Title	過冷却液体の遅い緩和過程(基研短期研究会「凝縮系におけるスローダイナミックス」,研究会報告)
Author(s)	松井, 淳; 小田垣, 孝; 樋渡, 保秋
Citation	物性研究 (1993), 59(5): 591-594
Issue Date	1993-02-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/95045
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

過冷却液体の遅い緩和過程

金沢大理学部　松井　淳
京都工繊大工芸学部　小田垣孝
金沢大理学部　樋渡保秋

過冷却液体の遅い緩和過程を記述するモデルとして，モード結合理論[1]とトラッピング拡散模型[2]の2つが提案されている．これらの2つのモデルから予想される一般化された感受率が定性的に異なることを示し，その差違がコールコールプロットから明瞭に見てとれることおよび，コールコールプロットにあらわれる遅い緩和の特徴について述べた．

1　過冷却液体の2つのモデル

a　モード結合理論

過冷却液体のモード結合理論[1]では，過冷却液体の密度相関関数 $\phi(t)$ の従う非線形方程式

$$\ddot{\phi}(t)+\Omega^2\phi(t)+\nu\dot{\phi}(t)+\Omega^2\int_0^t m(t-t')\dot{\phi}(t')dt'=0 \tag{1}$$

において，記憶関数 $m(t)$ を

$$m(t)=\sum_{n=1}^{N} v_n\,[\phi(t)]^n \tag{2}$$

と仮定する．結合定数のベクトル $\mathbf{V}=(v_1,\ldots,v_N)$ が充分大きくなると $\phi(t\to\infty)\neq 0$ となるノンエルゴディック解が存在する．従って，$\mathbf{V}$ を 0 から増加させていくと，ある臨界的な値 $\mathbf{V}_c$ でエルゴディック－ノンエルゴディック転移が起こる．転移点 $\mathbf{V}_c$の近傍のスケーリング則を満たす道筋をとると，過冷却液体の一般化された感受率 $\chi(\omega)$ は振動数 ω の関数として

$$\chi(\omega\ll\omega_\sigma) = C_\sigma B\Gamma(1+b)\left(\frac{\omega_\sigma}{\omega}\right)^b\left(\cos\frac{\pi b}{2}+i\sin\frac{\pi b}{2}\right)+O(1) \tag{3}$$

$$\chi(\omega\gg\omega_\sigma) = C_\sigma\Gamma(1-a)\left(\frac{\omega}{\omega_\sigma}\right)^a\left(-\cos\frac{\pi a}{2}+i\sin\frac{\pi a}{2}\right)+O(1) \tag{4}$$

と振舞うことが示される．ただし，C_σ, ω_σ はスケーリング因子，B は定数で，a, b は λ を指数パラメータとして

$$\frac{\Gamma(1-a)^2}{\Gamma(1-2a)}=\frac{\Gamma(1+b)^2}{\Gamma(1+2b)}=\lambda \tag{5}$$

で与えられる．このように，一般化された感受率がある振動数 ω の領域で ω のベキ関数となることは，中性子回折[4]や光散乱実験[5]で観測される β，α と呼ばれる2つの遅い緩和過程と同じ特徴である．

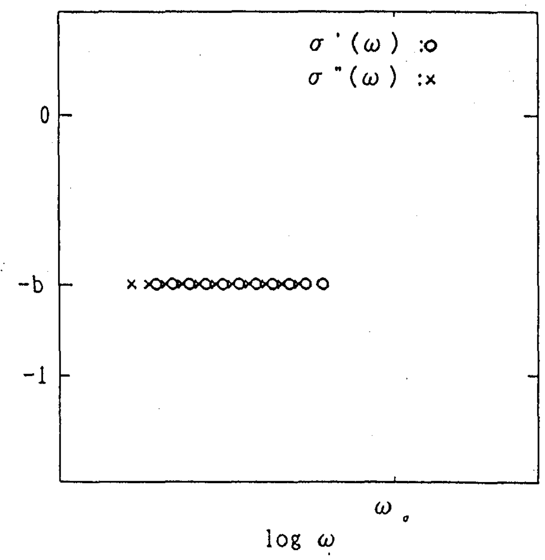

図 1: モード結合理論の $\sigma(\omega)$.

