

田中 実

分子動力学法による古典粒子系の 計算機実験：現状と将来の課題

東北大・工 田 中 実

- § 1. はじめに。
- § 2. 分子動力学法のあらまし。
- § 3. 平衡状態相関関数のシミュレーション。
 - 3.1 空間的相関・分布関数。
 - 3.2 時間的相関関数。
- § 4. 種々の興味ある体系。
- § 5. 非平衡状態のシミュレーション (NEMD)。
- § 6. おわりに。

文献

§ 1. はじめに

高速大型電子計算機の出現により、分子・原子の特徴とそれ等が多数集合した凝縮系の巨視的特性との相関の解析に関して、モンテカルロ法、分子動力学法等のいわゆる「粒子シミュレーション」による研究が可能となった。

これ等の粒子シミュレーションによる研究は、その当初においては、統計力学における近似理論の検証といった、やや消極的な面が強調された時期もあった。しかし、現在では、分子・原子の段階におけるモデルの妥当性の直接的検証、実験段階における測定誤差や装置による制約を除去する理想的な測定方法、通常の実験装置・条件では実現不可能な極端な条件下における対象の特性の測定、といった問題意識による研究に関して、十分その有効性が認められている。

要するに、モデルの設定から測定解析までを一貫した立場で行える、思考実験の有効な手段として確立されたものといえる。物性物理学に関していえば、統計力学による理論的研究と精密な実験測定とに対して、いわば相補的な第3の研究手段であるといえよう。ただし、粒子シミュレーションによる研究に関する最大の制約は、もちろん、空間的および時間的スケールでの対象構築上の短小さである。現段階では、国内外を問わず、粒子数としては $10^3 \sim 10^4$ 個の

範囲, 基本的な空間部分のスケールとしては 10^{-5} cm 程度がほぼ限界であろう。これらの制約の下でも, 近年多くの有益な研究がなされ, 物性物理学の発展に関して多くの基礎的知見がこの手法により付加された。

しかし, 思考実験の精度をさらに高め, その対象を現実の実験的研究分野の重要な現象・体系により精密に近づけようと意図する場合, 上記の現実的制約は大きな障害でさえある。もちろん, 実際の実験対象試料の大きさに匹敵するスケールで粒子シミュレーションの体系を構築することは殆んど不可能であろうし, モデルによる思考実験という立場からすれば, あるいは無意味な企てであろう。しかし, 実際の巨視的体系に関する統計力学的結論との相互関連においても, 現段階では, たとえば粒子数に関する制約の点で, 粒子シミュレーションによる解析はあまりにも少数粒子系の知見であるといわざるを得ない。たとえば, 有限系に関する知見から, 熱力学的極限において成立する結論を導こうとする場合等では, 先に述べた計算機使用上の現実的制約は, まさに致命的欠陥でさえある。粒子シミュレーションによる研究に従事し, その有効性を十分に理解するものは誰しも, より大型・より高速の電子計算機の使用を待望するものである。そうやって始めて, 先に述べた理論・実験に相補的な第3の研究手段としての有効性が十分に発揮されるものである。

公平に見て, 粒子シミュレーションによる統計力学的研究における日本の立遅れは, 国内研究者にとって大型計算機による大型ジョブの処理の開始の遅れと仕上りの効率の不十分さとに依るものが主であろうと考える。各共同利用拠点大学大型計算機センターに課せられた運用上の制約と関連して, 現段階でも, 一挙に国外の水準に追いつき, 日本における統計力学研究の高水準を背景にして, 世界をリードする研究内容へと発展させることは, 非常に困難であろう。これはまた, 国内における計算機利用による粒子シミュレーション研究者の育成という面でも, 不利な実情である。このような, いわば国内特有の事情がすみやかに改善され, 粒子シミュレーションによる統計力学的研究の有効性が十分に発揮される日が近いことを切望するものである。

本報告では, 国内の高速大型計算機 (NEAC 1000, FACOM・M-200) による分子動力学法実施の概要とその有効性の例を述べ, 将来に残されたいいくつかの課題についてまとめる。

§ 2. 分子動力学法のあらまし

質量 (M) が与えられ, 相互作用エネルギーの解析的な表示が知られている粒子系を考える。以下では, 簡単のため, 相互作用エネルギーは2体間の対ポテンシャルの和で十分よく近似されるものとし, また運動は古典力学によって記述できるものとする。もちろん, § 1. で述べた

田中 実

ことからいえば、この段階における対象のモデル化・定式化が、この分子動力学法による研究の第1段階であり、かつ、最も重要な点である。後で、この段階に関する考察にふれることにして、ここでは、簡単にとどめる。

この古典粒子系が、体積 V の空間に総数 N 個入っていて、熱平衡状態（あるいは、外場の下での定常状態（§5.））にある場合を想定する。微視的な時間のスケールにおける個々の粒子の運動は、次の連立ニュートン運動方程式で記述される。ただし、以下は、外場のない場合の表式について説明する。

$$M \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \sum_{j(\neq i)} \mathbf{F}(\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_j(t)) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.1)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{d}{dt} \mathbf{R}_i(t), \quad \mathbf{F}(\mathbf{R}) = -\nabla \Phi(\mathbf{R}) \quad (2.2)$$

ただし、粒子間対ポテンシャル $\Phi(\mathbf{R})$ が等方中心力である場合を、以下では考える。

分子動力学法とは、(2.1), (2.2)式に従う N 個の粒子系を、計算機内部に仮想的に実現させ、現実の対象に十分近い条件の下で、運動方程式を数値的に積分し、個々の粒子の運動の軌跡を記録することを中心問題にするものである。この軌跡が、全体として定常的であれば、 N 粒子空間（ Γ 空間）における体系の時間変化の軌跡として考え、種々の熱力学的量あるいは相関関数を、その軌跡に渉る時間平均によって計算することを第2段階の手続きとするものである。

この分子動力学法の概要とその妥当性については、創始者ともいべきAlder等¹⁾ 及び Rahman²⁾ の論文に明確に述べられているが、以下で、その要点と問題点とについて、現在の国産大型電子計算機による実施例をもとにして議論する。

上で述べた分子動力学法の筋道のうち、境界条件と初期条件の設定については、文献1), 2)の時代に比べて、現在ではもっと適切な手法で進めているので、後で詳述することにして、基本的な運動方程式の数値積分の要点を先に記す。

(1) 運動方程式の数値積分

粒子間相互作用が剛体球相互作用¹⁾か、あるいは微分可能（滑らか）な対ポテンシャル²⁾かで、(2.1)および(2.2)式の数値解法は大きく異なる。

(a) 剛体球相互作用の場合

直径 σ の同等な2つの剛体球が、時刻 t に相対距離 $\mathbf{R}_{12} \equiv \mathbf{R}_2(t) - \mathbf{R}_1(t)$ 、相対速度 $\mathbf{v}_{12} \equiv \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ であったとすると、次のベクトル方程式を満足する $t_{12} (\geq 0)$ があれば、時刻 $(t + t_{12})$ に衝突する。 t_{12} は次式の解である。

$$|\mathbf{R}_{12} + t_{12} \mathbf{v}_{12}| = 0 \quad (2.3)$$

衝突に際してのエネルギー保存, 運動量保存則から, $(t + t_{12})$ 以後は, 2つの剛体球はそれぞれ次の速度で等速運動を開始する。

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + \Delta \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 + \Delta \mathbf{v}_2 \quad (2.4)$$

$$\Delta \mathbf{v}_1 = -\Delta \mathbf{v}_2 = \mathbf{R}_{12} (\mathbf{R}_{12} \cdot \mathbf{v}_{12}) / \sigma^2 \quad (2.5)$$

N 個の剛体球の体系でも, 個々の衝突素過程は, 厳密に (2.4) および (2.5) 式の意味での2体衝突である。従って, N 剛体球系の運動の軌跡は次のようにして求められる。

まず, 初期時刻 $t = 0$ に各剛体球の座標と速度を与えたとする。その記録 $\{\mathbf{R}_i(0), \mathbf{v}_i(0), i = 1, 2, \dots, N\}$ をもとにして, 全ての $N(N-1)/2$ 対について「衝突予定時刻」 t_{ij} を (2.3) 式によって計算し, そのうちの最小の値を τ_1 (たとえば t_{12}) とする。すべての剛体球の座標を $\mathbf{R}_i(\tau_1) = \mathbf{R}_i(0) + \mathbf{v}_i \tau_1$ ($i = 1, 2, \dots, N$) に進ませる。 τ_1 で衝突する対 (1, 2) 以外の $\mathbf{v}_i$ はそのままとし, $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ を (2.4), (2.5) 式で定まる $\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2$ に変更する。こうして得られた新しい座標と速度の組について, 上と同様に t_{ij} を計算し, τ_1 以後に最初に起る衝突予定時刻 (最小) τ_2 を決定し, 上と全く同様に座標と速度の τ_2 における組を決定する。この手続の繰返しで, 各衝突時刻ごとに Γ 空間における N 剛体球系の位置が決定され, Γ 空間等エネルギー面上の軌跡が求められることになる。通常 $10^{20} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の粒子数密度の剛体球系に対しては, 定常的軌跡として $10^6 \sim 10^7$ 回の衝突を含むものが計算される。もちろん, 各 τ_k の途中の座標と速度に関する知識が必要な場合には, 各粒子は等速度 (直線) 運動であるから, 算出は容易である。

