

ガラスの熱物性・振動特性：最近の理論研究から

東京大学大学院総合文化研究科

水野 英如¹、池田 昌司¹

Thermal and vibrational properties of glasses: Recent progresses of theoretical studies

Hideyuki Mizuno¹, Atsushi Ikeda¹

¹Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

1. はじめに

我々の身の回りには、二つの種類の固体が存在する。結晶とガラスである。結晶は、分子が規則正しく周期的に配列した固体である。一方でガラスは、分子が不規則に非周期的に配列した固体であり、その不規則性を強調して非晶質物質あるいはアモルファス物質とも言及される。結晶の物性理論は19世紀末期から急速に発展していき、それは統計力学と量子力学が融合を遂げた輝かしい舞台でもあった[1,2]。結晶の熱物性は、アインシュタイン、デバイらによってその基礎的な理解が確立された。結晶であれガラスであれ、固体中の分子は絶え間なく熱振動しており、この分子振動が熱物性を支配する[3]。結晶の場合その周期性から分子振動が格子振動として理解でき、それを量子力学的に扱

うと「フォノン」と呼ばれる擬似粒子になる。アインシュタイン、デバイらは、結晶をフォノンの集合体と考えたのである。これによって、比熱が低温域で温度の3乗で増加する振る舞いを見事に説明した。さらに、フォノンが熱エネルギーを伝搬するとして、フォノンの輸送理論によって熱伝導率が温度の3乗で増加する振る舞いを説明できる。これらはまさに、理論物理学の勝利と言える成果であった。

これに対して、ガラスの物性理論は大きく遅れをとっている。結晶の理論の核となった点は結晶をフォノンの集合体と考えたことであり、そのフォノンは結晶の周期性に由来する。したがって、周期性が結晶を見事に理解できた核となっていたのである。一方でガラスには周期性がなく、このことが理論構築を難しくしている。率直に言って、ガラスの理論は分子振動を理解する段階でつまづいている。当然ながら、周期性に由来するフォノンを経るガラスには適用できない。実際にガラスは、フォノンでは説明がつかない熱物性を示す[4]。したがって、ガラスの分

〒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

子振動を理解することが本質的な課題と言える。この状況の中、最近著者らは、ガラスの分子振動の理解を大きく進展させる研究成果を発表した[5]。本稿では、その研究成果を紹介したい。

2. ガラスの熱物性に関する問題

本題に入る前に、ガラスの熱物性について何が問題となっているかを述べよう。図1の上図は低温域における比熱 C の温度 T 依存性を、ガラスと結晶と比較して示す[6]。また同図の挿入図は、ガラスの比熱を温度の3乗で割ったプロット (C/T^3) を示す。結晶の比熱は T^3 に比例するので、このプロットでは温度に依存しない一定値をとる。図から直ちに、ガラスの比熱の振る舞いが結晶のものと大きく異なることが分かる。その特異性は、二つの温度域に分けられる。一つ目は10[K]の温度域である。この温度域では、 C/T^3 のプロットでみると明らかに一定値 (T^3 依存) とはならず、ピークがみられる。この“過剰な”比熱は、「ボゾンピーク」と呼ばれている[4, 6]。二つ目は1[K]以下の温度域である。この温度域では、比熱が温度に対してほぼ線形に増加する。これは、結晶の T^3 の振る舞いと質的に異なっている。さらに、本稿では議論しないが、ガラスの熱伝導率も結晶のそれと比べて特異的な振る舞いを示し、その特異性も上で述べた二つの温度域に分けられる。すなわち、10[K]域では温度に依存しない振る舞いを示し、温度を下げた1[K]以下の温度域では温度の2乗に比例する[4, 6]。

