

粒子系における圧力の微視的定義

渡辺宙志

東京大学物性研究所

Abstract

粒子系における局所応力定義について。

1 はじめに

粒子系においては、すべての量は粒子の位置により離散的に決まる。平均的な粒子間距離に比べて十分大きな領域を取れば、その中における物理量は特に問題なく定まるが、界面構造など粒子間距離と同程度かそれ以下の解像度で物理量を観測するためには、局所的な物理量を連続記述と無矛盾に定める必要がある。

一般に温度や密度など、一体分布関数で記述できる物理量については、局所定義も観測領域に含まれる粒子について平均を取ればよいので問題は生じない。しかし、応力テンソルは二体やそれ以上の粒子が関わるため、相互作用距離よりも小さな観測領域を取ると、粒子間のビリアルをどのように分配するべきかが問題となる。特に気液界面はおよそカットオフ距離と同程度の構造を持つため、界面張力などに興味がある場合には正しい微視的な応力テンソルの定義はさけて通ることができない (図 1 参照)。

統計力学の枠組みでは、応力テンソルは分配関数の座標軸微分から得られる。しかし、得られるのはあくまでも系全体としての応力テンソルであり、微視的な応力テンソルは分配関数からは求めることができない。

そこで本稿では、運動量の保存則からの要請から応力テンソルを局所的に定義する方法についてまとめる。

2 応力テンソルの定義

系に含まれる粒子 i の位置を \mathbf{q}^i 、運動量を \mathbf{p}^i とする。粒子系の密度分布関数は

$$\rho(\mathbf{x}) = m \sum_i \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) \quad (1)$$

で与えられる。同様に、運動量分布関数 \mathbf{g} も

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}) = \sum_i \mathbf{p}^i \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) \quad (2)$$

となる。これはベクトル場であり、後の便利のために成分表示をすると、

$$g_\alpha(\mathbf{x}) = \sum_i p_\alpha^i \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) \quad (3)$$

となる。ただし $\alpha = [x, y, z]$ である。ここで応力テンソルを $\pi_{\alpha\beta}$ とすると、 g_α と $\pi_{\alpha\beta}$ の間には運動量に関する連続の式

$$\frac{Dg_\alpha}{Dt} = -\frac{\partial \pi_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \quad (4)$$

が要請される。ただし、 D/Dt はラグランジュ微分である。これがすべての空間で無矛盾に成立するように微視的な応力テンソル分布関数 $\pi_{\alpha\beta}(\mathbf{x})$ を定めるのが本稿の目的である。

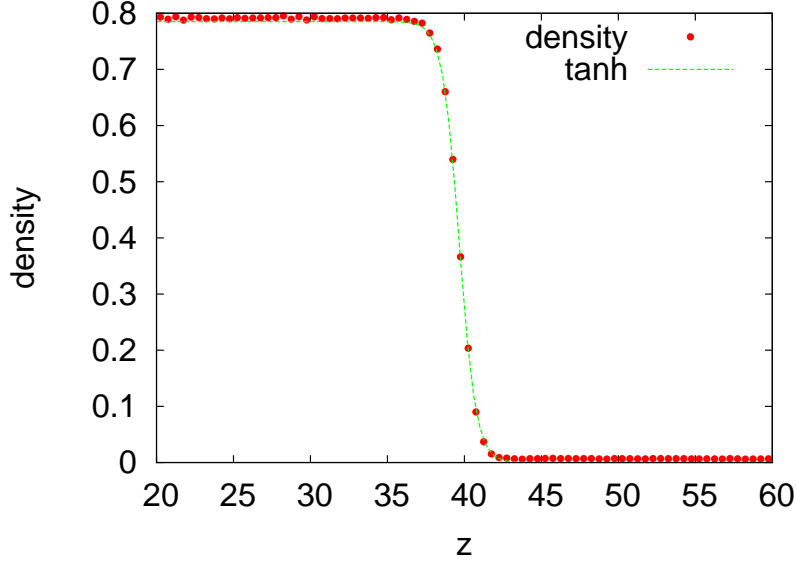


図 1: 気液共存状態の密度プロファイル。T=0.7 で、左側が液相、右側が気相となっており、 $z = 40$ 付近に界面がある。この密度を $\tanh((x_c - x)/\lambda)$ の形でフィットすると、 $\lambda = 1.1$ となり、およそカットオフ距離と同じオーダーとなる。界面の大きさは温度が高くなるにつれて大きくなり、臨界点で発散し、気相と液相の区別が消える。

