

基于分子动力学模拟流体输运性质的稳定性分析*

陈俊¹⁾ 史琳^{1)†} 王楠¹⁾ 毕胜山²⁾

1) (清华大学热能工程系,热科学与动力工程教育部重点实验室,北京 100084)

2) (西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室,西安 710049)

(2011年1月30日收到;2011年6月2日收到修改稿)

利用线性响应理论对 Ar 流体输运参数进行了分子动力学模拟,结果发现:导热系数和黏度会随着自相关积分函数积分时间的增加而产生剧烈波动,而扩散系数却相对稳定. 针对积分稳定性这一问题,对导热系数和黏度中的热流密度和应力张量进行了分解分析,发现含分子间作用力项是影响稳定性的最大因素. 从牛顿力学出发对作用力项的影响机理进行了分析,指明减小这种影响的最主要方法是使在体系进行统计输运参数前达到稳定平衡状态,即最小的预平衡步数应该满足使体系达到该状态下熵最大或者能量最低,并尽量减小温度对体系的影响. 同时,还对模拟盒尺寸、统计步长等因素对积分稳定性的影响进行了分析,给出了保持稳定性的建议.

关键词: 分子动力学, 输运性质, 自相关函数, 稳定性

PACS: 66.25.+g, 31.15.at, 33.15.Vb, 67.10.Jn

1. 引言

描述由速度、温度和浓度梯度引起的动量、热量和质量传递过程的输运参数的研究开始于上世纪 50 年代^[1,2]. 随着计算机技术的迅速发展,分子模拟已被越来越多地应用于对物质性质的研究. 在分子模拟中,输运系数一般可以通过平衡分子动力学(EMD)和非平衡分子动力学(NEMD)两种方法模拟得到. NEMD 的基本思想是通过对系统施加扰动,根据扰动所产生的响应来求解有关特性^[3]; EMD 则利用平衡时间相关函数的 Green-Kubo (G-K)公式或相应的 Einstein 关系式计算输运系数^[4,5]. 到目前为止,已经证明利用 EMD 方法计算大部分固体和流体热物性时十分可信^[6-8]. 由于导热系数是重要的输运参数,很多学者都在这方面进行了大量的研究^[9-16],文献[17]还对利用分子动力学模拟求解、预测热物性方面进行了总结. 近期,有些学者开始利用 EMD 来研究纳米流体的导热增强等特性^[18-20]. 尽管如此,用 Lennard-Jones (L-J) 势能函数模拟输运特性还未见有系统的研究^[21-24]. 导热系数和黏度等输运参数会随着自相关积分函数中积分时间的增加而产生剧烈的波动. 很多学者

都设法使体系更加稳定,但至今还没有人提出如何很好控制体系稳定性的建议^[6,25,26]. 输运参数的积分函数前期稳定性较好,目前大部分学者的做法是在前期 10 ps 之内进行截断^[27-30]. 对自相关函数 (ACF) 收敛快的参数,此种截断方法是可行的,但对于一些收敛缓慢的函数,尤其是对一些在此截断时间内 ACF 还没有收敛的情况会产生很大的误差. 因此,对输运参数在截断时间内以更小的误差达到快速稳定的研究非常有必要. 本文以此为出发点,对流体输运参数(扩散系数、黏度以及导热系数)的积分稳定性问题进行分子动力学模拟和机理分析.

2. 分子动力学模拟

2.1. 势能函数及参数选取

对于 Ar 流体,其用于模拟的势函数以及参数都已十分成熟,因而本文选取 Ar 流体作为研究对象. 采用成熟的 L-J 势能函数,其表达式如下:

$$\phi(\mathbf{r}_{ij}) = 4\varepsilon[(\sigma/\mathbf{r}_{ij})^{12} - (\sigma/\mathbf{r}_{ij})^6], \quad (1)$$

其中 ε 和 σ 分别为能量和长度, \mathbf{r}_{ij} 为分子 i 与分子 j 之间的距离, $\phi(\mathbf{r}_{ij})$ 为分子 i 与分子 j 之间的作用势.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2010CB227305)和国家自然科学基金(批准号:50976060)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: mxsl@mail.tsinghua.edu.cn

2.2. 扩散系数、黏度及导热系数

本文利用 G-K 公式对 Ar 流体的输运特性进行 EMD 模拟. 利用速度自相关函数 (VACF) 计算的 G-K 公式^[3]如下:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt, \quad (2)$$

