

単層 Ising 双極子粒子系の熱力学及び凝集ダイナミクス

東京大学 工学系研究科 鈴木将¹、伊藤伸泰

単層 (疑 2 次元) 2 成分 Ising 双極子粒子系における熱力学、低温での凝集ダイナミクスについて、計算機シミュレーション及び解析的手法により研究を行った。(本報告では、主に凝集過程に関して報告する。) 成長するクラスターは、有限温度では 0 度での成長と異なり拡散律則凝集においてよく知られるフラクタル次元 1.45 の構造を持つ。また、平均クラスターサイズの成長に対する動的指数 $z(\bar{s} \sim t^z)$ の値は低密度で温度に依存して 0.4 ~ 0.48 の幅に存在していた。これは拡散律則凝集で予測される $z = 0.5$ と差がある。この差はチャージ・非チャージクラスターの成長が異なる hetero 凝集の効果による可能性が考えられたが、平均場のスモルコフスキー方程式の数値解からは hetero 凝集であっても指数は $z = 0.5$ から変化しないことが示された。従って観察された z の変化は純粋に引力律則領域から拡散律則領域への緩やかなクロスオーバーであることが示唆された。

1 はじめに

近年、コアの排除体積と双極子モーメントを持った粒子モデルについて多くの研究が行われている [1–10]。これは極性分子や磁性流体等の最も単純なモデルであるが、相互作用の異方性と長距離性のために多様な構造形成、奇妙な熱力学的性質が報告されている。例えばこの系の 2 粒子において、モーメントの方向をそろえて縦列した配置がエネルギー最小であるために、鎖状の異方的なクラスターが成長しやすい。このため通常の等方的な凝縮による気-液転移が観測されない [1]、或いは全く気-液転移が起こらない可能性も示唆されている [3]。

やや特殊な双極子粒子系として、単層でモーメント方向が運動面に垂直な $\uparrow \cdot \downarrow$ に固定された Ising 型の 2 成分系についてもおもに凝集過程について実験、理論的研究が行われている [4–7]。実験的には物性の異なる二種の誘電体粒子 ($\sim \mu\text{m}$ サイズ) に交流電場をかけることにより逆方向の双極子モーメントを誘起する [5]、ディスク状のマグネットをコルクに装着し、水面に浮かべて凝集させる [6] 等の方法で観測が行われている。また計算機シミュレーションにより、低密度でのフラクタルな凝集、高密度での多様な準結晶構造の存在が解明されてきた [4]。(この系の凝集の動的性質について次節で改めて触れたい。) また熱力学に関して我々は、臨界スケーリングから評価される気-液転移の臨界点が凝固点をやや下回り実際には液相が存在しない系であるという興味深い結果をシミュレーション及び Virial 展開解析により示した [13]。

双極子系のクラスター・クラスター凝集

双極子相互作用粒子系は特性の異なる様々なクラスター・クラスター凝集 (cluster-cluster aggregation: CCA) が観察される対象としても注目を集めている [4–10]。CCA においては、多数のクラスターが同時に存在し互いに吸着しながら成長する、その動的性質が興味深い。多くの CCA において、その平均クラスターサイズ \bar{s} が² 時間に関して、 $\bar{s} \sim t^z$ のようにベキ則で記述されることが知られていて、この動的指数 z が凝集の動的特性を典型的に示す量としてしばしば用いられる。

後述の考察と関わる CCA モデル [11] の一つとして、**拡散律則クラスター凝集 (diffusion-limited cluster-cluster aggregation: DLCA)** が挙げられる。ここでは各クラスターは拡散則に従って運動しクラスター同士が接触したときのみ不可逆的に結合し新たなクラスターを形成する。このため短距離相互作用する粒子系に対するモデルになっている。DLCA において、大きさ s のクラスターに対する拡散係数 D_s は

$$D_s \sim s^{-\gamma} \quad (1)$$

¹E-mail: suzuki@serow.t.u-tokyo.ac.jp

²ここでのクラスターサイズはクラスター内の粒子数を示すこととする。

のようにモデル化される。動的指数 z については典型的なサイズ \bar{s} のクラスターに注目して次のように近似的評価が出来ると考えられている [12]。先ず各クラスターはその回転半径 R_g に対して $s \sim R_g^D$ と書けるフラクタル次元 D の構造を持つとし、全クラスター数を $N_c \sim N/\bar{s}$ (N : 全粒子数) と見積もると、クラスター密度は d 次元系で $\rho \sim N_c R_g^d / V \sim \bar{s}^{-(1+d/D)} (N/V)$ (V : 系の体積) と評価できる。一方でクラスターのランダムウォークによる平均二乗自由行程 \bar{r}^2 により $\rho \sim R_g^2 / \bar{r}^2 \sim \bar{s}^{(2/D)} / \bar{r}^2$ と評価できることを踏まえると、二つのクラスターが衝突してサイズ $2\bar{s}$ になるまでの時間の期待値 \bar{t} は $\bar{t} \sim \bar{r}^2 / D_s \sim \bar{s}^{[1-\gamma+(2-d)/D]}$ と書ける。前式 \bar{s} の指数の逆数を

