

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 新谷 寛

本研究は、ガラス転移点近傍での遅い構造緩和、動的不均一性、また、ボゾンピークと呼ばれる過剰な振動状態密度というガラス転移にかかわる未解明の基本問題に関して、分子動力学シミュレーションを手段として、それらの物理的起源を明らかにすることを目的に行なわれた。

第 1 章では、研究の背景・目的についてまとめている。ガラス転移現象では、液体の構造に変化がないにもかかわらず、緩和時間が 10 桁も増大すること、および、その理解のためには、系のダイナミクスが空間的に不均一になること（動的不均一性）の理解が必要なことが記されている。また、それに対する理論として、過冷却液体中の局所安定構造と結晶構造の対称性の相違に起因するフラストレーションが重要な役割を果たすという、二秩序変数モデルの説明を行っている。上記の構造緩和以外にも、ガラスには、結晶状態には存在しない過剰の振動状態密度（ボゾンピーク）が THz 領域に存在し、低温輸送現象の異常の原因となっていること、また、ボゾンピークが **fragility** と相関があることが記されている。このようなボゾンピーク（高速ダイナミクス）から、ガラス転移現象（スローダイナミクス）までを統一的に研究することが、ランダム系のダイナミクスの包括的な理解にも重要であることが記されている。

第 2 章では、二秩序変数モデルに基づき、結晶化に対するフラストレーションを導入した 2 次元モデル系の開発とシミュレーション方法について述べられている。その結果、フラストレーションが弱い液体では結晶化が起きたのに対し、大きい液体では結晶化が回避されガラス転移が起きる事が分かった。これにより、単一粒子系で液体の結晶化からガラス化まで統一的に扱えるようになった。

第 3 章では、動的不均一性と液体の構造の関連について述べている。その結果、過冷却液体中に存在する結晶的中距離秩序（結晶構造と同じ対称性を持ち、構造緩和時間よりも長い寿命を持つクラスター）が存在することを発見した。また、結晶的な構造の秩序度を表す秩序変数を定義して解析を行うことで、動的不均一性の起源が秩序変数の高い領域（結晶的中距離秩序）にあることを明らかにした。また、緩和時間の温度依存性と結晶的中距離秩序の相関長を比較することで、過冷却液体のスローダウンにも結晶的中距離秩序が関与していることを明らかにした。

第 4 章では、**fragility**（ガラス転移温度近傍での緩和時間の増大を特徴付ける量）のフラストレーション強度依存性と圧力依存性について記している。その結果、圧力が高くなるほど液体は **fragile**（非アレニウスの）になることが分かった。この傾向は実験事実と整合しており、圧力が高いほど比容の大きな局所安定構造が減少し、結晶的中距離秩序がより発達しやすくなるためと解釈でき、二秩序変数モデルの予測と一致する。また、フラストレ

ーションを強くするほど、液体は **strong**（アレニウスの）になることが明らかとなった。このことも結晶的中距離秩序の発達が抑制され、急激なスローダウンが起きなくなったためと解釈できることから、二秩序変数モデルの妥当性が示された。

第 5 章では、上記のモデル系におけるボゾンピークについて記している。**fragility** とボゾンピーク強度に相関があるという実験事実を再現できるかの確認のため、ボゾンピークについても、圧力依存性とフラストレーション依存性を調べた。その結果、どちらの場合も、**strong** な液体のガラスほどボゾンピーク強度が強いという、実験事実と整合する結果が得られた。

第 6 章では、**IR** とボゾンピークの関連について議論している。**IR** とは、フォノンの平均自由行程が波長と同程度に短くなる極限のことであり、縦波の **IR** とボゾンピークの関連が実験により指摘されており、近年注目されている現象である。一方、ボゾンピークにおける横波の重要性も指摘されているので、縦と横の **IR** の圧力依存性とフラストレーション依存性を調べたところ、幅広い **fragility** の範囲で、縦の **IR** はボゾンピーク振動数よりも高く、横の **IR** はボゾンピークと同程度であることが明らかになった。3 次元でも同様の実験を行い、横の **IR** がボゾンピーク振動数と等しいという事実は、系の次元性やポテンシャルの詳細に依らない普遍的な事実であることを明らかにした。

本研究の成果は、実験的には難しいナノオーダーでのダイナミクスと構造の直接観測や、THz 領域での横波の動的構造因子の測定など、シミュレーションならではのものと言え、ガラス転移現象およびボゾンピークの物理的解明に大きく寄与すると期待される。

以上のように、本研究で得られた成果は、物理工学上非常に重要なものである。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。