

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23540439

研究課題名(和文) ソフトコアガラスにおけるガラス転移の動力学と相図

研究課題名(英文) Molecular Dynamics Simulations of Glass Transition and Phase-diagram of Soft-Core Model

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：従来、一成分のソフトコア系は結晶化しやすく分子動力学を用いたガラス転移の研究には適さないとされていた。しかし、十分大きな系を用いると、準安定構造(相図上のガラス分枝)が得られ、これは構造的にも、熱力学的にもガラス状態とみなせることが明らかになった。一成分のソフトコア系には、動的スケーリング則が厳密に成立するなどの特徴があるので、異原子の混合効果の影響を受けないガラス転移の有用なモデルとなることが分かった。さらに、系の比熱やエントロピーなどの物性を解析的な式で表すことができた。MDシミュレーションにより得られた結果を相図上にマッピングすることで、ガラス転移についての理解を深めることができた。

研究成果の概要(英文)：One-component soft-core system had been considered to be unsuitable for the study of the glass transition by Molecular Dynamics (MD) simulations because it easily crystallized. However, using a sufficiently large system, metastable structures (on the glass branch of the phase diagram) are obtained, which are structurally and thermodynamically regarded as in the glassy state. Since the dynamical scaling law is strictly satisfied, the system can be a useful model for the glass transition, which is not affected by the mixing effect of heteroatoms. Furthermore, it is possible to represent the physical properties such as specific heat and entropy in analytical expressions. By mapping the results obtained by the MD simulations on the phase-diagram, it is utilized for better understanding of the glass transition.

研究分野：計算科学

キーワード：ソフトコアモデル 分子動力学 相図 非平衡緩和過程

1. 研究開始当初の背景

逆べき型のポテンシャル関数 $\phi_n(r) = \epsilon(\sigma/r)^{-n}$ ($n>3$) を持つソフトコア系は、系の構造とダイナミクスとの関係を考えたり、ポテンシャルの特徴と系の相図との関係を考えたりする上で重要な系であり、70年代頃に分子動力学シミュレーションが活発に行われていた。しかし、物理や化学において重要な未解決問題であるガラス転移の機構の研究には、結晶化しやすい系であるとの認識から適さないとされて、その後、主にサイズの異なった粒子の混合系である二成分系が用いられてきた。しかし、ケイ酸塩ガラスなどで知られているように、混合系では輸送係数の大きな減少などの大きな混合効果があるので、二成分系を用いた場合、その結果の解釈は必ずしも明確でないことが考えられる。一方で、実験系では単一成分のガラスの存在についての報告がいくつかある。もし一成分のソフトコア系をガラスの研究に用いることが可能であると明らかになれば、系の厳密な取り扱いができることなどのソフトコア系の特徴を生かして、ガラス転移の研究の発展に大きく資することが期待できる。原理的には一成分のソフトコアのガラス化のシミュレーションによる研究は可能であると考え、本研究の提案に至った。

この系が結晶化しやすいという報告がされた時期は、計算機の能力が現在とはかなり異なっており、系のサイズなどに関し、限られた場合についてのみ検討されている。そこで、緩和過程の施行の回数、系のサイズ、時間の刻み方や長時間緩和の追跡などの条件を変えてシミュレーションを行うことを考えた。研究開始当時、異なった観点から一成分のガラスの研究が数例見られ成果を挙げていたが、ポテンシャル関数にくぼみをつけるなどの操作をして別の状態を混合させているので本研究のアプローチとは異なっている。

2. 研究の目的

- (1)このような背景から、まず、単一成分のソフトコア系($n=12$)のガラス化が可能であるかどうかを、分子動力学シミュレーションを用いて構造、ダイナミクスの両面から明らかにする。
- (2)さらに、広い換算密度(換算温度)の範囲で相図を求め、相図上でガラス転移の挙動を、非平衡状態を含めてマッピングし、相図に沿ってガラス化に伴う構造やダイナミクス熱力学の変化を明らかにする。
- (3)これらの結果得られた新しい知見に基づいて、ガラス転移の機構や、カウズマンパラドックスの解釈等について議論し、解明を目指す。

3. 研究の方法

- (1)系の換算密度 ρ^* に対して系の圧縮率 g^* ($=PV/nRT$) を液相、結晶相 (fcc および bcc) についてプロットして相図を得る。系

の構造、ダイナミクス、熱力学的性質をこの相図に沿って広い範囲で求める。

- (2)エネルギー一定 (NVE) の条件を用いると非平衡緩和をも式で表すことができるというソフトコア系の特質を生かして、相図上の多くの有効密度を出発点とした緩和カーブを調べる。

- (3)相図上の液体分枝、結晶分枝、準安定状態の分枝の位置を明らかにし、 g^* を ρ^* (または T^*) の関数として polynomial に展開した式を精度よく求める。この係数を用いて比熱やエントロピーを表す。

