

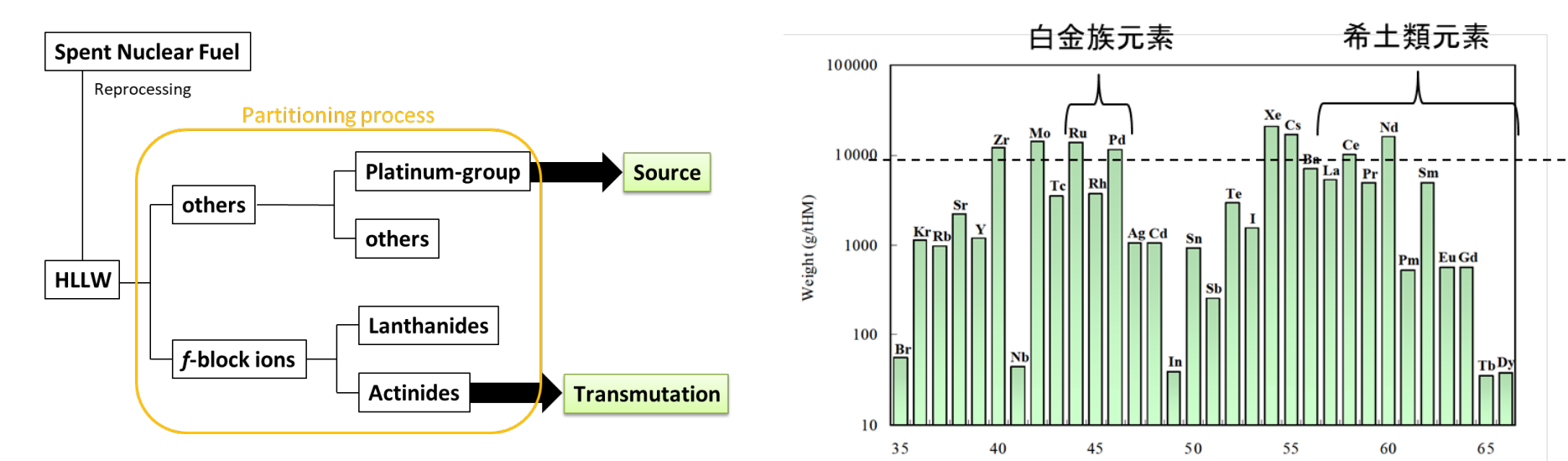
計算化学予測に基づくMiddle-up-down型マイナーアクチノイド抽出剤設計

(阪大院理¹, JAEA MSRC²) ○金子政志¹, 板倉悠大¹, 橋場奏¹, 森健太¹, 河本和士¹, 岸本遼馬¹, 三原大耀¹, 風間裕行¹, 笠松良崇¹, 元川竜平², 上田祐生²

Introduction

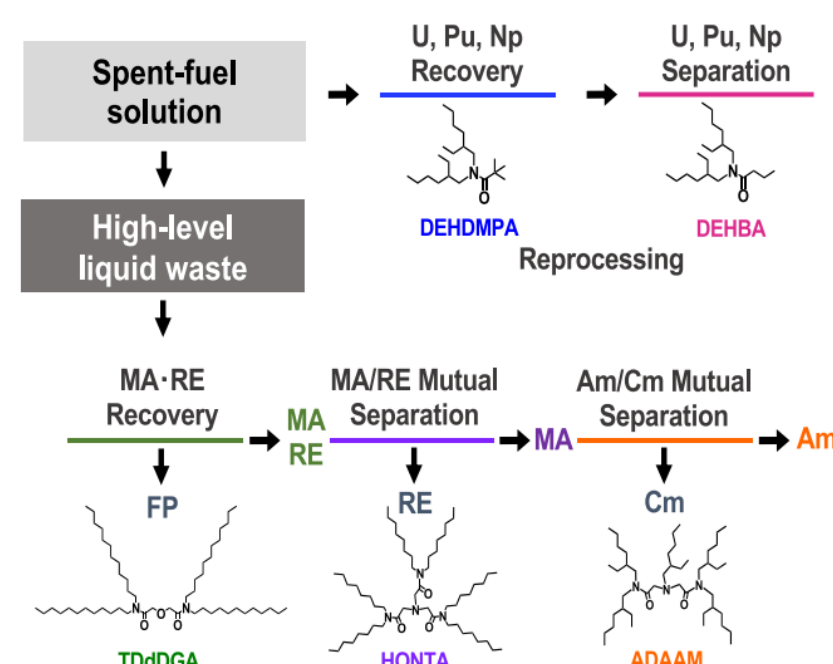
1. マイナーアクチノイド分離

i) 使用済み核燃料の分離プロセス^{1,2}
・核的/化学的性質に応じて戦略的に元素分離
⇒長半減期・有害なマイナーアクチノイド(MA)分離の重要性
⇒多様な核分裂生成物(FP)による阻害



ii) SELECTプロセス³

・CHON原理による先進的なアクチノイド抽出分離プロセス
⇒モノアミドによるU,Pu,Np回収
⇒DGAによるMA・Ln一括分離
⇒NTAアミドによるMA/Ln相互分離
⇒ADAAMIによるAm/Cm相互分離

