

過冷却液体のダイナミクスとガラス転移

(京大・情報) 金子 豊

1. はじめに

一般に液体を冷却すると結晶化して固体になるが、冷却速度が大きいと凝固点以下でも結晶化せず液体状態が保たれる。これを過冷却液体という。これをさらに冷却すると非晶質のまま固化する。これをガラスと呼んでいる。冷却過程の体積と温度の関係を図1に示す。[1] 比熱や体積に変化が見られる温度 T_g は通常熱力学的なガラス転移温度と呼ばれる。 T_g の値はガラスを作成する条件に依存し、たとえば冷却速度が大きいと T_g は大きくなり、物質固有のものではない。図1は、冷却の条件によって異なるガラス転移温度 T_{g1} 、 T_{g2} 、および異なるガラス状態 glass1、glass2 が実現されることを示している。ガラスを形成する物質にはさまざまなものがあるが、いずれの場合も T_g に近づくと粘性係数 η は急激に増加する。図2はいくつかのガラス形成物質の粘性係数を温度の逆数の関数として示したものである。SiO₂ やその化合物の場合には、 η はアレニウス型 ($\exp(E/k_B T)$) の温度依存性を示す。ここに E は活性化エネルギーである。このような振る舞いを示すものには SiO₂ のようにネットワークを形成するガラスが多い。Angell はこれを強いガラス (strong glass) と呼んだ。[1, 2] これに対して、OTP、CaKNO₃ などはアレニウス型を示さず、ガラス転移点付近で粘性係数は急激に増加する。熔融塩などのイオン結合性物質や分子性結合をもつ物質はこのタイプに含まれ、弱いガラス (fragile glass) とよばれている。この場合の、粘性係数の温度依存性は、Vogel-Fulcher 則 $\eta \sim \exp[DT_{VF}/(T - T_{VF})]$ でよく表され、 $T_{VF} (< T_g)$ は Vogel-Fulcher 温度と呼ばれている。

モード結合理論は、ガラス転移の問題に統計力学の立場から挑んだ理論として知られており、1984年の Leutheuser[3]、Götze ら [4] の仕事以来、ガラス転移をエルゴード-非エルゴード転移と見る立場での研究が、ドイツの W. Götze のグループを中心に進められた。彼らは、モード結合理論の微分方程式の数学的な解析を行ない、過冷却液体における密度揺らぎの緩和過程について

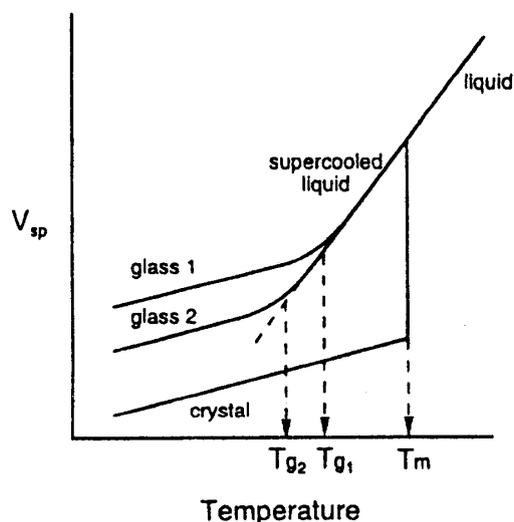


図1 液体、過冷却液体、ガラス状態と温度、体積との関係。(文献 [1])

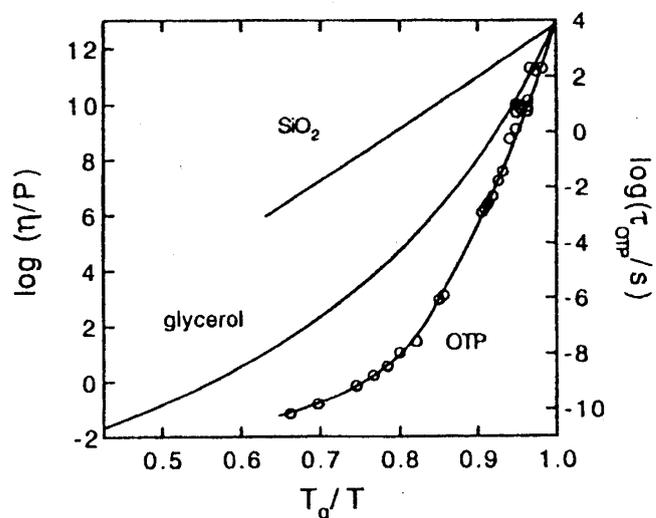


図2 ガラス形成物質 (SiO₂, glycerol, α -terpenehyll) の粘性係数の温度依存性。(文献 [1])

多くの予想を与えた。[5, 6, 7] また、モード結合理論はガラス転移だけでなく、ランダム媒質中の粒子の局在-非局在転移の問題やアンダーソン局在へも応用されている。[8]

しかし、モード結合理論は元来液体の理論であり、また、Götze らの理論では、非常に単純化(理想化)されたモデルが扱われており、ガラス転移点近傍で起こる固体的な振る舞い(たとえば、ホッピング拡散のような熱活性化過程)は、正しく取りいれられているとは言えない。このため、モード結合理論を超えた新しい理論の開発が待たれているのが現状である。本稿では、これまでのモード結合理論の基礎事項をレビューし、ガラス転移の研究の現状を考えてみたい。

