

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14670

研究課題名(和文) ガラスにおける局在振動モードの非調和性

研究課題名(英文) Anharmonic properties of localized vibrations 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) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：ガラスの特異な熱物性は、二準位系と呼ばれる非調和性の強いノン・フォノンを仮定することによって説明できる。しかしながら、そもそもガラスにおける二準位系は未だに特定されていない。我々は近年、ガラスにはフォノン様振動に加えて局在振動が存在することを発見した。本研究は二準位系と局在振動の関係を理解するべく、振動モードの非調和性を調べた。その結果、ガラスは二準位系に想定されるような、粒子の再配置を引き起こす非調和性を有することが明らかになった。驚くべきことに、局在振動のみならず、フォノン様振動も再配置を引き起こすことが明らかになり、両振動モードが二準位系としての役割を果たし得ることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガラスの熱物性(熱容量、熱伝導率)の測定は1970年代から活発に行われているが、得られた実験データを、妥当性が全く保証されていないにも関わらず、二準位系理論によって解釈することが頻繁に行われてきた。この状況に対して、本研究は二準位系理論の妥当性を提示し、ガラス物性に対する理論的・学術的な理解を前進させることができた。我々の生活におけるガラス材料の役割は大きく、ガラスの基礎的な理解は社会的にも重要である。本研究成果はガラスの固体物理学の発展に貢献するものであり、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ものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Thermal properties of glasses can be explained by assuming existence of two-level systems that are non-phonon vibrations with strong anharmonicities. However, their existence is still unclear. Recently we have found spatially localized vibrations in the glasses, in addition to phonon-like vibrations. To understand relationship or relevance between two-level systems and localized vibrations, the present work studies anharmonic properties of vibrational modes. We find that glasses exhibit strong anharmonicities inducing particles' rearrangements which are expected as behaviors of two-level systems. Remarkably, not only localized vibrations, but also phonon-like vibrations induce particles' rearrangements. We therefore expect that both of vibrational modes can play a role as two-level systems in the glasses.

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 二準位系 フォノン様振動モード 局在振動モード 非調和性 粒子の再配置

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

不規則な固体であるガラスは結晶とは大きく異なる熱物性を示し、その理解は物性物理学における長年の課題である。1972年にアンダーソンらは、二準位系(図1)と呼ばれる非調和性の強いノン・フォノンを仮定することによって、ガラスの特異な熱物性を説明した。二準位系理論は実験データの解釈に適用されるなど多くの研究者に受け入れられ、現在では最も有力な理論である。しかしながら、そもそもガラスにおける二準位系は未だに特定されておらず、理論の妥当性は全く保証されていない。この状況において我々は近年、ガラスにはフォノン様振動モードに加えて局在振動モード(図2)が存在することを発見し、「局在振動モードこそが二準位系の役割を果たしているのではないか」という着想を得た。この考えを実証するためには、局在振動モードの非調和性を明らかにする必要がある。

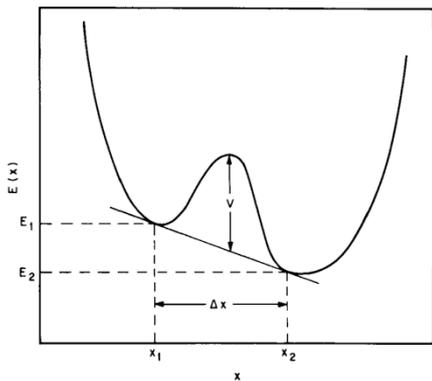


図1：二準位系のエネルギー地形の概念図。P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, *Philos. Mag.* 25, 1 (1972)より引用。

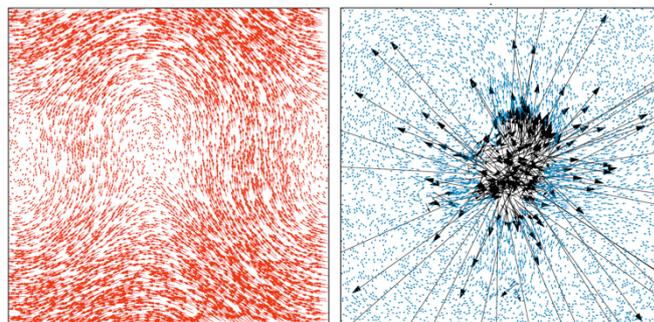


図2：ガラスにおけるフォノン様振動モード(左図)と局在振動モード(右図)の可視化図。H. Mizuno, H. Shiba, and A. Ikeda, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 114, E9767 (2017)より引用。

