



Title	中性子散乱による濃厚電解質水溶液の液体構造
Author(s)	大友, 詔雄; Ohtomo, Norio
Citation	北海道大學工學部研究報告, 86, 75-86
Issue Date	1978-02-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41447">https://hdl.handle.net/2115/41447</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	86_75-86.pdf



## 中性子散乱による濃厚電解質水溶液の液体構造

大友 詔 雄\*\*

(昭和 52 年 8 月 24 日受理)

### Liquid Structures of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions Determined from Neutron Scattering Data

Norio OHTOMO\*

(Received August 24, 1977)

#### Abstract

Many workers have studied the “structures” of liquid water and aqueous solutions of electrolytes by means of various methods. Neutron scattering method has proven to be a very useful tool in elucidating the structures of various liquids. We have proposed a “revised watery model” for the “static” structure of water based on our diffraction data by means of LINAC neutron diffraction method. The model has a basic arrangement of molecules in a form of tetrahedrally-coordinated star-pentamer, namely a small cluster, in its short range order. From a view point of the small cluster structure model of liquid water, we have made some discussions on the “structures” of concentrated aqueous electrolyte solutions. The “static” structures for electrolyte solutions have also been studied by neutron diffraction method and informations of the dynamic structures have been obtained from self-diffusion coefficients determined by neutron quasi-elastic scattering data. These “structures” are closely dependent on types and concentrations of ions.

#### 1. はじめに

水の“構造”一分子の相対的位置と運動—と、分子間に作用する力とを理解することは、水の物性研究における基本的課題である。古来、水は最も身近な物質として、その占める位置と重要さを少しも減じることなく、研究対象として圧倒的比重を保ちながら極めて詳細に研究されて来た。しかし、簡単な構造をもつ水分子が集合して液体の水になると著しい異常性を示し、その挙動については、今以って充分に解明されてはいない。水の異常性は正しくこの水の“構造”に由来している。また、こうした水を溶媒とする電解質水溶液の物性は、当然この水の“構造”を土台としている。それ故、電解質水溶液の物性的特性は、液体としての本質的特質の中に、水のもつ特異な“構造”に由来する基本的性質と、電解質を溶質とすることによる多様な相互作用とが織り成す複雑な特性である。

さて、水および電解質水溶液は、これ迄に理論的実験的に夥しい数の研究がなされている。

\* Department of Atomic Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan.

\*\* 放射線源工学講座

しかし、その内容的展開の始まりはごく近年になってからである<sup>1)</sup>。まず、この点について概括する。水および電解質水溶液の理論は、統計力学的理論構成によって扱われる。水についての統計力学理論は、その第一歩としての Némethy-Scheraga (1962)<sup>2)</sup> の研究に始まるが、その後、彼ら自らの改良理論 (1972, 74)<sup>3)</sup>、さらには、Arakawa-Tokiwano-Kojima (1977)<sup>4)</sup> による発展がある。Arakawa らは、水の構造に関する全面的な膨大な結果の集積を基礎に、正四面体配置をとる star-pentamer を水の cluster の基本構造とした。これは、水の cluster が small cluster であるとする新しい概念の提示である。電解質水溶液の理論は、平衡論でのいくつかの展開と非平衡論での努力があるが、前者については有名な Debye-Hückel 理論<sup>5)</sup>、後者については非平衡論での Debye-Hückel 理論を基礎とする Onsager の現象論<sup>6)</sup> を基本的に越えてはいない。即ち、電解質水溶液に関するこれらの理論は、平衡・非平衡論とも依然として希薄溶液のみを扱う段階にある。一方、実験的にはあらゆる実験手法が総動員されている。計算機実験の成果はこの方面での新たな発展の一つである。Rahman-Stillinger (1971~75)<sup>7)</sup> による水に関する Molecular Dynamics 計算 (MD 法) は、液体の水の“構造”に関する極めて重要な知見をもたらした。これについて、Arakawa による優れた解説がなされている<sup>8)</sup>。また、電解質水溶液に関しても、Briant-Burton (1974, 76) および Mruzik *et al.* (1976)<sup>9)</sup> によって MD 法の適用が行われ、イオンの水和構造について新たな知見を得ている。さらに X 線回折および中性子散乱は、濃厚電解質水溶液の情報を得る強力な手段として発展しつつある。Bernal-Fowler (1933)<sup>10)</sup> は、X 線回折による研究から、イオンの部分モル体積の濃度変化が、溶液中の水の構造変化に密接に関係するという示唆を行った。この研究が、濃厚水溶液の液体構造に関わる最初である。その後、多くの X 線回折と中性子散乱による実験的研究がなされている。これについては後述する。しかし、今尚、濃厚電解質水溶液の取り扱いが不十分であって、その構造究明に有力な理論と実験の手段の確立が望まれている。

液体の構造は、一般に、二体の位置の相関関数  $g(r)$ 、速度相関関数  $\varphi(t) = \langle \dot{r}(0) \dot{r}(t) \rangle / \langle \dot{r}(0)^2 \rangle$  および振動数スペクトル分布  $f(\omega)$  によって表わされる。従って、正確な  $g(r)$ 、 $\varphi(t)$  および  $f(\omega)$  を求めることは、液体を扱う上での重要な基本的問題である。MD 法は、この  $g(r)$ 、 $\varphi(t)$  および  $f(\omega)$  を求めることに一応の成功をおさめている。一方、 $g(r)$  は、X 線回折、中性子線回折 (ND) から実験的に決定される。また、 $\varphi(t)$  と  $f(\omega)$  は、中性子散乱から決められる。こうして、MD 法と中性子散乱による手法は、水および電解質水溶液の液体構造を解明する有力な実験手段となる<sup>11)</sup>。そして、濃厚電解質水溶液では、溶媒-溶媒 (水-水) 間相互作用、溶媒-溶質 (水-イオン) 間相互作用および溶質-溶質 (イオン-イオン) 間相互作用の全ての相互作用を含み、従って溶液を構成する成分の分子構造や液体構造を考慮に入れる必要がある。さらに、イオンの水和圏どうしの接触もあるから<sup>12)</sup>、このイオンの水和構造をも考慮しなければならない。その上で、イオン濃度に依存する構造を、これらの相互作用との関係で理解しなければならない。中性子散乱は、こうした濃厚電解質水溶液の液体構造を、溶質イオン近傍の溶媒構造の変化を通して定量的に研究する有力な手段である。

電解質水溶液を溶媒の構造の変化から見る場合、溶媒である水の“構造”の基本的理解が前提になる。従って、著者は、北大 45 MeV 電子線型加速器 (LINAC) による ND 実験を行い、それによって得たデータに基づいて明らかにした水の静的 (平衡) 構造と中性子準弾性散乱 (NQES) データを新たな視点・方法で再解析して得た水の“拡散”運動に関する知見および他の実験結果とを総合して得た液体の水の“構造”を土台にして、電解質水溶液の中性子散乱データの検討を行い、その“構造”に関する新たな知見を得た。これらの詳細について以下報告する。

