

熱流体工学における分子動力学法(第3回)

Molecular Dynamics Method for Thermofluid Engineering

徳増 崇*, 小原 拓*
*東北大学流体科学研究所

Takashi Tokumasu* and Taku Ohara*
*Institute of Fluid Science, Tohoku University

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

1 序論

近年のコンピュータの発達に伴って、熱流体工学の分野では分子動力学法を用いた大規模数値計算が注目されてきている^{[1][2]}。本解説では分子動力学法の一般的な数値計算法と最近の熱流体工学分野における適用例について述べる。第1部, 第2部を通して基本的な分子動力学法(全エネルギー一定のシミュレーション)の手順を解説した。しかし実際には温度や圧力が一定の系でのシミュレーションのほうが便利である場合や、また輸送物性などの計算では熱や運動量のFluxのある系のシミュレーションを行いたい場合もある。よってこの第3部では系の温度や圧力を制御しながら計算する方法や、系に仮想的な外力を与えて物理量の流束を発生させ、この計算系から熱物性を求める方法について解説を行う。また系の平衡状態の分子挙動から応答関数により各輸送物性を求める方法についても解説を行う。

2 温度一定の分子動力学法

温度 T の熱平衡状態を実現する系の定式化は Nose によって行われた。ここではその概略を示す。詳しくは文献[3,4]を参照されたい。 N 個の粒子(質量 m) からなる系(現実系)のハミルトニアンは分子 i の位置を \mathbf{r}_i (系全体の分子配置を \mathbf{r})、運動量を \mathbf{p}_i 、分子間ポテンシャルを ϕ として

$$H_o = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \phi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

と表せる。これに対し温度の T の熱浴と相互作用のある仮想的な系のハミルトニアンを

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2ms^2} + \phi(\mathbf{r}') + \frac{P_s}{2Q} + 3Nk_B T \log s \quad (2)$$

と定義する。ここで s は系に作用する外力の自由度を表しており、 P_s はその正準共役運動量、 Q はその仮想的な質量を表している。また k_B はボルツマン定数である。現実系の変数 $(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ (t : 時間) と仮想系の変数 $(\mathbf{p}', \mathbf{r}', t')$ の間には

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{p}'}{s}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}' \quad dt = \frac{dt'}{s} \quad (3)$$

の関係があるとする。式(2)の右辺第3項と第4項は温度 T の熱浴と相互作用を表している。この仮想系のハミルトニアンから現実系の運動方程式を求め、それを数値積分することにより温度一定の分子動力学シミュレーションを行うことができる。ここでは結果のみを示す。導出の詳細については文献[3,4]を参照されたい。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad (4)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial\phi}{\partial\mathbf{r}_i} - \zeta\mathbf{p}_i \quad (5)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m} - 3Nk_B T \right] \quad (6)$$

式(5,6)の ζ は抵抗係数であり、系の温度を表す並進エネルギーの平均値 $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$ と目標温度での並進エネルギーの平均値 $\frac{3}{2}k_B T$ の大小によって増減する。 $\frac{d\zeta}{dt} = 0$ のとき温度 T の熱平衡状態が実現する。

3 圧力一定の分子動力学法

圧力 P の力学的平衡状態を実現するアルゴリズムは大きく分けて3つの方法がある。これらの詳細は文献[4]に詳しい。ここではその概略と基礎式を述べるにとどめる。基礎式の詳細な導出法は文献[4]を参照されたい。

第1の方法は、系がある外圧 P の容器 $V(=l^3)$ に封入されている系を考え、その系のハミルトニアンから運動方程式を導出するものである。この方法では分子の運動方程式とともに系の体積(長さ)の時間発展方程式を解く必要がある。この方程式系では分子の圧力が目標の圧力に達したとき系の体積(長さ)の時間変化がなくなり、圧力の P の力学的平衡状態が実現する。以下にその方程式群を示す。ここで M は仮想質量であり、 Π は温度一定の分子動力学法の抵抗係数 ζ に対応している。