- (4)超急冷の場合、NVE 非平衡緩和の場合のこれらの式を比較検討し、熱力学的にガラス転移とみなせるかを判定する。

4. 研究成果

- (1)図1に示したように、多くの測定点を用い

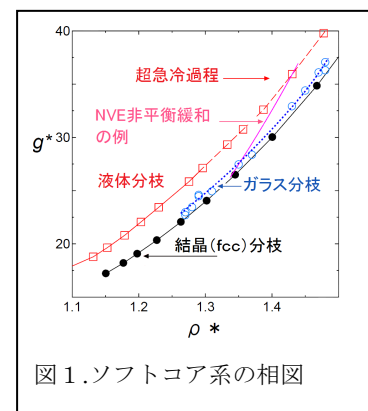


図1.ソフトコア系の相図

て精度よく求めた相図上に非平衡緩和をマッピングして検討した。NVE 緩和の場合の系の構造変化やダイナミクスの

遅延化について詳しい知見を得た。ここで基準となる結晶の ρ^* に依存した挙動がかなり複雑であることが分かったので、これについても十分検討した。

NVE 緩和の相図上での経路は、以前は結晶分枝に向かうと考えられていたが、2048粒子系、4096粒子系では、多くの試行においてその手前の準安定状態に止まることが認められた。具体的には、2048粒子系では、二十例の NVE 緩和中90%以上結晶化したものが三例。緩和途中にトラップされたものが ρ^* の初期値 (ρ_{0}^*) が2.87以上の領域で四例あり、十三例が準安定状態に緩和した。また4096粒子系二例と2067粒子系(結晶と整合しない粒子数)一例も同様に準安定状態に緩和した。

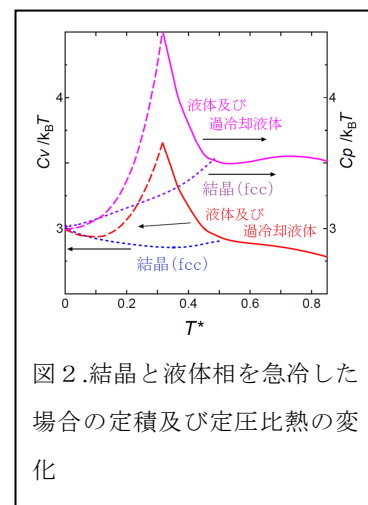


図2.結晶と液体相を急冷した場合の定積及び定圧比熱の変化

系二例と2067粒子系(結晶と整合しない粒子数)一例も同様に準安定状態に緩和した。

すぐに結晶化するというのは当時系のサイズが十分に取れなかったために起きたと思われる。このことから、当初は結晶化する場合とガラス化する場合の差異や緩和の各段階を検討する計画であったが、これは数例の比較にとどめ、準安定状態を詳しく解析した。二体相関関数や瞬間構造の解析から、この準安定状態は bcc と fcc の部分構造が原子レベルで混合しており、準安定化したガラスとみなせることが分かった。これらを結んだ曲線をガラス分枝と呼ぶことにする。なお、bcc 構造の結晶分枝はほぼこの線上にある。また、bcc と fcc 構造は互いに逆格子の関係にあるので、一旦準安定化すると結晶化は容易ではない。

(2)従来、液体分枝に沿って系を超急冷した場合には、前述の緩和カーブを辿らずにダイナミクスだけが遅くなると考えられていたが、詳細な解析から $\rho^* > 1.3$ (赤の破線上) では冷却後ただちに緩和が始まり、急冷の場合でも液体分枝から外れていることが分かった。この状態でダイナミクスが止まった状態を急冷ガラスと呼んでおく。大きな ρ^* の領域 ($\rho^* = 4.92$) で長時間 (~100 万ステップ) 系を保持するとガラス分枝に向かって緩和していく (エイジング過程に相当) のが認められた。ソフトコアや関連系でよく知られているガラス化に関係した二体相関関数 $g(r)$ の第二ピークの分裂はこのような緩和の初期に起こっている。

この結果から、急冷ガラスは液相線上でダイナミクスだけが遅くなったのではなく、ガラス分枝に向かう途中でトラップされた状態であることが明らかになった。従って、NVE 緩和も、急冷ガラスに向けた変化の双方が、ガラス分枝に向かう“ガラス転移”であると考えられる。

一方、ソフトコア系では、熱力学量も原理的には式に基づいて厳密に扱うことが可能であるが、予備計算では非常に誤差に敏感で、系の決定論的な運動が重なる複雑な挙動も重なるために結果が大きく変動した。そこで、いくつかの密度領域に分けてそれぞれに適した計算方法 (Chebyshev のポリノミアル近似など) を用いて誤差を減らした。さらに、非平衡状態に計算を拡張するための工夫を行った。その結果、急冷時の比熱 (図 2 参照) やエントロピーの変化を、 g^* の挙動 (または換算ポテンシャルエネルギー U^*) に対応して、系の T^* (換算温度) の関数として精度よく求めることができた。一方 NVE 緩和については揺らぎの式から比熱を求めることができた。

