

ガラスと自由エネルギー

吉森 明

九州大学大学院理学研究院

概要

仮定の妥当性を軸にガラス転移と相転移を説明する。ガラス転移は、(1) 平衡でない、(2) 配置が固化する、(3) 比熱や圧縮率等の物理量が急に変わる、(4) 遅い運動が現れる、という特徴を持ち、これらをすべて説明できる理論があるかどうかは1つの問題意識になる。一方、相転移の標準的な考え方としてランダウ理論があるが、そこでは平衡値が最小になるような滑らかな自由エネルギーの存在が仮定されている。この仮定の妥当性についての理論的な研究は、あまり進んでいない。ガラス転移の研究にも、ランダウ理論と同じように自由エネルギーの存在を仮定する理論があり、自由エネルギーランドスケープ(FEL) 描像と言われる。FEL 描像は、自由エネルギーの多谷構造によりガラス転移を説明するもので、1つの谷に閉じ込められるのがガラス状態と考える。FEL 描像の仮定の妥当性を考えるために、密度汎関数理論を使った自由エネルギーの定義を議論する。

目次

1	仮定の妥当性	60
2	ガラスとは何か?	61
2.1	ガラスのイメージ	61
2.2	ガラス転移	61
2.3	ガラス転移の特徴まとめ	62
3	相転移と自由エネルギー	63
3.1	フェイズフィールド法と自由エネルギー	63
3.2	ランダウ理論	64
3.3	仮定に対する研究	65
4	自由エネルギーランドスケープ描像	66

4.1	極小がたくさんある自由エネルギー	66
4.2	遅い運動と比熱	67
4.3	自由エネルギーランドスケープ描像における仮定	68
5	自由エネルギーランドスケープ描像の仮定の妥当性	69
5.1	考え方	69
5.2	密度汎関数理論	69
5.3	自由エネルギーをつくる	70
5.4	条件を満たすか	71
6	まとめと補足	72
A	非平衡自由エネルギーと熱力学	73
B	ガラス転移とパターン形成	74

1 仮定の妥当性

ガラスや相転移の研究では、「仮定の妥当性」が問題になることがあります。仮定が正しいかどうかという問題設定は数学では珍しいと思いますし、この「非線形冬の学校」でも、仮定から結論がどのように導かれるかに興味があって、「仮定の妥当性」そのものは問題にならないでしょう。しかし、仮定が正しいかどうか、現象を理解する鍵になる場合もあるので、最初に少し説明します。

「仮定の妥当性」を説明するために、まずこの世にはたくさん理論があることを強調します。世の中にはいろいろな現象がありますが、個々の現象に対して、それぞれ理論があります。したがって、現象の数だけ理論はあり、たくさんの理論があることになります。こう書くと当たり前のようですが、世界は、たった1つの理論で説明できると考えている人もいます。世界を説明する理論は、空間的なスケールが小さい現象に対応するとされることが多いようです。

理論には必ず仮定があります。公理と呼ばれることもあります。とにかく、出発点として、証明されないものがあります。そして、その仮定から出発してある結論を導くのが、理論あるいは理論体系と呼ばれるものです。数学は、その道筋を調べる学問だと言えます。

理論が現象を正しく説明するかを考える上で、その仮定が正しいかどうか問題になる

ことがあります。道筋がいくら正しくても、仮定が妥当でなければ、その理論は使えません。そこで、仮定から導かれた結論を実験事実と照らし合わせ、仮定が正しいかチェックすることがあります。また、別の理論体系からその仮定を導こうとすることもあります。仮定は、同じ理論の枠組みでは決して証明できませんから、理論的に仮定の正しさを示すためには、別の理論を考えなければなりません。別の理論からうまく導くことが出来れば、理論同士の関係が明らかになるわけです。

2 ガラスとは何か?

2.1 ガラスのイメージ

ガラスと聞いて何をイメージするでしょうか。窓ガラスでしょうか。コップを思い浮かべる人もいるかもしれません。これらの日常生活で使うものの他に、透明で美しいことから、美術品や工芸品にもよく使われています。また、壊れやすいというイメージから、たくさんの歌や詩に出てきます。これらは、すべてシリカガラス (SiO_2) という一つの物質についてのことです。

ほとんどの人がイメージするのはシリカガラスですが、ここで議論したいのは、シリカガラスではなくて、物質の状態としてのガラスです。物質には、気体、液体、固体の3つの状態があるといわれています。ガラスはそういった状態と同じような意味で使われるのです。もちろん、シリカガラスも SiO_2 が「ガラス状態」になったものです。

2.2 ガラス転移

では、ガラスは固体でしょうか。液体でしょうか。私が小さい頃読んだ本には、ガラスは液体だと書かれていましたが、これはどう考えても無理があります。液体は、粒子が動き回るのに対し、ガラスは動きません。ただし、結晶ではありません。結晶は規則正しく並んでいるのですが、ガラスは不規則です。こういう状態は、アモルファス固体と呼ばれています。「アモルファス」は、ギリシャ語の *a-morphe* から来ていて、「はっきりした形を持たないもの」という意味らしいです。たぶん、*morphe* が「形をもったもの」という意味で、*a* は、それを否定しているのだと思います。

液体は結晶化しないように冷やすことが出来ますが、さらに温度を下げるとある温度でガラス転移が起こります。液体をゆっくり冷やすと、凝固点で結晶化しますが、素早く冷やすと、凝固点を過ぎて固まらないことがあります。これを過冷却液体といいます。さらに温度を下げると、ある温度で急にアモルファス状態になります。その現象をガラス転

