

博士論文

分子動力学法による
非相加性液体の構造形成とガラス転移に関する研究

石野誠一郎

目次

第 1 章	背景	7
1.1	液体の物理	7
1.1.1	液体の構造 [2]	7
1.1.2	排除体積を持つ系のエントロピー	8
1.2	ガラス転移の物理	9
1.2.1	物理量の温度変化	9
1.2.2	粘度の増大	10
1.2.3	構造緩和の詳細	11
1.2.4	動力学の空間的不均一性	12
1.3	ガラス転移の理論と先行研究	13
1.3.1	相転移を予測する理論	13
	自由体積理論 [8]	13
	Adam-Gibbs 理論 [9]	14
	モード結合理論 [10]	14
	ランダム一次転移理論 [11], [12]	14
	幾何学的フラストレーションを持つドメインの理論 [13]	16
	一般的なフラストレーションを持つドメインの理論 (2 秩序パラメータ理論) [14]	16
1.3.2	相転移を予測しない理論	17
	運動拘束模型 [16]	17
1.3.3	フラストレーションとそのパラメータ化	17
	五角形構造の生成 [17]	17
	粒径の多分散性	19
1.3.4	ボンド配向秩序パラメータによる過冷却液体の特徴付け	19
	ボンド配向秩序パラメータ	20
	ボンド配向秩序の発達と動的不均一性	21

1.4	本研究の目的	22
第 2 章	2 成分非相加ソフトディスク系	25
2.1	ポテンシャル	25
2.1.1	低温で安定になると期待される局所構造	26
2.1.2	三角形と四角形による平面充填	26
2.1.3	多分散調和ディスク	28
2.2	シミュレーションの手法	28
2.2.1	分子動力学法 [1]	28
	速度 Verlet 法による運動方程式の積分	29
	温度の導入	30
	物理量の無次元化	31
	周期的境界条件	31
2.2.2	シミュレーションの条件	31
	2 成分非相加ソフトディスク (BNSD)	31
	多分散調和ディスク	32
2.2.3	初期条件と平衡化	32
	初期条件	32
	平衡化	32
2.2.4	長波長揺らぎの除去	32
2.3	構造とガラス形成能	33
2.4	構造とフラジリティ	35
2.4.1	中間散乱関数と構造緩和時間	36
2.4.2	VFT 則へのフィッティングによるフラジリティの抽出	36
2.4.3	フラジリティ指数の分布	37
第 3 章	フラジリティの制御因子	39
3.1	低温における安定構造	40
3.1.1	局所構造解析による安定構造の同定	40
3.1.2	ボンド配向秩序パラメータによる構造解析	42
3.1.3	多分散調和ディスク (PHD) 液体の安定構造	44
3.2	フラジリティとの顕著な相関が認められなかった量	47
3.2.1	構造	47
	配向相関	47
3.2.2	動力学	47

	中間散乱関数	47
	安定構造内の中間散乱関数	49
	動的感受率	51
	動的相関長	52
3.3	フラジリティとの顕著な相関が認められた量	53
3.3.1	構造	54
	欠陥濃度	54
	秩序粒子クラスタのサイズ分布	55
3.3.2	動力学	58
	非 Gauss 関数パラメータ	58
3.3.3	構造と動力学の結合	60
	ボンド配向 van-Hove 相関関数	62
第 4 章	考察	67
4.1	構造と動力学	67
4.1.1	T1 事象	67
4.1.2	T1 事象と安定構造の関係	70
4.1.3	T1 事象の特徴	71
4.1.4	正負の回位	72
4.1.5	T1 事象と非 Gauss 関数パラメータ	73
4.1.6	T1 事象の物理的意義	75
4.1.7	総括	78
第 5 章	総論	83
付録 A	非平衡における構造の時間発展	85
付録 B	シミュレーションと解析	91
	謝辞	93
	参考文献	95

第 1 章

背景

本章では、本研究の対象である液体及びガラスの物理について概観した後に、本研究の目的を述べる。

1.1 液体の物理

1.1.1 液体の構造 [2]

液体は、巨視的に見て一様かつ等方的な状態である。しかし、その中でも、隣接粒子間の位置には極めて強い相関がある。融点直上の液体における原子振動振幅と原子間距離との比は「Lindemann 比」と呼ばれ、その値は系の詳細によらず多くの場合約 0.15 となる。ここから示唆されるように、液体中の粒子はかなり混雑した環境にあり、初等的な気体論で用いられるような、各粒子が独立して運動するという描像は、液体に対して有用でないことになる。

液体の構造はしばしば、動径分布関数 $g(r)$ や、その Fourier 変換である静的構造因子 $S(k)$ によって特徴付けられる。 $g(r)$ は以下のように定義される。

$$g(r) = \begin{cases} \langle n(r) \rangle / 4\pi r^2 dr \rho & (3D) \\ \langle n(r) \rangle / 2\pi r dr \rho & (2D) \end{cases} \quad (1.1)$$

ここで $n(r)$ は、ある粒子から見て r と $r + dr$ の間の距離にある他の粒子の個数であり、 $\langle \cdot \rangle$ は時間又はアンサンブル平均を表す。 ρ は数密度 N/V である。粒子が完全にランダムに分布しているならば、 $g(r)$ は全ての r で値 1 を持つはずである。しかし、液体の $g(r)$ は小さな r において大きく振動する。 $g(r)$ の典型的な例 [3] を図 1.1 に示す。原点付近の値が 0 になるのは粒子が排除体積効果を有するからである。複数の粒子が重なり合うとポテンシャルエネルギーが極端に高くなるため、そのようなことは事実上起こらないのである。そのため、最近接粒子間の距離は、粒子直径よりもやや大きいある値に集中する。こ

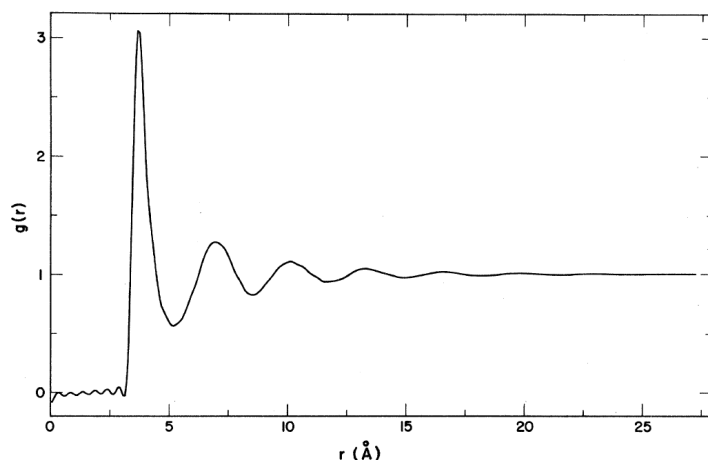


図 1.1: 実験によって求められた, 液体アルゴンの 85 K における動径分布関数 $g(r)$ [3].

うして第 1 のピークができる. 第 2 のピークは次近接粒子間の距離がとりやすい値に生じる. 第 1, 第 2 ピーク間の谷よりも内側の部分を「第 1 溶媒和圏」あるいは「第 1 配位殻」などと呼ぶ. 第 2, 3, ... 溶媒和圏 (配位殻) 等も同様に定義される.

1.1.2 排除体積を持つ系のエントロピー

液体アルゴンなどの単原子分子液体の構造因子は, 剛体球系に対する理論によってよく説明されることが知られている. 分散力などの弱い結合しか持たない系においては, ポテンシャルエネルギーの引力部分は気液相転移の際にこそ中心的な役割を果たすものの, 一旦凝集してしまえば, 原子芯どうしの反発が主に構造を決定するのである.

剛体球系では, ポテンシャルエネルギーは常に 0 であり, 構造を含む系の全ての性質は, 粒子の重心のエントロピーによって決まる. しかし, 排除体積効果により「全て」の球の対が重なりを持ち得ないという極めて強い制約のために, その計算は単純ではなく, 多体的な効果を考慮に入れて行う必要がある.

剛体球系の密度を増大させると, エントロピーのみの効果によって結晶化が生じることが知られている. この「Alder 転移」と呼ばれる転移の背後には, 配置エントロピーと振動エネルギーの競合がある. 結晶状態においては, 粒子の周囲の空間が不規則配置におけるよりも広くなる. そのため, 配置が 1 通り (結晶配置) に定まってしまう代わりに, 重心運動 (振動) のエントロピーが大きくなる. 統計力学の教科書では, エネルギーとエントロピーの競合による転移を扱うことが多いが, 排除体積を持つような系ではエントロピー間の競合が大きな役割を果たす. 上述のように, 純粋な剛体球系は, 密度を上昇させると, 振動エントロピーを最大化するために最も充填効率の高い構造をとろうとする. 剛体球系の結晶化だけでなく, 液晶系のネマチック転移などもこのような機構で起こって

いる。

次節で紹介するガラス形成液体のうち、特に分子液体においては、剛体的な排除体積効果が重要な役割を果たしているものと期待される。そのため、それらは高密度において、分子形状や組成から決まる「最も充填効率の高い構造」に平衡化しようとするであろう。

ここで注意しておく、厳密な剛体球系以外では、温度の低下と密度の上昇との間に対応関係が存在する。これは、温度の低下によって粒子の有効半径が増大するためである。例えば、ソフトコアポテンシャル $V(r) = \epsilon(r/\sigma)^{-n}$ (n は整数) を介して相互作用する系においては、密度と温度が制御パラメータとして互いに独立でなくなり、系の状態は以下のような無次元パラメータ Γ によって指定される [2]。

$$\Gamma = \rho\sigma^3 \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)^{3/n} \quad (1.2)$$

1.2 ガラス転移の物理

ガラスとは、原子配列が並進及び回転対称性を欠いているにもかかわらず著しく粘度が高く、実質的に固体のように振る舞う物質群のことである。日常語の「ガラス」は、窓ガラスなどに用いられるシリカガラスを意味することが多いが、物理学用語のガラスは、金属、高分子、コロイド分散系等の多様な系を含んでいる。ガラス化する物質は身の回りにありふれているものの「ガラス転移」の物理学はその基礎的な部分においてまだ理解されていない事柄が多い。以下には、これまで実験やシミュレーションによって明らかになっている様々な事実を挙げる。

1.2.1 物理量の温度変化

典型的な液体において、体積やエントロピーなどの熱力学量が温度の関数として変化する様子 [4] を図 1.2 に示す。融点 T_m 以下に冷却した液体は、冷却速度が十分に遅い場合には一次転移を起こして結晶化する。その際に、体積等の熱力学量は普通減少する。 T_m 未満でも結晶化していない液体を過冷却液体と呼ぶ。過冷却液体の熱力学量は、高温における変化を外挿したものに近くなる。

過冷却液体を冷却するにつれて、粘度は増大し粒子の移動は遅くなる。余りにも遅くなると粒子の再配置による液体の平衡化が達成されなくなるので、実験で観測される熱力学量はある温度において平衡値からずれ始める。非平衡状態におけるグラフの傾き（体積の場合には熱膨張係数、エントロピーの場合には比熱）は、平衡液体におけるよりも著しく小さくなり、結晶状態における値に近くなる。

平衡状態を保ったままで液体を冷却し続けたとすると、液体のエントロピーはいつか結

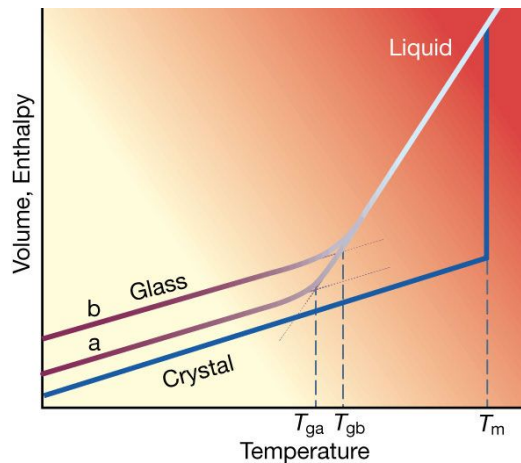


図 1.2: 典型的な液体における，温度の関数としての熱力学量の変化 [4].

晶のそれと同じになってしまうと期待される．外挿から求まるこの点を「カウツマン温度」 T_K と呼ぶ．液体のエントロピーがそのまま秩序結晶のそれよりも小さくなるのは不自然である．また，結晶のエントロピーは絶対零度で 0 になることから，そのままエントロピーが減少すると， $T > 0$ でエントロピーが負になることになり熱力学第三法則に反する．結局，ちょうど T_K においてであるかどうかはともかく，ある有限の温度において，比熱の異常，したがって何らかの熱力学的相転移が生じるものと期待される．このような相転移を「理想ガラス転移」と呼ぶ．ただし，以上のカウツマンの議論においては，系が液体状態にある限り，熱力学量の変化率が大幅には変わらないと仮定していることに注意されたい．

1.2.2 粘度の増大

粘度とは巨視的な流れに対する散逸の測度である．図 1.3 には様々な液体の粘度の対数を温度の逆数の関数として示してある [4]．ただし粘度が 10^{13} poise となる温度（ガラス温度） T_g によって温度をスケールしている（このようなプロットを「Angell プロット」と呼ぶ）．過冷却液体を T_g に向かって冷却すると分子運動の時間スケールは劇的に増大してゆくが，その温度依存性はそれぞれ異なる． SiO_2 の粘度がほぼ Arrhenius 的な依存性を持つ一方で， α -テルフェニルの粘度の依存性は低温においてより急激（超 Arrhenius 的）である．前者のような液体を「ストロング」と言い，後者のようなものを「フラジイル」と言う．ストロングな液体には共有結合によってネットワーク構造を形成するものが多い．他方，フラジイルな液体の分子は，共有結合よりも弱い，等方的な相互作用（分散力等）を介して相互作用していることが多い [5]．

過冷却液体の粘度や構造緩和時間の温度依存性は，多くの場合，以下の Vogel-Fulcher-

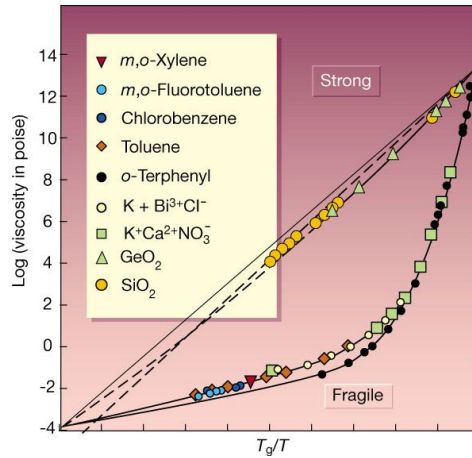


図 1.3: 様々なガラス形成液体の粘度の温度依存性 [4].

Tammann (VFT) 方程式によって近似される.

$$\tau_{\alpha} = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (1.3)$$

ここで D はフラジリティ指数と呼ばれ、系のフラジイルさの程度、すなわちフラジリティを特徴付ける。この式は、構造緩和時間が T_0 で無限大となることを予測し、 $T_0 \rightarrow 0$ 又は $D \rightarrow \infty$ において Arrhenius 方程式に漸近する。 D が小さいほど液体はフラジイルになる。

大変興味深いことに、上の T_0 は多くの物質で前述のカウツマン温度 T_K と同じような値をとることが知られている [6]。例えば α -テルフェニルでは $T_0 = 202.4 \text{ K}$, $T_K = 204.2 \text{ K}$ である。平衡状態では T_0 付近の温度で相転移が生じるのだと仮定した上で、そこでは熱力学量が結晶における値に近くなり、構造緩和がもはや生じなくなるものと考えれば、上記の一致を説明できそうである。

1.2.3 構造緩和の詳細

液体の構造緩和は以下の中間散乱関数 $F(\mathbf{k}, t)$ によって記述されることが多い。

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(t) \rangle \quad (1.4)$$

ここで $\rho_{\mathbf{k}}(t)$ は時刻 t における局所密度の Fourier 変換である。

過冷却液体の $F(\mathbf{k}, t)$ の形状は二つの顕著な特色を有する。その一つが二段階緩和である。深い過冷却状態における $F(\mathbf{k}, t)$ は、初期値 1 からある値まで減少すると、そこでプラトーを形成してから 0 に緩和する。プラトーに至る前の第一の緩和は「速い β 緩和」と

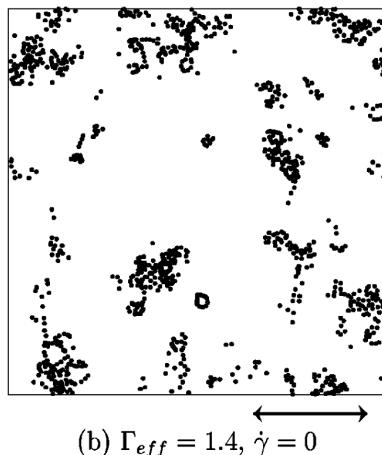


図 1.4: $0.05\tau_b$ (τ_b はボンド切断の特徴的な時間スケール) の間に起こったボンド切断の空間分布 [7]. 粒子直径よりもずっと大きいスケールで, ボンド切断が空間的に相関していることが分かる.

呼ばれ, 最近接粒子の作る「ケージ (籠)」の中における固体的な振動を表す. 第二の緩和は「 α 緩和」と呼ばれ, 原子の液体的な流動, すなわち「再配置」を表す.

第二の特色は, α 緩和の非指数関数性である. この性質を特徴付けるためにしばしば用いられるのが以下の伸長指数関数である.

$$\exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_\alpha}\right)^\beta\right) \quad (1.5)$$

これは $\beta < 1$ の場合, 指数関数よりも長く裾を引いた関数となり, $\beta = 1$ では通常の指数関数となる. α 緩和はしばしば上述の伸長指数関数によってフィットされる. フラジヤイルな系では, ある温度 T_{onset} の下で, T_g に近付くにつれて伸長指数 β が減少し, 構造緩和の非指数関数性が著しくなる. その原因は, 異なる緩和時間を有する粒子が系の中に混在していることにある [7]. これは温度が低下するほど動力学の揺らぎが発達することを示唆している. このような性質を「(時間的な) 動的不均一性」と呼ぶ.

1.2.4 動力学の空間的不均一性

動的不均一性は実は空間にも現れる. 山本と小貫 [7] は 2 成分ソフトディスク系を用いて, 構造緩和時間間のボンド切断 [7] の空間分布の相関長が低温で成長し (図 1.4 参照), 長波長揺らぎが増大する (図 1.5 参照) ことを示した. つまり, 動力学に特徴付けられる構造の揺らぎもまた低温で発達するのである.

これを前節の内容と併せて考慮すれば, 上述の「理想ガラス転移」点においては, 構造緩和の時間スケールだけでなく, その時間及び空間スケールの揺らぎもまた発達すること

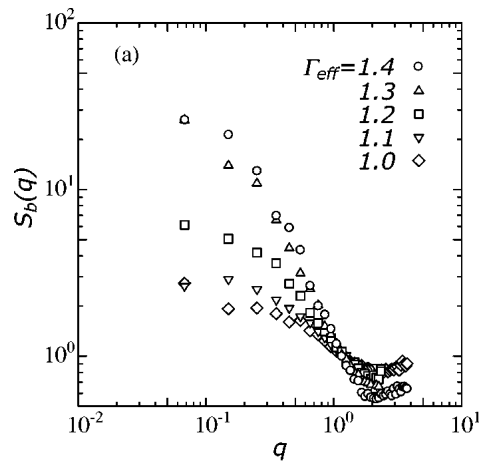


図 1.5: ボンド切断の静的構造因子 [7]. 長波長極限 ($q \rightarrow 0$) における値は低温 (高 Γ_{eff}) で増大する.

が期待されるであろう.

1.3 ガラス転移の理論と先行研究

これまでの議論は、平衡化可能な温度におけるデータをフィットするのに用いた関数を、それより低い温度においても引き続き用いることができる、という仮定に基づいていた。エントロピーの場合の外挿、構造緩和時間の場合の VFT 関数などがそうである。しかし、これは希望的な予測に過ぎず、実際には別の関数が絶対零度までの平衡状態を特徴付けている可能性もある。

以下では、ガラス転移に関する実験事実を説明し得るいくつかの理論について、有限温度における相転移を予測しないものも含めて、簡単に説明する。

1.3.1 相転移を予測する理論

自由体積理論 [8]

この理論では、過冷却液体を固体及び液体的な領域に分け、後者の領域にある原子が自由体積を交換することにより構造緩和が生じるとする。固体的な領域が系全体にパーコレートする温度でガラス転移が起きる。

Adam-Gibbs 理論 [9]

Adam と Gibbs は、液体中の「協同再配置領域」のサイズの変化によって緩和挙動を説明し、以下の式を導いた。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{C}{TS_c}\right) \quad (1.6)$$

ここで τ_0 , C は定数, S_c は粒子の再配置に由来するエントロピーである. この「配置エントロピー」 S_c がカウツマン温度 T_K において 0 になることを仮定し, S_c を T_K において $S_c = a(T - T_K)/T$ のように線形に展開すると, VFT 方程式において $T_0 = T_K$ としたものが得られる.

モード結合理論 [10]

この理論は、ある種の「動的相転移」を予測するが、その際に相関長や感受率の発散を仮定しない. モード結合理論は流体力学に基づいており、熱的な活性化過程を考慮しないため、予測される「動的相転移温度」は実験的なガラス転移温度よりもかなり高くなってしまう. しかし、上述した中間散乱関数の 2 段階緩和を第一原理的に予測するという長所がある. これによれば、実際の α 緩和の詳細は、流体力学と熱力学の複雑な結合により決定されている可能性がある.

ランダム一次転移理論 [11], [12]

ランダム一次転移理論は現在最も注目を集めている理論の一つである. この理論では、低温の過冷却液体において、ある種の核生成のような配置揺らぎが起こっているものと考えられる. このような考え方の背景にあるのは、ある種の 3 体スピングラス (p スピン模型) においては、ある温度 T_d 未満において、位相空間中に自由エネルギーの極小 (準安定状態) が多数形成されるという事実である. この T_d は上記のモード結合理論における「動的転移点」に対応すると考えられている. 液体は熱活性化によってこれらの「(配置) 状態」の間を「1 次転移」するが、状態は無数に存在するため、熱力学的には通常の液体から何も変化していないように見える. 液体中で生じる 1 次転移の代表例は結晶核生成である. この現象を扱う「古典核生成理論」を基にして、ランダム一次転移理論の現象論は発展した.

