

単原子液体および単純イオン性液体

— 無機液体構造化学序説 —

日本原子力研究所 古川和男

大野英雄

§ 1. 序

液体の本性は、その流動性 (fluidity) にあると異論はないであろう。直観的に言うならば、例えば単原子液体は融点附近で各原子が 20 振動毎に 1 回程度ジャンプするといえる位はげしく流動している¹⁾。これによりガラス状態と区別される。また、稀にしか衝突し合うことのない気体分子とは異なり、他分子の引力圏内から脱出しえない凝縮系であって、高い非圧縮性および自由表面を持つ点は固体に似ている。

この液体の分子論的構造および物性の研究は、普通は Argon のような稀ガス元素液体につき理論的考察が進められ、特に融点に近い高密度液体に関しては、模型的方法、Monte-Carlo 法、Molecular dynamics 法等によりかなり研究が進んだ²⁾。しかし液体の研究をもっと複雑な物質にまで広げてゆかなければならない。それはまた液体の本性のより深い理解へと進めるであろう。我々が進めている方向を中心として、序論的考察を行ってみたい。

§ 2. 構造と物性

液体構造に対する最も直接的情報は、X線・中性子線 (電子線) 解析による原子動経分布曲線 (Atomic Radial Distribution Function = RDF) であるが、1次元的平均分布にすぎず、3次元動的分布状態を把握するには、まず幾何学的考察、結晶化学的知識等の助けを借りると同時に、他の諸物性特に自己拡散係数・粘性係数等を大いに活用して考察を加えねば一義的解釈は不可能である。この点、固体物性論における結晶構造解析とは異なり、液体構造論は液体研究の出発点であり終点でもあるという性格が強い。

なお、幾何学的・結晶化学的考察が極めて有効であることは、一般に知られていない感がある。これには言うまでもなく、密度の測定値のみがあればよい。

RDF は次式で与えられる：

$$4\pi r^2 \cdot g(r) = 4\pi r^2 \cdot g_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S \cdot i(S) \cdot [\sin rs] \cdot ds,$$

ここで g_0 は平均分布密度 (密度測定値より与えられる。), $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$, $i(s) = (I_{\text{coherent}} - I_{\text{indep. coh.}}) / I_{\text{indep. coh.}}$ である。 $I_{\text{indep. coh.}}$ は理論的に計算できるので, I_{coherent} を単色化した X 線・中性子線等の散乱強度から求めたなら, 上記の Fourier summation により $g(r)$ がえられる。原理的には結晶構造解析と同等であるが, 実際上は種々特殊な配慮が必要である。詳細は文献³⁾を参照されたいが, 特に強調したいのは, 液体の巾広い分布の Fourier 変換はより簡単なことである。^{4), 5)} 例えば, 半価巾 0.85 \AA の gaussian 分布の場合 termination 効果から生ずる副次的 peaks は Cu $K\alpha$ の場合 2θ が 120° まで, 波長 1 \AA の中性子線の場合には 70° まで測定すれば, 主 peak の 2% 以下の高さに弱められるから, 実際上充分忠実な $g(r)$ がえられるはずである。ただし, $g(r)$ は $I_{\text{coh.}}$ の実験誤差に敏感なので, 上記の理論誤差まで下げるのは決して容易でない。最近接原子間距離以内で $g(r) \equiv 0$ であるべきなので, そこに現れた ghosts から解析精度を判定するのが安全である。最近, 中性子線の利用により, 理論的誤差のみに近い解析が行われるようになっている。

§ 3. 単原子液体と純金属液体

球対称的相互作用をもつ単原子液体としては, 稀ガス元素液体があるのはいうまでもない。純金属液体の場合にも, まずこの方向から近似を進めてゆくべきと考えられるにもかかわらず, 外殻電子は自由なので陽イオン核のみを考察の対象にすればよいといった主張が多かった⁵⁾。これは問題の本質をすりかえたものであって, 当然原子間ポテンシャルの形と大きさが考察の基礎となるべきである。^{1), 6)} 誤解の原因となった両種の液体の著しい性質の差異 (例えば沸・融点温度差, 拡散及び粘性の定圧活性化エネルギーと融点の比, 膨脹係数など) は, van der Waals 力より金属の原子間ポテンシャルの形が非常に緩かな傾斜をもっている (soft) からである。^{1), 6)} ただ, それが v.d.Waals 力と異り, 配位数の影響を強く受ける所に理論的困難がある。今後, この点をいかに理論にとりこむかが, 広い密度範囲で有効な理論を作る上での問題点と考えたい。