## 2. 水の液体構造

### 2.1 水の静的構造

水の平均的な静的液体構造に関する直接的情報は、X線回折およびND法によって得られる。X線回折による研究は、Bernal-Fowler (1933)<sup>10)</sup>の正四面体構造の提案に始まる。Morgan-Warren (1938)<sup>13)</sup>はこれをさらに進めた。その後20数年を経て、Narten-Danford-Levy (1967)<sup>14)</sup>の研究によってこの基本構造が再確認された。このX線回折の結果から、水はlarge clusterであると見られた。一方、ND法による散乱因子の測定は、Brockhouse (1958)<sup>15)</sup>、Springer *et al.* (1964)<sup>16)</sup>に始まったが、70年代に入る迄、水の液体構造に関する知見を提供するには至らなかった。Page-Powles (1971)<sup>17)</sup>とNarten (1972)<sup>18)</sup>は、X線回折のデータを相補的に利用することによって、水の液体構造に関するモデル考察を行った。しかしながら、両者によって得られた結論には重大な矛盾があった。著者ら (1977)<sup>19)</sup>は、LINACによるND実験を行い、その結果を理論解析し、新たに“revised watery model”を提案し、彼らの矛盾を基本的に解決した。

図1に著者らが得た結果が示されている。測定された散乱因子  $S_m(Q)$  は、MD法によって得られたものと極めて良く一致する<sup>7)</sup>。“revised watery model”による理論計算曲線は、測定された  $S_m(Q)$  の基本的特徴を全て再現している。このモデルの内容は、short range order には、三種の異なる分子構造定数値の組からなる水分子が構成する正四面体構造の star-pentamer を基本構造として、long range order には、水分子を平均として約  $3 \text{ \AA}$  の直径の剛体球と見て、これの packing 構造であることを主要な特徴としている。この著者らが得た結果は、既に Arakawa らが理論的に提示したモデル<sup>4)</sup>を実験的に裏づけた。以上の中性子散乱によるものは、水の small cluster 構造を主張するものである。この事実は、後述する動的構造に重大な影響を与える。

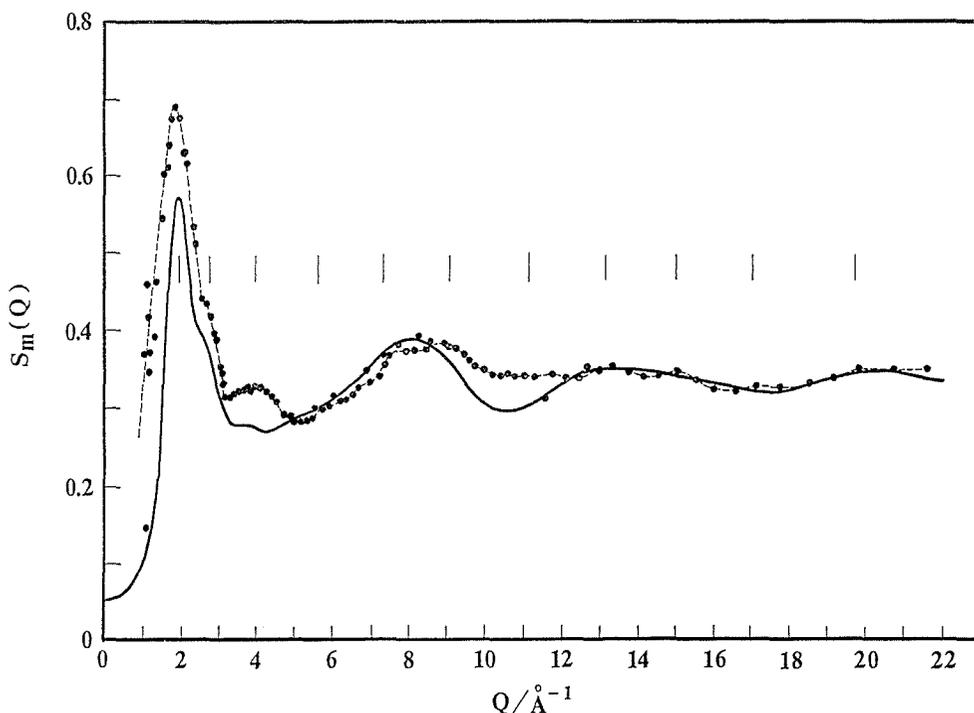


図1  $D_2O$  (17°C) のND実験による散乱因子  $S_m(Q)$  と計算曲線との比較

## 2.2 水の動的構造

水の動的な液体構造は、前述した静的構造に支えられた、他の液体とは明確に区別される“構造”である。水の動的構造の情報は  $\varphi(t)$  によってもたらされ、 $\varphi(t)$  の積分値が自己拡散係数  $D$  になる。この  $D$  の値は、水の熱的散漫並進運動の性質を記述する。液体の水は、cluster 構造をもっているから、水分子が変位を受けたり配向を変えたりした場合、隣接分子と特別な相互作用によって一定の相関運動を行い、この相関運動が  $D$  に反映される。 $D$  の値は種々の実験によって決められる。ここでは中性子散乱による方法について考える。

水の NQES 測定は、Brockhouse (1958)<sup>15)</sup> によって初めて行われた後、Hughes *et al.* (1962)<sup>20)</sup>, Sakamoto *et al.* (1962)<sup>21)</sup>, Stiller-Danner (1962)<sup>22)</sup>, Larsson-Dahlborg (1964)<sup>23)</sup>, Safford *et al.* (1969)<sup>24)</sup> および Franks *et al.* (1970)<sup>25)</sup> によって引き継いで行われ、それぞれ幾分異なる結果を得ている。図 2 に、 $D$  の値の決定に用いることの出来る後から三者の実験結果をプロットしてある。これらのデータを総合すると、 $Q$  の小さな領域と大きな領域では異なる傾向をもつ。前者の傾向は、単純拡散運動に対応しているが、後者は、さらに大きな  $Q$  の値で発散型か飽和型かによって異なる運動モデルに対応する。液体の水の構造の特質から発散型にはなり得ないが、これ迄の実験結果からこの判定は出来ない。それ故、限られたデータの解析に用いる理論は、拡散ステップの詳細を正しく記述する必要がある。特に水に対してはその“構造”に対する基本的見解を持たなければ、理論モデルの適用には物理的意味が生れず、単なる数学的モデルになってしまう。著者らは、水の液体構造は small cluster であるとの基本的見解を得ている<sup>19)</sup> が、このことは、これ迄広く一般に適用されて来た Delayed Jump 型の跳躍拡散理論モデルの妥当性を疑問視することになる。著者が水の NQES データに対して行った既存の全ての跳躍拡散理論による計算結果からもこのことが証明される。図 2 に、この計算結果がまとめて示されている。図中の番号は以下の理論モデルを示す：①—単純拡散モデル<sup>26)</sup>、②—Step-wise-Diffusion Oscillation モデル<sup>27)</sup>、③—②の  $l^2 \gg R^2$  近似、④—Stochastic モデル<sup>28)</sup>、⑤—Itinerant Oscillator モデル<sup>29)</sup>、⑥—②の  $\tau_1 \ll \tau_0$  近似、所謂、Delayed Jump モデル、⑦—Random Jump モデル<sup>30)</sup> および ⑧—Langevin モデル<sup>30)</sup>。この他に、②の修正モデル<sup>31)</sup> があるが、計算値は大き

