

平成22年 5月26日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19540405
 研究課題名(和文) ガラス転移を統一的に理解する自由エネルギーランドスケープ理論の研究
 研究課題名(英文) Free energy landscape theory for unified understanding of glass transition
 研究代表者
 小田垣 孝 (ODAGAKI TAKASHI)
 東京電機大学・理工学部・教授
 研究者番号：90214147

研究成果の概要(和文)：液体を急速に冷却してガラス化させる過程で見られる種々の現象を統一的に説明できる理論を構築した。まず、通常の平衡統計力学を自由エネルギーランドスケープに基づいて再定式化し、比熱の跳び、構造エントロピーの特徴が説明できることを示した。次いで、自由エネルギーランドスケープ上の系の時間発展を解析し、種々の遅い緩和の特徴が完全に説明できることを示した。また、分子動力学シミュレーションにより一成分単純系のガラス化に成功した。

研究成果の概要(英文)：I constructed a unified theoretical framework to understand various phenomena related to vitrification process. First, I reformulated the equilibrium statistical mechanics on the basis of the free energy landscape (FEL) and showed that anomalous behaviors of the specific heat and structural entropy near the glass transition can be explained by the theory. This framework was extended to non-equilibrium systems by exploiting the Langevin equation for the dynamics on the FEL and slow dynamics observed near the glass transition are shown to be attributed to stochastic dynamics on the FEL. I also succeeded in producing a long-lived glassy state for a monatomic simple system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：物性基礎論・統計力学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：ガラス転移、自由エネルギーランドスケープ、遅い緩和、密度汎関数理論、非平衡統計力学、ランジュバン方程式、比熱・エントロピー

1. 研究開始当初の背景

ガラス転移が発見されて80年以上が経ち、近年ようやくその本質的な理解の糸口が見えてきた。物質がガラス化する過程では、比熱の急激な減少などの熱力学的な異常と粘性係数の連続的な発散などの力学的な異常が見られる。ガラス転移理論の課題は、これらの異常を統一的に理解することである。ガラス化は非平衡系における転移現象であり、高分子系やタンパク質の構造転移のプロトタイプである。ガラス転移を理解する理論的枠組みが完成すれば、その波及効果は計り知れない。

これまで、ガラス転移を液体ダイナミックスの凍結と捉えるモード結合理論および構造が複雑な固体への相転移と捉えるレプリカ法が注目されていたが、いずれもガラス転移を統一的に説明できないことが知られてきた。申請者は、自由エネルギーの局所的な極小点（ベイスンと呼ばれる）間のダイナミックスに着目し、ベイスン間のジャンプ運動が遅延化することがガラス転移であるという統一な描像を提出し、1粒子のダイナミックスや比熱の異常がその冷却速度依存性を含めて説明できることを示した。

2. 研究の目的

自由エネルギーランドスケープ理論の残された次の課題を研究する。

- (1) 自由エネルギーランドスケープの詳細な記述とその特徴の評価
 - ①密度汎関数理論を用いて、剛体球系の自由エネルギーランドスケープを求める。
 - ②自由エネルギーランドスケープの統計力学による基礎付けを行う。
 - ③非平衡系の熱力学量の計算法を確立する。
- (2) 自由エネルギーランドスケープによる遅い緩和と速い緩和の導出
 - ①自由エネルギーランドスケープを駆動力としたダイナミックスから遅い緩和と速い緩和の特徴が再現できることを示す。
 - ②遅い緩和と協調緩和領域と自由エネルギーランドスケープとの関係を明らかにする。
- (3) 単純なモデルガラス形成物質の分子動力学シミュレーションによる緩和過程の解析と理論の検証
 - ①二つの極小のある相互作用ポテンシ

ルエネルギーを持つ1成分系のガラス形成をシミュレーションし、緩和過程の特徴を明らかにして、自由エネルギーランドスケープ描像の検証を行う。

- ②2次元系において、準結晶とガラスの関係を明らかにする。
- ③3次元系において、ガラス化過程の原子レベルでの詳細な解析を行う。

3. 研究の方法

(1) 自由エネルギーランドスケープによる解析

- ①剛体球系で数個の粒子からなる部分系の中で、様々な構造変化を強制的に行わせ、自由エネルギーランドスケープの遷移経路を多数作りだす。その解析から構造変化の待ち時間分布を求めて、その特徴とトラップモデルの指針に従って、ガラス転移点、フォーゲル・ファルチャー温度、クロスオーバー温度を決定する。
- ②自由エネルギーランドスケープ理論の統計力学的な基礎付けを行う。

