

# ガラス転移における動的不均一性の時空間構造： 多点・多時間相関関数による解析

(分子研<sup>1</sup>, 筑波大数理物質<sup>2</sup>, CEA/Saclay<sup>3</sup>, コロンビア大<sup>4</sup>)  
金 鋼<sup>1</sup>, 齊藤 真司<sup>1</sup>, 宮崎 州正<sup>2</sup>, G. Biroli<sup>3</sup>, D. R. Reichman<sup>4</sup>

## 【はじめに】

ガラス転移に伴って不均一で協動的な運動が分子スケールを超えた領域で存在することが数多く報告されている。この「動的不均一性」と呼ばれる協同運動とそれを特徴づける相関長の増大は気液相転移の臨界現象との類推から、ガラス転移点近傍における緩和時間の発散を決める重要な概念であるという認識が高まり、動的不均一性の時空間構造を定量化することが緊急の課題となっている。液体から過冷却状態、ガラスにかけてどのように動的性質が変化するのは統計力学理論に立脚した液体論を出発点としてアプローチされることが多いが、そこで主に用いられる密度場の2点相関関数は不均一に発生する協同運動を平均化してしまうので、2次より高次の多点相関関数を解析しなければならない。そこで密度場の2点相関関数の分散によって4点相関関数を導入し、それを分子動力学シミュレーションで得られる軌道解析に用いることで、動的不均一性の相関長を決定する試みが精力的になされている。

## 【結果と考察】

最近、私たちは動的不均一性の空間スケールだけでなく時間スケールの構造を解析するための多点相関関数について独自のフォーマリズムを構築するなど考察を深めている。本講演では、最近の2つの研究について報告したい。

(a) 上述のように動的不均一性を解析するために4点相関関数をモニターする手法が提案されている。しかしこれまでのところ時間については1変数しか対象となっておらず、多点相関を考慮する利点がまったく放棄されてきたことを指摘したい。これまで液体や生体分子系といった凝縮相ダイナミクス分野では2次元赤外分光法などから得られる非線形応答としての多点・多時間相関関数が非常に有効であることが広く知られ、2点相関関数では特定できなかった運動モード間の相関を探るのに大きな利点がある。そこで本研究では非線形分光法のフォーマリズムを参照することによって、これまでガラス転移研究コミュニティで解析された4点相関関数では捉えることのできない、特に動的不均一性の寿命など時間スケール構造を特定するために、時刻点について複数の相関を持つ多時間相関関数による解析をおこなった[1]。

(b) 最近、理論サイドから大きな進展があり、ガラス転移に対するモード結合理論(MCT)を3点相関関数まで拡張して、動的不均一性の相関長を理論的に捉えることに成功している[2]。そこでは、3点相関関数を得るために密度場の空間変調が系に印加された外場中での2点相関の応答を調べる手法を提案しており、現在その理論枠組は非一様モード結合理論(IMCT)とよばれている。IMCTが取り扱う3点相関関数とこれまでシミュレーションで用いられてきた4点相関関数は多点相関に関する情報を扱っているが、しかしそれらの由来は全く異なっていることから相関長について同じ情報を提出できるのかは全く自明ではない。本研究では、IMCTの理論予測をシミュレーションによって直接検証することを目的とし、非平衡分子動力学(NEMD)シミュレーションからIMCTと全く同じプロトコルにしたがって3点相関関数の数値計算をおこなった。NEMDの3点相関関数から決められる相関長とさらに4点相関関数からも相関長を決定し、IMCTによる解析結果と比較する[3]。

## 【参考文献】

- (1) K. Kim and S. Saito, Phys. Rev. E **79**, 060501 (2009); J. Chem. Phys. **133**, 044511 (2010).
- (2) G. Biroli, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 195701 (2006).
- (3) K. Kim, *et al.*, in preparation.