

2P106

相対論的モデル内殻ポテンシャル法による ウラニル水和物の電子構造に関する研究

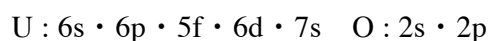
(お茶大 人間文化創成科学¹, お茶大アカプロ², 立教大³, 東大生研⁴, 九大院総理工⁵)

○松田 彩¹, 森 寛敏², 藤原 崇幸³, 沖山 佳生⁴, 望月 祐志³, 三好 永作⁵

【序】 原子力発電所などから発生する放射性廃棄物の処理法として、選択的にアクチニドを捕捉分離する技術が求められている。アクチニドを安定に固定する為には、アクチニドを選択的に包摂するキレート配位子の導入が最も標準的な手法と考えられる。従来、アクチニドの分離の為には窒素あるいは酸素ドナー系配位子が用いられてきた。しかし、どちらも十分な捕捉能をもつだけでなく、アクチニド元素に対してより選択的かつ配位能に優れたキレート分子の創成が望まれている。本研究ではそのようなキレート分子の設計を最終的な目標に据えている。今回はまず第1段階として、最も基礎的な酸素・窒素ドナーである H_2O , NO_3^- とアクチニドとの相互作用解析を行った。本講演では、アクチニドの配位化学に関する詳細な洞察を得る為に、 $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_m(\text{X},\text{Y})_n]^{(2-n)+}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, $\text{Y} = \text{OH}^-$, $m=0-5$, $n=0-1$) クラスタモデルの構造を、配位数を変えながら構造最適化し、安定性や電子構造について議論する。

【計算方法】 量子化学計算において、アクチニドを扱う際には重元素に付随する電子相関と、重元素特有の相対論効果の取扱いに注意しなくてはならない。アクチニドを含む系の量子化学計算においては従来、有効内殻ポテンシャル (ECP) 法が広く用いられてきた。しかし、ECP 法は価電子軌道の節構造を正しく再現することができずに、電子相関を過大評価してしまう。電子相関の過大評価を回避できる ECP として、Dolg らの Small Core ECP [1] がアクチニド元素についても提案されている。しかし、溶媒抽出等を見据えた本研究においては、計算負荷がネックとなる。そこで本研究では、相対論効果を取り込みかつ価電子軌道の節構造を精度良く再現できる、よりコンパクトな相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 基底をアクチニド元素に関して新たに開発 (ポスター 2P105 参照) し、*ab initio* 計算 (MP2・CASSCF・CASPT2), 密度汎関数法 B3LYP 法による構造最適化・エネルギー計算を実施した。なお、対象系に含まれる UO_2^{2+} の電子構造は、閉殻構造であるのでスピン軌道相互作用は考慮していない。

U: MCP-tzp [4s2p4d3f] + [2p2d2f] (原子価軌道は (5d)(6s)(6p)(5f)(6d)(7s)) H・O: cc-pVDZ
多配置計算で用いる活性空間には、次の軌道を選択した。



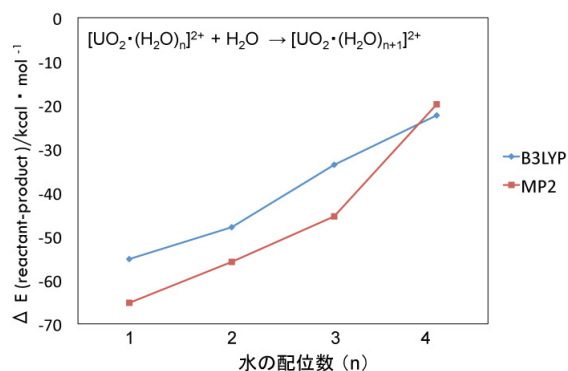
B3LYP・MP2 計算には、GAMESS [2] を、CASSCF・CASPT2 には MOLCAS [3] を使用した。

【結果】 最初に、アクチニド MCP のテスト計算として、 UO_2^{2+} の構造最適化計算を CASSCF・CASPT2 を用いて行った。U=O 結合長は CASSCF・CASPT2 においてそれぞれ、1.641, 1.683 Å で Gagliardi [4] らの計算結果 (1.705 Å (CASPT2)) とほぼ一致する。また、 UO_2^{2+} の電子状態は、その 9 割以上が Hartree-Fock configuration であり単一配置理論で記述できることが分かった。 UO_2^{2+} の電子状態が単一配置理論によって記述できるので、MP2 レベルで UO_2^{2+} の構造最適化計算を実施したところ、frozen core の数によって U=O の結合長が変化した。このことは内殻電子である、U の 6s, 6p また O の 2s 電子の電子相関の考慮が必要であることを示し、先行研究と矛盾しない。

テスト計算結果を踏まえ、 $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (n=1-5) のクラスターモデルに対して B3LYP・MP2 を用いて構造最適化を実施し気相条件下での平衡構造を求め、振動数解析を行った。また、 $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (n=1-5) が水の配位によってどのような影響を受けるのか各配位数に対して評価し、解析した。

反応 $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{n+1}]^{2+}$ において水の配位による安定化は、配位数が増加するほど小さくなる。同様の傾向が Ončák [5] らの研究でも示されている。

Ončák らのエネルギーの変化量の計算結果(n=1:-56.0 n=2:-48.7 n=3:-38.3 n=4 :-21.0



(kcal · mol⁻¹)と本研究の計算結果(n=1: -55.2 n=2: -47.9 n=3: -33.7 n=4: -22.3(kcal · mol⁻¹)) は、ほぼ一致している。このことは、 UO_2^{2+} に水が 5 配位すると、飽和状態になる事を示唆している。Allen [6] らの EXAFS 実験において $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ が水溶液中で支配的に存在すると示されており、今回の結果もこれを支持する。

図 1. 配位数毎の水和エネルギーの変化

得られた構造データを解析すると、水分子はウラニルのエクアトリアル位に配位し、U=O の結合長は水の配位数の増加に従って、1.77 Å に収束する。この値は実験値 (1.77 Å) [6] や過去の理論計算値 (1.77 Å : MP2 / Stuttgart RSC ECP) によく一致する。当日は PCM 法により溶媒和効果を取り入れた結果、配位子を NO_3^- , OH^- にした際の構造や安定性についても報告する。

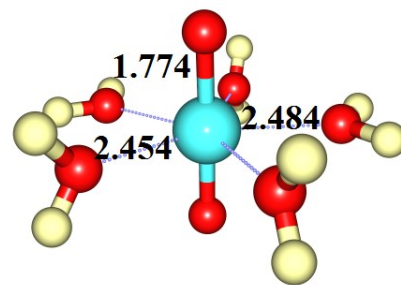


図 2. $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ の構造 (MP2/MCP-tzp+cc-pVDZ) 単位は Å

参考文献 : [1] W. Küchle *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 7535. [2] M. W. Schmit *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **14** (1993) 1347. [3] G. Karlström *et al.*, *Comput. Mat. Sci.*, **28** (2003) 222. [4] L. Gagliardi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **331** (2000) 229. [5] M. Ončák *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **31** (2010) 2294. [6] P. G. Allen *et al.*, *Inorg. Chem.*, **36**, (1997) 4676.