

分子動力学法による 3 値希土類元素塩化物の アルカリ塩化物融体中の混合挙動

Study on Mixing Behavior of Rare Earth Chloride in Molten Alkali Chloride
by Molecular Dynamics(MD) Calculation

沼倉 正彦 矢板 肇 塩飽 秀啓 鈴木 伸一
小林 徹 阿久津 和宏 Paul Anthony Madden 岡本 芳浩

Masahiko NUMAKURA, Tsuyoshi YAITA, Hideaki SHIWAKU, Shinichi SUZUKI
Tohru KOBAYASHI, Kazuhiko AKUTSU, Paul Anthony Madden and Yoshihiro OKAMOTO

量子ビーム応用研究部門
放射光科学研究ユニット

Synchrotron Radiation Research Unit
Quantum Beam Science Directorate

本レポートは独立行政法人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>)
より発信されています。

独立行政法人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
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

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, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

分子動力学法による 3 値希土類元素塩化物のアルカリ塩化物融体中の混合挙動

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
沼倉 正彦^{*1}、矢板 肇、塙飽 秀啓、鈴木 伸一、
小林 徹^{*2}、阿久津 和宏^{*1}、Paul Anthony Madden^{*1}、岡本 芳浩

(2009 年 1 月 21 日受理)

使用済み核燃料中のウラン(U), プルトニウム(Pu)および長寿命核種のマイナーアクチノイド(MA)を分離、高速炉燃料として利用することは原子力エネルギー資源の利用効率の向上および放射性廃棄物の低減の観点で近年重要性が増している。その次世代の元素分離手法の一つとして乾式再処理法が提案されている。本法は溶融塩を溶媒とし、電解精錬技術を利用するものであり、回収される金属イオンの溶存状態が電解プロセスに直接影響すると予想されている。しかし、その詳細な情報は未だ報告例が少なく、この溶存状態およびその物性の解明は乾式再処理法の開発にとって重要な課題の一つである。

我々はこの溶存状態の構造解析に X 線吸収微細構造(XAFS)と分子動力学(MD)計算を利用している。本研究では MD 計算を利用し、その溶存状態を調べた。対象とした系は実際の乾式再処理における電解浴として有力視されている LiCl-KCl 共晶塩および電解回収対象の金属として 3 値希土類元素塩化物である TbCl₃を用い、その混合挙動を調べた。また、陽イオンのイオン半径の違いによる構造への影響を理解するため、Tb³⁺よりもイオン半径の大きい La³⁺、小さい Y³⁺を比較対象として用いた。さらに、LiCl-KCl 共晶塩の混合効果を詳細に調べるために、LiCl および KCl による混合効果についても検討した。

TbCl₃ 単独塩融体は 7 配位構造が主であり Cl⁻イオンを介した架橋構造を形成していることがわかった。そして、LiCl-KCl 共晶塩を加えていくとその架橋構造が崩壊し、安定な 6 配位八面体構造を形成することがわかり、特に 40 mol%TbCl₃ と 15 mol%TbCl₃ の間で配位数が急激に変化する結果が得られた。また、YCl₃ 系,LaCl₃ 系の計算結果と比較すると、単独塩融体では陽イオンのイオン半径の違いにより配位数が異なるが、LiCl-KCl 共晶塩を混合させるとその大きさに関係なく安定な 6 配位八面体構造に近づく傾向があることがわかった。さらに、LiCl および KCl との混合効果について調べた結果、KCl との混合では LiCl-KCl 共晶塩の場合と比べ、6 配位八面体構造の形成を促進させる効果があり、LiCl との混合では逆に 6 配位八面体構造を形成しにくくなることがわかった。この違いは LiCl と 3 値希土類元素塩化物の Cl⁻イオンの数密度の値が近いため配位数が減少しにくいこと、さらに K⁺イオンより小さな Li⁺イオンが、より 3 値希土類元素の陽イオンの近くに位置し、Li⁺イオンから生じる強いクーロン力が Cl⁻イオンをより強く引き付けるため、構造の安定化を阻害していると推定される。つまり、アルカリ塩化物の混合による安定化構造の形成には数密度およびアルカリ金属イオンと希土類元素の陽イオンの距離が関係していることを明らかにした。

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 オックスフォード大学

※1 特別研究生

※2 博士研究員

**Study on Mixing Behavior of Rare Earth Chloride in Molten Alkali Chloride
by Molecular Dynamics (MD) Calculation**

Masahiko NUMAKURA^{※1}, Tsuyoshi YAITA, Hideaki SHIWAKU, Shinichi SUZUKI,
Tohru KOBAYASHI^{※2}, Kazuhiro AKUTSU^{※1}, Paul Anthony Madden ^{*1}
and Yoshihiro OKAMOTO

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

(Received January 21, 2009)

From the viewpoint of the effective utilization of nuclear energy and reduction of radioactive waste, recovery of uranium (U), plutonium (Pu), and minor actinide (MA) and their recycling as fuel of fast breeder reactors (FBR) are very important. And pyrochemical reprocessing with the use of molten salt is regarded as a strong candidate for such recovery technology. It is predicted that metallic ion in molten salt influences the electrolysis process directly. Therefore, clarifying the local structure of metallic ion in molten salt and its physico-chemical properties is very important information in pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels.

We have investigated the local structure around metallic ion in molten salt by XAFS (X-ray absorption fine structure) and MD (molecular dynamics) simulation techniques. In this study, we investigated the mixing behavior of molten $TbCl_3$ in $LiCl-KCl$ eutectic by MD simulation. At the same time, simulation of molten MCl_3 ($M=Y, La$) systems were performed to elucidate the difference of the structural change by the difference in cation size ($Y^{3+} < Tb^{3+} < La^{3+}$). In addition, to elucidate the mixing effect with $LiCl-KCl$ in detail, we also examined MCl_3-LiCl and $-KCl$ systems ($M=Y, Tb, La$).

The molten pure $TbCl_3$ has mainly 7-fold structure. By mixing with $LiCl-KCl$, the network structure by Cl^- is broken and the stable 6-fold structure is formed. Especially, the drastic change of the coordination number is observed between 40mol% and 15mol% $TbCl_3$. Comparison of MCl_3 systems shows that the change of coordination number and the $Tb^{3+}-Cl^-$ distance by the mixing with $LiCl-KCl$ are between those of YCl_3 and $LaCl_3$ systems. Independent of cation size, the molten MCl_3 tend to be formed the stable 6-fold structure by the mixing with $LiCl-KCl$. MD simulations on MCl_3-LiCl and $-KCl$ systems revealed that the mixing effect was different between $LiCl$ and KCl . By the mixing with $LiCl$, the formation of the stable 6-fold structure is suppressed. On the other hand, by the mixing with KCl , the formation of the stable 6-fold structure is promoted. We consider that the number density of Cl^- and the distance of $M^{3+}-Li^+, -K^+$ are related to the difference of the formation of the stable 6-fold structure.

Keywords: Molten Salt, Molecular Dynamics, XAFS

^{*1} University of Oxford

^{※1} Fellow of Advanced Science

^{※2} Post-Doctoral Fellow

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 MCl_3 のポテンシャル評価 -----	5
3.2 $TbCl_3$ -($LiCl$ - KCl)混合系のポテンシャル評価 -----	5
3.3 $TbCl_3$ -($LiCl$ - KCl)混合系の動径分布関数と配位数 -----	5
3.4 ($LiCl$ - KCl)共晶塩中の $TbCl_3$ と YCl_3 , $LaCl_3$ の比較 -----	6
3.5 $LiCl$ および KCl との混合 -----	7
3.6 配位構造の安定性 -----	8
3.7 配位構造安定化の原因 -----	8
4. まとめ -----	10
謝辞 -----	11
参考文献 -----	11

Contents

1. Introduction-----	1
2. Molecular dynamics simulation-----	2
2.1 Internal potential -----	2
2.2 Simulation procedure -----	3
3. Results and discussion -----	5
3.1 Potential estimate of MCl_3 -----	5
3.2 Potential estimate of $TbCl_3$ -($LiCl$ - KCl) system -----	5
3.3 Radial distribution function and coordination number of $TbCl_3$ system-----	5
3.4 Comparison of $TbCl_3$ and YCl_3 , $LaCl_3$ systems -----	6
3.5 Mixture with $LiCl$ and KCl -----	7
3.6 Stabilization of coordination structure-----	8
3.7 Cause of stable coordination structure-----	8
4. Conclusion-----	10
Acknowledgment -----	11
References -----	11

This is a blank page.

1.はじめに

安定なエネルギー源を確保するために軽水炉で使用済みの核燃料からウラン(U)やプルトニウム(Pu)を回収し、それらを高速増殖炉(FBR)の燃料として再利用することが考えられている¹⁾。また、これらの回収と同時に長寿命核種のマイナーアクチノイド(MA)を回収し、FBR 内で燃焼することにより、その後の地層処分の監視時間が大幅に短縮できるとされている²⁾。現在、この使用済み核燃料の再処理技術の一つとして乾式再処理法の利用が有効であると考えられている。なぜなら、湿式再処理法に比べ、元素を分離・回収する際に発生する廃棄物の量が少なく、また高速炉では中性子のエネルギーが高いため、湿式再処理法よりも除染係数の小さい乾式再処理法でも適用させることができるからである。この方法は溶融塩を媒質とした電解精錬がメインプロセスであり、電解浴中に含まれる回収対象の金属の溶存状態が電解プロセスに大きく影響を及ぼすと考えられている。また、溶融塩ではその構造と物性値に相関関係が存在することが多いため、構造を明らかにすることにより電解の性能に関係してくる拡散係数などの物性値を予測できると考えられている。この関係から、ランタノイド(Ln)元素の浴中の溶存状態を明らかにし、それらの構造と物性値の関係を明らかにすれば、実験では得ることが難しいアクチノイド(An)元素の物性値を解明できる可能性がある。

我々は乾式再処理の有力な電解質である LiCl-KCl 共晶塩に注目し、電解回収対象の金属として 3 値希土類元素塩化物を使い、その溶存状態について X 線吸収微細構造(XAFS)を利用し解明している³⁾。XAFS により混合塩融体中に含まれる金属イオン周辺の構造を短時間で明らかにすることができます⁴⁾、さらに SPring-8 の BL11XU で開発が進められている高エネルギーXAFS を駆使することにより、LiCl-KCl 共晶塩中に 1%程度溶け込んでいる希土類元素の局所構造を明らかにすることが出来るからである³⁾。しかし、高温融体の XAFS 測定では XAFS 振動が弱くなり、非調和熱振動効果⁵⁾や多電子励起⁶⁾の影響が顕著となるために、通常のカーブフィッティングによるデータ解析に誤った結果をもたらす可能性がある。そこで、我々は分子動力学(MD)計算を行い、その結果を利用して XAFS シミュレーションを実施することで XAFS のデータ解析の信頼性を高めている⁷⁾。さらに、MD 計算の利用により、混合による詳細な構造変化や物性値を調べることも可能となる。そのため、高温融体の構造を明らかにするには XAFS と MD 計算を相補的に利用することが重要である。

そこで、本研究では MD 計算に注目し、TbCl₃ と LiCl-KCl 共晶塩の混合挙動を調べた。また、3 値希土類元素の陽イオンのイオン半径の違いによる電解浴中の混合挙動の違いを調べるため、既に計算が実施されている YCl₃ および LaCl₃ 系について⁸⁾、その計算の精度を上げるために対象イオン数を増やし、再度計算を行い、TbCl₃ 系の計算結果と比較した。そして、LiCl-KCl 共晶塩の混合効果を詳細に調べるために、電解浴の構成要素である LiCl と KCl を分けて計算を行い、それぞれの溶媒としての効果の違いについても調べた。

