

解 説

ガラス転移の自由エネルギーランドスケープ理論と構造エントロピー

小田垣 孝

東京電機大学 理工学部

(受取日：2016年2月27日，受理日：2016年3月25日)

Free Energy Landscape Theory of Glass Transition and Structural Entropy

Takashi Odagaki

School of Science and Engineering, Tokyo Denki University

(Received Feb.27, 2016; Accepted Mar. 25, 2016)

I present the free energy landscape (FEL) approach to glass transition which provides a unified understanding of glass transition singularities. For quasi-equilibrium systems, thermodynamic quantities can properly be defined with the use of the probability function of each basin of the FEL. I argue that the specific heat of glassy systems consists of three contributions; the glass specific heat, the configurational specific heat and a term related to the temperature dependence of the probability distribution. The FEL frame work is generalized to handle time-dependent phenomena, where time-dependent quantities such as cooling rate dependence can be investigated. I also discuss the temperature modulation spectroscopy on the basis of the FEL theory. Finally, I emphasize the most attractive merit of the FEL theory, namely it can handle thermodynamic and dynamic effects such as the temperature dependence of the crystallization time in a single theoretical frame work.

Keywords: glass transition, free energy landscape, non-equilibrium, structural entropy, TTT diagram



小田垣 孝
Takashi Odagaki
E-mail: odagaki.takashi@gmail.com

*4月からの所属：科学教育総合研究所（株）
Research Institute for Science Education, Inc.

1. はじめに

ガラス転移現象が発見されて以来すでに 90 年以上が経過し、転移現象の本質を理解する考え方が三つの提案に集約してきている。一つは、液体のダイナミクスの凍結という動的現象と考えるもので、Götze によって提案されたモード結合理論がその代表である。¹⁾ 一方、平衡系の転移である融解—凝固現象を多数の準安定構造を持つ固体に一般化した熱力学的 1 次転移現象と考えるモデルが Parisi らによって提案されている。²⁾ これらの考え方では、動的側面と熱力学的側面が同時に現れる、例えば過冷却液体の結晶化時間の温度依存性 (Time-temperature-transformation diagram (TTT 図)) の特徴を説明することは困難である。

筆者らは、過冷却液体等の非平衡系の動的性質と熱力学的性質を統一的に取り扱うことのできる理論的枠組みとして自由エネルギーランドスケープ (Free energy landscape: FEL) 理論を提案した。³⁾ この理論的枠組みは、ガラス転移のトラッピング拡散モデル⁴⁾ を基礎づけるものである。この小論では、FEL 理論の考え方を紹介し、熱力学的現象への応用として構造エントロピーについて説明する。ついで、FEL に直接摂動を加える温度変調スペクトロスコープおよび TTT 図の理論的導出について解説する。

2. 自由エネルギーランドスケープ理論 (1)
— 準平衡系 —

2.1 自由エネルギーランドスケープの定義と特徴

ガラス形成物質などの非平衡系の特徴は、原子の振動運動の時間スケールと構造緩和の時間スケールの分離にある。これらの時間スケールの中間にある時間を考えると、原子はある位置の周りで振動運動を行うので、その運動で決まる密度場を考えることができる。強制的に平均位置を $\{R_i\}$ に固定したときに振動運動は、Fig.1 に示すような密度場 $\rho(\{r_i\}; \{R_i\}, T)$ を作り出す。

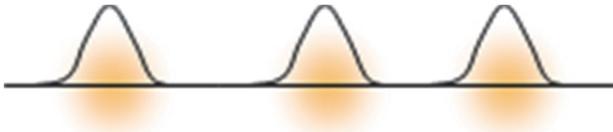


Fig.1 Schematic density field determined by atomic motion.

