

「ガラス・ジャミング転移における剛性の発生」

大阪大学大学院 理学研究科 吉野 元¹

「水随方円」(水は方円の器に従う)²という言葉にあるように、液体は入れ物の形にやすやすと従う。こうならないのが固体である。自然界に存在する固体には、結晶とともにアモルファス固体、すなわちガラスがある。ガラスは液体のように空間的に乱れた原子・分子配置を持ちながら剛性を持っている。普段当たり前のことのように受け止められていることであるが、どのようにしてそのようなことが可能になっているのだろうか？そもそも物の固さとは一体何なのだろうか？近年、粉体のジャミング転移を含めた広汎な系においてこの基本的な問いに答えようという研究が活発に行われている。このサブゼミではまず、ガラスやジャミング転移に関する初歩的な解説から始める。次に、実験、理論による最近の研究の進展の概要を説明する。最後に、スピングラスなどランダム系の統計力学で発展したレプリカ法と、伝統的な液体論を組み合わせたクローン液体論という第一原理的なアプローチに基づいて、ガラス系の剛性を研究する試みを紹介する。

1 はじめに

粉体やガラスなどは、構成する粒子(分子)が液体のように乱れた配置をとる固体である。その内部で粒子間に働く力の場の様子を見ると、図1のようになっている。力が強く働いている部分が鎖状につらなった応力鎖(force chain)のネットワーク構造が観察される。力はベクトル量であるから、応力鎖は「流れ」に例えられる。鎖が通過している各点においては、入ってくる「流れ」と出て行く「流れ」が丁度バランスし、力の釣り合いがとれているのである。理想化された「連続体」ではこのような構造はない。この構造は、こうした系での力のバランスのあり方の微妙さを示唆している [1]。

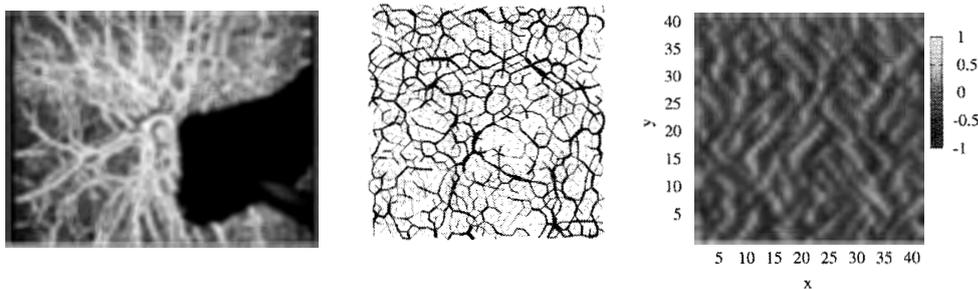


図 1: アモルファス固体内部の応力場: a) 粉体 (応力が掛かると屈折率が変わる光弾性体を用いたデモ (デューク大 Behringer 教授の webpage <http://www.phy.duke.edu/~bob/>より転載)、b) 構造ガラス (シミュレーション A. Tanguy, J. P. Wittmer, F. Leonforte, and J.-L. Barrat (2002) [2]より転載)、c) フラストレートした磁場中ジョセフソン接合配列での電流鎖 (シミュレーション H. Yoshino, T. Nogawa and B. Kim (2009) [3]より転載)

物質の硬さ、剛性 (rigidity) を調べる標準的な方法は、シア歪み (shear strain) をかけることである。例えば、図2のように、注目する系を二枚の壁ではさみ、壁をスライドさせれば良い。シアの一つの重要な特徴は、圧縮などと異なり、系の体積、したがって密度を変えない操作であることである。

シア応力 σ がシア歪みの増大 γ にフックの法則に従って線形 $\sigma = \mu\gamma$ のように増大するとき (図 3 a)) 系は弾性的 (elastic) であるという。ここで比例係数 μ が剛性率 (rigidity) とも呼ばれるシアモジュラ

¹E-mail: yoshino@ess.sci.osaka-u.ac.jp URL: <http://thmat8.ess.sci.osaka-u.ac.jp/~yoshino>

²荀子 (じゆんし 中国の戦国時代末の思想家・儒学者) の言葉。

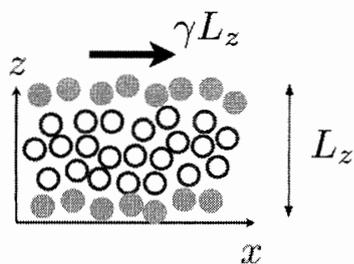


図 2: シア (shear): 「壁」をスライドさせることにより系にシア歪み (shear strain) を与える。

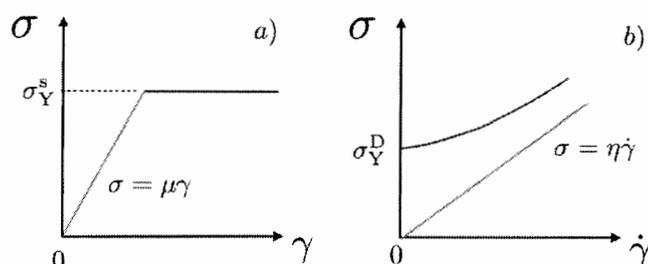


図 3: シアに対する応答: (左) シア応力とシア歪の関係 (右) シア応力とシア歪速度の関係。静的/動的な降伏応力を σ_Y^s / σ_Y^D と区別して記している。

ス (shear modulus) である。一般に、この線形応答は歪み γ が大きくなると破綻し、塑性変形 (plastic deformation) が始まる。その時の応力の値を降伏応力 (yield stress) と呼ぶ。

また、典型的なレオロジー実験では、壁を一定速度でスライドさせてゆく。シア応力 σ がシア歪み速度 $\dot{\gamma}$ に比例し、 $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ となる場合 (図 3 b)), 系はニュートン流体と呼ばれ、比例係数 η をシア粘性率 (shear viscosity) と呼ぶ。この線形則が破綻する流体を一般に非ニュートン流体と呼ぶ。特に $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ の極限で応力 σ が 0 でない有限の値に収束するとき、これを動的な意味での降伏応力と呼ぶ。

この先のおおまかな流れについてここで説明する。次の第 2 章でガラス転移、ジャミング転移を示す系に普遍的に見られる特徴的な物理現象を紹介して行く。また関連して、スピングラスの平均場理論とガラスの物理との興味深い関係について紹介する。このあたりはハイキング気分を読んで頂ければ、と思う。続く第 3 章では剛性率の一般的な定義とその意味について議論し、また粘弾性の線形応答理論について簡単にまとめておく。第 4 章ではレプリカ理論と液体論が結びついて生まれた「クローン液体論」の方法について紹介する。「みそ」はどこにあるのか探しながら、また批判的に読んで頂ければと思う。最後の第 5 章では、ガラスの剛性率をクローン液体の方法で求めるという、個人的に関わった最近の研究について紹介する。全体を通して、どのようなことでも批判、感想、コメントを頂ければ大変幸いである。

2 ガラス転移、ジャミング転移、スピングラス

2.1 ガラス転移

液体を冷やして行くと、あるところで固体になる。これは通常ある温度 T_m (図 4) で、結晶になる 1 次転移である。しかし、急冷するなどして過冷却状態 (準安定状態) に系を持ち込むことも可能である。この状態を過冷却液体 (supercooled liquid) と呼ぶ。この過冷却液体をそのままずっと冷やして行くとどうなるのか、が物理学の重要な未解決問題の一つとして残されている「ガラス転移」の問題である。

比熱測定によってエントロピーを求め、図 4 にあるように過冷却液体のラインを低温に延ばすと結晶のラインにぶつかるように見える。ぶつかる温度を Kauzman 温度 T_K と呼ぶ [4]。(注: T_K でのエネルギーは、結晶の方が低い。) しかし、実際に液体をある一定の冷却速度 \dot{T} で冷却しながら測定して行くとそこにはたどり着かず、ある「ガラス転移温度」 T_g で急に折れ曲がるように見える。何が起ったのかというと、系が非平衡状態に陥って「ガラス化」したのである。(実際の系で測定された比熱の例として図 8 a) を参照)。なぜそうなったのかというと、この過冷却液体のラインを降りて行くにしたがって緩和時間 τ が急激に増大してゆき、同じ冷却速度を保ったままでは系は平衡状態にとどま

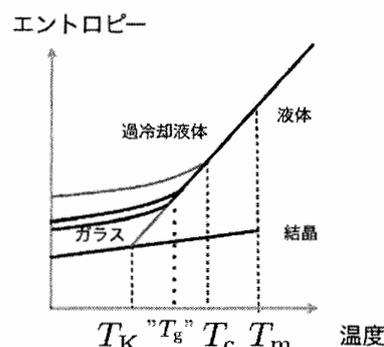


図 4: エントロピーから見たガラス転移
横軸を温度の代わりに密度の逆数にしても良い。

れなくなったのだ。そこで冷却速度 \dot{T} をより遅くすると、ガラス化はもう少し低温で起こる。冷却速度 \dot{T} は実験室の時間スケール、つまり人間の時間スケールで決まっているわけで、 T_g は絶対的な意味を持つ温度ではない。したがって、 T_g から T_K までは、どうなっているのかまだ本当のところは何もわかっていない区間である。この過冷却液体のライン上で知られている重要な「道しるべ」としてモード結合理論 (MCT: mode coupling theory) の動的 (疑似) 臨界温度 T_c がある。その意味は以下で説明しよう。

2.2 ケージ構造と 2 段階緩和

過冷却液体状態では、粒子 (分子) がまわりの粒子に取り囲まれて自由な運動を阻害されている。この囲い込みの構造は、高温の液体にはないもので、「ケージ構造」と呼ばれる。図 5 にあるように、コロイドや粉体で実空間での粒子の運動を追跡すると実際に見ることができる。

ケージ構造の存在は、マクロな動的観測量に特徴的な「2 段階緩和」として表れる。散乱実験、数値シミュレーションでしばしば調べられる物理量として中間散乱関数 $F(q, t)$ や自己中間散乱関数 $F_s(q, t)$ がある。これらは 2 つの時刻での粒子の配位の相関を見る時間相関関数で、

$$F(q, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0)))$$

$$F_s(q, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0))) \quad (1)$$

のように定義される。ここで $\mathbf{r}_i(s) = (x_i(s), y_i(s), z_i(s))$ は時刻 s での粒子の位置座標である。

図 6 を見ると、平坦部 (plateau) が現れることが注目される。これは粒子の配置が時間的に凍結することを表わし、平坦部の高さはスピングラスで提案された Edwards-Anderson(EA) 秩序パラメータ q_{EA} [7] に相当する。この平坦部に入っていく緩和をベータ (β) 緩和、平坦部を抜けて 0 まで落ちて行く過程をアルファ (α) 緩和と呼ぶ。 β 緩和では、粒子はケージ内で運動している。その運動によって時間相関はある程度減衰するが、ケージが崩れない限り、0 までは減衰しない。しかしケージは有限の寿命で崩壊し、新たなケージが作り直される。この過程が α 緩和で、その緩和時間 τ_α は構造緩和時間とも呼ばれる。

