

10・3 全原子分子動力学計算

C1 問題 B2 では一般の MD 計算を想定して 3 次元の力の式を導出した。しかし、調和振動子だけを考える場合、1 次元で十分である。ここでは、初期の C-C 結合距離を 1.0 Å とし、 Δt を 0.1 fs にしたときの結果を議論する。最も重要なのは全エネルギーが保存していることである。result.dat の 4, 5, 6 行目をみてほしい。ポテンシャルエネルギー (4 列目) と運動エネルギー (5 列目) は振動しているが、全エネルギーは 7 桁保存していることがわかるだろう。全エネルギーが保存することは力学 (ニュートンの運動方程式) が正しく解けている証拠である。ぜひ Δt の値を大きくしたり小さくしたりして実行してほしい。 Δt の値が大きくなると、全エネルギーの保存が悪くなり、力学系として正しくないことがわかるだろう。要点や問題 A2 で述べられている意味が実感としてわかるだろう。

C2 MD 計算と実験値を比較するためには、MD 計算から計算される原子の軌跡と理論式を組み合わせる必要がある。この理論式は熱力学、統計力学、電磁気学、量子力学などから導かれるため、MD 計算を研究に用いる場合は、これらの知識が必要となる。赤外吸収スペクトルの式の導出はかなり高度であるため、ここでは要点だけをまとめる。興味のある読者はぜひ参考文献をあたっていただきたい。

赤外吸収スペクトルは古典極限の下で、吸収係数 ($\alpha(\omega)$) を計算することで得ることができる (文献 1)。

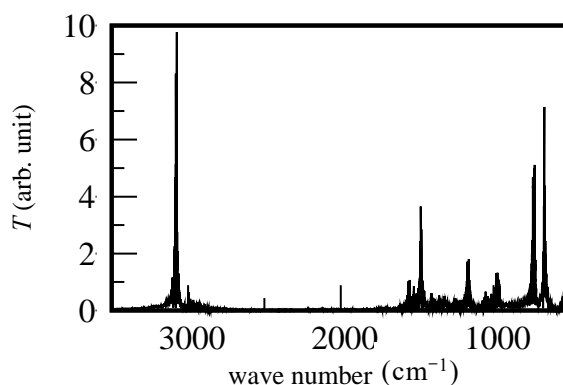
$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega^2\beta}{3cn} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \mathbf{M}(0)\mathbf{M}(t) \rangle \quad (1)$$

ここで、 ω , c , n は角振動数、光の速度、屈折率である。また、 $\mathbf{M}(t)$ は時刻 t における系の双極子モーメントであり、 $\langle \mathbf{M}(0)\mathbf{M}(t) \rangle$ は双極子モーメントの相関関数である。つまり、双極モーメントを計算すれば、赤外吸収スペクトルが計算できるのである。しかしながら、MD 計算は周期境界条件を利用している関係上、上式をそのまま使用することができない。双極子モーメントの相関関数の代わりに、双極子モーメントの時間微分 ($\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt}$) の相関関数から計算する (文献 2)。

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\beta}{3cn} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \left\langle \frac{d\mathbf{M}(0)}{dt} \frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} \right\rangle \quad (2)$$

MD 計算では $\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt}$ を計算する。得られた $\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt}$ と (2) 式から赤外吸収ス

クトルが計算できるのである．本書の Web サイトにあるデータ (PS_system_dipole.dat) は, MD 計算により得られた 50 ps のポリスチレンの $\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt}$ である．提供プログラム (IR.cpp) が (2) 式を実行するものである．これらのデータとプログラムから得られた結果を図に示す．実験のスペクトルと比較してほしいが, 1500 cm^{-1} 付近の C=C 結合の振動や 700 cm^{-1} 付近の C-H 面外変角運動などが表れており, 正しく計算できていることがわかるだろう．もし, これらのピークが帰属されていない場合は, 基準振動解析などを行うことでより詳細な議論が可能となる．



