

非平衡分子動力学シミュレーション

山本量一

京都大学大学院工学研究科

ryoichi@cheme.kyoto-u.ac.jp

目次

1. はじめに	1
2. 輸送係数	3
2.1 輸送係数の定義	3
2.2 Green-Kubo 公式	4
2.3 線形応答理論	4
2.3.1 外力がない場合の Brown 運動	5
2.3.2 外力下での Brown 運動	6
2.3.3 線形応答理論の適用	7
3. 一様シア流のシミュレーション	7
3.1 Lees-Edwards 周期境界条件	8
3.2 SLLOD 方程式	10
3.3 温度制御	11

1. はじめに

一般的な MD シミュレーションでは系は平衡状態にあり、目的に応じてミクロカノニカル (NVE 一定) アンサンブルやカノニカル (NVT 一定) アンサンブルなどを実現するように粒子の運動方程式を構成する。結果として系を構成する個々の粒子 (分子・原子) のトラジェクトリーを全て知ることが出来るが、そこまで詳細なミクロ情報を有効に活用できることはまれで、実際に興味の対象となるものは各種物理量の「平均値」と「揺らぎ」である。平衡状態では物理量の流れ (flux) の時間平均はゼロであるが、各瞬間の値はゼロの周りで揺らいでいる。この揺らぎの時間相関はマクロな流れの減衰関数と密接な関係 (後述する Green-Kubo 公式) があり、この関係式は注目する物理量の空間勾配とそのマクロな流れの間の比例係数、すなわち輸送係数を平衡状態の MD シミュレーションで計算することを可能にする。実際に平衡状態の揺らぎから各種輸送係数を求めるためにはかなり長時間 (少なくとも揺らぎの相関時間の 10 倍程度) のシミュレーションが求められるが、この試みは種々のケースで成功している。

非平衡分子動力学 (NEMD) シミュレーションとは、系に目的の物理量の勾配 (速度勾配や温度勾配) を導入するか、あるいはその物理量の流れを駆動する何らかの外場を作用させて、目的の物理量の流れの時間平均を非ゼロにするものである。これにより実験的な輸送係数の測定方法と同様に、与えた勾配や外場の大きさと、それによって駆動された流れの平均値のとの関係から輸送係数を求めることが出来る。

一般的な MD シミュレーションでは、取り扱える系の大きさの制限から周期境界条件の使用が常識であるが、NEMD では必ずしもこれが使用できるとは限らないので注意が必要で

ある。後述するせん断（シア）流の NEMD では、系に速度勾配を導入するためにシミュレーションセルの上下に速度差を持たせた特殊な周期境界条件（Lees-Edwards 周期境界条件）を用いることが一般的である。同じことを熱伝導のシミュレーションでしようと思うと、セルの上下に温度差を持たせることになる。しかし温度は系の熱力学的状態変数なので、このままでは周期境界条件の使用が不可能である。そこで温度勾配の代わりに、熱流を駆動する仮想的な外場を導入することでこの問題を解決しようという試みがなされた（Evansらはこれを合成 (synthetic) NEMD と呼んでいる）。ここで用いる仮想的な外場は熱流さえ駆動することが出来れば可能的なものでもよく、実験的に実現可能かどうかは問われない。例えば粒子個々の持つ瞬間的なエネルギーに注目して、その値が平均より大きいものを上へ、小さいものを下へと駆動する仮想的な外場を導入するなどすれば、下から上へ定常的な熱流を駆動しつつ周期境界条件を使用することが可能となる。このような外場は全く仮想的なものに過ぎないので、特定の強さの外場の下での系の挙動にそれほど意味があるわけではないが、外場の強さ $\mathcal{F} \rightarrow 0$ の極限で、平衡状態の MD に Green-Kubo 公式を用いて求めた輸送係数と一致するであろうことは期待できる。

狭い意味で NEMD シミュレーションというと合成 NEMD を指すことが多いようであるが、実のところ筆者は合成 NEMD にそれほど重要性を感じていない。特定の輸送係数を求めること以外に使い道がないことが理由である。それなら普通に平衡状態の MD シミュレーションでよいのではないかと思う。揺らぎが小さいのである程度の精度を出すためには多少計算時間が多めにかかるとしても、原理的には 1 回のランでいかなる輸送係数も同時に求めることが出来るし、仮想的に与えた外場の強さをゼロに外挿する手間もない。合成 NEMD については Evans-Morris によるすばらしい教科書があるので、興味のある方はそちらを参照していただきたい [1]。

NEMD シミュレーションの有効性は、必ずしも（外場がゼロの極限の）輸送係数の計算にあるのではなく、むしろその真の価値は与えられた外場の下で非平衡状態にある系の振る舞いを知ることそのものにあると考える。平衡状態についてはすでに完成された統計力学も、一歩非平衡状態に踏み出せばとたんにその足場が揺らいでしまう。一般に外場が弱いところでは外場と流れの間に比例関係が成り立ち、これを線形応答と呼んでいる。外場が強くなるとこの比例関係は成り立たなくなり、系は外場に対して非線形応答を示すようになる。非線形応答のメカニズムを調べることは現代統計力学の最前線にある重要な問題であり、難しい問題ではあるが解決する価値がある。このような困難な問題に対して、権威主義による盲信や哲学的な妄想などによって袋小路に迷い込むことなく、有意義で公正な「仮想実験」を行えることも計算機シミュレーションならではの魅力である。外力に対する固体や流体の変形や流動を論じるレオロジーや、ガラス転移・粉体のジャミング転移などは、NEMD シミュレーションによって理解が進みつつある問題の典型である。

