ガラス転移の自由エネルギーランドスケープ描像

小田垣 孝

(九州大学物理学部門)

Free Energy Landscape Approach to Glass Transition

Takashi Odagaki

Department of Physics, Kyushu University

ABSTRACT

A free energy landscape (FEL) picture of the glass transition is presented, which provides a unified understanding of glass transition singularities. This view is a straight forward generalization of the Landau theory of phase transitions with atomic configuration in place of the order parameter. Exploiting the density functional theory, we show that the FEL can really be calculated and argue that there are two kinds of cooperatively rearranging regions: One is the region defined by the difference between two adjacent basins, which could be called a simultaneously rearranging region, and the other is the atoms involved in the excited state between two adjacent basins. We obtain the FEL for a relaxation process which is characterized by a string motion and determine the size of the cooperatively rearranging region.

Keywords: Glass transition, Landau theory, Free energy landscape, Density functional theory, Cooperatively and simultaneously rearranging regions

1. はじめに

「エネルギーランドスケープ、自由なのか位置なのか、それが問題だ」というシェイクスピア流の間は、ガラス関係の最近の国際会議で論争の焦点となってきた。ガラス転移の研究は、この20年程の間に格段に進歩し、この基本的な問題に対しても最近ようやく答えが見えつつある。

非平衡状態で観測されるガラス転移をどのような現象と考えるかについて、大きく言って三つの考え方が提案されてきた。Götze [1] によって提案されたモード結合理論は、ガラス化を過冷却液体の固化と考え、液体の密度揺らぎが減衰しなくなる点を理想的なガラス転移と捉えるものである。実際、記憶効果の増大により、そのような転移が起こることが示され、実験と詳細に比較されたが、理論から導かれる転移温度は、実際のガラス転移温度より高いと結論されるようになった。モード結合理論は、液体のダイナミクスを平均場的描像で扱ったものであり、個々の原子のジャンプ運動などが主要な働きをする系には適用できないことを示している。

一方、Parisi らは、理想的なガラス転移を配置エントロピーが消滅する点（すなわち Kauzmann 温度）と考え、レプリカ法を用いて過冷却液体・ガラス状態の配置エントロピーを計算し、転移点を求めた[2]。この理論は、実験で観測される転移点で比熱が急激に減少する事実を定性的に説明できるが、転移点の冷却速度依存性などの特徴は説明できない。また Kauzmann 温度は実際のガラ

ス転移温度より低いことが知られている。

筆者らは、ガラス転移点の近傍の過冷却液体で、原子の速い運動と遅い運動が分離することに着目し、ガラス転移を構造緩和の待ち時間が発散する点と捉える全く別の考え方を提出した[3]。この描像によるガラス化は、速い運動の平均から定まる原子構造の緩和の遅延化に対応する。ガラス転移を、動的にはガウシアン-ノンガウシアン転移、熱力学的にはアニールドクエンチド転移として統一的に理解する現象論的枠組みを与えるこの描像は、トラップモデルと呼ばれている[4,5]。このモデルに基づき、ガラス転移温度以下で比熱が急激に減少することやガラス転移温度が冷却速度に依存する（冷却速度が遅いと低温側にずれる）ことが示されている。

この理論によれば、熱力学的に定義される Kauzmann 温度 T_K と、粘性係数の発散から定義される Vogel-Fulcher 温度 T_0 が等しいこと、またガラス転移温度 T_g およびさらに高温側で見られるクロスオーバー温度 T_X と T_0 との間に $T_X/T_g = 2 - T_0/T_g$ という関係が存在することが示される。この関係式は、実験データとよい一致を示すことが知られている[6]。

トラップモデルにより、現象論的にはガラス転移のほとんど全ての特徴を説明することができる。現在、ガラス転移の実体論の構築のために、自由エネルギーランドスケープ描像に基づいて、トラップモデルの微視的な基礎付けを行う努力が行われている。

