

Title	メタノール水溶液と固体の界面における速度すべりに関する分子動力学解析
Author(s)	中岡, 聡
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/55958">https://doi.org/10.18910/55958</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

博士学位論文

メタノール水溶液と固体の界面における  
速度すべりに関する分子動力学解析

中岡 聡

2016年1月

大阪大学大学院工学研究科



# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	固液間の速度すべり	1
1.1.2	速度すべりの計測	6
1.1.3	速度すべりの応用と混合液のすべり	7
1.2	研究目的	8
1.3	論文の構成	8
第 2 章	分子動力学法と基礎理論	11
2.1	並進と回転の運動方程式と数値積分法	11
2.1.1	並進運動	11
2.1.2	回転運動	12
2.2	ポテンシャル関数および分子モデル	16
2.2.1	ポテンシャル関数	16
2.2.2	水の分子モデル	17
2.2.3	メタノールの分子モデル	18
2.2.4	壁面モデル	19
2.2.5	異種原子間の相互作用パラメータ	19
2.3	計算の高速化と境界条件	21
2.3.1	カットオフ	21
2.3.2	粒子登録法	21
2.3.3	周期境界条件	22
2.4	拡散係数	24
2.4.1	並進拡散係数と Langevin 方程式	24
2.4.2	回転拡散係数	29
2.5	温度	32
2.5.1	温度の計算法	32
2.5.2	速度スケーリング法	32

2.5.3	Langevin 熱浴法 . . . . .	33
2.6	圧力 . . . . .	35
2.6.1	壁面がある系の圧力 . . . . .	35
2.6.2	ビリアル定理による圧力テンソル . . . . .	35
2.6.3	局所的な応力テンソル . . . . .	38
2.6.4	壁面を用いた圧力制御 . . . . .	39
2.6.5	Andersen の圧力制御法 . . . . .	40
2.7	粘性係数 . . . . .	41
2.8	固液摩擦係数 . . . . .	42
2.8.1	Bocquet と Barrat の方法 . . . . .	42
2.8.2	Huang と Szlufarska の方法 . . . . .	45
第 3 章	メタノール水溶液の物性値 . . . . .	51
3.1	計算系 . . . . .	51
3.2	拡散係数 . . . . .	54
3.3	粘性係数 . . . . .	57
第 4 章	非平衡系の解析 . . . . .	59
4.1	計算系 . . . . .	59
4.2	密度と速度の分布とすべり長さ . . . . .	63
4.3	せん断応力のつり合い . . . . .	67
4.4	固液摩擦係数 . . . . .	70
4.5	せん断速度の影響 . . . . .	74
第 5 章	平衡系の解析 . . . . .	77
5.1	Green-Kubo 式による固液摩擦係数の算出 . . . . .	77
5.2	分子あたりの固液摩擦係数と分子の構造 . . . . .	87
5.3	固液摩擦係数と拡散係数の関係 . . . . .	94
第 6 章	結論 . . . . .	103
付録 A	Langevin 方程式の解の導出 . . . . .	107
付録 B	Liouville 方程式と位相空間の平均値 . . . . .	109
B.1	Liouville 方程式 . . . . .	109
B.2	条件付きの平均値 . . . . .	111
B.3	動的な変数の平均値 . . . . .	112
付録 C	粘性係数の Green-Kubo 式の導出 . . . . .	115

---

C.1	現象論的なアプローチ . . . . .	115
C.2	ミクロなアプローチ . . . . .	117
C.3	粘性係数と圧力テンソルのゆらぎの関係 . . . . .	119
付録 D	線形応答理論	123
付録 E	非平衡系の温度	127
付録 F	非平衡系の平均時間と値のばらつきの関係	129
参考文献		133
研究業績		139



# 記号表

## ローマ字

$A$	変換行列	$\bar{R}_e$	離散的なランダム力
$B$	ランダム力の強度	$r_{cut}$	カットオフ距離
$v_w$	壁面の速度	$R_e$	ランダム力
$C$	濃度	$r_{eq}$	平衡原子間距離
$D_r$	回転拡散係数	$r_{ij}$	$ij$ 間の距離
$D_t$	並進拡散係数	$R_r$	回転運動に対する有効分子半径
$E_K$	運動エネルギー	$R_t$	並進運動に対する有効分子半径
$E_r$	回転の運動エネルギー	$S$	表面積
$E_t$	並進の運動エネルギー	$T$	温度
$F$	力ベクトル	$T_D$	Debye 温度
$F_w$	壁面が液体から受けるせん断力	$T_r$	回転温度
$\hbar$	換算 Planck 定数	$T_{set}$	制御温度
$I_x'$	主慣性モーメント	$T_t$	並進温度
$k$	バネ定数	$v$	速度ベクトル
$k_B$	Boltzmann 定数	$V$	体積
$\bar{\lambda}_i$	分子あたりの平均固液摩擦係数	$v_s$	すべり速度
$l_s$	すべり長さ	$w_{ij}$	重み関数
$M$	四元数行列	$X^a$	第 1 吸着層のメタノールモル分率
$m$	質量	$X^a$	空間座標系
$M_P$	圧力制御のパラメータ	$X^b$	分子座標系
$M_w$	圧力制御の質量	$X^b$	バルクのメタノールモル分率
$N_s$	固液界面付近の液体分子数	ギリシャ文字	
$n_s$	第 1 吸着層の面分子数密度	$\alpha$	力と速度の相関関数の和の積分値
$P_{set}$	制御圧力	$\alpha_d$	減衰係数
$P$	圧力テンソル	$\varepsilon_{ij}$	原子 $ij$ 間の L-J ポテンシャルのエネルギーのパラメータ
$q$	四元数ベクトル	$\varepsilon_0$	真空の誘電率
$q_i$	原子 $i$ の電荷	$\eta_i$	分子の移動度
$r$	位置ベクトル	$\gamma$	摩擦係数
$R(t)$	ランダム力	$\dot{\gamma}_a$	見かけのせん断速度

$\gamma_i$	液体による摩擦係数	BB	BB の方法
$\gamma_{lv}$	気液界面張力	HS	HS の方法
$\gamma_{sl}$	固液界面張力	MeOH	メタノール
$\gamma_{sv}$	固気界面張力	water	水
$\Lambda$	未定乗数	省略語	
$\lambda$	固液摩擦係数	CNT	カーボンナノチューブ (Carbon NanoTube)
$\mu$	粘性係数	EMD	平衡分子動力学 (Equilibrium Molecular Dynamics)
$\nu$	運動の自由度	MD	分子動力学 (Molecular Dynamics)
$\nu_r$	回転運動の自由度	NEMD	非平衡分子動力学 (NonEquilibrium Molecular Dynamics)
$\nu_t$	並進運動の自由度		
$\omega$	角速度ベクトル		
$\omega$	周波数		
$\Phi$	相互作用ポテンシャル関数		
$\phi$	Eular 角		
$\phi_{AM}$	応答関数		
$\Phi_C$	Coulomb ポテンシャル		
$\Phi_h$	調和振動子ポテンシャル		
$\Phi_{LJ}$	Lennard-Jones ポテンシャル		
$\psi$	Eular 角		
$\rho$	密度		
$\sigma$	応力テンソル		
$\sigma_R^2$	離散的なランダム力の分散		
$\sigma_R^2$	ランダム力の分散		
$\bar{\sigma}$	空間平均した応力テンソル		
$\sigma_{ij}$	原子 $ij$ 間の L-J ポテンシャルの距離のパラメータ		
$\tau$	トルクベクトル		
$\tau_b$	バルク領域に働くせん断応力		
$\tau_v$	バルク領域に働く粘性応力		
$\tau_w$	壁面が受けるせん断応力		
$\theta$	Eular 角		
$\theta_c$	接触角		
$\theta_m$	壁面法線方向とメタノールの CH <sub>3</sub> -O 軸がなす角		
$\theta_w$	壁面法線方向と水の双極子モーメントがなす角		

下付き文字

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 固液間の速度すべり

固液間に速度すべり，つまり，接線方向の速度差があるか否かについては流体力学を構築していく上での主要な疑問の一つであり，流体力学の発展にともなって古くから多くの議論がされてきた [1, 2]. 現代ではマクロな系で固液間はすべりなしとして扱うことが多いが，このすべりなしに至るまでの歴史的な経緯は Goldstein ら [1] による流体力学の教科書の付録に簡潔にまとめられている．これによると，壁面近くの流体の速度について始めて認識したのは D. Bernoulli [3] であり，1738 年の著書には，流体の速度は表面上で壁面と同じでなければならないと記されている [4]. その後も，19 世紀の間には Stokes を中心として Coulomb, Girard, Navier, Poisson, Poiseuille, Hagen, Darcy, Helmholtz, Couette, Maxwell など流体力学に名を残す先人たちによって，モデルの提唱や実験がされてきた．これらの検証の末，すべりなしとした場合の理論解と実験結果との間に有意な差が示されることはなく，Goldstein が本を出版した 1938 年の時点では速度すべりはゼロ，もしくは，あるとしても計測できないくらい小さいだろうという認識がされていた．しかし，20 世紀の後半から発達したナノテクノロジーによる計測技術の向上や分子動力学法などの計算機科学の発展によって，かつては計測できなかった固液間の速度すべりの存在が数多く報告され，現在ではすべりの存在が認められている [4–19].

これらの近年の研究では，固液間の速度すべりのモデルとして 1823 年に Navier [20] が提案したものが標準的に用いられている．Navier はすべりによる抵抗力は固液間の速度差であるすべり速度  $v_s$  に比例すると考え，固液摩擦係数と呼ばれる比例係数  $\lambda$  を用いて固液界面におけるせん断応力が  $\lambda v_s$  で表されるとした [1, 20]. このすべりによるせん断応力  $\lambda v_s$  は固体に働くせん断応力  $\tau_w$  とつり合うため，固液界面における応力について

$$\tau_w = \lambda v_s \quad (1.1)$$

の関係がある．また，固体壁面の近傍における液体が Navier-Stokes 方程式で記述できる

とすれば、すべりによるせん断応力  $\lambda v_s$  は液体の粘性によるせん断応力と等しいため

$$\lambda v_s = \mu \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (1.2)$$

と表すことができる。ここで、 $\mu$  は粘性係数であり、 $\partial v_x / \partial z$  は界面垂直方向  $z$  にそった界面接線方向速度  $v_x$  の勾配である。固液摩擦係数  $\lambda$  は粘性係数  $\mu$  と次元が長さ分異なり、この長さ

$$l_s = \frac{\mu}{\lambda} \quad (1.3)$$

はすべり長さと呼ばれる。このすべり長さを用いると、上記の応力のつり合いの式 (1.2) は

$$v_s = l_s \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (1.4)$$

と書き表すこともできる。この式 (1.4) は図 1.1 に示すように、すべり長さ  $l_s$  が固液界面の液体の速度分布を壁面の内部へと直線で外挿して速度がゼロとなる位置と、固液界面との間の距離であることを表している。上記の式 (1.1), (1.2), (1.4) はいずれも Navier 境界条件と呼ばれ、速度すべりは固液摩擦係数  $\lambda$  またはすべり長さ  $l_s$  によって特徴づけることができる。多くの実験で  $\lambda$  と  $l_s$  はせん断速度が  $10^5 \text{ s}^{-1}$  以下の流れにおいて一定値であることが報告されており [5]、実験的に利用される流れにおいて  $\lambda$  と  $l_s$  はせん断速度に依存せず、固体と液体の組み合わせのみによって決まる物性値とみなすことができる。なお、 $\lambda$  と  $l_s$  が一定と見なせるとき、固液摩擦係数  $\lambda$  は固液界面の状態のみに依存して決まる値であるのに対し、式 (1.3) で示したように  $l_s$  には液体の物性である粘性係数の影響も含まれている。実験的にはおよそ  $10^5 \text{ s}^{-1}$  以下のせん断速度の流れが扱われるが、一方で、非平衡分子動力学法を用いたシミュレーションでは扱える系のサイズと計算時間の制約からせん断速度がおよそ  $10^9 \text{ s}^{-1}$  以上の流れが用いられることが多く、この範囲では  $\lambda$  と  $l_s$  がせん断速度に依存することが報告されている [10, 21]。低いせん断速度であるほどシミュレーションにおいて算出される  $\lambda$  と  $l_s$  の値のばらつきは大きくなるため確認する

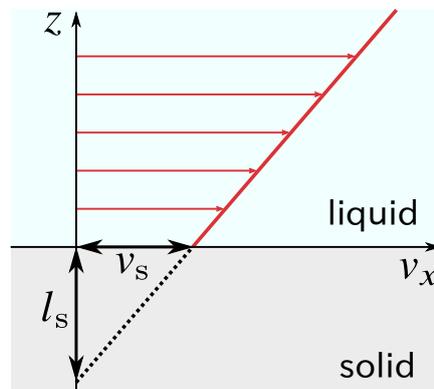


Figure 1.1 Geometric representation of the velocity slip and slip length.

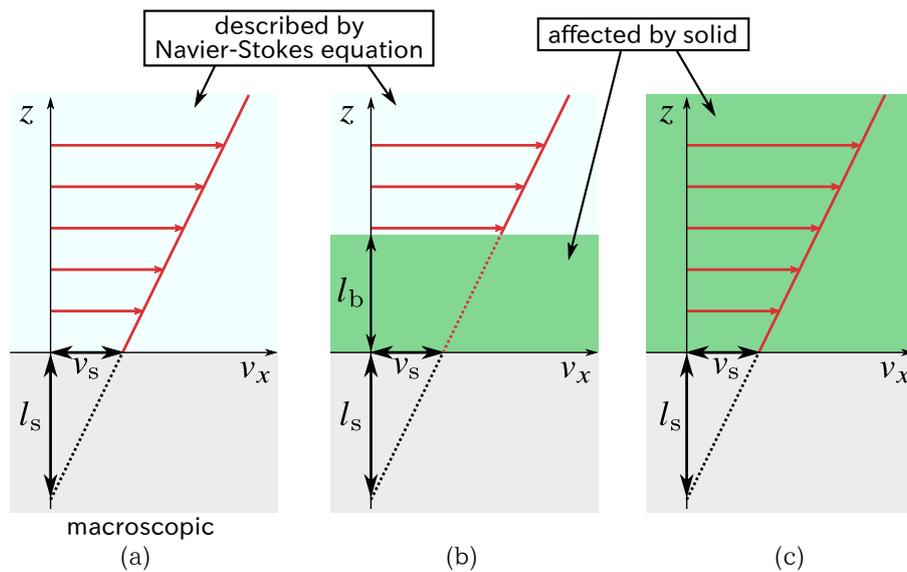


Figure 1.2 Schematics of the concept of the solid-liquid interface. In (a), liquid is described by the Navier-Stokes equation, and the solid-liquid interface has zero thickness as in the macroscopic fluid dynamics. In (b), liquid is affected by the solid wall in the vicinity of the interface with a thickness of  $l_b$ . In (c), the whole liquid is affected by the solid wall.

のが困難であるが，シミュレーションにおいても低いせん断速度で  $\lambda$  と  $l_s$  が一定値に収束することが期待されている [10, 21, 22]. 実験とシミュレーションのいずれにおいても，速度すべりに関する研究ではこの Navier 境界条件に現れるすべり長さ  $l_s$  もしくは固液摩擦係数  $\lambda$  を求め，すべりの特性を明らかにすることが目的の 1 つである場合が多い [11].

Navier 境界条件は対象とする系や立場の違いにより，Navier-Stokes 方程式の固液境界条件ではないとする場合がある．これについて，Navier-Stokes 方程式で記述できる液体の領域と，固体の影響により Navier-Stokes 方程式で記述できない可能性がある領域の大小関係から，図 1.2 で示す 3 通りの状況について考える．まず，図 1.2(a) で示した 1 つ目の場合は，式 (1.2) で考えたように，一般的なマクロスケールの流体力学と同様に液体は固体壁面の直上まで Navier-Stokes 方程式で記述できるとみなせる場合である．この場合，固液界面の厚みはゼロとみなして扱われ，Navier 境界条件は一般的な流体力学と同じ意味で Navier-Stokes 方程式の境界条件である．次に，図 1.2(b) で示した 2 つ目の場合は，ナノメートルスケールの微小な流路において，壁面から離れた領域では液体の運動を Navier-Stokes 方程式で記述できるが，壁面近傍において壁面の影響を受ける領域の存在が顕在化する，すなわち，固液界面の厚み  $l_b$  が無視できない場合である．この場合においても，図 1.2(a) の場合と同様に Navier 境界条件が Navier-Stokes 方程式の境界条件であるという立場をとれば，Navier-Stokes 方程式で記述できる領域の速度場を外挿して，つまり，壁面の影響を受ける図 1.2(b) で緑色に塗った領域の内部の詳細を無視して，有効的な  $l_s$  を定め，厚さ  $l_b$  の固液界面を除く領域の液体を Navier-Stokes 方程式と Navier 境界条件により記述することが可能である．あるいはまた，Navier 境界条件を Navier-Stokes

方程式の境界条件とみなさない立場をとれば、壁面の影響を受ける領域内部の速度分布を用いて、固体と液体の速度差、壁面に働くせん断応力、壁面近傍の速度勾配から式 (1.1), (1.4) により  $\lambda$  や  $l_s$  を定義することが可能である。この立場の場合、式 (1.1) と式 (1.4) はそれぞれすべり速度とせん断応力、すべり速度と局所的な速度勾配の関係を表し、式 (1.2), (1.3) における  $\mu$  は壁面近傍の有効的な粘性係数であるとみなす必要がある。最後に、図 1.2(c) で示した 3 つ目の場合は、カーボンナノチューブ (CNT) 内 [13, 14, 17] などさらに微小な流路において、液体全域が壁面の影響を受け Navier-Stokes 方程式で記述できる領域が存在しない場合である。この図 1.2(c) の場合に、Navier 境界条件に Navier-Stokes 方程式の境界条件としての意味はないが、式 (1.1), (1.4) を用いて  $\lambda$  や  $l_s$  を定義することが可能である。上記の立場、すなわち、Navier 境界条件を Navier-Stokes 方程式の固液境界条件と見るか、それとも単に式 (1.1), (1.4) で定義されたすべり速度、せん断応力、速度勾配の関係と見るかは、既存の研究において区別されない、もしくは、壁面近傍の有効的な粘性係数が界面と離れた領域と近い値となるためどちらの立場をとっても問題ないとする場合が多い [8, 10, 17, 23]。本研究では、後の第 4 章で図 1.2(b) の状況を扱うが、Navier 境界条件は Navier-Stokes 方程式の固液境界条件を表すという立場をとり、壁面から離れた密度が均一な領域の速度分布を外挿して  $\lambda, l_s$  の算出を行う。

Navier 境界条件で表される速度すべりが流れに与える影響を調べるために、簡単な例として平行平板間の圧力駆動による層流を考えてみる。図 1.3 のように幅  $H$  の 2 次元の流路で流れ方向の圧力勾配を  $\nabla P (< 0)$  とした場合、図 1.2(a) の場合のように液体の運動を Navier-Stokes 方程式で表し、これを上下の壁面で  $l_s$  を一定とした Navier 境界条件 (1.4) を課して解くと、定常状態の速度場  $v(y)$  は

$$v(y) = \frac{\nabla P}{2\mu} \left\{ y^2 - \frac{H^2}{4} - Hl_s \right\} \quad (1.5)$$

となる。この流れの摩擦損失係数  $f_P$  を求める。すなわち、単位長さあたりの圧力損失  $-\nabla P$  を平均流速  $u_m$  と液体密度  $\rho$  を用いて

$$-\nabla P = f_P \frac{1}{H} \frac{\rho u_m^2}{2} \quad (1.6)$$

と表したときの係数である摩擦損失係数  $f_P$  を求めると、これは

$$f_P = \frac{24}{\text{Re}} \frac{1}{1 + 6 \frac{l_s}{H}} \quad (1.7)$$

となる [24]。ここで Reynolds 数  $\text{Re} = \rho u_m H / \mu$  とした。摩擦損失係数はすべりなしの場合には  $\text{Re}$  のみの関数であるが、すべりがある場合はすべり長さ<sup>2</sup>と流路幅の比  $l_s/H$  にも依存し、すべりがある場合の方がすべりなしの場合よりも摩擦が小さい。すべりの影響を考えるために、すべりありとなしの摩擦損失係数の比  $\phi_f$  を、 $\text{Re}$  が同じであるとして

$$\phi_f(l_s/H) = \frac{f_P}{(f_P)|_{l_s=0}} = \frac{1}{1 + 6 \frac{l_s}{H}} \quad (1.8)$$

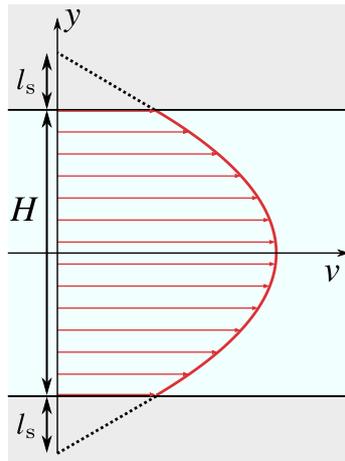


Figure 1.3 Two dimensional pressure-driven laminar flow between parallel walls with Navier boundary condition.

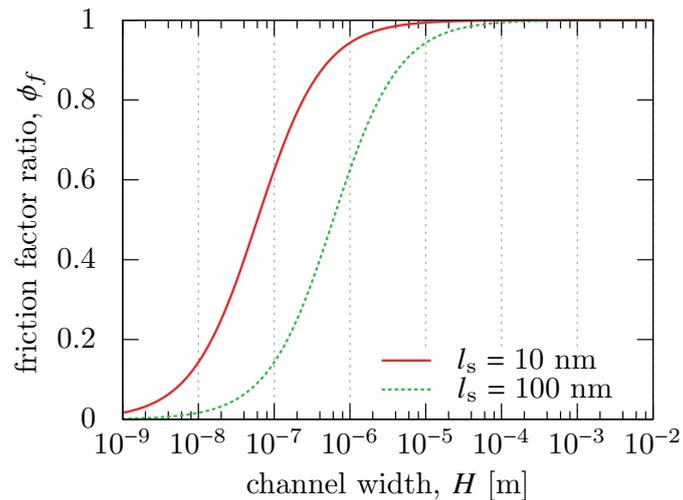


Figure 1.4 The ratio of friction factor with velocity slip normalized by the value without velocity slip.

と定義し、これを  $H$  の関数として、 $l_s = 10, 100$  nm の場合について表した結果を図 1.4 に示した。流路幅  $H$  がメートルやミリメートルオーダーの場合ではすべりの影響はないが、 $H$  がマイクロメートルオーダーになるとすべりによる摩擦低下の効果が現れている。 $H$  が  $l_s$  と同じオーダーになると摩擦損失はすべりなしと比べて  $1/7$  程度になり、大きな抵抗低減の効果が得られる。

### 1.1.2 速度すべりの計測

実験的にすべり長さを計測するためには、流路のスケールがすべり長さに近い微小な流路を用いる必要がある [4–6, 11, 12, 15, 17]。例えば、Holt ら [6] は垂直配向した直径

2 nm 以下の CNT を用いて細孔のある膜を作成し、通過する水の流量からすべり長さを計測した。この結果、膜を流れる流量はすべりなしから予測される値の 560~8400 倍であり、これをすべり長さに換算すると 140~1400 nm であることを報告している。また、Ortiz-Young ら [15] は水中で原子的に平滑な表面に AFM (Atomic Force Microscope) で用いられるカンチレバーを 3 nm 以下の距離まで近接させ、カンチレバーを振動させた際にこれに働く力からすべり長さを求めた。濡れ性の異なる表面での計測により、濡れのよい表面ではすべり長さはゼロであるが、濡れ性が悪いほどすべり長さが長く、例えば接触角  $90^\circ$  の表面ですべり長さは 7~13 nm 程度であることを示している。

実験的なすべりの計測の一方で、シミュレーションによるすべりの解析も行われ、特に分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法は分子レベルでの原理的な解析ができる強力なツールとして広く使われている [9-14, 17]。水を用いた例を挙げると、D. Huang ら [9] や Sendner ら [10] は粗さや材質の異なる様々な表面上での水のすべり長さを、Couette 流を生じさせた非平衡 MD (NonEquilibrium MD, NEMD) で求め、すべり長さ  $l_s$  と液滴の接触角  $\theta_c$  の間に経験的に

$$l_s \propto (\cos \theta_c + 1)^{-2} \quad (1.9)$$

の関係が成り立つことを示している。Sendner ら [10] によるシミュレーションでは接触角が  $90^\circ$ ,  $140^\circ$  の表面ですべり長さはそれぞれ 1, 7 nm 程度であり、前述の Ortiz-Young らの実験と比較してすべり長さは短いですが、接触角が大きい疎水性の壁面であるほどすべりが大きいという同様な傾向を示している。また、Falk ら [13, 14] は NEMD を用いて 2 枚のグラフェンの間や CNT 中の水、エタノール、デカンなどの液体のすべりについて解析した。この結果、グラフェン間の流れの固液摩擦係数は水の場合  $\lambda = 1.2 \times 10^4 \text{ Ns/m}^3$  ( $l_s = 80 \text{ nm}$ )、エタノールの場合  $\lambda = 4.8 \times 10^3 \text{ Ns/m}^3$  であり、また CNT 内の流れの場合は CNT の径が小さいほど  $\lambda$  が減少することを明らかにした。前述の Holt らの実験と比較してシミュレーションのすべり長さは短いですが、同じ径に対して近いオーダーの結果が得られている [17]。

上記のように実験、NEMD のいずれも、水のすべり長さは様々な平滑な壁面に対して接触角が大きい疎水性の壁面ほど長いことが知られており、NEMD で算出されたすべり長さは疎水性の表面に対して典型的には 20~70 nm 程度であることが報告されている [12, 18]。

流れを生じさせた NEMD とは別に、流れのない平衡 MD (Equilibrium MD, EMD) で速度すべりを予測しようという理論的なアプローチも進められている [22, 25-29]。Bocquet と Barrat [25, 26] は 1994 年に壁面が液体から受ける力のゆらぎを用いて固液摩擦係数を求める Green-Kubo 式を始めて発表した。この Green-Kubo 式は上記のすべり長さ  $l_s$  と接触角の関係式 (1.9) が成立する理由の説明に使われている [9, 10]。しかし、Bocquet と Barrat の Green-Kubo 式は  $\lambda$  の大まかな傾向を予測することができるものの [14, 26]、固液界面だけでなく液体の粘性の情報も含んでしまうという指摘がされてい

る [22, 26, 28, 30]. この問題を解決した方法として, Hansen ら [28] は固液界面近傍の領域の液体速度と, そこに働く力の相関関数から  $\lambda$  を求める方法を提案した. また, K. Huang と Szlufarska [22] は Bocquet と Barrat とは異なる Green-Kubo 式を導出している. この他にも, Wang ら [27] は液体が固体面上をすべる過程を, 壁面原子が作るポテンシャルの山を液体分子が乗り越える過程であると見立て, 化学反応速度の理論からポテンシャルの山の高さ (活性化エネルギー) を用いて固液摩擦係数を求める手法を示した.

### 1.1.3 速度すべりの応用と混合液のすべり

速度すべりの応用の代表的なものとして, ナノスケールの細孔をもつ膜や多孔質体を用いた海水の脱塩や液体の分離を高効率で行うことが挙げられる [17, 18]. 例えば, アクアポリンと呼ばれるタンパク質が生体内で行う水の分離のエネルギー効率は現在用いられている逆浸透膜による海水の脱塩処理の 30 倍であるとされ [18], このアクアポリンの働きを CNT を細孔として用いた膜により模倣しようという試みが考えられている [17, 18, 31]. また他の応用として, マイクロ化学の分野ではマイクロからナノスケールの流路を用いて少量の試料で高速に化学的な解析をすることが進められているが [16, 32], この流路においても速度すべりが生じることが報告されており [16], すべりを利用したさらなる効率化が期待できる.

上記のような応用を考える上で, 速度すべりは大きい, もしくは, 制御できることが望ましい. 速度すべりは固液界面において生じる現象であるが, ここで工学の現状について考えてみると, 固液界面に限らず界面を改質させる方法として他の液体を混ぜるという方法が様々な分野で利用されている. 例えば, 半導体の製造過程では十数 nm スケールの構造 [33] をもつシリコンウェハの洗浄に界面張力や揮発性を変化させる目的で水へのアルコールの混合が行われている [34, 35]. また, 印刷分野では  $\mu\text{m}$ , nm スケール微小な液滴の濡れ性の制御にアルコールの混合が用いられている [36].

このように液体の混合は速度すべりの促進, 制御の手段として利用できる可能性がある. また, 上で挙げた速度すべりの応用分野である液体の分離, 生体内の流れ, 化学反応などを扱う際には混合液を必然的に用いる必要があり, 液体の混合が速度すべりに与える影響の理解が求められる. 以上のように混合液の速度すべりは応用上重要であるが, これについて扱った研究は少ない. MD を用いた例を挙げると, Denniston ら [37, 38] は 2 種類の単原子分子の拡散によって誘起される流れのすべりについて解析を行った. また, Ameer ら [39] は固体に対する濡れ性だけが異なる 2 種類の単原子分子の混合液を用いて, 濡れ性に対するすべりの影響について解析している. MD を用いたすべりの研究で, 水などの応用上重要な分子からなる混合液を扱ったものは筆者の知る限りでは現在のところ報告されていない.

## 1.2 研究目的

以上で示したように、単成分の水の速度すべりは様々な固体に対して濡れ性が悪いほど大きいことが知られているが、すべりの制御などの応用を考える上で重要な混合液の速度すべりに関してはよく調べられていない。そこで本研究では、水への他の液体の混合による速度すべりの制御の可能性の解明を目的とし、MD 法を用いて水とメタノールの混合液の速度すべりの解析を行う。ここで、混合する液体としてメタノールを用いたのは、これが最も小さな分子のアルコールで水への溶解性が非常に高く、工学的にも広く用いられているためである。さらに、メタノールは親水性の OH 基と疎水性の CH<sub>3</sub> 基をもち界面活性剤の簡単なモデルとみなすことができるため、界面の物性に影響を与えやすいことが予想される [36]。

本研究では様々なメタノール濃度の混合液に対して、流れのある非平衡系と流れのない平衡系の 2 つの系を用いて解析を行う。本研究の第 1 の目標は各メタノール濃度において速度すべりの特性、すなわち、固液摩擦係数  $\lambda$  とすべり長さ  $l_s$  を算出することである。非平衡系では速度分布や壁が受ける応力から式 (1.4), (1.1) を用いてすべり長さ  $l_s$  と固液摩擦係数を算出することが可能である。この非平衡系における解析により、すべり長さ  $l_s$  と固液摩擦係数はメタノールの濃度に依存し、わずかな濃度の増加により速度すべりを促進できるという結果が得られることを示すが、本研究の第 2 の目標はこの変化の要因について明らかにすることである。本研究では Green-Kubo 式により固液摩擦係数と他の物性値の関係を理論的に示せることに着目し、平衡系において Green-Kubo 式を用いた解析を行う。特に、K. Huang と Szlufarska [22] が提案した Green-Kubo 式は液体の種類ごとの固液摩擦係数に容易に分離できることが特徴であり、この考え方を拡張して 1 つの液体分子に作用する固体からの摩擦と分子の構造の関係や、この摩擦と拡散係数の関係について解析し、混合液の固液摩擦係数について議論する。なお、これまでに混合液に対して Green-Kubo 式を用いて解析した例は報告されていない。

## 1.3 論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第 2 章では分子動力学法の計算手法と本研究で用いる基礎理論について述べる。特に、本研究では拡散係数、粘性係数、固液摩擦係数を Green-Kubo 式を用いて算出するが、これらの導出については詳細に記述した。

第 3 章では界面のない一様なバルク系において、後の解析に用いる水とメタノールの混合液の拡散係数と粘性係数を算出し、本研究で用いた分子モデルの妥当性について検証する。

第 4 章では非平衡系の解析結果について述べる。平行平板間で混合液に Couette 型の

流れを生じさせ、速度分布と壁面に働くせん断応力からすべり長さ $\lambda$ と固液摩擦係数を求め、濃度の影響や固液界面張力と速度すべりの関係について議論する。また、複数の方法によりせん断応力を算出し、壁面と液体の応力のつり合いや壁面から離れた領域において Newton の粘性法則が成り立つかについて確認する。さらに、式 (1.9) で示した様々な壁面における単成分の液体で得られる関係が、混合液に対して成り立つかについて検証する。

第 5 章では平衡系の解析結果について述べる。Bocquet と Barrat の方法 [25, 26] と K. Huang と Szlufarska の方法 [22] により Green-Kubo 式を用いて固液摩擦係数を求め、これが第 4 章の非平衡系の結果を再現するかについて確認する。さらに、K. Huang と Szlufarska が用いた理論を拡張し、固液摩擦係数と分子の構造、拡散係数の関係について議論する。

第 6 章では結論を述べる。



## 第 2 章

# 分子動力学法と基礎理論

### 2.1 並進と回転の運動方程式と数値積分法

分子動力学法は、分子の運動方程式を離散化して数値的に解くことにより個々の分子の運動を追跡していく方法である。本研究で用いる分子モデルでは、水とメタノールは分子内自由度をもたない剛体として扱い、壁面原子は質点として扱う。このため、分子の運動を記述する運動方程式として、質点の運動および剛体の並進運動には Newton の運動方程式、剛体の回転運動には Euler の運動方程式を用いる。本節では、並進、回転の運動方程式、およびそれらの離散化手法について述べる。

#### 2.1.1 並進運動

質量  $m_i$  の分子  $i$  について、重心の位置ベクトルを  $\mathbf{r}_i$ 、分子に作用する合力を  $\mathbf{F}_i$  とすれば、Newton の運動方程式は

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (2.1)$$

である。ここで各原子に働く力  $\mathbf{F}_i$  が原子の位置のみに依存するポテンシャル関数  $\Phi$  から導かれるとする。このとき、分子  $i$  が  $M_i$  個の原子から構成されるとし、分子  $i$  中の各原子  $\alpha (= 1, \dots, M_i)$  の位置ベクトルを  $\mathbf{r}_{i,\alpha}$  と表せば、このポテンシャル  $\Phi(\mathbf{r}_{1,1}, \dots, \mathbf{r}_{1,M_1}, \dots, \mathbf{r}_{N,1}, \dots, \mathbf{r}_{N,M_N})$  を用いて  $\mathbf{F}_i$  は

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{\alpha=1}^{M_i} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_{i,\alpha}} \quad (2.2)$$

と表される。

運動方程式 (2.1) を数値的に積分することにより、時刻  $t$  における各分子の重心位置  $\mathbf{r}_i$  と速度  $\mathbf{v}_i$  を初期の位置と速度から計算できる。本研究では並進運動の運動方程式の差分

展開に以下の速度 Verlet 法 [40] を用いた.

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \Delta t \mathbf{v}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} \mathbf{F}_i^n \quad (2.3)$$

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^n + \frac{\Delta t}{2m_i} (\mathbf{F}_i^n + \mathbf{F}_i^{n+1}) \quad (2.4)$$

ただし,  $\Delta t$  は時間刻みであり, 上付きの添字  $n$  はステップ数を表す. この速度 Verlet 法ではまず  $n$  ステップ目における位置, 速度, 力を用いて式 (2.3) により  $n+1$  ステップ目における位置  $\mathbf{r}_i^{n+1}$  を算出し, この位置を用いて  $n+1$  ステップ目における力  $\mathbf{F}_i^{n+1}$  を算出する. さらにこの力  $\mathbf{F}_i^{n+1}$  を用いて式 (2.4) により  $n+1$  ステップ目の速度  $\mathbf{v}_i^{n+1}$  を求める.

### 2.1.2 回転運動

剛体の回転運動は, 座標系を空間に固定せず, 座標系の原点を分子の重心に固定して各座標軸が分子の慣性主軸と一致するようにとるのが便利である. この座標系を  $\mathbf{X}^b = \{x', y', z'\}$  で表し, 分子座標系と呼ぶことにする. 分子座標系からみた Euler の運動方程式は以下の式で表される.

$$I_{x'} \dot{\omega}_{x'} - \omega_{y'} \omega_{z'} (I_{y'} - I_{z'}) = \tau_{x'} \quad (2.5a)$$

$$I_{y'} \dot{\omega}_{y'} - \omega_{z'} \omega_{x'} (I_{z'} - I_{x'}) = \tau_{y'} \quad (2.5b)$$

$$I_{z'} \dot{\omega}_{z'} - \omega_{x'} \omega_{y'} (I_{x'} - I_{y'}) = \tau_{z'} \quad (2.5c)$$

ここで,  $I_{x'}, I_{y'}, I_{z'}$  は主慣性モーメント,  $\boldsymbol{\omega}^b = (\omega_{x'}, \omega_{y'}, \omega_{z'})^T$  と  $\dot{\boldsymbol{\omega}}^b$  はそれぞれ慣性主軸周りの角速度とその時間微分,  $\boldsymbol{\tau}^b = (\tau_{x'}, \tau_{y'}, \tau_{z'})^T$  は慣性主軸周りのトルクである. また, 分子を表す添字  $i$  は省略した. 座標軸の向きを空間に固定して原点が分子重心と一致する空間座標系  $\mathbf{X}^s = \{x, y, z\}$  で表した位置  $\mathbf{r}^s$  から分子座標系  $\mathbf{X}^b = \{x', y', z'\}$  で表した位置  $\mathbf{r}^b$  への座標変換は変換行列  $\mathbf{A}$  を用いて

$$\mathbf{r}^b = \mathbf{A} \mathbf{r}^s \quad (2.6)$$

で表すことができ, この変換行列  $\mathbf{A}$  は Euler 角  $\phi, \theta, \psi$  を用いて

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \psi - \sin \phi \cos \theta \sin \psi & \sin \phi \cos \psi - \cos \phi \cos \theta \sin \psi & \sin \theta \sin \psi \\ -\cos \phi \sin \psi - \sin \phi \cos \theta \cos \psi & -\sin \phi \sin \psi + \cos \phi \cos \theta \cos \psi & \sin \theta \cos \psi \\ \sin \phi \sin \theta & -\cos \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

で表される. また,  $\mathbf{r}^b$  から  $\mathbf{r}^s$  への座標変換は,  $\mathbf{A}$  の転置行列  $\mathbf{A}^T$  を用いて

$$\mathbf{r}^s = \mathbf{A}^T \mathbf{r}^b \quad (2.8)$$

である. 空間座標系でのトルク  $\boldsymbol{\tau}^s$  は分子  $i$  を構成する原子  $\alpha (= 1, \dots, M_i)$  の分子の重心からの位置ベクトル  $\mathbf{r}_{i,\alpha}^s$  と原子  $\alpha$  に作用する力  $\mathbf{F}_{i,\alpha}$  から

$$\boldsymbol{\tau}_i^s = \sum_{\alpha=1}^{M_i} \mathbf{r}_{i,\alpha}^s \times \mathbf{F}_{i,\alpha} \quad (2.9)$$

と求まり、座標変換と同様に、分子座標系のトルク  $\boldsymbol{\tau}^b$  は

$$\boldsymbol{\tau}^b = \mathbf{A}\boldsymbol{\tau}^s \quad (2.10)$$

によって得ることができる。

Euler 角と慣性主軸周りの角速度の間には

$$\omega_{x'} = \dot{\phi} \sin \theta \sin \psi + \dot{\theta} \cos \psi \quad (2.11a)$$

$$\omega_{y'} = \dot{\phi} \sin \theta \cos \psi - \dot{\theta} \sin \psi \quad (2.11b)$$

$$\omega_{z'} = \dot{\phi} \cos \theta + \dot{\psi} \quad (2.11c)$$

の関係式があり、これを  $\dot{\phi}$ ,  $\dot{\theta}$ ,  $\dot{\psi}$  について解くと

$$\dot{\phi} = \frac{1}{\sin \theta} (\omega_{x'} \sin \psi + \omega_{y'} \cos \psi) \quad (2.12a)$$

$$\dot{\theta} = \omega_{x'} \cos \psi - \omega_{y'} \sin \psi \quad (2.12b)$$

$$\dot{\psi} = \omega_{z'} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} (\omega_{x'} \sin \psi + \omega_{y'} \cos \psi) \quad (2.12c)$$

が得られる。空間座標系で求めたトルク  $\boldsymbol{\tau}^s$  を式 (2.10) を用いて分子座標系へと変換し、式 (2.5) と式 (2.12) を連立して解けば分子の回転運動を得ることができる。しかし、式 (2.12a), (2.12c) が  $\sin \theta = 0$  に特異点をもつため、このままでは数値的に不安定である。そこで、これを回避する方法として、Euler 角の代わりに四元数を用いて分子の姿勢を表現する方法を用いる。四元数  $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3, q_4)^T$  は Euler 角を用いて

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\psi-\phi}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\psi-\phi}{2}\right) \\ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\psi+\phi}{2}\right) \\ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\psi+\phi}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

と表され、この  $q_1, q_2, q_3, q_4$  の間には

$$|\mathbf{q}|^2 = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_4^2 = 1 \quad (2.14)$$

の関係がある。四元数を用いると式 (2.7) の変換行列は

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 + q_4^2 & 2(q_3q_4 - q_1q_2) & 2(q_2q_3 + q_1q_4) \\ -2(q_1q_2 + q_3q_4) & q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 + q_4^2 & 2(q_2q_4 - q_1q_3) \\ 2(q_2q_3 - q_1q_4) & -2(q_1q_3 + q_2q_4) & -q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 + q_4^2 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

と表される。式 (2.13) の時間微分は

$$\dot{\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \\ \dot{q}_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -q_3 & -q_4 & q_2 & q_1 \\ q_4 & -q_3 & -q_1 & q_2 \\ q_1 & q_2 & q_4 & q_3 \\ -q_2 & q_1 & -q_3 & q_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_{x'} \\ \omega_{y'} \\ \omega_{z'} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \mathbf{M}\boldsymbol{\omega}^b \quad (2.16)$$

であり, Euler 角で現れた特異点が回避できている. ここで

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} -q_3 & -q_4 & q_2 & q_1 \\ q_4 & -q_3 & -q_1 & q_2 \\ q_1 & q_2 & q_4 & q_3 \\ -q_2 & q_1 & -q_3 & q_4 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

とおき, 分子座標系における角速度  $\boldsymbol{\omega}^b$  は新たに

$$\boldsymbol{\omega}^b = \begin{pmatrix} \omega_{x'} \\ \omega_{y'} \\ \omega_{z'} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

と表した.

回転運動の数値積分アルゴリズムとして速度 Verlet 法を基本とした四元数拘束法 [41, 42] を用いた. 四元数拘束法では四元数  $\mathbf{q}$  について, 式 (2.14) の拘束条件を満たすような拘束力を課した運動方程式を Lagrange の未定乗数法を用いて求め, これについて差分展開を行う. 未定乗数  $\Lambda$  を用いて拘束力を  $-2\Lambda\mathbf{q}$  とすると, 速度 Verlet 法における位置の差分 (2.3) に対応する四元数  $\mathbf{q}$  の差分は

$$\mathbf{q}^{n+1} = \mathbf{q}^n + \Delta t \dot{\mathbf{q}}^n + \frac{(\Delta t)^2}{2} (\ddot{\mathbf{q}}^n - 2\Lambda \mathbf{q}^n) \quad (2.19)$$

である. ここで, 右辺第2項の  $\dot{\mathbf{q}}$  は式 (2.16) より得られる. また, 右辺第3項の  $\ddot{\mathbf{q}}$  については式 (2.16) の微分より,

$$\ddot{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \mathbf{M} \dot{\boldsymbol{\omega}}^b - (\dot{\mathbf{q}} \cdot \dot{\mathbf{q}}) \mathbf{q} \quad (2.20)$$

であり,  $\dot{\boldsymbol{\omega}}$  は運動方程式 (2.5) より

$$\dot{\boldsymbol{\omega}}^b = \begin{pmatrix} \dot{\omega}_{x'} \\ \dot{\omega}_{y'} \\ \dot{\omega}_{z'} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_{x'}/I_{x'} + \omega_{y'}\omega_{z'}(I_{y'} - I_{z'})/I_{x'} \\ \tau_{y'}/I_{y'} + \omega_{z'}\omega_{x'}(I_{z'} - I_{x'})/I_{y'} \\ \tau_{z'}/I_{z'} + \omega_{x'}\omega_{y'}(I_{x'} - I_{y'})/I_{z'} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

として求められる. さらに, 未定乗数  $\Lambda$  については, 拘束条件 (2.14) より

$$(\Delta t)^2 \Lambda = 1 - \frac{(\Delta t)^2}{2} s_1 - \sqrt{1 - (\Delta t)^2 s_1 - (\Delta t)^3 s_2 - \frac{(\Delta t)^4}{4} (s_3 - s_1^2)} \quad (2.22)$$

と求まる. ここで,  $s_1 = \dot{\mathbf{q}} \cdot \dot{\mathbf{q}}$ ,  $s_2 = \dot{\mathbf{q}} \cdot \ddot{\mathbf{q}}$ ,  $s_3 = \ddot{\mathbf{q}} \cdot \ddot{\mathbf{q}}$  とおいた.

