

粒子運動の非マルコフ性を考慮した
粗視化動力学

吉本 勇太

目次

第 1 章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	Dissipative Particle Dynamics (DPD)	4
1.3	DPD に関する従来の研究	6
1.4	本研究の目的及び本論文の構成	11
第 2 章	粗視化粒子の運動方程式	13
2.1	概要	13
2.2	一般化 Langevin 方程式	13
2.3	Non-Markovian DPD (NMDPD) における運動方程式	14
2.4	DPD における運動方程式	19
第 3 章	分子動力学法による粗視化モデルの構築	21
3.1	概要	21
3.2	計算条件	21
3.2.1	分子動力学系	21
3.2.2	クラスタの形成方法	22
3.3	数密度分布	27
3.4	平均力	27
3.4.1	液体バルク領域におけるクラスタ間ポテンシャル	27
3.4.2	ポテンシャルの関数形	28
3.5	クラスタの相対配置の時間変化	30
3.6	揺動力	31
3.7	揺動力の相関及びクラスタ重心の速度相関	32
3.8	クラスタ間の摩擦係数	37
3.8.1	DPD における摩擦係数	37
3.8.2	NMDPD における摩擦係数	37

3.9	揺動力の相関の再現	38
3.9.1	有限インパルス応答フィルタ	38
3.9.2	タップ係数	41
3.9.3	有限インパルス応答フィルタによる相関の再現	41
第 4 章	粗視化モデルの評価	45
4.1	平衡計算による粗視化モデルの評価	45
4.1.1	概要	45
4.1.2	DPD 及び NMDPD の計算系	45
4.1.3	平衡状態における温度	46
4.1.4	密度及び動径分布関数	47
4.1.5	平均二乗変位及び拡散係数	51
4.1.6	速度相関関数	54
4.1.7	定積比熱	57
4.1.8	表面張力	59
4.1.9	温度の異なる系に対する検討	59
4.1.10	摩擦項の積分評価法の検討	60
4.2	非平衡計算による粗視化モデルの評価	63
4.2.1	概要	63
4.2.2	Poiseuille 流れの計算系	63
4.2.3	Couette 流れの計算系	64
4.2.4	流れ場の様子	67
4.2.5	粘性係数及び Schmidt 数	67
4.2.6	運動量輸送の機序	68
第 5 章	結論	77
付録 A	準希薄系における粗視化モデルの評価	79
付録 B	計算時間の比較	82
付録 C	非拘束 Lennard-Jones 系の粗視化モデリング	84
C.1	概要	84
C.2	分子動力学計算による粗視化モデリング	84

C.3 粗視化モデルの評価	87
参考文献	93
謝辞	105

第1章 序論

1.1 背景

近年、微細加工技術や多孔質の合成技術の進展により、ナノスケールの構造を製作・制御することが可能となってきている [1-3]。ナノ空間では界面の影響が顕著になることから、バルクにはない機能を有する新機能デバイスの創成が期待されている。それに伴い、ナノチャンネルやナノ多孔質体内における流体の輸送特性に注目が集まっている [4]。このようなナノ領域に閉じ込められた流体は、表面の影響を強く受ける。また、流路の直径が分子数個分になると、流体を連続体として扱うことが妥当ではなくなり、マクロな構成則が破綻する。従って、ナノ領域に閉じ込められた流体の輸送解析においては、連続体の仮定に基づいた Navier-Stokes 方程式 [5] が適用できない場合が多く、分子論的な視点に立って現象を解析する必要がある。例えば、Holt ら [6] は、直径 2 nm 以下の垂直配向カーボンナノチューブを配列させた膜を作成し、膜を透過する水の輸送量が連続体に基づく流体力学モデルから計算される輸送量よりもはるかに多いことを報告している。カーボンナノチューブ内部における水の特異性も系統的に研究されており [7-9]、直径数 nm 程度のナノチューブ内部では水の壁面へのぬれ方が不均一になり、連続体的な描像から逸脱するということが報告されている。また、次世代のエネルギーデバイスとして期待されている固体高分子形燃料電池では、Micro Porous Layer (MPL) と呼ばれる細孔径 10 – 100 nm の炭素系ナノ細孔の微細構造が、生成される水の輸送特性に大きな影響を与えることが報告されている [10]。以上のようなナノ空間で発現する特異な現象の全貌を、Navier-Stokes 方程式に基づいた解析だけで解明することは非常に難しい。

このような系における現象の解析方法として、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法 [11-13] は非常に有効な手法である。MD 法では、原子間に設定されたポテンシャルに基づいて系を時間発展させていくことで、微視的な観点から原子・分子の個性を反映しつつ現象を解析することができる。例えば、上述した Holt ら [6] の研究に関連して、単層カーボンナノチューブ内における水の輸送の MD 計算により、

ナノチューブ内壁が原子スケールで滑らかであることや、水分子がナノチューブ内でワイヤー状に連なることが水分子の輸送促進に大きく寄与することが示唆されている [14,15]. このように、Navier-Stokes 方程式に基づいた解析だけでは得ることのできない微視的な情報を MD 計算から得ることができる. しかしながら、MD 法では各時刻毎に粒子間に作用する力を計算し、Newton の運動方程式に基づいて粒子の位置・速度を更新していくため、計算コストは高い. 従って、MD 法で計算可能な空間・時間スケールと、実際の輸送に直接関連したスケールとの隔たりは大きいというのが現状である. 例えば、固体高分子形燃料電池の MPL は、直径 10 – 100 nm 程度の細孔が連結した多孔質材料であり、このような系における輸送の全貌を MD 計算で解析することは現状ではほぼ不可能である.

そこで、分子論的な描像を保ちつつ、より空間・時間スケールの大きなメゾスケール領域の解析を行う方法として、様々な粒子シミュレーション法がある. モンテカルロ直接シミュレーション (Direct Simulation Monte Carlo: DSMC) 法 [16] は Boltzmann 方程式 [17] の確率解法のひとつであり、高 Knudsen 数流れにおける気体-気体間及び気体-固体間の衝突を確率的に扱うことによって、メゾスコピックなレベルで気体の流れを解析することができる. ただし、DSMC 法が適用可能な流体は気体に限られる. 格子ボルツマン法 (Lattice Boltzmann Method: LBM) [18] も Boltzmann 方程式の数値解法のひとつであり、流体を仮想流体粒子の集合体とみなし粒子分布関数の時間発展を逐次計算する. LBM では、計算領域を格子状に区切り、格子点上に粒子分布関数を変数として配置する. LBM は純粋な流体のシミュレーション法として提案された比較的新しい計算手法であるが、並列計算への高い適応性や複雑形状の物体に対する境界条件の容易性から、高分子溶液やコロイド分散系への応用も期待されている. また、気体・液体に関わらず、分子論的な視点からメゾスケール領域における解析を行う方法として、しばしば「粗視化」という手法が用いられる. 例えば、ナノスケールにおける流体の輸送現象を議論する場合、我々が興味があるのは、個々の原子・分子の運動の詳細ではなく、原子・分子群の集団的な挙動である場合が多い. そこで、微視的な系における個々の原子・分子の運動の詳細を縮約し、原子・分子群の集団的な挙動を追跡するというのが粗視化分子動力学 (Coarse-Grained Molecular Dynamics: CGMD) 法の考え方である. CGMD 計算では、複数の原子・分子を 1 個の粗視化粒子で表現し、粗視化粒子間の実効的なポテンシャルに基づいて粒子の運動方程式を解いていく. これにより、MD に比べてより大きな空間スケールの現象を解析することが可能となる. 粗視化粒子間のポテンシャルは、下層のより

詳細なMD系に基づいてボトムアップ方式で構築するか [19,20], もしくは密度等の実験値を再現するようにトップダウン的にパラメータを調節して構築する [21,22]. 一般に, 粗視化粒子間のポテンシャルはソフトであるため [23–25], MD よりも長いタイムステップを用いることができる. 従って, CGMD 法を用いることでより長い時間スケールの現象を解析することが可能となる. 一般に, 平衡状態における密度や圧力, 動径分布関数等の静的な特性を議論する場合, CGMD 法は非常に有効な方法である. しかしながら, 通常のCGMD シミュレーションにおいては, 粗視化に伴って本来運動方程式中に現れるべきゆらぎと散逸の影響 [26,27] が考慮されていない. これにより, CGMD 系では対応するMD系に比べて速いダイナミクスが観測される [19,21,28]. 従って, CGMD 計算に基づいて, 拡散係数や粘性係数等の動的特性に関して精緻な議論を展開することは難しい. 以上より, 粗視化計算を用いて流体の輸送特性を議論するためには, ゆらぎと散逸の影響を考慮した解析を行う必要があるといえる.

ゆらぎと散逸の影響を考慮した粒子シミュレーション法の代表的なものとして, ブラウン動力学 (Brownian Dynamics: BD) 法 [29,30] が挙げられる. BD 粒子はメゾスコピックな大きさを有する粗視化粒子である. BD 粒子には, 粒子間相互作用を表す保存力以外に, 粒子の不規則運動を引き起こすランダム力と, 粒子速度に比例する摩擦力が作用する. BD 法では, BD 粒子の周りの分子を連続体的な溶媒として扱い, 溶媒から受ける熱ゆらぎをランダム力で表現する. BD 法を用いることで, ゆらぎと散逸の影響を考慮したメゾスコピックな解析が可能である. しかしながら, BD 計算ではランダム力及び摩擦力は各粒子毎に独立に作用するため, 系の質量は保存するが, 運動量は保存しない. 従って, 通常のBD計算では流体力学的相互作用を正確に再現することはできない. Ermak and McCammon [29] は, 拡散テンソルに基づいて流体力学的相互作用を計算する方法を提案しているが, 粒子数 N に対して拡散テンソルにより流体力学的相互作用を計算した場合の計算量は $O(N^3)$ であるため, 大規模系の計算は難しいというのが現状である [31]. そこで, このようなBD法の欠点を補填し, 多体流体力学的相互作用を簡便に扱える計算手法として, 散逸粒子動力学 (Dissipative Particle Dynamics: DPD) 法 [32–34] がある. DPD法は, MD法とBD法を組み合わせた手法とみなすことができる. 次節以降で詳説するように, DPD法では質量だけでなく運動量も保存するため, 系の流体力学的相互作用を考慮することができるという利点がある [35,36]. 従って, 分子論的描像を保ちつつ, メゾスコピックなレベルで輸送現象を解析する手法として, DPD法は

非常に有効であると考えられる。

1.2 Dissipative Particle Dynamics (DPD)

DPD 法は、複雑流体のシミュレーション法として Hoogerbrugge and Koelman [32, 33] によって提案され、Español and Warren [34] によって理論的基礎づけがなされた。DPD 法では1個の粗視化粒子が複数の原子・分子を表現しており、粒子の運動は以下の Newton の運動方程式によって規定される。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad (1.1)$$

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i. \quad (1.2)$$

m_i は粒子 i の質量、 \mathbf{r}_i は粒子 i の位置、 \mathbf{v}_i は粒子 i の速度、 \mathbf{f}_i は粒子 i に作用する力を表す。通常、すべての粒子の質量は等しいとみなされ、 $m_i = m \equiv 1$ と設定される。 \mathbf{f}_i は以下に示す3つの二体間力の総和として表される。

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R). \quad (1.3)$$

ここで、 \mathbf{F}_{ij}^C , \mathbf{F}_{ij}^D , \mathbf{F}_{ij}^R はそれぞれ粒子 j から粒子 i に作用する保存力、散逸力、ランダム力を表す。3つの力は、粒子間距離がカットオフ半径 r_c 以上になると0になる。DPD 法では、カットオフ半径 r_c を長さの単位とし、 $r_c \equiv 1$ とする。

保存力は系の熱力学を決定する力であり、以下のように柔らかな斥力として表現される。

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} (1 - r_{ij}) \mathbf{e}_{ij}, & r_{ij} < 1, \\ 0, & r_{ij} \geq 1. \end{cases} \quad (1.4)$$

ここで、 a_{ij} は粒子 i, j 間の最大斥力、 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ である。散逸力とランダム力は以下のように与えられる。

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij}) (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \mathbf{e}_{ij}, \quad (1.5)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij}) \theta_{ij} \mathbf{e}_{ij}. \quad (1.6)$$

γ は摩擦係数、 σ はゆらぎの大きさ、 $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ である。 $w^D(r_{ij})$, $w^R(r_{ij})$ は重み関数であり、 $r_{ij} \geq r_c = 1$ で0になる。また、 $\theta_{ij}(t)$ は以下の特性を有するガウス

性白色雑音である.

$$\begin{aligned}\theta_{ij}(t) &= \theta_{ji}(t), \\ \langle \theta_{ij}(t) \rangle &= 0, \\ \langle \theta_{ij}(t) \theta_{kl}(t') \rangle &= (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t').\end{aligned}\tag{1.7}$$

保存力を式(1.4)のような柔らかな斥力とすることで, タイムステップを大きく設定することができる. 散逸力とランダム力は熱浴として働くため, 系の温度は一定に保たれる. また, 散逸力とランダム力を調節することで, 系の平衡状態における熱力学を変化させることなく, 拡散係数や粘性係数等の輸送特性を制御することが可能である. 粒子間に作用する力はすべて二体間力であり, Newton の第3法則が満たされるため, 系の運動量及び角運動量が保存する. 従って, 粒子間の二体間相互作用を計算することで流体力学的相互作用が自動的に考慮される [35–38]. また, 力は粒子間の相対位置及び相対速度のみに依存するため, ガリレイ不変性も満たされる.

散逸力とランダム力の関係は以下の考察から導出することができる. ある確率過程に従って時間発展する多粒子系に着目したとき, 相空間における分布関数 $\rho(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}; t)$ の時間発展は Fokker-Planck 方程式 [39] によって記述される. ここで, \mathbf{p}_i は粒子 i の運動量である. DPD における Fokker-Planck 方程式は以下のように表される [34].

$$\frac{\partial \rho(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}; t)}{\partial t} = (\mathcal{L}_C + \mathcal{L}_D + \mathcal{L}_R) \rho(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}; t).\tag{1.8}$$

ここで, \mathcal{L}_C , \mathcal{L}_D , \mathcal{L}_R はそれぞれ保存力, 散逸力, ランダム力に対応する時間発展演算子であり,

$$\mathcal{L}_C = - \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{i,j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^C \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i},\tag{1.9}$$

$$\mathcal{L}_D = \gamma \sum_{i,j \neq i} w_D(r_{ij}) \left(\mathbf{e}_{ij} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}),\tag{1.10}$$

$$\mathcal{L}_R = \frac{\sigma^2}{2} \sum_{i,j \neq i} w_R^2(r_{ij}) \left(\mathbf{e}_{ij} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \left[\mathbf{e}_{ij} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \right]\tag{1.11}$$

である. なお, \mathcal{L}_C は保存力 \mathbf{F}_{ij}^C の下で時間発展する系の Liouville 演算子に他ならない. 定常状態

$$\frac{\partial \rho(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}; t)}{\partial t} = 0\tag{1.12}$$

を与える平衡分布 $\rho^{\text{eq}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\})$ がカノニカル分布であるとする、

$$\begin{aligned}\rho^{\text{eq}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}) &= \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{-H(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\})}{k_B T}\right] \\ &= \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\{\mathbf{r}_i\})\right)\right]\end{aligned}\quad (1.13)$$

と書ける．ここで、 Z は分配関数、 H は系のハミルトニアン、 k_B は Boltzmann 定数、 T は系の温度である．また、 $V(\{\mathbf{r}_i\})$ は保存力 $\mathbf{F}_{ij}^{\text{C}}$ のポテンシャルであり、以下の関係式を満たす．

$$\mathbf{F}_{ij}^{\text{C}} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_{ij}}. \quad (1.14)$$

式 (1.13) を式 (1.8) に代入すると、式 (1.9) より $\mathcal{L}_C \rho^{\text{eq}} = 0$ であるから、式 (1.12) が成立するためには以下の関係式が成立しなくてはならない．

$$w^{\text{D}}(r_{ij}) = [w^{\text{R}}(r_{ij})]^2, \quad (1.15)$$

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T. \quad (1.16)$$

式 (1.16) が DPD 法における揺動散逸定理である．なお、 $k_B T$ はエネルギーの単位として設定される ($k_B T \equiv 1$)．また、簡単のため、通常 of DPD 法では、以下のよ様に保存力 [式 (1.4)] と同じ関数形で $w^{\text{R}}(r_{ij})$ を定義する．

$$w^{\text{D}}(r_{ij}) = [w^{\text{R}}(r_{ij})]^2 = \begin{cases} (1 - r_{ij})^2, & r_{ij} < 1, \\ 0, & r_{ij} \geq 1. \end{cases} \quad (1.17)$$

1.3 DPD に関する従来の研究

Groot and Warren [40] は、液体の密度ゆらぎに関する考察に基づき、式 (1.4) で定義される保存力の斥力パラメータを決定する方法を提案した．単一成分の流体の場合、 $a_{ij} = a$ とすると、DPD 系における状態方程式は以下の形で近似される．

$$p = \rho k_B T + \alpha a \rho^2. \quad (1.18)$$

ρ は粒子の数密度、 α はフィッティングによって得られた値であり、 $\alpha = 0.101 \pm 0.001$ という値が報告されている．式 (1.18) は $\rho \geq 3$ 、 $a \geq 15$ の場合により近似式となる．式 (1.18) が示すように、DPD 法においてはパラメータの値によらず圧力が密度の 2

次関数となっており、実際の流体の状態方程式とはかなり異なることに注意が必要である。

式(1.18)より、DPD系における熱力学を制御するパラメータは斥力パラメータ a のみである。通常のDPD法においては、現実系の密度ゆらぎを再現することを目的として、DPD系と現実系の等温圧縮率が一致するように斥力パラメータ a の値が決定される。Groot and Warren [40] は、等温圧縮率に関連する物理量として、以下に示す無次元圧縮率を定義した。

$$\kappa^{-1} = (\rho k_B T \kappa_T)^{-1} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{T,N}. \quad (1.19)$$

κ_T は以下に示す等温圧縮率である。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}. \quad (1.20)$$

ここで、1個のDPD粒子で表現する分子の個数を N_m とすると、DPD系の数密度 ρ と現実系の数密度 ρ_{real} の間には $\rho_{\text{real}} = \rho N_m$ なる関係がある。従って、式(1.19)より、DPD系の κ^{-1} と現実系の $\kappa_{\text{real}}^{-1}$ の間には、

$$\kappa^{-1} = N_m \kappa_{\text{real}}^{-1} \quad (1.21)$$

なる関係が成立する [41]。式(1.18)を式(1.19)に代入すると、

$$\kappa^{-1} = 1 + \frac{2\alpha a \rho}{k_B T} \quad (1.22)$$

であるから、式(1.21), (1.22)より、

$$a = \frac{k_B T}{2\alpha \rho} (N_m \kappa_{\text{real}}^{-1} - 1) \quad (1.23)$$

となる。従って、対象とする現実系の $\kappa_{\text{real}}^{-1}$ が分かれば、式(1.23)に基づき、数密度 ρ 及び粗視化レベル N_m の下での斥力パラメータ a を決定することができる。例えば、標準状態の水では $\kappa_{\text{real}}^{-1} = 15.9835$ [40] であるから、 $\rho = 3$, $N_m = 3$ とすれば、 $a = 77.5$ が得られる。ここでは単一成分の流体を考えたが、二成分流体の場合に異種粒子間の斥力パラメータ a_{ij} を決定する方法として、高分子溶液のFlory-Huggins理論 [42] に基づいた方法が提案されている [40]。ただし、多成分流体であっても、同種粒子間の斥力パラメータには水の等温圧縮率に基づいて得られた値が標準的に用いられる。なお、数密度 ρ はDPD系における長さの単位 r_c に関連した物理量であり、原則として自由に設定できるパラメータである。しかしながら、粒子間相互

作用の計算負荷は数密度の2乗に比例して大きくなるため、式(1.18)が成立する範囲でなるべく小さい値に設定することが望ましい。従って、 $\rho = 3$ という値がよく用いられる。また、摩擦係数 γ とゆらぎの大きさ σ [式(1.5), (1.6)]は式(1.16)を満たすように決定されるが、タイムステップ等の計算条件の影響も受けるため、パラメータの選定にはある程度の任意性がある。

DPD法はこれまで、マイクロチャネル内の水の流動 [43]、混相流体 [44–48]、コロイド分散系 [49–52] 等、幅広い系に適用されている。また、粗視化粒子間をばねで結ぶ（ビーズ・スプリングモデル）ことで高分子を表現することも可能であり、高分子溶液 [53–55]、界面活性剤 [56, 57]、ブロック共重合体 [58, 59]、脂質二分子膜 [41, 60, 61]、ベシクルの自発的形成過程 [62] 等の計算例が報告されている。ただし、通常のDPD法では、保存力は式(1.4)で示した柔らかな斥力であり、状態方程式(1.18)が van der Waals ループ [63] を含まないため、気液界面系のシミュレーションは不可能である。そこで、平均場理論 [63, 64] に基づいてポテンシャルに引力項を導入したり [65, 66]、3次の spline 関数を用いてポテンシャルの斥力・引力項を表現する [67, 68] ことで、気液二相流体をモデリングした研究例が報告されている。

状態方程式(1.18)が示すように、DPD系の圧力はパラメータの値によらず密度の2次関数となっており、物理的には不自然な形式となっている。従って、DPD系と現実系である熱力学量を対応づけても、他の熱力学量が2つの系で対応している保証はない。例えば、上述した方法を用いてDPD系と現実系で等温圧縮率を対応づけると、DPD系の圧力は現実系のものよりも非常に大きくなる [69]。一方で、DPD系と現実系で圧力を対応づけると、DPD系の等温圧縮率は現実系のものよりも非常に小さくなる。このように、通常のDPD法においては、等温圧縮率と圧力を同時に現実系のものと対応づけることは不可能である。以上の問題点を克服する方法として、自由エネルギーに関する考察に基づいた Many-body DPD (MDPD) 法が提案されている [69–71]。MDPD法では、保存力が瞬時の局所密度に依存し、短距離で作用する斥力と長距離で作用する引力で構成される。MDPD法はこれまで、pendant drop [71] や capillary pinch-off [72] の解析、気液二相流 [73–75]、液膜系の表面張力の計算 [76, 77] 等に適用されている。

ところで、DPDシミュレーションでは粒子の質量 m 、系の温度 T 、カットオフ半径 r_c を質量、エネルギー、長さの単位としているため ($m = k_B T = r_c = 1$)、DPD系と現実系の物理量を対応づけるためにはスケールリングが必要である。 m は分子1個当たりの質量と N_m の積から換算できる。Groot and Rabone [41]は、分子1個当たり

の体積 V_m を用いて, r_c と現実系の長さを以下のように対応づけた.

$$r_c = (\rho V_m N_m)^{1/3}. \quad (1.24)$$

水の場合, 水分子1個当りの体積は約 30 \AA^3 [78] であるから, $r_c = 3.107 (\rho N_m)^{1/3} [\text{\AA}]$ となる. また, 時間の単位

$$\tau = r_c \sqrt{m (k_B T)^{-1}} \quad (1.25)$$

は, DPD 粒子の拡散係数 D_{sim} と現実系の流体の拡散係数 D_{exp} を対応づけることで, 以下のように現実系に換算される [41].

$$\tau = \frac{N_m D_{\text{sim}} r_c^2}{D_{\text{exp}}}. \quad (1.26)$$

Groot and Rabone [41] は, $\rho = 3$, $N_m = 3$, $a = 78$ の下での D_{sim} と水の拡散係数の実験値 ($2.43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [79]) を比較することで, $\tau = 88.0 \text{ ps}$ なる関係を得ている. $\sigma = 3$ とし, Groot and Warren [40] が提案した修正速度 Verlet 法 ($\lambda = 0.65$) を用いると, タイムステップを $\Delta t = 0.06\tau$ (現実系に換算すると 5.3 ps) 程度に設定できることが報告されている.

以上述べたように, 通常の DPD 法では現実系の等温圧縮率や拡散係数に基づいてパラメータ設定やスケールが行われる. 従って, 従来の DPD 法はトップダウン的な粗視化手法であるといえる. しかしながら, 多成分流体等では複数のパラメータマッチングが必要なため, 上述の方法に本質的な問題が現れる. 例えば, 多成分流体では分子種毎の体積が異なるため, 式 (1.24) を用いた長さスケールの換算に任意性がある. 粗視化粒子の種類毎に N_m を調節し, すべての粒子の大きさを同程度とすることで対処できるが, ある粒子の N_m を定めるとその他の粒子の N_m が自動的に決まってしまうため, 粒子毎に粗視化レベルを調節することができない. また, どの流体種の拡散係数に着目するかによって, 式 (1.26) で示した時間スケールの尺度も変化する. さらに, DPD 計算に基づいて流体の輸送特性を議論する上で大きな問題となるのが Schmidt 数の過小評価である [40]. Schmidt 数 Sc は以下のように定義される.

$$Sc = \frac{\eta}{\rho_M D}. \quad (1.27)$$

ここで, η は粘性係数, ρ_M は質量密度, D は拡散係数を表す. Schmidt 数は, 物質拡散と運動量拡散の比を表す無次元物理量である. 液体では, 分子同士の相互作用による運動量輸送の方が分子自身の拡散よりもはるかに速いため, $Sc \sim O(10^3 - 10^4)$ である. 一方気体では, 物質拡散と運動量拡散の時間スケールが同程度であり, $Sc \sim$

$O(1)$ である。通常の DPD 計算では、液体を想定したシミュレーションであっても $Sc \sim O(1)$ となってしまう。Schmidt 数の過小評価の主たる原因は、柔らかな斥力として定義される保存力にある。保存力が柔らかな斥力となるように関数形を規定する [式(1.4)] ことでタイムステップを大きく設定できる一方で、ポテンシャルによる caging 効果が弱まり粒子の拡散性が高まることによって Schmidt 数が小さくなってしまふ。また、保存力の関数やランダム力の重み関数 $w^R(r_{ij})$ [式(1.17)] は関数形として簡便ではあるが、粒子間相互作用による運動量輸送を再現する上で関数形が妥当であるかは十分な検討が必要である。なお、保存力の影響を無視した場合、Schmidt 数は以下の式で近似できる [40]。

$$Sc \approx \frac{1}{2} + \frac{(2\pi\gamma\rho r_c^4)^2}{70875k_B T}. \quad (1.28)$$

従って、式(1.28)より、 $k_B T$ を小さくするか、もしくは γ , ρ , r_c を大きくすることで Schmidt 数を大きくすることが可能である。Fan ら [80] は、散逸力とランダム力の重み関数を

$$w^D(r_{ij}) = [w^R(r_{ij})]^2 = \begin{cases} (1 - r_{ij}/r_c)^s, & r_{ij} < r_c, \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (1.29)$$

と修正し、 $s = 1/2$, $r_c = 1.881$ とすることで $Sc \approx 1000$ となることを示している。しかしながら、このようなパラメータ調節は物理的根拠に乏しく、適切な値の選定方法が不明確である。

以上述べたように、従来の DPD 法はメゾスコピックなレベルで輸送現象を解析する方法として有効である一方、トップダウン的な粗視化手法であるが故の問題点も抱えている。従って、DPD をミクロスコピックな観点から考察し、下層の詳細な系と上層の粗視化系の関係を明確にすることは、上述した DPD 法の欠点を補填し汎用性を高める上で非常に重要であると考えられる。これまで、粗視化相互作用モデルをミクロスコピックな観点から考察した研究がいくつか報告されている [81–87]。Flekkøy ら [81,82] は、空間を Voronoi 格子状に区切ることによって DPD 粒子を定義し、DPD 粒子間の相互作用を MD 系から求める方法を提案している。Eriksson ら [83] は、Flekkøy らと同様に空間を Voronoi 格子状に区切り、Voronoi セルの動径分布関数と力の共分散関数を用いて DPD 粒子間の相互作用を決定する方法を提案している。Kinjo and Hyodo [86] は、射影演算子法 [88–90] を用いて、微視的粒子で構成されるクラスタの重心運動を規定する一般化 Langevin 方程式を定式化している。彼らの導出した一

一般化 Langevin 方程式では，クラスタ間の相互作用が下層における微視的粒子の運動及び相互作用によって記述されるため，BD 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．Lei ら [87] は，一般化 Langevin 方程式の摩擦項に Markov 近似を施すことで DPD の運動方程式を定式化し，Lennard-Jones 流体の粗視化モデルを MD 計算に基づいてボトムアップ方式で構築している．文献 [86,87] は，下層の微視的な系から粗視化モデルを構築する体系立った方法の可能性を示唆したといえる．しかしながら，ボトムアップ方式で DPD モデルを構築する際，Markov 近似の妥当性に関しては十分な検討が必要である．一般に，密度が比較的低い系においては Markov 近似がよく成り立ち，DPD モデルは対応するミクロスコピックな系のダイナミクスを再現できる [87]．一方で，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．従って，高密度な系におけるダイナミクスを粗視化モデルによって再現するためには，粗視化粒子の運動の非 Markov 性を考慮した相互作用モデルを構築する必要があるといえる．

1.4 本研究の目的及び本論文の構成

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，メゾ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する．具体的には，前節で述べた内容を踏まえ，DPD 法をミクロスコピックな観点から再構築し，物質・運動量輸送を再現できる粗視化モデルをボトムアップ方式で精緻に構築する手法を提案する．その際，粒子運動の履歴性を粗視化モデルに組み込む方法を提案し，Markov 近似に基づいた従来の DPD 法を拡張する．

本論文の構成は以下の通りである．第2章では，一般化 Langevin 方程式に基づき，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する．第3章では，NMDPD 法の妥当性を検証するために，MD シミュレーションによって Lennard-Jones 系からボトムアップ方式で NMDPD モデルを構築する．なお，比較のため，Markov 近似に基づいた DPD モデルも Lennard-Jones 系から構築する．第4章では，第3章の MD 計算によるサンプリング結果に基づき，平衡及び非平衡状態における DPD 及び NMDPD シミュレーションを行い，DPD 及び

NMDPD 系の静的・動的特性を MD 系のものと比較することで、粗視化モデルの妥当性を検証する。最後に、第 5 章で本研究の結論を述べる。

第2章 粗視化粒子の運動方程式

2.1 概要

本章では、履歴効果を考慮した粗視化粒子の運動方程式を導出する。まず2.2節では、粗視化粒子の運動を記述する一般化 Langevin 方程式 [86] を概説する。2.3節では、一般化 Langevin 方程式に基づき、粗視化粒子の運動の非 Markov 性を考慮した NMDPD の運動方程式を導出する [91]。また比較のために、2.4節では、一般化 Langevin 方程式に Markov 近似を施すことで得られる DPD の運動方程式 [87] を概説する。

2.2 一般化 Langevin 方程式

ある力場の下で運動する N_t 個の微視的粒子で構成される系を考える。図2.1で示したように、 N_t 個の微視的粒子を K 個のクラスタに分割し、各クラスタの重心を粗視化粒子とみなす。ここで、微視的粒子 i の位置及び運動量を $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ とし、粗視化粒子 μ の位置及び運動量を $\mathbf{R}_\mu, \mathbf{P}_\mu$ とする。Kinjo and Hyodo [86] は、射影演算子法 [88–90] を用いて、クラスタ重心の運動を表す一般化 Langevin 方程式を以下のように定式化した。

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{P}_\mu}{dt} = & \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\mu} \ln \omega(\mathbf{R}) - \beta \sum_{\eta=1}^K \int_0^t ds \left\langle [\delta \mathbf{F}_\mu^Q(t-s)] [\delta \mathbf{F}_\eta^Q(0)]^T \right\rangle \frac{\mathbf{P}_\eta(s)}{M_\eta} \\ & + \delta \mathbf{F}_\mu^Q(t). \end{aligned} \quad (2.1)$$

ここで、 $\beta = 1/(k_B T)$ (k_B : Boltzmann 定数, T : 系の温度), M_η はクラスタ η に含まれる微視的粒子の総質量である。 $\omega(\mathbf{R})$ は以下の式で与えられる。

$$\omega(\mathbf{R}) = \frac{\int d^{N_t} \hat{\mathbf{r}} \delta(\hat{\mathbf{R}} - \mathbf{R}) e^{-\beta U}}{\int d^{N_t} \hat{\mathbf{r}} e^{-\beta U}}. \quad (2.2)$$

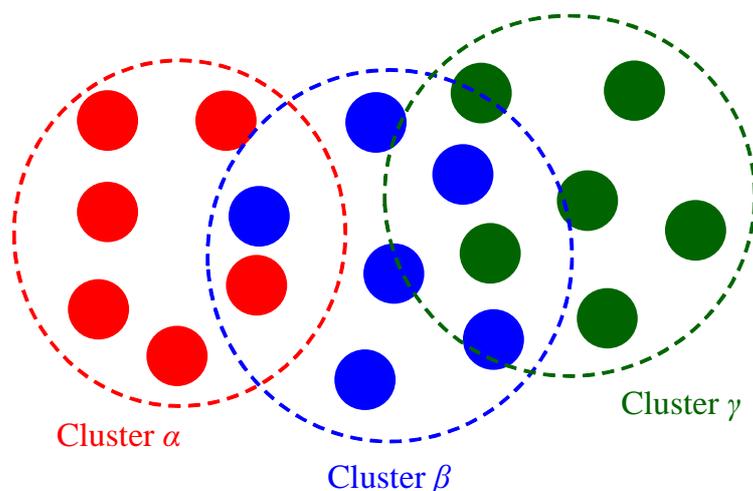


図 2.1: 微視的粒子によって構成されたクラスタ. 各クラスタの重心を粗視化粒子とみなす.

ここで, $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_K\}$ であり, U は微視的な系におけるポテンシャルエネルギーである. 式 (2.2) の積分は, N_t 個の微視的粒子がとりうるすべての配置 $\{\mathbf{r}_i\}$ について行う.

式 (2.1) の右辺第 1 項は平均力, 第 2 項は摩擦力, 第 3 項は揺動力に対応する. 平均力は, 現時刻における K 個の粗視化粒子 (クラスタ重心) の配置によって決まる. 揺動力 $\delta\mathbf{F}_\mu^Q$ は, クラスタ μ に作用する瞬時の力の平均力からのゆらぎを表す. 摩擦項の被積分関数には過去の運動量が含まれており, 摩擦力は粗視化粒子の運動履歴に依存する. また, 摩擦項には揺動力の時間相関関数が含まれており, 揺動散逸定理が自然に満たされる形式となっている [86]. ここで, 揺動力 $\delta\mathbf{F}_\mu^Q$ はランダム力ではなく, 時間相関を持つゆらぎであることに注意されたい. 次節では, 式 (2.1) の一般化 Langevin 方程式に基づき, 粗視化粒子の運動の履歴性を考慮した NMDPD における運動方程式を導出する.

