

EX21305

ダイマー粒子を用いた ガラスの Johari-Goldstein β 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

2022 年 7 月 7 日

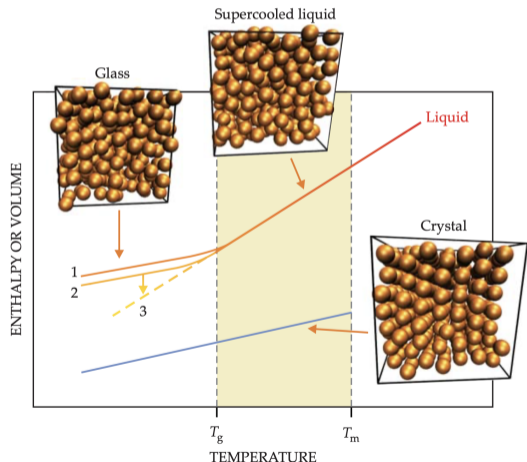
JHPCN 第 14 回シンポジウム

過冷却液体とガラス転移

液体を冷やすと固体になる、融点 T_m での一次転移で結晶化

急冷すると、結晶化を避けて**過冷却液体**状態になる

冷却を続けると、温度 T_g で緩和時間が観測時間を越え、ガラスになる

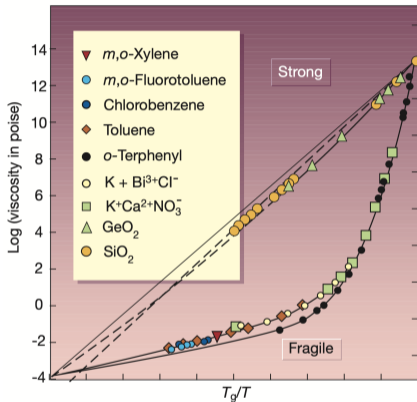


ガラス転移と呼ぶ

数多くの論点が未解決

[Berthier, Ediger, Physics Today, 2016]

過冷却液体状態での粘性の増大



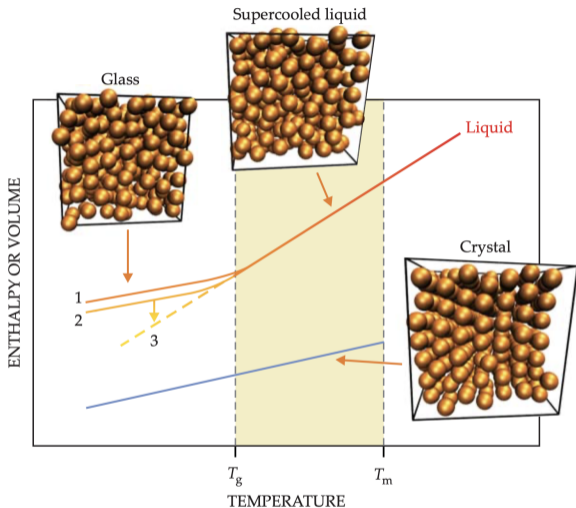
[Debenedetti, Stillinger, Nature, 2001]

過冷却液体状態では、僅かな温度低下で
粘性が劇的に増大

ミクロには、緩和時間が劇的に増大

このような劇的な変化の原因は？

液体とガラスの構造



液体とガラスの構造は僅かしか変わらないのに、緩和時間が増大

[Berthier, Ediger, Physics Today, 2016]

動力学的スローダウンを引き起こす原因は何か？

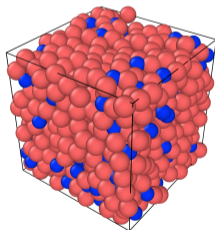
シミュレーションによるガラス研究：構造

Kob-Andersen の 2 成分 Lennard-Jones 粒子系 (KA モデル)

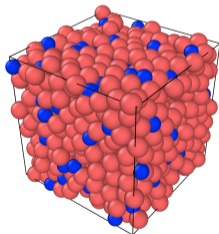
[Kob, Andersen, PRL, 1994] [Kob, Andersen, PRE, 1995]

