分子動力学シミュレーションに用いられる 計算アルゴリズムの安定性の検討* (第1報, Velocity Verlet アルゴリズムの場合)

佐 藤

明*¹

Stability of Computational Algorithm Used in Molecular Dynamics Simulations (1st Report, For Velocity Verlet Algorithm)

Akira SATOH

The present study focuses attention on a three-dimensional Lennard-Jones system in a thermodynamic equilibrium to discuss the divergence processes, the relationships between time intervals and divergence times, and the influences of the time intervals on transport coefficients, under various conditions of number densities and temperatures. The main results obtained here are as follows: the velocities of molecules in the system increase gradually with time, and then the system diverges exponentially suddenly at a specific time; the time interval-divergence time relationships can be expressed approximately as linear functions if the log-log scale is used, and the system diverges more easily as the temperature or the number density increases; as long as such sufficiently small time intervals that the system does not diverge are used, the values of transport coefficients and thermodynamical quantities are approximately independent of the values of time intervals.

Key Words: Molecular Simulation, Molecular Dynamics, Stability of Algorithm, Lennard-Jones Liquid, Transport Coefficient

1. 緒 言

分子動力学法とは、分子や微粒子という体系の構成要素レベルの視点から体系の微視的および巨視的な挙動を明らかにしようとする、分子シミュレーション法の一手法である⁽¹⁾。この方法は、当初より熱力学的平衡状態にある気体や液体ならびに固体の内部構造、相転移問題、状態量や輸送係数の評価などに、モンテカルロ法とともに活発に用いられてきており⁽²⁾、現在ではより複雑な系および分子に対して、このような研究が盛んに行われている。一方、最近では、スーパーコンピュータの出現とともに、工学的な側面からの流れの問題への積極的な適用が計られており、分子動力学法の新たな進展が期待されている。例えば、液体中の衝撃波の内部構造⁽³⁻⁶⁾、球まわりの流れ⁽⁷⁾、円柱まわりの流れ⁽⁸⁾⁽⁹⁾、ベナール・セル問題⁽¹⁰⁾、2次元流路内の流れ⁽¹¹⁾、周期殻境界条件の非剛体分子モデル系への適用⁽¹²⁾、などの研究がある。

ところで、流れの問題など、より大きな系のシミュ

レーションを行おうとした場合、最も問題となるのは計算時間である。計算時間を短縮するには、主に分子間力を効率的に計算する工夫と時間きざみを大きく取れるような計算アルゴリズムを用いることである。現在まで種々のアルゴリズムが提案されているが、系のエネルギーのゆらぎと時間きざみとの関係を検討した研究はあるが⁽¹³⁾、どのアルゴリズムが大きな時間きざみに対して発散しにくいかなどは、ほとんど明らかにされていない。従って、流れの問題をシミュレートするときでも、従来の熱力学的平衡状態に対するシミュレーションで経験的に用いられた時間きざみをそのまま用いてシミュレートする場合も多い。例えば、垂直衝撃波をシミュレートした場合、密度分布は一見もっともらしい結果がでるが、圧力が桁違いに大きな値となってしまうことがある。これは明らかに時間きざみが大き過ぎたためであり、従来の時間きざみをそのまま流用できないことを意味している。このように、流れの大規模分子シミュレーションの成否は、いかに大きな時間きざみに対して発散しにくいアルゴリズムを用いるか、もしくはそのようなアルゴリズムを開発していくかに掛かっている。

* 平成5年11月26日 熱工学講演会において講演、原稿受付
平成5年6月15日。

*¹ 正員、千葉大学工学部 (〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33)。

本研究の目的は、従来のアルゴリズムの時間きざみと発散過程、および時間きざみと発散時間との関係を詳細に明らかにすることで、実際に流れのシミュレーションを行う際の時間きざみの選択と発散に強いアルゴリズムの今後の開発の指針を提供するものである。具体的には、現在よく用いられている velocity Verlet アルゴリズムを取り上げ、熱力学的平衡状態にある 3 次元系のレナード・ジョーンズ系を対象に、温度や分子の最大速度の経時変化、系が発散に至る発散時間、粘度や熱伝導率などの輸送係数に及ぼす時間きざみの影響などを、広範な密度および温度の条件の下に、明らかにすることを試みる。

