

ガラス液体の協同性 -密度ゆらぎのダイナミクスからの探索-

(東大生産研) 古川 亮

【はじめに】液体をガラス転移点に向けて急冷すると、粘性係数は劇的に増大する。この劇的な粘性の増大そのものがガラス転移を定義付けるものであるが、そのメカニズムは今日においても十分に理解されていない。ガラスが長年の謎たる所以の1つは、「液体のようなランダムな構造」を持つにも関わらず「固体のような剛性」を示すという事実であろう。確かに、密度揺らぎはガラス化において、その静的性質をほとんど変えず、2体の相関関数を与える情報は、通常の液体のものと見分けがつかない。これは激変する粘性の振舞いと著しい対照をなす。そのため、(ガラス化に付随すると期待されている)熱力学異常や長距離相関を、密度揺らぎ以外の「隠れた何か」に求める研究が盛んに行われてきた。

では、本当に密度はガラス研究において“退屈な”観測量なのであるだろうか？

【結果と考察】特にフラジイルと称されるガラス形成液体に関する数値シミュレーション結果を基に、流体力学的な視点から解析・議論を展開した。以下に要点を列記する。

(i)密度揺らぎの緩和は、粒子(密度)の交換により進展し、それゆえ拡散的である。これは、(特にフラジイルと称される)ガラス形成液体の取りうるダイナミクス(動的経路)が、「局所的な保存則を満たす」という強い制限を受けたものであることを意味する。

(ii)密度揺らぎのダイナミクスには、ガラス化に伴う協同性の発現と成長が直接反映される：単純液体状態では、密度の交換プロセスは非協同的であり、密度揺らぎの拡散係数 D_c は

$$D_c \approx \frac{\lambda^2}{\tau_\alpha}$$

のように与えられる。ここで、 λ は粒子サイズ、 τ_α は構造緩和時間である。一方、過冷却度を上げるに従い、局所的な保存則が動的経路に課す制限はさらに強いものとなる。その結果、密度の交換プロセスはより協同的となるが、この場合、拡散係数は、

$$D_c \approx \frac{\xi_d^2}{\tau_\alpha}$$

のように与えられる。ここで、 ξ_d は交換プロセスに現れる協同長である。

(iii) 分子動力学シミュレーションの結果から、粒子の自己拡散係数 D_s と密度揺らぎの拡散係数 D_c は、同様の温度依存性を示すのみならず、定量的によく一致する($D_s \approx D_c$)。これは、粒子の自己拡散と密度の拡散が同じ交換プロセスに支配されていると考えることで、自然に理解されよう。ただし、単純液体状態では、粒子運動が流体モードを決定し、一方で、過冷却状態では、協同運動がそのサイズ以下の運動を支配する。

【参考文献】

- (1) A. Furukawa and H. Tanaka, 2012 *Phys. Rev. E* 86 030501(R).
- (2) A. Furukawa and H. Tanaka, 2016 *Phys. Rev. E* 94 052607.
- (3) A. Furukawa 2018 *Phys. Rev. E* 97 022615.
- (4) A. Furukawa *J. Stat. Mech.* (2019) 084001.