ところで, 我々の現在の目的には模型的方法が有効であろうが, 微結晶説・hole 説など多数あり, それも人毎に内容が異なる。我々は『液体は結晶的な領域を含まず, また他分子を納めうる程度の穴もない homogeneous, coherent, irregular な分子集合体』と

する Bernal⁷⁾ の説が出発点として妥当であると考え。Bernal は、静的不規則構造を剛体球模型実験により追跡して最密充填不規則構造というものがあり、それは約 10% 見当の体積収縮を介して最密充填規則構造と不連続に接することを示した。これは液体の考察にも極めて関連がある。しかしこの境界が融点なのではない。〔液体には過冷却現象がある〕

又 solid と fluid との間に臨界現象があるかどうかという問題に、すぐ否定的結論を与えるものと解するべきものでもないであろう。融点で $(\Delta V)_{T_m} = 0$, $(\partial P / \partial V)_{T_m} = (\partial^2 P / \partial V^2)_{T_m} = 0$ となるような臨界現象は、高压・高温下で結晶が多数の空孔などを含むようになることで実現する可能性がある⁸⁾。

Argon, N₂ などでは、2~3 万気圧・室温附近にあると推算されるので、実験的に検討して行くことは液体構造研究上重要と思う。過冷却液体の研究も有意義であるが、元に戻ってまず融点附近の液体の構造を見てみよう。

§ 4. 融点附近に於ける単原子液体構造¹¹⁾

融点自身は、その前後の激しい構造変化から期待される程には物理的意味を持っていない。単なる熱力学的平衡点と言ってよいであろう。しかし幸い、次に述べるような還元形式の模型が融点に於ける液体構造のよい近似を与える。〔固体の融解条件についても、似たような還元形式の Lindemann の法則が近似的に成立する。しかし結晶形の相異により液体の場合程成功は広範囲でない。〕

この模型の基礎は、今まで求められている RDF であって、すでに 20 数元素の data がある。詳細は ref (1) を見ていただきたいが (各々の実験精度には充分注意せねばならない。) 数個の例外 (He, Zn, Ge, Sn, Bi, Sb 等) を除き、次の模型で実によく近似出来ることが分った。

“平均最近接距離 (r_1) から分子振動振幅の root mean square の 2 倍を差引いた残りの長さ A を、一種の剛体球直径 (温度の函数) と考えよう。すると、融点に於ける液体構造は、『この剛体球の最密充填体積 V_0 の 1.5 倍の面心立方格子を最初仮想し、その 10% の格子点が空であるとする [全体積 = $1.67 V_0$]。しかし、明確な空格子点があるのではなく、それに相当する空間は格子間隙に配分されて long range order を消滅させている。』とするとよい。”

A (obs) と A (cal) $\times (1.5)^{1/3} = r_1^l$ は驚く程よく一致し、第 2 peak の位置 r_2^l も

$r_2^l(\text{cal}) = 1.87 r_1^l$ と一致する。また、最近接配位数 n_1^l は 8~11 の間にあって、理論的値 10.8 より少し低目であるが、密度から計算された $n_1^l(\text{cal})$ は理論値に近いので、 n_1^l の実験精度が特に上げにくい点 (± 1 以下は困難) を考慮すべきであろう。ただし、さらに詳細な構造の検討に当り、物質によっては少し体心立方的配置も加味して行くべきかも知れない。一般に、このようなゆるい充填状態は、液体の高い fluidity を説明すると同時に、還元形式であるから、自己拡散及び粘性の定容活性化エネルギーを E_{Dm} , $E_{\eta m}$ とすると E_{Dm}/RT_m , $E_{\eta m}/RT_m$ は非物質常数となる。

v. d. Waals 液体と金属液体の見かけ上の著しい差異のうち、融解体積変化の大小 (約 15% と約 3%) も、融解前後の r_1^l の変化に基因する。前者では融解により長くなり、後者では配位数の減少のため液体金属中の r_1^l は短くなるためと考える¹⁾。

