

Newtonian Event-Chain モンテカルロ法を用いた 剛体三角粒子系の相転移

白井知樹, 麦田大悟, 磯部雅晴

名古屋工業大学 大学院工学研究科

概要

本研究では、剛体多面体系を解析する高速な方法論として (i) 並進平衡緩和に Newtonian Event-Chain モンテカルロ法、(ii) 接触判定に XenoSweep 法を導入し、高密度 2 次元剛体多角粒子系の相図作成を目的とした。特に、排除体積と回転対称を持つ剛体多角粒子で剛体円板と対極の剛体正三角形に着目し、拡散特性に加え、粒子の異方性を考慮した配向秩序変数を新しく提案し、密度の変化に対する相転移ならびに各相の特徴づけを行った。

Phase transition in dense hard triangle systems by Newtonian Event-Chain Monte Carlo

Tomoki Shirai, Daigo Mugita, and Masaharu Isobe

Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

Abstract

In this study, we investigate the phase transition of the hard triangle systems by increasing the packing fraction (density) by applying two novel algorithms: (i) Newtonian Event-Chain Monte Carlo, known as efficient translational diffusion in a hard sphere system, and (ii) XenoSweep for efficient contact detection between rigid objects. These algorithms enable the equilibration of the hard triangle particle system, which has the most different shape from a hard disk. To characterize the phase transition, we focus on diffusional characteristics and novel orientational order parameters for the hard triangle particle system proposed by our present study.

1 はじめに

高密度剛体球系では、結晶 - 流動相転移（いわゆる Alder 転移）が生じる [1]。近年、高速な Event-Chain モンテカルロ法 [2] が開発され大規模計算が可能となり、半世紀来の難問「2 次元 Alder 転移問題」の解明に大きく貢献した。Event-Chain モンテカルロ法に粒子速度と衝突則を導入した Newtonian Event-Chain (NEC) モンテカルロ法 [3] は、平衡緩和（並進拡散）の効率がよいことが知られる。一方、剛体球（円板）系でなく剛体多面体（多角形）系では複雑な形状同士の衝突判定が必要となり、計算コ

ストが増大する。しかし最近、「凸多面体同士のミンコフスキー差が原点を含む」=「接触している」を利用した Gilbert-Johnson-Keerthi(GJK) 法 (1988) を発展させ、多面体衝突と移動 (Sweep) 距離の高速計算ができる XenoSweep 法 [4] が開発された。CG、ロボット工学、複雑な形状を持つ粉体系の動力学など、広範な分野での今後の応用が期待される。本研究では、2 次元多角剛体粒子（ポリゴン）系において、形状が剛体円板と対極の排除体積と回転対称性を持ち、多角形の特性が表れやすいと考えられる剛体三角形からなる多体粒子系において、並進の平衡緩和に NEC、接触判定に XenoSweep、の 2 つの高

速アルゴリズムを導入した。特に、(I) NEC の効率性と最適パラメーター探索、(II) 剛体三角粒子の形状 (正三角形) の異方性を考慮した新しい配向秩序変数を導入、を行った。(II) においては、粒子占有率の増大に対する拡散特性と配向秩序変数の変化から高密度剛体三角粒子系の相転移と各相の特徴づけを目的とした。なお、剛体円板系では、粒子占有率 $\nu = 0.70 \sim 0.72$ で固相から流動 (液) 相への融解現象 (液相-hexatic 相間の一次転移) が、生じることが知られている [1, 5, 6]。本研究では、剛体円板系との違いにも着目する。

2 シミュレーション手法

多数の剛体正三角形からなる 2 次元粒子系 (粒子数 $N = 512$ 、粒子占有率 $\nu = 0.50 \sim 0.85$) において、粒子間接触判定に Xenosweep、並進緩和に NEC、回転緩和にマルコフ鎖モンテカルロ (MCMC) 法を用い、シミュレーションを実行した。ここで、粒子占有率 ν とは、系の面積に対する粒子が占める割合 (面積占有率) である。NEC では並進パラメータ $\tau = t_{\text{trans}}/t_{\text{mf}}$ を定義した。ここで、 t_{trans} は NEC の Event-Chain (持続) 時間、 t_{mf} は平均自由時間である。また、緩和効率として (1) 式で表される拡散係数 D に着目した。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{4t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{r}_i(t)$ は時間 t における粒子 i の中心座標である。本研究では、 t を CPU 時間 (t_{cpu}) とした。

