

# アクチノイド窒化物の弾性特性と相転移の 第一原理計算

日本原子力研究開発機構

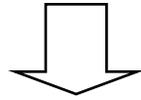
柴田 裕樹 都留 智仁 鈴木 知史

平田 勝 加治 芳行



# 研究の背景と目的

放射性廃棄物の潜在的毒性による環境への負荷を軽減

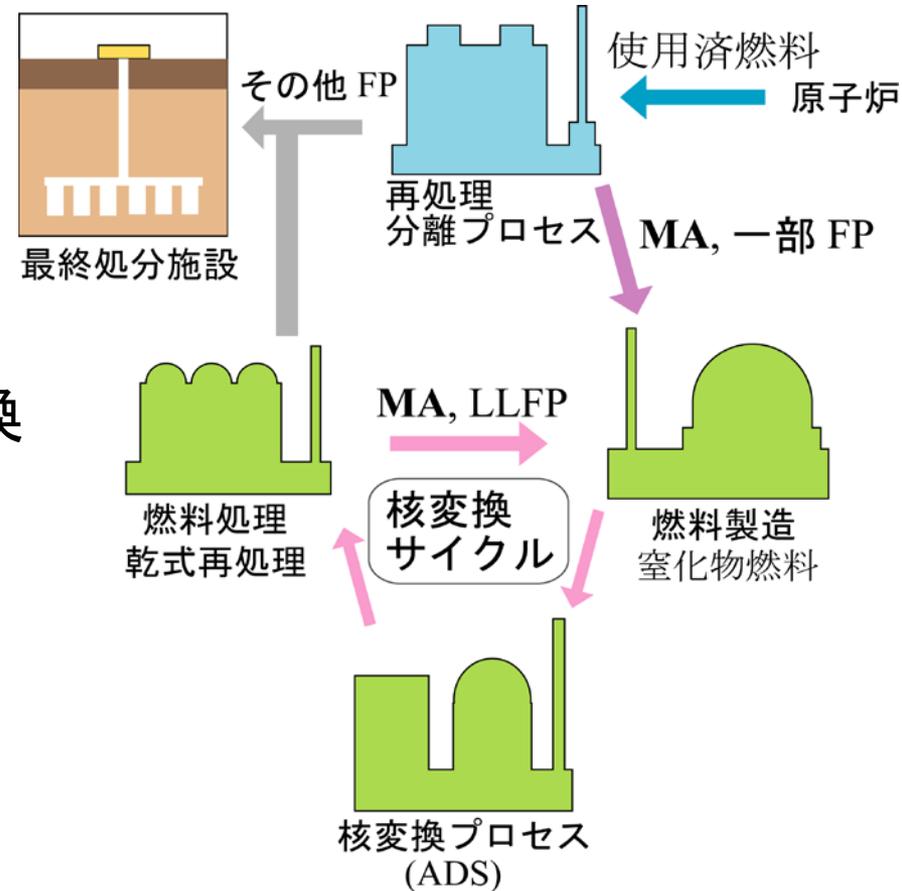
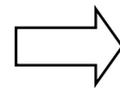


マイナーアクチノイド(MA)の分離変換  
(MA : Np, Am, Cm)

核変換用燃料・ターゲット

酸化物、**窒化物**、金属 ...

