分子動力学法による二原子分子液体の熱伝導率の検討*

徳 増 崇^{*1}, 小 原 拓^{*1}, 上條 謙二郎^{*1}Investigation of Thermal Conductivity of Diatomic Liquid by
Molecular Dynamics MethodTakashi TOKUMASU^{*2}, Taku OHARA and Kenjiro KAMIJO^{*2}Institute of Fluid Science, Tohoku University,
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi, 980-8577 Japan

In this paper the effect of molecular structure on thermal conductivity of diatomic liquid is analyzed by the Molecular Dynamics (MD) Method. Five liquids such as O₂, CO, CS₂, Cl₂ and Br₂ are assumed and 2 center Lennard-Jones (2CLJ) potential is used for these molecules. First, simulations are performed at various combinations of density and temperature and Equation of State (EOS) of each liquid is obtained by using these results. Using the equations critical temperature and density of each liquid is obtained. Thermal conductivities of these liquids at the corresponding state based on each critical temperature and density ($T=0.7T_{cr}$ and $\rho=2.24\rho_{cr}$) are simulated and the results are compared with experimental results. Moreover, these results are reduced based on m , ρ_{cr} and T_{cr} and compared with each other. The reduced thermal conductivity increases as the elongation of molecule increases.

Key Words: Heat Conduction, Thermophysical Property, Equation of State, Heat Transfer, Molecular Dynamics, Diatomic Molecule

1. 緒 言

熱伝導は流体の熱流動現象を支配する基本メカニズムの一つであり, その分子論的なメカニズムを把握することはナノスケールの流れ場における熱流動現象を予測するうえで極めて重要である。すなわちこのメカニズムを把握することにより, 液体の熱伝導が圧力, 温度などの液体のマクロな量や不純物などにどのように支配されているかを予測することが可能になるだけでなく, このようなマクロな概念が成立しないような流れ場においても液体分子の分子間力などから熱流束の大きさを予測することができ, これによりレーザ照射による急速加熱時に代表されるような強非平衡場や非常に短い時間での熱伝導現象を予測することが可能になる。

気体中の熱伝導現象では分子の移動による分子の運動エネルギーの輸送が支配的であるのに対し, 液体中の熱伝導現象では分子同士の相互作用により生じる分子間でのエネルギー交換によるエネルギー輸送が支配

的である。今までに分子動力学法を用いて流体中の熱伝導現象の研究が多数行われており⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾ 純粋液体中や混合液体中の熱伝導率などが計算されている。また計算手法としても平衡状態の分子の挙動から Green-Kubo の公式を用いて熱流束を求めるもの⁽¹⁾ や, 計算系に温度こう配をつけて計算するもの⁽²⁾⁽³⁾, また仮想的な力を用いて系に熱流束を発生させる非平衡分子動力学法(NEMD)などが提案されている。これらの計算結果はよい一致を示しており, 分子動力学法を用いて熱伝導を算出する手法は確立されているといえる。

しかしながらこれらの研究のほとんどは Lennard-Jones 液体を対象としており⁽¹⁾⁽³⁾, 分子の回転運動を考慮した熱伝導率についての研究は少ない。中には CO₂ など分子の回転運動を考慮した多原子分子の熱伝導率を解析しているもの⁽⁴⁾ や水の熱伝導率を対象として水素結合の熱伝導に対する寄与を解析しているもの⁽²⁾ もあるが, 多原子分子の種類や分子構造によって液体の熱伝導率がどのように変化するかを系統的に解析した研究はいまだに見られない。このようなことが明らかになればその液体のミクロスケールや強非平衡時の熱伝導現象の解明に役立つだけでなく, ある環境下において希望の熱伝導特性を有する液体の選定や設計も可能となる。

* 原稿受付 2002年6月10日。

^{*1} 東北大学流体科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)。

E-mail: tokumasu@ifs.tohoku.ac.jp

本研究では二原子分子により構成された液体において、液体分子の種類や構造により液体の熱伝導率がどのように変化するかを分子動力学法により解析した。分子は 2 Center Lennard-Jones (2 CLJ) ポテンシャルにより表されるとし、このポテンシャルパラメータを変化させることにより 5 種類の液体を表現した。まずこれらのポテンシャルから各液体の状態線図および臨界点を計算した。次に求められた各液体の臨界温度、密度に基づいた対臨界温度、対臨界密度が等しい状態における熱伝導率を計算して液体分子を表現するパラメータと熱伝導率の関係について解析した。

