金属－非金属溶液の性質

中 村 義 男*

1. はじめに

「似たもの同志は良く混じり合う」という格言は、古くから溶液を扱う化学者の知るところである⁽¹⁾。水銀が水と混じり合わないように、一般に金属は非金属的な溶媒に溶けにくい。この純粹状態での凝集機構がお互いに全く異なる金属と非金属との組合せで、あえて均一の溶液を作ることができれば、その溶液の性質は組成と共に際立って変化するであろう。

本稿では非金属液体に金属を大量に加えて行くときに、溶液がどのような物理、化学的性質を示すかということに注目して、現在まで筆者らが対象としてきた溶液を中心に、この分野の研究の現状を紹介したい。なお金属－非金属溶液の電子伝導機構に関する総説が、先に下地⁽²⁾により本誌に発表されているので、その後の発展に重点をおくこととする。

2. 金属－非金属溶液の種類

非金属液体は、その電氣的性質に着目すると、電子伝導性のある半導性液体、および非電子伝導性の分子性液体、イオン性液体の3種に大別される。表1にこの3種の液体と金属との溶液の例を示した。(i)～(iii)のそれ

表1 金属－非金属溶液.

溶 液		例
(i)	金属－半導性液体	カルコゲン化物
		金属間化合物
(ii)	金属－分子性液体	アンモニア
		アミン
(iii)	金属－イオン性液体	ハロゲン化物
		金属間化合物

* 北海道大学助教授；理学部化学第二学科
Properties of Metal-Nonmetal Solutions; Yoshio Nakamura (Faculty of Science, Hokkaido Univ. Sapporo)
1980年12月26日受理

ぞれの代表的例について状態図を図1～3に掲げる。これらの溶液に共通している特長の一つは、この2相分離の傾向に示される溶液の不安定性であり(熱力学的性質)、他の一つは金属－非金属転移、すなわち溶液の中の伝導電子が局在化する過程があること(電子的性質)である。以下、いくつかの具体例について、上記の特長に注目しつつ稿を進める。

図1 Tl-Tl₂Te 溶液の状態図⁽³⁾

図2 Na-NH₃ 溶液の状態図⁽⁴⁾

図3 Na-NaCl 溶液の状態図⁽⁵⁾

3. 金属-カルコゲン溶液

熔融2元合金の中には、ある化学量論組成で顕著な非金属の性質を示すものが、数多く知られている⁽⁶⁾。この化学量論組成の融体は液体半導体と呼ばれ、通常の液体金属より2~3桁小さい導電率を示し、結晶半導体と似た温度依存性を示す。液体半導体にはここで取上げるカルコゲン元素を含む系(例えば Ti_2Te , Cu_2Te)および成分金属元素の電気陰性度に大きな差のある系(例えば Mg_3Bi_2 , Li_4Pb)の2種がある⁽⁷⁾。

(1) Ti_2Te 溶液の性質と Ti_2Te の構造

図4に示すように Ti_2Te 溶液では、 Ti_2Te の組成で導電率 σ の鋭い極小が見られ、この組成で熱電能 S の符号が反転する⁽⁸⁾。Enderby ら⁽⁹⁾によるホール係数の測定値はすべての組成で負であり、 Ti_2Te 組成で顕著な極小を示す。この溶液のずれ粘性率、熱膨張係数も同じ組成で異常性を示している⁽¹⁰⁾。一方、EMF 法によるこ

図4 Ti_2Te 溶液の導電率と熱電能⁽⁸⁾ 図5 Ti_2Te 溶液の混合エントロピー⁽¹¹⁾、破線は ΔS_m [式(2)] の計算値(873 K)。

の系の熱力学的性質の測定結果は⁽¹¹⁾、 Ti_2Te 組成での大きな混合熱の極小 ($\Delta H_m = -26.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) と顕著な混合エントロピーの低下(図5)で特長づけられる。

