

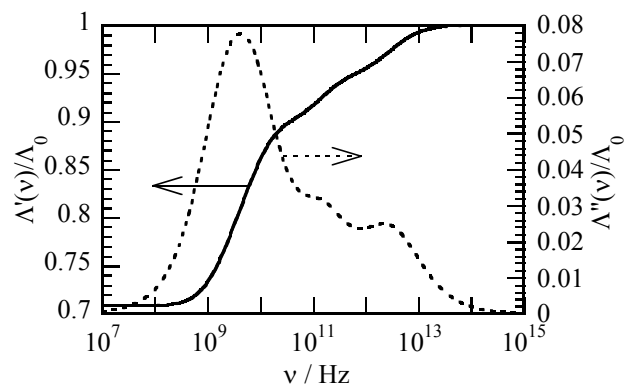
【はじめに】 電解質溶液の電気伝導度は、電気化学において最も重要な物性の一つである。低濃度溶液における極限則は古くから知られており、Debye, Onsager, Falkenhagen らにより、イオン雰囲気緩和の効果として理論的解析が行われている。一方、多価電解質水溶液や、非水溶媒系の電解質溶液では、電気伝導度は複雑な挙動をすることが知られており、これまで ion pair や triplet ion と呼ばれる会合体の形成で説明されてきた。しかし、イオン雰囲気と会合体形成の効果を一元的に扱うことができる理論は、我々の知る限りでは未だ存在していない。

我々はこれまで、射影演算子法を用いて、電解質溶液の超音波吸収を、イオン間の二体分布の圧力変動に対する応答から計算する理論的研究を行ってきた。本理論はモード結合理論の自然な拡張であるため、長距離・連続的なイオン雰囲気緩和の効果を描述することができる。一方本理論は、活性化過程を伴う接触イオン対の解離反応も記述していることが明らかとなった。そこで本研究では、上記の理論を電場に対する電解質溶液の応答に拡張し、周波数依存の電気伝導度の理論計算を試みた。

【理論】 イオンの流れに対する一般化 Langevin 方程式(GLE)から、イオンの流れに働く摩擦力は、イオンの流れに働く揺動力の時間相関関数で与えられる。本理論では、モード結合理論と同様に、この揺動力をイオンの二体分布に射影することで、一般化された摩擦係数である記憶関数を評価する。しかし、モード結合理論では、イオンの二体分布の時間発展を一体分布の時間発展の積で記述するのに対し、本理論では、イオンの二体分布に対する GLE を構築し、二体分布の時間発展を露に考慮することで、「イオン対」のダイナミクスを記述する。理論の詳細に関しては、当日発表する。

【モデル・数値計算】 常温、常圧、170mM(2wt%)の硫酸マグネシウム水溶液を模したモデル系を対象として、数値計算を行った。水には SPC/E モデル、マグネシウムイオンには Åqvist らのモデルを用い、硫酸イオンは、イオン直径を 4.64Å とし、その他はマグネシウムイオンと同じパラメータを用いた。イオン間の平衡相関関数は、DRISM/HNC 積分方程式理論を用いて計算した。イオンの価数が2価の場合には、積分方程式の収束解を得ることができなかつたので、価数を1.5価に減少させた系で計算を行った。溶媒の誘電率、および、無限希釈極限でのイオンの自己拡散係数には、実験値を用いた。

【結果】 周波数依存の複素モル電気伝導率  $\Lambda(\nu) \equiv \Lambda'(\nu) - i\Lambda''(\nu)$  を、周波数  $\nu$  の関数としてプロットしたものを図に示す。ここで、 $\Lambda_0$  は無限希釈極限におけるモル電気伝導率である。1GHz~10GHz にかけて、大きな周波数分散があるのが見て取れる。実験的にも、Buchner らによって硫酸マグネシウム水溶液の誘電緩和スペクトルが測定され、溶媒の緩和に加えて、1GHz~10GHz にイオン対に起因すると帰属されている緩和が観測されており、我々の今回の計算結果と矛盾しない。また、同じモデル系で計算した超音波吸収スペクトルと比較すると、超音波吸収にのみ見られる接触イオン対の解離・形成過程を除いては、電気伝導度と超音波吸収で同じ周波数帯域に緩和が観測された。当日の発表では、個々の緩和の帰属、モード結合理論との比較、および、接触イオン対の解離に要する活性化エネルギーの効果について検討した結果についても発表する。



図：モデル電解質溶液の周波数依存の複素モル電気伝導率