

# ガラス転移とダイナミクス

九大理 小田垣 孝

## 1 はじめに

ガラスの存在が人類に知られ、利用され始めてから 6000 年以上の年月が経つ。しかし、過冷却液体からガラスに至る過程は、ほとんど理解されていないのが現状である。いわゆるガラス転移の存在が明確に認識されたのは、1923 年の Gibson と Giauque [1] によるグリセリンに対する比熱の測定であると考えられている。通常この様な熱力学量の急激な変化とガラス転移が結び付けられてきた。一方、例えば粘性係数  $\eta$  は、ガラス転移点近傍で  $\eta \sim \exp[DT_0/(T - T_0)]$  のような振舞をし、ある温度  $T_0$  で指数関数的に発散するよう見えることが知られている [2]。この温度  $T_0$  は Vogel-Fulcher 温度と呼ばれており、ガラス転移点より低温側に存在する。エクセスエントロピーの詳細な解析から、Kauzmann は 1948 年に、理想的な冷却曲線を辿ると、ある温度  $T_K$  以下でエクセスエントロピーが負、すなわち過冷却液体のエントロピーが結晶のものより小さくなるということが起こり、このクライシスを避けるためにガラス転移が起こると主張した [3]。また、Angell [4] は液体的ダイナミクスから固体的ダイナミクスへクロスオーバーする温度  $T_g$  が融解点とガラス転移点の間に有ると主張している。また、遅い緩和の緩和時間が、 $\alpha$ -緩和と  $\beta$ -緩和に分離する温度  $T_{JG}$  が  $T_m$  と  $T_g$  の間に存在することも示唆されている [5]。図 1 にこれらの温度のおおよその関係を示す。

この様な従来観測されてきた、あるいは存在が示唆されてきた特徴のある温度が過冷却液体に存在する本質的なものであるかどうかは、意見の分かれるところである。例えば、Götze [6] は、密度揺らぎに対する一般化されたランジュバン方程式に、適当なカップリング項を考えたモードカップリング近似を用いた式が、過冷却状態の液体のダイナミクスを記述するものと考えた。そして、ある温度  $T_C$  でエルゴード-ノンエルゴード転移が起こり、それ以下になると、密度揺らぎが無限に長い時間経過しても減衰しなくなるという結果を得た。そして、この  $T_C$  が理想的なガラス転移点であり、他の特徴的な温度は全て見掛け上のものに過ぎないと主張している。また、 $T_C$  における転移は、原子のホッピングによって暈されると主張している。

本研究では、個々の粒子のダイナミクスに着目して過冷却液体の性質を考察する。ストキャステックに起こると考えられる構造緩和の素過程の待ち時間分布

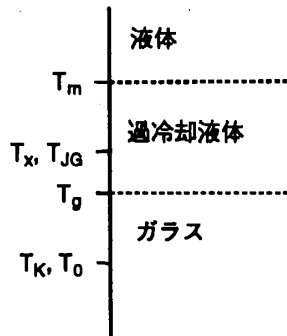


図 1. 存在が示唆されている様々なガラス転移点近傍の特異温度。モードカップリング理論の予測する  $T_C$  は、 $T_{JG}$  付近あるいはそれより融点に近い側に有ると考えられている。

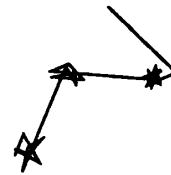


図 2. ガラス転移点近傍では、原子は束縛された運動とジャンプ運動を繰り返す。ジャンプ運動が構造緩和を特徴付ける。

(WTD) を、Adam-Gibbs の考え方 [7] を援用して導き、種々のモーメントによって特徴付けられる WTD の温度変化から上で述べた特徴的な温度を統一的に理解する。以下で述べるように、(1)  $T_0 = T_K$ 、(2)  $T_g S_C(T_g) = \text{一定}$ 、(3)  $T_x S_C(T_x) / T_g S_C(T_g) = 2$  が示される。

通常、秩序化は空間的な長距離相関の出現と捉えられるが、この時暗黙裏に構造緩和時間が無限大になっていることも仮定されている。ガラス化過程では、空間構造における長距離秩序の発現はないが、構造緩和時間の発散が見られる。そして、その発散への道筋において、WTD の種々のモーメントの発散が起こり、それに関連した物理量に異常が現れる。