T_d 未満の過冷却液体で起こっている典型的な配置揺らぎは、実空間ではどのように見えるだろうか. ランダム一次転移理論では次のように想像する. 多数の準安定状態に α, β, \dots というラベルを付ける. 状態 α を背景として、熱揺らぎにより状態 β が核生成すると考える. このとき α と β の界面には「一般化界面張力」 Y が働き、自由エネルギー F を増大させる. これは、ひずみの発生に伴う振動エントロピーの減少やポテンシャルエ

エネルギーの増大によるものである。また、 α から β に転移した領域では、 β の体積に比例して配置エントロピーが解放される。これは F を低下させる。つまり、この過程において自由エネルギー間の競合が起こっている。

この競合は以下のような等式で表される。

$$\Delta F = Y(T)R^\theta - TS_c(T)R^d \quad (1.7)$$

ここで $Y(T)$ は温度に依存する一般化表面張力、 $S_c(T)$ は温度に依存する配置エントロピー、 R は核の特徴的半径、 d は空間次元、 $\theta \leq d-1$ は界面の形状に依存する指数である。上式を R の関数と見ると、古典核生成理論の場合と同じように、小さな R では増加関数に、大きな R では減少関数になることが分かる。極大を与える R である ξ は以下のように計算される。

$$\xi = \left(\frac{Y(T)}{TS_c(T)} \right)^{1/(d-\theta)} \quad (1.8)$$

ただし数因子は省略した。式 (1.7) の R にこの ξ を代入すると、転移のエネルギー障壁 Δ が以下のように求まる。

$$\Delta = \frac{Y(T)^{d/(d-\theta)}}{[TS_c(T)]^{\theta/(d-\theta)}} \quad (1.9)$$

ここでも数因子は省略した。

ここから構造緩和時間 τ_α を求めることもできる。配置エントロピー S_c が、有限温度 T_0 の周りで $S_c = \Delta c_P(T - T_0)/T_0$ のように展開できるとし、 $\tau_\alpha = \tau_\infty \exp(\Delta/k_B T)$ を仮定すると以下が求まる。

$$\tau_\alpha = \tau_\infty \exp \left(\left(\frac{DT_0}{T - T_0} \right)^{\theta/(d-\theta)} \right), \quad D = \frac{1}{\Delta c_P} \left(\frac{Y(T)}{T_0} \right)^{d/\theta} \quad (1.10)$$

もしも $\theta = d/2$ ならばこれは VFT 方程式そのものである。 $\theta = d/2$ は、3次元の場合には核がフラクタルであることを意味する。

上記の議論では、 S_c が低温で減少することや、 T_0 が有限であること理由は、特に述べられていないことに注意されたい。これらは実験事実からの推測である。また、一般化された表面張力という概念は、「状態核」が閉じた界面を持っていることを暗に仮定している。

重要なことは、上述の過程を通じて系全体の自由エネルギーが減少するわけではないということである。結晶核生成の場合と違って、今の場合、転移の前後の状態はどちらも同じ対称性と統計性を持った液体だからである。ここで問題にしているのは、ある大きさの「核」が熱揺らぎによって偶然生じたときに、それ以上の核成長が熱力学的に促進されるかどうかということである。状態核が活性化障壁を越えて成長するうちに、一般化界面は

熱揺らぎにより緩和して周囲の液体と区別が付かなくなってしまう。したがって式 (1.7) の $R \gg \xi$ の領域について考えることは物理的に意味がない。

液体全体を眺めれば、ある領域では状態 γ が、別の箇所では状態 δ がというふうに、様々な状態が同時に核生成しているであろう。静的には、液体は無数の界面に分割された「モザイク」のようになっていると考えられる。そこで、ランダム一次転移理論の背景にある物理的描像を「モザイク描像」ともいう。このモザイクの一片一片の長さスケールは、大体上記の ξ によって特徴付けられるであろう。式 (1.8) に S_c の展開式を代入すると、 ξ の温度依存性を求めることができる。

$$\xi = Y(T)^{d/(d-\theta)} \times \frac{1}{(T - T_0)^{\theta/(d-\theta)}} \quad (1.11)$$

これは臨界現象における相関長と同じ形をしている。VFT 方程式を再現する指数 $\theta = d/2$ を代入すると、これは以下ようになる。

$$\xi = Y(T)^2 \times \frac{1}{T - T_0} \quad (1.12)$$

興味深いのは、 ξ の大きさが、一般化界面張力の大きさ Y に強く依存していることである。 Y は「状態」の詳細に依存しているのである。

幾何学的フラストレーションを持つドメインの理論 [13]

液体においては、熱力学的に好まれる局所的な構造が、大域的な基底状態と矛盾している場合がある。例えば 13 個の剛体的な引力球から成る系の局所的な基底状態は正二十面体クラスターである。しかし、この構造は 3 次元空間を隙間なく充填することができない（幾何学的フラストレーションを持つ）ので、無限系においては、面心立方格子や六方最密充填構造が基底状態となる。

この理論では、上記の「局所安定構造」がガラス形成液体において重要な役割を果たしていると考えられる。局所安定構造が作るドメインは、幾何学的フラストレーションから定まる最大のサイズまでしか成長できないが、そこに至るまでは、あたかもある臨界点に向かって成長しているように見えると期待される。そして、ドメイン内の緩和は低速になり、粘度の増大や動的不均一性をもたらす。ただし、理想的な「臨界点」は幾何学的フラストレーションによって必ず回避される。

一般的なフラストレーションを持つドメインの理論

(2 秩序パラメータ理論) [14]

実は、ガラス形成液体中の全ての局所安定構造が結晶構造と矛盾している必要はない。実際、系全体としてはむしろ結晶的なドメインが低温で成長してゆくようなガラス形成液

体も存在する。この場合、結晶と矛盾するような構造がある有限の割合で生成されれば、それがフラストレーションとなって結晶化が阻害されることになる。そのような系では、結晶的なボンド配向秩序を持ったドメインが、あたかもある臨界点に向かいつつあるように成長し、ドメイン内の緩和が低速になって粘度の増大や動的不均一性をもたらすということが実証されている [15]。

このような系の利点は、低温で成長する構造が局所的には結晶構造に一致していることにある。そのため、結晶という比較的良好に理解された状態を参照しながら液体を研究することができる。また、ボンド配向秩序パラメータは複素数の値をとるので、空間相関関数を容易に計算することができる。

1.3.2 相転移を予測しない理論

運動拘束模型 [16]

実は、熱力学的に自明な古典 2 状態模型に特定の運動規則を導入するだけでも、ガラス形成液体の多くの特徴を再現することができる。規則は、局所密度が一定以上の領域で粒子の跳び移りが起こらないようにするものであることが多い。この模型は有限温度における平衡相転移を予測しないが、実験で観測される範囲のデータを説明することができる。

1.3.3 フラストレーションとそのパラメータ化

節 1.3.1 の最後に述べた枠組みにおいては、フラストレーションの程度や種類を新たな制御パラメータとすることができる。以下ではこれまでに試みられたパラメータ化の方法を 2 通り紹介し、フラストレーションが液体の性質に与える影響に関して得られた結果を述べる。

五角形構造の生成 [17]

新谷と田中 [17] は、面内方向にスピン自由度を持つ 2 次元スピン液体を用いて、フラストレーションとガラス転移との関連を研究した。この模型のポテンシャルエネルギー V は以下のように書かれる。

$$\begin{aligned} V(r_{ij}; \theta_i, \theta_j) &= V_i(r_{ij}) + V_a(r_{ij}; \theta_i, \theta_j) \\ V_i(r_{ij}) &= 4\epsilon \left[\left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-12} - \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-6} \right] \\ V_a(r_{ij}; \theta_i, \theta_j) &= -\Delta 4\epsilon \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-6} H(r_{ij}; \theta_i, \theta_j) \end{aligned} \quad (1.13)$$

ここで V_i , V_a はそれぞれポテンシャルの等方的及び異方的な部分を表す。 Δ は異方性の強さであり、今の場合、六方晶への結晶化に対するフラストレーションの強さの指標とな

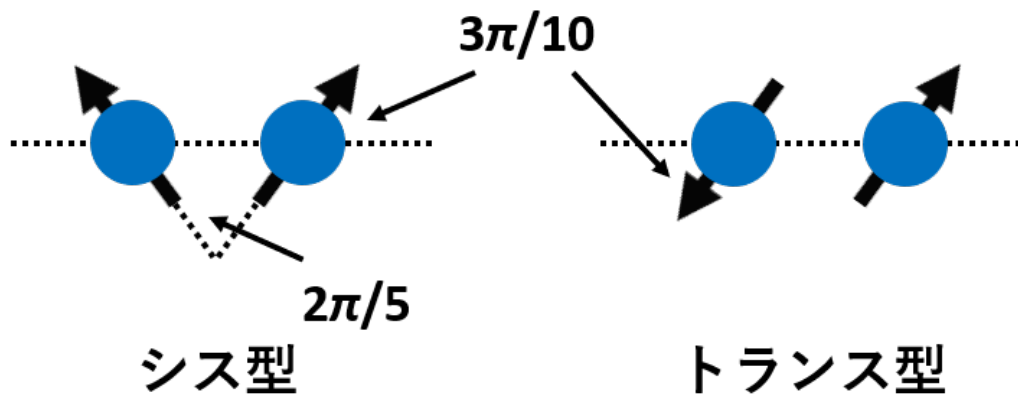


図 1.6: 2次元スピ液体 [17] において局所的にエネルギーを最低にする 2通りのスピ配向.

る. H は, スピン \mathbf{u}_i とボンド \mathbf{r}_{ij} とが角度 $\pm 3\pi/10$ を成すときに最小となるような関数である. この条件を満たすような隣接 2 粒子のスピ配向には, 図 1.6 に示すように, 「シス型」と「トランス型」の 2通りがある*1. 5 個の粒子が互いにシス型秩序を作るように隣接すると, 外向きのスピを持った五員環が形成されて, 六方晶への結晶化を阻害するフラストレーションとなる. 一方, 基底状態は 2 回対称性を持つ「反強磁性」結晶である (脚注も参照のこと). Δ を一定値より大きくとると, 高温から冷却したときに液体は結晶化せずにガラス化する.

■**フラストレーションの強さとフラジリティ** この研究の顕著な結果の一つはフラジリティの Δ 依存性である. 複数の Δ に対する Angell プロットを図 1.7 に示す. Δ が大きくなりフラストレーションが強まるほど温度変化がストロングになってゆることが分かる. フラジリティ指数 D は 7.4–84.3, その逆数 $K \equiv 1/D$ は 0.14–0.01 という広い範囲で変化している. ここから示唆される物理的描像は次の通りである. Δ が小さくなるほど, 安定な反強磁性結晶的秩序が低温で急速に拡張するようになる. それに伴って粒子再配置の活性化障壁が高くなり, 結果として液体はフラジイルになる. このような考察は, ポテンシャルエネルギーの定義においてフラストレーションがパラメータ化されていたからこそ得られたものである. また, フラストレーションの強さはガラス形成能 (結晶化のしにくさ) と一対一に対応するものと考えられる. ガラス形成能は普通, 液体のガラス化が成功する最小の冷却速度, すなわち「臨界冷却速度」 Q_c によって特徴付けられる. 金属ガラスにおいては Q_c とフラジリティの間に相関があることが知られており [18], 上記の

*1 [17] では「シス型」の局所秩序にしか言及していないが, 大域的な「反強磁性秩序」は「トランス型」の極小に駆動されて生じているものと思われる.

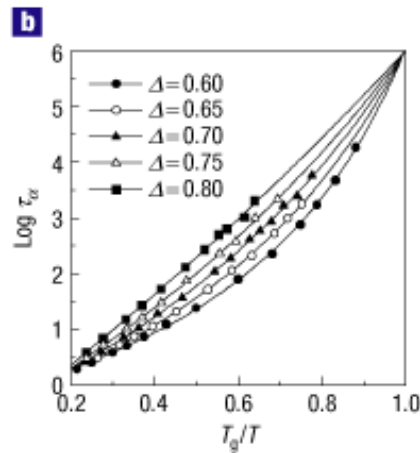


図 1.7: 複数のフラストレーション度 Δ に対する Angell プロット. Δ が大きいほど液体はストロングになる [17].

結果と整合している.

粒径の多分散性

川崎ら [19] は, 粒子直径を Gauss 分布させた WCA 多分散ディスクの Brown 動力学シミュレーションを通じて, 粒径の分散係数 Δ をフラストレーションパラメータとした研究を行った. このとき, 基底状態は六方晶であるが, 大きさの異なる粒子が隣接する領域では局所的に五角形や七角形の構造が安定になり得る. Δ が大きくなるとそのような領域が増え, 結晶的な秩序は拡張しにくくなる.

図 1.8 に示すように, この系においても Δ が大きくなるほど液体はストロングになった. ただしここでは温度の代わりに密度を制御パラメータとしていることに注意されたい. 2次元スピン液体におけるのとほとんど同様に, Δ が小さくなるほど, 安定な六方晶的秩序が高密度で急速に拡張するようになり, 粒子再配置の活性化障壁が高くなることの結果として, 液体がフラジャイルになるのであろうと考えられる.

1.3.4 ボンド配向秩序パラメータによる過冷却液体の特徴付け

結晶化に対するフラストレーションが小さい場合, 低温の過冷却液体中に発達する構造は, 結晶の回転対称性を用いて表されるようなものになると期待される. 本節では, このような対称性を特徴付ける「ボンド配向秩序パラメータ」を定義し, 構造秩序の成長と, それが動力学に及ぼす影響に関する, 先行研究の結果を紹介する [19].

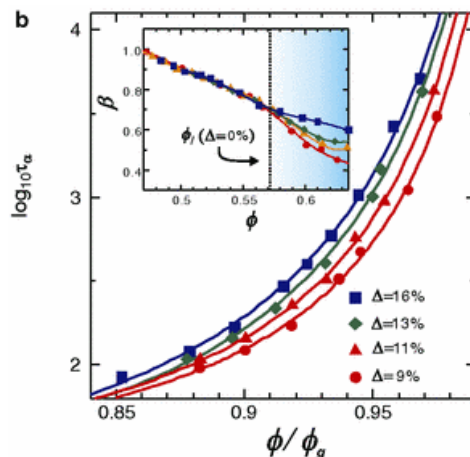


図 1.8: 複数のフラストレーション度 Δ に対する Angell プロット. Δ が大きいほど液体はストロングになる [19].

ボンド配向秩序パラメータ

■定義と意味 2次元系内にある粒子 i の n 回対称ボンド配向秩序パラメータ (n は整数) は, 以下のように定義され, 複素数の値をとる.

$$\psi_n^i = \frac{\sum_{j \in \text{n.n.}} \exp(in\theta_{ij})}{\sum_{j \in \text{n.n.}} 1} \quad (1.14)$$

ここで θ_{ij} は, 粒子 i, j 間のボンド \mathbf{r}_{ji} が x 軸との間に成す角度である. また n.n. は最近接粒子の意味である. 粒子 i, j が隣接しているかどうか判定する際には, Voronoi 分割や粒子間距離の 2 値化などが行われる.

ψ_n^i の絶対値は, 粒子 i を中心としてその隣接粒子が $2\pi/n$ の倍数の間隔で並ぶときに最大値 1 をとる. 一方, 偏角は隣接粒子が作る n 角形の配向を表す. $n = 6$ の場合の $\arg \psi_n^i$ と粒子配置の対応関係を図 1.9 に示す.

■欠陥の種類とボンド配向秩序パラメータ 隣接粒子が正 n 角形に近い配置をとる場合, ボンド配向秩序パラメータは必ず高い値をとる. しかし, その逆は必ずしも真ではないということが図 1.10 から分かる. 回位欠陥の中心においては $|\psi_n^i|$ は小さな値をとる. しかし, 空孔のような 1 粒子のみから定義される欠陥が存在しても $|\psi_n^i|$ は依然として大きな値をとるのである. そのため, 小節 3.1.2 で述べるように, 空孔欠陥が多く含まれるような系では, 低温における安定構造とボンド配向秩序とが一対一に対応しないことがある.

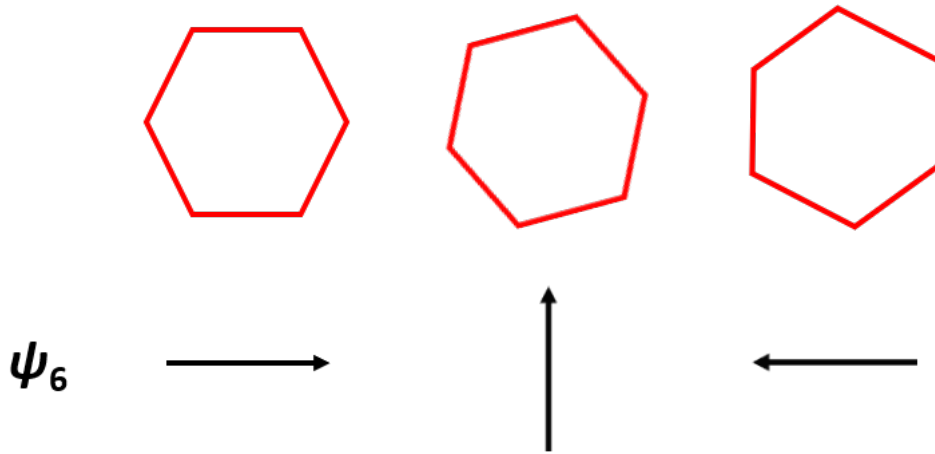
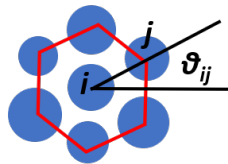


図 1.9: 隣接粒子が作る六角形の配向と $\arg \psi_6^i$ との間の対応関係.

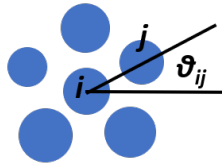
完全な回転対称秩序



ボンド配向パラメータ

$$\psi_6^i = \frac{1}{6} \sum_{\text{neighbors}} \exp(i6\theta_{ij}) = 1$$

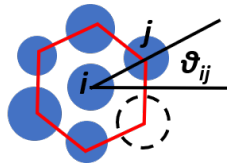
回位 (disclination)



ボンド配向パラメータ

$$\psi_6^i = \frac{1}{5} \sum_{\text{neighbors}} \exp(i6\theta_{ij}) \approx 0$$

空孔



ボンド配向パラメータ

$$\psi_6^i = \frac{1}{5} \sum_{\text{neighbors}} \exp(i6\theta_{ij}) = 1$$

図 1.10: 欠陥はその種類によってボンド配向秩序に与える影響を異にする. 1 粒子のみから定義される空孔欠陥は, ボンド配向秩序パラメータをほとんど変化させない.

ボンド配向秩序の発達と動的不均一性

■空間相関関数 ボンド配向秩序パラメータの空間相関関数は以下のように定義される.

$$g_n(r) = \frac{\sum_{i,j} \psi_n^i \psi_n^{j*} \delta(r_{ij} - r)}{\sum_{i,j} \delta(r_{ij} - r)} \quad (1.15)$$

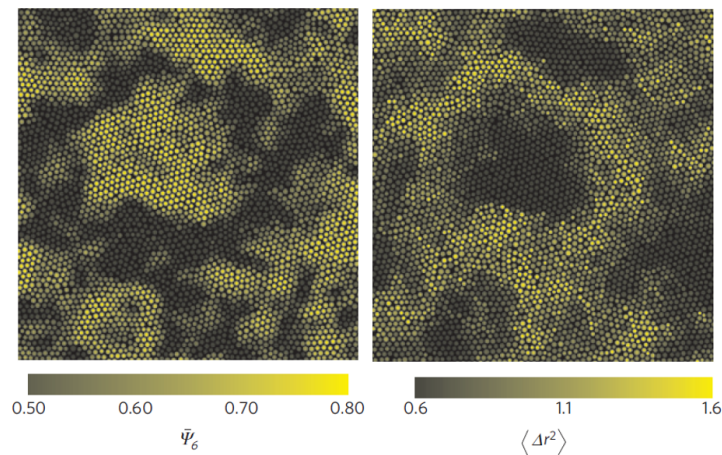


図 1.11: 左 : $\Delta = 9\%$, 体積分率 $\phi = 0.740$ の 2 次元 WCA 多分散流体における $\bar{\Psi}_6$ の空間分布. 右 : 同じ系における $10\tau_\alpha$ にわたる平均二乗変位 $\langle \Delta r^2(10\tau_\alpha) \rangle$ の空間分布 [15].

この関数は特に偏角 $\arg \psi_n^i$ の相関の減衰を特徴付ける. $g_n(r)$ は動径分布関数と連動して大きく振動するが, ピークにおける値は指数関数的に減衰することが知られている [15]. それらを指数関数 $g_0 \exp(-r/\xi_n)$ にフィットすれば, ボンド配向の相関長 ξ_n が求まる. この ξ_n が, VFT 関数の T_0 において発散するように見えるということが, 多くのフラジイルなガラス形成液体において実証されている [15].

■ボンド配向秩序と動力学 低温で発達するボンド配向秩序は系の動力学にも影響を与えている [15]. 図 1.11 の左側に示すのは, $\Delta = 9\%$, 体積分率 $\phi = 0.740$ の 2 次元 WCA 多分散流体における $\bar{\Psi}_6$ の空間分布であり, 右側は, 同じ系における $10\tau_\alpha$ にわたる平均二乗変位 $\langle \Delta r^2(10\tau_\alpha) \rangle$ の空間分布である. ただし $\bar{\Psi}_6$ は $|\psi_6|$ の τ_α にわたる平均である. 比較から分かるように, ボンド配向秩序の大きい領域では粒子の変位が抑制されていることが分かる.

1.4 本研究の目的

節 1.2 でも述べたように, 実験やシミュレーションから想定される「理想ガラス転移」とは i) 物理量が結晶における値に近付くにつれてそれらの感受率が発散し, ii) 動力学の時間及び空間スケールとその揺らぎが発散する ($\tau_\alpha \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow 0$, $\xi_b \rightarrow \infty$, $S_b(0) \rightarrow \infty$) ようなものであった.

ところで, 節 1.3.4 によれば, 多分散系においては動力学とボンド配向秩序との間に対応関係が存在する. このような関係がもしも一般のガラス形成系において成り立つとすると, ii) の内容は静的秩序に関する対称性の破れと感受率の発散に対応させることができ

るであろう。すると、ガラス転移は、あたかも合金の秩序—無秩序転移のような、特定の秩序パラメータによって記述される臨界現象であるということになる。

こうした推論を一般の系について証明することは極めて困難であるが、少なくとも、低温でボンド配向秩序の発達することが最初から期待されるような複数の系について、ボンド配向秩序と動力学との対応関係を確認することは有益であろう。

本研究の目的は、複数の回転対称性を示す系に対するシミュレーションを通じて、低温で成長する構造の種類が系の性質に与える影響を調べることである。それにより、ボンド配向秩序パラメータによる過冷却液体の記述を、より精密化、一般化することができる。

従来研究されてきた多分散系における最密充填構造は、2次元か3次元かにかかわらず6回対称性を示す。しかし、大域的に現れ得る回転対称性には、1, 2, 3, 4回の結晶対称性や5, 8, 10, 12回の準結晶対称性も含まれる。本研究では、新奇なフラストレーションの導入によって、上記のうち4, 6, 12回の対称性の実現を可能にするようなモデルを開発した(次章参照)。このモデルを用いると、低温で成長する構造の種類が系の性質に与える影響を調べることができる。特に、フラジリティの決定要因を知ることは、ガラスの物理を理解する上で非常に重要である。VFT的な依存性を仮定した場合、液体がフラジイルであるかストロングであるかは、有限温度における特異点の有無に対応するからである。そのため、本研究では、フラジリティに強く相関する物理量の探索を通じて、液体の超Arrhenius的な挙動の起源を説明することに主眼を置く。

第 2 章

2 成分非相加ソフトディスク系

2.1 ポテンシャル

本研究で研究対象したのは主に 2 成分非相加ソフトディスク (binary non-additive soft disk; BNSD) 系 [20],[21] である. この系は二つの粒子種 A, B を含んでおり, 粒子半径の非相加性のために相分離が抑制される [20]. 粒子間相互作用ポテンシャルは以下のように表される.

$$V_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} \epsilon_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}}\right)^{-12} & (r_{ij} < \sigma_{ij}r_c) \\ 0 & (r_{ij} \geq \sigma_{ij}r_c) \end{cases}, \quad \sigma_{ij} = \begin{cases} \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} & (X_i = X_j) \\ \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \times \eta & (X_i \neq X_j) \end{cases} \quad (2.1)$$

ここで r_{ij} は粒子 i, j 間の距離, X_i は粒子 i の粒子種である. η は非相加度であり, 異種間と同種間とでの距離スケールの比を表す. r_c はカットオフ距離である. 計算を高速化するために, $\sigma_{ij}r_c$ よりも距離の大きい粒子対については計算しない. ここでは $r_c = 4.5$ にとった.

このポテンシャルの実際の形状を図 2.1 に示す. 特徴の一つはそれが斥力的かつ等方的なことである. その点では Si などの非金属原子よりもコロイドや典型金属原子に近いと言える. このようなポテンシャルを選択したのは, 構造形成に対するエネルギーの寄与を小さくし, 振動エントロピーの寄与を主に調べるためである. 図から分かるように, このポテンシャルは $r \approx \sigma$ で急激に立ち上がっており, かなり剛体球のそれに近い. 実際, 式中の冪指数 12 を無限大に置き換えればこれは剛体ポテンシャルとなる.

もう一つの特徴は非相加性である. 非相加度 η が 1 よりも小さければ, 異種粒子どうしの方が近くまで接近できることになるが, これは粒子が正負の荷電を持つような系の特徴に近い. $\sigma_{ii}/\sigma_{jj} = 1.4$, $\eta < 1$ とした 2 次元の系は, 低温で正方格子, 正十二角形準結晶, ガラスなどの様々な構造を示すことが知られている [21].

本研究では, 最も簡単な $\epsilon_{ij} = 1$, $\sigma_{ii} = \sigma_{jj} = 1$ の場合に着目し, 非相加度 η と, B 粒

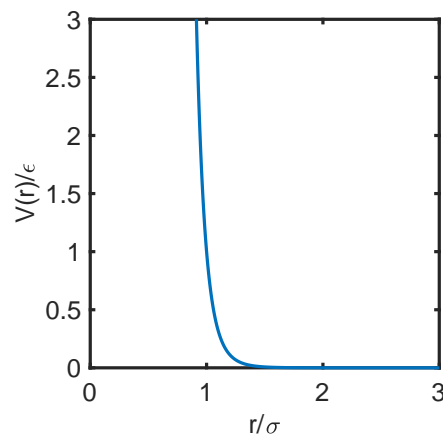


図 2.1: ソフトディスクポテンシャルの形状. $r \approx \sigma$ で急激に立ち上がる.

子の割合 $c_B = N_B/(N_A + N_B)$ とを制御パラメータとする. $\eta > 1$ の場合, 同種粒子どうしの方が近くまで接近できるので, 節 1.1.2 で議論した通り, 低温では充填効率を高めるために相分離が生じる [21]. $\eta < 1$ の場合には, 逆に異種粒子が混合した方が充填効率が高まるので, 低温における相分離は阻止される. そこで, 本研究では $\eta \leq 1$ の領域に着目する. また, 可視化が容易であり系のサイズを大きくしやすいことから, 空間次元は 2 とした.

2.1.1 低温で安定になると期待される局所構造

2次元で $\eta = 1$ の場合の最密充填構造は, 局所的には正三角形であり, 大域的にはそれらのタイリングである六方晶となる. $\eta < 1$ の場合, これらとは異なる最密充填構造が生じることもある. 例えば, $\eta = 1/\sqrt{2}$ ならば, A, B 粒子が市松模様に並ぶ正方晶が最密充填構造となるであろう. $c_B \rightarrow 0$ の極限における B 粒子周りの局所最密充填構造を図 2.2 に示す. B 粒子の配位数を 3, 4, 5, 6 の 4 通りにも変化させられることが分かる. これらのうち, $\eta \approx 0.85$ の場合に現れる五角形構造は, 結晶秩序と整合しないため, 結晶化を阻害する要因として働くものと期待される. また, 四角形構造と三角形構造の両方が存在する場合, 次小節に述べるように, 系は正十二角形準結晶を作ることがある.

2.1.2 三角形と四角形による平面充填

上述のように, $\eta \approx 1/\sqrt{2} \sim 0.7$ の場合には, 1 個の B 粒子を 4 個の A 粒子が取り囲んだ四角形構造が局所的に安定になると予測される. $c_B = 0.5$ の場合には四角形が平面を充填すると考えられるが, $c_B < 0.5$ の場合には, 余った A 粒子が三角形構造を作ると考えられる.

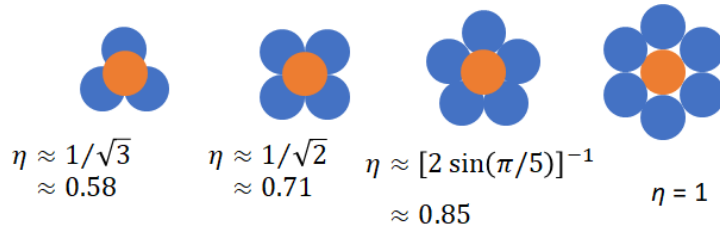


図 2.2: $c_B \rightarrow 0$ の極限における B 粒子周りの局所最密充填構造. A 粒子を青色で, B 粒子を茶色で示した. B 粒子の配位数は 3, 4, 5, 6 の 4 通りに変化する.