§ 5. 合金液体

純金属液体は、予期以上に単純であることを見たが、合金となるとそうはいかない。信頼できる RDF は殆どないといってもよいかも知れない。^{3), 6), 9)} RDF の data が広範囲に集積されるのが待たれるが、現実の系は典型的なイオン性液体と金属性液体の中間に連続的に分布していると考えられるので、合金液体の分子論的性質 (例えば混合熱・溶解度等) に関する現象論的体系化を押し進めておくことも⁶⁾、電子論的物性の研究と共に RDF から構造を推論してゆく上で、よい基礎となるであろう。

我々は、この方向を Pauling の金属結合論¹⁰⁾ にできるだけ忠実に推進しつつある。そして新しく定めた金属結合電気陰性度が、複雑な現象の解明に有力なことを示した。^{6), 11)}

なお興味ある一例として、In Sb 液体の RDF が Krebs 等¹²⁾ により求められ、その最近接原子数は 6 であるが、4 となるように分布密度を縮小させると、KCl の RDF とほぼ一致することなどは次節の論議にからまってゆく話題であろう。

§ 6. イオン性液体

簡単な二元素液体としては、v. d. Waals 液体や合金液体が考えられるが、前者は実用上にも余りに興味がない。後者は前節にのべたように複雑である。その点、1:1 型 (equimolar) イオン性液体とくにアルカリハライド液体は最も単純であって、単原子液体構造との密接な関連が見出されることは興味深い。¹³⁾

その理由は、各イオンの周りには反対電荷のイオンが集まり、『半径の和 ($r_c + r_a$)

のみが単原子液体の r_1 に対応する基本的長さになる』と近似できるからである。なお、 r_c , r_a は正、負イオン半径であり、半径比 r_c/r_a が幾何学的制約を与えることを忘れてはならない。

§ 7. アルカリハライド液体¹³⁾

融点附近におけるアルカリハライド液体の RDF の値は第 1 表¹³⁾ に示した。これから分ることは、

- (a) 最近接イオン間距離 r_1^l が融点における結晶の r_1^s より小さい。
- (b) 配位数 n_1^l は n_1^s の 6 から 4~5 に減じている。
- (c) n_1^l は r_c/r_a が大きいほど大きい。
- (d) r_c/r_a が小さいものでは、RDF の第 2 ピークは鋭く r_1^l の (1.52~1.56) 倍の所に現れる。

(a), (b) は相互に矛盾しない事実で、結晶的な領域は著しくないことを知る。すなわち、§ 3 の単原子液体の Bernal 説をここでも採用すべきであろう。この模型は、 n_1^l が 4.8~4.3 のような小さい場合についても r_2^l が (1.52~1.56) r_1^l であるべきことを示している¹⁴⁾ が、上記の (d) とよく一致する。(c) は一応 r_c/r_a が大きい結晶ほど隙間の大きい充填状態で、液状となるのにそれ程体積膨脹を要しない事実と関連するであろう。密度と r_1^l から推算された n_1^l (calcu) は実測とよい一致を示す(第 1 表)。なお、LiI, LiBr の不一致は実験の n_1^l に問題がある。¹⁵⁾

以上から、構造と r_c/r_a の強い相関が示されたが、実は各イオンの electronic polarizability (α) にも同程度に依存する。これは、融解の体積変化 ($\Delta V_m/V_m^s$) が r_c/r_a および $(\alpha)^{1/3}$ の函数になること、および融点における電導度の活性化エネルギー $\Delta H_{\sigma p}$ を RT_m で割ったものも、やはり r_c/r_a および $(\alpha)^{1/3}$ のみの函数となることから予測される。(ΔH_{Dp} はまだほとんど求められていないので $\Delta H_{\sigma p}$ が代用された。)

