

超長時間分子動力学シミュレーションによる一般化された感受率 $\chi(\omega)$ の計算

金沢大・理 樋渡 保秋, 松井 淳

九大・理 小田垣 孝

1. はじめに

ガラス転移の研究が最近特に賑やかになって来ている。最近の物理学会誌にもガラス転移に関する解説記事が幾つか出たし、アメリカ物理学会のPRL誌にもこのところガラス転移に関する記事が結構多いようである。

ガラス転移に関する研究は、ガラス物質が古代メソポタミア時代から既に重宝がられていたことから見ても明らかなように、その実用上の重要性から工業面の研究あるいは熱測定を基本とする物理化学面の研究が多くなされてきた。ところが、1980年代中頃を境として、ガラスの研究にも大きな進展（変化）が見られるようになった。その理由は、第一に、TOFやNSE法による中性子回折実験によるガラスのダイナミックスの研究が可能になったこと、第二に、モード結合理論によるガラス転移の理論研究によって、「過冷液体のダイナミックスに異常が現れる温度はこれまで熱測定などから問題にされていたガラス転移温度 T_g よりはかなり高い温度 T_c である」との興味ある見解がだされこれがガラス転移のダイナミックスの研究の重要性を高めたこと、第三に、コンピュータの進歩（高速化）によってモデルガラスについて長あるいは超長時間分子動力学シミュレーションが可能になり、広い温度範囲にわたって過冷液体やガラス状態の原子・分子運動のダイナミックスの特徴を明らかにすることが出来るようになってきたことがあげられる。

ガラス転移の研究は、ダイナミックスの視点が新たに加わったことで、熱測定を基本とするこれまでの研究とは異なる新しいフェーズに入って来ている。ガラスのダイナミックスに関する研究にはまだ未解決な問題が多々あり特に理論研究は少なく（古典的現象論がほとんど）、以下で述べるモード結合理論やトラッピング拡散理論にしても残念ながらその本質はモデルの域を越えていない。しかし逆説的に言うと、こう言う時期だからこそガラスの研究を行うことの意義が大きいともいえる。これから先ガラスのダイナミックスの研究がどう発展し物理の他分野や基礎科学の諸問題あるいは実用上の問題にどうつながり発展していくのかは、筆者のような浅学の人間には残念ながら良く分からないが、ガラスはアモルファス物質の一つであり、後で詳しく述べるが、ガラスのダイナミックスの特徴の一つであるスローダイナミックスの現象は他のアモルファス物質にも共通して見られること、またこの問題は近年の物性研究の興味あるトピックスとして多くの研究者の興味をひきつけているフラクタル次元性の問題とも密接に関連しているように、ガラスのダイナミックスの研究は大変興味深い。

2. 過冷液体のダイナミックスの特徴： α 緩和と β 緩和

図1は中間散乱関数（Intermediate Scattering Function, 以後ISFと略す）の時間依存性の

特徴を模式的に示したものである。I S Fに見られる異なる時間依存性から時間を以下に示す4つの時間帯に分ける事が出来る。

1. 短い時間 (図ではA): 原子の熱振動の時間スケール ($\simeq t_0$)。
2. 中間時間 I (図ではB): 原子の熱振動の周期よりは長い、原子拡散の時間スケールよりは短い ($\simeq \tau_\beta$)。
3. 中間時間 II (図ではC): 2よりは長く、原子拡散が起こる ($\simeq \tau_\alpha$)。
4. 長時間 (図ではD): 系を特徴づけるどの (つまり最もゆっくりした緩和過程の) 緩和時間よりも十分長い時間 ($\simeq \tau_D$)。

Aは系を特徴づける最も短いミクロな時間である。一方、BとCは過冷液体などスローダイナミックスが現れる系に顕著に現れる。そこで慣用語に従い、Bの時間帯に見られる緩和を β 緩和、Cの時間帯のそれを α 緩和と呼ぶ。通常の簡単な液体などではAとDしかなく、Dでは普通のブラウン運動の理論に従って、緩和関数は単純指数関数で表せる。