上記の積分法は, 通常 **book-keeping** 法と呼ばれる。しかし, 実際上は如何に効率よく t_{ij} のうちの最小のものを算出するかが, 工夫の対象である。国産の HITAC M-200H を使用した際の工夫については, Ono 等の報告がある。³⁾

(b) 滑らかなポテンシャルの場合

この場合は, 粒子間力 $\mathbf{F}(\mathbf{R}_{ij})$ が相対距離 $R_{ij} \equiv |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ の連続関数として与えられるため時間を分割 (Δt) して, 2階差分方程式として近似的に各時刻 ($n \cdot \Delta t$) の座標 $\mathbf{R}_i(t_n)$ ($t_n = n \cdot \Delta t$) を決定する。^{*}

*) 実際には, (2.6) を数 10 万回繰かえすので, 右辺でケタオチなどが生じないように工夫する必要がある。

田中 実

$$\mathbf{R}_i(t_{n+1}) \doteq 2\mathbf{R}_i(t_n) - \mathbf{R}_i(t_{n-1}) + \{(\Delta t)^2/M\} \sum_j' \mathbf{F}_{ij}(t_n) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{F}_{ij}(t_n) \equiv -\nabla_i \Phi(|\mathbf{R}_i(t_n) - \mathbf{R}_j(t_n)|) \quad (2.7)$$

ただし、(2.7)式は周期的境界条件の下での最短距離 (minimum-image) を採用する。 t_n における粒子 i の速度 $\mathbf{v}_i(t_n)$ は次式で求める。

$$\mathbf{v}_i(t_n) = \{\mathbf{R}_i(t_{n+1}) - \mathbf{R}_i(t_{n-1})\} / 2 \cdot \Delta t \quad (2.8)$$

この場合の時間分割 Δt の大きさは、(2.6)式の誤差は $O((\Delta t)^4)$ 、(2.8)式の誤差は $O((\Delta t)^3)$ であるから、十分小さいことが望ましいが、一方計算時間の増大とも関連する。経験的には、 $\Phi(R)$ で曲げられる粒子の飛跡が、十分細かい折れ線ではほとんどなめらかに近似できればよい。Lennard-Jones ポテンシャルの場合には、よく $\tau_0 \equiv \sqrt{M\sigma/48\varepsilon}$ を目安にとり、 $0.03\tau_0$ (アルゴンでは $\sim 10^{-14}$ sec) を差分 Δt にとる。他の場合でも、経験的に $(N/V) \cong 10^{22} \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ の体系で、 $\Delta t \cong 10^{-15} \sim 10^{-14}$ sec 位に選ぶことが多い。(2.6)式は $N(N-1)/2$ 重連立方程式であるが、 $\Phi(R)$ が比較的短距離の場合には、cut-off r_c を適当に選び、 $R_{ij} > r_c$ のとき $\mathbf{F}_{ij}(t_n) = 0$ と近似しても良好な結果が得られる。通常は半径 r_c の作用球内に 50~100 個の他の粒子を含むように設定し、数値積分の効率化を図る。正反対の場合として、 $\Phi(R)$ がクーロン力等を含む場合には、周期的境界条件による mirror-image からの力も正しく考慮する必要がある。⁴⁻⁶⁾ なお、実際には、十分細かい R の分点をとって、あらかじめ $\Phi(R)$ を数表として用意し、 $\mathbf{F}_{ij}(t_n)$ は適当な内挿公式を利用する。次に、初期条件の問題を述べる。

(2) 初期条件設定の工夫

簡単にいえば、(a)、(b) いずれの相互作用の粒子系においても、運動方程式の初期条件は、比較の対象としたい現実体系内部の粒子運動の瞬間写真をなぞるものか、少なくとも理論的に十分近いと考えられる値の組 $\{\mathbf{R}_i(0), \mathbf{v}_i(0), i=1, 2, \dots, N\}$ であるべきである。この要請に対して、均質な固体・流体系の場合には、通常次のような設定が行われる。

まず、均質な 1 成分 N 粒子系の有限温度における状態をシミュレーションする場合を考えよう。この場合、体系は立方体 $V = L^3$ の箱の中にあるものとし、箱の表面においては周期的境界条件 (P.B.C) を採用する。結晶状態ならばもちろんであるが、流体 (気体・液体) 状態を造り出す場合でも、 L^3 の箱の内部に、まず N 個の粒子を規則的に配列する。このとき、配列点 (reference pts. $\mathbf{R}_i^0$) をどのような結晶格子に擬するかで、 N の値が選定される。

その対応を下の表 1 に示す。 L は $L \equiv (MN/\rho)^{1/3}$ で定まる。

表 1. 粒子数 N の制約 (n^3 の立方体に分割)

n	4	5	6	7	8	
bcc	128	250	432	686	1024	$N = 2n^3$
fcc	256	500	864	1372	2048	$4n^3$
hcp	384	750	1236	2058	3072	$6n^3$

bcc, fcc, hcp は参照格子点の結晶形を示す。

本報告では、 $N = 864 (4 \times 6^3)$ および $N = 686 (2 \times 7^3)$ と設定した例について述べる。§ 1. で述べたように、 N は大きいことが望ましいが、運動方程式の連立数が N に比例する (短距離力の場合) ことと、積分結果のデータの記憶容量とから見て、国内の大型計算機による分子動力学法の実施に関して、この表より大きくとることは、極めて困難である。

次に、 $\hat{\omega}_i$ ($i = 1, 2, \dots, N$) を N 個の random な方向をもつ単位ベクトル、 δ_i ($i = 1, 2, \dots, N$) を N 個の random な大きさのスカラーとし、

$$\mathbf{R}_i(0) = \mathbf{R}_i^0 + \hat{\omega}_i \cdot \delta_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.9)$$

を粒子の初期座標とする。 δ_i 個々の大きさは、対象とする体系の熱力学的条件によって設定する。結晶ならば格子点のまわりでの熱振動の振幅を表わすものとし、たとえば、

$$\delta_i \doteq \sqrt{\frac{3kT}{M\omega_D^2}} \quad (\text{すべての } i \text{ に共通}) \quad (2.10)$$

ととり、融点以上の液体ならば、Lindemann の法則にならって、最近接原子間隔 d をとって、

$$\delta_i \doteq 0.1d \sim 0.12d \quad (\text{すべての } i \text{ に共通}) \quad (2.11)$$

とおくことが簡便である。

一方初速度については、 v_i をスカラーとし、

$$\mathbf{v}_i(0) = \hat{\omega}'_i v_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.12)$$

ととる。ここで $\hat{\omega}'_i$ は第 2 の random な単位ベクトルの組である。 v_i の値は、たとえば、Maxwell の速度分布則に合うように N 個の値の組を選んでもよいが、すぐ次に述べる事情から、これはむしろいたずらに手数を増すのみで効果的ではない。実際上は、たとえば平均運動エネルギーが 1 粒子あたり $3kT/2$ に近い状態を結果したければ、

田中 実

$$v_i = \sqrt{3kT/M} \quad (\text{すべての } i \text{ に共通}) \quad (2.13)$$

とおく方が効率がよい。

以上、初期条件は (δ_i, v_i) の与え方に帰着する。ただし、滑らかなポテンシャルの場合の差分法については、(2.12)式に対応して、

$$\mathbf{R}_i(-\Delta t) \doteq \mathbf{R}_i(0) - \hat{\omega}_i' v_i \Delta t \quad (2.12)'$$

ととることが、(2.9)式と合わせて完全な初期条件となる。

次に、これ等の初期条件を設定したら、直ちに、粒子系全体の重心が静止するよう補正する。剛体系(a)の場合は、 $\mathbf{v}_i(0) - \sum_i \mathbf{v}_i(0)/N$ を改めて初期速度とする。(b)の差分方程式の場合には、1ステップ積分を実行し、

$$\mathbf{R}_i(\Delta t) - \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{v}_i(0) \cdot \Delta t \rightarrow \mathbf{R}_i(\Delta t) \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

と補正する。この場合の $\mathbf{v}_i(0)$ は(2.8)式により求めたものである。以上の補正の後、先に述べた手続きで運動方程式を解き、軌跡を求める。しかし、よく知られているように、初期条件を十分精密に設定しても、 N 粒子系全体の運動状態は、直ちに定常・平衡状態には達しない。

分子動力学法によって造られる体系は、全エネルギー一定の (N, V, E) が指定された系に擬することができる。初期条件 (δ_i, v_i) によって、運動エネルギー K.E. および相互作用エネルギー P.E. の初期値が定まる。 $t > 0$ については、

$$E_{\text{total}} = \text{K.E.}(0) + \text{P.E.}(0) = \text{K.E.}(t) + \text{P.E.}(t) \quad (2.14)$$