2. 研究の目的

本研究では「ガラスにおける局在振動モードが、二準位系のように二つのエネルギー準位間を遷移するような非調和性を有するか?」という問いを立て、ガラスの二準位系理論の妥当性に迫る。局在振動モードの非調和性を調べ・理解することによって、局在振動モードが二準位系に想定されるような非調和性を有し、そしてガラスの特異な熱物性を生み出し得るものかを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は分子動力学シミュレーションを用いて、局在振動モードの非調和性を調べる。これまでの研究において、我々はガラスの全振動モードのデータ(固有周波数, 固有振動ベクトル)を得た。特に低周波数域では、フォノン様振動モードと局在振動モードのデータを得ている。本研究では各振動モードに着目し、その振動モードを強制的に励起させたときに、励起した振動モードが誘起する非調和性を調べる。

具体的な手順は次の通りである(図3)。① 粒子を固有振動ベクトルの方向に変位させることで、その振動モードを励起させる。② 振動モードを励起させた後に、エネルギーの最小化を実

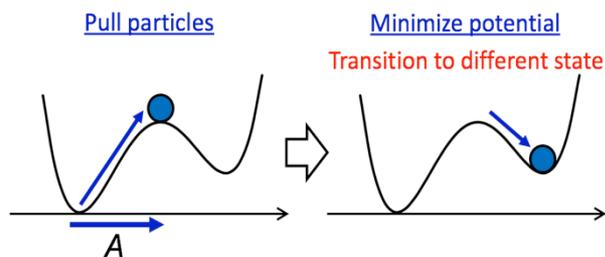


図3：研究方法(振動モードの非調和性)。振動モードを強制的に励起させて、粒子の再配置を伴う遷移が発生する度合いを調べる。

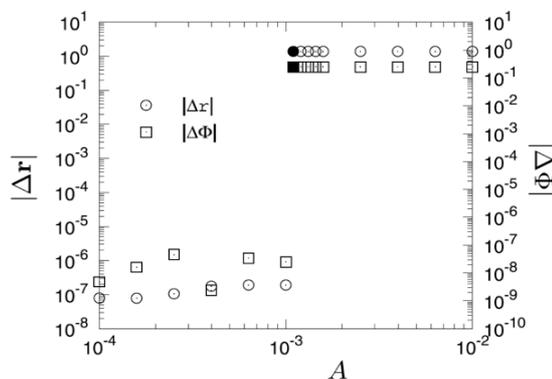


図4：振動モードの励起による初期配置からの遷移。初期配置からの距離 $|\Delta r|$ とポテンシャルの差 $|\Delta \Phi|$ を励起の程度 A の関数としてプロットする。

施する。振動モードの励起が粒子の再配置を引き起こす場合は、エネルギー最小化によって系は別の状態へと遷移する。系の遷移を引き起こす際の励起の「度合い」を調べることによって、その振動モードの非調和性の程度を定量的に明らかにする。

図4は、励起の大きさ A を大きくしていったときの、初期配置からのずれ（初期配置からの距離、およびポテンシャルエネルギーの差）をプロットしている。 A が小さいときは、エネルギー最小化後に系が初期状態に戻る、すなわち粒子の再配置は起こらない。しかしながら、 A がある値 " A_c " を超えると、系が初期配置から遷移することが分かる。すなわち、振動モードが A_c 以上励起すると粒子の再配置が発生する。遷移が発生するときの A_c が小さい程、その振動モードの非調和性は強いことを示しており、 A_c によって非調和性の程度を計測できる。

4. 研究成果

(1) 振動モードの非調和性

ガラスの振動モードが、粒子の再配置を伴う非調和性を有することを明らかにした。図5では、粒子の再配置が発生した際の粒子の変位場を可視化する。図から粒子の再配置は、空間的に局在化して発生することが分かる。したがって、振動モードが励起すると局所的な粒子の再配置が発生し、系の状態が別の状態へと遷移することが明らかになった。

