

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21540382

研究課題名（和文） 液体中の空隙と熱伝導フォノンの伝播機構

研究課題名（英文） The void and mechanism of heat conduction by thermal phonon in liquids

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

研究成果の概要（和文）：液体アルゴンの定積熱容量、熱伝導率、および動的構造因子から得られた音速について、それぞれ温度、数密度、原子質量、および充填率の各依存性を調べた結果から、熱キャリアの平均自由行程を数密度と充填率の関数として表すことができた。また、Lennard-Jones ポテンシャルの斥力項のみを表す、いわゆる WCA ポテンシャルを用いた結果から、単純液体や熔融塩の熱伝導率の温度依存性と充填率依存性の起源が斥力項の柔らかさにあることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The mean free path of thermal carrier in liquid argon has successfully been expressed with number density and packing fraction on the basis of the evaluated results of the dependences of heat capacity, thermal conductivity, and sound velocity on temperature, number density, atomic mass, and packing fraction. The results of evaluation using the WCA potentials reveal that the origin of dependences of the calculated thermal conductivity of simple liquids and molten salts on temperature and packing fraction is traceable to the softness of repulsive part in the potentials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、数理物理・物性基礎

キーワード：物性基礎論

## 1. 研究開始当初の背景

気体および固体の熱伝導機構が、それぞれ熱のキャリアを気体分子および熱フォノンとして確立されているのに対して、液体では熱フォノンが主たるキャリアであると考えられているものの、理論的取り扱いが困難なため、液体の熱伝導機構の理解は不十分であ

る。

本研究代表者は、分子動力学計算によって、実験の困難な熔融塩（ハロゲン化アルカリ）の熱伝導率の熱力学変数依存性について調べ、熔融塩の熱伝導率を支配する直接の因子は温度ではなく密度であることを明らかにしてきた。さらに、密度( $d$ )を分子の平均質量

( $m$ )と数密度( $N/V$ )の積( $d = mN/V$ )とみなして、平均の質量と数密度に対する依存性を明らかにした。その結果、質量の項が熱キャリアの速度、数密度の項が熱キャリアの比熱に対応すると推察した。

気体と固体の熱伝導理論によると、熱伝導率はそれぞれの熱キャリアの速度と比熱と平均自由行程の積として記述できることが分かっている。そこで液体における熱キャリアの平均自由行程に対応する物理量を検討し、空隙がその自由行程に直接影響すると考えて、空隙の多寡を充填率で表すことを試みた。希ガスなどの単純液体と熔融塩について充填率の依存性を調べた結果、これらの液体では、平均質量と数密度については共通の依存性 ( $m^{-1/2}$  と  $(N/V)^{2/3}$  に独立して比例) を示すのに対して、充填率( $\eta$ )に対しては単純液体とイオン液体で異なる次数(それぞれ  $3/2$  と  $2/3$ ) の依存性を示すことが分かった。すなわち、これらの液体の熱伝導率を支配する因子が、平均質量、数密度および充填率であり、熱伝導率が  $m^{-1/2}(N/V)^{2/3}\eta^n$  ( $n=3/2$  or  $2/3$ ) に比例することを明らかにした。

しかしながら、液体中の空隙と熱キャリアの平均自由行程との関係は依然不明なままであり、また液体の熱伝導率の温度および充填率依存性は理論的に自明でない。前者の基本的関係と後者の起源についての知見は、液体中での熱の伝播機構の解明にとって必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

気体や固体の熱伝導理論同様、液体の熱伝導においても熱キャリアの速度、熱容量、平均自由行程の積によって熱伝導率が表されると仮定し、熱キャリアの平均自由行程と液体中での空隙との基本的関係を明らかにする。また、熱伝導率の温度及び充填率依存性の起源を、相互作用関数の観点から解明する。

## 3. 研究の方法

(1) フォノンの平均自由行程と液体中での空隙との関係を明らかにする目的で行った液体 Ar の分子動力学計算には、Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。分子動力学計算の結果から、定積熱容量、音速、および熱伝導率を評価した。定積熱容量は内部エネルギーの温度変化から求めた。音速は動的構造因子から得られるブリルアンピークの周波数の分散関係から求めた。熱伝導率は Green-Kubo 公式を用いて求めた。以上の計算を、温度、原子質量、数密度、充填率のそれぞれを変数として行い、定積熱容量、音速、および熱伝導率の温度、原子質量、数密度、および