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \frac{\mathbf{r}_i}{3V} \frac{dV}{dt}, & \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial\phi}{\partial\mathbf{r}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{3V} \frac{dV}{dt} \\ \frac{dV}{dt} &= \frac{\Pi}{M}, & \frac{d\Pi}{dt} &= -P + \frac{1}{3V} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m} - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial\phi}{\partial\mathbf{r}_i} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

第2のアルゴリズムは、系の圧力の瞬時値が一定値となるように系の運動方程式に付加項を加えるものである。ここにその方程式群を示す。

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p})\mathbf{r}_i, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p})\mathbf{p}_i, \quad \dot{V} = 3V\chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (8)$$

$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ は圧力を一定にするためのパラメータで以下の式で表される。

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\frac{2}{m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{F}_i - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_{ij}) \frac{x(r_{ij})}{r_{ij}^2}}{\frac{2}{m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N x(r_{ij}) + 9PV} \quad x(r_{ij}) = r_{ij} \cdot \frac{dw(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (9)$$

ここで $w(r_{ij})$ は分子間に働くポテンシャルを表している。

第3のアルゴリズムでは系の圧力が目標の圧力との差に応じて緩和するとして系の長さ(座標)を調節する。その緩和時間を t_p として以下の式により分子の座標 r_i をスケールリングする。

$$\mathbf{r}' = \chi^{1/3} \mathbf{r}, \quad \chi = 1 - \beta_T \frac{\Delta t}{t_p} (P - P_{sim}) \quad (10)$$

ここで P_{sim} は系の圧力、 P は目標圧力、 β_T は等温圧縮率、 Δt は時間ステップである。

4 平衡分子動力学法による輸送物性の計算法

平衡分子動力学法(Equilibrium Molecular Dynamics, EMD)における輸送物性の計算は平衡状態において生じる物理量のゆらぎの減衰を計算することにより時間相関関数を求め、その値から計算する方法(Green-Kuboの方法)と、物理量の時間的な変位を求め、その値から計算する方法(Einsteinの方法)に分類される。ここではその概略と各輸送物性の計算法について述べる。

一般に流体のある輸送物性 K はそれに対応する力学量 $Q(t)$ とその Flux である $\dot{Q}(t)$ によって以下のように記述される

$$K = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle [Q(t) - Q(0)]^2 \rangle = \int_0^\infty \langle \dot{Q}(t) \cdot \dot{Q}(0) \rangle dt \quad (11)$$

式(11)の右辺の積分が $\dot{Q}(t)$ の時間相関関数であり、 $\langle \rangle$ はアンサンブル平均を表す。式(11)の第2式を用いるのが Einsteinの方法であり、第3式を用いるのが Green-Kuboの方法である。ここでは各輸送物性に対する $Q(t)$ と $\dot{Q}(t)$ 、またシミュレーションを行う際の注意点をまとめておく。詳しくは文献[6]を参照されたい。

4.1 自己拡散係数

自己拡散係数 D に対応する力学量 $Q(t)$ と $\dot{Q}(t)$ は以下の式で表される。

$$K = D, \quad Q(t) = x_i(t), \quad \dot{Q}(t) = v_{ix} = \frac{p_{ix}(t)}{m} \quad (12)$$

ここで x_i は分子 i の x_i 座標、 p_{ix} は分子 i の x 方向運動量である。この計算において周期境界条件によって分子の座標を変えてしまうと正しく平均2乗変位が計算できないので、分子の座標は変えずに力の計算の際にのみ周期境界条件を使って最も近い分子との力を計算するようにすればよい。またこの系は一様な平衡状態なので x を y や z に置き換えても Q や \dot{Q} は同じ値をとる。よって式(12)の x を y, z に置き換えた値を計算してアンサンブル平均に加えるとサンプル数が多くなり値のゆらぎが少なくなる

4.2 粘性係数

粘性係数 μ に対応する力学量 $Q(t)$ と $\dot{Q}(t)$ は以下の式で表される。

$$K = V k_B T \mu, \quad Q(t) = \sum_{i=1}^N x_i(t) p_{iy}(t), \quad \dot{Q}(t) = \tau_{xy} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N p_{ix} p_{iy} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} x_{ij} F_{ijy} \quad (13)$$