さて、ガラスの（結晶に対して）特異な熱物性は、分子振動がフォノンではないことを示している。二つの温度域の特異性は、二つの周波数域における特異性へと繋がる。まず10[K]の温度域は、1[THz]の周波数域に対応する。図1の下図は振動状態密度 $g(\omega)$ を、またその挿入図は $g(\omega)$ を ω^2 で割った量 ($g(\omega)/\omega^2$) をプロットする[7]。 $g(\omega)$ は、周波数 ω の振動モード（結晶の場合はフォノン）が何個存在するか

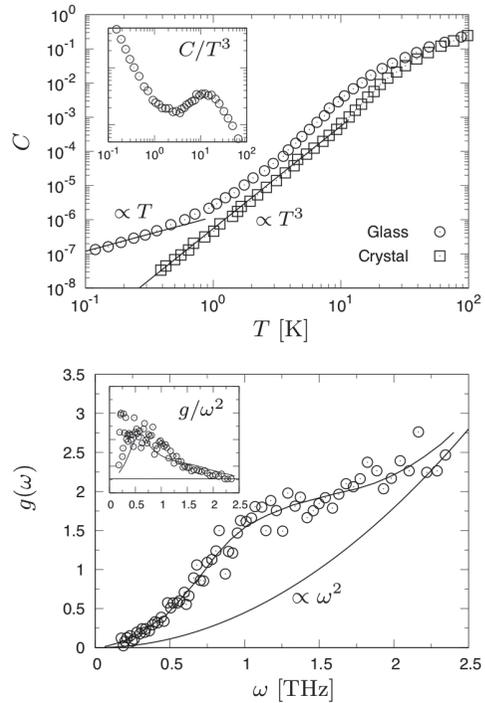


図1. ガラスの熱物性・振動特性。上図：比熱の温度依存性。SiO₂のガラス（丸シンボル）と結晶（四角シンボル）の比熱を示す。挿入図はガラスについて、 C/T^3 をプロットする。データは文献[6]から引用。下図：プテンガラスの振動状態密度 $g(\omega)$ 。フォノンの ω^2 依存性（デバイ則）を比較のために示す。挿入図は $g(\omega)/\omega^2$ をプロットする。データは文献[7]から引用。

の情報を与える。結晶（フォノン）の場合、 $g(\omega)$ は ω の2乗に比例して増加する。これは「デバイ則」と呼ばれる法則に従った振る舞いであり、 $g(\omega)/\omega^2$ でプロットすると ω に依存しない定数値（デバイレベルと呼ぶ）になる。デバイ則から、結晶の比熱の T^3 依存性が導かれる[1, 2]。これに対してガラスの場合は、1[THz]域で $g(\omega)$ がデバイ則よりも大きく増加する ($g(\omega)/\omega^2$ はピークを示す)。したがって、この過剰な振動モードが過剰な比熱を生み出すのであり、両者をともにボゾンピークと言及する。ボゾンピークの機構については、様々なアイデアが提案されてきた。現在では「ソフトポテンシャルモデル」[8]、「弾性不均一性」[9]、「マージナル安定性」[10, 11]が主流なアイデアであ

るが、どれもボゾンピークを説明する。これらのアイデアの関係性は明確になっていないが、ともかく 10[K]、1[THz]域の特異性に関しては一応の理解が与えられている。なお、弾性不均一性については、本雑誌で紹介させて頂いたのでそちらを参照されたい[12]。

次に 1[K]以下の温度域では、比熱が温度に対して線形に増加する。この振る舞いを安定な一つの配置における分子振動で説明することは難しい。これを説明するためのアイデアとして、「二準位系モデル」がある[13]。すなわち、ガラスには様々なエネルギー準位差をもった、多くの二準位系が存在すると仮定する。そして、これらの二準位系が徐々にエネルギー準位間を非調和的に遷移する(量子力学的なトンネル効果)ことによって、温度に比例する比熱が生まれ出されると考えるのが、基本的なシナリオである。二準位系モデルは、アンダーソン局在で有名なアンダーソンによって1972年に提案された。それから半世紀近く経っているが、ガラスに二準位系が存在するかどうかさえ明らかになってはいない。それどころか、1[K]以下の熱物性を決める 0.1[THz]以下の分子振動そのものがよく分かっていないのである。この状況において、我々はまさにこの 0.1[THz]以下の領域の振動モードを明らかにしたのである[5]。我々の結果は、二準位系の存在を示唆することにも成功した。その研究成果を次節で紹介しよう。