充填率の各依存性として評価した。

(2) 熱伝導率の温度及び充填率依存性の起源を解明する目的のため、次式に示すいわゆる WCA ポテンシャルを用いて分子動力学計算を行った。

$$\phi(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{ar_{ij}} \right)^{2n} - \left( \frac{\sigma}{ar_{ij}} \right)^n \right\} + \epsilon, & r_{ij} \leq \sqrt[3]{2}\sigma \\ 0, & r_{ij} > \sqrt[3]{2}\sigma, \end{cases}$$

すなわち、Lennard-Jones ポテンシャルから引力項を除去して斥力項の寄与のみからなる相互作用である。ここで、次数  $n$  の値は斥力項の固さを表し、次数が大きいほど立ち上がり急で「硬い」ポテンシャルということになる。分子動力学計算の結果からの熱伝導率評価には Green-Kubo 公式を用い、熱伝導率の温度および依存性が、次数  $n$  によってどのように変化するかを調べた。

## 4. 研究成果

(1) 計算の結果から、定積熱容量  $C_V$ 、音速  $v$ 、および熱伝導率  $\lambda$  の原子質量  $m$ 、数密度  $N/V$ 、充填率  $\eta$ 、および温度  $T$  に対する依存性は、それぞれ次のようであることがわかった。

$$C_V \propto \left( \frac{N}{V} \right) \eta^{1/2} T^{-1/4}$$

$$v \propto m^{-1/2} \eta^{5/2} T^{1/2}$$

$$\lambda \propto m^{-1/2} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \eta^{3/2} T^{1/4}$$

ここで、気体や固体同様、液体の熱伝導率が音速、熱容量、熱キャリアの平均自由行程  $l$  の積で表されると仮定すると、

$$\lambda = \frac{1}{3} v C_V l$$

が成り立つ。よって、この式に上記の結果を代入すると、熱キャリアの平均自由行程  $l$  は、

$$l \propto \left( \frac{N}{V} \right)^{-1/3} \eta^{-3/2}$$

となり、これによって熱キャリアの平均自由行程と充填率の関係が示された。

(2) 図 1 および図 2 に、熱伝導率の温度依存性および充填率依存性が、それぞれポテンシャルの斥力部分の硬さによってどのように

変化するかを調べた結果を示す。

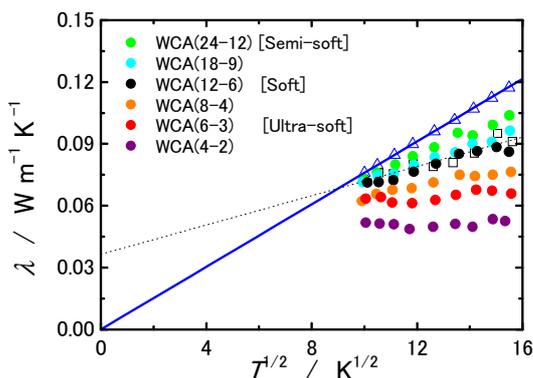


図1 液体液体 Ar の熱伝導率の温度依存性：ポテンシャルの斥力項の硬さに依る変化

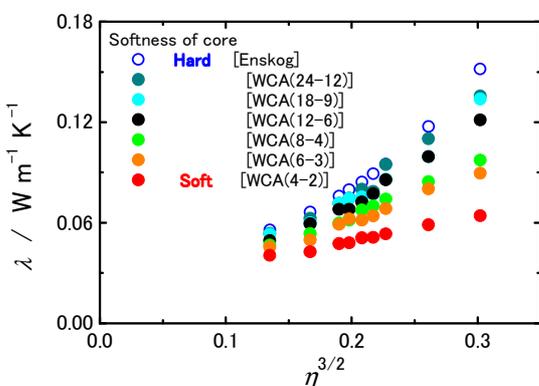


図2 液体液体 Ar の熱伝導率の充填率依存性：ポテンシャルの斥力項の硬さに依る変化

これらの結果から、いずれもポテンシャルの斥力項の硬さが柔らかいほど温度及び充填率の依存性が弱くなるのがわかる。このことは、熔融アルカリハロゲン化物の熱伝導率の温度及び充填率依存性が、希ガス液体のそれらよりも弱いことをよく説明しており、これらの依存性の起源が、相互作用ポテンシャルの斥力項の柔らかさにあることを端的に示していると言える。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① K. Takase, Y. Matsumoto, K. Sato, and N. Ohtori, Thermal conductivity in molten alkali halides: composition dependence in mixtures of (Na-K)Cl, Mol. Simul., 査読有り, **38**, 432-436, 2012年