溶液中の原子の局所的配列については、X線または中性子線による回折実験、とくに部分構造因子の測定にまたなくてはならない。カルコゲンを含む液体半導体については、 CuTe , Cu_2Te および Ag_2Te に対する Enderby ら⁽¹²⁾の部分構造因子の測定があるのみである。彼らの結果は、 Cu_2Te , Ag_2Te が部分的にイオン性を帯びた結合に基づくネットワーク構造をとっていることを示唆し、分子の存在は否定されている⁽¹²⁾。Cu と Ag の電気陰性度が Ti とほぼ等しいことから、 Ti_2Te も類似の構造を取っていると推定される。事実 Ti_2Te の全構造因子の測定結果⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾は、 Ag_2Te についての結果とはほぼ同様である⁽¹²⁾。 Ti_2Te が完全なイオン性融体ではないことは、Turner⁽¹⁵⁾による体積粘性率とずれ粘性率の比の測定値からも推論される。結合のイオン性の度合を直接実験的に決めることは難しいが、直流電場の下での原子の移動度の測定から間接的な知見が得られる。我々が行ったエレクトロトランスポートの実験結果は、やはり Ti の有効電荷が Ti_2Te 組成で大きな正の値(0.32)を取ることを示している⁽¹⁶⁾。

(2) Ti_2Te 溶液の熱力学的性質

通常の液体合金の熱力学的性質の取扱いに成功を収めている電子論的手法⁽¹⁷⁾は、自由電子モデルの適用範囲を越える非金属状態を含む合金系には、今のところ適用できない。Raoult 則から負に大きくずれている溶液に対する最も単純なモデルは、錯体の形成を考えることである⁽¹⁾。A-B 2成分溶液では

の反応で生ずる錯体 $A_m B_n$ と、これと結合していない A, B との3成分溶液として取扱う。 $A_m B_n$ の生成自由エネルギーが十分大きいときは、 $A-A_m B_n$ および $B-$

$A_m B_n$ の 2 つの 2 成分系に別けて取扱うことができる (擬 2 成分合金モデル)。

Tl_2Te の生成自由エネルギーは十分大きい ($|ΔG_f| \simeq 4RT$) ので, $Tl-Te$ 溶液にこの擬 2 成分合金モデルを適用する. 先に述べたように錯体 Tl_2Te の正体は孤立した 3 原子分子ではなく, 融体中での原子の配列を考えると, 強い相関を持った 1 つの単位と見るべきであろう. Flory の高分子溶液に対するモデル⁽¹⁸⁾を援用して, 合金 1 mol 当りの配置のエントロピー $ΔS_c$ の表式を作ると

$$ΔS_c = -R(1+2x_2)^{-1} [x_2 \ln \phi + (1-x_2) \ln(1-\phi)] \quad (2)$$

となる⁽¹¹⁾. ここで x_2 は Tl_2Te のモル分率, ϕ はその体積分率である. Tl_2Te の体積が Tl, Te の 3 倍であるとして計算した $ΔS_c$ の値を図 5 に破線で示した. $Tl-Tl_2Te$ 側で実測値との一致は良い. 擬 2 成分合金モデルでは, 溶液の混合熱は錯体の生成エネルギーと, この錯体と残りの成分との混合熱の和で与えられる⁽¹¹⁾. Tl と Tl_2Te の正の混合熱がこの系の 2 相分離と対応している. 先ほどと同じく Flory の近似⁽¹⁸⁾を用いて 2 相分離の臨界温度からこの混合熱を見積ると $+2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり, 実測値から導いた値 $+3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とほぼ一致している.

Bhatia と Hargrove⁽¹⁹⁾は (1) の化学反応の平衡定数とその温度依存性を考慮し, さらに 3 つの相互作用パラメータとその温度依存性まで取入れて, $Tl-Te, Mg-Bi$ 溶液の熱力学データの解析を行っている. 多くのパラメータを用いているため, 実験値が完全に再現されているが, 用いたパラメータの値が他の方法で決められない限り, このような改良の意義は割引きしなければならない.