が成り立つ。(経験上、逐次積分による誤差の蓄積は殆んど起らない。)少数粒子系の特徴として、(2.14)式の右辺の各項は、それぞれの平均値のまわりにゆらぎをもつがその和は常に0となるはずである。しかし、初期条件で定まる中央の各項は、必ずしも $t > 0$ の平均値にそれぞれが近い保障はない。この場合には、K.E.とP.E.の自由度の間にエネルギーの再配分が徐々に起り、十分時間が経ってから、K.E.(t)とP.E.(t)は最終的な平均値のまわりのゆらぎを示すようになる。このような事情が起る最大の要因は、 $\{\mathbf{R}_i(0)\}$ の設定の難かしさによる(剛体球系は例外)。殆んどの場合、特に液体系をシミュレートしようとする場合、P.E.(0)は望ましい平均値よりも(負で)低く、冷たい状態である。滑らかなポテンシャルの場合、このような不備な初期条件のときに(2.14)式の右辺がどう変動するか、実例を第1図に示す。

第1図は、319 K前後の液体状態を造ろうとしたもので、初期条件は(2.9)式において $\delta_i \equiv 0.15d$ 、(2.13)及び(2.12)'式において $T = 319$ Kとおいたものである。上半図は1粒子あたりの運動エネルギーを $T(t) = 2 K.E.(t)/3Nk$ として表わし、下半図は、いわゆるビリアル $C(t) = \sum_i \mathbf{R}_i(t) \cdot \sum_j' \mathbf{F}_{ij}(t)/3NkT$ を示したものである。剛体球系の場合には、 $C(t) = \{(\mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})/N(\mathbf{v}_{ij}^2)\}_{i=j}$ ((ij) 対の衝突時)となり、平衡状態への接近・判定に最適の量である。本図からもわかるように、一般には、十分時間が経過してから(十分沢山の衝突が起った後で)、 N 粒子系の運動が定常的になるものである。最近の総合報告でも、積分の最初の1000ステップ程度は、この安定化のために費やす必要が起ると指摘している⁷⁾。このような事情は、たとえば、(2.13)式において v_i を温度 T でのMaxwell分布則に合わせて採るといようなことでも、殆んど改良されない。

以上の初期条件の設定方法は、2つの点で著しく不便である。まず第1に、体系が安定化するまでの運動の記録は、熱平衡系との比較に関しては全く役に立たない部分であり、それに1000ステップ程度も要するのでは、計算機使用時間(以下CPU timeという)の効率という点で、極めて損である。因みに、第1図に示した例では、FACOM M-200のCPU timeで1000ステップにほぼ25分を要した。第2の不便な点は、逐次積分記録が安定になったところでの平均 $K.E.(t)$ の値から、熱平衡系としての温度 T を求めて、(N, V, T)指定のカノニカル母集団と比較を行うが、第1図に示されたような通常の方法では、この意味の温度 T が最終的にどんな値となるかを予測することが困難なことである(経験を積むより他に方法はない?)。これは、モンテカルロ法において $\beta \equiv 1/kT$ がaprioriなパラメタであるのに比べ、分子動力学法の不便なところである。CPU timeをあまり気にしないで、試行錯誤が繰返せるのであれば、問題はなかろうが。

筆者は、こうした初期条件設定の不備に関して、簡便な方法でその精密化を試みた。この方法によると、CPU timeとして、たとえば第1図と同じ体系について、高々3~5分程度を費やすのみで、到達すべき平衡温度に対して $\pm 2\%$ (ヘリウム温度近傍の場合でも ± 0.5 K)の

INADEQUATE INITIAL CONDITIONS

$M = 1.42 \times 10^{-22}$ g, $N/V = 1.06 \times 10^{22}$ cm⁻³, $L = 43.4$ Å

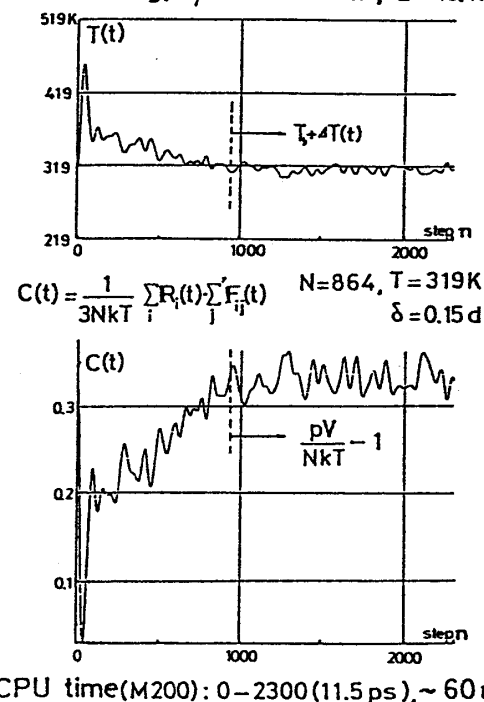


図1. 初期条件の不備による全運動エネルギー $K.E.(t)$ 、ビリアル $C(t)$ の変動

田中 実

範囲内の平均運動エネルギーを持つ定常・平衡状態を実現できる。

この方法では、先に述べた初期条件の採り方で、 δ_i, v_i をある程度妥当に選んで、積分を開始する。ある時刻 (n ステップ目) t_n で、その瞬間の運動エネルギーを求め、 $T(t_n)$ を計算する。到達すべき平衡温度を T_b とすると、その t_n における全ての粒子の速度を次式のようにスケールする。

$$v_i(t_n) \rightarrow v_i(t_n) \times [1 + \alpha(\sqrt{T_b/T(t_n)} - 1)] \quad (2.15)$$

ここで、 α は数因子で、たとえば 0.5 と選ぶ。このスケールは、 $T(t_n) > T_b$ ($T(t_n) < T_b$) の場合は運動エネルギーを取り去る (附加する) ことを結果する。この補正を、ある間隔を置いて 10~20 回繰返す。(2.15) 式で $T(t_n) \doteq T_b$ では、運動エネルギーの放出 (流入) は、温度 T_b の熱源との間のニュートン則による熱量のやりとりとなる。(2.15) 式の繰返し効果は、漸近的にこのようなエネルギー流出入に近づくもので、いわば、熱源に接触した状態で、K. E. と P. E. の間の平衡を急速に、ただし漸的に実現するものである。したがって、簡単に「heat - bath - contact 法」と呼ぶ。もちろん、この (2.15) 式による修正を加えている途中は、擾乱と内部緩和の状態であるから、分子動力学法の記録としては使えない。しかし、修正は回を重ねるほど小さな擾乱となり、適当な繰返しの後、孤立系としての運動の軌跡は T_b に十分近い温度をもつ、定常平衡系となることが示される。

この heat - bath - contact 法の有効性を、第 2 図に示す。これは、第 1 図と全く同じ条件で積分を開始し、300 ステップ迄の間に、18 回 (2.15) 式のスケールを行った結果である。ただし、細部を明らかにするために、横軸は拡大して 800 ステップ目までを示した。contact と記した区間の $T(t)$ 、 $C(t)$ の変動から、(2.15) 式の効果は明瞭であろう。300 ステップ以降は孤立系としての積分結果である。 $T(t)$ の平均値は、300~800 ステップ間は 315 K、300~2300 ステップ間は 316.3 K であった。

単一のシミュレーション実施において、上で述べた方法は非常に有効であり、望ましい熱力学的条件に対応する状態の作成について、モンテカルロ法と直接比較し得る精度

REFINING INITIAL CONDITIONS

5) 'Heat-bath contact' method intermittent-scaling of all $V_i(t)$

$$V_i(t_n) \rightarrow V_i(t_n) \times [1 + \alpha(\sqrt{T_b/T(t_n)} - 1)]$$

$$\text{if } T(t_n) \sim T_b, d(\text{K.E.})/dt \propto -\alpha(T(t_n) - T_b)/T_b$$

$$T_b = 319 \text{ K}, \delta = 0.15d, \alpha = 0.5, \text{IC} = 300$$

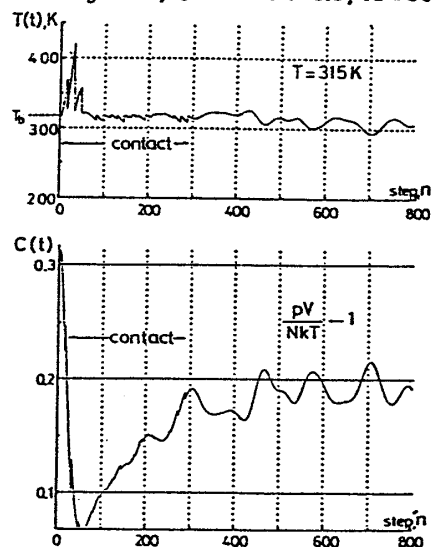


図 2. 「熱源接触法」による初期条件の補正の例 (横軸は 800 ステップまでを拡大して示す)。

まで向上させた。^{8),9)} 多少細かい点であるが、第1図に示したような経験的選択による初期条件では、高温固体結晶状態の作成は、割合難しいものである。融点に近い結晶状態では、各粒子の熱振動の振幅は非常に大きい。そのため(2.10)式の Debye 近似の推定を採用し、また v_i も(2.13)式あるいは Debye 近似に対応する値をとると、しばしば最終的には融解した状態になってしまうことが多い。 $T(t)$ の平均値は融点以下でも、初期の緩和の途中で粒子の大きな拡散運動が起り易いのである。もちろん真の融解現象をシミュレーションしているわけではない。 N が小さいことに起因する *artefact* である。

