

2P080

Cs 及び CsI のフラーレンへの吸着についての理論計算

(日本原子力研究開発機構) ○小林孝徳、横山啓一

Theoretical Study of Absorption of Cs and CsI to Fullerenes

(Japan Atomic Energy Agency) ○Takanori Kobayashi and Keiichi Yokoyama

私達は、長寿命のセシウム同位体 ^{135}Cs ($\tau = 2.3 \times 10^6 \text{ yr}$) を選択的に分離回収することを目的として研究を進めている。長寿命同位体を含む放射性廃棄物の最終処理について、現段階ではガラスなどで固化させて地層深くに埋める計画である。しかし、長寿命同位体のみを分離し、核変換できる技術が実現すれば、超長時間の保管の必要が無くなる為、管理等の負担を大幅に減らすことが出来る。

選択的な分離回収の実現の為に、私達は二原子分子 CsI 同位体の回転定数の違いを利用して分離することを計画した。その計画は次の流れによるものである。(1)二原子分子 CsI で特定の同位体を選択的に回転励起する。(2)回転励起した CsI 分子のみを選択的に解離する。(3)解離で生成した Cs のみを選択的に吸着回収する。このようにして ^{135}Cs のみを回収することが出来たら、これに中性子を衝突させることによって核変換を起こし、安定な核種に変換させることが出来る。 ^{135}Cs の場合は、 ^{136}Cs ($\tau = 12 \text{ day}$) を経由して ^{136}Ba に変換する。

本計画では、チャンバー内に二原子分子 CsI の蒸気を発生させ、そのうちの特定の同位体 ^{135}CsI のみを解離し ^{135}Cs を生成させる。チャンバー内は、CsI が大量に存在する中、 ^{135}Cs はわずかに存在することになる。その為、吸着回収プロセスには、CsI は吸着せず Cs は吸着するような性質を持つ物質を吸着剤として用いることが考えられる。

ところで、CsI はその電荷が大きく偏り、化学的特性は Cs^+ と I^- のそれと同様だと考えられる。このことから、CsI との相互作用は静電相互作用によるものが優先されるであろう。それに対し、Cs 原子は電子ドナーと成り、相手と結合を形成することが考えられる。このことから、電子授受による相互作用が優先されるであろう。この CsI と Cs 原子の化学的特性の違いを利用することで、Cs のみを回収できる可能性がある。

CsI との静電相互作用は弱い Cs 原子と電子授受をし易いであろう物質として、我々は半導体を考え、その代表としてフラーレンを考えた。本研究では、フラーレンと Cs 等との相互作用エネルギーを分子軌道計算にて求めた。また、土壌中に存在し、 Cs^+ を吸着する物質として知られているイライトのクラスターモデルと、Cs 等との相互作用エネルギーも計算した。目的は、フラーレンやイライトの、Cs の分離

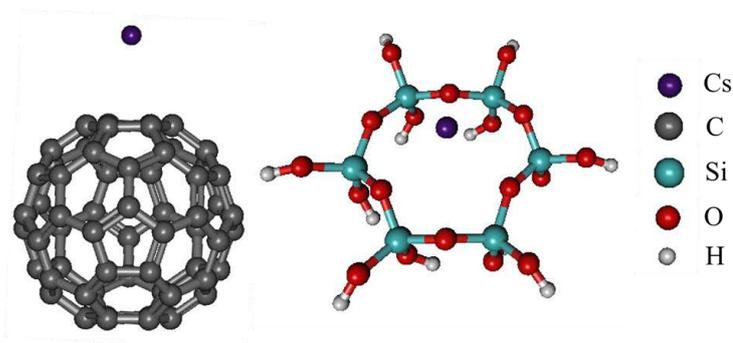


図 1. C_{60} フラーレン、イライトのクラスターモデルへの、Cs 原子との最適化構造。

回収の為の吸着剤としての有効性を明らかにすることである。

計算した分子モデルについて、 C_{60} と、イライトのクラスターモデルを用意した。イライトのモデルは、American Mineralogist Crystal Structure Database [1]にある結晶構造データから 12 員環とそのシリコン原子と結合している酸素原子までの領域を抜き出し、端の酸素は水素原子でキャップすることで得た。 C_{60}

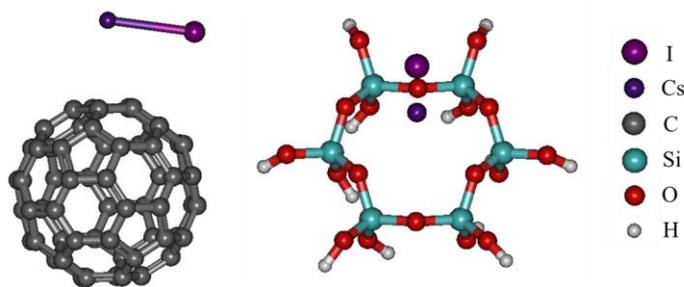


図2. C_{60} フラーレン、イライトのクラスターモデルへの、CsI との最適化構造。

とイライトモデルについて Cs 原子や CsI 等の化学種等との相互作用エネルギーを計算した。構造最適化について、 C_{60} との相互作用計算では全原子の構造最適化を行った。イライトとの相互作用計算では、イライトの骨格は全ての座標を固定し、吸着する物質のみの最適化を行った。計算レベルは密度汎関数法 CAM-B3LYP で行った。計算は Gaussian09 プログラムを用いた。

C_{60} と各種分子との相互作用エネルギーの計算結果を図3に示した。相互作用エネルギーは、 C_{60} は Cs 原子とは 26 kcal mol^{-1} となったが、CsI とは 5 kcal mol^{-1} と、約 1/5 程度になることがわかった。これは、 C_{60} は、Cs 原子は強く吸着するが CsI は吸着しにくいことを意味している。このことから、フラーレンは私達の Cs 回収計画に有用であることが示された。

イライトのクラスターモデルと各種分子との相互作用エネルギーの計算結果も図3に示した。 C_{60} のときとは逆の傾向を見せた。Cs 原子との親和性はそれほど強くなく、 11 kcal mol^{-1} と計算された。この値は、CsI とのそれ(22 kcal mol^{-1})よりも小さい値である。イライト等の鉱物系は、CsI が沢山ある中から Cs のみを取り出す物質としては適さないことが示された。

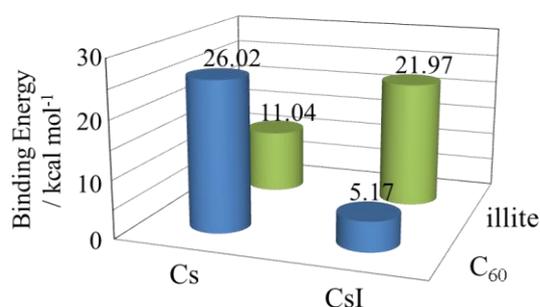


図3. Cs 及び CsI との結合エネルギーについての C_{60} フラーレンとイライトの比較。

以上から、私達によるセシウムの同位体分離の計画では、フラーレンのような物質が吸着剤として有利である。イライトは、CsI との相互作用が強い。その為、本同位体分離の計画での吸着剤としては不適當である。当日は、これらの相互作用について、より詳細な解析の結果を考察する予定である。

参考文献

[1] <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>