実は, 三角形と四角形の両方によって平面を充填することも可能である. 自然界には, 1 種類の構造 (結晶単位胞) ではなく, 2 種類以上の構造で空間が充填されているような構造が存在する. 「準結晶」と呼ばれるそうした構造は, 並進対称性を破らないが回転対称性を破る. 例えば, 正三角形と正方形によってランダムに平面を充填すると, 12 回対称性を有するような正十二角形準結晶が生じる. この構造は, 正三角形や正方形を複数組み合わせ合わせたより大きい単位のタイリングと見ることもできる. そのような単位を図 2.3 に示す. 正三角形の内角 60° と正方形の内角 90° とによって 360° を作る方法は, そこに示した 4 通りしかない. 本研究では図中の i) の構造を「チェッカーボード」, ii) を「太い五角形」, iii) を「細い五角形」, iv) を「六角形」と呼ぶことにする. 正十二角形準結晶は i-iv) の構造による空間充填と見ることもできる. 各単位は単独で平面を充填することもでき, 特に「細い五角形」のみで充填された相は「Frank-Kasper の σ 相」 [22] と呼ばれる.

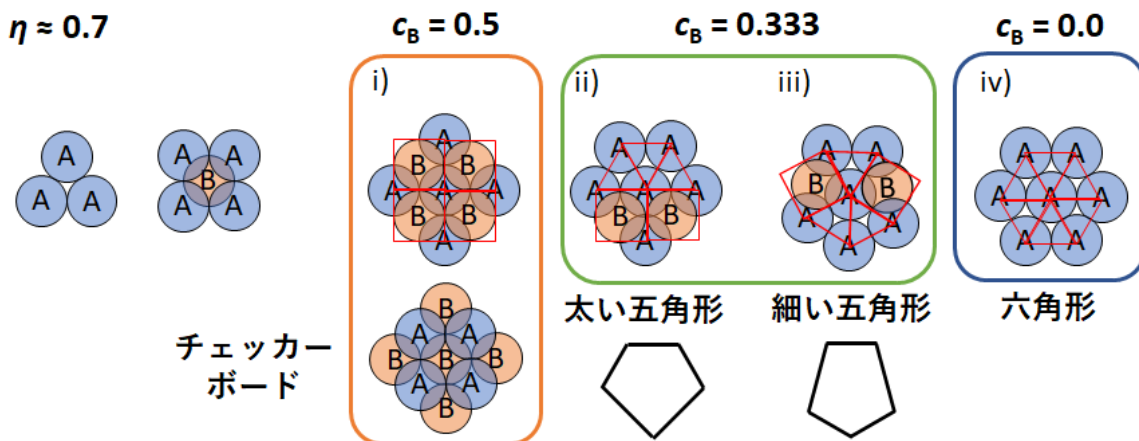


図 2.3: 正三角形と正方形によって 1 点の周りを充填する 4 通りの方法. 各単位は単独で平面を充填することができる. i-iv) をランダムに充填すると正十二角形準結晶となる.

2.1.3 多分散調和ディスク

BNSD 系との比較のために, 多分散調和ディスク (polydisperse harmonic disk; PHD) 系についても研究した. その粒子間相互作用ポテンシャルは以下のように表される.

$$V_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} \epsilon_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}} - 1 \right)^2 & (r_{ij} < \sigma_{ij}) \\ 0 & (r_{ij} \geq \sigma_{ij}) \end{cases}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (2.2)$$

ここで r_{ij} は粒子 i, j 間の距離である. このポテンシャルの形状を図 2.4 に示す.

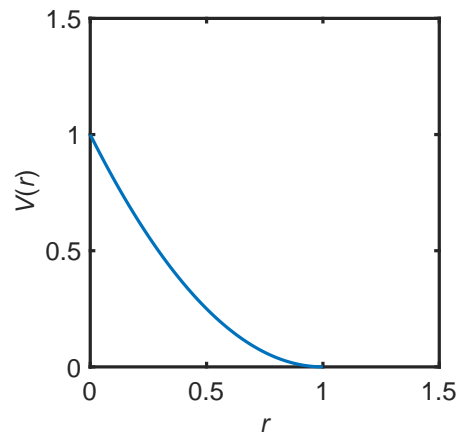


図 2.4: 調和ポテンシャルの形状.

本研究では, $\epsilon_{ij} = 1$ とし, σ_{ii} は平均 1, 標準偏差 $\Delta = 11\%$ の Gauss 分布に従うようにとった. Δ の値は結晶化を阻害するように決めた [23]. このポテンシャルもやはり斥力的かつ等方的である. また, 平均的な σ_{ii} を持つ粒子が集まった場合の最密充填構造は図 2.3 の i) 六角形構造である.

2.2 シミュレーションの手法

本節ではまず, 分子動力学シミュレーションにおける計算手法, 統計アンサンブル, 制御パラメータの選択について述べ, 次に, シミュレーションにおいて特に注意すべき点である系の平衡化と長波長揺らぎの除去について説明する.

2.2.1 分子動力学法 [1]

分子動力学法とは, ハミルトニアンを持つ系の運動方程式を直接解いて, 計算機中に一粒子レベルでの物理を再現する手法である. 場の理論的な手法と異なり, 物理現象の微視

的な機構を研究するのに向いた計算法であると言える。

速度 Verlet 法による運動方程式の積分

分子動力学法の核心は運動方程式の数値積分である。そのためには方程式を差分化する必要があるが、その際に必ず誤差が生じる。ここで紹介する「速度 Verlet 法」は、各種の保存則を比較的よく保つ積分法である。これは差分式が時間反転対称性を持つ（シンプレクティックである）ことによる。

この方法ではまず、時刻 $t \pm h$ における粒子の位置 $\mathbf{r}_i(t \pm h)$, $i = 1, 2, \dots, N$ を Taylor 展開し、そこに運動方程式

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m} \quad (2.3)$$

を代入する。すると以下を得る。

$$\mathbf{r}_i(t \pm h) = \mathbf{r}_i(t) \pm h \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + O(h^3) \quad (2.4)$$

複号について和と差をとることで、時刻 $t + h$ における位置と t における速度とが以下のように求まる。

$$\mathbf{r}_i(t + h) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - h) + h^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + O(h^4) \quad (2.5)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{1}{2h} [\mathbf{r}_i(t + h) - \mathbf{r}_i(t - h)] + O(h^2) \quad (2.6)$$

数値計算上の桁落ちを防ぐために式 (2.5) を以下のように変形する。

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + h) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{h}{2} [\mathbf{F}_i(t + h) + \mathbf{F}_i(t)] + O(h^2) \quad (2.7)$$

式 (2.4) で複号を正にとったものと、式 (2.7) を合わせた

$$\mathbf{r}_i(t + h) = \mathbf{r}_i(t) + h \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \quad (2.8)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + h) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{h}{2} [\mathbf{F}_i(t + h) + \mathbf{F}_i(t)] \quad (2.9)$$

が「速度 Verlet 差分式」である。シミュレーションにおいては、運動量と位置を以下の順で変化させる。

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i &\rightarrow \mathbf{p}_i + \mathbf{F}_i \frac{h}{2} \\ \mathbf{r}_i &\rightarrow \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} h + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \frac{h^2}{2} \\ \mathbf{p}_i &\rightarrow \mathbf{p}_i + \mathbf{F}_i \frac{h}{2} \end{aligned} \quad (2.10)$$

この積分法には、各種の保存則がよく保たれる上に、一つ前の時刻における位置と速度を記憶しておくだけで十分であるという利点がある。前者の特徴は、差分式が時間反転対称性を有する（シンプレクティックである）ことによっている。両式とも、 $h \rightarrow -h$ としたときに、等価な式に変換されることに注意されたい。

温度の導入

粒子系に熱浴の自由度 s を導入してハミルトニアンを拡張することにより、エネルギーが温度 T のカノニカル分布に従うような動力学を再現してシミュレートすることができる [24]。 N 粒子系のハミルトニアン H_0 を以下のように書く。

$$H_0(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.11)$$

ここで $\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N$ はそれぞれ N 粒子の運動量及び位置の組である。 H_0 に熱浴の自由度を導入して拡張したハミルトニアン H は以下のように定義される。

$$H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N, p_s, s) = \frac{1}{s^2} \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \log s \quad (2.12)$$

ここで p_s は s に正準共役な運動量、 Q は s の質量に相当する量である。 g は系の自由度であり、2次元では $2N + 1$ となる。拡張ハミルトニアン (2.12) を持つ系のミクロカノニカルアンサンブルにおいて、エルゴード性を仮定するならば、部分系である粒子系は、温度 T のカノニカル分布を成す。証明については文献 [1] を参照されたい。

このような拡張ハミルトニアンから従う運動方程式の数値解法は幾つかあるが、実装が最も簡単なものは Martyna の積分法 [25] である。この方法では、運動量、位置、熱浴の「速度」 $\zeta \equiv p_s/Q$ を以下の順で変化させる [26]。

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i &\rightarrow \mathbf{p}_i \exp\left(-\zeta \frac{\Delta t}{2}\right) \\ \mathbf{p}_i &\rightarrow \mathbf{p}_i + \mathbf{F}_i \frac{h}{2} \\ \mathbf{r}_i &\rightarrow \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} h \\ \zeta &\rightarrow \zeta + \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - gk_B T_0 \right) h \\ \mathbf{p}_i &\rightarrow \mathbf{p}_i + \mathbf{F}_i \frac{h}{2} \\ \mathbf{p}_i &\rightarrow \mathbf{p}_i \exp\left(-\zeta \frac{\Delta t}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

熱浴がない ($\zeta = 0$) 場合には、これは速度 Verlet 法による時間発展の表式 (2.10) となる。

表 2.1: 分子動力学シミュレーションにおける元の量と無次元量との対応.

エネルギー	$U^* = U/\overline{\epsilon_{ij}}$
距離	$r^* = r/\overline{\sigma_{ii}}$
質量	$m^* = m/\overline{m_i}$
温度	$T^* = T/k_B$
時間	$t^* = (\overline{m_i} \overline{\sigma_{ii}}^2 / \overline{\epsilon_{ij}})^{1/2}$

物理量の無次元化

数値積分の際には、ハミルトニアン中のパラメータ等を用いて物理量を全て無次元化するのが普通である。また、本論文では以後常にこの無次元化した物理量を用いて表記する。元の量と無次元量との対応関係を表 2.1 にまとめた。表では無次元量に*を付けているが、簡単のため以降は省略する。表中で $\bar{\cdot}$ は系全体にわたる平均を表す。 k_B はボルツマン定数（無次元）であり、本研究ではこれを 1 と置く単位系を採用する。

周期的境界条件

シミュレーションにおいて、壁や表面の影響を取り除き、系のバルク的な性質を見ようとするときに用いられるのが周期的境界条件である。この条件の下では、系の境界に至った粒子は、そこで反射することなく、反対側の境界の対応する位置から再び同じ速度で系に入って来る。これは、系の範囲を $x_i \in [0, L_i]$ とした場合、粒子の座標を常に $x_i \rightarrow x_i \bmod L_i$ と置き換えることに相当する。ここで x_i は、 x, y, \dots 等の、直交座標における一般の座標変数である。また、粒子間の相対位置もこれに伴って以下のように変更される。

$$\Delta x_i \rightarrow \left[\left(\Delta x_i + \frac{L_i}{2} \right) \bmod L_i \right] - \frac{L_i}{2} \quad (2.14)$$

周期的境界条件を用いても、有限サイズ効果自体はなくなる。系の中で何らかの相関が距離 $\min\{L_1/2, \dots\}$ 程度まで成長すると無限系の結果を再現できなくなるので注意が必要である。

2.2.2 シミュレーションの条件

2 成分非相加ソフトディスク (BNSD)

前述の通り空間次元は 2 とした。境界条件は周期的にとった。粒子数 $N = N_A + N_B$ は $N = 64^2 = 4096$ とした。ここで N_X は種 X に属する粒子の個数である。統計アン

サンプルには、粒子数 N 、体積 V 、温度 T を固定する NVT (カノニカル) アンサンブルを採用した。体積の代わりに圧力 P を固定する NPT アンサンブルの方が実験に近いが、本研究で用いたような純粋な斥力系では、気体と液体の区別がないため圧力は重要でない。また NVT を用いる方が計算が簡単でもある。粒子数密度 $\rho = N/V$ は $\rho = 1.0$ とした。運動方程式を差分化する際の時間刻み h は $h = 0.005$ とした。カットオフ距離は前述の通り $r_c = 4.5$ とした。粒子の質量 m_i は $m_i = 1.0$ とした。温度の導入には能勢-Hoover 熱浴 [24, 27] を用いた。熱浴の質量 Q は 5.0 とした。運動方程式の積分には Martyna の積分法を用いた。

多分散調和ディスク

$\rho = N/V = 1.159$ としたことを除いて BNSD の場合と同じである。

2.2.3 初期条件と平衡化

初期条件

平衡化を開始する際の初期速度は、その絶対値が、2次元における等分配則

$$\frac{1}{2}m_i v_i^2 = T \quad (2.15)$$

を満たすようにし、方向はランダムとした。系全体の並進運動量が 0 になるように、全粒子の運動量の平均を各粒子の運動量から引いた。

初期配置は正方格子とした。このような規則的な配置から出発しても、高温で融解させれば直ちにその記憶は失われるので問題はないとされている [28]。

平衡化

過冷却液体の平衡化は、ポテンシャルエネルギーの時間ドリフトがないかどうかで判断した。 $(\eta, c_B) = (0.65, 0.333)$ の BNSD 系で、時刻 $t = 0$ において、 $T = 1.5 \approx 10T_{\text{onset}}$ から $T = 0.08$ まで瞬時に冷却した場合の、系全体のポテンシャルエネルギー V の時間変化を図 2.5 に示す (T_{onset} の定義については 1.2.3 を参照のこと)。この条件では、 $t = 10^4$ までに V のドリフトがなくなっていることが分かる。そこで、平衡化時間 t_{eq} は $t_{\text{eq}} = 10^4$ であると判断した。シミュレーション条件ごとの平衡化時間 t_{eq} を表 2.2 に示す。

2.2.4 長波長揺らぎの除去

2次元の過冷却液体においては、長波長揺らぎの増幅のために、系の物理的性質が系のサイズから顕著な影響を受けることが知られている [29]。この影響を取り除くために、

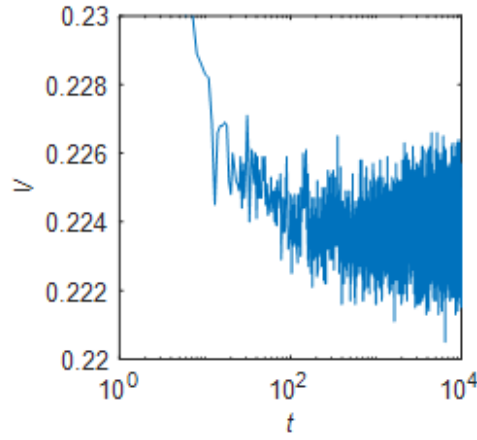


図 2.5: $(\eta, c_B) = (0.65, 0.333)$ の BNSD 系で, 時刻 $t = 0$ に $T = 1.5$ から $T = 0.08$ まで瞬時に冷却したときの, 系全体のポテンシャルエネルギー V の時間変化. $t = 10^4$ までに V のドリフトがなくなっていることから, $t_{\text{eq}} = 10^4$ と判断される.

表 2.2: シミュレーション条件ごとの平衡化時間 t_{eq} .

2 成分非相加ソフト $(\eta, c_B) = (0.65, 0.333)$	2 成分非相加ソフト $(\eta, c_B) = (0.65, 0.44)$	多分散調和 $\Delta = 11\%$	t_{eq}
$T \geq 0.045$	$T \geq 0.025$	$T \geq 0.004$	10^4
$0.041 \leq T \leq 0.044$	$0.018 \leq T \leq 0.02$		10^5
		$0.00225 \leq T \leq 0.00375$	10^6

「ケージ相対変位」 $\Delta \mathbf{r}^{\text{CR}}(t)$ [30] を以下のように定義する.

$$\Delta \mathbf{r}_i^{\text{CR}}(t) = \Delta \mathbf{r}_i(t) - \frac{\sum_{j \in \text{neighbors}} \Delta \mathbf{r}_j}{\sum_{j \in \text{neighbors}} 1} \quad (2.16)$$

以後, 簡単のため, この $\Delta \mathbf{r}^{\text{CR}}(t)$ を単に $\Delta \mathbf{r}(t)$ と書くことにし, あえて元の変位を用いる場合にはそれを $\Delta \mathbf{r}^0(t)$ と表記する.

2.3 構造とガラス形成能

BNSD 系の低温における巨視的構造を特徴付けるために, 特定の点 (η, c_B) において, 高温から絶対零度まで一定の速度 $Q = dT/dt$ で液体を冷却した後に, 粒子配置の Fourier 変換 (以後「低温回折像」と呼ぶ) を観測した. $(\eta, c_B) = (0.65, 0.333)$, $Q = -10^{-5.5}$ の場合の低温回折像を図 2.6 に示す. 回折は完全に等方的ではなく, 12 回対称な斑点が

そこに現れている。これは、系が正十二角形準結晶になっていることを示唆するものである。このように異方的な低温回折像が見られたとき、系は結晶化又は準結晶化を経ていると考えられる。

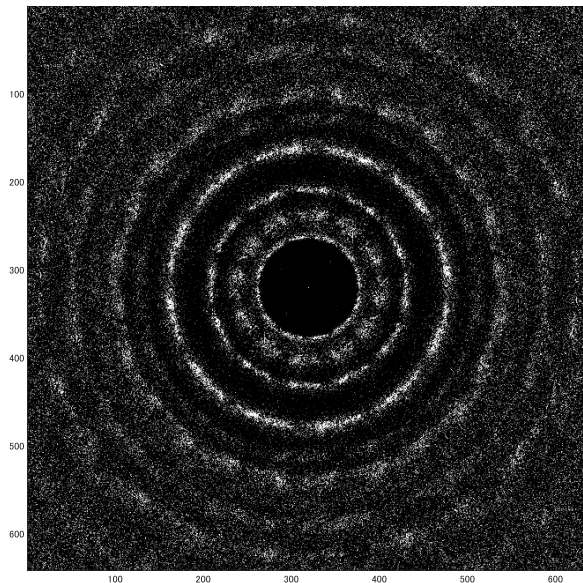


図 2.6: $(\eta, c_B) = (0.65, 0.333)$, $Q = -10^{-5.5}$ の場合の低温回折像。12 回対称な斑点が現れており、系が正十二角形準結晶化していることが示唆される。

低温回折像のパターンは冷却速度 Q に依存する。 Q の絶対値が非常に大きい場合、液体が構造秩序を形成するだけの時間がないため、低温回折像は等方的になる。逆に、回折像が異方的にならないような最小の Q , すなわち「臨界冷却速度」 Q_c を用いて、秩序化のしにくさ、つまり「ガラス形成能」を特徴付けることができる。 Q_c の絶対値が小さいほど、その液体のガラス形成能は高いと考えることができる。

ここでは、冷却速度 $Q = -10^{0.0}, -10^{0.5}, \dots, -10^{6.0}$ で、 $T = 1.5 = 10T_{\text{onset}}$ から $T = 0.0$ まで冷却し、低温回折像が等方的になった最小の Q を Q_c と定義した。

小節 1.3.3 に述べたように、ガラス形成能は幾つかの系においてフラジリティと関連することが知られている。本研究でも、そのような関連が存在するかどうかを調査する。

図 2.7 には、 $0 < c_B \leq 0.5$, $0.5 < \eta < 1$ の範囲で、臨界冷却速度 $\log_{10} |Q_c|$ の等高線図の上に、 $Q = -10^{-6.0}$ で冷却した場合の低温回折像の対称性を重ねて示した。 (η, c_B) を変化させることにより、4, 6, 12 回の 3 種類の回転対称性が得られることが分かる。また、ガラス形成能が非常に高く、今回のシミュレーションでは結晶化が生じなかった領域も存在する。このような領域の分布は、低温で安定になると期待される局

所構造の種類とその割合によって説明することができる。小節 2.1.1 で述べたように、 $\eta \approx [2 \sin(\pi/5)]^{-1} \approx 0.85$ では、五角形構造が局所的に安定になるであろう。五角形は幾何学的フラストレーションによって結晶化を阻害しガラス形成能を高めると考えられる。図 2.7 を見ると、確かに $\eta = 0.85$ 付近にガラス形成能の高い領域が広がっている。 $\eta \approx 1/\sqrt{2} \approx 0.71$ の場合に予想される局所安定構造は、 B 粒子を中心とした四角形と、 A 粒子の作る三角形構造である。このような η においては、 $c_B \approx 1/2$ では正方晶が、 $c_B \approx 1/3$ では四角形と三角形による 12 回対称ランダムタイリング（小節 2.1.2 参照）が生成されている。 $\eta \gtrsim 0.85$ 又は $c_B \approx 0$ の領域では、六角形構造が多数を占めるため、六方晶が生成されている。また、 $\eta \lesssim 1/\sqrt{3} \approx 0.58$ では、 A 粒子の作る六方晶の中に B 粒子が格子間原子として入り込むことができるので、やはり六方晶が生成されている。

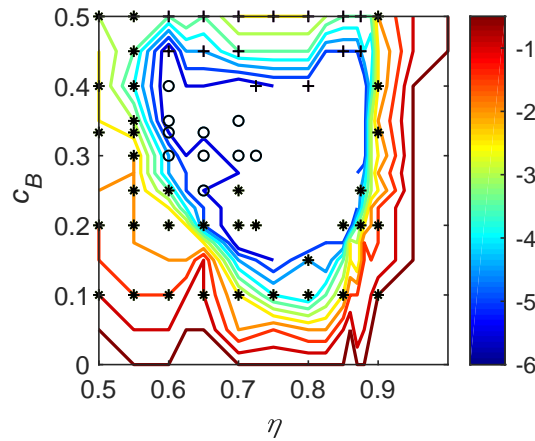


図 2.7: 臨界冷却速度 $\log_{10} |Q_c|$ の等高線図の上に、 $Q = -10^{-6.0}$ で冷却した場合の低温回折像の対称性を重ねた。+, *, o はそれぞれ 4, 6, 12 回の対称性を表す。

このように、ガラス形成領域を取り囲むようにして 3 種類の構造秩序が生成された。これは、フラストレーションのパラメータ化に η , c_B の 2 種類の変数を用いたからこそ得られた結果である。これにより、構造秩序の種類が過冷却液体の性質に与える影響を研究できるようになった。

2.4 構造とフラジリティ

前述のように、フラジリティは、VFT フィッティングにおける仮想的特異点の有無を決定する重要な特徴である。フラジリティ指数の逆数 K を求める方法について説明した後、 K と構造との関連について述べる。

2.4.1 中間散乱関数と構造緩和時間

フラジリティは粘度又は構造緩和時間 τ_α の温度依存性から求められる．分子動力学シミュレーションでは，中間散乱関数（あるいはそのセルフパート）から構造緩和時間を求めることが多い．中間散乱関数のセルフパート $F_s(\mathbf{k}, t)$ は以下のように定義される．

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r}_i) \quad (2.17)$$

τ_α を求める場合， \mathbf{k} の絶対値は粒子直径 σ 程度にとる．本研究では一貫して $|\mathbf{k}| = \bar{\sigma}_{ii} = 1$ とし， x, y 軸に平行な \mathbf{k} に関する平均をとった．

τ_α は， $F_s(\mathbf{k}, t)$ の $t > 10^0$ の領域を伸長指数関数 $W \exp[-(t/\tau_\alpha)^\beta]$ にフィッティングして求めた． $(\eta, c_B) = (0.65, 0.333)$ の BNSD 系の， $T = 0.041$ における $F_s(\mathbf{k}, t)$ とフィッティング関数とを図 2.8 に示す．茶色で示したフィッティングは，青色で示したデータに極めてよく適合していることが分かる．この場合には，伸長指数 $\beta = 0.69$ ， $\tau_\alpha = 787.0$ という値が得られた．

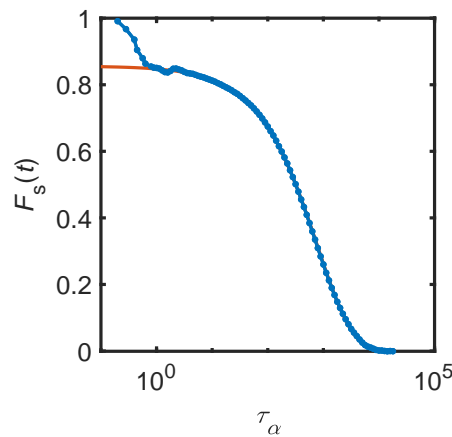


図 2.8: $(\eta, c_B) = (0.65, 0.333)$, $T = 0.041$ における $F_s(\mathbf{k}, t)$ (青色) と伸長指数関数によるフィッティング (茶色)．フィッティングは極めて良好である．

2.4.2 VFT 則へのフィッティングによるフラジリティの抽出

T_{onset} 以下の各温度で求めた τ_α を，VFT 関数 $\tau_\infty \exp(T_0/K(T-T_0))$ にフィットして K を求めた．フラジリティを特徴付ける際には $D = 1/K$ がしばしば用いられるが，ストロングな液体に対するフィッティングでは D の値が不安定になりやすいため，本研究ではその逆数の K を用いた． $(\eta, c_B) = (0.65, 0.333)$ の BNSD 系における VFT フィッ

ティングを図 2.9 に示す．この場合には，フラジリティ指数の逆数 $K = 0.19$, VFT 温度 $T_0 = 0.022$ という値が得られる．

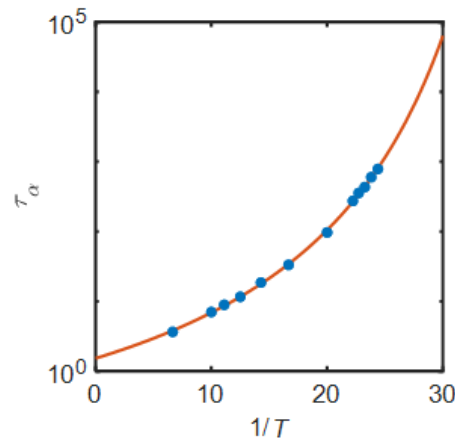


図 2.9: $(\eta, c_B) = (0.65, 0.333)$ における τ_α の温度依存性 (青色) と VFT 関数によるフィッティング (茶色)．フィッティングは極めて良好である．

2.4.3 フラジリティ指数の分布

上記のようにして得られた K の値を，臨界冷却速度の等高線図の上に重ねて示したのが図 2.10 である．図 2.7 との比較から分かるように， K が大きい，すなわちフラジイルな液体は，低温回折像が 12 回対称性を示す領域に集中している．ここから分かるのは，フラジリティは低温で成長する構造の種類から顕著な影響を受け，臨界冷却速度のみから予測することはできないということである．これもやはり，二つの変数でフラストレーションを特徴付けたことにより得られた知見である．

本研究では，以後特に $(\eta, c_B) = (0.65, 0.333)$, $(0.65, 0.44)$ の 2 点に着目して解析を進める．この 2 点は，比較的近い値のパラメータを持っているにもかかわらず，低温における対称性とフラジリティを全く異にしているからである．前者の点は低温で 12 回対称性が発達するフラジイルな液体を，後者の点は低温で 4 回対称性が発達するストロングな液体を指定する．以後，前者の液体を「f-SD 液体」，後者を「s-SD 液体」と呼ぶことにする．

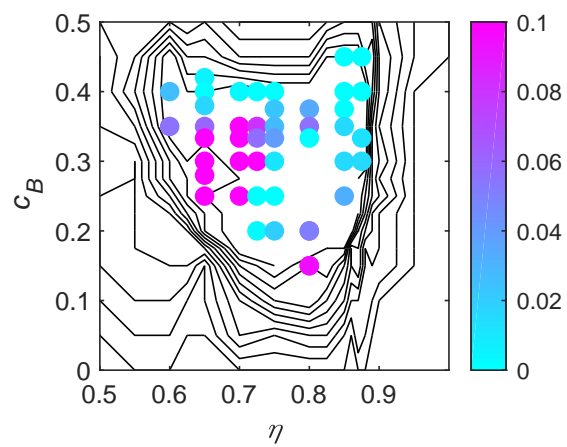


図 2.10: 臨界冷却速度の等高線図 (図 2.7 参照) の上に、フィッティングから得られた K の値を重ねて示す. 比較的大きな K を持つフラジイルな液体は、低温回折像が 12 回対称性を示す領域に集中している.

