

## 論文の内容の要旨

論文題目 粒子運動の非マルコフ性を考慮した粗視化動力学

氏名 吉本 勇太

### 1. 緒言

ナノ多孔質を用いた分離膜や燃料電池においては、ナノ空間における熱物質輸送が性能に大きな影響を与える。連続体近似に基づいたNavier-Stokes 方程式による解析だけでは、表面効果の顕在化による内壁へのぬれの不均一化や物質輸送の促進等の現象を捉えることができない。一方、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法は輸送の素過程を解析する方法として非常に有効であるが、扱える時空間スケールの制限により、燃料電池内のマイクロポーラス層のような直径10-100 nm 程度の細孔が連結した系における輸送を直接計算することは難しい。そこで本研究では、ナノスケールにおける物質・運動量輸送のダイナミクスに焦点を置き、メソスコピックなレベルでダイナミクスを追跡できる粗視化モデルの構築手法を開発することを目的とした。

粗視化計算法のひとつである散逸粒子動力学 (Dissipative Particle Dynamics: DPD) 法 [1,2] では、1 個の粗視化粒子で複数の原子・分子を表現することで、MD 法よりも時空間スケールの大きな計算が可能である。ただし、従来のDPD 法では質量、エネルギー、長さが無次元化されており、実現象と対応づけるためには系の等温圧縮率や拡散係数に基づいたスケージングが必要であるため [3,4]、定量的に精緻な議論を展開することは難しい。そこで本研究では、DPD 法をミクروسコピックな観点から再構築し、物質・運動量輸送を再現可能な粗視化モデルをボトムアップ方式で構築する手法を検討した。

## 2. 粗視化粒子の運動方程式

ある力場の下で運動する微視的粒子で構成される系を考える。射影演算子法を用いて粒子群（クラスタ）の重心運動を記述する一般化Langevin 方程式を導出すると [5], 各クラスタに作用する力は平均力, 摩擦力, 揺動力の3 つに分類される。平均力は現時刻におけるすべての粗視化粒子（クラスタ重心）の配置によって決まる。揺動力は時間相関を持つ力である。摩擦力は, 揺動力の時間相関関数と重心の運動量の畳み込み積分で表わされるため, 粗視化粒子の運動は履歴性を有する。一般化Langevin 方程式に基づいて, ブラウン動力学やDPD の運動方程式をミクロスコピックな観点からボトムアップ方式で導出することが可能である。

クラスタ重心の運動の時間スケールに比べて揺動力の相関の時間スケールが十分短い場合, 揺動力を時間相関のないランダム力に置き換えることができ, 一般化Langevin 方程式の摩擦項にMarkov 近似を施すことができる。さらに, 粒子に作用する力を二体間相互作用で表現することで, DPD の運動方程式を導出できる [6]. DPD 系では, 摩擦力とランダム力が熱浴として働くため, 系の温度が一定に保たれる。密度が比較的低い系においてはMarkov 近似が妥当であるため, DPD モデルによって対応するミクロスコピックな系のダイナミクスを再現することが可能である。しかしながら, 液体等の高密度な系においては粗視化粒子間の衝突が頻繁に起こるため, 粗視化粒子の運動の特性時間は希薄な系のそれに比べてかなり短くなる。その結果, 粗視化粒子の運動の時間スケールと揺動力の相関の時間スケールが同程度となり, 時間スケールの分離が困難となる。そのような場合, Markov 近似に基づいたDPD モデルでは系のダイナミクスを正確に再現できない。そこで本研究では, 粗視化粒子の運動の履歴性を考慮したnon-Markovian DPD (NMDPD) の運動方程式を導出した [7]. 粗視化粒子に作用する力を二体間相互作用で表現し, 揺動力は時間相関を持つ力として扱う。また, 摩擦項は有限の時間履歴を考慮し, 畳み込み積分を離散的に評価する。摩擦係数と粒子間の相対速度を過去から現時刻まで畳み込むことによって現時刻における摩擦力を計算する。なお, NMDPD 法における摩擦力と揺動力は, 粒子間を結ぶ動径方向だけではなく動径に垂直な方向にも作用する。拡散係数や粘性係数等の動的特性は摩擦力と揺動力に大きく依存しており, このように摩擦力と揺動力の自由度を増やすことで, 動的特性の再現性をより高められる。NMDPD 法はMarkov 近似が妥当ではない系にも適用できることから, DPD 法よりも汎用性が高い手法であるといえる。

## 3. 分子動力学法による粗視化モデルの構築

NMDPD 法の妥当性を検証するために, Lennard-Jones (LJ) 流体のNMDPD モデルをMD 計算によりボトムアップ方式で構築した。また比較のため, Lei ら [6] の手法に則って, Markov 近似に基づいたDPD モデルも構築した。大気圧に近い条件下でMD 計算を実行するために, 計算系はLJ 流体で形成される液膜系とし, 液膜のうち液体バル

ク領域を粗視化モデリングの対象とした。MD 計算では、 $N_c (=10, 20, 50, 100)$  個のLJ 粒子で構成されるクラスタを形成するために、クラスタ重心から構成粒子までの平均二乗距離が一定値となるような拘束をかけた。クラスタ間に作用する力は、各クラスタに含まれるLJ 粒子間の相互作用力を足し合わせることで算出した。