図2は中性子回折によるKCN (硝酸塩) のI S Fの実験結果である。これからI S F, つまり緩和関数, $F(k, t)$, の α 緩和の形が実験的に求められる。その結果は

$$F(k, t) = f_c \exp[-(t/\tau_\alpha)^\alpha] \quad (1)$$

でよくフィットされる。 f_c , τ_α , 及び指数 α は波数 k , 過冷温度 T に依存する物質定数である。この図からは読み取れないが、他の実験から β 緩和の関数形が報告されていて次のような時間のべき関数でよくフィットされる。

$$F(k, t) - f_c = C_\beta (t/\tau_\beta)^{-\beta} \quad (2)$$

ここで C_β, τ_β , 及び β は波数 k , 温度 T に依存する物質定数である。尚、(1)式で定義されている指数 α の記号はほとんどの文献では β を用いているが、ここでは混乱を避けるために(1), (2)式の指数の記号は緩和の名称と一致させた。

図3はストロングガラスの一種である B_2O_3 ガラスの実験結果であるが、 α 緩和、 β 緩和はそれぞれ(1)式、(2)式で良くフィットされる。

一方、図4は最近報告されたPVC (ポリビニールクロライド) の中性子回折実験の結果を示す。この物質はフラジルガラスの典型で($D \simeq 3$)あるが、この実験からは、 β 緩和は(2)式ではなく、デバイ型関数 (つまり単純指数関数) で良くフィットされると報告されている。

以上見たように、過冷液体の密度自己相関関数の緩和に α 緩和と β 緩和と呼ばれる二種類の緩和が存在することが実験から得られている。しかし実験からはこれらの緩和の機構などの物理についてはほとんど何も得られていない。

3. MDシミュレーション

原子・分子のマイクロ運動の軌跡が得られるMDシミュレーションを用いることから過冷液体のダイナミックスやガラス転移の機構を探ることは大変興味のあるところである。この際MDシミュレーションに用いるモデル（原子間相互作用の型）はあまり重要ではなく、近距離で強い斥力を有する原子系であれば簡単な液体のダイナミックスの特徴を知る手がかりは十分得られる。我々は12乗逆べき型の二成分混合ソフトコアモデルを用いてMDシミュレーションを行った。これは原子サイズの異なる等モルの二元合金ガラスのモデルである。

第2節で述べたような過冷液体のISFの α 緩和をMDシミュレーションで求めるには長い計算が不可欠である。我々は、科学研究費（重点領域研究「計算物理学」）により最大1000万ステップにもおよぶ超長時間計算を行うことが出来た。図5はMDで得られたISF（自己部分） $F_s(k, t)$ である。同じ図にMDデータを(1)式でフィットした関数も示されているがほとんどの部分はMDデータと重なるほどよく一致している。このフィティングから得られた α の値を結合定数 Γ の関数として表しのが図6である。このようにMDの結果は、 Γ の値が $\Gamma_c (\simeq 1.45)$ よりも大きくなると（従って $T < T_c$ ） $F_s(k, t)$ が(1)式でよく表せしかも指数 α の値が過冷却度（ T または Γ ）に顕著に依存することが示される。これらの結果はいずれも第2節で示した実験結果とよく一致する。

MDシミュレーションによって α 緩和の分子機構が初めて明らかにされた。つまり高過冷液体（ $T < T_c$ ）液体での原子拡散が主として原子の協調的ジャンプ運動によることがMD計算により明瞭に示される。協調的ジャンプ運動の実態を見やすくする目的で同じ二成分ソフトコアモデルを用い2次元のMDシミュレーションを行った。図7は100 τ の時間間隔の間の原子の運動の軌跡（系の一部）を描いたものであるが、この図から原子拡散の特徴（協調的ジャンプ運動）がよく見られる。協調的ジャンプ運動は数個乃至数十個の原子が連なって同時に起こる。連なりの空間的な広がりやその次元・方向についての考察は興味のあるところであるが複雑で今までの所これに関する定量的な解析には成功していない。高過冷液体の原子拡散の特徴は通常のブラウン運動のように空間の全ての方向に等確率で拡散するのではなくフラクタルな空間次元に運動が制約を受けている。このことと先に述べた密度自己相関関数の緩和が単純指数関数にならない（伸張指数関数と言う）ことと密接に関連している。

