

ガラス転移とアモルファス固体：最近の理論研究から

¹東京大学大学院総合文化研究科, ²モンペリエ大学シャルルクーロン研究所, ³名古屋大学理学研究科

池田 昌司¹, 水野 英如¹, 尾澤 岬², 宮崎 州正³

Glass transition and amorphous solids : Insights from recent theoretical studies

Atsushi Ikeda¹, Hideyuki Mizuno¹, Misaki Ozawa², Kunimasa Miyazaki³

¹Graduate School of Arts and Science, The University of Tokyo. ²Laboratoire Charles Coulomb, Université Montpellier.

³Department of Physics, Nagoya University.

1. はじめに

液体を急冷すると，その微視的構造は乱雑なまま構造緩和がスローダウンし，ついには固体状態になってしまう。これがガラス転移だ，ということは本誌の読者は良くご存知だと思う。ではこのガラスが，現在，基礎的な物理の研究において非常に注目されていることをご存知だろうか^[1]？

ガラスは不思議な物質である。例えば対比として，結晶固体を考えてみよう。結晶の場合，液体と結晶を分かつものは熱力学的な一次相転移であり，その基本的なメカニズムは，原子・分子が格子構造をとって自由エネルギーを下げること，につきる。そして結晶状態の性質は，格子構造に由来するフォノンを用いて記述できる。しかしガラスについては，ガラス転移とそ

の背後にある構造緩和のスローダウンがどのようなメカニズムで起こるのか，そして固体状態としてのガラスはどのような性質を持つべきなのか，という最も基本的な知見すら未だないのが現状だ。ガラス転移は，シリカのような無機系物質にとどまらず，分子性液体，高分子溶液，金属，コロイド分散系にまで幅広く見られるので，物質の個性によらない普遍的な理解があるはずだ。近年，スピングラス理論などの統計力学基礎論，液体論などの化学物理，ソフトマター物理，弾性論などの知見が合流し，ガラスの物理が深まってきた。本稿では，著者らの研究の紹介とともに，その息吹をお伝えしたい。

2. 理想ガラス転移はあるか

実験室で観測されるガラス転移は，真正な相転移ではない。単に液体の構造緩和時間が実験の時間スケールを越えたため，見かけ上液体が流れなくなっただけである。しかしこの見かけの転移の背後に「理想ガラス転移」と呼ばれる

〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1
TEL 03-5454-6755
FAX 03-5454-6755
E-mail: atsushi.ikedai@phys. c. u-tokyo. ac. jp

真正な相転移がある、とする議論が古くから存在する。多くの過冷却液体において、液体の構造緩和時間 τ は温度 T の関数として Vogel-Fulcher 則 ($\tau \propto \exp[A/(T-T_0)]$) でうまくフィットできる。もしこの法則が実験室的ガラス転移より低温まで信頼できるとすると、緩和時間はある有限温度 T_0 で発散することになる。この仮想的な転移を、理想ガラス転移と呼ぶ。理想ガラス転移は熱力学からも考察できる。過冷却液体のエントロピー S_{liq} は、低温に行くにつれ、結晶のエントロピー S_{cry} に接近していく。 S_{cry} は振動のみに由来するエントロピーであるため、二つのエントロピーの差 $S_c = S_{liq} - S_{cry}$ は液体が取りうる乱雑な分子配置の個数に対応しており、配置エントロピーと呼ばれている。さてこの S_c の実験データを低温に外挿すると、ある有限温度 T_k で $S_c = 0$ になる。これは、温度 T_k で「乱雑だが安定な分子配置に系がトラップされる熱力学的相転移が起こる」ことを示唆している。そして驚くべきことに、緩和時間の外挿から決まる T_0 と、配置エントロピーの外挿から決まる T_k は、多くの物質で非常に近い値をとる。これは熱力学的な理想ガラス転移が存在し、それが緩和時間の増大の起源であること、を強く示唆する結果である。

