九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

熱流体機能物性のab initio数値計算手法の研究

小竹, 進
東京大学工学部機能物性学部門

https://doi.org/10.15017/6589

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 5 (1), pp.11-19, 1991-09-30. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン：
権利関係：

機能物質科学研究所
報告 第5巻 第1号
pp. 11～19 (1991)

熱流体機能物性の *ab initio* 数値計算手法の研究

小 竹 進*

Stusy on *ab initio* Calculation Method of Thermal and Fluid Properties

Susumu KOTAKE

The *ab initio* prediction of thermal and fluid properties was studied with the molecular dynamics method by introducing the intramolecular and intermolecular forces. The method with these forces can calculate directly the vibrational, rotational and translational modes of molecular motions to predict the static properties as well as the dynamical transport properties. Although the calculation method has many problems to be solved in details, it can be applied for understanding the relationships between the molecular structures and associated properties as well as for designing molecular structures of the specified properties.

1. まえがき

熱流体物質の物性としては，内部エネルギー・エンタルピー・比熱・膨張率・状態方程式といった静的な熱物性と熱伝導率・粘性係数・拡散係数・相変化・光の吸収放射といった動的な熱物性があり，いずれも多くの実験的研究がなされてきている。しかし，こうした熱的機能物性は，多くの場合，分子動力学的には準平衡状態を対象にしており，実験的研究も熱的に平衡した状態あるいはそれに近い状態の物性の研究がほとんどである。一方，熱的環境あるいは熱的状態の制御技術の進歩とともに，非平衡性の強い状態での物質物性に対する知識の要望が大きくなっている。たとえば，アモルファス物質を製造するとき 10^6 K/s程度以上の熱環境が必要であるが，その熱環境を設計するにはその環境を構成する物質の動的熱物性の正確な知識が必要である。また，超高速計算機の素子の熱応答においてもナノ秒あるいはピコ秒での物性が重要である。こうした非定常あるいは非平衡状態での物性は実験技術の進歩とともに徐々に解明されてきてはいるが，需要の要望の方がはるかに先行している。

一方，高速大容量の計算機を用いてこうした物性を数値計算することが考えられる。多くの数値計算方法が考えられるが((1)～(12))，経験的な知識が必要でなくいわゆる *ab initio* な手法でかつより分子レベルの手法であれば，平衡・非平衡を問わず多くの状態での物性を求めることができる。さらに，その手法が分子構造を基本とするものであれば，与えられた物質の物性を求めるばかりでなく，逆に，特殊な物性をもつ分子を設計することも可能となってくる。このような手法が可能になるためには，分子およびそれを構成する原子の運動が正確に分らなければならない。原子・分子の運動が分るためには原子・分子間に働く力あるいはポテンシャルが分らなければならない。この分子間力あるいはポテンシャルが分るためには，原子・分子を構成する電子の運動（エネルギー）状態が分らなければならない。この電子状態は基本的には分子系のSchrödinger 方程式を解くことによって求めることが

受理日 平成3年6月24日
*）昭和62年11月～平成2年3月まで機能物性学部門客員教授

できる。この方程式の解は電子間の相互作用のために高速大容量の計算機を用いても非常に長時間の計算を必要とする。しかし，計算機の発達は徐々にではあるがこれらの計算を可能にししつあり，この分野の研究はここ2～3年急激に増加している。

分子あるいは分子集団の物性といった場合，その特性が分子あるは原子構造の何によって大きく支配されるかによって，物性の算出方法は大きく変り，一般的な考え方はできない。例えば，固体の物性のように電子状態が重要な要素の場合は，電子状態の正確な記述が必要である。一方，分子の配列状態が重要な支配要素のときは，分子の電子状態や振動状態よりも配列状態をより精度よく把握する必要がある。一般に熱エネルギーレベルの分子状態を考えるときは，その物質構造は（原子核＋電子）よりなる構造として十分であり，それ以上高いエネルギーレベルの物質構造を考える必要はない。この物質構造においては，物質のエネルギー状態を決めるものは（原子核＋電子）の電荷分布（電場）とその運動（磁場）である。したがって，原則的には，これらの電荷状態にもとづくクーロン力が作用する場での Schrödinger 方程式を解くことによって，これらの原子・分子（原子核＋電子）が構成する物質のエネルギー状態したがって物性をもとめることができることになる。これは原理的に非常に簡単であり，まず，物質を分子・原子に分解し，さらにその原子を（原子核＋電子）で置き換え，それらに働くクーロン力から原子核および電子のポテンシャルエネルギーをもとめる。原子核および電子はこのポテンシャル場において運動することから，系の Schrödinger 方程式を直接記述し，これを解けばよいことになる。このような考え方は原理的には分っていたとしても，上式を直接解こうという考えは少なくとも10年前までは現れなかった。しかし，上述したように，高速大容量の計算機の発達とともに，上式を直接計算機で解く試みは簡単な分子系を対象にしてなされはじめている。

熱流体の物性は Schrödinger 方程式の直接解が必要なほど物質の電子状態が主要な要素でなく，その時間的空間的平均の変動にもとづく原子・分子の運動状態が支配的である場合がほとんどである。すなわち，原子分子の瞬時および局所的な電子状態よりもその時間的空間的平均が分ればよいことになる。この時間的空間的平均を知るには，原理的にはその時間的空間的変動を知る必要があるが，対象によっては必ずしも変動を求めることが必要でなく直接平均値を求めることもできる。いずれにしてもこのような原子分子間に働く相互作用（力）がわかれば原子分子の運動は質点系の運動として記述することができ，したがって，その系のエネルギー状態すなわち物性を算出することができる。すべての原子，分子について原子分子間力が容易に計算できるまでにはまだ年数を要するであろうが，特殊な原子，分子についてはすでに原子分子間力が分っているものもある。しかし，このような原子，分子間力が与えられても，その物質の物性を直接計算することは容易でない。限られた記憶容量の中で無限に近い分子を如何に扱うか，その条件の中で分子間相互作用を如何に取り入れ，バルクの境界条件をどのように取り入れるかなど解決しなければならない大きな問題がある。ここでは，このような見地から，原子分子間力が与えられた場合の物質の熱流体物性を非経験的（*ab initio*）に算出する計算手法について研究を行った。

