

DV-X α 法による硝酸ウラニル錯体の 電子状態に関する研究 (Ⅲ)

平成9年度共同研究報告書

1998年3月

動力炉・核燃料開発事業団
京 都 大 学

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。

〒319-1194 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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki,
319-1194, Japan

© 動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)1998

DV-X α 法による硝酸ウラニル錯体の電子状態に関する研究(Ⅲ)

小田好博^(A)、船坂英之^(A)、足立裕彦^(B)

要旨

硝酸ウラニルと水分子あるいはリン酸系配位子からなる錯体について、相対論的 DV-X α 法による電子状態計算を行い、最も安定な結合角や距離について解析を行った。その結果、水分子配位で結合への影響が大きく現れたが、リン酸系配位子ではあまり大きな影響は見られず、これとは別にアルキル基の枝数の影響が見られた。中性配位子の結合距離については水分子で 2.538 Å、TBP で 2.486 Å、TsBP で 2.512 Å であった。これらの計算結果は実験結果よりも過大評価する傾向が見られたことから、錯体の電子状態解析に溶媒効果を考慮する必要があると考えられる。また酸化数の異なるプルトニウムについて、硝酸溶液中における電子状態の計算を行った。その結果、Pu(Ⅲ) > Pu(Ⅳ) > Pu(Ⅵ) の順に安定な錯体となることが示された。また水分子との最適結合距離は Pu(Ⅲ):2.537 Å, Pu(Ⅳ):2.439 Å, 2.561 Å, Pu(Ⅵ):2.680 Å であった。硝酸プルトニウム水和物は硝酸ウラニル水和物に比べ、エネルギーギャップや bond overlap population から弱い結合安定性を示すことがわかった。

本報告は、動力炉・核燃料開発事業団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：09F035

^(A)核燃料技術開発部 先端技術開発室

^(B)京都大学大学院工学研究科材料工学研究室

DV-X α Molecular Orbital Study of the Uranyl(VI) Nitrate Complexes(III)

Yoshihiro Oda^(A), Hideyuki Funasaka^(A), Hirohiko Adachi^(B)

Abstract

The electric states of the uranyl(VI) nitrate complexes with the water and the phosphates were calculated by using relativistic Discrete-Variational(DV) X α molecular orbital method. The optimized bonding angles and distances were estimated by the Mulliken population analysis. The structural influences were found for the waters coordinated complex, but not so large for the phosphates coordinated complex. In the phosphates coordinated complex, the influence of the branches of alkyl groups to the bond overlap population was found. The optimized bond distances were found at 2.538 Å for H₂O, 2.486 Å for TBP, 2.512 Å for TsBP. The solution effects are very significant for these calculations, because the calculated results have over estimation at the ligand bond distances. The electric states of tri-, tetra- and hexavalent plutonium complexes with the waters and nitrates were calculated with ideal structures. The order of increasing strength of the covalent bonds of water bonding to Pu nitrate complexes are Pu(III) > P(IV) > Pu(VI) with bond overlap population. The bond distances of water for these plutonium nitrate complexes are estimated at 2.537 Å for the trivalent plutonium, 2.439 Å and 2.561 Å for tetravalent and 2.680 Å for the hexavalent. The plutonium nitrate complexes have weak bonding from the comparison with the uranyl nitrate complexes.

^(A)Nuclear Fuel Development Division Innovative Technology Development Section

^(B)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(Ⅲ)

1. 序論	1
2. DV- $X\alpha$ 法	2
2.1 DV- $X\alpha$ 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	3
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	5
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	5
2.6 構造最適化計算について	6
3. 硝酸ウラニル錯体における中性配位子の構造最適化に関する計算	7
3.1 硝酸ウラニル錯体における中性配位子の結合角探索	7
3.2 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	8
4. 硝酸プルトニウム(Ⅲ), (Ⅳ)及び(Ⅵ)価の錯体の電子状態計算	9
4.1 硝酸プルトニウム(Ⅲ), (Ⅳ)及び(Ⅵ)価の錯体の想定構造について	9
4.2 硝酸プルトニウム(Ⅲ), (Ⅳ)及び(Ⅵ)価の水和物の電子状態	9
4.3 硝酸プルトニウム(Ⅲ), (Ⅳ)及び(Ⅵ)価の水分子の最適結合距離探索	10
5. 考察	11
6. 謝辞	12
参考文献	13

図・表 目次

図

図 1	: 6 角両錘型硝酸ウラニル錯体	18
図 2	: 計算に使用した $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2]$ 構造	19
図 3	: 計算に使用した $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TsBP})_2]$ 構造	20
図 4	: 計算に使用した $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 構造	21
図 5	: $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$ (L=H ₂ O, TBP, TsBP) エネルギー・レベル	22
図 6	: $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$ (L=H ₂ O, TBP, TsBP) の Bond Overlap Population	23
図 7	: $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 差電子密度	24
図 8	: $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2]$ 差電子密度	25
図 9	: $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TsBP})_2]$ 差電子密度	26
図 10	: 硝酸プルトニウム(Ⅲ), (Ⅳ)及び(Ⅵ)価の構造	27
図 11	: 計算に用いた硝酸プルトニウム(Ⅲ)錯体の構造	28
図 12	: 計算に用いた硝酸プルトニウム(Ⅳ)錯体の構造	29
図 13	: 計算に用いた硝酸プルトニウム(Ⅵ)錯体の構造	30
図 14	: 計算に用いた硝酸プルトニウム(Ⅳ)水和物の結合距離	31
図 15	: 硝酸プルトニウム(Ⅲ), (Ⅳ)及び(Ⅵ)価の水和物のエネルギー・レベル	32
図 16	: 硝酸プルトニウム(Ⅲ), (Ⅳ)及び(Ⅵ)価の水和物の Bond Overlap Population	33
図 17	: $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ の差電子密度	34
図 18	: $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ の差電子密度	35
図 19	: $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ の差電子密度	36

表

表 1	: $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$ (L=H ₂ O, TBP, TsBP) の Bond Overlap Population	14
表 2	: EXAFS による塩酸溶液中の UO_2^{2+} の結合距離	15
表 3	: $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$ (L=H ₂ O, TBP, TiBP, TsBP) の結合距離	16
表 4	: 硝酸プルトニウム(Ⅲ), (Ⅳ)及び(Ⅵ)価の水和物の Bond Overlap Population	17

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。

現在量子力学に基づく計算科学は、いわゆる軽元素を中心とした化合物において順調に発展を続け、医薬品開発を中心に非常に成功を収めている。ところが原子番号が 50 を超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。最近ランタニド元素を含んだ計算が可能なプログラムが幾つか発表されているが、具体的な評価はまだまだこれからであり今後も予断を許さない。アクチニド系列ではさらにこの傾向が顕著であり、現在「適用可能」をうたっている汎用プログラムはその検証が可能な機関・研究者も非常に限られているため、「文房具」のように量子化学的計算プログラム使うことができるようになるにはかなりの時間が必要であると考えられる。

国内外の情勢としては、この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、事業団が 1994 年に提唱したのと相前後して世界的に行われつつある。主なところでは、米国 LANL（注：米国では未臨界核実験シミュレーション技術の一環として研究が行われており今後公開される見通しは非常に少ない）、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る。その特異な物性から民生用としての需要の高いランタニド化合物への適用研究は、さらに多くの公的・私的研究機関において精力的に行われており、遠からず大きな成果が得られることが期待されている。残念ながらアクチニド化合物に関しては、法的な規制やその取扱いの難しさ、また何よりも実際的な応用が現時点では見られないことから、民生用としての需要に乏しく、実質上、研究機関が限られている。これらの状況から、アクチニド化合物への量子化学的計算手法の研究開発については、事業団自身が主体的に実施しなければならない。

そこで、アクチニド元素を含む化合物について、従来事業団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いかしつつ、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、事業団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 1963 年に Hermann と Skilman によって原子構造の計算に応用され、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、固体の電子構造の計算などいろいろ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、第一原理の電子状態の計算ができることが示され、分子軌道論の応用の飛躍的な拡張が始まった。

さらに 20 年ほど前、Ellis や足立教授等によって Discrete Variational(DV) $X\alpha$ 法[4-13]という分子軌道計算法が開発された。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、材料科学の研究には大変有効と考えられる。この方法は元来化学物質の電子状態を計算する方法なので、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える理論が作り上げられるものと考えられる。

2.1 DV- $X\alpha$ 分子軌道法

上述のように DV- $X\alpha$ 法は、米国 Northwestern 大学 Ellis 等によって、HF 法を近似した分子軌道法として開発された[5-10]。日本では京都大学足立教授等によって導入[2, 9-13]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。理論的には $X\alpha$ 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[14]によってその有効性が示された。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(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

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

を用いる。ここで \uparrow は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。 ρ_{\uparrow} は上向きスピンをもち電子の密度である。 α 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 ρ_{\uparrow} の $1/3$ 乗に比例するとして計算されるので、きわ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 LCAO 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

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

のように数値積分で置き換える。ここで \bar{r}_k は空間にランダムにばらまかれたサンプル点で、 $\omega_{(\bar{r}_k)}$ はその点の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な制約がないので、(3)式の計算が容易になることにもなっており、いろいろな長所がある。まず(2)式の基底関数 χ_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_α 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ので、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ができる。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んだりする必要は全くない。

さらに Mulliken の overlap population 解析法を用いると、電子密度の解析ができる。

$$n = \sum_c f_c \int |\phi_{c(r)}|^2 d\bar{r} = \sum_{i,j} q_{ij}$$

ここで n は全電子数、 n_c は分子軌道 l の占有数である。この式は

$$q_{ij} = \sum_c f_c C_{ic} C_{jc} S_{ij}, \quad q_i = \sum_j q_{ij}, \quad (4)$$

と書くことができる。 q_i は orbital population と呼ばれ、各原子軌道に振り分けられる電子数と考えることができる。 q_{ij} は 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ることができ、共有結合の尺度とすることができる。

2.2 相対論的 DV- X_α 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、

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

と書かれる。ここで c は光速、 \bar{p} は運動量演算子、行列 α 及び β 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_α ポテンシャルで置き換えたものを Dirac-Slater 方程式と呼ぶ。実際の計算では、分子軌道は原子の Dirac-Slater 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_α 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。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 WELL ポテンシャルの深さを -1.0 幅 8.0 とした。

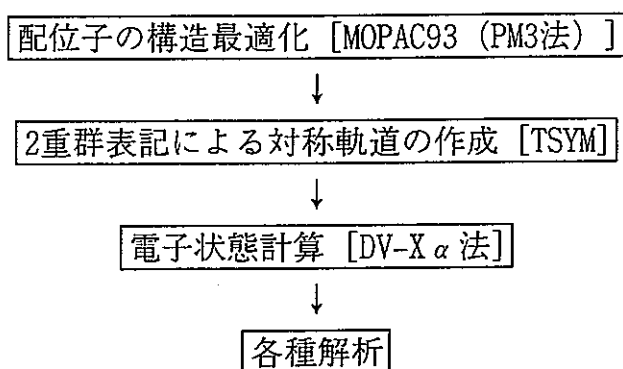
またこれらとは別に、1 電子交換相互作用ポテンシャルのスケールパラメータ α を与える必要がある。 α 値の決め方は、得られた全エネルギーが HF 法の全エネルギー

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、 α 値は $2/3 \sim 1.0$ の値をとる（自由電子の場合、 α 値は解析的に求まり、 $\alpha = 2/3$ となる）。分子の場合は、最適な α 値を求めることは難しいため、構成原子の α 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。また、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。さらに構造データに記載がなされていない部分、これは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[15-17]を用いて構造最適化する。この際、本来であれば中心金属原子等からの影響を受けて配位子の内部構造等も変化するが、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求められたら、次に錯体の対称軌道を計算する[18]。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効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。



相対論的効果は、外郭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。相対論的効果は、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。相対論的効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郭軌道でもスピン-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、相対論的効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）収縮である。ランタニド（アクチニド）収縮は、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効果としては、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ある。

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[15-17]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($[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$, L = ligand)は、6 角両錘型の 8 配位錯体構造 (図 1) 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 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 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、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。だが、上述のように重元素を含んだ計算は、同パッケージでは不可能であるため、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 MOPAC93 による構造最適化を行っている。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部分の一つは、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[18]の指標を用い、この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。一つ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。DV- $X\alpha$ 法では、通常、分子の性質を調査する意味でも、前者の手法を用いて解析を行っている。

ウラン原子等アクチノイ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 方程式を用いて相対論的 DV- $X\alpha$ 計算を行う。また非相対論的な系ではスピンの空間座標と独立であ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必要がある。ここでは 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[19]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計算項目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。対称性にもよるが、 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」なのである。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 (実際には 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 と呼ばれる原子間に働く力を求め、力の向きと大きさ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- $X\alpha$ 法のメリットである計算時間と計算機資源の節約を失うことになる。そこで今回は尾上氏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[20]を適用することとした。尾上氏らはヘテロあるいはホモの 2 原子分子の結合距離に対して解析を行っているが、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 次の構造変化は、配位子内に 2 次 3 次の構造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 2 次 3 次変化が錯体全体の構造に与える影響は小さいとしてこれを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構造最適化に関する計算

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、各工程における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、これら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。そこで本章では、再処理工程中で現れる硝酸ウラニル錯体について DV-DS 法を用いて行った最適構造探索結果について述べる。

