

X線光子相関分光法を用いたガラス転移近傍での動的不均一性の研究

星野大樹

理化学研究所 放射光科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

山本量一

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

要旨

ガラス状態では、構成粒子の運動が空間的に不均一となる「動的不均一性」が顕著になる。その可視化と定量化は、これまで主に分子動力学シミュレーションにより進められ、剪断下のような非平衡状態での振る舞いも研究の対象とされてきた。一方で、実験による検証はこれまで非常に限られた例しか報告されていなかった。しかし、最近コヒーレント X 線散乱によるダイナミクス測定手法である X 線光子相関分光法の有効性が、実験・計算の両面で示されつつある。最近の我々の研究成果を中心に報告する。

1. はじめに

液体中では構成粒子が熱的に運動をしているが、温度を下げていくと、ガラス転移温度近傍で運動は急激に遅くなる。ガラス転移は、その定義を含め、様々なアプローチにより統一的な理解が試みられているが、いまだ多くの謎が残されている。粒子の運動を考えると、ガラス転移近傍では個別の運動は凍結され、系のダイナミクスとしては共同運動の影響が支配的になる。この共同運動に起因して、粒子の運動は空間的な不均一性を持つようになる。これが「動的不均一性」(dynamic heterogeneity)であり、分子動力学 (MD) シミュレーションを中心に様々な定量化が試みられ、その振る舞いが調べられてきた¹⁻³⁾。

Fig. 1は、MDシミュレーションによって得られた粒子の運動を可視化したもので、(a)通常液体と(b)ガラスに近い過冷却液体について一定時間内に個々の粒子が実際に

異動した変位を三角錐で示している。通常液体では粒子の変位は一様であるが、過冷却状態では三角錐の長さの分散が大きくなり、空間的にも著しく不均一であることが表れている。1998年の原著論文において、ソフトコア粒子の2成分系液体についてのMDシミュレーションにより、過冷却状態では粒子の運動において長波長の空間変動、すなわち動的不均一性が現れることが示された^{4,5)}。さらに同一論文において、ガラス転移近傍での非平衡ダイナミクスとして、剪断が粒子の運動に与える影響についても調べられた。その結果、剪断は粒子の運動に温度上昇に類似する効果を与え、見かけ粘度の低下および動的不均一性の減少をもたらすことが示された。

その後、様々なシミュレーション研究により、ガラス転移やジャミング転移近傍での剪断下での粒子の運動が詳細に調べられてきた⁶⁻⁹⁾。一方、実験的な研究はジャミング転移近傍の濃厚粒子系の数例にとどまり^{10,11)}、ガラス転移

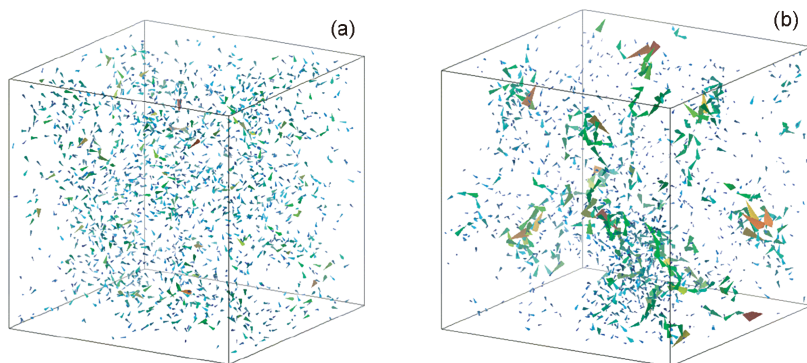


Fig. 1 (Color online) Particle motion obtained by MD simulations. (a) liquid state, (b) supercooled state, displacements of individual particles at a given time are shown as triangular pyramids.

近傍での熱的運動への影響を調べた研究は報告されてこなかった。ジャミング転移もガラス転移も粒子配置が乱れた状態で運動が凍結される現象であり、様々な共通した特性から、両者は並行して研究が進められてきた。しかし、ジャミング転移が非熱系であるのに対し、ガラス転移は熱運動を伴うことから、この2つは必ずしも一致しないことも知られており¹²⁾、熱的なガラス状態において剪断の影響を調べる実験研究が必要とされていた。

本稿では、ガラス転移近傍で動的不均一性に剪断が与える影響を、X線光子相関分光法(XPCS)により調べた研究例を紹介する。ただし、動的不均一性の研究が計算物理を中心に発展してきた経緯も踏まえ、以下の構成とした。まず、XPCSにより得られる相関関数を紹介し、XPCSから得られる動的不均一性の定義づけを行う。また、動的不均一性に限らず、ガラスを対象としたXPCSの過去の研究例についても簡単に紹介する。その後、MDシミュレーションによる最近の研究結果として、分子描像による動的不均一性と散乱強度から導出される動的不均一性を定量的に比較した例を報告する¹³⁾。最後に、XPCSによる剪断下でのガラス転移近傍での動的不均一性に関する研究を紹介する¹⁴⁾。なお、ガラス現象に関わるダイナミクスでは、原子緩和に由来する β 緩和や、本特集の齋藤らの記事¹⁵⁾にあるJohari-Goldstein緩和などの緩和が存在するが、本稿では、比較的長時間スケールが遅く、系の粘性に対して支配的な役割を果たす α 緩和を対象とする。