移と呼ぶのです。

ガラス転移の1つの特徴は、比熱や圧縮率等の物理量が大きく変わることです。いったんガラス状態をつくっておいて、そこから徐々に温度を上げると、やはりある温度でガラス転移が起こります。その時、比熱を測ると値が大きく変化します。圧縮率も激しく変わります。急に冷やすと結晶にならないのはあまり驚きませんが、ガラス状態に少しずつ変わっていくのではなく、突然、異常が見られるのはとても不思議です。

液体から結晶へ変化するときも、比熱に異常があります。この場合は発散します。例えば、氷を熱して溶かすことを考えると、始めは氷の温度はどんどん上がっていきませんが、融解点では、いくら熱を与えても温度が変わりません。氷が全部解けてしまえば、また温度は上がります。融解点では熱を与えても温度は上がらないわけですから、比熱でいうと発散しているわけです*1。このように、液体と結晶、また気体と液体の間の変化は、物理量が激しく変わるので、目立ちます。物理では、それを相転移と呼び盛んに研究され、いろいろなことが知られてきました。それに対してガラス転移は、この相転移と同じなのか違うのか、違うのならば何が違うのか、それすらもよく分かっていません。

ガラス転移のもう1つの特徴は、転移がおこる前の過冷却液体の状態から、液体粒子に遅い運動が見られることです。液体粒子の運動は実験的にはいろいろな方法で測ることが出来ます。代表的なものとしては、周波数依存の誘電率の測定や中性子散乱が挙げられます。それらの実験で過冷却液体を測ると、普通の液体粒子の運動の他に、それよりもかなり遅い目立つ運動があることが分かりました。この遅い運動は、液体粒子の細かい振動ではなく、液体の構造を時々変える大きな運動と考えられています。また、同じような運動は計算機シミュレーションでも見られています。

2.3 ガラス転移の特徴まとめ

以上、ガラス転移の特徴をまとめますと、

1. ゆっくり冷やせば結晶化するが、速く冷やすと結晶と別の状態になる。
2. 粒子が不規則な配置に固まって動かない。
3. 比熱や圧縮率等に大きな変化を伴う。
4. 液体粒子に遅い運動が現れる。

特に、1. は、物理の言葉で非平衡状態と呼ばれています。

*1 この説明は講義の途中で水町さんが与えてくれたものです。有り難うございました。

ガラス転移の研究では、この4つの特徴をすべて説明できる理論があるかどうかが一つの問題意識です。これまで説明したように、ガラス転移と普通の相転移は関係が深いので、相転移の理論が使えないかが気になります。そこで、ガラス転移の理論の説明に入る前に、相転移の理論を見ることにしましょう。

3 相転移と自由エネルギー

3.1 フェイズフィールド法と自由エネルギー

この「冬の学校」で、利根川先生によるフェイズフィールド法の講義がありましたが、フェイズフィールド法も相転移の理論の一つです。この方法の特徴は、空間的な変化を扱い、界面を中心に考えるところです。また、数学的にも豊かな構造があることは、利根川先生の講義の通りです。

フェイズフィールド法は、様々なことが仮定されていますが、ここでは、自由エネルギーの仮定について考えます。利根川先生の講義では、基本エネルギーと表現されていたもので、自由エネルギーという言葉も、1度だけ板書されました。ここでは、自由エネルギーという言い方を使わせてもらいます。また、簡単のために空間微分の項のないポテンシャル $W(u(x))$ を考えます。この関数は、2つ極小があれば何でも良いとおっしゃっていましたが、代表的なものとして、

$$W(u) = \frac{1}{4}(1 - u^2)^2 \quad (1)$$

が挙げられていました。この自由エネルギーは、フェイズフィールド法の中心的な概念です。

フェイズフィールド法での自由エネルギーの仮定は、自由エネルギーが滑らかだということと、値が小さい方がより安定ということです。(1)式でなくても良いとのことでしたが、途中折れ曲がったり、不連続になっているのは困るでしょう。それから、 $u = \pm 1$ がそれぞれ安定な相として定義されていたので、最小が安定ということが仮定されています。空間微分の項を含んだ基本エネルギーも、少なくとも発散しないという仮定で調べられていました。

フェイズフィールド法が相転移の理論ならば、これらの仮定が相転移にどういう意味があるのかを考える必要があります。つまり、1節で説明した仮定の妥当性です。しかし、フェイズフィールド法自身の仮定を調べるよりも、その自由エネルギーの元になっている理論があれば、そちらを考える方が分りやすいです。フェイズフィールド法の自由エネル

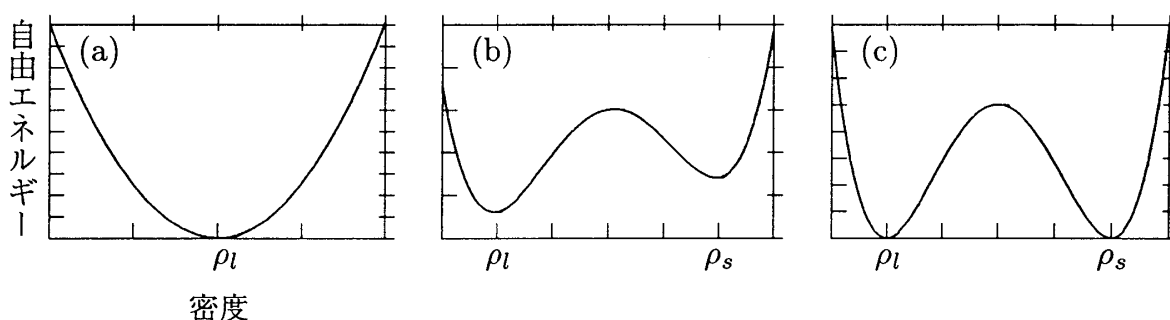


図 1: ランダウ理論における自由エネルギー。(a) 充分高い温度の時。(b) 少し温度が低い時。(c) 凝固点。 ρ_l は液体の密度、 ρ_s は固体の密度。

