

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 28 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540400

研究課題名（和文） 自由エネルギーランドスケープ理論を用いたガラス転移現象の解明

研究課題名（英文） Theoretical study of glass transition on the basis of the Free energy landscape

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）：

自由エネルギーランドスケープ(FEL)描像を用いて、ガラス形成過程の解析を行った。まず、構造エントロピーに二種類の寄与があることを示した。次いで、剛体球系の緩和時間と充填率の関係が Vogel-Fulcher 則と矛盾がないことを示し、緩和時間の発散が協調緩和領域の大きさに依存することを示した。分子動力学シミュレーションにより 2 次元 Lennard-Jones-Gauss (LJG) 系のガラス化過程の FEL を明らかにした。また、3 次元 LJG 系のガラス転移に関わる特異温度が、FEL 描像から導かれる Odagaki Rule を満たすことを示した。さらに、FEL 描像を用いて高分子の誘電緩和を解析し、誘電測定から三つの特異温度が決定できることを示した。

研究成果の概要（英文）：

I studied the vitrification process on the basis of the free energy landscape (FEL) framework. First, I showed that the configurational entropy consists of two terms, one from the standard configurational entropy and the other from the dynamics among the basins of the FEL. The relaxation time of the hard sphere system is investigated using the FEL picture and it is shown that the Vogel-Fulcher relation holds and the divergence of the relaxation time could be attributed to the increase of the cooperatively rearranging region. Using the MD simulation, I also studied the glass forming process of the 2D Lennard-Jones-Gauss (LJG) super cooled liquid and obtained for the first time the FEL for the process. I also determined the three characteristic temperatures of the 3D LJG liquid and showed that these temperatures satisfy the Odagaki-rule. The dielectric relaxation of high polymers was analyzed on the basis of the FEL picture and it was shown that three characteristic temperatures could be determined from the dielectric relaxation alone.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：非平衡統計力学、密度汎関数理論、自由エネルギーランドスケープ、ガラス転移、  
温度変調応答、比熱・エントロピー、協調緩和領域、初到達時間

## 1. 研究開始当初の背景

物性物理学の最後のフロンティアであるガラス転移の研究は、この二十年ほどの間に急速に進展し、ガラス形成過程で見られる比熱や粘性係数の異常を説明する三つの異なる考え方：(1) 液体のダイナミックスの凍結がガラス化、(2) 低温で自由エネルギーの局所的な極小点が増加し、それらの中の最も低い極小点に系が閉じこめられることがガラス化、(3) 自由エネルギーランドスケープ (FEL) 上の一つのベイスン (局所的な極小点) から別のベイスンに至るジャンプ運動の遅延化がガラス化 が提案され、現在の描像がパラダイムとなるのかしのぎを削っている。

研究代表者の提唱する (3) の自由エネルギーランドスケープ (FEL) 描像の主要な結論の一つは、カウツマン温度  $T_0$ 、ガラス転移温度  $T_g$ 、クロスオーバー温度  $T_x$  の間に  $T_g=(T_0+T_x)/2$  の関係が存在するという予言である。この関係式のさらなる検証と、この理論的枠組みを用いたガラス転移の熱力学および動的特徴を理解することが、重要な課題となっていた。

## 2. 研究の目的

本研究の究極の目的は、ガラス転移などの非平衡系における転移現象を記述し理解するための非平衡系統計力学の確立である。そのため、FEL 理論に基づいてガラス形成過程における緩和過程や様々な熱力学および動力学的特徴を統一的に理解し、ガラス形成過程の本質を明らかにする。

### [1] 協調緩和領域と Adam-Gibbs 理論の導出

FEL 描像では、遷移状態に関わる領域として協調緩和領域 (CRR) や同時緩和領域 (SRR) を明確に定義でき、さらに構造エントロピーが計算できるので、緩和過程を解析して両者の関係を明らかにする。

### [2] ガラス転移点を定める繰り込み群の構築

平衡相転移が、繰り込み変換の固定点として理解されており、同様の考え方から不安定固定点としてガラス転移を決定する理論的枠組みを構築する。

### [3] 一成分単純液体のガラス形成過程による理論の検証

一成分系で長時間安定なガラス状態を実現できる Lennard-Jones-Gauss 型ポテンシャル (LJG) を通して相互作用する系の分子動力学シミュレーションにより FEL を構築し、実空間のダイナミックスから FEL 描像の検証を行う。