$$z = \frac{1}{1-\gamma+(2-d)/D} \quad (2) \quad \text{が導かれる}^3.$$

上と異なる凝集モデルとして、引力律則クラスター凝集 (attraction-limited cluster-cluster aggregation: ALCA) が提唱されている [9]。これは例えば双極子系のような長距離相互作用系で、かつ熱拡散は背景の流体等へストークス力により速やかに散逸する、いわば 0 度極限を想定している。このモデルでは接近しつつある典型的サイズ \bar{s} 同士のクラスターペア間の距離 r の時間発展は

$$\frac{d}{dt} r = -\frac{1}{s\eta} F(r) \quad (3)$$

のように書ける (η, F は順にストークス抵抗係数とクラスター間の引力)。また引力が距離のべきで $F \sim 1/r^\alpha$ の場合を仮定すると平均クラスター間距離 \bar{r} を進む時間は、(3) を解いて $\bar{t} \sim -s\eta\bar{r}^{(\alpha+1)}$ になる。ここから前段落と同様の議論により、

$$z = \frac{d}{d+\alpha+1} \quad (4) \quad \text{が導かれる。}$$

Ising 双極子系の ALCA ではシミュレーションにより動的指数が希薄極限で $z = 0.2 \sim 0.25$ と評価された [7]。これは (4) を導く議論からは予測されない値で、2 成分系としての hetero な凝集の挙動 (後述) が現われていることを示唆している。これらを踏まえて本報告では、Ising 双極子系の熱揺動が存在する場合の凝集ダイナミクスの変化についてのシミュレーション結果を述べる。

2 モデルと計算法

シミュレーションは $L \times L$ の周期境界条件の box 内に配置した N 粒子を時間発展させて行う。各粒子は排除体積及びその中心に双極子モーメントを持つ。Ising 型であるため 2 粒子 (i, j) 間の双極子相互作用による力は、その距離を r_{ij} とすると

$$F_{ij} = \frac{3\mu_i\mu_j}{r_{ij}^4} \mathbf{n}_{ij}, \quad \left(\mathbf{n}_{ij} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right), \quad (5)$$

と書ける。 μ_i, μ_j はそれぞれの粒子の双極子モーメントで、絶対値が等しい $\mu_0, -\mu_0$ のいずれかの値を持つ。モーメントは時間発展の間フリップしない。故に双極子相互作用は同種粒子間で斥力、異種間で引力として働く。2 種の混合比は 1 : 1 の条件で計算を行った。また他粒子と半径 R で接触した場合 Hertz 則による弾性的な反発力が働く。

定温でのシミュレーションを実現するために Langevin 方程式の差分スキームに従って時間発展させる。系の密度は粒子の体積占有率により $\phi = N\pi R^2/L^2$ を用い、エネルギーの単位系としては 2 粒子の接触時のエネルギーを基準に $2\mu_0^2/(2R)^3 = 1$ ととる。粒子数は主に $N = 6,400$ を用いる。

3 結果

粒子の一樣ランダムな初期配置からの凝集過程を観察した。図 1 に異なる温度での凝集過程のクラスターを示す。0 度では一度直線状に配置したクラスターはエネルギーバリアのために曲がり

³ 正確には、凝集の最初からの経過時間を見るべきだが、最後の衝突間の時間が大半を占めるため結論は変わらない。

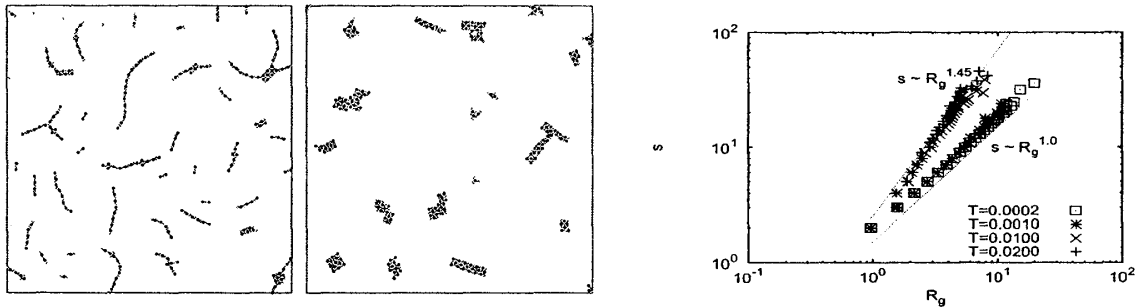


図 1: $\phi = 0.04$ における凝集過程のクラスター (系の一部を表示)。 $T = 0.0010$ (左) 及び $T = 0.0200$ (右)。
図 2: 回転半径 R_g のクラスターサイズ依存性。