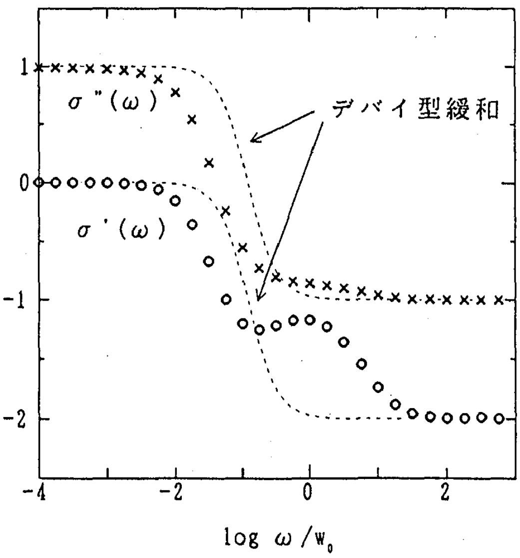

図 2: トラッピング拡散模型の $\sigma(\omega)$. $\rho = 0.4$.

b トラッピング拡散模型

トラッピング拡散模型は，MDシミュレーションでは到達不可能な超長時間での過冷却液体の原子の振舞いを理解するために，シミュレーションの結果に基づいて考案されたメソスコピックレベルの現象論的なモデルである．

2成分ソフト球混合系のMDシミュレーション [3] の結果によると，過冷却液体中の1つの原子の運動はその時間スケールによって3つに分類される．そのうちの最も長い時間スケールの運動が平均原子間距離程度のジャンプ運動であり，そのジャンプ率分布 $\Phi(w_a)$ を変数 ρ を用いて

$$\Phi(w_a) = \begin{cases} \frac{\rho+1}{w_0^{\rho+1}} w_a^{\rho} & (0 \leq w_a \leq w_0) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \tag{6}$$

と表す．このジャンプ率分布に従って運動する粒子の空間的な広がりを表す分布関数からスペクトルが求まり，比較的低い振動数領域に α 緩和の特徴をもつ遅い緩和がみられることが示される．

2 2つのモデルの一般化された感受率についての考察とコールコールプロット

これら2つのモデルから得られる一般化された感受率を $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ とする．$\chi(\omega)$ は，モード結合理論では全相関，トラッピング拡散模型では自己相関を表している．$\chi(\omega)$ の実部，虚部の対数微分をそれぞれ $\sigma'(\omega) = \partial \log \chi'(\omega)/\partial \log \omega$ ，$\sigma''(\omega) = \partial \log \chi''(\omega)/\partial \log \omega$