本講義では、まず種々の物理量とその流れに対するミクロな表式により輸送係数の定義を行い [2]、平衡状態の MD で観測される揺らぎの時間変動から Green-Kubo 公式を用いて輸送係数を計算する方法について解説する。その後、境界条件で物理量の勾配を導入する NEMD について、その具体的な方法と応用例を解説する（Evans-Morris の教科書 [1] はこれについても詳しい）。現実に興味のある流れとしては「物質の流れ」、「運動量の流れ」、「熱の流れ」、「電流」などがあるが、レオロジーの基礎研究と直接結びついた「運動量の流れ」、すなわち流動の非平衡 MD シミュレーションが最も応用例が多く、技術的にも洗練されてい

る。本講義では流動，特に一様せん断（シア）流の非平衡MDシミュレーションの具体的方法について詳しく解説したい。

2. 輸送係数

2.1 輸送係数の定義

マクロな物理量 $A(\mathbf{r}, t)$ に空間勾配があるとき，その大きさに比例した流れ

$$J_A(\mathbf{r}, t) = -\mathcal{L}\nabla A(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

が発生し，その比例係数 \mathcal{L} を輸送係数と呼ぶ。例えば，代表的な輸送係数である粒子の自己拡散係数 D ，流体の粘性率 η ，熱伝導率 λ は以下のように定義することが出来る。

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t) = -D\nabla\rho_i(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

$$P_{xy}(\mathbf{r}, t) = -\eta\frac{\partial u_x(\mathbf{r}, t)}{\partial y} \quad (3)$$

$$\mathbf{J}_Q(\mathbf{r}, t) = -\lambda\nabla T(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

式(2)は注目した粒子 (tagged particle) の濃度勾配 $\nabla\rho_i$ と流れ \mathbf{j}_i の比例関係を，式(3)は流体の速度勾配 $\partial u_x/\partial y$ とシア応力 P_{xy} の比例関係を，式(4)は温度勾配 ∇T と熱流 \mathbf{J}_Q の比例関係を表し，それぞれ Fick の法則，Newton の粘性則，Foulier の法則と呼ばれている。

物理量 A のミクロな表式を \hat{A} と上にハットをつけて書くことにする。式(2)~(4)に出てくる物理量のミクロな表現は以下の通りである。

$$\hat{\rho}_i(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{q}_i(t) - \mathbf{r}) \equiv \delta_i(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$\hat{\mathbf{j}}_i(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{p}_i(t)}{m_i}\delta_i(\mathbf{r}) \quad (6)$$

$$\hat{u}_x(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{xi}(t)}{m_i}\delta_i(\mathbf{r}) \quad (7)$$

$$\hat{P}_{xy}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{xi}p_{yi}}{m_i}\delta_i(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \mathbf{q}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}\bar{\delta}_{ij}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$$\hat{T}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{6k_B} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2(t)}{m_i}\delta_i(\mathbf{r}) \quad (9)$$

$$\hat{\mathbf{J}}_Q(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}\delta_i(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \mathbf{F}_{ij}\right)\mathbf{q}_{ij}\bar{\delta}_{ij}(\mathbf{r}) \quad (10)$$

ここで， \mathbf{q}_i と \mathbf{p}_i は i 番目の粒子の位置座標と運動量， m_i は質量， \mathbf{q}_{ij} は粒子対 $\{i, j\}$ の相対位置座標 ($\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i$)， \mathbf{F}_{ij} は j が i に及ぼす力 ($-\partial\phi_{ij}/\partial\mathbf{q}_j$)， ε_i は粒子 i が持つエネルギー ($\frac{\mathbf{q}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi_{ij}$)， ϕ_{ij} は粒子対 (i, j) 間のポテンシャルエネルギーである。

式(8)と(10)に現れる $\bar{\delta}_{ij}(\mathbf{r})$ は通常のデルタ関数とは少し異なり，以下の式で定義されるように \mathbf{r} が \mathbf{q}_i と \mathbf{q}_j を結ぶ線分上にある時のみ値を持つ関数である。

$$\bar{\delta}_{ij}(\mathbf{r}) = \infty \quad (\text{if } \mathbf{r} \text{ is on the strait line conecting between } \mathbf{q}_i \text{ and } \mathbf{q}_j) \quad (11)$$

$$= 0 \quad (\text{otherwise}) \quad (12)$$

$$\int d\mathbf{r}\bar{\delta}_{ij}(\mathbf{r}) = 1 \quad (13)$$

これは、粒子対について定義される量を粒子の位置ではなく、粒子を結ぶ線分上に均等に分布させる関数である。通常両者の違いは気にならないが、応力の定義にしたがえば後者が正しく、微少な空間における局所的な応力を計算するなどの場合により自然な結果を与えることがわかっている。