MD 計算から得られたポリスチレンの赤外吸収スペクトル

【参考文献】

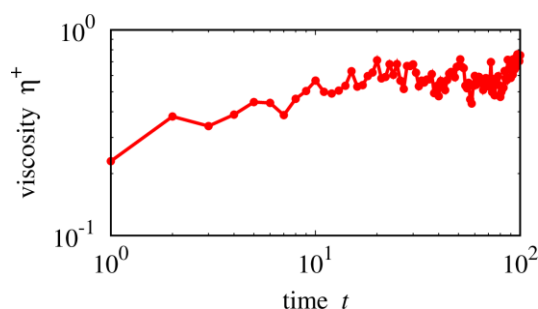
1. 日本化学会 編, 「第 5 版 実験化学講座 9 物質の構造 I 分光 上」, 丸善 (2005).
2. P. H. Berens and K. R. Wilson, “Molecular dynamics and spectra. I. Diatomic rotation and vibration”, *J. Chem. Phys.*, **74**, 4872 (1981).

10・4 粗視化計算

C1 現象論的・経験的な近似が正当化できない状況では, 用いた近似の正当性は他の手法で間接的に検討するよりほかない. 最も確実なのは, 対応する実験結果との比較である. たとえば, 分子量を系統的に変化させた物理量の実験データ (粘度など) があり, モデルでも分子量を変えることがあるのであれば, 実験を模して分子量を変えてシミュレーションと実験の挙動を比較する. もしシミュレーションが実験と同様の分子量依存性を再現できていれば, 少なくともその物理量に対しては近似が妥当であるということになる. 再現できないようであれば, その物理量やその物理量が重要となる対象に対して近似は妥当とはいえない. ただし, そのような場合にも, 分子量の範囲によっては (たとえば分子量が十分大きいとき) 物理量を再現できることもある. そうであれば, 近似は全範囲で妥当なのではなく, 採用してよい範囲や条件があると解釈する. 同様の比較検討を複数の異なる物理量に対して行えば, どのような物理量や状況において近似を用いてよいかがわかる. また, 実験データの代わりに, 分子動力学計算のように, 余計な仮定や近似をほぼ要さないモデルでのシミュレーション結果と比較を行うことも考えられる. このようなシミュレーションでは, 物理量に加え, 個々の高分子の形態や運動も追うことができるので, モデルに用いられている近似や仮定をより直接的に検証できることがある.

