

「ガラス転移の統計物理学」

名古屋大学 理学研究科物質理学専攻(物理) 宮崎 州正

概要

ガラスとは、液体の分子がランダムに凍結してしまった状態のことだ。「ランダムに凍結している」をガラスの定義とすれば、身の回りのものはたいていガラスと言えそう。ガラスは固体だろうか、液体だろうか。ガラスは粘性が極端に大きい液体に過ぎないと思える人もいる。実際、ガラスは、液体を急冷して作ることは誰もが知っていることだ。ところが、液体の粘性を測ってみると、ある温度で発散しているように見える。つまり、液体がランダムのまま本当に凍結して、液体でも結晶でもない状態があるように見えるのだ。これがガラス転移と呼ばれる現象だ。ところが、「転移」の名を冠しているのに、ガラス転移点近傍のランダムな分子配置のどこを眺めても、液体とそっくりでまったく区別がつかない。我々の眼が節穴だから見えないだけなのか。人類がより賢くなればランダムな配置の中に「秩序」を見つける日が来るのだろうか。そもそも真のガラスは本当に存在するのだろうか。こんな単純な問いに人類がいまだに何も答えることができないとは驚くべきことだ。ガラス転移が物性物理学最大の未解決問題と呼ばれて久しいが、ソフトマター物理や情報統計力学なども巻き込みながら、最近めまぐるしく発展している。本講義では、ガラス転移物理学入門と称して、液体の非平衡物理学の初歩から最新の理論までを、スピニングガラスの話題を含めながら解説したい。

1 はじめに

1.1 ガラス転移とは何か？

「固体は分子が秩序正しく並んでいるから流れない。しかし液体は分子が無秩序だから自由に流れる。」

こんな一見して当たり前のことが、中学あるいは高校の理科の教科書に書いてあっても、訝しく思う者はいないだろう。この文章は正しいだろうか。それとも間違っているだろうか。今日、この問いに対する答えを知っている人間はいない。もちろん私も知らない。現代物理学の最大の難問の一つと言われるガラス転移の問題はこの問いに凝縮されていると言ってよい。

このガラス転移とガラス状物質のエッセンスを学ぶことが本講義の目的である。そもそもガラスとは何か。ガラスとは、分子や原子などの配置がアモルファス状

(ランダム)に凍結した状態である。窓ガラスや食器のガラスはガラスの代表格である。しかし構成要素が原子や分子である必要はなく、コロイドや高分子のような比較的大きなものであっても、それがランダムに固まっていればガラスと言ってよい。このように定義すると、我々の身の回りには実に多くのガラスがあることに気が付く。多くのプラスチック用品は高分子ガラスである。歯磨き粉や化粧品、ペンキなどは、100nm程度の大きさのコロイド粒子を構成要素とするガラスだ。ヨーグルトや豆腐、マヨネーズも、エマルジョンのようなやわらかい粒子からなるガラスと呼べそうだ。砂山やボトルに入った錠剤もランダムな状態で流れないから広い意味でガラス

普通、液体を冷やせばガラスはできる。液体の温度をゆっくり下げれば、融点で結晶化が起こる。液体から結晶への変化は、いわゆる相転移、正確には一次相転移と呼ばれる現象であり、体積やエントロピーがそこで不連続に変化する(図1.1(a))。しかし、液体

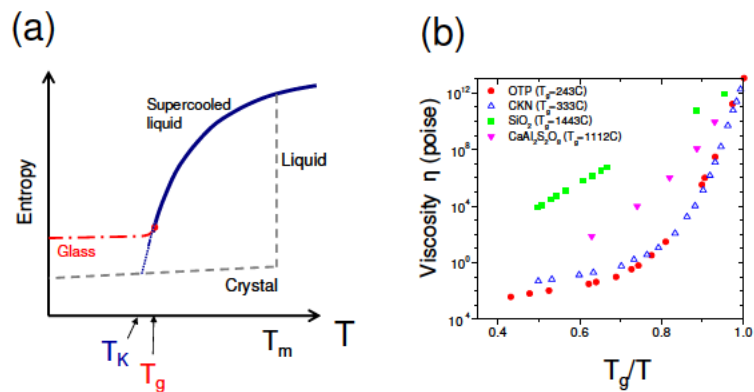


図 1.1: (a) 過冷却液体のエントロピーの温度依存性の概念図。破線は結晶のエントロピー、一点鎖線が実験的に実現するガラス状態。(b) 粘性の温度依存性(文献 [1] を改変)。