本稿では、自由エネルギーランドスケープとは何か、またそれから何が期待できるのかを簡単に解説する。

2. 自由エネルギーランドスケープ

まず、全ての原子をある配置 $\{\mathbf{R}_i\}$ に固定し、その構造のトポロジーを変えない範囲で各原子を変位させる。この空間におけるボルツマン因子の積分によって部分（配位）分配関数を定義する：

$$Z(T, V, N, \{\mathbf{R}_i\}) = \int \cdots \int \exp[-\beta \Phi(\{\mathbf{r}_i\})] \Delta(\{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i\}) d\{\mathbf{r}_i\} \quad (1)$$

ここで、 $\beta = 1/k_B T$ 、 $\{\mathbf{r}_i\}$ は原子の位置ベクトル、また $\Phi(\{\mathbf{r}_i\})$ は位置エネルギーであり、ゲート関数 $\Delta(\{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i\})$ は、各原子の積分領域を規定するものである。部分分配関数から自由エネルギーを $\{\mathbf{R}_i\}$ の関数として決めることができる：

$$F(T, V, N, \{\mathbf{R}_i\}) = -k_B T \ln Z(T, V, N, \{\mathbf{R}_i\}) + K.E. \quad (2)$$

$K.E.$ は運動エネルギーの寄与を表す。この $F(T, V, N, \{\mathbf{R}_i\})$ を自由エネルギーランドスケープの定義とする。実際の計算においては、ゲート関数をガウシアン関数で近似することができる：

$$\Delta(\{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i\}) = \sum_i A \exp[-\alpha(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)^2] \quad (3)$$

ここで、 A は規格化定数である。ランドスケープを定義する空間は、仮想的な外場によって固定された平均原子位置であることは重要な点である。これは、ランダウの相転移理論において、熱力学ポテンシャルを秩序変数で展開するとき、秩序変数がある値をもつ状態は仮想外場によって作られるものであるということと同じ考え方である。

自由エネルギーランドスケープの定義から、協調緩和領域[7]について、重要な結論が導かれる。自由エネルギーランドスケープには、多くの局所的な最小点（ベイスンと呼ぶ）が存在する。隣り合ったベイスンの原子配置の差は、通常数個の原子の位置である。この数個の原子は、系がこれらのベイスン間で構造緩和するときに同時に変位する原子であり、これらの原子は同時緩和領域（Simultaneously rearranging region: SRR）と呼ぶことができる。一方、二つのベイスン間の緩和は、途中の峠点近くの励起状態を経て起こる。この状態は、SRR の原子だけでなく、協調して変位するさらに多くの原子が必要である。この領域が、Adam and Gibbs[7] によって導入された協調緩和領域（Cooperatively rearranging region: CRR）、すなわち構造緩和に必要なエントロピーを協調的に供給できる領域と考えてよい。言い換えると、CRR 程度の原子集団の自由エネルギーランドスケープにより、構造緩和の素過程が決まる。すなわち、構造緩和の素過程の統計情報を得るためには、アボガドロ数程度ではなく CRR 程度の原子

座標で張られる空間の自由エネルギーランドスケープを調べればよいことになる。

自由エネルギーランドスケープと位置エネルギーランドスケープの決定的な違いの一つは、前者が温度に依存するのに対して、後者は温度には依存しないことである。自由エネルギーランドスケープの期待される振る舞いを Fig.1 に模式的に示す。

Fig.1 Schematic illustration of the free energy landscape. The flat landscape at higher temperatures becomes a ragged one at lower temperatures.

高温では平坦であった自由エネルギーは、低温になると多数のベイスンをもつ構造となり、緩和過程はベイスン内の速い緩和とベイスン間の遅い緩和に分離する。温度が下がると、各ベイスンの深さが増し、構造緩和の遅延化が起こる。トラップモデルによれば、遅い緩和の平均待ち時間が観測時間より長くなる点がガラス転移点である。さらに低温で、構造緩和が停止する温度が存在し、その温度が Kauzmann 温度となる。