2.2 Green-Kubo 公式

MD シミュレーションによって輸送係数を求めるにはどうしたらよいであろうか? 最も標準的な方法は、適切なアンサンブルに従う平衡状態の MD シミュレーションを行い、線形応答理論を使って流れの揺らぎの時間変動から求める方法である。詳しい導出はここでは行わないが、本講義で議論する3つの輸送係数については以下のように定式化されている。

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \hat{\mathbf{j}}_i^{k=0}(t) \cdot \hat{\mathbf{j}}_i^{k=0}(0) \rangle \quad (14)$$

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle \hat{P}_{xy}^{k=0}(t) \hat{P}_{xy}^{k=0}(0) \rangle \quad (15)$$

$$\lambda = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty dt \langle \hat{\mathbf{J}}_Q^{k=0}(t) \cdot \hat{\mathbf{J}}_Q^{k=0}(0) \rangle \quad (16)$$

ここで $\hat{\mathbf{J}}_A^{k=0}$ と書かれたものは、ミクロな流れの波数 $k = 0$ のフーリエ成分であり、具体的な表式は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}_i^{k=0}(t) &= \lim_{k \rightarrow 0} \int d\mathbf{r} \hat{\mathbf{j}}_i(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \mathbf{v}_i(t) \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{xy}^{k=0}(t) &= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \hat{P}_{xy}(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_{xi} p_{yi}}{m_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \mathbf{q}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}_Q^{k=0}(t) &= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \mathbf{J}_Q(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right) \mathbf{q}_{ij} \right] \end{aligned} \quad (19)$$

2.3 線形応答理論

系がハミルトニアン $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$ の下で平衡状態にあり、物理量 B の平均値が

$$\langle B \rangle_{\mathcal{H}_0} = B_0 \quad (20)$$

であったとする。いまこの系に、物理量 A に共役な外力 $F(t)$ を通して摂動 $\mathcal{H}'(t) = -AF(t)$ が加わると、系のハミルトニアンは $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t)$ となり、 B の平均値は新しい平衡値に向かって

$$\langle B \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'} = B_0 + \langle \Delta B(t) \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'} \quad (21)$$

と変化する。線形応答理論によると、この時間変化は

$$\langle \Delta B(t) \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'} = \int_{-\infty}^t \Phi_{BA}(t-s) F(s) ds \quad (22)$$

と表わされる．ここで

$$\Phi_{BA}(t) = \frac{1}{k_B T} \langle B(t) \dot{A} \rangle_{\mathcal{H}_0} \quad (23)$$

は応答関数と呼ばれ，平衡状態 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$ における時間相関関数で定義される．平均値の時間変化 $\langle \Delta B(t) \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}}$ は摂動下の平均値であり，輸送係数に関係した量である．線形応答理論を用いると，この摂動下の時間変化を経由して，各種の輸送係数を平衡状態の相関関数で表わすことが出来るのである．このようにして輸送係数を定式化したものが Green-Kubo 公式 (14)-(16) である．これらの全てを導出することは煩雑なので，代表として自己拡散係数 D に関する Green-Kubo 公式 (14) を導出してみよう．

2.3.1 外力がない場合の Brown 運動

外力がない時，粒子 i は以下の Langevin 方程式に従って Brown 運動する．

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = -\zeta \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{F}_R(t) \quad (24)$$

ここで ζ は粒子に作用する摩擦係数， \mathbf{F}_R は周りからの熱揺らぎを表わすランダム力で

$$\langle \mathbf{F}_R(t) \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{F}_R(t) \cdot \mathbf{F}_R(0) \rangle = 2\pi C_0 \delta(t) \quad (25)$$

を満たす． C_0 は ζ に依存した定数で，その値は以後の議論で決定する．

Langevin 方程式 (24) の解を求めると， $\xi = \zeta/m_i$ を用いて以下の様を書くことが出来る．

$$m_i \mathbf{v}_i(t) = m_i \mathbf{v}_i(0) \exp(-\xi t) + \exp(-\xi t) \int_0^t \exp(\xi s) \mathbf{F}_R(s) ds \quad (26)$$

この両辺を 2 乗して統計平均 $\langle \dots \rangle$ を求めると

$$\begin{aligned} m_i^2 \langle |\mathbf{v}_i(t)|^2 \rangle &= m_i^2 \langle |\mathbf{v}_i(0)|^2 \rangle \exp(-2\xi t) \\ &\quad + \exp(-2\xi t) \int_0^t ds \int_0^t ds' \exp(\xi(s+s')) \langle \mathbf{F}_R(s) \cdot \mathbf{F}_R(s') \rangle \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} &= m_i^2 \langle |\mathbf{v}_i(0)|^2 \rangle \exp(-2\xi t) \\ &\quad + \exp(-2\xi t) \int_0^t ds \int_0^t ds' \exp(\xi(s+s')) 2\pi C_0 \delta(s-s') \end{aligned} \quad (28)$$

$$= m_i^2 \langle |\mathbf{v}_i(0)|^2 \rangle \exp(-2\xi t) + \frac{\pi C_0}{\xi} (1 - \exp(-2\xi t)) \quad (29)$$

