

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21540416

研究課題名（和文） 過冷却液体のスローダイナミクスと動的不均一性

研究課題名（英文） Slow Dynamics and Dynamic Heterogeneities of Supercooled Liquids

研究代表者

宮崎 州正 (MIYAZAKI KUNIMASA)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：40449913

研究成果の概要（和文）：ガラス転移の動的不均一性の中に潜む階層性を解明するためにガラス転移を起こす幅広いクラスモデル系のシミュレーションと理論解析を行った。相互作用依存性、次元依存性、そして密度依存性を調べることにより、いわゆるガラス転移の平均場理論の予想とその限界を明解にした。

研究成果の概要（英文）：In order to understand the hierarchical structures hidden in the dynamic heterogeneities of the glass transition, we have studied various class of model glass formers using the computer simulation and theoretical analysis. Dependence of the slow dynamics and dynamic heterogeneities on the interaction potentials, spatial-dimensions, and the densities revealed the validity of the mean field picture of the glass transition as well as its limitation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：非平衡統計物理学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理化学物理

キーワード：化学物理、統計力学、物性基礎論、ガラス転移、臨界現象、動的不均一性

## 1. 研究開始当初の背景

本研究は、ガラス転移の起源の鍵を握る、動的不均一性の定量的理解を目的としている。融点以下に急冷された過冷却液体は、温度低下とともに、分子のダイナミクスが急激に遅くなり、粘性係数が発散的に増大する。これがいわゆるガラス転移である。ガラス転移は、

分子性液体やソフトマターで幅広く観測される、普遍的な現象であるが、その本質は分かっていない。これを理解するためには、まず分子のダイナミクスが急激に遅くなる理由を解明しなくてはならない。1990年代に数値実験により、ガラス転移点近傍では、分子の位置の空間分布は均一であるにも拘わらず、分

子のダイナミクスの空間分布は非常に不均一になることが発見された。この動的不均一性こそ、遅いダイナミクスの起源であるという確信が生まれ、現在活発に研究されている。動的不均一性を定量化するための標準的な方法は、4 体相関関数を測定することである。この4 体相関を、数値実験で捕らえることができるようになったのは、この10 年あまりのことである。その後、4 体相関に関する精力的な研究が行われ、そこに特徴的な動的相関長 が現れること、そしてそれが温度の低下とともに増大することなどが確認された。このような状況証拠にも拘わらず、動的不均一性と遅いダイナミクスの因果関係は、いまだにわかっていない。現在まで、このガラス転移の本質に係る問題の糸口を探るために、さまざまな理論やシナリオが提案されている。しかし、これまでの数値実験の結果は、どのシナリオでもフィッティングの方法次第で、ある程度説明できてしまい、決定的な結論を引き出すには至っていない。その第一の理由は、数値実験で到達できる時間スケールが、一つ一つのシナリオを検証するには短すぎ、また数値実験結果が空間次元や特定の系にかなり敏感に依存することが挙げられる。第二の理由は、今までの研究が、いわゆる構造緩和時間 における4 体相関の振る舞いのみ注目してきたことであろう。ガラス転移点近傍のダイナミクスは非常に複雑で、幅広い時間の領域にまたがって、いくつもの階層性を成している。異なる階層ごとに異なるシナリオが成立しているのである。その中で、構造緩和時間は、異なるシナリオ間のクロスオーバーが起こる時間スケールであり、現象の本質を抽出するのが難しいのである。そして第三の理由は、過去の研究が異方性の定量化にほとんど注目してこなかったことである。今までの数値計算では、計算精度を上げるため、等方

的な物理量で定義された4 体相関関数が主に調べられてきたのである。しかし、動的不均一性を直接可視化すると、協同的な揺らぎの形状には強い異方性が見られ、それが時々刻々と変化する様子が観察される。その変化を解き明かすことは、異なる理論の検証に決定的な役割を果たすことが期待できるが、そのような研究はまだ無かった。本研究は、数値実験と理論解析により、動的不均一性の精密な定量化を行い、ガラス転移の様々な理論やシナリオを徹底的に分析することが目的である。この研究により、ガラス転移に潜む複雑な階層構造の全貌が明らかになることが期待できる。

