多体ポテンシャルによる液体中の熱伝導*
(分子内及び分子間エネルギー伝搬の寄与)鳥居大地^{*1}, 中野雄大^{*1}, 小原 拓^{*2}Heat Conduction in Liquids Involving Many-Body Potentials
(Contribution of Inter- and Intramolecular Energy Transfer)Daichi TORII^{*3}, Takeo NAKANO and Taku OHARA^{*3} Institute of Fluid Science, Tohoku University,
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi, 980-8577 Japan

The molecular dynamics expression of heat conduction flux, which was originally derived by Irving and Kirkwood (1950) for pair-wise potentials, is generalized to systems with many-body potentials defined. The formula, newly derived in the present report, consists of kinetic part and potential part, and the latter term is expressed as a summation of thermal energy transfer in each group of interaction sites for which a many-body potential is defined. Next, the mechanism of the thermal energy transfer involving many-body potentials is clarified by extending the concept of intermolecular energy transfer previously proposed by one of the authors, and the accumulation of the thermal energy transfer over all the potentials and interaction sites in the system is proved to make up the potential part of the expression. A molecular dynamics simulation is conducted for liquid *n*-octane to examine the applicability of the expression newly obtained, and the contributions of the inter- and intramolecular potentials to heat conduction are elucidated.

Key Words: Intramolecular Degrees of Freedom, Many-body Potential, Heat Conduction, Heat Transfer, Molecular Dynamics, Alkane

1. 結 言

近年, 脂質やたんぱく質などの複雑な有機分子や生体高分子の動的構造や輸送特性に対する興味が進み, それらの有力な解析手段として分子動力学シミュレーションが重要になっている. その一つのアプローチは高性能計算機の利用を背景とした複雑な多体ポテンシャルの適用であり, これにより分子の内部自由度を正確に再現することが可能となる.

熱伝導は最も基本的な熱現象のひとつで, その熱流束は熱工学において最重要な物理量の一つである. 構成分子の速度と分子間力が与えられた熱流体における熱流束ベクトルに対する最初の分子動力学的表現は, Irving と Kirkwood により導出された⁽¹⁾. 系の一様性と

マクロな流れがないという仮定の下では, ある瞬間における検査体積 V 内の x 方向の熱流束 J_x は,

$$J_x V = \sum_i v_{x,i} E_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} \{F_{ij} \cdot (v_i + v_j)\} (x_i - x_j) \quad (1)$$

と表される. ここで, v_i 及び x_i はそれぞれ粒子 i の速度ベクトル及び x 座標で, F_{ij} は j が i に作用する粒子間の力, $v_{x,i}$ 及び E_i はそれぞれ速度ベクトルの x 成分及び全力的エネルギーである. 式(1)は多くのテキストで紹介され, 温度勾配下の分子動力学シミュレーションにおける熱流束の計測に広く用いられている. しかし, この式の適応は2体ポテンシャルに支配される分子のみを対象としており, 多体ポテンシャルが多く用いられるダイヤモンド構造の固体や生体高分子等の系には適用できない.

近年, 多体ポテンシャルで記述される系における熱流束ベクトルの計測式が, 2つの論文で提案された. ひとつは Zhang らによるもの⁽²⁾で, 以前に2体ポテンシャルに対して導出した独自の表現⁽³⁾を, 多体ポテン

* 原稿受付 2007年5月10日.

^{*1} 正員, 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1 東北大学流体科学研究所).^{*2} 正員, 東北大学流体科学研究所.

E-mail: torii@microheat.ifs.tohoku.ac.jp

シャルに拡張したものである。Zhang らは“method of planes (MOP)”と呼ぶ方法で、検査面を通過する熱流束の式を導出した。その式は、Irving と Kirkwood の式⁽¹⁾中の微分演算子が煩雑な取り扱いを必要とする、系が一様でないときに、特に有効である。もう一方の提案はChenによるもの⁽⁴⁾で、空間平均的な熱流束ベクトルではなく、局所的な熱流束ベクトルを定式化した。ChenはHardyの導出方法⁽⁵⁾に従い、それをTersoff型⁽⁶⁾⁽⁷⁾及びStillinger-Weber型⁽⁸⁾のポテンシャルに適用できるように拡張した。しかし、これらの式の適用は依然として3体ポテンシャルまでに限定されており、4体ポテンシャル以上を含む系に対する熱流束の表現はこれまでのところ報告されていない。

一方、著者の一人は、熱流体中のマクロな熱流束が各分子に作用する分子間力による分子の力学的エネルギーの変化の集積であるとする分子間エネルギー伝搬の概念を提案し、これを用いてマクロな熱流束の分子スケールメカニズムを解析した⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。これらによれば、ある検査面を通る熱流束は、その検査面を通過する分子の運動による運動エネルギーの輸送と、検査面を挟む分子対が相互作用により運動エネルギーを伝搬する寄与に分けられる。分子間力による互いの分子のエネルギーの変化から求められる後者の要素は分子間エネルギー伝搬と呼ばれ、検査面を挟む全分子対についてのその集積を、検査面を通過する分子運動の寄与に加えたものが、式(1)で表される従来の熱流束の表現に一致することが示されている。この分子間エネルギー伝搬の概念は、凝縮系の熱的特性の分子スケールの支配因子を解析するのに有力な手段であるが、複雑な分子を含む系の熱的特性を解析するためには、この概念を多体ポテンシャルに対して拡張する必要がある。

本論文は、この分子間エネルギー伝搬の概念を元に、多体ポテンシャルによる分子スケールの熱エネルギー流束の集積としての熱流束を扱う。本論文で導出される式を適用すれば、分子間エネルギー伝搬及び特定の分子内サイト間の分子内エネルギー伝搬がマクロな熱流束になす寄与を明らかにすることができる。次節ではまず、式(1)を多体ポテンシャルを含む系に対して一般化する。第3節では、分子間エネルギー伝搬の概念

を、任意の多体ポテンシャルが定義されるサイト群内のエネルギー伝搬へと拡張し、多体ポテンシャルによる熱エネルギー伝搬の分子スケールメカニズムを議論する。ここで定義される分子間・分子内エネルギー伝搬の集積は、第2節で導出される熱流束式の分子間・分子内エネルギー伝搬項に一致することが示される。最後に第4節では、バルク液体の状態にあるオクタン分子の分子動力学シミュレーションにより、導出された表現の適用性を検討する。

2. 多体ポテンシャルによる熱流束の定式化

本節では、2体ポテンシャルに対する熱流束の分子動力学的表現である式(1)を多体ポテンシャルへ拡張した、新たな式を導出する。

並進運動の3自由度のみを持つサイトに満たされた3次元の系を想定し、そのうちの任意の n 体の位置関係により定義された n 体ポテンシャルの和により、系の全ポテンシャルが与えられているとする。 N を系内のサイト数とし、 s は各サイトを表す。 ϕ_U 及び $F_{s,U}$ をそれぞれ、集合 U に定義される多体ポテンシャルのポテンシャルエネルギー、及びその多体ポテンシャルによりサイト s_i が受ける力とする。質点系において広く用いられている熱流束の定義により、系の体積 V 内の x 方向の熱流束 J_x は、

$$J_x V = \frac{d}{dt} \sum_{s_0=1}^N x_{s_0} E_{s_0} \quad (2a)$$

$$= \sum_{s_0=1}^N \frac{dx_{s_0}}{dt} E_{s_0} + \sum_{s_0=1}^N \frac{dE_{s_0}}{dt} x_{s_0} \quad (2b)$$

$$= \sum_{s_0=1}^N v_{x,s_0} E_{s_0} + \sum_{s_0=1}^N \frac{dE_{s_0}}{dt} x_{s_0} \quad (2c)$$

ここで、 x_{s_0} 、 v_{x,s_0} 及び E_{s_0} はそれぞれ、サイト s_0 の x 座標、速度ベクトルの x 成分及び力学的エネルギーである。 E_{s_0} は、並進運動エネルギー $E_{s_0}^{\text{kinetic}}$ とポテンシャルエネルギー $E_{s_0}^{\text{pot}}$ との和であるので、各多体ポテンシャルのポテンシャルエネルギー ϕ_{U_0} ($U_0 = \{s_0, s_1, s_2, \dots, s_{n-1}\}$)を、それを構成する各サイトに等分配するものとする、

$$E_{s_0} = E_{s_0}^{\text{kinetic}} + E_{s_0}^{\text{pot}} = \frac{1}{2} m_{s_0} v_{s_0}^2 + \sum_{\text{all } n\text{-body potentials}} \sum_{s_1=1}^{N-n+2} \sum_{s_2=s_1+1}^{N-n+3} \sum_{s_3=s_2+1}^{N-n+4} \dots \sum_{s_{n-2}=s_{n-3}+1}^{N-1} \sum_{s_{n-1}=s_{n-2}+1}^N \frac{\phi_{U_0}}{n} \quad (3)$$

と書ける。ただし m_{s_0} 及び v_{s_0} はそれぞれ、サイト s_0 の質量及び速度ベクトルである。

式(3)で表される E_{s_0} の時刻 t に関する微分は、サイト s_0 が関係する全多体ポテンシャルの寄与の和で表されるが、そのうちの n 体ポテンシャルの寄与を書き下すと、

$$\left(\frac{dE_{s_0}}{dt} \right)_n = \left\{ \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m_{s_0} v_{s_0}^2 \right) \right\}_n + \sum_{s_1=1}^{N-n+2} \sum_{s_2=s_1+1}^{N-n+3} \cdots \sum_{s_{n-1}=s_{n-2}+1}^N \frac{1}{n} \frac{d\phi_{U_0}}{dt} \quad (4a)$$

$$= m_{s_0} v_{s_0} \cdot \left(\frac{dv_{s_0}}{dt} \right)_n + \sum_{s_1=1}^{N-n+2} \sum_{s_2=s_1+1}^{N-n+3} \cdots \sum_{s_{n-1}=s_{n-2}+1}^N \frac{1}{n} \left(\sum_{\beta=0}^{n-1} \frac{d\phi_{U_0}}{dr_{s_\beta}} \cdot \frac{dr_{s_\beta}}{dt} \right) \quad (4b)$$

$$= v_{s_0} \cdot \sum_{s_1=1}^{N-n+2} \sum_{s_2=s_1+1}^{N-n+3} \cdots \sum_{s_{n-1}=s_{n-2}+1}^N F_{s_0, U_0} - \sum_{s_1=1}^{N-n+2} \sum_{s_2=s_1+1}^{N-n+3} \cdots \sum_{s_{n-1}=s_{n-2}+1}^N \frac{1}{n} \left(\sum_{\beta=0}^{n-1} F_{s_\beta, U_0} \cdot v_{s_\beta} \right) \quad (4c)$$

$$= \sum_{s_1=1}^{N-n+2} \sum_{s_2=s_1+1}^{N-n+3} \cdots \sum_{s_{n-1}=s_{n-2}+1}^N \left[F_{s_0, U_0} \cdot v_{s_0} - \frac{1}{n} \left(\sum_{\beta=0}^{n-1} F_{s_\beta, U_0} \cdot v_{s_\beta} \right) \right] \quad (4d)$$

ただし, $U_0 = \{s_0, s_1, s_2, \dots, s_{n-1}\}$ とし, $\mathbf{r}$ は位置ベクトルを表すものとする. 両辺に x_{s_0} を乗じて系内の全サイトについて和をとると,

$$\sum_{s_0=1}^N \left(\frac{dE_{s_0}}{dt} \right)_n x_{s_0} = \sum_{s_0=1}^N \sum_{s_1=1}^{N-n+2} \sum_{s_2=s_1+1}^{N-n+3} \cdots \sum_{s_{n-1}=s_{n-2}+1}^N \left(F_{s_0, U_0} \cdot v_{s_0} - \frac{1}{n} \sum_{\beta=0}^{n-1} F_{s_\beta, U_0} \cdot v_{s_\beta} \right) x_{s_0} \quad (5a)$$

$$= \sum_{s_0=1}^{N-n+1} \sum_{s_1=s_0+1}^{N-n+2} \sum_{s_2=s_1+1}^{N-n+3} \cdots \sum_{s_{n-1}=s_{n-2}+1}^N \left[\sum_{\alpha=0}^{n-1} \left(F_{s_\alpha, U_0} \cdot v_{s_\alpha} - \frac{1}{n} \sum_{\beta=0}^{n-1} F_{s_\beta, U_0} \cdot v_{s_\beta} \right) x_{s_\alpha} \right] \quad (5b)$$

$$= \sum_{s_0} \sum_{s_1 > s_0} \sum_{s_2 > s_1} \cdots \sum_{s_{n-1} > s_{n-2}} \left[\sum_{\alpha=0}^{n-1} \left(F_{s_\alpha, U_0} \cdot v_{s_\alpha} - \frac{1}{n} \sum_{\beta=0}^{n-1} F_{s_\beta, U_0} \cdot v_{s_\beta} \right) x_{s_\alpha} \right] \quad (5c)$$

$$= \sum_{s_1} \sum_{s_2 > s_1} \sum_{s_3 > s_2} \cdots \sum_{s_n > s_{n-1}} \left[\sum_{\alpha=1}^n \left(F_{s_\alpha, U} \cdot v_{s_\alpha} - \frac{1}{n} \sum_{\beta=1}^n F_{s_\beta, U} \cdot v_{s_\beta} \right) x_{s_\alpha} \right] \quad (5d)$$

ただし, $U_0 = \{s_0, s_1, s_2, \dots, s_{n-1}\}$, $U = \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$ とする. 式(5d)の大括弧内は,

$$\sum_{\alpha=1}^n \left(F_{s_\alpha, U} \cdot v_{s_\alpha} - \frac{1}{n} \sum_{\beta=1}^n F_{s_\beta, U} \cdot v_{s_\beta} \right) x_{s_\alpha} = \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^n (F_{s_\alpha, U} \cdot v_{s_\alpha} - F_{s_\beta, U} \cdot v_{s_\beta}) (x_{s_\alpha} - x_{s_\beta}) \quad (6)$$

と変形できる (詳細は付録 A を参照). 以上より x 方向の熱流束 J_x は, 最終的に,

$$J_x V = \sum_{s_0=1}^N v_{x, s_0} E_{s_0} + \sum_{s_0=1}^N \frac{dE_{s_0}}{dt} x_{s_0} \quad (7a)$$

$$= \sum_{s_0=1}^N v_{x, s_0} E_{s_0} + \sum_{\text{all } n\text{-body potentials}} \sum_{s_0=1}^N \left(\frac{dE_{s_0}}{dt} \right)_n x_{s_0} \quad (7b)$$

$$= \sum_s v_{x, s} E_s + \sum_{\text{all } n\text{-body potentials}} \sum_{s_1} \sum_{s_2 > s_1} \sum_{s_3 > s_2} \cdots \sum_{s_n > s_{n-1}} \left[\sum_{\alpha=1}^n \left(F_{s_\alpha, U} \cdot v_{s_\alpha} - \frac{1}{n} \sum_{\beta=1}^n F_{s_\beta, U} \cdot v_{s_\beta} \right) x_{s_\alpha} \right] \quad (\because (5d)) \quad (7c)$$

$$= \sum_s v_{x, s} E_s + \sum_{\text{all } n\text{-body potentials}} \sum_{s_1} \sum_{s_2 > s_1} \cdots \sum_{s_n > s_{n-1}} \left[\frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^n (F_{s_\alpha, U} \cdot v_{s_\alpha} - F_{s_\beta, U} \cdot v_{s_\beta}) (x_{s_\alpha} - x_{s_\beta}) \right] \quad (\because (6)) \quad (7d)$$

と求められる. ただし, $U = \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$ とする. 式(7d)の第2項は, n 体ポテンシャルが定義される各サイトの組 U について, その構成要素である n 個のサイトの中から選んだ2つのサイトについての全ての組み合わせの和の形になっている. また, 同式において $n=2$ とすると, $F_{s_1, U} = -F_{s_2, U}$ より式(1)が得られ, 従来の表現と矛盾しないことが示される.

3. 多体ポテンシャルによる分子間エネルギー伝搬

マクロな熱流束のミクロな機構は分子間の力学的エネルギーの授受であり, その集積がマクロな熱流束を形成するとの描像が, 著者の一人により提案されている^{(9), (10)}. 本節では, この描像に基づく分子間エネルギー伝搬の概念を, 多体ポテンシャルに支配されるサイト群に対して拡張し, 多体ポテンシャルを含む系にお

ける熱エネルギー伝搬のメカニズムを議論する。そして、そのエネルギー伝搬の集積が前節の式(7d)の熱流束の表現と一致することを示す。

3・1 サイトグループ間における n 体ポテンシャルによるエネルギーの移動 多体ポテンシャルが定義される一組のサイトの集合 $U = \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$ を考え、そのサイト群を支配する多体ポテンシャルによるエネルギーの移動を考える。 U に含まれるあるひとつのサイト s_α が、その多体ポテンシャルにより受ける力を $F_{s_\alpha, U}$ とすると、その多体ポテンシャルによる単位時間あたりのサイト s_α の運動エネルギー変化 $\dot{E}_{s_\alpha, U}^{\text{kinetic}}$ は、作用する力 $F_{s_\alpha, U}$ と単位時間あたりの移動方向ベクトル $\mathbf{v}_{s_\alpha}$ との内積であるから、

$$\dot{E}_{s_\alpha, U}^{\text{kinetic}} = \mathbf{F}_{s_\alpha, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\alpha} \quad (8)$$

次に、 U に定義される多体ポテンシャルのエネルギー収支より、 U を構成する全サイトのその多体ポテンシャルによる運動エネルギー変化の合計と、その多体ポテンシャルのポテンシャルエネルギーの変化量 $\dot{E}_U^{\text{pot}}$ の和はゼロであるので、

$$\sum_{\beta=1}^n \dot{E}_{s_\beta, U}^{\text{kinetic}} + \dot{E}_U^{\text{pot}} = 0 \quad (9)$$

ポテンシャルエネルギーを各サイトに等分配するものとして各サイトの全力的エネルギーを考えると、注目している多体ポテンシャルによる、ある瞬間のサイト s_α の全力的エネルギー変化 $\dot{E}_{s_\alpha, U}$ は、

$$\begin{aligned} \dot{E}_{s_\alpha, U} &= \dot{E}_{s_\alpha, U}^{\text{kinetic}} + \frac{1}{n} \dot{E}_U^{\text{pot}} \quad (10a) \end{aligned}$$

$$= \dot{E}_{s_\alpha, U}^{\text{kinetic}} - \frac{1}{n} \sum_{\beta=1}^n \dot{E}_{s_\beta, U}^{\text{kinetic}} \quad (\because (9)) \quad (10b)$$

$$= \mathbf{F}_{s_\alpha, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\alpha} - \frac{1}{n} \sum_{\beta=1}^n \mathbf{F}_{s_\beta, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\beta} \quad (\because (8)) \quad (10c)$$

ここで、ある座標 $x = x_{cs}$ でサイト群 U を 2 つのグループに分けることを考える。 U に定義される多体ポテンシャルによる、 $x_{cs} < x$ の領域にあるサイトのグループの全力的エネルギー変化 $\dot{q}_{U+}$ は、

$$\dot{q}_{U+} = \sum_{\alpha=1}^n \dot{E}_{s_\alpha, U} \cdot H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) \quad (11a)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^n \left(\mathbf{F}_{s_\alpha, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\alpha} - \frac{1}{n} \sum_{\beta=1}^n \mathbf{F}_{s_\beta, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\beta} \right) \cdot H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) \quad (11b)$$

ただしここでフラグ関数 H は、

$$H(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ 1 & (x > 0) \end{cases} \quad (12)$$