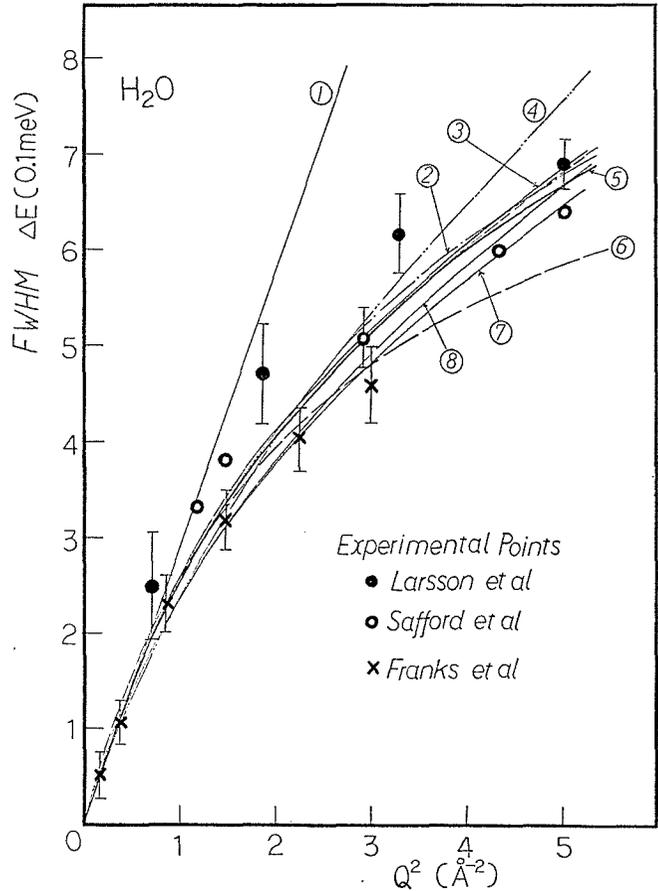


図 2 水の NQES 実験から得た半値幅  $FWHM$  と種々の跳躍拡散モデルによる計算曲線との比較

れ、それぞれ幾分異なる結果を得ている。図 2 に、 $D$  の値の決定に用いることの出来る後から三者の実験結果をプロットしてある。これらのデータを総合すると、 $Q$  の小さな領域と大きな領域では異なる傾向をもつ。前者の傾向は、単純拡散運動に対応しているが、後者は、さらに大きな  $Q$  の値で発散型か飽和型かによって異なる運動モデルに対応する。液体の水の構造の特質から発散型にはなり得ないが、これ迄の実験結果からこの判定は出来ない。それ故、限られたデータの解析に用いる理論は、拡散ステップの詳細を正しく記述する必要がある。特に水に対してはその“構造”に対する基本的見解を持たなければ、理論モデルの適用には物理的意味が生れず、単なる数学的モデルになってしまう。著者らは、水の液体構造は small cluster であるとの基本的見解を得ている<sup>19)</sup> が、このことは、これ迄広く一般に適用されて来た Delayed Jump 型の跳躍拡散理論モデルの妥当性を疑問視することになる。著者が水の NQES データに対して行った既存の全ての跳躍拡散理論による計算結果からもこのことが証明される。図 2 に、この計算結果がまとめて示されている。図中の番号は以下の理論モデルを示す：①—単純拡散モデル<sup>26)</sup>、②—Step-wise-Diffusion Oscillation モデル<sup>27)</sup>、③—②の  $l^2 \gg R^2$  近似、④—Stochastic モデル<sup>28)</sup>、⑤—Itinerant Oscillator モデル<sup>29)</sup>、⑥—②の  $\tau_1 \ll \tau_0$  近似、所謂、Delayed Jump モデル、⑦—Random Jump モデル<sup>30)</sup> および ⑧—Langevin モデル<sup>30)</sup>。この他に、②の修正モデル<sup>31)</sup> があるが、計算値は大き

表1 水の NQES 実験データから求めた種々の跳躍拡散モデルによる水の物性値

no. in Fig. 1	$D$ ( $10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s)	$D_0$ ( $10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s)	$D_1$ ( $10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s)	$\tau_0$ ( $10^{-12}$ s)	$\tau_1$ ( $10^{-12}$ s)	$l$ ( $10^{-8}$ cm)	$R$ ( $10^{-8}$ cm)	$U^2$ ( $\text{\AA}^2$ )
1	2.2	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	3.04	11.6	3.0	—	0.13
3	1.2	—	—	3.5	16.0	3.0	—	0.13
4	1.85	—	—	—	—	—	—	—
5	2.2	0.2	4.7	3.0	2.4	2.6	0.61	0.142
6	2.7	—	—	1.7	—	1.66	—	0.13
7	2.2	—	—	1.2	—	1.25	—	0.34
8	2.2	—	—	4.7	—	2.5	—	0.34

く実験値と離れてしまう。実験値との適合が良いのは、②、③、⑤、⑦および⑧であり、誤差は5%以下である。こうして得た物性値を表1に示す。記号は文献27)と同じである。

決定された物性値はモデル依存になっているが、確定されている常温の水の  $D$  の値<sup>32)</sup> で計算値と実験値が合致するのは、①、⑤、⑦および⑧である。妥当とされるモデルは、先ずこの  $D$  の値を用いて実験値を良く再現することが必要である。この結果は、前述した水の small cluster 構造から帰結されることに完全に一致する。さて、⑤のモデルから考えられる水の構造では、水素結合状態の占める割合が56%になり正しくない。また最もパラメータの数が多い。理論計算によって実験値を再現する場合、任意パラメータを用いるべきではないから、水の NQES のパラメータを含まない理論としては、①のみが意味をもつ。以上から、後述する電解質水溶液の NQES データの解析には①が基準のモデルとなる。こうして  $D$  の値は small  $Q$  ( $<0.5 \text{\AA}^{-1}$ ) の領域の実験値を①の理論で解析して決められる。しかし、 $Q$  の小さい領域に実験値がない場合、便宜的・近似的に⑦あるいは⑧の理論を用いても良いが、もっと適切な理論が必要である。

