

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19740263

研究課題名 (和文) 密度揺らぎの多体相関関数による過冷却液体ダイナミクスの解析

研究課題名 (英文) Dynamics of supercooled liquids analyzed by multi-point correlations of density fluctuations

研究代表者

金 鋼 (KIM KANG)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・助教

研究者番号：20442527

研究成果の概要：液体が凝固点以下の過冷却状態でもアモルファス構造が保持されるガラス転移の動的性質について、統計力学理論における液体論の知見を応用し密度揺らぎの多体相関関数による解析を提案した。この解析手法を用いて過冷却液体において特徴的な遅い緩和現象で発生する様々な密度揺らぎを解析し通常の 2 体相関では捉えることのできない情報を得ることができた。また通常のバルクな過冷却液体だけでなく非一様な拘束された系や非平衡状態である剪断流下にあるガラス状態に適用し、さらには長時間相関関数への拡張を新たに提案した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,700,000	210,000	1,910,000

研究分野：数物系科学

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、分子シミュレーション、多体相関

1. 研究開始当初の背景

ガラス転移現象は、金属・高分子・単純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り、その研究の歴史は極めて長い。特に凝固点以下の過冷却状態でガラス転移点近傍になると、粘性率や緩和時間といった輸送係数が急激に増大し超アレニウス型の温度依存性を示し、分子振動から非常にゆっくりした構造緩和まで様々な時間スケールの運動モードを有すること

が大きな特徴として知られている。しかしながら、どの運動モードが本質的でありガラス転移を引き起こしているのか未だ満足のいく答えは得られていないのが現状である。

この問いに答えるべく、統計力学理論の応用の場として発展してきた液体構造の理論が過冷却液体・ガラスにおける遅い緩和現象に適用され、この 20 年以上常に hot で active な分野である。液体論に立脚したアプローチのひとつとしてモード結合理論を挙げることができるが、これは低温になり静的構造因子の極大がわずかに増加することに

よって動的なスローダウンを引き起こすという理論的枠組を提案している。モード結合理論による解析は、実際の実験や分子動力学シミュレーションで得られる緩和関数の振る舞いを良く再現できることから現在のガラス転移研究で中心的な役割を果たしている。

ところが最近の分子動力学シミュレーションによる粒子運動の詳細な可視化によって、既存理論では説明のできない現象が報告されるようになった。つまり、高温の液体状態からガラス転移点に近づくにつれ粒子は協調的に運動する他なくなってしまうことが明らかにされている。さらにこの協調的な運動は不均一に発生しており、低温になるにつれ領域が増大し体系を支配することが可視化されている。このような不均一に発生する協調的な運動機構を明らかにすることがガラス転移のメカニズムの解明に繋がるのではないかと、国内外の研究者間では考えられるようになってきている。以上が本研究の背景である。

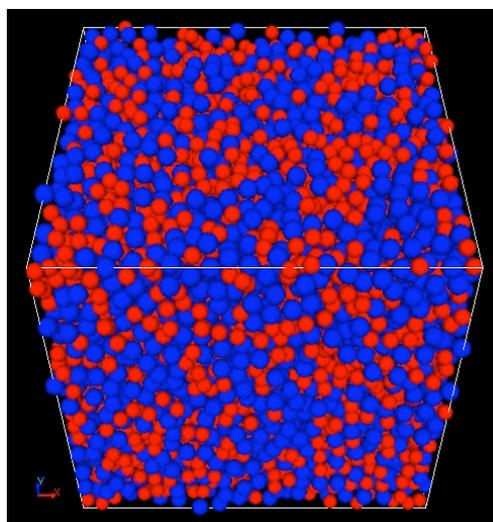
2. 研究の目的

従来の液体論研究では密度揺らぎの2体相関関数が解析の中心であったが、過冷却液体で特徴的な動的に不均一な構造は平均化されてしまうため抽出することができない。そこで最近国内外の研究者間では、2点相関関数の空間的な揺らぎを時間とともにモニターすることによって動的に不均一な構造緩和を特徴付ける試みが盛んにされ、ガラス転移研究の中心的な話題となっている。そこでは2点相関関数の分散を定義することになり、つまり空間に関する4点相関関数を導入しているが、現在のところ計算機シミュレーションによる解析が不足しており、また適用範囲も限定的であった。そこで本研究では通常のバルク状態にある過冷却液体だけでなく、非一様に拘束された系や、剪断流下の非平衡状態にある過冷却液体に密度揺らぎの多体相関関数による解析を適用し知見集積を目指した。また、従来ある解析は時間について1時間しか解析の対象となっておらず、多点相関を考慮する利点がまったく放棄されていた。そこで、本研究では幅広い時間スケールにある運動モード間の相関を解析すべく密度揺らぎの多体かつ多時間相関関数による解析を提案し、その妥当性を検討した。

3. 研究の方法

過冷却液体の構造の解析には、合金ガラスのモデルとして良く用いられる2成分ソフトコ

ア粒子系を採用した。このモデルについてはこれまで多くの研究がなされ、凝固点以下でも結晶化せずアモルファスな過冷却状態が安定に存在することが知られており、過冷却液体の動的性質を調べるための標準的なモデルとなっている。高温の通常液体状態から低温の過冷却液体状態まで様々な温度において分子動力学シミュレーションに基づき長時間の粒子トラジェクトリを発生させ、密度揺らぎの2体相関関数だけではなく多体相関関数を直接数値計算によって求めた。典型的なシミュレーションのスナップショットを下図に示す。どの領域においても結晶化や相分離していないことがわかる。同様に拘束系や剪断系についても分子動力学シミュレーションを行った。



