

令和元年5月23日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14369

研究課題名(和文) ガラスの熱振動特性と弾性不均一性

研究課題名(英文) Thermal vibrations and elastic heterogeneities in glasses

研究代表者

水野 英如 (Mizuno, Hideyuki)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：00776875

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はマクロスケール(連続体極限)においても、ガラスは均質な弾性体として振る舞うことはなく、欠陥がある弾性体として振る舞うことを明らかにした。そのため、ガラスには弾性波に加えて、欠陥に付随した局在振動モードが生じることが分かった。また、局在振動モードではある領域の分子が極めて大きく振動するが、その領域の振動は座屈的な不安定なものであることを明らかにした。さらに、弾性不均一性を導入した弾性体理論に局在振動モードの効果を取り入れることによって、ガラスの音波輸送物性を正しく記述することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はガラスの固体物理学の発展に貢献するものである。現在確立されている固体物理学は結晶の固体物性を記述する理論体系であり、結晶の規則性・周期性の上に成り立つ。一方で、ガラスの固体物性を記述するためには、現状の固体物理学とは全く別の、不規則性・アモルファスを基盤とする理論体系を構築する必要がある。本研究で発見された局在振動モードはまさにアモルファスに付随したものであり、ガラスの固体物理学を構築する際の鍵になると考える。さらに、我々の生活にはガラス材料で溢れており、本研究で得たガラスの基礎的理解は、新しい固体物性をもったガラス材料を開発するなどの工学応用においても意義がある。

研究成果の概要(英文)：We reveal that glasses do not behave as homogeneous elastic media even at macroscopic scales or continuum limit, but rather they behave as elastic media with defects. Due to the defects, localized vibrational modes emerge in glasses, in addition to elastic waves. In the localized modes, molecules in some part vibrate largely. We demonstrate that such the large vibrations include buckling-like and unstable motions of molecules. Furthermore, we incorporate effects of localized vibrational modes to the elastic theory with elastic heterogeneities, which is successful to capture acoustic transport properties of glasses correctly.

研究分野：化学物理、ソフトマター物理、アモルファス固体の物理

キーワード：ガラス アモルファス 弾性不均一性 振動特性 弾性波 局在振動モード デバイ則 有効媒質近似

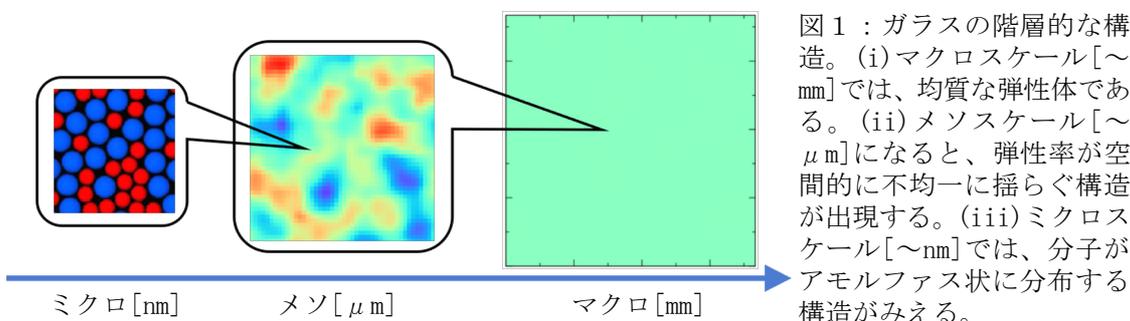
様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

ガラスは分子がアモルファス（非晶質）状に固まった固体である。ガラスの分子振動には、1 [THz]の低周波数域に多くの振動モードが集中的に励起される「ボゾンピーク」や、ある特定の領域の分子が大きく振動する「振動の局在化」といった、ガラス特有の現象が観測されているが、それらの理論的な理解は確立されていない。近年、「弾性不均一性」という概念が注目を集めている。ガラスでは局所的に硬い・柔らかいところが不均一に分布することが、実験、シミュレーションによって実証された。これを受けて、現在のガラス研究では、弾性不均一性によってガラス特有の分子振動特性を記述・理解する動きが一つの趨勢を成している。すなわち、アモルファス構造が弾性不均一性を創り出し、弾性不均一性がガラス特有の分子振動特性を生み出すと考えるのである。

