液体の構造

古川 和男*

はじめに

液体は物質の三基本状態の1つであるが、他の気体、固体状態に比べて概念設定は容易でない⁽¹⁾。気体では理想気体概念が早くに知られ、19世紀末には学問的基礎が完成した。固体では、今世紀始めにX線結晶学が発達するにつれて、完全結晶概念が確立し、結晶構造研究が健全な学問基盤を与えている。このように気体、固体では、現実には存在しない理想構造が厳密に定義でき、それらを修正しつつ現実の状態に近づけてゆくことができるであろう。

ところが、液体では、個々の物質に対して理想状態が定義できるとは思われない。液体自身は極めて中間的な状態で、他の状態との対比で次第に位置が定まってくる。従ってまず物質状態を広く、例えば図1のように分類して⁽²⁾、液体の位置付けを考えておくのは教育的であろう。その注釈はここでは行わないが、次節で少し触れよう。

図1 物質状態の分類とその相関⁽²⁾。

液体概念の設定

現実の液体は極めて複雑な本性を持っており、液体一般を定義付けるのは不可能といえよう。し

かし比較的単純な物質の液体については、少しは明快な論議ができるように思う。ここではまずそのようなものを取上げて、液体構造の本質理解の一助としたいと考える。

ここで一種の“理想液体”に類するものと考えたいのは、『中心力近似可能な液体の、融点直上の構造』である。具体的には、v.d.Waals相互作用でかなり正確に近似できるアルゴン Ar のような単原子(分子)液体の、融点直上の構造である。最後の節以外では、論議のほとんどをこの場合に限ることとする。

それらに対しては、液体は状態図の上で明確に定義できる。図2において細線は等温線であるが、斜線を添えた三角形様の気体、固体、流体相に囲まれた中間領域が液体相である。液・気相間の臨界点 C_1 を通る等温線以上の領域は流体(fluid)といわれるが、高密度領域は液体相と区別すべきでないであろう。なおその高温・高圧領域で、固・液相間臨界点 C_2 が存在するかどうか未解決である⁽³⁾。液体理解のため計算機実験で決着を計るべきであろう[†]。

液体状態の本質の定性的理解を助けるのに、パナールの提案⁽⁴⁾を受入れてみるのも出発点として

図2 単純な物質の状態図(細線は等温線)。

* 東海大学教授；開発技術研究所
The Structure of Liquids; Kazuo Furukawa (Institute of Research & Development, Tokai Univ., Hiratsuka)
Keywords: liquids, structure, monatomic liquids, rare gas elements, pure metals, radial distribution curves, self diffusion
1985年5月11日受理

† 古川和男：fluid-solid 間臨界現象(分子科学研究会，分子科学における計算機実験の役割と可能性，1984年3月28～30日)。

有効かと思う。彼は、古くからあった微結晶説や hole 説などを排除しつつ、“液体は (i) 結晶的な領域を含まず、また、(ii) 他の分子を納めうるほどの穴もない、(iii) **homogeneous**, (iv) **coherent**, (v) **irregular** な分子集合体”とした。以下に少し註釈を加えよう。

(i) 結晶的な領域は含まれない：微結晶模型を選んでも、その粒界構造が論じられねば意味がない。一般に固体が融解すると、自己拡散係数は $10^3 \sim 10^4$ 倍に飛躍する。これは数十振動に一度大きく移動することを意味し(“単原子液体の動的挙動”の節参照)、しかも各分子は平等と考えるべきである。

(ii) 他分子を納めうる程の穴もない：一瞬そのような穴が生じて、 10^{-11} s 程度の時間内に消滅するであろう。融解による体積変化が約 10% にすぎないことを考えても、主役とは考えにくい。

