

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22553

研究課題名(和文) 相対論的量子化学を用いたアクチノイド化合物の化学結合解析

研究課題名(英文) Analysis of chemical bonding in actinide compounds based on relativistic quantum chemistry

研究代表者

砂賀 彩光 (Sunaga, Ayaki)

京都大学・複合原子力科学研究所・助教

研究者番号：60885416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：アクチノイド化合物は、重元素を含むため、スピン軌道(SO)相互作用のような相対論効果を取り込んだ計算を行う必要がある。当研究では、SO効果を考慮した、信頼できる精度を持つ化学結合解析を行うためのプログラムを作成した。作成したプログラムを用いてUO<sub>2</sub>(2+)、UN<sub>2</sub>分子の化学結合を解析し、これらの分子が、屈曲構造においてもU-O、U-N間に3重結合を形成していることを示した。また、当研究で相対論的CCSD(T)法を用いた高精度計算を行った結果、先行研究で報告された低精度なHartree-Fock法での予測と比べて、UO<sub>2</sub>(2+)、UN<sub>2</sub>分子の屈曲構造が比較的安定であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スピン軌道相互作用を考慮した分子軌道の射影電荷解析は、多配置性が重要となるd・fブロック原子の計算を行う段階が困難であった。当研究で相対論的な量子数に対する占有数を指定して反復計算の収束を改善させるプログラムを開発したことで、この問題が解決された。作成したプログラムは全世界に無料で公開されているため、多配置性をもつ原子を含んだ分子の、スピン軌道相互作用を考慮した化学結合解析が加速することが期待される。また、ウランの6p(3/2)軌道がUO<sub>2</sub>(2+)分子の構造を支配することを見出したことで、アクチノイド化合物の構造に関する新しい知見をもたらした。

研究成果の概要(英文)：Since actinide compounds are heavy systems, it is required to perform calculations that incorporate relativistic effects such as spin-orbit (SO) interactions. In this study, we developed a program to carry out the analysis of chemical bonds with reliable accuracy, taking SO effects into account. Using this program, we analyzed the chemical bonds of UO<sub>2</sub>(2+) and UN<sub>2</sub> molecules and showed that these molecules form a triple bond between U-O and U-N even in the bent structure. Our accurate calculations at the relativistic CCSD(T) level indicate that the bent conformations of UO<sub>2</sub>(2+) and UN<sub>2</sub> molecules are relatively stable compared to the predictions using the less accurate Hartree-Fock method reported in previous studies.

研究分野：物理化学

キーワード：相対論的量子化学 アクチノイド化学 化学結合 分子構造 電子相関 局在化軌道 ウラニルイオン  
6p軌道

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

アクチノイド化合物(ウラン化合物等)は 5f, 6d, 7s 軌道の協奏に起因する興味深い物性を持つが、放射性物質であるため安全管理上特段の配慮を要する。そのため、アクチノイド化学では、理論計算による予測・解析が特に重要である。

アクチノイドは重元素であるため、計算を行う際には相対論効果を考慮する必要がある。相対論効果の一例として、ウランの原子軌道エネルギーを図 1 に示す。非相対論法の計算では、最大で 8 eV 程度の誤差を含み、スピン軌道(SO)相互作用に起因する軌道の分裂も定性的に再現できていない。相対論効果の取り扱いが不十分である場合、誤った結論を与える。例えば、U<sub>2</sub> 分子の結合次数は、相対論効果を厳密に考慮すると 4 重結合となる[1]が、近似的な相対論法では 5 重結合となってしまう[2]。

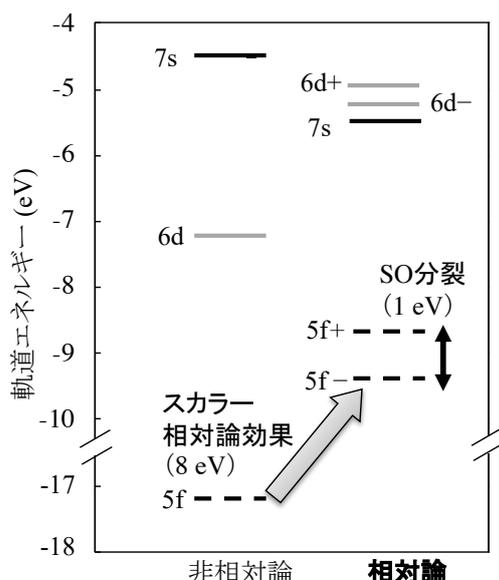


図 1. ウラン原子の原子軌道エネルギーにおける相対論効果の影響

(異なる値を示すこと)が顕著であり、分子内の電解分布を正しく予測することができない。

一方、相対論効果を考慮した計算プログラムの作成は困難であり、プログラムの作成には高度な専門性と経験が求められる。実際、汎用ソフトウェアの中では相対論効果を十分に考慮できる計算プログラムは少ない。例えば、Gaussian 等の汎用プログラムでは、相対論効果の取り込みが不十分であり、特に SO 効果は全く考慮されていない。つまり、汎用的に使用されている「近似的手法」による計算は信憑性に問題があり、アクチノイド化学における理論計算の役割を十分に果たせておらず、ソフトウェアの更なる改良が必要である。

