特集—ガラス転移—

ガラス・過冷却液体における動的不均一性

Kinetic Heterogeneities in Highly Supercooled Liquids

山本 量一 小貫 明
Ryoichi YAMAMOTO Akira ONUKI

Highly supercooled liquids with soft-core potentials are studied via molecular dynamics simulations in two and three dimensions in quiescent and sheared conditions. We may define bonds between neighboring particle pairs unambiguously owing to the sharpness of the first peak of the pair correlation functions. Upon structural rearrangements, they break collectively in the form of clusters whose sizes grow with lowering the temperature T . The bond life time τ_b , which depends on T and the shear rate $\dot{\gamma}$, is on the order of the usual structural or α relaxation time τ_α in weak shear $\dot{\gamma}\tau_\alpha \ll 1$, while it decreases as $1/\dot{\gamma}$ in strong shear $\dot{\gamma}\tau_\alpha \gg 1$ due to shear-induced cage breakage. Accumulated broken bonds in a time interval ($\sim 0.05\tau_b$) closely resemble the critical fluctuations of Ising spin systems. For example, their structure factor is well fitted to the Ornstein-Zernike form, which yields the correlation length ξ representing the maximum size of the clusters composed of broken bonds. We also find a dynamic scaling relation, $\tau_b \sim \xi^z$, valid for any T and $\dot{\gamma}$ with $z = 4$ in two dimensions and $z = 2$ in three dimensions. The viscosity is of order τ_b for any T and $\dot{\gamma}$, so marked shear-thinning behavior emerges. The shear stress is close to a limiting stress in a wide shear region. We also examine the motion of tagged particles in shear in three dimensions. The diffusion constant is found to be of order $\tau_b^{-\nu}$ with $\nu = 0.75 \sim 0.8$ for any T and $\dot{\gamma}$, so it is much enhanced in strong shear compared with its value at zero shear. This indicates breakdown of the Stokes-Einstein relation in accord with experiments. The origin of the breakdown is discussed in detail. [glass transition, supercooled liquids, molecular dynamics simulation, kinetic heterogeneity, rheology, diffusion, Stokes-Einstein relation]

1. はじめに

一般に液体を徐冷すると融点付近で固化して結晶になるが、急冷すると融点以下の過冷却状態で液体相が安定に存在する。そしてさらに温度を下げると液体的なアモルファス構造が凍結された固体、つまりガラスと呼ばれる状態になる。温度を下げるかわりに液体を高圧・高密度な状態にしても同様である。ガラス転移と呼ばれるこの液体⇄固体変化に関してはこれまでに膨大な研究がなされているが[1-4]、いまだその本質的なメカニズムについては解明されていない。このガラス転移現象の最も重要な特徴は、転移点近傍で動的な性質（構造緩和時間・自己拡散係数・粘性率など）が12桁以上もの劇的な変化を示すのに対し、静的な性質（圧力・体積・液体構造など）は僅かしか変化しないという点にある。いうまでもなく劇的な動的性質の変化をもたらす原因を明らかにすることが、ガラス転移の本質を理解することと等価である。伝統的な液体論の考え方にしたがえば、たとえ僅かであっても静的な液体構造の変化こそが普遍的であり、それが結果としてガラス転移の本質である劇的な動的性質の変化を引き起こしているとい

うことになる。この方向である程度成功を収めた理論にガラス転移のモード結合理論がある[2,5]。

一方で次のような考え方もある。液体ではそれぞれの粒子が勝手にほとんど無相関に運動しているが、ガラス状態に近づくにつれてそういった勝手な運動は活性化エネルギーが高いために凍結される。結果としてガラス転移の近傍では、1つ1つの粒子の運動に強い相関をもった共同運動が生き残り、それが系の動的性質を支配するであろう。こちらでは勝手⇄共同という運動性の変化が普遍的でありガラス転移の本質というわけであるが、この場合まず共同運動の実態と系の動的性質との関係を定量的に実証することが重要である。実験的にこれを成し遂げるのは至難の技であるが、コンピュータの高速化によって、計算機シミュレーションではそれが可能になりつつある[6-11]。

