

マイナーアクチノイド回収用抽出剤 HONTA の電子構造の解析 Investigation of the electronic structure of HONTA for minor actinide recovery

宮崎康典^{1,*}, 足立純一², 下條竜夫³, 星野正光⁴

¹ 日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村 4-33

² 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設

〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³ 兵庫県立大学 播磨理学キャンパス

〒678-1297 兵庫県赤穂郡上都町光都 3-2-1

⁴ 上智大学

〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1

Yasunori Miyazaki^{1,*}, Jun-ichi Adachi², Tatsuo Gejo³, Masamitsu Hoshino⁴

¹Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Japan Atomic Energy Agency

4-33 Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1194, Japan

²Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,

1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³Harima Rigaku Campus, University of Hyogo

3-2-1 Kouto, Kamigori-cho, Akou-gun, Hyogo, 678-1297, Japan

⁴Sophia University

7-1 Kioicho, Chiyodaku, Tokyo, 102-8554, Japan

1 はじめに

核燃料の燃焼で生じる長寿命核種や発熱性核種のマイナーアクチノイド (MA(III); Am, Cm) を再処理で分離回収し、MA 含有燃料に調製後、高速炉や加速器駆動システムで消滅処理する「分離変換」は、放射性廃棄物の減容化及び有害度低減に向けた有効な対策として、世界各国で積極的に技術開発が行われている。日本原子力研究開発機構では、図 1 (a) に示す N,N,N',N'',N'''-hexaoctylnitrioltriacetamide の MA に対する高い選択性に注目し[1-2]、高レベル放射性実廃液からの分離試験において、>99.9%の Am 回収を達成した[3]。

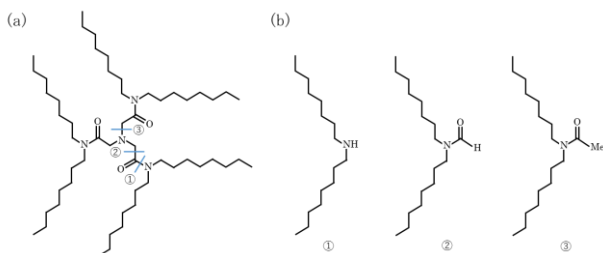


図 1 : (a) HONTA、(b) 主要な分解物の分子構造

しかし、上記分離プロセスを工学規模で行うには、廃溶媒の処理、分離装置の運転コストや抽出剤の放

射線分解等の課題が残されている。特に、放射線分解は、引火性・発火性の低分子を発生させるだけではなく、相分離性を悪化させる等、その生成挙動は機器設計や安全性において非常に重要である。図 1 (b) に主要な分解物の分子構造を示す。

過去の報告から、HONTA の放射線分解に係る初期反応は、希釈溶媒であるノルマルドデカンのラジカルカチオン化と HONTA を介した電子移動が示唆されている。図 2 に分解経路の予想を示す。この放射線分解機構を明らかにするには、ラジカルカチオン HONTA (HONTA^{•+}) や分解物だけではなく、中間体のエネルギー計算を行うとともに、経路探索によって、円錐交差や交換交差等の検証が求められる

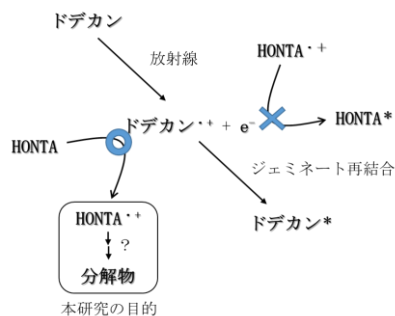


図 2 : HONTA の分解予想経路

また、溶媒抽出では、硝酸溶液との接触によって、放射線分解が阻害されることが知られている[4]。パルスラジオリシス実験から、放射線エネルギーが高濃度 HNO_3 の電離に使用され、溶質への寄与が低下するためと考察されているが、プロトン付加によって電子状態間の交差等が変化したとも考えられる。

そこで、本研究では、HONTA の電子的構造に関する知見を得るため、HONTA や HONTA-HNO_3 の光電子スペクトルを取得し、イオン化エネルギーを決定するとともに、量子化学計算の軌道解析による分解経路を予察した。

2 実験

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設 BL-20A で光電子を測定した。HONTA や 0.01 M 硝酸溶液との振とう操作後に分取した HONTA-HNO_3 を塗布した金板を真空チャンバーに装荷し、真空引きを行った後、放射光照射で放出される光電子を高分解能電子分光装置 Scienta R4000 で検出した。

