

過冷却液体、ガラス転移の β 緩和のコンピュータシミュレーション

(金沢大・理) 村中 正、高須昌子、樋渡保秋

1. 契機

古くは Johari と Goldstein による高分子のガラス転移がある [1]。アモルファス高分子における誘電損失の振る舞いに共通性があり、試料の温度を下げていくとガラス転移温度の上では α 緩和のピークが低振動数側へ急速に移動し、ガラス転移温度の下では β 緩和のピークがゆっくりと低振動数側へ移動するのである。また、その後の研究 [2] ではガラス転移温度近傍の過冷却液体においても β 緩和が報告されている。

その後、中性子スピンエコー (NSE) の手法により溶融塩で “遅い緩和” が報告されて以来 [3]、爆発的にガラス転移の研究が盛んになっていった。最近では、光散乱によりコロイド系の遅い緩和も報告されている [4]。また、光散乱による溶融塩での報告も相次いでいる [5]。本研究もこのような “遅い緩和” についての研究を行っている。

過冷却液体やガラスの構造としては、アモルファス構造であることは以前から知られている。そして、ガラス転移温度の上と下において、原子の動的振る舞いが変化することでガラス転移を説明しようという試みがなされている [6][7]。しかし、現時点においても全ての研究者による共通の見解が得られたわけではない。

そこで、ガラス形成過程における分子運動の解明を目指し、分子動力学シミュレーションにより研究が行われている。これまでの分子動力学シミュレーションの多くは粒子数 ~ 500 であり [8]、通常液体は問題なくとも過冷却液体やガラスではシステムサイズに依存する可能性があると考えられる。そのため、システムサイズが大きな分子動力学シミュレーションによりその点を明らかにする必要がある。3次元系において粒子数 500 と 4,000 で比較している結果では、静的な構造や熱振動の時間領域での振る舞いに大きな違いは見られないが、中間領域での平均自乗変位や密度の自己相関関数に多少違いが見られた [9]。

そこで、本研究ではシステムサイズが比較的大きくとれ、しかもワークステーションで可視化が容易な2次元系を用いてシミュレーションを行うことにした。半径比 (1.0 : 1.4)・質量比 (1.0 : 2.0) の異なる2つの成分を等率で混合し、結晶化を回避して得られるガラスを分子動力学シミュレーションを用いて解析した。3次元で半径比 (1.0 : 1.2)・質量比 (1.0 : 2.0) とした過冷却液体では、既に計算されていて多くの知見を得ている [10]。その解析はトラッピング拡散モデルに集約されていて、粒子運動の1次元解析により α 緩和は、ジャンプ運動を行うまでの時間間隔の分布が温度に依存することから説明できる。ところが、 β 緩和については粒子の協調的変位と関係があるとする理論やシミュレーションしか存在せず、詳しい解析がされているわけではない。

2. 分子動力学シミュレーション

粒子間の2体ポテンシャルは

$$U(r_{ij}) = \epsilon \left(\frac{\sigma_1}{r_{ij}} \right)^{12}$$

としている。これは希ガスなどの等方的な原子をモデル化したことになる。

数密度は 0.8 として、温度を液体温度からガラス転移温度以下まで急冷することにより過冷却液体やガラスを得ている。結合定数 $\Gamma_{eff} = 1.0 \sim 1.4$ の間でそれぞれ $500\tau \sim 1500\tau$ 程度の時間でシミュレーションを行いました。データ解析において有利であるため、MDの計算も

WSを用いて行いました。また、粒子数を多くとり（システム内に1万粒子＝システムの一辺に100粒子存在する）サイズ効果を可能な限り小さくしています。

3. 原子の協調的な変位

実験で見られるように、温度の低下とともに α ピーク（一般化された感受率の虚部のピーク）が長時間側へシフトするため、ガラス状態においては比較的短い時間では α 緩和を無視することが可能となる。この事実に対応してシステムで発生するジャンプ運動（原子配置を変える運動）の頻度が小さくなり、 $\Gamma_{eff} = 1.4$ においては1万粒子で1～2粒子程度が 1τ の時間でジャンプ運動する。そのため、 5τ 程度の時間ではジャンプ運動が平均変位に及ぼす寄与は $0.001[\sigma_1]$ 程度でしかない。（実際には $0.2[\sigma_1]$ 変位している）

