

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400429

研究課題名(和文) 過冷却液体の結晶化と温度変調非線形応答の理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical study of crystallization of supercooled liquids and temperature-modulation non-linear response

研究代表者

小田垣 孝 (Odagaki, Takashi)

東京電機大学・理工学部・教授

研究者番号：90214147

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)：過冷却液体など非平衡系の動的・熱力学的性質を記述する理論的枠組みである自由エネルギーランドスケープ(FEL)理論の有用性と正当性を確かめた。FELを直接観測する手段としての温度変調非線形誘電緩和をFEL画像で解析し、温度変調に対する応答が重ね合わせの原理を満たすこと、さらに温度変調に伴うFELそのものの緩和が、直接感受率に現れることを示した。ついで、FEL理論を用いて過冷却液体の結晶化時間の温度依存性を求める理論的手法を開発し、特徴のある温度依存性が生じる原因を明らかにした。分子動力学シミュレーションを用いて、2次元LJ系過冷却液体の臨界結晶核の温度依存性の決定、動的不均一性の解析を行った。

研究成果の概要(英文)：The Free Energy Landscape (FEL) theory applicable to description of dynamic and thermodynamic properties of non-equilibrium systems was scrutinized in its validity and robustness. The temperature-modulated non-linear dielectric response is analyzed on the basis of the FEL and it is shown that (1) the response to a temperature modulation satisfies the super-position rule and (2) the response of the FEL to a temperature modulation manifests itself in a non-linear response. The crystallization of super-cooled liquids was related to the first passage time in the FEL and the nose-shaped TTT diagram was shown to be the consequence of the thermodynamic effect at higher temperatures and the dynamic effect at lower temperatures. Molecular dynamics simulation was exploited for the Lennard-Jones-Gauss system in two dimensions to show that (1) the critical nucleus size diverges at the melting temperature and (2) the solid-like region increases suddenly at the glass transition temperature .

研究分野：物性理論・統計力学

キーワード：非平衡系 自由エネルギーランドスケープ 過冷却液体 ガラス転移 温度変調応答 結晶化 初到達時間 臨界結晶核

## 1. 研究開始当初の背景

非平衡系における転移現象の典型的な例であるガラス転移の理解は、1990年代から急速に進展し、2010年頃から二つの基本的考え方に集約されてきている。一つは、ヨーロッパを中心とした研究者が提案するもので、液体のダイナミクスをモード結合理論で扱い、その固化後の熱力学的性質をレプリカ法によって扱うという考え方である。一方、研究代表者は自由エネルギーランドスケープ(FEL)に基づく、新しい非平衡統計力学を確立し、それに基づいてガラス転移に関する動的および熱力学的異常が統一的に理解できることを示した。さらに、分子動力学シミュレーションを用いて、原子の運動から直接FELを求める試みが行われ、ガラス形成過程のFELの特徴が明らかにされつつある。ガラス転移のFEL描像に関して現在解決すべき課題の一つは、FELの構造を直接測定する実験的手法の開発とその理論的基礎づけである。さらに、ガラス状態や過冷却液体は、機能性材料として注目されているだけでなく、タンパク質の機能発現をサポートする状態としても注目されている。タンパク質は、結晶化によってアミロイドのような構造を持ち、病毒性を示すのではないかと考えられており、ガラスの脆弱性やタンパク質の結晶化の分子機構を明らかにすることは、非平衡統計力学の現在の最も重要な課題の一つとなっている。過冷却液体の結晶化には、熱力学的効果と動力学的効果が関わっており、他の理論では考察の範囲外として取り扱われてこなかったが、FEL理論では両者を同時に扱うことができ、FEL理論による結晶化の取り扱いを確立することが大きな課題となっていた。

ガラス形成過程と同様、非平衡系の転移と考えることができる現象に放電現象がある。前者は、エネルギーの散逸がなく熱力学量が定義できる系における転移現象であるが、後者はエネルギー散逸の存在する非平衡系であり、前者に対して有効であったFEL理論を如何に拡張するかは統計力学の大きな課題となっていた。

