

軽水炉重大事故時における Cs と鋼材の化学反応の評価
(2) 第一原理計算による Cs 吸着化合物の HAXPES 分析結果の解析
Cs chemical reaction with stainless steel under a LWR severe accident
(2) Analysis of HAXPES measurements on Cs chemisorbed compounds
adsorbed by a DFT calculation

*鈴木 知史, 小島 雅明, 中島 邦久, 岡根 哲夫, 逢坂 正彦
日本原子力研究開発機構

Cs の鋼材への化学吸着による反応生成物である Cs-Fe-Si-O 化合物について、硬 X 線光電子分光による測定結果を第一原理計算により解析し、測定結果の妥当性を評価した。

キーワード：硬 X 線光電子分光法，第一原理計算，電子構造，Cs-Fe-Si-O 化合物

1. 緒言

デブリ取り出し等、福島第一原発（1F）の廃止措置において、主な放射線源・発熱源となる Cs の 1F の炉内における分布と性状を評価することは重要である。我々は、高温における Cs と構造材と化学反応による化学吸着挙動の解明に向けた研究を行っており、その一環として、化学吸着により生成した化合物の硬 X 線光電子分光法（HAXPES）等による性状評価を進めている。これまでに、Cs 化学吸着により、Cs-Si-O 化合物や Cs-Fe-Si-O 化合物が生成することが知られている。しかしながら、これらの化合物の HAXPES 測定によるスペクトルの形状等は知られていないため、その解析手法を確立する必要がある。特に、これらの化合物は吸湿性が高いため、HAXPES 測定により得られたスペクトルが物理的に妥当であることをあらかじめ確認する必要がある。そこで、これらの純粋な化合物の HAXPES を第一原理計算により求め、測定結果の妥当性を評価した。

2. 解析手法

Cs₂Si₂O₅、Cs₆Si₁₀O₂₃ および CsFeSiO₄ の HAXPES を対象として、第一原理計算による評価を実施した。計算コードは WIEN2k [1]を用いて、Fe を含む CsFeSiO₄ については、GGA+U 法により計算を実施し、パラメータとして Fe₂O₃ で用いられている U=4.6 eV, J=0.3 eV を用いた。内殻軌道の HAXPES のエネルギーは、内殻軌道の電子を除去した系と基底状態の系のそれぞれのエネルギーの計算結果の差として求めた。

3. 結果と考察

表 1 に Si 1s HAXPES の測定結果と計算結果の比較を示す。エネルギーは、CsFeSiO₄ を基準として示している。測定結果は、Cs₂Si₂O₅ と Cs₆Si₁₀O₂₃ のエネルギーはほぼ同じであるが、CsFeSiO₄ はそれより低い値である。第一原理計算による結果は、これらの測定結果の傾向と一致した。測定における試料の表面状態等の影響、HAXPES の測定精度、及び、第一原理計算の計算精度等を考慮すると、測定結果と計算結果はほぼ同等であると考えられる。以上より、Cs₂Si₂O₅、Cs₆Si₁₀O₂₃ および CsFeSiO₄ の HAXPES 測定結果は妥当であると評価される。

表 1 Si 1s HAXPES のエネルギー

試料	測定結果	計算結果
CsFeSiO ₄	0 eV	0 eV
Cs ₂ Si ₂ O ₅	1.3 eV	1.5 eV
Cs ₆ Si ₁₀ O ₂₃	1.1 eV	1.6 eV

参考文献

[1] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, Comput. Phys. Commun. 147, 71 (2002).

* Chikashi Suzuki, Masaaki Kobata, Kuniyoshi Nakajima, Tetsuo Okane and Masahiko Osaka
Japan Atomic Energy Agency