3. 連続体極限におけるガラスの振動特性

前節で述べたように、本研究の主題は“0.1[THz]以下の低周波数域における振動モード”を明らかにすることである。特に、“二準位系になり得るような振動モードが存在するのか”が主たる問いである。さて一般的に、その非周期性のためにガラスを理論解析で扱うことはしばしば困難である。そのため、ガラス研究はコンピュータシミュレーションが大いに活躍する分野と言える。今の場合、分子がどのように振動しているかを知りたいわけであるが、これを達

成するために分子シミュレーションが強力な手段となる。分子シミュレーションを行うことによって、分子がどのように振動するかを詳細に観測できる。ここで注意したいことは、低周波数域にアクセスするためには、巨大なシステムを用いた大規模分子シミュレーションが必要になる点である。今回我々は世界で初めて、0.1[THz]に対応する低周波数域の振動モードにアクセスできたわけだが、これを可能としたのは現代のコンピュータの性能である。二準位系モデルが提案されてから約半世紀、我々はコンピュータの力を借りて、ようやくこのアイデアの検証ができるようになったのである。

我々はガラスの分子シミュレーションを行い、その振動モードを解析した。図2にその結果を示す。上図は、 ω^2 で割った振動状態密度($g(\omega)/\omega^2$)をプロットする(All modesの丸シンボルを参照)。 $g(\omega)/\omega^2$ は明らかにピークを示す。これは過剰な振動モードが存在することを示しており、つまりボゾンピークである。したがって、ピーク位置がボゾンピーク周波数 ω_{BP} 、すなわち1[THz]に対応すると考えればよい[14]。そこから周波数を低くしていくと、 $g(\omega)/\omega^2$ は定数値(デバイレベル)に近づいていくことが分かる。すなわち、 $g(\omega)$ の振る舞いがフォノンのデバイ則に近づいていく。しかしながら、 ω_{BP} から1オーダー近く低い周波数、すなわち0.1[THz]に対応する周波数になっても、デバイ則よりも有意に大きな値をとる。これは、0.1[THz]という低周波数域でも依然として、過剰な振動モードが存在することを示している。このような低周波数域では、ガラスの非周期構造に影響されない、長い波長をもったフォノン様モードが存在することが期待されるが、それに加えて何かガラス特有の振動モードの存在が提示されているのだ。

振動モードの解析をさらに進めていこう。我々は一つ一つの振動モードについて、分子がどのように振動しているかを定量化した。そのために、二つのオーダーパラメータを導入した。

一つはフォノンオーダーパラメータ O^k である。これは振動モード k がどの程度フォノン様かを測るものである。つまり、 $O^k = 1$ を完全にフォノン、逆に $O^k = 0$ を全くの非フォノンであるとして、1 から 0 の範囲の値でフォノン様の程度を定量化する。もう一つは参加率 P^k である。これは、振動モード k の空間的な局在化の程度を測る。つまり、 $P^k = 1$ を全粒子が等しく振動する（完全に空間的に広がった振動）として、1 から小さくなる程より局在化した振動として定量化する。なお、これら二つのパラメータの詳細は原論文を参照されたい[5]。図2の中図と下図に、二つのパラメータの値を各振動モードについて示す（一つのシンボルが一つの振

動モードに対応する）。 ω_{BP} 域では、 O^k が小さい一方で P^k は比較的大きな値である。したがって、ボゾンピークを構成する振動モードは、非フォノンで空間的に広がった分子振動であることが言える。