3.1 硝酸ウラニル錯体における中性配位子の結合角探索

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、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的解析が行われておらず、水分子、TMP (Tri-Methyl Phosphate)、TiBP (Tri-iso-Butyl Phosphate)、TBPO (Tri-Butyl Phosphine Oxide) 配位の結晶構造が X 線回折によって解析されている。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 (ウラニル軸に垂直で、硝酸分子を含む面) 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。一般には、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 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。そこで直線的にリン酸系配位子 TBP, TsBP (Tri-secondary-Butyl Phosphate) が配位している硝酸ウラニル錯体について、幾つか構造を変えて用意しその結合安定性について解析を試みた。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。

今回の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。 $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$ では 4 つのタイプを用意した (図 2)。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 TBP 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 C_{2v} 対称性を持ち、type B は硝酸を軸とする C_{2h} 、type C は硝酸を軸とする C_{2v} 、type D はウラニルを軸とする C_{2h} 対称性を持つ。同様に図 3 に $[UO_2(NO_3)_2(TsBP)_2]$ の 2 タイプを示す。この 2 つの構造は、 $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$ の type A, B に対応している。図 4 に $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ の 2 つのタイプを示す。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。

計算の結果得られた各錯体の各対称性におけるエネルギーレベルを図 5 に示す。これらのエネルギーレベルからは、HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital: 最高被占軌道), LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: 最低空軌道) レベルが $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ では $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$, $[UO_2(NO_3)_2(TsBP)_2]$ に比べて深くなっていることがわかる。また対称性の違いに依る影響は、 $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$ では type B と type C で HOMO-LUMO ギャップが大きくなっているが、それらの対称性は C_{2h} と C_{2v} でありまたブチル基の赤道面に対する位置も異なっている。そのためエネルギーレベルからは構造の違いによる安定性の傾向を見積もることは難しい。一方 $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ では type B で HOMO レベルが上昇し、HOMO-LUMO ギャップが小さくなっている。この傾向は Craw 等 [21] の Gaussian92 [22] による結果 (ただし波動関数は独自のものを用いている) と傾向的には一致している。

次にこれらの錯体における BOP の結果を表 1 に示す。表中、「Pre」と記されているのは前報[23]で計算した $\angle U-O-P$ が曲がったタイプの計算結果である。また対称性によって、例えば $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$:type A のように $U=O$ 結合が 2 つ記されているものもある。TBP 配位の場合、 $U=O$ 結合では Type A の結合が最も強く、硝酸とウランの結合は Type C が最も強く、TBP では Pre Type が最も強いという具合に結合強度に対称性やブチル基の位置への関係は見いだせない。そこで総合的な錯体の安定性を見るために全ての BOP の和について調べることにした。これを「Total」として表中の最下段に示している。またこれは結合の数に応じて足しあわせている。その結果、TBP 配位では総合的に Type B が最も安定であると考えられる。同様に TsBP でも Type B が安定と考えられる。水分子配位では Type A が安定と考えられ、これは Craw 等や X 線回折の結果に一致していると言える。

3.2 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

前節の結果をもとに中性配位子の最適結合距離の探索を行うこととした。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その他はあまり変化しないことが知られている。またさらに Allen 等の実験[24]に依れば(表 2)、高塩素濃度溶液中でも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(表中では塩素イオン)の結合距離はあまり変化しないことがわかる。そこで本節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にした。この手法は尾上等[20]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。本計算では前節で総合的に安定な構造であるとされた $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$ 及び $[UO_2(NO_3)_2(TsBP)_2]$ の Type B 及び $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ の Type A について計算を行った。

計算結果を図 6 及び表 3 に示す。図中、各計算結果は 3 次スプライン法で補間している。まず水分子の結合がリン酸系配位子に比べて 7 割程度の強さしか持たないことがわかる。また TsBP が TBP よりも強い結合をもつ傾向があることがわかる。各配位子における BOP の最大値は、水分子で 2.538 Å、TBP で 2.486 Å、TsBP で 2.512 Å である。これらの計算結果は実験結果に比べ約 0.1 Å 程、結合距離を過大評価していることがわかる。Craw 等の結果では水分子の結合距離は 2.49 Å (ただし彼らは全体の構造最適化をおこなっている)でやはり過大評価している。そのためこれは計算に溶媒効果が含まれていないためであると考えられる。さらに一般には結合距離が短いほど強い結合であると考えられているが、TBP と TsBP 配位ではそれが逆になっている。そこで差電子密度図について調べることにした。 $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ の差電子密度を図 7 に、 $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$ 及び $[UO_2(NO_3)_2(TsBP)_2]$ についてそれぞれ図 8, 9 に示す。これらの図からも水分子からウラン原子への電荷の移動が TBP や TsBP に比べて非常に小さく、結合が弱いことがわかる。また TBP と TsBP では、TsBP の電子雲がより外側に広がっていることがわかる。そのためこの電子雲の広がりによって TsBP の BOP が最大となる結合距離が TBP に比べて大きくなったものと考えられる。

4. 硝酸プルトニウム(Ⅲ), (Ⅳ)及び(Ⅵ)価の錯体の電子状態計算

再処理工程中でウランが 6 価のウラニル状態で安定であるのに対し、プルトニウムはⅢ, ⅣそしてⅥ価 (PuO_2^{2+}) の状態を取りうる。実際の工程中では TBP を用いてプルトニウムをウランと共除染した後、同伴している FP を取り除き、Pu(Ⅲ), (Ⅳ)の価数調整を行ってプルトニウムの分離・精製を行っている。このようにプルトニウムはその酸化状態に応じて様々な化学的性質を示し、その違いが工程に有効に利用されている。しかしながらウランに比べ化合物等の物性研究や溶液中での状態に関する資料も少ない。そこで本章では硝酸溶液中のプルトニウム水和物を想定し、その電子状態の解析を行うこととした。

4.1 硝酸プルトニウム(Ⅲ), (Ⅳ)及び(Ⅵ)価の錯体の想定構造について

ランタニド・アクチニド錯体は非常に多くの酸化状態と配位数を持つため、その構造について詳細に研究した例は非常に少ない。実際 12 配位までの様々な錯体が知られており、また同じ価数でも異なる配位数を取りうることが知られている。プルトニウムに関しては、Ⅲ 価は $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3]$ と 9 配位構造であるが、Ⅳ 価では $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ の 12 配位構造、 $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2]$ の 10 配位構造が考えられる。特に 12 配位構造の錯体は実際に解析された例が極めて少なく、理想的な配位構造として 20 面体型が想定されている程度である。なおⅥ 価の場合はウラニル型の 8 配位 6 角両錘型 $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ が知られている。そこで本章では、Pu(Ⅲ)について 9 配位面心三角柱型 (図 10 左) を、Pu(Ⅳ)について 12 配位 20 面体型 (図 10 中央) を、Pu(Ⅵ)について 8 配位 6 角両錘型 (図 10 右) を想定して硝酸プルトニウム水和物の電子状態計算を行うこととした。各構造についてはそれぞれ最大の対称性を取る構造を用いることとし、Pu(Ⅲ)について図 11 の、Pu(Ⅳ)について図 12 の、Pu(Ⅵ)について図 13 の 2 種を用意した。これらの構造の違いは水分子平面の赤道面に対する結合角の違いである。これらの構造において、Pu(Ⅲ)では 3 つの硝酸イオンが三角柱の柱を形成するとし、水分子を三角柱における長方形の 3 側面の中心から配位するとした。Pu(Ⅳ)では正 20 面体構造をまず想定し、配座の方向性のみを採用して配位子を配置した。つまり 2 座配位の硝酸イオンでは配座の中心線方向に窒素原子を置き、配座側酸素原子は実験値を元に配置した。Pu(Ⅵ)については硝酸ウラニル錯体と同じ構造とした。実際の計算では全て 4 価の硝酸プルトニウムの構造について EXAFS を用いて解析した結果[25]を用いることとした (図 14)。

4.2 硝酸プルトニウム(Ⅲ), (Ⅳ)及び(Ⅵ)価の水和物の電子状態

各構造のエネルギーレベルを図 15 に示す。左側の $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ は 3 種中最も高い位置に HOMO, LUMO 準位を持ち、さらに HOMO が半占軌道になっている。この時プルトニウム原子の電子構造は $[\text{Rn}]7s^25f^6$ が酸化され ($[\text{Rn}]$ はラドン殻を示す)、 $[\text{Rn}]7s^25f^3$ 構造になり、配位している硝酸イオンと各 1 個、水分子と各 2 個の電子を共有し錯体状態では $[\text{Rn}]7s^25f^{12}$ 状態をとって水溶液中で安定に存在しているものと考えられる。同様に $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ では $[\text{Rn}]7s^25f^2$ に硝酸イオン及び水分子が各 4 つで $[\text{Rn}]7s^25f^{14}$ 状態を取っているものと考えられる。なお配位数が 2 つ少ない $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2]$ では 4 電子減って $[\text{Rn}]7s^25f^{10}$ で安定状態を得ていると考えられる。 $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ は 3 種の中では最も深い位置に HOMO, LUMO 準位を持っている。この時プルトニウムは $[\text{Rn}]7s^2$ の電子配置に PuO_2 の酸素原子と各 2 個の電子を共有し、硝酸イオン及び水分子とも電子を共有することで $[\text{Rn}]7s^25f^{12}$ 状態で安定構造を作っていると考えられる。

さらに硝酸プルトニウム錯体の HOMO-LUMO ギャップは、図 5 に示した硝酸ウラニル錯体に比べて非常に狭いことがわかる。硝酸ウラニル錯体ではそれぞれ 1.41~1.80eV のギャップを持つが、硝酸プルトニウム錯体では 0.05~0.94eV 程度と非常に狭くなっている。

特に $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ では、0.047, 0.133eV と非常に狭く外乱を受けやすいことが予想される。また6価の硝酸ウラニル水和物のHOMOレベルが約-6.4eVであるのに対し、同じ6価の硝酸プルトニル水和物は約-5.6eVと浅くなっている。硝酸ウラニル錯体ではリン酸系配位子との錯形成でやはりHOMOが高位に移動しているが高々-5.3eV程度であるのに対し、硝酸プルトニウム錯体は約-4.6eV(IV)と-3.9eV(III)とかなり浅くなっている。これらHOMO-LUMOギャップの狭いことやHOMOレベルが高位にあることが、工程中で行われるプルトニウムの酸化還元に寄与していると考えられるが、ウランとの比較は他の価数におけるウラン錯体の電子状態を計算・比較する必要があるため一概には言えない。

次にBOPの結果を表4に示す。Pu(IV)については硝酸ウラニル錯体の結果と同様に対称性に応じて結果が2種示されている。しかしながらこの計算結果から直接酸化数と結合の強さの関係を見ることは難しい。そこで配位子毎に平均を取ってみることとした。その結果、硝酸イオンとの結合についてはPu(III)とPu(IV)はほぼ同等で、Pu(VI)がこれらよりも小さく、また水分子との結合についてはPu(IV), Pu(VI)がほぼ同等でPu(III)が最も大きいという傾向を持つことがわかった。つまりこの結果から総合的にはPu(III) > Pu(IV) > Pu(VI)の順序で安定な結合を持つと考えられる。

4.3 硝酸プルトニウム(III), (IV)及び(VI)価の水分子の最適結合距離探索

本節では、硝酸プルトニウム(III), (IV)及び(VI)価に対する水分子の最適な結合距離を解析することとした。計算は3.2節と同様に行った。まず計算の対象とする構造であるが、硝酸ウラニル錯体の場合と同様に、各配位子のBOPの値に配座の数を掛けて全て足し合わせた(Total)。その結果、 $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ についてType Bを、 $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ 及び $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ についてはType Aの構造を用いて計算を行うこととした。ただしPu(IV)については対称性に応じて水分子について2種類の結合が現れるが、計算では対称性を保って、つまり2種類とも同じ結合で計算を行うこととした。

計算結果を図16に示す。Pu(III)は2.537Åに、Pu(IV)は2.439Åと2.561Åに、Pu(VI)は2.680Åに極大値を示し、Pu(III)と水分子の結合が最も大きくPu(IV), Pu(VI)はほぼ同等であることが示されている。Pu(IV)では対称性に応じて2種類(a, b)の曲線が示され、極大値も2カ所現れている。ここで一方(b)が極大値を持つ時他方(a)は小さい値を示しているが、aの極大値の付近でbは極小値を示している。このことからこれらの2種の水分子は違う結合距離を取ることでより安定な状態を取ることが可能になると考えられる。つまりJahn-Teller効果が現れるものと期待される。またこれらの結果は硝酸ウラニル錯体の結果と異なり、一般的な結合の弱いものほど結合距離が大きくなる傾向を示している。

次に $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ のType Bの差電子密度図を図17に、 $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ 及び $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ のType Aについてそれぞれ図18, 19に示す。全て赤道面上での差電子密度を示している。これらの図からもPu(III)と水分子の共有結合がPu(IV), Pu(VI)に比べて大きくなっていることがわかる。またPu(IV)では水分子とプルトニウム間の電子雲が大きいものと小さいものの2種示されている。この図は図16においてPu(IV)-aのBOPが最大となる距離で作成しているため、電子雲が小さい方の水分子の結合距離はこれよりも短くなることが予想される。 $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ を $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ の差電子密度図(図7)と比べると、まずPu(VI)では共有結合を示す配位子とプルトニウムをつなぐ電子雲が見られず、さらにプルトニウム周囲の電子雲がウラン周囲の電子雲よりもより非常に原子核近傍に局在していることがわかる。アクチニドはランタニドと同様に原子番号の増加とともにイオン半径が減少するアクチニド収縮の現象を持つ。しかしながらウランとプルトニウムのイオン半径にそれほど大きな違いは見られないため、この結合性の違いは寄与している電子の振る舞いによるものと考えられる。

