

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400428

研究課題名(和文) ガラスの多階層ダイナミクスの横断解析 超大規模分子シミュレーション

研究課題名(英文) Large scale molecular simulations for multi-scale dynamics in glass forming liquids

研究代表者

金 鋼 (KIM, Kang)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20442527

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：液体が過冷却されアモルファス構造を凍結されるガラス転移について、その背後にある分子スケールから巨視的スケールにわたる多階層ダイナミクスを大規模分子シミュレーションによって明らかにした。特に、次元性に着目し2次元ガラスと3次元でどのように輸送特性が変わるのかを探ったところ、2次元ガラスは2次元結晶と同じ由来を持つ巨大熱ゆらぎを示すことを見出した。このこと、低次元ガラス系の緩和動力学を解析するには巨大な熱ゆらぎとガラス固有の構造再配置運動の分離する必要があることを示している。

研究成果の概要(英文)：A glassy system lacks the crystalline order and endows the random structure. Structural correlations cannot represent the dimensionality dependence. We need to examine dynamical aspects to clarify the dimensionality dependence. We demonstrated that fluctuation is dependent on the spatial dimensions, but the modality of inherent structural relaxation is similar between 2D and 3D. From large-scale molecular simulations, we clarified enhancement of 2D fluctuation taking place due to a mechanism similar to Mermin-Wagner theorem by direct calculation of the Debye-asymptote of the vibrational density of states. This also accounts for enhanced fluctuation recently observed in 2D systems. It leads to system-size dependent of the relaxation time and dynamic correlation length in the 2D system in terms of the density correlation functions. However, such size dependence is eliminated by introduction of an alternative correlator that characterizes relative rearrangement motions of the particles.

研究分野：統計物理学

キーワード：ガラス転移 過冷却液体 分子シミュレーション 動的不均一性 低次元ランダム系 ボンド切断法 熱振動

1. 研究開始当初の背景

本研究課題は、ガラス転移におけるスロウダイナミクスを特徴付ける、「動的不均一性」とよばれる時空間に不均一に発生する協調運動の物理的起源を明らかにすることを目的とする。ガラス転移点近傍では静的構造が液体と同じく短距離的にも拘らず、動的不均一性の空間スケールが分子スケールを顕著に超えることが明らかにされてきた。このことから動的不均一性がガラス転移を導く主要な役割を果たすとされるが、その発生メカニズムは不明なままになっている。そこで連続体スケールに匹敵する超大規模分子シミュレーションを実行し、どのように動的不均一性が発生するのかその起源と実態を解明する。

2. 研究の目的

ガラスはマイクロからメソスケールまで緩和時間が分布し階層性を有することからソフトマター物質の典型であるとされる。しかし、コロイド、液晶、高分子と異なり、ガラスのダイナミクスを記述するのに有効な秩序変数の特定には至っていない。動的不均一性で見られる協調運動は臨界現象との類推からガラス転移を引き起こす主要な役割を果たすと期待されている。ガラスの動的不均一性に対するメソスケールの秩序変数が発見されていない現状では、マイクロな分子シミュレーションから情報を集積することが必要不可欠である。しかし当該分野では計算資源や技術的問題から大規模分子シミュレーションが優先されることがなかったため、これまでに得られた知見は限定的であったと言わざるを得ない。液体やガラスのように分子スケールの微視的なゆらぎが支配的な系に対して大規模シミュレーションは一見意味がないように見えるかもしれないが、ガラス転移点近傍で顕著となる時空間的な協調運動が分子スケールを超えることが見出され、さらにそれに関連した有限サイズ効果が顕著にあることから、必然的に大規模分子シミュレーションによって解析することが本質的となる。したがって本研究課題では、連続体スケールに匹敵する大きさの分子シミュレーションを理論との直接比較に持ち込むことによって、ガラス転移とその背後で発生している動的不均一性の物理的起源を明らかにすることを目的とし、ガラス転移のメカニズムを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究課題では具体的に以下の研究内容をおこなった。