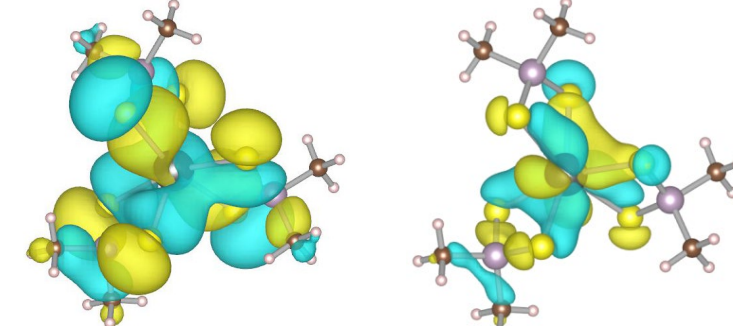


MA/Ln分離係数の向上が
求められている

2. マイナーアクチノイド抽出剤設計

i) DFTベースの設計^{4,5}

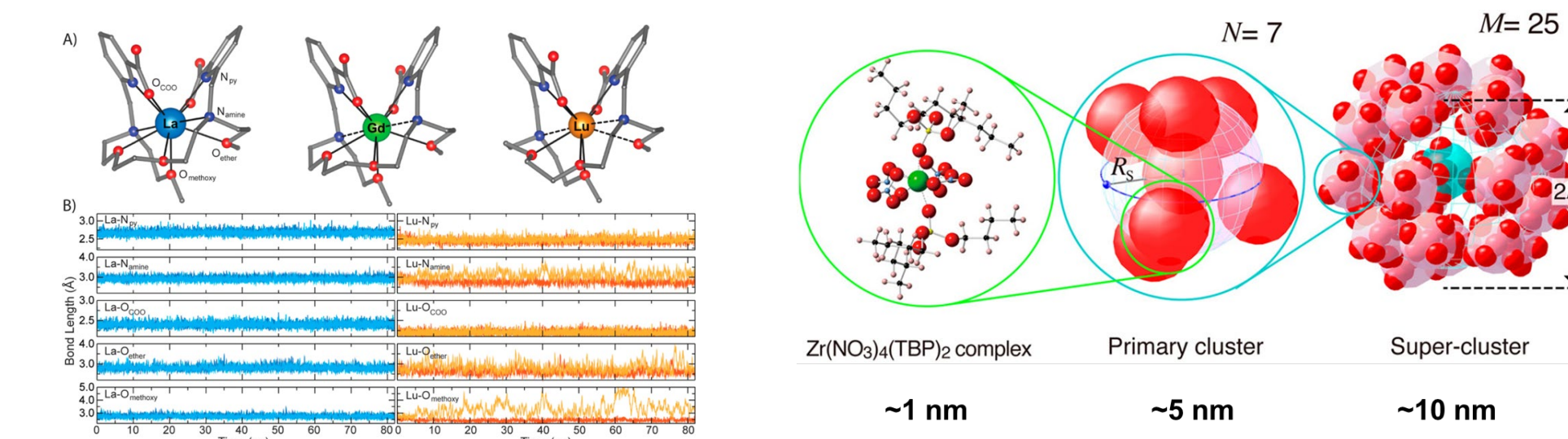
・HSAB則に基づいた設計
⇒配位子そのものの性質予測
⇒錯体中の結合性(d軌道/f軌道)
・錯生成エネルギーに基づいた設計



コストの面からアルキル鎖は省略して取り扱われる

ii) 分子ダイナミクス(MD)影響^{6,7}

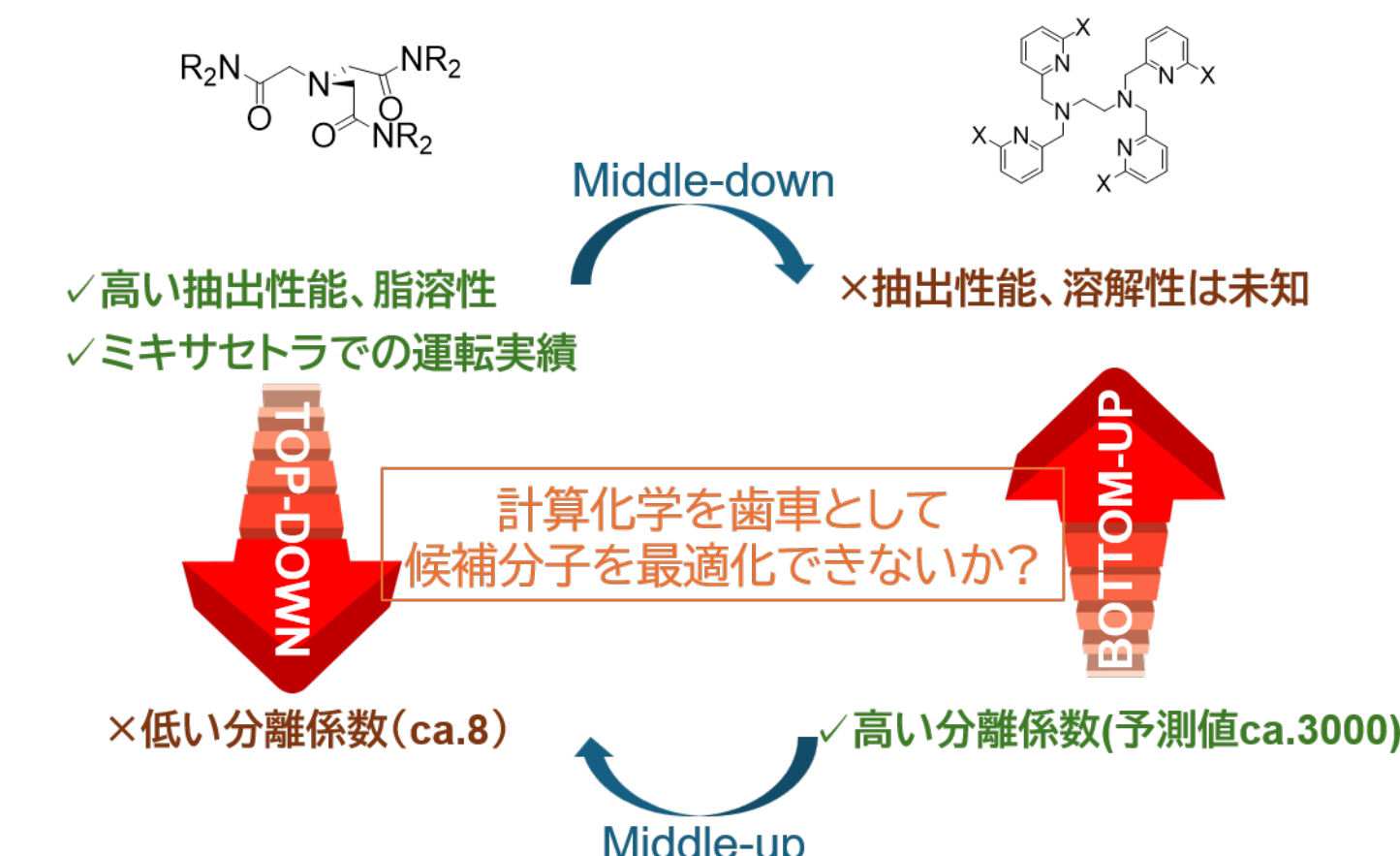
・配座ダイナミクスによるM-L結合距離の影響
⇒Ln間でイオン半径由来でない構造特性が観測
・古典MDによる第3相における会合体形成
⇒Zr錯体・硝酸・水を介した相互作用による階層構造