5. 考察

今年度は、硝酸溶液中のウラニルと水分子あるいはリン酸系配位子からなる錯体の構造の研究として中性配位子の結合角と距離について、また硝酸溶液中の酸化数の異なるプルトニウムと水分子からなる錯体の電子状態及び錯体の構造について相対論的分子軌道法を用いて計算・解析を行った。

硝酸ウラニル錯体では、リン酸系配位子と水分子の結合角や錯体の構造を変えて電子状態を計算し安定性について議論した。さらにそれら中性配位子の BOP の結合距離に対する変化から最適な結合距離を見積もった。まず結合角及び錯体の構造が安定性に及ぼす影響であるが、分子軌道のエネルギーレベル的にはどの配位子でも大きな変化は見られなかった。配位しているリン酸系配位子や水分子の影響は、HOMO, LUMO の深浅やそのギャップの大きさに僅かな違いが見られたが、構造や成分には大きな変化が見られず、またリン酸系配位子 TBP, TsBP の間の違いも見られなかった。BOP では同じ錯体でも構造に応じて硝酸イオンや中性配位子の結合の大きさに違いが現れた。しかしながら全ての結合が同時に強くなる構造は、硝酸イオンの結合が弱くなると TBP の結合が強くなるというように変化したため現れなかった。そこで各配位子について配座の数を BOP の値に掛けて足し合わせたものを比較してみた。その結果リン酸系配位子では安定と考えられる構造が見いだされたが、各構造に大きな違いは見られず、対称性やアルキル基の位置による影響も見られなかった。ただし TBP と TsBP の間で結合の大きさに違いが見られ、これはブチル基の枝数が結合に影響を及ぼしているものと考えられる。このことからアルキル基の枝数が結合へ及ぼす影響については別途解析を行う必要があると考えられる。一方水分子配位では、水分子平面が赤道面上に位置する方が垂直に位置するよりも安定であることが示された。これは Craw 等の結果と一致している。結合距離による BOP の変化から、それぞれ最適な結合距離として TBP:2.486 Å, TsBP:2.512 Å, H₂O:2.538 Å を見いだした。通常、結合距離は短いほど強度が大きくなるが、ここでは TBP と TsBP でその関係が逆転している。後述する硝酸プルトニウム水和物における水分子の結合距離の結果から、配位子の特性に依るものと考えられ、配位子単体の電子状態の解析を行う必要があると考えられる。またこれら結合距離に関しては Craw 等の Gaussian92 の結果も含めて、計算結果が実験値よりも過大評価する傾向が見られた。これは、溶媒効果の導入によって改善されると期待される。

硝酸溶液中の Pu(III), Pu(IV) 及び Pu(VI) の水和物については、Pu(III) の 9 配位と Pu(IV) の 12 配位構造の詳細が知られていないため、理想的な構造を用意してその電子状態を計算した。その結果ウラニル錯体に比べ硝酸プルトニウム水和物では、HOMO, LUMO 準位の大きな上昇と非常に狭いギャップを持つことが示された。この内 Pu(VI) については硝酸ウラニル錯体と同じように硝酸プルトニル錯体で計算を行ったことから、これらの結果はプルトニウム錯体のもつ特徴と考えられる。また BOP の結果から、硝酸イオンとの結合の強さについては Pu(III) ~ Pu(IV) > Pu(VI)、水分子について Pu(III) > Pu(IV) ~ Pu(VI) の傾向を持ち、総合的には Pu(III) > Pu(IV) > Pu(VI) と順序で安定な結合を持つと考えられる。水分子の最適な結合距離については Pu(III) は 2.537 Å に、Pu(IV) は 2.439 Å と 2.561 Å に、Pu(VI) は 2.680 Å であると考えられるが、Pu(IV) において 2 種の異なった結合が見られたことから、この錯体構造において Jahn-Teller 効果が現れるものと期待される。これら硝酸プルトニウム錯体の計算において配位子の結合距離は全て Pu(IV) の実験結果を用いているが、水分子配位を除いて計算を行うことにより、硝酸イオンのようなイオン性配位子についても最適な結合距離を計算することが可能になると考えられる。また、硝酸プルトニルと硝酸ウラニルの間で結合の強さやエネルギー準位に大きな違いが見えられたため、他のアクチニド・ランタニドでの計算を行い、比較する必要があると考えられる。

最後に DV-DS 法は全電子を用いて分子や錯体の電子状態を効率的に計算できるが、全エネルギー計算では十分なサンプル点を必要とするため、その利点を活かすことができない。そのため全エネルギー計算を必要とする構造最適化等であまり利用されることはないが、今回行った BOP の変化から結合角や距離を求める方法は簡便で、DV-DS 法の長所を十分に活かすことができると考えられる。

6. 謝辞

本研究の電子状態計算を進めるにあたり、原子力システム（株）の佐藤睦和氏に御協力いただきました。深く感謝いたします。

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] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, B2, 2887, 1970.
- [6] F. W. Averill and D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, 59, 6412, 1973.
- [7] B. J. Barends, D. E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.*, 2, 41, 1973.
- [8] A. Rosen and D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 3039.
- [9] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, *J. Chem. Phys.*, 65, 3629, 1976.
- [10] H. Adachi, A. Rosen and D. E. Ellis, *Molecular Sci.*, 33, 199, 1977.
- [11] I. Tanaka, J. Kawao and H. Adachi, *Solid State Commun.*, 93, 533, 1965.
- [12] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 45, 875, 1978.
- [13] H. Nakamatsu, H. Adachi, T. Mukoyama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 69, 4, 342, 1991.
- [14] 菅野暁, 里子允敏, 大岩榑平, 「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.
- [15] J. J. Stewart, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, 1993.
- [16] MOPAC93 MANUAL, Second Print by J. P. Stewart.
- [17] 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.
- [18] 大岩正芳, 「群論と分子」, 化学同人, 1969.
- [19] J. Meyer, *J. Quant. Chem.*, 33, 445, 1988.
- [20] J. Onoe, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, R. Sekine, H. Adachi and K. Takeuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65, 8, 2459, 1996.
- [21] J. S. Craw, M. A. Vincent, I. H. Hillier and A. L. Wallwork, *J. Phys. Chem.*, 99, 10181, 1995.
- [22] J. J. P. Stewart et al., Gaussian92, Gaussian, Inc. : Pittsburgh, PA, 1992.
- [23] 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.
- [24] P. G. Allen, J. J. Butcher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein and T. Reich, *Inorg. Chem.*, 36, 4676, 1997.
- [25] P. G. Allen, D. K. Veirs, S. D. Conradson, C. A. Smith and S. F. Marsh, *Inorg. Chem.*, 35, 2841, 1996.

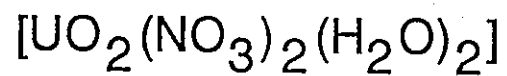
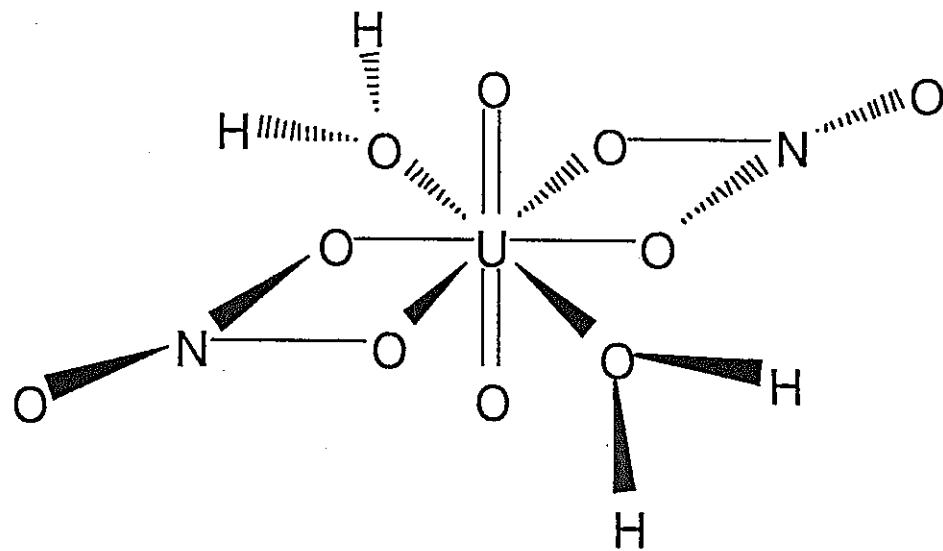
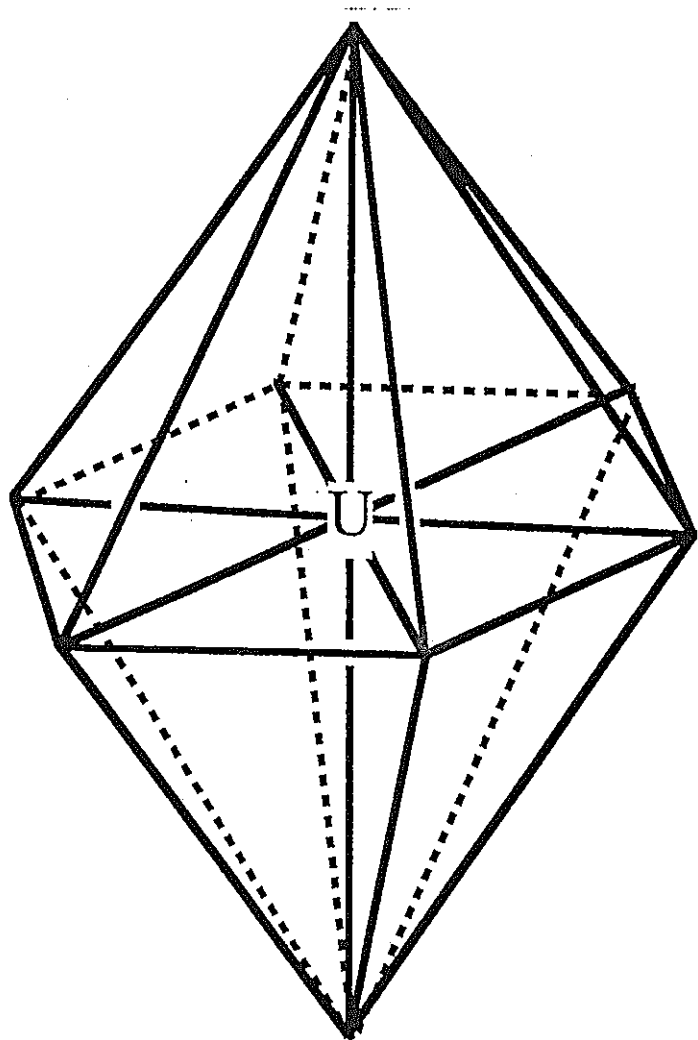


