

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏名 石野 誠一郎

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、固体のような性質を示す物質群のことである。過冷却液体を冷却してゆくと、構造緩和時間 τ_α があたかも有限温度で発散するよう見えることから、何らかの熱力学的相転移がガラス転移現象の背後に存在していると考えられる研究者もいる。

このような「理想ガラス転移」が実際に存在するとすれば、関連する何らかの秩序変数が存在して、転移点近傍でその揺らぎの振幅や相関が成長してゆくものと期待される。本研究では、そうした秩序の候補として、結晶又は準結晶的な回転対称性に着目した。この選択には以下のような動機がある。そもそもガラスとは何らかのフラストレーションによって大域的な秩序化を回避した物質のことである。このフラストレーションは、空間全体を充填できないような構造が局所的には安定になる場合に生じる。フラストレーションの程度や種類をパラメータ化することにより、結晶又は準結晶という、比較的よく理解された状態を参照しながら、ガラス転移について研究することができる。回転対称性を特徴付ける秩序パラメータとして、ボンド配向秩序パラメータ（以後 **BOOP** と呼ぶ）がある。これは、ある粒子の第一隣接殻の回転対称度と配向を特徴付ける複素秩序パラメータである。

前述のフラストレーションとして、粒子直径に Gauss 関数的な分散を導入した系に対する研究が多数行われている [1]。これらは、粒子直径の分散係数 Δ を新たな制御パラメータとするものである。着目すべき秩序パラメータは、一成分剛体球結晶の場合と同じく 6 回対称 **BOOP** となる。フラストレーション度 Δ が小さい場合、**BOOP** の大きさは粒子の移動度と強く相関し、**BOOP** の相関長は密度の上昇とともに成長することが示されている。また、 Δ が小さくなるにつれて、 τ_α の温度変化はアレニウス則と比較して急激に、すなわち超アレニウスのようになる。なお、 τ_α がアレニウス則に従う液体をストロング、超アレニウス則に従う液体をフラジャイルであるという。またフラジャイルさの程度をフラジリティと呼ぶ。以上の結果から推測されるのは、 Δ が小さくな

るほど結晶的秩序の形成が顕著になり、そのことが粒子運動の活性化障壁の増大をもたらして液体をフラジイルにするということである。液体という巨視的には等方的な相において、静的秩序と動力学の間に対応関係が存在しているという主張は、極めて非自明なものであり、その普遍性については注意深い実証を要する。

本研究の動機は、新奇なフラストレーションの導入によって上記の主張の普遍性を検証し、ガラス転移の背後にある機構を明らかにすることである。これまで主に研究されてきたのは 6 回対称 BOOP が発達するような液体であった。しかし、巨視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。これらの秩序に対してフラストレーションを導入した研究はこれまで行われてこなかった。本研究で新たに導入したフラストレーションは、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ものである。後述するように、このうち 4 回及び 12 回対称性を示す液体の比較を通じて、構造と動力学に関する新たな知見を得ることができた。

本研究で用いたモデルは 2 成分非相加ソフトディスクである。粒子間相互作用は純粋に斥力的で、異種粒子の隣接が好まれる。この系は、非相加性 η と組成 c_B とに応じて、低温で様々な構造を示すことが先行研究[2]から知られている。しかし、過冷却状態において静的な構造が動力学に与える影響は調べられてこなかった。本研究では、分子動力学法を用いて、構造と動力学の間にある関係を探索した。シミュレーションは、2 次元周期的境界条件の下で、粒子数 N 、体積 V 、温度 T を固定し、能勢-Hoover 熱浴を用いて行った。

まず測定したのは、ガラス形成能と、低温における対称性であった。制御パラメータの様々な組 (η, c_B) に対して、十分な高温から絶対零度まで系を複数の速度 Q で冷却した。冷却後に対称性の破れが生じない最小の Q 、すなわち臨界冷却速度 Q_c をガラス形成能の指標とした。また Q_c 未満で生じる対称性を観測した。 Q_c の等高線図と回転対称性の分布図とを作成したところ、上述した 4, 6, 12 回対称性を示す領域に加えて、ガラス形成能の非常に高い領域を得た。

