

ガラス転移の動的不均一性： 分子動力学と多時間相関関数による解析

(分子科学研究所) ○金 鋼, 齊藤 真司

【はじめに】

ガラス転移とは、凝固点以下の過冷却状態でも構成する分子がランダムな配置のまま運動が凍結してしまう現象であり、金属、高分子、分子性やイオン性液体、コロイド分散系など様々な物質群で共通して見られる。特にガラス転移点近傍になると、粘性率や緩和時間といった輸送係数がわずかに数ケルビン程度の温度幅で 10 桁以上も増大し、分子振動から非常にゆっくりした構造緩和まで様々な時間スケールの運動モードを有することが大きな特徴として知られている。ところが、「なぜ分子の運動が急激に緩慢になるのか？」というガラス転移の本質的なメカニズムは未解明のままである。この難問は物理化学における最後の未解決問題とも言われるようになり、過去数十年間にわたり世界中の研究者が精力的に研究を進めている。

90 年代以降大規模計算機シミュレーションが実行され、ガラス転移点近傍まで過冷却されると時空間ともに不均一に発生する協同的な分子運動が見られることが数多く報告された。気液相転移における相関長の臨界的な振る舞いとよく似ていることから、この「動的不均一性」がガラス転移現象における秘密の鍵を握っているという認識が高まり、その役割を解明すべく現在活発に研究されている。動的不均一性を定量化するためには協同運動の時空間構造を解析すればよく、そのためには分子運動の情報を空間で平均してしまう 2 点相関関数ではなく、高次の多点相関関数を見なくてはならない。そこで最近では 2 点相関関数の揺らぎ、つまり密度場の 4 点相関関数を時間とともにモニターする解析手法が提案され、理論・実験・シミュレーションの各方面から検証されている。しかしこれまでのところ時間について 1 変数しか解析の対象となっておらず、多点相関を考慮する利点がまったく放棄されてきたことを指摘したい。

これまで凝縮相ダイナミクス分野ではすでに多時間相関関数が非常に有効であることが広く知られ、例えば 2 次元赤外分光法などで解析される非線形応答関数は 2 点相関関数では特定できなかった運動モード間の相関を探るのに大きな利点がある。そこで本研究では非線形分光法のフォーマリズムを参照し、これまでガラス転移研究コミュニティで解析された 4 点相関関数では捉えることのできない諸情報を得るために、時刻点について複数の相関を持つ多点かつ多時間相関関数による解析をおこなった。本研究では特にガラス転移に伴う動的不均一性において幅広い時間領域に存在する運動モード間の相関を解析し、さらに動的不均一性を特徴付ける時間スケールを特定する。

【シミュレーションと結果】

凝固点以下の過冷却状態でも結晶化しない 2 成分ソフトコア粒子系を用いて、分子動力学シミュレーションを実行し、得られた分子軌道から図 1 のように 4 つの時刻点に相関をもつ 3 時間相関関数 $F_4(t_1, t_2, t_3) = \langle \rho(t_1 + t_2 + t_3) \rho(t_1 + t_2) \rho(t_1) \rho(0) \rangle$ を計算した. 仮にダイナミクスが均一的で t_1 間の運動と t_3 間の運動に相関がなければ $F_4(t_1, t_2, t_3)$ は 2 点相関関数の積 $F_4(t_1, t_2, t_3) = \langle \rho(t_1 + t_2 + t_3) \rho(t_1 + t_2) \rangle \langle \rho(t_1) \rho(0) \rangle$ として表わすことができる. つまり $F_4(t_1, t_2, t_3)$ は系の不均一ダイナミクスに敏感であり、この性質を生かして 2 点相関関数では隠されていた情報を見ることができる. 解析の一例として過冷却状態における $F_4(t_1, t_2, t_3)$ と $\langle \rho(t_1 + t_2 + t_3) \rho(t_1 + t_2) \rangle \langle \rho(t_1) \rho(0) \rangle$ の差を図 2 に示した. あらゆる時間間隔 t_1 と t_3 に対して 2 次元マップとして示すことによって様々な時間スケールにおける運動の相関を可視化できる.

さらに、2 次元赤外分光法と同様に t_2 を待ち時間として系統的に変化させることによって不均一運動が時間とともにどのように失われるか解析することができる. つまり動的不均一性の生成から消滅までの平均寿命 τ_{hetero} を多時間相関関数によって定量化することができ、2 点相関関数 $\langle \rho(t) \rho(0) \rangle$ から決まる α 緩和時間 τ_α との関係を見出した. 本研究の解析から特に低温になり過冷却度が深くなると τ_{hetero} が τ_α よりはるかに大きくなり、2 つの時間スケールが大きく分離することを明らかにした. つまり動的不均一性の時間スケールを特徴付けるのは τ_α ではなく τ_{hetero} であることを意味している.

参考文献

- [1] K. Kim and S. Saito, Phys. Rev. E **79**, 060501(R) (2009).
- [2] K. Kim and S. Saito, arXiv:1004.2380, to be published in J. Chem. Phys.
- [3] K. Kim and S. Saito, to be published in J. Non-Cryst. Solids.
- [4] K. Kim and S. Saito, to be published in J. Phys. Soc. Jpn.
- [5] 金鋼, 斉藤真司, 分子シミュレーション研究会会誌「アンサンブル」, 印刷中.

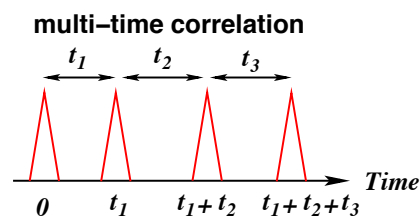


図 1: 2 点相関関数より 4 つの時刻点を持つ多時間相関関数は運動の相関に関するより多くの情報量を持つ.

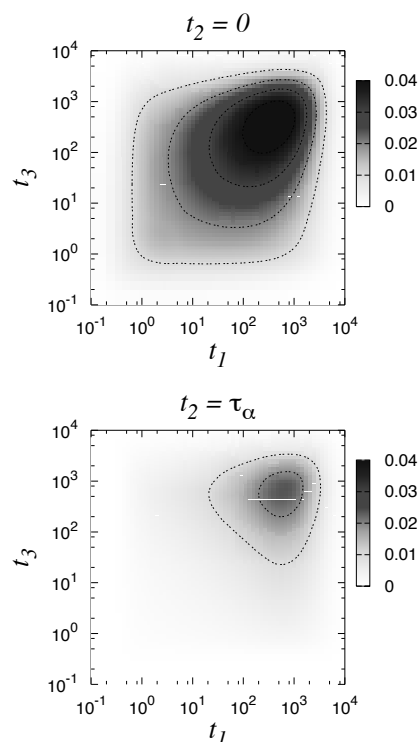


図 2: 3 時間相関関数の解析によって t_1 間と t_3 間の運動相関がわかる. 色の白から黒への変化が不均一性の有無を表わす. 待ち時間 t_2 の変化で運動の相関が失われる.