J053031

**Lennard-Jones 流体の粗視化に基づく散逸粒子動力学相互作用モデルの構築
(気液界面を含む系に関する検討)**吉本 勇太^{*1}, 美馬 俊喜^{*1}, 杵淵 郁也^{*2}, 高木 周^{*2}, 松本 洋一郎^{*2}**Construction of interaction models of dissipative particle dynamics by coarse-graining
Lennard-Jones fluids
(Investigation on the system with vapor-liquid interfaces)**Yuta YOSHIMOTO^{*1}, Toshiki MIMA, Ikuya KINEFUCHI, Shu TAKAGI,
and Yoichiro MATSUMOTO^{*1} Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

The application of molecular dynamics (MD) simulation to mesoscale (10–100 nm) flow analysis is computationally expensive at present. Dissipative particle dynamics (DPD) simulation is the powerful candidate for the alternative method. Larger scale and longer time simulation is possible by using DPD since a single dissipative particle represents multi-particles. In DPD interaction models, the force contains three parts, each of which is pairwise additive: conservative, dissipative and random forces, respectively. In the conventional DPD framework, the parameters of these three forces are determined so that macroscopic properties such as diffusivity or compressibility are recovered. In our study, we investigate the method of bottom-up construction of DPD models by means of MD simulations. We focus on the center of mass of the cluster containing Lennard-Jones (LJ) particles and extract the effective forces exerted on the clusters. In our simulations, the DPD model can roughly reproduce the surface tension of the MD system while the temperature and diffusivity are underestimated due to the overestimation of friction coefficients. The diffusivity of the DPD system can be improved by scaling the friction coefficients so that the temperature of the DPD system matches that of the MD system.

Key Words : Coarse-graining, Dissipative particle dynamics, Molecular dynamics, Vapor-liquid coexistence**1. 緒 言**

メゾスケール (数 10 nm – 数 100 nm) の流動現象の解析手法として、散逸粒子動力学 (Dissipative Particle Dynamics: DPD) 法⁽¹⁾は非常に有効である。DPD 法では、複数の分子を一つの散逸粒子とみなして粗視化することで、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法よりも大規模な計算を行うことができる。また、従来の DPD 法では扱うことが困難であった気液共存系に対しても、近年 Many-body DPD (MDPD) 法⁽²⁾なるものが提案されており、DPD 法の適用範囲は大きな広がりを見せている。一方で、力のモデリング方法等に関してはいまだ様々な議論がなされており、完成された技法があるとはいえない。従来の DPD 法では、運動方程式中に含まれるパラメータは巨視的な物理量 (圧縮率⁽³⁾, 拡散係数⁽⁴⁾等) を再現できるように設定される場合がほとんどであるため、一意的ではない。また、気相と液相が混在したような複雑な流れにおいては、単純に巨視的物理量を合わせ込むようにパラメータを調節するという手法は妥当ではないという問題があった。

そこで本研究では、気液共存系に適用可能な液体の粗視化モデルをミクロスコピックな解析からボトムアップ方式で構築することを目的とする。本稿では、Lennard-Jones (LJ) 流体で構成される液膜系において、MD シミ

^{*1} 東京大学大学院 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)^{*2} 正員, 東京大学 工学部 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

E-mail: yyoshimoto@fel.t.u-tokyo.ac.jp

ュレーションにより LJ 粒子群で構成されるクラスタ間に作用する力をサンプリングし、それらを DPD 法における力に適用したシミュレーション結果を報告する。

2. 計算手法

2・1 基礎方程式

DPD 法における運動方程式は以下のように表される。

$$\frac{d\mathbf{P}_\mu}{dt} = \sum_{\nu \neq \mu} (\mathbf{F}_{\mu\nu}^C + \mathbf{F}_{\mu\nu}^D + \mathbf{F}_{\mu\nu}^R). \quad (1)$$

ここで、右辺の3つの項はそれぞれ保存力、散逸力、ランダム力を表す。ランダム力は散逸粒子間に作用する力の平均からのゆらぎ、散逸力は散逸粒子間の摩擦を表す。これら3つの力は散逸粒子間を結ぶ軸方向に作用する。本研究では、MD 法を用いてミクロスコピックな解析を行って力をサンプリングし、それらを DPD 法に組み込むことで、これら3つの力の関数形及びパラメータを決定する。

