

過冷却液体、ガラス転移と α -緩和、 β -緩和の 計算機シミュレーションと理論

慶應義塾大学工学部 藤原 進、五味壮平、米沢富美子

1 はじめに

近年、過冷却液体の動的振舞いが注目を集めている。実験的には、中性子の非弾性散乱によって、 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{K}(\text{NO}_3)]_{0.6}$ ($T_g \simeq 330\text{K}$) の密度相関関数が、時間間隔 $10^{-13} \sim 10^{-9}(\text{s})$ において測定された¹⁾。そこでは、 $T \leq T_0 \simeq 363(\text{K})$ において、“structural arrest” の特徴である、減衰しない長時間成分が見いだされた。また、 $T \geq T_0$ において、二段階の減衰 (α -緩和、 β -緩和) が示唆された。一方、理論的には、モード・カップリング理論^{2,3)}、トラッピング拡散模型⁴⁾ があり、現在、それらの線に沿った研究がなされている。ここでは、分子動力学法により、“dynamical slowing down” を解析する。

2 モデル

モデルとして、 N_1 個の質量 m_1 、直径 σ_1 の粒子 1 と、 N_2 個の質量 m_2 、直径 σ_2 の粒子 2 から成る二成分混合系を考える⁵⁾。ポテンシャルとして、Lennard-Jones ポテンシャル

$$U_{\alpha\beta}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right] \quad (\alpha, \beta = 1, 2) \quad (1)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_\alpha + \sigma_\beta) \quad (2)$$

を用いる。タイムスケールは、 $\tau = \sqrt{m_1 \sigma_1^2 / 48\epsilon}$ であり、 m_1 、 σ_1 、 ϵ として、アルゴン原子のものを用いると、 $\tau \simeq 3.11 \times 10^{-13}(\text{s})$ である。アルゴリズムは、Verlet アルゴリズムであり、Andersen の方法と束縛法を用いた等圧 MD 法を実行した。実際のシミュレーションでの粒子数、質量比、原子直径比はそれぞれ、 $N_1 = N_2 = 54$ 、 $m_1 : m_2 = 1 : 2$ 、 $\sigma_1 : \sigma_2 = 1 : 1.2$ であり、時間ステップは、 $\Delta t^* = \Delta t / \tau = 0.07$ で

ある。平均の冷却速度は、 7.8×10^7 (K/s) である。又、 $N_1 = N_2 = 128$ のシミュレーションから、ガラス転移温度 T_g として、 $T_g \simeq 42$ (K) を得た。

3 結果

密度相関関数、van Hove 相関関数のセルフパートを計算し、構造緩和を調べた。

3.1 密度相関関数

構造緩和を特徴づける物理量として、最もよく用いられるものは、密度相関関数 $F(k, t)$ である。

$$F(k, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rangle \quad (3)$$

ここで、 $\rho_{\mathbf{k}}(t)$ は、ミクロな数密度 $\rho(\mathbf{r})$ の Fourier 変換である。

$$\rho_{\mathbf{k}}(t) = \sum_{i=1}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)] \quad (4)$$

ここで、 α, β は、粒子の種類を識別する添字である。又、密度相関関数のセルフパートは、次のように定義される。

$$F_s^\alpha(k, t) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \exp\{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]\} \quad \alpha = 1, 2 \quad (5)$$

図 1 に、種々の温度での、 $F_s^{(1)}(k_0, t)$ を示す。 k_0 は、静的構造因子 $S(k) = F(k, t=0)$ の第一ピークの k の値で、 $k_0^* \simeq 6.48$ である。この図から、 $T < 50$ (K) では、時間が、1(ns) 経っても、減衰しないことが分かる。 $T \geq 78$ (K) で、 $F_s^{(1)}(k_0, t)$ は、Gauss 型 + Debye 型で書ける。つまり、

$$F_s^{(1)}(k_0, t) \simeq (1 - A) \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^2\right] + A \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (\tau_1 < \tau_2) \quad (6)$$

である。 $50 \leq T < 78$ (K) に関しては、Gauss 型の減衰を差し引いて、残りを、Kohlrausch 則にフィッティングする。つまり、

$$F_s^{(1)}(k_0, t) \simeq (1 - A) \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^2\right] + A \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (7)$$

このようにフィッティングする理由は、この温度領域で、 β -緩和は α -緩和に隠されていると考えるからである。

ここで、 $T \geq 78(K)$ での A の値から、 $A = 0.65$ に固定する。図 2,3 に、 τ, β の温度変化を示す。 τ は、高温部では、Arrhenius プロットで、直線に乗っていることが分かる。また、 β は、 $T \leq 75(K)$ で、1 より小さくなり、 $T < 60(K)$ では、ほぼ一定 ($\beta \approx 0.7$) である。 $T < 50$ では、 β -緩和と α -緩和の緩和時間の差が大きくなり、 β -緩和の寄与がはっきり現われる。そのため、この温度領域では、(7) 式のかたちでフィッティングすることができなくなり、 α -緩和を解析するにも、別の方法を用いる必要がある。