2. おもな記号

- A^e : Helmholtz の自由エネルギー
 A_{mn} : 状態線図のパラメータ
 d : 核間距離
 E_p : 液体中のポテンシャルエネルギー
 F : 分子に働く力
 I : 分子の慣性モーメント
 I : 分子の慣性テンソル
 L : 計算領域の長さ
 N : 分子数
 N : トルク
 P : 圧力
 R : (0, 1)一様乱数
 T : 温度
 V : 計算領域の体積
 v : 分子間ポテンシャル
 e_r : 回転エネルギー
 k : Boltzmann 定数
 m : 分子質量
 r : 分子(原子)間距離
 $\dot{q}$: 熱流束
 r_c : カットオフ半径
 t : 時間
 Δt : 時間刻み
 v : 分子速度
 σ, ϵ : ポテンシャルのパラメータ
 (θ, ϕ, ψ) : Euler 角
 ω : 角速度
 ρ : 密度
 添 字
 a, b : 原子の値
 cr : 臨界点の値
 i, j : i, j 番めの分子の値
 x, y, z : 各座標成分

3. 各液体の状態線図および臨界点の決定

二原子液体中を伝わる熱流束を正確に表現するには分子間ポテンシャルを適切に設定する必要がある。二原子分子を表現するポテンシャルとしては今までに分子軌道計算に基づくポテンシャル⁽⁵⁾や四重極モーメント⁽⁶⁾を考慮したポテンシャルなどが提案されているが、これらのポテンシャルは液体中の熱伝導率を計算するには計算負荷が大きく、系統的なパラメータスタディに用いるのは適当ではない。よって本研究では図 1 に示すように分子間ポテンシャルを二原子分子を構成する原子間に働くポテンシャル

$$v_{2CLJ} = \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 v_{LJ}(r_{ia,jb}) \dots\dots\dots (1)$$

の和で表す 2 Center Lennard-Jones (2 CLJ) ポテンシャル⁽⁷⁾を用いて表現した。ここで a, b はそれぞれ分子 i, j を構成する原子を、 $r_{ia,jb}$ は分子 i の原子 a と分子 j の原子 b との距離を表している。また $v_{LJ}(r)$ は以下に示す Lennard-Jones ポテンシャル

$$v_{LJ}(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \dots\dots\dots (2)$$

である。本研究では式(2)のポテンシャルパラメータおよび分子質量を表 1⁽⁸⁾のように設定して 5 種類の液体を表現した。ここで k は Boltzmann 定数、 d は二原子分子の核間距離、 m は分子の質量を表している。ここで CO や CS₂ は等核二原子分子ではないが、2 CLJ ポテンシャルのパラメータを表 1 のように設定することによりこれらの液体の飽和線やビリアル係数をよく表せることが報告されている⁽⁸⁾。

まずこの液体の状想線図を Kataoka⁽⁹⁾の手法を用いて決定した。この手法では系の Helmholtz の自由エネルギーについて、系が希薄極限でもつ自由エネルギーからの超過分 A^e を次式で表現している。

$$\frac{\beta A^e}{N} = \sum_{n=1}^5 \sum_{m=-1}^5 A_{mn} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^n \left(\frac{\beta}{\beta_0} \right)^m \dots\dots\dots (3)$$

ここで ρ は密度を、 N は分子数を表す。また $\beta = 1/kT$ である。 ρ_0 および β_0 は式(3)の右辺における係

Fig. 1 The 2 Center Lennard-Jones potential

Table 1 The parameters of 2CLJ potential

	d/σ	σ [Å]	ϵ/k [K]	m [kg]
O ₂	0.22	3.2104	38.003	5.31×10^{-26}
CO	0.39	3.2717	42.282	4.65×10^{-26}
CS ₂	0.59	3.7509	232.26	1.26×10^{-25}
Cl ₂	0.73	3.2618	201.31	1.18×10^{-25}
Br ₂	0.98	3.2843	345.47	2.65×10^{-25}

