



JAEA-Research

2007-005



JP0750047

分子動力学法による乾式再処理電解浴中の 金属イオン環境シミュレーション

Molecular Dynamics Simulation Study on Behavior of
Metallic Ion in Molten Salt Mixture Bath

岡本 芳浩 鶴岡 卓哉* 矢板 豪 Paul A. Madden*

Yoshihiro OKAMOTO, Takuya TSURUOKA*, Tsuyoshi YAITA and Paul A. Madden*

量子ビーム応用研究部門
放射光重元素構造化学研究グループ

Actinide Coordination Chemistry Group
Quantum Beam Science Directorate

March 2007

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行つております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

分子動力学法による乾式再処理電解浴中の金属イオン環境シミュレーション

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット
岡本 芳浩、鶴岡 卓哉^{*1}、矢板 豪、Paul A. Madden^{*2}

(2007年1月15日受理)

使用済み核燃料の乾式再処理の代表的プロセスである溶融塩電解においては、アルカリ塩化物混合系からなる電解浴中に金属イオンが微量溶け込んだ環境の把握が重要となる。放射光科学研究ユニットでは、このような環境にある金属イオンの溶存状態について、高エネルギー放射光X線吸収微細構造(XAFS)技術を駆使して研究を進めているが、さらなる理解のために同データの解析や解釈に分子動力学(MD)シミュレーションを併用している。本研究では、アルカリ塩化物混合系として代表的な電解浴である LiCl-KCl 共晶塩を、同混合系融体中に溶け込ませる対象として代表的な希土類元素塩化物である LaCl₃を選んだ。これらの混合系融体の放射光 XAFS データを良好に再現する MD シミュレーションモデルを使い、混合挙動について調べた。また、La³⁺に比べて小さな金属イオンを有する YCl₃との混合挙動と比較した。

LaCl₃は、単独塩融体の状態において最近接 La³⁺-Cl⁻対の配位数がおよそ8であることが知られている。アルカリ塩化物との混合によって、LaCl₃は最近接相関距離が短くなり、また配位数を減らして、6配位八面体構造を形成して安定化していくことが分かった。これは、もともと6配位構造をとり、アルカリ塩化物との混合によってそれが安定化するだけの YCl₃系の混合挙動とは異なる。また、混合の相手が LiCl と KCl では混合挙動が異なる結果が得られた。KCl は6配位構造を安定化させるのに対して、LiCl では配位数は7以下にはならず6配位構造にはならないことを確認した。これは、LaCl₃と LiCl では Cl⁻イオンの数密度にほとんど差は無いため配位数減少にはつながらず、さらに小さな Li⁺イオンが La³⁺イオンに接近して、そのクーロン力で配位構造の形成や安定化を阻害するためと考えられる。

原子力科学研究所（駐在）〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

*1 高度情報科学技術研究機構

*2 エジンバラ大学

Molecular Dynamics Simulation Study on Behavior of Metallic Ion in Molten Salt Mixture Bath

Yoshihiro OKAMOTO, Takuya TSURUOKA^{*1}, Tsuyoshi YAITA and Paul A. MADDEN^{*2}

Synchrotron Radiation Research Center
Quantum Beam Science Directorate,
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 15, 2007)

Behavior of very small amount of metallic ion in molten alkali chloride mixture melt is very important information in pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels. In the Synchrotron Radiation Research Center, we have investigated the local structure around metallic ion in molten salt mixtures by using a high energy XAFS (X-ray absorption fine structure) technique. In addition, a molecular dynamics (MD) simulation technique has been used to analyze XAFS output and to simulate mixing behavior from microscopic viewpoints. In the present work, mixing behavior of molten LaCl₃ in LiCl-KCl eutectic melt was simulated by MD simulations using polarizable ionic model (PIM). Similarly, simulations of molten YCl₃ systems, which have a smaller cation Y³⁺, were performed to compare with the LaCl₃ simulations.

It has been reported that molten pure LaCl₃ has an 8-fold (LaCl₈)⁵⁻ structure. The coordination number of the 1st La³⁺-Cl⁻ correlation in molten LaCl₃ decreases by mixing with LiCl-KCl eutectic mixture melt and indicates a value close to 6 less than 31%LaCl₃ composition. It suggests that molten LaCl₃ has an octahedral coordination structure in the mixture, as shown in molten YCl₃ systems. In the MD simulation, the mixing effect was different between LiCl and KCl. By the mixing with KCl, the octahedral coordination (LaCl₆)³⁻ structure is formed and stabilized. On the other hand, LiCl does not promote the formation of the octahedral structure. The coordination number of the 1st La³⁺-Cl⁻ pair is always more than 7 by the mixing with LiCl. It is due to high number density of Cl⁻ ion in molten LiCl comparable to molten LaCl₃ and strong Coulomb force introduced by a small Li⁺ ion.

Keywords : Molten Salt, Molecular Dynamics, XAFS

*1 RIST

*2 University of Edinburgh

目次

1.はじめに -----	1
2.計算方法 -----	2
2.1 相互作用モデル -----	2
2.2 シミュレーション計算 -----	3
3.結果と考察 -----	5
3.1 LiCl 及び KCl -----	5
3.2 LiCl-KCl 混合系 -----	6
3.3 LaCl ₃ -----	6
3.4 LaCl ₃ -LiCl 及び LaCl ₃ -KCl 2成分系混合系融体 -----	7
3.5 LiCl-KCl 共晶塩融体中の LaCl ₃ と YCl ₃ -----	7
3.5.1 相関の距離と強さ -----	7
3.5.2 配位構造の変化と安定性 -----	8
3.6 LiCl と KCl の混合効果の違い -----	9
4.まとめ -----	10
謝辞 -----	11
参考文献 -----	11

Contents

1. Introduction -----	1
2. Molecular dynamics simulation -----	2
2.1 Interionic potential -----	2
2.2 Simulation procedure -----	3
3. Results and discussions -----	5
3.1 Molten LiCl and KCl -----	5
3.2 Molten LiCl-KCl binary mixture -----	6
3.3 Molten LaCl ₃ -----	6
3.4 Molten LaCl ₃ -LiCl and LaCl ₃ -KCl binary mixtures -----	7
3.5 Behavior of LaCl ₃ and YCl ₃ in LiCl-KCl eutectic mixture -----	7
3.5.1 Distance and strength of the 1st correlation in the mixture -----	7
3.5.2 Changes and stabilization of the coordination structure by mixing -----	8
3.6 Difference in mixing effect between LiCl and KCl -----	9
4. Conclusion -----	10
Acknowledgment -----	11
References -----	11

1. はじめに

新しい使用済み核燃料の再処理法として、水を使用しない乾式再処理技術の開発が世界中で進められている。乾式再処理法には多くの手法が存在するが、現在は塩化物やフッ化物のような溶融塩を使用した電解法が主流になっている。この電解プロセスでは、たとえば電解精錬のように古来より使用されてきた技術と同様に、アルカリハロゲン化物の混合塩中に目的の金属を溶解させた状態が主に使用される¹⁾。

塩化物やフッ化物溶融塩の構造や物性の研究は、KCl のような単体を中心に進められてきた。1 倍金属であるアルカリハロゲン化物から、多価金属ハロゲン化物まで多くの溶融塩の構造が、X線²⁾・中性子回折³⁾、ラマン散乱⁴⁾、分子動力学計算⁵⁾から明らかにされてきている。これらの研究により、単体の溶融塩の構造の特徴がほぼ明らかになりつつある。一方、混合溶融塩の構造や物性についての整備も進んでいるが、組み合わせの種類や測定温度を考慮すると、単体に比べて途方もなく対象が多くなるためになかなか進まないのが現状である。特に、X線・中性子回折は、通常の方法では多成分系である混合溶融塩のデータ解析が極めて難しくなるために、ほとんど進んでいない。混合溶融塩の構造解析に威力を発揮するラマン散乱は、イオン間距離や配位数といった直接的な構造情報をもたらさない。

我々は、以前より混合系の構造解析法として、放射光 XAFS に着目して多価金属塩化物とアルカリ塩化物の混合系を中心に測定を重ねてきた⁶⁻⁹⁾。XAFS 特有の元素選択性により多成分系であることを苦にせず、実験室系 X 線発生装置に比べてはるかに強力な放射光を利用することにより、混合溶融塩の構造解析に威力を発揮してきた。しかしながら、高温の液体の XAFS 分析は、その信号が高温で微弱になる上に、非調和熱振動効果や多電子励起の効果が著しくなるなど、データ解析・解釈上の課題も多い。そこで、データの解析と解釈に分子動力学 (MD) シミュレーション技術を使用している^{10,11)}。本研究は、放射光 XAFS 測定を実施した LaCl₃ の LiCl-KCl 共晶塩融体中の混合挙動について MD 計算の結果をまとめたものである。

2. 計算方法

2.1 相互作用モデル

MD 計算では、クーロン力と Born-Mayer 型の反発項に分散項を加えた次式のような相互作用ポテンシャルを用いた。

$$\phi_{ij}(r) = \frac{Q_i Q_j}{r} + B_{ij} \exp(-a_{ij} r) + \frac{C_{ij}}{r^6} + \frac{D_{ij}}{r^8} \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 Q_i はイオン i の電荷であり、 La^{3+} と Y^{3+} は +3、 Li^+ と K^+ は +1、そして Cl^- イオンは -1 とした。長距離に働くクーロン力の計算には、Ewald の方法¹²⁾を用いた。 B_{ij} は反発の大きさを、 a_{ij} は反発の“硬さ”を表す。 C_{ij} 及び D_{ij} は、それぞれ双極子-双極子相互作用と双極子-四重極子相互作用である。計算では、カチオンにより Cl^- イオンが分極され、双極子が誘起される分極モデル(Polarizable Ionic Model; PIM)を用いた。これは、Wilson と Madden によって考案されたモデル¹³⁾で、 Cl^- イオンがその置かれた局所的環境に応じて双極子の発生と強さを判断して、 Cl^- イオンによる分極の効果を計算する。図 1 にイオン性 MCl_3 溶融塩の場合の分極による効果を模式図にして示す。 Cl^- - M^{3+} - Cl^- 対が直線上に無い場合、 Cl^- イオンの分極により①双極子が誘起され、②結合はさらに曲げられる、さらに③双極子の存在は M^{3+} - M^{3+} 対の強い反発作用を遮蔽して緩和するように働くと考えられる。 M^{3+} イオンが小さい場合はこの効果が強くなり、最終的には④のように 2 つの M^{3+} イオンが 2 つの Cl^- イオンを辺共有する架橋構造が形成されると考えられる。PIM-MD 計算では、構成する全ての Cl^- イオンの分極効果を各 MD ステップのイオンの配列に対して計算する。このため、剛体球モデル(Rigid Ionic Model; RIM)に対して約 2 倍程度の演算時間を要する。我々は、3 倍の希土類塩化物溶融塩や溶融 UCl_3 の計算^{14,15)}を通じて、これらのような多価金属塩化物溶融塩では Cl^- イオンの分極効果を考慮しないと、誤った構造と物性のシミュレーション結果を与えることを確認した。

分極は、イオンの分極率 σ と誘起減衰因子 c により調整した。本計算では、2 倍の塩化物 MCl_2 と同様に $c=7.42$ と固定した⁵⁾。

$$b = \frac{c}{\sigma_+ + \sigma_-} \quad \dots \quad (2)$$

電解浴の構成要素である KCl の計算では、Tosi-Fumi ポテンシャルモデル¹⁶⁾を使用した。正確には、Tosi-Fumi ポテンシャルは Born-Mayer 型の反発項の表記法が異なるので、上式でフィットしたパラメーターを用いた。Tosi-Fumi ポテンシャルを使用した MD 計算では、X 線回折や中性子回折などから得られた最近接異種イオン対間距離に比べて若干短めに出してしまう、拡散係数などの動的性質を過小評価する傾向が見られるが、概ね良い再現性をもたらす系統的な相互作用ポテンシャルとして今でも幅広く用いられている¹⁷⁾。しかし、実験値とのずれは、イオン半径の小さい組み合わせのハロゲン化物溶融塩ほど顕著になることから、 LiF や LiCl ではその有効性が疑問視されてきた。そこで、本研究では、 KCl については Tosi-Fumi ポテンシャルを、 LiCl については Woottton によって提唱された改良型ポテンシャル¹⁸⁾を使用した。この LiCl のモデルについては、まだ使用例がほとんどないので、本研究ではその妥当性の検証も行った。 LaCl_3 について

