

ガラス化と結晶化の密接な関係

東京大学 生産技術研究所

田 中 肇

Close relationship between vitrification and crystallization

Hajime Tanaka

Institute of Industrial Science, University of Tokyo

一般に液体を冷却していくと，冷却速度が十分遅ければ結晶化し，逆に十分速ければガラス状態に凍結される[1]。ガラス状態を実現するための臨界冷却速度により，ある物質がどのくらいガラスになりやすいかが判別される。シリカガラスのように，極めて遅い冷却速度でもガラスになる系もあれば，水のように容易に結晶化してしまい，通常の冷却法ではガラス状態を実現できない物質もある。このガラス形成能は，近年の金属ガラスの研究以前には，重要な研究対象とはみなされてこなかったが，わずかな原子組成の変化で，合金系の臨界冷却速度を何桁にもわたって制御可能なことから，ガラス研究分野において重要な研究テーマとなりつつある[1]。また，応用面でも，結晶化とガラス化を制御することにより実現される相変化メモリー，体へ吸収されやすいアモルファス状態の

薬の開発への期待から，ガラス形成能，ガラス状態の安定性の問題は近年急速に注目を集めるようになってきた。しかしながら，液体冷却時の，ガラス化と結晶化への分岐現象は一見当たり前のように思えるが，最近まで，この事実を真正面からとらえたガラス転移の理論的研究はなく，ほとんどの理論は，結晶化がキネティックに阻害されることを前提に，液体の分岐だけを考慮してきた。その結果，従来のガラス転移の理論は液体論で用いられる自由エネルギーを基礎にしたものがほとんどであった[2]。

我々は，十数年前から，ガラス化という非平衡現象を考えるには，液体が結晶にもガラスにもなり得るということを真正面から扱うべきであると考え，2秩序変数モデルを提唱してきた[3]。この理論の基本的な精神は，極めて単純であり，「結晶化もガラス化も同じ自由エネルギーの下で起きている」ということを理論に取り込むことにある[2]。結晶化現象は，基本的には，結晶核形成の自由エネルギー障壁を超える熱活性化過程であるといえる。この障壁は，

〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

TEL 03-5452-6125

FAX 03-5452-6126

E-mail: tanaka@iis. u-tokyo. ac. jp

古典核形成理論によると、結晶化による自由エネルギー利得と結晶・液体界面形成に伴う自由エネルギー損失の兼ね合いで決まる[1]。我々の基本的な考え方は、結晶化に対して、何らかのフラストレーションが存在すると、この障壁が高くなり、その結果、系はよりガラス化しやすくなるというものである[2]。フラストレーションの起源としては、(1)二つ以上の異なる対称性を持つ結晶秩序間の競合、(2)結晶化に対する不純物的な因子の存在、(3)結晶化の実現のために、他の相転移(例えば相分離)を伴う必要がある場合などが考えられる[2]。(1)の例としては、共融点近傍の液体[4]、(2)の例としては、金属についてFrankにより提案された結晶の対称性と相容れない正二十面体構造形成[3]、(3)の例としては、2成分以上の混合系などがあげられる。(3)の場合は、結晶化と相分離という二つの現象を考慮する必要がある、複雑になるので、ここでは、擬一成分系に話を限って、その液体状態の構造、さらにはガラス転移現象について考えてみる。

我々は、液体は等方的で乱雑な構造をもつイメージしがちである。極端な場合には気体と液体の相違は、密度だけであると考ええる。しかし、このイメージ自体が、低温の液体の基本描像として正しくない。ここでは、手始めにこの問題をもっとも単純な2次元の剛体円盤系、3次元の剛体球系を例にとりて考えてみる。10円玉を机の上に並べて集めてくると一つの10円玉の周りには、6枚の10円玉が約60度ごとの角度で近接する状態が実現される。これは、密度の上昇により、6回対称の方向秩序が生れることを表している。円盤の大きさが大体同じであれば、接触しだす手前でも同様なことが起きる。3次元の場合も同様で、一つの玉の周りに12個の玉が近接した状態が実現される。このことは、パッキングの上昇により方向秩序が増加するという普遍的な幾何学的性質の帰結である。重要なのは、方向秩序が位置秩序より先に発達するという点である。従来の液体論で