数 A_{mn} を無次元量にするために導入したもので、ここでは $\rho_0 = 1/\sigma^3$, $\beta_0 = 1/\epsilon$ とした。系のポテンシャルエネルギー E_p , 圧力 p と A^e の関係は次式により表される。

$$\frac{\beta E_p}{N} = \beta \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\beta A^e}{N} \right) \right\}_\beta \quad (4)$$

$$\frac{\beta P}{\rho} - 1 = \rho \left\{ \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\beta A^e}{N} \right) \right\}_\beta \quad (5)$$

よって表 1 に示される各液体についていくつかの密度 ρ , 温度 T の組合せにおける系の圧力 P およびポテンシャルエネルギー E_p が求められれば最小二乗法により式(3)の A_{mn} を決定することができる。本研究では分子動力学(MD)計算により各液体の密度 ρ , 温度 T における各液体の圧力 P およびポテンシャルエネルギー E_p を計算し、この結果より状態線図のパラメータ A_{mn} を決定した。以下にその方法を示す。

系を構成する分子数は $N=864$ 個とし、計算領域は密度 ρ から計算される一辺 $L=(N/\rho)^{1/3}$ の立方体とした。また境界は全面周期境界条件とした。初期条件として分子を計算領域内に面心立方形に配慮し、これらの分子に初期密度 v_i を温度 T での Boltzmann 分布となるように与えた。本研究では分子の回転運動は分子座標系を用いて記述し、分子を構成する二つの原子の分子座標系における位置をそれぞれ $(0, 0, d/2)$ および $(0, 0, -d/2)$ とした。また分子の初期回転エネルギー e_{ri} をやはり温度 T での Boltzmann 分布となるように与え、その値からの分子の分子座標系での角速度を $\omega_i = (\sqrt{2e_{ri}/I}, 0, 0)$ とした。ここで $I = 0.25md^2$ は分子の慣性モーメントを表している。分子の位相は Euler 角 (ϕ, θ, ψ) を用いて表現した⁽¹⁰⁾。その初期値は乱数により $\phi_i = 2\pi R$, $\theta_i = \cos^{-1} R$, $\psi_i = 2\pi R$ と与えた。分子運動の計算には Verlet の方法⁽¹⁰⁾を用い、時間刻みは $\sigma\sqrt{m/\epsilon}$ を基準とした無次元時間で $\Delta t = 0.0025$ とした。分子の回転運動の計算には四元数法⁽¹⁰⁾を用いた。また本研究における分子間力の切断距離は $r_c = 3.5\sigma$ とし、切断距離外の分子からの圧力やポテンシャルへの寄与は補正項を付け加えるこ

とにより修正することにした。計算は最初の 2000 ステップの間温度制御を行って温度 T での平衡状態を形成し、その後自由に分子を運動させてさらに 18000 ステップの計算を行った。データのサンプリングは 5000 ステップから計算終了まで 100 ステップおきに行い、系の圧力およびポテンシャルエネルギーをそれぞれ

$$T = \frac{2}{5Nk} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m v_i^2 + \frac{1}{2} \omega_i \cdot I \cdot \omega_i \right) \quad (6)$$

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{3V} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} \cdot F_{ij} \right]_{r<r_c} + \Delta P \quad (7)$$

$$E_p = \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \nu_{2CLJ} \right]_{r<r_c} + \Delta E_p \quad (8)$$

により計算した。ここで I は分子の慣性テンソル、 r は分子の位置を表している。また F_{ij} は分子 j から分子 i に働く力であり

$$F_{ij} = \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 \left\{ -\frac{\partial \nu_{LJ}(r_{iajb})}{\partial r_{iajb}} \right\} \quad (9)$$

と表される。また式(7)の ΔP , (8)の ΔE_p は相互作用を切断距離で打ち切ったことによる補正項であり、それぞれ

$$\Delta P = \frac{64\pi N^2}{3V^2} \epsilon \sigma^3 \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right\} \quad (10)$$

$$\Delta E_p = \frac{32\pi N^2}{V} \epsilon \sigma^3 \left\{ \frac{1}{9} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right\} \quad (11)$$