高い熱伝導率  
高い金属密度  
高い融点  
様々な組成で相互固溶する  
乾式再処理法に適用可能

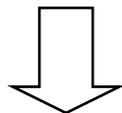


核変換サイクル概念図

核変換用燃料・ターゲットとして適している

熱膨張率、熱伝導率、比熱、蒸気圧

- 実験が困難（特殊な実験施設、試料量の制限）



計算科学からのアプローチが必要

第一原理計算

分子動力学(MD)計算

物質中の熱伝導

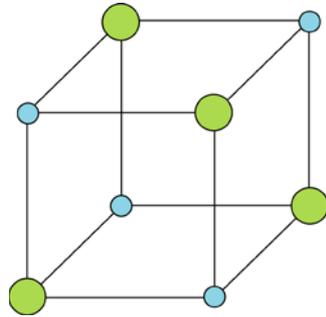
電子伝導

格子振動(フォノン) → 結晶の弾性特性が影響

アクチノイド窒化物の弾性係数

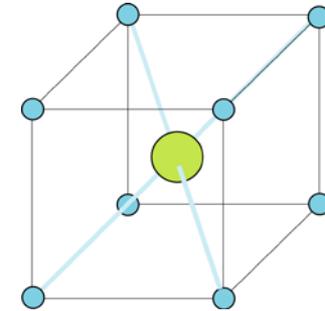
Np以降の報告例はない

# 研究の背景と目的 -窒化物の結晶構造-



NaCl型(B1)構造

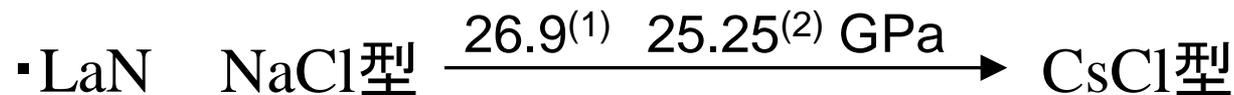
→  
 高压下 (~GPa)



CsCl型(B2)構造

f-電子系窒化物の相転移

ウルツ鉱型  
 閃亜鉛鉱型



MA窒化物の相転移についての報告例はない

本研究の目的

UN、PuN、NpNの弾性特性

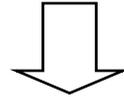
高压下でのNpNのNaCl型からCsCl型への相転移

(1) G. Vaitheeswaran et al., *Solid State Commun.*, **124**, 97-102 (2002).

(2) Y.O. Ciftci et al., *Mat. Chem. Phys.*, **108**, 120-123 (2008).

# 計算手法

弾性係数  
相転移 → アクチノイド窒化物の構造を変化させる必要



VASP (平面波基底Projector Augmented Wave(PAW)法)

## 計算条件

カットオフエネルギー 500 eV  
電子交換相関 PBE-GGA(一般化勾配近似法)

### サンプリングk点

UN、PuN NaCl型構造 15 × 15 × 15

NpN NaCl型構造 13 × 13 × 13

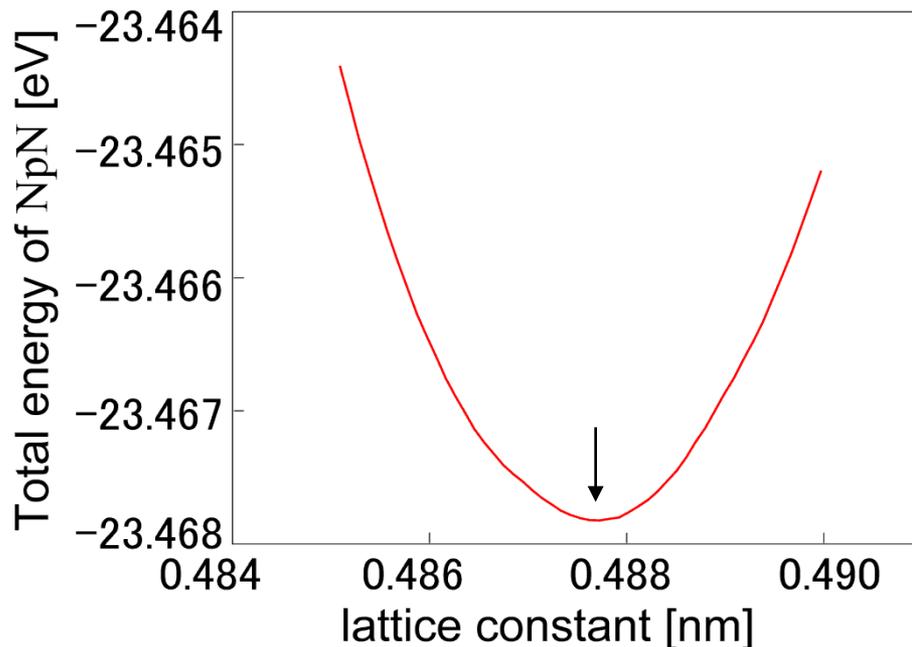
CsCl型構造 17 × 17 × 17

NpN: 強磁性体 ( $T_c = 82$  K) → スピンを考慮

# アクチノイド窒化物の最安定構造

## アクチノイド窒化物の格子定数

		UN	NpN		PuN
			NaCl型	CsCl型	
$a_0$	This work	0.48555	0.48753	0.29919	0.47527
[nm]	Experiment	0.48863 <sup>(3)</sup>	0.48956 <sup>(4)</sup>		0.49053 <sup>(4)</sup>



(3) S.L. Hayes et al., *J. Nucl. Mat.*, **171**, 262-270 (1990).

