

[4] 二次元粒子系の融解現象における非平衡緩和解析

名古屋大学大学院情報科学研究科複雑系科学専攻
渡辺 宙志 hwatanabe@is.nagoya-u.ac.jp

1 はじめに

1957 年, Alder らによって三次元剛体粒子系における融解転移が報告された [1]. 斥力相互作用, より正確に言うならば排除体積効果しか持たない剛体粒子が融解転移を起こすという事実は驚きをもって迎えられた. この相転移は後に二次元剛体粒子系においても確認され, 現在では Alder 転移と呼ばれている [2]. Alder 転移は, 圧力を密度の関数としてプロットすると van der Waals ループが現れることから当初は一次転移であると報告された (図 1). しかし, その後二次元粒子系における長距離位置秩序が否定され [3], 二次元融解転移は通常の意味での秩序 - 無秩序転移ではないことが判明する. 現在, Alder 転移を欠陥の解離描像に基づいて連続転移であると説明する KTHNY 理論と [4, 5], 欠陥の集団励起描像から 1 次転移であると説明する Chui の理論がある [6]. これに関連して実験及び数値計算両面から多くの研究がなされてきたが, 実験では完全な二次元系を実現するのが難しく, 数値計算では二次元系特有の強い有限サイズ効果の影響をうけるためにその解析は困難であった [7].

本稿では, まず二次元 Alder 転移の概要を説明し, その後 KTHNY 理論を概観する. さらに非平衡緩和解析による臨界点および臨界指数を決定した結果を紹介し, 最後に最近の進展について触れる.

2 KTHNY 理論

2.1 位置秩序と隣接配向秩序

大雑把に物質の相を区別するならば, まず無限小の応力で有限の変位を起こす流体 (fluid) と, 有限の変位には有限の応力が必要な固体 (solid) にわけることができる. この定義では気体 (gas) と液体 (liquid) は区別されず, とともに流体に区分される. さらに固体の中でも位置秩序 (translational order) を持つものを結晶 (crystal) と呼んで区別する. ただし, 液晶やガラスなど, 上記の定義の適用が難しい物質もあるため, この区別は絶対的なものではない. むしろ Alder 転移により区別される二つの相が流体相, 固体相と名づけられていると考えた方が適切な場合もある.

粒子系の位置秩序は, 以下のように定義される. 粒

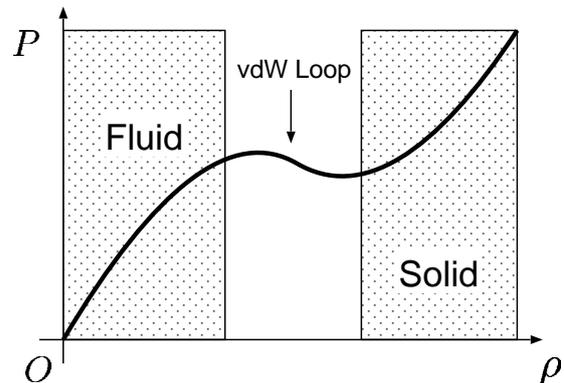


図 1: Alder 転移. 斥力相互作用をする粒子系の圧力 P を密度 ρ の関数としてプロットすると van der Waals ループがあらわれる. したがって系に斥力相互作用しなくても相転移が存在することがわかる. なお, この図は誇張されており, 実際にはループがあらわれる密度領域は非常にせまい.

子の位置ベクトルを \mathbf{r}_j とした時, 密度関数を

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

と定義すると, 位置秩序変数 Ψ はこの密度関数のフーリエ変換の平均値

$$\Psi \equiv \langle \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \rangle$$

として表される. ただし, $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を表す. 系に長距離位置秩序があれば, 最低一つの逆格子ベクトル \mathbf{K} にたいして Ψ は 0 でない値をとる. Mermin は短距離相互作用をする二次元粒子系において Ψ が長距離秩序を持つことができないことを示した [3]. ここで短距離相互作用とは, 粒子の二体間ポテンシャル $\Phi(r)$ が遠距離で逆二乗ポテンシャルよりも早く減衰し, 近距離では早く発散すること, すなわち,

$$\Phi(r) \begin{cases} < r^{-2+|\epsilon|} & (r \rightarrow \infty) \\ > r^{-2+|\epsilon|} & (r \rightarrow 0) \end{cases}$$