良く知られているように、 $F_s(k, t)$ のキュムラント展開を用いれば、波数 k が小さい時には $F_s(k, t) = \exp[-k^2 \langle r^2(t) \rangle / 6]$ と書ける。ここで、 $\langle r^2(t) \rangle$ は原子の平均2乗変位を表す。従って、(1)式から

$$\langle r^2(t) \rangle \simeq t^\alpha \quad (0 < \alpha < 1) \quad (3)$$

となって、原子の平均2乗変位はこの時間帯（中間時間帯II）で t に比例しなくなる。但し、過冷液体では長時間極限で $\langle r^2(t) \rangle \simeq t$ となることが期待されるので、(3)式は異常拡散と特に呼ぶことは正しくない。何故なら、拡散係数 D は $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle / 6$ 式で定義されるべき量だからである。問題は高過冷液体状態ではスローダイナミックスが著しくなり中間時間帯IIは実際の観測時間あるいはそれ以上にもなるので、このような場合は第2節に述べた D の時間帯（ $t \rightarrow \infty$ ）は理論上存在する概念で、実験が不可能な時間領域である。

次に β 緩和について述べる。 β 緩和は α 緩和に比して数桁短い時間帯で起きるので (第2節で述べた B の時間帯) MD シミュレーションで容易に計算が可能な時間帯である。ここでは $F_s(k, t)$ の時間依存性を考察する代わりにその時間フーリエ変換に相当する動的構造因子 $S_s(k, \omega)$ について考察する。更に、時間フーリエ変換の代わりにラプラス変換を求め、その実部分と虚部分からいわゆるコール・コールプロットを行う事から β 緩和のダイナミックスの本質を理解することを試みる。 $F_s(k, t)$ のラプラス変換 $G_s(k, \omega)$ を次式で定義する。

$$G_s(k, \omega) = \int_0^{\infty} F_s(k, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (4)$$

MD による $G_s(k, \omega)$ の計算結果から動的構造因子 $S_s(k, \omega)$ 及び一般化された感受率の自己部分 $\chi_s(k, \omega)$ が以下のようにして求められる。

$$S_s(k, \omega) = (\pi)^{-1} \text{Re}[G_s(k, \omega)] \quad (5)$$

$$\chi_s'' = \omega \text{Re}[G_s(k, \omega)] \quad (6)$$

$$\chi_s' = 1 + \omega \text{Im}[G_s(k, \omega)] \quad (7)$$

ここで $\chi_s'(k, \omega)$, $\chi_s''(k, \omega)$ はそれぞれ $\chi_s(k, \omega)$ の実部 (Re) 及び虚部 (Im) を表す。図 8、9 に MD シミュレーションから得られた $S_s(k, \omega)$ と $\chi_s''(k, \omega)$ を示す。図 9 から次のことが明らかである。(1) 低振動数領域にピークが認められる。(2) このピークのすぐ右側の振動数領域での関数の減少のふるまい (勾配) はデバイ緩和から期待される値 (-1) とは明らかに異なる。従って、 α 緩和非デバイ型緩和である。これは上で得られた結論と同じものである。他方、(3) 高振動数領域にもピークが認められるが、(4) このピークの右側の振動数領域で関数の減少勾配の値はほぼ -1 である。従ってこの緩和 (β) はデバイ緩和とみなされる。両ピークの間に存在する $\chi_s''(k, \omega)$ の最小値付近にこれら二つの異なる緩和のクロスオーバーが認められる。