ては、我々のグループすでに中性子回折、X線回折及び放射光 XAFS などからポテンシャルモデルを提案しており¹⁴⁾、本研究でもそれを用いた。比較のために計算した YCl_3 については、Madden らによって報告されている値¹⁹⁾を使用した。表 1 にポテンシャルの全パラメーターを示す。

2.2 シミュレーション計算

最初に、電解浴である $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶塩とともに LiCl 及び KCl 単体について計算を行った。これらの計算から、Tosi-Fumi モデルによる KCl と Wootton モデルによる LiCl の妥当性を確認した。次いで、 LaCl_3 単体の計算を行った。 LaCl_3 については、X 線回折¹⁴⁾及び放射光 XAFS²⁰⁾の実験結果と比較した。これらの混合溶融塩の構成成分の計算結果を確認した上で、 LaCl_3 - ($\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶塩) 混合系の計算を実施した。計算は比較のために、 $\text{LaCl}_3-\text{LiCl}$ 及び LaCl_3-KCl の 2 つの 2 成分混合系も対象とした。また、全体の比較のために、 LaCl_3 系とまったく同じ条件で YCl_3 混合系の計算を実施した。これらの計算において使用した基本セルの構成イオンについて表 2 に示す。計算は、温度・圧力一定の NPT シミュレーションを実施したが、密度の報告値のある系については温度・体積一定の NVT シミュレーションも実施した。系の温度は Nose の方法で制御し、設定温度は $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 混合系では 1096K、 $\text{LaCl}_3-(\text{Li}/\text{K})\text{Cl}$ 混合系では 1173K とした。NPT シミュレーションでは、圧力をゼロに設定した。

計算では、部分動径分布関数 $G_{ij}(r)$ を求め、そこからイオン間距離と配位数を決定した。

$$G_{ij}(r) = \frac{1}{N_i} \sum_{i=1}^{N_i} \frac{n_{ij}(r - \Delta r/2, r + \Delta r/2)}{4\pi\rho_j r^2 \Delta r} \quad (3)$$

溶融塩のような高温の液体では、第 1 配位圏と第 2 配位圏の境界がはつきりしないケースが多い。そのため複数の配位数決定法が推奨されているが、本研究では $G_{ij}(r)$ の第 1 ピーク後の極小とした。次いで、イオンの平均自乗変位の勾配から拡散係数 D を求めた。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (4)$$

電気伝導度は 2 種類の方法で求めた。1 つは、先に求めた拡散係数 D を Nernst-Einstein 関係式に適用して λ^{NE} を求める方法である。溶融塩の場合、特にイオン間の相互作用の強い系ではこの関係は成立しない ($\Delta \neq 0$)。

$$\lambda^{NE} = \frac{e^2}{k_B T} \left(\sum \rho \cdot Q^2 \cdot D \right) (1 - \Delta) \quad (5)$$

他に、全電荷密度の変位から求める λ^K を求める方法がある。この方法は、Nernst-Einstein 関係式と異なりイオン間の相互作用に影響されないが、系全体から得られる 1 つの情報の変位を基にしている。そのために、構成イオンの平均値として求められる拡散係数による方法よりも大きな統計量を要する。

$$\lambda^k = \frac{e^2}{V k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |Q_+ \Delta_+(t) + Q_- \Delta_-(t)|^2 \rangle}{6t} \quad (6)$$

さらに、久保の公式を用いて粘性率を求めた。これは、応力テンソルの非対角成分 J の相関関数の積分から求められる。この関数も電気伝導度 λ^k 同様に系全体の関数の自己相関を基にしているので大きな統計量を必要とする。

$$\eta = \frac{1}{V k_B T} \int_0^\infty \langle J(t) \cdot J(0) \rangle dt \quad (7)$$

演算時間は、PIM 計算の分極を考慮する対象となる CI イオンの数が各系で異なるのでばらつきがあるが、VPP5000 上の 4 並列計算で 1 MD ステップ当たり 0.05s 程度を要した。つまり、3 時間弱で 20 万 MD ステップを計算すること相当する。動径分布関数や配位数などの構造計算は 20 万 MD ステップの統計量から、電気伝導度や粘性率のような相関関数に基づく計算値については 500 万 MD ステップの統計量からそれぞれ求めた。

3. 結果と考察

3.1 LiCl 及び KCl

電解浴の構成要素である LiCl 単独塩融体の部分動径分布関数を図 2 に示す。図では、Howe と McGreevy が同位体置換中性子回折から求めた実験値²¹⁾、Tosi-Fumi ポテンシャルによる MD 計算の結果もプロットしている。アルカリ塩化物である溶融 LiCl の部分動径分布関数は、異種イオン対である Li⁺-Cl⁻対が最近接相関であり、それに対応する鋭い第 1 ピークが 2.2 Å 付近にある。その第 1 谷間の 3.8 Å 付近に同種イオン対の Li⁺-Li⁺対と Cl⁻-Cl⁻対の第 1 ピークがある。このように、異種と同種のイオン対が交互にピークと谷間を示すのがアルカリ塩化物融体の特徴である。計算の結果は、Li⁺-Li⁺対のピーク高において若干の不一致が認められるが、その他はよく一致しており、概ね融体の構造情報を再現している。特に Li⁺-Cl⁻対では、最近接相関ピークが Tosi-Fumi ポテンシャルモデルでは、実験値 (2.3 Å) よりもかなり短い (2.20 Å) のに対して、本研究で使用した Woottton モデル (2.35 Å) は良好に一致している (図 1 右上)。Li⁺イオンの周りの Cl⁻イオンの配位数は、第 1 谷間までの積算で、約 4 であった。また Cl⁻-Cl⁻対の第 1 ピークが 3.78 Å であり、 $r(C\text{-Cl})/r(Li^+\text{-Cl}^-)=1.609$ と正四面体構造を仮定した場合の 1.633 に近いことから、正四面体配位構造をとっているものと思われる。溶融 LiCl については、はつきりした配位構造の存在は知られてなかったが、最近の低振動数のラマン散乱研究において比較的寿命の長い配位構造があることが示唆されている²²⁾。このモデルから得られた電気伝導度と粘性率の結果を図 3 に示す。もっとも軽いアルカリ元素である Li の塩化物 LiCl は、溶融状態で高い電気伝導度を示し、粘性率も低い値を示す。図には、Janz データベース推奨値²³⁾もプロットした。電気伝導度では若干傾きが過大であり、粘性率では若干大きな値が得られたが、概ね実験推奨値と一致している。

もう一つの電解浴の構成要素である KCl 単独塩融体の動径分布関数を図 4 に示す。図では、高木らによる X 線回折データ²⁴⁾もプロットした。Tosi-Fumi ポテンシャルは、アルカリハロゲン化物溶融塩においてすぐれたポテンシャルモデルであるが、LiCl で明瞭であったように X 線回折や中性子回折実験で得られた第 1 近接相関距離よりも若干短い値をもたらすことが知られている。その傾向は、小さなイオンを含む系で顕著になる。溶融 KCl の構造についてはいくつか報告があるが、再近接 K⁺-Cl⁻相関距離は、だいたい 2.95~3.15 Å である。Tosi-Fumi ポテンシャルに基づく本計算の結果は、2.92 Å であり若干短い。図 4 に示した X 線回折実験報告では、第 1 ピーク位置は 3.1 Å であるが、それと比べると計算値は明らかに短い。しかしながら、その差が小さいこと、Tosi-Fumi ポテンシャルモデルがこの最近接の若干の短さを除けば、融体構造全体や動的性質のシミュレーションにおいて多くの実績^{17,25,26)}があることから、本研究ではそのまま使用することにした。図 4 においても、全体として概ね良好に一致しており、融体構造を十分に再現できていると考えられる。

本計算による溶融 KCl の最近接 K⁺-Cl⁻対の配位数は約 5 であり、図 4 の X 線回折による報告値 4.1 よりも大きかった。図 5 に配位数の分布図を示す。溶融 LiCl の場合は、第 1 谷間までの積算通りに配位数 4 の割合が最も多いが、溶融 KCl では 5 を中心に分布しているのが分かる。

参考として、同じ Tosi-Fumi ポテンシャルモデルによる溶融 CsCl の計算結果を掲載した。Cs⁺イオンの周りの Cl⁻イオンの配位数は 6 が最も多い。このように、最近接配位数はアルカリイオンの大きさによって、4 から 6 の範囲で変化している。この Tosi-Fumi ポテンシャルモデルから得られた溶融 KCl の電気伝導度と粘性率の結果を図 6 に示す。電気伝導度でやや過大に評価しているが、実験推奨値²³⁾との整合性が確認できた。

3.2 LiCl-KCl 混合系

前節において、LiCl-KCl 混合系の構成要素である LiCl と KCl の単独塩融体の計算を行い、使用したモデルが構造と物性において満足できる結果をもたらすことを確認した。次のステップとして、LiCl と KCl の混合塩融体の計算を実施した。

まず、密度の計算値を Janz の推奨値²³⁾とともに図 7 に示す。密度計算は、MD 計算を圧力ゼロの設定で行い、そのセル大きさの平均値と構成イオン数から推定した。高温になるに従いそれが大きくなる、換言すれば変化の傾きが若干大きい傾向が見られるが、概ね良好に一致している。次に LiCl-KCl 共晶塩組成の混合融体の動径分布関数 G(r) を図 8 に示す。図では、岡田らによる X 線回折データ²⁷⁾と一緒にプロットしてある。全体的に良好に一致しており、前節で確認した LiCl と KCl の計算モデルが、混合系においても実験推奨値を良好に再現できることがわかった。

図 9、LiCl-KCl 共晶塩組成の電気伝導度と粘性率を示す。電気伝導度と粘性率ともに実験推奨値²³⁾と良く一致している。図 10 に、1096K における LiCl-KCl 混合系全組成域の粘性率を示す。LiCl と KCl 単体では若干大きい値であるが、概ね一致している。特に、共晶組成付近でゆるやかな極小を示す挙動などを再現できている。図 9 と 10 において使用した実験報告に基づく推奨値は温度範囲が狭く、計算結果と比較するには十分ではなかったので Janz らによって提案された対応状態則²⁸⁾を用いて実験推奨値を外挿した（図中破線）。図 11 に LiCl-KCl 混合系全組成域の電気伝導度を示す。Nernst-Einstein 関係式から求めた値は過大になっているが、これはイオンどうしの相互作用による寄与と考えられる。一方、全電荷密度分布の変位から求めた値は実験推奨値とよく一致している。

以上のように、Wootton による改良型 LiCl ポテンシャルと Tosi-Fumi による KCl ポテンシャルから、LiCl-KCl 混合系融体の構造と物性が再現できることを確認した。

3.3 LaCl₃

LiCl-KCl に溶かし込む 3 倍の塩化物 LaCl₃ 単独塩融体については、X 線回折¹⁴⁾、中性子回折²⁹⁾、放射光 XAFS²⁰⁾、ラマン散乱^{30,31)}などの実験結果が報告されている。回折実験からは、この融体中に中距離構造秩序の存在を示唆する FSDP (First Sharp Diffraction Peak) が確認されている。一方、ラマン散乱において検出されるレベルの配位構造の存在も確認されている。われわれは、これらの実験報告値をすべて満足する分子動力学計算モデルを提唱した¹⁴⁾。図 12 に、溶融 LaCl₃ のシミュレーションのスナップショットを示す。図には、最近接の La³⁺-Cl⁻ 相間に對して結合を示す棒を付けてある。図から、2 つの La³⁺ イオンによる Cl⁻ イオンの共有、いわゆる架橋構造が数多く存在することが分かる。このネットワーク構造の発達が、溶融 LaCl₃ に比較的高い

粘性率をもたらす。また、このスナップショットから La^{3+} イオンの周りの Cl^- イオンの配位数を調べたところ、8配位の構造がもっとも多かった。

この計算モデルを使い、X線回折強度関数 $Q_i(Q)$ と XAFS 関数 $k^3\chi(k)$ についてシミュレーションから求めた結果を図13に実験値とともに示す。 $Q_i(Q)$ において $Q=1.2\text{\AA}^{-1}$ 付近にある弱いピークが FSDP である。それぞれの関数について MD 計算からの算出法はに、文献2)と11)に詳しい。X線強度関数 $Q_i(Q)$ は、MD 計算から直接求められる部分動径分布関数 $G_{ij}(r)$ の逆フーリエ変換から求めた。XAFS 関数は、 La^{3+} イオンを中心としたクラスターを MD 計算結果から数万種類を抽出して FEFF コード³²⁾にかけて平均化したものを計算値とした。X線回折による強度関数 $Q_i(Q)$ は融体全体の構造を反映しており、最近接の $\text{La}^{3+}\text{-Cl}^-$ 対と電子数の多い $\text{La}^{3+}\text{-La}^{3+}$ 対の相関について詳細な情報を含んでいる。一方の XAFS 関数は最近接 $\text{La}^{3+}\text{-Cl}^-$ 対について精密な情報をもたらす。いずれの関数においても、シミュレーションにより実験値をよく再現している。図14に、溶融 LaCl_3 の電気伝導度と粘性率を示す。溶融 LaCl_3 はラマン散乱で確認されるほどの配位構造を有することから、イオン間の相互作用は大きいと考えられる。そのため、電気伝導度の計算は、Nernst-Einstein 関係式ではなく、全電荷密度分布の変位から求めた。

