

箱の中の2剛体球系での相転移的現象と輸送： 小数粒子系で実現する固-液相転移と静止-動摩擦間変化

東京大学 総合文化研究科 粟津暁紀*

1 はじめに

本小論では、固体-液体相転移 [1, 2, 3] や静止-動摩擦間の変化 [4, 5, 6, 7] といった、不連続な状態変化を伴う現象に対し、簡単な力学系モデルを用いて議論を行っていく。これらの現象は日常よく目にする普遍的なものであるが、その身近さとは裏腹に性質やメカニズムに今だ多くの非自明な点が残されている。そこで今回、箱の中を2つの剛体球が運動している系が引き起こす挙動、特に固化、流動化に注目し、それを通して上記の現象に潜む諸性質に迫る。

静止摩擦、動摩擦間の変化というマクロな現象が、物体同士の接触面近傍の領域というミクロな部分系における固化、流動化と密接に関係するということは、自然に予想されるだろう。実際、薄い液体膜、粉体、高分子や固体の表面の粒子等は、外力がかかる事で流動化が起こり [4, 5, 7]、それが系の外力に対する応答、輸送を特徴づけている。しかし、ここで起きている固化、流動化は、一般に系は粒子数無限大で一樣と考える従来の平衡統計力学的なものではなく、むしろ局所的に無限でない個数の粒子によって動的に引き起こされるものである。例えば粉体層にずりがかかった時、実際に流動化する領域はただか表面付近の数粒子層のみであるが、実際その挙動が系の挙動を支配している。[5] このような、系の特徴が比較的小数の粒子に支配される現象に潜む普遍性、及びメカニズムにアプローチしていくため、箱の中の2剛

体球系という小さく簡単が引き起こす固化、流動化、及びそれにまつわる現象を眺めていく。

まず次の節で今回の議論で用いる、箱の中の2剛体系について説明し(2節)、その次の節でこの小さく簡単な系が、粒子数無限大の系で実現する固-液転移的(条件によってはガラス転移的)とよく似た相転移を実現することを見て行く(3節)。次にそのような系に非保存的な外力をかけた時現れる系の応答、特に系内部の流動性と摩擦的力の関係について議論し(4節)、最後にここまでで得られた知見から、粉体層表面で働く摩擦の履歴依存性 [5] について議論を行う(5節)。

2 モデル。箱の中の2剛体球系について

次のような2次元的な長方形の箱の中を、2つの剛体球(円盤)が運動しているような系を考える(図1)。

ここで2つの球の半径を1とし、箱の左壁と底の位置をそれぞれ $X = 0$, $Y = 0$ 、右壁と上壁の位置をそれぞれ $X(t) (X(t) > 2)$, $Y (Y > 4)$ とする。左壁はエネルギー源と結合しており、速度 (v_h, v_v) で左壁に接触した粒子は速度 (V_h, V_v) で跳ね返されるとする。ここで添字 h , v はそれぞれ水平方向、垂直方向を意味しており、 (V_h, V_v) はそれぞれ次のような確率分布

$$P_h(V_h) = T^{-1} V_h \exp\left(-\frac{V_h^2}{2T}\right) \quad (1)$$

*E-mail: awa@complex.c.u-tokyo.ac.jp

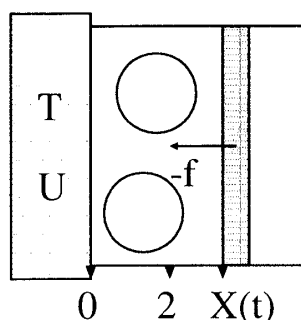


図 1: 箱の中の 2 剛体球系の概念図。右壁は可動壁で左壁はエネルギー源に接している。

$$P_v(V_v) = (2\pi T)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(V_v - U)^2}{2T}\right) \quad (2)$$