2. ガラス転移のモード結合理論

2.1. 密度自己相関関数

モード結合理論では、ガラス転移は熱力学的な相転移ではなく、動力学的な過程と考える。秩序パラメータとして密度揺らぎの自己相関関数に注目する。1成分古典液体の粒子の数密度のフーリエ変換を

$$N(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)] \quad (1)$$

とし、その揺らぎの相関関数を

$$\phi(\mathbf{q}, t) = \langle \delta N(\mathbf{q}, t) \delta N(\mathbf{q}, 0) \rangle / S(\mathbf{q}) \quad (2)$$

で定義する。ここに、 $S(\mathbf{q})$ は静的構造因子である。いま、密度揺らぎの時間変化が一般化された減衰振動の方程式によって記述されるとする：

$$\ddot{\phi}(\mathbf{q}, t) + \Omega(\mathbf{q})^2 \phi(\mathbf{q}, t) + \nu(\mathbf{q}) \dot{\phi}(\mathbf{q}, t) + \int_0^t dt' K(\mathbf{q}, t-t') \dot{\phi}(\mathbf{q}, t') = 0 \quad (3)$$

$$\phi(\mathbf{q}, t=0) = 1, \quad \dot{\phi}(\mathbf{q}, t=0) = 0 \quad (4)$$

ここに、 $\Omega(\mathbf{q})$ と $\nu(\mathbf{q})$ はそれぞれフォノンの振動数と減衰係数に対応するものである。 $K(\mathbf{q}, t)$ は時間と空間に依存する一般化された減衰係数(記憶関数)であり、一般に $\phi(\mathbf{q}, t)$ の汎関数

$$K(\mathbf{q}, t) = F(\{\phi(\mathbf{q}, t)\}, \mathbf{V}) \quad (5)$$

と書くことができる。ここに、パラメータの組 \mathbf{V} は記憶関数を密度相関関数 ϕ の冪で展開したときの展開係数である。モード結合近似では、通常

$$K(\mathbf{q}, t) = (1/2V) \sum_{\mathbf{k}+\mathbf{p}=\mathbf{q}} V(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{p}) \phi(\mathbf{k}, t) \phi(\mathbf{p}, t) \quad (6)$$

が用いられる。 $V(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{p})$ は vertex function とよばれ、具体的には平衡状態の静的相関関数 $S(\mathbf{q})$ によって与えられる。[5]¹ 方程式 (3) をラプラス変換

$$\phi(\mathbf{q}, z) = i \int_0^\infty dt e^{izt} \dot{\phi}(\mathbf{q}, t) \quad (7)$$

により形式的に解くと

$$\phi(\mathbf{q}, z) = \frac{-1}{z - \frac{\Omega(\mathbf{q})^2}{z + M(\mathbf{q}, z)}} \phi(\mathbf{q}, t=0) \quad (8)$$

¹ $K(\mathbf{q}, t)$ に $\phi(\mathbf{k}, t)$ の3次以上の結合の項を加えると、その展開係数には3体以上の相関関数が現れる。

$$M(q, z) = i\nu(q) + \Omega(q)^2 K(q, z) \quad (9)$$

となる。(5)、(8)、(9) は $\phi(q, t)$ に対する閉じた方程式系を形成し、 $K(q, t)$ が具体的に与えられればパラメータ \mathbf{V} 、すなわち平衡状態の知識をインプットとして、セルフコンシステントに解くことができる形になっている。

さて、密度相関関数 $\phi(q, t)$ の長時間極限

$$f(q) = \lim_{t \rightarrow \infty} \phi(q, t) \quad (10)$$

について考えよう。一般に、 $0 \leq f(q) \leq 1$ であり、熱平衡状態では常に $f(q) = 0$ である。つまり、十分時間が経てば密度の揺らぎの相関は消える。これは系の性質がエルゴード的であることを意味する。これに対して、 $f(q) > 0$ ならば密度の揺らぎは凍結して緩和しないこととなり、系は非エルゴード的となる。(8) に関係式

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(q, t) = - \lim_{z \rightarrow 0} z\phi(q, z) \quad (11)$$

を用いると $f(q)$ の満たすセルフコンシステントな方程式

$$F(f(q), \mathbf{V}) = \frac{f(q)}{1 - f(q)} \quad (12)$$

が得られる。(12) は複数の解を持つことが可能であるが、その場合 $\phi(q, t)$ の $t \rightarrow \infty$ での値は、(12) の解の最大のものであることが証明されている。[5] 従って、(12) をセルフコンシステントに解いてその解の最大のものであることができれば、系がエルゴード的かどうかを判断することができる。 $f(q)$ は非エルゴードパラメータと呼ばれる。この物理的意味は次のように考えられる。パラメータ \mathbf{V} の空間において、 $f = 0$ の解しか存在しない領域 D_L と $f > 0$ の解が存在する領域があるとすると、その境界 S_c で系の性質はエルゴード的なものから非エルゴード的なものへと転移する。モード結合理論では、このエルゴードー非エルゴード転移をガラス転移と考える。つまり、ガラス状態は密度の揺らぎが完全に凍結し、緩和が起こらない非エルゴードな状態と考えるのである。これは、ガラス転移を 1. で述べた熱力学的な過程ではなく、動力学的過程と見る立場であり、系の状態を表すパラメータが温度であるとする、転移面 S_c はエルゴードー非エルゴード転移温度 T_c に対応する。この転移温度 T_c は熱力学的なガラス転移温度 T_g とは異なり、一般に T_c は T_g よりも 30 K ほど高いとされている。

