

ブラウニアンダイナミックスに従う ソフトコア 2 成分系の計算機実験

九州大学 理学部 森口一郎、川勝年洋、川崎恭治

【 1. はじめに 】

1984 年以降のガラス転移の mode coupling などの理論的研究の発展に呼応して 1985 年以降、ガラス転移点近傍での振舞いが分子動力学法によって盛んに研究されている。ガラスとは言っても SiO_2 などの粒子同士が化学結合の network を持った物質 (network glass) ではなく、ガラス化の原因が構造のみによる fragile glass と呼ばれる物質が研究対象になっている。このようなガラス転移は 1970 年代にソフトコアポテンシャルをもつ 1 成分粒子系で MD により調べられたが、1 成分では安定なガラス状態は得られないという結果が得られている。1985 年からは 2 成分系でおもにガラス点移転に近い過冷液体状態が調べられ、理論の検証が行われた。1988 年には jump motion の存在が明らかになり、1990 年、ガラス転移を拡散-異常拡散転移として捉える trapping diffusion model [2] が提出され、最近ではこの理論の検証が行われている。[1]

これらの研究の殆どが系の構成粒子が Newton の運動方程式に従う原子レベルのミクロな系であった。そんな中で 1986 年 P.N. Pusey と W. van Megen によってコロイド分散系でもガラス転移が起こるという報告があり [3]、この実験事実に触発されてそれに対応した計算機実験が K. Morita やいくつかの研究グループにによって行われた。[4][5] そこで本研究は K. Morita の研究をより発展させ、特にガラス転移点近傍での jump motion や 協同ジャンプを調べた。

【 2. Model 】

モデルとしては 2 次元 2 成分、ブラウニアンダイナミックスに従う、円対称ポテンシャルを持つ粒子系を採用した。

2 次元としたのは、3 次元の時と同じ程度の粒子数であっても体系を大きくとれ、境界の影響を小さくすることができるからであり、2 成分としたのは 1 成分では frustration が小さく、どのような急冷速度でも結晶化してしまうという報告があったからである。粒子間ポテンシャルとしてはソフトコアポテンシャルを用いた。

$$\phi(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} \quad (1)$$

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

(ϵ はエネルギーの次元を持つ量、 σ は粒子の直径、 α, β は A, B の粒子の種類を表す)

このポテンシャルはスケーリング則が成り立ち、体系の熱力学的状態を唯一つのパラメーター Γ_{eff} で指定できる利点がある。[6]

運動方程式としては流体力学的な記憶効果を無視し、分散媒は粗視化して単に摩擦力とランダム力のみを粒子に及ぼすとした Langevin 方程式を、さらに摩擦力が十分に大きいと仮定し極端に短い時間での振舞いを無視した

$$m_i \xi_i \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sum_{j(\neq i)}^N \phi_{ij}(r_{ij}) + \mathbf{R}_i(t) \quad (3)$$

を使用した。 ξ_i は粒子 i の単位質量当りの摩擦係数であり、一般に粒子に直径に依存する、 $\mathbf{R}_i(t)$ は時刻 t に i 粒子にかかるランダム力である。

【 3. 結果 】

まず $\Gamma_{eff} = 0.3$ の液体状態から圧縮をしたところ、 $\Gamma_{eff} = 1.2 - 1.3$ 付近がガラス転移点であることがわかった。粒子の直径比が 1.2 の時は frustration が小さく結晶化したのが 1.4013 では安定なガラス状態が得られた。また全粒子数が 144 個と 1024 個の場合では動径分布関数、structure factor は相違がみられず、静的な性質を調べるときは少ない粒子数で充分なことが明らかになった。

jump motion はガラス転移点近傍で見られ、平衡位置にいた粒子が急にその位置を変える現象である。次に jump motion を起こした粒子の軌跡の一例を fig.1 に示す。このようなジャンプを拾い出すため、ジャンプの距離を判定基準とし、 $A : 0.4\sigma_A$, $B : 0.5\sigma_A$, $C : 0.6\sigma_A$ の 3 つの判定基準を用意した。fig.2 は jump distance 分布である。(縦軸は頻度) 短距離ジャンプが多く、 r が増すにつれ滑らかに減少している。fig.3 は flying time 分布 (縦軸は頻度) で上から下へ判定基準 A, B, C である。A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ C となるにつれ短い距離のジャンプが勘定されていないのだが、グラフは全体的に縦方向に圧縮されているように見え、短い距離のジャンプが短い flying time を持つ傾向にあるとは必ずしも言えない。

