

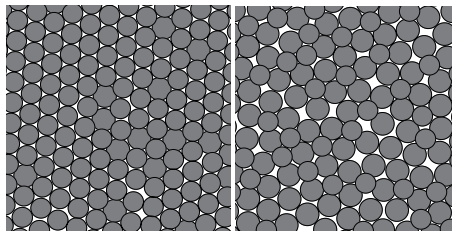
# 構造ガラスにおける限界安定性の研究

島田 真成

東京大学総合文化研究科

## 1. はじめに

一般に、液体を結晶化が阻害されるほど素早く冷却すると、構成粒子の構造が液体のように乱雑なまま、固体のように剛性を獲得する[1]。このような非平衡状態がガラスであり、粒子が整然と並んでいる結晶とは異なる固体である（第1図）。ガラスは日常にありふれており、最も身近な例として、窓ガラスなどに使用されるシリカガラスが挙げられる。しかし、泡や砂などの粉粒体と呼ばれる物質も多数集まるとガラスのように振る舞うことが知られており、我々の生活にガラス的な状態をとる物質は多い。これらのガラス状態は、それを構成する物質こそ違っても、様々な面で普遍的な性質を示す。例えば、多くの物質において、ガラス化する直前の液体の粘性は冷却に伴って何桁も急激に増大する。このような異常な遅い動力学は、しばしば *arrested dynamics* と呼ばれ、ガラス研究の中心的対象の一つである。

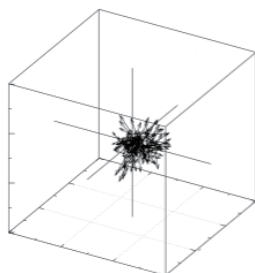


第1図：分子シミュレーションで作られた典型的な結晶（左）とガラス（右）。

同じ粒子からなる液体でも、ゆっくりと冷却するか素早く冷却するかによって結晶（左）にもガラス（右）にもなりうる。結晶中では粒子が概ね整然と並んでいる一方で、ガラス中の粒子は乱雑に詰め込まれている。

ガラスには他にも様々な普遍的性質があり、研究者の興味をひいてきた。ここでは特に、本研究の主眼でもある固体の基準振動モードについて詳しく説明する。結晶の基準振動モードは、全て平面波である。これはまさに音波そのものであり、結晶の熱物性や力学物性を支配している。一方ガラスの場合、平面波とは全く異なる基準振動モードが低周波数領域に二種類観測される。一種類目として、平面波のように空間的に広がっているものの、乱雑な振動を示すモードが1 THz程度の周波数スケールに観測される[2]。近年では *anomalous modes* と呼ばれるようになったこのモードは、粉体のシミュレーションによって状態密度が周波数の二乗に比例していることが示唆されている。一方、1 THz よりも十分低周波数の領域には、空間的に局在化した振動が観測されている（第2図）[3, 4]。この局在振動の状態密度が周波数の四乗に比例しているということは、かなり広いクラスのガラス形成物質において確認されている。このベキ則はゼロ周波数まで続き、ガラスの限界安定性 (*marginal stability*) と呼ばれる性質と密接に関わっていると考えられている[5]。ガラスは固体として力学的に安定であるものの、ごく微小の摂動で構造が破壊

されることが分かっており、この性質が限界安定性である。例えば、ガラスにせん断をかけて破壊する数値実験を行うと、破壊が起きるひずみ量が熱力学極限でゼロに収束していく[6]。せん断による破壊が起きるときは、ガラス中で最小の周波数を持つ局在振動の周波数がゼロになり、その振動方向が力学的に不安定化することが分かっている。つまり、ガラスが限界安定であるためには、局在振動がどこまでも低周波数領域まで上述のベキ則に従って存在し続けることが重要である。



第2図：分子シミュレーションで作られたガラス中の局在振動。

箱全体にガラスを構成する粒子が詰まっているが、その中から局在振動で強く振動する粒子のみを可視化した図。矢印の方向が振動方向であり、その始点に粒子が位置している。

一方、ゲルと呼ばれる物質も、ガラスとよく似た性質を持っている。ゲルとは、一般的に構成粒子が何らかのネットワーク構造を形成し剛性を持っている物質であるが、その多くはガラスのような不規則構造を形成する[7]。ゲルは、ネットワークの性質に基づいて化学ゲルと物理ゲルに大別される。前者は、ネットワークが架橋構造などの化学反応によって形成されるものであり、構造がほぼ永久的に維持される。一方後者は、分子間力によって緩やかなネットワーク構造が一時的に形成されるのみであり、コロイド系がその代表である。このように、物理ゲルは明確にネットワーク構造が同定できず、同じく不規則構造を持つガラスとはしばしば区別することが難しい。両者の違いをどのように理解するかということは、近年のソフトマター分野において精力的に研究されてきた。