最近我々は大規模な分子動力学シミュレーションを行い、動的不均一性という新しい概念を導入することにより過冷却・ガラス状物質の動的性質やレオロジーを理解しようと試みた。この動的不均一性は粒子の共同運動を反映した量である。結論を先に述べると、我々のシミュレーシ

ンでは液体からガラス状態に近づくにつれて動的不均一性の空間的な大きさを示す相関長が増大することを確認している [9]。さらにこの不均一性の相関長と系の動的性質との間にスケーリング則が成立していることを見出した [10]。本稿では我々の最近の研究成果について説明する。

2. シミュレーションと結果

分子動力学 (MD) シミュレーションとは、分子や原子など物質を構成している粒子間の相互作用を近似的なポテンシャル関数で置き換え、粒子の運動方程式をコンピュータで数值的に解くことによって注目する系の静的・動的な性質を調べる手法のことである。日本語の解説も多いので、詳細については成書を参照されたい [12]。MD シミュレーションでは物質のミクロな時系列情報がすべて得られるので、原理的にはどんな物質のどのような物理量でも計算可能であるという利点がある。反面、近似的なモデルポテンシャルを用いる以上選んだモデル系が現実系をどの程度正確に再現しているのかという問題が常にあるが、ガラス転移などのように物質の細かい個性には依存しないユニバーサルな現象を研究するには非常に強力で有効な方法である。

本研究のようにある特定の現象のメカニズムを知りたい場合には、その現象を再現できる最も簡単なモデル物質を選ぶのが有効である。今回はモデルとして2次元 (2D)、及び3次元 (3D) ソフトコア粒子の2成分混合物を用いた。粒子間ポテンシャルは

$$v_{\alpha\beta}(r) = \epsilon(\sigma_{\alpha\beta}/r)^{12}, \quad \sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}), \quad (1)$$

と粒子間距離のべき乗で表されるが、この場合には系の温度を下げる効果と体積を圧縮する効果を厳密に同じに取り扱えるので都合がよい (今回のような多成分系では厳密には成り立たないが、有効密度を導入することにより近似的に1成分系と同様とみなせる)。粒子数 $N_1 + N_2 = 5000 + 5000$ 、サイズ比 $\sigma_2/\sigma_1 = 1.4$ (2D) or 1.2 (3D)、質量比 $m_2/m_1 = 2$ 、全数密度 $n_1 + n_2 = \rho = 0.8/\sigma_1^d$ とし (d は次元)、通常液体から過冷却液体の状態まで ($0.337 \leq T \leq 2.45$ (2D)、 $0.234 \leq T \leq 0.772$ (3D)) 温度を変えてシミュレーションを行った。大きさの違う2成分を混ぜているのは結晶化を抑制するためであるが、あまり大きさに違いがあると相分離する可能性がある为上記の値を用いた。本稿では長さや時間の単位として σ_1 と $\tau_0 = (m_1\sigma_1^2/\epsilon)^{1/2}$ を用いている。通常の平衡状態でのシミュレーションに加え、定常せん断流 $\dot{\gamma}ye_x$ ($\dot{\gamma}$:せん断速度、 e_x : x 方向の単位ベクトル) のもとでの非平衡状態でもシミュレーションを行った。

Fig. 1. A typical particle configuration and the bonds defined at a given time at $T = 0.337$ in 2D. The diameters of the circles here are equal to σ_{α} . The areal fraction of the soft-core regions is 93%. A 1/16 of the total system is shown.

