

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

博士学位論文

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

2024年1月

大阪大学大学院

工学研究科

28E21803 大賀 春輝

目次

記号表	1
第 1 章 緒言	4
1.1 研究背景	4
1.1.1 バルクの輸送現象と輸送係数	4
1.1.2 バルクの輸送係数に関する Green-Kubo 公式	5
1.1.3 固液すべりと Navier 境界条件	6
1.1.4 非平衡系による固液摩擦係数の算出	9
1.1.5 平衡系における固液摩擦係数の算出	11
1.2 研究目的	13
1.3 本論文の構成	14
第 2 章 分子動力学法	15
2.1 運動方程式	15
2.2 計算系の外観	16
2.3 ポテンシャル関数および分子モデル	16
2.4 計算の高速化	18
2.4.1 カットオフ	18
2.4.2 粒子登録法	19
2.5 周期境界条件	20
2.6 温度	21
2.6.1 Langevin 方程式と Langevin 熱浴法	21
2.7 圧力とせん断力	22
2.7.1 壁面がある系の圧力とせん断力	22
2.7.2 壁面を用いた圧力制御	23

目次

第 3 章	理論	25
3.1	一般化 Langevin 方程式と揺動散逸関係	25
3.1.1	相関関数と Fourier-Laplace 変換に関する前提と性質	25
3.1.2	第一種揺動散逸関係	29
3.1.3	第二種揺動散逸関係	30
3.2	固液界面摩擦力のゆらぎの自己相関関数の導出	31
3.2.1	流体力学に基づく壁面速度に対する摩擦力の応答関数	31
3.2.2	本計算系への第二種揺動散逸関係の適用	34
第 4 章	壁面摩擦の自己相関関数の解析	36
4.1	MD 計算系	36
4.2	流体力学的な界面位置と境界条件	40
4.3	分子動力学の結果と理論解の比較	43
4.4	Green-Kubo 積分の収束値について	45
4.5	固液摩擦の kernel 関数の算出	48
4.5.1	短い時間スケールにおける固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ の算出	49
4.5.2	マクロな時間スケールを含む範囲における固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ の算出	51
4.6	時間スケールの分離を用いた固液摩擦係数の算出	54
4.6.1	時間スケールの分離時における Green-Kubo 積分の解	54
4.6.2	時間スケールの分離に基づく Green-Kubo 積分のフィッティング	56
4.6.3	Green-Kubo 積分の plateau 問題について	63
第 5 章	結言	65
付録 A	Linear Fluctuating Hydrodynamics の数値計算	68
A.1	LFH の定式化	68
A.2	固液界面のランダム応力の自己相関関数の定式化	70
A.3	LFH の数値計算手法	73
A.4	LFH の数値計算条件	75
A.5	LFH の数値計算結果	76

目次

A.6 LFH と本研究におけるモデルとの関係	78
付録 B 線形応答理論	81
B.1 Transient Fluctuation Theorem	81
B.2 Dissipation Theorem	85
B.3 Nosé-Hoover 熱浴法下における散逸関数 Ω	86
B.4 本計算系への適用	87
B.5 Couette 流れ生成系における速度分布の測定	88
参考文献	90
研究実績	96

記号表

記号表

Greek Symbols

δF	下壁面に加わる x 方向のランダム力	Φ	ポテンシャル関数
Δ	流体力学的な固液界面位置と固体の最表層との距離	Φ_h	harmonic ポテンシャル
η	液体の粘性係数	Φ_{LJ}	Lennard-Jones ポテンシャル
γ	抵抗力の係数	π	円周率
$\gamma(t)$	抵抗係数の kernel 関数	ρ	液体の密度
\hbar	換算 Planck 定数	ρ_{bulk}	バルク部の液体の密度
$\Lambda(t)$	Green-Kubo 積分	σ	長さの単位の Lennard-Jones ポテンシャルパラメータ
$\lambda(t)$	固液摩擦の kernel 関数	σ_R	ランダム力の標準偏差
λ_0	固液摩擦係数	σ_X	物理量 X の湧き出し
\mathcal{F}	Fourier-Laplace 変換	τ_w	固液間の単位面積当たりのせん断力
$\mu(t)$	移動度	τ_{xz}	せん断応力
∇p	圧力勾配	Θ	Heaviside のステップ関数
ν	自由度	\tilde{f}	$f(t)$ の Fourier-Laplace 変換
ν_t	並進の運動の自由度	Δt	時間刻み
ω	周波数	ε	エネルギーの単位の Lennard-Jones ポテンシャルパラメータ
		ε_{lw}	濡れ性パラメータ
		$\xi(t)$	下壁面の運動の kernel 関数
		T_D	Debye 温度
		π	円周率
		γ	摩擦係数

目次

σ_R^2 ランダム力の分散 Roman Symbols e 単位ベクトル F_i 分子 i に加わる力のベクトル j_c 物質流束 j_X 物理量 X の流束 q 熱流束 r_i 分子 i の位置ベクトル v_i 分子 i の速度ベクトル k_B Boltzmann 定数 A 固液界面の断面積 $A(t)$ 物理量 A b すべり長さ $B(t)$ 物理量 B c 濃度 C_{LJ}^0 Lennard-Jones ポテンシャルの 0 次補 正項 C_{LJ}^2 Lennard-Jones ポテンシャルの 2 次補 正項 C_{AB} 相互相関関数 $\langle A(t)B(0) \rangle$ C_A 自己相関関数 $\langle A(t)B(0) \rangle$ $D(t)$ 時間 t の間に流速が伝わる拡散長さ	D_c 拡散係数 E_K 運動エネルギー F 固液界面のせん断力（固液摩擦力） F^{tot} 上下壁面に加わる固液摩擦力の和 $F_H(t)$ 下壁面に加わる流体力学的な固液摩 擦力 F_{total} 分子に働く力の合計 F_z^{int} 上壁面の最外層に加わる内力の z 方向 成分 i 虚数 k ばね定数 k_Q 熱伝導率 L 上下の固液界面間距離 L_{wall} 上下の固体壁面の最表層の距離 m 質量 M_w 壁面の質量 m_i 分子 i の質量 N 分子数 p 圧力 p_{set} 制御圧力 $R(t)$ ランダム力 r_0 固体の最近接平衡原子間距離
---	--

記号表

		Other Symbols	
r_c	カットオフ距離		
r_{mar}	カットオフ距離のマージン	$\langle \cdot \rangle$	アンサンブル平均
r_{ij}	分子 i, j 間の距離		
T	温度		
t_λ	固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ の減衰の時定数		
T_D	Debye 温度		
T_{set}	制御温度		
t_b	流速がすべり長さ b を伝わる時間		
t_L	流速が液体の厚さ L を伝わる時間		
U	下壁面の x 方向の速度		
u_s	すべり速度		
v	速度		
X	物理量 X		
z_{sl}	固液界面の位置		
z_w	壁面の位置の z 方向成分		
F_{total}	媒質中の分子に働く力		

Subscripts

ll	液体 – 液体間
lw	固体 – 液体間
ww	固体 – 固体間

第1章 緒言

1.1 研究背景

1.1.1 バルクの輸送現象と輸送係数

空間に分布した物理量の時間発展を巨視的に記述する際には、しばしば、着目する物理量が従うルールとして、保存則を基盤としたモデルにより数学的な枠組みに落とし込まれる。保存則の微分形は一般には以下の形で書かれる。

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_X = \sigma_X \quad (1.1)$$

ここで、 t, ∇ はそれぞれ時間およびナブラ演算子を表し、 $X, \mathbf{j}_X, \sigma_X$ は、それぞれ、着目する物理量、物理量 X の流束、外界との相互作用を表す項を湧き出しで表現したものである。式 (1.1) の例としては、連続体力学における質量保存則、運動量保存則およびエネルギー保存則などがあげられる。また、式 (1.1) により、流束 \mathbf{j}_X および湧き出し σ_X がわかれば物理量 X の時間変化が得られるが、輸送現象を表す現象論的なモデルとして、流束 \mathbf{j}_X もしくはその一部と物理量 X の空間勾配との間に線形な関係を当てはめる場合がしばしばある。例としては、次式に示す濃度 c の空間勾配と拡散流束 \mathbf{j}_c が比例するという Fick の第 1 法則、温度 T の空間勾配と熱流束 \mathbf{q} が比例するという Fourier の法則およびデカルト座標系における x 方向の流速 u の z 方向に対する空間勾配と z 方向に垂直な面に加わる x 方向のせん断力 τ_{xz} が比例するという Newton の粘性法則などである。

$$\mathbf{j}_c = -D_c \nabla c \quad (1.2)$$

$$\mathbf{q} = -k_Q \nabla T \quad (1.3)$$

$$-\tau_{xz} = -\eta \frac{\partial u}{\partial z} \quad (1.4)$$

ここで、左辺は流束を表しており、これらの現象論的なモデルを保存則の式 (1.1) に代入すること

第 1 章 緒言

により物理量の拡散を表す項が得られる。また、 D_c, k_Q, η はそれぞれ拡散係数、熱伝導率、粘性係数であるが、これらのような物理量の空間勾配などの駆動力と流束との間の線形関係における係数を輸送係数と呼ぶ。式 (1.2), (1.3), (1.4) で示した線形関係はあくまで現象論的なモデルであり、これらが適用できない場合もある。例えば、多孔質媒体などで観察される異常拡散 [1,2], 高分子や過冷却水などの非ニュートン流体 [3,4] などが挙げられる。また、マイクロなスケール、すなわち、連続体近似ができないスケールにおいてはこれらは成立しない。しかし、マクロスケールの一様な流体や固体において物理量の空間勾配などの駆動力が十分小さい場合はこれらの線形関係が確認されており、これらの輸送係数は支配方程式として知られる Navier-Stokes 方程式や熱伝導方程式などの構成に必要である。この輸送係数はマクロの物性値であるが、マイクロな分子構造や分子間相互作用に大きく依存し、基本的には実験およびシミュレーションによって得られる。

分子動力学法 (MD) シミュレーションは、このマイクロの分子構造や分子間相互作用とマクロの物性値である輸送係数との関係性を解析するのに適したツールである。具体的には、MD では分子構造や分子間相互作用を設定し、Newton の運動方程式に従い多数の粒子の位置と速度の時間発展を計算するが、何らかの方法でマクロと対応する物理量を測定し、輸送係数を算出できれば、マイクロとマクロの接続の一つとなる。MD によるマイクロの分子構造や分子間相互作用とマクロの輸送係数との関係に関する解析、また、本来はマクロなバルクの現象論的な法則である式 (1.2), (1.3), (1.4) の妥当性やその適用範囲の調査が期待される。

1.1.2 バルクの輸送係数に関する Green-Kubo 公式

バルクにおける輸送係数を MD によって算出する際、非平衡系および平衡系を用いた方法がある。非平衡系を用いた方法としては、例えば、粘性係数であれば、MD において測定する領域である流体バルク部を挟むようにせん断率と温度および圧力を制御する領域を設定し、せん断を発生させるように、それぞれの制御のための領域内の分子に速度を与え、一定温度で温度制御を行う系を設定し、そこで得られる物理量のアンサンブル平均をマクロの物理量と対応していると考えられる。バルク部のせん断応力 τ_{xz} と速度勾配 $\partial u / \partial z$ のアンサンブル平均を MD で計測することで、式 (1.4) から粘性係数の算出が可能である [5,6]。ただし、このとき、MD 系は十分緩和されており、せん断率は十分小さく、粘性発熱による温度上昇などは無視でき、線形関係を保っていなければ式 (1.4) がそもそも満たされていないため線形関係における粘性係数は得られない。実際には、この「せん断率が十分小さく線形関係を保つ範囲」を判定することは難しい。特に、現

第 1 章 緒言

代の MD においてはアンサンブル平均として時間平均を用いることが多いが、その際に熱ゆらぎによる統計誤差を小さくするため、 10^9 [1/s] オーダー程度の現実と比較して大きなせん断率を与えることが多い [5]. しかし、せん断率が大きいときには線形関係が保てない場合があることが報告されている [7].

一方、Green-Kubo(GK) 公式 [8] に基づけば、平衡系における物理量のゆらぎの相関関数を積分することで輸送係数の算出が可能である. ここで、物理量のゆらぎとは、熱ゆらぎによる物理量のアンサンブル平均からの瞬時的な差を意味する. 例えば、粘性係数や熱伝導率などは次式に基づき算出可能である.

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \bar{\tau}_{xz}(t) \bar{\tau}_{xz}(0) \rangle dt \quad (1.5)$$

$$k_Q = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \langle \bar{q}_x(t) \bar{q}_x(0) \rangle dt \quad (1.6)$$

ここで、 $V, k_B, \bar{\tau}_{xz}(t), \bar{q}_x(t)$ は、それぞれ、系の体積、Boltzmann 定数、体積平均されたせん断応力、体積平均された熱流束の x 方向成分である. また、GK 公式の導出においては、孤立系のハミルトニアンに微小な摂動を与えることを想定し、その摂動を起こす微小な外力に対する物理量の線形応答が外力を与えていない平衡系の相関関数から得られることが、ハミルトン形式の力学から示されている. ただし、ここでいう外力とは、ハミルトニアンに摂動を与えるものであり、いわゆる、力とは限らない. 実際に、単純な分子間相互作用ポテンシャルのモデルである Lennard-Jones 流体においては、式 (1.5) および式 (1.6) の右辺を平衡 MD 系において計算するとそれぞれの輸送係数が得られることが確認されている [9].

1.1.3 固液すべりと Navier 境界条件

バルクの輸送現象を表すモデルと同様に、支配方程式に対する境界条件として界面において現象論的な線形なモデルを用いる場合がある. 具体的には界面の熱伝達を決定する Newton の冷却則や固液間の速度すべりを表す Navier 境界条件である. 本研究では、界面における輸送係数の解析として、主にこの固液間の速度すべりに関して議論を行う.

速度すべりとは、物体同士の接触面の接線方向の速度差が生じる状態を指す. この速度すべりが固液面に存在するか否かについては流体力学の主要な疑問の一つであり、これまで多くの議論がされてきた [10, 11]. 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、実際にはこの

第1章 緒言

条件は経験的なものであり、近年のナノテクノロジーによる計算技術の向上や分子動力学などの計算機科学の発展によって、すべりが存在することが知られている [12–14]. 速度すべりはマイクロからナノスケールの流路における流体の運動に大きく影響し、ナノテクノロジー、生物およびエネルギー変換などにおいて重要な役割を果たす [15–20].

速度すべりの概念図を図 1.1(a) に示す. 固液間で速度すべりを有する場合の流体力学的な境界条件のモデルとしてこの境界条件にはいくつかの表現があるが、一つの形式として次式がある [21].

$$\tau_w = \lambda_0 u_s \quad (1.7)$$

ここで、 τ_w, λ_0, u_s はそれぞれ壁面に働く単位面積当たりのせん断力、固液摩擦係数、せん断方向における固体に対する液体の相対速度である. これは、すべり速度 u_s とすべりによって生じる抵抗力 τ_w が輸送係数 λ_0 によって線形関係で結ばれることを意味する. ここで、流体が Newton 流体であると仮定し、液体のせん断応力 τ_w が固液境界においても粘性係数 η 、液体のすべり方向の速度勾配 $\partial u / \partial z$ を用いて、

$$\tau_w = \eta \frac{\partial u}{\partial z} \quad (1.8)$$

と表せるとすれば、これが壁面に働く単位面積当たりのせん断力と釣り合うため

$$\lambda_0 u_s = \eta \frac{\partial u}{\partial z} \quad (1.9)$$

となる. ただし、 z は壁面垂直方向の位置である. さらにすべり長さ b を

$$b = \frac{\eta}{\lambda_0} \quad (1.10)$$

と定義すると、式 (1.8) は

$$u_s = b \frac{\partial u}{\partial z} \quad (1.11)$$

と変形することができる. 上記の式 (1.7) または (1.11) を Navier 境界条件と呼ぶ. すべり長さ b は固体および液体の種類など依存するが、例えば、水とグラフェンもしくはカーボンナノチューブ表面の界面においてはシミュレーションおよび実験からおおよそ数十 nm であると報告されている [22–24].

分子運動を記述するような数 ps 程度の非常に短い時間スケールを扱う際には、式 (1.7) のような Markov 的、すなわち固液間に働くせん断力が固液の瞬時の速度差により表されるような記述

第 1 章 緒言

は不十分であることが分子動力学により明らかになっている [5,25]. このとき, 式 (1.7) のように瞬時的に決定されるのではなく, 固液摩擦の履歴を考慮し, 非 Markov 的な Navier 境界条件として次式のような境界条件を導入する.

$$\tau_w = \int_{-\infty}^t \lambda(t-t') u_s(t') dt' \quad (1.12)$$

ここで, $\lambda(t)$ は履歴効果を含む固液摩擦 kernel 関数と呼び, その積分値に関しては, 以下のように, 定常な場合に式 (1.7) と対応するよう固液摩擦係数とする.

$$\lambda_0 = \int_0^{\infty} \lambda(t) dt \quad (1.13)$$

これにより, 定常状態においては式 (1.13) の右辺の積分値は式 (1.7) の履歴効果を含まない Markov 的な Navier 境界条件における λ_0 と一致する. 式 (1.12) のような畳み込み積分は, 履歴を考慮した一般的な線形な関係を表しており, 電気回路や制御工学における線形なシステムを表す際にしばしば用いられている.

この Navier 境界条件は図 1.1(a) のように固液界面位置が決定されており, その界面位置を境に液体バルクと固体が接しているというマクロな立場を前提としている. しかし, 図 1.1(b) のように, MD シミュレーションなどで実際に液体の密度および速度を測定すると, 固液間に液体密度がゼロである空乏層や液体密度が複数の極大値を持つ吸着層などが確認でき, 固液界面位置の厳密な定義は明白ではない. また, 一定のせん断応力を課していても, 液体速度が界面付近で一定とは限らない. 一方, 固体粒子と液体粒子の判別が厳密に可能である場合は, 固体粒子が液体粒子から受けるせん断方向の力を固液摩擦力と解釈すれば, ミクロスケールにおいても厳密に固液摩擦力の定義が可能である.

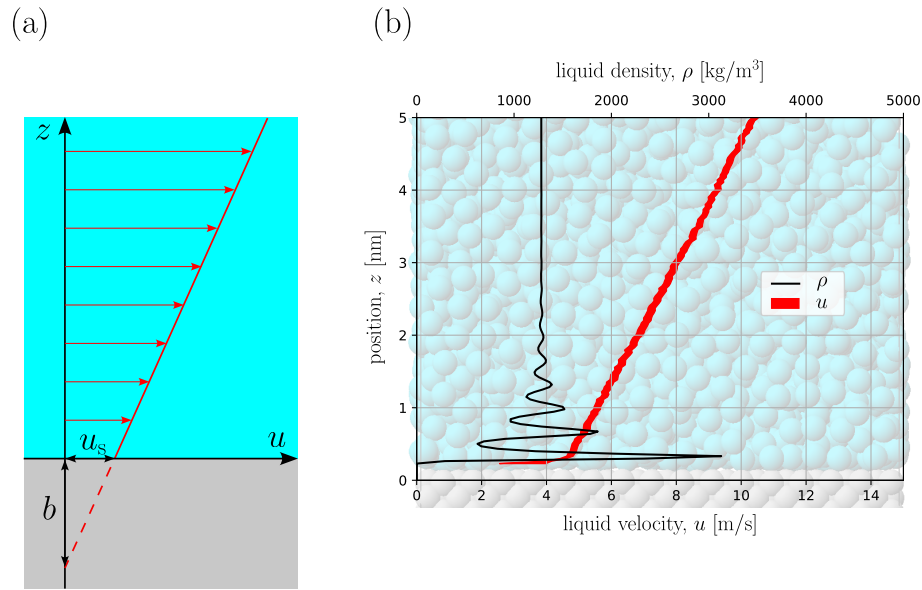


Fig. 1.1 (a) Schematics of the concept of the slip condition. Liquid is described by the Navier-Stokes equation, and the solid-liquid interface has zero thickness as in the macroscopic fluid dynamics. (b) Velocity and density distributions of liquid from molecular dynamics in which the system has constant shear stress and reproduces a Couette flow.

1.1.4 非平衡系による固液摩擦係数の算出

分子動力学シミュレーションを用いてこの固液摩擦係数 λ_0 を算出することを考えた場合, Couette 型の流れなどの非平衡定常流れを再現し, 時間平均として式 (1.7) の速度差 u_s や単位面積当たりのせん断力 τ_w を抽出することが一般的である [26–29].

しかし, このすべり速度 u_s の定義に関しては, 液体バルク部の速度分布を固液界面の位置まで外挿し, 固液界面における液体の速度を決定することがしばしばあるが, 分子動力学法における固液界面の位置についてはすべり長さが小さい場合に重要になってくるものの一意には定まらず, 複数の決定方法が提案されている. 一つ目は Gibbs 分割面と呼ばれるもので, 一般には, 気液界面や液液界面の位置の定義に用いられることが多く, 平衡系におけるそれぞれの密度分布から界面位置を決定する. 図 1.1 のように z 軸方向に垂直に固液界面があり, z 軸方向正の側に液体, 負の側に固体がある場合, ある液体バルク位置 z_{bulk} および液体バルクの密度 ρ_{bulk} を用いて次式を

第 1 章 緒言

満たすように固液界面位置 z_{sl} が決定される [30–34].

$$\int_{-\infty}^{z_{\text{bulk}}} [\rho(z) - \rho_{\text{bulk}} \Theta(z - z_{sl})] dz = 0 \quad (1.14)$$

ここで、 $\rho(z)$ は位置 z における液体の密度、 Θ は Heaviside のステップ関数である。これは、実際には吸着層などにおいて液体の密度は一定ではないが、液体バルクの密度が固液界面まで一様に分布し、固液界面よりも壁面側の液体密度がゼロであると考えた際に、液体の総量が等しくなるようにする界面位置の定義方法である。2つ目は Herrero らの方法 [31] であり、この方法では、液体が二つの平行な固体壁面に挟まれた系において定常な Poiseuille 型の流れを生じさせる。この系において単位面積当たりの固液間摩擦力 τ_w および圧力勾配 ∇p を用いて次のように決定される固液界面間距離 L に対応するように界面位置が決定される。

$$L = \frac{2\tau_w}{|\nabla p|} \quad (1.15)$$

これは圧力勾配に対して、液体の速度分布が Stokes 方程式に従い二次関数になることから導かれる。なお、Herrero らの分子動力学解析では、 ∇p を、各分子に一定の外力を与えることで代用している。3つ目は Omori らの方法 [5] で、同様に液体が二つの平行な固体壁面に挟まれた系において固体壁面を広い範囲の様々な周期で振動させ、振動周期に対する液体の重心速度と固液摩擦力を測定し、得られた応答を Stokes 方程式の解でフィッティングすることによりフィッティングパラメータの一つとして固液界面間距離 L を計測する方法である。この方法では非定常な液体の振る舞いを Stokes 方程式に従うとモデル化しており、10MHz 程度から 1THz 程度までの広い周波数の範囲において系が Stokes 方程式に従うことを示している。これらの固液界面位置の定義方法から得られた固液界面の位置はいずれも固体表面よりもおおよそ 0.5 ~ 1.5 分子径ほど液体側の位置となることが示されている。しかし、これらの定義方法はいずれも、MD で現れるミクロな液体の物理量の分布を何らかのマクロ的な分布に対応するように固液界面を決定しており、対応させるものによって定義方法が一意に定まらず、非平衡系から固液摩擦係数を算出することを考えた際には、固液摩擦係数は、この一意に定まらない固液界面位置に依存するため、一般的な固液間のすべりにくさとしての指標としては不適切であり、この問題は避けられない。

また、非平衡系における問題点として、MD における熱ゆらぎの影響を相対的に小さくするため現実と比較して極めて大きいせん断速度を与える必要があることがある。例えば、当グループの研究においてもせん断率はおおよそ 10^9 [1/s] となっており [6]、せん断率が十分小さいという条

第 1 章 緒言

件を満たさない場合、非平衡 MD 系における固液摩擦係数は、式 (1.7) のようにすべり速度と単純な線形関係でモデル化出来なくなり、例えば、 λ_0 がせん断率に依存し、固液間のせん断力がすべり速度に比例しない [28, 35, 36]。したがって非平衡 MD 系においては系がせん断率に依存しない線形領域内にあるかどうかを調べる必要がある。

1.1.5 平衡系における固液摩擦係数の算出

先述のように、非平衡系においては系が線形領域内にあるかどうかは別途調べる必要があるが、平衡系においてはせん断率がゼロであるため、孤立系であれば、計算系はエントロピー極大点のまわりをゆらぎ、Einstein の理論によれば、その平衡点の周辺のゆらぎの挙動は線形化して表される。これまで、平衡 MD を用いて固液摩擦係数を算出した研究はいくつかあるが [6, 25, 36–47]、本節では、平衡系の物理量のゆらぎと固液摩擦係数の関係について着目した研究例を示す。Bocquet と Barrat (BB) [37, 40] は、せん断を与えない平衡系において、一般的にはバルクに適用される GK 公式を固液界面に適用することにより、壁面が液体から受けるせん断力 $F(t)$ の自己相関関数から次式により λ_0 を抽出する方法を提案した。

$$\lambda_0 = \frac{1}{Ak_B T} \int_0^\infty \langle F(t)F(0) \rangle dt \quad (1.16)$$

ここで、 A は壁面の表面積、 k_B は Boltzmann 定数、 T は壁面の絶対温度、 $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均である。式 (1.16) を以下では BB の方法と呼ぶ。これは、固液界面摩擦力 $F(t)$ のゆらぎから、固液摩擦係数 λ_0 が算出されることを表している。しかし、式 (1.16) 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分子に与えることを想定して導出されているが、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。のちに、この BB の方法に関して、式 (1.16) の右辺の積分の上限を有限値に変えた以下の GK 積分 $\Lambda(t)$

$$\Lambda(t) = \frac{1}{Ak_B T} \int_0^t \langle F(t')F(0) \rangle dt' \quad (1.17)$$

を測定したところ、短い時間で急激に増加し、極大値としてしばらくおおよそ一定の値をとった後にゼロでない値に緩やかに収束するという plateau 問題と呼ばれる現象が確認された [6, 48, 49]。また、マクロな時間スケールまで $\Lambda(t)$ を測定したところ、収束値に系のサイズ依存性が存在する、すなわち、界面のみによって決定されるものではないことが指摘され [38]、これらの結果を受けて

第 1 章 緒言

固液摩擦係数を算出する別の方法がいくつか提案された [6, 25, 39]. これらについて, ミクロな時間スケールにおける物理量のゆらぎを扱う際には, 式 (1.12) で示したような固液界面の非 Markov 的な影響が表れることが予想される. GK 積分 $\Lambda(t)$ は固液界面摩擦力のゆらぎから求まるものであり, これが固液摩擦係数 λ_0 や系のサイズなどと, どのような関係があるのかは, 未だあまり明らかになっていない.

また, 最近の研究では, Nakano と Sasa ら [50, 51] は, 流体力学における Navier-Stokes 方程式の応力項にランダム応力を加えることにより熱ゆらぎを再現した Fluctuating Hydrodynamics (FH) の線形化である Linearized FH (LFH) の理論に基づいて, $\Lambda(t)$ の解析解を導出した. この LFH は, ランダム応力により生じたミクロな熱ゆらぎはマクロな法則である Stokes 方程式に従い減衰するというモデルである. Nakano と Sasa らは分子運動を記述するようなミクロなタイムスケールと流体力学的な流速を記述するようなマクロなタイムスケールとを分離することにより, この LFH のモデルに従い, 生じた固液摩擦力のゆらぎの自己相関関数を理論的に導出した. また, 得られた解析解を用いた固液摩擦係数の算出方法を提案した. しかし, ミクロな時間スケールの分離は式 (1.12) で示した固液界面の履歴効果を考慮しないことを意味し, これを含んだ GK 積分 $\Lambda(t)$ の表式は未だ明らかになっていない. また, LFH に関する研究そのものが少なく, 前提となる LFH 自体の妥当性などについて疑問が残る.

また, Hansen ら [39, 42] は GK 積分を使わずに, 平衡系におけるすべり速度と固液摩擦力の揺らぎ, すなわち相互相関関数と $\lambda(t)$ の関係に着目し, MD を用いて得られた相互相関関数から固液摩擦係数を求めることを試みた. しかし, この算出方法において, すべり速度の算出に関して壁面近傍の液膜の重心速度が用いられているものの, この液膜の厚さについては任意性が残り, 物理的意味も明確ではない.