にくく、鎖状に成長することが示されているが [4]、温度を上げるにつれてよりエネルギーの低いコンパクトな構造が現われている。次にサイズ s のクラスターの回転半径 R_g を

$$[R_g(s)]^2 = \frac{2}{s(s-1)} \sum_{i < j}^s (r_i - r_j)^2$$

により計算して s に対してプロットしたものを図.2 に示す。 $s \sim R_g^D$ によりフラクタル次元を評価すると、低温では鎖状構造を反映して $D \approx 1.0$ だが、 $T \geq 0.01$ ではほぼ一定の $D \approx 1.45$ を示すようになった。 $D = 1.45$ は DLCA モデルを直接シミュレートしても観察されることが知られている [11]。また、この温度領域は、例えば 4 粒子の鎖状配置を正方状のコンパクトな構造に変形するためのエネルギーバリア: $\Delta T \approx 0.006$ にほぼ対応していて、初期の凝集の構造の変化がその後の大規模なフラクタル構造を決定することを示唆している。

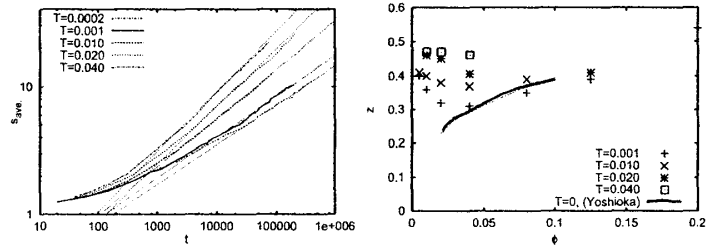


図 3: $\phi = 0.02$ における各温度での \bar{s} の時間発展 (左)、及び各密度・温度での動的指数 z (右) - 破線は [7] の 0 度凝集。

次に平均クラスターサイズ \bar{s} の時間発展により、動的挙動を調べた。 \bar{s} はその時刻のクラスターサイズ分布 n_s より $\bar{s} = \sum_{s=1}^{\infty} s^2 n_s / \sum_{s=1}^{\infty} s n_s$ と計算される。 \bar{s} の長時間の発展を $\bar{s} \sim t^z$ でフィットすることで各密度・温度での動的指数を評価すると図.3 に示した値が得られた。図には吉岡等 [7] による 0 度での ALCA における結果を併記した。 z の値は密度が低くなるにつれて 0 度凝集での値から離れ、低密度極限に外挿すると $z = 0.4 \sim 0.50$ と評価された。

4 考察とまとめ

先ず前節の結果を DLCA モデルでの記述と比較してみる。(1) 式における拡散係数のサイズ依存性は、Langevin シミュレーションにおいては各クラスター重心のランダムウォークより $\gamma = -1$ と考えると、(2) より $z = 0.5$ が導かれる。我々の結果はこれより値がやや小さくかつ温度依存性が見られた。純粋な DLCA と値が異なる理由として、同符号にチャージしたクラスター同士が結合しないことから生じるチャージ・非チャージクラスター間の hetero な凝集 [14] の効果が考えられる。ここでのチャージとはクラスター内の双極子モーメントの総和 $M = \sum_{i=0}^s \mu_i$ が非 0 であることを指す。実際にチャージ・中性クラスターを判別して観察すると、図.4 に示すとおり平均クラスターサイズは中性の成長がやや速く、またチャージした小さなクラスターが多く残っている傾向が見られた。

凝集過程の平均場による記述はしばしば smoluchowski 方程式が用いられるが、hetero 凝集の場合

合チャージ・中性クラスターのサイズ分布 (順に n_s^+ , n_s^0) の時間発展は⁴

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_s^+ &= \sum_{i+j=s} K_{ij}n_i^+n_j^0 - n_s^+ \sum_j K_{ij}(n_j^+ + n_j^0) \\ \frac{d}{dt}n_s^0 &= \sum_{i+j=s} K_{ij}\left(\frac{1}{2}n_i^0n_j^0 + n_i^+n_j^-\right) - n_s^0 \sum_j K_{ij}(n_j^+ + n_j^0 + n_j^-) \end{aligned} \quad (6)$$