図 10 に $\chi_s(k, \omega)$ のコール・コールプロットを示す。この図で $\mid$ を付けたデータは (4) 式の数値積分誤差によるもので信頼出来るデータでない。コール・コールプロットは誘電緩和などによく用いられている手法であるが、この方法を用いれば複数の緩和の分離や緩和の型についての考察が容易に行える。図 10 では左に小さな半円 (横軸に中心を有する) が認められるがこれからデバイ型の β 緩和が結論される。一方、その右側に右上がりのデータ群があるがこれが α 緩和に対応している。こちらのデータ群はばらつきが大きいのと $\chi_s'(k, \omega)$ の値の大きい領域に信頼出来るデータが欠如しているのであまり明確ではないが信頼出来るデータ群は少なくとも横軸に中心を持つ半円上に分布しているようには見えないことから α 緩和は非デバイ型であるとの上記の結論と一致する。

次に β 緩和に直接関連する原子運動は何なのかを探ることにしよう。これにはやはり 2 次元系が都合が良いので、3 次元と同じ二成分ソフトコア混合モデルの 2 次元 MD シミュレーションを行った。図 11 は 10000 粒子 (原子) 系の一部を切りだしたものであるが、時間巾が $\tau < t < 5\tau$ の間に各粒子がどれだけ変位したかを示したものである。これから明らかなように、これら一群の原子は原子間距離のおよそ半分位の距離だけほぼ同じ方向に動いているのが見られる。更に次

の 5τ の時間経過後にはこれらの原子はほとんど元の位置まで戻ることも確認されている。従って、 β 緩和が観測される時間帯 ($\simeq 10\tau$) で一群の原子は'メダカの集団平行運動' に似た運動を起こしていることが分かる。またこの集団運動が方向を変えて振動することの効果は波数 k が大きい場合の $F_s(k, t)$ の時間変動にも現れる。このような $F_s(k, t)$ の振動の様子は3次元系のMDでも観測されているので、メダカの集団振動は2次元系のみには特有なものとは思えない。しかしながら、実験ではまだこれは明瞭に観測されていないようである。

以上のMDの結果を要約すると、(1) MDシミュレーションから過冷液体の密度自己相関関数の α 緩和と β 緩和が初めて得られた。(2) α 緩和は非デバイ型緩和であるが、他方、(3) β 緩和はデバイ型緩和である。これらの結果は2節でのべた実験(少なくともフラジルガラスの実験)結果とよく一致する。しかしモード結合理論とは一致しない。更に、(4) α 緩和は主として原子の協調的ジャンプ運動によって起こる。(5) β 緩和は'メダカの集団平行運動' に似た原子集団運動に密接に関連しているものと考えられる。(4), (5) の結論はMDシミュレーションによって初めて得られたものである。

参考文献

1. AIP(American Institute of Physics) Conference Proceedings 256, 1992.
2. 樋渡保秋, 宮川博夫, 小田垣孝, 日本物理学会誌 46, 90(1991).
3. 川崎恭治, 日本物理学会誌 48, 869(1993).

図1 $F(k, t)$ の4つの異なる特長時間; $t_0 \ll \tau_\beta \ll \tau_\alpha \ll t_D$.

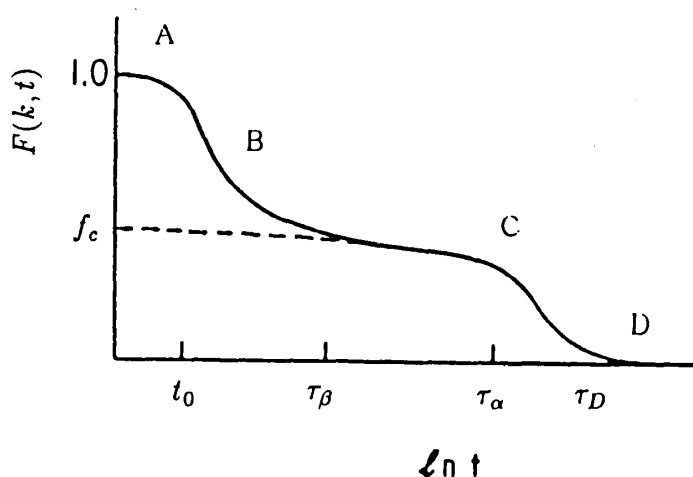


図2 中性子回折実験 (NSE) による KCN (硝酸塩, $T_g \simeq 60^\circ\text{C}$) の I S F。 $k = k_0$ (構造因子の第一ピークの波数)。温度範囲 $93^\circ\text{C} \leq T \leq 287^\circ\text{C}$.

