

HONTA と硝酸の水和錯体の光電子分光実験

The Photoelectron Spectroscopic Study of the Hydrated Complex of HONTA+HNO₃

宮崎康典^{1,*}, 足立純一², 益田遼太郎³, 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, Ryotarou Masuda³, 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

原子炉内ウラン燃料の燃焼による高次化で生じるマイナーアクチノイド (MA; Am, Cm) は、半減期が長く、発熱性のため、使用済燃料の再処理で発生する放射性廃棄物の処分に多大な影響を及ぼす。日本原子力研究開発機構では、ガラス固化前の再処理高レベル放射性廃液から MA を分離回収し、高速炉や加速器駆動システムによって、安定核種や短寿命核種に変換する「分離変換」の研究開発を行っている。MA 分離では、溶媒抽出法を基本とした新規抽出剤を開発している。このうち、N, N, N', N', N'', N'' - hexaocetyl nitrilotriacetamide (以降「HONTA」という。)に注目したプロセスを検討しており[1]、実廃液を用いた試験室規模の検証実験では 94.9% の Am 回収を達成した[2]。図 1 に NTA アミドの基本骨格を示す。HONTA は R がオクチル基の場合である。

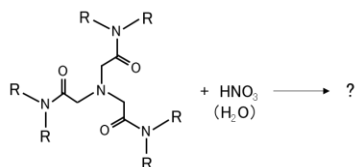


図 1 NTA アミドの分子骨格

R = octyl (HONTA), R = methyl (HMNTA)

分離プロセスの実用化には、放射線分解に係る課題 (e. g. 放射線分解生成物の除去や使用済抽出剤の再利用等) が多く残されている。HONTA のラジ

オリシス実験から、希釈溶媒 n-ドデカンを介した放射線分解初期反応が示唆された[3]。我々は、HONTA の光電子分光実験から、n-ドデカンと HONTA のイオン化エネルギーを比較し、電子移動が妥当であることを示した (益田遼太郎ほか、日本原子力学会 2021 年春の年会)。一方で、新規抽出剤は、硝酸とのコンディショニングで形成する有機相中の水和錯体が放射線分解を阻害する結果が得られている[4]。放射線が HNO₃ の電離を促進し、新規抽出剤に与えるエネルギーが低下するためとされているが、プロトン付加した新規抽出剤の電子構造や解離性ポテンシャル曲面が変化したとも考えられる。

本研究では、有機相に形成する [(HONTA) (HNO₃) (H₂O)_n] (以降「HONTA+HNO₃」という。)の光電子分光実験を行い、スペクトルパターンを取得するとともに、量子化学計算で構造最適化した HMNTA+HNO₃ (図 1 の R がメチル基) の状態密度スペクトルと比較した。また、分子軌道から、HNO₃ 付加による影響を考察した。

2 実験

光電子分光実験は、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 で行った。HONTA 単体及び HONTA と 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M 硝酸との振とう後に分取した HONTA+HNO₃ を塗布した金板を真空チャンバーに装荷し、真空引き後、放射

光照射で放出される光電子の運動エネルギーを高分解能電子分光装置 Scienta R4000 で検出した。

計算コストが高い HONTA ではなく、アミド基側鎖をメチル基にした HMNTA を検討した。HMNTA、HMNTA+H⁺、HMNTA+HNO₃ の構造最適化は、量子化学計算ソフト Gaussian09 を用いて、計算レベル B3LYP/6-31+G(d) で行った。各分子構造で基準振動解析を行い、振動数に虚数のない、少なくとも安定配座であることを確認した上で、状態密度スペクトル (半値幅 1 eV) を取得した。

3 結果および考察

図 2 に、HONTA と、異なる硝酸濃度と振とう後に分取した HONTA+HNO₃ に対し、30 eV の真空紫外光照射によって放出した光電子の運動エネルギーをそれぞれ示す。酸濃度に係わらず、HONTA+HNO₃ のスペクトルパターンに大きな変化は見られず、HONTA と類似したものが得られた。また、イオン化エネルギーはどれもほぼ同じと予想された。

