

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 12 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23684037

研究課題名(和文) ガラス形成液体における動的不均一性とその時空間構造の理論解析

研究課題名(英文) Spatiotemporal structures of dynamic heterogeneities in glass-forming liquids

研究代表者

金 鋼 (KIM, Kang)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：20442527

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,300,000円、(間接経費) 2,190,000円

研究成果の概要(和文)：ガラス転移とは金属・高分子・分子性液体などに共通してみられる液体状態から液体の不規則構造がそのまま凍結したアモルファス状固体への転移である。特に融解点以下に過冷却されると、粘性率や緩和時間といった輸送係数が急激に増大し発散を伴ってガラス転移を示すとされている。本研究ではガラス転移の動力学において顕著となる動的不均一性の時空間構造を多点・多時間相関関数を用いた解析により決定し、さらにダイナミクスの温度依存性を特徴付けるフラジリティと呼ばれる係数の関係について解析をおこない、ガラス転移における動的不均一性の役割について系統的に考察した。

研究成果の概要(英文)：We study the multi-point and multi-time correlation functions to reveal the spatio-temporal structures of dynamic heterogeneities in glass-forming liquids. Molecular dynamics simulations are carried out for the supercooled states of various prototype models of glass-forming. First, we quantify the length scale of the dynamic heterogeneities utilizing the four-point correlation function. The growth of the dynamic length scale with decreasing temperature is characterized by various scaling relations that are analogous to the critical phenomena. Second, the four-point correlation function is extended to a three-time correlation function to characterize the temporal structures of the dynamic heterogeneities. We provide comprehensive numerical results obtained from the three-time correlation function for the above models. From these calculations, we examine the time scale of the dynamic heterogeneities and determine the associated lifetime in a consistent and systematic way.

研究分野：統計物理学

科研費の分科・細目：物理学、生物物理・化学物理

キーワード：ガラス転移 過冷却液体 分子シミュレーション 動的不均一性 動的相関長 多点相関 多時間相関
フラジリティ

1. 研究開始当初の背景

ガラス転移とは融解温度以下で分子がランダムな配置のまま運動が凍結してしまう現象であり、金属、高分子、分子性やイオン性液体、コロイド分散系など様々な物質で共通して見られる。多くの場合、ガラスを実現するには単純に液体を過冷却すれば十分であることは知られているが、その一方でなぜガラスを形成するのか、ガラス転移を引き起こす本質的なメカニズムは未だ解明されていない。現在までのところ、ガラス転移の全体像を包括し最終結論に至る議論をすることは極めて難しいが、ガラス転移の最も顕著な性質について焦点を当てることによってその本質に迫ろうとする研究が数多くなされている。

ガラスの最も顕著な性質とは、液体と酷似した構造をしているにもかかわらず、粘性係数や構造緩和時間などの動力学が温度の低下とともに急激に増大し、その緩和動力学が極めて緩慢になることである。また系を構成する化学組成を変えても緩慢な動力学は共通して見られ、ガラス転移の背後に何らかの普遍性が存在することを示唆している。この構造緩和の緩慢さの微視的なメカニズムを特定することが当該研究分野において最も挑戦的な課題であるとされている。

2. 研究の目的

1990年代の計算機性能向上の時期から、分子動力学(MD)シミュレーションによる研究がガラスをターゲットとし始めた。多くのMDシミュレーションによって分子の動きがこと細かに可視化され、温度低下とともに不均一に発生する協調運動領域が増大することが直接的に確かめられた。つまり、液体では各分子は個別的に動いていたのとは異なり、ガラスでは分子の動きやすい領域と動きにくい領域が共存しその動的に相関する領域内で分子が協調的に運動していることが見出された。これらの研究に基づいて「動的不均一性」という概念が提案されるに至り、ガラス研究の中心的な概念のひとつとなっている。最近では、このような分子運動の不均一な動力学を解析するために密度場の4点相関関数が提案され、動的不均一性の時空間構造の定量化が精力的に進められている。本研究では、これまでに開発された4点相関関数だけでなく、多時間相関関数へ拡張したものを含めて系統的に解析することによって、動的不均一性の時空間構造を徹底的に解析し、ガラス転移における動的不均一性の果たす役割を明らかにすることを目的としていた。さらに動的不均一性の相関長を特定するもうひとつの方法として非一様分子動力学シミュレーションによる多点相関の解析の新規開発をおこなった。

3. 研究の方法

本研究課題は具体的に以下の2つの研究内容に集約される。

(1) ガラス転移に対する第一原理的な取り扱いをしたモード結合理論を3点相関関数まで拡張して、動的相関長を理論的に捉える手法が開発されている。より具体的には、平衡状態における3点相関関数を調べるために、密度場の空間変調が系に印加された外場中での2点相関関数を調べる解析が提案され、現在そのフォーマリズムは非一様モード結合理論とよばれてその理論的妥当性についてガラス転移研究における議論の中心になっている。そこで本研究では、非一様モード結合理論が予言する結果をシミュレーションサイドから検証することを目的とし、ガラス転移を示す単純液体のモデルに対する非平衡MDを用いて非一様外場中における2点相関関数の計算をおこなった。

