



Title	平衡分子動力学系における固液界面せん断力の自己相関関数の定式化とその応用
Author(s)	大賀, 春輝
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/96054
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (大 賀 春 輝)

論文題名 平衡分子動力学系における固液界面せん断力の自己相関関数の定式化とその応用

論文内容の要旨

拡散係数、熱伝導率および粘性係数などは輸送係数と呼ばれる物性値で、線形の現象論的な輸送現象のモデルに含まれる重要なパラメータである。この輸送係数を分子動力学 (MD) を用いて算出する際、バルクに関しては、Green-Kubo (以下GK) 公式に基づき、平衡系における物理量の平均値からのゆらぎの自己相関関数を積分することで算出可能であることが知られている。一方、界面に関しては、熱伝達率や固液界面間のすべりにくさを表す固液摩擦係数などの輸送係数があるが、バルクの場合とは異なり、GK公式が具体的にどのような形で成り立つのか、あるいは、GK公式を用いた輸送係数の算出方法が確立されていないなど未解明の点が多く残っている。先駆的な研究として、BocquetとBarratは一般的にはバルクに適用されるGK公式を固体-液体間のすべりにおける固液摩擦係数に対して適用した。この際、彼らは線形応答理論に基づき、液体バルクにおいてはCouette流れが生じるような摂動を液体分子に与えることを想定しているが、界面を含んだ系においても、長時間的な応答がCouette流れとなるかどうかは疑問である。また、彼らの提案したGK積分は固液間せん断力の自己相関関数を積分したものに相当するが、その後の研究で、このGK積分に計算系のサイズ依存性や、固液摩擦の履歴効果の影響が現れることが示唆されており、固液摩擦係数との対応関係は未だ明らかになっていない。そこで、本研究では、界面における輸送係数の一つである固液摩擦係数について、固液間せん断力の自己相関関数の積分であるGK積分の定式化を行った。さらに、そのGK積分に関して、時間スケールの分離を用いた近似解を求め、固液摩擦係数に依存して特徴的に現れる振る舞いを調べた。本論文は以下5章で構成される。

第1章では、まず、バルクにおける輸送係数に関して、非平衡MDを用いた輸送係数の算出方法の問題点およびGK公式の理論と、それに基づく平衡MDを用いた輸送係数の算出方法を説明した。また、界面における輸送係数である固液摩擦係数に関して、MDを用いた既存の算出方法のレビューをふまえ、非平衡系を用いた算出方法においては、現実よりも強い非平衡状態を課すため系が線形なモデルであるNavier境界条件では表せられない場合があることなどの問題点を説明した。また、GK公式に基づく平衡系を用いた算出方法の課題を述べ、研究目的を示した。

第2章では、本研究で取り扱うMD法の基礎的な方法論について述べ、第3章では、液体が二つの平行な壁面に挟まれた単純な系に対して、流体力学を前提として、固液摩擦係数に関するGK積分の解析解の導出を行った。この導出にあたり、本計算系の上下壁面のうち下壁面のみが可動な場合を思考実験として介し、一般にはブラウン運動を記述する際に用いられる一般化Langevin方程式を、下壁面の運動方程式として立式し、流体力学のモデルにより系全体と下壁面の運動を関連付けた。

第4章では、第3章で導いたGK積分の解析解の検証を行うために、MD系において得られるGK積分の結果と解析解を比較し、これらがよく一致することを示した。これにより、液体内部を含む系全体の振る舞いが界面のゆらぎと関係すること、特に長時間の挙動に系のサイズ依存性が表れることが明らかになった。また、導出したGK積分の解析解に基づき、平衡MDを用いて固液摩擦の履歴効果を算出し、平面的な固体表面と単純なLennard-Jones流体を用いた本計算系においては、固液界面を粘弾性とみなしたMaxwellのモデルで固液摩擦を表すことが概ね妥当であることを示した。また、導出されたGK積分の解析解がいくつかの時定数を含むことを示し、これを踏まえ、時間スケールの分離を行い解を簡略化した。この簡略化した解で特定の時間スケールに対して平衡MDの結果をフィッティングすることで、MDから固液摩擦係数を算出した。この方法を用いた場合、既存の方法と異なり、特に固体表面が小さな凹凸を含んだ系においても非平衡系の予測と一致する結果が得られることが分かり、方法の有用性を示した。

第5章は結言である。本研究では、液体が二つの平行な固体壁面に挟まれた系において、流体力学のモデルに基づき境界条件として固液すべりを課し、固液摩擦係数のGK積分の解析解を導出した。この解はMDの結果とよく一致し、系全体が界面のゆらぎと関係することを明らかにした。導出した解析解の応用として、固液摩擦の履歴効果や固液摩擦係数の算出法を提案した。また、熱伝達などの界面における様々な輸送係数への応用の可能性を示した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (大 賀 春 輝)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	准教授	山口 康隆
	副 査	教授	矢野 猛
	副 査	教授	竹内 伸太郎