其中 $\langle \cdot \rangle$ 表示系综平均, \mathbf{v}_i 为第 i 个粒子的瞬时速度. 黏度 η 用于衡量速度梯度引起的切应力大小, 与动量的输运有关, 其 G-K 公式如下^[3]:

$$\eta = \frac{V}{3k_B T_0} \int_0^{\infty} \langle \sum_{l < m} P_{lm}(t) P_{lm}(0) \rangle dt. \quad (3)$$

相应的应力张量为

$$P_{lm}(t) = \frac{1}{V} \left[\sum_i m_i v_{il} v_{im} + \sum_i \sum_{j > i} r_{ij} f_{ijm} \right], \quad (4)$$

其中 $P_{lm}(t)$ 为 t 时刻流体的应力张量, f 为 t 时刻流体分子间作用力, l, m 均代表三维坐标 x, y, z . 导热系数 λ 通过对微观热流密度自相关函数 (HACF) 积分得到, 其 G-K 公式如下^[3]:

$$\lambda = \frac{1}{3k_B V T_0^2} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle dt. \quad (5)$$

相应的热流密度为

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(t) = & \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \mathbf{v}_i + \sum_i \sum_{j > i} \phi(\mathbf{r}_{ij}) \mathbf{v}_i \\ & + \sum_i \sum_{j > i} \mathbf{r}_{ij} (f_{ij} \cdot \mathbf{v}_i), \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $\mathbf{J}(0)$ 为 $t=0$ 时刻流体的热流密度.

3. 模拟结果及分析

3.1. 模型程序验证及稳定性的提出

图 1 是温度为 85 K、密度为 1407.1 kg/m^3 时 Ar 流体的扩散系数 D 、黏度 η 以及导热系数 λ 随模拟时间 t 的变化, 其中图 1(b), (d), (f) 分别是图 1(a), (c), (e) 在前 10 ps 的局部放大. 从图 1 可以发现, 扩散系数在 VACF 整个积分过程中始终保持比较稳定, 而黏度和导热系数却有不小的波动. 黏度和导热系数收敛较快, 在 $t=1-3$ ps 内稳定于某一值; 对于扩散系数, 其收敛速度稍慢, 但也在 10 ps 之内收敛. 文献[31]给出相应状态下的黏度和导热系数分别为 $29.30 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 和 $0.129 \text{ W/m}\cdot\text{K}$; 而本文模拟得到体系在前 10 ps 相应的模拟值分别为 $28.74 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 和 $0.131 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, 模拟结果与

文献[31]的数据符合较好. 对于导热系数, 与文献[20]得到的模拟结果 ($0.127 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 也十分相近. 对于简单流体, 积分函数的前期短时间内截断可以满足模拟的精度要求. 对于一些收敛缓慢的流体, 尤其是一些在此截断时间内 ACF 可能还没有收敛的情况, 如在复杂流体中加入纳米颗粒或者几种复杂流体的混合物, 就会造成模拟结果不正确. 本文着重对输运参数的稳定性进行分析, 为保证模拟的稳定奠定理论基础.

3.2. 稳定性机理分析

利用计算机进行分子模拟计算, 会受到系统误差和统计误差的影响. 系统误差主要包括模拟尺寸、随机数发生器、周期边界对声子和能量传播以及统计的平衡性等方面的影响. 这些影响无法完全消除, 但其带来的误差可以通过常规处理使之在精度和效率之间得到最佳值. 另外还有一个非常重要的误差来源是统计误差. 这是受分子模拟本身的限制, 系统或者系综平均等都是有限短时间内的平均, 而实际情况却是时间趋于无限长的范围内, 由此产生了系统不确定性. 因此, 在尽可能消除系统误差的同时, 如何减少统计误差是问题的关键.

