

令和元年6月21日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05646

研究課題名（和文）多様な液体に対する輸送係数の包括的定式化

研究課題名（英文）Comprehensive formulation of transport properties of various liquids in various states

研究代表者

大鳥 範和 (OHTORI, Norikazu)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：20272859

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：Stokes-Einsteinの関係式などの輸送係数間関係も含めた、輸送現象の包括的な記述と理解を目的として、希ガス液体で成功した定式化の手法を、低密度極限から超臨界状態を経て過冷却状態、窒素や直鎖アルカン分子などの純液体状態から溶液状態、などの多様な液体とその状態に適用し、自己拡散係数、粘性率、熱伝導率、イオン伝導率などの輸送係数を、温度、数密度、充填率などそれぞれに必要な変数を用いて分子動力学法による定式化を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

輸送現象は、液体・溶液の物理化学の大課題の一つである。個々の輸送係数はすでに膨大な物質群について実験値が蓄積されているものの、これを表現する理論式あるいは経験式は、ある種の液体、限られた状態、あるいは特定の輸送係数、のようにその適用範囲や議論の対象が限定され、結果、断片的な知見として散在し、包括的な理解にはほど遠いのが現状であった。本研究によって、一連の輸送係数を表すことのできる共通の変数を提案し、定式化を行って包括的な議論と理解を可能にすることができた。

研究成果の概要（英文）：For the purpose of comprehensive formulation of transport properties of various liquids in various states, we evaluated self-diffusion coefficient, shear viscosity, thermal conductivity, and ionic conductivity using a molecular dynamics simulation method. The transport properties were formulated using necessary and sufficient variables.

研究分野：溶液化学および溶融塩化学

キーワード：液体 溶液 輸送係数 自己拡散係数 粘性率 Stokes-Einsteinの関係 分子動力学法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

輸送現象は、液体・溶液の物理化学の大課題の一つである。個々の輸送係数はすでに膨大な物質群について実験値が蓄積されているものの、これを表現する理論式あるいは経験式は、ある種の液体、限られた状態、あるいは特定の輸送係数、のようにその適用範囲や議論の対象が限定され、結果、断片的な知見として散在し、包括的な理解にはほど遠いのが現状である。

一連の輸送係数およびその間の関係性を包括的に表現・議論するために必要なのは、その言語となる共通の変数である。過去の研究の中でも Chapman-Enskog (CE) 理論は、剛体球から成る純流体という制約はあるものの、すべての輸送係数を温度、質量、数密度、充填率という共通の変数で表す理論式を与えた点では包括的である。剛体球から一歩進んだソフトコア系について、樋渡ら[*]は、ポテンシャル・パラメータ、質量、および数密度で無次元化した輸送係数が、剛体球系と同様、充填率のみの関数で表せることを示したが、その関数形までは検討していない。Rolandらは一気に踏み込んで、ソフトコア系を記述する変数に乗数パラメータを付加し、引力をもつ多様な実在液体に適用して輸送係数も議論しているが、乗数パラメータの物理的意味が不明確で、Stokes-Einstein (SE) の関係のような輸送係数間についても十分な説明ができていない。

研究代表者らは近年、希ガス純液体の熱伝導率、自己拡散係数および粘性率を定式化し、その SE の関係の表式を明らかにした。用いる変数は、樋渡らの無次元化と同様の手続きで得られるが、温度の乗数がエネルギーの次元から一義的に決まらんとする点で、CE 理論を含めた他の全手法とは異なっている。すなわち、剛体球やソフトコアとは異なり、引力を有する実在系では、無次元化した輸送係数は温度と充填率の関数となることを明らかにし、その関数形を分子動力学計算によって決定した。本手法の利点は、希ガス純液体に限らず、混合系、多原子分子系、イオン系など、多様な液体に対して容易に拡張・適用可能なことである。例えば、希ガス混合系では、無次元化した輸送係数が、温度と充填率に加えて、質量(m)比、粒子サイズ(σ)比およびエネルギーパラメータ(ϵ)比の関数となることが示される。ここで、 σ と ϵ は相互作用モデルとして用いられた Lennard-Jones ポテンシャル中のパラメータである。その結果得られた表式は、希ガス混合系に対する分子スケールでの SE 関係の表式を表しており、純粋系と希薄系という拡散粒子から見た両極端を含む全濃度領域における SE の関係の挙動を包含して表す統一的な式であると言える。

