

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	深澤 優人
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
<p>論 文 題 目</p> <p>DFT Study Aiming to Reveal the Mechanism of Minor Actinides/Lanthanides Separation by Solvent Extraction (溶媒抽出によるマイナーアクチノイド/ランタノイド分離機構の解明のための DFT 計算による研究)</p>			
<p>論文審査担当者</p> <p>主 査 教 授 中島 覚</p> <p>審査委員 教 授 井上 克也</p> <p>審査委員 教 授 水田 勉</p> <p>審査委員 教 授 石坂 昌司</p> <p>審査委員 准教授 片柳 克夫</p>			
<p>〔論文審査の要旨〕</p> <p>本論文は、溶媒抽出によるマイナーアクチノイド(MA)/ランタノイド(Ln)分離機構の解明のための DFT 計算による研究である。原子力発電により生じる高レベル放射性廃液には MA が含まれる。これは廃液の保管期間の長期化の原因となる。中性子照射により MA の短半減期化が試みられているが、廃液中に存在する Ln の中性子捕獲反応断面積が大きいため、両者を分離する必要がある。MA と Ln は化学的性質が似ており、その分離研究は 5f 電子の化学と 4f 電子の化学の類似性と相違点の研究にも通じる。</p> <p>第 1 章では、まず研究の背景をまとめた。これまでの溶媒抽出による MA/Ln 分離実験研究の説明を行い、そして MA/Ln 分離の計算化学的研究をまとめた。次に、Am 錯体及び Eu 錯体生成の <math>\Delta G</math> や両者の差 <math>\Delta \Delta G</math>、分子軌道重なり密度解析、BCP 解析、溶媒和効果、相対論効果等、本研究で用いた計算手法や解析法について説明した。</p> <p>第 2 章では、これまで DFT 計算を用いて配位原子(O, N, S)と Am/Eu 選択性の関係が研究されてきたが、用いた配位子の分子骨格が統一されていないので、分子骨格をクラウンエーテルにして骨格を同じにし、酸素原子を窒素原子、硫黄原子に変えて DFT 計算を行った。まず、最適の骨格の大きさを決めるために環の大きさを変えて計算し、18C6 が最適であるとした。18C6 の酸素を窒素、硫黄に変えて計算を行い、窒素が一番 Am 選択性が大きいことが分かった。酸素配位子の Cyanex-272 では Eu 選択性が報告されているので、選択性には配位原子だけでなく、生成する錯体の構造も重要であることを示した。</p> <p>第 3 章では、BTPPhen 型配位子におけるハロゲン導入効果についての DFT 計算研究を行った。BTPPhen 型配位子は Am 選択性の配位子であるが、フェナントロリン環の 5,6 位の一つ、さらに二つと臭素を導入すると Am 選択性が上昇することが報告されている。こ</p>			

の臭素導入の効果の詳細を DFT 計算により明らかにした。その結果、臭素置換により生成する錯体の不安定化が起き、Eu の方がより不安定化するために Am 選択性が増すことが説明された。次に臭素以外のハロゲンを導入した効果について検討し、電気陰性度が大きいハロゲンを導入すると Eu が Am より不安定になり、Am 選択性が上昇することが分かった。その詳細をフェナトロリン部分とトリアジン部分に分けて電子的な効果を BCP 解析により検討した。

第 4 章では、様々な置換基を用いてその効果をさらに検討した。すなわち、置換基効果を誘起効果と共鳴効果に分け、さらにそれらが電子供与的か電子求引的かに分けて検討した。その結果、電子求引的な置換基を導入すると第 3 章のような変化が起きて Am 選択性が上昇することが分かった。一方、電子供与的な置換基を導入すると  $\Delta G$  は負の方向に移動して安定化するが、その安定化は Am の方が Eu に比べて大きくなり、Am 選択性が上昇することが分かった。特に電子求引的な誘起効果と強い電子供与的な共鳴効果を持つアミノ基の導入で Am 選択性が上昇した。

第 5 章では、骨格構造の効果と置換基導入による配位原子周りの電子的効果の変化による Am 選択性の上昇について全体を総括した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。