3.4 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ 及び $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 2成分系混合系融体

LaCl_3 が LiCl-KCl 共晶塩中に溶け込んだいわゆる3成分 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 混合系融体の構造や物性に関する情報は少ない。特に、構造に関しては我々のグループによる放射光 XAFS を駆使した実験報告のみである。そのため、3成分系混合融体のシミュレーションの妥当性を十分に検証できない。そこで、3成分系の計算の前に、 LaCl_3 を中心とした2つの2成分混合系 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ 及び $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 融体の計算を行いった。これらの系であれば、ある程度の物性値が報告されており²³⁾シミュレーションの妥当性の検討が可能である。

図15に2つの2成分系混合融体のモル体積を示す。計算では LiCl-KCl 共晶塩の時と同様に圧力ゼロに設定した等圧シミュレーションを行い、基本セルの大きさの平均値から求めた。 $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 系では、 LaCl_3 リッチ側で低く、 KCl リッチ側で高く出る傾向があるが、いずれの系においても Janz の推奨値²³⁾とよく一致している。図16に2つの2成分系混合融体の電気伝導度を示す。全電荷密度分布の変位から求めた計算値は、アルカリ塩化物で大きな値を示す右下がりの変化を再現できている。

以上の結果から、我々が提案した LaCl_3 のポテンシャルと、 LiCl 及び KCl のモデルから、2成分系混合融体が正しく計算されていると考えられる。

3.5 LiCl-KCl 共晶塩融体中の LaCl_3 と YCl_3

3.5.1 相関の距離と強さ

LiCl-KCl 共晶塩融体に微量溶け込んだ LaCl_3 や YCl_3 の局所構造を調べるために放射光 XAFS 測定を実施した。図17に LiCl-KCl 共晶塩融体中 30% LaCl_3 と 5% LaCl_3 濃度の XAFS 関数を、本計算モデルから算出したスペクトルとともに示す。いずれの濃度でも、実験値を良好に再現しており、MD 計算において混合による局所構造を正しくシミュレートしている。同様に、 LiCl-KCl

共晶塩融体に 5% 溶けた YCl_3 の XAFS 関数と MD 計算値を図 18 に示す。 YCl_3 についても、XAFS 測定結果を良好に再現している。

LaCl_3 の La^{3+} - Cl^- 対及び YCl_3 の Y^{3+} - Cl^- 対の部分動径分布関数 $G_{ij}(r)$ の中から、単独塩融体と LiCl-KCl 共晶塩融体中 5% 濃度の結果をプロットしたものを図 19 にそれぞれ示す。 LaCl_3 と YCl_3 とともに、混合によって、相関のピークが高くなり、4 Å 弱付近の谷が低くゼロに近づいている。これは、第 1 近接相関が高まり、第 2 近接相関との間の分離が明瞭になったことを示している。つまり、混合によって配位構造が安定化したと考えられる。第 1 ピーク高さの混合による増大については、 LaCl_3 と YCl_3 の間での明確な違いは見られない。

次に、これら La^{3+} - Cl^- 対及び Y^{3+} - Cl^- 対の部分動径分布関数 $G_{ij}(r)$ の第 1 ピークの位置（相関の距離）の変化について、 LiCl-KCl 共晶塩中に溶かした場合の結果を 2 成分混合系 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ 及び $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 融体の計算結果とともに図 20 に示す。このプロットでは、 LaCl_3 と YCl_3 の間で明らかな違いが認められた。第 1 ピークの位置は、 LaCl_3 では変化が見られるのに対して、 YCl_3 はほとんど変化が見られなかった。 LaCl_3 では、混合により希釈が進むにつれて、 La^{3+} - Cl^- 間距離が短くなる傾向が見られた。単体では、2.84 Å であったのが、5% $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 混合系では、2.80 Å まで短くなった。一方、 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ 系では距離は短くなったもののその変化は小さかった。 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 系はそれらの中間程度であった。

次に、第 1 ピークの高さ（相関の強さ）を、 LaCl_3 系と YCl_3 系について同様に図 21 に示す。相関の強さの変化については、図 19 の部分動径関数のプロットからは、 LaCl_3 と YCl_3 ともに混合によってピークが高くなっている、相関が高くなつたことが確認された。このプロットでは、 LaCl_3 と YCl_3 の間の差は小さいが、混合相手が LiCl か KCl かによって大きく差が出る結果になつた。混合の相手が、 KCl の場合に相関はより高くなり、 LiCl の場合の約 2 倍にもなつた。 LiCl-KCl 共晶はそれらの中間程度の値を示した。

3.5.2 配位構造の変化と安定性

最近接相関の配位数をプロットしたものを、図 22 に示す。相関距離と同様に、 LaCl_3 では、単体の配位数 8.3 から大きな減少が見られた。 $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 系では、減少が最も大きく、10% LaCl_3 ではほぼ 6 になつた。一方、 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ 系では希釈によって減少傾向はあるものの、もっとも薄い 1% LaCl_3 でも 7.2 であった。 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 系はこれらの中間程度である。一方、 YCl_3 系では、配位数の変化は小さく、単体の 6.6 から約 6 へとわずかに減少しただけであった。これらの結果から。 LaCl_3 と YCl_3 では、もともと単体の融体構造も異なるが、混合による構造変化の傾向も異なることが分かつた。 LaCl_3 は、最近接イオン間距離が短くなり配位数も減少し、局所構造を変化させる。 YCl_3 は基本的に局所構造の大きな変化はなく、混合によって最近接イオン対の相関が強くなるだけである。混合相手では、 KCl が配位構造を安定化させるのに対して、 LiCl はその傾向が見られない。 LiCl-KCl 共晶塩中における LaCl_3 は、これら 2 つの異なる混合効果を同時に受けていると考えられる。

図 23 に、2 成分系の結果を含めた全て系の配位数分布割合の結果を示す。 LaCl_3 系では、単体では 8 配位を中心に 7 配位から 9 配位で分布しており、この分布傾向は 75% LaCl_3 と 50% LaCl_3

でも大きくは変わらない。変化が顕著になるのは 31%LaCl₃においてであり、明らかに低い配位数へと分布が動いた。しかしながら、17%LaCl₃で明らかのように、変化の度合いは LaCl₃-KCl 系で大きく、LaCl₃-LiCl 系では小さい。さらに希釈すると、LaCl₃-KCl 系では 6 配位の分布が優勢になり、10%LaCl₃と 5%LaCl₃ではその割合が 80%を超えた。注目すべきは、混合の初期においてはほとんど変化が見られず、変化は 30%濃度前後で始まっていることである。一方、YCl₃ 系では、単体において 6 配位が優勢であるが、混合により 6 配位分布の割合が高まっていく。1%YCl₃ 濃度では、YCl₃-KCl 系で約 95%が、YCl₃-LiCl 系でも約 80%が 6 配位構造を取っている。YCl₃ 系が LaCl₃ 系と大きく異なるのは、混合相手の依存性が小さいことである。混合相手が LiCl の場合には、LaCl₃ 系同様に KCl よりも安定しない傾向はあるが、図 20 を見ても明らかのように、3 種類の混合系はみな同じような挙動を示している。この解析結果から、LaCl₃ は混合相手が何かによって局所構造を大きく変えるのに対して、YCl₃ は混合相手の依存性が低いと言える。

図 24 に、単独塩融体、LiCl-KCl 共晶塩融体中 50%LaCl₃ 及び 17%LaCl₃ 濃度のシミュレーションのスナップショットを示す。図から、50%LaCl₃ 濃度においてもかなりの架橋構造が残っていることが分かる。一方、17%LaCl₃ 濃度では架橋構造が少なくなり、自由に動ける Cl⁻イオンと 6 配位の(LaCl₆)³⁻ユニットが多くなった。このような変化は、La³⁺イオンの周りに Cl⁻イオンが 6 配位するために LaCl₃ では不足する Cl⁻イオンが、アルカリ塩化物から供給され尽くす 25%LaCl₃ 付近で劇的に進むと考えられる。そのために、LaCl₃ とアルカリ塩化物の間の混合系の物性の多くは、理想性からずれ「偏奇性」を示すと推定される。

次に、これらの配位構造が時間的スケールでどの程度安定なのかを検証した。LaCl₃ 混合系融体のラマン散乱の報告から、低濃度環境下でかなり安定な 6 配位八面体構造が存在する可能性が示されている。本研究では、MD 計算から配位構造の時間的安定性を評価する方法として Cage-Correlation 関数^{17,19)}を使用した。これは、金属イオンに配位した Cl⁻イオンを 1 つの籠(cage)と考え、その Cl⁻イオンが籠の外の Cl⁻イオンと置き換わる、いわゆる交換現象を評価するものである。たとえば、交換現象が一切起こらない場合の相関は 1 のままであり、配位している Cl⁻イオンの全てが外部の Cl⁻イオンと入れ替わった場合の相関はゼロになる。その時間関数を図 25 に示す。LaCl₃ 単独塩融体では、短い時間で相関が低くなり、8ps 経過後には相関は 1%を下回る。LiCl-KCl 共晶との混合によって、この相関はわずかに高くなる。これを、2 成分混合系について見ると、LaCl₃-KCl 系では混合によって相関が高まるのに対して、LaCl₃-LiCl 系では逆に低くなるまったく正反対の結果が得られた。LaCl₃-KCl 系では、混合によって配位構造は顕著に安定化し、5%LaCl₃ 濃度では 8ps 経過後でも 30%もの相関を残している。一方、LaCl₃-LiCl 系では混合によって相関が高まることはまったく無く、逆に悪化する。

3.6 LiCl と KCl の混合効果の違い

溶融 LaCl₃ は、単体では主に 8 配位構造を示し、Cl⁻イオンを 2 つの La³⁺イオンを共有する架橋構造を取る。これをアルカリ塩化物と混合することによって Cl⁻イオンが供給され、架橋構造が壊れ、6 配位八面体構造が形成され安定化していくというのが、混合による構造変化のストーリーであった。しかし、混合に LiCl が関与すると 6 配位八面体構造が形成されず、配位構造その

ものが逆に不安定になるという結果が得られた。図26に5%LaCl₃-LiCl混合系と5%LaCl₃-KCl混合系のシミュレーションで得られたLa³⁺イオン周りの配位の典型的なスナップショットを示す。LaCl₃-KCl系では、図26(a)のような6配位八面体構造が見られるのに対して、LaCl₃-LiCl系ではLaCl₃単体と同じ8配位構造が多く見られる。最近、GloverとMadden³³⁾がLaCl₃-NaCl系とLaCl₃-CsCl系のシミュレーションの結果を報告している。この2つ系の間に程度に差はあるものの、ともに混合によってLaCl₃の配位構造を安定化させると結論付けられている。以上の結果は、アルカリ塩化物の中で、LiClだけがLaCl₃の配位構造を安定化させないことを示している。

LiClがLaCl₃の配位構造を安定化させない原因のひとつに、LiClのモル体積、すなわちCl⁻イオンの数密度が考えられる。5%LaCl₃-LiCl系のモル体積は、当然ながらLiCl単体の値に近い。図27に、溶融状態におけるLaCl₃とYCl₃のCl⁻イオンの数密度をアルカリ塩化物の値とともにプロットした。溶融LaCl₃のCl⁻イオンの数密度はどのアルカリ塩化物よりも大きい。一方、アルカリ塩化物融体における数密度の中では、LiClがもっとも大きく、LaCl₃に匹敵するほどの値を示す。もし、LaCl₃の混合による配位数減少がこの数密度に影響されていると考えると、LiClと混合してもCl⁻イオンの数密度という環境を観点にした場合、LaCl₃単体とあまり変わらないことになる。そこで、5%LaCl₃-LiCl系のシミュレーションにおいて、Cl⁻イオンの数密度を人為的に減らした状態での計算を試みた。本来の数密度の値0.020Å⁻³を溶融KClの数密度に近い0.012Å⁻³とまで減少させた計算による配位数分布の結果を図28に示す。Cl⁻イオンの数密度を減少させることによって、6配位の割合が劇的に増加しているのが分かる。しかしながら、それでも6配位の割合が80%を超えた5%LaCl₃-KCl系(図23左図参照)に比べると7配位の割合が多く、配位数も6.6であった。

