

平成 22 年 5 月 13 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19360422  
 研究課題名（和文）不定比プルトニウム酸化物の酸素欠陥に関する微視的電子状態の研究  
 研究課題名（英文） Study of microscopic electron state of non-stoichiometric plutonium oxide including oxygen vacancy  
 研究代表者  
 小無 健司（KONASHI KENJI）  
 東北大学・金属材料研究所・准教授  
 研究者番号：10250812

研究成果の概要（和文）：不定比組成をもつプルトニウム酸化物の酸素欠陥に関して核磁気共鳴（NMR）を用いた実験と第一原理計算を用いた理論解析によりその微視的電子状態を評価した。この情報をもとに不定比組成をもつプルトニウム酸化物の酸素ポテンシャルを計算した。その結果、実験結果を再現できることを確認した。本成果は第一原理計算結果よりプルトニウム酸化物の酸素ポテンシャルを評価した初めての報告である。

研究成果の概要（英文）：Microscopic electron state of non-stoichiometric plutonium oxide including oxygen vacancy was analyzed by experiments of  $^{17}\text{O}$ -NMR and the first principles calculations. Oxygen potentials of non-stoichiometric plutonium oxides were also calculated by using the above results. The calculation results are in good agreement with the experimental data. This is the first report of the evaluation method of oxygen potential using the first principles calculations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	6,700,000 円	2,010,000 円	8,710,000 円
2008 年度	4,200,000 円	1,260,000 円	5,460,000 円
2009 年度	4,200,000 円	1,260,000 円	5,460,000 円
年度			
年度			
総計	15,100,000 円	4,530,000 円	19,630,000 円

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：原子力エネルギー、物性実験

## 1. 研究開始当初の背景

原子炉炉心燃料の開発には、原子炉運転中に想定される様々な使用条件に対する物性データの整備が不可欠である。すなわち、多くの組成の実験試料を準備し、多くの実験条件のもとでの実験が必要である。そのため新しい原子炉炉心燃料の開発には多くの期間と

予算が必要となるため、効率的な開発手法の開発が望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究は、近年進展が著しい計算科学手法を用いた材料開発手法を原子炉炉心燃料の開発に適用することによって研究の効率化と現象の機構論的理解を図ることを目的と

する。

### 3. 研究の方法

原子炉用酸化物燃料の不定比性について実験と理論解析の両面から研究する。核磁気共鳴 (NMR) 測定手法を用いて  $\text{PuO}_{2-x}$  の酸素格子欠陥を調べる。この実験から得られる情報を基に、第一原理計算を用いて  $\text{PuO}_{2-x}$  の酸素格子欠陥の近傍の電子状態について調べる。さらに電子状態計算結果を基に  $\text{PuO}_{2-x}$  の酸素ポテンシャルの計算及び状態図の作成を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 試料調整法の確立

プルトニウムは  $\alpha$  放射体であるため、試料調製作業はすべて高気密のグローブボックスの中で行う必要があり操作の簡便性が要求される。一方、プルトニウムの取扱制限等からの制約により試料量が 10 mg 以下に制限されるため、高精度な  $^{17}\text{O}$ -NMR 測定には試料中の  $^{17}\text{O}$  割合を高くする必要がある。

操作の簡便性および試料中の  $^{17}\text{O}$  割合を高くする必要性を満たす方法として、一般に得られる出発物質 ( $^{16}\text{O}$  酸化物) から炭素熱還元法により窒化物を経由することにより一旦すべての  $^{16}\text{O}$  を除去した上で少量の高濃縮  $^{17}\text{O}$  ガス中で酸化し、酸素ポテンシャルを調製した雰囲気中で熱処理を行うことにより酸素不定比を調整する方法を用いた。本方法により  $^{17}\text{O}$  割合が極めて高い  $^{17}\text{O}$ -NMR 測定用不定比  $\text{PuO}_{2-x}$  試料の調製に成功した。尚、不定比組成の決定は重量法により行なった。

#### (2) 核磁気共鳴 (NMR) 測定

核磁気共鳴 (NMR) 法は物質の電子状態を微視的にプローブできる数少ない測定手段である。本研究では  $^{17}\text{O}$ -NMR 法を用いて試料の欠陥についての評価を行った。

