

田中 実・福井芳彦

ることであろう（結晶の primitive unit cell に対応するのは 5 体相関関数で始めて現われるだろうから！）。

### 参 考 文 献

- 1) B. J. Alder, Phys. Rev. Letters, 12 (1964), 317
- 2) S. S. Wang and J. A. Krumhansl, J. C. P. 56 (1972), 4287
- 3) H. J. Raveché, R. D. Mountain and W. B. Streett, J. C. P. 57 (1972), 4999
- 4) M. Tanaka and Y. Fukui (to be published) (1974. 10. 学会年会報告)

## イオン性液体構造に 関する 2, 3 の問題点

日本原子力研究所 古川 和 男  
大野 英 雄

### § 1. はじめに

イオン性液体の本質を理解するにはその液体構造を知る必要があるが、最も単純なイオン性液体についてもまだよく解明されていない。アルカリハライド液体の構造を支配している因子としてすでに指摘したように次の 3 つが考えられる。<sup>1)</sup>

- (1) 陰・陽イオン半径の和：単原子液体の剛体球模型半径に相当する。
- (2) 陰・陽イオン半径の比：単原子液体と異なる充填率（最近接イオン数）を支配する。
- (3) イオンの変形：結晶と異なり液体では、まわりのイオンの作る非対称電場の中でイオンが変形し (1) (2) の条件がみだされる。

しかし非対称電場中でのイオンの変形をとり入れた理論的な直接の証明は非常に困難である。その一・二の試みを以下にのべるが、そのほか最近 Woodcock 等によりモンテカルロ法を用いた計算機実験が熔融 KCl についてなされ、非常に良く液体構造および熱力

学量を再現できるのに、他のアルカリハライドでは再現性があまりよくない。このことから③にのべた指摘は正しいと考えられ、イオンの変形をとり入れた理論的研究をもっと進める必要がある。

非対称電場中でのイオンの変形は熱力学的性質への影響は小さいであろうが、液体構造に敏感な dynamical property, たとえば融解現象および自己拡散係数・電気伝導度などの transport property には大きく影響をおよぼすと考えられる。

