

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04908

研究課題名(和文)音波と電磁波のマルチスペクトロスコピーによる有極性分子間ポテンシャルの解明

研究課題名(英文)A study on intermolecular energy potential in a polar molecule by multi-spectroscopy using acoustic and electromagnetic waves

研究代表者

狩野 祐也 (Kano, Yuya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：90510040

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：有極性分子の分子間ポテンシャルエネルギーを明らかにすることを目的として、本研究では円筒型の音波・電磁波共振器を利用したマルチスペクトロメータを開発し、有極性分子サンプルの気相域における音速と誘電率を幅広い温度・圧力域に渡って高精度計測した。測定データに基づいて分子極性を厳密に評価し、Stockmayer型ポテンシャルを対応状態原理により表現したビリアル係数算出モデルを用いることで、広範囲の温度・圧力域における密度を正確に導出することに成功した。開発したマルチスペクトロメータと提案するビリアル係数算出モデルを応用することで、有極性分子の精密な多重物性評価を実現することができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したマルチスペクトロメータを用いることで、音速および誘電率を同時に高精度計測することができる。得られたデータの解析から理想気体状態の定圧比熱、エンタルピー、双極子モーメント、分子分極率などを求めることができる。さらに、本研究で提案する分子間ポテンシャルを対応状態原理により表現したビリアル係数算出モデルを用いることで、密度も正確に導出することができる。これらの計測技術やデータ解析手法を応用することで、冷媒など作動流体について迅速かつ高精度な多重物性評価を実現することができ、熱エネルギー機器の省エネ化や温室効果ガス削減などの波及効果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：For the aim of the study on the intermolecular potential energy of a polar molecule, a new multi-spectrometer with a cylindrical acoustic-microwave cavity resonator was developed in this study. Using the developed multi-spectrometer, speed-of-sound and dielectric relative permittivity were simultaneously and accurately measured for a polar molecule gas in wide ranges of temperature and pressure. The electrical polarity of the polar molecule was evaluated by using the measured data, and the virial coefficients were calculated on the basis of Stockmayer potential model in combination with the corresponding state principle. Density was successfully derived from the present virial coefficients in wide ranges of temperature and pressure. The developed multi-spectrometer with the proposed data analysis method enables a precise multi-property evaluation for polar molecules.

研究分野：熱力学

キーワード：音波 電磁波 音速 誘電率 分子間ポテンシャル 双極子モーメント 分極率 ビリアル係数

1. 研究開始当初の背景

物質の分子間相互作用に関する基礎的研究は、分子動力学シミュレーションなどの学術分野を中心に古くから行われてきた。一方、冷凍・空調機器で使用される冷媒に代表されるように、熱エネルギーシステム機器に利用される作動流体の熱力学特性を求めるといった観点から、分子間ポテンシャルモデルを利用した流体の熱力学状態方程式を開発する研究が世界的に行われてきた。物質の分子間ポテンシャルは、分子直径と分子間距離により関係付けられる分子間の斥力項と引力項からなるモデル式で表すことができ、代表的なモデルとして **Square-Well 型**、**Lennard-Jones 型**、**Stockmayer 型**などが提案されてきた。このような分子間ポテンシャルモデルを利用して、2 分子間の相互作用を表す第 2 ビリアル係数、3 分子間の相互作用を表す第 3 ビリアル係数...、といった熱物理的パラメータがクラスター理論に基づいて関係付けられる。このビリアル係数を用いた密度または圧力を独立変数としたべき乗関数で表される数式モデルはビリアル状態方程式と呼ばれ、物質の任意の熱力学平衡条件における種々の物性値を算出することができ、様々な科学技術分野におけるシステム設計やシミュレーションなどに活用されている。

しかしながら、無極性分子を前提としている **Square-Well 型**や **Lennard-Jones 型**のポテンシャルモデルでは、有極性分子の物性を精度よく再現するのは困難であるという問題があった。また、極性を考慮した **Stockmayer 型**のポテンシャルモデルであっても、極性の強い複雑な分子構造を有する分子では、モデル式の再現精度に限界があった。さらに、従来研究では単一の物性情報のみに基づいて分子間ポテンシャルパラメータを求めていることが多く、そのようなケースでは分子間相互作用の影響が大きくなる高密度領域において精度が著しく悪くなることも明らかとなっている。

