

計算機シミュレーションに期待されるもの

片岡 洋右

(平成4年3月9日受理)

What is Expected from the Computer Simulations in the Study of Molecular Liquids and Solutions

Yosuke Kataoka

(Received March 9, 1992)

Computer simulations are reviewed in the study of molecular liquids and solutions. The characteristics in the computer simulations, and what is expected from the computer simulations in the study of the thermal properties of substances are summarized from the stand point of the experimentalists who want to study the microscopic aspects also. Three examples are described: the calculation of the free energy of liquids/solutions, the derivation of the equation of state of liquid water, and the calculation of the transport properties of liquid water by the computer simulations.

1. はじめに

ワークステーションの進歩のおかげで手近に計算機実験の環境を用意できるようになった現在、熱測定から見て計算機シミュレーションに期待されるものは何で、それはどこまで実現しているかを概観する。計算機シミュレーションはすでに広く使われているが、必ずしも手軽な研究手段とまではいっていない。以下では、余り大きくない分子からなる液体/溶液の計算機シミュレーションについて述べる。計算機シミュレーションが計算機の能力を大量に使うため、それぞれの研究分野ごとに工夫を凝らして研究を進めているのが現状である。

2. 計算機シミュレーションの特長

計算機シミュレーション¹⁾⁻⁸⁾は理論に対しては実験

として見ることができ、一方実験に対しては理論的側面が強い。ここでは実験の側から見た計算機シミュレーションの特徴をまとめる。

2.1 分子パラメータを仮定できる

分子パラメータを変数に選べるので系統的な研究ができる。実験科学者には抵抗が大きいようではあるが、分子パラメータも変数と取り扱うほうが広い空間で自由な発想で考えることができる。

2.2 分子間ポテンシャルを仮定できる

分子間ポテンシャルを変えた断面を探ることが可能になる。まずはポテンシャルパラメータの大きさを変えて調べるのが普通であるが、ポテンシャル関数の関数形を取り替えた研究まで発展することが期待される。

2.3 分子レベルの分子分布関数や動的性質を計算できる

分子分布関数とは、動径分布関数に代表される分子レベルの各種の分布関数のことである。液体/溶液は平均値だけの整理には限界があり、分布の形にまで踏み込む必要が生じる。マクロとマイクロなレベルを統一的に調べる研究は難しいが、シミュレーションでは可能となると期待される。

京都大学理学部化学教室：京都市左京区北白川追分町
〒606-01

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University: Oiwake-cho, Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto 606-01, Japan

2.4 熱的/構造/動的性質等巨視的測定量が計算可能である

これらの計算は純粋に理論的な計算で可能な場合もある。それぞれの得意な部分を使い分けの望ましい。

計算機シミュレーションでは、これらのすべての性質を同じポテンシャルを使って計算できる強みがある。

2.5 分子レベルと巨視的レベルの中間的法則を探ることが出来る

これはまさに期待されている項目であろう。一例を挙げると、速度相関関数など分子レベルの統計平均をへた量であってまだ巨視的量にはなっていないものについての法則を想定している。

2.6 観測条件を容易に設定でき、変更も容易である

温度、密度、濃度、冷却速度、各種変数についての初期分布条件など各種の極端条件はもとより、思考実験的試みが原則的には可能となる。

2.7 観測の空間的スケールを変えることが出来る

現在の計算機能力ではあまり大きく変えることはできないが、平均をとる領域の大きさを指定することができる。

2.8 観測時間のスケールを変えることが出来る

同じく、計算機の能力に依存するが、平均をとる時間範囲を変えることが出来る。

2.9 ただし境界条件依存性の吟味が必要である

現在行われている数百個の分子系のシミュレーションでは基本セルが小さいことに注意が必要である。このため長距離部分についての動径分布関数などの計算は難しい。

2.10 理論計算の部分については近似はない

分子間ポテンシャルが与えられた後の部分では、理論計算でしばしば持ち込まれる各種の近似なしでシミュレーションは行われる。分子数が限られた条件でのシミュレーションではあるが、その個数についての正確な計算となっている。特に近似を持ち込む場合をあげると、相互作用のある距離でカットする点が挙げられる。これは、カットする距離を変えてその影響を吟味できるので、影響の少ないところまでカットの距離を長くして、要求される精度での計算を行うことができるので本質的な近似ではない。

3. シミュレーションの実際

この節ではシミュレーションによる研究の作業の流れを述べる。

3.1 問題の設定

何を特に問題にするかに応じた分子系についての条件設定と採用する分子間ポテンシャルについての近似を決

める。分子の自由度をどの範囲まで取り入れるかなどが重要である。分子内の運動の自由度を含めるとそれだけ現実の分子に忠実と見られるが、自由度の数が飛躍的に増大する。そこで目的に応じて範囲を限定しなければならない。

3.2 プログラムの用意

既存のパッケージ⁹⁾が使えるかを調べる。なければ自分で作成する。幸いシミュレーションプログラムは自分で作ることはそれほど難しくはない。プログラム例の豊富に載った本も出版されている⁸⁾。