2. 小正準分子動力学

2.1 レナード・ジョーンズ系 分子数が N 、系の体積が V なるモデル系を考える。分子モデルとして、一般的によく用いられるレナード・ジョーンズ分子を本研究では取り上げる。この分子の分子間ポテンシャル $u(r)$ は、分子間距離を r とすれば、

$$u(r) = 4\epsilon\{(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6\} \quad \dots\dots\dots(1)$$

で表せる。レナード・ジョーンズ系の場合、次のような代表値を用いて諸量の無次元化を行うと都合がよい。すなわち、距離を σ 、エネルギーを ϵ 、力を ϵ/σ 、速度を $(\epsilon/m)^{1/2}$ 、時間を $\sigma(m/\epsilon)^{1/2}$ 、温度を ϵ/k 、密度を m/σ^3 、数密度を $1/\sigma^3$ 、圧力を ϵ/σ^3 、比熱を k/m 、圧縮率を σ^3/ϵ 、粘度を $(m\epsilon)^{1/2}/\sigma^2$ 、熱伝導率を $(\epsilon/m)^{1/2}k/\sigma^2$ 、拡散係数を $\sigma(\epsilon/m)^{1/2}$ 、で無次元化する。ここに、 m は分子の質量、 k はボルツマン定数である。なお、無次元量には上付き添字 $*$ を付して表すことにし、次項以降ではすべて無次元量を用いることにする。

2.2 velocity Verlet アルゴリズム ここでは、比較的良好に用いられる velocity Verlet アルゴリズム^(1,15) に焦点を絞って安定性の検討を行う。このアルゴリズムでは分子の位置と速度を次の式を用いて追跡していく。

$$\mathbf{r}_i^{*n+1} = \mathbf{r}_i^{*n} + \mathbf{h}^* \mathbf{v}_i^{*n} + \mathbf{h}^{*2} \mathbf{f}_i^{*n}/2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\mathbf{v}_i^{*n+1} = \mathbf{v}_i^{*n} + (\mathbf{f}_i^{*n+1} + \mathbf{f}_i^{*n})\mathbf{h}^*/2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここに、 $\mathbf{r}_i^*$ は分子の位置ベクトルで $\mathbf{r}_i^* = (x_i^*, y_i^*, z_i^*)$ 、 $\mathbf{v}_i^*$ は分子の速度で $\mathbf{v}_i^* = (v_{xi}^*, v_{yi}^*, v_{zi}^*)$ 、 $\mathbf{f}_i^*$ は分子 i に作用する力で $\mathbf{f}_i^* = (f_{xi}^*, f_{yi}^*, f_{zi}^*)$ 、 $\mathbf{h}^*$ は時間きざみである。また、数式の簡素化のために時間ステップを上付き添字 n で表

している。

2.3 輸送係数 本研究では分子動力学アルゴリズムの安定性の問題の一つとして、輸送係数に及ぼす時間きざみ $\mathbf{h}^*$ の影響を論ずる。この目的のために、代表的な三つの輸送係数、すなわち、粘度 η^* 、熱伝導率 λ^* および拡散係数 D^* を取り上げる。以下にこれら輸送係数の分子シミュレーションによる評価式をまとめて示す。これらの式の導出等の詳細は文献(14)を参照されたい。

粘度：

$$\eta^* = C_\eta \int_0^\infty \frac{\langle J_{xy}^*(t^*)J_{xy}^*(0) + J_{xz}^*(t^*)J_{xz}^*(0) + J_{yz}^*(t^*)J_{yz}^*(0) \rangle}{\langle J_{xy}^*(0)J_{xy}^*(0) + J_{xz}^*(0)J_{xz}^*(0) + J_{yz}^*(0)J_{yz}^*(0) \rangle} dt^* \quad \dots\dots\dots(4)$$

ただし、

$$C_\eta = \frac{\langle J_{xy}^*(0)J_{xy}^*(0) + J_{xz}^*(0)J_{xz}^*(0) + J_{yz}^*(0)J_{yz}^*(0) \rangle}{3V^*T^*} \quad \dots\dots(5)$$

$$J_{xy}^*(t^*) = \sum_{j=1}^N v_{xj}^* v_{yj}^* + \sum_j \sum_{k>j}^N y_{jk}^* f_{xjk}^* \quad \dots\dots\dots(6)$$