第 3 章

フラジリティの制御因子

小節 2.4.3 では、フラジリティ指数の値が、低温で発達する対称性の種類によって大きく変化することを見た。本章では、こうした差異がどのような機構によって生じるかを探索するために、構造や動力学を特徴付ける様々な量を測定した。その結果、それらの中に、フラジリティと強い相関を持つものとそうでないものが存在することが分かった。それらの量の比較は、フラジリティを制御する因子が何であるかを考察する際の助けになると考えられる。

図 3.1 に示すのは、f-SD 及び s-SD 液体の Angell プロットである。ただし、「実験的ガラス転移温度」 T_g は、VFT フィッティングより $\tau_\alpha = 10^6$ になると予測される温度として定義した。f-SD 液体では $K = 0.19$, $T_g = 0.031$, $T_0 = 0.022$, s-SD 液体では $K = 0.0$, $T_g = 0.0070$, $T_0 = 0.0$ となった。

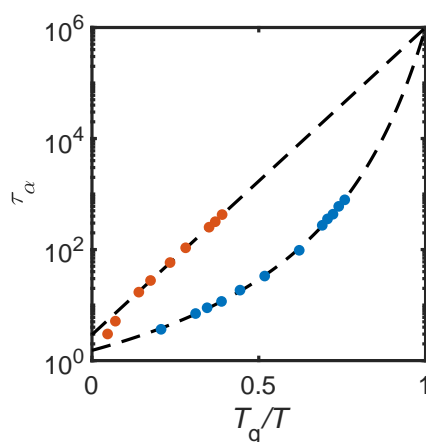


図 3.1: f-SD 及び s-SD 液体の Angell プロット。それぞれ青色及び茶色で示した。

比較のために PHD 液体の Angell プロットを図 3.2 に示す。この場合 $K = 0.19$, $T_g = 0.0016$, $T_0 = 0.0012$ となり、フラジリティは f-SD 液体とほぼ同じである。

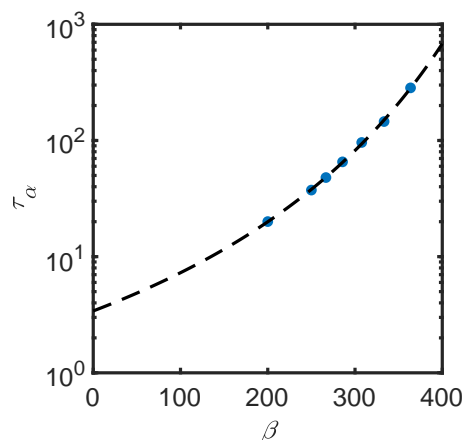


図 3.2: PHD 液体の Angell プロット.

f-SD 及び PHD 液体はフラジイルであり，s-SD 液体はストロングである．以降，フラジイル及びストロング液体の相違や，二つのフラジイル液体の共通点を中心にまとめる．

3.1 低温における安定構造

f-SD 及び s-SD 液体の場合，粒子が低温でどのような局所構造をとるかは自明でない．しかし，小節 2.1.2 の考察より，空間的に拡張する構造は図 2.3 に示した 4 種類の中にあると考えられる．そこでまずは，それらのうちのどれが低温で成長するかを，以下に述べる局所構造解析によって調べた．

3.1.1 局所構造解析による安定構造の同定

配位数と粒子間角度による局所構造解析の具体的な手順を以下に記す．

配位数と粒子間角度による局所構造解析

1. 動径分布関数の最初の極小 r_m よりも近くにある粒子を「隣接粒子」とする．(f-SD 液体では $(r_m^{AA}, r_m^{AB}) = (1.5, 1.1)$, s-SD 液体では $(1.6, 1.1)$)
2. 隣接する同種粒子の個数を n^+ ，異種の個数を n^- とする．
3. $(n^+, n^-) = (4, 4)$ ならば「チェッカーボード」に， $(6, 0)$ ならば「六角形」に分類する．
4. $(n^+, n^-) = (5, 2)$ で，中心粒子と 2 個の異種粒子が成す角 θ が 120° 以下なら「太い五角形」に， 120° 以上ならば「細い五角形」に分類する

$T = 0.041$ における f-SD 液体のスナップショットを，局所構造の種類に従って着色したのが図 3.3 である．緑色がチェッカーボードの，紫色が太い五角形の，黄色が細い五角形の，茶色が六角形の中心にある粒子を表し，水色がそのいずれにも当てはまらない粒子を表す．ここでは水色の粒子の中に黄色の粒子が網目状に広がっている．黄色の隣に紫色の粒子が存在することもある．

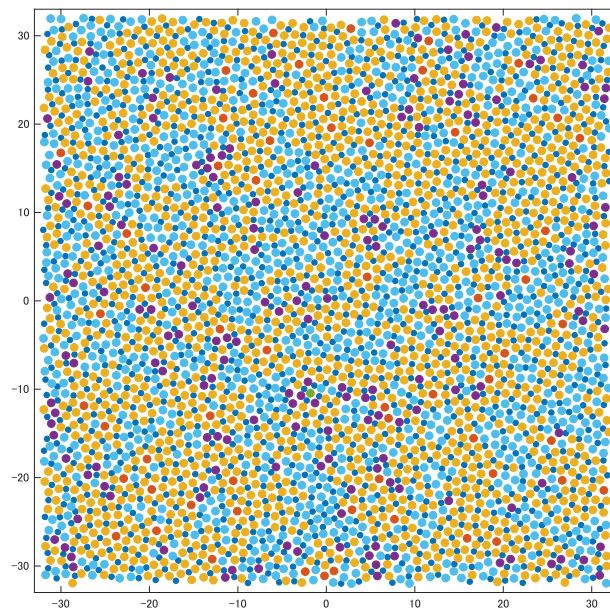


図 3.3: $T = 0.041$ の f-SD 液体のスナップショットにおける構造の分布． B 粒子は青色で小さく示してある．細い五角形に属する粒子が網目状に広がっている．

一方，同様にして $T = 0.018$ における s-SD 液体のスナップショットを着色したのが図 3.4 である．ここでは水色の粒子の中に緑色の粒子が島状に分布している．そして，そこから離れた位置に黄色の粒子も少し見られる．

これらの図から，f-SD 及び s-SD 液体において低温で主に成長する構造は，それぞれ細い五角形及びチェッカーボードであることが分かった．これらの構造を以後「安定構造」と呼ぶ．この結果は，図 3.5 から分かるように，低温で破れる回転対称性がそれぞれ 12 回及び 4 回対称性であることも整合している．また，安定構造の広がり方について「網目状」及び「島状」という言葉を使ったが，その定量的な相違については小節 3.3.1 で述べる．

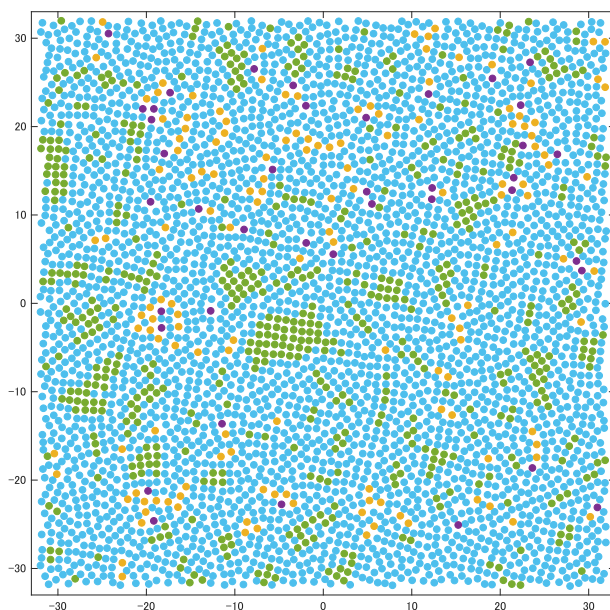


図 3.4: $T = 0.018$ の s-SD 液体のスナップショットにおける構造の分布. チェッカーボードに属する粒子が島状に分布する.

3.1.2 ボンド配向秩序パラメータによる構造解析

それぞれの安定構造に対して用いるべきボンド配向秩序パラメータの種類を特定する. 図 3.5 に示したように, f-SD 液体で発達する「細い五角形」を捉えるのに適しているのは, 以下のような 12 回対称ボンド配向秩序パラメータである.

$$\psi_{12}^i = \frac{\sum_{j \in \text{neighbors}} s_{ij} \exp(i12\theta_{ij})}{\sum_{j \in \text{neighbors}} 1}, \quad s_{ij} = \begin{cases} +1 & (X_i = X_j) \\ -1 & (X_i \neq X_j) \end{cases} \quad (3.1)$$

ここで θ_{ij} は粒子 i から見た粒子 j の角度である. 一方, s-SD 液体で発達する「チェッカーボード」を捉えるのに適しているのは, 以下のような 8 回対称ボンド配向秩序パラメータである*1.

$$\psi_8^i = \frac{\sum_{j \in \text{neighbors}} \exp(i8\theta_{ij})}{\sum_{j \in \text{neighbors}} 1} \quad (3.2)$$

*1 粒子間距離は同種及び異種間で約 1.4 倍の相違があるので, クラスタ自体は 4 回対称性しか有していない. しかしここでは, 相互作用エネルギーが同程度になる粒子を全て同等に扱った.

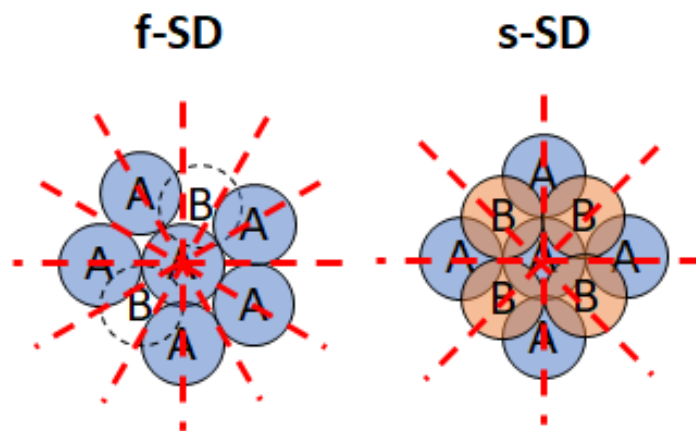


図 3.5: f-SD 及び s-SD 液体における安定構造とそれに対応する回転対称性. 前者では 12 回, 後者では 8 回となる. ただし前者では, 同種及び異種粒子間で配向秩序の位相が π だけずれる.

これらのボンド配向秩序パラメータと, 先程の局所構造解析の結果との対応を確認する. f-SD 液体における $\arg \psi_{12}$ の空間分布を図 3.6 に, $|\psi_{12}|$ の分布を図 3.7 に示す. 図 3.3 と比較すると, 細い五角形の広がる領域には, 同程度の偏角を持つ粒子が集まっており, また絶対値は大きくなる傾向があることが分かる.

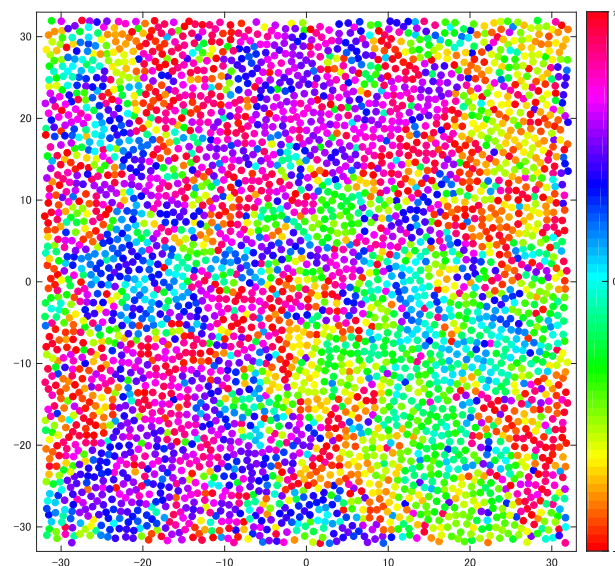


図 3.6: f-SD 液体における $\arg \psi_{12}$ の空間分布.

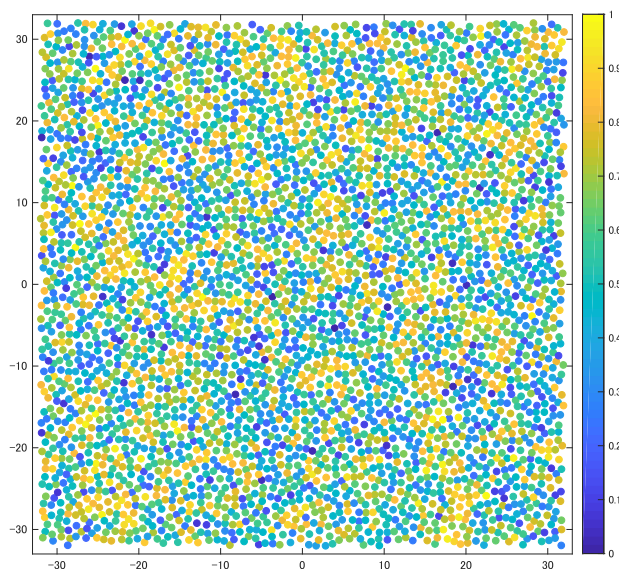


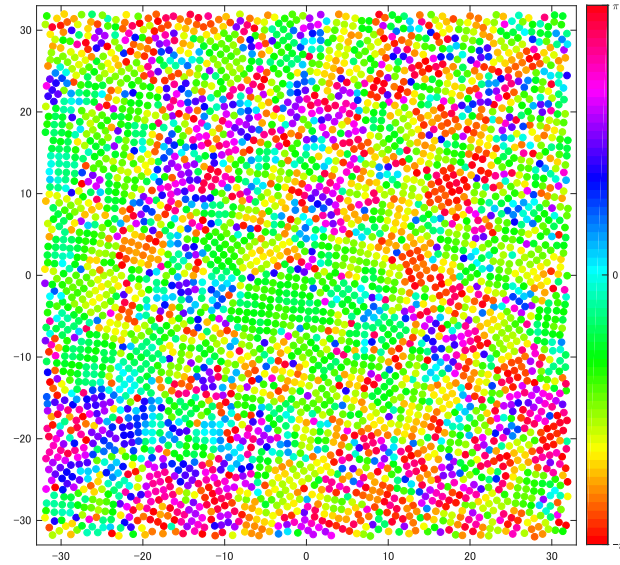
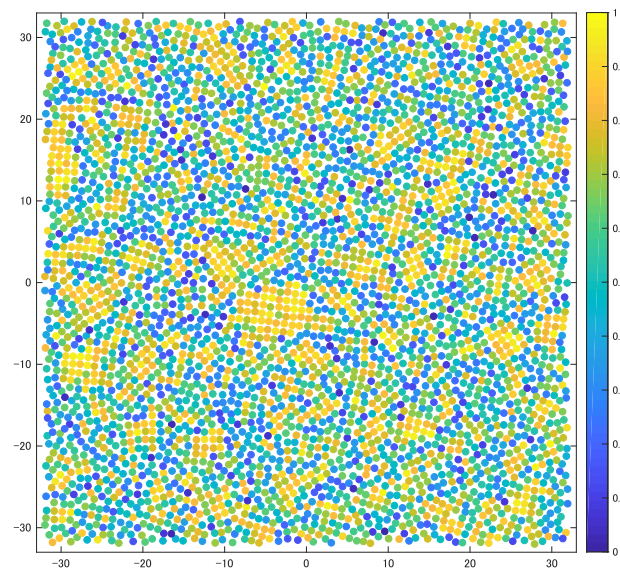
図 3.7: f-SD 液体における $|\psi_{12}|$ の空間分布.

s-SD 液体における $\arg \psi_8$ の空間分布を図 3.8 に、 $|\psi_8|$ の分布を図 3.9 に示す．図 3.4 と比較すると、この場合、チェッカーボード構造の外部においても、偏角は一定に保たれる傾向があり、また絶対値も大きなものが存在している．

配位数による解析とボンド配向秩序パラメータによる解析とで空間分布が異なっているのは、小節 1.3.4 に示した理由によると考えられる．ボンド配向秩序パラメータは、空孔欠陥のような点欠陥には敏感でないのである．図 3.10 には図 3.4 の一部を拡大して示したが、緑色で示した安定構造の周縁部に空孔が存在していることが分かる．小節 3.3.1 で述べるように、空孔を含む欠陥の濃度は、構造緩和時間と強く相関している．

3.1.3 多分散調和ディスク (PHD) 液体の安定構造

PHD 液体では六角形が安定構造になると期待される．しかし、6 配位の粒子の割合は T_{onset} の時点で既に 56% と過半数を超えており、「低温で」発達する構造とは呼び難い．そこで、配位数の解析を第 2 配位殻まで拡張し、 $r < 2.3$ までの領域に自分自身以外の 18 個の粒子が存在するような粒子を「安定構造」の中心とした．図 3.11 に示すのは、 $T = 0.00225$ の PHD 液体における安定構造の分布である．ここでも f-SD 液体と同様に安定構造が網目状に分布していることが分かる．

図 3.8: s-SD 液体における $\arg \psi_{12}$ の空間分布.図 3.9: s-SD 液体における $|\psi_{12}|$ の空間分布.

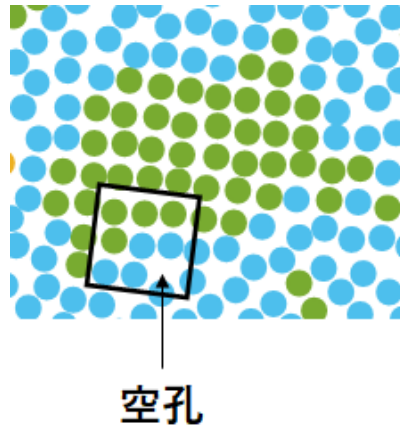


図 3.10: 図 3.4 の一部を拡大したもの. 安定構造 (緑色) の周縁部に空孔が存在している.

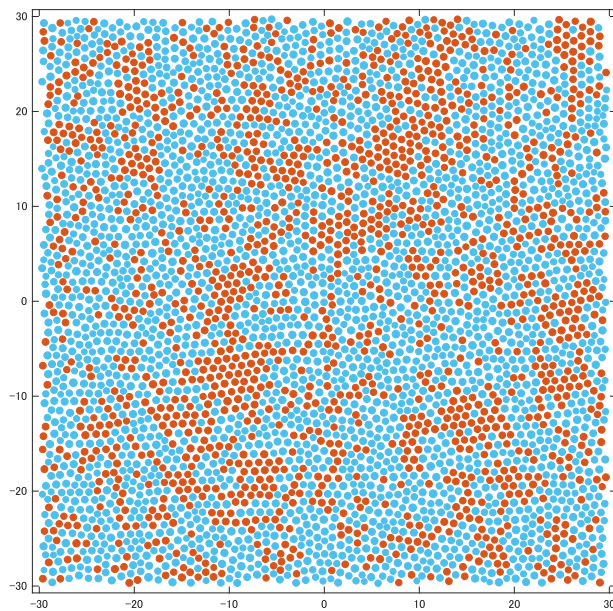


図 3.11: $T = 0.0025$ の PHD 液体 (フラジャイル) のスナップショットにおける安定構造の分布. 安定構造の中心粒子 (茶色) が網目状に広がる.

3.2 フラジリティとの顕著な相関が認められなかった量

まず、本節では、フラジリティとの相関が比較的弱かった量を、静的構造と動力学の両方について紹介する。

3.2.1 構造

配向相関

式 (1.15) で定義される配向相関関数 $g_n(r)$ の、第 1 ピーク以外のピーク値を指数関数 $A \exp(-r/\xi_n)$ でフィットし、配向相関長 ξ_n を求めた。f-SD 液体における ξ_{12} を、 $1/T$ の関数として示したのが図 3.12, $T - T_0$ の関数として両対数プロットしたのが図 3.13 である。同様に、s-SD 液体における ξ_8 を $1/T$ の関数として示したのが図 3.14, $T - T_0$ の関数として両対数プロットしたのが図 3.15 である。相関長はいずれの場合も低温で $\xi_n > 4$ まで成長しており、今回測定した温度範囲では、定性的な相違があると判断できない。上述したように配向相関は空孔欠陥に不敏感な尺度であり、これを用いた場合、構造秩序の発展に顕著な差は見られなかった。

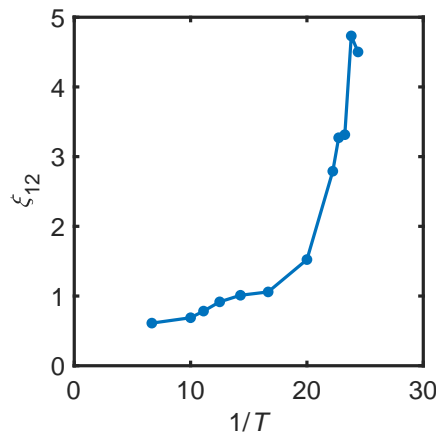


図 3.12: f-SD 液体における ξ_{12} を $1/T$ の関数として示した。

3.2.2 動力学

中間散乱関数

f-SD 及び s-SD 液体の中間散乱関数の形状の温度依存性を調査した。伸長指数関数 $W \exp(-(t/\tau_\alpha)^\beta)$ でフィットしたときの、前因子 W (Debye-Waller 因子) 及び伸長指数 β の温度依存性をそれぞれ図 3.16, 3.17 に示す。いずれの場合も、温度が低下するに

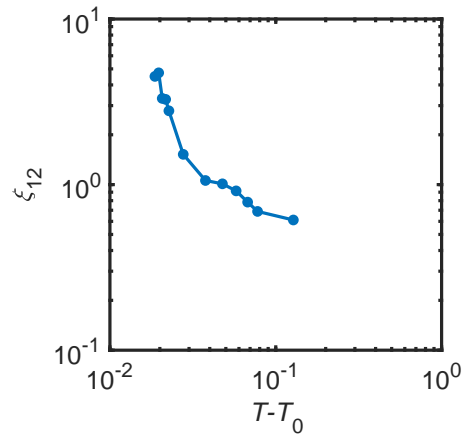


図 3.13: f-SD 液体における ξ_{12} を $T - T_0$ の関数として両対数プロットした。

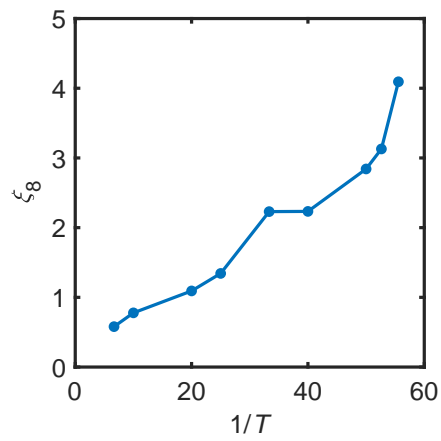


図 3.14: s-SD 液体における ξ_8 を $1/T$ の関数として示した。

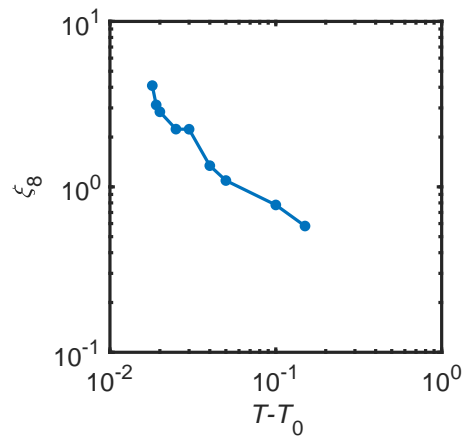


図 3.15: s-SD 液体における ξ_8 を $T - T_0$ の関数として両対数プロットした。

つれて W は増大し β は減少する傾向にある。これは、低温においてケージが狭くなるとともに動的不均一性が発達することを示している。このように、定性的な違いは見られなかった。