### [4] 動的不均一性とメモリー効果の検証

ガラス形成過程の特徴として近年注目されてきたこれらの現象が、FEL 描像からどのように理解できるのかを明らかにする。

## 3. 研究の方法

- ① FEL の表式に従って、協調緩和領域内の構造エントロピーと遷移状態の自由エネルギーを求め、Adam-Gibbs 理論を検証する。
- ② 格子上の簡約化された FEL の表現を用いて、ダイナミックスの繰り込み変換からガラス転移点を求める方法を考察する。
- ③ 分子動力学シミュレーションを用いて一成分単純液体のガラス形成過程および結晶化過程を解析し、FEL を構築して原子のダイナミックスとの関係を明らかにして、FEL 理論を検証する。
- ④ 高分子の誘電緩和を FEL 描像を用いて定式化し、温度変調に対する誘電緩和の特徴を明らかにする。

## 4. 研究成果

FEL 描像の特長は、熱力学的性質と動的性質を統一的に扱えることである。研究目的に掲げた項目には、達成できたものと今後も継続して研究すべきものがあり、さらにこの 3 年間に生じた新たな問題に対して、成果を上げたものもあるので、これらの成果を新たな項目として列挙する。

### [1] 熱力学的性質

自由エネルギーランドスケープ (FEL) 描像を用いて、非平衡系におけるエントロピーと比熱の解析を行い、構造エントロピーに通常考えられる効果以外に分布の変化に伴う寄与が存在することを世界で始めて明らかにした。

### [2] 動的性質

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、ベイスンの底と遷移状態を結んで起こる緩和過程に対して、緩和時間がフォーゲル・ファルチャー則と矛盾がないことを明らかにした。

### [3] L J Gモデル系

2次元上のレナード・ジョーンズ・ガウスポテンシャル (LJG)で相互作用する粒子系の過冷却状態の結晶化とガラス化の原子機構を明らかにし、結晶化が2段階で起こることを示すとともに、結晶及びガラス化において、一つの粒子の感じる自由エネルギーランドスケープの構造を世界で初めて求めた。また、3次元上のL J Gで相互作用する粒子系のガラス転移過程において、三つの特異温度  $T_0$ 、 $T_g$ 、 $T_x$  を同定し、それらが Odagaki-rule  $T_g=(T_0+T_x)/2$  を満たすことを示した。さらに、密度汎関数法を用いて3次元L J G系の相図をパラメーターの広い領域で決定した。

### [4] 温度変調応答

誘電応答の線形及び非線形感受率からガラス転移に関する三つの特異温度が決定できることを示した。また、温度変調を加えた系の誘電応答をFEL描像で解析し、2次の応答の感受率から三つの特異温度が決定できることを示した。メモリー効果の研究の基盤ができた。

### [5] 初到達時間

結晶化時間はF E L上の代表点の結晶状態への初到達時間であり、F E L描像から過冷却液体の結晶化を理解するための基礎的情報を得るために、複雑ネットワーク上のランダムウォーカーの初到達時間分布を効率よく求める方法を開発した。

### [6] 繰り込み群の方法

FEL上のストキャスティックな運動を繰り込む方法を、1次元モデルによって開発した。繰り込み群によるガラス転移の理解へ基礎付けができた。

## 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9件)

- ① H. Oshima and T. Odagaki:  
“Boundary Perturbation Analysis of Complex Networks”, J. Phys. Soc. Jpn., 81, 124009 (2012) (8pages) (査読有り)
- ② T. Odagaki, M. Kuroda and Y. Saruyama:  
“Non-linear dielectric responses of a model glass former under oscillating temperature”, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 104714 (2012) (5pages) (査読有り)
- ③ T. Mizuguchi and T. Odagaki:  
“Dynamics of Vitrification and

Crystallization in a Two-Dimensional Monatomic System”, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 024601 (2012) (7 pages). (査読有り)

- ④ A. Yoshimori and T. Odagaki:  
“Configurational Entropy and Heat Capacity in Supercooled Liquids”, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 064601 (2011). (5pages). (査読有り)
- ⑤ Vo Van Hoang and T. Odagaki:  
“Glass formation and thermodynamics of supercooled monatomic liquids”, J Phys Chem B. 115, 6946-56 (2011). (査読有り)
- ⑥ T. Odagaki, H. Katou and Y. Saruyama :  
“Linear and non-linear dielectric responses of a model glass former”, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 053705 (2011). (4pages). (査読有り)
- ⑦ A. Suematsu, A. Yoshimori and T. Odagaki:  
“Studies of liquid-solid transitions using a thermodynamic perturbation method with modified weighted density approximation”, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 025001 (2011). (2pages). (査読有り)
- ⑧ M. Engel, M. Umezaki, H.-R. Trebin, and T. Odagaki:  
“Dynamics of particle flips in two-dimensional quasicrystals”, Phys. Rev. B82, 134206 (2010). (9pages). (査読有り)
- ⑨ V. V. Hoang and T. Odagaki:  
“Atomic mechanism of glass formation in supercooled monatomic liquids”, Solid State Commun. 150, 1971-1975 (2010) (査読有り)