2．分子運動と支配方程式

動的な分子物性としては，その取り扱うエネルギーの範囲によって，

（1） エネルギーが大きく分子内の電子・原子の運動が問題になる場合：Schrödinger 方程式の範囲

（2） エネルギーが小さく分子分子間の運動が主として問題になる場合：Newton 方程式の範囲

（3） これらの中間の場合

に大別される。しかし，いずれの場合にも，これら分子・原子の運動を支配するものは，荷電粒子（主として電子）の運動に付随する電磁気的な力である。（1）の場合にはその電磁場が分子原子系の運動を直接支配するのに対して，（2）の場合は原子の運動を分子内である程度平均化したものが全体の運動をきめることになる。

分子系（集団）を一つの原子集団とみなし，その原子は原子核 k（質量 M_k，電荷 $Z_k e$）および電子 i（質量 m，電荷 $-e$）よりなるものとする（図1）。これら原子核および電子の座標を $\boldsymbol{R}_k$, $\boldsymbol{r}_i$ とすると，この系の状態 Ψ（エネルギーE）の Schrödinger 方程式は

$$\left(-\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k}\nabla_k^2\Psi\right)-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\Psi+\left\{\left(\sum_k\sum_l \frac{Z_k Z_l e^2}{|\boldsymbol{R}_k-\boldsymbol{R}_l|}\right.\right.$$
$$\left.\left.-\sum_k\sum_i \frac{Z_k e^2}{|\boldsymbol{R}_k-\boldsymbol{r}_i|}-\sum_i\sum_j \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}\right\}\Psi=E\Psi \qquad (1)$$

となる。左辺第1，2項は原子核，電子の運動エネル

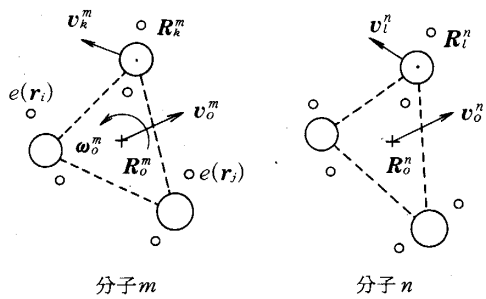


図1　分子原子系

ギー，他の項は電荷分布に対応するクーロン力のポテンシャルエネルギーである。一般に，原子核の運動は電子の運動に比べて十分に遅いため，電子の状態に対しては上式の（　）項を定数として考えることができ，その状態を $\Psi^{(e)}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$（エネルギー $E^{(e)}$）とすると，

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\Psi^{(e)}+\left\{-\sum_k\sum_i\frac{Z_k e^2}{|\boldsymbol{R}_k-\boldsymbol{r}_i|}-\sum_i\sum_j\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}\right\}\Psi^{(e)}=E^{(e)}\Psi^{(e)} \qquad (2)$$

したがって，この電子状態に対する分子系全体の状態関数を

$$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})=\Psi^{(n)}(\boldsymbol{R})\Psi^{(e)}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \qquad (3)$$

とすると，$\Psi^{(n)}$ は原子核の状態関数を表わし，式（1），（2）より

$$-\sum_k\frac{\hbar^2}{2M_k}\nabla_k^2\Psi^{(n)}+V^{(n)}\Psi^{(n)}=E^{(n)}\Psi^{(n)} \qquad (4)$$

となる。ここで $V^{(n)}$ は原子間ポテンシャルを表わすことになり

$$V^{(n)}=E^{(e)}-\sum_k\sum_l\frac{Z_kZ_le^2}{|\boldsymbol{R}_k-\boldsymbol{R}_l|}-\sum_k\frac{\hbar^2}{2M_k}\int\Psi^{(e)*}\nabla_k^2\Psi^{(e)}d\boldsymbol{r} \qquad (5)$$

である。原子 k 分子 m（座標 $\boldsymbol{x}$）ごとに分類し

$$\sum_k\rightarrow\sum_m\sum_k$$

$$\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{R})=\Psi^0(\boldsymbol{x}^m)\prod\Psi^m(\boldsymbol{R}_k^m) \qquad (6)$$

とすれば，分子および分子系の状態 $\Psi^m(\boldsymbol{R})$，$\Psi^0(\boldsymbol{x})$ を支配する式はそれぞれ

$$-\sum_k\frac{\hbar^2}{2M_k}\nabla_k^2\Psi^m+V^m\Psi^m=E^m\Psi^m \qquad (7)$$

$$-\sum_k\frac{\hbar^2}{2M_k}\nabla_m^2\Psi^0+V^0\Psi^0=E^0\Psi^0 \qquad (8)$$

となる[13]。V^m は分子内原子のポテンシャルであり式（5）で与えられ（$V^m=V_m^{(n)}$），V^0 は分子のポテンシャルで

$$V^0=\sum_m\left(E^m-\frac{\hbar^2}{2M_m}\int\Psi^{m*}\nabla_x^2\Psi^m d\boldsymbol{r}\right) \qquad (9)$$

と表わされる。Ψ^m は個々の分子の振動，回転運動状態を表わし，Ψ^0 は分子の並進運動状態を表わすことになる。

分子系のエネルギーEは，$\Psi\sim e^{iS/\hbar}$ とおくとき，つぎのようになる。

$$E=V^0+\sum_m\frac{1}{2M_m}(\nabla_m S)^2-\sum_m\frac{i\hbar}{M_m}\nabla_m^2 S \qquad (10)$$

