

巻頭言

さまざまなガラス状態の概念： スピン，電気双極子，歪みのガラス

Concept of Glass State in Different Fields: Spin, Dipole, and Strain Glasses



京都大学 大学院工学研究科

田中 勝久

Katsuhisa Tanaka

Graduate School of Engineering, Kyoto University

マルチフェロイクス (multiferroics) という言葉が固体物理学や固体化学の分野に現れて 20 年ほどが経つ。これは複数の (multi-) フェロ的な (ferro-) 性質を持つ物質と定義される。「フェロ的な」性質とはすなわち「強い」性質であり、特徴的な物性の観点から物質を眺めたときに現れる概念である強誘電性 (ferroelectricity), 強磁性 (ferromagnetism), 強弾性 (ferroelasticity) などに使われている。今さらではあるが、固体の物性である誘電性, 磁性, 弾性には互いに類似点があることに気づかされる。まず, 誘電体に電場を加えたときに生じる誘電分極は, 電場が小さい範囲では電場に比例する。電場が大きくと非線形光学効果を導く。また, 磁性体に磁場が加えられると生じる磁気分極は, やはり磁場が小さければ磁場に比例する。この場合も磁場が大きければ非線形磁化率に起因する現象が観察される。さらに, 固体に応力が加わると, やはり応力が小さければ弾性的な性質が現れ, 生じる歪みは応力に比例する。応力が大きくなれば塑性変形が起こる。加えて, 強誘電体では外部から電場が加えられなくても, すべての電気双極子が同じ方向を向いてそろうことにより自発的な誘電分極が現れ, この自発分極は外部から電場を加えることによって向きを変えることができる。強磁性体ではすべてのスピン (厳密には磁気双極子モーメントであるが, ここでは象徴的にスピンと書く) の向きがそろうことによって自発的に磁気分極が生じ, やはりその向きは外部磁場によって変えられる。強弾性体でも状況は同じであり, 固体中に自発的に歪みが生じ, その向きを応力によって変えることができる。すなわち, 電場, 磁場, 応力といった力が作用したときに固体が示す応答には共通点がある。

さて, これも今さら述べるまでもないが, われわれの日常生活を支える重要な材料であるガラスは, 一般には液相を冷却する過程で生成する。ガラスは紀元前 4000 年ごろから作製されてきたと考えられているが, ガラス転移の本質が未だ解明されていないことはよく知られている。ただ, 少なくともガラス状態において原子 (イオン, 分子) の配列が結晶のような並進対称性を持たず, 長範囲には無秩序な構造を形成することは認識されてい

る。この結晶（秩序）とガラス（無秩序）の対応が上記の電気双極子，スピン，歪みの長距離的な配向にも見られることは，固体物理学の分野では以前から指摘されている。と言いつながら，筆者はスピングラス（spin glass）とダイポールガラス（dipole glass）については自身の研究とも関連することからその存在を認識できていたものの，ストレインガラス（strain glass）なるものが存在することを知ったのは比較的最近である。

スピングラスは1970年代にCuやAuなどの非磁性の金属に少量（1 mol% 程度）のMnやFeといった磁性元素が無秩序に固溶した合金において実験的に見いだされ，その後，酸化物，ハロゲン化物，硫化物などでも同様の磁性体が発見された。理論や数値計算の研究も進んだが，前述のガラス転移と同様，スピングラス転移をどのように解釈すべきかについては未だに議論が続いている。また，スピングラスそのものを何らかの磁性材料として応用する試みは今のところ特筆すべき成果は挙がっていない。しかし，スピングラスの理論はニューラルネットワークや最適化問題などの情報工学の分野において応用され，多大な波及効果をもたらしている点は興味深い。基礎研究が予想もしないことに役立つことの好例である。また，スピングラスはスピンのフラストレーションを起こす系で見られるが，このような系は上記のマルチフェロイック現象（特に，強磁性と強誘電性の共存）を起こす上では好都合であり，スピングラスの知識が新しいマルチフェロイクスの開拓に結びつくことも十分考えられる。

ストレインガラスは，マルテンサイト変態を起こす系における歪みの無秩序な凍結として実験的に観察されている。たとえば，TiNi合金（金属間化合物）は温度の低下にともない結晶構造が変わり，マルテンサイト相に転移する。この相転移では低温において歪みが長距離秩序を形成する。この自発的な歪みの長距離秩序形成が，いわゆる形状記憶合金の本質であり，実際にTiNi合金はニチノールという名称で形状記憶合金として実用化されている。このTiNi合金のNi過剰な非化学量論組成の相は冷却によってストレインガラスへ転移することが2005年に報告されている（S. Sarkar et al., Phys. Rev. Lett. 95, 205702 (2005)）。たとえば，交流の応力を加えて弾性率の温度依存性を測定すると，弾性率が極小となる温度が現れる。この温度は交流の応力の周波数に依存して変化し，その挙動は，ガラス融液の粘度の温度依存性の解析にしばしば用いられるフォーゲル - フルチャーの式に従う。この論文の著者らの所属は日本の研究機関であるから，ストレインガラスの概念は，おそらく国内の金属工学の研究者，特に構造材料や機械特性の専門家には当時から知られていたであろう。先に述べた誘電性，磁性，弾性の類似性を考慮すれば歪みのガラス状態があっても当然なのかもしれないが，実際にこのような概念があることを知ると新鮮であり，同時に世の中には未知なものがまだまだたくさん残されていることを痛感する。また，筆者はその昔，形状記憶合金をくしゃくしゃにしたあと湯につけて，形が元に戻る様を見て面白がっていた記憶があるが，この現象の背景にある科学の奥深さには驚嘆するばかりである。