

ガラス転移の計算機シミュレーション

慶応義塾大学理工学部物理 能勢 修一

Computer simulations of the glass transition

Shuichi Nosé

Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Keio University

1. はじめに

結晶化しない条件に保ったまま液体を急速に冷却していくと、融点以下でも広い温度範囲にわたって液体状態に保つことができる。これを過冷却液体状態と呼んでいる。この過冷却状態をさらに冷却していくとどうなるだろうか。もし、絶対零度まで液体状態に保たれるとすると液体のエントロピーの方が結晶のエントロピーより低くなるという困難(Kauzmannのパラドックス)が生ずる。しかし、現実には、そのような困難は起こらず、それより高い温度において、過冷却液体状態は乱れた構造のまま凍結された固体状態(ガラス状態またはアモルファス状態と呼ばれる)になる。この過冷却液体状態からガラス状態への変化(ガラス転移と呼ばれる)は非常に一般的なもので、性質の非常に異なる多くの物質(共有結合をもつ硅酸塩ガラス、高分子、金属、単原子)について共通する特徴を示す。

慶応義塾大学理工学部<米沢富美子、能勢修一、坂本昇一(現、成蹊大工学部)>のグループでは、ガラス転移で見られる普遍的な性質をできるだけ簡単な体系で調べてみた。対象として希ガスに対応する単原子系を考え計算機シミュレーション(分子動力学法)の手法により、ガラス転移を再現した。さらに徹視的な詳細な情報が得られるという計算機シミュレーションの長所を利用して、ガ

ラス構造の中での粒子個々のまわりの環境を調べ、ある粒子のまわりの他の粒子の配置により、ガラス構造に特徴的に見られる正20面体配置、結晶的な配置などに分類した。そして、これらを視覚的に示すために16mm映画『ガラス転移』¹⁾を作成した。この映画では、液体を急冷してガラス状態を作る過程および急冷によって作られたガラスを等温で長時間保ったときの構造変化を中心に示している。ここでは、この映画で示された研究成果を中心に報告する。

2. ガラス状態で見られる特徴

ガラスになる物質は、多種多様だが、ガラス状態に移行する前後に示す性質には、多くの共通点があることが実験的に知られている。

まず、熱力学的な量についてみよう。液体を冷却して行った時の体積 V および熱膨張率 α の温度変化の概念図をFig.1に示す。この他の熱力学的な量、エントロピーやエネルギーは体積と、熱容量は熱膨張率と類似の振舞いをする事が知られている。

融点 T_m 以上の温度では、安定な状態は液体である。融点より低い温度では結晶状態が安定な平衡状態となる。熱平衡な状態での相変化は融点で起こる。その相変化は一次転移であり、体積の跳びと潜熱の出入りを伴う。構造変化は、一様な液

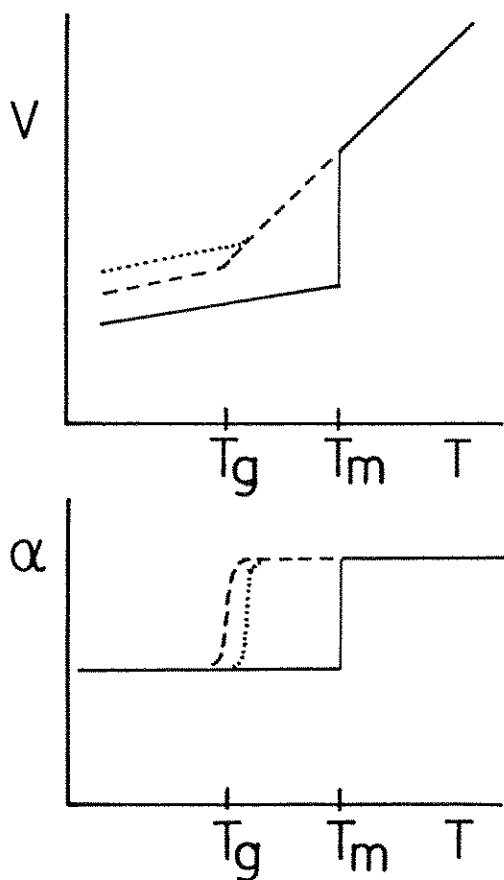


Fig. 1 液体を冷却した時の、体積および熱膨張率の変化。実線：平衡状態の場合（融点 T_m で、液体より結晶に変わる）、破線：比較的速度で急冷した場合（ガラス転移温度 T_g 以下でガラス状態となる）、点線：速い速度で急冷した場合（ T_g が高くなる）