熱伝導率：

$$\lambda^* = C_\lambda \int_0^\infty \frac{\langle S_x^*(t^*)S_x^*(0) + S_y^*(t^*)S_y^*(0) + S_z^*(t^*)S_z^*(0) \rangle}{\langle S_x^*(0)S_x^*(0) + S_y^*(0)S_y^*(0) + S_z^*(0)S_z^*(0) \rangle} dt^* \quad \dots\dots\dots(7)$$

ただし、

$$C_\lambda = \frac{\langle S_x^*(0)S_x^*(0) + S_y^*(0)S_y^*(0) + S_z^*(0)S_z^*(0) \rangle}{3V^*T^{*2}} \quad \dots\dots(8)$$

$$S_x^*(t^*) = \sum_{j=1}^N v_{xj}^* E_j^* - \frac{1}{2} \sum_j \sum_{k \neq j}^N \frac{w^*(r_{jk}^*)}{r_{jk}^{*2}} x_{jk}^* (v_{yj}^* v_{xk}^*) \quad \dots\dots(9)$$

$$E_j^* = \frac{v_j^{*2}}{2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N u^*(r_{jk}^*) \quad \dots\dots\dots(10)$$

拡散係数：

$$D^* = C_D \int_0^\infty \frac{\langle \mathbf{v}_i^*(t^*) \mathbf{v}_i^*(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}_i^*(0) \mathbf{v}_i^*(0) \rangle} dt^* \quad \dots\dots\dots(11)$$

ただし、

$$C_D = \frac{\langle \mathbf{v}_i^*(0) \mathbf{v}_i^*(0) \rangle}{3} \quad \dots\dots\dots(12)$$

ここに、 $\mathbf{r}_{jk}^* = \mathbf{r}_j^* - \mathbf{r}_k^* = (x_j^* - x_k^*, y_j^* - y_k^*, z_j^* - z_k^*)$ 、 $\mathbf{f}_{jk}^*$ は分子 k から分子 j に作用する力で $\mathbf{f}_{jk}^* = (f_{xjk}^*, f_{yjk}^*, f_{zjk}^*)$ 、 $\langle * \rangle$ は

集団平均を意味する。また、温度 T^* は、小正準分子動力学シミュレーションの場合、時間平均値を用いるので注意されたい。これは次項の場合も同様である。なお、上式に現れたが定義が明記されていない記号は次項で定義されている。

2・4 熱力学的物理量 上記輸送係数に加えて、圧力、単位質量当たりの内部エネルギー、定容比熱、等温圧縮率および音速なる熱力学的物理量にも着目して、計算アルゴリズムの安定性を論じる。これらの評価式は次のとおりである。

圧力：

$$p^* = n^* T^* + \frac{n^*}{N} \langle W^* \rangle \quad \cdots \cdots \cdots (13)$$

単位質量当たりの内部エネルギー：

$$e^* = \frac{3}{2} T^* + \frac{1}{N} \langle \Phi^* \rangle \quad \cdots \cdots \cdots (14)$$

定容比熱：

$$c_v^* = \frac{3}{2} + \frac{1}{T^* N} \langle (\delta \Phi^*)^2 \rangle \quad \cdots \cdots \cdots (15)$$

等温圧縮率：

$$\beta_T^* = \frac{1}{n^* \{ T^* + \langle W^* \rangle / N - \langle (\delta W^*)^2 \rangle / NT^* + \langle \Psi^* \rangle / N \}} \quad (16)$$