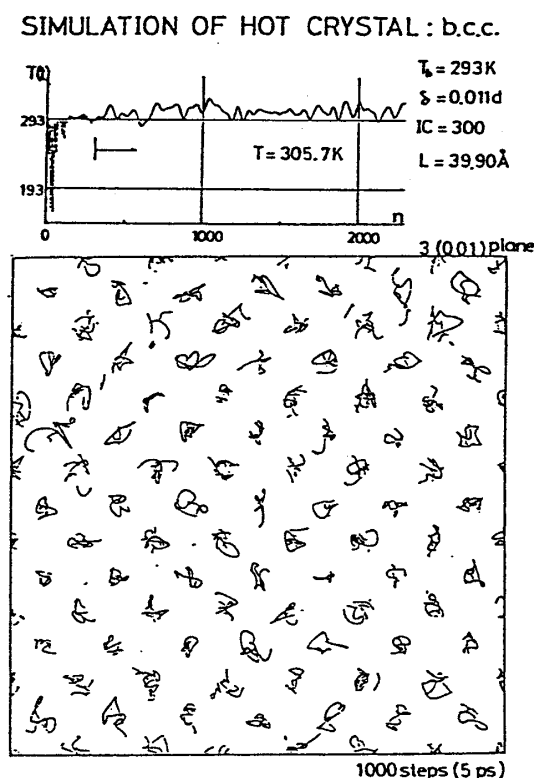


図3. 高温 b.c.c 結晶状態のシミュレーション：各粒子中心の飛跡 (Rb, 融点 311.6 K)

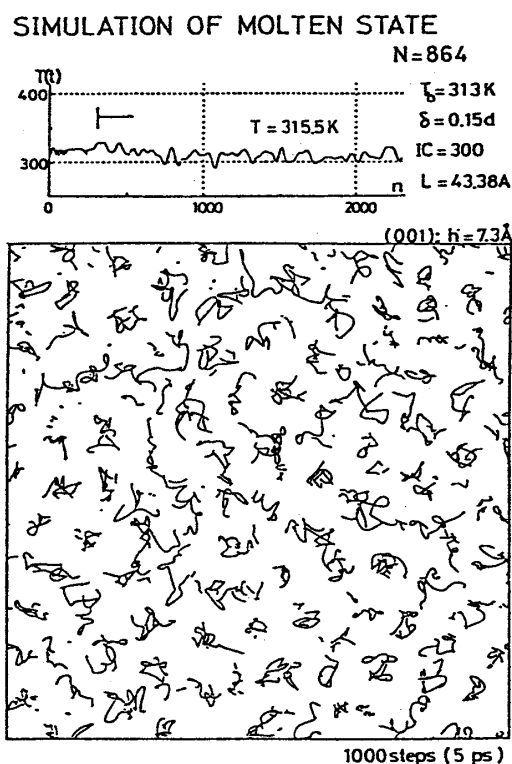


図4. 融点直上の液体状態のシミュレーション：各粒子中心の飛跡 (Rb, ただし、粒子中心が厚さ 7.3 Å の slab から外に出たら飛跡を消してある)。

しかし、上で説明した「熱源接触法」は、不自然に大きい拡散を阻止する。第3図に高温の bcc 結晶状態シミュレーションの実例を示す。このモデルは金属ルビジュウム (Rb) 中のイオン系熱運動をよく再現するものであり⁸⁾ Rb の融点は 311.6 K である。第3図の上半図は $T(t)$ の変動で、最初 δ_i を共通に小さく 0.011 d と採って、(2.15) 式によって初期条件の修正を行った ($T_b = 293$ K) ものを示す。下半図は、上半図で 1000 ステップ目から 2000 ステップ目までの間における粒子中心の飛跡を示す^{*}。ただし、繁雑さを避けるために、(001) 面 3 枚分の粒子

* 第3,4図において、粒子の有効直径は約 4.1 Å であり、第3図での最近接原子間隔 (n.n.d.) は 4.94 Å である。

田中 実

についてだけの(001)面への投影を示す。

また、第4図に、同じ模型で、融解した液体状態のシミュレーションにつき、第3図と対応する粒子の飛跡を示す。

最後に、この「熱源接触法」は、従来のシミュレーションの方法と異なり、実際の実験における加熱・冷却の過程をそのままシミュレートする手段を与える⁸⁾。すなわち、ある平衡温度の軌跡の最終記録 $\{\mathbf{R}_i(t_{\max}), \mathbf{v}_i(t_{\max}), i = 1, 2, \dots, N\}$ を初期条件にして、(2.15)式における T_b を到達すべき高(低)温の熱源の温度と選べばよい。現在のところ、50K程度の加熱(冷却)に関しては、300ステップ間で16~20回のスケール補正で十分目的を達する。筆者は、第4図に示した融解状態に対して、この熱源接触法を段階的に適用して、いわゆる超急冷過程を行い、非晶質金属の構造模型の実例を作成した。^{10, 11)} 第5図に、その超急冷過程のシミュレーションにおける $T(t)$ の変動を示す。第5図の場合、5つの中間状態を含めて4.5Kの最終非晶質構造状態(2300ステップ)迄を作成するに要したCPU timeは、FACOM M-200にて、約7時間10分程度であった。

§3. 種々の相関関数のシミュレーション

分子・原子の段階におけるモデルが確定すれば、古典力学による記述が許される範囲で、§2.に述べた熱源接触法によって、要求する熱力学的条件に十分近い定常・平衡状態の N 粒子軌跡の記録が作成できる。第3図 ($N=686$)、第4図 ($N=864$) では、 $\Delta t = 5 \times 10^{-3}$ psec 間隔2000ステップに渉る。これは実時間に換算して10psecの間の体系運動記録である。

$\{\mathbf{R}_i(t_n), \mathbf{v}_i(t_n); i = 1, 2, \dots, N, 0 \leq n \leq 2000\}$ のデータは約42MBである。モンテカルロ法との比較では、 1.7×10^7 配置にあたる。ただし、モンテカルロ法では各配置ごと必ずしも出現確率が等しくはなく、また生成過程で約40~50%棄却する配置が生ずるのに比べて、分子動力学法的全記録は全てマイクロカノニカル母集団の要素に擬することができ、効率がよい。さらに、時系列として、時間相関の計算が可能なことが、分子動力学法の最大の有利な点である。

このように、分子動力学法の記録をマイクロカノニカル母集団の標本に擬する手法は、文献1), 2)にすでに詳しく述べられ、また、 N 有限系としてカノニカル母集団と対応をつける議論は、Lebowitz 等¹²⁾によって行われているので、ここでは省略する。

なお、第5図に示した超急冷状態のうちの最終状態については、延長して4000ステップ(84MB)の記録も作成した。現在の国産大型計算機の使用にあたっては、これだけの記録を常時入出力(I/O)の対象とするには、若干使用制限にかかわる問題が生ずる。*)

*) いわゆるMSS(MDS)カートリッジ1本の記憶容量は50MB位。

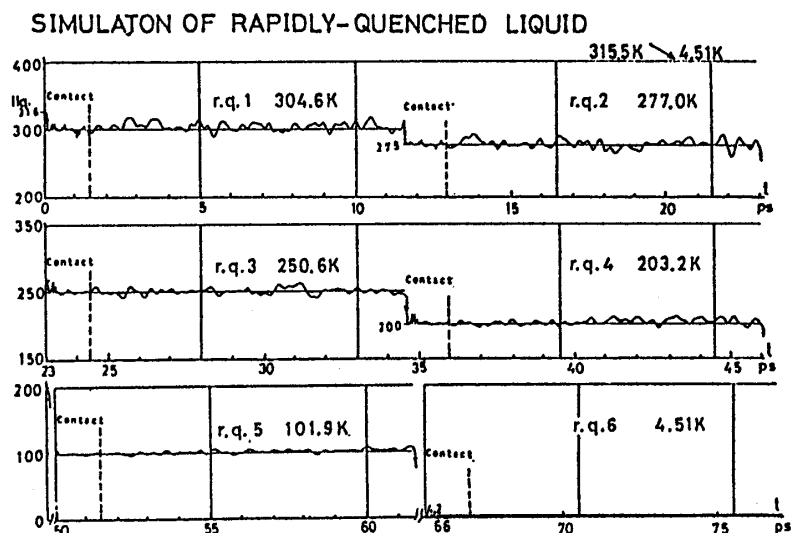


図5. 熱源接触法による液体金属超急冷法のシミュレーション：温度 (K, $E(t)$) の時間的変動。
各中間温度では定常状態にある。

従って、現在は5ステップおき ($\Delta t = 2.5 \times 10^{-2}$ psec)の軌跡を I/O のデータとして、以下の統計力学的計算を行った。

§ 2.でも説明したが、 $\langle T(t) \rangle \equiv T$ を N 粒子系の平衡温度と解釈して、内部エネルギー、圧力等の計算は容易である。精度は r.m.s. 1 ~ 2 % である。また $T(t)$ のゆらぎから定積比熱 C_V が求められる¹²⁾