ガラス状態では空孔というものが考え難いので、ある粒子がジャンプすると他の粒子を押し退けることによってそのジャンプを終える。押し退けられた粒子がまた他の粒子を押し退けるのでジャンプの連鎖ができ、協同ジャンプという現象が現れる。fig.4 は協同ジャンプの 1 例で、fig.5 はジャンプを起こす前の配置である。8 個の粒子がリング状に配置しており、約粒子 1 個分ずつ時計回りに移動している。

構造緩和の様子を調べるため、incoherent scattering function を調べた (fig.6)。

$$F_S^{(\alpha)}(k, t) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left\langle \exp \{ i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_j^{(\alpha)}(t) - \mathbf{r}_j^{(\alpha)}(0)] \} \right\rangle \quad (4)$$

atomic な系で見られるような $t < \tau_B$ ($\tau_B = m\xi\sigma_A^2/\varepsilon$) で緩和がべき則に従う β -relaxation[7] は見出せなかった。

【 4. まとめ 】

本研究で、粒子数（つまり体系サイズ）が動的性質に影響を与えていることや、ブラウンダイナミックスに従う系でも jump motion が存在し、その性質はニュートニアンダイナミックスに従う系で観測されているものと類似の物であることがわかった。また今回はコロイド系の実験[8]でも報告されている β -relaxation の存在は確認できなかった。

- [1] Y. Hiwatari , H. Miyagawa and T. Odagaki , Solid State Ionics. **47**,179(1991)
- [2] T. Odagaki and Y. Hiwatari , Phys.Rev.A **41**,929(1990)
- [3] P. N. Pusey and W. van Megen , Phys.Rev.Lett. **59**,2083(1987)
- [4] K. Morita , 修士論文 (九州大学 1991)
- [5] H. Löwen , J.-P. Hansen and J.-N. Roux , Phys.Rev.A **44**,1169(1991)
- [6] A. Ueda , コンピュータシミュレーション , 朝倉書店 (1990)
- [7] W. Götze and L. Sjögren , Phys.Rev.A **43**,5442(1991)
- [8] W. van Megen and P. N. Pusey , Phys.Rev.A **43**,5429(1991)

