

## 論文の内容の要旨

## Computational Chemistry Study on the Hydration of the Actinides

## (計算化学を用いたアクチノイドの水和挙動解明)

氏名： 楊 天笑

## 1. 緒言

アクチノイドイオンの移行挙動をモデリングするにあたっては、アクチノイドイオンの化学的挙動をすることが肝要となる。中でも、アクチノイドイオンの水和挙動は、アクチノイドイオンの様々な化学的特性を決定づける重要な現象である。本研究では、量子化学計算および分子動力学計算を用いて、U(VI)および Th(IV)イオンの水和挙動（水和数）を解明することを試みた。

## 2. 計算手法

すべての量子化学計算は、Gaussian98 を用いて行った。計算理論には B3LYP ハイブリッド密度汎関数法を用いた。U(VI)の水和の計算については、U には Hay らの有効内殻ポテンシャル(ECP)と基底関数を用い、O と H は構造最適化には 6-31G\*基底関数を、エネルギー計算には 6-31++G\*を用いた。Th(IV)の水和の計算については、Th には Kuchle らの有効内殻ポテンシャル(ECP)を用い、O と H には 6-31G\*の基底関数を用いた。構造最適化計算の際には、対称性制約を加えなかった。溶媒和エネルギーの計算には、Tomasi らの連続誘電体モデル(PCM)を用いた計算を行った。結合エネルギーは、生成物の Gibbs 自由エネルギーと、その構成分子の Gibbs 自由エネルギーの差として定義した。

## 3. U(VI)の水和挙動の量子化学計算

本研究ではまず Gaussian98 による Gibbs 自由エネルギー計算により、ウラニルイオンの水和数の評価をおこなった。既往の研究では、ウラニルイオンの水和数は5であることが示唆されていることから、本研究では水和数4, 5および6のウラニルイオンの計算をおこなった。

計算の対象としたウラニル水和物を以下に説明する。まず水和水5つが配位した  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  を考え、以下の3種類の構造の比較を行った。(1) 5つの水和水がウラニルイオンの第一水和圏にすべて配位、(2) 4つの水和水が第一水和圏に配位、1つの水和水が第二水和圏に配位、第二水和圏の水はウランに直接結合、(3) 4つの水和水が第一水和圏

に配位、1つの水和水が第二水和圏に配位、第二水和圏の水は第一水和圏の水に水素結合。水和水6つが配位した  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  も考え、同様に3種類の構造の比較を行った。(1) 6つの水和水がウラニルイオンの第一水和圏にすべて配位、(2) 5つの水和水が第一水和圏に配位、1つの水和水が第二水和圏に配位、第二水和圏の水はウランに直接結合、(3) 5つの水和水が第一水和圏に配位、1つの水和水が第二水和圏に配位、第二水和圏の水は第一水和圏の水に水素結合。

本研究で、水和数4、水和数5、水和数6の3種類のウラニルイオンのエネルギーを直接比較しなかったのは以下のような理由による。まず、量子化学計算による溶液中の分子のエントロピーの計算は、いろいろと議論の残るところである。しかしながら、実際に重要なのは計算されたエントロピーの絶対値ではなく、反応前後のその差の値である。したがって、反応前後でエントロピーの変化がないような系を選ぶことで、エントロピーの計算値の不正確さに起因する誤差を最小におさえることができる。

表1に、溶液中における Gibbs 自由エネルギー、およびそれに基づく解離エネルギーの計算値を示す。この表より、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^*$ 、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^{**}$ 、の中では  $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、が最も低い解離エネルギーをもち、最も安定であることが示された。したがって、溶液中では水和数が4であるより5であるほうが安定であることがわかる。同様に  $\text{UO}_2^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^*$ 、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^{**}$  の比較からは  $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^*$  が最も低い解離エネルギーをもち、したがって最も安定であることが示された。このことから溶液中では水和数6よりも水和数5が安定であることがわかる。以上の結果から、摂氏25度の常温常圧の条件下ではウラニルイオンの水和数は5が最も安定であることが示された。

#### 4. Th(IV)の水和挙動の量子化学計算

Th(IV)イオンは、高い実効電荷を有することから、水和の傾向が強く現れる。本研究では、 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$  の量子化学計算を行い、最も安定な水和数を求めることを試みた。

計16種類のTh(IV)のクラスター  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$  ( $n=6, 8, 9, 10, 12$ ) について計算を行った。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{O})_h]^{4+}$  ( $n$ =第一水和圏,  $h$ =第二水和圏)の結合エネルギーの計算結果を表2に示す。

表1  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$  クラスターの気相中および液相中での結合エネルギー (kcal/mol)

