

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 20 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655006

研究課題名（和文） 原子核体積は化学反応にどのように影響するか：同位体分別の  
量子化学的研究

研究課題名（英文） Nuclear Volume Effects on Chemical Reactions

研究代表者

波田 雅彦 (HADA MASAHIKO)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：20228480

研究成果の概要（和文）：

同位体分別を引き起こす原因として発見された核の体積効果について、相対論的な分子理論を用いた解析を行った。ウランの同位体分別において、本手法では分別係数の実験値を精度よく再現することがわかり、原子核電荷分布の同位体間のわずかな差異から、化学平衡が左右されることを理論的に解明した。さらに配位子と核の体積効果との関係性を調べた。強い配位子ではウランとの結合距離が短くなることで、同位体間のエネルギー差を大きくすることがわかった。さらに原子スペクトルにおいては、同位体間のエネルギー差は核上の電子密度に線形の関係にあると考えられているが、分子においても同様の傾向が確認された。したがって核の体積効果の分別係数は、全エネルギー差から求める以外にも、核上の電子密度から求める方法も有効であることが示された。

研究成果の概要（英文）：

I consider the nuclear volume effect, a new cause of isotope fractionation, from relativistic molecular orbital theory. Four-component Dirac-Coulomb Hartree-Fock method with Gaussian type nucleus model well reproduces the experimental isotope fractionation factor of uranium isotope exchange reaction. Hence, we could theoretically confirm that nuclear volume difference of isotope really cause the isotope fractionation as the scale of the experiment. I also discuss the relationship of ligand coordination and nuclear volume effect. Since the stronger ligand locates closer to the uranium, it provides larger nuclear volume effect. In atomic isotope spectra, it is known that the field shift (nuclear volume effect in atomic spectra) is proportional to the electron charge density on nucleus. However, this is not clear for molecular system and isotope fractionation factor. Hence I analyze the electron density at the nucleus for all molecules calculated and found that the density and isotopic energy difference show highly linearity. It means the analysis of electron density at the nucleus is also possible for the discussion of isotope fractionation caused by nuclear volume effect.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	0	2,100,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	300,000	3,400,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：相対論的量子化学・核体積効果・同位体分別反応・電子状態理論・宇宙化学

### 1. 研究開始当初の背景

同位体分別は、放射化学、地球化学、宇宙化学など多岐にわたる分野で、我々に有益な情報を与えてくれる。同位体分別平衡は、 $A'$  を軽い同位体、 $A$  を重い同位体とすると、 $A'Y + AX = A'X + AY$

のような一般式で表すことができる。但し平衡定数は例えば  $K=1.000023$  のように殆ど1である。なぜ同位体が化学的に分別されるのか？。その原因は約半世紀の間、同位体を含む化合物の分子振動(原子質量)の差に起因していると考えられてきた。しかし、元素が重たくなると、分子振動による説明は実験事実をうまく説明できなくなった。結局 1996年に、重元素の同位体では原子核の体積差で電子状態が変化し、それが原因で同位体分別がおこることが、実験事実をもとに説明され始めた。我々は、核の体積効果の実験的発見者である東工大藤井靖彦教授らとともに、量子化学計算によってこの現象を解明すべく研究に取り組んだ。そして 2008年にウランの同位体分別の平衡定数が、Dirac/MC-SCF法を用いた相対論的な量子化学理論で説明できることを示した。また、我々とは独立に、アメリカの地球化学者 E. Schauble 博士が、我々と若干異なる手法で、核の体積効果を理論的に見積もり、地球の天然試料に関する議論を行っている。両者の導いた結果が合致した点から、我々の進める方法論が合理的な手法であることが証明されつつあった。

### 2. 研究の目的

(1) 計算手法の確立：我々はウランの同位体分別の量子化学計算において初期的成果を得た。しかし、量子化学計算において核形状の変化を露に議論した研究例は、上述の Schauble 博士を除くと殆ど皆無である。それゆえ、先ず、我々は、理論レベルや基底関数の質、核形状のモデルなどを系統的に検討し、計算手法の妥当性を検証しなければならない。その結果、核体積効果の計算を必要とする研究者が安心して使える計算手法を提案する。