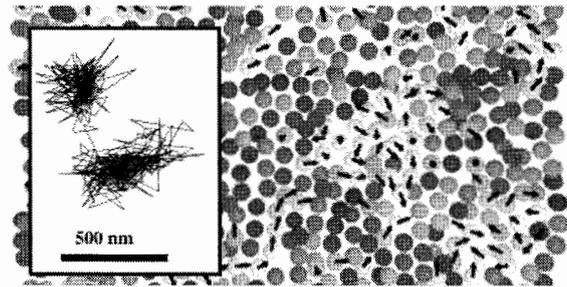


図 5: 共焦点顕微鏡で捉えられた過冷却液体状態にあるコロイド分散系での粒子の運動 (E. Weeks and D. Weitz (2002) [5] より転載) 体積分率 $\phi = 0.52$ (コロイド結晶への相転移密度 $\phi_m = 0.42$ よりも高密度側、ガラス転移密度 $\phi_g \sim 0.58$ よりも低密度側にいる。)、コロイド粒子の粒径は $a = 1.18 \mu\text{m}$ 。10 分間 (この密度での構造緩和時間 τ_α の程度) での変位が相対的に大きい粒子を明るい色で表示している。矢印は $0.2 \mu\text{m}$ 以上変位した粒子について、その変位の方向を表わす単位ベクトルを 2 次元面に射影したもの。差し込み図は、ある粒子の軌跡 (120 分間)。ケージ内の運動に加え、ケージの組み替えによる大変位が 1 回見られる。交流のシアで揺すった粉体でも同様な運動の階層構造が観測されている [6]。

2.3 モード結合理論: (疑似) 臨界温度 T_c

モード結合理論 (MCT) は過冷却液体におけるこの 2 段階緩和を捉えることに成功した初めての微視的な理論である [9, 15](図 6 b))。MCT では、上記の自己中間散乱関数 $F_s(q, t)$ や中間散乱関数 $F(q, t)$ のような時間相関関数の時間発展を自己無撞着に定める MCT 方程式と呼ばれる微積分方程式をある種の近似のもとで導き、これを解析する。MCT の重要な帰結はある温度 T_c に向かって緩和時間 τ_α が臨界温度までの”距離” $\epsilon = |T/T_c - 1|$ のべき乗で発散し、エルゴード性が破れる動的転移がある、ということである。後述するように、これは MCT が本質的に平均場理論であることによっていて、実際には、真の転移はそこにはない。³しかしこの T_c が、緩和の機構が切り替わるクロスオーバー温度となっている

³ただし、現在の標準的な MCT は、まだそのままでは高次元極限で厳密になるような真の意味での平均場理論にはなっていない [16]。後述のクローン液体論についても、「ある種の平均場近似」である以上に、無限次元で厳密になる真の意味で

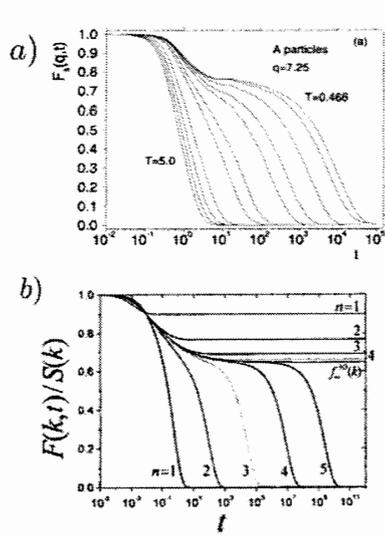


図 6: 2 段階緩和: a) 過冷却液体での自己中間散乱関数 $F_s(q, t)$ の時間 t 依存性 (波数は静的構造因子 $S(q)$ の第 1 ピークの波数 $q = 7.25$) (2 成分 Lennard-Jones 粒子系の分子動力学 (MD) シミュレーション W. Kob and H. C. Andersen (1995) [8] より転載) b) 中間散乱関数 $F(k, t)$ についての MCT 方程式 (コロイド分散系の数値解 (宮崎州正 (2007) [9] より転載) MCT 臨界点に対する距離 $\epsilon = 10^{-n}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) での緩和関数をプロットしている。

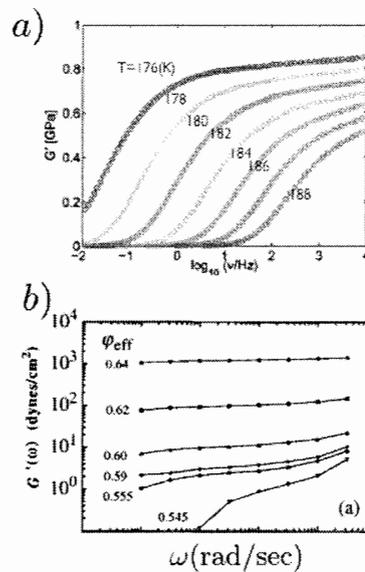


図 7: 線形粘弾性測定に現れる 2 段階緩和: a) 過冷却液体 (フタル酸ジベンチル DBP) の貯蔵弾性率の周波数依存性。(Maggi et. al. (2008) [10] より転載) $T_m = 238$ K、MCT による (疑似) 転移温度は $T_c \sim 226$ K [11]。b) コロイド分散系 (エマルジョン) の貯蔵弾性率 (Eq. (16) を参照) の周波数依存性 (Mason et. al (1997) [12] より転載) 縦軸は対数であることに注意。MCT による (疑似) 転移密度は $\phi_c \sim 0.58$ 。

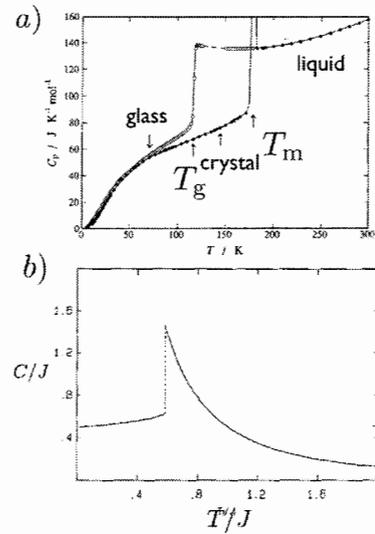


図 8: 熱力学量の振る舞い: 急冷して作成したガラス (トルエン) を昇温しながら測定した比熱 (白丸) (Yamamoto et. al. (1998) [13] より転載) 比較のために結晶化させた場合のデータも示されている。(黒丸) b) $p=3$ 球形平均場スピングラス模型での熱平衡状態での比熱 (A. Crisanti and H. -J. Sommers (1992) [14] より転載)

との予想がある。すなわち、より高温側では、MCT の記述する臨界的なダイナミクス、低温側では、MCT では記述できない熱活性型のダイナミクスが緩和を主導するというものである [17, 18]。そのようなクロスオーバー温度の存在自体は MCT 以前から推測されていた [19]。

2.4 線形粘弾性測定：プラトーモジュラス

結晶では、それぞれの分子はまわりの分子に囲まれて作られた平衡位置を中心として熱振動している。ケージ構造が有限の時間とはいえ、存在しているということは、過冷却液体は液体でありながら、構造緩和時間 τ_α よりも短い時間スケールでは「固体的」に振る舞うことを示唆する。実際、図 7 にあるような線形粘弾性 (線形レオロジー) の測定を行うと、過冷却液体は力学的にまさに固体と液体の両方の性格、すなわち弾性と粘性を併せ持っていることが明らかになる。線形粘弾性に詳しくはまた後で (3.3 節) 議論するのでここでは大づかみの特徴を紹介しよう。測定方法は、系に弱いシア歪みを周波数 ω の交流で掛け、応答として発生するシア応力を測定するというものである。図 7 には貯蔵弾性率 (storage modulus) と呼ばれる、摂動に対して位相の遅れのない応答成分を示している。(Eq. (16) 参照) 明らかな特徴として、中間的な振動数領域に平坦部 (plateau) がある。これはこの時間スケールで過冷却液体が有限の剛性率 (shear modulus) を持つ弾性体として振る舞うことを意味する。この平坦部の高さで決まる「実効的な剛性率」をプラトーモジュラス (plateau modulus) と呼び、以下これを $\hat{\mu}$ と記すことにす

の平均場理論になっている確証がまだない。(スピングラスの平均場理論はそうなっていると強く信じられている。) 高次元極限で厳密に成立する過冷却液体・ガラスの理論の厳密な手続きによる導出は、理論としては重要で、興味深い課題である。

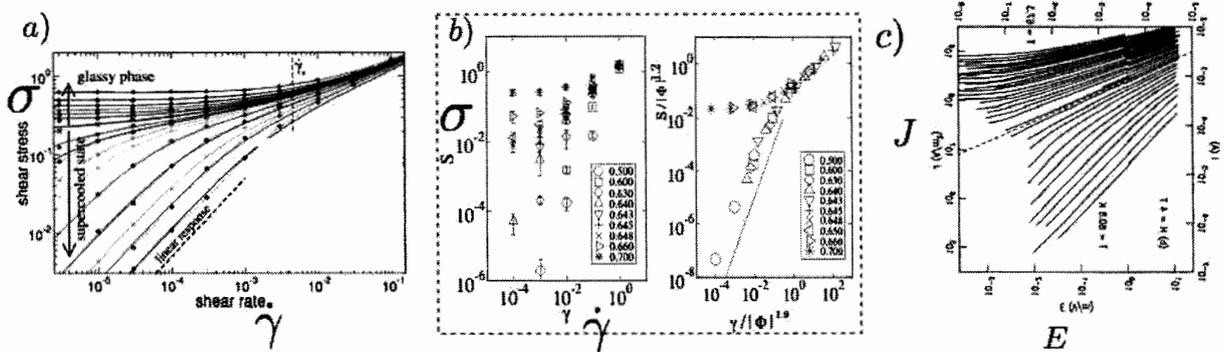


図 9: 非線形レオロジー: a) 過冷却液体 (2成分 Lennard-Jones 粒子系の MD シミュレーション F. Varnik and O. Henrich (2006) [21] より転載) b) 粉体 (DEM シミュレーション T. Hatano (2008) [23] より転載) 右側はこの系の非線形レオロジーがジャミング転移点 ϕ_J 近傍では動的臨界現象となっていることを仮定したスケールリングプロット c) 磁場中高温超伝導体での電流電圧特性 (Koch et. al. (1989) [25] より転載。a) b) との対応を見やすくするため原論文の x, y 軸を入れ替えている。)

る。平坦部よりもさらに低振動数側では、応答は 0 に下がってゆき、過冷却液体は十分長い時間スケール ($\gg \tau_\alpha$) で粘性を持つ液体として振る舞うことを意味する。

温度の低下 (あるいは密度の増大) によって過冷却液体に深く入って行くと、明らかな特徴として、プラトームジュラス $\hat{\mu}$ が増大してゆき、系がより「固く」なって行くのがわかる。このゼミの後半で、 $\hat{\mu}$ を、液体論とレプリカ法を融合させたクローン液体の方法で第一原理的に計算する我々の研究を紹介する [20]。1つの重要な問題は、その温度依存性である。どの温度以下で有限になるのか、つまり「固く」なるのか、という問題を後に詳しく議論する。

2.5 非線形レオロジー

シア速度 $\dot{\gamma}$ をパラメータとしてシア応力 σ を測定すると、図 9 にあるようにガラス、粉体で特徴的な非線形レオロジーが観測される。また非常に良く似た現象が超伝導体の非線形電気伝導として見られる。