2. 研究の目的

本研究では、音波と電磁波という異なる種類の波を利用したマルチスペクトロスコピーにより、有極性分子における分子間ポテンシャルエネルギーの構造を明らかにすることを目的とする。独自に考案した音波・電磁波共振スペクトル計測技術を駆使し、有極性分子の熱力学性質である音速や電気的性質である誘電率といった複数の異なる物理特性を高精度計測する。得られたデータに基づき、分子間相互作用と密接に関係しているビリアル係数や双極子モーメントなどの物性パラメータを導出し、分子間ポテンシャルエネルギーの挙動を解析する。様々な分子構造をもつ有極性物質についてポテンシャルエネルギーの評価を行い、実際の分子間相互作用をより正確に表現できる新たなポテンシャルモデルを提案する。

3. 研究の方法

本研究では、まず有極性分子の気相域における音速および誘電率の測定を行うために、図 1 に示すような円筒型の音波・電磁波共振器を利用したマルチスペクトロメータを開発した。測定原理は、サンプルガスを封入した円筒型空洞共振器内において音波と電磁波の共振スペクトルを精密計測し、それぞれの共振周波数からサンプルの音速と誘電率を求めるものである。音波と電磁波の共振スペクトルは、それぞれ周波数応答アナライザ (FRA) およびベクトルネットワークアナライザ (VNA) により測定し、各測定機器は周波数の国家標準にトレーサブルに校正を行った。サンプル圧力による共振器の変形を抑えるために、共振器全体を圧力容器内に格納して内外圧力差を最小限にするような構造とした。サンプル圧力は 0~1 MPa の範囲で水晶発振式圧力センサを用いて直接測定し、センサは圧力の国家標準にトレーサブルに校正を行った。共振器を含む圧力容器全体は、精密液体恒温槽を用いて 250~420 K の範囲で精密温調した。サンプル温度は標準白金抵抗温度計と交流測温ブリッジを用いて測定し、温度計は国際温度目盛り (ITS-90) に準拠して校正を行った。このように、国家標準に基づく信頼性の担保された測定システムを構築し、幅広い温度・圧力域にわたって有極性分子サンプルの気相域における音速および誘電率の精密データを取得した。

マルチスペクトロメータにより得られた各種有極性分子サンプルの精密物性データに基づき、分子間相互作用と密接に関係しているビリアル係数、双極子モーメント、分極率などの物理特性を導出した。分子分極の影響を考慮した分子間ポテンシャルモデルである **Stockmayer 型**を元に、対応状態原理を拡張した半経験則を適用し、ビリアル係数を臨界定数、偏心因子、および双極子モーメントで表現した。そして、取得した測定データに基づいて採用したモデルの再現性について検討を行った。