は、このことは考慮されてこなかった。その理由は、方向性結合をもつ水等の液体を除くと、融点以上の平衡液体においては、多くの場合この方向秩序形成はそれほど重要な役割を演じることではないためである。しかし、融点以下の過冷却液体では、事情は全く異なり、この効果は極めて重要になるというのが我々の主張である。

ここで、この方向性秩序の出現は、本質的な多体効果であることを強調しておく。このことは、一つの粒子の周りの複数の粒子の配置を考えていることから明らかであり、方向の定義には、最低3粒子が必要であることから自明である。これに対し、従来の液体論・ガラス転移の理論は、基本的に粒子位置の2体相関を基礎として構築されてきた。ある意味で、従来の理論は、ガラス化や結晶化を考える際に、極めて重要な効果を見落としていたといえる[2]。

上記の密度と方向秩序の相関は、熱揺らぎが存在しても成り立つ。実際に、2次元の剛体円盤系では、液体状態の密度を上げていくと、最初に回転対称性が破れたヘキサティック相が出現し、さらに密度を上げると、ついには並進対称性も破れ結晶化することが知られている。3次元になると、液体は一次転移により不連続に並進対称性が破れ結晶化する。2次元と3次元の違いは、簡単に言うと、次元が上がるにつれ、局所的に方向対称性を破ることにともなう自由度の減少、つまりエントロピー損が大きくなるため、秩序化しにくくなるためといえることができる。しかしながら、ある粒子の周りで、回転対称性を破った局所的な構造を形成し、自由エネルギーを下げようとする傾向は、2次元でも3次元でも共通である。したがって、2次元では、ヘキサティック秩序、3次元では、fcc, hcp, 正二十面体的な方向秩序が形成されることになる。このうち、ヘキサティック, fcc, hcp 秩序は、結晶の対称性と整合するが、正二十面体構造は不整合である[2, 5]。

ここで、これらの方向秩序は、密度の変化と

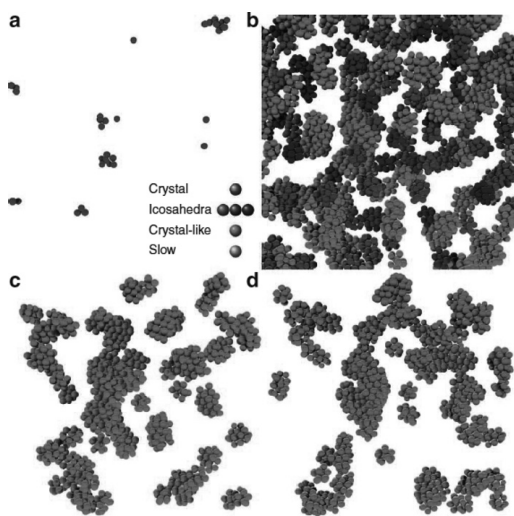


図1 剛体球コロイドの過冷却状態における構造とダイナミクス。(a)：臨界核サイズ以下の過渡的な結晶核。(b)過冷却状態で形成された結晶的方向秩序(緑)と正二十面体の方向秩序(赤・紫)。結晶的方向秩序(c)と遅いダイナミクスの粒子(d)の間には相関がみられる。文献[5]より転載。

は強い相関は持たず、したがって、密度の2体相関、すなわち、散乱実験などでは見ることができないことを強調しておく。先に述べたように、このタイプの秩序を見るには多体相関を見る必要がある[2, 6]。密度が変わらないのに、最もコンパクトになりえる粒子の方向秩序を持っているため、方向秩序の高い領域は粒子位置の揺らぎの自由度が大きく(つまり、エントロピーの利得が大きく)、その結果自由エネルギーが低いため、そのような構造が局所的に好まれることになる。