液体では、図 9a) にあるように高温ではニュートン則 $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ が $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ で成り立つ。これを過冷却液体にし、温度を下げて行くと有限の降伏応力 $\sigma_Y^D = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \sigma$ が現われるように見える。この「見かけ上の」降伏力の発生は T_c 付近で起こっていると報告されている [21]。

粉体でも図 9b) のように、特徴的な非線形レオロジーが観測される [22-24]。粉体では、粒子の衝突にともなうエネルギー散逸がある。このためにニュートン則ではなく、バグノルド則 $\sigma \propto (\dot{\gamma})^2$ が低密度側 (unjammed 相) の $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ で成り立つ。一方、高密度側 (jammed 相) では有限の降伏力が出現しているように見える。両者の間、臨界密度 $\phi_J \sim 0.64$ で非自明な指数 y を用いて $\sigma \propto (\dot{\gamma})^y$ と表せるようなベキ則になっていて、臨界点近傍では図 9 b) 右図にあるような動的スケールリングプロットができる。このスケールリング解析から、降伏応力 σ_Y^D が臨界点から連続的に、 $\phi_J - \phi$ のベキ的に立ち上がることが示唆されている。後述 (2.6 節) するように静的な観測量からも ϕ_J が臨界点になっていることがわかっていて。

同様の非線形レオロジーは、超伝導体の電気伝導特性でも観測されている。例えば図 9c) にあるような高温超伝導体では系にランダムに入っている不純物の効果によってある転移温度 T_g でいわゆる vortex glass 転移と呼ばれるスピングラス転移に似た熱平衡相転移を起こす。それに伴って過冷却液体や粉体の非線形レオロジーに良く似た非線形電気伝導現象が起きる。シア応力 σ に対応するのは駆動電流 J である。一方、シア速度 $\dot{\gamma}$ に対応するのは電圧 E で、これは超伝導位相変数のシア速度に比例している。高温では、 $E \rightarrow 0$ 極限でニュートン則に対応するオーム則 $J \propto E$ が成り立ち、低温では臨界電流 $J_c = \lim_{E \rightarrow 0} J$ (降伏応力に対応) が存在する非線形電気伝導になっている。この場合も、臨界点付近では電流電圧特性がベキ的で、図 9b) 右図と良く似た動的スケールリング解析ができる [3, 25-27]。

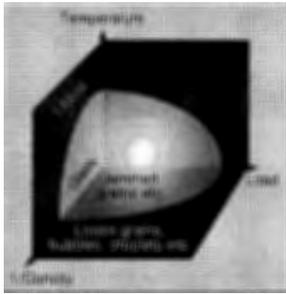


図 10: ジャミング相図 (A. Liu, S. Nagel (1998) [28])

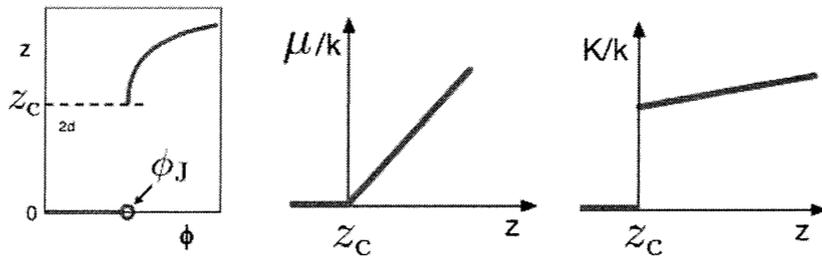


図 11: 摩擦のない理想的な粉体模型における接触点数 (contact number) z 、剛性率 μ (shear modulus) 体積弾性率 K (bulk modulus) の振る舞い。(M. van Hecke (2010) を参考にした模式図 [29]) $z_c = 2d$ (d は空間次元) は、ジャミング転移点直上での接触点数。弾性定数をスケールしている k は粒子の変形に対するポテンシャルの 2 回微分 $V''(r)$ の平均粒子間距離での値。

2.6 ジャミング転移

粉体、ガラス、さらにはペーストなどまで含めてジャミング (jamming)・ガラス転移を統一的に理解しよう、という壮大な提案がなされた [28,30]。その際、図 10 にあるような模式的な相図 (ジャミング相図) が提示された。温度、密度というおなじみの軸に加えて、加重 (Load) あるいは駆動力の軸がある。

上でも触れたように、粉体やペーストでは個々の粒子の衝突によってエネルギーが散逸する (跳ね返り係数が 1 でない)。さらに一般には接触している粒子間にはまさつ力も働くので、分子からなる普通の液体、ガラスとはかなり異なるユニークな物性を示す [31]。その一方で、例えば非線形レオロジーを見ると図 9 にあるようにガラス、粉体で良く似た現象が起こっている。図 10 の加重 (Load) の軸をシア速度 $\dot{\gamma}$ (あるいはシア応力 σ) で置き換えると、この模式的な相図もそれなりに意味があると思われる。

理論的には摩擦の無い理想化された粉体模型の研究が集中的に行われてきた。具体的には、粒子同士は接触していなければ相互作用せず、粒子間距離 r がある閾値を越えて近づくと反発力 (中心力) $f(r) = -dV(r)/dr$ が働くという模型を考える。前述の通り、この系の非線形レオロジーを解析すると、 $\phi_J \sim 0.64$ が臨界密度になっていて、その近傍での非線形レオロジーはある種の動的臨界現象になっている [22-24] (図 9b) 右図)。

興味深いことに、静的な観測量から見ても密度 ϕ_J が臨界点になっていることがわかっている。この密度 ϕ_J はジャミング転移点 (point-J) と呼ばれ、次のような特別な意味を持っている密度である [32]。 N 個の粒子を箱につめて外から圧力 P を掛けることを想定してみよう。内部では粒子同士が互いに接触しあって力の釣り合いの取れた静的なジャミングした状態が出来ているとする。このとき、1つの粒子が平均して z 個のまわりの粒子と接触しているとする。この z を平均接触点数 (average contact number) と呼ぶ。この系の微小変形を仮想的に考える。どのような微小変形も (全体の回転や並進を除けば)、接触する粒子間の距離の変化で表すことができるので、独立な自由度の数は接触しているペアの数 $zN/2$ である。微小変形についてのエネルギーを各粒子の変位について最小化させると Nd 個だけ自由度が減り (d は空間次元)、残る自由度は $zN/2 - Nd$ となる。したがってもし接触点数が十分大きく $z > z_c = 2d$ ならば、安定な配位を維持できることがわかる。ここで、外圧 P を準静的に減らすことを考えよう。これによって体積分率 $\phi = \phi(P)$ は減少し、それにもなって $z(\phi)$ も減少してゆく。あるところで $z = z_c$ となり、これよりも減圧するとジャミングした状態が保てなくなる。このときの体積分率がジャミング密度 ϕ_J である。図 11 に示すように、 z は ϕ_J で z_c から 0 までの不連続な飛びを示す [32]。

平均接触点数 z の不連続な振る舞いを見ると 1 次転移的であるが、ジャミング転移は 2 次転移的な臨界特性を様々な形でしめす。平均接触点数の臨界値からの差 $\delta z = z - z_c$ は図 11 に示すように臨界点からの距離 $\delta\phi = \phi - \phi_J$ に対して、 $\delta z \propto \sqrt{\delta\phi}$ のようにベキ的に振る舞う。さらに自明な「ばね定数」 k で規格化した剛性率 μ は δz に対して線形に 0 になる。これらの性質はポテンシャル $V(r)$ の形にはよらないユニバーサルな性質である [29,32]。一方、興味深いことに体積弾性率 K は不連続に振る舞い、臨界的ではない。このように 1 次転移と 2 次転移の性格を併せ持った奇妙な転移は粉体模型に先駆けて、あわ (bubble) 系の問題で最初に発見されている [33]。後述するように、構造ガラスにおいても T_c 付近で良く似た状況になっていると我々は考えている。

2.7 Random First Order Theory: スピングラス平均場模型からの示唆

Kirkpatrick-Thirumalai-Wolynes らは 1980 年代後半に、ある一群のスピングラス模型が様々な意味で構造ガラスと共通する性質を持つ事を一連の研究によって明らかにした [34,35]。アナロジーをてこに研究を始めることは、ちよつとずるいが物理学の常套手段である。彼らが注目したのはいわゆる 1 段階のレプリカ対称性の破れ (1step RSB) を示す模型で、連続的な RSB を示す Sherrington-Kirkpatrick(SK) 模型などとは質的に異なる動的/静的性質を示す⁴。例として次のようなハミルトニアンで与えられる p -spin 模型がある。

$$H = - \sum_{i < j < k} J_{ijk} s_i s_j s_k \quad (2)$$

ここで s_i ($i = 1, 2, \dots, N$) はスピン変数で、 $p (> 2)$ 個のスピンが相互作用する。上の例では $p = 3$ であり、和 $\sum_{i < j < k}$ は 3 つのスピンからなる組についての和、 J_{ijk} はその組の中での相互作用である。通常は、すべての可能なスピンの組が、その中で正負ランダムな値をとる J_{ijk} で相互作用する模型を考える。ただし、強磁性模型 $J_{ijk} = 1$ でも、スピンの組をランダムに選ぶと以下にまとめる「ガラス的な現象」と本質的に同じ事が起こることが示されている [37]。興味深いことにこの場合、全てのスピンの向きがそろった強磁性状態が基底状態であり、まさに過冷却状態としての常磁性状態からガラスが生まれてくる。

平均場スピングラス模型では、静的、動的な性質の両面を徹底して解析できる。特に有意義な点は、エネルギー・ランドスケープの構造が明快で、起こっている物理現象のメカニズムが手に取るようにわかることである。一般に平均場模型は、空間次元が無大で正しい結果を与えるが、有限次元系ではその描像に様々な修正が必要になる場合が多い。それでも平均場模型のエネルギー・ランドスケープの構造がはっきりしていることは、有限次元でどのような修正がなされるべきか考えるうえでも貴重な手がかりを与える。スピングラス理論、特にそのエネルギー・ランドスケープ描像を基礎にした構造ガラスに対するアプローチをまとめて Random First Order Transition (RFOT) 理論と呼ぶ。

第 1 の特徴は、スピン自己相関関数の時間発展がモード結合理論 [9,15] と数学的に同じ微積分方程式に厳密に従って 2 段階緩和を示し (図 6 b))、ある臨界温度 T_D に向かって緩和時間が発散する動的臨界現象を示し、そこでエルゴード性が破れることである [34]。したがって T_D は MCT 転移温度 T_c に相当する。前述のように、平坦部の高さは Edwards-Anderson(EA) 秩序パラメータ q_{EA} である [7]。実空間でのケージ構造に対応して、位相空間ではエネルギーランドスケープに「サドル構造」があらわれ、それがスローダイナミクスを支配している [17,38]。

第 2 に、TAP(Thouless-Anderson-Palmer) 方程式と呼ばれる状態方程式の解析から、 T_D で多数の準安定状態が出現し、下記の complexity と呼ばれる量が有限になることがわかった。構造ガラスにも inherent structure [39] と呼ばれる沢山のエネルギー極小状態があることが知られていて、complexity はガラスの「構造エントロピー」(structural entropy) に対応する。