では、ボゾンピーク域 ω_{BP} から周波数を低くしていこう。興味深いことに、二つの種類の振動モードに分岐していくことが分かる。一つは O^k が大きな「フォノン様モード」であり、もう一つは O^k , P^k ともに小さい非フォノンな「局在化モード」である。この分岐は低周波数に行く程、より明確になっていく。参加率 $P^k = 10^{-2}$ を境に分離しているため、 $P^k > 10^{-2}$ をフォノン様モード、 $P^k < 10^{-2}$ を局在化モードとして分けることができる。振動状態密度を、それぞれのモードについて計算した。図2の上図から、フォノン様モードの $g(\omega)/\omega^2$ はデバイレベルに収束することが分かる ($P^k > 10^{-2}$ の四角シンボルを参照)。すなわちフォノン様モードは、結晶のフォノンと同様にデバイ則に従う。ところがガラスにはフォノン様モード以外に、局在化モードが存在する。したがって、この局在化モードこそが 0.1 [THz] 域において観測された過剰な振動モードの正体だったのである。

フォノン様モードの $g(\omega)$ がデバイ則に収束する周波数を、ガラスの「連続体極限」として ω_{ex0} と定義する。この周波数はボゾンピーク域 ω_{BP} より約 1 オーダー小さく、本研究の主題である 0.1 [THz] 域に対応する。連続体極限 ω_{ex0} 以下では、フォノン様モードと局在化モードが混在する。それぞれの振動モードにおける分子振動の様子を、図3に可視化して示す。また、図2中図の挿入図から、局在化モードの振動状態密度は ω^4 に比例することが分かる ($P^k < 10^{-2}$ の三角シンボルを参照)。これは明らかに、デバイ則とは質的に異なった「非デバイ則」である。フォノン様モードがデバイ則に従うため、このモードからは比熱の T^3 依存性が導かれる。したがって、局在化モードが T に線形な依存性に起因していると考えるのが自然であり、

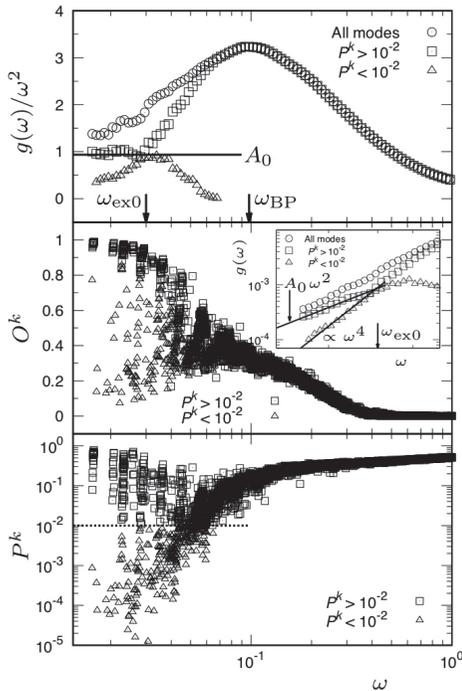


図2. 振動モードの解析結果。上図：振動状態密度 $g(\omega)$ を ω^2 で割ってプロット。 A_0 はデバイレベルを示す。中図・下図：フォノンオーダーパラメータ O^k 、参加率 P^k を ω の関数としてプロット。振動モードを $P^k > 10^{-2}$ (中図・下図の丸シンボル) と $P^k < 10^{-2}$ (中図・下図の四角シンボル) の二つに分けることができる。それぞれのモードについて振動状態密度を計算した結果を、上図に示す。また、中図の挿入図は振動状態密度 $g(\omega)$ そのものの値をプロットする。

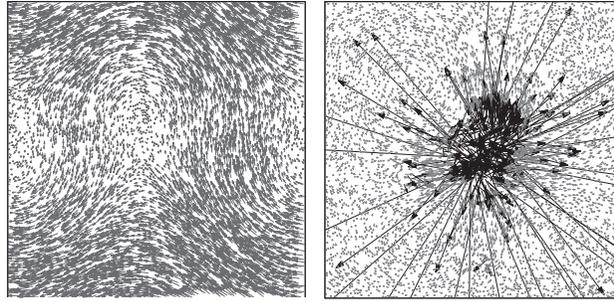


図3. ガラスの振動モードの可視化図。三次元システムをある平面でスライスしたときの分子振動の様子を示す。左図：フォノン様モード。右図：局在化モード。局在化している分子振動を黒い矢印で強調して示す。