## 2. 研究の目的

### (1) コロイドガラスのフラジリティ

分子性液体のガラス転移に普遍的に現れる現象の一つに、粘性係数や緩和時間の非アレニウスの温度依存性がある。アレニウス則よりも敏感な温度依存性は、熱力学的な特異点の存在を示唆することから、この非アレニウスの温度依存性の起源の解明は、ガラス転移の本質に関わる最も重要な問題である。非アレニウス性の尺度をフラジリティを呼ぶ。フラジリティが大きい系ほど、隠された特異点に近い振る舞いが観測されると解釈してよい。一方、コロイド分散系は、密度や相互作用を調節することが容易であることから、ガラス転移研究の格好のモデルシステムである。しかし、今までコロイド系でフラジリティの研究がおこなわれることはほとんど無かった。

我々は、コロイドガラスの相互作用を調整することにより、フラジリティが変化することを実験により検証する。

### (2) ガラス転移の平均場理論

現在まで、ガラス転移の理解のためにたくさんさんの理論が提案されてきたが、基本的なシナリオはいまだ明らかではなく、万人が認める平均場描像すら出来上がっていないと言える。ガラス転移の平均場描像を模索するための有効なアプローチとして、高次元系を調べることが考えられる。実際ごく最近、ガラス転移の静的な理論である「液体のレプリカ理論」に基づいて高次元剛体球系のガラス転移が調べられている。具体的には次元  $d$  が大きい極限において、動的な転移密度  $\varphi_d$  が  $\varphi_d \propto 2^d d$  と振る舞うことなどが予測されている。これらの結果と MCT の予測を比較することは興味深い、高次元での MCT の振る舞いについては、Kirkpatrick らによる先駆的な考察があるものの十分な知見はいまだ得られていない。また、理論的検証だけでなく数値実験も有効である。具体的な液体模型を用いて高次元におけるガラス転移を直接観測することにより、ガラス転移の平均場描像の有効性を調べることは重要である。

### (3) ガウスコア模型のガラス転移

最近、粒子どうしが重なれるほど弱い斥力を持つ系、いわゆる柔らかい相互作用系が関心を集めている。その熱力学的・動的振舞いは、通常の強い短距離斥力を持つ系に比べて、多彩で豊かな振舞いを示す。柔らかい相互作用系は、理想化された液体の模型として重要であるだけでなく、ソフトマターの格好の研究対象としても重要である。実際に、高分子溶液やデンドリマー、エマルジョンなどの粒子間相互作用は柔らかい相互作用で記述できる。さらに、柔らかい相互作用系はガラス研究において重要な役割を果たす。この液体は、高密度において粒子間の相互作用領域に多くの粒子が入っている。言い換えれば、一種の長距離相互作用系としての性質を持つ。か

くして、この系は、ガラス転移の平均場模型としての役割が期待できるのである。我々は、柔らかい相互作用系の中で最も単純な模型である、ガウスコア模型を採用し、数値的・解析的にガラス転移と熱力学の研究を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) コロイドガラスのフラジリティ

我々は、コロイド粒子の硬さを容易に調節できるマイクロハイドロゲルと呼ばれるコロイドを合成し、その動的性質を実験的に調べた。この系は、温度を変化させることにより、粒子の大きさと剛性率を容易に調整することができる。我々は、光散乱実験により密度の構造緩和を、レオロジー実験により複素剛性率などを測定した。これにより、密度の緩和時間や剛性率、レオロジー特性の密度依存性および粒子の弾性率に対する依存性を系統的に測定した。

### (2) ガラス転移の平均場理論

ガラス転移の平均場描像の熱力学版が、スピニングラス理論をヒントに発展したレプリカ液体論である。一方、その動力学版はいわゆるモード結合理論 (MCT) である。これはスピニングラスの熱力学と動的の理論との関係が、レプリカ液体論と MCT との関係に数学的に酷似しているからである。しかし、この証明は今までなされていない。我々は、両方の理論の関係を数値解析により検証した。まず 3 次元で二つの理論が予測する結果を確認したうえで、10-200 次元までの高次元の解析を行った。これは、液体論特有の近似の粗さを避けるためである。次元が高くなると、液体論における高次のダイアグラムが消えるため、レプリカ理論と MCT を同じ近似のレベルで評価することができる。

さらに、4 次元における剛体球液体の分子

動力学実験を行った。通常のイベントドリブン型のコードを用い、単成分剛体球を長時間にわたり平衡化を行った。

### (3) ガウスコア模型のガラス転移

ガウスコア模型のダイナミクスに関しては、通常の分子動力学シミュレーションを用いた。また、熱力学相図を描くにあたっては、モンテカルロシミュレーションと熱力学的積分法(Frenkel=Ladd 法)を用いた。また、微視的な構造関数に関しては、モンテカルロシミュレーションを行い、その比較のために HNC、PY、MSA 法などの液体積分方程式の解を計算した。

## 4. 研究成果

### (1) コロイドガラスのフラジリティ

我々は、コロイド粒子の硬さを容易に調節できるハイドロゲルを用いて、緩和時間の密度依存性を系統的に測定した。その結果、コロイドが柔らかいほどアレニウスのようになる、逆に剛体的になるほど、非アレニウスの密度依存性が見られることがわかった。同時に、コロイドの密度相関関数の緩和を直接、散乱実験により観測した。その結果、非アレニウス性が強いほど、緩和が非指数的になることが明らかになった。一般に、非アレニウス性が強いほど、動的な不均一性が強く、臨界的な共同性が見られ、その結果、緩和のスペクトルが広がると考えられている。従って、二つの実験結果は、同じ物理の起源を持つと考えられる。以上の結果は、フラジリティの起源の理解に一石を投じるものである。

### (2) ガラス転移の平均場理論

われわれは  $d$  次元の MCT 方程式を導出し、その振る舞いを系統的に調べた。MCT 臨界密度  $\phi_d$  の次元依存性については、300 次元程度

までは  $\phi_d \propto 2^d d^2$  と振る舞うことがわかった。つまり、レプリカ理論の結果  $\phi_d \propto 2^d d$  と一致しないのである。このことは、2 つの平均場理論描像の間に整合性が無いことを、初めて示したものである。もともと、レプリカ理論と MCT が相補的な関係にあることが厳密に示されているのは、スピングラス系である。我々は、この相補関係がガラス転移で破綻していることを示すことにより、ガラス転移研究に、新たな課題を提起した。同時に剛体球系の具体的なシミュレーションも行った。4 次元単成分の剛体球を平衡化させ、その後のダイナミクスを密度時間相関関数を計算することにより観測した。モード結合理論(MCT)が、ガラス転移の平均場理論であるならば、次元が大きいほど、MCT は現実のガラス系をより良く説明するはずである。この予想を検討するにあたって、我々は得られたデータを詳細に調べ、スケール則や指数などあらゆる点で、4次元が、2-3次元系より MCT と一致することを見出した。また、MCT では抑えられるはずの揺らぎの効果や動的不均一性も4次元系で弱くなっていることが確かめられた。

### (3) ガウスコア模型のガラス転移

我々は単成分系ガウスコア相互作用系のガラス転移をシミュレーションにより調べた。その結果、密度を大きくしていくと、核生成が阻害され、ガラス転移に特有のスロウダイナミクスが観測されることがわかった。また、その動的性質は、今までのモデルガラス系と比べて、モード結合理論の予想との一致が向上する。さらに、非ガウス因子やストークスアインシュタイン則の破れが弱く、動的不均一性が抑えられていることも示された。強調すべきことは、これが単成分系で観測されたことである。これらの結果は、ガ

ウスコアモデルは、現存のガラスモデル中、最もクリーンな系であると同時に、平均場的な振舞いを最もよく再現する系であることを示唆している。また、単成分系でも核生成速度が高密度領域で遅くなる理由を調べるために、熱力学関数や構造因子の性質を詳細に調べた。特に液相と固相の化学ポテンシャル差は、密度とともに小さくなることを確かめた。しかし、この差の現象と古典核生成理論を組み合わせても、我々が観測した核生成速度の現象は説明しきれず、単成分のガラス化の理由はいまだに完全には解決できていない。