さて、 $D$  の値は先ず液体一般の特性を代表しているから、水の  $D$  の値は、Na や Ar のような単純液体やベンゼン等の分子液体の  $D$  の値と大差はない。しかし、このことから、水は他の液体と同じ動的構造であると見るのは正しくない。この理由は、 $\varphi(t)$  や  $f(\omega)$  から明らかになる。例えば、Na や Ar の場合、 $\varphi(t)$  には振動が見られないし、 $f(\omega)$  には一つの山が表われるだけである<sup>33)</sup>。ところが、水の場合は  $t \sim 10^{-12}$  sec. の間に、 $\varphi(t)$  が10回近く振動しているし<sup>8)</sup>、 $f(\omega)$  にも二つの山が表われている<sup>7,11)</sup>。この事実は、水の分子が cluster に束縛されて動く場合と自由な水分子として動く場合との両面があることを示している。そして、分子レベルでの緩和現象に関する知見<sup>34,35,30,24)</sup> から、水の cluster の寿命が  $\sim 10^{-12}$  sec. の短時間である事実が知られ、このことは、水の cluster が大きくはなり得ないことを示している。さらに、二つの山からなる  $f(\omega)$  の形状から、低振動数の拡散モードと高振動数モードとの間の結合が存在することは明らかであり水は、cluster 構造を含めて液体としての特性を一貫して保持している。以上から、水の動的構造は、large cluster の擬結晶性の存在に支えられたものではなく、前述した small cluster “構造” に支えられた動的構造である。

### 3. 濃厚電解質水溶液の液体構造

#### 3.1 濃厚電解質水溶液の静的構造

濃厚電解質水溶液の静的構造に関する研究は、X線回折を利用して Prins (1929, 35)<sup>36)</sup> によって始められ、Stewart (1939)<sup>37)</sup> の研究の後、20年近くの空白を経て、Brady (1957, 58)<sup>38)</sup> によ

って再び開始された。そして、Lawrence-Kruh (1967)<sup>39)</sup> によって60年代迄の集大成ともいふべき仕事が行われた。これらの研究で用いられた測定値をFourier変換して $g(r)$ を求める解析手法は、その後、Bol *et al.* (1970)<sup>40)</sup>、Licheri *et al.* (1971, 73) および Albright (1972)<sup>41)</sup> によって引き継がれている。一方、Narten らによる水溶液系の液体構造のモデル解析が、水の構造モデルを基礎に展開されている。その一つは、Narten-Danford-Levy<sup>14)</sup> が水を正20面体構造の large cluster と見ていた段階での解析 (1968, 70)<sup>42)</sup> であり他の一つは Narten<sup>18)</sup> による水を正四面体構造の small cluster とした段階での LiCl 水溶液の解析 (1973)<sup>43)</sup> である。この Narten に

始まるモデル解析の手法は、その後、Licheri *et al.* (1975, 76)<sup>44)</sup> によって他の水溶液に適用されている。さらに、ND法が Narten-Vaslow-Levy (1973)<sup>43)</sup> および Enderby *et al.* (1973)<sup>45)</sup> によって初めて行われている。Soper *et al.* (1977)<sup>46)</sup> は、イオン-水間の配置に対して興味深い結果を得ている。

図3は、Narten らによる LiCl 水溶液の ND の結果である。彼らは、 $\text{Li}^+$  と  $\text{Cl}^-$  について、夫々4配位と6配位の水分子を持つ最近接水和構造を提示した。この構造モデルによる計算値は、測定値と見事な一致をなしている。従って、この結果は、Narten らによって提示された構造モデルがあたかも確定したかの印象を与えた。しかし、著者らの検討によると Narten らの解析には極めて重大な欠陥があり、これによって彼らの構造モデルは明らかに妥当性を失っていることが判明した。この内容に関しては近く発表予定である。以上の理由と後述する動的構造との関係で、図3の Narten らのデータを再検討することは意味がある。例えば、Narten らが見落した構造的特徴の反映である水の  $S_m(Q)$  の  $Q \sim 2.8 \text{ \AA}^{-1}$  の位置の“瘤”に注目して見れば次の事が明らかになる。即ち、図3の LiCl 水溶液の濃度依存のデータの  $Q \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$  の第一ピークの幅が、濃度の増加に対して狭くなること、この“瘤”の消滅に対応している。著者らの研究<sup>19)</sup> から、この“瘤”は水の水素結合による cluster の形成に由来している。イオン濃度の増加はこの水の cluster の破壊作用を強めるから、結局、この“瘤”が減衰・消滅しピークの幅は狭くなる。濃厚 LiCl 水溶液では、濃度 1 mol で、水分子はほぼ  $\sim 2$  重に  $\text{Li}^+$  をとり巻くから、まだ“瘤”への寄与を残している。ところが、5 mol を越すと相対的に水分子の数はイオンを1重にとり巻くことも出来なくなる迄不足する。従って、溶媒である水は、それ本来の液体構造をとる余地は当然なくなる。だからこの濃度になると“瘤”は消失し、ピークの幅は狭くなる。さらに濃度が高くなると、水にイオンが溶けたと考えるよりも、むしろイオンと水との混合物あるいは水を第

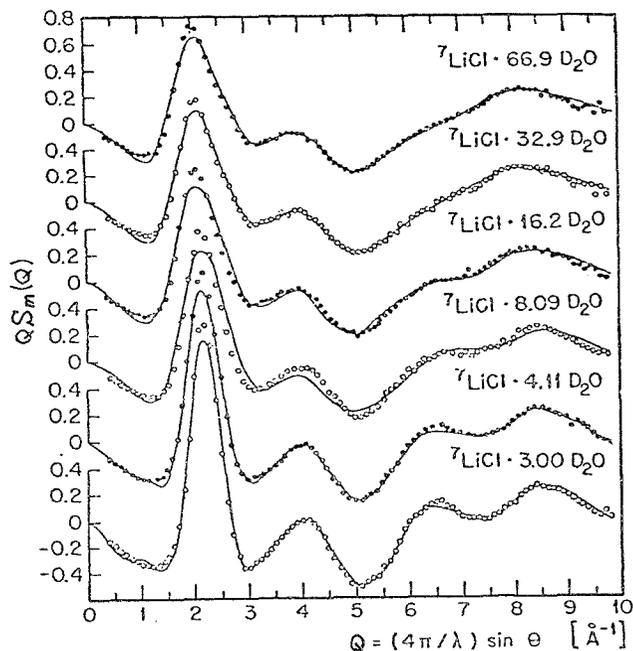


図3 LiCl 水溶液の ND 実験による散乱因子  $Q S_m(Q)$  (Narten *et al.*, 文献 43) より)

二の成分として含んだ熔融塩的な性質をもって来る。10 mol 付近のピークの位置と幅とはこの状態を反映している。以上のことは、次に述べる動的構造とも見事に対応する。