1.2 研究目的

固体—液体間のすべりを記述する Navier 境界条件において表れる固液摩擦係数はミクロの分子運動に支配されており、熱ゆらぎ由来の固液摩擦力の自己相関関数と何らかの関係があることがわかっている。本研究の目的はこの関係性を分子動力学 (MD) 解析を用いて具体的に明らかにすることである。

バルクの輸送係数はマクロ的には物性値であるが、ミクロの分子構造や分子間相互作用ポテンシャルに大きく依存する。MD の一つの役割は、マクロなモデルにおいて導入された線形な輸送現象における輸送係数とミクロな分子構造や分子間相互作用ポテンシャルとの関係性を明らかにすることである。非平衡 MD 系を用いて輸送係数を算出する場合、例えば、粘性係数の算出であれば、現実よりも遥かに大きいせん断率を与える必要があり、線形なモデルが成立しない場合がある。一方、平衡 MD 系において、Green-Kubo(GK) 公式に基づき、物理量のゆらぎの自己相関関数から、単純流体に関してはバルクの輸送係数の算出が可能である。界面の輸送係数に関する GK 公式について、Bocquet と Barrat による先駆的な研究としては固液摩擦係数の 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が提案されている。しかし、長い時間スケールにおける系のサイズ依存性の問題や短い時間スケールにおいて表れる固液摩擦の履歴効果を表す kernel 関数 $\lambda(t)$ の影響など、固液間せん断力の自己相関関数と界面の輸送係数である固液摩擦係数との関係性は未だ明らかになっていない。

そこで本研究では、未だ未解明である固液界面間せん断力の自己相関関数の解明のために、有限の距離にある二つの平行な固体面に液体が挟まれた平衡系を対象として、液体を Stokes 方程式でモデル化し、固体の運動に着目し一般化 Langevin 方程式を組み合わせることにより、固液間に働くせん断力の自己相関関数について、液体の物性と系のサイズ、および固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ により表される解の導出を行う。得られる解は上記の自己相関関数の積分 $\Lambda(t)$ (以下、GK 積分) に関するものとなるが、その収束値や、サイズ依存性について議論することにより、有限系における $\Lambda(t)$ の解析解の性質を調査する。また、単純な Lennard-Jones 液体が固体結晶面に挟まれた MD 計算系において $\Lambda(t)$ を算出し、kernel 関数 $\lambda(t)$ や系のサイズ依存性に関して解析解と比較することにより、その妥当性の検証を行う。また、 $\Lambda(t)$ の解析解を用いて、MD の固液間に働くせん断力のゆらぎから固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ を算出し、その時間依存性から、固液界面の非 Markov 的なふるまいについて議論を行う。加えて、得られた解析解に関して、時間スケールの分離を行うことで、平衡 MD を用いた新たな固液摩擦係数の算出方法を提案し、その妥当性、

第 1 章 緒言

適用範囲について議論を行う.

1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである. 第 2 章では, 分子動力学法などの計算手法について述べる. 第 3 章では, Stokes 方程式に基づいた Langevin 方程式の理論を用い, 固液摩擦に関する Green-Kubo 積分の解析解の導出を行う. 第 4 章では, 先ほど述べた Green-Kubo 積分の解析解と分子動力学シミュレーションの結果の比較および固液摩擦 kernel の解析, 固液摩擦係数の算出を行う.

第 2 章 分子動力学法

2.1 運動方程式

分子動力学法は、系を構成する分子の運動方程式を時間について離散化し、数値的に解くことで分子の運動を追跡する方法である。本研究では、流体分子と壁面分子いずれも単原子分子としている。このとき、質量 m_i の分子 i の Newton の運動方程式は

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

で表される。ここで、 \mathbf{r}_i は分子の位置ベクトル、 \mathbf{F}_i は分子に作用する合力である。 \mathbf{F}_i が分子の位置のみに依存するポテンシャル関数 $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$ により表されるとすると、 \mathbf{F}_i は、

$$F_{i\alpha} = -\frac{\partial \Phi}{\partial r_{i\alpha}} \quad (2.2)$$

となる。式 (2.1) を数値的に積分することで、全分子に対して位置 \mathbf{r}_i と速度 \mathbf{v}_i の時間発展を計算した。本研究では運動方程式の差分展開に以下の速度 Verlet 法を用いた。

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

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)] \quad (2.4)$$

ただし、 Δt は時間刻みである。

2.2 計算系の外観

本研究では主に図 2.1 に示すような液体分子を固体壁面で挟んだ計算系を使用した。なお固体の結晶構造として面心立方格子構造 (FCC) を用い、FCC(001) 面を液体と接する面として用いた。

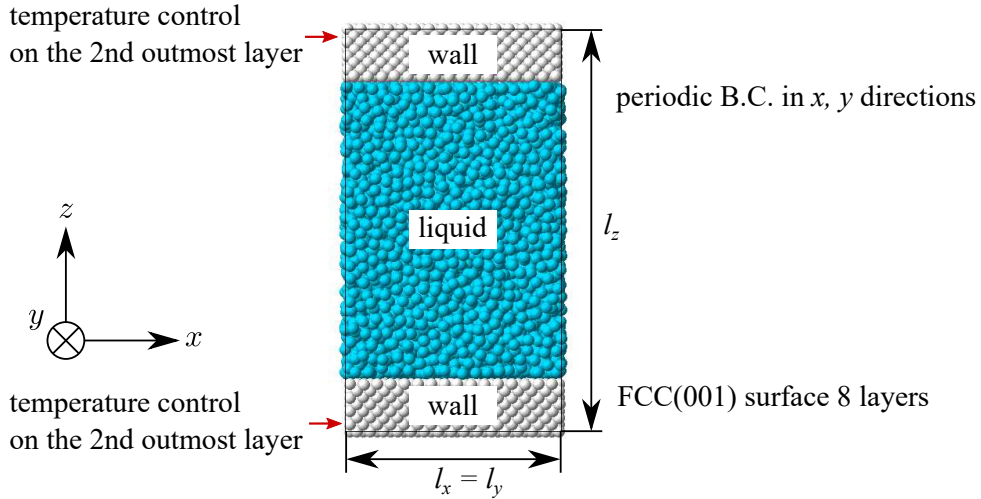


Fig. 2.1 Schematic of the MD simulation system in this study.

2.3 ポテンシャル関数および分子モデル

分子動力学法において、相互作用ポテンシャルモデルおよびそれに基づくポテンシャル関数は計算の良否に大きく関係しており、様々な物質や構造について提案されている。本研究では、流体にはアルゴンを、壁面には白金と同じ質量と結晶構造を有するモデル分子を用いた。以下、各々添え字 l, w で表す。

本研究では、液体—液体および液体—固体分子間に van der Waals 力を表現するのに広く用いられる Lennard-Jones (L-J) ポテンシャル Φ_{LJ} を作用させた。このポテンシャル関数は分子 i, j 間の距離 r_{ij} の関数で、

$$\Phi_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

と表される。ここで、 $\varepsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ はそれぞれ L-J のパラメータである。また、FCC 構造である壁面については、固体—固体の最近接分子間に調和振動子ポテンシャル Φ_h を作用させた。こちらも r_{ij}

第 2 章 分子動力学法

の関数として,

$$\Phi_h(r_{ij}) = \frac{k}{2}(r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.6)$$

と表される. ここで, k はばね定数, r_0 は平衡分子間距離である. なお, 本研究では 2.4.1 節で述べるように, カットオフ距離 r_c よりも遠方の相互作用がゼロになるように式 (2.5) の L-J ポテンシャルに補正項を加えた.

本研究では固液間の相互作用の強さである ε_{lw} の異なる複数の壁面を用意した. これ以降 ε_{lw} を濡れ性パラメータと呼ぶ. ただし, それぞれの壁面における固体-固体分子間のポテンシャルは同一の式およびパラメータである.

表 2.1 に本研究で用いた分子の質量およびポテンシャルパラメータの値をまとめた. 4 列目の値は液体の質量と L-J ポテンシャルパラメータで無次元した値を示している. これ以降, SI 単位の値, もしくは, 液体の質量 m_l , L-J ポテンシャルパラメータ σ_{ll} , ε_{ll} および Boltzmann 定数 k_B で無次元化した値を表記する.

Table 2.1 Mass and potential parameters.

Property	Value	Unit	Non-dimensional Value	Characteristic unit
m_l	6.639×10^{-26}	kg	1	m_l
m_w	3.239×10^{-25}	kg	4.883	m_l
σ_{ll}	0.340	nm	1	σ_{ll}
σ_{lw}	0.345	nm	1.015	σ_{ll}
ε_{ll}	1.67×10^{-21}	J	1	ε_{ll}
ε_{lw}	$2.58 \sim 7.75 \times 10^{-22}$	J	0.1548 ~ 0.4643	ε_{ll}
k	46.8	N/m	3.240×10^3	$\varepsilon_{ll}/\sigma_{ll}^2$
r_0	0.277	nm	0.8147	σ_{ll}

2.4 計算の高速化

本研究では計算の高速化のため、カットオフと粒子登録法を用いた。本節でそれらの手法について述べる。

2.4.1 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 L-J ポテンシャルに用いた。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_c 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二次の補正項を加えた。補正項を加えた L-J ポテンシャルは

$$\Phi_{\text{LJ}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 + \left[c_{\text{LJ}}^2 \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^2 + c_{\text{LJ}}^0 \right] \right\} & (r_{ij} \leq r_c) \\ 0 & (r_{ij} > r_c) \end{cases} \quad (2.7)$$

と表される。ここで

$$c_{\text{LJ}}^2 = 6 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^{12} - 3 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^6 \quad (2.8)$$

$$c_{\text{LJ}}^0 = -7 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^{12} + 4 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^6 \quad (2.9)$$

である。本研究では $r_c = 3.50\sigma_{\text{H}}$ とした。

2.4.2 粒子登録法

本研究では粒子登録法 (book-keeping method) [52] を用いて計算時間の短縮を行った。この方法は、図 2.2 のように、計算する粒子対の候補として、粒子間距離がカットオフ距離 r_c と一定距離 r_{mar} の和 $r_c + r_{\text{mar}}$ 以下である粒子対のリストを作成し、このリストにあるものについて、粒子間距離がカットオフ距離 r_c 以下の粒子対に対して相互作用の計算を行うというものである。しかし、計算の進行にともない、リストに無い粒子対間の距離が r_c より小さくなると不都合が生じる。そのため、リストを作成した時点からの各粒子の移動量を計算し、その最大値が $r_{\text{mar}}/2$ を超えた場合にリストの更新を行うようにした。なお、本研究では $r_{\text{mar}} = 0.5\sigma_{\text{ll}}$ として計算を行った。

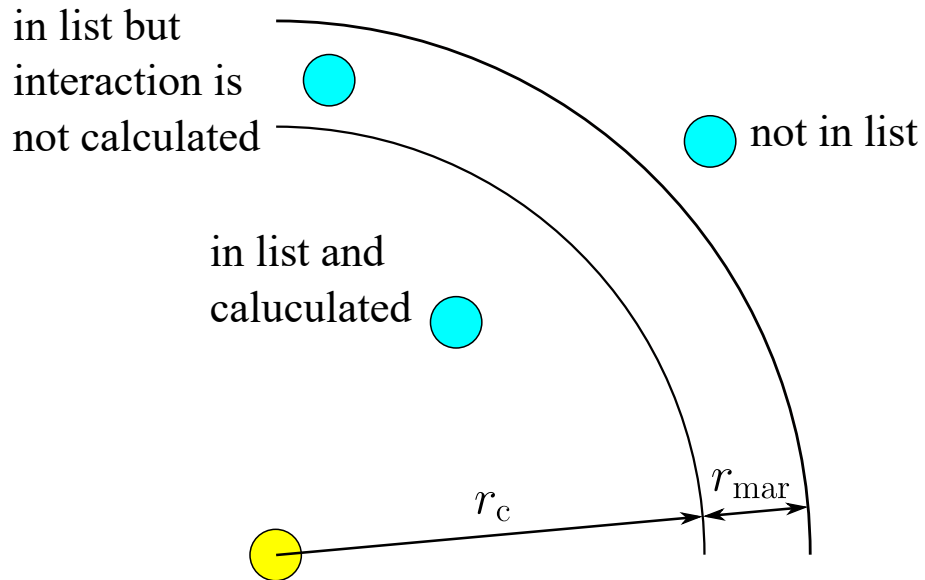


Fig. 2.2 Concept of the book-keeping method.

2.5 周期境界条件

液体のマクロ的な性質について調べるために分子シミュレーションを行う場合は、できるだけ多数の分子を扱うのが望ましいが、実際には取り扱うことのできる分子の数に限りがある。そこで、計算領域と外部の境界面に適当な境界条件を与えることによって、限られた分子数でマクロな系を表現する。本節では本研究で使用した周期境界条件について述べる。2次元の場合の概念図を図 2.3 に示す。

周期境界条件は計算系の領域の周りに同じ状態の仮想領域を仮定する。このとき、粒子がある境界面から流出したら反対の境界から同時刻に流入したものとして計算を行う。このようにすることで、計算系が無限に広がる空間中のある一部分について考えているとみなすことができる。また、相互作用を計算する際には仮想領域中の粒子との相互作用も考慮する。前述のカットオフと合わせて用いる場合は、カットオフ距離 r_c 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、計算領域の一辺は $2r_c$ より長く設定する必要がある。

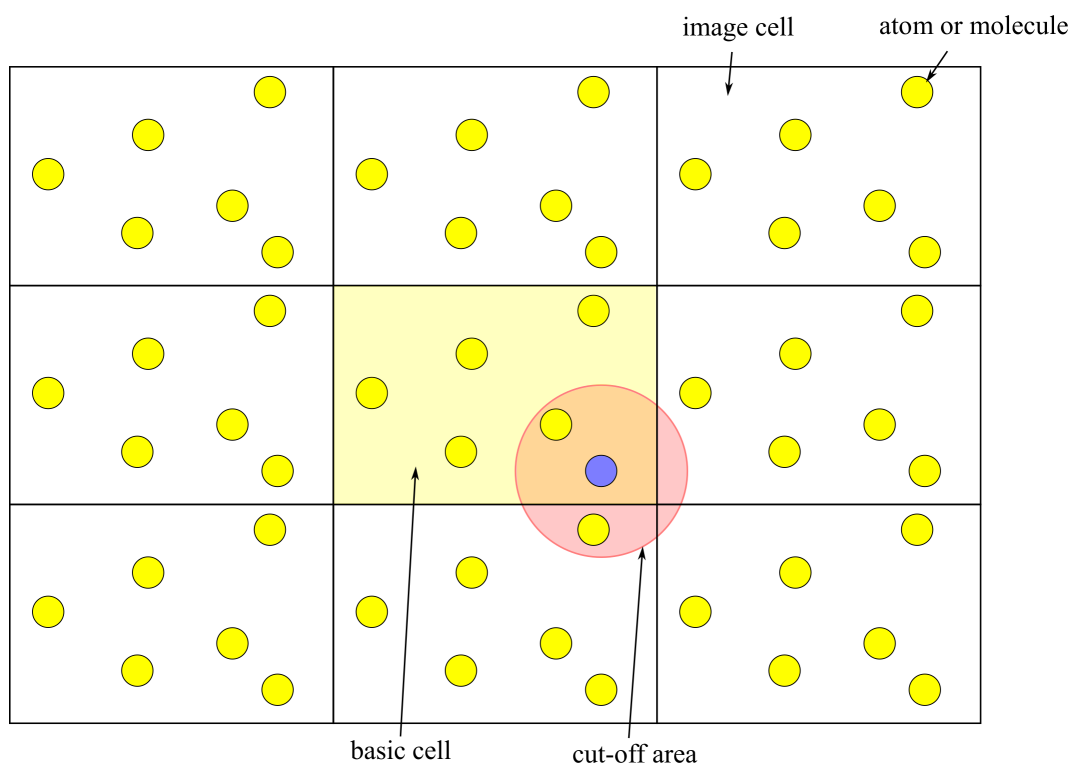


Fig. 2.3 Schematic of periodic boundary condition.

2.6 温度

分子動力学法において温度 T は統計力学的に

$$\frac{1}{2}\nu k_B T = E_K \quad (2.10)$$

で定義される。ここで E_K は系の運動エネルギーの総和、 ν は運動の自由度、 k_B は Boltzmann 定数である。本研究で用いる分子は単原子分子であるため個々の自由度は 3 のみであり、温度 T は

$$\frac{1}{2}\nu_t k_B T = E_K = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \quad (2.11)$$

により求められる。ただし、 ν_t は並進の運動の自由度であり、壁などに囲まれた系ならば $\nu_t = 3N$ であるが、例えば全方向に周期境界条件を課した系ならば、系全体の並進運動を除く必要があるため $\nu_t = 3N - 3$ とする必要がある。また、液体が平均的な速度をもつなら、式 (2.11) 右辺の分子の速度 \mathbf{v}_i からこれを除いて速度を求める必要がある。

2.6.1 Langevin 方程式と Langevin 熱浴法

壁面を用いて温度制御をする方法として Langevin 熱浴法がある。質量 m の分子の 1 次元の運動について、分子に働く力を F_{total} とすると、運動方程式は

$$m \frac{dv}{dt} = F_{\text{total}}(t) \quad (2.12)$$

となる。本来であれば F_{total} はほかの分子との相互作用で記述されるが、ここでは粗視化して考え、 F_{total} は分子の速度に比例する抵抗力 $-\gamma v(t)$ と周囲の分子と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 γ 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

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + R(t) \quad (2.13)$$

となる。これを Langevin 方程式と呼ぶ。

ここで、次のような標準偏差 σ_R の Gauss 分布に従うランダム力 $R(t)$ を与えると温度 T_{set} の熱浴が表現できる。

$$\sigma_R^2 = \frac{2\gamma k_B T_{\text{set}}}{\Delta t} \quad (2.14)$$

第 2 章 分子動力学法

これを Langevin 熱浴法と呼ぶ。また摩擦係数 γ は固体に固有の Debye 温度 T_D を用いて,

$$\gamma = \frac{\pi m k_B T_D}{6\hbar} \quad (2.15)$$

と表すことが多い [53]。ただし、 \hbar は換算 Planck 定数であり、本研究では白金の Debye 温度として $T_D = 1.985\epsilon_{11}/k_B$ を用いた [54]。

本研究では、多層の固体壁面に対し、最外層の壁面分子を座標系に固定し、下から 2 層目の分子に対して Langevin 熱浴法による温度制御を行った。

2.7 圧力とせん断力

本研究では初期状態を作成する緩和過程において、適当な設定圧力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。

2.7.1 壁面がある系の圧力とせん断力

壁面がある場合、圧力および単位面積当たりのせん断力は、液体から壁面に作用する力から容易に計算することができる。図 2.4 に示すように、 m 方向に垂直な壁面に作用する単位面積当たりの力の l 方向成分 σ_{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

$$\sigma_{ml} = \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_{i \in \text{wall}} \sum_{j \in \text{liquid}} \{ [2\Theta(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{e}_m) - 1] \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{e}_l \} \quad (2.16)$$

と表される。ここで \mathcal{A} は表面積、 Θ は Heaviside のステップ関数、 \mathbf{F}_{ij} は壁面分子 i が系内の液体分子 j から受ける力のベクトル、 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ である。圧力 p 、単位面積当たりのせん断力 τ_w はそれぞれこの成分を用いて $p = -\sigma_{zz}$ 、 $\tau = \sigma_{zx}$ で与えられる。ただし、分子数が少ない場合には大きなゆらぎが伴うことに注意が必要である。

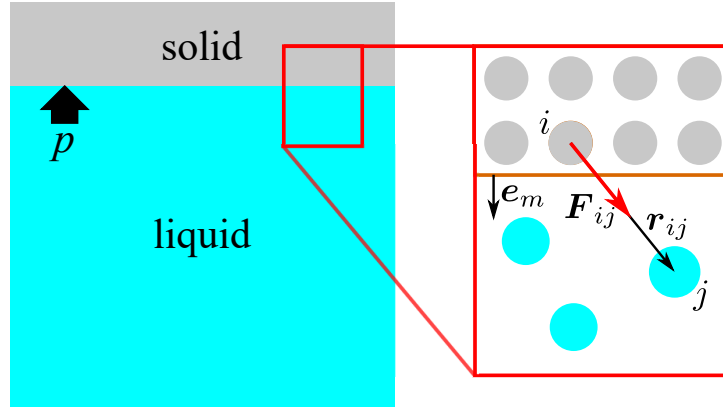


Fig. 2.4 Schematic of pressure and shear force on a flat solid-liquid interface.

2.7.2 壁面を用いた圧力制御

本研究では図 2.5 に示すように 2 つの平行な壁面間に液体がはさまれる系を扱うが、緩和過程において上壁面の z 方向の運動に自由度を与え、設定圧力に相当する力を加えることで圧力を制御した。具体的には、系の作成段階において上壁面の最外層分子剛体として扱い相対位置を固定し、 z 方向にのみ運動の自由度を与えた。このとき、上壁面の最外層の z 座標を z_w とし、次式に示す運動方程式によって壁面垂直方向の運動を解くことにより圧力を目標値 p_{set} に制御する。

$$M_w \ddot{z}_w = F_z^{\text{int}} - \mathcal{A} p_{\text{set}} \quad (2.17)$$

ここで、 F_z^{int} は上壁面の最外層に加わる内力の z 方向成分で、式 (2.2) に基づき MD により計算される。また、 M_w は上壁面の最外層の質量、 \mathcal{A} は表面積である。また、本研究では $p_{\text{set}} = 4 \text{ MPa} = 9.414 \times 10^{-2} \varepsilon_{\text{ll}} / \sigma_{\text{ll}}^3$ と設定した。本研究では式 (2.17) を式 (2.3), (2.4) の速度 Verlet 法により差分展開した。

第 2 章 分子動力学法

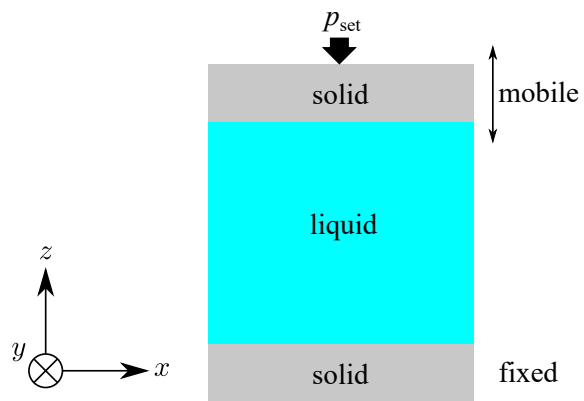


Fig. 2.5 Pressure control by walls with allowing a degree of motion to the top wall.

第3章 理論

3.1 一般化 Langevin 方程式と揺動散逸関係

媒体中にある Brown 粒子の運動を記述する方程式として、一般化 Langevin 方程式がある。以下に 1 次元のものを示す。

$$m \frac{dv}{dt} = -m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t')v(t')dt' + R(t) \quad (3.1)$$

ここで、 $m, v(t)$ はそれぞれ粒子の質量、時刻 t における速度であり、右辺は第一項の抵抗力と第二項のランダム力 $R(t)$ の和となっている。右辺の $\gamma(t)$ は過去の Brown 粒子の速度の履歴がどの程度、現在の抵抗力に影響するかを示す関数で、このような関数は kernel 関数と呼ばれる。ここで、時刻 $t = 0$ 以前の速度は抵抗力に影響を及ぼさない、もしくは、 $t < 0$ において常に $v(t) = 0$ と仮定すると抵抗力の項における積分の下限がゼロとなり、

$$m \frac{dv}{dt} = -m \int_0^t \gamma(t-t')v(t')dt' + R(t) \quad (3.2)$$

となる。この点は、後に述べる準定常状態を仮定した相関関数の性質と関連する。これに伴い、kernel 関数 $\gamma(t)$ の定義域について留意する必要がある。抵抗力の積分の範囲を考えて $\gamma(t)$ の定義域は $t \geq 0$ とする。

3.1.1 相関関数と Fourier-Laplace 変換に関する前提と性質

本項では揺動散逸関係を導出する際に用いる相関関数や Fourier-Laplace 変換に関する前提と性質について説明する。まず、相関関数について説明を行う。本研究で扱う平衡系において、時刻 t のみに依存する任意の物理量 $A(t), B(t)$ に関して、 $A(t)$ の自己相関関数 $\langle A(t)A(0) \rangle$ を $C_A(t)$ で表し、 $A(t)$ と $B(t)$ の相互相関関数 $\langle A(t)B(0) \rangle$ を $C_{AB}(t)$ で表す。ただし、 $\langle \cdot \rangle$ はアンサンブル平均を表す。通常の平衡系においては、これを時間平均と同等と見なす。このとき、相関関数は時刻

第3章 理論

の基点 t_0 によらないと考える. すなわち, 次式が成り立つ.

$$\langle A(t)B(0) \rangle = \langle A(t_0 + t)B(t_0) \rangle \quad (3.3)$$

これを準定常状態と呼ぶこともある [55]. また, 本研究では, 一般化 Langevin 方程式 (3.2) において, 時刻 $t(> 0)$ におけるランダム力 $R(t)$ と時刻ゼロにおける速度 $v(0)$ が相関を持たないと仮定する. すなわち, 次式を仮定する.

$$C_{Rv} \equiv \langle R(t)v(0) \rangle = 0 \quad (t > 0) \quad (3.4)$$

さらに, 本研究で考える物理量の相関関数は $t = \pm\infty$ のときゼロとなり, 絶対可積分性を有する, すなわち, Fourier-Laplace 変換が可能であると仮定する. ここで, 相関関数に関するいくつかの数学的な性質を列挙する. ただし, $A(t)$ の導関数を \dot{A} で表す.

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{AB}(t) = C_{BA}(-t) \\ C_A(t) = C_A(-t) \\ \frac{dC_{AB}(t)}{dt} = C_{\dot{A}B}(t) \\ C_{\dot{A}A}(0) = 0 \\ C_{\dot{A}A}(t) = -C_{\dot{A}\dot{A}}(t) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (3.5a) \\ (3.5b) \\ (3.5c) \\ (3.5d) \\ (3.5e) \end{array}$$

以下, 上式の導出を行う. まず, 式 (3.5a) に関しては

$$C_{AB}(t) \equiv \langle A(t)B(0) \rangle = \langle A(0)B(-t) \rangle = \langle B(-t)A(0) \rangle \equiv C_{BA}(-t) \quad (3.6)$$

により導かれる. なお, 途中で式 (3.3) を用いた. また, 式 (3.5b) については式 (3.5a) において $B(t) = A(t)$ とすれば明らかである. 次に, 式 (3.5c) に関しては以下のように導かれる.

$$\frac{dC_{AB}(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \langle A(t)B(0) \rangle = \langle \dot{A}(t)B(0) \rangle \quad (3.7)$$

第3章 理論

また、式 (3.5d) については式 (3.5b) の微分と、式 (3.5c) において $B(t) = A(t), t = 0$ をとすれば明らかである。最後に式 (3.5e) については以下のように導かれる。

$$\langle \dot{A}(t)A(0) \rangle = \frac{d}{dt} \langle A(t)A(0) \rangle = \frac{d}{dt} \langle A(0)A(-t) \rangle = - \langle A(0)\dot{A}(-t) \rangle = - \langle A(t)\dot{A}(0) \rangle \quad (3.8)$$

次に、Fourier-Laplace 変換について、まず、 $f(t)$ の Fourier-Laplace 変換 $\tilde{f}(\omega)$ は次のように定義される。

$$\mathcal{F}[f(t)] = \tilde{f}(\omega) \equiv \int_0^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (3.9)$$

ここで、Fourier-Laplace 変換と畳み込み積分の性質について述べておく。具体的には定義域が $t \geq 0$ である $\gamma(t)$ と任意の Fourier-Laplace 変換可能な関数 $f(t)$ の畳み込み積分の Fourier-Laplace 変換が、それぞれの Fourier-Laplace 変換の積で表されるというものである。

$$\mathcal{F} \left[\int_0^t \gamma(t-t')f(t')dt' \right] = \tilde{\gamma}(\omega)\tilde{f}(\omega) \quad (3.10)$$

以下、上式の導出を行う。定義通りに Fourier-Laplace 変換を行うと

$$\mathcal{F} \left[\int_0^t \gamma(t-t')f(t')dt' \right] = \int_0^{\infty} \left(\int_0^t \gamma(t-t')f(t')dt' \right) e^{-i\omega t} dt \quad (3.11)$$

となる。ここで $\gamma(t)$ に関して、 $t < 0$ では $\gamma(t) = 0$ とすることにより、定義域を実数全体に拡張する。これにより式 (3.11) の t' に関する積分の上限を t から ∞ に置き換えることができる。これは $t < t' < \infty$ の積分範囲において被積分関数がゼロになるためである。したがって式 (3.11) は

$$\begin{aligned} \mathcal{F} \left[\int_0^t \gamma(t-t')f(t')dt' \right] &= \int_0^{\infty} \left(\int_0^{\infty} \gamma(t-t')f(t')dt' \right) e^{-i\omega t} dt \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \gamma(t-t')e^{-i\omega(t-t')} f(t')e^{-i\omega t'} dt dt' \\ &= \int_0^{\infty} f(t')e^{-i\omega t'} \left(\int_0^{\infty} \gamma(t-t')e^{-i\omega(t-t')} dt \right) dt' \end{aligned} \quad (3.12)$$

第3章 理論

となる. さらに t の積分に関して $0 < t < t'$ のとき被積分関数がゼロになることを踏まえると

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\left[\int_0^t \gamma(t-t')f(t')dt'\right] &= \int_0^\infty f(t')e^{-i\omega t'}\left(\int_{t'}^\infty \gamma(t-t')e^{-i\omega(t-t')}dt\right)dt' \\ &= \int_0^\infty f(t')e^{-i\omega t'}\left(\int_0^\infty \gamma(t)e^{-i\omega t}dt\right)dt' \\ &= \tilde{\gamma}(\omega)\int_0^\infty f(t')e^{-i\omega t'}dt' \\ &= \tilde{\gamma}(\omega)\tilde{f}(\omega)\end{aligned}\tag{3.13}$$

となり, 式 (3.10) が導かれる.