構造エントロピーはスピングラス模型では TAP 方程式の解となっている準安定状態の状態密度に関係づけられる。後の議論の準備も兼ねてそれを導入しておこう。準安定状態にラベルをつけ $\alpha = 1, 2, \dots$ としておく。それぞれの自由エネルギーを f_α とすると、系全体の自由エネルギー F は形式的に次のように書ける。逆温度を $\beta = 1/k_B T$ として、

$$-\beta F = \ln \sum_{\alpha} e^{-N\beta f_{\alpha}(T)} = \ln \int df e^{-N(\beta f - \Sigma(f,T))} \quad \Sigma(f,T) \equiv \frac{1}{N} \ln \sum_{\alpha} \delta(f - f_{\alpha}(T)) \quad (3)$$

ここで導入された $\Sigma(f,T)$ が complexity と呼ばれるもので、ガラスの構造エントロピーに相当する [39]。図 12 にその典型的な形を示している。Eq. (3) の第 1 式右辺にある f についての積分は N が十分大きい

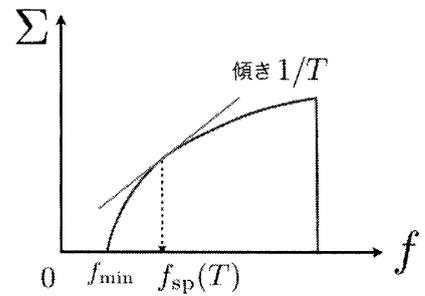


図 12: Complexity(構造エントロピー)
注: 動的転移温度 T_d 以下で存在する。

⁴理論研究でよく用いられてきた 3 次元 Edwards-Anderson イジング・スピングラス模型はどちらかというと SK 模型に似た、連続 RSB 「的」な振る舞いを示す。しかし、磁気異方性の弱い希薄磁性合金など、実際のスピングラス物質には、ハイゼンベルグ・スピングラス模型に近いものがむしろ多い。後者は 1step RSB 的に振る舞うということが指摘されている [36]。

ときに鞍点法によって評価できる。鞍点の場所 $f_{sp}(T)$ は complexity の微係数 $d\Sigma(f)/df$ が逆温度 β に等しいところに他ならない。温度を低下させて行くと、ある温度 T_S で鞍点での complexity の値が 0 になる。つまり、もはや指数関数的に多くの準安定状態が寄与することはなくなり、ごく少数の準安定状態にボルツマン重みが凝集する。これがこの系の静的なスピングラス転移であり [35]、Kauzman 転移とまさに同じメカニズム、すなわち entropy crisis によって起こる相転移である。レプリカ法による解析では、レプリカ対称性を 1 段階破った解が T_S 以下で熱力学的な安定解となる。図 8 b) はレプリカ法によって求められた $p=3$ 平均場スピングラス模型における比熱で、カスプの場所が T_S である。

上の議論で $T_S < T < T_D$ の温度領域は非常に奇妙なことになっている。この温度領域で鞍点 $f_{sp}(T)$ は complexity が有限の高さのところにある ($\Sigma(f_{sp}(T), T) > 0$) ので、指数関数的に沢山の準安定状態が全体の自由エネルギーに寄与していることになる。その意味では「液体」判定される。しかし、ダイナミックスを考えると既にエルゴード性は破れている。準安定状態間のエネルギー障壁は無限度で熱活性によって乗り越えることはできない。こうしたことは有限次元系では起こらないであろう。すなわち、エネルギー障壁の高さはあくまで有限で、熱活性型のダイナミックスによって T_D でのエルゴード性の破れは消失していると考えるのが自然である。しかし RFOT 理論の枠組みの中では、 $T_D(T_c)$ がある種のクロスオーバー温度としての意味を持つと考えられている。Kirkpatrick らは $T_S < T < T_D$ ($T_K < T < T_c$) の温度領域でモザイク描像というドロップレット描像を提案し、低温での熱活性過程について議論した [40]。特に、多くの実験結果によって支持されている Adam-Gibbs の現象論 [41] をいくつかの仮定のもとにモザイク描像から導いた。この描像の妥当性を検証する研究が現在精力的に行われている [42-44]。

平均場理論では動的転移点で無数の準安定状態が突然出現する。しかしこれらの準安定状態は T_D でぎりぎりの安定性しかもっていないこと、そしてそのことが T_D での動的臨界現象のメカニズムになっていることがわかっている [17, 38]。対応して、構造ガラスの inherent structure における Hessian 行列の解析でも、 T_c 付近で支配的な inherent structure はマージナル安定になっていることが報告されている [45]。後で議論するように、我々はこれが、過冷却液体・ガラスの実効的な剛性率であるプラトモジュラスが低温から T_c に向かっていって連続的に 0 になることに反映される、と考えている [20]。興味深いことに、こうした T_c 付近での臨界的な現象は、融点 T_m 以上まで過熱 (superheating) した準安定な結晶が、最後、スピノーダル点で消えて行くときにも見られる [46, 47]。過熱による融解 [48] と MCT 転移との間には密接な関連がある [49]。そこでもサドルにつかまることによってダイナミックスが遅くなり、2 段階緩和になる。unjamming のダイナミックス [50] も広い意味でこのカテゴリーに属する。

最後に、スピングラスの動的平均場理論は 1990 年代には T_D 以下の非平衡ダイナミックス、とくにエイジング効果について大きな進展を遂げたことを記しておく [51]。そこで「有効温度」[52] などの興味深い問題が見いだされた。非平衡状態にある真の意味でのガラスの理解はまだこれからの課題である。

3 剛性の発生

3.1 シアモジュラスに関するゆらぎの公式

シア歪みを与えることはマクロな操作であるが、これに対する系の応答を粒子レベルからじっくり見て行きたい。そこで図 13 のように N 個の粒子が入った「箱」を考える。粒子系のハミルトニアンを

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} v(r_{ij}), \quad (4)$$

とする。ここで $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ は粒子の位置座標、 \mathbf{p}_i は運動量で $p_i = |\mathbf{p}_i|$ 、 m は粒子の質量、 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ は粒子間の距離、 $v(r)$ は粒子間に働く 2 体相互作用である。温度 T での熱平衡状態における系の自由エネルギー F および分配関数 Z は

$$-\beta F = \ln Z \quad Z = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 r_i}{\lambda_{th}^3} e^{-\beta \sum_{i<j} v(r_{ij})} \quad (5)$$

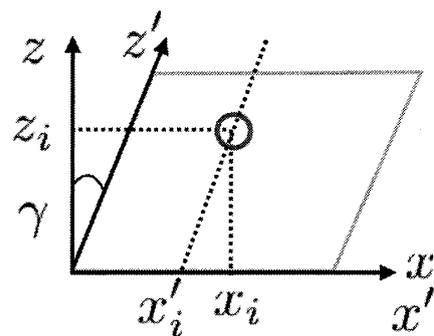


図 13: シア (shear) による「箱」の変形。このような単純なシアは体積、したがって密度を変えない。

で与えられる。ここで $\lambda_{th} = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$ は熱ドブロイ波長である。

ここで図2のように系を収める箱にシア歪み γ を微小に掛け、自由エネルギー $F(\gamma)$ を歪み γ に対して形式的に

$$F(\gamma)/N = F(0)/N + \sigma\gamma + \frac{\mu}{2}\gamma^2 + \dots \quad (6)$$

のようにテーラー展開する。ここで σ はシア応力、 μ は剛性率 (シாமジュラス) である。それぞれの微視的表式は以下のように得られる。⁵

シア応力の微視的な表式は次のように得られる。

$$\sigma \equiv \frac{1}{N} \frac{dF}{d\gamma} = \frac{1}{N} \left\langle \frac{dH}{d\gamma} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i<j} \langle \sigma_{ij} \rangle \quad \sigma_{ij} \equiv rv'(r)|_{r=r_{ij}} \hat{x}_{ij} \hat{z}_{ij} \quad (7)$$

ここで $\langle \dots \rangle$ は温度 T での熱期待値、また $\hat{x}_{ij} \equiv (x_i - x_j)/r_{ij}$ 、 $\hat{z}_{ij} \equiv (z_i - z_j)/r_{ij}$ である。ここでは熱平衡状態を仮定したが、上式で熱平均 $\langle \dots \rangle$ を取ったものは、各瞬間でのシア応力の微視的表式である。

また剛性率 (シாமジュラス) の微視的表現は

$$\mu = b - N\beta[\langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle^2]. \quad (8)$$

となる。ここで右辺第一項はボルン項と呼ばれ、瞬間的な応答を表し、具体的には次式で与えられる。

$$b \equiv \frac{1}{N} \left\langle \frac{d^2 H}{d\gamma^2} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i<j} \langle b_{ij} \rangle \quad b_{ij} \equiv \hat{z}_{ij}^2 \left[r^2 v''(r) \hat{x}_{ij}^2 + rv'(r)(1 - \hat{x}_{ij}^2) \right]_{r=r_{ij}} \quad (9)$$

これはいわば「箱の変形」に系が完全に追従する応答 - アフィン (affine) 変形 - を表わす。

上で得られた Eq. (8) が、シாமジュラスの「ゆらぎの公式」である⁶。これからの議論で極めて重要になるのは、右辺第2項にあるシア応力の揺らぎに関する項である。後述するようにこれは動的には応力の緩和をあらわし、アフィン変形からのずれ、非アフィン (non-affine) 変形を表わす。ボルン項は正の量である。我々は、液体ではシாமジュラスが0であるということを当然のように期待するが、そのためにはボルン項とゆらぎの項が正確に打ち消し合わなければならない。ちょっと驚くことであるが、これについては以下で議論しよう。

興味深いことに、剛性率についてのゆらぎの公式 Eq. (8) の $T = 0$ 極限での表式も知られ [53-55]、 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 極限 (AQS: athermal quasi-static shear) でのシミュレーション [55, 56] で用いられている。そこでも応力の緩和 (非アフィン変形) をあらわす修正項があり、極めて重要な役割を担っている。

3.2 シாமジュラスに関するパラドックスとその教訓

シアは系の体積、従って密度を一定に保ったままの変形である。熱力学量は「入れ物の形」に依存してはならず、したがってシア歪み γ に対して不変である。これから熱力学的なシாமジュラス (すなわち、 $N \rightarrow \infty$ を $\delta\gamma \rightarrow 0$ よりも先にとる) は、液体であろうと固体であろうと0でなければならない (!)