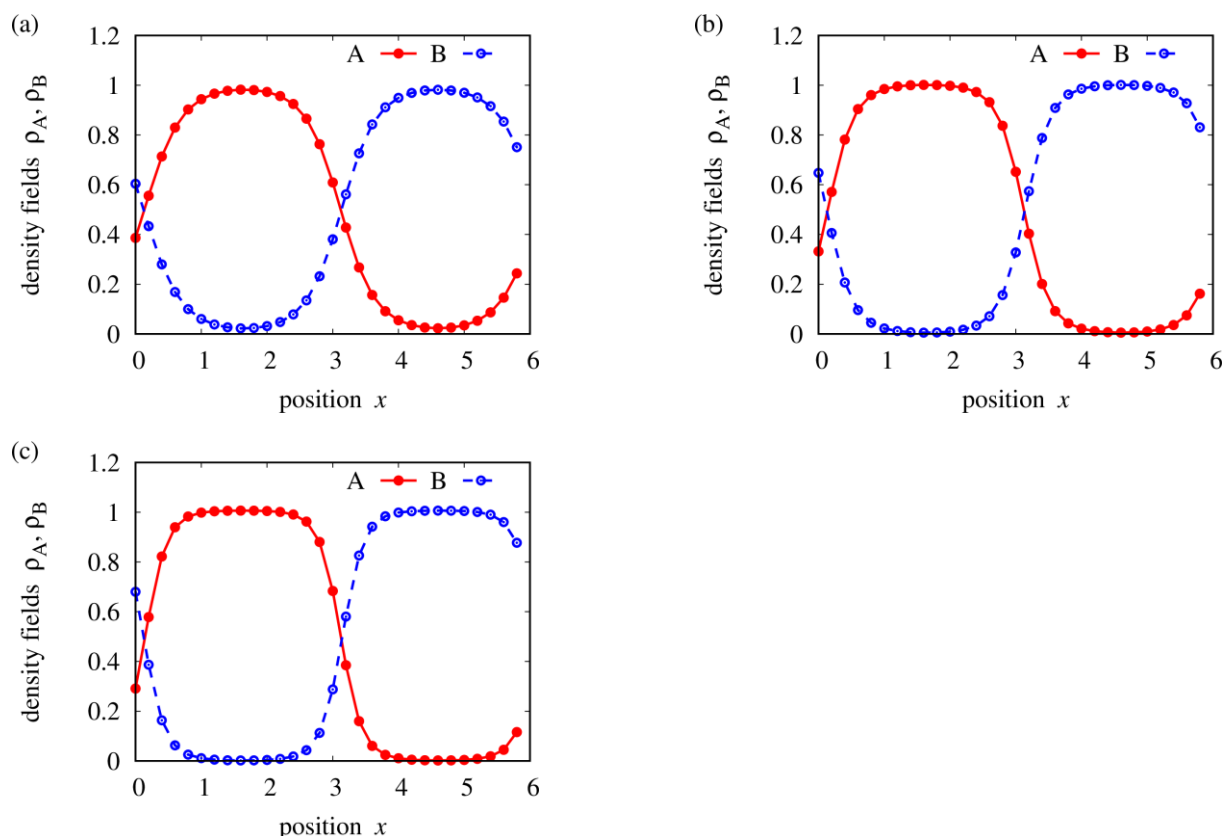
C2 空間を離散化する際には, 離散化される対象を十分に再現できるだけの解像度が必要である. 空間を幅 Δ で区切る場合, 扱いたい対象の特徴的な長さ (大きさ) が Δ より大きくなければならない (そうでなければ離散化の際に構造がつぶれて見えなくなってしまう). (1) 式の界面濃度プロファイルより, 特徴的な長さは $\xi = b/(6\chi)^{1/2}$ と見積もることができる. したがって, この特徴的な長さ ξ が幅 Δ より大きくなるように Δ を選ぶ必要がある. 大雑把には $\Delta \approx \xi$ となればよいはずだが, シミュレーションの刻み幅のほうがより細かい必要があることを考慮し, たとえば $\Delta = 0.1\xi$ のように設定するのが妥当である. 実際にはこのような見積もりから出発し, 計算結果や計算の安定性をみながら, 少しずつ Δ の値を変えて適切な値を求めることが多い.

C3 1) プログラムをコンパイルして実行すると, 応力テンソルの時系列データがデータファイルに出力される. 粘度を求めるにはファイルから応力の xy 成分のみを抽出し (4 列目), $\eta^+ = \sigma/\dot{\gamma}$ とすればよい. このようにして求めた粘度成長曲線をプロットすると下図のようになる.



2) 1) の結果は実験データなどと比較して明らかにノイズが大きく, 長時間領域でも粘度は一定値になっているとは言い難い. これは, シミュレーションで 100 本の鎖だけしか扱っていない ($M=100$) ことが原因である. 理論計算では通常は多数の鎖について統計平均をとっている. また, 実験では十分な数の高分子の発生する平均の応力が測定されるため, 測定量は統計平均された量となる. シミュレーションでも高分子の数を十分に増やし, 統計平均に近い値が得られるようにすればノイズは小さくなる. 具体的には, M の値をもっと大きくすればよい. 大雑把にはノイズの大きさは $M^{-1/2}$ に依存するので, たとえば $M = 10000$ とすればノイズは 1) の結果の $1/10$ に低減できるはずである. また, データ点数を減らしてスムージングを行う, フィルタをかけるなどの方法でもノイズを低減することが可能である.