2.計算方法

2.1 相互作用モデル

本研究のMD計算では、(1)式の1項目で表しているBorn-Mayer型斥力に2項目以降で表しているクーロン力と分散項を加えた相互作用ポテンシャルを用いた。

$$U_{ij}(r_{ij}) = B_{ij} \exp\left\{-(a_{ij}r_{ij})\right\} + \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} - \frac{C_{ij}^6}{r_{ij}^6} - \frac{C_{ij}^8}{r_{ij}^8} \quad \cdots(1)$$

1項目の短距離反発は(2)式、(3)式で表現されている。

$$B_{ij} = f(\rho_i + \rho_j) e^{\{a_{ij}(\sigma_i + \sigma_j)\}} \quad \cdots(2)$$

$$a_{ij} = \frac{1}{\rho_i + \rho_j} \quad \cdots(3)$$

(2)式、(3)式中の f は定数であり、 σ はイオンサイズを表すパラメータ、 ρ はイオンのポテンシャル反発の勾配を表している。(1)式の r_{ij} はイオン種 i, j の距離を表し、2項目 Q は電荷を表している。本研究で Q は形式電荷であり、M³⁺(M=Y,Tb,La)で+3,Li⁺とK⁺で+1,Cl⁻で-1である。また、3,4項目はそれぞれ双極子-双極子相互作用、双極子-四重極子相互作用を表している^{9,10)}。本計算ではWilsonとMaddenにより考案された分極モデル(PIM(Polarizable ionic model))を用いた¹¹⁾。この分極モデルはCl⁻イオンの分極によって引き起こされる双極子の効果が考慮されている。図1にMCl₃融体のイメージ図を示す。Cl⁻-M³⁺-Cl⁻対が非直線の場合、Cl⁻イオンの分極により①双極子が誘起される②結合がさらに曲げられる③双極子の存在がM³⁺-M³⁺対の強い反発作用を遮蔽し緩和するように働く④M³⁺イオンが小さい場合はこの効果が強くなり、2つのM³⁺イオンが2つのCl⁻イオンを辺共有する架橋構造を形成すると考えられる。この分極効果を取り入れることによって、それまでに用いられていた分極を考慮しない剛体球モデル(RIM(rigid ionic model))より、より正確な構造や物性値のシミュレーションを行うことが可能になった¹²⁾。また、陽イオンの分極の影響は塩化物イオンに比べ小さいため、今回の計算において、陽イオンの分極は考慮していない。

陰イオン(Cl⁻)の分極はCl⁻の分極率 α および誘起減衰因子 b の2つのパラメータを使って行った。 b は隣接する陽イオンが短距離効果のため誘起された双極子場から外れることによって陰イオンで誘起される双極子の大きさを表している。そして、この b の値はそれぞれの陽イオンと陰イオン半径の和と一致している^{9,10)}。

$$b_{ij} = \frac{c}{\sigma_+ + \sigma_-} \quad \cdots(4)$$

分極の計算においては希土類元素塩化物のPIM計算で用いられている値(c の値は2価の塩化物(MCl₂)で用いられている値7.42、Cl⁻の分極率はNaCl結晶で適用された値20 a.u.)に固定している¹³⁾。このため、陽イオンサイズの違いだけが構造に影響していると考えることが出来る。

表1に本研究で使用したポテンシャルパラメータを示した。3価希土類元素の陽イオンのイオン半径の違いによる構造の違いを見るために行った $\text{YCl}_3\text{-LaCl}_3$ 系の計算においては既に報告されているポテンシャルパラメータを利用した⁸⁾。

2.2 シミュレーション計算

本研究では全組成系を対象とし、それぞれの混合挙動について詳細に調べるために 100%- MCl_3 (M=Y,Tb,La)及び 75%, 40%, 15%, 1.8% MCl_3 - (LiCl-KCl)混合系について計算を行った。

計算結果より、中心元素からの距離 r に存在する他の元素の存在確率を見ることが出来る動径分布関数 $G(r)$ を求め、その $G(r)$ より、イオン間距離と配位数を求めた。

動径分布関数は以下の式により求められる。

$$G_{ij}(r) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N_j} \frac{n_{ij}(r - \Delta r/2, r + \Delta r/2)}{4\pi\rho_j r^2 \Delta r} \quad \cdots(5)$$

また、配位数は

$$n_{ij}(r') = 4\pi\rho_j \int G_{ij}(r) r^2 dr \quad \cdots(6)$$

で求められる。イオン i を原点としたときに、半径 $r + \Delta r$ と $r - \Delta r$ の 2 つの球面内に存在するイオン j の個数を $n_{ij}(r - \Delta r/2, r + \Delta r/2)$ とすると動径分布関数 $G(r)$ は(5)式で求めることが出来る。この式中において N はイオンの総数を表しており、 ρ は数密度を表している。また、配位数は r の値によって変化する。この r の決め方は第一ピークが対称になるようにして、積分するなど様々な方法が提案されているが¹⁴⁾、本研究では、 $G_{ij}(r)$ の第一極小値の数値を採用し配位数を求めた。

また、既に $\text{YCl}_3\text{-LaCl}_3$ 単独塩及びその混合系について 336 個のイオンを対象とし、計算が実施されているが⁸⁾、1% MCl_3 (M=Y,La)-LiCl-KCl 混合系のシミュレーションではセルに含まれる M^{3+} の個数が 2 個であるため、正確な結果が得られない可能性が考えられる。そこで本研究では混合系の計算精度を高めるため、対象とするイオン数を 2688 個に増やし、計算を実施した。動径分布関数や配位数などの構造情報は 15 万 MD ステップを計算して求めた。また、 $\text{M}^{3+}\text{-Cl}^-$ 間の距離の変化は僅かであるため、それらを議論するためにはより多くの統計量が必要であると考えられる。そのため、本研究では 9 万 MD ステップの統計量を使い、部分動径分布関数の第一ピークを比較し、混合による $\text{M}^{3+}\text{-Cl}^-$ 間の距離の変化を議論した。また後述する cage correlation 関数^{15,16)}も同様に 9 万ステップの統計量から求めた。

シミュレーション計算は $\text{MCl}_3\text{-}(LiCl\text{-KCl})\text{-LiCl}\text{-KCl}$ 系において圧力を 0 に設定した等圧シミュレーション(NPT)で行ったが、3.7 節で述べている KCl の数密度を人為的に変化させたシミュレーション計算は密度を一定とした NVT シミュレーションで行った。

また、 $\text{TbCl}_3\text{-}(LiCl\text{-KCl})$ 混合系のポテンシャルの評価及び配位数の議論に XAFS シミュレーションを利用した⁷⁾。本研究で利用した XAFS シミュレーションの方法は MD 計算と FEFF¹⁷⁾を組み合わせた方法である。FEFF とは座標などの入力データを基に理論的な XAFS 関数を算出す

るソフトであり、この XAFS シミュレーション方法は FEFF の入力データに必要な座標系を MD 計算の出力から得る方法である。このシミュレーション方法は計算の蓄積により Deby-Waller 因子などの揺らぎ成分を取り入れることができると仮定され行われており、Pt,RbBr,SrCl₂ の系に対して 1 万～3 万回の計算を蓄積させることで、実験で得られた XAFS 関数を良好に再現できると報告されている⁷⁾。そこで、本研究では 2 万回の FEFF の計算を平均化し、実験で得られた XAFS 関数と比較した。

3.結果と考察

3.1 MCl_3 のポテンシャル評価

本研究で使用した MCl_3 のポテンシャルの評価として、中性子回折実験より報告されている動径分布関数 $G(r)^{18,19,20}$ と分極を考慮した(PIM)および分極を考慮していない(RIM)-MD の計算結果に中性子の散乱長の重みを付けた動径分布関数の比較および、実験で得られた TbCl_3 の密度の温度依存性²¹⁾と MD 計算により得られた密度の値を比較した。図 2 と図 3 にそれらの結果を示す。分極を考慮することにより、実験による中性子回折の回折パターンの特徴を全ての系で概ね良好に再現していることがわかる。この結果より、本研究で対象とした 3 値希土類元素塩化物はシミュレーションにおいて分極を考慮することが重要であることがわかる。またシミュレーションにより求めた密度は実験値より 1% 程度大きな値が得られたが、温度依存性の傾向をよく再現していることがわかり、これらの結果から単独塩融体の構造が正しく再現できていると考えられる。

3.2 TbCl_3 -(LiCl-KCl)混合系のポテンシャル評価

さらに、本研究で計算を実施した 40%, 15%, 1.8% TbCl_3 -(LiCl-KCl)混合系のポテンシャルを評価するために、 TbCl_3 単独塩融体と併せてそれらの XAFS シミュレーションを行い⁷⁾、実際の XAFS 実験から得られた XAFS 関数と比較した。その結果を図 4 に示す。この図から全ての系に対して XAFS 関数を良好に再現していることがわかり、本研究において TbCl_3 混合系の局所構造が正確に表されていると考えることができる。

3.3 TbCl_3 -(LiCl-KCl)混合系の動径分布関数と配位数

MD シミュレーションによる TbCl_3 及び 40%, 1.8% MCl_3 -(LiCl-KCl)混合系の Tb^{3+} - Cl^- 対の部分動径分布関数 $G_{\text{M-Cl}}(r)$ の比較を図 5 に示す。この図より、 TbCl_3 の濃度が低くなると第一ピーク後の極小値が 0 に近づいている、つまり第一ピークと第二ピークの境界が明瞭になっていることがわかる。これは混合により塩化物イオン分布の境界がはっきりしたことを示している。これより混合により配位構造が安定化していると考えられる。次に、配位数の変化を比較した。図 6 は TbCl_3 -(LiCl-KCl)混合塩中の配位数変化、図 7 は配位数分布を示したものである。これらの図より、100% TbCl_3 の状態、つまり単独塩融体において 7 配位構造が優勢であることがわかる。そして、混合が進み TbCl_3 の濃度が低くなると、6 配位の割合が高くなる傾向がある。本研究でもっとも濃度が薄い 1.8% TbCl_3 の状態において、9 割以上が 6 配位構造を形成していることがわかる。

また 100% TbCl_3 と 15% TbCl_3 の結果を使い、XAFS シミュレーションにより配位数の変化を詳細に調べることにした。図 8 は MD 計算結果から 5,6,7,8 配位の構造を別々に抜き出し、XAFS シミュレーションを配位数ごとにグループ分けして行い、実験で得られた XAFS 関数と比較を行った結果である。この図より 100% TbCl_3 では 7 配位、15% TbCl_3 では 6 配位の XAFS 関数が最も一致していることがわかる。これより、それぞれ 7 配位、6 配位が優勢であると考えられ、図 6,7 で

示した $TbCl_3$ の配位数の変化と一致している。

これらの結果より $TbCl_3$ は $LiCl-KCl$ 共晶塩の混合により安定な 6 配位八面体構造($TbCl_6$)³⁻を形成すると考えられる。特に 40%~15% の間で 6 配位構造の割合が急激に変化していることがわかる。これは、25% $TbCl_3$ の状態で 6 配位八面体構造を形成するために不足している Cl^- イオンがアルカリ塩化物から供給されるためであると推測される。

