

ガラス転移の遅い緩和の理論

九大理 小田垣 孝、金沢大理 樋渡 保秋

1 はじめに

様々な物質の液体を凝固点より下の温度まで冷却して行くと、あるところでガラス転移が起こることが知られている。最近、過冷却液体における遅い緩和過程がガラス転移との関係で注目されている。例えば、硝酸塩 $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}[\text{NO}_3]_{1.4}$ (CKN) の過冷却状態における中性子散乱、光散乱などの実験によると、一般化された感受率の虚部 χ'' が $\sim 1\text{GHz}$ 付近と $\sim 103\text{GHz}$ 付近に二つのピーク (α ピーク及び β ピーク) を持ち、 α ピークの高振動数側の減衰及び β ピークの低振動数側の増加を表す巾則がデバイ緩和のものとは異なって、いわゆる遅い緩和 (それぞれ α 緩和、 β 緩和と呼ばれる) が見られることが示された。[1] 同様の遅い緩和は、Salol[2]、OTP[3]、 B_2O_3 [4] や Polyvinyl Chloride(PVC)[5] など様々な系で見出されている。

一方、分子動力学によって過冷却液体中の原子運動を詳しく追跡した結果が報告されている。[6] 2成分ソフト球混合系のシミュレーションによると、大きく分けて三つの運動モードが存在することが示唆されている：1) 原子の熱振動 ($\sim 10^{-13}\text{sec}$) 2) 原子の平均位置の大きな揺らぎ ($\sim 10^{-11}\text{sec}$) 3) 原子間距離程度のジャンプ運動 ($\sim 10^{-9}\text{sec}$)。また、中間散乱関数が William-Watt ($\exp[-(t/\tau)^\beta]$) 型の緩和をする時間領域が存在すること、残留拡散が見られること、ガラス転移点より上のある温度でダイナミックスの特徴が変化し、指数 β の値が 1 より減少し始めること、などの現象が観測されている。

過冷却液体のダイナミカルな性質を理解するための理論的な取り組みの一つは Götze らによるモードカップリング理論である。[7] Götze らは、密度相関の緩和関数に対する一般化された Langevin 方程式に現れるメモリー関数とその緩和関数の多項式であるというモデルを詳しく解析し、あるスケーリング仮説の下で、二つの緩和レジーム (α -緩和、 β -緩和) が存在しうること及びある温度 T_C 以下で α -緩和が消滅し、密度相関が $t = \infty$ でも消えず、謂ゆるエルゴード・ノンエルゴード転移が存在することを予言した。この転移温度は、熱測定などから決められたガラス転移点よりかなり高い温度となることが知られている。(初期のモードカップリングでは、エルゴード・ノンエルゴード転移としてガラス転移をとらえようとしていた)。さらにこの転移は、理論で無視されているホッピングによってシャープには見えないと考えられている。

一方我々は、シミュレーションで観測されている遅い時間スケールのダイナミックスに着目し、それらを単純化されたトラッピング型マスター方程式で記述したモデル (トラッピング拡散モデル (TDM)) をガラス転移のモデルとして提案した。[8] モデルのパラメーターは、シミュレーションで得られたデータから決められる。この模型によって、1) ガラス転移がガウシアン・ノンガウシアン転移として理解される。2) ガラス転移点より上のある温度領域で、ジャンプ運動による α -緩和が見られる。3) 原子位置の大きな揺らぎが β -緩和の特徴を与える。4) α -緩和の緩和時間がガラス転移点より下の温度で発散し、Vogel-Fulcher 則が見られることを示した。

2 トラッピング拡散模型

トラッピング拡散模型では、MD シミュレーションで観測された原子運動のうち、もっとも早い運動を粗視化し、着目する遅い運動をトラッピング型のマスター方程式で表す。すなわち粒子が $t=0$ で s_0 にあり、時刻 t で s に存在する確率のラプラス変換を $\tilde{P}(s, u|s_0)$ とすると、粒子のダイナミクスは

$$\left[u + \frac{zw_b u}{u + w_b}\right] \tilde{P}(s, u|s_0) - \sum_{s'} w_{s'} \tilde{P}(s' u|s_0) = \delta s s_0 \quad (1)$$

で記述される。シミュレーションで得られた待ち時間分布の解析から、長いジャンプを表す w_s は

$$\Phi(w_s) = \begin{cases} \frac{\rho+1}{w_0^{\rho+1}} w_s^\rho & (0 \leq w_s \leq w_0) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (2)$$

という分布に従い、位置のゆらぎを表すジャンプ率 w_b はほぼ一定で $w_b \sim 10w_0$ であると仮定することができる。 ρ は熱力学状態に依存するパラメーターである。マスター方程式をコヒーレント媒質近似 [9] を用いて解き、様々な物理量を求めることができる。拡散係数 D は、 $\rho > 0$ で $D \propto \rho/(\rho+1)$ 、 $\rho < 0$ で $D = 0$ となり、 $\rho = 0$ がこのモデルのガラス転移点と考えられる。