- ② 大島範和、計算機実験による熔融塩の熱伝導率評価、熔融塩および高温化学、査読無し、**55**, 5-10, 2012年

- ③ M. Salanne, D. Marrocchelli, C. Merlet, N. Ohtori, and P. A. Madden, Thermal conductivity of ionic systems from equilibrium molecular dynamics, J. Phys.: Condens. Matter, 査読有り, **23**, 102101 (5pp), 2011年

- ④ M. Kawabe, M. Matsukawa, and N. Ohtori, Measurement of Wave Velocity Distribution in a Trabecula by Micro-Brillouin Scattering Technique, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有り, **49**, 07HB05, 2010年

- ⑤ Y. Iwadate, H. Matsuura, A. Kajinami, K. Takase, N. Ohtori, N. Umesaki, R. Fujita, K. Mizuguchi, H. Kofuji, M. Myochin, Local Structure Analyses of Molten Lanthanum Trichloride – Alkali Chloride Ternary Systems: Approaches from Fundamentals to Pyrochemical Reprocessing, Electrochemistry, 査読有り, **77**, 736-740, 2009年

[学会発表] (計15件)

- ① 大島範和、計算機実験による熔融塩の熱伝導率評価、第177回熔融塩委員会、2012年1月26日、千葉大学
- ② 石井良樹、動的構造因子に基づく単純液体の熱拡散率評価、第25回分子シミュレーション討論会、2011年12月5日、東京工業大学
- ③ 根岸裕太、分極イオンモデルによるホウ酸ガラスのイオン間相互作用、第43回熔融塩化学討論会、2011年11月21日、大阪大学
- ④ 石井良樹、熔融 LiF-NaF-KF 混合塩系の熱伝導率評価、第43回熔融塩化学討論会、2011年11月21日、大阪大学
- ⑤ 石井良樹、WCA ポテンシャルによる単純液体の熱伝導率評価、第34回溶液化学シン

ポジウム、2011年11月15日、名古屋大学

⑥ 永田優太、MD法によるLiCl系水和物溶液融体中の $UO_2^{2+}$ イオンの局所構造、第42回溶融塩化学討論会、2010年9月9日、ロジワールホテル函館

⑦ 滝良和、分極モデルによるスラグ主成分系の分子動力学シミュレーション、第42回溶融塩化学討論会、2010年9月9日、ロジワールホテル函館

⑧ 佐藤圭介、分極イオンモデルによる溶融塩混合系の熱伝導率評価、電気化学会第77回大会、2010年3月31日、富山大学

⑨ 永田優太、分子動力学法による $UO_2Cl_2$ 水溶液の構造、日本原子力学会2010年春の年会、2010年3月28日、茨城大学

⑩ 大鳥範和、分極モデルによる溶融塩混合系の熱伝導率評価、第23回分子シミュレーション討論会、2009年12月1日、名古屋市中小企業振興会館

⑪ 佐藤圭介、分極イオンモデルを用いたMD計算による溶融塩NaClの熱伝導率評価、第30回日本熱物性シンポジウム、2009年11月28日、米沢市伝国の杜

⑫ 佐藤圭介、分極イオンモデルを用いたMD計算による溶融塩NaClの熱伝導率評価、第32回溶液化学シンポジウム、2009年11月18日、新潟市朱鷺メッセ

⑬ 井上和也、分極相互作用を考慮したウランを含む系のMD計算、第32回溶液化学シンポジウム、2009年11月18日、新潟市朱鷺メッセ

⑭ 大鳥範和、Temperature Dependence of the Thermal Conductivity of Molten NaCl by MD simulation with Dipole Interaction, 第30回熱伝導率国際会議、2009年8月31日、米国・ピッツバーグ

⑮ 井上和也、分極相互作用を考慮したウランを含む溶融塩系のMD計算、2009年日本化学会関東支部合同新潟地方大会、2009年8月28日、新潟大学

[図書] (計1件)

① 大鳥範和、丸善、レアメタル便覧 第II巻、2011年、25-27頁

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：