次いで液体のフラジリティを求め、これが、低温で形成される構造の種類の影響を強く受けることを見いだした。12 回対称性の発達する領域では、多分散系の研究から期待されるように液体はフラジイルになったが、4 回対称性の発達する領域では、液体は常にストロングであった。これは新奇なフラストレーションの導入により初めて明らかになった事実である。今回は特に $(\eta, c_B) = (0.65, 0.333), (0.65, 0.44)$ で指定される 2 種類の液体に着目した。前者は低温で 12 回対称性を示すフラジイルな液体を、後者は 4 回対称性を示すストロングな液体を代表する。以後単に前者を「フラジイル組成」、後者を「ストロング組成」と呼ぶ。

両者に共通する非相加性 $\eta = 0.65$ に対しては、局所的に四角形又は三角形構造の形成が好まれる。正方形又は正三角形を用いて 1 点の周りを隙間なく充填する方法は 4

通りある。図 1 の i) に示した構造を「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。これらのうち ii) 以外は単独で結晶秩序を形成することができ、また i-iv) のランダム充填は 12 回対称性を持つ準結晶秩序を形成する。フラジイル組成においては iii) が、ストロング組成では i) が特に多く生成される。以後これらを特に「安定構造」と呼ぶことにする。

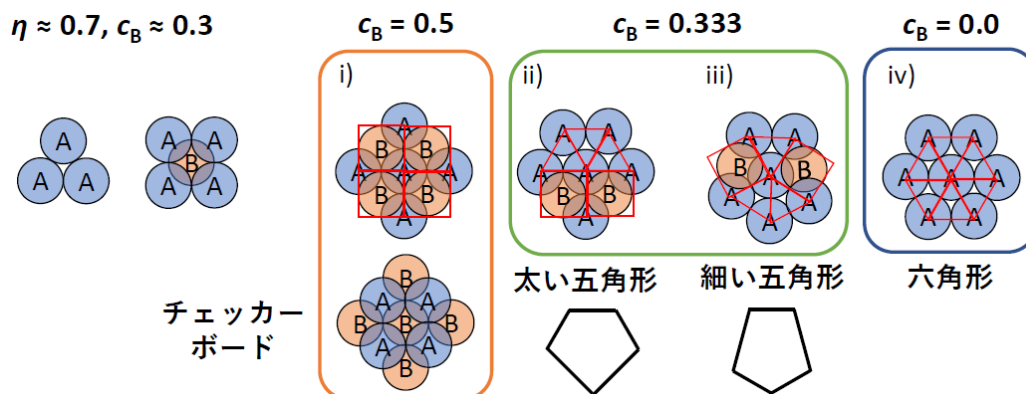


図 1 正方形又は正三角形を用いて 1 点の周りを隙間なく充填する 4 通りの方法。

両組成における様々な物理量の測定を通じて、フラジリティの制御因子が何であるかを調査した。両組成で顕著な違いが認められたのは、欠陥濃度の温度依存性、安定構造クラスタのサイズ分布、非ガウス関数パラメータ、低温構造に対する拡散の異方性の四つであった。

配位数とボンド間角度を用いた局所構造解析を通じて欠陥濃度 c を解析したところ、 τ_a と同じ発散温度を持つ VFT 関数によって c の温度変化をフィットできることが分かった。 τ_a と c はべき乗則の関係にあることも分かった。

また、上述の局所構造解析により安定構造のクラスタ解析を行ったところ、低温におけるクラスタのサイズが、フラジイル組成では冪乗則に、ストロング組成では指数関数則に従うことが分かった。冪乗分布はフラクタルな臨界クラスタの特徴であることから、フラジイル液体のガラス転移が臨界現象的な特徴を有することが示唆された。