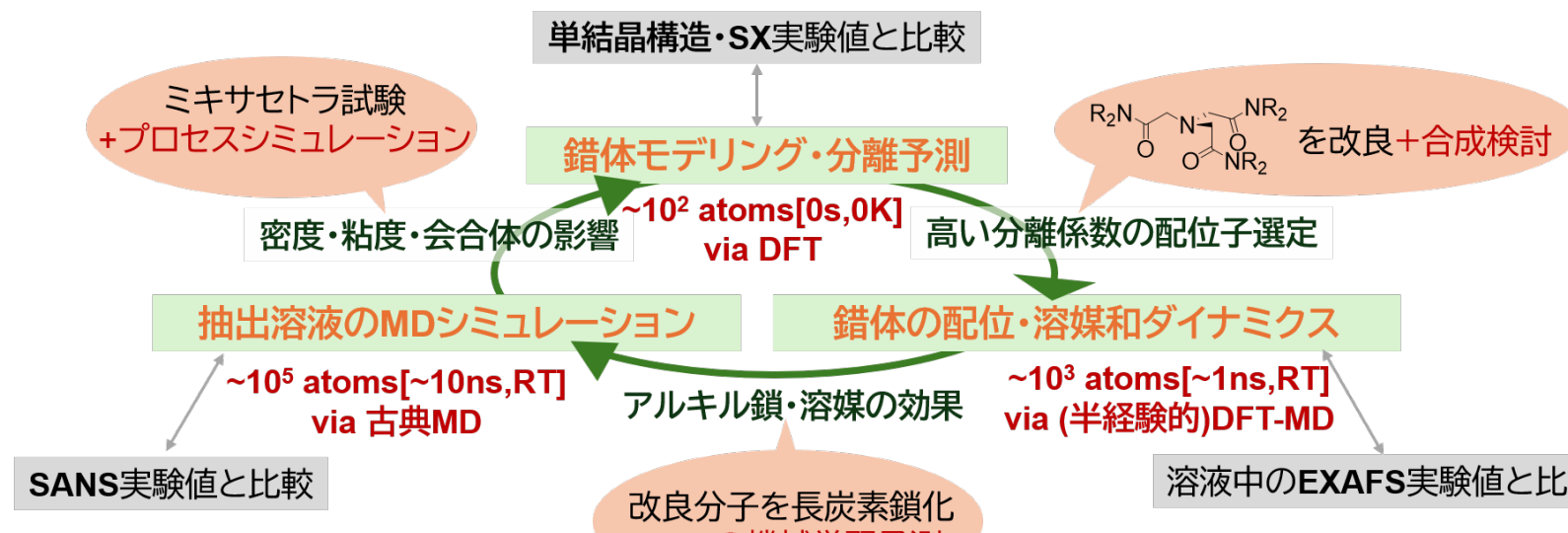
DFTでは取り扱えない構造的性質が発現

3. 本研究の目的

i) ミドルアップダウン分子設計



ii) 設計の方針・戦略



NTAアミドの抽出性能を保持した高Am分離配位子を設計

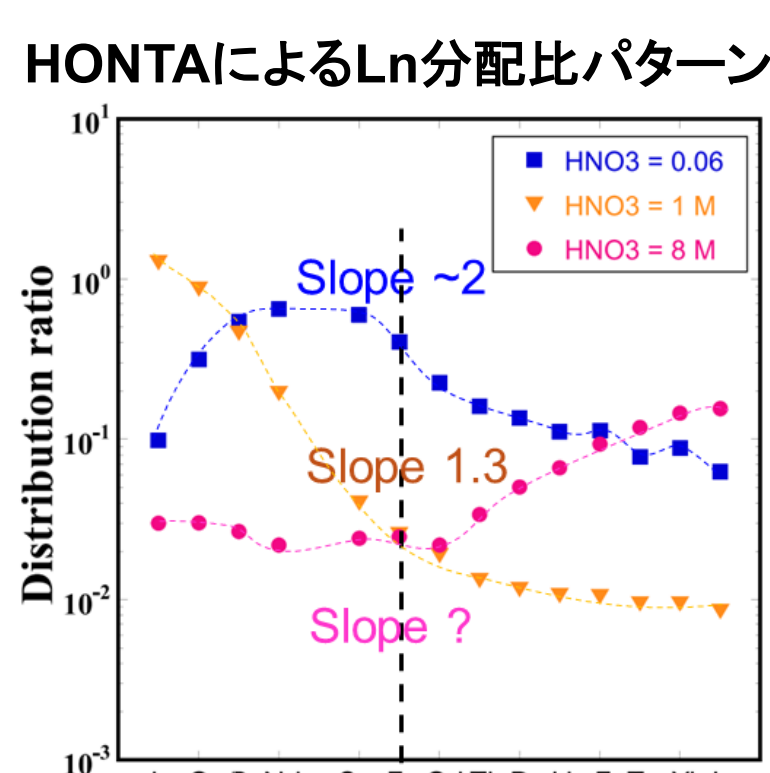
Computational methods

1. DFT計算

$$FC = SC\epsilon \quad F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + K_{\mu\nu}$$