3.2 van Hove 相関関数のセルフパート

van Hove 相関関数のセルフパートは、次のように定義される。

$$G_s^{(\alpha)}(r, t) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle \delta [r_i(t) - r_i(0) - r] \rangle \quad (8)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int F_s^{(\alpha)}(k, t) \exp(ik \cdot r) dk \quad \alpha = 1, 2 \quad (9)$$

また、

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 G_s^{(\alpha)}(r, t) dr = 1 \quad (10)$$

が、全ての時間 t で成り立つ。 $T = 55(K)$ と $T = 46(K)$ における、 $4\pi r^2 G_s^{(1)}(r, t)$ を図 4 に示す。 $T = 55(K)$ では、通常の、ピークの移動する拡散であるが、 $T = 46(K)$ では、ピークは移動しない。

$T < 50(K)$ で、このようなピークの移動しない拡散が見られる。このことに注目して、 $T < 50$ 以下での緩和を考えることができる。

時刻 t における第一ピークの面積を $S(t)$ と書く。この温度領域でジャンプ運動が支配的であるとすれば、 $1 - S(t)$ は平均二乗変位に比例すると考えられる。また、時刻 t と $t + dt$ の間にジャンプする確率を $\psi(t)dt$ とすると、

$$1 - S(t) = \int_0^t \psi(t') dt' \quad (11)$$

の関係が成り立つ。

$1 - S(t)$ と平均二乗変位を、それぞれ、図 5,6 に示す。予測されたように、両者の間にはほぼ比例関係が成り立っている。ここで注目されるのは、各温度とも、 $t \sim 1.7(\text{ns})$ を境に、これらの量の時間依存性が異なっていることである。変化が起こる時間、及び、それが温度にほとんど依存しないことなどから考えて、この変化が、 α -緩和と β -緩和という二重の緩和を反映している可能性がある。

4 まとめ

本研究で、分子動力学法により、過冷却液体の構造緩和について調べた。 α -緩和を、Kohlrausch 則にフィッティングした際、 β は、 $T < 60(K)$ で、ほぼ一定であること、つまり、スケーリング則が成り立つことが示唆された。また、 α -緩和、 β -緩和を、明確に区別することはできなかったが、 β -緩和の影響を捉えることはできた。

参考文献

- 1) W. Knaak, F. Mezei and B. Farago, *Europhys. Lett.* **7**, 529 (1988).
- 2) E. Leutheusser, *Phys. Rev.* **A29**, 2765 (1984).
- 3) U. Bengtzelius, W. Götze and A. Sjölander, *J. Phys.* **C17**, 5915 (1984).
- 4) T. Odagaki and Y. Hiwatari, *Phys. Rev.* **A41**, 929 (1990).
- 5) J.-L. Barrat, J.-N. Roux and J.-P. Hansen, *Chem. Phys.* **149**, 197 (1990).

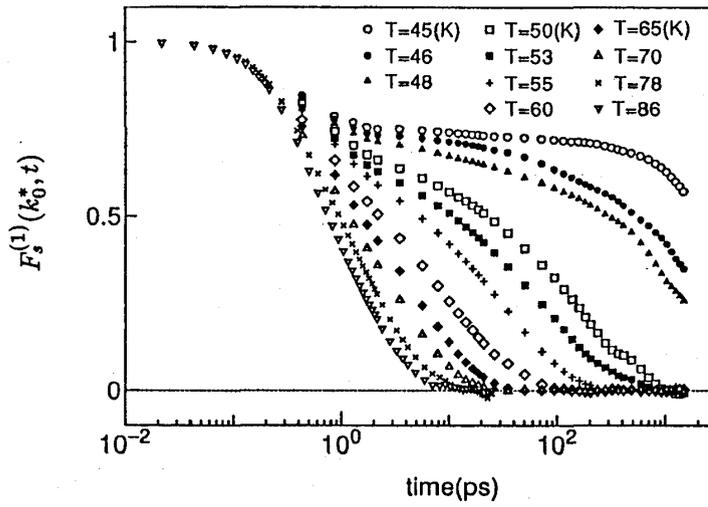


図 1: 種々の温度における、密度相関関数のセルフパート $F_s^{(1)}(k_0^*, t)$ vs. 時間 (ps)。ここで、 k_0^* は、静的構造因子の第一ピークでの k^* の値で、 $k_0^* \simeq 6.48$ である。