2.3 Non-Markovian DPD (NMDPD) における運動方程式

粗視化粒子の定義方法にもよるが, 一般的には, 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。そのような系においては、Markov 近似に基づいた粗視化モデル（DPD 相互作用モデル等）では、系の動的特性を正確に再現することができない [87]。そこで本節では、粗視化粒子の運動の履歴性を考慮した NMDPD における運動方程式を導出する。

式(2.1)で示されている通り、粗視化粒子 μ に作用する平均力は現時刻における K 個の粗視化粒子の配置によって決まるが、このような多体相互作用を直接評価することは容易ではない。そこで簡単のために、平均力は二体間力の足し合わせで評価できると仮定する。即ち、式(2.1)の右辺第1項の平均力を以下のように近似する。

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\mu} \ln \omega(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{F}_\mu \rangle \approx \sum_{\nu \neq \mu} f_{\mu\nu}(R_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu}. \quad (2.3)$$

ここで、 $R_{\mu\nu}$ は粗視化粒子 μ, ν 間の距離、 $f_{\mu\nu}$ は粗視化粒子間の平均力、 $\mathbf{e}_{\mu\nu}$ は粗視化粒子 ν から μ に向かう単位ベクトルである。式(2.1)の右辺第3項の揺動力は、粗視化粒子 μ に作用する瞬時の力の平均力からのゆらぎであり、平均力と同様に二体間力として表される。

$$\delta \mathbf{F}_\mu^Q = \mathbf{F}_\mu - \langle \mathbf{F}_\mu \rangle \approx \sum_{\nu \neq \mu} \delta \mathbf{f}_{\mu\nu}^Q, \quad (2.4)$$

$$\delta \mathbf{f}_{\mu\nu}^Q = \mathbf{f}_{\mu\nu} - f_{\mu\nu}(R_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu}. \quad (2.5)$$

$\mathbf{f}_{\mu\nu}$ は粗視化粒子 μ が ν から受ける瞬時の力である。ここで、 $\delta \mathbf{f}_{\mu\nu}^Q$ は必ずしも $\mathbf{e}_{\mu\nu}$ に平行ではないことに注意されたい。そこで、 $\delta \mathbf{f}_{\mu\nu}^Q$ を以下のように $\mathbf{e}_{\mu\nu}$ に平行な成分と垂直な成分に分解する。

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{f}_{\mu\nu}^Q &= (\mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T) \delta \mathbf{f}_{\mu\nu}^Q + (\mathbf{I} - \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T) \delta \mathbf{f}_{\mu\nu}^Q \\ &= \delta f_{\mu\nu, \parallel}^Q \mathbf{e}_{\mu\nu} + \delta \mathbf{f}_{\mu\nu, \perp}^Q. \end{aligned} \quad (2.6)$$

次に、式(2.1)の右辺第2項の摩擦力に着目する。NMDPD シミュレーションにおけるタイムステップを Δt 、時間履歴を考慮するタイムステップ数を N とする。即ち、粗視化粒子の運動は過去 $N\Delta t$ の履歴に依存し、それ以前の履歴効果は無視できると仮定すると、摩擦力は、

$$\begin{aligned} & -\beta \sum_{\eta=1}^K \int_0^t ds \left\langle [\delta \mathbf{F}_\mu^Q(t-s)] [\delta \mathbf{F}_\eta^Q(0)]^T \right\rangle \frac{\mathbf{P}_\eta(s)}{M_\eta} \\ & \approx -\beta \sum_{\eta=1}^K \int_{t-N\Delta t}^t ds \left\langle [\delta \mathbf{F}_\mu^Q(t-s)] [\delta \mathbf{F}_\eta^Q(0)]^T \right\rangle \mathbf{V}_\eta(s) \end{aligned} \quad (2.7)$$

と書くことができる。ただし、 $\mathbf{V}_\eta = \mathbf{P}_\eta/M_\eta$ とした。これは即ち、

$$\left\langle [\delta\mathbf{F}_\mu^Q(t)] [\delta\mathbf{F}_\eta^Q(0)]^T \right\rangle = 0 \quad \text{if } t > N\Delta t \quad (2.8)$$

であることを意味する。式(2.7)の積分を刻み幅 Δt の台形公式を用いて展開すると [92],

$$\begin{aligned} & \int_{t-N\Delta t}^t ds \left\langle [\delta\mathbf{F}_\mu^Q(t-s)] [\delta\mathbf{F}_\eta^Q(0)]^T \right\rangle \mathbf{V}_\eta(s) \\ & \approx \Delta t \sum_{n=0}^N \alpha_n \left\langle [\delta\mathbf{F}_\mu^Q(n\Delta t)] [\delta\mathbf{F}_\eta^Q(0)]^T \right\rangle \mathbf{V}_\eta(t-n\Delta t) + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \end{aligned} \quad (2.9)$$

と近似することができる。ただし、

$$\alpha_n = \begin{cases} 1/2 & \text{if } n = 0 \text{ or } N, \\ 1 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.10)$$

である。ここでは、 $O(1/N^2)$ の台形公式を用いて積分を展開したが、より高次精度の公式を用いた場合の考察に関しては4.1.10項を参照されたい。

式(2.9)を式(2.7)に代入し、式(2.4)を使うと、

$$\begin{aligned} & -\beta \sum_{\eta=1}^K \int_{t-N\Delta t}^t ds \left\langle [\delta\mathbf{F}_\mu^Q(t-s)] [\delta\mathbf{F}_\eta^Q(0)]^T \right\rangle \mathbf{V}_\eta(s) \\ & \approx -\beta \Delta t \sum_{\eta=1}^K \sum_{n=0}^N \alpha_n \left\langle [\delta\mathbf{F}_\mu^Q(n\Delta t)] [\delta\mathbf{F}_\eta^Q(0)]^T \right\rangle \mathbf{V}_\eta(t-n\Delta t) \\ & \approx -\beta \Delta t \sum_{\eta=1}^K \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{\varepsilon \neq \eta} \sum_{n=0}^N \alpha_n \left\langle [\delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q(n\Delta t)] [\delta\mathbf{f}_{\eta\varepsilon}^Q(0)]^T \right\rangle \mathbf{V}_\eta(t-n\Delta t) \end{aligned} \quad (2.11)$$

となる。粗視化粒子間に作用する揺動力に関して、粒子のペアが異なれば相関がないと仮定すると、

$$\left\langle [\delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q(t)] [\delta\mathbf{f}_{\eta\varepsilon}^Q(0)]^T \right\rangle = (\delta_{\mu\eta}\delta_{\nu\varepsilon} - \delta_{\mu\varepsilon}\delta_{\nu\eta}) \left\langle [\delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q(t)] [\delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q(0)]^T \right\rangle \quad (2.12)$$

と書ける。式(2.12)を式(2.11)に代入すると、

$$\begin{aligned} & -\beta \Delta t \sum_{\eta=1}^K \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{\varepsilon \neq \eta} \sum_{n=0}^N \alpha_n \left\langle [\delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q(n\Delta t)] [\delta\mathbf{f}_{\eta\varepsilon}^Q(0)]^T \right\rangle \mathbf{V}_\eta(t-n\Delta t) \\ & = -\beta \Delta t \sum_{\eta=1}^K \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{\varepsilon \neq \eta} \sum_{n=0}^N \alpha_n (\delta_{\mu\eta}\delta_{\nu\varepsilon} - \delta_{\mu\varepsilon}\delta_{\nu\eta}) \\ & \quad \times \left\langle [\delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q(n\Delta t)] [\delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q(0)]^T \right\rangle \mathbf{V}_\eta(t-n\Delta t). \end{aligned} \quad (2.13)$$

ここで、摩擦行列 $\mathbf{\Gamma}_{\mu\nu,n}$ を以下のように定義し、動径に平行な成分と垂直な成分に分解する。

$$\begin{aligned}\mathbf{\Gamma}_{\mu\nu,n} &\equiv \beta \left\langle [\delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q(n\Delta t)] [\delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q(0)]^T \right\rangle \\ &= \gamma_{\mu\nu,n}^{\parallel} (R_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T + \gamma_{\mu\nu,n}^{\perp} (R_{\mu\nu}) (\mathbf{I} - \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T).\end{aligned}\quad (2.14)$$

摩擦係数 $\gamma_{\mu\nu,n}^{\parallel}, \gamma_{\mu\nu,n}^{\perp}$ は以下の式から求まる。

$$\begin{aligned}\gamma_{\mu\nu,n}^{\parallel} (R_{\mu\nu}) &= \mathbf{e}_{\mu\nu}^T \mathbf{\Gamma}_{\mu\nu,n} \mathbf{e}_{\mu\nu} \\ &= \beta \left\langle \delta f_{\mu\nu,\parallel}^Q(n\Delta t) \delta f_{\mu\nu,\parallel}^Q(0) \right\rangle,\end{aligned}\quad (2.15)$$

$$\begin{aligned}\gamma_{\mu\nu,n}^{\perp} (R_{\mu\nu}) &= \frac{1}{2} \text{Tr} [(\mathbf{I} - \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T) \mathbf{\Gamma}_{\mu\nu,n} (\mathbf{I} - \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T)] \\ &= \frac{1}{2} \beta \left\langle \delta\mathbf{f}_{\mu\nu,\perp}^Q(n\Delta t) \cdot \delta\mathbf{f}_{\mu\nu,\perp}^Q(0) \right\rangle.\end{aligned}\quad (2.16)$$

なお、摩擦係数の導出の際に、粗視化粒子（即ちクラスタ重心）の運動が十分遅く、履歴を考慮する時間 $N\Delta t$ における $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の経時変化が無視できるという仮定を設けた。この仮定は、各クラスタに含まれる微視的粒子の個数がある程度多ければ十分妥当なものであると考えられる。

式 (2.14) を式 (2.13) に代入すると,

$$\begin{aligned}
 & -\beta\Delta t \sum_{\eta=1}^K \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{\varepsilon \neq \eta} \sum_{n=0}^N \alpha_n (\delta_{\mu\eta}\delta_{\nu\varepsilon} - \delta_{\mu\varepsilon}\delta_{\nu\eta}) \\
 & \quad \times \left\langle [\delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q(n\Delta t)] [\delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q(0)]^T \right\rangle \mathbf{V}_\eta(t - n\Delta t) \\
 &= -\Delta t \sum_{\eta=1}^K \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{\varepsilon \neq \eta} \sum_{n=0}^N \alpha_n (\delta_{\mu\eta}\delta_{\nu\varepsilon} - \delta_{\mu\varepsilon}\delta_{\nu\eta}) \\
 & \quad \times [\gamma_{\mu\nu,n}^\parallel(R_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T + \gamma_{\mu\nu,n}^\perp(R_{\mu\nu}) (\mathbf{I} - \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T)] \mathbf{V}_\eta(t - n\Delta t) \\
 &= -\Delta t \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{n=0}^N \alpha_n \left\{ [\gamma_{\mu\nu,n}^\parallel(R_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T + \gamma_{\mu\nu,n}^\perp(R_{\mu\nu}) (\mathbf{I} - \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T)] \mathbf{V}_\mu(t - n\Delta t) \right. \\
 & \quad \left. - [\gamma_{\mu\nu,n}^\parallel(R_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T + \gamma_{\mu\nu,n}^\perp(R_{\mu\nu}) (\mathbf{I} - \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T)] \mathbf{V}_\nu(t - n\Delta t) \right\} \\
 &= -\Delta t \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{n=0}^N \alpha_n \gamma_{\mu\nu,n}^\parallel(R_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T \mathbf{V}_{\mu\nu}(t - n\Delta t) \\
 & \quad - \Delta t \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{n=0}^N \alpha_n \gamma_{\mu\nu,n}^\perp(R_{\mu\nu}) (\mathbf{I} - \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}^T) \mathbf{V}_{\mu\nu}(t - n\Delta t) \\
 &= -\Delta t \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{n=0}^N \alpha_n \gamma_{\mu\nu,n}^\parallel(R_{\mu\nu}) [\mathbf{e}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{V}_{\mu\nu}(t - n\Delta t)] \mathbf{e}_{\mu\nu} \\
 & \quad - \Delta t \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{n=0}^N \alpha_n \gamma_{\mu\nu,n}^\perp(R_{\mu\nu}) \left\{ \mathbf{V}_{\mu\nu}(t - n\Delta t) - [\mathbf{e}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{V}_{\mu\nu}(t - n\Delta t)] \mathbf{e}_{\mu\nu} \right\} \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

となる. ただし, $\mathbf{V}_{\mu\nu} = \mathbf{V}_\mu - \mathbf{V}_\nu$ である. 式 (2.1), (2.3), (2.4), (2.17) を用いると, NMDPD における運動方程式は以下のように表される.

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathbf{P}_\mu}{dt} &= \sum_{\nu \neq \mu} f_{\mu\nu}(R_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu}(t) \\
 & \quad - \Delta t \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{n=0}^N \alpha_n \gamma_{\mu\nu,n}^\parallel(R_{\mu\nu}(t - n\Delta t)) \\
 & \quad \quad \times [\mathbf{e}_{\mu\nu}(t - n\Delta t) \cdot \mathbf{V}_{\mu\nu}(t - n\Delta t)] \mathbf{e}_{\mu\nu}(t - n\Delta t) \\
 & \quad - \Delta t \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{n=0}^N \alpha_n \gamma_{\mu\nu,n}^\perp(R_{\mu\nu}(t - n\Delta t)) \\
 & \quad \quad \times \left\{ \mathbf{V}_{\mu\nu}(t - n\Delta t) - [\mathbf{e}_{\mu\nu}(t - n\Delta t) \cdot \mathbf{V}_{\mu\nu}(t - n\Delta t)] \mathbf{e}_{\mu\nu}(t - n\Delta t) \right\} \\
 & \quad + \sum_{\nu \neq \mu} \delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q. \quad (2.18)
 \end{aligned}$$

式(2.18)の右辺第1項は平均力、第2,3項は摩擦力、第4項は揺動力を表す。平均力は $\mathbf{e}_{\mu\nu}$ に平行な方向に作用するが、摩擦力及び揺動力は $\mathbf{e}_{\mu\nu}$ に平行な方向だけではなく垂直な方向にも作用する。なお、通常の(トップダウン的な)DPDにおいて、動径に垂直な方向の散逸力及びランダム力を考慮することで、拡散係数や粘性係数の再現性を高められることが報告されている[93]。摩擦力は、現時刻だけではなく過去の時刻における粗視化粒子間の相対位置及び相対速度にも依存する。また、揺動力はDPDのようにランダム力ではなく、ある時間相関を持ったゆらぎとして与えられる。ここで、NMDPD系における平衡温度は摩擦力と揺動力の関係から一意に決まることに注意されたい(揺動散逸定理)。即ち、NMDPDシミュレーションでは自動的に等温アンサンブルが実現される。式(2.18)の各項の評価方法に関しては第3章で詳説する。

2.4 DPDにおける運動方程式

本節では、比較のため、Leiら[87]によって導出されたDPDにおける運動方程式を簡単に紹介する。粗視化粒子の運動の時間スケールが揺動力の相関の時間スケールよりも十分長い場合には、粗視化粒子の運動を追跡する際にタイムステップが1つ進むと揺動力の相関はなくなると考えてよい。即ち、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、

$$\left\langle [\delta\mathbf{F}_\mu^Q(t-s)] [\delta\mathbf{F}_\eta^Q(0)]^T \right\rangle = 2\mathbf{\Gamma}_{\mu\eta}^{\text{DPD}} \delta(t-s), \quad (2.19)$$

$$\mathbf{\Gamma}_{\mu\eta}^{\text{DPD}} = \int_0^\infty dt \left\langle [\delta\mathbf{F}_\mu^Q(t)] [\delta\mathbf{F}_\eta^Q(0)]^T \right\rangle \quad (2.20)$$

とすることができる(Markov近似)。ここで、 $\mathbf{\Gamma}_{\mu\eta}^{\text{DPD}}$ はDPDにおける摩擦行列である。式(2.19)を式(2.1)の摩擦項に代入し、いくらかの数式展開の後、以下のDPDにおける運動方程式が得られる[87]。

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{P}_\mu}{dt} = & \sum_{\nu \neq \mu} f_{\mu\nu}(R_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu} - \sum_{\nu \neq \mu} \gamma_{\mu\nu, \parallel}^{\text{DPD}}(R_{\mu\nu}) (\mathbf{e}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{V}_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu} \\ & - \sum_{\nu \neq \mu} \gamma_{\mu\nu, \perp}^{\text{DPD}}(R_{\mu\nu}) [\mathbf{V}_{\mu\nu} - (\mathbf{e}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{V}_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu}] + \sum_{\nu \neq \mu} \delta\mathbf{f}_{\mu\nu}^Q. \end{aligned} \quad (2.21)$$

式 (2.21) の右辺第 1 項が平均力，第 2, 3 項が摩擦力，第 4 項がランダム力である。また，DPD における摩擦係数 $\gamma_{\mu\nu,\parallel}^{\text{DPD}}, \gamma_{\mu\nu,\perp}^{\text{DPD}}$ は以下のように与えられる。

$$\gamma_{\mu\nu,\parallel}^{\text{DPD}}(R_{\mu\nu}) = \beta \int_0^\infty dt \left\langle \delta f_{\mu\nu,\parallel}^Q(t) \delta f_{\mu\nu,\parallel}^Q(0) \right\rangle, \quad (2.22)$$

$$\gamma_{\mu\nu,\perp}^{\text{DPD}}(R_{\mu\nu}) = \frac{1}{2} \beta \int_0^\infty dt \left\langle \delta \mathbf{f}_{\mu\nu,\perp}^Q(t) \cdot \delta \mathbf{f}_{\mu\nu,\perp}^Q(0) \right\rangle. \quad (2.23)$$

DPD の摩擦係数 $\gamma_{\mu\nu,\parallel}^{\text{DPD}}, \gamma_{\mu\nu,\perp}^{\text{DPD}}$ は，式 (2.15), (2.16) で示された NMDPD の摩擦係数とは異なり，粗視化粒子間の距離のみによって決まる。

式 (2.18) で示された NMDPD における運動方程式とは異なり，式 (2.21) の各項はすべて現時刻における粗視化粒子間の相対位置及び相対速度から評価することができる。式 (2.21) は Markov 近似が妥当な系，即ち気体等の密度の低い系には適用することができる。しかしながら，液体のような密度の高い系では，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分離できないため，履歴効果を考慮した式 (2.18) を使う必要がある。

第3章 分子動力学法による 粗視化モデルの構築

3.1 概要

本章では、第2章で示した NMDPD 法の妥当性を検証するために、MD 系からボトムアップ方式で粗視化モデルを構築する。具体的には、MD シミュレーションにおいて、Lennard-Jones (LJ) 粒子で構成されるクラスタ間に作用する力を抽出し、DPD 及び NMDPD における粗視化モデルを構築する。

3.2 計算条件

3.2.1 分子動力学系

MD 系において、原子間相互作用は以下に示す LJ (12-6) ポテンシャルによって定まるものとする。

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.1)$$

ここで、 $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$, $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ である。また、原子の質量は、 $m = 6.63 \times 10^{-26} \text{ kg}$ とする。これらのパラメータはアルゴンに相当する値となっている。なお、LJ 相互作用のカットオフ半径は 5σ とする。

N_t 個の LJ 粒子は K 個のクラスタに分類され、各クラスタは N_c 個の LJ 粒子で構成されるとする ($N_t = K \times N_c$)。ここで、MD シミュレーションにおいてクラスタを形成するために、各クラスタに以下の拘束条件を課す [87, 94]。

$$\frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} (\mathbf{r}_i^\mu - \mathbf{R}_\mu)^2 = R_g^2 \text{ (constant)}. \quad (3.2)$$

\mathbf{r}_i^μ はクラスタ μ 内の LJ 粒子 i の位置、 R_g はクラスタの拘束半径である。式 (3.2) によって、クラスタ重心 \mathbf{R}_μ からクラスタを構成する LJ 粒子までの平均二乗距離が

R_g^2 に等しくなるような拘束条件が課される．このように，クラスタを構成する LJ 粒子群の拡がりを抑制することで，クラスタ間に作用する力を評価することが可能となる．なお，式 (3.2) の拘束条件を満たすために，通常の RATTLE 法 [95] に修正を加えた方法を用いる．クラスタの形成方法の詳細は 3.2.2 項で示す．

図 3.1(a) に N_c 個の LJ 粒子で構成されるクラスタの概念図を示す．クラスタ μ, ν 間に作用する力 $\mathbf{f}_{\mu\nu}$ は，クラスタ μ, ν に含まれる LJ 粒子間に作用する力の総和として計算され， $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ に平行な成分と垂直な成分に分解される．クラスタ間の平均力は圧力に大きく依存するため，計算系は図 3.1(b) で示した液膜系とし， x, y, z の 3 方向に周期境界条件を課す．計算系をこのように設定することで，大気圧付近の MD シミュレーションを実行することができる．本計算では，液膜系の液体バルク領域の粗視化モデルを構築することを目的とし，液体バルク内のクラスタ間に作用する力をサンプリングする．液体バルクの領域は， z 軸に沿った方向の密度分布から決定する．

MD シミュレーションのタイムステップは 1 fs とし， NVE アンサンブルで計算を行う．時間積分には速度 Verlet 法 [11] を用いる．系の温度は 97 K もしくは 121 K とする．クラスタを仮想的な球とみなした場合の内部数密度を $3N_c/(4\pi R_g^3)$ で定義し，拘束半径 R_g はこの内部数密度が $T = 121$ K のときの液体バルクにおける LJ 粒子の数密度 ($\approx 2.0 \times 10^{28} / \text{m}^3$) と一致するように設定する．計算系の詳細を表 3.1 に示す．力のサンプリングは $K = 1000$ の場合について行う．また，液体バルクにおけるクラスタ重心の動径分布関数を評価するために，液体バルク領域の大きな $K = 12000$ の計算系も用意する．

3.2.2 クラスタの形成方法

クラスタ μ に含まれる LJ 粒子の運動は，拘束条件付きの運動方程式

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i + \lambda \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (3.3)$$

に従う．ここで，右辺第 1 項は粒子 i に作用する通常力，右辺第 2 項は拘束力を表す． λ は未知の比例定数であり，拘束条件は，

$$g = \sum_{i=1}^{N_c} (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu)^2 - N_c R_g^2 = 0, \quad (3.4)$$

$$\mathbf{R}_\mu = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \mathbf{r}_i \quad (3.5)$$

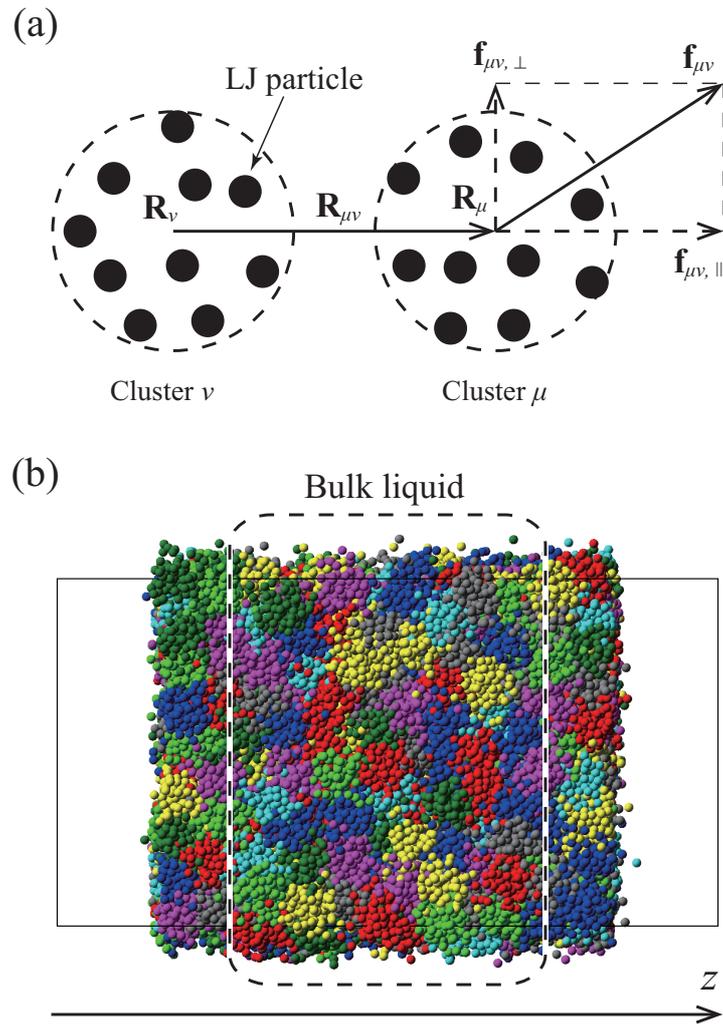


図 3.1: (a) N_c 個の LJ 粒子によって構成されるクラスタ. クラスタ μ, ν 間に作用する力 $\mathbf{f}_{\mu\nu}$ は, クラスタ μ, ν に含まれる LJ 粒子間に作用する力の総和として計算され, $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ に平行な成分と垂直な成分に分解される. (b) 気液界面を含む MD 系 ($N_c = 100$). 界面に垂直な向きに z 軸を設定する. z 軸に沿った方向の密度分布から液体バルクの領域を決定し, 液体バルク内のクラスタ間に作用する力をサンプリングする. 図では, クラスタは 8 色で色分けされている.

である. RATTLE 法 [95] と同様の手法を用いて運動方程式 (3.3) を解き, クラスタを構成する LJ 粒子の位置と速度を以下のように更新していく.

表 3.1: MD シミュレーションの計算系.

N_c	K	R_g [\AA]	N_t	Cell size [\AA^3]
10	1000	4.895	10000	$73.7 \times 73.7 \times 250$
10	12000	4.895	120000	$147 \times 147 \times 500$
20	1000	6.167	20000	$92.8 \times 92.8 \times 240$
20	12000	6.167	240000	$186 \times 186 \times 500$
50	1000	8.370	50000	$126 \times 126 \times 240$
50	12000	8.370	600000	$252 \times 252 \times 850$
100	1000	10.55	100000	$159 \times 159 \times 300$
100	12000	10.55	1200000	$317 \times 317 \times 900$

位置の更新

粒子の位置の更新は以下のように書ける.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{f}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \lambda_p \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}_i} \\ &= \mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) + \Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Δt は MD 計算のタイムステップ, \mathbf{v}_i は粒子 i の速度, λ_p は位置の拘束に関する比例定数である. また,

$$\mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{f}_i(t), \quad (3.7)$$

$$\Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \frac{\Delta t^2}{2m} \lambda_p \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.8)$$

である. 式(3.7)は, 拘束条件がない場合における速度 Verlet 法による通常の位置の更新に他ならない. 式(3.4)より,

$$\frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}_i} = 2(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu) \quad (3.9)$$

であるから, 式(3.8)に代入して,

$$\Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \frac{\Delta t^2}{m} \lambda_p [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{R}_\mu(t)]. \quad (3.10)$$

式(3.4), (3.6) より, 時刻 $t + \Delta t$ において,

$$\begin{aligned} g &= \sum_{i=1}^{N_c} [\mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) + \Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{R}_\mu(t + \Delta t)]^2 - N_c R_g^2 \\ &= \sum_{i=1}^{N_c} \mathbf{d}_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{N_c} \mathbf{d}_i \cdot \Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \sum_{i=1}^{N_c} [\Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t)]^2 - N_c R_g^2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

と書ける. ここで,

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) - \mathbf{R}_\mu(t + \Delta t) \quad (3.12)$$

とした. 式(3.10) を式(3.11) に代入すると,

$$\begin{aligned} g &= \frac{\Delta t^4}{m^2} \lambda_p^2 \sum_{i=1}^{N_c} [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{R}_\mu(t)]^2 \\ &\quad + \frac{2\Delta t^2}{m} \lambda_p \sum_{i=1}^{N_c} [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{R}_\mu(t)] \cdot \mathbf{d}_i + \sum_{i=1}^{N_c} \mathbf{d}_i^2 - N_c R_g^2. \end{aligned} \quad (3.13)$$

従って,

$$a = \frac{\Delta t^4}{m^2} \sum_{i=1}^{N_c} [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{R}_\mu(t)]^2, \quad (3.14)$$

$$b = \frac{2\Delta t^2}{m} \sum_{i=1}^{N_c} [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{R}_\mu(t)] \cdot \mathbf{d}_i, \quad (3.15)$$

$$c = \sum_{i=1}^{N_c} \mathbf{d}_i^2 - N_c R_g^2 \quad (3.16)$$

とおくと, $g = a\lambda_p^2 + b\lambda_p + c$ ($a > 0$) である. 式(3.12), (3.15) より, MD 計算において b がほぼ確実に正であることを考慮すると, $g = 0$ を満たす2つの解のうち, 絶対値がより0に近い解は,

$$\lambda_p = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}. \quad (3.17)$$

式(3.17) で得られた λ_p を式(3.10) に代入することで, $\Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ を求められる. 得られた $\Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ を式(3.6) に代入して $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ を計算し, 式(3.5) によって $\mathbf{R}_\mu(t + \Delta t)$ を計算する. 得られた $\mathbf{R}_\mu(t + \Delta t)$ を式(3.12) に代入して \mathbf{d}_i を修正し, 式(3.14)-(3.17) より, 新たに λ_p を計算する. この一連の反復計算を $\mathbf{R}_\mu(t + \Delta t)$ が収束するまで実行する. 収束条件の式は,

$$[\mathbf{R}_\mu^{(n+1)}(t + \Delta t) - \mathbf{R}_\mu^{(n)}(t + \Delta t)]^2 < \varepsilon_p \quad (3.18)$$

とする. ここで, $\mathbf{R}_\mu^{(n)}(t + \Delta t)$ は n 回目の計算後の $\mathbf{R}_\mu(t + \Delta t)$ であり, $\mathbf{R}_\mu^{(0)}(t + \Delta t) = \mathbf{R}_\mu(t)$ とする. また, $\varepsilon_p = 1.0 \times 10^{-25} \text{ m}^2$ とする.

速度の更新

速度の拘束条件の式は、式(3.4), (3.5)の辺々を t で微分して、

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N_c} 2(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu) \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_\mu) = 0, \quad (3.19)$$

$$\mathbf{V}_\mu = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \mathbf{v}_i \quad (3.20)$$

であるから、

$$\mathbf{h}_i = \mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{R}_\mu(t + \Delta t) \quad (3.21)$$

とすると、時刻 $t + \Delta t$ で粒子が満たすべき速度の条件式は以下のように表せる。

$$\sum_{i=1}^{N_c} \mathbf{h}_i \cdot [\mathbf{v}_i(t + \Delta t) - \mathbf{V}_\mu(t + \Delta t)] = 0. \quad (3.22)$$

粒子の速度の更新は以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \left[\mathbf{f}_i(t) + \lambda_p \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}_i} \Big|_{\{\mathbf{r}_i(t)\}} + \mathbf{f}_i(t + \Delta t) + \lambda_v \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}_i} \Big|_{\{\mathbf{r}_i(t + \Delta t)\}} \right] \\ &= \mathbf{v}_i^u(t + \Delta t) + \Delta \mathbf{v}_i(t + \Delta t). \end{aligned} \quad (3.23)$$

λ_v は速度の拘束に関する比例定数である。また、

$$\mathbf{v}_i^u(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \left[\mathbf{f}_i(t) + \lambda_p \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}_i} \Big|_{\{\mathbf{r}_i(t)\}} + \mathbf{f}_i(t + \Delta t) \right], \quad (3.24)$$

$$\Delta \mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \frac{\Delta t}{2m} \lambda_v \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}_i} \Big|_{\{\mathbf{r}_i(t + \Delta t)\}} \quad (3.25)$$

である。式(3.24)の右辺の各項はこの時点で既知であるから、式(3.25)の $\Delta \mathbf{v}_i(t + \Delta t)$ を求めればよい。

式(3.9), (3.21), (3.25)より、

$$\Delta \mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \frac{\Delta t}{m} \lambda_v \mathbf{h}_i \quad (3.26)$$

であるから、式(3.22), (3.23), (3.26)より、 λ_v は以下のように求まる。

$$\lambda_v = - \frac{\frac{m}{\Delta t} \sum_{i=1}^{N_c} \mathbf{h}_i \cdot [\mathbf{v}_i^u(t + \Delta t) - \mathbf{V}_\mu(t + \Delta t)]}{\sum_{i=1}^{N_c} \mathbf{h}_i^2}. \quad (3.27)$$

式(3.27)で得られた λ_v を式(3.26)に代入することで、 $\Delta \mathbf{v}_i(t + \Delta t)$ を求められる。得られた $\Delta \mathbf{v}_i(t + \Delta t)$ を式(3.23)に代入して $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$ を計算し、式(3.20)によって $\mathbf{V}_\mu(t + \Delta t)$ を計算する。得られた $\mathbf{V}_\mu(t + \Delta t)$ を式(3.27)に代入して、新たに λ_v を計算する。この一連の反復計算を $\mathbf{V}_\mu(t + \Delta t)$ が収束するまで実行する。収束条件の式は、

$$[\mathbf{V}_\mu^{(n+1)}(t + \Delta t) - \mathbf{V}_\mu^{(n)}(t + \Delta t)]^2 < \varepsilon_v \quad (3.28)$$

とする。ここで、 $\mathbf{V}_\mu^{(n)}(t + \Delta t)$ は n 回目の計算後の $\mathbf{V}_\mu(t + \Delta t)$ であり、

$$\mathbf{V}_\mu^{(0)}(t + \Delta t) = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \mathbf{v}_i^n(t + \Delta t) \quad (3.29)$$

とする。また、 $\varepsilon_v = 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}^2$ とする。

3.3 数密度分布

図3.2に $N_c = 10, K = 1000, T = 121 \text{ K}$ の場合における z 軸方向の数密度分布を示す。原子の数密度分布に比べて、クラスタ重心の数密度分布は大きく揺らいでいる。これは個々の原子の運動に比べてクラスタ重心の運動が緩慢であり、クラスタ重心が構造化しているからである。なお、式(3.2)の拘束条件の影響により、気相側に飛び出していくクラスタ(LJ粒子群)は見られない。このような数密度分布を各 N_c について求め、液体バルク領域を決定する。

3.4 平均力

クラスタ(重心)間に作用する平均力は、以下のように、クラスタ間に作用する瞬時の力の動径方向成分の統計平均として算出する。

$$f(R_{\mu\nu}) = \langle \mathbf{f}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu} \rangle_{R_{\mu\nu}} \quad (3.30)$$

3.4.1 液体バルク領域におけるクラスタ間ポテンシャル

$T = 121 \text{ K}$ の液体バルク領域におけるクラスタ間平均力から算出されたクラスタ間ポテンシャルを図3.3に示す。通常のDPDで用いられるポテンシャルとは異なり、MD計算から得られたクラスタ間ポテンシャルは斥力核だけではなく、長距離の引

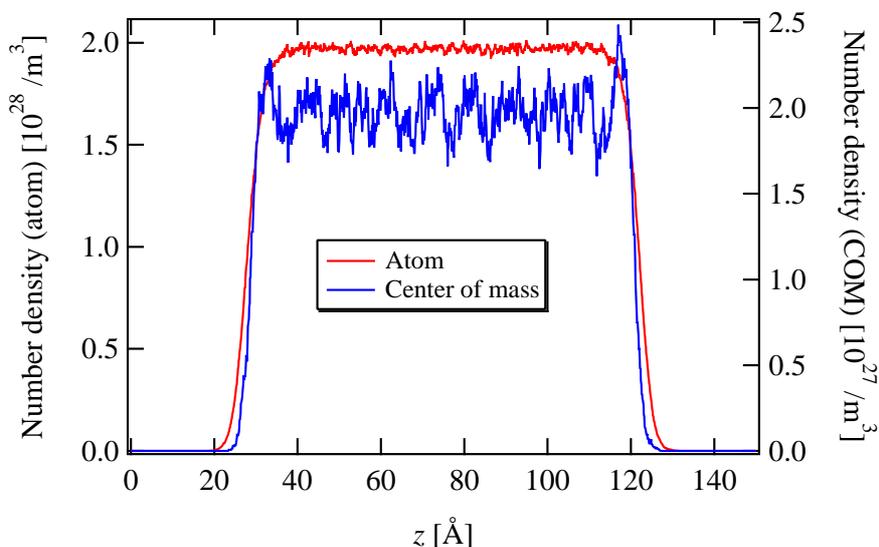


図 3.2: z 軸方向の数密度分布 ($N_c = 10, K = 1000, T = 121$ K). 左の縦軸が原子の数密度分布, 右の縦軸がクラスタ重心の数密度分布を示す.