[§ 4 参照]

詳細は引用文献を^{13), 15), 3)} 見ていただきたいが、立入った定量的理論を展開してゆくには、是非 α が取込まねばならないと考えている。例えば最近、LiCl 液体¹⁶⁾ および KCl 液体¹⁷⁾ についてモンテカルロ計算が行われ、特に後者は極めて興味ある成果(附録参照)を与えているが、isoelectronic な K^+ , Cl^- に対する成果を他のアルカリハライドに拡大してゆくには、 α を考慮に入れねばならないであろう。直観的に言うと、あるイオン(特

第1表 融点附近のアルカリハライド液体の動径分布曲線に関するデータ

	Ion-Radius Ratio r_c/r_a	First peak (metal halogen)						Second peak (metal-metal, halogen-halogen)		$\Delta V_m/V_m^s$	Ref.
		r_1^s	r_1^l	Δr_1^T	n_1^s	n_1^l	n_1^l (calc)	r_2^l	r_2^l/r_1^l		
LiI	0.28	3.12 Å	2.85 Å	0.25 Å	6	5.6	(3.9)	4.45 Å	1.56	(20.0) %	X, 1
LiBr	0.31	2.85	2.68	0.17	6	5.2	4.0	4.12	1.54	24.3	X, 1
LiCl	0.33	2.66	2.55	0.11	6	4.1	4.2	3.9	1.53	26.2	X, 2
			2.47	0.19		4.0	3.9	3.85	1.56		X, 1
			2.45	0.21		3.5	3.7	3.80	1.55		N, 1
LiF	0.44	2.10	2.00	0.10	6	3.7	4.0	3.0, 3.75	1.50, 1.87	29.4	X, 3
NaI	0.44	3.39	3.15	0.24	6	4.0	4.1	4.80	1.52	18.6	X, 1
NaCl	0.525	2.95	2.88	0.07	6	4.7	4.5	4.2	1.46	25.0	X, 2
NaF	0.70	2.40	2.30	0.10	6	4.1	4.1	3.5 (4.0)	1.52, (1.74)	27.4	X, 3
KCl	0.735	3.28	3.20	0.08	6	5.2	4.7	(4.4)	(1.37)	17.3	X, 2
			3.10	0.18		3.7	4.3	(4.0-5.0)	(1.29-1.61)		X, 1
			3.10	0.18		3.5	4.3	(4.6)	(1.48)		N, 1
CsI	0.79	(3.94)	3.85	0.09	8(6)	4.5	5.1	(5.0-5.8)	(1.30-1.51)	28.5(10.3)	X, 1
CsBr	0.85	(3.72)	3.55	0.17	8(6)	4.6	4.8	(4.5-5.5)	(1.27-1.55)	26.8(9.2)	X, 1
			3.55	0.17		4.7	4.8	4.8-5.4	1.35-1.52		N, 1
CsCl	0.91	3.57	3.53	0.04	6	4.6	5.2	4.5-5.3	1.27-1.50	10.5	X, 1
KF	0.98	2.80	2.65	0.15	6	4.9	4.3	(3.6-4.2)	(1.36-1.58)	17.2	X, 3

X: X-ray, N: Neutron; 1. Levy, Agron, Bredig and Danford (1960)
 2. Zarzycki (1958), 3. Zarzycki (1957)

に大きい陰イオン)の周りの非対称(液体)静電場による変形が定量的考察には無視できないということであろう。これは、どうやって理論に取り込んだらよいのであろうか? 模型実験の方が近いであろうか?

