

審査の結果の要旨

氏名 楊 天笑

本論文は、計算化学的手法を用いてアクチノイドイオンの水和挙動を明らかにしたものである。論文では有効内殻ポテンシャル近似を用いた密度汎関数法計算により、4価および6価のアクチノイドイオンの第1水和圏の水和数や水和水交換反応の機構を明らかにしているほか、分子動力学計算により第1・第2水和圏の水和数や水和水交換反応の機構や速度を明らかにすることを試みている。

第1章では、研究の背景が述べられている。アクチノイドイオンの地下水における移行挙動を調べるためには、アクチノイドイオンの溶液中における錯形成反応について知ることが重要であるが、そのための基礎的なデータとしてアクチノイドイオンの水和挙動が最も重要であることが述べられている。放射能を有し核燃料物質でもあるウランやトリウムについては実験を行うことは容易ではなく、したがって計算機シミュレーションを用いてシステムチックな計算を行って調べるのが有効であると本研究の動機付けを行っている。

第2章では、6価ウランイオンの水和挙動・加水分解挙動を密度汎関数法に基づく計算により調べた結果を報告している。6価ウランの溶液中での最も安定な水和数を、ウランの水和クラスターの解離エネルギーを比較することにより調べ、水和数5が最も安定であることを報告している。また、水和イオンの加水分解反応の平衡定数の計算を行い、実験値との比較を行っているほか、実験値との差が生じる原因についての考察をおこなっている。

第3章では、4価トリウムイオンの水和挙動を密度汎関数法により調べた結果を報告している。16種類の水和クラスターイオンを考え、それぞれの解離エネルギーの計算結果を比較した結果、水和数9でC_{4v}対称性を持つ水和イオンが最も安定であるとしている。ただし、水和数9のクラスターと水和数10のクラスターでは解離エネルギーの差は1kcal/mol未満であり、両者の差はほとんどないことから、実際の水和数は9か10であるとしている。また、4価トリウムイオンの加水分解反応についても調べ、4価トリウムの第4加水分解生成物の場合は水和数は4となり、トリウムの配位数は8になるとしている。さらに、この章では連続誘電体モデルを用いた溶媒（水）中での構造最適化計算も行い、溶媒効果を考慮して計算した構造は、実験値と極めて近いもの

を得られるとしている。

第4章では、4価トリウム水和イオンの水和水交換反応を調べている。4価トリウム9水和錯体および4価トリウム10水和錯体について、水和水交換メカニズム(1)解離機構、(2)交換機構、(3)会合機構、の3種類を考え、それぞれの基底状態、遷移状態、中間体を考え、活性化体積および活性化エネルギーを計算した結果、4価トリウム9水和錯体は会合機構、4価トリウム10水和錯体は解離機構で水和水交換が進むことが示されたとしている。また、4価トリウム第1加水分解生成物の9水和錯体は、解離機構で水和水交換反応が進むとしている。

第5章では、4価トリウム水和イオンの分子動力学計算の結果を報告している。トリウムと第1水和圏の構造、電荷分布およびレナード・ジョーンズポテンシャルは密度汎関数法の計算で求めた値を用いることで、4価トリウムのような高い実効電荷を持つイオンの分子動力学計算を行っている。そして、第2水和圏の構造を調べた結果、第2水和圏には約20の水分子が存在すること、そしてこの水分子の数がカウンターイオンの濃度を増やすとともに減少し代わりにカウンターイオンが第2水和圏に入り込んできて全体の配位数はやや減少することを報告している。そして、この計算結果は実験で見られる傾向と概ね一致しているとしている。また、第2水和圏の水分子の水和水交換速度やメカニズムを調べ、温度が上昇すると水和水の交換は早まること、その理由として温度上昇とともに水分子の動きが活発化することを挙げている。

第6章は結論である。本研究で得られた最も重要な成果は、閉殻系の6価ウランイオンと4価トリウムイオンの密度汎関数計算および分子動力学計算を行い、イオンの水和数や水和水の交換メカニズム・交換速度を調べたことにあるとしている。本研究で得られた計算結果は実験データと定性的な一致を見ているほか、実験では得られない結果も得られており、計算化学的手法は他のアクチノイド元素への応用が期待されるとしている。

以上のように、本研究は計算化学を用いて6価ウランイオンと4価トリウムイオンの水和挙動を明らかにしたのみならず、高酸化状態を取る他のアクチノイドイオンにも計算化学的手法が有効であることを示した研究であり、アクチノイド化学や原子力工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認められる。