### 3.2 濃厚電解質水溶液の動的構造

電解質水溶液の動的構造に関する研究は、Hertz (1973)<sup>34)</sup> の NMR, Walrafen (1973)<sup>47)</sup> のスペクトル的研究, Safford *et al.* (1969, 70)<sup>24, 48)</sup> の中性子散乱そして Burton や Mruzik (1976)<sup>9)</sup> の計算機実験による研究がある。中でも、中性子散乱は、水分子が電解質水溶液の“構造”を探ぐるセンサーとしての役割を荷っているから、溶媒である水を通した電解質水溶液の“構造”の研究にははなはだ都合である。ところが現在、電解質水溶液の中性子散乱のデータは Safford らによるものに限られている。また、Safford らは、自らの NQES データを Delayed Jump 型の跳躍拡散モデルで解析している。これは、水が small cluster であるとする著者らの見解に矛盾する。さらに彼らは、水和の構造をとり入れる点でも不十分である。従って、Safford らのデータが質・量的に優れている点を評価した上で、濃厚電解質水溶液の“構造”に関する知見を深めるために、水の small cluster 構造を基盤に、水和の構造を考慮して、Safford らのデータを新たに解析し直すことは意義がある。以下、その解析理論と結果について記述する。

i) **水和の構造モデル**: 液体の水は正四面体配位をとる star-pentamer 構造と自由な水分子との混合系であって、この“構造”は  $\sim 10^{-12}$  sec. 程度の寿命で生成・消滅を繰り返す。電解質水溶液では当然この“構造”はイオン電場の影響を受ける。この影響は、前述したように、水の cluster 構造に対する破壊効果とその電場によるイオンへの配向効果となってあらわれ、この両者のバランスが正水和・負水和を生む<sup>8, 49, 50)</sup>。濃厚水溶液では bulk の水は少く、水分子の大部分はイオンに配位している。この水分子は通常の近接水和の特性とイオン-イオン間相互作用の効果を反映する。従って、イオンに配位した水分子と bulk の水分子とを切り離し、後者の効果を二次的に見て、次式のように NQES 断面積を分離する

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{\text{obs}} = & x_+ \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{x_+} + y_+ \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{y_+} + \sum_i z_{i+} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{z_{i+}} \\ & + x_- \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{x_-} + y_- \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{y_-} + \sum_i z_{i-} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{z_{i-}} \\ & + \left\{ 1 - (x_+ + x_- + y_+ + y_- + \sum_i z_{i+} + \sum_i z_{i-}) \right\} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、測定される NQES 断面積を添字 obs で示し、 $x_{\pm}$ ,  $y_{\pm}$  および  $z_{i\pm}$  は次式で定義される。

$$x_{\pm} = \frac{C \cdot SN_{\pm}}{55.5}, \quad y_{\pm} = \frac{C \cdot NSCW_{\pm}}{55.5}, \quad z_{i\pm} = \frac{C \cdot NSB_{i\pm}}{55.5} \quad (2)$$

$SN_{\pm}$ ,  $NSCW_{\pm}$  および  $NSB_{i\pm}$  は、夫々、 $\pm$ イオンの最隣接位置にある溶媒和している配位数、溶媒和していない配位数およびその外側の領域で  $i$  種の状態にある水分子の数であり、 $C$  は mol 濃度である。

ii) **NQES 断面積**: (1) 式の計算に用いる NQES 断面積は、2.2 節で述べたように以下のものである。記号は文献 30) と同じである。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} b_{\text{inc}}^2 S_s(\mathbf{Q}, \omega) \quad (3)$$

散乱法則  $S_s(\mathbf{Q}, \omega)$  は次式で表わされる。

a) 単純拡散モデル;

$$S_s(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\hbar\pi} \frac{DQ^2}{\omega^2 + (DQ^2)^2}, \quad \Delta E = 2\hbar DQ^2 \quad (4a)$$

b) Random Jump モデル;

$$S_s(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\hbar\pi} \frac{f(\mathbf{Q})}{\omega^2 + [f(\mathbf{Q})]^2}, \quad f(\mathbf{Q}) = \frac{DQ^2}{1 + \tau_0 DQ^2}, \quad \Delta E = \frac{2\hbar DQ^2}{1 + \tau_0 DQ^2} \quad (4b)$$

iii) 濃厚電解質水溶液の水の自己拡散係数: (1)~(4)式を用いて Safford らの NQES データ<sup>24,48)</sup>を再解析した。共通アニオンの水溶液 (LiCl, NaCl, KCl, CsCl 水溶液) についての解析では、基準とする水の自己拡散係数  $D_w$  と  $\text{Cl}^-$  に配位した水の自己拡散係数  $D_{\text{Cl}^-}$  の値を確定すれば、他のカチオンに対する配位水の自己拡散係数  $D_{\text{ion}}$  が決められる。 $D_w$  の値は、常温で  $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ .<sup>32)</sup>,  $D_{\text{Cl}^-}$  は NMR の結果から  $2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ .<sup>34)</sup>とした。他の温度の値も同様に決めた。Krestov (1967)<sup>51)</sup>によれば、 $\text{Cl}^-$  の溶媒和水の負の水和から正の水和への移行温度は  $27 \pm 3^\circ\text{C}$  とされているが、著者が用いた値は傾向として正しく、第一近似として基準の値に用いてもよい。 $SN_{\pm}$ ,  $NSCW_{\pm}$  および  $NSB_{i\pm}$  の値は Hinton-Amis (1971)<sup>52)</sup> の論文から決めて用いた。以上から、各カチオンの配位水の物性値が決められ、その結果が表 2 にまとめられている。

表 2 水溶液の NQES 実験データから求めた各カチオンの配位水の物性値

	$D$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )			$\tau_0$ ( $10^{-12} \text{ s}$ )			$l$ ( $10^{-8} \text{ cm}$ )		
	1°C	25°C	50°C	1°C	25°C	50°C	1°C	25°C	50°C
$\text{H}_2\text{O}$	1.05	2.22	4.9	1.5	1.1	0.9	0.47	1.21	1.63
$\text{Cl}^-$	1.14	2.4	4.9	1.8	0.99	0.81	1.12	1.94	1.61
$\text{Li}^+$	0.75	1.29	2.0	5.0	4.15	3.0	1.5	1.79	1.9
$\text{Na}^+$	1.08	2.1	2.4	5.0	3.8	4.0	1.8	2.19	2.4
$\text{K}^+$	1.24	4.1	3.5	3.0	4.4	3.0	1.49	3.29	2.51
$\text{Cs}^+$	1.62	4.8	5.0	1.0	3.2	3.0	0.99	3.04	3.0

イオンの大きさと自己拡散係数: 図 4 は、表 2 からカチオンの配位水の  $D$  と  $D_w$  の差をカチオン半径  $R$  についてプロットしたものである。 $D - D_w > 0$  は負の水和、 $D - D_w < 0$  は正の水和に対応する。 $D - D_w = 0$  は水と同じと見なせる状態である。各温度で値は直線上にのっていて  $R$  の大きい方に負の水和、小さい方に正の水和の傾向をそれぞれ強めている。この傾向は、NMR およびイオン易動度の測定結果<sup>53)</sup>とも良く一致している。