ここで τ_{xy} は x に垂直な面に働く y 方向のせん断応力である。また x_{ij} , F_{ijy} はそれぞれ分子 j から i への距離の x 座標, 力の y 成分を表している。この式でも x と y を入れ替えた値を計算してアンサンブル平均に加えるとデータのゆらぎが小さくなる。

4.3 熱伝導率

熱伝導率 λ に対応する力学量 $Q(t)$ と $\dot{Q}(t)$ は以下の式で表される。

$$K = V k_B T^2 \lambda, \quad Q(t) = \sum_{i=1}^N x_i(t) \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij} \right], \quad (14)$$

$$\dot{Q}(t) = J_\lambda = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}}{m} \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} x_{ij} \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}}{m} \right)$$

ここで J_λ は熱流束を表している。また ϕ_{ij} は分子間のポテンシャルエネルギーを表す。この式でも x を y, z に置き換えた値を計算してアンサンブル平均に加えるとデータのゆらぎが小さくなる。

5. 非平衡分子動力学法による輸送物性の計算法

非平衡分子動力学法 (Nonequilibrium Molecular Dynamics method, NEMD) には広義には境界条件として計算領域内に物理量 (速度, 温度, etc) の勾配をつけて非平衡状態を発生させ運動方程式自体は EMD のものを使う方法と, 外場との相互作用のある仮想的な系の運動方程式を解くことにより系の中に物理量の Flux を発生させる方法がある。後者の方法を特に狭義の NEMD と呼んでいる。ここでは紙面の都合上, 狭義の NEMD によって輸送物性を計算する方法について述べる。

狭義の NEMD では上述のように物理量の Flux J を引き起こす仮想的な外力 F を運動方程式に組み込んで系の計算を行うため, 計算している系はあくまで均質な平衡状態のものであることに注意する必要がある。よってこの計算により得られる輸送物性は $F \rightarrow 0$ の極限でのみ物理的に意味のある値を持つ。また境界条件も通常の周期境界条件を用いることができる。しかし Evans らによって開発された slod algorithm による流体の粘性計算の手法だけは系に非平衡状態を発生させて Flux を計算するため, 境界条件に特殊なアルゴリズムが必要な反面, どんな外力場でも得られた粘性係数が正しいものとなることが証明されている。以下に各輸送物性を計算する際に用いる支配方程式と輸送係数の計算式を示す。また計算時の注意点についても若干の補足を加える。詳細については文献[7,8]を参照されたい。

5.1 自己拡散係数

NEMD によって自己拡散係数を求める手法は color conductivity algorithm と呼ばれる[9]。これは分子に電荷に類似した量 q_i を持たせて外力との相互作用を計算するものである。ここで

$q_i = (-1)^i$ である. 但しこの電荷による分子間の相互作用はない. この外力との相互作用を考慮した運動方程式は以下のように表される.

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad (15)$$

$$\frac{dp_{ix}}{dt} = F_{ix} - Fq_i \quad \text{但し } F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_i F_{ix} \quad (16)$$

$$\frac{dp_{iy}}{dt} = F_{iy} - \lambda_s p_{iy} \quad \text{但し } \lambda_s = \frac{\sum_{i=1}^N (p_{iy} F_{iy} + p_{iz} F_{iz})}{\sum_{i=1}^N (p_{iy}^2 + p_{iz}^2)} \quad (17)$$

$$\frac{dp_{iz}}{dt} = F_{iz} - \lambda_s p_{iz} \quad (18)$$

となる. 式(16)の右辺第2項が外力との相互作用を, 式(17,18)の右辺第2項は温度を一定にする項である. この計算により得られた分子流束 J_c と外力 F による仕事 $\langle P_d \rangle$ を用いて拡散係数 D は

$$D = -\frac{(N-1)}{N} \frac{J_c^2}{\langle P_d \rangle} k_B T \quad (19)$$

と計算できる. 但し $J_c = \sum_{i=1}^N q_i \frac{p_{i,x}}{m}$, $\langle P_d \rangle = \left\langle F \sum_{i=1}^N q_i \frac{p_{ix}}{m} \right\rangle$ である.