(3) プシュードギャップモデル

一方, $Tl-Te$ 溶液の電子的性質はどのように理解されるであろうか. 液体半導体の電子構造についての直接的観測が行われていない現在, 多くの議論は未だ推察の域を出ていない⁽⁷⁾⁽²⁰⁾⁽²⁶⁾. しかし Tl_2Te の結合と構造に関する知見に基づいて, 我々は Mott らが非晶状態にある半導体に提唱している「プシュードギャップモデル⁽²¹⁾」が, この液体半導体にも適用できると考えている. 図 6 (a) に Tl_2Te の状態密度を模式的に示した. ギャップの大きさ, $E_c - E_v$, は約 $9.6 \times 10^{-20} \text{ J}$ (0.6 eV) である. Tl_2Te 組成でのプシュードギャップの形成によって, 導電率の極小, ホール係数の極大が説明できる. 磁化率の測定からも, この組成での価電子の局在が示されている⁽²²⁾. プシュードギャップモデルの妥当性については, 我々は他の多くの液体半導体についても検討した⁽²³⁾⁽²⁴⁾.

Tl_2Te に Tl または Te を過剰に加えて行ったときの

図 6 $Tl-Te$ 溶液の状態密度.

(a) Tl_2Te , (b) $Tl_2Te + Te$, (c) $Tl_2Te + Tl$ ⁽²⁵⁾

バンド構造の変化については, もちろん実験的観測は行われていないが, 過剰の成分による不純物バンドが形成され, これが Tl_2Te の伝導帯と融合して, 最終的には各成分 Tl と Te のバンドとなるであろう. 純粋の Tl がほぼ自由な電子 (NFE) モデルで記述されるのに対し, Te は NFE モデルには従わず, エネルギーバンドが構造を持つことが推論されている⁽²⁵⁾. 図 6 (b), (c) に Faber⁽²⁶⁾ が提案している Te と Tl がそれぞれ過剰に加えられたときの状態密度 $N(E)$ の模式図を掲げる. Te と Tl の価電子の数がそれぞれ 6 と 3 であるため, $5p, 6p$ 電子に基づくバンドのピークに対するフェルミ準位 E_F の位置が異なっている. この組成で系が金属的 ($\sigma \geq 3 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) であるときには, 熱電能は

$$S \simeq -\frac{2\pi k_B^2 T}{3|e|} \left\{ \frac{\partial \ln N(E)}{\partial E} \right\}_{E_F} \quad (3)$$

で表わされる⁽²⁵⁾. $\{\partial \ln N(E)/\partial E\}_{E_F}$ の符号の違いから S の符号の反転が説明され, ホール係数が常に負 (電子伝導) であることと矛盾しない. 式 (3) には非局在化した電子が媒質によって強く散乱され, その平均自由経路が原子間距離程度になっているという「強い散乱のモデル」が用いられている⁽²¹⁾. このモデルにおける $\sigma \propto \{N(E_F)\}^2$ の関係は, 磁化率⁽²⁷⁾, ナイトシフト⁽²⁸⁾の測定から確かめられている.

(4) 濃度ゆらぎ

これまで述べてきたような溶液が微視的に均一であるとする立場に対立するものに不均質モデル⁽³⁰⁾があり, 金属 - カルコゲン溶液にもいくつかの適用が試みられている⁽³¹⁾⁽³²⁾⁽³⁴⁾. このモデルでは化学量論組成のクラスター (例えば Tl_2Te 組成) とクラスターを作っていない成分金属との不均質な混合系を考え, 両者の比が全体の電気的性質を支配しているとする⁽³³⁾. しかし最近の甲斐ら⁽³⁵⁾の中性子線小角散乱の実験結果はこのクラスターの存在に否定的である. すなわち彼らが求めた濃度ゆらぎの相関距離は $Tl-Tl_2Te$ 系の T_c 近傍でも高々 0.3 nm 以下で, 系の電気的性質を支配するような大きさ (3 nm)

図7 Tl-Tl₂Te 溶液の長波長極限の濃度ゆらぎ.