i) 錯体のモデリング

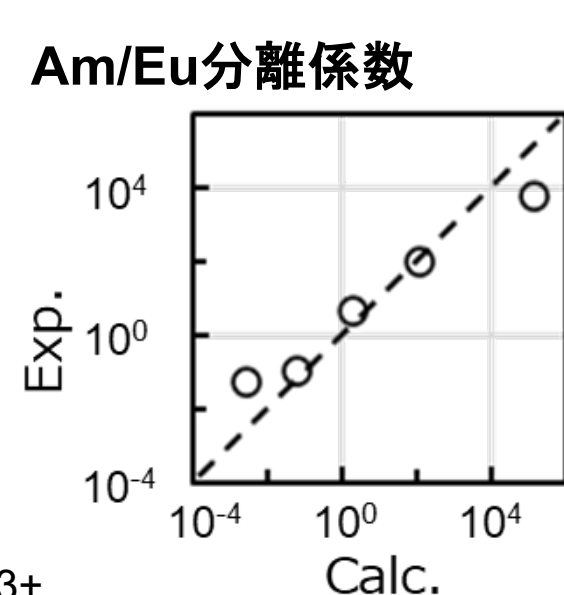
・低硝酸濃度 M³⁺:NTAアミド = 1:2錯体⁸
⇒[Eu(HMNTA)₂]³⁺ (CN8)を想定
⇒[Eu(NTA)₂]³⁺@ULUCOT.cif¹⁰を参照
・高硝酸濃度 M³⁺:NTAアミド = 1:1錯体³
⇒[Eu(HMNTA)(NO₃)₃]³⁺ (CN10)を想定
⇒[Eu(L)(NO₃)₃]³⁺@DARZUT.cif¹⁰を参照
(Lはbenzyl基を持つ2級NTAアミド)



・DFT-opt計算の条件@ORCA6.1.0¹¹
⇒BP/LC(f-in-core)ECP¹², def2-TZVP/Split-RI-J
⇒CPCM(water)溶媒あり

ii) Am/Eu分離予測

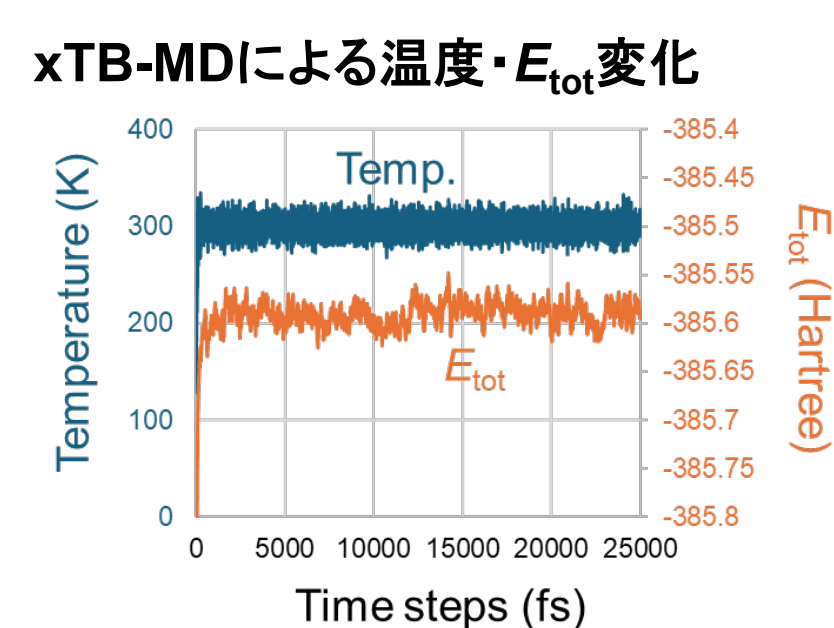
・DFT-sp計算の条件@ORCA6.1.0¹¹
⇒ZORA/B2PLYP/SARC-TZVP/RIJCOSX
⇒CPCM(water)溶媒あり
・Am/Eu分離係数(D_{Am}/D_{Eu})の計算
⇒[Eu(H₂O)₉]³⁺ + [AmL] ⇌ [EuL] + [Am(H₂O)₉]³⁺
⇒上式のエネルギー差ΔΔE = RT ln(D_{Am}/D_{Eu})を仮定¹³



2. MDシミュレーション

i) 量子MDシミュレーション

・Extended Tight-Binding(xTB)法¹⁴
 $H^{xTB}C = (H^0 + H^{SCC})C = SC\epsilon$
 $E = E^{el} + E^{rep} + E^{disp} + E^{XB}$
⇒低コストでDFTを再現する計算手法



・xTB-MD計算の条件@ORCA6.1.0¹¹
⇒錯体分子のみ/PBCなし
⇒NHC thermostat/300K
⇒Δt=1fsで25ps
⇒平衡化15ps/本計算10ps

ii) 古典MDシミュレーション

・MD計算条件@LAMMPS¹⁵
 $H = K + (V_{bond} + V_{LJ} + V_{Coul})$
⇒V_{bond}: TIP3P(water), OPLS-AA(other)
⇒V_{LJ}: 12-6ポテンシャル, カットオフ12Å
⇒V_{Coul}: カットオフ12Å, 長距離はPPPM法
・系の構築(PBCあり)
⇒低密度で初期配置をpackmol生成
⇒Δt=1fsで26ns
⇒5ns(NPT)/11ns(NVT, 本計算10ns)

NTAアミド-ドデカン系の組成^a

Molecules	N _{molecules}
ドデカン	6000
NTAアミド	300
HNO ₃	0
H ₂ O	3

^a0.05M NTAアミド溶液を想定。
^b1M硝酸の抽出後の組成を想定(Ref.16).