LiClがLaCl₃の6配位構造の形成と安定化を阻害するもう一つ原因として、そのイオンサイズにあると考えられる。アルカリ塩化物との混合によってCl⁻イオンが供給されて6配位構造ユニット(RECl₆)³⁻が安定化する。しかし、同時にアルカリイオンも供給される。図29に、5%LaCl₃濃度におけるLa³⁺イオンとアルカリイオンの間の部分動径分布関数G_{La-A(r)}計算値を示す。相関の第1ピーク位置は、La³⁺-K⁺では4.8Åなのに対して、La³⁺-Li⁺では4.3Åであった、サイズの小さなLi⁺イオンが大きなK⁺イオンよりも、配位構造の中心であるLa³⁺イオンに接近して存在していることがよく分かる。希釈が進めばアルカリイオンが大量に存在することになる。その場合、小さなLi⁺イオンはその強いクーロン力でユニット(RECl₆)³⁻の安定性をより阻害すると考えられる。

4. まとめ

LaCl₃のLiCl-KCl共晶塩融体中における混合挙動について、分子動力学計算によって調べた。溶融LaCl₃は単体では、最近接La³⁺-Cl⁻相関で約8個の配位数を示すが、混合によって配位数と相関距離を減少させて、6配位八面体構造(LaCl₆)³⁻を形成して安定化する。これは、もともと単体で6配位構造を取り、混合によって相関距離や配位数は変化せず、その配位構造が安定化する

だけの YCl_3 系とは対照的である。

混合相手が、 LiCl と KCl の場合では、大きな差が生じることが分かった。 LaCl_3 を KCl と混合した場合、極めて安定な 6 配位八面体構造が形成される。一方、 LiCl と混合した場合は、 KCl の場合と同様に最近接相間の距離も配位数も減少するが、安定な八面体構造の形成には至らない。これは、 LiCl 単体の Cl^- イオンの数密度が LaCl_3 単体とあまり差がないこと、小さな Li^+ イオンが強いクーロン力で八面体配位構造の安定化を阻害するためと考えられる。

謝辞

本研究を推進するにあたり、多大な協力とご指導をいただいた放射光科学研究ユニットの水木純一郎ユニット長及び青木勝敏次長に感謝いたします。また、放射光実験を共同で行っている塩飽秀啓研究副主幹及び鈴木伸一研究副主幹に感謝いたします。本研究に対して貴重なご意見を下さいました放射光量子シミュレーション研究グループ・坂井 徹リーダーに感謝いたします。

本研究における分子動力学計算は、日本原子力研究開発機構・システム計算科学研究センターのスーパーコンピュータ VPP5000、Altix3700Bx2 及び PC クラスター A を利用して行われました。

参考文献

- 1) P. Masset, R.J.M. Konings, R. Malmbeck, J. Serp, J.-P. Glatz, J.Nucl.Mater., **344**, 173(2005).
- 2) Molten Salt Forum vol.3, "X-ray Diffraction Analysis of Ionic Liquids" ed. H.Ohno, K.Igarashi, N.Umesaki, K.Furukawa, Trans Tech Publications, 1994, Switzerland.
- 3) H.E.Fischer, A.C.Barnes, P.S.Salmon, Rep.Prog.Phys., **69**, 233(2006).
- 4) H.M.Brooker, G.N.Papatheodorou, p.27 in "Advances in Molten Salt Chemistry vol.5", ed. G.Mamantov, Elsevier, 1983, New York.
- 5) F.Hutchinson, M.Wilson, P.A.Madden, Mol.Phys., **99**, 811(2001).
- 6) Y.Okamoto, M.Akabori, H.Motohashi, H.Shiwaku, T.Ogawa, J.Synchrotron Rad., **8**, 1191(2001).
- 7) Y.Okamoto, H.Motohashi, Z.Naturforsch., **57a**, 277(2002).
- 8) Y.Okamoto, T.Yaita, K.Minato, Electrochemistry, **73**, 745(2005).
- 9) Y.Okamoto, T.Yaita, K.Minato, J.Mol.Struct., **749**, 70(2005).
- 10) Y.Okamoto, T.Yaita, K.Minato, J.Non-Cryst.Sol., **333**, 182(2004).
- 11) Y.Okamoto, Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. A, **526**(2004)572.
- 12) M.P.Allen, D.Tildesley, "Computer Simulation of Liquids" Claredon, 1987, Oxford.
- 13) M.Wilson, P.A.Madden, J.Phys.: Condens. Matter, **5**, 2687(1993).
- 14) Y.Okamoto, P.A.Madden, J.Phys.Chem.Sol., **66**, 448(2005).
- 15) Y.Okamoto, P.Madden, K.Minato, J.Nucl.Mater., **344**, 109(2005).

- 16) M.P.Tosi, F.G.Fumi, J.Phys.Chem.Sol., **25**,45(1964).
- 17) B.Morgan, P.A.Madden, J.Chem.Phys., **120**,1402(2004).
- 18) Private Communication
- 19) R.Brooks, A.Davis, G.Ketwaroo, P.A.Madden, J.Phys.Chem. B, **109**,6485(2005).
- 20) Y.Okamoto, H.Shiwaku, T.Yaita, H.Narita, H.Tanida, J.Mol.Struct., **641**,71(2002).
- 21) M.A.Howe, R.L.McGreevy, Phil.Mag.B, **58**,485(1988).
- 22) S.A.Kirillov, E. A.Pavlatou, G. N.Papatheodorou, J.Chem.Phys., **116**,9341(2002).
- 23) G.J.Janz, J.Phys.Chem.ref.Data, **17**,1(1998).
- 24) R.Takagi, H.Ohno, K.Furukawa, J.Chem.Soc., Faraday Trans. I, **75**,1477(1979).
- 25) L.V.Woodcock, Chem.Phys.Lett., **10**,257(1971).
- 26) G.Ciccotti, G.Jacucci, I.R.McDonald, Phys.Rev. A, **13**,426(1976).
- 27) I.Okada, H.Okano, H.Ohtaki, R.Takagi, Chem.Phys.Lett., **100**,436(1983).
- 28) G. J. Janz, T. Yamamura, D. M. Hasen, Int. J. Thermophys., **10** ,159(1989).
- 29) J.C.Wasse, P.S.Salmon, J.Phys.: Condens. Matter, **11**,1381(1999).
- 30) G.N.Papatheodorou, Inorg.Nucl.Chem.Lett., **11**,483(1975).
- 31) G.Z.Zissi, A.Chrissanthopoulos, G.N.Papatheodorou, Vibrat.Spectr., **40**,110(2006).
- 32) A.L.Ankudinov, J.J.Rehr, Phys.Rev. **B56**,R1712(1997).
- 33) W.J.Glover, P.A.Madden, J.Chem.Phys., **121**,7293(2004).

表1 ポテンシャルパラメーター

イオン対	$a_{ij}/a.u.$	$B_{ij}/a.u.$	$C_{ij}/a.u.$	$D_{ij}/a.u.$	$b/a.u.$
Cl ⁻ -Cl ⁻	1.5717	71.3445	130.0446	932.5154	-----
La ³⁺ -Cl ⁻	1.800	450.2	97.22	600.0	1.258
Y ³⁺ -Cl ⁻	1.800	273.0	41.51	450.0	1.336
Li ⁺ -Cl ⁻	1.732	26.9518	0.0	0.0	1.720
K ⁺ -Cl ⁻	1.548	57.7257	50.1377	272.2945	1.340
La ³⁺ -La ³⁺	3.000	15.0	47.0	100.0	-----
La ³⁺ -Li ⁺	3.000	15.0	9.398	52.36	-----
La ³⁺ -K ⁺	3.000	15.0	9.398	52.36	-----
Y ³⁺ -Li ⁺	3.000	15.0	9.398	52.36	-----
Y ³⁺ -K ⁺	3.000	15.0	9.398	52.36	-----
Li ⁺ -Li ⁺	1.4907	0.0	0.0	0.0	-----
Li ⁺ -K ⁺	1.569	10.54	1.3892	3.1668	-----
K ⁺ -K ⁺	1.562	54.493	25.3822	89.5215	-----
Cl ⁻ -Cl ⁻	1.53	100.0	200.00	5000.0	-----

表2 シミュレーションにおける組成とイオン数

mol%RECl ₃	RE ³⁺	Li ⁺	K ⁺	Cl ⁻
100	84	0	0	252
75	72	14	10	240
50	56	33	23	224
31	40	52	36	208
17	24	70	50	192
10	16	80	56	184
5	8	89	63	176
1	2	96	68	170
0(LiCl-KCl)	0	99	69	168
LiCl	0	168	0	168
KCl	0	0	168	168

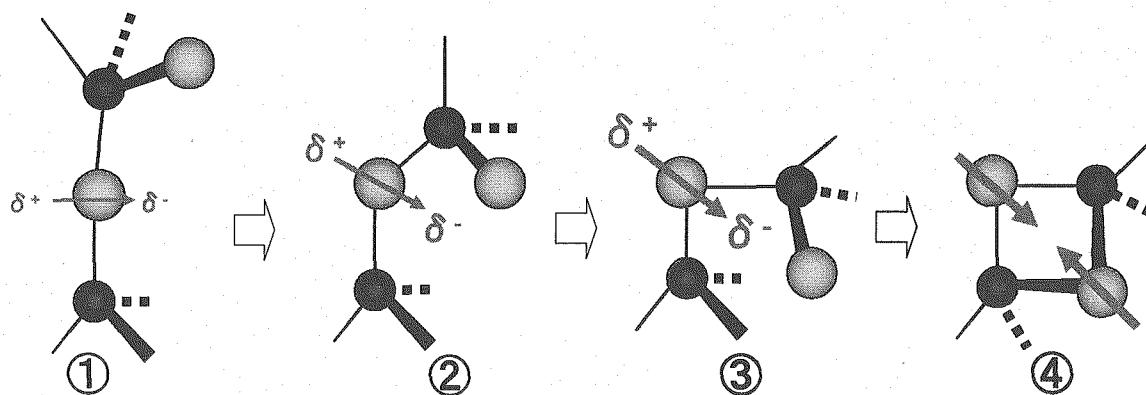


図1 Clイオンの分極に伴う $\text{Cl}^- \text{-M}^{3+} \text{-Cl}$ 対の①双極子誘起、②結合曲げの発生、③ M^{3+} イオン間クーロン反発の遮蔽、④辺共有架橋構造形成の模式図

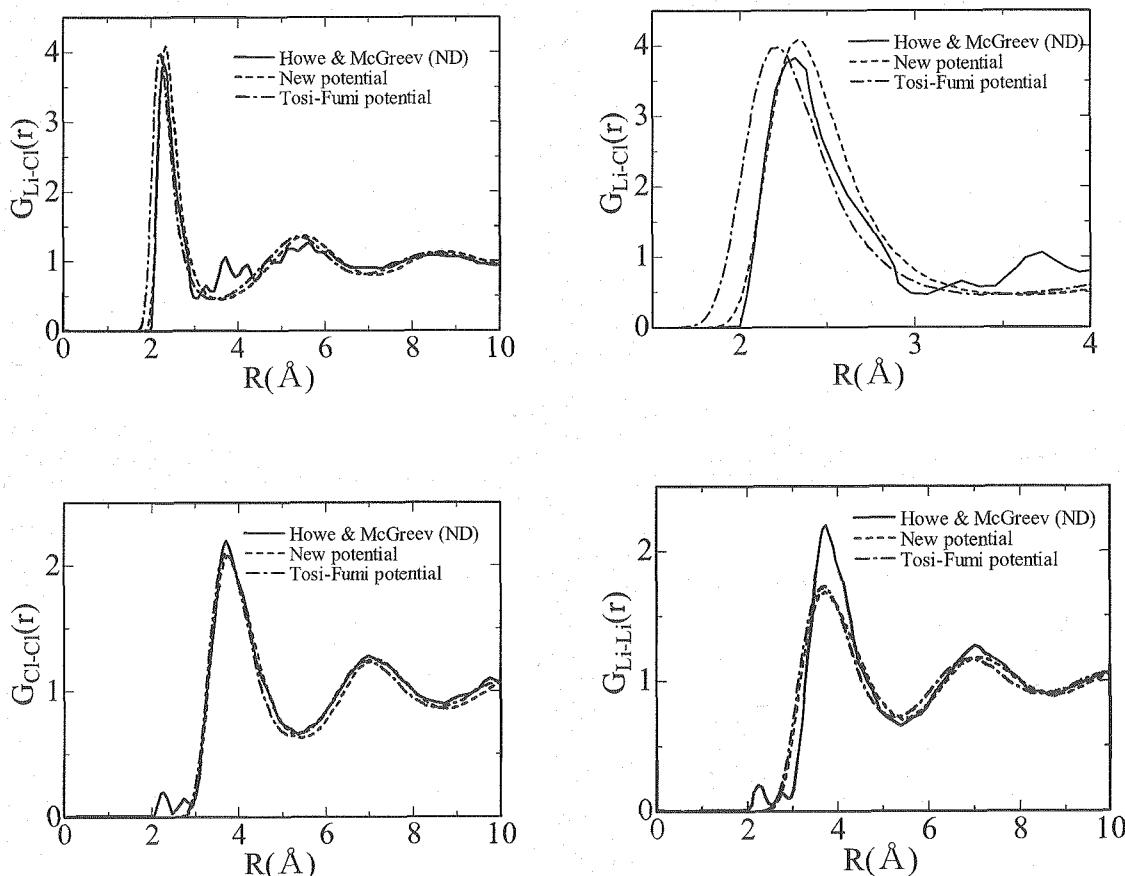


図2 溶融 LiCl の部分動径分布関数 $G(r)$ (実線: Howe と McGreevy による実験報告値、破線: Wootton の新しいポテンシャルに基づく MD 計算、一点鎖線: Tosi-Fumi ポテンシャルに基づく計算)