次に、このことが、過冷却液体の構造とどのようなかわりがあるのかについて次に考えてみる。上記の剛体粒子系では、結晶化やガラス化は密度の上昇によって(より正確には、圧力の増加)によってもたらされる。粒子の大きさのそろった単分散系では、密度の上昇により容易に結晶化してしまうため、ここでは、結晶化を阻害するために粒子の大きさにわずかなバラツキ(多分散性)を導入した。これは、上で述べた結晶化阻害因子(2)に相当する。我々

は、2次元・3次元どちらの系においても、密度の上昇とともに、局所的な回転対称性の破れが増大するとともに、回転対称性の向きの揃った空間の領域の特徴的な大きさが大きくなっていくことを見出した[6-8]。ただし、このような空間的なサイズの成長は、結晶と整合した対称性に限られ、正二十面体構造は、数は増えても大きくはならない[5] (図1 (b) 参照)。さらに、この秩序の高い領域のダイナミクスは、秩序の低いところに比べ遅いことも明らかになった(図1(c), (d)参照)。ここで、このような回転対称性が局所的に破れた領域は有限の寿命を持ち、それ自身が時間的にも空間的にも揺らいでいることを強調しておく。この様子は、臨界点近傍の臨界揺らぎに酷似している。ただし、この静的な揺らぎは局所的な粒子の運動性と直接関係している点で、通常の臨界現象とは大きく異なる[2, 6]。過冷却液体のダイナミクスは空間的に不均一で、このことは動的不均一性として知られてきたが、上記の空間的な回転対称性に関係した秩序度の揺らぎが動的不均一性の起源であると我々は考えている。また、密度増加に伴うこのような秩序度の増加は、運動性の低下を引き起こすという意味で、ガラス転移に伴う遅いダイナミクスの起源も、この秩序度の増加にあると考えている。我々の描像では、ガラス転移現象は簡単には次のように説明される。液体の温度が下がり、過冷却状態になると、液体の中には局所的に回転対称性が破れた領域が過渡的に出現し、その特徴的な大きさが温度の低下とともに成長する。その領域では、高い秩序のために粒子の運動に拘束が生じ、その結果運動性が低下し、液体全体のダイナミクスもガラス転移点に近づくにつれ急速に遅くなる[2, 6-8]。

それでは、結晶化はどのようにして起きるのであろうか。実は、基本的なシナリオはガラス化の場合とほとんど変わらない。結晶化に対するフラストレーション(例えば粒子サイズの多分散性)がないと、方向秩序は密度上昇(また

は、温度低下)によりさらに急速に成長する[9]。秩序化した領域は、すでに回転対称性が破れているので、それと同じ回転対称性の破れを持った結晶は、対称性の整合により界面張力が下がる効果のため、容易に核形成されることになる。実際に、我々は、剛体球系を含むいくつかの系で、実際に方向秩序の高い領域が結晶化の前駆体として働くこと(図1(a), (b)参照)、さらには、その対称性の破れが、将来核形成される結晶の対称性を決めていることを見出した[9-11]。このことは、液体状態ですでに結晶多形の選択がなされていることを示している[10, 11]。古典核形成理論を中心とした従来の描像は、ランダムで等方的な液体から、自由エネルギー障壁を超えて突然最安定な結晶が確率的に生まれるというものであった。この場合、結晶化の反応座標は結晶の並進秩序度一つだけで記述される。一方我々のシナリオでは、結晶化を記述するには、最低でも方向秩序と並進秩序の二つの秩序変数が必要であり、過冷却液体においては、局所的に方向秩序がすでに形成されており、密度の比較的高い領域でまず方向秩序の方向がより広い範囲で揃う過程が先行し、その後臨界核程度の大きさ以上に成長する過程で、並進秩序が増大し最終的に結晶が形成される[10, 11]。並進秩序は周期性に起因した秩序であるので、結晶核が微小な場合には、重要な役割を演じることはできないのは自然である[2]。