## 2. 研究の目的

非平衡系に対するFEL理論の正当性と有用性を確立するために、温度の関数であるFELに直接摂動を加える温度変調スペクトルスコピーの理論的解析を行って、温度変調誘電緩和実験で観測される誘電緩和時間の緩和の原因を明らかにし、実験的測定からFEL構造を特徴付けるパラメーターの温度依存性を決定する手法を見いだす。

ついで、過冷却液体の結晶化過程をFEL描像に立って理論的に扱う方法を考案し、実験で観測されている結晶化時間の温度依存性の特徴(TTT図)を説明する理論を構築する。理論的解析に必要な様々な物理量を得るために、分子動力学シミュレーション

(MD)を用いて、2次元並びに3次元LJG系の過冷却液体におけるダイナミクス、結晶化時間の温度依存性、結晶化を司る臨界結晶核の大きさの温度依存性を求める。

LJG系の結晶化の考察には、結晶相と過冷却状態の自由エネルギーが必要となる。これらの自由エネルギーを求める理論的方法を確立する。

FEL理論は、散逸のない非平衡系に対して有力であることが示されつつあり、次の発展を目指して散逸が本質的な役割をする非平衡系への展開の基礎的な考察を行う。

## 3. 研究の方法

(1) FEL上の代表点のストキャスティックな運動をより精密なモデルで記述し、温度変調のある系の非線形誘電応答の振舞いからFEL構造の情報を得る方法を開発する。

(2) 温度変調に対するFELの応答の遅れを考慮に入れ、代表点のダイナミクスを記述して、FEL応答の遅れと非線形誘電緩和の感受率との関係を明らかにする。

(3) FEL上の代表点が最終構造に到達する初到達問題として結晶化を定式化し、初到達時間のFELの構造との関係を明らかにする。

(4) 急冷して作られた2次元LJG系の過冷却液体に結晶核を挿入し、結晶化時間の結晶核の大きさ依存性をMDシミュレーションにより求め、臨界結晶核の温度依存性を求める。また、ガラス形成過程における動的不均一性を解析し、ガラス化における局所構造の変化を明らかにする。

(5) 密度汎関数理論を用いて、LJG系の自由エネルギーを求める方法を確立し、絶対ゼロ度における安定構造とパラメーターの関係を明らかにする。

(6) FEL理論を他の現象に発展させるために、放電現象のように散逸のある系への応用を試みる。散逸のある系の時間発展を、自由エネルギーではなく、状態間の遷移の分岐率をパラメーターとして記述し、その最終状態から系の性質を論じる理論的枠組みを確立する。

## 4. 研究成果

(1) 誘電緩和の二準位モデルを採用し、ガラス形成過程を再現する二準位間のバリアー分布を用いたFEL描像を用いて、温度変調に対する緩和関数と応答関数を求めた。摂動を与える時間をずらした二種類の階段型温度変化に対する緩和関数の差と、その時間間隔の間だけ摂動が加えられたステップ型の温度変調に対する応答関数が一致することを示し、温度変調に対する応答が重ね合わせの原理を満たすことを示した。

(2) 温度変調下の誘電緩和の測定結果から、通常の緩和過程の緩和時間が緩和することが示唆されている。そこで、熱浴の温度を変化させたときにその温度における FEL が形成されるまでの緩和時間を導入し、その効果を明らかにした。ガラス形成モデル型のバリアーの高さの分布を用いて、温度変調応答を求める。ガラス転移温度において、温度変調の振動数  $\tau$  と電場の振動数  $\epsilon$  との和で表される 2 次の感受率を求め、その実部  $\chi'$  と虚部  $\chi''$  を Cole-Cole 図として図 1 に示す。