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

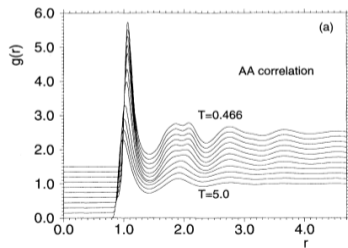
$\epsilon_{AA} = 1.0, \epsilon_{AB} = 1.5, \epsilon_{BB} = 0.5, \sigma_{AA} = 1.0, \sigma_{AB} = 0.8, \sigma_{BB} = 0.88$



$T = 5.0$



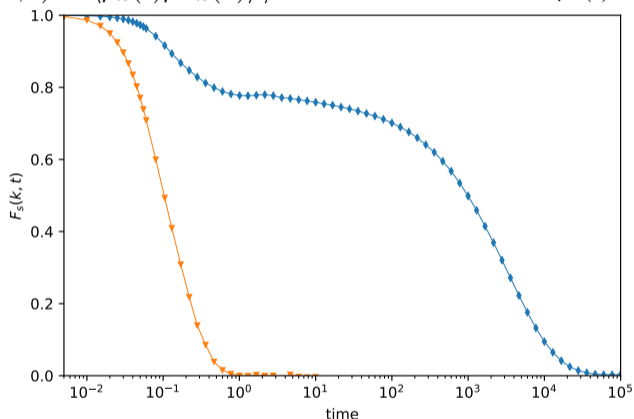
$T = 0.45$



動径分布関数

シミュレーションによるガラス研究：動力学

中間散乱関数 $F(\mathbf{k}, t) = \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rangle / N$ (配置の時間相関関数、 $\rho_{\mathbf{k}}(t) = \sum_i e^{-i\mathbf{k}r_i(t)}$)

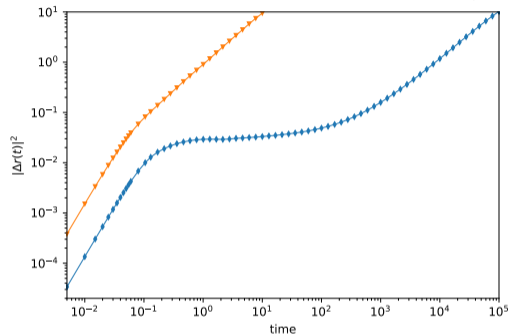


2段階緩和が現れ、緩和時間は 10^4 倍遅い！

何故こんなにダイナミクスが遅くなるのか？ プラトーの起源は何？

シミュレーションによるガラス研究：プラトーの起源

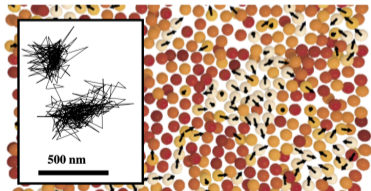
$$\text{平均二乗変位 (MSD)} \quad |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 = \left\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle$$



高温：弾道運動から拡散運動へ

低温：プラトーが形成される

周囲の粒子が成す**ケージ**にトラップされ、
運動が遅くなる



短時間：ケージ内振動

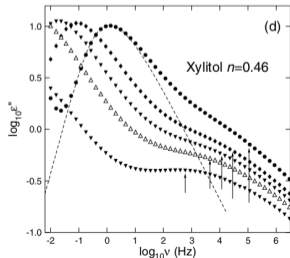
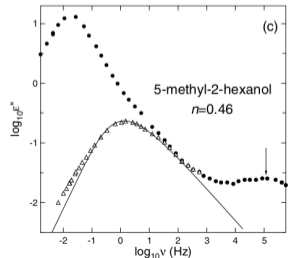
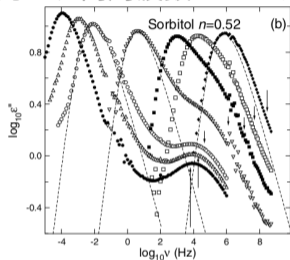
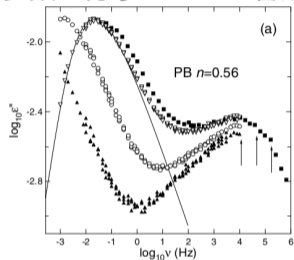
長時間：ケージ脱出 (α 緩和と呼ぶ)