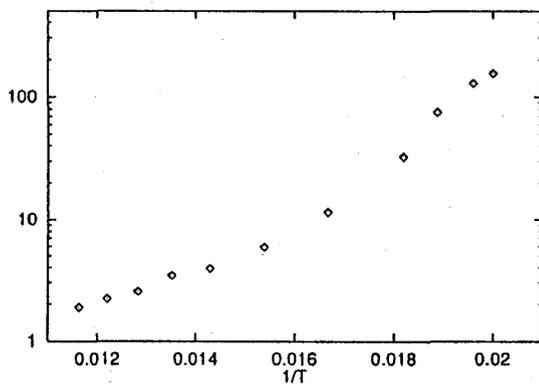


図 2: 種 1 に対する、 τ (ps) vs. $1/T$ (K^{-1})。

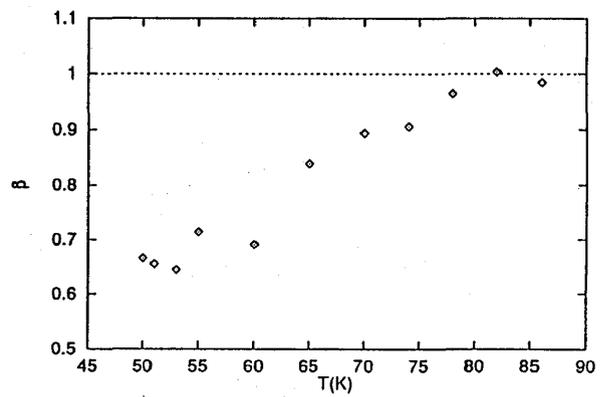


図 3: 種 1 に対する、 β vs. T (K)。

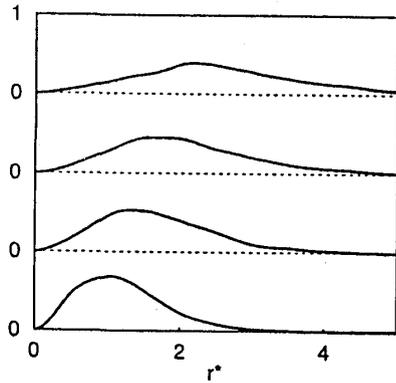


図 4(a): $T = 55(\text{K})$ における、 $4\pi r^2 G_s^{(1)}(r, t)$ vs. r 。時間は、下から上に向かって、 $t = 6.5, 22, 87, 220$ (ns) である。

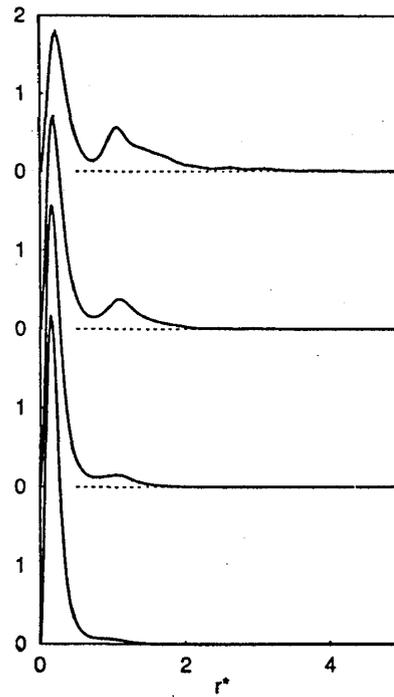


図 4(b): $T = 46(\text{K})$ における、 $4\pi r^2 G_s^{(1)}(r, t)$ vs. r 。時間は、下から上に向かって、 $t = 43, 87, 130, 220$ (ns) である。

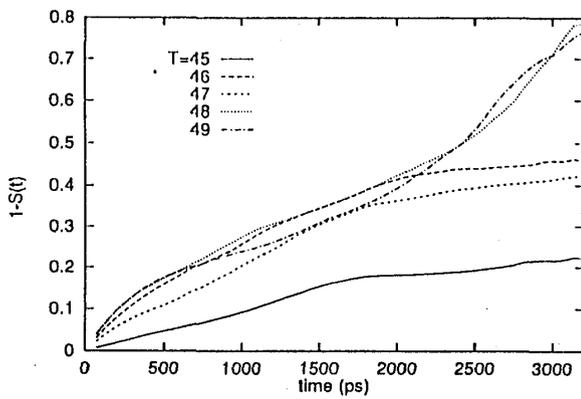


図 5: 種 1 に対する、 $T < 50(\text{K})$ での、 $1 - S(t)$ vs. 時間 (ps)。

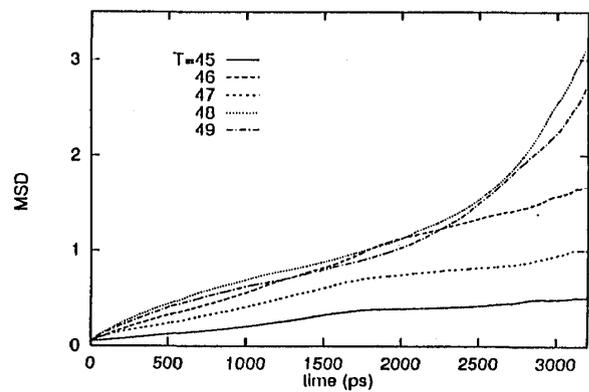


図 6: 種 1 に対する、 $T < 50(\text{K})$ での、平均二乗変位 vs. 時間 (ps)。