3.3 モンテカルロ/分子動力学シミュレーションの実行とデータの保存

シミュレーションを実行すると大量のデータが発生する。シミュレーションの実行にcpu時間が非常にかかる場合は、それに相応しい能力をもったコンピュータの利用を検討する。分子動力学シミュレーションの場合は、いわゆるスーパーコンピュータが非常に効果的で汎用計算機と比べ10倍といった高速化が可能な場合が多い。

各種の解析のために可能な限り磁気テープなどに保存する。ワークステーションでは、光磁気ディスクや8mm/DATテープといった新しい大容量メディアを利用できる。

3.4 巨視的値などでの実験値との比較によるチェック

ポテンシャルや計算方法などは実験値を先ず比較して確かめる。たしかに液体状態になっているかといった基本的なチェックが必要である。そのためには、ポテンシャルエネルギー、圧力、動径分布関数、自己拡散係数などといった基本量は先ず計算しておく必要がある。

3.5 問題とする量の解析

各種の工夫を凝らして解析する。これにより新しい知見を得て、さらに問題を深く追及する。この段階でもワークステーションやパーソナルコンピュータのグラフィックインターフェースが効果を発揮する。

4. 自由エネルギー/エントロピーの計算

ここでは熱力学量の基本である自由エネルギーの計算例を紹介する。

相互作用のある系の自由エネルギー μ の理想気体の自由エネルギー μ_0 との差は次のようにかける¹⁰⁾。

$$\mu - \mu_0 = -kT \ln \left\langle \exp \left(-\frac{B}{kT} \right) \right\rangle \quad (1)$$

ここで B は分子を遠方から持ってきて考えている液体に挿入するのに要するエネルギーである。あるいは仮想的に挿入された分子が液体との間でもつ相互作用エネルギーである。

この式は単純明快であるが、現実の液体に適用するの

はあまり容易ではない。 B の値がマイナスであって、挿入された分子が安定化される時はボルツマン因子が大きな値をとる。しかしそうした安定な配置をとる確率を正確に見積る必要がある。だがそれは極めてまれな事象であるため計算機シミュレーションといえども実行が難しい問題となる。

ただ剛体球の場合は、剛体球液体における空孔のサイズの分布を計算して、新たに粒子を挿入できる確率を計算できる¹¹⁾。

また水のように空孔の多い構造の液体では式(1)の計算も行われている^{12), 13)}。

観点を変えて、化学ポテンシャルを指定して行うシミュレーションも行われている。

5. 状態方程式の計算

本節では、状態方程式まで計算できている場合を紹介する。モデルの簡単さから剛体球、剛体円盤¹⁴⁾⁻¹⁶⁾ソフトコア¹⁷⁾⁻¹⁹⁾、ついでレナード-ジョーンズ模型²⁰⁾⁻²⁶⁾で状態方程式が決められた。最近では水についても決められている²⁷⁾。

5.1 水の問題点²⁸⁾

水はよく見られる液体ではあるが通常の液体と比べて変わった振舞いをする。まず、氷が溶けて水になると体積が10%程度減少する。通常の固体が溶けて液体になるときは体積が10%程度増加する。常圧下では水の体積は摂氏4度で最小になる。等温圧縮率は温度の関数として描くと最小値をとる。等圧熱容量も最小値をとる。これらの熱力学量の低下下での異常性は、液体としての水には特に低温領域に特殊な構造が存在することを示唆している。

また室温以下の水の輸送係数の圧力依存性をみると、常圧下よりも200MPa程度圧力をかけたほうが水分子が動きやすいことがわかる。これから、水の構造は圧力をかけると少し壊れると考えられる。

十分高温から低温まで、かつ十分低圧から高圧まで広く氷-液体の水の相図を見ると、高圧下での液体-固体の関係は単純液体のときと定性的に対応しているのに対して、低圧領域には液体より低密度の水が存在するのが水系の異常性の最も顕著な特徴であることがわかる。

こうした系を分子動力学³⁾を使って調べる

5.2 分子間相互作用²⁹⁾

2分子の間の相互作用 $\varphi(x_1, x_2)$ は量子化学の立場からは、次のように2分子が近づいたとき E_{12} と十分離れたとき $E_1 + E_2$ の電子的エネルギーの差として計算される²⁹⁾。

$$\varphi(x_1, x_2) = E_{12}(x_1, x_2) - (E_1 + E_2) \quad (2)$$

これを多数の分子配置 (x_1, x_2) について計算し、次のように簡単な関数で表現する。

$$\varphi(x_1, x_2) = \sum q_i q_j / r_{ij} + \sum A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) \quad (3)$$

ここで ij は分子の力のサイトである。 q_i はサイト i の部分電荷である。指数関数項は原子間の反発を表現している。

以下ではこのタイプの模型の内 Carravetta - Clementi のポテンシャル³⁰⁾を使った。

5.3 分子動力学

簡単のため水分子内の運動の自由度は無視する。そこで次の古典的なハミルトニアンで規定される216分子系を数値的に解く。

$$H = \sum K_t(i) + \sum K_r(i) + \sum \varphi(x_i, x_j) \quad (4)$$

K_t と K_r とはそれぞれ並進と回転の運動エネルギーである。 ij は分子の背番号である。周期境界条件を仮定し、クーロン項の計算にはEwaldの方法を使った³⁾。

