

A04 ガラス化における揺らぎの相関構造の発現メカニズムとその輸送異常に果たす役割の解明

東京大学生産技術研究所 古川亮

輸送異常における相関構造の発現メカニズムとその輸送異常に果たす役割

粘性係数や拡散係数など流体輸送係数に現れる時間・空間スケール依存性は輸送異常のメカニズムそれ自体を直接反映しているといつて過言ではない。本公募研究以前に研究代表者が遂行した一連の研究において、流体輸送そのものが持つ階層性(スケール依存性)やその過冷却度との相関を初めて明らかにしてきた。流体輸送異常はガラス化を定義する上で中心的な役割を果たすことを鑑みると、このような空間スケール依存性や空間相関は、ガラス化において、何らかの相関構造の介在が本質的に重要であることを強く示唆していると考えられる。本稿では、このような視点から遂行された研究に関して、特に平成26、27年度の公募研究期間を通じて得られた成果と、それに基づいて提案したガラス転移に関する現象論(研究期間終了後に発表)について記述する。

ガラス形成物質には、経験的に“strong”と“fragile”の2種類の動的クラスがあることが認識されてきた。strong 液体では粘性係数(≒構造緩和時間)はアレニウスの温度依存性を示すのに対し、fragile 液体では、非アレニウスの動的クラスであり、ガラス転移点近傍でより急峻な粘性係数の増大を示す。このような差異は、strong 液体に比べて、fragile 液体の粒子運動がより協同的であることを示唆していると考えられてきたが、この分類の背後にある決定的な物理描像の違いは、これまで明らかにされていなかった。この問題に対し、研究代表者は、縦流体緩和モードの系統的解析により、これら2つの動的クラスを理解する鍵となる物理特性の違いを見出した:ガラス化において重要になる空間スケール(動的不均一性が顕著に見られる空間スケール)で、strong 液体の密度緩和ダイナミクスは非保存的に振る舞う一方で、fragile 液体においては保存的(拡散的)に振る舞う。この縦流体緩和モードに見られる決定的な差異は、それぞれのクラスにおける緩和の素過程の違いに直接的に由来している。fragile 液体では密度ゆらぎ(=縦モード)の緩和は、その局所的な密度の交換が必要であるのに対し、strong 液体の場合には、そのような交換プロセスを必要とせず、非協同的にかつ自由に緩和が進行する。さらに、fragile 液体では、過冷却状態において密度の交換プロセスは協同的になるが(協同拡散)、この協同性は過冷却度の増大に伴い、より顕著になる(1)。この結果は、fragile 液体と strong 液体において、密度揺らぎが、緩和ダイナミクスに果たす役割が異なることを強く示唆している。すなわち、fragile 液体では再配置運動の阻害に密度(タイトなパッキング)は本質的な役割をもつが、strong 液体ではそうではない。実際、密度の高い空間領域は粒子の再配置運動が強く抑制され、密度の低い空間領域ではその逆であることが示される(2)。

これらの結果・事実を踏まえて、fragile 液体における空間相関の発現と、過冷却度の増大に伴う長さスケールの成長を記述する現象論を提案した(2)。マクロな密度の変化は、それが微小であってもマクロなガラス化を強くコントロールするが、一方で、密度そのものは僅かながら空間的に揺らいでいる。マクロな密度の微小な変化がマクロなダイナミクスに劇的な

影響を与えることは経験事実であるが、同様に局所的な密度の揺らぎは、それが微小であっても局所的なガラス化をコントロールしていると考えられないだろうか？もちろん、多くの文献で報告されている通り、密度ゆらぎには、異常は観測されないし、その空間相関長は過冷却度に関わらず粒子サイズのままである。そこで、以下のように考える。“macro-system”の中に“subsystem”を決めた時、その subsystem で定義される平均密度は、わずかではあるがやはり揺らいでいる。その揺らぎは subsystem のサイズに依存するが、(与えられた環境下で)適切なサイズの subsystem を設定すれば、それらの subsystem の中で平均密度が強い caging あるいは jamming を引き起こすに十分な密度になっているものを一定割合見つけることができる。そのような subsystem 内部の粒子は幾何的に拘束され、そのダイナミクスはある一定時間凍結すると見なすことができるであろう。この凍結される時間間隔が緩和時間であり、幾何拘束の持続長こそが協同性のサイズと考える。このような空間的に不均一に分布する subsystem の密度を局所的なコントロール変数とし、その統計性から長さスケールの発散、さらにはガラス転移を論じる現象論的スキームを提案した(2)。通常モード結合理論(MCT)では「マクロ」な平均密度をコントロール変数として、閾値以上の平均密度における「マクロ」な凍結を記述する。しかし、現状の MCT の枠組みは“不均一な caging”や“長さスケールの成長”といった概念を含まない。また、この現象論スキームは熱力学的な特異性を前提にしない。過冷却液体の密度ゆらぎはガラス転移点に近づいてなお単純液体のそれとほとんど見分けがつかず、いわば「自然なゆらぎ」のままである。これこそがガラスの不可思議さの所以であるが、そこに我々がまだ認知し得ないゆらぎの異常があると考えerのではなく、この自然な揺らぎがガラス転移を包含していると看做すことにこのアプローチの独自性がある。その検証については現在遂行中である。“密度と輸送異常”をキーワードとして、非ニュートンレオロジーの発生メカニズム(3)、strong-fragile の別によるレオロジー応答の差異(4)などに関して関連研究も行った。

種々の分散系における流体力学的相互作用の効果

種々の分散系における流体力学的相互作用の効果について、ハイブリッドシミュレーションを援用した研究を行った。具体的には、モデル微生物系における近接流体力学的相互作用の効果による過渡的なクラスター形成(5)、コロイド分散系のゲル化(ネットワーク形成)に及ぼす流体効果(6)、高密度の非ブラウン粒子懸濁液において流体効果が促進する協同性や応力鎖の安定化、さらにはその結果としての抵抗係数の劇的な増幅(7)、などである。

参考文献：

- (1) A. Furukawa and H. Tanaka, Phys. Rev.E **94**, 052607 (2016).
- (2) A. Furukawa, Phys. Rev.E **97**, 022615 (2018)
- (3) A. Furukawa, Phys. Rev.E **95**, 012613 (2017).
- (4) A. Furukawa, submitted.
- (5) A. Furukawa, D. Marrenduzzo, and M.E. Cates, Phys. Rev.E **90**, 022303 (2014).
- (6) C.P. Royall, J. Eggers, A. Furukawa, and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **114**, 258302 (2015).
- (7) S. Yamanaka, A. Furukawa, and H. Tanaka, submitted.