2.1 動的不均一性の可視化と定量化

局所的な構造の再配置 (構造緩和) を定量化するために、隣り合った粒子間に仮想的なボンドを考える。具体的には時刻 t_0 で次式を満たす粒子対 i, j をボンドと定義した。

$$r_{ij}(t_0) = |\mathbf{r}_i(t_0) - \mathbf{r}_j(t_0)| \leq A_1\sigma_{\alpha\beta}, \quad (2)$$

この粒子対 i, j が時間 Δt の後に次の式 (3) の条件を満たせば、そのボンドは Δt の間に切れたとする。

$$r_{ij}(t_0 + \Delta t) > A_2\sigma_{\alpha\beta} \quad (3)$$

今回は $A_1 = 1.1$ 、 $A_2 = 1.6$ (2D)、 $A_1 = A_2 = 1.5$ (3D) としたが、この数値を多少変えても結果は変わらないことは確認済みである。2次元での典型的な粒子配置と $\Delta t = 0$ におけるボンドの様子を Fig. 1 に示す。 Δt が大きくなると生き残るボンドの数は減少し、初期の $1/e$ になる時間をその温度・せん断速度でのボンドの平均生存時間 $\tau_b(T, \dot{\gamma})$ とすると、ボンドの減少速度 $1/\tau_b(T, \dot{\gamma})$ は

$$1/\tau_b(T, \dot{\gamma}) \propto 1/\tau_b(T, 0) + A_b\dot{\gamma}, \quad (4)$$

($A_b = 0.57$ (2D)、 0.80 (3D)) のように熱運動で減少する項 (右辺第一項) とせん断によって強制的に促進される項 (第二項) の単純な和で書けることがわかった。また $\tau_b(T, \dot{\gamma})$ は粘性率に比例 ($\tau_b \propto \eta$) している。

Fig. 2 に時間間隔 $[t_0, t_0 + 0.05\tau_b]$ の間に切れたボンドの空間分布を示す。各ドットは時刻 t_0 でその場所

$$\mathbf{R}_{ij} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_i(t_0) + \mathbf{r}_j(t_0)) \quad (5)$$

に存在していたボン드가切れたことを表し、そのあたりで局所的な構造緩和が起こったことを示している。結果を見ると、通常液体 (a) では切れたボンダ、つまり構造緩和が空間的に均一に発生しているが、過冷却状態 (b) では空間的に強い相関が発生し、構造緩和は特徴的な長さを持ったクラスター状に発生している。これはつまり目的である動的不均一性の可視化に成功しているということにはほかならない。ここで密度や組成などの静的な量にはこのような大きなスケールの不均一性は見つかっていないことを注意しておく [10]。さらに (c) では (b) の過冷却状態にせん断流を与えているが、この場合にはクラスターのサイズが小さくなり分布が均一に近づく。クラスターのサイズは温度・せん断速度のいずれにも依存しているが、後で見るようにクラスターの平均サイズが同じであればまったく同じ構造緩和の時定数 τ_b を持ち、低温で高せん断速度の状態は同じクラスターサイズを持つ高温で低せん断速度の状態にマップすることが可能である。可視化のためにここでは2次元の結果のみを示したが、3次元でも同じことが言える。

可視化した動的不均一性を定量的にキャラクタライズするために、切れたボンダの構造因子 $S_b(q)$ を次式で求める。

$$S_b(q) = \frac{1}{N_b} \left\langle \left| \sum_{\langle i,j \rangle} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{ij}) \right|^2 \right\rangle, \quad (6)$$

N_b は時間間隔 $[t_0, t_0 + 0.05\tau_b]$ で切れたボンダの数である。今回我々が求めた動的不均一性は、2次元・3次元ともに気液転移や磁性体の臨界点近傍でのオーダーパラメータの空間相関を表す Ornstein-Zernike 型の関数

$$S_b(q) = S_b(0)/(1 + \xi^2 q^2). \quad (7)$$

と非常によく一致することが判明した [10]。シミュレーションのデータをこの Ornstein-Zernike 型の相関関数 (7) にフィットすることにより、温度及びせん断速度の関数として不均一性の相関長 $\xi(T, \dot{\gamma})$ を定量的に求めることができる。同じく温度とせん断速度の関数であるボンダの平均生存時間 $\tau_b(T, \dot{\gamma})$ と相関長 $\xi(T, \dot{\gamma})$ との関係を Fig. 3 に示す。結果は2次元・3次元ともに次式のような動的スケーリング則の存在を示すものであった。

