

# OCTA

ソフトマテリアルのための統合化シミュレータ

レオロジーシミュレータ

# PASTA

ver.2.9 追加機能

OCTA ユーザー会

NOV. 30 2015

## 執筆者

滝本淳一

## プログラム開発者

PASTA 滝本淳一

FORK 庄司達也

## 謝辞

本プログラム開発は、経済産業省の出資・補助を受け、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が (財) 化学技術戦略推進機構に委託した、大学連携型産業科学技術研究開発プロジェクト「高機能材料設計プラットフォーム」通称「土井プロジェクト」の下で行われたものである。

Copyright ©2000-2015 OCTA Licensing Committee All rights reserved.

# 目 次

第 1 章 PASTA-2.9 での追加機能	2
1.1 理論背景 . . . . .	2
1.2 入出力 UDF の変更点 . . . . .	2
1.3 アクションの変更点 . . . . .	3
1.4 計算例 . . . . .	3
1.5 corr2gw . . . . .	4
1.6 おわりに . . . . .	4
References	5

# 第1章 PASTA-2.9 での追加機能

このマニュアルでは、PASTA-2.9 で追加された、Green-Kubo 公式による緩和弾性率の計算機能と、関連するアクションやツールについて説明する。

## 1.1 理論背景

これまで PASTA では、小さいが有限のひずみ  $\gamma$  の瞬間ひずみを系に与え、その後の応力  $\sigma(t)$  の時間変化から緩和弾性率  $G(t) = \sigma(t)/\gamma$  を求めていた。 $\gamma = 0.5$  程度のひずみを用いると精度良く  $G(t)$  を求めることが出来る有力な方法であるが、有限のひずみを用いるため、わずかながら非線形成分を含んでしまうという問題がある。

一方、線形応答理論によれば、線形の緩和弾性率  $G(t)$  は、熱平衡での応力  $\sigma(t)$  の揺らぎの自己相関関数によって与えられることが知られている (Green-Kubo 公式)

$$G(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \sigma_{xy}(t) \sigma_{xy}(0) \rangle. \quad (1.1)$$

ここで  $V$  は系の体積、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。 $\sigma_{xy}$  は応力テンソルの  $xy$  成分であるが、他の成分を用いることも可能であり、等方的な系では独立な 5 個の応力成分にわたる平均が

$$G(t) = \frac{V}{10k_B T} \langle \text{Tr}[\sigma'(t)\sigma'(0)] \rangle \quad (1.2)$$

により求まる。ここで  $\sigma'$  は応力テンソルの traceless な部分である： $\sigma'_{\alpha\beta} \equiv \sigma_{\alpha\beta} - (1/3)\delta_{\alpha\beta}\text{Tr}\sigma$ 。

実際に相関関数を計算する際に、一定時間間隔の応力を用いるのではなく、全ての時間ステップでの応力を用いることがノイズを減らす点で重要であることが、文献 [1] で指摘されている。そこで PASTA-2.9 でも、文献 [2] の手法を用い、各時間ステップでの応力を用いて相関関数をシミュレーションの進行と同時に計算する機能 (“correlator” と呼ぶ) を実装している。以下、この方法による  $G(t)$  の計算を相関関数法と呼ぶ。

## 1.2 入出力 UDF の変更点

相関関数法による  $G(t)$  の計算に対応するため、UDF ファイルに以下の項目が追加されている。

入力 UDF では、Simulation.Deformations[] .FlowType に gt\_start と gt\_stop という 2 つの新しい値が設定可能になっている。この 2 つを指定する際は、Deformation の他の要素は入力する必要は無い。これにより、応力の自己相関関数の計算の開始と停止が行える。gt\_start は correlator を ON にするだけであり、実際の計算は次の Deformation を FlowType = noflow として熱平衡での計算を続けることで行われる。

出力 UDF には、RelaxationModulus と SSCorrelator の 2 つの項目が追加されている。相関関数法で  $G(t)$  を計算した場合、最終レコードの RelaxationModulus に結果が出力される。また、相関関数の計算を継続するために、同じく最終レコードの SSCorrelator にリスタート情報が出力される (SSCorrelator の内容の詳細をユーザが知る必要は無い)。

最終レコードに SSCorrelator の情報を持つ UDF からリスタートした場合、自動的に SSCorrelator の情報が読み込まれる。但し、gt\_start は自動的に設定されないため、リスタート後も相関関数の計算を継続する場合は、必ず Simulation.Deformations[0].FlowType = "gt\_start" と設定する必要がある。これに

より、リスタート前後の計算で得た情報を合わせて求めた  $G(t)$  が、リスタート後の出力 UDF の最終レコードに出力される。

なお、PATA-2.8 以前のための入力 UDF をそのまま PASTA-2.9 の入力に用いることは可能であるが、当然相関関数法は用いることは出来ない。また、PATA-2.8 以前の出力 UDF から PASTA-2.9 でリスタートすることも可能であり、この場合、相関関数法による  $G(t)$  の計算を開始することも出来る。

### 1.3 アクションの変更点

出力 UDF ファイルの RelaxationModulus に  $G(t)$  をプロットするためのアクション plot が設定されている。 $G(t)$  の両対数プロットが作成されると同時に、 $G(t)$  の値の表が Log 領域に出力されるので、コピー/ペーストでテキストファイルに保存することが出来る。

なお、plot\_Stress と plot\_Viscosity\_or\_RelaxationModulus のアクションも書き直されているので、PASTA2.8 までと出力されるグラフが若干異なる場合がある。

