

ダイマー粒子を用いたガラスの Johari-Goldstein beta 緩和の理解

白石 薫平

東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻

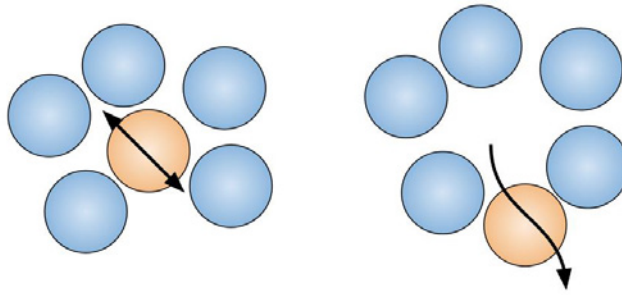
1. はじめに

本稿では、東京大学情報基盤センター「若手・女性利用」2021年度（後期）の採択課題「ダイマー粒子を用いたガラスの Johari-Goldstein beta 緩和の理解」の研究成果を報告する。

2. イントロダクション

液体を冷やすと凍ることは、我々が日常的に目にしている現象である。微視的には、液体状態では乱雑な配置を取っていた構成分子が、融点以下になると規則正しく整列して結晶になることに相当する。しかし、液体を急激に冷却すると、構成分子が乱雑な配置のまま固まりガラスが生成される。これを**ガラス転移**という[1, 2, 3]。熱力学的な相転移とは大きく異なり、ガラス転移近傍では液体の微視的構造はほとんど変化しないのに、ダイナミクスの急激なスローダウンが生じる。このように、物理学におけるガラス転移は数多くの未解決問題を残す現象であり、ガラス転移は熱力学的な相転移なのかという基本的な論点でさえ明確な答えは得られていない。

ガラス転移にまつわる論点は多岐に亘るが、ここでは過冷却液体中の緩和に着目する。液体を冷却してガラスを生成する際、液体は融点での結晶化を避けて過冷却液体という状態に入る。この過冷却液体状態では、微視的な構成分子は熱揺らぎによって運動しており、十分時間が経過すると、微視的な配置同士の相関が失われる。これが緩和である。低温では緩和時間が発散することが知られ、このような過冷却液体中における緩和時間の増大の起源を理解することがガラス転移研究の大問題となっている。実験研究では、分子性液体の過冷却液体状態において、系の緩和が幅広い時間スケールで進むことが実証されている。その緩和中には主要な2つの過程が含まれており、短時間で進む過程を **Johari-Goldstein beta 緩和**、長時間で起こる過程を alpha 緩和と呼ぶ[4, 5]。これまでのガラス転移のシミュレーション研究は主に後者の解明に力点が置かれてきた。それらの研究では、球や円盤などの等方粒子の分子動力学シミュレーションによって各粒子の運動を観察する[6]。その結果、alpha 緩和の前には、周囲の粒子が形作るケージ構造にトラップされることで自由な運動が阻害され、ランダムな熱運動によってケージを抜け出す運動が alpha 緩和に相当するという理解が確立された（第1図）。微視的な運動の情報が全て手に入る分子動力学シミュレーションによって得られたケージ構造という理解は、コロイド分散系の実験でも観測されている[7]。しかしながら不満は残る。前述の通り分子性液体の実験で普遍的に観測される Johari-Goldstein beta 緩和が、等方粒子系のシミュレーションには欠落しているのである。



第 1 図： ケージトラップとケージ脱出の模式図。

左図：低温で粒子は、周囲の粒子が形成するケージにトラップされ、ケージ内で熱揺らぎによる振動運動をしている。右図：長時間が経過すると熱揺らぎによってケージを脱出する。

Johari-Goldstein beta 緩和が多くの分子性液体で普遍的に観測されている事実は、過冷却液体の緩和において「ケージ構造へのトラップ・脱出」という過程以外の実空間的な運動様態が、普遍的に存在していることを意味している。この普遍的な緩和過程の実空間描像を確立することが本研究の目的である。

3. シミュレーション

本研究では、Fragiadakis と Roland によって提案された非対称ダイマーモデルの分子動力学シミュレーションを行った[8]。1 つのダイマー分子は 2 つの原子から構成されており、両者の距離は 0.5 に固定されている。原子同士は Lennard-Jones ポテンシャルで相互作用する：