(4) M. Takano et al., *J. Nucl. Mat.*, **376**, 114-118 (2008).

## アクチノイド窒化物の格子定数

実験値とほぼ一致

格子定数に対する全エネルギーの変化

# アクチノイド窒化物の弾性特性

## アクチノイド窒化物の体積弾性率と弾性係数

		$B$ [GPa]	$C_{11}$ [GPa]	$C_{12}$ [GPa]	$C_{44}$ [GPa]	
	This work	230	425	133	39.3	
UN	Other calc. <sup>(5)</sup>	213				
	Experiment <sup>(6)</sup>	205.9				
NpN	This work	NaCl	147	331	54.2	79.1
		CsCl	185	410	72.0	-17.8
	Other calc. <sup>(5)</sup>	151				
PuN	This work	220	363	148	47.9	

UNの体積弾性率      全電子計算、実験値と一致  
 NpNの体積弾性率      全電子計算と一致

(5) R. Atta-Fynn et al., *Phys. Rev. B*, **76**, 115101 (2007).

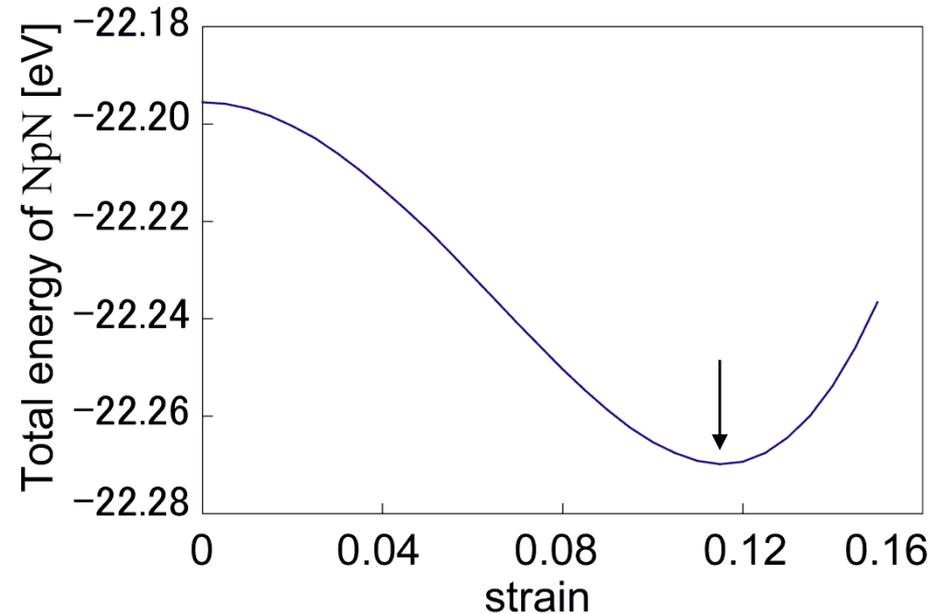
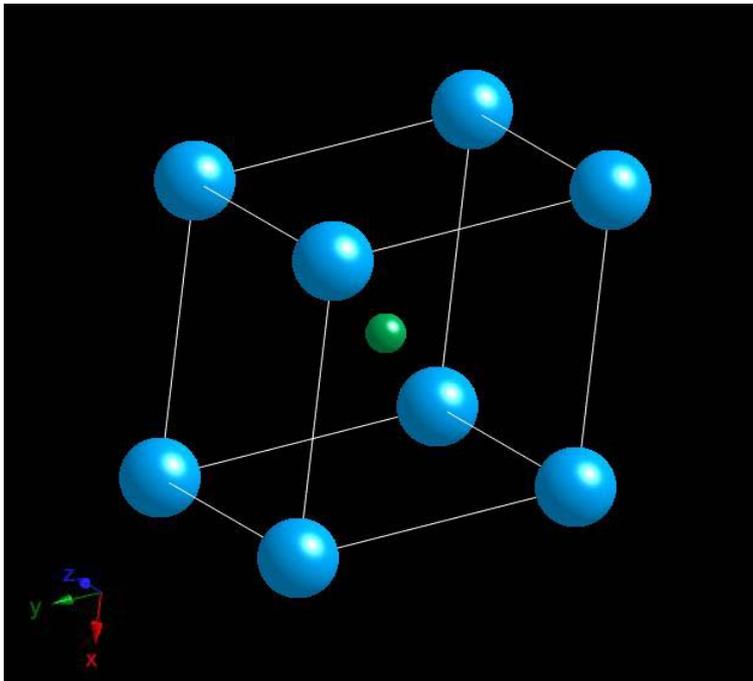
(6) S.L. Hayes et al., *J. Nucl. Mat.*, **366**, 129-136 (2007).

