

ガラス転移：競合秩序化 (乱雑効果) からのアプローチ

東京大学生産技術研究所 田中 肇 †

1 はじめに

ガラス転移現象そのものは、コロイド・ポリマーなどのソフトマター・金属・半導体・酸化物・単純液体などに共通に見られる液体状態から非エルゴート状態（ガラス状態）への転移現象であり、その研究の歴史はさきわめて長い。しかし、そのスローダイナミクスの物理的機構、その普遍性の起源、ガラス形成能の制御因子などに関しては、いまだに満足の行くレベルでは解明されていない。たとえば、ガラス点移転近傍におけるスローダイナミクスの起源一つをとってみても、自由体積説、Adams・Gibbs 理論、モード結合理論、スピン・グラスモデル、エネルギーランドスケープ描像に基づく議論などさまざまな物理的描像が乱立しているのが現状である。これらの様々なモデルは、現象の本質をなんらかの形でそれぞれ捉えていると考えられるが、はっきりとした統一的な描像は残念ながらまだないように思われる。ここでは、この困難な問題への我々のアプローチを紹介させていただくわけであるが、詳細については、文献を参照していただくことにし、基本的な考え方だけを紹介させていただく。

2 液体状態を記述するのに必要な秩序変数は？

液体のもっとも簡単な標準モデルは剛体球モデルであり、これから液体の構造として我々は乱雑かつ一様な構造を連想する。この描像では、液体の状態は密度を指定することで一意的に決まる。しかし、このような単純な描像では説明できない現象が最近注目を集めている。たとえば、ガラス転移現象、液体・液体転移、水の熱力学異常などがそれである。その本質が複雑な多体的相互作用にあることは容易に想像されるが、上記の現象の本質を明確に捉えるには何らかの単純化が必要となる。以下では、液体の状態を一意的に指定するにはどのような変数が最低必要になるかという観点からこの問題を考えてみる。

たとえば、引力相互作用をする球形粒子からなるもっとも単純な液体を考える。一見単純に見えるが、この系においてさえ相互作用は既にかなり複雑である。たとえば、球形粒子の場合、1つの粒子の周りに12個の粒子が配位した構造（icosahedral 構造とよばれる）は、対応するfccやbccの結晶のエネルギーに比べても低いエネルギーを持つことが知られている。この起源は、直感的にいうと最近接粒子数とのボンダ結合エネルギーを局所的に最小化しようという要請であり、このような液体内の短距離秩序化をあらわすために、我々はボンダ秩序変数を密度秩序変数に加え新たに導入する [1]。次に、異方的エネルギー相互作用をもつ分子の場合を考える。たとえば、水分子では、水素結合により分子同士が結合し tetrahedral 構造を形成することが知られているが、これもボンダ秩序変数により表すことができる。対称性が問題にならない場合は、局所安定構造の分率をもってボンダ秩序変数を定義する。

ここで、液体の短距離秩序化とガラス化の関係を統一的に捉えると次のようになる。引力相互作用する粒子からなる液体には、ボンダ秩序変数であらわされるボンダの質を最大化しようとする要請と、密度秩序変数であらわされる密度を最大化しようとする二つの要請がある。前者は、局所安定化構造を形成するが、この構造が多くの場合グローバルな構造にならないのは、この構造は一般的には結晶の対称性と相容れないため（水は例外）、大きく成長するには大きなエネルギー

†tanaka@iis.u-tokyo.ac.jp

コストがかかるためである。この対称性ミスマッチが、両秩序変数の間には強いフラストレーションを生む。水、Si、Geなどはこの例外であり、tetrahedral 構造が常圧で長距離秩序化（結晶化）し、このことが水型液体の異常性の原因であると考えている [2]。同様に icosahedral 構造の長距離秩序化が準結晶と言えるかもしれない [3]。

このモデルにおいては、短距離秩序の協同的な生成を考慮すると液体状態でのボンド秩序化転移（ボンド秩序変数の気体・液体的転移）が自然に出てくる。すなわち、2秩序変数モデルでは、通常の密度の気体・液体転移以外にもう一つの液体・液体転移の存在が許される [4]。水型液体の熱力学異常も、非協同的な局所秩序化により説明され、水、Si、Geなどのガラスの形成が何故困難なのかも自然に説明できる [2]。

