

# ガラスの普遍的励起ボゾンピーク：不均一弾性体理論

<sup>1</sup>東京大学 大学院総合文化研究科  
<sup>2</sup>筑波大学 数理物質系 物質工学域

水野 英如<sup>1</sup>, 森 龍也<sup>2</sup>

## Universal excitation boson peak of glass: Heterogeneous elasticity theory

Hideyuki Mizuno<sup>1</sup>, Tatsuya Mori<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

<sup>2</sup>Department of Materials Science, University of Tsukuba

### はじめに

結晶の振動状態密度  $g(\omega)$  は、周波数の2乗で増加する。これはデバイ則と呼ばれる [1]。これに対して、ガラスはデバイ則よりも大きい振動状態密度を示す。この現象は「ボゾンピーク」と呼ばれ [2]、これまでに多くの実験によって普遍的に観測されてきた [3-5]。ボゾンピークは、ガラスの弾性率が空間的に不均一であることに起因する。結晶が均一な弾性体であることからデバイ則を導いたように、ガラスが不均一な弾性体であることから（デバイ則に比べて）過剰な振動状態密度が生じることを説明できる。弾性率の不均一性がガラス特有の物性を生み出す点については、過去の記事で紹介させていただいた [6,7]。本稿では、不均一な弾性体の運動方程式を直接的に扱い、解析的にボゾンピークを示そう。

### 結晶のデバイ理論（均一弾性体理論）

最初に結晶のデバイ理論を復習して、デバイ則を導出しよう [1]。デバイ理論では、結晶を均一な弾性体と考えて振動状態密度を予言する。なお、結晶は格子定数よりも長いスケールでは均一な弾性体に収束することが示せる [1]。弾性体の運動方程式は、

$$-\omega^2 \vec{u}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{\rho} \left( K + \frac{G}{3} \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}(\vec{r}, \omega)) + \frac{G}{\rho} \vec{\nabla}^2 \vec{u}(\vec{r}, \omega) + \vec{F}(\vec{r}, \omega), \quad (1)$$

とかける（時間  $t$  を周波数  $\omega$  にフーリエ変換している） [8]。  $\vec{u}(\vec{r}, \omega)$  は変位場、  $\vec{F}(\vec{r}, \omega)$  は（単位質量あたりの）外力場を表す。また、  $G$  はせん断弾性率、  $K$  は体積弾性率、  $\rho$  は質量密度を表す。利便性のため、以下では弾性率に対して、  $\vec{G} = G/\rho$ 、  $\vec{K} = K/\rho$  などの記号を導入する。

方程式 (1) のグリーン関数  $\mathcal{G}(\vec{r}, \omega)$  ( $3 \times 3$  の行列) は、

〒 153-8902

東京都目黒区駒場 3-8-1

TEL 03-5454-4376

E-mail: hideyuki.mizuno@phys.c.u-tokyo.ac.jp

$$g(\vec{r}, \omega) = \left[ -\omega^2 - \left( \bar{K} + \frac{\bar{G}}{3} \right) \bar{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot) - \bar{G} \bar{\nabla}^2 \right]^{-1} I \delta(\vec{r}), \quad (2)$$

と定義される [9]。\$I\$ は \$(3 \times 3)\$ の単位行列であり、\$\delta(\vec{r})\$ はディラックのデルタ関数である。位置ベクトル \$\vec{r}\$ を波数ベクトル \$\vec{k}\$ にフーリエ変換をして、方程式 (2) を解くと、

$$\hat{g}(\vec{k}, \omega) = \frac{I - \hat{k} \otimes \hat{k}}{\bar{G}k^2 - \omega^2} + \frac{\hat{k} \otimes \hat{k}}{(\bar{K} + 4\bar{G}/3)k^2 - \omega^2}, \quad (3)$$