コロイド分散系でも観測されている

[Weeks, Weitz, PRL, 2002]

実験における様々な分子の緩和スペクトル

実験では通常、緩和スペクトルを見る（中性子散乱や誘電緩和で）
多数の分子について普遍的に、高周波数にピークが出現

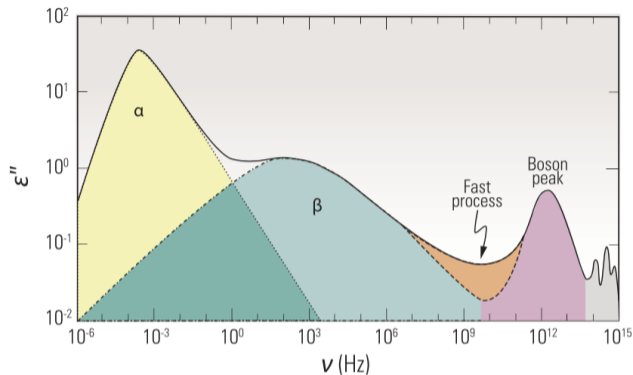


Johari-Goldstein β 緩和と
呼ぶ

[Johari and Goldstein, JCP, 1970]

[Ngai, J. Phys. Condens. Matter, 2003]

分子性液体の緩和スペクトル



[Yu *et al.*, Nat. Sci. Rev., 2014]

- 高周波数（短時間）：ケージ内振動
- 低周波数（長時間）：ケージ脱出

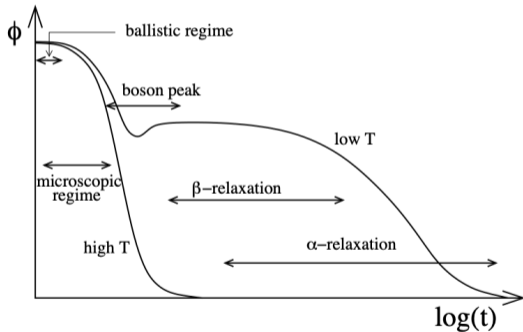
JG β ピーク： α 緩和や振動とは異なる緩和機構が普遍的に存在することを示唆

等方粒子モデルの緩和スペクトル

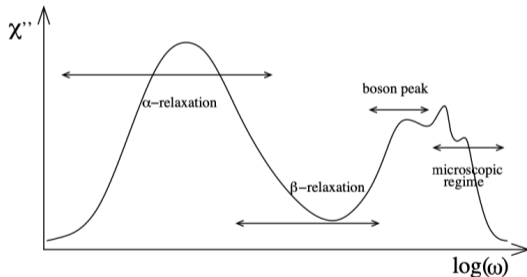
KA モデルなど等方粒子系の緩和スペクトルには β ピークが不在

(時間についてフーリエ変換)

[Kob, arXiv:cond-mat/0212344]



時間相関関数

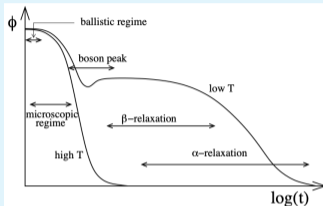


緩和スペクトル

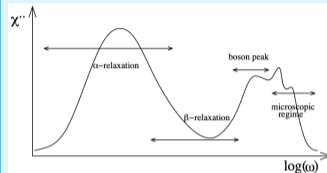
整理すると

等方粒子系の
シミュレーション

実時間・実空間

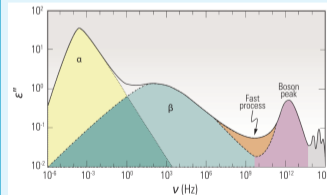


周波数



分子性液体の
実験

missing



普遍的な JG β 緩和に対応する、実空間的な運動機構は何だろうか

非対称ダイマー系

2012：非対称ダイマー粒子が JG β 緩和を示す
原子間相互作用：Lennard-Jones

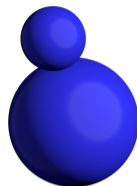
$$V(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Kob-Andersen 型の 2 成分系 [Kob, Andersen, PRL, 1994]

