

# ガラス転移における圧縮率不連続性について

## — 密度汎関数アプローチ

(東大院工・物工) 古沢 浩

### 1 概要

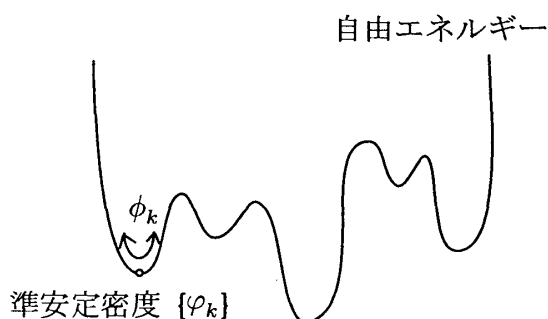
**成果** [1]— まず最初に、本タイトルの主題と副題は実際には逆にすべきである、という点をお断りしておきたい。ただ自然さとアピール性を鑑みて、上記順序を採用している。すなわち、今回の発表で最も伝えたいのは、最近提唱している密度汎関数形式の利点である。

具体的成果は、下式の通り。これは、ある準安定な不均一密度  $\{\varphi_k\}$  周りでの密度-密度相関関数  $\langle \phi_k^2 \rangle$  の新しい表記法である:

$$\langle \phi_k^2 \rangle = \frac{\bar{\rho}_l^2 S_k^2(\bar{\rho}_l)}{\bar{\rho}_l S_k(\bar{\rho}_l) + 2\varphi_k^2} \quad (1)$$

ここで  $S_k(\bar{\rho}_l)$  は、均一濃度での液体の静的構造因子である。また、 $\{\varphi_k\}$  や  $\phi_k$  の意味は、下図を参照すると、よりはっきりするだろう。上式は、 $\varphi_k \equiv 0$  (つまり、均一液体) では、 $\langle \phi_k^2 \rangle = \bar{\rho}_l S_k(\bar{\rho}_l)$  へと帰着する仕組みになっている。

再度強調しておきたいのは、後述する密度汎関数形式を用いることで、一般的かつシンプルに、上式が導出されるという点である。因みに分母の数係数2は、無い方が見たい目が綺麗なが、導出上、付いてしまう。これに深い意味があれば、それはそれで素晴らしいが、次に行う考察は、もっと定性的レベルのものである。



**考察**— 上式の特徴を、上図のような自由エネルギー・ランドスケープ描像の用語 (準安定点=ベースン) を使って表現してみよう。すると、

ベースン周りの密度揺らぎは、ベースン自体の密度分布に依存する

となる。これは、局所揺らぎに関しては非晶固体の調和振動子近似で済ませてきた、構造ガラス業界における共有見解 [2] とは、大分異なっている。一方で、我々の結果の方が、非エルゴード性を考慮したガラスの光散乱実験 [3] とは定性的に合っている。ただ今回、この問題には深入りしないことにする。

本発表では、等温圧縮率  $\chi_T$  と  $\bar{\rho}_i^2 k_B T \chi_T = \langle \phi_0^2 \rangle$  のように関連付けられる、上記成果の 0 波数極限に焦点を当てたい。というのも、これだけからでも、以下のような豊富な解釈・予測、等ができるからである：

- 圧縮率不連続性は、動力学的にも起こり得る（解釈）： 上式から、あるベースンに閉じ込められて  $\varphi_k \neq 0$  へとガラス転移点で飛ぶと、それと同時に圧縮率も不連続変化を起こすことがわかる。
- 圧縮率変化は、冷却速度に依存する（予測）： ベースン間ホッピングが起こるよりも速い時間スケールで圧縮率測定を行えば、過冷却液体の場合でも、 $\varphi_k \neq 0$  のときの  $\langle \phi_0^2 \rangle$  を求めることになるからである。
- 圧縮率不連続性を検知するためには、ガラス間平均をとってはいけない： ガラスごとに異なるベースンにトラップされているため、平均をとると不連続性が均されてしまう。

2 番目の予測は、シミュレーション [4] により明瞭に確認されている。また最後の注意は、剛体球系の圧縮率不連続性に関する、controversial なシミュレーション結果 [5] への Speedy による最近のコメント [6] そのものである。

## 2 密度汎関数理論の積分形式

グラントポテンシャルと Legendre 変換で関連付けられる、Hohenberg-Kohn の密度汎関数自由エネルギーを導入しておこう： $\Omega\{J\} = F_{HK}\{\rho\} + \rho \cdot J$ 。冒頭式の導出に用いたのは、これを、ある余剰項  $\Delta F_{HK}$  を導入することで積分表現に直した形式である：

$$e^{-\Omega\{J\}} = \int Dc \exp(-F_{HK}\{c\} - c \cdot J - \Delta F_{HK}\{c\}). \quad (2)$$

本形式導出上の基本的アイディアは、川崎先生の本に既にかかれている [7]。ただもっと一般に、“ $\Omega$  が  $\{J\}$  の汎関数である” という事実を使うだけでも、導出可能である点を指摘しておきたい。

## 参考文献

- [1] H. Frusawa, submitted.
- [2] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, Nature **410**, 259 (2001).
- [3] T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4025 (1994).
- [4] H. M. Carruzzo and C. C. Yu, Phil. Mag. B **82**, 125 (2002).
- [5] L. Santen and W. Krauth, Nature **405**, 550 (2000).
- [6] R. J. Speedy, J. Chem. Phys. **114**, 9069 (2001).
- [7] 川崎恭治, 非平衡と相転移 (朝倉書店) 第 8 章.