左上: $\text{Li}^+ \text{-Cl}^-$ 対

右上: $\text{Li}^+ \text{-Cl}^-$ 対の拡大図

左下: $\text{Cl}^- \text{-Cl}^-$ 対

右下: $\text{Li}^+ \text{-Li}^+$ 対

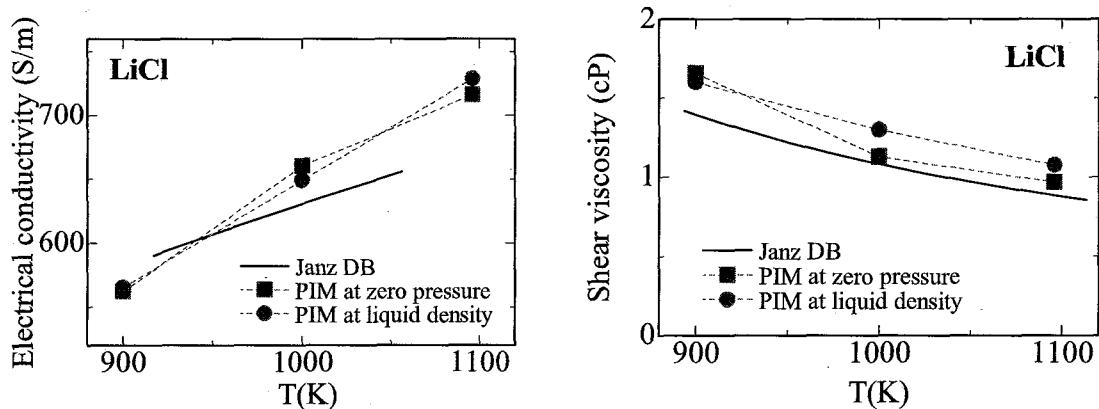


図3 溶融 LiCl の電気伝導度（左図）と粘性率（右図）

実線 : Janz によるデータベース推奨値
 ■ : 圧力ゼロ設定の NPT シミュレーションからの計算値
 ● : 密度設定の NVT シミュレーションからの計算値

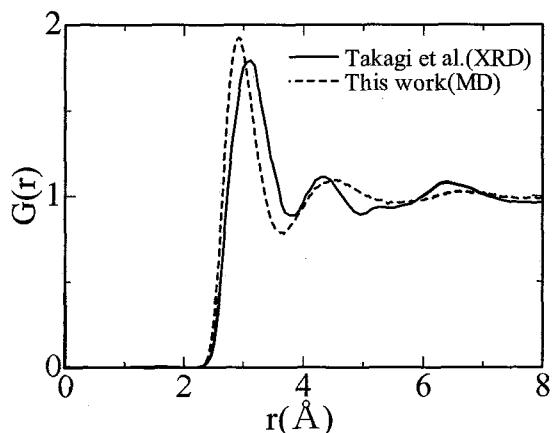
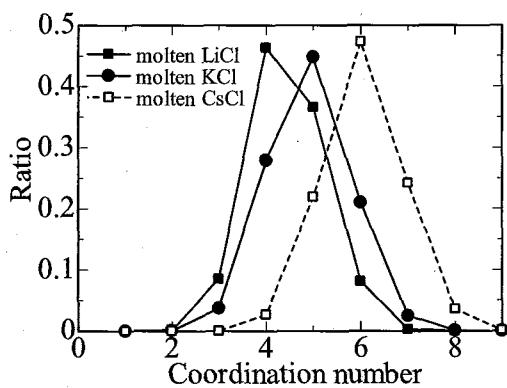
図4 溶融 KCl の動径分布関数 $G(r)$ （実線：実験報告値、破線：MD 計算による値）

図5 MD 計算による溶融 ACl(A=Li, K 及び Cs)の配位数分布

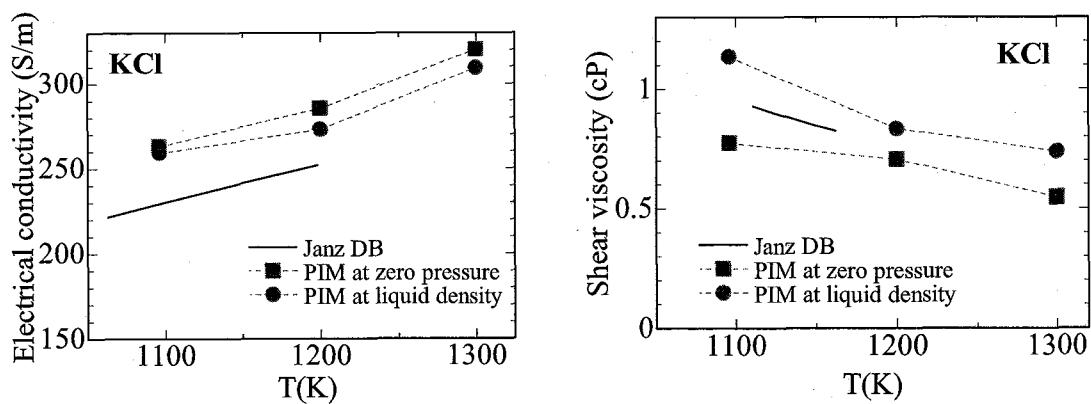
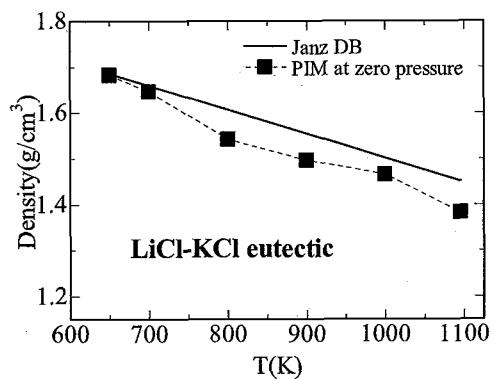
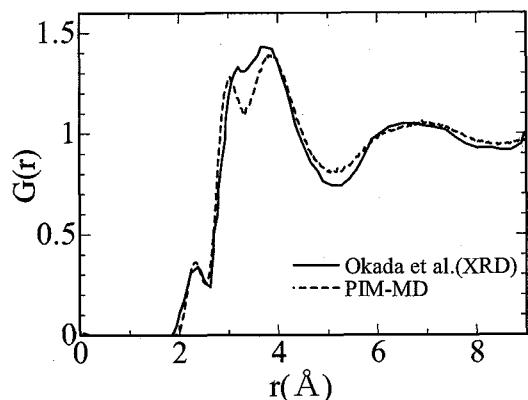


図6 溶融 KCl の電気伝導度（左図）と粘性率（右図）

実線 : Janz によるデータベース推奨値
 ■ : 圧力ゼロ設定の NPT シミュレーションからの計算値
 ● : 密度設定の NVT シミュレーションからの計算値

図7 LiCl-KCl 共晶塩融体の密度の温度依存性
(実線 : Janz によるデータベース推奨値、 ■ : 圧力ゼロ設定の MD 計算値)図8 LiCl-KCl 共晶塩融体の動径分布関数 $G(r)$ (実線 : 実験報告値、 破線 : 計算値)