Results and discussion

1. Eu³⁺-NTAアミド錯体のモデリング

i) NTAアミド錯体のDFT構造最適化

1:2錯体 [Eu(HMNTA)₂]³⁺のEu-ligand結合距離

Methods	Eu-N _{ave}	Eu-O _{ave}
BP/LCECP(water)	2.734	2.400
B3LYP/SCECP(gas)	2.889	2.367
single-crystal XRD ^a	2.762	2.561

^aRef.9

BP/LCECP(water)法で単結晶の結合距離を良く再現

ii) 配位・配座ダイナミクス影響



xTB-MD法によるEu-ligand結合距離

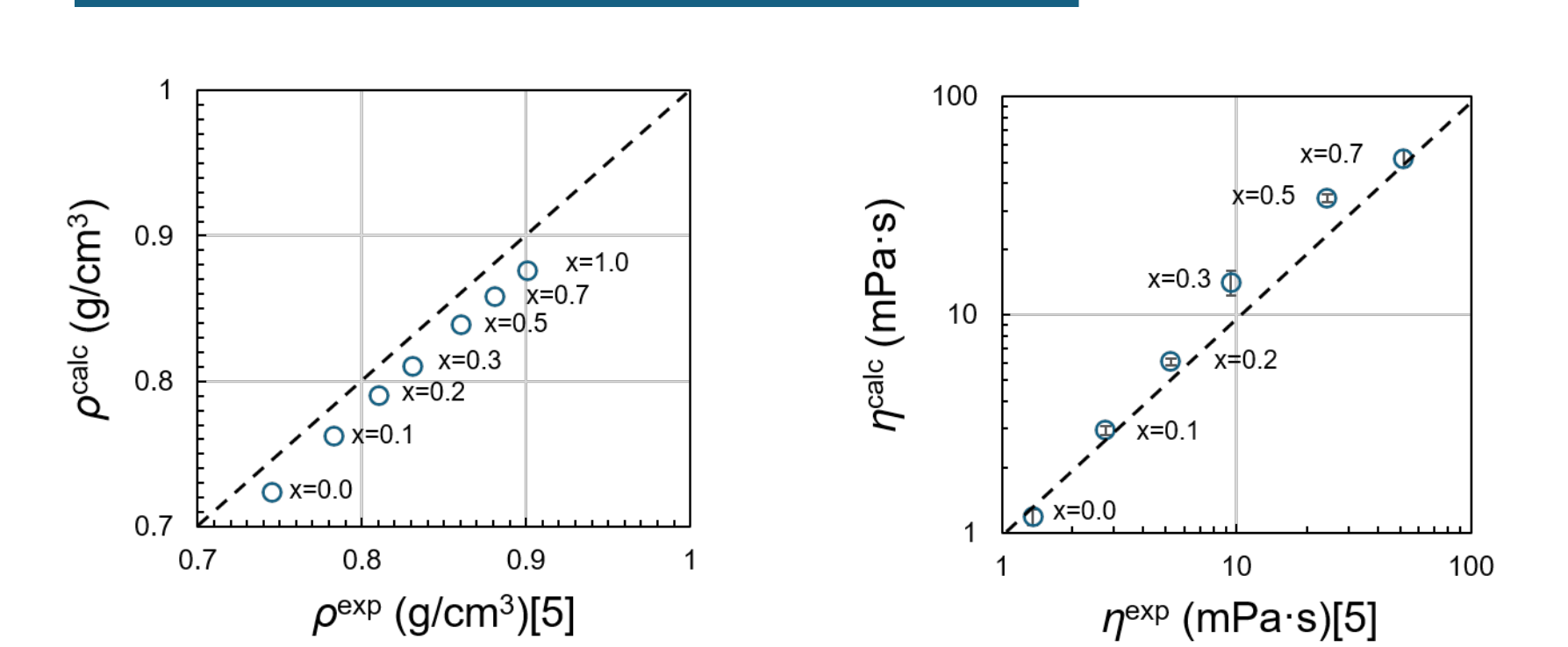
Methods	[Eu(HONTA) ₂] ³⁺ (Å)			[Eu(TODGA) ₃] ³⁺		
	Eu-N _{ave}	Eu-O _{ave}	Eu-C _{carb} _{ave}	Eu-N _{ave}	Eu-C _{carb} _{ave}	Eu-C _{ether} _{ave}
xTB1-MD	3.11(16)	2.31(11)	3.38(11)	2.50(23)	3.35(11)	3.66(13)
xTB2-MD	2.82(14)	2.32(11)	3.26(12)	2.44(16)	3.30(11)	3.53(12)
EXAFS	2.96(2) ^a	2.28(1) ^a	3.48(1) ^a	2.423(5) ^b	3.44(2) ^b	3.69(1) ^b

^aRef.8. ^bRef.17.

xTB2-MD法でEXAFSの結合距離を良く再現

2. アミド系抽出剤の抽出溶液ダイナミクス

TODGA-ドデカン溶液の密度(ρ)・粘度(η)



密度・粘度の実験値[18]をよく再現

3. 新規NTAアミド抽出剤設計

Am/Eu分離予測

Am/Eu selectivity

[ML(NO ₃) ₃]	[ML] ₂ ³⁺			
L=HMNTA	L=1py			
L=HMNTA	L=2py			
ΔΔE (kJ/mol)	+3.4	+5.8	+9.9	+17.7
D _{Am} /D _{Eu} (Calc)	3.87	10.3	55.2	1.28 × 10 ³
D _{Am} /D _{Eu} (Exp)	ca. 8	ca. 8	-	-

^aRef.3. 0.08M HNO₃, L=HONTA. ^bRef.3. 1.0M HNO₃, L=HONTA.