(iii) **homogeneous** (均質), (iv) **coherent** (可干渉的), (v) **irregular** (不規則的)：分子の運動を止めて考えるならば、配置は不規則であるから、場所ごとに不均一であろうが、上述のように激しく運動しているので、 $10^{11} \sim 10^{19}$ s 以上で時間平均すれば一様となろう。各分子は協同的に動いているので、結晶粒子のようなものではなく、系全体が光学的意味において **coherent** であり、周期性を持たないので不規則である。このような状態は、拡散運動が激しい(“単原子液体の動的挙動”の節参照)ことから帰結されるもので、従って (vi) **fluidus** (流動的)であることを加えるべきである。パネルは、複雑な液体の場合を考えすぎたようである。

一般に過去の履歴に強く依存するから、同一の物体は 2 つとないとも言えるべき固体物質に比べ、液体は本質的に異なる。不純物の存在を無視してよいならば、常に熱平衡状態にあって、どの試料も同等である。これは研究上、実用上の大きな利点である。

このように、固体と液体との本質的差異は大きい。固体では、同一物質にさえ含まれる多様性を活かして現代科学の先端を拓きつつあるが、それが持つ決定的弱点の幾つかは、液体では全く問題とならないかも知れない。例えば、放射線照射損傷、熱応力、物質輸送、熱輸送などに関するものである。

液体の静的構造 (分子充填状態)

[上記の論議では余りに定性的で、発展性ある理

解がえられたとは考えにくい。前述の融点附近の Ar 液体を例にして、もう少し定量的かつできるだけ直観的な理解がえられるよう工夫してみたい。Ar 液体でさえかなり複雑であるが、積分方程式として、もしくは計算機の中だけに納まっているようでは、もう少し複雑な実用的液体の理解には、役立たないこととなる。

融解に伴って、固相と液相の自由エネルギーは変わらない。 $\Delta H = T \cdot \Delta S$, すなわち一般に体積増大に伴う内部エネルギー H の増大は、不規則かつ動的な構造への変化に伴うエントロピー S の増大に相殺される。液相形成には、一般に体積およびエントロピーの増大が密接に関係しており、分子の充填状態が重要となる。しかも、体積増加は一般に 15% ないしそれ以下 (Na, K などの体心立方金属は約 2%, Al, Au, Ag などは約 5%) に過ぎないが、どのようにして決定的構造変化が起るのだろうか？

融点近くの Ar 液体の原子動径分布曲線 $D(r)$ は、図 3 (c) のようなものである。ある原子の中心から、距離 r 離れた位置に幾つのお原子の中心が在るかの確率分布が示されている。その第 1 ピークは、 r_1 を中心にはほぼガウス分布をしており、面積から平均最近接原子数 $n_1 \approx 10 \sim 11$ 個を知る。しかし第 2 ピークへと連続しているので、その算出法には種々のものが考えられる。

図 3 単原子液体の動径分布曲線 $D(r)$ の第 1 ピーク説明図。(Tm, Tb は融点および沸点)

しかし今の場合、最密充填の 12 個に近く、固相と同様に最近接原子が籠を形成していると近似できよう。もし中心の原子が調和振動を行っているならば、 $D(r)/r$ 曲線の上で対称的にガウス分布を示すことが証明できる⁽⁵⁾。したがって、実験から十分正確な $D(r)$ が得られた⁽⁶⁾ならば、それを $D(r)/r$ 曲線に変え、その上で r_1 までの立上り曲線と対称的に第 1 ピークの形状を描き出すとよいであろう。 n_1 計算は、 $D(r)$ 曲線上に戻して行う。

少し細かいことを述べたが、 n_1 の定義が乱れているので、論文から読み取る場合注意していただきたいからである。複雑な液体でも、配位数は重要な役割をはたすであろう。

この第 1 ピークと、 $1.85r_1$ あたりにある第 2 ピークを再現できるような構造模型は、どのようなものであろうか？ 次のような単純なものが考えられる⁽⁷⁾⁽⁸⁾：