のクラスターは検出されていない. 図7に彼らの測定した2相共存線直上の温度での長波長極限の濃度ゆらぎ $S_{cc}(0)$ を示す. この量はまた溶液の成分1の活量 a_1 と次式で関係づけられる⁽³⁶⁾.

$$S_{cc}(0) \equiv N \langle (\Delta X_1)^2 \rangle = (1 - X_1) \{ \partial \ln a_1 / X_1 \}^{-1}, \quad (4)$$

$S_{cc}(0)$ は溶液の平均の組成 X_1 の局所的ゆらぎ ΔX_1 の自乗の平均値を表わしている. 我々の熱力学データ⁽¹¹⁾ から求めた 873 K (600°C) における $S_{cc}(0)$ の値を図7に示した. 温度の違いを考慮すると両者は一致する傾向にある.

我々は現在, 液体半導体を作る系では短距離の秩序度を持つ安定な溶液が, ある化学量論組成で形成され⁽¹²⁾⁽³⁷⁾, これにより液体半導体の特長づけるブシュードギャップが出現するものと考えている. 高温の融体についての電子分光法による電子状態の直接的観測には大きな困難を伴うと考えられるが, 溶液中の原子の配列に関する情報と並んで, 今後の表題の溶液の研究の展開には不可欠であろう.

4. アルカリ金属 - アンモニア(アミン)溶液

前節で紹介した Tl-Tl₂Te 溶液では, 非金属成分である Tl₂Te の正体は必ずしも明瞭ではない. もっと素性の明らかなアンモニアのような中性分子を溶媒とする溶液はどんな性質を示すであろうか. アルカリ金属, アルカリ土類金属は液体アンモニアに化学反応を起さずに溶解し, 溶媒を蒸発させると金属が回収される. この溶液は古く 1863 年に Weyl によって発見され, その 100 年目を記念した 1963 年以来, 彼の名を冠した国際会議がこれまで都合 5 回開かれている. この分野の研究の発展のあとは, この会議の報告に辿ることができる⁽³⁸⁾. 最

近の Thompson のモノグラフ⁽³⁹⁾にもこの特異な溶液の貴重な資料が数多くまとめられている. しかしアンモニアに代る溶媒は仲々見つけない. 我々も種々試みたが, 金属を高濃度まで溶かす溶媒は, リチウムとメチルアミン (CH₃NH₂) の組み合わせしか見出せなかった. ここでは Li-NH₃, Li-CH₃NH₂ の2つの系を取り上げ, これらの溶液の性質を簡単に紹介する.

(1) 電気的, 磁気的性質

図8に Li-NH₃ 溶液の導電率 σ と熱電能 S の測定値を示す⁽⁴⁰⁾. 高金属濃度での σ の値は液体金属のそれ ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) に匹敵し, これと対応して S も金属的に小さな負の値をとる. 高金属濃度 ($X_{\text{Li}} \geq 0.08$) ではホール係数の実測値も自由電子に対する表式に従う⁽³⁹⁾. このような電子輸送の性質は Li を他のアルカリ金属に変えても大差はない⁽³⁹⁾. 金属的伝導の最小値⁽²¹⁾ σ_{min} ($3 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) は $X_{\text{Li}} \approx 0.05$ 付近の組成に対応する. Li-CH₃NH₂ 溶液の場合は $X_{\text{Li}} \approx 0.15$ 付近である⁽⁴¹⁾.

図8 Li-NH₃ 溶液の導電率と熱電能 (213 K)⁽⁴⁰⁾.

図9に我々が最近測定した Li-NH₃ 溶液中の ⁷Li のナイトシフト K_{Li} とスピン - 格子緩和速度 T_1^{-1} の組成変化を示す⁽⁴²⁾. K_{Li} の値は $X_{\text{Li}} \approx 0.03$ までの非金属的領域ではほぼ一定で, その後金属濃度と共に増大する. 一方, T_1^{-1} の値は, はじめ金属濃度と共に減少し, $X_{\text{Li}} \approx 0.07$ 付近のゆるやかな極小を経て, 再び増加する. この溶液での ⁷Li の緩和は主として, 金属から放出された電子と核のフェルミ接触相互作用によって支配されており⁽⁴²⁾, T_1^{-1} の最初の減少は局在した電子 (溶媒和電子) と核との接触相互作用の相関時間 τ_c が, 電子の易動度の増加と共に短くなることで説明される ($X_{\text{Li}} = 0.01$: $\tau_c \approx 2 \times 10^{-13} \text{s}$, $X_{\text{Li}} = 0.04$: $\tau_c \approx 10^{-14} \text{s}$). この非金属領域での τ_c の減少は Li-CH₃NH₂ 溶液でも見出されている⁽⁴³⁾. 一方金属的領域での K_{Li} , T_1^{-1} の増加は,