ギーは、ランダウ理論という相転移の標準的な理論から来ているので、次にランダウ理論の仮定について考えてみることにします。

3.2 ランダウ理論

ランダウ理論は、たくさんの教科書に載っている基礎的な相転移の理論です。フェイズフィールド法と違って、界面を含まない完全に静止した系の理論です。しかしながら、フェイズフィールド法の基礎になっているので、ランダウ理論を詳しく考えることは、フェイズフィールド法の背景を知ることになります。

ランダウ理論でも、自由エネルギーが中心的な役割を果たします。自由エネルギーは、オーダーパラメータと呼ばれる量の関数ですが、固液の相転移の場合のオーダーパラメータは密度です。温度等の別の量を固定して、横軸を密度にした自由エネルギーのグラフを書くことが出来ます (図 1)。

相転移は、自由エネルギーの形が、温度によって変わることによって表されます (図 1)。まず、凝固点よりもずっと上の温度の場合、自由エネルギーは、液体の密度のところに極小を 1 つだけ持ちます (図 1(a))。この極小が平衡の値です。温度を下げていくと、液体の密度以外の点にも極小が現れます (図 1(b))。しかし、凝固点より高温では、液体の密度のところの方が自由エネルギーの値が小さく、この状態では、液体が平衡だと考えられます。もう一つの極小は準平衡といわれます。さらに温度を下げると、準平衡の極小はどんどん下がってきて、ちょうど凝固点で、2 つの極小は自由エネルギーの値が同じになります (図 1(c))。それが相共存です。

固液の相転移で比熱が発散することもランダウ理論によって説明出来ます。ランダウ理論では、完全な平衡状態ならば、系はいつも自由エネルギーの最小にいると考えます。凝固点より高い温度では、液体の密度が最小なので、系は液体の密度になります。さらに温

度を下げ、凝固点より低くなると、結晶の密度の方が自由エネルギーの値が小さくなります。そのとたん、密度は結晶の方にジャンプします。つまり、液体を冷やしていくと、初めは液体の密度にあったものが、凝固点で不連続に結晶の密度に変化するというわけです。この密度の不連続な変化がエネルギーの不連続な変化につながり、エネルギーの温度微分である比熱は発散します。

結局、ランダウ理論をまとめると、次のような重要な仮定がされていることが分かります。

自由エネルギー存在の仮定: 次の条件を満たすオーダーパラメータ u の関数 $F(u)$ が存在する。

1. $F(u)$ の最小を与える u が平衡の値。
2. (相転移の前後であっても) $F(u)$ は、無限回微分可能。

特に 2. は、 $F(u)$ を u でベキで展開する根拠を与えます。

この仮定は、本質的にフェイズフィールド法の仮定と同じです。条件 2. は、比熱が発散することの説明には必要ありませんので、むしろ、フェイズフィールド法で大事な仮定と考えられます。

3.3 仮定に対する研究

ここで仮定の妥当性が問題になります。おそらく数学では最初に仮定があって、そこからある結論を証明し、それでお仕舞いでしょう。しかし、その理論がもし現象を理解するためのものであれば、結論を出した後、仮定の妥当性を考える必要があります。仮定の妥当性を調べる方法は、2つあり、仮定から導かれた結論を実験と比較するというのと、別の理論体系から仮定が証明できるかを考えるものがあります。

仮定の妥当性を調べるために実験と比較すると、ランダウ理論は、実験結果とおよその傾向は一致します。けれども数値まで合せようとする、部分的にうまくいかないことが分かっています。仮定を認めれば、結論は間違えなく導けるので、うまくいかない原因は仮定にあります。特に条件 2. が成り立っていないという人がいますが、良く分かっていません。ただし、フェイズフィールド法の成功を考えると、条件 2. は必要だと思います。

仮定を他の理論から導く試みはまだ成功していません。難しいのは条件 2. です。多くの文献では熱力学の拡張が議論されていますが、熱力学で定義された自由エネルギーは、下に凸になるので、ランダウの自由エネルギーにはあてはまりません (A 参照)。もう一つの考え方として統計力学を使う定義がありますが、その定義が条件 2. を満たすかどうか

は分かっています。

4 自由エネルギーランドスケープ描像

4.1 極小がたくさんある自由エネルギー

さて、ランダウ理論を一通り説明しましたが、同じような考え方がガラス転移にも使えるのでしょうか。つまり、自由エネルギーというものを考えてガラス転移を理解できないかということです。その時、この自由エネルギーを使う理論は、2.3節で挙げたガラスの4つの特徴をすべて説明できなければなりません。

ランダウ理論では、せいぜい1つか2つの極小だけを考えましたが、ガラス転移では、たくさんの極小を持った自由エネルギー (図2) の理論があります。いわゆるエネルギーランドスケープ描像です。この奇妙な自由エネルギーを使えば、ガラス転移の特徴をすべて再現することが出来ます。この理論でのオーダーパラメータは液体粒子の配置です。3次元の N 個の粒子の配置は、 $3N$ 個の数の組で指定できるので、自由エネルギーは $3N$ 次元の関数になります。