力相互作用も含んでいる. このような引力相互作用を含むポテンシャルを粗視化シミュレーションで用いることで, 通常の DPD では不可能であった気液界面系の計算も可能になる [67]. また, LJ ポテンシャルに比べてクラスタ間ポテンシャルの斥力核は柔らかなものとなっており, MD のタイムステップよりもかなり長いタイムステップを粗視化シミュレーションで用いることができる.

なお, 参考までに液体バルク領域及び界面近傍におけるクラスタポテンシャルを比較した結果を図 3.4 に示す. 液体バルク領域に比べて, 界面近傍ではポテンシャルの井戸が深くなっており, 引力相互作用が強くなっている. 従って, 液膜系全体を粗視化モデリングするためには, バルク領域と界面近傍でそれぞれ相互作用モデルを構築し, それらを接合するような手順が必要であると考えられる.

3.4.2 ポテンシャルの関数形

MD シミュレーションにおいて, クラスタはある程度の距離以下には近づけないため, クラスタ間距離が短い範囲ではポテンシャルを算出することができない. そこで, Liu ら [67] の手法と類似した手法を用いて, ポテンシャルの関数形をフィッ

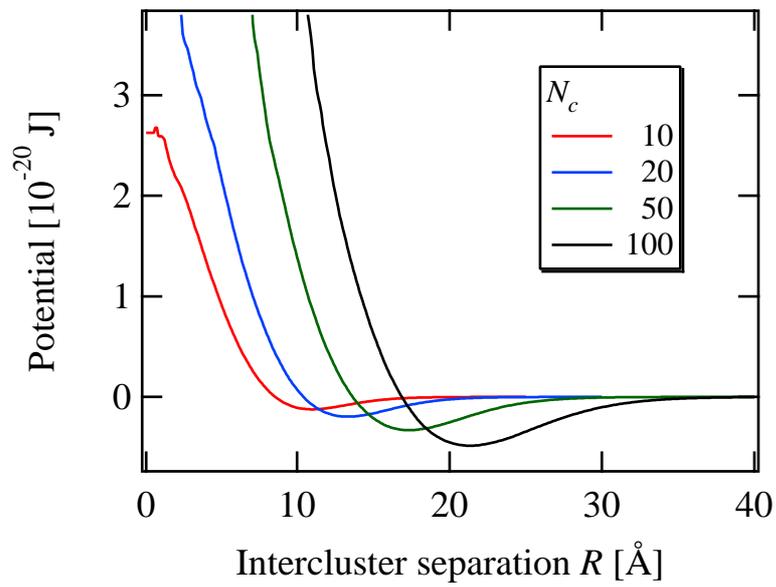


図 3.3: 液体バルク領域におけるクラスター間ポテンシャル ($T = 121$ K) .

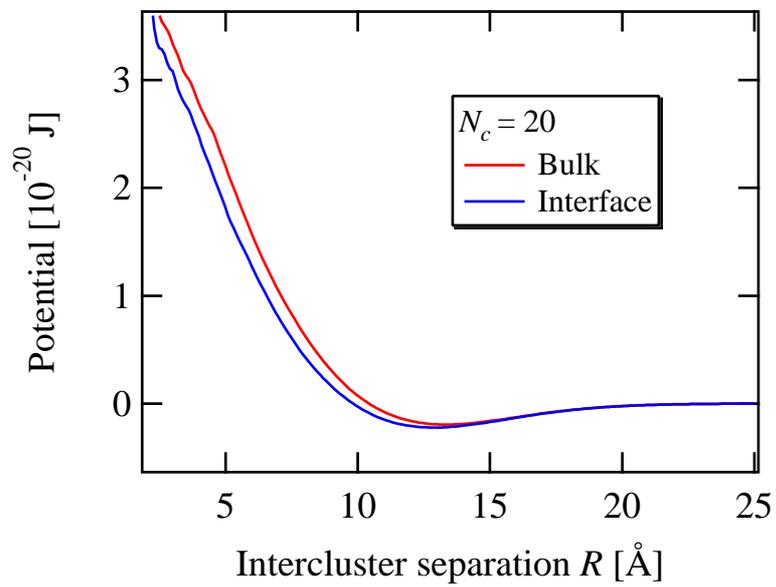


図 3.4: 液体バルク領域及び界面近傍におけるクラスターポテンシャル ($N_c = 20, T = 121$ K) . 液体バルク領域を $90 \text{ \AA} \leq z \leq 150 \text{ \AA}$ ($K = 1000$) とし, それ以外の領域を界面近傍とみなした.

ティングによって定める. 3 次の spline 関数

$$W(r, r_c, n) = \begin{cases} 1 + 3(4n - 1) \left(\frac{2r}{r_c}\right) - 3(6n - 1) \left(\frac{2r}{r_c}\right)^2 + (7n - 1) \left(\frac{2r}{r_c}\right)^3, & 0 \leq r < \frac{1}{2}r_c, \\ n \left[2 - \left(\frac{2r}{r_c}\right)\right]^3, & \frac{1}{2}r_c \leq r < r_c, \\ 0, & r \geq r_c \end{cases} \quad (3.31)$$

を定義する. ここで, r_c はカットオフ半径である. なお, $n = 1/4$ のときは Liu らの提案した spline 関数と一致する. 以下のように, r_c, n の異なる2つの W の線形結合によりポテンシャルの関数形を定める.

$$V(r) = AW_1(r, r_{c1}, n_1) - BW_2(r, r_{c2}, n_2). \quad (3.32)$$

$A, B, r_{c1}, r_{c2}, n_1, n_2$ をフィッティングパラメータとし, 式(3.32)を MD から得られたクラスタポテンシャルにフィッティングさせた結果を図3.5に示す. 式(3.32)によって, クラスタポテンシャルをうまく再現できていることが分かる. また, Liu ら [67] の提案した spline 関数を用いると $r = 0$ におけるポテンシャルの微係数が必ず0になるのに対して, 式(3.32)で定義されるポテンシャルは $r = 0$ における微係数が0以外の値も取り得ることから, ポテンシャルの関数形としてより汎用性が高いといえる.

3.5 クラスタの相対配置の時間変化

2.3節で述べたように, NMDPD の運動方程式(2.18)を定式化するにあたって, 履歴効果を考慮する時間 $N\Delta t$ におけるクラスタの相対配置 $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の時間変化は無視できるという仮定を設けている. 従って, 本計算系においてこの仮定が妥当であるかどうかを検証する必要がある. そこで, 以下の2つの変化量を MD から算出する.

$$\Delta R(t) = \langle |R_{\mu\nu}(t) - R_{\mu\nu}(0)| \rangle, \quad (3.33)$$

$$\Delta\theta(t) = \langle \arccos[\mathbf{e}_{\mu\nu}(t) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}(0)] \rangle. \quad (3.34)$$

式(3.33)は $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の大きさの変化, 式(3.34)は $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の方向の変化に対応する. 図3.6に $N_c = 10, T = 121\text{K}, R_{\mu\nu}(0) = 10\text{\AA}$ の場合における $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の時間変化を示す.

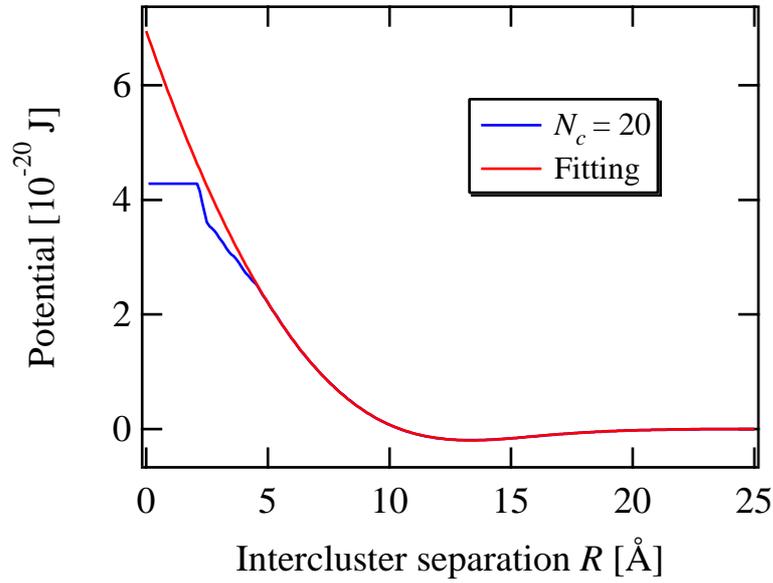


図 3.5: クラスタポテンシャル ($N_c = 20, T = 121 \text{ K}$) へのフィッティング. フィッティング範囲は $5 \text{ \AA} \leq r \leq 20 \text{ \AA}$ である. $A = 9.72 \times 10^{-20} \text{ J}, B = 2.77 \times 10^{-20} \text{ J}, r_{c1} = 16.3 \text{ \AA}, r_{c2} = 25.6 \text{ \AA}, n_1 = 0.139, n_2 = 0.106$.

後述するように, NMDPD 計算において履歴効果を考慮する時間は 1000 fs であり, $\Delta R(1000 \text{ fs}) \approx 0.35 \text{ \AA}, \Delta \theta(1000 \text{ fs}) \approx 3.3^\circ$ であることから, $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の時間変化は十分小さいといえる. ここでは $R_{\mu\nu}(0) = 10 \text{ \AA}$ の場合について示したが, 他の $R_{\mu\nu}(0)$ についても 1000 fs の間の $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の変化は非常に小さいことを確認している. 従って, 本 MD 系に基づいて NMDPD モデルを構築することに問題はないといえる.

3.6 揺動力

式 (2.5), (2.6) で示されるように, 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定義され, 動径 ($\mathbf{R}_{\mu\nu}$) 方向と動径に垂直な方向に分解される. $N_c = 20, T = 121 \text{ K}, R_{\mu\nu} = 12 \text{ \AA}$ の場合における揺動力のヒストグラムを図 3.7 に示す. 図 3.7(a) より, 動径方向のヒストグラムは引力と斥力が対称な分布をしていないことが分かる. なお, 動径に垂直な方向に関しては, 動径方向のように力の向きを正負で定めることができないため, 図 3.7(b) のように揺動力の大きさの分布を求めている.

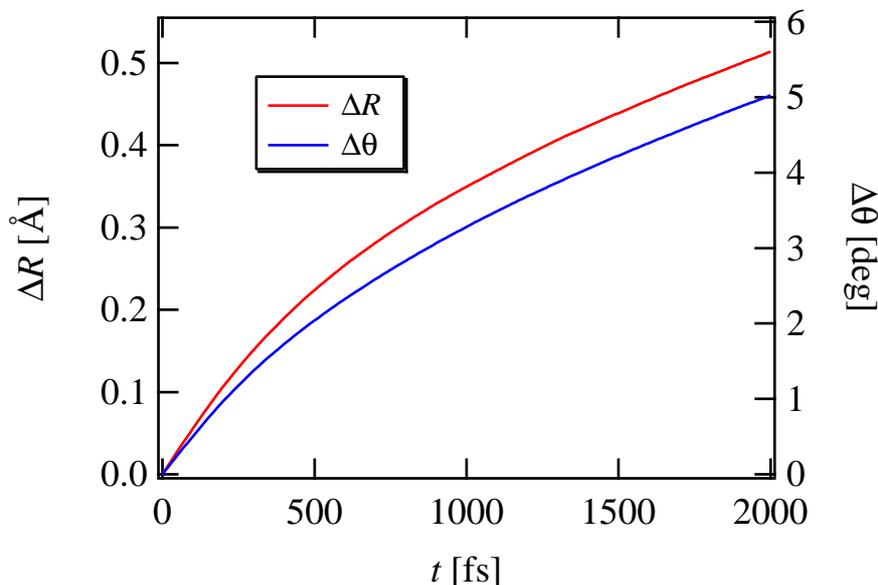


図 3.6: クラスターの相対配置 $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の時間変化 ($N_c = 10, T = 121 \text{ K}, R_{\mu\nu}(0) = 10 \text{ \AA}$).

ここでは、クラスター間に作用する瞬時の力の平均力からのゆらぎを示したが、DPD 計算においてはタイムステップ Δt 毎にランダム力が与えられる。従って DPD 計算では、時間 Δt で平均をとったヒストグラムを予めクラスター間距離毎にテーブルとして用意しておき、ヒストグラムに基づいて時間相関のないランダム力を発生させる。

3.7 揺動力の相関及びクラスター重心の速度相関

ここでは、クラスターの運動の時間スケールと揺動力の時間スケールの分離性を検証する。図 3.8 に $T = 121 \text{ K}$ の場合における揺動力の相関及びクラスター重心の速度相関を示す。なお、揺動力は動径方向と動径に垂直な方向に分解され、各方向で揺動力の相関が計算される。また、揺動力の相関を計算する時間における $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の変化は無視しているが、これは 3.5 節における議論から妥当な近似であるといえる。

揺動力の相関の緩和時間がクラスター重心の速度相関の緩和時間よりも十分短い場合、式 (2.19), (2.20) で表される Markov 近似は妥当であるといえる。即ち、その場合はクラスター重心（粗視化粒子）の運動の時間スケールと揺動力の時間スケールが十分に分離できている。なお、図 3.8 より、 N_c が大きくなるとクラスター重心の速度

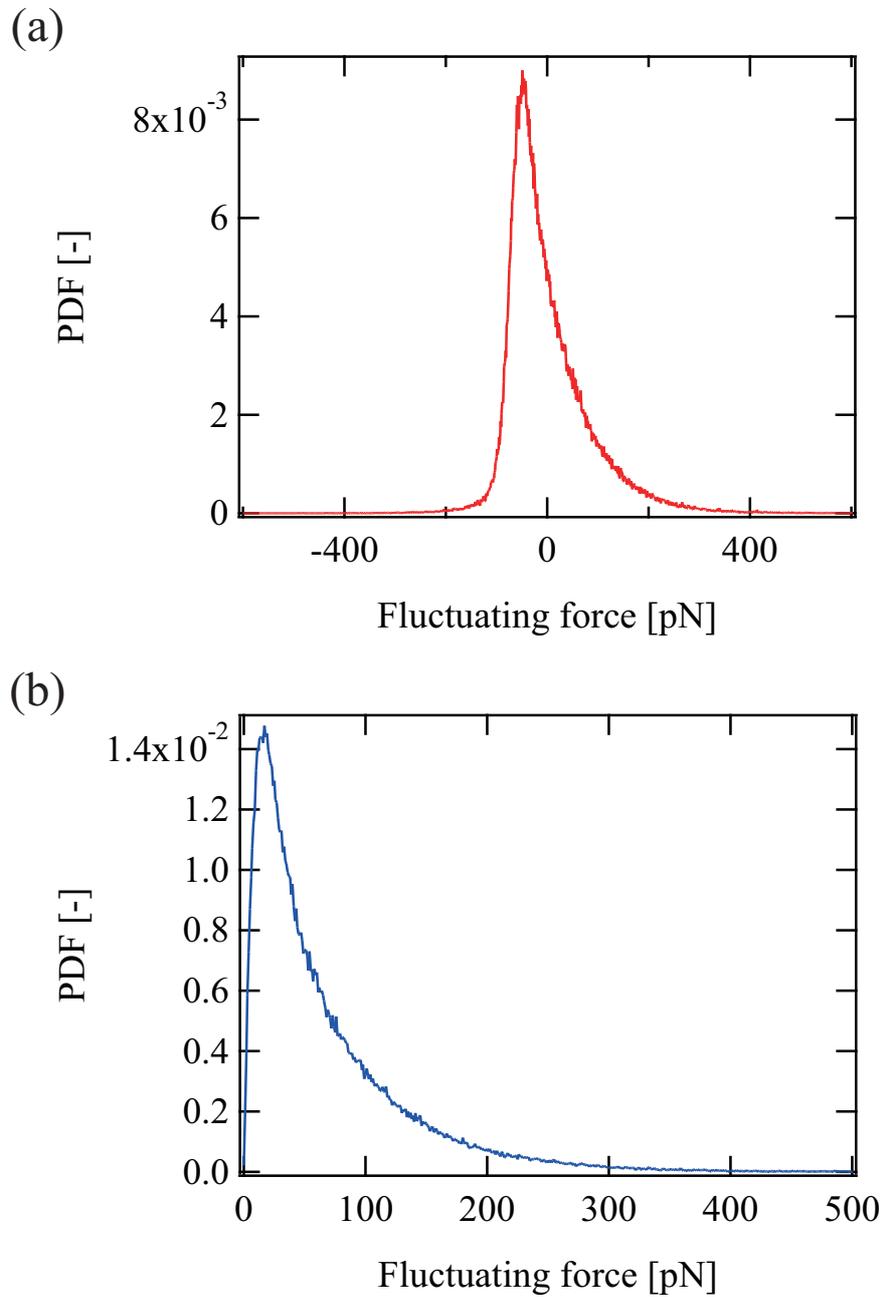


図 3.7: 揺動力のヒストグラム ($N_c = 20, T = 121 \text{ K}, R_{\mu\nu} = 12 \text{ \AA}$) . (a) 動径方向のヒストグラム. 正の力が斥力, 負の力が引力に対応する. (b) 動径に垂直な方向のヒストグラム. 力の大きさの分布を示している.

相関の緩和時間が長くなることが分かる.

Markov 近似に基づいた DPD の運動方程式 (2.21) を用いる場合, 粗視化粒子の運

動を追跡するタイムステップ Δt を以下の2つの観点から決定する必要がある。まず、Markovian DPD シミュレーションでは揺動力は時間相関のないランダム力を与えられるため、 Δt は揺動力の相関の緩和時間よりも長くなくてはならない。一方で、数値シミュレーションの安定性の観点から、粗視化粒子の運動を十分な解像度で追跡できるような Δt を選択する必要がある。図3.8より、いずれの N_c でも揺動力の相関の緩和時間は600 fs程度であり、その他の $R_{\mu\nu}$ でも緩和時間はほとんど変わらない。一方で、速度相関関数の時間変化を捉えるためには、 Δt は600 fsよりもかなり短くなくてはならない。このように、本計算系においては2つの要請を満たすような Δt を決定することができないことから、Markov 近似は妥当ではなく、非Markov 性を考慮した運動方程式 (2.18) を用いる必要がある。

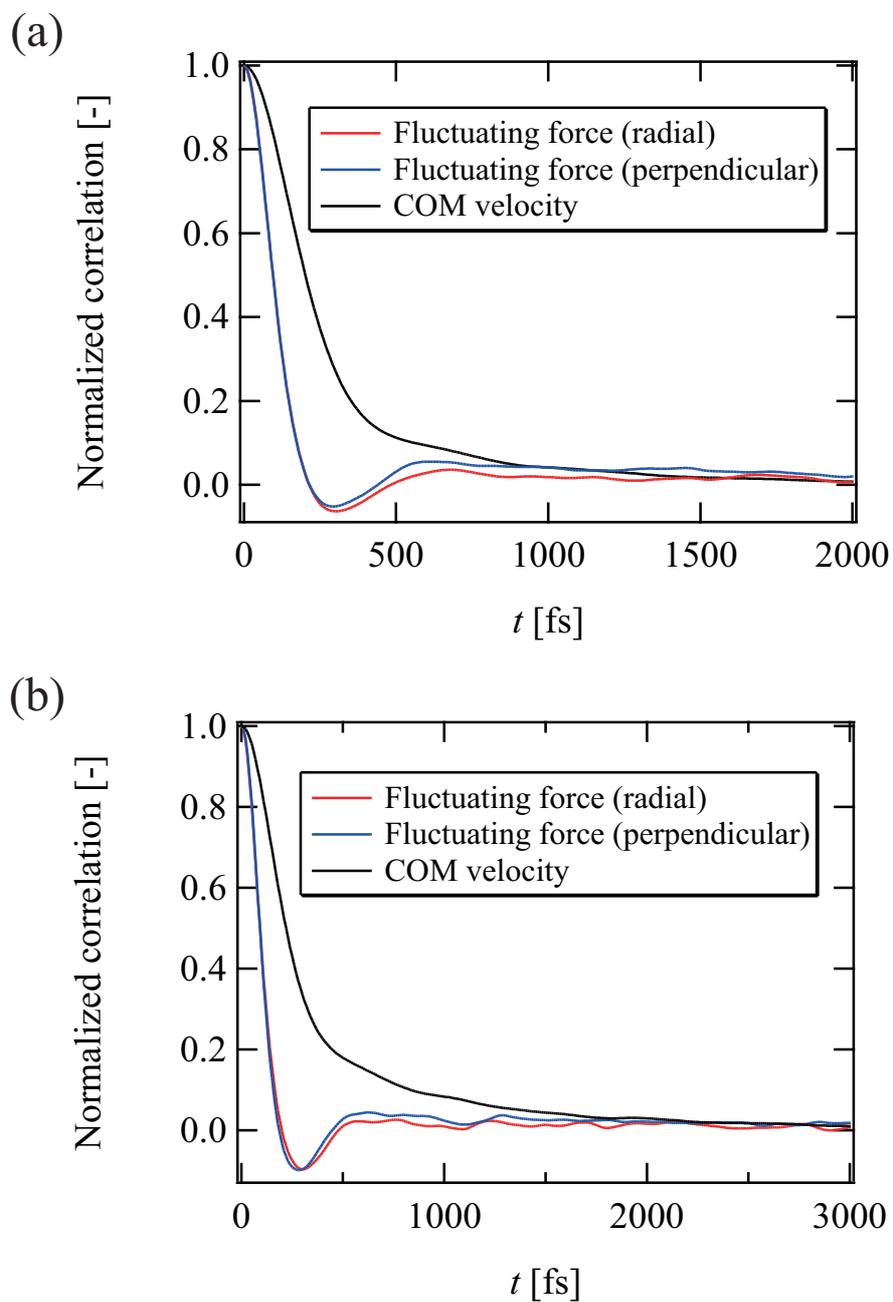


図 3.8: 揺動力の相関及びクラスタ重心の速度相関 ($T = 121$ K). 揺動力は動径方向と動径に垂直な方向に分解され, 各方向で揺動力の相関が計算される. なお, 揺動力の相関を計算する時間における $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の変化は無視できるほど小さい. 各相関は $t = 0$ のときの値で規格化されている. (a) $N_c = 10, R_{\mu\nu} = 10$ Å, (b) $N_c = 20, R_{\mu\nu} = 12$ Å.

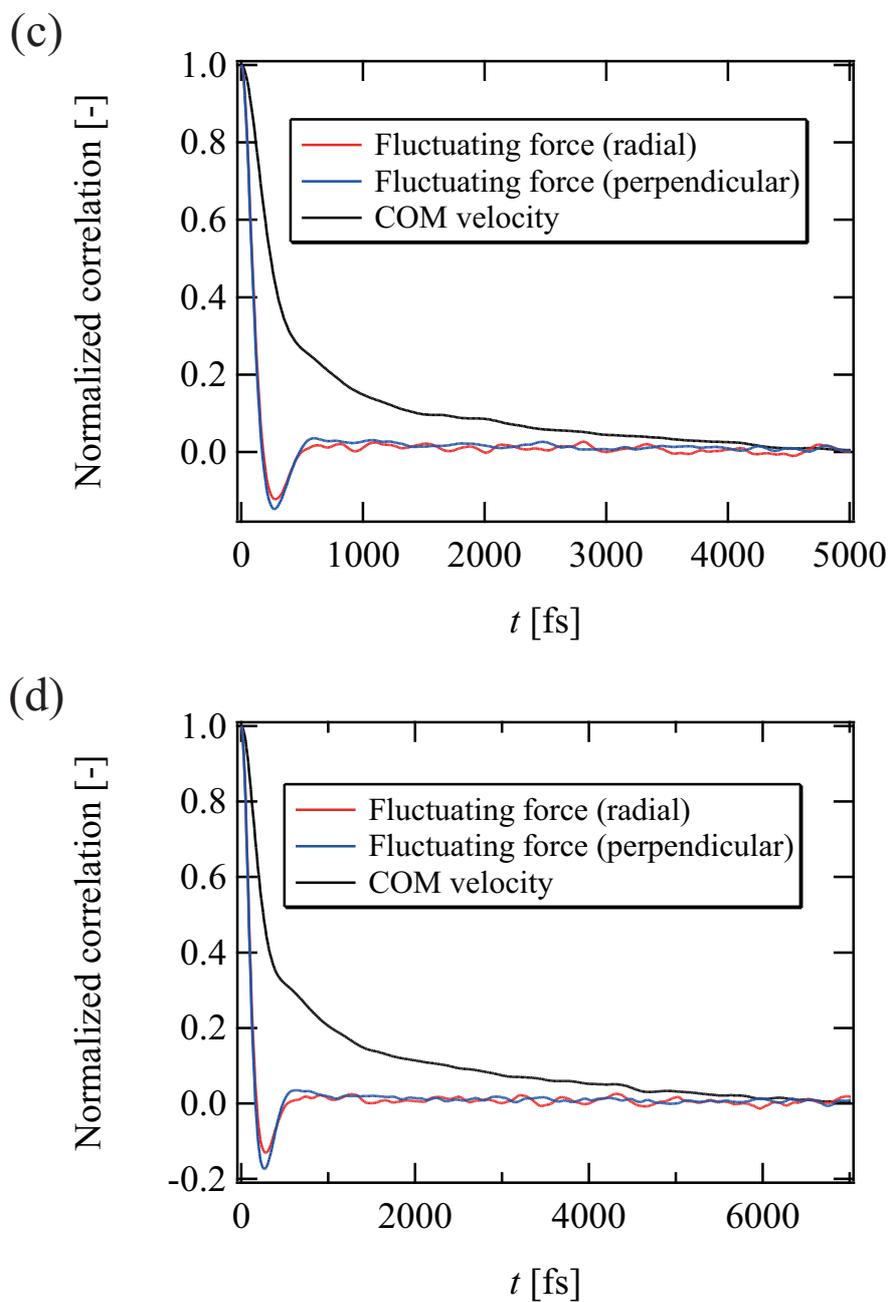


図 3.8: 揺動力の相関及びクラスタ重心の速度相関 ($T = 121 \text{ K}$)。揺動力は動径方向と動径に垂直な方向に分解され、各方向で揺動力の相関が計算される。なお、揺動力の相関を計算する時間における $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の変化は無視できるほど小さい。各相関は $t = 0$ のときの値で規格化されている。(c) $N_c = 50$, $R_{\mu\nu} = 15 \text{ \AA}$, (d) $N_c = 100$, $R_{\mu\nu} = 19 \text{ \AA}$ 。

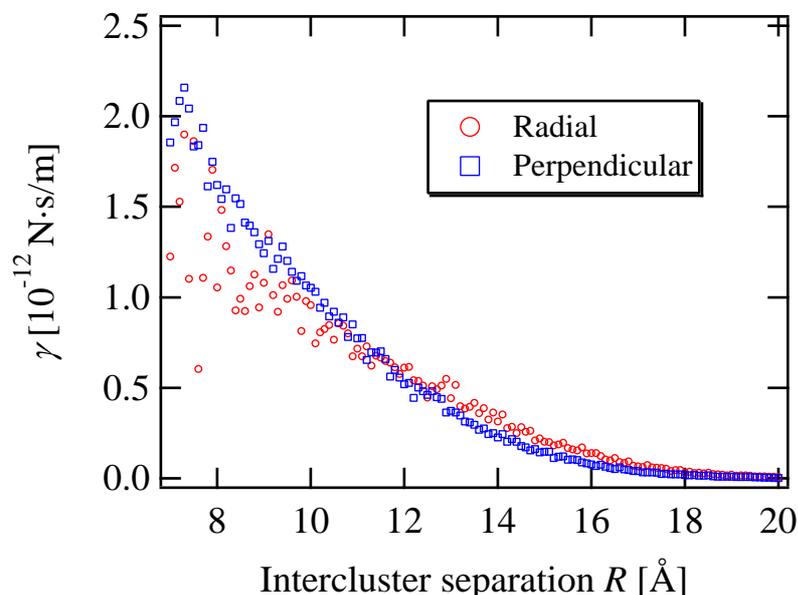


図 3.9: DPD における摩擦係数 ($N_c = 20, T = 121 \text{ K}$) .

3.8 クラスタ間の摩擦係数

3.8.1 DPD における摩擦係数

式 (2.22), (2.23) より, DPD における動径方向及び動径に垂直な方向の摩擦係数は, 各方向の揺動力の相関の時間積分の収束値から求めることができる. 図 3.9 に $N_c = 20, T = 121 \text{ K}$ の場合における摩擦係数を示す. クラスタ間距離が短くなると, 摩擦係数が大きくなるのが分かる. また, 2 方向の摩擦係数がほぼ同じ値を示していることから, 本計算系においては従来の DPD のような動径方向の摩擦のみを考慮した手法は不適切であり, 動径に垂直な方向の摩擦も考慮する必要があるといえる. なお, 図 3.3 のポテンシャルと同様, クラスタ間距離 R が短い範囲では摩擦係数を算出することができないので, R の 3 次関数によって摩擦係数を外挿する.

3.8.2 NMDPD における摩擦係数

NMDPD における摩擦係数は, 式 (2.15), (2.16) のように, 揺動力の相関値から直接算出することができる. 図 3.10 に $N_c = 20, T = 121 \text{ K}, R_{\mu\nu} = 12 \text{ \AA}$ の場合における摩擦係数を示す. なお, これらは $\Delta t = 100 \text{ fs}, N = 10$ の場合の摩擦係数である.

式(2.18)より、現時刻より n ($0 \leq n \leq N$) ステップ前において、クラスタ μ, ν 間の動径方向及び動径に垂直な方向の相対速度に乗ずる摩擦係数がそれぞれ $\gamma_{\mu\nu,n}^{\parallel}, \gamma_{\mu\nu,n}^{\perp}$ であることに注意されたい。

図3.10より、 n が大きくなると摩擦係数は0に収束していき、 $n = 10$ ではほぼ0であることが分かる。これは即ち、運動方程式(2.18)において、過去の時刻における相対速度の影響は n が大きくなるほど（過去に遡るほど）小さくなっていき、10ステップより前の履歴による影響はないということを意味する。あるいは、現時刻における相対速度が入力として与えられたとき、入力に対する応答が10ステップ先まで持続すると考えることもできる。ここでは $R_{\mu\nu} = 12 \text{ \AA}$ の場合の結果を示したが、他の $R_{\mu\nu}$ においても10ステップ程度で履歴効果はなくなる。ただし、以上は $\Delta t = 100 \text{ fs}$ の場合の議論であり、従って履歴効果を考慮すべき時間は $N\Delta t = 1000 \text{ fs}$ 程度であるといえる。つまり、 Δt に応じて N も変化させる必要がある。

3.9 揺動力の相関の再現

3.9.1 有限インパルス応答フィルタ

NMDPD シミュレーションにおいては、MD 計算からサンプリングされた揺動力の相関を再現するために、有限インパルス応答 (Finite Impulse Response: FIR) フィルタ [96] を用いる。FIR フィルタは、所望の時間相関（もしくはパワースペクトル）を有する数列や信号を出力することができるデジタルフィルタのひとつである。本研究では、各時刻における入力を正規乱数で与えたときに、出力として所望の時間相関を持つ揺動力が得られるような FIR フィルタを設計する。

NMDPD 系においては、図3.11のように、クラスタのペア毎に局所座標系 (ξ, η, ζ) が設定される。各方向における揺動力は、FIR フィルタを用いて以下のように計算される。

$$\delta f_{\mu\nu,k}^Q(t) = \sum_{n=0}^N a_{n,k} (R_{\mu\nu}(t - n\Delta t)) \Theta_{\mu\nu,k}(t - n\Delta t). \quad (3.35)$$

ここで、 $\delta f_{\mu\nu,k}^Q$ は各方向 k ($= \xi, \eta, \zeta$) における揺動力、 N はフィルタの次数、 $a_{n,k}(R_{\mu\nu})$ はタップ係数である。また、 $\Theta_{\mu\nu,k}$ は入力として与えられる正規乱数であり、時間及び方向 k に関して相関がなく、以下の性質を有する。

$$\begin{aligned} \langle \Theta_{\mu\nu,k}(t) \rangle &= 0, \\ \langle \Theta_{\mu\nu,k}(t) \Theta_{\mu'\nu',k'}(t - n\Delta t) \rangle &= \delta_{kk'} \delta_{n0} (\delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} - \delta_{\mu\nu'} \delta_{\mu'\nu}). \end{aligned} \quad (3.36)$$

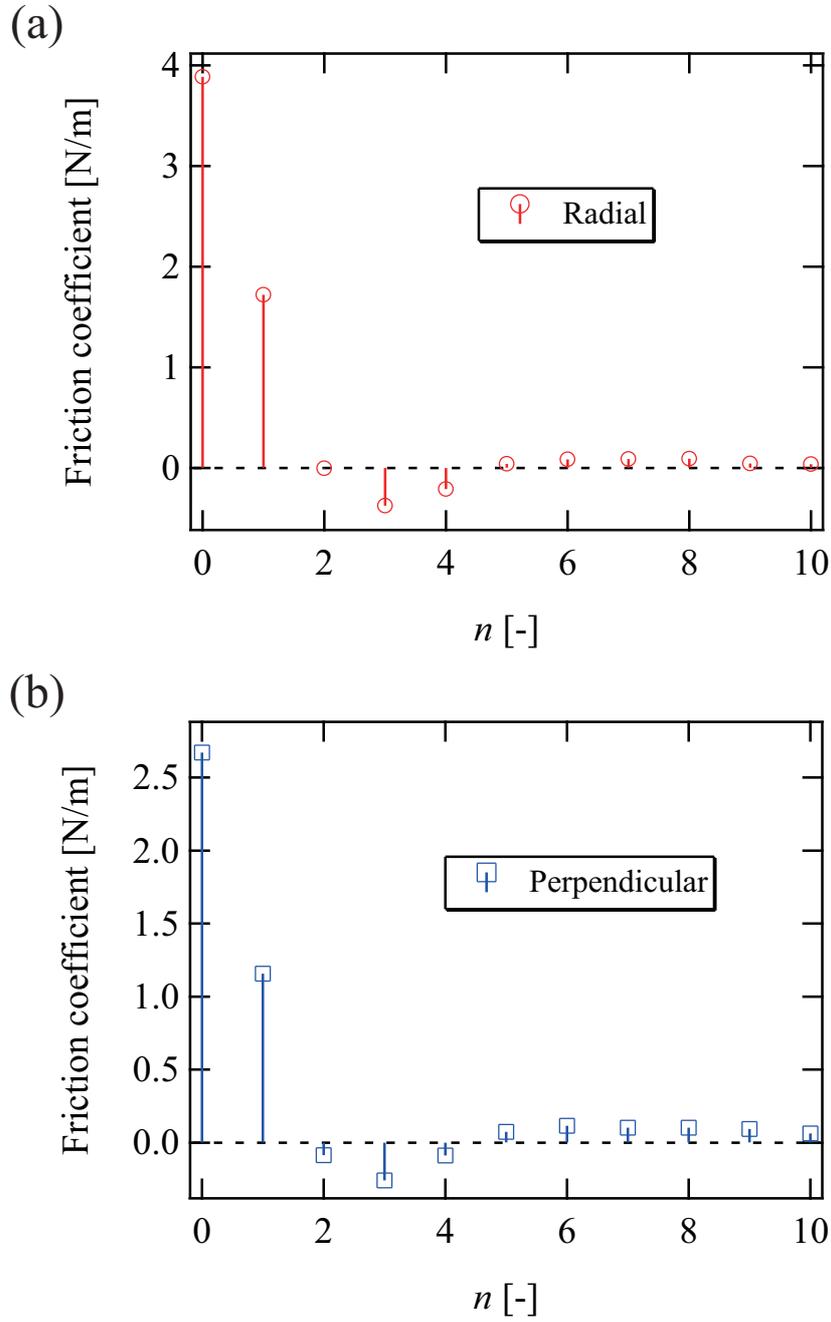


図 3.10: NMDPD における摩擦係数 ($N_c = 20, T = 121 \text{ K}, R_{\mu\nu} = 12 \text{ \AA}; \Delta t = 100 \text{ fs}, N = 10$). (a) 動径方向, (b) 動径に垂直な方向.

