

電気伝導度の空間分割によるイオン対ダイナミクスの研究

(京都大学化学研究所) TU Kai-Ming、○松林 伸幸

Spatial-decomposition approach to ion-pair dynamics relevant to electric conductivity

(Inst. Chem. Res., Kyoto U.) Kai-Ming TU, ○Nobuyuki MATUBAYASI

1. 緒言

イオン種の輸送・ダイナミクスを全原子レベルで明らかにすることは、電池電解液の理解と開発にとって必須の要件である。特に、中高濃度の塩溶液系には、イオン会合体がある寿命をもって生成消滅する。本研究の目的は、イオン会合状態の寿命を、実験で観測される電気伝導度に即した形で解析する枠組みを構成することである。

従来、中高濃度条件での塩挙動の理解には、dimer, trimer ... の生成定数や輸送係数をパラメータとする手法が用いられてきた。無限希釈条件からの摂動展開と見なすことができる。これに対して、近年の分子動力学 (MD) シミュレーションの発達により、中高濃度条件の塩溶液を、「あるがまま」に取り扱うことが可能になっている。MD シミュレーションと統計力学理論の融合により、電気伝導度を解析する。濃厚塩溶液には、イオン会合体が transient に存在するが、それらの生成消滅を記述する時空間相関関数を、電気伝導度に即した形で導入する。

2. 定式化と計算

線形応答理論に基づいて、電気伝導度の表式を、1 体運動と 2 体相関運動へ分割した。1 体運動項は、拡散係数で決定され、Nernst-Einstein 式の形を持つ。2 体運動項については、時間相関関数の空間分割を定式化した。これは、イオン会合の静的描像と、電気伝導度に即した動的描像 (イオン対寿命) を統合的に解析するためである。イオン種 I と K の 2 体運動の電気伝導度への寄与を σ_{IK} とする。 IK 間の分布関数 (動径分布関数と関連) を $\rho_{IK}(\mathbf{r})$ とし、時間 0 で距離 (配置) \mathbf{r} にある IK ペアの伝導度への寄与を $\sigma_{IK}(\mathbf{r})$ と定義すると、

$$\sigma_{IK} = \int d\mathbf{r} \rho_{IK}(\mathbf{r}) \sigma_{IK}(\mathbf{r})$$

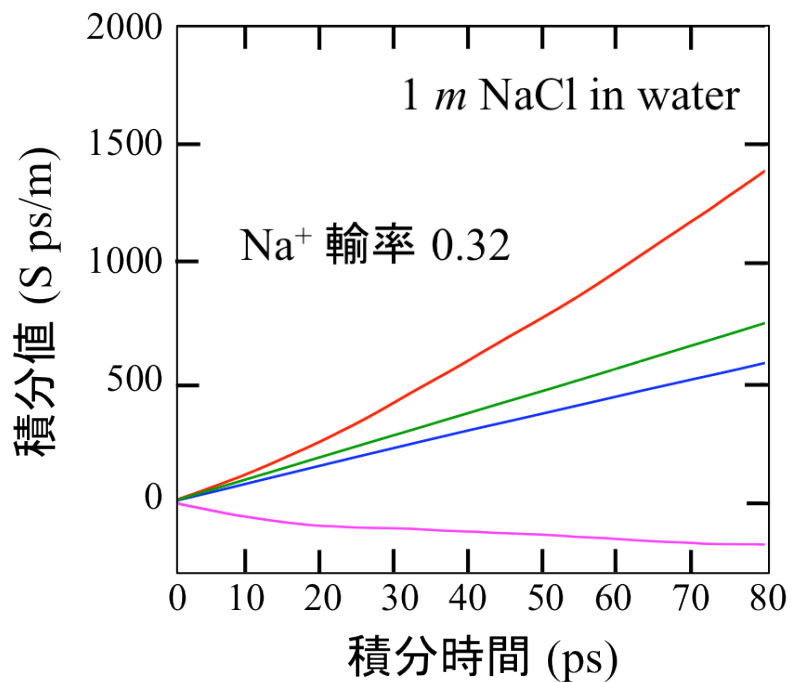
が成立つことを証明できる。これは、近似の入っていない厳密式であり、適用可能性は均一系に限らない。 $\rho_{IK}(\mathbf{r})$ がイオン会合の静的情報を与え、 $\sigma_{IK}(\mathbf{r})$ によって伝導度に寄与するイオン

対ダイナミクスを記述する。さらに、イオン種ごとの移動度の解析によって、輸率の計算も可能とした。

電気伝導度の計算では、計算の収束性を上げるために、Green-Kubo 式から Cesaro 総和法を構成した。数学解析分野では、収束しない級数を「無理矢理」収束させるための病理的手法であるが、ここでは、収束はするがそのスピードが遅い系の数値解析に持ってきた。Green-Kubo 式には、時間 0 から無限大までの積分計算があるが、この積分計算を時間 0 から t まで遂行し、積分値を t の関数としてプロットすると、大きな t で直線になることが分かる。この直線の傾きが、求めるべき Green-Kubo 式の積分値に相当する。長時間領域における数値ノイズの影響を、平均化によって除去する形になっている。Green-Kubo 式の小変形に見えるため、その理論的明快さ・拡張性は、そのまま移行される。同時に、Einstein アプローチの可能な系については、Einstein アプローチと同等の数値的収束性を持つことが証明可能であり、Einstein (的) アプローチの持つ収束性の高さを併せ持つ。

3. 結果と考察

1 m NaCl 水溶液をテスト系とした結果を、右に示す。図の横軸は、Cesaro 総和における積分の上端 t であり、縦軸が t まで積分した時の値である。傾きが、求めるべき電気伝導度およびその分割値を示す。傾きから、欲しい量を求めるのは、Einstein アプローチと類似である。計算で見出された電気伝導度の値は実験値



と良く対応しており、輸率については、特に良く合っている。さらに、2体相関項をイオン対ごとに決定した。Na⁺とCl⁻の対に関わる σ_{IK} は、負の寄与をすることが見出された。

次いで、 σ_{IK} の空間分割の結果、 $\sigma_{IK}(\mathbf{r})$ は最近接を越えた距離でも、有意な値を持つことが見出されている。イオン2体相関運動の電気伝導度への寄与は、1 m 水溶液の条件では非局在的であることが分かった。