を満たす相互作用のことである. この条件を満たす限り, 二次元における位置秩序変数は粒子数 N に対して少なくとも対数的に減少し, N 無限大の極限でゼロとなる. 三次元ではこの制約はなく, 熱力学極限におい

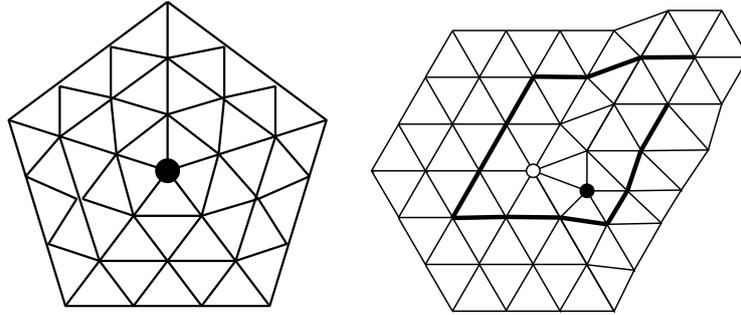


図 2: (左) 回位の例．本来 6 回対称である結晶が 5 回対称となっている．電荷は回位のある場所の隣接数 (この場合は 5) を平均的な隣接数 (この場合は 6) から引いて定義される．したがって回位の電荷はスカラー量で、この図における電荷は -1 である．影響は大局的で、隣接配向秩序を破壊する．(右) 転位の例．あるスタート地点から結晶軸にそって一周してもとに戻れなかったとき、この欠陥の電荷は始点と終点をつなぐベクトル (Burgers ベクトル) として定義される．影響は局所的で、位置秩序を破壊する．また転位は反対電荷を持つ二つの回位によって表現できる．この図では、正の電荷の回位 (白丸) と負の電荷の回位 (黒丸) が近くに存在することで転位を形成していることがわかる．

ても長距離位置秩序は許されるために通常の秩序 - 無秩序転移であると考えられている．したがって二次元における Alder 転移は三次元の場合と本質的に異なるものとなる．

さて、二次元融解では位置秩序の他に隣接配向秩序 (bond-orientational order) と呼ばれる別の秩序が重要な役割を担っていると考えられている．隣接配向秩序変数 $\phi_6(r)$ は、隣接する粒子の中心を結んだ線 (bond) と、系に定義された軸との角度 θ を用いて、

$$\phi_6 \equiv \langle \exp(6i\theta) \rangle$$

と定義される．系が 6 回対称を持っているときには、角度 θ が $2\pi/3$ の整数倍となるために ϕ_6 は 1 となるが、対称性が無いときには 0 となる．このように、 ϕ_6 は系がどれだけ 6 回対称性を持つかをあらわす秩序変数である．位置秩序変数と異なり、隣接配向秩序は系全体の拡大、縮小によって値が変化しない．Mermin の定理により二次元粒子系の長距離位置秩序は禁止されるが、隣接配向秩序は禁止されない．位置秩序と隣接配向秩序、これら二つの秩序がそれぞれ Kosterlitz-Thouless 型の相転移をすると予想するのが次に述べる KTHNY 理論である．

2.2 二種類の欠陥

二次元古典 XY スピン系などでは、Mermin-Wagner の定理により有限温度で自発磁化を持つことができないが、ある温度において帯磁率が発散する Kosterlitz-Thouless (KT) 転移を起こす．KT 転移は、系に現れる位相欠陥 (topological defect) である渦 (vortex) と反渦 (antivortex) の解離により説明され、ある温度領域にわ