を得る． $t \rightarrow \infty$ で熱平衡状態に達することを考慮すると，エネルギー等分配則から $m_i \langle |\mathbf{v}_i(\infty)|^2 \rangle = 3k_B T$ でなければいけない．したがって，熱揺らぎの強さを表す定数 C_0 には以下の条件が要請される．この条件を揺動散逸定理と呼ぶ．

$$2\pi C_0 = 6k_B T m_i \frac{\xi}{m_i} = 6k_B T \zeta \quad (30)$$

次に，Langevin 方程式 (24) と $\mathbf{q}_i(t)$ の積を取り，その統計平均 $\langle \dots \rangle$ を求める．相関関数に対する恒等式

$$\langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{v}_i \rangle = \langle \mathbf{q}_i \cdot \dot{\mathbf{q}}_i \rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_i \rangle \quad (31)$$

$$\langle \mathbf{q}_i \cdot \dot{\mathbf{v}}_i \rangle = \langle \mathbf{q}_i \cdot \ddot{\mathbf{q}}_i \rangle = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_i \rangle - \langle \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \rangle \quad (32)$$

を用いると、元の式を以下のように変形できる.

$$m_i \langle \mathbf{q}_i(t) \cdot \dot{\mathbf{v}}_i(t) \rangle = -\zeta \langle \mathbf{q}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle + \langle \mathbf{q}_i(t) \cdot \mathbf{F}_R(t) \rangle \quad (33)$$

$$m_i \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle |\mathbf{q}_i(t)|^2 \rangle - m_i \langle |\mathbf{v}_i(t)|^2 \rangle = -\zeta \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{q}_i(t)|^2 \rangle + \langle \mathbf{q}_i(t) \rangle \cdot \langle \mathbf{F}_R(t) \rangle \quad (34)$$

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \langle |\mathbf{q}_i(t)|^2 \rangle - \zeta \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{q}_i(t)|^2 \rangle = 6k_B T \quad (35)$$

最後の微分方程式を、初期条件 $\langle |\mathbf{q}_i(t)|^2 \rangle|_{t=0} = 0$, $\frac{d}{dt} \langle |\mathbf{q}_i(t)|^2 \rangle|_{t=0} = 0$ の下で解けば、Brown 運動する粒子の平均2乗変位に対して以下の解が得られる.

$$\langle |\mathbf{q}_i(t)|^2 \rangle = \frac{6k_B T}{\zeta} \left(t - \frac{1}{\xi} + \frac{1}{\xi} \exp(-\xi t) \right) \quad (36)$$

この解の漸近形を短時間領域と長時間領域で求めると、それぞれ以下のようなになる.

$$\langle |\mathbf{q}_i(t)|^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_i} t^2 = \langle \mathbf{v}_i^2(t) \rangle t^2 \quad (t \rightarrow 0, \text{ Ballistic}) \quad (37)$$

$$= \frac{6k_B T}{\zeta} t = 6Dt \quad (t \rightarrow \infty, \text{ Diffusive}) \quad (38)$$

ここで (38) 式の中辺から右辺を導く際に、拡散現象に関する一般的な関係式

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle |\mathbf{q}_i(t)|^2 \rangle = 6Dt \quad (39)$$

を用いた. これから Einstein の関係式として知られる次式が得られる.

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (40)$$

さらに、球に対する Stokes の摩擦係数 $\zeta = 6\pi\eta a$ を用いれば、Stokes-Einstein の式

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (41)$$

が得られる. ここで η は液体の粘度, a は粒子の半径である.

2.3.2 外力下での Brown 運動

粒子を x 方向にドリフトさせる外力 $F_0 \mathbf{e}_x$ の下で、粒子 i は以下の Langevin 方程式に従って Brown 運動する.

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = -\zeta \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{F}_R(t) + F_0 \mathbf{e}_x \quad (42)$$

両辺の平均 $\langle \dots \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'}$ をとり、定常状態 $t \rightarrow \infty$ を考えると、粒子速度の平均値の y 成分と z 成分については

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v_{iy}(t) \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle v_{iz}(t) \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'} = 0 \quad (43)$$

x 成分については

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v_{ix}(t) \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'} = \frac{1}{\zeta} F_0 = \frac{D}{k_B T} F_0 \quad (44)$$

を得る. ここで最後の等式に Einstein の関係式 (40) を用いており、これによって外力下での自己拡散係数の表式

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle v_{ix}(t) \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'} \frac{k_B T}{F_0} \quad (45)$$

が得られる.

