

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26887021

研究課題名(和文) 粒子の形とガラス転移 - 微視的理論によるアプローチ

研究課題名(英文) Particle shape and the glass transition: a microscopic theory

研究代表者

池田 昌司 (Ikeda, Atsushi)

京都大学・福井謙一記念研究センター・准教授

研究者番号：00731556

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：ガラス転移における二つの重要課題に取り組んだ。(1)ランダムピン系の理想ガラス転移：液体系で熱力学的なガラス転移が存在するかは分野の最重要問題のひとつであるが、未だ確たる結論は得られていない。本研究では、ランダムピン系と呼ばれる特殊な模型に注目することで、はじめて計算機実験で理想ガラス転移を実現することに成功した。(2)多成分系のガラス転移のレプリカ理論：現実のガラス系は往々にして多成分系であるが、その興味深い振る舞いの多くは理論的に理解されていない。本研究では、多段階のレプリカ対称性の破れを許したレプリカ理論を構築することで、多成分系特有のデカップリング現象を記述することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We studied two important problems in the physics of the glass transition. (1) The ideal glass transition in randomly pinned system: The presence or absence of the ideal glass transition is one of the most important problems in the glass transition. To obtain clear answer to this question, we computationally studied the so-called randomly pinned system and we successfully observed the ideal glass transition of this model. (2) A replica theory for multi-component systems: Many glassy systems in experiments are multi-component systems. There are several anomalous behaviors in these systems but they are poorly understood from the theoretical view point. In this work, we develop a new replica theory of these systems by including the multi-step replica symmetry breaking and successfully described the one of the characteristic phenomena in these systems, the so-called decoupling phenomena.

研究分野：化学物理

キーワード：ガラス転移 レプリカ理論 ジャミング転移

## 1. 研究開始当初の背景

液体を急冷あるいは急圧縮すると、その微視的構造は乱雑なまま、動力学の緩和時間と粘性が発散的に増大し、終には固体状態になってしまう。これがガラス転移だ。ガラス転移やそれに付随するスローな動力学は、分子性液体、高分子溶液、コロイド分散系から果ては粉粒体にまで見られる非常に普遍的な現象であるが、現在もその物理的理解を欠いている。溶融シリカがガラスになる現象、コロイド分散系が乱雑な粒子配置のまま固化する現象等、様々なガラス転移があるが、このどれ一つとしてその本質が未だ理解されていない。

ガラスに関する未解決問題は山積しているが、最重要問題の一つは、「理想ガラス転移の存否」である。実験室におけるガラス転移は、相転移ではない。単に緩和時間が人間のタイムスケールを超えたため、液体が緩和できなくなっただけのことである。しかしこのガラス転移の背後には、理想ガラス転移という真正な相転移がある、とする議論が古くからある。液体のエントロピーから振動エントロピーを引いたものを、配置エントロピー  $S_c$  と呼ぶ。 $S_c$  は、液体における分子の配置の数に対応するエントロピー、言いかえればエネルギーランドスケープの極小の個数に対応するエントロピーである。実測によると、 $S_c$  は低温で鋭く減少する。仮に  $S_c$  を、実験室ガラス転移よりも低温まで線形外挿すると、ある有限温度  $T_K$  で  $S_c = 0$  になる。 $S_c < 0$  になるのは不合理なので(カウツマンパラドクスと呼ばれる)この  $T_K$  でエントロピーが折れ曲がる必要があるだろう。この仮想的な転移が理想ガラス転移である。理想ガラス転移とは、系がエネルギーランドスケープの最安定な極小に至る転移である。理想ガラス転移に関する議論は、全て外挿に基づいている。本当に理想ガラス転移が存在するかは、未だ様々な議論がある。ごく近年、過冷却液体の

熱力学を記述する理論として、レプリカ液体論が提案された。レプリカ液体論の計算は非常に難しいが、空間次元無限大の極限(平均場極限)では、厳密な計算が遂行できる。その結果、この極限では理想ガラス転移が起こることが示された。では三次元の液体でも、平均場極限の場合と同様に、理想ガラス転移は存在するのか?

