

Soft-core model の高密度非晶質状態と結晶化について

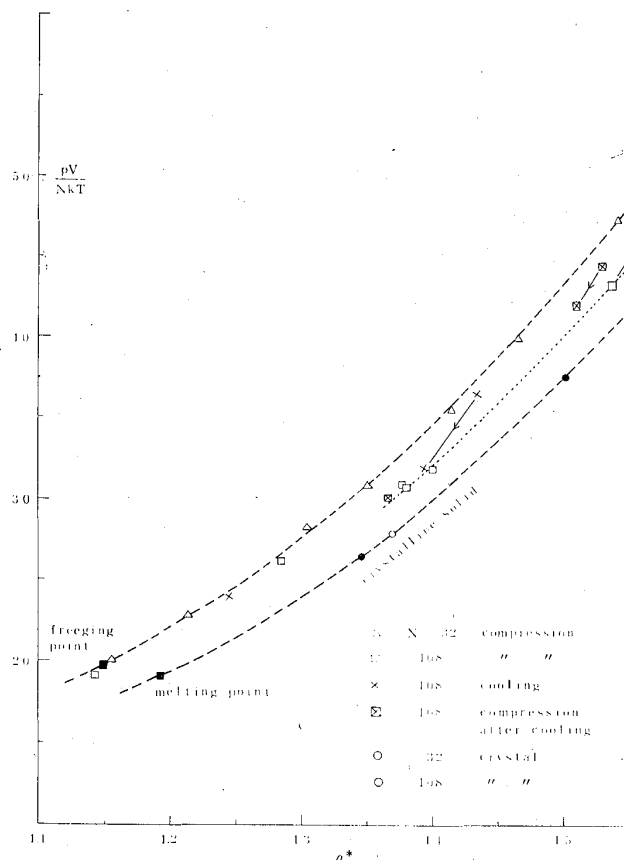
樋渡保秋,⁺市村考雄,⁺小川 泰,^{*}
荻田直史,^{*}松田博嗣,^{*}上田 顕[†]

+金沢大理, †京大工, * 京大理,
* 理研, * 九大理

液体を徐冷すれば結晶化するが、急冷するとガラス状態になることは多くの有機物質、共有結合をもつ物質で実験的に確かめられている。一方不活性気体、金属などはガラス化しにくいようであるが、これらの物質原子（またはイオン）の相互作用は球対称と考えられるから、ガラス化しにくいことも一応予想される。しかし現実の実験で可能な冷却速度はよりもはるかに急冷または急圧縮するならば、単純な相互作用をもつ系でもガラス化の可能性がありはしないか、計算機実験では急冷急圧縮を自由に行うことができる。これが soft core model (pair potential $\phi(r) = \epsilon(\sigma/r)^n$, $n=12$) でガラス状態生成の可能性を調べてきた理由である。

計算機実験では、freezing point に近い液体を急冷または急圧縮することにより高密度の状態を生成した。soft core model は scaling properties を有するため、系の状態 PV/NkT は密度 ρ^* ($\rho^* = \rho(\epsilon/kT)^{1/4}$, $\rho = N\rho^*/V$) のみの関数となる。したがって、いづれの方法によっても同じ ρ^* に対しては同一の状態が得られる筈である。

このようにして、粒子数 32 と 108 の系について以下のことを報



第 1 図

告してきた：

(a) $N=32, 108$ とともに $\rho^* = 1.30 \sim 1.35 (\equiv \rho_g^*)$ で拡散係数が急に減少し、 $\rho^* > \rho_g^*$ では粒子の運動は non-diffusive となる。

(b) $N=32$ では状態方程式 (PV/NkT) は液体状態 (freezing point で $\rho_g^* = 1.15 \equiv \rho_g^*$) からなめらかに高密度領域へ伸び、結晶 branch とは別の branch を生成する。

(c) $N=108$ では状態方程式は ρ_g^* までは $N=32$ の branch 上にのるが、それより高密度側ではずれて結晶 branch に近づく。(図)

(d) 拡散係数が effective に零となる温度を T_g , 融点を T_m とすると、 $T_g/T_m \simeq 2/3$ となる。これは多くの物質のガラス転移温度と融点についての経験事実に一致する。

(a)と(d)は $\rho^* > \rho_g^*$ でガラス状態の生成と consistent であるが、(b)と(c)の相異はなぜ起ったのか。このために $\rho^* > \rho_g^*$ での微視的状态の構造を調べた結果を報告する。現在までに明らかになった部分は次の通りである。

$N=108$, $\rho^* = 1.54$ の場合について粒子の動きを動画化した結果、最初 random であった粒子の動きは、ある時刻から急に order を形成した。order をもつ状態の構造解析の結果は、周期的境界条件のために歪んだと考えられる f.c.c. 構造であることが確認された。これは計算機実験で結晶化の機構を調べる手掛りを与える。さてガラス状態は非常に緩和時間の長い非平衡状態であると解釈されている。したがって、この結果は、少なくとも $N=108$ の場合、巨視的には極めて短い緩和時間をもつガラス状態を経て系が結晶化したことを示している。実際 PV/NkT の値は時間とともに $N=32$ の branch から結晶の branch の方へ移動するが歪んだ結晶に転移するため、結晶 branch より上側の値に停滞していたのである。

これに対し $N=32$ の場合は、 $N=108$ の場合より周期的境界条件が強く効くため結晶化しにくく非晶質状態に保たれていることが明らかになった。したがって soft core model のガラス状態生成の可能性について、次のように結論できるだろう。

“高密度の液体を急冷または急圧縮すると、 $\rho^* = 1.30 \sim 1.35$ までは過冷却の準安定状態が実現される。 $\rho^* > 1.30 \sim 1.35$ ではガラス状態が実現するが、その緩和時間は巨視的には極めて短く、ただちに結晶化する。”

ところで、この結果から次の問題が提起される。

) ゆっくり冷却したり圧縮した場合も $\rho^* = 1.30 \sim 1.35$ までに準安定状態が実現

樋渡保秋, 市村考雄, 小川 泰, 田直史, 松田博嗣, 上田 賢
するか, より小さい ρ^* で結晶化するか。

ii) 準安定状態の ρ^* の上限 ρ_g^* は系の粒子数に依存するか。($N=32$ と 108 では依存しない)

iii) 結晶化の機構はどうなっているのか。

このような問題を中心として, 今後われわれは結晶化の問題をとりあげていく予定である。