

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05589

研究課題名(和文) ガラスの固有構造の動力学と熱力学

研究課題名(英文) Dynamics and Thermodynamic of Inherent Structure of Glass

研究代表者

青木 圭子 (Aoki, Keiko)

早稲田大学・理工学術院・客員上級研究員

研究者番号：90252163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：温度と分子の集合の仕方の違いだけで、どこまでガラスの性質を再現できるかを明らかにすることを目的として、コンピュータ・シミュレーションを行った。実験よりガラスはある温度を超えると分子が急激に大きく動くようになることが知られている。そのような性質を示す状態をいくつかシミュレーションで再現し、温度とともにどのように分子が拡散していくかを観察した。また、その際に硬さがどのように変化していくかも観測した。ガラスの特徴を備えていても、分子の拡散の仕方は、状態により様々な異なる特徴を示した。しかし、分子が急激に大きく動くようになる温度より高いところでも硬さは保たれるという共通した特徴があった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複雑な現象を単純な要素に分解して、その本質を明らかにしようとする研究手法が、ガラスのコンピュータ・シミュレーションでも有効である事を示すことができた。コンピュータ・シミュレーションでは、複雑な要素を取り入れることが簡単であるが故に、必ずしも本質的で無い要素を盛り込みがちである。また、それが故にシミュレーション方法が物理的に正しいかどうかの検証がなおざりにされがちである。物理的に精度が高く、かつ本質的な要素だけを取り出したコンピュータ・シミュレーションがガラスの最終的に行き着く状態の研究においても役に立つ事が示せたことは意義深い。

研究成果の概要(英文)：Computer simulations were conducted to clarify to what extent can we reproduce characteristics of glass by the state of molecular aggregation and temperature alone. It is experimentally known that in many glasses, molecules start to move larger distances above certain temperatures. We have succeeded to simulate several of such states and observed how the molecules diffuse. In addition, we have measured how elastic properties changes through different temperatures. For inherent states, which are final states of glass, a variety of diffusive nature was observed. On the other hand, all the states maintained high elasticity even for temperatures higher than that where the mobility of molecules become large.

研究分野：物性物理学

キーワード：分子動力学シミュレーション ガラスの固有構造 弾性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ガラスは、通常、液体を急激に冷やす事によって作られる。コンピュータ・シミュレーションによる従来のガラスの研究は、実験を模擬して、急激に温度を下げていく事によりガラス状態を作ろうとしてきた。しかし、この方法だと様々な困難に直面する。近年になり、温度と圧力を一定の保ったままで熱平衡状態のみならず、準安定状態を得ることが出来るシミュレーション方法が開発された。さらに小さい系でも境界の形の影響を少なくして、大きい系の振る舞いを模擬できるシミュレーション法も開発された。これらの新しいシミュレーション法を用いれば、ガラスの最終的な構造を得ることができる。これは、ガラスの生成過程を時間的に追った場合とは逆に、ガラスの終着点から研究をしようとするものである。従来の温度を変えてガラス状態を作るやり方では、緩和時間が長くなりすぎて、ガラスの最終状態に至ることはできないので、本研究は今までに無い、ガラスに対する新しいアプローチの仕方である。

2. 研究の目的

ガラスは、人間の生活には欠かせない材料であり、科学技術の発展とともに高機能化してきた。様々な物質がガラスを形成することから、化学的な詳細によらない共通したメカニズムがあるはずである。ガラスは硬いにもかかわらず、その構造は結晶のような長距離秩序をもたない。液体のように乱れた構造を持ちながら、実用的には十分に長い時間、安定して使用することができるのはなぜか。また、硬いのはなぜか。ガラス転移という現象の裏にある熱力学的背景はどのようなものであるか。こうした問いに答えるためには、本質的に重要な要素だけを選び出す必要がある。究極までに要素を削り、温度と構成要素の集合の仕方の違いだけで、どこまでガラスの最終構造の性質を再現できるかを明らかにすることを目的として、コンピュータ・シミュレーションを行った。別の表現をすれば、これはガラスの本質を失わずにどこまでモデルを単純化できるかを明らかにすることでもある。

3. 研究の方法

本研究は、ゆらぎの異方性を許容する圧力制御法を含んだ分子動力学 (MD) シミュレーションを用いた。

計算機シミュレーション技術は近年、格段に進歩している。特に著しい変化は、温度制御を行う熱浴を含めた系をハミルトニアンとして記述できる事がわかったことによりもたらされた。これにより、熱浴を含めた系全体のエネルギーと温度制御したい部分の温度を両方一定にした環境でシミュレーションすることができるようになった。一方、ストレステンソルを制御することにより、異方性の強い系やゆらぎの大きい系、粒子数の少ない系でも静水圧や界面張力一定に保つ圧力浴も開発された。このようなストレステンソル制御法を使えば、システムサイズ効果を大幅に下げることができる。さらに、これらのシミュレーションのエネルギー保存などが著しく向上するシンプレクティック解法が開発されている。このソフトウェアのための MD 法は、運動方程式を解くだけで、等温・等圧下の熱力学的平衡状態および準安定状態の熱力学量測定ができる。

本研究では、上述の新しいシミュレーション法を用い温度と圧力一定の下で準安定状態を得た。つまり、液体を急激に冷やす事なくガラスの最終状態を得ることができた。本研究では、モデルとして単成分球形粒子系を用い、局所的な自由エネルギーの谷間 (ベーズン) におけるエネルギーゆらぎの中で安定に存在できる固有構造とその動力学を解析した。

4. 研究成果

本研究では、上述の新しいシミュレーション法を用いて、ガラスの最終状態である固有構造の動力学と弾性を研究した。

近年、無機ガラスから生体系に至るまで、様々な実験で一定時間あたりの平均自乗変位がガラス転移温度付近で急激に増加する現象が報告されている。本研究では、MD シミュレーションで得られる単成分球形粒子系の固有構造で、単位時間あたりの平均自乗変位である拡散係数が、同じようにある温度で急激に立ち上がる現象を再現している。図 1 には、いくつかの準安定状態における拡散係数が温度に対して示されている。結晶は小さい黒丸 ● で、過冷却液体は白丸 ○、液体は ⊗ で示している。その他の記号は、ガラスの最終状態である準安定状態を示している。それぞれの準安定状態は、異なる温度で急激に拡散係数が上昇している。

さらに、上述の状態のポアソン比、ヤング率、体積弾性率などの弾性を測定した。図 2 には、いくつかの準安定状態における体積弾性率を示す。それぞれの記号は図 1 におけるものと同じものを示す。準安定状態の体積弾性率は、岩石の硬さの圧力依存性を表すのによく用いられる Birch-Murnaghan 方程式に当てはめてある。赤と緑の線は、それぞれ基準値として

参照したデータが異なる。広い温度の範囲でガラスの最終状態の体積弾性率の変化がこの方程式で記述できている。また、図2から温度が融点に近づくと結晶の弾性率は著しく落ちてゆくことが解る。それに比して白丸で描かれた過冷却液体の体積弾性率の変化は小さい。過冷却液体および液体の体積弾性率の変化率は、小さいことが実験でも確認されている。

図1と図2を見比べると、拡散係数が著しく増えていっても、体積弾性率にあまり変化は無いことが解る。これは、ガラスの固有構造は、分子が拡散し始めても硬い性質を保ったままであることを示している。この事実は、ガラスの固有構造の運動論的な性質と硬いという性質には直接的な相関はなく、むしろガラス転移温度以上で動的不均一によって、拡散と硬いという性質が同時に維持できている事を示している。

本研究では、特にガラス転移の背景にある熱力学に焦点をあて、熱力学的に自由エネルギーの極小値の周りで安定に揺らいでいるガラスの固有構造 (Inherent Structure) のいくつかについて、詳細に解析を行った。従来の方法とは異なる圧力一定・温度一定のシミュレーションを行うことにより単成分系の球形粒子でも様々な固有構造が存在できることを示せたことは意義深い。

