $\text{UO}_2$ )	0.424	-0.183	-0.126	0.537	-0.019	0.046
O2s( $\text{NO}_3$ )	0.011	-0.002	-0.019	0.058	0.023	0.107
O2p( $\text{NO}_3$ )	0.109	-0.034	-0.115	0.182	0.057	0.026
O2s( $\text{H}_2\text{O}$ )	0.021	-0.005	-0.037	0.081	0.012	0.030
O2p( $\text{H}_2\text{O}$ )	0.044	-0.018	-0.060	0.091	0.031	0.009

表25.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2]$  原子軌道間重なり積分値

	5f	6s	6p	6d	7s	7p
O2s( $\text{UO}_2$ )	0.049	-0.043	-0.186	0.109	0.032	0.057
O2p( $\text{UO}_2$ )	0.443	-0.218	-0.143	0.519	-0.026	0.040
O2s( $\text{NO}_3$ )	0.009	-0.001	-0.009	0.034	0.017	0.067
O2p( $\text{NO}_3$ )	0.044	-0.018	-0.060	0.081	0.023	0.013
O2s( $\text{NO}_3$ )	0.006	-0.001	-0.010	0.029	0.010	0.044
O2p( $\text{NO}_3$ )	0.051	-0.018	-0.062	0.080	0.025	0.002
O2s( $\text{TBPO}$ )	0.027	-0.005	-0.037	0.108	0.031	0.093
O2p( $\text{TBPO}$ )	0.088	-0.023	-0.067	0.131	0.028	0.015