右辺の第2，3項は運動エネルギーであるが，第3項は量子効果によるものである。代表質量をM，代表エネルギーをK（温度T），代表寸法をLとするとき，両者の比

$$\Lambda\equiv\frac{\hbar}{\sqrt{MK}\,L} \qquad (11)$$

は量子効果を表わすパラメータとなる。すなわち，Λ が大きい場合，分子運動は波動としての運動（Schrödinger 方程式）が支配的になるが，Λ が小さい場合は，量子効果は小さく分子運動は質点としての運動（Newton 方程式）とみることができる。図2は原子質量単位 M_a（$=1.6606\times10^{-24}$g）および Bohr 半径 R_b（$=0.5292\times10^{-8}$cm）を基準にして質量Mおよび大きさLと Λ の関係を表わしたものである[13]。この図から熱流体的な物性は多くの場合量子効果が小さく質点運動として取り扱えることがわかる。

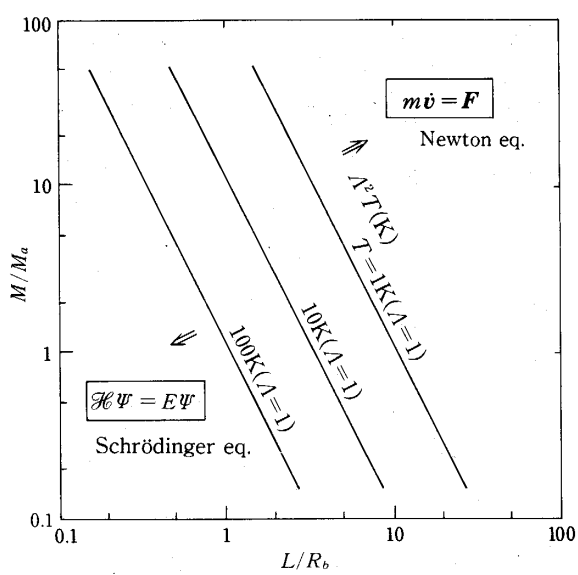


図2　分子原子運動と量子効果
$\Lambda^2T(M/M_a)(L/R_b)^2=115.5$

原子の質点運動方程式は一般座標系(座標 $\boldsymbol{q}$, 運動量 $\boldsymbol{p}$)および直交座標系(座標 $\boldsymbol{x}$, 速度 $\boldsymbol{v}$)でそれぞれつぎのようになる。

$$\frac{\partial \boldsymbol{p}_m}{\partial t}=-\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}_m}, \qquad \frac{\partial \boldsymbol{q}_m}{\partial t}=\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_m}$$

$$H=K+V \tag{12}$$

$$M_m\frac{\partial \boldsymbol{v}_m}{\partial t}=-\nabla_m V, \qquad \frac{\partial \boldsymbol{x}_m}{\partial t}=\boldsymbol{v}_m \tag{13}$$

ここで, M_m は質点の質量, H は Hamiltonian(K：運動エネルギー, V：ポテンシャルエネルギー) である。この運動方程式を解くことによって分子系の原子, 分子の運動を記述することができ物性が求まることになるが, ポテンシャルは式(2), (4)によって求めなければならず本質的には Schrödinger 方程式の解である。Schrödinger 方程式の解法は量子化学の分野でいろいろな手法が研究されてきているが, これらの手法を熱的な問題に利用しようとすると取り扱うエネルギーの大きさのために精度が悪く役に立たない。したがって, より精度の高い計算手法が要求されるが, これは計算時間の問題であり, 現在のところ, 2, 3の物質について計算されているにすぎない。多くの場合, 複雑な構造をもつ分子を平均的あるいは経験的に簡単なポテンシャルをもつ分子におきかえてその物性の計算をしている。しかし, この方法では, 分子の回転, 振動, 分極といった熱的機能物性を問題にすることはできない。これらを考慮するためには分子内の原子構造とその運動を分子運動と関連づけてとらえることが必要である。このために式(5), (9)のポテンシャルが同一分子内の原子間ポテンシャルと他の分子内の原子との間のポテンシャルに分けられることに注目すると

$$V(\boldsymbol{R}_k^m)=\sum_l \phi(\boldsymbol{R}_{kl}^{mm})+\sum_n\sum_l \phi(\boldsymbol{R}_{kl}^{mn})$$

$$\boldsymbol{R}_{kl}^{mn}=\boldsymbol{R}_k^m-\boldsymbol{R}_l^n \tag{14}$$

とできる。第1項は分子内の原子間ポテンシャルであり, 第2項は分子間の原子間ポテンシャルである。例えば, Lennard-Jones (12-6) ポテンシャルを用いるとこのポテンシャルは

$$V(\boldsymbol{R}_k^m)=\sum_l 4\varepsilon^s\left\{\left(\frac{\sigma^s}{\boldsymbol{R}_{kl}^{mm}}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma^s}{\boldsymbol{R}_{kl}^{mm}}\right)^{6}\right\}$$
$$-\sum_n\sum_l 4\varepsilon^t\left\{\left(\frac{\sigma^t}{\boldsymbol{R}_{kl}^{mn}}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma^t}{\boldsymbol{R}_{kl}^{mn}}\right)^{6}\right\} \tag{15}$$

と表わされ, 分子の運動方程式はつぎのようになる。

$$M_k^m\frac{\partial \boldsymbol{v}_k^m}{\partial t}=-\sum_l\frac{\boldsymbol{R}_{kl}^{mm}}{|\boldsymbol{R}_{kl}^{mm}|^2}\Phi'_m(\boldsymbol{R}_{kl}^{mm})$$
$$-\sum_n\sum_l\frac{\boldsymbol{R}_{kl}^{mn}}{|\boldsymbol{R}_{kl}^{mn}|^2}\Phi'_n(\boldsymbol{R}_{kl}^{mn}) \tag{16}$$

$$\Phi'(\boldsymbol{R})\equiv\frac{\partial\phi}{\partial R}\left(=-24\varepsilon\left\{2\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right\}\right)$$