を急冷すると、融点を過ぎても系が結晶化をし損ねることがある。でたために動いていた液体の分子たちが、秩序ある構造(結晶)を勝手に作ることで自分が驚きだから、結晶化に失敗することがあっても、それほど驚くことではない。この融点以下の液体を、過冷却液体と呼ぶ。過冷却液体の温度をさらに下げていくと粘性が増加し、さらさらな液体がどろどろになる。液体の粘性は温度とともに下がる事はよく知られたことだから、これも驚くにあたらない。しかし、粘性係数が大きくなることは、構成要素である分子の運動が遅くなるということだから、系はますます結晶化しにくくなってしまふ。この悪循環のため、温度の低下とともに、結晶化をせぬまま粘性は増大し、やがて系はランダムなまま流れなくなってしまふ。これをガラス転移と呼ぶ。そしてガラス転移が起こった後の状態を、ガラスと呼ぶ。「冷やせば固まる」と言ってしまうえば、それだけの話で、何の変哲もない現象なのだが、この現象を観測すればするほど、そしてその観測に基づいて考えれば考えるほど、この現象について、我々は何ひとつ理解していないことに気が付く。そもそも、「流れない」とは正確には何を意味しているのか。結晶は流れない。これはわかる。なぜなら結晶においては、原子や分子が秩序正しく並んでい

るからだ。これを「流す」ためには、系全体に外力をかけて系を変形(ずり変形あるいはシア変形と呼ぶ)させ、全ての原子を動かす必要がある。一方、液体では、かけた外力に応じて連続的に距離を移動できる原子・分子が多数存在する。原子たちの配置がランダムだからだ。これが「流れる」ことの意味だ。ではガラスはどうか。ガラス中の原子分子の配置も完全にランダムだから、上の議論が正しければ流れてもよさそうなものだが、とても流れているようには見えない。この疑問に対する答えとして、二つ考えられる。まず、我々がガラスとっているのは、実は粘性が極端に大きい液体にすぎないという答えだ。そしてもう一つが、ガラス転移という新しい相転移がおきているという答えだ。ある温度を境にして、その温度より高温では系は液体であり、その温度よりも低温では真のガラスという状態があるという考え方である。液体が結晶化するように(気固転移)、鉄が磁石になるように(常磁性-強磁性相転移)、液体-ガラス相転移があってもよいではないか。

我々はいまだどちらの答えが正しいか知らない。そこで、もう少し詳しく転移の様子を調べてみよう。図 1.1(a) を見て欲しい。これは、液体の温度を下げた時のエントロピーの変化を模式的に描いたものだ。系が完全に熱力学的に安定な状態しか取らないならば、温度が融点 T_m になったところで液体は一次転移を経て結晶となる。これは破線で描いてある。しかし、系を急冷する、あるいは圧力を上げて密度を上げるなどすると、系は過冷却状態となる。この過冷却状態は図の太線で表されている。液体のエントロピーは結晶のそれに比べて温度依存性が大きい。つまり、温度低下とともに急激に減少することに注目しよう。これは液体の分子配置は結晶のそれよりもランダムであるだけ状態数が大きいことが理由である。同時に粘性係数も大きくなるが、これはミクロな分子運動も遅くなるということだ。これを、揺らぎの緩和時間が大きくなる、と言う。緩和時間が大きくなるということは、温度を変化させても、系がその温度に対応した熱平衡状態になかなか行き着かないことを意味する。温度を下げていくと、やがて系の緩和時間が温度を変化させる時間スケール(急冷速度)よりも長くなり、我々が観測できる時間範囲では系のエントロピーが変化していないように見えることになる。これが図 1.1(a) の一点鎖線であらわした状態であり、我々がガラスと呼んでいるのはこの状態のことだ。そして、過冷却液体の状態曲線からガラス曲線へ変化する温度を、ガラス転移点 T_g と呼ぶ。

