

学位論文要約

題目 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)

氏名 深澤 優人

原子力発電により生じる使用済核燃料の、再処理後の廃液は高レベル放射性廃液(HLLW)と呼ばれる。HLLW 中にはマイナーアクチノイド(MA)と呼ばれる非常に長い放射能半減期を持つ核種が含まれており、廃液の保管期間の長期化の原因となっている。廃液の保管期間を短縮するため、HLLW に対する中性子線照射により、MA を短寿命核種に変換する「核変換」が試みられているが、廃液中に同時に含まれるランタノイド(Ln)は、MA よりも存在比が大きく、また中性子線との反応断面積も大きいいため、MA に対する中性子線照射を阻害する性質がある。したがって、効率的な核変換のため、MA とランタノイドは事前に分離されている必要がある。分離の方法として有力視されているのが溶媒抽出法である。溶媒抽出法では、抽出剤と呼ばれる有機配位子が特定の金属イオンに対し優先的に配位する反応を利用しており、先行研究においては様々な種類の抽出剤が開発されている。また、開発された抽出剤に関して、それらと抽出対象の金属イオンが成す錯体について量子化学計算を用いた研究も盛んにおこなわれている。本研究では、研究対象として2つの形態の抽出剤に着目し、密度汎関数法による量子化学計算 (DFT 計算) を用いた解析を行った。

第 I 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 分離の実験的研究について説明し、次いで MA/Ln 分離の計算化学的研究についてまとめた。続いて、代表的な MA であるアメリシウム(Am)錯体及び代表的な Ln であるユウロピウム(Eu)錯体の生成 Gibbs エネルギー(ΔG)、両者の差 $\Delta\Delta G$ 、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。

第 II 章では、分子骨格を統一した場合の配位原子(O、N、S)と Am/Eu 選択性の関係についての計算研究を論じた。本研究では、これまで DFT 計算を用いて配位原子と選択性について研究する際、用いる配位子の分子骨格が統一されていなかった点に着目し、統一された分子骨格としてクラウンエーテルを採用し、クラウンエーテルの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(12C4, 15C5, 及び 18C6)Eu 錯体の生成 ΔG を計算し、18C6 が最適であるとした。次に、環の大きさを 18C6 に固定して、酸素原子を窒素原子、硫黄原子に変えて DFT 計算を行った。エネルギー解析の結果、3つのクラウンエーテルはすべて Am 選択性を示した。また、そのうち窒素クラウンエーテルでは特に高い錯生成能と Am 選択性を持つことが示唆された。Bond Critical Point(BCP)解析の結果、Am と配位原子の間には Eu との間よりも高い

共有結合性があることが示唆され、その傾向は硫黄クラウン、窒素クラウンで顕著であることが示された。自然密度解析(NPA)、分子軌道重なり密度(MOOP)解析の結果、Amのf軌道と配位原子の間には結合的相互作用と反結合的相互作用があり、反結合的相互作用は酸素、窒素、硫黄の順に減少することが示された。これより、Am/Eu選択性は、配位原子だけでなく配位構造も重要であることを示した。

第III章では、2つ目の研究である、BTPhen型配位子にハロゲン置換基を導入した抽出剤について論じた。先行研究では、BTPhen型配位子の5-,6-位に臭素を導入した系ではBTPhen型配位子のAm分離能が大幅に上昇することが報告されている。しかしながら、その原因は知られていない。そこで本研究では、臭素やその他のハロゲンを導入した場合に抽出能や分離能に起きる変化を、量子化学計算により解析した。研究は2段階に分けて実施し、1段階目では臭素置換数が異なる場合について、2段階目では各種のハロゲンを導入した場合について解析を行った。1段階目の解析の結果、先行研究の報告通り、臭素置換数が多い系ほど高いAm選択性を持つことが示された。すなわち、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。2段階目の解析の結果、電気陰性度が大きい置換基を導入するほど高いAm選択性を発揮できる可能性が示された。すなわち、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解析等により検討した。

第IV章では、BTPhen型配位子に多様な種類の置換基を導入した抽出剤について論じた。ここでは、第III章のハロゲンに加えて、メチル基、シアノ基、アミノ基を置換基として導入したBTPhen型配位子について解析を行った。その結果、電子求引的な誘起効果と電子供与的な共鳴効果を併せ持つ置換基の導入でAm選択性が向上する可能性が示された。すなわち、電子求引的な置換基を導入すると第III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 ΔG 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。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解析等により検討した。

第V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。