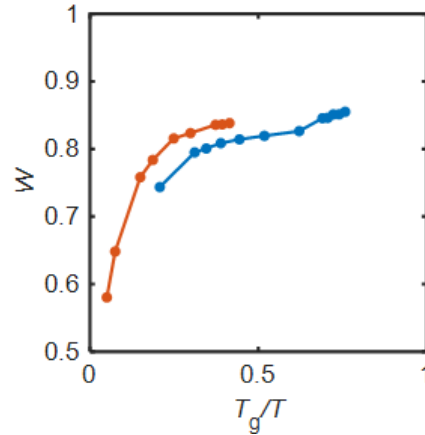


図 3.16: f-SD (青色) 及び s-SD (茶色) 液体における Debye-Waller 因子 W の温度依存性。いずれの場合も低温で増大し、ケージが狭くなることを示唆する。

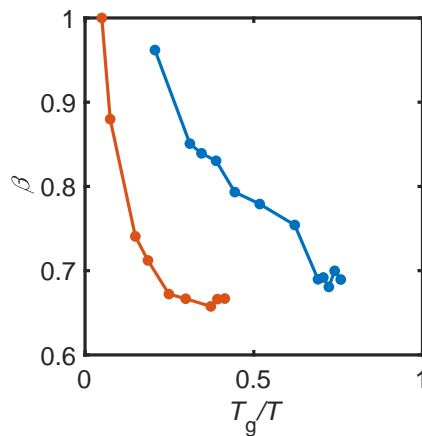


図 3.17: f-SD (青色) 及び s-SD (茶色) 液体における伸長指数 β の温度依存性。いずれの場合も低温で減少し、動的不均一性の発達を示唆する。

安定構造内の中間散乱関数

低温にある f-SD 及び s-SD 液体について、全粒子の中間散乱関数 $F_s(t)$ と、安定構造の中心粒子のそれを比較した。 $T = 0.041$ の f-SD 液体の結果を図 3.18 に示す。全粒子の構造緩和時間 τ_α は $\tau_\alpha = 787.0$ 、伸長指数 $\beta = 0.69$ となった。一方、安定構造 (細い五角形) の中心粒子の構造緩和時間 $\tau_\alpha^{\text{thinP}}$ は $\tau_\alpha^{\text{thinP}} = 1458.8$ 、伸長指数 β^{thinP} は $\beta^{\text{thinP}} = 0.82$

となった。 $T = 0.018$ の s-SD 液体の結果を図 3.19 に示す。全粒子の構造緩和時間 τ_α は $\tau_\alpha = 426.6$, 伸長指数 $\beta = 0.67$ となった。一方, 安定構造 (チェッカーボード) の中心粒子の構造緩和時間 τ_α^{CB} は $\tau_\alpha^{\text{CB}} = 847.2$, 伸長指数 β^{CB} は $\beta^{\text{CB}} = 0.83$ となった。

いずれの場合にも, 構造緩和時間は約 2 倍となり, 伸長指数は 1 に近くなった。したがって安定構造は, 動的不均一性を持つ過冷却液体において低速な方の粒子を含む傾向にあることが分かる。

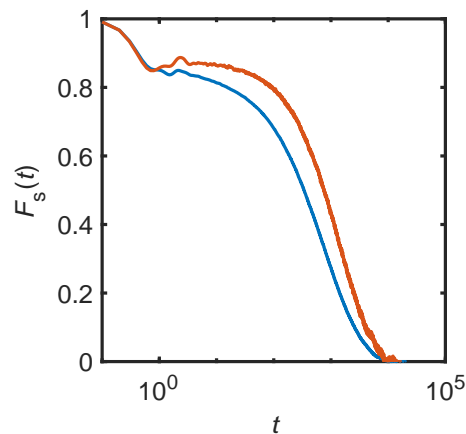


図 3.18: f-SD 液体における全粒子 (青色) 及び安定構造 (細い五角形) の中心粒子 (茶色) の中間散乱関数 $F_s(t)$. 安定構造内では緩和が遅くなっていることが分かる。

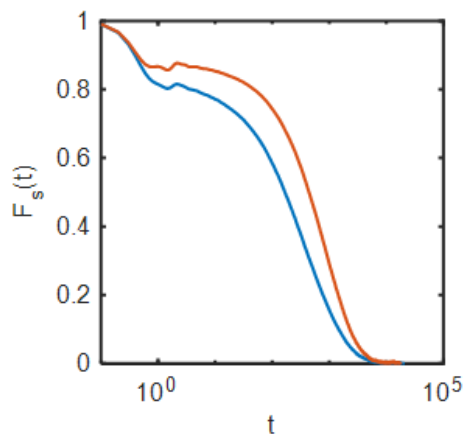


図 3.19: s-SD 液体における全粒子 (青色) 及び安定構造 (チェッカーボード) の中心粒子 (茶色) の中間散乱関数 $F_s(t)$. 安定構造内では緩和が遅くなっていることが分かる。

動的感受率

■定義 [31] 時刻 0 及び t における配置の重複の程度を表す「オーバーラップ関数」 $Q(t)$ を以下のように定義する.

$$Q(t) = \sum_i w(\Delta r_i(t)), \quad w(x) = \begin{cases} 1 & (x < a) \\ 0 & (x \geq a) \end{cases} \quad (3.3)$$

ここで a は [31] に倣って, 原子振動の振幅よりもやや大きい 0.3 にとった. 小節 1.1.1 で述べたように, Lindemann 比が系によらず約 0.15 であることを思い出されたい. この関数は「時間に依存する秩序パラメータ」と見なすことができる. 動的感受率 $\chi_4(t)$ は, 以下で定義される $Q(t)$ の揺らぎである.

$$\chi_4(t) = \frac{1}{\rho T} [\langle Q(t)^2 \rangle - \langle Q(t) \rangle^2] \quad (3.4)$$

$\chi_4(t)$ の値は, 多数の粒子が一斉にケージを抜け出すような事象が起こりやすくなる時間スケールにおいて大きくなる. $\chi_4(t)$ がピークを持つ時間 t_4 は, Wahnström 液体では構造緩和時間 τ_α と同程度になることが知られている [31].

■結果 f-SD 及び s-SD 液体の動的感受率 $\chi_4(t)$ の温度依存性をそれぞれ図 3.20, 3.21 に示す. いずれの液体でも $\chi_4(t)$ は低温で増大している.

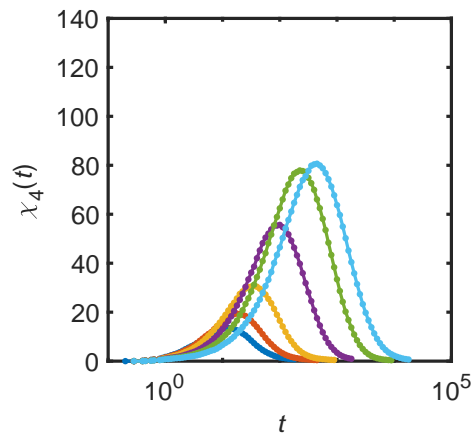


図 3.20: f-SD 液体の 4 点相関関数の温度依存性.

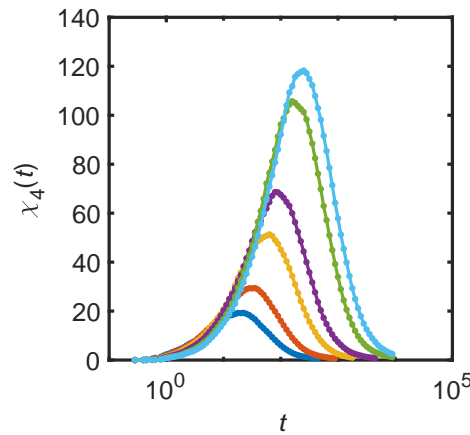


図 3.21: s-SD 液体の 4 点相関関数の温度依存性.

動的相関長

■定義 時刻 t_4 における変位 $\Delta r_i(t_4)$ が $a = 0.3$ 未満であるような粒子の構造因子は以下のように定義される.

$$S_4(\mathbf{k}, t_4) = \frac{1}{\rho N} \langle \rho_{\text{overlap}}(\mathbf{k}, t_4) \rho_{\text{overlap}}(-\mathbf{k}, t_4) \rangle, \quad (3.5)$$

$$\rho_{\text{overlap}}(\mathbf{k}, t_4) = \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(0)) w(\Delta r_i(t_4))$$

もしも粒子の変位に空間相関があるならば, $S_4(\mathbf{k}, t_4)$ は全粒子の静的構造因子 $S(\mathbf{k}, 0)$ とは異なる波数依存性を示すはずである. Wahnström 液体においては, $S_4(\mathbf{k}, t_4)$ が長波長で Ornstein-Zernike (OZ) 型

$$S_4(k, t_4) \sim \frac{S_4(0, t_4)}{1 + (k\xi_4)^2} \quad (3.6)$$

の波数依存性を示すことが分かっている [31]. ここで ξ_4 は「4 点相関長」と呼ばれ, 元のケージにとどまる粒子の空間相関の長さスケールを表す. この結果は, 小節 1.2.4 で説明した「ボンド切断」に関するもの [7] に類似している. 実際, 配置のオーバーラップとボンド切断との間には強い相関があると期待されるが, オーバーラップ関数の方が, 1 粒子に関する量の和として書けるだけ計算は簡単である.

■結果 4 点相関長 ξ_4 は, $S_4(k, t_4)$ を OZ 関数 (3.6) にフィッティングして求めることができる. $T = 0.045$ の f-SD 液体の $S_4(k, t_4)$ と, その OZ 関数によるフィッティングを図 3.22 に示す.

このようにして求めた f-SD 及び s-SD 液体の動的相関長 ξ_4 の温度依存性をそれぞれ図 3.23, 3.24 に示す. 同じ図に配向相関長も示している. いずれの場合にも, 動的相関長

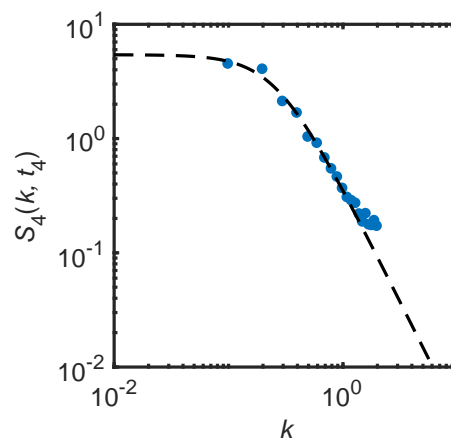


図 3.22: $T = 0.045$ の f-SD 液体の $S_4(k, t_4)$ (青色) と、その OZ 関数によるフィッティング (黒色破線)。

ξ_4 は配向相関長 ξ_n と相伴って低温で増大している。これらの液体では、配向相関が動的相関の原因になっていることが示唆される。

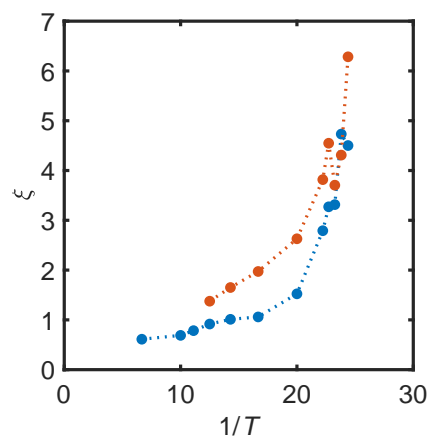


図 3.23: f-SD 液体の動的相関長 ξ_4 (茶色) と配向相関長 ξ_{12} の温度依存性。

3.3 フラジリティとの顕著な相関が認められた量

本節では、フラジリティとの間に顕著な相関が認められた量について述べる。

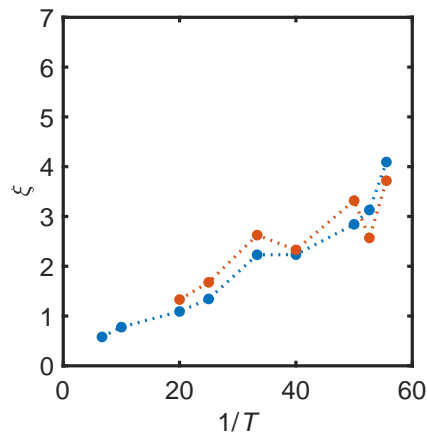


図 3.24: s-SD 液体の動的相関長 ξ_4 (茶色) と配向相関長 ξ_8 の温度依存性.

3.3.1 構造

欠陥濃度

結晶固体中の欠陥の濃度は Arrhenius 則に従うことが知られている [32]. ここでは過冷却液体中に「欠陥」を定義し、その濃度の温度依存性を調べた.

■**定義** BNSD 粒子では、「細い五角形」や「太い五角形」の中心粒子が A 粒子ばかりになってしまうという問題がある. そこで、安定構造の中心粒子 (以後「o 粒子」と呼ぶ) に隣接して、自身は四角形構造の中心にある ($n^- = 4$) ような粒子 (以後「o' 粒子」と呼ぶ) も「秩序粒子」に数えることにして、o 及び o' 粒子以外の粒子を「欠陥粒子」と定義した. この定義を図解したのが図 3.25 である.

PHD 液体においては、小節 3.1.3 で定義した安定構造の中心にある粒子 (o 粒子) 以外の粒子を「欠陥粒子」と定義した.

■**結果** f-SD, s-SD 及び PHD 液体の欠陥濃度 c の温度依存性をそれぞれ図 3.26, 3.27, 3.28 に示す. これらの依存性は、いずれも構造緩和時間 τ_α の場合と同じ特異点を持つ VFT 関数 $c_\infty \exp(-AT_0/(T-T_0))$ (図中では黒色破線で示した) によってフィットすることができた. ただし c_∞, A はフィッティングパラメータである.

ここから示唆されるのは、少なくともここで研究した温度範囲においては、 c と τ_α とは互いに冪乗則 $\tau_\alpha \propto c^a$ の関係で結ばれているということである. VFT 関数 $A \exp(B/(T-T_0))$ を a 乗すれば、同じ特異点を持つ別の VFT 関数 $A^a \exp(Ba/(T-T_0))$ となるからである. 実際、 c 対 τ_α の両対数プロットは、f-SD 及び s-SD 液体 (それぞれ図 3.29, 3.30) の両方で直線状になる. これらの液体では、配向相関よりもむしろ欠陥の

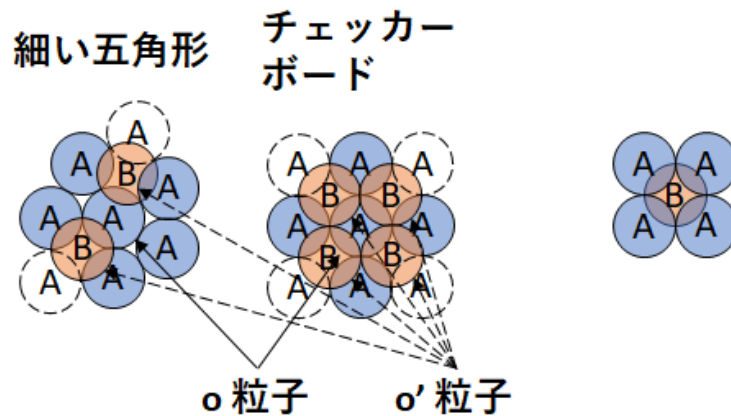


図 3.25: f-SD 及び s-SD 液体における「秩序粒子」の定義. それぞれの安定構造（前者では「細い五角形」, 後者では「チェッカーボード」）の中心にある粒子を「o 粒子」とし, o 粒子に隣接して自身は四角形構造の中心にある粒子を「o' 粒子」とする. o 及び o' 粒子を合わせて「秩序粒子」とし, 秩序粒子以外の粒子を「欠陥粒子」と定義する. 「チェッカーボード」構造は粒子種の反転に関して対称であることに注意されたい.

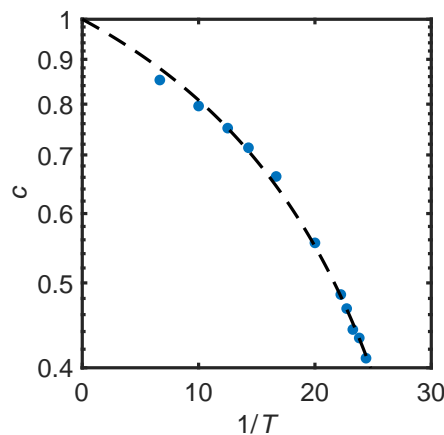


図 3.26: f-SD 液体の欠陥濃度 c の温度依存性（青色）と, 構造緩和時間の場合と同じ T_0 を持つ VFT 関数によるフィッティング（黒色破線）.

量が構造緩和時間を決定しているように見える.

秩序粒子クラスタのサイズ分布

配向相関長は, 配向相関クラスタの平均的な長さスケールの指標である. しかし, ここでは一歩進んで, 構造相関の揺らぎの詳細, すなわち秩序粒子クラスタのサイズの分布を解析することによって, 液体間の相違が鮮明になるのではないかと考えた. そこで, 以下

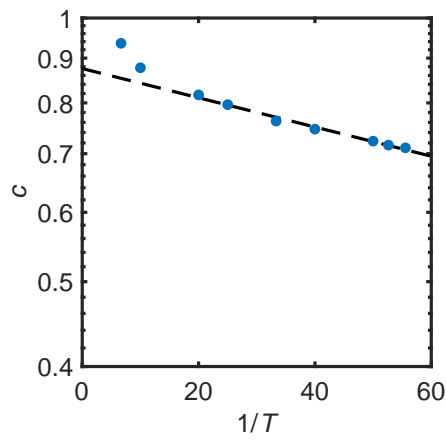


図 3.27: s-SD 液体の欠陥濃度 c の温度依存性（青色）と，構造緩和時間の場合と同じ T_0 を持つ VFT 関数によるフィッティング（黒色破線）。

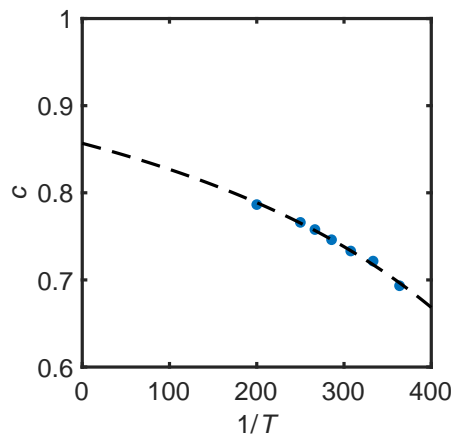


図 3.28: PHD 液体の欠陥濃度 c の温度依存性（青色）と，構造緩和時間の場合と同じ T_0 を持つ VFT 関数によるフィッティング（黒色破線）。

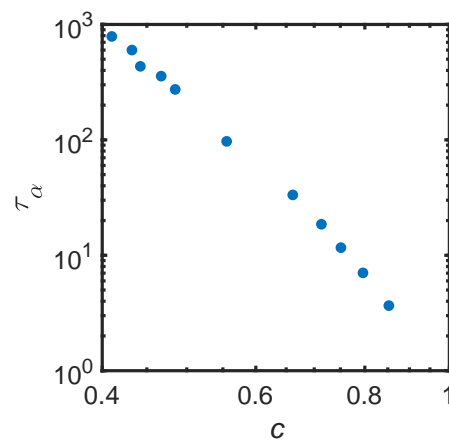


図 3.29: f-SD 液体における c 対 τ_α の両対数プロット．冪的な依存性を示唆する。

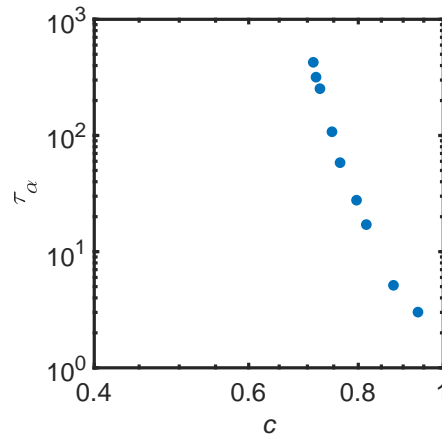


図 3.30: s-SD 液体における c 対 τ_α の両対数プロット．冪的な依存性を示唆する．

のような解析によって，秩序粒子のクラスタのサイズ分布を測定した．

秩序クラスタ解析

1. 秩序粒子を定義する (f-SD 及び s-SD 液体に関しては図 3.25 を参照のこと)．
2. o 粒子を含む 2 個の秩序粒子 i, j が $r_{ij} < r_m$ にあるときにボンドを描く．
3. ボンドでつながっている粒子の集団を「秩序クラスタ」と定義する．
4. 1 個の秩序クラスタに属する粒子の個数をそのクラスタのサイズ $N > 1$ とする．

f-SD 液体における N の分布 $P(N)$ を図 3.31 (両対数), 3.32 (y 軸対数) に, s-SD 液体の $P(N)$ を図 3.33 (両対数), 3.34 (y 軸対数) に, PHD 液体の $P(N)$ を図 3.35 (両対数), 3.36 (y 軸対数) に示す．

フラジイルな f-SD 及び PHD 液体においては，温度が低下するにつれて，秩序クラスタの平均的な大きさが増大すると同時に，その分布が指数関数則から冪乗則に変化していくのが分かる．しかし，ストロングな s-SD 液体においては，温度の低下に伴ってクラスタの平均的な大きさは増大するものの，分布はむしろ指数関数則に近いままである．クラスタサイズの冪的分布は，フラクタル性を持つ臨界クラスタの特徴であることから，フラジイル液体はストロング液体よりも臨界液体に近い特徴を持っていることが示唆される．これは，フラジイル液体が有限温度に特異点を持つように見えることとも整合する．

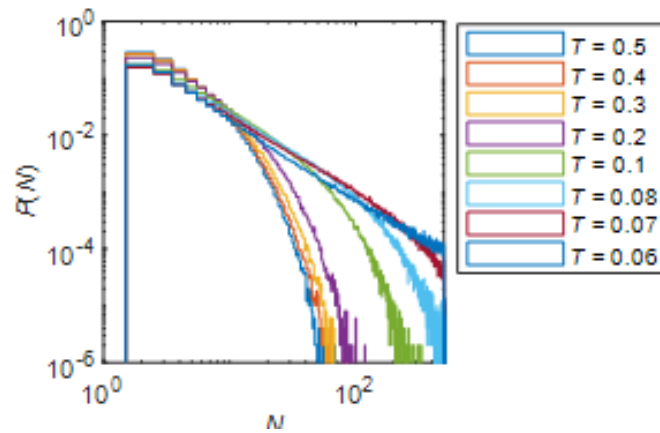


図 3.31: f-SD 液体における N の分布 $P(N)$ (両対数). 分布関数の形状は, 温度が低下するにつれて, 冪乗則を意味する直線に接近する.

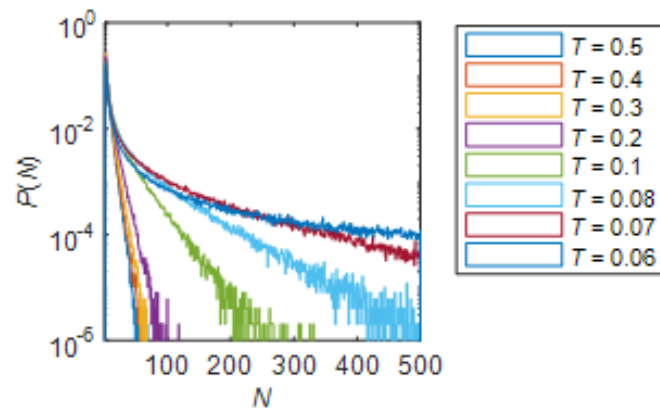


図 3.32: f-SD 液体における N の分布 $P(N)$ (y 軸対数). 分布関数の形状は, 高温では指数関数則を意味する直線に近いが, 温度が低下するにつれて厚い裾 (ファットテイル) が生じてくる.

3.3.2 動力学

非 Gauss 関数パラメータ

■定義 粒子変位の分布を特徴付ける非 Gauss 関数パラメータ $\alpha(t)$ は, 2次元の場合には以下のように定義される [33].

$$\alpha(t) = \frac{\langle \Delta r(t)^4 \rangle}{2\langle \Delta r(t)^2 \rangle^2} - 1 \quad (3.7)$$

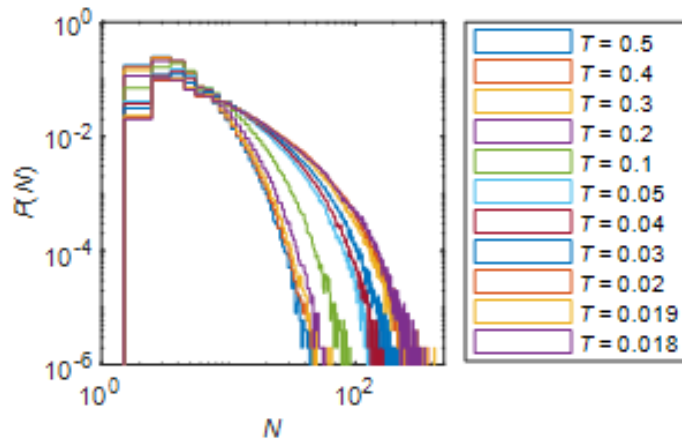


図 3.33: s-SD 液体における N の分布 $P(N)$ (両対数). 分布関数の形状は、温度が低下しても直線的にはならない.