# NpNの歪んだCsCl型(B2')構造

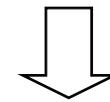
立方晶のCsCl型構造が不安定  $\implies$   $C_{44}$ 方向に歪んだ安定構造？

## B2'構造の格子定数、歪み

$a_x (= a_y)$ [nm]	$a_z$ [nm]	$\varepsilon_{xy} (= \varepsilon_{yx})$
0.30369	0.30629	0.11649



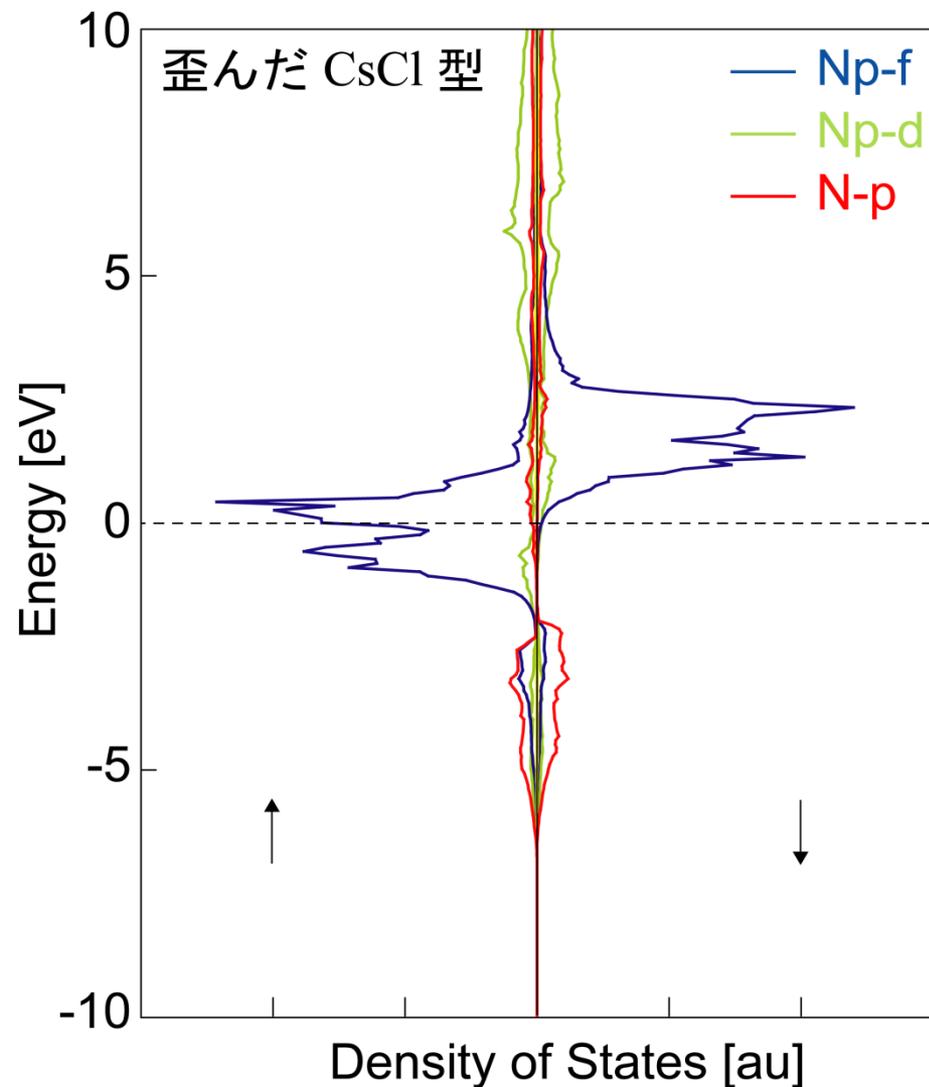
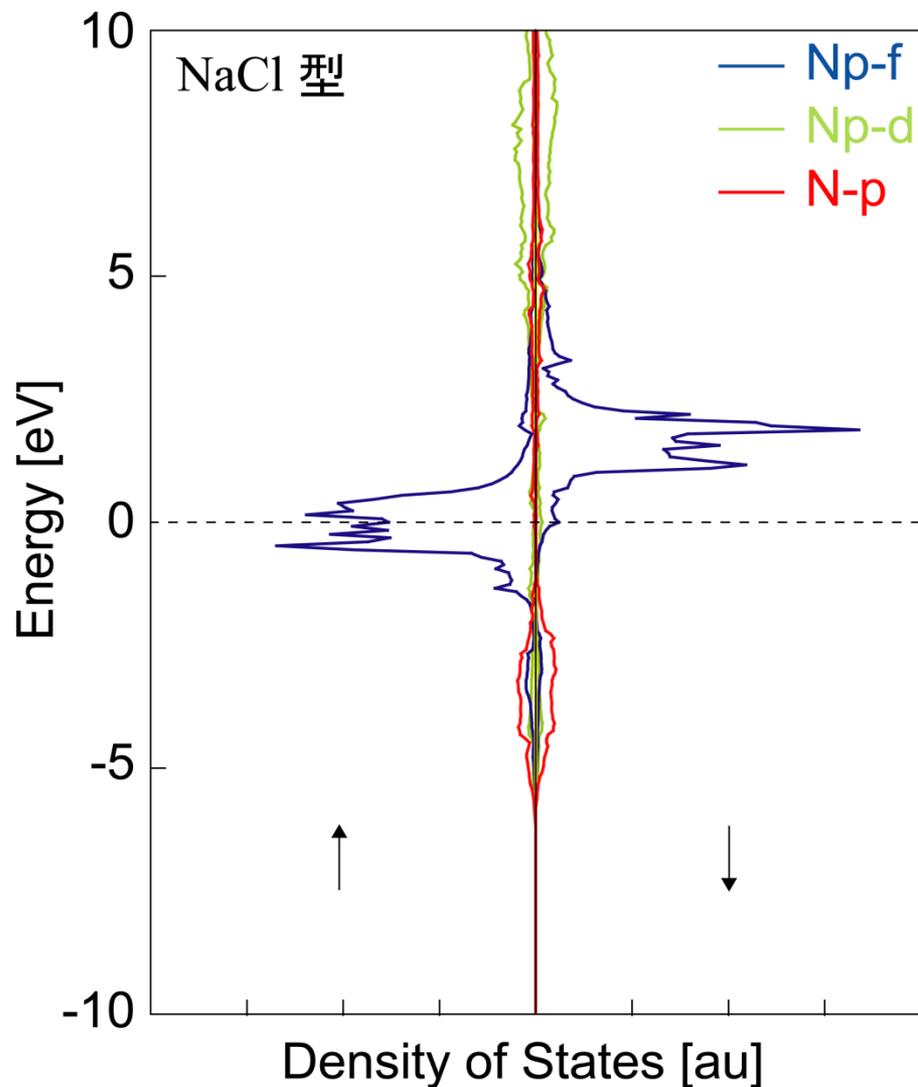
歪みに対する全エネルギーの変化