次に, 角速度  $\boldsymbol{\omega}^b$  について, 速度 Verlet 法における速度の差分 (2.4) に対応する差分は

$$(\boldsymbol{\omega}^b)^{n+1} = (\boldsymbol{\omega}^b)^n + \frac{\Delta t}{2} \left\{ (\dot{\boldsymbol{\omega}}^b)^n + (\dot{\boldsymbol{\omega}}^b)^{n+1} \right\} \quad (2.23)$$

で表される. しかし, この差分式 (2.23) は  $(\boldsymbol{\omega}^b)^{n+1}$  の算出に式 (2.21) で示したように求めたい  $(\boldsymbol{\omega}^b)^{n+1}$  が含まれるため陽的には解けない. そのためここでは反復計算を用いて

陰的に解く．具体的には， $n + 1$  ステップ目の角速度の初期値を  $(\boldsymbol{\omega}^b)^{n+1,(0)} = \mathbf{0}$  とおき，次の計算を繰り返し行う．

$$(\dot{\boldsymbol{\omega}}^b)^{n+1,(j)} = \begin{pmatrix} \tau_{x'}^{n+1}/I_{x'} + \omega_{y'}^{n+1,(j)} \omega_{z'}^{n+1,(j)} (I_{y'} - I_{z'})/I_{x'} \\ \tau_{y'}^{n+1}/I_{y'} + \omega_{z'}^{n+1,(j)} \omega_{x'}^{n+1,(j)} (I_{z'} - I_{x'})/I_{y'} \\ \tau_{z'}^{n+1}/I_{z'} + \omega_{x'}^{n+1,(j)} \omega_{y'}^{n+1,(j)} (I_{x'} - I_{y'})/I_{z'} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.24a)$$

$$(\boldsymbol{\omega}^b)^{n+1,(j+1)} = (\boldsymbol{\omega}^b)^n + \frac{\Delta t}{2} \left\{ (\dot{\boldsymbol{\omega}}^b)^n + (\dot{\boldsymbol{\omega}}^b)^{n+1,(j)} \right\} \quad (2.24b)$$

ここで上付き添字 ( $j$ ) は反復計算の繰り返し回数を示し，この添字がない変数はこの時点において既知である．

## 2.2 ポテンシャル関数および分子モデル

本研究は混合液の速度すべりについて一般的に議論するものであり，水とメタノールの混合液の物性について実験との定量的に厳密な一致は必要としない．そのため本研究では，後の 4, 5 章における解析に必要な水とメタノールの混合液の粘性係数と拡散係数について，濃度変化に対して極値をもつという実験の特徴的な傾向をシミュレーションにおいて定性的に再現することを目的として液体分子モデルの選定を行った．本研究では，単成分の液体の MD において広く用いられている [43] ものとして，水とメタノールの分子モデルにそれぞれ SPC/E モデル [44] と OPLS-UA モデル [45, 46] を採用した．またこれらの分子モデルは剛体として簡便に扱える．実験値の再現性についての詳細は第 3 章で示すが，これらの分子モデルに加え原子間相互作用に Lorentz-Berthelot 混合則を用いることで混合液の粘性係数と拡散係数が実験と同様な濃度依存性を示す．なお，これらの組み合わせにより実験と同様な濃度依存性を確認したため，他の分子モデルの組み合わせについては検証していない．固体については，その性質，特に表面粗さ，格子間隔，固液間相互作用強さなどが速度すべりに与える影響は大きい [8, 11]，本研究では液体の混合の影響に注目するため，固体には基礎的なモデルとして白金の格子間隔をもち原子的に平滑な無極性の表面を用いた．本節では，これらのモデルおよび原子間ポテンシャル関数について記述する．

### 2.2.1 ポテンシャル関数

本研究で用いる分子モデルでは，液体-液体原子間，液体-固体原子間に 12-6 Lennard-Jones (L-J) ポテンシャル  $\Phi_{LJ}$  と Coulomb ポテンシャル  $\Phi_C$  が作用する．また，固体-固体原子間には後に 2.5.3 項で述べる Langevin 熱浴法を適用できる簡潔なモデルとして [11]，最近接原子間に調和振動子ポテンシャル  $\Phi_h$  を用いる．いずれのポテンシャル関数も原子  $i, j$  間の距離  $r_{ij}$  の関数であり，それぞれ次の式で表される．

$$\Phi_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (2.25)$$

$$\Phi_C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (2.26)$$

$$\Phi_h(r_{ij}) = \frac{k}{2} (r_{ij} - r_{eq})^2 \quad (2.27)$$

ここで， $\varepsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  は原子  $i, j$  間の L-J ポテンシャルのエネルギーと距離のパラメータであり，図 2.1 で示すようにポテンシャル井戸の深さと位置に関係する．また， $q_i$  は原子  $i$  のもつ電荷， $\varepsilon_0$  は真空の誘電率， $k$  はバネ定数， $r_{eq}$  は平衡原子間距離である．実際の計算では後に 2.3.1 節で述べるように，計算の高速化のために  $\Phi_{LJ}$  と  $\Phi_C$  に補正項を加えることにより，カットオフ距離  $r_{cut}$  よりも遠方の相互作用を打ち切った．L-J 相互作用のカッ

トオフについては、ポテンシャルが図 2.1 で示したように距離に対して  $-6$  乗で急に減衰するためカットオフの影響は小さいと考えられる。また Coulomb 相互作用のカットオフについては、これを用いることにより長距離の相互作用も扱う Ewald 法 [40] などを用いた場合と比較して液体の物性値に定量的な差が生じる [47, 48] が、後に第 3 章で述べるように本研究においてカットオフを用いた場合であっても混合液の拡散係数と粘性係数の実験的な傾向を再現するため、極性分子について重要な水素結合などに影響する近距離の Coulomb 相互作用についてはカットオフを用いても再現できると考えられる。

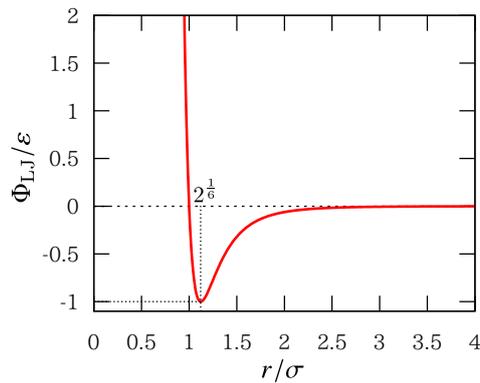


Figure 2.1 12-6 Lennard-Jones potential.

### 2.2.2 水の分子モデル

水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の分子モデルとして SPC/E (Extended Simple Point Charge) [44] を用いた。このモデルは原子間相対位置が固定された剛体モデルであり、図 2.2 に示すように酸素-水素原子間距離は 0.1 nm、酸素原子と 2 つの水素原子がなす角は  $109.47^\circ$  である。各原子の質量とポテンシャルパラメータの値を表 2.1 に示す。なお、水分子の質量は  $2.992 \times 10^{-26}$  kg である。また、水素原子に L-J ポテンシャルは作用しない。

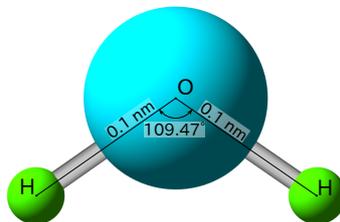


Figure 2.2 Structure of water molecule in SPC/E potential model.

Table 2.1 Mass and potential parameters for water molecule in SPC/E model.

	$\sigma$ [nm]	$\epsilon$ [J]	$q$ [e]	mass [kg]
H	-	-	0.4238	$1.674 \times 10^{-27}$
O	0.3166	$1.08 \times 10^{-21}$	-0.8476	$2.657 \times 10^{-26}$

### 2.2.3 メタノールの分子モデル

メタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) の分子モデルとして OPLS-UA (Optimized Potentials for Liquid Simulation – United Atom) [45, 46] を用いた。UA モデルではメチル基 ( $\text{CH}_3$ ) をまとめて 1 つの質点として扱う。また、メタノール分子は剛体として扱うことができ、図 2.3 に示すように  $\text{CH}_3$ -O 間と O-H 間距離はそれぞれ 0.143 nm, 0.0945 nm であり、2 つの結合がなす角は  $108.5^\circ$  である。各原子の質量とポテンシャルパラメータの値を表 2.2 に示す。メタノール分子の総質量は  $5.321 \times 10^{-26}$  kg である。また、水分子と同様に水素原子に L-J ポテンシャルは作用しない。なお、本論文では図や数式中でメタノールを MeOH と表記する場合がある。

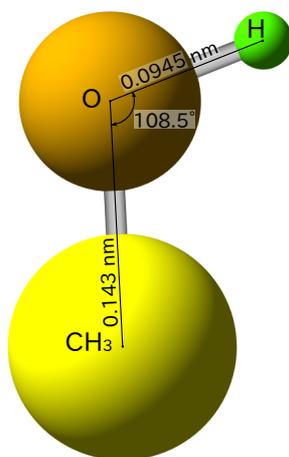


Figure 2.3 Structure of methanol molecule in OPLS-UA potential model.

Table 2.2 Mass and potential parameters for methanol molecule in OPLS-UA model.

	$\sigma$ [nm]	$\epsilon$ [J]	$q$ [e]	mass [kg]
$\text{CH}_3$	0.3775	$1.439 \times 10^{-21}$	0.265	$2.497 \times 10^{-26}$
O	0.3070	$1.182 \times 10^{-21}$	-0.700	$2.657 \times 10^{-26}$
H	-	-	0.435	$1.674 \times 10^{-27}$

### 2.2.4 壁面モデル

固体壁面には，各原子が運動の自由度をもつ単純なモデルとして，最近接原子間に式 (2.27) で示した調和振動子ポテンシャル  $\Phi_h$  を作用させた．本研究では壁面原子の質量とポテンシャルパラメータに白金の値を参照した．各値を表 2.3 に示す．

本研究では固体の結晶構造として FCC を用い，図 2.4 に示すような (111) 面を液体と接する面として用いた．

Table 2.3 Mass and potential parameters of solid atom.

$k$ [N/m]	$r_{eq}$ [nm]	mass [kg]
46.8	0.277	$3.239 \times 10^{-25}$

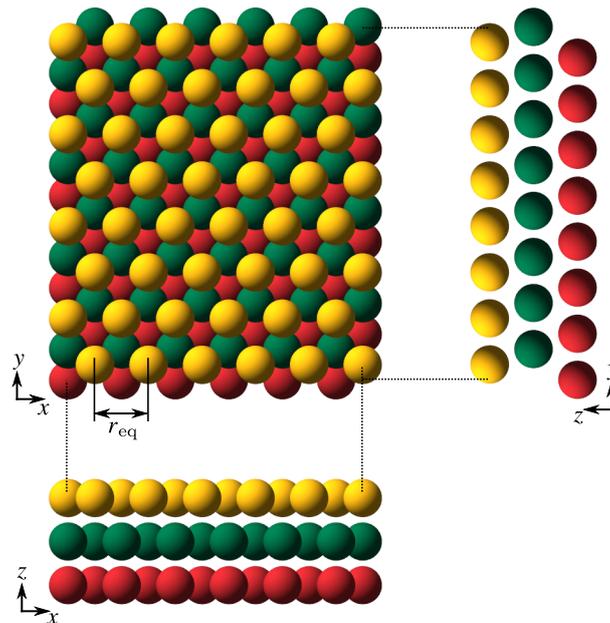


Figure 2.4 Top and side views of (111) surface of FCC crystal structure.

### 2.2.5 異種原子間の相互作用パラメータ

異なる液体原子間の L-J パラメータ  $\epsilon, \sigma$  は Lorentz-Berthelot 混合則によって設定した [40, 48]．この混合則では，ある 2 つの原子 A, B について AB 間のパラメータ  $\epsilon_{AB}, \sigma_{AB}$  は経験的に

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}} \quad (2.28)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \quad (2.29)$$

で与えられる。後に第 3 章で述べるように、ここで示した経験的な混合則を用いた場合であっても、水-メタノール混合液の拡散係数と粘性係数の濃度依存性は実験値と定性的に一致する。

液体原子と壁面原子の間の相互作用には L-J ポテンシャルのみを作用させ、相互作用パラメータは同じく Lorentz-Berthelot 混合則によって設定した。壁面の L-J パラメータについてはこの混合則のみに用いるが、本研究では  $\sigma_{\text{wall-wall}}$  には白金の van der Waals 半径 [49, 50] を使用した。また、 $\epsilon_{\text{wall-wall}}$  は固体に対する液体の濡れ性の変化を表し、 $\epsilon_{\text{wall-wall}}$  が大きいほど濡れが良くなるが [51, 52]、本研究では目安として FCC の (111) 面に対する水の液滴の接触角がおよそ  $90^\circ$  になるように  $\epsilon_{\text{wall-wall}}$  を数値的に設定した [36, 51]。式 (1.9) で示されたように液体と固体の種類を固定して  $\epsilon_{\text{wall-wall}}$  を大きくすると、すべり長さは短く、固液摩擦係数は大きくなると考えられる [9, 10]。また、 $\epsilon_{\text{wall-wall}}$  を固定した場合のすべり長さや固液摩擦係数のメタノール濃度依存性については、後の 4, 5 章で示すように無極性の壁面に対してメタノールが疎水性の  $\text{CH}_3$  基を壁面へ向け、OH 基が他の液体と水素結合を形成することにより壁面に凝集することが要点であり、濃度依存性についての定性的な傾向に  $\epsilon_{\text{wall-wall}}$  が与える影響は小さいと考えられる。本研究で用いる壁面原子の L-J パラメータの各値を表 2.4 に示す。

Table 2.4 L-J potential parameters for wall atoms used to determine inter-molecular interaction parameters based on Lorentz-Berthelot mixing rules.

$\sigma_{\text{wall-wall}}$ [nm]	$\epsilon_{\text{wall-wall}}$ [J]
0.35	$1.44 \times 10^{-21}$

## 2.3 計算の高速化と境界条件

本節では分子動力学法においてよく用いられる、カットオフと粒子登録法による計算の高速化手法と、周期境界条件について述べる [40].

### 2.3.1 カットオフ

本研究では、計算時間の短縮のために分子間距離が一定値以上の相互作用をゼロにするカットオフをすべての L-J ポテンシャルおよび Coulomb ポテンシャルに対して用いた。またその際に、エネルギーと力が不連続にならないように、カットオフ距離  $r_{\text{cut}}$  の位置でポテンシャルエネルギーとその勾配がゼロになるように  $r_{ij}$  の 2 次関数からなる補正項を加えた。補正項を加えた L-J ポテンシャルおよび Coulomb ポテンシャルはそれぞれ

$$\Phi_{\text{LJ}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 + \left\{ c_{\text{LJ}}^2 \left( \frac{r_{ij}}{r_{\text{cut}}} \right)^2 + c_{\text{LJ}}^0 \right\} \right] & (r_{ij} \leq r_{\text{cut}}) \\ 0 & (r_{ij} > r_{\text{cut}}) \end{cases} \quad (2.30)$$

$$\Phi_{\text{C}}(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \left[ \frac{1}{r_{ij}} + \left\{ \frac{1}{2r_{\text{cut}}} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\text{cut}}} \right)^2 - \frac{3}{2r_{\text{cut}}} \right\} \right] & (r_{ij} \leq r_{\text{cut}}) \\ 0 & (r_{ij} > r_{\text{cut}}) \end{cases} \quad (2.31)$$

となる。ここで

$$c_{\text{LJ}}^2 = 6 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{\text{cut}}} \right)^{12} - 3 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{\text{cut}}} \right)^6 \quad (2.32)$$

$$c_{\text{LJ}}^0 = -7 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{\text{cut}}} \right)^{12} + 4 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{\text{cut}}} \right)^6 \quad (2.33)$$

である。本研究では  $r_{\text{cut}} = 1.5 \text{ nm}$  とした。

### 2.3.2 粒子登録法

上記のカットオフを用いた場合、距離  $r_{\text{cut}}$  より遠方の相互作用は考える必要がないが、計算ステップごとにすべての相互作用点間の距離を計算して相互作用の有無を判別すると、これだけで相互作用点の二乗に比例する回数の計算を行う必要がある。この相互作用の有無の判別を効率的に行う方法として、本研究では事前に相互作用の可能性のあるリストを作成する粒子登録法を用いた。粒子登録法の概念図を図 2.5 に示す。この方法はカットオフ距離の外側に一定幅  $\Delta r_{\text{cut}}$  の領域を設け、相互作用点間の距離が  $r_{\text{cut}} + \Delta r_{\text{cut}}$  内であるペアのリストを作成し、このリストにあるものについてのみカットオフ距離  $r_{\text{cut}}$  で相互作用の計算を行う。ただし、計算の進行にともなってリストに含まれない相互作用点ペアの距離が  $r_{\text{cut}}$  内に入らないように、これが起こる可能性が生じた際にリストを更新す

る。具体的には、リスト作成時からの各相互作用点の移動距離を毎ステップ計算し、その最大値が  $\Delta r_{\text{cut}}/2$  を超えた場合にリストの更新を行う。

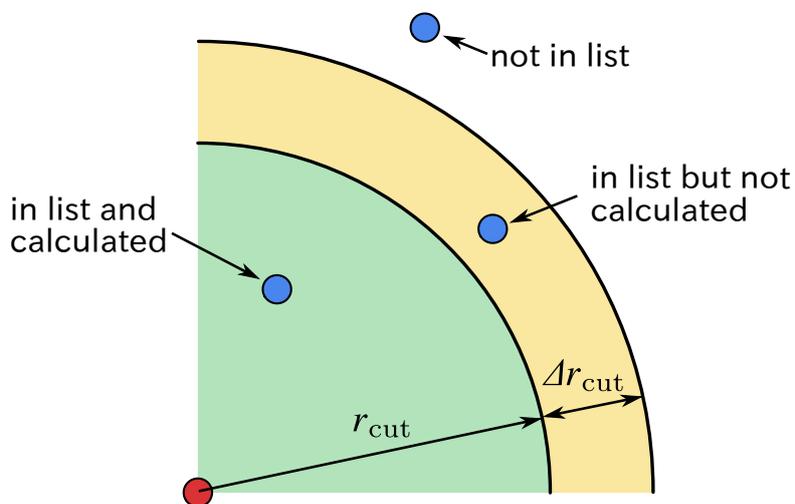


Figure 2.5 Concept of book-keeping method.

### 2.3.3 周期境界条件

周期境界条件は扱う計算領域の周囲に全く同じ構造の仮想領域を周期的に配置するものであり、これにより限られた分子数で無限に広がる空間を擬似的に扱うことができる。2次元の場合における周期境界条件の概念図を図 2.6 に示す。周期境界条件を用いると境界を通過した分子は反対の境界から同じ速度で現れる。また、エネルギーや分子間力を計算する際には周辺の仮想領域にある分子も考慮する。なお、前述のカットオフを用いる場合、カットオフ距離  $r_{\text{cut}}$  内に計算領域と仮想領域の同一の分子が同時に存在しないようにするために、計算領域の一边は  $2r_{\text{cut}}$  より長く設定する必要がある。

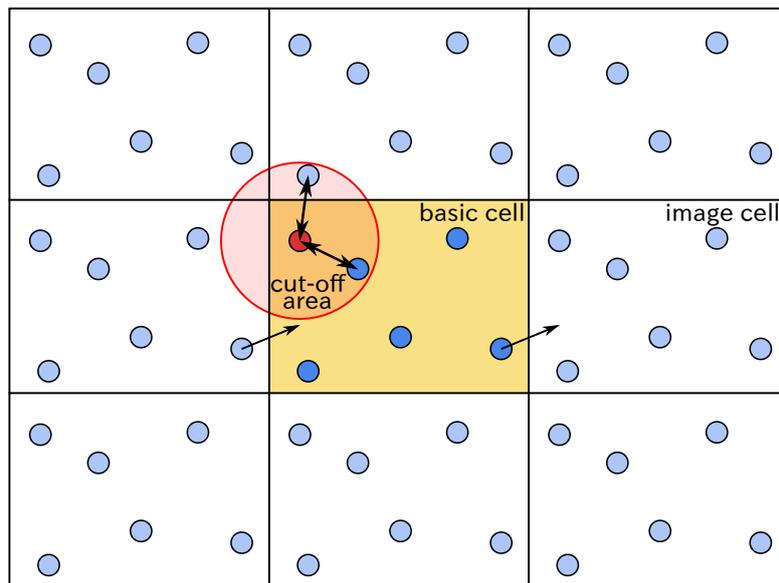


Figure 2.6 Concept of periodic boundary condition.

## 2.4 拡散係数

本節では分子の変位の時間発展を表す並進拡散係数を平衡状態の分子の位置と速度の情報から求める方法について解説する [53–55]. ここで導かれる式はそれぞれ Einstein, Green-Kubo の式と呼ばれ, 同様の型の式は平衡状態で輸送係数を求める際によく現れる. また, 拡散係数と関連して Langevin 方程式から揺動散逸定理と呼ばれる関係式を示す. ここでの考え方は後に 2.5.3 項で記述する Langevin 熱浴法や 2.8 節で示す固液摩擦係数の Green-Kubo 式の導出にも用いる. また, 多原子分子については分子の角変位の時間発展を表す回転拡散係数を並進拡散係数と同様に定義することができるが, この算出法についても述べる.

### 2.4.1 並進拡散係数と Langevin 方程式

分子の並進拡散をミクロな視点から考え, 液体中の分子の運動方程式について考える. 質量  $m$  の分子の 1 次元の運動について, 分子に働く合力を  $F_{\text{total}}$  とすると, 運動方程式は

$$m \frac{dv}{dt} = F_{\text{total}}(t) \quad (2.34)$$

となる. 本来であれば  $F_{\text{total}}$  は他の分子との相互作用で記述されるが, ここでは一般に複雑なこの相互作用を粗視化して考え,  $F_{\text{total}}$  は分子の速度に比例する抵抗力  $-\gamma v(t)$  と周囲の分子の衝突に起因するランダム力  $R(t)$  からなるとする. ここで  $\gamma$  は摩擦係数である. また,  $R(t)$  は分子の位置, 速度と相関がないものとする. このとき運動方程式は

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + R(t) \quad (2.35)$$

となる. これを Langevin 方程式と呼ぶ.

ここで, このランダム力  $R(t)$  について規定するために平衡状態における時間平均の概念を導入する. 時間  $t$  に対して連続な物理量を  $A(t)$  とするとき

$$\langle A \rangle \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(s) ds \quad (2.36)$$

により  $A$  の時間平均  $\langle A \rangle$  を定義する. 同様に物理量  $A(t)$  と別の物理量  $A'(t)$  の相関関数  $\langle A(0)A'(t) \rangle$  を

$$\langle A(0)A'(t) \rangle \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(s)A'(s+t) ds \quad (2.37)$$

により定義する. 平衡状態において相関関数は時刻の始点によらないため上式は  $t$  のみの関数となる. この表式を用いたとき, 式 (2.35) のランダム力  $R(t)$  が次の 2 つの条件を満

たすとする.

$$\langle R \rangle = 0 \quad (2.38)$$

$$\langle R(0)R(t) \rangle = 2B\delta(t) \quad (2.39)$$

一つ目の条件 (2.38) は時間平均したランダム力はゼロであることを意味する. 二つ目の条件 (2.39) は  $R(t)$  の自己相関関数が  $t = 0$  を除いてゼロであり, 異なる時刻の分子の衝突の間に相関がないことを意味する.  $B$  はランダム力の強度を表す. ランダム力  $R(t)$  が式 (2.39) を満たすとき,  $R(t)$  のパワースペクトル密度は周波数に依らず一定値になるため  $R(t)$  はホワイトノイズである.

いま, 周囲の液体の自由度を  $\gamma$  と  $B$  に集約して代表させたが, 周囲の液体は温度  $T$  という熱力学的な性質をもつため,  $\gamma$  と  $B$  が  $T$  と関連することが予想される. つまり,  $k_B$  を Boltzmann 定数とするとき, 熱平衡状態にある系はエネルギー等分配則

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (2.40)$$

を満たしており, これと  $\gamma$  と  $B$  に関連があると考えられる. 式 (2.40) 左辺の  $\langle v^2 \rangle$  について考えるために, 式 (2.35) の Langevin 方程式を解くと, この解は

$$v(t) = e^{-\frac{\gamma}{m}t} v(0) + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} R(t') dt' \quad (2.41)$$

となる. なお, この解は一般的な 1 階線形常微分方程式の解法で導くことができ, これについては付録 A に記した. 式 (2.41) の第 1 項は初速の減衰を表し, 第 2 項はランダムな力によって生成された速度を表す. これを用いて  $\{v(t)\}^2$  を計算すると

$$\begin{aligned} \{v(t)\}^2 &= e^{-2\frac{\gamma}{m}t} \{v(0)\}^2 \\ &\quad + \frac{2v(0)}{m} e^{-\frac{\gamma}{m}t} \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} R(t') dt' \\ &\quad + \frac{1}{m^2} \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} R(t') dt' \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')} R(t'') dt'' \end{aligned} \quad (2.42)$$

である. この右辺の各項について時間平均をとると,  $R$  の 1 次の項を含む第 2 項はゼロとなる. 第 3 項については, 式 (2.39) を用いて

$$\begin{aligned} &\frac{1}{m^2} \left\langle \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} R(t') dt' \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')} R(t'') dt'' \right\rangle \\ &= \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} \int_0^t dt'' e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')} \langle R(t') R(t'') \rangle \\ &= \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} \int_0^t dt'' e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')} 2B\delta(t' - t'') \\ &= \frac{2B}{m^2} \int_0^t e^{-2\frac{\gamma}{m}(t-t')} dt' \\ &= \frac{B}{\gamma m} (1 - e^{-2\frac{\gamma}{m}t}) \end{aligned} \quad (2.43)$$

と変形できる．よって， $\{v(t)\}^2$  の  $t = 0$  からの平均的な変化  $\langle \{v(t)\}^2 \rangle$  は

$$\langle \{v(t)\}^2 \rangle = e^{-2\frac{\gamma}{m}t} \langle \{v(0)\}^2 \rangle + \frac{B}{\gamma m} (1 - e^{-2\frac{\gamma}{m}t}) \quad (2.44)$$

となる．この平均二乗速度  $\langle \{v(t)\}^2 \rangle$  は  $t = 0$  付近では初速  $v(0)$  の影響があるが，この影響は指数関数的に減衰し，十分時間が経った平衡状態では

$$\langle \{v(t)\}^2 \rangle = \langle v^2 \rangle = \frac{B}{\gamma m} \quad (2.45)$$

となる．これをエネルギー等分配則 (2.40) に代入すれば， $\gamma$  と  $B$  の関係として

$$B = \gamma k_B T \quad (2.46)$$

を得る．これを用いて式 (2.39) を書き換えると

$$\langle R(0)R(t) \rangle = 2\gamma k_B T \delta(t) \quad (2.47)$$

となる．この関係はランダムなゆらぎによる力  $R$  とエネルギー散逸の強さを表す  $\gamma$  とを結びつけるものであり，第二種揺動散逸定理と呼ばれる結果の一例である [53]．

次に拡散係数に関連し， $\gamma$  と速度相関関数  $\langle v(0)v(t) \rangle$  の関係について Langevin 方程式を用いて導く．式 (2.41) の両辺に  $v(0)$  をかけて時間平均をとると

$$\langle v(0)v(t) \rangle = e^{-\frac{\gamma}{m}t} \langle v(0)v(0) \rangle + \left\langle \frac{v(0)}{m} \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} R(t') dt' \right\rangle \quad (2.48)$$

となる． $R(t)$  の 1 次の項を含む右辺第 2 項はゼロとなり，右辺第 1 項についてエネルギー等分配則 (2.40) を用いると，式 (2.48) は

$$\begin{aligned} \langle v(0)v(t) \rangle &= \langle v^2 \rangle e^{-\frac{\gamma}{m}t} \\ &= \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{\gamma}{m}t} \end{aligned} \quad (2.49)$$

となる．両辺を時間で積分すれば

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \langle v(0)v(t) \rangle dt &= \int_0^\infty \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{\gamma}{m}t} dt \\ &= \frac{k_B T}{\gamma} \end{aligned} \quad (2.50)$$

が得られる．これより，

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle v(0)v(t) \rangle dt \quad (2.51)$$

を得る．これは摩擦係数  $\gamma$  の逆数で表される分子の移動度が分子の速度のゆらぎと関連することを示しており，第一種揺動散逸定理と呼ばれる [53]．本研究では  $k_B T / \gamma$  で表される分子の移動度を並進拡散係数  $D_t$  と呼ぶ．すなわち，

$$D_t = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (2.52)$$

であるとし、式 (2.50) より、

$$D_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle v(0)v(s) \rangle ds \quad (2.53)$$

である。分子の濃度を  $C(x, t)$  とし、平均的な分子の運動がマクロスケールの拡散方程式

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.54)$$

と同じ振る舞いをするを仮定すれば、式 (2.53) と式 (2.54) における  $D_t$  は一致する [53, 55]。このように式 (2.54) における  $D_t$  のようなマクロスケールの輸送係数を、式 (2.53) における速度  $v$  のようなミクロな変数の相関関数の積分として表したものを一般に Green-Kubo の式と呼ぶ。

次に、並進拡散係数を分子の位置  $x$  を用いて表すために、

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle v(0)v(s) \rangle ds = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle \quad (2.55)$$

となることを示す。分子の位置  $x(t)$  は速度  $v(t)$  を用いて

$$x(t) = x(0) + \int_0^t v(s) ds \quad (2.56)$$

で表される。これを用いて式 (2.55) の平均二乗変位  $\langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle$  を求めると、

$$\begin{aligned} \langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle &= \left\langle \int_0^t v(s_1) ds_1 \int_0^t v(s_2) ds_2 \right\rangle \\ &= \int_0^t \int_0^t \langle v(s_1)v(s_2) \rangle ds_2 ds_1 \end{aligned} \quad (2.57)$$

となる。ここで積分範囲は図 2.7(a) で示した  $0 \leq s_1 \leq t$ ,  $0 \leq s_2 \leq t$  の正方形の領域であるが、被積分関数である速度の自己相関関数は  $s_1$  と  $s_2$  の差のみに依存する偶関数であるため、積分値は図 2.7(a) の斜線部の積分値の 2 倍に相当する。よって、

$$\langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle = 2 \int_0^t \int_{s_1}^t \langle v(s_1)v(s_2) \rangle ds_2 ds_1 \quad (2.58)$$

となる。さらに、 $s = s_2 - s_1$  とおけば

$$\langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle = 2 \int_0^t \int_0^{t-s_1} \langle v(0)v(s) \rangle ds ds_1 \quad (2.59)$$

である。ここでの積分範囲は図 2.7(b) の斜線で示した領域である。被積分関数は  $s$  のみに依存した関数であるため、図より

$$\begin{aligned} \langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle &= 2 \int_0^t (t-s) \langle v(0)v(s) \rangle ds \\ &= 2t \left( \int_0^t \langle v(0)v(s) \rangle ds - \frac{1}{t} \int_0^t s \langle v(0)v(s) \rangle ds \right) \end{aligned} \quad (2.60)$$

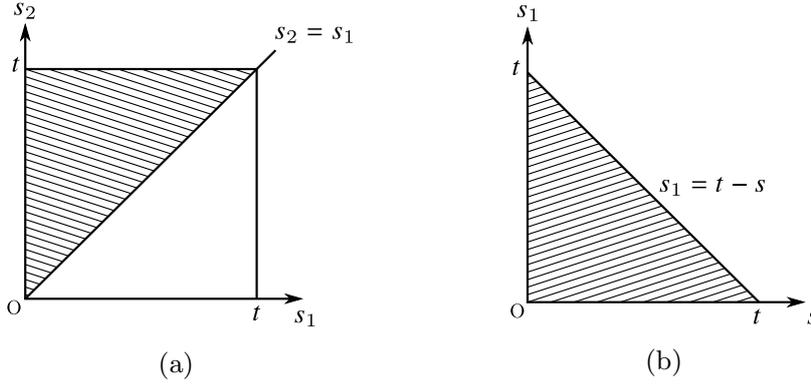


Figure 2.7 Integration domains for (a) Eq. (2.57) and (b) Eq. (2.59).

となる．ここで，速度相関関数は時間発展に対して速やかに 0 に収束することを仮定する，すなわち，

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t s \langle v(0)v(s) \rangle ds = 0 \quad (2.61)$$

が満たされるとすると，式 (2.60) の両辺を  $2t$  で割り  $t \rightarrow \infty$  の極限をとると

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle v(0)v(s) \rangle ds \quad (2.62)$$

となる．これを式 (2.53) へ代入すると，拡散係数は平均二乗変位を用いて

$$D_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle \quad (2.63)$$

として得られる．これは Einstein の式と呼ばれる．

ここまでは 1 次元で考えたが，3 次元の場合については， $x, y, z$  方向についてそれぞれ足し合わせることで拡散係数が得られる．すなわち，位置ベクトルを  $\mathbf{r}(t)$ ，速度ベクトルを  $\mathbf{v}(t)$  とすると 3 次元の場合の式 (2.63), (2.53) はそれぞれ

$$D_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (2.64)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(s) \rangle ds \quad (2.65)$$

となる．

なお式 (2.36), (2.37) における時間平均は時間に対して連続な変数に対するものであるが，シミュレーションにおける時系列データは間隔  $\Delta t$  の離散的なものとなるため，例えば式 (2.64) の平均二乗変位については， $N_\tau$  個の時刻の始点に対する平均として

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \frac{1}{N_\tau} \sum_{j=1}^{N_\tau} |\mathbf{r}(j\Delta t + t) - \mathbf{r}(j\Delta t)|^2 \quad (2.66)$$

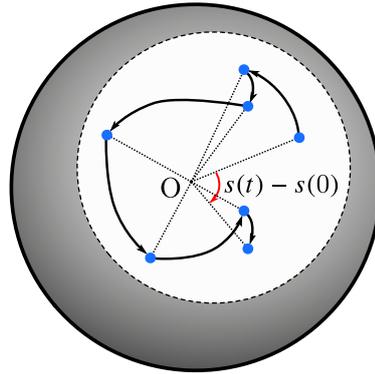


Figure 2.8 Motion of the particle constrained on a sphere surface.

によって求めた。当然ながら  $t$  についても  $t = n\Delta t$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) の離散的なものとなる。またここまでは単一の分子についての時間平均を考えたが、同じ平均値が期待できる場合はこの時間平均に加えて同じ種類の分子についても平均する。

式 (2.52) において拡散係数と分子に働く摩擦係数が関連することを示したが、これは Einstein の関係式と呼ばれる。分子に働く抵抗として Stokes 抵抗を仮定すると摩擦係数  $\gamma$  は粘性係数  $\mu$  と並進運動に対する有効分子半径  $R_t$  を用いて  $\gamma = 6\pi\mu R_t$  と与えられ、これを用いれば式 (2.52) は

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\mu R_t} \quad (2.67)$$

となる。これは Stokes-Einstein 関係式と呼ばれる。

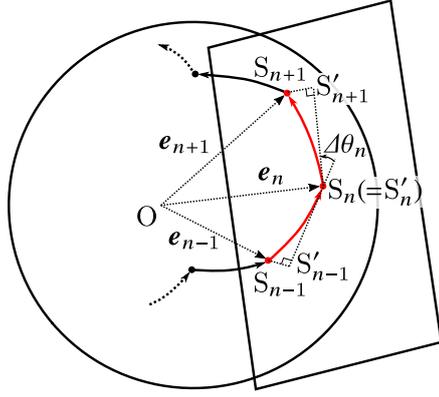
### 2.4.2 回転拡散係数

前項までで述べたような分子の変位に対する拡散を、多原子分子の角変位に対して用いることで、分子の回転運動に関する拡散も同様に定義することができる。図 2.8 のように球面上に拘束された粒子の運動に対する時間  $t$  の間の角変位を  $s(\text{rad})$  とすると、 $s$  の平均二乗角変位と回転拡散係数  $D_r$  の間に

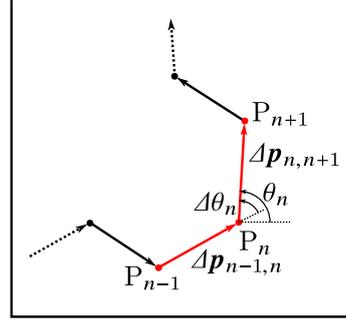
$$\langle |s(t) - s(0)|^2 \rangle = 4D_r t \quad (2.68)$$

の関係が成り立つ。ここで  $\langle \cdot \rangle$  は時間平均である。

本研究ではこのような球面上に拘束された粒子の運動を剛体分子自体の回転運動へと拡張して考え、以下に示すように慣性主軸の角変位を 2 次元平面に射影することによって平均二乗角変位を計算した [51]。図 2.9(a) に示すように、ある分子の  $n$  ステップ目の慣性主軸の単位ベクトルを  $\mathbf{e}_n$ 、それに対応する原点  $O$  の単位球面上の座標を  $S_n$  とおき、 $S_n$  と  $S_{n+1}$  間の球面上の変位を  $\widehat{S_n S_{n+1}}$  と表す。このとき、単位球面における移動  $S_{n-1} \rightarrow S_n \rightarrow S_{n+1}$  から図 2.9(b) の 2 次元平面上的移動  $P_{n-1} \rightarrow P_n \rightarrow P_{n+1}$  への射影



(a) trajectory on a unit sphere



(b) trajectory projected on a two-dimensional plane

Figure 2.9 Projection of angular displacement on a two-dimensional plane.

を,  $P$  の変位が  $S$  の弧長と一致し, かつ  $\Delta p_{n-1,n}$  と  $\Delta p_{n,n+1}$  間の角度  $\Delta\theta_n$  が点  $S_n$  における  $\widehat{S_{n-1}S_n}$  と  $\widehat{S_nS_{n+1}}$  の接線ベクトルがなす角と一致するように行う. まず, 点  $P_n$  から  $P_{n+1}$  の長さ  $|\Delta p_{n,n+1}|$  は

$$|\Delta p_{n,n+1}| = \cos^{-1}(\mathbf{e}_n \cdot \mathbf{e}_{n+1}) \quad (2.69)$$

により求まる. 次に角度に関して, 単位球と点  $S_n$  において接する面を考え,  $S_{n-1}$  および  $S_{n+1}$  からこの面への垂直射影した点を  $S'_{n-1}$  および  $S'_{n+1}$  とする. このとき  $\Delta\theta_n$  は  $\overrightarrow{S'_{n-1}S_n}$  と  $\overrightarrow{S_nS'_{n+1}}$  のなす角と等しい.  $\overrightarrow{S_{n-1}S'_{n-1}}$  が  $\overrightarrow{OS_n}$  と平行であることを考慮すると,

$$\overrightarrow{OS'_{n-1}} = \mathbf{e}_{n-1} + k\mathbf{e}_n \quad (2.70)$$

と表すことができる.  $\overrightarrow{S'_{n-1}S_n}$  は  $\overrightarrow{OS_n}$  と垂直であるため, この係数  $k$  は次式を解くことで得られる.

$$[\mathbf{e}_n - (\mathbf{e}_{n-1} + k\mathbf{e}_n)] \cdot \mathbf{e}_n = 0 \quad (2.71)$$

この解を用いると  $\overrightarrow{S'_{n-1}S_n}$  は

$$\overrightarrow{S'_{n-1}S_n} = (\mathbf{e}_{n-1} \cdot \mathbf{e}_n)\mathbf{e}_n - \mathbf{e}_{n-1} \quad (2.72)$$

となり, 同様に求めた  $\overrightarrow{S_nS'_{n+1}}$  を用いて  $\Delta\theta_n$  は

$$\Delta\theta_n = \text{sgn}\left(\mathbf{e}_n \cdot \left(\overrightarrow{S'_{n-1}S_n} \times \overrightarrow{S_nS'_{n+1}}\right)\right) \cos^{-1}\left(\frac{\overrightarrow{S'_{n-1}S_n} \cdot \overrightarrow{S_nS'_{n+1}}}{\left|\overrightarrow{S'_{n-1}S_n}\right| \left|\overrightarrow{S_nS'_{n+1}}\right|}\right) \quad (2.73)$$

によって与えられる。ここで、符号関数  $\text{sgn}$  は  $\mathbf{e}_n$  に対する回転方向を決めるために用いており、次式で定義される。

$$\text{sgn}(x) = \begin{cases} -1 & (x < 0) \\ 0 & (x = 0) \\ 1 & (x > 0) \end{cases} \quad (2.74)$$

式 (2.69), (2.73) を用いて、2次元平面上の変位ベクトル  $\Delta\mathbf{p}_{n,n+1}$  は

$$\Delta\mathbf{p}_{n,n+1} = |\Delta\mathbf{p}_{n,n+1}| \begin{pmatrix} \cos \theta_n \\ \sin \theta_n \end{pmatrix} \quad (2.75)$$

$$\theta_n = \sum_{j=1}^n \Delta\theta_j \quad (2.76)$$

として逐次得られる。これにより、 $n$  ステップ目の角変位  $|\mathbf{s}_n - \mathbf{s}_0|$  は、

$$|\mathbf{s}_n - \mathbf{s}_0| = |\Delta\mathbf{p}_{0,n}| \quad (2.77)$$

$$\Delta\mathbf{p}_{0,n} = \sum_{j=0}^{n-1} \Delta\mathbf{p}_{j,j+1} \quad (2.78)$$

となる。この角変位を用いて平均二乗角変位を算出し、式 (2.68) から回転拡散係数  $D_r$  を算出することができる。また、シミュレーションにおいて二乗角変位の時間平均は式 (2.66) の平均二乗変位と同様に算出し、さらに同じ種類の分子については各分子で得られる値についても平均する。

なお、Stokes-Einstein 関係式 (2.67) に対応するものとして、回転拡散係数に対しては

$$D_r = \frac{k_B T}{8\pi\mu R_r^3} \quad (2.79)$$

の関係が成り立ち、これは Stokes-Einstein-Debye 関係式と呼ばれる [56]。ここで、 $R_r$  は回転運動に対する有効分子半径である。

## 2.5 温度

### 2.5.1 温度の計算法

系の温度  $T$  は,

$$\frac{1}{2}\nu k_B T = E_K \quad (2.80)$$

により算出する．ここで， $E_K$  は系の運動エネルギーの総和， $\nu$  は運動の自由度， $k_B$  は Boltzmann 定数である．本研究で用いる液体分子は，剛体であるため分子内自由度がなく，非直線であるため回転の自由度が3であるから，1分子あたりの自由度は並進と回転でそれぞれ3である．この場合，並進と回転の運動エネルギー  $E_t, E_r$  を用いて

$$E_K = E_t + E_r \quad (2.81)$$

であり，各運動の自由度にもとづいて  $N$  個の分子からなる系の並進温度  $T_t$  と回転温度  $T_r$  をそれぞれ

$$\frac{1}{2}\nu_t k_B T_t = E_t = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \quad (2.82)$$

$$\frac{1}{2}\nu_r k_B T_r = E_r = \frac{1}{2} \sum_i^N (I_{x'i} \omega_{x'i}^2 + I_{y'i} \omega_{y'i}^2 + I_{z'i} \omega_{z'i}^2) \quad (2.83)$$

により得ることができる．ただし， $\nu_t, \nu_r$  はそれぞれ並進と回転の運動の自由度であり，壁などに囲まれた運動量が保存しない系ならば  $\nu_t = \nu_r = 3N$  であるが，例えば運動量が保存する全方向に周期境界条件を課した系ならば  $\nu_t = 3N - 3$  とする必要がある．各方向の温度も同様に定めることができる．

### 2.5.2 速度スケールリング法

本研究では初期状態を作成する緩和過程にのみ，温度を制御する簡単な方法として速度スケールリング法を用いた．速度スケールリング法とは，運動エネルギーが制御温度  $T_{\text{set}}$  に対応した値となるように一定ステップごとに全分子の速度と角速度にそれぞれ同一の定数をかける方法である．以下に計算式を示す．

$$\mathbf{v}_i^{(\text{new})} = \mathbf{v}_i^{(\text{old})} \sqrt{\frac{T_{\text{set}}}{T_t}} \quad (2.84)$$

$$\boldsymbol{\omega}_i^{\text{b},(\text{new})} = \boldsymbol{\omega}_i^{\text{b},(\text{old})} \sqrt{\frac{T_{\text{set}}}{T_r}} \quad (2.85)$$

### 2.5.3 Langevin 熱浴法

項 2.4.1 で示した第二種揺動散逸定理を応用して，壁面の温度制御を行うことができる [57]．第二種揺動散逸定理ではエネルギー等分配則が成り立つ場合にランダム力と抵抗が満たすべき条件を考えたが，ここでは逆に第二種揺動散逸定理を満たすように人為的にランダム力と抵抗を分子に与えることによって狙った温度  $T_{\text{set}}$  に制御することを考える．これを Langevin 熱浴法という．力のつり合いの位置周りで振動する位置  $\mathbf{x}$ ，質量  $m$  の固体原子に，速度  $\dot{\mathbf{x}}$  に比例した抵抗力  $-\alpha_d \dot{\mathbf{x}}$  とランダム力  $\mathbf{R}_e$  を人為的に作用させる． $\mathbf{R}_e$  は  $x, y, z$  成分が統計的に独立であるとし，ここではある一方向の成分  $R_e$  のみに着目して考える．ランダム力  $R_e$  について以前と同様に

$$\langle R_e \rangle = 0 \quad (2.86)$$

$$\langle R_e(0)R_e(t) \rangle = \sigma_R^2 \delta(t) \quad (2.87)$$

が成り立つとする．また，中心極限定理より多数の細かなノイズは Gauss 分布をもつことが期待されるため， $R_e$  は Gauss 分布に従って生成されたとする．式 (2.87) の両辺を時間で積分すれば分散  $\langle R_e^2 \rangle = \sigma_R^2$  となることから， $R_e$  は

$$f(R_e) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma_R} \exp\left\{-\frac{R_e^2}{2\sigma_R^2}\right\} \quad (2.88)$$

で定まる確率密度関数  $f(R_e)$  を満たすように選ばれる．揺動散逸定理の結果である式 (2.46) を用いれば

$$\sigma_R^2 = 2\alpha_d k_B T_{\text{set}} \quad (2.89)$$

である．

運動方程式を数値積分する際には，時間刻み  $\Delta t$  の間に一定のランダム力  $\bar{R}_e$  が原子に働くと考える．このとき， $\Delta t$  の間に一定のランダム力  $\bar{R}_e$  が分子に与える力積  $\bar{R}_e \Delta t$  と，無数のランダム力  $R_e$  が  $\Delta t$  間に分子に与える力積の和  $\int_0^{\Delta t} R_e(t) dt$  とが一致するように  $\bar{R}_e$  を定める必要がある．いま，ランダム力の Gauss 分布は分散のみで規定されるためこれについて考えると， $\bar{R}_e$  と  $R_e$  が  $\Delta t$  間に分子に与える力積の分散はそれぞれ  $(\Delta t)^2 \sigma_R^2$ ， $\Delta t \sigma_R^2$  と求まるため，数値積分で用いる  $\bar{R}_e$  の分散も

$$\sigma_{\bar{R}}^2 = \frac{\sigma_R^2}{\Delta t} \quad (2.90)$$

となるように与えれば， $R_e$  が無限小の時間間隔で与えられた場合と同じ結果が得られる．これに式 (2.89) を代入すれば，結局

$$\sigma_{\bar{R}}^2 = \frac{2\alpha_d k_B T_{\text{set}}}{\Delta t} \quad (2.91)$$

の関係を満たすように  $\bar{R}$  と  $\alpha_d$  を与えれば温度  $T_{\text{set}}$  の熱浴を表現できる.

この関係 (2.91) を満たす限り 2 つの変数  $\sigma_{\bar{R}}^2$  と  $\alpha_d$  の設定には任意性があるが,  $\alpha_d$  は固体に固有の Debye 温度  $T_D$  を用いると

$$\alpha_d = \frac{\pi m k_B T_D}{6 \hbar} \quad (2.92)$$

と表せ [58], 設定が必要なパラメーターは  $T_D$  だけとなる. ここで  $\hbar$  は換算 Planck 定数である.

本研究では, 図 2.10 のように 3 層の固体壁面に対し, 液体と接しない側の固体層の原子間相対位置を固定し, 中間の層に対して Langevin 熱浴法による温度制御を行いランダム力と速度に比例した抵抗を与えた. また, 白金の Debye 温度として  $T_D = 240$  K とした [59].

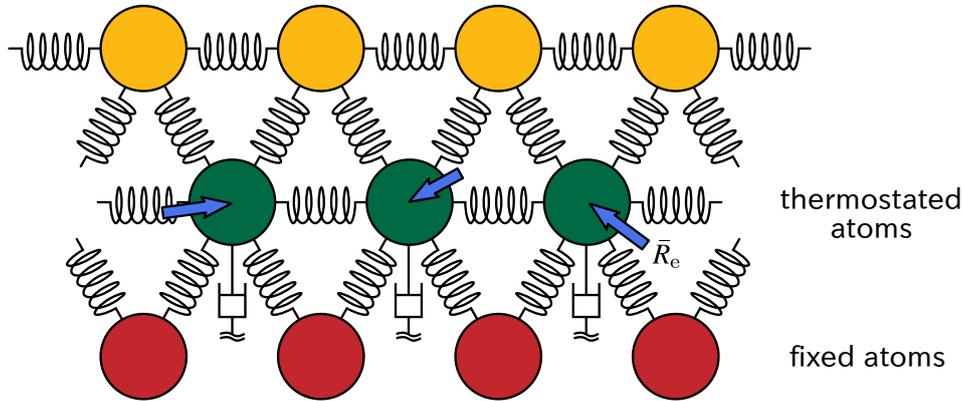


Figure 2.10 Temperature control of solid surface with Langevin method.