が得られる。\$k = |\vec{k}|\$, \$\hat{k} = \vec{k}/k\$ とおいた。弾性体に外力を与えると弾性波が伝搬するが、式 (3) の右辺の第 1 項は横波を表し、第 2 項は縦波を表す。式 (3) を \$\vec{k} \to \vec{r}\$ へとフーリエ逆変換をすると、グリーン関数 \$G(\vec{r}, \omega)\$ は、

$$G(\vec{r}, \omega) = \int_{0 \leq |\vec{k}| \leq k_D} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left[ \frac{I - \hat{k} \otimes \hat{k}}{\bar{G}k^2 - \omega^2} + \frac{\hat{k} \otimes \hat{k}}{(\bar{K} + 4\bar{G}/3)k^2 - \omega^2} \right] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (4)$$

と求めることができる。ここで、波数ベクトル \$\vec{k}\$ の積分領域をデバイ波数 \$k\_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}\$ でカットオフする [1]。物質には、例えば格子定数や分子径などの最小の長さスケール、つまり最大の波数スケールが存在するので、それを考慮してカットオフを導入する。

振動状態密度 \$g(\omega)\$ の情報は、グリーン関数 \$G(\vec{r} = \vec{0}, \omega)\$ のトレースと虚部をとる操作によって得ることができて [10]、

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \frac{2\omega}{\pi} \frac{V}{3N} \text{ImTr}[G(\vec{r} = \vec{0}, \omega)], \\ &= \frac{2\omega}{3\pi} \text{Im} \left\{ \frac{3}{k_D^3} \int_0^{k_D} dk k^2 \left[ \frac{2}{\bar{G}k^2 - \omega^2} + \frac{1}{(\bar{K} + 4\bar{G}/3)k^2 - \omega^2} \right] \right\}, \\ &= \frac{3}{k_D^3} \left[ \frac{2c_T^{-3} + c_L^{-3}}{3} \right] \omega^2 = \frac{3}{\omega_D^3} \omega^2 = A_D \omega^2 \propto \omega^2, \end{aligned} \quad (5)$$

と計算できる。ここで、\$N\$ は分子数、\$V\$ は体積を表す。\$c\_T = \sqrt{\bar{G}}\$, \$c\_L = \sqrt{\bar{K} + 4\bar{G}/3}\$ はそれぞれ、横波の速度、縦波の速度を表す。また、\$\omega\_D = k\_D [(2c\_T^{-3} + c\_L^{-3})/3]^{-1/3}\$ はデバイ周波数

であり、\$A\_D = 3/\omega\_D^3\$ はデバイレベルである。以上の計算から、振動状態密度 \$g(\omega)\$ が周波数 \$\omega^2\$ で増加するという、デバイ則を導くことができた。均一な弾性体の振動状態密度はデバイ則に従う。

## ガラスの不均一弾性体理論

では、ガラスの不均一弾性体理論を説明しよう。基本的な考え方は、結晶のデバイ理論 (均一弾性体理論) と同じであり、計算も並行して行うことができる。唯一の違いは弾性率が空間中を揺らぐ点である。以下では、せん断弾性率 \$G(\vec{r})\$ が位置 \$\vec{r}\$ の関数として揺らぐ場合を考えよう。体積弾性率 \$K\$ は均一であるとする。

ガラスを長さ \$w\$ (体積 \$w^3\$) の微小領域に細かく分けて考えて、各領域で局所弾性率 \$G(\vec{r})\$ を定義するものとする。長さスケール \$w\$ は弾性率が局所的に定義できて、かつ局所弾性率の空間相関が無くなるくらい大きくとるものとする。このとき、せん断弾性率の確率分布関数を \$P(G(\vec{r}))\$ として、その平均値を \$G\_0\$、標準偏差を \$\Delta G\_0\$ としよう。

せん断弾性率が揺らぐ不均一弾性体の運動方程式は、

$$\begin{aligned} -\omega^2 \bar{u}(\vec{r}, \omega) &= \frac{1}{\rho} \left( K + \frac{G(\vec{r})}{3} \right) \bar{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \bar{u}(\vec{r}, \omega)) \\ &\quad + \frac{G(\vec{r})}{\rho} \bar{\nabla}^2 \bar{u}(\vec{r}, \omega) + \vec{F}(\vec{r}, \omega), \end{aligned} \quad (6)$$

