3E13

微視的情報に基づく粗視化粒子動力学法

(株) 豊田中央研究所　○金城友之、兵頭志明

はじめに

多様な構成要素が離散集合し構造を形成する複雑な系を扱う場合、電子状態計算や分子動力学計算などの微視的な手法のみを使って計算を行うことは事実上不可能であり、系の自由度の粗視化が必要である。近年、ミセルやベシクルをはじめとする様々な系に適用されている散逸動力学法がその代表例としてあげられる [1,2]。しかし、その妥当性に関しては結果から評価する以外に無く、*ad hoc* である。本研究では微視的情報を粗視化シミュレーションに反映させる為に、射影演算子 [3,4] を用いて粗視化粒子に対する運動方程式を得た。また、分子レベルの微視的情報と粗視化されたメソレベルとの関係を示し、それに基づいて粗視化粒子間に働く平均力を分子動力学シミュレーションを用いて計算した。

射影演算子を用いた粗視化

本研究では 図 1 のように全粒子を N 個のグループに分けて、それを粗視化粒子とみなす。その粗視化粒子についての運動方程式を導くために射影演算子 $\mathcal{P}$ および $\mathcal{Q}=\mathcal{I}-\mathcal{P}$ をもちいて、元の系に関する Liouville 方程式を分割する。

$$\frac{d}{dt}f_{\mathrm{S}}(\hat{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{S}}(t);\mathbf{\Gamma}_{\mathrm{S}}) = \mathcal{P}iLf_{\mathrm{S}}(\hat{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{S}}(t);\mathbf{\Gamma}_{\mathrm{S}}) + \mathcal{Q}iLf_{\mathrm{S}}(\hat{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{S}}(t);\mathbf{\Gamma}_{\mathrm{S}}), \tag{1}$$

ここで $f_{\mathrm{S}}(\hat{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{S}}(t);\mathbf{\Gamma}_{\mathrm{S}})$ は粗視化粒子に関する位相空間分布関数であり、$\hat{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{S}} \equiv \{\hat{\boldsymbol{R}}_{\alpha}, \hat{\boldsymbol{P}}_{\alpha}\}$ は粗視化粒子の重心の座標と運動量を表す。この分割された Liouville 方程式の両辺に $\boldsymbol{P}_{\sigma}$ をかけて $\mathbf{\Gamma}_{\mathrm{S}}$ で積分すると、粗視化粒子に関する運動方程式

$$\frac{d}{dt}\hat{\boldsymbol{P}}_{\sigma} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\hat{\boldsymbol{R}}_{\sigma}}\ln\omega\left(\hat{\boldsymbol{R}}\right) - \beta\sum_{\alpha}\int_{0}^{t}ds\left\langle\left[\delta\boldsymbol{F}_{\sigma}^{\mathcal{Q}}(t-s)\right]\left[\delta\boldsymbol{F}_{\alpha}^{\mathcal{Q}}(0)\right]^{\mathrm{T}}\right\rangle\frac{\hat{\boldsymbol{P}}_{\alpha}(s)}{M_{\alpha}} + \delta\boldsymbol{F}_{\sigma}^{\mathcal{Q}}(t). \tag{2}$$

が得られる。右辺第一項が粗視化粒子間平均力、第二項が摩擦力、第三項がランダム力に対応する。ここでは詳細は述べないが、我々は方程式 (2) がランダム力の取り方によって、ブラウン動力学 [5] および散逸粒子動力学の方程式に帰着することを示した。

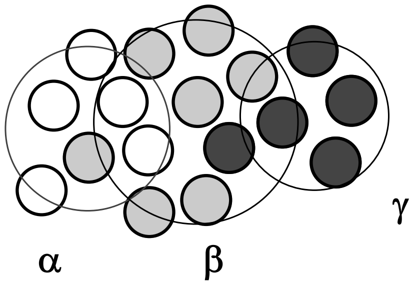


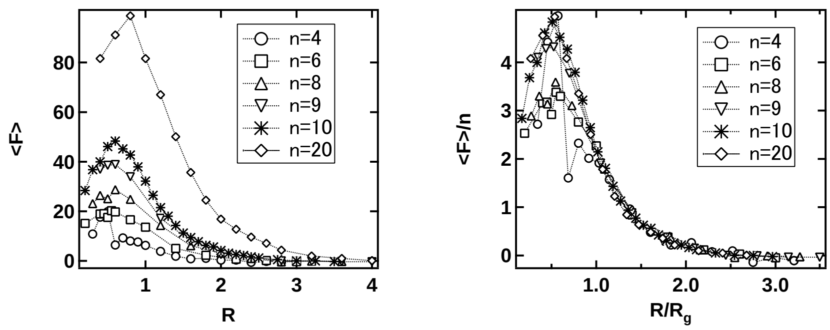
図 1: 粗視化粒子の概念図。○が一つの分子を表わし、所属する粗視化粒子によって色を変えた。

分子動力学法による平均力の計算

方程式 (2) では全ての項が微視的な情報と関連付けられている。粗視化粒子間に働く平均力は

$$\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_\sigma}\ln\omega\left(\boldsymbol{R}\right)=\sum_{\alpha\neq\sigma}\left\langle \boldsymbol{f}_{\sigma\alpha}\right\rangle_{\Gamma_s} \tag{3}$$

と表される。ここで $\boldsymbol{f}_{\sigma\alpha}\equiv\sum_{i,j}\boldsymbol{f}_{\sigma i,\alpha j}$ は粗視化粒子 σ と α の間に働く分子間相互作用の総和であり、また $\langle\cdots\rangle_{\Gamma_s}$ は $\hat{\boldsymbol{\Gamma}}_{\mathrm{S}}$ を固定した条件のもとでの平均を表す。我々は Lennard-Jones 流体についてこのような拘束条件を課した分子動力学シミュレーションを行うことにより、粗視化粒子間の平均力を計算した。図 2 にその結果を示す。得られた平均力は全てある粒子間距離でピークを示し、直接の分子間力と異なり、近距離でも発散することは無かった。様々な条件で計算した平均力を、粗視化粒子を構成する分子数および慣性半径でスケールすると粒子間距離が小さい領域を除いてよく一致することが分かった。この結果から LJ 流体のような単純液体の粗視化粒子間相互作用は散逸粒子動力学で通常もちいられる保存力 [1,2] と同様に粗視化の度合いによらない普遍性を持っていると考えられる。ただし、一般の分子の場合は極性などの影響でこういった粗視化によらない普遍性があるとは限らないことに注意しなければならない。分子性液体等の場合に関しては今後調べる予定である。



(a) (b)

図 2: 粗視化粒子間平均力。 (a) MD によって計算された平均力。 (b) (a) を粒子数と慣性半径でスケールしたもの。

まとめ

本研究では射影演算子を用いて粗視化粒子にたいする運動方程式を導いた。また、そこに表れる粗視化粒子間平均力を分子動力学シミュレーションによって計算した。ここでは Lennard-Jones 流体について計算を行ったが、一般の分子に関しても計算可能である。こうして得られた粗視化粒子間平均力を使うことにより、粗視化動力学シミュレーションの信頼性が向上することが期待される。

参考文献 [1] R. D. Groot and P. B. Warren, J. Chem. Phys., **107**, 4423 (1997). [2] S. Yamamoto, et al., J. Chem. Phys.,**116**, 5842, (2002). [3] H. Mori, Prog. Theor. Phys., **33**, 423 (1965). [4] K. S. Schweizer, J. Chem. Phys., **91**, 5802 (1989) [5] M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press. Oxford,(1989)