$\text{Li}^+$  は小さいイオンであるから、水分子を強く束縛し、水分子とイオンは一体となって大きな運動体を構成し、全体としての運動が束縛されている。この濃度では bulk の水はきわめて少いから、 $D$  の値はこの全体として束縛された運動を反映している。これに対して、 $\text{Cs}^+$  は大きなイオンであるから、水を強く束縛することはなくイオン-水間相互作用は弱い。また、bulk の水は同じ濃度の  $\text{Li}^+$  の場合よりも少いから水-水間相互作用も弱い。さらにこうした大きなイオンの水溶液では、packing のイオンの間隙の体積は小さなイオンの場合よりも大きいから、水分子の実効的な intrinsic な部分モル体積の  $V_{\text{void}}$ <sup>54)</sup> が大きくなる。こうして、 $\text{Cs}^+$  の配位水は、bulk の水分子が受けるよりも弱い束縛を受け、且つ自由に動き得る領域が広い。 $D$  の値が大きくなるのはこうした状況を反映している。

さて、 $D - D_w = 0$  となる仮想的イオン半径  $r_0$  の大きさは、温度の上昇とともに大きくなっ

ている。これは温度上昇とともに水素結合の割合が減少し、平均的水分子間距離が増加して水分子のもつ intrinsic な部分モル体積が増加することに対応している。1個の水分子そのものの体積の増加はほとんどないから、所謂、 $V_{\text{void}}^{54}$  の増加があり、それだけ動き易くなり温度が上昇すると  $D_w$  の値も大きくなる。 $r_0$  の増大はこうした現象の反映である。このように、水は高温になるにつれ cluster 構造が減少・消滅して行くから、イオンへの配向効果が相対的に強まり、正の水和の傾向をとる。Li<sup>+</sup> の配位水は1°C で正の水和であるから、全ての温度で正の水和となる。Na<sup>+</sup> は1~25°C の間で、K<sup>+</sup> は25~50°C の間で負の水和から正の水和へ移行する。また、Cs<sup>+</sup> は50°C 迄では負の水和状態にある。このことは Krestov らによって求められている負の水和から正の水和への移行温度が、Na<sup>+</sup> と Cs<sup>+</sup> について、夫々、 $11 \pm 3$  と  $89 \pm 3^\circ\text{C}$  である<sup>51)</sup> ことに合致している。図4の直線の勾配が、1~25°C で急になり、25~50°C では変化が小さいのは、カチオン-水間相互作用の効果が相対的であるが、温度の上昇に対して異っていることを示す。即ち、25°C 迄は、負の水和と正の水和をするイオンについてはそれぞれの作用を強めるが、50°C になるといずれも正の水和を強めることを示している。この要因は水の“構造”の温度特性にある。

**濃度変化と自己拡散係数：**イオンの濃度は、電解質水溶液の液体構造に強く影響する。図5に1°C の場合のカチオンの配位水の  $D$  の値をイオン濃度に対してプロットしてある。結果は、濃度が高くなるにつれ、bulk の水が少くなり水-水間相互作用が減り、一方、水-イオン間相互作用とイオン-イオン間相互作用が強まる傾向を示している。Li<sup>+</sup> に関しては、3.1節で述べた静的構造に支えられた動的特性を示している。即ち、 $\sim 6$  mol を越すと  $D$  の値が飽和値に近づくことは、図3の第一ピークの幅の減少と見事に対応している。10 mol 付近で  $D$  の値が飽和するのは、こうした現象がさらに進んで、最終的に Li<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> の熔融塩的状态の中を水分子が移動する運動に対応している。Li<sup>+</sup> の束縛は強いから  $D$  の値は小さい値に落ち着く。これと対照的

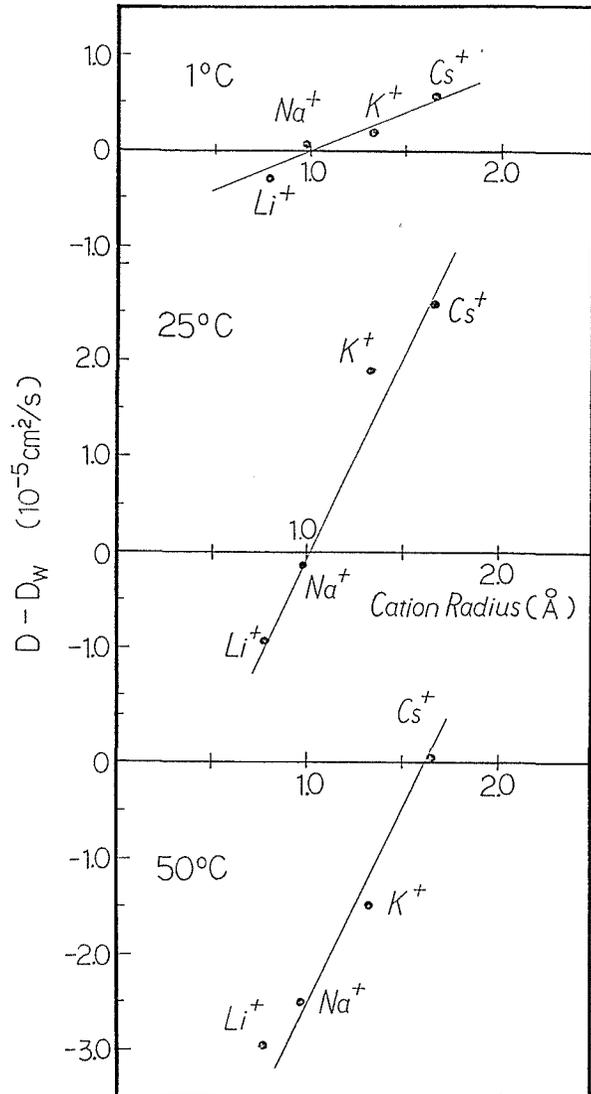


図4 カチオンの配位水と bulk の水の自己拡散係数  $D - D_w$  ( $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$ ) のカチオン半径  $R$  ( $\text{\AA}$ ) に対する特性

に,  $\text{Cs}^+$  の場合, 濃度の増加とともに  $D$  の値が増大している。 $\text{Cs}^+$  は大きなイオンであるから, 水の cluster を破壊する効果が強いが水を強く束縛することはないから,  $\sim 5$  mol 迄は  $D$  の値が増加する。しかし, さらに濃度が高くなるとイオンに配位する水分子の数は少くなり, 水分子は  $\text{Cs}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の格子の中を移動する  $D$  の値になる。大きなイオンでは水はより自由な状態に近くなっているから,  $D$  の値は大きな値で飽和する。10 mol を越えて濃度が高くなると  $\text{Cs}^+$  と  $\text{Cl}^-$  はより強固な格子を組むから, 当然水の運動は阻止され  $D$  の値は小さくなると考えられるが, 図5に示した濃度ではこの傾向はまだ表われていない。

