

Title	エネルギー機能材料の電子構造と光物性
Author(s)	蜂谷, 寛
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2016), 2015: 51-51
Issue Date	2016-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/214365
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

エネルギー機能材料の電子構造と光物性

Electronic states and optical properties of the functional energy materials

京都大学 大学院エネルギー科学研究科 エネルギー基礎科学専攻

量子エネルギープロセス分野 蜂谷 寛

研究成果概要

熔融 LiCl-KCl-CsCl(融点 265°C)浴中での Al(III)の物理化学的性質に関して、Al(III)イオンの反応の可逆性、拡散係数さらには融体構造について、電気化学測定およびラマン分光測定を行うとともに、とくに CsCl-AlCl₃ 二元系に着目して第一原理分子動力学法 ADMP (Atom-centered Density Matrix Propagation) によるイオン拡散のダイナミクスを検討した。

GAUSSIAN09 を用いて 700 K での構成イオンの軌道を計算し、拡散係数としてそれぞれ $D_{Cs} = 1.216 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{Al} = 1.530 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{Cl} = 2.671 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ の値が求められた。この計算値と直接比較可能な実験データは見いだされていないが、NaCl-AlCl₃ 二元系熔融塩における相互拡散係数として $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (413 K) という値が報告されている (B. Gilbert, D. L. Brotherton and G. Mamantov *J. Electrochem. Soc.* **121** 773 (1974).)。

Al-Cl-AlCl₃ (A: alkaline metals) の形の熔融塩において、1:1 の組成付近での Al(III)イオンのとる錯体構造は長らく議論の的となっているが (M. P. Tosi, D. L. Price, M.-L. Saboungi, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44** 173 (1993).)、本計算の結果では、かねてから主張されている AlCl₄⁻ アニオン構造のみが存在するわけではなく、アニオン間での Cl⁻ イオンの交換によって、通時的・空間的平均で 9.6% のアニオン構造が頂点共有による Al₂Cl₇⁻ 構造であることがわかった。1:1 組成を境として、前者の構造から後者へと急激に変化し、当該組成では揺らいでいることが示唆される。

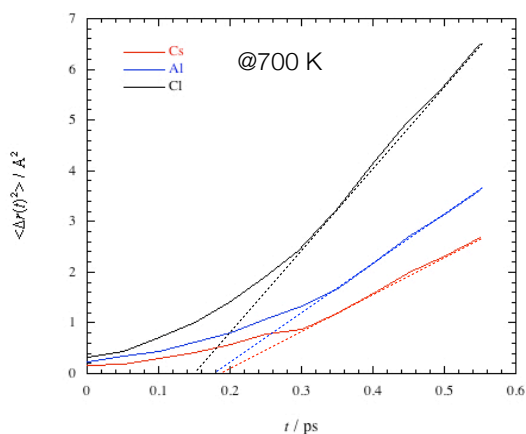


FIG. 1 Mean square displacements versus time for ADMP dynamics of constituent atoms in molten CsCl-AlCl₃ at 700 K.

発表論文(謝辞あり)

該当なし

発表論文(謝辞なし)

Y. Sakanaka, T. Goto, K. Hachiya, *J. Electrochem. Soc.* **162** D186 (2015).