この結果からも急冷の場合、NVE 緩和の両方が比熱の変化を示し、熱力学的にガラス転移とみなせることが分かった。

エントロピーを式で表し、相図上でのガラス転移に対応する位置と結晶の位置の関係がはっきりしているため、この結果に基づいてカウズマンパラドックスについての定量的

な議論が可能になった。非平衡緩和に伴い系は結晶より相図上で上の位置にあるガラス分枝に移行するので、少なくともこの系ではパラドックスは生じない。

さらにこれらの場合の系の構造変化についても詳しく比較をした。

(3)また、圧力一定の条件下での非平衡緩和についても解析的な式で表すことができた。また、MD シミュレーションで圧力一定の条件にするために用いる (三次元の) ピストンの重量の設定に緩和過程や揺らぎがどのように依存するかを調べた。

(4)これらの成果は *J. Chem. Phys.* 誌 2 報、*Phys. Chem. Chem. Phys.* 誌 1 報のこの系に直接関係した論文と、一件の国際会議報告にまとめた。ほかに、ガラスやガラス転移に関する 4 報の関連論文でも結果に言及した。また、7 件のガラスに関係した招待講演の中でも議論した。

さらに、圧力一定の場合についての論文を執筆中である。

このように、ソフトコア一成分系がガラス転移のモデル系として有用であることを示すことができたので波及効果も期待できる。

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 J. Habasaki, K. L. Ngai,

Molecular dynamics study of heterogeneous dynamics in lithium disilicate crystal,

Journal of Electroceramics,

査読あり、招待論文、34, 43-56 (2015).

DOI:10.1007/s10832-014-9897-1.

② K. L. Ngai and J. Habasaki,

An alternative explanation of the change in T -dependence of the effective

Debye-Waller factor at T_c or T_B ,

J. Chem. Phys. 査読あり、141, 114502

(1-16) (2014).

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4895554>

③ Junko Habasaki and Akira Ueda,

Molecular Dynamics Study of One-Component Soft-Core System –Thermodynamic Properties in the Supercooled Liquid and Glassy States-

J. Chem. Phys., 査読あり、138, 144503 (2013).

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4799880>

④ K L Ngai, J. Habasaki, D Prevosto,

S Capaccioli, Marian Paluch
Thermodynamic scaling of α -relaxation time and viscosity stems from the Johari-Goldstein β -relaxation or the primitive relaxation of the coupling model. *J. Chem. Phys.*, 査読あり、137(3):034511 (2012). DOI:10.1063/1.4736547

⑤ Junko Habasaki and Akira Ueda,,
Molecular dynamics study of a one component soft-core system: thermodynamic properties in the crystalline state, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読あり、14, 7120-7130 (2012).
DOI: 10.1039/C2CP40296C

⑥ Junko Habasaki and Akira Ueda,
Several Routes to the Glassy States in the One Component Soft Core System: Revisited by Molecular Dynamics,
J. Chem. Phys., 査読あり、134, 084505 (2011).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3554378>
〔学会発表〕(計 9 件)(招待講演 7 件、基調講演 1 件を含む)

① Kia L. Ngai and Junko Habasaki,
An alternative explanation of the change in T -dependence of the effective Debye-Waller factor at T_c or T_B , 8th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications (BDS2014), 基調講演、in Wisla in Poland, (2014).

② Junko Habasaki, Molecular Dynamics Simulations of Silicate Glasses, 2013 Glass and Optical Materials Division Annual Meeting of the American Ceramic Society, 招待講演、Symposium A, Glass Science, 7th, June, 2013.

③ Junko Habasaki, Thermodynamic Scaling in Ionic Liquids and Ionically Conducting Glasses with Network Formers, 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (IDMRC7), 招待講演、Barcelona, 25th, July, 2013.

④ Junko Habasaki and Akira Ueda,
Thermodynamic Properties of the One

Component Soft-Core System,
TP-GT106, 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (IDMRC7), Barcelona, 25th, July (2013).

⑤ J. Habasaki and K. L. Ngai,
Study of Network Statistics of Silicate Glasses by Molecular Dynamics Simulation
Polyamorphism with Different Heterogeneity,
5th Discussion Meeting on Glass Transition (DMGT2012), 招待講演、Sendai, Feb. (2012).

⑥ J. Habasaki and K. Ngai, A role of the heterogeneity of dynamics in the mixed alkali effect, Special Symposium to honor Prof. Delbert E. Day, The Glass and Optical Materials Division (GOMD) of the American Ceramic Society, 招待講演、Saint Louis, May (2012).

⑦ J. Habasaki and K. L. Ngai, Molecular Dynamics Study of Slow Dynamics in Ionic Liquids, The 4th Discussion Meeting on Glass Transitions (DMGT2011), 招待講演、Sendai, Feb. (2011).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.eae.titech.ac.jp/Japanese/Division/Molecular/MCD/habasaki.html>

http://www.researchgate.net/profile/Junko_Habasaki2

http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/Soft_sphere_potential

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

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者：

上田 顯 (UEDA, Akira)

京都大学名誉教授

Kia L. Ngai、

Pisa 大学研究教授