稠密な剛体三角粒子系は剛体円板系と異なり、個別の三角形の頂点は頂点を共有する最近接粒子の中心方向ベクトルが 6 回対称性を持つ (図 1)。この性質に着目し、剛体三角粒子系において、新たに 6 回対称配向秩序変数を (2) 式で導入した。

$$\phi_6^k = \frac{1}{N_k} \sum_{\{j\}} e^{6i\alpha_{ij}^k} \quad (2)$$

ここで、 k は剛体三角形 i の 3 つの頂点、 $\{j\}$ は、 k の位置から半径 r_c 内の最近接剛体三角形 (i を含む)、 α_{ij}^k は、任意の基準ベクトル (たとえば x 軸) に対する i ならびに近接粒子 j の中心から頂点へ向かう位置ベクトル \mathbf{r}_{ij}^k の相対角度である。また、 N_k は頂点 k に対する最近接粒子数、 i は虚数単位である。なお、最近接粒子の判定に用いた r_c は、頂点を基準とした動径分布関数から決定した。

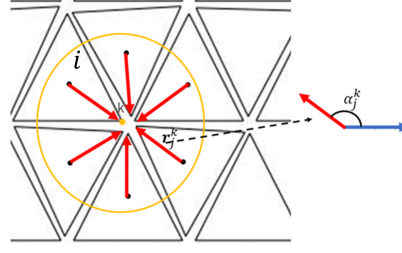


図 1: 剛体三角粒子系における 6 回対称配向秩序変数の模式図。注目する頂点を中心とした半径 r_c の黄色の円内に入る近接三角形の中心位置から頂点方向への位置ベクトルを \mathbf{r}_{ij}^k とする。

3 結果

本研究では、まず並進パラメータ τ と回転緩和で用いられる MCMC の変位量 (角度) の最大値 $\Delta\theta$ を系統的に変え、剛体三角粒子系における NEC の最適なパラメータを模索した。

ここでは、粒子占有率 $\nu = 0.65$ の平衡系における並進拡散効率 (拡散係数) の依存性を調べた。

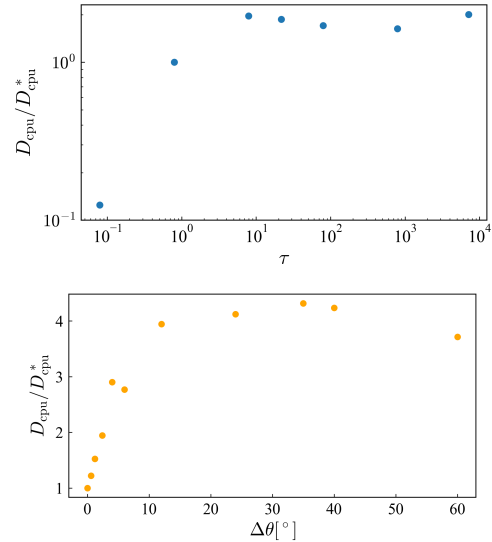


図 2: 剛体三角粒子系における無次元化した疑似拡散係数の (上) 並進パラメータ τ ならびに、(下) 回転変位量 $\Delta\theta$ の依存性。(N, ν) = (512, 0.65)。

図 2 は、疑似拡散係数 D_{cpu} の (上) 並進パラメータ τ 依存性と、(下) 回転変位量 $\Delta\theta$ 依存性である。ただし、それぞれ $\tau = 1$ における値、 $\Delta\theta = 0$ における値である D_{cpu}^* で割っている。図 2 (上) より、 $\tau \geq 10$ で最大値をとり変化しないことがわかる。ま

た、図2(下)より、 $\Delta\theta \leq 10^\circ$ では並進拡散係数は低い、 $\Delta\theta = 20^\circ \sim 40^\circ$ 付近では最大値をとる。このように、回転緩和の変位量 $\Delta\theta$ も並進拡散効率に直接影響することがわかった。

次に、拡散特性(平均二乗変位)の粒子占有率依存性を調べた。図3(左)は、粒子占有率 $\nu = 0.50 \sim 0.85$ における、並進変位量と回転変位量(角度)のそれぞれの平均二乗変位をまとめた。また図3(右)は、一部を拡大した。これらの結果より、 $\nu = 0.73 \sim 0.74$ で、並進ならびに回転の変位量の拡散特性が大きく変化していることがわかった。