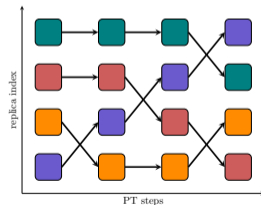
本研究

- 非対称ダイマー系の MD を実行
- レプリカ交換法を適用し、低温の平衡動力学を得た

目的 JG β 緩和に対する実空間描像を確立する

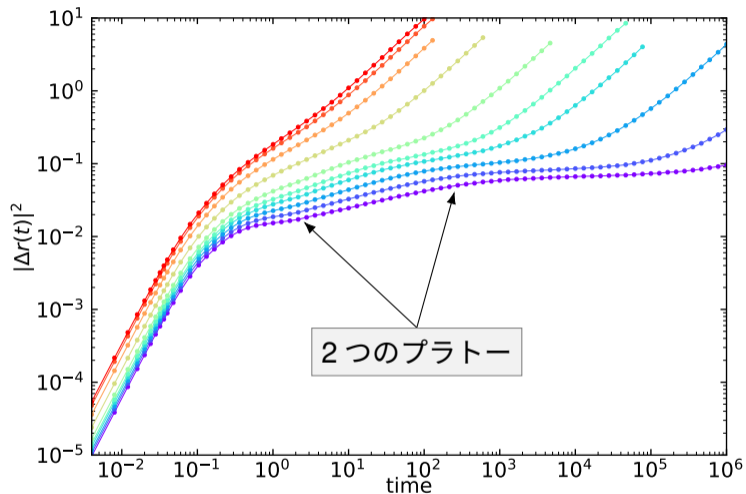


[Fragiadakis, Roland, PRE, 2012]



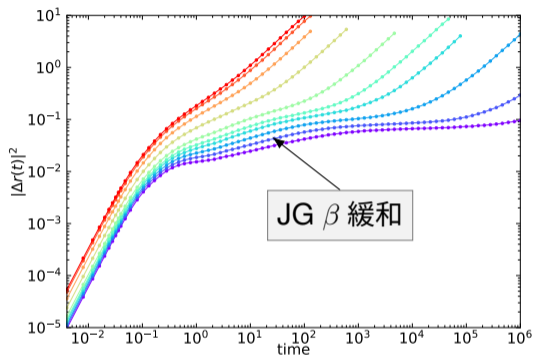
[Hukushima, Nemoto, JPSJ, 1996]

