

[ 別紙 2 ]

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 平田 勝

本論文は、相対論密度汎関数法による計算により、硝酸アクチニル錯体の電子状態を明らかにしたものである。論文では、相対論密度汎関数法を用いて6価の硝酸アクチニル錯体の電子状態を解析することにより、アクチノイド原子と周辺の配位子との化学結合状態を解明し、錯体の安定性を理論的に説明することを試みている。

第1章には研究の背景が述べられている。アクチノイド元素を高効率、高選択的に分離する技術を確立することができれば、核燃料サイクルや高レベル放射性廃棄物の処理処分に関する研究分野で格段のブレイクスルーになると考えられるため、これまでにいくつかの抽出剤が提案されている。しかしながら、電子状態計算にもとづく分子設計手法が応用されている例はなく、これまでにアクチノイド元素の分離挙動を理論的に解明された例も報告されていない。そして、本論文では相対論密度汎関数法を用いて6価の硝酸アクチニル錯体の電子状態を解析すると、本研究の位置づけを行っている。

第2章では、硝酸ウラニル2水和物の光電子分光スペクトル測定と電子状態解析についての報告を行っている。アクチノイド化合物の電子状態を実験的に調べる最も精度の高い手法は光電子分光法であることから、硝酸ウラニル2水和物のX線光電子分光スペクトルを測定し、相対論 DV-DFS 分子軌道法による計算の結果として得られる軌道エネルギーとその軌道成分から得られた実験スペクトルの理論解析を行っている。そして、価電子帯の低エネルギー側に現れる比較的強度の高いピークをウランの5f成分と硝酸イオンの酸素2p成分の混合に伴うものであると帰属をおこなっている。また、実験的に得られた6本のピークを定量的な帰属もおこなっている。

第3章では、硝酸アクチニル2水和物の電子状態の特徴について調べた結果の報告をおこなっている。具体的には、硝酸ネプツニルおよびプルトニル2水和物の電子状態を硝酸ウラニル2水和物と比較することによって、アクチノイド原子とそれに配位している水分子との化学結合の特徴および化学的安定性などを調べている。その結果、価電子帯の HOMO-LUMO 近傍以外は比較的類似した電子状態をとっており、硝酸ウラニル2水和物の HOMO-LUMO 間のエネルギーが他と比べて大きく、化学的に安定であって還元され

にくい性質を示すことを裏付けている。また、アクチノイド原子の 5f,6d 軌道は主として An=O 間の共有結合に寄与していることを、定量的に示している。

第4章では、硝酸ウラニルおよびプルトニル2水和物の構造最適化計算の結果の報告をおこなっている。相対論 DV-DFS 分子軌道法の積分精度を向上させた相対論密度汎関数法を用いて、硝酸ウラニルおよびプルトニルの水分子と酸素の原子間距離の最適化を行った結果、ウラニル、プルトニルともに比較的実験値に近いところで全エネルギーが最低になることを確認しているほか、硝酸プルトニル2水和物の水分子がプルトニル酸素と比較して非常に弱くプルトニウムに結合していることを結合エネルギー解析の原子間距離依存性を調べることによって示している。

第5章では、硝酸アクチニルとリン酸トリエチル(TEP)との錯体の電子状態と、その抽出分離特性の評価を行っている。硝酸ウラニル2TEP 錯体と中心金属を U から Np, Pu に置換した錯体の電子状態を比較することにより、原子番号の増加に伴って増える 5f 電子は原子殻内に局在化する傾向が強くなり、その結果としてアクチノイドイオンの有効電荷は原子番号の増加とともに減少する傾向があることを明らかにしている。また、Np, Pu の 5f 電子は反結合性軌道に占有される傾向が強いため、アクチノイド原子と抽出剤の酸素原子間の結合次数は  $U > Np > Pu$  の順に減少することを明らかにし、その結果、これらの有効電荷と結合次数の減少によって、 $U > Np > Pu$  の順に錯体の安定性が低下し、それに伴って抽出分配比が減少することを明らかにしている。

第6章は結論である。本研究では、相対論密度汎関数法を用いて硝酸アクチニル錯体の電子状態を調べている。そして、硝酸ウラニル2水和物の光電子分光スペクトルを定量的に解析したほか、硝酸ウラニルでは HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップが大きく、硝酸プルトニルより化学的に安定であることを明らかにし、また硝酸プルトニルではプルトニウムに結合している水分子の配位能力が弱いことを示している。また、硝酸アクチニル2TEP 錯体の化学結合状態を調べることによって、これら錯体の安定性を評価し、 $U > Np > Pu$  の順に共有結合性が低下し、化学的に不安定になることを示している。

以上のように、本研究は、相対論密度汎関数法を用いて6価の硝酸アクチニル錯体の電子状態を解析することにより、アクチノイド原子と周辺の配位子との化学結合状態を解明し、錯体の安定性を理論的に説明しており、高レベル放射性廃棄物の処理処分の化学に寄与するとことが少なくない。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。