熱力学量の計算のときは6000ステップの後の6000ステップで統計平均をとった。輸送係数の計算では10万ステップで平均を求めた。

5.4 水の状態方程式²⁷⁾

熱力学量の異常性を系統的に調べるには状態方程式を決めるのがよい。これは多数の状態点での分子動力学計算で得られたエネルギーと圧力を使って、Helmholtzの自由エネルギーを温度と体積の簡単な関数で最小二乗法でフィットして得た。

通常、 $P-V-T$ 関係として圧力 P を体積 V と温度 T の関数として与えるが、これを数値的に微分積分をして他の熱力学量を計算するとき、数値計算上厄介なことがある。むしろHelmholtzの自由エネルギーが体積と温度の関数として簡単な関数で与えられているほうが、各種の熱力学量を計算しやすい。

そこで、つぎのように圧力とポテンシャルエネルギーがHelmholtzの自由エネルギーと結びついていることに着目する。ここで自由エネルギーは理想気体の自由エネルギーとの差 A^e を問題にする。過剰量の意味で e をつけて表している。ここで密度 $\rho = N/V$ 、と温度の逆数 $\beta = 1/kT$ を使っている。また、 k はボルツマン定数、 N は分子数である。

$$\frac{\beta A^e}{N} = \int_0^\rho \left(\frac{\beta P}{\rho} - 1 \right) \frac{1}{\rho} d\rho \quad (5)$$

$$E^e = \left(-\frac{\partial \beta A^e}{\partial \beta} \right)_\rho \quad (6)$$

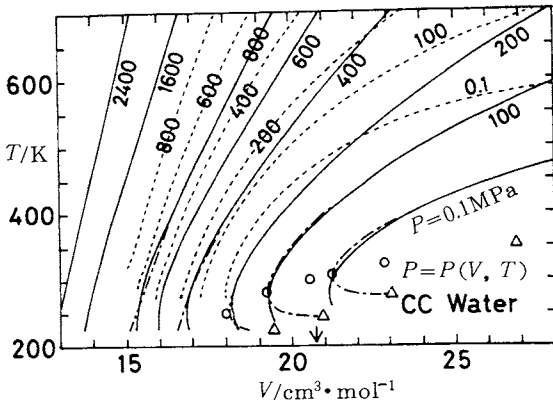


Fig. 1 Pressure equation of state of fluid water. Isobaric contours are shown in the T - V plane.²⁷⁾ The solid line is the G-type EOS. The dash-dotted line is the L-type EOS. The dotted lines show the experimental results. The temperature of maximum density (circles) and the limit of stability (triangles) are also shown in the L-type EOS. An arrow indicates the volume of low-density ice at 0K.

Table 1 The critical point of fluid water.²⁷⁾

	calc.	exp.
T_c/K	603	647
$V_c/cm^3 \cdot mol^{-1}$	62	59
P_c/MPa	28	22

自由エネルギーの表式として次の形を仮定した。

$$\frac{\beta A^e}{N} = \sum_{p=0}^4 \sum_{q=-1}^5 A_{pq} \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^p \left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^q \quad (7)$$

ただし、高温と低密度の極限で理想気体になるように次の3つの係数はゼロに選ぶ。

$$A_{0,-1} = A_{4,0} = A_{0,1} = 0 \quad (8)$$

また ρ_0, β_0 は、展開を無次元量にするために選んだ定数である。

最小二乗法で係数 A_{pq} の値を決めた。全体のデータを使って解析した結果、相対的な残差は全体で2.9%、エネルギー部分で2.3%、圧力部分で19%である。この状態方程式を G-タイプと呼ぶ。圧力部分の内挿は特に低温部分で必ずしも十分とはいえない。このため低温部分のみのデータを解析して、L-タイプの状態方程式を求めた。こちらの方が、低温での異常性をより良く再現す

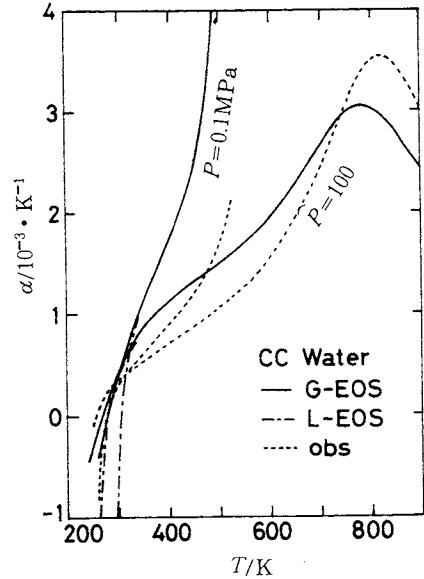


Fig. 2 Coefficient of thermal expansion is plotted against temperature at $P = 0.1$ MPa and 100 MPa.²⁷⁾ The solid line is the value by the G-type EOS, the dash-dotted line is that by the L-type EOS. The dotted lines show the experimental results.