5.2 粘性係数

上述のように粘性係数の NEMD は計算系に速度勾配を与える点において他の NEMD と大きく異なる. 今 x 方向に y 方向の速度勾配がついている系を考える. このときの系の運動方程式は y 方向速度の x 方向勾配 $\gamma (= \partial u_y / \partial x)$ を用いて

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \mathbf{r}_i \cdot \nabla \mathbf{u} \quad \text{但し } \mathbf{u} = (0, u_y, 0) \quad (20)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \mathbf{p}_i \cdot \nabla \mathbf{u} - \alpha \mathbf{p}_i \quad \text{但し } \alpha = \frac{\sum_{i=1}^N [\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{F}_i - p_{ix} p_{iy}]}{\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i} \quad (21)$$

ここで $u_y = \gamma x$ である. この運動方程式を数値積分して式(13)のせん断応力 τ_{xy} のアンサンブル平均を計算する. これにより粘性係数は

$$\frac{\langle \tau_{xy} \rangle + \langle \tau_{yx} \rangle}{2} = -\eta \gamma \quad (22)$$

より求められる. またこの計算においては x 方向の境界条件に注意する必要がある. この計算系ではせん断により x 方向の境界にずれが生じ, また平均速度にもずれが生じているためこのずれを考慮した周期境界条件を設定しなければならない. これを実現するには y 方向の位置と速度を

以下のようにすればよい^[7,10].

$$y = y - \text{int}(x/l) \times \gamma l t, \quad u_y = u_y - \text{int}(x/l) \times \gamma l \quad (23)$$

ここで l は計算領域の x 方向長さ, $\gamma l t$ はせん断による周期境界のずれを, γl は速度差を表す.

5.3 熱伝導率

平衡状態の系の中に外力によって x 方向に熱流束が発生している系を考える. 仮想的な外力場 $\mathbf{F} = (F_x, 0, 0)$ によって系の中に熱流束が誘起されるとすると, この系の運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad (24)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i + (E_i - E)\mathbf{F} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}) \mathbf{F}_{ij} - \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j} (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{F}) \mathbf{F}_{jk} - \alpha \mathbf{p}_i \quad (25)$$

と表される. ここで式(25)の右辺第5項は系の温度を一定にするための項であり,

$$\alpha = \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{F}_i + (E_i - E)\mathbf{F} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}) \mathbf{F}_{ij} - \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j} (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{F}) \mathbf{F}_{jk} \right] \cdot \mathbf{p}_i / \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i \quad (26)$$

である. また第4項は系の運動量を一定にするための項である. また \mathbf{r}_{jk} , \mathbf{F}_{jk} はそれぞれ分子 k から分子 j への距離と力である. これにより分子動力学計算を行い, 式(14)の熱流束 J_λ を計算する. 境界条件は通常の周期境界条件を用いる. これにより熱伝導率は

$$F_x \lambda = \frac{J_\lambda}{T} \quad (27)$$

と求められる.

参考文献

- [1] 日本機械学会編, "原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション", コロナ社 (1996)
- [2] 小竹 進, "分子熱流体", 丸善 (1990)
- [3] Nose, S., J. Chem. Phys., **81** (1984), 255
- [4] 上田 顕, "コンピュータシミュレーション", 朝倉書店 (1990)
- [5] Andersen, H.C., J. Chem. Phys., **72** (1980), 2384
- [6] Hansen, J.P. and McDonald, I.R., "Theory of Simple Liquids, 2nd ed." Academic Press (1986)
- [7] Allen, M.P. and Tildesley, D.J., "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford (1986)
- [8] Cummings, P.T. and Evans, D.J., Ind. Eng. Chem. Res., **31** (1992), 1237
- [9] Evans, D.J., Hoover, W.G., Failor, B.H., Moran, B. and Ladd, A.J.C., Phys. Rev. A **28** (1983), 1016
- [10] Lees, A.W. and Edwards, S.F. J. Phys. C: **5** (1972), 1921