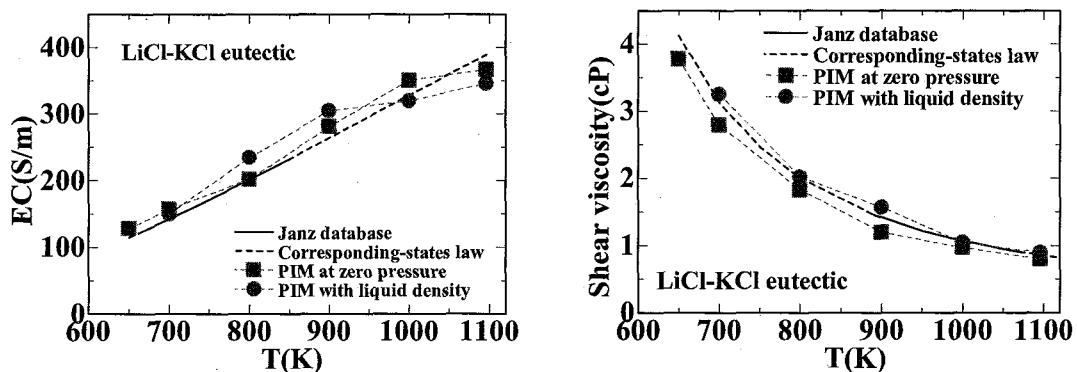


図 9 LiCl-KCl 共晶塩融体の電気伝導度（左図）と粘性率（右図）

実線：Janz によるデータベース推奨値

破線：対応状態則による外挿値

■：圧力ゼロ設定の NPT シミュレーションからの計算値

●：密度設定の NVT シミュレーションからの計算値

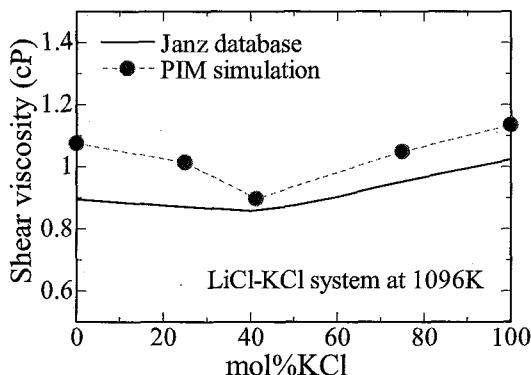


図 10 LiCl-KCl 混合系融体の粘性率（実線：Janz データベース推奨値、●：計算値）

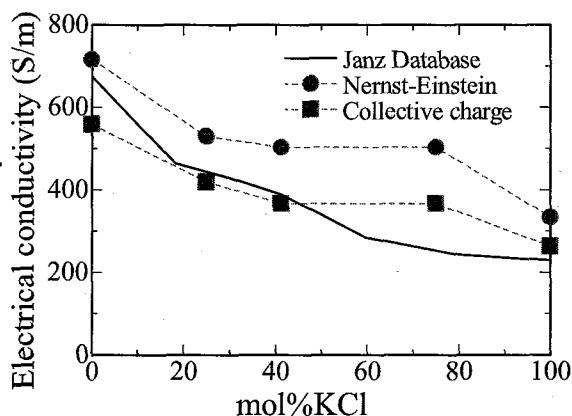
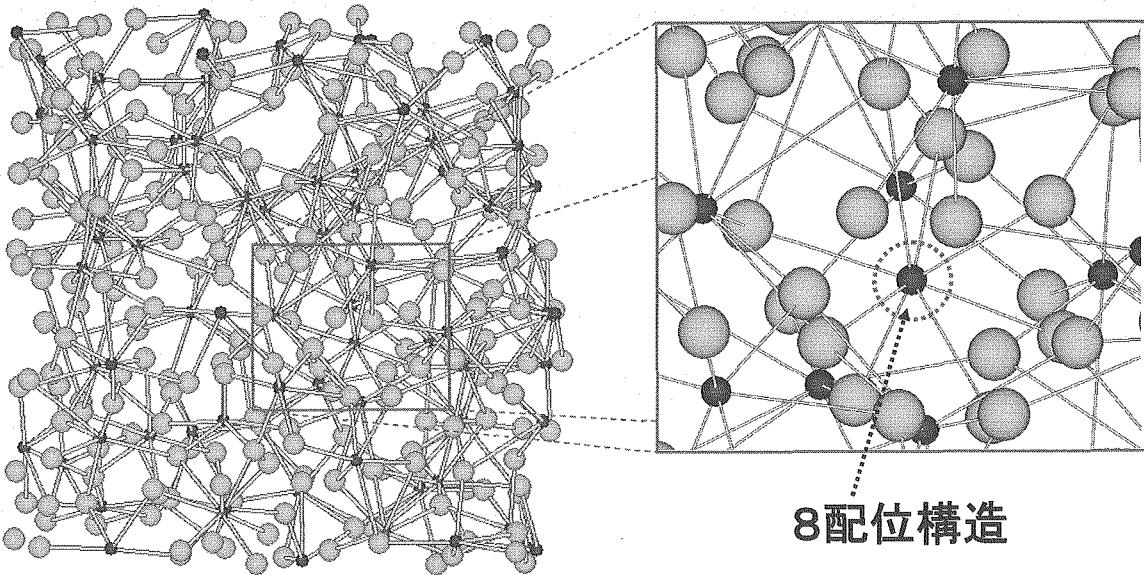
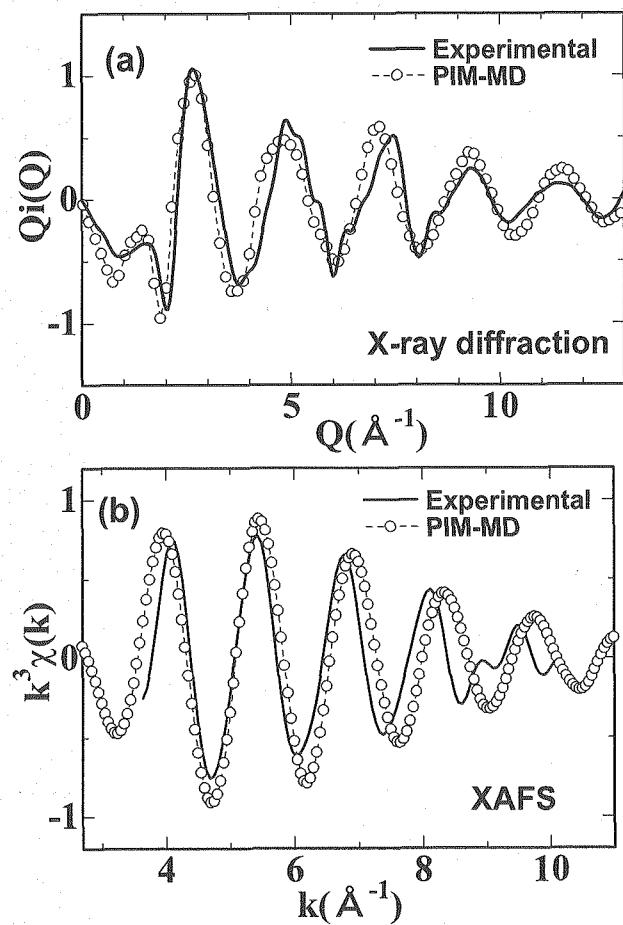


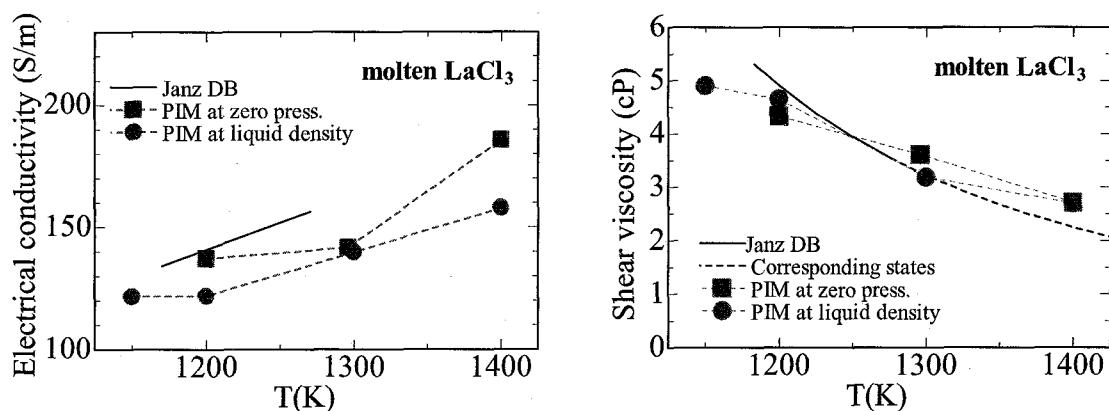
図 11 LiCl-KCl 混合系融体の電気伝導度

実線：Janz データベース推奨値

●：ネルンスト・AINシュタイン関係式による計算値

■：全電荷密度分布相関による計算値

図 1.2 溶融 LaCl_3 の MD シミュレーションにおけるイオン配置のスナップショット図 1.3 溶融 LaCl_3 の X 線回折による X 線強度関数 $Q_i(Q)$ と XAFS によるシグナル関数 $k^3\chi(k)$
(実線 : 実験報告値、○ : MD 計算による値)

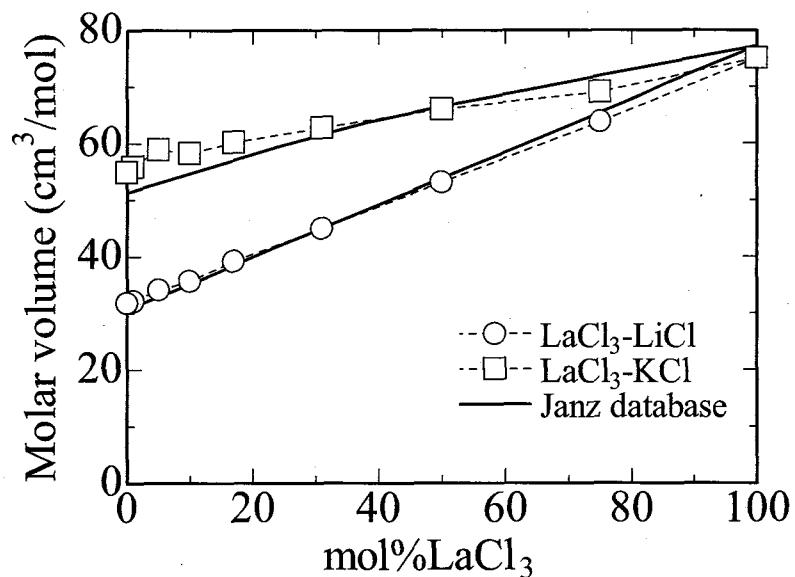
図1-4 溶融 LaCl_3 の電気伝導度（左図）と粘性率（右図）

実線：Janz によるデータベース推奨値

破線：対応状態則による外挿値

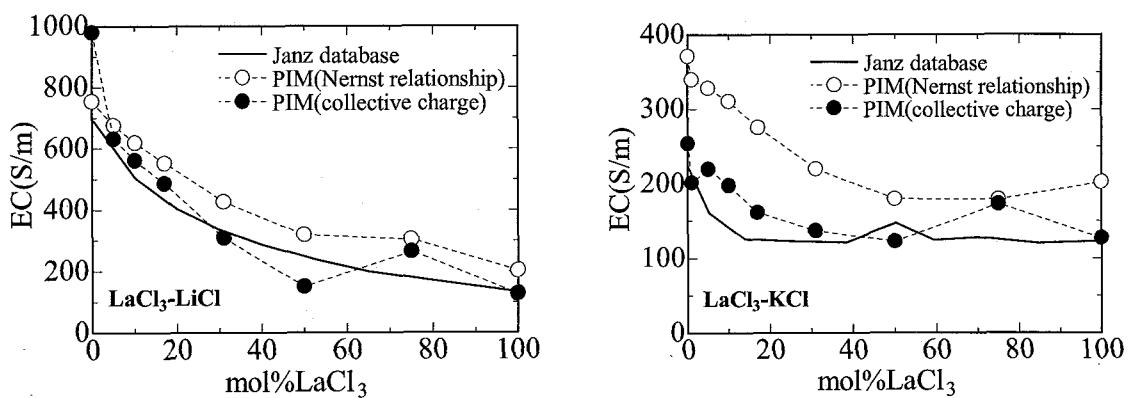
■：圧力ゼロ設定の NPT シミュレーションからの計算値

●：密度設定の NVT シミュレーションからの計算値

図1-5 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ 及び $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 混合系のモル体積

実線：Janz データベース推奨値

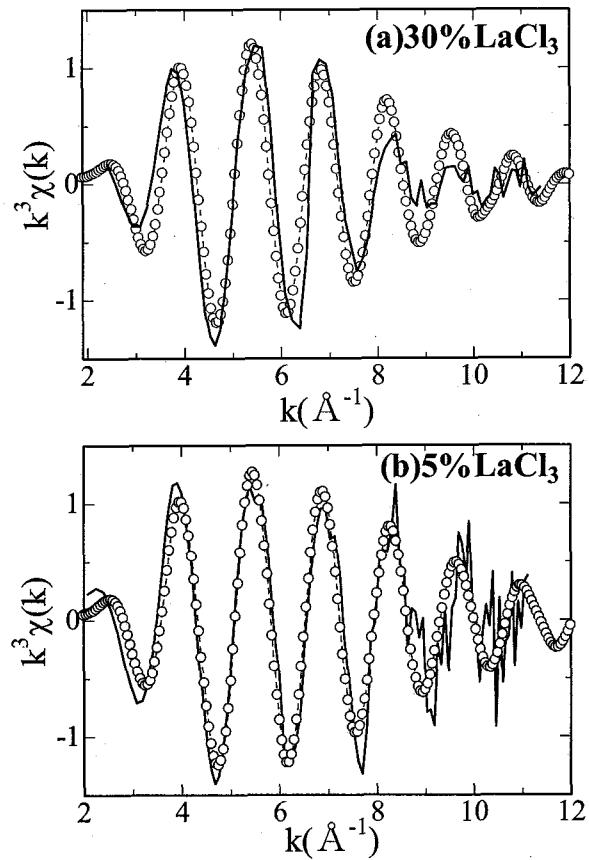
□： $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ 混合系のシミュレーションによる計算値○： $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 混合系のシミュレーションによる計算値

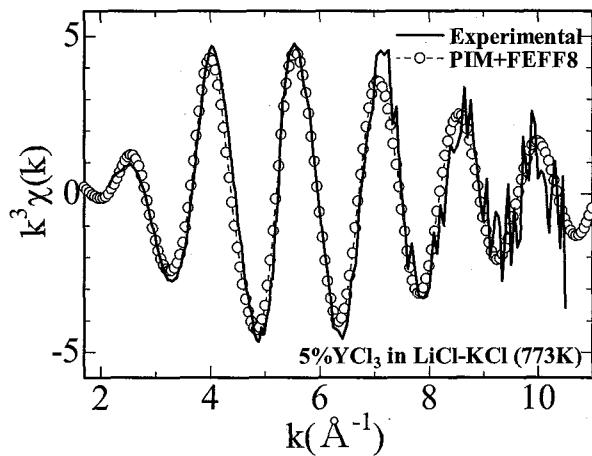
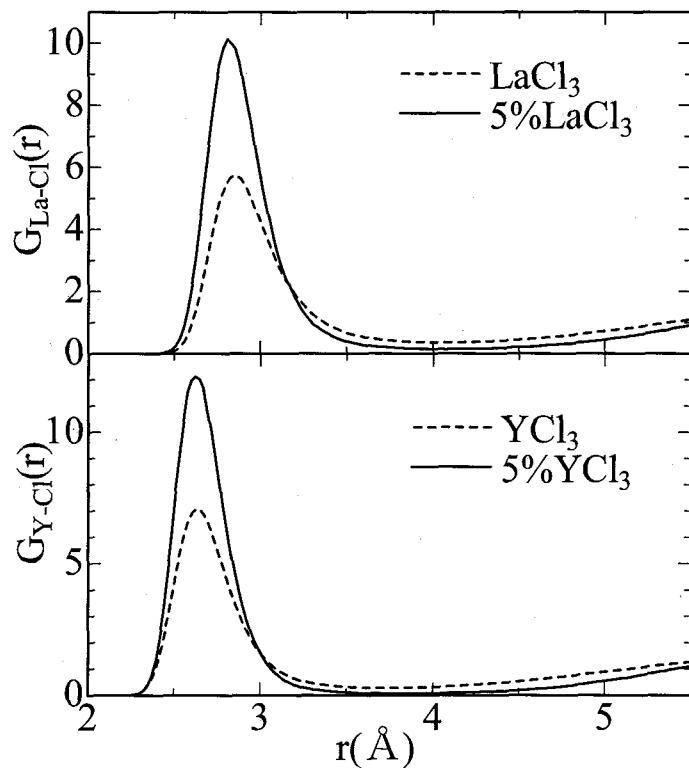
図 16 LaCl₃-LiCl 混合系（左図）と LaCl₃-KCl 混合系（右図）の電気伝導度