から決まる。ここで T はエネルギー源の温度で、 $U \neq 0$ の場合、エネルギー源内に垂直方向 (Y 方向) の一様な流れが存在し、系に左壁を通して非対称な外力が働く事を意味する。またその他の壁と粒子、及び壁粒子同士の相互作用は剛体衝突とする。シミュレーションではまず箱の高さ Y を固定し、その他の量をコントロールしながら、系の性質を議論する。

3 箱の中の 2 剛体球系における (平衡) 相転移

この節では、先程紹介した系で特に系が平衡状態を実現する場合に発生する相転移、及び特異な緩和過程の性質等について簡単に見ていく。

大自由度剛体球系の平衡状態における固液相転移は、1962 年のアルダー等によるシミュレーションにおいて得られた密度-圧力関係曲線から、その存在が確認された [1]。そこではその曲線が、系の密度の増加に対し圧力が減少する熱力学的に不安定な領域を含み、その領域によって粒子の運動がエルゴード的な液体状態と非エルゴード的な固体状態がマクロに区別される。またこの熱力学的に不安定である密度で

は、固体的領域と液体的領域が空間的に共存する状態が観測されている。このような事から、剛体球系で起こる固液転移 (アルダー転移) は 1 次相転移であると結論づけられ、(まだ多少議論の余地はあるようだが¹、) その後の更に大きな粒子数を用いた幾つかのシミュレーションでも支持されている [2, 3]。

実はこれによく似た挙動が、箱の中に 2 つの剛体球を詰めた系においても発生する [8]。それを見ていくため、ここではまず系の全運動エネルギーを 1 に固定しつつ体積をコントロール、変化させた場合の挙動に注目する。この議論ではひとまずエネルギー源との結合を外した場合を想定しているが、実際系の性質はこの結合の有無には (定性的には) 依らない。まず箱

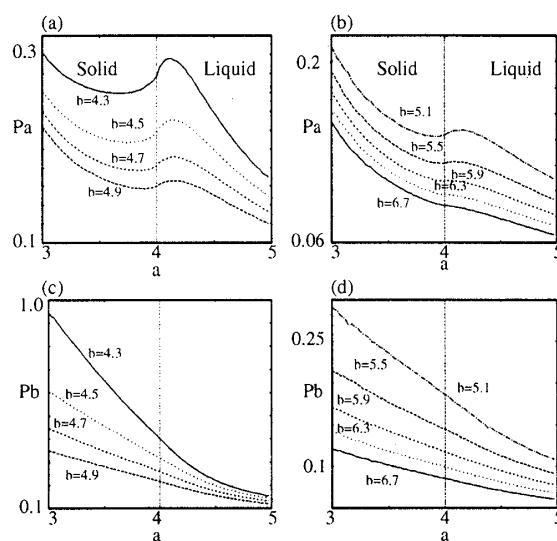


図 2: $a - P_a$ 関係 ((a)(b)) 及び $a - P_b$ 関係 ((c)(d))。上の線から (a) $b = 4.3, 4.5, 4.7, 4.9$ (b) $b = 5.1, 5.5, 5.9, 6.3, 6.7$ (c) $b = 4.3, 4.5, 4.7, 4.9$ (d) $b = 5.1, 5.5, 5.9, 6.3, 6.7$ 。

の右端の位置を $X(t) = a$ に固定し、各々の a に対し横の壁に働く圧力 P_a 及び上下の壁に働く圧力 P_b を測定する。この場合 $a > 4$ で粒子