と定義する。

一方、 $x < x_{cs}$ にあるサイトのグループの全力的エネルギー変化 $\dot{q}_{U-}$ は、

$$\dot{q}_{U-} = \sum_{\alpha=1}^n \dot{E}_{s_\alpha, U} \cdot H(x_{cs} - x_{s_\alpha}) \quad (13a)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^n \dot{E}_{s_\alpha, U} \cdot \{1 - H(x_{s_\alpha} - x_{cs})\} \quad (13b)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^n \dot{E}_{s_\alpha, U} - \sum_{\alpha=1}^n \dot{E}_{s_\alpha, U} \cdot H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) \quad (13c)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^n \left(\dot{E}_{s_\alpha, U}^{\text{kinetic}} + \frac{1}{n} \dot{E}_U^{\text{pot}} \right) \quad (\because (10a)) \\ - \sum_{\alpha=1}^n \dot{E}_{s_\alpha, U} \cdot H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) \quad (13d)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^n \dot{E}_{s_\alpha, U}^{\text{kinetic}} + \dot{E}_U^{\text{pot}} - \dot{q}_{U+} \quad (13e)$$

$$= -\dot{q}_{U+} \quad (\because (9)) \quad (13f)$$

となり、これは一方のグループのエネルギーの増加分は他方のグループのエネルギーの減少分に等しいというエネルギー伝搬の直観的な描像を再現している。言い換えれば $\dot{q}_{U+}$ は、 U に定義される多体ポテンシャルにより $x = x_{cs}$ を境に分けられた 2 つのグループ間を x 軸の正方向に移動するエネルギーであると結論付けられる。

式(11b)は、式(6)と同様に、

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha=1}^n \left(\mathbf{F}_{s_\alpha, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\alpha} - \frac{1}{n} \sum_{\beta=1}^n \mathbf{F}_{s_\beta, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\beta} \right) \cdot H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) \\ &= \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^n \left(\mathbf{F}_{s_\alpha, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\alpha} - \mathbf{F}_{s_\beta, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\beta} \right) \\ & \quad \cdot \{H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) - H(x_{s_\beta} - x_{cs})\} \quad (14) \end{aligned}$$

のように変形される (詳細は付録 A を参照)。式(14)の右辺の和は、 n 個のサイトの中から選んだ 2 つのサイトについての全ての組み合わせの形になっているが、実際にはフラグ関数 $\{H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) - H(x_{s_\beta} - x_{cs})\}$ により、 $x = x_{cs}$ を境に分けられた 2 つのグループの各々からひとつずつ選んだサイトの組み合わせのみが寄与をなす。(同一のグループから選ばれたサイトの組は打ち消しあってゼロになる。) エネルギーの移動方向もフラグ関数 $\{H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) - H(x_{s_\beta} - x_{cs})\}$ により記述されている。

3・2 検査面を通る熱エネルギー流束 式(14)の

右边を、注目している n 体ポテンシャルが定義される全サイト群に関して和をとると、

$$\sum_{s_1} \sum_{s_2 > s_1} \cdots \sum_{s_n > s_{n-1}} \left[\frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^n (F_{s_\alpha, U} \cdot v_{s_\alpha} - F_{s_\beta, U} \cdot v_{s_\beta}) \cdot \{H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) - H(x_{s_\beta} - x_{cs})\} \right] \quad (15)$$

さらに、系内で定義される全多体ポテンシャルに関して和をとると、

$$\sum_{\text{all } n\text{-body potentials}} \sum_{s_1} \sum_{s_2 > s_1} \cdots \sum_{s_n > s_{n-1}} \left[\frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^n (F_{s_\alpha, U} \cdot v_{s_\alpha} - F_{s_\beta, U} \cdot v_{s_\beta}) \cdot \{H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) - H(x_{s_\beta} - x_{cs})\} \right] \quad (16)$$

ただし、 $U = \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$ とする。

式(16)は、 yz 平面に平行な検査面 $x = x_{cs}$ を x 軸の正の方向に通るエネルギーのうち、多体ポテンシャルによる相互作用の寄与を表す。検査面(面積 S_{cs})を通る全熱エネルギー流束 J_x は、単位時間あたりに検査面を x 軸の正の方向に通過するサイトの全力学的エネルギーの寄与を、上述の寄与に加えて、最終的に、

$$J_x S_{cs} = \sum_s (E_s / l) \left| \frac{v_{x,s}}{v_{x,s}} \right| + \sum_{\text{all } n\text{-body potentials}} \sum_{s_1} \sum_{s_2 > s_1} \cdots \sum_{s_n > s_{n-1}} \left[\frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^n (F_{s_\alpha, U} \cdot v_{s_\alpha} - F_{s_\beta, U} \cdot v_{s_\beta}) \cdot \{H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) - H(x_{s_\beta} - x_{cs})\} \right] \quad (17)$$

と求まる。ただし、 $U = \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$ とし、第1項の和は検査面を横切ったサイトについてのみ取るものとする。また、「 $/l$ 」は単位時間内の積算による(時間) $^{-1}$ の次元を表す。

式(17)の両辺を x 軸に沿って積分すると、右边第1項は、各サイトの移動量により重み付けされ、第2項のフラグ関数 $\{H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) - H(x_{s_\beta} - x_{cs})\}$ はサイト間距離 $(x_{s_\alpha} - x_{s_\beta})$ に替わり、検査体積 V に対する熱流束の式(7d)が得られる。式(7d)及び(17)は本質的に同一のものであるが、式(7d)は流束方向に空間平均した熱流束を、式(17)は局所的な熱流束を与える。式(17)は特に系が一様でない場合に有効であり、Zhang らが2体及

Fig.1 Molecular dynamics simulation system, which is filled with liquid n -octane molecules. For the present study, $L = 13.1 \text{ \AA}$, $T = 402 \text{ K}$, and $\Delta T = 21 \text{ K}$.