[*] Y. Hiwatari *et al.*, Molecular Dynamics Studies on the Soft-Core Model, *Prog. Theor. Phys.*, **52**, 1105(1974).

2. 研究の目的

上記の希ガス液体で成功した定式化の手法を、分子性液体、水、溶融塩、イオン液体のような多様な液体に対して拡張して適用し、自己拡散係数、粘性率、熱伝導率、イオン伝導率などの輸送係数を、温度、数密度、充填率などそれぞれに必要な十分な変数を用いて定式化する。さらに、SE の関係や Walden 則など輸送係数間関係性も含めた、輸送現象の包括的な記述と理解を目的とする。併せて、過冷却状態および超臨界状態の多様な状態に対しても、輸送係数の包括的定式化を試みる。特に、過冷却から気液共存線領域を経て超臨界に至る状態変化に伴う、SE の関係の挙動の変化を変数依存性の観点から明らかにし、その破れの原因の解明を目指す。

3. 研究の方法

上記の各系において、輸送係数(熱伝導率、自己拡散係数、粘性率、イオン伝導率)を定式化するため、まず各輸送係数の無次元化の手続きによって必要な独立変数を導出し、次いで、無次元化された輸送係数の変数依存性を平衡状態での分子動力学(MD)計算によって決定した。変数依存性の決定は、注目する変数以外を一定に保持する方法で行った。MD 計算には平衡 MD 法を用いた。平衡 MD 法は、全輸送係数が同時に得られるので本研究目的に対して効率的であるため適切な手法と言える。MD 計算に用いたポテンシャル関数には、可能な限り評価の定まった既知のモデルを用いたが、溶融アルカリ土類ハロゲン化物については新規に分極イオンモデルを海外共同研究者の協力の下で開発した。

4. 研究成果

当初の計画に従って、初年度(28年度)は、過冷却状態のシミュレーションにおいて、希ガスの純液体と Kob-Andersen (KA) モデルに基づく 2 成分混合系の 2 つを対象として、MD 計算による各輸送係数の評価を行った。図 1 は、希ガス純液体の過冷却状態において、研究代表者らが提案した微視的な SE 式が成立することを示す。また、同様に、超臨界状態のシミュレーションでは、希ガスの各単純液体を対象として、MD 計算による各輸送係数の評価を行った。特に後者については、超臨界状態を通じて気体の密度領域から液体の密度領域まで、密度を連続的に変化させた場合の、自己拡散係数、粘性率、熱伝導率について、広範な温度領域での評価を行った結果、それぞれの温度、数密度、充填率依存性を系統的に明らかにし、それぞれ定式化することができた。また、得られた表式から Stokes-Einstein (SE) の関係を導き、密度によってどのように SE の関係の破れが生じるかを明らかにした。さらに、その破れの起源が粘性率の気体的挙動にあることも突き止めた(次項〔雑誌論文〕)。また、2 年目(29年度)の予定

であった希ガス液体中のフラレン類の自己拡散係数の各変数依存性の研究についても先行して初年度に進めることができた。希ガス中のフラレンは、ブラウン運動する巨大粒子を模した系であり、本研究ではその自己拡散係数を、温度、拡散する溶質分子の質量、数密度、溶媒の充填率、および溶質と溶媒間の相互作用エネルギーの比率の関数として定式化すること成功し、論文発表に至った(次項〔雑誌論文〕)。特に、図2に示すように、この結果導かれたSEの関係式を従来のSEの関係式と比較した結果、従来の表式に現れるスリップとスティックの流体力学的境界条件が、分子論的には溶質と溶媒間の相互作用エネルギーの比率で表されることを明らかにすることができた。