3.2.1. 稳定性公式推导及机理分析

首先, 从线性响应的 G-K 公式本身出发. 在分子动力学模拟中, 温度的统计公式可以表示如下:

$$\sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (7)$$

将(7)式代入扩散系数 VACF 的表达式并忽略高阶项, 可以得到

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle \leq & \langle 3T_0 + \max \{ |3(T_{t_0,t} - T_0)|, \\ & |3(T_{t_0,0} - T_0)| \} \\ & + \max \{ \Delta(v_i), \Delta(v_{i_0}) \} \rangle, \end{aligned} \quad (8)$$

其中 T_0 为系统设定的温度; $T_{t_0,t}$ 为模拟系统在某个 t_0 系综下 t 时刻的瞬时温度; $T_{t_0,0}$ 为系统在某个 t_0 系综下 $t=0$ 时刻的瞬时温度; $\Delta(\cdot)$ 代表方差. 根据(7)式中的速度与温度之间的关系, G-K 公式计算得到扩散系数的波动和温度(速度)的涨落都保持在一定的范围内. 只要保证模拟体系的温度在一定范围之内波动, 扩散系数的波动就可以保持相对稳定. 图 1(a) 的长时间积分过程表现出的稳定性与(8)式相符. 由于应力张量自相关函数 (PACF) 和 HACF 的计算公式要比 VACF 的公式更复杂, 可以预见前两者积分稳定性会差于后者. 图 1(c) 和 (e)

分别给出了 PACF 和 HACF 的积分黏度和导热系数随时间的变化. 由于黏度和导热系数整体变化趋势相同, 而导热系数在输运参数中较为重要, 故本文选取导热系数作为主要研究对象, 并据此推至黏度. 根据(5)式可知, 热流密度 λ 可以分解成为四个部分, 分别为动能的贡献 λ_K 、势能的贡献 λ_P 、作用力的贡献 λ_F 和相互之间的交互作用的贡献 λ_M .

图 2(a) 所示为温度在 85—140 K 范围内动能

的贡献 λ_K 、势能的贡献 λ_P 、作用力的贡献 λ_F 以及相互之间的交互作用的贡献 λ_M 四部分随温度 T 的变化, 图 2(b) 所示为密度在 1407.1—942.51 kg/m³ 范围内上述四个部分随 ρ 的变化. 图 2 中的 ξ 为各部分对导热系数的贡献比例. 从图 2 可以看出, λ_F 和 λ_M 两部分的贡献起主导作用. 另外, 由于密度与分子间距相关, 因而密度越大, 分子间距越小, 作用力越大, 反之亦然. 以本文的 L-J 势函数为例, 根据势能以及作用力函数可以发现, 当分子间距增大到