HONTA は構造自由度を高く、多様な分子構造が可能であるため、計算コストの低減に密度汎関数 B3LYP 及び基底関数 6-31+G(d) で構造最適化や状態密度計算を実施した。また、硝酸系ではアミド基側鎖をメチルに置換した HMNTA の計算を実施した。

3 結果および考察

図 3 に HONTA と HONTA-HNO_3 錯体の光電子スペクトルをそれぞれ示す。21 eV の真空紫外光を入射して放出される光電子の運動エネルギーを横軸に、ピークの立ち上がりを考慮して、HONTA と HONTA-HNO_3 錯体のイオン化エネルギーを 8.1 eV と 7.6 eV と決定した。

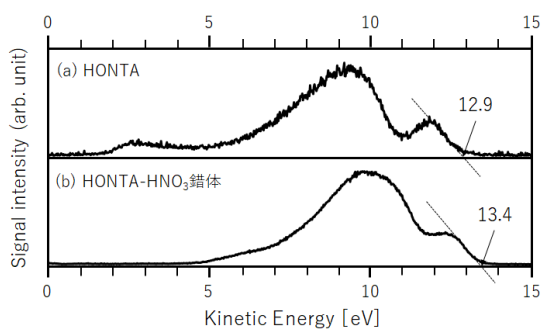


図 3 : (a)HONTA と (b) HONTA-HNO_3 の光電子スペクトル

図 4 に HONTA の分子軌道を示す。HOMO は中心窒素原子の対電子が形成する σ 軌道、LUMO はその反対側に広がる σ^* 軌道であり、他のアミン誘導体の分子軌道と一致した。一方で、電子遷移エネルギーは 4.99 eV と低く見積もられたが、本計算手法は電子

相関が考慮されていない密度汎関数法であることから妥当といえる。

また、分子軌道から、LUMO+4 は中心窒素元素と隣接する炭素元素の間に σ^* 軌道を形成するため、ラジカルカチオン状態からの緩和過程において、LUMO+4 と交差することで結合解離が起きると予想される。

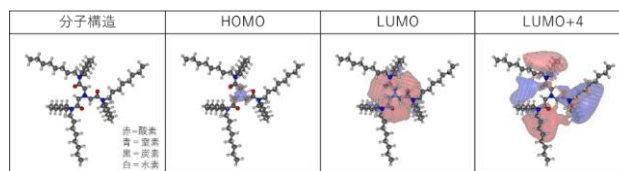


図 4 : HONTA の分子構造、HOMO 軌道、LUMO 軌道、LUMO+4 軌道

図 5 に酸付加した HMNTA (または $[\text{HMNTA-H}]^+$) の HOMO 軌道と LUMO 軌道をそれぞれ示す。中心窒素原子の対電子に起因する σ 軌道が消失した。また、HMNTA に対する酸付加によって、 $[\text{HMNTA-H}]^+$ は HMNTA に比べて電子基底状態がより安定になるため、イオン化しやすい傾向が得られた。今後、 NO_3^- との分子間距離等に係る HONTA-HNO_3 錯体の構造を明らかにし、耐放射線性の向上について、イオン化や状態間の交差等、電子的構造の観点から議論する。

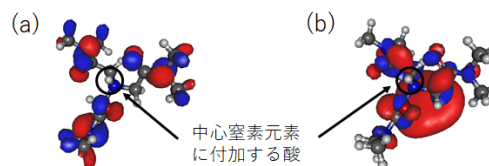


図 5 : $[\text{HMNTA-H}]^+$ の (a)HOMO 軌道と (b)LUMO 軌道

4 まとめ

真空紫外光を用いた HONTA や HONTA-HNO_3 錯体のイオン化実験を行い、光電子スペクトルを取得するとともに、イオン化エネルギーを 8.1 eV と 7.6 eV とそれぞれ決定した。また、量子化学計算で求めた HONTA や $[\text{HMNTA-H}]^+$ の基底状態における最安定構造から、放射線分解に寄与する分子軌道を調査した。

今後、アミド基側鎖の影響を排除した HMNTA を用いた基礎実験を行い、電子構造に関する情報を取得するとともに、HONTA と比較し、分解機構への寄与を明らかにする。

参考文献

- [1] Y. Sasaki *et al.*, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **32**, 179 (2014).
- [2] A. Bhattacharyya *et al.*, *Dalton Trans.*, **46**, 16631 (2017).
- [3] Y. Ban *et al.*, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **37**, 489 (2019).
- [4] C. A. Zarzana *et al.*, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **33**, 431 (2015).

* miyazaki.yasunori@jaea.go.jp