

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007-2008

課題番号：19540432

研究課題名 (和文) ガラス転移と動的相関長

研究課題名 (英文) Glass transition and dynamic correlation length

研究代表者

宮崎 州正 (MIYAZAKI KUNIMASA)

筑波大学・大学院数理工学物質科学研究科・准教授

研究者番号：40449913

研究成果の概要：ガラス転移は、見かけ上、熱揺らぎの相関は何ら異常を示さないにもかかわらず、緩和時間や粘性係数は発散をするという点で、普通の臨界現象とは非常に異なっている。最近の実験と数値実験により、この緩和時間の発散の陰には、動的な不均一性と、その不均一性に起因する動的相関長が存在することがわかってきた。この動的相関と遅いダイナミクスの関係、そしてガラスと同じくアモルファス状態を作るがその起源が大きく異なると思われるゲルの動的相関に注目した研究を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：非平衡統計物理学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理化学物理

キーワード：化学物理、統計力学、物性基礎論、ガラス転移、臨界現象、モード結合理論、動的相関長

1. 研究開始当初の背景

融点以下に急冷された過冷却液体は、ある温度でランダムな分子配置を保ったまま、分子運動が凍結する。これがガラス転移である。ガラス転移は、分子性液体はもちろんのこと、高分子やコロイド、粉体のようなソフトマター、さらには細胞内においてすら観測される、普遍的な現象である。基礎科学や工学的応用における重要性にも関わらず、未だガラス転

移の機構の本質は未解決である。ガラス転移点近傍では、わずかな温度変化で、系の緩和時間が劇的に遅くなる。しかも、その温度依存性は、いわゆるアレニウス型ではない。この遅いダイナミクスを支配している機構は何か？ 遅いダイナミクスの背後には、協同現象がある筈である。しかし、二次相転移の場合とは異なり、分子の静的構造を見ても、何ら異常は見られない。90年代に入り、分子の軌道には、空間的に不均一な協同的な運動

が見られることが、数値実験により確認された。この「動的不均一性」こそ、ガラス転移現象の鍵を握っているという認識が高まり、その後、非常に活発に研究されている。動的不均一性を定量化するためには、協同的運動の大きさ、即ち動的相関長を測定すれば良い。動的相関長を測定するためには、運動の情報を空間で平均してしまう二体相関関数ではなく、高次の相関関数を見なくてはならない。これを、実験やシミュレーションで捕らえることができるようになったのは、90年代末のことである。数値実験と実験の目覚ましい進歩に比べて、ガラス転移の理論的理解は遅れている。現在まで、自由エネルギーランドスケープに基づく議論や、フラストレーションを取り入れた現象論など、様々な理論が提案されているが、問題の本質を理解するには至っていない。この中で、80年代に開発された、モード結合理論(MCT)は、現時点で唯一、パラメータを一切用いずに遅いダイナミクスを記述できる第一原理理論である。MCTはその数学的構造が、スピングラスの平均場モデルと等価であるため、「ガラスの動的平均場理論」とも称される。MCTは、過冷却液体の二体相関関数に現れる遅いダイナミクスを定量的に説明するが、転移点よりかなり高温側で緩和時間が発散したり、温度などのパラメータが、数値実験のそれと系統的にずれるなど、深刻な問題点も古くから指摘されていた。実際、MCTは「平均場」的な性質ゆえに、ガラス転移の本質、即ち動的不均一性を記述することはできないと考えられてきた。しかし、遅いダイナミクスを記述する理論が、その原因である協同現象を説明できない、というのは不自然である。通常の間転移においても、Ginzburg-Landau理論に対する平均場近似は、相関長を記述することができるではないか。つまり、ガラス理論研究の現状は、「平均場理論しかない」のではなく、「平均場理論すら完成していない」のである。しかし、数年前、スピングラスの平均場モデルの高次相関関数が、長時間で発散することが予想されると、MCTが動的不均一性を記述できる可能性が一気に高まった。このような背景を下に、日米仏の共同研究チームは、MCTを拡張し高次相関関数を記述する理論を提案した。これは、空間変調が存在する系におけるMCTと等価であるため、非一様モード結合理論(IMCT)と呼ばれている。IMCTは、相関長の成長則を定性的に予想できる。しかし、その定量的な検証、ガラス系と関連する多様な物質への応用、さらにはMCTそのものに内在する本質的な欠陥については、未解決なままである。