(1) ガラス転移のシミュレーションにおいて構造緩和時間には著しい有限サイズ効果が

あることは代表者などによる多くの研究が示している。これら先行研究では温度冷却により動的不均一性のサイズがシミュレーションサイズまで増大することが原因であることを議論しており、その後臨界現象と同様に有限サイズスケリング手法によって動的不均一性の相関長の見積りに至っている。ところが最近になって、特定のガラスモデルではサイズに対して緩和時間が非単調的な振る舞いをするのが報告されている。つまり有限サイズ効果と動的不均一性の相関長の増大との関係が未だ非自明であることを示唆している。そこで本研究では2次元系と3次元系のガラス形成液体モデルにおける構造緩和の様子を調べ、動的不均一性は時間スケールにおける有限サイズ効果と動的不均一性の長さスケールの関係についてその実態に迫った。

(2) ガラス形成物質では粘性率や緩和時間が温度低下にともなって著しく増大する普遍的な性質があるが、その温度依存性には物質により異なる多様性を示すことが知られている。シリカガラスのように分子間に四面体ネットワークを組みやすい物質は比較的アレニウス則に従う傾向にあり、このような物質は strong ガラスと呼ばれる。その一方で分子性やイオン性の液体では温度低下とともにアレニウス則を劇的に超える奇特な振る舞いを示し、これらは fragile ガラスと呼ばれる。このようなガラス動力学の温度感性の物質による違いを分類するためフラジリティという指標が提案されているが、動力学の温度依存性を整理するために用いられている一方で、残念ながらフラジリティを決める物理学的な起源や微視的なメカニズムについては未だ不明な点が多く、フラジリティがガラス転移の本質の起源を知る上で重要な鍵とされている。本研究では、アレニウス則にしたがう2成分シリカガラスモデルを基盤として、異成分間のポテンシャル深さを系統的に変えることによって四面体ネットワーク形成能を制御し、これによりフラジリティを系統的に変化させることのできる過冷却液体モデルの提案をおこなった。

(3) ガラス様混雑環境下における無秩序-秩序転移現象のメカニズムの解明をおこなった。具体的には自己駆動粒子を一定方向へ最適速度になるまで自己駆動力がはたらくブラウン粒子としてモデル化し分子動力学シミュレーションをおこなった。粒子間の摩擦を駆動方向に対して平行、垂直成分をそれぞれ導入する。このような異方的な摩擦力は本来離散要素法など粉体シミュレーションで紹介されているが、それらを最も簡単に取り扱っていることになる。秩序化されたレーン形成状態を促進するかどうかは自己駆動力の大きさ、摩擦係数の組み合わせによっており、様々な密度でこれを系統的におこなう。

解析には、レーン形成率、整流効率、レーン本数を定量化することによって、レーン形成の過程と条件を明らかにする。また非常に高密度な条件において出現するジャミング転移について、有限サイズスケールリング手法の適用可能性を検討した。

4. 研究成果

本研究課題で得られた成果は以下のとおりである。

(1) 本研究では2次元系と3次元系を比較しながらガラスダイナミクスを解析した。その結果次元を問わず、熱振動分布は線形分散領域における弾性音波によって与えられ、デバイモデルとのアナロジーによって理解されることを見出した。しかしながら2次元系では熱振動ゆらぎの振幅は対数的に発散し分子サイズを遙かに超えシステムサイズにまでおよぶことになる。これによりガラスの構造緩和で特有な協調再配置運動は見かけ上覆い隠されたことになる。そこでボンド切断法という局所的配位数ゆらぎを用いて構造緩和を特徴付けたところ、素過程では間欠的に発生する粒子ジャンプ運動が2次元系でも見られた。動的不均一性の定量化には4点相関関数が用いられるが、依然として密度場は熱振動による影響を受けることから適当ではない。その代わり巨大な熱振動運動を除去するために、粒子拡散に着目すればガラス的な構造緩和は2次元と3次元とで定性的には同様であり、2次元系の巨大ゆらぎはガラス動力学に直接影響がないという結論を得た。

(2) ガラス形成液体のスローダイナミクスに対する分子動力学シミュレーションによる研究で、フラジリティを変化させる手段はこれまで、密度を変える、異なる成分ごとのサイズ比を変える、ポテンシャルの柔らかさを変えるなどがあった。しかしながら、スケールリングされることにより非自明なフラジリティの変化をさせるモデルの提案には至っていない。本研究ではこれらの手段とは異なるアプローチでフラジリティの制御をおこない、シリカガラスモデルを基盤としてポテンシャル深さを系統的に変化させることによって、四面体ネットワーク形成液体モデルとソフトコアポテンシャルモデルの橋渡しに成功した。これにより、制御できるフラジリティの範囲を従来の研究を遙かに超え、strongからfragileまでカバーできるようになっている。またポテンシャルはスケールリングされないことを解析的に示し、得られた結果が非自明であることを示している。さらに、本研究によるモデルのフラジリティの変化のメカニズムは、ネットワーク液体の高温側で見られるfragile-strongクロスオーバーの温度領域が低温側にシフトすることによ