このガラス転移の定義は、およそ科学的な定義ではない。測定者の辛抱できる限界を超えた温度を定義としているのである。もしあなたが1年間観測し続けるほど辛抱強ければ(その代わり修士号を取るのが遅れるが)、液体の曲線から外れる温度もより低温側にずれるはずである。実際に、観測時間を伸ばすほど T_g が下がることは知られている。図からわかるように、 T_g が下がれば下がるほど系のエ

ントロピーも下がる。問題は、観測時間を無限大にした極限でどうなるかである。この液体の状態曲線をそのままなぞって外挿していくと、明らかに結晶の状態曲線と交わってしまう。こんなことが実際に起これば深刻な問題である。なぜなら、分子の配置が規則正しい状態よりも、ランダムな状態のほうがエントロピーが小さいということになるからだ。この話は、エントロピーの代わりに体積を用いて話をするとより分かりやすい。今考えている系が、ビー玉のような剛体球からなるものとしよう。この系の結晶状態は3次元では最密充填構造であることが知られている。この構造が最も密度が高い（体積が小さい）ことは、八百屋は千年も前から知っていることだが、ケプラーが明確にこの問題を自覚したのは近々500年前のことである。そしてその証明は、つい数年前に完成したらしい。この最密充填構造の体積分率は74%である。もし、上に書いたように、液体の温度を下げていき（否、剛体球では温度により状態が変わらないから、代わりに圧力を上げなくてはいけない）、その体積が下がり続けると、この最密充填密度（に対応した体積）を超えてしまうことになり、ケプラー予想を破ってしまう。この矛盾を、それを指摘した研究者の名にちなんで「カウツマンのパラドクス」と呼んでいる。結局、この液体の状態曲線はそのまま下がり続けることはなくどこかで、「何か」が起こらなくてはならない、という結論となる。多くの研究者は、液体の状態曲線が結晶のそれと交わる温度で何か特異なことがあると信じていて、この温度を「理想ガラス転移点」とか「カウツマン温度」 T_K と呼んでいる。以上のロジックはもちろなおかしく、これをもって、ガラス転移が存在するなどとは言えないことは明らかだ。実際、液体の状態曲線は結晶の曲線にたどり着く前に、傾きがゆるくなって温度が低いところに行くかもしれないし、必ず液体状態が不安定化して、結晶化が起こる（一次転移が起こる）かもしれないではないか。

一方、様々な過冷却液体の粘性係数の温度依存性を示したのが図1.1(b)である。横軸には温度の逆数を取り、縦軸には粘性係数を対数でプロットしてある。粘性係数は系の緩和時間とほぼ比例関係にあるから、この図は緩和時間をプロットしたものと思っても差し支えない。温度がたかだか半分程度に低下するだけで、粘性は発散的に増大している。縦軸が常用対数だから、15桁の増大だ。相転移も起こっていないのにこんなに観測量が急激な変化をする自然現象は稀である。この線を低温側に外挿すれば、どこかで粘性が発散しそうである。だったら、もう少しがんばって低温での粘性を測定すればよいものと思うかもしれないが、それは無理だ。なぜなら、より低温になると、あまりにも流れが遅いため観測者が辛抱の限界を超えてしまうからだ。この観測者の辛抱の限界を超える温度が、ガラス転移点 T_g である。これは先ほどのエントロピーの測定の話で登場した T_g と同じ温度である。観測者の辛抱は、粘性測定でも緩和時間測定でも同じだからだ。便宜上、粘性係数が 10^{13} ポアズに達する点を T_g の定義とする習慣である。この図で