非エルゴードパラメータがゼロでないことは、周波数領域で原点 ($\omega=0$) に極 (pole) が現れることを意味している。これは、フィードバック理論で見れば興味深い。制御工学では、状態フィードバックのかかった系の安定性を、極が z -平面上で右半平面にあるか左半平面にあるかによって判定する。すなわち、初期の揺らぎが収束するか発散するかは、極の位置によって決まる。上記の場合は、極が原点にあるという特殊な場合であり、揺らぎが時間と共に収束も発散もせず、凍結する状態をガラスと考えている。

2.2. 簡単なモデル

方程式 (3) - (5) の性質を理解するために、波数依存性を無視した簡単なモデル (schematic model) を解析しよう。² この場合扱う方程式は

$$\ddot{\phi}(t) + \Omega_0^2 \phi(t) + \nu \dot{\phi}(t) + \int_0^t dt' K(t-t') \dot{\phi}(t') = 0 \quad (13)$$

² モード結合理論では、およそ原子間距離程度の長さスケールの揺らぎを問題にする。従って、モデル (13)、(15) では q を構造因子 $S(q)$ のピークを与える波数 q_m で代表させていると解釈される。

$$\phi(0) = 1, \quad \dot{\phi}(0) = 0 \quad (14)$$

$$K(t) = F(\{\phi(t)\}, \mathbf{V}) \quad (15)$$

となり、非エルゴードパラメータの方程式

$$F(f, \mathbf{V}) = \frac{f}{1-f} \quad (16)$$

は、 f の代数方程式となる。

初期の Leutheuser のモデル [3] では、記憶関数として

$$F(\phi(t), \mathbf{V}) = 4\lambda\phi(t)^2 \quad (17)$$

が扱われた。図 3 に、Leutheuser モデルを数値的に解いた結果を示す。結合定数 λ が小さいときには $\phi(t)$ は t の増加とともに 0 に収束するが、結合が強くなると $\phi(t)$ は $t \rightarrow \infty$ で 0 でない値をもつようになる。つまり、 $\lambda < 1$ が液体状態、 $1 < \lambda$ がガラス状態に相当し、 $\lambda = 1$ がエルゴード-非エルゴード転移点にあたる。この場合、非エルゴードパラメータ f は $\lambda = 1$ で不連続に変化する。Götze に従い、このような転移をタイプ B の転移とよぶことにしよう。[5] これに対して、記憶関数が $\phi(t)$ の 1 次式

$$F(\phi(t), \mathbf{V}) = \lambda\phi(t) \quad (18)$$

であるとする、この場合にも $\lambda = 1$ でエルゴード-非エルゴード転移は起こるが、 f は転移点で連続的に変化する。このような転移をタイプ A の転移よぶ。タイプ A と B の転移の違いは微分方程式 (13) の解の分岐の仕方の違いによるものであり、通常の液体-ガラス転移はタイプ B 転移に対応する。これに対して、タイプ A 転移はランダム媒質中の局在-非局在転移のモデルとされている。Bengtzelius ら [4] は、ガラス転移のモデルとして (17) と (18) を組み合わせた次のモデル (F_{12} モデル) :

$$F(\phi(t), \mathbf{V}) = v_1\phi(t) + v_2\phi(t)^2 \quad (19)$$

を詳しく解析した。このモデルの相図を図 4 に示す。このモデルは、 v_1 、 v_2 の値によってタイプ A とタイプ B の両方の転移を実現し、 $v_1 = v_2 = 1$ がその境界である。

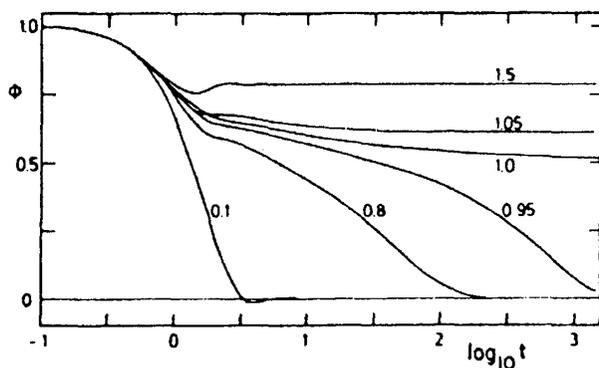


図 3 Leutheuser モデルの $\phi(t)$ の時間変化。(文献 [3])