2年目(29年度)も、当初の計画どおり、主として多原子分子からなる液体について研究を進めた。フラレン類を含む単純液体については、28年度中に研究を完了したため、29年度は多原子分子として鎖状アルカンを対象に追加して研究を進めた。多原子分子からなる液体として、予定していた N_2 と O_2 を対象として、無次元化された輸送係数の各変数依存性を分子動力学(MD)計算によって評価した。単原子分子との相違点は、分子内結合の有無である。特に二原子分子の液体では、分子内の結合長(l)とサイズ(σ)比を意味する $elongation(l/\sigma)$ の変化に伴う慣性率と充填率の変化について、本研究では l/σ 、慣性率、充填率のうち、1もしくは2変数を一定に保持して輸送係数の変数依存性を決定することにより、各変数による定量的寄与を評価した。その結果、図3に示すように、各輸送係数に及ぼす正味の $elongation$ の効果は限定的であることが明らかとなった。この手法を CO_2 や CS_2 の直線型の三原子分子にも適用した結果、図4に示すように、これらの直線型分子についても、研究代表者らが提案した微視的なSE式が成立することがわかった。さらには、図5に示すように、直鎖アルカン分子からなる純液体、および図6に示すように、溶質として直鎖アルカン分子を希ガス溶媒に溶かした系についても、研究代表者らが提案した微視的なSE式が成立することがわかった。

3年目(30年度)に主として、熔融塩を対象とした研究を行った。先ず点電荷モデルにおいて、陽イオンと陰イオン間の相違点を電荷の符号のみとして、イオン半径と質量などを全て同じ(両者の平均値)としたモデル物質を考案し、自己拡散係数、イオン伝導率、粘性率の各変数依存性をMD計算によって評価した。さらに実在系熔融塩として、アルカリおよびアルカリ土類ハロゲン化物に対して、分極イオンモデルを用いた輸送係数の評価を行った。その結果、モデル物質の輸送係数評価では、イオン質量の非対称性およびイオン半径の非対称性の影響について、定性的な理解を得ることができた。また、これらの非対称性効果を有する実在系として、熔融(Li-K)Brについて、Li:Kの全組成領域で、分極イオンモデルを用いて自己拡散係数と内部移動度を評価し、実験結果との良い一致を見ることができた。特にカリウムの低濃度領域で、相対的に軽くて小さいリチウムイオンと重くて大きなカリウムイオンの移動度が逆転するというChemla効果の再現を試みたところ、統計誤差の影響のため、明確な逆転現象は見られなかったものの、幅広い組成領域でカリウムイオンの移動度がリチウムイオンのそれより大きくなるというChemla効果に特有の現象を再現することができた。一方、一連のアルカリ土類ハロゲン化物の分極イオンモデルを新規に開発し、これらの超イオン伝導状態(固体)と熔融状態について、自己拡散係数およびイオン伝導率を評価し、実験値との良い一致を見ることができた。