って見られることを比熱ピークの出現温度から示唆しており、これは典型的なfragile液体にもfragile-strongクロスオーバーが存在することを予測している。

(3) 駆動力の大きさを決める最適速度とレーン形成を促進する異方的な散逸性を援用したシミュレーションをおこなったところ、系の状態が無秩序、レーン形成の2つに分けられることがわかった。この結果は最適速度、異方的な散逸という2つの効果の競合により対向する自己駆動粒子のレーン形成という協調運動をもたらしているものと考えられる。また、レーン形成過程において、対向粒子同士が衝突を繰り返しながら徐々にレーンを形成する様子が見られた。このことから無秩序状態に比べ衝突頻度の少ないレーン形成状態が定常状態で安定であることがいえる。対向粒子の衝突とレーン形状の解析により、レーン形成過程と定常状態のそれぞれで衝突回数を最小化しようとする効果の競合によりレーンの幾何構造が決定されることを見出した。さらに、密度依存性とシステムサイズ依存性についての解析から、無秩序-レーン形成転移が臨界的でなく動的な転移であることを示している。これは外場駆動によって生じるレーン形成転移と同様の結論であることがわかり、さらに駆動格子ガス系の理論的解析とも整合している。また、レーン幅と緩和時間、及び輸送効率と界面長のスケールリング関係の定量化に成功し、レーン形成過程の詳細なメカニズムを明らかにした。この結果はレーン形成過程とレーンの幾何構造の間に強い相関があり、両者により定常状態での性質が決定していることを示唆している。

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4件)

- (1) 池田光佑, 金鋼, “Lane formation dynamics of oppositely self-driven binary particles: Effects of density and finite system size”, *Journal of Physical Society of Japan*, 86, 044004 (2017). DOI:10.7566/JPSJ.86.044004 (査読有)
- (2) 芝隼人, 山田泰徳, 川崎猛史, 金鋼, “Unveiling Dimensionality Dependence of Glassy Dynamics: 2D Infinite Fluctuation Eclipses Inherent Structural Relaxation”, *Physical Review Letters* 117, 245701 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.245701 (査読有)
- (3) 尾澤岬, 金鋼, 宮崎州正, “Tuning Pairwise Potential Can Control the

Fragility of Glass-Forming Liquids: From Tetrahedral Network to Isotropic Soft Sphere Models”, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* 2016, 074002 (2016). DOI:10.1088/1742-5468/2016/07/074002 (査読有)

- (4) 川崎猛史, 金鋼, 小貫明, “Dynamics in a tetrahedral network glassformer: Vibrations, network rearrangements, and diffusion”, *Journal of Chemical Physics* 140, 184502 (2014). DOI: 10.1063/1.4873346 (査読有)

[学会発表] (計 40 件)

- (1) 芝隼人, 山田泰徳, 川崎猛史, 金鋼, “Unveiling Dimensionality Dependence of Glassy Dynamics: 2D Infinite Fluctuation Eclipses Inherent Structural Relaxation, International workshop on Glasses and Related Nonequilibrium Systems”, 大阪大学(大阪府大阪市), 2017. 3. 22.
- (2) 尾澤岬, 金鋼, 宮崎州正, “Controlling fragility in an isotropic short-ranged pairwise potential: From network- to packing-type liquids”, International workshop on Glasses and Related Nonequilibrium Systems, 大阪大学(大阪府大阪市), 2017. 3. 22.
- (3) 川崎猛史, 金鋼, “Identification of time-scales that support violation or preservation of Stokes-Einstein relation in supercooled water”, International workshop on Glasses and Related Nonequilibrium Systems, 大阪大学(大阪府大阪市), 2017. 3. 22.
- (4) 菊辻卓真, 金鋼, 松林伸幸, “過冷却水における水素結合ネットワークダイナミクス”, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学(大阪府豊中市), 2017. 3. 20.
- (5) 芝隼人, 山田泰徳, 川崎猛史, 金鋼, “ガラス動力学におけるゆらぎの次元依存性の解明: 2次元系における無限 Mermin-Wagner ゆらぎと固有緩和の分離”, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学(大阪府豊中市), 2017. 3. 20.
- (6) 池田光佑, 金鋼, “social force モデルによる自己駆動系のレーン形成現象: レーン幾何構造の詳細な解析”, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学(大阪府豊中市), 2017. 3. 18.
- (7) 池田光佑, 金鋼, “対向する自己駆動系におけるレーン形成とその動的な転移の解明”, 日本物理学会新潟支部第 45 回例会, 新潟大学(新潟県新潟市), 2016. 12. 10.
- (8) 池田光佑, 金鋼, “対向する自己駆動