この式の数値計算には特別の問題が生じる。それは第1項の分子内ポテンシャルと第2項の分子間ポテンシャル項に関する時定数の違いによる Stiffness の問題である。熱的エネルギーにおいても分子内振動と分子間振動の振動数は1～2桁オーダが異なるからである。しかし, この問題も化学反応の場合ほどではなくその解法には化学反応の数値解法が利用できる。

3. 分子運動と熱流体物性

式(16)を解くことにより分子内外の原子運動がわかり, 分子のエネルギー E_m は

$$E_m=E_m^{(trans)}+E_m^{(rot)}+E_m^{(vib)}+V_m \tag{17}$$

となり, 各自由度の運動エネルギーはそれぞれつぎのようになる。

$$\text{並進運動エネルギー：}E_m^{(trans)}=\frac{1}{2}M^m(\boldsymbol{v}_o^m)^2 \tag{18}$$

$$\text{回転運動エネルギー：}E_m^{(rot)}=\frac{1}{2}I^m(\boldsymbol{\omega}^m)^2 \tag{19}$$

$$\text{振動運動エネルギー：}E_m^{(vib)}=\sum_k\frac{1}{2}M_k^m(\boldsymbol{v}_k^m-\boldsymbol{v}_o^m-\boldsymbol{\omega}_o^m\times\boldsymbol{R}_k^m)^2 \tag{20}$$

ただし

$$M^m=\sum_k M_k^m \qquad \boldsymbol{v}_o^m=\frac{1}{M^m}\sum_k M_k^m\boldsymbol{v}_k^m$$

$$I^m=\sum_k M_k^m|\boldsymbol{R}_k^m|^2 \qquad \boldsymbol{\omega}_o^m=\frac{1}{I^m}\sum_k M_k^m\boldsymbol{R}_k^m\times(\boldsymbol{v}_k^m-\boldsymbol{v}_o^m)$$

したがって, 分子数を N, 各運動の自由度を ν とすると, 温度はつぎのようになる。

$$\text{並進温度：}T_m^{(trans)}=\frac{1}{3k}E_m^{(trans)} \tag{21}$$

$$\text{回転温度：}T_m^{(rot)}=\frac{1}{k\nu^{(rot)}}E_m^{(rot)} \tag{22}$$

$$\text{振動温度：}T_m^{(vib)}=\frac{1}{k\nu^{(vib)}}E_m^{(vib)} \tag{23}$$

一方, 圧力テンソルは

$$p_{ij}=\frac{1}{N}\sum_m p_{ij}^m$$

$$p_{ij}^m=M^m\overline{v_i^m v_j^m}-\frac{1}{2}\sum_n\overline{\boldsymbol{R}_{ij}^{mn}\cdot\nabla_j\phi(\boldsymbol{R}_{ij}^{mn})} \tag{24}$$

$$p=\frac{1}{N}\sum p^m$$

$$p^m=\frac{1}{3}M^m\overline{\boldsymbol{v}_i^m\cdot\boldsymbol{v}_i^m}-\frac{1}{6}\sum_n\overline{\boldsymbol{R}_i^{mn}\cdot\nabla_i\phi(\boldsymbol{R}^{mn})} \tag{25}$$

となる。ここで添字 i, j は座標ベクトル成分であり, $\overline{}$ は時間平均である。

熱的輸送物性として重要である質量 (M), 運動量

（p），エネルギー（E）の流束は，流束方向を $\boldsymbol{n}$ とすると

$$q_M=\sum_n M^m \boldsymbol{v}^m \cdot \boldsymbol{n} \qquad q_V=\sum_m p^m \boldsymbol{v}^m \cdot \boldsymbol{n}$$

$$q_T=\sum_m E^m \boldsymbol{v}^m \cdot \boldsymbol{n} \tag{26}$$

と表わされ，熱伝導率 λ，粘性係数 μ は一般に

$$q_T=-\lambda \nabla T \qquad q_V=\mu \nabla \boldsymbol{v}_o \tag{27}$$

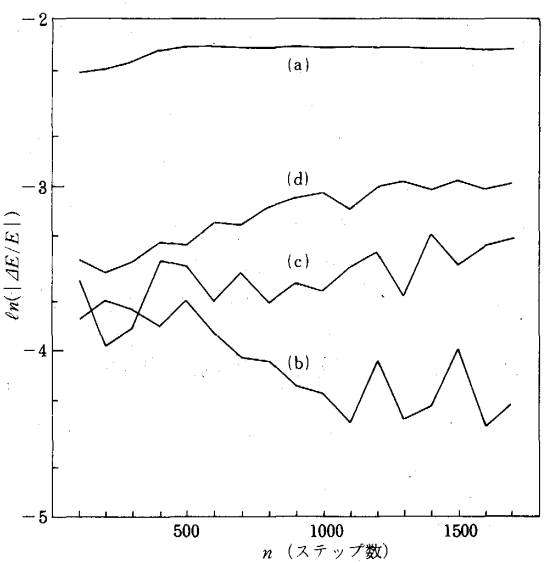
と関係づけられる。

4．分子運動方程式の数値解法

分子運動方程式(16)は分子座標に対して時間の2次微分方程式であり，数値計算手法はいろいろ考えられるが，より多くの分子数について計算できるようにするために計算精度と計算速度の兼ね合いを考えなければならない。図3は種々な計算手法に対して，時間刻みを一定にして系全体のエネルギーの計算精度を比較したものである。計算手法としては

（1）　直接前進差分法
（2）　間接前進差分法
（3）　直接予測修正差分法
（4）　間接予測修正差分法

を比較しているが，（2）の間接前進差分法が最良である。計算時間は（1），（2）および（3），（4）がほぼ同じであるが，後者では時間刻みをさらに大きくしても同程度の計算精度を保つことができる。したがって，計算時間については大きな差はなく（3），（4）が幾分有利である。総合して考えると，（2）の間接前進差分法が全体的に有利であり，以下この方法を採用することにする。