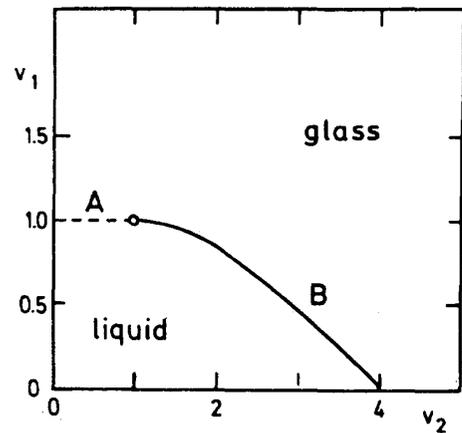


図 4 F_{12} モデルの相図。(文献 [5])

2.3. 遅い緩和のスケーリング則

Götze は密度揺らぎの緩和の仕方について、いくつかのスケーリング則を導いた。ここでは、その結果をまとめておこう。もっとも遅い緩和の部分は α -緩和とよばれ、その時間スケールは Ω_0 の $10^4 \sim 10^5$ 倍程度である。 α -緩和の時間領域では $\phi(t)$ は一般に伸長指数関数 (stretched exponential function) $\exp[-(t/\tau_\alpha)^\beta]$ ($0 < \beta < 1$) でよく近似できることが知られている。伸長指数関数の特性指数 β は理論的には温度、密度に依存しない。前節で述べた理想的なモード結合理論においては、 α -緩和は、ガラス状態すなわち非エルゴード状態では消滅する。 α -緩和より短時間側の緩和は、 β -過程とよばれ、 $\phi(t)$ は $\sim t^{-a}$ で減少する。 β -過程は非エルゴード状態でも存在し、その特性時間は温度や波数に依存しないことが予想されている。 α -過程と β -過程の中間の時間領域 (α -緩和の高周波領域) は、von Schweidler 領域とよばれ、 $\sim -Bt^b$ で減衰する。一般化された感受率を

$$\chi''(\omega) = \omega \phi''(\omega)$$

($\phi''(\omega)$ は $\phi(t)$ のラプラス変換の虚数部分) で定義すると、上記の幂則 t^{-a} 、 $-Bt^b$ は周波数領域では感受率 $\chi''(\omega)$ がそれぞれ ω^a 、 $1/\omega^b$ のように振る舞うことを意味している。さらに、この2つの指数 b 、 a は

$$\Gamma(1-a)^2/\Gamma(1-2a) = \Gamma(1+b)^2/\Gamma(1+2b) = \lambda \quad (20)$$

なる関係を満たす。ここに、 $\Gamma(x)$ はガンマ関数である。つまり、 a 、 b は独立ではなく、指数パラメータとよばれる λ によって決まる。(図5) 通常のガラス転移 (タイプB転移) の場合、 $1/2 \leq \lambda < 1$ 、 $0 < a < 1/2$ 、 $b > 0$ である。また、指数 a 、 b は α -過程のスケール則とも関連している。 α -緩和の特徴的な時間を $\tau_\alpha = 1/\omega_\alpha$ (ω_α は感受率の α -ピークを与える周波数) とすると、

$$\begin{aligned} \omega_\alpha &\sim |T - T_c|^\gamma \\ \gamma &= \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b} \end{aligned}$$

なる関係がある。

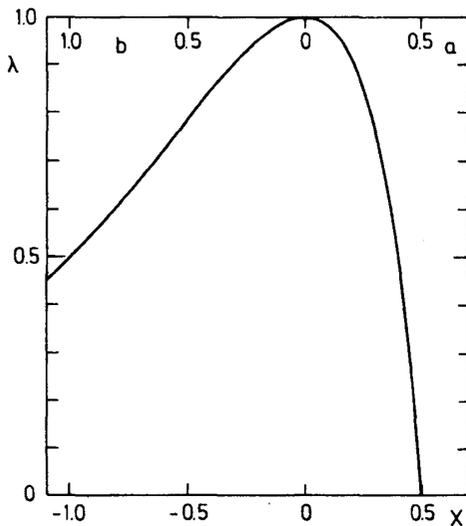


図5 指数パラメータ (文献[5])

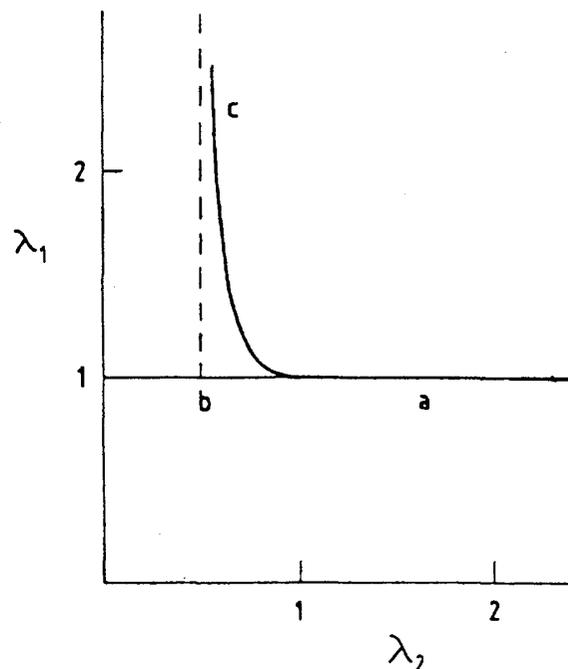


図6 Sjogren モデルの相図。(文献[9])