2.3.3 線形応答理論の適用

式(45)を線形応答理論を用いて評価しよう。いま、注目する物理量を $A = q_{ix}, B = v_{ix}$, 摂動を

$$\mathcal{H}' = -AF(t) = -q_{ix}F_0\theta(t) \quad (46)$$

と定義する。ここで $\theta(t)$ は階段関数であり、以下で表わされる。

$$\theta(t) = 0 \quad (t < 0) \quad (47)$$

$$= 1 \quad (t \geq 0) \quad (48)$$

線形応答理論 (22) に従えば、応答関数

$$k_B T \Phi(s) = \langle B(t) \dot{A} \rangle_{\mathcal{H}_0} = \langle v_{ix}(s) \dot{q}_{ix}(0) \rangle_{\mathcal{H}_0} = \langle v_{ix}(s) v_{ix}(0) \rangle_{\mathcal{H}_0} \quad (49)$$

を用いて、物理量 B の時間変化は

$$\langle \Delta B(t) \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'} = \langle v_{ix}(t) \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'} = \int_{-\infty}^t \Phi(t-s) F_0 \theta(s) ds \quad (50)$$

$$= \int_0^t \Phi(s) F_0 ds \quad (51)$$

$$= \frac{F_0}{k_B T} \int_0^t \langle v_{ix}(s) v_{ix}(0) \rangle_{\mathcal{H}_0} ds \quad (52)$$

$$= \frac{F_0}{3k_B T} \int_0^t \langle \mathbf{v}_i(s) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle_{\mathcal{H}_0} ds \quad (53)$$

となる。この結果を式(45)に代入すれば

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle v_{ix}(t) \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'} \frac{k_B T}{F_0} \quad (54)$$

$$= \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_i(s) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle_{\mathcal{H}_0} ds \quad (55)$$

が得られる。これは自己拡散係数 D に関する Green-Kubo 公式 (14),(17) に他ならない。

3. 一様シア流のシミュレーション

前節では平衡状態の MD シミュレーションから輸送係数を求める方法を扱ったが、本節ではいよいよ非平衡 (NE) MD シミュレーションを取り扱う。最も代表的な NEMD シミュレーションとして、一様シア流のシミュレーションを実現する具体的な方法について説明する。Fig.1 の様に、流れを x 方向、シアを y 方向にとる。一様シア流の速度プロファイルをシア速度 $\dot{\gamma}$ を用いて書くと以下のようなになる。

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \dot{\gamma} y \mathbf{e}_x \quad (56)$$

この時、速度勾配テンソル $\nabla \mathbf{u}$ の9個の成分 $\partial u_\alpha / \partial \beta$ ($\alpha, \beta \in x, y, z$) のうち、値がゼロでないのは

$$\frac{\partial u_x}{\partial y} = \dot{\gamma} \quad (57)$$

のみである。Newton の粘性則によって、応力テンソルの非対角要素は

$$P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} = \eta \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial \alpha} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} \right) \quad (\alpha \neq \beta) \quad (58)$$

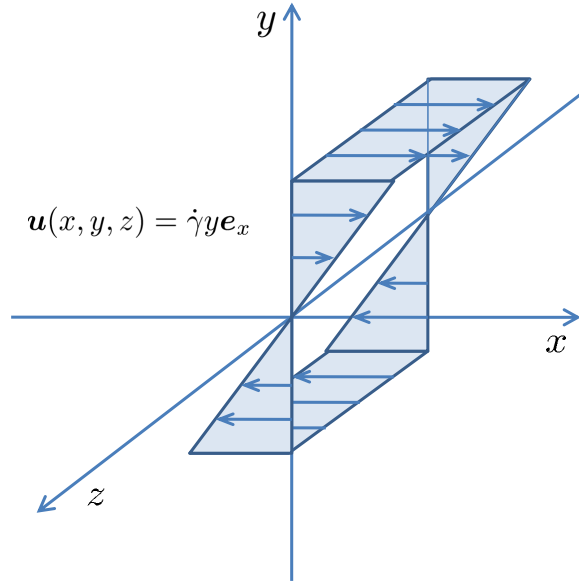


Fig. 1: 一様シア流

となるので、粘性率は実験と同じように定常的にシアを与えた状態で

$$\eta = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{P_{xy}}{\dot{\gamma}} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\langle \hat{P}_{xy}^{k=0}(t) \rangle_{ne}}{\dot{\gamma}} \quad (59)$$

として求めることになる．この平均操作 $\langle \dots \rangle_{ne}$ は、シアの下で非平衡状態にある系の定常状態での平均を表す．NEMD では一様シア流を定常的に系に与えて式 (18) を評価し、 $\langle \hat{P}_{xy}^{k=0}(t) \rangle_{ne}$ を求めるのである．

3.1 Lees-Edwards 周期境界条件

残された問題は、一様シア流を定常的に与える具体的なシミュレーション方法の決定である．系の上下に y 方向に垂直な 2 枚の壁を用意し、それらを x の方向に速度差を持たせて一定速度で動かすのが最も簡単そうである．しかしこれでは壁が邪魔で、 y 方向には周期境界条件が使えない． x, y, z 全ての方向に周期境界条件を使いつつ、一様シア流を定常的に与えたい．これを実現するために考え出されたのが、Lees-Edwards の周期境界条件である．