と与えられる⁽⁷⁾。

計算する状態点は密度 ρ については m/σ^3 を基準とした無次元値で 0.001, 0.01 および 0.05 から 0.90 まで 0.05 刻みで与えて計二十とおりに変化させ、温度 T については ϵ/k を基準とした無次元値で 1.5 から 5 まで 0.5 刻みで与えて八とおりに変化させ、これらを組合せた計 160 点とし、MD 計算によってその密度、温度の組合せにおける圧力およびポテンシャルエネルギーを得た。しかしこれらの状態の中には系が二相化しているものが存在し、状態線図を作成する際にはこれらのデータを除く必要がある。分子動力学計算において系が二相化すると系の温度、圧力やポテンシャルエネルギーが著しく変化する⁽¹¹⁾ ため、上述のように 5000 ステップ以降で計測した温度の平均値が計算開始後 2000 ステップで制御した温度から $\pm 5\%$ 以上変化しているデータは系が二相化していると判断して状態線図を作成するためのデータから除外した。また低温、高密度状態では系が固相になっている可能性がある。そのためある温度において密度に対する系の平均二乗変位の変化を調べたところ、低温部ではある密度以上では平均二乗変位が 20σ 程度から急激に減少し、ほぼ零になることが確認された。よって本研究では 20000 ステップ終了時(無次元時間で $t=50$)での

Fig. 2 Coexistence line, spinodal line and simulated points. The coexistence and spinodal lines of O_2 are shown by the thick and thin line, respectively. Those of CO ($\square$), CS_2 ($\circ$), Cl_2 ($\triangle$) and Br_2 (∇) are also plotted. star: simulation point for thermal conductivity

系の平均二乗変位が 5σ 以下のものは系が固相になっていると判断して状態線図の計算に用いるデータから除外した。このようにして選択されたデータ点から状態線図が得られ、さらにその状態線図から後に示す手続きによりスピノーダル線が得られるが、このスピノーダル線より内側の点は気液共存状態と考えられるためこれらの点をデータ点として用いるのは適切ではない。よって本研究では得られたスピノーダル線の内側にあるデータ点も除外し、残りのデータ点を用いて新たな状態線図を作成するという手続きを計算が収束するまで行って状態線図を決定した。これらの状態線図より飽和線を求め、臨界点近傍の飽和線上の密度 ρ_v , ρ_l が以下の式に一致するように臨界温度 T_{cr} を決定し、さらに臨界密度、臨界圧力を決定した⁽¹²⁾。

$$\frac{1}{2}(\rho_l + \rho_v) = AT + B \quad (12)$$

$$\rho_l - \rho_v = C \left(1 - \frac{T}{T_{cr}} \right) \quad (13)$$

ここで、 A , B , C は定数である。しかし各液体の臨界点は大きく異なっており、上記の 160 点の状態点が各液体の状態線図を決定するのに適切であるかどうかは疑問が残るところである。よってこのようにして求められた各液体の臨界温度、臨界密度を基準とした無次元値を用いて再度 160 点の状態点を選択し、これらの状態における圧力およびポテンシャルエネルギーの計算を行い同様の手続きにより状態線図および臨界点を得た。用いた状態点を図 2 に示す。また得られた臨界温度 T_{cr} , 臨界密度 ρ_{cr} , 臨界圧力 P_{cr} を表 2 に示す。

Table 2 Critical point of each liquid

	T_{cr} [K]	ρ_{cr} [kg/m ³]	P_{cr} [MPa]	$\bar{P}_{cr}$
O_2	161.1	452.4	6.386	0.337
CO	136.9	318.2	4.277	0.331
CS_2	580.3	481.5	9.986	0.327
Cl_2	437.1	612.8	10.23	0.326
Br_2	626.2	1179	12.48	0.325

す。またこの表 2 中の $\bar{P}_{cr}$ には P_{cr} を ρ_{cr} , T_{cr} , m から誘導される基準値 $\rho_{cr} k T_{cr} / m$ で無次元化した値を示す。表 2 より、無次元化した臨界圧力は各液体ともよく一致していることがわかる。