図9 Li-NH₃ 溶液の ⁷Li のナイトシフトと緩和速度⁽⁴²⁾ (216 K)。

自由電子に対する Korringa の関係式で定性的に説明できるが、定量的には未だ問題が残っている⁽⁴²⁾。

(2) 金属 - 非金属転移

アンモニア(アミン)に溶けた金属原子をドナーと考えると Si:P 系のような高不純物濃度の結晶半導体と同様の取扱いが可能である⁽⁴⁾。金属 - 非金属(MNM) 転移の起こる臨界の電子濃度 n_c は Mott により⁽⁴⁴⁾

$$n_c^{1/3} a_H^* \approx 0.25, \quad (5)$$

で与えられる。ここで有効ボーア半径 a_H^* は溶媒の電媒定数 κ と電子の有効質量 m^* を用いて

$$a_H^* = \kappa \hbar^2 / m^* e^2, \quad (6)$$

で表わされる。 κ に対しては、溶媒分子の配向の効果を入れた Simpson の取扱いを用いることができる⁽⁴⁵⁾。 m^* に電子の静止質量を用いて式(5)から求めた臨界組成は、モル分率に直すとそれぞれ $X_{Li} \approx 0.04$ (NH₃), $X_{Li} \approx 0.1$ (CH₃NH₂) となる。式(5)の右辺の定数の任意性、 m^* の値のとり方を考慮すると、式(5)がほぼ妥当な臨界組成を与えていると見なせる。最近 Edwards と Sienko⁽⁴⁶⁾ はドナーのイオン化エネルギーの実測値から a_H^* を求め、結晶半導体から CH₃NH₂ のような有機液体に至るまでの数多くの系で式(5)が成立することを示している。

式(5)では1電子原子系での電子 - イオン間のクーロン相互作用が他の電子によって遮蔽されることにより金属状態が出現するとしている⁽⁴⁴⁾。Hubbard の同一原子(ドナー)内での電子の相関を考慮したモデルでは、1電子原子系の電子を半分収容したバンドが2つに分かれることにより MNM 転移が起るとされる⁽⁴⁷⁾。この Hubbard モデルが式(5)と同様な関係を与えることが示されている⁽²¹⁾。我々は金属 - アンモニア(アミン)溶液の非金属側の σ と S が半導体的挙動を示すことを報

告したが⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾、Mott-Hubbard モデルによれば、このときの熱励起エネルギーが Hubbard ギャップに相当することになる。

これらの溶液の低い金属濃度領域では、溶媒和電子と溶媒和した金属イオンが存在するが、高金属濃度ではこの溶媒和したイオンが伝導電子によって遮蔽され、中性の溶媒和した金属と自由な溶媒分子の2成分系として記述できよう。この擬2成分系モデルを用いて2相分離を含む高金属濃度での溶液の熱力学的性質が説明される⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾。同様のモデルが Faber-Ziman 理論による金属領域での導電率の計算に用いられている⁽⁴⁹⁾。

