

過冷却液体の遅い緩和の理論

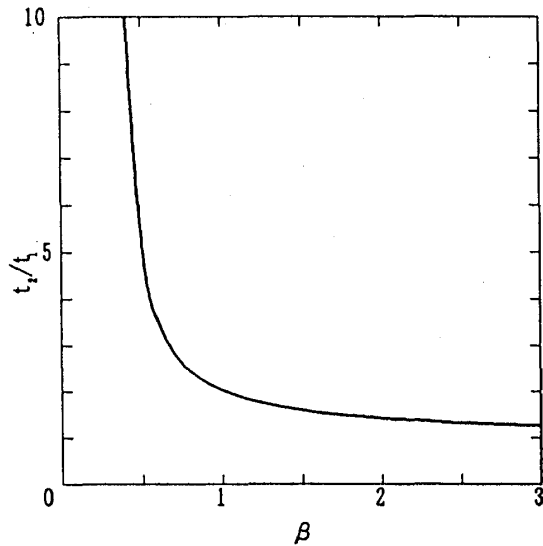
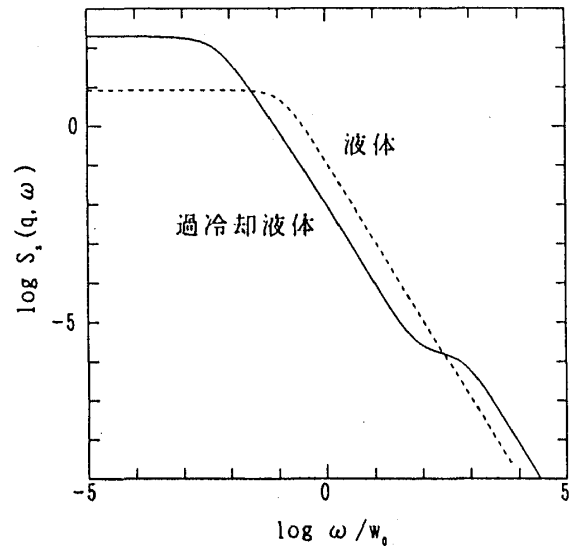
京都工繊大工学 小田垣 孝
金沢大理 松井 淳, 樋渡保秋

1 遅い緩和

緩和関数 $F(t)$ が $F(t) = f[(t/\tau)^\beta]$ ($f(0) = 1$, $f(x)$ は単調減少関数) と表されるとき, 緩和の様子は β の値によって大きく変る. 実際, $F(t)$ が ϵ まで減少する時間を t_1 とし, 2ϵ まで緩和する時間を t_2 とすると, 比 t_2/t_1 は図1に示すように β が 1 より小さくなると急激に大きくなる. つまり, $\beta < 1$ の場合 $\beta = 1$ に比べて緩和が遅くなる. $f(x) = \exp(-x)$, $\beta = 1$ の場合がいわゆるデバイ緩和であり, $\beta < 1$ の場合がいわゆる伸ばされた指数型の遅い緩和を表わす. ガラス転移点近傍の過冷却液体では, ある時間領域において $\beta < 1$ となる二種の遅い緩和が見られることが中性子線回折 [1] や光散乱 [2] の実験から知られている. 例えば [2] で Cummins らによって報告された $K_{0.4}Ca_{0.6}(NO_3)_{1.4}$ の過冷却状態における光散乱のスペクトルは, 10GHz 付近の α ピークの高振動数側で通常のデバイ緩和より遅い巾の減少が見られ, さらに高振動数側 ($\sim 10^2$ GHz 付近) に β ピークが見られる. これらは, 何らかの遅い緩和過程が存在していることを示すものである.