$\alpha$  放射体のため取り扱いが難しい  $\text{PuO}_{2-x}$  の実験を行うため、その先行試験として、非放射性物質である  $\text{CeO}_{2-x}$  を用いた NMR 試験を実施した。 $\text{CeO}_{2-x}$  は  $\text{PuO}_{2-x}$  と同じ結晶構造持ち欠陥の種類も同じであることから  $\text{PuO}_{2-x}$  の模擬物質として良く実験に利用される。その結果、不定非性に伴い NMR-線幅が増大し、異なった酸素サイトが現れることがわかった。この結果は、 $^{17}\text{O}$ -NMR 法が酸素欠陥に敏感であり、欠陥評価に適した測定法であることが分かった。

次に不定比プルトニウム酸化物  $\text{PuO}_{2-x}$  の測定を行った。その結果、不定比プルトニウム酸化物では酸素サイトは一つで立方対称を持つことがわかった。これは欠陥の少ない場合に予想されたことである。ほぼ一本の

$^{17}\text{O}$ -NMR 信号が低温まで観測された。また低温 4 K まで磁気転移がないことが確認された。ナイトシフトの値に温度依存はなく、静磁化率とコンシステントであった [1]。

#### (3) 理論解析 [2, 3]

理論計算としては、上述した実験からの情報を元に、第一原理計算手法を用いて、安定な結晶構造と凝集エネルギーを計算した。この第一原理計算結果は基底状態の物質の電子状態のみを表しており、原子力を用いる物性値を評価するためには温度の効果の評価が必要がある。そのため量子論的計算に基づくフォノンの計算を行った。計算手順としては第一原理計算から得られるヘルマン-フラインマン (HF) 力から力の定数を導出しダイナミカルマトリックスを作成する。その固有値問題の解としてフォノンの振動数を求めた。次に、このフォノン分散よりヘルムホルツの自由エネルギーを計算した。これが求めれば熱力学的関係により定積比熱が計算できる。定圧比熱は  $C_p - C_V = \alpha 2VBT$  の関係式を用いて計算した。B (Bulk modulus) の計算には Birch-Murnaghan の状態方程式を用いた。これを用いてギブスの自由エネルギーが計算できる。

ギブスの自由エネルギーが求めれば様々な熱力学物性値が計算できる。原子炉用酸化物燃料の酸素ポテンシャルは燃料の化学反応を評価する上でもっとも基本となる物性値の一つである。ここでは、低濃度の酸素欠陥が存在する場合の固相の自由エネルギーを Lightstone-Libowitz の統計力学的手法 [4] を用いた。この方法では  $\text{PuO}_{2-x}$  に対する酸素分圧 ( $P_{\text{O}_2}$ ) と非化学量論組成 ( $x$ ) の関係式は次のように表せる。

$$\frac{1}{2} \ln(P_{\text{O}_2}) = -\ln\left(\frac{x}{2-x}\right) - \frac{g_{\text{VO}}}{k_B T} - \frac{z_0 \xi_{\text{VO}}}{2k_B T} x$$

ここで、

$g_{\text{VO}}$  = 酸素格子欠陥生成エネルギー

$z_0$  = 酸素格子点での酸素の配位数

$\xi_{\text{VO}}$  = 酸素格子欠陥-酸素格子欠陥の相相互作用エネルギー

である。また、 $k_B$  はボルツマン定数であり、 $T$  は温度 (K) である。式の中で  $g_{\text{VO}}$  は、第一原理計算結果から求めた値を用いることができる。 $\xi_{\text{VO}}$  を第一原理計算で求めるには、大きな体系の計算が必要であるため、今回は  $1100^\circ\text{C}$  の実験値 [5] へのフィッティングにより  $\xi_{\text{VO}}$  を 0.3 eV と決めた。図 2 はこの  $\xi_{\text{VO}}$  を用いて上式により  $1000^\circ\text{C}$  および  $1200^\circ\text{C}$  の酸素分圧を計算し実験値と比較したものである。実験値を比較的よく再現できることが分

かった。今後は大きな体系での第一原理計算を実行し を第一原理から求めることを計画している。また、ギブスの自由エネルギーを用いて  $\text{PuO}_2$  近傍の状態図を再現できることも確認している。

#### 参考文献

[1] K.Minato, K. Konashi, T. Fujii, A. Uehara, S. Nagasaki, N. Ohtori, Y.Tokunaga and S. Kambe, ' Basic actinide chemistry and physics research in close cooperation with hot laboratories: ACTILAB' , Materials Science and Engineering, in press.