図1：6角両錘型硝酸ウラニル錯体

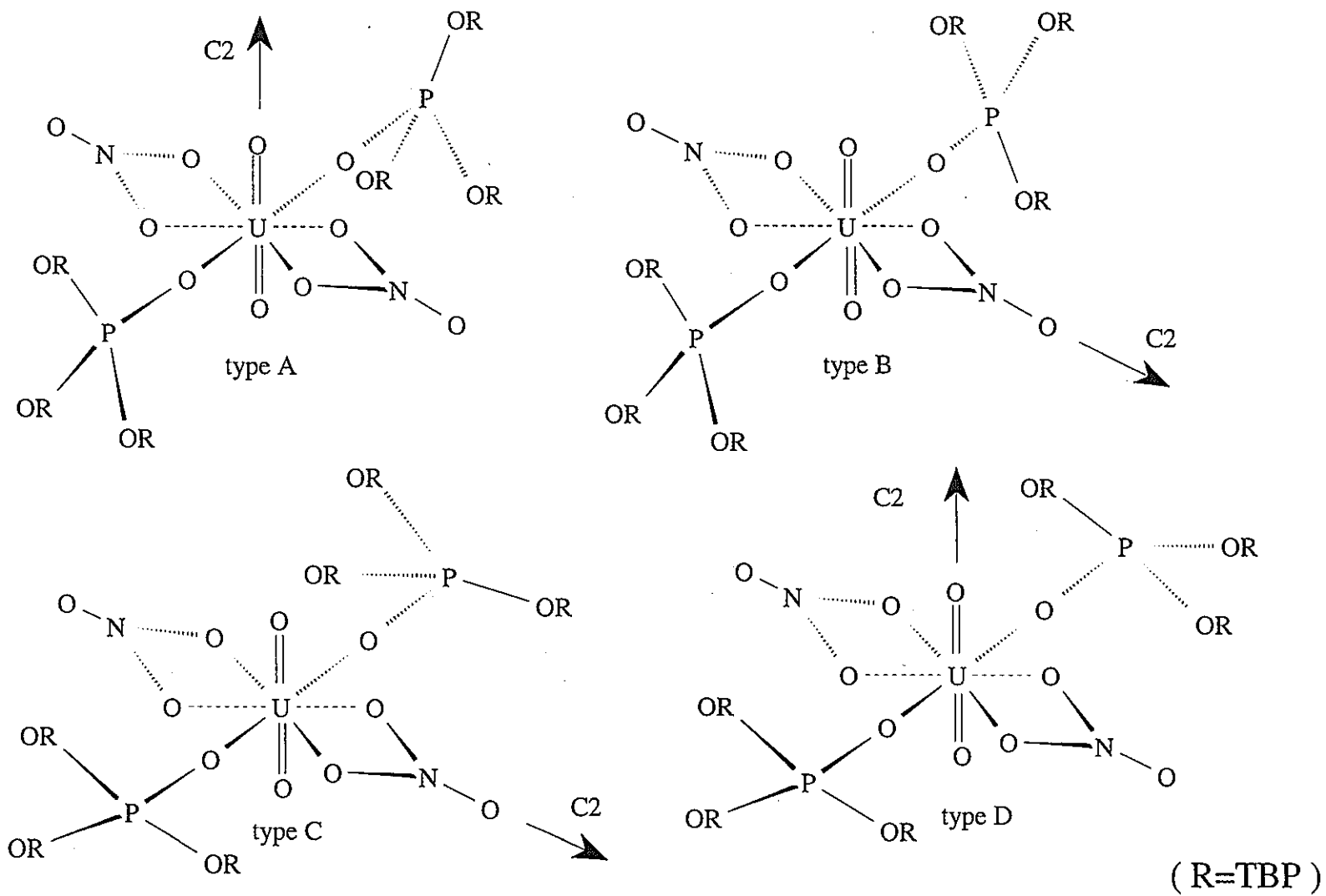


図 2：計算に使用した $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2]$ 構造

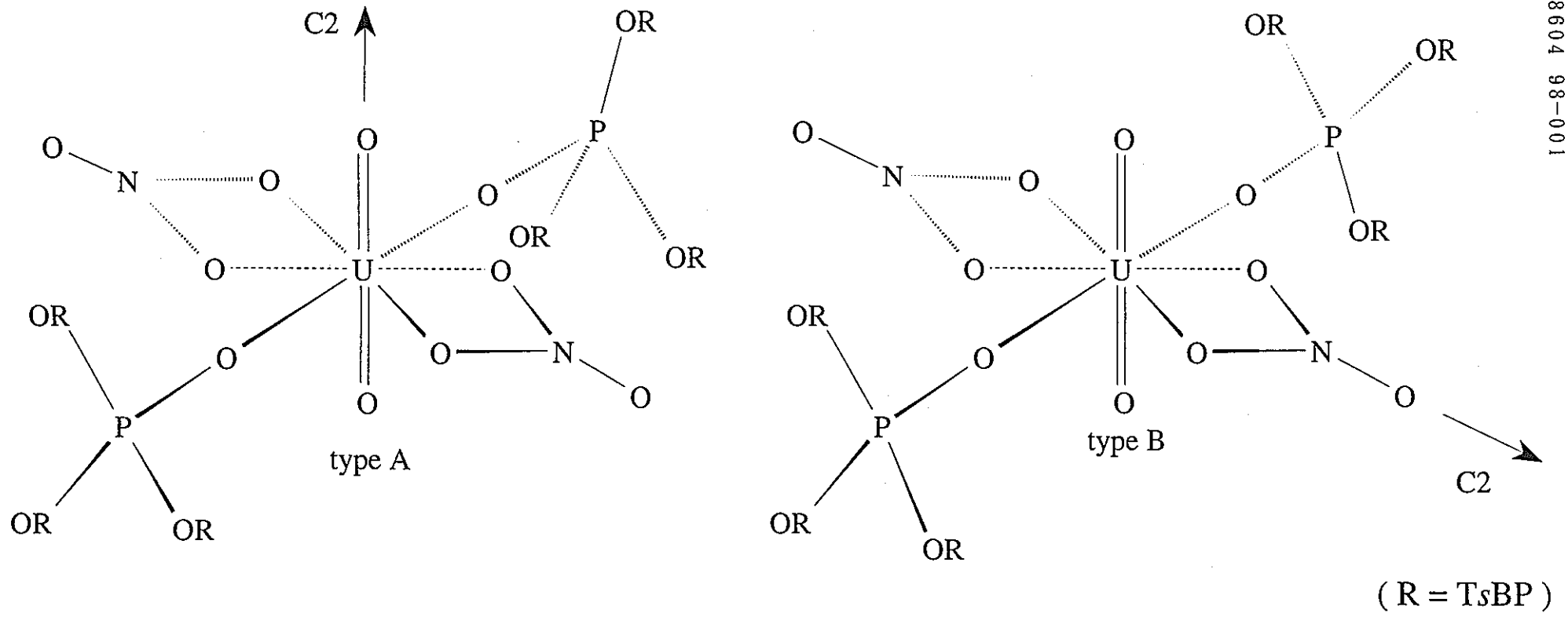


図 3 : 計算に使用した $[UO_2(NO_3)_2(TsBP)_2]$ 構造

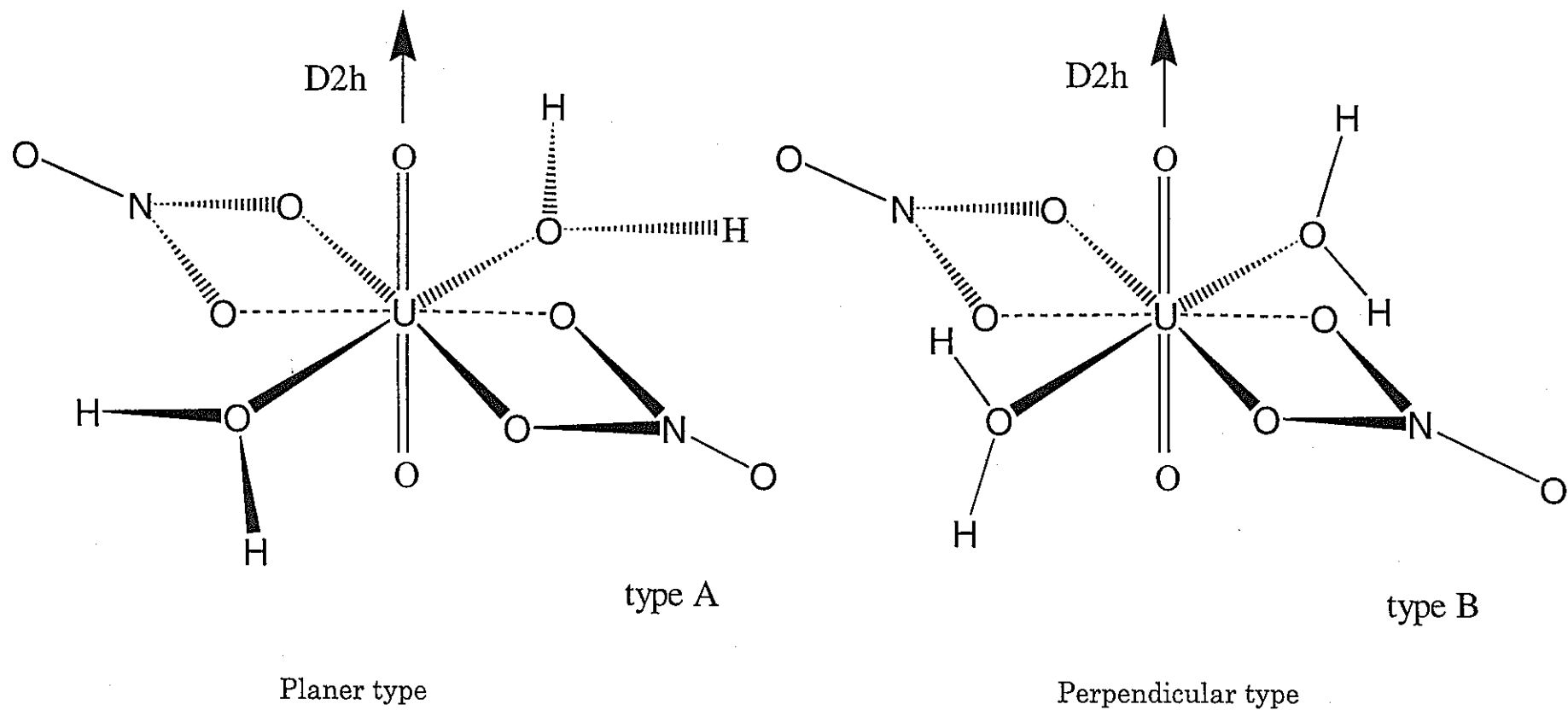


図 4： 計算に使用した $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 構造

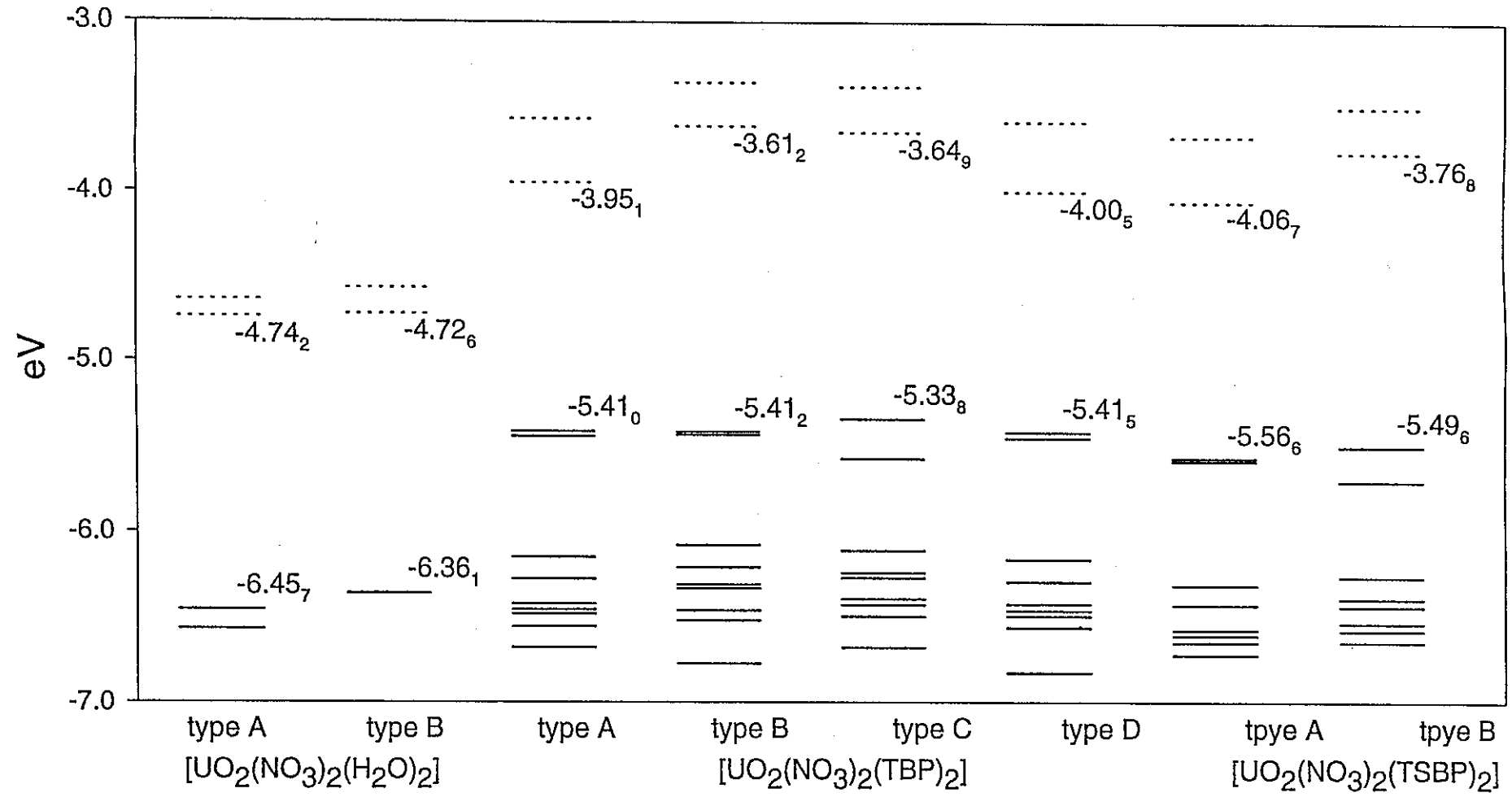


図 5 : [UO₂(NO₃)₂L₂](L=H₂O, TBP, T_SBP)エネルギーレベル

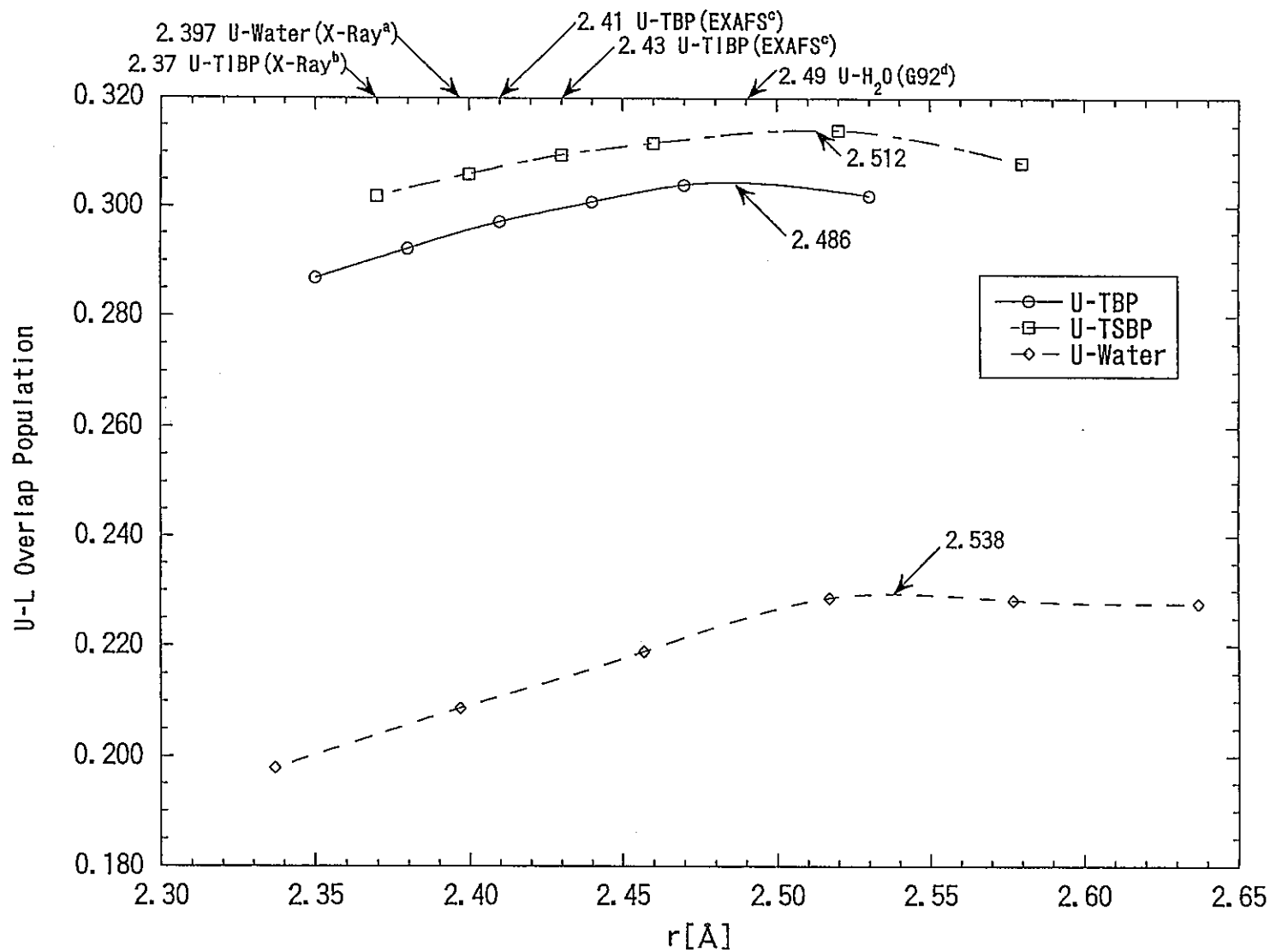


図 6 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_2)_2\text{L}_2]$ ($\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, TBP, TsBP) の Bond Overlap Population

