

マイナーアクチノイド回収のモデル抽出剤 HMNTA の光電子分光研究 Study on the photoelectron of HMNTA as a model extractant for MA 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

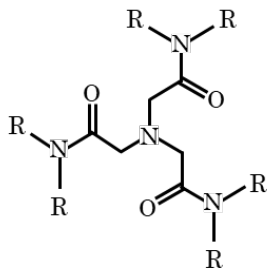
⁴Sophia University

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

1 はじめに

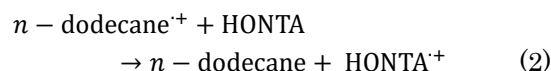
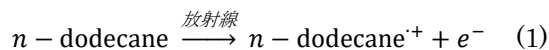
核燃料サイクルの確立に当たり、使用済燃料再処理で発生する高レベル放射性廃棄物の処理処分が課題となっている。日本原子力研究開発機構では、放射性廃棄物の減容化および有害度低減に向けて、長寿命核種や発熱性核種を含むマイナーアクチノイド (MA; Am, Cm) を再処理廃液から分離回収し、MA 含有燃料に調製後、高速炉や加速器駆動システムで安定核種等に変換する「分離変換」に係る研究・技術開発を進めている。MA 分離技術は、再処理 PUREX を基本として、リン酸トリブチルに代わる新規抽出剤が開発されてきた。例えば、*N,N,N',N',N'',N''*-hexaocetyltriacetamide (HONTA) が挙げられる[1]。*n*-dodecane に希釈後の有機相は、再処理廃液 (水相) との良好な相分離性や化学的安定性を示し、酸濃度の変更による簡便な MA 分離が可能であることから、工学規模の導入が期待されている。

図 1: NTA の基本骨格
HMNTA (R = メチル基)
HONTA (R = オクチル基)



ただし、分離プロセスを工学規模で行うには、廃溶媒処理や新規抽出剤の放射線分解等の課題が残されている。特に、放射線分解は低分子化を促し、引火点や発火点の低下だけではなく、相分離性の悪化等を引き起こすため、その分解挙動は機器設計や安全性において非常に重要である。

過去に行われたラジオリシスの実験報告から、HONTA の放射線分解に係る初期反応は、*n*-dodecane の電離と HONTA との電荷移動が考えられている[2]。式(1)-(2)に分解初期の反応式を示す。



式(2)の電荷移動は、*n*-dodecane と新規抽出剤のイオン化エネルギーの相対値でしばしば説明されるが、実験データは得られていない。本課題では、HONTA のモデル分子である HMNTA (図 1; R = メチル基) を合成し、加熱気化による真空導入と真空紫外光を用いた光電子分光実験を行った。また、Global Reaction Route Mapping (GRRM) で HMNTA の電子基底 (S_0) 状態のコンフォメーションを探索すると

もに、Gaussian09 で電離 (D_0) 状態の構造最適化を行い、イオン化に伴う分子構造の違いを比較した。

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 で光電子分光実験を行った。HMNTA を装荷した加熱気化ノズル (図 2) を光電子分光装置 Scienta R4000 に取り付け、真空引きを行うとともに、373 K に到達するまで徐々に加熱し、約 6 時間保持した。蒸気出口付近の HMNTA に真空紫外光 30 eV を照射して放出する光電子の運動エネルギーを検出した。

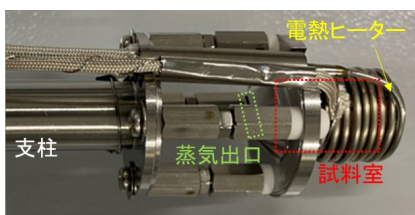


図 2 : 加熱気化ノズルの外観

S_0 状態のコンフォメーション探索は、AFIR/B3LYP/6-31G(d) の計算レベルで、人工力 100 kcal/mol を付与することで検討した。また、得られたコンフォメーションの初期座標で垂直遷移エネルギー (VIE) を計算した。 D_0 状態の構造最適化は、上記手順で得られたコンフォメーションを初期座標として、B3LYP/6-31G(d) の計算レベルで行った。その際、基準振動解析で振動モードに虚数がないことを確認した。

