

ことが出来た。(iv) エタノールはこれまで過冷液体からガラス状態にうつりやすい典型といわれていたが、実は誤りであって特別の急冷法を用いないとガラス性結晶になることを見出し、50年来の誤った記載を訂正した。(vii) 同一物質でもその分子の運動の自由度の凍結法を工夫すれば2種以上のガラス転移点をもちいるはづであるが、我々はエタノールについては2種、サイクロヘキセンについては3種のガラス転移点を始めて見出すことに成功した。このように我々はこれまで安定な平衡状態の結晶における相転移については見出されなかった多くの過渡的現象の熱的研究を行い、ガラス状態が純物質一般のとりうる準安定平衡状態に接近した一つの非平衡状態であることを示した。

## Soft core 模型のガラス状態

金沢大・理 樋 渡 保 秋

ここでガラス状態とは次のような状態をいう。つまり粒子の配列にはオーダーがないが、それらの粒子は時間的に非拡散的であるような状態をいう。ガラス状態は、粒子の配列にオーダーがなく、拡散的である液体と、その逆のオーダーがあつて、非拡散的な結晶とのいわば中間的な状態である。さて、このガラス状態は、有機物、無機物を問わず、実験的に多くの物質で確められている。〔そしてこれらのガラス化物質の多くに対して、ガラス転移温度と凝固温度の比  $T_g/T_m$  がおよそ  $2/3$  であることが経験的に示されている。この問題に対する理論的アプローチはほとんどなく、興味ある問題の一つであるが、ここでは触れないことにする。〕ところで、ガラス状態は全ての物質に可能なものであろうか<sup>1)</sup>。ガラス状態を作る方法は色々あるが、よく知られているものに、液体を急冷する方法がある。しかし実験的に、その速度 (cooling rate) に制限があつて、今のところ全ての物質がガラス状態になるかどうか分っていない。高分子や共有結合している物質は比較的ガラス化しやすいが、アルゴン等の不活性気体や単純金属等のように、その構成粒子が丸い形をしたものについては、今までのところガラス化することに成功していない。一体、このような物質はそもそも原理的にガラス化出来ないのだろうか。それとも急冷速度に問題があるだけなのであろうか。(現在の実験技術ではその速度は  $\sim 10^8$  K/sec 以下であ

樋渡保秋

る<sup>2)</sup>。我々はこの問題に対して、計算機シミュレーションの立場から調べてみた。計算機シミュレーションでは、後述の方法を用いると、液体状態を分子レベルで急冷したり、急圧縮したりすることが出来る(その速度は  $A_T$  に対してはほぼ  $10^{14}$  K/sec に相当する)。従って上記の実験的制約は事実上なくなるものと考えられる。

アルゴン等の不活性物質、ナトリウム等のアルカリ金属等は次の様な相互作用をもつ原子(又はイオン)集合体として近似される<sup>3)</sup>。

$$\phi^{(n)}(r) = \epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \alpha r^3 \exp(-r/r) \quad (1)$$
$$\epsilon, \sigma, \alpha > 0, \quad n > 3, \quad r \rightarrow 0+$$

右辺第二項は Van - der Waals 力で、熱力学的極限をとった後で  $r \rightarrow 0+$  にする。このような特殊な引力の場合、密度一定下で起る物理現象の全ては、soft core モデル

$$\phi_n(r) = \epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n \quad (2)$$

と同等である。従って我々は(2)を相互作用にもつ系を調べればよい。さし当ってここでは  $n = 12$  の場合についてのみ考察する。scaling properties から熱力学的状態(平衡)は只一つのパラメーターで指定される。詳しい議論は省略することにして、結果だけ記すると、例えばそのパラメーターとして

$$\rho^* = \frac{N}{V} \left( \frac{kT}{\epsilon} \right)^{3/n} \quad (3)$$

をとることが出来る。古典ビリアル定理を用いると、圧力  $p$  は

$$\frac{PV}{NkT} - 1 = \frac{n}{3kT} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i < j} \epsilon \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n \right\rangle \quad (4)$$

によって与えられ、しかも右辺の量は上記 scaling から  $\rho^*$  だけの関数である。計算機実験の詳細は文献(4)を見ていただくことにして、要点だけを書くことにする。ここでは粒子数 32 ケを中心にして、粒子数依存性を見る為に 108 ケも若干調べた。initial condition としては固体の fcc 構造を用い、高密度 fluid phase (super cooled liquid 及び glassy state) は上の結果として得られた液体をある時刻  $t$  で (i) 全ての粒子の速度を零にする(急冷法)。(ii) 粒子の配置を幾何学的に一様に縮める(急圧縮)。の二通

りの方法から得た。各物理量は系が平衡に達したあとで数千ステップにわたって平均する（約50～60ステップが固体のEinstein frequencyの逆数に相当する。）32ケの粒子系についての計算機実験の結果は、状態方程式、拡散係数（後述）等について他のグループによって行われた500ケの系の結果とほぼ同一の値を得た。この事は、32ケの粒子数でも、粒子に働く力を正しくとり入れれば、大きい粒子の系とそれ程違わない結果を得ることが出来ることを示しているものと思われる。

又 fluid phaseは凝固点より充分高密度側にも存在する。このことは後述の拡散係数の値から $N=32$ のこの系はガラス状態になり得ることを示している。ところで soft coreモデルの拡散係数は scaling によって

$$D = \sigma \left( \frac{kT}{m} \right)^{1/2} \left( \frac{\epsilon}{kT} \right)^{1/n} \tilde{D}_n(\rho^*) \quad (5)$$

で与えられ、 $\tilde{D}_n(\rho^*)$ は $\rho^*$ だけの関数となる。計算機実験の結果から $n=12$ の拡散係数 $\tilde{D}_n(\rho^*)$ は $\rho_f^* \approx 1.35$ で急激に小さくなることが示される<sup>5)</sup>。このことは、上記状態方程式の結果と合わせて考えると、状態が $\rho_f^* \approx 1.35$ を境にして、液体又は過冷却液体から、ガラス状態に転移したものと思われる。これまでのべて来たのは全て $N=32$ の系についてのそれであるが、その後 $N=108$ ケについて同様のことを行ってみると、液体、固体（結晶）に関する限りはほとんど粒子数依存性が見られなかったが、 $\rho_f^* \approx 1.3$ の fluid phaseの領域に於ける状態方程式（圧力）は $N=32$ からは大分 deviate とし、感じからいくと、むしろ結晶の branch に近いものとなった。

只108ケのシミュレーションは計算時間が長い関係もあって、32ケ程平均値が信頼できないかも知れないのが現状である。

以上の結果から見る限り、 $N=32$ ケのシミュレーションの結果だけを見て考えていた程、このモデルのガラス状態を作ることは容易ではなさそうである。この問題に対する黒白をつけるべく現在長時間計算を行いつつある。

#### 参 考 文 献

- 1) 関 集三：化学と工業 23 (1970), 52.
- 2) 増本 健：科学朝日 2月号 (1972), 103.

樋渡保秋

- 3) Y.Hiwatari and H.Matsuda : Prog. Theor. Phys. 47 (1972), 741.
- 4) Y.Hiwatari, T.Ogawa, N.Ogita, H.Matsuda and A.Uda : 物性研究 18 (1972) D1
- 5) Y.Hiwatari, T.Ogawa, N.Ogita, H.Matsuda and A.Ueda : The Second International Conference on the Properties of Liquid Metals (Abstracts) p181 (1972)