2.4. 1 粒子運動

これまで述べてきたのは密度の揺らぎの相関関数、実験で言えば散乱断面積の干渉部分 (coherent part) にあたる。これに対して各粒子の 1 粒子的な運動 (たとえば自己拡散) を調べるには密度相関関数の自己部分 (incoherent part) を調べるのが都合がよい。その簡単なモデルとして、Sjögren のモデルを導入しよう。[9] 密度相関関数 $\phi(t)$ が与えられているとし、それとは別の関数 $\phi_s(t)$ を導入する。その時間発展が (13) と同じ方程式 :

$$\ddot{\phi}_s(t) + \Omega_s^2 \phi_s(t) + \nu_s \dot{\phi}_s(t) + \int_0^t dt' K_s(t-t') \dot{\phi}_s(t') = 0 \quad (21)$$

$$\phi_s(0) = 1, \quad \dot{\phi}_s(0) = 0 \quad (22)$$

で記述されるとする。 $\phi_s(t)$ は、 $\phi(t)$ で記述される液体の密度相関関数の自己部分、もしくはその液体中の不純物の密度揺らぎの相関関数と考えてもよい。その記憶関数 $K_s(t)$ には次の近似を用いる。

$$K_s(t) = 2\lambda_s \phi_s(t) \phi(t) \quad (23)$$

$K_s(q, t)$ は、 $\phi(t)$ を含んでおり、 $\phi_s(t)$ については 1 次の結合である。 $\phi(t)$ が与えられれば、(21)、(23) は $\phi_s(t)$ に関するセルフコンシステントな方程式となる。 $\phi(t)$ に Leutheuffer モデルを仮定し、 $\phi_s(t)$ をその中の不純物の相関関数を表すと考えて、 $\phi(t)$ と $\phi_s(t)$ の長時間極限 f 、 f_s を調べてみよう。(図 6) $\phi_s(t)$ の長時間極限 f_s の満たす方程式 (12) は $2\lambda_s f_s f = f_s / (1 - f_s)$ となり、 $f_s = 0$ 以外の解は $1 - 1 / (2\lambda_s f)$ である。したがって、与えられた $f > 0$ に対して f_s は $\lambda_s = 1/2f$ で相転移を起こすことがわかる。図 6 で $\lambda > 1$ では $f > 0$ であり、 $2\lambda_s f = 1$ で与えられる曲線 C より右側では $f_s > 0$ 、左側では $f_s = 0$ である。 $\phi(t)$ をホスト粒子の密度の相関関数、 $\phi_s(t)$ をゲスト (もしくは不純物) の粒子の相関関数と考えれば、曲線 C の左側ではホスト粒子のみが凍結してガラスを形成し、その中を別の粒子が動き回る状態に対応している。

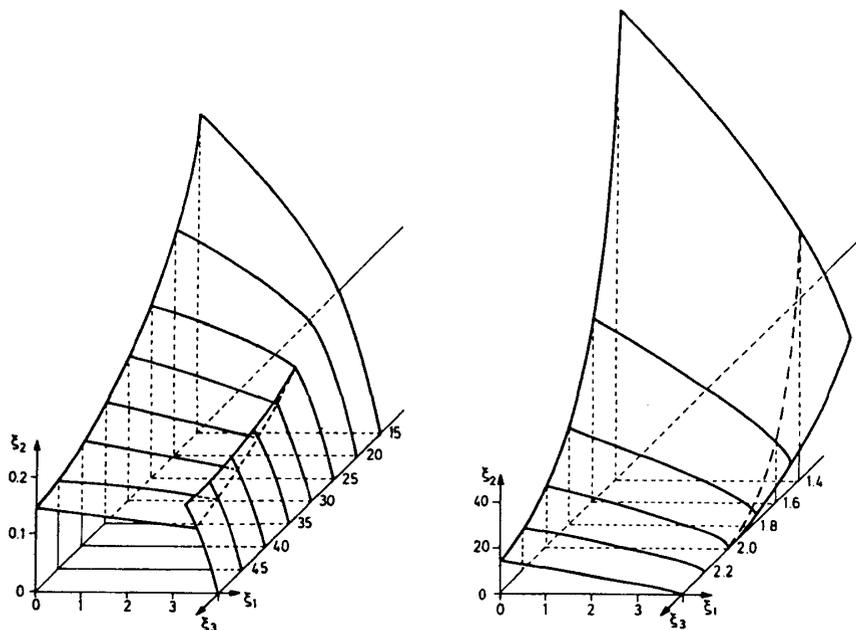


図 7 Bosse-Krieger モデルの相図 (文献 [13])

2.5. 現実的なモデルへの拡張

モード結合理論を多成分系へ応用した仕事として Bosse と Krieger の溶融塩のモデルがある。[10, 11] $\phi_M(t)$ 、 $\phi_C(t)$ をそれぞれ2成分イオン系の質量密度、電荷密度の揺らぎの相関関数とする。その時間発展を次式で記述する：

$$\ddot{\phi}_{M(C)}(t) + \Omega_{M(C)}^2 \phi_{M(C)}(t) + \int_0^t dt' K_{M(C)}(t-t') \dot{\phi}_{M(C)}(t') = 0 \quad (24)$$

$$\phi_{M(C)}(0) = 1, \quad \dot{\phi}_{M(C)}(0) = 0 \quad (25)$$

質量密度、電荷密度の記憶関数として次を仮定する。

$$K_M(t) = \Omega_M^2 [\xi_1 \phi_M^2(t) + \xi_2 \phi_C^2(t)] + 2\Gamma_M \delta(t) \quad (26)$$

$$K_C(t) = \Omega_C^2 \xi_3 \phi_M(t) \phi_C(t) + 2\Gamma_C \delta(t) \quad (27)$$