これは「線形応答」(すなわち極限の順番を逆にして $\delta\gamma \rightarrow 0$ を $N \rightarrow \infty$ よりも先にとる) で有限のシாமジュラスが出る可能性を排除しない。液体では、線形応答の意味でもシாமジュラスは0。一方、固体はまさに線形応答の意味で、有限のシாமジュラスを持っている。すなわち、液体では熱力学極限 $N \rightarrow \infty$ と微小歪み極限 $\delta\gamma \rightarrow 0$ が可換になっているのに対し、固体では非可換になっている。⁷

- 「水飴方円」、すなわち液体は連続的シア歪みに対する対称性を破らないのに対し (これが液体の定義とも言える)、固体はそれを (線形応答の範囲では) 破っている - 自発的対称性の破れ。つまり、固体での弾力的なシア歪みはゴールドストーンモードとして捉えられる。同じようなゴールドストーンモードとして、例えばスピン波がある。

⁵図2b) のように $(x', y', z') = (x - \gamma z, y, z)$ となるような「歪んだ座標系」 (x', y', z') を考える。こちらで見ると、壁は動いていない。このことに注意すると導出できる。

⁶同様のゆらぎの公式がスピン波の剛性や超伝導体の位相ゆらぎの剛性についても知られていて、導出は簡単である。シア応力に対応するのはスピン流、あるいは電流である。

⁷このように極限の非可換性が相転移によって起こる例は沢山ある。この意味で、「連続体」としての「弾性体」は熱力学的に異常である。(流体力学的な記述で塑性を表わすことは簡単でない。)

- 上記の非可換性は、線形応答の破綻を意味する。物理的には、塑性 (非線形応答) を意味する。すなわち、弾性はかならず塑性とセットで存在しなければならないことが熱力学的に要請されている。弾性と塑性で、より面白いのは、レオロジーで重要な塑性 (非線形応答) の方であろう [57]。弾性 (線形応答) の問題は、その入り口にすぎない。しかし、弾性は塑性を理解する上で欠かせない。

上のような「パラドックス」は体積を変化させる圧縮にはない。従って、シアモジュラスとバルクモジュラスは性格が本質的に異なるものであると言える。(おなじみの連続体描像では両者は全く等価に扱われるのでそう思いにくいかもしれない。) バルクモジュラスは気体から固体まで 0 になる事はない。シアモジュラスが「剛性率」(rigidity) と呼ばれ、特別扱いされるのは理由のないことではない。

シア歪み γ の代わりにシア応力 σ を制御パラメータにしても良いだろうか? その場合は平衡統計力学ではなく、前述のレオロジーの問題になる。「万物は流れてしまう⁸のである。

3.3 粘弾性の線形応答理論

弾性と粘性とは密接な関係にある。このことを確認するために、シア歪みに対する線形応答理論 [59] についてまとめておこう。平衡状態を仮定すると、時刻 t' におけるシア歪み $\delta\gamma(t')$ と、それに対する応答として時刻 $t (> t')$ に生ずるシア応力は次のように関係していることが導かれる。

$$\delta\langle\sigma(t)\rangle = b\delta\gamma(t) - \beta \int^t dt' \frac{\partial\langle\sigma(t)\sigma(t')\rangle}{\partial t'} \delta\gamma(t') \quad (10)$$

ここで右辺の b はボルン項 Eq. (9) である。また σ はシア応力でその表式は Eq. (7) で与えられている。

特別な場合として静的な摂動 $\delta\gamma(t) = \delta\gamma\theta(t)$ を仮定し、時間無限大極限をとると前出のシアモジュラスについてのゆらぎの公式 Eq. (8) が再び得られる。

$$\frac{\delta\langle\sigma(t)\rangle}{\delta\gamma} = b - \beta[\langle\sigma^2(t)\rangle - \langle\sigma(t)\sigma(0)\rangle] \quad \mu = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\delta\langle\sigma(t)\rangle}{\delta\gamma} = b - \beta[\langle\sigma^2\rangle - \langle\sigma\rangle^2] \quad (11)$$

一方、レオロジーではシア速度 $\dot{\gamma}$ を制御パラメータと考えるのが自然である。そこで Eq. (10) で部分積分を行ってみると次式を得る。

$$\delta\langle\sigma(t)\rangle = \beta \int_0^t dt' \langle\sigma(t)\sigma(t')\rangle \dot{\gamma}(t') + [b - \beta\langle\sigma^2(t)\rangle] \delta\gamma(t) \quad (12)$$

ここで $t \leq 0$ では $\gamma(t) = 0$ を仮定した。前に述べたように液体ではシアモジュラスは線形応答の意味でも 0 である。その場合、Eq. (12) の右辺第 2 項は 0 となる。特にシア速度 $\dot{\gamma}(t)$ が一定の場合

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta\langle\sigma(t)\rangle = \eta \dot{\gamma} \quad \eta = \beta \int_0^{\infty} d\tau \langle\sigma(\tau)\sigma(0)\rangle \quad (13)$$

となり、Newton 則と粘性率 η についての Green-Kubo 公式 [60] が得られる。

以上の簡単なまとめから、弾性と粘性はともにシア応力の時間相関関数

$$G(t) = \beta\langle\sigma(t)\sigma(0)\rangle \quad (14)$$

に結びついていることがわかる。液体の線形粘弾性測定では $\delta\gamma(t) = \delta\gamma \sin(\omega t)$ のように交流でシア歪みを与える実験が標準的に行われる。この場合の応答は

$$\delta\sigma(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \dot{\gamma}(t') = \delta\gamma(t) G'(\omega) + \delta\gamma \left(t - \frac{\pi}{2\omega} \right) G''(\omega) \quad (15)$$

と表せる。ここで $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ はそれぞれ貯蔵弾性率 (storage modulus)、損失弾性率 (loss modulus) と呼ばれる量で

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} d\tau G(\tau) \sin(\omega\tau) \quad G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} d\tau G(\tau) \cos(\omega\tau) \quad (16)$$

のように $G(\tau)$ の Fourier 変換によって表せる。

⁸降伏応力 σ_V^D (図 3 b) や臨界電流は、「見かけ上」のものである。外から掛ける応力が σ_V^D よりも小さくても、いわゆるクリープ過程によって、結晶 [58] でも、超伝導体の磁束系 [26] でも流れてしまう。實際上、重要になるのはデボラ数 $De = t_c/t_p$ である。ここで t_c は応力の緩和時間、 t_p は観測時間。(ちなみに、「デボラ数」の名前の由来は旧約聖書に記された「デボラの歌」である: 「山々は、シナイにいます神、主の御前に イスラエルの神、主の御前に溶け去った。」士師記 5 章 5 節)

4 クローン液体の方法: 液体論とレプリカ法の融合

4.1 基本的なアイデア

先に述べたように 1980 年代に Kirkpatrick-Thirumalai-Wolynes らがスピングラス平均場模型と構造ガラスとのアナロジーに気がつき、RFOT (Random First Order Theory) の構想を最初に打ち立てた。次にこれが単なるアナロジーを越えて実質的な展開を始めたのは Monasson [61]、Franz-Parisi [62] らがスピングラスなどランダム系の統計力学で用いられてきたレプリカ法を応用して complexity(構造エントロピー) を求めることができることに気がついたことによる。これはレプリカ理論そのものが深化する契機にもなった。これに Mezard-Parisi らが伝統的な液体論 [63] を合流させ、いわゆるクローン液体の方法 [64–66] が発展した。これはモード結合理論 [9, 15] と同様、微視的なハミルトニアンから出発して、ガラスの物性を予測できるという意味で第一原理的な理論である。以下にその基本的なアイデアを簡単に説明する。

全く同じ形のハミルトニアンに従う m 個の系 (レプリカ) $a = 1, 2, \dots, m$ からなる複合系を考える。あえて問題を広げて m という「ハンドル」を導入したことにより、実際に知りたい $m = 1$ の系の情報を引き出す事ができる、というトリックを以下に説明する。

それぞれのレプリカに属する $i (= 1, \dots, N)$ 番目の粒子に注目し、それらの間の平均 2 乗距離 $(1/N) \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_i^b)^2$ がある大きさ A になるように拘束されているとし (図 14 a)), その自由エネルギーを $G_m(A)$ とする。このような仮想的な拘束系の自由エネルギー [62] を Franz-Parisi ポテンシャルと呼ぶ。(具体的には 4.2 節で概説する。) ポテンシャル $G_m(A)$ の極小状態、すなわち $0 = \partial G_m(A) / \partial A$ の解に注目する。もし系が純粋に液体ならば $A = \infty$ の解しか存在しないであろう。しかしもし $A < \infty$ の解が存在するとすれば、少なくとも準安定状態として固体相が存在して、レプリカ $a = 1, 2, \dots$ がその準安定状態 (inherent structure) の中に留まる事が出来ていることを意味する。物理的にはこれはケージ構造 (図 5) が出来ている事を意味する。そこでこのパラメータ A をケージサイズと呼ぶ。ここで注意したいのは、固体が何らかの空間的周期構造を持つか (結晶、準結晶)、持たないか (ガラス) など的一切問題にしていないことである。つまりケージサイズ A は EA 秩序パラメータ q_{EA} に似た、秩序パラメータになっている。

Franz-Parisi ポテンシャルは平均場スピングラス模型でも計算することができる [62]。ポテンシャル $G_m(A)$ の形は一般的に図 14 b) のようになっていると考えられている。すなわち $T < T_K$ ではガラス相が安定相、 $T_K < T < T_c$ でガラス相が準安定相として存在し、 $T_c < T$ では液相のみが存在する。このポテンシャルの形は、結晶の融解の問題での Ginzburg-Landau 自由エネルギー (ϕ^3 模型など) [48]、あるいは密度汎関数理論 [63, 67] での自由エネルギーに酷似していて対応関係が示唆される [49]。 T_K は融点 T_m 、MCT 転移温度 T_c は準安定な結晶が消えるスピノダル温度 T_* に対応する。

ケージサイズ A が有限、すなわち m 個のレプリカが「共通の」準安定状態の中に留まっている状態を考える。これをクローン系と呼ぶことにしよう。クローン系の自由エネルギーは形式的に

$$-\beta m F_m(T) \equiv \ln Z_m(T) \quad Z_m(T) \equiv \sum_{\alpha} e^{-\beta m f_{\alpha}(T)} = \int df e^{-N(m\beta f - \Sigma(f, T))} \quad (17)$$

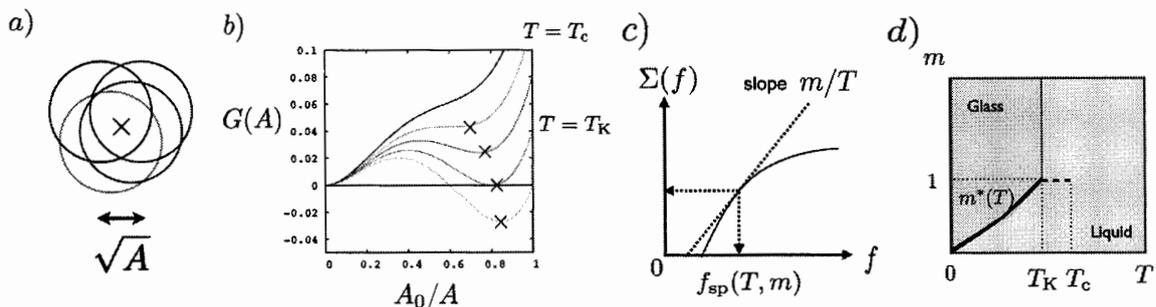


図 14: クローン液体法 の概念図: a) クローン系におけるケージ構造 b) Franz-Parisi ポテンシャル \times 印をつけた極小はガラス相の解を表わす。 $A_0/A = 0$ での極小は液相の解を表わす。 c) クローン系と構造エントロピー (complexity) d) クローン系の相図。 $m = 1, T_K < T < T_c$ の区間の点線は準安定なガラス相を示している。

と表せる。ここで $\Sigma(f, T)$ は Eq. (3) で定義した complexity である。分配関数 $Z_m(T)$ の積分表示における f 積分を鞍点法によって評価することを考える。これは図解すると図 14 c) のようになる。鞍点の場所 $f_{sp}(T, m)$ は complexity の微係数 $d\Sigma(f, T)/df$ が βm に等しいところに他ならない。