一方、これまで述べた Mott-Hubbard モデルによる MNM 転移の取扱い⁽⁴⁸⁾に真向から対立する考え方に Cohen-Jortner の不均質モデルがある。彼らはアルカリ金属 - アンモニア溶液が、金属的 ($X_M=0.09$) および非金属的 ($X_M=0.023$) 組成の2種のクラスターからなる不均質な混合系であると仮定し、浸透理論により溶液の電気的性質の解析を行っている⁽³⁰⁾。 $S_{cc}(0)$ のピークが MNM 転移の組成と一致していることが、この不均質モデルの根拠となっている。我々は、Li-CH₃NH₂ 溶液では $S_{cc}(0)$ のピークが MNM 転移濃度と大きくずれていることを示し、不均質モデルが一般性をもたないことを主張した⁽⁵⁰⁾。最近の Chieux ら⁽⁵²⁾ の Li, Na と重水素化アンモニウム (ND₃) の溶液の中性子線小角散乱の実験結果は、この不均質モデルを否定している。Na-ND₃ 溶液中の濃度ゆらぎの相関距離 ξ の測定結果(図10)は、濃度ゆらぎが溶液の平均組成を中心としたもの(unimodal)であるとして説明される⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾。Chieux らは ξ が 3.5 nm (35 Å) 以上となる T_c 近傍で電子輸送が不均質性の影響を受けるとして、熱電能の温度依存性の異常の例を挙げている⁽⁵²⁾。この T_c 近傍での物性の異常性に

図10 Na-ND₃ 溶液の等ξ曲線⁽⁵²⁾(図中の数字は ξ/ξ_0 ($\xi_0=0.507$ nm) の値を示す)。

については未だ実験例に乏しく、測定精度に注意して今後検討すべき課題である。

5. 金属 - 熔融塩溶液

金属とその塩、特にハライドとの溶液も金属 - 非金属溶液の極めて興味深い研究対象となっている。これらの溶液においても溶解した金属から放出された価電子は、低金属濃度での局在状態から、MNM 転移領域を経て、ほぼ自由な電子を含む金属状態へと変化する。金属 - 熔融塩溶液の電子伝導機構に対して提唱されている種々のモデルについては他の総説を参照されたい⁽²⁾⁽⁵³⁾。ここでは最近行われた 2, 3 の興味ある研究について紹介する。

金属 - 熔融塩溶液のプロトタイプであるアルカリ金属とそのハライドの溶液は、高温でかつ反応性に富むため実験には多くの困難が伴う。そのため 3, 4 節で扱った溶液に比べると、実験的研究は未だ数少ない。この種の溶液での最初の熱量測定が Cs-CsCl 溶液を対象に、最近 Kleppa らによって行われた⁽⁵⁴⁾。予想された通り混合熱は大きな正の値 ($\Delta H_m \approx +7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) を示している。この系の状態図の測定結果と合せて混合の自由エネルギーを算出し、式 (4) から $S_{cc}(0)$ の値を求めている。得られた $S_{cc}(0)$ が MNM 転移領域 ($X_{Cs} = 0.30$) で大きなピークを持つ事情は、金属 - アンモニア溶液と類似している。したがってここでも不均質モデルの妥当性の検討が必要となる。

最近フランスの研究者ら⁽⁵⁵⁾は、K-KBr 溶液を対象に中性子線散乱の実験を行い、濃度ゆらぎの相関距離を決定している。図 11 に示すようにアンモニア溶液 (図 10) と良く似た結果が得られている。K-KBr 溶液では金属化が $X_K = 0.30$ 付近で起っているため (図 12)、この溶液では濃度ゆらぎ (ξ) の極大は $X_K \approx 0.44$ と電子の局在化は関連していないと結論されている⁽⁵⁵⁾。

図 11 K-KBr 溶液の等ξ曲線⁽⁵⁵⁾

最後に、Cs-Au 溶液に少々触れる。この溶液は CsAu 組成で顕著な非金属性を示し、この組成の融体が Cs^+ イオンと Au^- イオンからなるイオン性液体であることが明らかにされた。Cs-CsAu 溶液の導電率が、金属 - 熔融塩溶液のそれと類似していることは図 12 に示す通りである⁽⁵⁶⁾。この Cs-Au 溶液の一連の研究は西ドイツの Hensel らによって推進されており、その詳細は Hensel 自身の総説にゆずる⁽⁵⁷⁾。Pauling の尺度で Cs が 0.7, Au が 2.4 と両成分の電気陰性度に大きな差があり、CsAu 組成で電荷の移動が完全に実現しているという極めて興味深い系である。両成分の純粋状態では、ほぼ自由な電子を含む系として記述できるため、この電荷の移動に伴う系の電子状態の変化を調べることは、理論的にも重要であろう。強結合理論による電子状態の計算が最近試みられ⁽⁵⁸⁾、多くの実験結果を説明している。