フィルタ次数 N は, 履歴効果を考慮するタイムステップ数 N に対応していることに注意されたい. 式(3.35) は, 現時刻における揺動力は, タップ係数 $a_{n,k}(R_{\mu\nu})$ と現時刻及び過去に入力として与えられた正規乱数 $\Theta_{\mu\nu,k}(t), \Theta_{\mu\nu,k}(t - \Delta t), \dots, \Theta_{\mu\nu,k}(t - N\Delta t)$

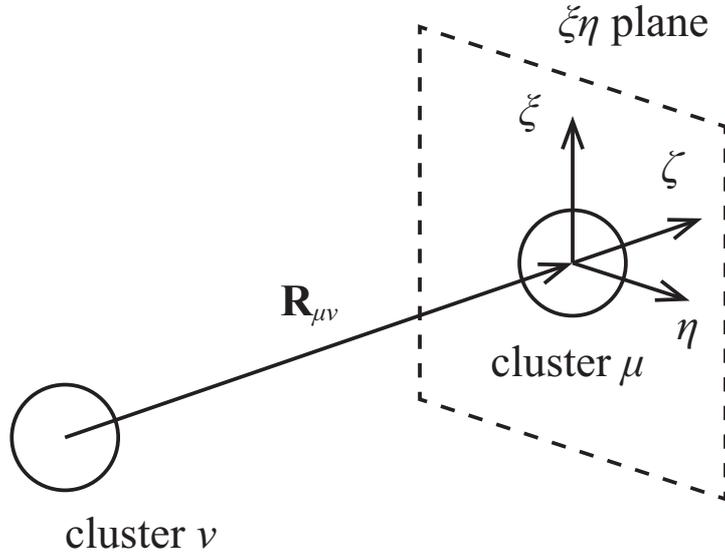


図 3.11: クラスタのペア毎に定義される局所座標. ζ 軸は $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ に平行であり, ξ, η 軸は $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ に垂直な面内の座標軸である.

の畳み込みで表されることを意味している. 従って, NMDPD シミュレーションにおいて所望の時間相関を持った揺動力を再現するためには, タップ係数 $a_{n,k}(R_{\mu\nu})$ を適切に定める必要がある. 式 (3.35), (3.36) を用いると, 各方向における揺動力の相関は以下のように表される.

$$\left\langle \delta f_{\mu\nu,k}^Q(l\Delta t) \delta f_{\mu\nu,k}^Q(0) \right\rangle = \sum_{n=0}^{N-l} a_{n+l,k}(R_{\mu\nu}) a_{n,k}(R_{\mu\nu}). \quad (3.37)$$

ただし, $l = 0, 1, \dots, N$ である. 式 (2.14) - (2.16) で摩擦係数を導出したときと同様, 時間 $N\Delta t$ における $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の経時変化は無視できると仮定している. タップ係数により表された相関の式 (3.37) を MD 計算からサンプリングされた揺動力の相関にフィッティングすることで, タップ係数を算出することができる. なお, フィッティングには滑降シンプレックス法 [92] を用いる. また, $\xi\eta$ 面内における揺動力は等方的とみなせるため, $a_{n,\xi}(R_{\mu\nu})$ と $a_{n,\eta}(R_{\mu\nu})$ は同一であり, 以下の関係式が成り立つ.

$$\begin{aligned} \left\langle \delta f_{\mu\nu,\xi}^Q(l\Delta t) \delta f_{\mu\nu,\xi}^Q(0) \right\rangle &= \left\langle \delta f_{\mu\nu,\eta}^Q(l\Delta t) \delta f_{\mu\nu,\eta}^Q(0) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\langle \delta \mathbf{f}_{\mu\nu,\perp}^Q(l\Delta t) \cdot \delta \mathbf{f}_{\mu\nu,\perp}^Q(0) \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.38)$$

3.9.2 タップ係数

図3.12に $N_c = 20, T = 121 \text{ K}, R_{\mu\nu} = 12 \text{ \AA}$ の場合におけるタップ係数 $a_{n,k}(R_{\mu\nu})$ を示す. なお, これらは $\Delta t = 100 \text{ fs}, N = 10$ の場合のタップ係数である. タップ係数は正負の値を振動しつつ, n が大きくなるにつれて0に近づいていく. ただし, $a_{n,k} = \alpha_n$ ($n = 0, 1, \dots, N$) が解であるとする, 式(3.37)より, $a_{n,k} = -\alpha_n, \alpha_{N-n}, -\alpha_{N-n}$ も解であることに注意されたい. いずれの解を用いても問題ないが, 以降の計算では, 図3.12のように, $a_{0,k} > 0$ かつ n が大きくなるにつれて0に収束していくタップ係数を用いる.

3.9.3 有限インパルス応答フィルタによる相関の再現

図3.13(a)にMD系 ($N_c = 20, T = 121 \text{ K}, R_{\mu\nu} = 12 \text{ \AA}$) における ζ 方向の揺動力の相関と, $\Delta t = 50 \text{ fs}$ ($N = 20$) 及び $\Delta t = 100 \text{ fs}$ ($N = 10$) のFIRフィルタによって再現された相関を示す. FIRフィルタによって再現された揺動力の相関は, MD計算でサンプリングされた相関とよい一致を示している.

相関に対応するパワースペクトルを図3.13(b)に示す. MDのパワースペクトルは, 低周波数領域以外ではFIRフィルタによってよく再現されている. FIRフィルタによって再現できるパワースペクトルの周波数領域は $1/(N\Delta t)$ 以上であり, 本計算では 1 THz であることから, 低周波数領域での不一致は妥当な結果であるといえる. Δt を固定したうえで N を大きくすることで低周波数領域のパワースペクトルも再現することができるが, その際にはタップ係数 $a_{n,k}(R_{\mu\nu})$ をフィッティングによって定めるのにより計算コストがかかること, またNMDPDシミュレーションにおいても計算コスト及び必要なメモリが増えることに注意を要する. なお, MDにおける 0 Hz 付近のパワースペクトルの立ち上がりは, (相関を計算する間は一定とみなしていた) $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の時間変化に起因する. $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ がわずかに変化することで揺動力の長時間相関が厳密に0にはならず, その結果としてMDのパワースペクトルの低周波数領域が立ち上がっている. 従って, MDにおける 0 Hz 付近のパワースペクトルの立ち上がりは物理的に重要ではなく, FIRフィルタによって再現する必要はないと考えられる. また, $\Delta t = 100 \text{ fs}$ のFIRフィルタによって再現されたパワースペクトルは, 高周波数領域においてわずかにMDのパワースペクトルからずれている. これは, ナイキスト周波数 ($\Delta t = 100 \text{ fs}$ のときは 5 THz) より高い周波数成分がエイリアシング [96] によって折り返されているからである. $\Delta t = 50 \text{ fs}$ の場合はエイリア

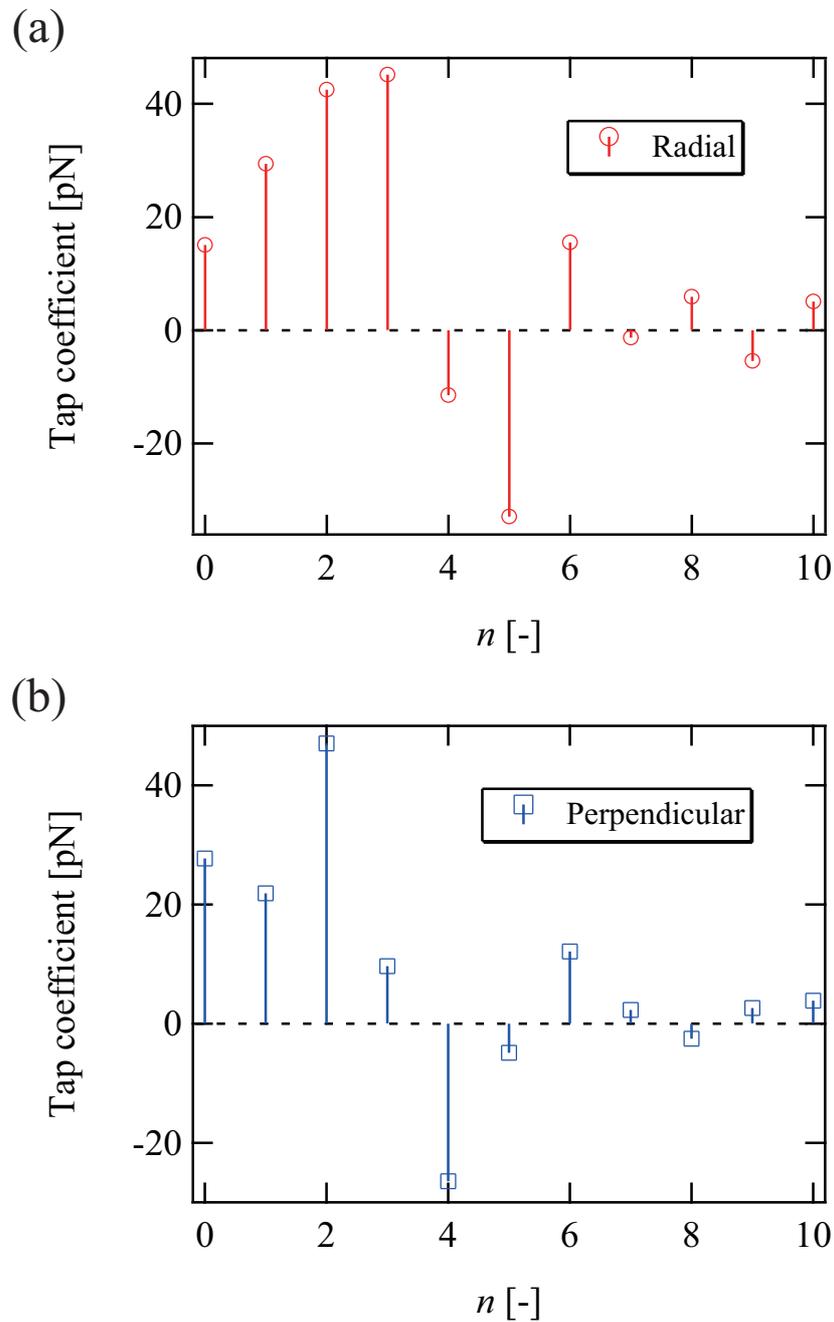


図 3.12: FIR フィルタのタップ係数 $a_{n,k}(R_{\mu\nu})$ ($N_c = 20, T = 121 \text{ K}, R_{\mu\nu} = 12 \text{ \AA}; \Delta t = 100 \text{ fs}, N = 10$). (a) 動径方向 ($k = \zeta$), (b) 動径に垂直な方向 ($k = \xi, \eta$).

シングの影響は現れない。

なお、上述した揺動力のモデリングにおいては、動径方向の揺動力と動径に垂直な方向の揺動力の相互相関は考慮していない。揺動力の相互相関は、系が極端に非

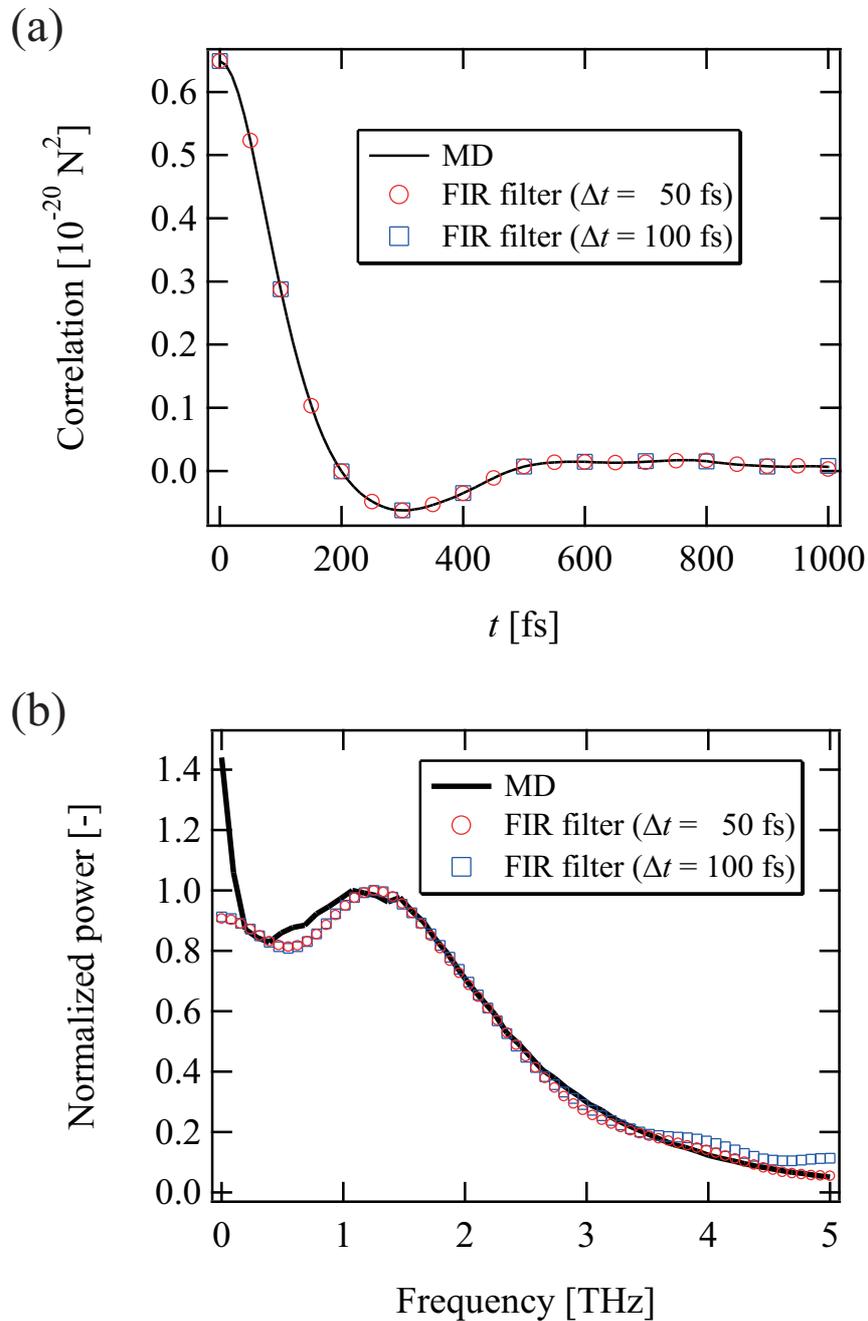


図 3.13: (a) MD 系 ($N_c = 20, T = 121 \text{ K}, R_{\mu\nu} = 12 \text{ \AA}$) における ζ 方向の揺動力の相関と, $\Delta t = 50 \text{ fs}$ ($N = 20$) 及び $\Delta t = 100 \text{ fs}$ ($N = 10$) の FIR フィルタによって再現された相関. (b) 対応するパワースペクトル. 1–2 THz の周波数領域における最大値で規格化されている.

平衡な状態でもない限り，粗視化粒子の運動にほとんど影響を及ぼさないと考えられる．次章で述べるように，相互相関を考慮しなくても，NMDPD モデルは対応する MD 系の温度や動的特性（拡散係数，粘性係数）を DPD モデルよりも正確に再現することができる．

第4章 粗視化モデルの評価

4.1 平衡計算による粗視化モデルの評価

4.1.1 概要

本節では、第3章で述べたMDシミュレーション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シミュレーションを行う。DPD及びNMDPDモデルにおける静的・動的特性をMD計算のものと比較し、粗視化モデルの妥当性を検証していく。

4.1.2 DPD及びNMDPDの計算系

第3章で述べたMD系の液体バルク領域におけるサンプリングデータを用いて、DPD及びNMDPDシミュレーションを行う。特に言及しない限り、計算系はMD系と同様の液膜であり、計算系の大きさは表3.1に示したMD系の大きさと同じである。DPDまたはNMDPD粒子の個数は原則として $K = 1000$ であるが、液体バルク領域の動径分布関数を計算する際は $K = 12000$ 、定積比熱を計算する際は $K = 4394$ とする。

DPDの運動方程式(2.21)は、確率的な力であるランダム力や粒子の相対速度に依存する摩擦力を含むため、どのように数値積分していくかは難しい問題であり、複数の研究者によって数値積分法の検証が行われている[40,97–103]。ましてや、NMDPDの運動方程式(2.18)は、摩擦力が現時刻だけではなく過去の時刻における相対位置・相対速度にも依存するため、数値積分はさらに複雑となる。ここでは簡単のため、DPD及びNMDPDの運動方程式を数値積分する方法として、Groot and Warren [40]が提案した速度Verlet法に類似した方法を用いる($\lambda = 1/2$)。なお、3.7節で議論したように、本来はDPD計算におけるタイムステップ Δt は揺動力の相関の緩和時間(600 fs程度)以上に設定しなくてはならないが、数値積分を安定に実行するために Δt は100 fs以下とする。即ち、本来は $\Delta t = 100$ fs程度では揺動力が時間相関

を持つにも関わらず、DPD 計算では各時刻で時間相関のないランダム力を与えることになる。一方で、NMDPD においては履歴項が運動方程式中に含まれており、 Δt の大きさは問題にならない。

特に言及しない限り、すべての NMDPD シミュレーションを $N\Delta t = 1000$ fs の条件下で実行し、過去 1000 fs の履歴を考慮する。図 3.11 に示した局所座標系が NMDPD 粒子のペア毎に設定され、時々刻々と回転される。時刻 t における ξ, η, ζ 方向の単位ベクトルをそれぞれ $\mathbf{e}_\xi(t), \mathbf{e}_\eta(t), \mathbf{e}_\zeta(t)$ とする。 $\mathbf{e}_\zeta(t + \Delta t)$ は $\mathbf{R}_{\mu\nu}(t + \Delta t)$ から一意に決まるので、 $\mathbf{e}_\xi(t), \mathbf{e}_\eta(t)$ を単位ベクトル $\mathbf{e}_\zeta(t) \times \mathbf{e}_\zeta(t + \Delta t)$ の周りで回転させることで $\mathbf{e}_\xi(t + \Delta t), \mathbf{e}_\eta(t + \Delta t)$ が得られる。

なお、DPD シミュレーションにおいては、図 3.7 に示したようなランダム力のヒストグラムをクラスタ間距離 $R_{\mu\nu}$ 毎に予め用意しておき、ヒストグラムに従って動径方向及び動径に垂直な方向のランダム力を発生させる。動径に垂直な面内のランダム力は等方的であるとする。

4.1.3 平衡状態における温度

DPD 及び NMDPD シミュレーションにおいて、平衡状態における系の温度はゆらぎと散逸の関係から一意に決まる（揺動散逸定理）。従って、揺動力と摩擦力をいかに適切にモデリングするかが系の温度を正しく再現するうえで非常に重要となる。図 4.1 に平衡状態における DPD 及び NMDPD 系の温度をタイムステップ Δt の関数として示す。点線は対応する MD 系の温度（121 K）を示している。DPD 系の温度は MD 系の温度よりもかなり低く、 Δt に対する依存性も大きい。特に、 $\Delta t = 10$ fs のときには、 $N_c = 20$ に対応する DPD 系の温度は 3 K 程度であり、ほとんど固体のような状態になっている。これは、上述したように、DPD 系においては適切な大きさの Δt を設定することが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、 Δt に対する依存性も小さい。また、 Δt が小さくなるほど MD 系の温度に漸近するという妥当な結果が得られている。このように、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の分離ができない系においては、履歴効果を考慮した NMDPD が非常に有効であるといえる。

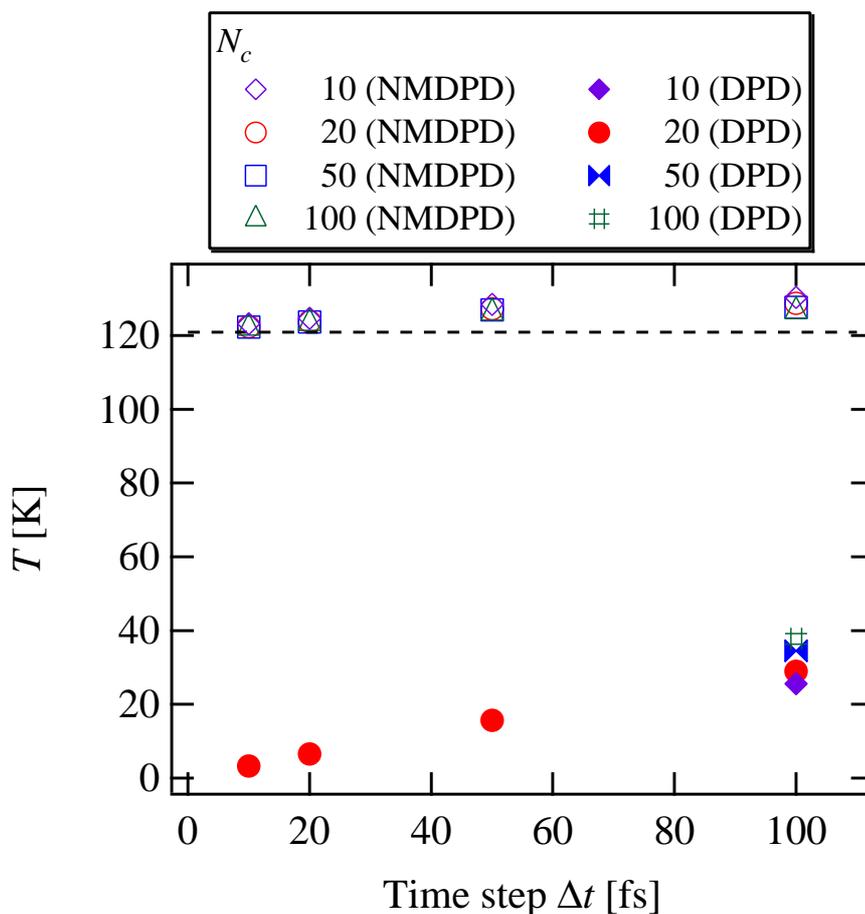


図 4.1: 平衡状態における DPD 及び NMDPD 系の温度. 点線は対応する MD 系の温度 (121 K) を示している.

4.1.4 密度及び動径分布関数

MD ($T = 121$ K), DPD ($\Delta t = 100$ fs), NMDPD ($\Delta t = 10$ fs) 系の液体バルク領域における質量密度を表 4.1 に示す. いずれの N_c においても, DPD 及び NMDPD 系の密度は MD 系の密度よりも低くなっているが, $N_c = 50, 100$ の場合にはよい一致を示している. また, DPD と NMDPD 系で密度に有意な差は見られない. 密度は主に平均力に依存する静的物理量であり, 本研究では DPD と NMDPD 計算で同一の平均力を用いているため, 本結果は妥当であるといえる.

DPD 及び NMDPD 系 ($\Delta t = 100$ fs) の液体バルク領域における動径分布関数を図 4.2 に示す. 比較のため, 図には対応する MD 系 ($T = 121$ K) におけるクラスタ重心の動径分布関数も示してある. いずれの N_c においても, DPD 及び NMDPD 系

表 4.1: MD ($T = 121$ K), DPD ($\Delta t = 100$ fs), NMDPD ($\Delta t = 10$ fs) 系の液体バルク領域における質量密度 ρ .

N_c	$\rho_{\text{MD}} [10^3 \text{ kg/m}^3]$	$\rho_{\text{DPD}} [10^3 \text{ kg/m}^3]$	$\rho_{\text{NMDPD}} [10^3 \text{ kg/m}^3]$
10	1.31	1.17	1.12
20	1.31	1.17	1.17
50	1.32	1.26	1.28
100	1.32	1.26	1.26

では MD 系よりも動径分布関数が鋭くなっており、粒子配置がより構造化したものとなっている。また、NMDPD 系の方が DPD 系よりも温度が高いため、ピークの高さがより低くなっている。

一般に、動径分布関数等の静的特性は粗視化粒子間の平均力に大きく依存する。液体のような密度の高い系においては、粗視化粒子間の多体相互作用の効果が顕著になる可能性がある。本研究のように、MD 系において LJ クラスタ間の二体間力の統計平均として平均力を算出する方法 [式 (3.30)] では多体効果を十分に取り込めていない可能性がある。従って、MD 系の動径分布関数を正確に再現するためには、多体効果を二体間ポテンシャルに実効的に取り込む必要があると考えられる。そのような方法として、MD 系の動径分布関数に基づいて反復計算によって平均力を求める iterative Boltzmann inversion 法 [104, 105] や inverse Monte Carlo 法 [106, 107] がある。ただし、動径分布関数に基づいて粗視化粒子間の平均力を決定した場合、平均力からのゆらぎとして定義される揺動力をどのように算出するかは自明ではないことに注意が必要である。

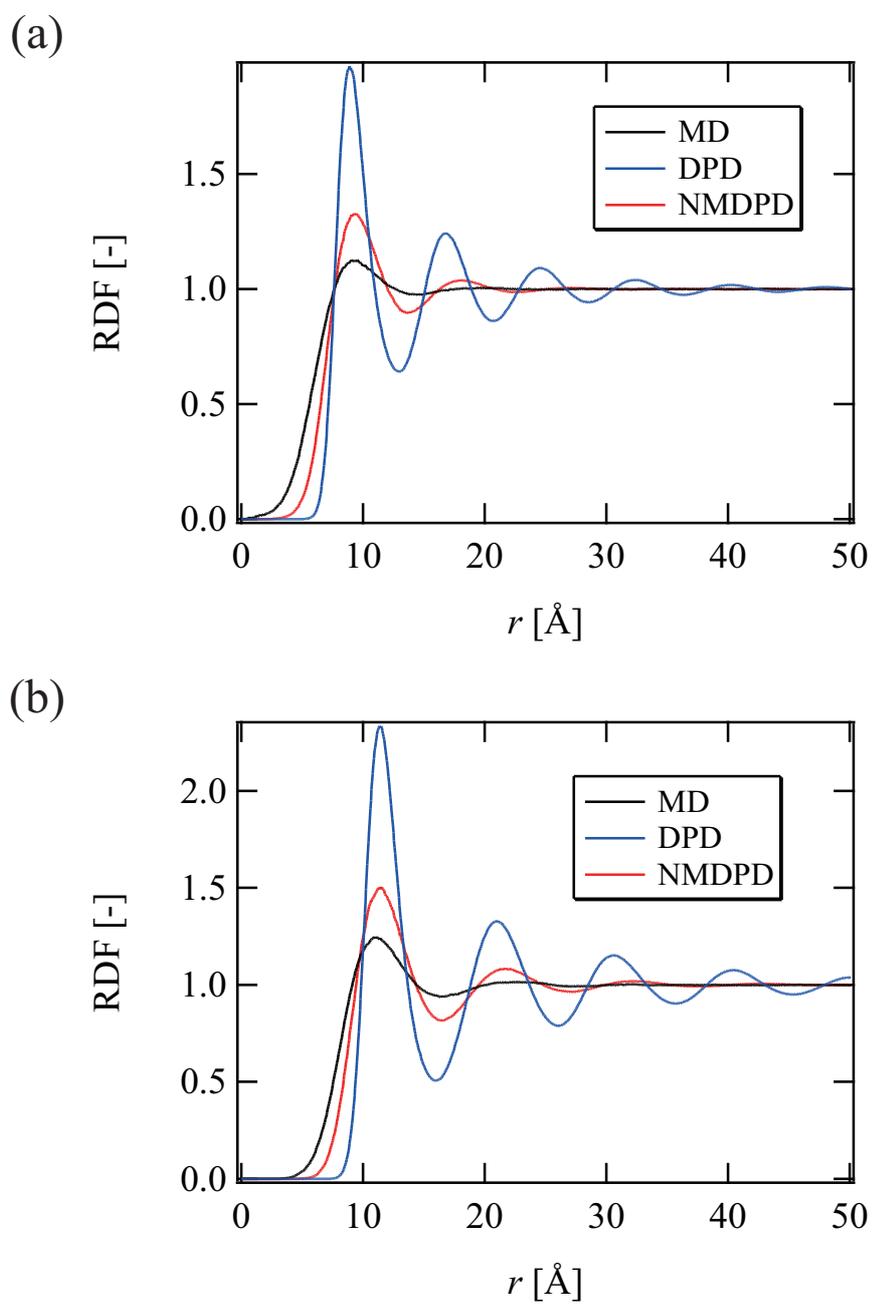


図 4.2: DPD 及び NMDPD 系 ($\Delta t = 100$ fs) の液体バルク領域における動径分布関数 (Radial Distribution Function: RDF) . 比較のため, 図には対応する MD 系 ($T = 121$ K) におけるクラスター重心の動径分布関数も示してある. (a) $N_c = 10$, (b) $N_c = 20$.

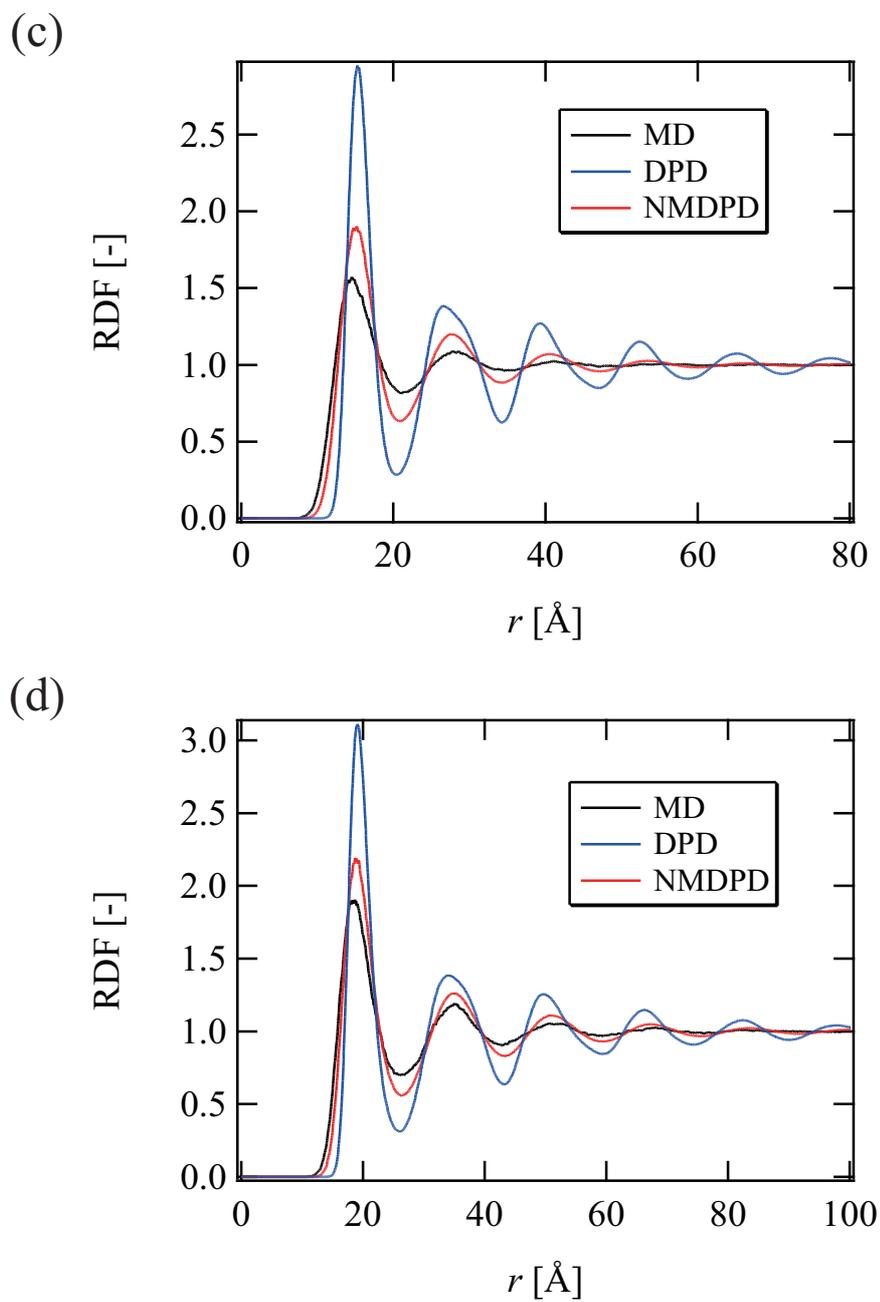


図 4.2: DPD 及び NMDPD 系 ($\Delta t = 100$ fs) の液体バルク領域における動径分布関数 (Radial Distribution Function: RDF) . 比較のため, 図には対応する MD 系 ($T = 121$ K) におけるクラスター重心の動径分布関数も示してある. (c) $N_c = 50$, (d) $N_c = 100$.

4.1.5 平均二乗変位及び拡散係数

DPD 及び NMDPD 系の液体バルク領域における平均二乗変位を図 4.3 に示す. 図には対応する MD 系 ($T = 121$ K) におけるクラスタ重心の平均二乗変位も示してある. いずれの N_c においても, DPD 系では MD 系よりも平均二乗変位がかなり小さくなっているのに対して, NMDPD モデルは MD 系の平均二乗変位を長時間に渡ってよく再現できている.

平均二乗変位の傾きから算出した拡散係数 [11] を表 4.2 に示す. MD 系の拡散係数はクラスタ重心の平均二乗変位から算出した値である. いずれの N_c においても, DPD 系の拡散係数は MD 系のものよりも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. また, N_c が小さい場合には粗視化粒子の運動の特性時間が短くなり, 揺動力の相関の特性時間と同程度になる. 従って, N_c を小さくすると Markov 近似がより不適當となり, DPD 系と MD 系で拡散係数の差異が大きくなる.

Gao and Fang [108] は, Lei ら [87] の手法を用いて, 水の DPD モデルをボトムアップ方式で構築している. その際, 彼らは DPD 系の拡散係数が MD 系のものよりも小さくなるのは, DPD における摩擦係数が過大評価されていることに起因すると考え, DPD 系と MD 系で拡散係数が一致するように摩擦係数をスケーリングしている. 本研究においては, DPD 系の温度が MD 系の温度と一致するように摩擦係数をスケーリングすると, DPD 系の拡散係数が MD 系の拡散係数にある程度近づくことを確認している. しかしながら, 温度, 拡散係数, そして次節で示す粘性係数を DPD 系と MD 系で一致させるためには, 摩擦係数だけでなくランダム力の振幅も調節しなければいけないことも (試行錯誤的なパラメータ探索によって) 確認している. 即ち, DPD 系のダイナミクスは摩擦力だけで決まるのではなく, 摩擦力とランダム力のバランスによって決まるので, 摩擦係数だけを調節するといった単純なスケーリングは妥当ではない. なお, 摩擦係数とランダム力の振幅を同時に適切な値にスケーリングする方法は現状では明らかになっていない. それに対して, NMDPD モデルは対応する MD 系の拡散係数を, 恣意的なスケーリング等の手順を一切踏むことなく再現できており, 本手法の大きな利点であるといえる. 表 4.3 に DPD 及び NMDPD 系 ($N_c = 20$) の拡散係数のタイムステップ依存性を示す. DPD 系の拡散係数はタイムステップに大きく依存するのに対し, NMDPD 系ではタイムステップにほとんど依存しないことも本手法の利点である.