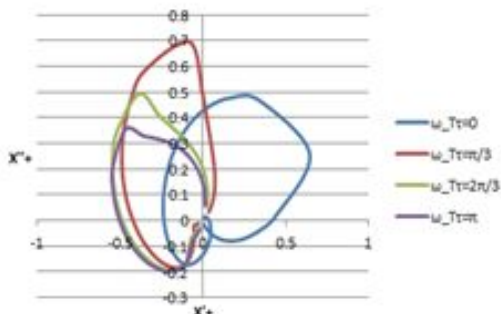


図 1. 2 次感受率の Cole-Cole 図

FEL の緩和時間の効果が 2 次感受率に現れることを明確に示した。

(3) 過冷却液体の結晶化過程は、系の状態を表す FEL 上の代表点が、多くのベイソンの存在する領域（過冷却状態）から、一部分が結晶化したベイソンに到達し、さらにオストワルト成長によって結晶状態が増加したベイソンを経巡って最終的に結晶状態のベイソンに到達する過程であることに着目して、結晶化時間が最終状態への初到達度時間と理解することができることを示した。融点直下では、融点に近いほど自由エネルギー差で決まる臨界結晶核が大きく、結晶へと成長できるベイソンに到達するまでに掛かる時間が長くなる。一方、ガラス転移温度より低温側では、低温になるほど過冷却状態内の代表点の運動が遅延化し、臨界結晶核をもつベイソンに到達する時間が長くなり、その結果結晶化時間が長くなると考えられる。具体的なモデル FEL 構造に基づいて、結晶化時間の温度依存性を求め、高温過程では熱力学的効果、低温過程では動力学的効果が支配的であり、図 2 に示すように実験と同様の“鼻型” TTT 図が得られることを示した。また、TTT 図から FEL の構造に関する情報が得られることを明らかにした。

(4) 液相、ガラス状態、結晶相を実現できる 2 次元レナード・ジューンズ・ガウスポテンシャル (LJG) 系の過冷却液体の結晶化時間の温度依存性を求めた。特に結晶化時間が初期状態において挿入した結晶核の大きさにどのように依存するかを詳細に調べ、結晶化のための臨界結晶核の大きさが融点で発

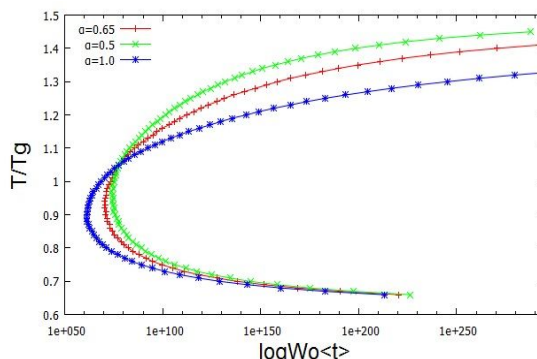


図 2. FEL 理論による結晶化時間の温度依存性

散するように振る舞うことを示した。

(5) 2 次元 LJG 系の過冷却状態における動的不均一性を MD シミュレーションで精査し、ガラス転移温度で固体領域が急激に成長することを示した。さらに 3 次元 LJG 系のガラス化における固体表面の効果を MD シミュレーションで調べ、インドを下げるにつれて三つの異なった領域が界面に垂直な方向に生じ、ガラス転移温度以下でもかなりの割合で液体的領域が残っていることを示した。

(6) FEL の構造における緩和時間を求める方法を考案し、剛体球形に応用して、剛体球形の緩和時間が密度の増加につれて急速に発散することを示すと同時に、協調緩和領域の明確な描像を提案した。

(7) 液体の固化に適用できる熱力学的摂動理論を開発し、LJG 系の安定相を広いパラメーター領域で決定し、安定構造の形状が LJG ポテンシャルの第 2 極小点の位置で決定されることを示した。

(8) 粗視化した空間の各領域がプラズマ状態と中性状態の二状態を取り、近接するプラズマ領域間の電気抵抗が小さくした抵抗ネットワークモデルを用いて、極板間に印可された電圧と系に流れる電流をシミュレーションによって求めた。プラズマ領域が一定の割合で増加する場合、放電を起こす転移点とプラズマ領域のつながりが成長する転移点が異なることを示した。また、プラズマ領域が緩和する前に再活性化される過程が存在すると、放電現象が不連続転移となることを示した。

## 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 8 件)

小田垣 孝、“ガラス転移の自由エネルギーランドスケープ理論と構造エントロピー”，熱測定、査読有 Vol. 43 ,No.2,

2016, 80-84.