3 微視的応力テンソルの導出

まず、式 (3) を両辺時間でラグランジュ微分すると¹、

$$\frac{Dg_\alpha}{Dt} = \sum_i p_\alpha^i q_\beta^i \frac{\partial}{\partial q_\beta^i} \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) + \sum_i p_\alpha^i \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) \quad (5)$$

$$= \underbrace{\sum_i \frac{p_\alpha^i p_\beta^i}{m} \frac{\partial}{\partial q_\beta^i} \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x})}_A + \underbrace{\sum_i f_\alpha^i \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x})}_B \quad (6)$$

を得る。右辺第一項 A は運動エネルギーからの寄与分で、理想気体ではこの項しか存在しない。第二項 B が相互作用からの寄与分である。そこで、応力テンソル $\pi_{\alpha\beta}$ を

$$\pi_{\alpha\beta} = \pi_{\alpha\beta}^K + \pi_{\alpha\beta}^U \quad (7)$$

のように運動項 $\pi_{\alpha\beta}^K$ とポテンシャル項 $\pi_{\alpha\beta}^U$ にわける。式 (4) は

$$\frac{Dg_\alpha}{Dt} = -\frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^K}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^U}{\partial x_\beta} \quad (8)$$

と分解される。式 (6) の運動項 A に関しては、デルタ関数に関する q による微分を位置 x による微分に置き換えることで微分を前に出すことができ²、

$$A = \sum_i \frac{p_\alpha^i p_\beta^i}{m} \frac{\partial}{\partial q_\beta^i} \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) \quad (9)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x_\beta} \left[\sum_i \frac{p_\alpha^i p_\beta^i}{m} \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) \right] \quad (10)$$

¹ ラグランジュ微分は速度場にそった座標での時間微分であるから、粒子にとっては時間の常微分となる。

² ここで符号が反転する。

$$= -\frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^K}{\partial x_\beta} \quad (11)$$

となり、ここから

$$\pi_{\alpha\beta}^K = \sum_i \frac{p_\alpha^i p_\beta^i}{m} \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) \quad (12)$$

と定義するのが妥当であることがわかる。

次に式 (6) のポテンシャル項 B を考える。いま、二体ポテンシャル U によって運動が支配されているとするならば、粒子 i にかかる力の α 成分 f_α^i は

$$f_\alpha^i = -\sum_j \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial q_\alpha^i} \quad (13)$$

であるから、

$$B = \sum_i f_\alpha^i \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) \quad (14)$$

$$= -\sum_i \sum_j \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial q_\alpha^i} \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) \quad (15)$$

$$= -\sum_{i<j} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial q_\alpha^i} [\delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) - \delta(\mathbf{q}^j - \mathbf{x})] \quad (16)$$

を得る。ただし途中で作用反作用の法則を用いた。この式を divergence の形に書き下すために、デルタ関数の部分に以下の恒等式を適用する (Appendix 参照)。

$$\begin{aligned} \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) - \delta(\mathbf{q}^j - \mathbf{x}) &= -\int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x} + \lambda(\mathbf{q}^j - \mathbf{q}^i)) \\ &= -\frac{\partial}{\partial x_\beta} (q_\beta^i - q_\beta^j) \int_0^1 d\lambda \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x} + \lambda(\mathbf{q}^j - \mathbf{q}^i)) \end{aligned} \quad (17)$$

これを式 (16) に代入することで

$$B = \frac{\partial}{\partial x_\beta} \sum_{i<j} (q_\beta^i - q_\beta^j) \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial q_\alpha^i} \int_0^1 d\lambda \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x} + \lambda(\mathbf{q}^j - \mathbf{q}^i)) \quad (18)$$

$$= -\frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^U}{\partial x_\beta} \quad (19)$$