Kinjo ら⁽⁵⁾は複数の原子群（クラスタ）の重心の運動に着目し、射影演算子法を用いて以下に示すクラスタの運動方程式を導出した。

$$\frac{d\mathbf{P}_\mu}{dt} = \langle \mathbf{F}_\mu \rangle - \beta \sum_\nu \int_0^t ds \langle [\delta \mathbf{F}_\mu^Q(t-s)] [\delta \mathbf{F}_\nu^Q(0)]^T \rangle \frac{\mathbf{P}_\nu(s)}{M_\nu} + \delta \mathbf{F}_\mu^Q(t). \quad (2)$$

右辺の各項はそれぞれ平均力、摩擦力、揺動力に対応しており、摩擦力の項は過去の運動の履歴に依存する形になっている。Lei ら⁽⁶⁾は、クラスタに作用する力を二休間力と仮定し、さらに速度相関の緩和時間がランダム力の相関の緩和時間よりも十分長い（タイムスケールの分離性）と仮定して式(2)の摩擦項にマルコフ近似を施すことにより、以下の DPD における運動方程式を導出した。

$$\frac{d\mathbf{P}_\mu}{dt} = \sum_{\nu \neq \mu} \langle f(r_{\mu\nu}) \rangle \mathbf{e}_{\mu\nu} - \sum_{\nu \neq \mu} \gamma_{\parallel}(r_{\mu\nu}) (\mathbf{e}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{v}_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu} - \sum_{\nu \neq \mu} [\mathbf{v}_{\mu\nu} - (\mathbf{e}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{v}_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu}] + \sum_{\nu \neq \mu} \delta \mathbf{f}_{\mu\nu}^Q. \quad (3)$$

ここでは、ランダム力と散逸力はクラスタの重心間を結ぶ方向及びそれに垂直な方向に働くとしている。また、クラスタの重心間を結ぶ方向の摩擦係数 $\gamma_{\parallel}(r_{\mu\nu})$ 及びそれに垂直な方向の摩擦係数 $\gamma_{\perp}(r_{\mu\nu})$ は、MD 計算において以下のように各方向のランダム力の相関を積分することで求められる。

$$\gamma_{\parallel}(r_{\mu\nu}) = \beta \int_0^\infty dt \langle \delta f_{\mu\nu,\parallel}^Q(t) \delta f_{\mu\nu,\parallel}^Q(0) \rangle, \quad (4)$$

$$\gamma_{\perp}(r_{\mu\nu}) = \frac{\beta}{2} \int_0^\infty dt \langle \delta \mathbf{f}_{\mu\nu,\perp}^Q(t) \cdot \delta \mathbf{f}_{\mu\nu,\perp}^Q(0) \rangle. \quad (5)$$

2・2 MD シミュレーションによるサンプリング

MD 計算において、液体状態の LJ 流体 ($T \approx 121 \text{ K}$, $\rho \approx 2.0 \times 10^{-2} / \text{\AA}^3$) を対象とし、NVE アンサンブルにおいて力のサンプリングを行った。図 1(a)に示すように、 N_c 個毎の LJ 粒子 (Ar; $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$) に対して RATLLE 法による拘束をかけてクラスタとして扱い、クラスタ間に作用する力をサンプリングした。拘束条件の式は、

$$\frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i^\mu - \mathbf{R}_\mu)^2 = R_g^2 \text{ (constant)} \quad (6)$$

である。ここで、 $\mathbf{R}_\mu$ はクラスタ μ の重心、 $\mathbf{r}_i^\mu$ はクラスタ μ 内の LJ 粒子 i の位置を表す。クラスタの拘束半径 R_g は、クラスタを仮想的な球とみなした場合の球内部の数密度と系全体の数密度がほぼ一致するように設定した。本計算では、 $N_c = 20, 100$ とし、 R_g はそれぞれ $6.17 \text{ \AA}$, $10.55 \text{ \AA}$ とした。LJ 粒子の総数は、 $N_c = 20$ の場合は 20000 個、 $N_c = 100$ の場合は 100000 個とし、いずれの場合も系内のクラスタ数を 1000 とした。計算セルのサイズは、

$N_c = 20$ の場合は $92.8 \times 92.8 \times 200 \text{ \AA}$, $N_c = 100$ の場合は $158.7 \times 158.7 \times 300 \text{ \AA}$ とし, 図 1(b)に示すように, 気液界面に対して垂直方向を z 方向とした.