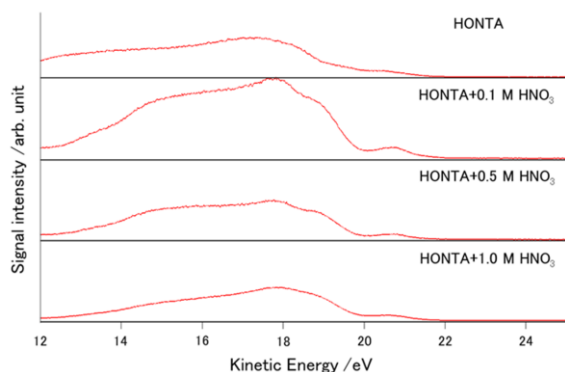


図 2 HONTA と HONTA+HNO₃ から放出された電子の運動エネルギー (30 eV の放射光照射後)

図 3 に HMNTA、HMNTA+H⁺、HMNTA+HNO₃ の分子構造と状態密度スペクトルをそれぞれ示す。プロトンの位置を緑丸でハイライトしている。HMNTA+H⁺ と HMNTA+HNO₃ のアミン N と水素結合する H の距離はそれぞれ 1.038 Å と 1.086 Å であり、NO₃⁻ によるプロトン引き込みが見られた。

H⁺ や HNO₃ を付加しても基本的な状態密度スペクトルのパターンは HMNTA と同じであるが、ピークを形成する状態数が異なる結果が得られた。

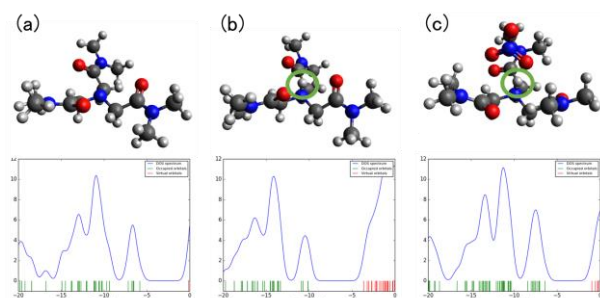


図 3 (a)HMNTA、(b)HMNTA+H⁺、(c)HMNTA+HNO₃ の分子構造と状態密度スペクトル

表 1 に HMNTA、HMNTA+H⁺、HONTA+HNO₃ の占有軌道 (HOMO) と非占有軌道 (LUMO) を 4 つ可視化した。HNO₃ の接近によって、HMNTA の分子軌道が大きく変化した。中心アミンと水素結合している H⁺ はどの非占有軌道でも影響を受けにくく、放射線照射後でも、H⁺ を残したまま、NO₃⁻ が解離し、文献の通り、NO₃⁻ のラジカル化を引き起こすと考えられる。

表 1 HMNTA、HMNTA+H⁺、HONTA+HNO₃ の分子軌道

	HMNTA	HMNTA+H ⁺	HMNTA+HNO ₃
LUMO+1			
LUMO			
HOMO			
HOMO-1			

4 まとめ

HONTA+HNO₃ の光電子分光実験を行い、アミド基側鎖を簡略化した HMNTA+HNO₃ の水和構造と比較した。HNO₃ との錯体構造の分子軌道から、放射線エネルギーは HONTA+H⁺ と NO₃⁻ の解離や、NO₃⁻ のラジカル化によって消費されることを示唆した。

謝辞

本研究は、科研費 (20H02672) の助成を受けて実施した成果の一部である。また、放射線分解に係る様々な御助言をいただいた原子力機構 樋川智洋研究員に、この場をお借りして御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Sasaki, et al, *Chem. Lett.*, **42**, 9192 (2013)
- [2] Y. Ban et al., *Solvent. Extr. Ion Exch.*, **37**, 489 (2019).
- [3] T. Toigawa et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 1343 (2021).
- [4] Yulia V. Serenko et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **328**, 1319 (2021).

成果

益田遼太郎、大高咲希、下條竜夫、竹内佐年、足立純一、星野正光、樋川智洋、宮崎康典、佐野雄一、竹内正行、マイナーアクチノイド分離用抽出剤 HONTA の電子構造に関する研究、日本原子力学会 2021 年春の年会、オンライン開催、2021 年 3 月 18 日、2H12

* miyazaki.yasunori@jaea.go.jp