は、様々な液体の粘性が、低温側ですべての点が一点に集約しているように見えるが、これは温度を T_g を単位にしてプロットしているためにすぎない。

T_g より低温側で粘性が発散するということが、そこに真のガラス転移点があることを意味している。実際に、この粘性係数は

$$(\text{粘性係数}) \sim \exp \left[\frac{A}{T - T_0} \right] \quad (1.1)$$

という関数でフィットすることができる。この式は、粘性係数や緩和時間をフィットする際によく使われる、Vogel-Fulcher 則と呼ばれる経験式である。ここでフィットパラメータとして出てきた T_0 が、粘性が発散する点だ。驚くべきことに、多くの液体でこの T_0 が、先述のカウツマン温度 T_K とほぼ一致することが知られている。俄然、 T_K にガラス転移があると思ひ込みたくなる。

ただ気になることは、この発散の仕方が液体によってずいぶん違うように見えることだ。Ortho-Terphenil (OTP) のような比較的コンパクトな形をした分子は、かなりはっきりと発散的傾向があるのに対して、 SiO_2 (シリカ、つまり窓ガラスなど) は、ほとんど直線的である。これは、式 (1.1) で、 $T_0 = 0$ であることを意味しており、ガラス転移が存在しないことになってしまう。この $\exp[A/T]$ のような振る舞いを、アレニウスのと呼ぶ。これは至極ありふれた振る舞いで、凝縮系の粘性係数、伝導係数、化学反応係数などの様々な輸送係数でよく観測されるものである。分子が移動には、ポテンシャルの山を越えていかななくては行けないが、その山を越える確率は、 $\exp[-E/k_B T]$ のようにカノニカル分布に比例するだろうから、このアレニウスの振る舞いは不思議ではない。物質によって、粘性係数が発散したりしなかったりするの、ガラス転移の存在を信じる立場から考えるといかにも不思議である。なぜなら、我々は転移現象は普遍的である、つまり物質のミクロな性質の詳細には依らないと信じているからだ。これが、ガラス転移を手放して信じることができない一つの理由だ。

1.2 なにが面白いのか？

ところで、ガラス転移点が存在したら、どうだと言うのだろうか？ 前節で強調したように、本当のガラス転移点 T_K がよしんば存在したとしても、それは我々の測定の限界を超えた低温にあるのである。測定できることが出来ない転移点の存在を気にする必要がどこにあるのだろうか。そもそも、過冷却液体という熱力学的には「出来損ないの状態」の成れの果てであるガラス状態になぜ我々はそんなに情熱を注ぐのだろうか。

その理由はまず第一に、真のガラス転移点の存在が、我々の秩序と無秩序についての概念を覆してしまう点で、深刻な問題であることだ。

熱力学的な意味でガラス転移という相転移が存在する、ということはガラス転移点の前後で、なんらかの対称性が変化をすることを意味する。ある種の秩序がその点を境に生まれると言ってもよい。しかし、もし仮に真のガラス状態があったとしても、我々はそれに気が付かないだろう。固液の相転移であれば、転移点温度の前後で、ランダムな状態から結晶状態への秩序の変化がはっきりと見える。イジングスピンの常時性-強磁性転移であれば、スピンの向きがばらばらの状態から、一方向を向いた状態への変化がはっきり見える。しかし、ガラスの場合は、我々の眼に映るのはランダムな原子の配置だけである。もしガラス転移点が存在するならば、ガラスの中には何らかのかたちで、秩序が存在しなくてはならないことになるが、それが見つからないのは、我々の目が節穴だからだ、ということになる。本当は、「ランダム秩序」ともいうべき、形容矛盾のような秩序があるはずだ。現代の人間の眼をすり抜けている秩序が、世の中に存在するなんて、それだけで十分面白いことではないだろうか。逆に、もしガラス転移点が存在しないならば、あらゆるガラス的な固体は、「遅い液体」に過ぎず、真の固体は結晶だけということになる。その場合は「せっかくの努力もむなしく転移がなくて残念」ということになるかというとなんかそんなことはなく、むしろ謎は深まる。ガラス転移点の有無に関係なく、急激にダイナミクスが遅くなることは厳然たる観測事実であり、その謎を解くことは重要な問題である。我々の現在の統計力学の知識では、相転移もなにもなければ、緩和時間はいくら遅くなるといってもせいぜい $\exp[A/T]$ 程度でしか増大しないのだ。なんらかの新しい機構がなければ、式(1.1)のような緩和時間や粘性の増大を説明できない。