## 2.6 圧力

本研究では初期状態を作成する緩和過程において、平衡状態の圧力が大気圧となるように制御した。本節では圧力の算出とその制御法について述べる。

### 2.6.1 壁面がある系の圧力

壁面がある場合、圧力は単位面積あたりに壁面に作用する力として容易に計算することができる。図 2.11 に示すように、 $m$  方向に垂直な壁面に作用する圧力テンソルの  $l$  方向成分  $P_{ml}$  は、壁面の外向き単位法線ベクトルを  $\mathbf{e}_m$ 、 $l$  方向の単位ベクトルを  $\mathbf{e}_l$  として

$$P_{ml} = -\frac{1}{S} \left\langle \sum_{i \in \text{wall}} \sum_{j \in \text{liquid}} \{ \text{sgn}(\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{e}_m) \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{e}_l \} \right\rangle \quad (2.93)$$

と表される。ここで  $S$  は表面積、 $\mathbf{F}_{ij}$  は壁面原子  $i$  が系内の液体分子  $j$  から受ける力のベクトル、 $\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  であり、 $\langle \cdot \rangle$  は時間平均を表す。また、符号関数  $\text{sgn}$  は  $\mathbf{e}_m$  の方向に対する液体と固体の位置関係を記述するために用いた。

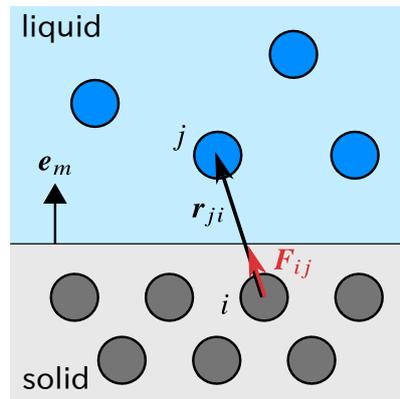


Figure 2.11 Schematic of pressure tensor calculation using the forces exerted on the solid wall by liquid molecules.

### 2.6.2 ビリアル定理による圧力テンソル

上記のような実在の固体壁面がない場合であっても、任意の検査面に作用する応力を、分子の移動による運動量変化によって面に作用する力と、面を通過する分子間相互作用力から求めることができる [23, 60, 61]。本項ではこの面に作用する応力を空間平均することで、ビリアル定理と呼ばれる圧力テンソルの算出法について説明する。

図 2.12 のように液体中に  $m$  方向に垂直な検査面を考え、単位面積あたりに検査面を通して  $-m$  側の液体に  $+m$  側の液体から働く  $+l$  方向の力である応力テンソル  $\sigma$  の  $ml$  成分  $\sigma_{ml}$  について考える。 $\sigma_{ml}$  は、外力がない場合、分子の移動による運動量変化による寄与

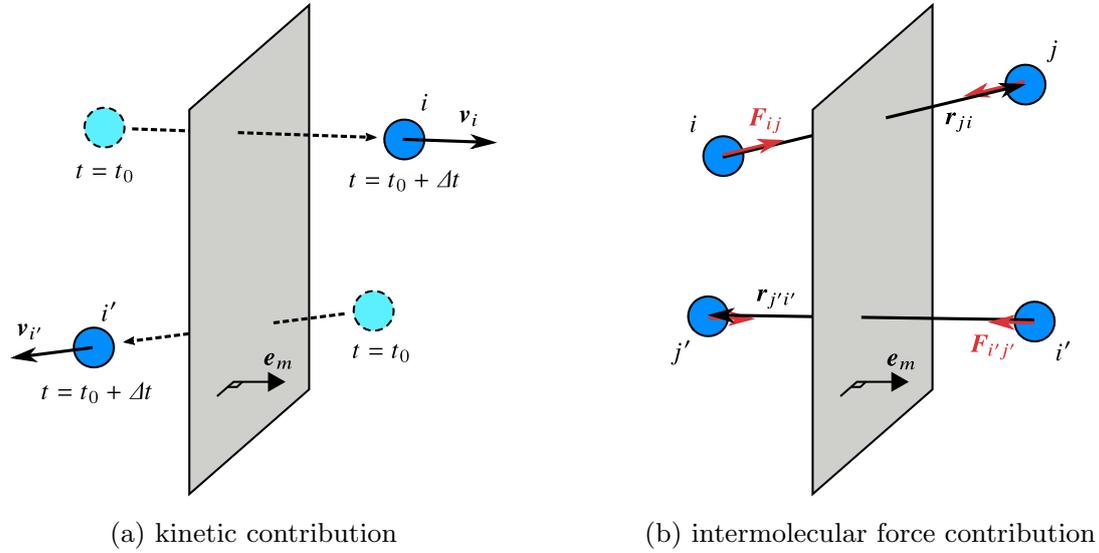


Figure 2.12 Schematics of stress tensor calculation based on the method of plane.

$\sigma_{ml}^{\text{kin}}$  と分子間力による寄与  $\sigma_{ml}^{\text{int}}$  によって作用するため、

$$\sigma_{ml} = \sigma_{ml}^{\text{kin}} + \sigma_{ml}^{\text{int}} \quad (2.94)$$

と表される。

まず  $\sigma_{ml}^{\text{kin}}$  について、図 2.12(a) のように、ある微小な時間幅  $\Delta t$  の間に運動量  $m_i \mathbf{v}_i$  の分子  $i$  が検査面の  $-m$  側から  $+m$  側に通過したとすると、 $-m$  側の液体はこの分子の通過により  $+l$  方向に  $-m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_l / \Delta t$  の力を受けることになる。ここで  $\mathbf{e}_l$  は  $+l$  方向の単位ベクトルである。また、運動量  $m_{i'} \mathbf{v}_{i'}$  の分子  $i'$  が検査面の  $+m$  側から  $-m$  側に通過した場合、 $-m$  側の液体は  $+l$  方向に  $m_{i'} \mathbf{v}_{i'} \cdot \mathbf{e}_l / \Delta t$  の力を受けることになる。これら運動量変化によって働く力を  $\Delta t$  の間に検査面を通過するすべての分子について和をとれば

$$\sigma_{ml}^{\text{kin}} = -\frac{1}{S} \left\langle \sum_{i, \Delta t} \frac{m_i \text{sgn}(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_m) \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_l}{\Delta t} \right\rangle \quad (2.95)$$

となる。ここで、 $S$  は検査面の面積、 $\mathbf{e}_m$  は  $+m$  方向の単位ベクトルであり、 $\sum_{i, \Delta t}$  は  $\Delta t$  間に検査面を通過するすべての分子の和、 $\langle \cdot \rangle$  は時間平均を表す。また符号関数  $\text{sgn}$  は  $+m$  方向に対して検査面を通過する分子の向きを表すために用いた。

次に  $\sigma_{ml}^{\text{int}}$  については、前項 2.6.1 と同様に  $-m$  側の分子が  $+m$  側の分子から受ける力の和をとればよいので、

$$\sigma_{ml}^{\text{int}} = \frac{1}{S} \left\langle \sum_{ij} \left\{ \text{sgn}(\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{e}_m) \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{e}_l \right\} \right\rangle \quad (2.96)$$

と表される。ここで  $\sum_{ij}$  は検査面を挟んで相互作用するすべての分子対  $i, j$  について和をとることを表し、符号関数  $\text{sgn}$  は図 2.12(b) で示すように検査面に対して分子  $i$  がどちらの側に存在するかを記述するために用いた。

上記の検査面に働く応力を空間的に平均することで、任意の体積について平均的な応力テンソル  $\bar{\sigma}$  を得ることができる。すなわち、例えば  $m$  方向に垂直な検査面を  $m_{\min}$  から  $m_{\max}$  まで平行移動したときに通過する体積に対して、平均的な応力テンソルを

$$\bar{\sigma}_{ml} = \frac{1}{m_{\max} - m_{\min}} \int_{m_{\min}}^{m_{\max}} \sigma_{ml}(m) dm \quad (2.97)$$

と定めるとする。

この定義を全方向に周期境界条件を課した系全体の平均応力テンソルに拡張する。系の  $m$  方向の長さを  $L_m$  として、 $m$  方向に垂直な系の断面に作用する応力を、 $m$  方向全域に対応する  $0 \leq m \leq L_m$  の範囲で積分することで平均する。このとき、 $\sigma_{ml}^{\text{kin}}$  の平均については、

$$\bar{\sigma}_{ml}^{\text{kin}} = -\frac{1}{SL_m} \left\langle \int_0^{L_m} \sum_{i, \Delta t} \frac{m_i \operatorname{sgn}(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_m) \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_l}{\Delta t} dm \right\rangle \quad (2.98)$$

となる。ここで、各分子についての積分が値をもつのは  $\Delta t$  の間に分子が移動する距離  $|\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_m \Delta t|$  の間のみであることを用いる。分子  $i$  の  $m$  座標  $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{e}_m$  を  $r_{i,m}$ 、 $m$  方向速度  $\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_m$  を  $v_{i,m}$  などと表記し、さらに  $v_{i,m} > 0$  と  $v_{i,m} \leq 0$  の条件を満たす分子についての和をそれぞれ  $\sum_{i, (v_{i,m} > 0)}$ 、 $\sum_{i, (v_{i,m} \leq 0)}$  として、式 (2.98) の積分範囲を周期境界条件の仮想領域を含めて  $\Delta t$  の間に分子の移動する区間へと書き換えると、

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{ml}^{\text{kin}} &= -\frac{1}{SL_m} \left\langle \sum_{i, (v_{i,m} > 0)} \int_{r_{i,m}}^{r_{i,m} + v_{i,m} \Delta t} \frac{m_i \operatorname{sgn}(v_{i,m}) v_{i,l}}{\Delta t} dm \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{SL_m} \left\langle \sum_{i, (v_{i,m} \leq 0)} \int_{r_{i,m} + v_{i,m} \Delta t}^{r_{i,m}} \frac{m_i \operatorname{sgn}(v_{i,m}) v_{i,l}}{\Delta t} dm \right\rangle \\ &= -\frac{1}{SL_m \Delta t} \left\langle \sum_{i=1}^N \int_{r_{i,m}}^{r_{i,m} + v_{i,m} \Delta t} m_i v_{i,l} dm \right\rangle \\ &= -\frac{1}{SL_m \Delta t} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_{i,l} v_{i,m} \Delta t \right\rangle \\ &= -\frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_{i,m} v_{i,l} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.99)$$

と変形することができる。ただし、体積  $SL_m = V$  とおいた。  $\sigma_{ml}^{\text{int}}$  の平均についても同様に、被積分関数が値をもつのは分子間相互作用力が働く分子間のみであることを用いる。積分範囲を周期境界条件の仮想領域も含めてこの分子間とし、 $r_{ji,m} > 0$ 、 $r_{ji,m} \leq 0$  となる

分子対の和をそれぞれ  $\sum_{ij, (r_{ji,m} > 0)}$ ,  $\sum_{ij, (r_{ji,m} \leq 0)}$  と表記すると,

$$\begin{aligned}
\bar{\sigma}_{ml}^{\text{int}} &= \frac{1}{SL_m} \left\langle \sum_{ij, (r_{ji,m} > 0)} \int_{r_{i,m}}^{r_{j,m}} \text{sgn}(r_{ji,m}) F_{ij,l} dm \right\rangle \\
&\quad + \frac{1}{SL_m} \left\langle \sum_{ij, (r_{ji,m} \leq 0)} \int_{r_{j,m}}^{r_{i,m}} \text{sgn}(r_{ji,m}) F_{ij,l} dm \right\rangle \\
&= \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \int_{r_{i,m}}^{r_{j,m}} F_{ij,l} dm \right\rangle \\
&= \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (r_{j,m} - r_{i,m}) F_{ij,l} \right\rangle \\
&= -\frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{ij,m} F_{ij,l} \right\rangle \tag{2.100}
\end{aligned}$$

となる。ただし、2つめの等号の変形で、本研究で扱うカットオフを用いた相互作用のように、分子間力が隣接する周期境界条件の仮想領域を越えて作用しないことを仮定し、分子対に対して単一の相互作用が定まることを用いた。以上より、全方向に周期境界条件を課した系における空間平均した応力テンソルは

$$\bar{\sigma}_{ml} = -\frac{1}{V} \left( \left\langle \sum_i^N m_i v_{i,m} v_{i,l} \right\rangle + \left\langle \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{ij,m} F_{ij,l} \right\rangle \right) \tag{2.101}$$

と表すことができる。圧力テンソル  $\mathbf{P}$  は応力テンソルの符号を反転させて

$$\begin{aligned}
P_{ml} &= -\bar{\sigma}_{ml} \\
&= \frac{1}{V} \left( \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_{i,m} v_{i,l} \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{ij,m} F_{ij,l} \right\rangle \right) \tag{2.102}
\end{aligned}$$

により得られる。

面法線方向の圧力  $P$  は圧力テンソルの対角成分の平均として

$$\begin{aligned}
P &= \frac{1}{3} (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) \\
&= \frac{1}{3V} \left( \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \right) \tag{2.103}
\end{aligned}$$

により求まる。

### 2.6.3 局所的な応力テンソル

本研究では第 4 章で 2 つの壁面間の液体に作用する局所的な応力テンソルのせん断成分を算出し、これと粘性による応力との比較を行う。前項 2.6.2 で求めた面に作用する応

カテンソルを局所領域  $V$  で平均することで、 $V$  内の応力テンソルを次式によって算出する [62–64].

$$\bar{\sigma}_{ml} = -\frac{1}{V} \left( \left\langle \sum_{i \in V} m_i v_{i,m} v_{i,l} \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N w_{ij} r_{ij,m} F_{ij,l} \right\rangle \right) \quad (2.104)$$

ここで  $w_{ij}$  は分子  $i$  と  $j$  を結ぶ線分の内、領域  $V$  を通過する長さの割合である。なお、平均の流速がある場合はこれを分子の速度から引く必要がある。

計算系を壁面に平行な面で分割した場合、図 2.13 のように  $w_{ij}$  は分子  $i$  と  $j$  の  $z$  座標の関数となる。

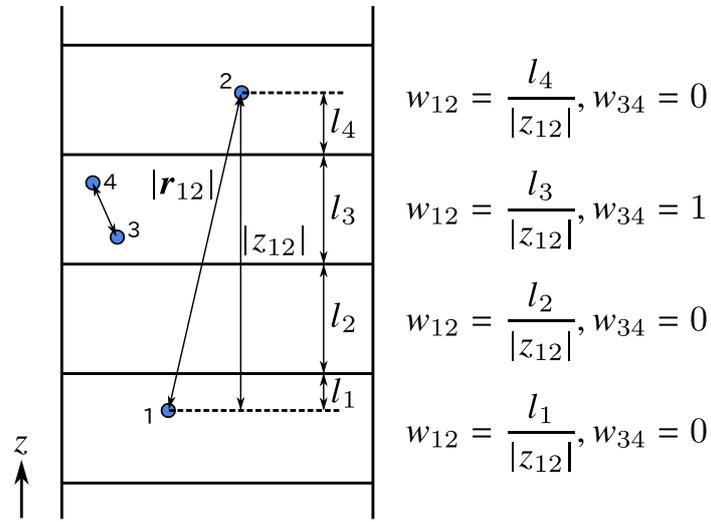


Figure 2.13 Example of local stress calculation in parallel slabs using weight function  $w_{ij}$ .

#### 2.6.4 壁面を用いた圧力制御

本研究で用いる図 2.14 のような 2 つの壁面間に液体を入れた系では壁面の運動に  $z$  方向の自由度を加えることで垂直圧力を制御できる [65]. 本研究では 2 つの壁面のうち、一方の位置を固定し、もう一方にのみ自由度を加えて圧力制御を行った。自由度を加える壁面の原子間相対位置を固定した最も外側の層の  $z$  座標を  $z_w$  として、次式に示す運動方程式によって連結した壁面全体を平行移動させることにより圧力を目標値  $P_{\text{set}}$  に制御する。

$$M_w \ddot{z}_w = S (P'_{zz} - P_{\text{set}}) \quad (2.105)$$

ここで、 $P'_{zz}$  は式 (2.93) において  $\langle \cdot \rangle$  を外した圧力の瞬間値、 $M_w$  は追加した壁面運動の自由度についての仮想的な質量、 $S$  は壁面の面積である。本研究では式 (2.105) を式 (2.3), (2.4) の速度 Verlet 法により差分展開した。

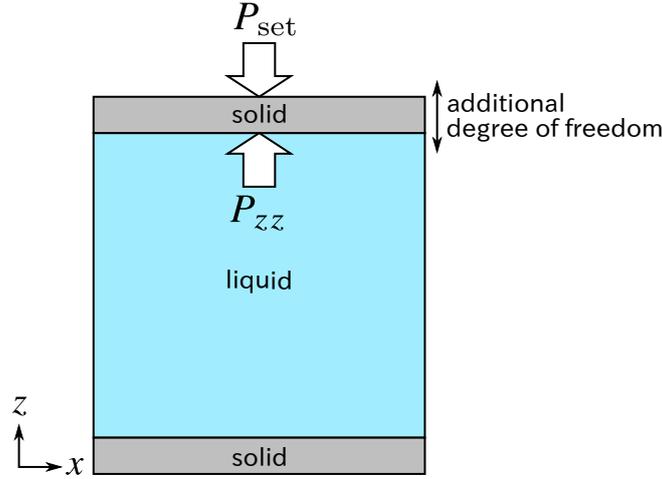


Figure 2.14 Pressure control by a solid wall with allowing a degree of freedom of motion to the wall.

### 2.6.5 Andersen の圧力制御法

本研究では全方向に周期境界条件を用いたバルクの系の初期状態の作成の際に Andersen の方法による圧力の制御を用いた [66]. この方法では、一辺の長さが  $L$  の立方体の系において、体積  $V(=L^3)$  を力学変数として系の圧力制御を行う. 体積変化による影響を分子  $i$  の座標  $\mathbf{r}_i$  へ取り入れるため、規格化された分子の重心座標  $\mathbf{s}_i$  を  $\mathbf{s}_i = \mathbf{r}_i/L$  として定義する. このとき、速度  $\dot{\mathbf{r}}_i$  は  $\dot{\mathbf{r}}_i = L\dot{\mathbf{s}}_i + \dot{L}\mathbf{s}_i$  となるが、 $L$  の時間変化は小さいと仮定し、 $\dot{\mathbf{r}}_i = L\dot{\mathbf{s}}_i$  によって規格化された速度  $\dot{\mathbf{s}}_i$  を定義する. このとき、Andersen の方法では次の運動方程式を用いて垂直圧力を目標値  $P_{\text{set}}$  に制御する.

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = \frac{1}{m_i}\mathbf{F}_i - \frac{2}{3}\frac{\dot{V}}{V}\dot{\mathbf{s}}_i \quad (2.106a)$$

$$M_P\ddot{V} = P' - P_{\text{set}} \quad (2.106b)$$

ここで、 $\mathbf{F}_i$  は分子  $i$  に働く合力、 $M_P$  は体積変化についての質量に相当する定数である. また  $P'$  は系の圧力の瞬間値で、

$$P' = \frac{1}{3V} \left( \sum_{i=1}^N m_i V^{\frac{2}{3}} \dot{\mathbf{s}}_i \cdot \dot{\mathbf{s}}_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V^{\frac{1}{3}} \mathbf{s}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right) \quad (2.107)$$

である.

本研究では式 (2.106a), (2.106b) をそれぞれ速度 Verlet 法により差分展開した.

## 2.7 粘性係数

粘性係数を分子動力学法によって計算する方法として、平衡系において Green-Kubo 式を用いる方法 [47, 48, 67, 68] や駆動力を与えた非平衡系において求めたせん断力から計算する方法 [47] などがある。本研究では前者の Green-Kubo 式を用いる方法により均質な系における液体の粘性係数を計算した [67, 68]。

粘性係数  $\mu$  は式 (2.102) において  $\langle \cdot \rangle$  を外した系の圧力テンソルの瞬間値  $\mathbf{P}'(t)$  の非対角成分の相関関数を用いて、Green-Kubo 式から

$$\mu = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P'_{\xi\zeta}(0) P'_{\xi\zeta}(t) \rangle dt \quad [\xi, \zeta (\neq \xi) = x, y, z] \quad (2.108)$$

によって求められる。また、これと等価な Einstein 型の式として

$$\mu = \frac{V}{2k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \left\langle \left( \int_0^t P'_{\xi\zeta}(\tau) d\tau \right)^2 \right\rangle \quad [\xi, \zeta (\neq \xi) = x, y, z] \quad (2.109)$$

によっても同様に粘性係数を算出できる。なお、これらの式の導出については付録 C に示した。本研究では上の 2 式のうち、より収束の早い Einstein 型の式 (2.109) を用いた [47]。シミュレーションにおいて式 (2.109) の時間平均は圧力テンソルの瞬間値を数値的に積分して  $\int P'_{\xi\zeta}(\tau) d\tau$  を近似することで、式 (2.66) と同様に、

$$\left\langle \left( \int_0^t P'_{\xi\zeta}(\tau) d\tau \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N_\tau} \sum_{j=1}^{N_\tau} \left\{ \sum_i^n P'_{\xi\zeta}((i+j)\Delta t) \Delta t \right\}^2 \quad (t = n\Delta t) \quad (2.110)$$

として算出した。

## 2.8 固液摩擦係数

Navier 境界条件 (1.1) に現れた固液摩擦係数  $\lambda$  について、拡散係数や粘性係数など他の輸送係数と同様に Green-Kubo 式を用いて平衡状態で算出する方法が提案されている。この Green-Kubo 式は 1994 年に Bocquet と Barrat [25] によって始めて提案された。しかし、Bocquet, Barrat による方法（以下 BB の方法と呼ぶ）にはいくつかの問題があることが報告されており、例えば、有限大きさの系では Green-Kubo 式がゼロに収束してしまうことや [22, 26, 30]、本来は固液界面固有の値である固液摩擦係数が固体の面積や液体の厚みに依存して変わってしまう [22, 28, 30] などの問題が指摘されている。近年、Huang と Szlufarska [22] は BB の方法について再考し、これらの問題が現れない別の Green-Kubo 式を導いた（以下 HS の方法と呼ぶ）。本節ではこれらの Green-Kubo 式の導出について、原著の記述を補完して解説する。また、ここで示す Green-Kubo 式では固液摩擦係数  $\lambda$  は定常状態においてせん断速度に依存せず一定値であるとして扱う。

### 2.8.1 Bocquet と Barrat の方法

BB の方法の導出について Bocquet と Barrat は 3 通りの方法を発表している [25, 26]。ここでは最も新しい導出法について示す [26]。なお、後に示すがここでの導出は Huang らによって問題があることが指摘されている。

大きな質量  $M$  の壁面が液体と接している系を考える。この壁面は壁面垂直方向の位置は固定し、接線方向にのみ動けるものとする。並進拡散係数の場合に Langevin 方程式 (2.35) を考えたのと同様に、壁面に Navier 境界条件 (1.1) にしたがう摩擦力  $\lambda S v_s(t)$  と接線方向に働くランダム力  $\delta F(t)$  が働くとし、壁面の接線方向速度を  $U(t)$  とすると壁面の Langevin 方程式は

$$M \frac{dU}{dt} = -\lambda S v_s(t) + \delta F(t) \quad (2.111)$$

となる。ここで  $S$  は表面積、 $\lambda$  は固液摩擦係数である。また、 $v_s$  はすべり速度で、表面での液体の速度を  $v_l$  とすると  $v_s(t) = U(t) - v_l(t)$  である。

$U(t)$  が小さい範囲で、すべり速度  $v_s$  が  $U(t)$  と履歴を含めて次式で表すように関係すると仮定する。

$$v_s(t) = \int_{-\infty}^t \xi(t-t') U(t') dt' \quad (2.112)$$

ここで  $\xi(t)$  は記憶関数である。これを式 (2.111) の Langevin 方程式に代入すれば

$$M \frac{dU}{dt} = -\lambda S \int_{-\infty}^t \xi(t-t') U(t') dt' + \delta F(t) \quad (2.113)$$

を得る。以降では  $t < 0$  において壁面は静止し  $U = 0$  であり、 $t = 0$  においてステップ関数的に  $U(0^+)$  の値をもつような状況を考える。

この Langevin 方程式から Laplace 変換を用いて Green-Kubo 式を導く．ここで，関数  $f(t)$  の Laplace 変換  $\mathcal{L}(f) = \tilde{f}(s)$  を次式で定義する.<sup>a</sup>

$$\mathcal{L}(f) = \tilde{f}(s) = \int_{0^-}^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad (2.114)$$

式 (2.113) の両辺を Laplace 変換すると

$$M \left\{ \tilde{U}(s)s - U(0) \right\} = -\lambda S \tilde{\xi}(s) \tilde{U}(s) + \mathcal{L}(\delta F) \quad (2.115)$$

となるため，

$$\tilde{U}(s) = \frac{MU(0) + \mathcal{L}(\delta F)}{Ms + \lambda S \tilde{\xi}(s)} \quad (2.116)$$

となる．壁面の速度の自己相関関数を  $C_U(t) = \langle U(0)U(t) \rangle$  とおくと，この Laplace 変換  $\tilde{C}_U(s)$  は， $\langle \delta F \rangle = 0$  であるため時間平均をとると  $\mathcal{L}(\delta F) \rightarrow 0$  となることを用いると

$$\begin{aligned} \tilde{C}_U(s) &= \langle U(0) \tilde{U}(s) \rangle = \frac{M \langle U^2 \rangle}{Ms + \lambda S \tilde{\xi}(s)} \\ &= \frac{k_B T}{M} \frac{1}{s + \tilde{\xi}(s)/\tau} \end{aligned} \quad (2.117)$$

となる．なお最後の等式の変形で等分配則から  $C_U(0) = \langle U^2 \rangle = k_B T/M$  であることを用い， $\tau = M/(\lambda S)$  とおいた．

壁面が受ける接線方向の力  $F_w(t)$  は壁の速度  $U(t)$  を用いて  $F_w(t) = M \frac{dU}{dt}$  と表されるから， $F_w(t)$  の自己相関関数  $C_F(t)$  は，相関関数の性質<sup>b</sup>を用いて

$$C_F(t) = \langle F_w(0)F_w(t) \rangle = -M^2 \frac{d^2}{dt^2} \langle U(0)U(t) \rangle \quad (2.118)$$

<sup>a</sup> Laplace 変換の性質を簡単にまとめておく．

関数  $f(t)$  の 1 階微分  $f'(t)$ ，2 階微分  $f''(t)$  の Laplace 変換はそれぞれ

$$\mathcal{L}(f') = s\tilde{f}(s) - f(0)$$

$$\mathcal{L}(f'') = s^2\tilde{f}(s) - sf(0) - f'(0)$$

で表される．また，関数  $f$  と  $g$  のたたみこみ積分

$$(f * g)(t) \equiv \int_0^t f(t')g(t-t')dt'$$

に対する Laplace 変換は

$$\mathcal{L}(f * g) = \tilde{f}(s)\tilde{g}(s)$$

となる．

<sup>b</sup> 平衡状態における時間相関関数の性質について簡単にまとめておく [55, 69]．

ある物理量  $A(t)$ ， $B(t)$  の時間相関関数  $C_{AB}(t) \equiv \langle B(0)A(t) \rangle$  とすると， $C_{AB}(t)$  は時間差のみに依存する関数であるため  $C_{AB}(t) = \langle B(0)A(t) \rangle = \langle A(0)B(-t) \rangle = C_{BA}(-t)$  である．また， $C_{AB}(t)$  の微分に関して  $\frac{d}{dt}C_{AB}(t) = C_{\dot{A}B}(t) = -C_{A\dot{B}}(t)$  であり， $\frac{d^2}{dt^2}C_{AB}(t) = -C_{\dot{A}\dot{B}}(t)$  である．

と表せる．両辺を Laplace 変換すれば， $C_F(t)$  の Laplace 変換  $\tilde{C}_F(s)$  は  $C_U(t)$  を用いて

$$\tilde{C}_F(s) = -M^2 \left\{ s^2 \tilde{C}_U(s) - s C_U(t=0^-) - C'_U(t=0^-) \right\} \quad (2.119)$$

となる．ここで括弧内第2項は等分配則から求まる．また，第3項については

$$\begin{aligned} C'_U(t) &= \langle U(0)U'(t) \rangle = -\langle U'(0)U(t) \rangle = -\langle U'(-t)U(0) \rangle = -\langle U(0)U'(-t) \rangle \\ &= -C'_U(-t) \end{aligned} \quad (2.120)$$

となることから  $C'_U(t=0^+) = -C'_U(t=0^-)$  であることと，初期値の定理より

$$C'_U(t=0^+) = \lim_{s \rightarrow \infty} s \mathcal{L} \left( C'_U \right) \quad (2.121)$$

であることを用いると

$$\begin{aligned} C'_U(t=0^-) &= -\lim_{s \rightarrow \infty} s \left\{ s \tilde{C}_U(s) - C_U(0) \right\} = \frac{k_B T}{M} \lim_{s \rightarrow \infty} \left\{ \frac{s}{s + \tilde{\xi}(s)/\tau} - 1 \right\} \\ &= \frac{k_B T}{\tau M} \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{s \tilde{\xi}(s)}{s + \tilde{\xi}(s)/\tau} \end{aligned} \quad (2.122)$$

となる．さらに， $t=0$  においてステップ関数的に壁が速度  $U(0^+)$  をもつと考えているが，このとき液体は壁面の速度にすぐさま追従できないため  $v_l(0^+) = 0$  であり，これより，すべり速度  $v_s(0^+) = U(0^+) - v_l(0^+) = U(0^+)$  となる．初期値の定理と，式 (2.112) より

$$\begin{aligned} v_s(0^+) - U(0^+) &= \lim_{s \rightarrow \infty} s \left\{ \tilde{v}_s(s) - \tilde{U}(s) \right\} = \lim_{s \rightarrow \infty} s \left\{ \tilde{\xi}(s) \tilde{U}(s) - \tilde{U}(s) \right\} \\ &= \lim_{s \rightarrow \infty} s \tilde{U}(s) \left\{ \tilde{\xi}(s) - 1 \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.123)$$

となり， $\tilde{U}(s)$  は式 (2.116) で与えられるため  $\lim_{s \rightarrow \infty} \tilde{\xi}(s) = 1$  である．これを用いると式 (2.122) は

$$C'_U(t=0^-) = \frac{k_B T}{\tau M} \quad (2.124)$$

となる．以上より

$$\tilde{C}_F(s) = \frac{M k_B T}{\tau} \left\{ 1 + \frac{s \tilde{\xi}(s)}{s + \tilde{\xi}(s)/\tau} \right\} \quad (2.125)$$

と求まる． $s \rightarrow 0$  とすれば

$$\tilde{C}_F(0) = \lambda S k_B T \quad (2.126)$$

となり，式 (2.114) より，Green-Kubo 式

$$\lambda = \frac{1}{S k_B T} \int_0^\infty \langle F_w(0) F_w(t) \rangle dt \quad (2.127)$$

を得る．

Huang らは以上の導出の問題点について、次の 2 点を指摘している [22]。まず 1 つ目については、以上の導出では  $U$  と  $v_s$  の 2 つの変数についてそれぞれの Langevin 方程式を立て、これらの変数間に式 (2.112) の関係を仮定して 1 つの Langevin 方程式 (2.113) で表していることになっている。しかし、この仮定が成り立つのはすべり速度をアンサンブル平均した場合のみであり、すべり速度の瞬間値に対しては一般には成り立たない点不適切であるとした。またもう 1 つの問題は、式 (2.112) で 2 つの変数をつなぐのに用いた記憶関数は必ずしも Langevin 方程式 (2.113) で用いた記憶関数と一致する必要がない点である。

本研究のシミュレーションにおいて式 (2.127) の自己相関関数の時間平均は

$$\langle F_w(0)F_w(t) \rangle = \frac{1}{N_\tau} \sum_{j=1}^{N_\tau} F_w(j\Delta t)F_w(j\Delta t + t) \quad (2.128)$$

によって算出する。

## 2.8.2 Huang と Szlufarska の方法

HS の方法では、後に線形応答理論を用いることを考慮して、摂動を加えた際に分子が壁から受ける力の平均応答  $\langle F_i \rangle(t)$  と分子の速度の平均応答  $\langle v_i \rangle(t)$  の Fourier-Laplace 変換  $\langle \widehat{F}_i \rangle(\omega)$ ,  $\langle \widehat{v}_i \rangle(\omega)$  を用いて、1 つの分子あたりの固液摩擦係数  $\bar{\lambda}_i$  を、

$$\bar{\lambda}_i(\omega) \equiv -\frac{\langle \widehat{F}_i \rangle_{t,V}(\omega)}{\langle \widehat{v}_i \rangle_{t,V}(\omega)} \quad (2.129)$$

によって定義する。ここで、関数  $f(t)$  の Fourier-Laplace 変換  $\widehat{f}(\omega)$  は

$$\widehat{f}(\omega) = \int_0^\infty f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2.130)$$

である。ただし、 $i$  は虚数単位で、 $s = i\omega$  とおけば Laplace 変換と一致する。また、式 (2.129) における  $\langle \cdot \rangle$  の下付き添字  $t$  は時間平均を表し、また、添字  $V$  は固液界面の領域に存在する分子についての平均であり、個々の分子  $i$  について定義されるある物理量  $A_i$  についての平均  $\langle A_i \rangle_V$  は、固液界面の領域に存在する分子数  $N_s$  を用いて

$$\langle A_i \rangle_V = \frac{1}{N_s} \sum_{i \in \text{surf.}} A_i \quad (2.131)$$

によって得られるとする。ただし、 $\sum_{i \in \text{surf.}}$  は設定した固液界面の領域に存在する液体分子の和を表す。なお、式 (2.129), (2.131) 中の  $\bar{\lambda}_i(\omega)$ ,  $\langle A_i \rangle_V$  など、 $\langle \cdot \rangle_V$  を用いて得られる変数に付く添字  $i$  は分子 1 つあたりの平均値であることを表し、分子番号ではない。

全体の固液摩擦係数  $\lambda(\omega)$  は面積  $S$  あたりの  $\bar{\lambda}_i(\omega)$  として

$$\lambda(\omega) = \frac{1}{S} \sum_{i \in \text{surf.}} \bar{\lambda}_i(\omega) = \frac{N_s}{S} \bar{\lambda}_i(\omega) \quad (2.132)$$

によって得られると考える．このように HS の方法では  $\bar{\lambda}_i$  を用いることにより，式 (2.132) において和をとる分子を変えることで局所的な固液摩擦係数の算出や液体の種類による分離が容易となる．

$\omega \rightarrow 0$  に対応する定常の場合を考えると， $\bar{\lambda}_i(\omega = 0) = \bar{\lambda}_i$  は定常状態における固液界面の分子の平均速度  $\langle v_i \rangle_{t,V}$  と壁面から受ける力  $\langle F_i \rangle_{t,V}$  を用いて

$$\bar{\lambda}_i = -\frac{\langle F_i \rangle_{t,V}}{\langle v_i \rangle_{t,V}} \quad (2.133)$$

となり，これを式 (2.132) に代入すると

$$\langle v_i \rangle_{t,V} \lambda = -\frac{N_s}{S} \langle F_i \rangle_{t,V} \quad (2.134)$$

となる．さらに，固体は静止しているため固液界面における分子の平均速度  $\langle v_i \rangle_{t,V}$  はすべり速度  $v_s$  であり，分子が壁面から受ける力  $F_i$  は壁面から離れると急激に減衰することを考えると

$$-\frac{N_s}{S} \langle F_i \rangle_{t,V} = -\frac{N_s}{S} \frac{1}{N_s} \sum_{i \in \text{surf.}} \langle F_i \rangle_t \approx \frac{1}{S} \langle F_w \rangle_t = \tau_w \quad (2.135)$$

となるため， $\omega \rightarrow 0$  の定常状態において式 (2.129)，(2.132) は Navier 境界条件 (1.1) と一致する．

式 (2.129) に現れる  $\langle \hat{F}_i \rangle(\omega)$  と  $\langle \hat{v}_i \rangle(\omega)$  を線形応答理論を用いて書き換えることを考える．線形応答理論では平衡状態の系にわずかに力学的な摂動を加えた場合の系の応答を，平衡状態の熱ゆらぎの時間相関関数から予測することができる [55, 69]．その結果のみを示すと，任意の物理量  $A$  に対して平衡状態の平均を  $\langle A \rangle_{p,EC}$ ，摂動を加えた非平衡状態の変化を  $\langle A(t) \rangle_{p,NE}$  と表すと，それらの差  $\Delta \langle A(t) \rangle_p = \langle A(t) \rangle_{p,NE} - \langle A \rangle_{p,EC}$  は外力  $E(t)$  と応答関数  $\phi_{AM}(t)$  のたたみこみ積分として

$$\Delta \langle A(t) \rangle_p = \int_0^\infty \phi_{AM}(t-s) E(s) ds \quad (2.136)$$

によって得られる．ここで， $M$  は  $E$  とともに摂動のハミルトニアン  $\Delta H = -ME$  を構成する変数であり， $\langle \cdot \rangle_p$  は位相空間における統計力学的な平均を表す．また，応答関数は

$$\phi_{AM}(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{d}{dt} \langle \delta M(0) \delta A(t) \rangle_{p,EC} \quad (2.137)$$

で表される．ただし  $\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle_{p,EC}$ ， $\delta M(t) = M(t) - \langle M \rangle_{p,EC}$  である．以上の線形応答理論の詳細については付録 D で解説した．

系に加える摂動のハミルトニアン  $\Delta H = -M(x_i, v_i) E(t)$  を

$$M(x_i) = x_i \quad (2.138)$$

$$E(t) = f e^{i\omega_p t} \quad (2.139)$$

によって与える．ここで， $x_i$  は分子  $i$  の壁面に対する水平方向の位置， $f$  は力の大きさ， $\omega_p$  は振動数である．応答を求めたい物理量  $A$  として，固液界面の領域における，分子  $i$  の速度  $v_i$  と壁面から分子が受ける  $x$  方向の力  $F_i$  をそれぞれ考え，43 ページ脚注 b で示した相関関数の微分の関係を用いると，線形応答理論の結果より

$$\langle v_i(t) \rangle_p = \frac{f}{k_B T} \int_0^t \langle v_i(0) v_i(t-s) \rangle_p e^{i\omega_p s} ds \quad (2.140)$$

$$\langle F_i(t) \rangle_p = \frac{f}{k_B T} \int_0^t \langle v_i(0) F_i(t-s) \rangle_p e^{i\omega_p s} ds \quad (2.141)$$

を得る．これらをさらに Fourier-Laplace 変換すると，式 (2.140), (2.141) 中に現れるたたみこみ積分は各々の Fourier-Laplace 変換の積となり，

$$\langle \widehat{v}_i \rangle_p(\omega) = \frac{f}{k_B T} \int_0^\infty e^{i(\omega_p - \omega)t} dt \cdot \int_0^\infty \langle v_i(0) v_i(t) \rangle_p e^{-i\omega t} dt \quad (2.142)$$

$$\langle \widehat{F}_i \rangle_p(\omega) = \frac{f}{k_B T} \int_0^\infty e^{i(\omega_p - \omega)t} dt \cdot \int_0^\infty \langle v_i(0) F_i(t) \rangle_p e^{-i\omega t} dt \quad (2.143)$$

を得る．ここで位相空間における平均  $\langle \cdot \rangle_p$  について，これをシミュレーションにおいて直接求めることは困難であるため，エルゴード性を仮定し  $\langle \cdot \rangle_p \rightarrow \langle \cdot \rangle_t$  と読み替え，さらにここでは固液界面に存在する分子の平均応答を考えているためこれについての平均も加えて  $\langle \cdot \rangle_p \rightarrow \langle \cdot \rangle_{t,V}$  と読み替えることにする．この読み替えを行い，式 (2.142), (2.143) を式 (2.129) へ代入すれば，固液界面の 1 分子あたりの固液摩擦係数は

$$\bar{\lambda}_i(\omega) = - \frac{\int_0^\infty \langle v_i(0) F_i(t) \rangle_{t,V} e^{-i\omega t} dt}{\int_0^\infty \langle v_i(0) v_i(t) \rangle_{t,V} e^{-i\omega t} dt} = - \frac{\langle v_i F_i \rangle(\omega)}{\langle v_i v_i \rangle(\omega)} \quad (2.144)$$

となる．ただし，最後の等式では表記の簡略化のために

$$\langle AB \rangle(\omega) \equiv \int_0^\infty \langle A(0) B(t) \rangle_{t,V} e^{-i\omega t} dt \quad (2.145)$$

と表した．また，式 (2.51) で示したように式 (2.144) の分母は分子の移動度に相当するもので，これを

$$\widehat{\eta}_i(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle v_i(0) v_i(t) \rangle_{t,V} e^{-i\omega t} dt \quad (2.146)$$

とおく．これを用いると

$$\bar{\lambda}_i(\omega) = - \frac{\langle v_i F_i \rangle(\omega)}{k_B T \widehat{\eta}_i(\omega)} \quad (2.147)$$

となる． $\bar{\lambda}_i(\omega)$  が求まったため，後は式 (2.132) で示したようにこれを界面の分子で和をとると固液摩擦係数は

$$\lambda(\omega) = \frac{1}{S} \sum_{i \in \text{surf.}} \bar{\lambda}_i(\omega) = - \frac{N_s \langle v_i F_i \rangle(\omega)}{S k_B T \widehat{\eta}_i(\omega)} \quad (2.148)$$

となる．さらにここで，分子間力の特性からせん断力  $F_i$  は液体分子が壁から離れるとすみやかにゼロになることを考慮すると，設定した固液界面の領域に存在する分子の和  $\sum_{i \in \text{surf.}}$  をすべての液体分子の和  $\sum_i$  へと変形しても結果への影響が少ない．すなわち， $F_i$  を含む  $\langle v_i F_i \rangle_{t,V}$  は式 (2.131) で示した  $\langle \cdot \rangle_V$  の計算を陽的に表して

$$N_s \langle v_i F_i \rangle_{t,V} = \sum_{i \in \text{surf.}} \langle v_i F_i \rangle_t \approx \sum_i \langle v_i F_i \rangle_t \quad (2.149)$$

と近似できる．この近似を用いると，式 (2.148) は

$$\lambda(\omega) = -\frac{1}{Sk_B T \widehat{\eta}_i(\omega)} \int_0^\infty \sum_i \langle v_i(0) F_i(t) \rangle_t e^{-i\omega t} dt \quad (2.150)$$

とすることができる．なお，式 (2.150) の和と積分の順序は入れ替えることができる．

この式 (2.150) によって固液摩擦係数を求めることができるが，このままでは  $\eta_i$  の算出に固液界面の領域を設定する必要があるが，ここに任意性が残る．そこで，一般化 Langevin 方程式を用いて式 (2.150) を界面の設定の影響を受けにくくなるようにさらに書き換えることを考える．

Langevin 方程式 (2.35) を一般化し，摩擦が現在の時刻の速度だけでなく，過去の履歴にも依存するとし，これをたたみこみ積分で書いたものを一般化 Langevin 方程式と呼ぶ [53-55, 69]．ここではこれをさらに拡張し，分子が壁から受ける力  $F_i$  を液体から受ける力と分離して明示的に表して，

$$m_i \dot{v}_i = - \int_0^t \gamma_i(t-s) v_i(s) ds + R_i(t) + F_i(t) \quad (2.151)$$

と液体分子の運動方程式を立てる．ここで， $m_i$ ， $\gamma_i(t)$ ， $R_i(t)$  はそれぞれ分子  $i$  の質量，液体の寄与による摩擦記憶関数，ランダム力である．このランダム力  $R_i$  は  $v_i$ ， $F_i$  と相関がない，すなわち次の関係があるものとする．

$$\langle v_i(0) R_i(t) \rangle_t = 0 \quad (t > 0) \quad (2.152)$$

$$\langle F_i(0) R_i(t) \rangle_t = 0 \quad (t > 0) \quad (2.153)$$

式 (2.151) に  $v_i(0)$ ， $F_i(0)$ ， $\dot{v}_i(0) (= R_i(0)/m_i)$  をそれぞれかけて平均操作  $\langle \cdot \rangle_{t,V}$  を行い，Fourier-Laplace 変換をすれば

$$m_i \langle v_i \dot{v}_i \rangle(\omega) = -\widehat{\gamma}_i(\omega) \langle v_i v_i \rangle(\omega) + \langle v_i R_i \rangle(\omega) + \langle v_i F_i \rangle(\omega) \quad (2.154)$$

$$m_i \langle F_i \dot{v}_i \rangle(\omega) = -\widehat{\gamma}_i(\omega) \langle F_i v_i \rangle(\omega) + \langle F_i R_i \rangle(\omega) + \langle F_i F_i \rangle(\omega) \quad (2.155)$$

$$m_i \langle \dot{v}_i \dot{v}_i \rangle(\omega) = -\widehat{\gamma}_i(\omega) \langle \dot{v}_i v_i \rangle(\omega) + \langle \dot{v}_i R_i \rangle(\omega) + \langle \dot{v}_i F_i \rangle(\omega) \quad (2.156)$$

となる．さらに，(Fourier-)Laplace 変換の性質 (43 ページ脚注 a)，相関関数の性質 (43 ページ脚注 b)，エネルギー等分配則  $\langle v_i^2 \rangle = k_B T / m_i$ ， $\dot{v}_i(0) = R_i(0) / m_i$  を考慮することで

次の関係があることを用いる.

$$\langle v_i \dot{v}_i \rangle(\omega) = -\langle \dot{v}_i v_i \rangle(\omega) = i\omega \langle v_i v_i \rangle(\omega) - \langle v_i^2 \rangle = i\omega \langle v_i v_i \rangle(\omega) - \frac{k_B T}{m_i} \quad (2.157)$$

$$\langle \dot{v}_i \dot{v}_i \rangle(\omega) = i\omega \langle \dot{v}_i v_i \rangle(\omega) \quad (2.158)$$

$$\langle \dot{v}_i F_i \rangle(\omega) = -i\omega \langle v_i F_i \rangle(\omega) \quad (2.159)$$

$$\langle \dot{v}_i R_i \rangle(\omega) = \langle R_i R_i \rangle(\omega) / m_i \quad (2.160)$$

$$\langle v_i F_i \rangle(\omega) = -\langle F_i v_i \rangle(\omega) \quad (2.161)$$

これらにより, 式 (2.154)~(2.156) は

$$[i\omega m_i + \widehat{\gamma}_i(\omega)] \langle v_i v_i \rangle(\omega) = k_B T - \langle F_i v_i \rangle(\omega) \quad (2.162)$$

$$[i\omega m_i + \widehat{\gamma}_i(\omega)] \langle v_i F_i \rangle(\omega) = -\langle F_i F_i \rangle(\omega) \quad (2.163)$$

$$[i\omega m_i + \widehat{\gamma}_i(\omega)] \{k_B T - i\omega m_i \langle v_i v_i \rangle(\omega)\} = \langle R_i R_i \rangle(\omega) - i\omega m_i \langle v_i F_i \rangle(\omega) \quad (2.164)$$

と変形できる. 式 (2.162) と式 (2.164) より第二種揺動散逸定理

$$\langle R_i R_i \rangle(\omega) = k_B T \widehat{\gamma}(\omega) \quad (2.165)$$

が得られる. また, 式 (2.162) の両辺を  $\langle v_i v_i \rangle(\omega)$  で割り, 式 (2.144) を用いれば

$$\frac{1}{i\omega m_i + \bar{\lambda}_i(\omega) + \widehat{\gamma}_i(\omega)} = \frac{1}{k_B T} \langle v_i v_i \rangle(\omega) \quad (2.166)$$

の関係が得られる. これは第一種揺動散逸定理に相当するもので, 左辺の分母が分子に働く摩擦係数の総和となる. つまり, 摩擦は慣性力  $i\omega m_i$ , 固体から受ける摩擦  $\bar{\lambda}_i(\omega)$ , 液体から受ける摩擦  $\widehat{\gamma}_i(\omega)$  の総和となる.  $\omega \rightarrow 0$  の定常の場合では, 式 (2.53) より固液界面の領域における局所的な 1 次元の並進拡散係数  $D_t = \int_0^\infty \langle v(0)v(t) \rangle_{t,v} dt$  を用いて,

$$\bar{\lambda}_i + \gamma_i = \frac{k_B T}{D_t} \quad (2.167)$$

と表せる. なお速度すべりがある条件では, 液体からの摩擦が固体からのものよりも大きい, すなわち,  $\bar{\lambda}_i \ll \gamma_i$  となることが期待できる.