$$\tau_b \propto \xi^z \quad (8)$$

なお我々のシミュレーションでは、2次元では $z = 4$ 、3次元では $z = 2$ となった。2次元での $z = 4$ という結果はつい最近になって同じ系について別の方法で求められた動的スケーリング則でも確認されている [8]。この動的スケーリング則は、動的不均一性のサイズ $\xi(T, \dot{\gamma})$ が同じであれば、温度・せん断速度が違う状態でも同じ動的性質 $\tau_b(T, \dot{\gamma})$ 、 $\eta(T, \dot{\gamma})$ を持つということを表している。

Fig. 2. Snapshots of the broken bonds in 2D without and with shear. The system length is $118\sigma_1$. Here $T = 2.45$ with weak heterogeneity (a), and $T = 0.337$ with enhanced heterogeneity (b) at zero-shear. For $\dot{\gamma} = 2.5 \times 10^{-2}$ (c), the heterogeneity is much suppressed. The flow is in the upward direction and the velocity gradient is in the horizontal direction from left to right. The arrows indicate the correlation length ξ obtained from (7).

この場合せん断速度 $\dot{\gamma}$ は、磁性体における臨界現象での磁場と同じ役割をしていることになる。

2.2 動的不均一性と粒子の自己拡散

液体状態では粒子（直径 σ ）の自己拡散係数 D と液体の粘性率 η との間に Stokes-Einstein 則

$$D = k_B T / \text{const.} \pi \sigma \eta, \quad \text{const.} \simeq 2 \tag{9}$$

が非常によく成立している。

Fig. 3. Universal relation between the correlation length $\xi(\dot{\gamma})$ and the bond breakage time $\tau_b(\dot{\gamma})$. In 2D (a), the line of the slope 4 is a viewing guide and L is the system length. The corresponding 3D plot is shown in (b) with the slope being 2.

しかしガラス状態に近づくにしたがって D が Stokes-Einstein 則で予測されるよりも何桁も大きくなるという現象が多くのガラス形成物質について実験的に報告されており [13,14]、研究者の関心を集めている [15-19]。我々は 3 次元のシミュレーションで得られた過冷却液体中での 1 粒子の拡散運動に注目し、そのメカニズムについて調べた [17]。

Fig. 4. η/T versus τ_α at various temperatures obtained from nonequilibrium MD in shear flow [10]. The straight line represents $\eta/T = 2\pi\tau_\alpha$.

Fig. 5. $D\tau_\alpha$ versus τ_α in a quiescent supercooled liquid. The solid line represents the Stokes-Einstein value $D_{SE}\tau_\alpha = (2\pi)^{-2}$ arising from Eq.(12).

構造緩和時間 τ_α を $F_s(q = 2\pi/\sigma_1, t = \tau_\alpha) = e^{-1}$ で定義する。ここで

$$F_s(q, t) \equiv \langle \sum_{j=1}^{N_1} \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{r}_j(t)] \rangle / N_1 \quad (10)$$

は小さい粒子 (= 粒子 1) に関する中間散乱関数のインコヒーレント部分であるが、

$$\Delta\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_j(t) - \dot{\gamma} \int_0^t dt' y_j(t') \mathbf{e}_x - \mathbf{r}_j(0) \quad (11)$$

と定義することにより、せん断流下でも問題なく $F_s(q, t)$ や τ_α を求めることが出来る。まずせん断を与えたシミュレーションを各温度で行い、 η と τ_α を同時に求めた。Fig. 4 に我々のシミュレーションの結果を示すが、非ニュートン領域までもを含めた広い範囲で $\eta/T = 2\pi\tau_\alpha$ が成り立っている。また同様の関係が実験的にも確かめられている[20]。この関係を用いて粒子 1 に対する Stokes-Einstein 則を書き直すと

$$D\tau_\alpha \cong (2\pi/q_{peak}^2) D\eta/k_B T \cong (2\pi)^{-2} \quad (12)$$

($q_{peak} = 2\pi/\sigma_1$ and $\sigma_1 = 1$) となり $D\tau_\alpha$ が過冷却度 (あるいは τ_α) によらず一定値をとる。Fig. 5 に今回せん断がない状態のシミュレーションで得られたデータを示すが、過冷却度が大きくなるに従い $D\tau_\alpha$ の値が Stokes-Einstein 則 (12) よりずっと大きくなっているのがわかる。ではこの原因は何であろうか?

