

階層性が内在するガラスのエネルギー地形における低周波数振動の緩和予言能の起源

白石 薫平

東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻
現所属：フランス モンペリエ大学 シャルル・クーロン研究所

本稿では、2022年度の東京大学情報基盤センター「若手・女性利用者推薦」に採択された研究課題で得られた成果を報告する。

1. イントロダクション

ガラスは、我々が毎日の生活で使う身近な材料である。窓ガラスは我々を風雨から守り、陽光を家屋に取り込んでくれる。食卓のガラスコップは、水を飲むときに欠かせないだろう。日常生活で見知っているだけでなく、こうしたガラスがどうやって作られるのかも、読者の皆さんはよくご存知なのではないだろうか。ガラスを生成するには液体を急激に冷やす必要があるのだが、この様子をガラス工芸の映像で見たことのある人も多いだろうし、体験したことのある人もいるかもしれない。

事程左様にガラスは身近な材料であるが、物理学の立場から見たとき、ガラスの性質には未解明な点が数多く残されている。そして多数の論点は2つに大別できる：

1. 「ガラス転移の理解」：水が氷になる際には水分子が整列して結晶構造を形成するのに対して、ガラスは規則正しい構造を持たず液体の如く乱雑な構造のまま固まっている。液体と微視的な見た目がほとんど変わらないにも関わらず、何故固まることができるのだろうか？
2. 「ガラスの固体としての性質」：固まった後のガラスの性質を調べてみると、結晶とは全く異なる振る舞いをするのが実験的に知られている。ガラスの異常な固体物性とは何か、そして何故結晶とは異なる性質を示すのだろうか？

本研究では、上記の2点に関係する研究を行った。以下、上記の整理に基づいて、得られた成果を紹介する。

2. 分子性液体が示す緩和プロセスをエネルギー地形から理解する

本節では、1つ目の論点であるガラス転移の近傍において、分子性液体の微視的粒子が示す運動（緩和と呼ぶ）に関する研究を紹介する。

既述の通りガラスは液体を急速に冷やすことで生成されるが、ガラスとして固まるガラス転移の直前に、液体は「過冷却液体」と呼ばれる状態になる。この過冷却液体状態において、液体の構成粒子の運動はゆっくりとしたものになり、更なる温度低下とともに遅さは爆発的に増大していく。そして遂にガラス転移温度と呼ばれる温度に到達すると、液体の運動は凍結してガラスが生成される。ガラスとは、液体の運動が極めて遅くなり、我々の観測時間ではもはや

運動できなくなった状態を指すのである。従って、過冷却液体中における粒子の運動を理解することは、ガラス転移の起源の理解に直結する、ガラス転移研究の常道とも言える重要な研究である。実験研究は、過冷却液体の緩和が主に2つの過程で進行することを明らかにしてきた。長時間で発生する α 緩和過程と、短時間で発生する Johari-Goldstein (JG) β 緩和過程である。これまでのシミュレーション研究の主眼は基本的に前者にのみ集中していた。何故なら、過去のシミュレーションのほとんどが依拠してきた等方的な粒子（球や円盤）で構成されるガラスモデルには、前者のみが出現し、後者の過程は現れないからである。シミュレーションで JG β 緩和を観察するには、粒子を異方的な形状にする必要があるのだ[1]。