2. XPCSによる動的不均一性の観測

2.1 XPCSによるダイナミクス変動の観測

XPCSはコヒーレントX線散乱で得られるスペックル像を時分割で取得し、実時間スケールで散乱体のダイナミクスを評価する実験手法である。XPCSをSPRING-8のような第3世代放射光で実施する場合、ビームを空間コヒーレンス長程度に切り出して照射する。これは、照射体積の内部で生じる散乱体の配置変化によって生じる散乱光の干渉の揺らぎを計測するため、フルコヒーレントである必要はないが、それに近いコヒーレンスが求められる。空間コヒーレンス長は、シンクロトロン放射光のようなカオス光では $\lambda R / (2\pi\sigma)$ (λ : X線波長, R : 光源からの距離, σ : 光源サイズ) によって与えられる¹⁶⁾。例えばSPRING-8の標準アンジュレタ光源を持つビームラインであれば、 $10\ \mu\text{m}$ 程度に切り出すことで、十分に高いコヒーレンスを持ったX線が得られる。時間コヒーレンスについては、分光器で単色化されたX線を用いる場合にはほとんど問題にならないが、ピンクビームのような準単色光を用いる場合には、光路差の影響から、観測可能なスペックルの揺らぎは小角領域に制限される。XPCSの概要および発展については、以前の放射光学会誌の特集記事¹⁷⁻¹⁹⁾に譲り、ここではガラス研究に関わる内容を中心に記述する。

干渉性散乱によって得られるスペックル像は、入射光波長程度のわずかな散乱体の配置変化に対しても異なる散乱パターンを示す。XPCSでは、こうして得られる散乱スペックルのゆらぎを強度の散乱ベクトル \mathbf{Q} および時間 t の関数 $I(\mathbf{Q}, t)$ として測定し、その時間自己相関関数 $g_2(\mathbf{Q}, \tau) = \langle I(\mathbf{Q}, t)I(\mathbf{Q}, t+\tau) \rangle / \langle I(\mathbf{Q}, t) \rangle^2$ (τ : 遅延時間)を議論する。原理的には、実験室で可視光レーザーを用いて広く実施されている動的散乱測定(dynamic light scattering, DLS)と等しいが、X線を用いることで、透過性や微視性を生かしたダイナミクス計測が可能であることが大きな特徴である。ただし、粒径計測などで使用されるDLS装置ではフォトダイオード等の点型検出器を用いて測定する手法が一般的であるのに対し、XPCSでは2次元検出器が広く使用される。2次元検出器を用いることで、弱い散乱強度での統計精度を上げて長時間照射による損傷を避け、さらに、後述する二時間相関関数を使ったダイナミクスの時間変動を評価することが可能になる。2次元検出器を用いる計測法は、DLSにおいてもマルチスペックル法として、ゲルにおける不均一なダイナミクス観測などで利用されている²⁰⁾。しかし、XPCSでは、入射光の波長が可視光よりも2~3桁程度短いいため、同一サイズの2次元検出器でも大きな波数領域を計測可能であることが大きな利点となっている。

2次元検出器では各ピクセルで散乱強度 $I_p(\mathbf{Q}, t)$ が得られる。ダイナミクスの時間変化を議論する際には、次の二時間相関関数を計算する²¹⁾。

$$C_I(\mathbf{q}, t_1, t_2) = \frac{\langle I_p(\mathbf{Q}, t_1)I_p(\mathbf{Q}, t_2) \rangle_p}{\langle I_p(\mathbf{Q}, t_1) \rangle_p \langle I_p(\mathbf{Q}, t_2) \rangle_p} \quad (1)$$

ただし、 $\langle \dots \rangle_p$ は一定範囲の散乱波数範囲($Q - \delta Q < |\mathbf{Q}| < Q + \delta Q$)にあるピクセルの平均を表す。これは、2次元検出器では同じ散乱波数に対して円環状に複数のピクセルで計測していることを利用している。ここで、 $C_I(\mathbf{Q}, t_1, t_2) - 1$ を考えると、式(1)の分子は共分散

$$\text{Cov}_q(I_p(\mathbf{Q}, t_1), I_p(\mathbf{Q}, t_2)) = \langle I_p(\mathbf{Q}, t_1)I_p(\mathbf{Q}, t_2) \rangle_p - \langle I_p(\mathbf{Q}, t_1) \rangle_p \langle I_p(\mathbf{Q}, t_2) \rangle_p \quad (2)$$

に相当する。この値は、ランダムな変動に対して $t_1 = t_2$ で最大となり、 $|t_1 - t_2| \rightarrow \infty$ で0へと収束する。

Fig. 2aに C_I の実測例を示す。 C_I では、図中の矢印で示したように左下から右上への対角線(図中の白点線)上から水平方向に切り出すことで各経過時間での時間自己相関関数が得られる²²⁾。このため、対角線上の帯状の部分が太いほど遅い緩和に対応する。本データは、熱硬化性樹脂に分散されたシリカ微粒子のブラウン運動から得られたもので、加熱による硬化を反映して、緩和が遅くなる過程が観測されている²³⁾。さらに、前半の時間領域では顕著な間歇的揺らぎが観測されており、大きな揺らぎを伴う現象

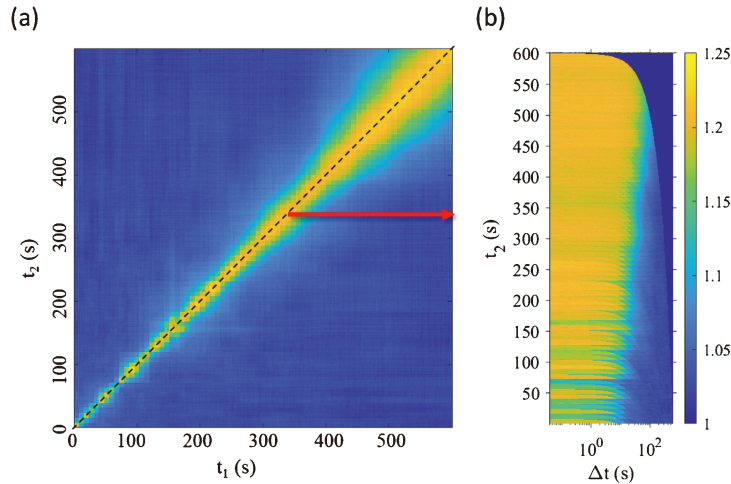


Fig. 2 (Color online) (a) Contour plot of C_I obtained from the Brownian motion of particles dispersed in an epoxy resin in the thermal curing process. (b) Alternative representation of C_I with $\Delta t = t_1 - t_2$ on the horizontal axis on a logarithmic scale.

