

平成 22 年 4 月 15 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19540396

研究課題名 (和文) 分子動力学によるイオン伝導性ガラスの動的不均一構造の解析

研究課題名 (英文) Dynamical heterogeneity in the ionically conducting glasses from Molecular Dynamics Simulations

研究代表者

巾崎 潤子 (HABASAKI JUNKO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教

研究者番号：10133331

研究成果の概要 (和文)：

大規模分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて、イオン伝導性ガラス中のイオンの動的不均一運動をミクロスコピックに解析した。速い運動と遅い運動の階層構造から形成される動的構造が複数のべき指数で構成されるマルチフラクタル性を有することを明らかにした。イオンの運動そのものについても、マルチフラクタル性を有することがわかった。これらの特徴を、 $f(\alpha)$  スペクトルなどの普遍的な方法で表現することができた。

この複雑なイオンの運動の時空のフラクタル性を分離して評価し、ガラスのミステリーとして注目されてきた混合アルカリ効果 (混合アルカリガラスで見られる非線形な輸送係数の減少) をジャンプ経路のフラクタル次元の変化として定量的に捉え説明することができた。更に、運動ベクトルの時系列の主成分解析によってイオンの協調運動を解析し、これが決定論的な性格の運動であることを明らかにした。これらの挙動の普遍性をイオン液体や一般化した二元系レナードジョーンズ系でも検証した。

研究成果の概要 (英文) : Dynamical heterogeneity in ionics in ionically conducting glasses have been examined by molecular dynamics simulations. Dynamical structures formed by hierarchy of fast and slow dynamics have shown to have multifractal characters. Coexistence of both dynamics also forms multifractal walks. Separation of temporal and spatial parameters for the dynamics have been successfully done and thereby complicated ionics such as mixed alkali effects can be characterized by the changes of the multifractal spectrum related to the geometrical changes in the paths. Furthermore, the structure of the dynamics has been extract by the singular spectrum analysis to show the deterministic character of the motions. Generality of these features are shown also for ionic liquids and generalized binary Lennard-Jones systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1080,000	4,680,000

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：数理物理・物性基礎

キーワード：ガラス、イオン伝導性、動的不均一性、分子動力学、アルカリケイ酸塩、マルチフラクタル

### 1. 研究開始当初の背景

ガラス中のイオン伝導は、イオン伝導性物質の周波数依存性は、ユニヴァーサルダイナミックレスポンスと呼ばれる普遍的だが複雑な挙動を示す。これに関しては、多くの起源の異なる理論やモデルが提出されている未解決な問題である。(Cf. 巾崎潤子、ガラスのミステリー ―イオン伝導性物質におけるイオンダイナミクス of 動的不均一性と普遍性―、物理学会誌61(2006)649.) 最近では、分子動力学シミュレーションの結果得られる時系列の詳細な解析の結果、イオン伝導性のガラス中で、イオンは非線形性に基づく複雑な運動をし、イオン伝導路と局在化領域の絡み合った複雑な構造形成がおこること。特に、速いイオンと遅いイオンが共存した動的不均一構造が特徴であることが明らかになってきた。(J. Habasaki, K. L. Ngai and Y. Hiwatari, Time Series Analysis of Ion Dynamics in Glassy Ionic Conductors Obtained by a Molecular Dynamics Simulation, J. Chem. Phys. 122, 054507 (2005)). このようなダイナミクスと構造の関係を知らるために、本研究の企画に至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、イオンの非線形ダイナミクスを特徴づける空間または位相空間内の動的不均一構造をマルチフラクタル解析、時系列の主成分解析により抽出すること。これに基づいて動的構造形成の原理を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

MD シミュレーションおよびその解析を以

下のように行った。

- (1) 代表的なガラスとして、アルカリケイ酸塩を扱った。非経験的分子軌道法に基づいたポテンシャルパラメータを用いて、種々の温度、タイムスケールで、MD シミュレーションを行った。高温平衡化した後、徐々に温度を下げてガラス化させた。各温度で十分に系を局所平衡化させた後、本計算に必要なシミュレーションを行った。ガラスにおけるイオンの平均二乗変位は、Nearly Constant Loss 領域(NCL)、偽拡散領域、べき領域を経て拡散領域に到達するので、各温度、組成において、拡散領域に到達した時間の数倍以上の時間領域についてシミュレーションを行った。MD から得られた粒子の積算の密度分布から動的なポテンシャル面の構造を得た。
- (2) 得られた粒子の積算位置に関して、マルチフラクタル解析を行った。
- (3) 平均二乗変位、時空相関関数等のダイナミクスの特性関数を種々の条件下で求める。
- (4) 幾何学的な次元として、各温度でのランダムウォークのフラクタル次元、時間に関する次元として待ち時間分布の特性指数を調べた。