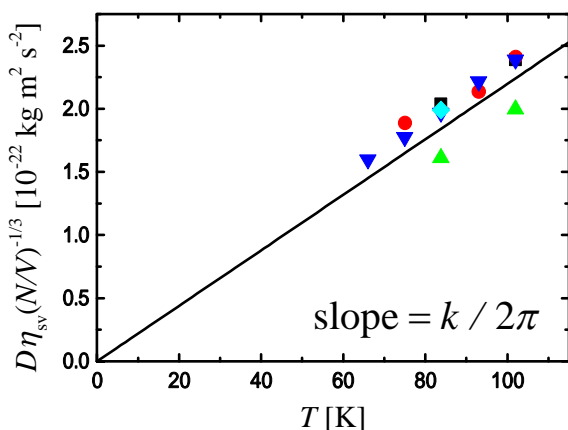


図1 Arの過冷却状態に対する微視的なStokes-Einsteinの関係

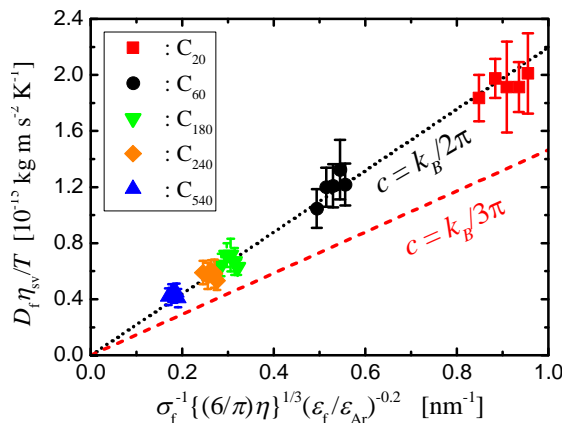


図2 フラレン類の希ガス溶液に対する微視的なStokes-Einsteinの関係

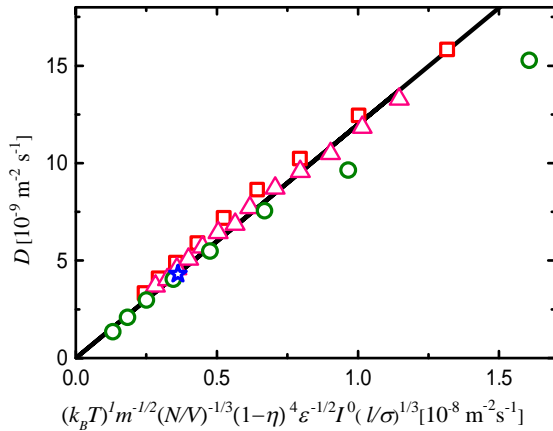


図3 二原子分子からなる純液体中の自己拡散係数の熱力学変数依存性

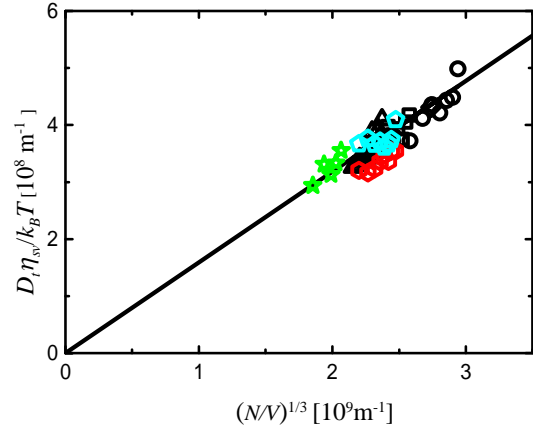


図4 直線型分子からなる純液体のに対する微視的な Stokes-Einstein の関係

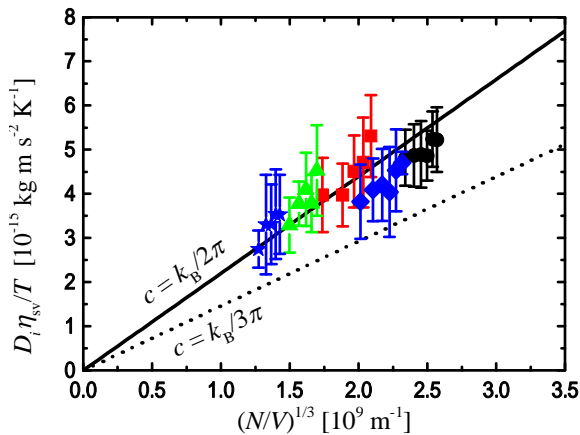


図5 直鎖アルカン分子からなる純液体に対する微視的な Stokes-Einstein の関係

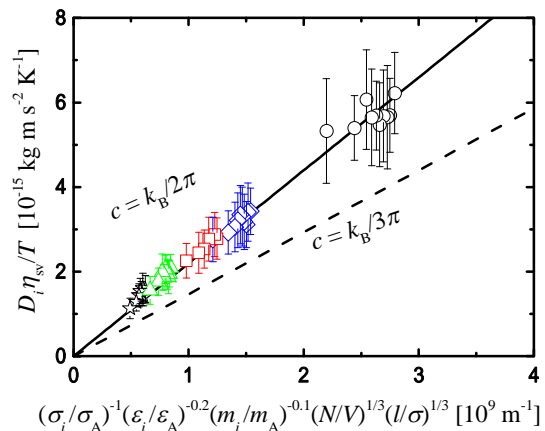


図6 直鎖アルカン分子の希ガス溶液系に対する微視的な Stokes-Einstein の関係

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5件)

N. Ohtori, H. Uchiyama, and Y. Ishii, The Stokes-Einstein relation for simple fluids: From hard-sphere to Lennard-Jones via WCA potentials, The Journal of Chemical Physics, 149, 214501-1~7(2018).

N. Ohtori, S. Miyamoto, and Y. Ishii, Breakdown of the Stokes-Einstein relation in pure Lennard-Jones fluids: From gas to liquid via supercritical states, Phys. Rev. E, 95, 052122-1~6(2017).

H. Shishido, N. Yusa, H. Hashizume, Y. Ishii, and N. Ohtori, Thermal Design Investigation for a Flibe Blanket System, Fusion Sci. Technol., 72, 382~388(2017).

Y. Ishii and N. Ohtori, Molecular insights into the boundary conditions in the Stokes-Einstein relation, Phys. Rev. E, 93, 050104-1~-5(2016).

Y. Ishii, M. Salanne, T. Charpentier, K. Shiraki, K. Kasahara, and N. Ohtori, A DFT-Based Aspherical Ion Model for Sodium Aluminosilicate Glasses and Melts, The Journal of Physical Chemistry C, 120, 24370~24381(2016).

[学会発表](計28件)