¹ 特に 2 次元系においては、固相、液相の間にヘキサティック相の存在が示唆されており、等の議論があり完全には決着していない。

研究会報告

の運動はエルゴード的 (液相的) であり、 $a < 4$ で非エルゴード的 (固相的) になる。

図2はそれぞれ、箱の高さ $Y = b$ ($b = 4.3 \sim 6.7$) における a と P_a の関係 ((a),(b)) 及び a と P_b の関係 ((c),(d)) である。この系ではサイズが小さくまた非等方的なため、 P_a と P_b は等しくなく、横方向と縦方向の役割が区別されている。しかしここで横幅 a と横方向の圧力 P_a の関係のみに注目すると、以下の様にこの系の持つ興味深い性質を見ることができる。まず箱の高さが比較的低いとき ($b < 6$)、エルゴード-非エルゴード転移幅 ($a = 4$) 近傍に、 a の減少に対し P_a が減少する熱力学的に不安定な領域が現れる。これはつまり、この小さい系においても液相の状態と固相の状態がこの領域によってマクロに区別され、幅の変化に対し大自由度系とよく似た (アルダー転移的な) 相転移を起こす事を意味している。しかし $b > 6$ では、 P_a は a の減少に対し常に増加する。これはこの場合には、液相の状態と固相の状態間がマクロに区別できなくなる事を意味している。ここで、エルゴード-非エルゴード転移幅より少し幅が広い時 (ここでは $a = 4.1$) における、粒子の運動の時間相関に注目する。この相関は箱の高さが比較的低い場合 ($b < 5.0$) では、単調な長時間緩和を示すのに対し、高い場合 ($b > 5.0$) では、速い時間帯と遅い時間帯とでの2段階の緩和を示す (図3)。この2段階の緩和は、それぞれ過冷却液体の密度揺らぎ等で普遍的に観測される β 、 α 緩和とよく似た性質を持ち、実際それらの緩和と同じ形の関数形でフィットできる。実は大きな b で実現する熱力学的不安定領域の消滅及び2段階緩和 (β 、 α 緩和) は、不均一な粒子からなる系 [3] 等で起こるガラス化の際に普遍的に発生する現象として知られているものである [10]。つまりこの系は、特に横方向の圧力のみに注目する場合、高さの違いによって固液転移の挙動、ガラス転移的挙動の両方を実現するのである。²

² これらの現象に対する相空間の軌道等からの議論は [8] にて行われている。

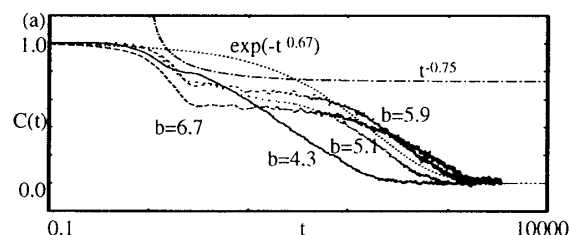


図3: $a = 4.1$ における粒子の位置の自己相関関数 $C(t) = \langle \mathbf{x}(t)\mathbf{x}(0) \rangle / \langle \mathbf{x}(0)\mathbf{x}(0) \rangle$ 。それぞれ $b = 4.3, 5.1, 5.9, 6.7$ 。Fitting Line はそれぞれ $\propto t^{-0.75}$ 、 $\exp(-(t/\tau)^{0.67})$ 。

4 シアによる液化と摩擦的力の発生、変化

ここでは $U > 0$ 、つまり左壁から下方向にシアをかける事によって現れる系の挙動、特に輸送の特性について見ていく。この場合、系は外部からの非保存的な力のため非平衡な状態になる。またこの節では前節とは異なり、体積ではなく系の可動壁 (エネルギー源と反対側の壁) にかかる力 f を外からコントロールする。この力は、一般に摩擦現象を議論する際の重要な力である、垂直抗力に対応するものである事が、後の議論より分かる。

ここでまず、系内部の流動度 m を「単位時間あたりに2粒子間相対位置の垂直方向の符号が変わる回数」と定義する。この m は粒子の運動が非エルゴード的な固相の状態においては0、エルゴード的な液相の状態では有限になる量である。また U で特徴づけられるシアにより、実際に左壁が粒子に及ぼす平均的な力は $F_{ex} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} (\sum_{col} (v'_v - v_v))$ と与えられる。ここで $\sum_{col}$ は時間 t の間に起きた粒子-左壁間の全ての衝突での和である。この先得られる結果は、実は Y に殆んど依存しないので、この先の議論では、 $Y = 5.0$ の場合のみに注目して行く。