3.1.2 第一種揺動散逸関係

ここでは式 (3.2) における第一種揺動散逸関係を示す. 式 (3.2) の両辺に $v(0)/m$ を乗じてアンサンブル平均をとると

$$\frac{dC_v(t)}{dt} = - \int_0^t \gamma(t-t') C_v(t') dt' \quad (3.14)$$

となる. ただし, 式 (3.14) の導出の際に式 (3.4) を用いた. 次に, 式 (3.14) の両辺を Fourier-Laplace 変換する.

$$i\omega \tilde{C}_v(\omega) - C_v(0) = -\tilde{C}_v(\omega) \tilde{\gamma}(\omega) \quad (3.15)$$

ここで, 左辺については, 導関数の Laplace 変換と同様の結果となっている. 右辺については式 (3.10) を用いた. 式 (3.15) を変形すれば以下のようなになる.

$$\frac{1}{i\omega + \tilde{\gamma}(\omega)} = \frac{\tilde{C}_v(\omega)}{C_v(0)} \quad (3.16)$$

ここで, 移動度 $\mu(t)$ の Fourier-Laplace 変換を以下のように定義する.

$$\tilde{\mu}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{i\omega + \tilde{\gamma}(\omega)} \quad (3.17)$$

移動度 $\mu(t)$ の Fourier-Laplace 変換 $\tilde{\mu}(\omega)$ は Brown 粒子に外力を与えた際の, 外力に対する速度 $v(t)$ の応答関数である. 式 (3.16) を式 (3.17) に代入することにより, 次の第一種揺動散逸関係を得る.

$$\tilde{\mu}(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle v(t)v(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.18)$$

ただし, 絶対温度 T として, エネルギー等分配則

$$\frac{1}{2} m C_v(0) = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.19)$$

を用いた. 式 (3.18) の第一種揺動散逸関係により, 外力に対する速度 $v(t)$ の応答関数 $\tilde{\mu}(\omega)$ と速度の自己相関関数 $C_v(t)$ が結ばれる.

3.1.3 第二種揺動散逸関係

次に第二種揺動散逸関係を示す. 式 (3.5c),(3.5d) を用いれば, \tilde{C}_v は

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \langle \dot{v}(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt &= \int_0^\infty \frac{d}{dt} \langle v(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= [\langle v(t)\dot{v}(0) \rangle]_{t=0}^{t=\infty} + i\omega \int_0^\infty \langle v(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= i\omega \int_0^\infty \langle v(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (3.20)$$

となる. ただし, 途中, 部分積分を行い, $\langle v(\infty)\dot{v}(0) \rangle = 0$ を仮定した. 次に, 式 (3.5e) を用いれば

$$\int_0^\infty \langle \dot{v}(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt = -i\omega \int_0^\infty \langle \dot{v}(t)v(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.21)$$

となる. さらに, 式 (3.2) を代入すれば

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \langle \dot{v}(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt &= i\omega \int_0^\infty \left\langle v(0) \int_0^t \gamma(t-t')v(t')dt' \right\rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= i\omega \int_0^\infty \int_0^t \gamma(t-t') \langle v(t')v(0) \rangle dt' e^{-i\omega t} dt \\ &= i\omega \tilde{\gamma}(\omega) \tilde{C}_v(\omega) \end{aligned} \quad (3.22)$$

となる. ただし, 式 (3.4),(3.10) を用いた. 次に, $\tilde{C}_R(\omega)$ について考える. 式 (3.2) から $\tilde{C}_R(\omega)$ は

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \langle R(t)R(0) \rangle e^{-i\omega t} dt &= m^2 \int_0^\infty \left\langle \left(\dot{v}(t) + \int_0^t \gamma(t-t')v(t')dt' \right) \dot{v}(0) \right\rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= m^2 \int_0^\infty \langle \dot{v}(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &\quad + m^2 \int_0^\infty \int_0^t \gamma(t-t') \langle v(t')\dot{v}(0) \rangle dt' e^{-i\omega t} dt \\ &= m^2 \left[\int_0^\infty \langle \dot{v}(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt + \tilde{\gamma}(\omega) \int_0^\infty \langle v(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \right] \end{aligned} \quad (3.23)$$

となる. ただし, 式 (3.10) を用いた. さらに式 (3.20) を代入すると

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \langle R(t)R(0) \rangle e^{-i\omega t} dt &= m^2 \left[\int_0^\infty \langle \dot{v}(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt + \frac{\tilde{\gamma}(\omega)}{i\omega} \int_0^\infty \langle \dot{v}(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \right] \\ &= m^2 \left(1 + \frac{\tilde{\gamma}(\omega)}{i\omega} \right) \int_0^\infty \langle \dot{v}(t)\dot{v}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (3.24)$$

第 3 章 理論

となる．式 (3.24) に式 (3.22) を代入すれば次のようになる．

$$\int_0^\infty \langle R(t)R(0) \rangle e^{-i\omega t} dt = m^2 (i\omega + \tilde{\gamma}(\omega)) \tilde{\gamma}(\omega) \tilde{C}_v(\omega) \quad (3.25)$$

そして，式 (3.25) に式 (3.16) を代入し，エネルギー等分配測を用いることにより，次の第二種揺動散逸定理を得る．

$$m\tilde{\gamma}(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle R(t)R(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.26)$$

これは速度 $v(t)$ に対する抵抗力の応答関数である $\tilde{\gamma}(\omega)$ が，ランダム力の自己相関関数と結ばれることを示している．

3.2 固液界面摩擦力のゆらぎの自己相関関数の導出

3.2.1 流体力学に基づく壁面速度に対する摩擦力の応答関数

本項では，3.1.3 項で示した第二種揺動散逸関係を用いて GK 積分 $\Lambda(t)$ の解析解を導出するための第一歩として，図 3.1 のような非圧縮液体が二つの平行な固体平板に挟まれた準一次元系について，下壁面の接線方向の速度に対する固液界面間のせん断力の応答関数を導出する．なお，このとき上壁面は固定されており，下壁面は x 軸方向のみに可動であるとする．液体の運動は Stokes 方程式

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (3.27)$$

に従うとし，固液界面の境界条件については以下の非 Markov 的な Navier 境界条件を課す．

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=0} = + \int_0^t \lambda(t-t') [u(0,t') - U(t')] dt' \end{array} \right. \quad (3.28)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=L} = - \int_0^t \lambda(t-t') u(L,t') dt' \end{array} \right. \quad (3.29)$$

ここで， $u(z,t), U(t), \lambda(t), \rho, \eta$ はそれぞれ，液体の流速，下壁面の x 軸方向の速度，固液摩擦の kernel 関数，液体の密度，液体の粘性係数である．本研究と同様の MD 計算系で壁面に強制的な振動を与えた場合，0.1 ps 程度から 1 ns 程度までの非常に広いタイムスケールにおいて，壁面に加わる摩擦力が，上記の Stokes 方程式および非 Markov 的な Navier 境界条件のひとつである粘弾性の境界条件をもとに得られる解と一致することが Omori ら [5] によって調べられている．この

第3章 理論

導出を参考に、式 (3.27),(3.28),(3.29) の両辺をそれぞれ Fourier-Laplace 変換すると

$$\begin{cases} i\omega\rho\tilde{u} = \eta\frac{\partial^2\tilde{u}}{\partial z^2} & (3.30) \\ \eta\frac{\partial\tilde{u}}{\partial z}\Big|_{z=0} = \tilde{\lambda}\left[\tilde{u}(0,\omega) - \tilde{U}\right] & (3.31) \\ \eta\frac{\partial\tilde{u}}{\partial z}\Big|_{z=L} = -\tilde{\lambda}\tilde{u}(L,\omega) & (3.32) \end{cases}$$

となる。ただし、初期条件として $u(z,0) = 0, U(0) = 0$ とした。式 (3.30) から

$$\tilde{u} = c_1 \cosh(\zeta z) + c_2 \sinh(\zeta z) \quad (3.33)$$

となる。ただし、

$$\zeta = \sqrt{\frac{i\omega\rho}{\eta}} \quad (3.34)$$

と定義した。また、 c_1, c_2 は z に対しては定数である。次に、式 (3.33) を式 (3.31), (3.32) に代入し、 c_2 を求める。それぞれ代入し、変形すると以下ようになる。

$$\begin{cases} \tilde{\lambda}c_1 - \eta\zeta c_2 = \tilde{\lambda}\tilde{U} & (3.35) \\ \left[\eta\zeta \sinh(\zeta L) + \tilde{\lambda} \cosh(\zeta L)\right] c_1 + \left[\eta\zeta \cosh(\zeta L) + \tilde{\lambda} \sinh(\zeta L)\right] c_2 = 0 & (3.36) \end{cases}$$

この連立方程式から c_2 を求めると、

$$c_2 = -\frac{\tilde{\lambda}\left[\eta\zeta \sinh(\zeta L) + \tilde{\lambda} \cosh(\zeta L)\right]}{(\tilde{\lambda}^2 + \eta^2\zeta^2) \sinh(\zeta L) + 2\eta\zeta\tilde{\lambda} \cosh(\zeta L)}\tilde{U} \quad (3.37)$$

となる。ここで下壁面に加わる流体力学的な固液摩擦力を F_H と定義すると、単位面積当たりの固液摩擦力 F_H/A の Fourier-Laplace 変換は、式 (3.33) を用いると、

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{F}_H}{A} &= \eta\frac{\partial\tilde{u}}{\partial z}\Big|_{z=0} \\ &= \eta\zeta [c_1 \sinh(0) + c_2 \cosh(0)] \\ &= \eta\zeta c_2 \end{aligned} \quad (3.38)$$

第 3 章 理論

と書き換えられる。これに式 (3.37) を代入すれば,

$$\frac{\tilde{F}_H}{\mathcal{A}} = -\frac{\eta\zeta\tilde{\lambda} \left[\eta\zeta \sinh(\zeta L) + \tilde{\lambda} \cosh(\zeta L) \right]}{(\tilde{\lambda}^2 + \eta^2\zeta^2) \sinh(\zeta L) + 2\eta\zeta\tilde{\lambda} \cosh(\zeta L)} \tilde{U} \quad (3.39)$$

が得られる。これは壁面速度 U に対して流体力学的な固液摩擦力 F_H が線形であることを示している。この右辺の \tilde{U} の係数にあたる部分が壁面速度 U に対する単位面積当たりの摩擦力 F_H/\mathcal{A} の応答関数である。

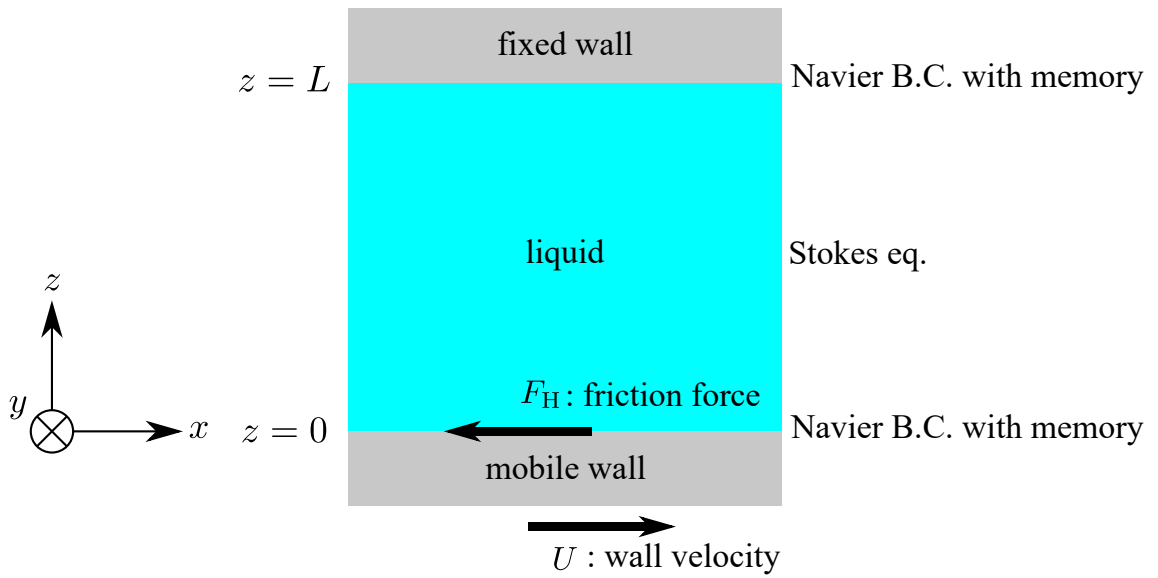


Fig. 3.1 Schematic of the system with a liquid film sandwiched between two parallel walls. The top wall is fixed and the bottom wall is mobile only in the x -direction.

3.2.2 本計算系への第二種揺動散逸関係の適用

本節では、前節 3.2.1 の結果を用いて、GK 積分の被積分関数である $C_F(t)$ の Fourier-Laplace 変換の導出を行う。改めて述べるが、前項 3.2.1 の議論は、Stokes 方程式を、非 Markov 的な Navier 境界条件のもとに解いた解として得られるものである。すなわち、壁面速度 $U(t)$ や流体の流速 $u(z, t)$ はマクロのものとして記述され、ミクロスケール特有の熱ゆらぎは陽には含まれていない。ここで、壁面の熱ゆらぎによる x 軸方向の下壁面の速度ゆらぎ $U_f(t)$ に対しても、マクロと同様の応答の抵抗力が壁面に働くと仮定する。これはミクロ的なゆらぎもマクロと同様の法則で減衰するということを表している。具体的には、まず、系の線形性から、 x 軸方向のみに可動で自由な下壁面の運動方程式として、次式の一般化 Langevin 方程式が成り立つとする。

$$M \frac{dU_f}{dt} = -A\lambda_0 \int_0^\infty \xi(t-t') U_f(t') dt' + \delta F \quad (3.40)$$

ただし、 $M, \delta F(t)$ はそれぞれ下壁面の質量、ランダム力である。これに対して、本研究では右辺第一項の抵抗力に関して、壁面速度 U_f のゆらぎに対して流体力学的なモデルと同様の応答による固液摩擦力を受けると仮定する。この仮定により式 (3.39) から、kernel 関数 $\xi(t)$ の Fourier-Laplace 変換は

$$\tilde{\xi}(\omega) = \frac{\tilde{\lambda}}{\lambda_0} \frac{\eta\zeta \left[\eta\zeta \sinh(\zeta L) + \tilde{\lambda} \cosh(\zeta L) \right]}{(\tilde{\lambda}^2 + \eta^2 \zeta^2) \sinh(\zeta L) + 2\eta\zeta \tilde{\lambda} \cosh(\zeta L)} \quad (3.41)$$

となる。これらの仮定のもと、第二種揺動散逸関係 (3.26) を適用すれば、次式を得る。

$$\int_0^\infty \langle \delta F(0) \delta F(t) \rangle e^{-i\omega t} dt = Ak_B T \lambda_0 \tilde{\xi}(\omega) \quad (3.42)$$

ここで、さらにひとつの仮定として、壁面が x 軸方向においても固定されている場合、壁面に加わる摩擦力 $F(t)$ は一般化 Langevin 方程式におけるランダム力と同じ性質を持つとする。具体的には、壁面が可動な場合は、壁面に加わる摩擦力は、一般化 Langevin 方程式 (3.40) の右辺と同様に抵抗力とランダム力 $\delta F(t)$ の和で表されるが、壁面が固定されている場合、壁面に働く摩擦力 $F(t)$ はこの $\delta F(t)$ と同じ自己相関関数を持つと仮定する。この仮定は式 (3.40) の右辺で壁面の質量 $M \rightarrow \infty$ の極限を考えているとみてもよい。この仮定によって、一般化 Langevin 方程式 (3.40) におけるランダム力 $\delta F(t)$ のみを、壁面を固定した系において抽出することができる。この場合、壁面を固定した系における壁面に働く摩擦力 $F(t)$ の自己相関関数の Fourier-Laplace 変換 $\tilde{C}_F(\omega)$

第 3 章 理論

は、式 (3.42) から以下のようになる。

$$\begin{aligned}\frac{\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} &= \frac{\tilde{C}_{\delta F}}{\mathcal{A}k_B T} \\ &= \lambda_0 \tilde{\xi}(t) \\ &= \frac{\tilde{\lambda} \eta \zeta \left[\eta \zeta \sinh(\zeta L) + \tilde{\lambda} \cosh(\zeta L) \right]}{(\tilde{\lambda}^2 + \eta^2 \zeta^2) \sinh(\zeta L) + 2\eta \zeta \tilde{\lambda} \cosh(\zeta L)}\end{aligned}\tag{3.43}$$

これを逆 Fourier-Laplace 変換し、さらに時間に対して積分することにより GK 積分 $\Lambda(t)$ が求まる。

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

本章では MD 計算と 3.2.2 項で導出した式 (3.43) の比較を行う。

4.1 MD 計算系

計算系の概観は 2.2 節の図 2.1 のとおりである。計算系の上下に FCC の固体壁面を液体と接する面が (001) 面となるように配置し、 x, y 方向に周期境界条件を課した。壁面の最外層は空間に固定し、その内側の第 2 層には Langevin 熱浴法を用いて系全体の温度を 100 K ($0.8269 \epsilon_{11}/k_B$) に制御した。この第 2 相がアルゴン分子と直接相互作用しないよう、計 8 層の壁面を使用した。上下壁面の最外層の距離は 2.7.2 項の制御のもと得られた値を用いた。具体的には、系の作成段階で先ほど述べた Langevin 熱浴法を x, y 軸方向に課しながら、制御圧力は 4 MPa ($9.414 \times 10^{-2} \epsilon_{11}/\sigma_{11}^3$) として 2.7.2 項の方法により 30 ns ($1.399 \times 10^4 \sigma_{11}\sqrt{m_1/\epsilon_{11}}$) 程度の時間の計算を行い、その間の壁面間距離の平均値を壁面間距離として用いた。ただし、もっとも大きな液体分子数が 6400 個の系に関しては、先行研究 [5] で設定した高さと同じ壁面間距離を設定した。なお、圧力制御のパラメータ M_w は約 2500 m_1 に設定した。ここで、制御圧力を 4 MPa としたが、圧力はゆらぎが大きいため、0.5 MPa 程度までの誤差は許容範囲とした。計算系の長さ l_x, l_y は、壁面の結晶構造が周期境界条件をまたいで変化しないように、ともに約 18.4 σ_{11} の長さに設定した。また、いずれも初期状態から 5 ns ($233 \sigma_{11}\sqrt{m_1/\epsilon_{11}}$) 程度の時間の緩和を行い、定常とみなせる系について解析を行った。

表 4.1 にこの系で設定した液体分子数と壁面の種類、上下壁面の最外層の距離 l_z 、平均圧力を示す。ただし、 l_z については、前述の圧力制御の結果として得られた値である。本研究では、上下とも同種の壁面を用い、壁面の濡れ性パラメータ $\epsilon_{lw} = 0.155 \epsilon_{11}, 0.310 \epsilon_{11}, 0.464 \epsilon_{11}$ の 3 種類および液体分子数 1600 個、6400 個の 2 種類で、 3×2 の 6 種類の計算系で計算を行った。時間刻みは 5 fs ($2.332 \times 10^{-3} \sigma_{11}\sqrt{m_1/\epsilon_{11}}$) とし、毎ステップごとの壁面に加わる x, y 方向の力を測定した。また、それ以外の計算データは 100 fs ($4.665 \times 10^{-2} \sigma_{11}\sqrt{m_1/\epsilon_{11}}$) の時間ごとに保存した。これ以降、

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

特に断りのない限り, 500 ns ($2.332 \times 10^5 \sigma_{\text{ll}} \sqrt{m_{\text{l}}/\varepsilon_{\text{ll}}}$) の時間平均をした値を結果として示す.

図 4.1 に, 本研究で扱ったすべての計算系の液体の密度分布を示す. 液体分子数 $N_{\text{l}} = 6400$ の系を赤で, $N_{\text{l}} = 1600$ の系を黒でそれぞれ示した. z' は下壁面の固体結晶面の最表層からの距離を表す. 液体分子数 $N_{\text{l}} = 1600$ の系についてはいずれも密度分布が一様な領域がなく, バルク部とみなせる部分が存在しない. しかし, 本研究の範囲では, バルク部が存在しないような系であっても, バルク部が存在する系と比較して, 第一, 第二吸着層程度までの密度分布は, よく一致していることが確認できる.

次に, GK 積分 $\Lambda(t)$ について, MD 計算の結果を図 4.2 に示す. 濡れ性パラメータ, すなわち固液分子間相互作用ポテンシャルの大きさ ε_{lw} が大きくなれば, 少なくともミクロなタイムスケールにおいて, 固液界面のせん断力 $F(t)$ の自己相関関数が大きくなることから, その積分関数である $\Lambda(t)$ も大きくなることが確認できる. また, 同種の壁面と液体を有する系であっても, 数 100 ps 程度以降の長い, すなわちマクロなタイムスケールについてみると, サイズ依存性が確認できる. 例えば, 最も濡れがよい図 4.2(c) には, $N_{\text{l}} = 1600$ と 6400 に対して明らかにエラーバーの範囲を超えた差が確認できる. 本節では, 図 4.2 で示した, MD により得られた GK 積分 $\Lambda(t)$ を解析的に表現できるかについて考えていく.

Table 4.1 Calculation conditions for each system.

# of liquid molecules N_{l} [-]	wetting parameter ε_{lw} [-]	system height l_z		average pressure $\langle p \rangle$	
		[nm]	[-]	[MPa]	[-]
1600	0.155	5.539	16.29	3.9 ± 0.2	0.091 ± 0.005
	0.310	5.345	15.72	4.38 ± 0.13	0.103 ± 0.003
	0.464	5.246	15.43	3.87 ± 0.09	0.091 ± 0.002
6400	0.155	11.90	35.00	3.7 ± 0.3	0.087 ± 0.006
	0.310	11.68	34.36	4.0 ± 0.2	0.095 ± 0.004
	0.464	11.59	34.08	3.8 ± 0.2	0.089 ± 0.004

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

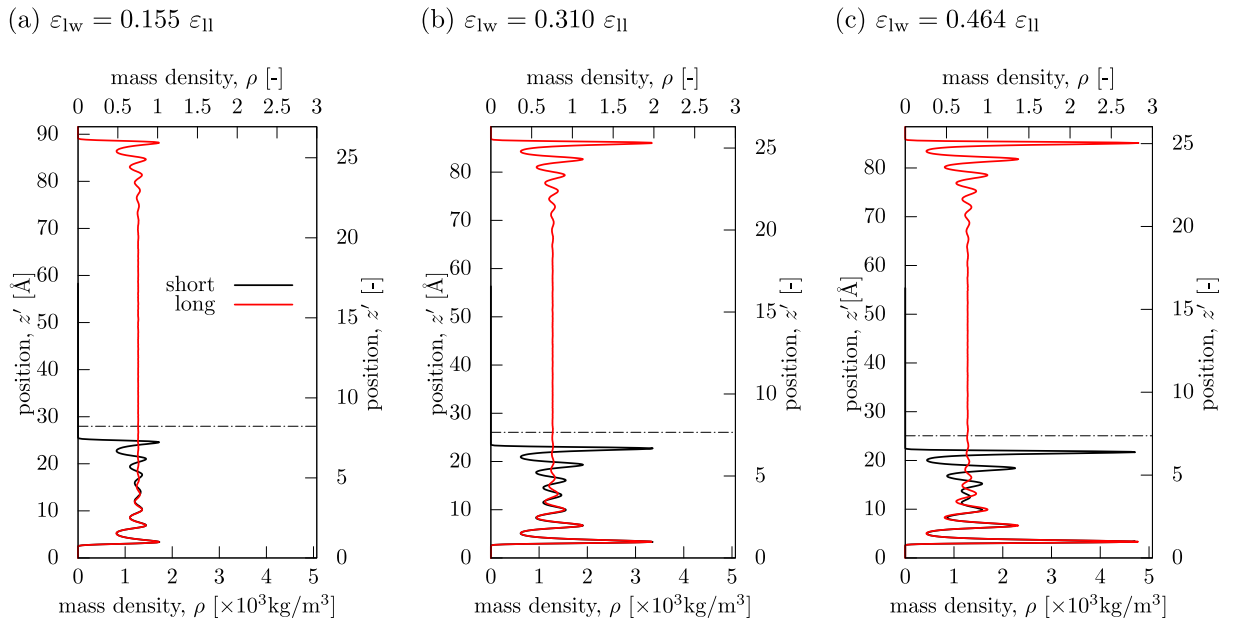


Fig. 4.1 Density distributions of liquid for different wetting parameter ε_{1w} and for different number of liquid molecules N_l . Red line: $N_l = 6400$ and black line: $N_l = 1600$. (a) $\varepsilon_{1w} = 0.155 \varepsilon_{1l}$, (b) $\varepsilon_{1w} = 0.310 \varepsilon_{1l}$ and (c) $\varepsilon_{1w} = 0.464 \varepsilon_{1l}$.

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

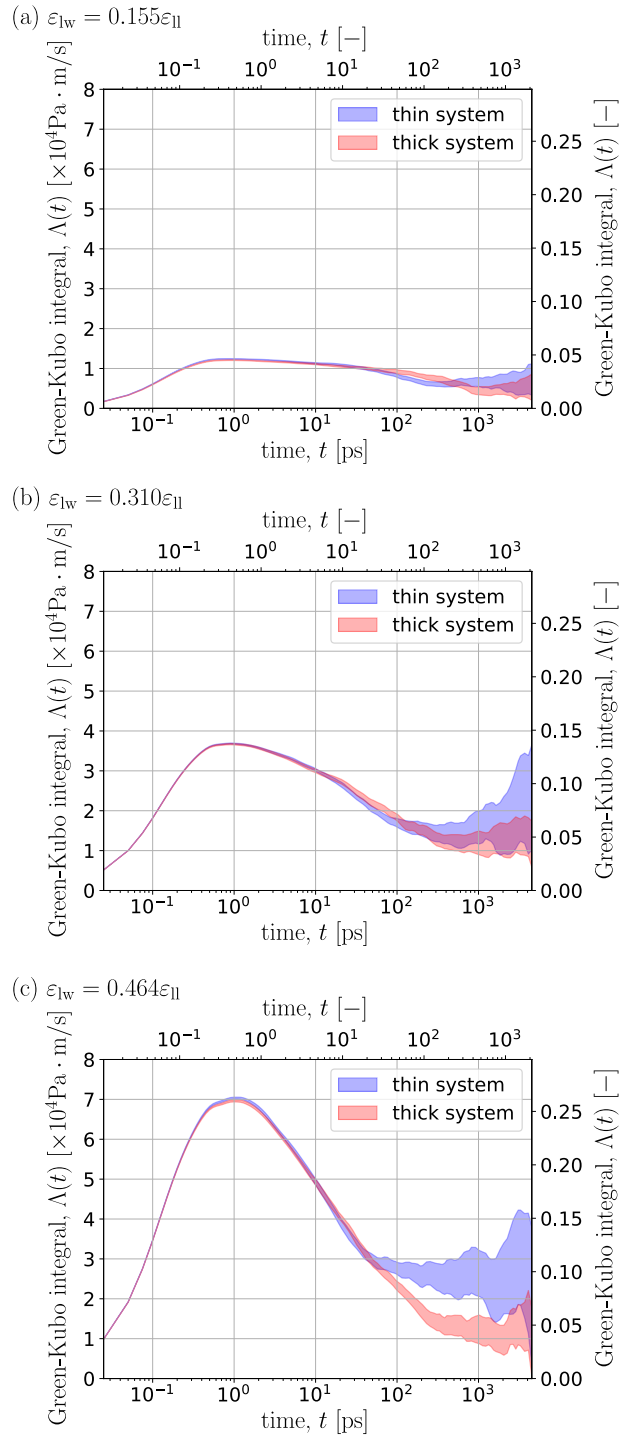


Fig. 4.2 MD simulation results of GK Integral $\Lambda(t)$ for different wetting coefficients ϵ_{lw} and for system heights. Red: $N_1 = 6400$ and blue band-shaped curves: $N_1 = 1600$.

