

## 2成分相対論法を用いた同位体分別反応における 核の体積効果の理論的研究

(首都大院理工\*, 早大先進理工\*\*, JST-CREST\*\*\*)

○根本佳介<sup>\*,\*\*\*</sup>, 阿部穰里<sup>\*,\*\*\*</sup>, 清野淳司<sup>\*\*,\*\*\*</sup>, 波田雅彦<sup>\*,\*\*\*</sup>

## An *ab initio* study of nuclear volume effects using 2-component relativistic method for isotope fractionation reaction

(Tokyo Metropolitan Univ. \*, Waseda Univ. \*\*, JST-CREST\*\*\*)

○Keisuke Nemoto<sup>\*,\*\*\*</sup>, Minoru Abe<sup>\*,\*\*\*</sup>, Junji Seino<sup>\*\*,\*\*\*</sup>, Masahiko Hada<sup>\*,\*\*\*</sup>

【諸言】鉛やウランなどの重原子の同位体組成の分析は、年代測定など地球化学・分析化学の分野で広く用いられている。同位体組成は化学平衡過程をへて変化しており、この様な同位体分別は自然界でも広く確認されている。一般的な同位体分別反応  $A'Y + AX = AY + A'X$  ( $A'$ : 軽い同位体,  $A$ : 重い同位体) において、平衡定数はほぼ 1 に近く、平衡定数から 1 を引いた値を同位体分別係数と呼ぶ。平衡反応における同位体効果は、同位体原子核の質量の違いに起因する振動準位の違いを考慮する理論として Bigeleisen らによって説明され<sup>1</sup>、約半世紀の間、同位体科学の分野で支持されてきた。しかし、重原子の同位体分別においては、分子振動の効果だけでは説明することができなかった。1996年に藤井らの実験<sup>2</sup>及び Bigeleisen の理論<sup>3</sup>により、重原子の同位体分別は主に原子核の体積差により生じる電子状態の差による影響であることが明らかとなった。核体積効果は重原子では顕著となり、また核近傍の電子状態が影響するため相対論効果が極めて重要となる。そこで Schauble<sup>4</sup>、阿部ら<sup>5,6</sup>は同位体分別係数における核体積項を見積もる量子化学的手法を、4成分相対論法に基づいて提案した。4成分相対論法は相対論的に大変正確であるが計算コストが高く、数原子分子への適応に限られる。より現実的な分子系への適応に向け、精度を落とさずにより大きな分子が計算できる理論の選定が望まれる。本研究では、4成分相対論法の近似的な相対論法として有力な、Douglas-Kroll (DK) 法に基づく 2成分相対論法を用いて、核の体積効果が顕著であるウラン分子で検証を行った。スピン-軌道相互作用や高次の相対論効果の影響について、4成分相対論法との比較を Hartree-Fock 法を用いて行った。

【理論・計算】核の体積効果の理論計算における相対論効果の影響を調べるために、ウラン化合物を用いた同位体分別として、4価ウラン ( $UCl_4$ ) - 6価ウラン ( $UO_2Cl_3^-$ ,  $UO_2Cl_4^{2-}$ ) 系における  $^{238}U$ ,  $^{235}U$  の同位体交換反応  $^{235}U(IV) + ^{238}U(VI) = ^{238}U(IV) + ^{235}U(VI)$  を考えた。ここで同位体分別係数における核の体積項  $\ln K_{nv}$  は式 (1) で表される。

$$\ln K_{nv} = (kT)^{-1} \left\{ \left[ E(^{238}U(VI)) - E(^{235}U(VI)) \right] - \left[ E(^{238}U(IV)) - E(^{235}U(IV)) \right] \right\} \quad (1)$$