#### (2) 応用計算：

ウランなどの重原子化合物における同位体分別反応の平衡定数を計算する。(1)で再検証した方法を使い、計算精度を検討する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 計算手法の確立

原子を用いた体積効果の予備的研究には、相対論効果や他配置電子相関効果を高精度で考慮できるように 4成分 Dirac-Coulomb-MCSCF法を用いた。また原子核電荷分布には Fermi 型関数を用い、波動関数は数値的に求めた。

しかし、本手法は原子にしか使えないプログラム GRASP2K で解いているため、分子系に対しては UTChem プログラムを用いて、Dirac-Coulomb Hartree-Fock法で求める。原子核電荷分布は Gauss 型関数を用い、Fægri の 4成分型基底関数を valence double-zeta や triple-zeta になるよう変更を加えて用いた。

また、核の体積効果の分別因子は

$$\ln K_{nv} = (kT)^{-1} \{ [E(AX) - E(A'X)] - [E(AY) - E(A'Y)] \}$$

として定義されているが、原子の同位体シフトの一つとして知られる field shift (原子スペクトル版の核の体積効果) では

$$\ln K_{nv} \propto \Delta\rho(0)$$

のように原子核上の電子密度に比例すると考えられている。しかしこの式が分子において成り立つかは自明ではない。したがって、核上の電子密度と  $\ln K_{nv}$  との関係を数種の分子で調べた。

#### (2) 応用計算

$[UO_2X_4]^{2-}$  ( $X=F, Cl, Br$ ) などウラン化合物における同位体分別反応の計算を行い、実験との比較において計算精度の信頼性を検証する。

### 4. 研究成果

まず原子系での  $U^{3+}-U^{4+}$  計算で原子モデルの結果を再現するか確認した。結果は表 1 のように Tz の基底関数を用いれば (Tz/Gauss)、原子の高精度計算の結果 (Num/Fermi) と変わらないことが示された。

さらに、 $U^{4+}-UO_2^{2+}$  というモデルで 4 価—6 価の酸化還元反応を考慮し、基底関数の依存性や、核の体積効果が分子振動や分子構造にはほとんど影響しないことを精密に調べた。

実際は約 5M の塩酸水溶液中で反応がおこるため、図 1 のような、 $Cl^-$  を配位子に持つウラン錯体が  $U(IV)-U(VI)$  反応におけるより現実的なモデルと考えられる。そこで、図 1 の分子を反応物とし、4 価—6 価の分別係数を求めたところ、計算値：0.00190~0.00195、

実験値 : 0.0024 となり、よい一致が得られた。

分子の結合長と  $\ln K_{nv}$  との関係を調べるために、構造最適化を行わずに適当な結合長で  $\ln K_{nv}$  を求めたところ(表 2)、U(IV)分子では  $\text{Cl}^-$  の配位子が近づくと  $\ln K_{nv}$  が大きくなり、U(VI)分子では  $\text{Cl}^-$  の配位子が近づくと  $\ln K_{nv}$  が小さくなる傾向となった。

図 1. U(IV), U(VI)分子モデル

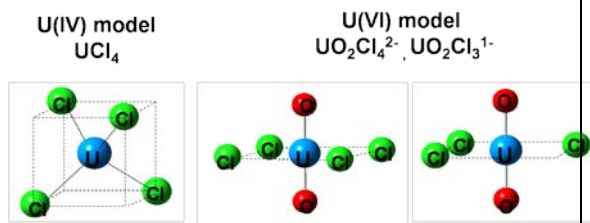


表 1.  $\text{U}^{3+}-\text{U}^{4+}$ モデルにおける分子プログラムの計算 (Tz 基底/Gauss 型核) と原子プログラムの計算 (Numerical 波動関数/Fermi 型核) と実験値の比較

Isotope pair	Tz/Gauss	Num/Fermi	Exp.
233-238	0.00473	0.00489	-
234-238	0.00364	0.00376	-
235-238	0.00305	0.00315	0.0027
236-238	0.00182	0.00188	-

