

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740317

研究課題名(和文) 多時間相関関数を用いたガラス転移の不均一ダイナミクスの解析

研究課題名(英文) Multi-time correlation analysis for heterogeneous dynamics in glass-forming liquids

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(和文)：液体が凝固点以下に過冷却されてもそのアモルファス構造が保持したまま動力学が凍結するガラス転移の性質について、2次元赤外分光法など非線形分光法で用いられる理論枠組みを参照し、密度場の多時間相関関数による解析をおこなった。これを過冷却液体モデルの分子動力学シミュレーションに適用し、ガラス転移点近傍において顕著な不均一ダイナミクスを特徴付ける時間スケールとその温度依存性を系統的に特定することに成功した。さらにガラス状態において粘性係数と拡散係数の間を結ぶ Stokes-Einstein 則の破れることが知られているが、不均一ダイナミクスの寿命によってその時間スケールを特徴付けられることを示した。

研究成果の概要(英文)：A multi-time extension of a density correlation function is introduced to reveal temporal information about dynamical heterogeneity in glass-forming liquids. A multi-time correlation function utilized in this study is analogous to the higher-order response function analyzed in multidimensional nonlinear spectroscopy. We confirm that the two-dimensional representations are sensitive to the dynamical heterogeneity and that these reveal the couplings of correlated motions, which exist over a wide range of time scales. From this analysis, we evaluated the lifetime of the dynamical heterogeneity and its temperature dependence systematically. Furthermore, we examine the physical role of the lifetime of dynamical heterogeneity in the violation of the Stokes-Einstein (SE) relation between viscosity and self-diffusion constant. Large violations of the SE relation are characterized by time scales longer than the lifetime of the dynamical heterogeneity in highly supercooled liquids.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,900,000	570,000	2,470,000

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、動的不均一性、多時間相関、分子シミュレーション、過冷却液体

## 1. 研究開始当初の背景

液体構造の理論研究は統計力学理論の応用

の場として古くから発展してきたが、現在の研究の主流は過冷却液体およびガラス転移における遅い緩和現象の起源の解明にシフ

トし、この 20 年以上常に hot で active な分野である。伝統的な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 2 成分ソフトコア粒子系といった簡単なモデル系の分子動力学シミュレーションで得られる動的構造因子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。

さらに 90 年代後半以降、大規模分子シミュレーションによって微視的な性質が解明されつつある。高温の通常液体状態からガラス転移点に近づくにつれ高いエネルギー障壁のため構成粒子は単独では運動することができず、したがって粒子は協調的に運動する他なくなってしまうことがわかってきた。さらにこの協調的な運動は時間空間ともに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確認されている。

このようにガラス転移近傍においては、不均一なダイナミクスが特徴的であり、ガラス転移を引き起こすメカニズムを理解するうえで重要な概念のひとつとなっている。

## 2. 研究の目的

最近国内外の研究者の間では、密度揺らぎの多点相関関数を時間とともにモニターすることによって不均一な構造緩和の様子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。通常用いられる密度場の 2 点相関関数は不均一な運動を平均化してしまい、不均一運動を抽出することができない。そこでより高次の多点相関関数を用いて動的な不均一領域の相関長を決定する研究が現在世界中で精力的になされている。そこで 2 点相関関数の分散を定義し、つまり空間に関する 4 点相関関数が提案されている。以上のような解析によって、理論・シミュレーションあるいはコロイドガラスにおける実験において、動的相関長とその温度依存性を定量化することに一定の成功を収めた。

しかしながら、これまで時間について依然として 1 時間間隔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るのが現状であった。さらに不均一ダイナミクスの寿命を定量化する試みはこれまであまりされなかった。本研究では、不均一な運動の相関が時間とともにどのように失われるかを調べるには、多点相関関数を多時間相関関数に拡張する必要があること

を指摘した。

そこで凝縮相ダイナミクスを解明するのに有用な 2 次元赤外分光法など非線形分光法で用いられる多時間相関関数の理論的枠組を参照し、分子動力学シミュレーションから密度場の多時間相関関数による解析をおこない、不均一ダイナミクスの生成から消滅を特徴付ける時間スケールを系統的に定量化することを目的とした。