### 4. 研究成果

イオン伝導性のガラス中で、イオンは直線的な速い運動による拡散と局在化した遅い運動の混ざった複雑な挙動をする。分子動力学 (MD) シミュレーションを用いると、この

複雑な動的不均一運動をミクロスコピックに解析できる。種々の組成のアルカリケイ酸塩ガラスとその混合系を中心に、大規模なMDを行って動的構造形成について検討したところ、イオンの運動の軌跡のランダムウォークのフラクタル次元の解析、イオンの空間分布のマルチフラクタル解析などでイオンの運動の幾何学的な特徴をうまく取り出すことに成功した。

これらの特徴は、 $f(\alpha)$  スペクトルでよく捉えることができた。特に、混合アルカリ系におけるダイナミクスの組成依存性は加成性のない特異な挙動を示すが、これを普遍的な方法で表現できた。これによって、系のジャンプ経路のフラクタル次元の重要性が示された。系の密度プロファイルから得られた特異性スペクトル ( $f(\alpha)$  スペクトルは、すべて上に凸で、これは系のマルチフラクタル性を表わしている。運動の特性もこれと深く関わっている。

ランダムウォークのフラクタル次元  $d_w$  は、平均二乗変位のべき的な挙動の指数  $\theta$  と結び付けられるので、混合アルカリガラスで見られる非線形な輸送係数の減少をフラクタル次元の変化として定量的に捉えることができた。また、この次元を求めるための N-L プロットは2つの領域に分かれているのが見出された。これは、この運動のマルチフラクタル性を示唆する。

これらの結果から、動的に形成される複雑な構造は、この速い運動と遅い運動の階層構造から形成され、そのためにマルチフラクタル性を示すことが明らかになった。また、イオンの運動には、ジャンプ運動の待ち時間に関係する時間項と、ジャンプ間の幾何学的相関による空間項の寄与があるがこれを分離することができた。更に、イオンの運動ベクトルの時系列の主成分解析によってイオン

の協調運動を解析した。これによりノイズを除去したダイナミクスの構造を位相プロットとして取り出すことができ、協調したイオンのジャンプが偶然起きているのではなく、決定論的な性格の運動であることを明らかにした。協調運動を含めたこのような決定論的な動的不均一運動がマルチフラクタルな構造を作っている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

1. Molecular Dynamics Study of Thermodynamic Scaling of the Glass-Transition Dynamics in Ionic Liquids over Wide Temperature and Pressure Ranges, J. Habasaki, R. Casalini, and K. L. Ngai, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 3902 (2010). 査読あり
2. Mixing effects in glass-forming Lennard-Jones mixtures, L.-C. Valdes, F. Affouard, M. Descamps and J. Habasaki, *J. Chem. Phys.*, **130**, 154505 (2009). 査読あり
3. Breakdown of the Stokes-Einstein relation in Lennard-Jones glassforming mixtures with different interaction potential F. Affouard, M. Descamps, L.-C. Valdes, J. Habasaki, P. Bordat and K. L. Ngai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 104510 (2009). 査読あり
4. Many-ion dynamics: the common view of CM and MC, C. Leon, J. Habasaki, A. Rivera and K. L. Ngai, *Z. Phys, Chem.*, **223**, 1311-1325 (2009). 査読あり
5. Heterogeneous Dynamics of Ionic Liquids from Molecular Dynamics Simulations, J. Habasaki, and K.L. Ngai, *J. Chem. Phys.*, **129**, 194501 (2008). 査読あり

6. Molecular Dynamics Study of the Dynamics Near the Glass Transition in Ionic Liquids, J. Habasaki and K. L. Ngai, *Analytical Sciences*, **24**,1321-1327(2008). 査読あり

7. Refinements in the Characterization of the Heterogeneous Dynamics of Li ions in Lithium Metasilicate, J. Habasaki and K. L. Ngai, *J. Chem. Phys.*, **129**, 034503 (2008). 査読あり

8. Comparison of Ion Sites and Diffusion Paths in Glasses obtained by Molecular Dynamics Simulations and Bond Valence Analysis, C. Müller, E. Zienicke, S. Adams, J. Habasaki and P. Maass, *Phys. Rev.* **B75**, 014203(1-11) (2007). 査読あり

9. The Mixed Alkali Effect in Ionically Conducting Glasses Revisited: A study by Molecular Dynamics Simulation, J. Habasaki and K.L. Ngai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 4673-4689 (2007). 査読あり