2. 研究の目的

本研究では、ガラスの振動特性を弾性不均一性を導入した弾性体力学の枠組みで記述・理解することを目的とする。すなわち、ガラスを階層的な構造体として捉え（図1）、(i) マクロスケールではガラスは均質な弾性体として振る舞い、その振動モードは弾性波（フォノン）となるが、(ii) メソスケールへと遷移すると弾性不均一性が出現し、振動モードが弾性波（フォノン）からガラス特有の振動（非フォノン振動）に変形する。さらにスケールを短くすると(iii)分子スケールの振動モードが現れる。以上の(i)～(iii)の理論描像を確立することを目的とする。これによって、ボゾンピーク、局在化現象といったガラス特有の振動現象に対して、弾性不均一性を基盤とした理解を確立する。



3. 研究の方法

本研究は分子動力学シミュレーション、および振動モード解析といったコンピュータシミュレーションを基盤に実施する。分子モデルとして、レナード・ジョーンズポテンシャルに加えて、理論的な理解が進んでいるハーモニックポテンシャルを用いる。特にハーモニックポテンシャルでは系がジャミング転移を示すため、その転移点近傍における臨界的な振る舞いを調べることによって、ガラス特有の振動特性を議論する。本研究ではマクロスケール（連続体極限）に達することが一つの重要な目標である。そのために、100万粒子からなる大規模なシステムを用いた、分子動力学シミュレーション、振動モード解析を実施する。さらに、得られたシミュレーションの結果を理論的に理解・解釈するために、弾性不均一性を導入した弾性体力学を用いる。本研究では、不均一性が入った弾性体力学を解析的に取り扱う手法として、有効媒質近似と呼ばれる方法を適用する。

4. 研究成果

(1) 連続体極限（マクロスケール）における分子振動特性

本研究では、ガラスの連続体極限（マクロスケール）における分子振動を明らかにした。周波数にすると大体 0.1 [THz]以下の極めて低い周波数領域が、連続体極限と考えられる。本研究では連続体極限にアクセスすべく、100万の粒子数から成る巨大なシステムを用いた大規模分子シミュレーションを行い、ガラスの分子振動を直接観測した。その結果、連続体極限では弾性波（フォノン振動）と「局在振動モード」が混在していることが明らかになった（図2）。弾性波は、結晶中の分子振動と同じものである。一方で、局在振動モードは結晶にはみられない、ガラス特有の分子振動である。局在振動モードは、空間中のある一部の分子が大きく振動する一方で、他の分子はほとんど振動しない振動状態である。また本研究では、ガラスの弾性波も結晶の弾性波と同様にデバイ則に従う一方で、局在振動モードはデバイ則ではなく、全く別の法則（ノン・デバイ則）に従うことが明らかになった。

さらに、連続体極限から周波数をあげていくと、振動状態は弾性波と局在振動モードの混在から乱れた振動状態に遷移することが分かった（図2）。高い周波数領域の分子振動は、弾性不均一性の影響を強く受けるため、乱れた振動へと変形すると考えることができる。

本研究の成果は、連続体極限において弾性波に加えて局在振動モードという振動がガラスには存在することを明らかにしたことである。この結果は、連続体極限においてさえもガラスを均質様な弾性体としては扱えず、欠陥がある弾性体として扱う必要があることを提示するも

のである。すなわち、アモルファス構造はマクロスケールになっても完全に阻止化されるわけではなく、欠陥としてガラスの分子振動特性に有意な影響を与える。

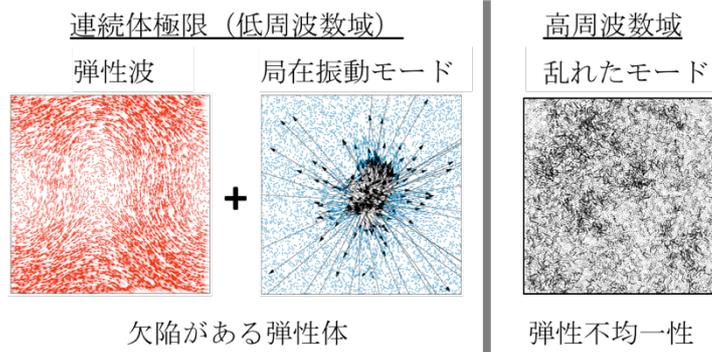


図 2：ガラスの分子振動状態。
(i) 連続体極限 (低周波数域) では弾性波と局在振動モードが混在した振動が存在し、(ii) 高周波数域では振動モードは、弾性不均一性の影響を強く受けて乱れたものとなる。