であることが視覚的に読み取れる。このように、 C_I はダイナミクスの安定性（不安定性）を議論する上で重要な関数であり、XPCSで動的不均一性を議論する際にもこの関数を利用する。**Fig. 2b**は、 $\Delta t = t_1 - t_2$ をlogスケールの横軸に取り、縦軸に経過時間を取ったプロットで、短時間領域の変化を拡大して示す場合に有用である。

時間的に平均化されたダイナミクスが重要な系においては、次式によって平均化された時間自己相関関数 $g_2(Q, \tau)$ を計算して議論する。

$$g_2(Q, \tau) = \frac{\langle \langle I_p(\mathbf{Q}, t) I_p(\mathbf{Q}, t + \tau) \rangle_p \rangle_t}{\langle \langle I_p(\mathbf{Q}, t) \rangle_p \rangle_t \langle \langle I_p(\mathbf{Q}, t + \tau) \rangle_p \rangle_t} \quad (3)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle_t$ は時間平均を表す。多くの測定対象では、以下の指数関数型の緩和を持つ $g_2(Q, t)$ が得られる。

$$g_2(Q, t) = \beta(Q) \exp[-2(\Gamma(Q)t)^\alpha] + 1 \quad (4)$$

ここで Γ は緩和速度であり、 β は装置に依存する定数でスペckルコントラストに相当し、 α は単純な指数関数からのずれを表すためのパラメータである。

2.2 XPCSによるガラスの研究

動的不均一性の議論の前に、XPCSを用いたガラス研究の例を簡単に紹介する。XPCSが、比較的遅い時間スケール（>ミリ秒）でのダイナミクス計測を得意とすることを生かし、遅い緩和を持つ系を中心に比較的多くの研究成果が報告されている。

特に金属ガラスは、原子スケールで1000秒を越える長い緩和がXPCSにより観測された2010年代前半以降、積極的に研究が続けられている^{24,25}。主に、構造因子のピーク付近（ $Q \sim 15\text{--}25 \text{ nm}^{-1}$ ）での散乱スペckルの揺らぎが計測され、温度やエイジング時間に対する相関関数の議

論がされている。さらに応力印加に対する緩和の応答なども観測されている²⁶。

ネットワークガラスについては、ケイ酸ナトリウムガラスにおいて金属ガラスにはないネットワーク構造による影響が報告されている²⁷。他にも、 SiO_2 、 GeO_2 や B_2O_3 といった酸化ガラスについても測定が実施されているが、これらの試料ではX線照射による試料加熱の効果が無視できず、緩和時間が短くなることが報告されている^{28,29}。

有機液体や熔融高分子系に関しては、小角散乱領域（ $Q < 1 \text{ nm}^{-1}$ ）で、内部に分散された微粒子のブラウン運動を通して、ガラス転移温度 T_g との関連が議論されている。これらの系では、 T_g より十分高温では単純液体的（ $\alpha = 1$ ）な振る舞いをするが、温度を下げていくと T_g よりもやや高温の $1.1 T_g\text{--}1.2 T_g$ で粒子の運動が変化し、 g_2 がcompressed型（ $\alpha > 1$ ）の指数緩和を示すことが報告されている³⁰⁻³²。

2.3 XPCSによる動的不均一性の定量化

2.1節で、ダイナミクスの変動が C_I によって可視化できることを示した。ここでは、その変動が図2で取り上げたような一方向への変化ではなく、ある平均値を中心に定常的な揺らぎを示す場合に、その揺らぎを定量化することを考える。

C_I の揺らぎの大きさは、以下の規格化された標準偏差で表すことができる。

$$\chi_Q(\tau) = \frac{\langle C_I^2(Q, t, \tau) \rangle_t - \langle C_I(Q, t, \tau) \rangle_t^2}{\langle C_I(Q, t, \tau=0) \rangle_t^2} \quad (5)$$

C_I が定常的な揺らぎを持つ場合、 χ_Q は g_2 の変曲点付近にピークをもつ関数であり、そのピーク高さが揺らぎの大きさに対応する。ここで、 χ_Q は時間的な変動から導出された関数であり、空間的な揺らぎを表す動的不均一性と同一

ではない。しかし、XPCS では、この χ_Q が動的不均一性に相当するとして扱う。定性的には、照射体積内部で空間的にダイナミクスの速い部分と遅い部分が共存し、それが時々刻々と変化している状況では、空間的な揺らぎが時間的な揺らぎと同等になる、と考えることで解釈できる。最近、我々は過冷却液体の分子運動を扱った MD シミュレーションにより、2つの異なるアプローチで得られる動的不均一性について定量的な比較を行った。その詳細は次節で述べる。

式(5)の χ_Q を用いて、XPCS によりガラス転移近傍での動的不均一性を議論した例として、ポリプロピレングリコール中の微粒子の運動を、室温 ~ 200 K ($T_g = 205$ K) で観察し、 χ のピークが $1.12T_g$ 以下で増大することを観測した例が報告されている³³⁾。

3. MD シミュレーションによる動的不均一性の定量的比較

動的不均一性は、系の分子の動きが速い領域と遅い領域が不均一に空間分布することを表す概念である。MD シミュレーションでは個々の分子の運動を扱えることから詳細な解析が可能で、四体相関関数に基づく動的不均一性の定量化が行われてきた。ここでは、まず過冷却液体中の分子運動を MD により再現し、四体相関関数に基づく動的不均一性を計算する。さらに同一系に対して散乱強度に基づく動的不均一性も計算し、その比較を行う¹³⁾。