(a)直接前進差分法
$V(t+\Delta t)=V(t)+a(t)\Delta t$
$X(t+\Delta t)=X(t)+V(t)\Delta t+a(t)\Delta t^2/2$
(b)間接前進差分法
$V(t+\Delta t/2)=V(t-\Delta t/2)+a(t)\Delta t$
$X(t+\Delta t)=X(t)+V(t+\Delta t/2)\Delta t$
(c)直接予測修正差分法
$X^p=X(t)+V(t)\Delta t+a(t)\Delta t^2/2$
$V^c=V(t)+(a(t)+a^c)\Delta t/2$
$X^c=X(t)+(V(t)+V^c)\Delta t/2$
(d)間接予測修正差分法
$V^p=V(t-\Delta t/2)+a(t)\Delta t$
$X^p=X(t)+V^p\Delta t$
$V^c=V(t-\Delta t/2)+(a(t)+a^c)\Delta t/2$
$X^c=X(t)+(V(t)+V^c)\Delta t/2$

図3　分子運動方程式の解法の比較

この方法にしたがって，式(16)を差分化すれば

$$\boldsymbol{v}_k^m\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)=\boldsymbol{v}_k^m\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)+\left\{\sum_l \boldsymbol{F}_{kl}^{mm}(t)+\sum_n\sum_l \boldsymbol{F}_{kl}^{mn}(t)\right\}\Delta t \tag{28}$$

$$\boldsymbol{x}_k^m(t+\Delta t)=\boldsymbol{x}_k^m(t)+\boldsymbol{v}_k^m\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \tag{29}$$

と表わされる。ただし，$\boldsymbol{F}_{kl}^{mm}$，$\boldsymbol{F}_{kl}^{mn}$ は分子内原子間，分子外原子間に働く力であり，Lennard−Jones ポテンシャルの場合

$$\boldsymbol{F}_{kl}^{mm}=\frac{24\varepsilon^s}{M_k^m(\sigma^s)^2}\left(\frac{\sigma^s}{\boldsymbol{R}_{kl}^{mm}}\right)^8\left\{2\left(\frac{\sigma^s}{\boldsymbol{R}_{kl}^{mm}}\right)^6-1\right\}\boldsymbol{R}_{kl}^{mm} \tag{30}$$

$$\boldsymbol{F}_{kl}^{mn}=\frac{24\varepsilon^t}{M_k^m(\sigma^t)^2}\left(\frac{\sigma^t}{\boldsymbol{R}_{kl}^{mn}}\right)^8\left\{2\left(\frac{\sigma^t}{\boldsymbol{R}_{kl}^{mn}}\right)^6-1\right\}\boldsymbol{R}_{kl}^{mn} \tag{31}$$

となる。一般に，分子内原子間力（$\boldsymbol{F}^{mm}$）は分子外原子間力（$\boldsymbol{F}^{mn}$）に比して1～2桁大きいからその運動の時定数もこのオーダの差が生じる。それぞれに対する時定数を τ^s，τ^t とすれば

$$\tau^s=\sqrt{\frac{M}{\varepsilon^s}}\sigma^s \qquad \tau^t=\sqrt{\frac{M}{\varepsilon^t}}\sigma^t \tag{32}$$

となる。数値計算の時間刻みは現象の時定数に比例するから，分子内原子の運動（分子振動）を対象にして計算すると非常に長い計算時間が必要となる。時定数 τ^s, τ^t が大きく異なるときは，時定数の大きな現象を準定常として取り扱うことができ，時間差分方程式をそれぞれ分割して解くことができる。分子内原子運動に対する時間刻みを Δt^s，分子間原子運動の時間刻みを Δt^t とすると

分子内原子運動：

$$\boldsymbol{v}_{k,s}^m\left(t+\frac{\Delta t^s}{2}\right)=\boldsymbol{v}_{k,s}^m\left(t-\frac{\Delta t^s}{2}\right)+\left\{\sum_l \boldsymbol{F}_{kl}^{mm}(t)\right\}\Delta t^s \tag{33}$$

$$\boldsymbol{x}^m_{k,s}(t+\Delta t^s)=\boldsymbol{x}^m_{k,s}(t)+\boldsymbol{v}^m_{k,s}\left(t+\frac{\Delta t^s}{2}\right)\Delta t^s \quad (34)$$

分子間原子運動：

$$\boldsymbol{v}^m_{k,t}\left(t+\frac{\Delta t^t}{2}\right)=\boldsymbol{v}^m_{k,t}\left(t-\frac{\Delta t^t}{2}\right)+\{\sum_n\sum_l \boldsymbol{F}^{mn}_{kl}(t)\}\Delta t^t \quad (35)$$

$$\boldsymbol{x}^m_{k,t}(t+\Delta t^t)=\boldsymbol{x}^m_{k,t}(t)+\boldsymbol{v}^m_{k,t}\left(t+\frac{\Delta t^t}{2}\right)\Delta t^t \quad (36)$$

となる。Δt 時間内のそれぞれの運動による速度，座標の変化分を（$\Delta \boldsymbol{v}_s, \Delta \boldsymbol{x}_s$），（$\Delta \boldsymbol{v}_t, \Delta \boldsymbol{x}_t$）とすれば全体で

$$\boldsymbol{v}^m_k\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)=\boldsymbol{v}^m_k\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)+\sum\Delta \boldsymbol{v}^m_{k,s}+\sum\Delta \boldsymbol{v}^m_{k,t} \quad (37)$$

$$\boldsymbol{x}^m_k(t+\Delta t)=\boldsymbol{x}^m_k(t)+\sum\Delta \boldsymbol{x}^m_{k,s}+\sum\Delta \boldsymbol{x}^m_{k,t} \quad (38)$$

となる。式(32)の時定数を考慮すれば一般に

$$\frac{\Delta t^s}{\Delta t^t}=\sqrt{\frac{\varepsilon^t}{\varepsilon^s}}\frac{\sigma^s}{\sigma^t} \quad (39)$$