このとき、一般的に密度場は対称性

$$\int \rho(\{r_i\}; \{R_i\}, T) d\{r_i\} = 1 = \int \rho(\{r_i\}; \{R_i\}, T) d\{R_i\} \quad (1)$$

を満たすと仮定することができる。この系のハミルトニアンが、原子の位置座標 $\{r_i\}$ 、運動量 $\{p_i\}$ の関数として $H(\{r_i\}, \{p_i\})$ で与えられるとき、平均位置を $\{R_i\}$ に固定したときの原子の速い運動で決まる分配関数は

$$Z(\{R_i\}) = \frac{\iint \exp[-H(\{r_i\}, \{p_i\})/k_B T] \rho(\{r_i\}; \{R_i\}, T) d\{r_i\} d\{p_i\}}{N! h^{3N}} \quad (2)$$

と表すことができる。ここで N は系の粒子数である。この分配関数から決まる自由エネルギー

$$\Phi(\{R_i\}, T) = -k_B T \ln Z(\{R_i\}) \quad (3)$$

は、原子の平均位置座標 $\{R_i\}$ で張る $3N$ 次元空間の関数であり、これを自由エネルギーランドスケープ (FEL) と呼ぶ。

このとき、系の分配関数は、

$$Z = \int Z(\{R_i\}) d\{R_i\} \quad (4)$$

さらに原子配置 $\{R_i\}$ の出現確率は

$$P(\{R_i\}) = \frac{Z(\{R_i\})}{Z} = \exp[-\{\Phi(\{R_i\}, T) - F\}/k_B T] \quad (5)$$

で与えられる事が厳密に示せる。 F は系の自由エネルギーである。

高温においては密度場が大きく広がっており FEL は比較的スムーズである。低温になると FEL に多くの構造が現れ、絶対零度では FEL はポテンシャルエネルギーランドスケープに一致する。すなわち、FEL は相転移のランダウ理論における自由エネルギーの変数を、秩序変数から原子の配置に変えたものと理解できる。Fig.2 に、 $3N$ 次元 FEL の 2 次元断面を模式的に示す。

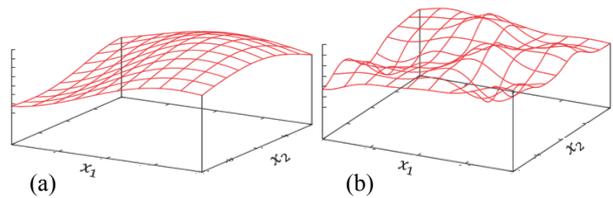


Fig.2 Schematic FEL (two dimensional cut) (a) at high temperatures and (b) at low temperatures.

一般に、原子の位置座標と運動量の関数である物理量 $A(\{r_i\}, \{p_i\})$ の観測値は次のように表すことができる：

$$\langle A \rangle = \int A(\{R_i\}) P(\{R_i\}, T) d\{R_i\} \quad (6)$$

ただし $A(\{R_i\})$ は原子配置 $\{R_i\}$ を指定したときの物理量

$$A(\{R_i\}) = \frac{\iint A(\{r_i\}, \{p_i\}) P(\{r_i\}, \{p_i\}) \rho(\{r_i\}; \{R_i\}, T) d\{r_i\} d\{p_i\}}{\iint P(\{r_i\}, \{p_i\}) \rho(\{r_i\}; \{R_i\}, T) d\{r_i\} d\{p_i\}} \quad (7)$$

である。 $P(\{r_i\}, \{p_i\})$ はボルツマン因子である。熱力学ポテンシャルの温度に関する 1 次導関数や 2 次導関数で与えられる物理量の表現は、次節の具体的な例を用いて説明する。

2.2 非平衡系のエントロピーと比熱

エントロピーは自由エネルギー $F = -k_B T \ln Z$ の 1 次導関数で与えられるから

$$S = \langle S(\{R_i\}) \rangle + \langle -k_B T \ln P(\{R_i\}) \rangle \quad (8)$$

さらに比熱は

$$C = \langle T \frac{\partial S(\{R_i\})}{\partial T} \rangle + \frac{1}{k_B T^2} \langle \Delta \Phi(\{R_i\}) \Delta E(\{R_i\}) \rangle + \frac{1}{k_B T} \langle \Delta S(\{R_i\}) \Delta E(\{R_i\}) \rangle \quad (9)$$