このような状況から、1980年代以降、統計力学による過冷却液体の解析が進んできたが、最近大きな発展があった。スピングラスの研究で進展してきたレプリカ理論と液体論が合流し、レプリカ液体論が構築されつつあるのだ^[2]。この理論は分子間相互作用の情報のみから、純粋に統計力学的な技法を用いて配置エントロピーを計算することを可能にする。この理論は、配置エントロピーが有限温度でゼロになる、すなわち理想ガラス転移が起こることを予言する。特に空間次元が無限大の極限（平均場極限）ではこの理論は厳密になるため、この極限では疑いなく理想ガラス転移が起こることがわかってきた。

この理論的進展は素晴らしいが、残念ながら

三次元系では理論は厳密ではなくなるので、実際の液体における理想ガラス転移の有無は未だ判然としない。そこで我々は、三次元での理想ガラス転移に迫るシミュレーション研究を行った^[3]。そもそも、理想ガラス転移をシミュレーションで観測するのは、通常、不可能である。なぜなら、系の平衡化に天文学的な時間を要するためだ。我々は、この困難をバイパスするために、ある特殊なプロトコルに注目した (図 1 (a)) : 温度 T で液体を平衡化する。液体中の分子の一部をランダムに選び、ピン止めする。残りの分子を引き続き運動させた時、それらの分子は構造緩和できるか、を考える。このプロトコルで重要なことは、粒子のピン止めは平衡状態を乱さないため、新たな平衡化の必要がないことだ。我々は、Lennard-Jones 粒子系について、ピン止めする分子の割合 c を変えながらレプリカ交換モンテカルロ計算を行った。まず構造緩和を測定するために、オーバーラップ Q という量を計算した (図 1(b))。これはシミュレーションで現れた多数の分子配置が互いに似通っている度合いを定量化する物理量である。 c を増加させると、ある所で Q が不連続に増大

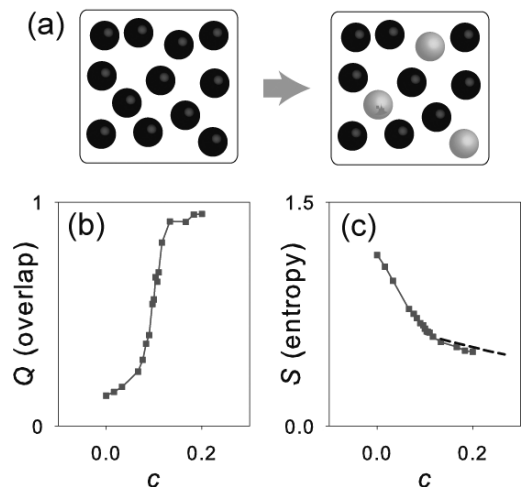


図 1 (a) 温度 T で液体を平衡化し (左)、割合 c の分子をランダムに選んでピン止めする (右)。(b) オーバーラップの c 依存性。温度は LJ 単位系で $T=0.45$ 。(c) エントロピーの c 依存性。点線は振動エントロピー。

することがわかる。これは、有限の c で構造緩和が起きなくなったことを意味する。次にこの運動の凍結の熱力学的背景を調べるために、エントロピーを計算した (図 1(c))。まさに凍結が起こったところで、エントロピーが折れ曲がっていることがわかる。また点線は純粹に振動のみから評価したエントロピーであり、凍結後のエントロピーはほぼ振動のみに由来していることがわかる。これらはまさに理想ガラス転移の特徴である。以上、特殊なプロトコルではあるが、理想ガラス転移をシミュレーションで実現する事に初めて成功した。これは、実際の液体においても理想ガラス転移が存在することを示唆する結果である。

3. アモルファス固体の熱物性と弾性不均一性

結晶の熱物性 (熱容量, 熱伝導) を説明する理論として、デバイ理論, フォノンの輸送理論が確立されており、固体物理学の教科書には必ず載っている重要な理論である。どちらの理論も、格子構造に由来するフォノンによって結晶の熱物性を説明する。それに対して、分子がアモルファス状に固まった固体, ガラスはどうであろうか? 分子の熱振動は、もはやフォノンではなく、結晶の理論は適用できない。実際に、ガラスは結晶とは大きく異なる熱物性を示すことが、古くから知られている^[4]。注目すべきは、多くのガラスが構成分子の種類等に依らずに、似た熱物性を示す点である。これは、アモルファス構造に由来する概念によって、ガラスの熱物性を統一的に説明できる可能性を示唆する。