速度の自己相関関数より熱振動の時間が 0.1τ 程度であり、平均自乗変位の大きさより熱振動で変位する量の平均が $0.07\sigma_1$ 程度であることがわかる。これに対して、原子が協調変位を行う（図1参照） 5τ の時間では平均で $0.2\sigma_1$ も変位している。（ジャンプのみでは $0.001\sigma_1$ ）よって、この時間領域での原子の変位は協調変位によるものが大きい。この数 τ という時間が β 緩和の時間領域なのであります。

4. 協調変位の定量化

ここで原子の協調的な変位を定量化してみよう。その目的で”協調変位係数”なる量を定義する。

$$CM_i(r_c, t) = \sum_{r_{ij} \leq r_c}^{N_i} \frac{\mathbf{dr}_i(t) \cdot \mathbf{dr}_j(t)}{\overline{dr^2(t)}} N_i$$

- r_{ij} : i 粒子と j 粒子の距離
- r_c : 相関係数を計算するためのカットオフ半径
- N_i : i 粒子を中心とする半径 r_c の内部に存在する粒子の数
- $\mathbf{dr}_i(t)$: i 粒子が時間 t の間に変位する変位ベクトル
- $\overline{dr^2(t)}$: 現在の変位ベクトルによる平均自乗変位

円の中心粒子の変位と円の内部にある粒子の変位との内積から相関変位係数を定義する。模式図を右に示す。この値を用いて議論を先に進めてみよう。このような協調変位は全空間に散在していて、多くの原子がこの時間領域では熱振動よりも大きな変位をしていることが、この係数の空間分布からわかる。（図2参照）また、通常の液体温度での空間分布は熱振動での分布に近く、係数の値が大きな領域の分布が狭くなっている。（図3参照）