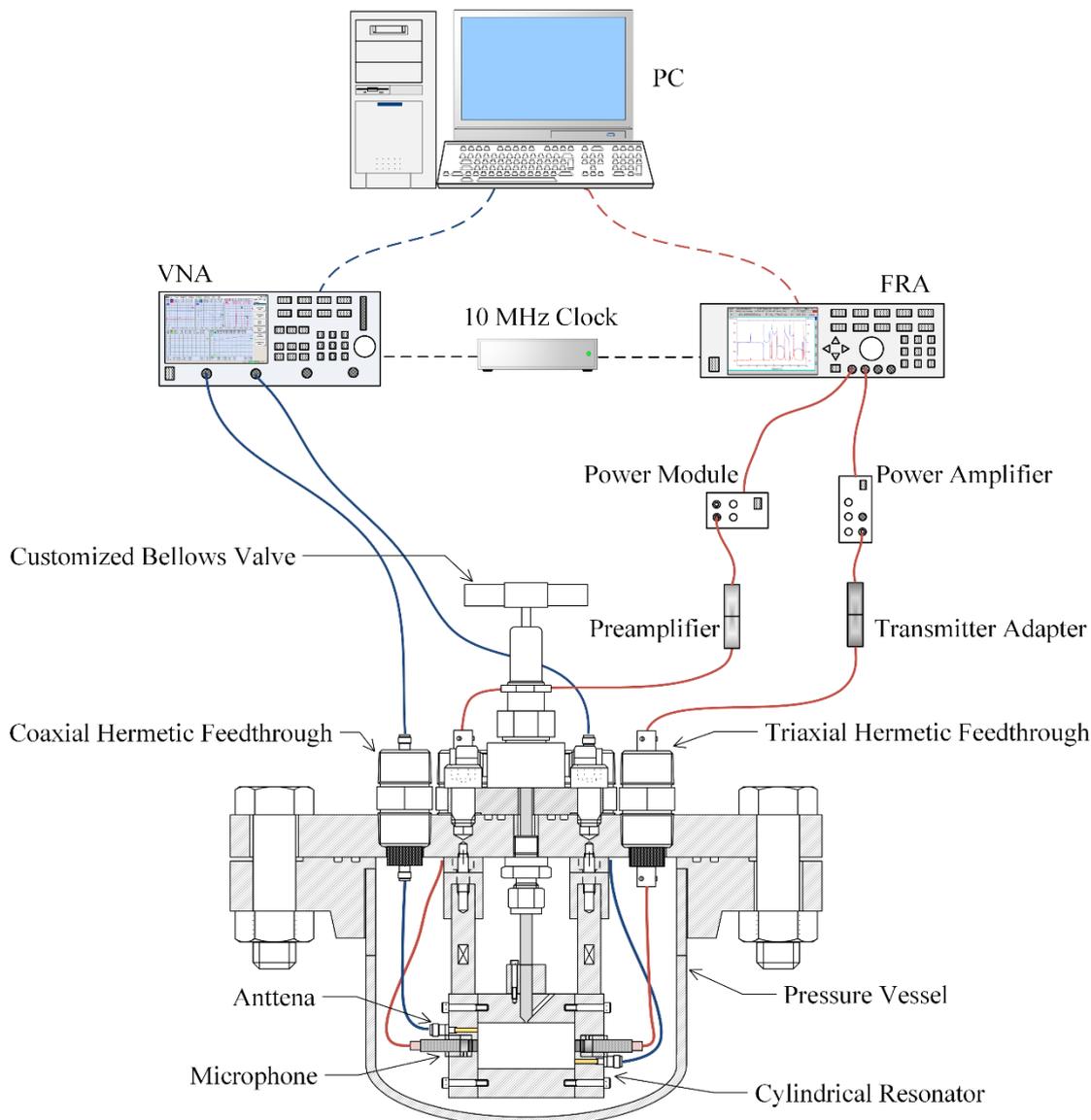


図 1 円筒型音波・電磁波共振器を利用したマルチスペクトロメータ

4. 研究成果

冷媒などの用途に用いられるオレフィン系フッ素化炭化水素を有極性分子サンプルとして、音速および誘電率をマルチスペクトロメータにより精密計測した。幅広い圧力範囲で得られた等温線上の誘電率データを誘電ベリアル状態方程式にフィッティングし、圧力ゼロに外挿することで理想気体状態のモル分極を求めた。幅広い温度域における理想気体状態のモル分極を調べることで、その温度依存性から **Debye** の関係式に基づいて有極性分子サンプルの双極子モーメントならびに分子分極率の値を求めた。求めた双極子モーメントを用い、採用したモデルによりベリアル係数を算出したところ、図 2 に示す通り、従来モデルよりも正確にベリアル係数の挙動を表現できることが分かった。また、得られたベリアル係数から誘電ベリアル係数を決定し、誘電率データと組み合わせることで密度を算出した。得られた密度値を熱力学状態方程式と比較したところ、図 3 に示す通り、高圧域で偏差が大きくなる傾向があるものの、概ね 2% 以内で密度値が一致する結果が得られた。このことから、本研究が提案する **Stockmayer** 型ポテンシャルモデルを対応状態原理により表現したベリアル係数算出モデルを用い、さらに誘電率データから得られる双極子モーメントにより分子極性を精密に評価することで、密度を正確に決定できることが分かった。これにより、本研究で開発したマルチスペクトロメータを用いることで、気相域における音速、誘電率、密度などの多重物性計測を実現でき、冷媒などの有極性分子サンプルの迅速かつ高精度な物性評価に応用できる。今後は、音速データから得られる音響ベリアル係数を用いてベリアル係数算出モデルの再現精度をさらに向上し、高圧域における密度偏差の改善に取り組んでいく計画である。