と表すことができる。⁵⁾ ただし、

$$\Delta A(\{R_i\}) \equiv A(\{R_i\}) - \langle A \rangle$$

である。

(8),(9)式の第 1 項は原子の配置毎に決まるエントロピーと比熱の平均であるからそれぞれ“ガラスエントロピー”、“ガラス比熱”に対応する。またこれらの表式の第 2 項は、

多数の準安定構造が存在するために現れる項であり、それぞれ構造エントロピー、構造比熱と呼ぶべき量である。比熱の表式(9)の第3項は、分布関数 $P(\{R_i\}, T)$ の温度依存性に起因する寄与である。

これらの寄与の温度依存性を見るために具体的なモデルとして N 個の二準位系の集団を考え、各系は $(0, -\Delta)$ と $(0, -\Delta')$ の二つの状態をとり得るものとする。このとき FEL は 2^N 個のベイスンからなる。 $\Delta'/\Delta = 2$ の場合のエントロピーの温度依存性と比熱の温度依存性をそれぞれ Fig.3 および Fig.4 に示す。

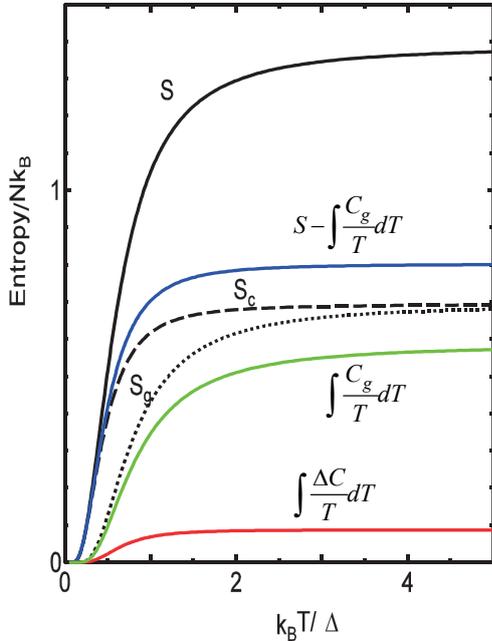


Fig.3 The top solid line: total entropy, dotted line: glass entropy, dashed line: structural entropy. The three solid curves from the bottom represent $\int \frac{\Delta C}{T} dT$, $\int \frac{C_g}{T} dT$ and $S - \int \frac{C_g}{T} dT$, respectively. Note $S_c \neq S - \int \frac{C_g}{T} dT$.

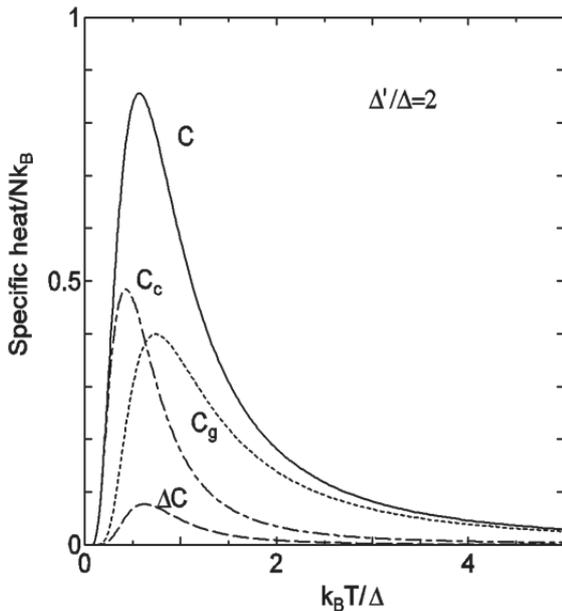


Fig.4 Solid line: Total specific heat, dotted line: glass specific heat, dash-dot line: configurational specific heat dashed line: contribution of the temperature dependence of the distribution function.