(2) ガラス形成液体のダイナミクスの温度依存性にはアレニウス挙動を示すシリカガラスから、劇的な超アレニウス挙動を示すo-terphenylなど、物質によって幅広く分布することが知られている。そこで、フラジリティという温度変化による敏感性を定量化している量が提案され、つまりファンデルワールス力など相互作用が等方的な分子性液体ではfragileになりやすく、一方で分子間のネットワークがしっかりと保持されたシリカガラスはstrongになると分類される。これまでアレニウス則を超えるためには分子の個別的な熱運動だけでなく複数の分子が関与する協調的運動が必要であると考えられてきた。ここ最近、特に分子シミュレーションによって、ガラス転移点近傍では動的不均一性とよばれる時空間に不均一に発生する運動相関領域として協調運動を捉える試みがされてきた。そこで本研究では、当該分野で様々に調べられているfragileおよびstrongガラスを示すモデルを複数取り上げ、フラジリティと動的不均一性の時空間構造つまり、相関長とそれに関連した時間スケールとの関係について考察した。それために、代表者らが開発した密度場の多点・多時間相関関数による解析を適用した。

4. 研究成果

本研究課題で得られた主な結果は次のとおりである。

(1) 平衡系に対する分子動力学シミュレーションを密度場にカップルした外場有りのものに拡張し、外場下における2点相関関数を計算することによって平衡系における3点相関関数を計算できることを実証した。当初から予想されていたが、数値的には多点相関のシグナルは2点相関のものに比べると圧倒的に弱く、シグナル/ノイズ比を良くす

るため積算を2点相関関数のものより計算するものに比べて約100倍近く多く取らなければいけないことがわかった。計算されて3点相関関数の外場として印加した密度変調の波数依性から動的相関長を決定することに成功し、温度が低下されガラス転移点に近づいたがってそれが増加していくことを見出した。特に非一様モード結合理論によれば3点相関関数の波数依存性は、気液相転移の臨界現象みられる Ornstein-Zernike 型とよばれるローレンツ関数ではなく、高次の4次項を含む拡張ローレンツ関数になると予言しているが、本研究によって得られたものと定性的に一致することがわかった。

(2) ガラス転移の物理へ多様性をもたらすフラジリティの概念の重要性はここにきて一層増している。しかし残念ながら、ガラス転移研究の分野では超アレニウス挙動を示す fragile ガラスさえ徹底的に調べれば、フラジリティを理解できると信じられて研究が推進されてきた。しかし動的不均一性とフラジリティがどのように相関しているのか非自明なまま取り残され系統的に調べられたことがなかったのが現状である。本研究ではそのような状況を打破すべく、動的不均一性の時空間構造を代表者ら独自の解析手法を適用した。四面体ネットワークが強固に張り巡らしているシリカガラスなど strong 液体ではアレニウスの振る舞いを示すが、そこでは動的不均一性は2点相関関数によって決まる。緩和時間よりもはるかに早く消滅し、つまり動的不均一性は主要な役割を果たしていない。その一方で、Lennard-Jones 液体など相互作用が短距離的 fragile 液体では、過冷却されるとともに超アレニウス性を示すが、そこで動的不均一性の時間スケールは2点相関関数によって決まる。緩和時間よりもはるかに遅くなり、2つの時間スケールがデカップルするということを見出した。以上、本研究によって動的不均一性の観点からフラジリティの物理的な意味付けをすることに成功し、その意義は大きいものと考えられる。

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6件)

金鋼, 齊藤真司, “ガラス転移のフラジリティと動的不均一性: モデル依存性の系統的な解析”, 分子シミュレーション研究会会誌「アンサンブル」, 印刷中 (2014). (査読無)

川崎猛史, 金鋼, 小貫明, “Dynamics in a tetrahedral network glassformer: Vibrations, network rearrangements, and diffusion”, Journal of Chemical Physics 140,184502 (2014). (査読有)

DOI:10.1063/1.4873346

金鋼, 齊藤真司, 宮崎州正, Giulio Biroli, David R. Reichman, “Dynamic Length Scales in Glass-Forming Liquids: An Inhomogeneous Molecular Dynamics Simulation Approach”, Journal of Physical Chemistry B 113, 13259-13267 (2013). (査読有)

DOI:10.1021/jp4035419

金鋼, 宮崎州正, 齊藤真司, “Slow dynamics of supercooled liquids confined in random pinning fields: Type A-B relaxations and reentrant transition”, AIP Conference Proceedings 1518, 227-231 (2013). (査読有)

DOI:10.1063/1.4794572

金鋼, 齊藤真司, “Multiple length and time scales of dynamic heterogeneities in model glass-forming liquids: A systematic analysis of multi-point and multi-time correlations”, Journal of Chemical Physics 138, 12A506 (2013). (査読有)

DOI:10.1063/1.4769256

金鋼, 宮崎州正, 齊藤真司, “Slow dynamics, dynamic heterogeneities, and fragility of supercooled liquids confined in random media”, Journal of Physics: Condensed Matter 23, 234123 (2011). (査読有)

DOI:10.1088/0953-8984/23/23/234123

[学会発表](計20件)

金鋼, “ガラス転移の計算シミュレーション: 動的不均一性とフラジリティ”, 名古屋大学理学部物理学教室 R 研コロキウム, 2013年10月9日, 名古屋大学.