体中で結晶核が形成されそれが成長して行く形で起こる。ところが、液体を急速に冷却していくと、結晶核を生成する十分な時間がないため必ずしも融点で結晶化は起こらず、融点以下でも液体（過冷却状態）のまま保つことができる。この場合の融点における熱力学的な物性の変化は連続的で、何の特異性も見られない。

過冷却液体を、結晶化が起こらないようにして、更に冷却していくと、ある温度 T_g で、熱力学的な物性の変化が起こる。体積、エンタルピーなどは、 T_g を境として傾きが大きく変る。この温度 T_g をガラス転移温度と呼ぶ。 T_g は急冷速度に依存し、

急冷速度が大きいと T_g が高く、小さいと低くなる。

T_g 近傍での変化はかなり鋭いものだが、それでもある狭い温度範囲内で起こる連続的な変化であり、熱力学的な転移の場合に見られる転移点での不連続的な変化とは性格を異にしている。

ガラス状態への変化は動的な性質と密接に関係している。粒子の動きまわる度合を示す拡散係数は、 T_g 付近で大変小さくなる。また、変形の速さを決める粘性係数は、温度が低くなるにつれて、大きくなり、 T_g 付近では 10^{13} ポアズ程度の大きな値になる。このため、粒子の配置は、ほぼ凍結され、粒子の入れ換えを伴う構造緩和は非常に遅くなる。

以上のように、ガラス転移は、乱れた構造が凍り付き、熱力学量などに変化が見られる非平衡な現象である。

3. 計算機シミュレーション

ガラス転移を動的な現象と見る立場では、構造緩和が起こる代表的な時間より短い時間の間に急速に冷却を行なうと、液体は乱れた構造を保ったまま凍結してガラス状態になると考える。充分急速に冷却し、結晶核の生成や結晶核の成長を抑えると、どんな物質でも液体からガラス転移を経てガラス状態にすることができるはずである。

現実には、純金属や希ガスのような、方向性のない球形の粒子では、ガラス状態をつくることはまだ大変難しいが、計算機シミュレーションにおいては、 10^{12} K/秒程度の非常に速い急冷速度も可能であり、単原子系においても、ガラス転移を再現することができる。

我々は、アルゴンを想定し、レナード・ジョーンズポテンシャル

$$\phi(r) = 4\epsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6)$$

で相互作用をする 864 個の粒子系についてシミュレーションを行った。相互作用のパラメータは、アルゴンに相当する値 $\epsilon = 125$ K, $\sigma = 3.446$ Å に選んである。相互作用は、10 Å 以内にある粒子対の間でだけ働くとして、10 Å 以上の距離の場合は無視した。計算の 1 ステップの時間の長さは 5×10^{-15} 秒に選んでいる。また、境界があるために生

ずる困難を避けるために、周期境界条件を用いている。

シミュレーションの方法には、定温・定圧の条件で行う分子動力学法 (Molecular Dynamics 法、以下 MD 法と略する) を用いている²⁾。

これらの方法は、従来用いられてきた体積一定・エネルギー一定の条件で行われるシミュレーションに較べて、次のような利点を持っている。

1) 通常の実験とおなじ条件 (等温・等圧) でシミュレーションを行うことにより、実験との比較が容易である。体積一定の条件で行なった場合には、液体を冷却して行った時、体積が小さくなる効果を充分に取り入れることが出来ない。

2) 温度一定の方法を用いると、ガラス状態のように、構造の緩和が徐々に進む場合にも、望みの温度に保つことが出来る。従来の MD 法では、温度は運動エネルギーの平均値としてシミュレーションの結果求まる量であったため、高い精度で望む値に一致させること自体が困難であった。