アミド基のピリジン置換によりAm選択性が向上

Preliminary tests

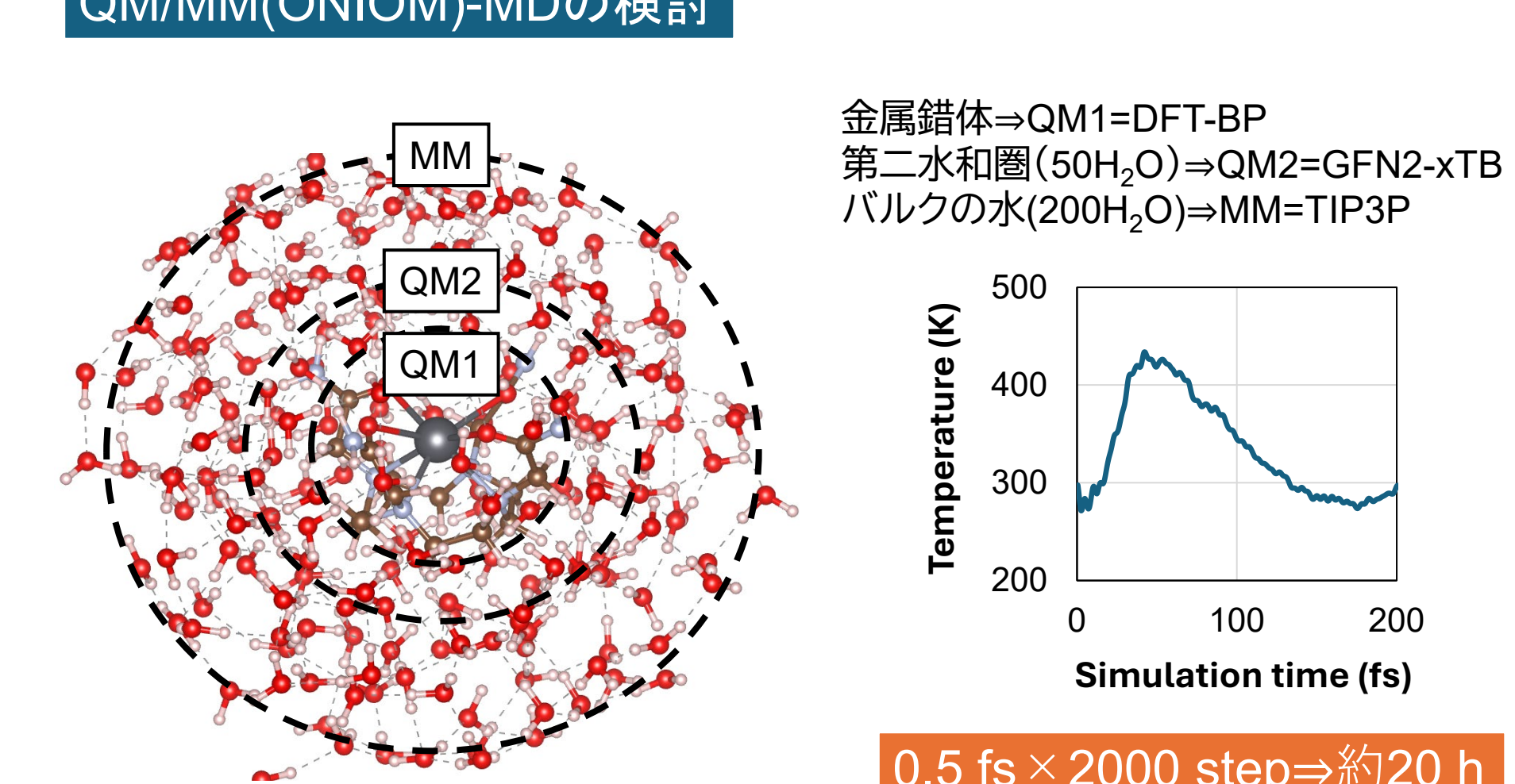
1. 抽出性能の検証

相対論効果の影響 [UO₂X_n]_nのU-ligand結合距離(Å)

Bonds	Methods	X=F	X=Cl	X=Br	X=I
U-O _{yl}	SR-ZORA	1.816	1.761	1.755	1.747
	SO-ZORA	1.821	1.766	1.761	1.755
	Exp.	1.80	1.77	1.766	1.763
U-X	SR-ZORA	2.323	2.171	2.874	3.117
	SO-ZORA	2.314	2.707	2.866	3.109
	Exp.	2.26	2.68	2.82	3.053

