

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25103005

研究課題名(和文) ガラスにおける遅いゆらぎのダイナミクスと隠れた秩序

研究課題名(英文) Slow dynamics and hidden orders in glasses

研究代表者

宮崎 州正 (Miyazaki, Kunimasa)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：40449913

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 23,100,000円

研究成果の概要(和文)：ガラス転移・ジャミング転移の本質を理解するために、力学応答(レオロジー)などの非平衡応答や、ランダムピンニングなど非一様な摂動に対する応答を数値計算、新たな理論の構築などにより詳細に調べ、既存の平均場理論の枠組みを超えるいくつかの重要な知見を得た。特に非平衡応答については、ガードナー転移と呼ばれる平均場理論で予言されていた新しい種類の転移を、レオロジーに拡張し、さらにそれを3次元系の数値実験により発見した。また、ランダムピンニング系においては、熱力学的なガラス転移の存在を3次元系で示すことに成功した。この他、ベテ格子模型における動的不均一性の解析や、回転自由度を持つガラス転移の解析なども行った。

研究成果の概要(英文)：In order to understand the essence of the glass and jamming transitions, we investigated the non-equilibrium properties such as the mechanical response (rheology) to the stress and the response to the nonuniform perturbation such as random-pinning, using the extensive numerical simulations and developments of new theories. Especially for the non-equilibrium properties, we extended the mean-field theory for the new type of the transition called the Gardner transition to the strained system to analyze their rheological properties and confirmed the theoretical prediction successfully by 3 dimensional numerical simulations. As for the random-pinning system, we proved the existence of the thermodynamic glass transition by extensive numerical simulation. On top of these findings, we have also analyzed theoretically the dynamical heterogeneities of the Bethe lattice models and the glass transition of a model systems to which the rotational degrees of freedom are pertained.

研究分野：ガラス転移

キーワード：ガラス転移 ジャミング転移 統計力学 ソフトマター 化学物理

## 1. 研究開始当初の背景

液体を融点以下に急冷すると、構成粒子である分子はランダムな配置を保ったまま、その運動が凍結する。これがガラス転移である。このとき粘性係数や緩和時間は発散的に増大する。熱揺らぎがない粉体においてもジャミング転移という似た現象がある。ガラス・ジャミング転移は、液体や剛体球だけでなくソフトマターで幅広く観測される普遍的な現象であり、その背後にある自然法則は、化学や工学、情報科学などとも深い関わりを持つ。しかし、未だにこれらの転移の本質は未解明である。そもそも、ガラス・ジャミング転移点近傍で、何が粒子の動きを遅くしているのか？ ガラス・ジャミング状態における粒子の配置は、液体相のそれとほとんど変わっておらず、一見して分かる構造秩序も特徴的な長さもないように見える。近年、静的な粒子配置ではなく、揺らぎの運動の分布に、動的不均一性と呼ばれる協同性が現れることが発見された。この時空間上の協同揺らぎこそ、ガラス転移の本質ではないかという期待が一気に高まった。しかし、動的不均一性の実験や理論解析が進むにつれて、むしろ謎は深まっている。どうやら、協同揺らぎの特徴的な長さは一つではなく、時間スケールによって複数存在しているらしいのだ。つまり、ガラス転移の背後には、何らかの協同揺らぎの階層構造があるらしい。では、その長さの正体は何か？ どうやってその複数の長さを測定するのか？ いくつもある長さの中で、どれが最も本質的なのだろうか？ ガラス・ジャミング転移の研究は近年めざましく進展しているが、それでもこんな基本的な疑問に明快な解答が見つかっていないのが現状である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、ガラス転移・ジャミング転移の本質に迫るために、従来の平均場描像を超えて、遅いダイナミクスの背後に潜む揺らぎや特徴的な長さや構造を探索することで

ある。そのために、ガラス・ジャミング系の力学応答(レオロジー)や、様々な理論モデルや摂動系の解析、平均場理論の拡張を通じた解析を行う。

## 3. 研究の方法

理論解析については、液体密度汎関数理論の方法と、ランダム系の統計力学で発展したレプリカ法を融合させたレプリカ液体論に基づいて行った。従来の 1-step replica symmetry breaking (1RSB)を仮定した手法を拡張し、2-stepRSB に拡張したほか、連続的 RSB(ガードナー転移)系で力学物性を第一原理的に解析する手法の開発に取り組んだ。数値シミュレーションについては、分子動力学法によって、大規模数値シミュレーションを行う。またガラス状態の平衡化を行う際にはレプリカ交換法も用いた。