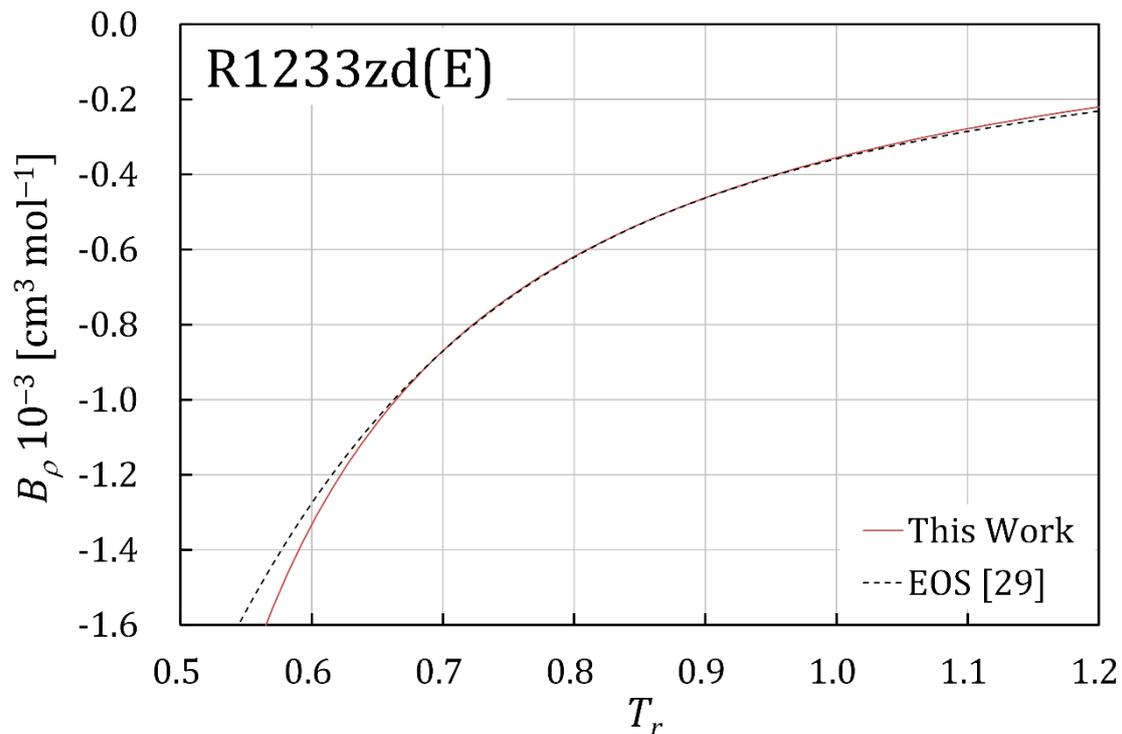


図2 本研究が提案する第2ビリアル係数算出モデル（実線）と従来モデル（破線）の比較

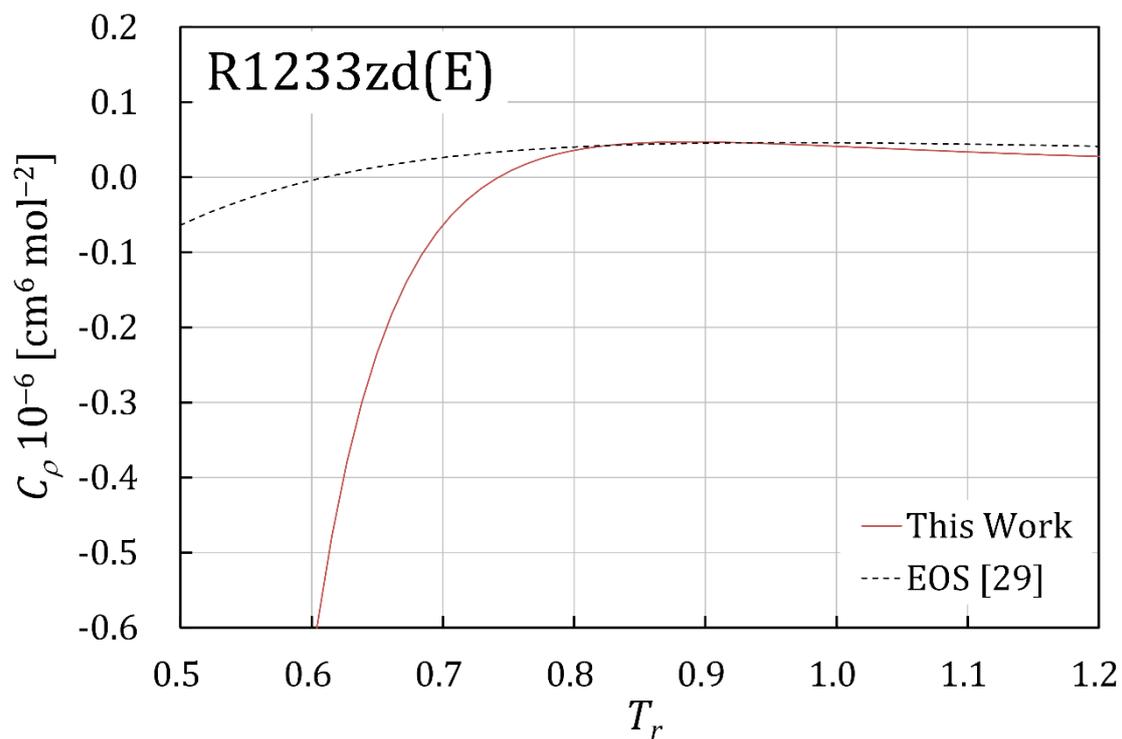


図3 本研究が提案する第3ビリアル係数算出モデル（実線）と従来モデル（破線）の比較

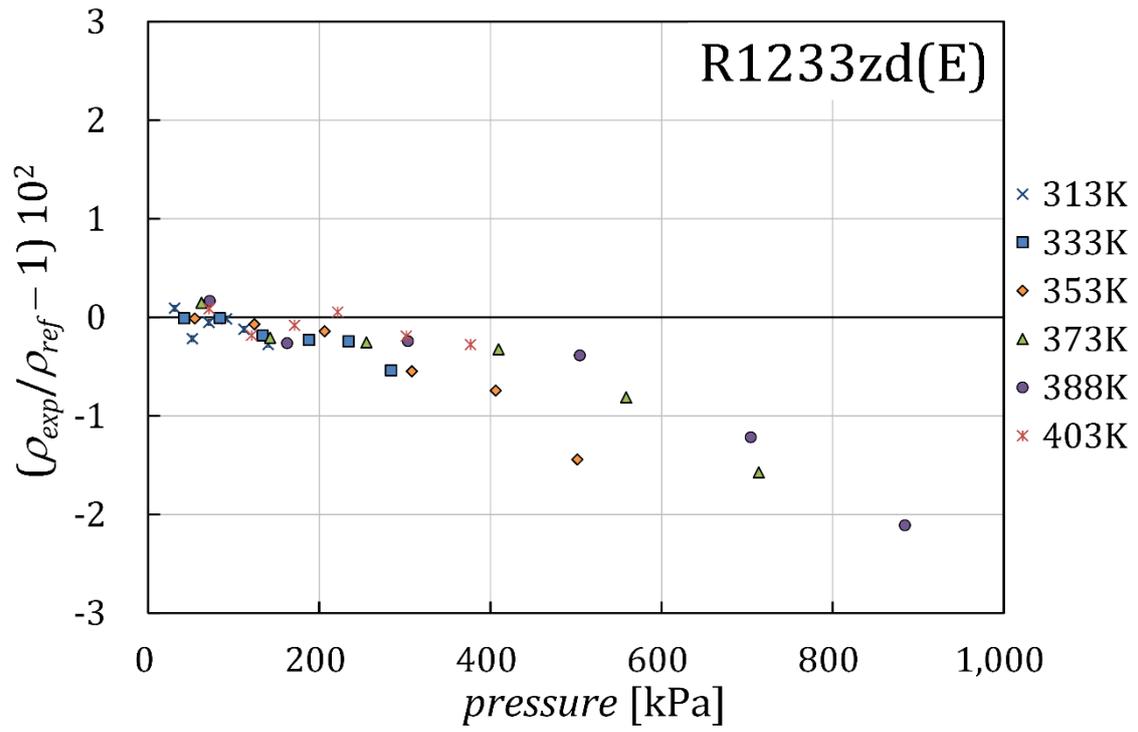


図4 本研究のビリアル係数算出モデルと誘電率データから導出した密度値 (ρ_{exp}) と熱力学状態式から計算した密度値 (ρ_{ref}) の相対偏差

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yuya Kano, Yohei Kayukawa, Yoshitaka Fujita	4. 巻 24041
2. 論文標題 Speed of sound and dielectric constant measurements for HFO-1336mzz(E) in the gas phase	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proc. of the 2nd Pacific Rim Thermal Engineering Conference	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuya Kano, Yohei Kayukawa, Yoshitaka Fujita	4. 巻 -
2. 論文標題 Speed of Sound and Dielectric Constant Measurements for a Mixture of HFO-1123 and R-32 in the Gas Phase	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proceedings of 1st IIR Conference on the Application of HFO Refrigerants	6. 最初と最後の頁 1145
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.18462/iir.hfo.2018.1145	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Misawa, J. Widiatmo, Y. Kano, T. Sasagawa, K. Yamazawa	4. 巻 39