発表の後、使用する乱数の周期性により相共存状態が出現することが判明した。現在のところ結果に大きく影響を与えてはいないようであるが、一部修正を受ける可能性がある。

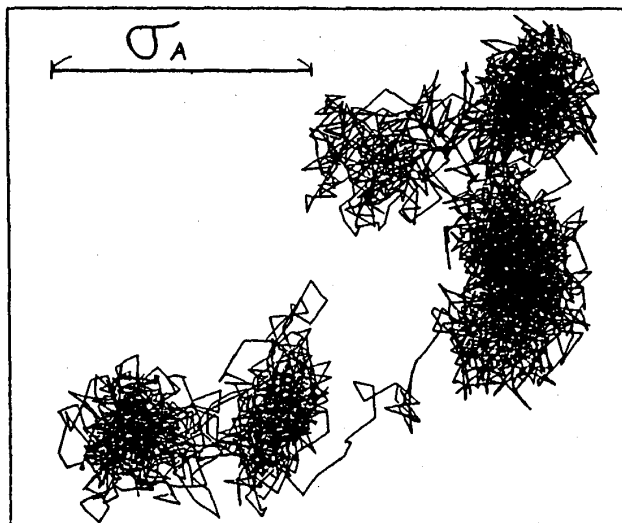


fig.1 σ_A は大粒子の直径

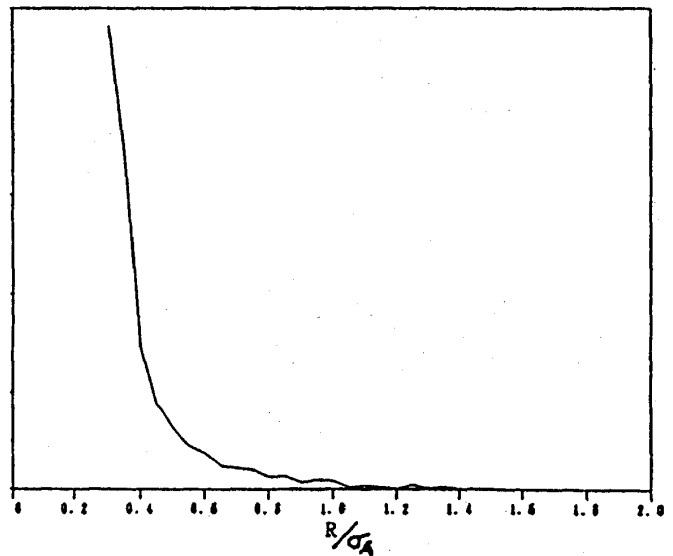


fig.2 jump distance 分布 （縦軸は頻度）

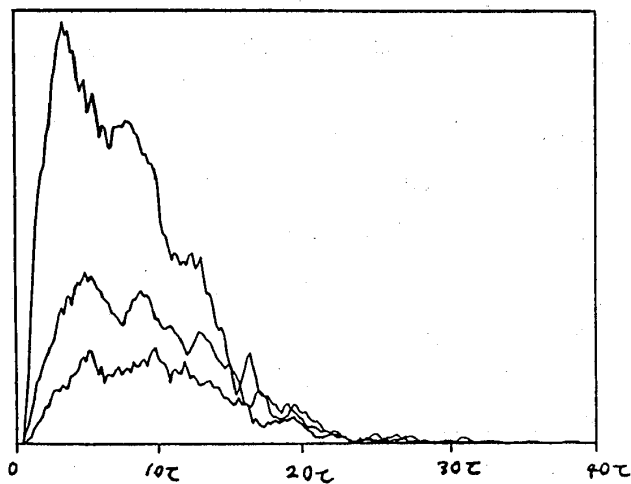


fig.3 flying time 分布 (縦軸は頻度)
上から下へ A → B → C

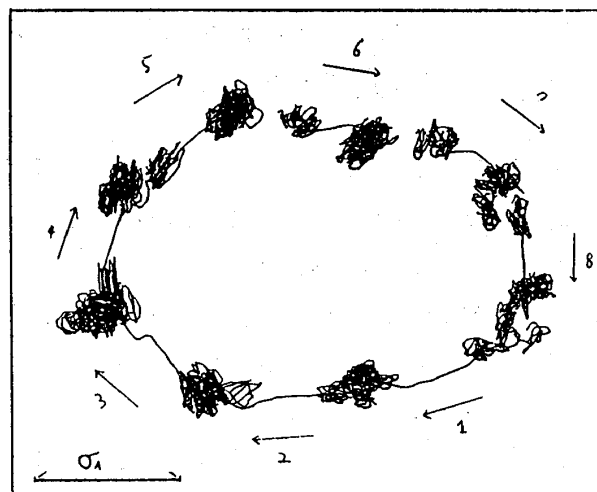


fig.4 協同ジャンプを起こした例。
8つの粒子がリング状に1粒子分回転している。

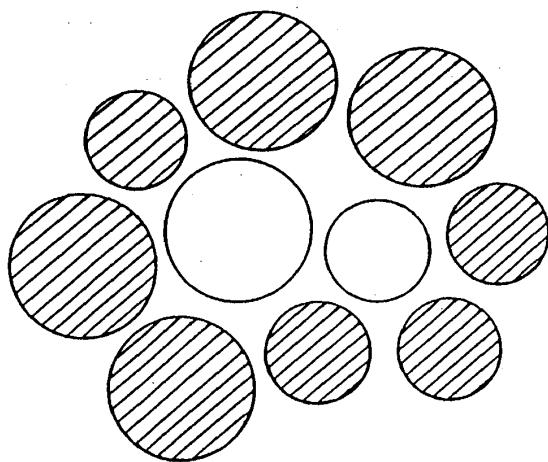


fig.5 fig.4 のジャンプを起こす前の配置。
リングの中にはジャンプに参加しない粒子が2つあり、
ジャンプの前と後でその位置を変えていない。

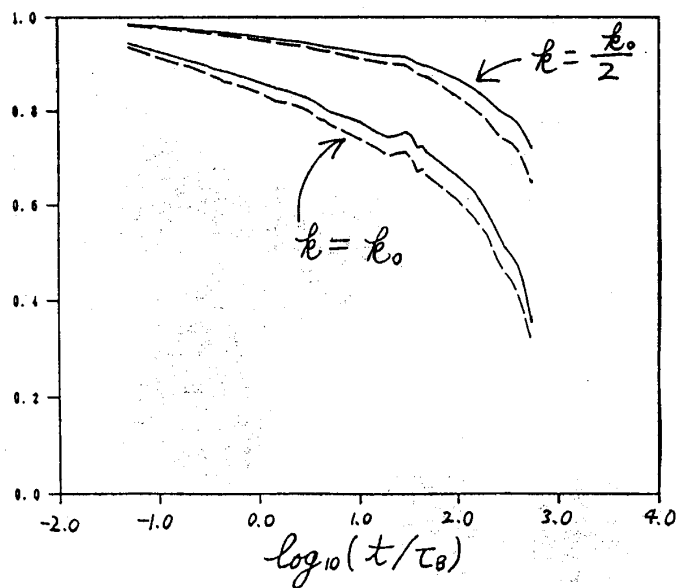


fig.6 incoherent scattering function.
破線は小粒子。実線は大粒子。
 k_0 は static structure factor の first peak。