§ 8. その他のイオン性液体

イオン性液体を研究する手がかりが少しづつ増えているが、次にアルカリ金属の硝酸塩、亜硝酸塩、^{18), 13)} および炭酸塩、硫酸塩¹⁹⁾ の RDF がえられているが、complex anions^{13), 18), 19)} の幾何学的形状および電荷分布が構造をきめるのに重要な役割をすることが示された。また融解によりイオン性結晶から分子性液体になるもの(例 Al_2Cl_6 ²¹⁾) や、共有結合的なものがよりイオン性になるもの(例 Pb-B-O系融体中の Pb-O結合¹⁸⁾ などが RDF²²⁾ の研究から知られている。最近、 $CuCl$ の解析例²²⁾ もある。

§ 9. むすび

無機液体構造化学は、序論さえも困難なくらい為すべきことが多いが、やっと原子力関係等、例えば液体金属冷却動力炉、熔融塩燃料動力炉、核融合炉、核燃料再処理などでの利用が本格化される^(m) につれて重要度を高めつつある。最適物質の選定から問題であり、また諸工学試験が高価・困難かつ長時間を要する点からも基礎研究促進が一層の急務といえるであろう。

(追記) Bernal の思想を進め、また配位数の概念を取りこむにあたっては、Fürth²⁴⁾ の他の仕事が参考となるであろう。これらについては、最近すぐれた解説が出ている。

[附録] KCl の液体構造に関するモンテカルロ計算 [L.V. Woodcock and K.Singer : Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 12 - 30]

この論文では 216 ケのイオンからなる KCl (K^+ , Cl^- イオン各々 108 ケ) について、モンテカルロ法を用い熱力学的性質および構造的性質を求めている。 KCl を選んだのは実験データが豊富で、 K^+ , Cl^- のイオン半径が等しく、相対的な比較的単純な動径分布曲線をもち、Ar と iso-electronic であり、2成分のイオン性液体では最も単

純なものであらうと考えられるからである。

ポテンシャルは Born - Mayer - Huggins の式

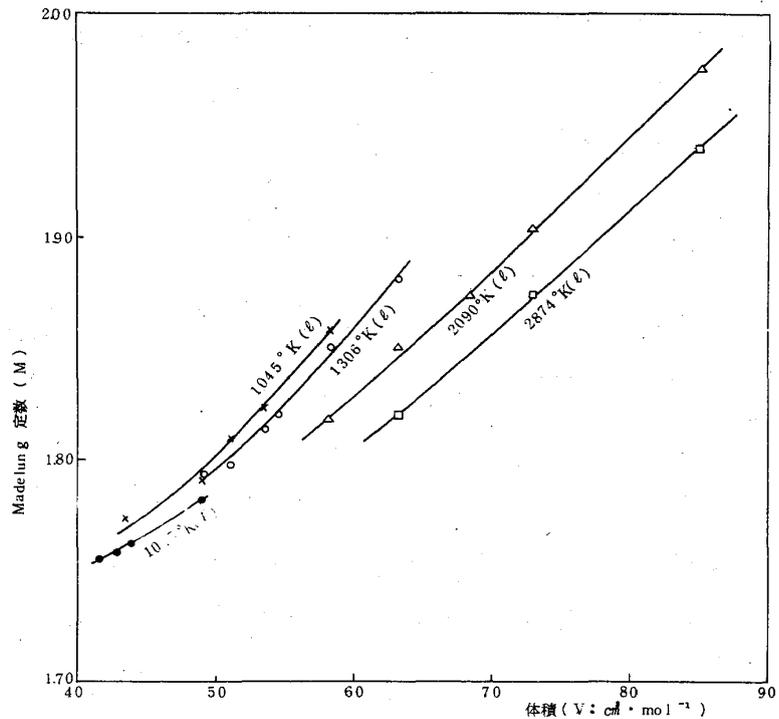
$$\phi_{ij}(r) = \zeta_i \zeta_j r^{-1} + b \exp(B(\sigma_{ij} - r)) + c_{ij} r^{-6} + d_{ij} \cdot r^{-8}$$

を用い、常温における固体のデータから係数を求めている。計算は 24 ケの V, T 点について行ない、実験では得られない多くの結果が求められている。たとえば、① total configurational energy 中の coulomb, dispersion, short range repulsion energy の寄与の割合、② short range repulsion を ++, +-, -- に分解、③ like ion pair および unlike ion pair の動径分布曲線、④ 平均の Madelung 定数、⑤ 融点における固体および液体の正イオン、負イオンの free volume、⑥ 実験温度範囲外での熱力学的および構造的性質等である。この中で興味ある 3 つの計算結果について簡単に紹介しよう。