(2) 連続体極限における分子振動特性：普遍性

研究成果(1)において、ガラスの連続体極限には弾性波と局在振動モードが混在することが明らかになった。(1)ではハーモニックポテンシャルを用いた分子モデルを用いたが、本研究ではレナード・ジョーンズポテンシャルによる分子モデルを用いて、連続体極限の振動特性を調べた。その結果、ハーモニックポテンシャルと同じように、連続体極限では弾性波と局在振動モードが存在することが分かった。また弾性波はデバイ則に従う一方で、局在振動モードはノン・デバイ則に従うことも明らかになった。本研究成果は、局在振動モードが存在することは、分子モデルに依らずに、ガラスに普遍的に起こり得ることを提示するものである。すなわち、構成分子の性質に依らずに、分子がアモルファスに配置していることが局在振動モードを生み出すと考えられる。

(3) 局在振動モードの性質

研究成果(1)、(2)によって、ガラスには局在振動モードが存在することが分かった。本研究では、局在振動モードの性質を調べた。そのために、局在振動状態における分子の振動エネルギーに着目した。振動エネルギーは、下式に示すように二つの成分から構成される。(なお、 f_{ij} は分子間に働く力を表す。)

$$\delta E_i^k = \frac{1}{4} \sum_{j \in \partial i} \left[\left(u_{ij}^{\parallel} \right)^2 - \frac{f_{ij}}{r_{ij}} \left(u_{ij}^{\perp} \right)^2 \right]$$

一つ (右辺第一項) は分子間の接触方向と平行方向に振動することによって生まれるエネルギーであり、もう一つ (右辺第二項) は接触方向と垂直方向に振動することによるエネルギーである (図 3)。二つ目 (右辺第二項) の振動エネルギーは、系を不安定化させる方向に働くものであり、これは座屈現象と同じものである。本研究は、局在化している領域の分子振動は、このような座屈的な分子振動が発達しており、非常に不安定な状態であることを明らかにした。さらに、その不安定な局在化領域は、ほとんど振動していない安定な分子によって囲まれて支えられていることが分かった。

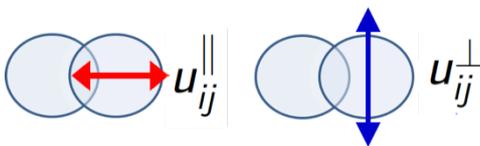


図 3：分子間の振動。(左) 分子間の接触方向と平行方向の振動。(右) 分子間の接触方向と垂直方向の振動。垂直方向の振動は、系を不安定化させる方向の振動であり、座屈的な振動である。

(4) 連続体極限における音波物性

研究成果(1)～(3)によって、ガラスには局在振動モードが存在し、かつ局在領域の分子振動は不安定なものであることが明らかになった。このような局在振動モードはガラスの力学的・熱的性質、さらに輸送物性の理解に極めて重要になると期待できる。本研究は音波物性に着目し、局在振動モードが音波物性に及ぼす影響を調べた。その結果、ガラスの音波は温度がゼロ状態においても乱れたアモルファス構造によって散乱され、その散乱はレイリー則に従うことが明らかになった。これは有限温度における非調和効果によってのみ散乱される、結晶中の音波とは全く異なった状況である。さらに、レイリー散乱を引き起こしている散乱体の長さスケールが、局在振動モードの局在領域の長さスケールと一致することが分かった。この結果は、局在振動モードがガラスの音波の散乱体として働き、音波を散乱させることを示している。本研究成果は、局在振動モードの存在がガラス特有の物性を生み出すことを提示するものである。