通常、エントロピーは、比熱を用いた積分 $\int \frac{C}{T} dT$ から求められる。(9) 式並びに Fig.4 から分かるように比熱には三つの寄与があり、分布関数の温度依存性に起因する第三の寄与 ΔC から生じるエントロピーは、Fig.3 に示すように無視できない大きさであることがわかる。

3. 自由エネルギーランドスケープ理論 (2) —時間に依存する現象—

3.1 物理量の時間変化

時間に依存する物理量を求めるためには、時間に依存する分布関数 $P(\{R_i\}, t; \{R_i\}^0)$ を考える必要がある。 $\{R_i\}^0$ は初期状態における構造である。この分布関数を用いて物理量の観測時間依存性は

$$\bar{A}(t) = \int \left[\int A(\{R_i\}, \{R_i\}^0) P(\{R_i\}, t; \{R_i\}^0) d\{R_i\} \right] P_0(\{R_i\}^0) d\{R_i\}^0 \quad (10)$$

と表すことができる。ただし、 $A(\{R_i\}, \{R_i\}^0)$ は(7)式と同様に定義される量であるが、一般的に初期配置に依存することを明記した。また $P_0(\{R_i\}^0)$ は初期状態 $\{R_i\}^0$ の出現確率である。分布関数 $P(\{R_i\}, t; \{R_i\}^0)$ は、

$$P(\{R_i\}, 0; \{R_i\}^0) = P_0(\{R_i\}^0)$$

および

$$P(\{R_i\}, \infty; \{R_i\}^0) = P_{eq}(\{R_i\}) \propto e^{-\Phi(\{R_i\})/k_B T} \quad (\text{平衡分布})$$

の条件を満たさなければならない。分布関数の時間発展は、この条件を満たす方程式としてフォッカー・プランク方程式

$$\frac{\partial P(\{R_i\}, t; \{R_i\}^0)}{\partial t} = \nabla_{R_i} \frac{1}{\zeta} [\nabla_{R_i} \Phi(\{R_i\}) + k_B T \nabla_{R_i}] P(\{R_i\}, t; \{R_i\}^0) \quad (11)$$

を用いて記述することができる。

十分発達した FEL の場合、代表点が局所極小点となる深いベイスン間のランダムウォークをすると見なすことができるので、系の時間発展を代表点の存在確率に対するマスター方程式で記述することができる。

3.2 比熱の冷却速度依存性

例として比熱の冷却速度依存性の特徴を調べるために次のようなモデル FEL を考える。FEL の各ベイスンは同じデバイ振動数 ω_D を持つデバイ振動子系であり、その深さが $\omega_D(1 + e^{-2k_B T/\omega_D})/2$ のように温度に依存するものと仮定する。十分高温の平衡状態を用意し、一定の時間間隔 Δt 毎にあらかじめ定めた温度差 ΔT だけ温度を下げることを繰り返し、その温度における分布関数を用いて比熱の平均値を求める。Fig.5 は、温度差を $k_B \Delta T / \hbar \omega_D = 0.01$ とし、時間間隔を $\Delta \tilde{t} = \Delta t \omega_D = 1, 10^2, 10^4, 10^6, 10^8$ として冷却速度を変えたときの比熱の温度依存性を示したものである。冷却速度が速いときは初期状態の分布で比熱を平均したクエンチド比熱となり、十分冷却速度が遅いときは各温度での平衡分布を用いて比熱を平均したアニールド比熱になっていることが分かる。中間の冷却速度では、クエンチド比熱からアニールド比熱への転移が見られ、ガラス転移で見られる比熱の特徴的な変化が説明できる。⁶⁾

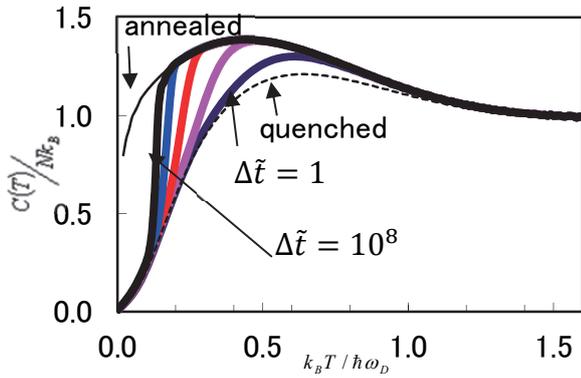


Fig.5 Cooling rate dependence of the specific heat for a model FEL system consisting of Debye oscillators. The temperature is controlled step-wise with a step $k_B \Delta T / \hbar \omega_D = 0.01$ for five different time spans $\Delta \tilde{t} = \Delta t \omega_D = 1, 10^2, 10^4, 10^6, 10^8$ (five thick solid curves from the right).