この自由エネルギーのたくさんの極小は、粒子の配置に安定なものや不安定なものがあることからきています。もし、温度が充分高く普通の液体ならば、自由エネルギーの値は

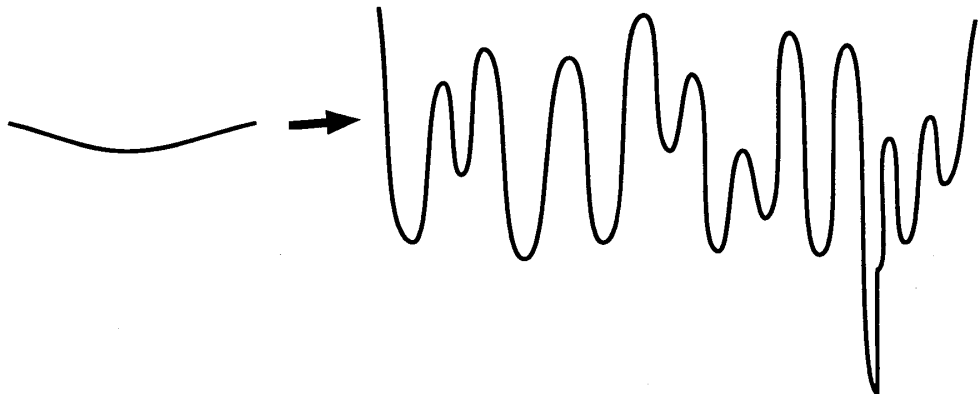


図2: 自由エネルギーランドスケープ描像。高温では極小の少ない自由エネルギーが、ある温度で急に極小が増える。横軸は、液体粒子の配置で N 個の粒子に対して、 $3N$ 次元だが、簡単のため1次元で描いた。縦軸は自由エネルギー。

配置によってあまり変わりません。しかし、ある温度より下がると、極小が増え、安定な配置と不安定な配置が現れます。

この理論では、たくさんある自由エネルギーの極小のうち、不規則な配置を持つ1つの極小に系が閉じ込められるのが、ガラス転移だと考えます。温度の高い液体状態では粒子はいろいろな配置をとりますが、凝固点より低い温度になると、結晶の配列に並ぼうとします。しかし、ある配置から結晶の配列に並ぶためには、いくつもの自由エネルギーの山を越えなければなりません。温度を急に下げると、自由エネルギーの谷が深くなり、そこから抜け出るのに時間がかかるようになります。これがガラス状態だというわけです。このように考えれば、P.62の特徴1.と2.は説明できることが分ります。

この様に自由エネルギーランドスケープ描像は、静的な状態だけでなく系の運動も表します。そこはランダウ理論と大きく違う点で、ランダウ理論は静的な現象しか扱いません。このことについては、また後で議論する事にします。

4.2 遅い運動と比熱

さらに、遅い運動の出現も自由エネルギーランドスケープ描像で考えられます。遅い運動は、自由エネルギーの谷から谷へ山を越えて、粒子の配列が変わる運動に対応させるのです。温度が高い時は、自由エネルギーは平坦なので、おそい運動が高温で起こらないことも説明できます。その他の粒子の運動は、谷の中の運動や自由エネルギーで表していない細かい運動に対応づけられます。

また、自由エネルギーランドスケープ描像で遅い運動を考えれば、比熱の急な変化も説明できます。これは簡単なモデルを使って定量的に計算されています。自由エネルギーの谷の中の運動は充分速いので、山を越える遅い運動の時間変化だけを考えます。液体粒子の配置は確率的に動かすことにし、谷に番号を付け、時刻 t に i 番目の谷の配置をとる確率を $P_i(t)$ とします。その時間変化を、 j 番目の谷から i 番目の谷へ単位時間あたりに移る確率 w_{ij} を使って、

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_{j \neq i} \{w_{ij}P_j(t) - w_{ji}P_i(t)\} \quad (2)$$

で表します。山を越える運動は、遷移確率 w_{ij} で考えられています。 w_{ij} の温度依存性を適当に仮定して、温度を下げると、山を越える運動が急に遅くなるので、観測時間内で1つの谷へ閉じ込めがおこります。それらから比熱を計算すると大きく減少することが分りました。

4.3 自由エネルギーランドスケープ描像における仮定

自由エネルギーランドスケープ描像は、ガラス転移の特徴をうまく説明しますが、これが正しいかどうかをさらに調べるためには、仮定をはっきりさせる必要があります。つまり、仮定の妥当性を考えるわけです。仮定の妥当性を調べる方法は2つありましたが、実験との比較については、特徴を説明できるというだけで、具体的な数値が合うかはわかっていません。さらに、仮定を他の理論から導けるかという問題もあります。とりあえず、それらの問題を考えるために、まず仮定をまとめます。

自由エネルギーランドスケープ描像は、ランダウ理論と同じように、「自由エネルギーの存在」が中心的な仮定です。

自由エネルギーランドスケープ描像の自由エネルギー存在の仮定: 次の条件を満たす粒子配置 $\{\mathbf{R}_i\} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\}$ の関数 $F(\{\mathbf{R}_i\})$ が存在する。ただし、 \mathbf{R}_i は、 i 番目の粒子の位置で、 N は粒子数を表す。

1. ある温度以下で極小が増える。
2. 極小間の遷移は遅い運動に対応する。
3. $\{\mathbf{R}_i\}$ が実現する確率は、

$$\exp\left[-\frac{F(\{\mathbf{R}_i\})}{k_B T}\right] \quad (3)$$

に比例する。ただし、 k_B : ボルツマン定数で、 T は温度を表す。

条件 3. の (3) 式は、前節で特に説明しませんでした。平衡系の理論の自然な拡張です。熱力学や統計力学では、自由エネルギーと確率は、(3) 式と同様な式で結びつくことが多いのです。あとで他の理論からの証明を考えるために、このような具体的な式を仮定します。