2. 論文標題 Progress Report on NMIJ Acoustic Gas Thermometry at the Triple Point of Water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	6. 最初と最後の頁 4, 25
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10765-017-2317-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kano Yuya	4. 巻 159
2. 論文標題 Multi-property evaluation for a gas sample based on the acoustic and electromagnetic resonances measurement in a cylindrical cavity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Thermodynamics	6. 最初と最後の頁 106448 ~ 106448
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jct.2021.106448	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kano Yuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Thermophysical Properties of 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-methoxypropane (HFE-356mmz) in the Vapor Phase Measured by Using an Acoustic-Microwave Resonance Technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energies	6. 最初と最後の頁 5525 ~ 5525
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/en13205525	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kano Yuya, Kayukawa Yohei, Fujita Yoshitaka	4. 巻 118
2. 論文標題 Dipole moment and heat capacity in the ideal gas state derived from relative permittivity and speed of sound measurements for HFO-1123 and HCF0-1224yd(Z)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Refrigeration	6. 最初と最後の頁 354 ~ 364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijrefrig.2020.06.027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Yuya Kano, Yohei Kayukawa, Yoshitaka Fujita
2. 発表標題 Speed of sound and dielectric constant measurements for HFO-1336mzz(E) in the gas phase
3. 学会等名 The 2nd Pacific Rim Thermal Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuya Kano
2. 発表標題 Simultaneous Measurement of Speed of Sound and Dielectric Constant for A Gas Sample
3. 学会等名 20th Symposium on Thermophysical Properties (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuya Kano, Yohei Kayukawa, Yoshitaka Fujita
2. 発表標題 Speed of Sound and Dielectric Constant Measurements for a Mixture of HFO-1123 and R-32 in the Gas Phase
3. 学会等名 1st IIR Conference on the Application of HFO Refrigerants (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Kano, Y. Kayukawa, Y. Fujita
2. 発表標題 SPEED OF SOUND AND DIELECTRIC CONSTANT MEASUREMENTS FOR LOW-GWP REFRIGERANTS IN THE GAS PHASE
3. 学会等名 21st European Conference on Thermophysical Properties (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------