本研究では特に、物理ゲルの代表的な形成過程の一つである arrested phase separation[7] というプロセスに着目し、ガラスとゲルの違いを限界安定性に基づいた議論によって明確にする。通常の気液相分離では、高温の様な流体を相分離が起きる温度まで冷却することで、高密度の液体相と低密度の気体相に分離する。一方 arrested phase separation は、冷却先の温度が十分低温であった場合に起きる。具体的には、液体相がガラス転移を起こす温度よりも低温まで冷却すると、液体相の動力学が遅くなっているために相分離が完全には進行できず、ネットワーク状の構造が長時間安定に出現する。この状態が物理ゲルの一種である。本研究では、arrested phase separation を起こす最も極端な状況である、ゼロ温度への急冷を考える。この場合は、熱ゆらぎの効果が完全に排除できるため、系の力学的な性質のみに着目することができる。

また、このような低温での気液相分離は、粘弾性相分離[8]と呼ばれるクラスの現象の一例となっている。一般に、相分離を起こす二相の粘弾性的な性質が大きく異なると、相分離の過程でネットワーク構造のみならず、様々な形態の相分離状態が観察される。この現象はソフトマター系において非常によく見られるものであり、本稿の最後に議論するように本研究はこのような幅

広いクラスの現象まで射程に入れうるものである。

## 2. 数値計算手法

### 2. 1. モデル

本研究では、質量 $m$ の3次元単一成分粒子系を使用した。粒子間の相互作用には標準的な分子間力のモデルである Lennard-Jones ポテンシャル

$$\phi_0(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right]$$

を使用した。ここで、 $r$ は粒子間距離、 $\epsilon$ と $\sigma$ はそれぞれエネルギーと長さの次元を持った定数である。以下本稿では、長さ、質量、時間の単位をそれぞれ $\sigma, m, \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$ として表現する。本来この相互作用は無限遠方まで値を持つが、数値シミュレーションでは有限の距離で相互作用を切断し、それ以上離れた粒子同士は相互作用をしないとする近似を用いるのが一般的である。切断の方法は何通りか考えられるが、本研究では切断する距離 $r_c = 2.5$ で相互作用の一階微分が連続にゼロに接続されるように切断した。すなわち、

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi_0(r) - \phi_0(r_c) - \phi'_0(r_c)(r - r_c) & (r < r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases}$$

がシミュレーションで実際に使用した関数形である。

このポテンシャルを使用し、分子動力学シミュレーションを行った。粒子数 $N = 1000, 2000, 4000, 8000, 16000, 32000, 64000$ のシステムそれぞれについて100個の独立なガラス配置を生成した。具体的には、温度 $T = 2.0$ で平衡化した液体配置をゼロ温度まで急冷するシミュレーションを行うことで、終配置として固体として安定なガラス配置を得た。急冷の方法としては、一般に最適化問題を解くためのアルゴリズムである最急降下法を利用している。これは、ランジュバン方程式のゼロ温度極限とみなすこともできる簡便な急冷手法である。全てのシミュレーションは、パッケージソフトウェアである LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [9]を用いて行った。短距離相互作用系の分子動力学シミュレーションは、並列化による計算速度の向上がかなり見込め、本研究では最大 100 コア程度の CPU を用いた並列化計算によって大量の配置を生成することに成功した。

### 2. 2. 振動モード解析

我々が得たゼロ温度のガラス配置は、力学的に安定である。言い換えれば、系はポテンシャルエネルギーの極小点に位置しているということである。本研究で行った振動モード解析とは、数学的にはポテンシャルエネルギーの極小点でヘッセ行列の固有値と固有ベクトルを求めることに対応する。この固有値は、極小点周りのポテンシャルの曲率に対応し、物理的にはその平方根がモードの固有周波数となる。我々の考えているシステムは、3次元で粒子数 $N$ の $3N$ 次元系であるため、ヘッセ行列も $3N$ 次元行列であり、粒子数 $N$ が大きくなるほど大規模な行列の対角化計算が要求される。しかし、我々が興味を持っているのは最低周波数領域のモードのみであるため、固有値の小さいモードだけ効率的に求められれば良い。本研究では、このような目的のために作られたアルゴリズムである Arnoldi 法を実装した ARPACK (ARnoldi PACKage) [10]と、Krylov-Schur 法を実装した SLEPc (Scalable Library for Eigenvalue Problem Computations) [11]というパッケージを使用した。前者はそのままでは並列化計算には対応していないため、小さい行列