10. On the Nature of the Heterogeneous Dynamics of Ions in Ionic Conducting Glasses, J. Habasaki, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 3956-3968 (2007). 査読あり  
〔学会発表〕(計 15 件)

1. Heterogeneous Dynamics of Ionic Liquids from Molecular Dynamics Simulation, J. Habasaki, 6<sup>th</sup> International Discussion Meeting of Relaxations in Complex Systems, Rome, 3<sup>rd</sup>. Sep. 2009. 招待講演

2. Comparison of Heterogeneous Dynamics in Ionic Liquids and Ionically Conducting Glasses from Molecular Dynamics, J. Habasaki and Kia L Ngai, The 3<sup>rd</sup> International Conference on Physics of Solid State Ionics, ICPSSI-3, Kumamoto, 28<sup>th</sup>. Oct., , 2009. 招待講演

3. Molecular dynamics study of heterogeneous dynamics in ionic liquids -comparison with ionically conducting glasses, J. Habasaki,

1st International Workshop on Glass-Forming Systems, Busan, Korea, 7<sup>th</sup> Nov., 2009. 招待講演.

4. ソフトコア系の分子動力学法によるガラス転移温度の確定法とガラス状態、日本物理学会 2009 年秋季大会、上田顕、巾崎潤子、熊本, 28<sup>th</sup>. Sep. 2009.

5. 単成分ソフトコア系の分子動力学法による研究 \*\*\*ガラス状態の生成へ向けて\*\*\*  
上田 顕、巾崎潤子、第 2 3 回分子シミュレーション討論会、207L、名古屋、1<sup>st</sup>. Dec. (2009).

6. ソフトコア系の分子シミュレーション-主成分解析によるガラス化傾向と結晶化傾向の分離-、巾崎潤子、上田顕、第 2 3 回分子シミュレーション討論会、208L、名古屋、1<sup>st</sup>. Dec. (2009).

7. Heterogeneous Dynamics and Glass Transition in Ionic Liquids, J. Habasaki, and K. L. Ngai, International Conference, Unifying Concepts in Glass Physics IV, Kyoto, 27<sup>th</sup>. Nov. 2008. p.48.

8. Molecular Dynamics of Binary Lennard-Jones Mixtures: Breakdown of the Stokes-Einstein Relation. F. Affouard, M. Descamps and J. Habasaki, Unifying Concepts in Glass Physics IV, Kyoto, 28<sup>th</sup>. Nov. 2008. p.58.

9. Heterogeneous Dynamics in Ionic Liquids, J. Habasaki and K. L. Ngai, The fourth International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Yokohama, 1<sup>st</sup>. Dec. 2008.

10. Molecular Dynamics Study of Dynamical Heterogeneity and Glass Transition in Ionic Liquids, J. Habasaki, Kia L Ngai, 2008 Joint Symposium on Molten Salts, Kobe, 22<sup>th</sup>. Oct. 2008

11. Molecular Dynamics Studies of Ionically Conducting Glasses -The Mixed Alkali Effect

Revisited-, J. Habasaki and K. L. Ngai, ACERS 2007, Glass and Optic Materials Division Meeting & 18<sup>th</sup> University Conference on Glass, Rochester, New York, USA (2007) 招待講演

12. Molecular Dynamics Studies of Ionically Conducting Glasses, J. Habasaki and K. L. Ngai, Gordon Research Conference, Plymouth, USA (2007).

13. Molecular dynamics of generalized binary Lennard-Jones systems: effects of anharmonicity and breakdown of the Stokes-Einstein relation, J. Habasaki, F. Affouard, M. Descamps and K. L. Ngai, 5<sup>th</sup> International Workshop on Complex Systems, Sendai 26<sup>th</sup>. Sep. (2007).

*IAP conference proceedings*, **982**,154-159.

14. Molecular dynamics of generalized binary Lennard-Jones systems, J. Habasaki, F. Affouard, M. Descamps and K. L. Ngai, Fukuoka International Workshop, Unified concepts of glass transition, Fukuoka, 23rd. Nov. (2007).

15. イオン液体における長時間緩和挙動の分子動力学、巾崎潤子、K. L. Ngai、分子シミュレーション討論会、金沢 26<sup>th</sup>. Nov. (2007).

[その他]

ホームページ等

[http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherinfo.cgi?q\\_researcher\\_content\\_number=CTT100381175](http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherinfo.cgi?q_researcher_content_number=CTT100381175)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

巾崎 潤子 (HABASAKI JUNKO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科  
助教

研究者番号：10133331

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし