

複雑なイオン性液体の構造

日本原子力研究所 古川和男

「液体構造化学」¹⁾をもっと見通しのよいものとしたいと考えている者にとって、稀ガス元素液体・純金属液体に次いでイオン性液体を攻めてみるのは大いに興味あることである。しかも二元系液体の一種として、合金または有機液体などよりも単純な本性をもち、液体構造の本質に思いを回らすとき示唆に豊んだものであるように思われる。すでに予備的な考察を紹介したが、^{1,2)}ここではそれに続く話題を二つ示してみたい。

I. アルカリハライド液体について

この構造を支配する因子で最も重要と考えられるのは、

〔A〕 陽・陰イオン半径の和

〔B〕 それらの比

であるのは明らかであろうが、¹⁾そのほかに

〔C〕 イオンの電子分極による変形

があり、結晶とは異なり各イオンにおよぶ電場の対称性が大きくづれるために〔B〕に相当する程の影響を及ぼすことを、諸物性の検討から指摘していた(1961)^{3,2)}この model は、

“可変形イオン模型” — deformable ion model

と名付けたい。

その直接的証明は困難であった。〔C〕を無視した Tosi & Fumi の(剛体イオン間の) 2体ポテンシャルによる電算機実験はすでに8報出しているが、複雑な系にしては原子動径分布曲線(RDF), 熱力学値等をよく説明するので、〔C〕は不要であるかの論義が多い。しかし次の三点から再び反論したい。

(1) BDFの第Iピーク位置は、15ケース計算されているが、実測値よりすべて小さく、平均(-0.20\AA)である。これは〔C〕により〔A〕が液中で長くなるとして理解さるべきであろう。物性値の変化もそれを支持する。^{3,2)}

(2) Lewis 等⁴⁾は実験誤差内であるというが、測定誤差は $\pm 0.05\text{\AA}$ 位であって、

一方的に -0.20 \AA というのは困難であろう。

(3) 最近 Dixon & Sangster⁵⁾ が、2~3 箇の有効電子 shell が core に対し分極してずれうる所の shell model によって NaI の計算を行い、剛体イオン模型の第 1 ピーク 3.01 \AA より長い 3.08 \AA をえた。実測は $3.15 \text{ \AA} (\pm 0.05 \text{ \AA}?)$ である。この計算で [C] を充分に取り込んでいるかどうかは不明であるが、重要な成果と考える。

この問題の解明に、理論家の御助力をお願いしたい。

II. 複雑なイオン性液体の構造

次に単純なものとして取り上げているのは酸素酸塩である。イオン性は充分強い(アルカリまたはアルカリ土塩である)二元系であるが、陰イオンが球形でないもの：例えば $\text{Na}(\text{NO}_3)$, $-(\text{NO}_2)$, $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$, $-(\text{SO}_4)$, $\text{Na}_2(\text{BeF}_4)$, $\text{Na}_4(\text{SiO}_4)$ のようなものであるが、我々はさらに融体工学的に有用な珪酸塩系およびフルオロベリリウム酸塩系(例えば $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ 系)融体の研究に取り組んでいる。後者は熔融塩増殖炉用および核融合炉ブランケットとして有用なものであるが、両者の間に予期以上の定量的相似性を発見し⁶⁾、それらの本質的単純性を予見するものと考えるので紹介したい。

(1) アルカリおよびアルカリ土類の珪酸塩とフルオロベリリウム酸塩の液体間には、相応状態原理が成立しうる。

(2) LiF 、 NaF および $\text{KF}-\text{BeF}_2$ 二元系液体は、それぞれ MgO 、 CaO および $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系と組成 $1/3 \sim 3/4$ の中間領域において、融点(絶対温度)を相互に還元すると、分子容・液体構造・粘性・自己拡散・電気伝導(これは電荷により 1:2 となる)が全く一致する〔 O^{2-} と F^- の半径比 1.03 の補正は必要〕。

(3) 原因はイオン半径比が等しいことと、 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ および $(\text{BeF}_4)^{2-}$ イオン集団またはそれらの重合体〔例えば $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ など〕が安定に存在し、Si と Be は囲まれて $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Be}-\text{F}$ 相互作用の差異はマスクされるからであろう。

物質的に重要で長年研究されつつも解明は遠かった熔融珪酸塩を、 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ という低温で容器に心配なく Ni 合金に入れたフルオロベリリウム酸塩液体の研究で代置できるなら、いよいよ定容(高压)実験も不可能でなく、本性の解明は大いに進みうると考える。

話題を広げすぎたが、実に広範囲な液体が、単純なイオン間力を母体として単純なモ

古川和男・松原武生

デル化できる万能性をもつことを予見していただければ幸いである。

配位数はアルカリハライドでは4~5箇という少数になり、幾何学的にも単純な話題である。今後一層、理論家の関心が高まることを望みたい。

参 考 文 献

- 1) 古川・大野：物性研究 19 No.5 (1973) B35
- 2) " " " 24 No.1 (1975) A51
- 3) K. Furukawa: Dis. Far. Soc. 32 (1962) 51.
- 4) J. W. E. Lewis, K. Singer, L. V. Woodcock: J. Chem. Soc. Far. Trans. II, 71 (1975) 301.
- 5) M. Dixon & M. J. L. Sangster: J. Phys. C. Solid St. Phys. 8 (1975) L8.
- 6) 古川・大野・岩本・網脇・梅咲：金属学会 (1975, 10) 予稿 IS₃7;
学振第140委資料(1976, 1)

B 15

金属微粒子の融解の理解

京大理 松原武生

金属微粒子の融点¹⁾が、Bulk 金属の融点よりも低いことは以前から知られており熱力学的な理論はあるが、¹⁾微視的理論は今までに試みられたことはないように思われる。この報告では Self-consistent phonon theory の一つの応用として、高温近似で非調和性も考慮した“self-consistent Einstein model”により金属微粒子の融解の理論を試みる。

半径 R の金属微粒子中の原子は一定の Bravais 格子 $\{\mathbf{R}_i\}$ を組んでいるものとする。原子間のポテンシャルを $v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ とすると、i 番目の原子の振動数 $\omega(i)$ は

$$m \omega^2(\ell) \equiv \phi(\mathbf{R}_i) = \sum_{i'} \langle v_{xx}(\mathbf{R}_L + \mathbf{u}(\ell) - \mathbf{R}_{i'} - \mathbf{u}(\ell')) \rangle \quad (1)$$

によって計算される。ただし、m は原子質量、 $\mathbf{u}(\ell)$ は \mathbf{R}_L 点にある原子の変位で、そ