

## 論文の内容の要旨

論文題目： **Numerical Irreversibility in Molecular Dynamics Simulation**

(数値的不可逆性に関する分子動学的研究)

氏 名： 小松 信義

### はじめに

Newton の運動方程式に代表されるミクロな物理法則は時間可逆であるが、我々が日常経験するマクロな物理現象は不可逆である。このマクロな不可逆性の問題を説明するため、19 世紀に Boltzmann は気体分子運動論を用いてその証明を試みている。しかし、不可逆性の問題は未だ解決されておらず、現在も様々なアプローチに基づいて研究が行われている。例えば、N 体解析手法として分子熱流体の分野にも普及している分子動力学法 (Molecular Dynamics : MD) を用いて、不可逆過程に関する数値的研究が近年盛んである。しかしながら、MD による N 体系の数値解析には、解決を要する基本的な問題が幾つか残されている。その一つが数値解析に特有な浮動小数点演算に起因する丸め誤差の問題であり、実は、この制御不能な丸め誤差が不可逆過程に関する数値的研究の障害となっているのである。

丸め誤差の影響は、不可逆性の問題として代表的な時間反転モデルを解析する場合に顕著に現れる。時間反転モデルとは、非平衡な初期状態から平衡状態へ N 体系を時間発展させ、ある時刻  $t=t_{\text{rev}}$  に全粒子の速度ベクトルを一斉に反転させる力学モデルのことである。力学の可逆性に基づく、速度反転後に Boltzmann の H 関数 ( $-H$  がエントロピーに相当する) は、平衡状態から徐々に非平衡状態に戻り、時刻  $t=2t_{\text{rev}}$  には厳密に非平衡な初期状態に復帰するはずである。この平衡状態から非平衡状態への遷移は、熱力学の第二法則に代表されるマクロな不可逆性には相反するが、ミクロな物理法則には抵触していない (可逆性パラドックス)。しかし、浮動小数点演算に基づく通常の MD (Float MD) を用いると、アルゴリズム上は可逆であるにも関わらず、時間反転後に H 関数は初期状態に復帰せず不可逆性が発生する (図 1 (I))。このため、Float MD はミクロな力学法則の可逆性を厳密には模擬していないものの、マクロな不可逆性を含めて物理現象を模擬しているとも解釈されている。しかし、この数値的な不可逆性の特性は不明であるため、ここでは、丸め誤差がマクロな物理現象に類似した数値的不可逆性を誘発させると考えられていると指摘するに留めておこう。

一方、通常の MD 解析において、このような丸め誤差の影響はほとんど考慮されていない。なぜならば、丸め誤差は充分小さく、解析結果に与える影響は無視できると多くの研究者が期待しているからである。しかし、丸め誤差が発生する通常の MD 解析では、ノイズ効果の検討に不可欠な「ノイズなし」という条件設定ができないため、実は、不可逆性等に関するノイズの影響は現在まで定量的に評価されていないのである。従って、MD 解析におけるノイズの影響を明らかにすることは、可逆な N 体系に発生するマクロな不可逆性の特性を解明する上で重要であるだけでなく、MD を解析・設計ツールとして使用している研究者にとっても意義あるものと考えられる。

以上を踏まえて、本論文では、MD解析において微小ノイズが数値的不可逆性等に与える影響を解明するため、著者の提案する新手法を用いて、微小ノイズ効果の定量的検討を試みる。はじめに、第2章で、本研究で使用するMD手法の解説を行う。第3章では、MD解析における数値的不可逆性の知見を得るため、時間反転モデルを解析対象にして、数値的不可逆性と微小ノイズの相関等の詳細な検討を行う。最後に、第4章で、具体的な工学問題を対象に微小ノイズの影響を把握するため、一例として、非平衡度の強いナノクラスタ生成現象であるfragmentationを取り上げ、微小ノイズ効果を検討する。尚、本要旨では、第3、4章の概要について以下にまとめるものとする。

### 時間反転モデルを用いた数値的不可逆性の検討

MD解析における数値的不可逆性の特性を解明するため、再び時間反転モデルを考えよう。例えば、図1(I)に示す通り、Float MDを用いるとH関数は初期状態に復帰せず、数値的な不可逆性が発生する。しかし、1993年、LevesqueとVerletがBit可逆アルゴリズム(Bit MD)を開発し、力学の可逆性に基づく時間反転モデルの厳密な解析が可能になった。Bit MDは、時間可逆なVerletアルゴリズムに整数演算を組み合わせることで丸め誤差の影響を取り除き、厳密な時間可逆性を実現するアルゴリズムである。具体的には、セル長 $L$ と適当な整数 $M$ に基づき最小格子幅 $\Delta L(=L/M)$ を設定し、この最小格子幅を長さの基準単位として座標空間を離散化する。従って、粒子は離散化された座標空間の格子点上のみを移動する。このBit MDの可逆性を確認するため、図1(I)と同一条件の時間反転モデルにBit MDを適用してみよう。すると、時間反転後にH関数は厳密に初期状態に復帰し、ミクロな力学の可逆性が実現されていることが分かる(図1(II))。ここで、Bit MDには不可逆性は発生しないことから、逆に、Bit MDに制御されたノイズ(Controlled noise)を付加すれば、そのノイズが誘発するマクロな不可逆性の効果だけを厳密に評価することが可能になると考えられる。