2 メソスコピックモデル

ソフトスフェアー系のMDシミュレーション [3] によると, ガラス転移点近くの過冷却液体の原子のダイナミックスには, 時間スケールの異なる三つのモードがある. アインシュタイン振動数程度の時間スケール ($\sim 10^{-13}$ sec) で起こる原子振動以外に, 比較的大きな位置の揺らぎ ($\sim 10^{-11}$ sec) および原子間隔程度の大きなジャンプ ($\sim 10^{-9}$ sec) が見出されている. これらのダイナミックスのうち最も遅い時間スケールは, MDシミュレーションによって扱える時間スケールと同程度である. 従って, シミュレーションの結果を巨視的な系に外挿するのが極めて難しい. 系の巨視的な性質に対するこれらの遅い過程の影響を調べるために, これらの遅いモードに着目したメソスコピックなモデルを考えることができる. シミュレーションの結果からモデルのパラメーターなどを定めて, そのモデルの解から巨視系の性質を求めるという二段構えの戦略を取ることが出来る. このような考え方に基づき過冷却液体の自己拡散係数等の1粒子的な性質を理解するモデルとして考えられたのがトラッピング拡散模型 [4] である. 系の中の1個の原子に着目して, その原子の異なる二種の遅いモードを考えると, 原子はある一つの点のまわりで行う振動的なジャンプ運動と平均原子間距離程度をジャンプする拡散的なジャンプ運動を行うことになる. これらのジャンプ運動の待ち時間分布をシミュレーションから求めると, 前者が指数関数的であるのに対し, 後者は巾関数的である. 従って, 振動的なジャンプ運動のジャンプ率 w_b はほぼ一定値をとるのに対し, 大きなジャンプ運動のジャンプ率 w_a の分布が巾関数 $(\rho + 1)w_a^\rho/w_0^{\rho+1}$ に従うというモデルを考えることができる. ρ は, 温度等で定まるパラメーター

図 1: $\beta < 1$ で緩和が遅くなることを示す.図 2: トラッピング拡散模型から予想される動的構造因子のセルフパート. $\rho = 0.4$

であり, $\rho = 0$ がガラス転移点となる [4]. また, ジャンプ率がジャンプの出発点にのみによると考えられるので, トラッピング拡散模型を採用すればよいことがわかる. 時刻 $t = 0$ で s_0 にあった原子が時刻 t で s にいる確率を $P(s, t|s_0, 0)$, そのラプラス変換を

$$\tilde{P}(s, u|s_0) = \int_0^\infty P(s, t|s_0, 0) e^{-ut} dt$$

とすれば, $\tilde{P}(s, u|s_0)$ は,

$$\left\{ u + zw_b \left(1 - \frac{w_b}{u + w_b} \right) + zw_s \right\} \tilde{P}(s, u|s_0) - \sum_{s' \in \text{N.N. of } s} w_{s'} \tilde{P}(s', u|s_0) = \delta_{s, s_0} \quad (1)$$

に従うことが示せる. w_s はサイト s からの大きなジャンプを表わすジャンプ率である.

3 動的構造因子など

1 粒子的性質は, (1) 式を解いた $\tilde{P}(s, u|s_0)$, 或いはその逆ラプラス変換を w_s の分布について平均した量から全て求めることができる. 例えば, 動的構造因子のセルフパートは

$$S_s(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \Re \sum_s \left\langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)} \tilde{P}(s, i\omega|s_0) \right\rangle_{s_0}$$

から求められる. 図 2 に示すように, 動的構造因子は二種の緩和を示す. $S_s(q, \omega)$ が巾関数的に減少する部分が存在することをみるために, 対数微分 $\sigma = -d \log S_s(q, \omega) / d \log \omega$ を考える. ω のある領域で σ が一定であれば, その領域で $S_s(q, \omega) \sim \omega^{-\sigma}$ という振舞いが期待される. 図 3

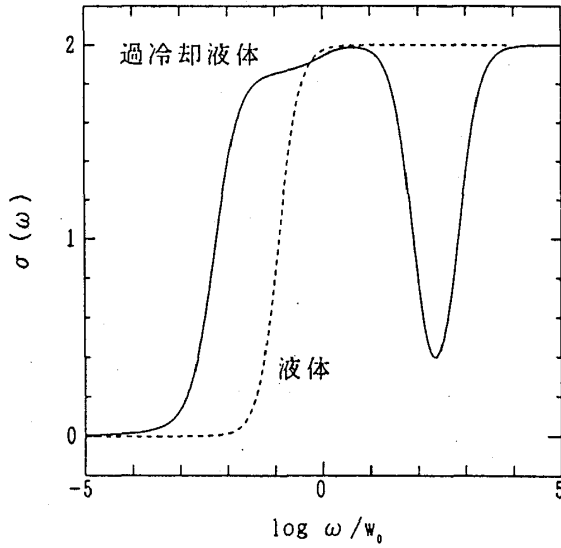


図 3: σ を振動数に対してプロットしたもの. $\rho = 0.4$.