る。

圧力 P を温度 T と体積 V の関数として与えて等圧線図を Fig.1 に示した。また気液臨界点を実験値と比較すると Table 1 のようになる。調節パラメータのない計算なので成功していることがわかる。

熱膨張係数の温度変化を Fig.2 に示した。低温部分に熱膨張係数が負の値をとる領域が存在する。この負の熱膨張は低圧のもとでのことである。定積の条件のもとでは圧力が温度の関数として極小をとることに対応している。温度を下げていくと圧力は減少の後、増加に転ずる。この最後の圧力の増加は氷的な構造が発達するためである。氷的な構造は液体より体積が大きいので圧力が増加するのである。

等温圧縮率および定圧熱容量を Fig.3, Fig.4 に示した。全体的に計算値は実験値と良く対応している。また常温で通常の密度における熱力学量の比較を Table 2 に示した。圧力を除いて良く実験値を再現している。圧力については体積を約15%大きくとらないと実験値に対応しない。これは量子化学的に決められた分子内自由度を無視した2体ポテンシャルの現時点での限界である。圧力は比較的遠く離れたところからの寄与も大きいのでそうした部分についての量子化学的計算をより精密化する必要があると考えられる。

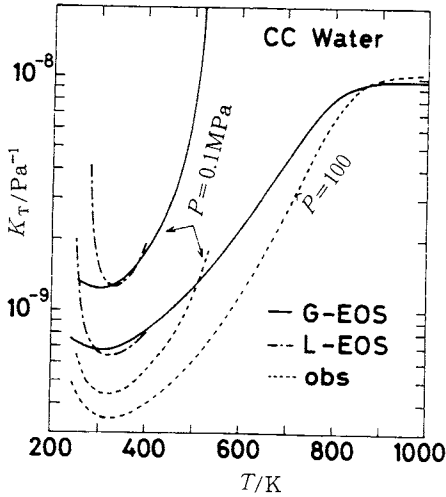


Fig. 3 Isothermal compressibility is plotted against temperature at $P = 0.1$ MPa and 100 MPa.²⁷⁾ The solid line is the value by the G-type EOS, the dash-dotted line is that by the L-type EOS. The dotted lines show the experimental results.

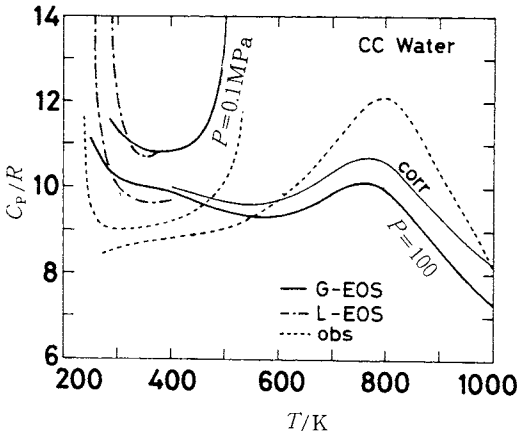


Fig. 4 Heat capacity at constant pressure is plotted against temperature at $P = 0.1$ MPa and 100 MPa.²⁷⁾ The solid line is the value by the G-type EOS, the dash-dotted line is that by the L-type EOS. The corrected values are also shown, where the effects of the internal molecular vibrations are included. The dotted lines show the experimental results.

6. 水の輸送係数の計算

水の場合を例に拡散係数, 粘性係数, 熱伝導率の計算を述べる³¹⁾。

Table 2 Thermodynamic properties of liquid water at $T=298.16\text{K}$, $V=18.068\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.²⁷⁾

	calc.	exp.
$\alpha / 10^{-4}\text{K}^{-1}$	4.2	2.6
$k_T / 10^{-10}\text{Pa}^{-1}$	4.3	4.5
C_p / R	9.3	9.1
P / MPa	$2 \cdot 10^2$	0.1
$U^e / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-39	-41
S^e / R	-7.6	-7.0

分子動力学シミュレーションから, 自己拡散係数, 自己粘性係数, 体積粘性係数, 熱伝導率を線形応答理論を使って計算した。それぞれに対応する量の時間相関関数を分子動力学法で計算し, 時間積分から輸送係数を計算した。得られた輸送係数は水の異常性といわれている挙動をよく再現する。

自己拡散係数 D は変位の 2 乗平均の時間変化から計算した。Fig. 5 に拡散係数の体積依存性を示した。室温以下の低温領域では, 体積を少し減少させたほうが拡散係数が大きくなっている。

粘性係数はストレステンソルの時間相関関数から計算される。今回のモデルで Fig. 6 のように粘性係数の激しい温度変化を再現できる。Fig. 7 に体積依存性を示した。Fig. 7 から一定温度のもとでの粘性係数の体積依存性が 300 度以下では, 極大を持つことが再現されている。

Fig. 7 にあるように粘性係数の極大が 300 度以下の温度で現われる理由は, 氷的構造は体積が大きなところで発達しているためであることが構造の解析からいえる。

水の熱伝導率は単純液体と近似できるようなものと比べ値が 5 ~ 6 倍と大きいこと, 温度依存性が逆で, 水では温度上昇に伴い増加することが異常な点である。

この異常性は 130 度くらいまで続くので他の水の異常性が室温以下で見られるのと違っている。

熱伝導率の計算にはまず分子ハミルトニアンを次のように定義する。

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (9)$$

$$H_i = K_T(i) + K_R(i) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \phi_{ij} \quad (10)$$

これを用いて次の熱流を定義する。

$$S(t) = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N H_i r_i \quad (11)$$