実線：Janz データベース推奨値

○：ネルンスト・AINシュタイン関係式による計算値

●：全電荷密度分布相関による計算値

図 17 LaCl₃-(LiCl-KCl 共晶)混合系融体の XAFS 関数 $k^3\chi(k)$ （実線：実験値、○：計算値）(a)30%LaCl₃ (b)5%LaCl₃

図 1-8 5% YCl_3 - $(\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶)混合系融体の XAFS 関数 $k^3\chi(k)$ 図 1-9 溶融 RECl_3 及び 5% RECl_3 - $(\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶)混合系融体の部分動径分布関数 $G(r)$ LaCl₃ 系：上段 YCl₃ 系：下段

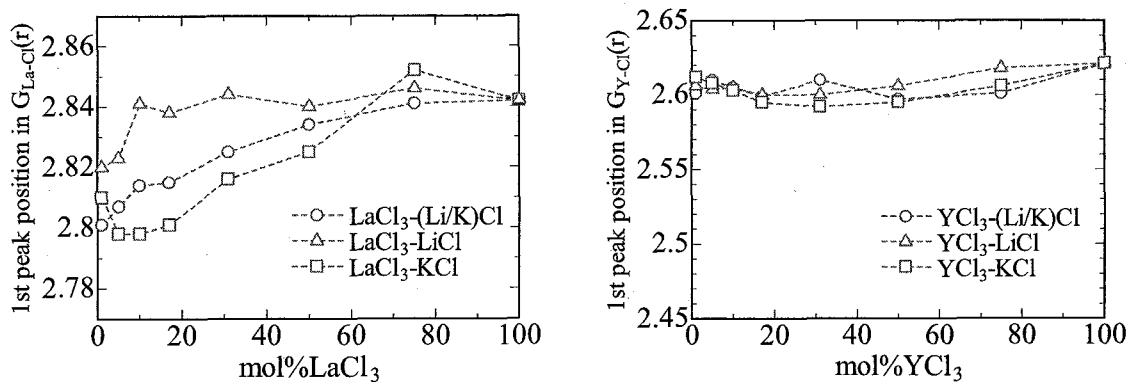


図 2.0 $\text{LaCl}_3\text{-(Li/K)Cl}$ 混合系融体（左図）と $\text{YCl}_3\text{-(Li/K)Cl}$ 混合系融体（右図）の動径分布関数
第1ピーク位置の混合による変化

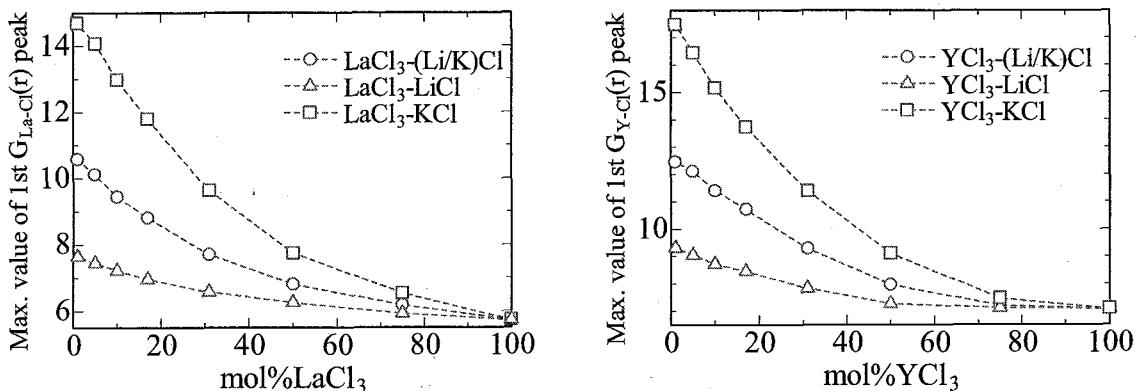


図 2.1 $\text{LaCl}_3\text{-(Li/K)Cl}$ 混合系融体（左図）と $\text{YCl}_3\text{-(Li/K)Cl}$ 混合系融体（右図）の動径分布関数
第1ピーク高さの混合による変化

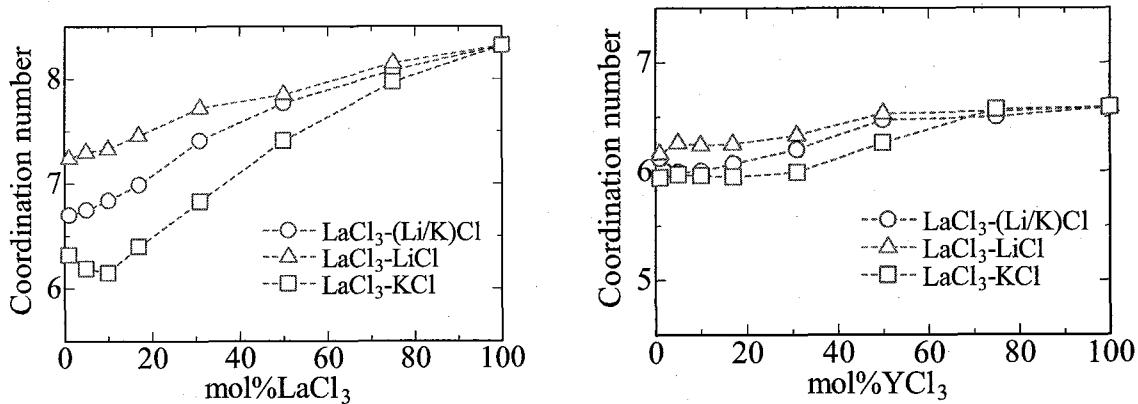


図 2.2 $\text{LaCl}_3\text{-(Li/K)Cl}$ 混合系融体（左図）と $\text{YCl}_3\text{-(Li/K)Cl}$ 混合系融体（右図）の最近接相関配位数の混合による変化

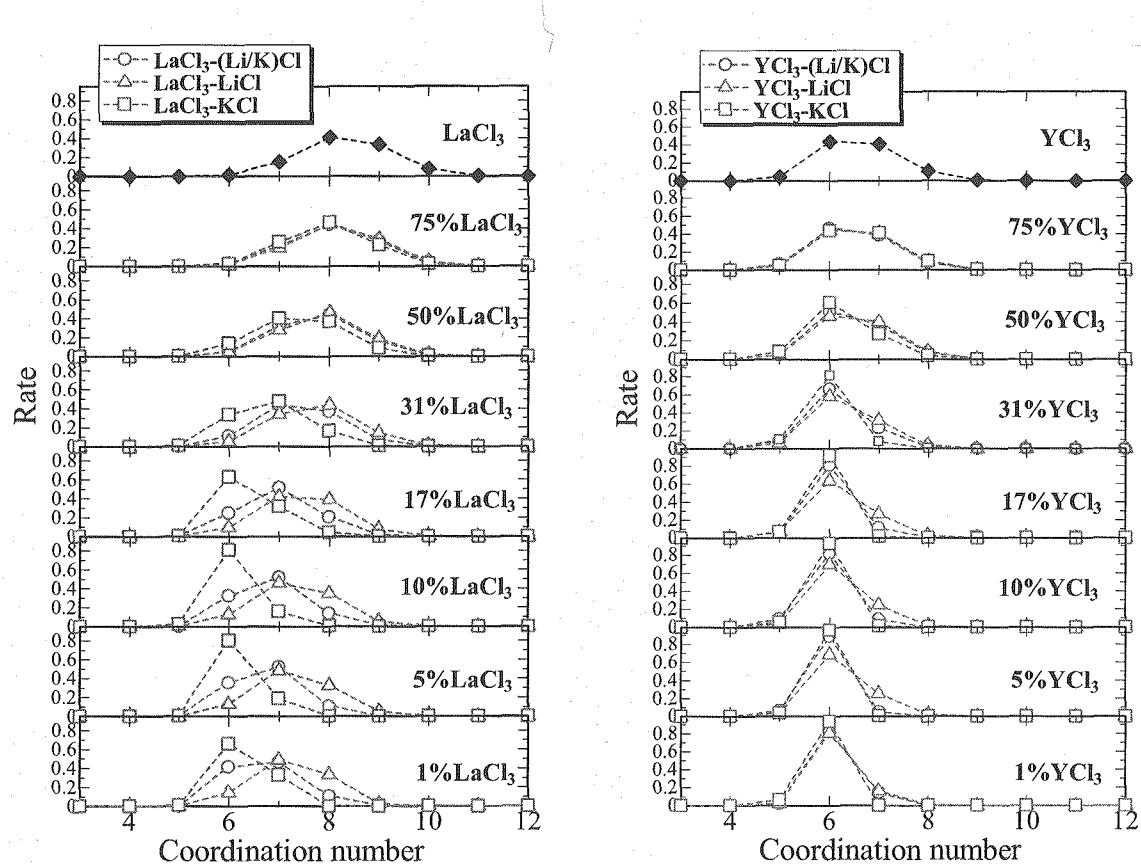


図2.3 $\text{LaCl}_3\text{-(Li/K)Cl}$ 混合系融体（左図）と $\text{YCl}_3\text{-(Li/K)Cl}$ 混合系融体（右図）の最近接相関配位数分布の混合による変化