4.2 流体力学的な界面位置と境界条件

第 3.2 節の式 (3.39) により F_H の解析解を求めることを考えた場合には、式 (3.27),(3.28),(3.29) について、 η, L, ρ がパラメータとして含まれ、 $\lambda(t)$ に関して、関数形を仮定する必要がある。これらの値に関しては、Omori ら [5] の先行研究を参考にする。その詳細を以下にまとめる。

まず、固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ に関しては、界面における摩擦について、粘性的、および弾性的なふるまいを含む形でモデル化することにより得られる、次の Maxwell 型を課す。

$$\lambda(t) = \frac{\lambda_0}{t_\lambda} e^{-\frac{t}{t_\lambda}} \quad (4.1)$$

これを用いれば、固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ の関数形が二つのパラメータ λ_0, t_λ によって決定される。ここで、式 (4.1) で示した Maxwell 型の導出を行っておく。固液界面において、固液すべりが生じる際に固体と液体がダンパーとバネで直列につながった図 4.3 に示すようなモデルを考える。ダンパーの粘性減衰係数を c 、バネの弾性係数を k 、ダンパー部の長さを x_c 、バネの自然長からの伸びを x_k とするとき、単位面積当たりの固体が受ける摩擦力 τ_w は次のようになる。

$$\tau_w = c \frac{dx_c}{dt} = k x_k \quad (4.2)$$

また、すべり速度 u_s は x_c と x_k を用いて次のように表される。

$$u_s = \frac{dx_c}{dt} + \frac{dx_k}{dt} \quad (4.3)$$

式 (4.2) を式 (4.3) に代入し、 x_c と x_k を消去すると

$$u_s = \frac{1}{c} \tau_w + \frac{1}{k} \frac{d\tau_w}{dt} \quad (4.4)$$

となる。これは $\tau_w(t)$ についての 1 階の常微分方程式であるので τ_w が次のように求まる。

$$\tau_w(t) = \int_0^t u_s(t') k e^{-\frac{k}{c}(t-t')} dt' + \tau_w|_{t=0} e^{-\frac{k}{c}t} \quad (4.5)$$

ここで、 $\tau_w|_{t=0} = 0$ もしくは右辺第二項は十分小さく無視できると仮定する。このとき、式 (4.5) は固液摩擦力がすべり速度と指数関数との畳み込み積分で表されており、この指数関数の部分が

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

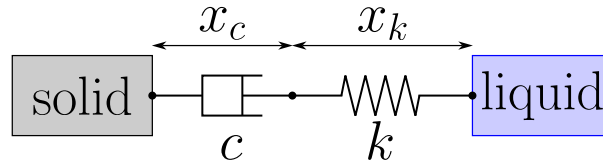


Fig. 4.3 Spring damper model at solid-liquid interface

固液摩擦の kernel 関数となる．ここで，

$$k = \frac{\lambda_0}{t_\lambda} \quad (4.6)$$

$$c = \lambda_0 \quad (4.7)$$

とおくと固液摩擦の kernel 関数が式 (4.1) と一致する．なお，この Maxwell 型は式 (1.13) を満たしている．

次に，流体力学的な界面位置についての説明を行う．図 4.4 に，例として本研究で用いた壁面の濡れ性パラメータが $\varepsilon_{lw} = 0.310\varepsilon_{ll}$ の系のスナップショットと密度分布および流体力学的な界面位置を示す．MD で扱うようなマイクロなスケールにおいては，固液の界面においては液体分子が存在しない空乏層と呼ばれる部分や，図 4.4 のように液体の密度が層状となる吸着層と呼ばれる部分などがあり，マクロで通常仮定されるような固液の界面を一意に決定することは難しい．そこで，本研究では，流体力学的な界面間距離をフィッティングパラメータに含み，MD により得られた固液界面摩擦力の応答関数を Stokes 方程式から導かれた解を用いてフィッティングすることにより Omori らにより算出された値を用いた [5]．具体的には次のような算出方法である．まず，第 3.2.1 項の式 (3.39) のように壁面の x 軸方向速度に対する固液摩擦力の応答関数を Stokes 方程式を基に解析的に導出する．そして，MD で実際に様々な周波数で壁面を強制的に周期運動させることによって，それぞれの周波数に対する固液界面摩擦力の大きさおよび位相遅れを計測し，その結果を得られた応答関数に対してフィッティングすることにより流体力学的な固液界面位置の算出が Omori らにより行われた．これにより，流体力学的な固液界面位置として，壁面の振動に対する固液界面摩擦力の応答が流体力学のモデルに最も対応するような固液界面位置が得られる．ただし，これに関して，Omori らの計算系における温度，圧力，分子間ポテンシャル等の条件は本計算系と同一であるが，上下の壁面は同期して周期振動されており，実際に Omori らにより解析された MD 系は液体分子数 $N_l = 6400$ 個の系である．実際は，このフィッティングにおいてフィッティングパラメータとして，流体力学的な界面位置と壁面の最表層の距離 Δ と $\lambda(t)$ を決定する λ_0, t_λ

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

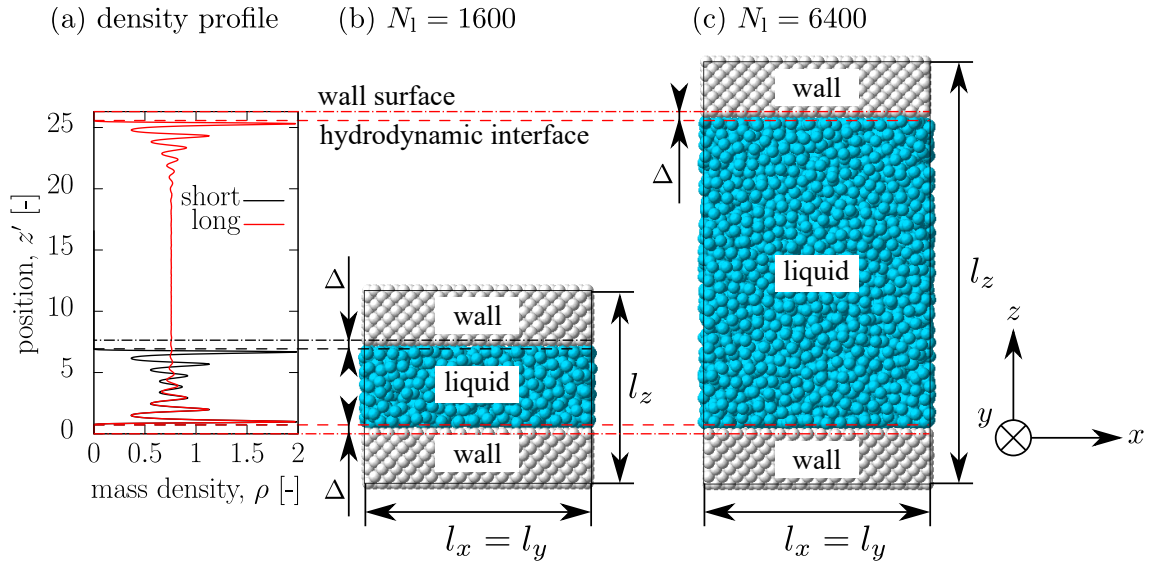


Fig. 4.4 (a) Density distributions of MD. Black line: thin system, the red line: thick system. (b) Snapshot of thin system. (c) Snapshot of thick system. The distance between the wall surface and hydrodynamic interface is denoted by Δ .

の三つが設定された。上下壁面の最表層の距離を L_{wall} とすると、流体力学的な界面間距離 L は次のようになる。

$$L = L_{\text{wall}} - 2\Delta \quad (4.8)$$

また、液体分子数 N_1 が 1600 個の系に関しては、 Δ の系のサイズ依存性を無視できるとし、 $N_1 = 6400$ の系において得られた Δ を用いて同様に壁面最表層の距離 L_{wall} から上式により算出した。

さらに Omori らは、液体バルク部の密度から液体の質量密度 ρ を、Couette 型の流れを生じさせた系によって粘性係数 η をそれぞれ算出した。本研究では、以上により求められた流体力学的なパラメータ $\rho, \eta, \Delta, \lambda_0, t_\lambda$ を引用する [5]。具体的な数値については、 ρ, η は計算系に依らず $\rho = 0.757 m_1/\sigma_{11}^3, \eta = 1.66 \sqrt{m_1 \epsilon_{11}}/\sigma_{11}^2$ とした。その他の値について Omori らにより得られた値を次の表にまとめた [5]。

Table 4.2 Hydrodynamic parameters of the calculation systems.

Wetting parameter ε_{lw}	λ_0	t_λ	Δ
0.155	0.0470 ± 0.0001	0.067 ± 0.001	1.02 ± 0.06
0.310	0.1492 ± 0.0003	0.077 ± 0.001	0.73 ± 0.04
0.464	0.311 ± 0.001	0.0894 ± 0.0004	0.90 ± 0.03

4.3 分子動力学の結果と理論解の比較

本節では 3.2.2 項の式 (3.43) と MD 計算の結果を比較する. 式 (3.43) を逆 Fourier-Laplace 変換すれば, 固液界面摩擦力 $F(t)$ の自己相関関数は次のようになる.

$$\frac{1}{Ak_B T} \langle F(t)F(0) \rangle = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Re} \left[\frac{\tilde{\lambda}\eta\zeta \left[\eta\zeta \sinh(\zeta L) + \tilde{\lambda} \cosh(\zeta L) \right]}{(\tilde{\lambda}^2 + \eta^2\zeta^2) \sinh(\zeta L) + 2\eta\zeta\tilde{\lambda} \cosh(\zeta L)} \right] \cos(\omega t) d\omega \quad (4.9)$$

これを積分することにより, GK 積分 $\Lambda(t)$ が得られる.

$$\begin{aligned} \Lambda(t) &\equiv \frac{1}{Ak_B T} \int_0^t \langle F(t')F(0) \rangle dt' \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^t \int_0^\infty \text{Re} \left[\frac{\tilde{\lambda}\eta\zeta \left[\eta\zeta \sinh(\zeta L) + \tilde{\lambda} \cosh(\zeta L) \right]}{(\tilde{\lambda}^2 + \eta^2\zeta^2) \sinh(\zeta L) + 2\eta\zeta\tilde{\lambda} \cosh(\zeta L)} \right] \cos(\omega t') d\omega dt' \end{aligned} \quad (4.10)$$

この式について, 左辺を MD により計算し, 右辺を理論解として計算し, それぞれの比較を行った. ただし, 流体力学的なパラメータについては 4.2 節で示したものをを用いた.

液体分子数が 6400 個の系の結果を図 4.5 に示す. ただし, 固液界面の境界条件については Maxwell 型の Navier 境界条件 (4.1) を用いた. これを見ると, Stokes 方程式を用いて導いた式 (4.10) は, ミクロなタイムスケールからマクロなタイムスケールまでの非常に広いタイムスケールにおいて, MD の結果をよく再現していることが分かる. これにより, 固液間せん断力のゆらぎの自己相関関数に関していえば, 液体内部を Stokes 方程式でモデル化し, 固液界面を粘弾性でモデル化し, 壁面の運動に対して Langevin 方程式でモデル化した結果と矛盾しないことがわかる.

濡れ性が最もよい $\varepsilon_{lw} = 0.464\varepsilon_{ll}$ の場合について, ミクロなタイムスケールをみると, 解析解と MD の結果で少し差異が見られる. これは, ミクロなタイムスケールにおいては, Maxwell 型の境界条件 (4.1) で, うまく再現できていないことが予想される. これについては 4.5 節で詳しく説明するが, $\Lambda(t)$ のミクロなタイムスケールにおいては, $\lambda(t)$ が支配的になることにより, $\lambda(t)$ の

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

モデル化と MD の結果との差異が $\Lambda(t)$ の解析解と MD の差異に直結する。

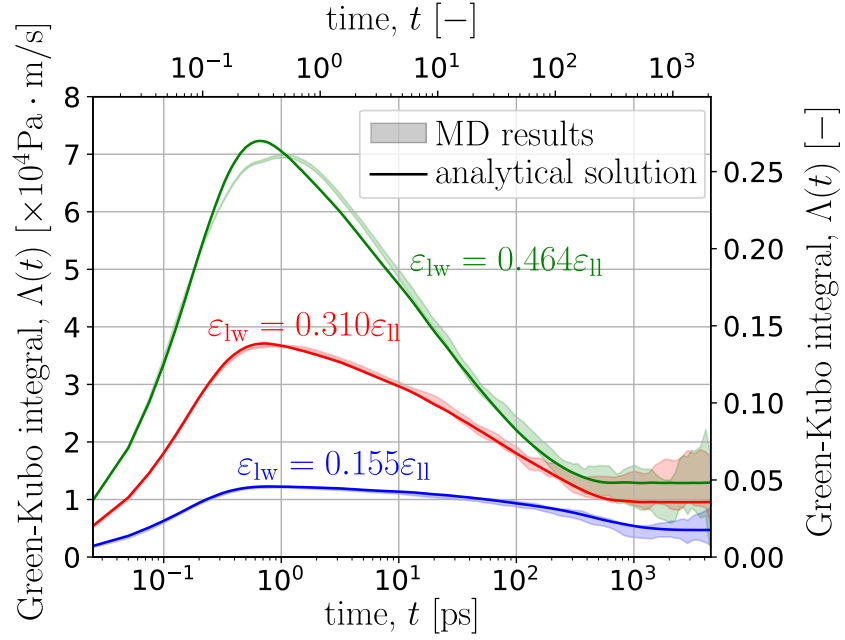


Fig. 4.5 Green-Kubo Integrals $\Lambda(t)$ obtained for different wetting coefficients ϵ_{lw} at $N_l = 6400$. Band-shaped curves: MD data and solid lines: analytical solution obtained from Eqs.(4.10) and (4.1). Width of the band-shaped line correspond to the error.

4.4 Green-Kubo 積分の収束値について

本節では、GK 積分 $\Lambda(t)$ の収束値について議論を行う。Fourier-Laplace 変換の定義から式 (4.9) の右辺の被積分関数において $\omega \rightarrow 0$ の極限值をとると、次式のようになる。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Lambda(t) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\tilde{C}_F(\omega)}{Ak_B T} \quad (4.11)$$

これを、式 (3.43) に当てはめると、次のようになる。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Lambda(t) = \frac{\lambda_0}{\frac{L}{b} + 2} \quad (4.12)$$

ここで b はすべり長さ $b = \eta/\lambda_0$ である。つまり固液の組み合わせにより b が決まるとすれば、 $\Lambda(\infty)$ に L の情報、すなわちサイズ依存性が表れることになる。

また、壁面が半無限液体に接している場合、 $\Lambda(t)$ の収束値は式 (4.12) において $L \rightarrow \infty$ とすることにより求まる。

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \left[\lim_{t \rightarrow \infty} \Lambda(t) \right] = \lim_{L \rightarrow \infty} \left[\frac{\lambda_0}{\frac{L}{b} + 2} \right] = 0 \quad (4.13)$$

ここでは、極限の取り方として、初めに時間に関して $t \rightarrow \infty$ として、その収束値に対してサイズに関して $L \rightarrow \infty$ としたが、これらの極限の順番が逆であっても同様にゼロに収束する。

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\lim_{L \rightarrow \infty} \Lambda(t) \right] &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\tilde{C}_F(\omega)}{Ak_B T} \right] \\ &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\frac{\tilde{\lambda}\eta\zeta}{\tilde{\lambda} + \eta\zeta} \right] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4.14)$$

式 (4.12) に現れるサイズ依存性に関して MD の結果を用いて検証を行う。図 4.6 に GK 積分の MD の結果と解析解および解析解から得られた収束値を示す。これを見ると、本研究で計算した時間範囲では $\Lambda(t)$ の時間 t を十分に大きくすれば、収束値と MD の結果は誤差の範囲内に収まっていることがわかる。しかし、これは MD の結果が、式 (4.12) で示した収束値に収束することを必ずしも保証するものではない。さらに、長時間のふるまいを調べれば、より正確な検証が出来るが、一般に長時間の相関関数を計算するには非常に大きな計算コストを要し、誤差も大きくな

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

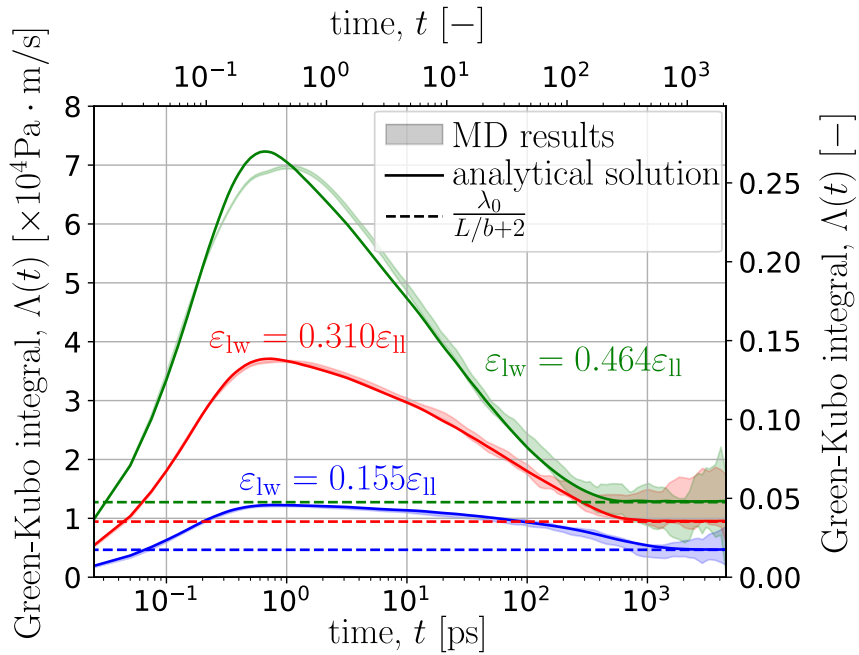


Fig. 4.6 Green-Kubo Integrals $\Lambda(t)$ obtained for different wetting coefficients ε_{lw} at $N_{||} = 6400$. Band-shaped curves: MD data, full lines: analytical solution obtained from Eqs.(4.10),(4.1) and dashed lines: convergence value of analytical solution obtained from Eq.(4.12).

ることから、本来の目的にそぐわないため、本研究ではこれ以上の長時間の相関関数の検証は行わない。

次に、図 4.7 に様々な系のサイズに対する $\Lambda(t)$ の MD の結果と解析解およびその収束値を示す。これを見ると、サイズ依存性に関して Stokes 方程式と粘弾性の Navier 境界条件により得られた解析解とその収束値が MD の結果をよく再現している。

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

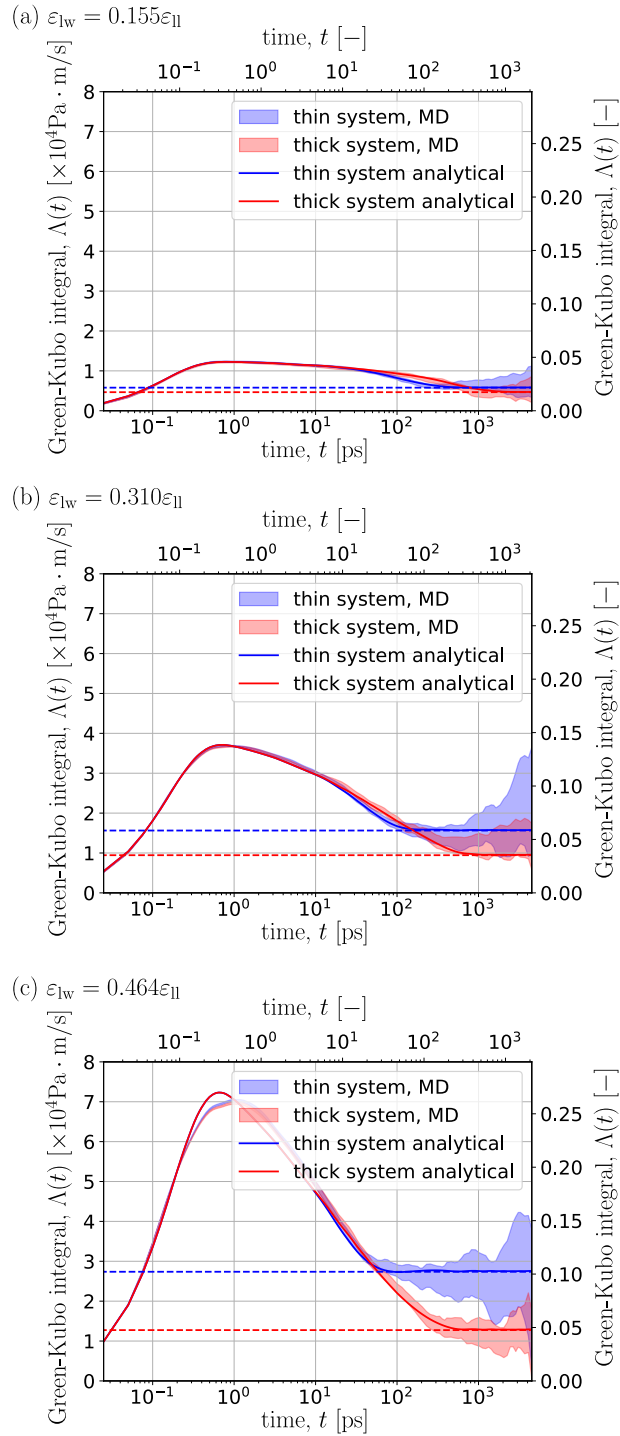


Fig. 4.7 Green-Kubo Integrals $\Lambda(t)$ obtained for different wetting coefficients ϵ_{lw} and for system heights. Filled curves: MD data, full lines: analytical solution obtained from Eq.(4.10),(4.1) and dashed lines: convergence value of analytical solution obtained from Eq.(4.12).

4.5 固液摩擦の kernel 関数の算出

前節では MD から得られる GK 積分 $\Lambda(t)$ と、予め関数形を与えた固液摩擦の kernel 関数を用いて得られる Stokes 方程式の解の比較を行った。次に、本節では、式 (4.9) を用いて、MD の $\langle F(t)F(0) \rangle$ の計算結果から固液界面の境界条件における固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ を算出する手法について述べる。特に、 $\Lambda(t)$ のふるまいにおいて、短い時間スケールに現れる $\lambda(t)$ の関数形の近似的な算出方法と長時間スケールまで考慮した算出方法の 2 つの方法を考えた。具体的には $\sqrt{\eta t/\rho} \ll \min\{b, L\}$ とみなせる範囲と、ミクロなタイムスケールからマクロなタイムスケールの時間範囲における固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ の算出についてそれぞれ説明する。ここで、流体力学の Rayleigh 問題などで議論されるように、 $\sqrt{\eta t/\rho}$ は、液体の流体力学的な流速が伝わる拡散長さを表すことから、例えば、時間スケールを対象とするのであれば、拡散長さ $D(t)$ を

$$D(t) \equiv \sqrt{\frac{\eta t}{\rho}} \quad (4.15)$$

と定義すると、 $D(t) \ll L$ により規定される時間スケールは、流速が伝わる距離が L よりも十分に短いとみなせるような時間範囲を表すことになる。また、式 (3.34) から

$$D(t) \sim \frac{1}{|\zeta|} \quad (4.16)$$

である。

4.5.1 短い時間スケールにおける固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ の算出

式 (3.43) において, 拡散長さ $D(t) \ll \min\{b, L\}$ とみなせる場合, すなわち,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{D(t)}{L} \sim \left| \frac{1}{\zeta L} \right| \rightarrow 0 \\ \frac{D(t)}{b} \sim \left| \frac{\tilde{\lambda}}{\zeta \eta} \right| \rightarrow 0 \end{array} \right. \quad (4.17)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{D(t)}{L} \sim \left| \frac{1}{\zeta L} \right| \rightarrow 0 \\ \frac{D(t)}{b} \sim \left| \frac{\tilde{\lambda}}{\zeta \eta} \right| \rightarrow 0 \end{array} \right. \quad (4.18)$$

の極限をとることを考える. まず, 式 (3.43) は以下のように変形できる.

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} &= \frac{\tilde{\lambda}\eta\zeta \left[\eta\zeta \sinh(\zeta L) + \tilde{\lambda} \cosh(\zeta L) \right]}{(\tilde{\lambda}^2 + \eta^2\zeta^2) \sinh(\zeta L) + 2\eta\zeta\tilde{\lambda} \cosh(\zeta L)} \\ &= \frac{\tilde{\lambda}\eta\zeta \left[\eta\zeta \tanh(\zeta L) + \tilde{\lambda} \right]}{(\tilde{\lambda}^2 + \eta^2\zeta^2) \tanh(\zeta L) + 2\eta\zeta\tilde{\lambda}} \end{aligned} \quad (4.19)$$

これに, 式 (4.17) の極限をとると次のようになる.

$$\begin{aligned} \lim_{\left| \frac{1}{\zeta L} \right| \rightarrow 0} \frac{\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} &= \frac{\tilde{\lambda}\eta\zeta \left[\eta\zeta + \tilde{\lambda} \right]}{(\tilde{\lambda}^2 + \eta^2\zeta^2) + 2\eta\zeta\tilde{\lambda}} \\ &= \frac{\tilde{\lambda}\eta\zeta \left[\eta\zeta + \tilde{\lambda} \right]}{(\tilde{\lambda} + \eta\zeta)^2} \\ &= \frac{\tilde{\lambda}\eta\zeta}{\tilde{\lambda} + \eta\zeta} \\ &= \tilde{\lambda} \frac{1}{\tilde{\lambda}/\eta\zeta + 1} \end{aligned} \quad (4.20)$$

これにさらに, 式 (4.18) の極限をとると次のようになる.

$$\lim_{\left| \frac{\tilde{\lambda}}{\zeta \eta} \right| \rightarrow 0} \left[\lim_{\left| \frac{1}{\zeta L} \right| \rightarrow 0} \frac{\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} \right] = \tilde{\lambda} \quad (4.21)$$

したがって $D(t) \ll \min\{b, L\}$ の時間範囲においては固液界面摩擦力 $F(t)$ の自己相関関数 $\langle F(t)F(0) \rangle$ がそのまま

$$\frac{1}{\mathcal{A}k_B T} \langle F(t)F(0) \rangle = \lambda(t) \quad (4.22)$$

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

となる。なお、表 4.3 に

$$\begin{cases} D(t) = L & (4.23) \\ D(t) = b & (4.24) \end{cases}$$

となる時間

$$\begin{cases} t = \frac{\rho L^2}{\eta} & (4.25) \\ t = \frac{\rho b^2}{\eta} & (4.26) \end{cases}$$

を示す。表 4.3 で示した時刻の平方根と比較して、ある時刻の平方根が十分に小さければ、その時間においては式 (4.22) が成り立つことになる。壁面の濡れ性によって、 L はほとんど変化しないため、 $\rho L^2/\eta$ に関してはほぼ一定の値となっているのに対し、 $\rho b^2/\eta$ の値は濡れ性によって大きく変化し、壁面がすべりにくくなるにつれてその値が小さくなっている。

最も液体分子数が大きい系において様々な壁面に対して、式 (4.22) の左辺を MD により計算したものを Maxwell 型と重ねて図 4.8 に示す。ここで、Maxwell 型のパラメータ λ_0, t_λ は表 4.2 の値を用いた。これをみると Maxwell 型と $C_F(t)/Ak_B T$ には有意な差があるが、おおよその傾向は一致していることがわかる。これより、界面の固液摩擦の kernel 関数を Maxwell 型でモデル化する、すなわち、界面を粘弾性でモデル化することは、ある程度妥当であるということが推測される。

Table 4.3 Time values to estimate the time range in which Eq.(4.22) holds.

Wetting parameter ε_{lw}	$\rho L^2/\eta$		$\rho b^2/\eta$	
	[ps]	[-]	[ps]	[-]
0.155	615	287	1.22×10^3	569
0.310	607	283	12.1	56.5
0.464	577	269	1.14	5.34

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

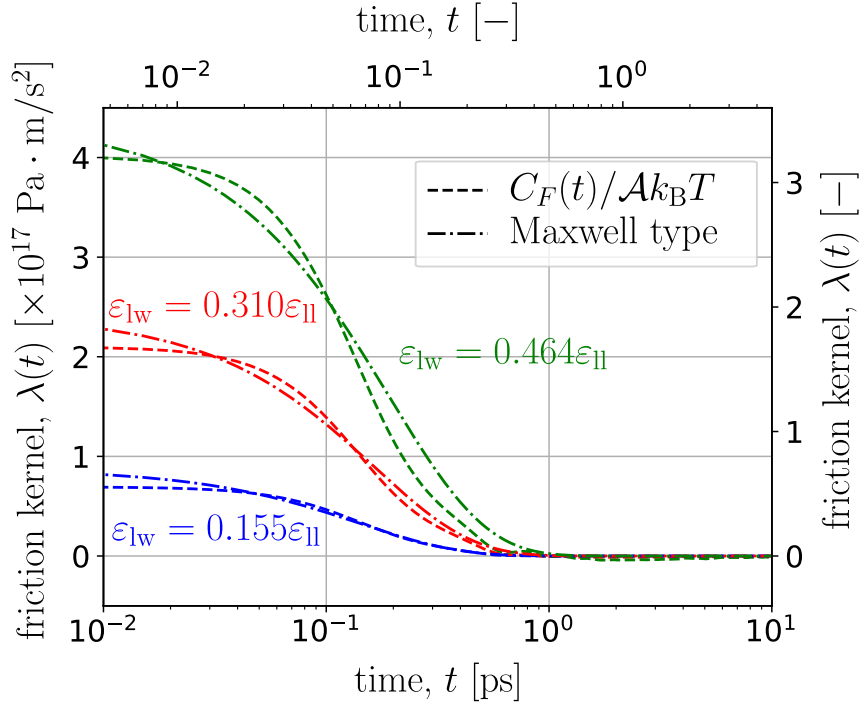


Fig. 4.8 Results of the LHS of Eq.(4.22) obtained for different walls. Dashed lines: autocorrelation function of solid-liquid shear force, dash-dotted lines: Maxwell type.