C4 1) プログラムをコンパイル・実行して得られる A, B 成分の各濃度場をプロットすると下図のようになる. それぞれ (a) $\chi=1$, (b) $\chi=1.5$, (c) $\chi=2$ である. シミュレーション結果は χ パラメーターが大きくなるのに伴って界面幅が狭くなり, 相分離が強くなっていることが確認できる. これは χ パラメーターが大きくなるほど偏析が強くなるためである. なお, 厳密にはここで得られた構造は熱力学的に最安定な構造ではない. これは相分離構造の周期が, シミュレーションの設定によって, 一定値に決められてしまっているためである. 最安定な構造を得るには, 単位体積当たりの自由エネルギーが最小となるような系の大きさ L を実現せねばならない. たとえば, L を少しずつ変えて自由エネルギーを計算して単位体積当たりの自由エネルギーが最小となる L を見つける, 適当な数値計算手法で単位体積当たりの自由エネルギーが最小となるような L を自動的に決めるようにプログラムを拡張する, といった方法が考えられる.



2) 1) の結果から, χ パラメーターを大きくしていくと界面幅はどんどん狭くなっていき, 濃度場が非常に急峻に変化するようになると考えられる. SCF シミュレーションでは高分子と空間を有限な幅で区切り, 差分化した微分方程式を数値的に解いている. 急峻な変化があると (少なくともこのプログラムで用いている数値解法では) 微分方程式を安定して解けなくなってしまう. また, SCF シミュレーションでは濃度場やポテンシャル場を繰返し更新するが, χ パラメーターが大きいとその際の更新が大きくなりすぎるおそれがある. あまりにも更新が大きすぎると, やはり安定してシミュレーションを行うことができなくなってしまう. これらの原因から考えて, 刻み幅を小さくとり直すこと, 更新を小さめにとることで計算の安定性を上げて破綻させづらくできるものと考えられる (より高精度で安定した計算を行うには, スペクトル法とよばれる構造の対称性を考慮した基底関数を用いる数値解法がよいとされている).

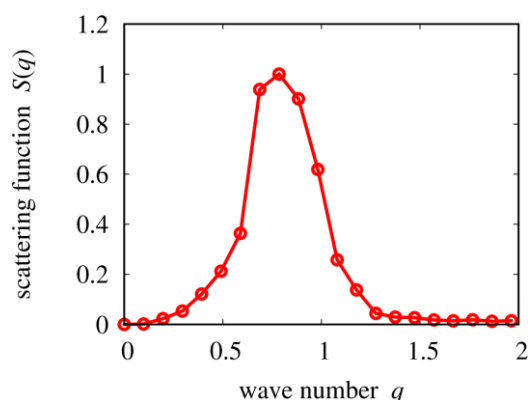
C5 1) プログラム例として `scattering.c`, `scattering.f90` (本書 Web サイト参照) のようなものが考えられる. このプログラムでは入力パラメーターファイル `scattering_input.txt` より入力データファイル, 入力データの空間分割数, 出力データの逆空間のデータ点数, 空間刻み幅を読み込み, Fourier 変換を行うことで

散乱関数 $S(\mathbf{q})$ を計算する. Fourier 変換を直接的に適用することで得られる散乱関数は, もとのデータが2次元なので下図に示すような2次元の逆空間におけるデータ ($S(\mathbf{q})$, ただし \mathbf{q} は2次元のベクトル) となる.



このように, ほぼ等方的な散乱を示す系では, 2次元よりも1次元の散乱関数のほうが使いやすい. そこで, 円環平均をとることで2次元の散乱関数データを1次元の散乱関数データに変換している. なお, このプログラムでは直接的に三角関数をかけて Fourier 変換を計算しているが, 適切なライブラリーを用いて高速 Fourier 変換 (FFT) を行えば, 非常に効率的に計算を行うことができる (FFT の詳細については本書の内容の範囲を超えるためここでは説明しない).

2) 1) のプログラムで求めた $S(q)$ をプロットすると下図のようになる. おおよそ $q^* = 0.8$ 程度の波数にピークがみられる. 実空間での特徴的サイズは $L^* = 2\pi/q^* = 8$ 程度と見積もられる. これは p.225 の図1においては白と黒で表示されているそれぞれの成分のドメインの大きさ (細長いドメインについては短い側の大きさ) と同程度である.