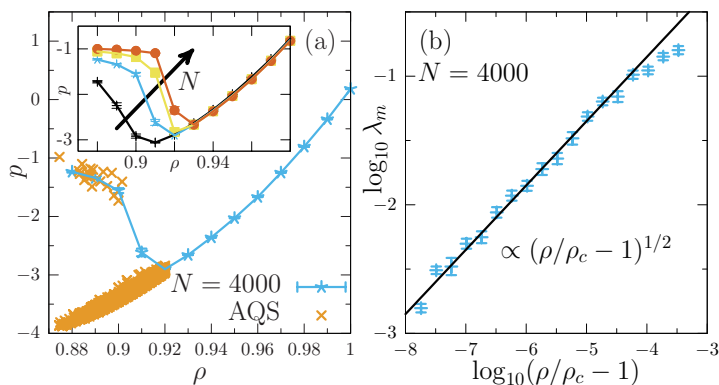
を対角化するために使用し、大規模な行列に対しては後者を用いた。これらのパッケージによって、ヘッセ行列の固有値 $\lambda_\alpha$ と固有ベクトル $\vec{e}_\alpha = (\vec{e}_{\alpha 1}, \dots, \vec{e}_{\alpha N})$ を求めた。ここで、 $\vec{e}_\alpha$ は $\alpha$ 番目( $\alpha = 1, \dots, 3N$ )の $3N$ 次元ベクトルであり、その成分である $\vec{e}_{\alpha i}$ は $i$ 番目の粒子の振動方向を示した3次元ベクトルである。また、固有周波数を $\omega_\alpha = \sqrt{\lambda_\alpha}$ と書く。

### 3. 結果

#### 3. 1. 相分離と固有ベクトルの関係

まず始めに、系の粒子数密度 $\rho$ を変化させたときの圧力変化を考える。粒子数密度を変化させる方法は何通りもあり得るが、本研究では二種類の方法を比較することにした。第一の手法は、始めに準備する液体の時点で密度の異なる配置を用意しておくという方法である。この手法で、4000粒子系にたいして圧力の変化をプロットしたものが、第3図(a)に示された線で繋がれたデータである。これを見ると、密度 $\rho = 0.92$ より高密度領域では、密度が下がれば圧力も下がるという関係であるが、より低密度領域では逆に密度低下に伴って圧力が上がっている。これは、通常の相分離を記述する van der Waals の状態方程式の振る舞いによく似ており、まさに気液相分離のゼロ温度極限と呼ぶべき現象である[12]。ゼロ温度の相分離の結果、 $\rho = 0.92$ 以下の配置ではガラス配置中に空洞が開く。また、この圧力密度曲線は、気液相分離が見られる密度領域で強いシステムサイズ依存性を示す。これを確認するため、第3図(a)のインセットに、粒子数 $N = 1000, 4000, 16000, 64000$ の場合のデータを示した。

密度を変化させる第二の手法は、ある密度で得られたガラス配置を準静的に膨張させることで密度を下げるものである。このようなゼロ温度での変形は、しばしば athermal quasi-static (AQS) などと呼ばれ、ガラスの文脈でよく使われてきた。粒子数 $N = 4000$ のシステム20サンプルに対して、密度 $\rho = 0.92$ から出発して密度を下げた際のデータが、第3図(a)にバツ印で示されている。このプロセスでは、密度変化比 $10^{-8}$ 程度で圧力が2倍程度劇的に増加する現象が見られ、この現象が見られた時点で膨張を止めた。後でも議論するがこれが相分離であり、圧力変化後の系には空洞が開いている。このデータを見ると、第一の方法で密度を変化させた場合に比べて、かなり低密度になっても相分離が起きないことがわかる。