#### 4. おわりに

水は large cluster である ice-lattice 構造をとると見るのがごく最近迄の一般の見解であった。現在でも, Karnicky-Pings (1976)<sup>55)</sup> や Luck (1976)<sup>56)</sup> は, large cluster の立場をとっている。例えば, 後者では, 室温で約 700 個の水分子の集合を考えている。しかし, 水の cluster は

small cluster と見るのが今日の趨勢である。Narten (1972)<sup>18)</sup> は自から small cluster である “near-neighbor モデル” を提案するに至っているし, Rahman-Stillinger (1973)<sup>7)</sup> の MD 法, Lentz-Hagler-Scheraga (1974)<sup>3)</sup> および Arakawa ら (1976, 77)<sup>8,4)</sup> による理論, Hendricks ら (1974)<sup>57)</sup> の間接的ではあるが X 線小角散乱の結果, Tempelhoff (1976)<sup>58)</sup> の中性子非弾性散乱, そして著者ら (1977)<sup>19)</sup> の ND 解析によって, small cluster とする立場が確立されて来ている。今日, 液体の水の “構造” に関する膨大な結果の集積に対してこの small cluster の立場から総括され, 大きく統一して行く展望が開られている。

電解質水溶液では, 1 mol 以上の濃度は濃厚電解質水溶液としての取り扱いが必要であり, 本論文で扱った方法は, この方面での有意な展開の一例を示した。特に, 濃厚電解質水溶液といっても,  $\text{LiCl}$  と  $\text{CsCl}$  とでは同じ濃度でもその “構造” は本質的に異り, イオンの種類, 濃度によって形成される水溶液の “構造” は個有の特質をもつことを示した。濃厚電解質水溶液に関しては, 以上の知見の上に研究を進めることが重要である。

本稿を終るに当たって, 懇篤な指導助言を賜った荒川 泓博士 (北海道大学応用電気研究所助教授) に, つつしんで感謝の意を表す。また, 直接的・間接的に助言啓発を下された中川鶴太郎博士 (北海道大学理学部教授) と上平 恒博士 (繊維高分子材料研究所室長) に厚く感謝の意

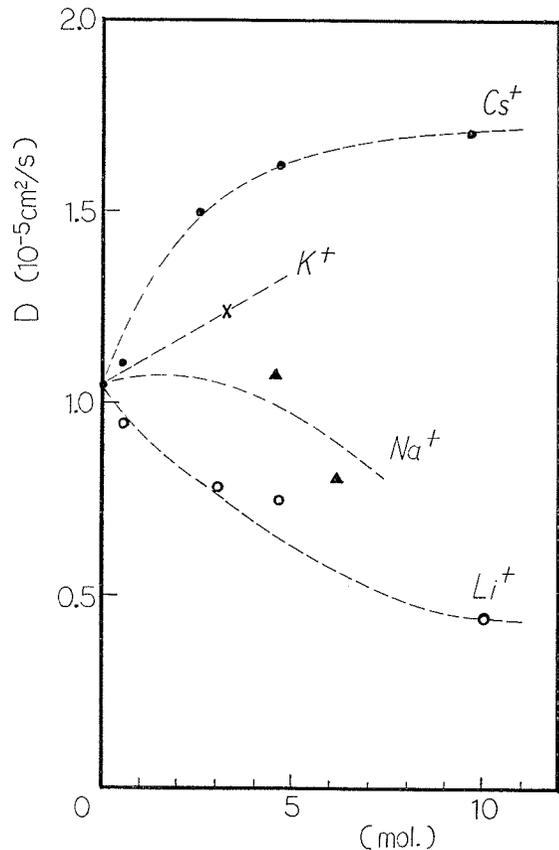


図5 カチオンの配位水の自己拡散係数  $D$  ( $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) のイオン濃度  $C$  (mol) に対する特性

を表する。さらに、貴重な時間をさいて議論して下さった荒川研究室の平田文男博士に、心から感謝する。

#### 参 考 文 献

- 1) 日本化学会編：“イオンと溶媒”，化学総説 No. 11 (1976).
- 2) G. Némethy, H. A. Scheraga: *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382; 3401 (1962); *J. Phys. Chem.*, **66**, 1733 (1962); **67**, 2888 (1963).
- 3) A. T. Hagler, H. A. Scheraga G. Némethy: *J. Phys. Chem.*, **76**, 3229 (1972); R. Lentz, A. T. Hagler, H. A. Scheraga: *ibid.*, **78**, 1531 (1974).
- 4) K. Arakawa, K. Tokiwano, K. Kojima: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 65 (1977).
- 5) P. Debye, E. Hückel: *Physik. Z.*, **24**, 185 (1923); R. H. Fowler, E. A. Guggenheim: “Statistical Thermodynamics”, Cambridge, London, 1939; J. E. Mayer: *J. Chem. Phys.*, **18**, 1426 (1950); W. G. McMillan, J. E. Mayer: *ibid.*, **13**, 276 (1945).
- 6) P. Debye, E. Hückel: *Physik. Z.*, **24**, 305 (1923); L. Onsager: *ibid.*, **28**, 277 (1927).
- 7) A. Rahman, F. H. Stillinger: *J. Chem. Phys.*, **55**, 3336 (1971); *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**: **24**, 7943 (1973); F. H. Stillinger, A. Rahman: *J. Chem. Phys.*, **57**, 1281 (1972); *ibid.*, **60**, 1545 (1974); *ibid.*, **61**, 4973 (1974); A. Rahman, F. H. Stillinger, H. L. Lemberg: *J. Chem. Phys.*, **63**, 5223 (1975).
- 8) 荒川 泓: 文献1), 第3章.
- 9) C. L. Briant, J. J. Burton: *J. Chem. Phys.*, **60**, 2849 (1974); *ibid.*, **64**, 2888 (1976); M. R. Mruzik, F. F. Abraham, D. E. Schreiber, G. M. Pound: *ibid.*, **64**, 481 (1976).
- 10) J. D. Bernal, R. H. Fowler: *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).
- 11) F. H. Stillinger, A. Rahman: “Molecular Motions in Liquids”, D. Reided Publishing Company (1973), p. 479.
- 12) 菊池真一監修, 鈴木 伸訳, R. W. Gurney: “イオン溶液論”, 産業図書 (1953); H. S. Frank: “Chemical Physics of Ionic Solutions” (ed. B. E. Conway, R. G.), Barradas, John Wiley & Sons, INC., New York (1964), Chapt. 4.
- 13) J. Morgan, B. E. Warren: *J. Chem. Phys.*, **6**, 666 (1938).
- 14) A. H. Narten, M. D. Danford, H. A. Levy: *Discuss. Faraday Soc.*, **43**, 97 (1967).
- 15) B. N. Brockhouse: *Nuovo Cimento Suppl.*, **9**, 45 (1958).
- 16) T. Springer, C. Hofmeyer, S. Kornblicher, H. D. Lemmel: *Proc. Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy 3rd, Geneva (1964)*, vol. 2, p. 351.
- 17) D. I. Page, J. G. Powles: *Mol. Phys.*, **21**, 901 (1971); J. G. Powles: *Advances in Physics*, **21**, 1 (1973).
- 18) A. H. Narten: *J. Chem. Phys.*, **56**, 5681 (1972).
- 19) N. Ohtomo, K. Arakawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1977), 投稿中.
- 20) D. J. Hughes, H. Palevsky, W. Kley, E. Tunkelo: *Phys. Rev.*, **116**, 872 (1962).
- 21) M. Sakamoto, B. N. Brockhouse, P. G. Johnson, N. K. Pope: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**, Suppl. BII, 370 (1962).
- 22) H. H. Stiller, H. R. Danner: “Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids” (Proc. Symp. Vienna, 1960), IAEA, Vienna (1961), p. 363.
- 23) K-E. Larsson, U. Dahlborg: *Physica*, **30**, 1561 (1964).
- 24) G. J. Safford, P. S. Leung, A. W. Naumann, P. C. Schaffer: *J. Chem. Phys.*, **50**, 4444 (1969).
- 25) F. Franks, J. Ravenhill, P. A. Egelstaff, D. I. Page.: *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A**, **319**, 189 (1970).
- 26) G. H. Vineyard: *Phys. Rev.*, **110**, 999 (1958).
- 27) K. S. Singwi, A. Sjölander: *Phys. Rev.*, **119**, 863 (1960).
- 28) A. Rahman, K. S. Singwi, A. Sjölander: *Phys. Rev.*, **126**, 997 (1962).
- 29) V. S. Oskotskii: *Soviet Physics—Solid State*, **5**, 789 (1963).
- 30) 広池和夫, 守田 徹訳, P. A. Egelstaff: “液体論入門”, 吉岡書店 (1971), 第10章.