「通常の相転移と同じようにスピン系のような簡単なモデルでまず理解すればよいのではないか」と思われる読者がいるかもしれない。なるほど、どの相転移の教科書もイジングスピンモデルを用いた常磁性-強磁性相転移の説明から始まっている。これは、気液相転移などミクロにはまったく異なる系であっても、相転移点での振舞いが、みなイジングスピンモデルと同じだからだ。これが普遍性と呼ばれる概念だ [2]。液体よりもイジング模型のほうがハミルトニアンも簡単だから、後者を勉強する方がいいに決まっている。また、どの教科書でも、相転移を理解するための最初の一步として、例外なく平均場理論という近似理論から説明を始めているだろう [2]。これは相転移を第ゼロ近似で理解するための強力な理論だ。実際、本当の相転移はこの平均場近似からの摂動として理解できることが多く、ほぼすべての教科書もそのような場合だけを扱っている。

実際、ガラスのスピン版は、スピングラスと呼ばれ、長い間研究されてきた [3]。スピングラスは、二つのスピンの間に働く相互作用を、わざとランダムにした系である。相互作用がランダムだから、スピンはどちらを向けば安定なのか分からず、そのフラストレーションのために動けなくなってしまう。まさにガラス的な

性質を示すのである。現実のガラスと違うのは、相互作用のランダムさがあらかじめモデルに埋め込まれている点だが、そんな違いはおそらく重要ではない。実はこのスピングラスも未解決で本当にガラス転移(この場合はスピングラス転移と呼ぶ)があるのかすら定かでない。しかも、現実のガラスとの違いがわからない。通常であれば平均場理論さえ押さえておけば、定性的には相転移のある程度のことは目星がつくものだが、液体のガラスとスピングラスのそれぞれに対する平均場理論の結果と現実の観測結果がまるで違うように見えるのだ。スピングラスが分かれば液体も分かる、などという簡単な話ではなさそうだ。

ガラス転移の問題が面白い第二の理由は、その問題の幅の広さだろう。科学あるいは生活のほとんどありとあらゆる場面にガラス的な問題は登場する。その範囲は材料工学から情報科学、生物にまで及ぶ。

ガラスが材料工学で重要であることは言を待たない。ガラスは数千年の昔から常に技術の粋を集めた高機能材料であった。スマートフォンのディスプレイに使われている特殊ガラスは、ジョブズ氏が特別にガラス会社に作らせた虎の子技術である。また金属ガラスは次世代の高強度材料として大きな関心を集めている。また、身の回りの生活用品はほとんどがガラス的物質である。この章の冒頭で登場した食品や化粧品、シェービングクリームや塗料などを、我々はソフトマターと総称しているが、これら多くの物質はガラス的である。特に窓ガラスと区別するために、しばしばこれらの物質を Soft Glassy Materials と呼んでいる。化学や生物の世界も、ガラス的な現象に満ち溢れている。生物の機能を担う最小単位は蛋白質であるが、その正体は、無数の残基が一見ランダムに一次元上に連なった紐にしか見えない。この紐が熟揺らぎの大嵐の中で自発的に、世界最小のマシンとなって生命維持のための機能を果たすとは誠に不思議である。この蛋白質やRNAなどの折りたたみ問題は、おそらくガラス転移とは裏表の関係にあり、一方の理解がもう一方の理解を補うのではないだろうか。また、生きた細胞そのものもガラス的な振る舞いをするらしい。細胞の中は非常に混雑している。細胞質のプールの中に様々な基質や小器官がプカプカ浮いているという教科書のイメージとは程遠く、どちらかという満員電車のような有様である [4]。このような細胞内で生命のあらゆる機能は発現するのだが、どうも生命はこの混雑を積極的に利用しているらしい。混雑している方が蛋白質の折りたたみが上手くいたり、物質の輸送がスムーズにいたり、といった不思議な現象が報告されているようだ [5]。また、細胞一個の柔らかさや流れやすさもガラスと関係している。細胞は時と場合に応じて、液体としての流動性と固体としての弾性のふたつの力学物性(粘弾性)を示すが、そのスペクトルを測定すると、ガラスのそれに良く似ているという。さらには、細胞集団の運動を観測すると、ガラス転移近傍の液体に特徴的な協動的な動的揺らぎが観測される [6]。「ガラスの十代」、「ガラスの心」(古い!)など、ガラ