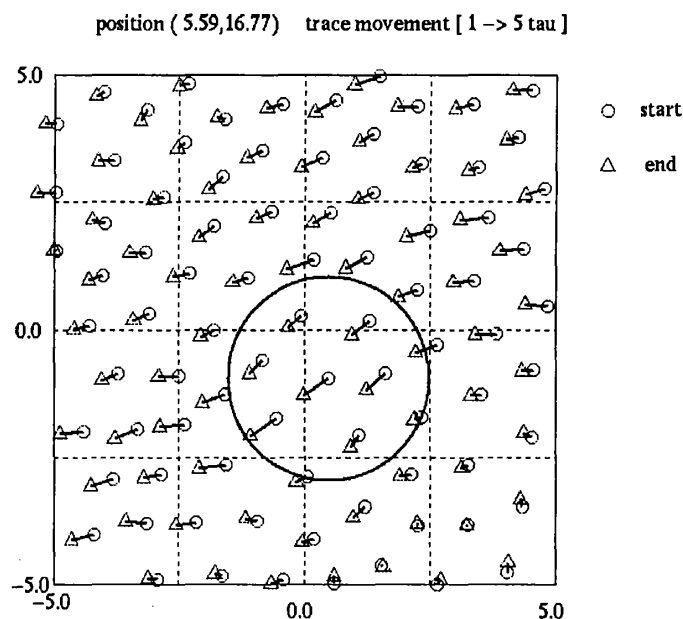


図1. 円が初期の座標で、三角形が最後の座標である。

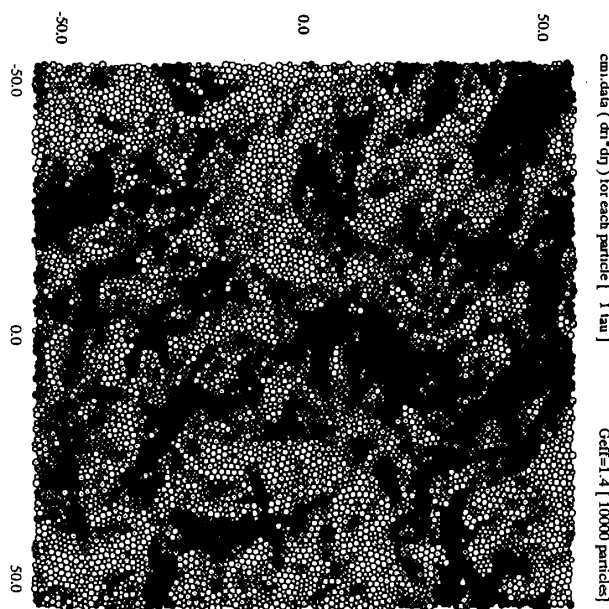


図 2. ガラス ($\Gamma_{eff} = 1.4$) における相関変位係数を示す。5段階で値の大きさを表し、色の濃い方が値は大きくなる。初期座標 1τ , カットオフ半径 $2\sigma_1$, 時間 5τ で計算している。

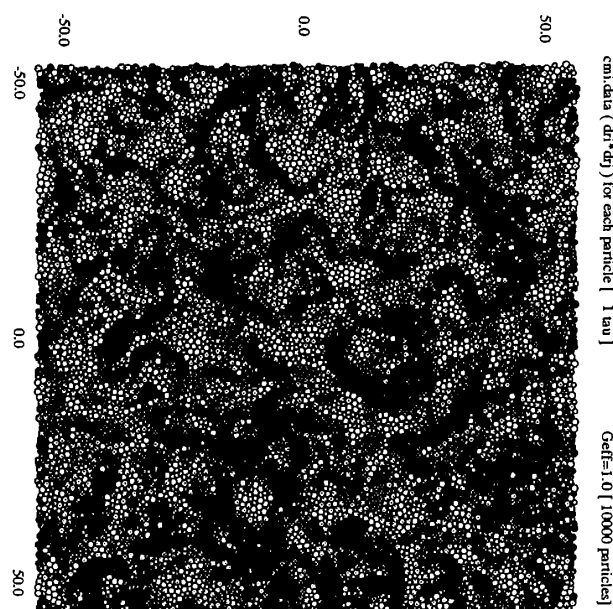


図 3. 液体 ($\Gamma_{eff} = 1.0$) における相関変位係数を示す。温度以外は図 2 と同じである。高温では係数の値の大きい粒子が比較的バラバラになっている。

5. 原子の協調的な変位と ” 揺り返し ”

また、原子の動きを続けて追っていくと、協調変位の数倍の時間で初めに存在した座標に戻って来てしまう現象が多数発生することがわかった。これは原子が数百集まって協調変位したため、配置が局所的には変わらないことによる。これによる影響は密度の自己相関関数にも現れ、 β 緩和の数倍の時間領域で相関関数が上昇し、それ以降振動を繰り返しながら徐々に減少するのである [11]。

参考文献

- [1] G.P.Johari and M.Goldstein , *J.Chem.Phys.* **55**, 4245 (1971)
- [2] G.P.Johari , *J.Chem.Phys.* **58**, 1766 (1973)
- [3] F.Mezei, W.Knaak and B.Farago , *Phys.Rev.Lett.* **58**, 571 (1987)
- [4] W.van Megen and S.M.Underwood , *Phys.Rev. E* **47**, 248 (1993)
- [5] H.Z.Cummins, W.M.Du, M.Fuchs, W.Götze, S.Hildebrand, A.Latz, G.Li and N.J.Tao , *Phys.Rev. E* **47**, 4223 (1993)
- [6] W.Götze and L.Sjögren , *Rep.Prog.Phys.* **55**, 241 (1992)
- [7] Y.Hiwatari, H.Miyagawa and T.Odagaki , *Solid State Ionics* **47**, 179 (1991)
- [8] H.Miyagawa, Y.Hiwatari, B.Bernu and J.P.Hansen , *J.Chem.Phys.* **88**, 3879 (1988),
H.Miyagawa and Y.Hiwatari , *Phys.Rev. A* **44**, 8278 (1991)
- [9] H.Miyagawa , 博士論文 (1991), K.Uehara, T.Muranaka, H.Miyagawa, M.Takasu and Y.Hiwatari , *Mol. Simulation* in press (1993)
- [10] Y.Hiwatari, J.Matsui, K.Uehara, T.Muranaka, H.Miyagawa, M.Takasu and T.Odagaki, *Physica A*, in press
- [11] T.Muranaka and Y.Hiwatari, submitted to *Physical Review Letters*