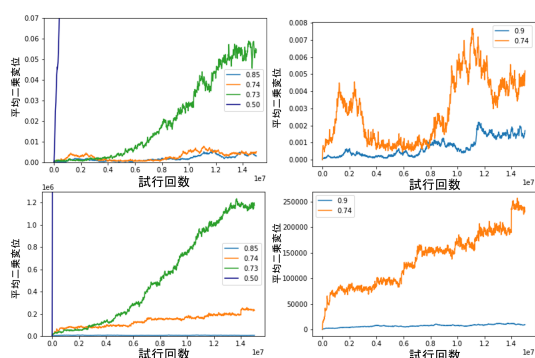


図3: $\nu = 0.50, 0.73, 0.74, 0.85$ における、平均二乗変位。(上)並進変位量、(下)回転変位量。右図は一部を拡大した。

次に剛体三角系において、新しく導入した6回対称配向秩序変数を用い、系の相の特徴づけを試みた。

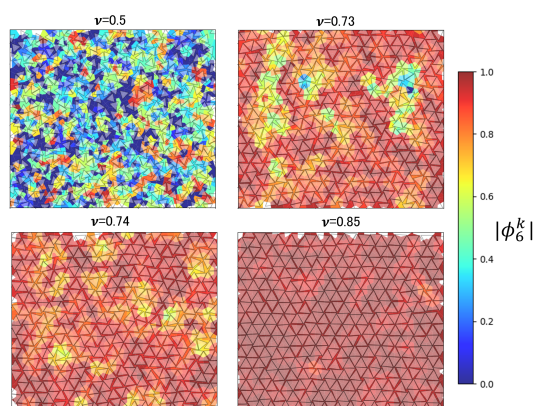


図4: 粒子占有率 $\nu = 0.50, 0.73, 0.74, 0.85$ における6回対称配向秩序変数の空間分布。剛体三角形の頂点を基準としポロノイ分割を行い、各頂点の $|\phi_6^k|$ の大きさに配色した。

図4は、粒子占有率 $\nu = 0.50, 0.73, 0.74, 0.85$ における配向秩序変数 $|\phi_6^k|$ の空間分布である。 ν の増加により配向秩序が増大(結晶化)することが分かる。 $\nu = 0.50$ ではほとんどが無秩序状態であり、 $\nu = 0.85$ ではほとんどが高秩序(結晶)状態である。また、 $\nu = 0.73$ では高秩序相と低秩序相が共存しており、 $\nu = 0.74$ では高秩序状態が大半を占め、局所的な低秩序領域がみられる。これらの結果から、先に得られた拡散特性の変化の結果は、液相から共存相を経て結晶相へいたる相転移が生じたと解釈することができる。

図5は、図4で得られた6回対称配向秩序変数 $|\phi_6^k|$ の確率密度分布である。 $\nu = 0.50$ においては $|\phi_6^k| \sim 0$ に鋭いピークがあり、系全体として配向秩序がない無秩序相である。また、 $\nu = 0.85$ では $|\phi_6^k| \sim 1$ にピークがあり、配向秩序が高い結晶相であるといえる。一方、 $\nu = 0.73$ では、 $|\phi_6^k| \sim 0.80$ と ~ 0.95 に2つのピークが確認できる。また、 $\nu = 0.74$ とすると、 $|\phi_6^k| \sim 0.95$ で1つのピークとなる。これらの結果から $\nu = 0.73 \sim 0.74$ で系の相が無秩序から秩序相へ変化していると考えられる。それに加えて図4の結果も考慮すると、 $\nu = 0.73$ は、 $|\phi_6^k| \sim 0.8$ の状態と $|\phi_6^k| \sim 0.95$ の状態が共存している相であり、 $\nu = 0.73$ は、 $|\phi_6^k| \sim 0.95$ の高秩序状態ではほとんどを占められている固相であると考えられる。

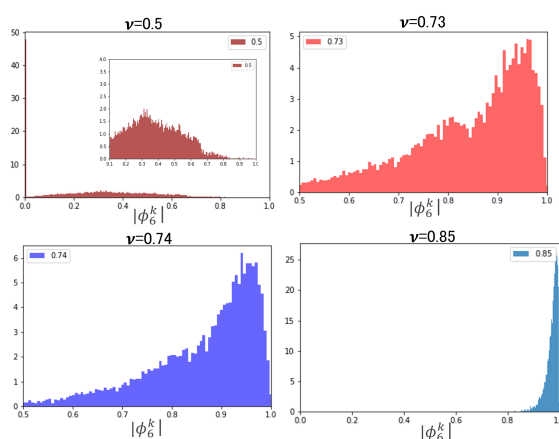


図5: 粒子占有率 $\nu = 0.50, 0.73, 0.74, 0.85$ における、6回対称配向秩序変数の確率密度分布。

図6は、各粒子の6回対称配向秩序変数の平均値 $\Phi_6 (= \frac{1}{3N} \sum_k |\phi_6^k|)$ の粒子占有率 ν 依存性を示す。 Φ_6 は単調増加し、 $\nu \sim 0.74$ 以降は傾きが変化する。また、 $\nu \sim 0.70$ において Φ_6 の揺らぎが最も大きい。