## 4. 研究成果

### (1)ランダムピンング系の理想ガラス転移

ガラス転移点の存在はいまだに証明されていない。実験から得られる粘性やエントロピーのデータを高温側から外挿すると、確かに有限温度で熱力学的な特異点が存在することが示唆されるが、緩和時間の増大に阻まれて、その特異点を直接観測することが出来ないためである。我々は、この困難を克服するために構成粒子の自由度の一部を凍結(ピンング)させることにより、真のガラス転移点を高温側に引き上げることで、熱力学転移としてのガラス転移および熱平衡状態としてのガラス状態を、シミュレーションにより再現することに成功した。ピンングのアイデアは既に平均場理論やモード結合理論により提案されていたが、我々は有限次元系でこれを再現し、動的転移点も含む熱力学的相図(図1)を明確に示した。この系のガラス相における熱力学量とダイナミクスをさらに詳細に調べた結果、ガラス相の中においてすら、残留エントロピーが有限であること、また拡散的な

原子運動が残っていることを明らかにした。これは配置エントロピーがゼロになる点を転移点とする平均場描像では説明できない。これは平均場理論が「状態」と呼ぶポテンシャル極小状態の中に、さらなるエネルギーランドスケープの階層構造があることを示唆している。

### (2) ガラス転移の平均場模型

モード結合理論(MCT)はガラス転移の平均場理論として知られている。我々は、上記1で記したピニング系などに現れる異常な転移点、いわゆる高次特異点における動的不均一性を解析するためのMCTを開発し、スケーリングなど普遍的なダイナミクスを解析した。また、平均場理論が厳密になるガラスの模型として、ペーテ格子上のFredrickson

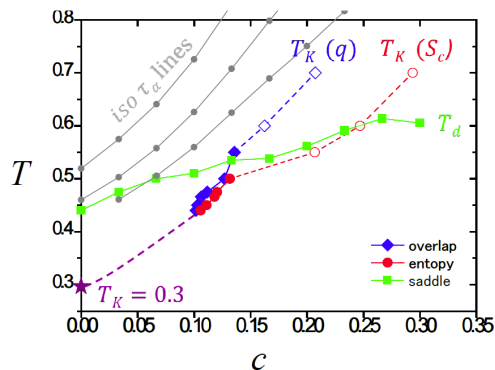


図1 .理想ガラス転移点  $T_K$  ( と ) と動的転移点  $T_d$  ( )。

-Andersen 模型を用いて、ピニング系の高次特異点の解析も行った。MCT、FA 模型の結果は共に、通常のガラス転移のダイナミクスとは異なる、対数的な緩和と異常な相関長、臨界指数を预言する。

### (3) 多様なガラス転移の解析

ガラス転移の本質を理解するために、最近、空間次元やモデルの依存性の研究が盛んである。我々は、ガラスのモデルの相互作用の形状やパラメータを広い範囲で調べ上げ、その特異性や普遍性を解析した。例えば、(i) 構成原子のサイズ比を大きく変えた二成分模型におけるガラス転移をレプリカ理論に

より解析し、2RSB 転移と呼ばれる新規転移を预言した。(ii)原子間ポテンシャルをネットワーク型から剛体球型へシームレスに繋ぐモデルをシミュレーションにより解析し、ガラスを特徴づける重要なパラメータであるフラジリティを、単一モデルで統一的に解析できることを示した。また、ultra-soft モデルと呼ばれる「柔らかい」相互作用を持つ系を用いて、原子同士がクラスターを作る新規ガラス相の存在を明らかにした。

