特集—ガラス転移—

中性子散乱からみたガラス状態の
ダイナミクス

Neutron Scattering Study of Dynamics in Glassy State; Recent Topics

筑紫 格 金谷 利治

Itaru TSUKUSHI Toshiji KANAYA

We review some recent developments in glassy dynamics research using neutron scattering. We focus on the following three topics: (i) low-energy excitation, (ii) fast β process, (iii) dynamic heterogeneity in glassy state. In the first and second topics, we show that recent research on glassy materials with various degrees of disorder provide useful information about the microscopic origin of low-energy excitation and fast β process. In the third topic, a non-Gaussian parameter is introduced to evaluate dynamic heterogeneity of glassy materials through mean square displacement, and a correlation between the non-Gaussian parameter and fragility index is pointed out. Distribution functions of the mean square displacement are evaluated on the basis of Gaussian, log-Gaussian and bimodal distributions.

[*incoherent inelastic neutron scattering, low-energy excitation, fast β process, non-Gaussian parameter, log-normal distribution, bimodal distribution, fragility*]

1. はじめに

ガラス形成物質は、古くは石器時代から現代の先端素材にいたるまで様々な形で我々の生活にとけ込み、身近なものとなっている。しかし、ガラス状態が熱力学第3法則に反する熱力学的非平衡状態にあるということが認識されたのが1920-30年代のことである。そのころから工業的な観点からもガラス形成物質に関する研究が基礎、応用両側面から大いになされてきた。その当時の主な実験手段は、熱測定、粘弾性測定等のマクロな測定であった。もちろん、それらの測定は、今日においてもその技術的進歩と共に重要な役割を果たしている。これまでの多くの研究にもかかわらず、現在もまだガラス状態およびガラス転移の本質が理解されているとはいえない状況にあるのは、ガラス形成物質が不均一性を持つため、および様々な空間・時間

スケールを持つ運動によって支配されているためであると思われる。裏を返して言えば、幅広いスケールであらゆる角度から種々の測定をすることによって初めて本質を理解できる。

近年、理論の進展、実験技術の進歩、コンピューターシミュレーションの発展により、ガラスを広い空間、時間領域で理解できるようになり、ガラスの研究に関する数々のトピックスが生まれている[1,2]。従来からガラス状態やガラス転移の研究において盛んに用いられてきた粘弾性測定や熱測定のようなマクロな測定に対して、本稿で述べる中性子散乱測定は、分子・原子レベルのミクロな空間スケールにおいて、速いタイムスケール(10^{-12} s ~ 10^{-9} s)での測定ができる点が特徴である。また観測量が、動的散乱則、振動状態密度、平均自乗変位というような理論との比較が直接できる量であることも特色である。

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto-fu, 611-0011

本稿では中性子散乱測定により明らかにされたガラスの研究の3つのトピックス、(i)ガラス状態の低エネルギー励起の問題、(ii)速い β 過程の問題、(iii)ガラス状態の不均一性について紹介したいと思う。

2. ガラスの低エネルギー励起

2.1 低エネルギー励起とは？

緩和運動が凍結される充分低い温度では、低エネ

Fig. 1. (a) Dynamic scattering laws $S(Q, \omega)$ for amorphous and crystalline states of Polyethylene (PE) at 10 K. (b) Density of vibrational states $G(\omega)$ for amorphous and crystalline states of PE. Solid lines were fitting curves. (c) Heat capacity $C(T)$ for amorphous and crystalline states of PE. Solid lines were calculated from the fitting curves to $G(\omega)$ in (b) and dashed lines are from experimental data [ref. 5].