2. 研究の目的

(1) コロイドのゲル化に現れる動的不均一性の数理モデル

コロイド分散系において、密度を大きくしていくと、排除体積効果のために自由体積が減少し、ある点で運動が劇的に遅くなる。これがガラス転移である。一方、コロイド間に強い引力相互作用がある場合、低密度でも、コロイドは凝集によりネットワーク構造を作り、運動が凍結する、即ちコロイドゲルとなる。ガラス転移とゲル化現象は共に、熱力学的準安定性とスローダイナミクスが特徴的な非平衡現象である。では、ガラスとゲルは本質的に何が異なるのであろうか。また、それらが観測される高・低密度極限の、中間の密度領域では何が起こっているのか。この疑問に答えようと研究が盛んに行われている。最近、数値実験により、ガラス系において引力相互作用を徐々に加えていき、同時に密度を低くしていくと、ゲルへの転移、いわゆるA-B転移が起こることが、示唆された。ガラス的なB型転移を説明する理論には、MCTがある。一方、ある種のスピングラス平均場モデルが、MCTと数学的に等価であることが知られている。このことは、スピングラスを記述する数理モデルをヒントに、ゲル的(あるいはローレンツガスの)なA型転移のモデルを作ることができる可能性を示唆している。ゲルのような空間的に不均一な系に対する、第一原理理論は存在しない。A型転移を示す数理モデルを作ることができれば、ゲル化現象の微視的・分子論的な理解への大きな一歩となる。また、それらの数理モデルから、ある程度、動的不均一性に関する情報を得られることも期待できる。

(2) 1次元拡散問題とモード結合理論の関係

近年、ガラス的なスローダイナミクスを示す、「理想気体」のモデルが提案された。これは、理想的に細い3本のロッドを繋げた、十字架状の粒子から成るロッド系液体である。この粒子は体積がゼロであるから、熱力学的には理想気体であり、熱力学的な特異性に入る余地はない。しかし、ロッドはお互いに、すり抜けることができないために、粒子数の増大とともにダイナミクスは劇的に遅くなる。さらに、ガラス転移に特徴的な、引き伸ばされた指数緩和や動的不均一性も観測された。この「理想気体ガラス」を、ガラス転移の標準理論であるモード結合理論(MCT)により記述することは原理的にできない。MCTは、熱力学的に再規格された実効相互作用を示強変数として、ガラス転移を動的転移として記述する。しかし、この実効ポテンシャルは、粒子同士がすり抜けることができない、という最も単純な動力学的な拘束を記述することができないのである。このMCTの本質的な欠点を克服することを目指す。

(3) 空間的に不均一な系のガラス転移

二成分コロイド分散系において、各成分の粒子のサイズ比を大きくすると、ガラス転移点近傍におけるダイナミクスが一変する。大粒子にとっては、小粒子は溶媒と見做すことができ、枯渴相互作用の媒体となる。この強い短距離引力相互作用により、大粒子はガラス転移やゲル化を引き起こす。一方、小粒子にとっては、大粒子はダイナミクスを妨害する不純物である。この不純物の効果を調べることで、ガラス転移の動的不均一性や動的相関長をプローブする可能性が議論されている。さらに、不純物密度が大きい領域では、空間的不均一性の効果が顕著となり、ガラス転移点近傍におけるダイナミクスが質的に変化し、ガラス的な徐冷系から、クエンチ系に近い振舞いに遷移する。不純物密度が大きい極限では、小粒子は、異常拡散(sub-diffusion)的な振舞いを示す。二成分コロイド系は、ガラス転移やゲル化、ランダムマトリクス中の異常拡散といった、Soft Glass の特徴をすべて備えたミニマルモデルと見做すことができよう。この系の熱力学的性質はよく調べられているが、上述した動的な性質は未開拓の分野である。この問題を理解し、ソフトマター物理学と、ガラス転移研究を融合すると同時に、ガラス転移の本質を深く掘り下げたい。

