

## 【専任教員の研究紹介】

### ランタノイド、アクチノイドの研究 中島 覚

マイナーアクチノイドとランタノイドの分離は、使用済み核燃料の再処理において重要であるばかりでなく、4f 電子と 5f 電子の違いを理解するためにも大変重要である。これまで、酸素(O)、窒素(N)、あるいは硫黄(S)原子で配位するドナー配位子を抽出剤とした際の Am/Eu 分離能が多数報告されている。また DFT 計算を用いて、抽出される錯体の電子構造を解析し、配位原子の違いによる Am/Eu 分離能の変化に関して理論的な説明も行われている。

一方、メスバウアー分光により得られるパラメータの一つである異性体シフト値( $\delta$ )は、注目している元素の結合状態を定量的に記述する。すなわち、得られた  $\delta$  値はメスバウアー効果が見られる元素の原子核位置の電子密度( $\rho_0$ )と比例関係にある。

$$\delta = a(\rho_0 - b) : a, b \text{ は定数}$$

$\rho_0$  値は量子化学計算によって求められ、実験値の  $\delta$  値は論文や教科書から引用可能である。この関係性を用いて、我々は  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{237}\text{Np}$  メスバウアー異性体シフトと DFT 計算のベンチマーク研究を行い、計算理論の妥当性を評価した。すなわち、どの汎関数を用いれば Eu, Np 化合物中の結合状態を正しく評価できるかを議論した。その結果、BP86, B3LYP, B2PLYP 汎関数の順に直線性が増加し、B2PLYP 汎関数がより優れた理論であることを示した。これまで、 $^{57}\text{Fe}$  や  $^{119}\text{Sn}$  メスバウアー異性体シフトに対するベンチマーク研究は報告されているが、この系については我々の研究が初めてである。

ランタノイド( $\text{Ln}^{\text{III}}$ )とマイナーアクチノイド(MA =  $\text{Am}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cm}^{\text{III}}$ )の化学分離は、上で記したように高レベル放射性廃棄物の安全な処理に向けた重要なプロセスである。溶媒抽出実験によって、Eu と Am の分離挙動が調べられてきた。これまでに、硫黄・窒素ドナー配位子は Am 選択的で、酸素ドナーは Eu 選択的であることが報告されてきたが、この原因はまだ分かっていない。そこで、我々は上記で示した DFT 計算を用いて、Eu / Am の分離挙動の起源を調べた。まず、Eu / Am の分離挙動の再現を試みたところ、B2PLYP 汎関数による計算は、S, N ドナーは Eu よりも Am と安定に錯体を形成し、逆に O ドナーは Eu と安定に錯形成する結果となり、実験値を再現した。また、分子軌道の重なり密度解析により、Eu / Am の f 軌道の結合性が、ドナーによって異なることが明らかとなり、この差異が Eu / Am の分離挙動を決定していることを示した(Fig. 1)。

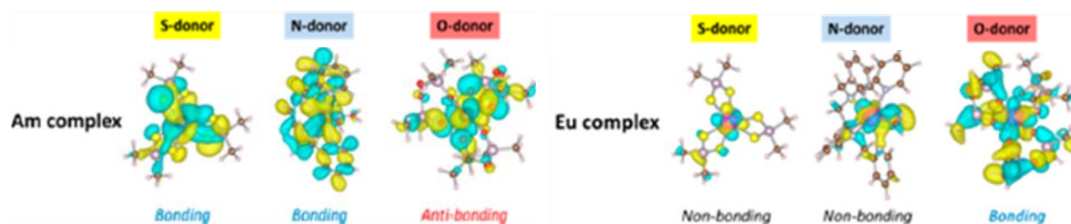


Fig. 1 Bonding types of the metal f-orbital depending on donor atoms.

ランタノイドには、Eu 以外にも様々な元素が含まれるので、その抽出挙動はイオン半径などに依存して系統的に変わる。したがって、その抽出パターンを理解はマイナーアクチノイドの分離にも重要になる。我々は、そのパターンを実験的に明らかにし、その挙動を DFT 計算により理解しつつある。さらに、マイナーアクチノイドの分離に関して実験的にも研究したいと考えている。

- 1) M. Kaneko, S. Miyashita, and S. Nakashima, *Dalton Trans.*, **44**, 8080-8088 (2015).
- 2) M. Kaneko, S. Miyashita, and S. Nakashima, *Inorg. Chem.*, **54**, 7103-7109 (2015).
- 3) M. Kaneko, S. Miyashita, and S. Nakashima, *Croatica Chemica Acta*, **88(4)** DOI: 10.5562/cca2746 (2016).
- 4) M. Kaneko, M. Watanabe, S. Miyashita, and S. Nakashima, *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **17**, 9-15 (2017).