### (4) ガードナー転移に伴う階層的なシア応答

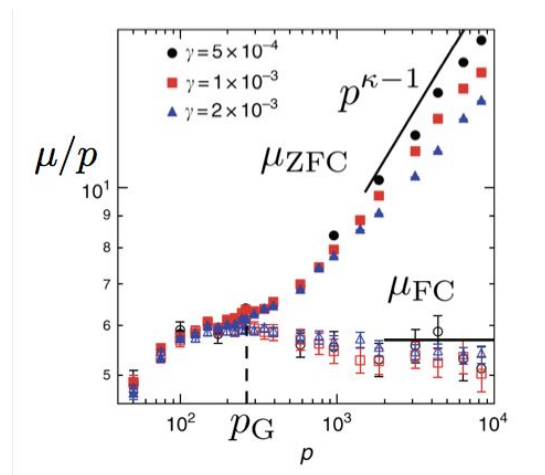


図2 .剛体球ガラスにおけるZFC剛性率(圧縮 シア)とFC剛性率(シア 圧縮)の圧力  $p$  依存性。実線は理論予測。点線はGardner 転移点を示す。

コロイドガラスを念頭に、剛体球ガラス模型の力学物性をレプリカ理論によって解析する手法を開発した。これに基づき、いわゆるガードナー転移に伴って力学物性が定性的に変化することを理論的に明らかにした。自由エネルギー-エネルギー地形がガードナー転移によって階層化するのに伴い、シアに対する応答 - 剛性率も、ある種の階層性を獲得することがわかった。すなわち、「大きな谷」metabasin に付随する剛性率は、その中に含まれる無数の「小さな谷」basin に付随する剛性率よりも格段に小さくなる。これは、小さな谷の間を遷移する熱ゆらぎによって、

剛性率がくりこまれ、ずっと小さくなることによる。この理論の結果から、時間スケールや測定プロトコルに応じて、異なる剛性率が測定に現れることが示唆される。この理論に基づけば Okamura-Yoshino 2012 (未発表)が見出していた奇妙な応力緩和現象も解釈できると考えられた。ただし、この理論は、理想化されたガラスの熱平衡状態を想定して行われたものであった。一方、現実のガラスは、過冷却液体状態からサンプルされた準安定状態に系がトラップされたものである。そこでこの理論をさらに拡張し state following method (ガラス状態追跡法)という手法を開発した。これに基づき、適当な準安定状態にトラップされたガラスに対して圧縮・減圧、シアなどの摂動をかけ、そこでもガードナー転移が起こることを理論的に示した。上記の理論は、平均場理論であり、無限次元系では厳密になるものの、現実の3次元系におけるその妥当性は明らかでない。そこで、3次元ソフトコア粒子系、剛体球粒子系において大規模な分子動力学シミュレーションを行い、想定される力学物性における異常について詳しい解析を行った。その結果、ガードナー転移の存在を強く示唆する結果を得、圧縮・シアに対する応答がガードナー相において非可換になることがわかった。図2に示すように圧縮とシアの順番を変えて測定した ZFC/FC 剛性率は、ガードナー転移によって分裂し、異なる圧力依存性を示すようになることがわかった。それぞれのスケール特性は理論予測と良く一致した。以前に Okamura-Yoshino が見出していた剛性率は圧力  $p$  に比例していたが、これは FC 剛性率に一致している。したがって、熱ゆらぎによって小さな谷の間を遷移し、繰り込まれた「大きな谷」metabasin の剛性を測っていたものと解釈できる。一方、調和近似から得られる剛性率は、個々の「小さな谷」basin の剛性率に対応し、ZFC 剛性率として現れる。

このようにしてこの研究の発端ともなったパラドックスは、ガラス状態最深部で起こる、自由エネルギー地形の階層化を反映しているものであることがわかり、問題は解決した。同じプロトコルはレオロジー測定の実験でも用いることができる。今後、この現象の普遍性が明らかにされてゆくと期待される。

#### (5)回転自由度のガラス・ジャミング転移

回転自由度のガラス転移、ガードナー転移、ジャミングを統一的にとらえる理論模型とその平均場理論の構築、解析を行った。いわゆるスピングラスとは異なり、外的なランダムネスなしで自発的に起こる回転自由度のガラス転移がこの理論から予言される。この理論は(i)パッチコロイドなどにおける回転自由度のガラス転移(ii)外的なランダムネスを持たないフラストレート磁性体におけるガラス転移(iii)circular coloringなど連続自由度の制約充足問題、および関連する情報推定問題などの、様々な問題に対する平均場理論とみなすことができる。具体的には、 $M$ 成分のベクトルスピンの、結合数  $c = M$  の  $p$  体相互作用を線形/非線形ポテンシャルを介して相互作用する一群の模型を構成し、 $M$ 無限大極限での厳密解をレプリカ法によって得て解析を行った。例えば、グラフの連続彩色問題において、閾値の増大や結合数  $c$  の増大によって拘束条件を厳しくしゆくと、解空間の分裂(ガラス転移)、解空間の階層化(ガードナー転移)、解の消滅(ジャミング(SAT/UNSAT 転移))が起こることが明らかになった。この結果は、ガラス状態の最深部において、自由エネルギー地形の階層化が起こる現象が、普遍的な現象であることを示している。