3. 研究の方法

(1) コロイドのゲル化に現れる動的不均一性の数理モデルと(2) 1次元拡散問題とモード結合理論の関係

IMCTおよびMCTの原理的な問題点についての検証を行う。運動論的な立場から拡張された一般化流体力学の手法と、場の量子論の応用であるMSRの手法の双方から、MCTを導出し、MCTの熱平衡状態の運動論としての整合性を調べる。本質的な困難は短い空間スケールまでも租視化せずに取り込まなくてはならない点である。この困難こそ、「分子がすり抜けることを許してしまう」というMCTの欠点がある点であることが予想される。また、IMCTとMCTのモデル系であるLeutheusser方程式を組み合わせて、ガラス系、ゲルや多孔質系など広い範囲をカバーできる非線形方程式の数学的構造を明らかにし、数値解析により、多体相関関数の臨界的振舞いを定量的に調べる。さらに実験や数値実験の結果と比較する。

(3) 空間的に不均一な系のガラス転移

最近、ガラス転移の標準理論である、モード結合理論(MCT)により、不純物密度が大きい領域において、スローダイナミクスが質的な変化することが予言された。我々は、これを数値実験により検証する。不純物はコロイド粒子と同じ大きさとし、運動のみが凍結され

ているものとし、様々な不純物の空間配置に対して、分子動力学実験により、密度相関関数などを計算する。さらに、ガラスのスローダイナミクスの鍵を握る、協調的な揺らぎ(動的不均一性)の変化を捉えるために、高次相関関数の解析を行う。これにより、A-B転移点における揺らぎの相関長を定量化することを試みる。最後に、理論が予言する、不純物密度が大きい極限でダイナミクスが早くなる現象、いわゆるリエントラント転移を検証する。

4. 研究成果

(1) コロイドのゲル化に現れる動的不均一性の数理モデル

ガラス転移とゲル転移の研究でわかってきたことは、(1)高密度で、コロイド間に引力を印加すると、排除体積よりも、むしろ凝集の効果が強くなり、いわゆる引力ガラスへと遷移する、(2)系を引力ガラス状態に保ったまま密度を低くすると、ある点で、ガラス転移的な非エルゴードパラメータの不連続転移が、ゲル的な連続転移へと変化する、(3)ガラスとゲルのダイナミクスは、それぞれ、スピングラスの平均場モデルである p スピンモデルにおける、 $p=3$ と 2 の場合のそれと酷似している、などである。我々は、ガラスとゲルの中間領域における、動的(静的)不均一性とダイナミクスの関係を調べるために、 p スピンモデルをヒントに、ゲル・ガラス系を統一的に扱えるschematicな運動方程式を構成し、それを基に動的不均一性を定量的に評価するための関数、4体相関関数の計算を行った。そして、既存の数値実験結果と比較し、ガラス、ゲル系の双方に対して定性的な一致を得た。モード結合理論と $p=3$ スピンモデルが数学的に等価であること、そして p スピンモデルがゲルとガラスのダイナミクスを定性的に記述できる事実は、コロイドゲル系を第一原理的に理解するための足掛かりになるであろう。

(2) 1次元拡散問題とモード結合理論の関係

無限に細いロッドから成る理想気体モデルのガラス転移を、MCTは説明できない。このMCTの欠点の解決の糸口を探すために、我々はロッド系をさらに単純化することを考えた。そもそもロッドの運動を遅いのは、互いにすり抜けないことが原因だから、長軸方向の自由度はそぎ落とし、衝突方向の自由度だけを取り出してよいだろう。すると問題は、1次元における粒子群の拡散問題に帰着する。この問題は、Single File Diffusionと呼ばれており、はるか昔に厳密解などが知られている。しかし我々が求めているのは、厳密解ではなく、汎用性が高い近似理論である。我々は、この厳密な扱いを参考にしながら、この系においてMCTが如何に破綻するかを詳