6. おわりに

以上、金属と非金属液体との溶液が示す性質について、いくつかの代表的な系を例に紹介してきた。通常の金属同志の溶液については液体論的手法を基に近年その理解は大いに進んでいる⁽¹⁷⁾。金属 - 非金属溶液は液体金属研究の対象の展開の一つの方向であるが、これらの溶液に固有の困難さがいくつかある。その一つは、溶媒である非金属液体と金属との強い相互作用により、溶液の構造が組成と共に大幅に変化して行くことにある。この構造の変化は錯体の形成、溶媒和などとして近似的に表わすことができるが、溶液中に存在する化学種とその間の相互作用については、未だ直接的知見に乏しい。今一つの困難さは、ほぼ自由な状態から局在状態まで変化する溶液中の電子の存在である。この電子が系の凝集状態に深くかかわっている。金属と非金属液体という似ていないもの同志の溶液は、溶液の物理化学の対象として

図 12 K-KBr および Cs-CsAu 溶液の導電率⁽⁵⁶⁾

は非常に厄介なものであるが、それだけに今後解決すべき問題を多く含んだ極めて魅力的な分野であるといえる。

本稿を終るに当り、ご指導を賜った下地光雄教授、ならびに共同研究者諸氏に心から感謝の意を表します。

文 献

- (1) J.H.Hildebrand and R.L.Scott: *The Solubility of Nonelectrolytes*, Dover, New York, (1964).
- (2) 下地光雄: 日本金属学会会報, **9**(1970), 817.
- (3) H. Hoshino, K. Tamura and H. Endo: J. Phys. Soc. Japan, **45**(1978), 1599.
- (4) M.J.Sienko: *Metal Ammonia Solutions*, Ed. by G.Lepoutre and M.J.Sienko, Benjamin, New York, (1964), 23.
- (5) M.A.Bredig: *Molten Salt Chemistry*, Ed. by M.Blander, Interscience, New York, (1963), 367.
- (6) 中村義男: 日本金属学会会報, **8**(1969), 610.
- (7) M.Cutler: *Liquid Semiconductors*, Academic Press, New York, (1977).
- (8) Y. Nakamura and M. Shimoji: Trans. Faraday Soc., **65**(1969), 1509.
- (9) J.E.Enderby and J.C.Simmons: Phil. Mag., **20**(1969), 125.
- (10) Y. Nakamura and M. Shimoji: *The Properties of Liquid Metals*, Ed. by S.Takeuchi, Taylor and Francis, London, (1973), 567.
- (11) Y. Nakamura and M. Shimoji: Trans. Faraday Soc., **67**(1971), 1270.
- (12) J.E.Enderby: *The Metal Non-Metal Transition in Disordered Systems*, Ed. by L.R.Friedman and D.P.Tunstall, SUSSP, Edinburgh, (1978), 425.
- (13) M.Misawa, Y.Fukushima and K.Suzuki: Res.Rep.Lab.Nuclear Sci., Tohoku University, **7**(1974), 2.
- (14) Y.Waseda and S.Tamaki: Z.Naturforsch., **30a**(1975), 1655.
- (15) R.Turner: J.Phys. C., **7**(1974), 3686.
- (16) 北澤幸晴, 中村義男, 下地光雄: 日本金属学会秋期大会(1979).
- (17) M.Shimoji: *Liquid Metals*, Academic Press, London, (1977).
- (18) E. A. Guggenheim: *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, (1952), 229.
- (19) A.B.Bhatia and W.H.Hargrove: Phys.Rev. B, **10**(1974), 3186.
- (20) J.E.Enderby: *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Ed. J.Tauc, Plenum Press, London, (1974).
- (21) N.F.Mott and E.A.Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1971).
- (22) Y.Tsuchiya, S.Shibusawa and S. Tamaki: J.Phys. Soc. Japan, **42**(1977), 1578.
- (23) Y.Ninomiya, Y.Nakamura and M.Shimoji: J.Non-cryst. Soids, **17**(1975), 231.
- (24) M. Naoi, Y. Nakamura and M. Shimoji: Canad. J Chem., **55**(1977), 1975.