また、理想ガラス転移の存否と並んで重要な問題は、現実のガラスの多様性の理解である。従来のガラス転移研究では、現実の液体を極度に単純化した、剛体球系などのモデルが注目されてきた。単純なモデルに注目することで、大規模なシミュレーションや詳細な理論的研究が可能になり、ガラス転移の理解は大きく進歩した。しかし一方で実験的には、ガラス転移が、実は、分子の性質に応じて極めて多様な特徴を持つことがわかっている。一例を挙げよう。ガラス転移における粘性の変化は、分子の形や相互作用に驚くほど依存する。この依存性は「フラジリティ」と呼ばれる、ガラス転移の古典的問題であるが、現在もその理解を欠いている。さらに、ボソニックやポリアモルフィズムなど、ガラス転移に関する未解決問題は、実は、分子の形や相互作用に依存するものが多いのだ。このような現実のガラスの多様性はいかにして理解されるだろうか?

本研究では、以上の二つのガラス転移にまつわる重要問題に理論的にアプローチする。

## 2. 研究の目的

### (1) ランダムピン系における理想ガラス転移

三次元系における理想ガラス転移の存否に迫るための興味深いアイデアが近年提案された: 液体中の分子のうちある割合  $c$  の分子だけ、その運動を凍結させる。 $c = 1$  では全ての分子を凍結するので液体は当然固化するが、 $c < 1$  でも液体が固化することはあるか、を考える。これをランダムピン系のガラス転

移と呼ぶ。これは、温度ではなく凍結粒子の割合  $c$  をコントロールパラメータとしてガラス転移を検証することに相当する。平均場極限では、 $c$  が有限の値でガラス転移が起こることが理論的に示されている。重要なことは、ピン止め粒子の配置は平衡粒子配置からとるため、新たに系を平衡化する必要がなくなることだ。これにより、平衡化にかかる莫大な時間が節約でき、シミュレーションによる理想ガラス転移の直接的な検証が実現可能になる。我々はこのプロトコルを実際の数値実験で行い、理想ガラス転移を直接検証することを試みた。

## (2) 少し複雑な系のガラス転移のレプリカ理論

現実のガラス系は往々にして多成分系である。多成分系では一成分系では見られない様々な興味深い現象が見られる。そのうちで我々は、デカップリング現象に注目した。ここでデカップリング現象とは、ある成分はガラス化するにもかかわらず、他の成分はガラス化せず液体状態のままとなる現象のことである。まずこの現象の基本的なメカニズムを考察するために、 $p$ -spin 模型と呼ばれるスピングラスの模型に注目し、その多成分バージョンを新たに導入し、その熱力学を詳しく解析した。その結果を参考に、実際の多成分液体のガラス転移のレプリカ理論を構築した。

## 3. 研究の方法

### (1) ランダムピン系における理想ガラス転移

これまでのガラス研究で用いられてきた、二成分レナードジョーンズ系に注目する。まずこのモデルの平衡シミュレーションを幅広い温度 ( $T > 0.45$ ) で行い、平衡粒子配置を得る。そしてその粒子を確率  $0 < c < 0.2$  でピン止めする。そして残る粒子について、レプリカ交換法を用いて平衡シミュレーションを

行い、熱力学的積分法を用いて、ピン止め系のエントロピーを計算した。さらに各平衡粒子配置の近傍での振動モードを求め、振動の調和性を仮定してガラス状態の振動エントロピーを見積もった。そして両者の差として、配置エントロピー  $S_c$  を求めた。

### (2) 少し複雑な系のガラス転移のレプリカ理論

まず、 $p$ -spin 模型の二成分バージョンを導入した。このモデルは、全スピン自由度を二成分にわけ、片方の成分はより強く相互作用し、残りの成分は弱く相互作用するというモデルである。このモデルについて、オーバーラップ行列  $Q$  を用いて自由エネルギー  $F[Q]$  を書き下した。系の自由エネルギーと秩序変数  $Q$  は、 $F[Q]$  の変分条件から定まる。さて、一成分系では  $Q$  は一段階の階層性を持つと仮定しても正しい答えが得られるが、二成分系ではデカップリング現象が起こる可能性がある。そこで、それを記述するために、 $Q$  が二段階の階層性を持つことを許して解析した。 $F[Q]$  の表式に  $Q$  の具体形を代入すると、 $Q$  の各要素についての変分条件が求まるので、この変分方程式を数値的に解いて、系の自由エネルギーを求めた。

