

氏名(本籍地)	尾澤 岬
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第 7219 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理工学科学研究科
学位論文題目	

Numerical Study of Glassy Systems: Fragility of Supercooled Liquids, Ideal Glass Transition of Randomly Pinned Fluids, and Jamming Transition of Hard Spheres (ガラス系の数値的研究:過冷却液体のフラジリティ、ランダムピンニング系の理想ガラス転移、剛体球系のジャミング転移)

主査	筑波大学教授	工学博士	初貝 安弘
副査	筑波大学教授	博士(学術)	都倉 康弘
副査	筑波大学教授	博士(理学)	岡田 晋
副査	筑波大学客員教授	博士(理学)	宮崎 州正

論 文 の 要 旨

本論文では、ガラス転移に関わる以下の三つの問題について数値計算による研究を行った。(1) ガラス転移の **Fragility** を制御できる液体モデルの提案とその解析、(2) **Randomly pinned** 液体の理想ガラス転移、(3) 剛体球液体のジャミング転移。これらの問題は、相互に関連し、いずれもガラス転移問題の根幹に深く関わるものである。

(1) ガラス転移点近傍の過冷却液体の緩和時間や粘性係数の温度依存性は、いわゆるアレニウス則から外れることが多い。この外れの度合いを **Fragility** と呼ぶ。シリカガラスなど比較的アレニウスの系は、**Fragility** が小さく、Lennard-Jones 液体などはアレニウスよりもはるかに強い温度依存性を持ち、**Fragility** が大きいと言う。この **Fragility** はガラス転移の本質に関わる重要な物理量であるが、その理解は遅れている。その原因は、**Fragility** を系統的に制御できるモデル液体の欠如にある。本論文では、既存のシリカガラスのモデルポテンシャルを大幅に改良することで、一つのパラメータのみを使って、幅広い範囲でシームレスに **Fragility** を制御できる液体モデルを提案した。そしてこのモデルの緩和時間や熱力学的性質の解析を、分子動力学法を用いた大規模な数値実験により行い、**Fragility** と比熱の相関についての知見を得ることに成功した。これらの成果は、近年関心が高まっている、液-液相転移と **Fragility** の関係の起源の理解に大きく寄与する可能性がある。

(2) 真のガラス転移点(理想ガラス転移点)は、液体のエントロピーが消失する点として定義されるが、そこで緩和時間も発散するために、実験や数値実験で直接観測することは事実上できず、高温側からの外挿により予測するしかない。それゆえに転移点の存在そのものがしばしば疑問視され、重要な研究対象となっていた。最近、この困難を克服するために、液体中の分子の一部の運動を凍結(pinning)することで、転移点を高温側へ引き上げるアイデアが提案された。これは当初スピニングガラス模型に対して提案されたも

のであった。本論文では、このアイデアを液体に対して応用した。比較的高温で平衡化した液体の分子の pinning を行い、そこでのエントロピーとオーバーラップ関数(ガラスの秩序変数)を、交換モンテカルロ法などを用いて高い精度で計算した。その結果、エントロピーが消失する理想ガラス転移点を外挿やフィッティングを一切行わずに同定することに成功した。さらにダイナミクスとエネルギーランドスケープの解析を同時に行うことにより、この転移点が、pinning 分子数の増加とともにある点で消失することを示し、いわゆる高次の相転移点が存在する可能性を明らかにした。

(3) 液体のガラス転移に対して、粉体のような大きな粒子が高密度でランダムなまま動けなくなる現象はジャミング転移と呼ばれる。かつて、ジャミング転移は温度揺らぎが小さい極限のガラス転移である、と考えられていたが、最近になってガラス転移の複雑なエネルギーランドスケープの局所安定状態への遷移がジャミング転移であるとする理論が提案された。この理論を検証するために、本論文では剛体球系のエネルギーランドスケープ(正確には体積ランドスケープ)の局所状態を、統計的に解析した。その結果、理論予想のとおり、ジャミング転移点がある密度を境に上昇することを明らかにした。理論予想との一致は定量的である。さらに、上昇したジャミング転移点近傍のランダムな粒子の配置を、配向秩序や contact 数などを用いて解析した。その結果、ジャミング転移点の上昇が、結晶秩序の増大を伴わないこと、つまりアモルファス状態は幅広い密度領域にわたって存在することを示唆する結論を得た。

(1)~(3)の研究成果は、ガラス転移の解明に向けた大きなステップとなる。ガラス転移の研究は、ガラス転移点の存在が証明できていないため、多くの理論やシナリオが乱立し混迷を極めているのが現状である。その中で、本論文の成果は、エネルギーランドスケープに基づく Random First Order 理論(RFOT)と呼ばれるシナリオを強く支持している。本論文の結果は、今後の新しい数値実験や実験の指針となることも期待される。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は、上記のとおり、ガラス転移に関する三つの問題に関する数値的研究をまとめたものである。それぞれの問題は、ガラス転移の異なる側面に焦点を当てたものであるが、いずれもガラス転移の根幹に関わる問題である点で有機的に関連している。一つの問題の解決が相補的に残りの問題の理解に資するという意味で、共通の大きなテーマを扱った論文とも言える。本論文中で、分けても申請者の独創性と研究の新規性が見られたのは、Randomly pinned 液体の理想ガラス転移に関する研究である。ガラス転移点があるのかという問いはガラス転移研究が始まって以来、常に最重要な疑問であったが、実験・数値実験ともに転移点を直接観測することはできていない。その困難を回避するアイデアがフランスの理論グループにより 2012 年に提案されてから、それを数値実験により検証しようという試みが世界的に盛んになっていた。申請者は、その問題の重要性をいち早く認識し、動的転移点の解析と熱力学的積分によるエントロピーの精密な計算という独自の手法で本問題に取り組んだ。その結果、世界で初めて、残留(配置)エントロピーが消失する点を同定することに成功した。液体相側と固相側の双方のエントロピーがほぼ一致したところから、この温度が理想ガラス転移である可能性は高い。この結果の傍証として、

申請者は、ガラス転移の秩序変数と呼ばれるオーバーラップ関数の分布関数、さらに、ガラス転移のスピノーダルと予想されている動的転移点を独立に計算し、これらの結果がエントロピーから得られた理想ガラス転移点と矛盾しないことを確かめている。これまで数値計算研究においては、オーバーラップ関数の計算があるのみであった点を考慮すると、本研究の成果は極めて信頼性が高く、インパクトの強いものである。現在、本研究成果はプレプリントサーバに投稿された後、PNAS に投稿され現在、閲読結果を待っているところであるが、既に世界中からその内容について多くのコメントがあり、本成果の関心の高さが伺える。申請者が既に出版したジャミング転移に関する論文、fragility について投稿準備している論文と併せ、本学位論文の内容は十分な学術的な意義を有するものと判断できる。

〔最終試験結果〕

平成 27 年 2 月 17 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。