シミュレーションでは、ある温度に時間 Δt だけ保った後、温度幅 ΔT だけ下げるという過程を繰り返して、階段状に冷却を行ったが、この比 $q = \Delta T / \Delta t$ をシミュレーションにおける冷却速度と定めた。

ここでは、100 K より 10 K の温度刻みで下げていったシミュレーションのうち、冷却速度が $q = 2 \times 10^{13}$ K/秒 (100 ステップ毎に 10 K 下げた) のものおよび $q = 4 \times 10^{11}$ K/秒 (5000 ステップ毎に 10 K 下げた) のものについて考える。更に遅い冷却速度、 $q = 4 \times 10^{10}$ K/秒 (5000 ステップ毎に 1 K 下げた) を使って冷却した場合には、結晶化が起こり、ガラス状態は得られなかった³⁾。すなわち、アルゴンをガラスにするには、少なくとも 10^{11} K/秒程度の冷却速度が要求されることになる。

ある温度でのエネルギーなどの熱力学的な量の平均値は、その温度に下げてから、始めの 5000 ステップを捨てて、その後の 4000 ステップのデータから計算した。

4. シミュレーションの結果

二種類の急冷速度を用いて、液体を急冷した場合のエンタルピー $H = E + PV$ (E : エネルギー、

P : 圧力、 V : 体積) の温度変化を Fig. 2 に示す。 $q = 2 \times 10^{13}$ K/秒の結果を○で、 $q = 4 \times 10^{11}$ K/秒の結果を×で示している。温度 50 K 付近を境として、これより上の温度、および下の温度では、エンタルピーはそれぞれほぼ直線的な変化をしている。これは、Fig. 1 で示されている実験結果と類似の振舞いである。

60 K までは、急冷速度によらず同じ結果が得られた。60 K で長時間の計算も行なったが、時間的に値が変化する傾向は認められなかった。これより、60 K 以上では、準平衡状態である過冷却液体状態になっていることがわかる。

50 K 以下では、急冷速度により、結果が変わってくる。長く計算するとエンタルピーの値がゆっくり減少していく。これより 50 K 以下では、非平衡状態のガラス状態になっていると考えられる。

シミュレーションでは、実験の場合のように、直接的にガラス転移点 T_g を決めることは難しいので、高温側の变化と低温側の变化を直線で近似をして、その交点の値として、 T_g を定めた。 $q =$

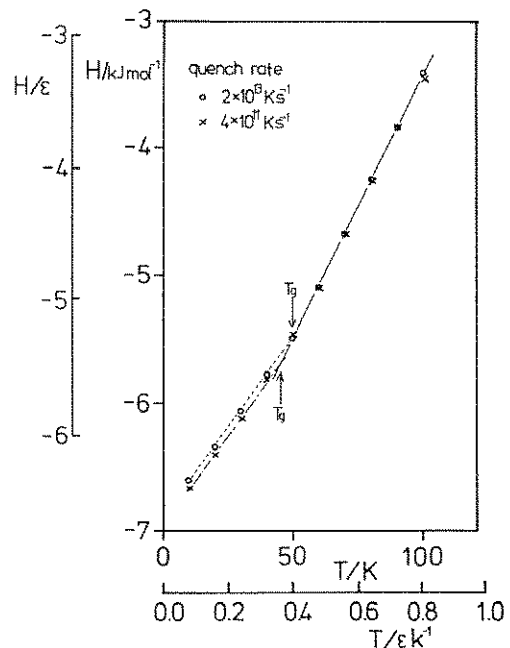


Fig. 2 シミュレーションによるエンタルピーの温度変化。○急冷速度 $q = 2 \times 10^{13}$ K/秒、×急冷速度 $q = 4 \times 10^{11}$ K/秒の場合

2×10^{13} K/秒の場合 $T_g = 50$ K, $q = 4 \times 10^{11}$ K/秒の場合 $T_g = 47$ K となり、実験で得られているのと同様の傾向(速い急冷速度の場合、 T_g が高くなる)が観測された。