3 ノンガウシアンパラメーター

ノンガウシアンパラメーターは、変位の 2 次、4 次モーメントを用いて

$$A(t) \equiv \frac{3R_4(t)}{5[R_2(t)]^2} - 1 \quad (3)$$

によって定義される。 t が長くなると β -緩和から α -緩和への移り換わりがあることによって、 $A(t)$ はある時刻で最大値を取り、最大値を取る時刻が急激に大きくなることを利用して、過冷却液体のガラス転移点を決定することができる。[8] また、TDM のガラス転移点以下 ($\rho < 0$) で $A(\infty) > 0$ となり、その点でガウシアン・ノンガウシアン転移が起こる。[8] $A(t)$ の長時間側の減衰は α -緩和で特徴づけられ、その減衰を特徴付ける指数 δ を、 $A(t) \sim t^{-\delta}$ で定義する。図 1 は、 δ の振舞いを示したものである。トラッピング拡散模型と MD シミュレーションの結果はよく一致しており、トラッピング拡散模型の妥当性を示している。

4 一般化された感受率

一般化された感受率の虚部 χ'' の自己部分は

$$\chi_s''(\mathbf{k}, \omega) = \omega \text{Re} \sum_{\mathbf{s}} \langle e^{i\mathbf{k}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)} \tilde{P}(\mathbf{s}, i\omega|\mathbf{s}_0) \rangle_{\mathbf{s}_0} \quad (4)$$

で与えられる。図 2 に示すように、二つの緩和のピークが見られ、それぞれのピークで α -緩和と β -緩和の特徴も見られる。 α -緩和のピーク ω_α から決められる緩和時間 $\tau_\alpha \equiv 2\pi/\omega_\alpha$

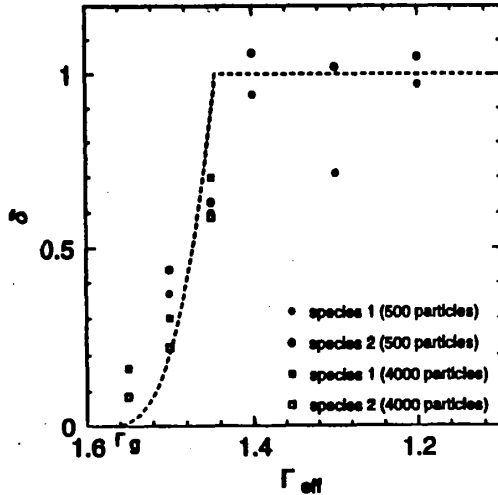


図 1. トラッピング拡散模型 (破線) と MD シミュレーションで得られた指数 δ を比較したもの。

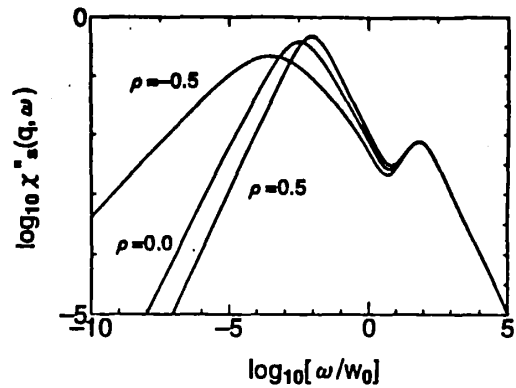


図 2. 一般化された感受率の虚部 $\chi''(\mathbf{k}, \omega)$ の振動数依存性をトラッピング拡散模型で求めたもの。

の ρ 依存性を図 3 に示す。 $\rho > 1$ では、 τ_α はほぼ $1/D$ に比例しているが、それ以外の領域では

$$\tau_\alpha = 99 \exp\left[1.15 \left(\frac{\rho+2}{\rho+1}\right)^{1.4}\right], \quad (5)$$

でよくフィットすることができる。すなわち、 τ_α は $\rho = -1$ で発散し、 $\rho = -1$ をこのモデルの Vogel-Fulcher 温度と考えることができる。

5 拡散係数

コヒーレント媒質近似で求められた拡散係数の振動数依存性を図 4 に示す。拡散係数は低振動数領域で振動数の増加関数となり、謂ゆる dispersive transport となる。これは CKN で観測されているもの [10] と定性的に一致する。

