

ガラス形成液体のフラジリティ： 分子シミュレーションによるモデリング

大阪大学大学院基礎工学研究科

金 鋼

Fragility of Glass-forming Liquids: Molecular dynamics simulation modellings

Kang Kim

Graduate School of Engineering Science, Osaka University

1. はじめに

ガラス形成液体は、融点以下の過冷却状態でも結晶とはならず、分子スケールの運動よりはるかに遅いダイナミクスを示す。言い換えれば、非常に幅広い温度領域で液体的から固体的な振る舞いまで粘性係数が連続的に変化する。さらに冷却すれば最終的にガラス転移を起こす。ガラス転移とは乱れた分子配置構造をそのまま凍結し固体化することであり、金属ガラス・分子性液体・イオン液体・コロイド分散系など様々な物質群で見られる。つまり、ガラスは結晶と異なり長距離秩序を発現せず乱れたままであり、液体のものと良く似た構造を保持し続ける。ガラスの工学応用をさらに発展させるためには、粘性係数・拡散係数・熱伝導率といった基礎物性を評価する汎用的手法や微視的理解に基づく

ガラスに対する理論の構築が必要不可欠である。ところが、そもそも「なぜガラスが持つ特性時間が劇的に増加し、乱れた構造が固体化するのか？」というガラス形成液体の構造-ダイナミクス関連の根本的原理は未だ不明であり長年の論争となっている [1]。

2. ガラス転移に対する基礎研究

ガラス転移の背後にある普遍性を抽出するため、あらゆるガラス形成液体について粘性係数の温度依存性をガラス転移温度 T_g でスケールして調べる手法が提案されている [2]。これにより物質による違いが大きく2種類に分類される。ひとつはアレニウスの式にしたがう物質で、例えば分子間のネットワークがしっかりと保持されたシリカガラスなどである（これを strong 液体と呼ぶ）。一方で、*o*-terphenyl・トルエン・金属ガラスのような相互作用が比較的に等方的な分子性液体では特に低温でアレニウス挙動に従わず超アレニウス挙動を示す（これを fragile 液体と呼ぶ）。さらに粘性係数 η のガラス転移温

〒560-8531

大阪府豊中市待兼山町 1-3

TEL 06-6850-6276

E-mail: kk@cheng.es.osaka-u.ac.jp

度近傍における発散傾向は、Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 式 $\eta \sim \exp[1/K(T/T_0-1)]$ により整理されることが多い。ここで T_0 と K はフィッティングパラメータであり、 T_0 は粘性発散温度である。また K がフラジリティ指標と呼ばれる無次元量であり、strong 液体か fragile 液体かを定量化する。 K が小さく値が 0 近傍であればアレニウスのようになるが、逆に K が大きくなるほど温度変化に対する粘性増大が顕著となり超アレニウスの振る舞いを示す。ただし VFT 式そのものが経験式であり、フラジリティ指標はあくまでもフィッティングで得られる量に過ぎず、分子スケールからの指導原理は未だ解明されていない。

3. ガラス形成液体のモデルと分子動力学シミュレーション

筆者はこれまで、ガラス形成液体を過冷却しガラス化する過程に対して、計算科学手法、特に分子動力学 (molecular dynamics; MD) シミュレーションを用いた研究をおこなってきた。MD シミュレーションとは、原子レベルにおける分子間ポテンシャル関数により物質の個性を与え、古典的なニュートンの運動方程式を数値的に解き、得られた配置座標から統計力学手法を用いて巨視的物性を解析する手法である。

MD シミュレーションによって、温度を冷却し液体からガラスへ至るその道中において、どのように粘性係数が増大し緩和過程や分子拡散が遅くなっていくのかを系統的に調べることができる [3]。そこで対象とする物質によりどのようなシミュレーションモデルを選ぶのが研究の出発点となるが、大きく分けて以下の 2 つの考え方がある。ひとつは実在するガラス形成液体との対応を追究し、例えば電子状態レベルの第一原理計算により分子間ポテンシャルを与えることである。もうひとつは、実在系と対応するかどうかは別として、極力簡単なモデルを用いることによってガラス形成液体の普遍的な性質を抽出しようとする戦略である。そのために、

Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルなど分子間相互作用が短距離的で 2 体力の重ね合わせであらわされる、いわゆる単純液体モデルが用いられる。最も簡単なモデルは同種粒子で構成された 1 成分系であるが、温度の低下とともに急速に結晶化が進んでしまうことから、なんらかの結晶化を阻害する効果を加えない限りガラス化しない。そこで、しばしば採用されるのが簡単にフラストレーションを導入できる 2 成分系に拡張したモデルである。いずれにしても実在する物質との対応は希薄になるが、計算コストが軽くまたガラス転移に対して様々に提案される各種理論をチェックできる大きな利点があり、ガラス転移の基礎研究において重要な位置を占めている。

strong 液体であるシリカガラスに対しては、第一原理計算に基づいた van Beest-Kramer-van Santen (BKS) モデルなどを用いた研究が数多くされている。シリカガラスでは酸素-ケイ素間共有結合による 4 面体ランダムネットワークを形成しており、温度に依らずダイナミクスは背後にあるネットワーク組み換えの影響を受け、よって温度に依らずアレニウス挙動が引き起こされていると推測される。より非自明性が際立つのが超アレニウス挙動であるが、これを明らかにすべく LJ 粒子系を用いた fragile 液体に重きを置いて研究が推進されることがこれまで多かった。

4. フラジリティを制御するシミュレーションモデルの開発

対象とする物質を変えれば、それに応じてモデルを精緻化する研究がされる。ただし、獲得される知見は物質やモデルごとの個別各論的であり、統合化されたものにはなり得ない。結果として、アレニウス性を特徴付けるフラジリティの分子論的メカニズムの解明に遅れを生じされている。その最大の原因は、フラジリティを制御できるシミュレーションモデルがこれまで存在しなかったことによる。そこで筆者らは、物質に

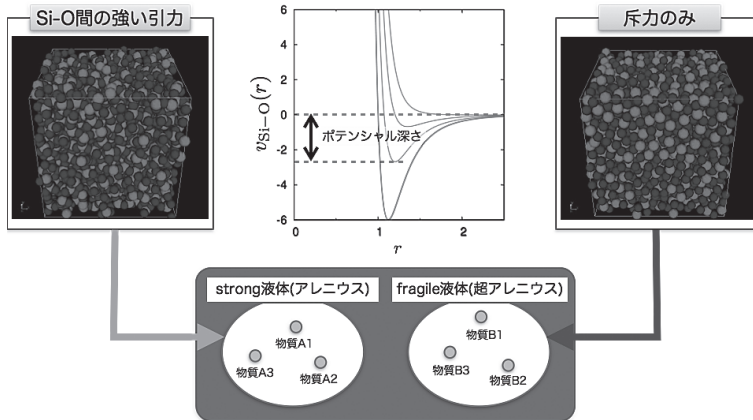


図1 アレニウス型 (strong液体) と超アレニウス型 (fragile液体) を橋渡す系統的なシミュレーションモデルの開発は個別各論的なシミュレーション・実験データを俯瞰できる可能性があり、これによりガラス形成液体の流動特性の網羅的解明を目指している。

よって個別論的にモデルを導入するのではなく、strong液体とfragile液体の異なる温度依存性を連続的に橋渡しできる統一的なモデルの開発を目指した。モデル構築における本質的なアイデアは以下に集約される。シリカガラスに対する酸素-ケイ素間の引力相互作用を異なる2成分LJ系をベースとして共有結合を模することが知られていた。また、BKSモデルで得られる状態密度を再現する4面体ネットワーク形成ガラスが得られていた [4]。このモデルを一般化し、LJポテンシャルで表現される酸素-ケイ素間の引力相互作用を人工的に通減させれば、等方的液体が示すfragile液体へアレニウス性を変化させることが可能なシミュレーションモデルができるはずである [図1]。

モデルとその解析の詳細は原著論文に譲るが、本稿では筆者らのシミュレーション結果を簡単に紹介する [5]。図2にはポテンシャル深さ Δ を変化させ、それぞれの系に対する構造緩和時間 τ_α の温度依存性を示している。 Δ を小さくするにしたがって、酸素-ケイ素間相互作用が弱まり、最終的に $\Delta = 0$ で斥力だけの相互作用となる。ここで構造緩和時間とは非弾性中性子散乱実験から得られる時定数に対応しており、粘性係数 η の代わりとして用いている。VFT式によりフラジリティ指標 K を定量化

し、 Δ 依存性を示したのが図3 (a) である。 Δ の減少とともにフラジリティ指標 K が増加し、strong液体からfragile液体へ遷移していることがわかる。また、当該分野で最も頻繁に用いられるニッケル-リン合金ガラスをモデル化したKob-Andersenモデルと呼ばれる2成分LJ系では、フラジリティ指標は $K=0.27$ となるが、本モデルはこれよりさらに超アレニウス性を獲得していることがわかった。さらに図3 (b) には酸素-ケイ素間の最隣接配位数 Z_{12} の Δ 依存性を示している。 Δ が大きくシリカガラスに対応するモデルでは、 $Z_{12}=4$ と4面体ネットワーク構造が主要であるが、 Δ の減少とともに徐々に配位数が増加する。最終的にfragile液体では