### 1.4 計算例

$Z = 20$  の単分散系の  $G(t)$  を相関関数法により計算する入力 UDF の例が PASTA/PASTA/sample/sscorr\_in.udf にある。GOURMET でこのファイルを開き、

- Simulation.Deformations[0] が noflow による熱平衡化計算
- Simulation.Deformations[1] が gt\_start による相関関数計算の開始の指示
- Simulation.Deformations[2] が熱平衡での相関関数の計算 (noflow)

となっていることを確認されたい。 $Z=20$  の場合の最長緩和時間は  $10^4$  程度であり、Simulation.Deformations[2] ではその 100 倍の時間計算している。用いる分子鎖の本数にも依存するが、最低でも最長緩和時間の 10 倍は計算する必要があると考えた方が良い。

計算の実行は、通常通り

```
$ pasta -I sscorr_in.udf -O sscorr_out.udf
```

により行う。

上記の計算を行い sscorr\_out.udf を GOURMET で開くと (あるいは PASTA/PASTA/sample/out/ に準備されている出力 UDF sscorr\_out.udf を用いる) 最終レコードの RelaxationModulus に  $G(t)$  が出力されていることが確認出来る。

RelaxationModulus (必ずしも最終レコードでなくても良い) を右クリックして現れるアクションから plot を選択すると、 $G(t)$  の両対数プロットが作成される。また、 $G(t)$  の表が Log 領域に出力されるので、コピー/ペーストでテキストファイル (たとえば gt.txt) に保存する。

貯蔵・損失弾性率は

```
$ corr2gw < gt.txt > gw.txt
```

により計算出来る (gw.txt には、角周波数  $\omega$ 、貯蔵弾性率  $G'(\omega)$ 、損失弾性率  $G''(\omega)$ 、複素粘度の実部  $\eta'(\omega)$ 、複素粘度の虚部  $\eta''(\omega)$  が出力されている)。

もし計算精度を上げたい場合は、sscorr\_out.udf からリスタートして計算を続行出来る。sscorr\_out.udf の最終レコードには correlator のリスタートに必要な情報が記録されており、このファイルからリスタートすると、その情報から自動的に correlator の状態が復元される。但し、correlator は自動的に再起動されない

ので、相関関数の計算を続行したい場合は、必ず `Simulation.Deformation[0].FlowType` を `gt_start` にする必要がある。

なお、上記の例では熱平衡化と  $G(t)$  の計算を 1 つのシミュレーションで行ったが、もちろん 2 つのシミュレーションに分割しても良い。この場合、最初のシミュレーションは熱平衡化のための `noflow` だけを含み、2 つめのシミュレーションで `gt_start` と `noflow` により  $G(t)$  を計算する。

## 1.5 corr2gw

実際にひずみを与えて応力緩和を行う場合、等間隔の時刻における  $G(t)$  のデータが大量に得られるため、FFT により複素弾性率を求めるのが良い (`gt2gw` を用いる)。

一方、相関関数法で求めた  $G(t)$  は、長時間側ほど時間間隔が長くなっており、データ量も少ないため、FFT を用いることは必要でも得策でも無く、直接 Fourier 積分を実行するので十分である。このためのツールとして `corr2gw` を新しく準備した。そのソースコードは `PASTA/tools/src/corr2gw/` にある。

`corr2gw` の使用法は

```
corr2gw [-q] [-i wmin] [-a wmax] [-d ndiv] < infile > outfile
```

入力ファイル `infile` の書式は

```
0      G(0)
t1     G(t1)
t2     G(t2)
...    ...
tmax   G(tmax)
```

また、入力ファイル中の `#` で始まる行は無視される。最初のデータは必ず  $t = 0$  のものでなければならないが、`t1` 以降の時間間隔は一定でなくても良い。但し、最初の時間間隔 `t1` が、基本的なタイムステップ  $dt$  とみなされる。

各オプションの意味は

- `-q`            ヘッダを出力しない
- `-i wmin`    計算する角周波数の最小値
- `-a wmin`    計算する角周波数の最大値
- `-d ndiv`    角周波数の 1 桁の範囲に出力する点数 (デフォルト=10)

`wmin` のデフォルトは  $2\pi/(10t_{\max})$  ( $t_{\max}$  は入力ファイル中の `tmax`)、`wmax` のデフォルトは  $2\pi/dt$  ( $dt$  は入力ファイル中の `t1`) である。

出力ファイル `outfile` には 5 列のデータが出力され、各列の意味は

角周波数  $\omega$ 、貯蔵弾性率  $G'(\omega)$ 、損失弾性率  $G''(\omega)$ 、複素粘度の実部  $\eta'(\omega)$ 、複素粘度の虚部  $\eta''(\omega)$

である。

## 1.6 おわりに

応力緩和によって求めた  $G(t)$  と、Green-Kubo 公式によって求めた  $G(t)$  は、原理的には一致するはずである。しかし PASTA の場合、両者の間にわずかながら食い違いが残るようである。これは、PASTA で用いているダイナミクスが、厳密には詳細平衡を満たさないことによる可能性があり、より詳しい研究を要するが、実用上はどちらを用いてもほとんど問題は無いと考えられる。

# References

- 1) A. E. Likhtman, S. K. Sukumaran, J. Ramirez, *Macromolecules*, **40**, 6748 (2007)
- 2) D. Magatti and F. Ferri, *Applied Optics*, **40**(24), 4011 (2001)