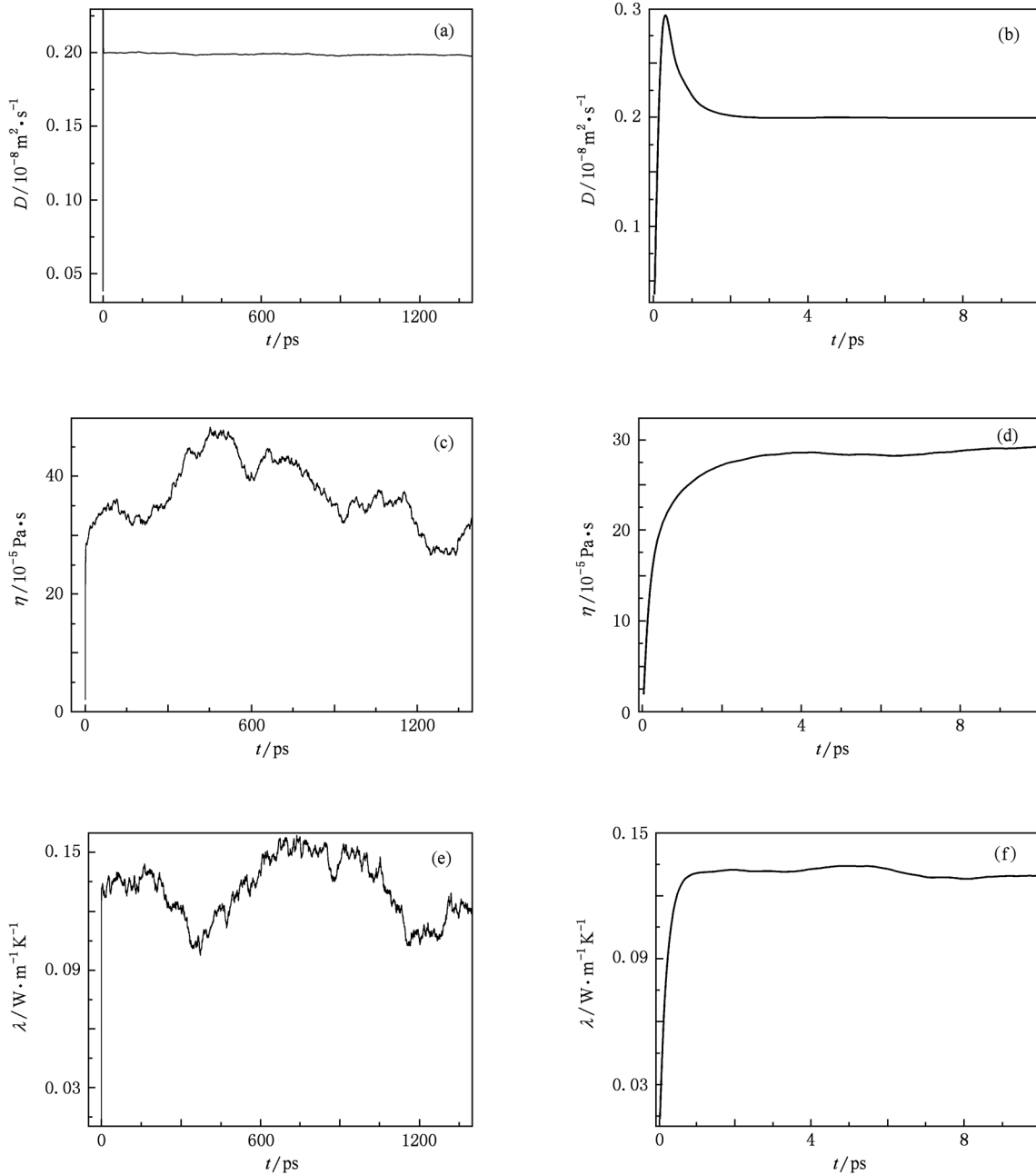


图 1 扩散系数 D 、黏度 η 以及导热系数 λ 随时间 t 的变化 (a) $t=0-1400$ ps 时 D 的变化, (b) $t=0-10$ ps 时 D 的变化, (c) $t=0-1400$ ps 时 η 的变化, (d) $t=0-10$ ps 时 η 的变化, (e) $t=0-1400$ ps 时 λ 的变化, (f) $t=0-10$ ps 时 λ 的变化

一定程度后,随着距离的继续增加, λ_F 和 λ_p 的贡献都快速趋于零,此时 λ_K 的作用就逐渐体现出来. λ_K 的比例随着温度的增加和密度的减小而不断增加. 从(8)式可以看出, λ_K 涨落是由体系的温度决定

的,而 λ_p 基本上可以忽略不计. 根据以上分析认为,对导热系数的波动性影响最大的是 λ_F 和 λ_M ,而 λ_M 比例又取决于 λ_F ,因此需要对 λ_F 进行深入的讨论.