3.4 ($LiCl-KCl$)共晶塩中の $TbCl_3$ と $YCl_3, LaCl_3$ の比較

次に、3 倍希土類元素の陽イオンのイオン半径の違いによる混合挙動の違いを調べるために $YCl_3, LaCl_3$ のシミュレーションを行い、それらの結果を比較した。図 9 は MCl_3 及び 40%, 1.8% MCl_3 - $(LiCl-KCl)$ 混合系の $M^{3+}-Cl^-$ 対($M=Y, La$)の部分動径分布関数 $G_{M-Cl}(r)$ の比較をした結果である。この図より、 $YCl_3, LaCl_3$ 系でも $TbCl_3$ 系と同様、配位構造が安定化している結果が得られた。また、混合によって最近接 $M^{3+}-Cl^-$ イオン間距離がどのように変化するかを調べるために、動径分布関数の第一ピークを比較した。その結果を図 10 に示す。この図より、 YCl_3 では混合により距離がごく僅か短くなっているが、 $LaCl_3$ では明らかに距離が短くなっていることがわかる。また、本研究で対象とした $TbCl_3$ に注目すると、距離が短くなっていることがわかる。これより、 $M^{3+}-Cl^-$ イオン間距離の変化は 3 倍希土類元素の陽イオンのイオン半径の大きさによって異なると考えることができる。

次に、それぞれの混合系の配位数を比較した。図 11 は MCl_3 - $(LiCl-KCl)$ 混合系の配位数変化、図 12 は配位数分布を示したものである。これらの図より、 MCl_3 単独塩融体の配位数はそれぞれ 6, 7, 8 配位構造($YCl_3, TbCl_3, LaCl_3$)が優勢であり、陽イオンのイオン半径の大きさによって違うことがわかる。そして、 $LiCl-KCl$ 共晶塩を混合させると全ての系で、徐々に 6 配位の割合が高くなっていることがわかる。このことより、 $LiCl-KCl$ 共晶塩中で MCl_3 の濃度が低くなると、イオン半径に関係なく 6 配位八面体構造を形成し安定化すると考えられる。また、 $LaCl_3$ では単独塩融体の状態で Cl^- イオンを介した架橋構造を主に形成し、 $LiCl-KCl$ 共晶塩を混合させることにより、架橋構造が崩壊していくと報告されている⁸⁾。そこで、本研究でもそれぞれの融体中における構造変化を調べるために、 Cl^- イオンを介した架橋構造の存在割合を調べた。その結果を図 13 に示す。この図からイオン半径が異なっていても混合が進むにつれ架橋構造の割合が減少していることがわかる。

つまり、 $LiCl-KCl$ 共晶塩の割合が高くなると、架橋構造が崩壊し、電解浴中を自由に動き回れる 6 配位八面体構造の割合が増加するため、混合系の物性値の変化に大きな影響を与えると考えられる。また 40% MCl_3 の状態までは $LaCl_3, TbCl_3, YCl_3$ の順で架橋構造の割合が高いことがわかるが、15% MCl_3 以下では $TbCl_3$ は YCl_3 とほぼ同じ値を示し、 $LaCl_3$ に比べ架橋構造の割合が少ないことがわかる。

この架橋構造の変化を視覚化するため、ある時刻での 100%, 40%, 15% $TbCl_3$ のスナップショットを作成した。その構造を図 14 に示す。これより 100% $TbCl_3$ の構造は $LaCl_3$ のスナップショットと同様に⁸⁾、 Cl^- イオンを介した架橋構造を形成していることがわかる。また、40% $TbCl_3$ までは架橋

構造の割合が多いことがわかるが、15%TbCl₃ の状態では架橋構造がほとんど崩壊していることがわかる。さらに、100%TbCl₃と1.8%TbCl₃ の拡大したスナップショットを図 15 に示す。この図より 100%TbCl₃ では 7 配位構造を形成し、1.8%TbCl₃ では 6 配位八面体構造形成していることが確認できる。

これらのことより、3 値希土類元素塩化物は LiCl-KCl 共晶塩を混合すると、Cl⁻イオンが供給されるため、架橋構造が崩壊し、安定な 6 配位八面体構造の割合が高まっていくと考えられる。また 3 値希土類元素の陽イオンのイオン半径の大きさに注目すると、陽イオンが小さい YCl₃ 系ではその濃度が低くなつてもイオン間距離や配位数に大きな変化は見られないが、陽イオンが大きい LaCl₃ 系ではイオン間距離が短くなり、配位数も減少する結果が得られた。そして、イオン半径がその間に位置する TbCl₃ では配位数やイオン間距離の変化が YCl₃ と LaCl₃ の間に位置することがわかつた。つまり LiCl-KCl 共晶塩の混合による配位構造の変化の様子は 3 値希土類元素の陽イオンのイオン半径の大きさによって異なるといえる。

3.5 LiCl および KCl との混合

ここまで結果及び考察より、TbCl₃ は、LaCl₃ や YCl₃ と同様に、LiCl-KCl 共晶塩中で混合が進むにつれ 6 配位八面体構造(MCl₆)³⁻を形成し安定化することが分かつた。そこで LiCl-KCl 共晶塩の混合による構造の安定化について詳細に調べるために、2 成分系に分離した MCl₃-LiCl 系及び MCl₃-KCl 系のシミュレーションを実施した。

図 16 に LiCl 及び KCl との混合による配位数の変化と LiCl-KCl 共晶塩との混合による配位数の変化を比較した図を示した。MCl₃ 濃度が低くなるに従い配位数が減少する傾向が見られるが、LiCl との混合では配位数の減少が鈍く、KCl との混合では大いに減少し、LiCl-KCl 共晶塩との混合ではその中間程度を示すことがわかる。これらの混合系の詳細な配位数分布を図 17 に示した。図より、LiCl との混合において YCl₃, TbCl₃ では LiCl-KCl 共晶塩との混合と同様に 6 配位構造の割合が高くなっていることがわかる。しかし、その割合は明らかに LiCl-KCl 共晶塩を混合させた場合よりも低い。さらに、LaCl₃ の場合は 1.8%LaCl₃ の状態においても 6 配位構造の存在確率が低く、7 配位構造の割合がもっとも高い結果が得られた。これに対し、KCl の混合ではまったく逆の現象が見られた。つまり、LiCl-KCl 共晶塩の混合と比較し、安定化構造である 6 配位構造の割合が高くなっていることがわかり、1.8%LaCl₃ においても 8 割以上が 6 配位構造を形成している結果が得られた。これらの結果から、KCl は安定な 6 配位八面体構造の形成を促進し、逆に LiCl は 6 配位八面体構造を形成し難くなること、そして LiCl-KCl 共晶塩はそれらの競合状態にあり、結果的にその中間程度の性質を示すことが分かつた。

また、図 18 に混合相手の違いによる融体中の Cl⁻イオンを介した架橋構造の存在割合を比較した図を示す。この図より、LiCl-KCl 共晶塩の混合と比較して、LiCl との混合では架橋構造の存在割合が高いことがわかり、KCl との混合では LiCl-KCl 共晶塩の混合よりも、より架橋構造が崩壊していることがわかる。つまり、LiCl との混合では、6 配位八面体構造(MCl₆)³⁻の割合が低いため、融体中で自由に動けないものと考えられる。

3.6 配位構造の安定性

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評価するために、Cage-correlation 関数^{15,16)}を使い調べた。この関数を求めるこによって金属イオンに配位している Cl⁻イオンが、それらの外に存在している配位していない Cl⁻イオンとどの程度置き換わるかを調べることが出来る。交換現象がまったく起こらない場合は相関が 1、全ての Cl⁻イオンが入れ替わった場合は相関が 0 を示す。つまり、時間が経っても相関が 1 に近いということは、その配位構造が時間的スケールにおいて安定であることを示している。MCl₃ と LiCl-KCl 共晶塩、LiCl 及び KCl との混合についてそれぞれ比較した結果を図 19 に示す。

これらの図より、単独塩融体において、LaCl₃ では短い時間で相関が低くなり、7ps 経過後には相関は 5%以下になるのに対し、YCl₃ や TbCl₃ は LaCl₃ より相関が高く 7ps 経過後でも相関はそれぞれ約 30%と 20%であることが分かる。また、LiCl-KCl 共晶塩との混合では 1.8% YCl₃,TbCl₃,LaCl₃ の系で 7ps 後の相関がそれぞれ約 60%,70%,10%となり、混合により相関が長時間に渡って残る傾向がみられ、さらに KCl を混合させた 1.8%の状態では、7ps 後の相関が約 95%,95%,50%となり LiCl-KCl 共晶塩の場合よりも相関が長時間に渡って残る傾向が見られる。このことから KCl との混合では配位構造を安定化させる効果があることがわかる。また、YCl₃ や TbCl₃ では、KCl と混合し、その濃度が低くなると、Cl⁻イオンの交換現象がほとんど起きていないことがわかり、KCl との混合により配位構造の安定化がかなり高まることがわかる。一方で、LiCl を混合させた場合には 1.8%YCl₃,TbCl₃ の状態で 7ps 後に相関がそれぞれ約 10%,5%であり、1.8%LaCl₃ においては約 6ps で 0%になることから、すべての系に対して短い時間で相関が失われる傾向が見られる。このことより、LiCl を混合させることは安定な 6 配位八面体構造の形成を阻害している効果があるということがわかる。

3.7 配位構造安定化の原因

KCl を混合させることは 6 配位八面体構造の安定化を促進させる効果があり、LiCl の混合ではその効果は見られず、逆に配位構造を不安定にさせる結果が得られた。また最近の研究により LaCl₃ において NaCl 及び CsCl を混合させることにより、KCl の場合と同様に配位構造を安定化させる効果があると示されている²²⁾。つまり MCl₃ とアルカリ塩化物の混合では基本的には 6 配位八面体構造が安定するが、例外的に LiCl だけが 6 配位八面体構造を不安定にさせると考えられる。この原因是 Cl⁻イオンの数密度が影響していると考えられる。図 20 はそれぞれの Cl⁻イオンの数密度を示した図である。MCl₃ の Cl⁻イオンの数密度はアルカリ塩化物より高く、またアルカリ塩化物の Cl⁻イオンの数密度はその陽イオンのイオン半径が小さくなるに連れ高くなっている。LiCl の Cl⁻イオンの数密度は 3 値希土類元素塩化物の Cl⁻イオンの数密度の値に匹敵する程高い。つまり、混合が進み MCl₃ の濃度が減少していくと、その混合相手であるアルカリ塩化物の Cl⁻イオンの数密度の値に近づいていくが、その相手が LiCl の場合は Cl⁻イオンの数密度は MCl₃ 単独塩融体の値とほとんど変わらないことになる。そこで、この Cl⁻イオンの数密度が配位構造の安定性に影響する可能性を確かめるために、15%と 1.8%MCl₃-LiCl 系に対して LiCl の Cl⁻イオ

ンの数密度を人為的に KCl の数密度の値にしてシミュレーションをおこなった。その結果を図 21 に示す。この図より、本来の LiCl を混合させた結果よりも Cl⁻イオンの数密度を KCl の値へと減少させた場合のほうが、明らかに 6 配位の割合が高くなっていることがわかる。しかし、同様に図に示している 1.8%MCl₃-KCl 系の配位数の割合と比較すると、6 配位構造の割合が低いことがわかる。この結果より、アルカリ塩化物の Cl⁻イオンの数密度が配位構造の安定化に関係していると考えられるが、原因はそれだけではないと考えられる。