ルギー領域もしくは低振動数領域にガラス状態と結晶状態のダイナミクスの相違が顕著に現れる。Fig. 1(a)には、ポリエチレンのガラスと結晶の非干渉性非弾性中性子散乱スペクトル(動的散乱則) $S(Q, \omega)$ を示してある[3]。ガラス状態では、1.5 ~ 4.0 meVのエネルギー範囲にブロードなピークが観測される。これがいわゆる「低エネルギー励起」または「ボソンピーク」と呼ばれるガラス形成物質に特有の励起である。ガラス状態のポリエチレンでは低エネルギー励起が観測されるのに対して、結晶ポリエチレンにおいては観測されず、ガラス物質に特徴的な励起であることが分かる。また、いくつかの例外[4]はあるが、この励起はほぼすべてのガラス物質において観測され、ガラス物質に普遍現象であると言われている。Fig.1 (b)は、 $S(Q, \omega)$ から求めた振動状態密度 $G(\omega)$ である。10 meV以下のエネルギー領域では、結晶状態の $G(\omega)$ は近似的に ω^2 に比例しデバイモデルで記述できることが分かる。一方、ガラス状態の $G(\omega)/\omega^2$ は、2.5 meV付近にピークをもち結晶状態に比べて過剰な状態密度を持つ。また、 $G(\omega)$ より求めた結晶状態とガラス状態の比熱は、Fig.1(c)に示すように実測値[5]によく一致し、低エネルギー励起が5 ~ 20 Kの過剰比熱の原因であることが直接示された。

Fig. 2. Molecular mass or monomer mass dependence of peak energy of low-energy excitation. ○: molecular glasses (OTP; ortho-terphenyl, ETB; ethylbenzene, 3MP; 3-methylpentane, 1BT; 1butene, PR; propylene), ●: amorphous polymer (PS; polystyrene, PMMA; poly(methyl methacrylate), PCP; trans-1,4-polychloroprene, PIB; polyisobutylene, PB; cis-1,4-polybutadiene, PE; polyethylene), □: monoalcohol (EOL; ethanol, MOL; methanol), ■: polyalcohol (GL; glycerol).

2.2 低エネルギー励起の起源

これまでの低エネルギー励起に関する研究は、その励起が主にガラス形成物質に普遍的であることを示す方向で進められてきた。最近は、より詳細にガラス形成物質による差異に着目した研究が行われている。ここでは、低エネルギー励起について、種々のガラス形成物質を系統的に調べた実験、およびガラス状態の無秩序度を制御し、その低エネルギー励起への影響を調べた実験を紹介する。低エネルギー励起のピーク位置は、物質によっていくらか違っている。Fig. 2 に、種々の物質の低エネルギー励起のピーク位置を、高分子ガラスについてはモノマー分子量、分子性ガラスについてはその分子量の平方根の逆数に対してプロットしたものを示す [3, 6-9]。分子性ガラスおよびモノマー分子量が200以下の高分子ガラスについては、ほぼ同一直線上にのっており、 $\omega_{bp} \sim M^{-1/2}$ の関係がある。高分子ガラスでも、分子性ガラスと同じ線上にあることより、高分子においてモノマー分子量の小さなものではモノマー間の結合の影響が見られないことがわかる。これは、低エネルギー励起のモードが単振動的であると仮定すると、そのバネ定数が分子間ポテンシャルで決まっていることを示唆している。一方、モノマー分子量200以上の高分子のガラス状態や配向性・結合力が強い分子間水素結合をもつアルコールのガラス状態は、上記の関係からは外れ、分子間の結合の強さがボソンピークの性質に大きく影響することが分かる。

ガラス転移温度近傍での長時間アニーリングは、ガラス状態のひずみを解消する。つまり、同じガラス状態にありながら乱れの程度が変化する。この乱れの程度の低エネルギー励起への影響を調べた実験が最近行われた。蒸着により作成されたプロピレンガラス、および典型的なガラス形成高分子であるポリメチルメタクリレート(PMMA)のアニーリングによるボソンピークの変化の様子で、それぞれFig. 3 (a)と(b)に示してある[6]。いずれの場合も、ガラス転移近傍でアニールすることにより低エネルギー励起のピーク強度が減少しており、乱れの減少が低エネルギー励起強度に関係していることを示している。