スは人生のメタファーとして歌や詩で取り上げられるが、生物そのものがガラスと言ってもよいのではないか。また、数学や情報科学においても、ガラス転移と共通した問題が数多く登場する。例えば、電気や通信の巨大なネットワークは局所的な災害やハッキングなどで、突然の大停電やシャットダウンに見舞われることがあるが、これは数学で複雑ネットワークとかパーコレーションの問題などと呼ばれている。無数のランダムなネットワークが突然崩壊する様子は、ガラスが液体へ転移する様子に似ていることがある [7]。これは、「一次と二次が混ざった転移の問題」として研究が盛んに行われている。また、計算科学における、いわゆる充足問題も、ガラスも問題に良く似ている。世の中には、多くの制約のもとでできるだけ多くの人を幸せにしたい、という問題に満ち溢れている。セールスマンが最短経路でお得意さん巡りをしたい、とか警察署ができるだけコストを抑えつつ交通事故を減らしたい、などの問題がそれである。この充足問題の中には制約条件の数が少ないときには、最適解を見つけることがやさしいのに、制約条件の数がある値を超えるとたちまち解を見つけるのにかかる時間が発散するような問題がある [8,9]。制約条件の数を温度に、解を見つける時間を緩和時間(粘性係数)に置き換えると、ガラス転移にそっくりの問題になるのだ。ガラス転移の本質はランダムさとフラストレーションである。この二つのキーワードは我々の生活に満ち溢れている。我々は毎日のように「あちらが立てばこちらが立たない」といった問題に日々頭を悩ませている。人生はガラスそのものなのだ。

以上で強調してきたガラスの面白さは、一部分はスピンガラスの面白さとも重なるが、その問題の豊かさ、未解決の度合いなどにおいて、液体のガラス転移は圧倒的だ。

2 液体はなぜ遅くなるのか —長さをめぐる議論—

前章で、ガラス転移は低温で液体が遅くなる現象であると書いたが、その理由は何だろう。何の理由もない、ということは決してない。何もなければ、緩和時間はせいぜい $\tau \sim \exp[A/T]$ くらいの温度依存性しか示さないからだ。何かが遅くなるということは、何かが大きくなる、ということだ。大きいから遅いのである。統計力学の言葉では、何らかの共同的な動きが発生している、あるいは特徴的な長さが発達する、と言う。これを理解するためには、普通の相転移を思い出すと一番良い。常磁性体が温度を下げて強磁性体になる転移は、二次相転移と呼ばれる。もともとと同じ方向を向いたがっているスピンの、高温では磁性を示さないのは、高温ではスピンの熱揺らぎのために、みなバラバラな方向を向いているからだ。これがある温度 $T = T_c$ で突然、同じ方向を向き始めるのは、この温度を境に、スピン間のエネルギーが熱揺らぎに打ち勝つからだ。この転移の瞬間は、ス

ピンは揺らぎに屈してバラバラになろうか、エネルギーに屈して隣と方向を揃えるか迷っている。そのため、一つのスピンの何かの拍子で上を向けば、周囲のピンもその影響を受けて一気に上を向き始める。つまり揺らぎの影響は遠距離まで及び、そのダイナミクスは非常に遅くなる。これを Critical slowing down と呼ぶ。このことは、次のように理解できる。まず、二次転移は、数学的には、自由エネルギーの二階微分が発散を伴う転移と定義されることを思い出そう。スピンの場合であれば、自由エネルギー F を用いて $(\partial^2 F / \partial h^2)_{T=T_c} = \infty$ と書ける。ここで、 h は外部磁場である。一方、熱力学の関係式から、自由エネルギーの二階微分は揺らぎの分散、 $\langle \delta M^2 \rangle$ に他ならない [10]。 δM は、全スピンの揺らぎである。全スピンを局所的なスピン密度 $\phi(\mathbf{r})$ の積分で表せば、分散は

$$\langle \delta M^2 \rangle \approx \int d\mathbf{r} \langle \delta\phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta\phi(0) \rangle \tag{2.1}$$