3.1 空間的相関・分布関数

(1) 対分布関数 (動径分布関数) $g(r)$

定義により、次式で計算する ($r \leq L/2$)。

$$g(r) = \frac{V}{N} (N-1) \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{12}) \rangle \doteq \frac{1}{mN^2} \sum_{n=1}^m \sum_{j=1}^N \frac{n_j(r, \Delta r : t_n)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (3.1)$$

ここで、 $n_j(r, \Delta r : t_n)$ は任意の粒子 j を中心にした半径 r と $r + \Delta r$ の球殻内に $t = t_n$ で存在する他の粒子の個数である。時間平均は $m = 200$ として行い、 $\Delta r = 0.1 \text{ \AA}$ ととった。第4図のシミュレーションに対応する計算例を第6図の上、中図に示す。上図は、時間平均なしの1時刻の記録、中図は $m = 200$ の平均値である。精度は絶対誤差で ± 0.03 以下であるが、 N が小さいことから、厚さ Δr の球殻内に存在する粒子対の絶対数最高2000位であるため、 r の小さい範囲での r.m.s. は比較的大きい。

計算規模としては、作業領域 5.6 MB, CPU time 25 分 30 秒程度である。計算の効率は、

田中 実

各時刻断面で $N(N-1)/2$ 個の対の距離ごとの分類方式 (*sorting*) に依存する。

(2) 干渉性散乱構造因子 $S(Q)$

定義により, 次式で計算する。

$$S(Q) - 1 = (N-1) \langle \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{12}) \rangle \quad (\text{等方系})$$

$$\doteq \frac{V}{mNK} \sum_{n=1}^m \sum_{k=1}^K \sum_{i \neq j} \exp(i\mathbf{Q}_k \cdot \mathbf{R}_{ij}(t_n)) \quad (3.2)$$

$$\mathbf{Q}_k = (L/2\pi)(k_1, k_2, k_3), \quad |\mathbf{Q}_k| = Q$$

しかし実際には, この計算方式は, 1 個のベクトル $\mathbf{Q}_k$ ごとに $g(r)$ の計算に要した *CPU time*

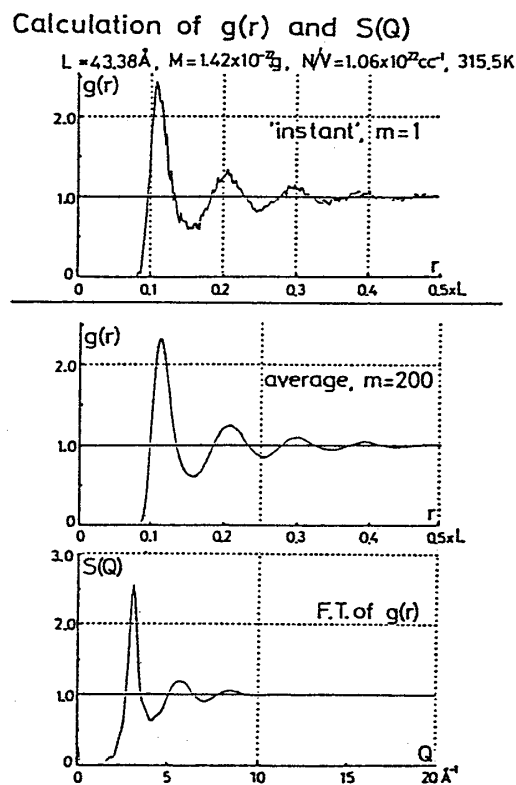


図 6. 分布関数 $g(r)$ とそのフーリエ変換 $S(Q)$ の計算例

と同程度必要とし, 大変時間を費やすものである。普通は, (3.1) 式 (第 6 図中段) の $g(r)$ のフーリエ変換として, 内挿 (*smoothing*) 結果として求める。その例を第 6 図下段に示す。いわゆる *termination error* は $3 \sim 4 (L/2\pi)$ 以下の Q で著しい。従って, 必要に応じてこの低 Q 領域に関してのみ補足的に (3.2) 式によって計算する。ただし, L がもっと大きく (すなわち N が大きく) 設定されるならば, $S(Q)$ の計算精度は, ずっと向上する。

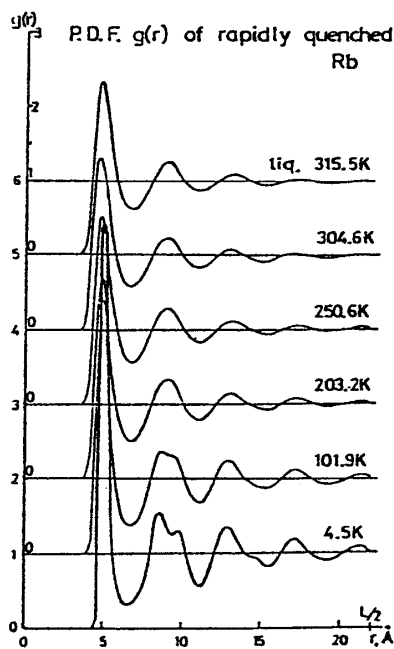


図 7. (a) 急冷過程における $g(r)$ の変化

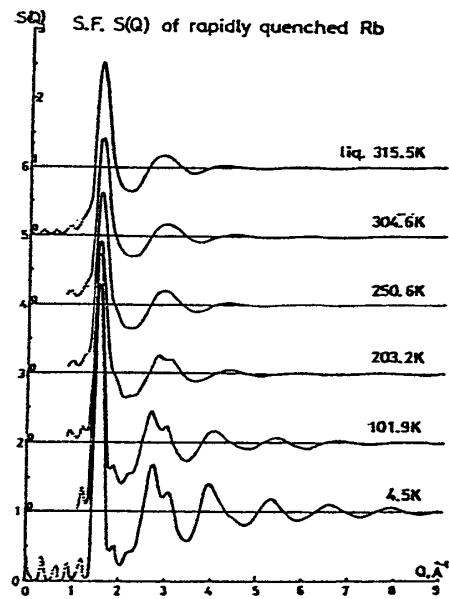


図 7. (b) 急冷過程における $S(Q)$ の変化

(1), (2) の応用例として, 第 7 図に, 超急冷過程 (第 5 図) における $g(r)$ と $S(Q)$ の変化を示す。¹¹⁾ 高温低密度状態については 8, 9 を参照。

(3) 3 体分布関数 $g^{(3)}(r, s, t)$

粒子シミュレーションの記録から, 3 体分布関数は直接計算できる。理論上重要な相関関数であるのに対して, 現在, 実験的測定は殆んど不可能である。この意味で, § 1. に述べた粒子シミュレーションによる研究が, 理論・実験に対して相補的に必須となる例である。

定義により, 次式で計算する。¹³⁻¹⁵⁾

$$\begin{aligned}
 g^{(3)}(r, s, t) &= \frac{V^3}{N^2} (N-1)(N-2) \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{12}) \delta(\mathbf{s} - \mathbf{R}_{23}) \delta(\mathbf{t} - \mathbf{R}_{31}) \rangle \\
 &\quad \mathbf{r} + \mathbf{s} + \mathbf{t} = 0 \\
 &\doteq \frac{3! V^2}{m 8\pi^2 N^3} \sum_{n=1}^m \frac{E(r, s, t; t_n)}{rst \Delta r \Delta s \Delta t} \quad (3.3) \\
 &\quad (\Delta r = \Delta s = \Delta t = 0.2 \text{ \AA})
 \end{aligned}$$

ここで, $E(r, s, t; t_n)$ は, 時刻 t_n において, 3 辺が $(r \pm \Delta r/2, s \pm \Delta s/2, t \pm \Delta t/2)$ の範囲にあるトリプレットの個数である。実際には, このトリプレットの出現個数を出来る限り効率よく数え上げること (sorting) が, CPU time を決定する。作業領域は 5.6 MB 位で, CPU time の例は (M-200),

田中 実

$$g^{(3)}(r, r, r) \quad 40 \text{ 分 } 51 \text{ 秒} \quad (m=200)$$

$$g^{(3)}(r^0, s, s) \quad 37 \text{ 分 } 21 \text{ 秒} \quad (r^0 = 4.8 \text{ \AA}, m=200)$$

$$g^{(3)}(r^0, r^0, s) \quad 14 \text{ 分 } 28 \text{ 秒} \quad (r^0 = 4.8 \text{ \AA}, m=80)$$

であった。ただし、周期的境界条件のため、

$$r + s + t \leq L$$

の範囲についてのみ、計算できる。¹⁵⁾ 第8図に、融点直上の液体系についての計算の1例を示す。¹⁶⁾ 統計力学による液体系の理論では、3体分布関数 $g^{(3)}(r, s, t)$ は、 $g(r)$ とヒエラルキーによる特定の関係にある。この関係を単純化して $g(r)$ に対する閉じた積分方程式を得る多くの近似理論が提案された。分子動力学法（およびモンテカルロ法）においては、 $g(r)$ と $g^{(3)}(r, s, t)$ が独立に直接計算できるのであるから、近似理論の検討も容易である。^{14, 15, 16)} 融点直上を除けば、Kirkwood の有名な重ね合わせの近似が割合に正しいことが確かめられた。ただし、3体分布関数のシミュレーションでは、 N が小さいことによる統計誤差が大きく、他方 CPU time の消費も大きく、3変数 r, s, t の関数としてのプロフィールを十分精度よく広範囲にわたって決定するまでにはいたっていないのが現状である。しかし、不規則系の短距離秩序の解析のためには必須の分布関数

であり、いわゆる非晶質状態の構造の本質を考えるにあたって、重要な知見を与える (§ 5.)。

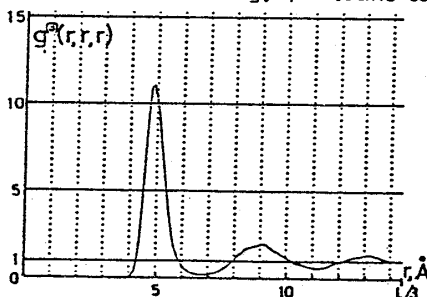
3.2 時間的相関関数

久保公式により、種々の輸送係数に対応する $flux$ の時間相関関数の積分で計算できる。§ 2. で説明したように、全粒子の軌跡の記録は十分に定常的であるから、初期時刻をずらして相関を計算し、初期時刻についての平均を計算することにより、時間相関関数が求められる。

Calculation of $g^{(3)}(r, s, t)$ I.

