学位論文題名

Studies on Structures of Liquid Water and Aqueous
Ionic Solutions by Neutron Scattering

(中性子散乱による水と水溶液の構造に関する研究)

学位論文内容の要旨

水・水溶液系の液体構造に関する知識は、この1世紀にわたって、超音波測定、赤外線・ラマン散乱やX線・電子線・中性子線回折などの分光学的手段、NMR法などの各種実験手段および液体の統計力学的理論(液体論)の展開や計算機実験を通して、膨大な量として集積されるに至っている。しかしながら、液体中の水分子の水素結合構造や水溶液の最近接水和構造といった最も基本的な構造については極めて不十分な知見しか得られていない。こうした水・水溶液の基本構造を明らかにするには、水・水溶液中の水分子の配置即ち水素位置の同定が必須であるが、中性子回折法はこの問題を解決する実験手段として最適である。そこで、本研究は、中性子回折実験によって高精度の構造因子(Structure Factor)を求め、その解析を通して、水の液体構造および水溶液の水和構造を決定することを目的として行った。このためには、含水素分子性液体の中性子回折実験と解析理論の両面における進歩が不可欠であった。以上の本研究の背景と意義、目的については、第1章に述べた。

第2章では、実験方法の本研究によって前進した内容について述べた。実験については、北海道大学工学部に設置されている電子線型加速器(LINAC)によって発生するパルス状中性子を用いて、飛行時間(TOF)法によるLINAC-TOF中性子回折実験を行った。含水素分子性液体に適用可能な実験装置と実験手続きの開発およびデータ処理手続きの構築を行った。一連の研究を通して、これらの装置や解析手続きが、水の液体構造や水溶液水和構造などの含水素分子性液体の構造の研究に極めて有用であることを明らかにした。

第3章では、本研究によってもたらされた理論面の進歩について述べた。含水素分子性液体、特に水や水溶液のような会合性分子性液体の液体構造の研究を実行するためには、液体構造解析の一般的理論の構築が要求される。従来の理論研究の中で明らかにな

っている最重要課題は、「分子の位置とその相互の配向に依存する分子間相互作用を、構造因子の計算に正しく包含するにはどうすればよいのか」ということである。これについては、Egelstaff-Page-Powles (1971) が一般理論表現を与えたが、彼らの理論表現では水のような会合性の強い液体の構造因子を説明することは出来なかった。これに対して、本研究では、会合性液体を種々の大きさからなる分子クラスターの集合体と見なすことによって、会合性液体の構造モデルに立脚した構造因子の一般的理論表現を与えることに成功しこの課題を解決した。

第4章では、液体の水の中性子回折実験と解析結果について述べた。液体の水の構造を解明するために、液体の水の中性子回折実験を15°Cから95°Cの温度範囲で行ない高精度の構造因子データを得た。常温の結果はこれまでのものと基本的に一致することが確認された。著者らが得た温度変化データについても、その後の英国のグループとフランスGrenobleグループとの共同研究で得られたデータと良く一致することが確認されている。こうして、中性子回折の実験データについては、液体の水の構造解析に十分用いることができる水準になっていることを明らかにした。

得られた構造因子データについて、著者らが考案した新しい解析理論を適用することによって理論解析を実行した。その結果、構造因子と計算結果との優れた一致に加え、水の構造モデルに対して非常に敏感な情報を提供する部分構造因子の定量的解明がなされ、5量体(ペンタマー)と単分子(モノマー)の混合体モデルが、室温から沸点近くまでの温度範囲で、液体の水の基本的構造モデルとして適切なものであることが判明した。

第5章では、水溶液系の中性回折実験と解析結果について述べた。水溶液の水和構造については、これまでの研究では、かなりの濃厚溶液について行なわれてきた。しかし、水和の基本構造の解明に対しては、できるだけ希薄な水溶液における研究が要求される。そこで本研究では、1モル濃度のアルカリ塩水溶液(LiCl, NaCl, KCl, CsCl)と塩化水素酸および臭化水素酸(DCl, DBr)水溶液について、TOF中性子回折実験を行ない構造因子データを得た。理論解析には、差し引き法と名付けた新しい解析法を用いた。この差し引き法は、著者らが考案した分子クラスターからなる液体系に対する一般的解析理論に基づく解析法である。この差し引き法を用いて解析を行うことによって、イオンの周りの水和構造(イオンの周りの水分子の配向, 配位数, 平均のイオン-酸素原子距離など)を決定することに成功した。

第6章では、本研究で得られた成果をまとめた。成果としては、第1に、含水素分子性液体のLINAC-TOF中性子回折実験法を確立したこと、第2に、会合性分子性液体の液体構造解析の一般的理論の構築を行ったこと、第3に、室温から沸点近くまでの温度

範囲の水の液体構造の基本的構造モデルとして、5量体と単分子の混合体モデルが適切であることを明かにしたこと、第4に、1モル濃度の電解質水溶液について、イオンの周りの水和構造を決定することに成功したこと、が上げられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 鬼 柳 善 明

副 査 教 授 大 橋 弘 士

副 査 教 授 澤 村 貞 史

副 査 教 授 三 沢 正 勝 (新潟大学大学院自然科学研究科)

学位論文題名

Studies on Structures of Liquid Water and Aqueous Ionic Solutions by Neutron Scattering

(中性子散乱による水と水溶液の構造に関する研究)

水および水溶液の構造解明は、生命活動とも関係する非常に重要な研究課題である。このような含水素系の構造解析に対しては、中性子が最も良いことが知られている。そのための中性子源として、従来、原子炉が使われてきた。しかし、近年は加速器パルス中性子源が使われるようになってきている。原子炉よりも高いエネルギーの中性を容易に利用できるため、より広範囲の運動量変化のデータ（空間情報）を得ることが可能となるという利点がある。

本研究は、電子加速器を中性子源とした含水素分子性液体測定用の中性子回折装置を製作し、水および水溶液に対して回折実験を行い、構造に関して知見を得た先駆的研究である。得られた結論は以下のように要約される。

- ① 含水素分子性液体に対して適用可能な中性子回折実験装置の製作、測定およびデータ処理手続きに関する開発を行った。
- ② 会合性液体の構造解析を行うために必要な理論を構築した。ここでは、会合性液体を種々の大きさからなる分子クラスターの集合体とみなし、それらの相関をとるという手法をとり入れることで、構造因子の一般的理論表現を与えることを可能とした。
- ③ 15°Cから 95°Cまでの水について中性子回折データを高精度で得た。実験で得られた構造因子に対して、分子クラスターモデルによる理論解析を行い、5量体（ペンタマー）と単分子（モノマー）の混合体モデルが、測定温度範囲において、構造因子の特徴を非常に良く再現することを明らかにした。
- ④ アルカリ塩水溶液 (LiCl, NaCl, KCl, CsCl) と塩化水素酸および臭化水素酸水溶液について回折実験を行った。このデータを、新しく考案した差し引き法を用いて解析することによって、イオン周囲における配位数などの水和構造を決定することに成功した。

以上要するに、著者は含水素分子性液体用加速器中性子回折手法を確立するとともに、水および水溶液の構造解析に関して、実験および理論の両面からアプローチを行い、その構造に新知見を得たものであり、放射線応用工学の発展に寄与すること大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。