相対論計算専用のプログラムでは、相対論的な波動関数は small 成分を含むため、SO 効果を考慮した化学結合解析を行う際には、分子軌道を原子軌道に射影して解析計算を行う。すなわち、解析の際には原子を計算する必要があるのだが、d ブロック・f ブロック原子の計算は、強い多配置性のため SCF 計算が収束しにくく、困難である。マリケン電荷解析などの原子軌道に射影しない解析方法も存在するが、これらの方法は基底関数依存性(基底関数ごとに異なる値を示すこと)が顕著であり、分子内の電解分布を正しく予測することができない。

### 2. 研究の目的

#### (1) 射影電荷解析法の確立

アクチノイド化合物の電子状態を予測するため、「スピン軌道相互作用を考慮した」「基底関数依存性が少ない」射影電荷解析法を確立することを目指す。具体的には、上で述べた射影解析が含む問題点である、多配置性が寄与する原子の電子状態計算の収束を改善する手法を確立する。

#### (2) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>及び UN<sub>2</sub> の電子状態解析

開発した手法のベンチマーク計算として、先行研究が豊富に存在するウラン化合物である UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>とその等電子化合物 UN<sub>2</sub> の計算を行い、これらの構造及び電子状態を解析することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 各 κ に対するブロック対角化

下式の相対論的な原子波動軌道の量子数 κ に対して、ハミルトニアン行列をブロック対角化するためのアルゴリズムを開発する。

$$\hat{K}\chi_{\kappa} = -\beta(\boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{L} + \hbar\mathbf{I}_4) = \hbar\kappa\chi_{\kappa}$$

ここで、 $\chi_{\kappa}$  は 4 成分スピノル、 $\beta$  は Dirac 行列、 $\boldsymbol{\Sigma}$  は 4 成分のスピン行列、 $\mathbf{L}$  は軌道角運動量量子数、 $\hbar$  はプランク定数である。

#### (2) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>及び UN<sub>2</sub> の計算

当計算のハミルトニアンは、密度汎関数法(PBE0)及び Hartree-Fock (HF) 法の計算には Dirac-Coulomb-Gaunt、結合クラスター(CCS(D)T)法の計算には、厳密 2 成分法(X2C 法)を用いた。基底関数は dyall.cv3z 基底を用いた。射影電荷解析における各軌道の電荷については、下式の gross

population ( $N$ ) で議論する。

$$\psi_i = \sum_{Ap} \chi_p^A c_{pi}^A + \chi_i^{\text{pol}}$$

$$N_{ip}^A = (c_{pi}^A)^2 + \sum_{p<q, AB} c_{pi}^A c_{qi}^B S_{pq}^{AB}$$

ここで、 $\psi$  は分子軌道、 $\chi$  は原子軌道、 $c$  は展開係数である。 $i, p, A$  は、それぞれ分子軌道、原子軌道、原子核の index である。 $S$  は  $\chi_p^A$  と  $\chi_q^B$  との重なり積分である。

プログラム開発のプラットフォーム及びウラン化合物の応用計算には、相対論計算専用のプログラムである DIRAC[3] を用いる。

#### 4. 研究成果

##### (1) 各 $\kappa$ に対するブロック対角化

$\kappa$  は他の量子数に対して表 1 のような値をとる。ここで、 $n, a, j, l$  はそれぞれ、主量子数、SO 分裂の量子数、全角運動量量子数、軌道角運動量量子数である。 $j$  は、例えば、 $2S_{1/2}$  と  $2P_{1/2}$  は同じ値(1/2)をとるが、 $\kappa$  は各原子軌道に対して異なる値を取るため、相対論的な原子軌道の特定に適している。当研究では、さらなる計算の高速化を目指して、各  $\kappa$  のブロックに対して全角運動量量子数の  $z$  成分 ( $j_z$ ) を作成した。既存のプログラムでは多配置性をもつアクチノイド原子 (例:  $U[Rn]5f^6d^17s^2$ ) の SCF 計算を収束させるためには、多段階計算が必要だったが、当研究のプログラムにより、一括計算が可能になった。

