固液相転移近傍にある微小クラスターが見せるリアプノフ ・スペクトルの振る舞い

小林　泰三、池田　研介*
立命館大学理工学研究科

平成 11 年 7 月 19 日

概 要

分子動力学法 (MD) を用いた微小クラスターの研究が 1980 年代から活発になされて来ているが、リアプノフ ・スペクトルを解析手法として取り上げられた研究は少ない。それは一重に莫大な計算コストが掛るからである。近年の計算機の急速な発展により微小クラスター系のリアプノフ解析が漸く可能になり、今後研究と解明が進むと期待される。

本講演では微小クラスター系リアプノフ解析の手始めとして、Ar_{13},Ar_{55},Ag_{13} 等の微小クラスターが固液相転移近傍で見せるリアプノフ ・スペクトルの振る舞いを紹介する。

尚、予稿の本文ではクラスター系の表現と着目する物理量を述べる。

1　クラスター系の表現と特徴

1.1　粒子数

クラスターの個数に 13 個と 55 個を選んだのは固相と液相がハッキリと識別できるからである。[1] 微小クラスターはその最安定状態に正 20 面体構造 (アイコサヘドラル型) を取るが、クラスターが正 20 面体構造の閉殻となる個数の原子を持つとき固液相転移の障壁が高くなり、結果として個液相転移が識別しやすくなるのである。正 20 面体閉殻構造を作る粒子の個数 $N_{3D-Magic}$ は l を自然数として式 1 の数列で表される。

$$N_{3D-Magic} = \frac{5l(2l+1)(l+1)}{3} + 2l + 1 \tag{1}$$

*e-mail: tkoba@ike-dyn.ritsumei.ac.jp

1.2 ハミルトニアン

系のハミルトニアンは式 2 で表される。ポテンシャルは Lennard-Jones(式 3) と Morse(式 4)[2] の 2 体力を用い、Ar は Lennard-Jones ポテンシャルを Ag には Morse ポテンシャルを用いている。

$$H = \sum_i \left\{ \frac{\vec{p_i}^2}{2m} + V(\vec{q_i}) \right\} \tag{2}$$

$$V(\vec{q_i}) = \sum_{j,j\neq i} \left\{ \left(\frac{\sigma}{|\vec{q_i} - \vec{q_j}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\vec{q_i} - \vec{q_j}|} \right)^{6} \right\} \tag{3}$$

$$V(\vec{q_i}) = \sum_{j,j\neq i} \epsilon \left[e^{-2\beta(|\vec{q_i}-\vec{q_j}|-\sigma)} - 2e^{-\beta(|\vec{q_i}-\vec{q_j}|-\sigma)} \right] \tag{4}$$

但し σ は平均原子間距離を、β はポテンシャルの有効距離を、ϵ はポテンシャルの深さを各々決定する係数である。

Ar の場合 $\sigma = 0.34[nm], \epsilon = 16.7 \times 10^{-15}[erg], m = 6.636 \times 10^{-23}[g]$

Ag の場合 $\sigma = 0.3115[nm], \epsilon = 558.3258 \times 10^{-15}[erg], \beta = 13.69[nm^{-1}]$, $m = 17.92 \times 10^{-23}[g]$

である。

尚、温度 T は運動エネルギーを E_k、クラスター原子数を N、ボルツマン定数を k_B として

$$T = \frac{2E_k}{(3N-6)\,k_B} \tag{5}$$

で与えられる。$(3N-6)$ は生きている系の自由度である。

1.3 時間発展

数値積分法はヴェルレ法を格子振動の 10^{-2} のオーダーの $10^{-14}[ps]$ 刻みで用いている。

リアプノフ数の計算は変分ベクトルを系の時間発展と同じ条件で数値積分している。i 番粒子の変分ベクトル $\delta\vec{q_i}$ の運動方程式は以下で与えられる。

$$m\delta\vec{q_i} = \sum_{j,j\neq i} \left[\left(\frac{d^2V(r_{ij})}{dr_{ij}^2} - \frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} \right) \frac{(\vec{r_{ij}} \cdot \delta\vec{r_{ij}})}{r_{ij}} \vec{r_{ij}} + \frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\delta\vec{r_{ij}}}{r_{ij}} \right] \tag{6}$$

但し、$\vec{r_{ij}} = \vec{q_j} - \vec{q_i}, \delta\vec{r_{ij}} = \delta\vec{q_j} - \delta\vec{q_i}$

である。

2　着目する物理量

一回の数値計算ラン全体に亘って取る所謂リアプノフ・スペクトルの他に、これ迄のクラスター研究の成果と照合する為、或いは有意義と思われる物理量を考慮してみる。

- 瞬間リアプノフ・スペクトル
  固液相転移付近の条件下にある閉殻クラスターは固相と液相を行き来する。同一条件下での固相と液相のダイナミクスの質的な差がリアプノフ・スペクトルに現れるか検証したい。

  亦、瞬間と云えども或る時間間隔で平均化処理をする事に変わりはなく、その平均時間を変えた場合の見え方の変化も調べる。

- P,Q 別リアプノフ・スペクトル

- P,Q 別リアプノフ・スペクトルの差と差の自乗
  固液相転移に於いて粒子配置と運動量の何方が支配的な因子であるか、亦は差異はないのかを検証したい。

これらの結果をワークショップにて議論していく。

その他にもスペクトル間の相関関数を取り、固液相転移に関係する変化がスペクトルに現れた場合どの階層のスペクトルにまで影響するのか確認を取る等、様々に考えられるが、今回は特に上記の項目を重点的に扱う。

参考文献

[1] Heidi L. Davis, Julius Jellinek, and R. S. Berry. Melting and freezing in isothermal ar_{13} clusters. *J. Chem. Phys.*, Vol. 86, No. 11, pp. 6456+, 1987.

[2] L. A. Girifalco and V. G. Weizer. Application of the morse potential function to cubic metals. *Phys. Rev.*, Vol. 114, No. 3, pp. 687–690, May 1959.