4.5.2 マクロな時間スケールを含む範囲における固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ の算出

本項では、式 (4.17),(4.18) の極限を用いずに一般的に固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ を算出する。式 (3.43) を変形すると次のようになる。

$$\left[\frac{\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} - \eta\zeta \cosh(\zeta L) \right] \tilde{\lambda}^2 + \eta\zeta \left[\frac{2\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} \cosh(\zeta L) - \eta\zeta \sinh(\zeta L) \right] \tilde{\lambda} + \eta^2 \zeta^2 \frac{\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} \sinh(\zeta L) = 0 \quad (4.27)$$

これは $\tilde{\lambda}$ に関して二次方程式となっている。したがって、 $\lambda(t)$ を算出するには、MD で計算した $C_F(t) = \langle F(t)F(0) \rangle$ の結果を数値的に Fourier-Laplace 変換し、それを式 (4.27) に代入し、 $\tilde{\lambda}$ について解くことにより $\tilde{\lambda}$ を算出し、それを逆 Fourier-Laplace 変換すればよい。しかし、先述のように式 (4.27) は $\tilde{\lambda}$ に関する二次方程式であるため、ここから求まる二つの解から、物理的に正しい解を選択する必要がある。そこで、この解の選択のために、上下の壁面に加わる固液界面摩擦力の和 $F^{\text{tot}}(t)$ の自己相関関数の Fourier-Laplace 変換 $\tilde{C}_{F^{\text{tot}}}(t)$ の理論解を導く。 $\tilde{C}_{F^{\text{tot}}}(t)$ の理論

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

解が分かれば、 $\tilde{\lambda}$ の二次方程式 (4.27) の二つの解を理論解に代入し、MD から直接的に計算した $\tilde{C}_{F^{\text{tot}}}(t)$ の結果と比較により、正しい解を選択できると考えた。

自己相関関数 $\tilde{C}_{F^{\text{tot}}}(t)$ の理論解は、上下壁面が同一に運動すると考えた場合の運動方程式として一般化 Langevin 方程式を立てることにより、式 (3.43) の導出と同様に導かれる。

$$\frac{\tilde{C}_{F^{\text{tot}}}}{Ak_{\text{B}}T} = \frac{\tilde{\lambda}\eta\zeta \left[\eta\zeta \sinh(\zeta L) + \tilde{\lambda}(\cosh(\zeta L) - 1) \right]}{(\tilde{\lambda}^2 + \eta^2\zeta^2) \sinh(\zeta L) + 2\eta\zeta\tilde{\lambda} \cosh(\zeta L)} \quad (4.28)$$

固液摩擦の kernel 関数 $\tilde{\lambda}$ の解の選択に際し、各 ω に対してそれぞれ式 (4.28) を用いて MD の結果と比較するのが単純であるが、実際は誤差などの影響により誤った選択がなされる場合がある。そこで本研究では、 $\tilde{\lambda}$ の解を選択するとき、式 (4.27) により、二つの $\tilde{\lambda}$ の解を算出した後、まず、それが ω に対して連続となるように二つの解を整理した。具体的には、離散的な小さな順に並んだ周波数 $\{\omega_i\}_{i=1, \dots, N}$ に対して二つの解 $\tilde{\lambda}_i^1, \tilde{\lambda}_i^2$ が計算されたとき、 $(|\tilde{\lambda}_{i+1}^1 - \tilde{\lambda}_i^1| + |\tilde{\lambda}_{i+1}^2 - \tilde{\lambda}_i^2|) > (|\tilde{\lambda}_{i+1}^1 - \tilde{\lambda}_i^2| + |\tilde{\lambda}_{i+1}^2 - \tilde{\lambda}_i^1|)$ の場合に $\tilde{\lambda}_{i+1}^1$ と $\tilde{\lambda}_{i+1}^2$ を入れ替えるという処理を i の小さい順に最後まで行った。これにより、二つの解が ω に対して連続になったとみなし、その ω の関数としての解 $\tilde{\lambda}^1(\omega), \tilde{\lambda}^2(\omega)$ を式 (4.28) の右辺に代入した。そして、各 ω に対する、二つの解 $\tilde{\lambda}^1(\omega), \tilde{\lambda}^2(\omega)$ を式 (4.28) の右辺に代入したものと、MD から直接的に計算した式 (4.28) の左辺との差の二乗和をとり、それが小さかった方を正しい解として選択した。以上の方法で算出された固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ を図 4.9 に示す。 $C_F(t)/Ak_{\text{B}}T$ と $\lambda(t)$ を比較すると、やはり、表 4.3 で示した $\rho b^2/\eta$ が小さくなるにつれて両者に差が出てきていることが分かる。しかし、時間 t が大きくなるにつれて両者は急激に減衰していることから、式 (4.22) が成り立たない時間で、かつ両者が有意な値を持つ範囲のみに両者の差が表れるということになっていることがわかる。また、濡れ性がよくなるにつれて $\lambda(t)$ と Maxwell 型は異なっている傾向にあり、これが、図 4.5 の濡れ性がよい $\varepsilon_{\text{lw}} = 0.464\varepsilon_{\text{ll}}$ 場合の数 ps 程度の短い時間での MD と解析解の差の原因であると考えられる。

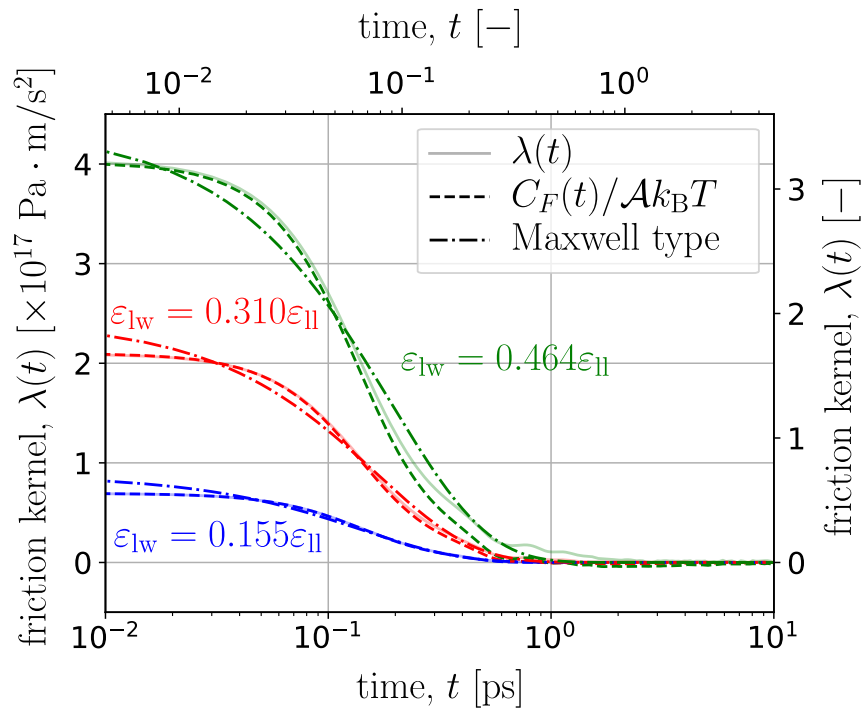


Fig. 4.9 Friction kernels for different walls. Solid lines: friction kernel obtained by solving Eq.(4.27), dashed lines: LHS of Eq.(4.22) obtained for different walls, dash-dotted lines: Maxwell type.

4.6 時間スケールの分離を用いた固液摩擦係数の算出

本節では、時間スケールの分離を導入することで式 (4.10) で導出した GK 積分を簡略化し、フィッティングにより固液摩擦係数の算出方法を提案する。まず、二つの時定数を導入する。一つ目の時定数は固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ の減衰の速さを表す時定数で t_λ とする。例えば、第 4.2 節の式 (4.1) における t_λ は固液摩擦の kernel 関数が Maxwell 型であった際の時定数の一例にあたる。時定数 t_λ が十分小さい場合は、式 (3.28),(3.29) で示した非 Markov 的な Navier 境界条件は、Markov 的な Navier 境界条件と見なせる。また、このとき、固液摩擦の kernel 関数の Fourier-Laplace 変換はその積分値である λ_0 となる。すなわち次式となる。

$$\lim_{t_\lambda \rightarrow +0} \tilde{\lambda} = \lambda_0 \quad (4.29)$$

二つ目の時定数は式 (4.25) の右辺で示した上下の固液界面間距離に関する時定数で、これを t_L と表す。

$$t_L = \frac{\rho L^2}{\eta} \quad (4.30)$$

これから、これらの時定数 t_λ, t_L に関して、時刻 t が以下の条件を満たす場合を考える。

$$t_\lambda \ll t \ll t_L \quad (4.31)$$

4.6.1 時間スケールの分離時における Green-Kubo 積分の解

まず、式 (3.43) で示した固液摩擦力の自己相関関数に関して、時定数 t_λ が十分小さい場合を考え、式 (4.29) を代入すると

$$\lim_{t_\lambda \rightarrow +0} \frac{\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} = \frac{\lambda_0 \eta \zeta [\eta \zeta \sinh(\zeta L) + \lambda_0 \cosh(\zeta L)]}{(\lambda_0^2 + \eta^2 \zeta^2) \sinh(\zeta L) + 2\eta \zeta \lambda_0 \cosh(\zeta L)} \quad (4.32)$$

となる。これは、時定数に着目すると次のように変形できる。

$$\begin{aligned} \lim_{t_\lambda \rightarrow +0} \frac{\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} &= \frac{\lambda_0 \sqrt{i\omega t_b} \left[\sqrt{i\omega t_b} \sinh(\sqrt{i\omega t_L}) + \cosh(\sqrt{i\omega t_L}) \right]}{(1 + i\omega t_b) \sinh(\sqrt{i\omega t_L}) + 2\sqrt{i\omega t_b} \cosh(\sqrt{i\omega t_L})} \\ &= \frac{\lambda_0 \sqrt{i\omega t_b} \left[\sqrt{i\omega t_b} \tanh(\sqrt{i\omega t_L}) + 1 \right]}{(1 + i\omega t_b) \tanh(\sqrt{i\omega t_L}) + 2\sqrt{i\omega t_b}} \end{aligned} \quad (4.33)$$

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

ここで t_b は式 (4.26) の右辺である.

$$t_b = \frac{\rho b^2}{\eta} = \frac{\rho \eta}{\lambda_0^2} \quad (4.34)$$

式 (4.33) を見ると, 右辺は固液摩擦係数 λ_0 の定数に比例し, 定数項は二つの時定数 t_b, t_L の関数であるとみることができる. 式 (4.33) において, 時定数 t_L が十分大きい場合を考え $\tanh(\sqrt{i\omega t_L}) \rightarrow 1$ とすると,

$$\begin{aligned} \lim_{t_\lambda \rightarrow +0} \lim_{t_L \rightarrow \infty} \frac{\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} &= \frac{\lambda_0 \sqrt{i\omega t_b} [\sqrt{i\omega t_b} + 1]}{(1 + i\omega t_b) + 2\sqrt{i\omega t_b}} \\ &= \frac{\lambda_0 \sqrt{i\omega t_b}}{\sqrt{i\omega t_b} + 1} \end{aligned} \quad (4.35)$$

これは逆 Fourier-Laplace 変換でき, 以下のようになる.

$$\lim_{t_\lambda \rightarrow +0} \lim_{t_L \rightarrow \infty} \frac{C_F(t)}{\mathcal{A}k_B T} = \lambda_0 \left[\delta(t) + \frac{1/t_b}{\sqrt{\pi t/t_b}} + \frac{1}{t_b} e^{t/t_b} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{t/t_b} \right) \right] \quad (4.36)$$

ただし, $\operatorname{erfc}(x)$ は x の補誤差関数を表す. これを時間積分することにより GK 積分 $\Lambda(t)$ が得られる.

$$\begin{aligned} \lim_{t_\lambda \rightarrow +0} \lim_{t_L \rightarrow \infty} \Lambda(t) &= \lim_{t_\lambda \rightarrow +0} \lim_{t_L \rightarrow \infty} \int_0^t \frac{C_F(t')}{\mathcal{A}k_B T} dt' \\ &= \lambda_0 e^{t/t_b} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{t/t_b} \right) \end{aligned} \quad (4.37)$$

式 (4.37) の右辺は固液摩擦係数 λ_0 と時定数 t_b の二つのパラメータのみを含んでいる. 式 (4.31) の条件における GK 積分である式 (4.37) の右辺を $\Lambda_{\text{mid}}(t)$ とする.

$$\Lambda_{\text{mid}}(t) = \lambda_0 e^{t/t_b} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{t/t_b} \right) \quad (4.38)$$

本研究では, この $\Lambda_{\text{mid}}(t)$ をフィッティング関数, (λ_0, t_b) をフィッティングパラメータとし, MD で得られた GK 積分をフィッティングすることにより得られる値から, 固液摩擦係数 λ_0 を算出する方法を提案する. 本研究では, このようにして得られた固液摩擦係数を λ_{mid} と表す. なお, 式 (4.38) は式 (4.31) の条件下で成り立つものであるため, フィッティング範囲はこれを満たす時間範囲にすべきである. また, 式 (4.38) の右辺から $\Lambda_{\text{mid}}(t)$ は t_b の時間スケールを持っていることがわかる.

4.6.2 時間スケールの分離に基づく Green-Kubo 積分のフィッティング

本項では、MD を用いて計 5 つの方法で固液摩擦係数の算出を行い、第 4.6.1 項で提案した算出方法に関して妥当性の検証を行う。それぞれの固液摩擦係数の算出方法について表 4.4 にまとめた。それぞれの方法で得られた固液摩擦係数の結果を λ_{mid} , λ_{short} , λ_{max} , λ_{∞} および λ_{NEMD} と表す。前者 4 つに関しては平衡系の GK 積分を用いる方法で、 λ_{NEMD} に関しては非平衡系を用いる方法である。

固液摩擦係数 λ_{mid} は第 4.6.1 項で提案した GK 積分をフィッティングする方法により得られた結果で、式 (4.38) をフィッティング関数、 (λ_0, t_0) をフィッティングパラメータとする。固液摩擦係数 λ_{short} も GK 積分をフィッティングする方法の結果であるが、短い時間スケールに着目した方法で、以下のフィッティング関数を用いた [6]。

$$\Lambda_{\text{short}}(t) = \lambda_0(e^{-t/t_1} - e^{-t/t_2}) \quad (4.39)$$

これは、二つの時定数 t_1, t_2 を持ち、フィッティングパラメータは λ_0, t_1, t_2 の三つである。ここで、式 (4.39) は、壁面近傍の液膜を粗視化し、粗視化した液膜について、壁面からの摩擦力を受け、Maxwell 型の記憶関数をもつ一般化 Langevin 方程式に従う運動方程式を考えることにより導出した [6]。なお、本研究で扱う範囲の単純な LJ 流体と平板壁面の系においては非平衡系から得られた固液摩擦係数とある程度一致することがわかっている [6]。固液摩擦係数 $\lambda_{\text{mid}}, \lambda_{\text{short}}$ に関するフィッティングの範囲については、複数の時間範囲でフィッティングを行い、それぞれで得られたフィッティングパラメータの平均値を結果として用いた。具体的には、 λ_{mid} に関しては変数 $t_{\text{mid}}^{\text{fit}}$ を用いて $(t_{\text{mid}}^{\text{fit}}, 10t_{\text{mid}}^{\text{fit}})$ をフィッティング範囲とした。なお、 $t_{\text{mid}}^{\text{fit}}$ は 2.14 ps から 21.4 ps の範囲で対数スケールで等間隔で 10 個の値をとった。また、 λ_{short} に関するフィッティング範囲は $t_{\text{short}}^{\text{fit}}$ を用いて $(0, t_{\text{short}}^{\text{fit}})$ とした。なお、 $t_{\text{short}}^{\text{fit}}$ は 0 ps から 21.4 ps の範囲で 10 個の値をとった。濡れ性が $\varepsilon_{\text{lw}} = 0.310\varepsilon_{\text{ll}}$ の際のこれらのフィッティングの結果を図 4.10 に示す。それぞれのフィッティング範囲においてフィッティング曲線は MD の結果をよく再現していることがわかる。ここで、 $\Lambda_{\text{mid}}(0) = \lambda_0$ となるため、 Λ_{mid} のフィッティング曲線の $t = 0$ のときの値が λ_{mid} となる。

固液摩擦係数 λ_{max} は GK 積分の最大値を固液摩擦係数として抽出した際の結果である。固液摩擦係数 λ_{∞} は GK 積分の収束値 $\Lambda(\infty)$ を用いて得られた結果である。式 (4.12) から、収束値 $\Lambda(\infty)$

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

Table 4.4 Methods to evaluate the friction coefficient λ_0 in Eq. (1.7) tested in this study.

symbol	expression for λ_0 or for $\Lambda(t)$, fitting func.	timescale	fit. parameters	system
λ_{mid} (present)	fit. func.: $\Lambda_{\text{mid}}(t) = \lambda_0 \exp\left(\frac{t}{t_b}\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{t}{t_b}}\right)$	$t \sim t_b$	λ_0 and t_b	EMD
λ_{short}	fit. func.: $\Lambda_{\text{short}}(t) = \lambda_0 (e^{-t/t_1} - e^{-t/t_2})$	$t \sim t_\lambda$	λ_0, t_1 and t_2	EMD
λ_{max}	$\lambda_0 \approx \max[\Lambda(t)]$	$t \sim t_\lambda$	-	EMD
λ_∞	$\lambda_0 \approx \frac{2\Lambda(\infty)}{1 - \frac{h}{\eta}\Lambda(\infty)}$	$t > t_L$	-	EMD
λ_{NEMD}	-	-	-	NEMD

から固液摩擦係数を算出する式が以下のように求まる.

$$\lambda_\infty = \frac{2\Lambda(\infty)}{1 - \frac{L}{\eta}\Lambda(\infty)} \quad (4.40)$$

一方 λ_{NEMD} は非平衡 MD を用いた結果である. 具体的には, 上下の壁面をそれぞれ ± 10 m/s の速度で壁面と平行な方向に動かすことにより定常的な Couette 型の流れを生じさせ, 液体の速度分布からすべり速度を算出し, 固液摩擦力を測定することにより, 式 (1.7) から直接的に固液摩擦係数を算出した. この際, すべり速度 u_s は上下の固液界面位置 $z_{\text{sl}}^{\text{top}}, z_{\text{sl}}^{\text{bot}}$ および液体バルク部の速度勾配 $\partial u / \partial z|_{\text{bulk}}$ を用いて次式のように算出した.

$$u_s = \frac{1}{2} \left[(U^{\text{top}} - U^{\text{bot}}) - (z_{\text{sl}}^{\text{top}} - z_{\text{sl}}^{\text{bot}}) \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{\text{bulk}} \right] \quad (4.41)$$

ここで, $U^{\text{top}}, U^{\text{bot}}$ はそれぞれ上下壁面の速度である. また, 上下の固液界面位置 $z_{\text{sl}}^{\text{top}}, z_{\text{sl}}^{\text{bot}}$ は, FCC 壁面の最表層から σ_{lw} の距離だけ液体側の位置とした. この固液界面の位置については本計算系においてはおおよそ妥当であることがわかっている [5, 31]. ただし, 実際は固液界面位置は濡れ性などにより数分子径ほど変化しうるが, 本研究では λ_{NEMD} の結果に大きな影響を及ぼさない.

表 4.4 で示した 5 つの方法で得られた固液摩擦係数の結果を図 4.11 に示す. これを見ると λ_∞ の誤差は大きく, 評価は難しいが, これは式 (4.40) の右辺の $\Lambda(\infty)$ の誤差が大きいためである. その他 4 つの方法で得られた固液摩擦係数 ($\lambda_{\text{NEMD}}, \lambda_{\text{mid}}, \lambda_{\text{short}}, \lambda_{\text{max}}$) は相対誤差 20% 程度以下の範

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

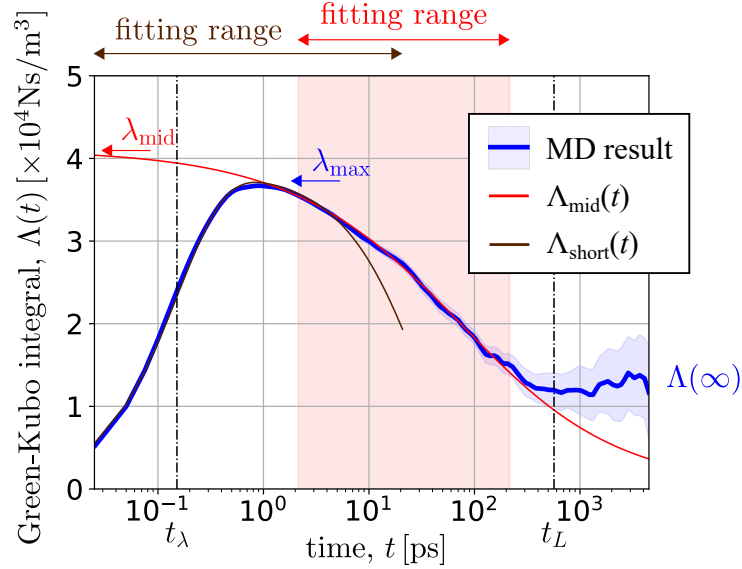


Fig. 4.10 (Blue) GK integral $\Lambda(t)$ for $\varepsilon_{\text{lw}} = 0.310\varepsilon_{\text{ll}}$, and fitting curves for (red) $\Lambda_{\text{mid}}(t)$ with Eq. (4.38) and (brown) $\Lambda_{\text{short}}(t)$ with Eq. (4.39). The maximum value λ_{max} as well as $\Lambda(\infty)$ used to compute λ_∞ are also indicated. The timescales t_λ and t_L are represented on the time axis.

囲で一致しており， λ_{NEMD} と比較した際に，濡れ性 ε_{lw} がよくなるにつれて， $\lambda_{\text{short}}, \lambda_{\text{max}}$ は差が大きくなったが， λ_{mid} は相対誤差 5% 程度以下で一致している．このことから，本研究で提案した固液摩擦係数の算出方法は他の手法と比較して，濡れ性がよい場合に特に非平衡の結果をうまく再現できることがわかる．

次に，時定数について議論を行う．固液摩擦係数 λ_{mid} に関するフィッティングにより得られたフィッティングパラメータの一つである時定数 t_b の結果を t_b^{fit} とし図 4.12 に示す．また， t_b^{fit} の比較として非平衡系から得られた固液摩擦係数 λ_{NEMD} を用いて次式に基づき算出した時定数 t_b^{NEMD} を重ねて示した．

$$t_b^{\text{NEMD}} = \frac{\rho\eta}{\lambda_{\text{NEMD}}^2} \quad (4.42)$$

これにより，フィッティングパラメータとして得られた時定数は非平衡系の結果をよく再現していることがわかる．さらに，式 (4.31) に示した時定数の大小関係の把握のため，時定数 t_L, t_λ も示した．ここで， t_λ は式 (4.22) に基づき算出した固液摩擦の kernel 関数を式 (4.1) に示した Maxwell 型でフィッティングすることにより概算として得た．これを見るとフィッティング範囲は式 (4.31) の条件をおおよそ満たしていることがわかる．ここで，フィッティング関数 $\Lambda_{\text{mid}}(t)$ は一つの時定

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

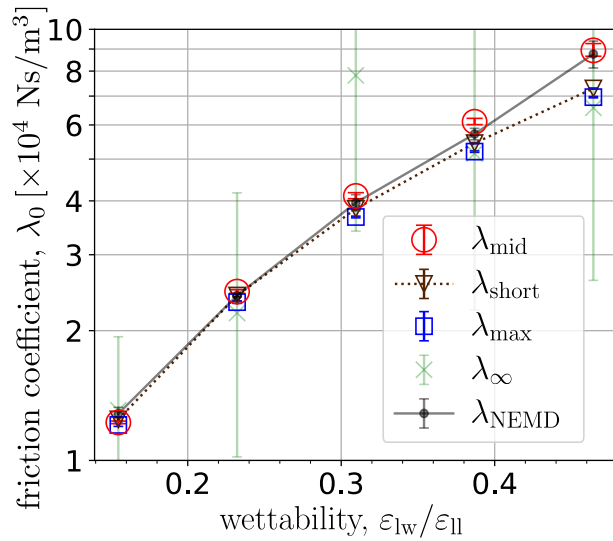


Fig. 4.11 Friction coefficient for various wettability ϵ_{1w} . The calculation method for each of the 5 estimates of the FC is shown in Table 4.4.

数 t_b を持っているが、濡れ性が悪い場合を見ると、フィッティング範囲よりも t_b が小さい場合もフィッティング結果はある程度、非平衡系の結果を再現していることがわかる。

次に、固液摩擦係数の算出方法の適用範囲の調査の一例として、図 4.13(a) に示すような壁面表面に y 方向の溝がある計算系に対して同様の解析を行った。ここで、液体-液体、固体-液体および固体-固体間の分子間相互作用ポテンシャルは、これまでの固体表面が平面の場合と濡れ性 ϵ_{1w} パラメータの範囲以外は同様で表 2.1 に示したとおりであるが、濡れ性については、 $\epsilon_{1w}/\epsilon_{1l} = 0.077 \sim 0.232$ の範囲とした。また、この計算系においては x 方向と y 方向で系が対称でないためそれぞれの方向について解析を行った。また、本研究では、このような凹凸面を含む計算系に対しても、第 3.2 節に従って準一次元的なモデル化を想定していおり、面積 A は計算系の xy 平面における断面積としている。濡れ性が $\epsilon_{1w} = 0.155\epsilon_{1l}$ の際の結果を図 4.13(b) に示す。これを見ると GK 積分は y 方向ではこれまでの平面の場合とおおよそ同様の振る舞いを示すが、 x 方向の短い時間スケールにおいては大きな極大値をとった後、減少、増加、減少というように異なった振る舞いを見せた。これは、壁面の表面形状の違いによって固液摩擦の kernel 関数がこれまでの式 (4.1) に示した Maxwell 型と大きく異なっているためであると考えられる。このときの表 4.4 に示した方法で算出した固液摩擦係数を図 4.13(c) に示す。これを見ると y 方向においては平面の系と同様にすべての方法でおおよそ同じ結果となったが、 x 方向では λ_{max} および λ_{short} は λ_{NEMD} と比較して大きな値をとっている。これは、 λ_{max} および λ_{short} が固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ の関数

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

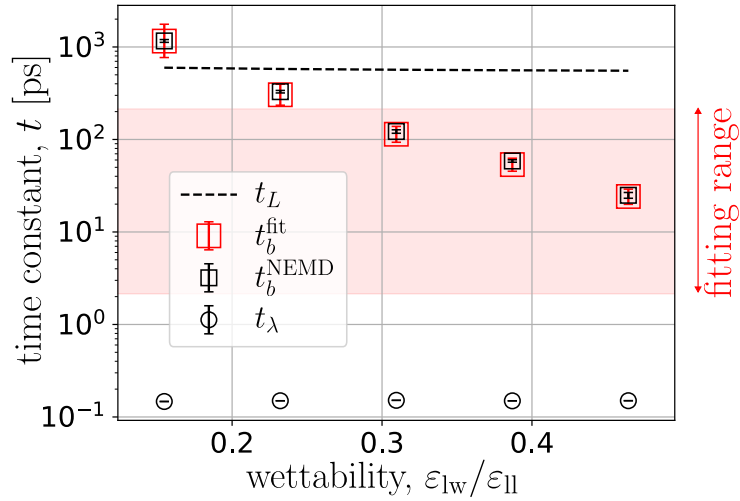


Fig. 4.12 Time scales as a function of wettability; $t_L = \rho h^2/\eta$, t_b^{fit} obtained as a fitting parameter of Eq. (4.38), $t_b^{NEMD} = \rho\eta/\lambda_{NEMD}^2$, and t_λ obtained by fitting $\langle F_w(t)F_w(0) \rangle/Sk_B T$ with the Maxwell-type friction in Eq. (4.1).

形に大きく依存するためであると考えられる。ここで、 λ_{short} においては濡れ性がよい場合、GK 積分をフィッティング関数 Λ_{short} で上手くフィッティングすることが出来なかったため記載していない。一方、 λ_{mid} は非平衡系の結果を再現できている。これは λ_{mid} の方法は固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ の減衰の時定数と液膜の厚さに関する時定数の時間スケール分離を仮定しており、任意の $\lambda(t)$ の関数形について適用可能であることが示唆される。

近年 Nakano らは、Stokes 方程式の応力項にランダム応力を加えたモデルである Linear Fluctuation Hydrodynamics(LFH) に基づき、式 (4.31) と同様の時間スケールの分離が可能な際の GK 積分 $\Lambda(t)$ の解析解を導いた [50]。これを $\Lambda_{LFH}(t)$ と表し、次式に示す。

$$\Lambda_{LFH}(t) = 2\eta \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \frac{q_R(1 + q_R b)}{1 + 2q_R b + 2q_R^2 b^2} \frac{\sin \omega t}{\omega} \quad (4.43)$$

ここで、

$$q_R = \sqrt{\frac{\omega\rho}{2\eta}}. \quad (4.44)$$

である。この Nakano らが導出した解析解と本研究との関係について議論を行う。本研究においては、流体力学において基礎的な Stokes 方程式を前提とし、固体壁面の運動に着目し一般化 Langevin 方程式を用いて GK 積分の解析解 (4.10) を導出した。また、これは 0.1ps ~ 1ns 程度の広い時間スケールにおいて MD の結果をよく再現することが確認された。さらに、この解析解に対して式

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

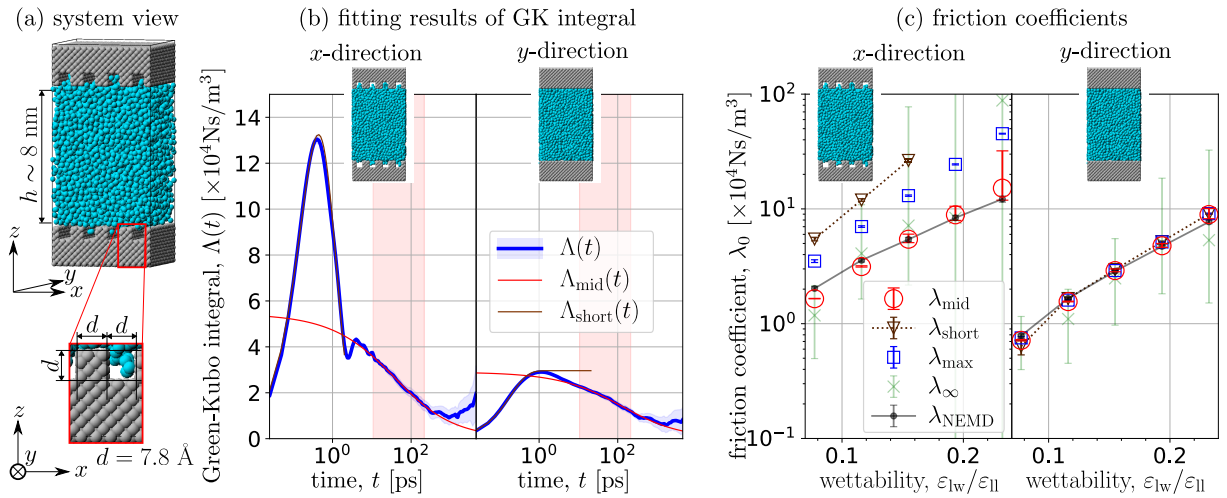


Fig. 4.13 (a) System view with grooved walls for $\varepsilon_{lw} = 0.155\varepsilon_{ll}$. (b) GK integrals $\Lambda(t)$ in the (left) x - and (right) y -directions and their fitting curves; Blue: GK integral, red: fitting curve for λ_{mid} , and brown: fitting curve for λ_{short} . (c) Obtained FCs for various wettability ε_{lw} in the (left) x - and (right) y -directions; the calculation methods are summarized in Table 4.4.