Fig. 4 は、Ramosらによるエタノールガラスの中性子散乱スペクトルである[7]。エタノールは適当な熱処理を行うことにより、配向・重心ともに無秩序な状態で凍結している構造ガラスと、重心位置は規

則正しく配列(秩序化)しているが配向が乱れたまま凍結している配向ガラス、および両方とも秩序化している結晶の3つの状態をとることができる。Fig. 4 に示すように、結晶では低エネルギー励起が観測されない

Fig. 3. Annealing effects on the low-energy excitation of (a) propylene, (b) poly(methyl methacrylate).

Fig. 4. A comparison of TOF spectra for deuterated ethanol for the stable crystal (dots), orientational glass (solid), and structural glass (crosses).

のに対し、配向ガラスの方は、構造ガラスとほぼ同程度の強度の低エネルギー励起が観測された。これは、

重心の秩序化は低エネルギー励起に大きく影響していない(配向の乱れが大きく関与している)ことを示している。

3. ガラス転移近傍のダイナミクス (主に速い β 過程を中心として)

3.1 ガラス形成物質に特徴的な緩和

前節の充分低温でのガラス状態のダイナミクスを特徴づけるのは、振動運動であった。それに対して、ガラス転移近傍では主に緩和過程によりそのダイナミクスが特徴づけられる。ガラス転移近傍で一般に観測される緩和過程としては、 α 過程、Johari-Goldstein過程、速い β 過程がある。これらの過程の緩和時間の温度依存性を、ポリブタジエンを例にとってFig. 5 に示す[10-12]。 α 過程は、以前から誘電緩和測定や力学緩和測定などで観測されている緩和で、3つの緩和の中でいちばん長時間側にあり直接ガラス転移を支配すると考えられている。その相関関数は、一般に式(1)で示すようなKWW式(伸張指数関数)で表されるのが特徴である。

$$\phi(t) = \phi_0 \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (1)$$

相関関数が、式(1)で表せるということは、観測された相関関数が単純な指数関数の和であるとする、緩和時間に分布があることを意味し、 β が小さいほど緩和時間の分布がより広いことを示す。このような緩和時間の分布は、ガラス転移近傍では、分子が協同的に運動することにより系が動的に不均一になるためと考えられている。

Johari-Goldstein過程(遅い β 過程と呼ばれることも多い)は、ガラス転移温度より上のある臨界温度 T_c から α 過程より分裂し、他の副緩和とは異なりあらゆるガラス形成物質に存在する。その微視的起源については、例えば α 過程の素過程であるとする考え[13]等があるが、一致した認識は得られていない。

速い β 過程とは、以上二つの過程とは一見独立にピコ秒オーダーに見られる過程である。以下に、この速い β 過程の説明と最近の研究の発展について述べる。

3.2 速い β 過程とは?

Fig. 6 にシス-1,4-ポリブタジエンの非干渉性中性子散乱則 $S(Q, \omega)$ を、ガラス転移温度 T_g を含む温度範囲で示す[10]。 $\omega = 0$ の鋭いピークが、散乱によりエネルギー変化を起こさない弾性散乱であり、装

置のエネルギー分解能 $\Delta \epsilon$ (~ 0.2 meV)の範囲で運動していない分子からの寄与に対応する。分子運動によりエネルギー変化を起こした準弾性および非弾性散乱は、弾性散乱の裾に観測される。Fig. 6 に見られるように、低い温度では、2~3 meVにブロードなピーク

Fig. 5. Temperature dependence of relaxation times of α -process, Johari-Goldstein process and fast β process in polybutadiene.

Fig. 6. Dynamic scattering laws $S(Q, \omega)$ of polybutadiene as a function of temperature. At low temperatures the inelastic scattering intensity is scaled by the Bose-Einstein population factor (dashed lines) while the excess intensity (fast β process) appears at around glass transition temperature.