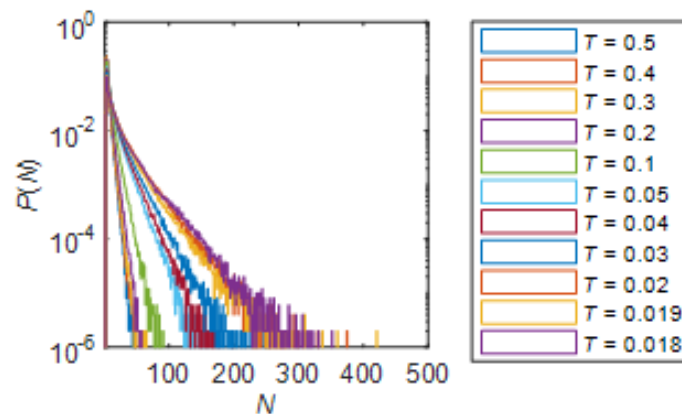


図 3.34: s-SD 液体における N の分布 $P(N)$ (y 軸対数). 分布関数の形状は、低温においても直線に近い.

これは、粒子変位の尖度の指標であり、単純な Gauss 過程においては 0 になる。そして、変位分布がファットテイルを持つようになると有限の値を持つようになる。 $\alpha(t)$ は τ_α よりも短い時間で最大となることが知られている [34].

動的感受率 $\chi_4(t)$ (式 (3.4)) と違って、 $\alpha(t)$ は変位 Δr について連続である。したがって少数の粒子の大きな変位が強く寄与する。

■結果 f-SD, s-SD 及び PHD 液体における非 Gauss 関数パラメータ $\alpha(t)$ の温度依存性をそれぞれ図 3.37, 3.38, 3.39 に示す。フラジイルな f-SD 及び PHD 液体においては、温度が低下するにつれて $\alpha(t)$ のピーク値が顕著に増大している。他方、ストロングな s-SD 液体においては、 $\alpha(t)$ の増大が抑制されている。

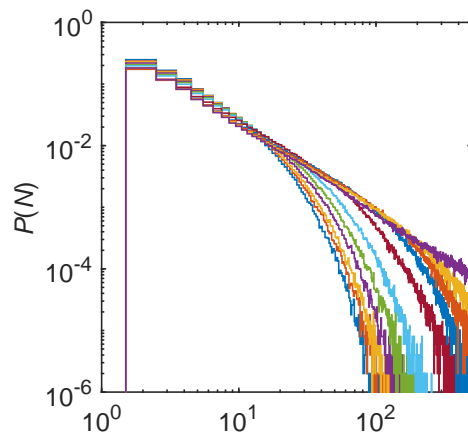


図 3.35: PHD 液体における N の分布 $P(N)$ (両対数). 分布関数の形状は, 温度が低下するにつれて, 冪乗則を意味する直線に近くなる.

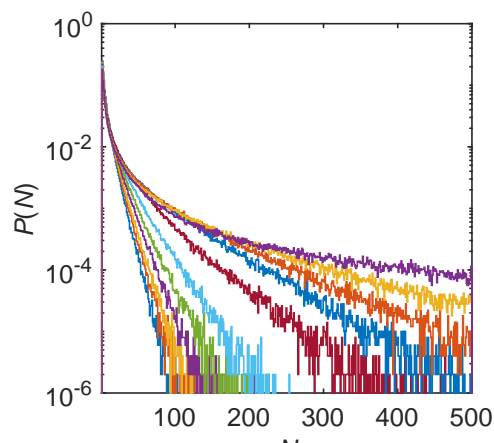
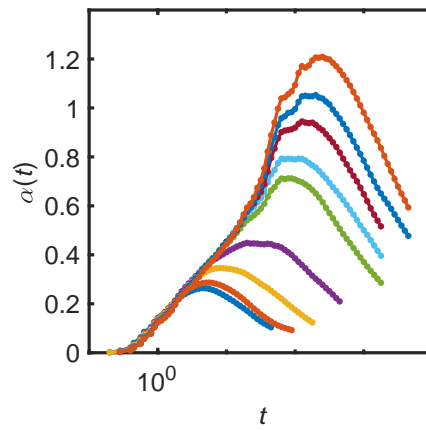
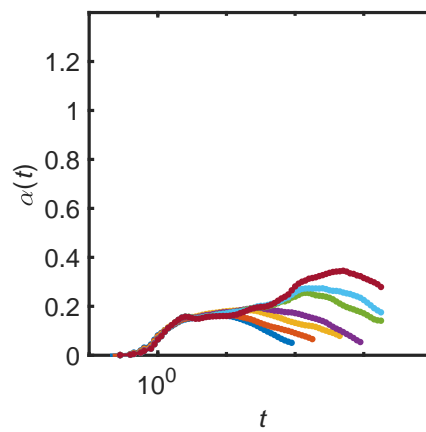
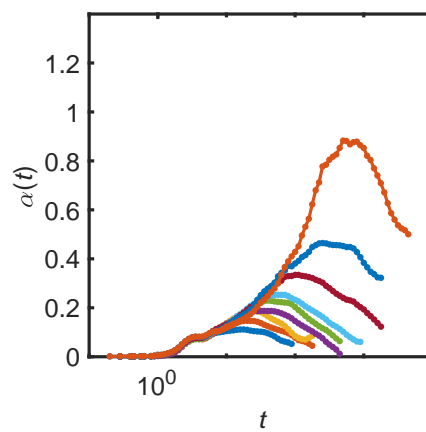


図 3.36: PHD 液体における N の分布 $P(N)$ (y 軸対数). 分布関数の形状は, 高温では指数関数則を意味する直線に近いが, 温度が低下するにつれて厚い裾 (ファットテイル) が生じてくる.

3.3.3 構造と動力学の結合

小節 3.3.1, 3.3.2 より, 静的な構造の中では欠陥濃度 c と秩序粒子クラスタのサイズ分布 $P(N)$ が, また, 動力学の中では非 Gauss 関数パラメータ $\alpha(t)$ が, フラジリティと強く相関しているということが分かった. ここから示唆されるのは, 静的な量と動的な量とは互いに独立でないということである. 以下では, 構造と動力学の結合を捉えるような量として「ボンド配向 van-Hove 相関関数」 $G_s^\psi(\mathbf{r}, t; \psi_n)$ を新たに定義し, その測定結果を示す.

図 3.37: f-SD 液体における非 Gauss 関数パラメータ $\alpha(t)$ の温度依存性.図 3.38: s-SD 液体における非 Gauss 関数パラメータ $\alpha(t)$ の温度依存性.図 3.39: PHD 液体における非 Gauss 関数パラメータ $\alpha(t)$ の温度依存性.

ボンド配向 van-Hove 相関関数

■定義 本研究で新たに導入したボンド配向 van-Hove 相関関数 $G_s^\psi(\mathbf{r}, t; \psi_n)$ は、低温で発達する構造から見た中心粒子の拡散の異方性を捉える量であり、以下のように定義される。

$$G_s^\psi(\mathbf{r}, t; \psi) = \frac{1}{N} \sum_i \langle \delta(|\Delta \mathbf{r}_i^\psi(t) - \mathbf{r}|) \rangle \quad (3.8)$$

ここで $\Delta \mathbf{r}_i^\psi$ は以下のように定義される。

$$\Delta \mathbf{r}_i^{\psi_n} = \mathbf{R} \left(-\frac{\theta}{n} \right) \Delta \mathbf{r}_i \quad (3.9)$$

ここで \mathbf{R} は回転行列であり、 $\theta = \arg \psi$ である。このように定義される $\Delta \mathbf{r}_i^{\psi_n}$ は、ボンド配向秩序パラメータ ψ_n で捉えられる構造の配向を基準とした粒子変位となる。例えば、正六角形秩序を ψ_6 によって測定する場合の $\Delta \mathbf{r}_i^{\psi_6}$ は図 3.40 のように表される。ここで $(x', y') = \mathbf{R}(\theta/6)(x, y)$ である。 $(x', y') \rightarrow (x, y)$ すなわち $\Delta \mathbf{r}_i^{\psi_n} \rightarrow \Delta \mathbf{r}_i$ とするような変換を施すと、ボンド配向 van-Hove 相関関数 (3.8) は、通常の van-Hove 相関関数のセルフパートに等しくなる。

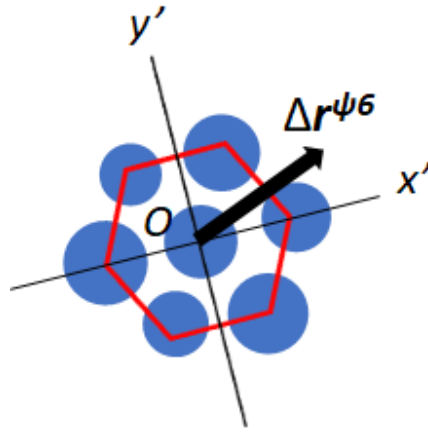


図 3.40: 正六角形秩序を ψ_6 によって測定する場合の $\Delta \mathbf{r}_i^{\psi_6}$. ただし $(x', y') = \mathbf{R}(\theta/6)(x, y)$.

f-SD 及び s-SD 液体に対しては、式 (3.8) 中の ψ として、 B 粒子に対する 4 回配向秩序パラメータ ψ_4^B を用いた。

$$\psi_4^B = \frac{\sum_{j \in \text{neighbors}} \exp(i4\theta_{ij}) s(X_i, X_j)}{\sum_{j \in \text{neighbors}} s(X_i, X_j)}, \quad (3.10)$$

$$s(X_i, X_j) = \begin{cases} 1 & ((X_i, X_j) = (B, A)) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

ψ_8 や ψ_{12} を用いなかったのは、それらが、中心粒子から隣接粒子の一つに向かう方向と、2個の隣接粒子の間に向かう方向とを区別しないため、ここでの調査の目的に適さないと考えられるからである。

PHD 液体に対しては、式 (3.8) 中の ψ として全粒子に対する 6 回配向秩序パラメータ ψ_6 を用いた。

■結果 $T = 0.041$ の f-SD 液体における $G_s^\psi(\mathbf{r}, t_\alpha; \psi_4^B)$ を図 3.41 (カラーマップ), 図 3.42 (等高線図) に, $T = 0.018$ の s-SD 液体における $G_s^\psi(\mathbf{r}, t_\alpha; \psi_4^B)$ を図 3.43 (カラーマップ), 図 3.44 (等高線図) に, $T = 0.0025$ の PHD 液体における $G_s^\psi(\mathbf{r}, t_\alpha; \psi_4^B)$ を図 3.45 (カラーマップ), 図 3.46 (等高線図) に示す. フラジイルな f-SD 及び PHD 液体では, 低温構造から見てそれぞれ 4 回及び 6 回対称な拡散が生じていることが分かる. いずれにおいても, $\theta = 2\pi(2m+1)/2n$ の方向, すなわち 2 個の隣接粒子の間に向かう方向に緩和する頻度が高くなっていた. 他方, ストロングな s-SD 液体では, 低温構造から見ても拡散は等方的である. つまり, フラジイル液体では, 構造の制約を受けた拡散が出現していることになる.

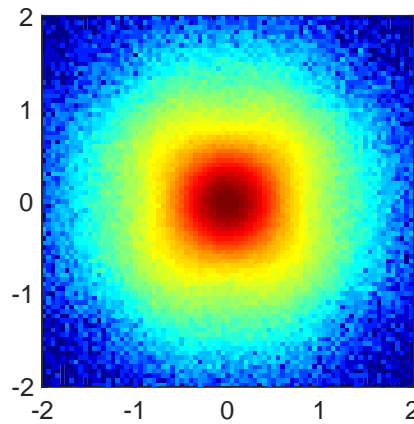


図 3.41: $T = 0.041$ の f-SD 液体における $\log_{10} G_s^\psi(\mathbf{r}, t_\alpha; \psi_4^B)$ のカラーマップ. 形状は 4 回対称であり, 2 個の隣接粒子の間に向かう方向に緩和する頻度が高くなっている.

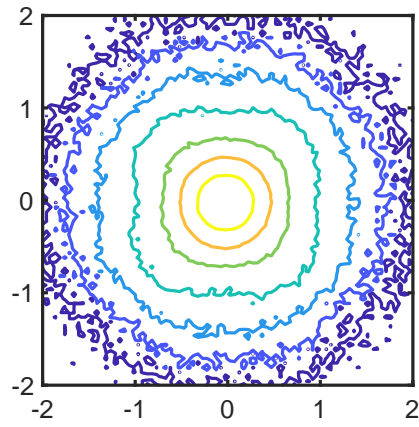


図 3.42: $T = 0.041$ の f-SD 液体における $\log_{10} G_s^\psi(\mathbf{r}, t_\alpha; \psi_4^B)$ の等高線図.

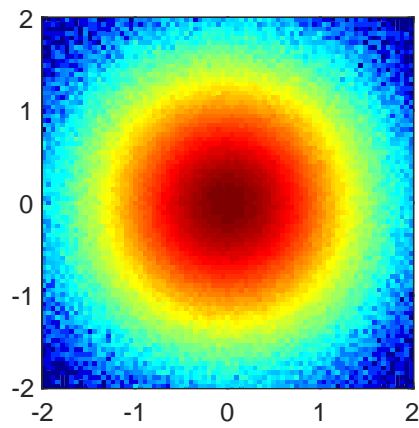


図 3.43: $T = 0.018$ の s-SD 液体における $\log_{10} G_s^\psi(\mathbf{r}, t_\alpha; \psi_4^B)$ のカラーマップ. 形状は等方的である.

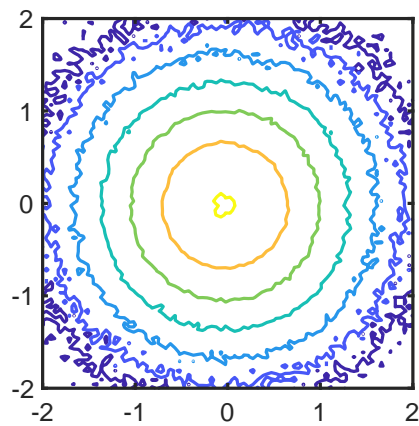


図 3.44: $T = 0.018$ の s-SD 液体における $\log_{10} G_s^\psi(\mathbf{r}, t_\alpha; \psi_4^B)$ の等高線図.

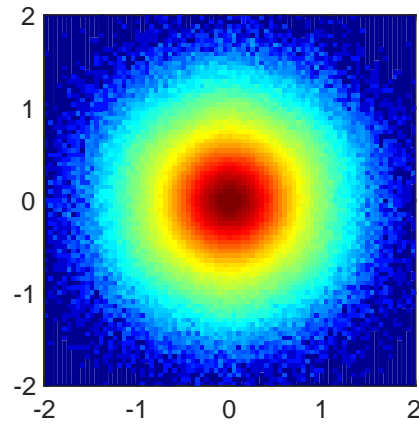


図 3.45: $T = 0.0025$ の PHD 液体における $\log_{10} G_s^\psi(\mathbf{r}, t_\alpha; \psi_6)$ のカラーマップ. 形状は 6 回対称であり, 2 個の隣接粒子の間に向かう方向に緩和する頻度が高くなっている.

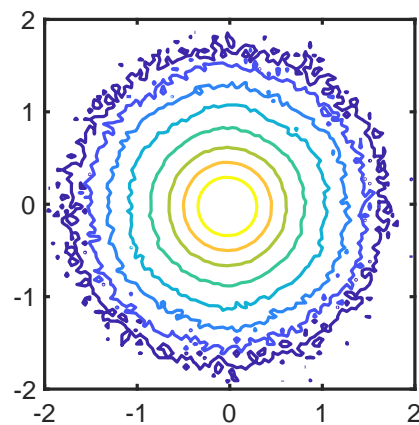


図 3.46: $T = 0.0025$ の PHD 液体における $\log_{10} G_s^\psi(\mathbf{r}, t_\alpha; \psi_6)$ の等高線図.

第 4 章

考察

4.1 構造と動力学

4.1.1 T1 事象

小節 3.3.3 で見たように，低温のフラジイル液体では，静的な構造に制約された拡散モードが生じている．このモードは，具体的にはどのようなものだろうか．図 4.1 に示したのは， $T = 0.041$ の f-SD 液体における $\Delta t = 1.2$ の間の粒子変位である．ここで赤色が A 粒子を，黒色が B 粒子を表す．また，塗り潰した丸は $t = 0$ における配置を，円は $t = 1.2$ における配置を示す．矢印は変位である．図 4.1 中の破線で囲んだ領域に着目すると，図 4.2 の上部に示すような，四角形構造と三角形構造の位置が交代するような再配置が起こっていることが分かる．これは，図 4.2 で変位を表す矢印の始点になっている 3 粒子が，角度と距離を整合させて変位することにより起こる再配置であり，実質的に 6 粒子から成る集団が反転したのと同じ結果になっている．この再配置は，図 4.2 の下部に示すように，実は，3 個の A 粒子と 1 個の B 粒子から成る二等辺三角形の構造が，同じ粒子から成る四角形の構造に変化する再配置，及びその逆過程の組合せと考えることができる．これらの過程においては，1 本のボンドが破れ，別の 1 本のボンドが新たに生じている．このような「隣接関係の交換」は，泡の実験などで観測される「T1 事象」そのものである．

図 4.3 に示したのは， $T = 0.00225$ の PHD 液体における $\Delta t = 10.0$ の間の粒子変位である．ここで青く塗り潰した丸は $t = 0$ における配置を，茶色の円は $t = 10.0$ における配置を示す．矢印は変位である．図 4.3 中の破線で囲んだ領域に着目すると，図 4.4 に示すような，3 粒子の協同的な再配置が起こっていることが分かる．そして，実質的には 4 粒子から成る集団が 90° 回転したのと同じ結果になっている．この再配置もまた，1 本のボンドが破れ，別の 1 本のボンドが新たに生じる T1 事象となっている．

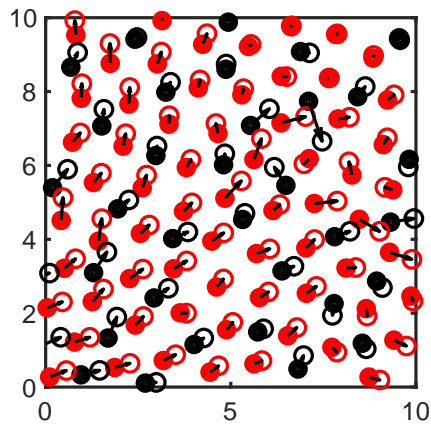


図 4.1: $T = 0.041$ の f-SD 液体における $\Delta t = 1.2$ の間の粒子変位. 赤色が A 粒子を, 黒色が B 粒子を表す. また, 塗り潰した丸は $t = 0$ における配置を, 円は $t = 1.2$ における配置を示す. 矢印は変位.

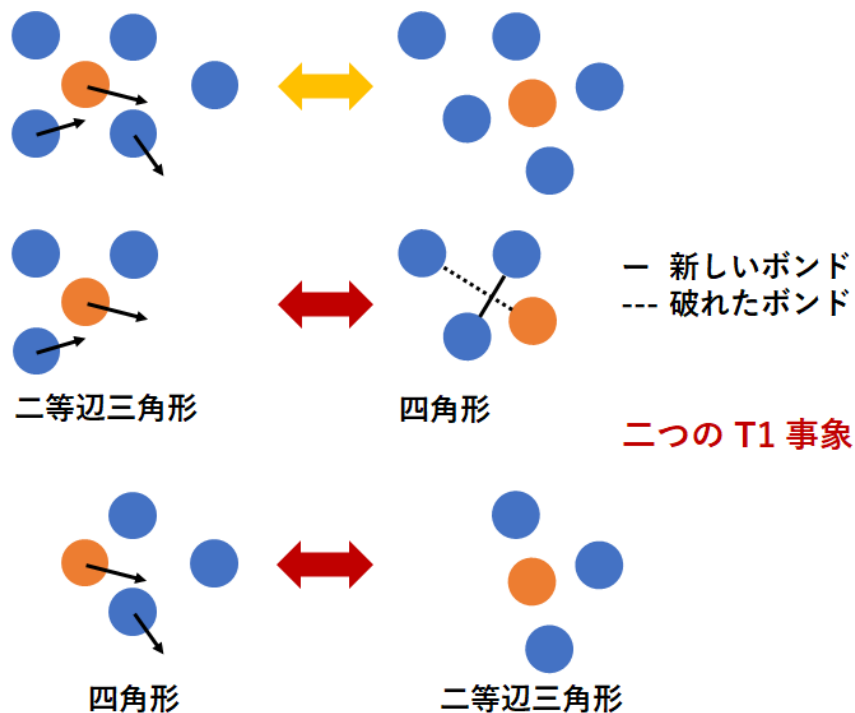


図 4.2: 低温の f-SD 液体で起こっている協同的な再配置の模式図. 四角形と三角形の位置が交代するような再配置は, 2つの「T1 事象」の組合せと見ることができる.

このような「T1 事象」は, 液体のどのような部分で起こっているのだろうか. 非 Gauss 関数パラメータを最大にする時刻 t_{NG} において, 粒子の秩序と T1 事象との関係を調べた. T1 事象は以下のように定義した. i) $t = 0$ と $t = t_{\text{NG}}$ の両方に存在していたボンド

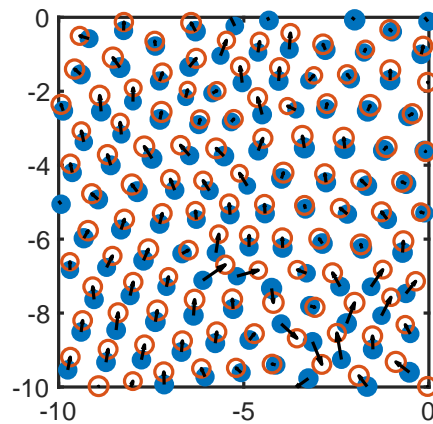


図 4.3: $T = 0.00225$ の PHD 液体における $\Delta t = 10.0$ の間の粒子変位. 青く塗り潰した丸は $t = 0$ における配置を, 茶色の丸は $t = 10.0$ における配置を示す. 矢印は変位.

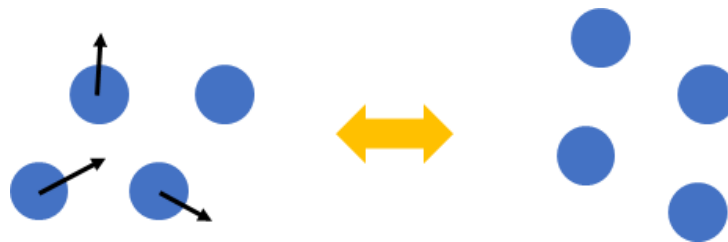


図 4.4: 低温の PHD 液体で起こっている協同的な再配置の模式図. これを「T1 事象」と見ることができる.

を「保存されたボンド」とする. ii) $t = 0$ では存在したが $t = t_{\text{NG}}$ には消滅していたボンドを「破れたボンド」とする. iii) $t = 0$ では存在しなかったが $t = t_{\text{NG}}$ までに生成していたボンドを「新しいボンド」とする. iv) 4 本の「保存されたボンド」が作る四角形の, 2 本の対角線のうち, 一方が「破れたボンド」, 他方が「新しいボンド」となっているものを「T1 四角形」とする. この四角形に含まれる粒子が T1 事象に関与したものとする.

図 4.5 には, $T = 0.041$ の f-SD 液体における T1 事象と秩序の関係を示した. 図中に黄色の丸で示したのが, $t = 0$ における, 小節 3.3.1 で定義した「秩序粒子」であり, 赤色の線が「破れたボンド」, 青色の線が「新しいボンド」, 赤く影を付けた四角形が「T1 四角形」である. 図から分かるように, T1 四角形には, 全てが秩序粒子から成るものも, 全てが欠陥粒子から成るものも存在している. このように, T1 事象は秩序の内部でも起こることができる. また, 複数の T1 四角形が隣り合っていることもあり, 実際には 4 個よりも多数の粒子が協同的に再配置していることが示唆される.

図 4.6 には, $T = 0.018$ の s-SD 液体における T1 事象と秩序の関係を示した. この図から確認する限り, T1 四角形の一部が秩序粒子であることはあるが, 全部がそうである

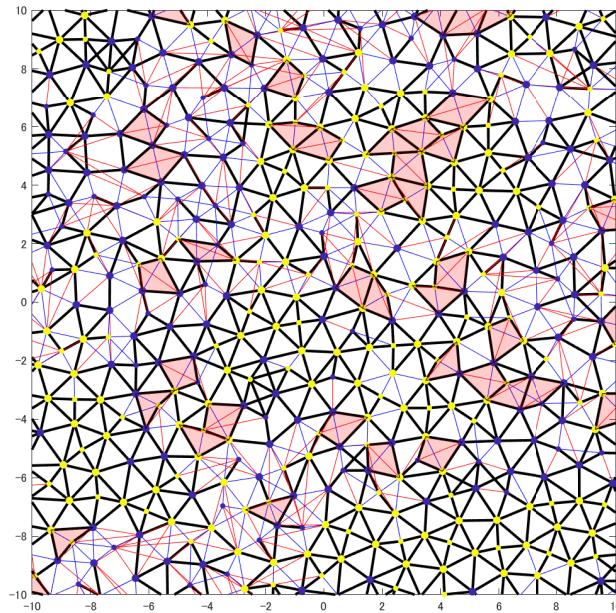


図 4.5: $T = 0.041$ の f-SD 液体における T1 事象と秩序の関係. 黄色の丸は $t = 0$ における「秩序粒子」, 赤色の線は「破れたボンド」, 青色の線は「新しいボンド」, 赤く影を付けた四角形は「T1 四角形」である.

ことはない. つまり, T1 事象は欠陥中か秩序の周縁部でしか起こっていないことになる.