この自由エネルギーのランダウ理論との違いは、100%の確率で最小の谷にいなくても良いということです。条件 3. でそれが表されていて、 $F(\{\mathbf{R}_i\})$ が最小でなくても、(3) 式の確率でその配置をとることができます。そのことによって「山を乗り越える」というイメージがつけられるのです。さらに、条件 3. は、条件 2. と関係が深く、山が高ければ高いほど遷移が起こりにくいことを表します。

5 自由エネルギーランドスケープ描像の仮定の妥当性

5.1 考え方

自由エネルギーランドスケープ描像が正しいかどうかを考えるためには、仮定された自由エネルギーが本当に定義できるかどうかを調べなければなりません。その自由エネルギーは、前節で挙げた条件をすべて満たすものです。したがって、示さないといけないことは、条件 1.~3. をすべて満たすような自由エネルギーが定義できるかということになります。この節では、その試みについて紹介します。

自由エネルギーの定義をまとめて議論するのは難しいので、発見的な方法を取ることになります。まず適当に、条件を満たしそうな定義を探します。そして、その定義で自由エネルギーを計算し、実際に条件を満たすかどうかを調べます。満たしていれば、それで仮定の妥当性を示すことができます。もし満たさなければ、また別のを探すというわけです。

ここで自由エネルギーを定義する枠組みとしては、統計力学を使います。統計力学については、ここで詳しく解説できませんが、分子の間に働く力のような小さいスケールの物理量から、それより上のスケールの物理量を計算する理論です。統計力学を選んだ理由は、分子間力から直接、自由エネルギーを計算し、分子の種類によってランドスケープがどのように変わるかを調べるためです。統計力学を使って自由エネルギーを定義できれば、自由エネルギーランドスケープ描像の仮定を他の理論から導いたことになります。

5.2 密度汎関数理論

ここでは分子間力から相転移を考えることが出来る密度汎関数理論という統計力学の方法を使った定義を紹介します。密度汎関数理論は、ランダウ理論とほとんど同じ組み立てですが、より小さいスケールを扱います。分子間力から直接、計算できるので、今の目的にぴったりです。特に固液の相転移の研究で成功し、簡単な計算で定量的な結果を出すことが出来ます。

密度汎関数理論では、自由エネルギーは仮定ではなく、分子間力で表すはっきりした定義があります。オーダーパラメータは、3次元空間で変化する密度場で、自由エネルギーはこの密度場の汎関数となります。定義にしたがって、分子間力からこの汎関数を原理的に計算できます。

しかし、自由エネルギーは定義があるといっても、実際の液体について厳密に計算できないので、いろいろな近似が開発されています。ある近似の上で、次の自由エネルギー汎

関数 $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ がつくれます。

$$\beta\Omega[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') + A \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + B \quad (4)$$

$\beta = 1/(k_B T)$ です。まったく相互作用のない理想気体の場合は、自由エネルギーは厳密に計算することができ、それが1項めになります。上の近似は、実際の液体の理想気体からのずれを密度場 $\rho(\mathbf{r})$ の2次まで、展開したことになっています。

このような近似でつくられた自由エネルギーは、フェイズフィールド法と違って、離れた場所の効果を表す項があります。空間のスケールが小さいので、粒子の直径の数個分の距離を考えなければならず、その距離だけ離れている粒子の影響は大事です。(4)式では2重積分の項でそれを表しています。このような離れた場所の効果は、数学的にほとんど研究されていないと思います。ダイナミクスにも拡張されているので、調べてみると面白いかもしれません。

離れた場所の項の、具体的な形も詳しく調べられています。(4)式の $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は、直接相関関数と呼ばれ、粒子同士の相関を表します。直接相関関数は、相転移と関係なく液体の研究の長い歴史の中で調べられてきました。その蓄積で、分子間力ごとにどの関数形が良いのかも近似的に分かっています。たとえば、分子間力として剛体球の相互作用を考えましょう。剛体球とは、距離 d よりも離れていれば、何の力もはたらかないのに、 d より近づくととたんにポテンシャルが発散するような粒子です。ここでは、液体をそのような剛体球の集まりと考えます。つまり、液体分子が剛体球の相互作用をしているわけです。その場合には、PY近似という近似が有効なことが知られています。直接相関関数は、その近似で

$$c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \lambda_1 + \lambda_2 x + \frac{\eta}{2} \lambda_1 x^3 \quad x < 1 \quad (5)$$

$$= 0 \quad x \geq 1 \quad (6)$$

のように計算できます。ここで、 $x = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/d$ です。また、

$$\lambda_1 = -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad \lambda_2 = 6\eta \frac{(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4} \quad (7)$$

η は ρ を密度とすると、 $\pi d^3 \rho / 6$ で表される充填率です。

5.3 自由エネルギーをつくる

密度汎関数理論の自由エネルギーは、オーダーパラメータが違うため、そのままでは使えません。密度汎関数理論では、オーダーパラメータは、密度場だったのですが、自由エ

エネルギーランドスケープ描像では、液体粒子の配置 $\{\mathbf{R}_i\}$ でした。密度汎関数理論を使うためには、自由エネルギーを、密度場の汎関数から、 $\{\mathbf{R}_i\}$ の関数にしなければいけません。それができれば、密度汎関数理論は分子間力を直接考えているので、とりあえずは目的にあった自由エネルギーの定義が出来そうです。