しく考察した。我々が得た暫定結果は、数学的構造はMCTと酷似しているが、動的拘束を正しく捕えている。この結果は、場の理論の言葉でいうところのパーテクス補正のような、ストレートな方法で、MCTが改善されることを示唆しているように思われる。

(3) 空間的に不均一な系のガラス転移

ゲルとガラスのクロスオーバーはいかにして起こるのかを理解するために、我々は数値実験と解析計算による研究を行った。特に、ガラスとゲルのミナルモデルとして、易動度の異なるコロイドの混合系（たとえば不純物と自由粒子）のスローダイナミクスの解明を行った。モデルとして、不純物は自由粒子と同じ大きさとし、運動のみが凍結されているものとした。最近、モード結合理論(MCT)により、不純物密度が大きい領域において、スローダイナミクスが質的に変化することが予言された。これはコロイドゲルおよびガラスで観測されるダイナミクスに酷似しているが、その理由は明らかでない。我々はこれを数値実験により、検証することに成功した。動的相関関数、非線形応答関数、Debye-Waller因子などを系統的に調べ、特に動的な相関長が、不純物密度の増加とともに大きく減少することなどを発見した。さらに、この系は不純物密度が多くなると、自由粒子の易動度が上昇するという、所謂リエントラント転移を示すことがわかった。これは、不純物が自由粒子も共存している場合には、不純物だけしかない場合に比べて、自由体積（自由粒子が入る混むことができる空隙）が増えるためであり、純粋にエントロピー的な効果である。最近、他のグループにより、アモルファス中のイオン伝導度に奇妙なリエントラント転移が存在することが確認されたが、その物理的起源の説明はまだなかった。我々の研究は彼らの結果を、明確に説明するものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8件)

- ① R. Yamamoto, K. Kim, Y. Nakayama, K. Miyazaki, and D.R. Reichman, "On the role of hydrodynamic interactions in colloidal gelation", *Journal of Physical Society of Japan*, **77**, 084804-1~084804-4 (2008), (査読有).
- ② K. Miyazaki, G. Biroli, J-P. Bouchaud, and D. R. Reichman, "Nonlinear Susceptibility and Dynamical Length Scale of Glassy Systems", In

COMPLEX SYSTEMS: 5th International Workshop on Complex Systems, Eds. M. Tokuyama, I. Oppenheim, and H. Nishiyama, (American Institute of Physics 2008) 173-176, (査読有)

- ③ 宮崎州正, "ガラス転移とモード結合理論 - 最近の発展と課題 -", 「物性研究」 **88**, 621-720 (2007年8月号), (査読無)
- ④ 宮崎州正, "ガラス転移理論の新展開 - 動的不均一性とモード結合理論 -", 「日本物理学会誌」 **62**, 431-434 (2007年6月号), (査読有)
- ⑤ 宮崎州正, "ガラスの非線形レオロジーの微視的理論 - モード結合理論によるアプローチ -", 「物性研究」 **88**, 360-367 (2007年6月号), (査読無)
- ⑥ H. M. Wyss, K. Miyazaki, J. Mattsson, Z. Hu, D. R. Reichman, and D. A. Weitz, "Strain-Rate Frequency Superposition - A rheological probe of structural relaxation in soft materials", *Physical Review Letters*, **98**, 238303-1~238303-4 (2007), (査読有)
- ⑦ L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, "Spontaneous and induced dynamic correlations in glass formers. II. Model calculations and comparison to numerical simulations" *Journal of Chemical Physics*, **126**, 184504-1~184504-21 (2007), (査読有)
- ⑧ L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, "Spontaneous and induced dynamic fluctuations in glass formers. I. General results and dependence on ensemble and dynamics", *Journal of Chemical Physics* **126**, 184503-1~184503-21 (2007), (査読有)

[学会発表] (計 18件)