3 結果および考察

図 3 に、加熱気化 HMNTA に対する真空紫外光 (30 eV) 照射で得られた光電子の運動スペクトルを示す。ここで、* は HMNTA の熱分解で生成した CO_2 や NH_3 等である [3]。運動エネルギーで区別すると、20.6 eV (半値幅 1.0 eV) のピークは束縛エネルギーの低い不対電子、 >18 eV のブロードなピークは σ 電子とそれぞれ考えられる。また、ピークの立ち上がりから、HMNTA のイオン化エネルギー 7.8 eV が得られた。

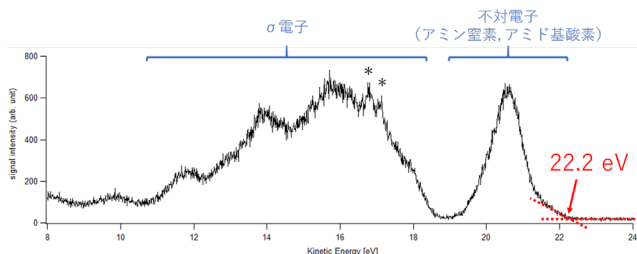


図 3 : HMNTA の光電子の運動エネルギー (実験)

図 4 に S_0 状態の代表的なコンフォメーションを 5 つ示す。このうち、No. 1, 3, 4 のコンフォメーションは分子内水素結合と立体障害のバランスがとれて

おり、比較的安定である。No. 0 は対称性が高いものの、分子内水素結合によってアミン窒素周辺で電子反発が発生し、その他よりも不安定になっている。状態密度スペクトルはコンフォメーションに依らずどれもほぼ同じ形状を示し、図 3 と類似していることから、加熱気化した HMNTA を裏付けるものである。

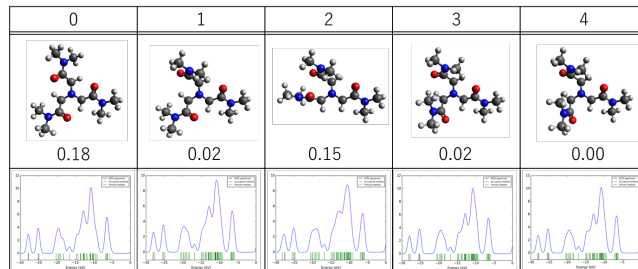


図 4 : S_0 状態のコンフォメーションと相対エネルギー (eV)、並びに状態密度スペクトル (計算)

表 1 にコンフォメーションごとの VIE をそれぞれ示す。最も安定なコンフォメーションである No. 4 は実験値とよく一致した。

表 1 コンフォメーションごとの VIE (eV)

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------|------|------|------|------|------|
| VIE (eV) | 7.22 | 7.43 | 7.44 | 7.54 | 7.61 |

図 5 には D_0 状態の分子構造と SOMO 軌道を示す。コンフォメーション No. 0 と比較すると全体的にシユリンクしており、これはアミン窒素の不対電子を 1 つ失ったためである。 S_0 状態のどのコンフォメーションを初期座標にしても同じ構造に収束するため、今後、 S_0 - D_0 の最適化構造をもとにフランク-コンドン因子を算出し、光電子スペクトルの再現を試みる。

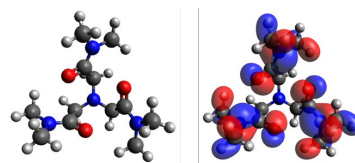


図 5 : D_0 状態の分子構造 (左) と SOMO 軌道 (右)

4 まとめ

HONTA に先駆けて、加熱気化による HMNTA の真空導入と光電子分光実験を行った。本実験結果と理論計算によって、イオン化エネルギーだけではなく、イオン化に伴う構造変化を明らかにした。

参考文献

- [1] Y. Sasaki et al., *Chem. Lett.*, 2013, 42, 91 - 92.
- [2] T. Toigawa et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 1343 - 1351.
- [3] M. J. Campbell et al., *J. Electron Spectrosc.*, 1979, 15, 83 - 90.

* miyazaki.yasunori@jaea.go.jp