10・5 連続体計算および多階層計算

C1 設問の解答へ移る前に, ダンベルモデル (p.227 図 1) とその数値計算法について説明する. ダンベルモデルにおいて, ビード 1 および 2 における力のつり合いの式は, それぞれ以下のようになる.

$$\zeta \left(\frac{d\mathbf{r}_1}{dt} - \mathbf{v}(\mathbf{r}_1) \right) = -k(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \mathbf{F}_{B1}(t)$$

$$\zeta \left(\frac{d\mathbf{r}_2}{dt} - \mathbf{v}(\mathbf{r}_2) \right) = -k(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \mathbf{F}_{B2}(t)$$

ここで, \mathbf{r}_i および \mathbf{v}_i はビード i ($i = 1$ あるいは 2) の位置および速度, ζ は摩擦係数, k はばね定数, $\mathbf{F}_{Bi}(t)$ はビード i に働く熱揺動力である. 数値計算は, 上の 2 式ではなく, 下式から上式を引くことで得られる式を用いて行う. ビード間のベクトルを $\mathbf{R} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ と定義すると,

$$\zeta \left(\frac{d\mathbf{R}}{dt} - \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R} \right) = -2k\mathbf{R} + \mathbf{F}_{B21}(t)$$

が成り立つ. ここで, $\boldsymbol{\kappa}$ は速度勾配テンソルであり, $\mathbf{F}_{B21}(t) = \mathbf{F}_{B2}(t) - \mathbf{F}_{B1}(t)$ とした.

熱揺動力 $\mathbf{F}_{Bi}(t)$ は次のように 1 次と 2 次の平均によって特徴づけられる.

$$\langle \mathbf{F}_{Bi}(t) \rangle = \mathbf{0}$$

$$\langle \mathbf{F}_{Bi}(t) \mathbf{F}_{Bj}(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{ij} \delta(t - t') \mathbf{I}$$

ここで, $\langle \dots \rangle$ は統計平均を示す. 下式において, k_B はボルツマン定数, T は絶対温度, δ_{ij} はクロネッカーのデルタ, $\delta(t - t')$ はデルタ関数, \mathbf{I} は単位テンソルである. これらの関係を用いて数値計算では熱揺動力の項を計算する. そのことを説明するためにまず, 以下の平均値を計算する. ここで, α, β は x, y, z 成分を表す.

$$\begin{aligned} \left\langle \int_t^{t+\Delta t} F_{B21,\alpha}(t') dt' \int_t^{t+\Delta t} F_{B21,\beta}(t'') dt'' \right\rangle &= \iint_t^{t+\Delta t} 4\zeta k_B T \delta_{\alpha\beta} \delta(t' - t'') dt' dt'' \\ &\cong 4\zeta k_B T \delta_{\alpha\beta} \Delta t \end{aligned}$$

よって, $\mathbf{F}_{B21}(t)$ の短時間の積分値は, 平均 0, 分散 1 の正規乱数ベクトル \mathbf{W} を用いて,

$$\int_t^{t+\Delta t} \mathbf{F}_{B21}(t') dt' = \sqrt{4\zeta k_B T \Delta t} \mathbf{W}$$

と表せる.

最後に, ダンベルモデルにおいて, 応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}$ は以下のように表され

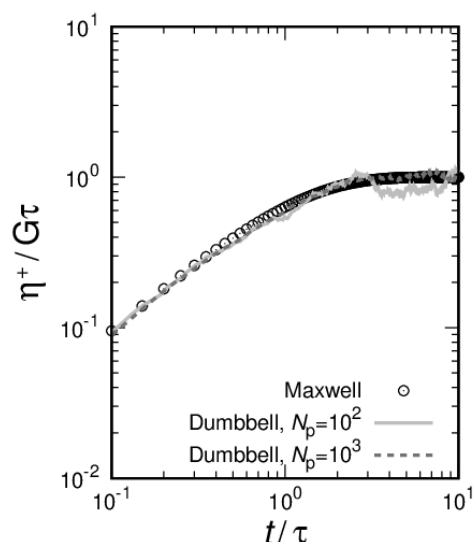
る.

$$\sigma = \nu k \langle RR \rangle$$

ここで, ν は高分子の数密度である.