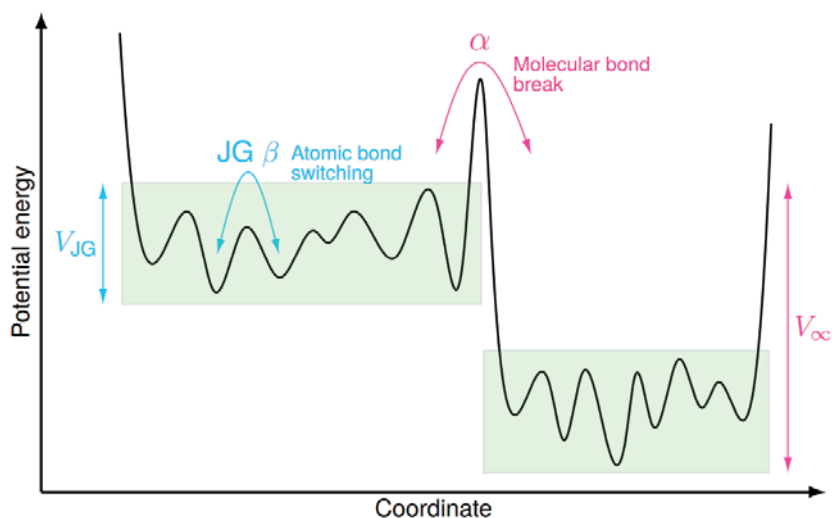
理論的には、エネルギー地形描像がガラス転移の理解によく用いられる。エネルギー地形とは、微視的な状態を引数に取るポテンシャルエネルギーの関数のことを指し、ガラスのエネルギー地形は第1図のように非常に凸凹していると考えられる。ガラス転移近傍の低温に近づくとエネルギースケールが低下するため、地形の凸凹に系が捕われてしまう。すなわち、系が存在できる領域は地形中の盆地部分に限定され、なかなか周囲の山を越えてエネルギー地形全体を動き回ることができなくなる。このようにして、固まる直前のガラス分子のゆっくりとした運動を説明するのだ。実験で見られるように α 緩和と JG β 緩和の2つの過程から緩和が進行する場合、エネルギー地形は2段階の階層構造を取ると考えられる（第1図）。この階層的エネルギー地形の数値的な証拠は、昨年度（2021年度）の「若手・女性利用者推薦」制度の支援を受け、筆者らによって直接検出されている[1]。

過冷却液体の緩和とエネルギー地形に関する興味深い見方として、低周波数振動からの理解がある[2]。シミュレーション中のある時刻におけるガラス配置を取り、エネルギー地形中で近接した安定配置（地形中の盆地に相当する）を計算し、この安定配置における低周波数固有振動を取り出す。そして、初期配置からの時間発展を開始する。どの粒子が時間発展中で大きく動いたのかを計算すると、初期配置近傍の安定配置で強く振動していた粒子との間に相関が見られるのだ。この相関が意味するのは、初期安定配置の振動には、その後の時間発展での緩和を予言する能力が備わっていることである（但し、全粒子の運動の完全な予言とは程遠いことに注意されたい）。低周波数振動の緩和予言能は α 緩和と JG β 緩和を示す場合でも成り立つことが、筆者らによる研究で確かめられている [1]。

エネルギー地形的に、この関係は自明ではない。図に示したように、振動解析を行う初期配置と、 α 緩和で乗り越える障壁の間には、JG β 緩和で乗り越えるべき無数の小さい障壁が存在しているからである。第1図を例に取ると、地形中のある盆地の底（初期安定配置）から高い山（ α 緩和で乗り越える障壁）の間には、たくさんの小さい盆地と山が存在していることを指す。エネルギー地形中のいかなる特徴が、緩和予言能を成り立たせているのだろうか。

この問いに答えを与えるため、筆者らは時間発展で系が経巡る盆地の、低周波数振動同士に対する相関量を新しく定義した。そして時間発展中に、この新規な相関量のいかなる成分が相関を失うのかを検討した。その結果、エネルギー地形中の局所的な構造（ベイソン）を経巡るタイムスケールでは振動相関の回転成分が失われる一方、大域的な構造（メタベイソン）を経巡るタイムスケールでは振動相関の並進成分が失われることを見出した。この結果は、エネルギー地形のメタベイソン内に所属する盆地では、低周波数振動の並進成分が相関していることを意味しており、これこそが緩和予言能のエネルギー地形的な起源である。この結果は、JG β 緩和の実空間

運動が粒子の回転運動であり、 α 緩和の実空間運動が粒子の並進運動である既知の観察 [1] と整合的である。今後は、地形中の盆地（安定配置）における振動モードに着目するだけでなく、地形中の山（鞍点、サドル）における振動モードが緩和を記述し得るかという問題へと、本研究で得られた理解を拡張していくべきであろう。



第 1 図：分子性液体のエネルギー地形の概念図。

過冷却液体のエネルギー地形は図のように凸凹した形状を取る。緩和が α 緩和と Johari-Goldstein β 緩和の 2 つの過程で進行する場合、図のように大きな盆地が多数の小さな盆地を内包する、階層的な地形となる。本研究では、系が時間発展によって階層的なエネルギー地形を経巡る際に訪れるベイスンが持つ振動の相関を調べた。メタベイスン内に存在するベイスンは、低周波数振動の並進成分に相関を持つことが明らかになった。本研究で明らかになったこの相関が、振動モードの持つ緩和予言能が階層的な地形中で長時間持続することを説明する、地形の起源である。