これらの状態線図より系のスピノーダル線および飽和線を以下のようにして決定した。スピノーダル線はある温度 T について $(\partial P / \partial \rho)_T = 0$ を満たす密度として求められる。また飽和線についてはある温度 T について次に示す 2 式

$$P_{gas} = P_{liq}, \quad G_{gas} = G_{liq} \quad (14)$$

を同時に満たす気液の密度として求められる。ここで G は系のギブスの自由エネルギーであり、以下の式で与えられる。

$$G = A^e + A_o + PV \quad (15)$$

ここで A_o は系が希薄極限でもつヘルムホルツの自由エネルギーであるが、飽和密度を求める場合は等温線上での G の変化を計算すればよいので A_o の温度のみに関する項は考慮する必要はない。よって G は次式のように与えられる。

$$G = A^e + NkT \ln \rho + PV \quad (16)$$

図 2 に各液体の状態線図から得られた飽和線およびスピノーダル線を示す。図 2 より各液体の無次元化された飽和線やスピノーダル線は液体の種類によらずほぼ一致していることが確認できる。

4. 各液体の熱伝導率

液体分子の構造が熱伝導に及ぼす寄与を調べるために、非平衡分子動力学法(NEMD)により液体の熱伝導率を計算した。NEMD の研究の多くは仮想的な外力を分子の運動方程式に加えて系に熱流束を作り出しているが、このような仮想的な外力が分子間の相互作用に与える影響についてはただ十分に理解されていない。よって本研究では系の両端の領域の一方を高温に保ち、もう一方を低温に保つことで系に実際に温度こう配をつけて熱流束を発生させ、その値から熱伝導率を求めた⁽²⁾。計算の概念図を図 3 に示す。

分子数は $N=1728$ 個とし、計算領域は x 方向長さ

Fig. 3 Simulation domain for the simulation of thermal conductivity

$4L$, y 方向長さ L , z 方向長さ L の直方体とし, L の値は系の平均密度 $\rho = N/4L^3$ が後述する設定密度と等しくなるように設定した. 温度こう配は x 方向に設定した. 境界条件として y, z 境界には周期境界条件を課し, x 境界については分子が x 境界を越えないよう x 境界からの距離に対する Lennard-Jones ポテンシャルをすべての分子に与えた⁽²⁾. また x 境界の端から $L/2$ の領域には温度制御をかけ, 図 3 に示すようにこの領域の平均温度をそれぞれ $T - \Delta T$, $T + \Delta T$ とした. 本研究では系の状態は 3 章で求められた各液体の臨界温度, 臨界密度に基づいた対臨界温度, 対臨界密度が等しい状態に設定した. すなわち系の温度は $T = 0.7 T_{cr}$ とし, 温度こう配は $\Delta T = 0.07 T_{cr}$ とすることにより設定した. 系の密度は系のサンプリング領域内 ($L/2 < x < 7/2L$) で各位置の密度がその位置における温度に対する飽和密度となるように設定したいが, x 境界には境界からの距離に対する Lennard-Jones ポテンシャルを分子に与えているため境界近傍には分子が存在することができず, そのためサンプリング領域内の密度は系の平均密度より若干高くなる. ここでは系の平均密度 ρ を $2.1\rho_{cr}$ とし, このときのサンプリング領域内の密度がほぼ $T = 0.7 T_{cr}$ での飽和状態 ($\rho = 2.24\rho_{cr}$) となることを確認した. この状態点を図 2 に示す. 分子の初期配置や分子運動の計算は 3 章で述べた方法を用いた. またこの計算において切断距離は 4σ とし, 圧力やポテンシャルエネルギーの補正は行わなかった. 計算は 3 000 000 ステップ行い, このうち最初の 1 000 000 ステップのデータはサンプリングせず, 残りの 2 000 000 ステップのデータをサンプリングして計算を終了した.

二原子液体中の熱流束 $\dot{q}_x$ は以下の式で表される⁽²⁾.