すなわち、

$$\pi_{\alpha\beta}^U = -\sum_{i<j} (q_\beta^i - q_\beta^j) \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial q_\alpha^i} \int_0^1 d\lambda \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x} + \lambda(\mathbf{q}^j - \mathbf{q}^i)) \quad (20)$$

と定義するのが妥当であることがわかる。以上から微視的な応力テンソル $\pi_{\alpha\beta}$ の表式が求まった。

4 局所応力テンソルの定義

前節までで、微視的 (microscopic) な応力テンソルが位置 \mathbf{x} の関数として求まった。しかしシミュレーションなどで興味があるのは、ある一定領域に渡って平均された局所的 (local) な応力テンソルである。そこで、微視的な応力テンソルを積分することで局所的な応力テンソルを導出することを考える。

ある局所領域 (微小である必要はない) を Ω とすると、その領域での平均局所応力テンソルは

$$\bar{\pi}_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x} \in \Omega} \pi_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (21)$$

と定義される。ここで $|\Omega|$ は領域の体積である。簡単のため、系を z 方向に Δz の幅でスライスし、それぞれの領域における応力テンソルを $\bar{\pi}_{\alpha\beta}(z)$ を求めることを考えよう。定義から、

$$\bar{\pi}_{\alpha\beta}(z) \equiv \frac{1}{\Delta V} \int dx \int dy \int_z^{z+\Delta z} dz' \pi_{\alpha\beta} \quad (22)$$

である。ただし $\Delta V \equiv L_x L_y \Delta z$ である。この表式において運動項からの寄与は厳密に

$$\bar{\pi}_{\alpha\beta}^K(z) = \sum_{(z < q_z^i < z + \Delta z)} \frac{p_\alpha^i p_\beta^i}{m} \quad (23)$$

と定めることができるが、ポテンシャル項については相互作用が $(z, z + \Delta z)$ の領域をまたいだ場合の定義が不明瞭である。そこで、積分範囲を z 軸全体に広げる代わりに、Heaviside の θ 関数を用いて

$$\bar{\pi}_{\alpha\beta}(z) \equiv \frac{1}{\Delta V} \int dx \int dy \int dz' \theta(z' - z) \theta(z + \Delta z - z') \pi_{\alpha\beta} \quad (24)$$

とする。これをポテンシャル項について適用し、積分を実行すると

$$\begin{aligned} \bar{\pi}_{\alpha\beta}^U(z) &= \frac{1}{\Delta V} \int dx \int dy \int dz' \theta(z' - z) \theta(z + \Delta z - z') \pi_{\alpha\beta}^U \\ &= -\frac{1}{\Delta V} \int dz' \theta(z' - z) \theta(z + \Delta z - z') \sum_{i < j} (q_\beta^i - q_\beta^j) \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial q_\alpha^i} \int_0^1 d\lambda \delta(q_z^i - z + \lambda(q_z^j - q_z^i)) \\ &= -\frac{1}{\Delta V} \sum_{i < j} (q_\beta^i - q_\beta^j) \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial q_\alpha^i} f(q_z^i, q_z^j, z) \end{aligned} \quad (25)$$

を得る。ただし、

$$f(q_z^i, q_z^j, z) = \frac{1}{q_z^j - q_z^i} \int_{q_z^i}^{q_z^j} d\omega \theta(\omega - z) \theta(z + \Delta z - \omega) \quad (26)$$

である (Appendix 参照)。

5 局所圧力の物理的な意味

式 (25) の意味するところは、粒子間の応力は観測するスライスにまたがる割合に応じて線形に分配せよということである (図 2 参照)。

以上の圧力分配の定義を用いた数値計算例を図 3 に示す。粒子数 $N = 50653$ 、温度 $T = 0.7$ 、カットオフ 3.0σ とした。気相側はポテンシャルによる寄与がほとんどないため、圧力はほぼ運動項によるものである。質量を $m = 1$ とすれば、運動項は温度と密度により $P = \rho T$ となる。液相側も同じ温度であるため、圧力は密度に比例して高くなる。これをポテンシャル項からの寄与が相殺することで、気相側と同じ圧力が保たれる。すなわちポテンシャル項は負圧を与えている。