Urnayl ion	$\Delta E$ (g)	$\Delta E$ (aq)
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-353.1	-58.3
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	-341.5	-46.6
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^{**}$	-353.5	-54.9
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-349.9	-34.8
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	-364.5	-48.9
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^{**}$	-374.1	-56.3

\* 4つの水和水が第一水和圏に配位、1つの水和水が第二水和圏に配位、第二水和圏の水はウランに直接結合\*\* 4つの水和水が第一水和圏に配位、1つの水和水が第二水和圏に配位、第二水和圏の水は第一水和圏の水に水素結合

表2  $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{O})_h^{4+}$  クラスターの結合エネルギー

n+h	Clusters	$\Delta E$ (g)	$\Delta E$ (aq)
8	$\text{Th}^{4+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{T}_h)$	-724.12	-121.09
	$\text{Th}^{4+} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-742.38	-160.32
	$\text{Th}^{4+} \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{2d})$	-747.26	-163.11
9	$\text{Th}^{4+} \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{C}_{4v})$	-785.23	-148.73
	$\text{Th}^{4+} \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{3h})$	-777.02	-144.65
	$\text{Th}^{4+} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{C}_{2v})$	-789.47	-136.32
10	$\text{Th}^{4+} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{T}_h)$	-782.44	-134.51
	$\text{Th}^{4+} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{2d})$	-820.09	-143.44
	$\text{Th}^{4+} \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{C}_{4v})$	-815.33	-157.92
	$\text{Th}^{4+} \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{4d})$	-804.71	-157.22
	$\text{Th}^{4+} \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{5d})$	-756.07	-119.27
12	$\text{Th}^{4+} \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-888.09	-173.57
	$\text{Th}^{4+} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-894.31	-165.88
	$\text{Th}^{4+} \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{4d})$	-872.56	-173.28
	$\text{Th}^{4+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{2d})$	-801.53	-123.36
	$\text{Th}^{4+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{2h})$	-820.09	-122.94

溶液中での結合エネルギーの比較から、水和数 9 で  $C_{4v}$  対称を持つクラスターが最も低い結合エネルギーを有し、最も安定であることがわかる。しかし、水和数 9 と水和数 10 のクラスターでの結合エネルギーの差は小さいこともわかる。たとえば、クラスター”9+1”とクラスター”10”の結合エネルギーの差は、0.70kcal/mol にすぎない。また、クラスター”10+2”とクラスター”9+3”のエネルギーの差も 0.29kcal/mol に過ぎない。このことから、水和数 9 と水和数 10 の安定性の違いというのは、室温での  $kT$  と同じくらい小さいものであり、Th(IV)の水和数は 9 と 10 の間であるということが出来る。これは、実験により得られている水和数 9~11 とほぼ一致を見る結果である。一方、気相中の結合エネルギーを用いて評価した場合、水和数 8 が最も安定であるということもわかり、水和数の評価にあたっては、溶媒和エネルギーやエントロピーの効果も含めて考えることが重要であることがわかる。

### 5. Th(IV)水和物および加水分解物の水和水交換反応

Th(IV)水和物および加水分解生成物の水和水交換反応のメカニズムについて調べた。解離機構(D)、交換機構(I)、会合機構(A)すべての可能性を考えて計算を行った。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (式 1~3)、 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  (式 4~6)、 $[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  (式 7~9)

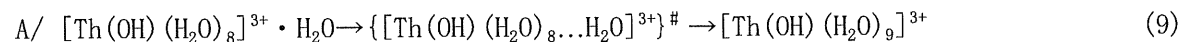
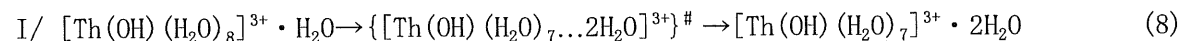
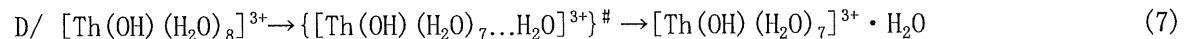
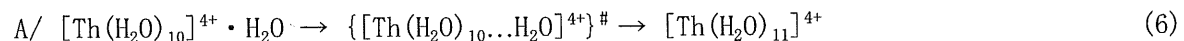
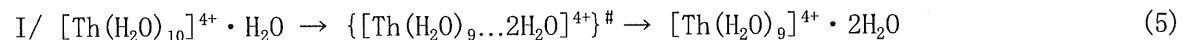
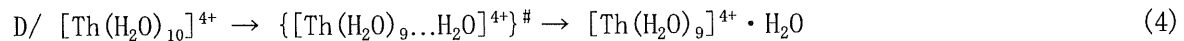
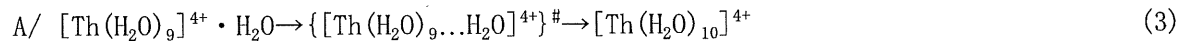
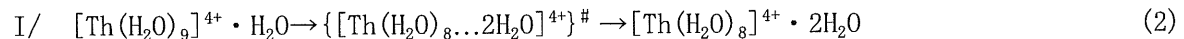
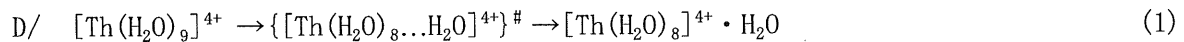