## 3. 研究の方法

液体論で解析の中心的な役割をはたすのは、2 個の時刻点に相関を持つ密度場の時間相関関数  $\langle \rho(t) \rho(0) \rangle$  であり、中性子散乱など実験からも得られる情報である。本研究では、これを 4 個の時刻点に相関を持つ密度場の多点・多時間相関関数に拡張する。金属ガラスのモデルである 2 成分ソフトコア粒子系に対する分子動力学シミュレーションを実行し、その長時間トラジェクトリから、多時間相関関数を直接計算した。具体的には 4 つの時刻点に相関をもつ 3 時間相関関数  $F_4(t_1, t_2, t_3) = \langle \rho(t_1 + t_2 + t_3) \rho(t_1 + t_2) \rho(t_1) \rho(0) \rangle$  を計算した。仮にダイナミクスが均一的で  $t_1$  間の運動と  $t_3$  間の運動に相関がなければ  $F_4(t_1, t_2, t_3)$  は 2 点相関関数の積  $F_4(t_1, t_2, t_3) = \langle \rho(t_1 + t_2 + t_3) \rho(t_1 + t_2) \rangle \langle \rho(t_1) \rho(0) \rangle$  として表わすことができる。つまり  $F_4(t_1, t_2, t_3)$  は系の不均一ダイナミクスに敏感であり、この性質を生かして 2 点相関関数では隠されていた情報を見ることができる。

同時に、過冷却液体の不均一ダイナミクスが関与することによって、破綻することが知られる Stokes-Einstein 則を調べるために粘性係数と拡散係数の周波数依存性を系統的に調べた。

## 4. 研究成果

過冷却状態における  $F_4(t_1, t_2, t_3)$  と  $\langle \rho(t_1 + t_2 + t_3) \rho(t_1 + t_2) \rangle \langle \rho(t_1) \rho(0) \rangle$  の差を図 1 に示した。あらゆる時間間隔  $t_1$  と  $t_3$  に対して 2 次元マップとして示すことによって様々な時間スケールにおける運動の相関を可視化できる。

さらに、2 次元赤外分光法と同様に  $t_2$  を待ち時間として系統的に変化させることによって不均一運動が時間とともにどのように失われるか解析することができる。つまり動的不均一性の生成から消滅までの平均寿命  $\tau_{\text{hetero}}$  を多時間相関関数によって定量化することができ、2 点相関関数  $\langle \rho(t) \rho(0) \rangle$  から決まる  $\alpha$  緩和時間  $\tau_\alpha$  との関係を見出した。本研究の解析から特に低温になり過冷却度が深くなると  $\tau_{\text{hetero}}$  が  $\tau_\alpha$  よりはるかに大きくなり、2 つの時間スケールが大きく分離す

ることを明らかにした。つまり動的不均一性の時間スケールを特徴付けるのは  $\tau_\alpha$  ではなく  $\tau_{\text{hetero}}$  であることを意味している。

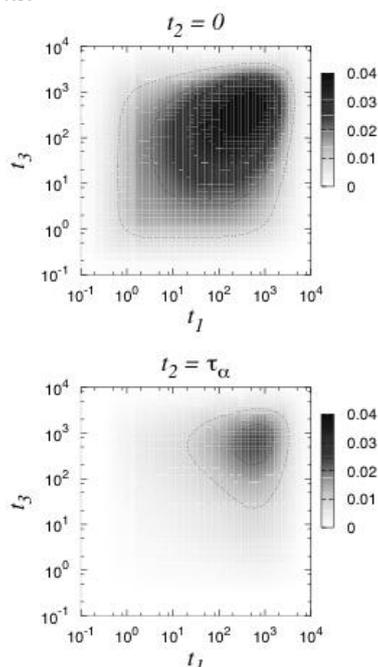


図 1：3 時間相関関数の解析によって  $t_1$  間と  $t_3$  間の運動相関がわかる。色の白から黒への変化が不均一性の有無を表わす。待ち時間  $t_2$  の変化で運動の相関が失われる。

さらに、周波数依存 Stokes-Einstein 則を調べたところ、周波数 0 への収束を特徴付ける時間スケールが、本研究で見出された新しい時間スケール  $\tau_{\text{hetero}}$  で特徴付けることがわかった。この結果は、不均一ダイナミクスが Stokes-Einstein 則の破綻に直接関与している証拠を提出していると考えことができ、時間スケール  $\tau_{\text{hetero}}$  がガラス転移において重要な役割を果たしていることを意味している。

## 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 8 件)

- ① 金 鋼, 宮崎州正, 斉藤真司, “Slow dynamics, dynamic heterogeneities, and fragility of supercooled liquids confined in random media”, Journal of Physics: Condensed Matter (2011) 印刷中. (査読有)
- ② 金 鋼, 斉藤真司, “Hidden slow time scale of correlated motions in supercooled liquids: Multi-time correlation analysis”, Journal of Non-Crystalline Solids 357, 371-375 (2011). (査読有)