これは、Sjögren モデルの拡張であり、系の状態は結合の強さを表すパラメータ $\{\xi_1, \xi_2, \xi_3\}$ の値によって記述される。このモデルはもともと、シンメトリックな溶融塩（2種のイオンは電荷の符号のみ異なり、ほかの物理的性質は等しい）のモデルとして Bosse と Krieger によって研究されたものであるが、Götze、Hausmann [13] は、このモデルの長時間極限を詳細に調べ、3つのパラメータ $\{\xi_1, \xi_2, \xi_3\}$ の値によって液体、ガラス、イオン伝導体の3つの相が実現されることを示した。図7はその相図である。 $\phi_M(t)$ 、 $\phi_C(t)$ の長時間極限をそれぞれ f_M 、 f_C とすると、液相は $f_M = 0$ 、 $f_C = 0$ 、ガラス相は $f_M > 0$ 、 $f_C > 0$ 、イオン伝導相は $f_M > 0$ 、 $f_C = 0$ となる状態として定義される。Bosse と Henel は (24) - (27) の数値解析を行い、その緩和過程をいくつかのパラメータについて解析した。図8、9にその結果を示す。[12]

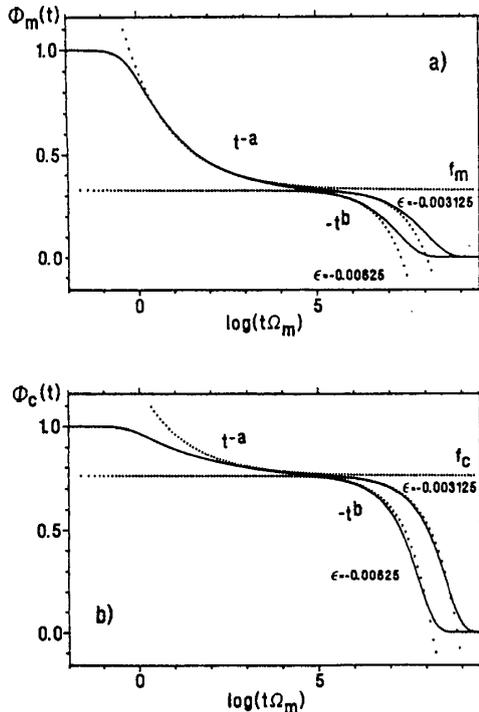


図8 Bosse-Krieger モデルの $\phi_M(t)$ と $\phi_C(t)$ (モデル1) (文献[12])。

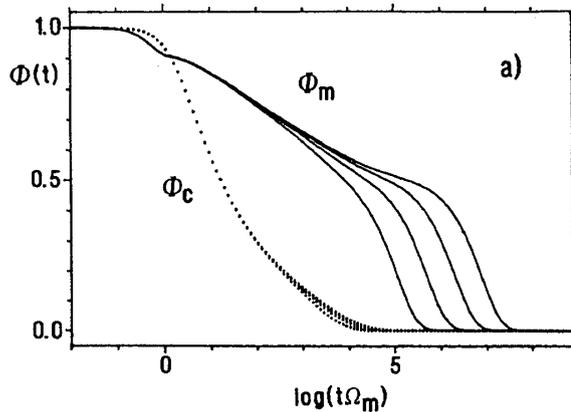


図9 Bosse-Krieger モデルの $\phi_M(t)$ と $\phi_C(t)$ (モデル2)。(文献[12])

図8は、液体-ガラス転移点付近での $\phi_M(t)$ 、 $\phi_C(t)$ の時間変化である。パラメータは、 ξ^c を転移点とし、 $\xi = \xi^c + \varepsilon \mathbf{n}$ (\mathbf{n} は ξ^c での転移面への法線ベクトル、 ε は転移点からの距離) となるように選んである。図8の例では転移点は $\xi^c = (2.8448, 0.3161, 12.6437)$ であり、 ε を負から正に変化させたとき $\varepsilon = 0$ で f_M と f_C は同時に0から有限の値へと変化する。(タイプB転移) このパラメータ領域での $\phi_M(t)$ と $\phi_C(t)$ の振舞いはよく似ており、どちらにも α -緩和と β -緩和の時間領域がみとめられる。これに対して、図9はイオン伝導相が存在する場合の例である。転移点は $\xi^c = (4.0, 6.6668, 1.6514)$ であり、 $\phi_M(t)$ はタイプB転移、 $\phi_C(t)$ はタイプA転移を示す。図9から明らかなように $\phi_M(t)$ と $\phi_C(t)$ の緩和の時間スケールは大きく異なっている。 $\phi_M(t)$ には α -緩和の部分が存在し、転移点に近づくにつれて緩和は遅くなるが、 $\phi_C(t)$ にはその傾向がみられず $t \sim 10^2 / \Omega_M$ のあたりで速く緩和している。