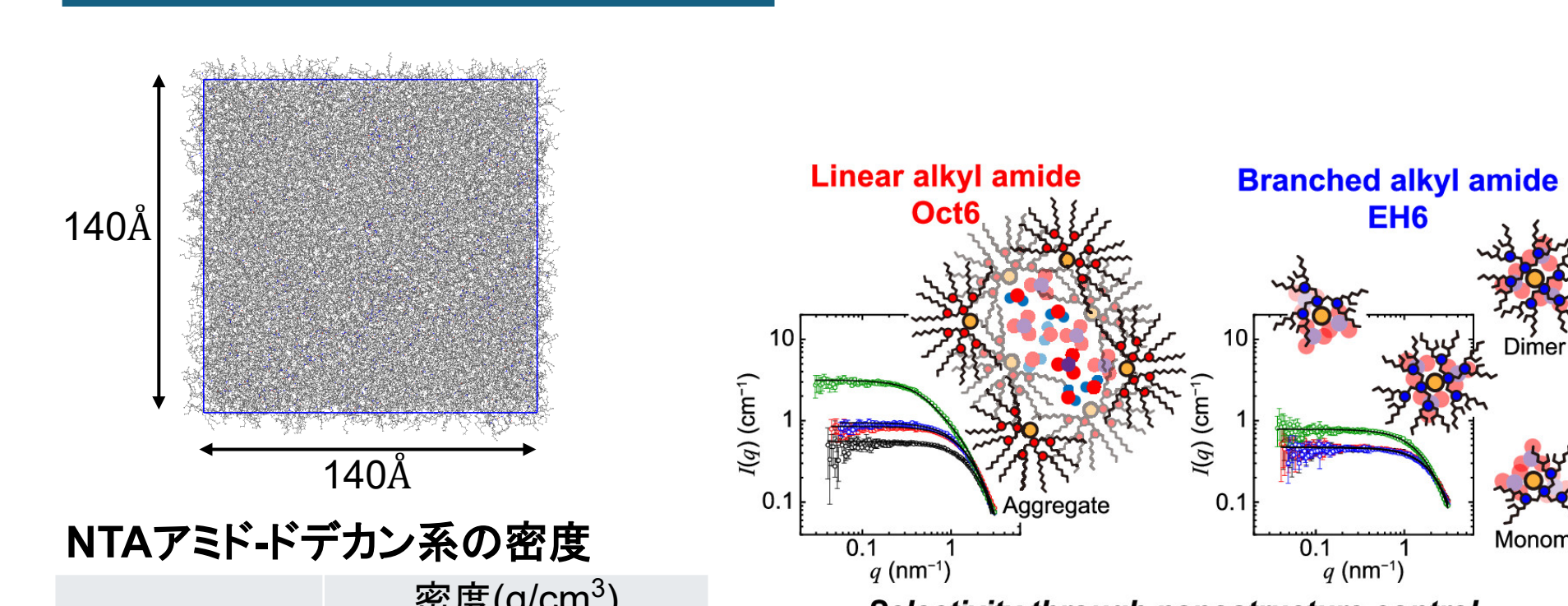
構造への相対論・電子相関の寄与

2. 抽出溶液のダイナミクス



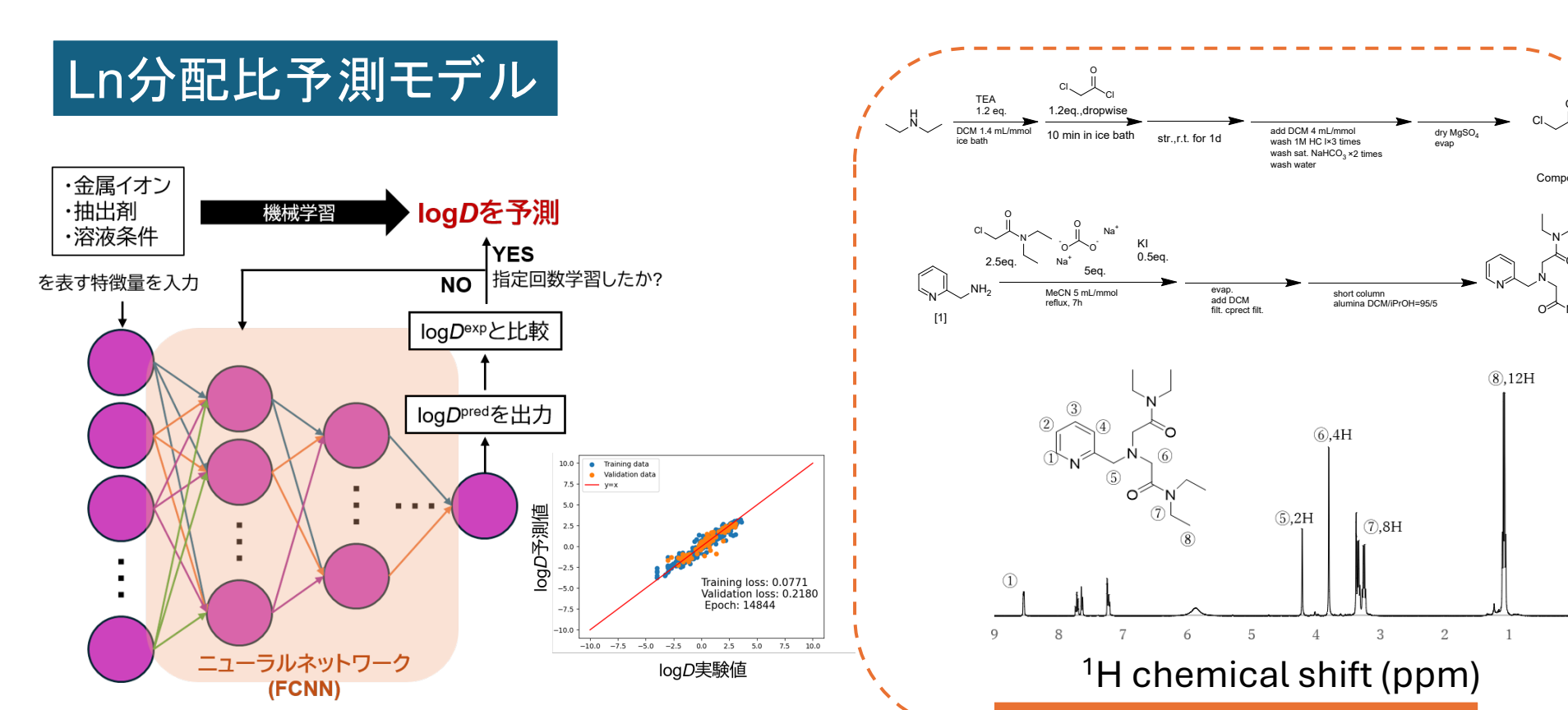
0.5 fs × 2000 step ⇒ 約20 h

3. NTAアミド-ドデカン溶液の密度



平衡MDからSANSの計算

4. Ln分配比予測モデル



Summary and outlooks

1. Eu³⁺-NTAアミド錯体のモデリング

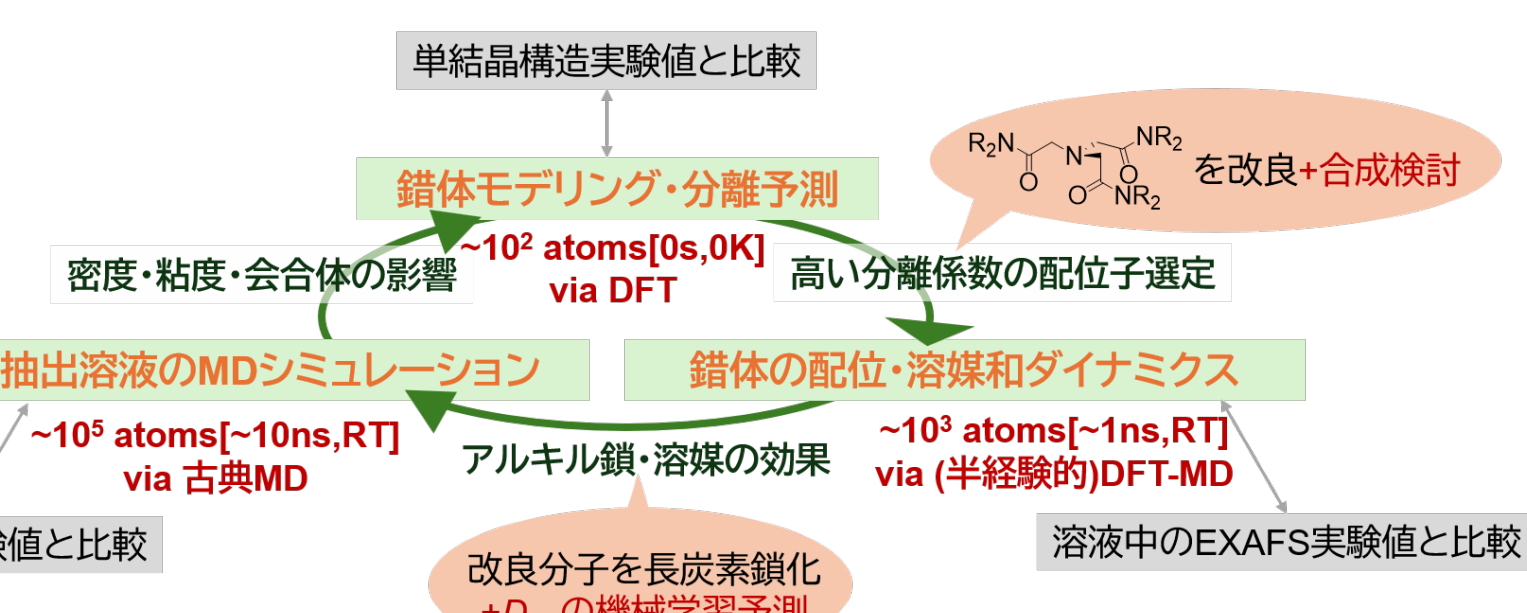
i) 単結晶, EXAFSの結合距離をよく再現した
ii) 炭素鎖が結合距離に与える影響は少ない
⇒相対論効果・Ln系列での構造影響の調査

2. NTAアミド溶液のダイナミクス

i) HONTA抽出溶液で硝酸によるRDFが変化
⇒溶媒和が錯体構造に与える影響の調査
⇒中性子小角散乱データ¹⁶との比較

3. 新規NTAアミド抽出剤設計

i) ピリジン置換によりAm選択性が向上
⇒機械学習モデルを組み合わせた分子設計
⇒新規抽出剤の合成・Am/Eu溶媒抽出実験



・様々な構造データとの再現性を確認
・電子状態に加えてダイナミクスを考慮
より実用的な抽出剤設計・改良が可能に!

References and acknowledgements

- 1) H. Oigawa, et al., *Proceedings of 10th Information Exchange Meeting*, Mito, Japan, OECD/NEA, Paris, 2010.
- 2) M. Ozawa, S. Suzuki, K. Takeshita, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **2010**, 17, 19-34.
- 3) H. Suzuki, Y. Ban, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2025**, 62, 157-1663.
- 4) K. Schnaars, M. Kaneko, K. Fujisawa, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 2477-2491.
- 5) M. Kaneko, Y. Sasaki, E. Wada, M. Nakase, K. Takeshita, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 1765-1769.
- 6) M. F. Islam, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147, 5080-5088.
- 7) R. Motokawa, et al., *ACS Cent. Sci.*, **2019**, 5, 85-96.
- 8) A. Bhattacharyya, et al., *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 16631-16639.
- 9) Q. Wang, et al., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3431.
- 10) P. Starynowicz, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2761-2765.
- 11) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2025**, 15, e70019.
- 12) A. Moritz, M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, 121, 297; M. Dolg, et al., *Theor. Chim. Acta*, **1993**, 85, 441.
- 13) M. Kaneko, et al., *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 7103-7109; *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 17530-17537.
- 14) S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.*, **2017**, 13, 1989-2009.
- 15) A. P. Thompson, et al., *Comp. Phys. Comm.*, **2022**, 271, 10817.
- 16) Y. Ueda, et al., *Langmuir*, **2026**, 42, 1613-1626.
- 17) M. R. Antonio, D. R. McAlister, E. P. Horwitz, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 515-521.
- 18) J. Ravi, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2021**, 328, 1301.