オーダーパラメータを液体粒子の配置にするために、密度場に具体的な関数の形を考えます。ここでは固液相転移で研究された試行関数を使います。試行関数というのは、自由エネルギー汎関数を最小にする密度場を、近似的に探す変分法の関数です。密度汎関数理論は、ランダウ理論と同じで、定義から自由エネルギー汎関数が最小になる密度場が平衡値です。したがって、平衡の密度場を探すために変分をとるわけですが、試行関数を使って近似的に求めます。つまり、密度場のすべての関数空間で変分せずに、試行関数を使うパラメータ空間に限るというわけです。具体的には、次のガウス関数の足し合わせがよく使われます。

$$\rho(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_i\}) \equiv \sum_i^N \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^3} e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)^2} \quad (8)$$

α は変分パラメータで、 \mathbf{R}_i は i 番目の粒子の位置を表し、固液の相転移の時は結晶の形に並べます。ガラス転移では $\{\mathbf{R}_i\}$ は不規則にします。

この密度場を汎関数に代入して、自由エネルギーを定義します。密度汎関数理論の $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ に (8) 式を代入すれば、 $\{\mathbf{R}_i\}$ の関数として自由エネルギー $F(\{\mathbf{R}_i\})$ がつくれます。

$$F(\{\mathbf{R}_i\}) = \Omega[f(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_i\})] \quad (9)$$

この自由エネルギーの定義の仕方からも分かるように、細かい液体粒子の振動はオーダーパラメータに含まれていません。 \mathbf{R}_i は液体粒子の位置と書きましたが、粒子はその場所に確定しているわけではなくて、 $\alpha^{-1/2}$ だけゆらぎがあるのです。そのゆらぎをガウス関数で表したのが、(8) 式です。つまり、この自由エネルギーの定義では、 $3N$ 個の変数の組 $\{\mathbf{R}_i\}$ を指定しても、 $\alpha^{-1/2}$ の長さの位置のずれは区別していません。このように短いスケールの運動は見ずに長いスケールの大きな運動だけを考えることを、粗視化といいます。ここでの自由エネルギーの定義は細かい振動を粗視化しているといえます。

5.4 条件を満たすか

(9) 式の自由エネルギーの定義は、唯一のものではなく、他にあるかもしれません。このような定義の仕方は、何か自分勝手な感じがした人だと思います。もっといろいろ

な可能性があるのに、恣意的に選んだような気がします。なぜ、 $\rho(\mathbf{r})$ の関数形に (8) 式を使うのか、 α の値は 1 つに決まるのか。これらの問題は発見的な方法をとったために起こったことです。

(9) 式が自由エネルギーの定義として良いか悪いかは、68 ページに書いた自由エネルギーランドスケープ描像の条件 1.~3. を満たすかどうかで決まります。自分勝手な感じがする問題も条件を満たすかどうかで解決します。つまり、どんなに勝手に自由エネルギーを定義しても、条件さえ満たしていれば、仮定の妥当性を確かめたことになるのです。逆に、1 つでも満たしていなければ、定義としては失格です。実際に、(9) 式が条件を満たすかどうかは、調べている途中で、まだはっきりしていません。

条件 1. と 2. は、数値計算をしている途中です。剛体球系で、(9) 式の自由エネルギーの極小を数値的に探しています。不規則な配置から出発して、最急降下法で極小となる配置を計算します。1 つの粒子だけを選び、それを強制的に動かすことによって、別の極小を探しています。

条件 3. だけは理論的に示せました。統計力学を出発点にして、(9) 式で定義した自由エネルギーは確率と結びつくことを証明できました。具体的には、 N 個の液体粒子が $\{\mathbf{R}_i\}$ の近傍に配置される確率は、 N が充分大きい時、 $\exp[-\beta F(\{\mathbf{R}_i\})]$ に比例するというものです。この証明は大偏差原理と関係があり、興味がある人には面白いかもしれません。

6 まとめと補足

この講義録では、仮定の妥当性の問題を軸に、相転移の理論とガラス転移の研究を説明しました。相転移については、今回の「冬の学校」でも講義があったフェイズフィールド法や、その背景にあるランダウ理論について、自由エネルギーの存在が仮定になっていることを強調しました。ガラス転移については、自由エネルギーランドスケープ描像という理論を説明し、やはり、自由エネルギーの存在が仮定されていることを示しました。最後に、統計力学の立場から、この仮定を証明する試みを紹介しました。

ガラス転移は、今世紀に残された未解決な問題です。ここで説明したように、基本的なことはほとんど分かっていません。それは問題が難しいというよりも、材料としての応用研究が進んで、基礎的な研究が遅れているからだだと思います。そういうわけで、どこに向かって行くかも分からない研究分野ですが、残された問題はたくさんあります。

数学としてみても、きっと面白い問題はあるはずですが、自由エネルギーランドスケープ描像は、仮定から結論がほとんど自明で、新しい数学がないように感じた人は多いと思います。しかしまだ見つかっていないだけかも知れません。新しい数学は、仮定の基礎付け

にあるかもしれませんが、あるいは、フェーズフィールド法のように、仮定を認めて、その上で考えることも出来ます。そういう観点で研究している人はいないので、この講義録を読んで、少しでもこの問題に取り組まれる人がいるとうれしいです。

謝辞

今回「非線形数理冬の学校」に招いていただき有り難うございました。興味深い議論が出来ました。さらにこのような講義録を発表する機会を与えて下さり、重ねて主催者の方々に感謝いたします。なお、講義録の一部は、著者と吉留崇氏、小田垣孝教授との共同研究に基づいています。また、九州大学物性理論研究室の皆さんには、文章を丁寧に読んで誤字脱字やわかりにくいところを教えて頂きました。有り難う御座います。

付録 A 非平衡自由エネルギーと熱力学

65 ページのランダウ理論の仮定は、まだ他の理論体系から証明されていないと本文で書きましたが、この付録では、もう少し詳しく熱力学との関係を議論します。特に問題になるのは、条件 2. で、これを厳密に満たす定義は熱力学でも見つかっていません。ここでは、「見つかっていない」というのがどういう意味かを説明したいと思います。