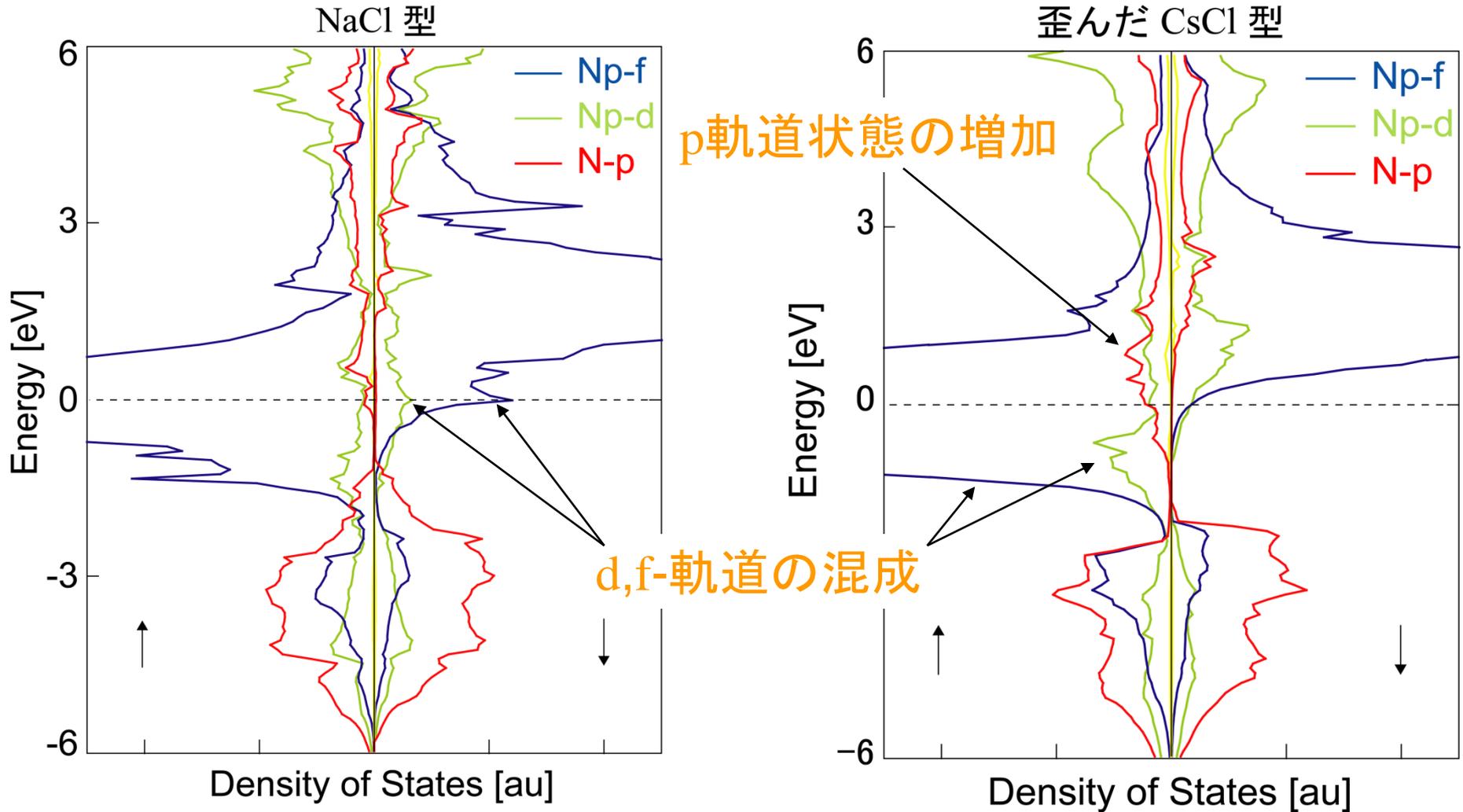


高圧下で

NaCl型  $\rightarrow$  歪んだCsCl型 の相転移

## NpNの状態密度図





NpNのd軌道とf軌道は混成している  
N原子からNp原子へ電荷移動が起きている

# 結論

- UNの体積弾性率は他の全電子計算、実験値と一致した
- UN、NpN、PuNの弾性係数を評価した
- NpNのNaCl型から歪んだCsCl型への高圧下での相転移の可能性が示唆された
- NpN(NaCl型、歪んだCsCl型)の電子構造で、d-軌道とf-軌道が混成していた
- 歪んだCsCl型ではN原子からNp原子への電荷移動が起きていた

# 今後の予定

- NpNのNaCl型と歪んだCsCl型構造の電荷分布や結合状態の変化
- NpNの他の構造への相転移
- ZrN、TiN中に固溶したアクチノイド窒化物の結合状態の変化