とかけて、グリーン関数 \$G(\vec{r}, \omega)\$ (\$3 \times 3\$ の行列) は、

$$G(\vec{r}, \omega) = \left[ -\omega^2 - \left( \bar{K} + \frac{\bar{G}(\vec{r})}{3} \right) \bar{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot) - \bar{G}(\vec{r}) \bar{\nabla}^2 \right]^{-1} I \delta(\vec{r}), \quad (7)$$

と定義される [9]。

式 (7) のグリーン関数を厳密に計算することはできない。物性値 (今の場合は弾性率) が不均一に揺らぐ系のグリーン関数を近似的に計算する手法として、「有効媒質近似」が確立されて

いる [10]。この近似の骨子は、不均一な弾性体を「複素数の弾性率」をもった均一な弾性体にマップすることにある (図 1)。すなわち、弾性率のゆらぎの効果を、複素数の有効弾性率に押し込めるのである。有効媒質近似では、有効グリーン関数  $G_{\text{eff}}(\vec{r}, \omega)$  として均一な弾性体の式 (4) を採用して、せん断弾性率  $G$  を有効弾性率  $G_{\text{eff}}(\omega)$  に置き換えたものを扱う。

$$G_{\text{eff}}(\vec{r}, \omega) = \int_{0 \leq |\vec{k}| \leq k_D} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left[ \frac{I - \hat{k} \otimes \hat{k}}{\tilde{G}_{\text{eff}}(\omega)k^2 - \omega^2} + \frac{\hat{k} \otimes \hat{k}}{(\tilde{K} + 4\tilde{G}_{\text{eff}}(\omega)/3)k^2 - \omega^2} \right] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (8)$$

有効弾性率  $G_{\text{eff}}(\omega)$  は周波数  $\omega$  に依存する形で導入する。「複素数の弾性率」が物理的に意味することは、弾性体の変位場が「非弾性波」であることである。実際に、ガラスの振動状態は強く乱れたものであることが分かっている [11]。

さて、有効弾性率  $G_{\text{eff}}(\omega)$  (および有効グリーン関数  $G_{\text{eff}}(\vec{r}, \omega)$ ) は次のように決める [10]。まず有効弾性率  $G_{\text{eff}}(\omega)$  をもつ均一な弾性体を考えると、グリーン関数は、

$$G_{\text{eff}}(\vec{r}, \omega) = M_{\text{eff}}^{-1}(\vec{r}, \omega) I \delta(\vec{r}), \\ M_{\text{eff}}(\vec{r}, \omega) = -\omega^2 - \left( \tilde{K} + \frac{\tilde{G}_{\text{eff}}(\omega)}{3} \right) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot) - \tilde{G}_{\text{eff}}(\omega) \vec{\nabla}^2 \quad (9)$$

とかける (式 (2) 参照)。次に、任意の場所  $\vec{r}_1$  の弾性率  $G_1 \equiv G(\vec{r} = \vec{r}_1)$  が確率分布  $P(G_1)$  に従って揺らぐとする。場所  $\vec{r}_1$  の弾性率が  $G_1$  のときのグリーン関数は、

$$G_1(\vec{r}, \omega) = [M_{\text{eff}}(\vec{r}, \omega) + \Delta M_1(\vec{r}, \omega)]^{-1} I \delta(\vec{r}), \\ \Delta M_1(\vec{r}, \omega) = -\left( \frac{\tilde{G}_1}{3} - \frac{\tilde{G}_{\text{eff}}(\omega)}{3} \right) \vec{\nabla}_1(\vec{\nabla}_1 \cdot) - (\tilde{G}_1 - \tilde{G}_{\text{eff}}(\omega)) \vec{\nabla}_1^2 \quad (10)$$