式 (2.162), (2.163), (2.144) より

$$\bar{\lambda}_i(\omega) = \frac{\langle F_i F_i \rangle(\omega)}{k_B T - \langle F_i v_i \rangle(\omega)} \quad (2.168)$$

が得られる. さらにこの  $\bar{\lambda}_i(\omega)$  を式 (2.132) で示したように固液界面の領域について和をとり,  $\langle F_i F_i \rangle$  の項について式 (2.149) と同様の変形をすれば

$$\begin{aligned} \lambda(\omega) &= \frac{1}{S \{k_B T - \langle F_i v_i \rangle(\omega)\}} \int_0^\infty \sum_i \langle F_i(0) F_i(t) \rangle_t e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{S k_B T \{1 - \alpha(\omega)\}} \int_0^\infty \sum_i \langle F_i(0) F_i(t) \rangle_t e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (2.169)$$

が得られる。ここで  $\alpha(\omega) = \langle F_i v_i \rangle(\omega)/(k_B T)$  とおいた。  $\omega \rightarrow 0$  に対応する定常状態を考えると、固液摩擦係数は

$$\lambda = \frac{1}{S k_B T \{1 - \alpha(0)\}} \int_0^\infty \sum_i \langle F_i(0) F_i(t) \rangle_t dt \quad (2.170)$$

によって得られる。  $\alpha(0)$  について、再び  $F_i$  が壁から離れるとゼロになることを用いて式(2.149)の変形を行えば

$$\alpha(0) = \frac{1}{k_B T N_s} \int_0^\infty \sum_i \langle F_i(0) v_i(t) \rangle_t dt \quad (2.171)$$

が得られる。以上の  $F_i$  の性質を用いれば、Green-Kubo 式(2.170)により  $\lambda$  を求める際に人為的に設定する任意性が現れるのは、固液界面と設定した領域の分子数  $N_s$  のみである。しかしここで、前述の  $\bar{\lambda}_i \ll \gamma_i$  が成り立つ条件下では、式(2.162)から得られる

$$\frac{\bar{\lambda}_i}{\gamma_i} = \frac{\alpha(0)}{1 - \alpha(0)} \quad (2.172)$$

の関係から

$$\alpha(0) \ll 1 \quad (2.173)$$

であることが見込まれ、式(2.170)

$$\lambda \approx \frac{1}{S k_B T} \int_0^\infty \sum_i \langle F_i(0) F_i(t) \rangle_t dt \quad (2.174)$$

と近似できる。この式(2.174)では人為的に界面の領域を設定する任意性がない。なお、シミュレーションにおいて自己相関関数の時間平均  $\langle F_i(0) F_i(t) \rangle_t$  は式(2.128)と同様に算出する。

## 第 3 章

# メタノール水溶液の物性値

本章では、界面がなく平均的に均質で平衡状態にあるバルク系において粘性係数と拡散係数を求め、実験値と比較することにより本研究で用いた分子モデルの妥当性について検証する。ここで求める粘性係数、拡散係数は速度すべりと関係しており、後に 4, 5 章における解析に用いる。なお、節 2.2 でも述べたが、本研究ではシミュレーションによる混合液の物性値が厳密に実験値と一致することを目的とせず、粘性係数と拡散係数の濃度依存性に実験で現れるような極値をもつ変化が見られれば、現実と同じ混合のメカニズムが再現されているものと想定する。

### 3.1 計算系

全方向に周期境界条件を課した立方体の計算領域において、各メタノール濃度に対して温度が 300 K で圧力が大気圧程度となる初期状態を作成し、*NVE* 一定、すなわち分子数、体積、エネルギーが一定の条件下で物性値の算出を行った。

この初期状態の作成は、まず、分子を格子点上にランダムに配置し、*NPT* 一定、すなわち分子数、圧力、温度が一定の条件下で 2 ns の緩和計算を行う。ここで、圧力と温度の制御にはそれぞれ節 2.6, 2.5 で述べた Andersen の方法と速度スケールリング法を用い、制御圧力 0.1 MPa, 制御温度 300 K とした。その後、同じ条件で再び *NPT* 一定の計算を 1 ns 間行い、その間の系の一辺の長さの平均値を後の *NVE* 一定の系のものとして用いた。なお、圧力制御の緩和時間に影響する Andersen の方法のパラメータ  $M_P$  は、*NPT* 一定の計算の間に体積が振動的となるように  $M_P = 6.28 \times 10^{10}$  kg/m<sup>4</sup> とした。

*NVE* 一定の系におけるデータの取得は各濃度で 3 ns の計算を 12 サンプル行った。各サンプルは前述の *NPT* 一定の系で決定した体積を保ったまま速度スケールリング法により温度を 400 K まで上昇させて 0.9 ns の計算を行った後に、再び 300 K に制御して 1.5 ns 間の緩和を行ったものを用いた。

時間刻みは 1 fs とし、位置や速度といった計算の途中のデータは 50 fs ごとに保存した。ただし、粘性係数の算出に用いる圧力テンソルについては値の積分をする必要がある

ため 1 fs ごとに算出して保存した。また、後に示す粘性係数と拡散係数のグラフ中のエラーバーは、サンプルごとに算出した物性値を 1 つの標本として用いた標本平均の標準偏差である [40,47].

表 3.1 に分子数、モル分率と結果的に得られた系の一辺の長さ、密度、圧力の平均値を示す。また、図 3.1 に計算系のスナップショットを示す。なお、水とメタノールの分子数は系がおよそ同じサイズになるように見積もって設定した。図 3.1 から見てとれるように、本章の系において水とメタノールは均質に混合される。また、表 3.1 に示したように系の圧力がすべて負であるが、これは *NVE* 一定の系の体積を決める際に、単純に *NPT* 一定の計算中で変数となる一辺の長さの時間平均値を用いたためと考えられ、圧力に直接対応する体積の時間平均をとった場合との差が現れた可能性がある。ただし、数 MPa の圧力変化が粘性係数 [70] と並進拡散係数 [71] に与える影響は小さく、また *NVE* 一定の系において圧力の瞬間値のゆらぎは  $\pm 100$  MPa と本研究における設定圧力の絶対値と比較して大きいため、各系で圧力が等しくなっていないこと、あるいは負の値となっていることがシミュレーションの結果に与える影響は小さいと考えられる。

Table 3.1 Calculation conditions for bulk systems of water and methanol mixture.

# of water molecules	# of methanol molecules	molar fraction [%]	side length [nm]	density [kg/m <sup>3</sup> ]	pressure [MPa]
1200	0	0	3.31	992.8	-1.8
1100	40	3.5	3.29	981.2	-0.7
1000	82	7.6	3.28	967.7	-0.8
900	125	12.2	3.28	952.3	-1.6
800	167	17.3	3.27	935.5	-2.3
700	210	23.1	3.27	918.0	-3.5
600	250	29.4	3.26	900.2	-0.1
500	292	36.9	3.26	878.7	-1.6
400	335	45.6	3.27	855.3	-1.8
300	376	55.6	3.27	831.1	-2.4
200	418	67.6	3.27	805.0	-3.1
100	485	82.9	3.34	774.1	-2.3
0	500	100	3.30	741.9	-3.1

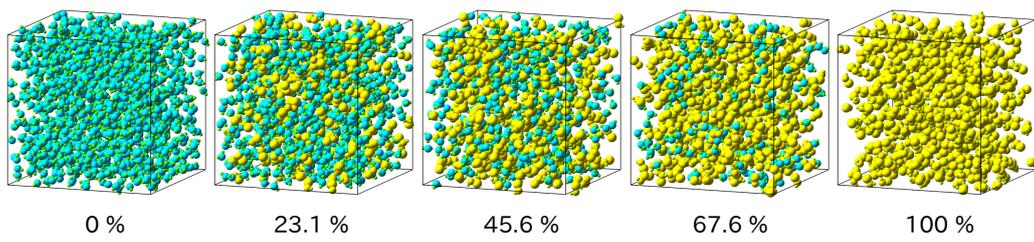


Figure 3.1 Snapshots of bulk systems of water-methanol mixture.

## 3.2 拡散係数

並進拡散係数  $D_t$  と回転拡散係数  $D_r$  は水とメタノールの平均二乗変位と平均二乗角変位からそれぞれ Einstein の式 (2.64), (2.68) を用いて算出した. 平均二乗変位と平均二乗角変位の時間発展の例として, 水とメタノールの単成分の系の場合を図 3.2 に示す. 平均二乗角変位については分子の 3 つの慣性主軸でそれぞれ得られた平均二乗角変位の平均値である. また, 図 3.2 には 20~50 ps における値の近似直線も合わせて点線で示した.  $t = 0$  近くで分子は拡散的な運動をしないため平均二乗変位と平均二乗角変位はともにここで時間に対して非線形的に変化する. その後, 平均二乗角変位と水の平均二乗変位の場合で  $t = 5$  ps, メタノールの平均二乗変位の場合で  $t = 20$  ps 以降でこれはおおむね直線となる. 本研究では水とメタノールそれぞれについて 20~50 ps の範囲の傾きを用いて  $D_t$  と  $D_r$  を算出した.

各メタノール濃度に対する水とメタノールの並進拡散係数を 298.15 K における実験値 [72] と合わせて図 3.3 に, 回転拡散係数を図 3.4 示す. 図中には参考として系の拡散係数の平均値  $D_{\text{mean}}$  も合わせて示しているが, これは水とメタノールの拡散係数  $D_{\text{water}}$ ,  $D_{\text{MeOH}}$  をメタノールのモル分率  $X^b$  で重みを付けて,

$$D_{\text{mean}} = D_{\text{water}}(1 - X^b) + D_{\text{MeOH}}X^b \quad (3.1)$$

によって算出した. この平均値は分子の種類を区別せずに算出した拡散係数とみなすこともできる. シミュレーションで得られた並進拡散係数は実験値よりも高いが, 濃度変化

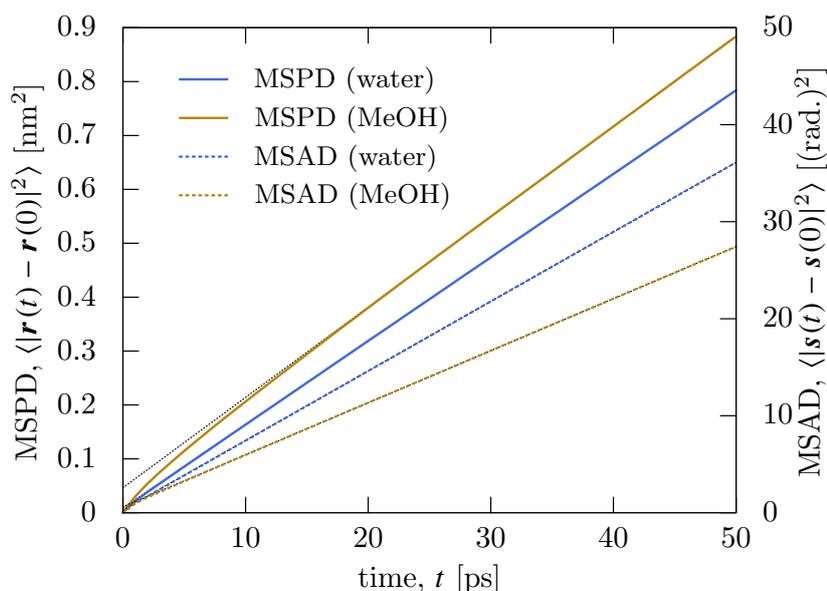


Figure 3.2 Mean square position displacement (MSPD) and mean square angular displacement (MSAD) of single component systems of water and methanol. Linear fitting for the range from 20 to 50 ps are plotted with the dotted lines.

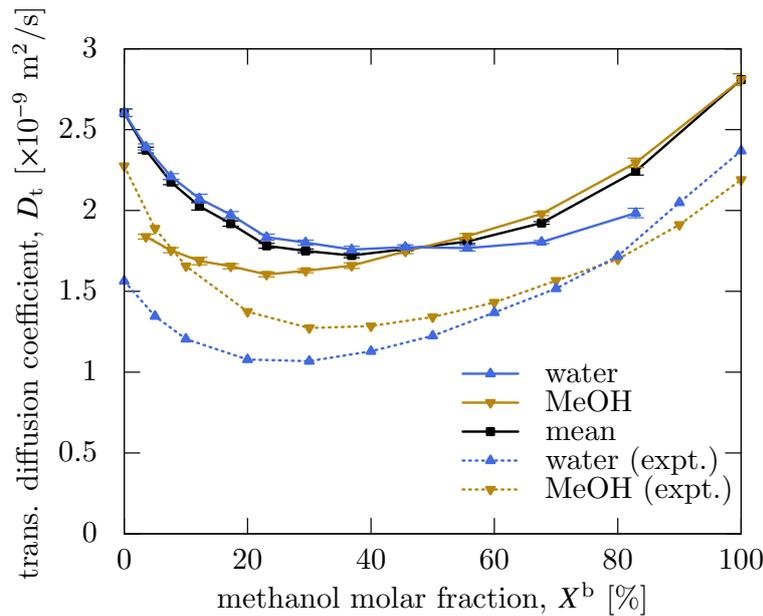


Figure 3.3 Translational diffusion coefficients of water and methanol and their mean value as a function of methanol molar fraction  $X^b$ . The mean value is obtained by Eq. (3.1), and experimental data at 298.15 K are also plotted with dotted lines [72].

に対して極小値をもつという水とメタノールの混合液の特徴的な変化を再現できていることが確認できる。また、水とメタノールの混合液について回転拡散係数の実験値はないが、Stokes-Einstein 関係式 (2.67) と Stokes-Einstein-Debye 関係式 (2.79) を用いると  $D_t R_t \propto D_r R_r^3$  の関係が得られ、濃度変化による有効分子半径  $R_t$ ,  $R_r$  の変化が小さいとすれば、平均的な回転拡散係数が並進拡散係数と同様に濃度に対して下に凸の変化をすることと矛盾しない。

並進拡散係数については周期境界条件を課した系において値が系のサイズに依存することが知られており [73, 74], 単原子分子や水の単成分の液体を用いた立方体の系においては周期境界条件を課した際の並進拡散係数  $D_{\text{PBC}}$  と十分大きな系を用いた場合の並進拡散係数  $D_0$  の間に次式の関係があることが示されている [73].

$$D_{\text{PBC}} = D_0 - \frac{\xi k_B T}{6\pi\mu L} \quad (3.2)$$

ただし、 $\xi$  は定数 ( $\approx 2.837297$ ) であり、 $\mu$  は粘性係数、 $L$  は系の一辺の長さである。式 (3.2) を混合系に対してもそのまま適用し、次節の図 3.6 で示すシミュレーションにおいて算出した混合系の粘性係数の最大値の値を使えば、 $D_{\text{PBC}}$  は  $D_0$  よりも最大で  $0.19 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  小さく見積もられていることになる。

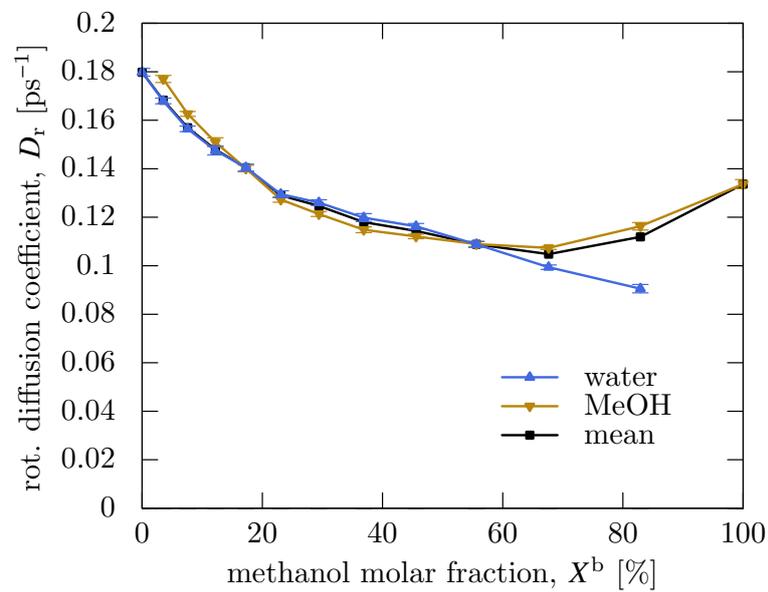


Figure 3.4 Rotational diffusion coefficients of water and methanol and their mean value as a function of methanol molar fraction  $X^b$ . The mean value is obtained by Eq. (3.1).

### 3.3 粘性係数

粘性係数は式 (2.109) によって算出した。例として、水とメタノールの単成分の系について、圧力テンソルの非対角成分の積分値の二乗平均を図 3.5 に示す。なお、これは圧力テンソルの  $P_{xy}, P_{yz}, P_{zx}$  成分それぞれについて計算した二乗平均を、さらに平均して求めた。拡散係数と同様に、この二乗平均の値は  $t$  が小さいときに時間に対して非線形的に変化するが、その後は直線となる。本研究では 10~25 ps の範囲の傾きを用いて粘性係数を算出した。

各メタノール濃度に対する水とメタノールの混合液の粘性係数を、303.15 K における実験値 [75] と合わせて図 3.6 に示した。シミュレーションで算出した粘性係数は実験値よりも小さく、特に単成分に比べて混合液のときにその差が広がるものの、いずれもモル分率が 30 % 程度で極大値をもち、実験とシミュレーションで同様な濃度依存性を示すことを確認できる。

図 3.3 と図 3.6 で示したように並進拡散係数と粘性係数の実験値が非線形的な濃度依存性を示すことは、濃度に依存して水素結合の構造が変化することに由来すると考えられ [48, 76]、本研究で用いた分子モデルによってこの非線形的な濃度依存性を再現できたことは、シミュレーションにおいても実験と同様な水素結合の構造の変化が生じるためであると考えられる。すなわち、図 3.3 と図 3.6 で示したようにシミュレーションの値が実験値と同様な濃度依存性を示すが、これはシミュレーションにおいて濃度依存性が生じるメカニズムまで再現できているためであると考えられ、本研究で用いた分子モデルが妥当であるとみなすことができる。

なお、Stokes-Einstein 関係式 (2.67) により、濃度変化に対して分子の有効半径  $R_t$  の変化が小さいとすれば、並進拡散係数と粘性係数はおおむね反比例の関係にあると考えられる。この反比例の関係は、濃度に対して図 3.3 で並進拡散係数が下に凸であり図 3.6 で粘性係数が上に凸であることや、シミュレーションで算出した物性が実験値と比較して並進拡散係数では大きく粘性係数では小さいことに現れていると考えられる。

ここで得た Green-Kubo 式による粘性係数は、せん断速度がゼロの極限をとった場合の値とみなせる。この粘性係数が本研究で用いるせん断速度が  $10^9 \text{ s}^{-1}$  オーダーの非平衡系でも用いることができるのか、言い換えると、せん断速度が  $10^9 \text{ s}^{-1}$  の場合でも水とメタノールの混合液が Newton 流体として振る舞うかどうかは、後に 4.3 節で検証する。

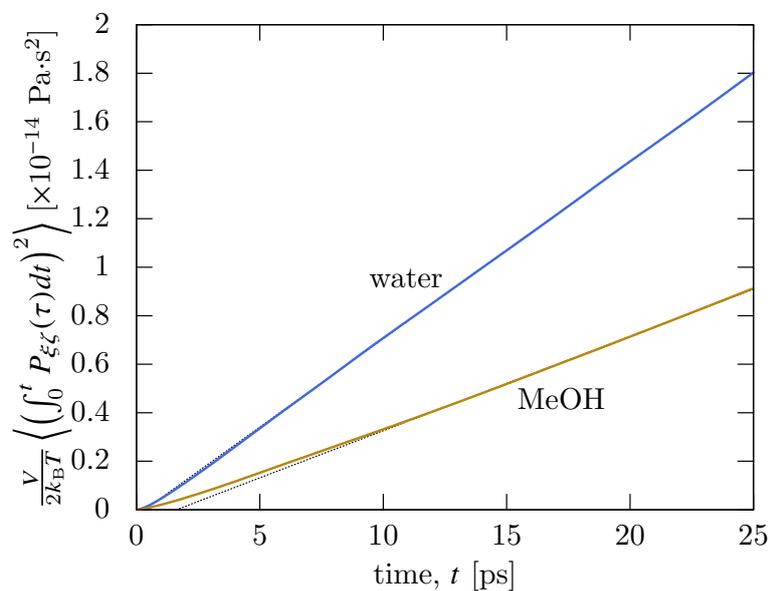


Figure 3.5 Mean square of time-integrated off-diagonal components of pressure tensor in single component systems of water and methanol. Linear fitting lines for the range from 10 to 25 ps are plotted with dotted lines.

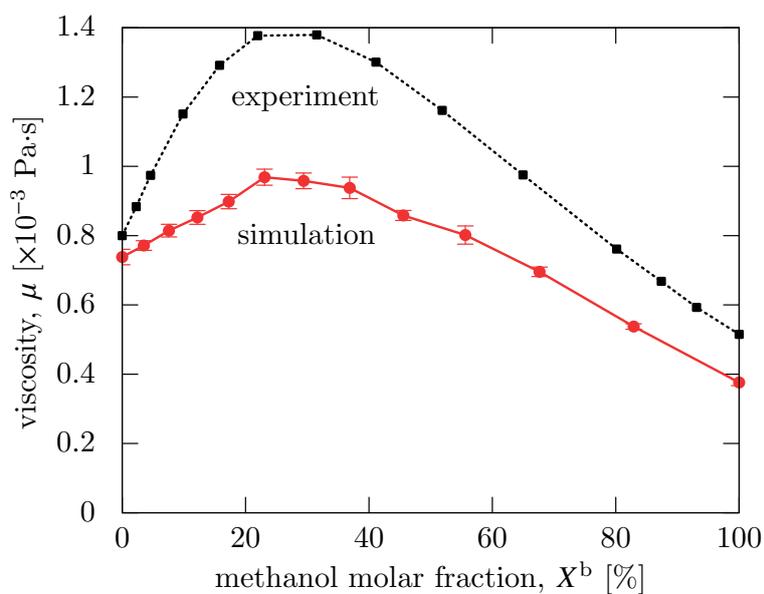


Figure 3.6 Viscosity of water and methanol mixture as a function of methanol molar fraction  $X^b$ . Experimental data of viscosity at 303.15 K are also plotted [75].

## 第 4 章

# 非平衡系の解析

本章では平行平板間の水とメタノールの混合液に Couette 型の流れを生じさせ、速度すべりの特性を表すすべり長さや固液摩擦係数の算出を行う。またこの解析の中で、ゆらぎを排除できるくらいの時間平均をとった場合に、密度が一定の均質な領域において速度分布と液体のせん断応力にマクロスケールと同じ関係が成り立つかについて議論する。すなわち、Couette 型の流れに対して速度分布が線形であり、また壁面に働くせん断応力が液体内部のせん断応力とつり合い、この液体の応力は粘性に由来するものであることを確認する。また、固液摩擦係数のせん断速度依存性について検証する。

### 4.1 計算系

図 4.1 に Couette 型の流れを生じさせた非平衡系の計算系を示す。計算系の上下に 2.2.4 項で述べた  $z$  軸方向が (111) 面となる FCC の固体壁面を配置し、 $x, y$  方向は周期境界条件とした。非平衡系では上下の壁面全体を  $x$  軸方向にそれぞれ  $\pm v_w$  の速度で動かすことにより Couette 型の流れを生じさせる。

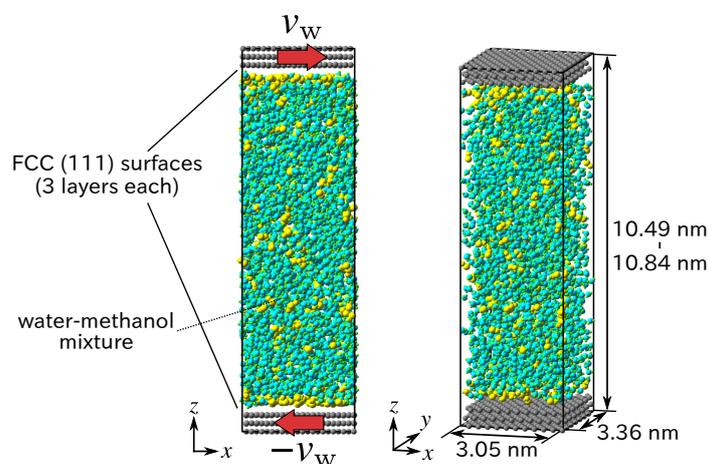


Figure 4.1 Simulation system of Couette-type flow of water and methanol mixture liquid.

系の  $x, y$  方向のサイズはおよそ  $3.05 \times 3.36 \text{ nm}^2$  である。  $z$  方向の長さは圧力制御によって結果的に得られた値を用いた。 具体的には、 $v_w = 0$ , 制御圧力 0.1 MPa, 制御温度 300 K として、2.6.4 項で述べた圧力制御と Langevin 熱浴法を合わせて用いて 5 ns 以上緩和計算を行った後、同条件で 2 ns の計算を行い、その間の系の高さの平均値を系の高さとして用いた。 なお、圧力制御のパラメータ  $M_w = 5.0 \times 10^{-23} \text{ kg}$  とした。

表 4.1 にこの系で設定した液体分子数と、結果的に得られる、密度一定の領域のメタノール濃度、系の高さ、平均圧力を示す。 また、本研究で用いたすべての系のスナップショットを図 4.2 に示す。 液体分子数は液体のメタノール濃度が 0 % と 100 % の場合でそれぞれ 3160, 1336 個であり、混合液の分子数は系のサイズがおよそ同じになるように見積もって設定した。 この見積もりによって系の  $z$  方向サイズは 10.49~10.84 nm の範囲に収まる。 また、壁面の分子数は上下の壁を合わせて 924 個である。 表 4.1 に示したように系の圧力は各濃度で数 MPa 程度ばらついているが、3.1 節で述べたように拡散係数、粘性係数に対して圧力の影響は小さく、また、後に図 4.8 などで示す固液摩擦係数が濃度変化に対して連続的に得られることから固液摩擦係数に対しても本研究で扱う範囲の圧力ばらつきの影響は小さいと考えられる。

以下に示す結果は主に  $v_w = 20 \text{ m/s}$  とし、物性値の算出は系のサイズを決定後に壁面を動かした状態で 1 ns 間の計算をして定常状態に至った後のデータを用いて行った。 この非平衡の計算では、壁面の温度は常に Langevin 熱浴法により 300 K に制御し続けた。 温度についての詳細は付録 E に示したが、この温度制御によって、壁面の運動により生成された熱は壁から抜けていき、 $z, y$  方向の温度が  $300 \pm 1 \text{ K}$  に保たれることは確認した。 また、固液摩擦係数は  $v_w$  の大きさに依存して変化するが、これについては後の 4.5 節で検証する。

時間刻みは 1 fs とし、計算のデータは 50 fs ごとに保存した。 特に断らない限り 40 ns の時間平均をした値を結果として示す。 この時間平均は主にゆらぎの大きな速度分布および速度勾配を精度よく算出するためである。 これに関して、平均に用いる時間と値のばらつきの関係について付録 F に示した。 また、グラフ中のエラーバーは、計算の時系列データを 1 ns ごとに区切り、各区間でそれぞれ算出した平均値を 1 つの標本として用いた標本平均の標準偏差である [40, 47].

Table 4.1 Calculation conditions for nonequilibrium systems of water and methanol mixture.

# of water molecules	# of MeOH molecules	molar frac. in bulk, $X^b$ [%]	system height [nm]	average pressure [MPa]
3160	0	0	10.60	-0.02
3096	24	0.6	10.57	-0.51
3030	52	1.1	10.56	0.02
2982	76	1.8	10.57	1.81
2900	100	2.2	10.49	2.47
2870	132	3.0	10.62	-0.79
2820	154	3.5	10.62	-1.48
2774	182	4.2	10.66	0.18
2632	254	6.0	10.70	-0.56
2560	258	6.5	10.52	-1.09
2076	488	15.7	10.56	1.44
1676	676	24.9	10.61	4.18
1284	854	37.2	10.71	-1.51
960	970	48.6	10.58	-0.38
738	1058	56.3	10.55	1.17
492	1158	69.1	10.58	1.52
294	1266	80.6	10.84	-1.80
0	1336	100	10.59	0.27

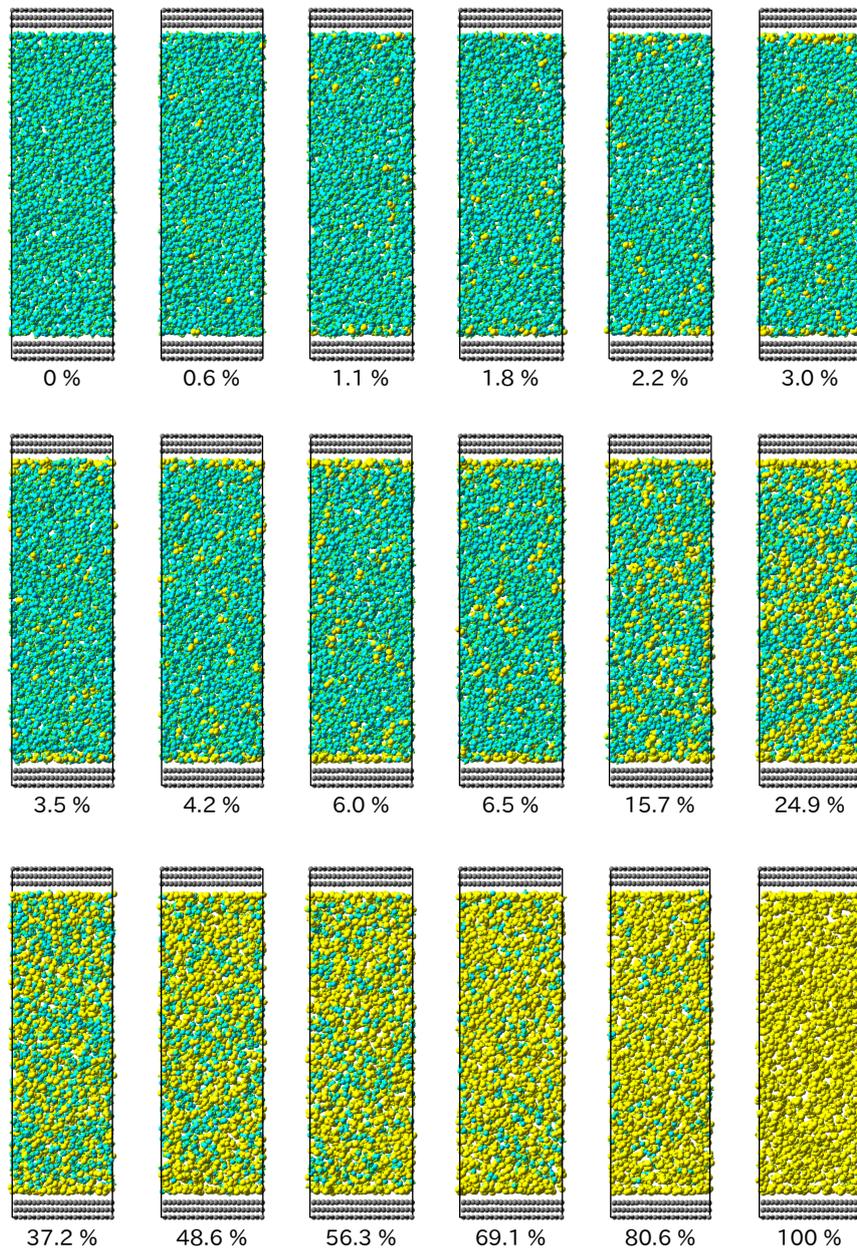


Figure 4.2 Side views of all simulation systems of Couette-type flow. Blue and yellow molecules represent water and methanol molecules, respectively.

## 4.2 密度と速度の分布とすべり長さ

図 4.3 にいくつかのメタノール濃度の場合について，水とメタノールそれぞれの密度  $\rho_{\text{water}}$ ,  $\rho_{\text{MeOH}}$  の分布を示す．密度分布は系を壁面と平行に幅 0.02 nm の間隔で分割して各領域で算出し，さらに対称性からこれらの値は系の上下で合わせて平均した．また，分布は壁からの距離の関数として表し， $z$  軸の原点は壁面の最内層の平均位置とした．この密度分布について見ると，水とメタノールの密度はおおよそ  $z > 2.5$  nm の領域で一定となっており，固体表面から離れた領域で水とメタノールが一様に混合されていることがわかる．この領域を第 3 章で用いたバルク系と区別してバルク領域と呼ぶことにし，この後の議論では系を表す指標としてバルク領域のメタノールモル分率  $X^b$  を用いる．均一なバルク領域とは反対に，固体表面付近で液体は空間的に不均一に分布して層状となることが観察できる．この層を吸着層と呼び，壁面に近い方から順番に第 1 層，第 2 層…と数えることにする．第 1 吸着層のメタノールの密度に着目すると，バルク領域のメタノール濃度が低い場合であってもここでの  $\rho_{\text{MeOH}}$  は高く，メタノールが固液界面に集まりやすい性質をもつことがわかる．これはメタノール分子が疎水性の  $\text{CH}_3$  基をもつため，液体バルク中に存在するよりも無極性の壁面に  $\text{CH}_3$  基を向けて存在する方がエネルギー的に安定であることに起因すると考えられる．実際に，Surblys ら [36] が本研究と同じ分子モデルで算出した固液界面張力は，液体として水を用いた場合よりもメタノールを用いた場合の方が低く，エネルギー的にメタノールの方が水よりも無極性の壁面に対する親和性が高いことがわかる．なお，メタノールが  $\text{CH}_3$  基を壁面に向けて存在することは分子配向の確率密度の算出することで定量的に評価でき，この結果については次章の 5.2 節で示す．

固液間の速度すべりは壁面と接する第 1 吸着層の状態に深く関連すると考えられるため，この状態についてより詳しく確認しておく．図 4.4 に第 1 吸着層のメタノールモル分率  $X^a$  と各液体の単位面積あたりの数密度  $n_s$  を示す．ここで，第 1 吸着層の範囲は， $z = 0$  から液体全体の密度が最初の極小値をとる位置までと定義した．なお，水とメタノールの面数密度をそれぞれ  $n_{s,\text{water}}$ ,  $n_{s,\text{MeOH}}$  とすると

$$X^a = \frac{n_{s,\text{MeOH}}}{n_{s,\text{water}} + n_{s,\text{MeOH}}} \quad (4.1)$$

である．まず  $X^a$  について見ると，前述の通り界面にメタノールが集まるため，バルク領域の濃度  $X^b$  よりも第 1 吸着層の濃度  $X^a$  の方が常に高い．またこのメタノールの性質のため， $X^a$  の変化は  $X^b$  がおおよそ 10 % 以下の濃度で急であり，その後の変化は相対的に緩やかである．次に面数密度  $n_s$ ，すなわち，第 1 吸着層に存在する分子の数について見ると， $X^b$  の増加にともない第 1 吸着層の分子数は減少し，特に  $X^b < 10$  % の領域でこの変化は急である．この減少は主に，メタノールが無極性の壁面に集まりやすい性質とメタノール分子が水分子よりも大きいことに起因すると考えられる．

図 4.3 には密度分布に加えて壁の速度  $v_w$  で規格化した壁面接線方向の液体の速度  $v_x$

の分布も合わせて示した．液体の速度は，系を壁面に平行に幅 0.33 nm の間隔で分割し，その区間の平均運動量を平均質量で割ったものとして算出した．すなわち，この領域を  $V$ ，分子  $i$  の質量を  $m_i$ ， $x$  方向の速度を  $v_{i,x}$  として，この区間の平均速度  $v_x$  を

$$v_x = \frac{\left\langle \sum_{i \in V} m_i v_{i,x} \right\rangle}{\left\langle \sum_{i \in V} m_i \right\rangle} \quad (4.2)$$

として算出した．速度を平均する幅は各吸着層の速度がおおむね捉えられるように選び，また，密度分布と同様に対称性より系の上下で平均した．速度分布はバルク領域で直線となっており，ゆらぎの影響が排除できる程度に時間平均をとると，少なくとも均質なバルク領域において速度に関してはマクロスケールの Couette 流の解と同じ結果が成り立っていると考えられる．また，図 4.3 にはこのバルク領域の速度分布の近似直線を点線で示したが，吸着層での速度分布は場合によってはこの近似曲線からわずかにずれている．つまり，系に働くせん断応力が液体内部で一定だとすれば，見かけの上で吸着層の粘性係数が局所的に変化していると考えられる．すべりに関しては，第 1 吸着層の速度は明らかに壁面の速度よりも小さく，本研究の分子モデルにおいて速度すべりが生じていることを確認できる．

図 4.5 に図 4.3 の速度分布から得られるすべり長さ  $l_s$  とすべり速度  $v_s$  を  $X^b$  の関数として示す．ここで，第 1 章の図 1.2(b) で説明したように，Navier 境界条件 (1.4) に現れる速度勾配として，固体近傍の吸着層の値を用いる方法とバルク領域の値を用いる方法が考えられるが，本研究では Navier 境界条件は Navier-Stokes 方程式の固液境界条件を表すという立場をとり，後者のバルク領域の値を用いた [8]．すなわち，本研究では固液界面近傍での吸着層の形成や見かけの粘性係数の変化といった Navier-Stokes 方程式で考慮されない微視的な効果はすべて Navier 境界条件に含まれるという立場をとり，すべり長さやすべり速度の算出には均質なバルク領域の速度を外挿して用いた．ただし，図 4.3 からわかるように本研究で用いた液体の場合はバルク領域と吸着層で速度勾配の差が小さいため，この立場の違いによる結果の差異は小さいと考えられる．また，固液界面の位置については固体壁面の最内層の平均位置，すなわち  $z = 0$  と定めた [10]．以上をまとめると，図 4.5 に示したすべり速度  $v_s$  は図 4.3 に点線で示したバルク領域の速度の近似直線が  $z = 0$  でもつ  $v_x$  の値と壁面の速度  $v_w$  との差として算出し，すべり長さ  $l_s$  は Navier 境界条件 (1.4) より，近似直線をさらに外挿して  $v_x = v_w$  となる位置と固液界面の位置  $z = 0$  との距離として求めた．図 4.5 より，メタノール濃度  $X^b$  が小さいとき，すべり長さ  $l_s$  は  $X^b$  とともに増加し，特に  $X^b < 10\%$  の範囲で増加が急であることがわかる．この範囲は吸着層のメタノール濃度  $X^a$  が大きく増加する範囲であることから，界面に集まったメタノールがすべりを促進していると考えられる．つまり，無極性の壁面に集まりやすいメタノールの性質により，比較的少ない量のメタノールの混合で大きなすべりの促進の効果が得られていると考えられる．また，メタノール濃度  $X^b > 40\%$  の範囲では  $l_s$  は徐々に減

少するが、これは  $l_s$  が式 (1.3) で示したように粘性の影響を受け、図 3.6 で示したようにここで粘性係数が低下するためであると考えられる。粘性係数の影響を受けない固液摩擦係数については後の 4.4 節で示す。

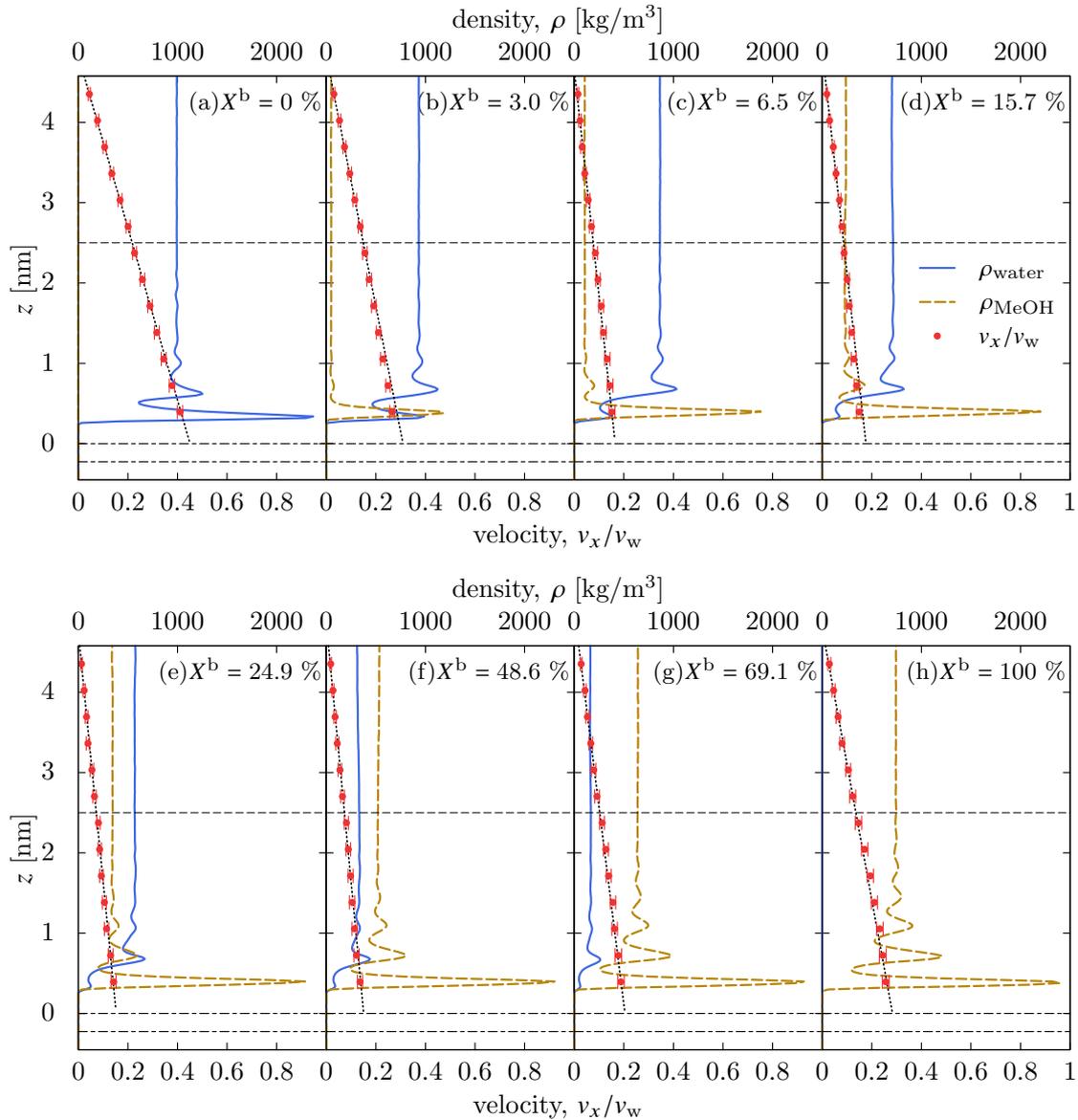


Figure 4.3 Distributions of water and methanol densities  $\rho_{\text{water}}$  (blue solid line) and  $\rho_{\text{MeOH}}$  (orange dashed line), respectively, and normalized lateral velocity along the  $x$  direction  $v_x/v_w$  (red dots) for different methanol molar fractions in the bulk region  $X^b$  of (a) 0 %, (b) 3.0 %, (c) 6.5 %, (d) 15.7 %, (e) 24.9 %, (f) 48.6 %, (g) 69.1 %, and (h) 100 %. The dash-dot black lines correspond to the mean position of solid layers, and the origin of the  $z$  axis is set as the mean position of the innermost layer of the solid surface. The dotted black line along the red dots is a fitting line of the velocity in the bulk region.

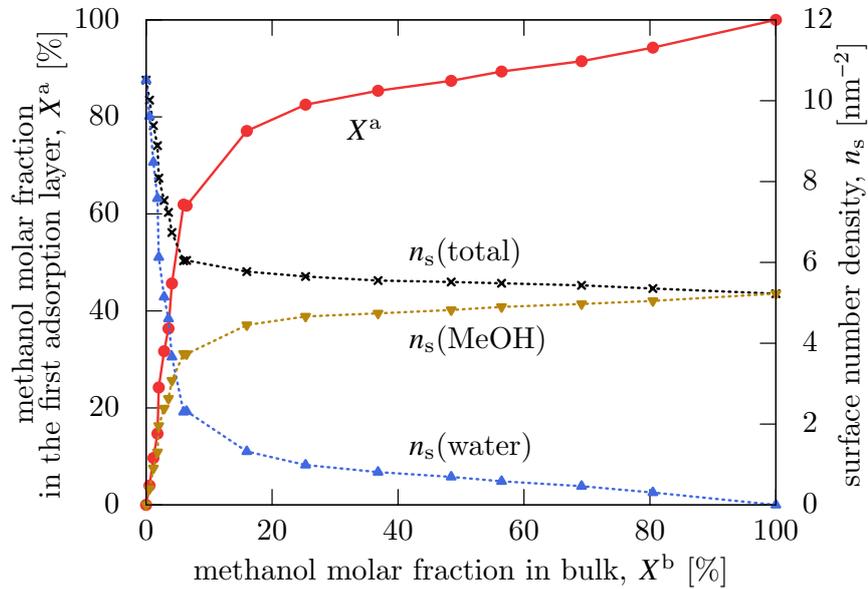


Figure 4.4 Methanol molar fraction  $X^a$  and surface number density  $n_s$  in the first adsorption layer as a function of methanol molar fraction in the bulk region  $X^b$ . Water and methanol components of  $n_s$  are also plotted.

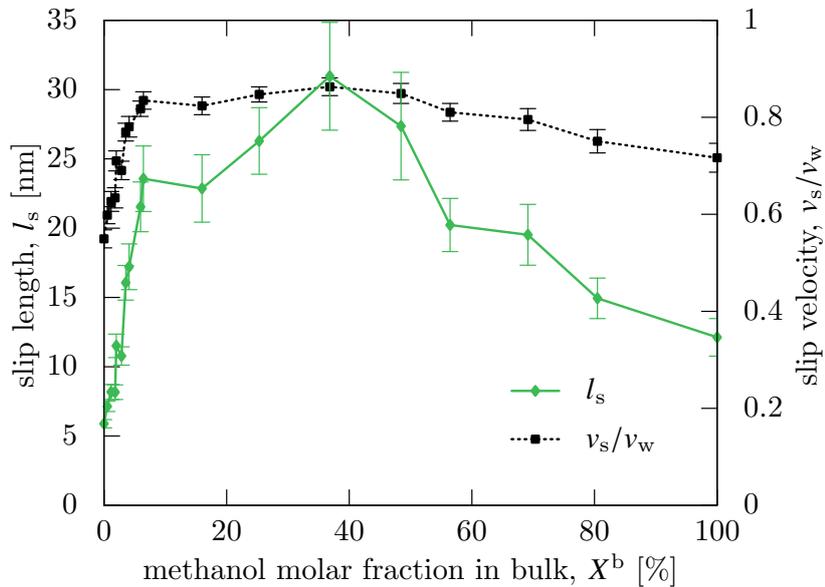


Figure 4.5 Slip length  $l_s$  and normalized slip velocity  $v_s/v_w$  as a function of methanol molar fraction in the bulk region  $X^b$ . The slip length is calculated by Eq. (1.4) using the slip velocity and velocity gradient.