Distribution of equilateral triangles

$$L = 4338 \text{ \AA}, M = 1.42 \times 10^{22} \text{ g}, N/V = 1.06 \times 10^{22} \text{ cc}^{-1}, 315.5 \text{ K}$$



S.A. ratio: $g^{(3)}(r, r, r)/[g(r)]^3$

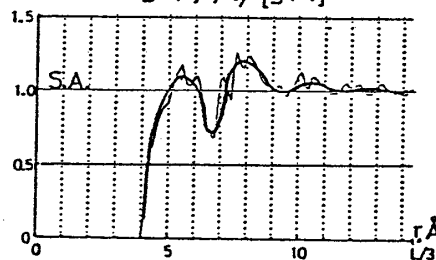


図 8. 3体分布関数 $g^{(3)}(r, s, t)$ の計算例：正三角形相関 $g^{(3)}(r, r, r)$ (上) と superposition approximation との比較(下)：下図の細かい凹凸の大部分は統計誤差による。

今、シミュレーションの記録の長さが max ステップ (例, $max = 2000, 4000, 6000$) であったとする。求めたい相関関数の $duaration$ がおよそ m_d ステップ ($m_d \cdot \Delta t \text{ sec} \lesssim 10^{-11} \text{ sec}$) と考えられるときには、初期時刻のサンプルとして

$$m = max - m_d \quad (\text{ステップ})$$

だけ選べて、 $flux A(t)$ の相関関数を

$$a(t) \equiv \langle A(0) A(t) \rangle = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^m A(t_n) A(t_n + t)$$

と計算できる。さらにもしも、 $A(t)$ が1粒子の速度・座標だけを含む場合には、そのテスト粒子の選び方に対する平均が可能で、 $a(t)$ の精度は向上する。

(1) 平均自乗変位, 拡散定数

定義により、平均自乗変位 (M. S. D.) $W(t)$ は次式によって計算する。

$$\begin{aligned} W(t) &\equiv \frac{1}{3} \langle (\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(t))^2 \rangle \\ &= \frac{1}{3mN} \sum_{n=1}^m \sum_{j=1}^N (\mathbf{R}_j(t_n) - \mathbf{R}_j(t_n + t))^2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Example: $W(t)$ and D along vapour press. curve

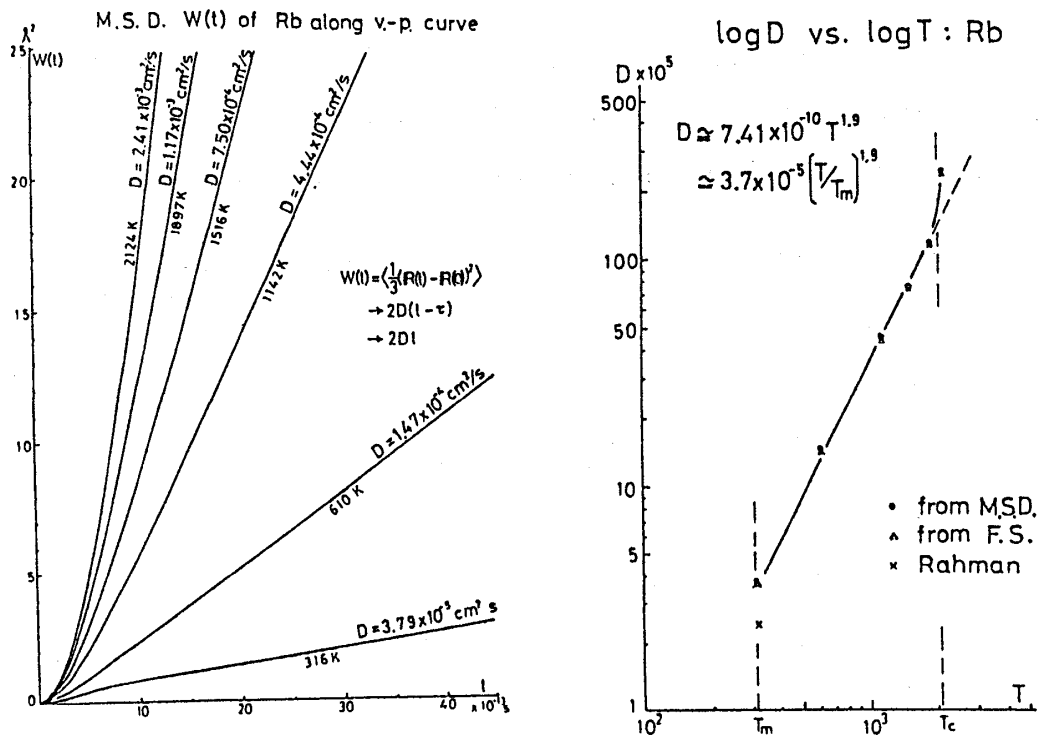


図 9. 蒸気圧曲線に沿っての $W(t)$ と D の変動 (Rb)

田中 実

第9図左に、融点直上から蒸気圧曲線に沿って高温・低密度流体に移るときに $W(t)$ がどう変化するかを示す⁹⁾。普通は、融点直上の液体でも $t \gtrsim 0.5$ psec では $W(t)$ は直線上となり、

$$W(t) \cong 2Dt + C = 2D(t - \tau) \quad (3.5)$$

から自己拡散係数 D が求められる。もちろん、 t の小さい領域から(3.5)式の直線にどう移行するかも詳細に調べられる。(3.5)式の τ の意味は、拡散に移行するまでの *duration time* である。液体金属の場合には、イオン間有効相互作用 $\phi(R)$ が密度の関数でもあるために、蒸気圧曲線に沿った D の変動は複雑である(第9図右)⁸⁾。計算規模としては、 $N = 864$, $max = 6000$, $m_d = 1500$ とし、ただし時刻は5ステップ目ごとに粗くして、作業領域は4MW, CPU time は約30分であった。

(2) 速度自己相関関数

定義により、速度自己相関関数(V.A.F.) $\psi(t)$ は次式によって計算する($\psi(0) = 1$)。

$$\begin{aligned} \psi(t) &\equiv \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle / \langle \mathbf{v} \rangle^2 \\ &= \frac{M}{3kTmN} \sum_{n=1}^m \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j(t_n) \cdot \mathbf{v}_j(t_n + t) \end{aligned} \quad (3.6)$$

ここでも、ステップは5つごとで精度は十分であった。また、 $\psi(t)$ の *duration* は3 psec (融点直上)位と見つめて十分である。散逸揺動定理により、 $\psi(t)$ の積分から D が求められるが、(1)の $W(t)$ から求めた値とよく一致した。これは、シミュレーションの記録が十分定常的であることを示すものである。(3.6)式をラプラス変換することで、V.A.F.のスペ

Example: $\psi(t)$ and $\Gamma(t)$ along vapour p. curve

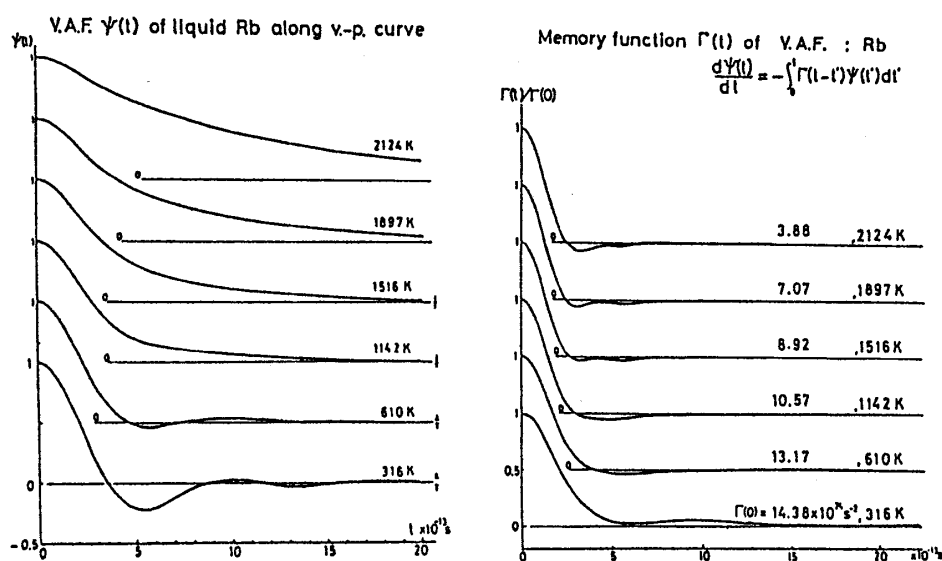


図 10. 蒸気圧曲線に沿っての $\psi(t)$ とメモリー関数 $\Gamma(t)$ の変化 (Rb)