(2) 自由エネルギーランドスケープによる遅い緩和と速い緩和の解析

- ①自由エネルギーランドスケープを駆動力としたランジュバン方程式を解き、ベイスン間のジャンプ運動（遅い緩和）とベイスン内の局在した運動（速い緩和）を求め、その特徴を明らかにする。
- ②剛体球系の自由エネルギーランドスケープを用いて、緩和時間の解析を行う。

(3) モデルガラス形成物質の分子動力学シミュレーションとその緩和過程の解析

- ①レナード・ジョーンズポテンシャル $V(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ に、局所的な分散力を加えると、一成分系でもガラス化が起こることが最近発見された。分散力としてガウス関数型のポテンシャルが存在する1成分系のガラス形成過程および緩和過程の特徴を分子動力学シミュレーションにより明らかにし、自由エネルギーランドスケープ描像の検証を行う。
- ②2次元系の準結晶のダイナミックスを解析し、ガラス状態との比較を行う。
- ③3次元系のガラス形成過程の解析を行う。

4. 研究成果

(1) 自由エネルギーランドスケープ理論の展

開

- ①自由エネルギーランドスケープの第一原理に基づく計算法を確立し、剛体球系の自由エネルギーランドスケープを世界で初めて構築した。協調緩和領域の密度依存性が、Adam-Gibbs 理論と矛盾のないことを示した。
- ②統計力学の基本的枠組みと自由エネルギーランドスケープとの関係を明らかにし、アニールド平均・クエンチド平均の明確な定義を与えた。デバイ模型で表される多くのベイスンをもつ系に対して、比熱、エントロピーの冷却速度依存性を求め、実験結果が定性的に再現できることを示した。
- ③通常の平衡統計力学を、与えられた原子配置の関数に対する部分分配関数と、それをすべての配置について積分して求められる全分配関数を用いて、厳密に再定式化した。部分分配関数から決まる自由エネルギーは、原子配置の関数であり、自由エネルギーランドスケープとよぶことができる。任意の物理量とその温度微分と自由エネルギーランドスケープの関係を明らかにし、自由エネルギーランドスケープの構造に揺らぎがある場合、その効果はその揺らぎと物理量の揺らぎの相関で表されることを厳密に示した。
- ④系の時間発展が、自由エネルギーランドスケープ上の代表点の運動で記述できることを示した。また、代表点の運動をランジュバン方程式で表すことにより、観測される物理量が、短い観測時間ではクエンチド平均に、また無限に長い観測時間ではアニールド平均（平衡系の平均）になることを示し、自由エネルギーランドスケープによる統計力学の枠組みが、遅い緩和によって平衡に達し得ない非平衡系に適用できること、すなわち冷却速度依存性などの解析に用いることができることを示した。
- ⑤具体的に、ガラス形成過程におけるエントロピー・比熱の冷却速度依存性が、自由エネルギーランドスケープ描像で説明できることを示した。
- ⑥非平衡系における温度変化に対するエネルギー応答を定式化した。自由エネルギーランドスケープで記述される非平衡系のAC比熱の線形項と非線形項の振動数・温度依存性とベイスン間の遷移行列の固有値の分布との関係を明らかにし、これらの温度依存性からガラス転

