

熔融硝酸塩の中性子非弾性散乱

北大・理 加美山 隆

東北大・金研 柴田 薫、鈴木 謙爾

1. はじめに

熔融塩は正負に荷電したイオンから成る液体であり、分子間ポテンシャルが長距離に働く電氣的引力、斥力で基本的に決まるため、多粒子系の研究対象として重要である。この構成粒子の性質により、最隣接粒子間の相互作用は反対電荷を持つイオン同士の相互作用が、第二隣接粒子の相互作用は同種電荷のイオン間相互作用が主となる。ここから熔融塩の微視的研究は $\sim 20 \text{ \AA}$, $\sim 1 \text{ ps}$ 程度にある短範囲規則性やイオン間のポテンシャルに興味を持たれてきた。本研究では陰イオンとして内部構造を持つ硝酸基が含まれた熔融硝酸塩を取り上げ、イオン間の動的構造及び内部構造を持つイオン自体の動的構造をそれぞれ分離して複雑な液体のダイナミクスを解明することを試みた。

2. 実験と解析

中性子非弾性散乱実験によって得られる動的構造因子 $S(Q, \omega)$ は物質の時空間における動的性質の情報を含んでいるが、その中でも液体系においては、原子・分子の位置が刻々と変化する運動、すなわち揺動的な運動によるスペクトルが特徴となる。この運動は無秩序に行われる熱エネルギーの授受によるもので、弱い原子・分子間力が支配する液体中の粒子の運動がランダムな拡散運動として現れることに対応する。この運動に起因して、液体試料の弾性散乱ピークは ω に対し多少の幅を持つ。これが準弾性散乱(quasielastic scattering; QES)である。本研究ではこの準弾性散乱スペクトルを得るために高エネルギー物理学研究所ブースター利用施設に設置してあるLAM-40型分光器を使用した。

硝酸塩系において測定された準弾性散乱スペクトルは、イオン重心の並進運動の緩和時間と分子内部運動の緩和時間の差によって大きく分けて2つの緩和スペクトルの重なりであると考えられることから、2つのローレンツ関数の和としてモデルをたててフィッティングを行い、それぞれの運動に関連したスペクトルの情報を得た。 $S(Q, \omega)$ に幅が狭く表れる準弾性散乱は運動の緩和時間が長いイオン重心間の構造緩和モード、幅広く表れるのが緩和時間が短い硝酸基の内部運動モードに対応する。

3. 単純硝酸塩系の動的構造

アルカリ金属硝酸塩系は干渉性散乱が大きいいため粒子間相互の協力的運動が $S(Q, \omega)$ に強く表れていると考えることができる。そこで、このイオン間構造緩和モードを融体の粘性と比較した。そのための方法の1つとして、拡散の時空相関には拡散粒子間の相関が反映するという立場から干渉性の $S(Q, \omega)$ を解釈し、Stokes-Einsteinの関係を用いて粘性率と関係付けたVinyardの方法⁽¹⁾がある。ただしこの方法では微視的領域の粒子運動を記述するのは困難であると考えられるため、さらに一般化流体力学(GHT)を用い、記憶関数を通して $S(Q, \omega)$ と粘性を比較することを行った。図1は RbNO_3 のイオン間構造緩和モードの準弾性散乱スペクトルの半値幅と粘性の温度変化を比較したものである。GHTによる2つの計算値は縦方向の

粘性の値にずり粘性を用いたもの(○, ●)と体積粘性まで考慮したもの(□, ■)であるが、これら並びにStokes-Einstein式による計算値はほぼ同じ傾向を示し、測定値とも一致している。このことから本研究で測定した最隣接～第2隣接程度の短範囲領域におけるイオン間の構造緩和が熔融単純硝酸塩の粘性の原因になっていると考えられる。

一方、硝酸基内部運動モードのスペクトルを硝酸基を剛体とみなした回転運動モデルと比較することにより解析すると、熔融単純硝酸塩中では硝酸基は C_3 軸を回転軸とした連続回転的な揺動運動をしていること、この運動は分子周囲の環境に敏感であることが明らかとなった(2)。