音速：

$$a^* = \sqrt{\frac{1}{\rho^* \beta_s^*}} \quad \cdots \cdots \cdots (17)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} u^*(r^*) &= 4 \left(1/r^{*12} - 1/r^{*6} \right) \\ w^*(r^*) &= 24 \left(-2/r^{*12} + 1/r^{*6} \right) \\ \chi^*(r^*) &= 144 \left(4/r^{*12} - 1/r^{*6} \right) \end{aligned} \right\} \quad \cdots \cdots (18)$$

$$W^* = -\frac{1}{3} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N w^*(r_{ij}^*) \quad \cdots \cdots \cdots (19)$$

$$\Phi^* = \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N u^*(r_{ij}^*) \quad \cdots \cdots \cdots (20)$$

$$\Psi^* = \frac{1}{9} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \chi^*(r_{ij}^*) \quad \cdots \cdots \cdots (21)$$

$$1/\beta_s^* = 1/\beta_T^* + \frac{T^*}{c_v^* \rho^*} \gamma_v^{*2} \quad \cdots \cdots \cdots (22)$$

$$\gamma_v^* = n^* + \frac{n^*}{T^{*2} N} \langle \delta \Phi^* \delta W^* \rangle \quad \cdots \cdots \cdots (23)$$

$$\left. \begin{aligned} \langle (\delta \Phi^*)^2 \rangle &= \langle \Phi^{*2} \rangle - \langle \Phi^* \rangle^2 \\ \langle \delta \Phi^* \delta W^* \rangle &= \langle \Phi^* W^* \rangle - \langle \Phi^* \rangle \langle W^* \rangle \end{aligned} \right\} \quad \cdots \cdots (24)$$

ここに、 n^* は分子の数密度、 ρ^* は密度である。また、分子間相互作用に関するカットオフ半径 r_c^* の導入にともなう $\langle \Phi^* \rangle$ 、 $\langle W^* \rangle$ 、 $\langle \Psi^* \rangle$ の補正項は次のとおりである。

$$\langle \Phi_{LRC}^* \rangle = 8\pi n^* N \left(r_c^{*-9}/9 - r_c^{*-3}/3 \right) \quad \cdots \cdots \cdots (25)$$

$$\langle W_{LRC}^* \rangle = 16\pi n^* N \left(2r_c^{*-9}/9 - r_c^{*-3}/3 \right) \quad \cdots \cdots \cdots (26)$$

$$\langle \Psi_{LRC}^* \rangle = 32\pi n^* N \left(4r_c^{*-9}/9 - r_c^{*-3}/3 \right) \quad \cdots \cdots \cdots (27)$$

なお、これらの式の導出の詳細は文献(15)を参照されたい。

3. シミュレーションのための設定条件

シミュレーションに際して設定した初期条件および諸量は以下のとおりである。シミュレーション領域は立方体とする。分子は初期配置として面心立方格子状に配置し、初期速度はマクスウェル分布より一様乱数を用いて設定する。平衡化の処理は、 $h^*=0.0001$ という十分小さい時間きざみを用い、500時間ステップごとに速度のスケールリングを行うことにより、所望の温度を達成させる。以降に現れる温度 T^* とはこの設定温度のことで、時間平均した値ではないことに注意されたい。この操作を5000時間ステップまで行った後、本シミュレーションに入る。分子数は特に断らない限り $N=108$ とし、分子間相互作用のカットオフ半径は $r_c^*=2.5$ と取っている。発散過程を見る場合には、温度を $T^*=2, 4, 8, 15, 30$ の5通りに取り、また数密度を $n^*=0.2, 0.6, 0.8, 1.0$ の4通りに取った。輸送係数および熱力学的物理量の評価の場合には、 $T^*=4, 8, 15$ の3通りに、 $n^*=0.2, 0.6, 0.8$ の3通りに取り、 $t^*=500$ まで時間ステップを進めて評価している。

4. 結果と考察

4・1 時間きざみと発散時間

4・1・1 発散過程 系が発散に至る代表的な場合を図1に示す。図1は数密度 $n^*=0.6$ 、温度 $T^*=15$ 、時間きざみ $h^*=0.006$ に対するものであり、図1(a)は時間ステップにおける瞬間温度 T^* の経時変化、図1(b)は分