ダイマー重心の MSD

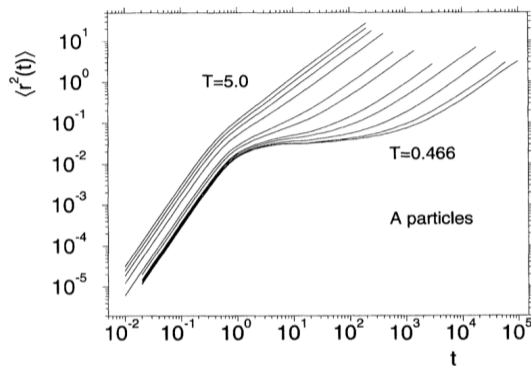


$$\text{MSD } |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle$$

MSD : 等方粒子系との比較



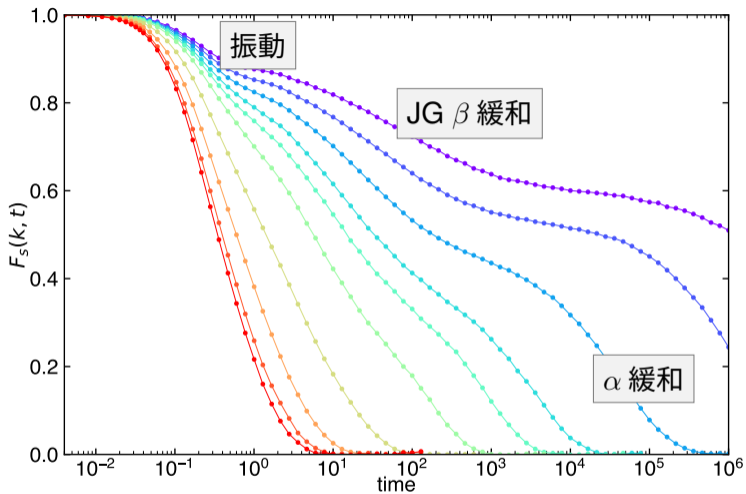
ダイマー



等方粒子 [Kob, Andersen, PRE, 1995]

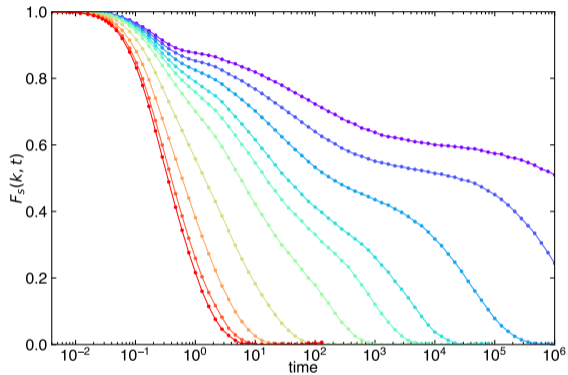
中間部に、等方粒子系には現れない JG β 緩和が存在

自己中間散乱関数の3段階緩和

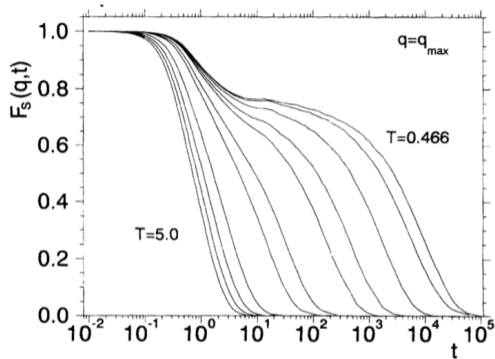


$$F_s(k, t) = \frac{1}{N} \sum_i \cos [\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))]$$

$F_s(k, t)$: 等方粒子系との比較

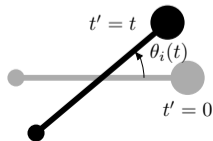
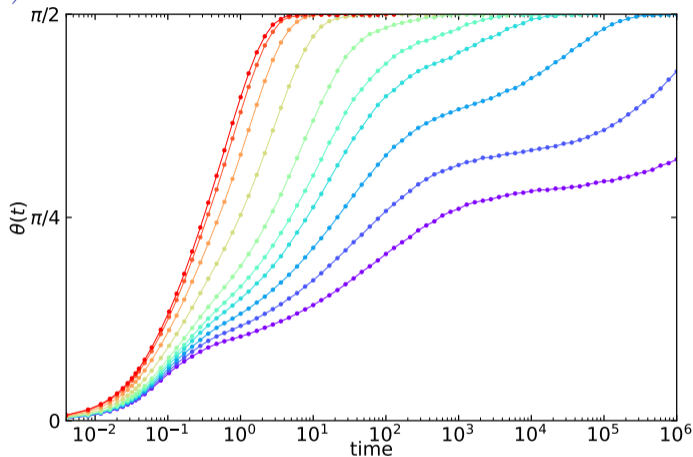


ダイマー



等方粒子 [Kob, Andersen, PRL, 1994]