^aActa Cryst. 1965, 19, 536. ^bActa Cryst. 1985, C41, 1446.

^cPolyhedron. 1997, Vol.16, No.13, 2233. ^dJ. Phys. Chem. 1995, 99, 10181.

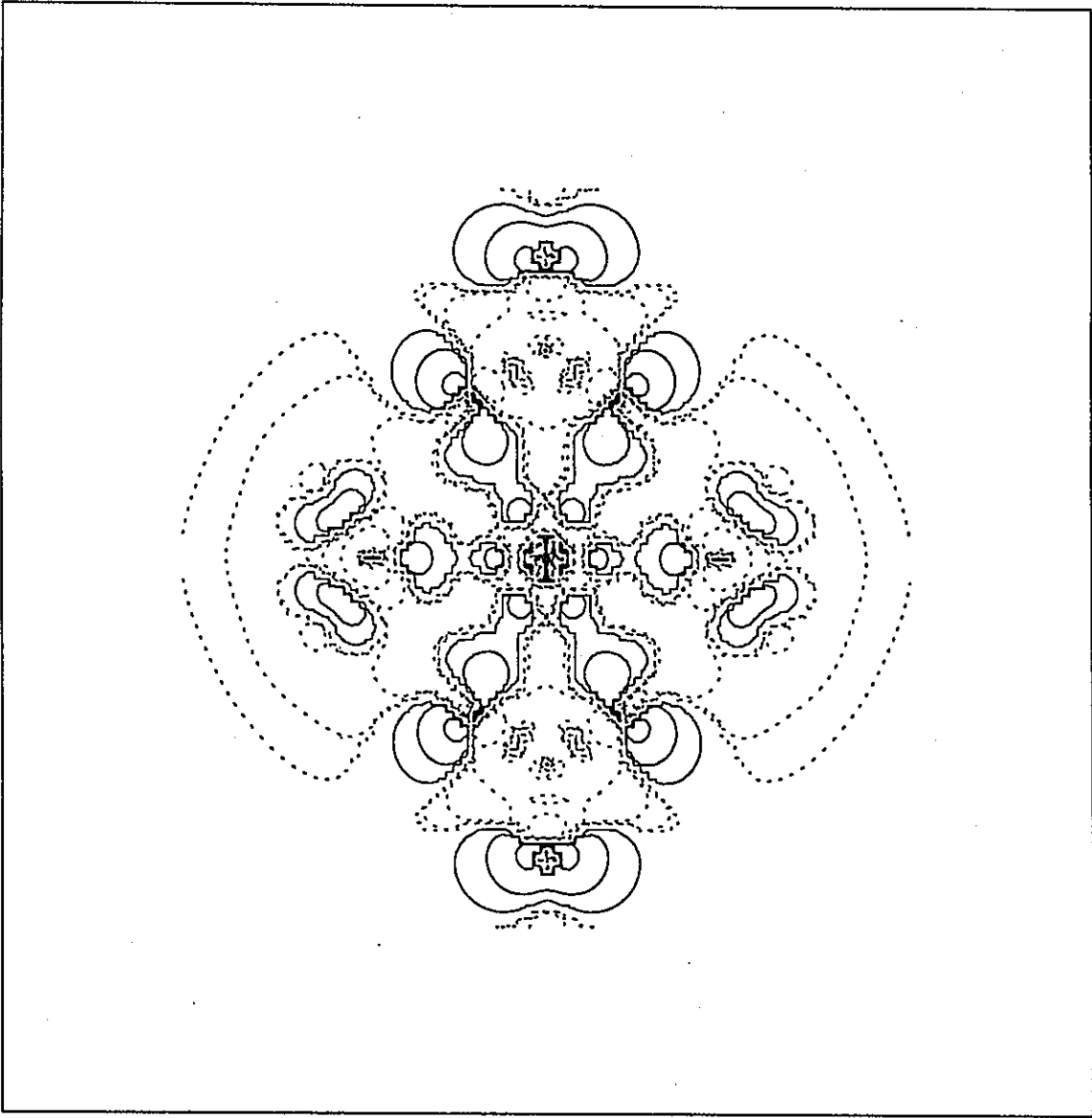


図7: $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ の差電子密度

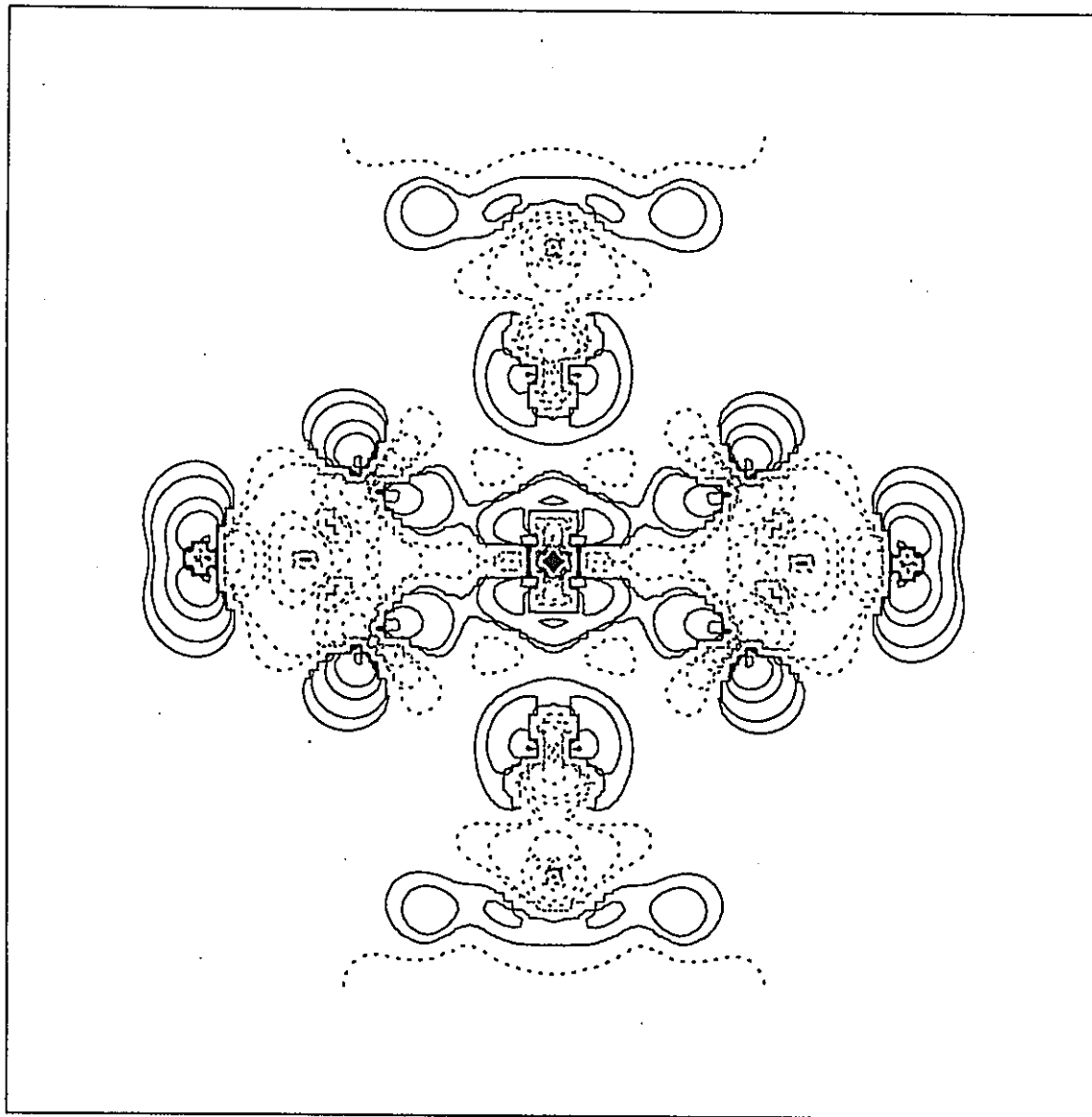


図 8 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2]$ の差電子密度

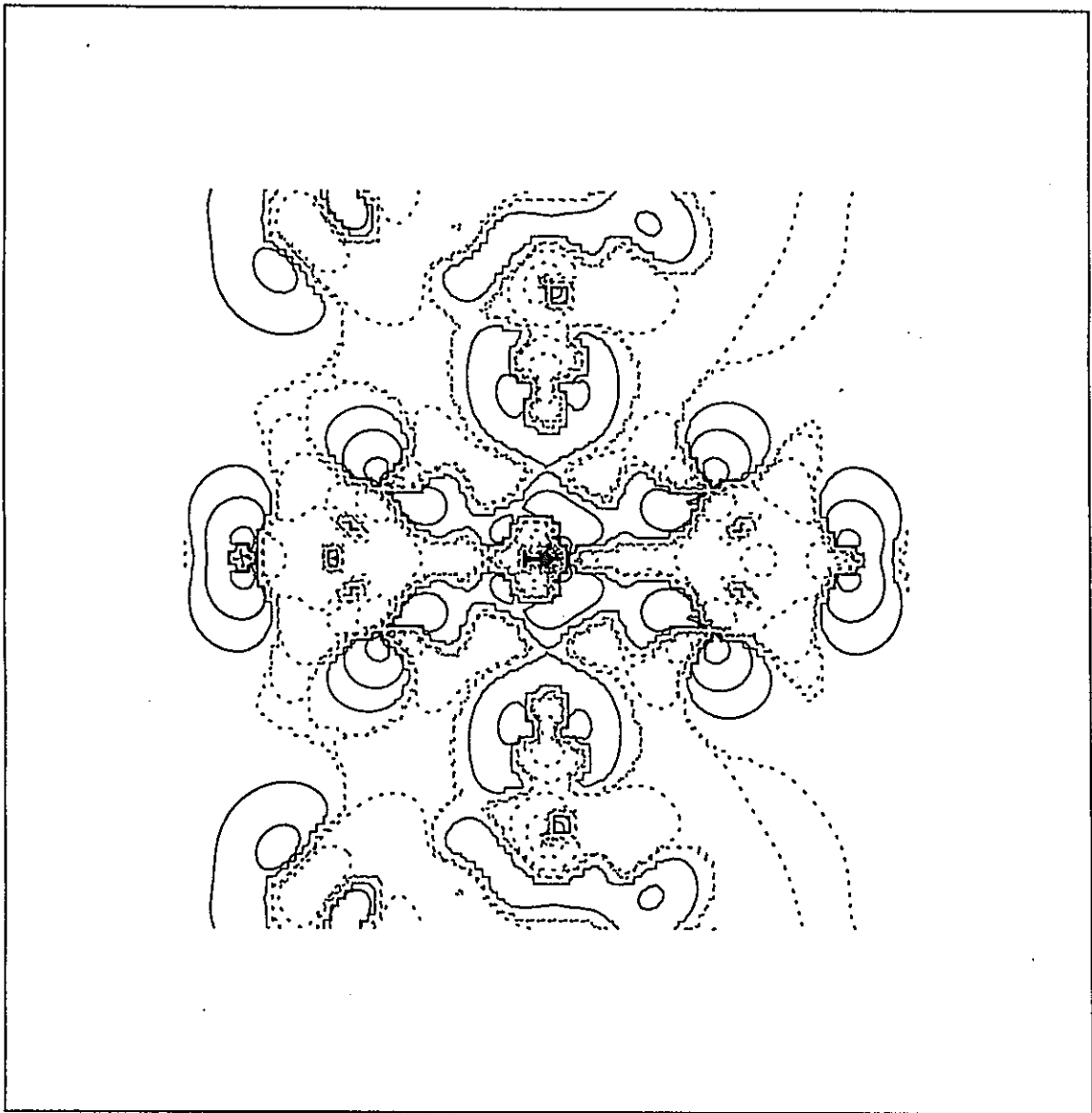
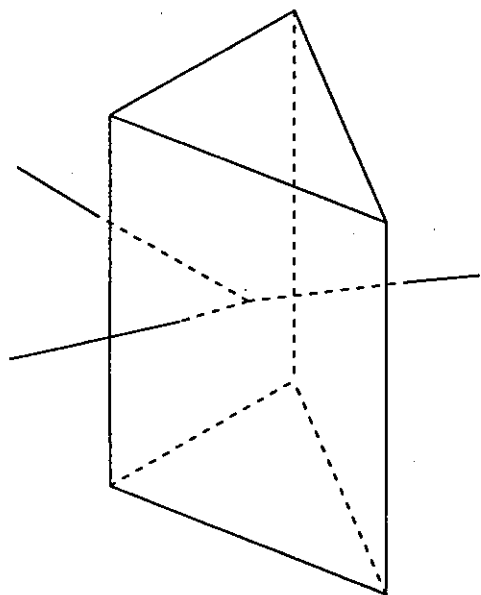
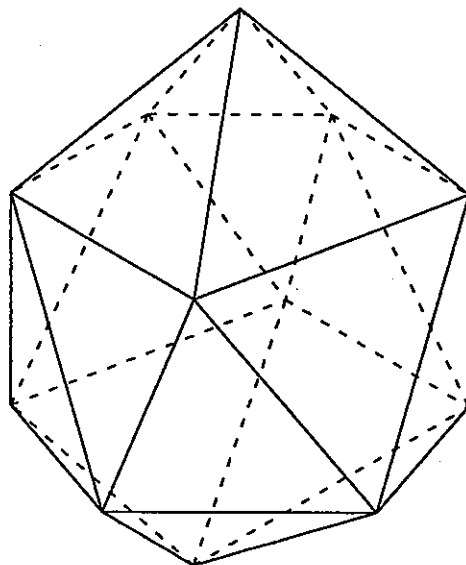