たる臨界的な振る舞いや、真性特異な相転移点を持つなどの特徴がある [8]．

二次元粒子系においては、転位 (dislocation) 及び回位 (disclination) という二種類の位相欠陥が存在する．図 2 に二種類の欠陥を示す．転位とは、通常は三次元結晶中の線状の乱れのことをいい、線欠陥とも呼ばれる．二次元結晶場では点状の欠陥として現れ、欠陥を特徴づける電荷 (charge) は Burgers ベクトルというベクトル量となる．転位は単独で位置秩序を破壊するが、隣接配向秩序は破壊しない．また回位とは、主にネマティック液晶などにあらわれる位相欠陥である．二次元結晶場では、欠陥が無い場合に比べて隣接粒子の数が多の場合に正の電荷、少ない場合に負の電荷を持つと定義される．したがって電荷はスカラー量であり、回位は位置秩序と合わせて隣接配向秩序も破壊する．また、一つの転位は回位による励起子として表現することもできる．

2.3 欠陥の解離描像

Halperin と Nelson, Young らは、二次元粒子系における二種類の欠陥が独立に KT 転移を起こすとして Alder 転移を説明する理論を構築した．その理論は Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson, Young の 5 人の頭文字を取り、KTHNY 理論と呼ばれている．KTHNY 理論による二次元融解のシナリオは以下の通りである．

十分高密度であれば系は固体となっているだろう．この時、位置秩序はベキ的な緩和をする相関 (quasi-long-range correlation) を持ち、隣接配向秩序は長距離秩序を持っている．系には反対方向の電荷を持つ転位が近

	Solid	Hexatic	Fluid
転位	ペア	解離	解離
回位	四重極	ペア	解離
位置秩序	ベキ緩和 (quasi-long-range order)	短距離 (short-lange order)	短距離
隣接配向秩序	長距離 (long-range order)	ベキ緩和	短距離

表 1: KTHNY 理論のまとめ．二次元粒子系は固相，流体相に加えて新たに Hexatic 相を持つ．また，各相間の相転移は KT 転移型 (連続転移) と予想される．ベキ緩和 (quasi-long-range order) とは相関がベキ的に緩和する状態のことで，スピン系における KT 相に対応する．

距離に束縛された状態で励起している．密度を下げていくと，束縛された転位がエントロピーをかせぐために解離する．すると系の位置秩序は破壊され，位置相関は指数関数的に減衰する (short-lange order)．この時，系には反対符号の電荷を持つ回位が近距離に束縛された状態で励起しており，隣接配向秩序はベキ的に緩和する相関を持っている．さらに密度を下げていくと，束縛された回位が解離し，完全に隣接配向秩序は破壊されて等方的な流体相となる．したがって，二次元粒子系は固体から流体へ相転移をする際，新しい相を経由する．この相は Hexatic 相と呼ばれている [9]．Halperin, Nelson, Young は，弾性理論にもとづいて二種類の欠陥がそれぞれ距離に対数的に減衰する相互作用をするハミルトニアンに従うことを示し，そのハミルトニアンについてくりこみ群による議論を展開した．その結果，欠陥の解離が Kosterlitz-Thouless 型になることを示した．したがって，二次元 Alder 転移は，二度の連続転移を起こすことになる．KTHNY 理論による予想をまとめたものを表 1 にまとめる．

2.4 一次転移か，連続転移か

KTHNY 理論はその議論においていくつか仮定を置いているが，特に重要となるのは結晶場に欠陥が一樣に，かつ希薄に励起するという仮定である．もし欠陥が高密度に，かつ局所的に励起する場合には，KTHNY とは異なる議論が必要となる．Chui は，欠陥が線状に集団励起 (grain boundary) するという描像から自由エネルギーを計算し，一次転移を予想した [6]．欠陥が一樣励起するか，集団励起するかは，その欠陥が従うハミルトニアンのコアエネルギーと呼ばれる項の大きさに依存する．コアエネルギーとは欠陥に対する化学ポテンシャルの役割を果たし，コアエネルギーがある値よりも大きいと KTHNY 理論の近似は正当化されて連続転移となり，逆に小さいと一次転移となると考えられている [10, 11]．コアエネルギーの値は粒子の相互作用の詳細に依存し，その実測は難しい [12]．