では、どのような概念によって、ガラスの熱物性を説明できるだろうか? 現在、主流となっている概念として、「弾性不均一性」がある。結晶の場合、硬さ・柔らかさを示す弾性率は空間的に一様である。それに対して、ガラスでは、アモルファス構造ゆえに弾性率が空間的に一様ではないと考えられてきた。すなわち、局所的

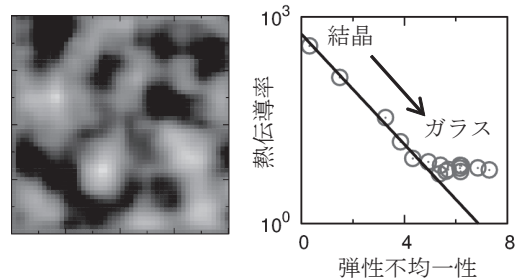


図2 左図：ガラスにおける局所弾性率の空間分布。
右図：熱伝導率 vs. 弾性不均一性。

に硬い・柔らかいところが不均一に分布しているというのである。結晶のフォノン (長波長において) 均質な弾性波であるので、ガラスでは不均一に分布する弾性率が弾性波を変形させ、結晶とは異なる熱物性を生み出すというシナリオは直観的に理解できるが、本当であろうか?

我々はこのシナリオを検証すべく、分子シミュレーションを用いた研究を行った^[5]。まず最初に、弾性不均一性を定量的に実証すべく、局所弾性率の計測を試みた。その結果、ガラスでは確かに弾性率が不均一に分布することを示した (図 2・左図)。さらに、不均一性の度合いを定量的に評価することに成功した。これにより、弾性不均一性が単なる概念ではなく、定量化できる実体があるものへと進展した。

次に、我々は、結晶からスタートして構成粒子のサイズ比を徐々に変化させる (サイズ乱れを入れる) ことで、ガラスへと変形させるシミュレーションを行った。このシミュレーションの狙いは、サイズ乱れによって弾性不均一性を成長させ、それに対して熱物性がどのように変化するかを観測することである。その結果、弾性不均一性の成長に追従する形で、熱物性がガラス的なものへと変化することを観測した。例えば、熱伝導率は、弾性不均一性が成長するにつれて指数関数的に減少していき、やがてガラスの低熱伝導率に収束する (図 2・右図)。我々の結果は、弾性不均一性がガラスの熱物性を生み出すことの直接的な証拠を提示した。

4. おわりに

以上、駆け足ではあるが、ガラス転移とガラスの固体物性に関する最新の研究成果を紹介した。ガラスはガラス転移により生成するので、本来、転移と物性は統一的に理解されるべきである。近年、レプリカ液体論をガラス物性へと応用する試みが顕著であり、そのような統一的理解を期待するのも夢物語ではないように感じる。まだまだ道のりは遠いが、ガラスの深い物理的理解に基づいて、その不思議な物性を記述し、それにより応用的にも有用な予言を与えられる日が来ることを期待している。

参考文献

- [1] L. Berthier and M. D. Ediger, "Facets of glass physics", *Phys. Today* 69, 1, 40 (2016).
- [2] G. Parisi and F. Zamponi, "Mean-field theory of hard sphere glasses and jamming", *Rev. Mod. Phys.* 82, 789 (2010).
- [3] M. Ozawa, W. Kob, A. Ikeda and K. Miyazaki, "Equilibrium phase diagram of a randomly pinned glass-former", *Proc. Nat. Acad. Sci.* 112, 6914 (2015).
- [4] W. A. Phillips, "Amorphous Solids : Low Temperature Properties", (Springer, Berlin, 1981).
- [5] H. Mizuno, S. Mossa, and J.-L. Barrat, "Measuring spatial distribution of the local elastic modulus in glasses", *Phys. Rev. E* 87, 042306 (2013) ; "Elastic heterogeneity, vibrational states, and thermal conductivity across an amorphisation transition", *EPL* 104, 56001 (2013) ; "Acoustic excitations and elastic heterogeneities in disordered solids ", *Proc. Nat. Acad. Sci.* 111, 11949 (2014).