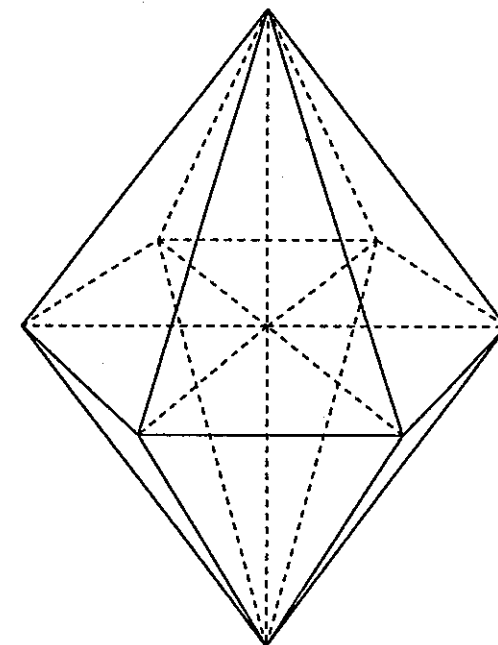
図9 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TsBP})_2]$ の差電子密度



The face centered trigonal prism type of Pu(III)



The icosahedron type of Pu(IV)



The hexagonal bipyramid type of Pu(VI)