移温度とフォーゲル・ファルチャー温度が決定できることを示した。

- (2)自由エネルギーランドスケープによる遅い緩和と速い緩和の導出
 - ①2次元のモデル自由エネルギーランドスケープ上の代表点の運動を解析し、 α 緩和、 β 緩和と代表点の運動の特徴が対応づけられることを明らかにした。
 - ② α 緩和、速い β 緩和、遅い β (Johari-Goldstein)緩和が、自由エネルギーランドスケープ上の代表点が、大きなベイスン間のジャンプ、小さなベイスン間のジャンプ、ベイスン内の振動的な緩和として、統一的に説明できることを示した。
 - ③自由エネルギーランドスケープで記述できる系のダイナミクスを Langevin 方程式で表し、ランドスケープ曲面の変調により Johari-Goldstein 過程が現れることを示した。これにより、現象論としての自由エネルギーランドスケープ描像が確立したことになる。
- (3)単純なモデルガラス形成物質の分子動力学 (MD) シミュレーションによる緩和過程の解析と理論の検証
 - ①レナード・ジョーンズポテンシャルに、ガウス関数で表される第二極小をもつポテンシャル (L J Gポテンシャル) のガラス化過程を分子動力学によって研究し、1成分系であっても、急冷により安定なガラスが形成できることを示した。また、比熱の温度依存性からガラス転移が存在することおよび緩和の素過程としてジャンプ運動が見られることを示した。
 - ②L J Gポテンシャルで相互作用する一成分系について、MDシミュレーションによる瞬間冷却によって作られたアモルファス状態の結晶化時間の温度依存性を決定し、最短結晶化時間に対応する温度付近にガラス転移点が存在することを明らかにした。
 - ③L J Gポテンシャルで相互作用する一成分系のガラス状態において、圧力を印加することによってアモルファス→アモルファス転移が存在すること、さらにその転移線の温度依存性から臨界点が存在することを示した。
 - ④L J Gポテンシャルで相互作用する一成分系で実現される準結晶相におけるフェイズンフリップを、実空間の運動、密度相関関数、プロペンシティーを用いて解析し、フェイズンフリップが自由エネルギーランドスケープの局所最小点

間の遷移運動であることを明らかにした。さらに、フェイズフリップを媒介した拡散が相転移点において急激に変化することを明らかにした。また、準結晶のフェイズフリップとガラス系の遅い β 緩和が密接に関係していることを明らかにした。

- ⑤ L J G ポテンシャルで相互作用する一成分系の 3 次元モデルの MD シミュレーションにより、ガラス形成における原子機構を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① T. Mizuguchi and T. Odagaki:
“Glass Formation and Crystallization of a Simple Monatomic Liquid”, Phys. Rev. E **79**, 051501-1 - 6 (2009). (査読有)
- ② T. Mizuguchi and T. Odagaki:
“Vitrification of a monatomic 2D simple liquid”, Cent. Eur. Phys. J. **7** (3), 479 - 482 (2009). (査読有)
- ③ T. Odagaki and A. Yoshimori:
“Free Energy Landscape Theory of Glass Transition and Entropy”, J. Non-Crys. Solids **355**, 681 - 685 (2009). (査読有)
- ④ Vo Van Hoang and T. Odagaki:
“Glasses of Simple Liquids with Double Well Interaction Potential”, Physica B **403** (21), 3910 - 3915 (2008) (査読有)
- ⑤ 田川文隆、小田垣孝:
“ガラス形成物質における非線形交流比熱の理論”, 熱測定 **35**, 244 - 251 (2008). (査読有)
- ⑥ T. Yoshidome, T. Odagaki and A. Yoshimori:
“Free energy landscape for a tagged particle in the dense hard sphere fluid”, Phys. Rev. E **77**, 061503-1 - 6 (2008). (査読有)
- ⑦ Vo Van Hoang, T. Odagaki and M. Engel:
“Cooling-rate effects in simple monatomic amorphous nanoparticles”, Phil. Mag. **88**, 1461-1475 (2008). (査読有)
- ⑧ Vo Van Hoang, T. Odagaki and M. Engel:

“Cooling rate effects on structure and thermodynamics of amorphous nanoparticles”, App. Surf. Sci. **25**, 7531-7534 (2008). (査読有)

- ⑨ Vo Van Hoang and T. Odagaki:
“Molecular dynamics simulations of simple monatomic amorphous nanoparticles”, Phys. Rev. B **77**, 125434-1 - 11 (2008). (査読有)
- ⑩ F. Tagawa and T. Odagaki:
“Nonlinear Energy Response of Glass Forming Materials”, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 035105-1 - 9 (2008). (査読有)
- ⑪ T. Odagaki and T. Ekimoto:
“Fast and Slow Relaxations in the Free Energy Landscape”, J. Non-Crys. Solids **353**, 3928-3931 (2007). (査読有)
- ⑫ T. Yoshidome, A. Yoshimori and T. Odagaki:
“Free energy landscape and cooperatively rearranging region in a hard sphere glass”, Phys. Rev. E **76**, 021506-1 - 7 (2007). (査読有)
- [学会発表] (計 48 件)
- ① 水口朋子, 小田垣孝 他 3 名: (シンポジウム講演)
“2次元 Lennard-Jones-Gauss 系の結晶相・準結晶相・ガラスについて” 日本物理学会第 65 回年次大会 (岡山大学 2010 年 3 月 20 日)
- ② T. Odagaki:
“Free energy landscape theory of glass transition” (APS March Meeting (Oregon Convention Center, Portland, Oregon, USA, 2010 年 3 月 19 日))
- ③ T. Odagaki, S. Koga and T. Ekimoto: (招待講演)
“Free Energy Landscape Theory of Glass Transition” 6th International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems (Rome, Italy, 2009 年 9 月 3 日).
- ④ 水口朋子, 小田垣孝:
“単成分液体のガラス化と結晶化”, 日本物理学会第 64 回年次大会 (立教大学 3 月 27 日)
- ⑤ A. Yoshimori and T. Odagaki: (招待講演)
“Free energy landscape and configurational entropy”, Unifying Concepts in Glass Physics IV (UCGP