#### 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 13 件)

1. Atsushi Ikeda and Kunimasa Miyazaki, “Sow Dynamics of the High Density Gaussian Core Model”, *Journal of Chemical Physics* **135** (2012) 054901-1~054901-13  
DOI: 10.1063/1.3615949  
(査読有)
2. Atsushi Ikeda and Kunimasa Miyazaki, “Thermodynamics and Structural Properties of the High Density Gaussian Core Model”, *Journal of Chemical Physics* **135** (2012) 024901-1~024901-9  
DOI: 10.1063/1.3615949  
(査読有)
3. K. Kim, K. Miyazaki, and S. Saito, “Slow dynamics, dynamic heterogeneities, and fragility of supercooled liquids confined in random media”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23** (2012) 234123-1~234123-9  
DOI: 10.1088/0953-8984/23/23/234123  
(査読有)
4. Atsushi Ikeda and Kunimasa Miyazaki, “Glass Transition of the Monodisperse Gaussian Core Model”, *Physical Review Letters* **106** (2011) 015701-1~015701-4  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.015701  
(査読有)
5. K. Kim, K. Miyazaki, and S. Saito,

“Molecular dynamics studies of slow dynamics in random media: Type A-B and reentrant transitions”, *European Physical Journal Special Topics* **189** (2010) 135~139

DOI: 10.1140/epjst/e2010-01315-y

(査読有)

6. Atsushi Ikeda and Kunimasa Miyazaki, “Mode-Coupling Theory as a Mean-Field Description of the Glass Transition”, *Physical Review Letters* **104** (2010) 255704-1~255704-4  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.255704  
(査読有)
  7. Johan Mattsson, Hans M. Wyss, Alberto Fernandez-Nieves, Kunimasa Miyazaki, Zhibing Hu, David R. Reichman, and David A. Weitz, “Soft colloids make strong glasses”, *Nature* **462** (2009) 83-86  
DOI: 10.1038/nature08457  
(査読有)
  8. K. Kim, K. Miyazaki, and S. Saito, “Slow dynamics in random media: Crossover from glass to localization transition”, *EPL* **88** (2009) 36002-1~36002-5  
DOI: 10.1209/0295-5075/88/36002  
(査読有)
- [学会発表] (計 56 件)
9. 岡崎祥太, 池田昌司, 宮崎州正, “Ultrasoft ポテンシャル液体の熱力学と液体論”, 日本物理学会 2012 年春季年会, 2012 年 3 月 25 日, 関西学院大学, 兵庫
  10. 尾澤岬, 黒岩健, 池田昌司, 宮崎州正, “剛体球系における Inherent Structure の構造とダイナミクス”, 日本物理学会 2012 年春季年会, 2012 年 3 月 24 日, 関西学院大学, 兵庫
  11. 黒岩健, Thomas Voigtmann, 宮崎州正, “2 成分モード結合理論における実効的な時間スケールの分離の起源について”, 日本物理学会 2012 年春季年会, 2012 年 3 月 24 日, 関西学院大学, 兵庫
  12. K. Miyazaki, “The Glass Transitions from the Mean-Field Perspectives”, 5th International Discussion Meeting on Glass Transition (招待講演), 2012年2月27日, 東北大学, 仙台
  13. K. Miyazaki, “Dynamical Transition, Inherent Structures, and Jamming Transition of Hard Spheres”, French-Japanese meeting on Jamming, Glasses and Phase transitions (招待講