図 4.7 には, $T = 0.00275$ の PHD 液体における T1 事象と秩序の関係を示した. f-SD 液体の場合と同じように, T1 四角形の中には全てが欠陥粒子から成るものも存在している. このように, 秩序の内部で T1 事象が生じ得るということが, ここで研究した 2 種類のフラジイル液体に共通する特徴となっている.

4.1.2 T1 事象と安定構造の関係

上記のような T1 事象と構造の関係はどのように説明されるだろうか. 3 種類の液体の安定構造に含まれる 4 粒子の組が, T1 事象を経るとどのような配置になるかを図 4.8 に示す. ここから分かるように, フラジイルな (f-SD, PHD) 液体においては, 安定構造の中の粒子の四つ組は, T1 事象を経た後もやはり安定構造の中に含まれる四つ組になっている. つまり, 安定構造は T1 事象に関して閉じていると言える. しかし, ストロングな (s-SD) 液体においては, 2 個の A 粒子と 2 個の B 粒子から成る四角形はそもそも T1 事象を起こさず, 3 個の A 粒子と 1 個の B 粒子から成る二等辺三角形は, T1 事象によって, 安定構造に含まれない四角形に変化してしまう. したがって, 秩序の内部では T1 事

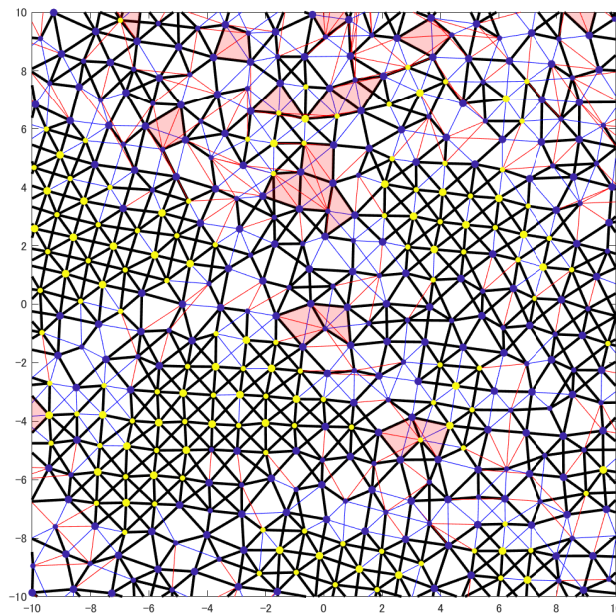


図 4.6: $T = 0.018$ の s-SD 液体における T1 事象と秩序の関係。黄色の丸は $t = 0$ における「秩序粒子」, 赤色の線は「破れたボンド」, 青色の線は「新しいボンド」, 赤く影を付けた四角形は「T1 四角形」である。

象が起こり得ないことになる。

4.1.3 T1 事象の特徴

T1 事象の主な特徴を以下に挙げる。

1. 事象の前後でボンドの総数が保存される。
2. 関係する 4 粒子の占有面積がほとんど変化しない。
3. 一部の粒子は全く移動しなくてもよい。最大の変位は σ 程度である。

1 は定義より明らかである。2 について, 例えば 2 個の正三角形から成る平行四辺形が, 正方形を経て再び平行四辺形に至るような過程を考えよう。これは図 4.8 で言えば, A 粒子のみから成る四つ組の T1 事象に相当する。このとき面積は, 平行四辺形のとときに最小値 $\sim (\sqrt{3}/2)\sigma \approx 0.87\sigma$ をとり, 正方形のとときに最大値 $\sim \sigma$ をとる。つまり面積は $0.15\sigma^2$ 程度しか変化していない。そのためポテンシャルエネルギーや振動エントロピーのコストはかなり低くて済むと期待される。3 については, 明らかに 2 粒子まで固定されていても T1 事象は起こることができる。

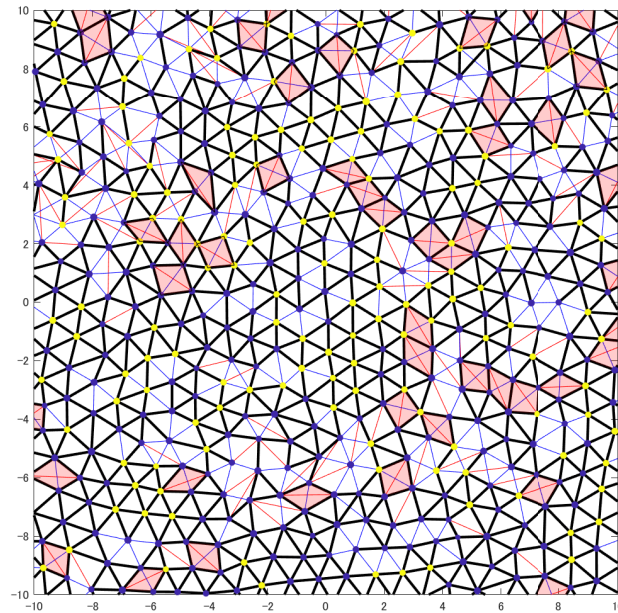


図 4.7: 黄色の丸は $t = 0$ における「秩序粒子」, 赤色の線は「破れたボンド」, 青色の線は「新しいボンド」, 赤く影を付けた四角形は「T1 四角形」である。

以前から観測されてきた「ストリング状運動 [35]」も、隣接関係の交換を起こす T1 事象の一種と考えることができる。ただし、ストリング状運動を文字通りストリングだと考えると、運動の終点にはまず空孔が存在していなければならないように思われる。しかし、これを T1 事象の連鎖だと考えれば、明らかな空孔が存在しなくても、約 $0.15\sigma^2$ の面積を融通できるような隙間さえあればよいということになる。

4.1.4 正負の回位

図 4.2 から分かるように、T1 四角形では 2 個の粒子の配位数が 1 だけ増大し、別の 2 個のそれが 1 だけ減少する。したがって、T1 事象が秩序の内部で起こった場合、秩序粒子よりも配位数を多く持つ「正の回位」と、配位数が少ない「負の回位」とが同時に生成すると期待される。そこで、各液体において正負の回位を定義し、それらの個数の比 c^+/c^- の温度依存性を測定した。ここで c^+ は正の回位の、 c^- は負の回位の濃度である。

f-SD 及び s-SD 液体における回位は以下のように定義される。隣接粒子のうち同種のもの個数を n^+ 、異種のもの個数を n^- とし、 $n = 2n^+ + n^-$ と置く。すると、「チェッカーボード」($(n^+, n^-) = (4, 4)$)、「細い五角形」($(n^+, n^-) = (5, 2)$)、「太い五角形」($(n^+, n^-) = (5, 2)$)、「六角形」($(n^+, n^-) = (6, 0)$)、のいずれの中心粒子に対しても

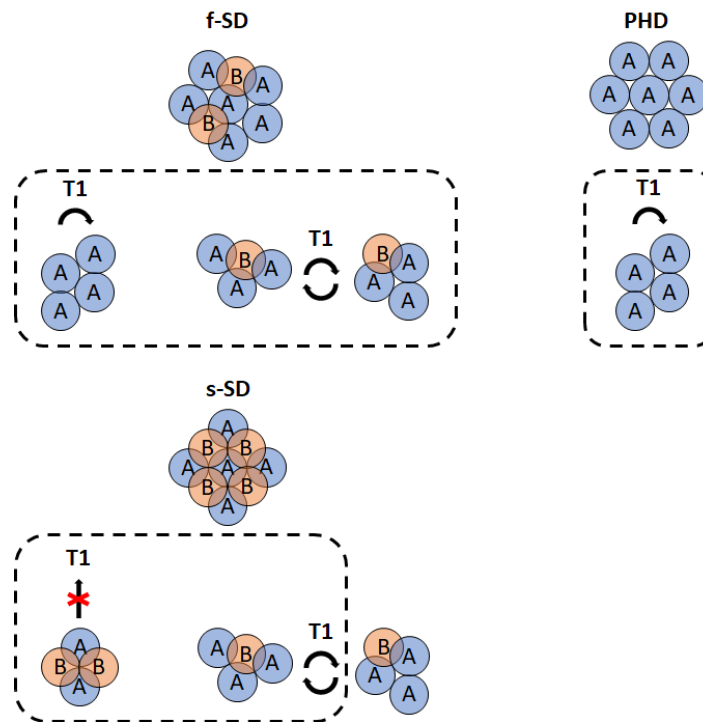


図 4.8: f-SD, s-SD 及び PHD 液体の安定構造に含まれる 4 粒子の組の, T1 事象による再配置の様子. フラジヤイル (f-SD, PHD) 液体の安定構造に含まれる粒子の四つ組の集合は, T1 事象に関して閉じている. 他方, ストロング (s-SD) 液体では, 安定構造に含まれる粒子の四つ組は, T1 事象を起こさないか, 起こしてもそのために安定構造に含まれないものになってしまう.

$n = 12$ となる. f-SD 及び s-SD 液体のどちらにおいても, $n > 12$ の A 粒子を「正の回位」, $n < 12$ の A 粒子を「負の回位」と定義した. PHD 液体においては, 配位数 n が $n > 6$ の粒子を「正の回位」, $n < 6$ のものを「負の回位」と定義した. これら 3 種類の液体における正負の回位の濃度比 c^+/c^- の温度依存性を図 4.9 に示す. フラジヤイルな f-SD 及び PHD 液体では, 温度の低下とともに正の回位の比率が増大していることが分かる. 逆にストロングな s-SD 液体では, 最も高い温度を除けば, 温度の低下とともに負の回位の比率が増大している. この結果は, T1 事象のようにボンドの切断と生成が同時に起こるような再配置が低温で起こりにくくなるということを間接的に示している.

4.1.5 T1 事象と非 Gauss 関数パラメータ

安定構造が T1 事象について閉じている (図 4.8 参照) とき, 動力学はどのような特徴を持つだろうか. この場合, 安定構造が崩壊しても容易に別の安定構造が生成されると期待される. すると動力学は, 固体的な振動から短時間の粒子ジャンプを経て, 再び固体的

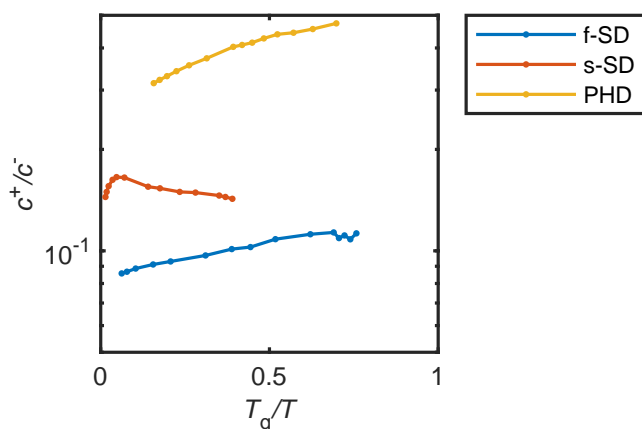


図 4.9: f-SD, s-SD, 及び PHD 液体における正負の回位の濃度比 c^+/c^- の温度依存性. 温度の低下とともに, フラジヤイル (f-SD, PHD) 液体では正の回位の比率が増大しているのに対し, ストロング (s-SD) 液体では負の回位の比率が増大している.

な振動に戻るようなものになるであろう. このような間欠的な拡散は, 過冷却液体のシミュレーション [36], [6] で実際に観測されているものである.

一方, 安定構造が T1 事象について閉じていない場合, 安定構造を離れた粒子が別の安定構造に取り込まれるためには比較的長距離の拡散を経なければならないと予想される. そのため, 上記のような間欠的な動力学は抑制されるであろう. $T = 0.041$ の f-SD 液体における特定の A 及び B 粒子の変位の時間変化を示したのがそれぞれ図 4.10 及び 4.11 であり, $T = 0.018$ の s-SD 液体に対する同様の図が図 4.12 及び 4.13 である. $T = 0.0025$ の PHD 液体における特定の粒子の変位の時間変化を示したのが図 4.14 である. フラジヤイルな f-SD 液体では, 特に B 粒子が距離 σ 程度のジャンプ変位を起こしている. またフラジヤイルな PHD 液体でもジャンプ変位が見られる. 他方, ストロングな s-SD 液体では, ジャンプ変位が抑制され, 比較的長い時間をかけた拡散が起こっていることが分かる. ここから示唆されるのは, ストロング液体においては, 複数の安定構造の間を短時間で移り変わるような拡散が起こりにくいということである.

図 4.15–4.19 には, 初期に $|\mathbf{r}_i| < 3.0$ にあった粒子の, $10\tau_\alpha$ にわたる変位 $\Delta\mathbf{r}_i$ を, $0.1\tau_\alpha$ ごとに点で示した. ここでもフラジヤイルな液体においてジャンプ変位が生じている様子が見て取れる. 対照的に, ストロングな s-SD 液体では, 一部の粒子が振動しながら変位しているのが分かる.

小節 3.3.2 では, フラジヤイルな液体において低温で非 Gauss 関数パラメータ $\alpha(t)$ が増大することを見た. $\alpha(t)$ の増大は動力学の間欠性に関連付けられている [2]. なぜなら, ジャンプ的な拡散が支配的になると変位の分布が離散化されるが, このような状況では, 一部の粒子がジャンプした時刻において分布が二峰的になり, Gauss 分布からのずれが著

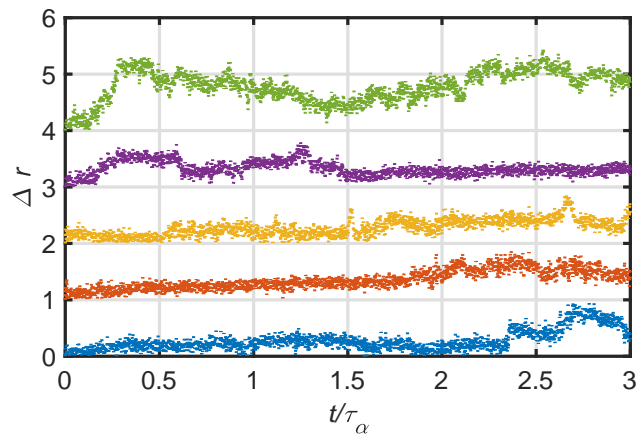


図 4.10: $T = 0.041$ の f-SD 液体における特定の 5 個の A 粒子の変位の絶対値の時間変化。

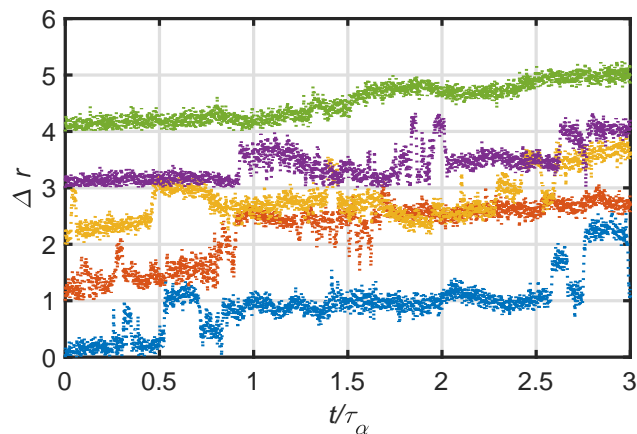


図 4.11: $T = 0.041$ の f-SD 液体における特定の 5 個の B 粒子の変位の絶対値の時間変化。 σ 程度のステップ状の変化（ジャンプ変位）が多く見られる。

しくなるからである。3 種類の液体において見られた、動力学の間欠性と非 Gauss 関数パラメータとの間の対応関係は、この描像と整合している。また、動的感受率 $\chi_4(t)$ は、粒子変位を二値化しているため、動力学の間欠性に対しては敏感でないことに注意されたい。これもまた $\chi_4(t)$ の大きさがフラジリティに敏感でなかったことと整合している。

4.1.6 T1 事象の物理的意義

過冷却液体中で T1 事象が起こっていることの物理的意義として幾つかのことが考えられる。第一には、それが「次近接」対を含む 4 粒子の協同的再配置だということである。したがって、少なくとも第 2 配位殻までの粒子との相関を見なければ、過冷却液体の性質は

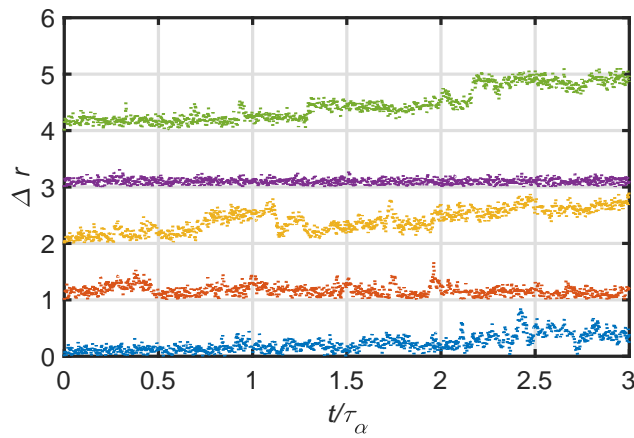


図 4.12: $T = 0.018$ の s-SD 液体における特定の 5 個の A 粒子の変位の絶対値の時間変化.

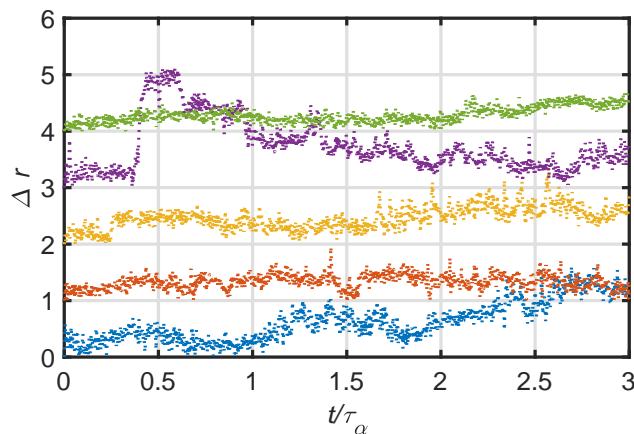


図 4.13: $T = 0.018$ の s-SD 液体における特定の 5 個の B 粒子の変位の絶対値の時間変化.

正確に捉えられないであろう。

第二に、系によっては、複数の安定構造の間を T1 事象によって移り変わることが可能になるという点である。そのために間欠的な動力学が誘発され、非 Gauss 関数パラメータの増大が引き起される。

第三には、それが安定構造の内部でも起こり得るということである。そのため、秩序形成によるポテンシャルエネルギーや振動エントロピーの利得と、拡散による配置エントロピーの利得とを両立することができる。このような状況は、有限温度における安定構造の急速な成長にとって有利であると考えられる。

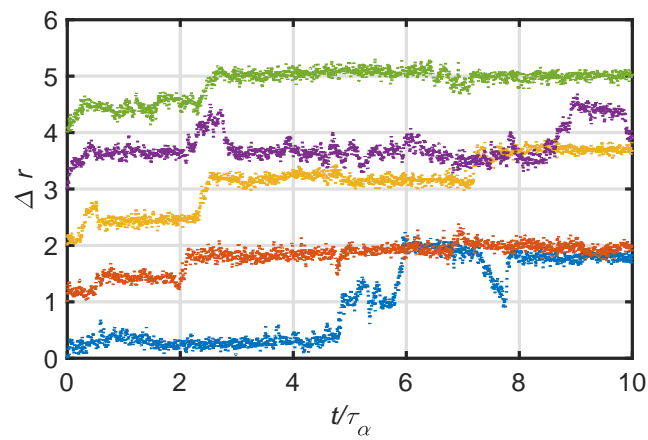


図 4.14: $T = 0.0025$ の PHD 液体における特定の 5 粒子の変位の絶対値の時間変化. σ 程度のステップ状の変化 (ジャンプ変位) が多く見られる.

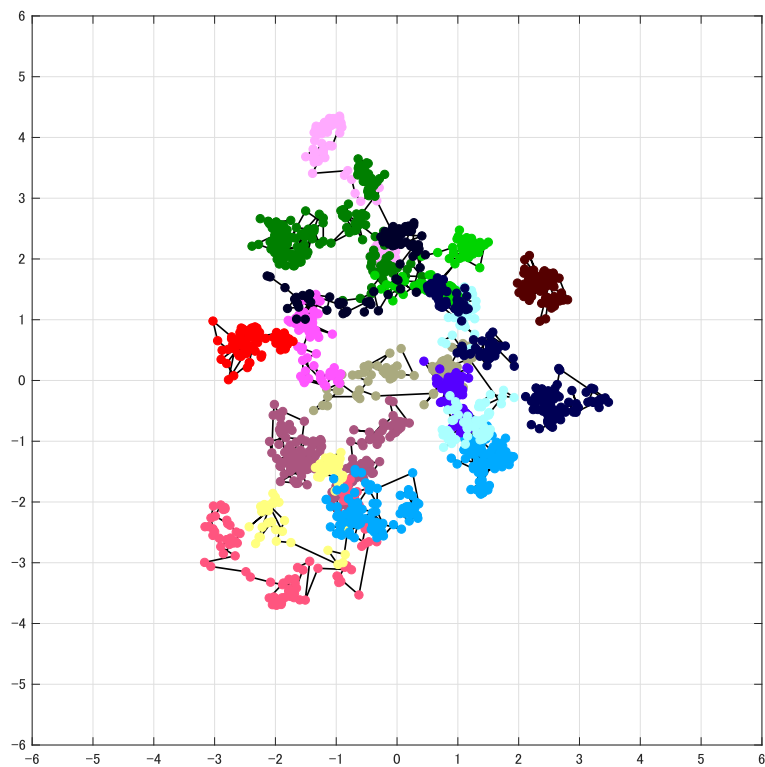


図 4.15: $T = 0.041$ の f-SD 液体における, $10\tau_\alpha$ にわたる特定の A 粒子の変位の時間変化. 各点は $0.1\tau_\alpha$ ごとの粒子の変位を表す.

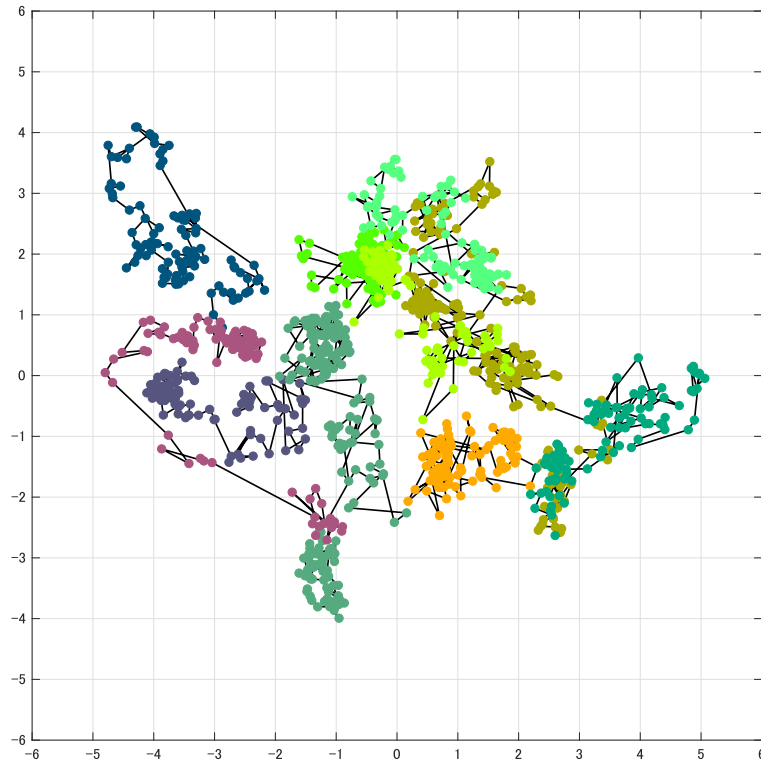


図 4.16: $T = 0.041$ の f-SD 液体における, $10\tau_\alpha$ にわたる特定の B 粒子の変位の時間変化. 各点は $0.1\tau_\alpha$ ごとの粒子の変位を表す. σ 程度のステップ状の変化 (ジャンプ変位) が多く見られる.

4.1.7 総括

以上の考察から以下のようなシナリオが導かれる.

1. 熱力学から低温における安定構造が定まる.
2. 安定構造が T1 事象に関して閉じている場合, 動力学は低温で間欠的になり, 結果として非 Gauss 関数パラメータが増大する.

安定構造の内部で T1 事象が起こり得るので, 配置エントロピーの利得によって安定構造が有限温度で急速に成長し, 緩和時間のフラジイルな挙動が生じる.

3. 安定構造が T1 事象に関して閉じていない場合, 動力学の間欠性は抑制され, 非 Gauss 関数パラメータも大きくなる.

安定構造の内部では配置エントロピーが解放されなくなり, 安定構造の成長は促進

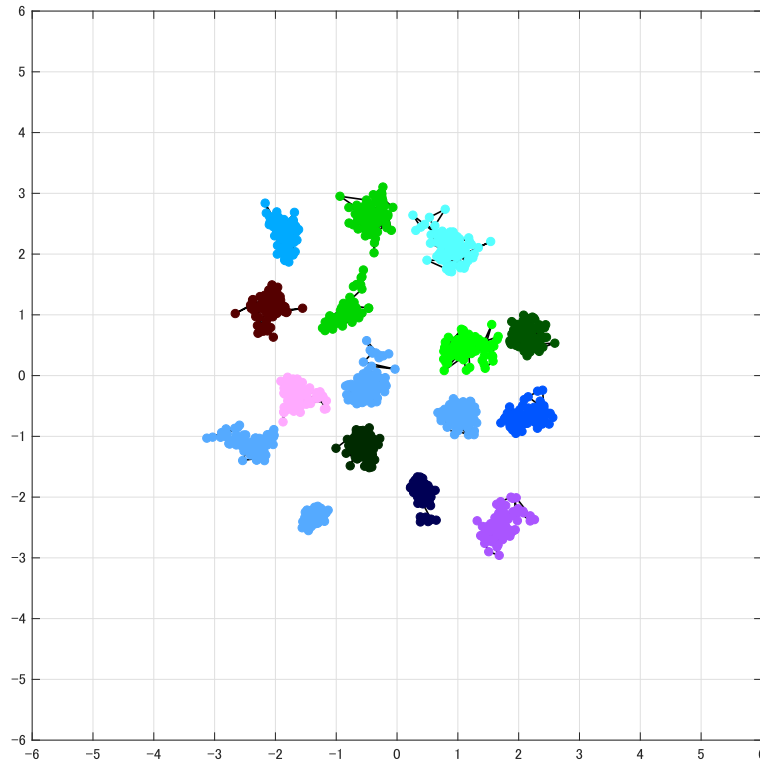


図 4.17: $T = 0.018$ の s-SD 液体における, $10\tau_\alpha$ にわたる特定の A 粒子の変位の時間変化. 各点は $0.1\tau_\alpha$ ごとの粒子の変位を表す.

