

ソフトドナーによるアクチノイド元素の 選択的分離に関する理論的研究

○金子 政志¹、宮下 直¹、中島 覚²

¹ 広島大学大学院理学研究科 (〒739-8526 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号)

² 広島大学 N-BARD (〒739-8526 広島県東広島市鏡山一丁目4番2号)

【緒言】

使用済み核燃料の再処理によって生じる高レベル放射性廃棄物中のマイナーアクチノイド(Am, Cm)を選択的に分離し、核変換による処理が検討されている^[1]。溶媒抽出法を用いた研究によって、窒素や硫黄をドナー元素に持つ配位子がマイナーアクチノイドの選択的分離能を持つことが報告されてきた^{[2],[3]}。その選択的分離の起源は Am の 5f 価電子が結合に関与することによる共有結合性であると示唆されたが、計算化学的証拠はまだ報告されていない。そこで、我々は相対論的密度汎関数法を用いて、原子価領域に同じ f 電子数を持つ Eu(III)/Am(III)錯体の選択性・安定性についてアプローチを行った。

【計算】

全ての DFT 計算はプログラム"ORCA"によって行い、ゼロ次正規近似(ZORA)ポテンシャルによって scalar 相対論を考慮した。スピン・軌道相互作用は平均場モデルポテンシャル、picture change 効果によって組み込んだ。全電子相対論基底を全ての原子に割り当て、構造最適化に BP86、一点計算に BP86, B3LYP, B2PLYP 汎関数を用いた。全ての SCF 計算は非制限 Kohn-Sham 法で行い、イタレーションの前後で全電子エネルギー変化が 10^{-8} hartree 以下を収束条件とした。密度解析には、状態密度(DOS)、Mulliken の分子軌道重なり密度(MOOP)解析を用いた。計算モデルは、 $[M(H_2O)_9]^{3+}$, $[M(TPEN)]^{3+}$, $[M(Me_2PS_2)_3]^0$ (M = Eu^{III}, Am^{III}; TPEN = N, N, N', N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine, Me₂PS₂⁻ = dimethyldithiophosphinic acid)を対象とし、報告されている構造を参照した。

【結果と考察】

一点計算によって得られる錯形成反応ポテンシャルエネルギーの結果を表 1, 2 に示す。Me₂PS₂ 錯体の形成反応において B3LYP, B2PLYP で Eu 錯体より Am 錯体が安定となり、TPEN 錯体では B2PLYP のみ Am 錯体が安定となり、実験の選択性と一致した^{[2],[3]}。この結果は、汎関数の exact 交換エネルギーの割合によって錯形成安定性の評価が異なり、B2PLYP 汎関数がこの系に適していることを示唆している。また、B2PLYP による Me₂PS₂ 錯体の原子価領域の分子軌道を見てみると(図)、Am の f 軌道がドナー原子と大きく重なり合っていることが分かった。これらの結果は、Am の f 軌道が結合に関与することによる共有結合性が、Am 錯体を安定化させ、Am の選択的分離の起源であることを示唆している。本発表では、密度解析による詳細な議論も併せて報告する。

【参考文献】

- [1] G. Modolo, et al., 5th Intern. Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, 1998, p.131.
 [2] M. P. Jensen, et al., Radiochim. Acta, 2002, 90, 205.
 [3] M. P. Jensen, et al., J. Alloys Comp., 2000, 303-304, 137.

表 1 Me₂PS₂ 錯体の形成反応ポテンシャル
 $[M(H_2O)_9]^{3+} + 3Me_2PS_2^- \rightarrow [M(Me_2PS_2)_3] + 9H_2O$

Method	$E / \text{kcal mol}^{-1}$		$\Delta E_{Eu/Am} / \text{kcal mol}^{-1}$
	M=Eu	Am	
BP86	-488.2	-484.7	-3.5
B3LYP	-466.5	-471.7	5.2
B2PLYP	-463.3	-483.7	20.4

表 2 TPEN 錯体の形成反応ポテンシャル
 $[M(H_2O)_9]^{3+} + TPEN \rightarrow [M(TPEN)]^{3+} + 9H_2O$

Method	$E / \text{kcal mol}^{-1}$		$\Delta E_{Eu/Am} / \text{kcal mol}^{-1}$
	M=Eu	Am	
BP86	-30.0	-26.9	-3.1
B3LYP	-12.2	-12.2	0.0
B2PLYP	-6.6	-9.7	3.1

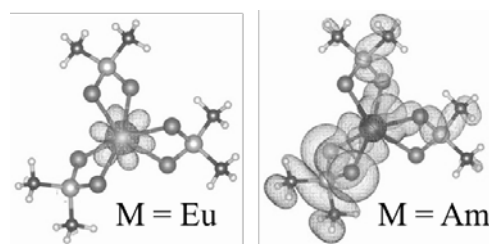


図 $[M(Me_2PS_2)_3]$ の原子価領域の分子軌道