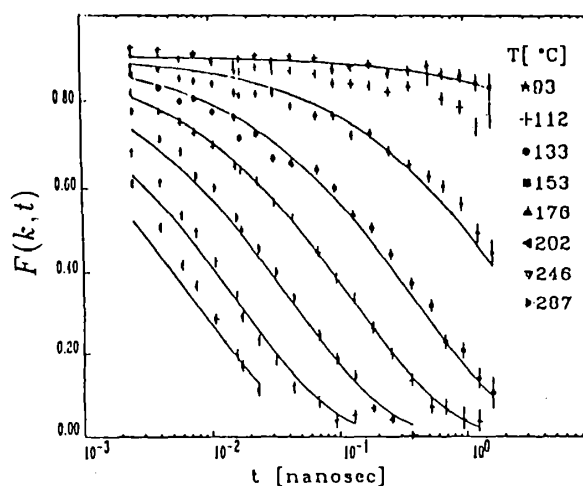


図3 B_2O_3 の実験 (photon correlation spectroscopy) による I S F。指数 α は (1) 式の代わりに $F(k, t) = f_c - C_\alpha(t/\tau_\alpha)^\alpha$ 式による。温度範囲 $506\text{ K} \leq T \leq 543\text{ K}$. $T_g \simeq 532\text{ K}$. 挿入図はすれ粘性率の温度依存性。 $\gamma = 1/2\alpha + 1/2\beta = 2.4$.

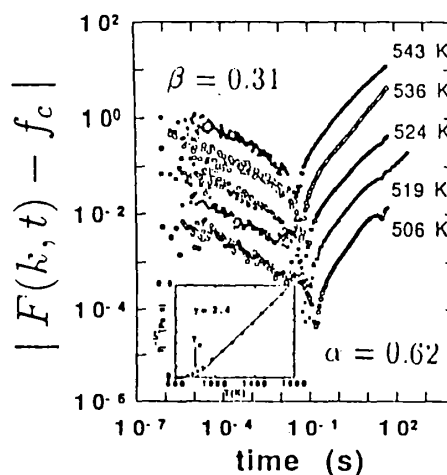


図4 中性子回折実験(TOF)によるPVC(ポリビニルクロライド)のISF。温度範囲 $350\text{ K} \leq T \leq 450\text{ K}$, 波数 $k = 1.5\text{ \AA}^{-1}$, $T_g \simeq 358\text{ K}$. 実線、破線はそれぞれ単純指数関数及び(1)式を用いて得られたフィッティング関数を表す(450 Kの場合)。

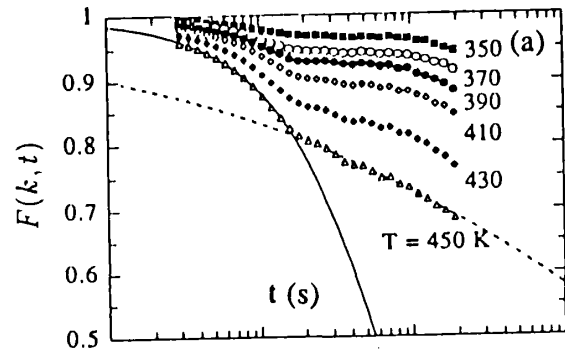


図5 二成分ソフトコア模型のISFの自己部分. 第一成分 $F_s^{(1)}(k^*, t)$ の時間依存性. $\Gamma = 1.57$, $k^* (= kL/2\pi; L \text{ はMDシミュレーションを行う立方セルの1辺の長さを表す}) = 1, 4, 9, 10, 20, 40$ (図の上から下へ). $\Gamma_g \simeq 1.58$. τ は粒子の質量とポテンシャルパラメータで定まるマイクロな時間で, 図1の t_0 に相当する。

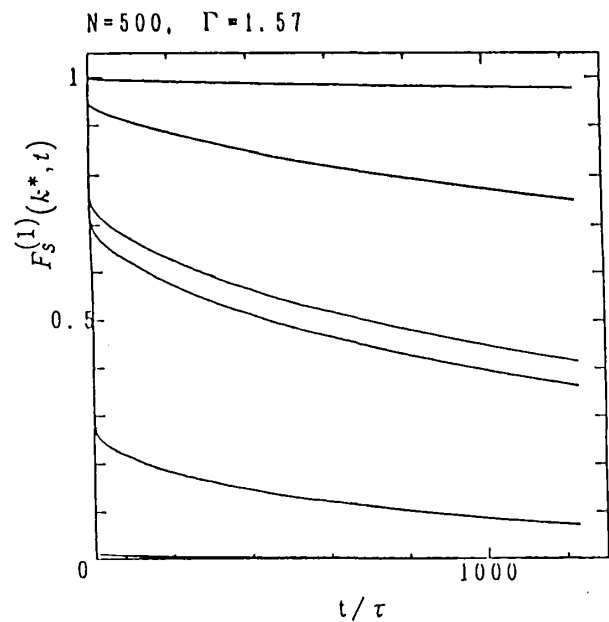


図6 二成分ソフトコア模型の α 緩和を表す指数 α の Γ 依存性。

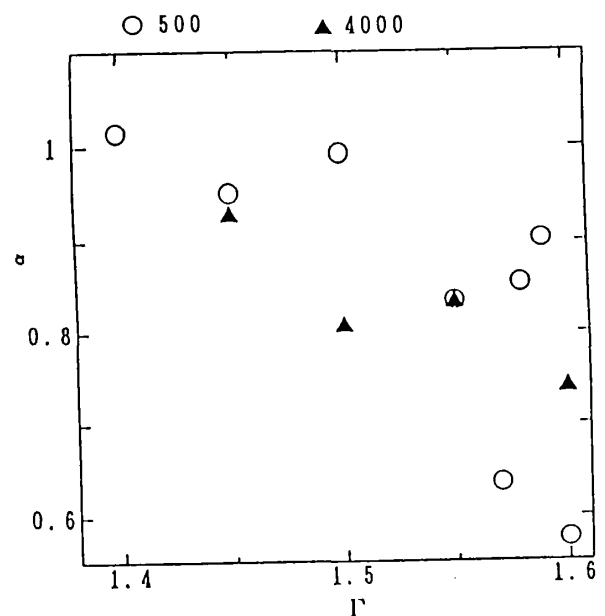


図7 2次元二成分ソフトコア模型のMDシミュレーション。時間間隔 100τ の間の粒子の運動の軌跡(10000粒子系の部分図)。

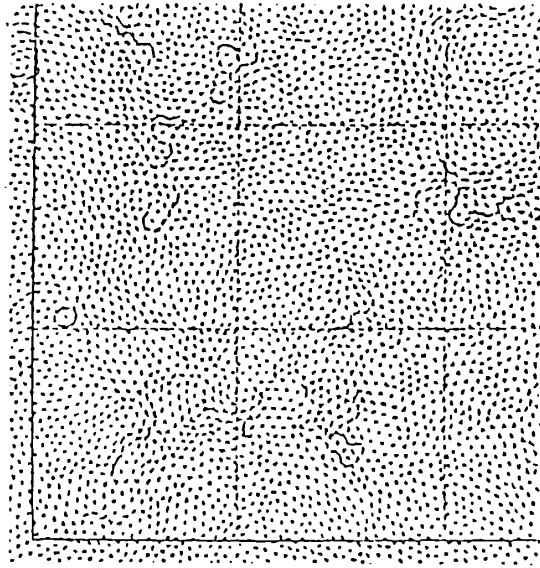


図8 二成分ソフトコア模型のMDから得られた $S_s(k^*, \omega)$. $\Gamma = 1.50$, $k^* = 8.0$ (構造因子の第一ピークの波数に近い値)。

