

過冷却液体のダイナミクス：計算機シミュレーションによる動的不均一性の解析

山本 量一

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

ryoichi@cheme.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

液体を融点以下に急冷するとアモルファス状態のまま固化してガラスになる。ガラス転移と呼ばれるこの現象は古くから知られているが、転移が起こる本質的な機構については未だに解明されおらず、様々な立場から研究が行われている¹⁻¹²⁾。モード結合理論¹³⁾の影響もあってこれまでは主に平衡に近い状態での線形応答に関心が集中したが、最近になってエイジングや流動下など平衡から大きく離れた状態でのガラスの非線形応答に関心が集まり出した^{1,14)}。ガラスのように平衡状態さえ満足に分かっていない系の非平衡・非線形の応答など手も足も出なさそうであるが、近年の計算機シミュレーションを用いた研究によって臨界現象に類似した単純な性質の存在が明らかになった¹⁵⁻¹⁹⁾。詳細は文末の文献を見ていただくとして、本稿では我々が行なった一連の取り組みについての概説を試みる。

2. ガラス化に伴う動的不均一性の出現

局所的な粒子の拡散運動を定量化するために、初期時刻 t_0 で隣接していた粒子対が時間の経過とともに離れていく過程を追跡する。時刻 t_0 で粒子対 j, k の位置が次式を満たせば隣接ペアと判断し、粒子対に仮想的なボンドを与える。

$$r_{jk}(t_0) = |\mathbf{r}_j(t_0) - \mathbf{r}_k(t_0)| \leq A_1 \sigma_{\alpha\beta}, \quad (1)$$

ここで $\mathbf{r}_j(t)$ は粒子 j の時刻 t における位置を表す。

2次元での典型的な粒子配置を図1に示す。ある時刻で隣接していた粒子対 j, k が時間 Δt の後に次の式(2)の条件を満たせば、両者は Δt の間に離れた(ボンドは消滅)と判断する。

$$r_{jk}(t_0 + \Delta t) > A_2 \sigma_{\alpha\beta} \quad (2)$$

隣接と解離の判定には $A_1 = 1.1$, $A_2 = 1.6$ (2D), $A_1 = A_2 = 1.5$ (3D) を用いたが、これらの数値を多少変えても結果は大きく変わらない。時間間隔 Δt が大きくなるとともに生き残るボンドの数はほぼ指数関数的に減少し、初期の値の e^{-1} になる Δt をボンドの平均寿命 $\tau_b = \tau_b(T, \dot{\gamma})$ (温度 T とシア速度 $\dot{\gamma}$ の関数) と定義する。

図2は、図1の粒子配置から時間間隔 $[t_0, t_0 + 0.05\tau_b]$ の間に消滅したボンドの空間分布を $T = 0.337$ (ガラスに近い過冷却液体) について示したものである。各ドットは消滅したボンドの中点 $\mathbf{R}_{jk} = (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_k)/2$ が時刻 t_0 に存在した場所であり、 $\Delta t = 0.05\tau_b$ の間にその近傍で粒子配置の変化(構造緩和)が起こったことを示す。高温の通常液体では配置変化はほぼ均一であるが、過冷却液体では消滅ボンドの分布に強い相関が生じ、特徴的な長さ ξ を持った構

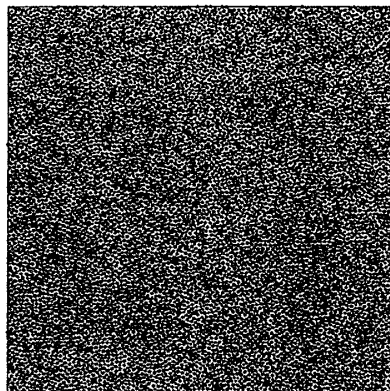


図1: $T = 0.337$ (過冷却状態) において長時間シミュレーションした、2次元系の典型的な粒子配置。あとで見る動的不均一性に相当するような、粒子サイズを大きく超える空間相関をここに見いだすことは難しい。

