

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540434

研究課題名(和文)水の過冷却液体状態での挙動の大規模計算機実験による解明

研究課題名(英文)Simulation Study of Supercooled Liquid State on Complex Fluids

研究代表者

寺田 弥生 (TERADA, Yayoi)

東北大学・金属材料研究所・特任准教授

研究者番号：20301814

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：計算機上で複雑な水などの過冷却液体状態を実現するために、一次相転移点近傍の研究のために考案された一般化されたレプリカ交換法を多分散粒子系に適用を試み、定圧での計算機実験を行った。臨界点以下と臨界点以上における温度-多分散性に対する相図を作成し、結晶化の消失点を求め、臨界点以上と以下の相図の類似点と相違点を明らかにした。その結果、一般化されたレプリカ交換法を用いることにより、気体-液体-結晶・ガラス相を効率よく求めることがわかった。そのため、この手法は、一次相転移のみならず、水など複雑な系でのガラス相転移などにも適用可能な手法であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：To discuss the supercooled liquid state on complex fluids like water, we perform generalized replica exchange method (gREM) computer simulations on model glass formers, 12-6 polydisperse Lennard-Jones system with a Gaussian size polydispersity at constant pressure. We obtain the preliminary gas-liquid-crystal-glass phase diagram of polydisperse LJ systems on temperature- size polydispersity plane at constant pressure not only between the triple point and the critical point, but also above the critical point. The gREM was created to study first order transitions. This simulation results suggest that it is a powerful algorithm for phase equilibrium on complex fluids in general.

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：数理物理・物性基礎

キーワード：ガラス相転移

### 1. 研究開始当初の背景

ガラス転移は、液体を急冷した場合などに、結晶化を避け、過冷却液体状態と呼ばれる液体とは異なる複雑な動的緩和現象を示す領域をへて非晶質へと固化する現象である。近年では、高強度の金属ガラスなど金属結晶とは異なる高性能な機能を持つガラスが作製されるなど材料科学・工学の観点からも重要な現象となっている。さらに、水などの複雑な液体でもガラス転移が知られており、生体中での過冷却液体状態の重要性などの観点からも興味を持たれている。そのため、単純液体から水などの複雑液体まで様々な系におけるガラス転移メカニズムの解明のために理論・計算機実験・実験による多くの研究がなされている。しかしながら、いまだ、ガラス転移メカニズムの本質的な理解には至らねならず、現在でもガラスの作製方法について経験的な手法に頼るところが大きい。これは、ガラス転移近傍では緩和時間が非常に長くなり、ガラス転移を計算機上で実現することが難しいことや、エイジングによる非平衡度をも議論しなければならないためである。そのため、ソフトガラスなどシンプルな系での過冷却液体状態の挙動は比較的議論されてきたが、水など複雑なガラスでのガラス転移現象の詳細や、動的不均一性のダイナミクスなどの研究が進んでいないためである。

### 2. 研究の目的

複雑な系におけるガラス転移を研究するためには、大規模計算機実験によって、水などの複雑な系にも適用可能で、気体相 - 液体相 - 固体相を広範囲に、かつ、ガラス転移近傍に近い過冷却液体状態をも効率よく実現できる手法を議論することが必要である。そこで、本研究では、一次相転移近傍での不安定領域にアクセス可能なレプリカ交換法として共同研究者の Keyes 教授グループが開発し、Ising モデルやレナードジョーンズ系の気体 - 液体一次相転移に適応されてきた一般化されたレプリカ交換法が気体 - 液体 - 結晶の一次相転移のみならずガラス転移現象に適用可能か明らかにし、水などの複雑な系に適用可能かどうかを明らかにすることを目的とする。

さらに、ナノ粒子系やコロイド分散系などでは粒子の作成方法によっては粒子サイズが均一にならず分布が存在するが、粒子サイズ分布が大きくなると結晶ができにくくなりガラス化が起こることが知られている。そこで、粒子サイズ分布を変化させ、液体 - 結晶相転移とガラス転移を系統だって比較し、結晶消失点などを詳細に解析することにより、ガラスの普遍的な性質を明らかにし、新材料開発の理論的予測や現有のガラス形成物質のガラス形成過程の制御に役立てることを目的とする。