子の最高速度 v_{max}^* の経時変化、図1(c)は速度が $3c_m^*$ よりも大きい分子の数 N_v の経時変化を示したものである。ただし、 c_m^* は最確熱速度で $c_m^*=(2T^*)^{1/2}$ である。まず図1(a)より、時間 $t^*=0$ の設定温度から時間の進行とともに温度は徐々に増していき、ある時間に突然指数関数的に急激な発散へと至ることがわかる。図1(b)においても同様のことが言える。すなわち、系内の分子の最高速度は初期のころはマクスウェル分布に従った確率で生じているが、時間の進行とともにより大きな最高速度を有する分子が現れるようになり、ある時間に突然指数関数的発散状態に至ってしまう。さらに、図1(c)より、初期のころは大きな速度を有する分子の割合は非常に少ないけれども、時間の進行とともに徐々に増していき、 $t^*=17$ 前後からそのような分子が系に頻繁に存在するようになり、しかもその割合が大きくなり、それからある時間にその割合が指数関数的に増加して発散へと至る。なお、系の発散は、大き過ぎる時間きざみのために、分子同士が物理的に生じ得る以上に重なり合うことから生じることは、言うまでもない。以上の結果より、系の発散像が以下のようにわかる。系の分子の速度は全体的に時間の進行とともに徐々に大きくなっていき、その結果大きな速度を有する分子も増えていく。大きな速度を有する分子の割合が増えていくと系の分子全体の速度の底上げをする。そうするとより大きな速度を有する分子の割合がさらに増える。このような相乗効果により、系は徐々に不安定になっていき、ある時間に突然急激な指数関数的発散へと至る。このような発散像は、他の数密度や温度、時間きざみの場合についても同様である。

4・1・2 発散時間 系が発散に至る時間 t_{div}^* と時間きざみ h^* との関係を、温度を $T^*=2, 4, 8, 15, 30$ とした場合に対して図2に示す。各図には数密度が $n^*=0.2, 0.6, 0.8, 1.0$ の結果が示してある。ただし、図2(f)は系の分子数の影響を見るために $N=500$ とした結果が載せてある。まず全体を通して共通して言えることは、両軸を対数で取った場合、時間きざみと発散時間は直線関係でよく表されるということである。前項でみたように、系の発散はある一個の分子が非常に大きな速度を持つことによって突然発散に至るのではなく、系全体の分子の速度上昇により、あるとき発散に至るといふ協力現象であることから、このような直線関係があっても理解できることである。この関係から、時間きざみを大きく取ると発散までの時間が短くなることがわかるので、流れのシミュレーションなど十分な時間シミュレートしなければならない場合には、それに

見合った十分に小さな時間きざみを用いなければならない。

次に、例えば $n^*=0.2$ の場合の結果を見ることにする。 $t_{div}^*=100$ で発散に至る時間きざみは温度上昇とと

(a) 温度

(b) 分子の最高速度

(c) 高速度を有する分子の割合

図1 発散過程($n^*=0.6, T^*=15, h^*=0.006$)

もに減少し、 $T^*=2$ のときには $h^* \approx 0.018$ 、 $T^*=4$ のときには $h^* \approx 0.012$ 、 $T^*=8$ のときには $h^* \approx 0.009$ 、 $T^*=15$ のときには $h^* \approx 0.006$ 、 $T^*=30$ のときには $h^* \approx 0.004$ のように小さくなっていく。他の密度の結果も同様に、温度の増加とともに発散に至る時間きざみは小さくなる。従って、系内に温度上昇が予期されるような衝撃波のシミュレーションを行う場合には、予想最高温度で発散しないような十分小さな時間きざみを用いなければならない。

同一温度に対しての発散時間の数密度依存性は、一見顕著でないように思われるが、数密度が増加すると発散しやすくなるのは明らかである。例えば、 $T^*=15$ の場合を見ると、 $h^*=0.006$ と取ったときの発散時間は、 $n^*=0.2$ のときには $t_{div}^* \approx 100$ 、 $n^*=0.6$ のときには $t_{div}^* \approx 32$ 、 $n^*=0.8$ のときには $t_{div}^* \approx 13$ 、 $n^*=1.0$ のときには $t_{div}^* \approx 8$ のように、数密度が大きくなると非常に短い時間で発散するようになる。他の温度の場合も同様である。