現在ではやわらかいポテンシャルを持つ粒子につい

ては KTHNY 理論の描像が正しいと考えられているが，剛体円板系ではヤング率無限大の理想化ゆえの困難が伴う．たとえば二次元粒子系に位置秩序が無いとした Mermin の証明では粒子間の相互作用ポテンシャルの微分可能性を使っているため，そのままでは剛体粒子系に適用できない．また剛体粒子系では運動エネルギーが自由エネルギーの特異性には寄与しないため [13]，相転移に寄与するのは配置によるエントロピーのみとなる．したがって，他のやわらかいポテンシャルを持つ粒子と同様に弾性論を適用してよいかも非自明である．なお，弾性論を用いずに剛体円板系の配置エントロピーのみを考察した研究では一次転移と結論づけられている [14]．

3 非平衡緩和解析

3.1 非平衡緩和法と動的スケールリング

これまでの数値計算による研究は，主にモンテカルロ法を用いて平衡状態を調べていた．しかし，サイズを大きくするにつれて平衡状態を実現させるまでの時間が非常に長くなるため，そもそも平衡状態を実現させるのが難しい [15]．そこで，非平衡緩和法と呼ばれる手法で有限サイズ効果を回避する．非平衡緩和法とは，動的スケールリングに基づいて秩序変数の緩和過程から臨界点，臨界指数などを決定する手法であり，有限サイズ効果に強い，緩和に遅い系を扱いやすいなどの特徴を持つ [16]．KTHNY 理論では，相転移点が二つ存在する．それぞれ固体から Hexatic 相への相転移密度を ρ_m ，Hexatic 相から一樣流体へは ρ_i と表す．ここでは隣接配向秩序変数の非平衡緩和過程を解析することで Hexatic 相と一樣流体相の間の相転移について調べる [17]．

系を完全秩序状態に用意しておいてから時間発展させると，隣接配向秩序変数 $\phi_6(\rho, t)$ は 1 から平衡状態での値へと緩和していく．臨界点直上において緩和時間が発散すると考えられるので，臨界点近傍での緩和

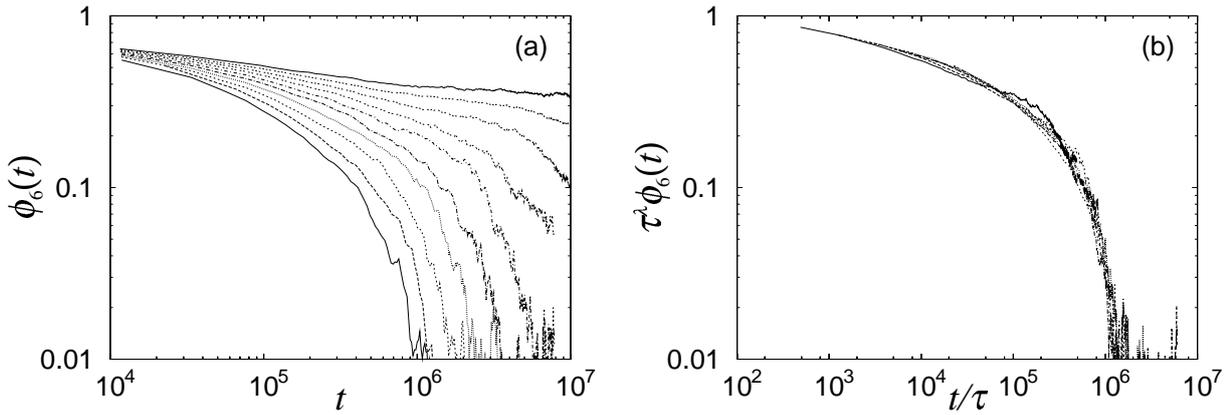


図 3: (a) 各密度における隣接配向秩序の緩和過程の両対数プロット．密度は $\rho = 0.878$ から $\rho = 0.896$ まで 0.002 刻みで変え，それぞれ 512 サンプルの平均を取った．(b) 動的スケーリング．すべての曲線がスケールされるように λ の値と各密度での τ の値を決定する．