### 4.3 せん断応力のつり合い

式 (1.1) で示されるように，固液摩擦係数を算出するためには系に作用するせん断応力を求める必要がある．また，前節とは別のすべり長さの算出法として，式 (1.3) より固液摩擦係数と粘性係数を用いて求める方法が考えられるが，第 3 章のバルク系で求めた粘性係数を本章の非平衡系に適用することの是非については検証の必要がある．つまり，バルク系で Green-Kubo 式により求めた粘性係数はせん断速度が十分に小さい場合のみに有効であると考えられるが，本研究のようにせん断速度が  $10^9 \text{ s}^{-1}$  オーダーである非平衡系であっても混合液が Newton 流体として振る舞うかは確認の必要がある．そこで，本節では系に働くせん断応力を異なる 3 通りの方法で算出し，速度勾配と Green-Kubo 式で算出した粘性係数の積から見積もられる粘性応力と系の応力がつり合うかについて確認する．

せん断応力は次の 3 通りの方法で求めた．第 1 の方法では，壁面に働くせん断応力  $\tau_w$  を単位面積あたりに壁が液体分子から受ける力として求めた．第 2 の方法では，バルク領域に働くせん断応力  $\tau_b$  を，2.6.3 項で述べた局所的な応力テンソルの算出法により求めた  $\bar{\sigma}_{xz}, \bar{\sigma}_{zx}$  を用い， $\tau_b = \frac{1}{2}(\bar{\sigma}_{xz} + \bar{\sigma}_{zx})$  として得た．なお，流れがある場合は式 (2.104) の第 1 項で用いる速度  $v_i$  から平均流速を差し引く必要があるが，本研究で用いた Couette 型の流れでは  $y, z$  方向の平均流速がゼロであるため，応力テンソルの非対角成分の算出にこの取り扱いをする必要はない．第 3 の方法では，バルク領域に働く粘性応力  $\tau_v$  をバルク系で算出した粘性係数とバルク領域の速度勾配を用い Newton の粘性法則から求めた．つまり，図 4.6 に示すバルク領域の速度勾配  $dv_x/dz$  とバルク系の粘性係数  $\mu$  の積として

$$\tau_v = \mu \frac{dv_x}{dz} \quad (4.3)$$

として求めた．ここで，バルク領域の濃度と対応する粘性係数は，バルク系のデータを図 4.6 に点線で示したように 3 次の多項式で近似して得た．

図 4.7 にこれら 3 通りの方法で算出したせん断応力を示す．図よりこれらの独立に算出したせん断応力はエラーバーの範囲に収まり，これらは一致していると考えられる．まず， $\tau_w$  と  $\tau_b$  が一致することより，マクロスケールの Couette 流と同様にせん断応力が系の中で一定であることが確認できる．つまり，たとえ速度すべりや吸着層があったとしても，マクロスケールと同じせん断応力のつり合いが保たれることが確認できる．次に， $\tau_b$  と  $\tau_v$  の一致は，バルク領域で Newton の粘性法則が成り立ち，バルク系の計算で粘性係数が正しく得られていることを意味する．すなわち，非平衡系で用いた  $10^9 \text{ s}^{-1}$  オーダーの実験的にみれば非常に高いせん断速度であっても，水とメタノールの混合液は Newton 流体として振る舞うということがわかる．このことに関して，Green-Kubo 式により求まる粘性係数は低いせん断速度の範囲のみで有効であるが，この Green-Kubo 式の緩和時間がせん断速度の逆数から得られる流れの時間スケールよりも十分に小さければ，この

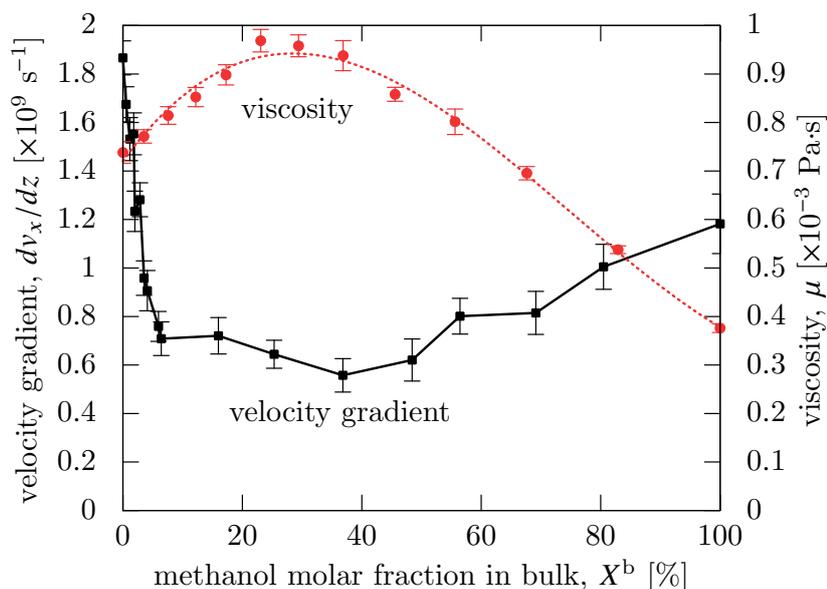


Figure 4.6 Velocity gradient in the bulk region of nonequilibrium system, and viscosity obtained in equilibrium systems. The viscosity data are the same as these shown in Fig. 3.6, and a fitting line using 3rd-order polynomials is appended.

流れは低いせん断速度の範囲にあるとみなすことができる。実際に、流れの時間スケールが  $10^{-9}$  s 程度であるのに対し、図 3.5 で示した圧力テンソルの二乗変位が直線となる時間から見積もられる粘性係数の緩和時間は  $10^{-11}$  s 程度と小さく、この観点からすれば  $10^9$  s $^{-1}$  のせん断速度であっても水とメタノールの混合液を Newton 流体として扱っても問題ないと想定できる。

せん断応力の値について見ると、これはおおそ  $X^b < 10$  % の範囲で急減し、その後は緩やかに変化することがわかる。粘性応力の内訳を見た図 4.6 より、 $X^b < 10$  % の範囲で粘性係数は増加するが、この増加よりも速度すべりによる速度勾配の低下の方が大きいため、ここでのせん断応力の低下が生じると考えられる。

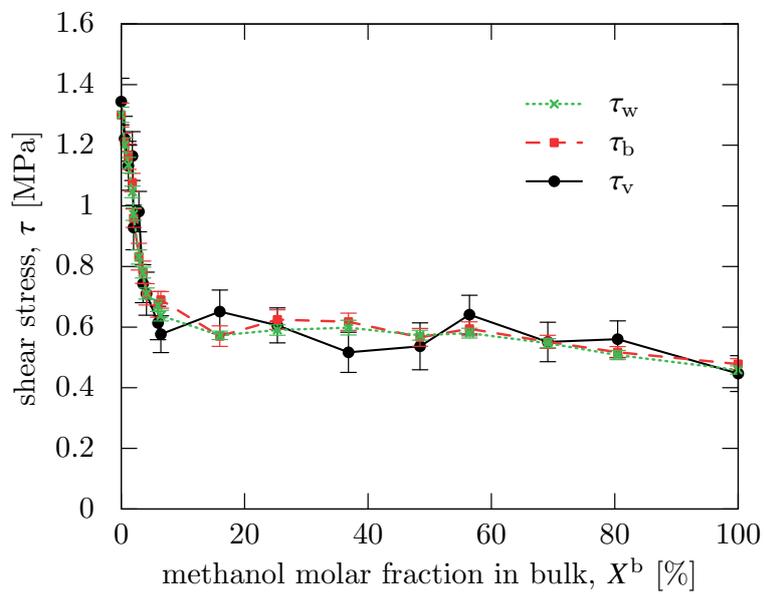


Figure 4.7 Relations between methanol molar fraction in the bulk  $X^b$  and lateral shear stress  $\tau$ . The three  $\tau$  values  $\tau_w$ ,  $\tau_b$ , and  $\tau_v$  are independently calculated using the force exerted on the wall, the average shear stress inside the bulk region, and the viscous stress in the bulk region, respectively.

## 4.4 固液摩擦係数

ここまでですべり速度  $v_s$  とせん断応力  $\tau$  が求まったため、Navier 境界条件 (1.1) から固液摩擦係数  $\lambda$  を求めることができる。図 4.8 に各バルク領域の濃度に対する固液摩擦係数を示した。ここで、せん断応力としては壁面が受ける応力  $\tau_w$  を用いた。また、前節でバルク系において算出した粘性係数が非平衡系でも有効であることを確認したため、粘性係数と固液摩擦係数を用いて式 (1.3) からすべり長さ  $l_s$  も再び求めた。粘性係数が適切に見積もられているため、式 (1.3) から求めた  $l_s$  はもちろん式 (1.4) から求めた  $l_s$  と一致する。ただし、図 4.6 で示した速度分布の値はばらつきが大きいので、式 (1.3) ではこれを用いないため、比較的なめらかに算出することが可能である。

固液摩擦係数  $\lambda$  は  $X^b$  が 0 から 10% に上がる際におよそ 1/3 程度に減少することがわかり、これは節 4.2 で述べたように固液界面にメタノールが集まることに起因すると考えられる。また、すべり長さが粘性の影響を受けるため  $X^b > 40\%$  で減少するのに対して、固液摩擦係数は界面の状態のみを反映するため、図 4.4 で示した第 1 吸着層に存在する分子数の変化と同様にここでの変化は緩やかである。

この非平衡系で算出した固液摩擦係数  $\lambda$  に対する水とメタノールの寄与は壁面に働くせん断応力  $\tau_w$  に対応する寄与を見ることで容易に分離できる。すなわち、 $\tau_w$  を水から受けた力によるもの  $\tau_{w,water}$  とメタノールから受けた力によるもの  $\tau_{w,MeOH}$  に分離して、

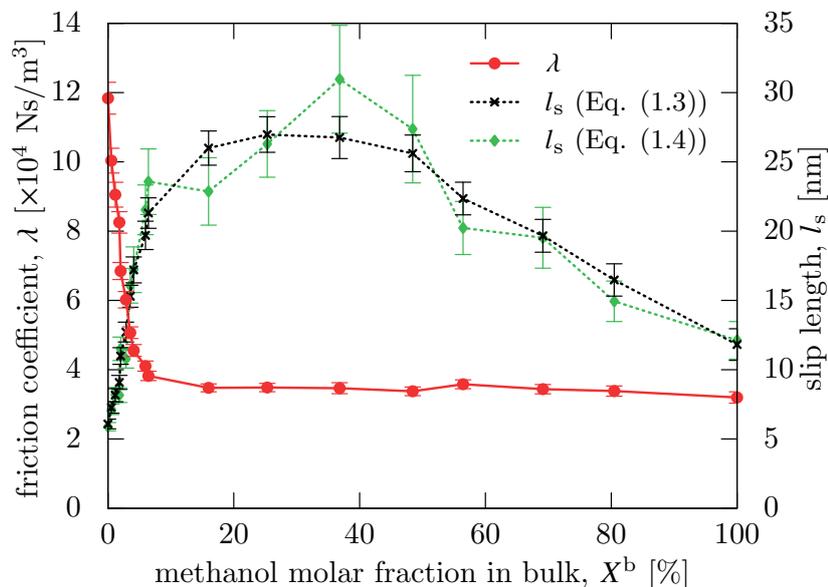


Figure 4.8 Solid-liquid friction coefficient  $\lambda$  in the Navier boundary condition of Eq. (1.1) and slip length  $l_s$  given by Eq. (1.3) for various methanol fractions in the bulk region  $X^b$ . The slip length given by Eq. (1.4) shown in Fig. 4.5 is also plotted.

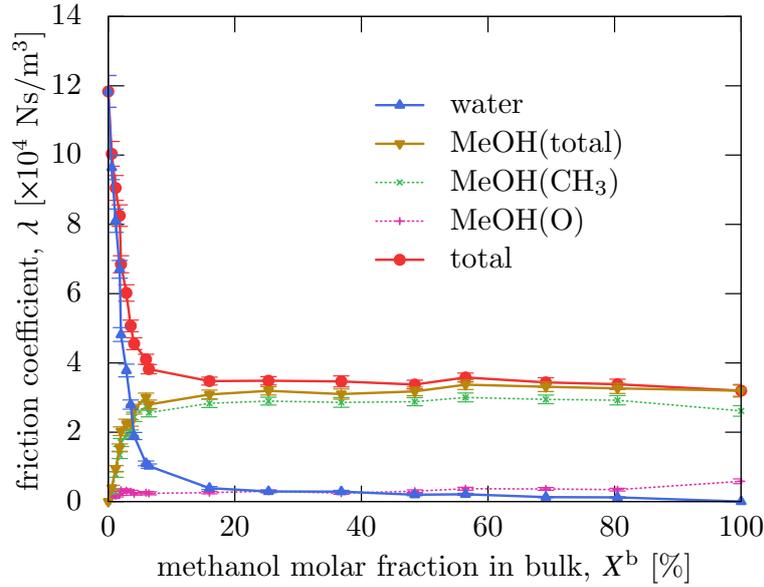


Figure 4.9 Water and methanol contributions to the solid-liquid friction coefficient.

固液摩擦係数  $\lambda$  に対する水とメタノールの寄与  $\lambda_{\text{water}}$ ,  $\lambda_{\text{MeOH}}$  を

$$\lambda_{\text{water}} = \frac{\tau_{\text{w,water}}}{v_s} \quad (4.4)$$

$$\lambda_{\text{MeOH}} = \frac{\tau_{\text{w,MeOH}}}{v_s} \quad (4.5)$$

として求めることができる。また同様にメタノール中の  $\text{CH}_3$  基と酸素原子の寄与についても壁面がこれらから受ける応力を分けることで分離することができる。なお、本研究で用いた分子モデルでは水素原子と壁面の間に相互作用は働かないため、固液摩擦係数に対する水素原子の直接的な寄与はない。これらの分離した固液摩擦係数を図 4.9 に示す。この図より、 $X^b < 10\%$  の範囲で  $\lambda$  の構成要素が水の寄与からメタノールの寄与へと急激に切り替わっており、この範囲での  $\lambda$  の減少は界面に凝集したメタノールによるものであることが確認できる。また、メタノール中の  $\text{CH}_3$  基と O 原子の寄与に着目すると、O 原子の寄与に対して  $\text{CH}_3$  基の寄与が大きく、無極性の壁面に対してメタノールが  $\text{CH}_3$  基を壁面に向けて存在していることを確認できる。なお、メタノール中の  $\text{CH}_3$  基と O 原子の寄与の割合はメタノール濃度に依存して変化するが、これについては後の 5.2 節で分子配向の確率密度の結果とともに議論する。

ここで、固液摩擦係数  $\lambda$  と固液界面張力  $\gamma_{\text{sl}}$  の関係について考える。D. Huang ら [9] や Sendner ら [10] は様々な表面の上での水の速度すべりについて、すべり長さ  $l_s$  と静的接触角  $\theta_c$  の間に式 (1.9) の関係、すなわち、 $\theta_c$  が小さい濡れのよい壁面ではすべり長さ  $l_s$  が短いことを示している。ここで接触角  $\theta_c$  について、次の Young の式を考えると、気液、固液、固気界面張力  $\gamma_{\text{lv}}$ ,  $\gamma_{\text{sl}}$ ,  $\gamma_{\text{lv}}$  との間に

$$\gamma_{\text{sl}} - \gamma_{\text{sv}} = -\gamma_{\text{lv}} \cos \theta_c \quad (4.6)$$

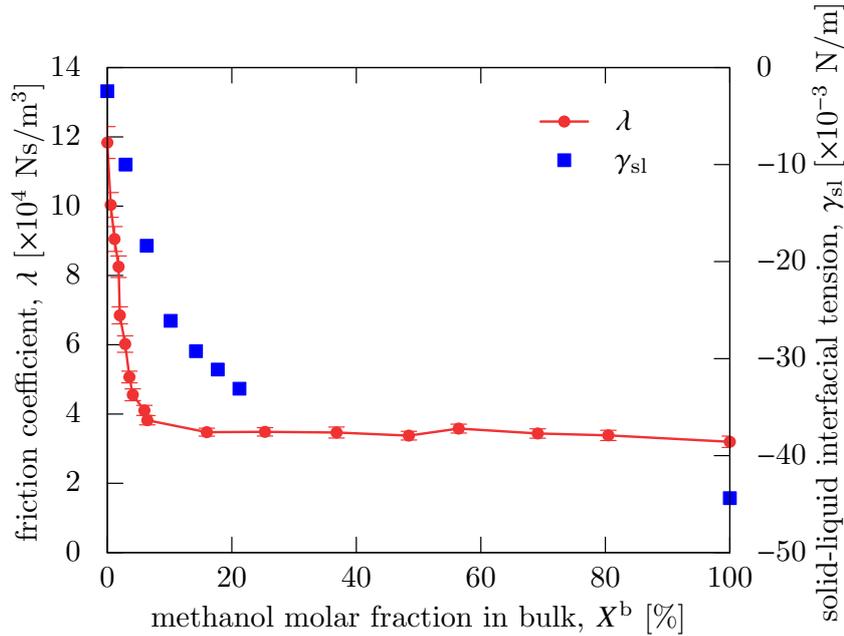


Figure 4.10 Solid-liquid friction coefficient  $\lambda$  and solid-liquid interfacial tension  $\gamma_{sl}$  [36] for various methanol fractions in the bulk region  $X^b$ .

の関係がある [36, 77]. この Young の式およびすべり長さとの関係 (1.3) を用いると, 式 (1.9) は固液摩擦係数と界面張力の間に

$$\lambda \propto \mu \left( 1 - \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{sv}}{\gamma_{lv}} \right)^2 \quad (4.7)$$

の関係があることを意味する. 式 (1.9) では様々な固体面上における単成分の水について考えているため, 式 (4.7) における粘性係数  $\mu$  と気液界面張力  $\gamma_{lv}$  は一定であると考えられ, D. Huang らや Sendner らが示した式 (1.9) の関係は,  $\gamma_{sl} - \gamma_{sv}$  が減少するほど  $\lambda$  が増加することを表すことになる. ここで, 本研究の場合について考える. 図 4.10 に本研究において算出した  $\lambda$  と, 本研究と同じ分子モデルを用いて Surblys ら [36] が算出した固液界面張力  $\gamma_{sl}$  の値を示す. なお, Surblys らの文献 [36] では質量濃度でデータが示されているが, 図 4.10 ではこれをモル分率へ換算して示した. メタノールの増加に対して  $\gamma_{sv}$  の変化は  $\gamma_{sl}$  の変化に比べて無視できるほど小さい [36] ため, 図 4.10 よりメタノール濃度が増加すると  $\gamma_{sl} - \gamma_{sv}$  は減少することになる. しかし, 本研究ではメタノール濃度が増加すると  $\lambda$  が減少しており, 式 (4.7) の関係とは逆の傾向を示すことになる. さらに, 本研究ではメタノールのモル分率  $X^b > 10\%$  の範囲で  $\lambda$  はほとんど一定であるが,  $\gamma_{sl}$  はここで減少を続けている. これらの違いは, 様々な固体表面に対する単一の液体の系で成り立つとされる式 (1.9) と Young の式により導かれる  $\lambda$  と  $\gamma_{sl} - \gamma_{sv}$  の関係が, 本研究で用いた無極性の単一の固体表面に対する複数の液体では成り立たないことを示しており, 固液界面張力の変化は  $\lambda$  の変化に対する本質的な要因でないと考えられる. 逆に言えば, 本研究で固液摩擦係数  $\lambda$  の低減の原因であると考えられる無極性の壁面へのメ

タノールの凝集は、4.2 節で述べたように水よりもメタノールの方が固液界面張力  $\gamma_{sl}$  が低いことにより生じていると考えられるため、本研究で生じたメタノールの混合による  $\lambda$  の低減と D. Huang らや Sendner らのものとはメカニズムが異なるといえる。

## 4.5 せん断速度の影響

第1章で述べたように、非平衡分子動力学で扱うような高いすべり速度やせん断速度では Navier 境界条件 (1.1) で表される線形関係が成り立たず、固液摩擦係数がこれらに依存することが考えられる [10, 21, 22]. 本節では固液摩擦係数のせん断速度依存性について検証する. ここまでは壁面の速度  $v_w = 20$  m/s とした系の結果を示してきたが, 図 4.11 に, バルク領域のメタノールモル分率  $X^b$  が 0 %, 37.2 %, 100 % の場合について,  $v_w$  を 2.5 から 40 m/s の範囲で変化させた際の固液摩擦係数を示す. 図 4.11 の上の軸には  $v_w$  に対応する見かけのせん断速度  $\dot{\gamma}_a$ , すなわち, 系の上下の固液界面間の距離を  $H$  としたときに上下の壁面の相対速度  $2v_w$  から決まる

$$\dot{\gamma}_a = \frac{2v_w}{H} \quad (4.8)$$

も合わせて示した. また,  $v_w \geq 10$  m/s の場合は 40 ns の時間平均をとったが,  $v_w$  が小さいほど固液摩擦係数のばらつきが大きくなるため, これを補うために  $v_w = 2.5, 5$  m/s の場合はより長い 80 ns の時間平均をとった. この値のばらつきの増加は,  $v_w$  が小さいほど固液摩擦係数の算出に必要なすべり速度とせん断応力の値のばらつきが平均値に対して相対的に大きくなることに起因する. なお, すべり速度とせん断応力がおおむね  $v_w$  に比例するとすれば, 付録 F で示したように,  $v_w = 2.5$  m/s の系において  $v_w = 20$  m/s の系と同じ精度を得るためには,  $(20/2.5)^2 = 64$  倍の計算時間, すなわち 2560 ns の計算が必要であると見積もることができる. また, 図 4.11 には平衡系で得られた結果についても示したが, これとの関係については次の第5章で述べる. 図 4.11 より,  $v_w$  が小さくなるほど値のばらつきが大きくなるため断定できないが, 平均値だけに注目すれば  $\lambda$  はせん断速度の影響を受けると見られ, 特にその影響はメタノールよりも水の場合に大きいことが読み取れる. せん断速度が小さい場合は  $\lambda$  が一定値に収束することが期待される [10, 21, 22] が, 今回検証した範囲ではこの収束を確かめることはできていない. また, 現状の計算機の性能では非平衡系でこれよりも小さな  $v_w$  で  $\lambda$  を求め, 有意な収束値を得ることは困難である.

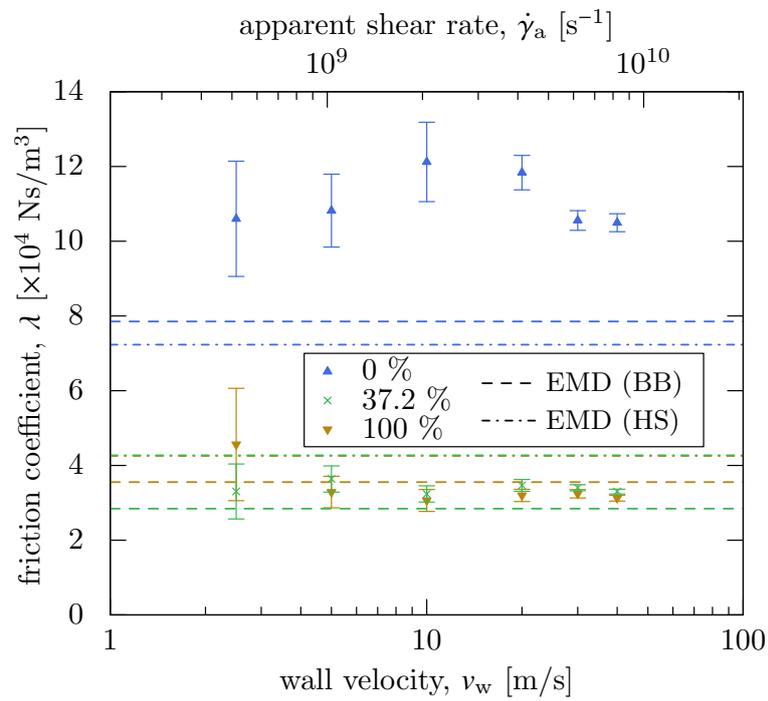


Figure 4.11 Dependences of the solid-liquid friction coefficient  $\lambda$  on the lateral wall velocity  $v_w$  in the cases of methanol molar fractions  $X^b$  of 0 %, 37.2 %, and 100 %. Corresponding apparent shear rate is shown on the upper horizontal axis. The friction coefficients obtained in the equilibrium systems by BB's and HS's methods discussed later in Chapter 5 are shown by dashed and dash-dot horizontal lines, respectively.



## 第 5 章

# 平衡系の解析

本章では, Huang と Szlufarska が Green-Kubo 式の導出で用いた理論を拡張することで理論的に固液摩擦係数と液体分子の物性値を関連付けることができる点に着目し, 前章で示した濃度増加によって固液摩擦係数が減少する要因について微視的な視点からより詳細に解析を行う. 本章ではまず 5.1 節において, BB と HS の Green-Kubo 式を用いて固液摩擦係数の算出を行い, 平衡系における算出結果の妥当性について検証する. この検証の後, HS の理論を応用し, 5.2 節において吸着層の数密度と分子の構造が固液摩擦係数に与える影響について, 5.3 節において固液摩擦係数と拡散係数の関係について解析を行う.

本章の平衡系の計算に用いる系は, サイズや分子数は前章の非平衡系と同じであるが, 壁面の速度については  $v_w = 0$  とした平均的な流れがないものとする. なお, 流れによる熱の生成はないが, Langevin 熱浴法による温度制御は非平衡系の場合と同様に常に用いた. また, 非平衡系と同様に時間刻みは 1 fs とし, 位置や速度などの計算の途中経過は 50 fs ごとに保存した. ただし, 固液摩擦係数の算出に必要な壁面接線方向の速度と個々の分子が壁面から受ける壁面接線方向の力については 1 fs ごとに保存した. 平衡系の計算では 2 ns の時間平均した値について示す. また, 平衡系の固液摩擦係数の算出では上下の壁面で得られる時系列データは独立なものとして扱った. 平衡系の解析結果の図に示したエラーバーは計算の時系列データを 1 ns ごとに区切り, 各区間に上下の壁面でそれぞれ得られる平均値を 1 つの標本として用いた標本平均の標準偏差である [40, 47].

### 5.1 Green-Kubo 式による固液摩擦係数の算出

第 1 章で述べたように実験的に扱われる系では固液摩擦係数がせん断速度に依存しないことを示す結果が多く報告されている [5] が, 前章の非平衡系では時間平均によりゆらぎの影響を排して十分な精度で平均値を算出するためには現代の計算機をもってしても実験的なものと比較してはるかに高いせん断速度を用いる必要があり, この場合では 4.5 節で示したように固液摩擦係数がせん断速度に依存してしまう. 本章で扱う平衡系において Green-Kubo 式により得られる固液摩擦係数は, 理論的にはせん断速度がゼロ

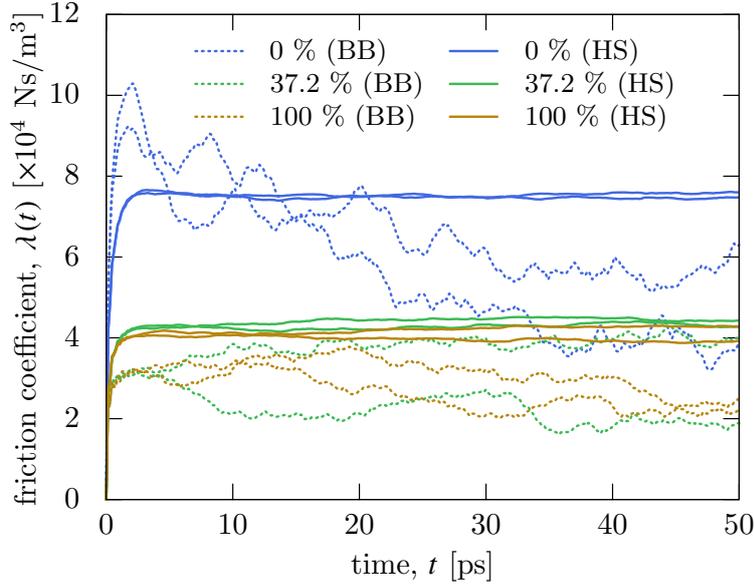


Figure 5.1 Integral of the correlation functions shown in Eqs. (5.1) and (5.2) in the cases of methanol molar fractions  $X^b$  of 0 %, 37.2 %, and 100 %. The integrated values correspond to the friction coefficients through BB's and HS's methods, respectively. The lines with the same shape and color denote the values of top and bottom walls.

の極限值であり、実験で扱われるような固液摩擦係数が一定値とみなせる低いせん断速度における値を算出することが可能である。本節では 2.8 節で述べた BB と HS による Green-Kubo 式をそれぞれ用いて固液摩擦係数  $\lambda$  を算出し、非平衡系の結果と比較することで Green-Kubo 式の妥当性について検証する。

$\lambda$  を算出するためには、BB の方法 (2.127) では壁面が液体から受ける力  $F_w$  の自己相関関数  $\langle F_w(0)F_w(t) \rangle$  の積分値が必要であり、HS の方法 (2.170), (2.171) では液体分子  $i$  が壁面から受ける壁面接線方向の力  $F_i$  と壁面接線方向の速度  $v_i$  を用いた相関関数  $\langle F_i(0)F_i(t) \rangle$ ,  $\langle F_i(0)v_i(t) \rangle$  の全分子についての和の積分値が必要である。

図 5.1 に BB の方法で必要な  $\langle F_w(0)F_w(t) \rangle$  の積分と、HS の方法で主要な部分を占めると考えられる  $\sum_i \langle F_i(0)F_i(t) \rangle$  の積分を時間  $t$  の関数として、すなわち、

$$\lambda_{\text{BB}}(t) = \frac{1}{Sk_B T} \int_0^t \langle F_w(0)F_w(\tau) \rangle d\tau \quad (5.1)$$

$$\lambda_{\text{HS}}(t) = \frac{1}{Sk_B T} \int_0^t \sum_i \langle F_i(0)F_i(\tau) \rangle d\tau \quad (5.2)$$

を示す。これらの積分値が収束した値が固液摩擦係数  $\lambda$  に相当する。図 5.1 ではバルク領域のメタノールモル分率  $X^b$  が 0 %, 37.2 %, 100 % の場合についてのみ示し、図中で同じ種類の線は上下の壁面でそれぞれ求めた積分値である。図 5.1 より、HS の方法で求めた積分値は一定値に収束するが、BB の方法では収束が悪く、同じ値をとるべきの上下の壁面についての積分値であっても差が大きいことがわかる。BB の方法では単一の自己相

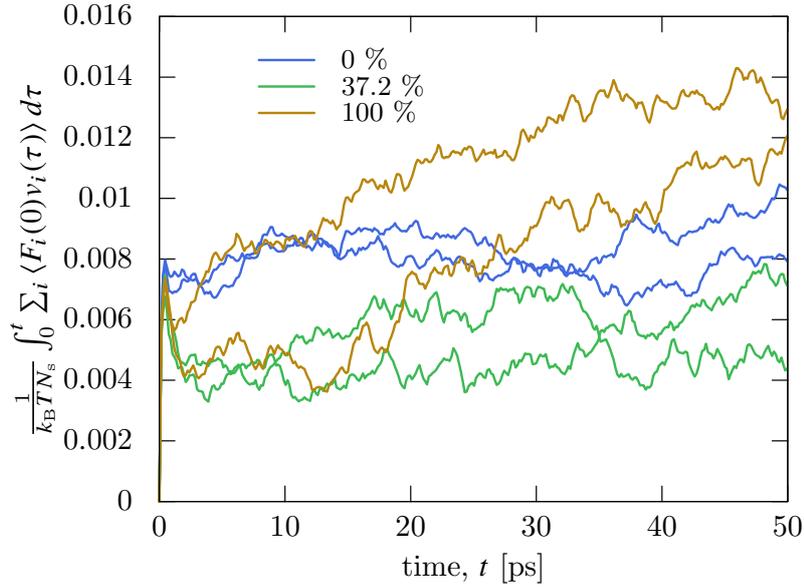


Figure 5.2 Integral of the correlation function  $\sum_i \langle F_i(0)v_i(t) \rangle$  in the cases of methanol molar fractions  $X^b$  of 0 %, 37.2 %, and 100 %. The lines with the same color are the values of top and bottom walls.

関関数  $\langle F_w(0)F_w(t) \rangle$  のみを用いるため平均の母数が少なく，これにより必然的に値のばらつきが大きくなる．一方で HS の方法では，複数の分子で求めた相関関数  $\langle F_i(0)F_i(t) \rangle$  の和を用いるため，個々の相関関数のノイズが平均され，BB の方法と比較してノイズが小さくなっていると考えられる．

HS の方法で  $\lambda$  を求めるには図 5.1 で示した式 (5.2) の積分値だけでなく，式 (2.171) の  $\alpha(0)$  も求める必要がある．ただし，2.8 節で述べたように，固体からの摩擦  $\bar{\lambda}_i$  が液体からの摩擦  $\gamma_i$  よりも小さく  $\bar{\lambda}_i \ll \gamma_i$  である場合は  $\alpha(0) \ll 1$  となることが期待され，これが HS の Green-Kubo 式 (2.170) に与える影響は小さいことが予想される．これを調べるために，図 5.2 に  $\alpha(0)$  の算出に必要な力と速度の相関関数の和  $\sum_i \langle F_i(0)v_i(t) \rangle$  の積分値

$$\frac{1}{k_B T N_s} \int_0^t \sum_i \langle F_i(0)v_i(\tau) \rangle d\tau \quad (5.3)$$

を  $X^b$  が 0 %, 37.2 %, 100 % の場合について示す．ここで，固液界面近傍に存在する液体分子数  $N_s$  を得るためには固液界面の領域の設定する必要があるが，これには任意性がある．本研究の場合は吸着層によって固体表面と接する液体を区別することができるため，この固液界面の領域として第 4 章で示した第 1 吸着層を用いた．すなわち，図 4.4 で示した第 1 吸着層の面数密度  $n_s$  と表面積  $S$  を用いて  $N_s = n_s S$  とした．図 5.2 より，式 (5.3) の積分は収束が悪く，同様な形式である図 5.1 で示した式 (5.2) の積分よりも値のばらつきが大きことがわかる．これは式 (5.2) が自己相関関数の積分であるのに対して式 (5.3) は異なる変数  $F_i$  と  $v_i$  の相互相関関数であり，積分値に対して相対的にノイズが大

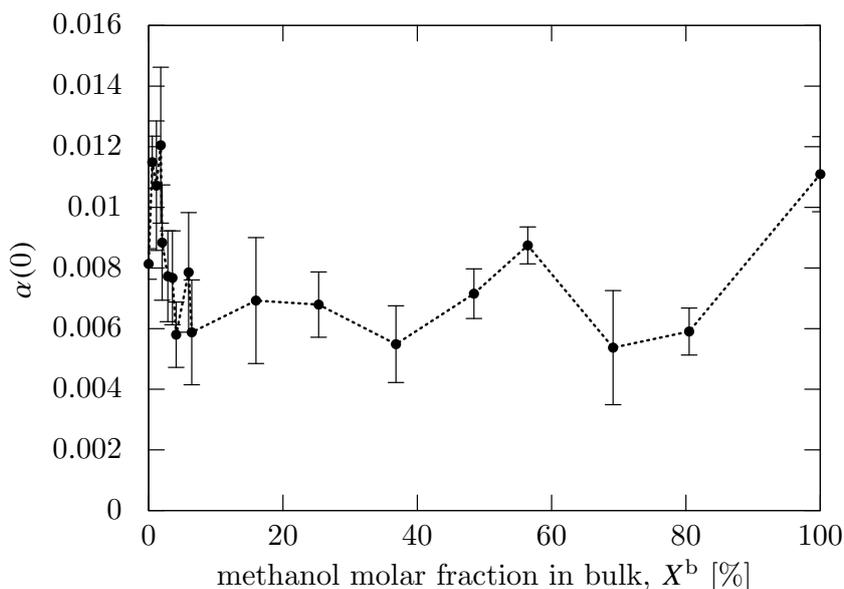


Figure 5.3 Relation between methanol molar fraction in the bulk  $X^b$  and  $\alpha(0)$  value in Eq. (2.171).

きいためであると考えられる。  $\alpha(0)$  の算出のためには式 (5.3) の  $t \rightarrow \infty$  での収束値が必要であるが、ここでは便宜的に 20~50 ps の値の平均値を用い  $\alpha(0)$  を求めた。 図 5.3 に各濃度に対する  $\alpha(0)$  を示す。 本研究ではすべりのある表面を用いているため、予想される通り  $\alpha(0)$  は 1 に対して十分に小さく、結果として本研究の分子モデルでは式 (2.170) とその近似 (2.174) の違いは 1 % 程度と小さいことが確認できる。 よって本研究ではこの  $\alpha(0)$  の影響は小さいとし、近似した HS の Green-Kubo 式 (2.174) により固液摩擦係数を求めることにする。

図 5.4 に BB の方法 (2.127) と HS の方法 (2.174) で求めた固液摩擦係数を図 4.8 で示した非平衡系で算出した値とともに示す。 ここで、Green-Kubo 式の収束値について、図 5.1 で示したように BB の方法では積分時間が長くなると値の差が広がっていくため便宜的に 5~20 ps の値の時間平均を用いた [14]。 一方、HS の方法では収束性がよいため 20~50 ps の時間平均を用いた。 また、図 5.4(a) ではこれまでと同様に横軸としてバルク領域のメタノールモル分率  $X^b$  を用い、図 5.4(b) では低い濃度における変化を読み取りやすいように横軸として図 4.4 で示した第 1 吸着層のメタノールモル分率  $X^a$  を用いた。 図 5.4 について、まず BB と HS の方法を比較すると、図 5.1 でも示したように BB の方法よりも HS の方法の方が値のばらつきが小さい。

次に、平衡系と非平衡系の結果を比較する。 図 5.4 より、BB と HS の方法の結果はいずれも非平衡系の結果と一致しないものの、両者とも固液摩擦係数が低い濃度の領域で大きく減少し、その後一定となる同様な傾向を示しており、平衡系の計算によって固液摩擦係数の傾向を予測できることがわかる。 平衡系と非平衡系の結果の差に関して、BB と HS の方法の導出はいずれも固液摩擦係数がせん断速度やすべり速度に依存しない Navier

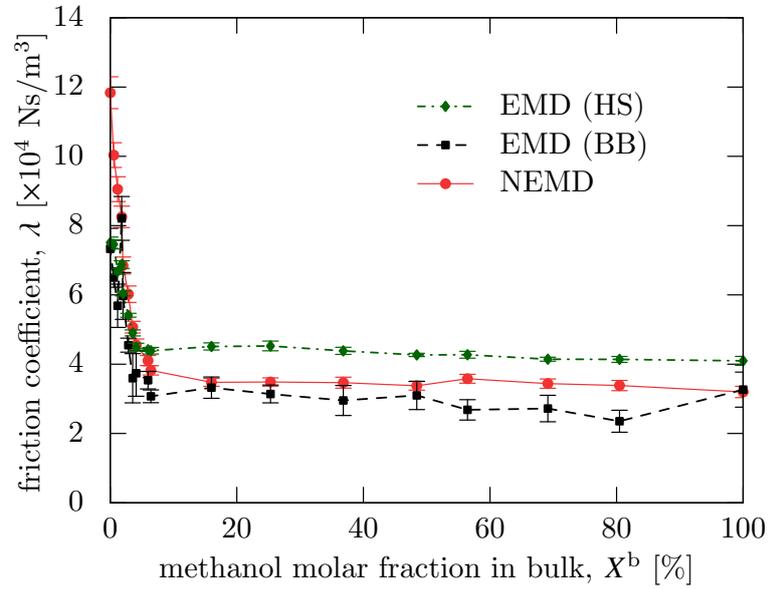
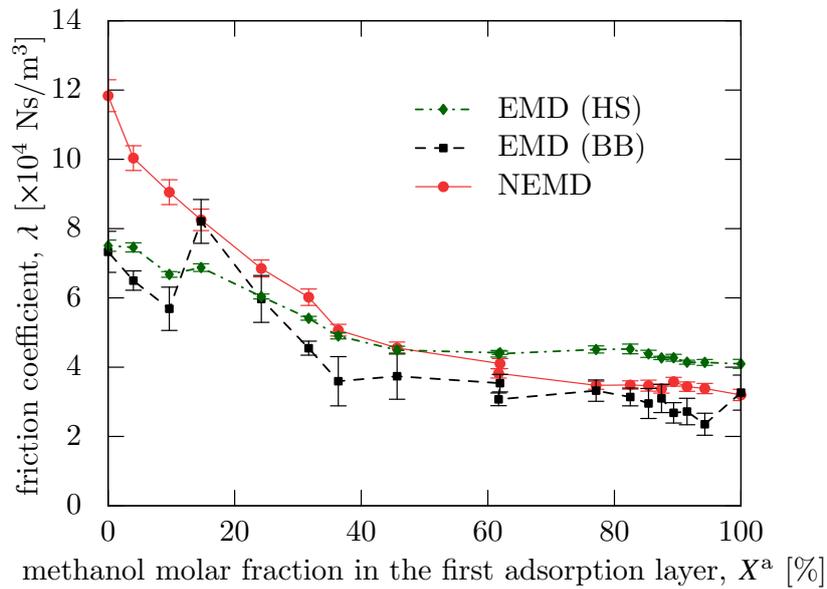
(a)  $X^b$ - $\lambda$  relation(b)  $X^a$ - $\lambda$  relation

Figure 5.4 Friction coefficients obtained using EMD by HS's method in Eq. (2.174) and BB's method in Eq. (2.127) as a function of (a) methanol fraction in the bulk region  $X^b$  and (b) that in the first adsorption layer  $X^a$ . The friction coefficient obtained in NEMD shown in Fig. 4.8 is also plotted.

境界条件 (1.1) を仮定し、また HS の方法では線形応答理論が適用できるような弱い非平衡を仮定しているため、BB と HS の方法による結果の比較対象とすべき非平衡系の結果はこれらの仮定が満たされるようなせん断速度やすべり速度が十分に小さい場合でなければならない。しかし、前章の図 4.11 で示したように非平衡系で扱った見かけのせん断速度  $\dot{\gamma}_a > 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  の範囲では固液摩擦係数はせん断速度に依存するため、BB と HS の方法により正しく低いせん断速度の固液摩擦係数が得られているのかについての検証は、本研究で扱った範囲では困難である。ここで、4.3 節で粘性係数について、せん断流れの時間スケールに対して Green-Kubo 式の緩和時間が十分に小さければ流れは十分に低いせん断速度の範囲にあると考えたのと同様に、速度すべりについてもすべりの時間スケールに対して BB や HS の Green-Kubo 式の緩和時間が十分に小さければ、十分に小さなせん断速度やすべり速度の範囲にあると考えることができるため、この時間スケールについて見積もって比較する。まず速度すべりの時間スケールについて、すべりは壁面原子が作るポテンシャルの山を液体分子が乗り越えていく過程とみなせるため、壁の移動によりこのすべりの過程が 1 回起きるのに要する時間をすべりの時間スケールの代表値と考えることができる。すなわち、本研究で扱った壁面は流れ方向に格子間隔  $r_{\text{eq}} = 2.77 \times 10^{-10} \text{ m}$  の間隔で周期的となっており、非平衡系における壁面の移動速度  $v_w = 20 \text{ m/s}$  によって壁面がこの格子間隔を移動するのに要する時間  $t_s = r_{\text{eq}}/v_w \approx 14 \text{ ps}$  を速度すべりの時間スケールと考える。一方で Green-Kubo 式の緩和時間は、図 5.1 において HS の方法の積分値が一定となったと見なせる時間から 5~10 ps 程度と見積もることができる。これらの結果より、すべりの時間スケールと Green-Kubo 式の緩和時間は同程度であり、この観点からすれば本研究の非平衡系で扱った壁面の速度は十分に小さいといえず、固液摩擦係数が壁面の速度に依存することは当然の結果であるといえる。粘性係数については 4.3 節においてせん断流れの時間スケールは緩和時間の  $10^2$  倍程度であり、この場合に Green-Kubo 式と非平衡系による結果が一致することを確かめたが、速度すべりについてもこれと同程度の時間差が必要であるとすると、 $v_w < 0.2 \text{ m/s}$ 、もしくは  $\dot{\gamma}_a < 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  程度の流れであれば平衡系の結果と比較できるような速度すべりに関して十分に弱い非平衡系と見なせると考えられる。ただし、4.5 節で述べたようにせん断速度が小さいほど長い計算時間が必要となるため、現状の計算機の性能では上記の小さな  $v_w$  を用いて有意な収束値を得ることは困難である。

固液摩擦係数のせん断速度依存性について、Huang と Szlufarska [22] は壁面と L-J 相相互作用する剛体球および剛体球をばねでつないだ高分子モデルを用いたシミュレーションを行い、Couette 型の流れを生じさせた非平衡系において算出した固液摩擦係数が壁面の速度が小さいほど HS の方法によって得られる値に近づく結果を示している。第 4.5 節において非平衡系における固液摩擦係数のせん断速度依存性を調べた図 4.11 には平衡系で算出した値も示してあるが、特に水の単成分系の場合は Huang らが示したのと同様にせん断速度を小さくすると非平衡が平衡の値に近づく傾向が読み取れる。また、Huang らが用いた系では、文献 [22] に示されている限りでは、非平衡系の固液摩擦係数は壁面

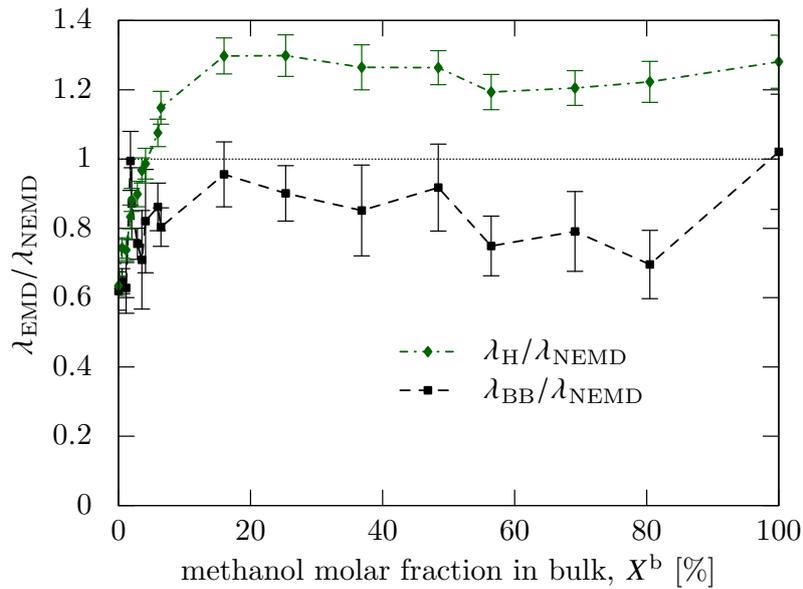


Figure 5.5 The ratio between the friction coefficient obtained in EMD using HS's and BB's methods and that obtained in NEMD.