動力学に関しては、粒子変位の尖度の指標である非ガウス関数パラメータ $\alpha(t)$ が顕著な違いを示した。 $\alpha(t)$ はフラジイル組成においてのみ顕著に増大した。このことから、フラジイルな液体においては、変位した粒子が更に変位しやすくなるという、一粒子レベルでの正のフィードバックが生じていることが示唆された。

2 種類の液体において、静的な量と動的な量の両方に顕著な違いが見られたことから、それらの量の結合を捉えることによって、更に本質的な知見が得られるのではないかと考えた。そこで、新たに「ボンド配向 van Hove 相関関数 $G^{BO}(r, t)$ 」という量を導入した。これは、ボンド配向秩序で捉えられるような特定の構造から見た相対的な変位の分

布を表すものである。 $\alpha(t)$ が最大となる時刻 t_{NG} において G^{BO} を測定したところ、 G^{BO} はフラジイル組成においてのみ異方的になることが分かった。つまりフラジイル組成では構造と結合した拡散モードが生じていることになる。

このような拡散モードが具体的にどのようなものであるかをスナップショットによって確認したところ、正十二角形準結晶におけるフェイゾンフリップと(局所的に見て)同様の粒子再配置が生じていることが分かった(図 2 参照)。そこでは、少なくとも 3 個の粒子が、時間と方向の両方から見て協同的に変位する。このような再配置は、欠陥を新たに生じさせることなく、局所密度の変化を小さく保ったままで達成される。したがってフラジイル液体は、構造秩序を破壊しないような拡散モードを通じて配置エントロピーを獲得し得ることになる。このことは有限温度における秩序形成に対して有利に働くと考えられる。見方を変えれば、拡散を伴うような熱揺らぎに対して安定構造がよりロバストであるということになる。熱揺らぎに対するクラスタの安定性は、臨界現象においては、有限温度における特異点の出現をもたらすものである。

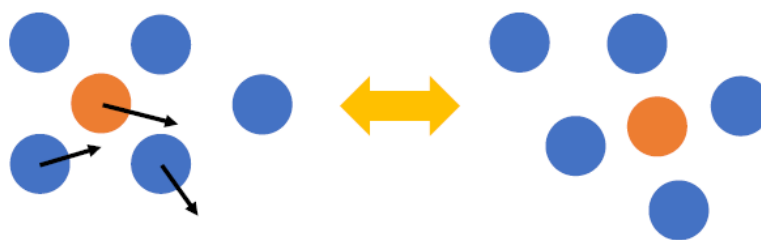


図 2 フェイゾンフリップ型拡散の模式図。

以上の結果を要約する。著者は、多様な構造の発現を制御できる 2 成分非相加ソフトディスク模型の研究を通じて、低温で発達する構造の種類が液体のフラジリティに顕著な影響を与えることを発見した。フラジイルな液体には、低温において i) 安定構造クラスタのサイズ分布が冪乗則に従う ii) 非ガウス関数パラメータが顕著に増大する iii) 時間と方向の両方から見て協同的な再配置が生じるなど、ストロングな液体には見られない顕著な特徴があった。局所密度の変化を小さく保ち、欠陥を新たに生じさせないという iii) の再配置の特徴は、低温のフラジイル液体の基本的な運動様式に共通して観測される可能性がある。構造に起因する運動の素過程の相違が、その構造自身の安定性に強い影響を与え、結果的に系全体の構造緩和時間の相違をもたらすということが示唆された。本研究により、過冷却液体における協同運動と構造の関係や、フラジリティの制御因子など、ガラス転移現象に関する重要な知見が得られた。

参考文献

- [1] H. Tanaka *et al.*, Nat. Mater. **9**, 324 (2010)
- [2] A. Widmer-Cooper *et al.*, J. Chem. Phys. **135**, 224515 (2011)