平均力は、クラスタ間に作用する力の動径方向成分の統計平均として算出した。平均力のポテンシャルは、LJ ポテンシャルに比べて柔らかな斥力核を有している。従って、得られた平均力を粗視化シミュレーションで用いることで、MD 計算に比べてより長いタイムステップ $\Delta t$  (100 fs 程度) で粗視化粒子の運動を追跡することが可能である。

揺動力はクラスタ間に作用する力の平均力からのゆらぎとして計算し、動径及び動径に垂直な方向に分解した。揺動力の時間相関関数とクラスタ重心の速度相関関数を比較することで、Markov 近似が妥当か否かを判断できる。Markov 近似に基づいたDPD 法では、揺動力は時間相関のないランダム力で置き換えられるため、DPD 計算のタイムステップ $\Delta t$  を揺動力の相関時間以上に設定する必要がある。一方で、数値シミュレーションの安定性の観点から、DPD 粒子の運動を十分な解像度で追跡できる $\Delta t$  を選択する必要がある。本MD 系では、揺動力の時間相関とクラスタ重心の速度相関の時間スケールが近いため、上記の2 つの要請を満たす $\Delta t$  を設定できない。従って、本MD 系から粗視化モデルを構築する際にはMarkov 近似は適用できないため、粒子運動の非Markov 性を考慮したNMDPD 法を適用する必要がある。

MD 系の揺動力の時間相関をNMDPD 計算において再現する方法として、有限インパルス応答 (Finite Impulse Response: FIR) フィルタを用いた。各クラスタペアに対して動径及び動径に垂直な方向に局所座標系を設定し、タップ係数と各時刻における入力 (正規乱数) の畳み込みとして現時刻における各方向の揺動力を与える。MD 計算から得られた揺動力の相関のデータにフィッティングを施すことでタップ係数を算出し、所望の相関を有する揺動力を生成可能なFIR フィルタを設計した。

NMDPD 計算における動径及び動径に垂直な方向の摩擦係数は、各方向の揺動力の時間相関から計算できる。摩擦係数は時刻に依存する値であり、1000 fs 程度過去に遡ると摩擦係数はほぼ0 になる。従って、本MD 系からNMDPD モデルを構築する場合、1000 fs 程度の履歴を考慮すればよいことが示唆された。

#### 4. 粗視化モデルの評価

MD 計算によるサンプリング結果に基づき、平衡状態におけるDPD 及びNMDPD 計算を行った。タイムステップ $\Delta t$  は100 fs 以下とした。平衡状態におけるDPD 系の温度はMD 系の温度よりもかなり低く、 $\Delta t$  に対する依存性も大きい。これは、上述したように、DPD 系においては適切な大きさの $\Delta t$  を設定できていないからである。即ち、ランダム力によって系に加えられる運動エネルギーが過小評価されているか、もしくは摩擦力によって系から取り除かれる運動エネルギーが過大評価されている。それに対して、

NMDPD 系の温度はMD 系の温度とよい一致を示しており、 $\Delta t$  に対する依存性も小さい。また、DPD 系ではMD 系よりも拡散係数がかなり小さくなっているのに対して、NMDPD 系の拡散係数はMD 系のものとよい一致を示している。このように、Markov 近似が妥当ではない系において、履歴効果を考慮したNMDPD モデルは、対応するMD 系の温度及び拡散係数をDPD モデルよりも正確に再現することが可能である。なお、平均力に大きく依存する静的特性（密度や動径分布関数）の再現性を高めるためには、相互作用の多体性を平均力のモデルに組み込む必要があると考えられる。

次に、系にPoiseuille 流れ及びCouette 流れを誘起し、粘性係数の評価を行った。DPD 系では摩擦力が過大に作用しているため、MD 系よりも粘性係数がかなり大きい。それに対して、NMDPD モデルはMD 系の粘性係数をよく再現できており、摩擦力が適切に作用していることが示唆される。また、運動量拡散と物質拡散の比を表すSchmidt 数に関して、DPD 系ではMD 系よりもSchmidt 数がかなり大きいのに対して、NMDPD 系ではMD 系とよい一致を示しており、液体として妥当な値となっている。さらに、Couette 流れを誘起した系における圧力テンソルの詳細から、粗視化粒子間の動径に垂直な方向の摩擦力が運動量輸送に大きく寄与していることが分かった。従って、従来は考慮されていなかった動径に垂直な方向の摩擦力が、運動量輸送を再現する上では重要な役割を果たすことが示唆された。

## 5. 結言

本研究では、物質・運動量輸送のダイナミクスを再現できる粗視化モデルをミクロスコピックな系からボトムアップ方式で構築する手法を提案した。密度が高い液体系において、粗視化粒子の運動の履歴性を考慮したNMDPD モデルは、対応するMD 系の温度、拡散係数及び粘性係数をMarkov 近似に基づいたDPD モデルよりも正確に再現できることを示した。

## 参考文献

- [1] P. J. Hoogerbrugge and J. M. V. A. Koelman, *Europhys. Lett.* **19**, 155 (1992).
- [2] P. Español and P. Warren, *Europhys. Lett.* **30**, 191 (1995).
- [3] R. D. Groot and P. B. Warren, *J. Chem. Phys.* **107**, 4423 (1997).
- [4] R. D. Groot and K. L. Rabone, *Biophys. J.* **81**, 725 (2001).
- [5] T. Kinjo and S.-a. Hyodo, *Phys. Rev. E* **75**, 051109 (2007).
- [6] H. Lei et al., *Phys. Rev. E* **81**, 026704 (2010).
- [7] Y. Yoshimoto et al., *Phys. Rev. E* **88**, 043305 (2013).