図4はそれぞれ典型的な T における (a) $U - m$ 、(b) $U - F_{ex}$ 関係である ($f = 1$)。これよ

り、小さい U (系は固相的) に対して $m = 0$ 及び $F_{ex} \propto U$ 、大きい U (系は液相的) に対して $m \propto U$ 及び $F_{ex} = \text{constant}$ という関係を満たしていることが分かる。また図5は、いくつかの典型的な T において実現する流動度 m と外力 F_{ex} の関係を見たものである ($f = 1$)。ここで m の時間発展は、粒子の平均自由時間にくらべ十分長い時間スケールで見ればほぼ定常的になっている。この定常性は、平均すると駆動力 F_{ex} と同じ大きさの、系の流動性に対する何らかの抵抗力 (摩擦力) R が系内に存在する事を意味している。よって図5は流動度 m とこの抵抗力 R の関係も同時に表している。図5よりまず R が U の増加に伴い、大きな m が実現する状態 (液相的状态) で m に依らないほぼ一定値をとる事が分かる。しかし小さな m が実現する状態における R の変化は、結合しているエネルギー源の温度 T に強く依存する。まず T が小さい場合、 R は $m > 0$ でまず減少し、やがてほぼ一定になる。つまり $m \sim 0$ での R の最大値が R 全体の最大値になっている。それに対し T が大きい場合、 $m > 0$ で R は滑らかに増加して行きやがてほぼ一定になる。つまりこの小さく単純化した系から、特に温度 T が小さい (もしくは力 f が大きい) 場合、 m と R の関係として、固体表面等の速度-摩擦力間で成り立つクーロン-アモントンの摩擦法則とほぼ同等の規則が得られるのである。³ またこの系では最大静止摩擦力 ($R(m = 0)$) が温度 T に依存し、 T が大きい場合に最大静止摩擦力が動摩擦力 ($R(m > 0)$) を下回るという、クーロン-アモントン則からはずれた現象が見られる。これらの結果は、実際に様々な系、場面においても、一般的に静止摩擦と動摩擦間の関係が温度に強く依存している可能性を示唆してる。

³ ここでは詳しく触れないが、 T 、 U ($U > 0$) を固定して f を変化させていくと、 R が f にほぼ比例する、つまり摩擦力が垂直抗力に比例するという事が、シミュレーションから得られている [9]

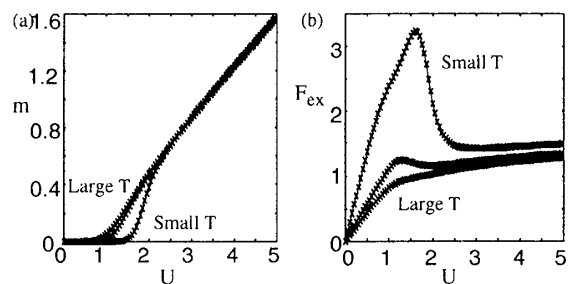


図4: Relations between (a) U and m and (b) U and F_{ex} for typical values T with $Y = 5.0$, $f = 1$.

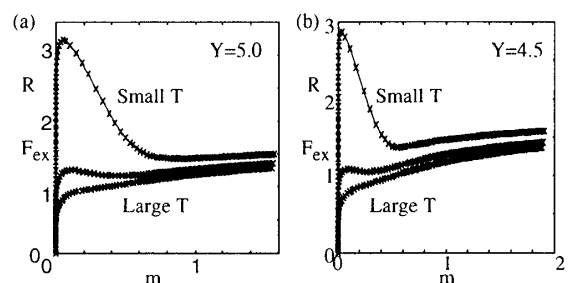


図5: Relations between m and R (or F_{ex}) under the same condition with Fig.4 except Y for, respectively, (a) $Y = 5.0$ and (b) $Y = 4.5$.