過程は緩和時間 τ と密度に依存しない指数 λ を用いて

$$\phi_6(\rho, t) \sim \tau^{-\lambda} \bar{\phi}_6(t/\tau) \quad (1)$$

とスケールされるであろう．KT 転移においては，相関長さ ξ が臨界点近傍で

$$\xi(\varepsilon) = b \exp(a/\sqrt{\varepsilon}). \quad (2)$$

と真性特異な振る舞いを示すことがわかっている [8]．ただし ε は臨界点からのずれ ($\varepsilon \equiv (\rho_i - \rho)/\rho_i$) である．動的スケーリング仮説によれば，相関長と緩和時間は動的臨界指数 z により

$$\tau \sim \xi^z \quad (3)$$

という形で結ばれる．そこで，緩和時間についても

$$\tau(\varepsilon) = B \exp(A/\sqrt{\varepsilon}). \quad (4)$$

という振る舞いが期待される．以上から，様々な密度で ϕ_6 の緩和を測定し，その緩和関数がスケールされるように λ と τ を決めれば，式 (4) より臨界点が求まることがわかる [18]．

さらに臨界点直上での秩序変数とその揺らぎの時間発展は，臨界指数 η を用いて

$$\langle \phi_6(t) \rangle \sim t^{-\eta/2z} \quad (5)$$

$$N \left[\frac{\langle \phi_6(t)^2 \rangle}{\langle \phi_6(t) \rangle^2} - 1 \right] \sim t^{d/z}. \quad (6)$$

で表される [19]．ただし d は次元であり，この場合は $d = 2$ である．したがって，臨界点が精密に求められれば秩序変数の揺らぎから臨界指数を決定できる．

3.2 数値計算結果

粒子系の密度 ρ は，システムサイズを L ，粒子数 N ，粒子の半径を σ として $\rho \equiv 4N\sigma^2/L^2$ で定義する [20]．系を完全秩序状態 (三角格子) で用意しておき，粒子にランダムな初速を与えることで時間発展させる．時間発展はイベントドリブン法により行い，密度は $\rho = 0.878$ から $\rho = 0.896$ まで 0.002 刻みで変化させ，それぞれの密度で 512 サンプルの平均を取った．

隣接配向秩序の時間発展を図 3(a) に示す．低密度では指数関数的に緩和しているが，高密度になるにつれてベキ緩和に近づいていくのがわかる．このデータを式 (1) に基づいてスケールした結果が図 3(b) である．このスケールングから緩和時間 τ の密度依存性がわかるので，式 (4) をフィットすることにより， $\rho_c = 0.899(1)$ を得た．得られた臨界点における秩序変数の揺らぎから，臨界指数の値として $z = 2.5(2)$ ， $\eta = 0.25(2)$ を得た．これは， $\eta = 1/4$ を予想する KTHNY 理論と一致している．

4 まとめと今後の展望

Alder 転移と KTHNY 理論について簡単にまとめ，秩序変数の非平衡緩和解析について紹介した．数値計算結果は Alder 転移が KT 転移であることを強く支持する結果となったが，一次転移を完全に除外することはできない．また位置秩序変数に対して同じ解析手法を試みたが，秩序変数に振幅の大きな振動が現れ，うまくスケールングができなかった．この振動は系全体で運動量が保存することから誘起されたフォノンモードと考えられるため，現在，分子動力学法ではなくモンテカルロ法で非平衡緩和解析ができないかを調べてい

るところである。

二次元の Alder 転移については、実験と数値計算の両面から現在も精力的に研究が行われている。実験では、液晶、基板に吸着させた気体、二次元プラズマ、コロイドなど様々な系について検証が行われている。たとえばダストプラズマについて、イメージングにより回位を直接観察した例が報告されている [21]。この実験では低密度においても回位は解離せず、ひも状につながって励起していることから、Chui による一次転移説を支持する結果が得られている。また、これまで剛体円板系を扱った数値計算では、400 万粒子の計算が最大であると思われる [22]。この計算では秩序変数のスケーリング解析からは KTHNY 理論を支持する結果が得られたが、圧力 - 密度相図から得られた圧縮率は弱い一次転移を示唆するなど、未だに有限サイズ効果の影響を払拭するには至っていない。