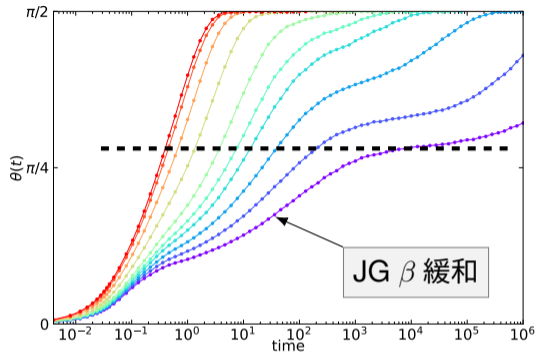
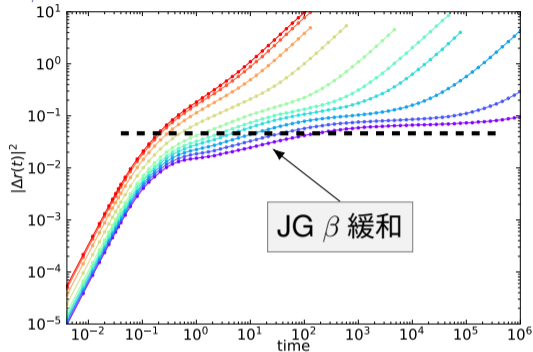
回転の MSD : $\theta(t)$



$$\theta(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i \text{acos} \left[\hat{\mathbf{d}}_i(t) \cdot \hat{\mathbf{d}}_i(0) \right] \right\rangle$$

$\hat{\mathbf{d}}_i(t)$: 時刻 t でのダイマー i の単位方向ベクトル

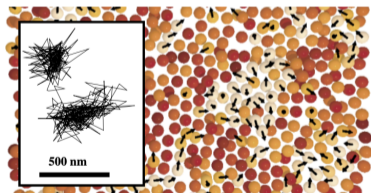
JG β 緩和の実空間運動



JG β 緩和の後、

- $\text{MSD} \lesssim 10^{-1}$ (重心の変位)
- $\theta(t) > \frac{\pi}{4}$ (方向ベクトルの回転)

並進位置変化に比べて、強い回転運動が生じている
(ケージ内回転) → 緩和の微視的特徴付けは？



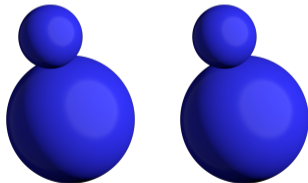
[Weeks, Weitz, PRL, 2002]

分子ボンドの分類

分子間のボンドネットワークの変化に着目する
分子ボンドに分類を導入する

1 分子ボンド = 原子ボンド 4 本, 3 本, ..., 1 本

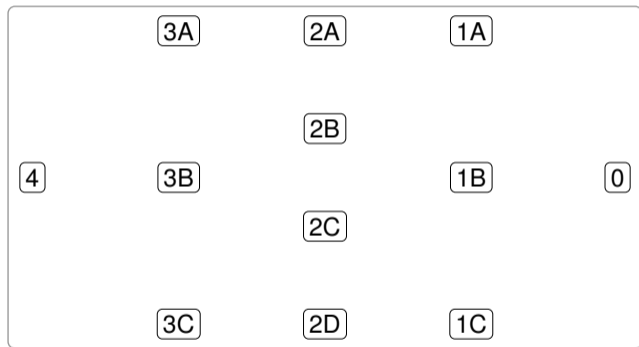
1 原子ボンド = LL or LS or SS



| States | Atomic bond breakdown |
|--------|-----------------------|
| 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 | - |

