

## 審査の結果の要旨

氏名：服部達哉

本論文では、放射性廃棄物地層処分の安全性・信頼性向上に寄与する知見を与えるため、ウラニル( $U(VI)O_2^{2+}$ )を対象アクチニドとし、その環境中での複雑な地球化学的プロセスを理論化学計算によって扱っている。特にウラニルの還元、鉱物表面への吸着、表面での還元反応を解明するための密度汎関数理論(DFT)による理論化学的手法を構築・提案することを目的とした研究である。論文は6章より構成されている。

第1章では核種の環境中での挙動と、アクチニドならではの特性を概観しつつ、それらの微視的視点での理解のための計算手法をまとめ、本研究の背景および目的を述べている。

第2章ではウラニルの還元反応の理論的予測・再現を扱っている。DFTを用いた計算は、既往の研究で問題点が指摘されていた。そこでは反応熱を正しく再現できないことから、アクチニドの還元反応を扱うには適していないとまで言及された。そこで、本章では、ウラニルの還元を取り上げ、DFTでの問題点・解決法を解明することを目的としている。結果として、DFTでウラニルの還元を扱うことが問題ではなく、反応のモデル化、電子状態の記述に問題があったことが分かったと説明している。適切な配位子場と溶媒効果を考慮に入れたDFT計算により、ウラニルの還元を扱う手法を構築でしている。同様なアクチニド結合を有するNp, Puに対しても応用可能との見通しが得られたと述べている。

第3章ではウラニルの鉱物表面での吸着構造を解明する手法を構築し、吸着構造をEXAFS実験と併せて明らかにすることを目的としている。鉱物は金属水酸化物のモデルとしては、ギブサイト( $Al(OH)_3$ )を用いている。DFTによるギブサイト表面は、 $Al_6$ 量体クラスター $Al_6(OH)_{18}(H_2O)_6$ を用いてモデル化した。この表面モデルを用いることで、ギブサイトの吸着サイトとしてEdge面がエネルギー的に安定であることを検証した。Edge面への吸着では既往の研究で言及のないCorner-Sharing型吸着構造もエネルギー的に安定であり、低pHではEdge-Sharing吸着と共存していることが示唆されている。これはEXAFSによっても妥当な構造と確かめられた。また、高pH領域ではウラニル2量体 $UO_2(OH)_2$ の吸着が示唆された。これは今までウラニル多核種の吸着や、表面沈殿と言及されるに留まっていたものに対して、DFTとEXAFSの両面から妥当な構造を提案したといえる。

第4章では、第3章の2元系に共存イオンとしてオルトケイ酸が存在した場合の吸着構造を明らかにすることを目的としている。低pH領域の構造としてはギブサイト表面でソディエイト様の構造を有するもの、高pH領域では2元系の低pH領域の構造として提案した、隣接吸着サイトにCorner-, Edge-Sharingで吸着したウラニルに対し、シリケートがそれぞれ2座配位した構造を提案している。いずれの構造もEXAFSと良い一致が得られた。オルトケイ酸共存下では、低pHではソディエイト様の吸着構造を形成するが、高pHになると表面でのウラニルの多量化が阻害され、ソディエイト様の構造から隣接サイトを

占める単核のウラニル-シリケート錯体が吸着することが示唆された。これらにより、共存イオンのウラニルの吸着に対する影響を、pH による吸着構造の変化まで含めて提言することができたとしている。

第 5 章では環境中でのウラニルの還元を扱っている。環境中に存在する還元剤として Fe(II) を考慮した。実験的にウラニルと Fe(II) のみが存在してもウラニルの還元は起こらないことが知られている。しかしながら、ある種の有機酸が共存するか、Fe(II) が鉱物として存在するとウラニルの還元が起こることが知られていた。そこで本章では Fe(II) を還元剤とした以下の反応をモデル化し、反応機構を解明することを目的としている。①有機酸共存下でのウラニルの Fe(II) による還元：3 種の有機酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸のうち、リンゴ酸、酒石酸が共存するとウラニルの Fe(II) による還元が起こる。②マグネタイト表面で進行するウラニルの還元反応。①では有機酸が架橋配位子として U(VI)-Fe(II)-有機酸という複核錯体を形成することによって、内圏型の電子移動が進行すると仮定を置き、構造最適化とエネルギー比較を行った。結果として、コハク酸の場合は全体として反応が吸熱となったが、リンゴ酸と酒石酸の場合は発熱反応が予測され、実験結果を正しく再現するモデルが得られている。②では鉱物モデルとして Fe(II) 単核  $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6$ 、2 核の  $\text{Fe(II)}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O)}_6$  を用いた。いずれの表面モデルでも吸着したウラニルの還元に伴う反応熱は吸熱であったが、Fe(II) 2 核を用いたモデルでは、単核のものにくらべエネルギーが 40 kJ/mol 程度減少した。Fe(II) がクラスター化とそれに伴う局所的な電子構造の変化が、鉱物化することで反応エネルギーが吸熱から発熱へと転じる可能性が示唆されている。本章では、環境中での Fe(II) によるウラニルの還元について、複核錯体形成による内圏電子移動、鉱物表面への吸着による電子移動が反応機構の一つとして妥当であることが分かったとまとめている。

第 6 章では本論文の結論と今後の展望を述べている。溶液中の溶媒・配位子場の効果は第 1 水和圏を明示的に水分子として取り入れる手法で、電子状態、反応熱を正しく再現、予測できることが分かったと結論している。さらに、鉱物表面をクラスターによってモデル化し、第 1 水和圏を有した吸着分子を用いることで吸着構造を解明する方法としても信頼性の高い手法が構築できるとしている。本研究で構築した第 1 水和圏+クラスターによる表面モデルがより広範囲の現象の解明に有用であるといえる。

このように、本論文はアクチニド元素の吸着や酸化還元反応の研究における DFT 法の適用方法について新しい知見を与えるものであり、原子力工学特に放射性廃棄物処分の研究に与える貢献が大きい。

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。