比較のために、まず通常の周期境界条件を考えよう (Fig.2)．基準となるセルは 1 辺の長さが L の立方体であるとし、その中心の位置を $\mathbf{c}^{(0,0,0)}$ 、速度を $\mathbf{c}'^{(0,0,0)}$ とする．周期境界条件では x, y, z 方向にそれぞれ jL, kL, lL 進んだ位置に基準系のコピーを置く、つまりコピー系の中心の位置と速度は

$$\mathbf{c}^{(j,k,l)} = \mathbf{c}^{(0,0,0)} + jL\mathbf{e}_x + kL\mathbf{e}_y + lL\mathbf{e}_z \quad (60)$$

$$\frac{d\mathbf{c}^{(j,k,l)}}{dt} \equiv \mathbf{c}'^{(j,k,l)} = \mathbf{c}'^{(0,0,0)} \quad (j, k, l \in 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (61)$$

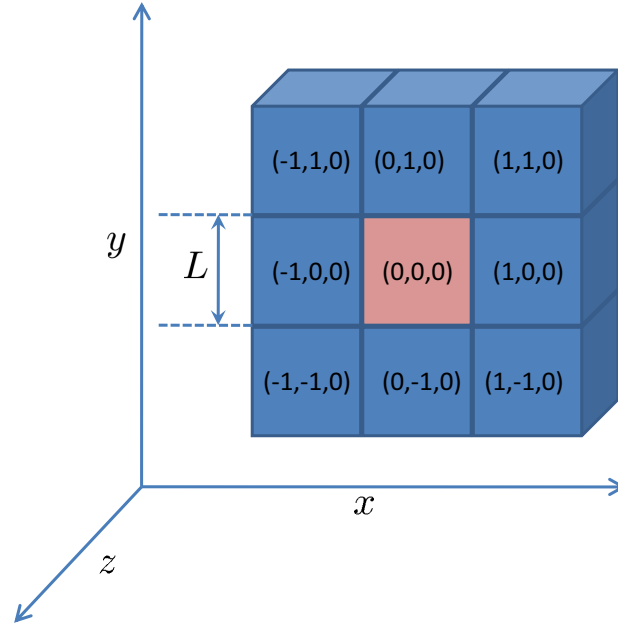


Fig. 2: 通常の周期境界条件

である．基準系を原点にとりその速度をゼロとしても一般性を失わないので

$$\mathbf{c}^{(0,0,0)} = \mathbf{c}'^{(0,0,0)} = \mathbf{0} \quad (62)$$

として扱っても構わない．

一様シア流を実現するためには周期境界条件を式 (56) に適合させる必要があるので、以下のように変更する．

$$\mathbf{c}^{(j,k,l)} = \mathbf{c}^{(0,0,0)} + (j + k\dot{\gamma}t)L\mathbf{e}_x + kL\mathbf{e}_y + lL\mathbf{e}_z \quad (63)$$

$$\mathbf{c}'^{(j,k,l)} = \mathbf{c}'^{(0,0,0)} + k\dot{\gamma}L\mathbf{e}_x \quad (64)$$

これが Lees-Edwards の周期境界条件 (Fig.3) である．結局，Lees-Edwards の周期境界条件では、基準系の粒子の位置と運動量を $\mathbf{q}_i^{(0,0,0)}$ と $\mathbf{p}_i^{(0,0,0)}$ とすると、コピー系にある同じ粒子の位置と運動量は

$$\mathbf{q}_i^{(j,k,l)} = \mathbf{q}_i^{(0,0,0)} + \mathbf{c}^{(j,k,l)} = \mathbf{q}_i^{(0,0,0)} + (j + k\dot{\gamma}t)L\mathbf{e}_x + kL\mathbf{e}_y + lL\mathbf{e}_z \quad (65)$$

$$\mathbf{v}_i^{(j,k,l)} = \mathbf{v}_i^{(0,0,0)} + \mathbf{c}'^{(j,k,l)} = \mathbf{v}_i^{(0,0,0)} + k\dot{\gamma}L\mathbf{e}_x \quad (66)$$

となる．このことに注意して粒子の基準系への出入りや粒子間の相互作用を計算してやれば、他に何の操作をしなくても定常的な一様シア流を実現した NEMD シミュレーションを実行することができる．