- (25) N.F.Mott: Phil. Mag., **24**(1971), 1.
- (26) T.E.Faber: *Introduction to the Theory of Liquid Metals*, Cambridge Univ. Press, London, (1972), 535.
- (27) J.A.Gardner and M.Cutler: Phys. Rev. B, **14**(1976), 4488.
- (28) D.Brown, D.S.Moore and E.F.W.Seymour: Phil. Mag., **23**(1971), 1244.
- (29) M.Cutler: Phil. Mag., **33**(1976), 559.
- (30) M.H.Cohen and J.Jortner: J.Phys. Chem., **79**(1975), 2900.
- (31) R. J. Hodgkinson: *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Taylor and Francis, London, (1974), 841; J.Phys.C, **7**(1974), L9.
- (32) R.J.Hodgkinson: J.Phys. C, **9**(1976), 1467.
- (33) M.H.Cohen and J.Sak: J.Non-Cryst.Solids, **8-10**(1972), 696.
- (34) R.Turner: J.Phys.F, **3**(1973), L57.
- (35) K.Kai, S.Ukai and K.Suzuki: J.Phys. Soc. Japan, **48**(1980), 2048.
- (36) A.B.Bhatia and D.E.Thornton: Phys. Rev. B, **2**(1970), 3004.
- (37) R.Ruppersberg and H.Eggar: J.Chem.Phys., **63**(1975), 4095.
- (38) Colloque Weyl IV: J.Phys. Chem., Vol.79, No.26(1975); Colloque Weyl V: J. Phys. Chem., Vol.84, No.10(1980).
- (39) J.C.Thompson: *Electrons in Liquid Ammonia*, Clarendon Press, Oxford, (1976).
- (40) M.Hirasawa, Y.Nakamura and M.Shimoji: Ber. Bunsenges., **82**(1978), 815.
- (41) T.Toma, Y.Nakamura and M. Shimoji: Phil. Mag., **33**(1976), 181.
- (42) Y. Nakamura, M. Hirasawa, M. Niibe, Y. Kitazawa and M. Shimoji: Phys. Lett., **79A**(1980), 131; J.Physique, **C8**(1980), 32.
- (43) Y. Nakamura, T. Toma and M. Shimoji: Phys. Lett., **60A**(1977), 373.
- (44) N.F.Mott: Proc. Phys. Soc., **A62**(1949), 416.
- (45) J.H.Simpson: Proc. Roy. Soc., **A197**(1949), 269.
- (46) P.P.Edwards and M.J.Sienko: Phys. Rev. B, **17**(1978), 2575.
- (47) J.Hubbard: Proc.Roy.Soc., **A276**(1964), 238; **A277**(1964), 237.
- (48) N.F.Mott: J.Phys. Chem., **84**(1980), 1199.
- (49) N.W.Ashcroft and G.Russakoff: Phys. Rev., **A1**(1970), 83.
- (50) Y. Nakamura, Y. Horie and M. Shimoji: Trans. Faraday Soc., **70**(1974), 1376.
- (51) P.Chieux and P.Damay: Chem. Phys. Lett., **58**(1978), 619.
- (52) P.Damay and P.Chieux: J.Phys. Chem., **84**(1980), 1203.
- (53) N.H.Nachtrieb: Ad. Chem. Phys., **31**(1975), 465.
- (54) H. Yokokawa, O. J. Kleppa and N. H. Nachtrieb: J.Chem. Phys., **71**(1979), 4099.
- (55) J.Jal, P.Chieux, J.Dupuy and J.P.Dupin: J.Physique, **41**(1980), 657.
- (56) R.W.Schmutzler, H.Hoshino, H.Fischer and F.Hensel: Ber.Bunsenges., **80**(1976), 113.
- (57) F.Hensel: Adv. Phys., **28**(1979), 555.
- (58) J.R.Franz, F.Brouers and C.Holzhey: J. Phys. F, **10**(1980), 235.