## 4. 研究成果

### (1) ランダムピン系における理想ガラス転移

まずエントロピーをピン止め率  $c$  に対してプロットしたところ、有限の  $c$  で明確な折れ曲がりを示すことが明らかになった。これは熱力学的な相転移が存在することを意味している。この相転移の性質を探るために、全エントロピーから振動エントロピーを引き、配置エントロピーを求めた。すると、 $c$  が大きい相では、配置エントロピー  $S_c$  がほぼゼロとなることがわかった。これは、発見した熱力学的相転移が、ガラス転移であることを意味する。ランダムピン系という特殊な系では

あるものの、この結果は、世界で初めて熱力学的なガラス転移を（計算機）実験で実現したものである。また、この計算を様々な温度で行ったところ、低温では明確な相転移がある一方で、高温では折れ曲がり滑らかなことがわかった。つまりランダムピン系の熱力学的なガラス転移には、気液相転移のように臨界点があり、高温で  $c$  を増加した場合は液体状態からガラス状態へのクロスオーバーがみられることが明らかになった。

## (2) 少し複雑な系のガラス転移のレプリカ理論

二成分  $p$ -spin 模型の相図を決定したところ、ガラス相が三つ存在することが明らかになった。一つ目は、弱く相互作用するスピン（弱いスピン）に比べて、強く相互作用するスピン（強いスピン）が圧倒的に少ない場合のガラス相である。この相では、弱いスピンのガラス化することがガラス転移の主因であり、弱いスピンの凍結のために、強いスピンも凍結してしまう。二つ目と三つ目のガラス相は、強いスピンの数が少ない場合にみられた。まず二つ目は、強いスピンのみがガラス化し、弱いスピンはガラス化しないガラス相である。これこそ、液体でも良く見られるデカップリング現象である。さらにこのガラス相を冷却すると、弱いガラス相も凍結した三つ目のガラス相が得られた。この相は、従来の一段階のレプリカ対称性の破れではなく、二段階のレプリカ対称性の破れを伴うことがわかった。さらに、二つ目のガラス相から三つ目のガラス相への転移は、弱いスピンが多いと通常の不連続なガラス転移として現れるが、強いスピンが多いと連続転移になることが明らかになった。

以上の研究で、二成分系のデカップリング現象は二段階のレプリカ対称性の破れを伴うことが明らかになった。従来の液体のガラス転移のレプリカ理論では、一段階のレプリ

カ対称性の破れが仮定されている。よって以上の結果は、従来のレプリカ理論ではデカップリング現象が記述できないことを意味している。そこで我々は、二段階のレプリカ対称性の破れを許すように液体のレプリカ理論を拡張し、液体のデカップリング現象を記述することを試みた。注目した模型は、大きい粒子と小さい粒子の二成分系である。この系は既に実験的に研究されており、デカップリング相を含めた相図が明らかになっている。さて、スピングラス模型とは異なり液体中の粒子は互いに区別できない。液体ではこの点がネックとなり、スピングラスの場合の素朴な拡張では、二段階のレプリカ対称性を許した解(2RSB 解)を構成することはできない。そこで、液体のガラス転移用の新しい 2RSB 解の定式化を行った。その結果、デカップリング現象を記述することに成功し、二成分系の相図を決定できた。得た相図は二成分  $p$ -spin 模型と似通ったものであり、実験結果とも良く整合するものであった。

## 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5件)

Misaki Ozawa, Walter Kob, Atsushi Ikeda, Kunimasa Miyazaki, “Equilibrium phase diagram of a randomly pinned glass-former”, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **112**, 6914 (2015). 査読有, doi: 10.1073/pnas.1500730112