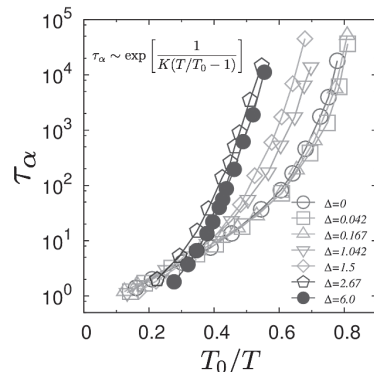


図2 様々なポテンシャル深さ Δ における構造緩和時間 τ_α の逆温度 T_0/T 依存性。 T_0 はVFT式を用いたフィッティングから得られた。

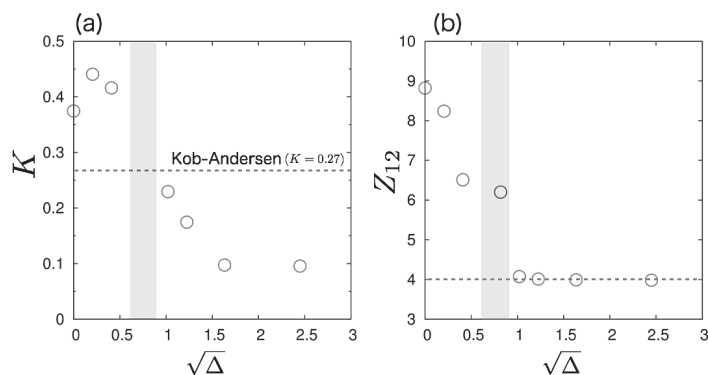


図3 様々なポテンシャル深さ Δ におけるフラジリティ指標 K (a)と構造緩和時間 τ_α の逆温度 T_0/T 依存性 (b)。 K はVFT式を用いたフィッティングから得られ、配位数 Z_{12} は酸素-ケイ素間動径分布関数の第1隣接内の粒子数である。

4面体ネットワーク構造は消失し金属ガラスのように等方的な配置構造を示すようになる。すなわち、シリカガラスで特徴的なネットワーク出現を酸素-ケイ素間ポテンシャルを変化させることで制御できたことになる。ここで、図3の網掛け部分にはフラジリティ指標 K の値が存在しないことに着目する。一方で、最隣接配位数は $Z_{12} = 6$ であり、これはケイ素原子のまわりに6個の酸素原子が配置した8面体構造をしたステイショバイトと呼ばれる結晶状態であることがわかった。このことは、ガラス形成液体における流動特性の温度依存性を特徴付けるアレニウス性の決定に、背後にあるエネルギー的に最安定な結晶秩序構造が何らかの役割を果たしていることを示唆している。より詳細なメカズムは現在研究中である。

5. おわりに

筆者らが提案したモデルはポテンシャル深さ1つのパラメータのみでstrong液体とfragile液体を連続的に橋渡しすることができる。したがって、ガラス形成液体における流動特性の温度依存性であるフラジリティを決める分子論的な因子を突き止めることに貢献できると考える。一旦実在物質との対応を忘れたモデルではあるが、ポテンシャル関数の連続的な変化によって幅広くフラジリティ指標が変化することから、

様々な物質で示される流動特性を記述することが可能となる。また、分子レベルの構造およびダイナミクスデータを網羅的に取得できることから、個別各論的なシミュレーションや実験によって得られた物性データを俯瞰することが可能になるとも考えている。さらに実験的傍証からフラジリティと密接であると考えられてきた比熱のブロードなピーク、状態密度に見られるボゾンピーク、Stokes-Einstein則の破れなど、結晶化を回避したことで引き起こされるガラスに特有な物性の本質的な解明を目指している。

謝辞

本研究は、宮崎州正氏(名古屋大学)、尾澤岬氏(モンペリエ大学)との共同研究によるものである。また科学研究費補助金の支援を受けて実施され、分子動力学シミュレーションは自然科学研究機構計算科学研究センターにおいておこなった。

参考文献

- 1) P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature*, 410, 259–267 (2001).
- 2) C. A. Angell, *J. Phys. Chem. Solids*, 49, 863–871 (1988).
- 3) W. Kob, *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, R 85–R 115 (1999).
- 4) D. Coslovich and G. Pastore, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 285107 (2009).
- 5) M. Ozawa, K. Kim, and K. Miyazaki, *J. Stat. Mech.*, 074002 (2016).