Vo Hoang, Victor Teboul and Takashi Odagaki, "New Scenario of Dynamical Heterogeneity in Supercooled Liquid and Glassy States of 2D Monatomic System", J. Phys. Chem. B 査読有 Vol. 119, No. 51, 2015, 15752-15757.

doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08912

Vo Hoang, Dao Kim Thoa, Takashi Odagaki, and Le Ngoc Qui, "Substrate Effects on Glass Formation in Simple Monatomic Supercooled Liquids", Chem. Phys. 査読有 Vol. 447, 2015, 1-9.

doi:10.1016/j.chemphys.2014.11.017

T. Odagaki, Y. Saruyama, and T. Ueno, "Temperature-modulation spectroscopy of non-equilibrium systems", J. Non-Cryst. Solids 査読有 Vol. 407, 2015, 57-60.

doi:10.1016/j.jnoncrystol.2014.07.047

A. Suematsu, A. Yoshimori, M. Saiki, J. Matsui, T. Odagaki, "Control of solid-phase stability by interaction potential with two minima", J. Mole. Liquids, 査読有 Vol. 200 Part A, 2014, 12-15.

doi:10.1016/j.molliq.2014.03.015

A. Suematsu, A. Yoshimori, M. Saiki, J. Matsu and T. Odagaki, "Solid phase stability of a double-minimum interaction potential system", J. Chem. Phys. 査読有 Vol. 140, 2014, 244501 (8pages).

doi:10.1063/1.4884021

S. Matsumoto and T. Odagaki, "Anisotropic percolation analysis of discharge", J. Phys.Soc. Jpn. 査読有 Vol. 83, 2014, 034006 (6pages).

doi:10.7566/JPSJ.83.034006

Toru Ekimoto, Akira Yoshimori, Takashi Odagaki and Takashi Yoshidome, "A theoretical framework for calculations of the structural relaxation time on the basis of the free energy landscape theory", Chemical Physics letters, 査読有 Vol. 577, 2013, 58-61.

doi:10.1016/j.cplett.2013.05.051

[学会発表](計 24 件)

小田垣 孝, "FEL 描像による過冷却液体の性質", ミニシンポジウム「繊維・高分子に代表されるソフトマターの分子論的ダイナミクスに関する研究会」(京都工芸繊維大学, 京都府京都市, 2016 年 3 月 14 日).

小田垣 孝, "ガラス転移の自由エネルギー

ーランドスケープ理論と構造エントロピー"(招待講演), 第 5 1 回熱測定討論会(東京電機大学, 埼玉県比企郡鳩山町, 2015 年 10 月 8-10 日).

松本章吾, 小田垣 孝, "非線形抵抗ネットワークにおける放電現象の平均場解析 II", 日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大学, 大阪府吹田市, 2015 年 9 月 16-19 日).

T. Odagaki, "Random walk on the free energy landscape-A new approach to non-equilibrium statistical mechanics", International Conference Geometry and Physics of Spatial Random Systems (Haus der Kirche - Evangelische Akademie Baden, Bad Herrenalb, Germany, 2015 年 9 月 7-11 日).

T. Odagaki and A. Okada, "Free energy landscape approach to the crystallization of super-cooled liquids", 4th International Workshop on Dynamics in Viscous Liquids (Montpellier University, Montpellier, France, 2015 年 5 月 4-7 日).

松本章吾, 小田垣 孝, "非線形抵抗ネットワークにおける放電現象の不連続転移", 日本物理学会第 7 0 回年次大会(早稲田大学, 東京都新宿区, 2015 年 3 月 21-24 日).