び3体ポテンシャルに対して導出した熱流束の式⁽²⁾において、マクロな流れ $u(y) = 0$ とした場合と一致する。

4. 分子動力学シミュレーション

多体ポテンシャルにより定義された高分子からなる液体に温度勾配を与えた分子動力学シミュレーションにより、導出した式の適用性を検討する。図1に示す直方体の基本セルは、炭素数8の直鎖状炭化水素であるオクタン分子のバルク液体で満たされ、基本セルの中央部と両端部との間で温度差を与えることにより、系内に一様な熱流束を発生させた。熱流束の計測は、系が定常状態に達した後の20 nsに渡って行った。

オクタン分子のポテンシャルとしては、気液共存線を良好に再現するいくつかのモデルのうち、NERDモデル⁽¹¹⁾を用いた。これは、炭素原子とそれに結合する水素原子を1つのサイトで表す United-atom モデルを用い、隣接2サイト間の結合伸縮(stretching)、3サイト間の折れ角(bending)、4サイト間のねじれ角(torsion)の各自由度を分子内に持つ。4サイト以上離れた同一分子内サイト間、及び分子間の各サイト対には、LJポテンシャルが作用する。

系の基準温度 T は、当該分子のバルク液体及び気体の飽和密度⁽¹¹⁾から計算される臨界温度 $T_c = 574.1 \text{ K}$ に対して、 $T = 0.7T_c = 402 \text{ K}$ とし、 $\Delta T = 21 \text{ K}$ は温度勾配が約 $0.4 \text{ K/\AA}$ となるように設定した。

図2に、図1の検査体積内で式(7d)を用いて計測した熱エネルギー流束と各項及び各ポテンシャルの寄与を示す。全熱流束 $2.98 \times 10^2 \text{ MW/m}^2$ と実際の温度勾配 $0.372 \text{ K/\AA}$ から求まる熱伝導率は $8.01 \times 10^{-2} \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ で、実験データの経験式⁽¹²⁾から得られる $9.32 \times 10^{-2} \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ とは10%程度異なるものの、概ね一致していると言える。低温の液体における共通の特性として、

Fig.2 Contributions of each term and each potential to thermal energy flux, calculated by the equation (7d). “1st term” and “2nd term” denote those of the equation (7d).

式(7d)の第2項が全熱流束の約80%を占める。その第2項の内訳は、LJポテンシャルによる分子間のエネルギー伝搬が約48%、分子内ポテンシャルによる分子内のエネルギー伝搬が約30%で、分子内ポテンシャルのうち、結合伸縮、折れ角、及びねじれ角はほぼ同程度の寄与があり、分子内LJポテンシャルの寄与は2%程度に留まる。

5. 結 言

多体ポテンシャルにより支配される分子動力学系に対する熱伝導の熱流束の分子動力学的表現を導出した。凝縮系における熱伝導のメカニズムに対して有効な描像である分子間エネルギー伝搬の概念を拡張し、多体ポテンシャルが支配するサイト群内のエネルギー伝搬の分子スケールメカニズムを検討した。オクタン分子のバルク液体に対して分子動力学シミュレーションを行い、導出した式の適用性を検討した。実施したシミュレーションの条件下において、分子間及び分子内エ

ネルギー伝搬の全熱流束への寄与はそれぞれ、約50%及び約30%であった。

謝 辞

研究の背景やシミュレーション技術等について、東北大学流体科学研究所助教菊川豪太氏より有益な情報提供を頂いた。本報の内容は、日本学術振興会の科学研究費補助金及び21世紀COEプログラム「流動ダイナミクス国際研究教育拠点」による研究の一部である。また全ての計算は、東北大学流体科学研究所未来流体情報創造センターのSGI Altix 3700Bx2によるものである。ここに記して謝意を表する。

付録 A. 式(6)及び式(14)の導出

式(6)及び式(14)の導出過程を示す。以下の式において $P_\alpha = F_{s_\alpha, U} \cdot v_{s_\alpha}$ であり、また Q_α は、式(6)及び式(14)において、それぞれ $Q_\alpha = x_{s_\alpha}$ 及び $Q_\alpha = H(x_{s_\alpha} - x_{cs})$ を表す。

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\alpha=1}^n \left(P_\alpha - \frac{1}{n} \sum_{\beta=1}^n P_\beta \right) Q_\alpha \\
 &= \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n \left(n P_\alpha - \sum_{\beta=1}^n P_\beta \right) Q_\alpha \\
 &= \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n \left(\sum_{\beta=1}^n P_\alpha - \sum_{\beta=1}^n P_\beta \right) Q_\alpha \\
 &= \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n (P_\alpha - P_\beta) Q_\alpha \\
 &= \frac{1}{2n} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \{ (P_\alpha - P_\beta) Q_\alpha + (P_\beta - P_\alpha) Q_\beta \} \\
 &= \frac{1}{2n} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n (P_\alpha - P_\beta) (Q_\alpha - Q_\beta) \\
 &= \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^n (P_\alpha - P_\beta) (Q_\alpha - Q_\beta)
 \end{aligned}$$