表 3  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  and  $[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ の水和水交換反応の活性化エネルギーおよび Th-O 結合距離の変化 $\Delta\Sigma d(\text{Th}-\text{O})$

化学種	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta\Sigma d(\text{Th}-\text{O})$ (Å)
$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ (reactant)	0	0
$\{[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9 \dots (\text{H}_2\text{O})]^{4+}\}^\ddagger$ (D)	3.06	0.351
$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (D-intermediate)	1.68	1.220
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ (reactant)	0	0
$\{cis-[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7 \dots (\text{H}_2\text{O})]^{3+}\}^\ddagger$ (D)	6.97	0.741
$\{cis-[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (D-intermediate)	1.90	1.414
$\{trans-[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7 \dots (\text{H}_2\text{O})]^{3+}\}^\ddagger$ (D)	7.40	0.830
$[\text{trans-}[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (D-intermediate)	4.00	1.469
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (reactant)	0	0
$\{trans/trans-[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7 \dots 2\text{H}_2\text{O}]^{3+}\}^\ddagger$ (I)	6.60	0.872
$trans/trans-[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (I-intermediate)	3.48	1.449

ここでは、Gibbs 自由エネルギー変化 $\Delta G_{298}^\ddagger$ を活性化エネルギーとした。最も反応が進行しやすい交換機構(A,I,D)が最も低い活性化エネルギーを有するものと考えられる。反応物、生成物、および中間体は負の振動数を持たず、遷移状態は負の振動数を一つ持つものとして定義された。

今回用いた計算理論(密度汎関数法)では、 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ の遷移状態を確認することはできず、したがって、 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ の水和水交換機構を明らかにすることはできなかった。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ と $[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ について、計算された活性化エネルギー $\Delta E^\ddagger$ および Th-O 結合距離の変化 $\Delta \Sigma d(\text{Th}-\text{O})$ を表 3 に示す。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ の D 機構に基づく水和水交換反応では(式 4)、 $\Delta \Sigma d(\text{Th}-\text{O})$ は 0.351 Å と求められた。この値が正の値を取ることから、 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ は D か  $I_d$  のメカニズムを持つものと考えられる。しかし、本研究では式 5 の反応の遷移状態 $\{[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9 \dots 2\text{H}_2\text{O}]^{4+}\}^\ddagger$ を正しく求めることができなかった。したがって、D か  $I_d$  か区別することはできなかった。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ の水和水交換はおそらく D 機構に基づくものと考えられる。その活性化エネルギーは 3.06kcal/mol であった。 $[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ の D 機構に基づく水和水交換反応について、2つの遷移状態に関して計算を行った。一つは、脱離する水が水酸基にたいしてシス位にあるもの、もう一つはトランス位にあるものである。それぞれについて、活性化エネルギーを計算した結果、6.97kcal/mol、7.40kcal/mol となった。このことから、シス位にある方が、D 機構で交換反応を起こしやすいことがわかる。 $\Delta \Sigma d(\text{Th}-\text{O})$ は 0.741 Å と求められた。次に I 機構に基づく交換反応を調べた。式 8 の遷移状態 $\{[\text{trans}/\text{trans-Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7 \dots 2\text{H}_2\text{O}]^{3+}\}^\ddagger$ において、第 2 水和圏の水分子が第一水和圏に入ろうとする傾向は見られなかった。したがって、 $I_d$ 機構による交換は起こらないものと考えられる。

## 6. Th(IV)水和物の分子動力学計算

4 価トリウムイオンのような高い電荷を有するイオンにおいては、第一水和圏の水分子と強く分極を起こす。しかし分極の効果を定量的に取り込んで分子動力学(MD)計算を行うのは容易ではない。本研究では、「水和イオンモデル」を用いて、 $\text{Th}^{4+}$ イオンの MD 計算を行うことを試みた。このモデルでは、 $\text{Th}^{4+}$ イオンの代わりに $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ や $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ をカチオンとして取り扱う。本研究では、第二水和圏の水分子の数、水和水交換メカニズム、および水分子の交換速度定数などを調べた。さらに、それらに及ぼす Cl<sup>-</sup>濃度や温度の影響を調べた。