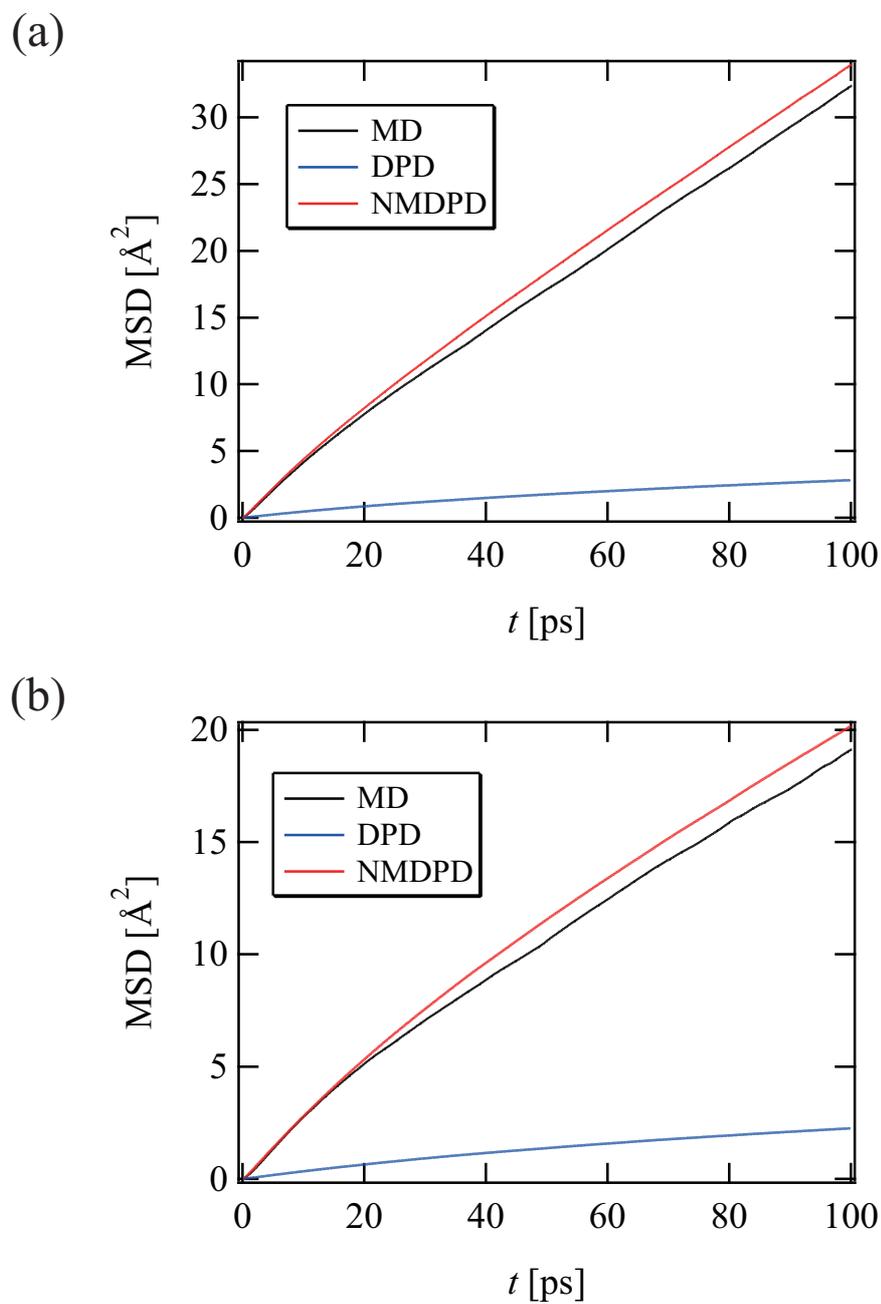


図 4.3: DPD 及び NMDPD 系の液体バルク領域における平均二乗変位 (Mean Square Displacement: MSD). 比較のため, 図には対応する MD 系 ($T = 121$ K) におけるクラスター重心の平均二乗変位も示してある. (a) $N_c = 10$; $\Delta t_{\text{DPD}} = 100$ fs, $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 10$ fs, (b) $N_c = 20$; $\Delta t_{\text{DPD}} = \Delta t_{\text{NMDPD}} = 100$ fs.

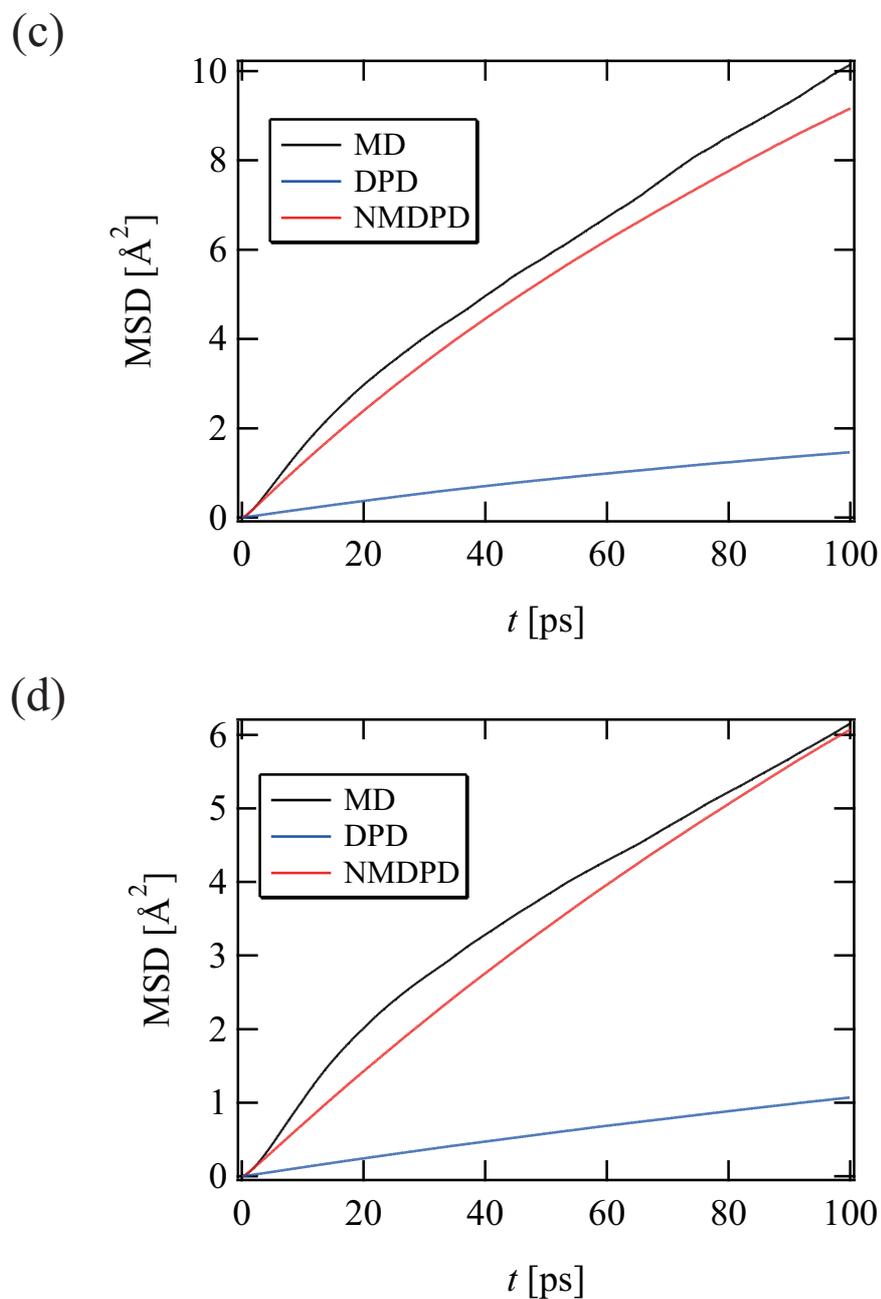


図 4.3: DPD 及び NMDPD 系の液体バルク領域における平均二乗変位 (Mean Square Displacement: MSD). 比較のため, 図には対応する MD 系 ($T = 121$ K) におけるクラスタ重心の平均二乗変位も示してある. (c) $N_c = 50$; $\Delta t_{\text{DPD}} = \Delta t_{\text{NMDPD}} = 100$ fs, (d) $N_c = 100$; $\Delta t_{\text{DPD}} = \Delta t_{\text{NMDPD}} = 100$ fs.

表 4.2: MD ($T = 121$ K), DPD, NMDPD 系における拡散係数 D . DPD 計算のタイムステップは $\Delta t = 100$ fs, NMDPD 計算のタイムステップは, $N_c = 10$ では $\Delta t = 10$ fs, それ以外では $\Delta t = 100$ fs である. MD 系の拡散係数はクラスタ重心の平均二乗変位から算出する.

N_c	$D_{\text{MD}} [10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}]$	$D_{\text{DPD}} [10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}]$	$D_{\text{NMDPD}} [10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}]$
10	51.2	3.23	51.2
20	26.8	2.65	27.5
50	13.6	1.87	11.7
100	7.77	1.56	8.45

表 4.3: DPD 及び NMDPD 系 ($N_c = 20$) の拡散係数 D のタイムステップ Δt 依存性.

Δt [fs]	$D_{\text{DPD}} [10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}]$	$D_{\text{NMDPD}} [10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}]$
10	0.27	25.9
20	0.54	26.3
50	1.28	27.0
100	2.65	27.5

4.1.6 速度相関関数

図 4.4 に DPD 及び NMDPD 系の液体バルク領域における速度相関関数を示す. 比較のため, 図には対応する MD 系 ($T = 121$ K) におけるクラスタ重心の速度相関関数も示してある. いずれの N_c においても, DPD 系では MD 系に比べて速度相関関数の減衰が速くなっている. NMDPD モデルは, MD 系の速度相関関数の減衰の初期過程はある程度再現できているものの, 相関の long tail は再現できていない. ここでは $N\Delta t = 1000$ fs の場合の結果を示したが, $N\Delta t = 2000$ fs としてより長時間の履歴を考慮しても, 相関の long tail は再現できなかった. この不一致の原因として, 粗視化粒子の多体相互作用の効果を十分に取り込めていないこと, もしくは履歴を考慮する時間 $N\Delta t$ における粒子間の相対配置 $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ の変化を考慮していないこと等が考えられるが, まだ原因の特定には至っていない.

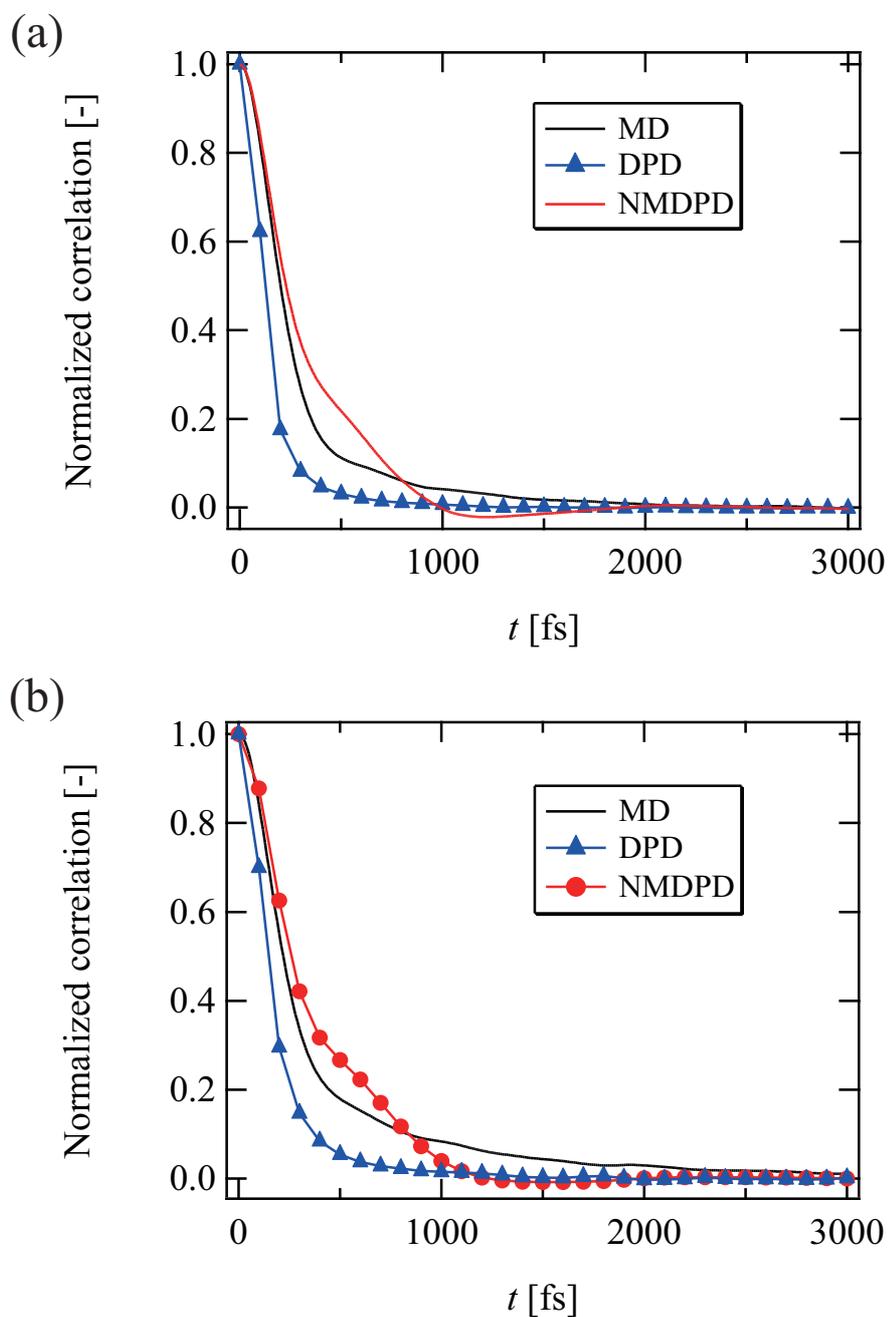


図 4.4: DPD 及び NMDPD 系の液体バルク領域における速度相関関数。比較のため、図には対応する MD 系 ($T = 121$ K) におけるクラスタ重心の速度相関関数も示してある。なお、各相関は $t = 0$ での値で規格化されている。(a) $N_c = 10$; $\Delta t_{\text{DPD}} = 100$ fs, $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 10$ fs, (b) $N_c = 20$; $\Delta t_{\text{DPD}} = \Delta t_{\text{NMDPD}} = 100$ fs.

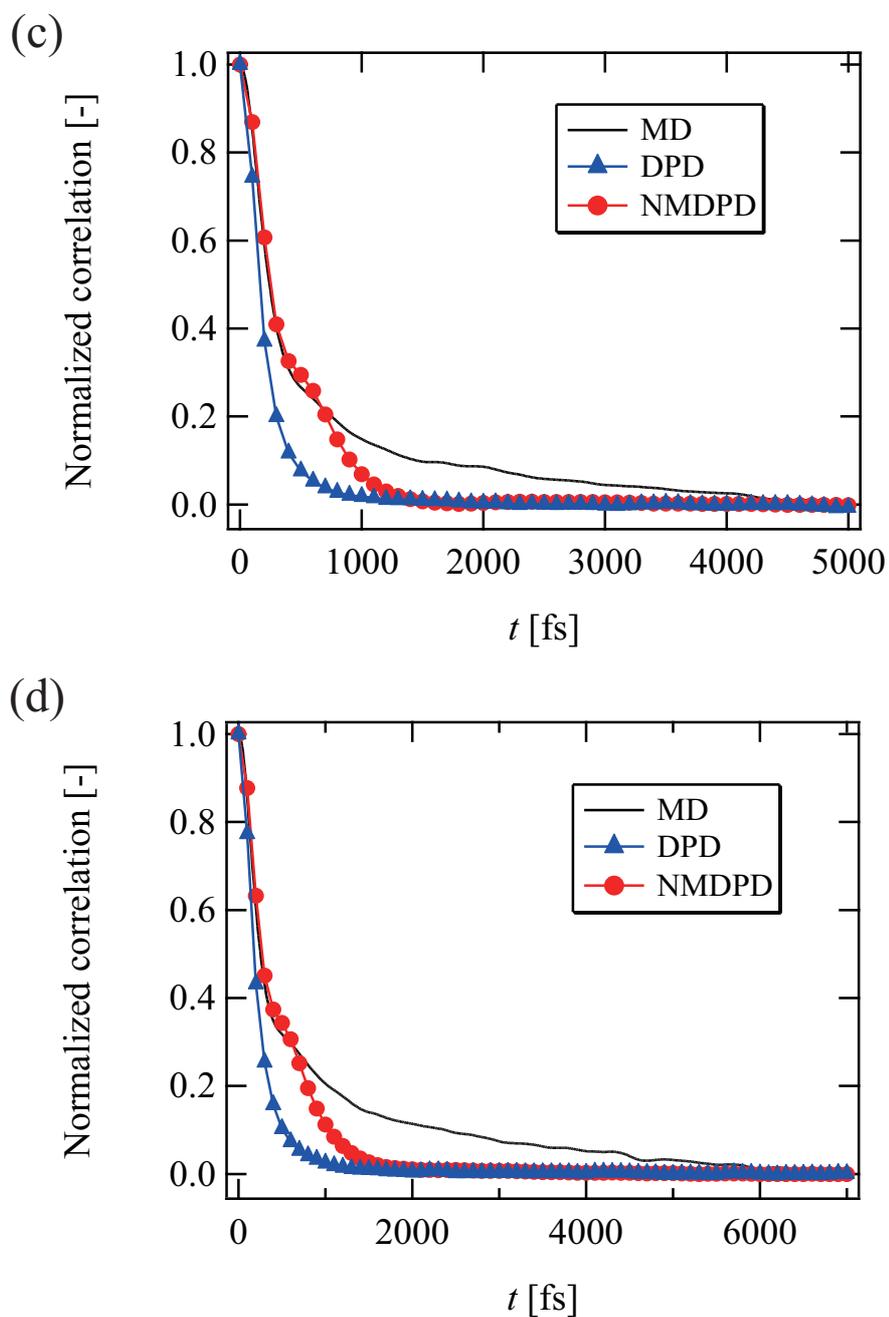


図 4.4: DPD 及び NMDPD 系の液体バルク領域における速度相関関数。比較のため、図には対応する MD 系 ($T = 121$ K) におけるクラスタ重心の速度相関関数も示してある。なお、各相関は $t = 0$ での値で規格化されている。(c) $N_c = 50$; $\Delta t_{\text{DPD}} = \Delta t_{\text{NMDPD}} = 100$ fs, (d) $N_c = 100$; $\Delta t_{\text{DPD}} = \Delta t_{\text{NMDPD}} = 100$ fs.

4.1.7 定積比熱

MD系とNMDPD系の定積比熱を比較する．定積比熱はエネルギーのゆらぎから算出できる．NVTシミュレーションにおいて，定積熱容量 C_V は以下の式から求まる [109]．

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V. \quad (4.1)$$

ここで， E は系の全エネルギー（内部エネルギー）である． V を系のポテンシャルエネルギー， K を系の運動エネルギーとすると， $E = V + K$ であるから，

$$\begin{aligned} \langle \delta E^2 \rangle &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \\ \langle \delta V^2 \rangle &= \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2, \\ \langle \delta K^2 \rangle &= \langle K^2 \rangle - \langle K \rangle^2, \\ \langle \delta V \delta K \rangle &= \langle VK \rangle - \langle V \rangle \langle K \rangle \end{aligned} \quad (4.2)$$

とすると，

$$\langle \delta E^2 \rangle = \langle \delta V^2 \rangle + \langle \delta K^2 \rangle + 2 \langle \delta V \delta K \rangle \quad (4.3)$$

が成り立つ．従って，式(4.1), (4.3)より，定積熱容量に対するポテンシャルと運動エネルギー（及びそれらの共分散）の寄与を計算することが可能である．

定積比熱の計算系は気液界面を除いた液体バルクとし，計算系の密度は表4.1で示した密度と同一である．計算系に含まれるLJクラスタもしくはNMDPD粒子の個数は $K = 4394$ である．MD計算では，設定温度121 K，カップリング定数1 psのNosé-Hoover熱浴 [110–112]を用いる．NMDPD計算のタイムステップは10 fsである．単位質量当りのポテンシャルエネルギー $\langle v \rangle$ ，運動エネルギー $\langle k \rangle$ ，内部エネルギー $\langle e \rangle$ は表4.4の通りである．粗視化によりクラスタの内部構造が失われた結果，MD系に比べてNMDPD系では $\langle v \rangle$ の絶対値が減少している．また，粗視化に伴って系の自由度が減少することにより， $\langle k \rangle$ が減少している．MD系とNMDPD系で定積比熱を比較した結果を表4.5に示す．粗視化によるポテンシャルの絶対値及び運動エネルギーの減少に伴い，それらのゆらぎも小さくなる．その結果，NMDPD系ではMD系よりも定積比熱 c_V に対するポテンシャルの寄与 c_V^{pot} 及び運動エネルギーの寄与 c_V^{kin} が小さくなっている．また， N_c が大きくなる（粗視化レベルが高くなる）ほどゆらぎが減少していき，MD系の定積比熱とのかい離が大きくなる．このように，粗視化に伴ってポテンシャル及び運動エネルギーのゆらぎが小さくなることから，粗視化モデルに何らかの補正を加えない限り，定積比熱を正確に再現す

表 4.4: 単位質量当りのポテンシャルエネルギー $\langle v \rangle$, 運動エネルギー $\langle k \rangle$, 内部エネルギー $\langle e \rangle$.

N_c	Method	$\langle v \rangle$ [kJ/kg]	$\langle k \rangle$ [kJ/kg]	$\langle e \rangle$ [kJ/kg]
10	MD	-134	36.5	-97.5
	NMDPD	-11.0	3.84	-7.15
20	MD	-135	37.1	-97.7
	NMDPD	-8.76	1.91	-6.85

表 4.5: 定積比熱 c_V に対するポテンシャルの寄与 c_V^{pot} , 運動エネルギーの寄与 c_V^{kin} , ポテンシャルと運動エネルギーの共分散の寄与 c_V^{cov} . 比熱の単位は [J/(kg K)] である.

N_c	Method	c_V^{pot}	c_V^{kin}	c_V^{cov}	c_V
10	MD	171	298	-3.87	465
	NMDPD	19.1	31.2	0.0312	50.3
20	MD	167	282	-27.7	422
	NMDPD	12.7	15.6	-0.146	28.2

表 4.6: クラスタの質量と重心速度から算出された運動エネルギー $\langle K_{\text{COM}} \rangle$ 及びその分散 $\langle \delta K_{\text{COM}}^2 \rangle$.

N_c	Method	$\langle K_{\text{COM}} \rangle$ [10^{-17} J]	$\langle \delta K_{\text{COM}}^2 \rangle$ [10^{-38} J ²]
10	MD	1.10	1.84
	NMDPD	1.12	1.90
20	MD	1.10	1.83
	NMDPD	1.12	1.89

ることは困難である. なお, 表 4.6 に示すように, NMDPD モデルは, MD 系におけるクラスタの質量と重心速度から算出された運動エネルギー及びそのゆらぎはよく再現できている.

表 4.7: 液膜系における表面張力. $\Delta t_{\text{DPD}} = 100 \text{ fs}$, $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 10 \text{ fs}$.

N_c	$\sigma_{\text{MD}} [10^{-3} \text{ N/m}]$	$\sigma_{\text{DPD}} [10^{-3} \text{ N/m}]$	$\sigma_{\text{NMDPD}} [10^{-3} \text{ N/m}]$
10	13	3.5	2.0
20	13	2.7	2.6
50	13	2.7	3.2
100	13	2.3	2.5

4.1.8 表面張力

表 4.7 に液膜系における表面張力を示す. 対象とする MD 系の温度は $T = 121 \text{ K}$ である. MD 系の表面張力は空間平均された原子圧力テンソルから計算し [113,114], LJ 相互作用に関する tail correction [115] を加えてある. いずれの N_c においても, DPD 及び NMDPD 系における表面張力は MD 系のものよりも小さくなっており, 履歴効果を考慮しても改善は見られない. 4.1.4 項で述べたように, 表面張力や動径分布関数等の静的特性は, 粗視化粒子間の平均力 (ポテンシャル) に大きく依存する. 本研究で構築した粗視化モデルは MD 系の液体バルク領域を対象としたものであり, ポテンシャルの形状が界面近傍と液体バルク領域で異なること (図 3.4 参照) を考慮していない. 従って, MD 系の表面張力を再現するためには, 界面の影響を考慮した粗視化モデルを構築する必要がある. 例えば, Many-body DPD 法 [69–71] のように, 局所密度に依存するようなポテンシャルを粗視化粒子間に設定することで, 表面張力の再現性を高めることが可能であると考えられる.

4.1.9 温度の異なる系に対する検討

前項までは, $T = 121 \text{ K}$ の MD 系から構築された DPD 及び NMDPD モデルの評価を行った. 本項では, $T = 97 \text{ K}$ の MD 系 ($N_c = 20$) から構築された DPD 及び NMDPD モデルの評価を行う.

$T = 97 \text{ K}$ の MD 系 ($N_c = 20$) から粗視化モデルを構築した場合, DPD 及び NMDPD 系の温度は, $\Delta t = 100 \text{ fs}$ の場合はそれぞれ 13, 106 K であり, $\Delta t = 10 \text{ fs}$ の場合はそれぞれ 1, 98 K である. また, DPD 及び NMDPD 系の拡散係数は, $\Delta t = 100 \text{ fs}$ の場合はそれぞれ 9.04×10^{-12} , $1.68 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であり, $\Delta t = 10 \text{ fs}$ の場合はそれぞれ 9.97×10^{-13} , $1.57 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ である. 対応する MD 系におけるクラ

スタ重心の拡散係数は $1.47 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ である。このように、対象とする MD 系の温度が異なる場合でも、NMDPD モデルは MD 系の温度、拡散係数をよく再現している。また、本研究で対象としている液体等の高密度な系だけではなく、準希薄な系にも NMDPD 法を適用することが可能である。詳細は付録 A を参照されたい。

4.1.10 摩擦項の積分評価法の検討

NMDPD の運動方程式 (2.18) を導出する際、式 (2.9), (2.10) で示すように、一般化 Langevin 方程式 (2.1) の摩擦項を $O(1/N^2)$ の台形公式を用いて有限の区間で評価している。そこで、摩擦項の積分をより高精度の展開公式で評価した場合の妥当性を検証する。

$O(1/N^3)$ の展開公式 [92] を用いた場合、式 (2.9) の α_n は、

$$\alpha_n = \begin{cases} 5/12 & \text{if } n = 0 \text{ or } N, \\ 13/12 & \text{if } n = 1 \text{ or } N - 1, \\ 1 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4.4)$$

である。また、 $O(1/N^4)$ の展開公式（拡張 Simpson 則）[92] を用いた場合は、

$$\alpha_n = \begin{cases} 1/3 & \text{if } n = 0 \text{ or } N, \\ 4/3 & \text{if } n \text{ is odd,} \\ 2/3 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4.5)$$

となる。ただし、 $O(1/N^3)$ 及び $O(1/N^4)$ の展開公式を適用する際には、 N は偶数でなければならない。

図 4.5 に、 $O(1/N^2)$, $O(1/N^3)$ 及び $O(1/N^4)$ の展開公式を適用した場合における NMDPD 系 ($N_c = 20$) の平衡温度及び液体バルク領域における拡散係数をタイムステップ Δt の関数として示す。なお、対応する MD 系 ($N_c = 20$, 表 3.1 参照) の温度及び拡散係数は点線で示されている。 $\Delta t = 10 \text{ fs}$ ($N = 100$) 及び $\Delta t = 20 \text{ fs}$ ($N = 50$) の場合、3つの NMDPD 系はほぼ同じ温度を示す。しかし、 $\Delta t = 50 \text{ fs}$ ($N = 20$) 及び $\Delta t = 100 \text{ fs}$ ($N = 10$) の場合は、 $O(1/N^3)$ 及び $O(1/N^4)$ の公式を適用した NMDPD 系の温度と MD 系の温度差が大きくなり、 $O(1/N^2)$ の公式を適用した NMDPD 系が MD 系に最も近い温度を示す。また、 $\Delta t = 100 \text{ fs}$ ($N = 10$) の場合は、 $O(1/N^3)$ 及び $O(1/N^4)$ の公式を適用した NMDPD 系の拡散係数と MD 系の拡散係数の差が

大きいのに対して、 $O(1/N^2)$ の公式を適用したNMDPD系の拡散係数は、いずれの Δt においてもMD系の拡散係数とよい一致を示している。以上より、 Δt が大きい（即ち N が小さい）場合には、2次のLagrange補間多項式を決定するために3つの隣り合うデータ点を用いる高次精度の展開公式はあまりよい結果を与えない可能性が示唆される。従って、摩擦項をある程度大きな Δt で評価する場合には、 $O(1/N^2)$ の台形公式が適切であると考えられる。

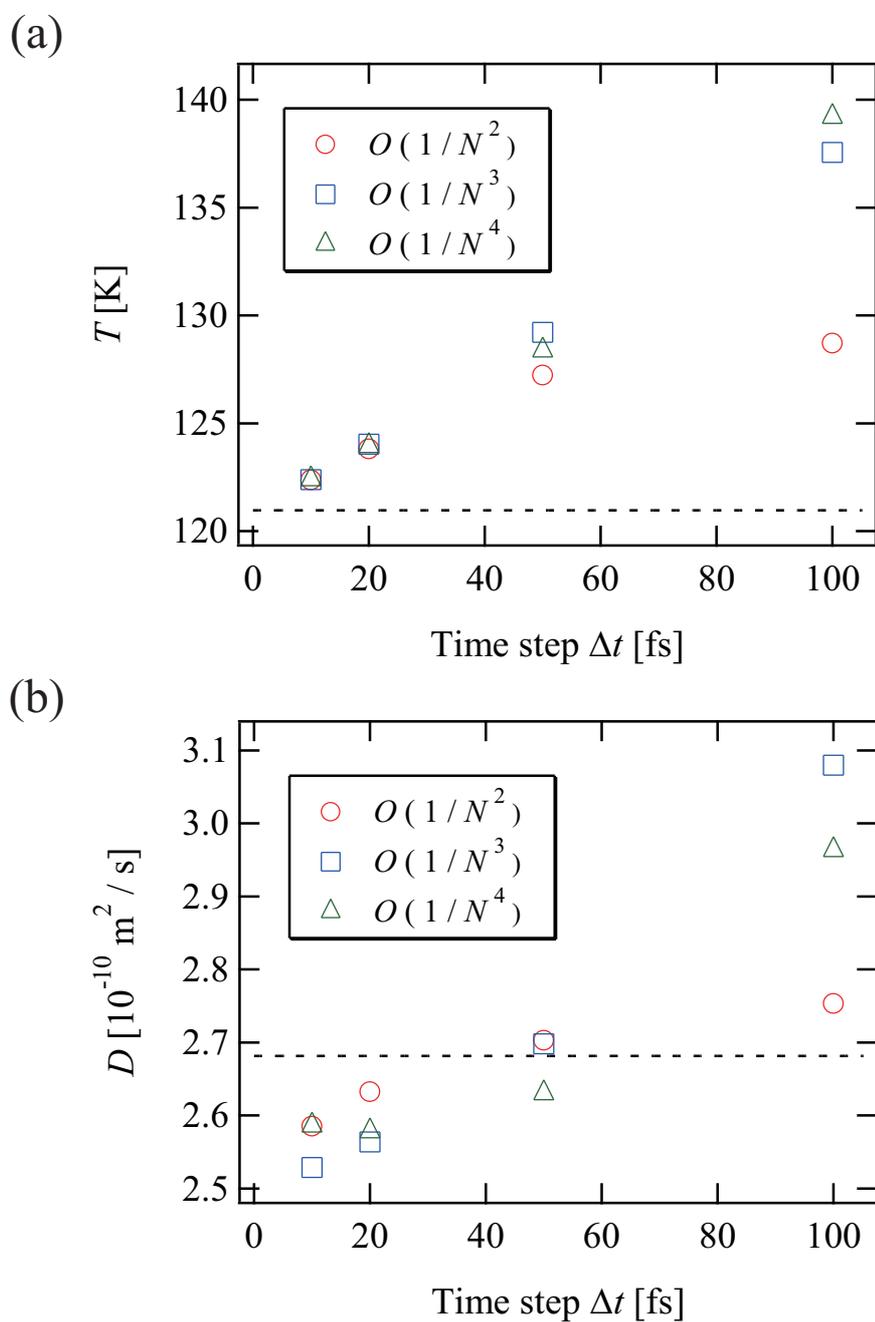


図 4.5: 式 (2.9) の積分を $O(1/N^2)$, $O(1/N^3)$, $O(1/N^4)$ の展開公式を用いて評価した場合の NMDPD 系の平衡温度 (a) 及び拡散係数 (b). 点線は対応する MD 系 ($N_c = 20$) における平衡温度及び拡散係数を表す.