となる。ここで登場した $\langle \delta\phi(r) \delta\phi(0) \rangle \equiv G(r)$ は揺らぎの相関関数だ。これを積分したら無限大に発散した、ということは、原点 $\mathbf{r}' = 0$ での揺らぎが遠方 \mathbf{r} での揺らぎと相関し続けることを意味する。もし $G(r) \sim e^{-r/\xi}$ と書けるならば、 ξ が $T \sim T_c$ で無限大に発散したということである。ここで ξ は相関長と呼ばれる。実際に、転移点近傍では、 $\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}$ のように発散することが知られている。 ν は臨界指数と呼ばれる定数だ。揺らぎの塊が「大きく」なることが、ダイナミクスが遅くなる理由である

では、液体が結晶化する一次相転移の場合はどうか。この結晶化のプロセス(これを核生成と呼ぶ)のダイナミクスも遅い。一次相転移は、温度の低下とともに、液体の自由エネルギーよりも結晶の自由エネルギーが安定になることが原因で起こる。

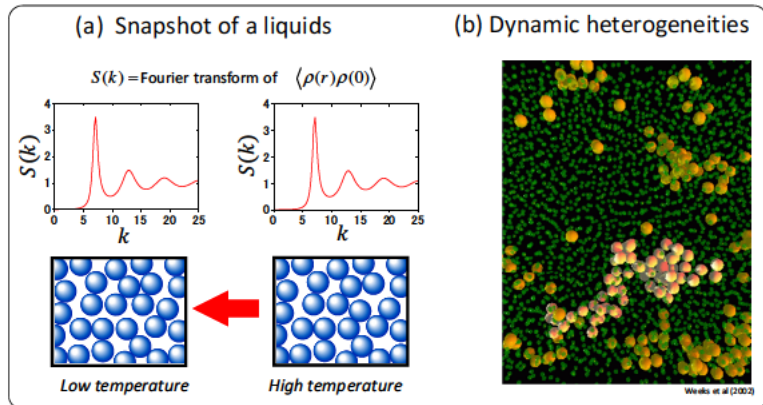


図 2.1: (a) 液体状態 (右) とガラス転移点近傍 (左) での分子配置の概念図。上の図は構造因子 $S(k)$ 。(b) 実験が捉えた動的不均一性 [11] (D. A. Weitz グループのホームページより)。

揺らぎとエネルギーのせめぎ合いが原因で起こる二次転移とは本質的に異なる。しかし、転移点 T_c を超えて、すぐに液体が急に結晶に変化することはない。なぜなら、液体の中に結晶を作るには仕事が必要だからである。一様な液体中に、異なる相である結晶の塊が出来ると、液体と結晶面の間に必ず表面エネルギー分だけの損失が生じる。この損失を補うほど、自由エネルギーの差が

大きくなったときに初めて結晶化が進行することになる。このエネルギーバランスを数式で表現すると、

$$\Delta E = \sigma R^2 - \Delta G \quad (2.2)$$

となる。第一項が半径 R の球状の結晶の塊 (核と呼ぶ) を作ったときの全表面エネルギーだ。 σ は正の定数である。第二項、 $\Delta G = G_{crystal} - G_{liq}$ が液体と結晶の (Gibbs) 自由エネルギーの差で、これが結晶化を促進する。自由エネルギーは示量的な量だから、 $\Delta G \propto R^3$ のように塊の体積に比例するはずだ。結晶核が出来ても R が小さいうちは、 R^2 の方が大きいから表面エネルギーが打ち勝って結晶化が進む前に消えてしまう。熱揺らぎのために、何かの拍子で核の大きさがある程度のところまでいくと、初めて R^3 の自由エネルギーが打ち勝ち、結晶化が一気に進むのである。この勝敗を決めるのが、ちょうど両者が競合するところでの R^* であり、この特徴的な大きさが、核生成の遅いダイナミクスの原因である。