- 31) K-E. Larsson L. Bergstedt: *Phys. Rev.*, **151**, 117 (1966); *ibid.*, **151**, 126 (1966); *ibid.*, **167**, 171 (1968); *Phys. Rev. A.* **3**, 1006 (1971).
- 32) 関 集三, 松尾隆祐訳, D. Eisenberg, W. Kauzmann: “水の構造と物性”, みすず書房 (1974), p. 223.
- 33) P. A. Egelstaff: 文献 30, 第 11 章.
- 34) J. B. Hasted: “Water—A Comprehensive Treatise” (ed., F. Franks), Plenum Press, New York 1972–1975, Vol. 1, chapt 7; H. G. Hertz: *ibid.*, Vol. 3, chapt. 7.
- 35) W. M. Slie, R. A. Danfor, T. A. Litovitz: *J. Chem. Phys.*, **44**, 3712 (1966).
- 36) Van J. A. Prins: *Z. S. T. Phys.*, **56**, 617 (1929); *J. Chem. Phys.*, **3**, 72 (1935).
- 37) G. W. Stewart: *J. Chem. Phys.*, **7**, 869 (1939).
- 38) G. W. Brady, J. T. Krause: *J. Chem. Phys.*, **27**, 304 (1957); G. W. Brady: *J. Chem. Phys.*, **28**, 464 (1958).
- 39) R. F. Kruh: *Chem. Rev.*, **62**, 319 (1962); R. M. Lawrence, R. F. Kruh: *J. Chem. Phys.*, **47**, 4758 (1967).
- 40) W. Bol, G. J. A. Gerrits, C. L. van P. van Eck: *J. Appl. Cryst.*, **3**, 486 (1970).
- 41) G. Licheri, G. Piccaluga, G. Pinna: *Chem. Phys. Letters*, **12**, 425 (1971); *J. Appl. Cryst.*, **6**, 392 (1973); J. N. Albright: *J. Chem. Phys.*, **56**, 3783 (1972).
- 42) A. H. Narten: *J. Chem. Phys.*, **49**, 1692 (1968); *ibid.*, **74**, 765 (1970).
- 43) A. H. Narten, F. Vaslow, H. A. Levy: *J. Chem. Phys.*, **58**, 5017 (1973).
- 44) G. Licheri, G. Piccaluga, G. Pinna: *Chem. Phys. Letters*, **35**, 119 (1975); *J. Chem. Phys.*, **63**, 4412 (1975); *ibid.*, **64**, 2437 (1976).
- 45) J. E. Enderby, W. S. Howells, R. A. Howe: *Chem. Phys. Letters*, **21**, 109 (1973).
- 46) A. K. Soper, G. W. Neilson, J. E. Enderby, R. A. Howe: *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**, 1973 (1977); *ibid.*, **10**, 1803 (1977).
- 47) G. E. Walrafen: *Chem. Phys.*, **36**, 1035 (1962); *ibid.*, **40**, 3249 (1964); *ibid.*, **44**, 1546 (1966); T. H. Lilley: 文献 34, Vol. 3, chapt. 6; R. E. Verrall: 文献 34, Vol. 3, chapt. 5.
- 48) P. S. Leung, G. J. Safford: *J. Chem. Phys.*, **74**, 3696 (1970).
- 49) 上平 恒訳, O. Ya. Samoilov: “イオンの水和”, 地人書館 (1967); O. Ya. Samoilov: *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 141 (1957); H. S. Frank, W. Y. Wen: *Discuss. Faraday Soc.*, **44**, 133 (1957); J. O'M. Bockris, P. P. Saluja: *J. Phys. Chem.*, **76**, 2298, 2140 (1972).
- 50) 上平 恒: “「水溶液における溶媒の液体構造の役割と溶質・溶質間および溶質・溶媒間の相互作用に関する研究」” シンポジウム, 名古屋 (1975).
- 51) G. A. Krestov, V. K. Abrocimov: *Zhur. Strukt. Khim.*, **8**, 822 (1967).
- 52) J. F. Hinton, E. S. Amis: *Chem. Rev.*, **71**, 627 (1971).
- 53) 上平 恒: “水及び水溶液の物理化学・生物物理化学” 講義, 北海道大学理学部 (1976); R. L. Kay, G. P. Cunningham, D. F. Evans: “Hydrogen-Bonded Solvent Systems” (ed., A. K. Covington, P. Jones), (1968), p. 249.
- 54) J. Millero: “Water and Aqueous Solutions” (ed., R. A. Horne), John Wiley & Sons, Inc., New York (1972), p. 519; F. Hirata, K. Arakawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3367 (1973).
- 55) J. F. Karnicky, C. J. Pings: *Adv. Chem. Phys.*, **34**, 157 (1976).
- 56) W. A. P. Luck: *Topics in Current Chemistry*, **64**, 113 (1976).
- 57) R. W. Hendricks, P. G. Mardon, L. B. Shaffer: *J. Chem. Phys.*, **61**, 319 (1974).
- 58) Von Tempelhoff: *Z. Phys. Chemie., Leipzig*, **257**, 49 (1976).