- 2008) (Kyoto University, 2008年11月25日)
- ⑥ T. Odagaki: (招待講演)
 “Free energy landscape, configurational entropy and glass transition”, Japan-France bilateral joint Seminar, (Yukawa Institute, Kyoto, 2008年11月19日).
- ⑦ 小山暁, 深尾浩次, 小田垣孝:
 “高分子ガラスの低エネルギー励起の距離スケールに関する研究”, 日本物理学会 2008年秋季大会(岩手大学, 2008年9月22日)
- ⑧ 吉森明, 小田垣孝, 大久保毅:
 “ガラス転移における配置エントロピーと熱容量”, 日本物理学会 2008年秋季大会(岩手大学, 2008年9月20日)
- ⑨ 水口朋子, Michael Engel, 小田垣孝:
 “急冷した1成分系の結晶化とガラス形成”, 日本物理学会 2008年秋季大会(岩手大学, 2008年9月20日)
- ⑩ T. Odagaki: (招待講演)
 “Free energy landscape theory of glass transition and entropy”, International Symposium on Glasses and Entropy (Trencin, Slovakia, 2008年6月26日).
- ⑪ T. Odagaki and T. Ekimoto: (招待講演)
 “Stochastic dynamics in the free energy landscape and glass transition”, International Conference “Modeling Anomalous Diffusion and Relaxation: From Single Molecules to the Flight of the Albatross”, (IAS, Jerusalem, 2008年3月24日).
- ⑫ 梅崎雅寛, 小田垣孝:
 “動的準結晶モデルのフェイズダイナミックス”, 日本物理学会第63回年次大会(近畿大学, 2008年3月24日)
- ⑬ 水口朋子, 光明丈浩, 松井淳, 小田垣孝:
 “1成分ガラス形成系の緩和過程と動的性質”, 日本物理学会第63回年次大会(近畿大学, 2008年3月26日)
- ⑭ T. Ekimoto, A. Yoshimori, and T. Odagaki:
 “Slow dynamics in the free energy landscape”, Symposium on the 50th anniversary of the Alder transition-Recent Progress on Computational Statistical Physics - (ウェルシティ金沢, 2007年11月30日)
- ⑮ 水口朋子, 光明丈浩, 小田垣孝:
 “1成分単純液体のガラス転移”, 日本物理学会第62回年次大会(北海道大学, 2007年9月24日)
- ⑯ 梅崎雅寛, 小田垣孝, H.-R. Trebin:

- “4体相関から見た動的準結晶のモデルのフェイズン効果”, 日本物理学会第62回年次大会(北海道大学, 2007年9月23日)
- ⑰ 小田垣孝: (シンポジウム講演)
 “ガラス転移の自由エネルギーランドスケープ描像”, 日本物理学会第62回年次大会(北海道大学, 2007年9月22日)

[その他]
 ホームページ等
<http://phys.ru.dendai.ac.jp/~odagaki/index.php>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小田垣 孝 (ODAGAKI TAKASHI)
 東京電機大学・理工学部・教授
 研究者番号: 90214147

(2) 研究分担者

吉森 明 (YOSHIMORI AKIRA)
 九州大学・大学院理学研究院・准教授
 研究者番号: 90260588
 (H20年度から: 連携研究者)
 松井 淳 (MATSUI JUN)
 九州大学・大学院理学研究院・助教
 研究者番号: 10274424
 (H20年度から: 連携研究者)

(3) 連携研究者

()
 研究者番号: