

ガラス転移のトラッピング拡散模型* (要旨)

京工織大工芸 小田垣 孝

様々な物質で観測されるガラス転移は、熱力学上の転移ではなく、ある条件下で生じる系のダイナミカルな性質の転移としてとらえられることが最近の研究で明らかにされてきた。¹⁾ 分子動力学を用いた研究によれば、拡散係数の減少に伴って、異常拡散や、ノンガウシアンパラメーターが減衰しなくなること等が観測される。系の長時間領域における性質を決める原子のジャンプ運動に着目して、それがトラッピング拡散型のマスター方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} P(s, t | s_0, 0) = \sum_{s'} [w'_s P(s', t | s_0, 0) - w_s P(s, t | s_0, 0)]$$

で記述されるとし、ジャンプ率が巾関数分布

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

に従うとすると、 $\rho = 0$ で拡散係数 D がゼロとなる転移がみられる。これをこのモデルのガラス転移とみなす。 $\rho < 0$ では、平均二乗変位が $\sim t^\theta$ ($\theta < 1$) となり、異常拡散となる。それと同時に、ノンガウシアンパラメーター $A(t)$

$$A(t) = \frac{3 \langle\langle r^4 \rangle\rangle}{5 \langle\langle r^2 \rangle\rangle^2} - 1$$

の $t = \infty$ に於ける値 $A(\infty)$ が有限値をとり、それをこの転移のオーダーパラメーターと考えることができる。²⁾ これは、従来のモード結合理論を用いたガラス転移のモデルとは全く異なったものである。

実際の実験では $t = \infty$ を実現することは困難なので、直接 $A(\infty)$ を求めて転移点を決定することは不可能である。そこで、有限の時刻に於ける $A(t)$ の振舞を詳しく調べて、その特徴から転移点を推定する。 $A(t)$ は、 t の関数としてある時刻 t^* で最大値 A^* をとる。 t^* は、ストキャスティックなジャンプ運動による平均二乗変位と微小振動によるそれとが同程度になるところである。積 $A^* t^*$ は転移点の近くで $A^* t^* \sim \rho^{-4/3}$ のように急激に大きくなり、 $A^* t^*$ の適当な巾乗を図示して、外挿すれば転移点が求めら

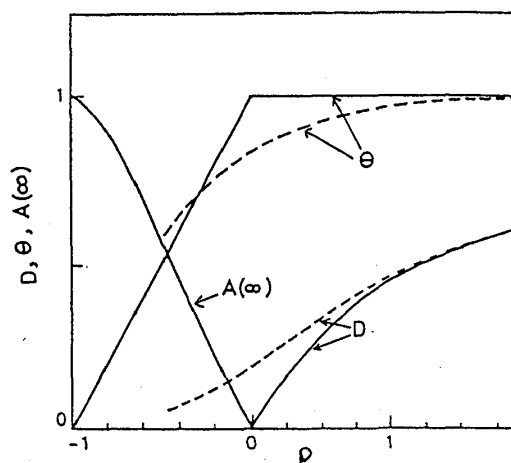


図 1: トラッピング拡散模型で予想されるガラス転移点近傍の振舞い

れる。ソフトスフェアー系にたいして分子動力学によって求められた $A(t)$ を同様に解析すると $A^*t^* \sim (\Gamma_g - \Gamma)^{-4}$ ($\Gamma_g = 1.58$) であることがわかり、ソフトスフェアー系のガラス転移点が $\Gamma_g = 1.58$ と推定される。ストキャスティックモデルとの比較から $\rho \sim (\Gamma_g - \Gamma)^3$ という対応があることがわかる。この関係は、拡散係数から求まる関係とコンシステントである。

上記のストキャスティック模型を微視的な見地から検証するために、レジデンスタイム分布 $\psi(t)$ の比較を行なった。上のトラッピング拡散模型では、 $\psi(t) = \langle zw_s e^{-zw_s t} \rangle = zw_0(\rho+1)G(\rho+2)\gamma^*(\rho+2, zw_0 t)$ である事が容易に示せる。 $G(x)$ はガンマ関数、 $\gamma^*(a, x)$ は Tricomi の不完全ガンマ関数である。ソフトスフェアー系で求められたレジデンスタイム分布と上式との比較からソフトスフェアー系のカップリングパラメーター Γ と ρ との関係として、 $\rho = 398.1(\Gamma_g - \Gamma)^3$ を得る。この関係は、拡散係数、ノンガウシアンパラメーターから示唆された関係とコンシステントであり、ガラス転移のトラッピング拡散模型の妥当性を強く示すものである。

また、トラッピング拡散模型では $\rho < 1$ でいわゆる準異常拡散となる。有限時刻での振舞が $t = \infty$ での漸近的振舞とかなり異なるようになり、有限時刻での観測では見掛け上ガラスのような振舞が見えることになる。ソフトスフェアー系の分子動力学によって観測されている $\Gamma = 1.45$ 付近の異常が準異常拡散の始まりとして理解できることを示す。

* この研究は、文部省科学研究費の助成を得て行なわれたものである。

1) Y. Hiwatari, H. Miyagawa and T. Odagaki, J. Sol. State Ionics to be published; 日本物理学会誌, 46, 90 (1991).

2) T. Odagaki and Y. Hiwatari, Phys. Rev. A 41, 929 (1990).

3) T. Odagaki, Phys. Rev. B38, 9044 (1988).