とかける。添字の“1”は場所が  $\vec{r} = \vec{r}_1$  であることを意味し、 $\Delta M_1(\vec{r}, \omega)$  は場所  $\vec{r}_1$  における弾性率を  $G_{\text{eff}}(\omega)$  から  $G_1$  に置き換える操作に対応

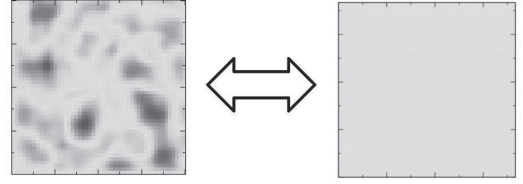


図 1 有効媒質近似：弾性率が不均一に分布する弾性体 (左図) を、複素弾性率をもつ均一な弾性体 (右図) にマップする。

する。このとき、 $G_1$  が揺らいだときのグリーン関数  $G_1(\vec{r}, \omega)$  の平均値と、有効グリーン関数  $G_{\text{eff}}(\vec{r}, \omega)$  は一致すべきである。すなわち、

$$\int G_1(\vec{r}, \omega) P(G_1) dG_1 = G_{\text{eff}}(\vec{r}, \omega) \quad (11)$$

という方程式が成り立つべきであり、これを満たすように有効弾性率  $G_{\text{eff}}(\omega)$  を決めればよい。以上のように有効媒質近似は、ある一箇所の弾性率の揺らぎを使って近似的な解析を行うので、平均場近似と言える。

式 (11) を解析するのだが、弾性率が  $\vec{r} = \vec{r}_1$  で異なる値をとるので、波数空間に移行せずに実空間のまま進むのがよい。そこで、局所弾性率を定義する際に導入した長さスケール  $w$  を単位とした「単純立方格子」を設定する。これによって、微分操作が差分化できて、実空間上の解析が容易になる。式 (11) を変形すると、以下の式 (12) のように整理できる [12-16]。(紙面数の関係から式 (12) を導出することはせず、文献 [12-16] を参照とする。)

$$\tilde{G}_{\text{eff}}(\omega) = \tilde{G}_0 - \Sigma(\omega), \\ \Sigma(\omega) = \gamma \tilde{G}_0^2 \left\{ \frac{3}{k_D^3} \int_0^{k_D} dk k^4 \left[ \frac{1}{\tilde{G}_{\text{eff}}(\omega)k^2 - \omega^2} + \frac{2}{3(\tilde{K} + 4\tilde{G}_{\text{eff}}(\omega)/3)k^2 - \omega^2} \right] \right\} \quad (12)$$

$\Sigma(\omega)$  は自己エネルギー関数と呼ばれ、弾性率の揺らぎによって有効弾性率が減少する効果を表す。これはガラスの非アフィン性として知られている [17]。方程式 (12) は  $G_{\text{eff}}(\omega)$  を決める

ための自己無撞着方程式になっている。さらに、方程式 (12) を無次元化して整理すると、

$$k_D \sqrt{\frac{G_0}{\rho}}, \quad \frac{K}{G_0}, \quad \gamma = \frac{N \Delta G_0^2}{V G_0^2} w^3 \quad (13)$$

の3つのパラメータが存在することが分かる。 $\gamma$ は不均一性の度合いを表すパラメータである。不均一性が大きくなると、系の安定性が失われる。すなわち、ある限界値 $\gamma_c$  ( $\gamma_c$ は $K/G_0$ に依存する)が存在して、 $\gamma < \gamma_c$ の領域では系は安定に存在するが、 $\gamma > \gamma_c$ になると $\Sigma(\omega = 0)$ 、したがって有効弾性率 $G_{\text{eff}}(\omega = 0)$ に虚部が出現し、系は不安定化する [12-14]。

最後に式 (5) と同様にして、有効グリーン関数 $G_{\text{eff}}(\vec{r} = \vec{0}, \omega)$ から振動状態密度を求めると、

$$g(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \frac{V}{3N} \text{ImTr}[G_{\text{eff}}(\vec{r} = \vec{0}, \omega)],$$

$$= \frac{2\omega}{3\pi} \text{Im} \left\{ \frac{3}{k_D^3} \int_0^{k_D} dk k^2 \left[ \frac{2}{\tilde{G}_{\text{eff}}(\omega)k^2 - \omega^2} + \frac{1}{(\tilde{K} + 4\tilde{G}_{\text{eff}}(\omega)/3)k^2 - \omega^2} \right] \right\} \quad (14)$$

が得られる。ここで、自己エネルギー関数 $\Sigma(\omega)$ について虚部が実部に比べて小さい、 $\text{Im}[\Sigma(\omega)] \ll \text{Re}[\Sigma(\omega)]$ という条件を仮定すると、近似をして計算を進めることができ、

$$\frac{g(\omega)}{\omega^2} = A_D + \frac{4}{\pi k_D^3 c_T^2(\omega)} \left[ \frac{\Gamma_T(\omega)}{\omega^2 + \Gamma_T^2(\omega)} \right],$$

$$c_T(\omega) = \sqrt{\tilde{G}_0 - \text{Re}[\Sigma(\omega)]},$$

$$\Gamma_T(\omega) = \frac{\omega \text{Im}[\Sigma(\omega)]}{c_T^2(\omega)}, \quad (15)$$

が得られる [18]。デバイレレベル $A_D$ は、せん断弾性率 $G_{\text{eff}} = G_0 - \rho \Sigma(\omega = 0)$ 、体積弾性率 $K$ から定義されるものである。なお、系が安定な場合 ( $\gamma < \gamma_c$ の場合) は、 $\Sigma(\omega = 0)$ は必ず実数で、 $\tilde{G}_0$ より小さい値になる。式 (15) から明らかのように、 $g(\omega)/\omega^2$ はデバイレレベル $A_D$ に対して(正の)過剰な項が足されたものになっている。したがって、弾性率の揺らぎによって有効弾性率

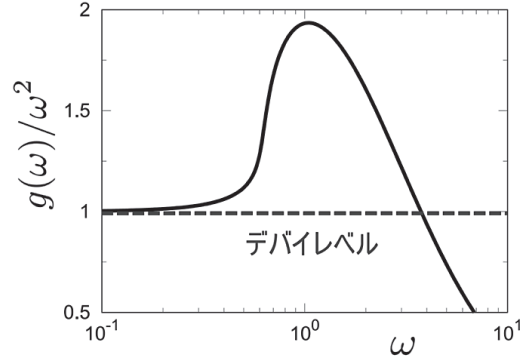


図2 方程式 (12) と (14) を数値的に解いて得た振動状態密度の結果例。

に虚部が出現し、この虚部のために振動状態密度が過剰になることが分かる。

式 (12) と (14) を数値的に解いて振動状態密度を計算する手順は、以下ようになる。

- (i) 式 (13) で定義される3つのパラメータを決める。
- (ii) 自己無撞着方程式 (12) を解いて、有効弾性率 $G_{\text{eff}}(\omega)$ を計算する。
- (iii) 計算した $G_{\text{eff}}(\omega)$ を式 (14) に代入して、振動状態密度 $g(\omega)$ を計算する。

数値計算の結果を図2に示す。振動状態密度の値がデバイレレベルよりも過剰になる、「ボゾンピーク」が予言できる。したがって、弾性率の不均一性がボゾンピークの起源になっていることが示された。

なお、 $\gamma = 0$ として不均一性をゼロにすると、式 (12) から弾性率が実数値 $G_{\text{eff}}(\omega) = G_0$ で均一になるので、これを式 (14) に代入すればデバイレ則が得られる (式 (5) 参照)。したがって、式 (12) と (14) は均一な弾性体理論も含むものになっている。

## おわりに

本稿では不均一弾性体理論を用いてボゾンピークを説明したが、最新の研究 [19,20] では、不均一弾性体理論は振動の局在化 [11] や強い音波散乱 [18] も説明できることが実証された。また、不均一弾性体理論以外にも、近年ではラ

ンダム行列理論 [21-23] を用いてガラスの振動特性を説明する試みが活発である。

最後に、この不均一弾性体理論の応用例を一つ述べる。この理論によって不均一な弾性率がボゾンピークを発現させることを説明したが、このことは、逆にボゾンピークの情報があればガラスの局所的な弾性率を評価し得ることを意味する。そのため、分光（非弾性中性子散乱、ラマン散乱、テラヘルツ分光）などによって実験的に得られるボゾンピークの情報 [3-5] と、不均一弾性体理論を組み合わせることにより、ガラスのナノスケール弾性特性の情報を抽出できるだろう。今後、そのような応用がガラスの微視的な力学特性の理解や制御に繋がることを期待したい。

#### 参考文献

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics", Harcourt College Publishers, New York (1976).
- [2] W. A. Phillips, "Amorphous Solids: Low Temperature Properties", Springer, Berlin (1981).
- [3] O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Takeda, T. Kanaya, T. Kawaguchi, K. Kaji, "Inelastic neutron scattering study of low energy excitations in glassy 1-butene", *J. Chem. Phys.* **105**, 732 (1996).
- [4] M. Kabeya, T. Mori, Y. Fujii, B. W. Lee, J. H. Ko, A. Koreeda, and S. Kojima, *Phys. Rev. B* **94**, 224204 (2016).
- [5] T. Mori, Y. Jiang, Y. Fujii, S. Kitani, H. Mizuno, A. Koreeda, L. Motoji, H. Tokoro, K. Shiraki, Y. Yamamoto, and S. Kojima, *Phys. Rev. E* **102**, 022502 (2020).
- [6] 池田昌司, 水野英如, 尾澤岬, 宮崎州正, "ガラス転移とアモルファス固体: 最近の理論研究から", *ニューガラス* **31**, 3 (2016).
- [7] 水野英如, 池田昌司, "ガラスの熱物性・振動特性: 最近の理論研究から", *ニューガラス* **33**, 19 (2018).
- [8] W. S. Slaughter, "The Linearized Theory of Elasticity", Springer Science + Business Media, New York (2002).
- [9] 今村勤, "物理数学シリーズ 物理とグリーン関数", 岩波書店 (2016).
- [10] 米沢富美子, "不規則系の物理 コヒーレント・ポテンシャル近似とその周辺", 岩波書店 (2015).
- [11] H. Mizuno, H. Shiba, and A. Ikeda, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114**, E9767 (2017).
- [12] W. Schirmacher, *Europhys. Lett.* **73**, 892 (2006).
- [13] A. Marruzzo, W. Schirmacher, A. Fratallocchi, and G. Ruocco, *Sci. Rep.* **3**, 1407 (2013).
- [14] S. Köhler, G. Ruocco, and W. Schirmacher, *Phys. Rev. B* **88**, 064203 (2013).
- [15] M. Wyart, *Europhys. Lett.* **89**, 64001 (2010).
- [16] E. DeGiuli, A. Laversanne-Finot, G. During, E. Lerner, and M. Wyart, *Soft Matter* **10**, 5628 (2014).
- [17] A. Tanguy, J. P. Wittmer, F. Leonforte, and J.-L. Barrat, *Phys. Rev. B* **66**, 174205 (2002).
- [18] H. Mizuno and A. Ikeda, *Phys. Rev. E* **98**, 062612 (2018).
- [19] M. Shimada, H. Mizuno, and A. Ikeda, *Soft Matter*, **16**, 7279 (2020).
- [20] M. Shimada, H. Mizuno, and A. Ikeda, *Soft Matter*, **17**, 346 (2021).
- [21] S. Franz, G. Parisi, P. Urbani, and F. Zamponi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112**, 14539 (2015).
- [22] E. Stanifer, P. K. Morse, A. A. Middleton, and M. L. Manning, *Phys. Rev. E* **98**, 042908 (2018).
- [23] D.A. Conyuh, Y.M. Beltukov, *Physics of the Solid State* **62**, 689 (2020).