4. 混合硝酸塩系の動的構造

硝酸塩系は1価と2価の塩を混ぜるとガラス化することが知られている(3)。そこで混合硝酸塩系の動的構造を熔融状態から過冷状態まで測定することにより、ガラス転移に向かう粒子運動の凍結過程に関する知見を得た。

図2は $0.38Ca(NO_3)_2-0.62KNO_3$ のイオン間構造緩和モードを融体の粘性と比較

したものである。単純硝酸塩系の場合と異なり、温度が下がると測定半値幅と粘性のずれが大きく表れる。これは混合塩系においては短範囲領域の構造緩和が粘性の起源になっているのでは無いことを示唆する。

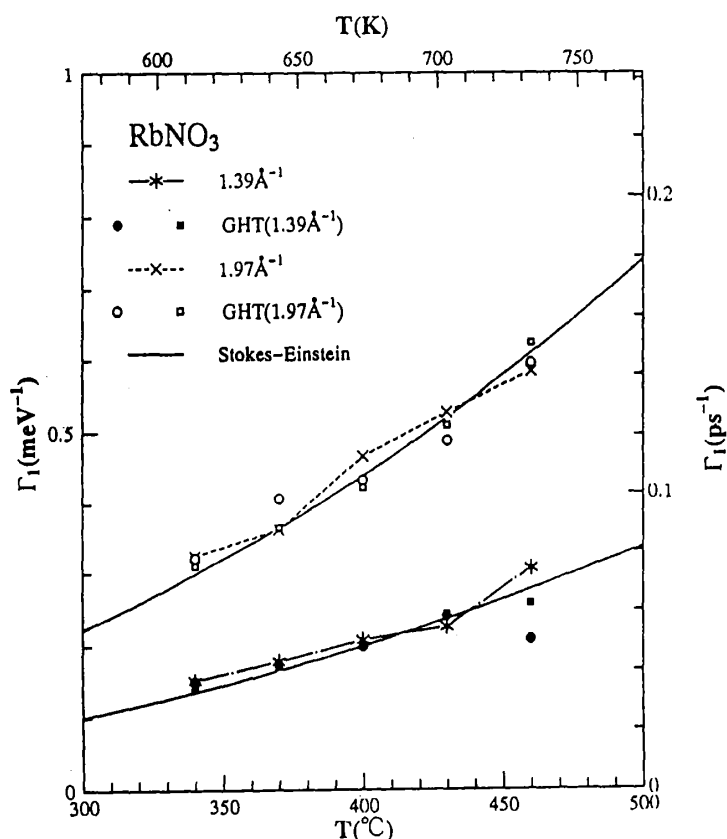


図1. $RbNO_3$ のイオン間構造緩和モードのスペクトルの半値幅と粘性から計算される半値幅の比較

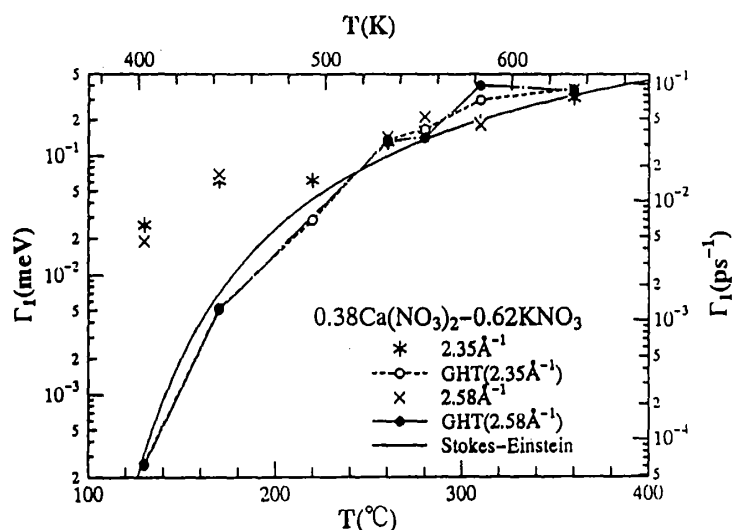


図2. $CKNO$ 系のイオン間構造緩和モードのスペクトルの半値幅と粘性から計算される半値幅の比較

さらに、この系の分子内部運動モードを硝酸基の運動モデルと比較すると、単純硝酸塩系の場合と異なり、微細なジャンプの繰り返しであるジャンプ拡散型の運動をしている。これは硝酸基がその周囲の環境に強く束縛されているためと考えられる。このモードのスペクトルのある Q における半値幅の温度変化を図3に、積分強度の温度変化を図4に示す。これらの結果によると、この運動は融点以上の温度から緩和時間が長くなるとともに運動可能な分子の数が減っており、ガラス転移点に至る前で凍結してしまっている。