Maxwell モデルにおける緩和時間 τ は, ばね定数 k および摩擦係数 ζ と $\tau = \zeta/4k$ の関係にある. また, ばね定数 k は, 高分子のサイズ b と $k = 3k_B T/b^2$ の関係にある. サンプルコードでは, 単位時間を τ , 単位長さを b , 単位応力を $G = \nu k_B T$ として無次元化を行っている.

1) 指定されたパラメーターを用いて計算を実行し, 粘度成長曲線をプロットした結果を右図に示す (シンボル: Maxwell モデル, 薄いグレーの実線: $N_p = 10^2$ のダンベルモデル, 濃いグレーの点線: $N_p = 10^3$ のダンベルモデル). まず, プロットの特徴として, どちらのモデルを用いても粘度は単調に増加し, やがて定常値に至ることがわかる. 二つのモデルを比較すると, ダンベルモデルは Maxwell モデルとほぼ同じ粘度成長曲線を示すが, ダンベルモデルでは有限のダンベル数に由来するノイズがあることがわかる (ノイズについては, 10・4 節の問題 C3 とその解答も参考になる). ダンベルモデルについて, 異なる分子数で比較すると, $N_p = 10^3$ の方がノイズの効果が抑制されており, Maxwell モデルの粘度成長曲線に近くなることがわかる.



Maxwell モデルおよびダンベルモデルによる粘度成長曲線の計算結果

2) $N_p = 10^2$, $N_p = 10^3$ の数値計算結果の比較から, ダンベルモデルは $N_p \rightarrow \infty$ の極限で Maxwell モデルの計算結果と等価な結果を示すことが予測される. 実際, このことは数学的に示すこともできる.

この問題 C1 では, Maxwell モデル (構成方程式) には, 等価な粗視化モデル (すなわちダンベルモデル) が存在することを確認した. 一般的な高分子流体では, 本問題でのダンベルモデルで考慮されていない, たとえば絡み合いの効果などが重要となることが知られている. そのような分子については, 構成方程式と粗視化モデルが必ずしも関連づけられているわけではなく, 構成方程式の基礎研究が現在も研究が続けられている.

C2 1) 単位長さを流路幅 L , 単位時間を $\tau_0 = L/v_0$ (ここで v_0 は流体の特徴的な速度), 単位応力を η/τ_0 とする. 無次元化した値にチルダ (\sim) を付けて示すこととすると, 問題中の式は,

$$Re \frac{\partial \tilde{v}_x}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \tilde{\sigma}_{xy} + \tilde{F}_x$$

となる. ここで, Re はレイノルズ数であり, $Re = \rho v_0 L / \eta$ と表される.

また, Maxwell モデルは,

$$De \frac{\delta}{\delta \tilde{t}} \tilde{\sigma} + \left(\tilde{\sigma} - \frac{1}{De} I \right) = 0$$

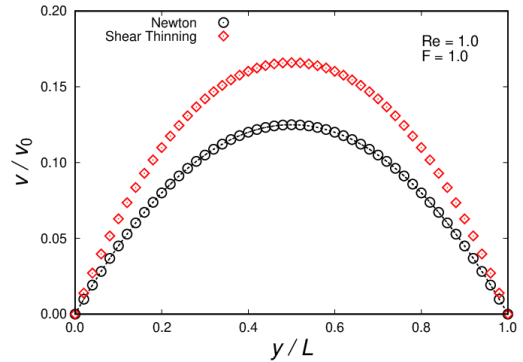
となる. ここで, De はデボラ数であり, $De = \tau/\tau_0$ と表される. ここで, $\eta = G\tau$ の関係を用いている. 以上より, この問題は, レイノルズ数 Re , 外力 F および (粘弾性流体の場合) デボラ数 De によって支配されることがわかる.

2) シア・シニング流体に関しては, 以下の経験式を用いている.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + a\dot{\gamma}^n}$$

上式中の a と n はパラメーターであり, デフォルトで $a = 0.5$, $n = 0.5$ に設定されている. この粘度の経験式を用いることで, セン断速度の増加に伴う粘度減少が表現できる.