二準位系の候補となり得る。しかしながら、本当に局在化モードが二準位系のような非調和遷移を起こすのかは、今後の研究課題である。ともかく本研究によって、ガラスには非デバイ則に従う局在化モードという、特異な振動モードが存在することが明らかになったのだ。

4. おわりに

本稿では、ガラスの連続体極限（ボゾンピークよりも1オーダー小さい周波数域）の分子振動に関する研究を紹介した。フォノン様モード以外に、ガラス特有の局在化した振動モードが存在するという驚くべき事実が明らかになった。この結果は、ガラスが結晶とは本質的に異なった固体であることを如実に示している。ガラス物性を理解する上で、局在化モードの存在とそれが従う非デバイ則が鍵になるであろう。

非周期性のためにガラスは理論的な解析が困難であると述べたが、近年では有効媒質理論あるいはレプリカ法を用いて、ガラスの平均場理論が構築された[9, 10, 11]。特に、レプリカ法はスピングラスで一世を風靡した手法であるが、これを液体論と組み合わせることによって、微視的なハミルトニアンからガラス物性を予言できる理論が構築され、ガラス理論の一つのブレークスルーとなった。これらの平均場理論は局在化モードの予言には至っていないが、ボゾンピーク周波数域に現れる非フォノンモードを

捉えることに成功している。まだまだガラス物性を記述する理論の完成までの道のりは遠いが、着実に近づいていることは確かであろう。

参考文献

- [1] 田崎晴明, “統計力学 I・II”, 培風館 (2008).
- [2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “Solid State Physics”, Harcourt College Publishers, New York (1976).
- [3] 本稿は伝導電子による熱物性への寄与は考えないが、金属のように導電性が大きい固体の場合には伝導電子による寄与が重要になる [2]。
- [4] W. A. Phillips, “Amorphous Solids: Low Temperature Properties”, Springer, Berlin (1981).
- [5] H. Mizuno, H. Shiba, A. Ikeda, “Continuum limit of the vibrational properties of amorphous solids”, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 114, E 9767 (2017).
- [6] R.C. Zeller, R.O. Pohl, “Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids”, Phys. Rev. B 4, 2029 (1971).
- [7] 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).
- [8] V.G. Karpov, M.I. Klinger, F.N. Ignat'ev, “Theory of the low-temperature anomalies in the thermal properties of amorphous structures”, Sov. Phys. JETP 57, 439 (1983).
- [9] W. Schirmacher, G. Ruocco, T. Scopigno, “Acoustic attenuation in glasses and its relation

- with the boson peak”, *Phys. Rev. Lett.* 98, 025501 (2007).
- [10] E. DeGiuli, A. Laversanne-Finot, G. During, E. Lerner, M. Wyart, “Effects of coordination and pressure on sound attenuation, boson peak and elasticity in amorphous solids”, *Soft Matter* 10, 5628 (2014).
- [11] S. Franz, G. Parisi, P. Urbani, F. Zamponi, “Universal spectrum of normal modes in low-temperature glasses”, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 112, 14539 (2015).
- [12] 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* 119, 245 (2016).
- [13] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma, “Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses”, *Philosophical Mag* 25, 1 (1972).
- [14] 図2では、周波数は分子モデル固有の単位系で表示している。今の分子モデルの場合、ボゾンピーク周波数 ω_{BP} が定量的に1 [THz] に一致するわけではない。しかしながら、この分子モデルはガラス物性を定性的によく捉える。もし定量的にも現実のガラスを再現したいならば、より現実的で複雑な分子モデルを考える必要がある。