

平衡および非平衡分子動力学計算による粘度の評価

2025年10月3日

概要

粘度は代表的な物性であるにも関わらず、分子動力学(MD)計算においてはその算出に必要なシミュレーション時間が物質ごとに予め分かっていないため、MD計算から算出する場合は計算結果を十分検証する必要があります。Winmostarでは、粘度の算出について①平衡MDからGreen-Kubo式を使って計算する方法と、②SLLOD法による非平衡MDから算出する方法を利用できます。本書では水(H₂O)を例にそれらの方法を用いて粘度を算出した例を示します。

計算条件

SPC/E水分子モデルについて、298 K、1 barでの粘度を算出しました。分子数は500、静電相互作用の計算はPPPM法、短距離相互作用のカットオフ半径は10 Åとしました。4 nsのNVT一定計算(LJ相互作用の長距離補正あり)の平衡化計算において平均密度を算出し、本計算においてはその密度に固定しNVT一定計算としました。MD計算にはLAMMPS 2021年09月29日版を使用しました。平衡MDの本計算のシミュレーション時間は50 nsとし、応力 $\sigma(t)$ の自己相関関数 $C(t) = \frac{1}{3} (\langle \sigma_{xy}(t)\sigma_{xy}(0) \rangle + \langle \sigma_{yz}(t)\sigma_{yz}(0) \rangle + \langle \sigma_{zx}(t)\sigma_{zx}(0) \rangle)$ をMultiple-tau correlator法で取得しました。SLLOD法を用いた非平衡MDにおいて、せん断ひずみ速度 $\dot{\gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial t}$ は1, 0.4, 0.2, 0.1, 0.04, 0.02, 0.01, 0.004, 0.002, 0.001 ps⁻¹、シミュレーション時間はそれぞれ0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10 nsとしました。

計算結果

平衡MDから取得した規格化された応力自己相関関数 $\phi(t) = C(t)/C(0)$ と応力自己相関関数の積分から得られる粘度 $\eta(\tau) = \frac{V}{k_B T} \int_0^\tau C(t) dt$ を図1に示します。

図1(上)(中)より10 ps程度で自己相関関数が0に収束していると判断でき、図1(下)よりその積分値は10 ps付近で概ね平坦になっているため、本計算からある程度妥当な粘度が得られると考えられます。概ね平坦とみられる10~20 psの範囲の $\eta'(\tau)$ の平均値と標準偏差を表1に示します。20 ps以上の範囲はサンプル不足のため、平均の範囲には含めませんでした。

せん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ における非平衡MDから得られた粘度は $\eta_s(\dot{\gamma}) = -\frac{\langle \sigma_{xy} \rangle}{\dot{\gamma}}$ を図2に示します。図中のエラーバーは標準誤差です。主に $\dot{\gamma} < 0.01$ の領域ではサンプル不足により値のばらつきが大きですが、 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ で0.7 mPa*s付近に $\eta_s(\dot{\gamma})$ の値が収束しているように見られます。また、図2にはCarreau-Yasuda式 $\eta_s(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{(1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0)^a)^{(n-1)/a}} - \frac{\langle \sigma_{xy} \rangle}{\dot{\gamma}}$ へのフィッティング曲線も載せています。フィッティングから得られた $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ の極限における粘度 η_0 の値を表1に示します。

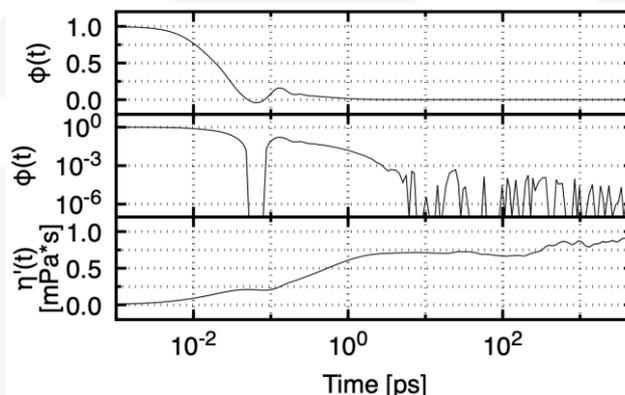


図1: 規格化された応力自己相関関数 $\phi(t)$ (上: 線形、中: 対数)とその積分から得られる粘度 $\eta(\tau)$ (下)

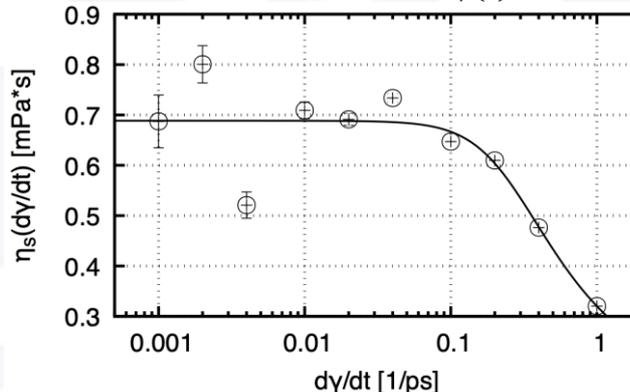


図2: 各せん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ における粘度 $\eta_s(\dot{\gamma})$

表1: 本書および先行研究における粘度計算値の比較

	本書平衡MD	本書非平衡MD	平衡MD[1]
粘度 [mPa*s]	0.707 ± 0.002	0.689	0.729

表1より平衡MD、非平衡MDから得られた値と先行研究 [1]の値は比較的良好に一致しており、本書の平衡MD、非平衡MDの手順はどちらも妥当であると考えられます。なお、本書の物質・温度圧力条件以外で計算する際には、シミュレーション時間・せん断ひずみ速度の見直しが必要です。

Winmostarを用いた粘度の算出手順については無料の[チュートリアル資料](#)において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できるようになっています。Winmostar上では、自己相関関数の計算やその数値積分、せん断ひずみ速度などのパラメータを少しずつ変えた計算の一括実行と計算結果の一括表示、モデル式へのフィッティング、といった通常では煩雑な操作を自動で手軽に実行でき、作業を大幅に効率化できます。また、継続的に、各種処理の高速化、オプション設定の拡充、さらなる自動化を予定しています。

Winmostarバージョン: 11.14.0

対応ソルバ: LAMMPS

引用: [1] J. Chem. Phys., 132, 2010, 096101.