の速度が小さくなるにつれて下側から HS の方法による結果に近づいているが、本研究の場合はメタノール濃度に依存して非平衡系の値が HS の方法による値よりも大きくなる場合も小さくなる場合も観察された。これについて、図 5.5 に HS と BB の方法により得られた固液摩擦係数  $\lambda_{HS}$ ,  $\lambda_{BB}$  と非平衡系により得られた固液摩擦係数  $\lambda_{NEMD}$  の比  $\lambda_{HS}/\lambda_{NEMD}$ ,  $\lambda_{BB}/\lambda_{NEMD}$  を示す。図 5.5 より、 $\lambda_{HS}/\lambda_{NEMD}$  の値はおよそ  $X^b < 4\%$  の範囲で  $\lambda_{HS}/\lambda_{NEMD} < 1$  であり、反対に  $X^b > 4\%$  で  $\lambda_{HS}/\lambda_{NEMD} > 1$  となっており、HS の方法により得られる固液摩擦係数に対して非平衡系の値は濃度に依存して大きい値も小さい値もとることがわかる。一方で、 $\lambda_{BB}/\lambda_{NEMD}$  は 1 程度かそれよりも小さく、BB の方法により得た固液摩擦係数は  $v_w = 20$  m/s として求めた非平衡系の固液摩擦係数よりも小さくに見積もられている。

次に、非平衡系の場合と同様に、固液摩擦係数を水による寄与とメタノールによる寄与に分離することを考える。これまでに混合液に対して Green-Kubo 式を用いて解析した報告はされておらず、液体の種類に対する分離は本研究が初めてである。HS の方法による固液摩擦係数  $\lambda_{HS}$  は式 (2.132) で示したように分子ごとに分離できることを前提に導出されているため、寄与の評価が容易である。すなわち、式 (2.174) の全分子の和を水と

メタノールの寄与分に分離して

$$\begin{aligned}
 \lambda_{\text{HS}} &\approx \frac{1}{Sk_{\text{BT}}} \int_0^\infty \sum_i \langle F_i(0)F_i(t) \rangle dt \\
 &= \frac{1}{Sk_{\text{BT}}} \int_0^\infty \sum_{i \in \text{water}} \langle F_i(0)F_i(t) \rangle dt + \frac{1}{Sk_{\text{BT}}} \int_0^\infty \sum_{i \in \text{MeOH}} \langle F_i(0)F_i(t) \rangle dt \\
 &= \lambda_{\text{HS,water}} + \lambda_{\text{HS,MeOH}}
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

とできる．一方で，BB の方法で求めた固液摩擦係数  $\lambda_{\text{BB}}$  はこのような分離はできない．実際に分離を試みると，壁面が液体から受ける力  $F_w$  は液体分子が壁から受ける力  $F_i$  を用いて  $F_w = -\sum_i F_i$  と書け，これを用いて BB の方法 (2.127) を書き換えると，

$$\begin{aligned}
 \lambda_{\text{BB}} &= \frac{1}{Sk_{\text{BT}}} \int_0^\infty \langle F_w(0)F_w(t) \rangle dt \\
 &= \frac{1}{Sk_{\text{BT}}} \int_0^\infty \left\langle \left( \sum_i F_i(0) \right) \left( \sum_i F_i(t) \right) \right\rangle dt \\
 &= \frac{1}{Sk_{\text{BT}}} \int_0^\infty \sum_i \sum_j \langle F_i(0)F_j(t) \rangle dt \\
 &= \frac{1}{Sk_{\text{BT}}} \int_0^\infty \sum_i \langle F_i(0)F_i(t) \rangle dt + \frac{1}{Sk_{\text{BT}}} \int_0^\infty \sum_i \sum_{j(\neq i)} \langle F_i(0)F_j(t) \rangle dt \\
 &= \lambda_{\text{HS}} + \frac{1}{Sk_{\text{BT}}} \int_0^\infty \sum_i \sum_{j(\neq i)} \langle F_i(0)F_j(t) \rangle dt
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

となり， $F_i$  の自己相関関数で表される HS の方法による固液摩擦係数  $\lambda_{\text{HS}}$  と同じ第一項と，他の分子との相互相関関数である第二項とに分けることができる． $\lambda_{\text{HS}}$  は式 (5.4) で示したように水とメタノールの成分に分けることができるが第二項の相互相関関数は分離できないため，BB の方法では液体成分について分離ができない．

図 5.6 に式 (5.4) により分離した HS の方法による固液摩擦係数を示す．HS の固液摩擦係数に対する水とメタノールの成分は図 4.9 で示した非平衡系の場合と同様に  $X^b < 10\%$  の範囲で水の寄与からメタノールの寄与へと切り替わっており， $X^b > 10\%$  ではメタノールの寄与が支配的であることがわかる．

非平衡系と HS の方法で求めた固液摩擦係数  $\lambda$  に対する液体の寄与を比較するために，図 5.7 に両者の  $\lambda$  に対するメタノールの寄与の割合を示す．これより，非平衡系と HS の方法で  $\lambda$  の絶対値は異なるものの， $\lambda$  に占める各液体の寄与分は一致することがわかり，HS の方法では液体の寄与分まで予測できることが確認できる．

以上の平衡系における固液摩擦係数の計算の結果より，せん断速度の影響のため非平衡系と Green-Kubo 式による結果の定量的な比較はできていないが，少なくとも定性的には混合液であっても平衡系で非平衡系の結果を予測できることを確認できた．また，BB の方法よりも HS の方法の方が Green-Kubo 式の収束がよく，HS の方法では固液摩擦係数に対する各液体の寄与分まで予測できることがわかった．さらに，非平衡系で

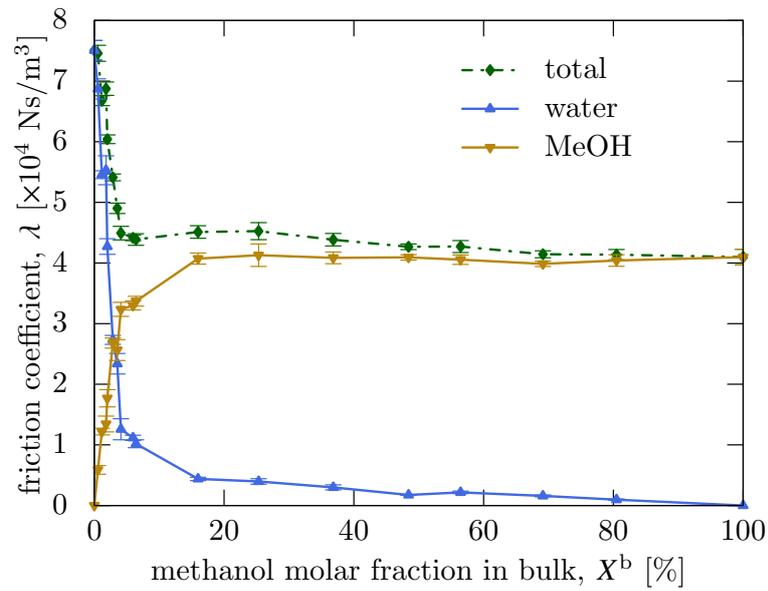


Figure 5.6 Water and methanol contributions of the solid-liquid friction coefficient obtained by HS's method.

40 ns の時間平均を行ったものと同等な結果が平衡系では 2 ns の時間平均で得られており、Green-Kubo 式による計算、特に HS の方法は固液摩擦係数を得る手段として効率的であるといえる。

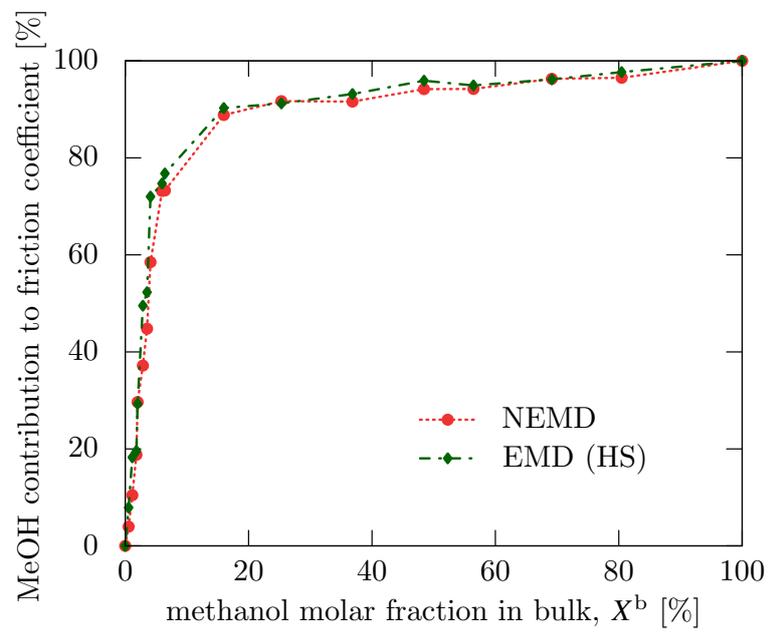


Figure 5.7 The ratio of the methanol contribution to the friction coefficient obtained by NEMD and EMD through HS's method.

## 5.2 分子あたりの固液摩擦係数と分子の構造

前節 5.1 で、HS の方法を用いて固液摩擦係数の定性的な傾向を捉えられることを確認したため、HS の方法の導出で現れた関係式についても妥当であると推察される。すなわち、HS の方法の導出で前提とした分子 1 つあたりの固液摩擦係数  $\bar{\lambda}_i$  を用いて式 (2.132) によって全体の固液摩擦係数  $\lambda$  が得られるという考え方や、壁面近傍の分子の Langevin 方程式から導かれる摩擦と拡散の関係式である第一種揺動散逸定理 (2.166) についても同様に相応の妥当性があると考えられる。

本節では、固液界面近傍の分子に固液摩擦を分子あたりの固液摩擦係数  $\bar{\lambda}_i$  として割り当てることができる、すなわち、BB の方法において式 (5.5) の最右辺第 2 項に現れた他の分子との相互相関関数が無視できることを用いて、濃度増加により固液摩擦係数が低減する要因について解析する。特に、単位面積あたりの物性値である固液摩擦係数  $\lambda$  を固液界面近傍の液体分子あたりの固液摩擦  $\bar{\lambda}_i$  についての議論に帰着できることに着目し、固液界面近傍の液体の分子の時間平均的な構造と固液摩擦係数の関係について考察する。

図 5.8 に HS の方法で算出した固液摩擦係数について水とメタノールそれぞれ 1 分子あたりの固液摩擦係数  $\bar{\lambda}_i$  を示す。この値は図 5.6 で示した固液摩擦係数  $\lambda$  への水とメタノールの寄与をそれぞれ、図 4.4 で示した第 1 吸着層の面数密度  $n_s = N_s/S$  で割って算出した。図 5.8 より、メタノール 1 分子あたりの固液摩擦係数は常に水分子よりも大きいことがわかる。つまり、メタノール濃度の増加にともなう固液摩擦係数  $\lambda$  の減少は第 1 吸着

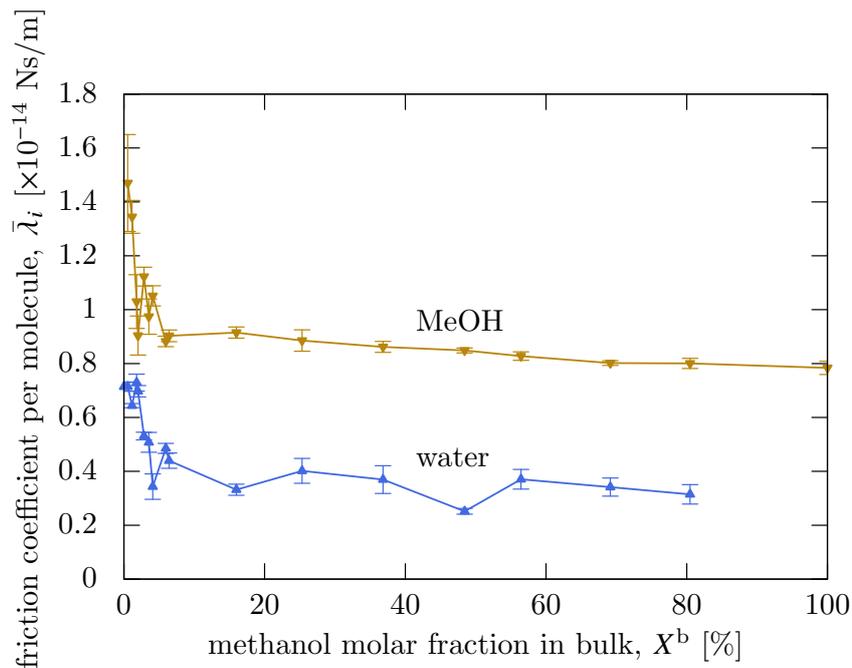


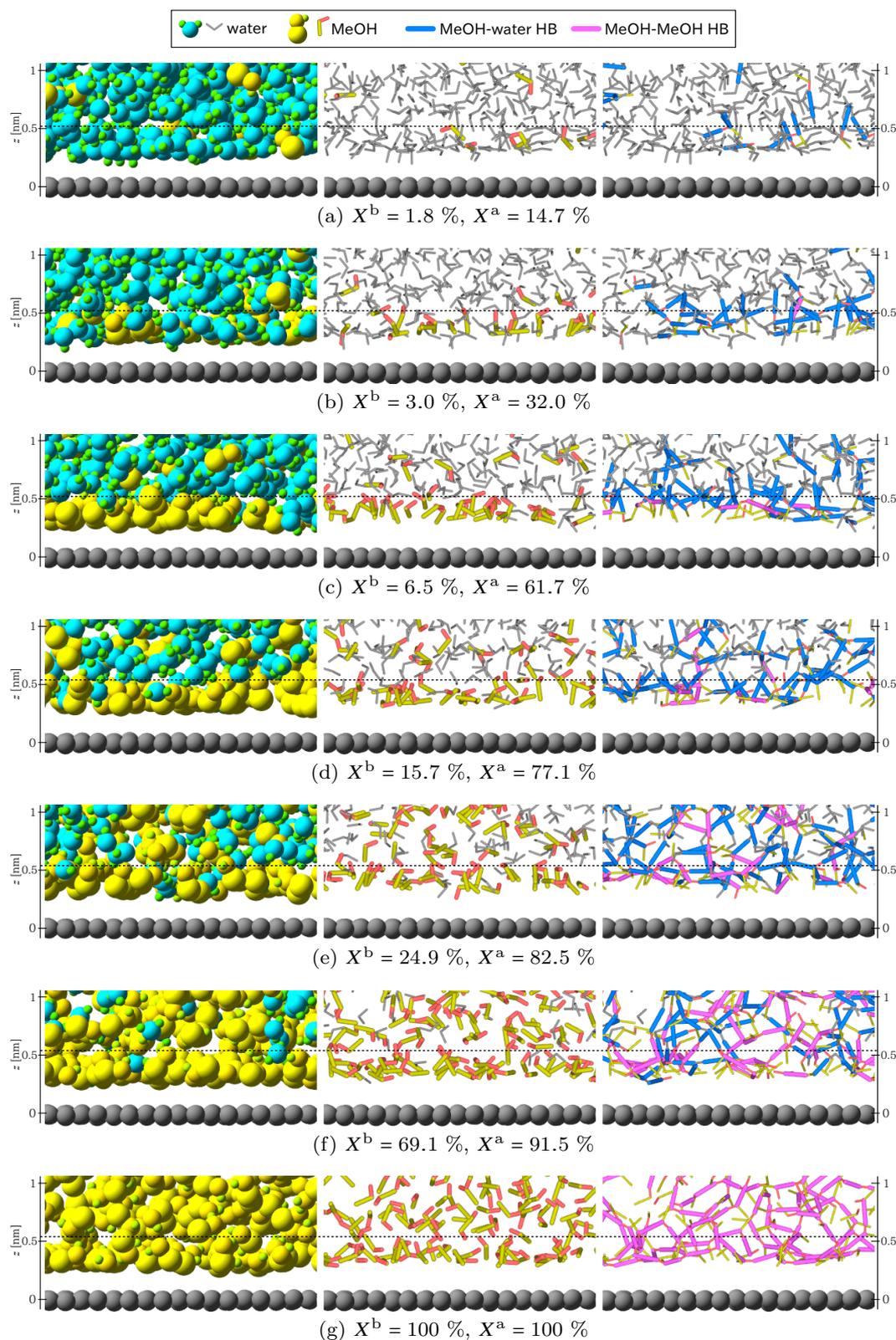
Figure 5.8 Solid-liquid friction coefficients per water and methanol molecule.

層の分子がメタノールに切り替わることにより生じるが、メタノール分子自体の摩擦は水分子よりも大きく、この摩擦の増加よりも図 4.4 で示した第 1 吸着層に存在するメタノールの数の減少の方が大きいため結果として  $\lambda$  が減少していることがわかる。また、図 5.8 より、 $X^b < 10\%$  の範囲では同じ分子であっても濃度に依存して  $\bar{\lambda}_i$  が変化しており、この範囲において第 1 吸着層の分子の性質が変化しているといえる。

図 5.8 で示した  $\bar{\lambda}_i$  が同一分子であっても濃度に依存して変化する要因として、固体壁面に対する液体分子の接し方が濃度に依存して変化することが考えられるため、第 1 吸着層に存在する液体分子の時間平均的な構造について検証する。

図 5.9 にいくつかのメタノール濃度の場合について、壁面近傍の分子のスナップショットを示す。図の左の列では分子を球によって表し、中央の列では分子の構造が見やすいように液体分子の分子内結合を線によって表した。また、右の列ではメタノールが作る水素結合を、結合する相手の分子の種類によって色を分けて示した。ここで、水素結合の有無は幾何学的に判別するとし、すべての OH 基と O 原子の組み合わせについて、O-O 間距離が 0.35 nm 以下であり、かつ、O—H $\cdots$ O がなす角が 150° 以上であるものを水素結合が形成していると判別した [76, 78]。また、図 5.9 には第 1 吸着層と第 2 吸着層の境界を点線で示した。図 5.9 より、第 1 吸着層に存在するメタノール分子と水素結合を形成する周囲の分子が、濃度に依存して水からメタノールへと変化する様子が見て取れる。水とメタノールは基本となる水素結合の構造が異なるため、すなわち、OH 基を 2 つもつ水分子は周囲に 4 つの水素結合を作り四面体状のネットワーク構造を基本とし、OH 基を 1 つもつメタノールは周囲に 2 つの水素結合を作り線状のネットワーク構造を基本とするため、このような水素結合の相手の変化は分子の構造に強く影響を与えたと考えられる。

このような分子の構造の変化を水とメタノールそれぞれの分子配向を求めることにより抽出することを考える。水の配向について、図 5.10 に壁面法線方向と第 1 吸着層に存在する水分子の双極子モーメントがなす角  $\theta_w$  の確率密度関数を示す。ここで、水分子の双極子モーメントの向きとは、図 5.12(a) で示すように水分子の酸素原子から 2 つの水素原子の midpoint へ向かう方向である。つまり、 $\theta_w = 0^\circ$  は酸素原子を壁面に向けて水素原子を第 2 吸着層に向けて存在することを表し、 $\theta_w = 180^\circ$  はその逆を意味する。また、メタノールの配向について、図 5.11 に壁面法線方向と第 1 吸着層に存在するメタノール分子の CH<sub>3</sub> 基から O 原子に向かうベクトルがなす角  $\theta_m$  の確率密度関数を示す。図 5.12(b) で示すように、 $\theta_m = 0^\circ$  はおおむね CH<sub>3</sub> 基を壁面に向け、OH 基を第 2 吸着層に向けてメタノール分子が存在することを表し、 $\theta_m = 180^\circ$  は逆に OH 基を壁面に向けて存在することを表す。また、図 5.10 と図 5.11 ではいずれも線の色によってバルク領域のメタノール濃度  $X^b$  を表した。図 5.11 より、第 1 吸着層では  $\theta_m < 90^\circ$  の向きで存在するメタノール分子の割合が多く、4.2 節で述べたようにメタノールは本研究で用いた無極性の固体壁面に対して疎水性の CH<sub>3</sub> 基を壁面に向けて存在しやすいことを確認できる。また、図 5.10、5.11 より、図 5.9 で示した水素結合の構造の変化から予測される通り、濃度に依存して第 1 吸着層の分子の配向が変化していることがわかる。



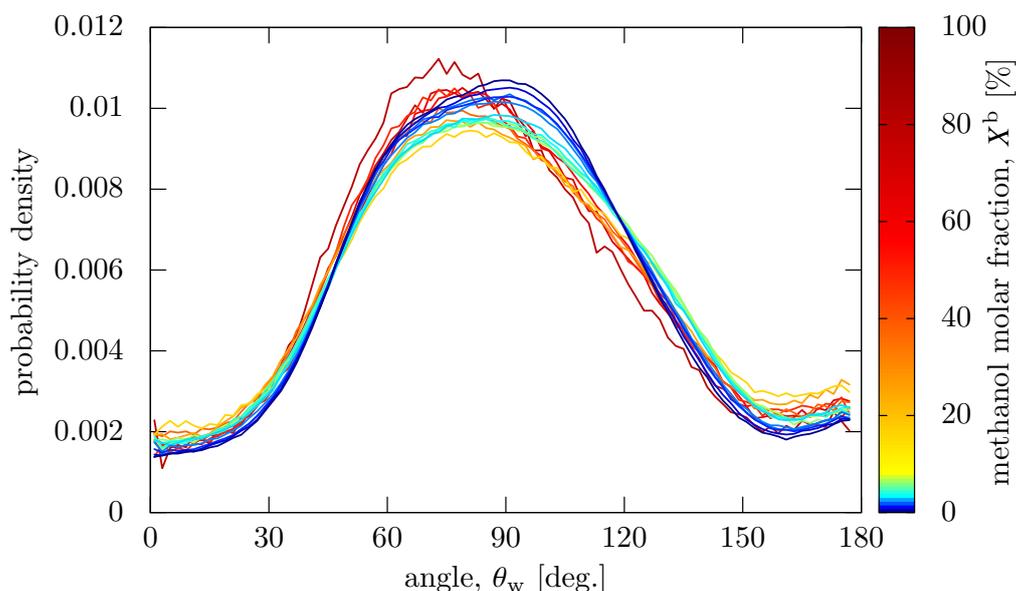


Figure 5.10 Probability density functions of the angle between surface normal of wall toward liquid and dipole moment of water molecule in the first adsorption layer. The color of lines expresses the methanol molar fraction in the bulk region.

図 5.10, 5.11 は線の色でメタノール濃度を表しているため濃度の影響を読み取りにくいですが、これを見やすくするために図 5.13 に確率密度関数の代表的な値として各濃度での確率が最大となる角度を示した。図 5.13 より、分子配向の変化は  $X^b < 10\%$  の範囲で大きく、図 5.8 で示した  $\bar{\lambda}_i$  の変化が大きい濃度と対応することがわかる。これより、図 5.8 で示した  $\bar{\lambda}_i$  の変化は分子の配向で表されるような第 1 吸着層に存在する液体分子の壁面に対する接し方の影響を受けると推察される。

分子配向に関して、4.5 節および前の 5.1 節で議論した固液摩擦係数のせん断速度依存性が流れによって分子配向が変化することに起因することが考えられるため、これについて検証する。図 5.14 に、図 5.10, 5.11 で示した平衡系における  $X^b = 0\%$ ,  $3.0\%$ ,  $37.2\%$ ,  $100\%$  の  $\theta_w$ ,  $\theta_m$  の値に重ねて、 $v_w = 20$  m/s とした非平衡系で算出した各濃度に対応する  $\theta_w$ ,  $\theta_m$  の値を点線で示す。図 5.14 より、平衡系の値の方が平均に用いた時間が短いため値のばらつきが大きいですが、おおむね両者の値が一致することがわかる。つまり、本研究で用いた実験的には高いせん断流れがある場合であっても、水とメタノールの平均的な分子構造に関してはこの流れの影響を受けないことがわかる。これより、4.5, 5.1 節で示した固液摩擦係数のせん断速度依存性は、少なくとも時間平均的な分子配向の変化に起因するものではないと考えられる。

図 5.11 より  $X^b < 10\%$  の場合にメタノールの  $\text{CH}_3$  基と O 原子がともに壁面に近づく  $\theta_m = 90^\circ$  付近の確率が高いことから、濃度変化によりここでメタノールの  $\bar{\lambda}_i$  に占める  $\text{CH}_3$  基と O 原子の寄与が変化することが考えられる。これについて非平衡系の結果を用いて検証する。図 5.15 に、図 4.9 で示した非平衡系の固液摩擦係数のメタノール分

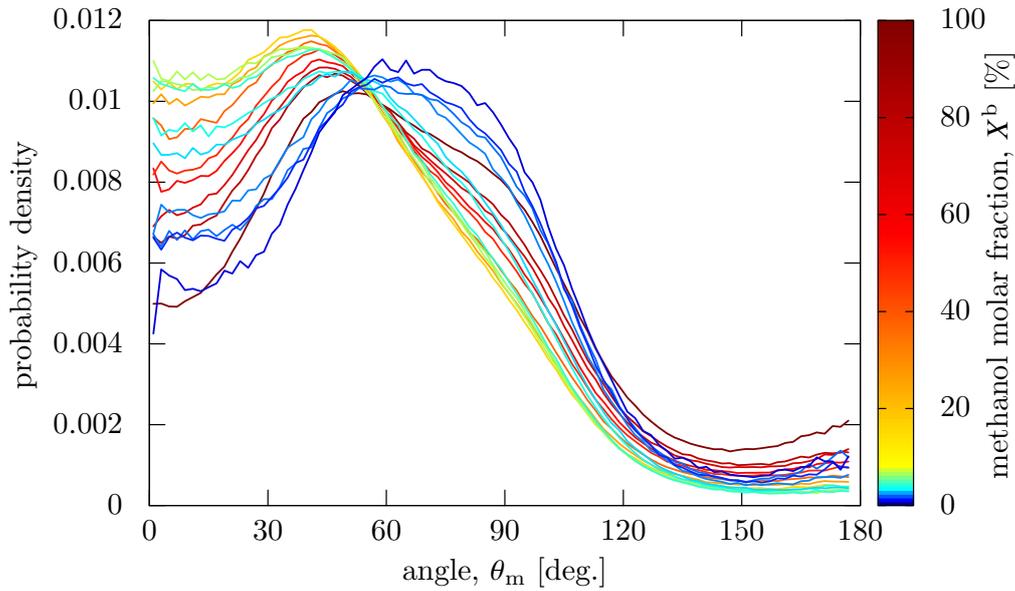


Figure 5.11 Probability density functions of the angle between surface normal of wall toward liquid and  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{oxygen}$  vector of methanol molecule in the first adsorption layer. The color of lines expresses the methanol molar fraction in the bulk region.

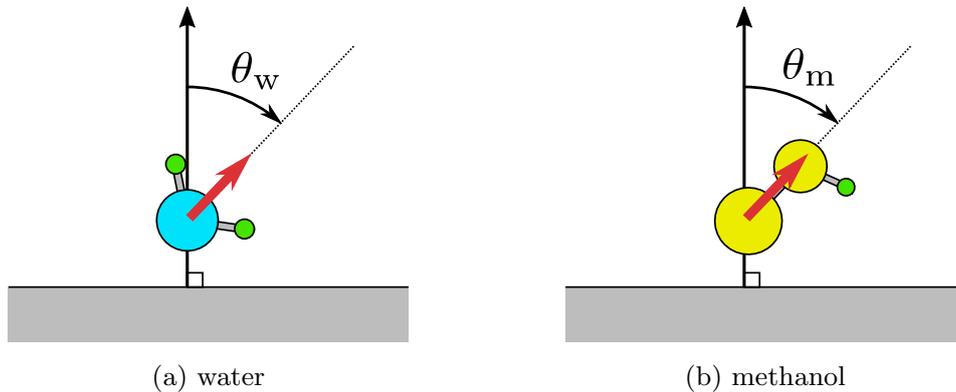


Figure 5.12 Schematics of the definitions for representative angle of (a)  $\theta_w$  and (b)  $\theta_m$  indicating the water and methanol orientations to the wall surface.

子の寄与に対するメタノールの  $\text{CH}_3$  基の寄与の割合を示す。なお、ここでは非平衡系の結果を用いるが、図 5.14 で示したように平衡系と非平衡系で分子配向は変化しないため、平衡系であっても図 5.15 で示した  $\text{CH}_3$  基の割合は変わらないことが期待できる。 $X^b < 10\%$  の場合、図 5.11 より、 $X^b$  が増加するほど  $\text{CH}_3$  基と O 原子がともに壁面に近い  $\theta_m = 90^\circ$  付近の存在確率が減少するが、図 5.15 より、 $\text{CH}_3$  基の寄与の割合がここで増加、すなわち、O 原子の寄与の割合が減少していることがわかる。また、 $X^b > 10\%$  の場合、 $X^b$  が増加するほど緩やかに  $\theta_m = 90^\circ$  付近の存在確率が増加するが、これと対応するように  $\text{CH}_3$  基の寄与の割合が緩やかに減少することがわかる。これら  $\theta_m$  と  $\text{CH}_3$  基の

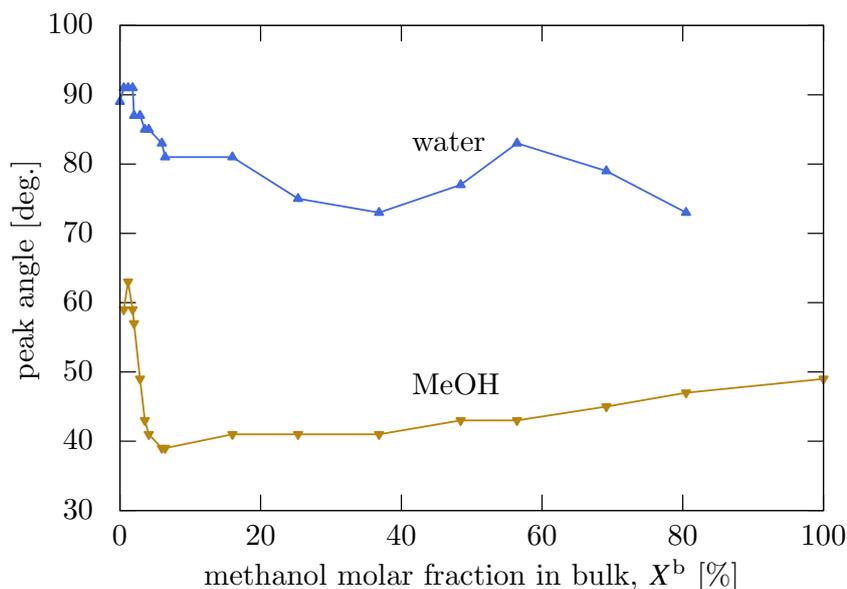


Figure 5.13 The peak angle giving the maximum probability shown in Fig. 5.10 and Fig. 5.11, respectively.

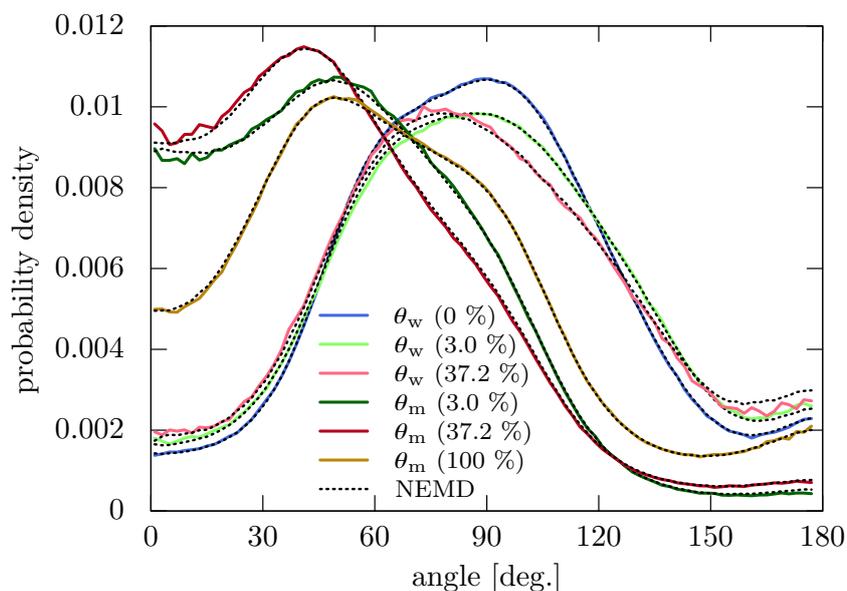


Figure 5.14 Probability density functions  $\theta_w$  and  $\theta_m$  obtained in EMD and NEMD for different methanol molar fractions in the bulk region  $X^b$  of 0 %, 3.0 %, 37.2 %, and 100 %.

寄与分の傾向が相関をもつことから、メタノールの  $\bar{\lambda}_i$  の組成が分子の配向の影響を受けていると考えることができる。この結果より、 $X^b < 10\%$  ではメタノールの  $\text{CH}_3$  基と O 原子が同時に固液摩擦係数に寄与する割合が増えることがわかるが、図 5.8 で示したメタノールの  $\bar{\lambda}_i$  が  $X^b < 10\%$  で高い要因の一つとして、 $\text{CH}_3$  基と O 原子がともに壁面に近づくことにより壁面との相互作用が増すことが考えられる。

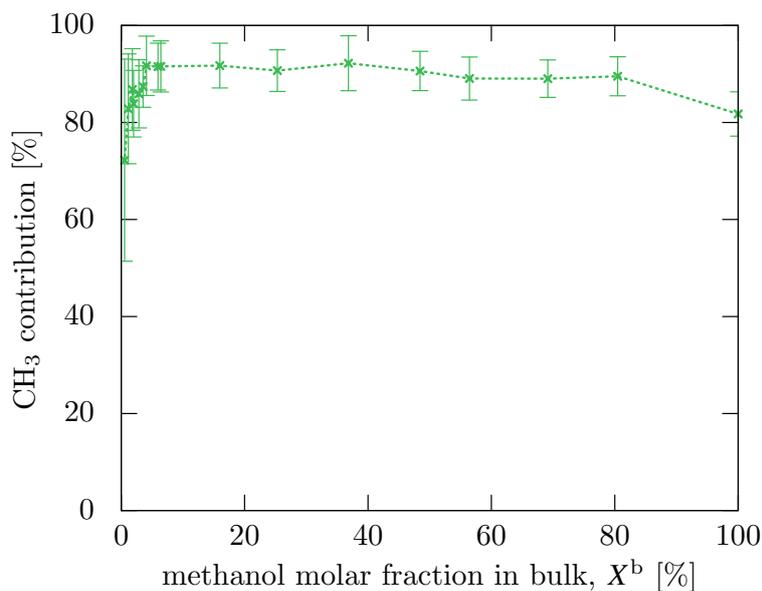


Figure 5.15 CH<sub>3</sub> contribution to the friction coefficient of methanol in NEMD.

本節の内容をまとめると、HSの方法の導出に用いた式(2.132)にもとづく固液摩擦係数 $\lambda$ の低減には分子あたりの摩擦係数 $\bar{\lambda}_i$ を下げるか壁面近傍の数密度を下げるかのいずれかが考えられるが、以上の結果より、本研究での混合による $\lambda$ の減少は固液界面へメタノールが集まったことにより数密度が減少したことが主な要因であると考えられる。また、メタノール濃度の増加により $\bar{\lambda}_i$ 自体も減少しており、この減少には固体表面に接する第1吸着層の液体分子の構造が関係していると考えられる。

### 5.3 固液摩擦係数と拡散係数の関係

HS の方法の導出で現れた第一種揺動散逸定理 (2.167) では、固液界面付近の液体分子についての並進拡散係数  $D_t$  の逆数  $k_B T/D_t$  が固体由来の摩擦係数  $\bar{\lambda}_i$  と液体由来の摩擦係数  $\gamma_i$  の和と等しいという関係があり、これが正しいとすれば、並進拡散係数から固液摩擦係数  $\lambda$  の傾向が予測できると考えられる。本節ではこの関係について検証する。これまでも固液摩擦係数と拡散係数を結びつける議論はされてきた [10, 12, 17, 79] が、理論的な裏付けが乏しく、これらの関係を定量的に示したのは Huang と Szlufarska [22] が初めてである。また、Huang らもこの関係について解析しておらず、定量的な評価は本研究が初めてである。ただし、すでに図 5.3 の  $\alpha(0)$  の算出結果から式 (2.172) より  $\bar{\lambda}_i/\gamma_i \sim 0.01$  であるため  $k_B T/D_t$  に占める  $\bar{\lambda}_i$  の割合が低いことは示唆されているが、ここでは並進拡散係数を平均二乗変位から直接求めることでこの関係を調べる。また並進拡散係数と合わせて回転拡散係数も算出し、両者について比較する。

HS の理論と同様に壁面接線方向の 1 次元の並進拡散について考えるために、まず局所的な拡散係数の算出を行う。本研究では局所的な拡散係数の算出のために、式 (2.66) と同様な二乗変位の時間平均の算出法において局所領域に時刻  $t = j\Delta t$  に存在した分子のみを和に加えて平均二乗変位を算出し、この傾きから拡散係数を求めた。また、同じ平均値が期待できるため同じ種類の分子についても平均する。図 5.16 に例として  $t = j\Delta t$  に第 1 吸着層に存在した分子のみを平均した  $x$  方向の平均二乗変位、および、同様に算出した平均二乗角変位を水、メタノールのそれぞれ単成分の場合について示す。ここで平均二乗角変位については第 3 章のバルク系の場合と同様に分子の 3 つの慣性主軸からそれぞれ求めた値を平均して算出した。また、図には参考として 25~30 ps における近似直線も点線で示した。図 5.16 より、平均二乗変位は図 3.2 で示したバルク系の場合と異なり時間が経過しても非線形的な変化をしていることが読み取れ、一方で、平均二乗角変位は水の場合に  $t < 15$  ps 程度で近似直線とずれるが、平均二乗変位よりも直線状に変化しており、バルク系の結果に近いことがわかる。平均二乗変位が非線形的に変化する理由として、バルク系と異なり壁面がある系では運動量が保存しないことが挙げられ、これにより分子の並進変位に液体全体の並進運動のゆらぎの影響が加わると考えられる。一方、角変位については並進運動のゆらぎと無関係であるためバルク系と同様の変化をすると考えられる。またこの他の理由として、空間的に拡散係数に変化する場合、時間発展による分子の移動にともない平均二乗変位と平均二乗角変位に様々な位置における拡散の情報が含まれることになるため、これらが時間に対して線形にならないことが考えられる。局所的な拡散を得るという観点からすれば、上記の理由によりできる限り短い時刻の傾きを用いて拡散係数を求める必要があるが、図 3.2 で示したバルク系の結果から均質な系であっても並進変位は 20 ps、角変位は 5 ps 程度までは拡散的な挙動とならないため、本研究ではこの部分を除き平均二乗変位の場合 20~30 ps、平均二乗角変位の場合は 5~10 ps の傾きを用い

てそれぞれ局所的な  $D_t$ ,  $D_r$  を算出した. この方法により算出した分布には並進, 回転拡散係数でそれぞれ 30, 10 ps の間に  $z$  方向に移動する距離分の空間的な誤差を含むことになるが,  $\sqrt{\langle \Delta z \rangle^2} = \sqrt{2D_t t}$  から見積もられるこの誤差は, 図 3.3 で示したバルク系における水の  $D_t$  を用いると並進, 回転拡散係数でそれぞれ 0.40, 0.23 nm 程度である.

局所的な拡散係数の算出結果の例として図 5.17, 5.18 にそれぞれ並進拡散係数  $D_t$  と回転拡散係数  $D_r$  の空間分布を水, メタノールの単成分系の場合について示す. 図 5.18 の  $D_r$  の分布と比較して図 5.17 の  $D_t$  は値のばらつきが大きい, これは, 上記の平均二乗変位が線形とならないこと, および, 1次元の拡散であるため3つの慣性主軸の平均を用いる  $D_r$  と比較して平均に用いるサンプル数が少ないことに由来すると考えられる.  $D_t$  の場合は値のばらつきが大きい, したがって判断できないが,  $D_r$  の分布より,  $D_r$  の値はバルク領域でおおむね一定であり, 壁面近傍では値が変化することがわかる. 特に, 図 5.18 より, 壁面近傍で水の  $D_r$  が高く, 逆にメタノールの  $D_r$  は低くなっており, 無極性の壁面近傍で水分子は回転が活発となるのに対し, メタノール分子では回転が抑制されることがわかる. これは, 水分子の場合, 周囲に4つ作ることができる水素結合を無極性の壁面上では幾何的に4つすべて作ることができなくなるため分子の拘束が弱くなり, メタノールの場合  $\text{CH}_3$  基を壁面へ向けることで安定な構造をとることにより拘束が強くなるためであると考えられる.

図 5.19, 5.20 にそれぞれ水とメタノールの並進拡散係数  $D_t$ , 回転拡散係数  $D_r$  のメタノール濃度依存性を示す. これらの図において濃度を表す横軸として, 図 5.19(a), 5.20(a)

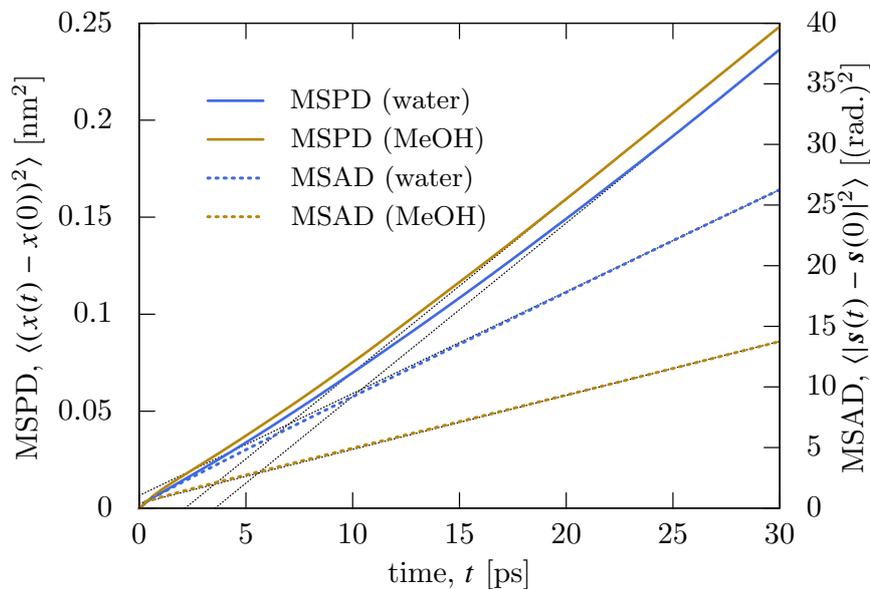


Figure 5.16 One dimensional mean square position displacement (MSPD) and mean square angular displacement (MSAD) of the molecules in the first adsorption layer. Only the cases of water and methanol single component systems are shown. Linear fitting for the range from 25 to 30 ps are plotted with the dotted lines.

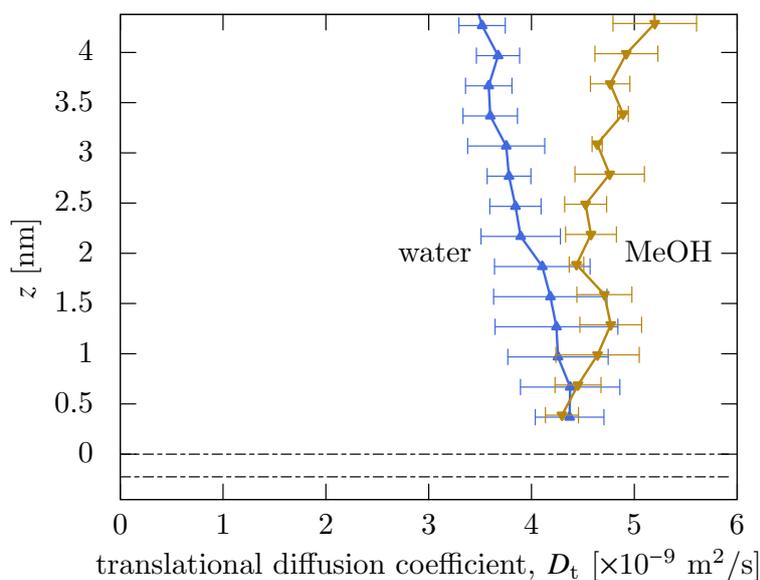


Figure 5.17 Distributions of  $x$ -directional translational diffusion coefficient  $D_t$  of single component systems of water and methanol.

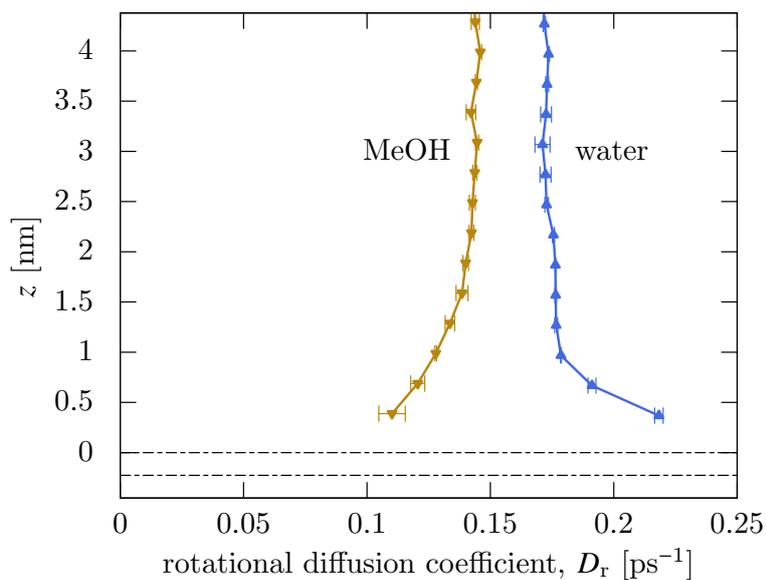


Figure 5.18 Distributions of rotational diffusion coefficient  $D_r$  of single component systems of water and methanol.