されない. そのため緩和時間はストロングな挙動を示す.

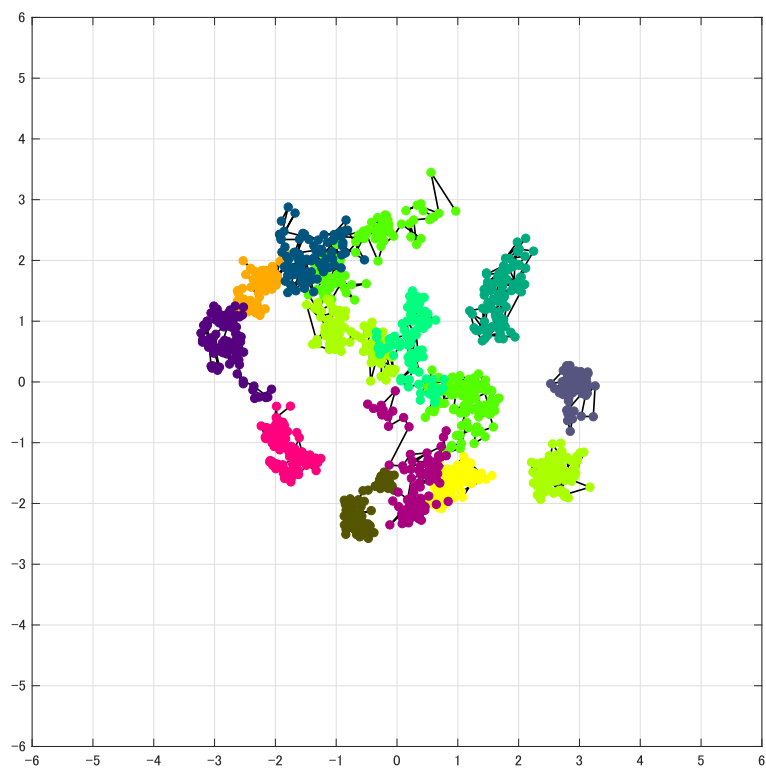


図 4.18: $T = 0.018$ の s-SD 液体における, $10\tau_\alpha$ にわたる特定の B 粒子の変位の時間変化. 各点は $0.1\tau_\alpha$ ごとの粒子の変位を表す. 一部の粒子が振動しながら変位してゆくのが見られる.

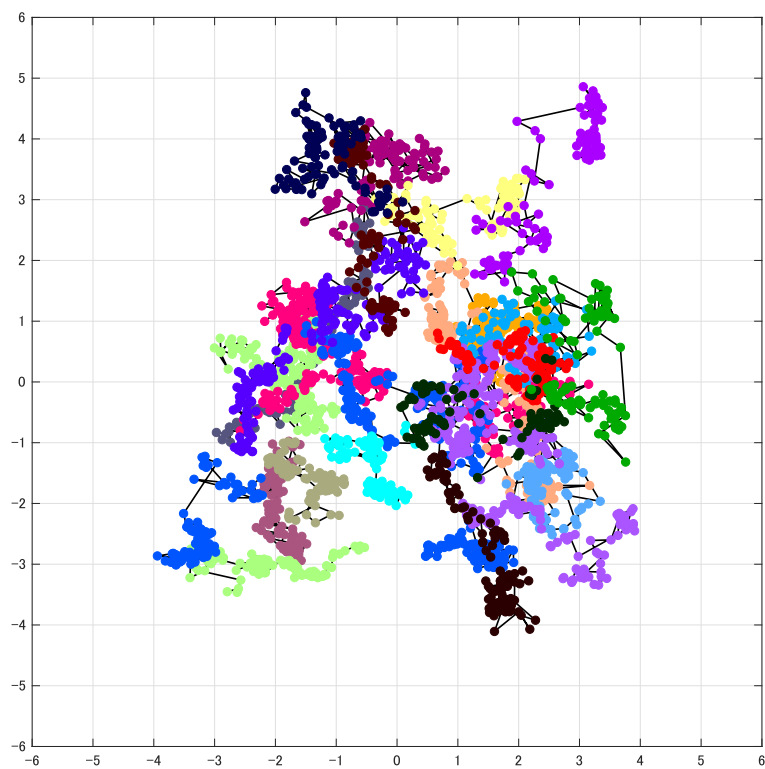


図 4.19: $T = 0.00225$ の PHD 液体における, $10\tau_\alpha$ にわたる特定の変位の時間変化. 各点は $0.1\tau_\alpha$ ごとの粒子の変位を表す. σ 程度のステップ状の変化 (ジャンプ変位) が多く見られる.

第 5 章

総論

過冷却液体のガラス転移現象は、物性物理学における基本的な未解決問題の一つである。ガラス転移の過程で液体の対称性があらわには破れないため、ガラス形成液体に共通して生じる動力学の急速な減速や、その温度依存性（フラジリティ）の違いが何に起因しているかということについて、長年にわたる研究にもかかわらず合意が得られていないのが現状である。

本研究では、模型系の分子動力学シミュレーションを通じて、液体中の構造が動力学に及ぼす影響を理解し、ガラス転移の起源に関して本質的な示唆を与えることを目的とした。この目標を達成するために、低温で複数の異なるタイプの局所構造を形成しかつ高いガラス形成能を示すようなシミュレーションモデルを開発した。

本研究で対象とした 3 種類の異なる液体が示す性質の比較から明らかになったのは、低温で形成される構造の種類が、過冷却液体のフラジリティに大きな影響を与えるということである。筆者は、フラジャイルな液体には局所構造を破壊しないような拡散モードが存在することを明らかにし、それを、T1 事象に関して安定構造が閉じているかどうかという観点から解釈した。

本研究で得られた結果は、熱力学から決定される液体の構造と、有限の時間における動力学の素過程とが、互いに密接に関連していることを示すものである。ガラス転移の研究においては、多くの場合、熱力学と動力学のどちらか一方に重点が置かれるが、本研究は、それらの間の相互作用の重要性を示したという点で、今後の研究に本質的な示唆を与えるものと期待される。

付録 A

非平衡における構造の時間発展

f-SD 液体を高温から急冷したときの，非平衡な秩序形成過程を研究した．具体的には， $T = 1.5 = 10T_{\text{onset}}$ で平衡化してから $T = 0.035 (> T_0)$ に急冷した．

小節 2.1.2 で述べたように，三角形及び四角形構造によって一点の周りを隙間なく充填する局所構造は「チェッカーボード」「太い五角形」「細い五角形」「六角形」の 4 種類である．図 A.1 に示すのは，上記の構造それぞれの中心にある粒子の濃度の時間変化である．ただし急冷時刻を原点にとった．図から分かるように， $t \sim 10^1$ を境にして，「チェッカーボード」と「太い五角形」とが減少に転じている．すなわち秩序形成は非単調に進行している．

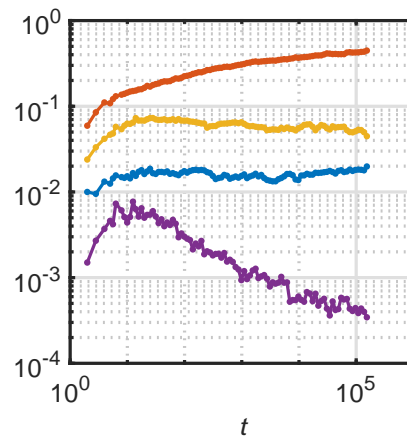


図 A.1: 「チェッカーボード」(紫色)「太い五角形」(黄色)「細い五角形」(赤色)「六角形」(青色)の中心にある粒子の濃度の時間変化．原点は急冷した時刻．

図 A.2 に示すのは，ボンド配向秩序パラメータ ψ_{12} の複素平均 $|\Psi_{12}|$ (式 (A.1)) の時

間変化である.

$$|\Psi_{12}| = \frac{1}{N} \left| \sum_i \psi_{12}^i \right| \quad (\text{A.1})$$

$|\Psi_{12}| > 0$ になると系全体で 12 回対称性が破れていることになる. 図より, $t \sim 10^3$ から連続的に対称性が破れていることが分かる. ただしこれは, 熱力学的相転移というより有限サイズ効果の現れであるかもしれない.

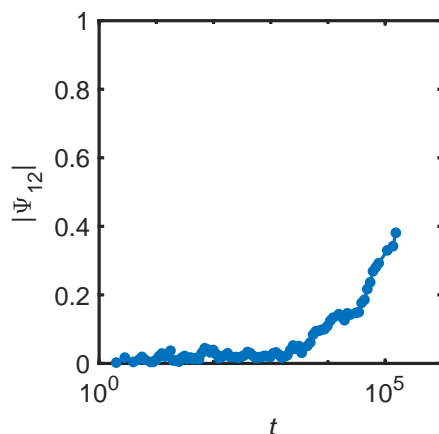


図 A.2: ボンド配向秩序パラメータ ψ_{12} の複素平均 $|\Psi_{12}|$ の時間変化. $t \approx 10^3$ で系全体の対称性が破れることが分かる.

図 A.3 に示すのは, ψ_{12} の絶対値平均 $|\psi_{12}|$ (式 (A.2)) の時間変化である.

$$|\psi_{12}| = \frac{1}{N} \sum_i |\psi_{12}^i| \quad (\text{A.2})$$

これは局所的な秩序化の程度を表す. $|\psi_{12}|$ は時間に対して単調に増加している. ただし時刻 $t \sim 10^1$ において傾きが変化しているように見える. これは構造の種類が非単調に変化する時刻でもある.

図 A.4 には $t = 10$ における構造の種類を示す. 黄色が細い五角形を, 水色が太い五角形を, 赤色が六角形を表す. 図 A.5 は $t = 10$ における各粒子の $\arg \psi_{12}$ である. 図 A.6 は $t = 10$ における粒子位置の Fourier 変換である. 図 A.4 より, 太い五角形や六角形は, 細い五角形に隣接して生じることが分かる. また図 A.6 より, この時点で系は等方性を保っていることが分かる.

同様に, 図 A.7 には $t = 260$ における構造の種類を, 図 A.8 には $t = 260$ における各粒子の $\arg \psi_{12}$ を示す.

図 A.9 には $t = 4100$ における構造の種類を, 図 A.10 には $t = 4100$ における各粒子の $\arg \psi_{12}$ を示す.

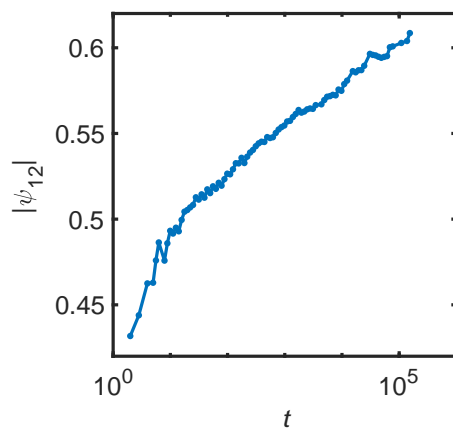


図 A.3: ψ_{12} の絶対値平均 $|\psi_{12}|$ の時間変化. 単調増加を示す.

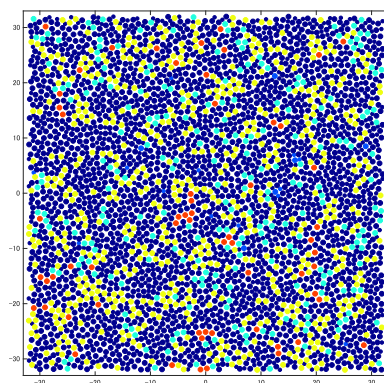


図 A.4: $t = 10$ における各粒子の構造の種類. 黄色が細い五角形を, 水色が太い五角形を, 赤色が六角形を表す.

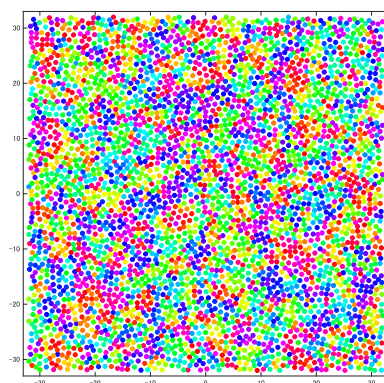


図 A.5: $t = 10$ における各粒子の $\arg \psi_{12}$.

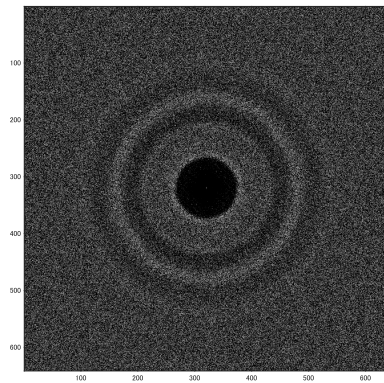


図 A.6: $t = 10$ における粒子位置の Fourier 変換. 系の等方性を示している.

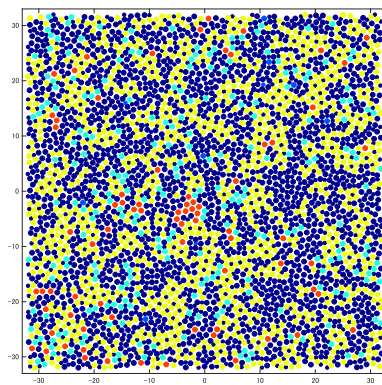


図 A.7: $t = 260$ における各粒子の構造の種類. 黄色が細い五角形を, 水色が太い五角形を, 赤色が六角形を表す.

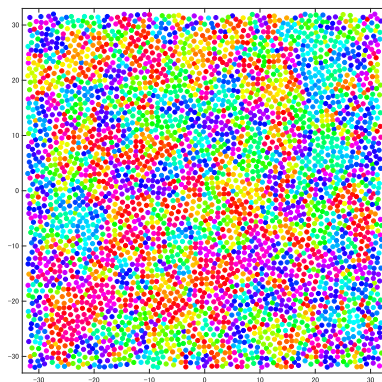


図 A.8: $t = 260$ における各粒子の $\arg \psi_{12}$.

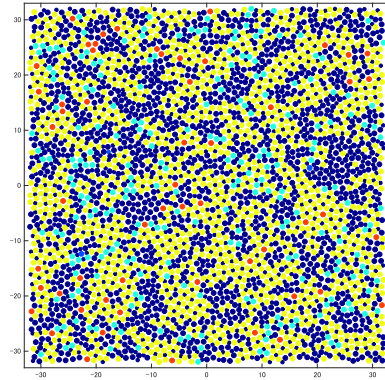


図 A.9: $t = 4100$ における各粒子の構造の種類. 黄色が細い五角形を, 水色が太い五角形を, 赤色が六角形を表す.

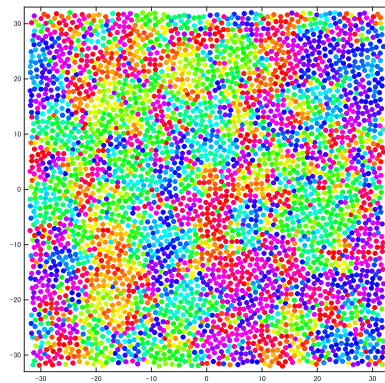


図 A.10: $t = 4100$ における各粒子の $\arg \psi_{12}$.

図 A.11 には $t = 65540$ における構造の種類を, 図 A.12 には $t = 65540$ における各粒子の $\arg \psi_{12}$ を示す. また図 A.13 は $t = 65540$ における粒子位置の Fourier 変換である. 図 A.13 より, 系はこの時点で異方性を持っており, 12 回対称性を示すことが分かる.

上の結果より, 時間の経過とともに黄色で示した細い五角形の領域が広がり, それに伴って ψ_{12} の偏角のそろった領域も広がって行くことが分かった.

興味深いのは, 図 A.1 から分かるように, 構造の割合が非単調に発展することである. 恐らく, 粒子は一旦いずれかの構造をとった後に, $t \gtrsim 10^1$ においては, 小節 4.1.1 で説明した T1 事象を経て, 最安定な細い五角形に遷移して行くのではないかと推測される.

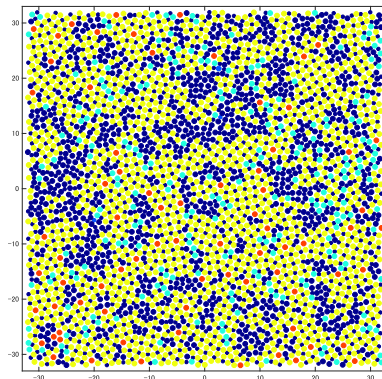


図 A.11: $t = 65540$ における各粒子の構造の種類。黄色が細い五角形を，水色が太い五角形を，赤色が六角形を表す。

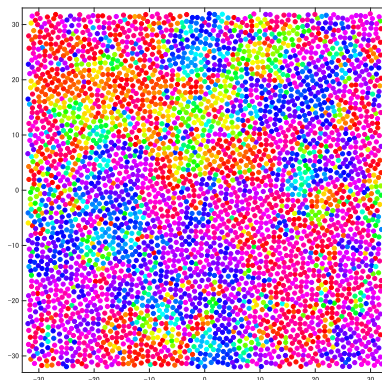


図 A.12: $t = 65540$ における各粒子の $\arg \psi_{12}$.

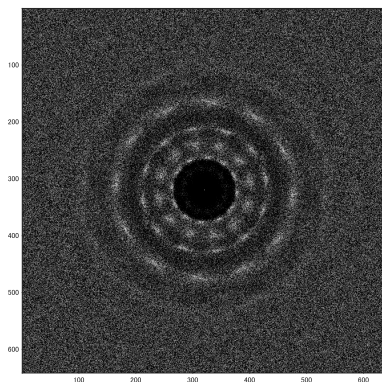


図 A.13: $t = 65540$ における粒子位置の Fourier 変換。12 回対称性を示している。

付録 B

シミュレーションと解析

本研究における分子動力学計算は C 言語を用いて行った。コードは [28] 中のサンプルコードを改造したものである。用いた計算機は研究室のクラスターである。

曲線へのデータフィッティングには MATLAB の曲線近似ツールを用いた。計算は MATLAB の初期設定通り、信頼領域法を用いた非線形最小二乗法によって行った。

謝辞

本研究は、東京大学工学系研究科物理工学専攻田中研究室において行われ、東京大学統合物質科学リーダー養成プログラム (MERIT) 及び日本学術振興会の支援を受けました。

指導教官の田中教授からは、テーマの選択や研究の手法について多くのアドバイスを受けました。博士後期課程進学までソフトマターや液体論には素人だった自分に根気強く指導して下さい、本当に感謝しています。秘書の大泉さんには何度も事務処理を手伝って頂きました。ここに感謝の意を表します。そして、ソフトマター物理やシミュレーション手法について多くのことを教えて下さった高江助教、学生輪講や学会で共に楽しんだ同期の館野君を始めとする研究室の皆様方、3年間本当にありがとうございました。

最後になりますが、大学での研究に専念できるよう私を支えてくれた家族に感謝します。

参考文献

- [1] 上田顕. 分子シミュレーション. 裳華房, 東京, 2003.
- [2] Jean-Pierre Hansen and Ian R McDonald. *Theory of simple liquids*. Elsevier, 1990.
- [3] JL Yarnell, MJ Katz, Ro Go Wenzel, and SH Koenig. Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 k. *Physical Review A*, Vol. 7, p. 2130, 1973.
- [4] Pablo G Debenedetti and Frank H Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, Vol. 410, p. 259, 2001.
- [5] Mark D Ediger, C Austen Angell, and Sidney R Nagel. Supercooled liquids and glasses. *The journal of physical chemistry*, Vol. 100, p. 13200, 1996.
- [6] Ludovic Berthier and Giulio Biroli. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 83, p. 587, 2011.
- [7] Ryoichi Yamamoto and Akira Onuki. Dynamics of highly supercooled liquids: Heterogeneity, rheology, and diffusion. *Physical Review E*, Vol. 58, p. 3515, 1998.
- [8] Gary S Grest and Morrel H Cohen. Liquids, glasses, and the glass transition: A free-volume approach. *Advances in chemical physics*, p. 455, 1981.
- [9] Gerold Adam and Julian H Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The journal of chemical physics*, Vol. 43, p. 139, 1965.
- [10] W Götze. Liquids, freezing and the glass transition, 1991.
- [11] TR Kirkpatrick and D Thirumalai. Are disordered spin glass models relevant for the structural glass problem? *Transport Theory and Statistical Physics*, Vol. 24, p. 927, 1995.
- [12] Andrea Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports*, Vol. 476, p. 51, 2009.
- [13] Daniel Kivelson, Steven A Kivelson, Xiaolin Zhao, Zohar Nussinov, and Gilles

- Tarjus. A thermodynamic theory of supercooled liquids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Vol. 219, p. 27, 1995.
- [14] Hajime Tanaka. Two-order-parameter description of liquids. i. a general model of glass transition covering its strong to fragile limit. *The Journal of chemical physics*, Vol. 111, p. 3163, 1999.
- [15] Hajime Tanaka, Takeshi Kawasaki, Hiroshi Shintani, and Keiji Watanabe. Critical-like behaviour of glass-forming liquids. *Nature materials*, Vol. 9, p. 324, 2010.
- [16] Steven Brawer. Relaxation in viscous liquids and glasses. *American Ceramic Society, Columbus, OH*, p. 38, 1985.
- [17] Hiroshi Shintani and Hajime Tanaka. Frustration on the way to crystallization in glass. *Nature Physics*, Vol. 2, p. 200, 2006.
- [18] Hajime Tanaka. Roles of local icosahedral chemical ordering in glass and quasicrystal formation in metallic glass formers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 15, p. L491, 2003.
- [19] Takeshi Kawasaki, Takeaki Araki, and Hajime Tanaka. Correlation between dynamic heterogeneity and medium-range order in two-dimensional glass-forming liquids. *Physical review letters*, Vol. 99, p. 215701, 2007.
- [20] Raphaël Candelier, Asaph Widmer-Cooper, Jonathan K Kummerfeld, Olivier Dauchot, Giulio Biroli, Peter Harrowell, and David R Reichman. Spatiotemporal hierarchy of relaxation events, dynamical heterogeneities, and structural reorganization in a supercooled liquid. *Physical review letters*, Vol. 105, p. 135702, 2010.
- [21] Asaph Widmer-Cooper and Peter Harrowell. Structural phases in non-additive soft-disk mixtures: Glasses, substitutional order, and random tilings. *The Journal of chemical physics*, Vol. 135, p. 224515, 2011.
- [22] FC t Frank and JS Kasper. Complex alloy structures regarded as sphere packings. i. definitions and basic principles. *Acta Crystallographica*, Vol. 11, p. 184, 1958.
- [23] Hua Tong and Hajime Tanaka. Revealing hidden structural order controlling both fast and slow glassy dynamics in supercooled liquids. *Physical Review X*, Vol. 8, p. 011041, 2018.
- [24] Shūichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, Vol. 52, No. 2, pp. 255–268, 1984.
- [25] Glenn J Martyna, Mark E Tuckerman, Douglas J Tobias, and Michael L Klein. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Molecular Physics*,

- Vol. 87, p. 1117, 1996.
- [26] 奥村久士. [4] 分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御 第1回=能勢の熱浴と能勢・フーバー熱浴. アンサンブル, Vol. 10, p. 29, 2008.
- [27] William G Hoover. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, Vol. 31, p. 1695, 1985.
- [28] DC Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004.
- [29] Hayato Shiba, Yasunori Yamada, Takeshi Kawasaki, and Kang Kim. Unveiling dimensionality dependence of glassy dynamics: 2d infinite fluctuation eclipses inherent structural relaxation. *Physical review letters*, Vol. 117, p. 245701, 2016.
- [30] Sylvain Mazoyer, Florian Ebert, Georg Maret, and Peter Keim. Dynamics of particles and cages in an experimental 2d glass former. *EPL (Europhysics Letters)*, Vol. 88, p. 66004, 2010.
- [31] N Lačević, Francis W Starr, TB Schröder, and SC Glotzer. Spatially heterogeneous dynamics investigated via a time-dependent four-point density correlation function. *The Journal of chemical physics*, Vol. 119, p. 7372, 2003.
- [32] 木村宏. 格子欠陥. 丸善, 1979.
- [33] T Odagaki and Y Hiwatari. Gaussian-to-non-gaussian transition in supercooled fluids. *Physical Review A*, Vol. 43, p. 1103, 1991.
- [34] Elijah Flenner and Grzegorz Szamel. Relaxation in a glassy binary mixture: Mode-coupling-like power laws, dynamic heterogeneity, and a new non-gaussian parameter. *Physical Review E*, Vol. 72, p. 011205, 2005.
- [35] Y Gebremichael, M Vogel, and SC Glotzer. Particle dynamics and the development of string-like motion in a simulated monoatomic supercooled liquid. *The Journal of chemical physics*, Vol. 120, p. 4415, 2004.
- [36] Pinaki Chaudhuri, Ludovic Berthier, and Walter Kob. Universal nature of particle displacements close to glass and jamming transitions. *Physical review letters*, Vol. 99, p. 060604, 2007.