図2 発散時間と時間きざみの関係

表1 輸送係数および熱力学的物理量に及ぼす時間きざみの影響 ($n^*=0.6$)

	h^*	C_p	η^*	C_v	λ^*	C_D	D^*	p^*	e^*	c_v^*	β_T^*	α^*
$T^*=4$	0.004	20.42	1.034	56.29	4.19	4.09	0.456	5.452	3.119	1.782	0.0586	6.529
	0.005	20.34	0.990	56.42	4.32	4.12	0.523	5.453	3.121	1.775	0.0565	6.578
	0.006	20.33	1.019	55.96	4.48	4.17	0.501	5.460	3.125	1.780	0.0575	6.560
	0.007	20.44	0.992	56.74	4.69	4.03	0.463	5.469	3.130	1.780	0.0572	6.569
	0.008	20.86	1.035	56.28	4.26	4.06	0.500	5.517	3.171	1.786	0.0588	6.541
	0.0087	20.32	0.963	56.85	4.60	3.98	0.461	5.511	3.173	1.780	0.0572	6.576
	0.009	21.13	1.075	59.09	4.65	4.25	0.493	5.790	3.470	1.801	0.0607	6.573
	0.0092	発散										
$T^*=8$	0.002	30.98	1.192	87.10	5.96	8.37	0.893	12.030	10.849	1.736	0.0312	8.723
	0.003	31.10	1.219	85.98	5.83	8.33	0.884	12.013	10.849	1.738	0.0317	8.696
	0.004	30.75	1.229	86.67	5.63	8.25	0.840	12.015	10.831	1.743	0.0320	8.680
	0.005	31.38	1.245	86.18	5.55	8.10	0.815	12.047	10.850	1.749	0.0327	8.649
	0.0058	31.30	1.185	86.49	5.52	8.42	0.810	12.053	10.878	1.744	0.0321	8.684
	0.006	32.00	1.232	88.09	5.54	8.56	0.868	12.359	11.243	1.752	0.0325	8.716
	0.0062	31.96	1.299	88.74	5.80	8.49	0.867	12.279	11.132	1.747	0.0319	8.737
	0.0065	発散										
$T^*=15$	0.0009	45.28	1.583	125.26	7.25	14.79	1.224	20.985	22.457	1.713	0.0203	10.825
	0.001	45.40	1.554	126.47	7.71	15.09	1.360	20.989	22.460	1.711	0.0202	10.847
	0.002	45.83	1.692	125.70	7.33	14.80	1.343	21.004	22.460	1.713	0.0203	10.831
	0.003	45.10	1.512	126.77	6.93	15.19	1.409	20.996	22.470	1.715	0.0205	10.810
	0.004	45.77	1.554	128.59	7.54	14.65	1.305	21.209	22.714	1.715	0.0203	10.861
	0.0043	46.92	1.510	128.02	7.15	15.49	1.410	21.453	23.037	1.715	0.0202	10.902
	0.0045	47.38	1.574	130.35	7.89	15.55	1.354	22.008	23.776	1.724	0.0206	10.930
	0.0047	48.57	1.620	135.17	7.80	16.32	1.516	22.814	24.883	1.744	0.0207	10.897
	0.005	発散

(a) 粘度

(b) 熱伝導率

(c) 拡散係数

図3 相関関数($n^*=0.6$, $T^*=15$)

最後に、発散時間の系の分子数への依存性を、図2(c)と(f)の比較から見てみる。分子数を5倍程度に取った図2(f)の結果は統計的な誤差の範囲内で図2(c)とよく一致しており、分子数への依存性はほとんど見られない。従って、ここで行った発散時間の結果は、より大きな系に対してそのまま適用できるとみなせる。

4・2 輸送係数および熱力学的物理量と時間きざみ 輸送係数および熱力学的物理量に及ぼす時間きざみの影響を $n^*=0.6$ に対して表1に示す。表中には温度を3通りに取った結果がまとめて載せてある。表1より次のことがわかる。圧力や内部エネルギーなど熱力学的物理量のほうが、輸送係数よりも、かなり明瞭に大き過ぎる時間きざみの影響を示す。例えば、 $T^*=4$ の結果を考える。圧力および内部エネルギーは $h^*=0.007$ 以下では統計的な誤差の範囲内でよく一致しているが、 $h^*=0.008$ 以上になるとかなり大きめの値となり、この値以上の時間きざみでは大き過ぎることがわかる。ところが、輸送係数のほうは統計的な誤差の範囲内に埋没してしまう傾向にあり、 $h^*=0.009$ の結果ですら、大き過ぎた時間きざみの影響が出ているのかどうか見極めにくい。このように輸送係数の場合には、評価式より明らかなように、熱力学的物理量ほどの精度が得にくいので、統計的な誤差の範囲内で一致する傾向にある。ただし、 C_η, C_λ, C_D の値を見る限り、 $h^*=0.009$ の結果はかなりの誤差を含んでおり、この値が時間きざみとして大きいものであることをはっきりと示している。以上に述べた性質が他の温度の場合も同様であることは、表1より明らかである。ここでは $n^*=0.6$ の場合の結果のみを述べたが、 $n^*=0.2, 0.8$ の結果も定性的にはまったく同様のことが言えることを指摘しておく。