4.2 非平衡計算による粗視化モデルの評価

4.2.1 概要

本節では、平衡状態の MD 系から構築した粗視化モデルを用いて非平衡計算を行い、粗視化モデルのロバスト性を検証する。具体的には、系に Poiseuille 流れ [116] を誘起し、DPD 及び NMDPD 系における粘性係数を MD 系のものと比較する。また、DPD 及び NMDPD 系における運動量輸送の機序を調べるために、系に Couette 流れ [11, 117] を誘起する計算も併せて行う。

4.2.2 Poiseuille 流れの計算系

計算系に Poiseuille 流れ [116] を誘起することで、MD, DPD, NMDPD 系における粘性係数を評価する。図 4.6 に示すように、計算系を 2 つの領域に分割し、左側の領域にある粒子には $-g_z$ 、右側の領域にある粒子には $+g_z$ の加速度を作用させることで、系に 2 つの Poiseuille 流れを誘起することができる。それぞれの Poiseuille 流れについて、平均流速 $\langle v_z \rangle$ と粘性係数 η の間には、

$$\langle v_z \rangle = \frac{\rho g_z L_x^2}{48\eta} \quad (4.6)$$

なる関係が成立する。ここで、 ρ は計算系の質量密度、 L_x は計算セルの x 方向の長さである。従って、シミュレーションから平均流速を求めることで、式 (4.6) から粘性係数を算出することができる。本手法では、従来の手法 [11, 117] のようにゆらぎの大きな圧力テンソルを計算する必要がないため、粘性係数をより精度よく算出することができる。ただし、本手法は Newton 流体の仮定に基づいているため、粘性係数がせん断速度に依存する流体には適用できないことに注意が必要である。本計算系が必ずしも Newton 流体の挙動を示すとは限らないが、本手法を用いてある外場を印加したときの見かけの粘性係数を議論することは可能である。

DPD 及び NMDPD における相互作用モデルは、4.1 節で用いたものと同一である。即ち、平衡状態の MD 系から構築した粗視化モデルを用いて Poiseuille 流れの計算を行う。計算系を表 4.8 に示す。計算系には $K = 4394$ 個の LJ クラスタもしくは粗視化粒子が含まれている。各計算系の大きさは、質量密度 ρ が平衡状態における液膜の液体バルク領域の質量密度と一致するように設定されている。タイムステップは、 $\Delta t_{\text{MD}} = 1 \text{ fs}$ 、 $\Delta t_{\text{DPD}} = 100 \text{ fs}$ であり、NMDPD 計算では、 $N_c = 10$ の

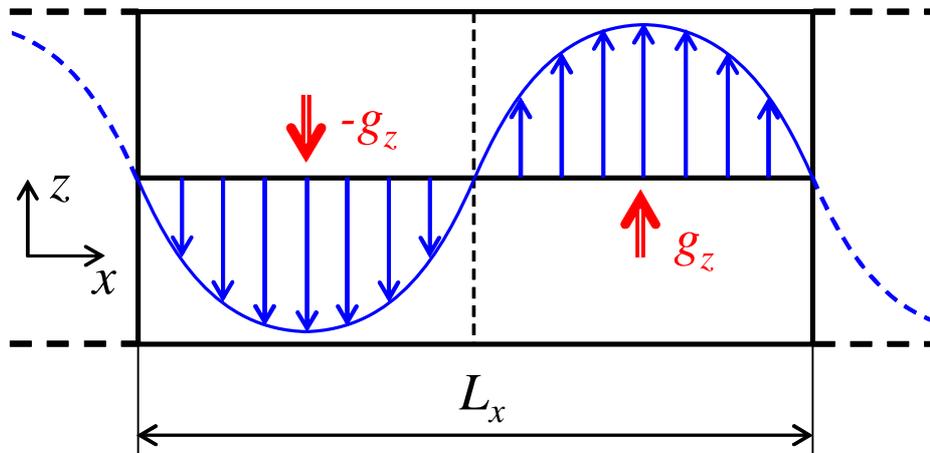


図 4.6: Poiseuille 流れの誘起方法. L_x は計算セルの x 方向の長さ, g_z は粒子に作用させる加速度を表す.

ときは $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 10 \text{ fs}$, それ以外では $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 100 \text{ fs}$ とする. また, NMDPD 計算では 1000 fs の履歴を考慮する. LJ, DPD, NMDPD 粒子に作用させる加速度は $g_z = 7.40 \times 10^{11} \text{ m/s}^2$ である. MD 計算では粘性加熱を抑制するために, 設定温度 121 K , カップリング定数 0.1 ps の Nosé-Hoover 熱浴 [110–112] を用いる. なお, DPD 及び NMDPD 系においては熱浴が自動的に付加された計算となる.

4.2.3 Couette 流れの計算系

DPD 及び NMDPD 系に Couette 流れを誘起し, 圧力テンソルの詳細を算出することで, 運動量輸送の機序を調べる. 図 4.7 に示すように, Lees-Edwards の境界条件の sliding brick モデル [11, 117, 118] を用いて, 系に Couette 流れを誘起する. 計算セルの一辺の長さを L , せん断速度を γ とすると, 中心点が $z = 0$ なるセルは静止させ, 中心点が $z = L$ なるセルは x 方向に γL で移動させ, 中心点が $z = -L$ なるセルは x 方向に $-\gamma L$ で移動させることで, 系に Couette 流れを発生させることができる. なお, 粒子の速度は, x 及び y 軸に垂直な境界面を横切った場合には変化しないが, z 軸に垂直な境界面を横切った場合には変化する.

表 4.8: Poiseuille 流れの計算系. ρ は計算系の質量密度を表す.

N_c	Method	Cell size [\AA^3]	ρ [10^3 kg/m^3]
10	MD	$207 \times 104 \times 104$	1.31
	DPD	$215 \times 108 \times 108$	1.17
	NMDPD	$219 \times 109 \times 109$	1.12
20	MD	$261 \times 130 \times 130$	1.31
	DPD	$271 \times 136 \times 136$	1.17
	NMDPD	$275 \times 138 \times 138$	1.12
50	MD	$354 \times 177 \times 177$	1.32
	DPD	$359 \times 179 \times 179$	1.26
	NMDPD	$359 \times 179 \times 179$	1.26
100	MD	$446 \times 223 \times 223$	1.32
	DPD	$453 \times 226 \times 226$	1.26
	NMDPD	$453 \times 227 \times 227$	1.25

DPD 及び NMDPD 系における圧力テンソル \mathbf{P} は以下のように表される.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P} = & \frac{M}{V} \left\langle \sum_{\mu} \mathbf{v}_{\mu} \mathbf{v}_{\mu} \right\rangle + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\mu > \nu} \mathbf{R}_{\mu\nu} \mathbf{F}_{\mu\nu}^{\text{C}} \right\rangle \\
 & + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\mu > \nu} \mathbf{R}_{\mu\nu} \mathbf{F}_{\mu\nu, \parallel}^{\text{D}} \right\rangle + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\mu > \nu} \mathbf{R}_{\mu\nu} \mathbf{F}_{\mu\nu, \perp}^{\text{D}} \right\rangle \\
 & + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\mu > \nu} \mathbf{R}_{\mu\nu} \mathbf{F}_{\mu\nu, \parallel}^{\text{R}} \right\rangle + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\mu > \nu} \mathbf{R}_{\mu\nu} \mathbf{F}_{\mu\nu, \perp}^{\text{R}} \right\rangle. \tag{4.7}
 \end{aligned}$$

ここで, M は粒子の質量, V は計算セルの体積, \mathbf{v}_{μ} は粒子 μ の速度, $\mathbf{R}_{\mu\nu}$ は粒子 μ, ν 間の相対配置, $\mathbf{F}_{\mu\nu}^{\text{C}}$ は粒子 μ, ν 間に作用する平均力, $\mathbf{F}_{\mu\nu, \parallel}^{\text{D}}$ は粒子 μ, ν 間に作用する動径方向の摩擦力, $\mathbf{F}_{\mu\nu, \perp}^{\text{D}}$ は粒子 μ, ν 間に作用する動径に垂直な方向の摩擦力, $\mathbf{F}_{\mu\nu, \parallel}^{\text{R}}$ は粒子 μ, ν 間に作用する動径方向の揺動力, $\mathbf{F}_{\mu\nu, \perp}^{\text{R}}$ は粒子 μ, ν 間に作用する動径に垂直な方向の揺動力を表す. 本計算系においては,

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{-\langle P_{zx}(t) \rangle}{\gamma} \tag{4.8}$$

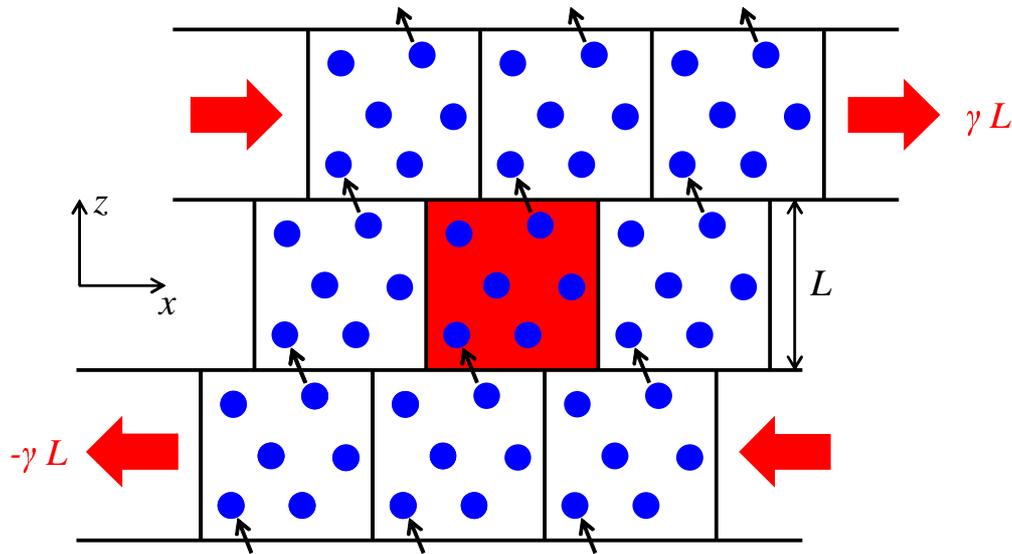


図 4.7: Couette 流れの誘起方法. Lees-Edwards の境界条件の sliding brick モデルを用いる. L は計算セルの一辺の長さ, γ はせん断速度を表す.

なる関係が成立するので, 圧力テンソルの式 (4.7) の各項を計算することで, 運動量輸送の内訳を求めることができる. 即ち, 式 (4.7) の右辺第 1 項から粒子拡散による寄与, 第 2 項から平均力による寄与, 第 3 項から動径方向の摩擦力の寄与, 第 4 項から動径に垂直な方向の摩擦力の寄与, 第 5 項から動径方向の揺動力の寄与, 第 6 項から動径に垂直な方向の揺動力の寄与を計算することができる.

DPD 及び NMDPD における相互作用モデルは, 4.1 節で用いたものと同一である. 即ち, 平衡状態の MD 系から構築した粗視化モデルを用いて Couette 流れの計算を行う. 計算系を表 4.9 に示す. 計算系には $K = 4096$ 個の粗視化粒子が含まれている. 各計算系の大きさは, 質量密度 ρ が平衡状態における液膜の液体バルク領域の質量密度と一致するように設定されている. タイムステップは, DPD 計算では $\Delta t_{\text{DPD}} = 100$ fs, NMDPD 計算では, $N_c = 10$ のときは $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 10$ fs, それ以外では $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 100$ fs とする. なお, NMDPD 計算では 1000 fs の履歴を考慮する. また, $\gamma L = 5$ m/s とする.

表 4.9: Couette 流れの計算系. ρ は計算系の質量密度を表す.

N_c	Method	Cell size [\AA^3]	ρ [10^3 kg/m^3]
10	DPD	$132 \times 132 \times 132$	1.17
	NMDPD	$134 \times 134 \times 134$	1.12
20	DPD	$167 \times 167 \times 167$	1.17
	NMDPD	$169 \times 169 \times 169$	1.12
50	DPD	$221 \times 221 \times 221$	1.26
	NMDPD	$221 \times 221 \times 221$	1.26
100	DPD	$279 \times 279 \times 279$	1.26
	NMDPD	$279 \times 279 \times 279$	1.25

4.2.4 流れ場の様子

図 4.8 に $N_c = 20$ の場合における Poiseuille 流れの流速分布を示す. DPD 系の流速分布は MD 系の流速分布よりもかなり平坦になっている. これは DPD 系ではランダム力に比べて摩擦力が相対的に過度に作用しており, 粒子の加速が阻害されているからである. それに対して, NMDPD 系の流速分布は MD 系の流速分布と類似しており, DPD 系に比べて揺動力と摩擦力が適切に作用していることが示唆される.

$N_c = 50, 100$ の DPD 系においては, Poiseuille 流れ及び Couette 流れのいずれの場合でも非平衡相転移 [118, 119] が見られる. 図 4.9, 4.10 に示すように, DPD 粒子が流れ方向に沿って凝集し, ひも状に連なることで, 系の見かけの粘性係数が低下することが知られている. 本結果から, ランダム力によって系に加えられる熱ゆらぎが過小評価されており, ひも状の構造が崩れることなく流れ方向に沿って保持されていると考えられる.

4.2.5 粘性係数及び Schmidt 数

表 4.10 に Poiseuille 流れの平均流速から算出した粘性係数 η [式 (4.6)] を示す. 表には, 平衡状態の計算から得られた拡散係数 D (表 4.2) 及び式 (1.27) で与えられる Schmidt 数 Sc も示してある. いずれの N_c においても, DPD 系の粘性係数は

MD系の粘性係数よりもかなり大きくなっている。なお、4.2.4項で述べたように、 $N_c = 50, 100$ のDPD系では非平衡相転移が起きているため、見かけの粘性係数が低下しているが、それでもMD系の粘性係数とのかい離は大きい。それに対して、履歴効果を考慮したNMDPDモデルはMD系の粘性係数をDPDモデルよりも正確に再現できている。また、いずれの N_c においても、DPD系のSchmidt数はMD系のものよりもかなり大きな値を示している。これは、DPD系では粒子の拡散が運動量の拡散に比べて非常に遅いことを示している。この事実と4.2.4項で述べた非平衡相転移の事例から、DPD系は液体ではなく固体に近い振る舞いを示していると考えられる。それに対して、NMDPD系のSchmidt数はMD系のものとよい一致を示しており、液体として妥当な値を示している。以上より、平衡状態のMD系から構築したNMDPDモデルでも、線形非平衡領域におけるMD系の動的挙動をある程度再現できることが示唆される。

Leiら[87]は、高密度な系において（ボトムアップ方式で構築した）DPDモデルが破綻する原因として、Markov近似が破綻すること、多体相互作用の効果を二体間相互作用モデルに反映できていないことを挙げている。しかしながら、本結果から、Markov近似を破棄して履歴効果を適切に考慮することで、多体相互作用の効果を陽には考慮しなくても、拡散係数や粘性係数等の動的特性は再現できると考えられる。なお、4.1.4項で述べたように、動径分布関数等の静的特性は、多体効果を実効的に二体間相互作用モデルに組み込まないと精度よく再現することができないと考えられる。

4.2.6 運動量輸送の機序

式(4.7), (4.8)に基づき、Couette流れにより粘性係数の内訳を計算した結果を図4.11に示す。なお、本計算系は厳密にNewton流体の挙動を示してはならず、本計算系から算出した粘性係数とPoiseuille流れの平均流速から算出した粘性係数(表4.10)は完全には一致していないことに注意されたい。また、4.2.4項で述べたように、 $N_c = 50, 100$ のDPD系では非平衡相転移が起きているため、見かけの粘性係数が低下している。

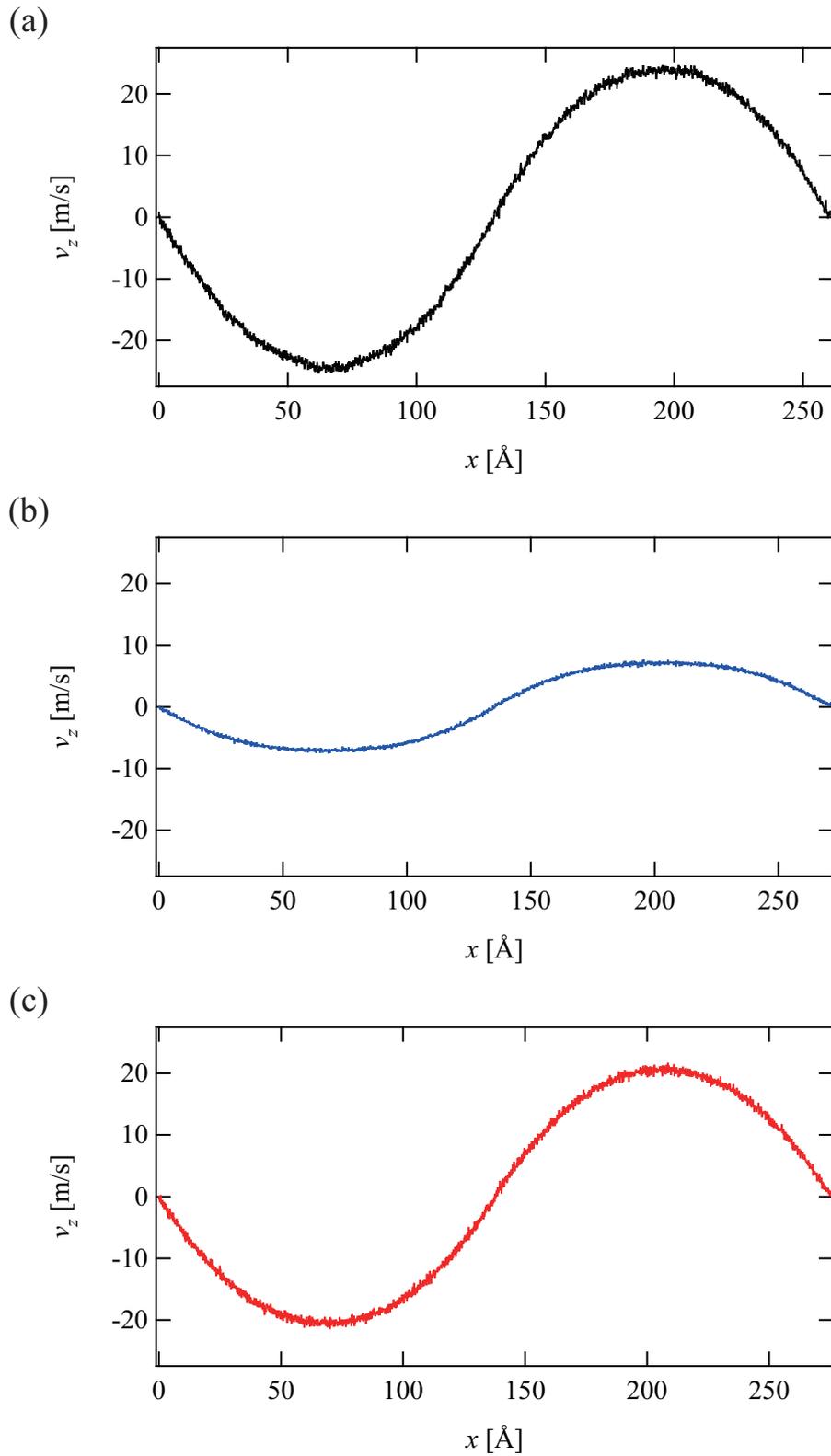
いずれの N_c のDPD及びNMDPD系においても、運動量輸送に対する粒子拡散の寄与(a)は小さい。本計算系は密度が高く粒子が拡散しにくいいため、粒子が拡散することによって輸送される運動量が少ないのは妥当な結果であるといえる。また、揺動力は平均値0の周りを変動する力であるため、平均すると運動量輸送に対

表 4.10: 動的特性のまとめ. D は拡散係数, η は粘性係数, Sc は Schmidt 数を表す.

N_c	Method	D [10^{-11} m ² /s]	η [10^{-3} Pa s]	Sc
10	MD	51.2	0.601	8.99×10^2
	DPD	3.23	2.24	5.91×10^4
	NMDPD	51.2	0.664	1.16×10^3
20	MD	26.8	0.852	2.42×10^3
	DPD	2.65	2.69	8.69×10^4
	NMDPD	27.5	0.941	3.06×10^3
50	MD	13.6	1.28	7.15×10^3
	DPD	1.87	3.07	1.30×10^5
	NMDPD	11.7	1.83	1.24×10^4
100	MD	7.77	1.65	1.61×10^4
	DPD	1.56	4.14	2.11×10^5
	NMDPD	8.45	2.29	2.17×10^4

する揺動力の寄与 (e, f) はほとんどない. 従って, 運動量輸送に支配的な因子は平均力による寄与 (b) 及び摩擦力による寄与 (c, d) である. $N_c = 10, 20$ の場合, NMDPD 系の方が DPD 系よりも平均力による寄与 (b) がかなり小さい. それに対して, $N_c = 50, 100$ の場合, DPD 系では非平衡相転移が起きているため, NMDPD 系の方が DPD 系よりも平均力による寄与 (b) が大きくなっている. また, 摩擦力による寄与 (c, d) に着目すると, いずれの N_c においても NMDPD 系の方が DPD 系よりも摩擦力による寄与が小さい. このように, NMDPD モデルでは DPD モデルよりも粒子間の摩擦が低減され, 運動量輸送が抑制されていることが分かる. また, いずれの N_c の DPD 及び NMDPD 系においても, 動径に垂直な方向の摩擦力の寄与 (d) の方が動径方向の摩擦力の寄与 (c) よりもかなり大きい. 本結果より, 従来の DPD 法 [32, 34] で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に大きな影響を及ぼすことが分かる. 最後に, NMDPD 系において, 平均力による寄与 (b) と動径及び動径に垂直な方向の摩擦力による寄与 (c + d) を比較すると, $N_c = 10, 20$ の場合は後者が前者に比べてかなり大きいものに対して, $N_c = 50, 100$

の場合は両者が同程度となっている。このことより、粗視化レベル (N_e) の比較的低い NMDPD 系においては摩擦力が運動量輸送に大きく寄与するのに対して、粗視化レベルが高くなると平均力と摩擦力が運動量輸送に同程度に寄与することが示唆される。

図 4.8: Poiseuille 流れの流速分布の比較 ($N_c = 20$) . (a) MD, (b) DPD, (c) NMDPD.

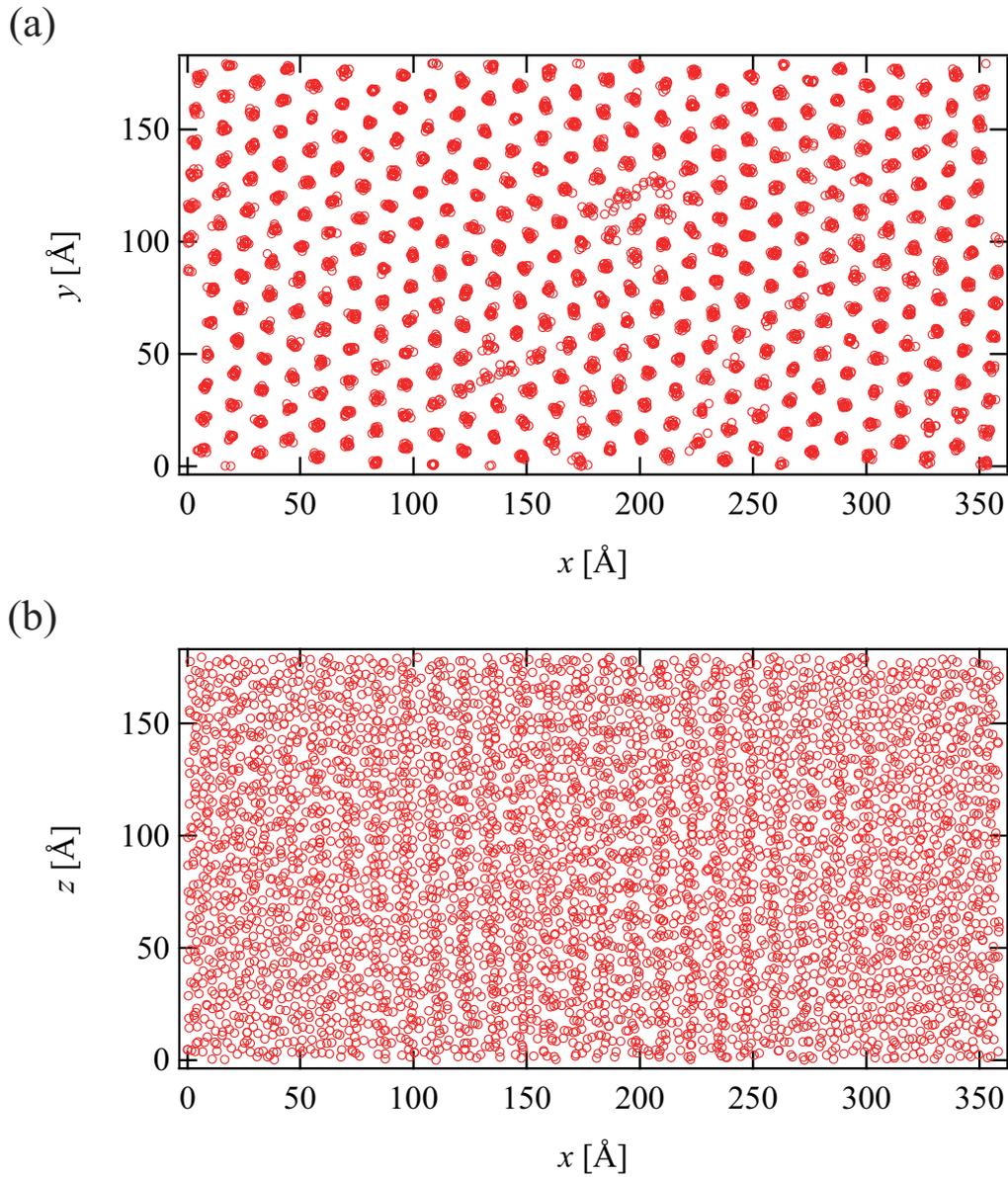


図 4.9: Poiseuille 流れによって誘起された DPD 系 ($N_c = 50$) における非平衡相転移. $x > 179$ Å にある粒子には $g_z = +7.40 \times 10^{11}$ m/s², $x < 179$ Å にある粒子には $g_z = -7.40 \times 10^{11}$ m/s² の加速度が作用している. (a) xy 面内, (b) xz 面内.

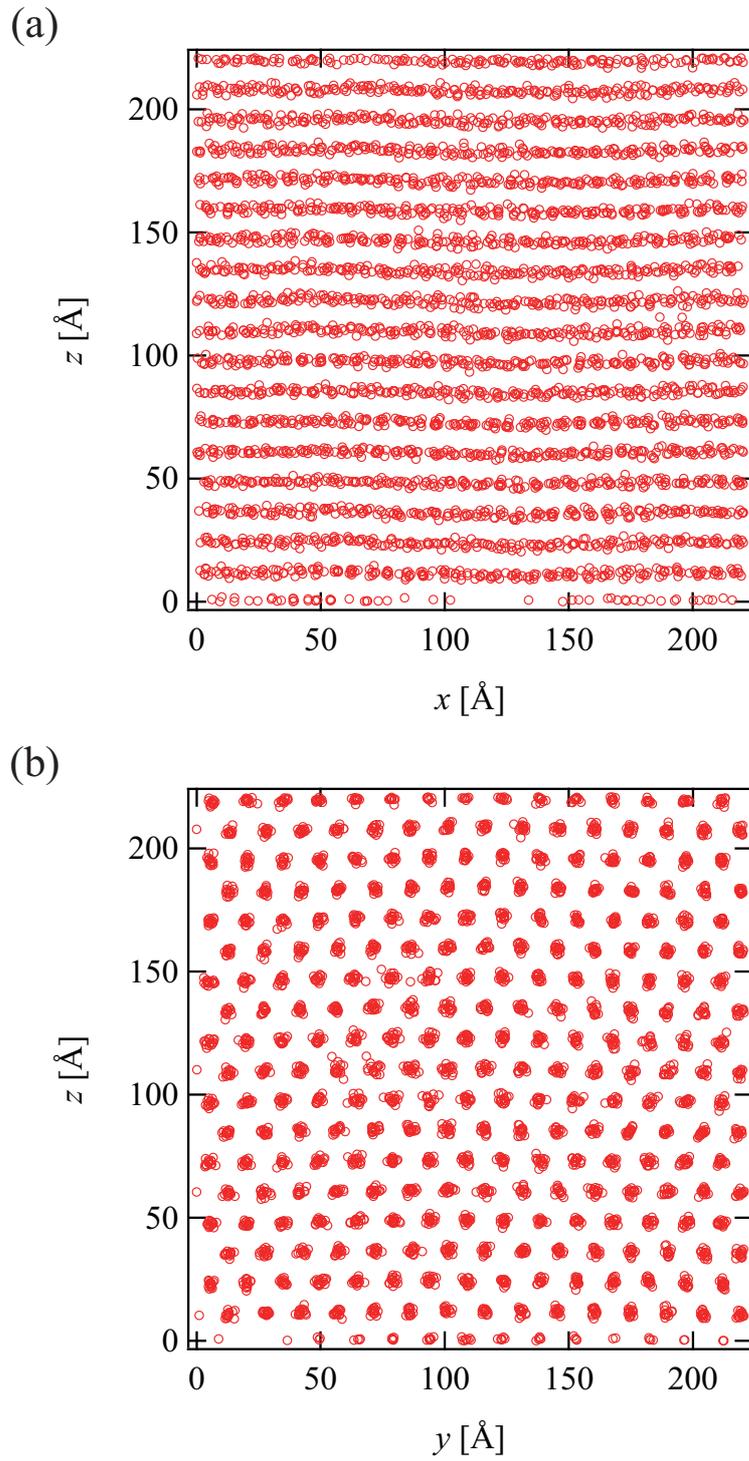


図 4.10: Couette 流れによって誘起された DPD 系 ($N_c = 50$) における非平衡相転移. (a) xz 面内, (b) yz 面内.

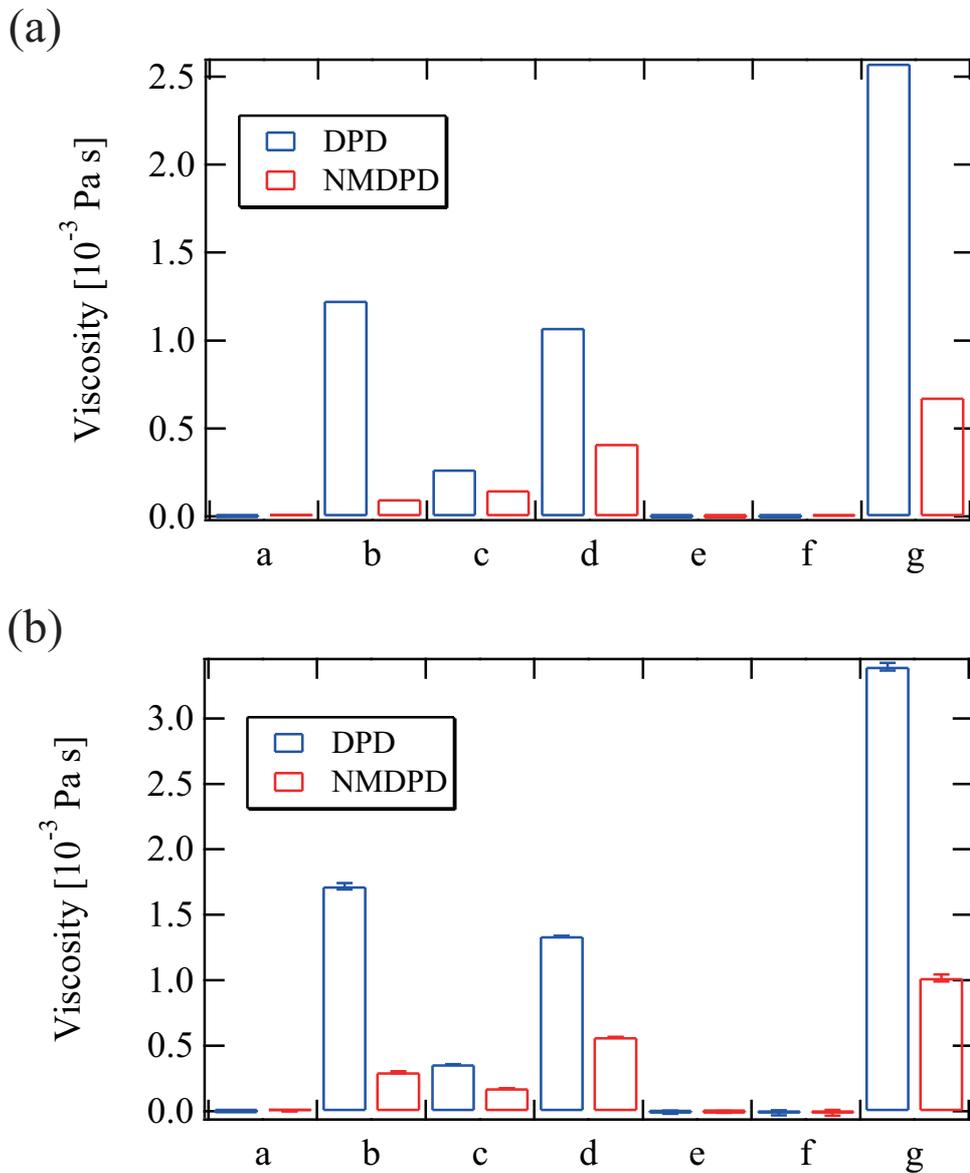


図 4.11: 粘性係数の内訳. a: 粒子拡散による寄与, b: 平均力による寄与, c: 動径方向の摩擦力の寄与, d: 動径に垂直な方向の摩擦力の寄与, e: 動径方向の揺動力の寄与, f: 動径に垂直な方向の揺動力の寄与, g: a-f を合計した値 (粘性係数). (a) $N_c = 10$, (b) $N_c = 20$.

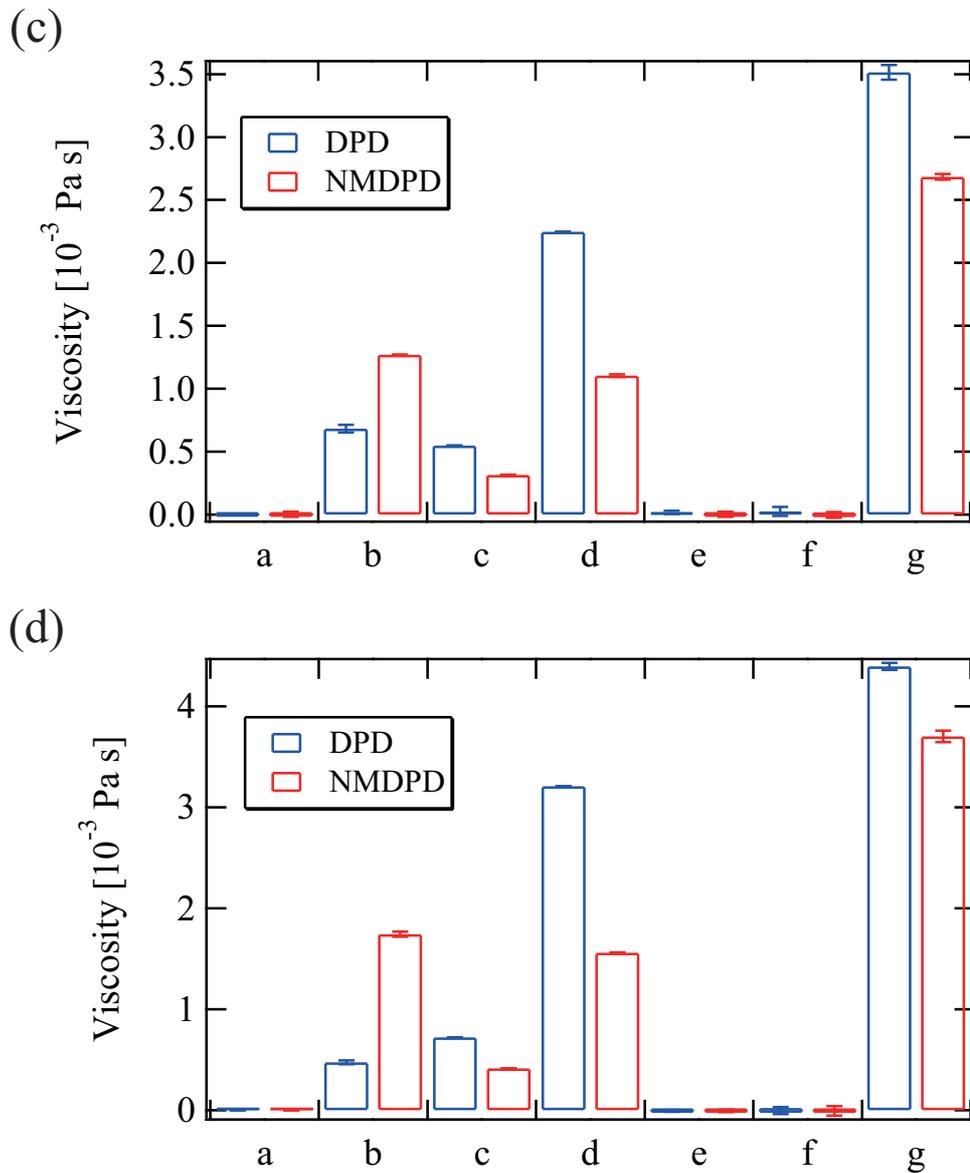


図 4.11: 粘性係数の内訳. a: 粒子拡散による寄与, b: 平均力による寄与, c: 動径方向の摩擦力の寄与, d: 動径に垂直な方向の摩擦力の寄与, e: 動径方向の揺動力の寄与, f: 動径に垂直な方向の揺動力の寄与, g: a-f を合計した値 (粘性係数). (c) $N_c = 50$, (d) $N_c = 100$.

