

(続紙 1)

京都大学	博士（理 学）	氏名	高江 恭平
論文題目	Phase Transitions and Glassy Behaviours in Anisotropic Particle Systems		
(論文内容の要旨)			
異方性を有する粒子からなる系における相転移とガラス的挙動は、広く観測される現象であり、形状に弱い異方性のある分子によるプラスチック結晶の形成、細長い分子による液晶相の発現、また形状記憶合金におけるマルテンサイト相変態など、枚挙にいとまがない。また不純物を混入した系においては、不純物が大域的な秩序を破壊し、ガラス状態が実現されることが良く知られている。しかるにこのような系の理論的研究は各論によっている場合がほとんどであり、内部自由度を有する系の統一的な取り扱いによる理論的研究はされていなかった。本論文において高江氏は、近似的に楕円体とみなせるような粒子と球形粒子の混合系を数値的に研究するために、粒子の配向を考慮した分子間相互作用のモデルを提案した。分子動力学シミュレーションによって、結晶における構造相転移、不純物混入によるガラス性結晶の形成、並進と回転の2段階のガラス転移、また誘電体における双極子ガラスの研究を行った。 提出論文で扱った初めの例では、楕円体と球との混合系における性的・動的な性質を調べている。まず、楕円体のみからなる系の相転移を考察した。過去の研究により、僅かに歪んだ楕円体系においては、高温の液体相、低温におけるプラスチック結晶相（配向無秩序結晶相）、配向の秩序化した結晶の3相が温度変化により実現することが知られているが、高江氏は特に、プラスチック結晶 - 配向秩序結晶の相転移を詳しく調べている。そこでは、粒子の配向と格子ひずみとの結合のために、弾性率のソフト化が転移点付近でみられ、また弾性相互作用のために特徴的なパターン形成がみられる。そのパターンは実験やフェイズフィールドシミュレーションにおいてみられるパターンに酷似しており、相転移の秩序変数と弾性場との結合の重要性を示している。次に、球状の粒子を不純物として混入した系を調べている。不純物の濃度を増やしていくと、配向秩序が消失し、配向ガラスを形成することを見出した。そこでは、不均一に分布した不純物が、周囲の粒子の配向を拘束しており、そのために大域的な秩序が破壊されていることが分かった。また、そのようなガラス化した結晶においても、配向秩序結晶と同様に形状記憶効果を示すことを発見した。この効果は分子性結晶においては観測されていないが、形状記憶合金に欠陥を導入したストレインガラスにおいては観測されており、分子性結晶における配向ガラスの力学応答でも同様の効果がみられることを示唆している。さらに、不純物として楕円体よりもはるかに大きいサイズの球を混入した場合に、並進秩序と配向秩序の両者ともが無秩序状態で凍結するガラス的挙動を発見した。 提出論文で扱った2番目の例では、先の場合に加えて、楕円体が電気双極子モーメントを有する場合のガラス的挙動を考察している。高江氏はまず、双極子モーメントを有する楕円体と、分極を持たない球の混合系を表現する相互作用のモデルを提案した。そこでは双極子相互作用が重要であり、長距離相互作用を扱うための標準的な手法であるEwaldの方法が良く用いられるが、特に外電場の影響を調べるに			

は、キャパシタ内に拘束された系での同種の計算を行う必要があり、高江氏はそのような系における動力学の計算方法を提案している。そうして数値シミュレーションを行うことで、キャパシタ内でのガラス性結晶の形成と外電場に対する応答を調べている。そこでは、ガラス性結晶におけるメソスコピックな不均一性、また粒子の回転緩和が遅くなることを見出した。外電場に対する応答として分極とひずみを計算しており、巨大な誘電応答のみならず、巨大なピエゾ電気（電気力学）応答を示すことを見出した。ペロプスカイト型構造をもつリラクサーでは良く観測されている現象であるが、楕円体と球の混合物という単純な系においても、本質的に同様の現象が観測できることを、この結果は予言している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文の扱う現象は物理学のみならず、工学及び化学において重要な研究対象であり、特にストレインガラス、リラクサー強誘電体といった、応用上も多様な展開が期待される系に対する基礎研究となっている。各々の系は非常に複雑な相互作用が働いているが、それらの系における諸現象の本質を抽出し、統一的に理解することが物理学として重要である。特にガラス化という、ミクロスコピックな不均一性が本質的な寄与をする現象においては、近年の計算機能力の格段の進歩もあり、粒子シミュレーションが非常に有効な手段となる。本論文はこの精神に基づいて、多様な現象を、異方性というキーワードのもと統一的に扱った画期的な仕事であると言える。以下により具体的に成果を列挙する。

本論文は大きく二つの研究にわけられる。まず一つは楕円体と球状の粒子との混合系という、異方性とその秩序化の阻害に関するもっとも簡単な系を扱っている。実験系としては複雑な相互作用を有するものが多く知られているが、そのような系における、配向秩序の相転移とパターン形成、配向ガラス形成とそこでのメソスケールの不均一性、巨大力学応答としての形状記憶効果に関して、高江氏は上記の簡単なモデルによりほとんど同じ現象を発見している。則ち、分子性結晶や形状記憶合金などにおいてみられる多様な現象は、本質的に相互作用の異方性によっていることを示唆している。二つめは、複数の異方性が寄与する現象として、先の楕円体と球との混合系において、楕円体が電気双極子モーメントを有する場合を扱っている。この時、粒子の配向と分極とが直接に結合しているため、特に外電場に対する巨大応答として、分極のみならずひずみも誘起されることを見出した。粒子レベルの記述から出発して、このような新奇な現象を計算した例はこれまでになく、これからの多様な展開が期待される画期的な業績である。

以上のように、本論文は結晶における構造相転移と、内部自由度のガラス化としての配向ガラス形成という応用上も極めて重要な物理系に対し、粒子間相互作用というミクロスコピックなスケールから出発し、相互作用以外に何ら仮定を置くことなく、実験的には観測されているものの理論的に未解明である重要な結果

(続 紙 3)

を得ている。このような観点から、本申請論文は総合的に学位論文として優れた内容をもつものとして、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。なお、本論文に報告された研究業績を中心に平成25年1月16日に論文内容に関する口頭試問を行った結果、合格と判断した。

要旨公開可能日： 年 月 日以降