をもつ低エネルギー励起が観測される。その強度は温度の上昇とともにボーズ因子に従って強くなる(図中波

線)。さらに温度を上げて、 T_g 近傍になるとボーズ因子の予想を超える過剰な準弾性散乱が現れ、何らかの緩和的な運動が新たに出現したことを示している。これが、速い β 過程である。速い β 過程の出現にともない弾性散乱強度の過剰な減少や平均自乗変位の過剰な増大も同時に観測される。

3.3 速い β 過程の微視的起源

現時点で速い β 過程の解釈としては、ポテンシャルエネルギー障壁の低い二つ以上の局所的なポテンシャル間の緩和過程か、あるいはポテンシャル内での減衰振動が考えられているが、まだ最終的な結論は得られていない。以下では速い β 過程の微視的起源を明らかにしようとした最近の研究を紹介したい。

Fig. 7. Bose-scaled dynamic scattering law $S(Q, \omega)$ of amorphous PET fiber at various temperatures. (a) the perpendicular ($f \perp Q$) geometry, (b) the parallel ($f // Q$) geometry. The reference temperature is 73 K.

ポリエチレンテレフタレート(PET)は、側鎖を持たない直鎖状の高分子で、ある条件で熔融紡糸することによりガラス状態でありながら繊維軸方向に配向した試料を作成することができる。一軸配向したアモルファスポリエチレンテレフタレート(配向

PET)繊維について、散乱ベクトル Q が繊維軸 f に平行な方向(配向方向, $f // Q$)と繊維軸に垂直な方向($f \perp Q$)について $S(Q, \omega)$ を測定した。Fig. 7 にボーズ因子でスケールした $S(Q, \omega)$ を示してある[14]。繊維軸に垂直な方向の方がより低い温度(170 K)より速い β 過程が出現している。このことより、速い β 過程の微視的起源として分子軸に平行な方向に現れる強い結合定数を持ったbending運動よりも、分子軸に垂直な方向に現れる例えば分子軸回りのtorsion運動やlibration運動のような弱い結合定数を持つ運動が関与していると考えられる。

さらに、最近Colmeneroらのグループは、16種類のアモルファス高分子について速い β 過程の現れ始める温度 T_i を検討した。そこで T_i が主鎖の炭素間結合(C-C結合)のねじれ運動に対するポテンシャル障壁 E_t と相関していることを指摘し、速い β 過程の起源として高分子のセグメント運動(α 過程)の短時間領域の運動であるとの提案をしている[15]。

また、最近Tölleらによって、オルトテルフェニル(OTP)のガラス転移点近傍での圧力依存性(0.1 MPa~250 MPa)を中性子散乱で測定した結果が報告された[16]。そこでは、 α 過程に対する動的散乱則 $S(Q, \omega)$ が、ナノ秒からピコ秒の短い時間領域でも粘度によりスケールできること、301 Kでの等温圧力変化の測定で、加圧と共に100 MPa付近より速い β 過程が消失することが報告された。現時点では、速い β 過程への圧力効果については、温度効果から予想される範囲内の影響しか示されていない。

4. ガラス状態の不均一性の問題

ガラス転移近傍で見られる α 過程の緩和時間 τ (もしくは粘度)温度依存性は、Fig. 8 に示すように一般に式(2)のVogel-Fulcher(VF)式(WLF式に等価)によって表される。

$$\tau = \tau_0 \exp[B/(T - T_0)] \quad (2)$$

ここで τ_0 は $T \rightarrow \infty$ での緩和時間、 T_0 はVogel-Fulcher温度、 B は定数である。この式は $T \gg T_g$ では、アレニウス式で近似できるが、ガラス転移温度に近づくにつれて急激に緩和時間は増大し、 $T = T_0$ で無限大になることを表している。つまり、ガラス転移温度に近づくにつれて、見かけの活性化エネルギーは増加する。これは、充分高い温度では各分子が独立に運動できるのに対し、温度が下がるにつれて分子間相互作用のため