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right].$$

パラメータ $\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ は同一分子に所属する原子同士で異なっており、とくにパラメータ σ_{ij} で非対称性をコントロールする。このような非対称ダイマー分子を 80:20 の割合で混合した 2 成分系を考える。

まず、能勢フーバー熱浴による粒子数 N 、体積 V 、温度 T が一定の分子動力学シミュレーションを行い、平衡液体配置を生成した[9]。低温では緩和時間が増大し通常の分子動力学シミュレーションによる平衡化と位相空間中の適切なサンプリングが不可能になるので、レプリカ交換法を実装して平衡配置のサンプリングを行った[10, 11]。そして得られた平衡配置から粒子数 N 、体積 V 、エネルギー E が一定の分子動力学シミュレーションを改めて行い、得られた軌道の微視的な動力学を解析した。時間発展の際に原子同士の距離を固定するため RATTLE 法を用いた[9]。

4. ダイマー系の緩和過程

まず、ダイマー重心の緩和を明らかにするため、平均二乗変位 (MSD)

$$|\Delta r(t)|^2 = \frac{1}{N} \sum_i |r_i(t) - r_i(0)|^2$$

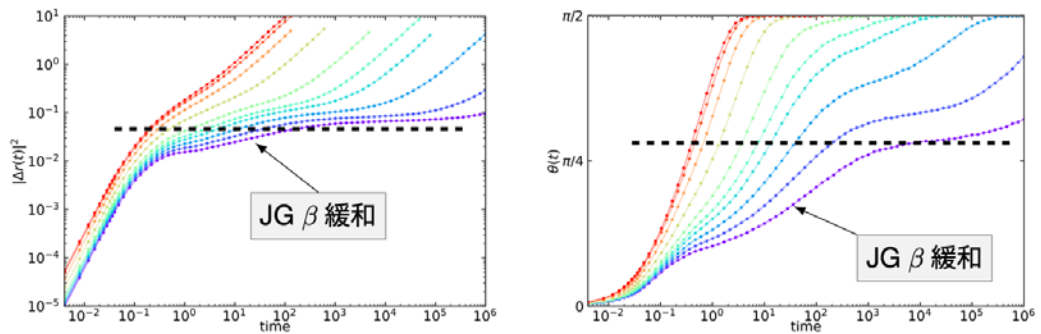
を計算する。但し、 $r_i(t)$ は時刻 t におけるダイマー i の重心の位置座標を表す。高温 $T = 2.25$ から低温 $T = 0.403$ までの各温度の軌道に対して MSD を計算した結果を第 2 図に示した。等方粒子系同様[6]、短時間では弾道過程 $|\Delta r(t)|^2 \propto t^2$ が、長時間では拡散過程 $|\Delta r(t)|^2 \propto t$ が見られる。低温では中間部にプラトーが出現する。等方粒子系の MSD に現れるプラトーが 1 段階なのとは一転して、ダイマー系のプラトーは 2 段階のプラトーを示す。プラトー間に現れる MSD の増加が、Johari-Goldstein beta 緩和に相当する。

さらに、ダイマーの回転運動に対する特徴付けとして、下記の量を導入する：

$$\theta(t) = \frac{1}{N} \sum_i \text{acos}[\hat{d}_i(t) \cdot \hat{d}_i(0)].$$

但し、 $\hat{d}_i(t)$ は時刻 t におけるダイマー i の単位方向ベクトルを表す。これは、ダイマーの方向ベクトルが初期配置からどれだけ回転したかを定量化する、回転運動の MSD に相当する量である。第 2 図に結果を示した。並進の MSD と同じく、中間部に 2 段階のプラトーが現れることが分かる。

ここで、Johari-Goldstein beta 緩和の後のプラトーの高さに着目する（第 2 図中に点線で表した）。並進の MSD が表す重心の変位は、Johari-Goldstein beta 緩和後に 0.1 に満たない程度であるのに対して、回転の MSD が表す方向ベクトルの回転は $\pi/4$ 以上と大きいことが分かる。すなわち、Johari-Goldstein beta 緩和においては、並進位置の変化に比べて強い回転運動が生じている。よって、Johari-Goldstein beta 緩和は、周囲の分子が形成するケージ内の回転運動であると結論できる。