図 10：硝酸プルトニウム(III), (IV)及び(VI)価の構造

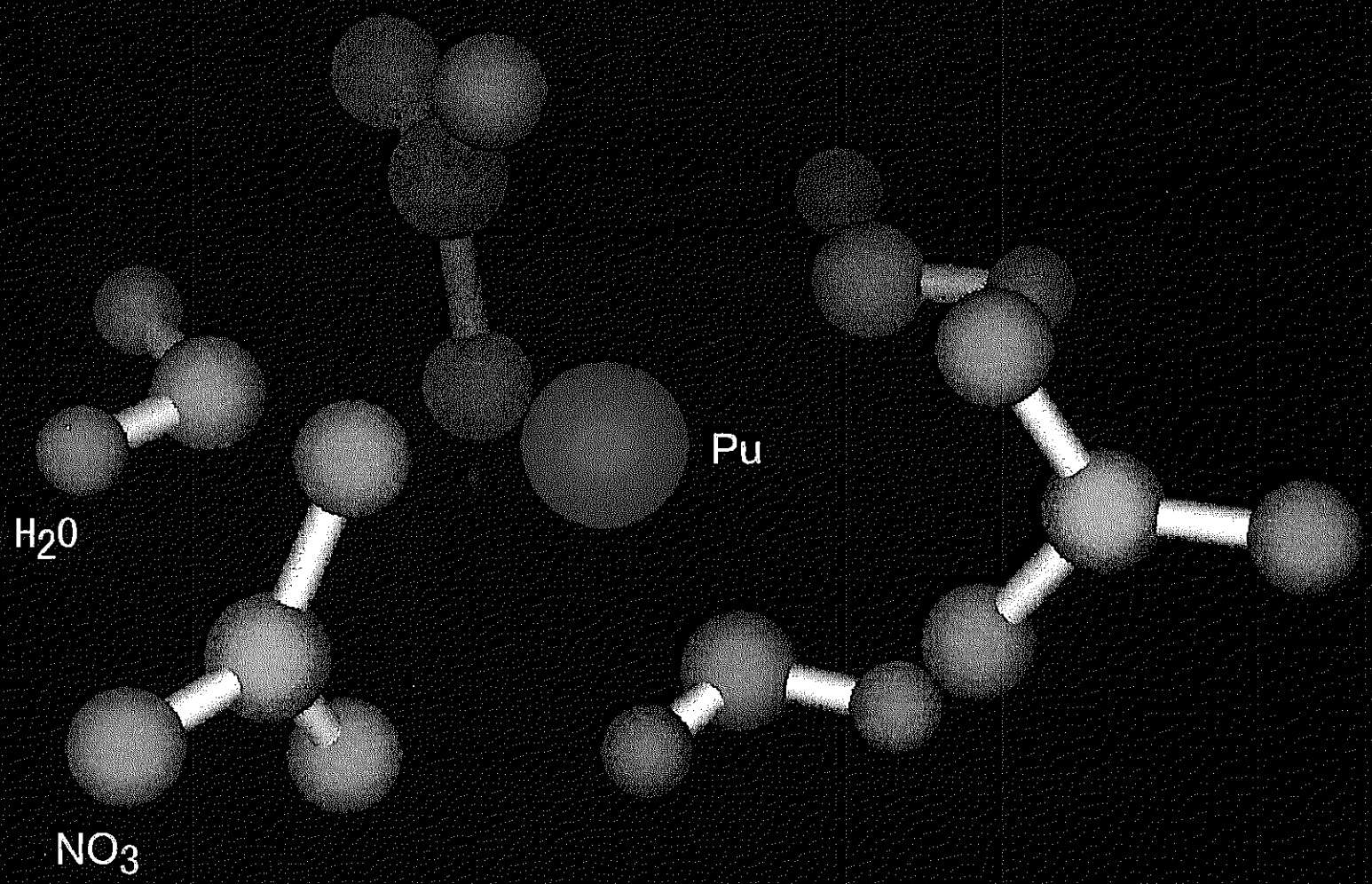


図 11：計算に用いた硝酸プルトニウム(III)錯体の構造

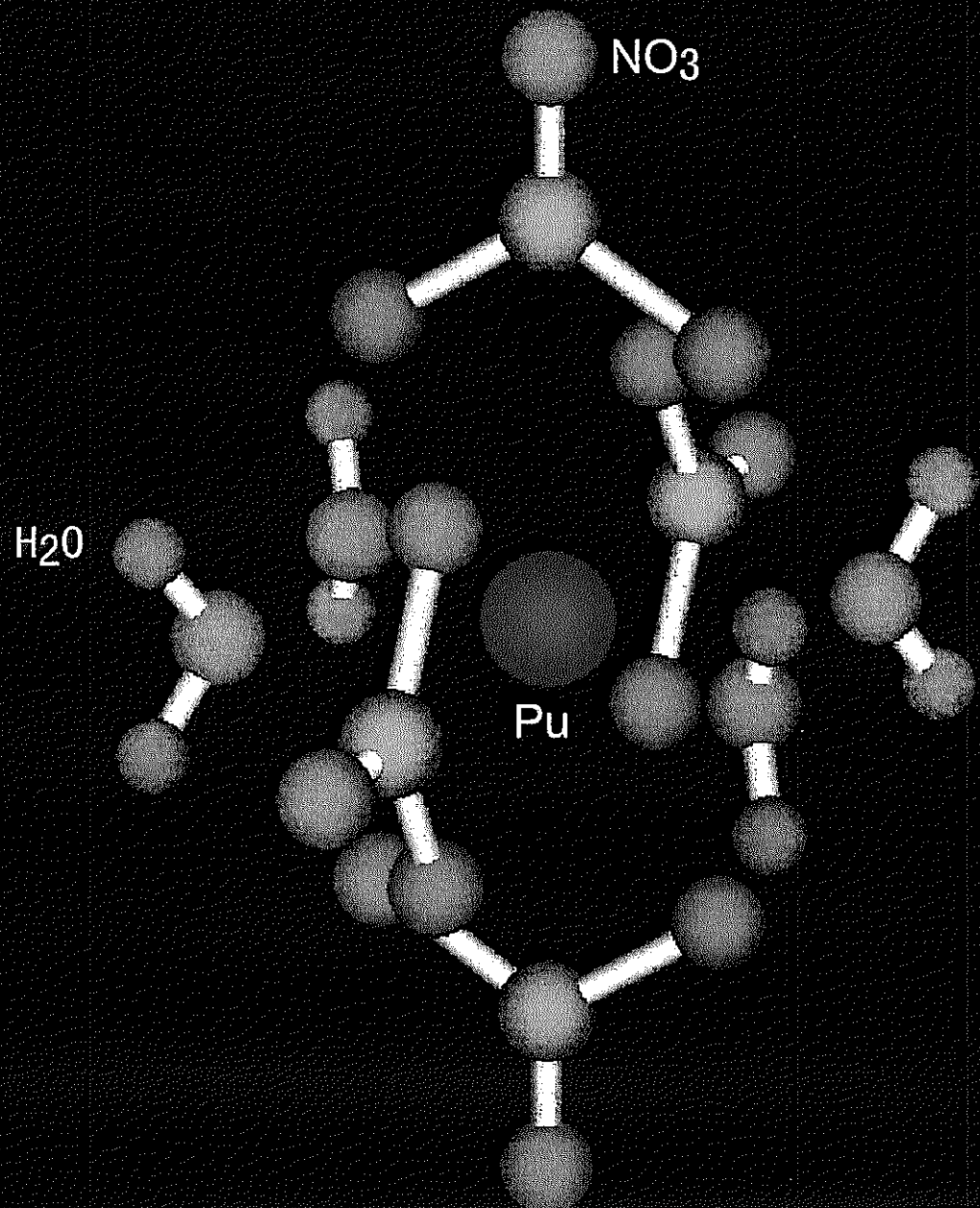


図 12：計算に用いた硝酸プルトニウム(IV)錯体の構造

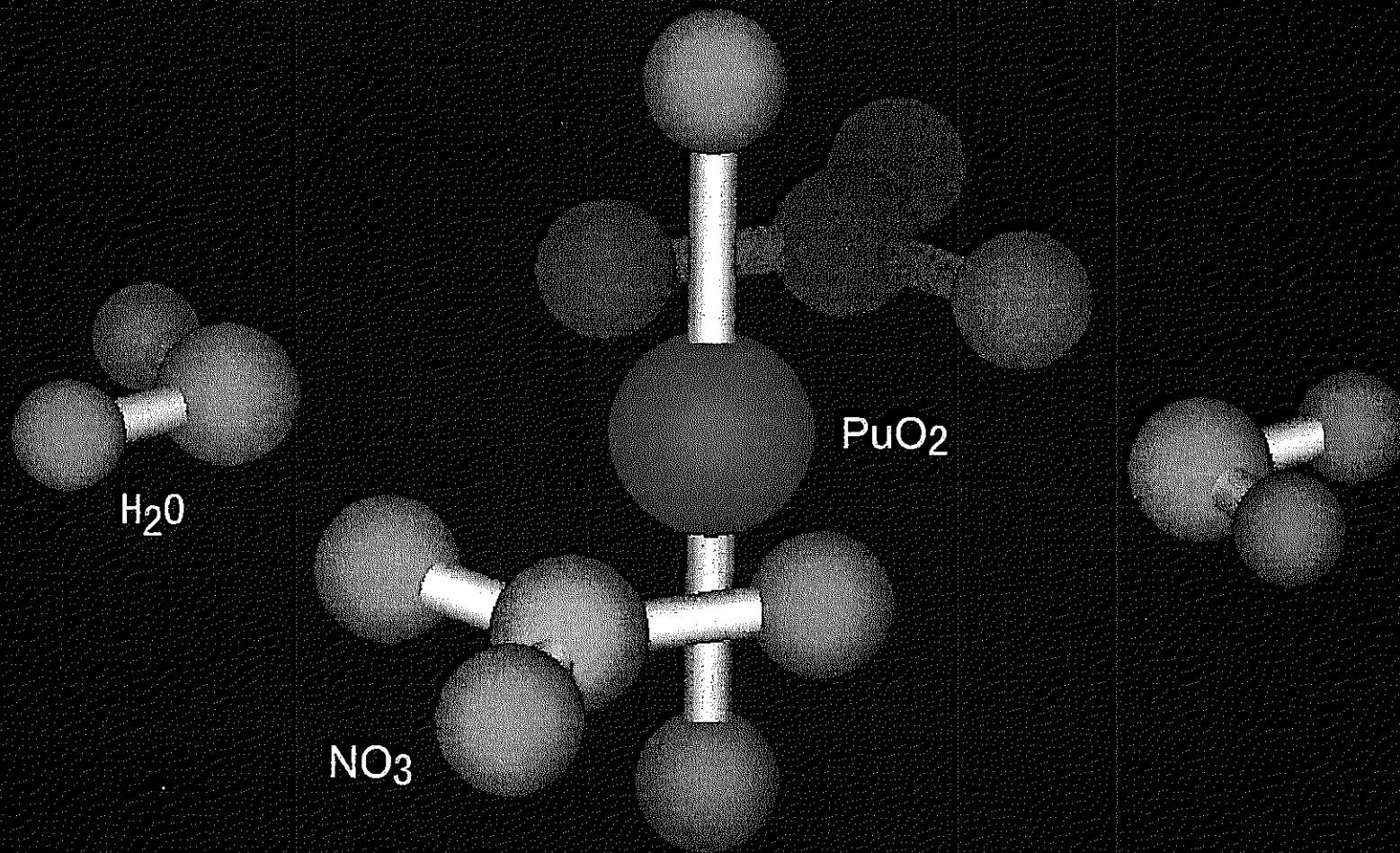


図 13：計算に用いた硝酸プルトニウム(VI)錯体の構造

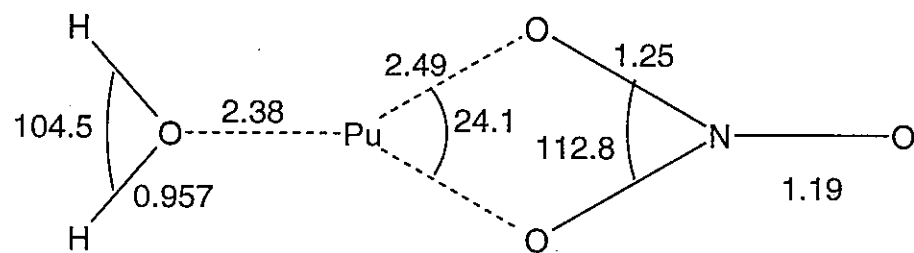


図 14：計算に用いた硝酸プルトニウム(IV)水和物の結合距離

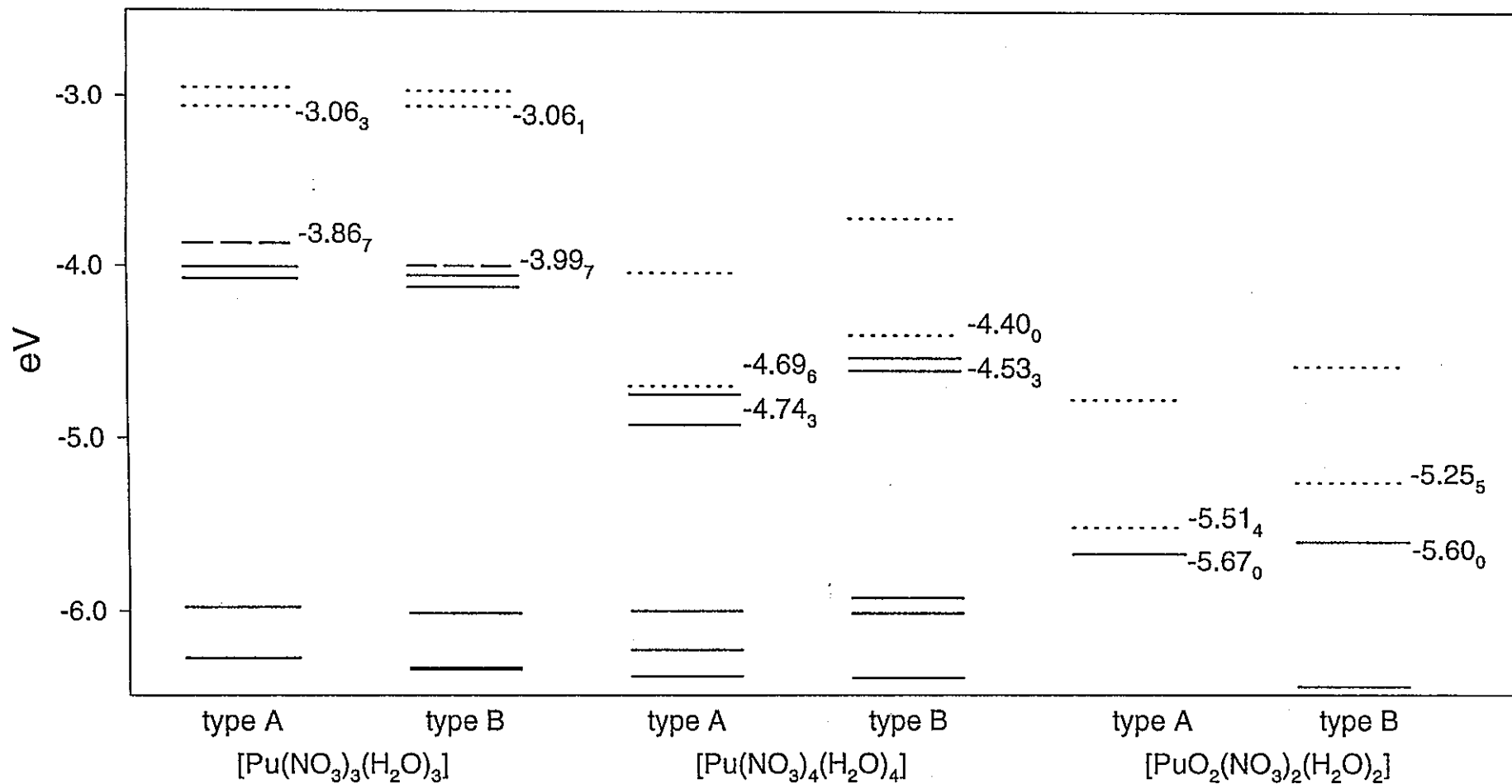


図 15：硝酸プルトニウム(III),(IV)及び(VI)価の水和物のエネルギーレベル

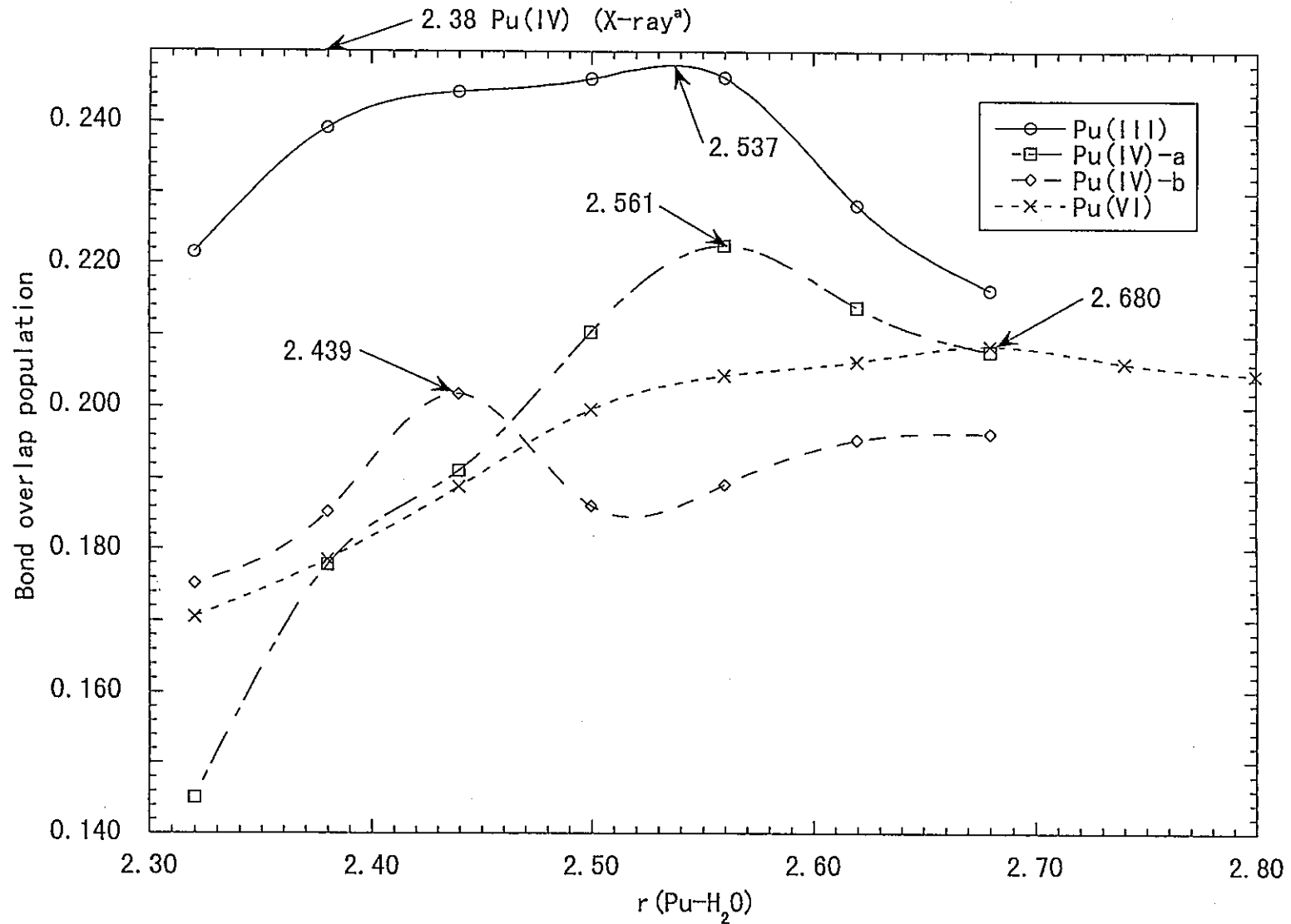


図 16 : 硝酸プルトニウム(III),(IV)及び(VI)価の水和物の Bond Overlap Population

^aInorg. Chem. 1996, 35, 2841

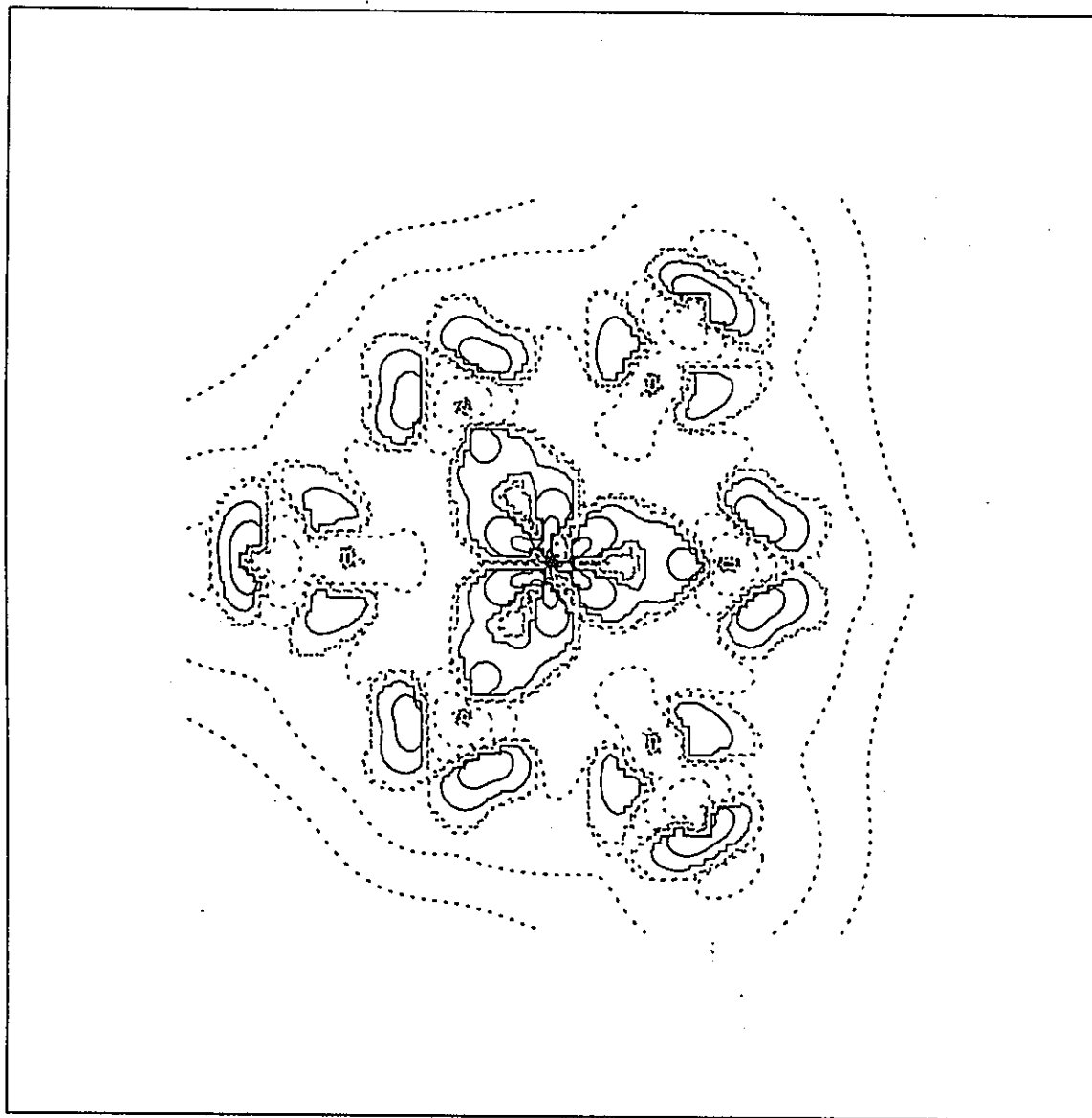


図 17 : $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ の差電子密度

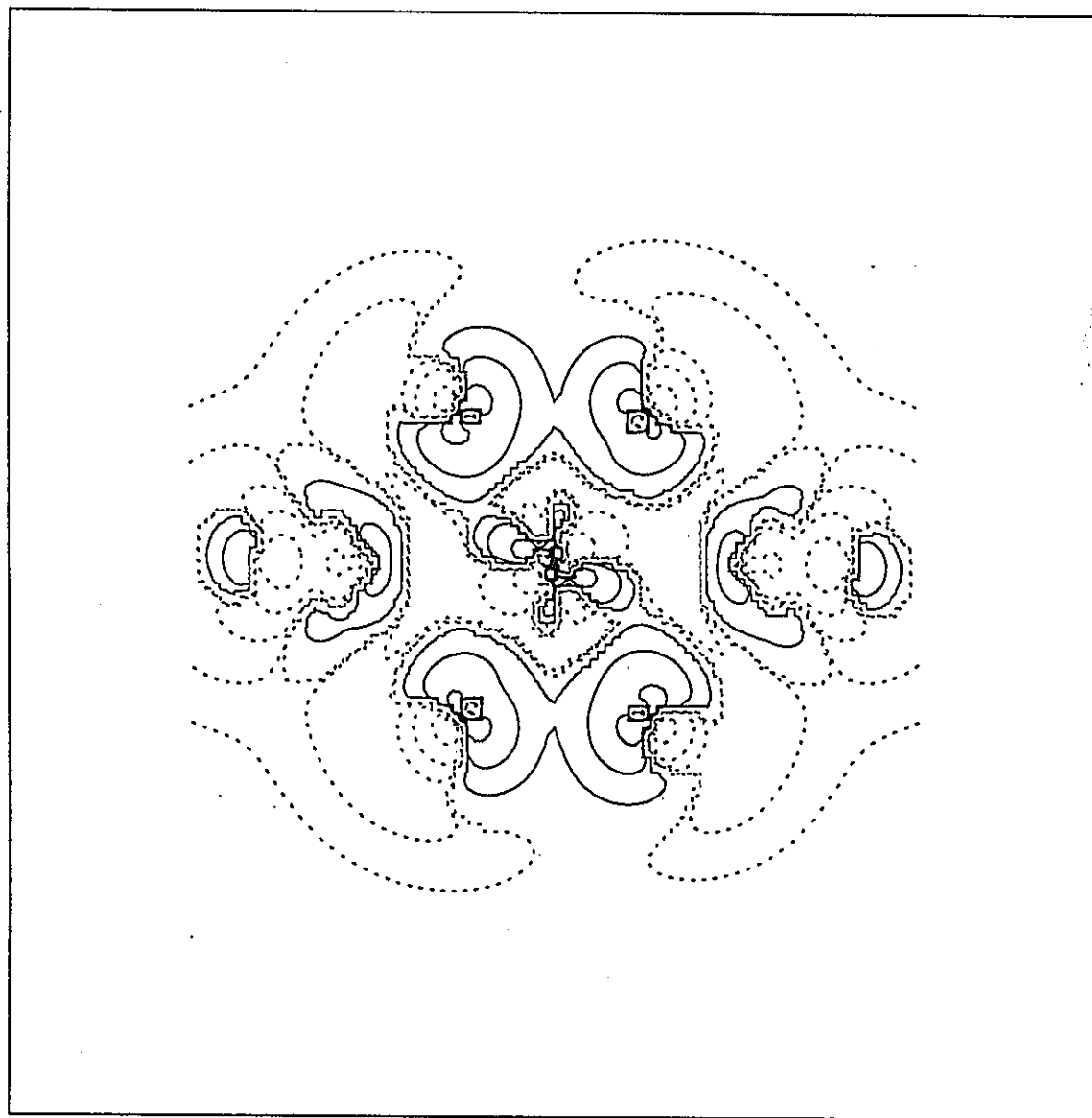


図 18 : $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ の差電子密度

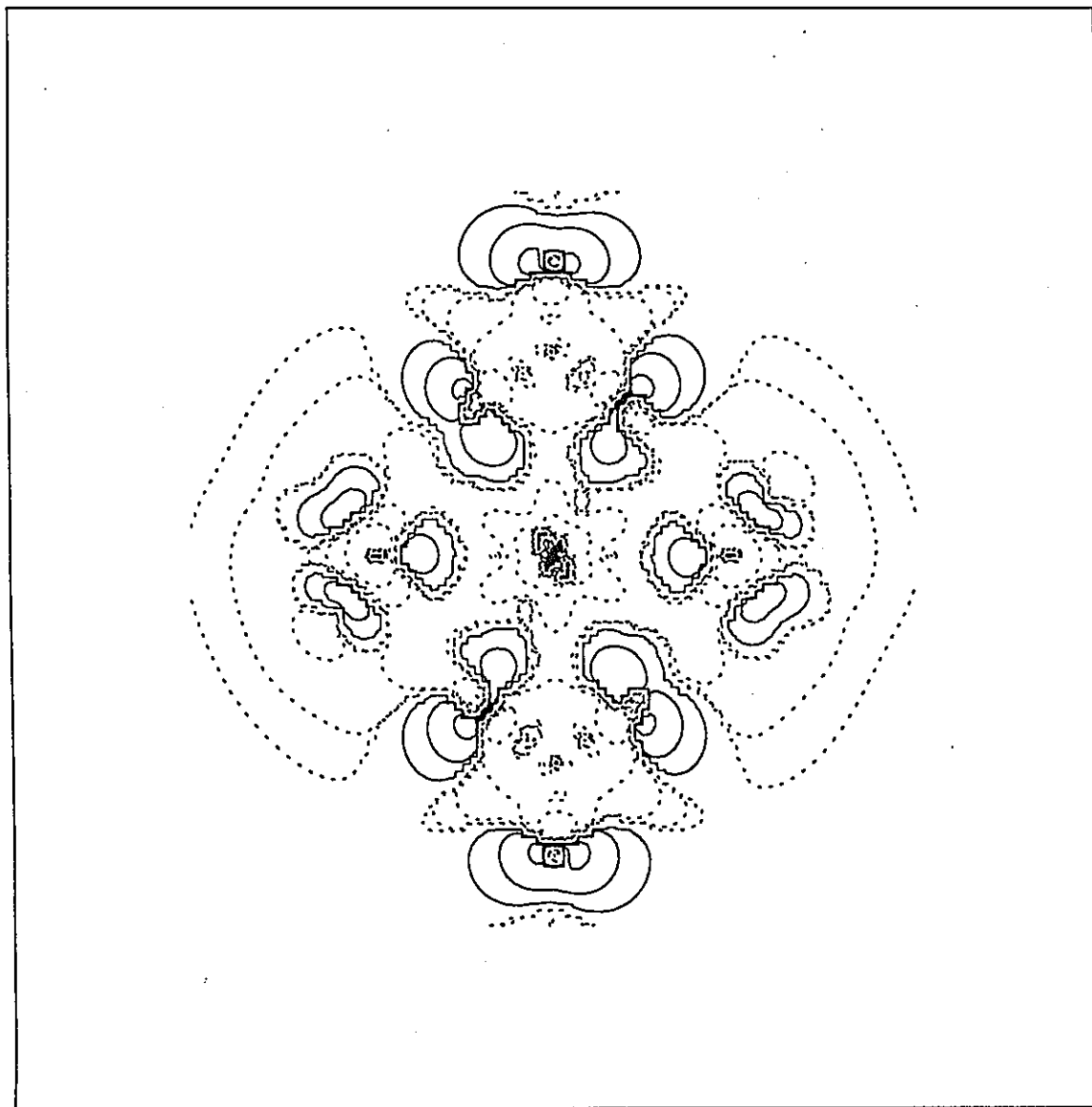


図 19 : [PuO₂(NO₃)₂(H₂O)₂]の差電子密度

表 1 : [UO₂(NO₃)L₂](L=TBP, TSBP, H₂O)の Bond Overlap Population

L Type	TBP ^a					TSBP ^a		H ₂ O ^c	
	A	B	C	D	Pre. ^b	A	B	A	B
U=O(UO ₂)	0.5836 0.5669	0.5748	0.5676	0.5754	0.5538	0.6015 0.5854	0.5828	0.6683	0.6929
U-O(NO ₃)	0.1767 0.1535	0.1780	0.1919 0.1650	0.1779 0.1499	0.1677 0.1593	0.1830 0.1570	0.1985 0.1687	0.1995	0.1883
U-O(L)	0.2937	0.2971	0.2962	0.3000	0.3098	0.3072	0.3095	0.2087	0.2136
Total ^d	2.3981	2.4558	2.4414	2.3964	2.3812	2.4813	2.5190	2.5520	2.1896

^aThese calculations were performed with 2.41 Å for [UO₂(NO₃)₂(TBP)₂] and 2.43 Å for [UO₂(NO₃)₂(TSBP)₂] of U-L bond distance from Polyhedron 1997, Vol.16, No.13, 2233. ^bThe structure and bond distance were found in Acta Cryst. 1965, 19, 536. ^cThis type was shown at previous session. The structures and bond distances were found in Acta Cryst. 1985, C41, 1446. In J. Simon Craw's paper(J. Phys. Chem. 1995, 99, 10181), the total energy of the water molecules placed perpendicular to the plane of the nitrates(type b) was found to be 0.474eV higher than that of the planer structure(type a) with Gaussian92 and original basis sets. ^dThe "Total" means the summation of overlap populations of two U=O(UO₂) bonds, four U-O(NO₃) and two ligands.

表 2 : EXAFS による塩酸溶液中の UO_2^{2+} 結合距離^a

sample UO_2^{2+}	U-O _{ax}			U-O _{eq}		U-Cl		$\Delta E_0(\text{eV})$	F ratio