本 MD シミュレーションは 3 次元の 2 粒子混合モデル系 (質量比 $m_2/m_1=2$, 半径比 $\sigma_2/\sigma_1=1.2$, 粒子数 $N_1=N_2=5 \times 10^{-4}$) で実施した。この混合モデルでは、低温での結晶化が抑制され、アモルファスな系が実現される³⁴⁾。粒子間に斥力ソフトコアポテンシャル ($v_{\alpha\beta}(r) = \epsilon(\sigma_{\alpha\beta}/r)^{12}$, $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2$, $\alpha, \beta = 1, 2$) を導入し、システムボックスは一辺 50.0σ の立方体となるように密度を設定した。空間は σ_1 , 時間は $\tau_0 = (m_1\sigma_1^2/\epsilon)^{1/2}$, 温度は ϵ/k_B を単位として規定される。なお本系では、温度 $T=0.772$ 以下が過冷却状態であり、それ以下の温度 $T=0.267, 0.306, 0.352, 0.473, 0.772$ で計算を行った。

四体相関関数は系における各粒子のダイナミクスを記述する秩序変数 \mathfrak{D}_Q より計算される⁹⁾。 \mathfrak{D}_Q は微視的な波数 Q 程度の粒子の運動性を表す物理量で、様々な定義が提案されている。ここでは、以下の定義を導入する。

$$\mathfrak{D}_Q(\mathbf{r}, t, \tau) = \frac{1}{N\langle\sigma_j^3\rangle} \sum_{j=1}^N \delta D_j \sigma_j^3 \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)] \quad (6)$$

$$\hat{\mathfrak{D}}_Q(\mathbf{k}, t, \tau) = \frac{1}{N\langle\sigma_j^3\rangle} \sum_{j=1}^N \delta D_j \sigma_j^3 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j(t)} \quad (7)$$

\mathbf{r}_j は粒子 j の位置ベクトル、 $\langle\cdots\rangle$ は全粒子の平均、記号 $\hat{}$ はフーリエ空間表記を表す。 \mathbf{k} は \mathbf{r} の逆空間の波数に対応する。 \mathfrak{D}_Q は、各粒子の位置上に体積比 $\sigma_j^3/\langle\sigma_j^3\rangle$ を考慮し

つつ、易動度の偏差 δD_j が重みづけられた物理量である。 δD_j は、粒子の動き難さ (非易動度) D_j を以下の定義で定量化することで得られる。

$$D_j = D_j(Q_m, t, \tau) = \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\Delta\mathbf{r}_j(t, \tau)} \rangle_{Q=Q_m},$$

$$\delta D_j = \langle D \rangle_t - D_j, \text{ where } D \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N D_j \quad (8)$$

ここで、 $\Delta\mathbf{r}_j(t, \tau)$ は粒子 j の時間 t から $t+\tau$ での変位で、 \mathbf{Q} は変位 $\Delta\mathbf{r}$ に対応する波数である。 $\langle\cdots\rangle_{Q=Q_m}$ は $Q_m - \delta Q_m \leq |\mathbf{Q}| \leq Q_m + \delta Q_m$, $Q_m \equiv 2\pi$ を満たす波数 \mathbf{Q} についての平均を表す。 D_j は $\tau=0$ で 1 であるが、粒子の変位距離 $|\Delta\mathbf{r}_j|$ が、時間 τ の間にその半径と同程度になると 1 から 0 へと変化する。 $\mathfrak{D}_{Q=Q_m}$ を使って以下のように四体相関関数を定義する。

$$S_{4,Q}(k, \tau) = \langle \hat{\mathfrak{D}}_{Q=Q_m}(\mathbf{k}, t, \tau) \hat{\mathfrak{D}}_{Q=Q_m}(-\mathbf{k}, t, \tau) \rangle_{t, k} \quad (9)$$

$\langle\cdots\rangle_{t, k}$ は、時間 t と波数ベクトル \mathbf{k} の角度成分に対する平均を表す。 $S_{4,Q}$ は、時間間隔 τ における各粒子の波数 Q_m の逆数程度の大きさの変位の空間相関を表す。動的不均一性の相関長 $\xi_{4,Q}(\tau)$ および強度 $\chi_{4,Q}(\tau)$ は、次の Ornstein-Zernike 式により $S_{4,Q}$ をフィッティングすることで得られる。

$$S_{4,Q}(k, \tau) = \frac{\chi_{4,Q}(\tau)}{1 + k^2 \xi_{4,Q}^2(\tau)} \quad (10)$$

種々の温度における α 緩和時間 $\tau \approx \tau_\alpha$ 程度での $S_{4,Q}$ を Fig. 3 に示しており、温度低下とともに $\chi_{4,Q}$ が大きくなることが確認される。

この手法により過冷却状態にある複数の温度で計算された $\chi_{4,Q}$ が Fig. 4 (丸白抜き) に示されている。低温ほど長時間側に高いピークを持つ特徴を持ち、過冷却な状態ほど分

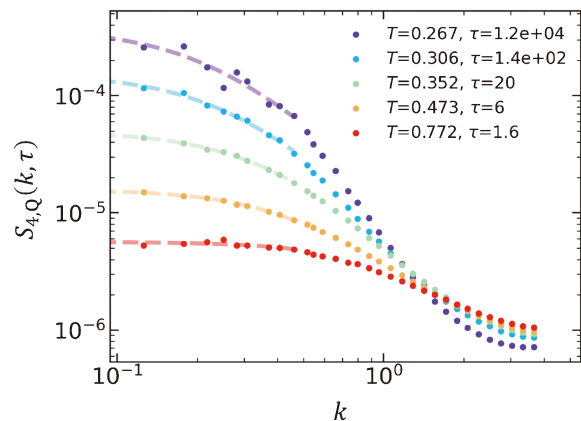


Fig. 3 (Color online) $S_{4,Q}$ at $\tau \approx \tau_\alpha$ at various temperatures obtained from MD simulations. Dashed lines are the fitting curves with Eq. (10).