参考論文

Keiko M. Aoki

“Dynamics and Rigidity of Inherent Structure of Glass” (投稿済み)

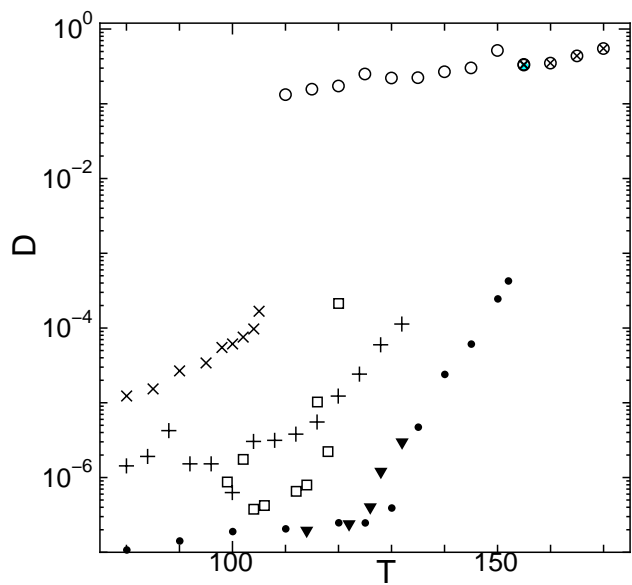


図1：拡散係数の温度依存性

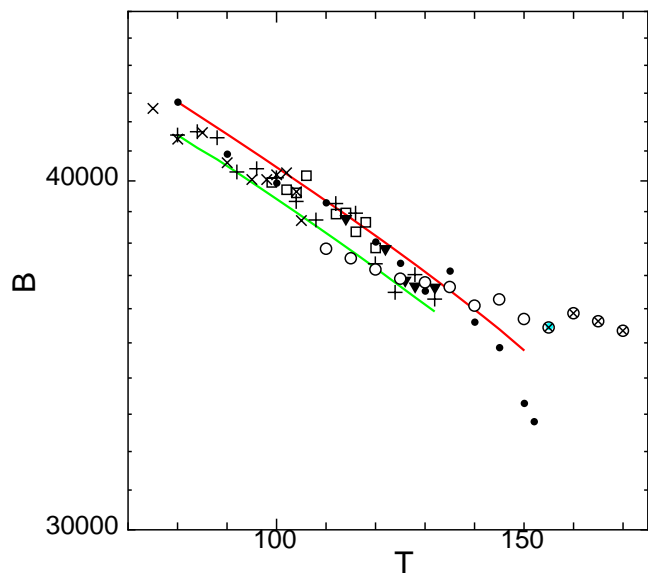


図2：体積弾性率の温度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Aoki K M	4. 巻 1252
2. 論文標題 Anisotropy in condensed matter - liquid crystals, glass, and phase coexistence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012004 ~ 012004
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/1252/1/012004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Aoki Keiko M.	4. 巻 647
2. 論文標題 Structural transformation of smectic liquid crystals under surface tension	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 92 ~ 99
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2017.1289433	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 青木圭子
2. 発表標題 単成分ソフトコア粒子系の固有構造の空間および時間的不均一
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青木圭子
2. 発表標題 ガラスの固有構造の硬さと動的不均一
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木圭子
2. 発表標題 リエントラント液晶相の出現機構
3. 学会等名 日本液晶討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiko M. Aoki
2. 発表標題 Liquid Crystal Phase Transition Investigated by Canonical Hydrostatic Molecular Dynamics Simulations
3. 学会等名 27th International Conference on Liquid Crystals, Kyoto, Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keiko M. Aoki
2. 発表標題 Anisotropy in condensed matter - liquid crystals, glass, and phase coexistence
3. 学会等名 31st CSP Workshop:Recent Developments in Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木圭子
2. 発表標題 ガラスの固有構造と準安定液晶相
3. 学会等名 日本液晶学会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----