以上の結果から、混合硝酸塩系では硝酸基の回りにカチオンが強く集まるという揺らぎが存在し、その揺らぎの運動が系の粘性に影響を与えていることが推察される。EXAFSの測定では2価のカチオンと硝酸基の間の距離は1価のカチオンと硝酸基間の距離より短く温度変化も小さいという結果も示されており(4)、価数の異なるカチオンの混合効果という化学的な原因による揺らぎが混合硝酸塩系をして安定にガラス転移させる要因になっているものと考えられる。

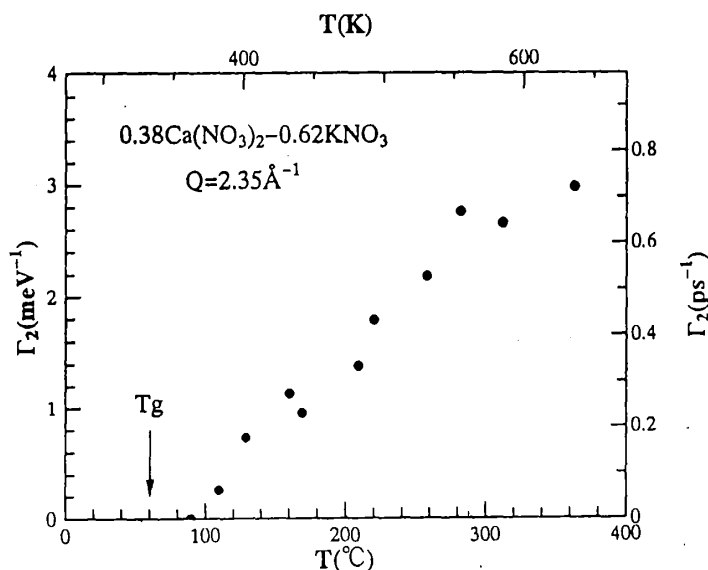


図3. CKNO系の分子内部運動モードのスペクトルの半値幅の温度変化

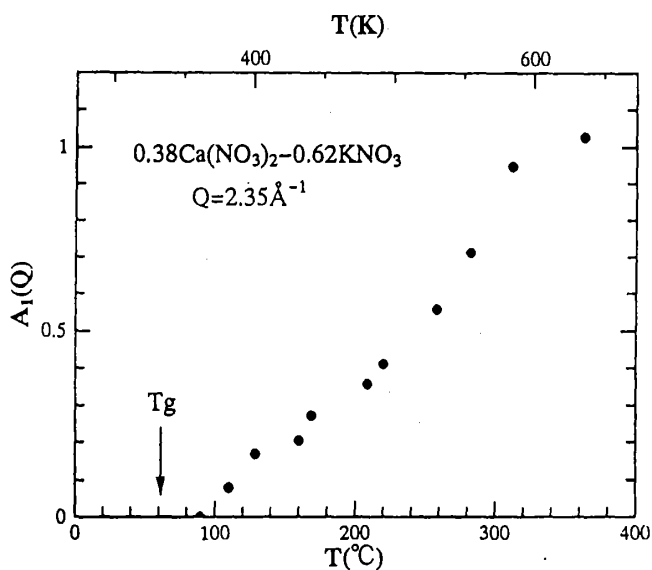


図4. CKNO系の分子内部運動モードのスペクトルの ω 積分強度の温度変化

- (1) G.H. Vineyard : Phys. Rev., **110** (1959) 999
- (2) T. Kamiyama, K. Shibata and K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids, **150** (1992) 292
- (3) E. Thilo, C. Wieker and W. Wieker : Silikattechn, **15** (1964) 109
- (4) M. Yao, Y. Kawakita, K. Nagaya, Y. Ohmasa, T. Tsuzuki, M. Inui and H. Endo, J. Non-Cryst. Solids, **156-158** (1993) 555