Fig. 4 Temperature distribution of each liquid. Temperature distribution of O_2 (line), CO ($\square$), CS_2 ($\circ$), Cl_2 ($\triangle$) and Br_2 (∇) are plotted

$$\dot{q}_x V = \sum_{i=1}^{N'} E_i v_{x,i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N'} \sum_{j \neq i} r_{ij}^* (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{v}_j \cdot \mathbf{F}_{ji}) \quad (17)$$

ここで $V = 3L^3$ はサンプリング領域の体積, N_{ij} は分子 j が分子 i に及ぼすトルクであり, N' はサンプリング領域内に入っている分子数を表す. また r_{ij}^* は分子 $i-j$ 間の距離の x 成分のうち, サンプリング領域内に入っている長さを表す. E_i は分子 i の全エネルギーであり, 以下の式で表される.

$$E_i = \frac{1}{2} m v_i^2 + \frac{1}{2} \omega_i \cdot \mathbf{I} \cdot \omega_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N E_{p,ij} \quad (18)$$

また $E_{p,ij}$ は分子 $i-j$ 間に働くポテンシャルエネルギーである. 液体の熱伝導率 λ は式 (17) の値を用いて

$$\dot{q}_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (19)$$

により計算される. 温度こう配は計算領域を 50 分割して各セル内での温度を計算し, サンプリング領域に含まれるセルの温度分布を線形近似して求めた.

図 4 に計算領域内の温度分布を示す. 図 4 で距離は臨界密度と分子質量から誘導される基準値 $(m/\rho_{cr})^{1/3}$ で, また温度は臨界温度 T_{cr} で無次元化してある. 図 4 より各液体中の温度こう配はほぼ直線的に分布していること, また温度を各液体の臨界温度で無次元化した温度分布は液体の種類によらず一致することが確認された. 表 3 に MD 法による熱伝導率の計算結果を示す. この計算において各液体のピリアル [式 (7) の第 2 項] を臨界温度 T_{cr} , 臨界密度 ρ_{cr} , 分子質量 m から誘導される圧力の基準値 $\rho_{cr} k T_{cr} / m$ で無次元化した値はおよそ 20% 程度の範囲で一致していることが確認された. またこれらの温度における飽和状態での実在の各液体の実験結果⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ についても示す. た

Table 3 Thermal conductivity obtained by MD simulation and experimental data

	O ₂	CO	CS ₂	Cl ₂	Br ₂
0.7T _{cr} [K]	112.8	95.8	406.2	306.0	438.3
P [MPa]	7.482	5.744	11.02	8.507	5.944
λ _{MD} [mW/(m·K)]	116.4	116.1	100.6	116.3	84.58
	(9.881)	(11.58)	(11.87)	(12.38)	(12.56)
λ _{exp} [mW/(m·K)]	120.3 ⁽¹³⁾	115.3 ⁽¹³⁾		131.0 ⁽¹³⁾	89.81 ⁽¹⁴⁾

だしこの温度における CS₂ の実験値は見つけることができなかった。MD 計算を行った系の状態は厳密には飽和状態ではないが、液体の熱伝導率は 10 MPa 程度の圧力上昇に対して数%しか変化しないことが文献 (13) から確認される (例えば O₂ の熱伝導率は 8 MPa の圧力上昇に対し 2.5% 減少する)。表 3 より本計算における熱伝導率の計算結果は実験結果と 10% 程度の範囲で一致していることがわかる。また表 3 の () 内には熱伝導率を各液体の臨界密度 ρ_{cr}, 臨界温度 T_{cr}, 分子質量 *m* により誘導された基準値で無次元化した値を表している。表 3 より、各液体の臨界値で無次元化された熱伝導率は σ に対する液体の核間距離 *l*/σ が増加するにつれて増加する傾向にあることがわかる。