図6は、各振動モードについて A_c の値を固有周波数の関数としてプロットする。低い周波数の振動モード程、 A_c が小さく、したがって非調和性が強いことが分かる。低周波数域にはフォノン様振動モードと局在振動モードが存在する（図2）が、驚くべきことにフォノン様振動モードと局在振動モードで非調和性の程度に差はなく、どちらも同程度の非調和性を示すことが分かった。すなわち、フォノン様振動モード、局在振動モードともに粒子の再配置を誘発する。

本研究を始める前、我々は局在振動がガラスの二準位系と関係しており、したがって局在振動のみが粒子の再配置を誘発すると予想していた。ところが、我々の予想に反して、フォノン様振動も粒子の再配置を引き起こすことが明らかになった。この結果から、ガラスには局所的に再配置が生じやすい領域が存在し、そのような脆い領域が局在振動であろうとフォノン様振動であろうと刺激されると、粒子の再配置が生じることが言える。すなわち、局在振動モードもフォノン様振動モードも同様に二準位系に想定されるような、粒子の再配置を引き起こす非調和性を有することが明らかになった。

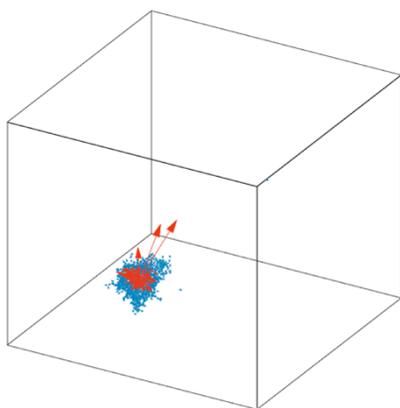


図5：粒子の再配置の可視化図。

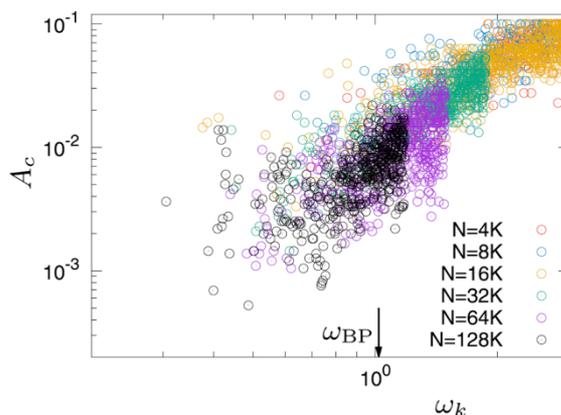


図6：振動モードの非調和性。非調和性の程度 A_c を固有周波数 ω_k の関数としてプロットする。

(2) 熱を与えたときの非調和性

次にガラスに熱を与えたときに、(1) で明らかになった粒子の再配置を伴う非調和性がどのように発生するかを明らかにした。そのために分子動力学シミュレーションを行い、熱エネルギーによって振動運動を行う系について、粒子配置の時系列データを得る。そして、各時刻の配置データに対して、系のポテンシャルエネルギーを最小化させることにより、“内在構造” (inherent structure) の時系列データを得る。内在構造は系の振動運動の中心を示すものである。結晶では内在構造は時間によって変化することはなく、系は一つの中心のまわりを振動する。一方で内在構造が時間とともに変化する場合、粒子の再配置が生じていることを意味する。

図7に内在構造の時間変化を示す。図からガラスでは、内在構造の時間変化が断続的に発生することが分かる。すなわち、ガラスの振動運動は、粒子の再配置が断続的に発生し、振動の中心が時々刻々と変化する。また図8は、内在構造の時間発展を示す。内在構造の時間発展はある一定の範囲内で行われることが分かる。すなわち、系は液体のように拡散的な運動はせず、運動領域が拘束された固体状態である。しかしながら、結晶のようにある1つの固定された中心を振動するものとは異なり、振動の中心はある一定の範囲内を時々刻々と変化する。

さらに、このような熱による再配置は、わずかな熱を与えても生じることが分かった。これはガラスがギリギリ安定な固体であること、すなわち限界安定性を有することを示す。この限界安