一般に、弱い一次転移と連続転移を区別することは難しい。格子系においては量子レベルスペクトロスコピーによって KT 転移の識別が容易になるが [23]、粒子系への応用は難しいようである。秩序変数のスケーリングや圧力相図の解析を超えた、新たな解析手法の開発が待たれる。KTHNY 理論は Hexatic 相の存在や臨界指数だけではなく、弾性定数の振る舞いなど様々なことを予想する。それらについては K. J. Strandburg によるレビュー [7] が詳しいので参照されたい。

本稿で紹介した研究は伊藤伸泰、尾関之康、湯川諭各氏との共同研究である。数値計算は主に東京大学物性研究所スーパーコンピュータセンター及び筑波大学計算科学センターの施設を利用させていただいた。本研究に関して有益な助言をいただいた宮下精二、藤堂眞治の各氏に感謝したい。

参考文献

- [1] B. J. Alder, and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208 (1957); W. W. Wood, and J. D. Jacobson, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1207 (1957).
- [2] B. J. Alder, and T. E. Wainwright, *Phys. Rev.*, **127**, 359 (1962).
- [3] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **176** 250 (1968).
- [4] B. I. Halperin, and David R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 121 (1978); B. I. Halperin, and David R. Nelson, *Phys. Rev. B*, **19**, 2457 (1979).
- [5] A. P. Young, *Phys. Rev. B* **19**, 1855 (1979).
- [6] S. T. Chui, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 933 (1982).
- [7] K. J. Strandburg, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 161 (1988).
- [8] J. M. Kosterlitz, and D. J. Thouless, *J. Phys. C* **6**, 1181 (1973); J. M. Kosterlitz, *J. Phys. C* **7**, 1046 (1974).
- [9] Halperin, Nelson 及び Young は、当初新しい中間相を液晶相 (Liquid Crystal Phase) と称していたようである。
- [10] Y. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1114 (1982).
- [11] K. J. Strandburg, *Phys. Rev. B* **34**, 3536 (1986).
- [12] S. Sengupta, P. Nielaba, and K. Binder, *Phys. Rev. E*, **61**, 6294 (2000).
- [13] 剛体系ではポテンシャルが無限大かゼロであるため、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの交換が生じない。その結果、エネルギーの項は時間のスケールを決めるだけで相転移には寄与せず、相転移に関係するのは配置によるエントロピーの項のみとなる。
- [14] H. Kawamura, *Prog. Theor. Phys.* **61**, 1584 (1979); H. Kawamura, *Prog. Theor. Phys.* **63**, 24 (1980).
- [15] J. A. Zollweg, and G. V. Chester, *Phys. Rev. B* **46**, 11186 (1992).
- [16] Y. Ozeki, and N. Ito, *J. Phys. A* **40**, R149 (2007).
- [17] H. Watanabe, S. Yukawa, Y. Ozeki, and N. Ito, *Phys. Rev. E* **66**, 041110 (2002);
- [18] Y. Ozeki, K. Ogawa, and N. Ito, *Phys. Rev. E*, **67**, 026702 (2003).
- [19] N. Ito, K. Fukushima, K. Ogawa, and Y. Ozeki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1931 (2000).
- [20] 一般に剛体粒子系の密度は円周率 π を含めず、かつ完全正方格子 (三次元では完全立方格子) において $\rho = 1$ となるように定義されることが多い。
- [21] R. A. Quinn, and J. Goree, *Phys. Rev. E*, **64**, 51404 (2001).
- [22] C. H. Mak, *Phys. Rev. E* **73**, 065104(R) (2006).
- [23] K. Nomura, *J. Phys. A* **28**, 5451 (1995).

著者紹介



渡辺宙志氏 (博士 (工学)) : [経歴] 2004 年東京大学工学研究科博士課程修了, 同年名古屋大学大学院情報科学研究科に着任。現在に至る。 [専門] 統計力学。 [趣味] プログラム。