(5) 有効媒質理論

以上の研究成果(1)～(4)を、弾性不均一性を導入した弾性体力学を基盤にして記述する。過去

の研究によって、不均一性を導入した方程式を解析的に扱う手法として有効媒質近似理論が確立された。実際に、弾性不均一性に関して有効媒質近似理論が提案され、ガラスのボゾンピークを記述できることが示された。しかしながら、研究成果(1)~(4)で得られたシミュレーションの結果と比較すると、有効媒質近似理論は局在振動モードの存在を予言できず、それに伴い音波物性の散乱をシミュレーション結果に対して極めて小さく見積もることが明らかになった。したがって、現状の理論は、連続体極限におけるガラスの振動特性を正しく記述できていないことが分かった。そこで、本研究では局在振動モードを正しく記述するべく、現状の有効媒質近似理論の改良を行った。重要な点は、局在振動モードは有限次元でのみ存在する一方で、現状の理論は無限次元で正しい平均場近似理論であることである。すなわち、現状の理論は正しく有限次元効果を考慮できていない。そこで、本研究は有限次元効果を考慮することによって、局在振動モードの効果を取り入れた理論への拡張を行った。これによって、現状の理論では極めて小さく見積もられた音波の散乱強度を、シミュレーション結果と一貫したものと記述できるようになった。

(6) まとめ：弾性不均一性を基盤としたガラスの振動特性の理解

以上の研究を通して、連続体極限においてもガラスは均質な弾性体として振る舞うことはなく、欠陥がある弾性体として振る舞うことが重要な結果として明らかになった。すなわち、マクロスケールにおいてもアモルファス構造の乱れは完全に粗視化されることなく、欠陥として生じるのである。分子振動特性でみると、局在振動モードが弾性波に加えて生じる。これは研究開始当初の期待とは大きく異なるものであり、図1に示したガラスの階層的な構造は図4のように修正される。すなわち、(i) マクロスケールではガラスは欠陥がある弾性体として振る舞い、その振動モードは弾性波（フォノン）と局在振動モードとなる、(ii) メソスケールへと遷移すると弾性不均一性が発達し、振動モードは乱れた非フォノン振動となる。さらに本研究では、弾性不均一性を導入した現状の理論を、局在振動モードの効果を取り入れた理論として拡張した。その結果、これまでの理論では記述できていなかった連続体極限における音波物性を正しく記述できるようになった。

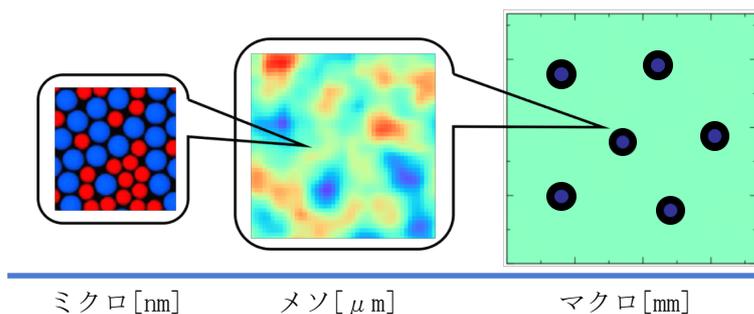


図4：ガラスの階層的な構造。(i)マクロスケール[\sim mm]では、欠陥がある弾性体である。(ii)メソスケール[\sim μ m]になると、弾性率が空間的に不均一に揺らぐ構造が出現する。(iii)ミクロスケール[\sim nm]では、分子がアモルファス状に分布する構造がみえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

- ① “Avalanche interpretation of the power-law energy spectrum in three-dimensional dense granular flow”, N. Oyama, H. Mizuno, and K. Saitoh, Physical Review Letters, Vol. 122, p. 188004 (5pages), 2019 (査読有). DOI: 10.1103/PhysRevLett.122.188004
- ② “学術賞受賞寄稿「ガラスの固体物性に関する分子シミュレーションを用いた理論研究」”, 水野英如, 分子シミュレーション研究会会誌アンサンブル, Vol. 21, p. 2-5 (4pages), 2019 (査読無). <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/mssj/list/-char/ja>
- ③ “Phonon transport and vibrational excitations in amorphous solids”, H. Mizuno and A. Ikeda, Physical Review E, Vol. 98, p. 062612 (18pages), 2018 (査読有). DOI: 10.1103/PhysRevE.98.062612
- ④ “Spatial structure of quasilocalized vibrations in nearly jammed amorphous solids”, M. Shimada, H. Mizuno, and A. Ikeda, Physical Review E, Vol. 98, p. 060901(R) (5pages), 2018 (査読有). DOI: 10.1103/PhysRevE.98.060901
- ⑤ “Anomalous vibrational properties in the continuum limit of glasses”, M. Shimada, H. Mizuno, and A. Ikeda, Physical Review E, Vol. 97, p. 022609 (9pages), 2018 (査読有). DOI: 10.1103/PhysRevE.97.022609
- ⑥ “ガラス物理学の進展”, 池田昌司, 水野英如, 固体物理, Vol. 53, p. 1-12 (12pages), 2018 (査読無). <https://iss.ndl.go.jp/books/R000000004-I029210539-00>
- ⑦ “ガラスの熱物性・振動特性：最近の理論研究から”, 水野英如, 池田昌司, ニューガラス, Vol. 33, p. 19-24 (6pages), 2018 (査読無). <https://www.newglass.jp/mag/TITL/maghtml/123.html>
- ⑧ “最近の研究から低い熱伝導率の仕組み：ガラスとナノ構造化物質”, 水野英如, 日本物理学会誌, Vol. 73, p. 33-38 (6pages), 2018 (査読有).