- 演), 2011年12月9日, Institut Henri Poincare, Paris, フランス
14. 宮崎州正, “ガラス転移とジャミング転移の統一的理解”, 第34回 溶液化学シンポジウム プレシンポジウム(招待講演), 2011年11月14日, 名古屋大学, 名古屋
  15. 尾澤 岬, 黒岩健, 池田昌司, 宮崎州正, “ガラス転移平均場描像とジャミング転移”, 第10回 関東ソフトマター研究会, 2011年11月12日, 東京大学生産技術研究所, 東京
  16. 岡崎祥太, 池田昌司, 宮崎州正, “低密度 k-space overlap ポテンシャル液体のガラス転移”, 日本物理学会 2011年秋季大会, 2011年9月24日, 富山大学, 富山
  17. 黒岩健, 宮崎州正, “サイズ比の大きな2成分系における時間スケールの分離-schematic model による解析-”, 日本物理学会 2011年秋季大会, 2011年9月24日, 富山大学, 富山
  18. 尾澤 岬, 黒岩健, 池田昌司, 宮崎州正, “剛体球系のジャミング転移と動的ガラス転移の関係”, 日本物理学会 2011年秋季大会, 2011年9月24日, 富山大学, 富山
  19. K. Miyazaki, “The glass/jamming transition from the mean-field perspectives”, Workshop on Sphere Packing and Amorphous Materials, 2011年7月28日, International Centre for Theoretical Physics, Trieste, イタリア
  20. K. Miyazaki, “Glass transition of exotic liquids”, The 5th International Mini-Symposium on Liquids(招待講演), 2011年6月26日, 岡山大学, 岡山
  21. 黒岩健, 宮崎州正, “サイズ比の大きい2成分系のガラス転移とモード結合理論”, 日本物理学会 2010年秋季大会, 2010年9月23-26日, 大阪府立大学
  22. 池田昌司, 宮崎州正, “高密度ガウスコア液体のガラス転移”, 日本物理学会 2010年秋季大会, 2010年9月23-26日, 大阪府立大学
  23. 宮崎州正 金鋼, 斎藤真司, “不純物中のガラス転移”, 第59回高分子討論会, 2010年9月15日, 北海道大学, 札幌
  24. K. Miyazaki, “Slow dynamics in random media: From glass to localization transition”, CECAM workshop “Complex dynamics of fluids in disordered and crowded environments” (招待講演), 2010年6月28日-7月1日, Lyon, フランス
  25. K. Miyazaki, “Is Mode-Coupling Theory a Mean Field Theory of the Glass Transition?”, “Particulate Matter: Dimension Matters” (招待講演), 2010年5月31日-6月4日, Dresden, ドイツ
  26. 白岩智, 池田昌司, 宮崎州正, “コロイド系の遅いダイナミクスの相互作用依存性”, 日本物理学会, 2010年3月21日, 岡山大学
  27. 池田昌司, 宮崎州正, “高次元空間におけるガラス転移”, 日本物理学会, 2010年3月21日, 岡山大学
  28. K. Kim, S. Saito, and K. Miyazaki, “Slow dynamics in random media: Crossover from glass to localization transition”, The 4th international workshop on “Dynamics in Confinement”, 2010年3月3-5日, Grenoble, France
  29. K. Miyazaki, “Inhomogeneous mode coupling theory and Dynamical heterogeneities”, SCHOOL ON GLASS FORMERS AND GLASSES, 2010年1月9日, Bangalore, India
  30. 池田昌司, P. Charbonneau, J. A. van Meel, 宮崎州正, “四次元剛体球系のガラス転移”, 日本物理学会 2009年9月25-28日, 熊本市
  31. 宮崎州正, A. Lefebvre, G. Biroli, D. R. Reichman, “ジャミング転移点近傍における Debye-Waller 因子”, 日本物理学会, 2009年9月25-28日, 熊本市
  32. Atsushi Ikeda, P. Charbonneau, J. A. van Meel, Kunimasa Miyazaki, “Simulation and Theoretical Study of Glass Transition of 4d Hard Spheres”, YKIS 2009 “Frontiers in Nonequilibrium Physics: Fundamental Theory, Glassy & Granular Materials, and Computational Physics”, 2009年7月27-30日, 京都市
- [その他]  
ホームページ等  
<http://www.px.tsukuba.ac.jp/home/tcm/miyazaki/miyazaki-J.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宮崎 州正 (MIYAZAKI KUNIMASA)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号: 40449913