表 4.11: 温度 T , 拡散係数 D , 粘性係数 η の比較. ^a 摩擦力・揺動力が動径方向及び動径に垂直な方向に作用, ^b 摩擦力・揺動力が動径方向のみに作用.

N_c	Method	T [K]	D [10^{-11} m ² /s]	η [10^{-3} Pa s]
20	MD	121	26.8	0.852
	DPD ^a	29	2.65	2.69
	DPD ^b	34	6.22	0.578
	NMDPD ^a	129	27.5	0.941
	NMDPD ^b	125	106	0.220
100	MD	121	7.77	1.65
	DPD ^a	38	1.56	4.14
	DPD ^b	41	3.91	0.752
	NMDPD ^a	127	8.45	2.29
	NMDPD ^b	123	19.9	0.493

なお, 上述した動径に垂直な方向の摩擦力の寄与に関連して, 参考までに, 摩擦力・揺動力を動径方向のみに作用させた場合の計算結果を表 4.11 に示す. DPD 及び NMDPD 計算において, 動径に垂直な方向の力を除くことで摩擦力が弱まった結果, 拡散係数が大きくなり, 粘性係数が小さくなることが分かる. DPD モデルでは元々, 拡散係数が小さく, 粘性係数が大きく見積もられていたため, 動径に垂直な方向の力を除外することで相対的には MD 計算の結果に近づいている. 一方で, NMDPD モデルでは, 動径に垂直な方向の力を除外すると, 拡散係数を過大評価, 粘性係数を過小評価してしまっている. 本結果からも, 動径に垂直な方向の摩擦力・揺動力を粗視化モデルに導入することが系のダイナミクスを再現する上で重要であることが示唆される.

第5章 結論

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を再現可能な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．

まず，微視的粒子群で構成されるクラスタの重心運動を規定する一般化 Langevin 方程式に基づき，粗視化粒子の運動の履歴性を考慮した non-Markovian dissipative particle dynamics (NMDPD) の運動方程式をミクロスコピックな観点から導出した．粗視化粒子に作用する平均力，摩擦力，揺動力は，分子動力学（Molecular Dynamics: MD）シミュレーション等のミクロな解析からボトムアップ方式で算出することが可能である．導出した NMDPD の運動方程式は，Markov 近似に基づいた DPD の運動方程式よりも汎用性が高いといえる．

次に，MD シミュレーションを用いて，Lennard-Jones (LJ) 粒子で構成されるクラスタ間に作用する力を抽出し，DPD 及び NMDPD における粗視化モデルを構築した．その結果，以下の知見を得た．

- クラスタ間に作用する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する．従って，粗視化シミュレーションにおいて，MD 計算に比べてより長いタイムステップ（ ≈ 100 fs）を用いることが可能である．
- 液体のような密度の高い系においては，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ことため，Markov 近似に基づいた DPD モデルは不适当であり，履歴性を考慮した NMDPD モデルを構築する必要がある．その際に考慮すべき履歴の時間は，揺動力の相関時間に等しい．
- MD 計算から得られた揺動力の時間相関に基づいて有限インパルス応答フィルタを設計することで，所望の相関及びスペクトルを有する揺動力を発生させる

ことが可能である。

次に、構築した DPD 及び NMDPD モデルを用いて平衡及び非平衡動力学計算を行い、静的・動的特性を MD 系のものと比較することで、粗視化モデルの妥当性を検証した。以下に得られた知見を示す。

- DPD 系では MD 系よりも温度がかなり低いのに対して、NMDPD 系と MD 系の温度はよい一致を示している。また、拡散係数に関しても同様の傾向が見られることから、NMDPD においてはゆらぎと散逸の効果が適切に扱われていることが示唆される。
- DPD 系では MD 系よりも粘性係数がかなり大きいのに対して、NMDPD 系と MD 系の粘性係数はよい一致を示している。また、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分かった。
- 物質拡散と運動量拡散の比を表す 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。
- 密度や動径分布関数等の静的特性は平均力に大きく依存するため、高密度な系においてそれらの再現性を高めるためには、相互作用の多体性をより強く反映した平均力のモデルを構築する必要がある。

本研究では、ダイナミクスを再現可能な粗視化モデルを恣意的なスケージング等の手順を踏むことなくボトムアップ方式で構築する手法を示した。本研究から得られた知見は、ゆらぎと散逸を考慮した粗視化シミュレーション法を開発する上でも有用であるといえる。

付録A 準希薄系における 粗視化モデルの評価

本研究では、主に液体等の高密度な系を対象としてNMDPDモデルを提案した。ここでは、NMDPD法が準希薄系にも適用可能であることを示す。

計算系を表A.1に示す。対象とするMD系は式(3.2)の拘束条件を課したLJ系であり、クラスタ内部の数密度 $3N_c/(4\pi R_g^3)$ が系の数密度 ($\approx 1.02 \times 10^{28} / \text{m}^3$) と一致するように拘束半径 R_g を設定する。MDシミュレーションのタイムステップは1 fs、温度は363 Kとし、平衡状態のMD計算はNVEアンサンブルで行う。平衡状態のMD系からクラスタ間に作用する力をサンプリングし、NMDPDモデルを構築する。また、4.2節と同様、粘性係数を評価するために系にPoiseuille流れを誘起するシミュレーションも行う ($g_z = 3.70 \times 10^{11} \text{ m/s}^2$)。その際、MD計算では粘性加熱を抑制するために、設定温度363 K、カップリング定数0.1 psのNosé-Hoover熱浴[110–112]を用いる。

図A.1に平衡状態のMD系における揺動力の相関及びクラスタ重心の速度相関を示す。密度が低くなることによって、速度相関の緩和時間が液体の場合に比べて長くなっていることが分かる(図3.8参照)。従って、タイムステップを適切に設定することで、Markov近似に基づいたDPD法も本計算系に適用可能であると考えられる。

NMDPD計算では、系の大きさはMD系のものと同一であり、 $\Delta t = 100 \text{ fs}$ 、 $N = 10$ とすることで1000 fsの履歴を考慮する。平衡状態における温度 T 、拡散係数 D 、粘

表 A.1: 計算系.

N_c	K	R_g [\AA]	Cell size [\AA^3]
20 (平衡状態)	1000	7.770	$125 \times 125 \times 125$
20 (Poiseuille 流)	4394	7.770	$326 \times 163 \times 163$

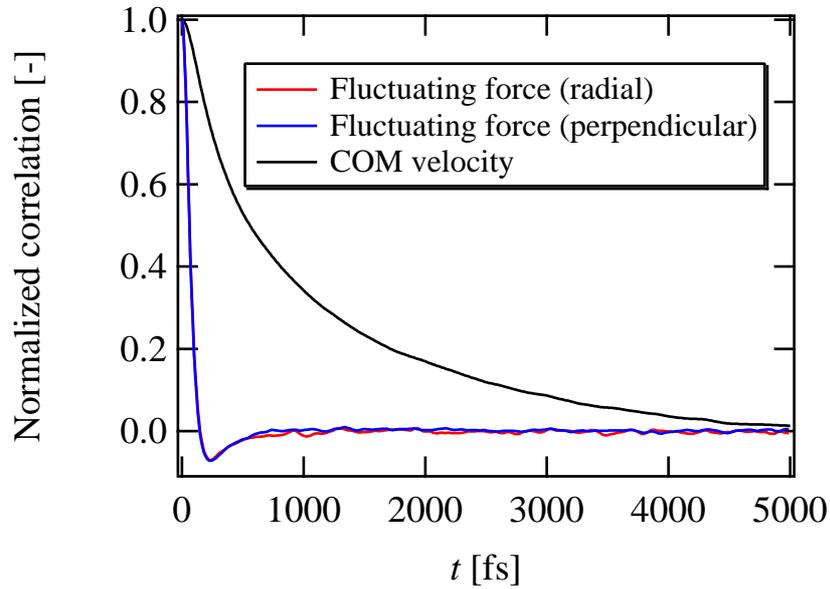


図 A.1: 揺動力の相関及びクラスタ重心の速度相関 ($N_c = 20, R_{\mu\nu} = 15 \text{ \AA}$)。揺動力は動径方向と動径に垂直な方向に分解され、各方向で揺動力の相関が計算される。各相関は $t = 0$ のときの値で規格化されている。

表 A.2: 温度 T , 拡散係数 D , 粘性係数 η , Schmidt 数 Sc の比較。

Method	T [K]	D [$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$]	η [$10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$]	Sc
MD	363	3.58	1.49	61.8
NMDPD	364	2.96	2.37	118

性係数 η , Schmidt 数 Sc を MD と NMDPD で比較した結果を表 A.2 に示す。MD 系と NMDPD 系で温度はほぼ同じであり、拡散係数や粘性係数に関してもよい一致を示している。また、低密度な系では、粗視化粒子間の多体相互作用の効果が高密度な系に比べて小さくなるため、図 A.2 で示すように、動径分布関数に関しても MD 系と NMDPD 系である程度一致している。以上より、NMDPD 法は高密度な系だけでなく、準希薄な系にも適用可能であるといえる。

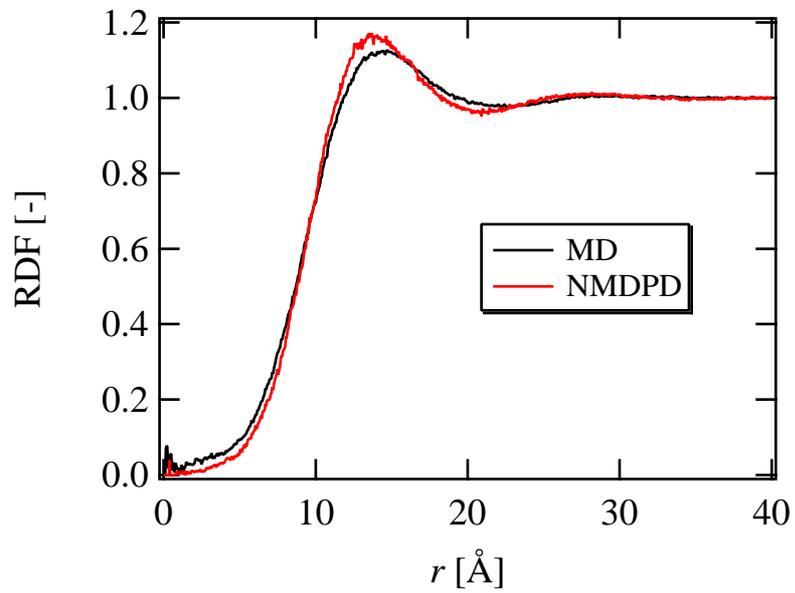


図 A.2: MD 及び NMDPD 系における動径分布関数 ($N_c = 20$)。MD の結果はクラスタ重心の動径分布関数である。

付録B 計算時間の比較

MD と NMDPD で同じ大きさの系を計算し、NMDPD モデルによって計算時間がどの程度短縮されるかを検証する。なお、NMDPD モデルは拘束条件 (3.2) が課された LJ 系 ($T = 121$ K) から構築されているが、計算時間を比較する MD 系は拘束条件のない通常の LJ 系とする。

計算系を表 B.1 に示す。MD 及び NMDPD シミュレーションにおいて、Verlet neighbor list [11, 120] が作成済の条件下で 1 ステップだけ系を時間発展させるのに要する CPU 時間を計測する。MD 計算では、カットオフ半径は $r_c = 17$ Å, Verlet neighbor list の半径は $r_l = 20$ Å とする。NMDPD 計算においては、 $N_c = 10$ の場合は $r_c = 19$ Å, $r_l = 22$ Å, $N_c = 100$ の場合は $r_c = 41$ Å, $r_l = 44$ Å とする。MD 計算はタイムステップ 1 fs の NVE アンサンブル下で行う。NMDPD 計算のタイムステップは $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 10, 100$ fs とし、 $N\Delta t_{\text{NMDPD}} = 1000$ fs とする。CPU は Intel Xeon X5690 3.47 GHz であり、シングルコアで CPU 時間を計測する。コンパイラは Intel Fortran Compiler Ver. 12.0.4.191, コンパイルオプションは -O3 とする。

$\Delta t_{\text{NMDPD}} = 10$ fs の場合に 1 NMDPD ステップを進めるのに要する CPU 時間を表 B.2 に示す。MD の結果は、1 MD ステップ (1 fs 分) だけ進めるのに要する CPU 時間を 10 倍したものである。NMDPD では MD に比べて、 $N_c = 10$ の場合は 20 倍程度、 $N_c = 100$ の場合は 270 倍程度 CPU 時間が短くなっていることが分かる。また、 $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 100$ fs の場合 (表 B.3), $N_c = 10$ では 700 倍程度、 $N_c = 100$ では 8000 倍程度 CPU 時間が短くなっている。なお、表 B.2, B.3 で NMDPD の結果を比較すると、 $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 100$ fs の場合の方が CPU 時間が短くなっている。これは、

表 B.1: 計算系.

N_c	K	Cell size [Å ³]
10	4394	$207 \times 104 \times 104$
100	4394	$446 \times 223 \times 223$

表 B.2: 1 NMDPD ステップの時間分 ($\Delta t_{\text{NMDPD}} = 10 \text{ fs}$) だけ進めるのに要する CPU 時間. MD の結果は, Verlet neighbor list [11,120] が作成済の条件下で 1 MD ステップだけ進めるのに要する CPU 時間を 10 倍したものである.

N_c	Method	Elapsed time [s]
10	MD	8.60
	NMDPD	0.373
100	MD	90.2
	NMDPD	0.338

表 B.3: 1 NMDPD ステップの時間分 ($\Delta t_{\text{NMDPD}} = 100 \text{ fs}$) だけ進めるのに要する CPU 時間. MD の結果は, Verlet neighbor list [11,120] が作成済の条件下で 1 MD ステップだけ進めるのに要する CPU 時間を 100 倍したものである.

N_c	Method	Elapsed time [s]
10	MD	86.0
	NMDPD	0.124
100	MD	902
	NMDPD	0.108

履歴に依存する摩擦力と揺動力の計算の際, $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 10 \text{ fs}$ ($N = 100$) の場合は $\Delta t_{\text{NMDPD}} = 100 \text{ fs}$ ($N = 10$) の場合に比べて畳み込み和の計算負荷が 10 倍になることに主に起因すると考えられる.

以上より, 粗視化レベルやタイムステップにもよるが, NMDPD は MD に比べて計算速度が $10 - 10^4$ 倍程度速い手法であるといえる.

付録C 非拘束Lennard-Jones系の粗視化モデリング

C.1 概要

本研究では、LJ系に対して式(3.2)の拘束条件を課すことでクラスタを定義し、クラスタ間に作用する力に基づいて粗視化モデルを構築する手法を提案した。本付録では、非拘束MD系から粗視化モデルを構築する方法を検討した結果を示す。C.2節ではMD計算による粗視化モデリング方法、C.3節では粗視化モデルの妥当性を検証した結果を示す。

C.2 分子動力学計算による粗視化モデリング

MD系における原子間相互作用は式(3.1)のLJ(12-6)ポテンシャルとし、パラメータは3.2.1項で示したものと同一とする。また、系内の N_t 個のLJ粒子は K 個のクラスタに分類され、各クラスタは N_c 個のLJ粒子で構成されるとする。クラスタ μ の半径 $R_{g,\mu}$ を以下のように定義する。

$$R_{g,\mu} \equiv \sqrt{\frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} (\mathbf{r}_i^\mu - \mathbf{R}_\mu)^2}. \quad (\text{C.1})$$

ここで、 \mathbf{r}_i^μ はクラスタ μ 内のLJ粒子 i の位置、 \mathbf{R}_μ はクラスタ μ の重心である(図C.1)。

クラスタの目標半径を R_g とし、クラスタ間でLJ粒子の所属を時々刻々交換していくことで各クラスタの半径を R_g 付近に保持する。ここで、時々刻々変化していくのはLJ粒子の所属先のみであり、元のLJ系には何ら人為的な操作を加えていないことに注意されたい。MD計算の各時刻において、ある2つのLJ粒子の所属をクラスタ μ, ν 間で交換したとき、

$$(R_{g,\mu}^{(\text{new})} - R_g)^2 + (R_{g,\nu}^{(\text{new})} - R_g)^2 < (R_{g,\mu}^{(\text{old})} - R_g)^2 + (R_{g,\nu}^{(\text{old})} - R_g)^2 \quad (\text{C.2})$$

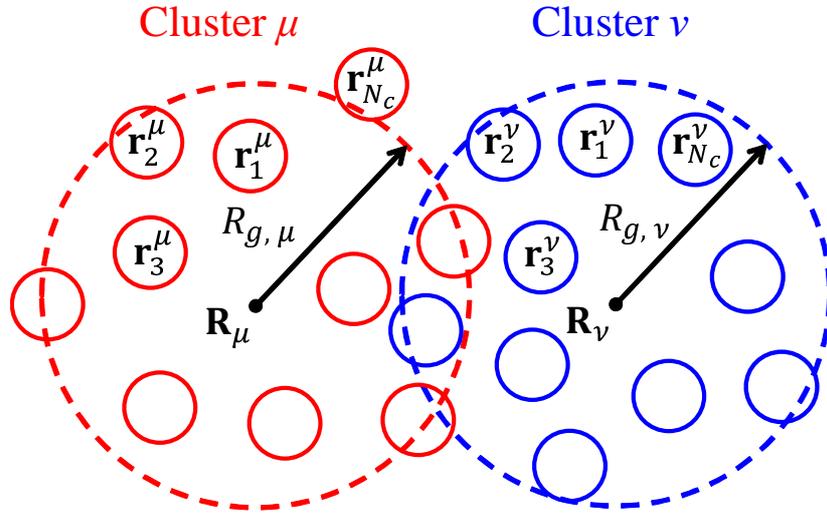


図 C.1: 非拘束 MD 系におけるクラスタリング. クラスタ間で LJ 粒子の所属を時々刻々交換していくことで各クラスタの半径を R_g 付近に保持する.

が成立すればその交換を採用し，不成立であれば不採用とする．ここで， $R_{g,\mu}^{(\text{old})}$, $R_{g,\mu}^{(\text{new})}$ はそれぞれ粒子の所属の交換前，交換後のクラスタ μ の半径である．このような粒子の所属の交換をクラスタ μ, ν に含まれるすべての粒子，そしてすべてのクラスタペアに関して実行し，系全体で収束解が得られるまで反復計算する．このような操作を MD 計算の各時刻で実行する．なお，クラスタ間に作用する力のサンプリング方法は第 3 章で述べた方法と同様である．

MD シミュレーションのタイムステップは 1 fs とし， NVE アンサンブルで計算を行う．時間積分には速度 Verlet 法 [11] を用いる．計算系の大きさは $78.9 \times 78.9 \times 78.9 \text{ \AA}^3$ とし， $N_c = 10$, $K = 1000$ とする．系の温度は 121 K とする．クラスタの目標半径は $R_g = 0, 4.895 \text{ \AA}$ とする．前者はクラスタ半径がなるべく小さくなるように設定された値であり，後者はクラスタ内部の数密度 $3N_c/(4\pi R_g^3)$ が系の数密度と一致するように設定された値である．ただし，実際に各時刻で定義されるクラスタの半径は， $R_g = 0$ とした場合は $3.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ， $R_g = 4.895 \text{ \AA}$ とした場合は $4.90 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 程度となる．

図 C.2 にクラスタ重心の動径分布関数を示す． $R_g = 0$ の場合は，各クラスタの構成 LJ 粒子が重心周りに密集しており，各クラスタが 1 個の粒子のようにふるまうため，重心の動径分布が構造化している．一方で， $R_g = 4.895 \text{ \AA}$ の場合は，構成粒

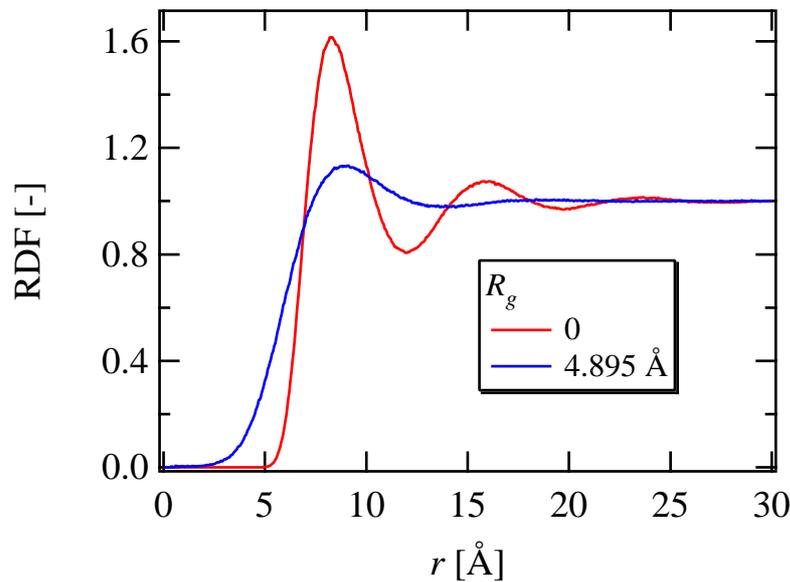


図 C.2: MD 系におけるクラスタ重心の動径分布関数.

子が重心周りからある程度広がっており、クラスタ同士の重なり合いが起こるため、構造化の小さな分布となっている。また、式 (3.30) により求めた平均力のポテンシャル (図 C.3) に関して、 $R_g = 0$ の場合は、クラスタ間距離 $R_{\mu\nu}$ が小さい範囲で斥力が急激に大きくなる。また、 $R_{\mu\nu} < 4.6 \text{ \AA}$ の範囲にはクラスタが近づけないため、平均力を抽出できない。 $R_g = 4.895 \text{ \AA}$ の場合は、クラスタ同士が重なり合うことにより $R_{\mu\nu} = 0$ 付近まで近づくことが可能であり、平均力が $R_{\mu\nu} = 0$ 付近でも緩やかな斥力となる。

図 C.4 に揺動力の相関及びクラスタ重心の速度相関を示す。ただし、揺動力及びクラスタ重心速度の不連続な変化を防ぐために、相関を計算する際は粒子の所属の交換はせず、 $t = 0$ においてクラスタを構成する LJ 粒子群をそのまま追跡する。従って、相関を計算する際はクラスタを構成する LJ 粒子群が時々刻々拡がっていくことに注意されたい。1000 fs の間のクラスタ半径の増加量は、 $R_g = 0$ で 0.2 \AA 、 $R_g = 4.895 \text{ \AA}$ で 0.17 \AA 程度である。いずれの R_g でも揺動力の相関の緩和時間は 600 fs 程度であり、その他の $R_{\mu\nu}$ でも緩和時間はほとんど変わらない。また、図 3.8(a) と図 C.4 を比較すると、拘束条件の有無は揺動力の相関に大きく影響しないことが分かる。本計算系では、いずれの R_g においても、揺動力の相関の時間スケールとクラスタ重心の速度相関の時間スケールが十分に分離できていないため、履歴性を考慮した NMDPD

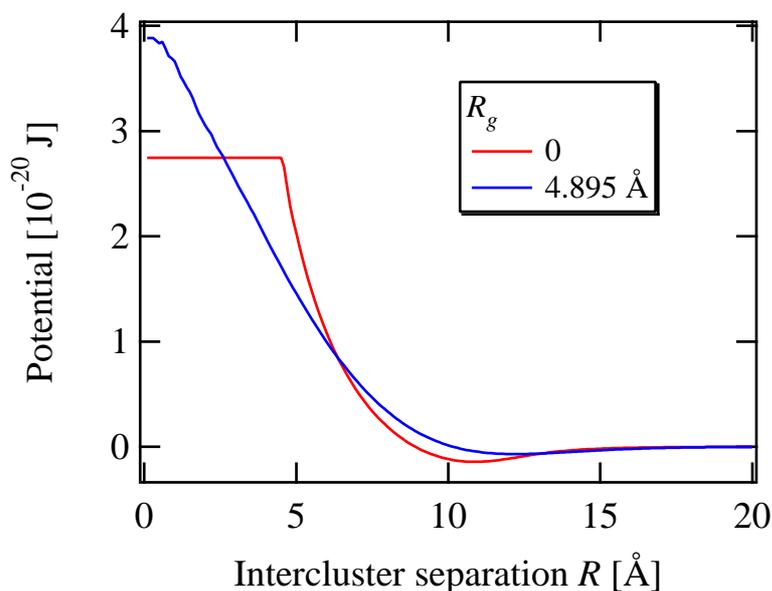


図 C.3: MD 系におけるクラスタ間ポテンシャル.

モデルを構築する. 揺動力の相関の再現方法や摩擦係数の算出方法は第 3 章で述べた通りである.

C.3 粗視化モデルの評価

C.2 節で述べた MD 計算によるサンプリング結果に基づき, $R_g = 0, 4.895 \text{ \AA}$ の 2 通りの場合で NMDPD シミュレーションを実行する. 平衡状態の計算では, 系の大きさは C.2 節で述べた MD 系のものと同一であり, $K = 1000$ である. また, 4.2 節と同様, 粘性係数を評価するために系に Poiseuille 流れを誘起するシミュレーションも行う. 非平衡計算では, 粒子に作用させる加速度は $g_z = 7.40 \times 10^{11} \text{ m/s}^2$, 系の大きさは $158 \times 78.9 \times 78.9 \text{ \AA}^3$, MD 系の LJ 粒子数は 20000, NMDPD 系の粒子数は $K = 2000$ とする. 非平衡 MD 計算では粘性加熱を抑制するために, 設定温度 121 K, カップリング定数 0.1 ps の Nosé-Hoover 熱浴 [110–112] を用いる. なお, いずれの NMDPD 計算でも $\Delta t = 10 \text{ fs}$, $N = 100$ とすることで 1000 fs の履歴を考慮する.

平衡状態における MD 及び NMDPD 系の温度を表 C.1 に示す. いずれの R_g においても NMDPD 系の温度は MD 系の温度とよい一致を示しており, 本モデリングによる温度の再現性は高いといえる.

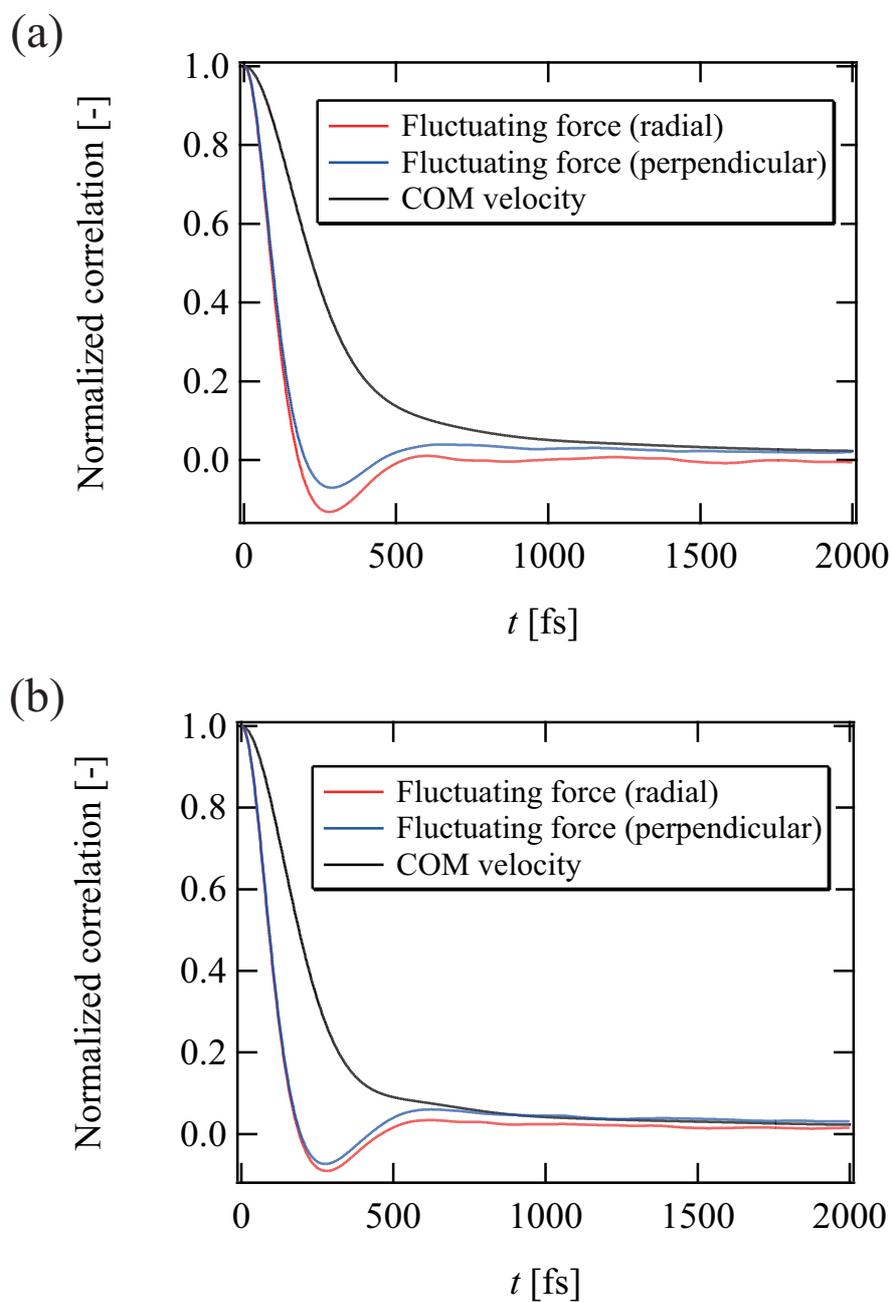


図 C.4: 揺動力の相関及びクラスタ重心の速度相関. 相関を計算する際は粒子の所属の交換はせず, $t = 0$ においてクラスタを構成する LJ 粒子群をそのまま追跡する. 揺動力は動径方向と動径に垂直な方向に分解され, 各方向で揺動力の相関が計算される. 各相関は $t = 0$ のときの値で規格化されている. (a) $R_g = 0, R_{\mu\nu} = 8 \text{ \AA}$, (b) $R_g = 4.895 \text{ \AA}, R_{\mu\nu} = 8 \text{ \AA}$.

表 C.1: 平衡状態における MD 及び NMDPD 系の温度.

Method	T [K]
MD	121
NMDPD ($R_g = 0$)	123
NMDPD ($R_g = 4.895 \text{ \AA}$)	126

図 C.5 に MD 及び NMDPD 系における動径分布関数を示す. なお, MD の結果は図 C.2 で示したクラスタ重心のものである. $R_g = 0$ の方が $R_g = 4.895 \text{ \AA}$ の場合に比べて, NMDPD による MD の結果の再現性が高い. $R_g = 0$ の場合, MD 系におけるクラスタの重なり合いがほぼないため, 平均力の多体性の効果が小さい. 従って, 式 (3.30) を用いて陽には多体性を考慮せずに平均力をモデリングしても, ある程度妥当な動径分布関数が得られると考えられる. それに対して, $R_g = 4.895 \text{ \AA}$ の場合, MD 系においてクラスタの重なり合いが起こるため, 多体効果がより顕在化すると考えられる. 従って, MD 系におけるクラスタリングにおいて R_g に任意性はあるが, 動径分布関数の再現性の観点では, $R_g = 0$ とした MD 系から平均力をモデリングすることが望ましいといえる.

図 C.6 に MD 及び NMDPD 系における平均二乗変位を示す. ただし, MD 系においてクラスタ重心の平均二乗変位を計算する際は, 重心位置の不連続な変化を防ぐために粒子の所属の交換はせず, $t = 0$ においてクラスタを構成する LJ 粒子群をそのまま追跡する. 10 ps の間のクラスタ半径の増加量は, $R_g = 0$ で 1.8 \AA , $R_g = 4.895 \text{ \AA}$ で 1.5 \AA 程度である. $R_g = 0$ の場合, NMDPD モデルは MD 系の平均二乗変位をある程度再現できており, 特に 0 – 5 ps の間では良好な一致を示している. それに対して, $R_g = 4.895 \text{ \AA}$ の場合, NMDPD 系では MD 系よりも平均二乗変位がかなり小さくなっている. ここで, MD 系におけるクラスタは時々刻々と拡がっていくのに対し, NMDPD 系では粗視化粒子の大きさの時間変化が陽には考慮されていないため, MD クラスタと NMDPD 粒子が必ずしも一対一に対応していないことに注意されたい. これは, そもそも粗視化粒子の実体とは何なのかという本質に関わる問題である. 従って, クラスタ重心の平均二乗変位を NMDPD モデルで再現することの意義及び必要性に関しては十分な考察が必要である. なお本結果から, 少なくともクラスタがまだそれほど拡がっていない短時間領域での平均二乗変位を再現する上では, $R_g = 0$ としたモデリングの方がよいといえる.

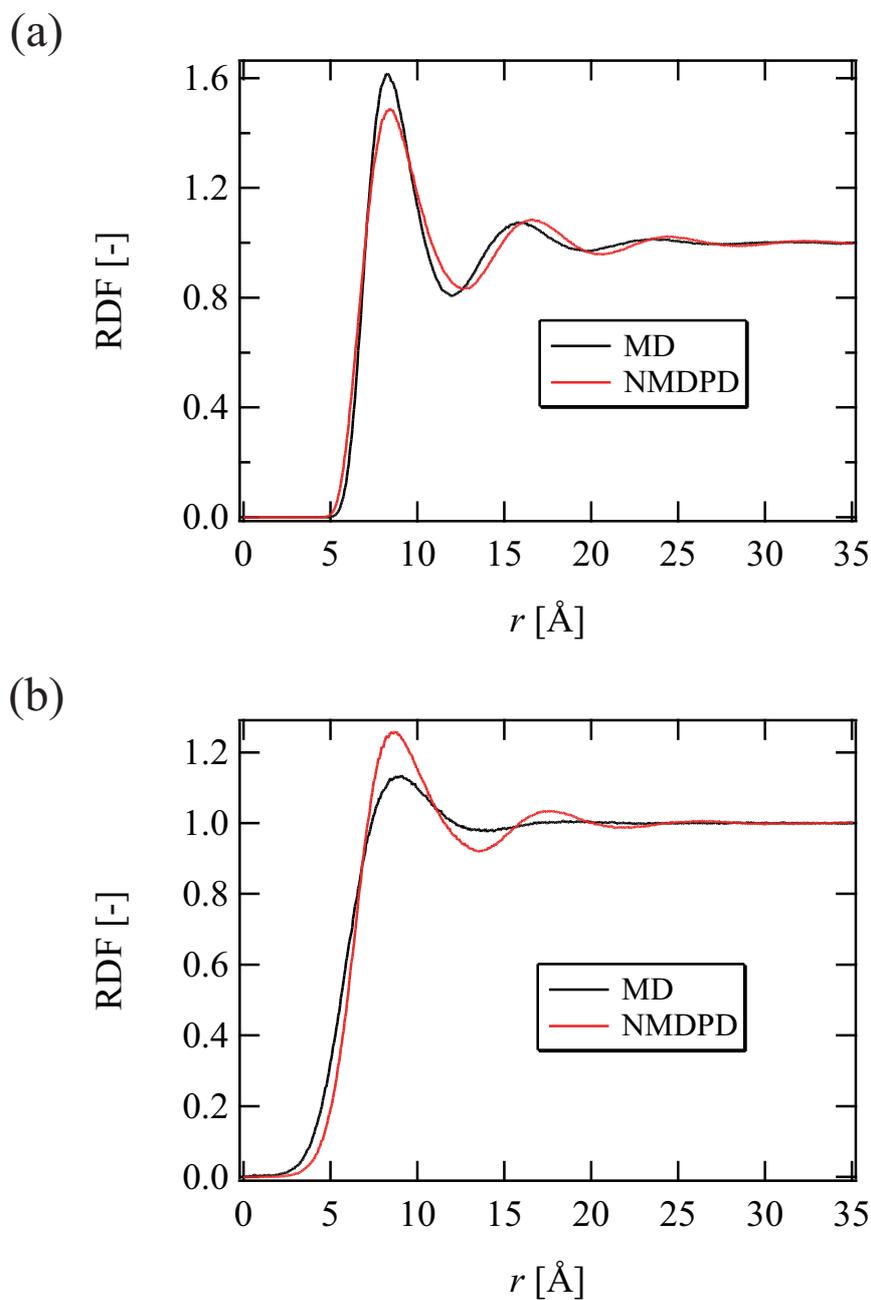


図 C.5: MD 及び NMDPD 系における動径分布関数. MD の結果は図 C.2 で示したクラスター重心のものである. (a) $R_g = 0$, (b) $R_g = 4.895 \text{ \AA}$.