最初に述べたように、上記の我々の研究の結果により、少なくとも結晶化に相分離など別の現象を伴わず、かつ結晶化に対するフラストレーションが強くない場合には、結晶化とガラス化との間には密接な関係があることが明らかになった[2]。この背景には、両者を統一的に記述する自由エネルギーの存在がある。結晶化を記述する自由エネルギーは、密度だけでは記述できず、方向秩序を表す変数も含むはずであり、また、ガラス形成能は、さらにフラストレーションを表す付加項により制御されると考

えられる[2]。しかし、この自由エネルギーを基礎に、どのような動的方程式に従って、過冷却液体のダイナミクスなどが記述されるかという問題は、方向秩序の増大に伴う運動性の低下を理論的にどのように記述するかという困難な問題のため、いまだ未解明のままである。

液体の持つ局所秩序化傾向は、ガラス転移や結晶化のみならず、水の異常性や、液体・液体転移などの現象の鍵も握っていると我々は考えている[2]。将来的には、これらの効果を取り入れた液体論の構築が望まれる。

ここでは触れることができなかったが、我々は、結晶化に対するフラストレーションが強いほど、秩序の発達が抑えられ、その結果運動の協同性が低下し、よりアレニウスの温度依存性を示すフラジリティの低い強い液体になることを見出した[2, 12]。

ガラスに関連した重要な問題には、これ以外にも、エイジング[2]、低温における結晶と異なる特異な挙動(ボゾンピーク[13]、フォノン伝搬[14]、熱伝導など)、さらには、非線形な力学挙動[15, 16]など様々な興味深い問題があるが、それらについての我々の研究については参考文献を参照していただきたい。

これまで、基礎的な観点から、ガラス転移現象、結晶化現象について議論してきたが、上記の基礎的な考え方は、酸化物・金属・有機物・高分子などの様々なガラス形成物質に適用可能であると考えられ、ガラス形成能、ガラス状態の安定性、液体のフラジリティ、結晶化の制御などに有用な知見、指針を与えてくれるものと期待している。

参考文献

1. K. F. Kelton and A. L. Greer, "Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology" (Elsevier, 2010).
2. H. Tanaka, Eur. Phys. J E, 35, 113 (2012).
3. H. Tanaka, J. Phys. : Condens. Matter, 10, L 207 (1998).
4. M. Kobayashi and H. Tanaka, Phys. Rev.

- Lett. 106, 125703 (2011).
5. M. Leocmach and H. Tanaka, *Nature Commun.* 3, 974 (2012).
6. H. Tanaka, T. Kawasaki, H. Shintani, and K. Watanabe, *Nature Mater.* 9, 324 (2010).
7. T. Kawasaki, T. Araki and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 99, 215701 (2007).
8. J. Russo and H. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112, 6920 (2015).
9. T. Kawasaki and H. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107, 14036 (2010).
10. J. Russo and H. Tanaka, *Sci Rep.* 2, 505 (2012) ; in preparation.
11. J. Russo and H. Tanaka, *MRS Bulletin* 41, 369 (2016).
12. H. Shintani and H. Tanaka, *Nature Mater.* 7, 870 (2008).
13. G. Simon, H. Tanaka, and A. Lemaitre, *Nature Mater.* (in press).
14. H. Shintani and H. Tanaka, *Nature Phys.* 2, 200 (2006).
15. A. Furukawa, K. Kim, S. Saito, and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 102, 016001 (2009).
16. A. Furukawa and H. Tanaka, *Nature* 443, 434 (2006).
17. A. Furukawa and H. Tanaka, *Nature Mater.* 8, 601 (2009).