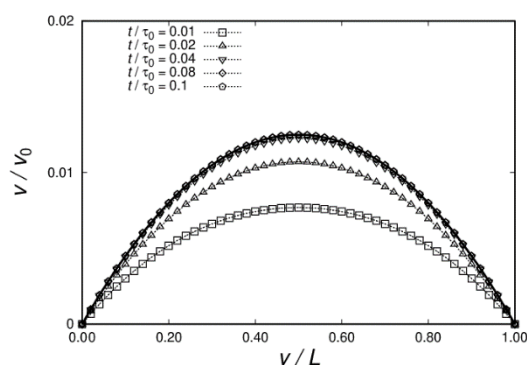
指定された条件で計算を実行し (時間刻み幅 dt の推奨値は 1×10^{-5} 以下), 定常状態での速度分布を図示すると, 右図のようになる (点線でニュートン流体の場合の定常解を示している). 同じ位置においてニュートン流体の定常の速度分布とシア・シニング流体の定常の速度分布を比較すると, シア・シニング流体の方が大きくなる. これは, シア・シニング流体では, セン断速度の増加とともに粘度が減少し, 流体が流れやすくなることと対応する.



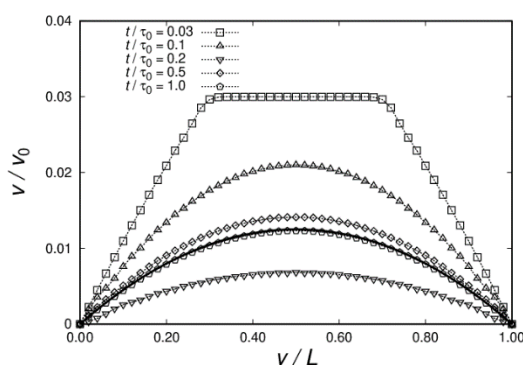
定常状態におけるニュートン流体およびシア・シニング流体の速度分布

3) 指定された条件で計算を実行し, 速度分布の時間発展を図示すると, 下図のようになる (左: ニュートン流体, 右: Maxwell 流体). どちらのグラフにも実線で定常解をプロットしている. ここで, この定常解はニュートン流体と

Maxwell 流体で共通である (Maxwell 流体では, せん断速度に対して一定の粘度を示す. すなわちシア・シニングを示さないため).



ニュートン流体における速度の時間発展



Maxwell 流体における速度の時間発展

結果を見ると, ニュートン流体では, 定常解に向かって単調に速度が増加することが確認できる. 一方で, Maxwell 流体では解が振動しつつ定常に向かうことが見てとれる. これはニュートン流体にはない Maxwell 流体の粘弾性の効果によるものである.

Poiseuille.c には, α を変化させることで, Giesekus モデル [H. Giesekus, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **11**, 69 (1982)] を用いて速度分布を計算する機能も付随している. 興味があれば計算を実行し, Maxwell モデルと違いを考察してみるとよい.

また, 本問題のようにマクロな計算に構成方程式を用いるのではなく, 問題 C1 のダンベルモデルのような粗視化モデルを用いることもできる. このような計算は, 階層連携計算とよばれる. 階層連携計算で用いるモデルは分子論に基づいているため, 現象論的な構成方程式に由来する曖昧さがない. また, 分子論に基づいたモデルを用いることで, 構成方程式からは得られない微視的な高分子の状態を知ることができる. これらの情報を分子の設計に活用することが, 階層連携計算の目標でもある. 一方で, 詳細な分子モデルを用いれば用いるほど, 計算コストがかかる. 限られた計算資源で効率的に結果を得ることが重要視される実際の成形加工の現場で, この計算コストの問題は大きな問題である. 最近では, 機械学習の方法を用いるなどして, 計算コストを削減しようとする研究も進んでいる.

【参考文献】

日本レオロジー学会 編, 「講座・レオロジー」, 高分子刊行会 (1992).