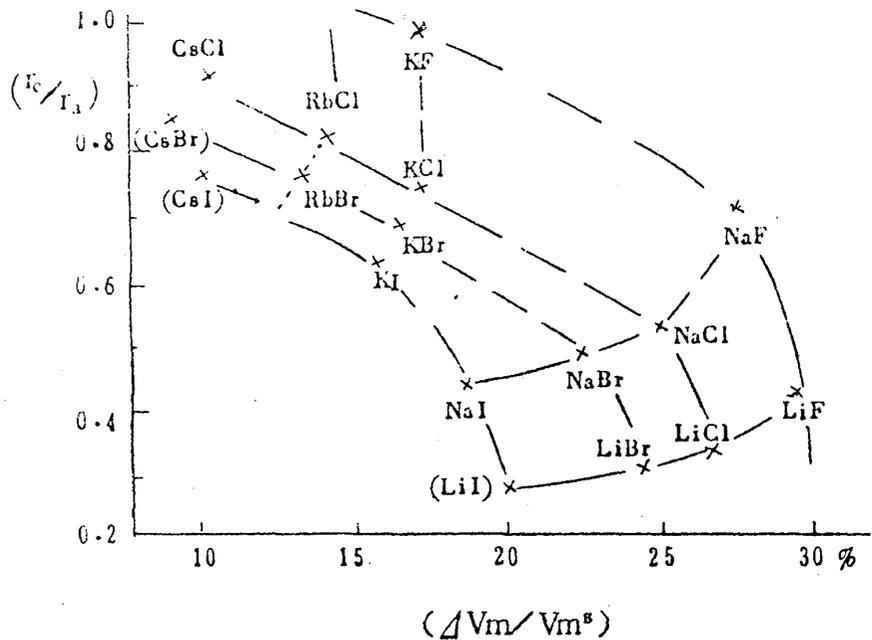
### § 2. 融点における体積変化

融解による体積変化

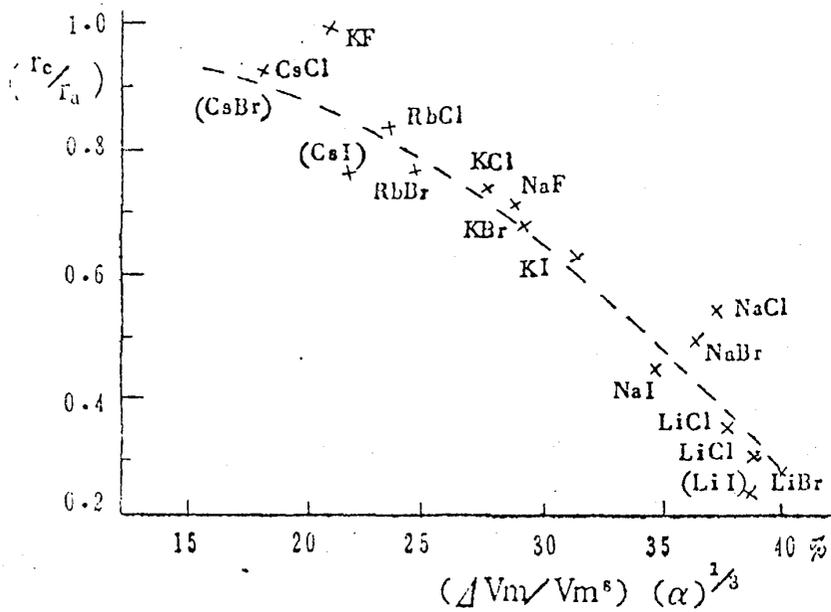
$\Delta V_m$  を融点直下の固体の体積  $V_m^S$  の比

$\Delta V_m / V_m^S$  (無次元量)

を、半径比  $r_c / r_a$  に対



第1図 アルカリ・ハライド液体の融解による体積変化 ( $\Delta V_m$ ) とイオン半径比 ( $r_c / r_a$ ), 融点 ( $T_m$ ) との関係



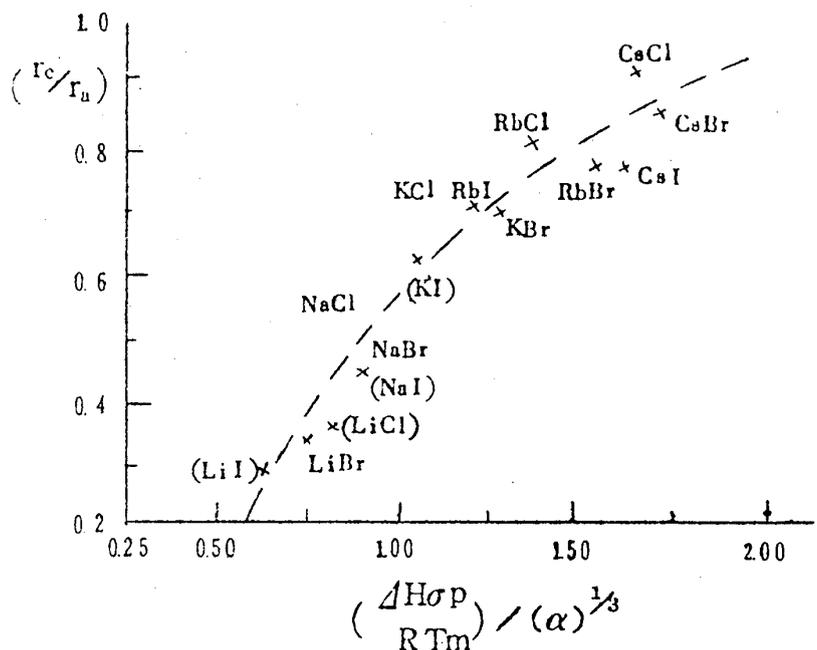
第2図 アルカリ・ハライド液体の  $\Delta V_m$ ,  $r_c / r_a$ ,  $T_m$  及び電子分極率 ( $\alpha$ ) の関係