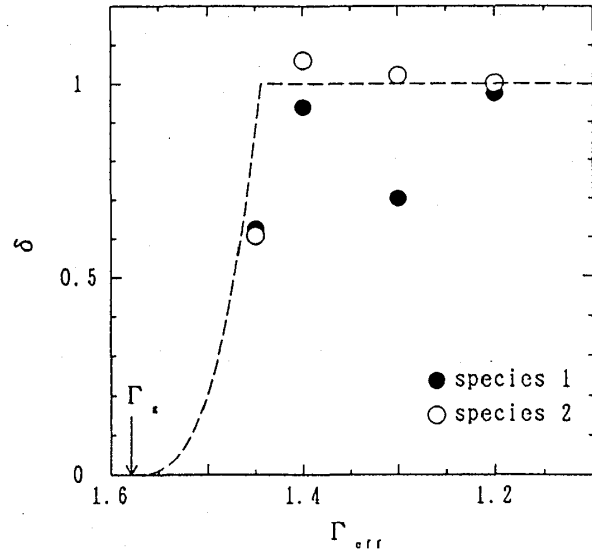


図 4: ノンガウシアンパラメーターの減衰指数 δ を Γ_{eff} に対して図示したもの. 破線がトラッピング拡散模型の予想, $\circ \bullet$ がソフトスフェア系のシミュレーションの結果.

に示されたように, σ は $\omega/w_0 \sim 10^{-1}$ 付近で一定となり α 緩和の特徴が見られる. さらにそれより高い振動数領域で σ が急激に小さくなる領域があり, β 緩和の特徴が見られることがわかる.

ノンガウシアンパラメーター $A(t) = 3\langle r^4 \rangle / 5\langle r^2 \rangle^2 - 1$ は, 振動的なジャンプ運動による平均二乗変位と拡散的なジャンプ運動による平均二乗変位が同程度になるところで最大となり, それより長時間側では拡散的なジャンプ運動によって, その減衰が決められる. トラッピング拡散模型によると, $A(t) \sim t^{-\delta}$ ($t \rightarrow \infty$) とすると $\delta = \rho$; $0 \leq \rho \leq 1$, $\delta > 1$; $\rho > 1$ である. 待ち時間分布の比較から求められた [5] $\rho \sim 390.1(\Gamma_g - \Gamma_{\text{eff}})^3$ を用いて δ vs. Γ_{eff} を求めると図 4 に破線で示したようになる. 但し Γ_{eff} は二元ソフトスフェア系の有効カップリング定数である [3].

図 4 の $\circ \bullet$ は, MD シミュレーションから求められた指数 δ の Γ_{eff} 依存性を示している. [3] トラッピング拡散模型で予想される δ の Γ_{eff} 依存性は, MD シミュレーションの結果とよい一致を示している.

このように過冷却液体の α , β 緩和過程は, 原子の時折行う原子間距離程度のジャンプ運動による過程 (α 緩和) と比較的大きな揺らぎ, いわゆるケージ効果による過程 (β 緩和) として理解できる.

研究会報告

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. Knaak, F. Mezei and B. Farago, *Europhys. Lett.* **7**, 529 (1988).
- [2] 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, New York 1991) p40.
- [3] H. Miyagawa, Y. Hiwatari, B. Bernu and J. P. Hansen, *J. Chem. Phys.* **88**, 3879 (1988).
- [4] T. Odagaki and Y. Hiwatari, *Phys. Rev.* **A41**, 929 (1990) ; *Phys. Rev.* **A43**, 1103 (1991).
- [5] T. Odagaki and Y. Hiwatari, *J. Phys.: Cond. Matt.* **3**, 5191 (1991).