ではバルク領域のメタノールモル分率  $X^b$  を用い、図 5.19(b), 5.20(b) では図 4.4 で示した第 1 吸着層のメタノールモル分率  $X^a$  を用いた。また上付き文字について、 $D^a$  は第 1 吸着層、 $D^b$  は壁面を用いた系のバルク領域、 $D^{cb}$  は図 3.3, 3.4 で示した全方向に周期境界条件を課した立方体のバルク系における値を表す。図 5.19, 5.20 より、図 5.17, 5.18 でも示したように回転拡散係数と比較して並進拡散係数の値のばらつきが大きいことがわか

る。またバルク領域とバルク系における拡散係数について、図 5.19(a) で示した  $X^b-D_t^b$  と  $X^b-D_t^{cb}$  の関係より、全方向に周期境界条件を課した立方体のバルク系の並進拡散係数  $D_t^{cb}$  よりも壁面に挟まれた液体の並進拡散係数  $X^b-D_t^b$  の方が大きいことがわかる。この差について、3.2 節でも述べたように並進拡散係数は均質な領域であっても値が系のサイズや系のアスペクト比に強く依存することが報告されており [74,80,81]、本研究で用いた混合系でもその効果が現れたと考えられる。一方で回転拡散係数については、図 5.20(a) で示した  $X^b-D_r^b$  と  $X^b-D_r^{cb}$  の関係が近い値をとることから、並進拡散係数よりも系のサイズの影響を受けにくいことが推察される。次に、第 1 吸着層とバルク領域における拡散係数について、並進拡散係数は図 5.19(a) の  $X^b-D_t^a$  と  $X^b-D_t^b$  の関係より、値のばらつきが大きいがいずれも水とメタノールともに各領域で近い値をとっている。一方、回転拡散係数については図 5.20(a) の  $X^b-D_r^a$  と  $X^b-D_r^b$  の関係より、単成分系の場合に図 5.18 で示したのと同様に、他のすべての濃度の範囲において水の第 1 吸着層の回転拡散係数  $D_{r,water}^a$  はバルク領域の値  $D_{r,water}^b$  よりも大きく、反対にメタノールの場合は第 1 吸着層の値  $D_{r,MeOH}^a$  はバルク領域の値  $D_{r,MeOH}^b$  よりも小さいことが確認できる。次に、第 1 吸着層とバルク領域における拡散係数の濃度依存性について、並進拡散係数を、値の平均をとる領域の濃度の関数として見た図 5.19(a) の  $X^b-D_t^b$  の関係と図 5.19(b) の  $X^a-D_t^a$  の関係より、エラーバーの範囲でおおむね似た濃度依存性となることが読み取れる。一方で回転拡散係数については、図 5.20(a) の  $X^b-D_r^b$  の関係と図 5.20(b) の  $X^a-D_r^a$  の関係より、第 1 吸着層とバルク領域で異なる濃度依存性を示すことがわかり、壁面の影響により壁面近傍の分子の運動が単純に濃度のみで決まらないことがわかる。

拡散係数と分子あたりの固液摩擦係数の関係を見るために、図 5.19 で示した  $D_t^a$  に着目する。HS の理論で現れた式 (2.167) より、固体由来の摩擦係数  $\bar{\lambda}_i$  と液体由来の摩擦係数  $\gamma_i$  について  $\bar{\lambda}_i + \gamma_i = k_B T / D_t^a$  の関係がある。図 5.21 に、各メタノール濃度に対する  $k_B T / D_t^a$  を示す。この図 5.21 で示した摩擦係数の和  $k_B T / D_t^a$  は図 5.8 で示した  $\bar{\lambda}_i$  の  $10^2$  倍程度の大きいことがわかる。図 5.21 の  $k_B T / D_t^a$  と図 5.8 の  $\bar{\lambda}_i$  の値から式 (2.167) を用いて算出した  $\bar{\lambda}_i / \gamma_i$  の値を図 5.22 に示す。また、図 5.22 には図 5.3 で示した  $\alpha(0)$  から式 (2.172) を用いて算出した  $\bar{\lambda}_i / \gamma_i$  の値も合わせて示した。図 5.22 より、本研究で用いた系では  $\bar{\lambda}_i$  は  $\gamma_i$  の 0.2~1.3 % 程度であることがわかる。つまり、第 1 吸着層に存在する分子が壁面接線方向に移動した際に平均的に受ける摩擦抵抗力は、周囲の液体から受けるものが支配的であり、固体から受ける摩擦は液体からの 0.2~1.3 % 程度と小さいことがわかる。また、この結果と、図 5.19(a) で示した  $D_t^a$  と  $D_t^b$  が近い値をとることから、液体由来の摩擦  $\gamma_i$  がバルク領域と第 1 吸着層で近い値をとることがわかる。つまりこれは、本研究で用いた分子モデルの場合、図 4.3 の密度分布で示したように第 1 吸着層の密度がバルク領域よりも高い場合であっても、周囲の液体分子から働く接線方向の摩擦はバルク領域とあまり変わらず、吸着層において高密度となる影響が小さいことを表す。また、 $\alpha(0)$  から求めた  $\bar{\lambda}_i / \gamma_i$  について見ると、この値は値のばらつきが大きいですが並進拡散係数と固液摩擦係数から求めた  $\bar{\lambda}_i / \gamma_i$  と近い値をとることが見て取れる。このことは、逆

に、固液摩擦係数と  $\alpha(0)$  を相関関数  $\langle F_i(0)F_i(t) \rangle$ ,  $\langle F_i(0)v_i(t) \rangle$  から求めれば、固液界面近傍の並進拡散係数を見積もることができることを意味する。

以上の結果より、壁面接線方向の並進拡散係数は速度すべりの有無を調べる指標となると考えられる。つまり、明確な速度すべりが存在するためには  $\bar{\lambda}_i$  が小さい必要があるが、本研究で用いた分子モデルのようにバルク領域と第1吸着層で  $\gamma_i$  があまり変化しないことを仮定すれば、バルク領域と第1吸着層の並進拡散係数を比較し、両者が近い値をとれば  $\bar{\lambda}_i$  が小さく明確な速度すべりが存在すると判別でき、反対に第1吸着層で壁面接線方向の並進拡散係数が小さければ  $\bar{\lambda}_i$  が大きく速度すべりは小さいと判別することができる。

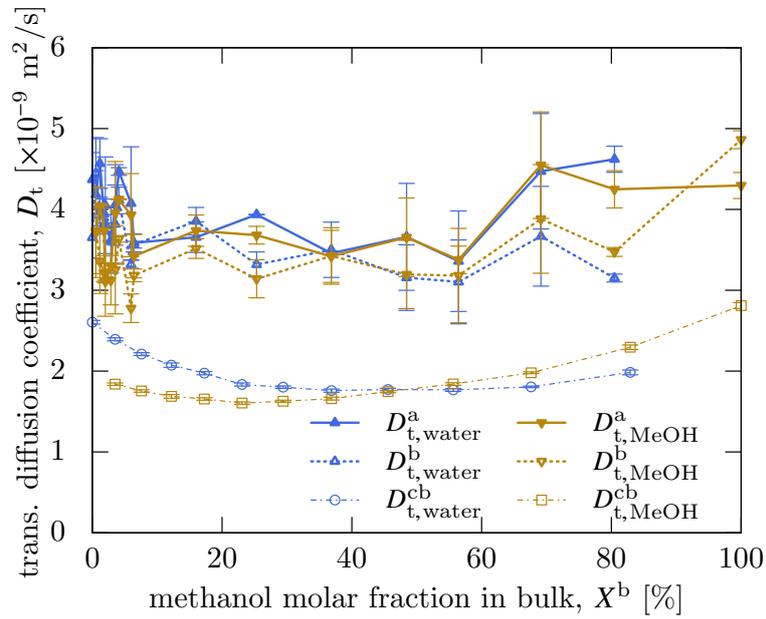
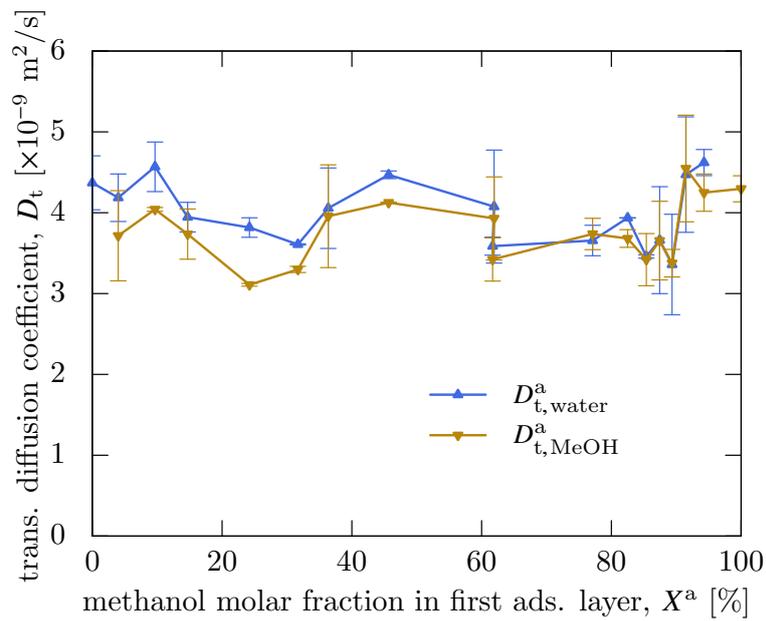
(a)  $X^b$ - $D_t$  relation(b)  $X^a$ - $D_t$  relation

Figure 5.19 Translational diffusion coefficient  $D_t$  of water and methanol as a function of (a) methanol fraction in the bulk region  $X^b$  and (b) that in the first adsorption layer  $X^a$ . Superscripts “a”, “b” and “cb” denote the first adsorption layer and bulk region in wall system, and cubic bulk system shown in Fig. 3.3, respectively.

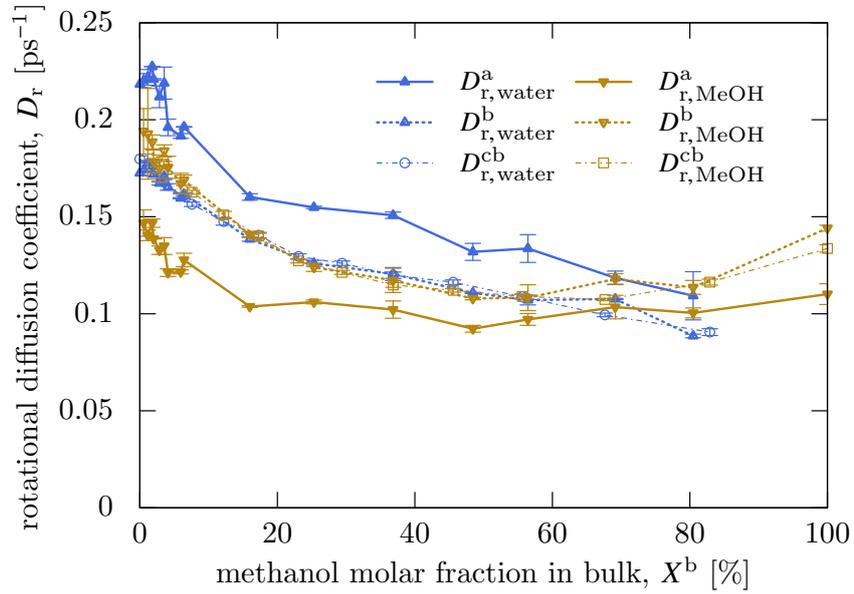
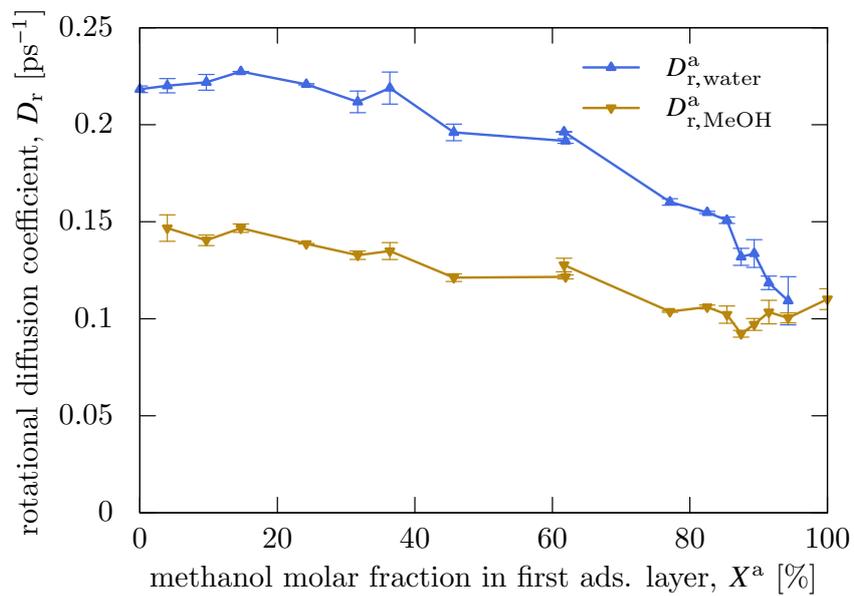
(a)  $X^b-D_r$  relation(b)  $X^a-D_r$  relation

Figure 5.20 Rotational diffusion coefficient  $D_r$  of water and methanol as a function of (a) methanol fraction in the bulk region  $X^b$  and (b) that in the first adsorption layer  $X^a$ . Superscripts “a”, “b” and “cb” denote the first adsorption layer and bulk region in wall system, and cubic bulk system shown in Fig. 3.4, respectively.

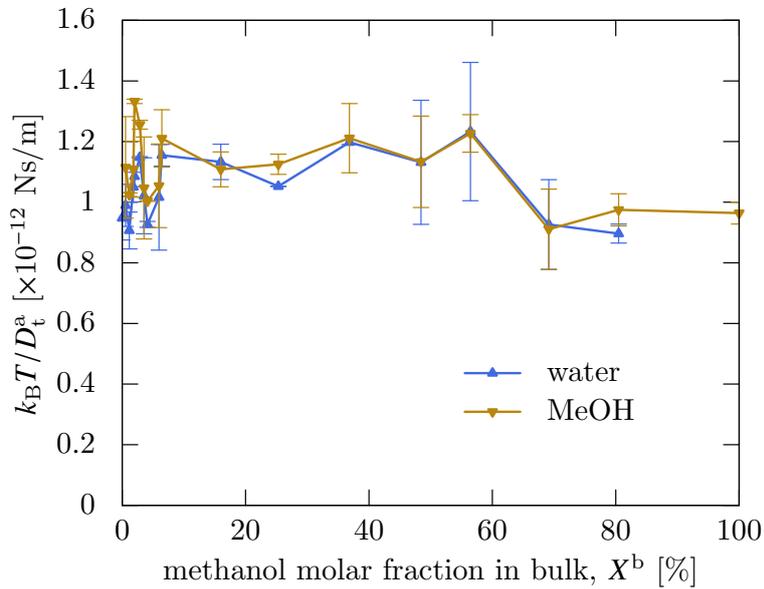


Figure 5.21  $k_B T / D_t^a$  for various methanol molar fractions in the bulk region.

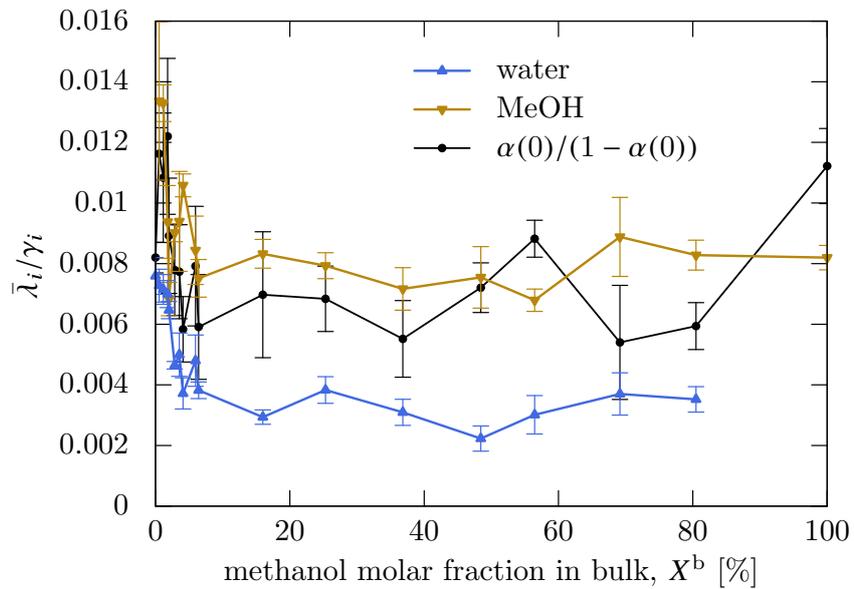


Figure 5.22  $\bar{\lambda}_i / \gamma_i$  obtained by Eq. (2.167) using  $\bar{\lambda}_i$  and  $k_B T / D_t^a$  for various methanol molar fractions in the bulk region.  $\bar{\lambda}_i / \gamma_i$  calculated by Eq. (2.172) using  $\alpha(0)$  are also shown.



## 第6章

# 結論

本研究では、水への他の液体の混合により固液間の速度すべりの制御が可能であるかの解明を目的とし、無極性の壁面と接する水とメタノールの混合液の速度すべりについて分子動力学法によるシミュレーションを用いて解析を行った。本研究ではまず Navier 境界条件に現れる固液摩擦係数を Couette 型の流れを生じさせた非平衡系で算出することでメタノールの混合による速度すべりの変化を明らかにし、さらにこの変化の要因について流れのない平衡系において Green-Kubo 式を用いた解析を行った。以下、得られた結果について述べる。

第3章では界面のない均質なバルク系において水とメタノールの混合液の拡散係数と粘性係数を算出し、実験値との比較により本研究で用いた液体分子モデルの妥当性について検証した。算出した並進拡散係数と粘性係数はいずれも、実験値と同様に濃度変化に対して極値をもつことを確認し、本研究で用いた分子モデルで、水素結合の構造の変化に起因する水とメタノールの混合液の特徴的な変化を再現できることを確かめた。

第4章では Couette 型の流れを生じさせた非平衡系を用いた解析を行った。水とメタノールの密度は壁面から離れた領域では一定であり、均質なバルク領域を形成するが、壁面付近では壁面に平行に層状となる吸着層を作った。メタノール分子は疎水性の  $\text{CH}_3$  基をもつため水分子よりも無極性の壁面に対して集まりやすい性質があり、この性質により第1吸着層のメタノール濃度がバルク領域よりも高くなった。液体の速度分布はマクロスケールの Couette 流と同様に均質なバルク領域で線形であり、また、バルク領域に働くせん断応力は第3章で求めた粘性係数を用いて求めた粘性応力と一致することから、本研究で用いた  $10^9 \text{ s}^{-1}$  オーダーの高いせん断速度の流れにおいても Newton の粘性法則が成立し、バルク領域における平均的な速度分布が定常の Navier-Stokes 方程式の解と一致することを確認した。Navier 境界条件を用いてせん断応力とすべり速度から算出した固液摩擦係数はバルク領域のメタノールモル分率  $X^b$  がおよそ 10 % 以下の範囲で  $X^b$  の増加に対して急減し、その後は一定となる変化をし、 $X^b = 10 \%$  の場合の値は液体として単成分の水を用いた場合の 1/3 程度まで減少することがわかった。この減少は、無極性の壁面に集まりやすいメタノールの性質により  $X^b < 10 \%$  の範囲で第1吸着層のメタノール濃度

が大きく上昇することに起因すると考えられ、少ないメタノールの混合によって摩擦低減の効果が得られたことになる。また、様々な固体表面上の単成分の液体に対して成り立つ既存の経験的な速度すべりのモデルでは固液界面張力が小さいほど固液摩擦係数が大きくなるが、本研究で用いた混合液の場合はこの逆で、メタノールの混合により固液界面張力は小さくなるが固液摩擦係数は減少するという結果が得られ、混合液の場合は固液界面張力のみで固液摩擦係数を予測できないことを示した。

第5章では、第4章で用いた系の壁面を静止させた流れのない平衡系において解析を行った。HSのGreen-Kubo式の導出で用いた理論を拡張することで、理論的に固液摩擦係数と液体分子の物性値を関連付けることができる点に着目し、第4章で示した固液摩擦係数が濃度の増加にともない減少する要因について微視的な観点から解析を行った。平衡系の解析では、まずGreen-Kubo式の検証のためにBBの方法とHSの方法で固液摩擦係数の算出を行った。この結果、固液摩擦係数は非平衡系の計算結果と同様に $X^b$ が小さい範囲で減少して、その後は一定となる変化をし、混合液であってもGreen-Kubo式を用いて平衡系で非平衡系の定性的な結果を予測できることを示した。また、非平衡系で40 nsの時間平均によって得られた固液摩擦係数と同様な結果が、平衡系では2 nsの時間平均で得られ、Green-Kubo式による算出が効率的であることを示した。ただし、固液摩擦係数の濃度依存性の傾向は非平衡系と平衡系で一致するものの、非平衡系では平衡系で前提とした低いせん断速度の流れを扱えないため、本研究で扱った範囲では低いせん断速度において非平衡系の値が平衡系に近づくかについての検証はできていない。BBとHSの方法を比較すると、後者の方が多数の相関関数の和をとることができるため収束がよく、値のばらつきが小さいことを確認した。

また、混合液に対して固液摩擦係数に対する水とメタノールの寄与について分離を行った。この分離は相互相関が現れるBBの方法では原理的に不可能であるが、HSの方法では可能となるものであり、2成分の混合液に対して適用したものは本研究が初めてである。この結果、固液摩擦係数に占める水とメタノールの寄与の割合は非平衡系と平衡系で一致することがわかった。ここまでの、HSの方法に一定の妥当性があることが確認できたため、本研究ではこの導出で用いた考え方を応用して固液摩擦係数が濃度の増加にともない減少する要因について解析した。まず、液体分子あたりの固液摩擦係数を求めると水分子よりもメタノール分子の方が大きいことがわかった。すなわち、全体の固液摩擦係数の低減には壁面近傍の分子数の減少か分子あたりの固液摩擦係数の減少のいずれかが必要であるが、本研究で扱った系では第1吸着層の分子が水からメタノールに切り替わることで分子あたりの固液摩擦係数は増すものの、これよりも分子の数密度の減少の効果の方が大きいため、結果的にメタノールの増加による固液摩擦係数の低減が生じることがわかった。また、分子あたりの固液摩擦係数自体もメタノール濃度の増加により減少することがわかり、濃度の増加により第1吸着層の分子の構造が変化することから、これが固体表面に対する分子の接し方が変化することによるものであることが推察された。さらに、HSの理論で現れた第一種揺動散逸定理を応用すると固液界面近傍に存在する液体分子につい

て、並進拡散係数の逆数が分子あたりの固液摩擦係数と周囲の液体由来の摩擦係数の和に相当するという関係が得られるが、本研究の場合は分子あたりの固液摩擦が液体由来のもの 0.2~1.3 % 程度と小さく、並進拡散係数から固液摩擦係数を定量的に見積もることは困難であることを示した。しかし、液体由来の摩擦が吸着層でも大きく変化しないことを仮定すれば、界面付近とバルク領域の並進拡散係数を比較することで拡散が速度すべりの有無を判別する簡単な指標となりうることを示した。

以上述べたように、本研究では、無極性の壁面に対してメタノールが集まる性質のため少量の添加物で効果的に固液摩擦係数の低減を行うことができることを示した。さらに、HS の理論をもとに分子あたりの固液摩擦係数を導入し、メタノールの固液摩擦係数が水よりも低い理由が、メタノールの方が固液界面付近の分子数密度が低いためであることを明らかにし、また濃度によって液体分子の固体に対する接し方が変わることにより分子あたりの固液摩擦係数が増減することを示した。メタノールの界面への凝集は無極性の壁面に疎水基を向けることに起因するため、他のアルコール、例えば工業分野で広く用いられるエタノール ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) やイソプロピルアルコール (IPA,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) [36]、であっても同様にわずかな混合によって固液摩擦係数を変化させることができると予想される。また、実験的にナノスケールの流路として用いられることが多い CNT は無極性であるため、上記のメカニズムによりわずかな添加物によって速度すべりを促進させることが期待できる。ただし、本研究の結果より、分子あたりの固液摩擦係数は水素結合のネットワーク構造の変化やそれにともなう分子配向の変化などの複雑な要因によって変わることが示唆されており、分子の種類や濃度を変更した際にこの値を定量的に予測することは困難であると考えられる。また、本研究では無極性の平滑な表面しか用いていないが、固体の極性、粗さ、格子間隔、相互作用強さなどが混合液の固液摩擦係数に与える影響についてはさらなる検討が必要である。しかし、本研究で検証した HS の Green-Kubo 式は他の様々な液体や固体でも適用できるため、これらの影響を平衡系で効率的に解析することで、固液摩擦係数についての本質的な理解と工学的な速度すべりの制御が可能となることが期待される。



## 付録 A

# Langevin 方程式の解の導出

式 (2.114) で示した Laplace 変換を用いて, Langevin 方程式と同じ形の次の 1 階線形常微分方程式の解を導出する.

$$\frac{dx(t)}{dt} = ax(t) + b(t) \quad (\text{A.1})$$

ページ 43 の脚注 a で示した Laplace 変換の性質を用い, 上式の両辺の Laplace 変換をすると,

$$s\tilde{x}(s) - x(0) = a\tilde{x}(s) + \tilde{b}(s) \quad (\text{A.2})$$

となり,

$$\tilde{x}(s) = \frac{x(0)}{s-a} + \frac{1}{s-a} \cdot \tilde{b}(s) \quad (\text{A.3})$$

となる. これらの両辺を逆 Laplace 変換するが,

$$\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{1}{s-a}\right) = e^{at} \quad (\text{A.4})$$

であり, 43 ページの脚注 a で示したようにたたみ込み積分  $(f * g)(t)$  について

$$\mathcal{L}^{-1}(\tilde{f}(s) \cdot \tilde{g}(s)) = (f * g)(t) \quad (\text{A.5})$$

となることを用いれば,

$$x(t) = e^{at}x(0) + \int_0^t e^{a(t-t')}b(t')dt' \quad (\text{A.6})$$

を得る.



## 付録 B

# Liouville 方程式と位相空間の平均値

付録 C と付録 D で用いる Liouville 方程式および位相空間上の平均値の算出方法について述べる [55, 69].

### B.1 Liouville 方程式

$N$  個の粒子について位置と運動量をそれぞれ次のように表記する.

$$\mathbf{q} = \{q_{1,x}, q_{1,y}, q_{1,z}, \dots, q_{N,x}, q_{N,y}, q_{N,z}\} = \{q_1, \dots, q_{3N}\} \quad (\text{B.1})$$

$$\mathbf{p} = \{p_{1,x}, p_{1,y}, p_{1,z}, \dots, p_{N,x}, p_{N,y}, p_{N,z}\} = \{p_1, \dots, p_{3N}\} \quad (\text{B.2})$$

これらを組み合わせた  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  は  $6N$  次元の位相空間上の 1 点を与え, これを位相点と呼ぶ. 分子の運動が正準方程式に従うとすれば位相点の運動もまた正準方程式に従い, ハミルトニアンを  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  と書けば,

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \quad (\text{B.4})$$

である.

古典統計力学ではある物理量の平均は位相空間上における分布関数  $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  を用いて表す. 時刻  $t$  に  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  まわりの領域  $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$  に系が存在する確率は  $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{q}d\mathbf{p}$  で表され, この確率の総量は常に保存されており

$$\int f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{q}d\mathbf{p} = 1 \quad (\text{all } t) \quad (\text{B.5})$$

を満たしている. 流体力学における Euler 的な見方をして, 空間に固定した微小体積  $\delta\mathbf{q}\delta\mathbf{p}$  で成り立つ  $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  の保存則を考える. ここで, 軌跡の生成・消滅はないとする. まず,  $q_1$  と  $q_1 + \delta q_1$  に位置していて,  $q_1$  軸に垂直な面を横切る位相点の流れについて考える.  $q_1$  の面を横切る流量については, 流束  $f(q_1, \dots, t)\dot{q}_1(q_1, \dots, t)$  で断面積が

$\delta q_2, \dots, \delta q_{3N} \delta \mathbf{p}$  で表されるため

$$f(q_1, \dots, t) \dot{q}_1(q_1, \dots, t) \delta q_2, \dots, \delta q_{3N} \delta \mathbf{p} \quad (\text{B.6})$$

と表せる. また,  $q_1 + \delta p_1$  の面を横切る流量については,

$$\begin{aligned} & f(q_1 + \delta p_1, \dots, t) \dot{q}_1(q_1 + \delta p_1, \dots, t) \delta q_2, \dots, \delta q_{3N} \delta \mathbf{p} \\ & \approx \left( f(q_1, \dots, t) + \frac{\partial f}{\partial q_1} \delta q_1 \right) \left( \dot{q}_1(q_1, \dots, t) + \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} \delta q_1 \right) \delta q_2, \dots, \delta q_{3N} \delta \mathbf{p} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

である. 両者の差をとって, 体積  $\delta \mathbf{q} \delta \mathbf{p}$  で割り, 2 次の微小量を含む項を無視すれば,  $q_1$  軸方向の  $f$  の時間変化率  $\frac{d}{dt} \delta f_{q_1}$  は

$$\frac{d}{dt} \delta f_{q_1} = - \left( \dot{q}_1 \frac{\partial f}{\partial q_1} + f \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} \right) \quad (\text{B.8})$$

である. 他のすべての位置と運動量について同様に変化率を求め, これらの和をとれば

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \left\{ f \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \cdot \dot{\mathbf{q}} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}} \right) + \dot{\mathbf{q}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \right\} \quad (\text{B.9})$$

が得られる. ここでさらに正準方程式 (B.3), (B.4) より

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \cdot \dot{\mathbf{q}} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} = 0 \quad (\text{B.10})$$

となることを用いれば, 式 (B.9) は

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= - \left( \dot{\mathbf{q}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \right) \\ &= - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

となる. これは Liouville 方程式と呼ばれ, 位相空間上における分布関数  $f$  の変化を記述する. これを簡略的に表記するために Liouville 作用素  $L$  を

$$L = \dot{\mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \quad (\text{B.12})$$

と定義すれば, Liouville 方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} f = -L f \quad (\text{B.13})$$

と表記できる. また Poisson 括弧

$$\{A, B\} = - \left( \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{p}} \right) \quad (\text{B.14})$$

を用いれば,

$$L f = - \{H, f\} = \{f, H\} \quad (\text{B.15})$$

であり, Liouville 方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} f = -\{f, H\} \quad (\text{B.16})$$

と表記することもできる.

Liouville 方程式の解は形式的に

$$f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = e^{-tL} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, 0) \quad (\text{B.17})$$

で与えられる. ただし, 作用素  $L$  を含む指数は, Taylor 展開を用いて

$$e^{-tL} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-t)^n}{n!} L^n \quad (\text{B.18})$$

で定義される.

以上までは Euler 的に考えたが, ここで Lagrange 的な取り扱いについて考える.  $D/Dt$  が Lagrange 微分を表すとすれば, 式 (B.11) より

$$\frac{Df(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{Dt} = 0 \quad (\text{B.19})$$

が成り立つ. ここで, 位相点を Lagrange 的に追跡するとして, 時刻  $t$  の情報を位相点に含め, これを上添え字として, 分布関数を

$$f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \rightarrow f(\mathbf{q}^t, \mathbf{p}^t) \quad (\text{B.20})$$

と表すことにする. このように書けば, 式 (B.19) より軌跡にそって  $f$  の値は変化しないため

$$f(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0) = f(\mathbf{q}^t, \mathbf{p}^t) \quad (\text{B.21})$$

である. また, 時刻 0 で位相空間中に微小体積  $d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0$  をとると, その形状自体は時間とともに変形するがその体積は不変である. すなわち,

$$d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0 = d\mathbf{q}^t d\mathbf{p}^t \quad (\text{B.22})$$

が成り立つ.

## B.2 条件付きの平均値

平衡状態において, 全ての分子の位置と運動量, すなわち位相点の座標の関数で表される物理量  $a(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  を考えると, その平均値  $\langle a \rangle$  は平衡状態の分布関数  $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  を用いて,

$$\langle a \rangle = \int a(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (\text{B.23})$$

により求まる.

次に、位置または運動量に関する拘束条件下での物理量  $a(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  の平均値を考える。ここでは例として、分子  $i$  の  $x$  方向の座標  $x_i$  が  $x_{i0}$  であるときの平均値を扱う。まず、 $x_i$  が  $x_{i0}$  から  $x_{i0} + \delta x$  の範囲にある場合について考えると、このときの  $a$  の平均値  $\langle a \rangle$  は

$$\langle a \rangle |_{x_{i0} \leq x_i \leq x_{i0} + \delta x} = \frac{\int_{x_{i0} \leq x_i \leq x_{i0} + \delta x} a(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int_{x_{i0} \leq x_i \leq x_{i0} + \delta x} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}} \quad (\text{B.24})$$

で与えられる。次に  $x_i$  が  $x_{i0}$  であるという条件付きの平均値は  $\delta x \rightarrow 0$  の極限として定義できるため、Dirac のデルタ関数を用いて、

$$\langle a \rangle |_{x_i = x_{i0}} = \frac{\int \delta(x_i - x_{i0}) a(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int \delta(x_i - x_{i0}) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}} \quad (\text{B.25})$$

で表される。拘束条件が複数ある場合も同様である。

また、式 (B.25) の分母を  $x_{i0}$  の関数とみて、改めて

$$f_i(x_{i0}) \equiv \int \delta(x_i - x_{i0}) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (\text{B.26})$$

として書けば、これは分子  $i$  の  $x$  方向の位置  $x_{i0}$  についての分布関数そのものであり、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_i(x_{i0}) dx_{i0} = 1 \quad (\text{B.27})$$

を満たす。

### B.3 動的な変数の平均値

時間に依存した物理量  $A$  の時刻  $t$  における平均値  $\langle A(t) \rangle$  について考える。この  $\langle A(t) \rangle$  の求め方には2つの方法が考えられる。

1つ目の方法は Lagrange 的な扱いであり、位相空間上の位相点の運動にそって動く微小体積について考える。このとき、式 (B.21) で示したようにこの微小体積の重みは時間に対して不変であるが、 $A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  は時間に陽に依存すると考える。平均値  $\langle A(t) \rangle$  は

$$\langle A(t) \rangle = \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (\text{B.28})$$

により得られる。ここで、 $t=0$  における  $A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  の時間微分について考えると

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial A}{\partial t} \right|_{t=0} &= \frac{\partial A}{\partial \mathbf{q}} \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \right) \Big|_{t=0} + \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}} \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} \right) \Big|_{t=0} \\ &= LA(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

であり, Liouville 作用素によって変数の時間微分が表現できる. 同様に 2 階微分は  $LLA$  であり,  $n$  階微分は

$$\left. \frac{\partial^n A}{\partial t^n} \right|_{t=0} = L^n A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) \quad (\text{B.30})$$

で表される. これを用いると, Taylor 展開の表現を用いて  $A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  は

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \left. \frac{\partial^n A}{\partial t^n} \right|_{t=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} L^n A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) \\ &= e^{tL} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

と表すことができる. これを式 (B.28) に代入すれば

$$\langle A(t) \rangle = \int \left\{ e^{tL} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) \right\} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (\text{B.32})$$

となる.

2 つ目の方法は Euler 的な扱いであり, 位相空間に固定した座標で考える. このとき,  $A$  は時間に依存せず, 分布関数が時間的に変化すると考えて,

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{q} d\mathbf{p} \\ &= \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) \left\{ e^{-tL} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) \right\} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

である. ただし, 式 (B.17) を用いた.

ここで示した 2 つの方法による結果 (B.32), (B.33) は一致し,

$$\int \left\{ e^{tL} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) \right\} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) \left\{ e^{-tL} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t=0) \right\} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (\text{B.34})$$

の関係を得る.



## 付録 C

# 粘性係数の Green-Kubo 式の導出

粘性係数の Green-Kubo 式の導出は節 2.4 で示した拡散係数の議論と形式的に同じであり、ある物性値を現象論的なアプローチとミクロなアプローチでそれぞれ求め、これらを合わせて考える [67, 68]. すなわち、拡散係数について現象論的な拡散方程式とミクロな Langevin 方程式を関連させるためにそれぞれ平均二乗変位を考える [55] のと同様に、粘性係数の導出では現象論的な Navier-Stokes 方程式とミクロな分布関数による表現とでそれぞれ同じ物性値を求める.

なお、ここでは付録 B で扱った内容を用いた.

### C.1 現象論的なアプローチ

$N$  個の分子で構成される均一な平衡系を考える. まず、時刻  $t = 0$  で、 $x = x_{i0}$  の位置にある分子  $i$  が、ゆらぎに起因して  $y$  方向の運動量  $p = p_{i0}$  をもち、これにより作られる速度場の  $y$  方向成分  $v_i(x, t | x_{i0}, p_{i0})$  を求める. 注意すべきは、分子  $i$  の速度 ( $= p_{i0}/m$ ) がそのまま速度場を形成するわけではなく、この局所的な運動量によって速度分布が形成されると考えるという点である. すなわち、位置  $x = x_{i0}$  まわりの幅  $\delta x$  の微小領域に  $p_{i0}$  の運動量を加え、これをこの領域の質量で除したものを場の速度とする.  $\rho$  を密度、 $A$  を  $x$  軸に垂直な面の面積としたとき、 $\delta x \rightarrow 0$  の極限を考えれば、時刻  $t = 0$  においてこの運動量によりもたらされる速度場は、Dirac のデルタ関数  $\delta(x)$  を用いて以下のように表される.

$$v_i(x, t | x_{i0}, p_{i0})|_{t=0} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \begin{cases} \frac{p_{i0}}{\rho A \delta x} & \left( x_{i0} - \frac{\delta x}{2} \leq x \leq x_{i0} + \frac{\delta x}{2} \right) \\ 0 & (\text{else}) \end{cases} \\ = \frac{p_{i0}}{\rho A} \delta(x - x_{i0}) \quad (\text{C.1})$$

ここで、左辺の  $v_i$  の下付き添え字  $i$  は、速度場が分子  $i$  によることを意味し、分子  $i$  自身の速度ではない.

さて、マクロ的な粘性流体の式である Navier-Stokes 方程式において、平衡系では平均的な速度、圧力勾配がいずれもゼロであるから

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 v_i}{\partial x^2} \quad (\text{C.2})$$

を満たす。ここで、 $\mu$  は粘性係数である。この微分方程式は、拡散方程式 (2.54) と同じ形の線形の微分方程式である。初期条件が式 (C.1) のデルタ関数で表される速度場  $v_i(x, t | x_{i0}, p_{i0})$  の時間発展の解は、

$$v_i(x, t | x_{i0}, p_{i0}) = \frac{p_{i0}}{\rho A} \frac{1}{2\sqrt{\pi\mu t/\rho}} \exp\left(-\frac{(x-x_{i0})^2}{4\mu t/\rho}\right) \quad (\text{C.3})$$

となる。拡散の場合はここから 2 次のモーメント

$$I_i(t | x_{i0}, p_{i0}) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} (x-x_{i0})^2 v_i(x, t | x_{i0}, p_{i0}) dx = \frac{2\mu p_{i0}}{\rho^2 A} t \quad (\text{C.4})$$

を考えるが、今の場合は  $p_{i0}$  の平均値がゼロであり、 $p_{i0}$  について積分した 2 次モーメント  $I_i(t | x_{i0}, p_{i0})$  の平均値は同じくゼロになってしまう。そこでここでは、これを避けるため 2 次モーメントに  $p_{i0}$  を乗じたものを考える。すなわち、次の  $\zeta$  を定義する。

$$\zeta_i(t | x_{i0}, p_{i0}) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} p_{i0} (x-x_{i0})^2 v_i(x, t | x_{i0}, p_{i0}) dx = \frac{2\mu (p_{i0})^2}{\rho^2 A} t \quad (\text{C.5})$$

ここまでは分子  $i$  が  $t=0$  で位置  $x_{i0}$  にあり、 $y$  方向の運動量  $p_{i0}$  をもつ場合の速度分布を考えたが、ここからは分子  $i$  の初期位置と初期運動量に関する平均値を考える。まず、初期位置  $x_{i0}$  について、系は均一と仮定するので、 $x$  の範囲を 0 から  $X(>0)$  とすると、分子が  $x_{i0}$  から  $x_{i0} + dx_{i0}$  に存在する確率は  $dx_{i0}/X$  である。一方、初期運動量  $p_{i0}$  について、分子の速度、あるいは運動量の確率密度関数は、平衡状態の等方的な系で、Maxwell-Boltzmann 分布に従うため、運動量  $p_{i0}$  もこれに従う。すなわち、分子  $i$  の  $y$  方向の運動量が  $p_{i0}$  から  $p_{i0} + dp_{i0}$  の間にある確率は、

$$\frac{1}{\sqrt{2m\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{(p_{i0})^2}{2mk_B T}\right] dp_{i0} \quad (\text{C.6})$$

である。よって、 $\zeta_i(t | x_{i0}, p_{i0})$  について、分子  $i$  の初期の位置  $x_{i0}$  と  $y$  方向の運動量  $p_{i0}$  に関する平均をとったものを  $\zeta_i(t)$  とすると

$$\begin{aligned} \zeta_i(t) &= \int_0^X \frac{dx_{i0}}{X} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2m\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{(p_{i0})^2}{2mk_B T}\right] \zeta_i(t | x_{i0}, p_{i0}) dp_{i0} \\ &= \frac{1}{X} \frac{2\mu t}{\rho^2 A} \int_0^X dx_{i0} \int_{-\infty}^{\infty} (p_{i0})^2 \frac{1}{\sqrt{2m\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{(p_{i0})^2}{2mk_B T}\right] dp_{i0} \\ &= \frac{2\mu t}{X \rho^2 A} X \langle (p_{i0})^2 \rangle \\ &= \frac{2\mu X}{\rho^2 V} m k_B T t \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

となる．ただし， $V = XA$  は領域の体積であり，最後の変形でエネルギー等分配則  $\langle (p_{i0})^2 \rangle = mk_B T$  を用いた．

最後に  $i$  について，系内の  $N$  個の全ての分子に対して総和をとったものを  $L(t)$  とすると，

$$L(t) \equiv \sum_i \zeta_i(t) = \frac{2\mu X t}{\rho^2 V} \cdot N m k_B T = \frac{2\mu X k_B T}{\rho} \cdot \frac{N m}{\rho V} t = \frac{2\mu X k_B T}{\rho} t \quad (\text{C.8})$$

が得られる．

## C.2 ミクロなアプローチ

前節と異なり，分布関数を用いて速度場  $v_i(x, t | x_{i0}, p_{i0})$  について考える．ここで， $x_i(t=0) = x_i^0 = x_{i0}$ ， $p_i(t=0) = p_i^0 = p_{i0}$  の条件を満たす位相空間の部分集合の時刻  $t$  における分布関数を

$$f_N(\mathbf{q}^t, \mathbf{p}^t | x_i^0 = x_{i0}, p_i^0 = p_{i0}) \quad (\text{C.9})$$

と表すとする．ここで，条件とする位置，運動量の定義は時刻 0 におけるものであるのに対し，分布関数の時刻  $t$  はこれと一致していないことに注意しておく．なお，この条件付きの分布関数  $f_N(\mathbf{q}^t, \mathbf{p}^t | x_i^0 = x_{i0}, p_i^0 = p_{i0})$  も，

$$\int f_N(\mathbf{q}^t, \mathbf{p}^t | x_i^0 = x_{i0}, p_i^0 = p_{i0}) d\mathbf{q}^t d\mathbf{p}^t = 1 \quad (\text{C.10})$$

を満たす．

この条件付き分布関数を用いて，分子  $i$  が時刻  $t = 0$  において， $x = x_{i0}$  の位置にあり， $y$  方向の運動量  $p = p_{i0}$  をもつときの速度場を求めると式 (C.1) を導いたときと同様の考え方で，

$$v_i(x, t | x_{i0}, p_{i0}) = \sum_j \int \frac{p_j^t}{\rho A} \delta(x_j^t - x) f_N(\mathbf{q}^t, \mathbf{p}^t | x_i^0 = x_{i0}, p_i^0 = p_{i0}) d\mathbf{q}^t d\mathbf{p}^t \quad (\text{C.11})$$

となる．しかし，このままでは，拘束条件を定義する時間と，分布関数の時刻が異なるため，分布関数から平均値を式 (B.25) のように計算することができない．この時刻を一致させるために Liouville 方程式を用いる．すなわち，式 (B.22) の関係は， $x_i^0 = x_{i0}$ ， $p_i^0 = p_{i0}$  の条件を課した部分系についても成り立つため，これを用いて式 (C.11) 中の分布関数と微小体積素の部分を書き換えると，

$$f_N(\mathbf{q}^t, \mathbf{p}^t | x_i^0 = x_{i0}, p_i^0 = p_{i0}) d\mathbf{q}^t d\mathbf{p}^t = f_N(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0 | x_i^0 = x_{i0}, p_i^0 = p_{i0}) d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0 \quad (\text{C.12})$$

となる。これより式 (C.11) は,

$$v_i(x, t | x_{i0}, p_{i0}) = \frac{1}{\rho A} \sum_j \int p_j^t \delta(x_j^t - x) f_N(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0 | x_i^0 = x_{i0}, p_i^0 = p_{i0}) d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0 \quad (\text{C.13})$$

となり,  $f_N$  の変数と積分の微小体積素の時刻が, 拘束条件の時刻と一致する。よって, 式 (B.25) に従って, 式 (C.13) をデルタ関数を用いて次式のように書き直すことができる。

$$v_i(x, t | x_{i0}, p_{i0}) = \frac{1}{\rho A} \frac{\sum_j \int p_j^t \delta(x_j^t - x) \delta(x_i^0 - x_{i0}) \delta(p_i^0 - p_{i0}) f_N(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0) d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0}{\int \delta(x_i^0 - x_{i0}) \delta(p_i^0 - p_{i0}) f_N(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0) d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0} \quad (\text{C.14})$$

ここで, 式 (C.14) の総和記号内の分母を,

$$\int \delta(x_i^0 - x_{i0}) \delta(p_i^0 - p_{i0}) f_N(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0) d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0 \equiv f_i^0(x_{i0}, p_{i0}) \quad (\text{C.15})$$

とおくと, これは式 (B.26) で示したように,  $t = 0$  に位置  $x_{i0}$  と運動量  $p_{i0}$  であった単一の分子  $i$  の分布関数である。これを前提に, 式 (C.5) と同様の手順に沿い,  $p_{i0}$  を乗じた 2 次のモーメントを求めると,

$$\begin{aligned} \zeta_i(t | x_{i0}, p_{i0}) &= \int_{-\infty}^{\infty} p_{i0} (x - x_{i0})^2 v_i(x, t | x_{i0}, p_{i0}) dx \\ &= \frac{1}{\rho A f_i^0(x_{i0}, p_{i0})} \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_{i0})^2 \left[ \sum_j \int p_{i0} p_j^t \delta(x_j^t - x) \delta(x_i^0 - x_{i0}) \delta(p_i^0 - p_{i0}) f_N(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0) d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0 \right] dx \\ &= \frac{1}{\rho A f_i^0(x_{i0}, p_{i0})} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \int p_j^t p_{i0} (x - x_{i0})^2 \delta(x_j^t - x) \delta(x_i^0 - x_{i0}) \delta(p_i^0 - p_{i0}) f_N(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0) d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0 \right] dx \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

となる。ここで, デルタ関数の性質を用いると,  $x$  に関する積分について,

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x - x_{i0})^2 \delta(x_j^t - x) dx = (x_j^t - x_{i0})^2 \quad (\text{C.17})$$

とできるので, 式 (C.16) の  $x$  に関する積分が外れ,

$$\begin{aligned} \zeta_i(t | x_{i0}, p_{i0}) &= \frac{1}{\rho A f_i^0(x_{i0}, p_{i0})} \sum_j \int p_j^t p_{i0} (x_j^t - x_{i0})^2 \delta(x_i^0 - x_{i0}) \delta(p_i^0 - p_{i0}) f_N(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0) d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0 \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

となる。

次に、以前と同様に、条件として拘束してきた  $t = 0$  における位置  $x_{i0}$  と運動量  $p_{i0}$  について平均をとる．  $f_i^0(x_{i0}, p_{i0})$  は単一の分子  $i$  に関する分布関数であるから、これを用いて平均値  $\langle \zeta_i(t) \rangle$  を求めると、

$$\begin{aligned} & \langle \zeta_i(t) \rangle \\ &= \iint \zeta_i(t | x_{i0}, p_{i0}) f_i^0(x_{i0}, p_{i0}) dx_{i0} dp_{i0} \\ &= \frac{1}{\rho A} \iint \left[ \sum_j \int p_j^t p_{i0} (x_j^t - x_{i0})^2 \delta(x_i^0 - x_{i0}) \delta(p_i^0 - p_{i0}) f_N(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0) d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0 \right] dx_{i0} dp_{i0} \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

となる．ここでデルタ関数の性質を用いれば、 $x_{i0}$  に関する積分について、

$$\int (x_j^t - x_{i0})^2 \delta(x_i^0 - x_{i0}) dx_{i0} = (x_j^t - x_i^0)^2 \quad (\text{C.20})$$

となり、 $p_{i0}$  に関する積分について、

$$\int p_{i0} \delta(p_i^0 - p_{i0}) dp_{i0} = p_i^0 \quad (\text{C.21})$$

とできるので、式 (C.19) の  $dx_{i0}, dp_{i0}$  に関する積分が外れ、

$$\langle \zeta_i(t) \rangle = \frac{1}{\rho A} \sum_j \int p_j^t p_i^0 (x_j^t - x_i^0)^2 f_N(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0) d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0 \quad (\text{C.22})$$

となる．最後に  $i$  について、すべての分子に対して総和をとれば、

$$\begin{aligned} L(t) &= \sum_i \langle \zeta_i(t) \rangle = \frac{1}{\rho A} \sum_i \sum_j \int p_j^t p_i^0 (x_j^t - x_i^0)^2 f_N(\mathbf{q}^0, \mathbf{p}^0) d\mathbf{q}^0 d\mathbf{p}^0 \\ &= \frac{1}{\rho A} \left\langle \sum_i \sum_j p_j^t p_i^0 (x_j^t - x_i^0)^2 \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