## 2 待ち時間分布

融点近傍の液体では、各原子は衝突と拡散を頻繁に繰り返しており、密度のフーリエ成分によるダイナミックスの記述が可能となる。ガラス転移点近くになると、原子の拡散的な運動が抑圧され、大部分の時間はトラップされた運動を行い、時折起こるジャンプ運動によって構造緩和が生じる。この様な状況においては、密度のフー

リエ成分に基づいた記述より局在した原子に着目した記述が妥当となる。

記述の変更が妥当である事は、次のように考えれば理解できるであろう。いま、ある瞬間の原子配置の作るポテンシャルサーフェスを考える。1個の原子に着目すると、その原子が存在するポテンシャルのベイスンで決まる特性時間が定まる。この特性時間が、構造緩和の特性時間より長い場合には、密度のフリーエ成分に基づく記述が適当である。温度が下がって、構造緩和の特徴的な時間が長くなって、ポテンシャルベイスンの特性時間より長くなると、局在した原子の描像が妥当なものとなる。[図2参照]

局在した原子の描像が妥当な場合、1個の原子に着目すると、構造緩和は主に時折ストキャストティックに起こる不可逆的な変位（ジャンプ運動）によって生じると見られる。実際、多くの MD シミュレーションでジャンプ運動が観測されている [8]。このような緩和の素過程が起こるためには、周囲の原子の協調的なダイナミクスが不可欠である。このような協調的な領域が存在する事は多くの研究者によって指摘されてきたし [9]、最近の MD シミュレーションでも存在が示唆されている [10]。Adam-Gibbs の考えにしたがうと、構造緩和に必要なエクセスエントロピーに最低値  $S_C^*$  が存在する。系の原子当たりのエクセスエントロピーを  $s_C$  とすると、構造緩和は

$$n = \frac{S_C^*}{s_C}$$

個の原子を含む領域で可能となる。

緩和の素過程は、ある活性化エネルギー（温度、圧力一定下ではギブス自由エネルギー）をもった活性化過程と考えられる。一般にこの様な過程の頻度は、Eyring[11]に従って

$$w = w_0 \exp\left[-\frac{n\Delta\mu}{kT}\right] \quad (1)$$

で与えられる。  $w_0$  は、企図頻度 (attempt frequency) と活性化状態から先にプロセスが進む効率の積で与えられる定数、  $\Delta\mu$  は活性化化学ポテンシャルである。  $w$  は、  $w_0$  を超えないことに注意しておこう。一方、活性化過程には多くのルートがあり、活性化化学ポテンシャルは分布する。可能な活性化化学ポテンシャルの状態密度を  $D(\Delta\mu)$  とすると、  $\Delta\mu$  の分布は

$$P(\Delta\mu) = D(\Delta\mu) \exp\left[-\int_0^{\Delta\mu} D(s) ds\right] \quad (2)$$

で与えられる [12]。 (1)、 (2) 式より緩和素過程の頻度の分布関数が

$$P(w) = \begin{cases} \frac{(\rho+1)w^\rho}{w_0^{\rho+1}} & (0 \leq w \leq w_0) \\ 0 & (\text{otherwise}), \end{cases} \quad (3)$$

ただし

$$\rho = \frac{kT s_c}{S_0^* \bar{D}} - 1 \quad (4)$$

$\bar{D}$  は、 $D(\Delta\mu)$  の平均値が示される。

素過程の頻度の分布関数から素過程の WTD が求められる [13]:

$$\psi(t) = (\rho + 1) \omega_0 \Gamma(\rho + 2) \gamma^*(\rho + 2, \omega_0 t). \quad (5)$$

ただし  $\Gamma(x)$ 、 $\gamma^*(a, x)$  はそれぞれガンマ関数および Tricomi 不完全ガンマ関数である。WTD の  $n$ -次モーメント  $\tau_n \equiv \int_0^\infty t^n \psi(t) dt$  は、

$$\tau_n = \begin{cases} \frac{\rho + 1}{\rho - n + 1} \omega_0^{-n} & \text{when } \rho > n - 1 \\ \infty & \text{when } \rho \leq n - 1 \end{cases} \quad (6)$$

で与えられることが示される。

### 3 ガラス転移点近傍の特異温度

Odagaki-Hiwatari によって導入されたガラス転移のトラッピング拡散モデルは [14]、ジャンプ率分布 (3) に従う原子のストキャステックな運動を格子上で解いたものと考えられる。その結果によると、