	R(Å)	N ^b	$\sigma^2(\text{Å}^2)^c$	R(Å)	N	R(Å)	N		
0M HCl	1.76	2	0.0018	2.41	5.3			-10.2	1.0
1M HCl	1.76	2	0.0016	2.41	5.0	2.71	0.3	-10.8	0.87
2M HCl	1.75	2	0.0016	2.41	4.8	2.72	0.4	-12.2	0.75
4M HCl	1.76	2	0.0017	2.41	3.9	2.71	1.0	-11.7	0.43
6M HCl	1.76	2	0.0015	2.44	3.1	2.72	1.5	-11.5	
8M HCl	1.76	2	0.0015	2.48	2.7	2.73	1.8	-10.8	
10M HCl	1.76	2	0.0016	2.50	2.5	2.73	2.0	-10.7	
12M LiCl	1.77	2	0.0015	2.51	2.2	2.73	2.2	-10.4	
14M LiCl	1.77	2	0.0018	2.52	1.9	2.73	2.6	-9.6	
Dowex/HCl	1.76	2	0.0022			2.67	4.2	-12.3	1.0
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ ^d	1.70	2		2.42	4.9				
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ ^e	1.77	2		2.42	5.0				
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^f	1.72	2		2.46	1	2.78	4		
$\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ^g	1.81	2				2.62	4		

^aThe 95% confidence limits as estimated by EXAFSPAK : U-O_{ax}, R±0.006 Å ; U-O_{eq}, R±0.012 Å and N±0.30 ; U-Cl, R±0.012 Å and N±0.30, respectively. ^bN=2, held constant for the U-O_{ax} shell. ^c σ^2 =Debye-Waller factor squared held constant for the additional shells ; U-O_{eq}, σ^2 =0.0070 ; U-Cl, σ^2 =0.0050. ^dXRD ; Inorg. Chem.1983, 22, 3986. ^eEXAFS ; Am. Mineral. 1997, 82, 483. ^fXRD ; Acta Crystallogr. 1974, B30, 169. ^gXRD ; Acta Crystallogr. 1966, 20, 160.

表 3 : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$ (L=H₂O, TBP, T_iBP, T_sBP) の結合距離

	H ₂ O	TBP	T _i BP	T _s BP
X-Ray	2.397 ^a		2.37 ^b	
EXAFS		2.41 ^c	2.43 ^c	
Gaussian 92	2.49 ^d			
This Work	2.538	2.486		2.512

^aActa Cryst. 1965, 19, 536. ^bActa Cryst. 1985, C41, 1446. ^cPolyhedron 1997, Vol.16, No.13, 2233. ^dJ. Phys Chem. 1995, 99, 10181.

表 4：硝酸プルトニウム(III), (IV)及び(VI)価の水和物の Bond Overlap Population

type	Pu(III)		Pu(IV)		Pu(VI)	
	a	b	a	b	a	b
Pu=O(PuO ₂)					0.6550	0.6879
Pu-O(NO ₃)	0.2031	0.2078	0.2457	0.2206	0.2143	0.2070
Pu-O(H ₂ O)	0.2281	0.2392	0.1734	0.1871	0.1762	0.1638
			0.2049	0.1853	0.1785	0.2081
			0.1397	0.1778		
average of Pu-O(NO ₃)	0.2031	0.2078	0.2096	0.2039	0.1942	0.1539
average of Pu-O(H ₂ O)	0.2281	0.2392	0.1723	0.1816	0.1785	0.2081
Total	1.9029	1.9644	2.3656	2.3570	2.4480	2.3336