第 2 図：ダイマー重心の平均二乗変位と方向ベクトルの回転。

左図の平均二乗変位では、高温では短時間の弾道過程から長時間の拡散過程へすぐに移行している。低温では中間部に 2 段階のプラトーが現れ、プラトー間の緩和が Johari-Goldstein beta 緩和である。右図の方向ベクトルの回転でも同様の 3 段階緩和が見られる。Johari-Goldstein beta 緩和後のプラトーの高さは、並進の平均二乗変位が粒子直径よりも短い 0.1 程度であるのに対して、方向ベクトルの回転は $\pi/4$ 程度で大きいという顕著な違いが存在する。両者とも、 $T = 2.25$ (赤) から $T = 0.403$ (紫) までの結果を示した。

5. Johari-Goldstein beta 緩和の実空間描像

ここでは、前節までで明らかになったダイマーの緩和の実空間的な理解を、1 分子レベルの微視的運動として理解することを目指す。そこで、分子同士の接続に分類を導入する。まず、ダイマーという二原子分子間の接続を考えるため、原子間接続の本数での分類を考える。ただし、原子間接続は 2 つの原子間の距離が閾値より小さいかで判定する。扱っているモデルから明らかのように、1 本の分子間接続は原子間接続が 4 本から 1 本までの 4 通りに分けることができる。さ

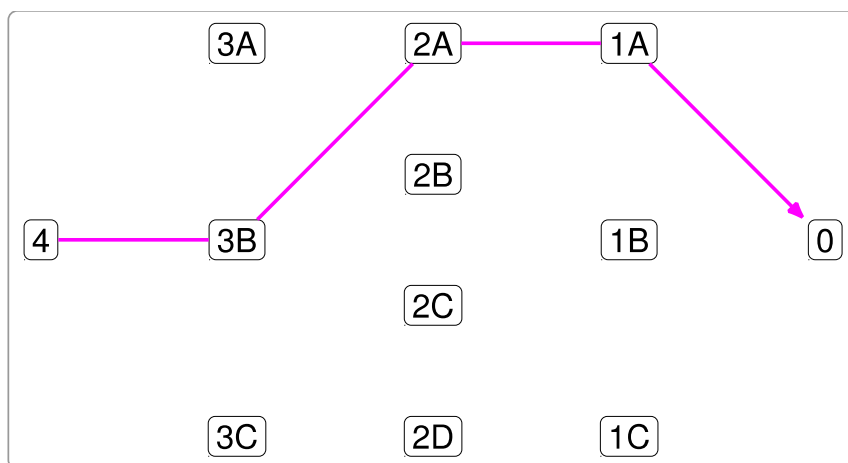
らに、このダイマー分子は大原子と小原子から成る非対称性を持つため、1本の原子間接続が大原子・大原子、大原子・小原子、小原子・小原子の3通りが存在する。以上を勘案すると、1本の分子間接続には下表の通り12通りの状態が存在することが分かる。

第1表：ダイマーの分子間接続の分類と構成の内訳。

原子間接続の本数と原子間接続の種類に着目することで、1本の分子間接続を12通りに分けることができる。Lは大原子、Sは小原子を意味する。

状態	内訳
4	LL, LS, LS, SS
3A	LL, LS, SS
3B	LL, LS, LS
3C	LS, LS, SS
2A	LL, LS
2B	LS, SS
2C	LS, LS
2D	LL, SS
1A	LL
1B	LS
1C	SS
0	-

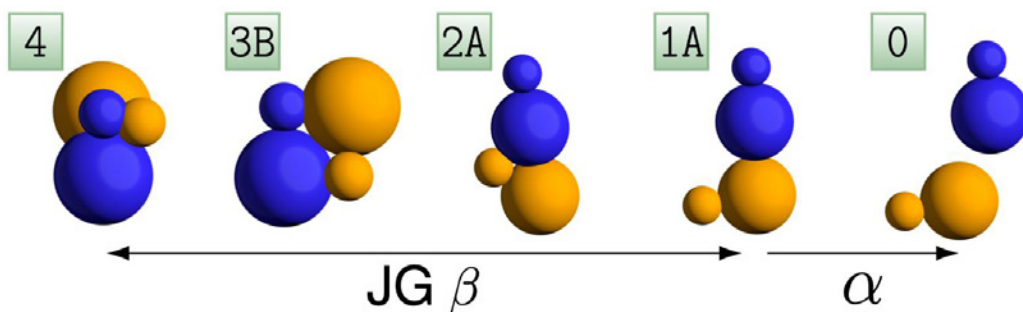
ここで、分子動力学シミュレーションで生成した軌道中で、それぞれ分子対がどのような状態遷移を経て解離していくかを調べた。分子間接続の状態遷移図で表現すると、分子間接続の実に99%が下図に示す状態遷移に従うことが分かった。この遷移を図示すると、第3図になる。