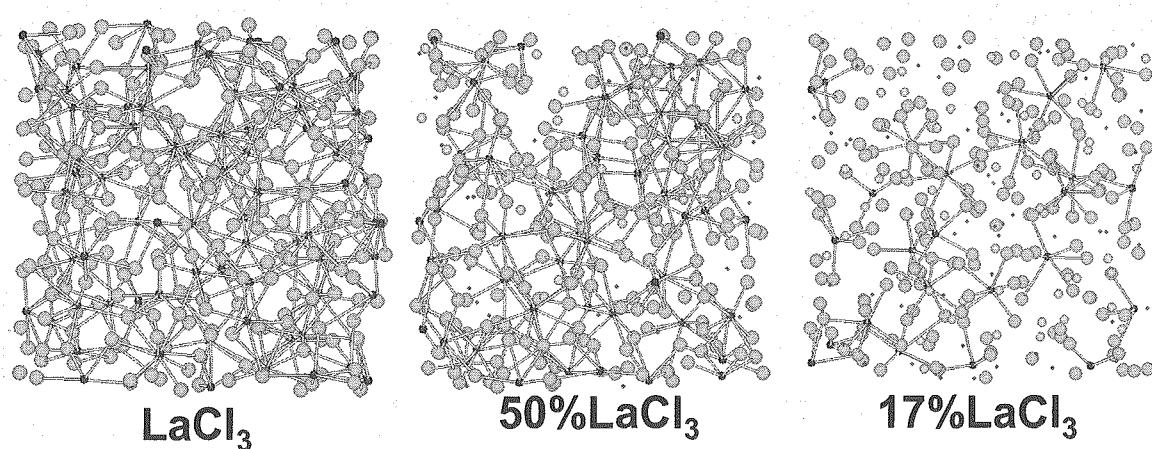
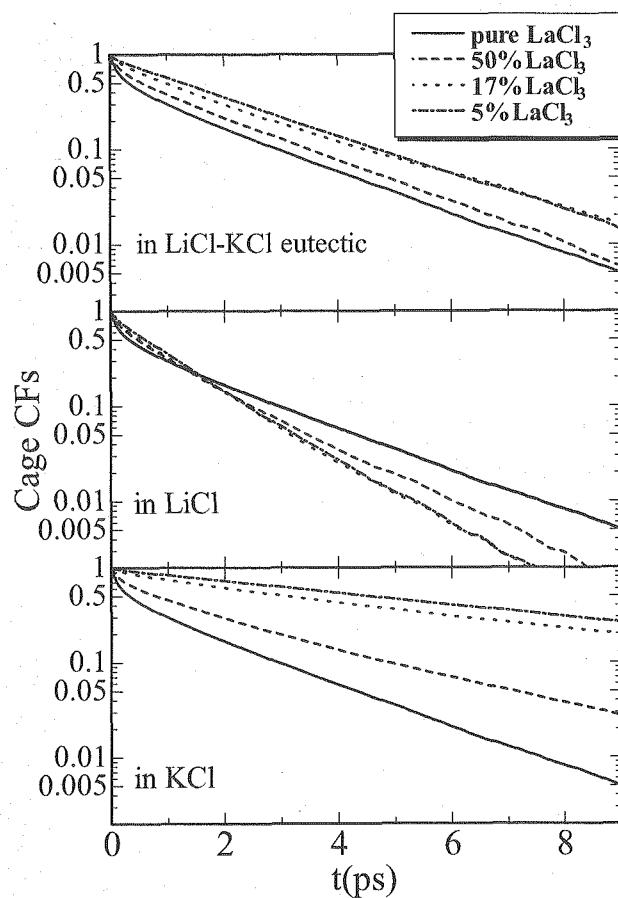
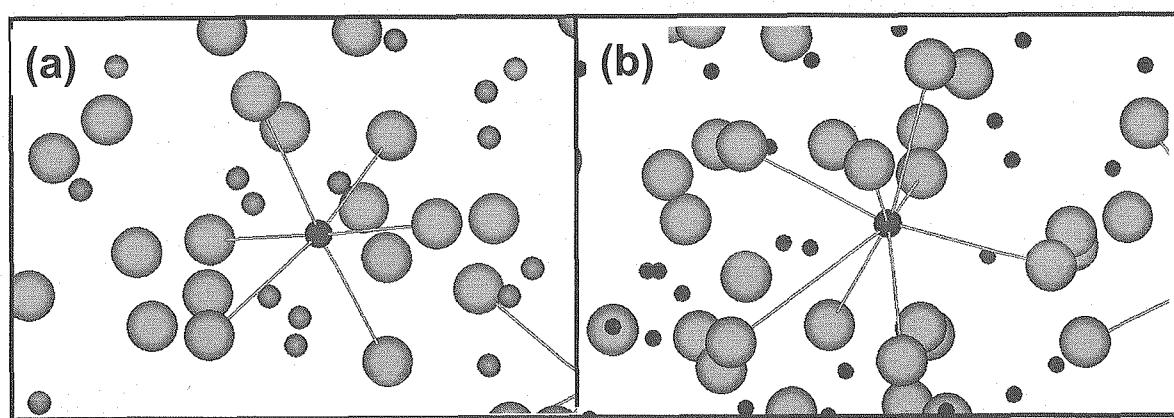
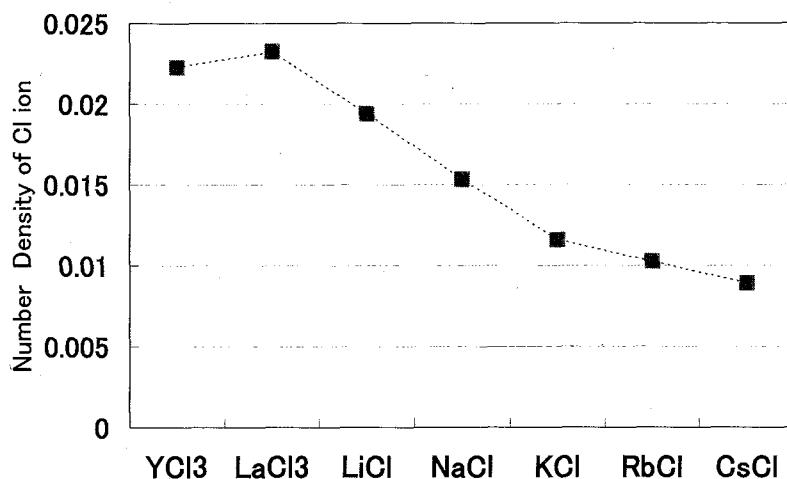
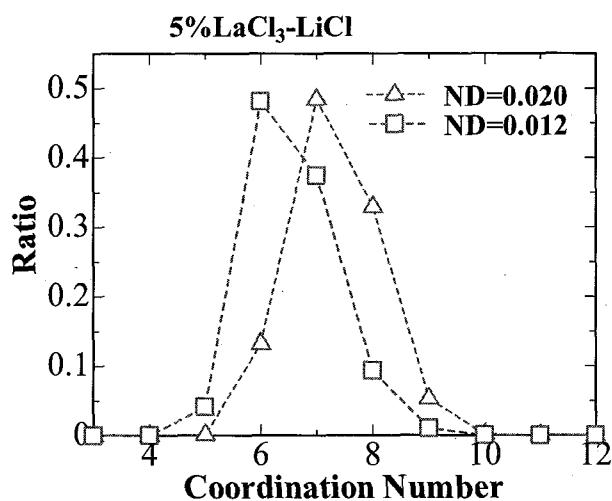
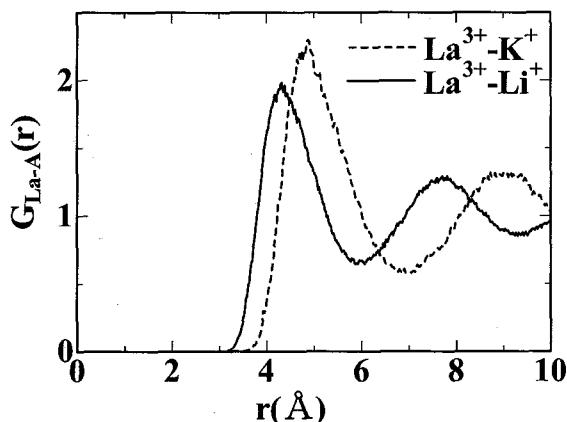


図2.4 $\text{LaCl}_3\text{-(LiCl-LiCl共晶)}$ 混合系融体のMDシミュレーションにおけるイオン配置のスナップショット

図 25 LaCl_3 -(Li/K)Cl 混合系融体中の La^{3+} -Cl 配位構造に関する Cage 相関関数図 26 (a)5% LaCl_3 -KCl 混合系融体（左図）及び(b)5% LaCl_3 -LiCl 混合系融体（右図）のシミュレーションにおいて観察された La^{3+} イオン周りの配位構造のスナップショット

図 2.7 各溶融塩単体の Cl⁻イオン数密度(Å⁻³)図 2.8 5%LaCl₃-LiCl 混合系 (Cl⁻イオン数密度 0.020 Å⁻³) の配位数分布(△)と Cl⁻イオン数密度を減少させた場合 (0.012 Å⁻³) の配位数分布(□)図 2.9 LaCl₃-LiCl 混合系融体と LaCl₃-KCl 混合系融体の部分動径分布関数

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m^2
体積	立方メートル	m^3
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s^2
波数	メートル毎秒	m^{-1}
密度(質量密度)	キログラム每立法メートル	kg/m^3
質量体積(比体積)	立法メートル毎キログラム	m^3/kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m^2
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
(物質量)濃度	モル毎立方メートル	mol/m^3
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^2
屈折率(数の)	1	1

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	ヨタ	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	c
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	P	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	T	10^{-9}	ナノ	n
10^9	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	p
10^6	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f
10^3	キロ	k	10^{-18}	アト	a
10^2	ヘクト	h	10^{-21}	ゼット	z
10^1	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	y

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン ^(a)	rad	$m \cdot m^{-1} = 1^{(b)}$
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)	$m^2 \cdot m^{-2} = 1^{(b)}$
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
圧力	ニュートン	N	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
エネルギー, 仕事, 熱量	パスカル	Pa	N/m^2
工率, 放射束	J	$N \cdot m$	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
電荷, 電気量	ワット	W	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
電位差(電圧), 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	アラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジemens	S	A/V
磁束密度	エーバ	Wb	Wb/m^2
インダクタンス	テスラ	T	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
セルシウス温度	ヘルツ	Hz	Wb/A
光度	ルーメン	lm	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot cd = cd$
(放射性核種の)放射能	ベクレル	Bq	lm/m^2
吸収線量, 質量エネルギー	レイ	Gy	$m^2 \cdot s^{-2}$
ギー分与, カーマ			J/kg
線量当量, 周辺線量当量	シーベルト	Sv	$m^2 \cdot s^{-2}$

(a)ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもつた量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表4に示されている。

(b)実際に、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。

(c)測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。(d)この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa·s	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$
の分子	ニュートンメートル	N·m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	$kg \cdot s^{-2}$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m^{-1} \cdot s^{-1} = s^{-2}$
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	$m^{-1} \cdot s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度, 放射照度	ワット每平方メートル	W/m ²	$kg \cdot s^{-3}$
熱容量, エントロピー	ワット每ケルビン	J/K	$kg \cdot s^{-3}$
質量熱容量(比熱容量), 質量エントロピー	ジュール毎キログラム	J/(kg·K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量エネルギー(比エネルギー)	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
熱伝導率	ワット每メートル毎ケルビン	W/(m·K)	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール每立方メートル	J/m ³	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
電界の強さ	ボルト每メートル	V/m	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
体積電荷	クーロン每立方メートル	C/m ³	$m^{-3} \cdot s \cdot A$
電気変位	クーロン每平方メートル	C/m ²	$m^{-2} \cdot s \cdot A$
説透電磁率	フアラード每メートル	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
モルエネルギー	ヘンリー每メートル	H/m	$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
モルエンタロピー	ジュール每モル	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
モル熱容量	ビン	J/(mol·K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン每キログラム	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$
吸収線量(線量率)	グレイイ每秒	Gy/s	$m^2 \cdot s^{-3}$
放射強度	ワット每ステラジアン	W/sr	$m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3}$
放射輝度	ワット每平方メートル	W/(m ² ·sr)	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = kg \cdot s^{-3}$

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	$1^\circ=(\pi/180) \text{ rad}$
分	'	$1'=(1/60)^\circ=(\pi/10800) \text{ rad}$
秒	"	$1''=(1/60)'=(\pi/648000) \text{ rad}$
リットル	L	$1 L=1 dm^3=10^{-3} m^3$
トン	t	$1 t=10^3 \text{ kg}$
ネーベル	Np	$1 Np=1$
ベル	B	$1 B=(1/2) ln 10 (Np)$

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	$1 eV=1.6021773(49) \times 10^{-19} J$
統一原子質量単位	u	$1 u=1.6605402(10) \times 10^{-27} kg$
天文単位	ua	$1 ua=1.49597870691(30) \times 10^{11} m$

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	里	1 海里=1852m
ノット	ト	1 ノット=1 海里毎時=(1852/3600)m/s
アール	a	$1 a=1 dam^2=10^4 m^2$
ヘルツ	ha	$1 ha=1 hm^2=10^4 m^2$
バール	bar	$1 bar=0.1 MPa=100 kPa=1000 hPa=10^5 Pa$
オングストローム	Å	$1 Å=0.1 nm=10^{-10} m$
バイン	b	$1 b=100 fm^2=10^{-28} m^2$

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	$1 erg=10^{-7} J$
ダイニ	dyn	$1 dyn=10^{-5} N$
ボアズ	P	$1 P=1 dyn \cdot s/cm^2=0.1 Pa \cdot s$
ストークス	St	$1 St=1 cm^2/s=10^{-4} m^2/s$
ガウス	G	$1 G=10^{-4} T$
エルステッド	Oe	$1 Oe=(1000/4\pi) A/m$
マクスウェル	Mx	$1 Mx=10^{-8} Wb$
スチルブ	sb	$1 sb=1 cd/cm^2=10^4 cd/m^2$
ホル	ph	$1 ph=10^4 lx$
ガル	Gal	$1 Gal=1 cm/s=10^{-2} m/s$

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリ	Ci	$1 Ci=3.7 \times 10^{10} Bq$
レントゲン	R	$1 R=2.58 \times 10^{-4} C/kg$
ラド	rad	$1 rad=1 cGy=10^{-2} Gy$
レム	rem	$1 rem=1 cSv=10^{-2} Sv$
X線単位	IX unit	$1 IX unit=1.002 \times 10^{-4} nm$
ガンマ	γ	$1 \gamma=1 nT=10^{-9} T$
ジャニスキー	Jy	$1 Jy=10^{-26} W \cdot m^{-2} \cdot Hz^{-1}$
フェルミ	fm	$1 fermi=1 fm=10^{-15} m$
メートル系カラット	Torr	$1 metric carat=200 mg=2 \times 10^{-4} kg$
標準大気圧	atm	$1 Torr=(101.325/760) Pa$
カリ	cal	$1 atm=101.325 Pa$
ミクロ	μ	$1 μ=1 μm=10^{-6} m$