

定温・定圧分子動力学法によるガラス転移

慶応義塾大学理工学部

能勢修一・米沢富美子

1 はじめに

われわれの仕事の目的は、定温・定圧の分子動力学法 (Molecular Dynamics—以下 MD と略す) で液体を冷却してガラス転移を実現し、転移に伴うミクロな構造の変化を解析することにある。具体的には、まず Lennard-Jones (LJ) 液体を急冷し、その際の種々の物性の変化を計算して、ガラス転移が起こっていることを確認する。次に、ガラスの作製条件がそこから得られたガラスの物性を左右しているらしい証拠をいくつか示す。実験的には、(1) 体積、(2) エントロピー、(3) 拡散係数 (あるいは粘性係数) の温度依存性に、何らかの変化の起こる点をもって、ガラス転移を認定するのが一般的な約束になっている。しかし、計算機シミュレーションによるガラス転移の実験の場合には、このようなマクロな観測のみでなく、ミクロな構造の特徴についても検討することが出来る。具体的には、第 1 表に挙げた物理量について議論する。

2 シミュレーションの方法

ここでは、 $P =$ 定数のための Andersen の方法、 $T =$ 定数のための能勢の方法を組み合わせたシミュレーションの結果を報告する。この方法は、これまでの方法と異なり、アンサンブルの素性が統計力学的に保証されている点が優れている。圧力を一定に保つことは、現実のガラス転移をより忠実に再現するうえに必要であり、定温の方は、温度を望みの値にぴったり決めることによって、急冷速度の微調整が出来るところが利点である。特に、急冷速度を大幅に変えて、急冷速度の違いによる効果を調べたい場合などには、温度コントロールの出来ることが不可欠になる。 $T =$ 定数でないこれまでのシミュレーションでは、急冷速度を大きく変えてその効果を見ることが出来なかったのは、このためである。(温度のゆらぎが大きく、平均の温度が正確に決められなかった。) 実際、われわれのシミュレーションでは、冷却速度を 4 桁以上も変えて、急冷速度が比較的小さい場合には結晶化が起こり、急冷速度が速い場合にはガラス転移を経てガラスが形成されることを観測している。

MD セルには周期境界条件を採用し、粒子数は 864 個の場合を論ずる。具体的な物質としてはアルゴンを想定し、質量や LJ ポテンシャルのパラメタとして、アルゴンに相応しい値を代入する。気圧は 1 気圧に相当する値を用いる。

3 マクロに観測される物性

[体積 - 温度の関係] 2×10 K/s の急冷速度で冷却した場合の体積変化を第 1 図の 4 角い記号で示す。白い 4 角は過冷却液体を、黒い 4 角はガラス状態を表わす。V-T の関係は実際のガラス転移に見られるような明確なキックは持たず、固体側の

振舞から液体側の振舞へとクロスオーバーする。固体側からの外挿線と液体側からの外挿線との交点を、シミュレーションの場合のガラス転移温度と定義する。

〔対相関関数〕 ガラスの $g(r)$ と液体の $g(r)$ とを比較すると、不規則系として共通する部分もあるが、両者を区別する特徴的な点もいくつかある。最も顕著な点は、ガラスの $g(r)$ では、第 2ピークの間隔が見られることである。われわれのシミュレーションの結果にもこの傾向の表われることは、第 2図から明らかである。この性質は、ガラスの方が、より高密度でよりコンパクトであるため、排除体積効果がより顕著に利いて、ある種の局所的秩序が生じていることを反映していると考えられる。60K と 40K との間でガラスへの転移の起こっていることが示唆される。

〔拡散係数〕 第 3図で見られるように、高温側では修正されたアレニウス型の温度依存性を示し、実験結果と同じ傾向であることが保証されている。大体 50K あたり (V - T の関係や対相関関数の振舞から予想される $T(g)$ の値付近) で、拡散係数は 10^{-10} cm²/s 程度の小さな値になり、固化したことが裏付けられる。この大きさは誤差の大きさと同程度であり、これより低い温度での拡散係数をシミュレーションから精度高く求めることは不可能である。

〔Wendt-Abraham パラメタ〕 Wendt-Abraham は、パラメタ R を、 $g(r)$ の最初の凹みの高さ $g(\min)$ と、 $g(r)$ の第 1 ピークの高さ $g(\max)$ との比で定義し、 R が V - T 曲線と似て、高温側、低温側でそれぞれ温度に線形になること、および、その場合の勾配は各々液体と固体に固有のものであると主張した。これが正しいとすると、 R - T のプロットで結晶の場合のようなとびがなく連続的で、かつ勾配の変化点があれば、それは固化点ということになり、そこがガラス転移点と同定できるはずである。第 4図に示されるように、われわれのシミュレーションの結果もこの予想と矛盾しない傾向を示し、50K 付近でガラス転移の起こることを支持している。