MD 計算には AMBER6.0 プログラムを用いた。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ と $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ の電荷の計算には ESP 法を用いた。Th と第一水和圏の水分子の H の LJ パラメータは 0 とし、第一水和圏の水分子の O の LJ パラメータは  $R_{O_T}^* = 2.0 \text{ \AA}$  and  $\epsilon_{O_T} = 0.08 \text{ kcal/mol}$  とした。MD 計算の際に、溶質(ここでは $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ か $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ )の位置を固定しておこなった。周期境界条件を用い、0.2 フェムト秒きざみで 1atm の条件で 1500 ピコ秒の MD シミュレーションを行った。

いくつかの異なる Cl<sup>-</sup>濃度、および異なる温度での MD シミュレーションの結果を表 4、表 5 に示す。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ では、Cl<sup>-</sup>濃度が 0.39M から 4.57M にあがると、配位する Cl<sup>-</sup>の数が 0.0 から 5.6 に増加し、また配位する O の数も 15.7 へと減少する。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ では、Cl<sup>-</sup>濃度が 0.32M から 5.00M にあがると、配位する Cl<sup>-</sup>の数が 0.0 から 3.9 に増加し、また配位する O の数も 16.7 へと減少する。このことから、Cl<sup>-</sup>濃度が高くなると、Cl<sup>-</sup>分子が水分子と置き換わり、しかし全体の配位数はほぼ変わらないものと考えられる。第二水和圏の配位数は 19~21 の値を取るものと考えられる。温度の効果についても調べた。50°C および 75°C について、シミュレーションを行った。その結果、温度が上昇すると、配位数が減少する傾向

が明確に見られた。さらには、温度が高い条件では、Cl<sup>-</sup>濃度が低いうちでも Cl<sup>-</sup>が第二水和圏に入り込むことが明らかにされた。

表4 Th<sup>4+</sup>の第2水和圏のCl<sup>-</sup>濃度依存性

	Cl <sup>-</sup> (M)	$N_o$	$N_{Cl}$	$CN$	$\tau_{res}$ (ps)		Cl <sup>-</sup> (M)	$N_o$	$N_{Cl}$	$CN$	$\tau_{res}$ (ps)
[Th(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>4+</sup> +4Cl <sup>-</sup> +569H <sub>2</sub> O	0.39	18.9	0.0	18.9	423	[Th(H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ] <sup>4+</sup> +4Cl <sup>-</sup> +676H <sub>2</sub> O	0.32	20.6	0.0	20.6	5008
[Th(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>4+</sup> +40Cl <sup>-</sup> +36Na <sup>+</sup> +743H <sub>2</sub> O	2.89	19.2	0.0	19.2	340	[Th(H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ] <sup>4+</sup> +20Cl <sup>-</sup> +16Na <sup>+</sup> +676H <sub>2</sub> O	1.72	21.0	0.0	21.0	626
[Th(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>4+</sup> +50Cl <sup>-</sup> +46Na <sup>+</sup> +571H <sub>2</sub> O	4.57	15.7	5.6	21.3	306	[Th(H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ] <sup>4+</sup> +40Cl <sup>-</sup> +36Na <sup>+</sup> +604H <sub>2</sub> O	3.96	20.0	1.0	21.0	563
						[Th(H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ] <sup>4+</sup> +63Cl <sup>-</sup> +59Na <sup>+</sup> +560H <sub>2</sub> O	5.90	16.7	3.9	20.6	459

$N_o$  配位している水分子の酸素の数  $N_{Cl}$  配位しているCl<sup>-</sup>の数、全配位数は  $CN=N_o+N_{Cl}$ .

表5 Th<sup>4+</sup>の第2水和圏の温度依存性

[Th(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>4+</sup>	25 °C	50 °C	75 °C	[Th(H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ] <sup>4+</sup>	25 °C	50 °C	75 °C
$N_o$	18.9	18.7	18.0	$N_o$	20.6	19.2	18.4
$N_{Cl}$	0.0	0.0	1.0	$N_{Cl}$	0.0	1.0	1.1
$CN$	18.9	18.7	19.0	$CN$	20.6	20.2	19.5
$\tau_{res}$ (ps)	423	334	109				

$N_o$  配位している水分子の酸素の数  $N_{Cl}$  配位しているCl<sup>-</sup>の数、全配位数は  $CN=N_o+N_{Cl}$ .