Fig. 6. $4\pi r^4 G_s(r, t)$ versus r at $t = \tau_\alpha$. The solid line is for $T = 0.267$ and the broken line is for $T = 0.473$. The dotted line represents the Brownian motion result. The peaks at $r \approx 1.2$ and 2 in the solid line arise from hopping processes in our system at $T = 0.267$. Note that the areas below the curves give $6D\tau_\alpha$.

Fig. 7. Mobile particles of the species 1 with a time interval $t = \tau_\alpha$ at $T = 0.473$ (a) and $T = 0.267$ (b) and with $t = 10\tau_\alpha$ at $T = 0.267$ (c). The radii of the spheres are $|\Delta\mathbf{r}_j(t)|/\sqrt{\langle(\Delta\mathbf{r}(t))^2\rangle}$ and the centers are at $\frac{1}{2}[\mathbf{r}_j(t_0) + \mathbf{r}_j(t_0 + t)]$. The system linear dimension is $L = 23.2$. The darkness of the spheres represents the depth in the 3D space.

時間領域 $t \geq 0.1\tau_\alpha$ においては

$$6Dt \simeq \langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle \equiv \langle \sum_{j=1}^{N_1} (\Delta \mathbf{r}_j(t))^2 \rangle / N_1 \quad (13)$$

が成立しているため van Hove 自己相関関数 $G_s(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \sum_{j=1}^{N_1} \delta(\Delta \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}) \rangle / N_1$ を用いて

$$D\tau_\alpha \simeq \frac{1}{6} \int_0^\infty dr \, 4\pi r^4 G_s(r, t = \tau_\alpha) \quad (14)$$

と $D\tau_\alpha$ は $t = \tau_\alpha$ における van Hove 自己相関関数の積分の形で書くことができる。したがって Stokes-Einstein 則 (12) からずれる原因は過冷却状態での $G_s(r, t = \tau_\alpha)$ をプロットすればわかるはずである。これを Fig. 6 に示す。時間 $t = \tau_\alpha$ において高温 ($T = 0.473$) ではすでにほぼガウス分布になっているのに対し、低温 ($T = 0.267$) では $r > 1$ の部分がガウス分布に比較して大きく増加しており、これが低温における $D\tau_\alpha$ の増大をもたらしているのがわかる。このようなガラス転移近傍での 1 粒子運動の非ガウスの挙動は実験的にも確認されている [21]。

これまでの解析により、過冷却状態では動きやすい粒子と動きにくい粒子がガウス分布で期待されるよりずっと幅広く分布しており、それが Stokes-Einstein 則の破れを引き起こしていることがわかった。次はそのような動きやすい粒子の空間分布を調べる。Fig. 7 では時間間隔 t の間に閾値より大きな距離を動いた粒子のみを取り出しプロットした。球の直径を粒子の移動距離に比例させており、球体の数と大きさはその全表面積がすべての図で一定になるように規格化してある。(a) と (b) の比較によって、低温では動きやすい粒子が空間的にきわめて不均一に分布していることがわかる。これは前節で議論した動的不均一性と本質的に同じものであり、分布の空間スケールは両者ではほぼ一致している。以上の結果から、Stokes-Einstein 則からのずれが前節で議論した動的不均一性の存在によってもたらされていると結論付けることができる。さらにここで見ている不均一な構造はけっして恒久的なものではなく、時間的・空間的に揺らいでおり不均一性の寿命より長い時間間隔 ($t \geq 10\tau_\alpha$) ではならされてほとんど消滅してしまうことが (b) と (c) の比較からわかる。

次に個々の粒子の運動について考察を行なう。液体状態での粒子運動は (τ_α ぐらいの時間領域ではすでに) 単一の時定数を持つブラウン運動でよく近似することが出来る。過冷却状態では動的不均一性があるためにその時定数に空間分布が出現し局所的に異なる時定数を持つものの、やはり単純なブラウン運動の足し合わせで表現できないかと考えるのが最も簡単である。

つまり系全体の $G_s(\mathbf{r}, t)$ は局所的な拡散係数 $D(\mathbf{x}, t)$ を持

つガウス分布

$$G_s(\mathbf{x}, r, t) = [4\pi D(\mathbf{x}, t)]^{-3/2} \exp[-r^2/4D(\mathbf{x}, t)] \quad (15)$$

の重ね合わせで表現できないだろうか? この予測の正当性を調べるため、Fig. 8 ではスケールされた分布関数 $\sqrt{6Dt}4\pi r^2 G_s(r, t)$ を $r^* = r/\sqrt{6Dt}$ に対してプロットした。上記の単純な予測が正しいならスケールされた分布関数は不均一性の寿命 ($\sim 3\tau_\alpha$) の範囲では時間によらないマスターカーブを示すはずである。我々のシミュレーションの結果では、比較的短い時間 $t \lesssim 3\tau_\alpha$ において $r \gtrsim 1$ ($r^* \gtrsim (6Dt)^{-1/2}$) の領域でその挙動が見られる。しかし $r < 1$ の領域ではそれぞれの曲線は互いに大きくずれている。これは隣接粒子間距離より大きなスケールの粒子運動に関しては局所的な拡散係数を持つブラウン運動の重ね合わせという近似は悪くないが、それより小さなスケールの運動についてはもっと複雑だということを意味する。次に長時間領域を見てみよう (Fig. 8 挿入図)。動的不均一性は有限の寿命を持つので、長時間領域 $t \gtrsim 10\tau_\alpha$ では空間的な不均一性がならされ、分布関数もガウス分布に漸近していく。

Fig. 8. A test of the scaling plot $\sqrt{6Dt}4\pi r^2 G_s(r, t)$ versus $r/\sqrt{6Dt}$ for $0.5\tau_\alpha < t < 3\tau_\alpha$ ($t = (0.5 + 0.25n)\tau_\alpha$, $n = 0, 1, 2, \dots, 10$). The inset shows the curves at longer times, $10\tau_\alpha < t < 100\tau_\alpha$ ($t = 10n\tau_\alpha$, $n = 1, 2, \dots, 10$), where the heterogeneity effect is smoothed out. The dotted lines are the Gaussian form.

2.3 ガラスの非線型粘性率

粘性液体にせん断流を与えると応答としてせん断応力が発生する。せん断速度が液体の持つ特徴的な緩和時間より十分遅い場合には、せん断応力はせん断速度に比例し、

その比例係数が(線形)粘性率になる。逆にせん断速度が速い場合には応力はせん断速度に対して非線型にตอบสนองし、非ニュートンの挙動を示す。高分子液体などのように特徴的な緩和時間が大きい物質では、比較的遅いせん断速度でも容易に非線型領域に突入するが、高分子液体の工学的な重要性とあいまってすでに膨大な量の研究がなされている。過冷却・ガラス状物質でも比較的遅いせん断速度に対してせん断応力が非線型にตอบสนองすることが知られているが[22]、その非線型性に対する分子論的な解釈はおろか、現象の整理すらまだ行われていない。紙面の都合で本稿では詳しくは触れないが、我々は過冷却液体の非線形粘性率が構造緩和時間を用いて次のような簡単なレオロジー式で表されることを見出した[23]。

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = \frac{\eta(T, 0)}{1 + \text{const.} \tau_{\alpha}(T, 0) \dot{\gamma}}, \quad (16)$$

ここで $\eta(T, 0)$ はゼロせん断粘性率、 $\tau_{\alpha}(T, 0)$ はせん断を与えないときの構造緩和時間である。このような簡単な式は、応力の緩和が熱的な分子運動によるものとせん断速度に比例した流動による強制的なものの単純な和になっていると考えれば自然に導出することが出来る[10,23]。

3. まとめ

我々は大規模な分子動力学シミュレーションによって、ガラス転移近傍における動的な不均一性を可視化し、臨界揺らぎと非常に似た構造を持つことを見出した。またこの動的な不均一性の流動に対する応答を明らかにして、ガラス転移近傍液体のダイナミクス(構造緩和時間 τ_{α})やレオロジー(粘性率 η)を決定する時間スケールと動的な不均一性の空間的な広がり特徴づける相関長 ξ との間に動的なスケールリング則が成立することを明らかにした。さらに3次元過冷却液体中での1粒子の拡散運動に注目し、実験的に知られている「液体がガラス状態に近づくにしたがって自己拡散係数がStokes-Einstein則より何桁も大きくなる」という現象が、動的な不均一性に起因する空間的に不均一な拡散によってもたらされているということを明らかにした。

今回我々がMDシミュレーションで明らかにしたように、過冷却液体では動的な不均一性が存在し、系の動的性質に対して重大な影響を与えている。このような効果は長距離に及ぶ粒子の共同運動に起因するものであり、これまでの液体論では考慮されていない。ガラス転移という現象を理論的に完全に理解するためには個々の粒子の共同運動による効果を取り入れる努力が必要であるが、それをセルフコンシステントに液体論の枠組みの中で成し遂げるの

は大変難しい。高分子ダイナミクスの理論で成功したように、やっかいな粒子間の多体相互作用をまともに取り扱わずに有効な1体問題に帰着させるような方法が有効であろう。MDシミュレーションで得られるミクロな情報をうまく活用すれば、決してそれが不可能ではないということを指摘して本稿を終えることにする。

謝辞

本研究を遂行するにあたって、京都大学化学研究所 金谷利治助教授には有用な助言をいただいた。また今回の大規模シミュレーションは京都大学化学研究所スーパーコンピュータラボラトリ、及び東京大学医科学研究所ヒトゲノム解析センターの並列計算機Origin2000を用いて行った。

参考文献

- [1] 樋渡保秋, 宮川博夫, 小田垣孝: 日本物理学会誌, **46**, 90-97 (1991), “ガラス転移の擬似的臨界現象”。
- [2] 川崎恭治: 日本物理学会誌, **48**, 869-877 (1993), “ガラス転移とモード結合理論”。
- [3] J. Jäckle: Rep. Prog. Phys., **49**, 171-231 (1986), “Models of the glass transition”。
- [4] M.D. Ediger, C.A. Angell, and S.R. Nagel: J. Phys. Chem., **100**, 13200-13212 (1996), “Supercooled liquids and glasses”。
- [5] W. Götze: in *Liquids, Freezing, and the Glass Transition*, ed. J.P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, Elsevier, Amsterdam, 1991, pp.289-503, “Aspects of structural glass transitions”。
- [6] T. Muranaka and Y. Hiwatari: Phys. Rev. E, **51**, R2735-R2738 (1995), “ β relaxation in a highly supercooled state via molecular dynamics simulation”; J. Phys. Soc. Jpn., **67**, 1982-1987 (1998), “Spatial heterogeneity in supercooled liquids and glasses”。
- [7] M.M. Hurley and P. Harrowell: Phys. Rev. E, **52**, 1694-1698 (1995) “Kinetic structure of a two-dimensional liquid”。
- [8] D.N. Perera: J. Phys.: Condens. Matter, **10**, 10115-10134 (1998), “Spatially heterogeneous dynamics in a two-dimensional glass-forming binary mixture”。
- [9] R. Yamamoto and A. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn., **66**, 2545-2548 (1997), “Kinetic heterogeneities in a highly supercooled liquid”。
- [10] R. Yamamoto and A. Onuki: Phys. Rev. E, **58**, 3515-3529 (1998), “Dynamics of highly supercooled liquids: Heterogeneity, rheology, and diffusion”; A.