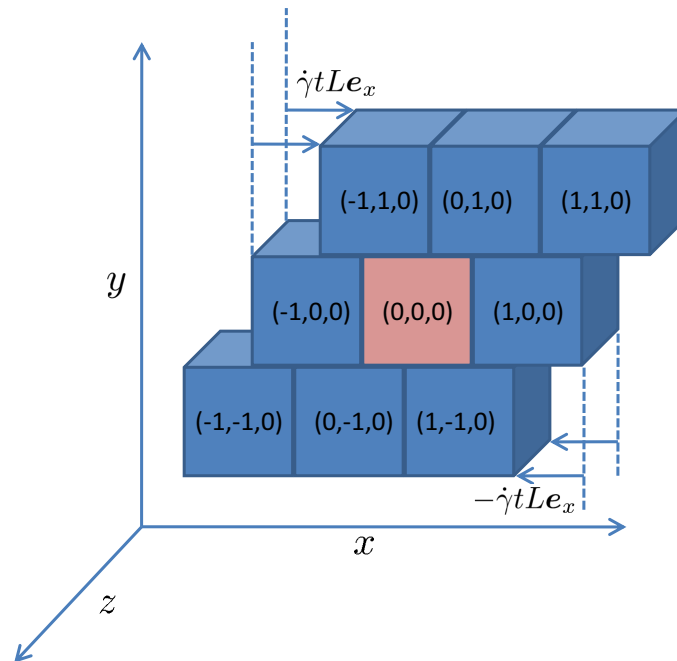


Fig. 3: Lees-Edwards の周期境界条件

3.2 SLLOD 方程式

前節の最後に述べたように、Lees-Edwards の周期境界条件はそれ自体がシア流をドライブするので、原理的には他には何もいらぬはずである。しかし、境界条件のみで一様シア流をドライブすることは実用上の問題がある。それを解決するためには SLLOD 方程式を用いるのが最も見通しがよい。

まず通常の運動方程式

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \tag{67}$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i \tag{68}$$

から出発する。この方程式にはシア流の効果はあらわには入っていないが、もし $t < 0$ で平衡状態

$$\langle \mathbf{p}_i \rangle = \mathbf{0} \tag{69}$$

にある系に $t \geq 0$ で急に Lees-Edwards の境界条件でシア流を導入すれば、その影響は粒子の速度差の大きい境界近傍から \mathbf{F}_i を通して系の内部に浸透し、ある程度の時間の後に定常状態である一様シア流

$$\langle \mathbf{p}_i \rangle = m_i \dot{\gamma} y_i \mathbf{e}_x \tag{70}$$

が実現される。言うまでもなく、この運動方程式では粒子の運動 ($\mathbf{q}_i = (x_i, y_i, z_i)$, $\mathbf{p}_i = (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})$) をシミュレーションの対象となっている系の外に置いたフレームを基準に取り扱っている。このフレームを「実験室フレーム」と呼ぶことにする。

実験室フレームでも悪くはないが、Fig.4のようにシア流とともに変形するフレームでとらえて、粒子の熱的な運動 ($\mathbf{q}_i^S = (x_i^S, y_i^S, z_i^S)$, $\mathbf{p}_i^S = (p_{xi}^S, p_{yi}^S, p_{zi}^S)$) とシア流とを分けて考えるほうがずっと便利で見通しがよい。

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_i^S + \dot{\gamma} t y_i \mathbf{e}_x \quad (71)$$

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i^S + m_i \dot{\gamma} y_i \mathbf{e}_x \quad (72)$$

このフレームを「SLLOD フレーム」と呼ぶことにする。これを採用すると $t < 0$ でも $t \geq 0$ でも

$$\langle \mathbf{p}_i^S \rangle = \mathbf{0} \quad (73)$$

となり、粒子の運動量にシア流の項があらわには入っていないことが分かる。元の運動方程式 (67)(68) を \mathbf{q}_i^S と \mathbf{p}_i^S を用いて書き直すと次の方程式を得る。

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{q}_i^S + \dot{\gamma} t y_i \mathbf{e}_x) = \frac{\mathbf{p}_i^S}{m_i} + \dot{\gamma} y_i \mathbf{e}_x \quad (74)$$

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{p}_i^S + m_i \dot{\gamma} y_i \mathbf{e}_x) = \frac{d\mathbf{p}_i^S}{dt} + \dot{\gamma} p_{yi}^S \mathbf{e}_x + m_i y_i \frac{d\dot{\gamma}}{dt} = \mathbf{F}_i \quad (75)$$

ここで \mathbf{F}_i は粒子 i に作用する力であり、式 (68) のものと同じであることを注意する。式 (75) の真ん中の $m_i y_i \frac{d\dot{\gamma}}{dt}$ の項は、フレームの時間変化に粒子が追従する時定数に関係があるが、SLLOD 法では瞬間的な追従を期待するのでこれを無視する。このままでも良いが、位置だけ \mathbf{p}_i^S ではなく元の \mathbf{p}_i に戻せば、シア流下の非平衡分子動力学シミュレーションで標準的に用いられている以下の SLLOD 方程式になる。

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i^S}{m_i} + \dot{\gamma} y_i \mathbf{e}_x \quad (76)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i^S}{dt} = \mathbf{F}_i - \dot{\gamma} p_{yi}^S \mathbf{e}_x \quad (77)$$

この SLLOD 方程式を解けば NEMD シミュレーションで一様シア流を実現することができる。この場合も Lees-Edwards の境界条件自体は必要であるが、シア流のドライブは境界条件ではなく SLLOD 方程式が行っている。