### 3. 研究の方法

一般化されたレプリカ交換法を粒子サイズに分布のあるレナードジョーンズ系の気体 - 液体 - 固体相の広範囲な領域へ適用し、気体、液体、結晶、ガラス相の状態を系統だって解析を行った。特に、臨界点と三重点の間の気体相 - 液体相 - 固体相が実現される領域と臨界点以上の流動相 - 固相のみしか存在しない領域で圧力一定の場合の計算機シミュレーションを行った。計算結果の解析のために、エンタルピーや内部エネルギー、体積を求め、さらに、動径分布関数など粒子の空間相関を計算することにより、相図を作成した。ここで、本研究では、すでに希ガスのモデルとして相図などもよく研究されているレナードジョーンズ系において、粒子サイズにガウス分布を与え多分散系のモデルとした。これは、粒子サイズの効果のみで結晶相とガラス相を実現させるためである。そのため、粒子間相互作用について通常のレナードジョーンズ粒子間に働く相互作用に粒子サイズの影響のみを取り入れることとした。

### 4. 研究成果

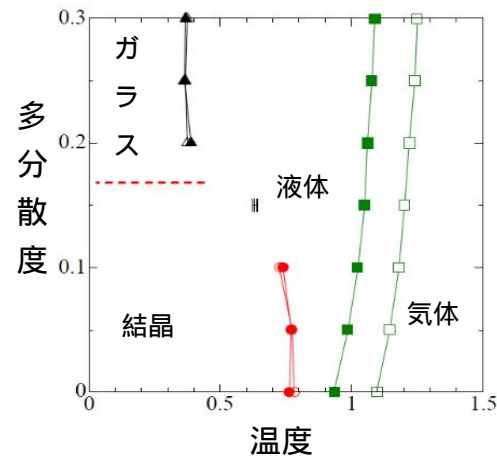


図1：三重点と臨界点の間の領域での多分散度 - 温度に対する相図。  
 : P=0.01 での相転移点。  
 : P=0.10 での相転移点。

図1は臨界点と三重点の間の多分散度 - 温度に対する相図である。この領域では、気体相 - 液体相 - 固体相が存在する。圧力が10倍異なっている場合、粒子サイズや圧力の違いは気体 - 液体相転移点に大きな影響を与えるが、液体 - 固体相転移点には大きな影響を与えない。また、結晶化の消失点も圧力に依存せず、多分散度  $s=0.15-0.20$  で一定だった。これは、気体 - 液体転移点近傍では、引力相互作用の影響を強く受けて粒子が凝集し粒子間距離が大きく変化し内部エネルギーの値が変化するなど、粒子サイズ分布が大きく影響を与えるためである。その一方、液体 - 固体相転移点近傍の低温領域での影響が小

さいのは、粒子間距離はすでに粒子間ポテンシャルが最も安定な距離近くにあり系の内部エネルギーが圧力を変化させてもほぼ変化せず、圧力依存性が小さいためであると考えられる。

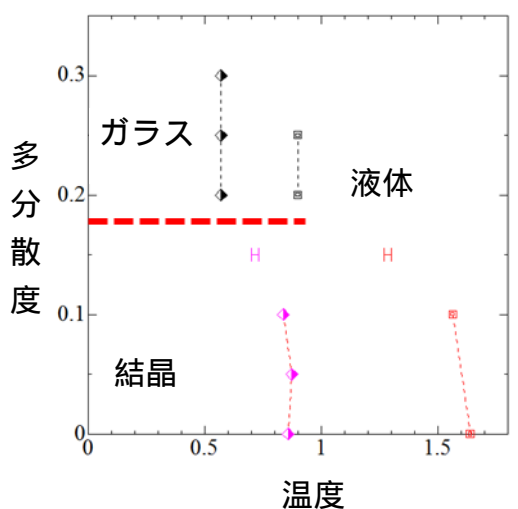


図2：臨界点以上での多分散度-温度に対する相図。▲: 圧力  $P=1.0$  での相転移点。  
□: 圧力  $P=10.0$  における相転移点。

図2は臨界点以上の多分散度-温度相図である。斥力が系を支配する臨界点以上では、低温でも粒子間距離に圧力依存性があり、系の内部エネルギーの値が異なる。そのため、圧力変化によって液体-固体相転移点が大きく変化したと考えられる。しかしながら、液体-結晶相転移の多分散度による消失点は、臨界点以上と臨界点以下で変わらず、本シミュレーションの範囲内では、多分散度  $s=0.15-0.20$  に存在した。