〔結論〕 上記のいくつかのマクロな物性の温度変化の振舞いから判断して、われわれの LJ 系が冷却と共にガラス化したことをは確かなようである。上述のいくつかの証拠から、ガラス転移がキネティックな性質の変化という側面を反映していること、すなわち、原子がガラス転移点以下で動きにくくなることが推測される。

特に、 V - T 、 $g(r)$ 、 D の変化を引き起こす根源が共通のものであることは、それぞれの物性の本質を考えれば説明がつく。これらの量の変化が、ほぼ同じ温度付近で表われる事実は、これを裏付けている。又、これらの結果は、Cohen らの自由体積理論によるガラス転移の機構の説明とも抵触しない。

しかも、 H - T 関係も $T(g)$ の非常に近い温度で振舞いの変化を見せていることから (第 5図)、何らかの意味で熱力学的な性質の変化の原因にもなっているらしいことも分かる。なお、第 5図では、冷却速度の違う 2つの急冷実験の結果が示されている。冷却速度の大きいものほど、高いガラス転移温度の得られることも経験則と一致している。

4 ミクロな構造パラメタ

ミクロな構造解析を行なうために、いくつかのパラメタを導入しよう。

〔歪みのパラメタ〕 ガラス転移は原子が動けなくなったために起こるらしいこと

は、前節で述べたように、マクロな物性からも示唆されている。これが、自由体積のアイディアとも抵触しないことにも言及した。これをより明白に見るために、自由体積の大きさの目安として、歪みのパラメタを考えよう。第6-8図には、ポロノイ多面体の表面積と体積との無次元の比 w と、ディロニー多面体の辺の長さのゆらぎを表わす量 δ とが歪みのパラメタの例として示されている。温度の減少と共に、歪みの程度は小さくなり、ある温度以下ではパラメタの値が飽和する。

【ボンドの向きのパラメタ】 最隣接原子を結ぶ線をボンドと呼ぶことにし、このボンドの向きが系の中で相関をもつか否かを調べるために、Steinhardtらが導入したパラメタ $\hat{w}(6)$, $Q(6)$ を第6-8図の第3-4欄に黒い丸で示す。前者は一貫した振る舞いをせず、相関の判定基準としては不適当であると考えられる。後者はボンドの向きの相関の成長を反映した量であるが、液体では小さい値を取り、ガラスでは少し大きい値に落ち着く。結晶ではさらに大きい値を取る。

【局所的な対称のパラメタ】 Steinhardtらのパラメタを拡張して、全系での平均ではなく、ポロノイ多面体ごとの平均を使って定義したパラメタ $\hat{w}(6, V)$, $Q(6, V)$ を計算し、その結果を第6-8図の第3-4欄に白い丸で示した。前者は局所的な5回対称性の程度を表わしており、後者は排除体積効果を反映する量である。

この他に、第6-8図の最後の欄には、ポロノイ多面体を構成している各多角形の割合 ($n(i)$ は i 角形の割合) が示されている。ポロノイ多面体の表面の多角形が奇数角形 (特に 5角形) になる割合は、液体よりガラスで僅かながら増加し、5回対称性の成長が示唆されている。

【結晶化のしやすさ】 第7図と第8図には、異なる冷却速度で急冷して作製したガラスを40Kでアニールしたときの、ミクロな構造パラメタの時間変化が示されている。第7図には速い冷却速度から得られたガラスをアニールした結果であるが、大体2万ステップあたりから数万ステップの間に結晶化してしまう。一方、第8図にはこれより2桁遅い冷却速度で作られたガラスをアニールした場合の様子が示されており、結晶化の兆は見られない。実際、このあと20万ステップまでアニールしても結晶化しないことが確かめられた。この結果からは、冷却速度がガラスの安定性を左右しているように見えるが、これら2つの冷却速度と同じ冷却速度で作製された他のガラスでは、必ずしもこの傾向が系統的には現われておらず、ガラスの安定性を決めているのが、どの因子であるのかはいまのところ明らかではない。

5 まとめ

われわれは、定温・定圧のMDによって、LJ液体を冷却したとき何が起こるかを調べた。上で報告したものも含めて得られた結果をまとめると次のようになる。

- 1) 冷却速度が十分小さいときには結晶化が起こり、冷却速度が適当に大きいときにはガラス転移を経てガラス化が起こる。結晶形成冷却速度とガラス形成冷却速度とを境する臨界冷却速度が大体算定できる。
- 2) ガラス転移が起こったことを探索するために、表1に示したような、マクロな物理量、ミクロな構造と関連したパラメタについて検討した。
- 3) LJポテンシャルのように丸い原子間相互作用を持つ原子集団の、有限サイズ