5 粉体層上で働く摩擦力の履歴依存性について

粉体層上の板を、バネを介しゆっくりとした速度で一定に押し続けると、板はStick-Slip運動を起こす [5]。このとき粉体層上を滑る板の受ける摩擦力は、まず板が滑り始め加速している時にはその加速に伴い減少していくのに対し、板が減速し停止に向かう頃では、摩擦力は速度に依らずほぼ一定になる。従ってこの1回のStick-Slip運動で、速度-摩擦間関係に1周のヒステリシスループが構成される [5]。ここで図5の m と R の関係の、小さい T の線と大きい T の線をつなぐと、そのヒステリシスループに良く似た形のループを作ることができる。そこで前節で得られた結果からの類推が

ら、粉体層上での速度-摩擦力間のヒステリシスループ発生のメカニズムを考えてみる。

まず粉体層内の各粒子の並進速度の揺らぎの2乗平均で定義される粉体温度 T_g を、粉体系における「温度」として用いる。そしてこの T_g を今回の議論で用いた系のエネルギー源の温度 T に対応させる。この対応を認めると図5 (a) を用いた議論から、板の Stick-Slip 運動とヒステリシスループの発生を以下の様に関係付ける事ができる。まず板が止まっているときは、当然粉体層の粒子も運動していないため $T_g = 0$ である。よって板の滑り始めではまだ T_g は小さいため、図5 (a) の小さい T の線のように摩擦力は速度に対し減少していく。しかし板の速度が大きくなるにつれ、板-粒子間の相互作用により粉体層が徐々に励起されるため、 T_g は増加して行く。よって板が減速するところでは、図5 (a) の大きい T の線のように減速に対しほぼ一定かやや減少するような摩擦力を受け、やがて止まる。板は一定に押し続けられているため再び滑り出すが、同様のプロセスを経て再び止まる。このようにして板の速度-摩擦力間の関係にループが形成される。粉体系では個々の粒子が散逸的であるので、このように外力がかかることで系の温度 (マクロな粉体粒子個々の、並進速度揺らぎの2乗平均。) が時間的に変化する。この事実が図5のような摩擦的力の温度依存性に加わるため、系の速度-摩擦力間の関係が自発的に時間変化するようなものになる。ヒステリシスループはその結果として発生するものであると考えられる⁴。

6 まとめ

箱の中の2剛体球系という系を用いて、固液転移の現象、ガラス転移の現象、静止-動摩擦的力の発生と転移について数値的に得られた結果について紹介した。このような小さく簡単な系から、マクロな系で普遍的に見られる現象と

同等の現象が見られたことは、大変興味深いことである。このような系のサイズに依らない現象の普遍性の存在、この系自身の現象の理論的解析、または摩擦力の温度依存性や多体系との対応についての議論等は、今後考えて行くべき課題である。

This research was supported in part by Grant-in-Aid for JSPS Fellows 10376.

参考文献

- [1] B.J Alder and T.E Waiwright, Phys. Rev. **127** (1962) 359
- [2] J.A. Zollweg and G.V. Chester, Phys. Rev. **B46** (1992) 11186 等
- [3] W. Vermhlen and N. Ito Phys. Rev. **E51** (1995) 4325
- [4] H. Matsukawa, 数理科学 **433** (2000) 41 とその参考文献 等
- [5] S. Nasuno, A. Kudrolli, and J.P. Golub, Phys. Rev. Lett **79** (1997) 949 等
- [6] H. Hayakawa, Phys, Rev. E. **60** (1999) 4500;
- [7] K. Sato and A. Toda, J.Phys.Soc.Jpn **68** (1999) 77 等
- [8] A. Awazu, Phys. Rev. E **63**, (2001) 032102
- [9] A.Awazu, preprint (cond-mat/0102246)
- [10] 例えば L.Santen and W.Krauth, Nature (London) **405** (2000) 550 ; Science **267** (1995) 1924 以降 とその参考文献 等

⁴ 現象論モデル [6] で用いられているオーダーパラメーターは、ここでの T_g と密接な関係にあると考えられる。