粒子系におけるレーン形成とその動的な転移の解明”, 第 22 回交通流と自己駆動粒子系のシンポジウム, 京都大学(京都府京都市), 2016. 12. 2.

- (9) 池田光佑, 金鋼, “対向する自己駆動粒子系におけるレーン形成とその動的な転移の解明”, 第 30 回分子シミュレーション討論会, 大阪大学(大阪府豊中市), 2016. 12. 1.
- (10) 池田光佑, 金鋼, “Lane formation dynamics of non-equilibrium self-driven particles”, The 4th International Conference on Molecular Simulation, 上海(中国), 2016. 10. 24.
- (11) 芝隼人, “Apparent Dimensionality Dependence of Glassy Dynamics: Infinite Growth of Acoustic Vibrations in Two Dimensions”, CECAM workshop Structure formation in soft colloids, ウィーン(オーストリア), 2016. 9. 21.
- (12) 池田光佑, 金鋼, “対向する自己駆動系が示すレーン形成における輸送効率”, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学(石川県金沢市), 2016. 9. 16.
- (13) 金鋼, “ガラス物性の分子シミュレーション: 微視的原理に基づくフラジリティの網羅的解明”, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島大学(徳島県徳島市), 2016. 9. 8.
- (14) 金鋼, “ガラス転移の遅いダイナミクス: 分子動力学シミュレーションによる解析”, 第 20 回分子シミュレーション夏の学校, 立山国際ホテル(富山県立山町), 2016. 9. 5-7
- (15) 樋口沙希, 淡路大輔, 金鋼, “core-softened ポテンシャルにおける液液転移: 構造、熱力学および動力学的異常性”, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学(宮城県仙台市), 2016. 3. 21.
- (16) 池田光佑, 金鋼, “非平衡自己駆動系における無秩序-レーン形成転移のシステムサイズ依存性”, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学(宮城県仙台市), 2016. 3. 19.
- (17) 池田光佑, 金鋼, “非平衡自己駆動系における無秩序-レーン形成転移”, 日本物理学会新潟支部第 44 回例会, 新潟大学(新潟県新潟市), 2015. 12. 5.
- (18) 樋口沙希, 淡路大輔, 金鋼, “2つの長さスケールをもつ球対称・単成分ポテンシャルの水的異常性”, 日本物理学会新潟支部第 44 回例会, 新潟大学(新潟県新潟市), 2015. 12. 5.
- (19) 淡路大輔, 金鋼, “短距離古典 MD における加速化手法の系統的構築: 近接リストセル分割ハイブリッド法とその最適リスト半径・セルサイズ”, 日本物理学