付録 B. 式(7d)の具体例

式(7d)第2項の具体的な例として、3体及び4体ポテンシャルの寄与を示す。任意の3体ポテンシャルの寄与は、 $U = \{s_1, s_2, s_3\}$ とすると、

$$\begin{aligned}
 & (J_x V)_{2nd \text{ term}, n=3} \\
 &= \sum_{s_1} \sum_{s_2 > s_1} \sum_{s_3 > s_2} \left[\frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta=\alpha+1}^3 (F_{s_\alpha, U} \cdot v_{s_\alpha} - F_{s_\beta, U} \cdot v_{s_\beta}) (x_{s_\alpha} - x_{s_\beta}) \right] \\
 &= \sum_{s_1} \sum_{s_2 > s_1} \sum_{s_3 > s_2} \frac{1}{3} \left[(F_{s_1, U} \cdot v_{s_1} - F_{s_2, U} \cdot v_{s_2}) (x_{s_1} - x_{s_2}) + (F_{s_1, U} \cdot v_{s_1} - F_{s_3, U} \cdot v_{s_3}) (x_{s_1} - x_{s_3}) \right. \\
 & \quad \left. + (F_{s_2, U} \cdot v_{s_2} - F_{s_3, U} \cdot v_{s_3}) (x_{s_2} - x_{s_3}) \right]
 \end{aligned}$$

同様に、任意の4体ポテンシャルの寄与は、 $U = \{s_1, s_2, s_3, s_4\}$ となると、

$$\begin{aligned}
 (J_x V)_{2\text{nd term}, n=4} &= \sum_{s_1} \sum_{s_2 > s_1} \sum_{s_3 > s_2} \sum_{s_4 > s_3} \left[\frac{1}{4} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=\alpha+1}^4 \left(\mathbf{F}_{s_\alpha, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\alpha} - \mathbf{F}_{s_\beta, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\beta} \right) (x_{s_\alpha} - x_{s_\beta}) \right] \\
 &= \sum_{s_1} \sum_{s_2 > s_1} \sum_{s_3 > s_2} \sum_{s_4 > s_3} \frac{1}{4} \left[\left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} \right) (x_{s_1} - x_{s_2}) \right. \\
 &\quad + \left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} \right) (x_{s_1} - x_{s_3}) \\
 &\quad + \left(\mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} - \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} \right) (x_{s_2} - x_{s_3}) \\
 &\quad + \left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_4, U} \cdot \mathbf{v}_{s_4} \right) (x_{s_1} - x_{s_4}) \\
 &\quad + \left(\mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} - \mathbf{F}_{s_4, U} \cdot \mathbf{v}_{s_4} \right) (x_{s_2} - x_{s_4}) \\
 &\quad \left. + \left(\mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} - \mathbf{F}_{s_4, U} \cdot \mathbf{v}_{s_4} \right) (x_{s_3} - x_{s_4}) \right]
 \end{aligned}$$

付録 C. 式(17)の具体例

式(17)右辺第2項の具体的な例として、ある3体及び4体ポテンシャルの寄与を示す。サイト群 $U = \{s_1, s_2, s_3\}$ を支配するある3体ポテンシャルの寄与は、各サイトと検査面 $x = x_{cs}$ との位置関係が $x_{s_1} < x_{cs} < x_{s_2}, x_{s_3}$ であるとする、

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta=\alpha+1}^3 \left(\mathbf{F}_{s_\alpha, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\alpha} - \mathbf{F}_{s_\beta, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\beta} \right) \cdot \left\{ H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) - H(x_{s_\beta} - x_{cs}) \right\} \\
 &= \frac{1}{3} \left[\left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} \right) \cdot \left\{ H(x_{s_1} - x_{cs}) - H(x_{s_2} - x_{cs}) \right\} \right. \\
 &\quad + \left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} \right) \cdot \left\{ H(x_{s_1} - x_{cs}) - H(x_{s_3} - x_{cs}) \right\} \\
 &\quad \left. + \left(\mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} - \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} \right) \cdot \left\{ H(x_{s_2} - x_{cs}) - H(x_{s_3} - x_{cs}) \right\} \right] \\
 &= \frac{1}{3} \left[\left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} \right) \cdot (-1) + \left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} \right) \cdot (-1) \right. \\
 &\quad \left. + \left(\mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} - \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} \right) \cdot 0 \right] \\
 &= \frac{1}{3} \left(-2\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} + \mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} + \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} \right)
 \end{aligned}$$

同様に、サイト群 $U = \{s_1, s_2, s_3, s_4\}$ を支配するある4体ポテンシャルの寄与は、各サイトと検査面 $x = x_{cs}$ との位置関係が $x_{s_2} < x_{cs} < x_{s_1}, x_{s_3}, x_{s_4}$ であるとする、