- ① K. Miyazaki, "Glass transition in random media", (つくばソフトマター研究会, 2009年2月23日-2月24日, つくば)
- ② K. Miyazaki, "Recent Progresses and Open Problems in Mode-Coupling Theory of Glass Transition", (Unifying Concepts in Glass Physics IV (UCGP2008), 2008年11月25日-11月28日, Kyoto)
- ③ K. Miyazaki, "From glasses to Lorenz gases: A crossover of slow dynamics

- in random media", (JSPS Japan-France Bilateral Joint Seminar 2008 "Frontiers of Glassy Physics", 2008年11月19日-11月22日, Kyoto)
- ④ 宮崎州正, "非平衡統計力学の新たな展開", (第44回熱測定討論会, 2008年10月17日, つくば市)
- ⑤ 金鋼, 宮崎州正, 斉藤真司, "ランダム媒質中のスローダイナミクス-ガラス転移から局在転移へ-", (日本物理学会, 2008年9月20-23日, 盛岡市)
- ⑥ K. Miyazaki, "Comments and questions on "Bifurcation Scenario of Jamming Transition"" (Discussant for Prof. S. Sasa's talk), ("Dynamical heterogeneities in glasses, colloids and granular media", 2008年8月25日-9月5日, Leiden, the Netherlands)
- ⑦ 宮崎州正, "1次元拡散問題とモード結合理論", (日本物理学会, 2008年3月22-26日, 大阪市)
- ⑧ K. Miyazaki, "ガラス転移とモード結合理論", (京都大学 数理解析研究所 共同研究集会「乱流研究の展望：ブレイクスルーを求めて」, 2008年1月16-18日, 京都市)
- ⑨ K. Miyazaki, "Mode-Coupling Theory and Glass Transition: Recent progresses", (Symposium on the 50th Anniversary of the Alder transition, 2007年11月29-30日, 金沢市)
- ⑩ K. Miyazaki, "Recent Progresses on Mode Coupling Theory for Glass Transition", (Fukuoka International Workshop on Unifying Concepts of Glass Transition, 2007年11月22-24日, 福岡市)
- ⑪ K. Miyazaki, "Nonlinear susceptibility and dynamical length scale of glassy systems", (The 5th International Workshop on Complex Systems, 2007年9月25日, 仙台市)
- ⑫ 宮崎州正, "コロイドのゲル化に現れる動的不均一性の数理モデル", (日本物理学会, 2007年9月21-24日, 札幌市)
- ⑬ 金鋼, 宮崎州正, 斉藤真司, "多孔質媒体中のガラス転移：ガラス転移とローレンツガスのクロスオーバー" (日本物理学会, 2007年9月21-24日, 札幌市)
- ⑭ 宮崎州正, "ガラス転移における動的相関長の微視的理論", (日本物理学会, 若手奨励賞講演, 2007年9月21-24日, 札幌市)
- ⑮ K. Miyazaki, "Nonlinear rheology of soft glassy materials", (The YITP workshop on "New Frontiers in Colloidal Physics : A Bridge between Micro- and Macroscopic Concepts in Soft Matter", 2007年7月27日, 京都市)
- ⑯ K. Miyazaki, G. Biroli, J-P. Bouchaud, and D. R. Reichman, "Nonlinear susceptibility and dynamical length scale of glassy materials", (SOCOBIM2007, 2007年7月18日, シチリア島)
- ⑰ K. Miyazaki, Hans M. Wyss, David A. Weitz, and David R. Reichman, "Nonlinear rheology of soft-glassy materials -mode-coupling approach-", (StatPhys 23, 2007年7月12日, Genova)
- ⑱ 宮崎州正, "ガラス転移における動的相関 -モード結合理論によるアプローチ-", (特定領域研究 第2回領域研究会, 2007年6月23日, 米沢市)

[その他]

ホームページ:

<http://www.px.tsukuba.ac.jp/home/tcm/miyazaki/miyazaki-J.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 州正 (MIYAZAKI KUNIMASA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号: 40449913