熱力学の自由エネルギーは、きちんとした定義があり、よく研究されています。例えば、体積 V の関数として平衡系の自由エネルギー $F(V)$ を考えます。 $F(V)$ は、熱力学では、ヘルムホルツの自由エネルギーとしてよく定義されています。

この自由エネルギーは必ず下に凸になることが熱力学の枠組みで証明できます。熱力学は、数学的にも美しい理論体系だと思いますが、それはいくつかの公理から厳密な推論ですべての結論が導けるからです。その結論の 1 つに、示量変数を引数にする自由エネルギーは、下に凸になることがあります。それは、相転移がおこる場合でも例外ではありません。

このように熱力学の自由エネルギーはきちんと定義されているのですが、それらはすべて平衡系の話で、問題は非平衡の自由エネルギーです。ランダウの自由エネルギーは、65 ページの条件 1. から、最小の点以外では、平衡ではありません。そういう意味で非平衡の自由エネルギーです。ですから、熱力学の枠組みでは議論できません。

ただし、平衡系の自由エネルギーの定義を使えば、非平衡への自然な拡張はできます。固液の相転移のオーダーパラメータは密度でしたが、ここでは簡単のため体積 V を考えます。粒子数が一定であればどちらにしても同じです。ヘルムホルツの自由エネルギー

$F(V)$ を使って、固液相転移のときの非平衡自由エネルギー $\tilde{F}(V)$ を定義します。

$$\tilde{F}(V) \equiv F(V) + PV \quad (10)$$

ここで、 P は平衡の圧力です。平衡系の場合、体積と圧力の間には、1対1の関係があり、体積について解いて、 $V = V(P)$ を (10) 式に代入すると、ギブスの自由エネルギーというやはり平衡系の自由エネルギーになります。ここでは、非平衡の自由エネルギーが必要なので、 V と P を関係付けずに使います。つまり、 V を動かす時、 P は固定しておきます。横軸を V にしてグラフを書くとき、 V の値を変えて $\tilde{F}(V)$ を計算するわけですが、 P はそれに合わせて動かさずに、一定の値のままにしておきます。

こうして定義された非平衡の自由エネルギーは、65 ページの仮定にある条件 1. を満たします。 $\tilde{F}(V)$ を V で微分すると、

$$\frac{d\tilde{F}(V)}{dV} = \frac{dF(V)}{dV} + P \quad (11)$$

ヘルムホルツの自由エネルギー $F(V)$ を体積 V で微分すると、 $-P$ になることが熱力学で示せますが、今の場合は、 V がちょうど平衡の値を取った時だけ、 $-P$ になります。他の V の値の時は、 $-P$ にはなりません。 $-P$ になった時は (11) 式の右辺は 0 になるので、 V が平衡の値のとき $\tilde{F}(V)$ が極値になっていることが分かります。 $F(V)$ は下に凸なので、 $\tilde{F}(V)$ も下に凸になり、極値が最小です。ですから、与えられた P に対して、 V が平衡の値のとき $\tilde{F}(V)$ は、最小になります。

しかし、このように定義された自由エネルギーは、相転移点で特異的になります。それは $F(V)$ の 2 階微分が相転移がおこる温度で不連続になることからきています。詳しくは、教科書を見てもらうことにして、ここでは、62 ページで説明した比熱の発散を思い出して下さい。その時の説明では、エネルギーが不連続になりましたが、それと関係して $F(V)$ の 2 階微分も不連続になります。そして、当然 $\tilde{F}(V)$ の 2 階微分も不連続です。

ですから、この定義では、条件 2. が、満たされません。そもそも、 $\tilde{F}(V)$ は、下に凸なので、図 1 のようなグラフには決してなりません。結局、 $\tilde{F}(V)$ は 1. は満たしますが、条件 2. は満たしません。

付録 B ガラス転移とパターン形成

この付録では、パターン形成との関係を考えます。といっても、そういう見方の研究はまだありませんので、空間的なイメージについての話を書きます。特に CRR(協調的再配置領域) という、最近、盛んに研究されている考え方について説明し、最後にその空間的

な分布の可能性について考えます。

ガラス転移も、固液の相転移と同様、転移点ではガラスと液体の部分が混ざってパターンをつくると思われませんが、その界面ははっきりしません。ガラス転移点では系全体が一斉にガラス化するわけではなく、液体の部分がまだらに残ります。しかし、結晶と違って、ガラスは粒子の配置が不規則なために、ある瞬間を見て、どの部分がガラスでどの部分が液体か区別するのは、簡単には出来ません。

それでも、ガラス転移は空間的に一様でないという研究はたくさんあります。例えば、瞬間的な配置のスナップショットでは区別が出来ませんが、粒子の動きを見ることにより、動きやすい領域と動きにくい領域に分けることが出来るという研究があります。また、密度汎関数理論を使って、結晶の核形成の議論を応用しているものもあります。

ここでは、自由エネルギーランドスケープ描像に空間的なイメージをつくる協調的再配置領域 (CRR) というものを説明します。Cooperative rearrange region (CRR) は、1965年にAdamとGibbsが言い出してから最近まで、たくさんの研究があります。ここでは、自由エネルギーの極小との関係を議論します。

CRRは、自由エネルギーの極小から極小に山を越えて移る時に、協調的に動く粒子の領域です。液体粒子が別の極小に配置を変える時、系全体の粒子がすべて動く必要はありません。空間的に、ある部分の粒子だけが動けば十分です。その部分的な領域をCRRと呼びます。実際に動いた粒子だけでなく動いた粒子と相関のある粒子はすべて含めます。

