

目 次

まえがき i

I 総 論

1 総 論 大瀧仁志...3

- 1 溶液化学に関する歴史的展望 3
2 日本における溶液化学の発展 6
3 溶液化学における分子論的考察 9
文 献 11

II 液体および溶液の構造論的考察

2 水および液体の構造と物性 山口敏男...15

- 1 水および有機液体の構造 15
1.1 回折法による液体構造研究の進歩 15
1.2 水の構造 16
水の分子内構造 17 / 常温・常圧下での水の構造 17 / 過冷却下の水の構造 17 / 高温における水の構造 18 / 高圧下の水の構造 18 / 三重点や臨界
点近傍の水の構造 20
1.3 アルコールの構造 22
1.4 アミド系液体の構造 24
1.5 非プロトン性極性溶媒の構造 24
1.6 無極性液体の構造 26
文 献 28

3 水和イオンの構造 横山晴彦...30

- 1 陽イオンの水和構造 31
1.1 第1水和殻のイオン-水分子間距離と配位数 31
1価陽イオン 31 / 2価陽イオン 33 / 3価陽イオン 34
1.2 イオン半径 34
1.3 イオン-水分子間距離と配位数の相関 34
1.4 配位数変化と部分モル体積変化の相関 37
1.5 第1水和殻の秩序と水分子の配向状態 37
1.6 第2水和殻の水分子 39
1.7 第2水和殻の陰イオン 41
2 陰イオンの水和構造 41
2.1 ハロゲン化物イオン 42
2.2 オキソ酸イオン 43
文 献 44

4 溶液中の錯体の構造と反応 小堤和彦...47

- 1 水溶液中の錯体の構造と反応 48
1.1 ハロゲン錯体 48
1.2 チオシアナト錯体 48
1.3 アンミン錯体 49
1.4 キレート錯体 50
1.5 環状配位子錯体 52
1.6 その他の錯体 53
2 非水溶媒中の錯体の構造と反応 54
2.1 溶媒和金属イオンの構造 54
2.2 ハロゲン錯体 57
2.3 チオシアナト錯体 58
文 献 60

5	2成分混合液体の構造と物性——溶液の混合状態……………	西川恵子…63
1	揺らぎを表す物理量 64	3 部分構造の空間的広がり 67
1.1	密度揺らぎと濃度揺らぎ 64	4 解析例(アルコール水溶液の混合状態) 69
1.2	Kirkwood-Buff のパラメーター 61	文 献 71
2	揺らぎを求める実験 65	
6	体積変化からみた疎水性相互作用 ……………	谷口吉弘…73
1	Kauzmann モデルに基づく疎水性相互作用—炭化水素の水への移行に伴う熱力学諸量 73	4 高圧下における芳香族炭化水素の水への溶解度 76
2	Ben-Naim モデルに基づく疎水性相互作用 74	5 部分モル体積と圧縮率 77
3	剛体球液体の統計論理(SPT) 75	6 疎水性水和水の圧縮率 79
		文 献 81
III 液体・溶液中の分子の動的挙動		
7	水分子のダイナミックス ……………	中原 勝…85
1	水の分子構造と液体構造の特徴 86	5.1 理 論 92
2	水分子のダイナミックスの時間・空間スケールの気相と液相の比較 87	5.2 実験値と解釈 95
3	水の動的構造の時間スケール 89	6 水分子の回転拡散(回転相関時間) 97
4	シミュレーションから得られる水の動的構造 91	6.1 理 論 97
5	水分子の並進拡散(自己拡散係数) 92	6.2 実験値と解釈 98
		文 献 99
8	液体・溶液中の分子運動——分子の振動・回転を通じて液体をみる …井川駿一…100	
1	分子運動をどう把握するか 100	2.4 偏光解消レーラー散乱 105
1.1	回転緩和 100	2.5 時間分解分光法 106
1.2	振動位相緩和 102	3 分子運動をどう理解するか 107
2	分子運動を測定するには 103	3.1 再配向緩和 107
2.1	赤外吸収バンド 103	3.2 振動位相緩和 109
2.2	遠赤外吸収バンド 104	文 献 110
2.3	ラマン散乱バンド 104	
9	イオン性融体の構造と動的挙動 ……………	岡崎 進、岡田 勲…111
1	イオン性融体における相互作用の特徴 111	3 多原子イオンの振動・回転緩和 118
2	アルカリハライドの構造と並進の動力学 113	文 献 122