論文審査の結果の要旨

拡散係数、熱伝導率および粘性係数などは輸送係数と呼ばれる物性値で、線形の現象論的な輸送現象のモデルに含まれる重要なパラメータである。この輸送係数を分子動力学 (MD) を用いて算出する際、バルクに関しては、Green-Kubo (以下 GK) 公式に基づき、平衡系における物理量の平均値からのゆらぎの自己相関関数を積分することで算出可能であることが知られている。一方、界面に関しては、熱伝達率や固液界面間のすべりにくさを表す固液摩擦係数などの輸送係数があるが、バルクの場合とは異なり、GK 公式が具体的にどのような形で成り立つのか、あるいは、GK 公式を用いた輸送係数の算出方法が確立されていないなど未解明の点が多く残っている。先駆的な研究として、Bocquet と Barrat は固液摩擦係数に関する GK 積分として固液間せん断力の自己相関関数の積分関数を提案した。この際、彼らは一般的にはバルクに適用される GK 公式を固体-液体間のすべりにおける固液摩擦係数に対して適用した。また、線形応答理論に基づき、液体バルクにおいては Couette 流れが生じるような摂動を液体分子に与えることを想定しているが、界面を含んだ系においても、長時間的な応答が Couette 流れとなるかどうかは疑問である。その後の研究で、この GK 積分に計算系のサイズ依存性や、固液摩擦の履歴効果の影響が現れることが示唆されており、固液摩擦係数との対応関係は未だ明らかになっていない。これらを踏まえ、本研究では、界面における輸送係数の一つである固液摩擦係数について、固液間せん断力の自己相関関数の積分である GK 積分の定式化が行われている。さらに、その GK 積分に関して、時間スケールの分離を用いた近似解が求められ、固液摩擦係数に依存して特徴的に現れる振る舞いが調べられている。本論文は以下 5 章で構成される。

第 1 章では、まず、バルクにおける輸送係数に関して、非平衡 MD を用いた輸送係数の算出方法の問題点および GK 公式の理論と、それに基づく平衡 MD を用いた輸送係数の算出方法が説明されている。また、界面における輸送係数である固液摩擦係数に関して、MD を用いた既存の算出方法のレビューを踏まえ、非平衡系を用いた算出方法においては、現実よりも強い非平衡状態を課すため系が線形なモデルである Navier 境界条件では表せられない場合があることなどの問題点が説明されている。また、GK 公式に基づく平衡系を用いた算出方法の課題が述べられ、研究目的が示されている。

第 2 章では、本研究で取り扱う MD 法の基礎的な方法論について述べられ、第 3 章では、液体が二つの平行な壁面に挟まれた単純な系に対して、流体力学を前提として、固液摩擦係数に関する GK 積分の解析解の導出が行われている。この導出にあたり、本計算系の上下壁面のうち下壁面のみが可動な場合を思考実験として紹介し、一般にはブラウン運動を記述する際に用いられる一般化 Langevin 方程式が下壁面の運動方程式として立式され、流体力学のモデルにより系全体と下壁面の運動が関連付けられている。

第 4 章では、第 3 章で導いた GK 積分の解析解の検証を行うために、MD 系において得られる GK 積分の結果と解析

解が比較され、これらがよく一致することが示されている。これにより、液体内部を含む系全体の振る舞いが界面のゆらぎと関係すること、特に長時間の挙動に系のサイズ依存性が表れることが明らかにされている。また、導出した GK 積分の解析解に基づき、平衡 MD を用いて固液摩擦の履歴効果が算出され、平面的な固体表面と単純な Lennard-Jones 流体を用いた本計算系においては、固液界面を粘弾性とみなした Maxwell のモデルで固液摩擦を表すことが概ね妥当であることが示されている。また、導出された GK 積分の解析解がいくつかの時定数を含むことが示され、これを踏まえた時間スケールの分離に基づく簡略化した解が求められている。加えて、この簡略化した解で特定の時間スケールに対して平衡 MD の結果をフィッティングすることで、MD から固液摩擦係数が算出されている。この方法を用いた場合、既存の方法と異なり、特に固体表面が小さな凹凸を含んだ系においても非平衡系の予測と一致する結果が得られることが分かり、これにより方法の有用性が示されている。

第5章は結言である。本研究では、液体が二つの平行な固体壁面に挟まれた系において、流体力学のモデルに基づき境界条件として固液すべりを課し、固液摩擦係数の GK 積分の解析解が導出されている。この解は MD の結果とよく一致し、系全体が界面のゆらぎと関係することが明らかにされている。導出した解析解の応用として、固液摩擦の履歴効果や固液摩擦係数の算出法が提案されている。また、熱伝達などの界面における様々な輸送係数への応用の可能性を示した。

以上のように、本論文は、固液摩擦係数という界面の物性が、平衡分子動力学系における固液界面のせん断力の自己相関関数とどのように結ばれるかを示すものであり、非平衡統計力学分野における理論の側面で重要な知見を与えるのみならず、本論文で提案されている手法は、他の様々な界面の物性の抽出にも広く適用可能なものであり、それにより得られる結果は、ナノスケールの液体挙動の解析において基礎、応用の両面から大きな意味を持つことが期待され、十分な学術的価値が認められる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。