岡田晏珠, 小田垣 孝, "過冷却液体の結晶化時間の理論的研究", 日本物理学会第 7 0 回年次大会(早稲田大学, 東京都新宿区, 2015 年 3 月 21-24 日).

T. Odagaki and A. Okada, "FEL approach to the crystallization of super-cooled liquids", APS March Meeting (San Antonio Convention Center, San Antonio, Texas, USA, 2015 年 3 月 3-7 日).

松本章吾, 小田垣 孝, "放電現象に見られる不連続転移"(招待講演), 非線形反応と協同現象研究会(東京電機大学, 東京都足立区, 2014 年 12 月 6 日).

松本章吾, 小田垣 孝, "非線形媒質中における放電現象の不連続転移", PLASMA Conference 2014 (朱鷺メッセ, 新潟県新潟市, 2014 年 11 月 20 日).

松本章吾, 小田垣 孝, "非線形抵抗ネットワークにおける放電現象の平均場解析", 日本物理学会 2014 年秋季大会(中部大学, 愛知県春日井市, 2014 年 9 月 7-10 日).

吉内友章, 八尾晴彦, 猿山靖夫, 小田垣 孝, "温度変調誘電測定法によるガラス転移温度域における非線形測定", 日本物理学会 2014 年秋季大会(中部大学, 愛知県春日井市, 2014 年 9 月 7-10 日).

松本章吾, 小田垣 孝, "Townsend 型抵抗ネットワークモデルのパークレシオン

解析 II”，日本物理学会第69回年次大会（東海大学，神奈川県平塚市，2014年3月27-30日）。

上野貴裕，小田垣孝，猿山靖夫，“非平衡系の温度変調応答の理論的研究”，日本物理学会第69回年次大会（東海大学，神奈川県平塚市，2014年3月27-30日）。松本章吾，小田垣孝，“Townsend型抵抗ネットワークにおける1次転移の理論的解析”，「放電のパーコレーションモデル研究会」（八重洲ホール，東京都中央区，2014年3月14日）。

T. Odagaki and Y. Shikuya, “Crystallization of supercooled liquids”, APS March Meeting (Denver Convention Center, Denver, Colorado, USA, 2014年3月3-7日)。

S. Matsumoto and T. Odagaki, “Percolation approach to discharge phenomenon in nonlinear resistor network”, APS March Meeting (Denver Convention Center, Denver, Colorado, USA, 2014年3月3-7日)。

Akira Yoshimori, A. Suematsu, Masafumi Saiki, Jun Matsui, Takashi Odagaki, “A Theory of Phase Transition for Two-Minimum Potential Systems”, 3rd International Conference on Molecular Simulation (神戸国際会議場，兵庫県神戸市，2013年11月18-20日)。

Takashi Odagaki, “What can we know from the free energy landscape?” (Invited), Materials Science & Technology 2013 (Palais des congrès de Montreal, Montreal, Canada, 2013年10月26-31日)。

松本章吾，小田垣孝，“Townsend型抵抗ネットワークモデルのパーコレーション解析”，日本物理学2013年秋季大会（徳島大学，徳島県徳島市，2013年9月18-21日）。

⑳ T. Odagaki and Y. Saruyama, “Non-linear dielectric responses of glass formers under temperature modulation” (Invited), 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, (Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Spain, 2013年7月21-26日)。

㉑ A. Suematsu, A. Yoshimori and T. Odagaki, “A study of phase transition using interaction potential with two minima”, 33rd International Conference on Solution Chemistry (京都テルサ，京都府京都市，2013年7月7-12日)。

㉒ A. Suematsu, A. Yoshimori and T. Odagaki, “Phase stability of a double-minimum potential system”, 7th Mini-Symposium

on Liquids (九州大学西新プラザ，福岡県福岡市，2013年7月5-6日)。

㉓ T. Odagaki, “Non-linear responses of glass formers under oscillating temperature” (Invited), 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (Hotel Del Coronado, San Diego, California, USA, 2013年6月2-7日)。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小田垣 孝 (ODAGAKI, Takashi)

東京電機大学・理工学部教授

研究者番号： 90214147