界面は z 方向に垂直に作られているため、界面付近で接線圧力 P_x 、 P_y は大きく下がる。また、法線圧力 P_z は変化する理由はないはずだが、正しい圧力分配をしてなお、界面付近で特異な振る舞いを見せている。

局所圧力とは自由エネルギー密度に他ならないため、界面張力はその差の積分

$$\Delta G = \gamma L_x L_y = \int_z (P_z - \frac{P_x + P_y}{2}) dz \quad (27)$$

で与えられる。積分は界面を十分含む領域に取る。ただし、界面が平坦な場合には界面の方向や面積が分かっているために局所圧力を定義する必要はなく、粒子の位置から直接界面張力を求めることができる³。

しかし、液滴や気泡など、界面が曲がっている場合には、界面位置を定義するために局所圧力を正確に求める必要がある。これは、あくまで数値計算から求まるのは界面余剰自由エネルギー ΔG であって、それを人為的に定義した界面の面積で割ったものを γ と定義しているからである。

³なお、シミュレーションでは周期境界条件が使われることが多く、その場合には界面が二枚あるため、2 で割る必要があることに注意。

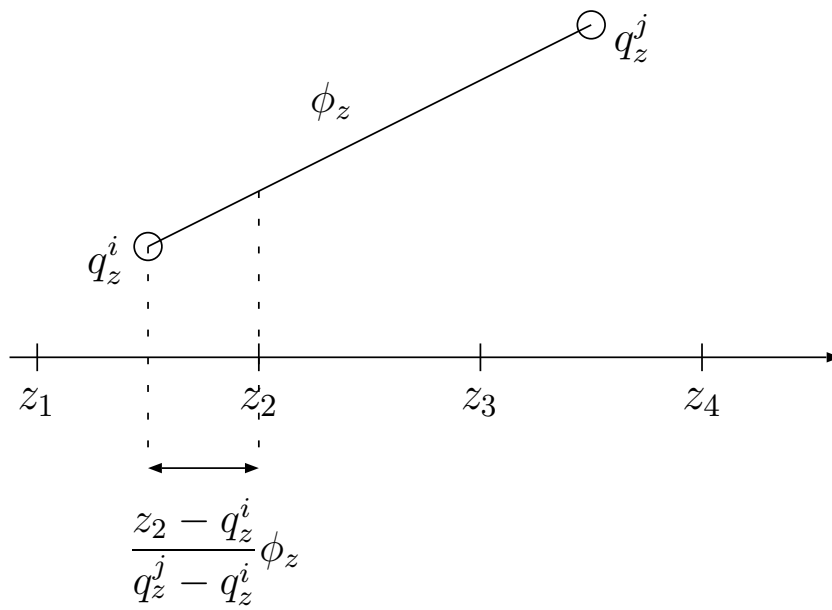


図 2: 局所ビリアルの分配。z 方向に $z_i < z < z_{i+1}$ とスライスし、その中での平均応力を求める。まず、粒子間に働く力からビリアルを求めることで、粒子間の全応力テンソルを求めることができる。その z 成分を ϕ_z とすると、たとえば図の $z_1 < z < z_2$ のスライスには $\phi_z(z_2 - q_z^i)/(q_z^j - q_z^i)$ だけ分配すればよい。