造緩和の起こり易いクラスター状の領域が不均一に分布している。これがガラス化に伴い顕在化する動的不均一性である¹⁸⁾。

静的なスナップショットである図1と動的な不均一性を可視化した図2を比較すると、動的不均一性は静的な構造とは無関係に見える。しかしこの両者に強い相関があることが次のようなシミュレーションを用いた試行で明らかになる。 $T = 0.337$ (過冷却状態) において、図1の粒子配置から $\Delta t = 0.05\tau_b$ の間に消滅した隣接ボンドの空間分布を示したのが図2である。ここで図1の配置は変えずに、粒子速度のみを毎回ランダムに与え直してシミュレーションをさらに4回行った。各試行における消滅ボンドの位置を重ねてプロットしたものが図3である。驚くべきことに、計5回の試行で得られた消滅ボンドの空間配置には大きな重なりが認められるのである²⁰⁾。これは一見無関係に見える粒子配置(図1)と動的不均一性(図2)が強い相関を持っていることに他ならない。この両者の関係を明らかにすべく、粒子配置で決まる局所的な物理量(密度、濃度、応力、粒子周りの対称性など)について動的不均一性をサポートするような長距離の相関がないか調べられたが、いままでのところ成功していない。

図示した動的不均一性を定量的に解析するために消滅ボンドの中間位置 $\mathbf{R}_{jk}$ に対する構造因子を次式で求める。

$$S_b(q) = \left\langle \left| \sum_{\text{broken bonds}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{jk}) \right|^2 \right\rangle \quad (3)$$

図4に示すように計算された $S_b(q)$ は磁性体の臨界点近傍

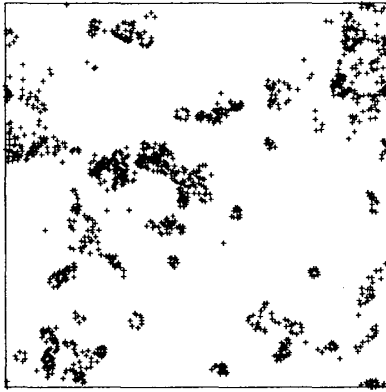


図 2: 図 1 の粒子配置から $\Delta t = 0.05\tau_b$ の間に消滅した, (1),(2) 式で定義される隣接ボンドの $T = 0.337$ (過冷却状態) における空間分布. 過冷却状態では構造緩和が空間的に不均一に起こることがわかる. (4) 式にフィットして相関長 ξ を求めると, その値は粒子サイズの十倍以上に及ぶ. 同じプロットを高温の液体状態で行うと, ボンドの空間分布はほぼ均一である.

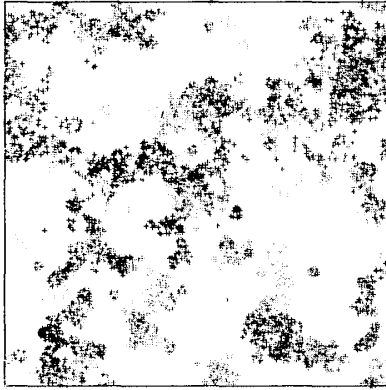


図 3: 図 2 と同じく, 図 1 の粒子配置から $\Delta t = 0.05\tau_b$ の間に消滅した隣接ボンドの $T = 0.337$ (過冷却状態) における空間分布. ただし, 粒子速度を毎回ランダムに与え直したシミュレーションを 5 回行い, それぞれの試行における消滅ボンドの位置を重ねてプロットした.

での秩序変数の空間相関を表す Ornstein-Zernike 型²²⁾

$$S_b(q) = S_b(0)/(1 + \xi^2 q^2). \quad (4)$$

に非常によく合致する. このため不均一性の相関長 $\xi = \xi(T, \dot{\gamma})$ が求められる. さらなる臨界現象との類似点として, 波数 q が大きくなると $S_b(q)$ の値が温度に余り依存しなくなる. $S_b(0) \propto \xi^2$ であることも挙げられる.

動的不均一性が顕著に影響を与える例として, 粒子の自己拡散がある. 通常液体状態では粒子 (直径 σ) の自己拡散係数 D と粘性率 η との間に Stokes-Einstein 則

$$D = k_B T / 2\pi\sigma\eta \quad (5)$$

がよい精度で成立している. しかし多くのガラス形成物質についてガラス状態に近づくにつれ D は上記則よりも何桁も大きいことが観測されている. 我々は 3 次元の過冷却液体中での 1 粒子運動を調べ, この Stokes-Einstein 則からのずれが動的不均一性の出現によることを明らかにした²³⁾.