3. ガラス特有の低エネルギー励起の普遍性

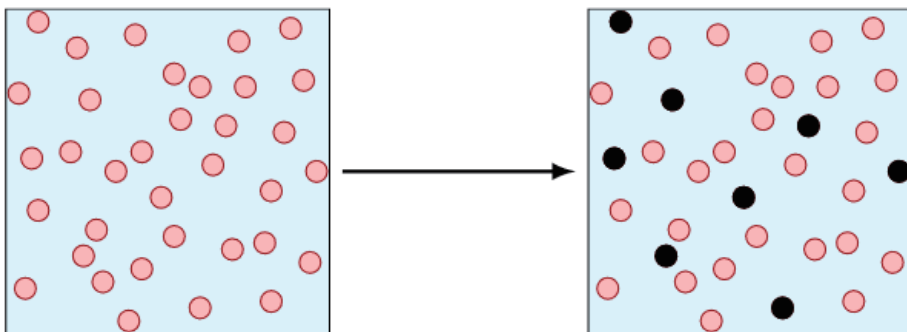
本節では、2 つ目の論点であるガラスの異常固体物性の研究を紹介する。本研究では固体物性の中でもとりわけ低周波数振動に着目する。

2016 年頃から現在までの過去 7 年間ほど、ガラスのシミュレーション研究のコミュニティにおける大きな注目は、低周波数領域でガラス固体が示す異常な振動の性質に集まっていた。学部の統計力学で学ぶように、結晶固体の低周波数での振る舞いは、空間全体に広がった音波で記述されることがデバ依理論によって説明される。しかしガラスにおいては、空間全体に広がった音波に加えて、空間的に局在化した振動が出現することがシミュレーションによる振動解析の結果明らかになった [3, 4]。さらに、これらの局在振動の出現頻度である状態密度 $g(\omega)$ を調べると、周波数 ω の 4 乗に比例することが分かった [3, 4]。この局在振動は様々な種類のガラスで普遍的に観察されており、この振動こそが、実験的に知られてきたガラスの熱物性や塑性の異常な振る舞いを説明する鍵になると考えられている。従って、局在振動の普遍性の限界を調べることは、ガラス物性の機序の理解という奥行きを持ったテーマであると言える。

空間次元を変えたときにも局在振動が出現するのか、出現する場合その性質は保持されるのかという問いは、ここで概観した研究の流れの中で当然興味を持たれてきた。とくに興味深いのは2次元の場合である。2次元系では3次元系に比して音波が多数出現するため、シミュレーションで得られる局在振動は非常に少なく[4]、その状態密度を調べることは困難であった。過去の研究では、大量のガラス配置のアンサンブルを用意することで局在振動をかき集め、統計則の調査に取り組んできた。3次元系では、多数の配置のアンサンブルに頼る本手法は正しい結果を与える[3]。しかし、2次元系で得られる局在振動は音波と強く混合しているため、局在振動のむき出しの性質が混合によって遮蔽されてしまう。そのため、2次元局在振動の状態密度も音波の影響を受けてしまい、状態密度の周波数依存性に対しては、異なる研究グループによって4乗[5]と3.5乗[6]という相反する報告が行われていた。これらの研究では100万以上の配置を用意しているが、それでもベキ指数の正確な決定は困難であった。これらは、ある意味で音波に「汚染」された状況での調査となっており、純粋な局在振動のベキ指数の値については決め手を欠く状況であったと言えるだろう。

そこで筆者らは、2次元系で大量に出現する音波を取り除いて局在振動だけを観察できないかと着想した。そのために用いたシミュレーション手法がランダムピン法という、ガラス配置中の粒子をランダムに選んで固定する（ピン止めする）手法である（第2図参照）。この手法は元々、第一の論点であるガラス転移に関する問題に対して使われてきた[7]が、近年ガラスの局在励起を観察するのに使えることが示唆された[8]。しかし、ランダムピンを施した系の局在振動がどんな空間構造を示すのかという踏み込んだ解析までは行われてこなかった。さらに、上記の2次元系の問題について、ランダムピン法での解決が試みられたことはなかった。

