

ガラス系における不均一ダイナミクスの多点相関関数による解析

(分子所¹, 筑波大数理物質², CEA/Saclay³, Columbia Univ.⁴)
金 鋼¹, 齊藤 真司¹, 宮崎 州正², G. Biroli³, D. R. Reichman⁴

Dynamic length scales in glass-forming liquids identified by multi-point correlation functions

(IMS¹, Univ. Tsukuba², CEA/Saclay³, Columbia Univ.⁴)
K. Kim¹, S. Saito¹, K. Miyazaki², G. Biroli³, D. R. Reichman⁴

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、ガラスのランダムな構造は液体のものと酷似しており、「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。

最近、ガラス転移に伴って不均一で協動的な運動が分子スケールを超えた領域で存在することが数多く報告されている。この「動的不均一性」と呼ばれる協同運動とそれを特徴づける相関長の増大は気液相転移の臨界現象との類推から、ガラス転移点近傍における緩和時間の発散を決める鍵を握っているという認識が高まり、動的不均一性の時空間構造を定量化することが緊急の課題となっている。液体から過冷却状態、さらにガラスにかけてどのように動的性質が変化するのは統計力学理論に立脚した液体論を出発点としてアプローチされることが多いが、そこで主に用いられる密度場の2点相関関数は不均一に発生する協同運動を平均化してしまうので、2次より高次の多点相関関数を解析しなければならない。そこで密度場の2点相関関数の分散によって4点相関関数を導入し、それを分子動力学シミュレーションで得られる軌道解析に用いることで、動的不均一性の長さスケールである動的相関長を決定する試みが精力的になされている。

理論サイドからも最近になって大きな進展があり、ガラス転移に対する液体論を出発点としたモード結合理論(MCT)を密度場の3点相関関数まで拡張して、動的相関長を理論的に捉えることに成功している [1]。ここでは、平衡状態における3点相関関数を調べるために、密度場の空間変調が系に印加された外場中での2点相関関数の応

答関数を調べる手法を開発しており、現在そのフォーマリズムは非一様モード結合理論(Inhomogeneous MCT, IMCT)とよばれ、その理論的妥当性についてガラス転移研究における中心的な話題のひとつになっている。

IMCT が取り扱う 3 点相関関数と、上述したシミュレーションで使われる 4 点相関関数は 2 次以上の多点相関に関する情報を扱っているが、しかしそれらの物理的な由来は全く異なっている。よって動的相関長について同じ情報を提出できるのかは全く自明ではない。そこで本研究では、IMCT の理論予測をシミュレーションによって直接検証することを目的とし、ガラス形成物質の単純モデルに対する非平衡分子動力学(NEMD) シミュレーションによって 3 点相関関数の数値計算をおこなった [2]。より具体的には、IMCT と全く同じプロトコルにしたがって、NEMD によって求められる非一様外場下における 2 点相関関数と、平衡系 MD におけるものとの変分を計算することで、目的である密度場の 3 点相関関数の計算をした。計算された 3 点相関関数の外場として印加した密度変調の波数依性から動的相関長を決定することに成功し、温度が低下されガラス転移点に近づくにしたがってそれが増加していくことを見出している。

本講演では、NEMD で計算された 3 点相関関数から決められる動的相関長と、さらに 4 点相関関数からも動的相関長を決定し、それらの温度依存性、時間スケール依存性を IMCT による解析結果と比較しながら議論したい。

参考文献

- [1] G. Biroli, J-P. Bouchaud, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, Phys. Rev. Lett. 97, 195701 (2006).
- [2] K. Kim, *et al.*, in preparation.