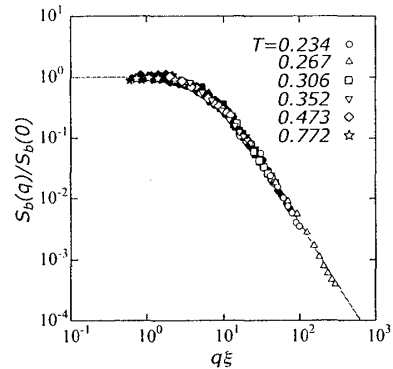


図 4: 各温度・各シア率の下で得られた消滅したボンドの構造因子 ((3) 式で定義) のスケーリングプロット (3 次元系). 実線は Ornstein-Zernike 型の関数 $1/(1 + (q\xi)^2)$ を表すが, シミュレーションデータとの一致は大変よい.

3. 動的不均一性に対するシア流の影響

過冷却液体にシア流 (シア速度 $\dot{\gamma}$) を与えると, ボンドの寿命 τ_b も動的不均一性の相関長 ξ も影響を受ける. 計算機シミュレーションによって両者の関係を調べたところ, 図 5 に示すように広い T と $\dot{\gamma}$ の範囲で ξ と τ_b の間に簡単な動的スケーリング則が見い出された¹⁸⁾.

$$\tau_b \propto \xi^z \quad (6)$$

ここで 2 次元で $z \simeq 4$, 3 次元で $z \simeq 2$ である. 最近, 宮崎らによって z の値の理論的な導出が行われたが, 残念ながら我々のシミュレーションとの一致はあまり良くない.

過冷却液体に大きなシアをかけても, 局所構造の異方性は小さいままである. 実際, 粒子や消滅ボンドのスナップショットを見てもシアの影響は判然としない. 例えば同時刻対相関関数 $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle n_{\alpha}(\mathbf{r}) n_{\beta}(\mathbf{r}') \rangle$ のピークの高さの異方性は高々 5% 程度しかない. 臨界溶液などの遅く緩和する系に流動を与えると散乱強度は容易に非等方になるのに対し^{21,22)}, 低分子ガラスの等方性はユニークである.

ダイナミクスに対するシアの影響を見るために, 成分 1 の密度時間相関関数 $\langle n_1(\mathbf{r}, t) n_1(\mathbf{r}', t') \rangle$ を考えよう. 定常状態でこの関数は $G(\mathbf{R}, t - t')$ とおける. ただし $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}' - \dot{\gamma}(t - t')\mathbf{y}_{\text{ex}}$ で $\mathbf{e}_x$ は流動方向の単位ベクトル.²²⁾ 動的構造関数 ($G(\mathbf{R}, t)$ のフーリエ変換)

$$F(\mathbf{q}, t) = \left\langle \sum_{jk} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k(0) - \mathbf{r}_j(t)) + i q_x \dot{\gamma} t y_j(t)} \right\rangle \quad (7)$$

をシミュレーションで計算したところ, この量は図 6 に示すように波数ベクトル $\mathbf{q}$ の方向にほとんど変わらないことが明らかになった²⁴⁾. つまり, シア流下の過冷却液体は静的な異方性が小さいのみならず, 動的にも等方性を保持するというきわめて稀な性質を示す.

これらの驚くほど簡明なシアの効果はシア下での有効温度 T_{eff} の存在を示唆する. 即ち $\tau_b(T_{\text{eff}}, 0) = \tau_b(T, \dot{\gamma})$ と置くことによりシア下の定常状態をより高い温度 T_{eff} の静止状態にマップできると考える. よく似た最近の話題として

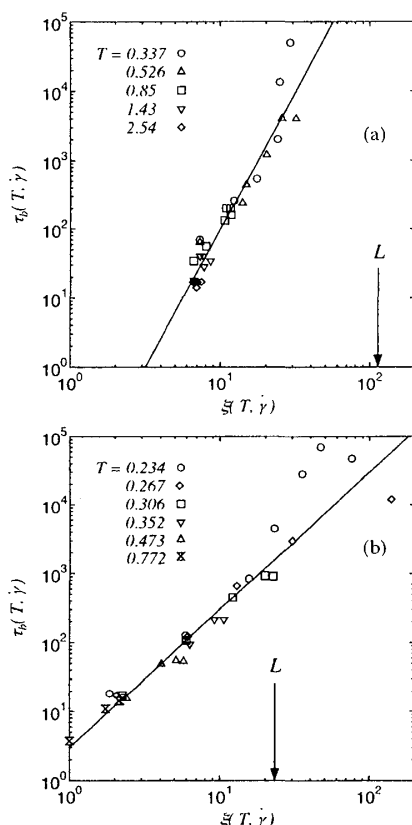


図 5: 各温度・各シア率の下で得られた τ_b と ξ に見いだされるユニバーサルな関係。(a) は 2 次元, (b) は 3 次元の結果である。実線は (6) 式で表させる動的スケーリング則であるが, 2 次元では $z=4$, 3 次元では $z=2$ とするとシミュレーションデータとよい一致が見られる。

