

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 大野 卓哉
 学位 博士 (理学)
 学位記番号 新大院博 (理) 第 379 号
 学位授与の日付 平成 26 年 3 月 24 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
 博士論文名 Thermal Conductivity of Molten Alkali Halides: Ionic Mass Dependence
 (熔融アルカリハロゲン化物の熱伝導率：イオン質量依存性)

論文審査委員 主査 教授・大鳥 範和
 副査 准教授・丸山 健二
 副査 教授・生駒 忠昭

博士論文の要旨

本博士論文は、実験の非常に困難な熔融アルカリハロゲン化物の熱伝導率評価に対して、計算機シミュレーションの方法を適用して困難を回避し、かつ定量的に信頼性のある一般則を導き、熱伝導率の表式におけるイオン質量の役割と適切な定義のあり方を論じたものである。

先ず、熔融アルカリハロゲン化物の熱伝導率における、イオン質量と数密度の真の依存性を明らかにするために、すなわち数密度 N/V 一定あるいは平均のイオン質量 m 一定の下での、それぞれ $\lambda(m)$ および $\lambda(N/V)$ の挙動を明らかにするために、1000 K で数密度一定の下、熔融ヨウ化リチウム LiI の分子動力学 (MD) 計算を Fumi-Tosi モデルを用いて行い、Green-Kubo 公式を用いて熱伝導率を、イオン質量の関数として計算した。これらの計算においては、仮想的に変化させたイオン質量以外、全て同一の相互作用関数、数密度、温度が用いられた。結果として、熔融 LiI の熱伝導率のイオン質量依存性は $m^{-1/2}$ であることがわかった。過去に計算で求められた一連の熔融アルカリハロゲン化物の熱伝導率を、それぞれのイオン質量を用いて、 $m^{-1/2}$ で除した結果、そのイオン質量依存性について規格化された熱伝導率、すなわち $\lambda(N/V)$ が、 $(N/V)^{2/3}$ に対して直線関係を示すことを明らかにした。そこで、一連の熱伝導率を、 $m^{-1/2} (N/V)^{2/3}$ に対してプロットしたところ直線関係を見出した。このことは、その熱伝導率が $m^{-1/2} (N/V)^{2/3}$ で表すことができ、これらの変数間に有意の結合のないことを意味している。

熔融アルカリハロゲン化物における共同励起を調べるために、上記と同様の条件下で熔融ヨウ化リチウム LiI の分子動力学 (MD) 計算を行い、動的構造因子を求めた。得られた電荷密度の動的構造因子に基づいて、励起モードのピーク周波数から分散関係が得られた。その分散関係の横軸の波数ベクトルをゼロに外挿したときのピーク周波数、および分散関係の傾きとしての群速度の大きさを、それぞれイオン質量の関数として求めた。

波数ベクトルがゼロでのピーク周波数は全ての熔融アルカリハロゲン化物において光学モードが励起されることを示した。このことは、これらの系において電荷密度モードが熱輸送を支配しているとの考え、および熔融アルカリハロゲン化物における熱伝導率がイオン間相互作用の詳細に敏感でないことがその挙動に帰せられるとの考えを示唆している。得られた群速度の大きさはおよそ $m^{1/2}$ に比例した。このことは、熱伝導率の表式におけるイオン質量の項が群速度の大きさに部分的に置き換えられることを示唆している。熔融アルカリハロゲン化物の熱伝導率における平均イオン質量として、最適な定義を探索するため、陽イオンと陰イオン間の算術平均や相乗平均などの定義の観点から、陽イオンと陰イオンの差異の効果を調べた。この研究では、熔融アルカリハロゲン化物の熱伝導率に対する2種類の表式について探索した。一つは、本研究で得られたスケーリング則、 $\lambda = m^{-1/2}(NV)^{2/3}$ 、である。もう一つは、MD計算で求めた一連の熱伝導率に対応状態の原理を適用して得た表式である。これらの代表的な定義の中で、単純な相加平均がそれらの表式に対して最も良い選択であることがわかった。また、その熱伝導率の推算式として、2つの表式が同程度の精度をもつことがわかった。また、陽イオンと陰イオン間の質量の差異を考慮することが、対応状態の原理における相関式の構築に重要であることが示された。

審査結果の要旨

実験の困難な熔融アルカリハロゲン化物の熱伝導率評価に対して、計算機シミュレーションの方法を適用して困難を回避し、かつ定量的に信頼性のある一般則を導き、熱伝導率の表式におけるイオン質量の役割と適切な定義のあり方を明らかにできた。すなわち、熱伝導率 λ が平均のイオン質量 m と数密度 NV の関数として、 $m^{-1/2}(NV)^{2/3}$ の表式によって統一的に表されることを明らかにし、イオン質量依存性をフォノン周波数とフォノン速度に関連づけて論じ、またイオン質量の定義として代表的な4つの表式のうち、単純な相加平均が最も適切であることを明らかにした。以上の結果は本研究によって初めて明らかにされた知見であり、この分野の発展に大きく寄与し、今後の熔融塩の熱伝導機構の研究の方向性を与えるものである。

よって、本論分は博士（理学）の博士論文として十分であると認定した。