3. 結果と考察

3・1 MD シミュレーションによるサンプリング結果

図 2(a)に $N_c = 20$ の場合における z 軸方向の数密度分布を示す. 赤い実線が LJ 粒子の数密度分布, 青い実線がクラスタ重心の数密度分布を表す. クラスタ重心が界面付近において構造化していることが分かる. 数密度分布を基にして, $N_c = 20$ の場合はバルク領域を $70 < z < 130 \text{ \AA}$, $N_c = 100$ の場合はバルク領域を $80 < z < 220 \text{ \AA}$ とし, それ以外の領域を界面付近とした. $N_c = 20$ の場合において, クラスタ間に作用する力の平均をとって算出した保存力のポテンシャルを図 2(b)に示す. バルク及び界面付近のいずれの場合においても, ポテンシャルは引力部分を有していることから, DPD において気液界面を構築できると考えられる. なお, 界面付近においてはバルクに比べてポテンシャルの井戸がより深くなっている. また, クラスタのポテンシャルは LJ ポテンシャルに比べて柔らかい斥力核を有していることから, DPD では MD よりも大きなタイムステップを用いることができ, より長時間の現象解析を行うことができる. ランダム力は, クラスタ間に作用する力の平均からのゆらぎをクラスタの重心を結ぶ方向とそれに垂直な方向に分割し (図 1(a)), それらを DPD のタイムステップに相当する Δt の時間で平均することでモデリングした.

図 3(a) は, $N_c = 20$ の場合において, バルク領域でのランダム力の相関及びクラスタ重心の速度相関を示したものである. 速度相関の緩和時間はランダム力の相関の緩和時間に比べて長いことが分かる. また, $N_c = 100$ の

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the cluster containing N_c LJ particles. Small spheres represent the LJ particles while shells represent the clusters. (b) The system with vapor-liquid interfaces. The simulation box contains $1000 \times N_c$ LJ particles. The z -direction is normal to the interfaces.

Fig.2 (a) Number densities of the atoms and the center of mass (COM) of clusters along the z -direction ($N_c = 20$). (b) Cluster potentials in the bulk region ($70 < z < 130 \text{ \AA}$) and in the vicinity of interfaces as a function of the inter-cluster separation ($N_c = 20$).

Fig. 3 (a) Time correlations of the parallel / perpendicular parts of random forces ($N_c = 20$, $r = 15$ Å) and the COM velocity. (b) Parallel and perpendicular friction coefficients as a function of the inter-cluster separation ($N_c = 20$).

場合には、クラスタ重心の運動の特性時間がより長くなるため、タイムスケールの分離性の観点からマルコフ近似の妥当性が高まると考えられる。図 3(b)は、 $N_c = 20$ の場合において、式(4)(5)を用いて求めたバルク領域でのクラスタ間の摩擦係数を示している。いずれの方向においても、クラスタ間距離が短くなると摩擦係数が大きくなることが分かる。また、Lei ら⁽⁶⁾が行った超臨界状態におけるシミュレーションでは、垂直方向成分の摩擦係数の寄与は非常に小さかったのに対し、本研究で行った液体状態のシミュレーションでは 2 方向の摩擦係数の値がほぼ等しくなっていることから、液体のダイナミクスを再現するためには垂直方向の摩擦の寄与を取り込む必要があると考えられる。

3・2 DPD/MD シミュレーションの比較

MD におけるバルクでのサンプリングデータ（保存力、ランダム力、摩擦係数）を用いて DPD シミュレーションを行い、得られた結果を MD の結果と比較した。タイムステップはランダム力の相関の緩和時間(図 3(a) 参照)以上の値にすることが望ましいが、本計算では数値積分の安定性の観点から $\Delta t = 0.1$ ps とした。表 1 に MD と DPD における表面張力の値を示す。なお、表には拘束条件のない通常の MD において計算した表面張力の値も示した。拘束条件付 MD では、通常の MD よりも大きな表面張力を示している。DPD では MD よりも表面張力の値が小さくなっているが、粗視化モデルであることを考慮するとオーダーとしてはよい一致を示している。また、 $N_c = 20$ の粗視化レベルの低いモデルの方がより MD に近い値を示している。なお、本計算ではバルク領域と界面付近の領域で同一の粗視化力場を用いているが、力場を切り替えることで表面張力の再現性がより高まると考えられる。