- Onuki and R. Yamamoto: J. Non-Cryst. Solids, **235-237**, 34-40 (1998), "Kinetic heterogeneities and non-linear rheology of highly supercooled liquids".
- [11] W. Kob *et al.*: Phys. Rev. Lett., **79**, 2827-2830 (1997), "Dynamical heterogeneities in a supercooled Lennard-Jones liquid"; C. Donati *et al.*: Phys. Rev. Lett., **80**, 2338-2341 (1998), "Stringlike cooperative motion in a supercooled liquid".
- [12] 上田顕: コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, 東京, 1990; 神山新一, 佐藤明: 分子動力学シミュレーション, 朝倉書店, 東京, 1997.
- [13] M.T. Cicerone, F.R. Blackburn, and M.D. Ediger: Macromolecules, **28**, 8224-8232 (1995), "Anomalous diffusion of probe molecules in polystyrene: Evidence for spatially heterogeneous segmental dynamics"; M.T. Cicerone and M.D. Ediger: J. Chem. Phys., **104**, 7210-7218 (1996), "Enhanced translation of probe molecules in supercooled *o*-terphenyl: Signature of spatially heterogeneous dynamics?".
- [14] I. Chang *et al.*: J. Non-Cryst. Solids, **172-174**, 248-255 (1994), "Translational and rotational molecular motion in supercooled liquids studied by NMR and forced Rayleigh scattering".
- [15] D. Thirumalai and R.D. Mountain: Phys. Rev. E, **47**, 479-489 (1993), "Activated dynamics, loss of ergodicity, and transport in supercooled liquids".
- [16] D. Perera and P. Harrowell: Phys. Rev. Lett., **81**, 120-123 (1998), "Origin of the difference in the temperature dependences of diffusion and structural relaxation in a supercooled liquid".
- [17] R. Yamamoto and A. Onuki: Phys. Rev. Lett., **81**, 4915-4918 (1998), "Heterogeneous diffusion in highly supercooled liquids".
- [18] F.H. Stillinger and A. Hodgdon: Phys. Rev. E, **50**, 2064-2068 (1994), "Translation-rotation paradox for diffusion in fragile glass-forming liquids".
- [19] C.Z. -W. Liu and I. Oppenheim: Phys. Rev. E, **53**, 799-802 (1996), "Enhanced diffusion upon approaching the kinetic glass transition".
- [20] F. Mezei, W. Knaak, and B. Farago: Phys. Rev. Lett., **58**, 571-574 (1987), "Neutron spin-echo study of dynamic correlations near the liquid-glass transition"; D. Richter, R. Frick, and B. Farago: Phys. Rev. Lett., **61**, 2465-2468 (1988), "Neutron-spin-echo investigation on the dynamics of polybutadiene near the glass transition".
- [21] R. Zorn: Phys. Rev. B, **55**, 6249-6259 (1997), "Deviation from Gaussian behavior in the self-correlation function of the proton motion in polybutadiene"; T. Kanaya, I. Tsukushi, and K. Kaji: Supplement to Prog. Theor. Phys., **126**, 133-140 (1997), "Non-Gaussian parameter and heterogeneity of amorphous polymers".
- [22] J.H. Simmons, R.K. Mohr, and C.J. Montrose: J. Appl. Phys., **53**, 4075-4080 (1982), "Non-Newtonian viscous flow in glass"; J.H. Simmons, R. Ochoa, K.D. Simmons, and J.J. Mills: J. Non-Cryst. Solids, **105**, 313-322 (1988) "Non-Newtonian viscous flow in soda-lime-silica glass at forming and annealing temperatures".
- [23] R. Yamamoto and A. Onuki: Europhys. Lett., **40**, 61-66 (1997), "Non-linear rheology of a highly supercooled liquid".

[1999年1月27日受理]