いくつかの分子が協同的に運動しなければならないためと考えられている。この協同的に動いている領域を協同運動領域 (cooperatively rearranging region) と呼ぶ。この協同運動領域の大きさが分布して存在するため、ガラス転移温度近傍でガラス形成物質は動的に不均一であると考えられている。Fig. 8 から分かるように、種々のガラス形成物質の過冷却液体領域における粘度(もしくは α 過程の緩和時間)の温度依存性は、明らかに物質によって異なる。Angellはこの物質による相違をフラジリティ指数 $m=(d(\ln \tau)/d(T_g/T))|T=T_g$ を導入することにより分類した[17]。 m の大きい物質をフラジャイルなガラス(主にOTPなどのファンデルワールスカで凝集している分子性ガラスがこれに属する)、 m の小さな物質をストロングなガラス(主に SiO_2 等の無機ガラスがこれに属する)と呼んでいる。

Fig. 8. Viscosity of various glass-forming materials versus T_g/T (Angell plot).

ガラス状態においても、過冷却状態での不均一性を保持したまま凍結していると考えられる。以下では、ガラス状態での動的不均一性の定量化と平均自乗変位の分布について述べてみたい。

非干渉性の中性子弾性散乱強度 $I_e(Q)$ の Q (散乱ベクトル) 依存性は、Gauss近似のもとでは

$$I_e(Q) = \exp(-\langle u^2 \rangle Q^2) \quad (3)$$

で表される。ここで $\langle u^2 \rangle (= \alpha)$ は平均自乗変位で、 u は構成原子の平衡位置からの変位である。しかし、

Fig. 9. Q dependence of incoherent elastic scattering intensity $I_e(Q)/I_{e,10K}(Q)$ of poly(methyl methacrylate) (PMMA). In order to reduce the effects of coherent scattering, elastic scattering intensity $I_e(Q)$ at T is divided by that at 10 K. The solid curves are results of fit, assuming (a) Gaussian, (b) log-Gaussian and (c) bimodal distribution functions for the mean square displacement α .

Fig. 10. Distribution functions of mean square displacement $g(\alpha)$ of PMMA evaluated from the fits shown in Fig. 9. (a) Gaussian, (b) log-Gaussian and (c) bimodal distribution functions.

ガラス状態では、Fig. 9 (a), (b), (c) に示すようにその近似が破れている。Gauss近似が破れる理由はいろいろと考えられるが、ガラス状態ではその不均一性のために近似が破れたと考えるのがもっともらしい。すなわち、平均自乗変位 α が不均一性のために分布をもっていると考えると、観測される弾性散乱強度は

$$I_e(Q) = \int_0^\infty g(\alpha) \exp(-\alpha Q^2) d\alpha \quad (4)$$

と表される。ここで $g(\alpha)$ は分布関数である。 $g(\alpha)$ としてガウス分布を用いると弾性散乱強度は、 Q の4次の項まで展開した近似的な式として