“平均最近接距離 r_1 から、原子振動振幅の 2 乗平均の 2 倍を差し引いた長さ A_0 を、一種の剛体球直径と考え、この球を仮想的に最密充填させた面心立方格子体積を V_0 とする”。次にその格子体積を均一に 1.5 倍とし、その 10% の格子点は空とする（全体積は $1.5V_0/0.9=1.67V_0$ ）。しかし明確な空格子点があるのではなく、それに相当する空隙は格子間隙に不規則に分配され、長範囲規則性は消滅する”。

これに少し註釈を加えよう。平均的配位数は $12 \times 0.9 = 10.8$ である。また、 $r_1/A_0 = 1.5^{1/3} = 1.145$ である。従って剛体球は、直径 A_0 の $14.5\%/2 = 7.3\%$ または r_1 の $7.3\%/1.145 = 6.4\%$ の振幅をもって振動している。

この事はまた近似的に図 3 (a) ~ (d) に示したように、原子間ポテンシャルの形と密接な関係をもっている。1 次元的に考えるなら、 r_1 にある原子の右側にも左側と同様に原子がある（図 3 (d)）ので、対称的なポテンシャル ((a), (b) 中の点線参照) の谷近くを振動していることとなる。そしてまた、 $D(r)$ 曲線の第 1 ピーク立上り曲線上の高さ $1/3$ あたりが A_0 と一致することとなる。

なお、直観的イメージ構築の一助に面心立方格子を便宜的に使ったのであって、後半の操作で事実上消滅する。長範囲規則性が本当に消滅するかどうかは、次のように第 2 ピーク位置を論ずる中で理解されるであろう。

第 1 ピークは、固体と余り異ならない。液体構

造の特徴を決定的に示すのは、第 2 ピークと言えよう。上記の模型は、これも説明できるのである。

図 4 において、A にある原子の中心を固定させて原点とする。その回りには、3 次的に約 10.8 個の原子があるが、A には既に原子があるから、最遠の G には他の原子が在る確率はかなり低くなる。一般に、B を中心として、原子振動振幅の 2 倍程度の拡がりを持ち、E, F, G 点を通る球殻内（図中斜線部）では、原子存在確率はほぼ均一になるであろう。したがって、原点 A から見て距離 $r=2r_1$ の G 点ではなくて、 $r=1.85r_1$ 附近に第 2 ピークが現れるのが証明できる。

図 4 単原子液体の動径分布曲線第 2 ピークの説明図⁽⁷⁾。

このように、E, F, G あたりで原子存在位置が不明確となれば、動径分布曲線が第 3 ピークに向けて急速に特異性を失うことは、容易に理解されよう。

このような構造模型は、Ar などの v.d. Waals 液体のみでなく、実は純金属液体でもほぼ成立することが知られている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。面心または体心立方性金属は原子間相互作用に余り配向性がないと思われるが、それらの金属において特によく成立する。

このようにして、単純な模型から単原子液体の動径分布曲線の第 1, 第 2 ピークの位置・形状および配位数のほか、蒸気圧、拡散係数、粘性係数をも説明できるのである⁽⁷⁾⁽⁸⁾。また融点直上の密度をも予測できる。

しかし、融解の体積変化が 10% といっているのではない。融点前後で一般に A_0 の値は変化する。Ar などでは液体の方が少し大きい、純金属

液体では少し小さくなる。後者は電子結合であるから、配位数が少くなると1原子当たりの電子数が増え、結合が強まり短くなると考えてよいであろう。したがって、實際上、純金属では融解の体積変化は小さくなる(2~5%程度)⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

単原子液体の動的挙動(自己拡散)

液体の最も大きな特徴は、流動性であろう。これにより容器に従って形を変え、自由表面を作る。巨視的流れは粘性現象としてとらえられるが、微視的には自己拡散機構がまず解明されるべきである。自己拡散係数は、融解により $10^3 \sim 10^4$ 倍に飛躍する。このような大きな変化は、どのように理解すればよいのであろうか?