し plot すると、第1図に示すように各イオン系列毎に系統的な変化をする。さらにイオンの電気分極率  $\alpha_i$  を用い  $(\Delta V_m / V_m^S) \alpha^{1/3}$  を  $r_c / r_a$  に対し plot すると、第2図に示すようにすべてのアルカリハライドが一本の曲線上にのる。これから(a)  $r_c / r_a$  が小さい程、(b)  $\alpha$  が小さい程、 $\Delta V_m / V_m^S$  は大きいことがわかる。(a)の理由は、例えば  $r_c / r_a$  が小さい  $L_iCl$  結晶 ( $r_c / r_a = 0.33$ ) では、 $Cl^-$  と  $Cl^-$  が直接接触れ合いながら最密充填して、その間隙を  $L_i^+$  が占めており、結晶のもっている空隙は全体積の 23.3% である。一方、 $C_sCl$  ( $r_c / r_a = 0.91$ ) では結晶のもっている空隙は 47.2% である。したがって、液体状態で  $Cl^-$  の位置交換が容易に起るためには  $L_iCl$  の方が大きな  $\Delta V_m$  を必要とすると考えたい。(b)の理由は、電気分極率の大きいイオンは液体中の不規則構造のため生じた非対称電場の中でかなり歪んだ形となり、その大きさが標準的イオン体積より実効的に小さいことによると予想される。

### §3 融点における電導度および自己拡散係数の活性化エネルギー

詳細は文献<sup>2), 3)</sup>を参考していただきたいが、単原子液体において成功した手法に従い融点における電導度の定圧(実は定容が望ましい)活性化エネルギー  $\Delta H_{\sigma p}$  を用い、

$(\Delta H_{\sigma p} / RT_m) / \alpha^{1/3}$  を  $r_c / r_a$  に対し plot すると、第3図に示すように融点における体積変化と同様単調に変化する。 $\Delta H_{\sigma p} / RT_m$  は(a)  $r_c / r_a$  が小さいほど、(b)  $\alpha$  が小さいほど、小さな値をもつ。(a)の理由は、 $r_c / r_a$  が小さい場合、小さなイオンが働きやすいのと液体中での最近接配位数  $n_1^e$  がより小さくなり活性化エネルギーが小さくなるにめと考えら



第3図 アルカリ・ハライド液体の  $\Delta H_{\sigma p}$ ,  $T_m$ ,  $r_c / r_a$  及び電子分極率 ( $\alpha$ ) との関係

れる。(b)の理由は、 $\alpha$ の大きなイオンほど他をよく捕え、散乱過程をさまたげるであろう。

この意味では自己拡散係数は最も直接的情報を与えるであろう。アニオンとカチオンの自己拡散係数の活性化エネルギーの平均値 $\Delta H_D$  に関し  $(\Delta H_D/RT_m)/(n_1^l \alpha^{1/3}) = \text{constant}$  が言える。しかし自己拡散係数に関しては測定データがまだ不足である。

#### §4 むすび

非対称電場の中でイオンは時々刻々と変形し、それが拡散機構を大きく支配するという意味で液体の本性と非常に関連あると考えられる。しかし現在のところ理論的には等方的相互作用しか取りあつかえていない。時間的に変化する local なイオンの歪みを取り入れ単純化したモデルはないだろうか。さらに特殊な非対称電場の中におかれたイオンの変形を理論的に計算してみる必要がある。また上記のような定容下での諸物性値(特に自己拡散係数)が十分実験される必要もある。例えば我々は現在トレーサー法を用いアルカリフッ化物中の F イオンの自己拡散係数を測定している。

#### 参 考 文 献

- 1) 古川・大野：“単原子液体および単純イオン性液体” 物性研究 19 No.5 B35 (1973)
- 2) K. Furukawa : Discussion Faraday Society 32 53 (1962)
- 3) 古川：“熔融塩の構造” 電気化学セミナー 「高温電気化学」 (1967)

### 格子気体の液相—固相転移

東北大学工学部 桂 重 俊

気相—液相転移は強磁性—常磁性転移に、固相—液相転移は反強磁性—常磁性転移に対比して理解されている。

本研究会では、1) 1st neighbor が soft core の lattice gas 及び、2) 2nd