当プログラムは DIRAC プログラムの最新版 (DIRAC22) に含まれ、世界中に無料で公開されている。これにより、SO 効果を考慮した分子軌道の化学結合研究の大幅な加速が期待される。

表 1 相対論的な原子軌道の量子数の一覧

$n$	$\kappa$	$a$	$j$	$l$	Term $nL_j$
1	-1	-1	1/2	0	$1S_{1/2}$
2	-1	-1	1/2	0	$2S_{1/2}$
	1	-1	1/2	1	$2P_{1/2}$
	-2	1	3/2	1	$2P_{3/2}$
3	-1	-1	1/2	0	$3S_{1/2}$
	1	-1	1/2	1	$3P_{1/2}$
	-2	1	3/2	1	$3P_{3/2}$
	2	-1	3/2	2	$3D_{3/2}$
	-3	1	5/2	2	$3D_{5/2}$

##### (2) $UO_2^{2+}$ 及び $UN_2$ の計算

###### ① 構造における電子相関効果

先行研究で  $UO_2^{2+}$  及び  $UN_2$  の平衡構造は直線であることが知られていたが、構造に関する理論検証は HF レベルでのみ行われていた。当研究で CCSD(T)法で  $UO_2^{2+}$  及び  $UN_2$  の直線構造に対する不安定化エネルギーを計算した結果、HF 法は屈曲構造の不安定化エネルギーを過剰評価していることがわかった (図 2)。CCSD(T)法、HF 法を用いた時の O-U-O 角が 120 度における不安定化エネルギーは、それぞれ 1.12 eV, 1.79 eV であった。一方、PBE0 を用いた時の不安定化エネルギーの傾向は、 $UO_2^{2+}$ 、 $UN_2$  共に CCSD(T)の傾向とよく一致したので、以後の解析は PBE0 を用いて行った。

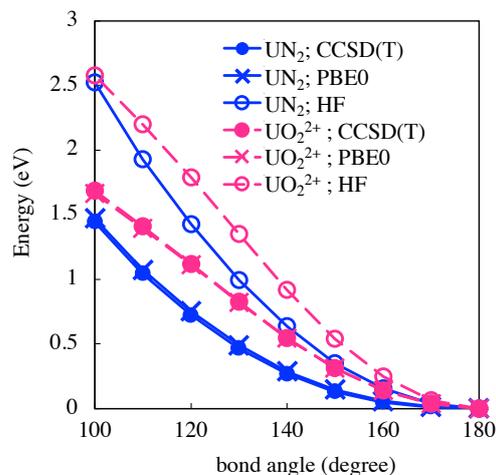


図 2. CCSD(T)法、PBE0 汎関数、HF 法による直線構造と比較した時の  $UN_2$  及び  $UO_2^{2+}$  分子の不安定化エネルギー

###### ② 軌道エネルギーダイアグラム (6p)

図 2 で示された不安定化を、Kohn-Sham(KS)軌道を用いて解析した。図 3 に  $UO_2^{2+}$  及び  $UN_2$  の分子軌道エネルギーダイアグラムを示す。屈曲構造における不安定化エネルギーに no.46 の軌道が大きく寄与していることが示された。 $UO_2^{2+}$  で、 $UN_2$  と比べて no.46 分子軌道の不安定化エネルギーが大きくなっている理由は、 $UO_2^{2+}$  では no.45 との軌道エネルギー差が近いこと、反結合的な不安定化が大きいためだと考えられる。

###### ③ 化学結合解析

局在化分子軌道を用いて射影電荷解析を行ったところ、屈曲構造においても 3 重結合が維持されていることが示された。3 重結合における原子軌道の内訳 (図 4) を見ると、 $UO_2^{2+}$  より  $UN_2$  の方が、6d 軌道の寄与が大きいことが示された。その理由は、カチオンの  $UO_2^{2+}$  より中性である  $UN_2$  の方が、対応する局在化分子軌道 (Fock 行列の期待値) が 6d 原子軌道にエネルギー的に近いことだと考えられる。