最後に、参考までに相関関数の結果の比較の一例を、 $n^*=0.6, T^*=15$ の場合に対して、図3に示す。ただし、比較は $h^*=0.0009$ と $h^*=0.0045$ の場合について行い、図中の $F_\eta^{(corr)}, F_\lambda^{(corr)}, F_D^{(corr)}$ は、それぞれ、式(4)、式(7)、式(11)の被積分関数で表された相関関数である。時間きざみとして $h^*=0.0009$ は十分小さいものであり、 $h^*=0.0045$ は発散にかなり近い値であるのにもかかわらず、相関関数の相違はそれほど顕著に現れていな

い。特に熱伝導率の場合には、統計的な誤差の範囲内で一致している。粘度および拡散係数の場合には、 $h^*=0.3$ に至るまでに多少の相違はみられるが、この程度の相違では輸送係数の値に著しい影響を及ぼさないことは表1より明らかである。以上で述べたことは、ここでは示さなかった他の数密度の結果に対しても、定性的に同様のことが言える。

5. 結 言

熱力学的平衡状態にある3次元系のレナード・ジョーンズ系を対象に、系の発散過程、時間きざみと発散時間との関係、輸送係数に及ぼす時間きざみの影響などを、広範な数密度および温度の条件の下に検討した。主な結果は次のとおりである。系の発散はある一つの分子が非常に大きな速度を持つことによって突然発散に至るのではなく、系全体の分子の速度上昇により、あるとき突然指数関数的な発散に至るという協力現象である。両軸を対数で取った場合、時間きざみと発散時間はほぼ直線関係でよく表され、温度が高い程および数密度が大きい程、系は発散しやすくなる。時間きざみとして、系が発散する付近の時間きざみの値を用いない限り、輸送係数や熱力学的物理量の値はそれほど大きな誤差を生まず、統計的な誤差の範囲内で一致する。

文 献

- (1) Heermann, D.W., *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, 2nd Ed., (1990), Springer-Verlag.
- (2) Ciccotti, G., and Hoover, W.G.(eds), *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, (1986), North-Holland Physics Publishing.
- (3) Holian, B.L., ほか3名, *Phys.Rev.A*, **22**(1980), 2798.
- (4) Holian, B.L., *Phys.Rev.A*, **37**(1988), 2562.
- (5) Tsai, D.H., and Trevino, S.F., *Phys.Rev.A*, **24**(1981), 2743.
- (6) 佐藤, 機論, **59**-557, B(1993), 73.
- (7) 佐藤, 機論, **58**-545, B(1992), 79.
- (8) Rapaport, D.C., *Phys.Rev.A*, **36**(1987), 3288.
- (9) 佐藤, 機論, **58**-556, B(1992), 3515.
- (10) Mareschal, M., ほか3名, *Phys.Rev.Lett.*, **61**(1988), 2550.
- (11) Mo, G., and Rosenberger, F., *Phys.Rev.A*, **44**(1991), 4978.
- (12) 佐藤, 機論(投稿中).
- (13) Berendsen, H.J.C., and Gunsteren, W.F., in *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems* (Ciccotti, G., and Hoover, W.G.(eds), North-Holland Physics Publishing, 1986), 43.
- (14) McQuarrie, D.A., *Statistical Mechanics*, (1976), Harper & Row.
- (15) Allen, M.P., and Tildesley, D.J., *Computer Simulation of Liquids*, (1987), Clarendon Press.