第3図：圧力および最小固有値の密度依存性

(a) 圧力密度曲線。全体として van der Waals の状態方程式によく似た振る舞いをする。(b) 最小固有値の密度依

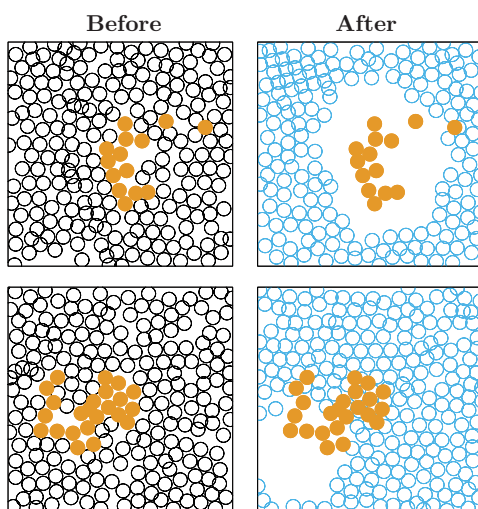
存性。相分離が起きる密度 $\rho_c$ に向かって固有値がゼロになっている。

第二の手法で見られた、相分離に伴う劇的な圧力変化を理解するため、圧力変化が起こる直前の密度領域で振動モード解析を行った。第3図(b)では、ガラス配置中の最低周波数モードの固有値 $\lambda_m$ が、密度に対してどのように変化するかを示した。ここで、 $\rho_c$ とは圧力変化が見られる密度である。この図から $\rho_c$ に向けて固有値がゼロになることが分かり、

$$\lambda_m \propto \left( \frac{\rho}{\rho_c} - 1 \right)^{1/2}$$

というべき則が見られる。ガラスにせん断をかけた際に見られる降伏現象においても、最小固有値のひずみ依存性が同じべき則に従うことが知られており [13]、本研究で観測している現象は、数理的には降伏現象と同じものであることが示唆された。

最小固有値の振る舞いが分かったので、次にこの固有値に対応する固有ベクトルを調べる。このベクトルは、第一項で触れたとおり空間的に局在化している。第4図に、圧力変化が見られる前後でのガラス配置のスナップショットを示した。これは、三次元のガラスの一部を二次元にスライスしたものである。左側の before と表示されている二配置が圧力変化直前、右側の after と表示されているのが、before のそれぞれに対応する圧力変化直後の配置である。前者は相分離前であり、ほぼ様な粒子配置になっている一方で、後者では相分離が起こった結果として粒子が存在する領域と、存在していない空洞領域が見られる。さらに、圧力変化直前の配置に対して振動モード解析を行い、最小固有値に対応する固有ベクトルにおいて、強く振動する粒子だけを選んで塗りつぶしている。また、圧力変化直後の配置にもその粒子を重ねて表示した。これを見ると、相分離の際に発生する空洞は、最小固有値に対応する固有ベクトルが局在化している領域と相関があることがわかる。これは第3図(b)で見たように、最小固有値がゼロになった瞬間、その固有値に対応する固有ベクトルの方向の運動が不安定になり、空洞が発生するというを示している。



第4図：相分離前後での粒子配置と局在振動。

相分離が起きる直前 (after) および直後 (before) の配置のスナップショット。直前の配置の最小固有値に対応

する固有モードにおいて、最も強く振動する粒子を選んで塗りつぶしてある。また、塗りつぶされた粒子は相分離直後の配置にも重ねて表示されている。

### 3. 2. 振動エネルギーの空間分布

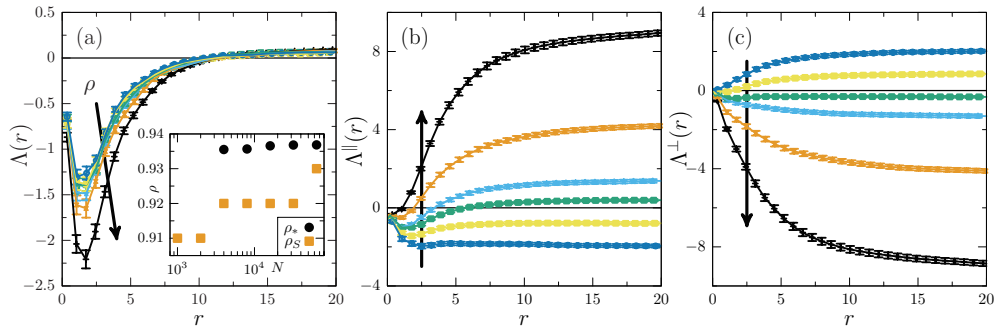
前節までの議論によって、相分離が起こる際は系の最小固有値がゼロになり、それに対応する固有ベクトルの方向の運動が不安定化することが分かった。このようなメカニズムは、せん断を加えたときの降伏現象でも見られるが、この場合は空洞が発生しない。降伏現象が起きた後の配置も、一様な粒子配置が維持される。この相分離特有の現象である空洞の発生を力学的に理解するべく、我々は振動モードの energy profile [14] という量を計算した。そのためには、モードの振動エネルギーについて考える必要がある。あるモード  $\vec{e}$  において、粒子  $i$  が成る振動エネルギーは

$$\delta E_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left[ \phi''_{ij}(r_{ij})(\vec{n}_{ij} \cdot \vec{e}_{ij})^2 + \frac{\phi'_{ij}(r_{ij})}{r_{ij}} (\vec{e}_{ij}^\perp)^2 \right] =: \delta E_i^\parallel + \delta E_i^\perp$$