ここで m はもともと自然数のパラメータとして導入されたが、これを実数に解析接続できるとする。これを認めると、温度 T を固定したまま m を変えることによって鞍点の位置 $f_{sp}(T, m)$ を自由に変える事ができるようになる。鞍点での complexity の値が次式で与えられることは直ぐにわかる。

$$\Sigma(f_{sp}(T, m), T) = \beta m^2 \frac{\partial F_m}{\partial m} \quad (18)$$

つまり、 m をパラメータとして変化させて complexity $\Sigma(f, T)$ の関数形を「スキャン」できるのである。

温度 T を固定し、 m を変化させるときの鞍点の動きを詳しく見てみよう。まず一つわかる事は、温度 T がどんなに低くても (T_K 以下でも)、 m を十分小さくとれば、鞍点 f_{sp} を右の方にずらして $\Sigma(f_{sp}, T)$ の値が有限になるようにできる、ということである。ここで注目すべきことは、温度 T が非常に低くても、このときクローン系の状態は「液体」($\Sigma > 0$) であるということである。次に、そこから m を増加させて行くと、鞍点は今度は左にずれてゆき、あるしきい値 $m^*(T)$ で $\Sigma(f_{sp}, T) = 0$ になる。⁹ 後はこれ以上 m を増加させても鞍点の位置は変わらず、したがって自由エネルギー $F_m(T)$ も変化しない。このことは、仮にもし $m^*(T) < 1$ であっても「液体」側 $m \leq m^*(T)$ の計算だけで実際に求めたい $m = 1$ の系の自由エネルギー $F_1(T)$ が計算できることを意味する。

$$F_1(T) = F_{m^*(T)}(T) \quad (19)$$

以上をまとめると、クローン系の自由エネルギー $F_m(T)$ を何らかの方法で計算できればそれに基づいて complexity $\Sigma(f, T)$ を求めることができ、さらに $m^*(T)$ 、したがって $F_1(T)$ を $T \rightarrow 0$ まで計算できる、ということである。図 14 d) は期待される相図の形を示している。Kauzman 転移が T_K で起こるとすると、 $m^*(T_K) = 1$ で、 $m^*(T)$ は温度 T の低下とともに減少し、 $m^*(0) = 0$ となっているはずである。

4.2 ケージ展開

ここでは具体的なクローン液体の方法の1つとして、ケージ展開と呼ばれる低温展開によるアプローチを紹介する。個々のレプリカのハミルトニアンが Eq. (4) で与えられるような系をもとに、クローン系を考えたい。そのために、まず、人工的な引力相互作用をレプリカ間に導入しよう。 m レプリカ系の分配関数は次の様に表せる。

$$Z_m = \frac{1}{(N!)^m} \int \prod_{i=1}^N \prod_{a=1}^m \frac{d^d r_i^a}{\lambda_{th}^d} e^{-\beta H_m} \quad H_m = \sum_{a=1}^m \sum_{i < j} v_{ij}(r_{ij}^a) + \frac{1}{4\alpha} \sum_{i=1}^N \sum_{a,b=1}^m |\mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_i^b|^2 \quad (20)$$

である。第2式の右辺第2項が引力相互作用 ($\alpha > 0$) である。引力相互作用によってクラスターを作らせるので次のような座標系を導入するのが便利である。クラスターの重心座標を \mathbf{R}_i とし、そこからのずれを \mathbf{u}_i^a とすれば各粒子の座標は

$$\mathbf{r}_i^a = \mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i^a. \quad (21)$$

と表せる。したがって、分配関数における各粒子の座標に関する空間積分は $\int \prod_{i=1}^N \prod_{a=1}^m d^d r_i^a \dots = \int \prod_{i=1}^N d^d \mathbf{R}_i \prod_{a=1}^m d^d \mathbf{u}_i^a m^d \delta^d(\sum_{a=1}^m \mathbf{u}_i^a) \dots$ と表せる。クラスターの重心からの変位 \mathbf{u}_i^a が小さいとする

⁹レプリカ法は当初、スピングラスなどランダム系において、自由エネルギーのランダム平均をとるための便法として導入された。ランダム平均した後、 n 個のレプリカが互いに相互作用する有効ハミルトニアンが得られる。この有効ハミルトニアンがもつレプリカの置換対称性 (permutation symmetry) がいわゆるレプリカ対称性である。1step RSB(replica symmetry breaking) 解は、このレプリカ対称性を1段階破ったものである。すなわち、 n 個のレプリカをそれぞれ m 個のレプリカからなる n/m 個のグループに分割し、レプリカ (置換) 対称性がそれぞれのグループ内のみ残っている、というものである。この際、パラメータ m についてレプリカ系の自由エネルギーの変分条件が課されるが、その物理的意味は明らかでなかった。Monasson はこれが $\Sigma = 0$ を意味していることに気づき [61] の中で指摘している。

と、分配関数を次のように展開できる。

$$Z_m = \frac{1}{N!} \sqrt{\frac{(2\pi\alpha/\lambda_{\text{th}}^2)^{m-1}}{m^m}} m^{dN} \int \prod_{i=1}^N \frac{d^d R_i}{\lambda_{\text{th}}^d} \prod_{a=1}^m d^d u_i^a P(\{\mathbf{u}_i^a\}) \prod_{i<j} \exp \left[-\beta m v(R_i - R_j) - \beta \sum_{a,\mu} \left. \frac{\partial v(r)}{\partial r_\mu} \right|_{r=R_{ij}} (u_i^a - u_j^a)_\mu + \frac{\beta}{2} \sum_{a,\mu,\nu} \left. \frac{\partial^2 v(r)}{\partial r_\mu \partial r_\nu} \right|_{r=R_{ij}} (u_i^a - u_j^a)_\mu (u_i^a - u_j^a)_\nu + \dots \right]$$

ここで μ, ν は変位ベクトルの x, y, z 成分を表す添字である。また

$$P(\{\mathbf{u}^a\}) \equiv \left(\frac{(2\pi\alpha)^{m-1}}{m} \right)^{-d/2} \delta^d \left(\sum_{a=1}^m \mathbf{u}^a \right) e^{-\frac{1}{4\alpha} \sum_{a,b=1}^m |\mathbf{u}^a - \mathbf{u}^b|^2} \quad (22)$$

を導入した。これはクラスター内の変位 \mathbf{u}_i^a の分布関数と見なせる。この分布関数による期待値を $\langle \dots \rangle_{\text{cage}} \equiv \int \prod_{i=1}^N \prod_{a=1}^m d^d u_i^a P(\{\mathbf{u}_i^a\}) \dots$ と表すことにする。重要な性質は、重心が固定されていることからクラスター内の変位に非自明な相関が生じて

$$\langle (u_i^a)_\mu (u_j^b)_\nu \rangle_{\text{cage}} = -(1 - m\delta_{ab}) \frac{\alpha}{m^2} \delta_{ij} \delta_{\mu\nu} \quad (23)$$

となることである。一方、重心座標に注目すると、有効温度 $T^* = T/m$ にある系のように見なせることがわかる。そこでそのカノニカル分布についての期待値を次のように表すことにする: $\langle \dots \rangle_* \equiv \int \prod_{i=1}^N d^d R_i \exp(-\beta m \sum_{i<j} v(R_i - R_j)) \dots / \int \prod_{i=1}^N d^d R_i \exp(-\beta m \sum_{i<j} v(R_i - R_j))$ 。

以上のことからクローン系の自由エネルギー $-\beta m F_m(\alpha) = \ln Z_m(T, \alpha)$ は

$$F_m(\alpha) = F_m^0(\alpha) - (1 - m) \frac{\alpha}{m^2} \sum_{i<j} \langle \nabla^2 v(R_{ij}) \rangle_* + O(\alpha^2) \quad (24)$$

のように α で展開できる。ここで0次の項である $F_m^0(\alpha)$ は次のように与えられる。

$$-\beta F_m^0(\alpha) = \log Z_m^0(\alpha) \quad Z_m^0(\alpha) = \sqrt{\frac{(2\pi\alpha/\lambda_{\text{th}}^2)^{m-1}}{m^m}} m^{dN} Z_{\text{CM}}(T/m) \quad (25)$$

ここで $Z_{\text{CM}}(T)$ は重心の分配関数で次のように与えられる。

$$Z_{\text{CM}}(T) = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N \frac{d^d R_i}{\lambda_{\text{th}}^d} \exp \left[-\frac{1}{T} \sum_{i<j} v(R_i - R_j) \right] \quad (26)$$

次に、人工的に導入していた引力相互作用を切っても、有限の大きさのケージが残り得るのかを見たい。ケージサイズ A は次の様に定義する。

$$\frac{m(m-1)}{2} NdA \equiv \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \sum_{a,b=1}^m \langle (\mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_i^b)^2 \rangle = \frac{\partial(\beta m F_m(\alpha))}{\partial(1/\alpha)} \quad (27)$$

ここでレジヤンドル変換によって自由エネルギー $G_m(A)$ を導入し、その極小値を求める。

$$\beta m G_m(A) = \beta m F_m(\alpha) - \frac{m(m-1)}{2} Nd \frac{A}{\alpha} \quad 0 = \left. \frac{\partial G_m(A)}{\partial A} \right|_{A=A_{\text{ext}}(T,m)} \quad (28)$$

$G_m(A)$ が極値をとるところで、引力相互作用は切れている $1/\alpha = -2/(m-1)(1/Nd)\beta \partial G_m(A)/\partial A = 0$ ことに注意する。以上によってケージサイズ A について展開したクローン系の自由エネルギーが求まり、その極値を求めると、

$$\beta F(T, m, A_{\text{ext}}) = -\frac{d}{2m} \log(m) + \frac{d(1-m)}{2m} \log \left(\frac{2\pi A_{\text{ext}}}{\lambda_{\text{th}}^2} \right) - \frac{1}{mN} \log Z_{\text{CM}}(T/m) + O(A_{\text{ext}}^2) \quad (29)$$

となりケージサイズは

$$A_{\text{ext}}(T, m) = \frac{d}{2\beta \frac{1}{N} \sum_{i < j} \langle \nabla^2 v(R_i - R_j) \rangle_*} \quad (30)$$

と求められる。またケージ内のゆらぎ \mathbf{u}_i^c の分布関数 Eq. (22) を特徴づけるパラメータ α は

$$\alpha = 2mA_{\text{ext}}(T, m) \quad (31)$$

で与えられることがわかる。最後に、クローン系の自由エネルギー $F_m(T, m) = F_m(T, m, A_{\text{min}}(T, m))$ から complexity Σ を Eq. (18) を用いて求め、 $\Sigma = 0$ となる $m = m^*(T)$ を求める。

実際の計算において、重心の分配関数 $Z_{\text{CM}}(T)$ Eq. (26) の評価が必要である。これには例えば、Hyper Netted Chain (HNC) 近似など、液体論 [63] で知られているものを用いる。同様に、Eq. (30) での $\langle \dots \rangle_*$ などの評価には液体の2体分布関数 $g(R)$ が必要になるが、これらも HNC 近似などで求められる。

以上のようにクローン液体の方法 [64, 66] では、ガラスをある種のアインシュタイン模型によって表現している。つまり、ケージサイズ A が、粒子の平衡位置のまわりの振動のスケールを表していて、それを決める理論になっている。この思想は、Ramakrishnan-Yussouff [67] にはじまる液体-結晶転移についての密度汎関数理論のそれに良く似ている。これを「ガラスの有効デバイ模型」にアップグレードする、というのが次章の目標である。