4. 研究成果

本研究で得られた成果を以下、項目ごとに分けて説明する。

(1) 多孔質媒体といった非一様場中に拘束された過冷却液体のダイナミクスについて、本研究によって通常のガラス転移と非一様場中にあるガラス転移は本質的に異なる転移の様相を示すことを明らかにした。2つのガラス転移の違いは多孔質中での粒子ダイナミクスの変化を反映するものであり、つまりバルクに近い多孔質密度が低いところでは、通常の過冷却液体で見られる cage (鳥かご) 効果が依然として重要であり、いわゆる速いβ緩和から遅いα緩和への2段階緩和を見ることができる。その一方で多孔質密度が高くなると流動粒子が狭い空間に局在することによって弱い長時間 tail を持つ1段階緩和が出現することを明らかにした。これは

多孔質中にある1粒子拡散を扱うローレンツガスモデルの問題に帰着することを見出した。さらに密度揺らぎの4点相関関数によって2種類のガラス転移のダイナミクスの違いを見ることができ、実際の実験で観測される通常のガラス転移からコロイドのゲル化ダイナミクスで見られる遅い緩和現象へのクロスオーバーとの類似点を明らかにした。

注目すべきことに、最近になって理論側から新しい進展がありガラス転移に対する標準理論であるモード結合理論が多孔質媒体中のガラス転移に応用されている。そこで2種類のガラス転移間の遷移はモード結合理論の記憶関数における粒子と流動粒子との相互作用が大きくなることによるものと予測されており、本シミュレーションの結果と定性的に良い一致をしていることを見出した。

(2) 剪断流下の非平衡状態にある過冷却液体のダイナミクスについては、従来から過冷却液体では異方的なシア流下であっても等方的に緩和するという通常の複雑液体系では見られない興味深い結果が報告されていた。これは少なくとも2体相関のレベルでは数値計算でも実験でも確認されており、モード結合理論による理論的な支持もあった。本研究では剪断流下の過冷却液体について4体相関関数による解析を世界で初めて適用し、ニュートン流体的な振る舞いを示す線形領域では等方的な構造緩和を示すが、シアシンニング現象が顕著な非ニュートン流体的領域では流れ場方向、及び剪断方向に流動化が顕著になり異方的なバンド構造を形成することを見出した。

(3) 過冷却液体で顕著になる不均一なダイナミクスに関する情報を抽出するために、密度揺らぎの多体かつ多時間相関関数による解析を新たに提案した。ガラス転移研究と異なる分野ではすでに多時間相関関数による解析が有効であることはすでに広く認識されており、その代表例は溶液分子の分極率や双極子モーメントに対する多次元赤外・ラマン分光法である。本研究では多次元分光方を参照し、密度揺らぎの多体かつ多時間相関関数による解析を行った。その結果、不均一ダイナミクスの発生に由来した遅い運動モード間の相関を定量化できることを明らかにし、さらには不均一ダイナミクスの発生から消滅までを特徴的な時間スケールの定量的な解析が可能であることを示唆した。

過冷却液体における不均一ダイナミクスの寿命や時間相関という研究課題はこれまで議論されたことはほとんどなかった。本研究はガラス転移において顕著となる不均一ダイナミクスの時間相関について多時間相

関関数を用いることによって定量化する世界で初めての試みになると考えている。詳しい解析は現在進行中である。

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1件)

- ① 古川亮、金鋼、齊藤真司、田中肇、Anisotropic Cooperative Structural Rearrangements in Sheared Supercooled Liquids, Physical Review Letters 102, 016001 (2009)、査読有り

[学会発表] (計8件)

- ① 金鋼、齊藤真司、過冷却液体ダイナミクスの多時間相関関数による解析、日本物理学会第64回年次大会、2009年3月28日、立教大学
- ② 金鋼、宮崎州正、齊藤真司、Slow dynamics in random media: Type A-B and reentrant transitions、International Conference "Unifying Concepts in Glass Physics IV" 2008年11月25日、京都大学
- ③ 宮崎州正、金鋼、齊藤真司、From glasses to Lorenz gases: A crossover of slow dynamics in random media、JSPS Japan-France Bilateral Joint Seminar 2008 "Frontiers of Glassy Physics"、2008年11月20日、京都大学
- ④ 金鋼、宮崎州正、齊藤真司、ランダム媒体中のスローダイナミクスーガラス転移から局在化転移へ、日本物理学会2008年秋季大会、2008年9月20日、岩手大学
- ⑤ 金鋼、宮崎州正、齊藤真司、Slow dynamics of fluids in disordered media: Molecular dynamics study、Symposium on the 50th Anniversary of the Alder transition、2007年11月29日、ウエルシティ金沢
- ⑥ 金鋼、宮崎州正、齊藤真司、Slow dynamics of fluids in disordered media: Molecular dynamics study、Fukuoka International Workshop "Unifying Concepts in Glass Transition"、2007年11月23日、九州大学

⑦ 古川亮、金鋼、新谷寛、斉藤真司、田中肇、
過冷却液体のレオロジー、日本物理学会第
62回年次大会，2007年9月24日、
北海道大学

⑧ 金鋼、宮崎州正、斉藤真司、多孔質媒体中
のガラス転移：ガラス転移とローレンツ
ガスのクロスオーバー、日本物理学会第6
2回年次大会，2007年9月24日、北
海道大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金 鋼 (KIM KANG)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領
域・助教

研究者番号：20442527