

タイトル	ガラス転移の物理学: 液体論と計算機シミュレーションによるアプローチ Physics of Glass Transition: Liquid Theory and Computer Simulation Approaches	
所属・氏名	自然科学研究機構分子科学研究所 Institute for Molecular Science	金 鋼 Kang KIM
派遣期間	2011年2月14日～2012年1月26日 February 14, 2011 – January 26, 2012	
研究機関	Department of Chemistry, Columbia University 3000 Broadway, New York, NY 10027, United States	
研究指導者	Prof. David R. Reichman	

Three-point correlation functions are calculated to characterize growing length scales associated with spatially heterogeneous dynamics in model glass-forming liquids. According to the procedure of the inhomogeneous mode-coupling theory (IMCT) [G. Biroli et al., Phys. Rev. Lett. 97, 195701 (2006)], we utilize a non-equilibrium molecular dynamics simulation, where the system is perturbed by the external potential coupled with the spontaneous density field. Here, it is demonstrated that the length scale is quantified from the wave number dependence of the three-point correlation function. We also determine the dynamic length scales from the four-point correlation functions, which have been already well studied. Various scaling properties regarding these length scales are examined in the comparison with the theoretical predictions of IMCT.

ガラス転移とは、凝固点以下の過冷却状態で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ことであり、金属、高分子、分子性液体、イオン液体、コロイド分散系など様々な物質群で共通して見られる有史以来の良く知られた現象である。これをガラスの定義とすると、窓ガラスに限らず、我々の身の回りには、ガラス様物質が満ち溢れていることに気がつく。ペンキや泥、豆腐やゼリー、さらには砂山や交通渋滞も広義なガラスといえるだろう。また生物が外気温の急激な変化によっても細胞内が結晶化することなく生きていけるのは、ランダムさを上手に制御し機能しているからで、ある意味ガラスの物質と言ってよいかもしれない。

特にあらゆるガラス形成物質において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 桁以上も増大する。ところが、ガラスの分子

配置はランダムな液体の瞬間的な配置と区別がつかないほどによく似た構造を維持したままであり、「なぜ分子の運動性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残されている。この問題は、実際の材料設計といったエンジニアリングに関係するだけでなく、ノーベル物理学賞受賞者である Philip Anderson 氏が「物性物理学における最後の難問」と評するように純粋にアカデミックな観点から難題のひとつと言われており、世界中の研究者が多数参入し熾烈な競争が繰り広げられている。

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、ガラスにかけてどのように動的性質が変化するのは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、そこで 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。現在までのところ、密度場の 4 点相関関数が主に分子シミュレーションで得られる軌道解析のために用いられ、シミュレーションによって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。

最近になって理論サイドから大きな進展があり大きな注目を集めている。派遣先であるコロンビア大学化学科 Reichman 教授を中心としたグループは 2006 年に、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。より具体的には、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)とよばれて、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議題になっている。

IMCT が取り扱う 3 点相関関数と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、しかしそれらの由来は全く異なりに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サイドから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。より具体的には、IMCT の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。当初から予想されていたが、数値的には多点相関のシグナルは 2 点相関のものに比べると圧倒的に弱く、シグナル/ノイズ比を良くするため積算は 2 点相関関数を計算するものに比べて約 100 倍多く取らなければならなかった。

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た。特に IMCT によれば 3 点相関関数の波数依存性は、時間スケールが短い  $\beta$  緩和時間領域では、気液相転移の臨界現象みられる波数に対して  $\cdot 2$  次で減衰する Ornstein-Zernike(OZ)型と呼ばれるローレンツ関数であらわされ、時間とともに減衰次数が変化し、遅い  $\alpha$  緩和時間領域

では高次の-4 次の減衰項を含む拡張された OZ 型になると予言している。本研究によって得られた 3 点相関関数は同様に関数型の時間スケールによる変化を示すことがわかった。さらに、従来から解析されている 4 点相関関数についても平衡系 MD から計算し比較した。同様に、波数依存性を解析したところ、3 点相関関数や IMCT の関数型とは異なり、時間スケールによらず波数に対する減衰は-2 次にとどまり高次の 4 次項は出現しないことを見出し、4 点相関関数を IMCT の検証に用いることは妥当ではないことを指摘した。

気液相転移では密度ゆらぎが秩序パラメータであり、この 2 点相関関数や構造因子の距離あるいは波数依存性に出現するべき依存性は、密度ゆらぎのクラスターが示すフラクタル次元と関係している。同様に、ガラス転移においても 3 点相関関数とその時間スケールによる減衰次数の変化が、動的不均一性の形状の時間による変化を特徴づける重要な情報を提供している可能性があり、今後の詳細な検証を行いたい。

以上、本研究は IMCT の分子シミュレーションによる直接的な検証は世界で初めての試みであり、ガラス転移研究コミュニティに対するインパクトは非常に大きいと考えている。現在、論文文化に向けて研究成果をまとめており近々論文投稿をする予定である。