

Ab initio Hartree Fock 計算によるウラニルイオンおよび ネプツニルイオンの水和構造評価[†]

津島 悟^{††} 内田幸宏^{†††} 鈴木篤之^{††}

Ab initio Hartree Fock 理論に基づいた、ウラニルイオンおよびネプツニルイオンの水和構造の評価をおこなった。第 2 水和圏まで考慮した計算を行った結果、 UO_2^{2+} , NpO_2^+ , NpO_2^{2+} , すべてについて水和数 $n=5$ が最も安定であるとの結果を得た。 NpO_2^+ についての結果は、第 1 水和圏のみを考慮した既往の計算結果とは異なるものであった。このことから、アクチニルイオンの水和数や水和構造を評価する際には、第 2 水和圏も考慮しておく必要があることが明らかにされた。また、アクチニルイオンのジオキソ酸素に水素結合している水和水が、アクチニルイオンの電子構造に顕著な影響を及ぼしていることも確認された。

Keywords: ウラニルイオン, ネプツニルイオン, 水和, 水和数, 量子化学

Ab initio Hartree Fock calculations of hydrated uranyl and neptunyl ions have been carried out inclusive of the primary and the secondary hydration spheres. The results suggest that the hydration number $n=5$ being the most stable for species UO_2^{2+} , NpO_2^+ , and NpO_2^{2+} . The result for NpO_2^+ is in conflict with the previous Hartree Fock calculation which only included the primary hydration sphere. It was concluded that the hydration study of the actinyls should be implemented inclusive of not only the primary but also the secondary hydration sphere. It was also found out that the apical waters bonding to the axial oxygen of the actinyls play an important role in the electronic structure of the hydrated actinyls.

Keywords: uranyl ion, neptunyl ion, hydration, hydration number, quantum chemistry

1 序論

U, Np, Pu, Am の高酸化状態 (5 価, 6 価) は、水溶液中でアクチニルイオンというアクチノイド特有のジオキソイオンの形成によって安定化されており、 AnO_2^+ あるいは AnO_2^{2+} の形で存在する。アクチニルイオンにおいては、ジオキソ酸素はアクチノイド原子と非常に強く結合しており、O-An-O は直線構造を有していて、この構造が大きく歪められることは、励起種[1]を除けば殆どないと考えられている。

一方、これらのアクチニルイオンは、溶媒中では水分子と結合して水和イオンを形成している。水和アクチニルイオンの構造は、溶媒中での AnO_2^+ あるいは AnO_2^{2+} の分光学的、電気化学的および熱力学的性質を決定づける重要な因子となっている。他方、水和水は、アクチノイドの酸化還元反応あるいは錯形成反応に寄与するという、重要な役割も担っている。アクチニルイオンと配位子の錯形成反応も、実は水和水と配位子の交換反応に他ならない。したがって、アクチニルイオンの水和構造を正確に知ることは、アクチノイド化学上極めて重要なことである。中でも最大の関心のひとつは、第 1 水和圏を形成する水分子の数であり、これまでにモル比係数、エントロピー、核磁気共鳴法 (NMR) など、実験的にその決定が試みられてきた。しかし、実験的に求められたアクチニルイオンの水和数は、測定手法により大きく異なってい

る [2,3]。これは、どこまでを第 1 水和圏とみなすかを決定するのが事実上困難であり、各手法とも独自の仮定をおいて水和数を計算しているからである。

最近では、電子状態計算によりアクチニルイオンの水和数を決定づけようとする試みがある。津島らは、Hartree Fock 理論を用いた分子軌道計算により UO_2^{2+} , NpO_2^+ および NpO_2^{2+} の水和数評価を行った結果を報告したほか [4], Spencer らは密度汎関数理論 (DFT) を用いた電子状態計算により UO_2^{2+} および PuO_2^{2+} の水和数を評価した結果を報告している [5]。双方の研究から得られた結果は概ね一致しており、6 価のアクチニルイオン (UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+}) に対しては水和数 $n=5$ を、5 価のアクチニルイオン (NpO_2^+) に対しては $n=4$ を得ている。しかし、いずれの研究も第 2 水和圏を計算対象に加えておらず、ただ [5] において第 2 水和圏以降を溶媒効果として Onsager のモデル [6] により採り入れているのみである。しかし、最近の量子化学計算を用いた水和の研究によれば、いわゆる溶媒効果には「場」としての溶媒効果のほかに「溶質」としての溶媒の効果があり、相当数水分子を配置して計算を行わなければ、プロトンの移動などを正確に再現できないとの報告がある [7]。このことは、アクチニルイオンの水和構造を調べる上でも、第 2 水和圏以降をも Onsager モデルなどにより取り扱うのではなく、水分子をきちんと配置して計算を行う必要性を示唆するものでもある。