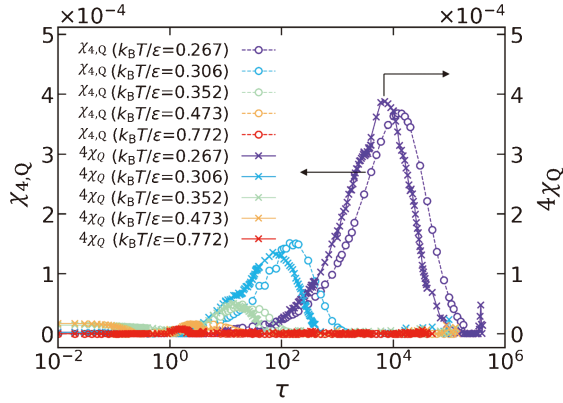


Fig. 4 (Color online) A comparison between the dynamic heterogeneity obtained from the four-body correlation function $\chi_{4,Q}$, and those obtained from the speckle patterns $4\chi_Q$, as functions of the time interval τ at different temperatures. The two sets of results show good agreement with each other. Reprinted from 13).

子運動が不均一になり、ダイナミクスが遅くなることを示している。

次に、同一の系に対して、散乱強度（スペckルパターン）の揺らぎからのアプローチにより動的不均一性を計算する。散乱強度は次式により得られる。

$$I(\mathbf{Q}, t) = \rho_{\mathbf{Q}}(t) \rho_{-\mathbf{Q}}(t) \quad (11)$$

ここで、 $\rho_{\mathbf{Q}}(t)$ は、粒子密度 $\rho(t) = \sum_{j=1}^N \sigma_j^3 \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)]$ の波数 \mathbf{Q} のフーリエ成分である。この I を用いて、式(5)と同様の計算を実施して得られた結果は次式で得られる。

$$\chi_Q(\tau) = \frac{\langle C_I^2 \rangle_t - \langle C_I \rangle_t^2}{\langle C_I(Q=Q_m, t, \tau=0) \rangle_t^2} \approx \frac{\langle C_I^2 \rangle_t - \langle C_I \rangle_t^2}{4} \quad (12)$$

Fig. 4 に、過冷却状態にある複数温度での $4\chi_Q$ がプロットされている（バツ印）。いずれの温度においても $\chi_{4,Q}$ と $4\chi_Q$ は良い一致を示している。

ここでは詳細な議論を省くが、前半の微視的アプローチから得られる中間散乱関数の self 部分 F_s と散乱強度から得られる緩和 $\langle C_I \rangle - 1$ が一致するとの経験的な仮定を置くことで、式(12)の $\chi_{4,Q}$ と式(5)の χ_Q の間には、小角領域では以下の近似式が導かれる。

$$\chi_{4,Q}(\tau) \approx 4\chi_Q(\tau) \quad (13)$$

Fig. 4 に示した結果は式(13)に沿うものであり、微視的な

(注釈) ここでは、 F_s と $\langle C_I \rangle - 1$ が結びつくような仮定を置いたが、Siegert の関係式を用いた検証も実施し、概ね良い一致を示す結果が得られている。

[<http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevResearch.4.L022006>]

アプローチにより導出された動的不均一性と、スペckルパターンの揺らぎにより導出された動的不均一性が、定量的によく一致することを示している。

4. 剪断下での XPCS 測定

4.1 実験条件

ここからは、剪断下でのガラス転移近傍でのダイナミクスを扱った XPCS による実験研究を紹介する。試料に照射するコヒーレント X 線は、SPRING-8 BL29XUL の SPRING-8 標準真空封止アンジュレータ光源から得られる X 線を $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 幅のスリットで切り出し、高いコヒーレンスを持つ X 線を利用した。本研究の試料には、ガラス転移温度が室温に近く、ガラス転移温度近傍での温度制御が比較的容易な酢酸ビニル（分子量 $M_n = 3800$, $T_g = 298$ K）を用いた。ここでは、高分子鎖の複雑な振る舞いを避けるために、低分子量の試料を使用した。試料中にはプローブ粒子としてシリカ粒子（直径 120 nm ）を希薄（ $\sim 1 \text{ vol}\%$ ）に分散させ、そこから得られる散乱を計測した。試料に対する剪断は **Fig. 5** のように側面より X 線を入射し、散乱 X 線を下流 5.4 m に設置した 2 次元検出器 EIGER 1M (DECTIRS) で検出することで、剪断下での XPCS 測定を実施した。試料は、円筒面とシリコン基板によって挟まれており、上部円筒面にかかる水平・垂直の応力は精密フォースセンサによりモニターした。基板側はピエゾステージによる平行移動が可能で、印加電圧を調整することで剪断速度の調整を行った。実際の測定では、円筒面と基板間の距離が $173 \mu\text{m}$ で、中心に高コヒーレントな X 線を照射した。装置全体はヘキサポッドステージに搭載されており、シリコン基板からの反射光を利用してビームと gap 面が平行になるように調整した。温度は、試料全体に加熱されたガスを弱く吹き付けることで調整し、XPCS 測定は、ロッドに加わる垂直および水平の応力が一定になった状態で実施した。測定時の温度は 336 K

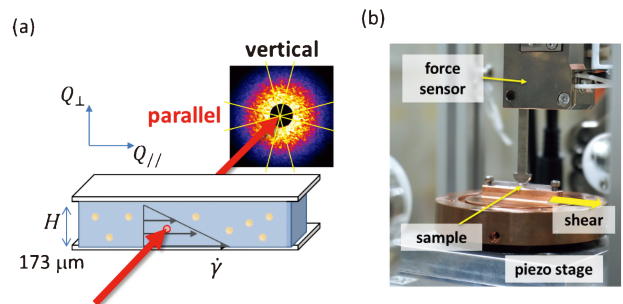


Fig. 5 (Color online) (a) Schematic illustration of the experimental setup for an XPCS measurement under shear conditions. A sample of silica particles dispersed in polyvinyl acetate, sandwiched between a silicon substrate and a stainless steel rod, was irradiated. The scattered X-rays were detected downstream. (b) The photo of the shearing device.