5 アモルファス固体の剛性 - クローン液体の方法による理論計算

5.1 クローン系のシア応答

ここではクローン系の静的なシア応答を解析することによって、(i) 準安定状態内での応答： (β) 緩和に対応。ケージ構造は壊さず、ケージ内での変位による応答) (ii) 異なる準安定状態の間をまたぐ応答： (α) 緩和に対応、ケージ構造が組み替えられる応答)、の情報が得られることを説明する [20]。後者は、ある意味で「塑性」を表わしている。

クローン系で、各レプリカにそれぞれ異なるシア歪み γ_a ($a = 1, 2, \dots, m$) をかけることができるとしてみよう。クローン系の自由エネルギー Eq. (17)

$$-\beta m F_m(T) \equiv \ln Z_m(T) \quad Z_m(T) \equiv \sum_{\alpha} e^{-\beta \sum_{a=1}^m f_{\alpha}(T, \gamma_a)} \quad (32)$$

をシア歪みで形式的に展開すると

$$m F_m(\gamma) = m F_m(0) + N \sum_{a=1}^m \langle \sigma_a \rangle \gamma_a + \frac{N}{2} \sum_{a,b=1}^m \mu_{ab} \gamma_a \gamma_b + O(\gamma^3) \quad (33)$$

$$\mu_{ab} \equiv \langle b \rangle \delta_{ab} - \beta [\langle \sigma_a \sigma_b \rangle - \langle \sigma_a \rangle \langle \sigma_b \rangle] \quad (34)$$

のようになる。剛性率行列 μ_{ab} はレプリカに関する添字を2つ持っているが

$$\mu_{ab} = \hat{\mu} \delta_{a,b} + \tilde{\mu} \quad (35)$$

のような形にまとめられる。ここで

$$\hat{\mu} = \langle b \rangle - N\beta \sum_{\alpha} [(\sigma^2)_{\alpha} - \langle \sigma \rangle_{\alpha}^2] P_{\alpha} \quad \tilde{\mu} = -N\beta \left[\sum_{\alpha} \langle \sigma \rangle_{\alpha}^2 P_{\alpha} - \left(\sum_{\alpha} \langle \sigma \rangle_{\alpha} P_{\alpha} \right)^2 \right] \quad (36)$$

である。ここで $P_{\alpha} \equiv e^{-m\beta(Nf_{\alpha} - F_m(0))}$ は準安定状態 α の温度 T/m での重み、 $\langle \dots \rangle_{\alpha}$ は準安定状態 α の中での熱揺らぎに関する熱平均である。また、 $\langle \dots \rangle$ は、準安定状態内の熱ゆらぎと異なる準安定状態間を遷移する熱揺らぎの両方に関する熱平均 $\langle \dots \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} \langle \dots \rangle_{\alpha}$ である。

$\hat{\mu}$ は、ボルン項と、準安定状態内でのストレスの熱揺らぎを反映する修正項とからなる。したがってこれは準安定状態としてのガラス状態の一つに系が落ち込んでいるとき、すなわち構造緩和がおこる前、 β 緩和の時間スケールで観測される実効的な剛性率であるプラトーモジュラスと解釈できる。図 15 に模式的に示すように、自由エネルギーをシア歪み γ の関数として描いたとき、系がある準安定状態に留まっている限り、微小な γ の変化に対しては自由エネルギーは放物型になっているはずで、その曲率がプラトーモジュラス $\hat{\mu}$ である。またそのとき、シア応力 σ は γ に対して傾き $\hat{\mu}$ で線形に増大する。

一方、 $\tilde{\mu}$ は異なる準安定状態間を遷移する熱揺らぎによるストレスの揺らぎによる剛性率のさらなる低下を表わしていて、負の量である。その意味を理解するために Kauzmann 温度以下の低温 $T < T_K$ について考えてみよう。そこでは前述のようにボルツマン重みの凝集が起こり、図 15 にあるように、 γ 軸上のいたるところで一つの準安定状態が系の自由エネルギーを支配していて、実効的な剛性率としてプラトーモジュラス $\hat{\mu}$ が観測されるはずである。しかし、低励起状態としての他の準安定状態も同時に存在していて、それらが歪み γ を変化させてゆくとレベル交差を起こす。このとき、剛性率は局所的に負になるがそれが $\tilde{\mu}$ に相当する。すなわちこれはある種の塑性変形、完全に静的、理想化された降伏現象を表わしている。同様の「静的な間欠性」が見られる例として、1stepRSB を示すスピングラス平均場モデルでの磁化過程がある [68]。

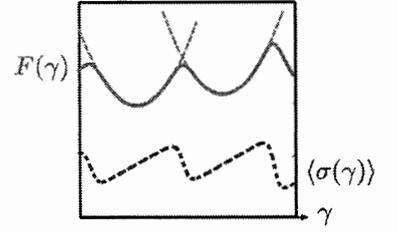


図 15: シア歪みとシア応力、自由エネルギーランドスケープの模式図。平均場理論の範囲では、レベル交差の間隔は $1/\sqrt{N}$ のようにスケールする。[20,68]

シア歪み γ 軸に沿って平均化した剛性率というものを考えると、それは必ず 0 になる。つまりこの意味で平均化された剛性率は、熱力学と整合したものになる。これに対応するものは、全ての揺らぎについて平均化した剛性率

$$\mu = \sum_{b=1}^m \mu_{ab} = \hat{\mu} + m\tilde{\mu} \quad (37)$$

に対応すると考えられる。剛性率行列 μ_{ab} の定義 Eq. (34) からこれは温度 T/m にある単一系の剛性率に他ならないが、我々が用いるクローン液体の方法ではこれは単に「液体の剛性率」である。したがって、

$$\sum_{b=1}^m \mu_{ab} = 0 \quad (38)$$

が和則 (sum rule) として要請される。したがって「降伏点での剛性率」 $\tilde{\mu}$ は

$$\tilde{\mu} = -\frac{1}{m}\hat{\mu}. \quad (39)$$

と表せる。ここに現われるパラメータ $m = m^*(T)$ は、低温でほぼ $m^*(T) \sim T/T_K$ のように振る舞うので、絶対零度極限 $T \rightarrow 0$ で $\tilde{\mu}$ は負に発散する。これはレベル交差 (静的な降伏) する点において、温度による「ぼけ」がなくなり、 $F(\gamma)$ がそこでカスプ的な特異性を持つ事を意味する。

5.2 剛性率のケージ展開

最後に剛性率をケージ展開によって求める計算 [20] を紹介する。クローン系のシア応答における剛性率行列 μ_{ab} について、定義式 Eq. (34) 右辺についてケージ展開によって $\mu_{ab} = \mu_{ab}^{(0)} + \mu_{ab}^{(1)}A + O(A^2)$ と表わし、展開係数 $\mu_{ab}^{(0)}, \mu_{ab}^{(1)}$ を具体的に計算する。計算の詳細は省くが、方針は次の通りである。(i) Eq. (34) の右辺にあるシア応力 σ 、ボルン項 b をそれぞれの微視的な表式 Eq. (7)、Eq. (9) で表わす。(ii) 各レプリカに属する粒子の位置座標を、Eq. (21) にあるようにクラスターの重心座標 \mathbf{R}_i とクラスター内の変位 \mathbf{u}_i^a で表示し直す (iii) クラスター内の変位 \mathbf{u}_i^a についての熱平均を Eq. (23)、Eq. (31) を用いて評価する。(iv) 和則 Eq. (38) およびこれを体積で微分したものを恒等式として用い、結果を整理する。

ケージ展開の 1 次までの結果をまとめると次のようになる。

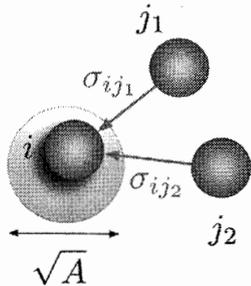


図 16: ケージ内の熱ゆらぎとシア応力のゆらぎ

$$\hat{\mu} = \langle b \rangle_* - m^* J_1 + (J_2 + J_3)(1 - m^*) \quad \tilde{\mu} = -\frac{\hat{\mu}}{m^*} \quad (40)$$

ここで J_1, J_2, J_3 は非アフィン変形を表わし、次のように与えられる。

$$J_1 = 2\frac{A}{m} \frac{1}{N} \sum_i \beta \langle (\Xi_i)^2 \rangle_* \quad \Xi_i \equiv \sum_{j(\neq i)} (\nabla \sigma)_{ij} \quad (41)$$

$$J_2 = -2\frac{A}{m} \frac{1}{N} \sum_{i < j} \langle (\nabla^2 b)_{ij} \rangle_* \quad (42)$$

$$J_3 = 2\frac{A}{m} \frac{1}{N} \sum_{i < j} \sum_{k < l} \beta^* \langle b_{ij} (\nabla^2 v)_{kl} \rangle_* - \langle b_{ij} \rangle_* \langle (\nabla^2 v)_{kl} \rangle_* \quad (43)$$

特に注目されるのは Eq. (41) で定義され J_1 で、これは図 16 で示すようにケージ内の粒子の揺らぎによって、その周りに起こるシア応力の揺らぎの効果を表わしている。粒子 i がケージ内でゆらぐことによって、その周囲にいる粒子 j_1 から受けるシア応力 σ_{ij_1} と、粒子 j_2 から受けるシア応力 σ_{ij_2} とに、互いに相関をもったゆらぎが生じるのである。あるいは、「応答」の観点から見ると、ケージそのものは壊さずに、粒子がケージ内で変位することによって解放される応力を表わしている。Eq. (41) で定義された Ξ_i は、AQS による $T=0$ での解析 [55] によれば、空間的に強く乱れたランダム場である。Kauzmann 温度 T_K 以上では、 $m^* = 1$ となり、プラトーモジュラスの表式は $\hat{\mu} = \langle b \rangle - J_1$ という簡明な形になる。

具体的に 2 成分ソフトコアポテンシャル系 [69] で剛性率を計算した例 [20] を図 17 に示す。 J_1 の評価に必要な粒子の配位の 3 体相関関数については、これを (HNC 近似で求めた) 2 体相関関数 $g(r)$ の積で表わす Kirkwood 近似を用いた。また 2 体相関関数 $g(r)$ 、 $m^*(T)$ 、ケージサイズ $A(T)$ などの計算では [65] と同様に HNC 近似を用いた。検証のために行ったモンテカルロ (MC) シミュレーションによる剛性率の直接測定の結果は理論計算の結果に近い。Barrat らによって行われた MD シミュレーションの結果 [70] も誤差の範囲で一致している。この方法の妥当性は今後さらに検証が必要である。

ボルン項 b とプラトーモジュラス $\hat{\mu}$ の差は著しく、応力の揺らぎの効果、特に上記の J_1 の寄与が大きい。またプラトーモジュラス $\hat{\mu}$ は強く温度に依存して連続的に減少し、 T_c 付近ではほぼ 0 になることがわかる。詳しく見ると、ランダム場 Ξ_i (Eq. (41)) の強度の強い温度依存性がその主要因になっている。興味深いことにこの T_c 直上まで、ケージサイズ A は非常に小さい。したがって T_c 直上までケージ展開は破綻していないと考えられる。 T_c でケージサイズは不連続に変化すると期待されるが、残念ながらこの計算精度では直接確認できない。これを見るにはより高次のケージ展開が必要である [66]。

