

## 1. はじめに

近年、単成分の物質が 2 種類の液相を持つ現象(液体-液体転移)や、ガラス転移に伴う動的不均一性の発現など、過冷却液体でおこる様々な現象が注目されている。前者においては、2 種類の液体の物性の違いは分子配置(短～中距離秩序)の違いで表現できるはずであり、後者に関しては、拡散速度の違いを生みだす、微視的構造の不均一性が背後に隠れていると考えられる。このような中距離構造の違いを実験的に判別するのは非常に難しく、シミュレーションを用いても、乱れた構造の中に隠れた秩序を見出すのは容易ではない。

従来、液体の局所構造は多様性に富み、すべてを識別することは到底不可能なので、代表的な安定構造(結晶的局所構造)数種類だけを区別し、それ以外の構造は等価な乱雑構造とみなして差し支えないと考えられてきた。しかし、ある分子から相互作用が及ぶ範囲内にある近接分子の、とりうる安定な配置の数は無限ではなく、それらをすべて識別することも不可能ではない。局所構造としては結晶なみに安定だが、結晶のような長距離周期構造を形成できないケースもある。<sup>1</sup> 深く過冷却された液体では、これらの配置の間の、ポテンシャルエネルギー(あるいはコンパクトさ)の小さな差が、各構造の出現頻度や空間分布に反映されて、微視的に不均一化するの是一般的な傾向だと考えられる。<sup>2</sup>

我々は、分子動力学法とパターン識別により、実際に局所安定構造を探索し、局所構造に基いて過冷却液体の様々な物性に一貫した説明を与えたいと考えている。本講演では、過冷却状態で液液相転移や均一核生成、ガラス転移をおこす、シリコン、水、2 成分単純液体などについて、どのような局所構造が生まれるか、それが分子運動や相転移にがいかに結びついているかを示す。

## 2. シミュレーション手法

古典的分子動力学法により、NVE アンサンブルにて、過冷却状態の広い温度密度範囲で網羅的に計算を行った。シリコンは Stillinger-Weber モデルを、[1]水は 6-site モデルを用いた。[2] シリコンの結合、水素結合を適切に定義し、[3] ネットワークトポロジーの詳細な分析と分類を行った。[4]

---

<sup>1</sup> 単純液体における正 20 面体パッキングなど。

<sup>2</sup> 実際にどんな構造が安定になるかは分子の種類に依存する。

### 3. シミュレーション結果

シリコンおよび水は、低圧下で過冷却すると、ある温度で急激な膨張とともに秩序液体に変化する。秩序液体相の構造は、正四面体型の局所配置を好むネットワークが形成する、泡のような多面体構造(フラグメント)で特徴付けられる。(図 1) 2つの液相が共存する温度密度条件では、多面体構造が凝集してドメインが形成される様子が観察でき、フラストレーション(個々の多面体構造のネットワークトポロジーに由来する、解消できない歪み)の少ないフラグメントが占めるドメインと、結合寿命が長く構造変化の少ないドメインが一致することがわかる。(図 2) このように、中距離構造を明らかにすることにより、従来はランダム構造として一括りにされていたものに潜む、秩序を浮び上がらせ、運動と構造の相関を明確に認識できるようになる。同様の解析を、典型的なガラスのモデルである 2 成分単純液体にも適用し、その動的不均一性の起源を局所構造に見出すべく、解析を行っている。

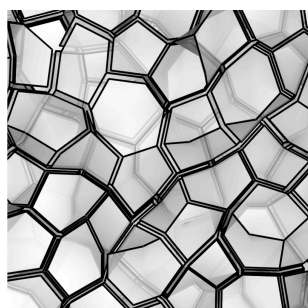


図 1 過冷却水の水素結合ネットワークに見つかる多面体構造。

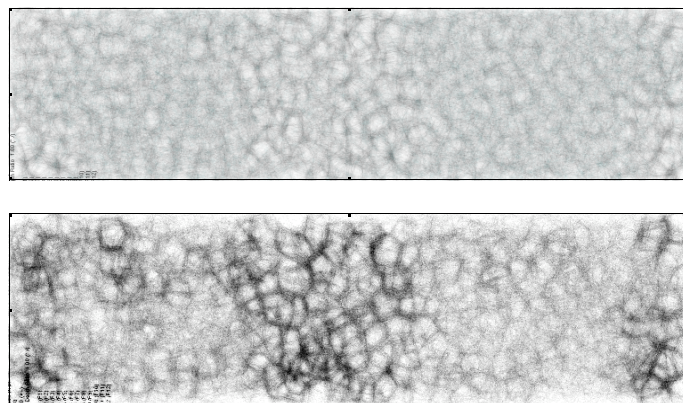


図 2 上: 水の 2 種類の液相が共存すると考えられる、温度 220K、密度  $1.05\text{ g cm}^{-3}$  の水素結合ネットワークを、200ps にわたって重ねあわせた像。構造変化の遅い部分が浮き出る。下: 同じ像を、多面体構造に分割した上で、フラストレーションの小さい多面体ほど濃く描いた。フラストレーションの大きさと構造変化の速さが対応することがわかる。

#### 参考文献

- [1] F. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).
- [2] H. Nada and J.-P J.M. van der Eerden, J.Chem.Phys. **103**, 7401 (2003).
- [3] M. Matsumoto, J. Chem. Phys. **126**, 054503 (2007).
- [4] M. Matsumoto, A. Baba, and I. Ohmine, J. Chem. Phys. **127**, 134504 (2007).