第3図：ダイマーの分子間接続状態の遷移図。

ダイマーの分子対の99%以上が、図中に赤矢印で示した状態遷移に従って解離していく。

ほぼ全ての分子間接続が従うこの状態遷移の各状態を第 4 図に図示した。この図中の「4」から「1A」までの各状態を、Johari-Goldstein beta 緩和のタイムスケールでは行きつ戻りつしながら、全体の傾向としては 1A に向かう方向に遷移していく。この結果より、Johari-Goldstein beta 緩和は分子の回転に伴う原子ボンドの組み換え運動に相当し、並進位置の変化をあまり含まないことが分かる。他方、alpha 緩和は状態 1A から状態 0 への変化を起こしていることが分かった。この結果より、alpha 緩和は分子ボンド切断を伴う並進位置変化に相当することが明らかになった。



第 4 図：ダイマーの解離過程の実空間描像。

Johari-Goldstein beta 緩和の時間スケールで分子対は、図中の 4 と示した状態から 1A と示した状態までを行きつ戻りつしながら、1A の方向へ遷移していく。この原子間接続の繋ぎ替えを推進するのは、第 2 図で議論した分子の回転運動である。alpha 緩和の時間スケールでは、最後に残った大原子間の接続（第 1 表での LL に相当）が並進運動により切断され、分子間接続が解離する。各図左上に示した状態は、第 1 表で導入した状態分類に対応している。

6. まとめ

本研究では、分子性過冷却液体に現れる Johari-Goldstein beta 緩和という緩和過程を、二原子分子モデルである非対称ダイマーの分子動力学シミュレーションによって調べた。このモデルには Johari-Goldstein beta 緩和が現れ、その運動は分子の並進位置をあまり変えないケージ内回転運動であった。一分子レベルの運動に着目した詳細な解析により、Johari-Goldstein beta 緩和は原子間接続の繋ぎ替えに、alpha 緩和は分子間接続の切断に相当することが明らかになった。

参考文献

- [1] L. Berthier and G. Biroli, Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials, *Reviews of Modern Physics* 83, 587--645 (2011)
- [2] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, Supercooled liquids and the glass transition, *Nature* 410, 259--267 (2001)
- [3] F. H. Stillinger, A Topographic View of Supercooled Liquids and Glass Formation, *Science* 267, 1935--1939 (1995)

- [4] G. P. Johari and M. Goldstein, Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules, *The Journal of Chemical Physics* 53, 2372--2388 (1970)
- [5] K. L. Ngai and M. Paluch, Classification of secondary relaxation in glass-formers based on dynamic properties, *The Journal of Chemical Physics* 120, 857-873 (2004)
- [6] W. Kob and H. Andersen, Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture I: The van Hove correlation function, *Physical Review E* 51, 4626 (1995)
- [7] E. R. Weeks and D. A. Weitz, Properties of Cage Rearrangements Observed near the Colloidal Glass Transition, *Physical Review Letters* 89, 095704 (2002)
- [8] D. Fragiadakis and C. M. Roland, Molecular dynamics simulation of the Johari-Goldstein relaxation in a molecular liquid, *Physical Review E* 86, 020501 (2012)
- [9] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press (2017)
- [10] K. Hukushima and K. Nemoto, Exchange Monte Carlo Method and Application to Spin Glass Simulations, *Journal of the Physical Society of Japan* 65, 1604-1608 (1996)
- [11] R. Yamamoto and W. Kob, Replica-exchange molecular dynamics simulation for supercooled liquids, *Physical Review E* 61, 5473 (2000)