($\sim 1.1\text{Tg}$)に保持し、様々な剪断速度に対して測定を行った。

剪断速度 $\dot{\gamma}$ は、散乱スペックルの動的な変動の異方性を利用して、照射位置での局所的な値を見積もった。Fig. 6に剪断平行方向および直交方向から得られた(スペックルコントラスト β によって規格化された)時間自己相関関数の例を示す。いずれの Q においても剪断平行方向 (Q_{\parallel})の方が剪断直交方向 (Q_{\perp})よりも速い緩和を示している。

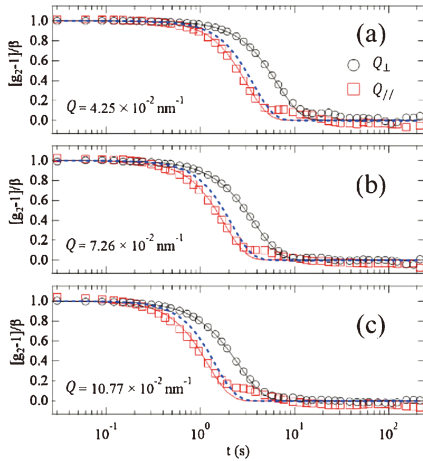


Fig. 6 (Color online) Representative $[g_2-1]/\beta$ at different $Q(Q_{\perp}=Q_{\parallel})$ obtained by the XPCS measurement under a shear condition. The blue dashed lines represent the calculated shear terms. Reprinted from 14).

この差は照射領域での速度勾配を反映しており、差を解析することで、局所的な $\dot{\gamma}$ が得られる。

具体的には、様々な $Q(Q_{\perp}=Q_{\parallel})$ で得られた複数の $g_2(Q_{\perp}, t)$ と $g_2(Q_{\parallel}, t)$ を同時に満たす $\dot{\gamma}$ をフィッティングにより導出した。Fig. 6の実線は、その結果得られたフィッティング曲線であり、破線はいずれも同一の $\dot{\gamma}$ から得られた剪断項 $\exp(-Q_{\parallel}^2 \dot{\gamma}^2 W_{\perp}^2 t^2 / 2)$ (W_{\perp} : Q_{\perp} 方向のビーム幅)を表す。すなわち、 $g_2(Q_{\perp}, t)$ のフィッティング曲線に破線をかけたものが $g_2(Q_{\parallel}, t)$ のフィッティング線に相当する。いずれの Q においても実験データと良い一致が得られており、解析の妥当性を裏付けている。こうした解析を各剪断速度条件のデータに対して実施し、照射位置での局所的な $\dot{\gamma}$ を求めた。

4.2 剪断下での動的不均一性

ここからは速度勾配の項を含まない剪断直交方向のデータのみを扱い、動的不均一性を議論する。Fig. 7に、剪断条件下で得られたデータの代表例として、複数の $\dot{\gamma}$ に対する(a)時間自己相関関数 $(g_2-1)/\beta$ と(b) C_I (いずれも $Q_{\perp} = 9.76 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$)を示す。まず、時間的に平均化されたダイナミクスを反映する $(g_2-1)/\beta$ では、剪断速度の増加に伴い緩和速度が速くなる傾向が得られている。これは、MDシミュレーション研究でも指摘されていた剪断による見かけ粘度の低下によると考えられる。同様に、Fig. 7(b)に示したダイナミクスの時間変動を表す C_I の带状部

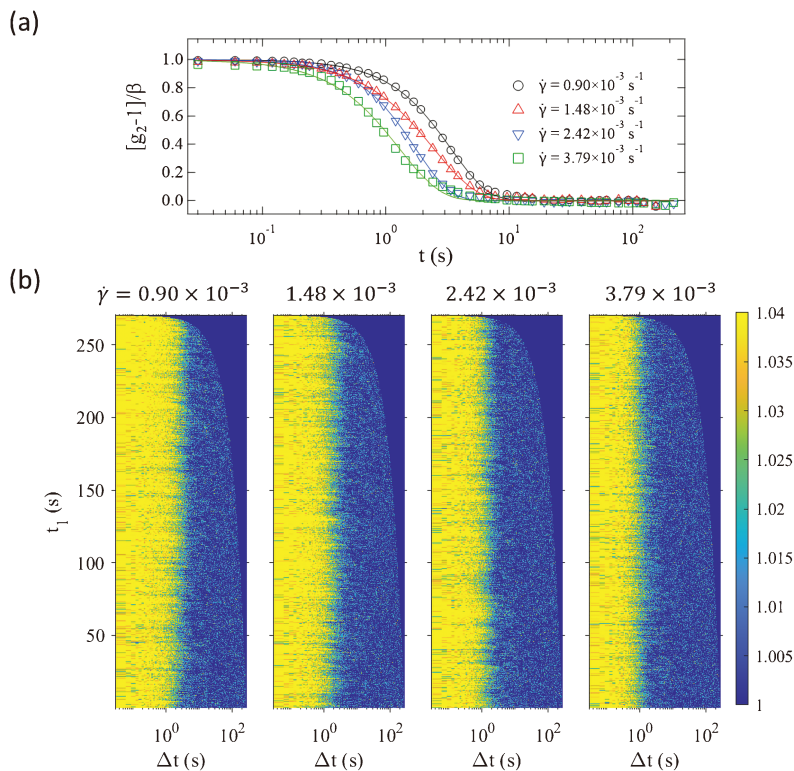


Fig. 7 (Color online) (a) $[g_2-1]/\beta$ and (b) C_I at $Q_{\perp} = 9.76 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ for various shear rates $\dot{\gamma}$.