クトル, さらに Mori の連分数の方法に対応するメモリー関数を求めることができる。第 10 図に, $\psi(t)$ とメモリー関数の結果を示す。⁹⁾ 計算規模は, 作業領域 3.7 MW, CPU time 約 6 分である。ただし, 精度に十分注意しても, $\psi(t)$ の *long-time-tail* 則 ($t^{-3/2}$) を確認するまでにはいたらない。

次に, $flux A(t)$ が N 粒子全体の座標・速度に関係する例を挙げる。

(3) VAN HOVE の相関関数

Van Hove の密度のゆらぎの時間空間相関関数 $G(r, t)$ (または, そのフーリエ変換 $S(Q, \omega)$) をシミュレーションする場合には, 普通には中間段階の次の相関関数 $I(Q, t)$,

$$I(Q, t) \equiv \sum_{j=1}^N \langle \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_1(0))] \rangle \quad (3.7)$$

すなわち, *intermediate scattering function* を計算する。¹⁷⁾ 右辺の平均は, 初期時刻とベクトル $\mathbf{Q}$ の角度 ($|\mathbf{Q}| = Q$) について行なわれる。ただし, この角度平均については, (3.2) 式の $S(Q)$ の事情と同様に CPU time を非常に消費する。今までのところ, ごく特定の Q のいくつかと, t についても粗い刻みの結果が得られている。ただ, (3.7) 式にて, $j=1$ だけに限定したものは, Van Hove の自己 (*distinct*) 相関 $G_s(r, t)$ に対応し, 計算は比較的容易である。

(4) 粘性率, 他

粘性率 (shear viscosity) η , 熱伝導率 κ , 体積弾性率 G 等は, 定常状態の *response* と見なして計算する (§ 5.) か, $Force \rightarrow 0$ の極限の値として久保公式によって求めるか, 2つの方法がある。粘性率を例にとろう。

stress tensor J_{xy} の相関として,

$$\eta(t) = \frac{1}{3kTV} \langle \sum_{(\alpha, \beta)} J_{\alpha\beta}(0) J_{\alpha\beta}(t) \rangle \quad (3.8)$$

$$J_{\alpha\beta} \equiv M \sum_{j=1}^N v_j^\alpha v_j^\beta - \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{R_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta}{R_{ij}} \phi(R_{ij}) \quad (3.9)$$

を求め, その積分として η が計算される。

なお, $J_{\alpha\beta}$ は

$$J_{\alpha\beta} \equiv \frac{d}{dt} \left(M \sum_{j=1}^N v_j^\alpha R_j^\beta \right) \quad (3.9)'$$

とも表わせて, 剛体球のときのように $\phi(R)$ が特異な系の場合の計算方式を与える。

田中 実

ところで、各時刻ごとの $J_{\alpha\beta}(t)$ の計算には、任意の粒子に働く他の粒子からの力の総和が必要となり、結局、計算時間はシミュレーション本体（軌跡）計算に要する *CPU time* に匹敵する。

$\eta(t)$ の詳しい計算は、Levesque と Verlet¹⁸⁾ によって *Lennard - Jones* 粒子系について行われた。彼等の計算は、 $N = 864$ ， $\Delta t = 10^{-14}$ sec，にて， $max = 100800$ ，平均ステップ数 $m = 27000$ と採り， $\eta(t)$ の *duaration* $m_d \cong 100$ と見なした。(3.8) 式の平均の精度としては十分に良いものであろうが，それでも $\eta(t)$ の *tail* の漸近形 ($\propto t^{-3/2}$?) を確定するまでにはいたっていない。

著者は、液体系を超急冷してゆく過程で η にどのような変化が見られるか，第 5, 7 図に対応して計算した。各状態ごと， $max = 6000$ ， $m = 4500$ としたが， $\eta(t)$ の *tail* のゆらぎを十分に小さくするまでには到らなかった。それでも，定性的に，過冷却液体からガラス状態への移行が検出された。¹⁹⁾ 計算規模としては，作業容量は約 5.1 MW，*CPU time* は約 1 時間 30 分位である。

さて，上で見たように，1 粒子だけの力学量の相関関数の計算はやさしく，その精度を上げることも容易であるが， N 粒子系全体に関する相関関数の計算は困難である。個々の時刻の *flux* の計算に要する *CPU time* が長いことと，初期時刻にわたる平均の精度を上げることが格段に難かしいからである。たとえば，(2) の $\psi(t)$ と (4) の $\eta(t)$ を比較した場合，(2) のサンプル数は $m \times N$ ，(4) でのサンプル数は m であるから，(4) の r.m.s. は $\sqrt{N} \cong 30$ も大きい。逆にいえば，(3)，(4) のような計算のためには，シミュレーションの記録自体をもとと 1000 倍も長く用意しておく必要があることになる。これは現在の大型計算機では実行困難なことで，ベクトル化（併列計算）可能な *super computer* を待つのみである。

§ 4. 種々の興味ある体系

これまでは，実例としては単原子 1 成分液体・結晶を挙げて来た。しかし，§1. で概説したように，他の種々の状態・相に対する原子モデルが直接に作成できるもので，原子の段階での *kinematical* な特徴の検討など，多くの有益な結論が得られている。ただ紙数の都合で，比較的最近の文献を少し紹介するにとどめたい。

熱平衡状態にある不均質体系の記述は，統計力学からみて重要な問題ではあるが，その最も簡単な例として，気相・液相界面²⁰⁾，液体・固相界面²¹⁾における構造（分布関数）が調べられている。他方，気相中の液滴（*cluster*）形成の機構を明らかにしようとしたシミュレーションも多く報告されている。²²⁾

多成分系を扱った報告も多いが、この場合には、全原子数 N が十分大きくなければならぬことと、各成分の原子の混合の様子が不自然でなくなるように十分に *mix (anneal)* する準備が必須である。2 元合金系の短距離秩序 (*chemical short - range order*) の報告がなされている。^{23, 24)} 他に、格子欠陥の生成・運動・緩和についての分子動力学による研究も盛んであるが、これは竹内伸氏の報告に詳しいであろう。

相互作用 $\phi(R)$ が長距離力 (クーロン力) を含む体系、特に 1 成分プラズマ系のシミュレーションについては、総会報告 25 の末尾文献を参照されたい。

2 次元系のシミュレーションの方法は、§. 2 で説明したものと実質的な差はない。実在体系との比較では、グラファイト表面に吸着された気体原子 (希ガス等) の *monolayer* 構造は実験も多く、シミュレーションとの比較は興味がある。最近の文献としては、Jensen²⁷⁾ が Kr 原子のグラファイト結晶表面上の過剰 *monolayer* のシミュレーションを試み、高温状態と低温状態の構造の差異等を解析している。He *monolayer* を対象にする場合には、量子効果をどのように評価するかが重要な問題点となろう。

§. 5 非平衡状態のシミュレーション (NEMD)

これまでは、体系が均質・等方的な熱平衡状態にある場合の粒子シミュレーション (MD) を説明した。

次に、均質・等方的な体系ではあるが、熱力学的に準安定と見なせる場合、さらに非常に長い緩和時間を持つと考えられる非平衡状態の粒子シミュレーションは容易である。この場合は、粒子数 N が小さいことをむしろ積極的に活用することにある。サイズ効果が予想されるときには、 N を種々変えて、 N^{-1} について巨視的な領域に内挿することが必要であるが、実験的に測定・解析が困難な現象について十分有効な「ひな型」として活用できる。例えば、密度 (N/V) が一様な準安定状態の例として、過冷却液体の構造のシミュレーションが行われた。これは、最近の液体急冷法 (*rapid - quenching*) による非晶質金属作成の成功に対応した重要な課題である。まず、問題を単純化して、単原子液体の急冷状態のシミュレーションが実施され、^{28, 29)} 粒子間ポテンシャルの深さ ϵ の 1/100 位の低温状態では、構造 $g(r)$ がいわゆる *metallic glass* の特徴を示すことが報告されている。種々の条件のもとでの急冷過程のシミュレーションの分析については、Abraham³⁰⁾ の論文が詳しい。

§. 2 に簡単にふれたが、著者は、単純液体金属を例にとり、 $(N/V) =$ 一定の条件の下で融点直上からヘリウム温度までの超急冷過程のシミュレーションを実施し、構造変化の詳細な分析を試みた。4 K 近傍の構造 $g(r)$, $S(Q)$ は、まさに非晶質状態の典型的特徴を示す。^{10, 11)} 3