3.3 温度変調スペクトロスコピー

ポテンシャルエネルギーランドスケープ (PEL) と FEL の本質的な違いは、後者が温度に依存することである。従って、温度に変調を加えたときの応答には FEL の変化の効果も含まれている。温度変調に対する応答を見る典型的な実験は比熱であり、ac 比熱がガラス転移に関する様々な情報を含んでいることはすでに明らかにされている。⁷⁾

最近、猿山らは 温度変調下の誘電緩和の測定を提案し、その 2 次の応答の解析から、温度変調がある場合通常の α 緩和の緩和時間が時間に依存し、その時間依存性を緩和時間 τ_T で特徴付けられることを示した。⁸⁾ 現在、 τ_T と FEL の緩和との関係の研究が進められている。

熱浴の温度を変化させたときにその温度における FEL が形成されるまでの緩和時間を τ_T として、その効果の程度を見積もることができる。誘電緩和の単純な 2 準位モデルにおいてバリアーの高さの変化に遅れがあると仮定し、ガラス形成モデル型のバリアーの高さの分布を用いて、温度変調応答を求める。温度変調の振動数 ω_T を固定し、電場の振動数 ω_E を変化させたときの振動数 $\omega_E + \omega_T$ の 2 次の感受率を求め、その実部 χ''_+ と虚部 χ''_+ の Cole-Cole 図を、4 つの $\omega_T \tau_T$ の値について **Fig.6** に示す。

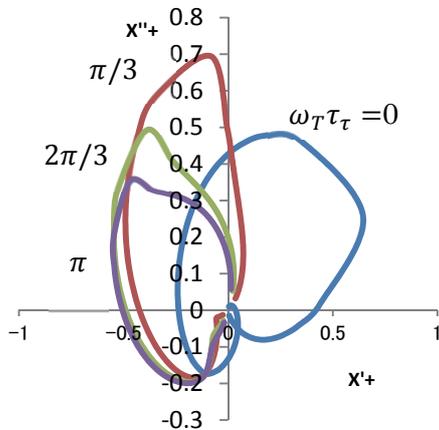


Fig.6 Cole-Cole plot of the second order nonlinear susceptibility $\chi''_+ + i\chi''_+$ of a model dielectric material at the glass transition point. The plot depends strongly on the relaxation time τ_T of the FEL.

Fig.6 は、FEL の緩和時間の効果が 2 次感受率に現れることを明確に示している。⁹⁾

3.4 TTT 図

FEL 理論の利点は、ガラス化と結晶化が同じ理論的枠組みの中で取り扱えることである。過冷却液体の結晶化過程は、FEL 上で系の状態を表す代表点が、多くのベースンの存在する領域 (過冷却状態) から、一部分が結晶化したベースンに到達し、さらにオストワルト成長によって結晶状態が増加したベースンを経巡って最終的に結晶状態のベースンに到達する過程であり、結晶化時間は最終状態への初到達度時間と理解することができる。融点直下では、融点に近いほど自由エネルギー差で決まる臨界結晶核が大きく、結晶へと成長できるベースンに到達するまでに掛かる時間が長くなる。つまり、TTT 図は、高温側では熱力学効果によって温度の増加関数となる。一方、ガラス転移温度付近より低温側では、低温になるほど過冷却状態内の代表点の運動が遅くなって結晶核をもつベースンに到達する時間が長くなり、その結果結晶化時間が長くなる。すなわち、TTT 図は、低温側では動的効果によって低温ほど結晶化時間が長くなる。**Fig.7** は、このようなモデルに基づいて求めた結晶化時間の温度依存性を示す。¹⁰⁾