- 会新潟支部第 44 回例会, 新潟大学(新潟県新潟市), 2015. 12. 5.
- (20) 芝隼人, 川崎猛史, 金鋼, “構造ガラスのダイナミクスの次元依存性: 動的不均一性における短時間振動と長時間協調再配置の区別”, 第 29 回分子シミュレーション討論会, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市), 2015. 12. 2.
- (21) 金鋼, “複雑流体の遅いダイナミクスに対する新規計算手法・解析手法の開発とその応用”, 第 29 回分子シミュレーション討論会, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市), 2015. 12. 1.
- (22) 池田光佑, 金鋼, “対向する自己駆動粒子系におけるレーン形成とその出現過程の解明”, 第 29 回分子シミュレーション討論会, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市), 2015. 11. 30.
- (23) 樋口沙希, 淡路大輔, 金鋼, “2 つの長さスケールをもつ球対称・単成分ポテンシャルの水的異常性”, 第 29 回分子シミュレーション討論会, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市), 2015. 11. 30.
- (24) 淡路大輔, 金鋼, “短距離古典 MD における加速化手法の系統的構築: 近接リスト-セル分割ハイブリッド法とその最適リスト半径・セルサイズ”, 第 29 回分子シミュレーション討論会, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市), 2015. 11. 30.
- (25) 金鋼, “液体と固体のはざまにあるガラスの科学”, 金沢大学理学談話会, 金沢大学(石川県金沢市), 2015. 10. 26.
- (26) 金鋼, “ガラス・過冷却液体の分子動力学シミュレーション”, 第 9 回分子シミュレーションスクール-基礎から応用まで-, 自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター(愛知県岡崎市), 2015. 10. 14.
- (27) 尾澤岬, 金鋼, 宮崎州正, “ガラスのフラジリティを制御できる 2 成分過冷却液体モデルの開発”, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学(大阪府吹田市), 2015. 9. 18.
- (28) 池田光佑, 金鋼, “対向する自己駆動粒子系におけるレーン形成とその出現過程の解明”, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学(大阪府吹田市), 2015. 9. 17.
- (29) 樋口沙希, 淡路大輔, 金鋼, “Fermi-Jagla ポテンシャルにおける液液転移とダイナミクスの異常性”, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学(大阪府吹田市), 2015. 9. 16.
- (30) 芝隼人, 川崎猛史, 金鋼, “構造ガラスにおける動的不均一性の次元依存性”, 東大物性研短期研究会「ガラス転移と周辺分野の科学」, 東京大学(千葉県柏市), 2015. 8. 1.
- (31) 尾澤岬, 金鋼, 宮崎州正, “四面体ネットワーク形成の制御がガラスのフラジリティを系統的に変化させる”, 東大物性研短期研究会「ガラス転移と周辺分野の科学」, 東京大学(千葉県柏市), 2015. 7. 30.
- (32) 淡路大輔, 金鋼, “短距離古典 MD における高速化技法の再検討: 近接リスト法・セル法・ハイブリッド法”, 東大物性研短期研究会「ガラス転移と周辺分野の科学」, 東京大学(千葉県柏市), 2015. 7. 30.
- (33) 樋口沙希, 金鋼, “Fermi-Jagla ポテンシャルにおける液液転移とダイナミクスの異常性”, 東大物性研短期研究会「ガラス転移と周辺分野の科学」, 東京大学(千葉県柏市), 2015. 7. 30.
- (34) 金鋼, “ガラス転移の遅いダイナミクスと動的不均一性: 多点相関関数による解析”, 第 18 回理論化学討論会, 大阪大学(大阪府豊中市), 2015. 5. 21.
- (35) 芝隼人, 川崎猛史, 金鋼, “Precise estimation of dynamic correlation lengths of structural glasses using large-scale molecular simulation”, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学(東京都新宿区), 2015. 3. 23.
- (36) 尾澤岬, 金鋼, 宮崎州正, “フラジリティを系統的に制御できる過冷却液体モデルの提案”, 第 4 回ソフトマター研究会, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2015. 1. 7.
- (37) 芝隼人, 川崎猛史, 金鋼, “構造ガラスにおける動的相関長の大規模 MD 計算による精密定量化”, 第 4 回ソフトマター研究会, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2015. 1. 7.
- (38) 金鋼, “ガラス転移におけるフラジリティと動的不均一性”, 物性研究所計算物質科学センター第 4 回シンポジウム, 東京大学物性研究所(千葉県柏市), 2014. 11. 14.
- (39) 川崎猛史, 金鋼, 小貫明, “過冷却水における Stokes-Einstein 則の破れに関する考察”, 第 28 回分子シミュレーション討論会, 仙台市民会館(宮城県仙台市), 2014. 11. 12.
- (40) 川崎猛史, 金鋼, 小貫明, “様々な過冷却液体におけるボンド結合破断ダイナミクスとフラジリティの関係”, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学(愛知県春日井市), 2014. 9. 8.
- [その他]
ホームページ等
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2016/12/press20161206-02.html>
プレスリリース「2 次元ガラスはどこまでもやわらかくなる スーパーコンピュータにより巨大な音波ゆらぎの存在を解明」

(1) 研究代表者

金 鋼 (KIM, Kang)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20442527

(2) 研究分担者

芝 隼人 (SHIBA, Hayato)

東北大学・金属材料研究所・特任助教

研究者番号：20549563

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

川崎 猛史 (KAWASAKI, Takeshi)