一般化されたレプリカ交換法を用いた計算機シミュレーションにより、定圧の多分散レナードジョーンズ系における臨界点以上と臨界点以下の相図を求めた。その結果、粒子の多分散度の増加による結晶化の消失点は圧力によらず、一定であることを示した。その一方で臨界点以上での液体-固体相転移温度は圧力に強く依存することを示した。一般化されたレプリカ交換法は、本来一次相転移近傍を詳しく解析するために構築されたアルゴリズムであったが、ガラス相転移も含めたより広範囲の複雑な相転移現象を実現できることがわかった。そのため、本手法によって、水などのより複雑な系のガラス相転移現象も実現可能であることが示唆される。

また、本研究の成果より、レナードジョーンズタイプの粒子間相互作用を有するナノ粒子系や金属を添加したコロイド分散系を作製することができれば、粒子サイズを制御することによって、圧力によらず、結晶状態とガラス状態を自由に実現できることが示唆される。さらに、相図より、圧力制御によ

り高圧では液体-固体相転移温度も制御可能であることも明らかになった。

#### 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 1件)

(1) Y. Terada, T. Keyes, J. Kim and M. Tokuyama, AIP Conf. Proc. vol.1518, p.776-783 (2013). 査読有  
DOI: 10.1063/1.4794678

〔学会発表〕(計 11件)

(1) 多分散粒子系における相図, 寺田 弥生, T. Keyes, J. Kim, 日本物理学会 第69回年次大会, 2014/3/27, 平塚

(2) 多分散レナード・ジョーンズ系における相図の粒度分布と温度依存性, 寺田 弥生, T. Keyes, J. Kim, 第4回 CMSI 研究会, 2013/12/13, 柏

(3) Effect of Size Polydispersity on Phase Equilibria of Lennard-Jones Systems, Y. Terada, T. Keyes, and J. Kim, 2013 Materials Research Society Fall Meeting, 2013/12/5, Boston, USA

(4) Pressure Dependence on Phase Behavior of Polydisperse Lennard-Jones System, Y. Terada, T. Keyes, and J. Kim, The 8th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization, 2013/11/08, Sendai

(5) 多分散レナードジョーンズシステムのガラス転移近傍の多分散度・圧力・温度依存性, 寺田 弥生, T. Keyes, J. Kim, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013/09/26, 徳島

(6) Effect of Size Polydispersity on Liquid-Glass Crossover, Liquid-Crystal Transition, and Gas-Liquid Transition of Lennard-Jones Fluids, Y. Terada, T. Keyes, J. Kim, and M. Tokuyama, The 4th Int. Sympo. on Slow Dynamics in Complex Systems - Keep Going Tohoku -, 2012/12/6, Sendai, Japan

(7) Phase Behavior of Polydisperse Lennard-Jones System, Y. Terada, T. Keyes, J. Kim, and M. Tokuyama, The Seventh General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization, 2012/11/25, Sendai

(8) 多分散 LJ 流体の気体-液体-結晶 ガラス相転移, 寺田 弥生, T. Keyes, J. Kim, 徳山 道夫, 第2回ソフトマター研究会, 2012/9/25, 福岡

(9) Liquid-Glass Crossover and Liquid-Crystal Transition of Polydisperse Lennard-Jones Particle Systems, Y. Terada, T. Keyes, J. Kim, and M. Tokuyama, 5th Discussion Meeting on Glass Transition,

2012/2/27, Sendai, Japan

( 1 0 ) Liquid-Glass Transition of Poly-disperse Lennard-Jones Particle Systems, Y. Terada, T. Keyes, J. Kim, and M. Tokuyama, The 2012 WPI-AIMR Annual Workshop, 2012/2/22, Sendai, Japan

( 1 1 ) The Effect of Dimensionality on Long-Time Self-Diffusion in Hard Disks and Spheres, Y. Terada and M. Tokuyama, XXIV Meeting of Science and Technology of Complex Fluids, 2011/8/18, San Luis Potosí, Mexico

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

寺田 弥生 (TERADA YAYOI)

東北大学・金属材料研究所・特任准教授

研究者番号：20301814

### (2)研究分担者

徳山 道夫 (TOKUYAMA MICHIO)

東北大学・多元物質科学研究所・研究支

援者

研究者番号：40175477