とできる。

計算する分子（原子）系を図4のようにとることにする。限られた分子数でより多くの分子系を表わせるように計算領域の境界では周期境界条件を課すことになる。すなわち，座標 $\boldsymbol{x}^m$ にある分子は

$$\boldsymbol{x}^m \to \boldsymbol{x}^m \pm k\boldsymbol{x}_o \quad (k=0,1,2,\cdots) \quad (40)$$

にも位置することになり，式(30)、(31)中の原子間距離 $\boldsymbol{R}^{mm}_{kl}$ は

$$\boldsymbol{R}^{mn}_{kl}=\boldsymbol{R}^m_k-\boldsymbol{R}^n_l \pm k\boldsymbol{x}_o \quad (41)$$

を表わすことになる。実際には、右辺の項は最小値のみを問題にすればよい。

また，周期境界条件では計算の対象となる分子位置は

$$\boldsymbol{x}_o \geqq |\boldsymbol{x}| \geqq 0 \quad (42)$$

として、計算領域外に飛び出した分子を計算領域内に

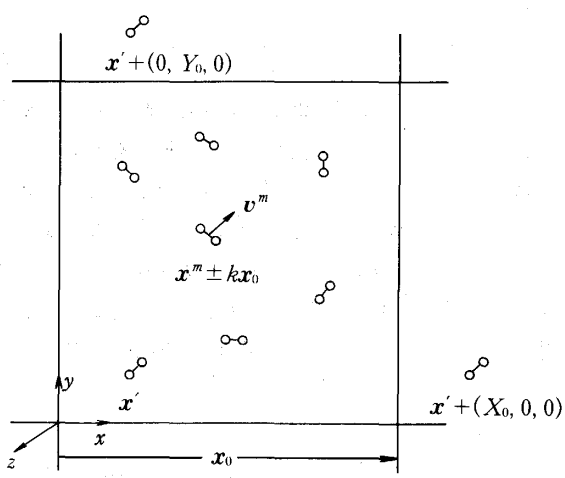


図4　分子動力学の計算領域

常に留めておかなければならない。

初期条件としては，分子系について原子位置 $\boldsymbol{v}^m_{k,o}$，原子速度 $\boldsymbol{v}^m_{k,o}$ を適当に仮定して計算を開始することができるが，系全体のエネルギーを一定にするか，温度を一定にするかで平衡状態に達する過程は異なってくる。温度を一定（$=T_o$）にする場合は，たとえば

$$\boldsymbol{v}\sqrt{\frac{T_o}{T}} \to \boldsymbol{v} \qquad \left(T=\frac{1}{3k}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}\right) \quad (43)$$

のような速度補正を行い，繰り返し計算を行って平衡状態をもとめることができる。エネルギー一定の場合はポテンシャル（分子間隔）の補正も同時に行う必要がある。分子数（密度）を一定にしてこれらの条件（温度一定あるはエネルギー一定）を課すると圧力は式(25)より自動的に決まることになるが，分子数が少ないと圧力を精度良くもとめることは困難である。もともと圧力の定義は，温度のように個々の分子の運動と直接関連するものでなく，連続体の連続面に働く応力という概念であり，より連続（バルク）性の強い量であるからである。

実際の計算においては，このほかに，外力が働かないときは計算領域全体で

（1）　質量中心が変化しない

（2）　運動量が変化しない

ことが要求される。

5．分子運動の数値解と熱物性

2原子分子の分子集団を考え，その原子間ポテンシャルは Lennard－Jones 型で

分子内原子間ポテンシャル：

$$\frac{\phi^s}{4\varepsilon^s}=10\left\{\left(\frac{\sigma^s}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma^s}{r}\right)^6\right\} \quad (44)$$

分子外原子間ポテンシャル：

$$\frac{\phi^t}{4\varepsilon^t}=1.0\left\{\left(\frac{\sigma^t}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma^t}{r}\right)^6\right\} \quad (45)$$

とする。以下の計算例では

$\sigma^s=\sigma^t$

分子数＝8000（20×20×20）

時間刻み：$\frac{\Delta t^s}{\Delta t^t}=10\sim15$　　$\Delta t^t=0.01\sqrt{\frac{M}{\varepsilon^t}}\sigma^t$

平均回数＝約5000

を標準としてある。

図5は，各温度で平衡状態になったときの運動エネルギー配分をしめしており，並進，回転，振動の温度が等しくなっていることがわかる。

図6は，分子系を平衡状態にしておき，ある時間に

並進エネルギー（並進温度）だけを急に増加させたとき，この分子系がどのように対応するかを調べたものである。並進温度を急に増加させると，回転温度はほぼ追従した応答をしめすが，振動温度が増加するまでにはかなりの遅れを伴う。これは分子物性の一般的な特徴を表わしている。

熱流体物性としては，このような分子系の平衡状態の物性の他に，エネルギー，運動量，物質濃度の輸送拡散物性が重要である。これは，エネルギー，運動量，物質濃度が時間的あるいは空間的に非平衡状態におかれた場合の緩和現象であり，分子系を構成する分子運動の時間的あるいは空間的変化そのものである。したがって，時間的あるいは空間的に二つの平衡状態におかれた中間の分子状態，分子運動を調べることによって，こうした輸送拡散の動的物性を知ることができる。