5. 微視的な構造解析

単原子系でもガラス状態が実現される主な理由として、ガラス状態で正 20 面体クラスター構造が多く存在することがあげられる。少数粒子において、一番安定な構造と、結晶中で見られる構造とは必ずしも同じではない。レナード・ジョーンズポテンシャルで相互作用する 13 粒子の場合、結晶中から抜き出した fcc または hcp 的なクラスターより、5 回対称軸を持った正 20 面体クラスターの方が安定なことはよく知られている。

体系をゆっくり冷却する場合には、全体で一番安定な結晶構造が選ばれるが、急冷に冷却した場合には、ある粒子のまわりの局所的な構造としてより安定な正 20 面体構造が選ばれるようになる。このクラスターでは周期的な構造を作ることができないため、全体としては、構造の乱れたガラス状態となる。

粒子のまわりの微視的な環境を調べるために、ボロノイ多面体分割と、ボンド配向秩序を用いた。

ボロノイ多面体は、ある粒子 i と、それに隣接するすべての粒子について、2 つの粒子を結ぶ線分を垂直二等分面で分けたとき、粒子 i の周りに残る部分である。定義から明らかなように、ボロノイ多面体の内部の点から見ると、一番近くにある粒子が、粒子 i であり、この分割では、空間を隙間なく一義的に各粒子の固有部分に分割することができる。

ボロノイ多面体の形は、ある粒子の周りの他の粒子の配置を反映している。例えば、ボロノイ多面体の面の中で、 i 角形の現れる確率 n_i は、簡単に系全体の構造の特徴を示す量となっている。結晶状態では、面には偶数角形が現れやすいのに対し、液体やガラス状態の場合、奇数角形、特に 5 角形の現れる比率が大きい。

より詳細な構造の解析には配向秩序パラメーターが役にたつ。この量は、非晶質状態においても、粒子の並び方の向きについて秩序だった状態があ

るのではないかという考えを確かめるために、Steinhardt 等⁹⁾によって提案されたものである。ある粒子 i とそれに隣接する粒子 j を線分で結び、これをボンドと呼ぶ。このボンドの方向(極座標を用いて θ_{ij} , ϕ_{ij} と表す)について球面調和関数 Y_{lm} の値を求め平均量

$$Q_{lm} = \sum Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}) / N_b$$

を計算する。 N_b は和に用いられたボンドの数である。元々は、系全体のボンドについて平均が行なわれていたが、我々は、この量を各粒子毎に 1 つのボロノイ多面体の面に直交しているボンドに限定して計算すると、粒子の周りの配向、特に正 20 面体構造を見つけ出す有力な手段となることを見つけた。

Q_{lm} の値自身は、極座標の軸の取り方に依存しているため、不便なので、座標軸の取り方によらない 2 次および 3 次の不変量 Q_l 、および W_l をつくる。特にこの 2 つの量の次元によらない比

$$\bar{W}_l = W_l / (Q_l)^{3/2}$$

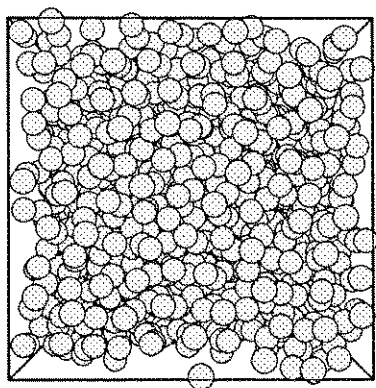
は、特に構造の対称性をよく表す量になっている。 $l=6$ の場合をみると、立方晶系に属する結晶の場合、その絶対値 $|\bar{W}_6|$ は 0.013 と全く同じ値になっていることがわかる。正 20 面体クラスターに対する $|\bar{W}_6|$ の値 0.170 は、結晶的なものより、一桁大きい。これは、 $\bar{W}_6$ は、正 20 面体構造を特徴づける量として用いることができる。