次節では、このような自由エネルギーランドスケープが実際に求められることを示す。

3. 密度汎関数理論

密度汎関数理論では、熱力学ポテンシャルを密度場の関数として表す。グランドポテンシャルの最も単純な表現が、Ramakrishnan and Yussouff によって与えられている[8]:

$$\beta \Omega[\rho(\mathbf{r})] - \beta \Omega[\rho_l] = \int [\rho(\mathbf{r}) \log[\rho(\mathbf{r})/\rho_l]] d\mathbf{r} - \int [\rho(\mathbf{r}) - \rho_l] d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint C(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) [\rho(\mathbf{r}_1) - \rho_l] [\rho(\mathbf{r}_2) - \rho_l] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4)$$

ここで ρ_l は一様な液体の密度、 $C(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ は直接相関関数である。密度場としてガウス関数 (3) を採用すると、グランドポテンシャルは原子の位置 $\{\mathbf{R}_i\}$ の関数となる。これを、前節で導入した自由エネルギーランドスケープと見なすことができる。

われわれは、剛体球系について (4) 式を用いて実際に自由エネルギーランドスケープを計算した[9]。自由エネルギーランドスケープを1次元的に表現するために、ランダムな粒子の配置を用意

し, Fig.2 に示すように周囲の粒子を固定したセルを考える. まず, セル内の粒子位置をグランドポテンシャルが最小となるように最適化する. 次に, セル内の1個の粒子を強制的に変位させ, 他の粒子の位置を最適化した状態の自由エネルギーを求める. 直接相関関数には Percus-Yevick の式を用いる.

Fig.2 The free energy is calculated for given positions of a selected atom. Positions of other atoms in the confined cell are relaxed so that the grand potential is minimized.

Fig.3 は, 過冷却液体に対応する密度で, セル内の粒子数が 10 個の場合の自由エネルギーを, 強制的に変位させた粒子の変位の関数として示したものである[9]. 粒子直径の7割ほど変位したところで, 自由エネルギーの大きな変化があり, 構造緩和が起こる. 実際, 横軸上の各点においてセル内の全粒子の配置を再度緩和させたときに, この点の両側で異なった構造に緩和することが確かめられるので, その点で別のベイスンに移ることが分かる.

Fig.3 The free energy landscape as a function of the displacement of a selected sphere. The ten spheres confined in the cell undergo a structural transition in this process.

Fig.3 の過程で見られたベイスン間の遷移を詳細に調べた[9]. 位置をコントロールされる粒子およびセル内の他の全ての粒子の, 最適化された位

Fig.4 Five spheres change their positions as shown by arrows, while other five spheres keep their relative positions. A is the sphere forced to displace

置を3次元的に図示したのが Fig.4 である. 強制的に変位をさせた粒子を含めて5個の粒子が粒子間距離程度の大きな変位をし, しかも連なって変位をしている. この構造変化は, シミュレーションで観測されている連結運動(String motion)に対応するものである. 他の5個の粒子はほとんど変位をしていないので, この構造緩和の SRR は5個である.

セルの大きさを変化させることにより, CRR の大きさを推定することができる. すなわち, セル内の粒子数を減少させると, 粒子を変位させても構造緩和が起こらなくなるサイズがある. CRR の大きさは密度の増加とともに増加することが示される[9].

4. 中性子でガラス転移を見る

4.1. これまでの主な研究

ガラス転移の実験による研究は, この20年ほどの間に極めて活発に行われきた. ガラス転移の動的性質に関する多くの知見は中性子を用いた実験により得られたものである. その切っ掛けとなった実験は, Mezei によって開発された中性子スピンエコーによる中間散乱関数の直接測定である[10]. この実験により, 過冷却液体で遅い緩和が見られること, またその緩和関数が伸張指数関数型になることが示され, その理論的解釈を巡って多くの理論が提出された.

一方, ガラス形成物質の動的構造因子も波数・振動数の広い領域で調べられ, ボゾンピークや速い緩和, 遅い緩和等の特徴が明らかにされた[11].

また, 広角の散乱実験により, ノンガウスianパラメーターが直接測定され, ガラス転移点近傍のダイナミックスの知見が格段に増加した[12]. 特に, ガラス転移点近傍でガウスian的なダイナミックスからのずれが大きくなることが示されている.