Bengtzelius [14] は波数依存性も含めた方程式(1)~(5)を1成分レナードジョーンズモデルに適用して数値解析を行なった。図10(a)は、構造因子のピーク位置に対する波数での密度相関関数の例である。この波数では非エルゴードパラメータ(デバイワーラー因子)の値が大きく、それにともなって、 β -緩和のプラトーの位置が高くなっている。このため、 β -緩和の時間領域が非常に短く、逆に α -緩和が顕著に見られる。図10(b)は、同じ波数での感受率を示したものである。図10(a)の傾向を反映して、低周波数側に大きな α -ピークがみられ、 β -緩和の周波数領域にはピークは見られない。

図11に、モード結合理論の方程式を大きさの異なる粒子からなる2成分剛体球系に適用して数値計算を行なった例を示す。[15, 16] 直径比は0.2であり、(a)は大きい粒子、(b)は小さい粒子の感受率をいくつかの充填率 η について示したものである。図から明らかなように、大きい粒子の感受率は1成分系のもの(図10(b))よく似ており、低周波数側に大きい α -ピークが観察される。一方、小さい粒子の感受率は、 β -緩和の周波数領域に大きなピークをもつ。(1成分系の β -緩和と区別する意味でこれを、 β' -ピークと呼ぶ) これは、次のように解釈できる。このモデルでは、小さい粒子の拡散係数は小さい粒子のそれに比べて非常に大きい。従って、大きい粒子がほぼ凍結した中を、小さい粒子がまだ大きい移動度で動き回っている状態が実現されていると考えられる。

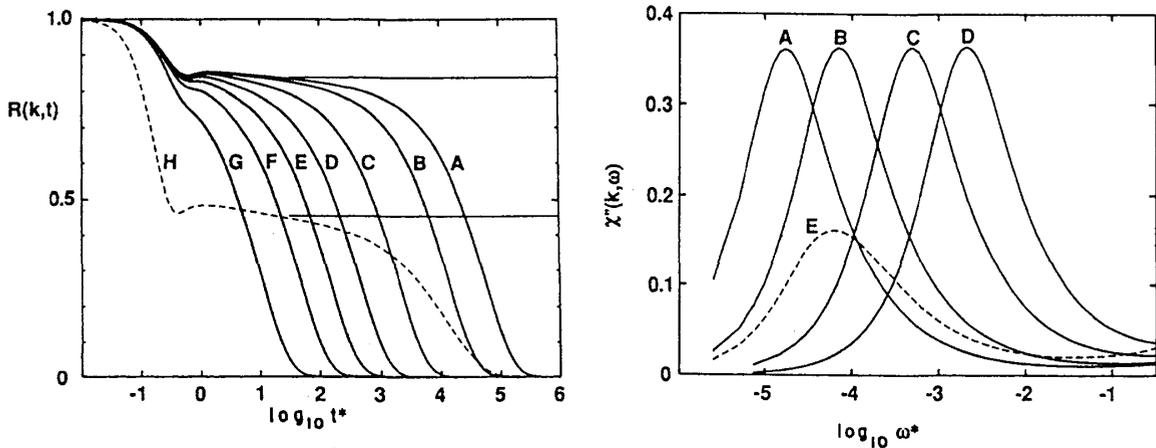


図10(a) レナードジョーンズモデルの密度相関関数 (文献[14])

(b) 感受率

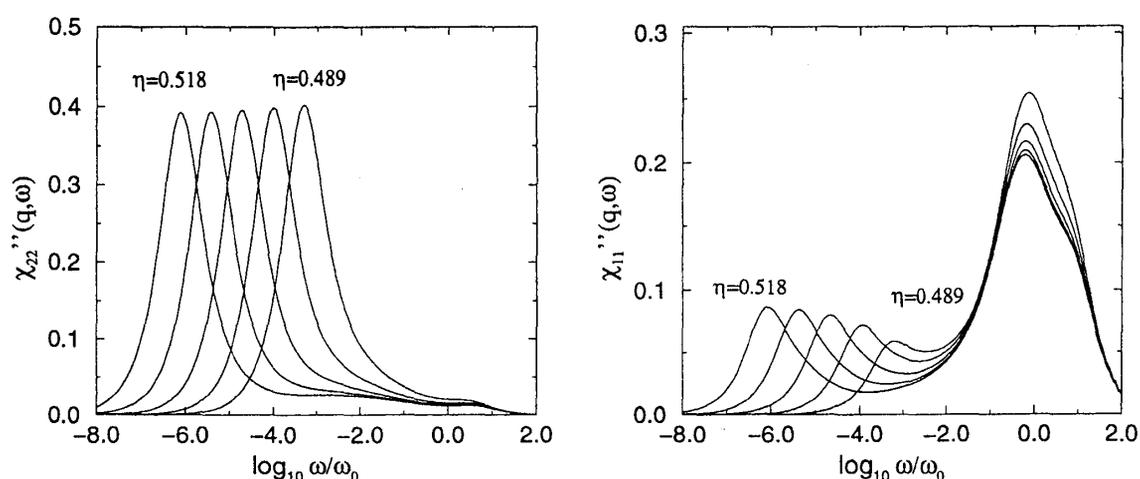


図1.1 (a) 2成分剛体球系の感受率：大きい粒子 (b) 小さい粒子

図1.1 (b)に見られる β' -ピークは大きい粒子のつくるほぼ静止したランダムポテンシャルの中で小さい粒子の速い緩和を表すと考えられる。一方、図1.1 (a)の α -緩和は大きい粒子のつくるランダムポテンシャルそのものが緩和していく様子を表している。このように、2成分系に拡張することにより、遅い緩和の部分と速い緩和の部分とが分離されたのは、興味ある結果と言える。