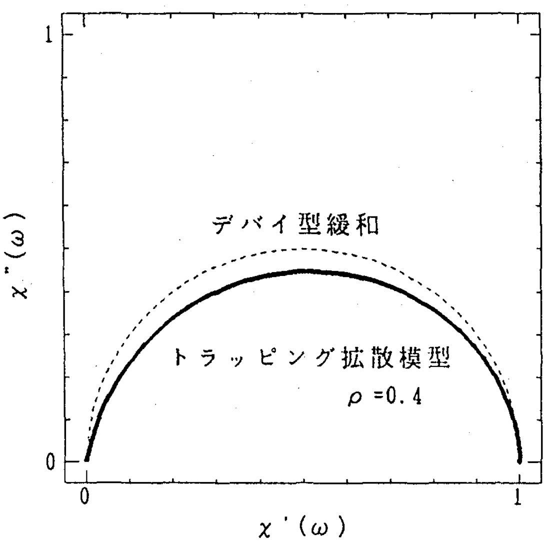

図 3: コール・コールプロット

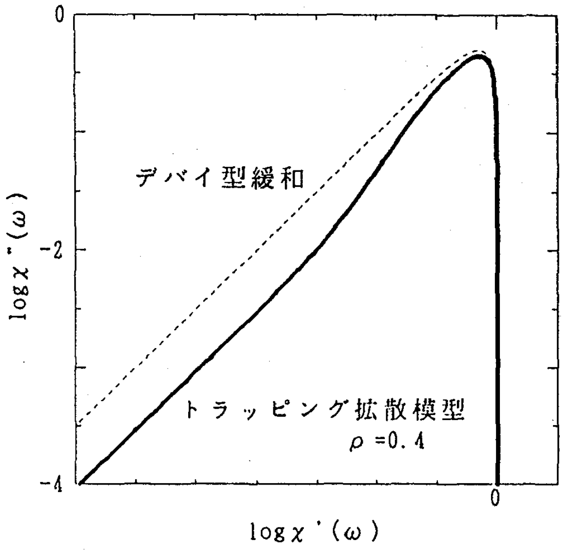

図 4: 両対数コール・コールプロット

として，$\sigma'(\omega)$ ，$\sigma''(\omega)$ の振動数依存性を比較する．一般化された感受率がベキ法則に従う遅い緩和の領域では，σ' ，σ'' がそれぞれ一定となる．図1から，モード結合理論では感受率の実部 χ' と虚部 χ'' が同じベキをもつベキ法則に従うことがわかる．一方，トラッピング拡散模型でも $\sigma'(\omega)$ ，$\sigma''(\omega)$ が一定となる領域があり，χ' ，χ'' には ω のベキ法則に従う領域があることが図2からわかるが，両者のベキが異なっている．このことを利用して，2つのモデルの正当性を確かめられることができると考えられる．

一般化された感受率の実部に対してその虚部をプロットしたコールコールプロットは，この2つのモデルの違いを明確に示す手段となる．普通の液体にみられるようなデバイ型緩和では，コールコールプロットは半円となり，遅い緩和過程ではすこし下につぶれた弧を描くことがよく知られている．このつぶれた弧の曲率を求めることによって，2つのモデルを比較することができる．実際，遅い緩和の領域で，モード結合理論の場合は σ' と σ'' は等しく，感受率の実部と虚部の変化の比が一定となり，コールコールプロットは直線となる．一方のトラッピング拡散模型では2つの値は異なり，感受率の実部と虚部の変化の比がたえず変化して，コールコールプロットは直線とはならない．図3に，トラッピング拡散模型のコールコールプロットを示す．明らかに，少し下につぶれた弧が直線となっている部分は存在していない．

3 両対数コールコールプロット

上で述べたコールコールプロットによる解析をさらに詳しく行うため，$\log\chi''$ を $\log\chi'$ に対してプロットした両対数コールコールプロットを行う．デバイ緩和の場合，両対数コール・コールプロットは，χ'' が極大値をとる振動数よりも十分小さな振動数領域で傾きが $-\infty$ の直線となり，それよりも振動数が大きい領域で傾きが 1/2 の直線となる（図4の破線参照）．一般に

$\chi(\omega)$ が ω のベキ法則に従う遅い緩和の領域が存在すると，デバイ緩和の場合に見られる２つの直線の間に別の傾きをもった直線があらわれる．図4の実線は，トラッピング拡散模型の両対数コールコールプロットである．図から分るように，デバイ緩和の場合に見られる２つの直線以外に別の傾きをもった直線がみられる．この新たにあらわれた直線部分の傾きは，パラメーター ρ によって異なっている．一方，モード結合理論でも同様の直線部分がみられるが，その傾きは常に１となる．従って，両対数コールコールプロットを行うことによって，遅い緩和過程の特徴をみることができるとともに，トラッピング拡散模型とモード結合理論との比較検討を行うことができる．

謝辞： この研究は、文部省科学研究費重点領域研究「計算物理学」の援助を得て行ったものである。

参考文献

[1] W. Götze, "Aspect of structural glass transitions", *Les Houches,Session LI,1989.*

[2] T. Odagaki and Y. Hiwatari, *Phys. Rev.* **A41**, 929 (1990) ; *Phys. Rev.* **A43**, 1103 (1991).

[3] H. Miyagawa, Y. Hiwatari, B. Bernu and J. P. Hansen, *J. Chem. Phys.* **88**, 3879 (1988).

[4] W. Knaak, F. Mezei and B. Farago, *Europhys.Lett.* **7**, 529 (1988).

[5] H. Z. Cummins, G. Li, W. M. Du, X. K. Chen, N. J. Tao and A. Sakai, in *Slow Dynamics in Condensed Matter*, Proceedings of the 1st Tohwa University International Symposium, Fukuoka, Japan 1991, edited by K. Kawasaki et al (AIP, NewYork 1991) p40.