金鋼, 齊藤真司, “過冷却液体のフラジリティと動的不均一性の時空間構造に関する考察”, 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年9月26日, 徳島大学.

金鋼, 齊藤真司, “Role of length and time scales of dynamic heterogeneities on fragility in various model glasses”, STATPHYS25 satellite meeting “Physics of glassy and granular materials”, 2013年7月18日, 京都大学.

金鋼, 齊藤真司, “Role of dynamic heterogeneities on fragility of model glasses”, Workshop on the Open Problems of the Glass Transition and Related Topics, 2012年12月19日, 九州大学.

金鋼, 宮崎州正, 齊藤真司, “Slow dynamics of supercooled liquids confined in random pinning fields:

Type A-B relaxations and reentrant transition”, The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, 2012年12月6日, 東北大学.
金鋼, 齊藤真司, “ガラスのフラジリティと動的不均一性に関する考察”, 第26回分子シミュレーション討論会, 2012年11月26日, 九州大学.
金鋼, “Multiple spatio-temporal structures of dynamic heterogeneities in glasses: Probing multi-point and multi-time correlations”, Seminar of Théorie et Simulation, 2012年11月15日, フランス・モンペリエ大学第2シャルル・クーロン研究所.
金鋼, “Multiple spatiotemporal structures of dynamic heterogeneities in glass-forming liquids: Probing multi-point and multi-time correlations”, The 3rd Workshop on Computational and Statistical Physics, 2012年10月19日, 京都リサーチパーク.
金鋼, 齊藤真司, 宮崎州正, Giulio Biroli, David R. Reichman, “ガラス転移における動的不均一性の時空間構造: 多点・多時間相関関数による解析”, 第2回ソフトマター研究会, 2012年9月25日, 九州大学.
金鋼, 齊藤真司, 宮崎州正, Giulio Biroli, David R. Reichman, “ガラス系における不均一ダイナミクスの多点相関関数による解析”, 第6回分子科学討論会, 2012年9月18日, 東京大学.
金鋼, 齊藤真司, “Multi-point and multi-time density correlations for probing dynamic heterogeneities in glasses: On the analogy of multi-dimensional spectroscopies”, 6th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, 2012年7月16日, ドイツ・ベルリン.
金鋼, “Slow dynamics of fluids confined in random media: Crossover from glass to Lorentz gas”, Soft Matter Seminars on Glass Physics, 2012年4月13日, 韓国・昌原大学.
金鋼, “Dynamic length scales identified by three-point correlations in supercooled liquids: MD and IMCT or MD vs IMCT?”, Soft Matter Seminars on Glass Physics, 2012年4月12日, 韓国・昌原大学.
金鋼, “ガラス転移および荷電コロイド分散系のダイナミクスに対する計算シミュレーション”, 日本物理学会第67回年次大会日本物理学会第5回若手奨励賞(領域12)受賞記念講演, 2012年

3月25日, 関西学院大学.
金鋼, 齊藤真司, 宮崎州正, Giulio Biroli, David R. Reichman, “ガラス転移における多点相関関数と動的相関長: NEMD and IMCT or NEMD vs IMCT?”, 日本物理学会第67回年次大会, 2012年3月24日, 関西学院大学.
金鋼, 齊藤真司, 宮崎州正, Giulio Biroli, David R. Reichman, “Dynamic length scales identified by three-point correlations: MD and IMCT or MD vs IMCT?”, The 5th Discussion Meeting on Glass Transition, 2012年2月28日, 東北大学.
金鋼, 齊藤真司, “Lifetime of dynamical heterogeneity in Supercooled liquids: Unveiling by multi-time correlation functions”, The 5th Discussion Meeting on Glass Transition, 2012年2月28日, 東北大学.
金鋼, 齊藤真司, 宮崎州正, Giulio Biroli, David R. Reichman, “Dynamic length scales identified by three-point correlations in glasses: MD and IMCT or MD vs IMCT?”, Phase Transition Dynamics in Soft Matter: Bridging Microscale and Mesoscale, 2012年2月21日, 京都大学.
金鋼, 齊藤真司, 宮崎州正, Giulio Biroli, David R. Reichman, “Dynamic length scales identified by three-point correlations in glass-forming liquids: MD and IMCT or MD vs IMCT?”, The International Conference on Statistical Mechanics of Liquids: From Water to Biomolecules, 2012年2月13日, 分子科学研究所.
金鋼, 齊藤真司, “Lifetime of dynamical heterogeneity in glass-forming liquids: Unveiling by multi-time correlations”, The International Conference on Statistical Mechanics of Liquids: From Water to Biomolecules, 2012年2月13日, 分子科学研究所.

〔その他〕

ホームページ:

<http://bussei.gs.niigata-u.ac.jp/~kk/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金鋼 (KIM, Kang)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号: 20442527