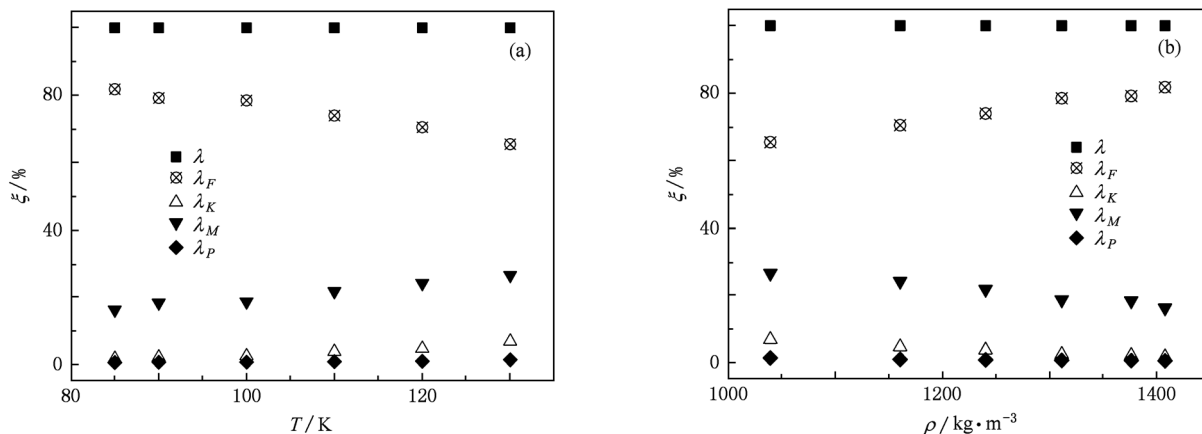


图2 不同部分对导热系数 λ 的贡献比例 ξ 随温度 T 和密度 ρ 的变化 (a) ξ 随 T 的变化, (b) ξ 随 ρ 的变化

对于速度 Verlet 算法,第 i 个粒子的速度 v_i 可表示为

$$v(t + \Delta t) = v(t) + (f(t + \Delta t) + f(t))\Delta t / (2m). \quad (9)$$

在整个模拟中对于 x, y, z 三个方向,都有动量守恒

$$\begin{aligned} \sum_i m_i v_{ix} &= 0, \\ \sum_i m_i v_{iy} &= 0, \\ \sum_i m_i v_{iz} &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

在模拟过程中假设分子为全同粒子,其质量都一样,对于选取恒定步长的体系,由(9),(10)式可以推出

$$\sum_i f_i(t + \Delta t/2) = 0. \quad (11)$$

无论 t 取何值,(11)式都成立,因此有

$$\sum_i f_i(t) = 0. \quad (12)$$

对比黏度(3)式和导热系数(5)式中的作用力部分可知,分子间位置的均匀性和速度分布的平衡性是影响波动的最主要因素. 从运输参数公式(2),(3),(5)看,由于温度是个定值,因而正则 NVT 系综应该是个比较好的选择,但采用 NVT 系综后会额外加入能量扰动力而影响平衡,故微正则系综(NVE)是更合适的选择. 对于不同的模拟条件采用 NVE 系综可能会产生较大的温度波动甚至温度漂移,因此在 NVE 系综下如何控制好温度的波动和漂

移是非常重要的,尤其是在饱和区附近,温度的微量偏差就会使运输参数产生较大的偏离,这也是造成运输参数波动的一个非常重要的原因. 我们认为,减小波动最好的方法是使系统在统计的时候尽量达到平衡.

根据热力学理论,对于一个体系,其稳定平衡应该对应系统的熵最大状态或者能量最低状态,即

$$\begin{aligned} (\delta U)_{S,V} &> 0, \\ (\delta S)_{U,V} &< 0. \end{aligned} \quad (13)$$

因此最小的预平衡步数应该满足使体系达到该状态下熵最大或者能量最低(或者系统稳定). 图3给出了当温度为 85 K 下 Ar 流体分别在 NVE 系综和 NVT 系综下总能量随模拟时间的变化趋势,其中

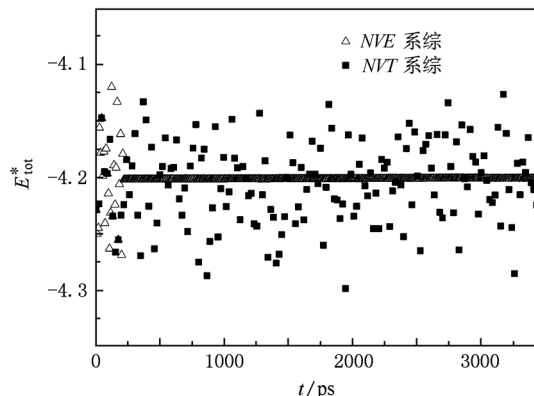


图3 NVE 系综和 NVT 系综下体系能量涨落随时间 t 的变化

E_{tot}^* 代表无因次总内能. 从图 3 可以看出, NVE 系综下体系能量的稳定性要好于 NVT 系综, 如果 NVT 系综有 2% 左右的能量涨落, 则 NVE 系综基本上可以忽略不计. 结合(13)式和图 3 可知, 如果体系不能保证温度恒定, 则采用 NVE 系综得不偿失. 因此, 当温度的波动在许可的范围之内, 采用 NVE 系综是较好的方法.

3.2.2. 影响稳定性的其他因素

对于 ACF, 其他的扰动也可能引起系统误差. 在分子模拟中, 由于受到计算机计算能力的限制, 模拟分子数不可能取得很大, 但这样又势必会造成尺寸效应. 一种比较好的解决方法是采用周期性边界条件, 但采用边界条件的同时会额外地加入一些扰动. 一个明显的影响是声子传播, 由于采用了周期性边界, 当声子从一边离开模拟盒后会从另外一边补充进入模拟盒, 这样就有可能使得声子作用对本身的声子源产生影响. 如果积分时间足够长, 就有可能多次错误地统计声子的影响. 声子作用的最小周期可以通过 L/v_s 得到, 其中 L 代表模拟盒边长, v_s 代表当地声速. 对于本文模拟的 85 K 下 1372 个 Ar 分子体系, 最小的周期为 4.8 ps. 对比图 1 中的积分时间, 要远大于 4.8 ps 最小周期时间, 这也增加了周期时间对 ACF 积分的干扰性.