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{4} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=\alpha+1}^4 \left(\mathbf{F}_{s_\alpha, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\alpha} - \mathbf{F}_{s_\beta, U} \cdot \mathbf{v}_{s_\beta} \right) \cdot \left\{ H(x_{s_\alpha} - x_{cs}) - H(x_{s_\beta} - x_{cs}) \right\} \\
 &= \frac{1}{4} \left[\left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} \right) \cdot \left\{ H(x_{s_1} - x_{cs}) - H(x_{s_2} - x_{cs}) \right\} \right. \\
 &\quad + \left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} \right) \cdot \left\{ H(x_{s_1} - x_{cs}) - H(x_{s_3} - x_{cs}) \right\} \\
 &\quad + \left(\mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} - \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} \right) \cdot \left\{ H(x_{s_2} - x_{cs}) - H(x_{s_3} - x_{cs}) \right\} \\
 &\quad + \left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_4, U} \cdot \mathbf{v}_{s_4} \right) \cdot \left\{ H(x_{s_1} - x_{cs}) - H(x_{s_4} - x_{cs}) \right\} \\
 &\quad + \left(\mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} - \mathbf{F}_{s_4, U} \cdot \mathbf{v}_{s_4} \right) \cdot \left\{ H(x_{s_2} - x_{cs}) - H(x_{s_4} - x_{cs}) \right\} \\
 &\quad \left. + \left(\mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} - \mathbf{F}_{s_4, U} \cdot \mathbf{v}_{s_4} \right) \cdot \left\{ H(x_{s_3} - x_{cs}) - H(x_{s_4} - x_{cs}) \right\} \right] \\
 &= \frac{1}{4} \left[\left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} \right) \cdot 1 + \left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} \right) \cdot 0 + \left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - \mathbf{F}_{s_4, U} \cdot \mathbf{v}_{s_4} \right) \cdot 0 \right. \\
 &\quad \left. + \left(\mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} - \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} \right) \cdot (-1) + \left(\mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} - \mathbf{F}_{s_4, U} \cdot \mathbf{v}_{s_4} \right) \cdot (-1) \right. \\
 &\quad \left. + \left(\mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} - \mathbf{F}_{s_4, U} \cdot \mathbf{v}_{s_4} \right) \cdot 0 \right] \\
 &= \frac{1}{4} \left(\mathbf{F}_{s_1, U} \cdot \mathbf{v}_{s_1} - 3\mathbf{F}_{s_2, U} \cdot \mathbf{v}_{s_2} + \mathbf{F}_{s_3, U} \cdot \mathbf{v}_{s_3} + \mathbf{F}_{s_4, U} \cdot \mathbf{v}_{s_4} \right)
 \end{aligned}$$

文 献

- (1) J. H. Irving and J. G. Kirkwood, The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics, *J. Chem. Phys.*, 18-6 (1950), 817-829.
- (2) J. Zhang and B. D. Todd, Pressure Tensor and Heat Flux Vector for Inhomogeneous Nonequilibrium Fluids under the Influence of Three-Body Forces, *Phys. Rev. E*, 69-3 (2004), 031111. There is an error found in the paper; they missed the term $(1/(4A))\sum_{ij} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}^{(2)} [\text{sgn}(y - y_i) + \text{sgn}(y - y_j)]$ in equation (27).
- (3) B. D. Todd, P. J. Davis, and D. J. Evans, Heat-Flux Vector in Highly Inhomogeneous Nonequilibrium Fluids, *Phys. Rev. E*, 51-5 (1995), 4362-4368.
- (4) Y. Chen, Local Stress and Heat Flux in Atomistic Systems Involving Three-Body Forces, *J. Chem. Phys.*, 124-5 (2006), 054113.
- (5) R. J. Hardy, Formulas for Determining Local Properties in Molecular-Dynamics Simulations: Shock Waves, *J. Chem. Phys.*, 76-1 (1982), 622-628.
- (6) J. Tersoff, New Empirical-Model for the Structural-Properties of Silicon, *Phys. Rev. Lett.*, 56-6 (1986), 632-635.
- (7) J. Tersoff, Modeling Solid-State Chemistry - Interatomic Potentials for Multicomponent Systems, *Phys. Rev. B*, 39-8 (1989), 5566-5568.
- (8) F. H. Stillinger and T. A. Weber, Computer-Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon, *Phys. Rev. B*, 31-8 (1985), 5262-5271.
- (9) T. Ohara, Intermolecular Energy Transfer in Liquid Water and its Contribution to Heat Conduction: A Molecular Dynamics Study, *J. Chem. Phys.*, 111-14 (1999), 6492-6500.
- (10) T. Ohara, Contribution of Intermolecular Energy Transfer to Heat Conduction in a Simple Liquid, *J. Chem. Phys.*, 111-21 (1999), 9667-9672.
- (11) S. K. Nath, F. A. Escobedo, and J. J. de Pablo, On the Simulation of Vapor-Liquid Equilibria for Alkanes, *J. Chem. Phys.*, 108-23 (1998), 9905-9911.
- (12) M. J. Assael, J. H. Dymond, M. Papadaki, and P. M. Patterson, Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. I. *n*-Alkanes, *Int. J. Thermophys.*, 13-2 (1992), 269-281.