6. ガラス状態の構造と安定性

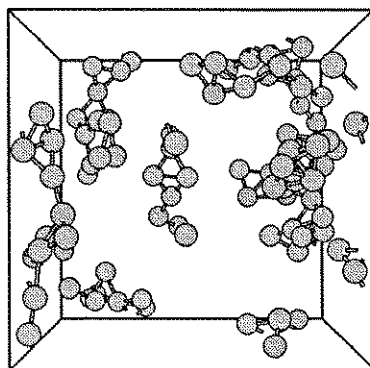
さて、我々は、急冷により作製したガラスを、 $T = 40$ K に保ったまま、長時間 (1 万 ~ 20 万ステップ) の計算を行い、ガラス状態は安定に続くのかどうかを調べた。

以下では、 $q = 4 \times 10^{11}$ K/秒で長い間ガラス状態を保ったもの (これを A と名づける) と、 $q = 2 \times 10^{13}$ K/秒で途中で結晶化が起こったもの (B) を比較しながら、急冷速度の違いとガラス状態の構造および安定性の関係について考えていく。我々の映画で示されているのは、この 2 つの例で見られる構造の変化である。

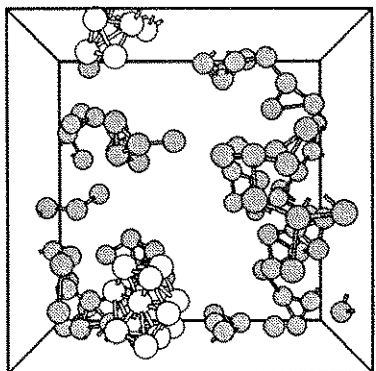
その周りの他の粒子の配置によって、粒子を、正 20 面体的なもの、結晶的なもの、およびそれ以外の 3 種類に分ける。この判定には、ボンド配向



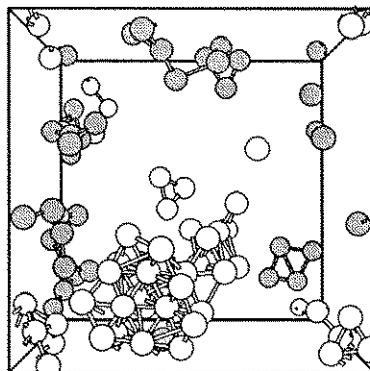
(a)



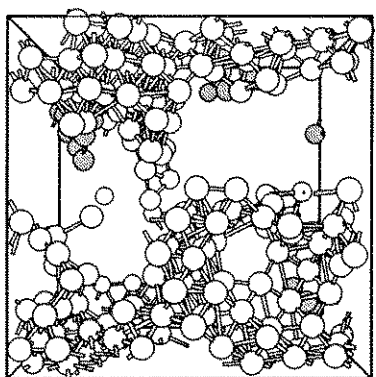
(b)



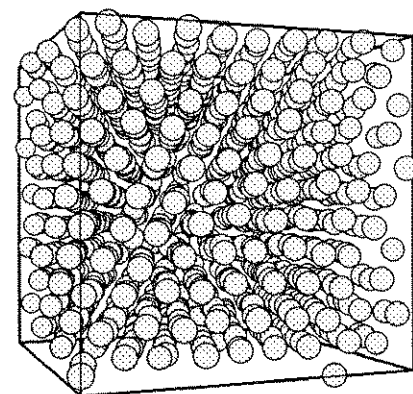
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 3 急冷速度 $q=2 \times 10^{13}$ K/秒で作成したガラス状態での構造変化. a) 10000, b) 20000, c) 25000, d) 30000, e) 35000, f) 50000 ステップ. b) -e) では, 灰色は正 20 面体構造, 白色は結晶的な構造の粒子を表している.