$$I_d(Q) = \exp(-\bar{\alpha}Q^2 + \frac{A_0\bar{\alpha}^2}{2}Q^4) \quad (5)$$

のように表される。ここで、 A_0 は非ガウスパラメータと呼ばれ

$$A_0 = (\overline{\alpha^2} - \bar{\alpha}^2)/\bar{\alpha}^2 \quad (6)$$

となる。(6)式より明らかなように、 A_0 が大きいほど α の分布幅は大きく系は不均一であるとみなすことができる。このように、非ガウスパラメータ A_0 によってガラス状態での動的不均一性を定量化することができる。非ガウスパラメータをガラス状態およびガラス転移に関連させる研究が最近いくつか報告されており、例えば小田垣らはトラッピング拡散モデルによりガラス転移はガウス-非ガウス転移であることを示した[18]。Fig. 9 (a)の実線は、式(6)を実測値にフィティングした結果である。4次の項まで展開した近似式を用いたため大きな Q 領域ではずれが見られるが、実測値とおむね再現される。また、Fig. 10 (a)にはフィティングパラメータより求めた平均自乗変位の分布を示してある。温度の上昇と共に $g(\alpha)$ のピーク位置が α の大きな方に移る。次に、種々の高分子について調べた非ガウスパラメータ A_0 のフラジリティ m 依存性を、Fig. 11に示す[19]。明らかに、 A_0 は、フラジリティ指数と相関しており、ストロングなガラス形成物質ほど A_0 は大きく、動的に不均一であることが分かる。これは、ストロングな物質ほど強い結合性を持つために、運動による均一化が起こりにくいと思われる。

次に、より詳細な不均一性の評価をするために、平均自乗変位の分布関数 $g(\alpha)$ として対数ガウス分布と二様分布を適用した例を示す。対数ガウス分布はコンピュータシミュレーションや陽電子消滅法による過冷却液体やガラス状態の自由体積の分布の評価にも使われている[20,21]。対数ガウス分布を用いると弾性散乱強度は次式で表される。

$$I_d(Q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_L} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{(\ln \alpha - \ln \bar{\alpha})^2}{2\sigma_L^2}\right\} \exp(-\alpha Q^2) d(\ln \alpha) \quad (7)$$

ここで σ_L は、対数ガウス分布の分散である。二様分布において、平均自乗変位として α_s 、 α_l の2成分を考慮して α_l の割合を p とすれば、その弾性散乱強度は

$$I_d(Q) = (1-p) \exp(-\alpha_s Q^2) + p \exp(-\alpha_l Q^2) \quad (8)$$

となる。

Fig. 9 (b), (c)に、(b) 対数ガウス分布、(c) 二様分布を適応してフィティングした結果を実線で示す。また、Fig. 10 (b), (c) には、フィティング結果から求めた分布関数が示してある。実測値とフィティング値とのずれの2乗は、ガウス分布に比べて、対数ガウス分布と二様分布の方が2倍ほど小さく、後者の2分布関数の方がよりよいフィットを与える。対数ガウス分布、二様分布のどちらがよりよい分布関数であるのか？より適切な分布関数とはどのようなものかなど、動的不均一性がどのように上手く記述できるかは、例えばより高い Q 領域を測定するなどのこれからの検討課題である。

Fig. 11. The correlation between non-Gaussian parameter A_0 and fragility index m at $T/T_g = 0.3, 0.55$ and 0.9 .

5. さいごに

以上、中性子散乱から見たガラス形成物質に関するダイナミクスを紹介してきた。まず指摘したいことは、ガラス状態のダイナミクスにおいて、不均一性が重要な役割を果たしていることである。さらに、低エネルギー励起や速い β 過程についてもガラス形成物質による相違に着目した実験や乱れの程度を制御する実験により、その微視的運動モードが少しずつではあるが明らかになってきている。しかし、現時点ではデータの整理さえ明らかではないところもあり、議論も定性的な段階で留まっている。理論、実験、コンピュータシミュレーション等の更なる発展と飛躍が期待される。