定性は二準位系で想定される性質であり、温度の線形で増加する比熱を生み出し得るものであると言える。

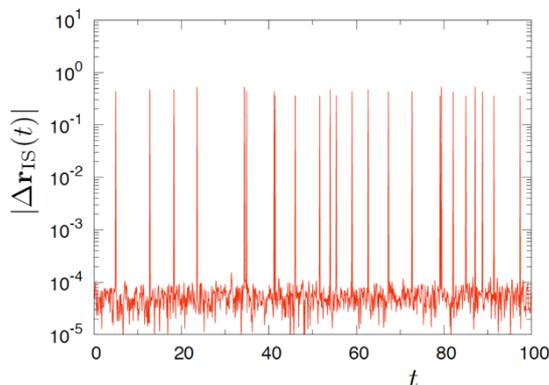


図7: 内在構造の時間変化。内在構造の時間変化 $|\Delta r_{IS}|$ を時間の関数としてプロットする。

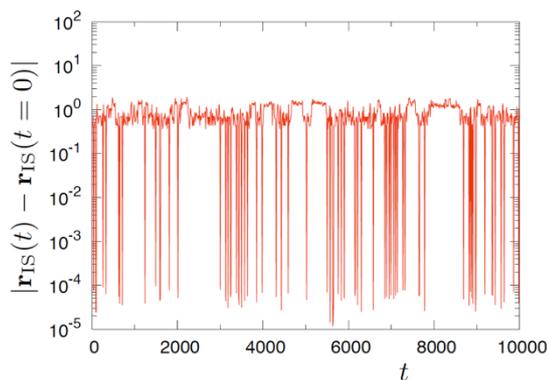


図8: 内在構造の時間発展。初期構造からの差を時間の関数としてプロットする。

(3) まとめ

本研究を通してでは、ガラスの振動モードは粒子の再配置を伴う非調和性を有することを明らかにした。粒子の再配置を伴う非調和性は、ガラスの二準位系に対応するものと考えられる。低温度域では量子力学的な効果が効いてくるため、粒子の再配置は本研究でみられた熱的な励起によるものではなく、量子力学的なトンネル効果によって生じるものと期待できる。そして、このような量子力学的な遷移こそが、低温度域に生じるガラスの二準位系と考える。したがって、ガラスに量子力学的な熱を与えたときに、粒子の再配置を伴う非調和性がどのように発生するかを明らかにすることが、次なる課題である。