一旦定常状態である一様シア流に達すれば Lees-Edwards の境界条件によるシア流のドライブも SLLOD 方程式によるドライブも大差はないが、シア速度 $\dot{\gamma}$ を時間的に変化させた場合の過渡的応答には大きな差がある。例えばある時刻にステップ関数的に $\dot{\gamma}$ を変化させた場合、Lees-Edwards の境界条件のみでシア流をドライブしようとするとき境界近傍で大きな速度差が生じるので計算が不安定になる。 $\dot{\gamma}$ を変化させる前後で、系内の全粒子にそれぞれの位置に応じた平均流速の差を別途加えてやればそのような不安定性は出ないが、SLLOD 方程式では、同様の操作を自動的に行うようになっている。Lees-Edwards の境界条件によるシア流のドライブでは、 $\dot{\gamma}$ が時間的に変化する場合に応力の計算に慣性力の影響が入ることにも注意が必要である。SLLOD 方程式では境界だけではなく系の内部まで均一にドライブするため、慣性力の影響は自動的に取り除かれる。これらの特徴は、式 (75) の真ん中の $m_i y_i \frac{d\dot{\gamma}}{dt}$ の項を無視したことによってもたらされている。

3.3 温度制御

運動方程式 (67)(68), 及び (76)(77) と Lees-Edwards の境界条件を用いることで一様シア流が実現できることはすでに述べた。しかし、外からドライブしたシア流による粘性発熱を放

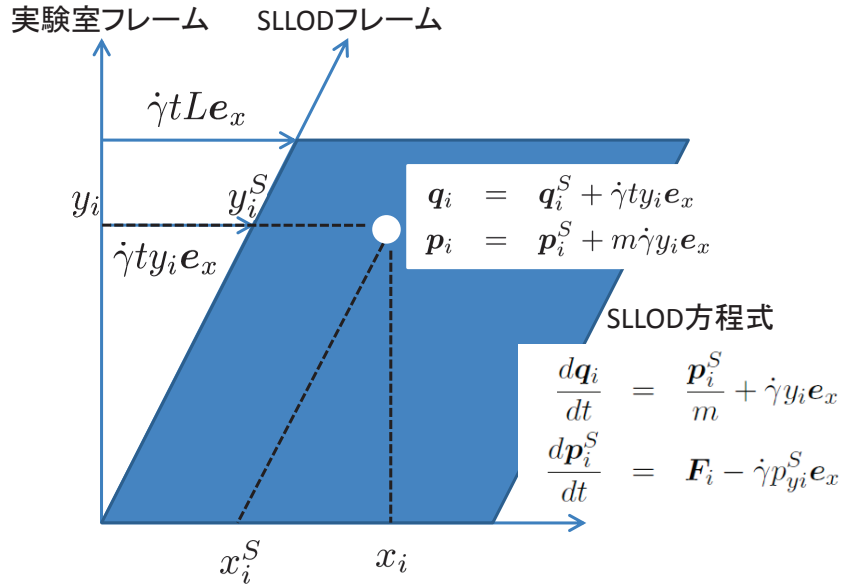


Fig. 4: 実験室フレームと SLLOD フレーム

置したままなので、時間の経過とともに次第に系の温度が上昇してしまう．そこでSLLOD方程式への温度制御の追加を考えなければならない．一例として系の温度を設定値に拘束する方法を下に示す．

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i^S}{m_i} + \dot{\gamma} y_i \mathbf{e}_x \quad (78)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i^S}{dt} = \mathbf{F}_i - \dot{\gamma} p_{yi}^S \mathbf{e}_x - \alpha \mathbf{p}_i^S \quad (79)$$

温度制御のためのパラメータ α を

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{3m_i k_B} \frac{d[\sum_i (\mathbf{p}_i^S)^2]}{dt} = 0 \quad (80)$$

を実現するように決めると

$$\alpha = \frac{\sum_i (\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{p}_i^S - \dot{\gamma} p_{xi}^S p_{yi}^S)}{\sum_i (\mathbf{p}_i^S)^2} \quad (81)$$

を得る．この運動方程式を実験室フレームで書き直せば以下のようなになる．

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (82)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \alpha \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} - \dot{\gamma} y_i \mathbf{e}_x \right) \quad (83)$$

各粒子の実速度から平均流の分を差し引いたものが熱にカウントすべき速度であり，それについて温度制御のパラメータを作用させていることがよく分かる．

付録 1: 断り無しに導入した変数の定義

- $\mathbf{e}_x = (1, 0, 0)$... x 方向の単位ベクトル
- $\mathbf{e}_y = (0, 1, 0)$... y 方向の単位ベクトル
- $\mathbf{e}_z = (0, 0, 1)$... z 方向の単位ベクトル
- m_i ... 粒子 i の質量
- $\mathbf{q}_i = (x_i, y_i, z_i)$... 粒子 i の位置座標
- $\mathbf{p}_i = (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})$... 粒子 i の運動量
- $\mathbf{v}_i = (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi})$... 粒子 i の速度 ($\equiv \mathbf{p}_i/m_i$)
- $\mathbf{F}_i = (F_{xi}, F_{yi}, F_{zi})$... 粒子 i に作用する力
- $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$... 流速
- $\mathbf{r} = (x, y, z)$... 位置座標
- T ... 温度

参考文献

- [1] D.J. Evans and G.P. Morris, Statistical mechanics of nonequilibrium liquids, (Academic Press, London, 1990).
- [2] J.-P. Hansen and I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids 3rd ed., (Academic Press, London, 2006).
- [3] M.P. Allen and D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, (Oxford University Press, Oxford, 1989).