ここで r_i は分子 i の位置ベクトルである。熱流の時間相関関数の積分から熱伝導率は次のように計算される。

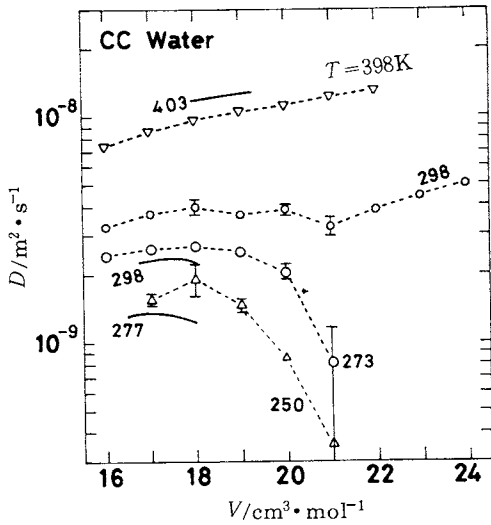


Fig. 5 The self-diffusion coefficient D is plotted against volume V at several temperatures.³¹⁾ The experimental results are shown by the solid lines.

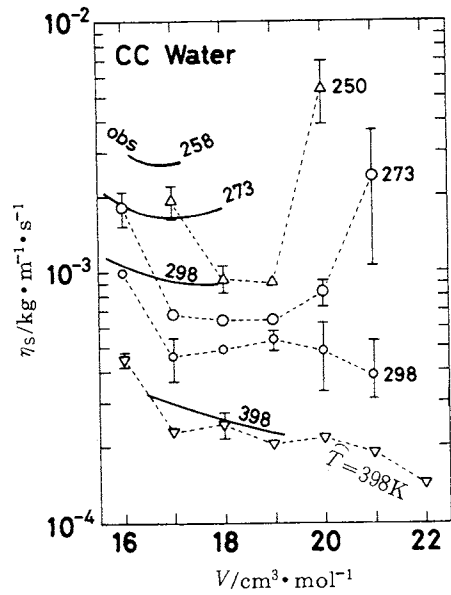


Fig. 7 The shear viscosity is plotted against volume at several temperatures.³¹⁾ The experimental results are shown by the solid lines.

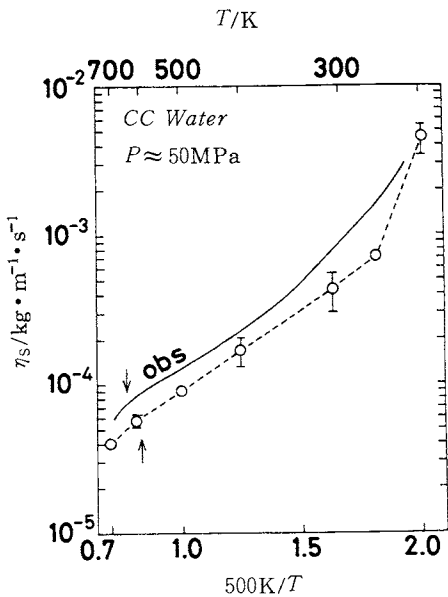


Fig. 6 The shear viscosity is plotted against $500K/T$, where pressure is about 50 MPa.³¹⁾ The experimental results at $P=50$ MPa are shown by the solid line. An arrow indicates the critical temperature.

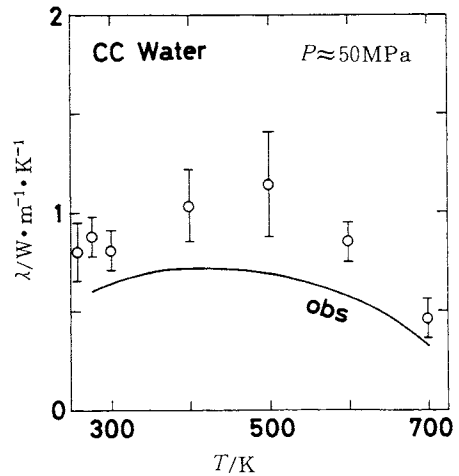


Fig. 8 The thermal conductivity is plotted against temperature, where pressure P is about 50 MPa.³¹⁾ The experimental results at $P=50$ MPa are shown by the solid line.

$$\lambda = \frac{1}{3k_B T^2 V} \int_0^\infty \langle S(t) \cdot S(0) \rangle dt \quad (12)$$

分子動力学で計算した値を Fig. 8 に示した。これは圧力一定 ($P=50$ MPa) のもとでの温度変化である。確

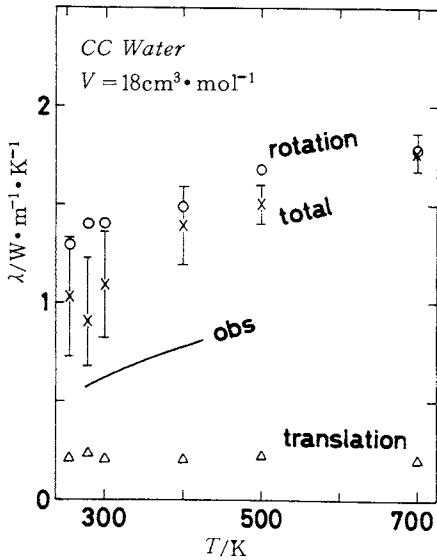


Fig. 9 The thermal conductivity is plotted against temperature, where volume is $18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ³¹⁾. The cross means the total conductivity. The contributions from rotation and translation are plotted by circle and triangle respectively. The experimental results at $V=18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ are shown by the solid line.

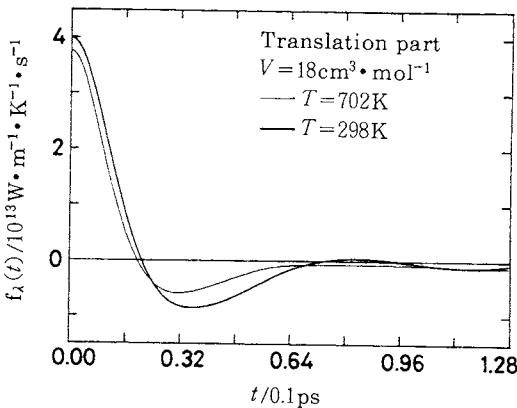


Fig. 10 The time correlation function related to the thermal conductivity, translational part³¹⁾.

かに極大を持つことと大きさの程度も再現できることがわかった。極めて高温領域では気液臨界点を越えているので急速に密度が減少している。低密度では熱伝導率が小さくなるのは普通の現象であるから、低温領域での増加関数部分が水に特有な領域である。そこで以下では体積一定のもとで熱伝導率の温度変化を調べる。

次にこの異常性の分子論的な原因を探るために熱伝導

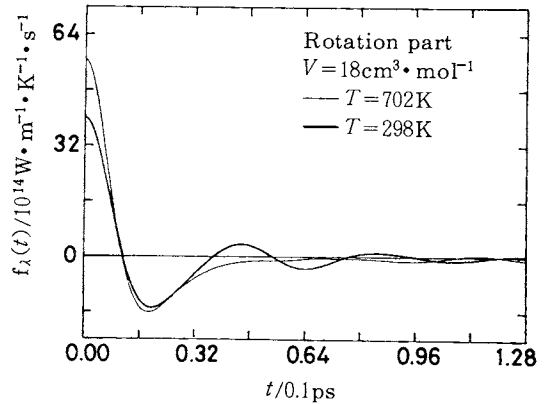


Fig. 11 The time correlation function related to the thermal conductivity, rotational part³¹⁾.

率への各運動モードの寄与を別々に計算した。

$$S(t) = S_{\text{TRANS}}(t) + S_{\text{ROT}}(t) + S_{\text{MH}}(t) \quad (13)$$

$$S_{\text{TRANS}}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{dK_{\text{TRANS}}(i)}{dt} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial \varphi_{1j}}{\partial x_1} \frac{dx_j}{dt} + \frac{\partial \varphi_{1j}}{\partial y_1} \frac{dy_j}{dt} + \frac{\partial \varphi_{1j}}{\partial z_1} \frac{dz_j}{dt} \right) r_j \quad (14)$$

$$S_{\text{ROT}}(t) = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{dK_{\text{ROT}}(i)}{dt} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial \varphi_{1j}}{\partial \omega_{1j}} \frac{d\omega_{1j}}{dt} + \frac{\partial \varphi_{1j}}{\partial \omega_{2j}} \frac{d\omega_{2j}}{dt} + \frac{\partial \varphi_{1j}}{\partial \omega_{3j}} \frac{d\omega_{3j}}{dt} \right) \right\} r_j \quad (15)$$

$$S_{\text{MH}}(t) = \sum_{i=1}^N H_i \frac{dr_i}{dt} \quad (16)$$

ここで ω はオイラー角である。この方法で得られた並進運動の寄与は体積 V 一定のもとでは値が小さくかつ温度に因らないことがわかった。これに対し回転運動の寄与は大きくかつ温度 T の増加関数であることがわかった。これを Fig. 9 に示した。なお $S_{\text{MH}}(t)$ からの寄与は小さい。

さらに温度変化を理解するために時間相関関数の温度変化を見ることにしよう。まず、つぎの相関関数を定義する。

$$f_\lambda(t) = \langle S(t) \cdot S(0) \rangle \quad (17)$$

並進と回転運動の部分の時間相関関数を Fig. 10, Fig. 11 に示した。回転運動の部分の時間相関関数の $t=0$ の値が温度の上昇で極めて大きくなっていることがわかる。さらに定量的な温度変化を議論するために、Table 3 に規格化された時間相関関数の積分値と $\langle S(0)^2 \rangle / T^2$ の温度変化を示した。この表から、回転運動の寄与

Table 3 Rotational and translational parts of thermal conductivity, $V=18\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1,31)}$

		T/K	
		298	702
rotational	$\int_0^\infty \frac{\langle S(t) \cdot S(0) \rangle}{\langle S(0)^2 \rangle} dt$	10^{-15}s	0.36 0.32
	$\frac{\langle S(0)^2 \rangle}{3K_B T^2 V}$	$10^{15} \text{W m}^{-1}\text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$	3.9 5.6
	λ_{ROT}	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	1.4 1.8
translational	$\int_0^\infty \frac{\langle S(t) \cdot S(0) \rangle}{\langle S(0)^2 \rangle} dt$	10^{-15}s	5.0 5.5
	$\frac{\langle S(0)^2 \rangle}{3K_B T^2 V}$	$10^{13} \text{W m}^{-1}\text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$	4.0 3.7
	λ_{TRANS}	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	0.20 0.20

の温度変化が大きいのは $\langle S(0)^2 \rangle / T^2$ の温度変化が著しいためであることがわかる。これは温度上昇に伴い高い異方的ポテンシャルエネルギーに逆らって回転運動が励起されるためである。別の言葉で言うと、分子を結ぶバネのうち回転角の変化に対応するバネが熱伝導にもっとも大きな効果を与えていることになる。

7. 計算機シミュレーションに期待されるもの

何を期待できるかは各人の問題意識に強く依存するが、あえてまとめることにする。

7.1 ミクロのレベルの状況を顕微鏡的に / ビデオ的に観察する

巨視的観測量から興味ある分子系を分子レベルで観察すること、これは誰でも期待するところであろう。コンピュータを使えば分子の位置関係、分子の動き、相互作用エネルギー、配位数等をわかりやすく表示することができる。

7.2 分子パラメータと巨視的観測量の関係を明らかにする

巨視的観測量の分子パラメータ依存性が明確になれば問題が明確になるので期待が大きい。

7.3 分子間ポテンシャルと巨視的観測量の関係を明らかにする

基本的な分子間ポテンシャルで規定された系の巨視的性質をきちんと計算しておくことは基礎として重要である。分子間ポテンシャルは多くのパラメータを含みまた各種の関数で定義されている。そのためこの分子間ポテ

ンシャルと巨視的観測量の関係を明らかにしたいものである。

7.4 分子レベルの分布関数と巨視的観測量の関係を明らかにする

分子レベルでの分布関数の形での整理がシミュレーションではなされてきた。巨視的な観測量は平均値や揺らぎの二乗平均などに対応する。一方、個々の分子系はそれ以上に分布関数レベルで多様性を持っている。ここで掲げた目標は巨視的観測量をミクロに統一的に理解する重要な手段と考えられる。

7.5 分子運動と巨視的観測量の関係を明らかにする

一般に個々の分子の運動を観察するとあまりにも揺らぎが大きいため、一定の平均化あるいは分類が必要となる。これらの方法は対象とする系に拠ると思われる。このように分子の運動状態の規定の仕方が必ずしも自明ではないので魅力ある問題ではあるが、道のりは長いと考えられる。

7.6 分子レベルの構造/運動と巨視的レベルの中間法則を明らかにする

液体溶液の分子レベルの動的な構造を使って巨視的レベルの性質を解明することを多くの研究者が狙っている。動的な構造を調べるには代表的な構造を明らかにするとともにその寿命を決める必要がある。

8. 現在可能な範囲

分子系毎に計算時間、メモリー、二次記憶量などが強く依存するが概ねつぎのような状況である。

8.1 シミュレーションにより得られたデータをパソコン/ワークステーションでグラフィック表示させてそれを記録することは難しくはない。しかしある程度のグラフィック関係の設備投資が必要となる。

8.2 分子間パラメータを変えて巨視的観測量がどのように変化するか見るのは、比較的大きく依存するときは実行可能である。

8.3 分子間ポテンシャルを変えて系統的計算を実行して巨視的観測量との関係を明らかにすることは可能である。ただ一般的には、多大な計算コストがかかるので例は少ない。4節での216個の水系の12000ステップの分子動力学計算に1986年当時の京都大学大型計算機センターのスーパーコンピュータ FACOM VP-200で37分のcpu時間がかかった。

8.4 分子レベルの構造と巨視的観測量の関係は、調べられている。例えば溶媒和構造など各種の系でデータが蓄積されつつある。

8.5 分子運動と巨視的観測量の関係を明らかにするのは一層難しいがそれだけ重要な残された問題と言える。6節においてこうした試みの例を述べた。分子運動の解析にはメモリーと二次記憶量が極めて大量に必要となることが多い。自己拡散係数 D の計算ではつぎのようにして平均二乗変位を計算してその時間に対する係数から求める。

$$\langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{n} \sum_{t_0=1}^n (r_i(t+t_0) - r_i(t_0))^2 \quad (18)$$

$$\langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle \cong 6Dt \quad (19)$$

ここで i は分子の背番号である。純液体では平均二乗変位は背番号には拠らないのでこれについての平均をとっている。また変位の観測を始める時刻 t_0 にも依存しない量であるから、 t_0 についても平均している。

しかし、高々数百個の分子系の中の数十ピコ秒での個々の分子の運動を見ると、背番号によって動きは大きく変わっている。また t_0 にも強く依存している。こうした平均されていない量の時間変化を調べるには、メモリーと二次記憶量が大量に必要なのである。

8.6 分子レベルの構造/運動と巨視的レベルの中間に位置する法則を明らかにする努力を続ける必要がある。

9. 計算機環境への期待

手近にワークステーションがあれば、数百個の分子系を1万ステップ程度の分子動力学計算を気楽にあれこれ試みることができる。とくに最近では10MFlops以上の

計算能力を持ったワークステーションが、システムとして300万円程度で入手可能となっている。

従来大型計算機だけに依存した計算機環境から、手近で比較的高性能なコンピュータを使える環境へ早く転換したいものである。幸いcpuの計算スピードは2年で2倍程度の率で高速化されつつある。このため演算速度については急速な改善が期待される。