T_c で秩序パラメータが不連続に変化する一方、剛性率が連続的に変化するということは、ジャミング転移の場合 (図 11) に非常に良く似ている。また、前述のように過熱 (superheating) した準安定な固体のスピノダル温度でも同様の現象が見られる [46,47]。後者については Born [72] が可能性として指摘していたものである。このように結晶のスピノダル点での融解、ガラス・ジャミング転移で類似した現象が見られることは興味深い。

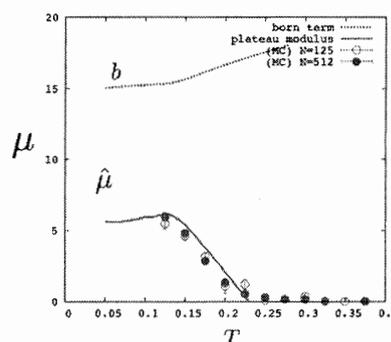


図 17: 2 成分 soft-potential 系での剛性率: 実線は理論計算値 [20] (ボルン項 b とプラトーモジュラス $\hat{\mu}$)。記号は MC シミュレーションによる剛性率の直接測定の結果。クローン液体法による計算 [65] から $T_K = 0.14$ と見積もられている。また MD シミュレーションによるダイナミックスの解析から MCT 転移点は $T_c = 0.22$ と見積もられている [71]。

6 まとめと今後の展望

アモルファス固体における剛性発生 (消失) のメカニズムが直感的に一番わかりやすいのは摩擦のない理想的な場合のジャミング転移である。ジャミング転移の臨界点において平均接触点数 z が臨界値 $z_c = 2d$ になっているということは系がぎりぎりの力学的安定性を持っている (isostatic) にあることを意味している。その結果、デバイ模型における平面波とは全く異なるソフトモードが見られる [73]。これがシア歪みを与えたときの緩和 (非アフィン変形) を担い、剛性率を $z \rightarrow z_c^+$ で連続的に 0 するメカニズムになっている [29]。(図 11)

過冷却液体でガラス化する場合の剛性の発生は、ジャミングほどクリアでなくなる。 T_c は平均場模型でのみ、真の動的転移点、スピノダル点になっていて、現実の系ではクロスオーバー温度にすぎない。しかし、その付近から始まる弾性および塑性が、過冷却液体の緩和ダイナミックスにおける動的不均一性 [74-76]、非線形レオロジーでのシアバンド構造 [55, 77, 78] などに現れていると考えられる。こうした現象について、前節で紹介したアプローチを含め、粒子レベルからの研究が進展すると期待される。

最後に、共同研究者の Marc Mézard 教授 (Univ. Paris Sud., Orsay)、能川知昭博士 (東大工)、Bongsoo Kim 教授 (Changwon Univ., Changwon)、岩田真実博士 (名古屋大)、川村研究室 (阪大) の皆さん、サブゼミの世話人をして下さっている尾澤岬氏 (筑波大) に心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] M. E. Cates, J. P. Wittmer, J.-P. Bouchaud and P. Claudin, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1841 (1998).
- [2] A. Tanguy, J. P. Wittmer, F. Leonforte, and J.-L. Barrat, *Phys. Rev. B* **66**, 174205 (2002).
- [3] H. Yoshino, T. Nogawa, Bongsoo Kim, *New J. Phys.* **11**, 013010 (2009).
- [4] A.W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- [5] E. Weeks and D. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 095704 (2002).
- [6] R. Candelier, O. Dauchot and G. Biroli, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 088001 (2009).
- [7] S. F. Edwards and P. W. Anderson, *J. of Phys. F: Met. Phys.* **5**, 965 (1975).
- [8] W. Kob and H. C. Andersen, *Phys. Rev. E* **51**, 4626 (1995).
- [9] 宮崎州正、物性研究 **88-5** (2007-8).
- [10] C. Maggi, B. Jakobsen, T. Christensen, N. B. Olsen, and J. C. Dyre, *J. of Phys. Chem. B* **112**, 16320 (2008).
- [11] D. D. Brace, S. D. Gottke, H. Cang, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **116**, 1598 (2002).
- [12] T. G. Mason, M-D. Lacasse, G. S. Grest, D. Levine, J. Bibette, D. A. Weitz, *Phys. Rev. E* **56**, 3150 (1997).
- [13] O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, and T. Matsuo, *J. Chem. Phys.* **102**, 1605 (1998).
- [14] A. Crisanti and H.-J. Sommers, *Z. Phys. B* **87**, 341 (1992).
- [15] W. Götze, in: J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin (Eds.), *Liquids, Freezing and Glass transition*, North Holland, Amsterdam, 1991 p.287; W. Götze and L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [16] A. Ikeda and K. Miyazaki, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 255704 (2010).
- [17] A. Cavagna, *Phys. Rep.* **476**, 51 (2009).
- [18] T. Odagaki, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3701 (1995).
- [19] M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **51**, 3728 (1969).
- [20] H. Yoshino and M. Mézard, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 015504 (2010).
- [21] F. Varnik and O. Henrich, *Phys. Rev. B* **73**, 174209 (2006).
- [22] P. Olsson and S. Teitel, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 178001 (2007).
- [23] T. Hatano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 123002 (2008).
- [24] M. Otsuki and H. Hayakawa, *Prog. Theo. Phys.* **121**, 646 (2009).
- [25] R. H. Koch, V. Foglietti, W. J. Gallagher, G. Koren, A. Gupta, and M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1511 (1989).
- [26] D. S. Fisher, M. P. A. Fisher and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **43**, 130 (1991).
- [27] H. Yoshino, T. Nogawa and B. Kim *Prog. Theor. Phys. Supplement* **184**, 153 (2010).
- [28] A. J. Liu and S. R. Nagel, *Nature*, Volume **396**, Issue 6706, pp. 21-22 (1998).
- [29] M. Van Hecke, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 033101 (2010).
- [30] "Jamming and Rheology: ", Ed. A. J. Liu , S. R. Nagel, CRC Press (2001).
- [31] 早川尚男 「散逸粒子系の力学」(岩波講座 物理の世界 物理と数理 〈4〉)
- [32] C. S. O' Hern, L. E. Silbert, A. J. Liu and S. R. Nagel, *Phys. Rev. E* **68**, 011306 (2003).
- [33] D. J. Durian, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4780 (1995).
- [34] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2091 (1987).
- [35] T. R. Kirkpatrick and P. G. Wolyness, *Phys. Rev. B* **36**, 8552 (1987).
- [36] H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 011007 (2010).

- [37] S. Franz, M. Mézard, F. Ricci-Tersenghi, M. Weight and R. Zecchina, *Europhys. Lett.* **55**, 465 (2001).
- [38] J. Kurchan and L. Laloux, *J. of Phys. A: Math. and Gen.* **29**, 1929 (1996)
- [39] F. H. Stillinger, *Science* **31**, 1935 (1995).
- [40] T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes, *Phys. Rev. A* **40**, 1045 (1989).
- [41] G. Adam and J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [42] G. Biroli and J.-P. Bouchaud, *J. Chem. Phys.* **121**, 7347 (2004).
- [43] G. Biroli, J.-P. Bouchaud, A. Cavagna, T. S. Grigera and P. Verrocchio, *Nature Physics* **4**, 771 (2008).
- [44] C. Cammarota, A. Cavagna, G. Gradenigo, T. S. Grigera and P. Verrocchio, *J. Chem. Phys.* **131**, 194901 (2009) and *J. Stat. Mech.* L12002 (2009).
- [45] T. S. Grigera, A. Cavagna, I. Giardinà and G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 055502 (2002)
- [46] J. Wang, J. Li, S. Yip, D. Wolf and S. Phillpot, *Physica A* **240** 396 (1997).
- [47] V. Sorkin, E. Polturak and J. Adler, *Phys. Rev B* **68**, 174102 (2003).
- [48] K. Binder, *Rep. Prog. Phys.* **50**, 783 (1987).
- [49] F. Krzakala and L. Zdeborova, *J. Chem. Phys.* **134**, 034512 (2011) and *J. Chem. Phys.* **134**, 034513 (2011).
- [50] M. Iwata and S. Sasa., *J. Phys. A: Math. Theor.* **42**, 075005 (2009).
- [51] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 173 (1993).
- [52] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan and L. Peliti, *Phys. Rev. E* **55** 3898 (1997).
- [53] J. Ray and A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **80**, 4423 (1984); *Phys. Rev. B* **32**, 733 (1981).
- [54] J. F. Lutsko, *J. App. Phys.* **65**, 2991 (1989).
- [55] C. Maloney and A. Lemaître, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 195501 (2004).
- [56] S. Karmakar, A. Lemaître, E. Lerner and I. Procaccia, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 215502 (2010).
- [57] 大信田丈志 編 「塑性という名の動的機構」物性研究 **88-3** (2007-6).
- [58] F. Sausset, G. Biroli and J. Kurchan, *J. of Stat. Phys.* **140**, 718 (2010).
- [59] S. R. Williams and D. J. Evans, *J. Chem. Phys.* **131**, 024115 (2009).
- [60] *Statistical physics II: Nonequilibrium statistical mechanics* 2nd. Ed. , R. Kubo, M. Toda and N. Hashitsume, Springer-Verlag (1995).
- [61] R. Monasson, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2847 (1995).
- [62] S. Franz and G. Parisi, *J. de Physique* **5**, 1401 (1995).
- [63] *Theory of simple liquids* 3rd Ed., J.-P. Hansen and I. R. McDonald, Academic Press. (2008).
- [64] M. Mézard and G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **82** 747 (1999) and *J. of Chem. Phys.* **111**, 1076 (1999).
- [65] B. Coluzzi, M. Mézard, G. Parisi and P. Verrocchio, *J. of Chem. Phys.* **111**, 9039 (1999).
- [66] G. Parisi and F. Zamponi, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 789 (2010).
- [67] T. V. Ramakrishnan and M. Yussouff, *Phys. Rev. B* **19**, 2775 (1979).
- [68] H. Yoshino and T. Rizzo, *Phys. Rev. B* **77**, 104429 (2008).
- [69] B. Bernu, J. P. Hansen, Y. Hiwatari, and G. Pastore, *Phys. Rev. A* **36**, 4891 (1987).
- [70] J. L. Barrat, J. N. Roux and Hansen, *Europhys. Lett.* **7**, 707 (1988).
- [71] J. N. Roux, J. L. Barrat, and Hansen, *J. of Phys.: Condensed Matter* **1** , 7171 (1989).
- [72] M. Born, *J. Chem. Phys.* 591 (1939).
- [73] M. Wyart, S. R. Nagel and T. A. Witten, *Europhys. Lett.*, **72** 486 (2005).
- [74] R. Yamamoto and A. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2545 (1997).
- [75] A. W. Cooper and P. Harrowell, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 18571 (2006); *Phys. Rev. E* **80**, 061501 (2009).
- [76] A. Furukawa and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 135703 (2009).
- [77] A. Tanguy, F. Leonforte and J.-L. Barrat, *Eur. Phys. J. E* **20**, 355 (2006).
- [78] A. Furukawa, K. Kim, S. Saito and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 016001 (2009).