と書ける。ここで、 $\vec{n}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$  は、粒子  $j$  から粒子  $i$  の向きを向いている単位ベクトルであり、 $(\vec{e}_{ij}^\perp)^2 = (\vec{e}_{ij})^2 - (\vec{n}_{ij} \cdot \vec{e}_{ij})^2$  である。ここで、第一項のポテンシャルの二階微分に依存する項は、標準的なバネのエネルギーに対応している。一方で、第二項のポテンシャルの一階微分に依存する項は、バネが自然長から歪んでいるために現れる項であり、弾性体力学において残留応力の起源となる。最右辺ではこの二つの項からの寄与を分解している。また、前者は粒子間距離が伸び縮みするような、ベクトル  $\vec{n}_{ij}$  に対して平行な運動からの寄与であり、後者は垂直な運動からの寄与である。例えば斥力相互作用の場合は  $\phi'' > 0$  かつ  $\phi' < 0$  であるため、 $\delta E^\parallel$  は常に正、つまり力学的に安定であるが、 $\delta E^\perp$  は常に負で不安定である。実際、斥力相互作用しか持たない粉体系で見られる低エネルギー励起は、両者のバランスによって安定性がコントロールされていることが知られている。しかし、本研究で使用している Lennard-Jones ポテンシャルは、粒子間距離に応じて斥力にも引力にもなり得るため、平行成分と垂直成分のバランスはより複雑になる。この粒子ごとに定義された振動エネルギーを元に、energy profile は以下の式で定義される。

$$\Lambda(r) = \sum_{i=1}^N \theta(r - |\vec{r}_i - \vec{r}_c|) \delta E_i = \int_{|\vec{x}| < r} d\vec{x} \delta E(\vec{x})$$

ここで、 $\theta(x)$  は Heaviside の step 関数であり、 $\delta E(x) = \sum_i \delta E_i \delta(\vec{r} - (\vec{r}_i - \vec{r}_c))$  は振動エネルギー密度である。また、 $\vec{r}_c$  は振動エネルギーが最も負の粒子の位置である。先行研究により、振動エネルギーが最も負の粒子が局在振動中で最も大きく振動していることが分かっているため、これは局在振動の「中心」と呼ぶべき位置である。さらに、energy profile の定義式中で、 $\delta E_i$  を  $\delta E_i^\parallel$  や  $\delta E_i^\perp$  に置き換えた関数も自然に定義することができ、これらを  $\Lambda^\parallel(r)$  と  $\Lambda^\perp(r)$  と書くことにする。



第5図: Energy profile の密度依存性。

Energy profile の (a) 合計, (b) 平行成分, (c) 垂直成分を示した。密度は矢印の向きに  $\rho = 0.92, 0.93, 0.94, 0.95, 0.97, 1.0$  となっている。(a) のインセットでは, 第1図で示した圧力密度曲線の極小点  $\rho_S$  と, energy profile の平行成分が符号を変える密度  $\rho_*$  のシステムサイズ  $N$  依存性を示した。