DOI:https://doi.org/10.11316/butsuri.73.1_33

- ⑨ “Continuum limit of the vibrational properties of amorphous solids”, [H. Mizuno](#), H. Shiba, and A. Ikeda, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS), Vol.114, p.E9767-E9774 (8pages), 2017 (査読有). DOI: 10.1073/pnas.1709015114
- ⑩ “Anisotropic decay of the energy spectrum in two-dimensional dense granular flows”, K. Saitoh and [H. Mizuno](#), Physical Review E, Vol.96, p.012903 (12pages), 2017 (査読有). DOI: 10.1103/PhysRevE.96.012903

[学会発表] (計 17 件)

- ① “ガラスにおける分子振動モードの非調和性”, [水野英如](#), 日本物理学会 第 74 回年次大会, 2019.
- ② “ガラスの熱物性に関する分子シミュレーションを用いた理論研究”, [水野英如](#), 第 32 回分子シミュレーション討論会 (招待講演), 2018.
- ③ “ガラスにおける局在化振動モードの空間構造とその起源”, [水野英如](#), 第 32 回分子シミュレーション討論会, 2018.
- ④ “Vibrational properties of jammed amorphous solids”, [H. Mizuno](#), Physics of Jammed Matter (招待講演) (国際学会), 2018.
- ⑤ “Vibrational properties in the continuum limit of amorphous solids”, [H. Mizuno](#), Entropy, Information, and Order in Soft Matter (招待講演) (国際学会), 2018.
- ⑥ “ガラスにおける音波輸送のレイリ-散乱”, [水野英如](#), 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018.
- ⑦ “ガラスと通常の固体の本質的な違い: ガラスの特異性を分子振動からみる”, [水野英如](#), 第 50 回日本セラミックス協会ガラス部会夏季若手セミナー (招待講演), 2018.
- ⑧ “ガラスと通常の固体の本質的な違い: ガラスにおける特異な分子振動”, [水野英如](#), ガラス科学技術研究会 - ガラスの構造科学における新展開 (招待講演), 2018.
- ⑨ “Vibrational properties and phonon transport of amorphous solids”, [H. Mizuno](#), Rheology of disordered particles - suspensions, glassy and granular materials (招待講演) (国際学会), 2018.
- ⑩ “ガラスにおける固有振動状態とフォノン振動”, [水野英如](#), 物性研究所短期研究会「ガラス転移と関連分野の先端研究」, 2018.
- ⑪ “連続体極限におけるガラスのフォノン輸送特性”, [水野英如](#), 日本物理学会 第 73 回年次大会, 2018.
- ⑫ “アモルファス固体の振動特性と音波輸送物性”, [水野英如](#), 鳥取非線形研究会 2017 (招待講演), 2017.
- ⑬ “ガラスの連続体極限におけるフォノンの輸送特性”, [水野英如](#), 第 31 回分子シミュレーション討論会, 2017.
- ⑭ “連続体極限におけるガラスの振動特性”, [水野英如](#), 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017.
- ⑮ “アモルファス固体の連続体極限における振動特性”, [水野英如](#), 計算統計物理学研究会 (CSP) (招待講演), 2017.
- ⑯ “ガラスの振動特性と熱物性”, [水野英如](#), 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム「ランダム系材料の科学」 (招待講演), 2017.
- ⑰ “Vibrational excitations in the continuum limit of amorphous solids”, [H. Mizuno](#), 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (8IDMRCS) (招待講演) (国際学会), 2017.

[その他]

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/ikeda-group/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 池田昌司

ローマ字氏名: Atsushi Ikeda

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。