时间自相关函数(TACF)统计误差主要受到随机误差、统计稳定性和涨落的影响. 假设 TACF 的系综平均为

$$C_{AA}^{\text{num}}(t) = \langle A(t)A(0) \rangle_{\text{num}} = \frac{1}{t_{\text{num}}} \int_0^{t_{\text{num}}} dt' A(t_0)A(t' + t_0), \quad (14)$$

其中 t_{num} 为允许自相关积分计算的总时间, A 为 ACF, t_0 为某次积分的零时刻, t' 为某两个自相关点之间的时长. 对(14)式进行近似简化, TACF 误差可以根据如下公式计算得到^[3]:

$$\sigma(C_{AA}^{\text{num}}(t)) / \langle A^2 \rangle_{\text{num}} \approx (2t_A / Nt_{\text{num}})^{1/2} (1 - c_{AA}(t)), \quad (15)$$

其中 $c_{AA}(t) = \langle A(t)A(0) \rangle / \langle A^2 \rangle$, N 为模拟体系分子数. 表 1 给出了温度为 85 K、密度为 1407.1 kg/m³ 时不同模拟步长下的 HACF 在统计误差达到 1% 时的积分时间. 从表 1 可知: 当无因次步长 Δt^* 取 0.0001 时, 在积分时间为 2.57 ps 时统计误差就已经达到了 1%; 而随着步长的增大, 达到 1% 统计

误差所需要的时间增加. 本文选取的 Δt^* 为 0.002, 达到 1% 统计误差时的积分时间为 51.36 ps. 这说明只要保证积分时间小于 50 ps 就可以使误差小于 1%, 因此本文选取 10 ps 作为统计结果的基准. 需要注意的是, 对一些极性分子(如水、制冷剂等), 由于涉及到分子转动以及偶极作用力, 步长选取过大容易发散. 因此, 选取合适的步长不但可以提高模拟结果的精度, 而且还可以提高系统的运行效率.

表 1 当温度为 85 K、密度为 1407.1 kg/m³ 时, Ar 流体在不同 Δt^* 下达到统计误差为 1% 时的 HACF 的积分时间

Δt^*	t/ps
0.0001	2.57
0.0002	5.14
0.0005	12.84
0.0010	25.68
0.0020	51.36
0.0050	128.39
0.0100	256.78

4. 结 论

利用线性响应理论对 Ar 流体的扩散系数、黏度以及导热系数等输运参数进行了模拟. 对输运参数进行长时间积分后发现, 扩散系数只是因为温度的涨落而有所变化; 而黏度和导热系数的波动却非常剧烈. 通过对扩散系数、黏度以及导热系数等输运参数的 ACF 进行对比以及热流密度和应力张量的分析发现, 对波动起主要作用的是作用力项. 对于作用力项, 减小上述波动的最主要的方法是在输运参数统计前系统达到稳定平衡状态, 并尽量减小温度对体系的影响, 最小的预平衡步数应该满足在统计时体系的熵最大或者能量最低. 另外, 通过对比 NVT 系综和 NVE 系综可知, 当体系涨落能满足需求时最好采用 NVE 系综. 即使采用周期性边界条件, 模拟盒尺寸也是影响精度的一个方面, 当计算能力许可的情况下尽量选取较大的尺寸, 有助于减小误差. 统计步长与最大截断时间成正比, 统计步长越短, 允许的截断时间越小; 反之亦然. 因此要使体系得到稳定收敛的结果, 统计步长的选取至少要使截断时间大于收敛时间.