#### 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24件)

1. H. Yoshino, Disorder-free spin glass transitions and jamming in exactly

- solvable mean-field models, SciPost Physics (印刷中)
2. K. Mitsumoto and H. Yoshino, "Orientational ordering of closely packed Janus particles", Soft Matter, 査読有, 14, (2018) 3919-3928.
  3. H. Ikeda, K. Miyazaki and G. Biroli, The Fredrickson-Andersen model with random pinning on Bethe lattices and its MCT transitions, EPL, 査読有, 116 (2017) 56004/1-56004/6
  4. Y. Jin and H. Yoshino, "Exploring the complex free energy landscape of the simplest glass by rheology", Nature Communications, 査読有, 8, (2017)14935.
  5. H. Ikeda, K. Miyazaki, and A. Ikeda, A note on the replica liquid theory of binary mixtures, J. Chem. Phys., 査読有, 145, 216101 (2pp) (2016).
  6. R. Miyazaki, T. Kawasaki, and K. Miyazaki, Cluster Glass Transition of Ultrasoft-Potential Fluids at High Density, Phys. Rev. Lett., 査読有, 117, 165701-p1~ 165701-p5, (2016).
  7. H. Ikeda and A. Ikeda, The decoupling of the glass transitions in the two-component p-spin spherical model, Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, 査読有, 2016, 074006-p1~ 074006-p22 (2016).
  8. M. Ozawa, K. Kim, K. Miyazaki, Tuning Pairwise Potential Can Control the Fragility of Glass-Forming Liquids: From Tetrahedral Network to Isotropic Soft Sphere Models, Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, 査読有, 2016, 074002-p1~ 074002-p21 (2016).
  9. D. Coslovich, A. Ikeda, K. Miyazaki, Mean-field dynamic criticality and geometric transition in the Gaussian core model, Phys. Rev. E, 査読有, 93, 042602 -p1~ 042602 -p8 (2016).
  10. D. Nakayama, H. Yoshino and F. Zamponi, Protocol-dependent shear modulus of amorphous solids, J. of Stat. Mech., 査読有, (2016), 104001.
  11. H. Ikeda, K. Miyazaki, Facilitated spin model on Bethe lattice with random pinning, EPL, 査読有, 112, 16001-p1 ~ 16001-p6 (2015).
  12. M. Ozawa, W. Kob, A. Ikeda, K. Miyazaki, Equilibrium phase diagram of a randomly pinned glass-former, Proc. Natl. Acad. Sci. USA., 査読有, 112, 6914-6919 (2015).
  13. C. Rainone, P. Urbani, H. Yoshino and F. Zamponi, Following the evolution hard sphere glasses in infinite dimensions under external perturbations: compression and shear strain, Phys. Rev. Lett., 査読有, 114 (2015), 015701.
  14. H. Yoshino and F. Zamponi, The shear modulus of glasses: results from the full replica symmetry breaking solution, Phys. Rev. E, 査読有, 90, (2014) 022302.
  15. H. Yoshino, Rigidity of glasses and jamming systems at low temperatures, AIP Conference Proceedings, 査読有, 1518(2013) 244.
- [学会発表](計 107 件)
1. 宮崎州正, ガラス転移研究の最近の進展 (Cryopreservation Conference 2017, 2017年11月1-2日, つくば市文部科学省 研究交流センター, invited).
  2. K. Miyazaki, Cluster glass transition of ultra-soft potential fluids (The 2016 3rd International Conference on Packing Problems, "Packing: across length scales", 29 August - 1 September, 2016, invited).
  3. K. Miyazaki, Cluster glass transition of ultra-soft potential fluids (Discussion Meeting on Emergent Phenomena in Soft and Active Matter, 5-6 January, 2016, JNCASR, Bangalore, India, invited)
  4. K. Miyazaki, Thermodynamic glass transition of randomly pinned systems (CompFlu2016, 2-4 January, 2016, Pune, India, invited)
  5. K. Miyazaki, Glass transition of randomly pinned systems, Japan-France Joint Seminar "New Frontiers in Non-equilibrium Physics of Glassy Materials", 2015年8月11日~8月14日, Kyoto)
  6. M. Ozawa, W. Kob, A. Ikeda, and K. Miyazaki, Thermodynamic glass transition of randomly pinned systems (Unifying Concepts in Glass Physics VI, Feb. 1-7, 2015, Aspen Center for Physics, Aspen, CO, USA, invited).
  7. K. Miyazaki, Thermodynamic Glass Transition of Randomly Pinned Systems (International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2015, 2015年8月20日~8月23日, Kyoto)
  8. M. Ozawa, K. Kim, and K. Miyazaki, Tuning of Pairwise Potential Can Control the Fragility of Glass-Forming Liquids: From Tetrahedral Network to Isotropic Soft Sphere Models, (Physics of Structural and