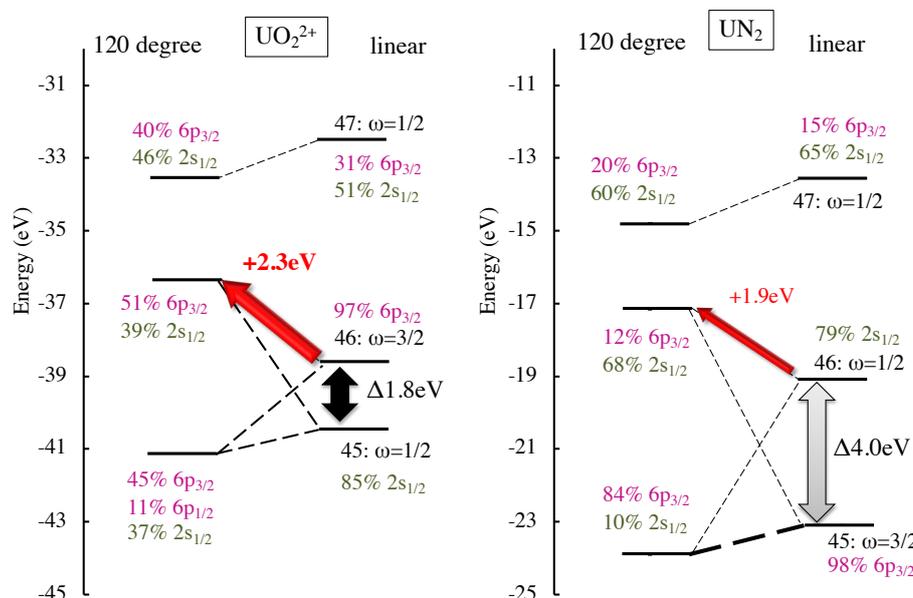


図 3. no. 47-45 分子軌道の Walsh ダイアグラム及び支配的に寄与する原子軌道

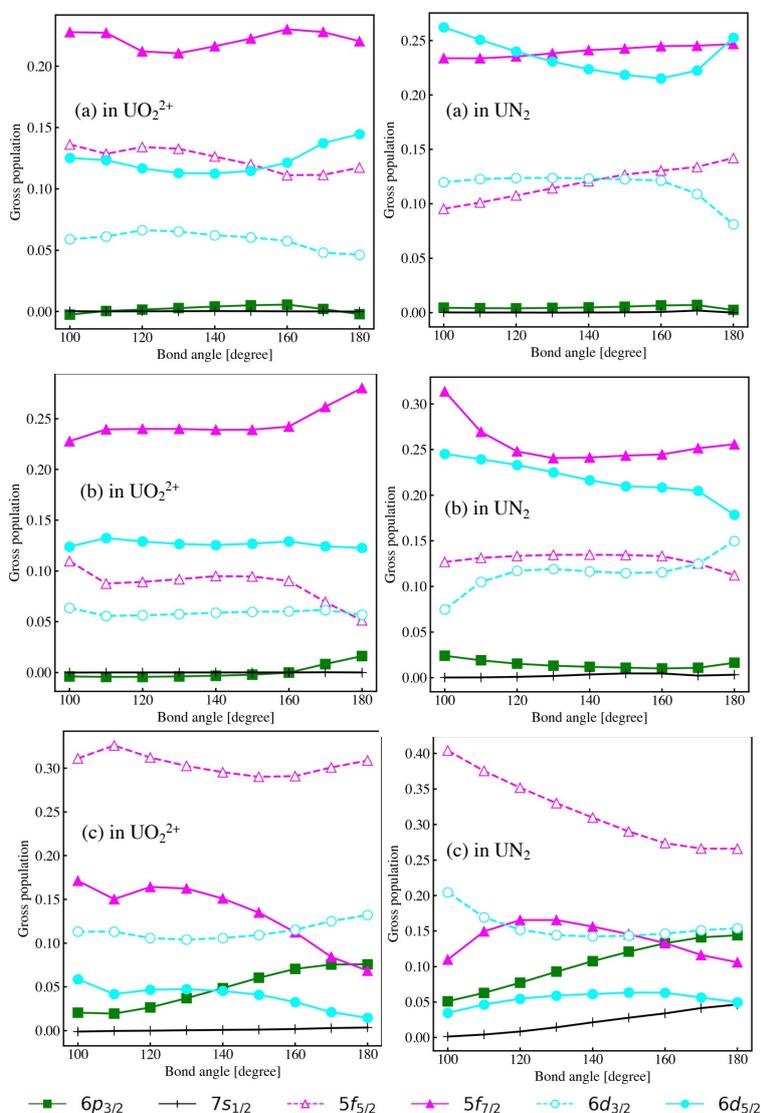


図 4 射影電荷解析を用いた 3 本の結合性局在化分子軌道における各原子軌道の寄与

- [1] S. Knecht *et al.*, *Nat. Chem.* **11**, 40 (2019).  
 [2] L. Gagliardi *et al.*, *Nature* **433**, 848 (2005).  
 [3] T. Saue, ..., **A. Sunaga** *et al.*, *J. Chem. Phys.* **152**, 204104 (2020).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shirasaki Kenji, Tabata Chihiro, Sunaga Ayaki, Sakai Hironori, Li Dexin, Konaka Mariko, Yamamura Tomoo	4. 巻 563
2. 論文標題 Homogeneity of (U, M)O <sub>2</sub> (M = Th, Np) prepared by supercritical hydrothermal synthesis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 153608 ~ 153608
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnucmat.2022.153608	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tabata Chihiro, Shirasaki Kenji, Sunaga Ayaki, Sakai Hironori, Li Dexin, Konaka Mariko, Yamamura Tomoo	4. 巻 23
2. 論文標題 Supercritical hydrothermal synthesis of UO <sub>2</sub> : stoichiometry, crystal shape and size, and homogeneity observed using <sup>23</sup> Na-NMR spectroscopy of (U, Na)O <sub>2</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 8660 ~ 8672
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00996F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sunaga Ayaki, Saue Trond	4. 巻 119
2. 論文標題 Towards highly accurate calculations of parity violation in chiral molecules: relativistic coupled-cluster theory including QED-effects	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecular Physics	6. 最初と最後の頁 e1974592
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00268976.2021.1974592	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tabata Chihiro, Nakase Masahiko, Harigai Miki, Shirasaki Kenji, Sunaga Ayaki, Yamamura Tomoo	4. 巻 57
2. 論文標題 Hydrofluorocarbon Diluent for CMPO Without Third Phase Formation: Extraction of Uranium(VI) and Lanthanide(III) Ions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Separation Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1097 ~ 1110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/01496395.2021.1970767	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計13件(うち招待講演 2件/うち国際学会 8件)

1. 発表者名 砂賀彩光
2. 発表標題 The linearity of UO <sub>2</sub> (2+) and UN <sub>2</sub> revisited; structure and chemical bond based on a relativistic study
3. 学会等名 専門研究会「アクチノイドの物性化学とその応用」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 砂賀彩光
2. 発表標題 相対論的量子化学計算に基づくUO <sub>2</sub> (2+), UN <sub>2</sub> の化学結合解析