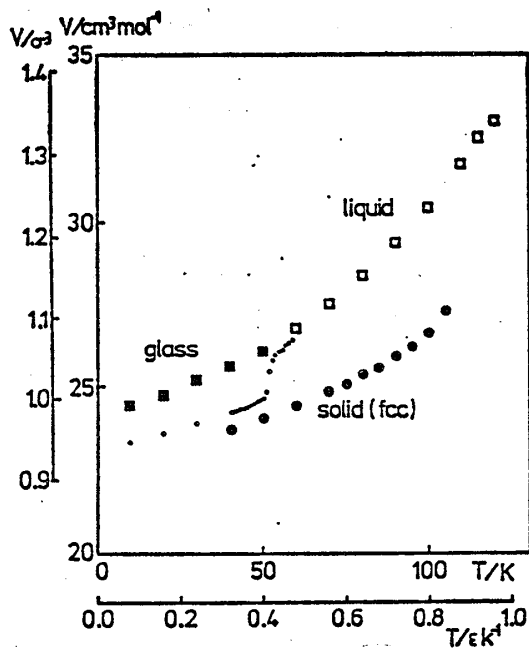
の系に対するシミュレーションでは、諸物性に急激な変化が観測されることはなく、その意味では実験の場合のような明確なガラス転移点は表われない。計算機実験によるガラス転移点は、便宜上、液体側の外挿と固体側の外挿との交点で定義される。

- 4) 体積、エンタルピーなどのマクロな量は、液体的な振舞から固体的な振舞に移る。
- 5) 温度の減少と共に $g(r)$ の第 2 ピークの分離が現われる。
- 6) Wendt-Abraham パラメターは液体的振舞から固体的振舞に移る。
- 7) 拡散係数 D はガラス転移点辺りで、10 の -7 乗程度の小ささになる。
- 8) 歪みの程度を測るパラメタはガラス転移温度近傍で飽和し、ガラス側では自由体積が極度に小さくなることを示唆している。
- 9) 系全体にひろがったボンドの向きの相関はみられなかった。
- 10) 局所的な対称パラメタ $W(6, V)$ とアモルファスさの程度との相関は大きい。
- 11) ガラスを形成するような冷却速度については、速度が大きいものほどガラス転移温度が高い。
- 12) ガラスの作製条件の違いにより、ガラスの安定性が大きく左右されるようである。

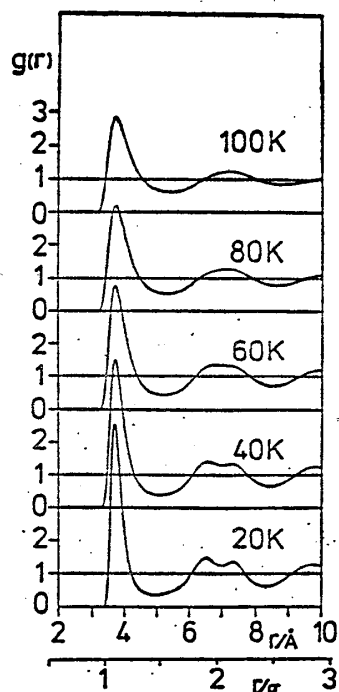
第 1 表

ガラス転移を探索するための物理量

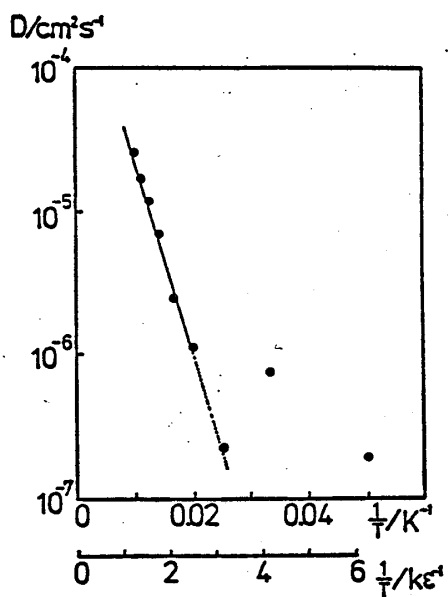
(1) 熱力学的量	V: 体積
	H: エンタルピー
(2) 構造量	$g(r)$: 対体相関関数
	R: Wendt-Abraham パラメタ
(3) ダイナミカルな物性	D: 拡散係数
(4) ミクロな構造パラメタ	
(a) 歪みのパラメタ	w: 形状パラメタ
	δ : ディロニー 4 面体の辺のゆらぎ
(b) ボンドの向きのパラメタ	$Q(6)$: 2 次の不変量 (系全体)
	$\hat{W}(6)$: 3 次の不変量 (系全体)
(c) 局所的な対称のパラメタ	$Q(6, V)$: 2 次の不変量 (局所的)
	$\hat{W}(6, V)$: 3 次の不変量 (局所的)