このことから、 $\nu \sim 0.70$ では $|\phi_6^k|$ の空間不均一性が高いことが推察される。

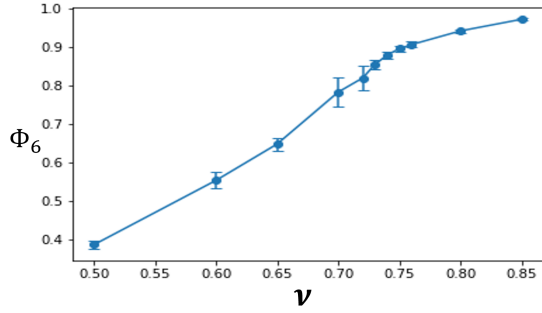


図 6: 系全体の 6 回対称配向秩序変数 Φ_6 と粒子占有率 ν 依存性。

粒子変位の空間不均一性を定量化するため、(3) 式で表される平均 n 乗変位を用いて、(4) 式で表されるノンガウシアンパラメーター (Non-Gaussian Parameter (NGP)) α_2 を計算した。

$$M_n(t) = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^n \rangle \quad (3)$$

$$\alpha_2(t) = \frac{1}{2} \frac{M_4(t)}{M_2(t)^2} - 1 \quad (4)$$

図 7 では、 $\nu = 0.70 \sim 0.72$ で NGP が 0 から逸脱し大きな値をとることが確認できる。これらの粒子占有率では空間不均一性が大きい、すなわち無秩序相と秩序相が共存していることが推察される。

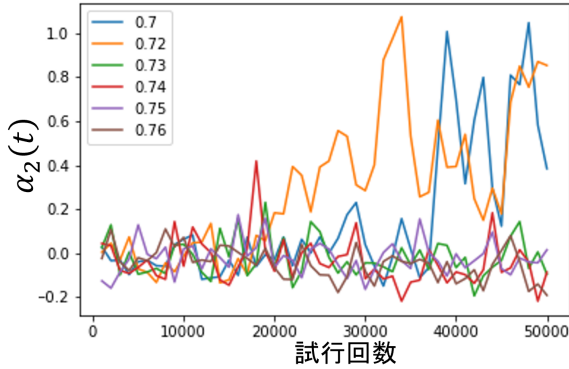


図 7: NGP の粒子占有率依存性。

4 まとめ

本研究では、剛体正三角形粒子系の平衡状態の相図に着目した。新しい高速シミュレーションの手法として衝突判定に Xenosweep、並進拡散に NEC 法を導入した。これらを用い、(I) 高い拡散効率のパラ

メータ探索ならびに、(II) 新しい秩序変数を導入をした。粒子占有率 ν に対する拡散特性と配向秩序変数の変化から高密度剛体正三角形粒子系の相転移と各相の特徴づけを行った。その結果 $\nu = 0.65$ では、NEC では並進パラメータ $\tau \geq 10$ 、つまり Event 鎖の継続時間を平均自由時間の 10 倍以上に設定することで粒子拡散効率が最大になることがわかった。また、MCMC の回転角度の最大値 $\Delta\theta = 20^\circ \sim 40^\circ$ で、粒子の並進拡散効率が最大になった。粒子の並進拡散ならびに回転拡散は $\nu = 0.73 \sim 0.74$ で質的に変化することがわかった。剛体三角形粒子系の形状の異方性を考慮した新しい 6 回対称配向秩序変数 ϕ_6^k を導入し、空間分布や確率密度分布を系統的に計算した。その結果、粒子占有率の増大に伴い、低秩序相から共存相を経て高秩序相へ相転移することがわかった。各相の特徴づけるため、空間不均一性を調べる NGP を計算したところ、上記の相変化のシナリオを確認できる結果が得られた。今後は、本研究で用いた新しい秩序変数を用いて、大規模精密計算により、頂点数が異なる剛体多角粒子系の相転移 [7, 8] の詳細を調べることや、粒子間の衝突則にアクティブマターの要素を加えることなどを今後の課題としたい。本研究は JSPS 科研費 20K03785 ならびに 23K03246 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] B. J. Alder and T. E. Wainwright, Phys. Rev. **127** 359 (1962).
- [2] W. Krauth, Front. Phys. **9** 229 (2021).
- [3] M. Klement and M. Engel, J. Chem. Phys. **150** 174108 (2019).
- [4] M. Klement, S. Lee, A. Anderson, and M. Engel, J. Am. Chem. Soc. **143** 16163 (2021).
- [5] E. P. Bernard and W. Krauth, Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 155704.
- [6] M. Engel, J. A. Anderson, S. C. Glotzer, M. Isobe, E. P. Bernard, and W. Krauth, Phys. Rev. E **87** (2013) 042134.
- [7] J. A. Anderson, J. Antonaglia, J. A. Millan, M. Engel, and S. C. Glotzer, Phys. Rev. X **7**, 021001 (2017).
- [8] S. Jiang et al., Cell Rep. Phys. Sci. **4** 101627 (2023).