実験的には、数 mm の細管内における放射性または非放射性の同位元素の交換反応速度を測定して、自己拡散係数は求められる。融点直上の Ar では、 $1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ である。しかし微視的な原子または分子の動きを、直接的に観測する手段はまだない。核磁気共鳴現象なども参考となるが、液体のような複雑な構造に対し一義的な解析を行うのは困難である。それを実行するほとんど唯一の手段は、**計算機実験**であろう⁽⁹⁾。相互作用の性質が十分わかっている Ar のような場合には、周期的境界条件で表面効果を消去しつつバルク液体中の原子の動きを、数百個以上の原子に対する連立運動方程式を数値的に解いて詳細に知ることができる。

融点直上で、そのような原子の動きを調べた結果、最近次のようなことが明らかにできた⁽¹⁰⁾。前述のように、各原子は最近接原子群が作る籠の中で振動しているが、約 100 振動に 1 回位この籠から抜け出て平均原子間距離 r_1 位ジャンプすると考えられる。これは、原子移動距離の 2 乗平均分布を種々の時間間隔に対して取ってみると、0.6 ps ($6 \times 10^{-13} \text{ s}$) 程度までは特に異常なく random walk 的分布を示すが(図 5 参照)、それ以上では次第に異常に遠距離まで急速に移動する小数の原子の存在が目立ってくる。その数を 2~6 ps の曲線から数えてみると、上述のような結果がえられるのである(これ以上の時間では、現象は複雑で一義的解析は困難となる)。

上述の**ジャンプ機構**で、自己拡散係数の約 20% が説明できる。残り 80% は、中心原子と周囲約 10.8 個原子からなる原子集団(実効重さ約 12 原子相当)が、全体として **Brownian 運動**(random

図 5 融点近くの液体アルゴンの種々の時間間隔における原子移動距離の二乗平均のヒストグラム⁽¹⁰⁾

図 6 単原子液体におけるジャンプ拡散機構の説明図
(a)は擬面心立方配置における(100)面投影図、
(b)は概念図⁽¹⁰⁾。

walk) することにより拡散すると理解されよう。

上述のジャンプ拡散機構は、前節の静的構造模型と矛盾しないであろう。例えば図 6 (a)は、平均的原子配置を便宜的に面心立方格子の(100)面に投影したものである。実線で直径 A_0 の剛体球を示したが、4 個の原子が熱振動により協同的に間隙を大きく開いてくれると、容易にもう 1 つの原子(斜線付き)がすり抜けることができるのである。横からそれを拡大して見たのが図 6 (c)である。

なお、上述の微視的な自己拡散機構により、巨視的拡散機構のすべてが説明できるかどうかには疑問がある。例えば、**セミクロな集団運動**が全く分かっていないからである。

複雑な液体について

以上で、最も単純な液体の本性の一部を直観的に理解することを試みた。高温になって行くとどのような変化が起るであろうか？ Ar では、 r_1 は余り変化せず、 n_1 が減少する。また振動振幅が大きくなるので A_0 は小さくなるであろう⁽⁶⁾。

Ar などでは斥力ポテンシャル曲線の傾斜が急なので、振幅が r_1 の約 6.4% となる温度 (融点 T_m) は、沸点 (T_b) に近いことが図 3 (a) から見られるであろう。有機分子性液体でも同様な傾向がある。

純金属液体の場合には、力の性質が単純ではないので粗い近似であるが、高温・高圧までの状態図を粗く再現できる原子対ポテンシャル曲線⁽¹¹⁾の形状は、図 3 (b) のようになる。斥力曲線の立上りは鈍く、したがって相対的に低い融点と高い沸点が期待できるであろう⁽⁷⁾。しかしもう少し厳密な考察のためには、対ポテンシャル (中心力) 近似に大きな無理があることを忘れてはならない。

これら単原子液体については、1960 年以降多数の研究がなされ⁽¹⁾、多くの教科書が作られた。ここでは日本の研究者により書かれたものを引用⁽¹²⁾するに止めておく。

