

氏名	いぶきかずやす 伊吹和泰
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第1174号
学位授与の日付	平成元年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	誘電摩擦理論による電解質溶液の輸送性質の研究

論文調査委員 (主査) 教授 廣田 襄 教授 志田忠正 教授 郷 信広

論 文 内 容 の 要 旨

申請者は本論文において、無限希釈における電解質溶液の輸送係数について連続体モデルの妥当性と限界を詳しく検討している。

連続体モデルとは、溶媒が分子であることを無視してすべて連続体であるとみなすもので、溶液中のイオンの運動を研究する上で最も簡単なものである。このモデルは古くから用いられているが、それは非電解質に対するモデルを流用したものに過ぎず、電解質を特徴づける電荷の効果を無視したものであった。本論文ではそのようなモデルを用いるのではなく、イオンが作り出す電場が溶媒の速度場に及ぼす影響を考慮した、Hubbard-Onsager (HO) による新しい連続体モデル (誘電摩擦理論) を用いている。HO理論は最初イオンの並進運動に対して導かれ、次に回転運動に応用された。しかし、この理論の妥当性を実験と系統的に比較した例はななく、本論文によって初めてその妥当性に対する評価が下されたと言える。

理論的モデルの評価をするためには、モデルを出来る限り多くの現象の説明に応用して、実験結果との系統的網羅的な比較をする必要がある。本論文では、初めにHO理論に基づいて電解質溶液の粘度の理論を導いた後、電気伝導度 (並進運動)・回転相関時間 (回転運動)・粘度について、既に存在している実験データと誘導摩擦理論との系統的な比較を行っている。

電解質溶液の粘度の計算では、電場中での誘電流体の方程式であるHO方程式を数値的に解いて、Jones-Dole式のB係数と呼ばれるパラメータを求めている。これは、溶液の相対粘度を濃度の関数として表したときの、濃度の一次の項の係数である。イオンの表面で溶媒がすべるという条件のもとでの理論の結果をまとめると、次のようになる。B係数は常に正で、電荷の効果を無視した場合より大きい。イオンが大きくなると、Bは非常に浅い極小をへて増加する。イオン半径が無限大の極限では、電荷を無視したものと一致する。溶媒の誘電率が小さくなるとBは大きくなる。

理論と実験との比較は、伝導度と粘度については半径5 Å以下の一価イオン、回転については三種類の電荷数の違うオキソ・アニオンをもちいて行われている。検討されているのは、溶媒・イオン半径・電

荷数・温度・圧力の効果で、系統的かつ網羅的なテストである。比較の結果は次のようにまとめることが出来る。Li⁺などの表面電荷密度の高いイオンの挙動は誘電摩擦理論で定性的に説明することが出来る。これは電荷の効果が連続体モデルでうまく近似されていることを表しており、この理論の有用性を示している。しかし、Cs⁺などの表面電荷密度があまり高くないイオンでは、実験値は理論の許容する範囲よりも小さくなる傾向がある。これらのイオンでは温度、圧力の効果も理論と実験とでは定性的に異なる。このように、誘電摩擦理論は表面電荷密度が小さな系に対しては限界があることが示されており、今後電解質溶液の分子論が解明すべき課題であることを示唆している。

論文審査の結果の要旨

電解質溶液の輸送過程の研究は、物理化学の発展の初期において大きな役割を演じた重要な課題であるが、膨大な実験データの集積にもかかわらず、その後理論的理解が遅れている分野である。近年に至るまで、簡単な連続体モデルを用い、非電解質溶液に対して使われた理論を流用して実験事実を定性的に解釈するのが通常であった。1970年代になって連続体モデルの枠組みの中で、イオンの作り出す電場が溶媒の速度場に及ぼす影響を考慮した Hubbard と Onsager による新しい誘電摩擦理論 (HO 理論) が提出されたが、この理論の妥当性は詳しく検討されておらず、一般の実験物理化学者の注目を引くに至っていなかった。

申請者は HO 理論の妥当性と限界を明らかにするため、まず HO 理論に基づいて電解質溶液の粘度の理論を導いた後、電気伝導度、回転相関時間、粘度について既存のデータと誘電摩擦理論から予測されるものとを初めて系統的かつ網羅的に比較検討した。ここで比較されたのは、伝導度と粘度については半径 5 Å 以下の一価イオン、回転については三種の電荷数の違うオキソアニオンについてであり、種々の溶液についてその温度、圧力依存性が詳細に検討された。その結果、誘電摩擦理論は一般に Li⁺などの表面電荷密度の高いイオンの挙動を定性的に良く説明し得ることが明らかにされ、電荷の効果が連続体モデルでうまく近似されて HO 理論が有用であることが初めて明確に示された。しかし、Cs⁺などの表面電荷密度のあまり高くないイオンの場合には、HO 理論の予測と実験結果との一致は良くなく、この理論の限界も明らかにされた。

以上のように申請者は電解質溶液の輸送過程が連続体モデルの枠組の中でどこまで理解され得るかを徹底的に追及し、HO 理論の有効性と限界とを一般の実験物理化学者にも容易に理解し得る形で示したことは、この分野における極めて重要な寄与であると判断される。申請者はその研究成果を10報の主論文の基礎となる論文および2報の参考論文として発表しているが、それ等はいずれも価値の高いもので、申請者のこの分野における抜群の研究能力と、優れた学識とを示すものである。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。