このアイデアに基づき、本論文では、MD解析における微小ノイズ効果を検討するため、Bit MDにControlled noiseを付加するという新手法を提案した。このControlled noiseのパラメータには、ノイズが与えられる粒子数： $N_{CN}$ 、ノイズが付加される頻度： $F_{CN}$ 、ノイズ粒子のシフト量： $dX_{CN}$ の3つがある。具体的には、任意に選択した $N_{CN}$ 個の粒子をシフト量 $dX_{CN}$ 、頻度 $F_{CN}$ でランダムな方向に移動させることでControlled noiseを与える。このBit MDとControlled noiseを組み合わせた新手法により、N体系の微小ノイズ効果を定量的に検討することが可能になった。本論文では、MD解析における数値的不可逆性の特性を解明するため、斥力部分のみを考慮したrepulsive Lennard-Jones potentialを用いた2次元解析により、

(1) 力学系の変化と数値的不可逆性の相関、 (2) ノイズ量と数値的不可逆性の相関を検討した。さらに、通常のFloat MDに発生する丸め誤差による数値的不可逆性の特性を明らかにするため、

(3) Float MDの解析結果との比較を行った。尚、本検討に先立ち、アルゴンの自己拡散係数の解析等(第2章)により、事前にBit MDの妥当性を確認している。

力学系の検討例として、温度を変化させた場合の結果を図2に示す。ここで、ノイズパラメータは最小値に設定している。すなわち、全粒子1600個の中から1個の粒子を任意に選択し、その1個の粒子に最小格子幅  $1 \Delta L$  に相当するシフト量（粒子直径の  $7.5 \times 10^{-8}$  倍）を、時間反転時の1回だけ与える。また、図2の縦軸、横軸はそれぞれH関数の復帰度  $R_R$ 、反転時刻  $t_{rev}$  を表している。尚、各反転時刻におけるH関数の復帰度  $R_R$  は、図1(I)の  $dH$  と  $\Delta H$  を用いて、 $R_R = dH / \Delta H$  と定義され、可逆性の喪失度（不可逆性）に相当するパラメータである。図2から、反転時刻  $t_{rev}$  の増加、または温度  $T_0$  の増加に伴い、H関数の復帰度  $R_R$  は急激に減少することが分かる。ここで、上記三項目の検討から得られた主要な成果を以下にまとめる。

- 力学の可逆性を厳密に模擬するN体系において、微小ノイズが不可逆性を誘発する様子がはじめて定量的に示された（図2）。
- 力学系（温度、密度）が同一、すなわち系の不安定性が同一な条件下でも、ノイズ量の変化がH関数の復帰度  $R_R$ （不可逆性）に影響することが判明した（図3）。すなわち、従来の検討は不可逆性の一面だけしか捉えていないことが示されると同時に、本手法の有効性も明らかになった。
- Float MDに発生する丸め誤差の特性は、Bit MDに付加した適切なノイズを用いて模擬できることが判明した（図4）。

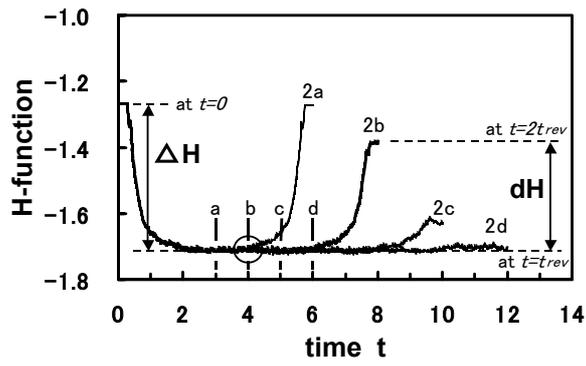
### 工学的問題への適用例

MD解析が用いられる工学的問題において丸め誤差の影響を把握するため、一例として、非平衡度の強いナノクラスタ生成現象について微小ノイズ効果を検討する。ナノクラスタとは、半導体製造、表面処理等の分野に応用される粒子数  $10^3$  オーダ以下の粒子群であり、例えば、高圧の液滴が真空中で急膨張すると生成される。この現象は'fragmentation'と呼ばれ、燃料噴射等に見られる現象でもあるため、MDを用いて盛んに研究されている。従って、本研究では、3次元fragmentation解析を対象に、丸め誤差を模擬した微小ノイズの影響を検討した。その結果、以下の知見が得られた。

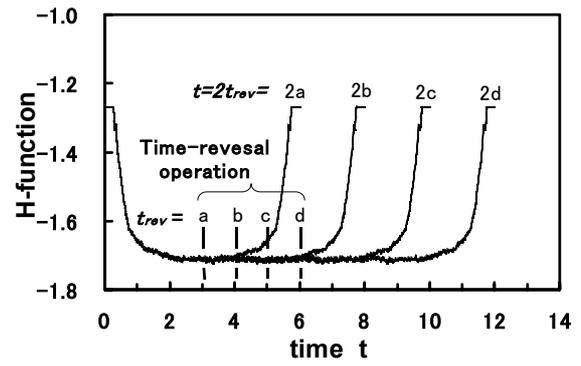
- 微小ノイズがクラスタ分布、温度等のマクロ量に与える影響は比較的小さく、本解析では通常のFloat MDを用いても大きな支障がないことが判明した。但し、微小ノイズの影響は小さいものの、ノイズ量が増加するとその影響も増大するため、温度制御等により発生するノイズに関しては別途注意が必要である。

### まとめ

本論文では、MD解析において微小ノイズが数値的不可逆性等に与える影響を解明するため、Bit MDによる新手法を用いた検討を行った。その結果、数値的不可逆性と微小ノイズの相関が定量的に解明され、また、丸め誤差による数値的不可逆性の特性が明らかになった。さらに、ナノクラスタ生成現象に関する微小ノイズ効果の検討から、この新手法が不可逆性の検討だけでなく工学的問題に関しても広く適用できることが示された。



(I) Float MD



(II) Bit MD

図1 時間反転モデルによるH関数の時間発展

(時刻  $t=t_{rev}=a, b, c, d$  において時間反転操作 (速度ベクトルの反転) を実施した4ケースの解析例)

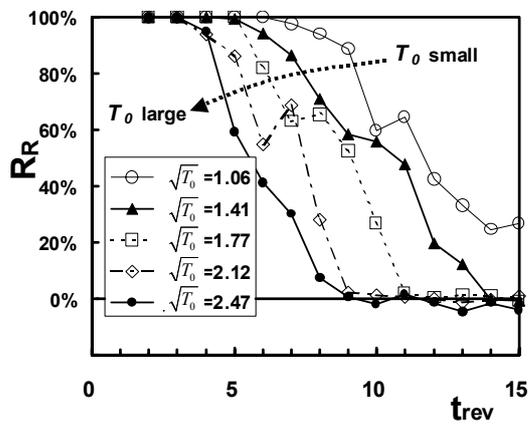


図2 力学系 (温度) の効果

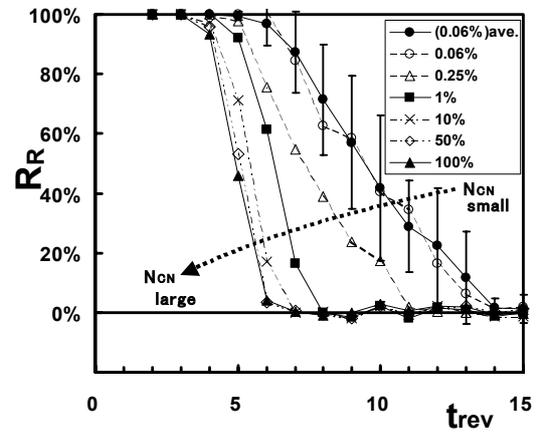


図3 ノイズ粒子数  $N_{CN}$  の効果

( $N_{CN} / N = 0.06\% \sim 100\%$ )

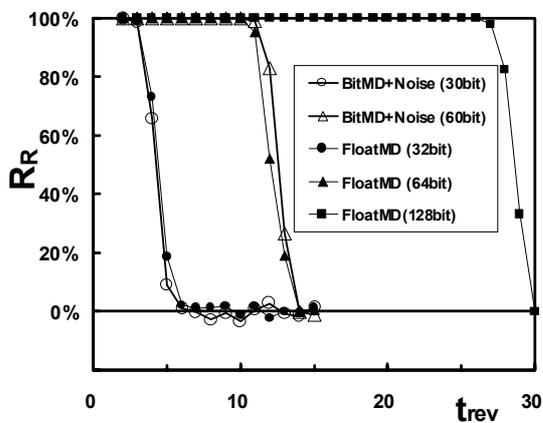


図4 Float MD の特性