[2]S. Minamoto, M. Kato, K. Konashi, Y. Kawazoe, ' Calculations of thermodynamic properties of  $\text{PuO}_2$  by the first-principles and lattice vibration' , J. Nucl. Mat. 385 (2009) 18-20.

[3]S. Minamoto, M. Kato, K. Konashi, ' Study of phase equilibrium of  $\text{Pu}_{203}$ - $\text{PuO}_2$  system by the first-principles calculation and CALPHAD approach' , proceeding of Actinides 2009, July 12-17, 2009, San Francisco, CA, USA.

[4] J.B.Lightstone and G.G.Libowitz, 'Interaction between point defects in nonstoichiometric compounds' , J. Phys. Chem. Solids, 30(1969)1025-1036

[5] R.E.Woodley, 'Oxygen potentials of plutonia and urania-plutonia solid solutions' , J. Nucl. Mater. 96(1981)5-14.

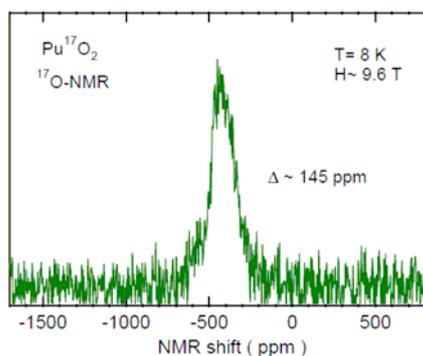


図1  $\text{PuO}_{2-x}$  の  $^{17}\text{O}$ -NMR スペクトル

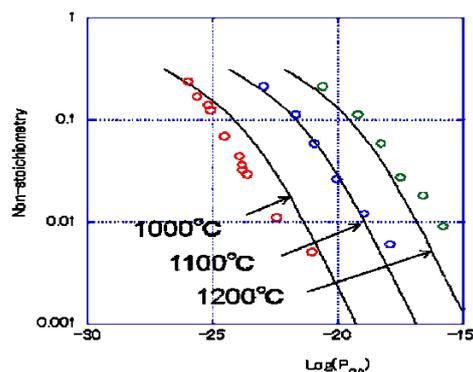


図2  $\text{PuO}_{2-x}$  の酸素分圧の計算値（実線）と実験値（丸印）[5]の比較

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕 査読有り（計2件）

[1] K.Minato, K. Konashi, T. Fujii, A. Uehara, S. Nagasaki, N. Ohtori, Y.Tokunaga and S. Kambe, ' Basic actinide chemistry and physics research in close cooperation with hot laboratories: ACTILAB' , Materials Science and Engineering, (2010) in press.

[2]S. Minamoto, M. Kato, K. Konashi, Y. Kawazoe, ' Calculations of thermodynamic properties of  $\text{PuO}_2$  by the first-principles and lattice vibration' , J. Nucl. Mat. 385 (2009) 18-20.

〔学会発表〕（計1件）

[1]S. Minamoto, M. Kato, K. Konashi, ' Study of phase equilibrium of  $\text{Pu}_{203}$ - $\text{PuO}_2$  system by the first-principles calculation and CALPHAD approach' , proceeding of Actinides 2009, July 12-17, 2009, San Francisco, CA, USA.

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

〔その他〕

なし

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

小無 健司 (KONASHI KENJI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：10250812

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

田中 健哉 (Tanaka Kenya)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・大

洗研究開発センター・課長

研究者番号：60421781

逢坂 正彦 (Osaka Masahiko)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・大

洗研究開発センター・研究員

研究者番号：10421471

三輪 周平 (Miwa Shuhei)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・大

洗研究開発センター・研究員

研究者番号：50421780

神戸 振作 (Kambe Shinsaku)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先

端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：40224886

本間 佳哉 (Honma Yoshiya)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00260448