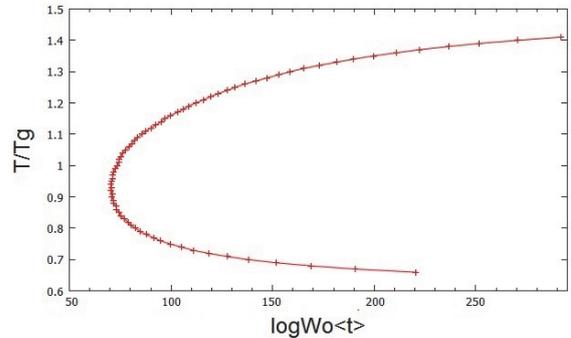


Fig.7 TTT diagram obtained for a model FEL which consists of 50 trapping basins in the super-cooled region and of 1 to ~1000 basins on the Ostwald ripening region. W_0 is the scaling parameter for the attempt frequency of the relaxation process.

4. おわりに

ガラス転移は、非平衡系における転移現象であり、転移に伴って比熱等の熱力学量や粘性係数などの動力学量が特徴のある変化を示し、さらにそれらの量が異常を示す温度が異なること、またその温度が履歴によることなど極めて複雑な現象である。本小論で解説した FEL 理論は、これらの異常を統一的に理解する理論的枠組みであり、様々な異常の一つの側面のみを説明する他の理論とは一線を画している。特に強調すべき点は、冷却速度依存性を物理学の議論の対象に出来ることや結晶化とガラス化を同じ理論的枠組みで取り扱えることである。また、この理論が予言する特性温度の関係式、すなわちフォーゲル・ファルチャー温度 T_K 、ガラス転移温度 T_g 、クロスオーバー温度 T_X の間の関係式⁴⁾

$$T_K + T_X = 2T_g \quad (12)$$

が、多くの物質で成り立つことが実験的に確かめられている。¹¹⁾

FEL 理論の特徴は、温度に依存するランドスケープを考えることである。従って、温度を変化させたときの応答に

は FEL の応答が含まれており、熱測定から FEL の特徴を直接観測できることが期待できる。

本小論が、この方向の研究のきっかけを与える一助になれば幸である。特に、世界最高水準にある日本の熱測定研究から FEL 画像の実験的検証が行われることを期待している。

謝 辞

ガラス転移の FEL 画像の研究は吉森明氏および九州大学と東京電機大学の院生／学生との共同研究によるところが多い。温度変調スペクトロスコーピーについては猿山靖夫氏から多くのご教示を頂いた。また、過冷却液体の結晶化に関する理論については水口朋子氏との議論に負うところが多い。これらの方々々に御礼申し上げる。本研究は科学研究費補助金（基盤研究 (c) 22540400, 25400429）の補助を受けて行われたものである。

文 献

- 1) W. Götze, in “Freezing and the Glass Transition in Liquids” (edited by J. P. Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Just), (North Holland 1989) p.287.
- 2) M. Mézard and G. Parisi, *J. Chem. Phys.* **111**, 1076-1095 (1999).
- 3) T. Odagaki, T. Yoshidome, A. Koyama, and A. Yoshimori, *J. Non-Crys. Solids* **352**, 4843-4846 (2006).
- 4) T. Odagaki, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3701-3704 (1995); T. Odagaki and Y. Hiwatari, *Phys. Rev.* **A41**, 929-937 (1990); T. Odagaki, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **126**, 9-12 (1997).
- 5) T. Odagaki and A. Yoshimori, *J. Non-Crys. Solids* **355**, 681-685 (2009).
- 6) 古賀沙絵子, 卒業論文 九州大学理学部物理学科 (2009).
- 7) F. Tagawa and T. Odagaki, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 035105-1-9 (2008).
- 8) A. Harada, T. Oikawa, H. Yao, K. Fukao, and Y. Saruyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 065001-1-2 (2012).
- 9) 石田剛, 卒業論文 東京電機大学工学部理学系物理学コース (2016).
- 10) 高橋和也, 卒業論文 東京電機大学工学部理学系物理学コース (2016).
- 11) Valery B. Kokshenev, Pablo D. Borges, and Neil S. Sullivan, *J. Chem. Phys.* **122**, 114510-1-20 (2005).