この研究は、文部省科学研究費重点領域研究「計算物性物理」の援助を得て行われたものである。

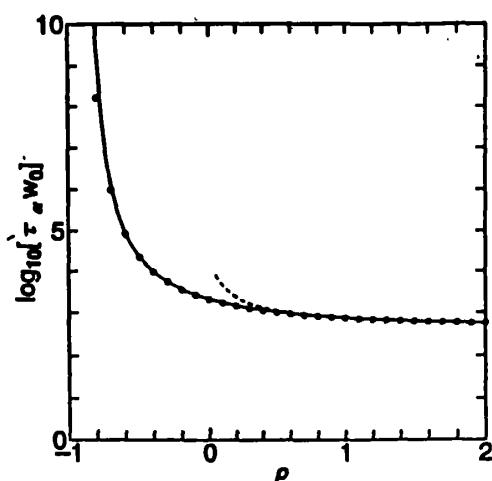


図 3. α -緩和の緩和時間 τ_α の ρ 依存性。破線は $374(\rho + 1)/\rho$ 、実線は (5) 式を示す。

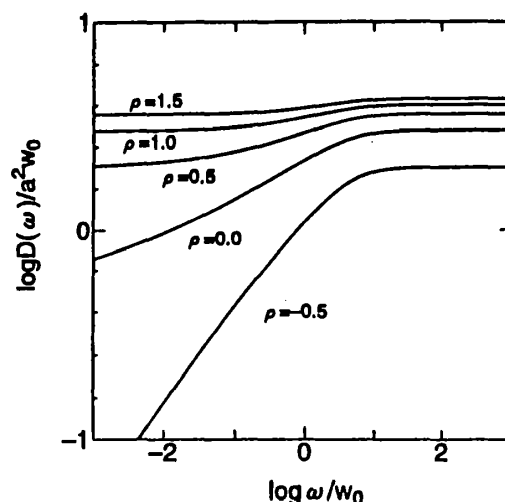


図 4. トラッピング拡散模型の拡散係数は振動数の増加関数であり、CKN で観測されているものと定性的に一致する。

References

- [1] F. Mezei, W. Knaak, and B. Farago, Phys. Rev. Lett. **58**, 571 (1987); F. Mezei, J. Non-Cryst. Sol. **131-133**, 317 (1991); W. Knaak, F. Mezei, and B. Farago, Europhys. Lett. **7**, 529 (1988); N. J. Tao, G. Li and H. Z. Cummins, Phys. Rev. Lett. **66**, 1334 (1991); G. Li, W. M. Du, X. K. Chen, H. Z. Cummins and N. J. Tao, Phys. Rev. A **45**, 3867(1992); H. Z. Cummins, W. M. Du, M. Fuchs, W. Götze, S. Hildebrand, A. Latz, G. Li, and N. J. Tao, Phys. Rev. E **47**, 4223 (1993).
- [2] G. Li, W. M. Du, A. Sakai and H. Z. Cummins, Phys. Rev. A **46**, 3343 (1992)
- [3] A. Patkowski, W. Steffen, G. Meier and E. W. Fischer, J. non-Cryst. Solids, to to be published
- [4] D. Sidebottom, R. Bergman, L. Börjesson and L. M. Torell, Phys. Rev. Lett. **71**, 2260 (1993)
- [5] J. Colmenero, A. Arbe and A. Legria, Phys. Rev. Lett. **71**, 2603 (1993)
- [6] H. Miyagawa, Y. Hiwatari, B. Bernu, and J. P. Hansen, J. Chem. Phys. **88**, 3879 (1988); G. F. Signorini, J. L. Barrat, and M. L. Klein, J. Chem. Phys. **92**, 1294 (1990); H. Miyagawa and H. Hiwatari, Phys. Rev. A **44**, 8278 (1991); G. Wahnström, Phys. Rev. A **44**, 3752 (1991); H. Miyagawa, Y. Hiwatari and S. Itoh, Prog. Theor. Phys. Suppl. **103**, 47 (1991); Y. Hiwatari, J. Matsui, K. Uehara, T. Muranaka, H. Miyagawa, M. Takasu and T. Odagaki, to be published in Physica A.

- [7] W. Götze, in "Liquids, Freezing and the Glass Transition" edited by J. P. Hansen *et al* (North Holland, Amsterdam, 1991), 287; W. Götze and L. Sjögren, Rep. Prog. Phys. **55**, 241(1992); W. Götze, in "Phase Transforms and Relaxations in Systems with Computing Energy Scales", NATO ASI series edited by T. Riste (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands) to be published; E. Leutheusser, Phys. Rev. **A29**, 2765 (1984); U. Bengtzelius, W. Götze and A. Sjölander, J. Phys. **C17**, 5915 (1984); 川崎恭治、日本物理学会誌 **48**, 869 (1993)
- [8] T. Odagaki and Y. Hiwatari, Phys. Rev. **A41**, 929 (1990); T. Odagaki and Y. Hiwatari, Phys. Rev. **A43**, 1103 (1991); T. Odagaki and Y. Hiwatari, J. Phys.: Cond. Matt. **3**, 5191 (1991); T. Odagaki, J. Matsui and Y. Hiwatari, Physica A to be published; T. Odagaki, J. Matsui and Y. Hiwatari, Phys. Rev. E. to be published; 樋渡保秋、宮川博夫、小田垣孝、日本物理学会誌 **46**, 90 (1991)
- [9] T. Odagaki, J. Phys. **A20**, 6455 (1987); A. A. Ovchinnikov and K. A. Pronin, J. Phys. **C18**, 5391 (1985); J. W. Haus and K. W. Kehr, Phys. Rev. **B36**, 5639 (1987)
- [10] F. S. Howell, R. A. Rose, P. B. Macedo, and C. T. Moynihan, J. Phys. Chem. **78**, 639 (1974); K. Funke, J. Hermeling, and J. Kümpers, Z. Naturforsch. **439**, 1094 (1988)