秩序パラメーターを用いた。

映画では、A、B 両者とも、温度を 40 K にしてから 10000 ステップの時点から始めて、50000 ステップまでの変化を示している。

A ($q=4 \times 10^{11}$ K/秒) の場合、10000 ステップの時点で正 20 面体的な構造と、結晶的な構造の両者が見えている。この後、この 2 つの構造が共存して、本質的な変化がないまま、20 万ステップまで、ガラス状態を保っている。

A の場合、40 K に達するまで、より長い時間をかけて、冷却しているので、大きな単位の構造ができやすくなっており、それがモザイク状に集まっているために、全体としての変化が起こりにくくなっていると考えられる。

B ($q=2 \times 10^{13}$ K/秒) の場合の構造変化を Fig. 3 に示す。a) 10000 ステップと f) 50000 ステップでは、体系のすべての粒子が示されている。その途中の b)-e) においては、正 20 面体的な粒子を灰色で、結晶的な粒子を白色で示し、隣接する原子同士をボンドで結んでいる。全体の見通しをよくするために粒子は、実際より小さく描かれている。10000 ステップでの構造は、秩序のないガラス状態である。配向秩序パラメーターを用いて調べると、この B の場合には、その中に多くの正 20 面体構造がある。

時間の経過とともに、正 20 面体的な粒子は減少していく。そして、25000 ステップ付近である程度の大きさの結晶的な構造が出現すると、この結晶核は急速に成長を開始して、系全体が結晶状態になってしまう。体積やポテンシャルエネルギーなど巨視的な量の急激な減少は、35000 ステップ付近で起っている。5 万ステップでは、箱の中の下部の一部分を除いて、ほぼ全体が結晶状態となっている。

B の場合には、急速な冷却によって初めは正 20 面体的な構造が多く作られるが、構造の単位が小さいため、結晶核ができてくると比較的容易に結晶的な配置に変わると考えられる。

7. まとめ

我々のシミュレーションで得られた結果は次のようになる。

1) 希ガスのように球形で相互作用に方向性のない物質でも、非常に急速に冷却すると非晶質状態（ガラス状態）になる。このような物質のガラス状態の構造を特徴付けているのは、正 20 面体的なクラスターの存在である。この構造は、小さなクラスターでは、結晶的な構造より安定なため、急冷を行った場合、粒子は局所的に安定な正 20 面体構造を取ろうとする。これが、急冷した場合に、液体がすぐ結晶化せず、ガラス状態となる理由であると考えられる。

2) アルゴンをガラス状態にするには、現在の実験で達成できているものより数桁速い 10^{11} K/秒程度の急冷速度が必要であると予想される。

3) ガラス状態の安定性は急冷速度に大きく依存している。急速な冷却で作られたものはエンタルピーなどが高く、比較的ゆっくり冷却して作られたガラス構造より不安定である。

参考文献

- 1) この映画またはビデオは三田映像(〒113 東京都文京区本郷 3-2-12 お茶の水センタービル, tel.03-3818-1013)より入手することができる。
- 2) 田中・山本編、『計算物理学と計算化学』, 海文堂, 1988, 第 2 章
- 3) S. Nosé and F. Yonezawa: J. Chem. Phys. 84 (1986) 1803.
- 4) P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti: Phys. Rev. B28 (1983) 784.

〔筆者紹介〕



能勢 修一 (のせ しゅういち)
昭和26年6月17日生41才 京都府出身
昭和49年 京都大学理学部卒
昭和54年 京都大学大学院理学研究科博士課程単位取得退学
昭和56年 京都大学大学院理学研究科博士課程修了
昭和56～59年 カナダ国立研究所 (NRC) 博士研究員
昭和59年より、慶応義塾大学理工学部助手、専任講師を経て、現、助教授
平成元年 日本 IBM 科学賞 (物理分野) 受賞

〔連絡先〕

〒223 横浜市港北区日吉3-14-1
慶応義塾大学理工学部物理
TEL 045-563-1141

Abstract

By means of isobaric-isothermal molecular dynamics simulations, the glass transition in a 864 particle Lennard-Jones system is studied. In a quench of liquid with very fast quench rates 2×10^{13} K/sec and 4×10^{11} K/sec, the system transforms into a disordered structure (a glass). The local arrangements of particles around each particle are investigated by microscopic structure analyses. We find out that the bond orientational order is especially useful to characterize the icosahedral clusters. The relation between the stability of the glass and the quench rate are also studied in the annealing process. The microscopic structure change in the annealing process is presented by using a movie film.