(1)  $\rho = -1$  において主緩和の緩和時間が指数的に発散し、 $\rho = -1$  が Vogel-Fulcher 温度に対応する [15]

(2)  $\rho \leq 0$  において、 $t = \infty$  におけるノンガウシアンパラメーター  $A(t)$  が有限の値をとり、さらに拡散定数がゼロとなる。 $\rho = 0$  がガラス転移点と考えられる

(3)  $\rho = 1$  において、 $A(t)$  の減衰が  $\sim t^{-1}$  からそれより弱いべき関数に変化し、クロスオーバーが見られる

ということが示された。(6) 式から直ちに分かるように、これらの点は丁度待ち時間分布の 0-次、1-次、2-次モーメントの発散するところである。つまり、待ち時間分布の特徴の変化によってこれらの動的な転移が起こると結論することができる。

(4) 式とこれらの結果から次の結論を得る。

(1) Vogel-Fulcher 温度では、 $s_c = 0$  となり、 $T_0 = T_K$  が成立する。

(2)  $\bar{D}$  が一定であれば、 $T_g s_c(T_g) = \text{一定}$  が成立する。

(3) このモデルで定義されるガラス転移点とクロスオーバー温度に対して

$T_x s_c(T_x) / T_g s_c(T_g) = 2$  が成立する。

これらの結果は実験で検証できるものである。実際、(1) の結論は長い間証明なし

に信じられてきた関係である。また、最近の Takahara らの結果 [16] によると、(2) が成立することが示されている。(3) の結論に対しては、実験から求められているクロスオーバー温度がかなり曖昧で厳密な比較は現在のところ難しいが、Angell[4] の推定値を用いると、かなりの物質で (3) の関係と矛盾しないことが示されている [12]。

この研究は、文部省科学研究費および野村学芸財団研究助成の援助を得て行われたものである。

## References

- [1] G. E. Gibson and W. F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 93 (1923); V. F. Simon and F. Lange, *Z. Phys.* **38**, 227 (1926).
- [2] H. Vogel, *Phys. Zeit.* **22**, 645 (1921); G. S. Fulcher, *J. Am. Cer. Soc.* **8**, 339 (1925).
- [3] W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- [4] C. A. Angell, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 863 (1988).
- [5] G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970); D. Richter, R. Zorn, B. Farago, B. Frick, and L. J. Fetters, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 71 (1992).
- [6] W. Götze, in "Liquids, Freezing and the Glass Transition" edited by J. P. Hansen *et al* (North Holland, Amsterdam, 1991), 287; W. Götze and L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241(1992).
- [7] G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [8] H. Miyagawa and H. Hiwatari, *Phys. Rev. A* **44**, 8278 (1991); H. Miyagawa, Y. Hiwatari and S. Itoh, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **103**, 47 (1991); Y. Hiwatari, J. Matsui, K. Uehara, T. Muranaka, H. Miyagawa, M. Takasu and T. Odagaki, *Physica A* **204**, 306 (1994).
- [9] E. Donth, *J. non-Cryst. Sol.* **53**, 325 (1982); E. W. Fischer, E. Donth and W. Steffen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2344 (1992); K. L. Ngai, R. W. Rendell and D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **94**, 3018 (1991); J. Jäckle, in "Disorder Effects on

*Relaxation Processes*”, edited by A. Blumen and R. Richert, (Springer, Berlin, in press).

- [10] T. Muranaka and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. E* **51**, R2735 (1995).
- [11] H. Eyring, “*The Theory of Rate Processes*”, (McGraw-Hill, New York, 1964).
- [12] T. Odagaki , preprint
- [13] T. Odagaki and Y. Hiwatari, *J. Phys.: Cond. Matt.* **3**, 5191 (1991).
- [14] T. Odagaki and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. A***41**, 929 (1990); T. Odagaki and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. A***43**, 1103 (1991); T. Odagaki, J. Matsui and Y. Hiwatari, *Physica A***204**, 464 (1994); T. Odagaki, J. Matsui and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. E.* **49**, 3150 (1994).
- [15] T. Odagaki, J. Matsui and Y. Hiwatari, in “*Fractal Aspects of Materials*”, MRS proceedings vol. 367, edited by P. Meakin, B. Sapoval and F. Family, (MRS, Philadelphia, 1995)
- [16] S. Takahara, O. Yamamuro and H. Suga, *J. non-Cryst. Sol.* **171**, 259 (1994).