(4.31) の時定数に関する条件下における解が式 (4.38) である。一方、Nakano らは、LFH の枠組みの下で、 $t_\lambda \ll t$ という条件下で GK 積分の解析解を導き出し、その解析解に対して $t_L \gg t$ の条件を課すことにより式 (4.43) を導いている。すなわち、用いた枠組みは異なるが、式 (4.38) と式 (4.43) は同じ時間スケールの分離下における GK 積分であり、比較可能である。図 4.14 に、固体表面が平面で濡れ性が $\varepsilon_{lw} = 0.310\varepsilon_{ll}$ の場合について、実際の MD の $\Lambda(t)$ とともにこれらと比較した。ここで、流体力学的なパラメータである (λ_0, ρ, η) は Omori ら [5] により非平衡 MD から得られた値を用いた。これを見ると、 $\Lambda_{mid}(t)$ と $\Lambda_{LFH}(t)$ については数値的な誤差は確認できなかった。したがって、式 (4.38) の右辺と式 (4.43) の右辺は、数学的に同じであると推察される。

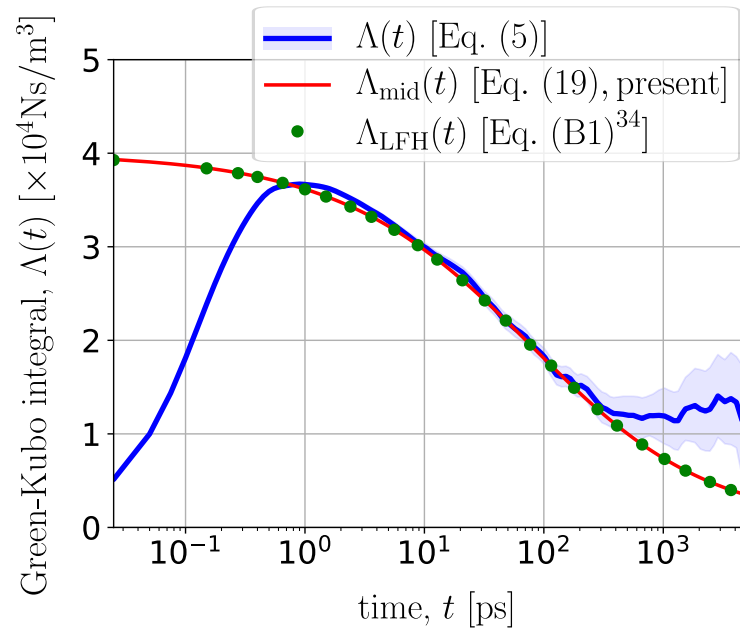


Fig. 4.14 Comparison of the fitting functions $\Lambda_{\text{LFH}}(t)$ in Eq. (4.43) proposed by Nakano and Sasa [50] and in $\Lambda_{\text{mid}}(t)$ in Eq. (4.38) proposed in the present study [6] for the GK integral $\Lambda(t)$ in Eq. (1.17).

4.6.3 Green-Kubo 積分の plateau 問題について

本研究で得られた GK 積分は、例えば第 4.4 節の図 4.6 で示すように、1ps 程度のミクロな時間スケールにおいて急激に増加し極大値をとり、緩やかに減衰し、式 (4.12) で示す計算系に依存する値に収束する。本項では、固液摩擦の履歴効果が無視できる $t_\lambda \ll t$ の場合において、時定数 t_b, t_L および着目する時間 t の大小関係と GK 積分 $\Lambda(t)$ の振る舞いについて議論を行う。

まず、次のような時定数に関する関係が成り立つ場合を考える。

$$t_\lambda \ll t \ll t_b \quad (4.45)$$

このとき、 $t \sim 1/\omega$ であることから、 $\omega t_b \gg 1$ を式 (4.33) に当てはめると次のようになる。

$$\lim_{t_b \rightarrow +\infty} \lim_{t_\lambda \rightarrow +0} \frac{\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} = \lambda_0 \quad (4.46)$$

したがって、 $C_F(t)/\mathcal{A}k_B T$ の積分である $\Lambda(t)$ は

$$\lim_{t_b \rightarrow +\infty} \lim_{t_\lambda \rightarrow +0} \Lambda(t) = \lambda_0 \quad (4.47)$$

となる。ここで、さらに、式 (4.22) を考慮すると、 $t_b \gg t$ すなわちすべり長さが十分大きい場合には、 $t \sim t_\lambda$ の短い時間スケールにおいて固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ を積分するように振る舞い、 $t \gg t_\lambda$ において固液摩擦係数 λ_0 あたりでおおよそ一定の値をとることがわかる。これは式 1.16 に示した Bocquet と Barrat の方法 [37,40] と矛盾しない。なお、これは時定数 t_L すなわち液体の厚さ L に依存しない。

次に、以下のような時定数に関する大小関係が成り立つ場合を考える。

$$t_\lambda \ll t_L \ll t_b \ll t \quad (4.48)$$

これは、すべり長さが液体の厚みよりも十分大きく、それらに関係する時定数よりも十分大きな時間に着目することを意味する。このとき、さきほどと同様に $t \sim 1/\omega$ を考慮すると式 (4.33) は次のようになる。

$$\lim_{t_L \rightarrow \infty} \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{t_\lambda \rightarrow +0} \frac{\tilde{C}_F}{\mathcal{A}k_B T} = \frac{\lambda_0}{2} \quad (4.49)$$

第 4 章 壁面摩擦の自己相関関数の解析

よって、先ほどと同様に

$$\lim_{t_L \rightarrow \infty} \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{t_\lambda \rightarrow +0} \Lambda(t) = \frac{\lambda_0}{2} \quad (4.50)$$

となる.

これらは, GK 積分がしばらくの間一定の値となったとしても, 扱う系の時定数および着目する時間の大小関係により, 異なる値を示すことを表しており, いわゆる plateau 問題 [6, 48, 49] と呼ばれるものの解釈の一つと考えられる.

第 5 章 結言

拡散係数，熱伝導率および粘性係数などのバルクの輸送係数に関しては，単純流体の場合には，Green-Kubo 公式に基づき平衡分子動力学の物理量のゆらぎの自己相関関数から算出が可能である．一方，界面における輸送係数に関する Green-Kubo 公式は未だ明らかになっていない．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 Green-Kubo 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．提案された Green-Kubo 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，バルクと異なり計算系のサイズ依存性や，固液摩擦の履歴効果の影響などが現れることが指摘されており，その詳細は未だ明らかになっていない．そこで，本研究では，理論および分子動力学の両方の側面から，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 Green-Kubo 積分の定式化を行った．さらに，その自己相関関数の積分である Green-Kubo 積分の振る舞いに関して，様々な時間スケールにおける調査を行った．

第 2 章では，本研究で取り扱う分子動力学法の基礎的な方法論について述べ，第 3 章では，流体力学を前提として，一般化 Langevin 方程式に関する数学的な定理である第二種揺動散逸関係を本計算系に当てはめることにより固液摩擦力に関する Green-Kubo 積分 $\Lambda(t)$ 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紹介し，下壁面の運動方程式としての一般化 Langevin 方程式を立式した．また，この際，下壁面の速度ゆらぎも流体力学的な速度と同様にマクロな支配方程式である Stokes 方程式に従って減衰すると仮定し，下壁面を固定した際には下壁面の速度はゼロとなり，下壁面が可動な場合に立式した一般化 Langevin 方程式におけるランダム力が抽出できると仮定した．

第 4 章では，第 3 章で導いた $\Lambda(t)$ の解析解の検証を行うために，液体が二つの平行な固体壁面に挟まれた系における $\Lambda(t)$ を分子動力学解析により計算し，解析解との比較を行った．両者はよく一致し，導出の際に行った二つの仮定がこの結果に関しては矛盾しないことが分かった．さらに，Bocquet と Barrat により議論された $\Lambda(t)$ の収束値に関しても，分子動力学解析の結果は解析解とよく一致した．また，第 3 章で行った導出を用いて，分子動力学の固液摩擦力の自己相関

第 5 章 結言

関数から固液界面の境界条件を決定する固液摩擦 kernel の算出を行った。これにより、固体表面が平板であり単純な Lennard-Jones 流体を用いた本計算系においては、おおよそ粘弾性の固液界面でモデル化することが妥当であることを示した。さらに、時間に関する極限を考えることにより、すべり長さに関する時定数および液体の厚さに関する時定数よりも十分小さいマイクロなタイムスケールにおいては固液摩擦力の自己相関関数そのものが固液摩擦 kernel 関数 λ で近似できることを示した。また、 $\Lambda(t)$ の解析解を固液摩擦の kernel 関数 $\lambda(t)$ について数値的に解くことにより、分子動力学解析により広いタイムスケールにおける $\lambda(t)$ の算出を行った。本計算系においては、固液摩擦 kernel 関数 $\lambda(t)$ は粘弾性モデルである Maxwell 型とよく一致し、数 ps 程度でほぼゼロとなった。

また、 $\lambda(t)$ の減衰の時間が十分小さく液体の厚さに関わる時定数が十分大きい場合に、時間スケールの分離を行うことにより、Fourier-Laplace 変換を用いない形で $\Lambda(t)$ の解析解を導出した。この時間スケールの分離時における解析解は、すべり長さに関する時定数と固液摩擦係数の二つのパラメータを持つことがわかり、これを踏まえた関数フィッティングにより固液摩擦係数を算出する方法を提案した。提案した固液摩擦係数の算出方法の妥当性の検証のため、実際に分子動力学を用いて計 5 つの固液摩擦方法の算出を行い結果を比較した。固体表面が平坦で濡れ性が悪い場合には既存の方法と差は見られなかったが、固体表面に凹凸があった際や、濡れ性がよい場合には、本研究で提案した方法により得られた固液摩擦係数が非平衡系の結果を最もよく再現した。実験的に分子スケールで平坦な固体面を得ることは難しいことを踏まえると、この手法はより実用的な方法であることが示された。しかし、時間スケールの分離を満たすようなフィッティング範囲を設定する必要がある、ここに一部任意性が残る。

以上で述べたように、本研究では、液体が二つの平行な固体壁面に挟まれた単純な系において、流体力学に表れる固液摩擦の kernel 関数、液体の粘性係数、密度および液体のサイズと、熱ゆらぎ由来の固液間のせん断力の自己相関関数との関係性を明らかにした。これにより、固液摩擦 kernel の算出が可能になり、Lennard-Jones 液体を用いた本計算系においては、固液界面は粘弾性でよく近似でき、数 ps 程度でほとんど減衰することがわかり、また、それを応用した平衡系における固液摩擦係数の算出方法を提案した。本研究において、固液界面の摩擦における履歴効果を計算する手法が確立され、本計算系で用いた計算系においては、固液界面が粘弾性でよく近似できることが示されたが、これを実験で用いられる様々な計算系 (水-グラフェンや水-シリカなど) へ適用した際、固液界面の履歴効果の調査が期待される。また、本研究では、界面の輸送係数として固液摩擦係数に関する解析を行ったが、他の輸送係数として固液界面の熱伝導が挙げられる。本

第 5 章 結言

研究で扱った固液すべりとの対応としては、熱伝導方程式と Stokes 方程式、熱伝達の境界条件と Navier 境界条件を対応させれば、同様の定式化ができるため、固液界面の伝熱の解析への適用が可能となる。この場合、固液界面の熱流束のゆらぎは界面付近の固体および液体分子の振動により大きく依存するため、固液界面の熱伝達の履歴効果は本研究で扱った Maxwell 型のような単純なものではないことが想像される。また、熱伝導においては、固体内部の温度分布や固体内部の熱流におけるフォノンの影響などを考慮する必要があるが、いずれも本研究の枠組みを拡張することで物理的に描像が明らかになることが期待される。

付録 A Linear Fluctuating Hydrodynamics の数値計算

A.1 LFH の定式化

本節では, Nakano と Sasa らの先行研究 [50] を参考に, 本計算系, すなわち図 A.1 のような固定された二つの平行平板に液体が挟まれた系における LFH の定式化を行う. まず, 非圧縮流体を仮定した 3 次元の Stokes 方程式を次に示す.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial u_{\text{H}}^a}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{\text{H}}^{ab}}{\partial x^b} \\ \sigma_{\text{H}}^{ab} = -p\delta^{ab} + \eta \left(\frac{\partial u_{\text{H}}^a}{\partial x^b} + \frac{\partial u_{\text{H}}^b}{\partial x^a} \right) \end{array} \right. \quad (\text{A.1})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial u_{\text{H}}^a}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{\text{H}}^{ab}}{\partial x^b} \\ \sigma_{\text{H}}^{ab} = -p\delta^{ab} + \eta \left(\frac{\partial u_{\text{H}}^a}{\partial x^b} + \frac{\partial u_{\text{H}}^b}{\partial x^a} \right) \end{array} \right. \quad (\text{A.2})$$

ここで, $u_{\text{H}}(\mathbf{x}, t), \sigma_{\text{H}}(\mathbf{x}, t), \rho, p, \eta, t, \mathbf{x}$ は, それぞれマクロの流速, 応力, 圧力, 密度, 粘性係数, 時間, 位置である. また, 上添え字はデカルト座標における方向を表している. Stokes 方程式の応力にランダム応力 $s^{ab}(\mathbf{x}, t)$ を加えたものが, 以下で示される LFH である [50].

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial u_{\text{LFH}}^a}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{\text{LFH}}^{ab}}{\partial x^b} \\ \sigma_{\text{LFH}}^{ab} = -p\delta^{ab} + \eta \left(\frac{\partial u_{\text{LFH}}^a}{\partial x^b} + \frac{\partial u_{\text{LFH}}^b}{\partial x^a} \right) + s^{ab} \end{array} \right. \quad (\text{A.3})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial u_{\text{LFH}}^a}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{\text{LFH}}^{ab}}{\partial x^b} \\ \sigma_{\text{LFH}}^{ab} = -p\delta^{ab} + \eta \left(\frac{\partial u_{\text{LFH}}^a}{\partial x^b} + \frac{\partial u_{\text{LFH}}^b}{\partial x^a} \right) + s^{ab} \end{array} \right. \quad (\text{A.4})$$

ここで, $u_{\text{LFH}}(\mathbf{x}, t), \sigma_{\text{LFH}}(\mathbf{x}, t)$ はそれぞれ LFH における流体の流速, 応力である. なお, 本研究では LFH における流体の密度, 粘性係数はマクロにおけるそれらと一致するという立場のもと, 議論を行う. ここで, ランダム応力 $s^{ab}(\mathbf{x}, t)$ は以下の自己相関関数をもつことが知られている [50].

$$\langle s^{ab}(\mathbf{x}, t) s^{cd}(\mathbf{x}', t') \rangle = 2k_{\text{B}}T\eta \left(\delta^{ac}\delta^{bd} + \delta^{ad}\delta^{bc} - \frac{2}{3}\delta^{ab}\delta^{cd} \right) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\delta(t - t') \quad (\text{A.5})$$

これは Landau と Lifshitz によれば, LFH における揺動散逸関係と等価とされている.

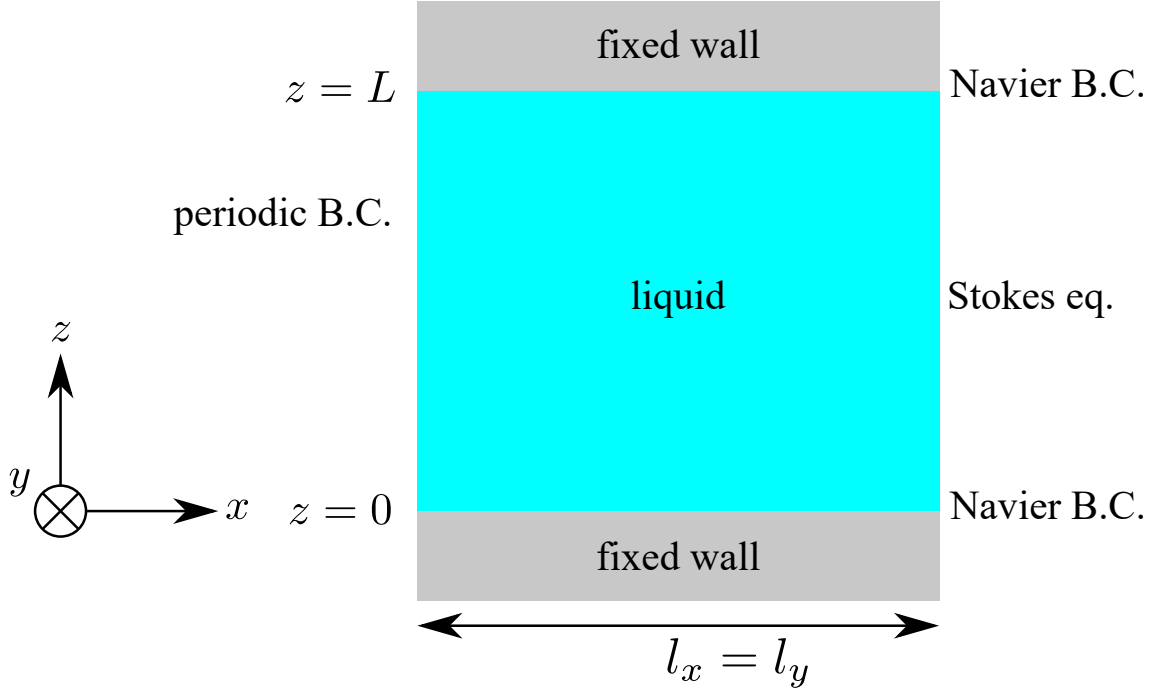


Fig. A.1 Schematic of the system with the liquid film sandwiched between two parallel walls. The top and bottom walls are both fixed.

本計算系における LFH の定式化を行う．図 A.1 に示すような x, y 軸方向に周期境界条件を課した準一次元系について考える．式 (A.3), (A.4) の両辺を xy 平面で平均をとることを考える．このとき，物理量 ϕ の xy 平面の平均値を $\bar{\phi}$ で表す．すなわち，

$$\bar{\phi}(z, t) = \frac{1}{\mathcal{A}} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} \phi(\mathbf{x}, t) dx dy. \quad (\text{A.6})$$

と表す．ここで $\mathcal{A} = l_x l_y$ は本計算系の xy 平面の面積である．物性値 ρ, η を一定と仮定すれば，式 (A.3), (A.4) および (A.5) は次のようになる．

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{\sigma}_{\text{LFH}}^{xz}}{\partial z} \quad (\text{A.7}) \\ \bar{\sigma}_{\text{LFH}}^{xz} = \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} + \bar{s}^{xz} \quad (\text{A.8}) \\ \langle \bar{s}^{xz}(z, t) \bar{s}^{xz}(z', t') \rangle = \frac{2k_B T \eta}{\mathcal{A}} \delta(z - z') \delta(t - t') \quad (\text{A.9}) \end{array} \right.$$

これが本計算系の液体内部の LFH の支配方程式である．これをみると，1次元の Stokes 方程式の

第 A 章 Linear Fluctuating Hydrodynamics の数値計算

応力項にランダム応力が加わった形となっていることがわかる。

次に境界条件についての定式化に関する議論を行う。本研究では、流体力学における非 Markov 的な Navier 境界条件

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \frac{\partial u_H}{\partial z} \Big|_{z=0} = + \int_0^t \lambda(t-t') u_H(0, t') dt' \\ \eta \frac{\partial u_H}{\partial z} \Big|_{z=L} = - \int_0^t \lambda(t-t') u_H(L, t') dt' \end{array} \right. \quad (\text{A.10})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \frac{\partial u_H}{\partial z} \Big|_{z=0} = + \int_0^t \lambda(t-t') u_H(0, t') dt' \\ \eta \frac{\partial u_H}{\partial z} \Big|_{z=L} = - \int_0^t \lambda(t-t') u_H(L, t') dt' \end{array} \right. \quad (\text{A.11})$$

に対して、LFH においても同様の形式で非 Markov 的な Navier 境界条件

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0} = + \int_0^t \lambda(t-t') \bar{u}_{\text{LFH}}(0, t') dt' \\ \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=L} = - \int_0^t \lambda(t-t') \bar{u}_{\text{LFH}}(L, t') dt' \end{array} \right. \quad (\text{A.12})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0} = + \int_0^t \lambda(t-t') \bar{u}_{\text{LFH}}(0, t') dt' \\ \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=L} = - \int_0^t \lambda(t-t') \bar{u}_{\text{LFH}}(L, t') dt' \end{array} \right. \quad (\text{A.13})$$

が成り立つと仮定する。さらに固液界面における単位面積当たりのせん断力 $\bar{\sigma}_{\text{LFH}}^{xz}(0, t), \bar{\sigma}_{\text{LFH}}^{xz}(L, t)$ に関しては、以下のように仮定する。

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\sigma}_{\text{LFH}}^{xz}(0, t) = \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0} + \bar{s}^{xz}(0, t) \\ \bar{\sigma}_{\text{LFH}}^{xz}(L, t) = \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=L} + \bar{s}^{xz}(L, t) \end{array} \right. \quad (\text{A.14})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\sigma}_{\text{LFH}}^{xz}(0, t) = \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0} + \bar{s}^{xz}(0, t) \\ \bar{\sigma}_{\text{LFH}}^{xz}(L, t) = \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=L} + \bar{s}^{xz}(L, t) \end{array} \right. \quad (\text{A.15})$$

さらに、式 (A.5) と同様に境界条件においても揺動散逸関係があり、それによって $\bar{s}^{xz}(0, t), \bar{s}^{xz}(L, t)$ それぞれの自己相関関数も決定されることになるが、こちらの定式化に関しては、後述の A.2 節にて行う。

A.2 固液界面のランダム応力の自己相関関数の定式化

本節では、LFH における固液界面に加わるランダム応力 $\bar{s}^{xz}(0, t)$ の自己相関関数の定式化を行う。本来これは、3.1.3 のような第二種揺動散逸関係を介して導かれるべきであるが、現状、詳細について解釈が不十分な部分があるために、大胆な仮定をいくつかすることにより定式化を行った。したがって、本節の内容には不明確なものが含まれる可能性がある。以下に、定式化を示し

第 A 章 Linear Fluctuating Hydrodynamics の数値計算

ていく．まず，式 (A.14) から，下壁面に加わる固液摩擦力の自己相関関数は

$$\begin{aligned}
 \langle F(t)F(0) \rangle &= \mathcal{A}^2 \langle \bar{\sigma}_{\text{LFH}}^{xz}(0, t) \bar{\sigma}_{\text{LFH}}^{xz}(0, 0) \rangle \\
 &= \mathcal{A}^2 \left\langle \left(\eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0, t} + \bar{s}^{xz}(0, t) \right) \left(\eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0, t=0} + \bar{s}^{xz}(0, 0) \right) \right\rangle \\
 &= \mathcal{A}^2 \langle \bar{s}^{xz}(0, t) \bar{s}^{xz}(0, 0) \rangle \\
 &\quad + \mathcal{A}^2 \left[\eta^2 \left\langle \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0, t} \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0, t=0} \right\rangle + \eta \left\langle \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0, t} \bar{s}^{xz}(0, 0) \right\rangle \right. \\
 &\quad \left. + \eta \left\langle \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0, t=0} \bar{s}^{xz}(0, t) \right\rangle \right] \tag{A.16}
 \end{aligned}$$

となる．ここで，式 (A.16) に関して，マイクロなタイムスケールにおいては，最右辺の第二項以下は第一項と比較して十分小さいと仮定する．このとき，マイクロなタイムスケールにおいては

$$\langle F(t)F(0) \rangle = \mathcal{A}^2 \langle \bar{s}^{xz}(0, t) \bar{s}^{xz}(0, 0) \rangle \tag{A.17}$$

となる．式 (4.22) を代入すると，

$$\langle \bar{s}^{xz}(0, t) \bar{s}^{xz}(0, 0) \rangle = \frac{k_{\text{B}}T}{\mathcal{A}} \lambda(t) \tag{A.18}$$

となる．さらに，ランダム応力の自己相関関数は，固液摩擦 kernel $\lambda(t)$ と同様にマイクロなタイムスケールのみに値を持つと仮定すると，式 (A.18) がマクロなタイムスケールにおいても成り立つと仮定することになる．式 (3.43) では固液摩擦力のランダム力の自己相関関数と固液摩擦力の抵抗力の kernel が結びついているのに対して，式 (A.18) を見ると固液界面におけるランダム応力と境界条件 (A.12) における固液摩擦 kernel が結びついている．上壁面のランダム応力 $s^{xz}(L, t)$ の自己相関関数についても同様に

$$\langle \bar{s}^{xz}(L, t) \bar{s}^{xz}(L, 0) \rangle = \frac{k_{\text{B}}T}{\mathcal{A}} \lambda(t) \tag{A.19}$$

となる．ここで，固液摩擦力のランダム力が，計算系全体が決定されることにより初めて決定されるのに対して，ランダム応力 $\bar{s}^{xz}(z, t)$ は local な粘性係数 η や，固液摩擦 kernel $\lambda(t)$ などにより決定されることがわかる．本研究では LFH の数値計算にあたって，Markov 的な Navier 境界条

第 A 章 Linear Fluctuating Hydrodynamics の数値計算

件ではなく, 単純な Navier 境界条件を課す. すなわち,

$$\lambda(t) = 2\lambda_0\delta(t) \quad (\text{A.20})$$

とする. ここで, $\delta(t)$ は Dirac のデルタ関数である. $\delta(t)$ の積分に関して, $\delta(t)$ が偶関数であることを考慮すれば, $t > 0$ のとき

$$\int_0^t \delta(t')dt' = \frac{1}{2} \int_{-t}^t \delta(t')dt' = \frac{1}{2} \quad (\text{A.21})$$

となる. したがって $\lambda(t)$ の積分は

$$\int_0^t \lambda(t')dt' = \lambda_0 \quad (\text{A.22})$$

となる. これを式 (A.12),(A.13) に代入すれば単純な Navier 境界条件に帰着される.

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0} = +\lambda_0 \bar{u}_{\text{LFH}}(0, t') \\ \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=L} = -\lambda_0 \bar{u}_{\text{LFH}}(L, t') \end{array} \right. \quad (\text{A.23})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0} = +\lambda_0 \bar{u}_{\text{LFH}}(0, t') \\ \eta \frac{\partial \bar{u}_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=L} = -\lambda_0 \bar{u}_{\text{LFH}}(L, t') \end{array} \right. \quad (\text{A.24})$$

このとき, 式 (A.18),(A.19) は

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \bar{s}^{xz}(0, t) \bar{s}^{xz}(0, 0) \rangle = \frac{2k_{\text{B}}T\lambda_0}{\mathcal{A}} \delta(t) \\ \langle \bar{s}^{xz}(L, t) \bar{s}^{xz}(L, 0) \rangle = \frac{2k_{\text{B}}T\lambda_0}{\mathcal{A}} \delta(t) \end{array} \right. \quad (\text{A.25})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \bar{s}^{xz}(0, t) \bar{s}^{xz}(0, 0) \rangle = \frac{2k_{\text{B}}T\lambda_0}{\mathcal{A}} \delta(t) \\ \langle \bar{s}^{xz}(L, t) \bar{s}^{xz}(L, 0) \rangle = \frac{2k_{\text{B}}T\lambda_0}{\mathcal{A}} \delta(t) \end{array} \right. \quad (\text{A.26})$$

となる.

A.3 LFH の数値計算手法

本節では、本研究の LFH の数値計算における差分化についての説明を行う。図 A.2 に空間の離散化についての概略図を示す。本節では、LFH における物理量のみを扱うため、右下添え字の LFH を省略する。まず、時間発展として扱う物理量は液体の速度 $\bar{u}(z, t)$ 、 z 面に対する x 軸方向の応力 $\bar{\sigma}^{xz}(z, t)$ およびランダム応力 $\bar{s}^{xz}(z, t)$ である。空間の離散化に関して、 $0 \leq z \leq L$ の範囲を n 等分割し、位置 $z = iL/n (i = 0, 1, \dots, n)$ などを右下添え字の i で表す。応力 $\bar{\sigma}^{xz}(z, t)$ と $\bar{s}^{xz}(z, t)$ に関しては、整数 $i (i = 0, 1, \dots, n)$ に対して $z = iL/n$ の位置に $\bar{\sigma}_i^{xz}, \bar{s}_i^{xz}$ としてサンプル点をとった。また、液体速度 $\bar{u}(z, t)$ に関しては隣り合う応力のサンプル点の間の位置 $z = (i + 1/2) \times L/n$ に $\bar{u}_{i+1/2}$ としてサンプル点をとった。

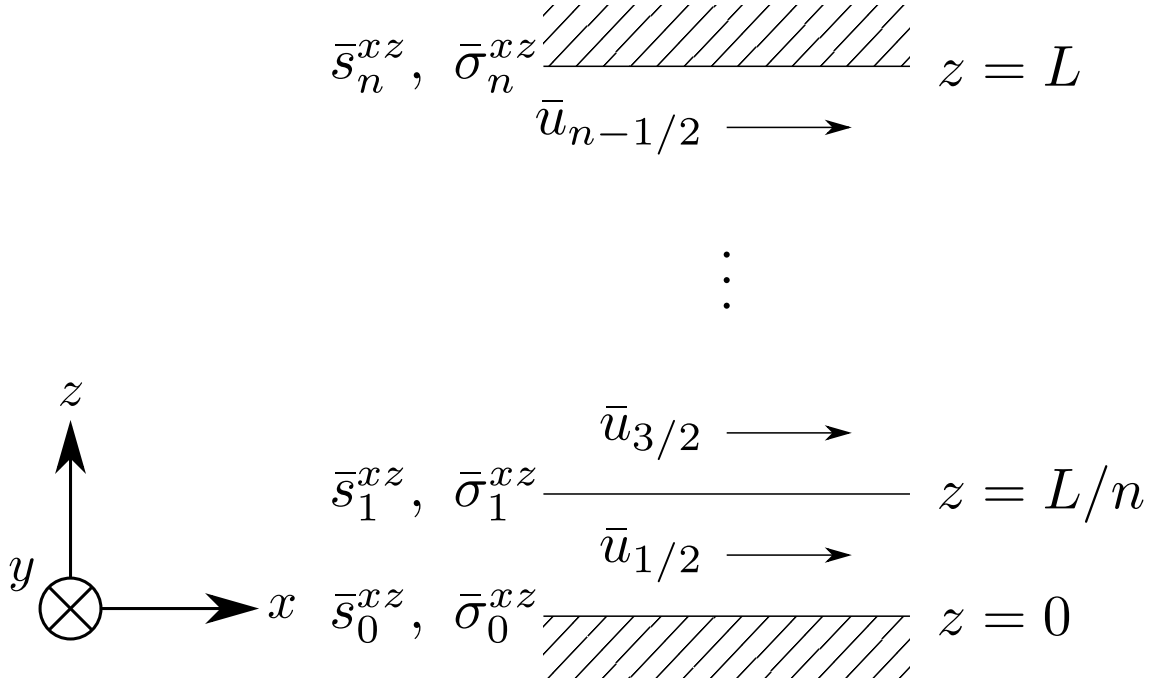


Fig. A.2 Schematic of the sample points for the LFH numerical calculation for system with the liquid film sandwiched between two immovable parallel walls.

次に、具体的な差分化の方法について説明を行う。式 (A.7),(A.8) は液体内部においては以下の

第 A 章 Linear Fluctuating Hydrodynamics の数値計算

ようにできる.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{d\bar{u}_{i+1/2}}{dt} = \frac{\bar{\sigma}_{i+1}^{xz} - \bar{\sigma}_i^{xz}}{\delta z} + O(\delta z^2) \quad (1 \leq i \leq n-1) \\ \bar{\sigma}_i^{xz} = \eta \frac{\bar{u}_{i+1/2} - \bar{u}_{i-1/2}}{\delta z} + \bar{s}_i^{xz} + O(\delta z^2) \quad (0 \leq i \leq n-1) \end{array} \right. \quad (\text{A.27})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\sigma}_i^{xz} = \eta \frac{\bar{u}_{i+1/2} - \bar{u}_{i-1/2}}{\delta z} + \bar{s}_i^{xz} + O(\delta z^2) \quad (0 \leq i \leq n-1) \end{array} \right. \quad (\text{A.28})$$

ここで $\delta z = L/n$ である. また, 界面においては, Navier 境界条件 (A.23),(A.24) は以下のようにできる.

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\sigma}_0^{xz} = +\lambda_0(3\bar{u}_{1/2} - \bar{u}_{3/2})/2 + \bar{s}_0^{xz} + O(\delta z^2) \\ \bar{\sigma}_n^{xz} = -\lambda_0(3\bar{u}_{n-1/2} - \bar{u}_{n-3/2})/2 + \bar{s}_n^{xz} + O(\delta z^2) \end{array} \right. \quad (\text{A.29})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\sigma}_n^{xz} = -\lambda_0(3\bar{u}_{n-1/2} - \bar{u}_{n-3/2})/2 + \bar{s}_n^{xz} + O(\delta z^2) \end{array} \right. \quad (\text{A.30})$$

以降, 煩雑になるため具体的な形は示さないが, 以上の式 (A.27),(A.28),(A.29), (A.30) から以下のように $\bar{u}_{i+1/2}$ の時間微分を $\bar{u}_{j+1/2}$, ($j = 1, 2, \dots, n-1$) と \bar{s}_j^{xz} , ($j = 0, 1, \dots, n-1$) で表すことができる.

$$\frac{d\bar{u}_{i+1/2}}{dt} = f(\{\bar{u}_{j+1/2}\}_{j=0,1,\dots,n-1}, \{\bar{s}_j^{xz}\}_{j=0,1,\dots,n}) + O(\delta z) \quad (\text{A.31})$$

これをもとに, 時間に関しては 2 次精度の Runge-Kutta 法を用いて LFH の数値計算を行った. また, ランダム応力 \bar{s}_i^{xz} については式 (A.9),(A.25),(A.26) を考慮し, 同時刻に関しては, 以下の分散を持つように疑似乱数を用いてランダム応力を生成した.

$$\left\{ \begin{array}{l} E[\bar{s}_i^{xz} \bar{s}_j^{xz}] = \frac{2k_B T \eta}{\mathcal{A} \delta z \delta t} \delta_{ij} \quad (1 \leq i, j \leq n-1) \\ E[\bar{s}_0^{xz} \bar{s}_0^{xz}] = \frac{2k_B T \lambda_0}{\mathcal{A} \delta t} \\ E[\bar{s}_n^{xz} \bar{s}_n^{xz}] = \frac{2k_B T \lambda_0}{\mathcal{A} \delta t} \end{array} \right. \quad (\text{A.32})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E[\bar{s}_0^{xz} \bar{s}_0^{xz}] = \frac{2k_B T \lambda_0}{\mathcal{A} \delta t} \end{array} \right. \quad (\text{A.33})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E[\bar{s}_n^{xz} \bar{s}_n^{xz}] = \frac{2k_B T \lambda_0}{\mathcal{A} \delta t} \end{array} \right. \quad (\text{A.34})$$

ここで, δt は LFH の数値計算における時間刻みを表しており, δ_{ij} は Kronecker のデルタである. また, $E[\dots]$ は平均を表す.

A.4 LFH の数値計算条件

本研究では、式 (1.17) で示される $\Lambda(t)$ に関して、MD の結果、およびそれとよく一致する理論解である式 (4.10) と LFH の数値計算の比較を行う。したがって、LFH の数値計算条件は MD の計算系を模した形をとる。ただし、 xy 平面の面積 \mathcal{A} に関しては、本研究の LFH の数値計算において $\Lambda(t)$ が \mathcal{A} に依存しないため $\mathcal{A} = 1$ とした。本研究では、MD の解析で行った液体分子数 6400 個で壁面の種類が異なった 3 種類の計算系を模した LFH の数値計算計算を行った。MD においては、固液の分子間ポテンシャルの大きさである ε_{lw} を変化させることにより、3 種類の壁面を用意したが、LFH においては、それぞれの壁面を有する系に対応する流体力学的なパラメータを設定する。系の温度や液体は同一であるため、 ρ, η, T などは同一の値を設定した。壁面の種類を変化させることにより変更されるパラメータは λ_0 と L である。表 A.1 に、本研究における LFH の数値計算の計算条件を示す。なお、これに際し、MD の無次元化した値をパラメータとして用いた。また、差分化における空間の分割数は 25、時間刻み δt は 0.01 とし、 5×10^4 ステップ緩和計算をしたのちに 1×10^8 ステップ計算を行った。

Table A.1 Calculation conditions of LFH.

Property	$\varepsilon_{lw} = 0.155$	$\varepsilon_{lw} = 0.310$	$\varepsilon_{lw} = 0.464$
λ_0	0.0470	0.1492	0.311
L	25.06	24.93	24.27
ρ		0.757	
η		1.66	
T		0.8269	
\mathcal{A}		1	
k_B		1	

A.5 LFH の数値計算結果

LFH の数値計算結果を用い、式 (A.29),(A.30) に基づき、固液摩擦力 F を計算し、その自己相関関数を積分することにより $\Lambda(t)$ の計算を行った。図 A.3 にその結果を、MD の結果および式 (4.10) により得られた解析解の結果とともに示す。なお、解析解に関しては、固液界面摩擦 kernel $\lambda(t)$ を Maxwell 型で表し粘弾性をモデル化した場合と、単純な Navier 境界条件にあたる $\lambda(t) = 2\lambda_0\delta(t)$ で表される場合の両方を示した。これを見ると、時刻が 10 以上などのマクロなタイムスケールにおいては、4 者ともよく一致している。一方、ミクロなタイムスケールにおいては、MD の結果と粘弾性の Navier 境界条件を課した解析解がおおよそ一致し、さらに、LFH の結果と単純な Navier 境界条件を課した解析解がおおよそ一致している。ここで示した前者の一致については、MD における界面が粘弾性である程度近似でき、後者の一致については、LFH ではモデル化の段階で単純な Navier 境界条件を仮定していることを表しているに過ぎない。つまり、後者の LFH の数値計算の検証としては、単純な Navier 境界条件を課した解析解と比較することが最も妥当であり、後者の両者とも同一の流体力学的なパラメータを基に計算されたものであるため、本来はよく一致するべきと思われるが、実際は、おおよそ一致しているものの完全に一致しているわけではない。この差の要因の一つに LFH の差分における誤差が挙げられる。

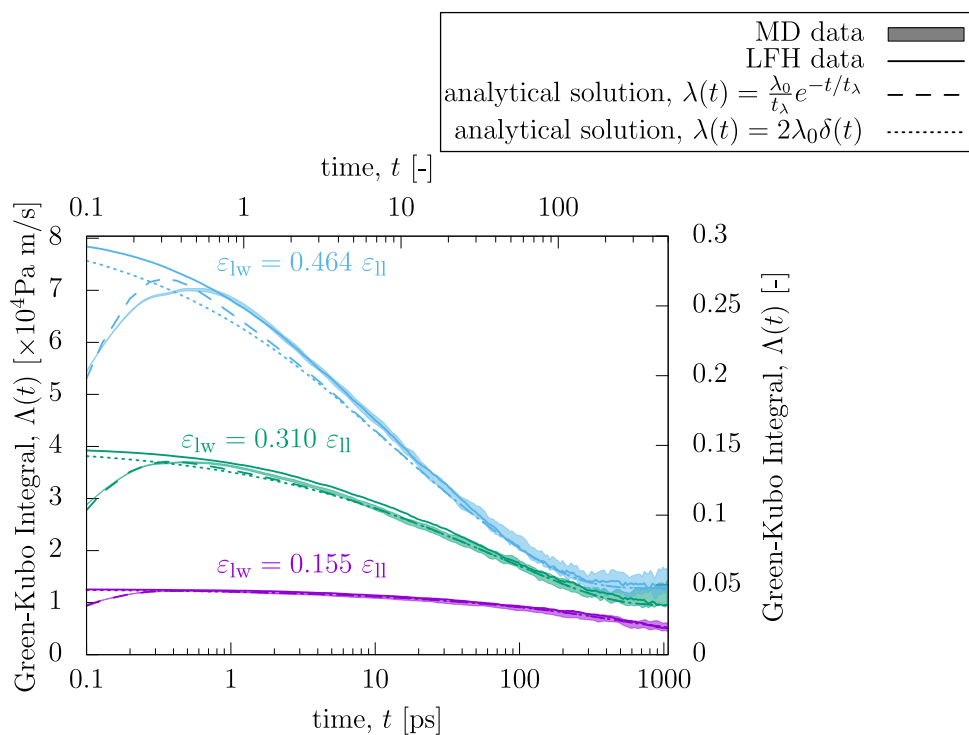


Fig. A.3 Green-Kubo Integrals $\Lambda(t)$ obtained for different walls. Filled curves: MD data, full lines: LFH data, long dashed lines: analytical solution obtained from Eqs.(4.10),(4.1), short dashed lines: analytical solution obtained from Eqs.(4.10),(A.20).

A.6 LFH と本研究におけるモデルとの関係

本節では、本研究における LFH の定式化、Stokes 方程式および 3.2 節で議論した下壁面の運動方程式としての Langevin 方程式との関係性について議論を行う。流体力学的な流速を扱うために、ここでは、3.2.1 節と同様に準一次元の下壁面のみが可動な系を考える。

まず、LFH と Stokes 方程式の関係についての議論を行う。今考えている系は、LFH と Stokes 方程式が同時に成り立つという立場のもと議論を行う。ただし、同時に成り立つというのは、LFH における液体速度が LFH に従い、LFH の液体速度とは別の流体力学的な流速が Stokes 方程式に従うということを意味する。混同を避けるために、流体力学的な流速を $u_H(z, t)$ 、LFH における流体の流速を $u_{\text{LFH}}(z, t)$ で表す。また、同様に壁面の速度についても、Stokes 方程式と LFH の境界条件において現れる壁面速度を、それぞれ、 $U_H(t), U_{\text{LFH}}(t)$ で表すべきだが、それらを同一視してよいという立場の下議論を行う。従って、壁面速度は単に $U(t)$ と書く。このとき、流体力学的な流速は Stokes 方程式に従う。

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial u_H}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 u_H}{\partial z^2} \\ \eta \frac{\partial u_H}{\partial z} \Big|_{z=0} = + \int_0^t \lambda(t-t') [u_H(0, t') - U(t')] dt' \\ \eta \frac{\partial u_H}{\partial z} \Big|_{z=L} = - \int_0^t \lambda(t-t') u_H(L, t') dt' \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(A.35)} \\ \text{(A.36)} \\ \text{(A.37)} \end{array}$$

一方、LFH に関しては、下壁面が可動な場合においても、流体力学と同様の境界条件が成り立つと仮定して、次のようになる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial u_{\text{LFH}}}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 u_{\text{LFH}}}{\partial z^2} + \frac{\partial s^{xz}}{\partial z} \\ \eta \frac{\partial u_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0} = + \int_0^t \lambda(t-t') [u_{\text{LFH}}(0, t') - U(t')] dt' \\ \eta \frac{\partial u_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=L} = - \int_0^t \lambda(t-t') u_{\text{LFH}}(L, t') dt' \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(A.38)} \\ \text{(A.39)} \\ \text{(A.40)} \end{array}$$

これを見ると、LFH における流速 u_{LFH} は壁面の速度 U や、ランダム応力 s^{xz} によって誘起され、Stokes 方程式と同様の規則で減衰を行うという式になっていることが分かる。ここで、流体の速

第 A 章 Linear Fluctuating Hydrodynamics の数値計算

度ゆらぎ $u_f(z, t)$ を次のように定義する.

$$u_f(z, t) \equiv u_{\text{LFH}}(z, t) - u_{\text{H}}(z, t) \quad (\text{A.41})$$

式 (A.35),(A.36),(A.37) から, 式 (A.38),(A.39),(A.40) をそれぞれ引くと, $u_f(z, t)$ に関する支配方程式が導かれる.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial u_f}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 u_f}{\partial z^2} + \frac{\partial s^{xz}}{\partial z} \\ \eta \frac{\partial u_f}{\partial z} \Big|_{z=0} = + \int_0^t \lambda(t-t') u_f(0, t') dt' \\ \eta \frac{\partial u_f}{\partial z} \Big|_{z=L} = - \int_0^t \lambda(t-t') u_f(L, t') dt' \end{array} \right. \quad (\text{A.42})$$

$$\eta \frac{\partial u_f}{\partial z} \Big|_{z=0} = + \int_0^t \lambda(t-t') u_f(0, t') dt' \quad (\text{A.43})$$

$$\eta \frac{\partial u_f}{\partial z} \Big|_{z=L} = - \int_0^t \lambda(t-t') u_f(L, t') dt' \quad (\text{A.44})$$

これを見ると, u_f は壁面速度 U や, 流体力学的な流速 u_{H} に依存しておらず, ランダムに生成されるランダム応力 s^{xz} のみによって誘起されることがわかる. 別の見方をすれば, LFH の流速 u_{LFH} とは, 流体力学的な流速 u_{H} とランダムに決定される流体の速度ゆらぎ u_f の和であることがわかる.

次に, 3.2 節の Langevin 方程式に基づく理論と LFH および Stokes 方程式の関係について議論を行う. 本研究の Langevin 方程式に基づく理論における仮定は主に二つある.

- 下壁面の速度ゆらぎは流体力学的に減衰する.
- 下壁面を固定した際, 下壁面に加わる固液摩擦力は下壁面が可動な場合の一般化 Langevin 方程式におけるランダム力と同じ性質をもつ.

この二つの仮定は以上の LFH および Stokes 方程式が同時に成り立つという立場のもと, 導くことが可能である. LFH において壁面に加わる固液摩擦力 F は式 (A.14) で次のように定めた.

$$\frac{F(t)}{\mathcal{A}} = \sigma_{\text{LFH}}^{xz}(0, t) = \eta \frac{\partial u_{\text{LFH}}}{\partial z} \Big|_{z=0} + s^{xz}(0, t) \quad (\text{A.45})$$

式 (A.41) から, 次のように変形することができる.

$$\frac{F(t)}{\mathcal{A}} = \eta \frac{\partial u_{\text{H}}}{\partial z} \Big|_{z=0} + \eta \frac{\partial u_f}{\partial z} \Big|_{z=0} + s^{xz}(0, t) \quad (\text{A.46})$$

ここで, 右辺の第一項は, まさに流体力学的な抵抗力となっており, 第二項と第三項は過去の壁面の速度と流体力学的な流速に影響を及ぼされないランダムに決定される項となっている. すなわち, 右辺の第一項が壁面の Langevin 方程式の抵抗力で, 第二項と第三項の和がランダム力とな

第 A 章 Linear Fluctuating Hydrodynamics の数値計算

る。これは、まさに一つ目の仮定である壁面の速度ゆらぎは流体力学的に減衰することを表している。しかし、これに関しては、LFH はそもそも液体内部まで含んだゆらぎが流体力学的に減衰することを仮定していることから明らかにも捉えられる。次に、本研究の Langevin 方程式の理論の一つ目の仮定に関しても、式 (A.46) のにおいて、壁面が固定されている場合を考えると、第一項はゼロとなり、第二項、第三項のみが抽出されることがわかる。本研究では、LFH において固液界面においても直接的にランダム応力が作用するという立場をとったが、仮にランダム応力が界面においては作用しないというような立場をとった場合でも同様の議論が可能である。さらに、これは LFH の第二種揺動散逸関係によって導かれるランダム応力の自己相関関数形を陽に用いていない。LFH をもとに Green-Kubo 積分 $\Lambda(t)$ を導出することを考えた場合、王道としては LFH 系における第二種揺動散逸関係を通すべきだが、下側の壁面運動に関する Langevin 方程式を介することによって、Langevin 方程式における第二種揺動散逸関係を経由し Green-Kubo 積分 $\Lambda(t)$ を導出できている。しかし、これには LFH における壁面速度と流体力学における壁面速度を同一視するという仮定が含まれていることには注意すべきである。

付録B 線形応答理論

本章ではいくつかの文献 [7, 56, 57] を参考に線形応答理論についてまとめ、本計算系への応用を考える。

B.1 Transient Fluctuation Theorem

位相変数を Γ とする。拡張した位相変数を Γ' とする。 Γ' は Γ に体積や熱浴に関連した変数が含まれる。拡張された位相変数上の分布関数が次の形で表せられる場合を考える。

$$f(\Gamma', 0) = \frac{\exp[-F(\Gamma')]}{\int d\Gamma' \exp[-F(\Gamma')]} \quad (\text{B.1})$$

ただし、 $F(\Gamma')$ は粒子の運動量をすべて反転させる操作を行う時間反転 mapping 演算子とよばれる M^T を用いたとき、

$$f(\Gamma', 0) = f(M^T \Gamma', 0) \quad (\text{B.2})$$

を満たす任意の実関数である。ここで、分布関数 f の第二引数は時刻を表す。以降、簡略のため特に注意することがない場合、拡張された位相変数の $'$ を取り除き Γ と表す。今回は、初期条件の分布関数が外場ゼロの平衡分布で、外場が存在する場合を考える。時刻 0 における位相空間上の点 $\Gamma(0)$ が $\Gamma(t)$ に移動する場合を考える。また、点 $\Gamma(0)$ 近傍の微小空間 $d\Gamma(0)$ の体積を $d\Gamma(0)$ とし、 t 秒間の時間発展による $d\Gamma(0)$ の像 $d\Gamma(t)$ の体積を $d\Gamma(t)$ とする。このとき、微小体積内の位相空間上の点の数は保存するため

$$f(\Gamma(0), 0)d\Gamma(0) = f(\Gamma(t), t)d\Gamma(t) \quad (\text{B.3})$$

第 B 章 線形応答理論

となる．ここで，次式に示される compression factor $\Lambda(\mathbf{\Gamma})$ を導入する．

$$\Lambda(\mathbf{\Gamma}) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} \cdot \dot{\mathbf{\Gamma}} \quad (\text{B.4})$$

Liouville 方程式の解

$$f(\mathbf{\Gamma}(t), t) = \exp \left[- \int_0^t ds \Lambda(\mathbf{\Gamma}(s)) \right] f(\mathbf{\Gamma}(0), 0) \quad (\text{B.5})$$

を式 (B.3) に代入すると

$$d\mathbf{\Gamma}(t) = \exp \left[\int_0^t ds \Lambda(\mathbf{\Gamma}(s)) \right] d\mathbf{\Gamma}(0) \quad (\text{B.6})$$

となる．散逸関数 $\Omega(\mathbf{\Gamma})$ を次のように定義する．

$$\int_0^t ds \Omega(\mathbf{\Gamma}(s)) \equiv \ln \frac{f(\mathbf{\Gamma}(0), 0) d\mathbf{\Gamma}(0)}{f(\mathbf{\Gamma}^*(0), 0) d\mathbf{\Gamma}^*(0)} \quad (\text{B.7})$$

ただし， $\mathbf{\Gamma}^*(0) = M^T \mathbf{\Gamma}(0)$ である．また，微小体積 $d\mathbf{\Gamma}^*(0)$ は M^T による微小空間 $d\mathbf{\Gamma}(0)$ の像 $d\mathbf{\Gamma}^*(0)$ の体積である．したがって，運動量を反転させるだけなので位相空間上の微小体積の大きさは変化しない．

$$d\mathbf{\Gamma}^*(0) = d\mathbf{\Gamma}(0) \quad (\text{B.8})$$

ここで散逸関数の時間平均値を $\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0))$ とおく．すなわち

$$\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0)) \equiv \frac{1}{t} \int_0^t ds \Omega(\mathbf{\Gamma}(s)) \quad (\text{B.9})$$

とする．ここで， $\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0))t$ は次のようになる．

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0))t &\equiv \ln \frac{f(\mathbf{\Gamma}(0), 0) d\mathbf{\Gamma}(0)}{f(\mathbf{\Gamma}^*(0), 0) d\mathbf{\Gamma}^*(0)} \\ &= \ln \frac{f(\mathbf{\Gamma}(0), 0) d\mathbf{\Gamma}(0)}{f(M^T \mathbf{\Gamma}(0), 0) d\mathbf{\Gamma}(0)} \\ &= \ln \frac{f(\mathbf{\Gamma}(0), 0) d\mathbf{\Gamma}(0)}{f(\mathbf{\Gamma}(t), 0) \exp \left[\int_0^t ds \Lambda(\mathbf{\Gamma}(s)) \right] d\mathbf{\Gamma}(0)} \\ &= \ln \frac{f(\mathbf{\Gamma}(0), 0)}{f(\mathbf{\Gamma}(t), 0)} - \int_0^t ds \Lambda(\mathbf{\Gamma}(s)) \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

第 B 章 線形応答理論

ただし、2 行目で式 (B.8) を 3 行目で式 (B.2), (B.6) を用いた。ここで、式 (B.10) の別の形を記しておく。両辺を自然対数の指数にとると以下のようなになる。

$$f(\mathbf{\Gamma}(t), 0) = f(\mathbf{\Gamma}(0), 0) \exp \left[-\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0))t - \int_0^t ds \Lambda(\mathbf{\Gamma}(s)) \right] \quad (\text{B.11})$$

また、 $\Omega(\mathbf{\Gamma}(t))$ の瞬時値は式 (B.10) の両辺を微分すると次のようになる。

$$\Omega(\mathbf{\Gamma}(t)) = -\dot{\mathbf{\Gamma}}(t) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} \ln f(\mathbf{\Gamma}, 0) - \Lambda(\mathbf{\Gamma}(t)) \quad (\text{B.12})$$

これが任意の $\mathbf{\Gamma}(t)$ において成り立つため $\mathbf{\Gamma}(t)$ を任意の変数として $\mathbf{\Gamma}$ に置き換えて

$$\Omega(\mathbf{\Gamma}) = -\dot{\mathbf{\Gamma}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} \ln f(\mathbf{\Gamma}, 0) - \Lambda(\mathbf{\Gamma}) \quad (\text{B.13})$$

と表せられる。次に、初期分布 $f(\mathbf{\Gamma}, 0)$ に従う場合、 $\bar{\Omega}_t = A$ となる確率を $p(\bar{\Omega}_t = A)$ とするとき、

$$\frac{p(\bar{\Omega}_t = A)}{p(\bar{\Omega}_t = -A)} = e^{At} \quad (\text{B.14})$$

となることを示す。 M^T は粒子の運動量を変化させ時間反転させていると考えられるので時刻 t において $\mathbf{\Gamma}(t)$ であった位相空間上の点を時間反転（運動量を反転）させ $\mathbf{\Gamma}^*(0)$ として再び時刻 0 から移動することを考えると t 秒後の $\mathbf{\Gamma}^*(t)$ は時刻 0 における $\mathbf{\Gamma}(0)$ の運動量を反転させたものになる。すなわち

$$\mathbf{\Gamma}^*(t) = M^T \mathbf{\Gamma}(0) \quad (\text{B.15})$$

となる。また、 M^T による写像は位相空間上の体積を変化させないため微小体積に関して以下が成り立つ。

$$d\mathbf{\Gamma}^*(t) = d\mathbf{\Gamma}(0) \quad (\text{B.16})$$

第 B 章 線形応答理論

式 (B.15),(B.16) を用いると $\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}^*(0))t$ は以下のようになる.

$$\begin{aligned}
 \bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}^*(0))t &= \ln \frac{f(\mathbf{\Gamma}^*(0), 0)d\mathbf{\Gamma}^*(0)}{f(M^T\mathbf{\Gamma}^*(t), 0)d\mathbf{\Gamma}^*(t)} \\
 &= \ln \frac{f(M^T\mathbf{\Gamma}(t), 0)d\mathbf{\Gamma}(t)}{f(M^T M^T\mathbf{\Gamma}(0), 0)d\mathbf{\Gamma}(0)} \\
 &= \ln \frac{f(\mathbf{\Gamma}(t), 0)d\mathbf{\Gamma}(t)}{f(\mathbf{\Gamma}(0), 0)d\mathbf{\Gamma}(0)} \\
 &= -\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0))
 \end{aligned} \tag{B.17}$$

式 (B.14) の左辺は定義に基づくと以下のようになる.

$$\frac{p(\bar{\Omega}_t = A)}{p(\bar{\Omega}_t = -A)} = \frac{\int_{\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma})=A} d\mathbf{\Gamma} f(\mathbf{\Gamma}, 0)}{\int_{\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma})=-A} d\mathbf{\Gamma} f(\mathbf{\Gamma}, 0)} \tag{B.18}$$

ここで、積分変数 $\mathbf{\Gamma}$ の取り方には任意性がある. 右辺の分子の積分変数を時刻 0 におけるある位相空間上の点 $\mathbf{\Gamma}(0)$ として考え、分母の積分変数を初期値 $\mathbf{\Gamma}(0)$ に対して t 秒後の M^T による mapping である $\mathbf{\Gamma}^*(0)$ と考えると

$$\frac{p(\bar{\Omega}_t = A)}{p(\bar{\Omega}_t = -A)} = \frac{\int_{\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0))=A} d\mathbf{\Gamma}(0) f(\mathbf{\Gamma}(0), 0)}{\int_{\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}^*(0))=-A} d\mathbf{\Gamma}^*(0) f(\mathbf{\Gamma}^*(0), 0)} \tag{B.19}$$

となる. ここで右辺の分母は次のようになる.

$$\begin{aligned}
 \int_{\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}^*(0))=-A} d\mathbf{\Gamma}^*(0) f(\mathbf{\Gamma}^*(0), 0) &= \int_{\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0))=A} d\mathbf{\Gamma}(t) f(M^T\mathbf{\Gamma}(t), 0) \\
 &= \int_{\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0))=A} d\mathbf{\Gamma}(0) \exp \left[\int_0^t ds \Lambda(\mathbf{\Gamma}(s)) \right] f(\mathbf{\Gamma}(t), 0) \\
 &= \int_{\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0))=A} d\mathbf{\Gamma}(0) \exp [-\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0))t] f(\mathbf{\Gamma}(0), 0) \\
 &= \exp [-At] \int_{\bar{\Omega}_t(\mathbf{\Gamma}(0))=A} d\mathbf{\Gamma}(0) f(\mathbf{\Gamma}(0), 0)
 \end{aligned} \tag{B.20}$$

ただし、2 行目で式 (B.6),(B.2) を用い、3 行目で式 (B.11) を用いた. これを式 (B.19) に代入することにより式 (B.14) が導かれる.