筆者らはまず、先行研究と同じ3次元系で局在振動の空間構造を計算した。Decay profile と participation ratio という2つの量によって空間構造を観察したところ、ピンニング粒子の割合を増やすことで、局在振動と音波の混合が完全に解けることが明らかになった[9]。この事実は、2次元系の難点が両者の強い混合であったことを考えると、好材料である。そこで2次元系でも同様の解析を行った結果、果たして音波との混合を解くことに成功した[10]。一切混合していない局在振動の状態密度を計算したところ、他の空間次元と同じく周波数の4乗に比例することが確認できた[10]。以上、ガラスが持つ局在振動の普遍性が2次元系においても成り立つことを、シミュレーションならではの設定を導入することで、証明することができた。今後は、ランダムピンを施した系の局在振動の発生位置、剪断を加えた際の粒子再配置との相関、これらの性質が粒子間相互作用を変えても成り立つのか、といった方向性が考えられるだろう。



第2図：ランダムピン法概念図。

ランダムピン法では、通常のガラス配置（左図のピンクの粒子）の中から一定の割合の粒子をランダムに選択し、ピン止めする（右図の黒い粒子）。ピン止めによって、ピン止めしていない可動粒子の運動が遅くなり、ガラス転移と同様の振る舞いを示す。本研究では、可動粒子の持つ低周波数振動を詳細に検討し、低周波数域の音波がピン止めによって消失し、局在励起との混合が解けることを示した。

4. まとめ

以上、駆け足であったが、液体からのガラスへの転移と異常な固体物性という両側面から、ガラスを研究して得られた成果を紹介した。それぞれの研究に不可欠な役割を果たしたのが、前者にとっては異方的形状の粒子から成るモデルガラス系、後者にとってはランダムピン法であった。それぞれ、JG β 緩和を数値計算で示すため、音波の影響を除去するためと、研究目的を直接的に解決することを狙った数値計算手法である。これらの計算は、等方的な粒子や可動粒子のみといった標準的な設定から一歩進んだシミュレーションであり、またシミュレーションでなければ実現や解析が難しいことが特徴である。また、ガラスという研究分野を考えると、液体の統計力学と地続きである分野の特性ゆえに、黎明期から現在に至るまで、分子動力学法やモンテカルロ法といったシミュレーションによる研究の比重が特に高いように感じる。これからも、数値計算の利点を生かすシミュレーションを効果的に用いることで、ガラスの理解を深めていけることを願っている。

参 考 文 献

1. K. Shiraishi et al., ``Johari-Goldstein β relaxation in glassy dynamics originates from two-scale energy landscape,’’ *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **120**, e2215153120 (2023).
2. A. Widmer-Cooper et al., ``Irreversible reorganization in a supercooled liquid originates from localized soft modes,’’ *Nat. Phys.* **4**, 711 (2008).
3. E. Lerner et al., ``Statistics and Properties of Low-Frequency Vibrational Modes in Structural Glasses,’’ *Phys. Rev. Lett.* **117**, 035501 (2016).
4. H. Mizuno et al., ``Continuum limit of the vibrational properties of amorphous solids,’’ *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114**, E9767 (2017).
5. G. Kapteijns et al., ``Universal Nonphononic Density of States in 2D, 3D, and 4D Glasses,’’ *Phys. Rev. Lett.* **121**, 055501 (2018).
6. L. Wang et al., ``Low-Frequency Excess Vibrational Modes in Two-Dimensional Glasses,’’ *Phys. Rev. Lett.* **127**, 248001 (2021).
7. K. Kim, ``Effects of pinned particles on the structural relaxation of supercooled liquids,’’ *Europhys. Lett.* **61**, 790 (2003).
8. L. Angelani et al., ``Probing the non-Debye low-frequency excitations in glasses through random pinning,’’ *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **115**, 8700 (2018).
9. K. Shiraishi et al., ``Low-frequency vibrational states in ideal glasses with random pinning,’’ *Phys. Rev. E* **106**, 054611 (2022).

10. K. Shiraishi et al., ``Non-phononic density of states of two-dimensional glasses revealed by random pinning,`` J. Chem. Phys. **158**, 174502 (2023).