以上の研究成果に加えて、再配置を伴う非調和性を「有効媒質理論」によって記述する研究を行った。ここでは、ガラスを弾性率が局所的に不均一に分布する弾性体として扱い、弾性論を用いて解析した。その結果、弾性率に空間揺らぎがある場合は、ガラスは局所的に不安定な領域ができ、このことがガラスの限界安定性を生み出し、そして粒子の再配置を誘発するという機構を記述することに成功した。さらに、再配置を伴う非調和性が、ガラスの音波伝搬物性にどのような影響を与えるかを調べた。その結果、音波伝搬物性に対して特異な温度依存性を生み出すことが分かり、ガラス特有の熱伝導率の起源となることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 6件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Shiraishi Kumpei, Mizuno Hideyuki, Ikeda Atsushi	4. 巻 100
2. 論文標題 Vibrational properties of two-dimensional dimer packings near the jamming transition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 012606-1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.100.012606	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oyama Norihiro, Kawasaki Takeshi, Mizuno Hideyuki, Ikeda Atsushi	4. 巻 1
2. 論文標題 Glassy dynamics of a model of bacterial cytoplasm with metabolic activities	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 032038(R)-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.1.032038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mizuno, Mossa	4. 巻 22
2. 論文標題 Impact of elastic heterogeneity on the propagation of vibrations at finite temperatures in glasses	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Condensed Matter Physics	6. 最初と最後の頁 43604 ~ 43604
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5488/CMP.22.43604	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tomoshige Naoya, Mizuno Hideyuki, Mori Tatsuya, Kim Kang, Matubayasi Nobuyuki	4. 巻 9
2. 論文標題 Boson peak, elasticity, and glass transition temperature in polymer glasses: Effects of the rigidity of chain bending	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 19514-1-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-55564-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mizuno Hideyuki、Shimada Masanari、Ikeda Atsushi	4. 巻 2
2. 論文標題 Anharmonic properties of vibrational excitations in amorphous solids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 013215-1-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.013215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mizuno Hideyuki、Ruocco Giancarlo、Mossa Stefano	4. 巻 101
2. 論文標題 Sound damping in glasses: Interplay between anharmonicities and elastic heterogeneities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 174206-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.174206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shimada Masanari、Mizuno Hideyuki、Berthier Ludovic、Ikeda Atsushi	4. 巻 101
2. 論文標題 Low-frequency vibrations of jammed packings in large spatial dimensions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 052906-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.101.052906	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shiraishi Kumpei、Mizuno Hideyuki、Ikeda Atsushi	4. 巻 89
2. 論文標題 Mechanical and Vibrational Properties of Three-Dimensional Dimer Packings Near the Jamming Transition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 074603 ~ 074603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.074603	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimada Masanari、Mizuno Hideyuki、Ikeda Atsushi	4. 巻 16
2. 論文標題 Vibrational spectrum derived from local mechanical response in disordered solids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 7279 ~ 7288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SM00376J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mori Tatsuya、Jiang Yue、Fujii Yasuhiro、Kitani Suguru、Mizuno Hideyuki、Koreeda Akitoshi、Motoji Leona、Tokoro Hiroko、Shiraki Kentaro、Yamamoto Yohei、Kojima Seiji	4. 巻 102
2. 論文標題 Detection of boson peak and fractal dynamics of disordered systems using terahertz spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 022502-1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.102.022502	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mizuno Hideyuki、Tong Hua、Ikeda Atsushi、Mossa Stefano	4. 巻 153
2. 論文標題 Intermittent rearrangements accompanying thermal fluctuations distinguish glasses from crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 154501-1 ~ 13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0021228	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mizuno Hideyuki、Saitoh Kuniyasu、Silbert Leonardo E.	4. 巻 4
2. 論文標題 Structural and mechanical characteristics of sphere packings near the jamming transition: From fully amorphous to quasiordered structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 115602-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.115602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shimada Masanari, Coslovich Daniele, Mizuno Hideyuki, Ikeda Atsushi	4. 巻 10
2. 論文標題 Spatial structure of unstable normal modes in a glass-forming liquid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SciPost Physics	6. 最初と最後の頁 001-1-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.21468/SciPostPhys.10.1.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shimada Masanari, Mizuno Hideyuki, Ikeda Atsushi	4. 巻 17
2. 論文標題 Novel elastic instability of amorphous solids in finite spatial dimensions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 346 ~ 364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SM01583K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hara Yusuke, Mizuno Hideyuki, Ikeda Atsushi	4. 巻 3
2. 論文標題 Phase transition in the binary mixture of jammed particles with large size dispersity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 023091-1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.023091	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Saitoh Kuniyasu, Mizuno Hideyuki	4. 巻 17
2. 論文標題 Sound damping in soft particle packings: the interplay between configurational disorder and inelasticity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 4204 ~ 4212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SM02018D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Hideyuki Mizuno
2. 発表標題 Sound wave propagation in glasses: Interplay between anharmonicities and elastic heterogeneities
3. 学会等名 4th International Workshop on Glass and Entropy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水野英如
2. 発表標題 ガラスの力学特性における階層構造の理論的解明
3. 学会等名 第13回物性科学領域横断研究会 凝縮系科学賞 受賞講演 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水野英如
2. 発表標題 ガラスの固体物理学
3. 学会等名 日本航空宇宙学会関西支部分科会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideyuki Mizuno
2. 発表標題 Sound damping in glasses: Interplay between anharmonicities and elastic heterogeneities
3. 学会等名 International Workshop on Glass Physics in Beijing (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水野英如
2. 発表標題 ガラスにおける音波伝搬：非調和性と弾性不均一性
3. 学会等名 第33回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水野英如
2. 発表標題 ガラスにおける音波伝搬：非調和性と弾性不均一性
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水野英如
2. 発表標題 ガラスの限界安定性：熱を与えたときの再配置現象
3. 学会等名 日本物理学会 第76回 年次大会,
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 水野英如
2. 発表標題 ガラスの限界安定性：熱を与えたときの再配置現象
3. 学会等名 東京大学物性研究所短期研究会 ガラスおよび関連する複雑系の最先端研究（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	池田 昌司 (Ikeda Atsushi) (00731556)	東京大学・大学院総合文化研究科・准教授	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	University Grenoble Alpes	Institut Laue-Langevin		
米国	Central New Mexico Community College			
中国	Shanghai Jiao Tong University			