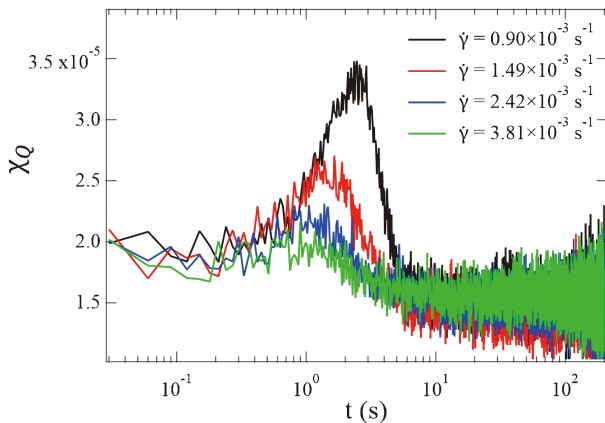


Fig. 8 (Color online) χ_Q at $Q_{\perp} = 9.76 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ obtained by XPCS measurements for various of $\dot{\gamma}$. Reprinted from 14).

分の太さから、平均的な緩和時間が剪断速度の増大とともに短くなっていることが分かる。一方で、揺らぎの定量的な比較については式(5)による χ_Q の計算が必要となる。その計算結果をFig. 8に示す。Fig. 8より明らかなように、小さい剪断速度 $\dot{\gamma} = 0.90 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ では χ_Q は明確なピークを持つ。しかし、 $\dot{\gamma}$ の増大とともに、ピーク位置は短時間側へとシフトし、ピーク高さは減少している。すなわち、剪断印加による特徴的時間スケールの高速化と、動的揺らぎの低下が明確に表われている。実験では様々な $\dot{\gamma}$ に対する χ_Q を得て、ピーク高さ χ_Q^* およびピーク位置 τ^* の $\dot{\gamma}$ 依存性を調べた。その結果、バラつきはやや大きいもののべき乗則 $\chi_Q^* \propto \dot{\gamma}^{-0.22}$ 、および $\tau^* \propto \dot{\gamma}^{-0.59}$ を得た。これらの指数は、MDシミュレーションやジャミング粒子系で報告されている一部の値と近いものであった。

このような剪断によってダイナミクスが速くなり動的不均一性が低下する現象を直感的に理解する際に、剪断が系をガラス化から遠ざけているとみなすことも可能である。これは、剪断が、磁性体における磁場のような役割を果たしている、と考えることもできる。つまり、イジングスピン系での臨界揺らぎにおいて磁場印加が換算温度 $(T - T_c)/T_c$ の変化と対応することと同様に、ガラス系において剪断印加が温度上昇と同様の効果を与えている、と考えることができる。

5. おわりに

本稿ではXPCSによるガラスの研究について、動的不均一性に中心に紹介した。上記で示したように、XPCSでは実時間スケールでダイナミクスを観測する。二時間相関関数を用いてダイナミクスの変化を可視化することができるため、外部刺激に対するエイジングやガラス化の過程を測定し、後で切り分けて解析することも可能である。さらに、散乱波数ごとに異なる空間スケールの情報が得られるため、変化が表れる特徴的な空間スケールを議論が可能に

なることも期待される。

上記の剪断下の実験では、分子からの散乱を直接評価したわけではなく、分子よりも2桁近くサイズの大きいプローブ粒子の運動を議論した。3節でMDによる微視的なアプローチと散乱強度によるアプローチが良く一致することを示したが、実は大きなプローブ粒子の場合にも適用可能であるかは定かではなく、今後の検証が必要である。実際、分子運動を直接扱うMDシミュレーションでは過冷却液体の中間散乱関数は $\alpha < 1$ のstretched-exponential型の緩和を示すことが広く知られているが、XPCSではガラス転移近傍の媒質中の粒子の運動では時間自己相関関数が、 $\alpha > 1$ のcompressed-exponentialの緩和を示すことが数多く報告されている。このプローブ粒子の振る舞いについては、媒質の不均一性を反映した間歇的な散乱の変動や、粒子の不連続なジャンプに由来するとの解釈も存在するが、個別現象の解釈が必要であるのか統一的な解釈が可能であるのかを含め、確定的な結論は今のところ存在しない。

本研究で対象としたような揺らぎの観測には、極めて安定したコヒーレントX線光源が必要である。現状、例えば国内ではSPring-8の一部のビームラインでしか実験ができないが、東北で建設中の次世代放射光施設NanoTerasuやSPring-8で計画中のアップグレードによって、今後、利用機会は確実に増えると見込まれる。また、光源の高輝度化に伴い、より広い時空間スケールのダイナミクスの観測が期待されるが、それを可能にする検出器の開発も進められている³⁵⁾。こうした技術の発展を生かすことで、ガラスの不均一なダイナミクスについて、さらなる新たな知見の創出が期待される。

謝辞

本稿で紹介した剪断下のXPCS実験は、理化学研究所の藤波想博士(現 京都大学)、仲谷友孝博士(現 京都大学)、香村芳樹チームリーダーとの共同研究、MDシミュレーションによる研究は、京都大学の金山昂生氏との共同研究による成果です。XPCS実験は、BL29XUL(課題番号20170026, 20180027, 20190026)で実施されました。本研究の一部はJST さきがけ「分子技術と新機能創出」領域(研究総括: 加藤隆史)の「コヒーレントX線を用いた摩擦界面ダイナミクス評価手法の確立(研究者: 星野大樹)」, 革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)「超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現(プログラム・マネージャー: 伊藤耕三)」, 日本学術振興会科研費補助金(18K05226)の支援を受けて行われました。

参考文献

- 1) M. D. Ediger: Annu Rev Phys Chem **51**, 99 (2000).
- 2) L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti and W. van Saarloos: Dynamical Heterogeneities in Glasses, Col-