そこで、LaCl₃に対して NaCl を混合させるよりも CsCl を混合させた方が安定化がより進むという報告より²²⁾、もう一つの原因として、そのアルカリ塩化物の陽イオンの大きさが関係していると考えた。図 22 は図 21 に示している 1.8%TbCl₃ 系の計算を実施した際に得られた Tb³⁺-Cl⁻と Tb³⁺-Li⁺, K⁺対の部分動径分布関数である。この図より、Cl⁻イオンの数密度を変化させた TbCl₃-LiCl 系の Tb³⁺-Cl⁻対の相関が TbCl₃-KCl 系の Tb³⁺-Cl⁻対の相関と強度がほとんど一致している結果が得られた。アルカリ塩化物の添加により増加する Li⁺イオンや K⁺イオンは Tb³⁺イオンが 6 配位八面体構造(TbCl₆)³⁻を形成する際に、その周りに配位し、配位構造の安定化を妨害していると考えられるが、K⁺イオンより小さい Li⁺イオンがより Tb³⁺イオンの近くに位置していることが図 22 の Tb³⁺-K⁺,Li⁺対の部分動径分布関数から確認できる。このことより、6 配位八面体構造(TbCl₆)³⁻を形成するときに K⁺よりも(TbCl₆)³⁻の近くに Li⁺イオンは位置し、Li⁺イオンから生じる強いクーロン力が Cl⁻イオンを引き付けてしまうため、6 配位八面体構造の形成を妨害していると考えられる。

4.まとめ

LiCl-KCl 共晶塩中に含まれる $TbCl_3$ について、その濃度によりどのように局所構造が変化するのかを調べ、さらに LiCl-KCl 共晶塩中に含まれる YCl_3 と $LaCl_3$ の計算も行い、3 値希土類元素の陽イオンのイオン半径の違いによる局所構造変化の濃度依存性を比較した。

その結果 $TbCl_3$ は LiCl-KCl 共晶塩中で、混合により配位数が約 7 から 6 に減少する傾向が見られ、イオン間距離は僅かに短くなった。この配位数の変化を XAFS シミュレーションで調べた結果、XAFS 実験の結果と一致していた。混合系では $TbCl_3$ の濃度が薄くなるにつれ、6 配位八面体構造($TbCl_6$)³⁻の割合が増えて安定化する。その安定化の程度は $TbCl_3$ 濃度が 40%から 15% の間で劇的に進むことがわかった。これは単独塩融体では 7 配位で Cl^- イオンを介した架橋構造を形成しているが、アルカリ塩化物の混合により供給される Cl^- イオンにより架橋構造が破壊され、化学量論的に 25% $TbCl_3$ の状態で、溶存している全ての Tb^{3+} イオンが 6 配位八面体構造($TbCl_6$)³⁻を形成するために必要な Cl^- イオンの数が供給されるためであると推測でき、その架橋構造が壊れていく様子を MD 計算で確認できた。

また、3 値希土類元素の陽イオンのイオン半径の異なる YCl_3 及び $LaCl_3$ 系と比較した結果、これらの単独塩融体はそれぞれの配位数が、約 6 配位、約 7 配位及び約 8 配位であり、3 値希土類元素の陽イオンのイオン半径が大きいほど配位数が大きくなるという傾向が確認された。そして、LiCl-KCl 共晶塩中では YCl_3 の配位数は約 6 個から大きな変化がないが、 $LaCl_3$ は約 8 個から 6 個の割合が高くなっていることがわかった。これより、3 値希土類元素塩化物ではその陽イオンの大きさが異なっても、LiCl-KCl 共晶塩中では 6 配位八面体構造を形成して安定化する傾向がみられた。これはアルカリ塩化物融体の配位数が 6 個であること関係している可能性があるが、まだ解明されていないため今後の課題である。

また、構造の安定化について詳細に調べるために MCl_3 -LiCl 系と MCl_3 -KCl 系の構造変化の違いを調べた。その結果、KCl との混合では LiCl-KCl 共晶塩との混合に比べ、安定化構造の形成が促進されることがわかり、逆に LiCl との混合では安定化構造を形成し難くなつた。この原因の一つとして Cl^- イオンの数密度の影響を考え、15%と 1.8% MCl_3 系で LiCl の Cl^- イオンの数密度を人為的に KCl の値まで下げ、MD 計算により配位数を求めた結果、 Cl^- イオンの数密度を下げたときに 6 配位の割合が高くなることが確認できた。しかし、 Cl^- イオンの数密度を KCl の値に変化させた LiCl との混合よりも KCl との混合の方が 6 配位構造の割合が高い結果が得られたため、 Cl^- イオンの数密度だけが構造の安定化の原因ではないと考えられる。そこでもう一つの原因として Li^+ イオンのイオンサイズが関係していると考えられる。つまり、 K^+ イオンよりも小さな Li^+ イオンはより M^{3+} イオンの近くに位置し、 Li^+ イオンから生じる強いクーロン力が Cl^- イオンを引きつけるため、安定な 6 配位八面体構造の形成を阻害していると考えられる。

これらの結果より、アルカリ塩化物の混合による安定化構造の形成には Cl^- イオンの数密度の効果と 3 値希土類元素の陽イオンとアルカリ金属イオンの距離が関係していると考えられる。

謝辞

放射光科学研究ユニットの青木勝敏ユニット長及び水木純一郎副部門長にはこの研究を進めるにあたり多大な協力を頂きました。この場を借りて深く感謝致します。また、本研究に対して貴重な御意見を下さいました放射光高密度物質科学研究グループ・片山芳則リーダーに感謝致します。

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・システム計算科学センターのスーパーコンピューター、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) 電力中央研究所: “乾式リサイクル技術・金属燃料 FBR の実現に向けて” 電中研レビュー 第 37 号 (2000)
- 2) 伊藤靖彦 編: “溶融塩の応用” アイピーシー (2003)
- 3) Y.Okamoto, T.Yaita, K.Minato, J.Mol.Struct, **749**, PP.70-73 (2005)
- 4) Y.Okamoto, T.Yaita, H.Shiwaku, S.Suzuki,:“Recent status of XAFS work on molten salt systems in the SPring-8” Actinides XAS 2006
- 5) P.Eisenberger, G.S.Brown, Solid State Commun, **29**, P.481 (1979)
- 6) J.A.Solera, J.Garcia, M.G.Proietti, Physical Review B, **51**, PP.2678-2686 (1994)
- 7) Y.Okamoto, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **536**, PP.572-583 (2004)
- 8) Y.Okamoto, T.Tsuruoka, T.Yaita, P.A.Madden “Molecular Dynamics Simulation Study on Behavior of Metallic Ion in Molten Salt Mixture Bath”, JAEA-Research 2007-005 (2007).
- 9) P.A.Madden, F.Hutchinson, M.Wilson, Mol.Phys., **99**, PP.811-824 (2001)
- 10) F.Hutchinson, A.J.Rowley, M.K.Walters, M.Wilson, P.A.Madden, J.C.Wasse, P.S.Salmon J.Chem.Phys. **111**, PP.2028-2037 (1999)
- 11) M Wilson, P.A.Madden, J.Phys.:Condens.Matter, **5**, PP.2687-2706 (1993)
- 12) Y.Okamoto, P.A.Madden, K.Minato, Journal of Nuclear Materials, **344**, PP.109-114 (2005)
- 13) P.W.Fowler P.A.Madden Phys.Rev.B**29**, PP.1035-1042 (1984)
- 14) 三宅静雄:“X 線の回折”朝倉書店 PP.345-347 (1990)
- 15) B.Morgan, P.A.Madden, J.Chem.Phys, **120**, PP.1402-1413 (2004)
- 16) R.Brooks, A.Davis, G.Ketwaroo, P.A.Madden, J.Phys.Chem.B, **109**, PP.6485-6490 (2005)
- 17) A.L.Aukudinov, B.Ravel, J.J.Rehr, S.D.Conradson, Phys.Rev.B, **58**, PP.7565-7576 (1998)
- 18) J.C.Wasse P.S.Salmon, J.Phys.;Condens. Matter, **11**, PP.1381-1396 (1999)
- 19) J.C.Wasse P.S.Salmon, J.Phys.;Condens. Matter, **11**, PP.9293-9302 (1999)

- 20) J.C.Wasse P.S.Salmon A.C.Barnes G.J.Cuello, *J.Phys.;Condens. Matter*, **14**, PP.L703-L707 (2002)
- 21) T.Sato, Y.Olamoto, Z.Naturforsch, **58a**, PP.1-3 (2003)
- 22) W.J.Glover, P.A.Madden, *J.Chem.Phys.*, **121**, PP.7293-7303 (2004)

表 1 ポテンシャルパラメータ

イオン対	$a_{ij}/\text{a.u.}$	$B_{ij}/\text{a.u.}$	$C_{ij}^6/\text{a.u.}$	$C_{ij}^8/\text{a.u.}$	$b/\text{a.u.}$
Cl ⁻ -Cl ⁻ ①	1.5717	71.3445	139.0446	932.5154	
Cl ⁻ -Cl ⁻ ②	1.5300	100.0000	222.2580	7455.508	
Y ³⁺ -Cl ⁻	1.8000	273.0000	41.5100	450.0000	1.336
Tb ³⁺ -Cl ⁻	1.8000	283.0000	53.9000	800.0000	1.317
La ³⁺ -Cl ⁻	1.8000	450.2000	97.2200	600.0000	1.258
Y ³⁺ -Y ³⁺	3.0000	15.0000	10.5300	40.0000	
Tb ³⁺ -Tb ³⁺	3.0000	15.0000	47.0000	100.0000	
La ³⁺ -La ³⁺	3.0000	15.0000	47.0000	100.0000	
Y ³⁺ -Li ⁺	1.5690	10.5448	1.3892	3.1668	
Y ³⁺ -K ⁺	1.5690	10.5448	1.3892	3.1668	
Tb ³⁺ -Li ⁺	1.5690	10.5448	1.3892	3.1668	
Tb ³⁺ -K ⁺	1.5690	10.5448	1.3892	3.1668	
La ³⁺ -Li ⁺	1.5690	10.5448	1.3892	3.1668	
La ³⁺ -K ⁺	1.5690	10.5448	1.3892	3.1668	
Li ⁺ -Li ⁺	1.4907	0.0000	0.0000	0.0000	
Li ⁺ -K ⁺	1.5690	10.5448	1.3892	3.1668	
K ⁺ -K ⁺	1.5690	54.4930	25.3822	89.5215	
Li ⁺ -Cl ⁻	1.7315	26.9518	0.0000	0.0000	1.72
K ⁺ -Cl ⁻	1.5479	57.7257	50.1277	272.2945	1.34