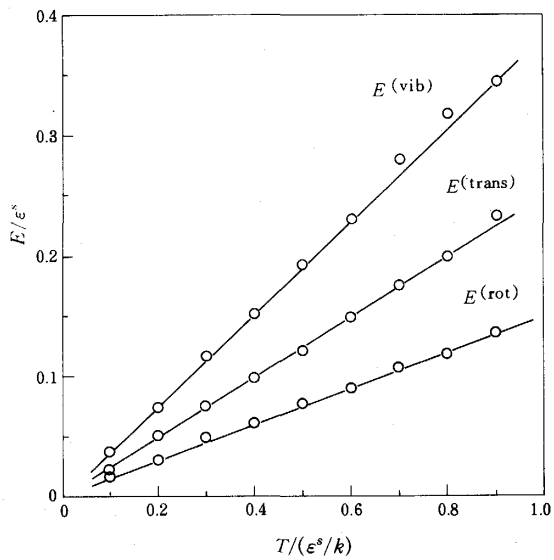


図5　2原子分子の運動エネルギーの配分

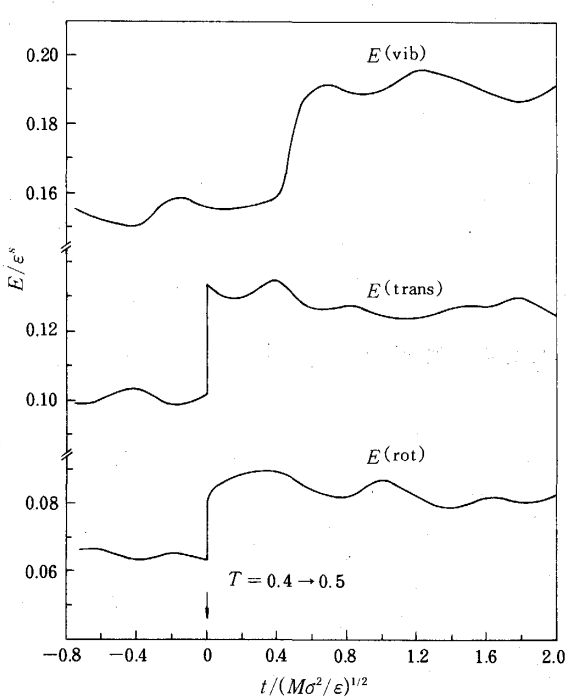


図6　2原子分子の運動エネルギーの変化

熱伝導率

分子のエネルギーを E^m，速度を $\boldsymbol{v}^m$ とするとき，$\boldsymbol{n}$ 方向のエネルギー流束 q_T は

$$q_T \equiv \sum_m E^m \boldsymbol{v}^m \cdot \boldsymbol{n} = \sum (K^m + V^m) \boldsymbol{v}^m \cdot \boldsymbol{n} \tag{46}$$

で表わされる。Kは運動エネルギー，Vはポテンシャルエネルギーである。いま，図7にしめすような座標系の分子集団を考え，y 方向のエネルギー流束を考えると

$$q_T = \sum_m (K^m + V^m) v_y^m \tag{47}$$

となる。上下の分子層の温度を一定にして

$$\frac{1}{N_1} \sum_m \frac{1}{2} M^m \boldsymbol{v}^m \cdot \boldsymbol{v}^m = \frac{3}{2} k T_1$$

$$\frac{1}{N_2} \sum_m \frac{1}{2} M^m \boldsymbol{v}^m \cdot \boldsymbol{v}^m = \frac{3}{2} k T_2 \tag{48}$$

とする。このとき熱伝導率は

$$\lambda = \frac{T_2 - T_1}{Y} \frac{1}{V} \sum_m \overline{(K^m + V^m) v_y^m} \tag{49}$$

と定義される。ここでのエネルギー流束は，温度一定層間の個々の分子のエネルギー流束を時間的空間的に

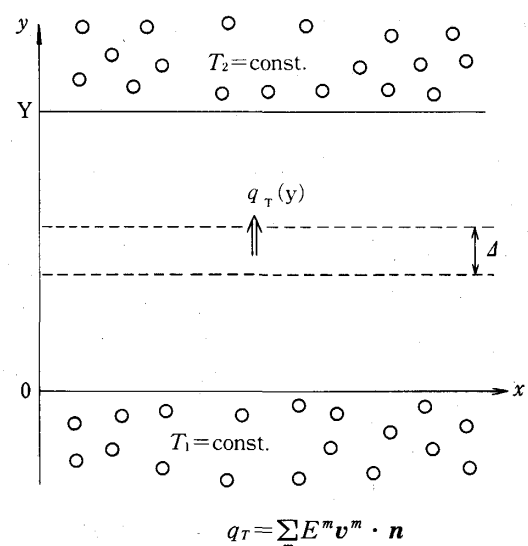


図7　熱伝導

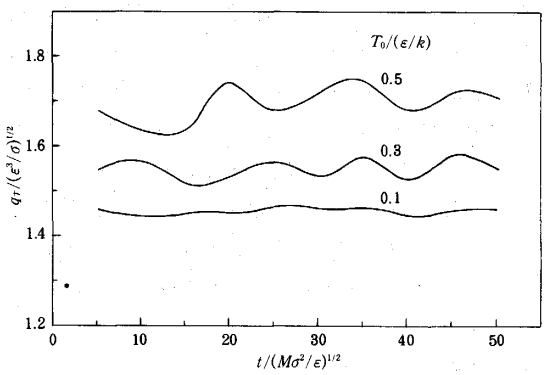


図8　熱流束の時間変化

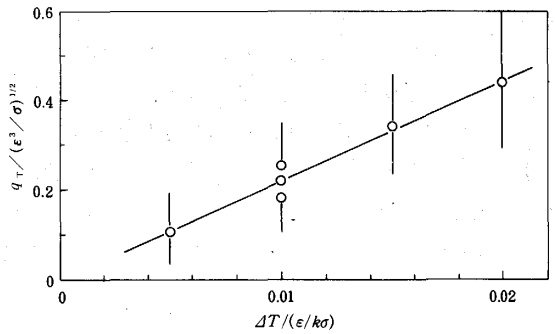
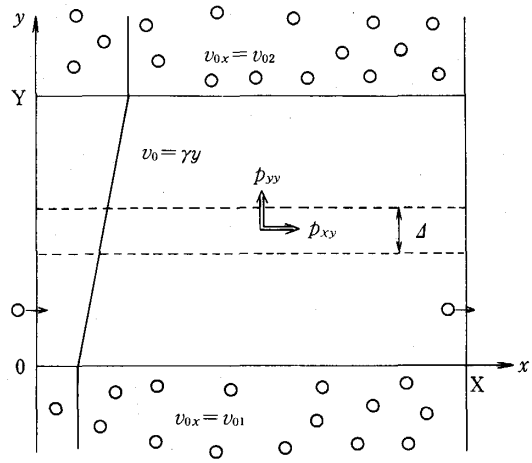