参考文献

- [1] Proceedings of Yukawa International Seminar 1996 (YKIS '96), ed. by T. Odagaki, Y. Hiwatari, J. Matsui, Kyoto, Prog. Theor. Phys. Suppl., **126** (1997).
- [2] Proceedings of the Third International Discussion Meeting on Relaxations in complex systems, ed. by K.L. Ngai, E. Riande, M.D. Ingram, Vigo, Spain, J. Non-Cryst. Solids, **235/237** (1998).
- [3] T. Kanaya, K. Kaji, S. Ikeda, K. Inoue: Chem. Phys. Lett., **150**, 334-338 (1988), "Low-energy excitations in polyethylene: comparison between amorphous and crystalline phases".
- [4] R. Mukhopadhyay, A. Alegria, J. Colmenero, B. Frick, Macromolecules, **31**, 3985-3993 (1998), "Methyl group dynamics in poly(vinyl acetate): a neutron scattering study".
- [5] J. E. Tucker, W. Reese: J. Chem. Phys., **46**, 1388-1397 (1967), "Heat capacity of polyethylene from 2.5 to 30 K".
- [6] O. Yamamuro, I. Tsukushi, T. Matsuo, K. Takeda, T. Kanaya, K. Kaji: J. Chem. Phys., **106**, 2997-3002 (1997), "Inelastic neutron scattering study of low-energy excitations in vapor-deposited glassy propylene".
- [7] M. A. Ramos, S. Vieira, F. J. Bermejo, J. Dawidowski, H. E. Fischer, H. Schober, M. A. Gonzalez, C. K. Loong, D. L. Price: Phys. Rev. Lett. **78**, 82-85 (1997), "Quantitative assessment of the effects of orientational and positional disorder on glassy dynamics".
- [8] F. J. Bermejo, J. Alonso, A. Criado, F. J. Mompeán, J. L. Martínez, M. García-Hernández, A. Chahid: Phys. Rev. B **46**, 6173-6186 (1992), "Low-frequency excitations in a molecular glass: Single-particle dynamics".
- [9] F. J. Bermejo, A. Criado, J. L. Martínez: Phys. Lett. A **195**, 236-244 (1994), "On the microscopic origin of the "boson" peak in glassy materials".
- [10] T. Kanaya, T. Kawaguchi, K. Kaji: J. Chem. Phys., **98**, 8262-8270 (1993), "Low-energy excitation and fast motion near T_g in amorphous cis-1,4-polybutadiene".
- [11] D. Richter, R. Zorn, B. Frick, B. Farago, L. J. Fetters: Phys. Rev. Lett., **68**, 71-74 (1992), "Decoupling of time scales of motion in polybutadiene close to the glass transition".
- [12] E. Rössler, A. P. Sokolov, P. Eiermann, U. Warschewske: Physica, **A201**, 237-256 (1993), "Dynamical phase transition in simple supercooled liquids and polymers - an NMR approach".
- [13] M. Oguni: J. Non-Cryst. Solids, **210**, 171-177 (1997), "Intra-cluster rearrangement' model for the α -process in supercooled liquids, as opposed to 'cooperative rearrangement of whole molecules within a cluster'".
- [14] T. Kanaya, R. Zorn, I. Tsukushi, M. Murakami, K. Kaji, D. Richter: J. Chem. Phys., **109**, 10456-10463 (1998), "Orientational effects on low-energy modes in amorphous poly(ethylene terephthalate) fiber".
- [15] J. Colmenero, A. Arbe: Phys. Rev. B **57**, 13508-13513 (1998), "Carbon-carbon torsional barriers driving the fast dynamics in glass-forming polymers".
- [16] A. Tölle, H. Schober, J. Wuttke, O. G. Randl, F. Fujara: Phys. Rev. Lett., **80**, 2374-2377 (1998), "Fast relaxation in a fragile liquid under pressure".
- [17] C. A. Angell: J. Phys. Chem. Solids, **49**, 863-871 (1988), "Perspective on the glass transition".
- [18] T. Odagaki, Y. Hiwatari: Phys. Rev. A **43**, 1103-1106 (1991), "Gaussian-to-non-Gaussian transition in supercooled fluids".
- [19] T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji: Prog. Theor. Phys. Suppl., **126**, 133-140 (1997), "Non-Gaussian parameter and heterogeneity of amorphous polymers".
- [20] Y. Hiwatari: J. Chem. Phys., **76**, 5502-5507 (1982), "Free volumes and liquidlike clusters in soft-core dense liquids and glasses".
- [21] V. Novikov, E. Rössler, V. Malinovsky: Prog. Theor. Phys. Suppl., **126**, 387-391 (1997), "Fragility as a measure of dynamic inhomogeneity of glass formers".

[1999年2月12日受理]