3. 学会等名 大洗・アルファ合同研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 砂賀彩光, Maen Salman, Trond Saue
2. 発表標題 重元素系の分子物性における量子電磁力学効果：高精度相対論的分子理論の開発と応用
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayaki Sunaga
2. 発表標題 Parity-violating energy difference in chiral molecules enhanced by electronic excitation
3. 学会等名 Quantum Science Symposium, 17th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE) 2021 (Video Conference (Streaming))(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayaki Sunaga
2. 発表標題 Many-body calculation for the electron EDM searches: mechanism of enhancement for effective electric field and many-body theory including QED effects
3. 学会等名 Fundamental Physics Using Atoms (FPUA 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayaki Sunaga
2. 発表標題 Effective QED potentials for relativistic correlated molecular calculations including QED effects
3. 学会等名 24nd DIRAC working Group Meeting, virtual via ZOOM (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayaki Sunaga, Maen Salman, Trond Saue
2. 発表標題 Relativistic molecular calculations of spectroscopic constants and chemical bondings including QED effects
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayaki Sunaga
2. 発表標題 Theoretical study of the linearity of uranyl molecule based on relativistic correlation method
3. 学会等名 Topical meeting on Condensed-matter Chemistry on Actinides (Kumatori meeting) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayaki Sunaga
2. 発表標題 Theoretical study towards the detection of P, T violating interactions: analysis of enhancement factors and correction of QED effects
3. 学会等名 5th Committee of circuit for the scientific technical revolution based on the precise measurement (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ayaki Sunaga
2. 発表標題 Relativistic study on the linearity of uranyl molecule
3. 学会等名 GIMRT Joint International Symposium on Radiation Effects in Materials and Actinide Science (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ayaki Sunaga
2. 発表標題 Relativistic many-body calculations on molecules including effective QED potentials
3. 学会等名 Fundamental Sciences & Quantum Technologies using Atomic Systems (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ayaki Sunaga
2. 発表標題 Relativistic correlated calculations with effective QED potentials
3. 学会等名 23rd DIRAC working Group Meeting, virtual via ZOOM (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

当研究で開発したプログラムはDIRAC22として公開されている。  
<http://www.diracprogram.org/doku.php>  
<https://zenodo.org/record/6010450>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------