3. おわりに

以上、ガラス転移のモード結合理論の初歩的などところをやや詳しく解説した。ここで述べた理論は液体の理論の拡張であり、記憶関数に含まれる非線形フィードバックの効果により、緩和が引き伸ばされ遅くなることが要点である。上記の理論の枠組の中ではガラス状態は $\omega=0$ に極が現れる理想的な非エルゴード状態に対応し、微分方程式の解の分岐点が転移点となり、分岐のタイプが転移のタイプとなる。このモデルは、例えばイオン系の例で述べたように、どのような場合にイオン伝導相が現れるかの簡単な目安を調べるために応用することができる。(タイプA、B転移の違いは、イオン伝導性の議論では重要である。) しかし、ガラス転移の理論としては非常に単純化されたものであり、転移点近傍で起こる固体的なダイナミクスを記述するには十分とはいえない。分子動力学シミュレーションの結果によれば、ガラス状態では原子の離散的なホッピング拡散が起こることが観察されており、現実の系のガラス状態での遅い緩和はジャンプ拡散に起因すると考えられている。[17] このような効果は、上で述べた理論の中には取り入れられておらず、そのために T_g 以下では、密度相関関数は0に収束しない。また、分子動力学シミュレーションでは、原子の単独ジャンプだけでなく、いくつかの原子の拡散が連動して起こる様子が観察されており、そのダイナミクスの詳しい解析がなされている。例えば、中崎らは、 Li_2SO_4 ガラス中のLiの連動ジャンプを *Levi flight* ダイナミクスの理論を用いて解析し、連動ジャンプが加速された運動であることを指摘している。[18] このように、ガラスでのジャンプ拡散の性質は、通常の固体中の拡散とはその機構が異なるものと考えられ、ガラスのダイナミクスを理解するためには、ジャンプ拡散の性質を正しく取り入れたモデルを考える必要がある。小田垣らは、拡散のメカニズムの変化に注目し、トラッピング拡散モデルによるガラス転移の議論を展開している。[19] さらに、Adam-Gibbsの自由体積モデルを拡張したモデルにより、ガラス転移点近傍で現れるさまざまな温度 (T_g , T_{VF} など) の物理的解釈を与えている。[20] また、最近では実験やシミュレー

シヨンにより、原子が強く相関を持つ領域 (CRR) が存在することが指摘されており、緩和過程と系の非一様性が話題の一つである。講演では、これらの最近の話題も含めてレビューしたい。

参考文献

- [1] M. D. Edinger, C. A. Angell and S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.* **100** 13200 (1996).
- [2] C. A. Angell, *J. Phys. Chem. Solids*, **49** 863 (1988).
- [3] E. Leutheufer, *Phys. Rev. A* **29**, 2765 (1984).
- [4] U. Bengtzelius, W. Götze, and A. Sjölander, *J. Phys. A* **17**, 5915 (1984).
- [5] W. Götze, in “*Liquids, Freezing, and the Glass Transition*”, D. Levesque, J. P. Hansen, and J. Zinn-Justin eds. (North Holland, Amsterdam), 287 (1990).
- [6] W. Götze and L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 241 (1992).
- [7] 川崎恭治、*日本物理学会誌* **48** No.11, 869 (1993).
- [8] M. Groß, J. Bosse and H. Gabriel, *Ann. Physik*, **2**, 547 (1993).
- [9] L. Sjögren, *Phys. Rev. A* **33** 1254 (1986).
- [10] J. Bosse and U. Krieger, *J. Phys. C*, **19** L609 (1986).
- [11] U. Krieger and J. Bosse, *Phys. Rev. Lett.* **59** 1601 (1987).
- [12] J. Bosse and M. Henel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 1007 (1991).
- [13] W. Götze and R. Haussmann, *Z. Phys. B* **72** 403 (1988).
- [14] U. Bengtzelius, *Phys. Rev. A*, **34** 5059 (1986).
- [15] J. Bosse and Y. Kaneko, *Phys. Rev. Lett.* **74** 4023 (1995).
- [16] Y. Kaneko and J. Bosse, *Molecular Simulation* **16** 249 (1996)
- [17] 例えば、T. Muranaka and Y. Hiwatari, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **126** 403 (1997).
- [18] J. Habasaki, I. Okada and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. B* **55** 6309 (1997).
- [19] T. Odagaki and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. A* **41** 929 (1989).
- [20] T. Odagaki, *Phys. Rev. Lett.* **75** 2452 (1995).