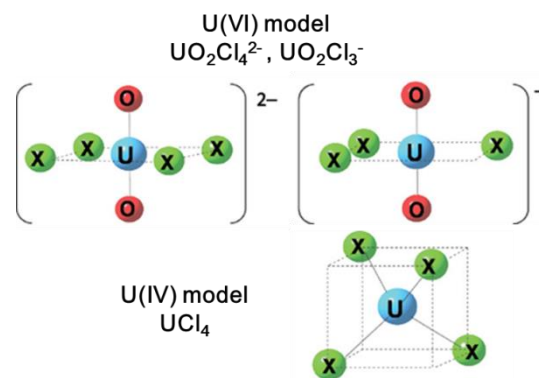


Fig. 1 ウラン4価-6価の反応物モデル

U 同位体の核半径は文献値 ( $U^{238}$ : 5.8514 [fm],  $U^{235}$ : 5.8236 [fm]) を用い、Gauss 型有限核モデルに使用した。計算方法について Table 1 にまとめた。計算プログラムは DIRAC08 及び DIRAC10 を使用し、基底関数は U: (25s21p16d12)、Cl: (16s11p2d)、O: (14s9p2d) を用いた。4 成分相対論法として Dirac-Coulomb 法 (DC)、2 成分相対論法として DK 法を用いた。より高次の DK 法を用いることで計算精度は高くなり、中でも Infinite-Order DK (IODK) 法は 1 電子ハミルトニアンに関して 4 成分 Dirac ハミルトニアンと等価となる。そこで、相対論効果における高次の DK 変換項の影響を非相対論法、2nd-Order DK 法 (DK2)、IODK 法にて比較を行い、スピン-軌道相互作用の影響についても spin-free (SF)、1 次 (SO1)、2 次 (SO2)、無限次 (IOSO) について確認した。また 2 電子演算子のスピン-軌道相互作用を近似的に取り込む方法として、原子平均場に基づく spin-same-orbit 項と spin-other-orbit 項を考慮した Mean-Field Spin-Orbit (MFSO2) 法の影響も評価した。

Table 1 ハミルトニアンの分類

Method	非相対論 (NR)	DK2			IODK				4成分相対論 (DC)
		SF	SO1	SO2	SF	SO1	IOSO	IOSO+MFSO2	
SF	0	2次	2次	2次	無限次	無限次	無限次	無限次	無限次
SO	0	0	1次	2次	0	1次	無限次	無限次	無限次
2電子SO	0	0	0	0	0	0	0	MF	無限次

【結果及び考察】 ウラン分子系における体積効果  $\ln K_{nv}$  値の計算結果を Table 2 に示した。スピン非依存の結果として、NR、DK2/SF、IODK/SF、DC の  $\ln K_{nv}$  値を比較すると、高次の DK 変換項の寄与は無視できず、非相対論法や低次の DK 法では正しく計算できないことがわかる。しかし IODK/SF においても DC に対して約 1% 程度の差がみられた。スピン-軌道相互作用の影響について IODK/SF、SO1、IOSO での  $\ln K_{nv}$  値を比較すると、高次項についても効果が大きく、SO1 では IOSO と比べ  $\ln K_{nv}$  値が高く見積もられることがわかる。また IODK/IOSO に 2 電子演算子のスピン-軌道相互作用として、MFSO2 法を加えることで、DC とほぼ同精度となった。そのため 2 電子演算子のスピン-軌道相互作用の影響も  $\ln K_{nv}$  値を計算する上で重要であることがわかった。計算時間は  $UCl_4$  分子のエネルギー計算の一点計算において、4 成分相対論法: 84 hour、IODK/IOSO + MFSO2: 1 hour 17 min であった。IODK 法にスピン-軌道相互作用を適切に考慮した理論 (MFSO2) を用いることで 4 成分相対論法とほぼ同精度になり、計算コストを大幅に削減できることを明らかにした。今後はより現実的な分子系への応用として、50 原子程度の中規模分子へ核体積効果の理論計算を用いた解析に適応できると考えられる。

Table 2 各計算レベルにおける核の体積項 ( $\ln K_{nv}$  [%]) 計算結果 ( $T = 308K$ )

Method	NR	DK2			IODK				DC	Expt. <sup>[7]</sup> (U[IV]-U[VI])
		SF	SO1	SO2	SF	SO1	IOSO	IOSO+MFSO2		
$[UCl_4] \cdot [UO_2Cl_4]^{2-}$	0.03	1.30	2.12	1.88	1.57	2.50	2.31	2.51	2.53	2.24
$[UCl_4] \cdot [UO_2Cl_3]^{1-}$	-0.28	1.24	2.09	1.88	1.61	2.48	2.30	2.47	2.53	

【参考文献】 [1] J. Bigeleisen et. al., *J. Chem. Phys.*, 15, 261 (1947). [2] J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 3676 (1996). [3] M. Nomura et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 9127 (1996). [4] E. A. Schauble, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 2170 (2007). [5] M. Abe et. al., *J. Chem. Phys.*, 128, 144309 (2008). [6] M. Abe et. al., *J. Chem. Phys.*, 133, 044309 (2010). [7] Y. Fujii et. al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 43, 400 (2006).