- Dynamical Hierarchy in Soft Matter, March 16-18, 2015, University of Tokyo, Japan)
9. H. Ikeda and K. Miyazaki, Glass transition of a randomly pinned kinetically constrained model on the Bethe lattice (Physics of Structural and Dynamical Hierarchy in Soft Matter, March 16-18, University of Tokyo, Japan)
  10. H. Ikeda and K. Miyazaki, Sufficiently advanced statistic is indistinguishable from dynamics near the glass transition (Spin glasses: An old tool for new problems, August 25-September 6, France)
  11. M. Ozawa and K. Miyazaki, Dynamical Heterogeneity of Supercooled Liquids and Shear Transformation Zone of Amorphous Solids: A Comparative Simulation Study (Liquids 2014, 9th Liquid Matter Conference, July 21-25, 2014, Lisbon, Portugal)
  12. H. Ikeda and K. Miyazaki, The correlation length of the glass transition (The 8th Mini-Symposium on Liquids, July 5, 2014, Okayama University, Japan)
  13. H. Yoshino, Rigidity of structural glasses and jamming systems probed by twisting replicated liquids, 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (招待講演), 2013年08月02日, Barcelona, Spain
  14. H. Yoshino, Twisting and breaking glasses: a replica approach, Critical Phenomena in Random and Complex Systems (招待講演) 2014年09月12日, Villa Orlandi, Anacapri, Capri, Italy
  15. H. Yoshino, Signatures of the full replica symmetry breaking in jamming systems under shear, Japan-France Joint Seminar (招待講演)(国際学会), 2015年08月11日~2015年08月11日, 京都大学
  16. H. Yoshino, Glass transitions and jamming of supercooled vectorial spins, CECAM workshop Glass & Jamming transition(招待講演)(国際学会), 2017年01月10日~2017年01月10日, Lausanne, Switzerland
  17. J. Yuliang and H. Yoshino, Shear modulus of hard sphere glasses, Nonlinear Response in Complex Matter (国際学会) 2016年09月26日~2016年09月30日 Primosten, Croatia
  18. H. Yoshino, Rotational glass transitions and jamming in a large

dimensional limit, IDMRC8 (8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems) (招待講演)(国際学会) 2017.

〔その他〕

ホームページ等

- <http://www.r.phys.nagoya-u.ac.jp/index-j.shtml>
- <http://www.cp.cmc.osaka-u.ac.jp/~yoshino/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宮崎州正 (MIYAZAKI, Kunimasa)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号: 40449913

### (2) 研究分担者

吉野元 (YOSHINO, Hajime)

大阪大学・サイバーメディアセンター・准教授

研究者番号: 50335337

### (3) 研究協力者

池田昌司 (東京大学・大学院総合文化研究科, 准教授)

池田晴國 (名古屋大学・理学研究科物質理学専攻・大学院生)

尾澤岬 (筑波大学・数理物質科学研究科・大学院生)

黒岩健 (筑波大学・数理物質科学研究科・大学院生)

Giulio Biroli (IPhT, CEA)

Walter Kob (Laboratoire Charles Coulomb)

Yuliang Jin 特任研究員

光元亨汰 (大阪大学大学院理学研究科物理学専攻)

中山大樹 (大阪大学大学院理学研究科物理学専攻)

Francesco Zamponi (ENS, Paris)

Pierrfrancesco Urbani (IPhT, CEA)