全体の configurational energy への coulomb, short range repulsion, dipole - dipole, dipole - quadrupole の寄与の割合は約 100, 12.5, 3.0, 0.5 であり、short range repulsion のうち 96 - 97% は異ったイオン間によるものである。

各温度での Madelung 定数 (M) の体積 (V) 依存性について第 1 図に示した。M はほぼ V に比例し、融解により約 3% 増加する。体積一定で温度を増加させると M は減少するが、これは熱運動の増大にともない正ポテンシャルおよび負ポテンシャルの打ち消しが強まるためである。

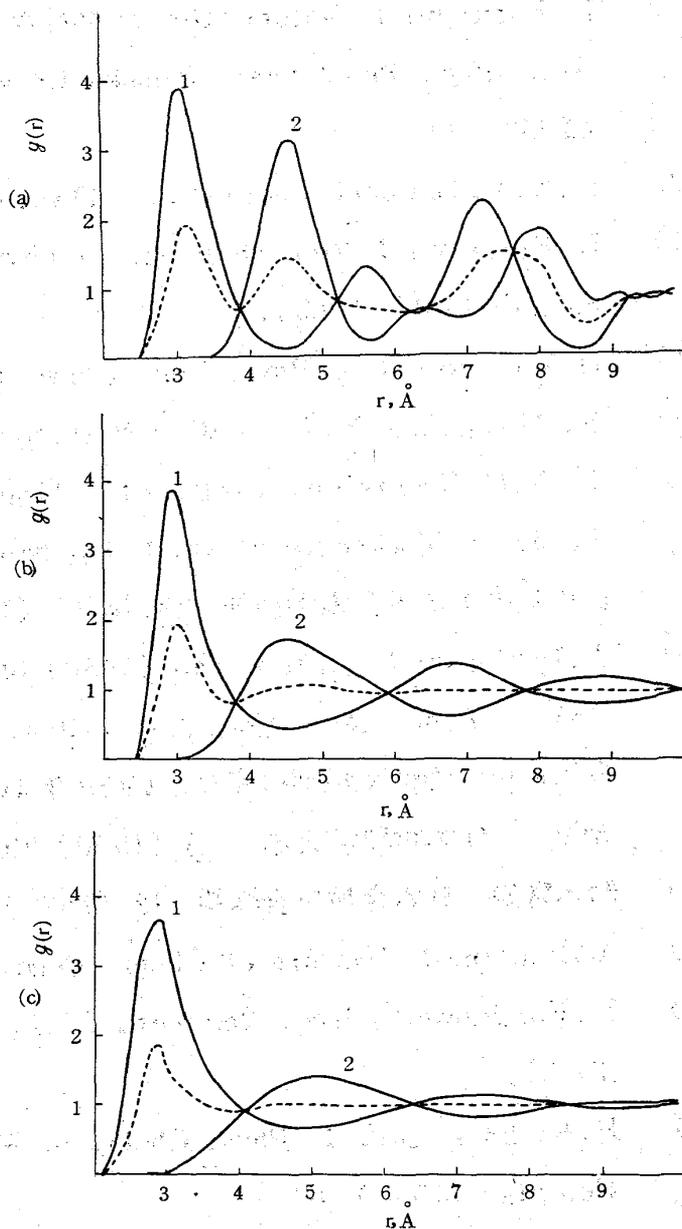
動径分布曲線の計算結果を第 2



第 1 図 Madelung 定数の体積変化 (S : 固体 l : 液体)

図に示す。(a)は1045°Kでの固体、(b)(c)は1045°Kおよび2874°Kにおける液体で、 $g_u(r)$ 、 $g_l(r)$ 、 $g_m(r)$ はそれぞれ K^+-Cl^- 、 $K^+-K^+(Cl^--Cl^-)$ および平均の動径分布曲線である。融点近くの固体では g_m の第一ピークの位置、 r_m^{\max} で0.18Å、 g_m から求めた最近接原子数、 n_m で0.5ほど完全結晶より小さく $n_m = 5.5$ のうち0.2は同種イオン(n_{ml})からの寄与によるものである。融解にともない n_m は約4となり r_m^{\max} は減少し n_{ml} は増加する。1045°K~2874°Kの範囲で n_{ml} の割合は7~15%である。 g_u の第1ピークの距離 r_u^{\max} は温度にあまり依存せず、体積を増加するにしたがって減少する。ピーク値 h_u は圧力一定で温度が上がるにつれ減少し、温度一定で体積を増加させると増す。モンテカルロ法による計算結果は実験結果と誤差の範囲内で一致している。