- loids, and Granular Media (Oxford University Press, Oxford, 2011).
- 3) 山本量一, 小貫 明: 日本物理学会誌 **60**, 602 (2005).
 - 4) R. Yamamoto and A. Onuki: Phys Rev E **58**, 3515 (1998).
 - 5) R. Yamamoto and A. Onuki: Phys Rev Lett **81**, 4915 (1998).
 - 6) K. Miyazaki, D. R. Reichman and R. Yamamoto: Phys Rev E **70**, 011501 (2004).
 - 7) C. Heussinger, P. Chaudhuri and J.-L. Barrat: Soft Matter **6**, 3050 (2010).
 - 8) M. Tsamados: Eur Phys J E Soft Matter **32**, 165 (2010).
 - 9) H. Mizuno and R. Yamamoto: J Chem Phys **136**, 084505 (2012).
 - 10) R. Besseling, E. R. Weeks, A. B. Schofield and W. C. Poon: Phys Rev Lett **99**, 028301 (2007).
 - 11) K. N. Nordstrom, J. P. Gollub and D. J. Durian: Phys Rev E **84**, 021403 (2011).
 - 12) A. Ikeda, L. Berthier and P. Sollich: Phys Rev Lett **109**, 018301 (2012).
 - 13) K. Kanayama, T. Hoshino and R. Yamamoto: Physical Review Research **4**, L022006 (2022).
 - 14) T. Hoshino, S. Fujinami, T. Nakatani and Y. Kohmura: Phys Rev Lett **124**, 118004 (2020).
 - 15) 齋藤真器名, 金谷利治: 放射光 **35**, 295 (2022).
 - 16) Friso van der Veen and Franz Pfeiffer: J. Phys.: Condens. Matter **16**, 5003 (2004).
 - 17) 篠原佑也: 放射光 **30**, 123 (2017).
 - 18) 星野大樹, 平井智康, 高原 淳, 高田昌樹: 放射光 **30**, 136 (2017).
 - 19) 大坂泰斗: 放射光 **30**, 145 (2017).
 - 20) A. Duri and L. Cipelletti: Europhysics Letters (EPL) **76**, 972 (2006).
 - 21) G. Brown, P. A. Rikvold, M. Sutton and M. Grant: Phys Rev E **56**, 6601 (1997).
 - 22) O. Bikondoa: J Appl Crystallogr **50**, 357 (2017).
 - 23) T. Hoshino, Y. Okamoto, A. Yamamoto and H. Masunaga: Sci Rep **11**, 9767 (2021).
 - 24) B. Ruta, Y. Chushkin, G. Monaco, L. Cipelletti, E. Pineda, P. Bruna, V. M. Giordano and M. Gonzalez-Silveira: Phys Rev Lett **109**, 165701 (2012).
 - 25) Z. Evenson, B. Ruta, S. Hechler, M. Stolpe, E. Pineda, I. Gallino and R. Busch: Phys Rev Lett **115**, 175701 (2015).
 - 26) A. Das, P. M. Derlet, C. Liu, E. M. Dufresne and R. Maass: Nat Commun **10**, 5006 (2019).
 - 27) B. Ruta, G. Baldi, Y. Chushkin, B. Ruffe, L. Cristofolini, A. Fontana, M. Zanatta and F. Nazzani: Nat Commun **5**, 3939 (2014).
 - 28) B. Ruta, F. Zontone, Y. Chushkin, G. Baldi, G. Pintori, G. Monaco, B. Ruffe and W. Kob: Sci Rep **7**, 3962 (2017).
 - 29) G. Pintori, G. Baldi, B. Ruta and G. Monaco: Phys Rev B **99**, 224206 (2019).
 - 30) C. Caronna, Y. Chushkin, A. Madsen and A. Cupane: Phys Rev Lett **100**, 055702 (2008).
 - 31) H. Guo, G. Bourret, M. K. Corbierre, S. Rucareanu, R. B. Lennox, K. Laaziri, L. Piche, M. Sutton, J. L. Harden and R. L. Leheny: Phys Rev Lett **102**, 075702 (2009).
 - 32) T. Hoshino, D. Murakami, Y. Tanaka, M. Takata, H. Jinnai and A. Takahara: Phys Rev E **88**, 032602 (2013).
 - 33) H. Conrad, F. Lehmkuhler, B. Fischer, F. Westermeier, M. A. Schroer, Y. Chushkin, C. Gutt, M. Sprung and G. Grubel: Phys Rev E **91**, 042309 (2015).
 - 34) H. Miyagawa and Y. Hiwatari: Phys Rev A **44**, 8278 (1991).
 - 35) Hatsui *et al.*: in preparation.

著者紹介



星野大樹

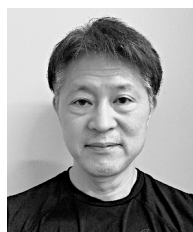
理化学研究所放射光科学研究センター 専任研究員

E-mail: t-hoshino@spring8.or.jp

専門: 散乱実験, ソフトマター物理

【略歴】

2009年京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻修了。博士(理学)。JST ERATO 高原ソフト界面プロジェクト研究員を経て, 2014年より現職



山本量一

京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 教授

E-mail: ryoichi@cheme.kyoto-u.ac.jp

専門: 計算科学, ソフトマター物理

【略歴】

1996年京都大学・博士(工学)。神戸大学大学院 自然科学研究科 物質科学専攻 助手, 京都大学大学院 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 助手, 講師, 京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 准教授, 2008年より現職。

Study of dynamic heterogeneity near glass transition using x-ray photon correlation spectroscopy

Taiki HOSHINO RIKEN SPring-8 Center, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Ryoichi YAMAMOTO Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan

Abstract In the glassy state, 'dynamic heterogeneity', in which the motion of constituent particles is spatially inhomogeneous, becomes pronounced. Visualization and quantification of this concept have been mainly performed by molecular dynamics simulations, and its behavior under nonequilibrium conditions, such as under shear, has also been a subject of research. On the other hand, experimental verification has been reported only in a very limited number of cases. Recently, however, the effectiveness of x-ray photon correlation spectroscopy, a method for measuring dynamics by coherent x-ray scattering, has been demonstrated both experimentally and computationally.