田中 実

体分布関数の解析から、この起因は、短距離秩序のなかで正三角形配置の相関が急速に増大することによるものであり、いわゆる微結晶模型では説明がつかぬことを明らかにした^{16,31)} 他方、拡散定数³²⁾や粘性率¹⁹⁾の変化から、融点の約1/3あたりで過冷却液体から非晶質状態への変化、いわゆるガラス転移が起り、シミュレートされた最終過冷却状態は、単原子系非晶質状態の典型的モデルと考えられることを示した。もちろん、ガラス転移が起るあたりから低温では、内部圧力 P は負の値となり、熱力学的には不安定状態である。現在のところ、こうした急冷過程のシミュレーションでは、体系の冷却速度は $dT/dt \cong 10^{12} \text{K/sec}$ であり、実験室での条件 $dT/dt \cong 10^{6\sim 8} \text{K/sec}$ と比べて非常に速い。しかし、それでも、全過程の *CPU time* は、FACOM・M-200 では例えば7時間30分位を要している。実験家からの要求に答えようと、冷却速度を実験に合わせるためには、*CPU time* として数ケ年を要する規模の計算となる。年内にも試供が始まるベクトル計算処理可能な大型計算機では、プログラムの効率化を工夫すれば、 10^3 倍も *CPU time* を向上できそうであるから、急冷過程の条件について、もう少し詳しい分析も可能となろう。

次に、非平衡定常状態にある体系のシミュレーションの現状について、簡単にまとめておこう。温度勾配や外場がかけられていて定常状態にある体系の輸送係数の計算は、§ 3.2 で述べたように、平衡状態のMD記録から久保公式 (*linear response*) によって評価する方式が行われている。しかし、1粒子の力学的量については比較的容易であっても、粘性率や熱伝導率のように体系全体の *flux* の相関で表わされる輸送係数については、熱的ゆらぎによる統計誤差が大きく、また *duration* も長く、したがって久保公式の収束は極めて悪い。

そこで、巨視的定常状態をそのままシミュレーションして、流体熱力学的定義による輸送係数そのものを計算する方式が提案された。しかし、§ 2.にも述べたように、MDの基本セルの大きさはたかだか40~100 Å位であり、この長さにあたる勾配による *flow* が熱運動によるノイズに対して十分な *S/N* 比を持つためには、推力として非常に大きな値を設定せざるを得ない。したがって、輸送係数の値は外場あるいは勾配について非線型領域となる。外場あるいは勾配の大きさを種々変えて、外場が0の極限に内挿した値は、久保公式によるゆらぎの相関からの値と良い一致を示す。

一般に、こうしたシミュレーションは非平衡状態の分子動力学シミュレーション (**NEMD**) と呼ばれ、ここ十年ほどの間に多くの研究がなされている。国内では、NaitohとOnoによる剛体球系の *Couette* 流のシミュレーション³³⁾ が先駆的な報告であり、広く引用されている。現在のところ、**NEMD**は液体系の粘性率 (*shear viscosity*) の計算が主である。この場合には、流速の速度勾配を実現するのに、基本セルに対する境界条件による方法と、各粒子に直接に外

力が働くとする方法との2つがあり、それぞれに得られた定常状態と巨視的な体系での定常状態との比較がなされる。

こうしたNEMDの実情については、昨年のコロラド大での「*Nonlinear Fluid Behavior*」のコンファランス・プロシーディングズの中のHooverの報告³⁴⁾とAlderのコメント³⁵⁾を参照されたい。現実的な粒子間ポテンシャルを持つ体系のNEMDとしては、*Lennard-Jones*粒子系についてのEvans³⁶⁾、Hoover等の粘性率の計算³⁷⁾がある。ただし、いずれにせよ、NEMDは計算規模として相当大きなものとなる。Naitoh-Ono (HITAC-M-200H)の場合もそうであったが、 $N=500$ の剛体球系の粘性率の評価にCRAY-1で約34時間のCPU timeを費した報告³⁸⁾もある。現時点での国産大型計算機の性能としてはもうCRAY-1にあまりおとらないといってもよからうが、上記のような規模の計算を占有的に短時間で実施しようと思うと、かなり困難である。

国内におけるNEMDの組織的な研究は、いまだその端緒についたばかりである。

§ 6. おわりに

本報告では、MDの対象として主として単純液体に限った。もちろん、粒子間ポテンシャルが球対称 $\phi(r)$ ではない複雑な関数形を持つ場合や内部自由度をもつ系、また混合系やスラグ、高分子溶液系の研究にも広く応用されている。他方、固体物理学の多くの系・現象にも応用されている。この研究会における他の方々の報告の中で、こうした応用にふれている個所も多いし、ここでは省略したい。

結局、熱平衡状態にある体系の研究については、MDはその有効性が十分確立されたものであり、たとえ直接実施した経験がなくとも、*KNOW-HOW*は大方の人々に知られている時代と思われる。他方、最後にふれたNEMDは、非線型発展方程式にかかわる問題をも含めて、多数集団に起る非線型現象をどのようにシミュレートするかという物理的考察とアルゴリズムの考察の面白さにおいて、今後多くの人々の関心を集めよう。NEMDの役割が、平衡状態に関する統計力学的研究と実験とに対して相補的にMDが果しているものと同様に、あるいは、それ以上の重要性をもつであろうことは、改めていうまでもない。それにしても、MD、NEMDが自分の考察した方式で十分効率よく実施できるよう、*super computer*の到来を待ち望む気持で一杯なのは、本研究会で報告を担当した方々の誰もがであろうと考える。

(以上)

田中 実

参 考 文 献

- 1) B. J. Alder & T. E. Wainwright: J. Chem. Phys. **27** (1957) 1208; ibd. **31** (1959) 459; ibd. **33** (1960) 1439
- 2) A. Rahman: Phys. Rev. **136** (1964) A405; J. Chem. Phys. **45** (1966) 258.
- 3) T. Naitoh & S. Ono: J. Chem. Phys. **70** (1979) 4515
- 4) S. G. Brush, H. L. Sahlin & E. Teller: J. Chem. Phys. **45** (1966) 2102
- 5) J. P. Hansen: Phys. Rev. **A8** (1973) 3096
- 6) J. P. Hansen, I. R. McDonald & E. L. Pollock: Phys. Rev. **A11** (1975) 1025
- 7) e.g., J. -P. Hansen & I. R. McDonald: *Theory of Simple Liquid* (Academic Press, N. Y. 1966), pp. 45~55
- 8) M. Tanaka: J. Phys. F: Metal Phys. **10** (1980) 2581
- 9) M. Tanaka: Prog. Theor. Phys. Suppl. **69** (1980) 439
- 10) M. Tanaka: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Sendai 1981 (Japan Institute of Metals, 1982) p. 297
- 11) M. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn.: **51** (1982) 3802
- 12) J. L. Lebowitz & J. K. Percus: Phys. Rev. **124** (1961) 1673 J. L. Lebowitz, J. K. Percus & L. Verlet: Phys. Rev. **153** (1967) 250
- 13) B. J. Alder: Phys. Rev. Letters **12** (1964) 317
- 14) J. A. Krumhansl & S. -s. Wang: J. Chem. Phys. **56** (1972) 2034, 2179, 4287
- 15) M. Tanaka & Y. Fukui: Prog. Theor. Phys. **52** (1975) 1547
- 16) M. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 1270
- 17) A. Rahman: Phys. Rev. Letters **32** (1974) 52
- 18) D. Levesque & L. Verlet: Phys. Rev. **A7** (1973) 1690
- 19) M. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 2970
- 20) M. H. Kalos, J. K. Percus & M. Rao: J. Stat. Phys. **17** (1977) 111
- 21) S. Toxvaerd: J. Chem. Phys. **74** (1981) 1998
- 22) C. L. Briant & J. J. Burton: J. Chem. Phys. **63** (1975) 2045
- 23) P. C. Gehlen & J. B. Cohen: Phys. Rev. **139** (1965) A844
- 24) R. Kikuchi: Phys. Rev. **B22** (1980) 3784
- 25) S. Ichikawa: Rev. Mod. Phys. **54** (1982) 1017
- 26) F. F. Abraham, S. W. Koch & W. E. Ridge: Phys. Rev. Letters **49** (1982) 1830
- 27) S. J. Knak Jensen: J. Phys. C (Solid St.) **16** (1983) 4505
- 28) A. Rahman, M. J. Mandel and J. P. McTague: J. Chem. Phys. **64** (1976) 1564

- 29) W. D. Kristensen: J. Non-Cryst. Solids **21** (1976) 363
- 30) F. Abraham: J. Chem. Phys. **72** (1980) 359
- 31) M. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 2046
- 32) M. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 3075
- 33) T. Naitoh and S. Ono: Physics Letters **69A** (1978) 125
- 34) W. G. Hoover: Physica **118A** (1983) 111
- 35) B. J. Alder: Physica **118A** (1983) 413
- 36) D. J. Evans: J. Stat. Phys. **22** (1980) 81
- 37) W. G. Hoover, D. J. Evans, R. B. Hickman, A. J. C. Ladd, W. T. Ashurst and B. Moran: Phys. Rev. **A22** (1980) 1690
- 38) J. J. Erpenbeck and W. W. Wood: J. Stat. Phys. **24** (1981) 455