液体中の熱流束には分子の移動に伴うエネルギー輸送により生じる熱流束と分子間の相互作用に伴うエネルギー交換により生じる熱流束の二つの形態が存在する。この比較の条件では各液体の臨界温度で無次元化された分子の有するエネルギーの平均値はどの液体も同じであるため、分子の移動に伴うエネルギー輸送により生じる熱流束は各液体とも同程度になると考えられる。またこれらの液体中のビリアルを各液体の臨界値から誘導された基準値で無次元化した値もほぼ一致することから液体分子の並進運動により生じる熱流束についても各液体とも同程度になると考えられる。よって核間距離が増大するにつれて熱流束が増大する原因は分子間の相互作用に伴う回転エネルギーの交換により生じる熱流束が増大するためと考えられるが、詳細な実証と検討は今後の課題である。

5. 結 論

本研究では分子動力学法を用いて液体の熱伝導率を計算し、この熱伝導率に対する分子の核間距離の影響について解析を行った。液体としては O₂, CO, CS₂, Cl₂, Br₂ の 5 種類を想定し、2 Center Lennard-Jones (2 CLJ) ポテンシャルを用いてこれらの液体を表現した。まずこのポテンシャルを用いて各液体のさまざま

な温度、密度における状態を分子動力学法によりシミュレートし、Kataoka の方法により各液体の臨界点を計算した。そしてこれらの臨界点に基づいた対臨界温度、対臨界密度が同一の状態での各液体の熱伝導率の計算を行い、その値を実験値と比較した。その結果、MD 法による熱伝導率の計算結果は実験結果と 10% 程度の範囲で一致することが確認された。またこれらの熱伝導率を各液体の臨界密度 ρ_{cr}, 臨界温度 T_{cr}, 分子質量 *m* により誘導された基準値で無次元化した値は σ に対する液体分子の核間距離 *l*/σ が増加するにつれて増加する傾向にあることが確認された。この原因は核間距離が増加するにつれて分子間の相互作用に伴う回転エネルギーの交換により生じる熱流束が増加するためと考えられるが詳細な実証と検討は今後の課題である。

なお本研究における計算結果は東北大学流体科学研究所の Origin 2000 を使用したものである。

文 献

- (1) Vogelsang, R., Hoheisel, C. and Cicotti, J., Thermal Conductivity of the Lennard-Jones Liquid by Molecular Dynamics Calculations, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987), 6371-6375.
- (2) Ohara, T., Intermolecular Energy Transfer in Liquid Water and Its Contribution to Heat Conduction: A Molecular Dynamics Study, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999), 6492-6500.
- (3) Ohara, T., Contribution of Intermolecular Energy Transfer to Heat Conduction in a Simple Liquid, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999), 9667-9672.
- (4) Evans, D. J. and Murad, S., Thermal Conductivity in Molecular Fluids, *Mol. Phys.*, **68** (1989), 1219-1223.
- (5) Bussery, B. and Wormer, E. P. S., A van der Waals Intermolecular Potential for (O₂)₂, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993), 1230-1239.
- (6) 例えば, Bohn, M., Fisher, J. and Haile, J. M., Effect of Molecular Elongation on the Quadrupolar Free Energy in Diatomic Fluids, *Mol. Phys.*, **65** (1988), 797-820.
- (7) Singer, K., Taylor, A. and Singer, J. V. L., Thermodynamic and Structural Properties of Liquids Modelled by '2-Lennard-Jones Centers' Pair Potential, *Mol. Phys.*, **33** (1977), 1757-1795.
- (8) Bohn, M., Lustig, R. and Fischer, J., Description of Polyatomic Real Substances by Two-Center Lennard-

- Jones Model Fluids, *Fluid Phase Equilibr.*, **25** (1986), 251-262.
- (9) Kataoka, Y., Studies of Liquid Water by Computer Simulations. V. Equation of State of Fluid Water with Carravetta-Clementi Potential, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987), 589-598.
- (10) 上田顕, コンピュータシミュレーション (1991), 145-158, 朝倉書店.
- (11) Kinjo, T. and Matsumoto, Y., avitation Processes and Negative Pressure, *Fluid Phase Equilibr.*, **144** (1998), 343-350.
- (12) Guggenheim, E. A., The Principle of Corresponding States, *J. Chem. Phys.*, **13** (1945), 253-261.
- (13) 日本機械学会編, 流体の熱特性値集, (1983), 110, 146, 196.
- (14) 日本機械学会編, 伝熱工学資料, 改訂第4版, (1986), 343.
-