3 二秩序変数モデルからみたガラス転移

局所安定化構造のエネルギーは、通常の液体構造に比べ低いため、液体の中には、温度を下げるにつれて局所安定化構造がランダムに形成されていく。我々、この短距離秩序の存在こそが、結晶化を阻害するとともに、ランダム・スピン系のガラス化における乱雑転移温度効果、乱雑場効果と同等の効果をもたらし、その結果、フラストレーションのない仮想的な系の結晶化転移点以下で、Griffiths 相的な状態特有の複雑な多谷的自由エネルギー・ランドスケープが出現するというガラス化のモデルを提唱している [1-3]。このフラストレーション効果は、競合する秩序化が存在する場合には（たとえば二つの異なる結晶系への結晶化など）、一般的に存在することを強調しておく。

我々のモデルでは結晶化が前面に出ている点が、結晶化の阻害を暗黙の前提として過冷却液体の分岐だけを考える他のモデルとまったく異なる点である。したがって、我々のモデルでは、遅いダイナミクスは、液体中に過渡的な結晶的な中距離秩序が形成されることによりもたらされる。我々のモデルでは、協同的な振る舞いは結晶の融点付近から発現すると予想されるが、「過冷却液体」という言葉の定義の上からもこの考え方は自然に思える。我々のモデルは、結晶化に対するフラストレーションの強さは、対称性を結晶と異にする局所安定構造の数密度に依存しており、局所安定構造ができやすい液体ほど strong な液体、そしてガラス形成能の高い液体になると予測される。したがって、SiO₂のような液体は当然 strong な液体に分類されることになる。我々は、ガラス化にともなう液体の動的挙動（fragility など）を理解するためには、ネットワーク形成能ではなく、局所安定構造形成能が重要であると考えている。我々のモデルでは、動的不均一性の起源は中距離結晶秩序であり、それが凍結したガラスのアモルファス構造も必然的に中距離結晶秩序ということになる。

これまで、引力相互作用により誘起される局所秩序化に焦点を当てたが、ガラス化には、必ずしも引力相互作用が不可欠ではない。たとえば、剛体球、斥力相互作用するコロイドにおいてもガラスが形成されることが知られている。しかしこの場合にも実は、秩序化に対するフラストレーションが重要な働きをしていると我々は考えている。この場合のフラストレーションの要因は、多分散性で、これは幾何学的フラストレーションといえる。これらの系は多分散性がないと単純に結晶化するだけでガラスは形成し得ないことを強調しておく。類似の例としては、アタクティックポリマーのガラス化が挙げられる。この場合は、立体規則性の乱れがフラストレーションの起源となる [1]。

つまり、我々の猫像では、ガラス化の起源は「秩序化に対するフラストレーション」にあるということになる。広い意味では、スピングラスと同じ起源を有することになり、フラストレーションという共通概念で理解することが可能かもしれない。このシナリオが正しければ、両者の違いは、“格子上のスピン秩序化”と“格子フリーの液体の結晶化”の違いということになる [1]。競合

秩序化、乱雑効果という2種類のフラストレーションが存在する点も両者の共通点である。フラストレーションが強ければ強いほど、ガラス形成能があがり、液体はより strong になる（協同性が下がる）というのが、我々のモデルの予想である。

4 まとめと今後の課題

現状では speculative な部分も多いが、液体の2秩序変数モデルは、ガラス転移のみならず、液体・液体転移、水型液体の熱力学異常などの液体にみられる複雑かつ神秘的な現象に統一的かつ簡単な説明を与えてくれる。今後、ガラス転移を考える際に結晶化を直接考慮する必要があるか、さまざまな動的モードの挙動をコンシステントに説明できるかなどの点に関して、より注意深く検討していく予定である。最近、「ガラス転移=秩序化に対するフラストレーション」という猫像に関して、エネルギー的なフラストレーション [5] と幾何学的フラストレーション（多分散性コロイド）を導入したシミュレーション [6] によって、2次元ではその妥当性を支持する結果を得た。今後より現実的なガラス形成物質のシミュレーション、理論的アプローチによりその妥当性をより詳細に検証していく必要があると考えている。

参考文献

- [1] H. Tanaka *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L207 (1998); *J. Chem. Phys.* 111, 3163, 3175 (1999); *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 3371, 3385, 3396 (2005)
- [2] H. Tanaka, *Phys. Rev. B* **66**, 064202 (2002).
- [3] H. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L491 (2003).
- [4] H. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L159 (1999); *Phys. Rev. E* **62**, 6968 (2000); R. Kurita and H. Tanaka, *Science* **306**, 845 (2004).
- [5] H. Shintani and H. Tanaka, *Nature Phys.* **2**, 200 (2006).
- [6] T. Kawasaki, T. Araki, and H. Tanaka, to be published.