### [学会発表] (計18件)

- ① 末松安由美、吉森明、才木将史、松井淳、小田垣孝:  
“極小を二つ持つ相互作用ポテンシャルを用いた相転移の研究”、日本物理学会第68回年次大会(広島大学2013年3月26-29日)
- ② T. Odagaki, T. Ueno and Y. Saruyama :  
“Non-linear responses of glass formers under temperature modulation”, APS March Meeting (Baltimore Convention Center, Baltimore, Maryland, USA, March 18-22, 2013)

- ③ 末松安由美、吉森明、才木将史、松井淳、小田垣孝：  
“二つの極小をもつ粒子間相互作用が相転移に及ぼす影響”、第118回日本物理学会九州支部例会(琉球大学、2012年12月8日)
- ④ T. Odagaki (招待講演)：  
“Non-linear dielectric responses of a model glass former under oscillating temperature”, International Symposium on Glasses and Entropy, Wildbad Kreuth, Germany, June 25-27, 2012
- ⑤ 黒田昌利、加藤英明、小田垣孝、猿山靖夫：  
“モデルガラス形成物質の温度変調非線形誘電緩和”、日本物理学会第67回年次大会(関西学院大学2012年3月24-27日)
- ⑥ 末松安由美、吉森明、才木将史、松井淳、小田垣孝：  
“熱力学的摂動論を用いた Lennard-Jones-Gauss 系の固液相転移の研究”、日本物理学会第67回年次大会(関西学院大学2012年3月24-27日)
- ⑦ T. Odagaki, M. Kuroda, H. Katoh and Y. Saruyama：  
“Non-linear dielectric response of glass formers under oscillating temperature”, APS March Meeting (Boston Convention Center, Boston, USA, March 21-25, 2012)
- ⑧ T. Odagaki, H. Katoh and Y. Saruyama：  
“FEL formalism of non-equilibrium statistical mechanics and dielectric responses of a super cooled liquid”, 8th Liquid Matter Conference, Wien, Austria, September 6-10, 2011
- ⑨ T. Mizuguchi and T. Odagaki：  
“Vitrification and crystallization processes of a monatomic system”, 8th Liquid Matter Conference, Wien, Austria, September 6-10, 2011
- ⑩ A. Suematsu, A. Yoshimori and T. Odagaki：  
“Application of a phase transition theory to a glass forming system”, Mini-Symposium on Liquids (MSL) (Okayama University, Okayama, June .25-26, 2011)
- ⑪ T. Odagaki and T. Mizuguchi：  
“Vitrification of a monatomic simple liquid in two dimensions”, APS March Meeting (Dallas Convention Center, Dallas, Texas, USA, March 21-25, 2011)
- ⑫ 小田垣 孝：  
“ランドスケープ過去、現在、未来”、東京大学物性研究所短期研究会(東京大学、2010年11月30日-12月1日)
- ⑬ 水口朋子、小田垣孝：  
“2次元単成分系におけるガラス化と結晶化の動的性質”、東京大学物性研究所短期研究会(東京大学、2010年11月30日-12月1日)
- ⑭ 加藤英明、小田垣孝、猿山靖夫：  
“ガラス転移点近傍の線形・非線形誘電応答”、東京大学物性研究所短期研究会(東京大学、2010年11月30日-12月1日)
- ⑮ 浴本亨、吉森明、吉留崇、小田垣孝：  
“自由エネルギーランドスケープ画像に基づいた剛体球系の緩和時間”、東京大学物性研究所短期研究会(東京大学、2010年11月30日-12月1日)
- ⑯ 水口朋子、小田垣孝：  
“2次元単成分系における結晶化、準結晶化、ガラス化のダイナミクス”、日本物理学会2010年秋季大会(大阪府立大学、2010年9月23日-26日)
- ⑰ 小田垣孝：  
“自由エネルギーランドスケープに基づく非平衡統計力学とガラス転移”、日本物理学会2010年秋季大会(大阪府立大学、2010年9月23日-26日)
- ⑱ T. Mizuguchi and T. Odagaki：  
“Dynamics of crystallization, quasicrystallization and vitrification in a two dimensional monatomic system”, 23rd International Conference on Statistical Physics of the International Union for Pure and Applied Physics (Cairns, Austraria, July 18-24, 2010)
- [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