実際、たとえば [4] や [5] の研究では、 UO_2^{2+} の水和数 n を決定するのに、 $n=4, 5, 6$ の 3 つの場合について水和ウラニルの構造最適化を行い、最安定構造での水和ウラニルイオンの生成エネルギー $E_{An(n)}$ を求めている。

$$E_{tot(n)} = E_{An(n)} + (6-n)E_{wat} \quad (1)$$

(1) 式で求まる $E_{tot(n)}$ を、 $n=4, 5, 6$ の 3 つの場合につい

[†] Ab initio Hartree Fock study of structure of hydrated uranyl and neptunyl ions, by Satoru Tsusima (tsu@qs.t.u-tokyo.ac.jp), Yukihiko Uchida and Atsuyuki Suzuki

^{††} 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻 Department of Quantum Engineering and Systems, Science School of Engineering, The University of Tokyo 〒113-0032 文京区弥生 2-11-16

^{†††} 東京大学工学部システム量子工学科 Department of Quantum Engineering and Systems Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo 〒113-0032 文京区弥生 2-11-16

て比較を行い (E_{wat} は水の生成エネルギー), その値が最も小さい $n=5$ が最も安定な UO_2^{2+} の水和数であるとしている. ところが $n=5$ と $n=6$ の場合での生成エネルギーの差 (すなわち $|E_{\text{tot}(5)} - E_{\text{tot}(6)}|$) は, 約 4 Kcal/mol 程度に過ぎず, 水素結合 1 つのエネルギー (約 2~9 Kcal/mol) と比べても殆ど同程度のものである. したがって, 第 1 水和圏の水分子 4~6 個すべてが, 仮に第 2 水和圏の水分子とそれぞれ 2 個ずつ (合計 8~12 個) 水素結合していると仮定すれば, $n=6$ のアクチニルイオンは $n=5$ のそれより水素結合 2 つ分安定化されていることになり, これはすなわち第 2 水和圏を考慮した場合には, $n=6$ が $n=5$ よりも安定になる可能性をも示唆している.

本研究では, 第 2 水和圏までを加えたウラニルイオンとネプトニルイオンの水和構造を調べ, その水和数や電子状態について検討するほか, アクチニルイオンのジオキソ酸素に水素結合している水和水の影響についても検討を行う.

2 計算

計算には Gaussian94 (Gaussian Inc.) を用いた. Gaussian 94 は, 米国ノースウエスタン大学の J.A.Pople 教授とその共同研究者による非経験的分子軌道法プログラムパッケージである. Gaussian94 は, 分子の様々な特性や反応を計算により予測可能であり, 分子のエネルギー, 構造, 遷移状態のエネルギーや構造, 振動波数, 分子軌道, 原子価などを計算可能である.

本研究では, 1 点エネルギー計算は制限 Hartree Fock 理論に基づいて自己無撞着場(SCF)的に求め, 構造最適化は Fletcher Powell 法[8](原子に働く力を解析的でなく, 差分法により求める. 計算時間を要するが, 原子に働く力を解析的に求められない基底関数に対して有効)により行った.

Gaussian94 では, 入力はずべてフリーフォーマットである. 本研究では, 必要な基底関数などを文献から引用し, 入力として使用した. また, 原子 U, Np に対しては有効内殻ポテンシャル (ECP) 法を用いることで, 相対論効果の考慮と計算時間の短縮を実現した[9].

使用した ECP と基底関数のセットは, U は 14 価電子 ECP とそれに対応する (6s5p2d2f) / [3s3p2d2f] 基底関数 (6 個の s, 5 個の p, 2 個の d, 2 個の f 原始ガウス型軌道から 3 個, 3 個, 2 個, 2 個の縮約ガウス型軌道を作ったことを表す. 基底関数の表現については[9]などを参照), Np は 15 価電子 ECP とそれに対応する (6s5p2d2f) / [3s3p2d2f] 基底関数を使用した[10]. O は (11s5p1d) / [4s3p1d] の基底関数[11]を, H は (5s1p) / [3s1p] の基底関数[11]を使用した. Gaussian 94 では, SCF 計算をおこなうための最初の分子軌道は拡張 Hückel 法により求められるが, U や Np の計算を行うための拡張 Hückel 法のパラメータが存在しないため, 原子 U,

Np を入力として用いることができない. ところが, 計算で実際に問題となるのは内殻の電子数のみである. そこで, U の代わりに Mo を用い, その代わりに内殻電子数を 28 として (14 価電子, 42-14=28) 計算を行った. Np についても同様に Tc を用いて計算を行った.

計算は DEC Alpha Server 4100 5/466 (CPU Alpha 21164A (466 MHz) x4), および NEC スーパーコンピュータ-SX-5 上で行った.

3 計算対象

計算対象としたのは, 水和数 $n=4\sim6$ (UO_2^{2+}) および水和数 $n=3\sim6$ (NpO_2^+ , NpO_2^{2+}) のアクチニルイオンに第 2 水和圏まで加えたものである. アクチニルイオン (O-An-O) は直線構造を有するものとし, また第 1 水和圏の酸素はアクチニルイオンの赤道面 (equatorial plane) 上にあるものの, 水和水自身は赤道面と垂直な面上にあるものとした. 第 2 水和圏の構造は, まず第 1 水和圏まで構造最適化されたものに第 2 水和圏の水分子を 2 個ずつ配位し, 分子力場法 (MM2) による構造最適化を行い, そこで得られた結合長や結合角を用いて, 全体の構造最適化計算を Hartree Fock 法により行った. 全体の構造最適化計算の際のパラメータは, アクチノイドとジオキソ酸素の結合長 (An-Oax), アクチノイドと第 1 水和圏の水分子の酸素との結合長 (An-Oeq), そして第一水和圏の水分子の水素と第 2 水和圏の水分子の酸素の結合長 (O-H) の 3 つである. Fig.1 に第 2 水和圏まで加えた水和水ウラニルイオンの構造 ($n=5$ の例) を示す.

アクチニルイオンのジオキソ酸素に水素結合した水分子の影響を調べる際には, それぞれのジオキソ酸素に水分子 2 個ずつ配位させて, 計算を行った.

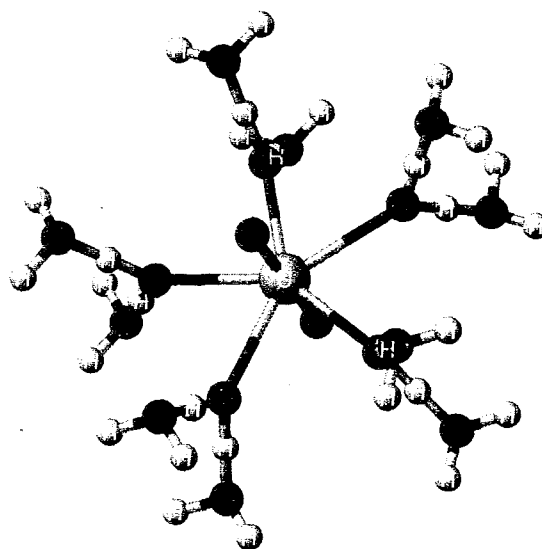


Fig.1 Structure of hydrated uranyl with primary and secondary hydration spheres (hydration number $n=5$).

本研究では、アクチニルイオンの構造に対称性を持たせ (C_{nh} 対称), Hartree Fock 計算による構造最適化の際のパラメータも 3 変数にしておこなったが, これは, 原子数 N からなる分子には $3N-3$ 個の内部自由度があり, 本研究で扱ったような $N=39\sim 57$ の分子に対して, 完全な構造最適化を行うのは事実上不可能であるからであり, それ以外の理由はない。

4 結果と考察

Table 1 に, 構造最適化された UO_2^{2+} , NpO_2^+ および NpO_2^{2+} の An-Oax, An-Oeq および O-H の結合長, およびその生成エネルギーを示す。ただし, ここでは水和数 n の数の異なる水和アクチニルイオンの生成エネルギーを比較するために, n の数が少ないものには同じ基底関数を利用して計算した水(H_2O)の生成エネルギーを加えて, 全体の原子数が同じになるようにした。

第 1 水和圈のみを考慮した既往の計算[4,5]では, AnO_2^{2+} ($An = U, Np, Pu$) に対しては $n = 5$ を, AnO_2^+ ($An = Np$) に対しては $n = 4$ を得ている。しかし, 第 2 水和圈も考慮した本研究の計算結果からは, AnO_2^{2+} では U, Np いずれに対しても $n = 5$, と既往の研究と同じ結果を得た。ところが, AnO_2^+ ($An = Np$) に対しては $n = 5$ と, 既往の研究とは異なる結果を得た。この結果はまず, 系に第 2 水和圈の水分子までを加えた計算を行うことで, 第 1 水和圈のみを考慮した計算とは異なる水和数を得たという点

で重要である。また, Garnov らは数多くの実験データを元に, AnO_2^{2+} , AnO_2^+ , ($An = U, Np, Pu, Am$) に対して $n = 5$ が最も安定であると結論づけているが[2], 本研究の結果はこれと一致した点でも重要であると考えられる。

次に, 第 1 水和圈および第 2 水和圈が, アクチニルイオンの電子構造にどの程度の影響を与えているかを調べるために, 水和していないウラニルイオンおよび $n = 5$ の水和ウラニルイオンの Mulliken 電子密度解析をおこなった。その結果を Table 2 に示す。Mulliken の電子密度解析は, 分子中の全電子を各原子軌道に分配するもので, 分子中での電荷の分布を定量的に把握するのに有効である。ここでは, 各 s, p, d, f 軌道ごとにまとめた電荷分布を示す。ある原子について, その和を取れば, 原子の有効電荷となり, これと原子核の電荷との差が正味の電荷 q となる。

水和していないウラニルイオンと第 1 水和圈のみを考慮した水和ウラニルイオンでは (Table 2 の none と primary の比較), 電子構造が大きく異なっている。ウラニルイオンにおける U と Oax (ジオキソ酸素) の結合は, O の p 軌道と, 6 価の状態では本来空軌道である U の d 軌道, f 軌道との相互作用に基づくものである。水和水がない状態で計算をおこなうと, $U-Oax$ の結合長は実際よりも短く計算されるため, Oax は U により近い位置に位置することになる。その結果 U と Oax の相互作用が強くなるため, アクチニドと酸素の分極がかなり弱く計算される。このことから, 第 1 水和圈の水はアクチニルイオンの電子

Table 1 Atomic bond lengths and formation energy for the hydrated uranyl and neptunyl.

Actinyl	Method*	Hydration Number	Bond Length (Å)			E_{tot}^{**} (hartree)	Reference
			Ac-Oax	Ac-Oeq	O-H		
UO_2^{2+}	HF	$n = 4$	1.70	2.43	1.76	-1569.1186	---
	HF	$n = 5$	1.70	2.50	1.82	-1569.1733	---
	HF	$n = 6$	1.70	2.64	1.91	-1569.1623	---
	EXAFS	$n = 5$	1.77	2.42	---	----	[14]
NpO_2^+	HF	$n = 3$	1.73	2.49	1.89	-1578.4894	---
	HF	$n = 4$	1.74	2.53	1.93	-1578.5433	---
	HF	$n = 5$	1.75	2.60	1.98	-1578.5692	---
	HF	$n = 6$	1.75	2.73	2.23	-1578.4209	---
	EXAFS	$n = 4$	1.82	2.49	---	----	[15]
NpO_2^{2+}	HF	$n = 3$	1.66	2.37	1.75	-1578.1716	---
	HF	$n = 4$	1.66	2.43	1.80	-1578.2365	---
	HF	$n = 5$	1.67	2.50	1.87	-1578.3276	---
	HF	$n = 6$	1.67	2.62	2.10	-1578.1561	---
	EXFAS	$n = 5$	1.75	2.42	---	----	[15]

* HF: Hartree Fock method, EXAFS: EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) measurements

** $E_{tot} = E_{An(V,VI)} + 3 \times (6-n) E_{H_2O}$

構造を理解する上で、かなり重要であることがわかる。さらに、最近の Tsushima らの研究[12]では、第1水和圏の水とUとの結合 (U-Oeq 結合)には、Uのp軌道の寄与が見られることがわかった。6p セミコア殻の混成が6p 殻にホールを作り出すことは一般によく知られている。一方、7p 殻は水和水のような離れた配位子とは殆ど作用しないと考えられる。このことから水和水の構造においては7p 電子が6p のホールをうち消す役割を果たしていることが明らかとされている。このことも、第1水和圏の水がアクチニルイオンの電子構造上、重要な役割を担っていることを示している。しかしながら、第1水和圏に加えて第2水和圏をも計算に加えることでは (Table 2 の primary と primary+secondary の比較)、中心カチオンの電子構造には大きな変化は見られなかった。これは、第2水和圏以遠の水は、水同士が水素結合で繋がっているだけで、中央のUにまでその影響が及んでいないことを示唆している。

以上の結果は、第2水和圏以遠の水は水和水の電子構造には影響が小さいものの、水和数を評価する上では極めて重要であることを示している。また、このような水を Onsager モデルなどにより再現することは事実上できないことを、本研究の結果は示している。

次に、アクチニルイオンのジオキソ酸素に水素結合している水和水の影響を調べるために、 $n=5$ のウラニルについて、赤道面 (equatorial plane)には第2水和圏まで水和水を配位し、2つのジオキソ酸素にはそれぞれ2つずつ水分子を配位させて (この水を以後「頂上水」と称す)、構造最適化をおこなった。頂上水の位置は、分子力場法による構造最適化で求めた結合距離や結合角度の値を用い、Hartree Fock 法による構造最適化の際の変数は U-Oax, U-Oeq および O-H (ジオキソ酸素と頂上水の水素の結合距離)のみとした。

Table 2に、頂上水まで加えて構造最適化された水和水のウラニルの、Mulliken の電子密度解析結果を示す。この結果から (Table 2 の primary+secondary と primary+secondary+apical の比較)、系に頂上水も加えることで、ジオキソ酸素は頂上水との結合にも電子を一部奪われ、その結果Uとジオキソ酸素の相互作用が弱まっているのがわかる。また、その結果計算されたUの実効電荷が高くなり ($q=2.83$)、結果として Choppin らによる[13]実効電荷 q の実測値 ($q=3.3$) に近づいているのがわかる。このことは、頂上水は、幾何学的にもそして電子構造上も水和水の構造を理解する上で極めて重要であることを示唆している。

本研究の結果から、水和水の電子構造や水和数を評価する際には、第1水和圏のみを系に含めるだけでは不十分であることが明らかにされた。しかしながら、どこまでを系に含めれば「十分」と言えるかは現時点では明確でない。また、現時点では、構造最適化の際に対称性を持たせるために、系の自由度を相当制限して計算を行っているが、このことの妥当性も議論する必要がある。特に、第2水和圏は実際にはもっと乱れた構造を取っていると考えられるため、その点も併せて議論する必要があると考えられ、今後さらなる研究が求められると思われる。

5 結論

有効内殻ポテンシャル近似(ECP)を用いた *ab initio* Hartree Fock 計算により、水和水のウラニルイオン(VI)および水和水のネプツニルイオン(V,VII)の構造評価をおこなった。

第2水和圏まで考慮した計算の結果、 UO_2^{2+} , NpO_2^+ , NpO_2^{2+} すべてに対して水和数 $n=5$ が最安定であること

Table 2 Mulliken population analysis for non-hydrated and hydrated uranyl.

hydration	atom	orbital population				net charge
		s	p	d	f	q
none	U	1.99	5.75	1.24	2.65	2.36
	Oax	4.01	4.14	---	---	-0.18
primary	U	2.06	5.93	1.28	2.21	2.53
	Oax	4.00	4.50	---	---	-0.52
	Oeq	3.73	4.87	---	---	-0.61
primary+secondary	U	2.06	5.86	1.24	2.37	2.48
	Oax	4.00	4.48	---	---	-0.50
	Oeq	3.76	4.92	---	---	-0.69
primary+secondary+apical	U	2.04	5.87	1.03	2.21	2.83
	Oax	4.00	4.68	---	---	-0.70
	Oeq	3.75	4.92	---	---	-0.67

が明らかにされた。この結果は、第 1 水和圏までしか考慮していない計算とは異なる結果であり、アクチニルイオンの水和数の評価にあたっては第 2 水和圏も重要であることが示された。その一方、第 2 水和圏は、中心カチオンの電子構造に大きな影響を及ぼすものではないことも示された。

