

過冷却液体の臨界的挙動：遅いダイナミクスと結晶核形成との関係

(東京大学生産技術研究所) 田中 肇

【はじめに】

ガラス転移現象そのものは、コロイド・高分子等のソフトマター・金属・半導体・酸化物・有機物等に普遍的に見られる液体状態から非エルゴート状態への転移現象であり、その研究の歴史はきわめて長い。しかし、そのスローダイナミクスの機構、普遍性の起源、ガラス形成能の制御因子等に関しては、様々な考え方が提案されているものの未だに満足のいくレベルでは解明されていない。ここでは、ガラス転移を「結晶化に対するフラストレーション」として捉える我々のアプローチ[1]について紹介させて頂くとともに、動的なガラス転移現象と静的な臨界現象との関連、更には動的不均一性をになうと考えられる結晶的中距離ボンド秩序が過冷却液体からの結晶核の形成に及ぼす影響についても議論する。

【結晶化に対するフラストレーションとガラス化】

ガラス転移においてフラストレーションが重要であるという認識は、Frank による正二十面体構造の重要性の指摘以来、スピングラスとの類似性から古くから存在する。しかし、これまでは正二十面体構造に代表される液体中での局所安定構造に内在するフラストレーション、すなわち、秩序変数自身が内包するフラストレーションが主に考えられてきた[2,3]。これに対して我々は、結晶化と局所秩序化（あるいは、他の自由度）との競合、すなわち、複数の秩序変数間のフラストレーションに注目したガラス転移の2秩序変数モデルを提唱してきた[1]。

結晶化に対してフラストレーションを導入すると、長距離位置秩序の形成が強く阻害され過冷却液体状態が安定化されるというのが我々の基本的な考え方である。このフラストレーション効果は、競合する秩序化が存在する場合には、結晶化に限らず、液晶化、強相関電子系における様々な秩序変数間の競合など、様々な系に一般的に存在することを強調したい。身近な例としては、コロイド系などにおける粒径分散、高分子系における立体規則性の欠如なども、結晶化を阻害する同様のフラストレーション効果を持つと考えられる。我々のシナリオでは、フラストレーションのため長距離秩序形成は阻害されるものの、過冷却液体において中距離の（有限寿命の）結晶的ボンド秩序が発達することになる[1,4-6]。

我々のモデルは、ガラス転移において、結晶化が基本的な秩序化であると考えているので、バルク金属ガラス分野等で重要なガラス形成能の制御因子がフラストレーション強度により決定されるという簡単なシナリオを提示してくれる[1]。この問題は、結晶化が「純粋に」運動学的に回避されることを前提とした従来のフラストレーション・モデル、その他のガラス転移のモデルでは容易には扱えないことを指摘したい。

【結晶的中距離ボンド秩序の発達とその臨界的挙動】

実際、我々の数値シミュレーションにより、エネルギー的[4]、幾何学的フラストレーション[5]の双方の場合に関して、過冷却液体中に実際に結晶的中距離秩序が出現し、過冷却度の増大と共にその特徴的な大きさが理想ガラス温度に向かって臨界発散的に増大することが示された。また、これが動的不均一性や緩和時間の増大の起源である可能性が示唆された。さ

らにこの結果は駆動下 2 次元粉粒体系を用いたモデル実験によっても支持された[6]。

理想ガラス転移温度に向かって、静的感受率の発散も観測され、あたかもガラス転移がスカラー秩序変数に関する d 次元イジング系の臨界現象のように振舞うことが、上記のいくつかの系で確認された。このような臨界性は、ガラス転移の背景に静的（エネルギー的）な転移が擬似的にしろ存在していることを示唆する。我々は、強いフラストレーションのもとでは、結晶化に不可欠な位置秩序は容易に破壊され、さらにはボンド配向秩序に関しては、その位相コヒーレンスは失われるものの、振幅に関しては協同的転移が生き残り、これが臨界性の源になっているのではないかと推測している[7]。この考え方は、ガラス転移が純粹に動的な転移と考える標準的な立場とは大きく異なっており、このような振る舞いが上記の系に限定的なものか、より普遍的なものかという問題、スピングラスとの関係等、今後さらに注意深く研究していく必要がある。

【結晶的中距離結晶秩序と結晶核形成】

一方、この 2 秩序変数モデルを結晶化の立場から見てみると、過冷却液体にはすでに結晶の構造と関係した中距離ボンド秩序を内包することを意味し、これが結晶核生成の際の下地になり得ることが予想される。実際、我々は数値シミュレーションにより、結晶的中距離秩序を下地とした結晶核形成を 2 つの異なる系において見出し、このシナリオが正しいことを示唆する結果を得た[8]。

【まとめ】

これまでの研究で、フラストレーションが比較的弱い場合に関しては、結晶化とガラス化の密接な関係を示唆する結果がいくつか得られつつある。しかしながら、フラステレーションが強く秩序の抽出が困難なような場合でも、ガラス化とそれに伴う遅いダイナミクスは見られるわけで、それをどのように理解するかは今後の重要な課題であり、ガラスの遅いダイナミクスの本質的起源ともかかわる基本問題であるといえる。

【参考文献】

1. H. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter **10**, L207 (1998); J. Chem. Phys. **111**, 3163, 3175 (1999); J. Non-Cryst. Solids **351**, 3371, 3385, 3396 (2005).
2. P.J. Steinhardt, D.R. Nelson, M. Ronchetti, Phys. Rev. B **28**, 784 (1983).
3. G. Tarjus et al., J. Phys.: Condens. Matter **17**, R1143 (2005).
4. H. Shintani, H. Tanaka, Nature Phys. **2**, 200 (2006); Nature Mater. **7**, 870 (2008)
5. T. Kawasaki, T. Araki, H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **99**, 215701 (2007); T. Kawasaki and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **102**, 185701 (2009).
6. K. Watanabe, H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **100**, 158002 (2008).
7. H. Tanaka, T. Kawasaki, H. Shintani, and K. Watanabe, unpublished.
8. T. Kawasaki and H. Tanaka, unpublished.