最後にこの論文ではこれらの計算結果を用い種々の液体構造モデルについて簡単な考察をしている。



第 2 図

- 動径分布曲線 ; 1, $g_u(r)$; 2, $g_l(r)$; $g_m(r)$
 (a) 固体, $T = 1045^\circ K$, $V = 4148 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
 (b) 液体, $T = 1045^\circ K$, $V = 4880 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
 (c) 液体, $T = 2874^\circ K$, $V = 9760 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

参 考 文 献

- 1) K.Furukawa : Nature 184 ; 物性論研究, 第2集. 5 No.6 (1959) 692 ; Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A 12 (1960) 368 ; 金属物理, 5 (1959) 99.
- 2) H.N.V.Temperley et al., "Phys. of Simple Liquids" (1968).
- 3) K.Furukawa : Rep. on Prog. in Physics 25 (1962), 395 ; JAERI - memo - 1106 (1963).
- 4) H.Morimoto : J.Phys. Soc. Japan 13 (1958) 1015.
- 5) S.Glasstone, K.J.Laidler & H.Eyring : "Theory of Rate Processes" ; N.H.Nachtrieb, Symp. of "liquid metals and solidifi" Chicago (1957). Mackenzie et al. : J.Chem. Phys. 28 (1958), 1259.
- 6) 古川和男 : 日本金属学会誌 23. No. 11 (1959), A 322.
- 7) J.D.Bernal : Nature 185 (1960) 68 ; Proc. Roy. Instn. 37 (1959) 355 ; Proc. Roy. Soc. 280 (1964) 299.
- 8) 古川和男 : 物性論短期研究会 (1959年10月) p.31 ; Nature 188 (1960) 569 ; 日本物理学会誌 15 (1960) 96.
- 9) 鈴木謙爾, 日本金属学会会報 12 (1970) 804.
- 10) L.Pauling : "Nature of Chem. Bond," 3rd Ed (1960)
- 11) K.Furukawa : Proc. 2nd Int. Conf. Prop. of Liquid Metals (Tokyo, 1972).
- 12) H.Krebs et al. : Phys. Chem. of Metallic Solun and Intermet. Comps. (1958) 4C.
- 13) K.Furukawa : Discuss. Faraday Soc. 32 (1961) 53 ; 電気化学セミナー「高温電気化学」(1967). p. 1~
- 14) I.D.Bernal : Trans. Faraday Soc 33 (1937) 27.
- 15) H.A.Levy et al. "Molten Salt Chem," (ed. M.Blander) (1964) 109.
- 16) T.Førland et al. : Acta Chem. Scand. 22 (1968) 2415, Krogh-Moe et al. : 23 (1969) 2421.
- 17) E.V.Woodcock & K.Singer : Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 12.

- 18) K.Furukawa : Sci, Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A12 (1960) 150 :
S.Takeuchi & K.Furukawa : Phys. Chem. of Process Metallurgy
(Pittsburgh, 1959). p.133~
- 19) J.Zarzycki : Discuss, Far. Soc. 32 (1961) 38.
- 20) 古川, 大野 : 溶融塩 15 (1972) 433.
- 21) R.L.Harris et al : J.Am. Chem. Soc. 73 (1951) 3161.
- 22) D.I.Page et al. : J.Phys. C:Solid st. Phys. 4 (1971) 3034.
- 23) 古川, “原子炉工学講座” 第4巻Ⅸ4 および第5巻Ⅺ (1972). 培風館 .
- 24) R.Collins : “Phase Transition & Critical Pheno.” Vol. 2 (1972)
(ed. C.Domb & M. Green) p.271 ~ .