我々として次に考えねばならないのは、2 元系液体である。問題は急速に複雑となる。2 種の単原子 **v.d.Waals 液体の溶液**でさえ、理論的考察は容易でない⁽¹³⁾。さらに**合金液体**の場合には、純金属と同様に自由電子による複雑さに、異種原子間の電子移行も加わって、見通しのよい取り扱いは一層困難である⁽¹⁴⁾。電子論的性質を対象とせず、例外を恐れないならば、古典論的な Pauling の金属結合論⁽¹⁵⁾を基礎とした取り扱いもかなり有効である。驚くほど単純な取り扱いで、溶解度、混合熱などが予測できるであろう⁽⁸⁾。

最も単純で実用上も重要な 2 元系液体は、**イオン性液体** (溶融塩)、特にアルカリハライド液体などであろう。これは 2 元系でありながら、上述の単原子液体と密接な関係をもっている。次の機会に、その“かいせつ”を試みたい。

おわりに

1960 年代に液体研究は近代化されたが、理論家に独占されるきらいがある。液体への関心を阻害していると思われるが、錯覚であろうか？ 厳密な理論的研究は、現実液体理解のほんの一助にすぎない。その本性からいってもっと柔軟な考察の対象であり、種々のアプローチを魅力的に受入れてくれる面白い世界である。不当な立遅れ挽回に、もっと意欲的研究が試みらるべきである。本稿がそのような気運助成に役立てば幸いである。

液体研究に種々ご教示をいただいていた東北大学 竹内 栄名誉教授および田中 実助教授に謝意を表します。

文 献

- (1) A.Münster : *Statistical Thermodynamics*, vol.2, Springer-Verlag, Berlin, (1974).
- (2) 古川和男 : 日本結晶学会誌, **22**(1980), 128.
- (3) K.Furukawa : *Nature*, **188**(1960), 569; 日本物理学会誌, **15**(2) (1960), 95.
- (4) J.D.Bernal : *Nature*, **183**(1959), 141.
- (5) C.A.Coulson and G.S.Rushbrooke : *Phys. Rev.*, **56**(1939), 1216; A.Harashima and H.Oguri : *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **25**(1943), 425, 534.
- (6) N.S.Gingrich : *Rev. Mod. Phys.*, **15**(1943), 90; K.Furukawa : *Rep. Progress in Phys.*, **25**(1962), 395.
- (7) K.Furukawa : *Nature*, **184**(1959), 1209; *Sci. Rep. RITU*, **A12**(1960), 368; 金属物理, **5**(1959), 99; 物性論研究, 第 2 集, **5**(1959), 692.
- (8) 古川和男 : 日本金属学会誌, **23A**(1959), 320; *Prop. of Liquid Metals*, Taylor & Francis, (1972), 461.
- (9) 田中 実, 福井芳彦, 竹内 栄 : 日本金属学会誌, **37**(1973), 907.
- (10) 古川和男, 田中 実 : 日本金属学会講演概要, (1985-4), 87; *Proc. 5th Int. Sympo. Molten Salts*, (Oct. 1985), Electrochem. Soc.
- (11) R.Fürth : *Proc. Roy. Soc.*, **A183**(1945), 87; J.J. Gilvarry : *J. Chem. Phys.*, **23**(1955), 1925; *J. Appl. Phys.*, **28**(1957), 1253.
- (12) 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹 : 液体の構造と物性, 岩波書店, (1976).
- (13) D.Henderson (ed.) : *Phys. Chem. An Adv. Chem. VIII A, & VIII B, Liquid State*, Academic Press, (1971).
- (14) P.A.Egelstaff : *Intro. Liquid State*, Academic Press, (1967) [広池和夫, 守田 徹 訳 : 液体論入門, 吉岡書店, (1971)]; M. Shimoji : *Liquid Metals*, Academic Press, (1977).
- (15) L. Pauling : *The Nature of the Chem. Bond*, Cornell Univ. Press, (1960).