図9　温度勾配と熱流束

平均して求める必要があり，分子数が少ないと収束するまで長時間の計算が必要である。空間的に平均したエネルギー流束の時間的な変動は一般に図8のようになる。これは，温度一定層として3分子層，熱伝導層を14分子層として，各層が20×20の分子層からなるときの計算例である。当然のことながら，分子層の平均温度が増加するにつれてエネルギー流束の変動は大きくなる。図9は，このようにしてもとめた温度差とエネルギー流束の関係であり，Fourier の法則を満足している。



$$p_{ij}^m=M^m v_i^m v_j^m-\frac{1}{2}\sum_n \boldsymbol{R}_i^{mn}\nabla_i\phi(\boldsymbol{R}^{mn})$$

図10　粘性流れ

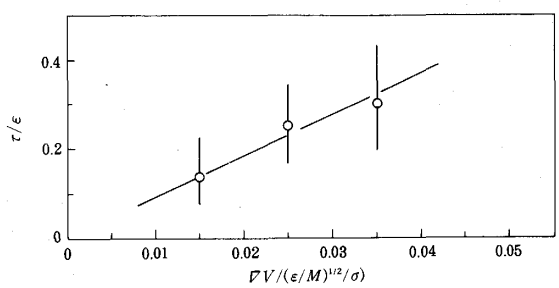


図11　速度勾配と粘性応力

粘性係数

運動量の輸送拡散の度合いをしめす流体の粘性は，分子の集団としての運動の差にもとづく分子運動の緩和現象である。図10にしめす座標系の分子集団を考え，分子の質量中心は

$$\boldsymbol{v}_o^m+\boldsymbol{v}_o(v_x,0,0) \tag{50}$$

の運動をするとする。ここで $\boldsymbol{v}_o$ は分子集団の運動速度であり，Poiseulle 流れを考え

$$v_x=\gamma y \qquad \gamma\equiv\frac{\partial v_x}{\partial y} \tag{56}$$

とする。分子集団の速度 $\boldsymbol{v}_o$ は分子の運動方程式には陽に含まれないが，分子位置は

$$\boldsymbol{x}^m(t+\Delta t)=\boldsymbol{x}^m(t)+(\boldsymbol{v}^m(t)+\boldsymbol{v}_o)\Delta t \tag{52}$$

となる。分子が計算領域から流出してしまった場合 $x=0$ の面から再度流入し全体分子数を一定に保つようにしなければならない。このとき，粘性係数はつぎのように定義される。

$$p_{xy}=-\mu\gamma \tag{53}$$

ただし，p_{xy} は応力テンソルであり，

$$p_{xy}=\frac{1}{V}\left\{\sum_m M^m v_x^m v_y^m-\frac{1}{2}\sum_m\sum_n\frac{\partial\phi^{mn}}{\partial R^{mn}}\frac{R_x^{mn}R_y^{mn}}{R^{mn}}\right. \tag{54}$$

である。この応力テンソルも空間的時間的な平均であるが，前述したように熱伝導の場合よりも多くの分子数の平均が必要である。熱伝導の場合と同様な条件での計算例を図11にしめす。この場合も Stokes 法則が成り立っていることがわかる。

5．むすび

熱流体エネルギーレベルにおける物質の熱流体機能物性は，分子間力を導入した分子運動力学で記述できることをしめし，さらに，その分子間力を分子内原子間力，分子外原子間力に分けることによって分子の振動，回転，並進運動を非経験的（*ab initio*）に計算できることしめした。このような分子間力そのものを直接計算することも可能であるが，任意の分子系に利用できるまでにはさらに計算機の発達が必要である。しかし，多くの分子系について分子間力の知識が増加するのは必然であるから，こうした方法により熱流体物性を算出し，実測が困難な物性値の推定や分子状態の理解をすることは大きな意義がある。一方，新しい特殊な機能物性をしめす分子系はどのような分子間力をもたなければならないかという物性設計に利用できる。本研究は，こうした計算手法の初歩的基礎的な研究であり，境界条件，圧力精度，計算効率，実測値との比較などまだ解決しなければならない多くの問題があるが，こうした研究分野の可能性をしめした点で意義があると思われる。

長期間にわたりこのような研究の機会を与えて下さった藤井哲教授といろいろな点で数多くの議論をしていただいた尾添紘之教授，井上剛良助教授に心から感謝します。

参考文献

(1) Evans, D. J., Physica 118A, 51 (1983)
(2) Marechal, G. and Pyckaert, J-P., Chem. Phys. Letters **101**, 548 (1983)
(3) Curtiss, C. F., J. Chem. Phys. **88**, 2672 (1988)
(4) Tada, Y. et al., Ind. Eng. Chem. Res. **27**, 1042 (1988)
(5) Lutsko, J. F., Wolf, D. & Yip, S., J. Chem. Phys. **88**, 6525 (1988)
(6) Volgelsang, R. and Hoheisel, C., J. Chem. Phys. **89**, 1588 (1988)
(7) Holland, P. M., J. Chem. Phys. **89**, 3203 (1988)
(8) Hoheisel, C., J. Chem. Phys. **89**, 3195 (1988)
(9) Nijmeijer, M. J. P. et al., J. Chem. Phys. **89**, 3789 (1988)
(10) Karkheck, J., Stell, G. & Xu, J. J. Chem. Phys. **89**, 5829 (1988)
(11) Straatsma, T. P. and Berendsen, H. J. C., J. Chem. Phys. **89**, 5876 (1988)
(13) Cummings, P. T. and Varner, T. L., J. Chem. Phys. **89**, 6391 (1988)
(13) 小竹，分子熱流体，丸善（1990）