①は LaCl₃, TbCl₃ 系 ②は YCl₃ に使用

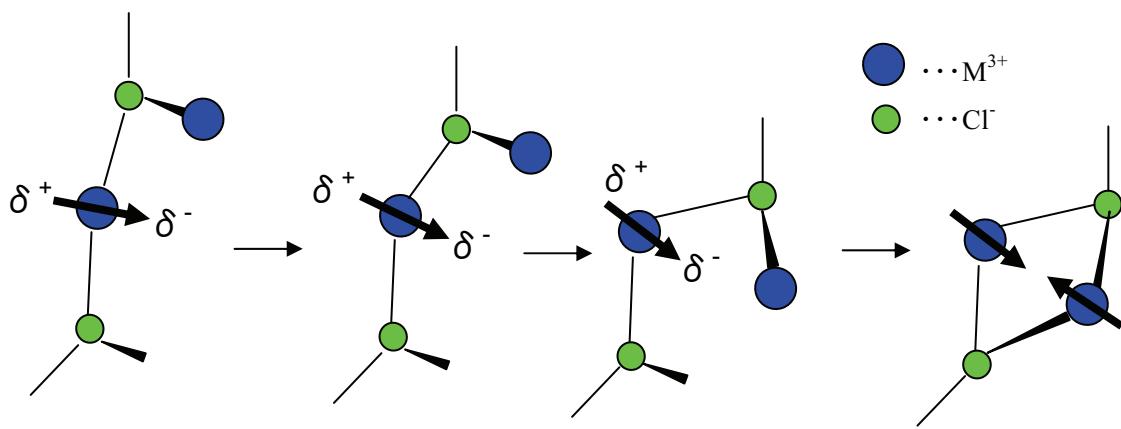


図1 分極モデルのイメージ図

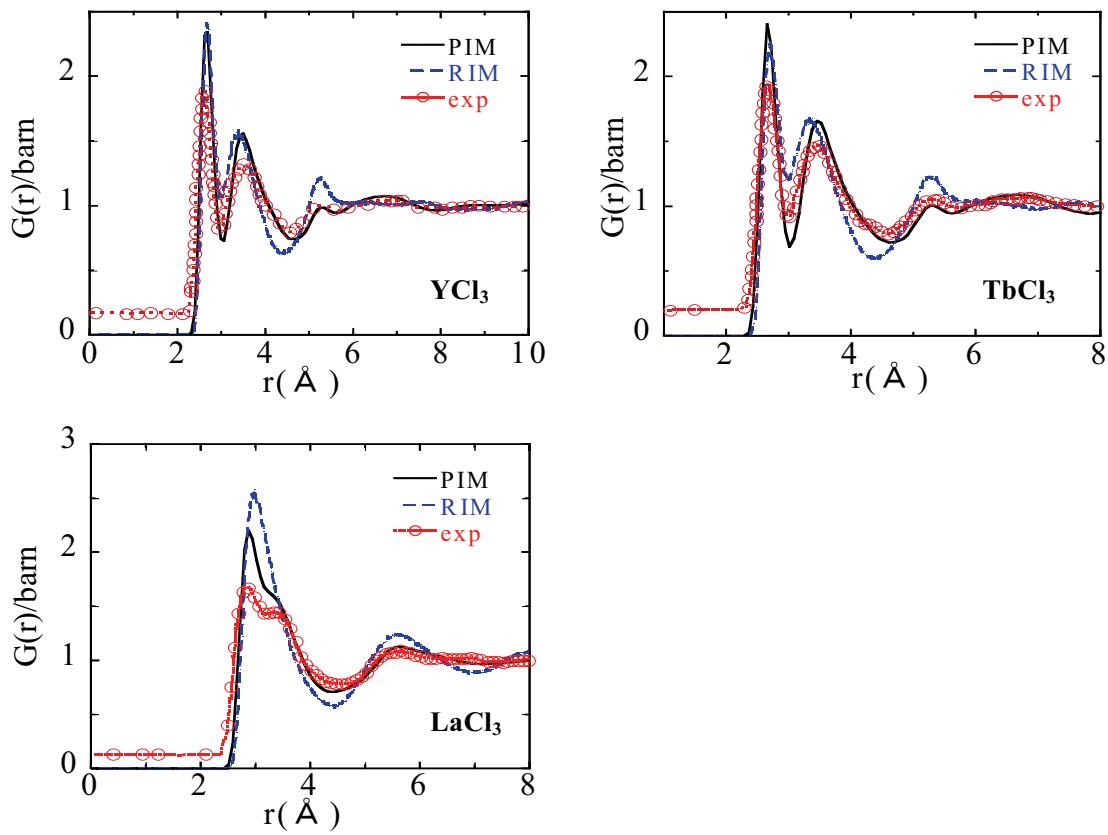
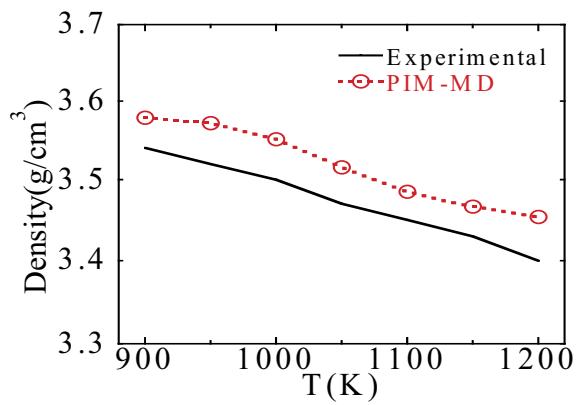
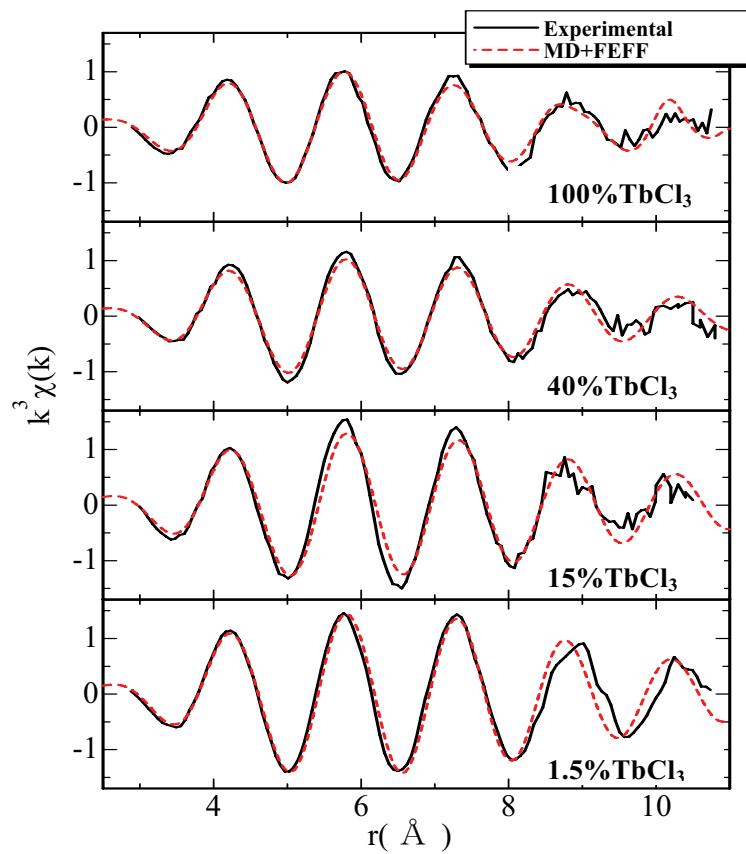


図2 MCl_3 の動径分布関数 $G(r)$ (実線:分極を考慮した(PIM)シミュレーション
破線:分極を考慮していない(RIM)シミュレーション ○プロット:中性子回折実験)
左上: YCl_3 右上: $TbCl_3$ 左下: $LaCl_3$

図3 TbCl₃の密度の温度依存性（実線:実験値 破線:シミュレーション）図4 TbCl₃系のXAFS実験とXAFSシミュレーション比較
(実線:実験値 破線: XAFSシミュレーション)

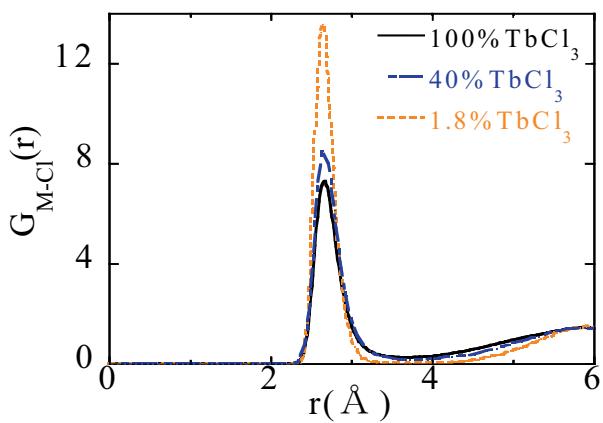


図 5 TbCl_3 -(LiCl-KCl)混合系の濃度変化による
 Tb^{3+} -Cl⁻対の部分動径分布関数比較

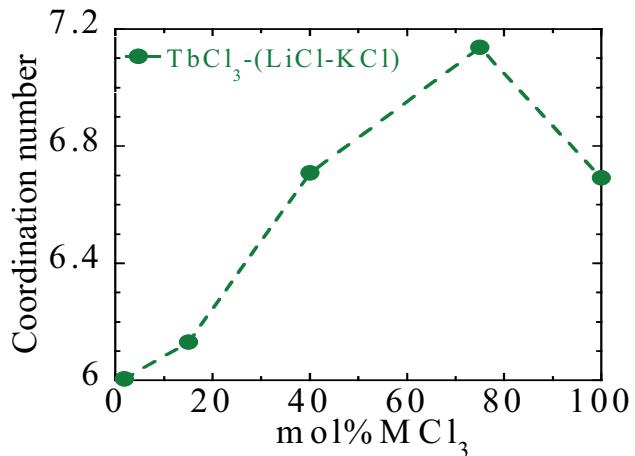


図 6 TbCl_3 -(LiCl-KCl)混合系の最近接相關配位数変化

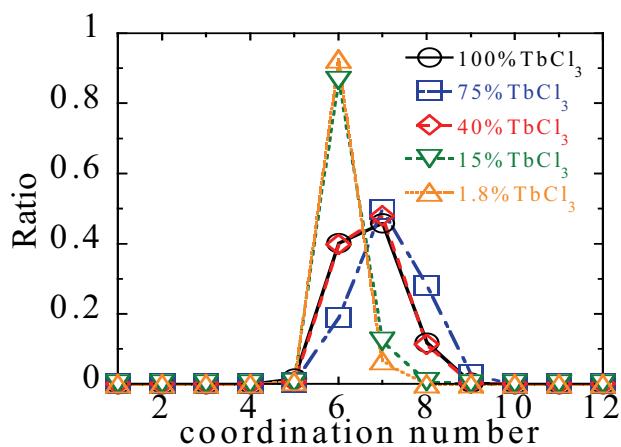


図 7 TbCl_3 -(LiCl-KCl)混合系の最近接配位数分布

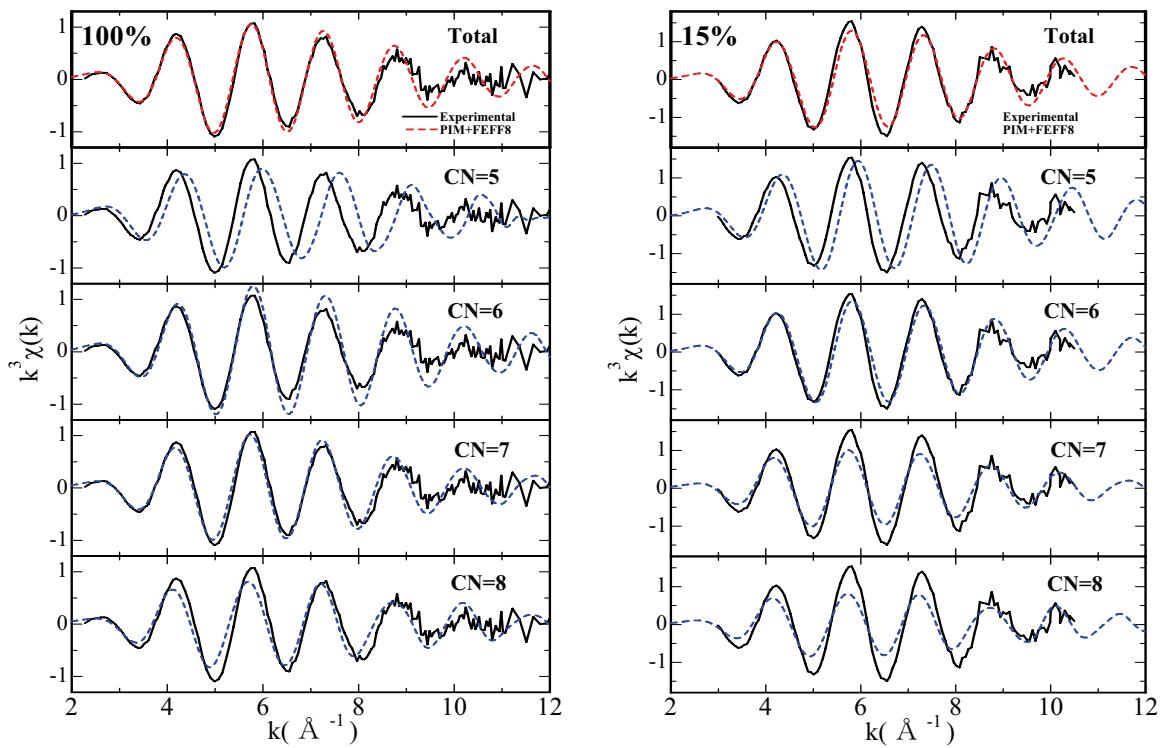


図 8 配位数別 XAFS シミュレーションと XAFS 関数比較
(左:100%TbCl₃ 右:15%TbCl₃)

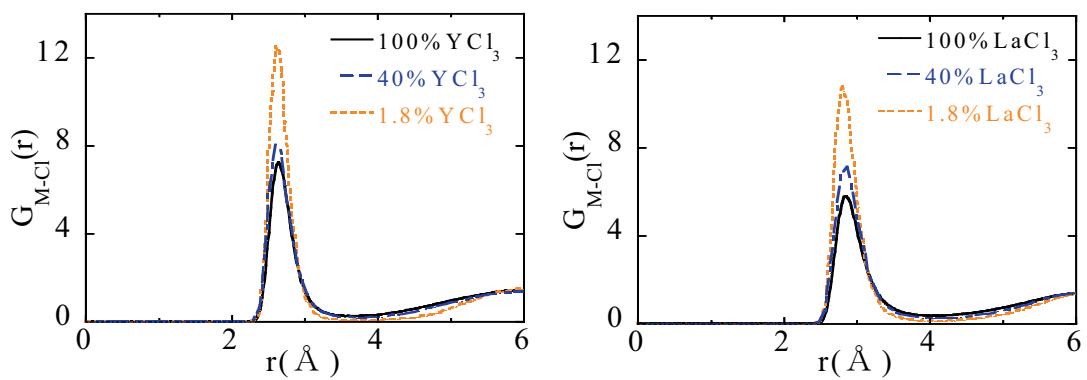


図 9 YCl₃,LaCl₃-(LiCl-KCl)混合系の濃度変化による
M³⁺-Cl⁻対の部分動径分布関数比較(左:YCl₃ 系 右:LaCl₃ 系)

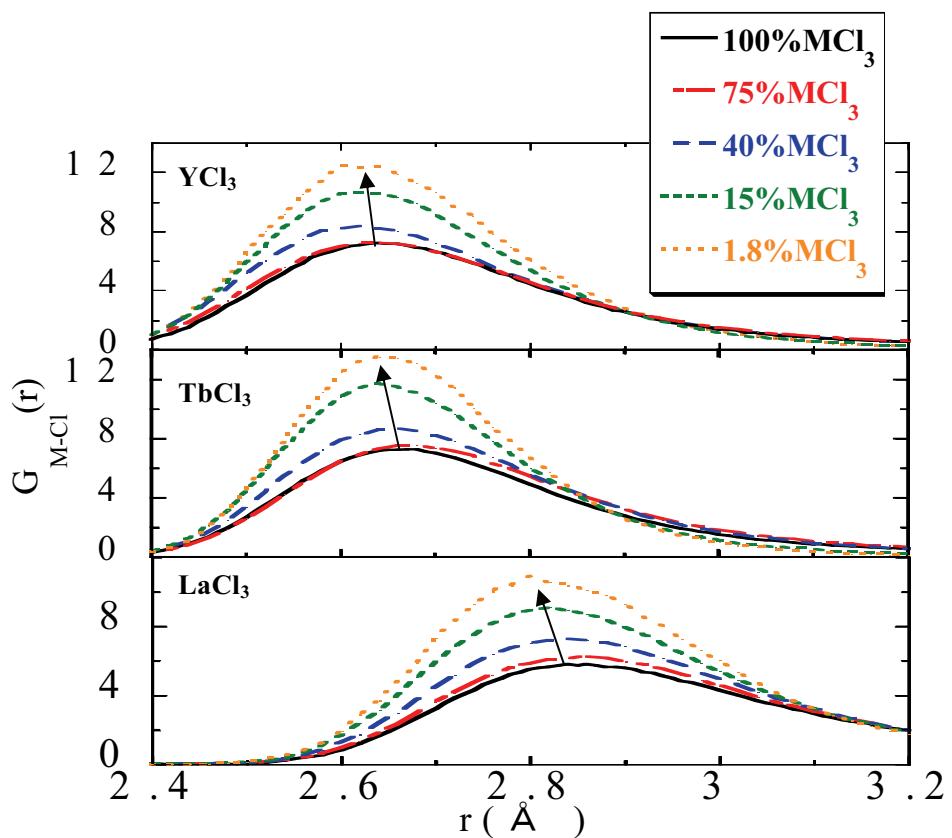


図 10 MCl_3 -(LiCl-KCl)混合系の M^{3+} -Cl⁻対の部分動径分布関数
第一ピーク拡大図(上: YCl_3 系 中: TbCl_3 系 下: LaCl_3 系)

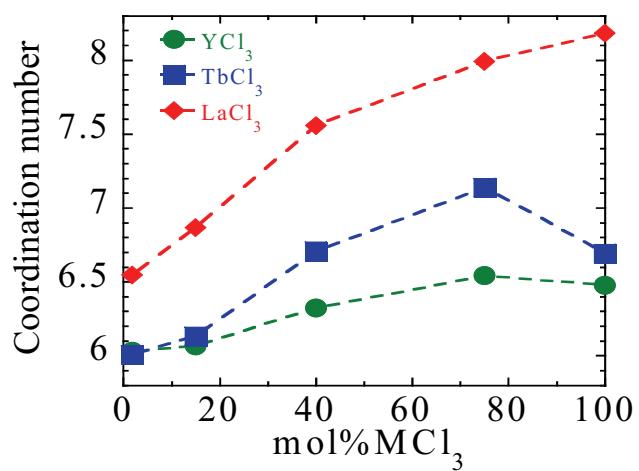
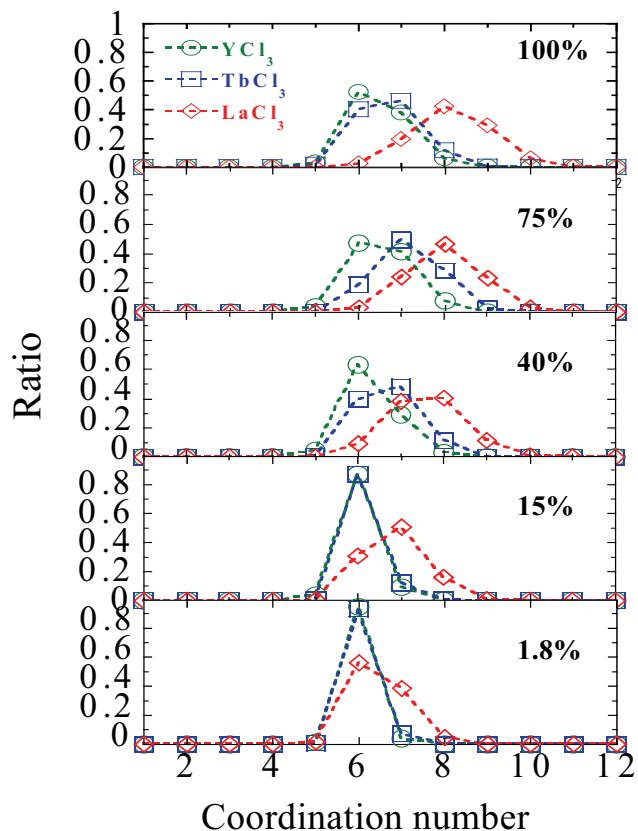
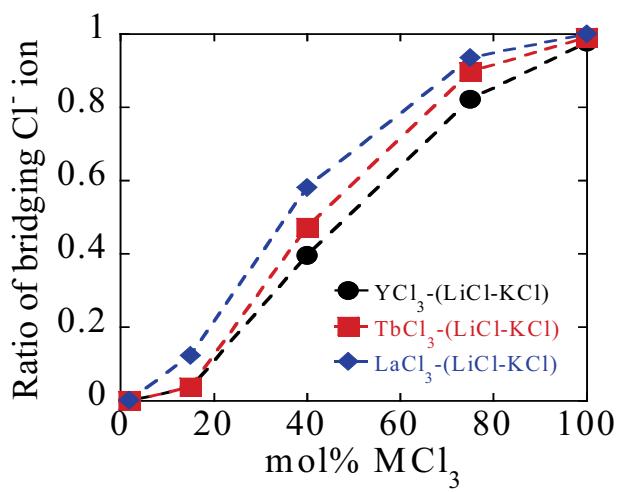


図 11 MCl_3 -(LiCl-KCl)混合系の最近接相関配位数の変化

図 12 MCl_3 -(LiCl-KCl)混合系の MCl_3 の最近接相関配位数分布図 13 MCl_3 -(LiCl-KCl)混合系の架橋構造割合

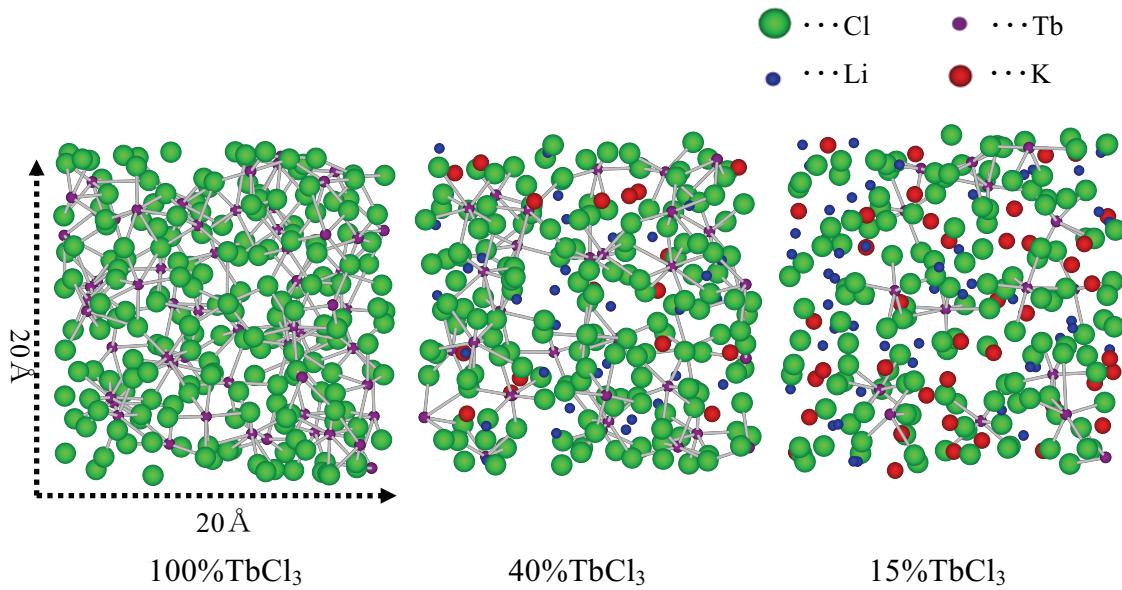


図 14 TbCl_3 - $(\text{LiCl}-\text{KCl})$ 混合系のスナップショット写真
(左:100% TbCl_3 中:40% TbCl_3 右:15% TbCl_3)

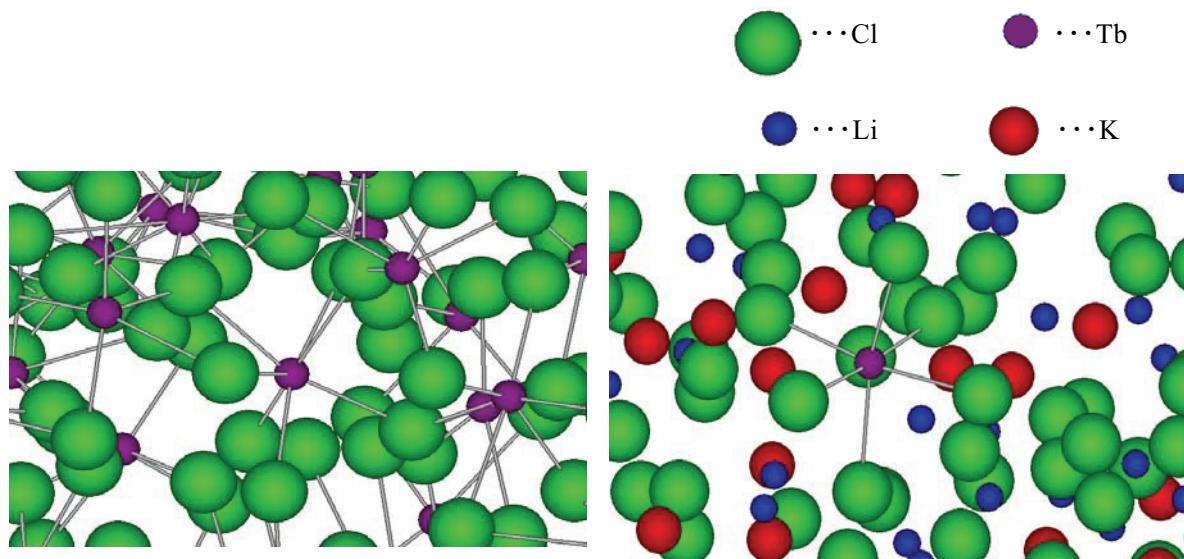
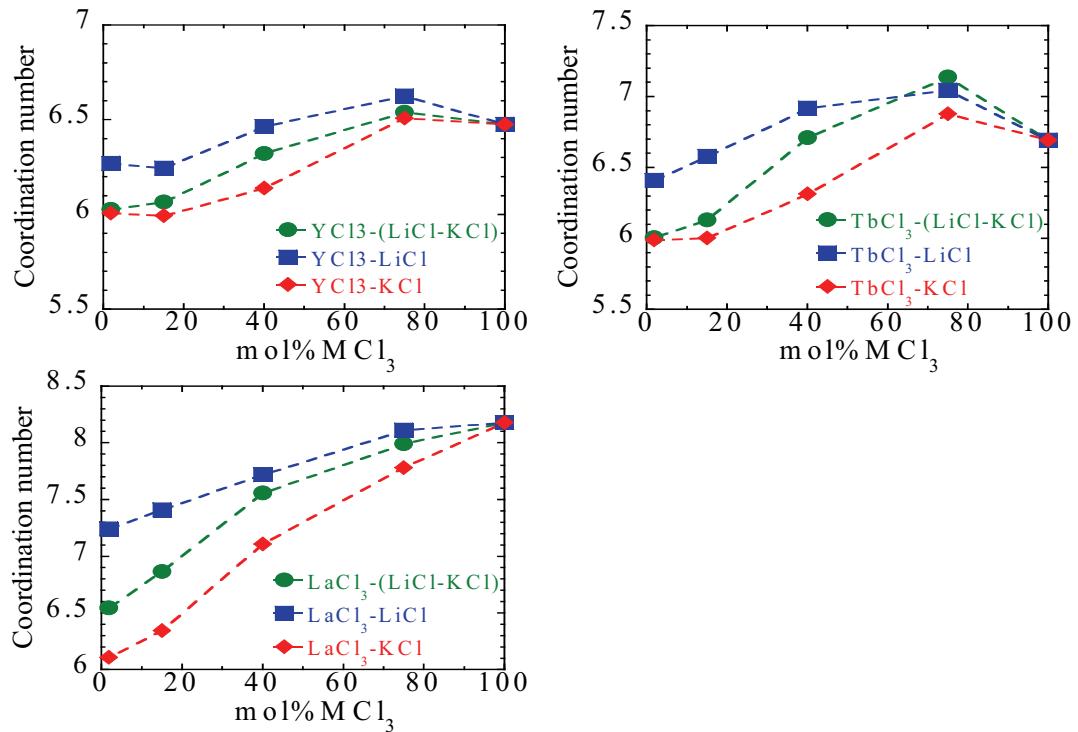
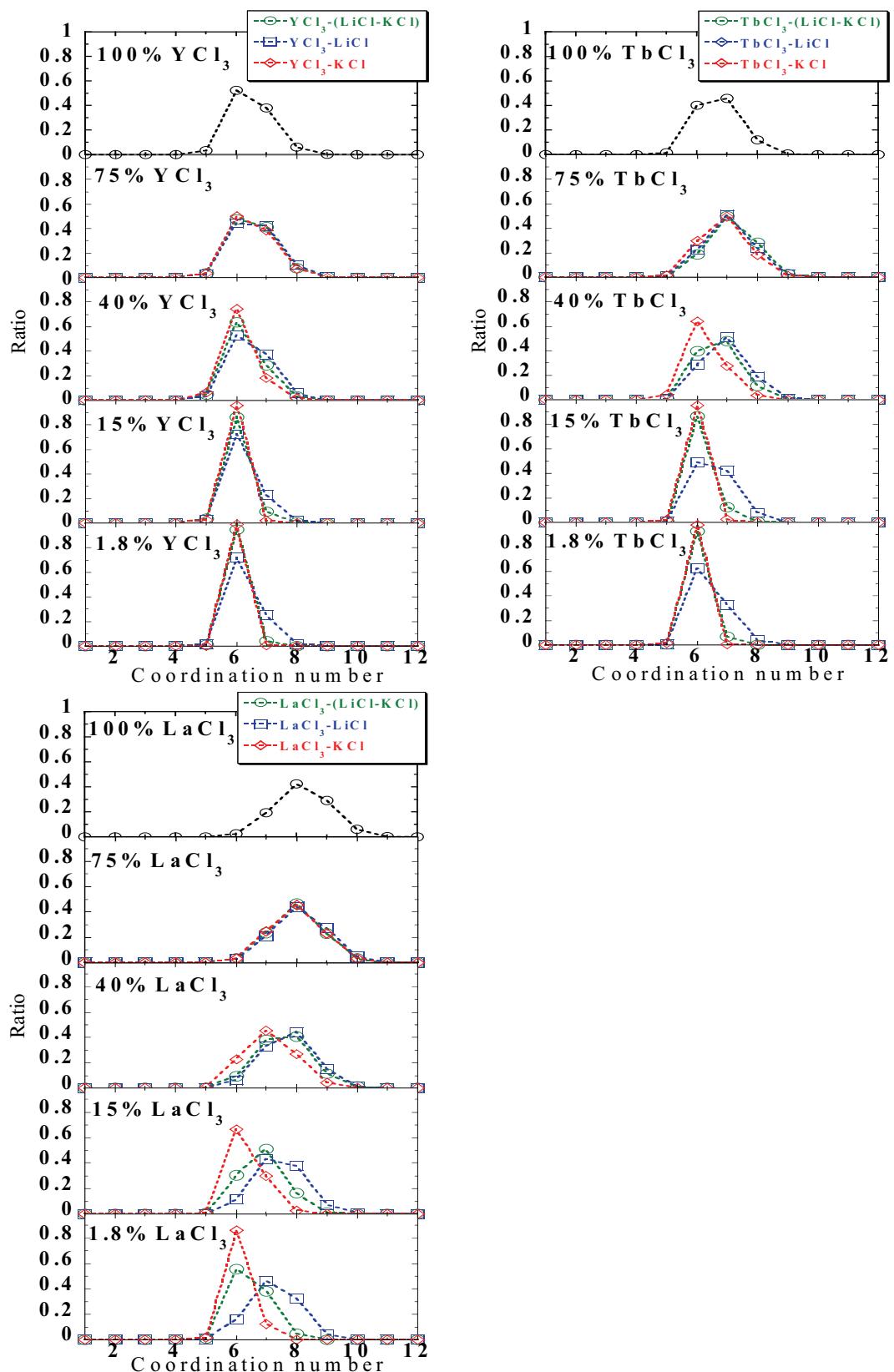


図 15 TbCl_3 - $(\text{LiCl}-\text{KCl})$ 混合系のスナップショット写真拡大図
(左:100% TbCl_3 右:1.8% TbCl_3)

図 16 $\text{MCl}_3\text{-(LiCl-KCl), LiCl, KCl}$ 混合系の最近接相関配位数比較(左上: YCl_3 系 右上: TbCl_3 系 左下: LaCl_3 系)

図 17 $\text{MCl}_3\text{-(LiCl-KCl), LiCl, KCl}$ 混合系の最近接相関配位数分布(左上: YCl_3 系 右上: TbCl_3 系 左下: LaCl_3 系)