第5図に, (a)  $\delta E(r)$ , (b)  $\delta E^{\parallel}(r)$ , (c)  $\delta E^{\perp}(r)$  の三種類の energy profile を示した。ここでは,  $N = 4000$  粒子系の結果を示しているが, システムサイズ効果が見られないことは確認している。また, 密度は矢印の向きに  $\rho = 0.92, 0.93, 0.94, 0.95, 0.97, 1.0$  となっており, これらは前節で第一の手法と呼んだ, 初期の液体配置の時点で密度を決めて冷却した配置である。まず(a)に示した全エネルギーで計算した energy profile を見てみると, この密度範囲ではほとんど関数形が変化しないことが分かる。原点で負のエネルギーから始まり, 減少して最小値に達した後増加に転じ, 最終的に正の値に収束している。このような振る舞いは斥力しか持たない粉体系でも見られ, 極小値をとる距離スケールが, 局在振動の局在長に対応している。しかし, 振動エネルギーを平行成分と垂直成分に分解してみると顕著な密度依存性が現れる。最高密度の  $\rho = 1.0$  では, (b) で示した  $\delta E^{\parallel}(r)$  はほとんど常に正であり, (c) で示した  $\delta E^{\perp}(r)$  はほとんど常に負である。これはつまり,  $\rho = 1.0$  では斥力が支配的であり, 引力部分は摂動的な役割しかないという意味である。しかし密度を下げていくと,  $\delta E^{\parallel}(r)$  は減少,  $\delta E^{\perp}(r)$  は増加し続け, ついには符号が反転してしまう。すなわち, 密度の低下とともに引力の寄与が支配的になったということであり, これは引力系特有の現象である。次項では, この現象を元に気液相分離ひいてはゲルについて考察する。

#### 4. 結論・今後の展望

前項で, 密度の低下とともに energy profile における平行成分と垂直成分の安定性が変化する現象を観察した。ここでは, これが気液相分離, すなわち前項で見た固有値がゼロになり空洞が生じる現象にどう影響を与えているのか考察する。そのためには, 第一項で述べた限界安定性 [5] の概念が重要になる。ガラス系が限界安定であるという事実は, せん断変形をかけた際の塑性変形が起きるひずみ量が, 熱力学極限でゼロになるという観測から支持されている。これはまさに熱力学極限では限りなく低エネルギーの局在振動モードが存在し, それが変形に伴って直ちに不安定化するということの帰結である。そのため, 局在振動モードの安定性が変化すれば, それに伴って起こる破壊現象も定性的に変化するはずだ。つまり, 前項の第5図で観察されたような, 平行成分の振動エネルギーの符号が正から負に転じ, 平行成分の運動の不安定化が起きると同時に, 系は膨張に対して空洞を生じる。よって, 熱力学極限において気液相分離が起こる密度

は,  $\delta E^{\text{II}}(r)$ の符号が負に転じる値であると考えられる。通常ゼロ温度極限での気液相分離密度は, 第1図で示したような圧力密度図の極小点として定義されるが, これはシステムサイズ依存性が非常に強い。一方で, energy profile の符号が負に転じる密度はシステムサイズ依存性がほとんどない (第5図インセット参照)。よって, この議論はガラスと相分離領域, すなわちゲルをエネルギー的に明確に区別するのみならず, 数値的にも, 気液相分離のゼロ温度極限を安定して測定することを可能にする。

ここで観測している気液相分離現象は, 粘弾性相分離[8]の極端な一例であり, 類似の現象は幅広い系で観測できる。本研究で我々が導入した測定手法は, 系の詳細によらず行えるものであるため, 我々の手法を他のソフトマター系に適用することで粘弾性相分離の理解に新たな光を当てることができるだろう。

## 5. 謝辞

本研究は, 大山倫弘氏 (東京大学総合文化研究科, 産総研 MathAM-OIL) との共同研究である。また, 本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費 (19J20036, 20J00802) および科学研究費助成事業若手研究 (20K14436) の支援を受けて行われた。数値計算は東京大学情報基盤センター「若手・女性利用者推薦」に基づき, 同センターの Oakbridge-CX を用いて行われた。

## 参 考 文 献

- [1] L. Berthier and G. Biroli, *Rev. Mod. Phys.* 83, 587 (2011)
- [2] P. Charbonneau et al., *Phys. Rev. Lett.* 117, 045503 (2016)
- [3] E. Lerner et al., *Phys. Rev. Lett.* 117 035501 (2016)
- [4] H. Mizuno et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 114, E9767 (2017)
- [5] M. Müller and M. Wyart, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 6, 117 (2015)
- [6] S. Karmakar et al., *Phys. Rev. E* 82, 055103 (2010)
- [7] E. Zaccarelli, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19, 323101 (2007)
- [8] H. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter* 12, R207 (2000)
- [9] [www.lammps.org](http://www.lammps.org)
- [10] [www.caam.rice.edu/software/ARPACK/](http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK/)
- [11] [slepc.upv.es](http://slepc.upv.es)
- [12] S. Sastry et al., *Phys. Rev. E* 56, 5533 (1997)
- [13] C. E. Maloney and A. Lemaitre, *Phys. Rev. E* 74, 016118 (2006)
- [14] M. Shimada et al., *Phys. Rev. E* 98, 060901 (2018)