4.2. 将来への期待

過冷却液体などの不規則系は, 空間的な構造の揺らぎにその特徴がある. 前節で述べたように, ガラス形成過程においては, CRR 程度の原子集団

のダイナミックスが重要な役割を果たすものと考えられる。全系の平均的な性質ではなく、局所的なダイナミックスの情報が大切である。そのため、次のような実験ができればと期待している。

一つは、局所的構造をナノマニピュレーションによってコントロールした系に対する中性子実験である。前節で述べたような閉じこめられた系について散乱実験などが可能になれば、得られる知見は飛躍的増大するものと思われる。コロイドなどでは、そのような実験が行われようとしており、高分子や単純液体のガラス形成物質の中性子散乱などにおいても同様の実験を期待している。

もう一つの可能性として期待できるのは、フーリエ変換のように空間全体についての平均ではなく、空間の局所構造を反映した散乱データの解析である。例えば、音響データの解析によく用いられているウェーブレットを用いた散乱データの解析ができれば、局所的なダイナミックスの情報が得られ、中性子散乱実験の新しい地平が開かれるものと期待できる。密度揺らぎに対する非線形応答と合わせて、理論と実験の協力の下に新たに発展することを期待したい。

5. おわりに

ガラス転移の研究は、1980年代、1990年代に、実験、理論、計算機シミュレーションの発展から隆盛を見た。ガラス転移は、非平衡系における転移であり、自由エネルギーの最小から理解できる平衡系の相転移と同一には論じられない。

モード結合理論的描像か、レプリカ描像かあるいはトラップモデルの描像か、どの描像がガラス転移の動的及び熱力学的特徴を統一的に説明できるのか、あるいは全く別の描像が必要なのか、それが今問われている。中性子実験からこの間に対する答を是非出せることを期待している。

1990年頃のノンガウシアンパラメーターの異常の理論的予言が、中性子実験の新しい解析を動機づけた。前節で述べた理論家の夢も近いうちに必ず実現されることを信じている。

謝辞

本稿執筆に際し貴重なコメントを頂いた京都大学化学研究所 金谷利治教授に感謝致します。第3節の密度汎関数理論による研究は、吉留崇、吉森明両氏との共同研究による。この研究は、文部科学省科学研究費補助金（基盤研究B）の補助を得て行われたものである。

参考文献

- [1] W. Götze, in “Freezing and the Glass Transition in Liquids” (edited by J. P. Hansen, Levesque and J. Zinn-Just), (North Holland 1989) p.287; W. Götze, J. Phys.: Condens. Matt. **11**, A1 (1999).
- [2] M. Mézard and G. Parisi, J. Chem. Phys. **111**, 1076 (1999).
- [3] T. Odagaki, Phys. Rev. Lett. **75**, 3701 (1995); T. Odagaki, Prog. Theor. Phys. Suppl. **126**, 9 (1997).
- [4] T. Odagaki and Y. Hiwatari, Phys. Rev. A **41**, 929 (1990).
- [5] T. Tao, A. Yoshiomori and T. Odagaki, Phys. Rev. E **64**, 046112 (2001); T. Odagaki, T. Yoshidome, T. Tao, and A. Yoshimori, J. Chem. Phys. **117**, 10151 (2002); T. Tao, T. Odagaki and A. Yoshimori, J. Chem. Phys. **122**, 044505 (2005).
- [6] U. Mohanty, G. Diezemann and J. T. Fourkas, J. Chem. Phys. **113**, 3719 (2000); V. B. Kokshenev and P. D. Borges, J. Chem. Phys. **122**, 114510 (2005).
- [7] G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
- [8] T. V. Ramakrishnan and M. Yussouff, Phys. Rev. B. **19**, 2775 (1979).
- [9] T. Yoshidome, A. Yoshimori and T. Odagaki, cond-mat/0508499 (2005); in preparation.
- [10] F. Mezei, W. Knaak and B. Farrago, Phys. Rev. Lett. **58**, 571 (1987).
- [11] 金谷利治, 高分子 **52**, 773 (2003); 金谷利治, 梶慶輔, 固体物理 **29**, 303 (1994).
- [12] T. Kanaya, U. Buchenau and S. Koizumi, Phys. Rev. B **61**, R6451 (2000); R. Zorn, Phys. Rev. B **55**, 6249 (1997).