一方、アクチニルイオンのジオキソ酸素に水素結合している水分子は、水和アクチニルイオンの電子構造、幾何学的構造の双方に重要な役割を果たしていることが明らかにされた。

6 謝辞

本研究の一部は、岡崎国立共同研究機構・分子科学研究所の NEC スーパーコンピュータ SX-5 およびそのライブラリプログラム Gaussian94 の利用により行った。Gaussian94 の入力データの作成は、米国 Pacific Northwest Laboratory の Environmental and Molecular Science Laboratory の基底関数データベースを利用しておこなった。

Gaussian94 により U, Np の Hartree Fock 計算を始めるにあたっては、Helsinki 大学の Pekka Pyykkö 教授に丁寧なご指導を頂いた。また、本論文をまとめるにあたっては、京都大学の中松博英博士ならびに日本原子力研究所の木村貴海博士に貴重なコメントを頂いた。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Schreckenbach, G., Hay, P.J., Martin, R.L.: Theoretical study of stable trans and cis isomers in $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ using relativistic density functional theory. *Inorg. Chem.* **37**, 4442-4451 (1998).
- [2] Garnov, A.Yu., Krot, N.N., Bessonov, A.A., Perminov, V.P.: Hydration and solvation numbers of actinide dioxo cations. *Radiochemistry* **38**, 402-406 (1996).
- [3] Bardin, N., Rubini, P., Madic, C.: Hydration of actinyl(VI), MO_2^{2+} (M = U, Np, Pu). An NMR Study. *Radiochim. Acta* **83**, 189-194 (1998).
- [4] 津島悟, 鈴木篤之: 量子化学計算によるウランの銀表面への吸着状態評価. 日本原子力学会 1999 年 (第 37 回) 春の年会要旨集, 第 III 分冊, 広島大学, 平成 11 年 3 月 22~24 日, pp.757 (1999).
- [5] Spencer, S., Gagliard, L., Handy, N.C.: Hydration of UO_2^{2+} and PuO_2^{2+} . *J. Phys. Chem. A* **103**, 1831-1837 (1999).
- [6] Onsager, L.J.: Electric moments of molecules in liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486-1493 (1936).
- [7] 相田美砂子: 水溶液中における置換反応. 分子科学研究所研究会「多体相互作用系へのアプローチ - プレインストーミング -」配布資料, 岡崎国立共同研究機構・岡崎コンファレンスセンター, 平成 11 年 5 月 14 ~15 日 (1999).
- [8] Fletcher, R., Powell, M.J.D.: A rapidly convergent descent method for minimization. *Comput. J.* **6**, 163-168 (1963).
- [9] 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎治: 量子化学入門 (三訂), 化学同人, 京都, (1996).
- [10] Ortiz, J.V., Hay, P.J., Martin, R.L.: Role of d and f orbitals in the geometries of low-valent Actinide compounds. Ab initio studies of $\text{U}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Np}(\text{CH}_3)_3$, and $\text{Pu}(\text{CH}_3)_3$. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2736-2737 (1992).
- [11] Krishnan, R., Binkley, J.S., Seeger, R., Pople, J.A.: Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **72**, 650-654 (1980).
- [12] Tsushima, S., Suzuki, A.: Ab initio effective core potential study of equatorially coordinated uranyl species: effect of hydration to the calculated properties. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **487**, 33-38 (1999).
- [13] Choppin, G.R., Rao, L.F.: Complexation of pentavalent and hexavalent actinides by fluoride. *Radiochim. Acta* **37**, 143-146 (1984).
- [14] Reich, T., Denecke, M.A., Pompe, S., Bubner, M., Heise, K., Schmidt, M., Brendler, V., Baraniak, L., Nitsche, H., Allen, P.G., Bucher, J.J., Edelstein, N.M., Shuh, D.K.: Characterization of the interaction of uranyl ions with humic acids by X-ray absorption spectroscopy, In: *D'Amico (Ed.) Synchrontron Radiation Techniques in Industrial Chemical, and Materials Science*, Plenum Press, New York, pp.215 (1996).
- [15] Reich, T., Bernhard, G., Geipel, G., Funke, H., Henning, C., Rossberg, A., Matz, W., Schell, N., Nitsche, H.: The Rossendorf beamline ROBL - A dedicated experimental station for XAFS measurements of actinides. *Radiochim. Acta*, submitted.