- K. Shintani, S. Miyamoto, Y. Ishii, S. Saito, and N. Ohtori, Self-diffusion coefficient in supercooled liquid Ar, EMLG/JMLG Meeting 2018, 2018年
- T. Murakami, Y. Ishii, S. Saito, and N. Ohtori, The Stokes-Einstein relation for n-alkanes and Ar in n-alkanes, EMLG/JMLG Meeting 2018, 2018年
- Y. ISHII, M. SALANNE, T. CHARPENTIER, R. ISHIZUKA, N. MATUBAYASI, and N. OHTORI, Local Structures and Transport Properties of Alkali and Alkaline-Earth Aluminosilicates obtained with DFT-based Force Fields, ICG Annual Meeting 2018, 2018年
- 近藤優多, 石井良樹, 大鳥範和, 二原子分子に対する Stokes-Einstein-Debye の関係の定式化、第32回分子シミュレーション討論会、2018年
- 齊藤蒼思, 眞谷健汰, 石井良樹, 大鳥範和, 溶融アルカリハロゲン化物の自己拡散係数と粘性率の定式化、第32回分子シミュレーション討論会、2018年
- 村上智央, 石井良樹, 大鳥範和, 液体 n-アルカンに溶存するアルゴン原子の拡散挙動、第32回分子シミュレーション討論会、2018年
- 眞谷健汰, 宮本祥平, 石井良樹, 齊藤蒼思, 大鳥範和, 液体 Ar の過冷却状態における自己拡散係数、第32回分子シミュレーション討論会、2018年
- 眞谷健汰, 宮本祥平, 石井良樹, 齊藤蒼思, 大鳥範和, 液体 Ar の過冷却状態における自己拡散係数、日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部 平成30年度総会・連合講演会、2018年
- 石井良樹, Mathieu Salanne, 石塚良介, 松林伸幸, 大鳥範和, アルミノケイ酸塩融体における局所構造とイオン伝導性の分子動力学研究、第50回溶融塩化学討論会、2018年
- 齊藤蒼思, 眞谷健汰, 石井良樹, 大鳥範和, Fumi-Tosi 型モデル関数を用いた溶融アルカリハロゲン化物の自己拡散係数と粘性率の定式化、第50回溶融塩化学討論会、2018年
- Y. Ishii, S. Miyamoto, and N. Ohtori, The Stokes-Einstein relation for Lennard-Jones fluids, Thermodynamics 2017, 2017年
- Y. Ishii, N. Ohtori, and N. Matubayasi, Molecular Insights into Transport Coefficients and the Stokes-Einstein Relation in Simple Liquids, Thermodynamics 2017, 2017年
- N. Ohtori, S. Miyamoto, and Y. Ishii, Standard model of breakdown of the Stokes-Einstein relation for simple fluids, joint EMLG/JMLG meeting 2017, 2017年
- S. Saito, Y. Ishii, S. Kasai, M. Salanne, and N. Ohtori, Formulation of self-diffusion coefficient and shear viscosity of simple molten salts with thermodynamic variables, joint EMLG/JMLG meeting 2017, 2017年
- Y. Ishii, N. Ohtori, M. Salanne, R. Ishizuka, and N. Matubayasi, Polarization effects on transport properties of molten alkali halides and the ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium halides, joint EMLG/JMLG meeting 2017, 2017年
- 内山輝, 石井良樹, 大鳥範和, WCA ポテンシャルを用いた LJ 流体の輸送係数の評価、第31回分子シミュレーション討論会、2017年
- 石井良樹, 大鳥範和, 液体中のナノ粒子の Stokes-Einstein の関係とその境界条件、日本物理学会第72回年次大会、2017年
- Y. Ishii, K. Kasahara, M. Salanne, T. Charpentier, L. Cormier, K. Shiraki and N. Ohtori, A Transferable Force Field Based on First-Principles Calculation for Silicates and Aluminosilicates, 13th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, 2016年
- Y. Ishii, K. Kasahara, M. Salanne, T. Charpentier, K. Shiraki, and N. Ohtori, Atomistic Insight for Bond Strength of Bridging Oxygens in Aluminosilicate Glasses, 13th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, 2016年
- H. Shishido, N. Yusa, H. Hashizume, Y. Ishii, N. Ohtori, Thermal Design Investigation for a Flnabe Blanket System, The 22nd Topical Meeting on the Technology of Fusion Engineering, 2016年
- ① Y. Ishii and N. Ohtori, Molecular Effects on the Boundary Condition in Stokes-Einstein equation, 4th International Conference on Molecular Simulation, 2016年
- ② 石井良樹, 大鳥範和, Stokes-Einstein の関係とその境界条件の分子論的考察、第39回溶液化学シンポジウム・プレシンポジウム(招待講演) 2016年
- ③ 石井良樹, 大鳥範和, 分子スケールで成立する Stokes-Einstein 則とその境界条件: 小分子からナノ粒子まで、第39回溶液化学シンポジウム、2016年
- ④ 宮本祥平, 石井良樹, 大鳥範和, MD 計算による水の輸送係数の相互作用モデル依存性、第39回溶液化学シンポジウム、2016年
- ⑤ 石井良樹, 大鳥範和, Mathieu Salanne, Thibault Charpentier, アルミノケイ酸塩ガラスの架橋構造のアルカリ/アルカリ土類イオン依存性、第48回溶融塩化学討論会、2016年
- ⑥ 喜古佐太郎, 石井良樹, 笠井智, 大鳥範和, Mathieu Salanne, 分子動力学計算による溶融

- CaF₂ および SrCl₂ の輸送係数評価、第 48 回溶融塩化学討論会、2016 年
- ⑳ 石井良樹, 大鳥範和、液体アルカンに溶存する球状分子の拡散挙動とその構造寿命、第 30 回分子シミュレーション討論会、2016 年
 - ㉑ 宮本祥平, 石井良樹, 大鳥範和、超臨界 LJ 流体における Stokes-Einstein の関係の破綻：気体から液体まで、第 30 回分子シミュレーション討論会、2016 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。