CRRを考えると、自由エネルギーに極小がたくさんあるのが説明できます。1つのCRRで m 個の極小をとるとします。それらの極小はCRRの外側の粒子と独立にとることが出来るので、CRRの粒子の数を N_c 個、全部の粒子を N 個とすると、全体の極小の数は m^{N/N_c} になります。これは、 N を大きくした時に N_c が変わらなければ、極小の数が指数関数的になることを示しています。

CRRは、空間的に同じ大きさでなく、いろいろな大きさのものがモザイク状に分布していると思っています。液体粒子の運動が遅くなり固くなると、CRRは大きくなると思われませんが、固まり方が場所ごとに違うならば、CRRの大きさも違います。実際、計算機シミュレーションでCRRの大きさを測ると、いろいろな大きさのものが見られます。しかしながら、それらが場所ごとにどのように分布しているかは分かりません。CRRの空間分布については、まったく研究されていないので、これからですが、それらにパターンがあると面白いと思います。

参考文献

これから勉強しようという方に参考になるような文献を挙げておきます。したがって、専門的な論文は省きました。ただし、この講義録の内容は、私が自分で研究した内容は、ほんのわずかです。ここに書かれた内容のほとんどは、他の著者の研究であることをお断りしておきます。

1. 仮定の妥当性

この内容は、もちろん私が一人で考えたものではありません。いろいろな人の影響を受けています。特に、学習院大学の田崎さんが書かれた

[1] <http://www.gakushuin.ac.jp/~881791/SandU.htm>
が関係深いです。

2. ガラスとは何か?

ガラス転移についての分かりやすく良くまとまっている文献は、あまりありません。少し古いですが、良くまとめたものとして

[2] ガラス転移の理論とシナリオ、固体物理、33、(1998)、489
があります。本格的に勉強しようと思う方は、

[3] W. Götze; in *Liquids, freezing and glass transition*, edited by J. P. Hansen *et al.*
(North-Holland, Amsterdam, 1991), p287

が良いかもしれません。かなり古いですが、私はこれで勉強しました。

[4] C. A. Angel, K. L. Ngai, G. B. McMillan, and S. W. Martin, *Journal of Applied Physics*, 88, 2000, 3113

これは、かなり専門的なレビューですが、実験も計算機シミュレーションのことも載っています。

講義中に引用した比熱の測定は、

[5] O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Tanaka, M. Ishikawa, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 1605

3. 相転移と自由エネルギー

3.2 ランダウ理論

ランダウ理論について書かれた本はたくさんありますが、ここではランダウ自身の教科書を挙げておきます。

[6] ランダウ、リフシッツ、統計力学下、小林秋男他訳、岩波書店、第14

4. 自由エネルギーランドスケープ描像

4.2 遅い運動と比熱

(2) 式の研究は、以下の論文です。

- [7] T. Tao, A. Yoshimori, and T. Odagaki, Phys. Rev. E, 2001, Vol. 64, 046112; 2002, Vol. 66, 041103; T. Odagaki, T. Tao, and A. Yoshimori Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, Vol. 307-310, 407-411; T. Odagaki, T. Yoshidome, T. Tao, and A. Yoshimori, J. Chem. Phys., 2002, Vol. 117, 10151-10155; T. Tao, T. Odagaki, and A. Yoshimori, J. Chem. Phys. 122, 044505 (2005)

5. 自由エネルギーランドスケープ描像の仮定の妥当性

5.2 密度汎関数理論

密度汎関数理論もたくさん文献があります。私が読んだのは、

- [8] Oxtoby, D., 1991, in *liquids, freezing, and glass transition*, J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin (Ed.), North-Holland, Amsterdam, 145.

ですが、これは、分りにくかったので、あまりお勧めできません。

- [9] Y. Singh, Physics Report, 207, 351 (1992)

こちらは読んでいないので分かりませんが、評判は良いです。実は、私も書いています

- [10] Time dependent density functional methods and their application to chemical physics, Akira Yoshimori, Theoretical and Computational Chemistry 2004, Vol. 3, No. 1, 117-144.

これは動的拡張が中心です。

直接相関関数については、

- [11] Hansen, J. P., and MacDonald, I. R., 1986, Theory of Simple Liquids, Academic press, London. Chapter 5.

が詳しいです。

5.3 自由エネルギーをつくる

- [12] 密度汎関数理論によるランドスケープの決定とガラス転移、吉留崇修士論文、2004
ここに自由エネルギーの計算方法と結晶に対する応用した結果が載っています。連絡して頂ければ、送ります。

付録 A 非平衡自由エネルギーと熱力学

熱力学の教科書もたくさんありますが、

[13] 熱力学 — 現代的な視点から、田崎晴明、培風館、新物理学シリーズ 32
にランダウの自由エネルギーと熱力学の関係が詳しく書いてあります。

また、数学の方には、

[14] The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics,
Physics Reports 310, 1-96 (1999). arXiv cond-mat/9708200, mp_arc 97-457.
が良いかも知れません。最近出た公理的熱力学として評判はとても良いです。

付録 B ガラス転移とパターン形成

ガラス転移の空間的な不均一性の研究は、

[15] R. Yamamoto and A. Onuki: Phys. Rev. E **58** (1998) 3515.

[16] T. Muranaka and Y. Hiwatari, Phys. Rev. E **51** (1995) R2735; J. Non-Crystalline
Solids **235-237** (1998) 19.

があります。

ガラス転移に核形成の理論を応用している論文は、

[17] X, Xia and P. G. Wolynes, PNAS, 2000, 97, 2990.

CRR を初めて提唱した論文は、

[18] G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43, 1965, 139.