表 2. U(VI)モデルにおける結合長と  $\ln K_{nv}$  との関係

	$R_{\text{U-O}}$ (Å)	$R_{\text{U-Cl}}$ (Å)	$\text{UCl}_4$	
			$R_{\text{U-Cl}_2}$ =2.5Å	$R_{\text{U-Cl}_3}$ =2.7Å
$[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$	1.8	2.5	0.00336	0.00297
$[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$	1.8	2.7	0.00271	0.00232
$[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$	1.7	2.7	0.00242	0.00203
$[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$	1.8	2.5	0.00296	0.00257
$[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$	1.8	2.7	0.00240	0.00201
$[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$	1.7	2.7	0.00212	0.00173

また、 $\text{Cl}^-$  をほかのハロゲン (F, Br) に置換し、配位子の強さと核の体積効果の関係を調べた結果が表 4 である。

表 4. 3種の配位子を用いた時の  $\ln K_{nv}$

	F	Cl	Br
Optimized geometry	0.00326	0.00195	0.00169
Fixed structure*	0.00209	0.00203	0.00193

\*  $\text{UX}_4$ :  $R_{\text{U-X}} = 2.5 \text{ \AA}$ ,  $[\text{UO}_2\text{X}_4]^{2-}$ :  $R_{\text{U-X}} = 2.7 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{U-O}} = 1.7 \text{ \AA}$

表からフッ素などの強い配位子が配位すると核の体積効果も大きくなるのが分かる。比較のため配位子とウランの結合長を固定して3種の配位子で差が生じるかを調べた。同じ結合距離では3つの配位子の違いは顕著に現れず、配位子の強さは、結合距離を短くし、その結果核の体積効果を大きく引き起こすことが分かった。

さらに、核上の電子密度と同位体エネルギー差を複数の原子や分子で調べたのが図 2 である。両者は高い精度で線形の関係が保たれていることが分かり、相関係数もほぼ 1 と求まっている。この結果から、今後核の体積効果の項  $\ln K_{nv}$  を計算する際には、エネルギー以外にも核上の電子密度を評価する手法が可能であることが確認できた。

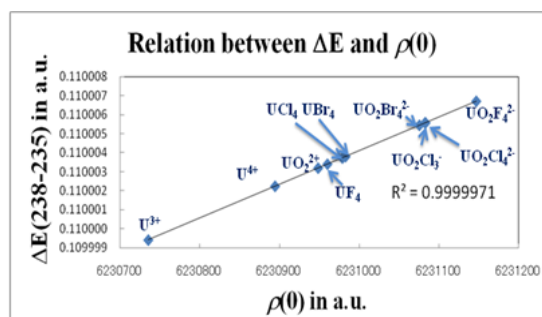


図 2. 核上の電子密度  $\rho(0)$  と同位体エネルギー差の関係

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. M. Abe, T. Suzuki, Y. Fujii, M. Hada, and K. Hirao, "Erratum: "An *ab initio* molecular orbital study of the nuclear volume effects in uranium isotope fractionations", J. Chem. Phys. 129, 164309 (2008)]", J. Chem. Phys., 132, 119902, 2010.

2. M. Abe, T. Suzuki, Y. Fujii, M. Hada, and K. Hirao, “Ligand effect on uranium isotope fractionations caused by nuclear volume effects: an ab initio relativistic molecular orbital study”, J. Chem. Phys., 133, 044309, 2010.

[学会発表] (計 3 件)

1. M. Abe, S. Suzuki, Y. Fujii, and M. Hada “RELATIVISTIC AB INITIO CALCULATIONS FOR NUCLEAR VOLUME EFFECTS IN ISOTOPE SEPARATIONS”, oral presentation, Joint International Conference on Supercomputing in Nuclear Applications and Monte Carlo 2010 (SNA + MC2010), Hitotsubashi Memorial Hall, Tokyo, Japan, October 17-20, 2010.

2. M. Abe, S. Suzuki, Y. Fujii, and M. Hada “THEORETICAL STUDY OF NUCLEAR VOLUME EFFECTS IN URANIUM ENRICHMENT”, oral presentation, The Third International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-3), 31 October - 3 November 2010, Tokyo, Japan

3. M. Abe, S. Suzuki, Y. Fujii, and M. Hada “*Ab initio* molecular orbital analysis of nuclear volume effects in uranium isotope fractionations”, poster presentation, The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies” (PACIFICHEM2010), Honolulu, Hawaii, USA, December, 15-20, 2010.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

波田 雅彦 (HADA MASAHIKO)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：20228480

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：