そこでプログラム開発環境やシミュレーション結果の解析が容易に行える環境、計算結果を可視化する環境、研究結果の整理保存をしやすくする環境、遠く離れた研究者とのデータ交換を手早くおこなえる環境など、総合的な研究環境の整備も重要な課題となっている。こうした環境を整えるにあたっては、パーソナルコンピュータやワークステーションなどユーザーインターフェースの優れたコンピュータが役立つと期待される。

謝 辞

この研究の一部は文部省科学研究費(01540398, 02245209, 03231211)の援助を受けた。また一部は日本学術振興会日米科学協力事業の援助を受けた。計算は分子科学研究所電子計算機センターのHITAC M-680H, S-820/80と京都大学大型計算機センターのFACOM M-780/30, VP-2600と当研究室のクボタTITANで行った。

文 献

- 1) 堂山昌男, 山本良一編, “計算材料科学”, 海文堂, 東京 (1987).
- 2) 田中 実, 山本良一編, “計算物理学と計算化学”, 海文堂, 東京 (1988).
- 3) 岡田 勲, 大沢映二編, “分子シミュレーション入門”, 海文堂, 東京.
- 4) 日本物理学会編, “計算物理学”, 培風館, 東京 (1991).
- 5) 上田 顕, “コンピュータシミュレーション”, 浅倉書店, 東京 (1991).
- 6) B. J. Berne (ed.), “Statistical Mechanics, Part A: Equilibrium Techniques, Part B: Time-Dependent Processes” (Modern Theoretical Chemistry; v. 5-6), Plenum, New York (1977).
- 7) G. Ciccotti and W.G. Hoover (ed.), “Molecular Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems”, North-Holland, Amsterdam (1986).
- 8) M. P. Allen and D. J. Tildesley, “Computer Simulations of Liquids”, Oxford, London (1987).

- 9) 例えば, CCP5 News Letter, an informal letter freely available from Science & Research Council, Daresbury, Warrington WA4, 4AD, England.
- 10) A. Ben-Naim, "Water and Aqueous Solutions, Introduction to a Molecular Theory", Plenum, New York (1974).
- 11) D. J. Adams, *Mol. Phys.* **28**, 1241 (1974).
- 12) W. C. Swope and H. C. Andersen, *J. Phys. Chem.* **88**, 6548 (1984).
- 13) Y. Kataoka, *J. Chem. Phys.* **80**, 4470 (1984).
- 14) N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- 15) B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phys. Rev.* **127**, 359 (1962).
- 16) H.N.V. Temperley, J. S. Rowlinson and G. S. Rushbrooke (ed.), "Physics of Simple Liquids", North Holland, Amsterdam (1968).
- 17) W. G. Hoover, M. Ross, K. W. Johnson, D. Henderson, J. A. Barker and B. C. Brown, *J. Chem. Phys.* **52**, 4931 (1970).
- 18) J. P. Hansen, *Phys. Rev.* **2A**, 221 (1970).
- 19) W. G. Hoover, S. G. Gray and K. W. Johnson, *J. Chem. Phys.* **55**, 1128 (1970).
- 20) J. P. Hansen, *Phys. Rev.* **A2**, 221 (1970)
- 21) I. R. McDonald and K. Singer, *Mol. Phys.* **23**, 29 (1972).
- 22) D. J. Adams, *Mol. Phys.* **37**, 211 (1979).
- 23) J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett and D.J. Tildesley, *Mol. Phys.* **37**, 1429 (1979).
- 24) F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **73**, 5401 (1980).
- 25) J. Sys and A. Malijevsky, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **45**, 1155 (1980).
- 26) Y. Adachi and I. Fujihara, M. Takamiya and K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria* **39**, 1 (1988).
- 27) Y. Kataoka, *J. Chem. Phys.* **87**, 589 (1987).
- 28) D. Eisenburg and W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Liquid Water", Oxford, London (1969), (邦訳) "水の構造と物性", 関 集三, 松尾隆祐訳, みすず書房, 東京 (1975)
- 29) E. Clementi, "Computational Aspects for Large Chemical Systems", Springer, Berlin (1980).
- 30) V. Carravetta and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **81**, 2815 (1984).
- 31) Y. Kataoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 1421 (1989).

要 旨

分子性液体/溶液の研究において計算機シミュレーションに期待される点をまとめる。とくに液体/溶液の熱的性質を分子レベルでの分子挙動を含めて研究する観点から, 計算機シミュレーションの特徴を述べる。つぎの具体的な3例を紹介する。計算機シミュレーションによる液体/溶液の自由エネルギーの計算, 水の状態方程式の導出, 水の輸送係数の計算である。

国際会議のお知らせ

International Conference on Thermodynamics
of Solutions and Biological Systems

IUPAC, インド科学アカデミー共催

日 時 1993年1月3日～6日
場 所 New Delhi (India)
主 題 1. Solutions of Electrolytes and Non-

electrolytes
2. Well-defined Biochemical Systems and
Living Cellular Systems
申込先 Professor J.C.Ahluwalia
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology
Hanz Khas, New Delhi (FAX 91-11-6862037)

Provisional Registration Form は阪大理 菅の所に
多少残っています。