- 10 電解質溶液の動的性質——イオン、溶媒分子の回転運動** ……益田祐一…124
- 1 回転相関時間と種々の分光法 124
- 2 イオンの回転運動 127
- 3 電解質溶液における溶媒の運動 130
- 文献 133
- 11 溶媒中のイオンの輸送過程** ……富永敏弘…135
- 1 無限希釈におけるイオンの易動度と分子の拡散係数 135
- 2 有限濃度での輸送係数, 速度相関係数とイオン間相互作用 138
- 3 イオン性ミセル溶液系の拡散係数 139
- 4 蛍光消光反応と拡散過程 141
- 文献 142

IV 液体および溶液の理論と計算機実験

- 12 液体・溶液の理論——相互作用点モデルに基づく溶媒和の取扱い** ……平田文男…147
- 1 分子性液体の積分方程式理論 148
- 1.1 分子性液体の相互作用点モデル 148
- 1.2 局所密度場と相関関係 148
- 1.3 RISM (SSOZ) 方程式 149
- 1.4 極性液体への RISM 理論の拡張 151
- 2 拡張 RISM 理論の分子性液体への適用 152
- 2.1 水の構造因子と熱力学的性質 152
- 2.2 イオンの溶媒和と自由エネルギー 154
- 2.3 水中のイオン間相互作用 156
- 3 量子体系の溶媒和 158
- 3.1 経路積分法による水和電子の取扱い 158
- 3.2 溶媒和分子の電子状態 161
- 文献 163
- 13 計算機実験——分子動力学法とモンテ・カルロ法** ……岡崎 進…166
- 1 量子系への展開 167
- 1.1 経路積分法 167
- 1.2 量子動力学シミュレーション 169
- 1.3 多体相互作用系 172
- 2 溶液内化学反応系への展開 173
- 2.1 古典的反応トラジェクトリー 174
- 2.2. 溶媒の量子効果を含めた化学反応速度定数 176
- 3 界面・不均一系への展開 179
- 文献 181
- 14 計算機実験法の利点と欠点** ……大瀧仁志…183
- 1 シミュレーション法の利点 183
- 2 シミュレーション法の欠点 184

V 気相クラスターとバルク溶液

- 15 溶媒和型クラスター** ……梶本興亜…189
- 1 極低温溶媒和型クラスターの生成 189
- 2 溶媒和型クラスターの構造 190
- 2.1 小さなクラスターの構造 191
- 2.2 大きなクラスターの構造 193
- 2.3 クラスターイオンとマジック数 194
- 3 溶媒和型クラスターの性質 195
- 3.1 スペクトルシフト 195
- 3.2 イオン化ポテンシャル 196
- 4 溶媒和型クラスターの反応 196
- 4.1 光分解反応—溶媒和効果 196
- 4.2 プロトン移動反応 197
- 4.3 電子移動反応 198
- 5 溶媒和型クラスターと溶媒中の溶媒和分子 198
- 文献 199

16 溶液モデルとしての2成分クラスター	西 信之	201
1 気相クラスターと液相クラスター	201	
2 液体中のクラスターと自由分子	201	
3 溶液内の会合体を分離する	202	
4 液体の質量スペクトルの定量的解析	203	
5 水和クラスターの安定度定数と会合平衡	204	
6 アルキルカルボン酸の疎水性水和と疎水性相互作用	205	
7 エタノール・水混合系での会合構造の発生	207	
8 エタノール・水混合系クラスターの構造モデル	209	
文献	212	
17 気相クラスターとバルク溶液との関係	大瀧仁志	213
1 イオン-水分子の相互作用のエネルギー	213	
2 イオンの水和圏における水分子の配向	215	
3 $C_nH_{2n+1}COOH$ の酸性度	215	
文献	216	

VI 溶液化学の展望

18 溶液化学の展望	野村浩康	219
-------------------------	------	-----

MOLECULAR PICTURES OF SOLUTIONS : ABSTRACTS	225
---	-----

著者紹介 144, 232