- ③ 金 鋼, 宮崎州正, 斉藤真司, “Molecular dynamics studies of slow dynamics in random media: Type A-B and reentrant transitions”, The European Physical Journal Special Topics 189, 135-139 (2010). (査読有)
- ④ 金 鋼, 斉藤真司, “Role of the Lifetime of Dynamical Heterogeneity in the Frequency-Dependent Stokes-Einstein Relation of Supercooled Liquids”, Journal of the Physical Society of Japan 79, 093601 (2010). (査読有)
- ⑤ 金 鋼, 斉藤真司, “Multi-time density correlation functions in glass-forming liquids: Probing dynamical heterogeneity and its lifetime”, The Journal of Chemical Physics 133, 044511 (2010). (査読有)
- ⑥ 金 鋼, 斉藤真司, “ガラス転移の動的不均一性とその時間スケール: 多時間相関関数による解析”, 分子シミュレーション研究会誌「アンサンブル」12, 16-21 (2010). (査読有)
- ⑦ 金 鋼, 宮崎州正, 斉藤真司, “Slow dynamics in random media: Crossover from glass to localization transition”, EPL 88, 36002 (2009). (査読有)
- ⑧ 金 鋼, 斉藤真司, “Multiple time scales hidden in heterogeneous dynamics of glass-forming liquids”, Physical Review E 79, 060501(R) (2009). (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

- ① 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 66 回年次大会若手奨励賞受賞記念講演, 2011 年 3 月 26 日, 新潟大学
- ② 金 鋼, 斉藤真司, “多体・多時間相関関数による過冷却液体における動的不均一性の解析”, 東京大学物性研究所短期研究会「ガラス物理の諸問題—実験と理論の接点—」, 2010 年 11 月 29 日, 東京大学物性研究所
- ③ 金 鋼, 斉藤真司, 宮崎州正, “ランダム媒体拘束系のガラス転移とフラジリティ”, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 26 日, 大阪府立大学
- ④ 金 鋼, 斉藤真司, “ガラス転移の動的不均一性: 分子動力学と多時間相関関数による解析”, 第 4 回分子科学討論会, 2010 年 9 月 17 日, 大阪大学
- ⑤ 金 鋼, 斉藤真司, “Lifetime of dynamical heterogeneity in

- supercooled liquids and its role in Stokes-Einstein violation”, Workshop on the Dynamics of the Glass/Jamming Transition in celebration of the 80th birthday of Prof. Kyozi Kawasaki, 2010年9月10日, 韓国釜山
- ⑥ 金 鋼, 齊藤真司, “Role of lifetime of dynamical heterogeneity in Stokes-Einstein violation of glass-forming liquids”, The ISSP International Workshop on Soft Matter Physics (ISSP/SOFT2010), 2010年8月10日, 東京大学
- ⑦ 金 鋼, 齊藤真司, 宮崎州正, “Molecular dynamics studies of slow dynamics in random media: Type A-B dynamics and reentrant transition”, CECAM workshop “Complex dynamics of fluids in disordered and crowded environments”, 2010年6月30日, Centre Blaise Pascal, ENS-Lyon, France
- ⑧ 金 鋼, 齊藤真司, “過冷却液体の動的不均一性について時間スケールに関する一考察”, 日本物理学会第65回年次大会, 2010年3月20日, 岡山大学
- ⑨ 金 鋼, 齊藤真司, 宮崎州正, “Slow dynamics in random media: Crossover from glass to localization transition”, The 4th international workshop on “Dynamics in Confinement”, 2010年3月3日, Institut Laue Langevin, Grenoble, France
- ⑩ 金 鋼, 齊藤真司, “ガラス転移の不均一ダイナミクスに対する多時間相関関数による解析”, 第23回分子シミュレーション討論会, 2009年12月2日, 名古屋市中小企業振興会館
- ⑪ 金 鋼, 齊藤真司, 宮崎州正, “ランダム媒体拘束系のガラス転移, 科研費特定領域「ソフトマター物理」第3回公開シンポジウム, 2009年11月20日, 京都大学
- ⑫ 金 鋼, 齊藤真司, “過冷却液体における動的不均一性の多重時間スケール”, 日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月28日, 熊本大学
- ⑬ 金 鋼, 齊藤真司, “Time correlations of heterogeneous dynamics in supercooled liquids: Multi-time correlation approach”, 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2009年8月30日, Sapienza Universita’ di Roma, Italy
- ⑭ 金 鋼, 宮崎州正, 齊藤真司, “Slow

- dynamics in random media: Crossover from glass to localization transition”, The symposium YKIS2009 “Frontiers in Nonequilibrium Physics: Fundamental Theory, Glassy & Granular Materials, and Computational Physics”, 2009年8月1日, 京都大学
- ⑮ 金 鋼, 齊藤真司, “Time correlations of heterogeneous dynamics in supercooled liquids: Multi-time correlation approach”, The long-term workshop YKIS2009 “Frontiers in Nonequilibrium Physics: Fundamental Theory, Glassy & Granular Materials, and Computational Physics”, 2009年7月28日, 京都大学

[その他]  
ホームページ:  
<http://www.dyna.ims.ac.jp/kin/>

受賞:  
第5回日本物理学会若手奨励賞(領域12)

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