図 4 に示すように、バルク領域における平均二乗変位は MD と DPD で差異が見られ、拡散係数で比較すると、表 2 に示すように $N_c = 20$ の場合は約 13 倍、 $N_c = 100$ の場合は約 6 倍程度 DPD では MD よりも低く見積もられている。また、系の温度に関しても $N_c = 20$ の場合は約 22 K、 $N_c = 100$ の場合は約 31 K となり、MD での温度 (≈ 121 K) と大きく異なっている。これは Lei らが導入したマルコフ近似が本計算では十分に妥当とはいえず、摩擦係数が過大に評価されたためと考えられる。なお、 $N_c = 100$ の場合に DPD が MD の結果に近づいているのは、粗視化レベルが高まることで粗視化粒子の運動の特性時間が長くなり、 $N_c = 20$ の場合に比べマルコフ近似の妥当性が高まっているためと考えられる。DPD と MD で温度が等しくなるように摩擦係数をスケールリングすると、表 2 にある通り拡散係数がより MD の結果に近づくことから、MD と DPD の拡散性の不一致は摩擦係数の過大評価が主な原因であると考えられる。

Table 1 Surface tension obtained from MD and DPD simulations.

	MD (unconstraint)	MD (constraint)	DPD
$N_c = 20$	7.30×10^{-3} N/m	1.31×10^{-2} N/m	3.48×10^{-3} N/m
$N_c = 100$	6.81×10^{-3} N/m	1.25×10^{-2} N/m	2.38×10^{-3} N/m

Fig. 4 Mean square displacement in the bulk region in the case of (a) $N_c = 20$ and (b) $N_c = 100$.

Table 2 Diffusion constants obtained from MD and DPD simulations.

	MD (constraint)	DPD	DPD (scaling)
$N_c = 20$	$2.68 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$2.05 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	$6.70 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
$N_c = 100$	$7.77 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	$1.25 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	$1.27 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

4. 結語

LJ 流体で構成される液膜系において、MD シミュレーションによりクラスタ間に作用する力をサンプリングし、DPD における力のモデリングを行った。表面張力に関しては、MD と DPD でオーダーとしてはよい一致を示した。一方で、系の温度及び平均二乗変位に関しては MD と DPD で差異が見られた。これは、摩擦係数の過大評価が主な原因であると考えられる。暫定的には、MD と DPD で系の温度が一致するように摩擦係数をスケールリングすることで、DPD の拡散性を MD の拡散性に近づけることができた。

今後は、摩擦係数のより正確な計算方法を検討していくと同時に、バルク領域と界面近傍領域で力場の切り替えを行う手法に関しても検討していく。また、拘束条件のない通常の MD においてクラスタを形成し DPD における粗視化モデルを構築する手法に関しても現在着手している。

文 献

- (1) Hoogerbrugge, P. J., and Koelman, J. M. V. A., "Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics", *Europhysics Letters*, Vol. 19, No. 3 (1992), pp. 155-160.
- (2) Warren, P. B., "Vapor-liquid coexistence in many-body dissipative particle dynamics", *Physical Review E*, Vol. 68, No. 6 (2003), 066702.
- (3) Groot, R. A., and Warren, P. B., "Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 107, No. 11 (1997), pp. 4423-4435.
- (4) Padding, J. T., and Briels, W. J., "Uncrossability constraints in mesoscopic polymer melt simulations: Non-Rouse behavior of $C_{120}H_{242}$ ", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, No. 6 (2001), pp. 2846-2859.
- (5) Kinjo, T., and Hyodo, S., "Equation of motion for coarse-grained simulation based on microscopic description", *Physical Review E*, Vol. 75, No. 5 (2007), 051109.
- (6) Lei, H., Caswell, B., and Karniadakis, G. E., "Direct construction of mesoscopic models from microscopic simulations", *Physical Review E*, Vol. 81, No. 2 (2010), 026704.