を得る．

### C.3 粘性係数と圧力テンソルのゆらぎの関係

$L(t)$  について、運動量の拡散方程式から得られる式 (C.8) と分布関数から得られる式 (C.23) を比較すると、

$$\frac{2\mu X k_B T}{\rho} t = \frac{1}{\rho A} \left\langle \sum_i \sum_j p_j^t p_i^0 (x_j^t - x_i^0)^2 \right\rangle \quad (\text{C.24})$$

となり、これより粘性係数は

$$\mu = \frac{1}{2k_B T A X t} \left\langle \sum_i \sum_j p_j^t p_i^0 (x_j^t - x_i^0)^2 \right\rangle = \frac{1}{2V k_B T t} \left\langle \sum_i \sum_j p_j^t p_i^0 (x_j^t - x_i^0)^2 \right\rangle$$

(C.25)

となる。ただし  $V = AX$  を用いた。右辺括弧内をさらに展開すると、

$$\begin{aligned}
& \left\langle \sum_i \sum_j p_j^t p_i^0 (x_j^t - x_i^0)^2 \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_i \sum_j p_j^t p_i^0 (x_j^t)^2 \right\rangle - 2 \left\langle \sum_i \sum_j p_j^t p_i^0 x_j^t x_i^0 \right\rangle + \left\langle \sum_i \sum_j p_j^t p_i^0 (x_i^0)^2 \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_i p_i^0 \sum_j p_j^t (x_j^t)^2 \right\rangle - 2 \left\langle \sum_i \sum_j p_j^t x_j^t p_i^0 x_i^0 \right\rangle + \left\langle \sum_i p_i^0 (x_i^0)^2 \sum_j p_j^t \right\rangle
\end{aligned} \tag{C.26}$$

となる。運動量は保存することから、

$$\sum_i p_i^t = \sum_i p_i^0 = \sum_j p_j^t = \sum_j p_j^0 \tag{C.27}$$

であり、これを用いると、式 (C.26) の右辺第 1 項は

$$\begin{aligned}
\left\langle \sum_i p_i^0 \sum_j p_j^t (x_j^t)^2 \right\rangle &= \left\langle \sum_i p_i^t \sum_j p_j^t (x_j^t)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i \sum_j p_i^t p_j^t (x_j^t)^2 \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_i \sum_{j(\neq i)} p_i^t p_j^t (x_j^t)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_i \sum_{j(=i)} p_i^t p_j^t (x_j^t)^2 \right\rangle \\
&= \sum_i \sum_{j(\neq i)} \langle p_i^t \rangle \langle p_j^t (x_j^t)^2 \rangle + \left\langle \sum_i (p_i^t x_i^t)^2 \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_i (p_i^t x_i^t)^2 \right\rangle
\end{aligned} \tag{C.28}$$

となる。ただし、1 行目から 2 行目への変形で、 $i, j$  の総和を  $i \neq j$  の項と  $i = j$  の項に分離した。また、最後の変形では、 $\langle p_i^t \rangle = 0$  を用いた。ここからさらに、均質な平衡系では、運動量の分布は位置によらず Maxwell-Boltzmann 分布に従うため、

$$\langle p_i^t x_i^t \rangle = \langle p_i^t \rangle \langle x_i^t \rangle = 0 \tag{C.29}$$

となることを考えれば、 $i \neq j$  のときに任意の時刻  $t, t'$  における  $p_i^t x_i^t$  と  $p_j^{t'} x_j^{t'}$  の平均的な相関はない、すなわち、

$$\langle p_i^t x_i^t p_j^{t'} x_j^{t'} \rangle = \langle p_i^t x_i^t \rangle \langle p_j^{t'} x_j^{t'} \rangle = 0 \quad (i \neq j) \tag{C.30}$$

であるから、式 (C.28) は

$$\left\langle \sum_i (p_i^t x_i^t)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i \sum_j p_i^t x_i^t p_j^t x_j^t \right\rangle \tag{C.31}$$

と書いても、結果的には  $i = j$  の項のみ残る。式 (C.26) の右辺第 3 項も同様にすると以下のようなになる。

$$\left\langle \sum_i p_i^0 (x_i^0)^2 \sum_j p_j^t \right\rangle = \left\langle \sum_i (p_i^0 x_i^0)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i \sum_j p_i^0 x_i^0 p_j^0 x_j^0 \right\rangle \tag{C.32}$$

これら式 (C.31), (C.32) を式 (C.26) に代入すると,

$$\begin{aligned}
& \left\langle \sum_i \sum_j p_j^t p_i^0 (x_j^t - x_i^0)^2 \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_i \sum_j p_i^t x_i^t p_j^t x_j^t \right\rangle - 2 \left\langle \sum_i \sum_j p_i^t x_i^t p_j^0 x_j^0 \right\rangle + \left\langle \sum_i \sum_j p_i^0 x_i^0 p_j^0 x_j^0 \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_i \sum_j (p_i^t x_i^t - p_i^0 x_i^0) (p_j^t x_j^t - p_j^0 x_j^0) \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_i (p_i^t x_i^t - p_i^0 x_i^0) \sum_j (p_j^t x_j^t - p_j^0 x_j^0) \right\rangle \\
&= \left\langle \left[ \sum_i (p_i^t x_i^t - p_i^0 x_i^0) \right]^2 \right\rangle
\end{aligned} \tag{C.33}$$

となる。よって、式 (C.25) は

$$\mu = \frac{1}{2V k_B T t} \left\langle \left[ \sum_i (p_i^t x_i^t - p_i^0 x_i^0) \right]^2 \right\rangle \tag{C.34}$$

と変形できる。ここで

$$\left\langle \left[ \sum_i (p_i^t x_i^t - p_i^0 x_i^0) \right]^2 \right\rangle = \left\langle \left[ \int_0^t \sum_i \frac{d}{d\tau} (p_i^\tau x_i^\tau) d\tau \right]^2 \right\rangle \tag{C.35}$$

であるが、表記を戻して  $x_i^t \rightarrow r_{i,x}(t)$ ,  $p_i^t \rightarrow p_{i,y}(t)$  として改めて式 (C.35) の右辺の時間微分の部分を書き直すと,

$$\begin{aligned}
\sum_i \frac{d}{dt} (p_{i,y} r_{i,x}) &= \sum_i \left( p_{i,y} \frac{dr_{i,x}}{dt} + \frac{dp_{i,y}}{dt} r_{i,x} \right) \\
&= \sum_i (p_{i,y} v_{i,x} + F_{i,y} r_{i,x}) \\
&= \sum_i m_i v_{i,y} v_{i,x} + \sum_i F_{i,y} r_{i,x}
\end{aligned} \tag{C.36}$$

となる。ここで、式 (2.102) のビリアル定理により得られる空間平均した圧力テンソルの瞬間値  $\mathbf{P}'(t)$  が

$$P'_{yx}(t) = \frac{1}{V} \sum_i m_i v_{i,y} v_{i,x} + \frac{1}{V} \sum_i F_{i,y} r_{i,x} \tag{C.37}$$

とであるから、これを式 (C.34) に代入すれば

$$\mu = \frac{V}{2k_B T t} \left\langle \left( \int_0^t P'_{xy}(\tau) d\tau \right)^2 \right\rangle \tag{C.38}$$

となる。これは Einstein 型の式であり、これを並進拡散係数のときに式 (2.62) の関係を導いたのと同じ手順で Green-Kubo 型の式に書き直せば、

$$\mu = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V}{k_B T} \int_0^t \langle P'_{xy}(0) P'_{xy}(t) \rangle dt \quad (\text{C.39})$$

が得られる。圧力テンソルの他の非対角成分についても同様に導ける。

## 付録 D

# 線形応答理論

項 2.8.2 で示した HS の方法の導出に用いた線形応答理論について説明する [55, 69].  
なおここでは、付録 B で示した内容を用いる.

平衡状態の系のハミルトニアンを  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  とおく. これに摂動として  $-M(\mathbf{q}, \mathbf{p})E(t)$  を加え, 摂動を加えたハミルトニアンを  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, E(t)) = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - M(\mathbf{q}, \mathbf{p})E(t)$  によって表す. ここではこの摂動を加えたハミルトニアン  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, E)$  のもとで, 時間に依存する物理量  $A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  の平均値  $\langle A(t) \rangle$  の平衡状態の値からのずれについて調べる. 式 (B.33) より平均値は

$$\langle A(t) \rangle = \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, 0) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (\text{D.1})$$

と求まるため, 分布関数  $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  の時間発展を調べれば  $\langle A(t) \rangle$  が求まる.

分布関数の時間変化は Liouville 方程式に従い, 摂動を加えた場合にこれを

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -L_0 f - L_1 E(t) f \quad (\text{D.2})$$

と表す. ただし,  $L_0, L_1$  はそれぞれ平衡状態と摂動の Liouville 作用素であり, Poisson 括弧を用いると,

$$L_0 f = -\{H, f\} \quad (\text{D.3})$$

$$L_1 f = -\{-M, f\} \quad (\text{D.4})$$

と表せる. ここで,  $f$  の 1 次までの展開を考え,  $f$  の  $E$  について 0 次と 1 次の摂動項をそれぞれ  $f_0$  と  $f_1$  とし

$$f = f_0 + f_1 + O(E^2) \quad (\text{D.5})$$

と表す. これを Liouville 方程式 (D.2) に代入して,  $E$  の 0 次と 1 次の項に分離し,  $E$  の 2 次以上の項を無視すれば

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = -L_0 f_0 \quad (\text{D.6})$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -L_0 f_1 - L_1 E(t) f_0 \quad (\text{D.7})$$

が得られる.

ここで, 外力場が作用し始める前に系は温度一定の平衡状態であったとし,  $f$  の初期条件としてカノニカル分布

$$f_c = \frac{\exp(-\beta H)}{Q} \quad (\text{D.8})$$

を考える. ただし,  $Q$  は分配関数であり,  $\beta = 1/(k_B T)$  とおいた. これにより上記の 2 つの微分方程式 (D.6), (D.7) はそれぞれ

$$f_0(0) = f_c \quad (\text{D.9})$$

$$f_1(0) = 0 \quad (\text{D.10})$$

の初期条件で規定される. 平衡状態の分布は時間に依存しないため  $\frac{\partial f_c}{\partial t} = L_0 f_c = 0$  となることから, 1 つ目の微分方程式は

$$f_0(t) = f_c \quad (\text{D.11})$$

の解をもつ. 2 つ目の微分方程式は形式的に付録 A で示したのと同じであり, 解は

$$f_1(t) = - \int_0^t e^{-(t-s)L_0} L_1 E(s) f_0(s) ds \quad (\text{D.12})$$

である [55]. ここで, 式 (D.11) より  $f_0(s)$  は  $f_c$  で置き換えることができるため, これを代入すると, 式 (D.12) 中に現れる  $L_1 f_c$  については式 (D.4) から

$$\begin{aligned} L_1 f_c &= -\{-M, f_c\} \\ &= -\left(\frac{\partial M}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial f_c}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial f_c}{\partial \mathbf{p}}\right) \\ &= \beta f_c \left(\frac{\partial M}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial M}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}\right) \\ &= -\beta f_c \{M, H\} \\ &= -\beta f_c \dot{M} \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

と変形できる. ただし,  $\dot{M}$  は  $M$  の時間微分である. これより, 式 (D.12) は

$$f_1(t) = \beta \int_0^t E(s) e^{-(t-s)L_0} \dot{M} f_c ds \quad (\text{D.14})$$

となる.

これを用いて  $A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, 0)$  の平均値の時間発展を調べる. 以上で得た分布関数  $f(t) \approx$

$f_c + f_1(t)$  を用いると式 (D.1) より

$$\begin{aligned}
\langle A(t) \rangle &= \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, 0) f(t) d\mathbf{q} d\mathbf{p} \\
&\approx \langle A \rangle_{\text{EC}} + \beta \int_0^t ds E(s) \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, 0) \{ e^{-(t-s)L_0} \dot{M}(0) f_c \} \\
&= \langle A \rangle_{\text{EC}} + \beta \int_0^t ds E(s) \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \{ e^{(t-s)L_0} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, 0) \} \dot{M}(0) f_c \\
&= \langle A \rangle_{\text{EC}} + \beta \int_0^t ds E(s) \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t-s) \dot{M}(0) f_c \\
&= \langle A \rangle_{\text{EC}} + \beta \int_0^t E(s) \langle A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t-s) \dot{M}(0) \rangle_{\text{EC}} ds \tag{D.15}
\end{aligned}$$

が得られる。なお、2行目から3行目への変形で式 (B.34) の関係を用いた。ここで、43ページ脚注 b で示した相関関数の微分の性質を用い、応答関数を

$$\begin{aligned}
\phi_{AM}(t) &= \beta \langle \dot{M}(0) A(t) \rangle_{\text{EC}} \\
&= -\beta \frac{\partial}{\partial t} \langle M(0) A(t) \rangle_{\text{EC}} \tag{D.16}
\end{aligned}$$

とおけば、

$$\langle A(t) \rangle - \langle A \rangle_{\text{EC}} = \int_0^t \phi_{AM}(t-s) E(s) ds \tag{D.17}$$

が得られる。これが標準的な線形応答理論の結果である。



## 付録 E

### 非平衡系の温度

第 4 章で用いた非平衡系において液体温度が制御温度に保たれるかについて検証する。本研究で用いた液体分子は並進と回転でそれぞれ 3 自由度あるため計 6 種類の温度を考慮することができるが、ここでは  $x$  軸方向の Couette 流に対して平均的な流速が生じない  $y, z$  方向の温度  $T_y, T_z$  について検証する。図 E.1 に本研究で用いたすべての系について  $T_y, T_z$  の空間分布を示す。この温度分布は図 4.3 の速度分布と同様に系を壁面に平行に幅

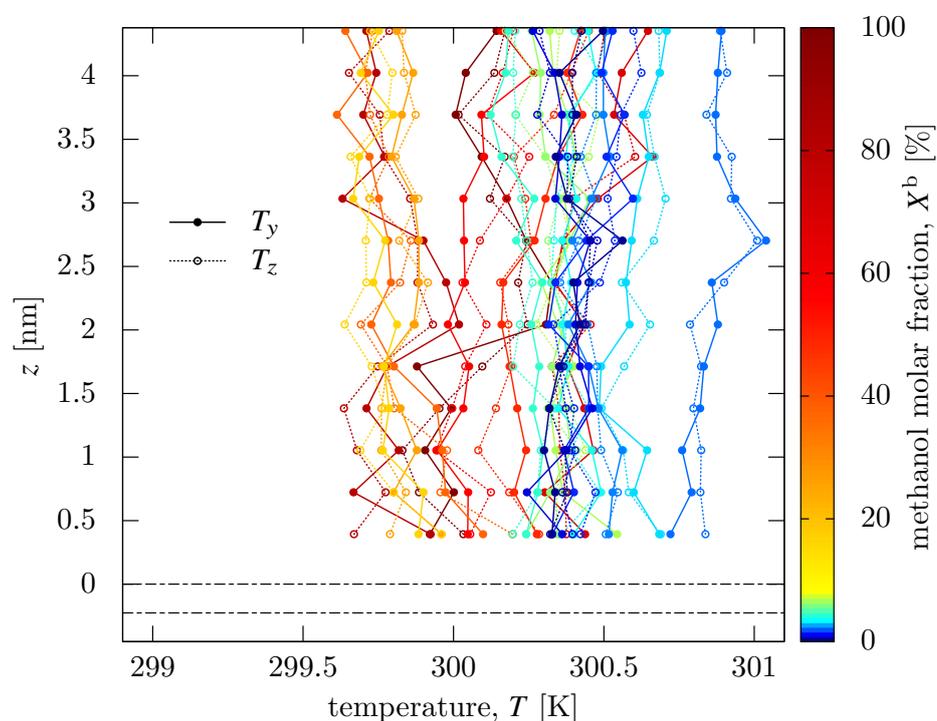


Figure E.1 Distributions of  $y$ - and  $z$ -directional temperatures  $T_y$  and  $T_z$ . The color of lines expresses methanol molar fraction in the bulk region. The dash-dot black lines correspond to the mean position of solid layers, and the origin of the  $z$  axis is set as the mean position of the innermost layer of the solid surface.

0.33 nm の間隔で分割し、各区間で  $y, z$  方向の運動エネルギーを算出することで求めた。また、系の対称性より系の上下で平均し、 $z$  軸の原点は壁面の最内層の平均位置とした。さらに、線の色によりバルク領域のメタノールモル分率  $X^b$  を表した。図 E.1 より、制御温度 300 K に対して系の温度はおおむね  $300 \pm 1$  K に収まっており、Langevin 熱浴法によって系の温度が保たれていることを確認できる。また、温度制御を行っているのは壁面のみであるが、壁面から遠い領域も含めて空間的に温度はおよそ一定であり、流れによって極端な温度勾配が生じていないことを確かめることができる。

ここで、液体の粘性によって生成された熱から、温度制御をしない場合の温度上昇を見積もり、温度制御の効果について確認する。本研究で用いている  $x$  軸方向の Couette 流では液体の粘性により単位時間、単位体積あたりに生成される熱  $\dot{Q}$  は  $\dot{Q} = \mu (\partial v_x / \partial z)^2$  で得ることができる。ただし、 $\mu$  は粘性係数、 $\partial v_x / \partial z$  は壁面法線方向  $z$  にそった  $x$  方向の液体速度  $v_x$  の勾配である。また、液体の単位質量あたりの熱容量を  $c$ 、液体の密度を  $\rho$  とすれば、容積比熱は  $c\rho$  である。これらを用いると、単位時間に上昇する温度  $\Delta T$  は  $\Delta T = \dot{Q} / (c\rho) = \mu (\partial v_x / \partial z)^2 / (c\rho)$  で表される。水の場合を例にとると、図 3.6, 4.6 および表 3.1 で示した本研究の結果より  $\mu = 7.4 \times 10^{-4}$  Pa·s,  $\partial v_x / \partial z = 1.9 \times 10^9$  s<sup>-1</sup>,  $\rho = 993$  kg/m<sup>3</sup> であり、また、実験値 [82] から  $c = 4.2 \times 10^3$  J/(kg·K) であることを用いれば、 $\Delta T = 0.64 \times 10^9$  K/s = 0.64 K/ns と見積もることができる。本研究では計算時間の制約から実験的には非常に高いせん断速度を用いる必要があるため、ここで見積もった  $\Delta T$  は非現実的に高い値である。温度制御を行わない場合に非平衡系で計算した 40 ns の間に上昇する温度はこの見積もりより 26 K 程度であるが、このような高い発熱であっても図 E.1 で示したように Langevin 熱浴法によって温度は制御温度付近に保たれ、壁面から適切に熱が取り除かれることを確認できる。

## 付録 F

# 非平衡系の平均時間と値のばらつき の関係

第 4 章では時間平均をとることで物性値の平均値を算出したが、本付録では平均に用いる時間と物性値の値のばらつきについて示す。ここでは例として、非平衡系における壁面の速度  $v_w$  を、第 4 章で主に扱った  $v_w = 20$  m/s および 4.5 節で用いた  $v_w = 2.5$  m/s とした際の水の単成分系 ( $X^b = 0$  %) の場合の結果について示す。

第 4 章では平均値のばらつきを、計算の時系列データを 1 ns ごとに区切り、各区間でそれぞれ算出した平均値を 1 つの標本として用いることにより評価した (block average) [40,47]. つまり、時系列データを 1 ns ごとに分割した数が  $N_t$  であり、ある物性値  $A$  について  $i$  番目の区間で算出した時間平均値を  $\langle A \rangle_i$  と表すとすると、全区間の  $A$  の平均値  $\langle A \rangle$  を

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \langle A \rangle_i \quad (\text{F.1})$$

によって算出し、この平均値  $\langle A \rangle$  のばらつき  $V(A)$  は  $\langle A \rangle_i$  の標準偏差  $\sigma(A)$  を  $\sqrt{N_t}$  で割ることで、

$$V(A) = \frac{1}{\sqrt{N_t}} \sigma(A) = \sqrt{\frac{1}{N_t} \frac{1}{N_t - 1} \sum_{i=1}^{N_t} (\langle A \rangle_i - \langle A \rangle)^2} \quad (\text{F.2})$$

によって評価した [40,47].

図 F.1~F.4 に局所的な密度、せん断応力、局所的な速度、速度勾配について、 $N_t$  を増やした際の平均値と値のばらつきの変化について示した。図中のエラーバーは、 $N_t \geq 3$  のものについて平均値から正負に式 (F.2) の値をとって示した。また、 $v_w = 20$  m/s の場合は 40 ns、 $v_w = 2.5$  m/s の場合は 80 ns の計算を行ったため、 $N_t$  はそれぞれ最大で 40、80 である。図 F.1 は局所的な密度の平均値について示したものであり、壁面から離れたバルク領域において系を壁面と平行に、図 4.3 の速度分布と同様に厚さ 0.33 nm に区切っ

たある領域の密度の平均値である。図 F.2 で示したせん断応力は図 4.7 の  $\tau_w$  と同一であり、壁面が液体から受けるせん断応力の平均値である。図 F.3 は局所的な速度の平均値について示したものであり、図 4.3 において  $z = 2.54$  nm から厚さ  $0.33$  nm の領域の平均速度、すなわち図 4.3 の速度分布について壁面から 8 点目の速度の値について示したものである。図 F.4 はバルク領域の速度勾配の平均値であり、 $1$  ns で区切った各区間でそれぞれ時間平均して求めた速度分布に対して最小二乗法を用いて算出した勾配の平均値である。また、表 F.1 に、図 F.1 から図 F.4 で示したデータの標準偏差を、 $v_w = 2.5$  m/s の場合に  $N_t = 80$ 、 $v_w = 20$  m/s の場合に  $N_t = 40$  として算出した値を示す。

図 F.1 で示した密度について見ると、 $v_w = 2.5, 20$  m/s の場合でいずれも系の体積は等しいため両者は近い平均値をとることが確認できる。また、エラーバーの幅は平均値に対して相対的に小さいことがわかり、このため、図 4.3 で示した密度分布のように、より細かい  $0.02$  nm の厚みで区切った領域の平均値を算出しても空間的な値のばらつきが小さい連続的な分布を得ることができると考えられる。

表 F.1 および図 F.1~F.4 より、 $v_w$  の変化による標準偏差の変化は平均値の変化と比較して小さく、データの標準偏差に対する  $v_w$  の大きさの影響が小さいことがわかる。この結果より、平均値が  $v_w$  の大きさに比例するような物性値  $B$  を考えて  $B$  の標準偏差が  $v_w$  の大きさに依存しないと仮定すると、それぞれ  $N_{t,1}, N_{t,2}$  個のサンプルをもつ 2 つの壁面の速度  $v_{w,1}, v_{w,2}$  について、平均値に対する値のばらつきの比  $V(B)/\langle B \rangle$  が等しいとするためには

$$\frac{\sigma(B_1)}{\sqrt{N_{t,1}} \langle B_1 \rangle} = \frac{\sigma(B_2)}{\sqrt{N_{t,2}} \langle B_2 \rangle} = \frac{\sigma(B_1)}{\sqrt{N_{t,2}} \frac{v_{w,2}}{v_{w,1}} \langle B_1 \rangle} \quad (\text{F.3})$$

の条件、すなわち、

$$N_{t,2} = \left( \frac{v_{w,1}}{v_{w,2}} \right)^2 N_{t,1} \quad (\text{F.4})$$

が満たされる必要がある。つまり、 $v_{w,1} = 20$  m/s、 $v_{w,2} = 2.5$  m/s とすれば  $(v_{w,1}/v_{w,2})^2 = (20/2.5)^2 = 64$  であり、 $v_w$  に比例するような物性値について平均値に対する値のばらつきの比を  $v_w = 2.5$  m/s の場合に  $v_w = 20$  m/s の場合と同じにしようとするれば、64 倍の計算時間が必要である。なお、標準偏差は時間平均する区間の長さ、平均値を算出する体積、壁面の面積などに依存し、1 つの区間の平均時間が長く、また考える体積や面積が大きければ減少すると考えられる。

また、図 F.2~F.4 を比較すれば、平均値に対する値のばらつきの比は図 F.2 で示したせん断応力に対して図 F.3, F.4 の速度、速度勾配の方が大きく、本研究において非平衡系で行った長時間の平均は速度や速度勾配を精度よく算出するためであるといえる。

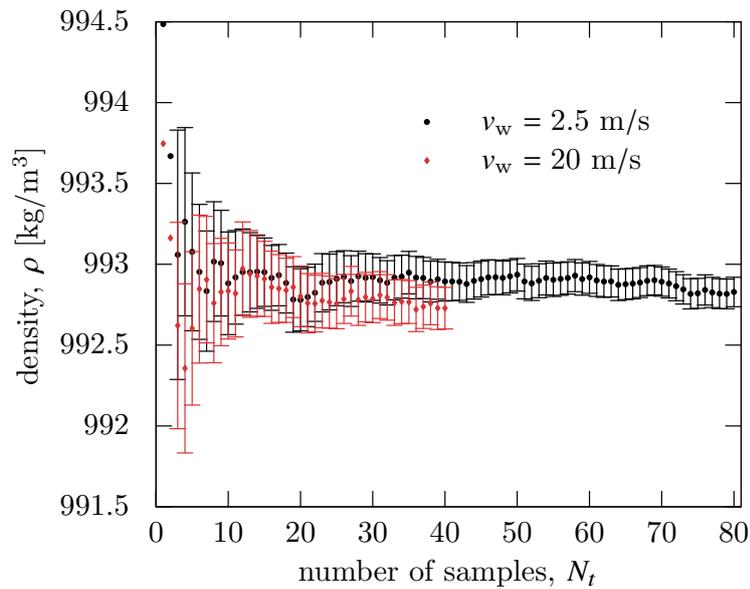


Figure F.1 Relation between number of samples  $N_t$  and average local density  $\rho$ .

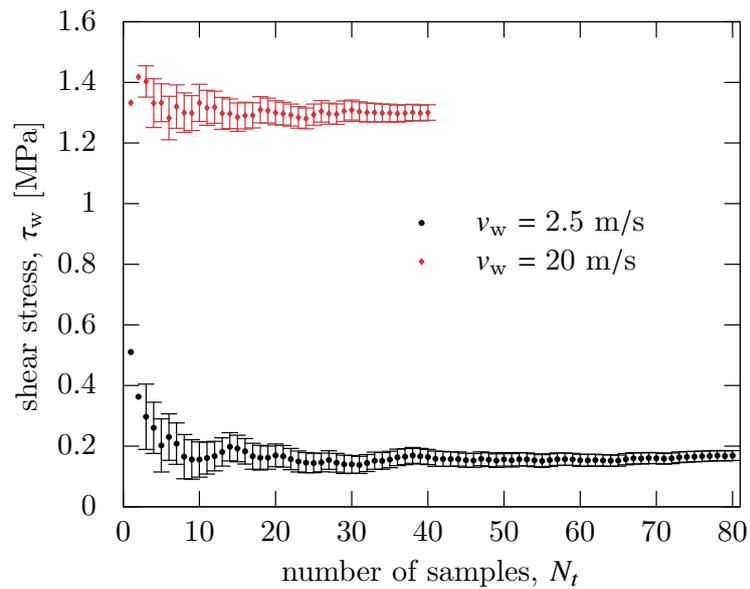
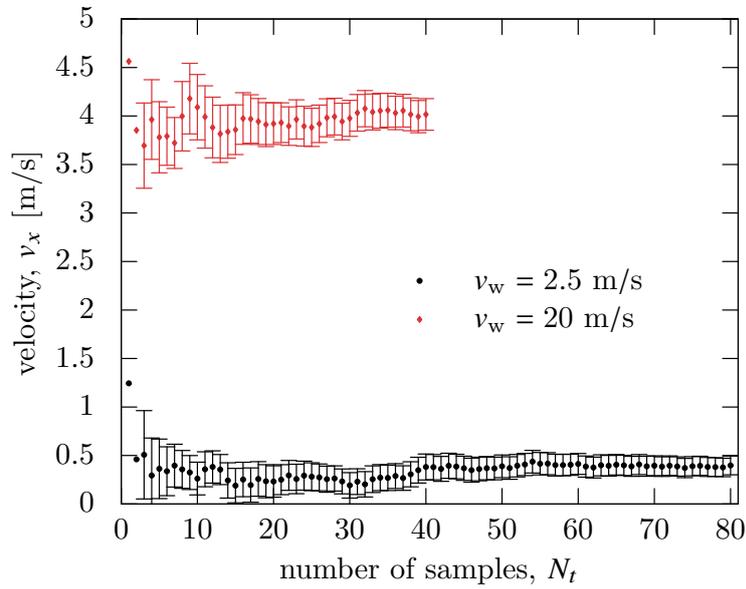
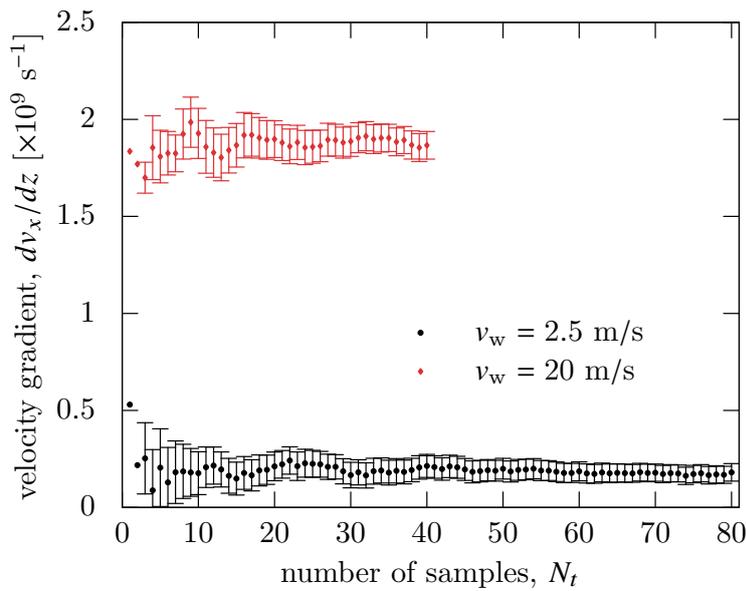


Figure F.2 Relation between number of samples  $N_t$  and average shear stress exerted on wall  $\tau_w$ .

Table F.1 Standard deviations of density  $\rho$ , shear stress  $\tau_w$ , velocity  $v_x$ , and velocity gradient  $dv_x/dz$  shown in Figs. F.1 - F.4, in the cases of wall velocity  $v_w$  of 2.5, 20 m/s.

$v_w$ [m/s]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\tau_w$ [MPa]	$v_x$ [m/s]	$dv_x/dz$ [ $\times 10^9$ s <sup>-1</sup> ]
2.5	0.82	0.15	0.86	0.40
20	0.81	0.16	1.0	0.45

Figure F.3 Relation between number of samples  $N_t$  and average local velocity  $v_x$ .Figure F.4 Relation between number of samples  $N_t$  and average velocity gradient  $dv_x/dz$ .

## 参考文献

- [1] S. Goldstein Ed., “Modern Developments in Fluid Dynamics: An Account of Theory and Experiment Relating to Boundary Layers, Turbulent Motion and Wakes,” Vol. 2, Clarendon Press (1938).
- [2] S. Goldstein, “Fluid mechanics in the first half of this century,” *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **1**, 1 (1969).
- [3] D. Bernoulli, “Hydrodynamica,” Argentorati (1738).
- [4] C. Neto, D. R. Evans, E. Bonaccorso, H.-J. Butt and V. S. J. Craig, “Boundary slip in Newtonian liquids: A review of experimental studies,” *Rep. Prog. Phys.*, **68**, 2859 (2005).
- [5] E. Lauga, M. Brenner and H. Stone, “Microfluidics: The no-slip boundary condition,” Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics (Eds. by C. Tropea, A. Yarin and J. Foss), Springer Berlin Heidelberg, 1219 (2007).
- [6] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy and O. Bakajin, “Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes,” *Science*, **312**, 1034 (2006).
- [7] J. Eijkel, “Liquid slip in micro- and nanofluidics: Recent research and its possible implications,” *Lab Chip*, **7**, 299 (2007).
- [8] L. Bocquet and J.-L. Barrat, “Flow boundary conditions from nano- to micro-scales,” *Soft Matter*, **3**, 685 (2007).
- [9] D. M. Huang, C. Sendner, D. Horinek, R. R. Netz and L. Bocquet, “Water slippage versus contact angle: A quasiuniversal relationship,” *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 226101 (2008).
- [10] C. Sendner, D. Horinek, L. Bocquet and R. R. Netz, “Interfacial water at hydrophobic and hydrophilic surfaces: Slip, viscosity, and diffusion,” *Langmuir*, **25**, 10768 (2009).
- [11] B. Cao, J. Sun, M. Chen and Z. Guo, “Molecular momentum transport at fluid-solid interfaces in MEMS/NEMS: A review,” *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 4638 (2009).
- [12] L. Bocquet and E. Charlaix, “Nanofluidics, from bulk to interfaces,” *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1073 (2010).

- [13] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz and L. Bocquet, “Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: Superlubricity versus curvature dependent friction,” *Nano Lett.*, **10**, 4067 (2010).
- [14] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz and L. Bocquet, “Ultralow liquid/solid friction in carbon nanotubes: Comprehensive theory for alcohols, alkanes, omcts, and water,” *Langmuir*, **28**, 14261 (2012).
- [15] D. Ortiz-Young, H.-C. Chiu, S. Kim, K. Voitchovsky and E. Riedo, “The interplay between apparent viscosity and wettability in nanoconfined water,” *Nat. Commun.*, **4**, 2482 (2013).
- [16] Y. Kazoe, K. Iseki, K. Mawatari and T. Kitamori, “Evanescent wave-based particle tracking velocimetry for nanochannel flows,” *Anal. Chem.*, **85**, 10780 (2013).
- [17] H. G. Park and Y. Jung, “Carbon nanofluidics of rapid water transport for energy applications,” *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 565 (2014).
- [18] L. Bocquet and P. Tabeling, “Physics and technological aspects of nanofluidics,” *Lab Chip*, **14**, 3143 (2014).
- [19] K. Huang and I. Szlufarska, “Effect of interfaces on the nearby Brownian motion,” *Nat. Commun.*, **6**, 8558 (2015).
- [20] C. Navier, “Mémoire sur les lois du mouvement des fluides,” *Mem. Acad. Sci. Ins. Fr.*, **6**, 389 (1823).
- [21] M. Sega, M. Sbragaglia, L. Biferale and S. Succi, “Regularization of the slip length divergence in water nanoflows by inhomogeneities at the Angstrom scale,” *Soft Matter*, **9**, 8526 (2013).
- [22] K. Huang and I. Szlufarska, “Green-Kubo relation for friction at liquid-solid interfaces,” *Phys. Rev. E*, **89**, 032119 (2014).
- [23] 日角, 大森, 山口, 梶島, “分子動力学法を用いた接触線の移動を伴う流れの Navier 境界条件に関する研究,” 日本機械学会論文集, **81**, 15-00409 (2015).
- [24] B.-Y. Cao, M. Chen and Z.-Y. Guo, “Liquid flow in surface-nanostructured channels studied by molecular dynamics simulation,” *Phys. Rev. E*, **74**, 066311 (2006).
- [25] L. Bocquet and J.-L. Barrat, “Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions, and Kubo relations for confined fluids,” *Phys. Rev. E*, **49**, 3079 (1994).
- [26] L. Bocquet and J.-L. Barrat, “On the Green-Kubo relationship for the liquid-solid friction coefficient,” *J. Chem. Phys.*, **139**, 044704 (2013).
- [27] F.-C. Wang and Y.-P. Zhao, “Slip boundary conditions based on molecular kinetic theory: The critical shear stress and the energy dissipation at the liquid-solid interface,” *Soft Matter*, **7**, 8628 (2011).
- [28] J. S. Hansen, B. D. Todd and P. J. Davis, “Prediction of fluid velocity slip at solid surfaces,” *Phys. Rev. E*, **84**, 016313 (2011).

- 
- [29] S. Chen, H. Wang, T. Qian and P. Sheng, “Determining hydrodynamic boundary conditions from equilibrium fluctuations,” *Phys. Rev. E*, **92**, 043007 (2015).
- [30] J. Petravac and P. Harrowell, “On the equilibrium calculation of the friction coefficient for liquid slip against a wall,” *J. Chem. Phys.*, **127**, 174706 (2007).
- [31] J. C. Rasaiah, S. Garde and G. Hummer, “Water in nonpolar confinement: From nanotubes to proteins and beyond,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **59**, 713 (2008).
- [32] R. L. Hartman and K. F. Jensen, “Microchemical systems for continuous-flow synthesis,” *Lab Chip*, **9**, 2495 (2009).
- [33] R. E. Fontana, G. M. Decad and S. R. Hetzler, “Volumetric density trends (TB/in.<sup>3</sup>) for storage components: TAPE, hard disk drives, NAND, and Blu-ray,” *J. App. Phys.*, **117**, 17E301 (2015).
- [34] J.-G. Park, S.-H. Lee, J.-S. Ryu, Y.-K. Hong, T.-G. Kim and A. A. Busnaina, “Interfacial and electrokinetic characterization of IPA solutions related to semiconductor wafer drying and cleaning,” *J. Electrochem. Soc.*, **153**, G811 (2006).
- [35] D. Peter, M. Dalmer, A. Lechner, A. M. Gigler, R. W. Stark and W. Bensch, “Measurement of the mechanical stability of semiconductor line structures in drying liquids with application to pattern collapse,” *J. Micromech. Microeng.*, **21**, 025001 (2011).
- [36] D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima and H. Fujimura, “Molecular dynamics analysis on wetting and interfacial properties of water-alcohol mixture droplets on a solid surface,” *J. Chem. Phys.*, **140**, 034505 (2014).
- [37] C. Denniston and M. O. Robbins, “Molecular and continuum boundary conditions for a miscible binary fluid,” *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 178302 (2001).
- [38] C. Denniston and M. O. Robbins, “General continuum boundary conditions for miscible binary fluids from molecular dynamics simulations,” *J. Chem. Phys.*, **125**, 214102 (2006).
- [39] D. Ameer and G. Galliro, “Slippage of binary fluid mixtures in a nanopore,” *Microfluid Nanofluid*, **15**, 183 (2013).
- [40] M. P. Allen and D. J. Tildesley, “Computer Simulation of Liquids,” Clarendon Press (1989).
- [41] I. P. Omelyan, “On the numerical integration of motion for rigid polyatomics: The modified quaternion approach,” *Comput. Phys.*, **12**, 97 (1998).
- [42] N. S. Martys and R. D. Mountain, “Velocity Verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions,” *Phys. Rev. E*, **59**, 3733 (1999).
- [43] 岡崎, “コンピュータ・シミュレーションの基礎,” 化学同人 (2000).
- [44] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, “The missing term in

- effective pair potentials,” *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987).
- [45] W. L. Jorgensen, J. D. Madura and C. J. Swenson, “Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons,” *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638 (1984).
- [46] W. L. Jorgensen, “Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols,” *J. Phys. Chem.*, **90**, 1276 (1986).
- [47] B. Hess, “Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations,” *J. Chem. Phys.*, **116**, 209 (2002).
- [48] G. Guevara-Carrion, J. Vrabec and H. Hasse, “Prediction of self-diffusion coefficient and shear viscosity of water and its binary mixtures with methanol and ethanol by molecular simulation,” *J. Chem. Phys.*, **134**, 074508 (2011).
- [49] A. Bondi, “Van der Waals volumes and radii,” *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
- [50] “Webelements periodic table,” (1993). <http://www.webelements.com/>.
- [51] D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, T. Nakajima and H. Fujimura, “Analysis on wetting and local dynamic properties of single water droplet on a polarized solid surface: A molecular dynamics study,” *J. Chem. Phys.*, **135**, 014703 (2011).
- [52] S. Nishida, D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima and H. Fujimura, “Molecular dynamics analysis of multiphase interfaces based on in situ extraction of the pressure distribution of a liquid droplet on a solid surface,” *J. Chem. Phys.*, **140**, 074707 (2014).
- [53] 戸田, 斎藤, 久保, 橋爪, “統計物理学,” 新装版 現代物理学の基礎, 岩波書店 (2011).
- [54] A. Nitzan, “Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems,” Oxford University Press (2006).
- [55] R. Zwanzig, “Nonequilibrium Statistical Mechanics,” Oxford University Press (2001).
- [56] R. F. Probstein, “Physicochemical Hydrodynamics,” Wiley-Interscience (1994).
- [57] J. Blömer and A. Beylich, “Molecular dynamics simulation of energy accommodation of internal and translational degrees of freedom at gas-surface interfaces,” *Surf. Sci.*, **423**, 127 (1999).
- [58] J. C. Tully, “Dynamics of gas surface interactions: 3D generalized Langevin model applied to fcc and bcc surfaces,” *J. Chem. Phys.*, **73**, 1975 (1980).
- [59] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics,” Wiley, eighth edition (2005).
- [60] D. H. Tsai, “The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics,” *J. Chem. Phys.*, **70**, 1375 (1979).
- [61] H. Yaguchi, T. Yano and S. Fujikawa, “Molecular dynamics study of vapor-liquid equilibrium state of an argon nanodroplet and its vapor,” *J. Fluid. Sci. Tech.*, **5**, 180 (2010).

- 
- [62] R. J. Hardy, "Formulas for determining local properties in molecular dynamics simulations: Shock waves," *J. Chem. Phys.*, **76**, 622 (1982).
- [63] J.-G. Weng, S. Park, J. R. Lukes and C.-L. Tien, "Molecular dynamics investigation of thickness effect on liquid films," *J. Chem. Phys.*, **113**, 5917 (2000).
- [64] D. M. Heyes, E. R. Smith, D. Dini and T. A. Zaki, "The equivalence between volume averaging and method of planes definitions of the pressure tensor at a plane," *J. Chem. Phys.*, **135**, 024512 (2011).
- [65] M. Lupkowski and F. van Swol, "Computer simulation of fluids interacting with fluctuating walls," *J. Chem. Phys.*, **93**, 737 (1990).
- [66] H. C. Andersen, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature," *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384 (1980).
- [67] E. Helfand, "Transport coefficients from dissipation in a canonical ensemble," *Phys. Rev.*, **119**, 1 (1960).
- [68] 戸田, 松田, 樋渡, 和達, "液体の構造と性質," 岩波書店 (1976).
- [69] D. J. Evans and G. Morriss, "Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids," Cambridge University Press, second edition (2008).
- [70] K. Bett and J. Cappi, "Effect of pressure on the viscosity of water," *Nature*, **207**, 620 (1965).
- [71] K. Krynicky, C. D. Green and D. W. Sawyer, "Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **66**, 199 (1978).
- [72] Z. J. Derlacki, A. J. Easteal, A. V. J. Edge, L. A. Woolf and Z. Roksandic, "Diffusion coefficients of methanol and water and the mutual diffusion coefficient in methanol-water solutions at 278 and 298 K," *J. Phys. Chem.*, **89**, 5318 (1985).
- [73] I.-C. Yeh, and G. Hummer, "System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15873 (2004).
- [74] G. Kikugawa, S. Ando, J. Suzuki, Y. Naruke, T. Nakano and T. Ohara, "Effect of the computational domain size and shape on the self-diffusion coefficient in a Lennard-Jones liquid," *J. Chem. Phys.*, **142**, 024503 (2015).
- [75] M. Dizechi and E. Marschall, "Viscosity of some binary and ternary liquid mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 358 (1982).
- [76] D. van der Spoel, P. J. van Maaren, P. Larsson and N. Timneanu, "Thermodynamics of hydrogen bonding in hydrophilic and hydrophobic media," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 4393 (2006).
- [77] T. Young, "An essay on the cohesion of fluids," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **95**, 65 (1805).
- [78] A. Luzar and D. Chandler, "Effect of environment on hydrogen bond dynamics

- in liquid water,” *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 928 (1996).
- [79] T. A. Ho, D. V. Papavassiliou, L. L. Lee and A. Striolo, “Liquid water can slip on a hydrophilic surface,” *PNAS*, **108**, 16170 (2011).
- [80] Y. Naruke, S. Kosaka, T. Nakano, G. Kikugawa and T. Ohara, “A molecular dynamics study on mass transport characteristics in the vicinity of SiO<sub>2</sub>-water/IPA interfaces,” *Int. J. Heat Mass Tran.*, **84**, 584 (2015).
- [81] G. Kikugawa, T. Nakano and T. Ohara, “Hydrodynamic consideration of the finite size effect on the self-diffusion coefficient in a periodic rectangular parallelepiped system,” *J. Chem. Phys.*, **143**, 024507 (2015).
- [82] 国立天文台（編）, “理科年表,” 丸善 (2005).

# 研究業績

## 学術論文

1. S. Nakaoka, D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, T. Nakajima and H. Fujimura, “Local viscosity change in water near a solid-liquid interface and its extraction by means of molecular rotational diffusion – A molecular dynamics study,” *Chem. Phys. Lett.*, **591**, 306 (2014).
2. S. Nakaoka, Y. Yamaguchi, T. Omori, M. Kagawa, T. Nakajima and H. Fujimura, “Molecular dynamics analysis of the velocity slip of a water and methanol liquid mixture,” *Phys. Rev. E*, **92**, 022402 (2015).

## 国際会議

1. S. Nakaoka, D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, T. Nakajima, H. Fujimura, “Molecular dynamics study on the relation between molecular rotational diffusion and local viscosity of water,” 8th KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC), Incheon, Korea, FR09-008 (2012).
2. S. Nakaoka, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, T. Nakajima, H. Fujimura, “Molecular dynamics analysis on the effects of alcohol addition on the velocity slip of water flow,” International Conference on Multiphase Flow 2013 (ICMF), Jeju, Korea, ICMF2013-617 (2013).
3. S. Nakaoka, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima, H. Fujimura, “Molecular dynamics analysis on the momentum transfer inside water-alcohol mixture at the solid-liquid interface,” 5th International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale (HTFFM), Marseille, France, O-138 (2014).
4. S. Nakaoka, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima, H. Fujimura, “Molecular dynamics study on the momentum transfer at solid-liquid interface of water-alcohol mixture,” 5th International Symposium on Micro and Nano Technology (ISMNT), Calgary, Canada, P1-126 (2015).

## 謝辞

本研究は大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻において山口 康隆 准教授のご指導のもと遂行したものです。先生には研究に限らず生活全般に関してまで、6年間に渡り多くのご助言、ご支援を賜りました。ここに深く感謝いたします。

大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻の梶島 岳夫 教授，矢野 猛 教授，芝原 正彦 教授には，ご多忙の中，本論文の査読を引き受けて頂きましたこと，ここに厚く御礼申し上げます。

大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻の大森 健史 助教には研究会等を通じて様々な貴重なご意見を賜りました。ここに心から感謝申し上げます。

京都工芸繊維大学（元大日本印刷株式会社）の黒田 孝二 教授，大日本印刷株式会社の藤村 秀夫 氏，中島 但 氏，香川 勝 氏には実験的な見地から数多くの興味深いご助言を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

オルガノ株式会社の山中 弘次 博士，矢野 大作 氏，川上 雅之 氏，および，株式会社東芝の富田 寛 氏，吉水 康人 氏にはナノスケールの液体に関する応用の最前線である半導体の洗浄技術に関する議論を通じて，多くの貴重な体験をさせて頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

大阪大学 工学研究科 機械工学専攻の Donatas Surblys 博士には多くの議論をさせて頂き，また共に楽しい研究室生活を送らせて頂きました。ここに感謝の意を表すと共に，研究者としての今後の活躍を心からお祈り申し上げます。

大阪大学の齊藤 由佳梨 事務補佐員には，研究活動を円滑に送れるよう様々な便宜を図っていただきました。深く感謝しております。

最後に，研究室生活において楽しい時を過ごすことができたのは，山口研究室で生活を共にした諸氏のお陰です。深く感謝いたします。