Atsushi Ikeda, Ludovic Berthier, “Thermal fluctuations, mechanical response, and hyperuniformity in jammed solids”, Physical Review E, **92**, 012309 (2015). 査読有, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.92.012309>

Harukuni Ikeda, Atsushi Ikeda, “One-dimensional Kac model of dense

amorphous hard spheres”, *Europhysics Letters*, **111**, 40007 (2015). 査読有, <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/111/40007>

Daniele Coslovich, Atsushi Ikeda, Kunimasa Miyazaki, “Mean-field dynamic criticality and geometric transition in the Gaussian core model”, *Physical Review E*, **93**, 042602 (2015). 査読有, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.93.042602>

Harukuni Ikeda, Atsushi Ikeda, “The decoupling of the glass transitions in the two-component p-spin spherical model”, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 印刷中, 査読有

[学会発表](計15件)

池田昌司, Ludovic Berthier, 「ランダム最密充填近傍での静的構造と振動」, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7 日-9 月 10 日, 春日井

池田晴國, 池田昌司, 「高次元剛体球のガラス・ジャミング転移における相関長」 第四回ソフトマター研究会, 2015 年 1 月 6 日-1 月 8 日, 名古屋

枘井基典, 佐藤啓文, 池田昌司, 「ガラス転移における構造とフラジリティの関係: レプリカ理論によるアプローチ」 第四回ソフトマター研究会, 2015 年 1 月 6 日-1 月 8 日, 名古屋

池田昌司, 「ガラス転移とジャミング転移の統一的研究: 力学物性とレオロジー」 第 4 回ソフトマター研究会, 2015 年 1 月 6 日-1 月 8 日, 名古屋 (招待講演)

Atsushi Ikeda, “Glass transition and particle shape”, *Physics of Structural and Dynamical Hierarchy in Soft Matter*, 2015/3/16-3/18, Tokyo, Japan

Atsushi Ikeda, “A replica theory study of the glass and jamming transitions of hard ellipsoids”, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21 日-3 月 24 日, 名古屋

Harukuni Ikeda, Atsushi Ikeda, “Correlation length for the high dimensional hard sphere model near the glass and jamming transition point”, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21 日-3 月 24 日, 名古屋

Misaki Ozawa, Walter Kob, Atsushi Ikeda, Kunimasa Miyazaki, “Numerical Study of Ideal Glass Transition by Random Pinning”, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21 日-3 月 24 日, 名古屋

枘井基典, 佐藤啓文, 池田昌司, 「ガラス転移における構造とフラジリティの関係: レプリカ理論によるアプローチ」, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21 日-3 月 24 日, 名古屋

Atsushi Ikeda, “Replica theory analysis of the glass transitions of complicated systems: Network-formers and ellipsoids”, *International Workshop on Dynamics in Viscous Liquids*, 2015/5/4-5/7, Montpellier, France

池田昌司, 「少し複雑な系のガラス転移: レプリカ理論によるアプローチ」, 東大物性研短期研究会「ガラス転移と周辺分野の科学」, 2015 年 7 月 30 日-8 月 1 日, 柏 (招待講演)

Atsushi Ikeda, “Thermal fluctuations, mechanical response, and hyperuniformity in jammed solids”, *Japan-France Joint Seminar "New Frontiers in Non-equilibrium Physics of Glassy Materials"*, 2015/8/11-14, Kyoto (招待講演)

池田昌司, 「ガラス転移の統計力学: 理想ガラスは存在するか?」, 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム, 2015 年 9 月 16 日-9 月 18 日, 富山 (招待講演)

Atsushi Ikeda, “Thermodynamic glass transition of a randomly pinned glass-former”, *Third East Asia Joint Seminar on Statistical Physics*, 2015/10/14-17, Seoul, Korea (招待講演)

池田昌司, 「過冷却液体のエネルギーランドスケープについて」, 第 38 回溶液化学

シンポジウム・プレシンポジウム, 2015 年  
10月20日, 高知 (招待講演)

〔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) 研究代表者

池田 昌司 (Ikeda, Atsushi)

京都大学・福井謙一記念研究センター・准  
教授

研究者番号: 00731556