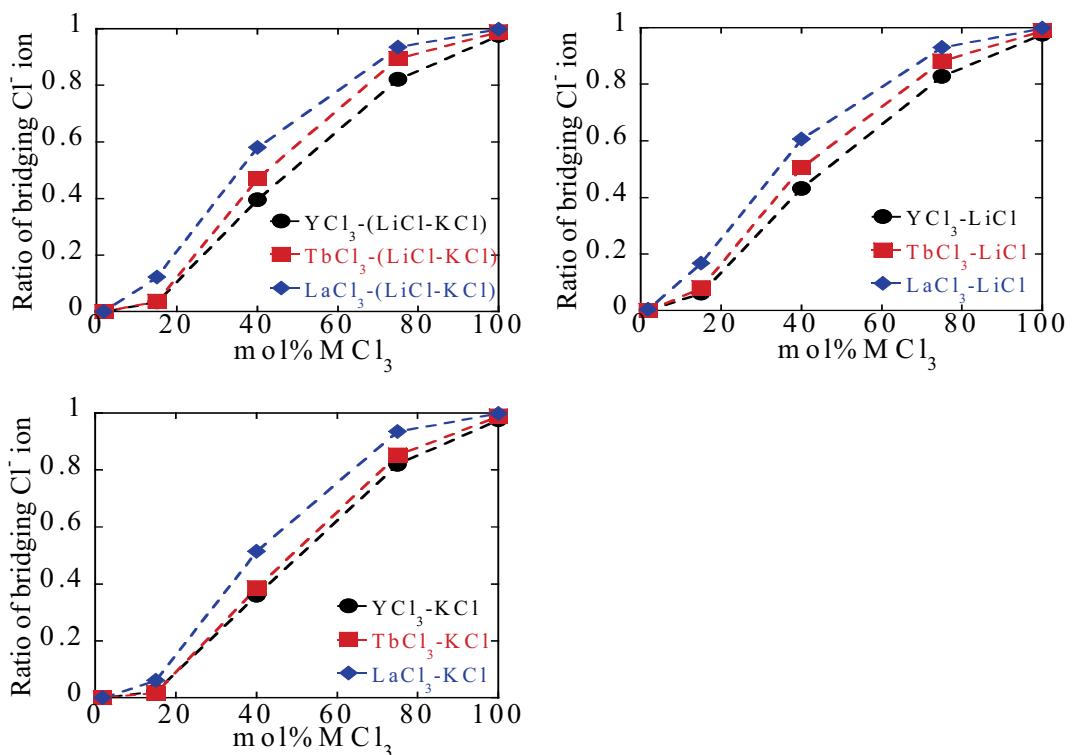


図 18 MCl₃-(LiCl-KCl), LiCl, KCl 混合系の架橋構造存在割合
(左上:-LiCl-KCl 混合系 右上:-LiCl 混合系 左下:-KCl 混合系)

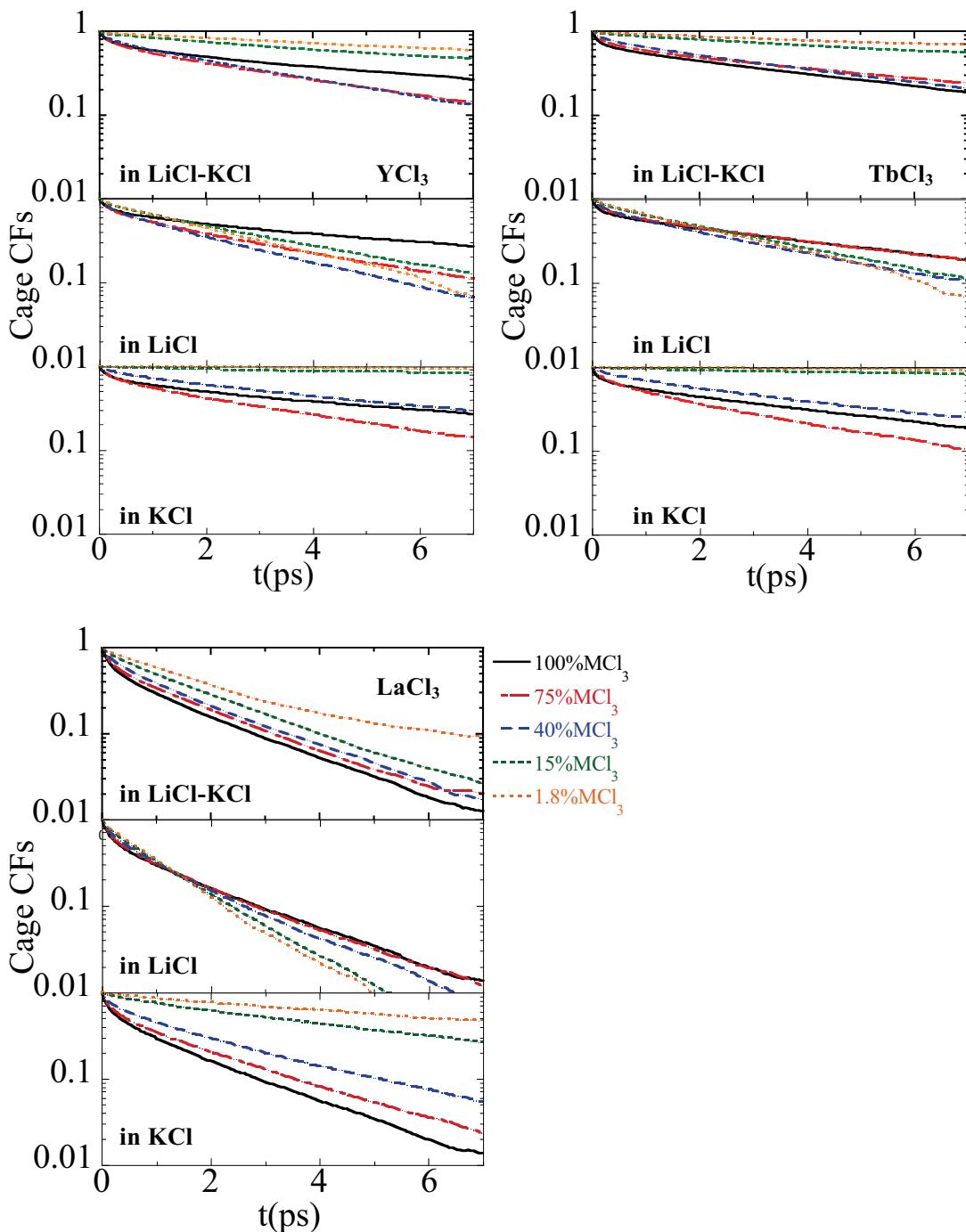
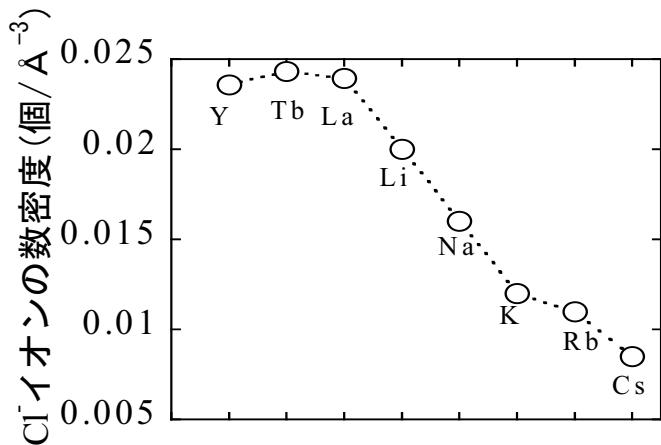
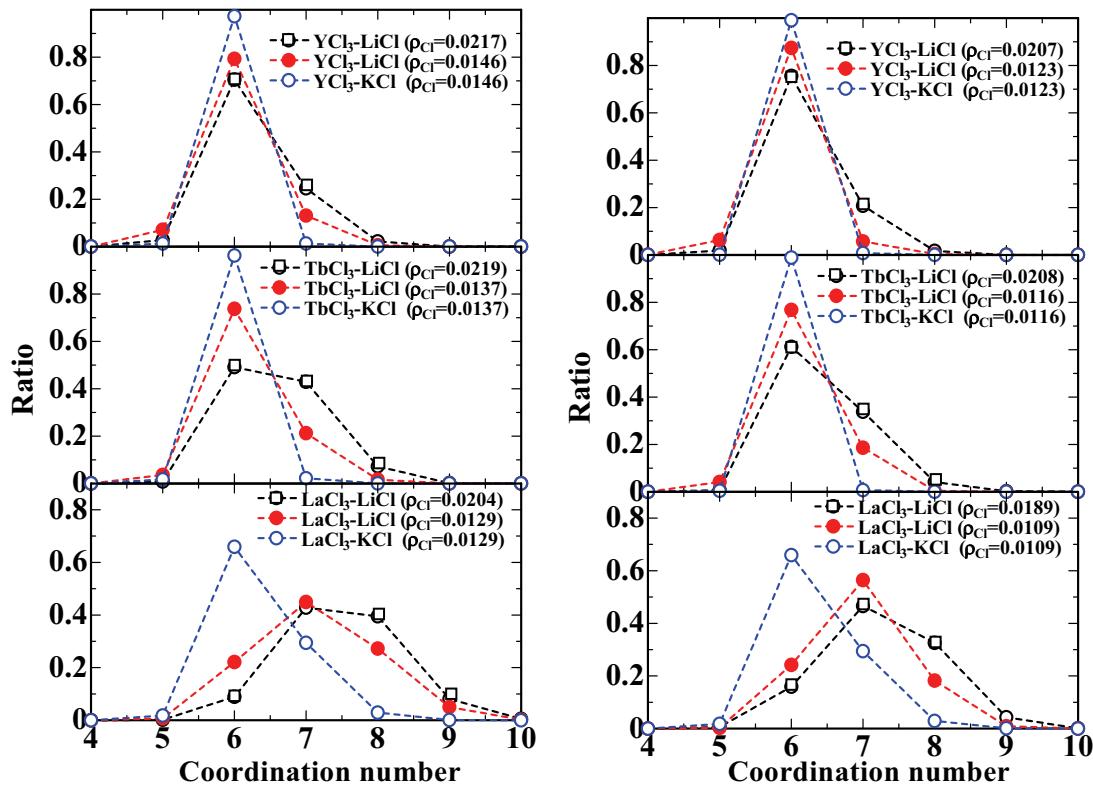


図 19 Cage correlation 関数の比較
(左上: YCl_3 系 右上: TbCl_3 系 左下: LaCl_3 系)

図 20 MCl₃ 及びアルカリ 塩化物融体の数密度図 21 MCl₃-LiCl,-KCl 及び数密度を変化させた LiCl 混合系の最近接配位数分布
(左:15%MCl₃ 系 右:1.8%MCl₃ 系)

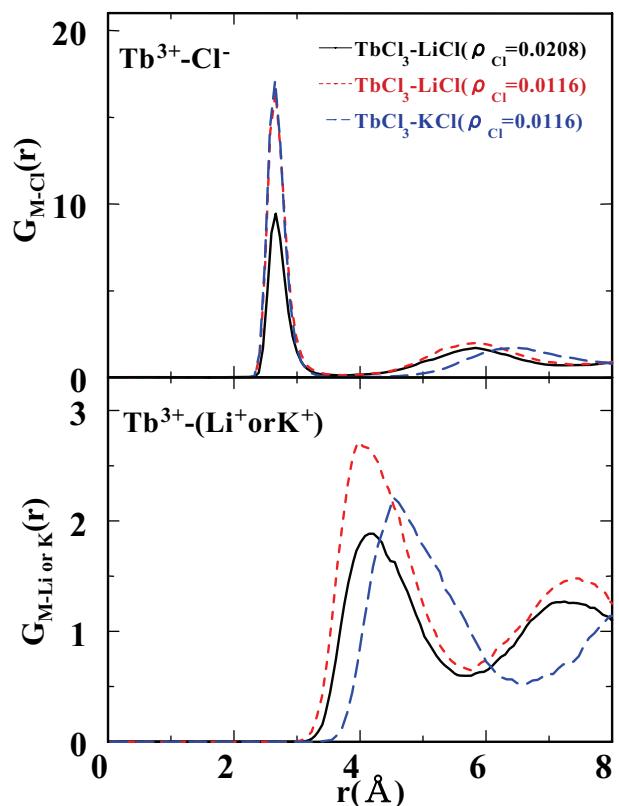


図 22 $\text{TbCl}_3\text{-LiCl}, \text{KCl}$ 及び数密度を変化させた LiCl 系の
 $\text{M}^{3+}\text{-Cl}$ 対および $\text{M}^{3+}\text{-Li}^+$ or K^+ 対の部分動径分布関数比較