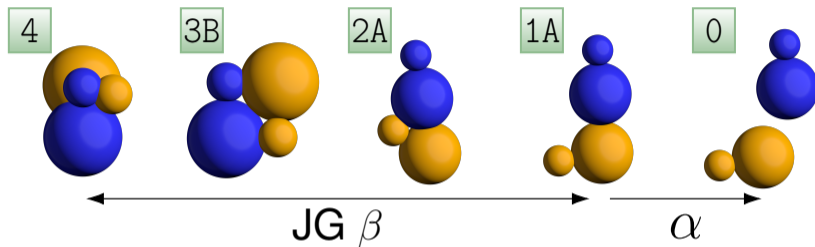
分子ボンドの状態遷移図の導入

状態遷移図を導入

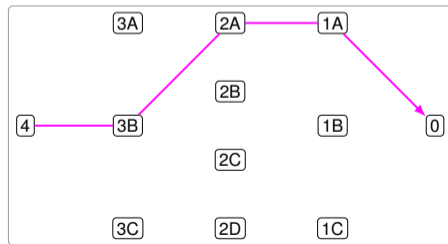


どこを通過して解離するか？

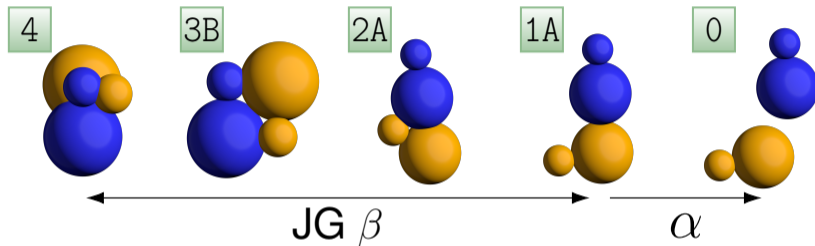
分子ボンドの解離過程



99% 以上の分子ボンドが、この状態遷移に従う



ダイマーの緩和過程に相当する実空間運動



$JG \beta$ 緩和：

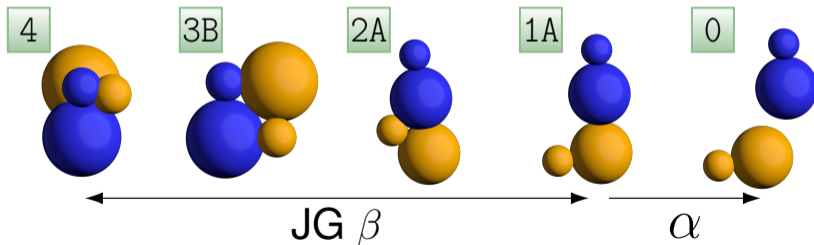
- 原子ボンドの繋ぎ替え
- 回転運動
- ケージ内運動

α 緩和：

- 分子ボンドの切断
- 並進運動
- ケージ脱出運動

まとめ：JG β 緩和を示す非対称ダイマー系の緩和過程を明らかにした

- ダイマー粒子の分子動力学シミュレーションを行った
- 実空間の緩和過程を解明
 - ケージ内の回転運動：JG β 緩和
 - ケージ脱出の並進運動： α 緩和



以下、補足スライド

分子動力学法 (MD) シミュレーション

運動方程式を数値積分して軌道を追跡する方法

時刻 t での粒子 i の位置 $x_i(t)$ 、速度 $v_i(t)$ 、粒子 i にかかる力 $F_i(t)$

テイラー展開：
$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} F_i(t)$$

$$v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2} F_i(t)$$

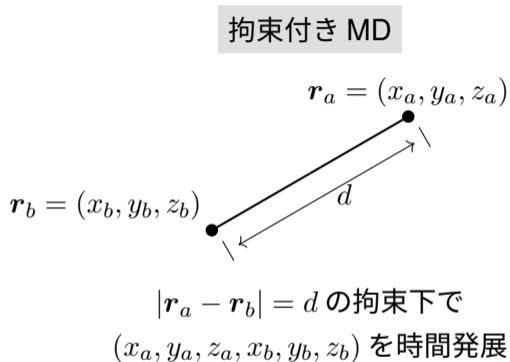
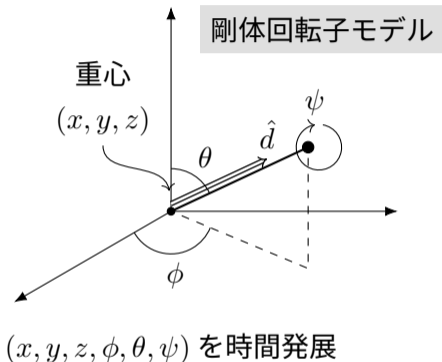
$$v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i(t + \Delta t) - \frac{\Delta t}{2} F_i(t + \Delta t)$$

速度ベルレ法

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} F_i(t)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \Delta t \frac{F_i(t) + F_i(t + \Delta t)}{2}$$

回転自由度を持つ分子のシミュレーション



拘束付きの運動方程式を解いて計算 (RATTLE)