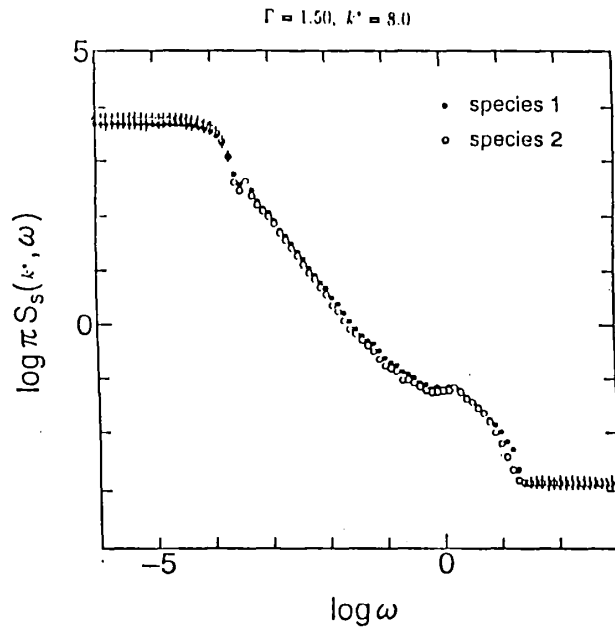


図9 二成分ソフトコア模型のMDから得られた $\chi_s''(k^*, \omega)$. $\Gamma = 1.50$, $k^* = 8.0$ (構造因子の第一ピークの波数に近い値)。

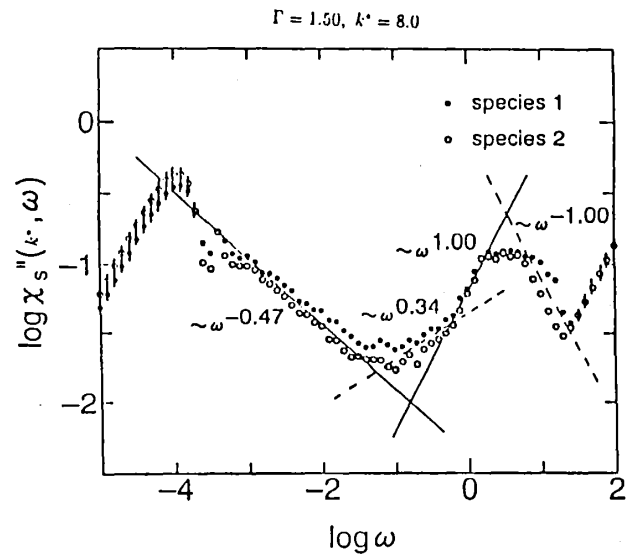


図10 二成分ソフトコア模型のコール・コールプロット。|を付したデータは計算誤差が大きく正しくない。 $\Gamma = 1.50$, $k^* = 8.0$ (構造因子の第一ピークの波数に近い値)。

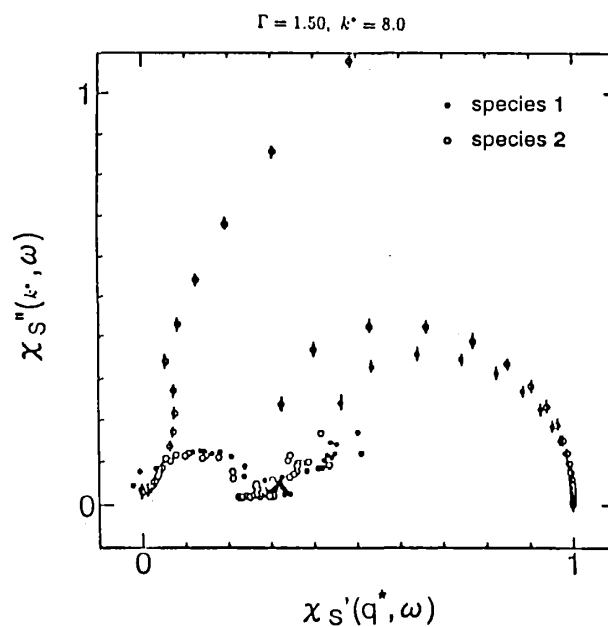


図11 2次元二成分ソフトコア模型のMD。 $t = \tau$ (丸印) から $t = 5\tau$ (三角印) までの間の粒子の運動の軌跡 (部分図)。