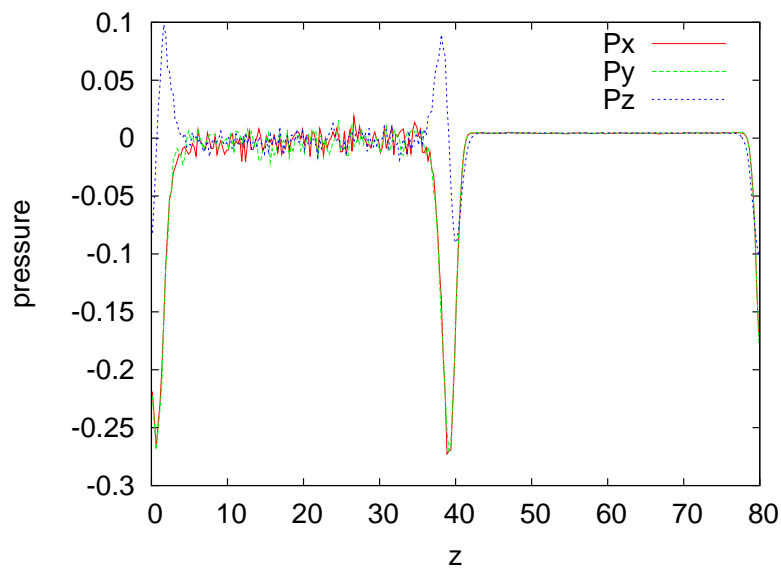


図 3: 局所圧力分布。 $(L_x, L_y, L_z) = (40, 40, 80)$ の系において、z 方向左に液相、右に気相を作成している。周期境界条件のため、界面は二つ存在する。接線圧力 P_x 、 P_y は界面付近で下がるが、法線圧力 P_z は界面付近で振動が見られる。

6 Appendix

6.1 式 (17) の変形

式 (17) の一回目の変形

$$\delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) - \delta(\mathbf{q}^j - \mathbf{x}) = - \int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x} + \lambda(\mathbf{q}^j - \mathbf{q}^i)) \quad (28)$$

は部分積分を使っている。 $f(\lambda) = \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x} + \lambda(\mathbf{q}^j - \mathbf{q}^i))$ としてやや冗長にかけば

$$\int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} f(\lambda) = [f(\lambda)]_0^1 \quad (29)$$

$$= f(1) - f(0) \quad (30)$$

$$= \delta(\mathbf{q}^j - \mathbf{x}) - \delta(\mathbf{q}^i - \mathbf{x}) \quad (31)$$

となり、確かに成り立っていることがわかる。

二回目の変形は微分変数の取替えであり、ベクトルでの微分がからむためにやや煩雑だが、本質は

$$\frac{\partial}{\partial x} f(ax - y) = af' = -a \frac{\partial f}{\partial y} \quad (32)$$

ということをやっているに過ぎない。

6.2 式 (25) の導出

一行目から二行目は x, y について積分がそのまま実行できて、 δ 関数の中身は z' に関するものだけとなる。その後、 λ と z' に関する積分

$$C = \int dz' \theta(z' - z) \theta(z + \Delta z - z') \int_0^1 d\lambda \delta(q_z^i - z' + \lambda(q_z^j - q_z^i)) \quad (33)$$

を評価する。まず、 δ 関数の中身を整理するため、

$$\omega = \lambda(q_z^j - q_z^i) + q_z^i \quad (34)$$

と変数変換する。すると、

$$d\omega = d\lambda(q_z^j - q_z^i) \quad (35)$$

であり、かつ $0 < \lambda < 1$ に対応する積分区間は $q_z^i < \omega < q_z^j$ となるから、

$$C = \frac{1}{q_z^j - q_z^i} \int_{q_z^i}^{q_z^j} d\omega \int dz' \theta(z' - z) \theta(z + \Delta z - z') \delta(\omega - z') \quad (36)$$

これは z' についてすぐ積分が実行できて、 $z' = \omega$ のところのみ残るから、最終的に

$$C = \frac{1}{q_z^j - q_z^i} \int_{q_z^i}^{q_z^j} d\omega \theta(\omega - z) \theta(z + \Delta z - \omega) \equiv f(q_z^i, q_z^j, z) \quad (37)$$

を得る。

謝辞

圧力の微視的定義の問題、およびその参考文献を教えていただいた中村壮伸さんに感謝いたします。

参考文献

- [1] James A. McLennan, *Introduction To Non-equilibrium Statistical Mechanics* (Prentice-Hall Inc.) 1996. 微視的応力テンソルの定義。
- [2] R. Goetz and R. Lipowsky, *J. Chem. Phys.* **108**, 7397 (1998). z 方向への分解のやり方。三体以上のポテンシャルについても一般に導出してある。