表 C.2 に MD 及び NMDPD 系における粘性係数を示す. いずれの R_g においても NMDPD 系は MD 系よりも粘性係数が大きくなっており, 特に $R_g = 4.895 \text{ \AA}$ の場合は 10 倍以上大きな値となっている. NMDPD 粒子は 10 個の LJ 粒子を表している

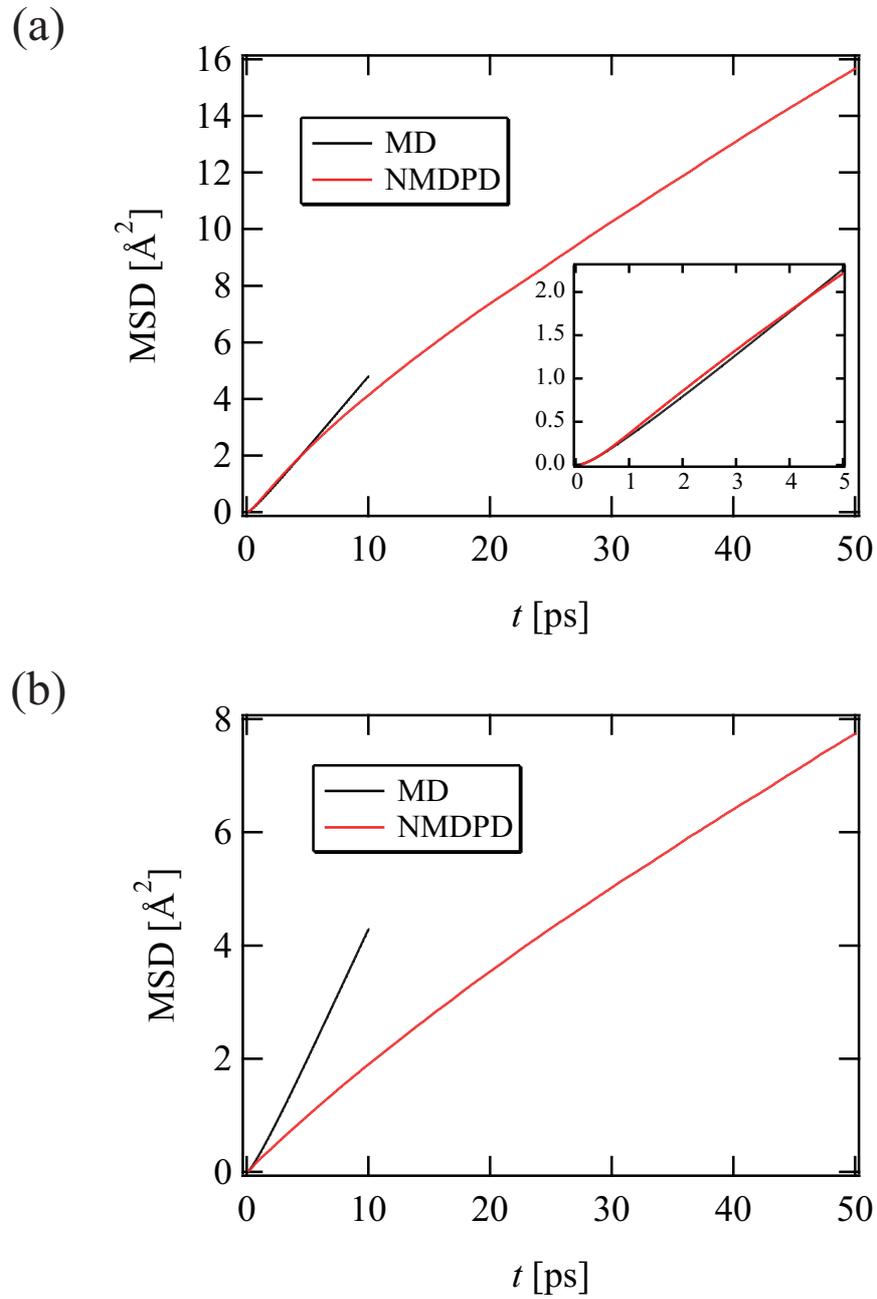


図 C.6: MD 及び NMDPD 系における平均二乗変位. MD 系においてクラスタ重心の平均二乗変位を計算する際は粒子の所属の交換はせず, $t = 0$ においてクラスタを構成する LJ 粒子群をそのまま追跡する. (a) $R_g = 0$. 挿入図は $0 - 5$ ps の範囲を拡大したもの. (b) $R_g = 4.895 \text{ \AA}$.

表 C.2: MD 及び NMDPD 系における粘性係数.

Method	η [10^{-4} Pa s]
MD	1.86
NMDPD ($R_g = 0$)	7.27
NMDPD ($R_g = 4.895 \text{ \AA}$)	20.9

るが、LJ 粒子の所属の変化が粗視化計算では陽には考慮されていないことが粘性係数の過大評価の一要因として挙げられる。即ち、NMDPD 系では 10 個の LJ 粒子が拡がることなく塊を形成している状況とみなせ、同一の外場 (g_z) に対する粘性抵抗が MD 系よりも大きくなってしまおうと考えられる。また、 $R_g = 4.895 \text{ \AA}$ の場合、NMDPD 系では 10 個の（拡がらない）LJ 粒子の塊が重なり合っている状況に近く、1 個の粗視化粒子が同一の LJ 粒子群を表現し続ける描像がより不適切であるため、外場に対する粘性抵抗が大幅に過大評価されてしまおうと考えられる。従って、本付録で提案した方法で MD 粒子群をクラスタリングする場合、粗視化計算においても MD 粒子の所属変化の効果を何らかの方法で組み込む必要があると考えられる。その場合、粗視化粒子の質量、位置、速度の定義やそれらの不連続な時間変化に対する解釈は決して自明ではない。現状ではそのような粗視化シミュレーション法の研究例はほとんど報告されておらず、今後の大きな課題である。

参考文献

- [1] J. V. Barth, G. Costantini, and K. Kern. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature*, Vol. 437, No. 7059, pp. 671–679, 2005.
- [2] H. Masuda and K. Fukuda. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*, Vol. 268, No. 5216, pp. 1466–1468, 1995.
- [3] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki. An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure. *Nature*, Vol. 416, No. 6878, pp. 304–307, 2002.
- [4] G. E. Karniadakis, A. Beskok, and N. Aluru. *Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulation*. Springer, New York, 2005.
- [5] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Fluid Mechanics, 2nd Edition*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1987.
- [6] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoriopoulos, A. Noy, and O. Bakajin. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, Vol. 312, No. 5776, pp. 1034–1037, 2006.
- [7] C. M. Megaridis, A. G. Yazicioglu, J. A. Libera, and Y. Gogotsi. Attoliter fluid experiments in individual closed-end carbon nanotubes: Liquid film and fluid interface dynamics. *Physics of Fluids*, Vol. 14, No. 2, pp. L5–L8, 2002.
- [8] H. Ye, N. Naguib, Y. Gogotsi, A. G. Yazicioglu, and C. M. Megaridis. Wall structure and surface chemistry of hydrothermal carbon nanofibres. *Nanotechnology*, Vol. 15, No. 1, pp. 232–236, 2004.

- [9] N. Naguib, H. Ye, Y. Gogotsi, A. G. Yazicioglu, C. M. Megaridis, and M. Yoshimura. Observation of water confined in nanometer channels of closed carbon nanotubes. *Nano Letters*, Vol. 4, No. 11, pp. 2237–2243, 2004.
- [10] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, and A. Mazza. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, Vol. 178, No. 1, pp. 103–117, 2008.
- [11] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [12] 上田顕. 分子シミュレーション. 裳華房, 2003.
- [13] 岡崎進, 吉井範行. コンピュータ・シミュレーションの基礎 (第2版). 化学同人, 2011.
- [14] G. Hummer, J. C. Rasaiah, and J. P. Noworyta. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, Vol. 414, No. 6860, pp. 188–190, 2001.
- [15] A. Kalra, S. Garde, and G. Hummer. Osmotic water transport through carbon nanotube membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 100, No. 18, pp. 10175–10180, 2003.
- [16] G. A. Bird. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [17] Y. Sone. *Molecular Gas Dynamics: Theory, Techniques, and Applications*. Birkhäuser, Boston, 2007.
- [18] S. Chen and G. D. Doolen. Lattice Boltzmann method for fluid flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Vol. 30, pp. 329–364, 1998.
- [19] S. Izvekov and G. A. Voth. A multiscale coarse-graining method for biomolecular systems. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 7, pp. 2469–2473, 2005.
- [20] S. Izvekov and G. A. Voth. Multiscale coarse graining of liquid-state systems. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 123, No. 13, p. 134105, 2005.

- [21] S. J. Marrink, A. H. de Vries, and A. E. Mark. Coarse grained model for semi-quantitative lipid simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 2, pp. 750–760, 2004.
- [22] S. J. Marrink, H. J. Risselada, S. Yefimov, D. P. Tieleman, and A. H. de Vries. The MARTINI force field: Coarse grained model for biomolecular simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 111, No. 27, pp. 7812–7824, 2007.
- [23] B. M. Forrest and U. W. Suter. Accelerated equilibration of polymer melts by time-coarse-graining. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 102, No. 18, pp. 7256–7266, 1995.
- [24] A. A. Louis, P. G. Bolhuis, J. P. Hansen, and E. J. Meijer. Can Polymer Coils Be Modeled as "Soft Colloids"? *Physical Review Letters*, Vol. 85, No. 12, pp. 2522–2525, 2000.
- [25] S. H. L. Klapp, D. J. Diestler, and M. Schoen. Why are effective potentials 'soft'? *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 16, No. 41, pp. 7331–7352, 2004.
- [26] 川崎恭治. 非平衡と相転移 -メソスケールの統計物理学-. 朝倉書店, 2000.
- [27] 戸田盛和, 斎藤信彦, 久保亮五, 橋爪夏樹. 統計物理学 (新装版 現代物理学の基礎 第5巻). 岩波書店, 2011.
- [28] P. K. Depa and J. K. Maranas. Speed up of dynamic observables in coarse-grained molecular-dynamics simulations of unentangled polymers. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 123, No. 9, p. 094901, 2005.
- [29] D. L. Ermak and J. A. McCammon. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 69, No. 4, pp. 1352–1360, 1978.
- [30] 神山新一, 佐藤明. 流体ミクロ・シミュレーション. 朝倉書店, 1997.
- [31] T. Geyer and U. Winter. An $O(N^2)$ approximation for hydrodynamic interactions in Brownian dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 130, No. 11, p. 114905, 2009.

- [32] P. J. Hoogerbrugge and J. M. V. A. Koelman. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhysics Letters*, Vol. 19, No. 3, pp. 155–160, 1992.
- [33] J. M. V. A. Koelman and P. J. Hoogerbrugge. Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear. *Europhysics Letters*, Vol. 21, No. 3, pp. 363–368, 1993.
- [34] P. Español and P. Warren. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *Europhysics Letters*, Vol. 30, No. 4, pp. 191–196, 1995.
- [35] P. Español. Hydrodynamics from dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, Vol. 52, No. 2, pp. 1734–1742, 1995.
- [36] C. A. Marsh, G. Backx, and M. H. Ernst. Static and dynamic properties of dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, Vol. 56, No. 2, pp. 1676–1691, 1997.
- [37] 佐藤明, 間島保. 散逸粒子動力学法における輸送係数の理論値とシミュレーション値との比較検討 (第1報, 散逸粒子の運動方程式と輸送係数の理論解との関係). 日本機械学会論文集 (B編), Vol. 70, No. 694, pp. 1473–1480, 2004.
- [38] 佐藤明, 間島保. 散逸粒子動力学法における輸送係数の理論値とシミュレーション値との比較検討 (第2報, 非平衡動力学シミュレーションによる計算). 日本機械学会論文集 (B編), Vol. 70, No. 695, pp. 1657–1664, 2004.
- [39] C. Gardiner. *Stochastic Methods: A Handbook for the Natural and Social Sciences*. Springer, Berlin, 2009.
- [40] R. D. Groot and P. B. Warren. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 107, No. 11, pp. 4423–4435, 1997.
- [41] R. D. Groot and K. L. Rabone. Mesoscopic simulation of cell membrane damage, morphology change and rupture by nonionic surfactants. *Biophysical Journal*, Vol. 81, No. 2, pp. 725–736, 2001.

- [42] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [43] A. Kumar, Y. Asako, E. Abu-Nada, M. Krafczyk, and M. Faghri. From dissipative particle dynamics scales to physical scales: a coarse-graining study for water flow in microchannel. *Microfluidics and Nanofluidics*, Vol. 7, No. 4, pp. 467–477, 2009.
- [44] P. V. Coveney and K. E. Novik. Computer simulations of domain growth and phase separation in two-dimensional binary immiscible fluids using dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, Vol. 54, No. 5, pp. 5134–5141, 1996.
- [45] S. I. Jury, P. Bladon, S. Krishna, and M. E. Cates. Tests of dynamical scaling in three-dimensional spinodal decomposition. *Physical Review E*, Vol. 59, No. 3, pp. R2535–R2538, 1999.
- [46] A. T. Clark, M. Lal, J. N. Ruddock, and P. B. Warren. Mesoscopic simulation of drops in gravitational and shear fields. *Langmuir*, Vol. 16, No. 15, pp. 6342–6350, 2000.
- [47] K. E. Novik and P. V. Coveney. Spinodal decomposition of off-critical quenches with a viscous phase using dissipative particle dynamics in two and three spatial dimensions. *Physical Review E*, Vol. 61, No. 1, pp. 435–448, 2000.
- [48] M. Laradji and M. J. A. Hore. Nanospheres in phase-separating multicomponent fluids: A three-dimensional dissipative particle dynamics simulation. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 121, No. 21, pp. 10641–10647, 2004.
- [49] E. S. Boek, P. V. Coveney, H. N. W. Lekkerkerker, and P. van der Schoot. Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, Vol. 55, No. 3, pp. 3124–3133, 1997.
- [50] M. Whittle and E. Dickinson. On simulating colloids by dissipative particle dynamics: Issues and complications. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 242, No. 1, pp. 106–109, 2001.
- [51] N. S. Martys. Study of a dissipative particle dynamics based approach for modeling suspensions. *Journal of Rheology*, Vol. 49, No. 2, pp. 401–424, 2005.

- [52] W. Pan, B. Caswell, and G. E. Karniadakis. Rheology, Microstructure and Migration in Brownian Colloidal Suspensions. *Langmuir*, Vol. 26, No. 1, pp. 133–142, 2010.
- [53] Y. Kong, C. W. Manke, W. G. Madden, and A. G. Schlijper. Effect of solvent quality on the conformation and relaxation of polymers via dissipative particle dynamics. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 107, No. 2, pp. 592–602, 1997.
- [54] P. Nikunen, I. Vattulainen, and M. Karttunen. Reptational dynamics in dissipative particle dynamics simulations of polymer melts. *Physical Review E*, Vol. 75, No. 3, p. 036713, 2007.
- [55] W. Jiang, J. Huang, Y. Wang, and M. Laradji. Hydrodynamic interaction in polymer solutions simulated with dissipative particle dynamics. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 126, No. 4, p. 044901, 2007.
- [56] S. Jury, P. Bladon, M. Cates, S. Krishna, M. Hagen, N. Ruddock, and P. Warren. Simulation of amphiphilic mesophases using dissipative particle dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 1, No. 9, pp. 2051–2056, 1999.
- [57] R. D. Groot. Mesoscopic simulation of polymer-surfactant aggregation. *Langmuir*, Vol. 16, No. 19, pp. 7493–7502, 2000.
- [58] R. D. Groot and T. J. Madden. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 108, No. 20, pp. 8713–8724, 1998.
- [59] R. D. Groot, T. J. Madden, and D. J. Tildesley. On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 110, No. 19, pp. 9739–9749, 1999.
- [60] M. Kranenburg, J. P. Nicolas, and B. Smit. Comparison of mesoscopic phospholipid-water models. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 6, No. 16, pp. 4142–4151, 2004.
- [61] T. Sugii, S. Takagi, and Y. Matsumoto. A meso-scale analysis of lipid bilayers with the dissipative particle dynamics method: Thermally fluctuating interfaces.

- International Journal for Numerical Methods in Fluids*, Vol. 54, No. 6-8, pp. 831–840, 2007.
- [62] S. Yamamoto, Y. Maruyama, and S. Hyodo. Dissipative particle dynamics study of spontaneous vesicle formation of amphiphilic molecules. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 116, No. 13, pp. 5842–5849, 2002.
- [63] J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Dover Publications, New York, 2003.
- [64] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids, 3rd Edition*. Academic Press, Massachusetts, 2006.
- [65] A. Tiwari and J. Abraham. Dissipative-particle-dynamics model for two-phase flows. *Physical Review E*, Vol. 74, No. 5, p. 056701, 2006.
- [66] A. Tiwari, H. Reddy, S. Mukhopadhyay, and J. Abraham. Simulations of liquid nanocylinder breakup with dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, Vol. 78, No. 1, p. 016305, 2008.
- [67] M. Liu, P. Meakin, and H. Huang. Dissipative particle dynamics with attractive and repulsive particle-particle interactions. *Physics of Fluids*, Vol. 18, No. 1, p. 017101, 2006.
- [68] M. Liu, P. Meakin, and H. Huang. Dissipative particle dynamics simulation of multiphase fluid flow in microchannels and microchannel networks. *Physics of Fluids*, Vol. 19, No. 3, p. 033302, 2007.
- [69] S. Y. Trofimov, E. L. F. Nies, and M. A. J. Michels. Thermodynamic consistency in dissipative particle dynamics simulations of strongly nonideal liquids and liquid mixtures. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 117, No. 20, pp. 9383–9394, 2002.
- [70] I. Pagonabarraga and D. Frenkel. Dissipative particle dynamics for interacting systems. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, No. 11, pp. 5015–5026, 2001.
- [71] P. B. Warren. Vapor-liquid coexistence in many-body dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, Vol. 68, No. 6, p. 066702, 2003.

- [72] M. Arienti, W. Pan, X. Li, and G. Karniadakis. Many-body dissipative particle dynamics simulation of liquid/vapor and liquid/solid interactions. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 134, No. 20, p. 204114, 2011.
- [73] C. Cupelli, B. Henrich, T. Glatzel, R. Zengerle, M. Moseler, and M. Santer. Dynamic capillary wetting studied with dissipative particle dynamics. *New Journal of Physics*, Vol. 10, p. 043009, 2008.
- [74] C. Chen, C. Gao, L. Zhuang, X. Li, P. Wu, J. Dong, and J. Lu. A many-body dissipative particle dynamics study of spontaneous capillary imbibition and drainage. *Langmuir*, Vol. 26, No. 12, pp. 9533–9538, 2010.
- [75] 杉井泰介, 石井英二. 多体散逸粒子動力学法による溝を有する流路内のメゾスケール流動解析. 日本機械学会論文集 (B 編), Vol. 77, No. 781, pp. 1779–1790, 2011.
- [76] A. Ghoufi and P. Malfreyt. Calculation of the surface tension from multibody dissipative particle dynamics and Monte Carlo methods. *Physical Review E*, Vol. 82, No. 1, p. 016706, 2010.
- [77] A. Ghoufi and P. Malfreyt. Mesoscale modeling of the water liquid-vapor interface: A surface tension calculation. *Physical Review E*, Vol. 83, No. 5, p. 051601, 2011.
- [78] J. R. Lu, Z. X. Li, R. K. Thomas, E. J. Staples, I. Tucker, and J. Penfold. Neutron Reflection from a Layer of Monododecyl Hexaethylene Glycol Adsorbed at the Air-Liquid Interface: The Configuration of the Ethylene Glycol Chain. *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97, No. 30, pp. 8012–8020, 1993.
- [79] J. R. Partington, R. F. Hudson, and K. W. Bagnall. Self-diffusion of Aliphatic Alcohols. *Nature*, Vol. 169, No. 4301, pp. 583–584, 1952.
- [80] X. J. Fan, N. Phan-Thien, S. Chen, X. H. Wu, and T. Y. Ng. Simulating flow of DNA suspension using dissipative particle dynamics. *Physics of Fluids*, Vol. 18, No. 6, p. 063102, 2006.
- [81] E. G. Flekkøy and P. V. Coveney. From molecular dynamics to dissipative particle dynamics. *Physical Review Letters*, Vol. 83, No. 9, pp. 1775–1778, 1999.

- [82] E. G. Flekkøy, P. V. Coveney, and G. De Fabritiis. Foundations of dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, Vol. 62, No. 2, pp. 2140–2157, 2000.
- [83] A. Eriksson, M. N. Jacobi, J. Nyström, and K. Tunstrøm. Using force covariance to derive effective stochastic interactions in dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, Vol. 77, No. 1, p. 016707, 2008.
- [84] A. Eriksson, M. N. Jacobi, J. Nyström, and K. Tunstrøm. On the microscopic foundation of dissipative particle dynamics. *EPL*, Vol. 86, No. 4, p. 44001, 2009.
- [85] C. Hijón, P. Español, E. Vanden-Eijnden, and R. Delgado-Buscalioni. Mori-Zwanzig formalism as a practical computational tool. *Faraday Discussions*, Vol. 144, pp. 301–322, 2010.
- [86] T. Kinjo and S. Hyodo. Equation of motion for coarse-grained simulation based on microscopic description. *Physical Review E*, Vol. 75, No. 5, p. 051109, 2007.
- [87] H. Lei, B. Caswell, and G. E. Karniadakis. Direct construction of mesoscopic models from microscopic simulations. *Physical Review E*, Vol. 81, No. 2, p. 026704, 2010.
- [88] H. Mori. Transport, Collective Motion, and Brownian Motion. *Progress of Theoretical Physics*, Vol. 33, No. 3, pp. 423–455, 1965.
- [89] R. Zwanzig. Ensemble method in the theory of irreversibility. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 33, No. 5, pp. 1338–1341, 1960.
- [90] S. Nordholm and R. Zwanzig. A Systematic Derivation of Exact Generalized Brownian Motion Theory. *Journal of Statistical Physics*, Vol. 13, No. 4, pp. 347–371, 1975.
- [91] Y. Yoshimoto, I. Kinefuchi, T. Mima, A. Fukushima, T. Tokumasu, and S. Takagi. Bottom-up construction of interaction models of non-Markovian dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, Vol. 88, No. 4, p. 043305, 2013.
- [92] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

- [93] C. Junghans, M. Praprotnik, and K. Kremer. Transport properties controlled by a thermostat: An extended dissipative particle dynamics thermostat. *Soft Matter*, Vol. 4, No. 1, pp. 156–161, 2008.
- [94] T. Kinjo and S. Hyodo. Linkage between atomistic and mesoscale coarse-grained simulation. *Molecular Simulation*, Vol. 33, No. 4, pp. 417–420, 2007.
- [95] H. C. Andersen. Rattle: A "Velocity" Version of the Shake Algorithm for Molecular Dynamics Calculations. *Journal of Computational Physics*, Vol. 52, No. 1, pp. 24–34, 1983.
- [96] A. V. Oppenheim and R. W. Schaffer. *Discrete-Time Signal Processing*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 2009.
- [97] I. Pagonabarraga, M. H. J. Hagen, and D. Frenkel. Self-consistent dissipative particle dynamics algorithm. *Europhysics Letters*, Vol. 42, No. 4, pp. 377–382, 1998.
- [98] J. B. Gibson and K. Chen. The equilibrium of a velocity-Verlet type algorithm for DPD with finite time steps. *International Journal of Modern Physics C*, Vol. 10, No. 1, pp. 241–261, 1999.
- [99] G. Besold, I. Vattulainen, M. Karttunen, and J. M. Polson. Towards better integrators for dissipative particle dynamics simulations. *Physical Review E*, Vol. 62, No. 6, pp. R7611–R7614, 2000.
- [100] W. K. den Otter and J. H. R. Clarke. A new algorithm for dissipative particle dynamics. *Europhysics Letters*, Vol. 53, No. 4, pp. 426–431, 2001.
- [101] I. Vattulainen, M. Karttunen, G. Besold, and J. M. Polson. Integration schemes for dissipative particle dynamics simulations: From softly interacting systems towards hybrid models. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 116, No. 10, pp. 3967–3979, 2002.
- [102] T. Shardlow. Splitting for dissipative particle dynamics. *SIAM Journal on Scientific Computing*, Vol. 24, No. 4, pp. 1267–1282, 2003.

- [103] P. Nikunen, M. Karttunen, and I. Vattulainen. How would you integrate the equations of motion in dissipative particle dynamics simulations? *Computer Physics Communications*, Vol. 153, No. 3, pp. 407–423, 2003.
- [104] D. Reith, M. Putz, and F. Müller-Plathe. Deriving effective mesoscale potentials from atomistic simulations. *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 24, No. 13, pp. 1624–1636, 2003.
- [105] G. Milano and F. Müller-Plathe. Mapping atomistic simulations to mesoscopic models: A systematic coarse-graining procedure for vinyl polymer chains. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 39, pp. 18609–18619, 2005.
- [106] A. P. Lyubartsev and A. Laaksonen. Calculation of effective interaction potentials from radial distribution functions: A reverse Monte Carlo approach. *Physical Review E*, Vol. 52, No. 4, pp. 3730–3737, 1995.
- [107] A. Lyubartsev, A. Mirzoev, L. Chen, and A. Laaksonen. Systematic coarse-graining of molecular models by the Newton inversion method. *Faraday Discussions*, Vol. 144, pp. 43–56, 2010.
- [108] L. H. Gao and W. H. Fang. Semi-bottom-up coarse graining of water based on microscopic simulations. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 135, No. 18, p. 184101, 2011.
- [109] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Statistical Physics, Third Edition*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1984.
- [110] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, Vol. 31, No. 3, pp. 1695–1697, 1985.
- [111] S. Nosé. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, No. 103, pp. 1–46, 1991.
- [112] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 97, No. 3, pp. 1990–2001, 1992.

- [113] J. G. Harris. Liquid-Vapor Interfaces of Alkane Oligomers. Structure and Thermodynamics from Molecular Dynamics Simulations of Chemically Realistic Models. *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, No. 12, pp. 5077–5086, 1992.
- [114] J. Alejandre, D. J. Tildesley, and G. A. Chapela. Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 102, No. 11, pp. 4574–4583, 1995.
- [115] E. M. Blokhuis, D. Bedeaux, C. D. Holcomb, and J. A. Zollweg. Tail corrections to the surface tension of a Lennard-Jones liquid-vapour interface. *Molecular Physics*, Vol. 85, No. 3, pp. 665–669, 1995.
- [116] J. A. Backer, C. P. Lowe, H. C. J. Hoefsloot, and P. D. Iedema. Poiseuille flow to measure the viscosity of particle model fluids. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 122, No. 15, p. 154503, 2005.
- [117] A. W. Lees and S. F. Edwards. The computer study of transport processes under extreme conditions. *Journal of Physics C*, Vol. 5, No. 15, pp. 1921–1929, 1972.
- [118] D. J. Evans and G. Morriss. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- [119] J. J. Erpenbeck. Shear Viscosity of the Hard-Sphere Fluid via Nonequilibrium Molecular Dynamics. *Physical Review Letters*, Vol. 52, No. 15, pp. 1333–1335, 1984.
- [120] L. Verlet. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, Vol. 159, No. 1, pp. 98–103, 1967.

謝辞

本論文は、吉本勇太が東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻博士課程在籍中に行った研究について、博士論文としてまとめたものです。ここに、末筆ながら本研究を遂行するにあたり、お世話になった皆様方にお礼を述べさせていただきます。

本研究科機械工学専攻の高木周教授には、私の指導教員を引き受けていただき、研究を進めていく過程で様々なご助言をいただきました。視野狭窄を起こしてしまいがちな私に対して、高木教授は常に新鮮な観点を提供してくださいました。また、研究に対する妥協のない厳しい姿勢には深く感銘を受けました。6年間という長きに渡ってご指導をいただき、誠にありがとうございました。

本研究科機械工学専攻の松本洋一郎教授には、研究を進めていく上で申し分のない環境を提供していただきました。学部の研究室配属時に松本・高木研究室を選択して本当によかったと痛感しております。6年間、誠にありがとうございました。

本研究科機械工学専攻の丸山茂夫教授、大宮司啓文教授、本研究科物理工学専攻の伊藤伸泰准教授、本研究科機械工学専攻の塩見淳一郎准教授には、学位論文の審査委員を引き受けていただき、本論文を完成させる上で多くの的確なご助言をいただきました。私の研究の動機や当該分野での位置づけを見つめ直す上で大変有益なご助言をいただき、深く感謝いたします。

本研究科バイオエンジニアリング専攻の東隆特任准教授には、学生指導の何たるかを学ばせていただきました。常に理知的に、そして親身になって学生を指導する姿に大変感銘を受け、私も見習っていきたいと考えております。本研究科機械工学専攻の杵淵郁也講師には、学部4年時から現在に至るまで、大変お世話になりました。研究に行き詰ると気落ちしてしまいがちな私を叱咤激励し、常に親身になって指導していただきました。杵淵講師の的確なご指導がなければ、本論文を完成させることは不可能でした。6年間、誠にありがとうございました。

松本・高木研究室の特任研究員の佐々木明氏には、公私にわたってお世話になりました。毎年ご自宅を訪問させていただき、大変楽しい時間を過ごさせていただいたことを深く感謝いたします。博士研究員の島本憲夫博士には、私の研究内容に大

変興味を持っていただき、貴重なご助言を多くいただきました。研究内容で共通する部分が多々あり、島本博士の学位論文をしばしば参考にさせていただきました。博士研究員の清水和弥博士には、斬新な研究内容に関して非常に興味深く拝聴させていただきました。また、学部及び修士課程在籍時には、清水博士が作成してくださった衝撃波管の数値解析コードを使用させていただきました。博士研究員の美馬俊喜博士には、分子シミュレーションに関する様々なご助言をいただきました。また、折に触れてケーキ屋に連れて行っていただき、よい気分転換をさせていただきました。博士研究員の山村直人博士には、私にとってなじみの薄い生体力学に関する研究について、非常に興味深く拝聴させていただきました。また、理化学研究所に荷物回収のために伺った際は、夜遅くまで荷物整理に付き合ってくださいました。博士研究員の Yiwei Zhang 博士には、難しい研究に果敢に挑戦していく前向きな姿勢を学ばせていただきました。博士研究員の金川哲也博士には、年齢が近いこともあり、コーヒブレイクや飲み会の場で気さくに接していただきました。来年度から筑波大学に赴任されるとのこと、今後のさらなるご活躍を期待しております。

本研究室秘書の五十川順子氏、田渕裕子氏には、研究生生活を円滑かつ快適に送れるように取り計らっていただきました。深くお礼申し上げます。

本研究室修士課程学生の Bourjade Jean-Baptiste 氏、井上和仁氏、大須賀顕一氏、竹原健治氏、中村弘文氏、廣瀬巧大氏、松木航介氏、Khateeb Noor Ul Huda 氏、小川将平氏、小栗吉晴氏、杉山隆介氏、程田将平氏、増田礼氏、Mingzhen Zhang 氏、本研究室学部生の井本遥氏、尾崎太一氏、木田暁氏、小坪祐介氏、沢田恭平氏、清水悠輝氏、関口慶人氏には、常日頃からお世話になり、楽しい研究室生活を送ることができました。特に大須賀氏、小坪氏には、同じ分子班のメンバーとして仲良くしていただきました。大須賀氏には衝撃波管の研究を引き継いでいただき、1年間できちんとした成果を出していただきました。本当にありがとうございました。

東洋大学総合情報学部総合情報学科の田村善昭教授には、研究会において貴重なご助言を多くいただきました。東北大学流体科学研究所の徳増崇准教授には、頻繁に研究室に訪問させていただき、大変有意義な議論をさせていただきました。理化学研究所の杉山和靖博士には、研究のプロフェッショナルとしての在り方を学ばせていただきました。産業技術総合研究所の葭仲潔博士には、バランスのとれた研究者としてのお手本を示していただきました。研究を心から楽しんでいる姿に大変感銘を受けました。上智大学理工学部機能創造理工学科の一柳満久助教には、研究室にいらした際に気さくに声をかけていただきました。また、研究から食に関する

ことまで、様々なことを教えていただきました。旭硝子の大山峻幸博士には、研究と私生活の両立の仕方を学ばせていただきました。また、私が博士課程進学を決意した際は、生活面等について有意義なご助言をいただきました。日立製作所の三好信哉博士には、学部4年生時から大変お世話になりました。分子班の先輩として研究の相談に乗っていただくだけではなく、フットサル等にも誘っていただき、公私共に大変仲良くしていただきました。ここに深く感謝いたします。

経済産業省の牛嶋裕之氏、JFE スチールの馬場渉氏、三菱重工業の藤澤史典氏、ソニーの御手洗茂氏、ゴールドマン・サックスの劉屹然氏、東海旅客鉄道の青柳良佑氏、伊達正修氏、日本 IBM の中塚淳氏、西日本旅客鉄道の加治大伸氏、国際石油開発帝石の鳴見竜太氏には、皆様の在学時にとても仲良くしていただきました。社会人として活躍されている皆様に負けないように、私も日々の研究に取り組んで参りました。

ここでは、全てのお名前を挙げることはできませんでしたが、他にも多くの方々のご指導、ご助言をいただき、本論文を完成させることができました。ここにお世話になった全ての方々に深く感謝の意を表します。

なお本研究は、東京大学グローバル COE プログラム機械システム・イノベーション国際拠点及び日本学術振興会特別研究員研究奨励費 (24-3454) の支援を受けて行われました。ここに記して感謝の意を表します。

最後に、博士課程での生活を温かく支えてくれた父、母、祖母、妹に深く感謝いたします。

2014年2月

吉本 勇太