と記述される [14]。 K_{ij} は衝突カーネルと呼ばれ、2次元 DLCA の場合第 1 節と同様の議論より $K_{ij} = i^\gamma + j^\gamma$ とされている。 $\gamma = -1$ での時間発展を数値的に解いたものを図 4 に示したが、クラスターサイズにシミュレーションと同様の傾向が見られる。しかし動的指数は $z = 0.5$ であり、hetero凝集であっても通常の DLCA と変わらないことが示唆された。

まとめると、我々の Ising 双極子系の凝集過程に関するシミュレーション結果は、動的指数 z に温度に依存した大きなばらつきを見せた。解析的手法と合わせると、これは純粋に引力律則 ($z \simeq 0.2$) から拡散律則 ($z = 0.5$) への緩やかな遷移として理解された。

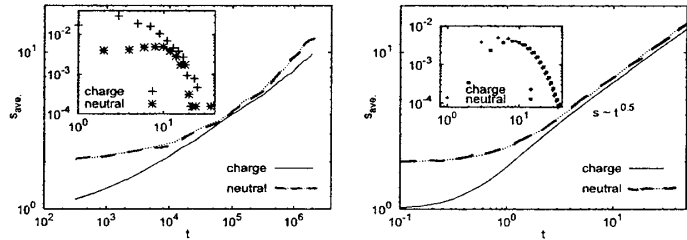


図 4: チャージ及び中性クラスターの平均クラスターサイズの時間発展。Inset はある時刻でのサイズ分布。Ising 双極子のシミュレーション結果 (上) と smoluchowski 方程式による hetero-DLCA の計算結果 (下) を示す。

参考文献

- [1] M. J. Stevens and G. S. Great, *phys. rev. E* **51** (1995), 5962; J. M. Tavares, J. J. Weis, and M. T. da Gama, *Phys. Rev. E* **73** (2006), 041507; T. Tlusty and S. A. Safran, *Science* **290** (2000), 1328.; P. J. Camp, J. C. Shelley, and G. N. Patey, *Phys. Rev. Lett.* **84** (1999), 115; D. L. Blair and A. Kudrolli, *Phys. Rev. E* **67** (2003), 021302.
- [2] J. C. Shelly, G. N. Patey, D. Levesque, and J. J. Weis, *Phys. Rev. E* **59** (1999), 3065; J. J. Weis, *Mol. Phys.* **100** (2002), 579; J. Stambaugh, D. P. Lathrop, E. Ott, and W. Losert, *Phys. Rev. E* **68** (2003), 026207; P. I. C. Teixeira, J. M. Tavares, and M. M. T. da Gama, *J. Phys.* **12** (2000), R411.
- [3] J. M. Tavares, M. M. T. da Gama, and M. A. Osipov, *Phys. Rev. E* **56** (1997), R6252; Y. Levin, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 1159.
- [4] I. Varga and F. Kun, *Philos. Mag.* **86** (2006), 2011; I. Varga, F. Kun, and K. F. Pál, *Phys. Rev. E* **69** (2004), 030501.
- [5] W. D. Ristenpart, I. A. Aksay, and D. A. Saville, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003), 128303.
- [6] I. Varga, H. Yamada, F. Kun, H.-G. Matuttis, and N. Ito, *Phys. Rev. E* **71** (2005), 051405.
- [7] N. Yoshioka, I. Varga, F. Kun, S. Yukawa, and N. Ito, *Phys. Rev. E* **72** (2005), 061403.
- [8] W. Wen, F. Kun, K. F. Pál, D. W. Zheng, and K. N. Tu, *Phys. Rev. E* **59** (1999), R4758.
- [9] H. See and M. Doi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991), 2778.
- [10] H. Morimoto and T. Maekawa, *J. Phys. A* **33** (2000), 247.
- [11] T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific (1989), chapter 8. (邦訳: フラクタル成長現象、宮島佐介-訳、朝倉書店); P. Meakin, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **15** (1997), 97.
- [12] M. Kolb, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), 1653.
- [13] M. Suzuki, F. Kun, S. Yukawa and N. Ito, (*in preparation*).
- [14] J. M. López-López, A. Schmitt, J. Callejas-Fernández, and R. Hidalgo-Álvarez, *Phys. Rev. E* **69** (2004), 011404 (実験); A.M. Puertas, A. Fernández-Barbero and F.J. de las Nieves, *Phys. A* **304** (2002), 340.

⁴対称性を考慮して n_s^- の記述を省略した