非平衡状態における揺動散逸定理 (FDT) の破れの問題があるが, そこでは非平衡では FDT に出てくる温度 T をより高い有効温度 T_{eff} に置き換える必要があることが指摘されている²⁵⁾。両者の関連性が気になるところである。

謝辞

本研究の大部分は京都大学の小貫明教授との共同研究であり, 一部は高知工科大学の宮崎州正助教授, 及びコロンビア大学の David. R. Reichman 教授との共同研究である。本研究を実施するにあたり, 一部を文部科学省科学研究費の補助の下に行った。シミュレーションは京都大学化学研究所スーパーコンピュータラボラトリ, 及び東京大学医科学研究所ヒトゲノム解析センターの並列計算機を用いて行った。それぞれ感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) 山本量一, 小貫明: 日本物理学会誌 **60** (2005) 602.
- 2) 江上毅: 日本物理学会誌 **39** (1984) 505.
- 3) 樋渡保秋, 宮川博夫, 小田垣孝: 日本物理学会誌 **46** (1991) 90.
- 4) 川崎恭治: 「非平衡と相転移」(朝倉書店, 2000).
- 5) 小田垣孝: 固体物理 **33** (1998) 489.

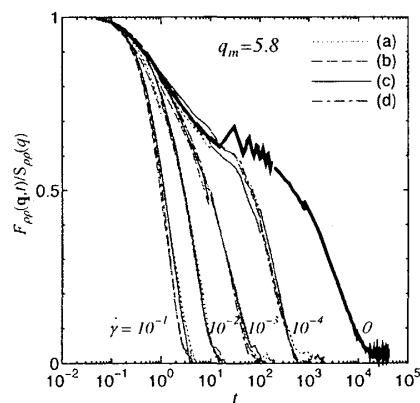


図 6: (7) 式で定義された密度相関関数 $F(q, t)$ のプロット。2 次元系 $T = 0.526$ の過冷却状態の結果である。 $|q| = q_m = 5.8$ 。(a), (b), (c), (d) は異なる方向を表しており, それぞれ $\mathbf{q} = \{q_x, q_y\} = q_m\{1, 0\}$, $\frac{\sqrt{2}}{2}q_m\{1, 1\}$, $q_m\{0, 1\}$, $\frac{\sqrt{2}}{2}q_m\{-1, 1\}$ である。

- 6) 金谷利治: 高分子 **52** (2003) 773.
- 7) 山室修: 高圧力の化学と技術 **9** (1999) 117.
- 8) 深尾浩次: 高分子 **53** (2004) 722.
- 9) P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger: Nature **410** (2001) 259.
- 10) H. Tanaka: J. Chem. Phys. **111** (1999) 3163.
- 11) S. Sastry: Nature **409** (2001) 164.
- 12) B. Coluzzi *et al.*: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 306; R. Di Leonardo *et al.*: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 6054.
- 13) W. Götze: in *Liquids, Freezing, and the Glass Transition*, ed. J.P. Hansen *et al.*, (Elsevier, Amsterdam, 1991) pp.289-503.
- 14) A.J. Liu, S.R. Nagel: Nature **396** (1998) 21.
- 15) K. Maeda and S. Takeuchi, Phil. Mag. A **44** (1981) 643.
- 16) 村中正, 樋渡保秋: 熱物性 **13** (1999) 92.
- 17) M.M. Hurley, P. Harrowell: Phys. Rev. E **52** (1995) 1694; D.N. Perera: J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 10115.
- 18) R. Yamamoto, A. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 2545; R. Yamamoto, A. Onuki: Phys. Rev. E **58** (1998) 3515.
- 19) W. Kob *et al.*: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2827; C. Donati *et al.*: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2338.
- 20) R. Yamamoto: unpublished.
- 21) 小貫明: 日本物理学会誌 **50** (1995) 20.
- 22) A. Onuki: "Phase Transition Dynamics" (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- 23) R. Yamamoto, A. Onuki: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 4915.
- 24) K. Miyazaki, D.R. Reichman, R. Yamamoto: Phys. Rev. E **70** (2004) 011501.
- 25) L. Berthier, J.-L. Barrat: J. Chem. Phys. **116** (2002) 6228.