- [1] Kubo R 1958 *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 570
- [2] Callen H B, Greene R F 1952 *Phys. Rev.* **83** 702
- [3] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press)
- [4] Castai G, Ford J, Vivaldi F, Vissher W M 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1861
- [5] Poetzsch R H, Bettger H 1994 *Phys. Rev. B* **50** 15757
- [6] Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144306
- [7] Li J, Porter L, Yip S 1998 *J. Nucl. Mater.* **255** 139
- [8] Che J, Cagin T, Deng W, Goddard W A 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 6888
- [9] Bao W X, Zhu C C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3552 (in Chinese) [保文星、朱长纯 2006 物理学报 **55** 3552]
- [10] Ma W G, Wang H D, Zhang X, Takahashi K 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2035
- [11] Hou Q W, Cao B Y, Guo Z Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7809 (in Chinese) [侯泉文、曹炳阳、过增元 2009 物理学报 **58** 7809]
- [12] Nieto-Draghi C, Avalos J B 2003 *Mol. Phys.* **101** 2303
- [13] Wu G Q, Kong X R, Sun Z W, Wang Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1 (in Chinese) [吴国强、孔宪仁、孙兆伟、王亚辉 2006 物理学报 **55** 1]
- [14] Wang H F, Chu W G, Guo Y J, Jin H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 076501
- [15] Terao T, Müller-Plathe F 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 081103
- [16] Li H, Tang X F, Cao W Q, Zhang Q J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 287
- [17] Ungerer P, Nieto-Draghi C, Rousseau B, Ahunbay G, Lachet V 2007 *J. Mol. Liq.* **134** 71
- [18] Eapen J, Li J, Yip S 2007 *Phys. Rev. E* **76** 062501
- [19] Eapen J, Li J, Yip S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 028302
- [20] Sarkar S, Selvam R P 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 074302
- [21] Marechal G, Ryckaert J P 1983 *Chem. Phys. Lett.* **101** 548
- [22] Schoen M, Hoheisel C 1985 *Mol. Phys.* **56** 563
- [23] Vogelsan R, Hoheisel C, Ciccotti G 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 6371
- [24] Davis P J, Evans D J 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 4261
- [25] McGaughey A J H, Kaviany M 2004 *Int. J. Heat Mass Transfer* **47** 1799
- [26] Mahajan S S, Subbarayan G, Sammakia B G 2007 *Phys. Rev. E* **76** 056701
- [27] Kurosaki K, Yano K, Yamada K, Uno M, Yamanaka S 2000 *J. Alloys Compd.* **311** 305
- [28] Andrade J D, Stassen H 2004 *J. Mol. Liq.* **110** 169
- [29] Kawamura T, Kangawa Y, Kakimoto K 2007 *J. Cryst. Growth* **298** 251
- [30] Liu J F 2005 *Ph. D. Dissertation* (Chongqing: Chongqing University) (in Chinese) [刘娟芳 2005 博士学位论文 (重庆: 重庆大学)]
- [31] Melinden M O, Klein S A, Lemmon E W, Peskin A P 2006 *NIST Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerants Mixtures Database* (Boulder: NIST Ste. Ref. Database Gaithersburg)

The analysis of transport properties stability in molecular dynamics simulations^{*}

Chen Jun¹⁾ Shi Lin^{1)†} Wang Nan¹⁾ Bi Sheng-Shan²⁾

1) (Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education,
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (Key Laboratory of Thermal Fluid Science and Engineering of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 30 January 2011; revised manuscript received 2 June 2011)

Abstract

The Green-Kubo time correlation function is used to predict fluid argon transport properties, such as diffusion coefficient, viscosity and thermal conductivity, through molecular dynamics simulations. The results show that the transport characteristics, especially the viscosity and thermal conductivity, fluctuate intensely during the simulations. The collective stress tensor is separated into two parts, one is due to the kinetic energy and the other is due to the pair virial function, and the collective heat flux vector is contributed from the kinetic energy, the intermolecular potential and the pair virial function. The results show that the transport characteristics, especially the viscosity and the thermal conductivity, fluctuate intensely during the simulations. The most important contribution to the viscosity and the thermal conductivity is from the autocorrelation of the virial term. The calculations indicate that a more compatible integration time step method is needed to reduce instabilities when the Green-Kubo time correlation is used to calculate the fluid transport parameters. Other factors which influence the stability are also discussed in the paper.

Keywords: molecular dynamics, transport properties, autocorrelation function, stability

PACS: 66. 25.+ g, 31. 15. at, 33. 15. Vb, 67. 10. Jn

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2010CB227305) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50976060).

[†] Corresponding author. E-mail: mxsl@mail. tsinghua. edu. cn