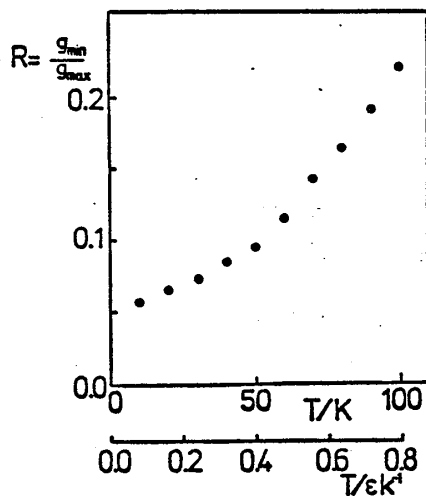
第 1図 体積 (V) を温度 (T) の関数として表わした図。○：結晶、□：液体および過冷却液体、・：結晶化、■：ガラス



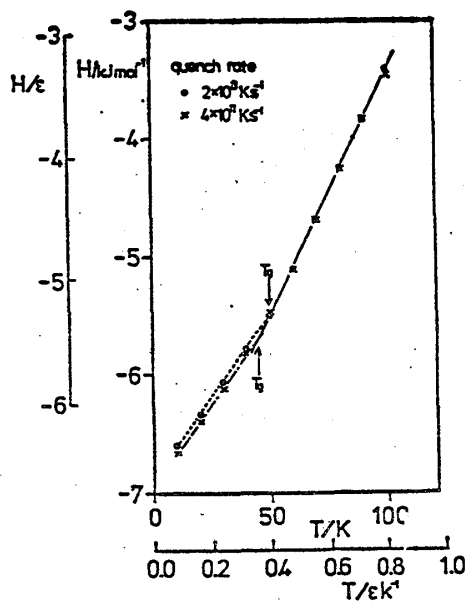
第 2図 急冷過程 (第 1図の 4 角形で記述された部分) における 2 体相関関数



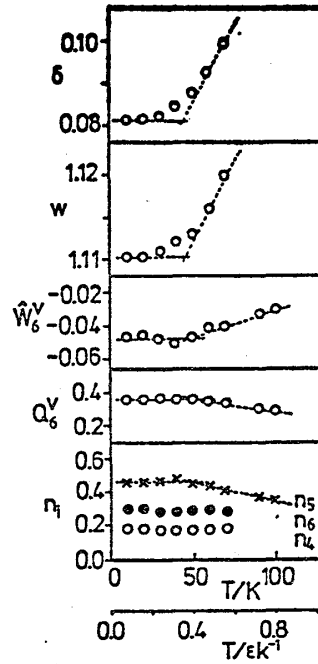
第 3図 拡散係数 (D) 対温度の逆数 ($1/T$) (急冷過程におけるもの)



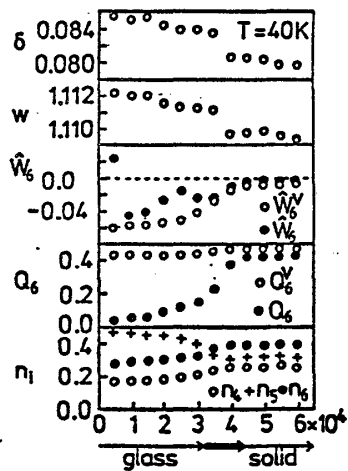
第 4図 Vondt-Abraham パラメタ 対 温度 (急冷過程におけるもの)



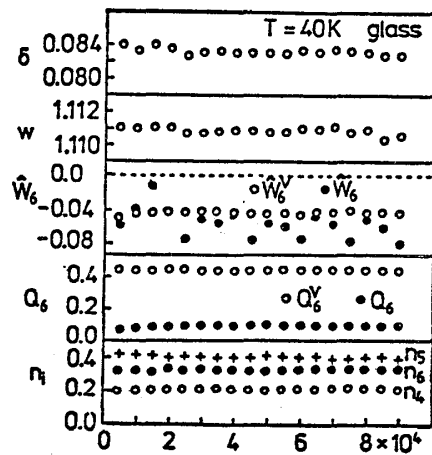
第 5図 過冷却からガラスになった場合の体積と温度の関係（OとXは急冷速度の違いによる差を比較）



第 6図 歪みのパラメタおよび局所対称パラメタを温度の関数として表わした図。



第 7図 速い急冷速度で得られたガラスを 40K でアニールしたときの種々のパラメタの時間変化（途中で結晶化が見られる）



第 8図 遅い急冷速度で得られたガラスを 40K でアニールしたときの種々のパラメタの時間変化（20万ステップまでアニールしても結晶化しないことが確かめられている）