

審査の結果の要旨

氏名： 虎石 貴

本論文は、放射性廃棄物地層処分の安全評価において重要となるフミン酸/フルボ酸(HA/FA)などの天然有機物質とランタニド/アクチニド(Ln/An)の相互作用機構を解明するために、天然有機物質のモデルとなる有機配位子とランタニド/アクチニド間における錯形成反応の機構とその構造について、多元系反応が生じる化学的条件下において評価することを目的としたものであり、全五章から構成されている。

第一章では、天然有機物の物理化学挙動に関する既往の研究、ならびに放射性廃棄物地層処分の安全評価における天然有機物質とランタニド/アクチニド(Ln/An)の相互作用機構の解明の重要性について概観しつつ、本論文の背景ならびに目的について述べられている。

第二章では、ランタニド/アクチニドとして Th^{4+} 、ならびに Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 、 Lu^{3+} を、またモデル有機配位子として Glycolate および 5-sulfosalicylate を取り上げ、錯体形成反応の化学量論性ならびに化学組成、および錯体構造についての解明が行われている。とくに Th- Glycolate 系における酸塩基滴定の結果が、3 元錯体形成反応に対する最小自乗法フィッティングを用いて解析され、溶存化学種の化学量論および安定化定数の評価が行われている。その結果、カルボキシル基によって配位した 2 元錯体と共に、2 核の 3 元錯体、および水酸化物などが同定されている。 Eu^{3+} を始めとして、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 、 Lu^{3+} と Glycolate の系も評価され、 Th^{4+} - Glycolate 系と同様の 4 核錯体の形成が明らかにされている。さらに Th-5-sulfosalicylate 錯体においても同様の成果が挙げられている。さらに、 ^1H 、 ^{13}C -NMR ならびに EXAFS や Fluoride-Probe による NMR 測定を通して、上記の化学種の組成を同定するとともに、Th- Glycolate と Th-5-sulfosalicylate の 4 核錯体の構造が決定されている。

第三章では、フェムト秒レーザーシステムによる時間分解型レーザー誘起蛍光分光法を用いて、Eu(III)-5-sulfosalicylate 系を対象に、5-sulfosalicylate の蛍光強度変化による配位子濃度の定量分析が行われ、安定度定数が評価されている。更に Eu(III)の蛍光寿命評価による配位水の配位数評価の結果から、それぞれの錯体に関する水和数と配位数が明らかにされている。

第四章では、量子化学計算により、 $\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})$ に対する F^- の配位に関して、遷移状態における構造や配位子-配位水間交換反応の過程について、遷移状態における構造と水和水の脱離の機構、さらに熱力学的定数の評価が行われた。その結果、遷移状態の構造計算から、遷移状態において UO_2^{2+} は 6 配位を取り、 F^- の進入と H_2O の第二水和圏への放出が同時に生じていることが明らかにされている。Eu-salicylate に対しても量子化学計算が適用され、レーザー蛍光分光法によって得られた結果が検証されレーザー蛍光による測定結果の妥当性が証明されている。

第五章では、本論文の総括と結論、ならびに今後の課題と展望が述べられている。

以上要するに、本論文では、ランタニドならびにアクチニドに関して有機配位子と錯体形成に関する構造評価や錯体形成反応プロセスに関する研究が実験と第一原理計算の両面から行われ、体系的に明らかにされている。これらはシステム量子工学、特に放射性廃棄物処分の安全評価に寄与するところが少なくない。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。