B.2 Dissipation Theorem

式 (B.5) の両辺を式 (B.11) の両辺で割ると次のようになる。

$$f(\mathbf{\Gamma}(t), t) = f(\mathbf{\Gamma}(t), 0) \exp \left[\int_0^t ds \Omega(\mathbf{\Gamma}(s)) \right] \quad (\text{B.21})$$

これは任意の $\mathbf{\Gamma}(t)$ について成り立つので $\mathbf{\Gamma}(t)$ を $\mathbf{\Gamma}(0)$ に置き換えて

$$\begin{aligned} f(\mathbf{\Gamma}(0), t) &= f(\mathbf{\Gamma}(0), 0) \exp \left[\int_0^t ds \Omega(\mathbf{\Gamma}(s-t)) \right] \\ &= f(\mathbf{\Gamma}(0), 0) \exp \left[\int_{-t}^0 ds \Omega(\mathbf{\Gamma}(s)) \right] \\ &= f(\mathbf{\Gamma}(0), 0) \exp \left[- \int_0^{-t} ds \Omega(\mathbf{\Gamma}(s)) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

となる。これを用いると時刻 t における任意の物理量 $B(\mathbf{\Gamma})$ の ensemble 平均 $\langle B(t) \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle B(t) \rangle_{f(\mathbf{\Gamma}, 0)} &\equiv \int d\mathbf{\Gamma}(0) B(\mathbf{\Gamma}(0)) f(\mathbf{\Gamma}(0), t) \\ &= \int d\mathbf{\Gamma}(0) B(\mathbf{\Gamma}(0)) f(\mathbf{\Gamma}(0), 0) \exp \left[- \int_0^{-t} ds \Omega(\mathbf{\Gamma}(s)) \right] \\ &= \left\langle B(0) \exp \left[- \int_0^{-t} ds \Omega(\mathbf{\Gamma}(s)) \right] \right\rangle_{f(\mathbf{\Gamma}, 0)} \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

となる。両辺を微分すると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle B(t) \rangle_{f(\mathbf{\Gamma}, 0)} &= - \left\langle B(0) \Omega(\mathbf{\Gamma}(-t)) \exp \left[- \int_0^{-t} ds \Omega(\mathbf{\Gamma}(s)) \right] \right\rangle_{f(\mathbf{\Gamma}, 0)} \\ &= - \langle B(t) \Omega(0) \rangle_{f(\mathbf{\Gamma}, 0)} \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

となる。ここで 2 行目で式 (B.23) における物理量 $B(0)$ が $B(0)\Omega(\mathbf{\Gamma}(-t))$ である場合を代入した。さらに、式 (B.24) を積分すると

$$\langle B(t) \rangle_{f(\mathbf{\Gamma}, 0)} = \langle B(0) \rangle_{f(\mathbf{\Gamma}, 0)} - \int_0^t ds \langle \Omega(0) B(s) \rangle_{f(\mathbf{\Gamma}, 0)} \quad (\text{B.25})$$

となる。

B.3 Nosé-Hoover 熱浴法下における散逸関数 Ω

粒子 i が以下の方程式に従って運動する場合を考える.

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \mathbf{C}_i F(t) \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i^\Phi + \mathbf{D}_i F(t) - \zeta \mathbf{p}_i \\ \dot{\zeta} &= \frac{1}{Q} \left[\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3Nk_B T \right]\end{aligned}\tag{B.26}$$

ここで, N は粒子数, $\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i$ は粒子 i の位置ベクトルおよび運動量ベクトル, \mathbf{F}_i^Φ は位置のみに依存するポテンシャル Φ により分子 i に加わる力である. また, $\mathbf{C}_i F(t), \mathbf{D}_i F(t)$ はそれぞれ外場を表し, ζ は Nosé-Hoover 熱浴法の変数である. ただし, 外場と言っているが, $\mathbf{D}_i F(t)$ は力の次元であるのに対し, $\mathbf{C}_i F(t)$ は速度の次元となっており, 通常の運動方程式に影響を及ぼすものと考えられる. また, Q は定数で, Nosé-Hoover 熱浴法のパラメータである. このとき, 拡張された位相変数は以下のようなになる.

$$\Gamma = \{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, \zeta\}\tag{B.27}$$

この系における位相空間上の $t = 0$ における分布関数を以下の Canonical 分布 $f_c(\Gamma)$ と仮定する.

$$f(\Gamma, 0) = f_c(\Gamma) \equiv \frac{\exp \left[-\beta \left(H_0 + \frac{1}{2} Q \zeta^2 \right) \right]}{\int d\Gamma \exp \left[-\beta \left(H_0 + \frac{1}{2} Q \zeta^2 \right) \right]}\tag{B.28}$$

ここで $\beta = 1/k_B T$, H_0 は系の全エネルギーもしくはハミルトニアンであり, 具体的には以下に示される.

$$H_0 = \Phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}{2m_i}\tag{B.29}$$

式 (B.28) を式 (B.13) に代入することにより Ω を求める.

$$\begin{aligned}\Omega(\Gamma) &= \beta \dot{\Gamma} \cdot \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left(H_0 + \frac{1}{2} Q \zeta^2 \right) - \Lambda(\Gamma) \\ &= \beta \left(- \sum_i \dot{\mathbf{q}}_i \cdot \mathbf{F}_i^\Phi + \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + Q \zeta \dot{\zeta} \right) - \left[\sum_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \dot{\mathbf{q}}_i + \sum_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial}{\partial \zeta} \cdot \dot{\zeta} \right]\end{aligned}\tag{B.30}$$

第 B 章 線形応答理論

ここで、式 (B.4) および式 (B.29) を用いた。次に、式 (B.26) を代入し、 $\dot{\mathbf{q}}_i, \dot{\mathbf{p}}_i, \dot{\zeta}_i$ を消去すると

$$\Omega(\Gamma) = -\beta \left[\sum_i \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{F}_i^\Phi - \sum_i \mathbf{D}_i \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \right] F(t) \quad (\text{B.31})$$

となる。これは、Nosé-Hoover 熱浴法による温度制御を行わない場合のハミルトン $H_{\text{ad}}(t)$ の時間微分を用いて次のように表される。

$$\Omega(\Gamma) = -\beta \dot{H}_{\text{ad}}(t) \quad (\text{B.32})$$

ここで、 $H_{\text{ad}}(t)$ は具体的には、式 (B.26) における第 3 式を無視し、 $\zeta = 0$ とした支配方程式に従う系におけるハミルトニアンであり、 $\dot{H}_{\text{ad}}(t)$ は断熱系における外場によるハミルトニアンの時間変化と考えられる。また、詳細には示さないが、系の一部すなわち一部の分子のみに Nosé-Hoover 熱浴法を適用した場合も式 (B.31) や式 (B.32) と同様の結果が得られる。

B.4 本計算系への適用

本計算系は Langevin 熱浴法を用いていたが、その部分を Nosé-Hoover 熱浴法に置き換える。また、本計算系の壁面最外層の分子は固定されているが、これは、固定されている分子 i に対して、質量 m_i が十分に大きいとすれば、式 (B.26) に当てはめることが出来る。この時、下壁面を構成する分子 i_w に対して

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_{i_w} &= \mathbf{e}_x \\ \mathbf{D}_{i_w} &= \mathbf{0} \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

とし、その他の分子に対しては、 $\mathbf{C} = \mathbf{D} = \mathbf{0}$ とする。ここで、 \mathbf{e}_x は x 軸方向の単位ベクトルである。また、外場として以下を課す。

$$F(t) = U\Theta(t) \quad (\text{B.34})$$

ここで、 U は定数で $\Theta(t)$ は Heaviside のステップ関数である。これにより、下壁面が時刻 0 においてステップ関数的に速度 U を持つ系を考えられる。ただし、これは下壁面の分子すべてが時刻 $t = 0$ において速度 U が追加されるような状況を示し、あまり現実的ではない。また、この外場は十分時間がたてば、Couette 流れを生じさせることから、以降、この外場を与えた系を Couette

第 B 章 線形応答理論

流れ生成系と呼ぶ。このとき，式 (B.31) から散逸関数 Ω は

$$\begin{aligned}\Omega(\Gamma) &= -\beta U \sum_{i_w}^{N_w^{\text{bot}}} \mathbf{F}_{i_w}^{\Phi} \cdot \mathbf{e}_x \\ &= -\beta U F_w^x\end{aligned}\quad (\text{B.35})$$

となる。ここで， i_w は下壁面の分子番号を意味し， N_w^{bot} は下壁面の分子数， $F_{i_w}^{\text{bot}}$ は下壁面のすべての分子が受ける力の x 方向成分を示す。ここで，下壁面が受ける力は，下壁面内の分子間力が相殺されるため，上壁面との相互作用はカットオフ距離よりも長くゼロであるとする， $F_{i_w}^{\text{bot}}$ は下壁面が液体から受けるせん断力，すなわち，固液摩擦力となる。これを，式 (B.25) に代入すると，Couette 流れ生成系における物理量 $B(t)$ のアンサンブル平均が以下のように計算できる。

$$\langle B(t) \rangle_{f(\Gamma,0)} = \langle B(0) \rangle_{f(\Gamma,0)} + \beta U \int_0^t ds \langle F_w^{\text{bot}}(0) B(s) \rangle_{f(\Gamma,0)} \quad (\text{B.36})$$

ここで，物理量 B として下壁面の固液摩擦力 F_w^{bot} を選ぶと

$$\frac{\langle F_w^{\text{bot}}(t) \rangle_{f(\Gamma,0)}}{U} = \beta \int_0^t ds \langle F_w^{\text{bot}}(0) F_w^{\text{bot}}(s) \rangle_{f(\Gamma,0)} \quad (\text{B.37})$$

となる。ここで，時刻 0 における固液摩擦力はゼロとした。流体力学のモデルに従えば，この左辺の Fourier-Laplace 変換は第 3.2.1 項で示したとおり，式 (3.39) の右辺を A/U 倍したものとなり，式 (4.10) と同じ結果が導かれる。

B.5 Couette 流れ生成系における速度分布の測定

本節では，式 (B.36) を用いて，Couette 流れ生成系における速度分布の時間発展を平衡分子動力学により算出し，実際の非定常非平衡分子動力学の結果と比較する。ただし，式 (B.36) における物理量 B を位置 $z - 0.5\sigma_{\parallel} < z_i < z + 0.5\sigma_{\parallel}$ の範囲にあるすべての液体分子 i の運動量の和とした。さらに，これを，その範囲の体積で除したものを $\rho(z,t)u(z,t)$ とおく。これを平衡系の密度 $\langle \rho(z) \rangle$ で除することにより，Couette 流れ生成系の局所的な速度の時間発展とした。

$$\frac{\langle \rho(z,t)u(z,t) \rangle_{f(\Gamma,0)}}{\langle \rho(z) \rangle U} = \frac{\beta}{\langle \rho(z) \rangle} \int_0^t ds \langle F_w^{\text{bot}}(0) \rho(z,s)u(z,s) \rangle_{f(\Gamma,0)} \quad (\text{B.38})$$

第 B 章 線形応答理論

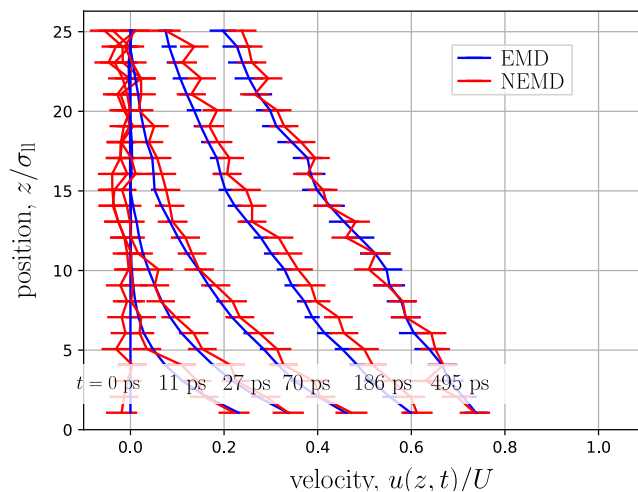


Fig. B.1 Comparison of time series of the transient velocity distribution obtained from EMD (blue) and NEMD (red): toward steady Couette flow. EMD results were calculated by using Eq. (B.38), and NEMD results were calculated by directly taking sample average.

これにより、平衡系において右辺の相関関数を計算することで局所的な速度が求まる。これを様々な z に対して計算することで速度分布の時間発展が得られる。これを、 $U = 10 \text{ m/s}$ の場合について、実際に Couette 流れ生成系の非平衡非定常系を用いて運動量を密度で除することにより得られた速度分布の時間発展と比較したものを図 B.1 に示す。これを見ると、平衡系、非平衡系の結果はよく一致していることがわかる。また、MD 計算に関して、平衡系は 10^8 step の結果であるのに対し、非平衡系は $3.2 \times 10^8 \text{ step}$ の結果であるが、500 ps 程度の短い時間の物理量の時間発展においては、平衡系を用いた方が統計誤差が短くなった。このような、線形応答理論を用いた解析は、様々な応用が考えられ、特に、ミクロな時間スケールにおける現象の解明に役立つと思われる。

参考文献

- [1] J.-P. Bouchaud and A. Georges, “Anomalous diffusion in disordered media: Statistical mechanisms, models and physical applications”, *Phys. Rep.*, Vol. 195, No. 4-5, pp. 127–293, 1990.
- [2] R. Metzler and J. Klafter, “The random walk’s guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach”, *Phys. Rep.*, Vol. 339, No. 1, pp. 1–77, 2000.
- [3] P. Tapadia and S.-Q. Wang, “Direct Visualization of Continuous Simple Shear in Non-Newtonian Polymeric Fluids”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 96, No. 1, 016001, 2006.
- [4] I. de Almeida Ribeiro and M. d. Koning, “Non-Newtonian flow effects in supercooled water”, *Phys. Rev. Res.*, Vol. 2, No. 2, 022004, 2020.
- [5] T. Omori, N. Inoue, L. Joly, S. Merabia, and Y. Yamaguchi, “Full characterization of the hydrodynamic boundary condition at the atomic scale using an oscillating channel: Identification of the viscoelastic interfacial friction and the hydrodynamic boundary position”, *Phys. Rev. Fluids*, Vol. 4, No. 11, 114201, 2019.
- [6] H. Oga, Y. Yamaguchi, T. Omori, S. Merabia, and L. Joly, “Green-Kubo measurement of liquid-solid friction in finite-size systems”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 151, No. 5, 2019.
- [7] B. D. Todd and P. J. Daivis, *Nonequilibrium Molecular Dynamics: Theory, Algorithms and Applications*, Cambridge University Press, 2017.
- [8] R. Kubo, “Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems”, *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 12, No. 6, pp. 570–586, 1957.

参考文献

- [9] D. M. Heyes, “Transport coefficients of Lennard-Jones fluids: A molecular-dynamics and effective-hard-sphere treatment”, *Phys. Rev. B*, Vol. 37, No. 10, pp. 5677–5696, 1988.
- [10] L. P., *Modern Developments in Fluid Dynamics*, Vol. 144, Clarendon Press, 1939.
- [11] S. Goldstein, “Fluid Mechanics in the First Half of this Century”, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 1, No. 1, pp. 1–29, 1969.
- [12] 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”, *Reports Prog. Phys.*, Vol. 68, No. 12, pp. 2859–2897, 2005.
- [13] R. Pit, H. Hervet, and L. Léger, “Direct Experimental Evidence of Slip in Hexadecane: Solid Interfaces”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, No. 5, pp. 980–983, 2000.
- [14] J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen, “Molecular dynamics of fluid flow at solid surfaces”, *Phys. Fluids A Fluid Dyn.*, Vol. 1, No. 5, pp. 781–794, 1989.
- [15] J. C. T. Eijkel and A. v. d. Berg, “Nanofluidics: what is it and what can we expect from it?”, *Microfluid. Nanofluidics*, Vol. 1, No. 3, pp. 249–267, 2005.
- [16] W. Sparreboom, A. v. d. Berg, and J. C. T. Eijkel, “Principles and applications of nanofluidic transport”, *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 4, No. 11, pp. 713–720, 2009.
- [17] L. Bocquet and E. Charlaix, “Nanofluidics, from bulk to interfaces”, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 39, No. 3, pp. 1073–1095, 2010.
- [18] R. B. Schoch, J. Han, and P. Renaud, “Transport phenomena in nanofluidics”, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 80, No. 3, pp. 839–883, 2008.
- [19] W. Sparreboom, A. v. d. Berg, and J. C. T. Eijkel, “Transport in nanofluidic systems: a review of theory and applications”, *New J. Phys.*, Vol. 12, No. 1, 015004, 2010.
- [20] A. Striolo, A. Michaelides, and L. Joly, “The Carbon-Water Interface: Modeling Challenges and Opportunities for the Water-Energy Nexus”, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, Vol. 7, No. 1, pp. 533–556, 2016.

参考文献

- [21] C. Navier, “Mémoire sur les lois du mouvement des fluides”, *Mem. Académie des Inst. Sci. Fr.*, Vol. 6, 389, 1823.
- [22] 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.*, Vol. 10, No. 10, pp. 4067–4073, 2010.
- [23] A. Keerthi, S. Goutham, Y. You, P. Iamprasertkun, R. A. W. Dryfe, A. K. Geim, and B. Radha, “Water friction in nanofluidic channels made from two-dimensional crystals”, *Nat. Commun.*, Vol. 12, No. 1, 3092, 2021.
- [24] K.-T. Chen, Q.-Y. Li, T. Omori, Y. Yamaguchi, T. Ikuta, and K. Takahashi, “Slip length measurement in rectangular graphene nanochannels with a 3D flow analysis”, *Carbon N. Y.*, Vol. 189, pp. 162–172, 2022.
- [25] K. Huang and I. Szlufarska, “Green-Kubo relation for friction at liquid-solid interfaces”, *Phys. Rev. E*, Vol. 89, No. 3, 032119, 2014.
- [26] K. Ogawa, H. Oga, H. Kusudo, Y. Yamaguchi, T. Omori, S. Merabia, and L. Joly, “Large effect of lateral box size in molecular dynamics simulations of liquid-solid friction”, *Phys. Rev. E*, Vol. 100, No. 2, 023101, 2019.
- [27] P. A. Thompson and M. O. Robbins, “Shear flow near solids: Epitaxial order and flow boundary conditions”, *Phys. Rev. A*, Vol. 41, No. 12, pp. 6830–6837, 1990.
- [28] P. A. Thompson and S. M. Troian, “A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces”, *Nature*, Vol. 389, No. 6649, pp. 360–362, 1997.
- [29] S. K. Kannam, B. D. Todd, J. S. Hansen, and P. J. Daivis, “How fast does water flow in carbon nanotubes?”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 138, No. 9, 2013.
- [30] A. Bojan, B. Rotenberg, V. Marry, P. Turq, and B. Noetinger, “Hydrodynamics in Clay Nanopores”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, No. 32, pp. 16109–16115, 2011.
- [31] C. Herrero, T. Omori, Y. Yamaguchi, and L. Joly, “Shear force measurement of the hydrodynamic wall position in molecular dynamics”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 151, No. 4, 2019.

参考文献

- [32] 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*, Vol. 92, No. 2, 022402, 2015.
- [33] S. Nakaoka, Y. Yamaguchi, T. Omori, and L. Joly, “Molecular dynamics analysis of the friction between a water-methanol liquid mixture and a non-polar solid crystal surface”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 146, No. 17, pp. 1–8, 2017.
- [34] J. P. Ewen, H. Gao, M. H. Müser, and D. Dini, “Shear heating, flow, and friction of confined molecular fluids at high pressure”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 21, No. 10, pp. 5813–5823, 2019.
- [35] S. K. Kannam, B. D. Todd, J. S. Hansen, and P. J. Daivis, “Slip flow in graphene nanochannels”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 135, No. 14, 2011.
- [36] S. Kumar Kannam, B. D. Todd, J. S. Hansen, and P. J. Daivis, “Slip length of water on graphene: Limitations of non-equilibrium molecular dynamics simulations”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 136, No. 2, 2012.
- [37] L. Bocquet and J.-L. Barrat, “Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions, and Kubo relations for confined fluids”, *Phys. Rev. E*, Vol. 49, No. 4, pp. 3079–3092, 1994.
- [38] J. Petrávic and P. Harrowell, “On the equilibrium calculation of the friction coefficient for liquid slip against a wall”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 127, No. 17, 2007.
- [39] J. S. Hansen, B. D. Todd, and P. J. Daivis, “Prediction of fluid velocity slip at solid surfaces”, *Phys. Rev. E*, Vol. 84, No. 1, 016313, 2011.
- [40] L. Bocquet and J.-L. Barrat, “On the Green-Kubo relationship for the liquid-solid friction coefficient”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 139, No. 4, 2013.
- [41] A. Sam, R. Hartkamp, S. K. Kannam, and S. P. Sathian, “Prediction of fluid slip in cylindrical nanopores using equilibrium molecular simulations”, *Nanotechnology*, Vol. 29, No. 48, 485404, 2018.

参考文献

- [42] S. Varghese, J. S. Hansen, and B. D. Todd, “Improved methodology to compute the intrinsic friction coefficient at solid–liquid interfaces”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 154, No. 18, 2021.
- [43] H. Nakano and S.-i. Sasa, “Equilibrium measurement method of slip length based on fluctuating hydrodynamics”, *Phys. Rev. E*, Vol. 101, No. 3, 033109, 2020.
- [44] V. P. Sokhan and N. Quirke, “Slip coefficient in nanoscale pore flow”, *Phys. Rev. E*, Vol. 78, No. 1, 015301, 2008.
- [45] N. G. Hadjiconstantinou and M. M. Swisher, “On the equivalence of nonequilibrium and equilibrium measurements of slip in molecular dynamics simulations”, *Phys. Rev. Fluids*, Vol. 7, No. 11, 114203, 2022.
- [46] S. K. Bhatia and D. Nicholson, “Friction between Solids and Adsorbed Fluids is Spatially Distributed at the Nanoscale”, *Langmuir*, Vol. 29, No. 47, pp. 14519–14526, 2013.
- [47] G. Tocci, L. Joly, and A. Michaelides, “Friction of Water on Graphene and Hexagonal Boron Nitride from Ab Initio Methods: Very Different Slippage Despite Very Similar Interface Structures”, *Nano Lett.*, Vol. 14, No. 12, pp. 6872–6877, 2014.
- [48] P. Español, J. A. d. l. Torre, and D. Duque-Zumajo, “Solution to the plateau problem in the Green-Kubo formula”, *Phys. Rev. E*, Vol. 99, No. 2, 022126, 2019.
- [49] S. Merabia and K. Termentzidis, “Thermal conductance at the interface between crystals using equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics”, *Phys. Rev. B*, Vol. 86, No. 9, 094303, 2012.
- [50] H. Nakano and S.-i. Sasa, “Statistical Mechanical Expressions of Slip Length”, *J. Stat. Phys.*, Vol. 176, No. 2, pp. 312–357, 2019.
- [51] H. Nakano and S.-i. Sasa, “Microscopic determination of macroscopic boundary conditions in Newtonian liquids”, *Phys. Rev. E*, Vol. 99, No. 1, 013106, 2019.
- [52] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University PressOxford, 2017.

参考文献

- [53] J. C. Tully, “Dynamics of gas–surface interactions: 3D generalized Langevin model applied to fcc and bcc surfaces”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 73, No. 4, pp. 1975–1985, 1980.
- [54] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, 8 edition, 2005.
- [55] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, 統計物理学, 岩波書店, 第3版, 1980.
- [56] D. J. Evans and G. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Cambridge University Press, 2 edition, 2008.
- [57] G. Radons, B. Rumpf, and H. G. Schuster, *Nonlinear dynamics of nanosystems*, Wiley-VCH Weinheim, Weinheim SE - xix, 455 pages : illustrations ; 25 cm, 2010.

参考文献

学術論文

1. H. Oga, T. Omori, L. Joly, Y. Yamaguchi, “Equilibrium molecular dynamics evaluation of the solid-liquid friction coefficient: role of timescales,” *J. Chem. Phys.*, 159, pp. 024701 (2023).
2. H. Oga, T. Omori, C. Herrero, S. Merabia, L. Joly, Y. Yamaguchi, “Theoretical framework for the atomistic modeling of frequency-dependent liquid-solid friction,” *Phys. Rev. Res.*, 3 (2021), L032019.
3. K. Ogawa, H. Oga, H. Kusudo, Y. Yamaguchi, T. Omori, S. Merabia, L. Joly, “Large effect of lateral box size in molecular dynamics simulations of liquid-solid friction,” *Phys. Rev. E*, 100 (2019), 023101_1-8.
4. H. Oga, Y. Yamaguchi, T. Omori, S. Merabia, L. Joly, “Green-Kubo measurement of liquid-solid friction in finite-size systems,” *J. Chem. Phys.*, 151 (2019), 054502_1-9.

国際会議

1. H. Oga, T. Omori, L. Joly and Y. Yamaguchi, “Measurement of Solid-Liquid Friction Coefficient by Using Molecular Dynamics: Role of Timescale,” 8th Micro and Nano Flows Conference, Padova, Italy (Sep. 2023), pp. 211-212.
2. H. Oga, T. Omori, C. Herrero, S. Merabia, L. Joly, Y. Yamaguchi, “Extraction of frequency-dependent solid-liquid friction by using equilibrium molecular dynamics analysis,” 2nd Asian Conference on Thermal Sciences, online (Oct. 2021), 40213.
3. (発表申込受理, 新型コロナウイルスの影響で中止) H. Oga, T. Omori, L. Joly, Y. Yamaguchi, “Molecular dynamics analysis on solid-liquid friction coefficient based on Langevin equation model”, 3rd International Conference on Interfacial Phenomena and Heat-Mass-Transfer, Marseille, France (Jul. 2020)

謝辞

大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻の山口康隆准教授には、本研究の遂行にあたり、6年間指導教員として親身かつ丁寧なご指導をして頂きました。また、学会のアブストラクト、申請書および修士論文や博士論文などの添削や、学会発表や博士論文の論文発表会などの際には非常にお世話になりました。ここに深く感謝の意を表します。

大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻の矢野猛教授、竹内伸太郎教授には、ご多忙の中、本論文の審査を引き受けて頂きました。査読を通して、研究の動機や自身の研究に関して今後どうしていきたいかを考える重要性を教えてくださいました。ここに厚く御礼申し上げます。

フランス、リヨン大学の Laurent Joly 教授および Samy Merabia 博士には、何度もオンラインで自身の研究に関するディスカッションをして頂いたり、共著者として、共に論文を投稿させていただきました。ここに感謝の意を表します。

大阪公立大学工学研究科機械物理系専攻の大森健史准教授には、大阪大学工学研究科に所属していたころから、研究室内の報告会、勉強会および学会を通じて、研究内容に関する深い議論をして頂き、研究遂行にあたって重要な意見を得ることができました。ここに感謝の意を表します。

東北大学流体科学研究所の楠戸宏城博士には、本当にいろいろとお世話になりました。楠戸さんの研究およびプライベートにおける知的好奇心や探求心は見張るものがあり、たくさんの刺激をもらいました。また、よく食事をおごってもらったり、釣りに連れていかされたり、東北大学に行かれてからも、変わらず非常に仲良くさせていただきました。ここに感謝の意を表します。

大阪大学の原田洋子氏には、事務関連の事柄などについて日常のご助力を頂く機会がありました。ここに感謝の意を表します。

また、旧山口研究室、矢野・山口研究室の方々には、日頃より様々なご助言ご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

本研究は日本学術振興会からの支援を受けたものです。深く御礼申し上げます。

最後に、私をここまで育ててくださった家族に感謝の意を表します。父と母には、長い学生生活の間、精神的・経済的支援をして頂きました。また、兄には、昔からたくさんの助言を頂き、尊敬できる面も多くあり、非常に影響を受けました。本当にありがとうございます。