ガラス転移の場合はどうか。遅いダイナミクスが観測されている以上、何かの相関長があるはずである。ガラス転移点の近傍における分子たちの様子を漫画風に描いたのが図 2.1(a) だ。この漫画の右が普通の液体、左がガラス転移点近傍の動きがすっかり遅くなった状態だ。この絵を見て何か変化があるようには見えず、ただ分子がランダムに配置されているだけだ。上のパネルは、液体の密度場 $\rho(\mathbf{r})$ の相関関数をフーリエ変換した関数 (構造因子 $S(k)$ と呼ばれる) を表している。 $S(k)$ は、結晶ならば結晶秩序を表すブラッグピークが出るべきところだが、液体の場合は、せいぜい分子間距離程度のところに幅の広いピークが出るだけである。ガラス転移点で何事かが起これば、この関数になんらかの変化が出そうなものだが、そのような変化はまったく見られない。ガラス転移では分子配置に何の変化も見られないため、ガラス転移は純粋に動的な現象であり、背後に熱力学的な異常は存在しない、ゆえに相転移ではないと言われたこともあった。しかし 20 世紀の終わりごろから一気に潮目が変わる。今までは静的な物理量を眺めていたから何も見えなかった。では、動的な物理量を観測するとどうだろう。これを描いたのが図 2.1(b) だ。これはコロイド粒子を構成要素とする液体 (コロイド分散系と呼ぶ) のガラス転移点近傍の様子を捕らえたものだ [11]。コロイド粒子のうち比較的動きが早かったものを大きな球で表している。小さな粒子はほとんど動いていない粒子である。つまり、運動の速さで粒子の様子を区別すると、はっきりとしたパターンが見えるのだ。速く動く粒子はところどころにクラスターを作って集団運動をしている様子が分かるだろう。この様子はまるで、強磁性体の臨界点近傍でスピンがつくるフラクタル状のパターンにそっくりである。そしてこのパターンは温度を下げるほど、大きくなっていくのである。これこそ、ガラス転移点近傍で運動を遅くしている張本人にであり、ガラス転移が相転移である証ではないだろうか。我々はこれを、動的不均一性 (dynamic heterogeneities) と呼んでいる。

動的不均一性が数値実験や実験により発見されてから [11,12]、ガラス研究の中心はこの動的不均一性に見られるクラスターの大きさ、動的相関長を理解することに移ることになった。

動く物理量を見て相関長が見えたからと言って、ガラス転移が動的な現象である、と早合点してはいけない。人類の目には、動く物理量を観測して初めて見えただ長さだからと言って、それが動的な物理に支配されているなどどうして結論できるだろうか。この相関長は、ランダムな粒子配置のなかにきちんと埋め込まれていて、我々がその相関長の起源となる、静的な「ランダム秩序」を検出する手段を持っていないだけかもしれないではないか。ガラスが遅くなる理由を探る冒険はまだ始まったばかりなのだ。

3 ガラス転移をめぐる様々な理論

動的不均一性が発見された後も、ガラス転移の存在、そして液体が遅くなる理由を説明する研究は続いている。今まで様々なシナリオや理論が提案されており、そのアイデアの数はガラス転移の研究者よりも多いのではないかと揶揄されるほどだ。その中で代表的なシナリオを、ガラス転移が「ある」派と「ない」派に分けて紹介しよう。

まず、「ある」派の理論の代表格は、エネルギーランドスケープ描像と呼ばれるものだ。スピンガラスの平均場理論が予言する転移が、液体のガラスにも存在する考える。そのアイデアは至って簡単で、ガラスとは分子たちの配置により決まるエネルギーのこぼこの山と谷の中に落ち込んだ状態である、いうものだ。図 3.1 がそれを漫画風に描いたものである。横軸に、無数にある分子配置をとり、縦軸にその配置ごとのポテンシャルエネルギーを取っている。このエネルギーの山と谷の中を液体は運動していると考えるのである。温度が高ければ系は山をやすやすと乗り越え自由に相空間内を運動できるだろう。しかし温度が低くなると、系はエネルギーの山に引っかかり始め運動が遅くなる。温度がさらに低くなれば系はもはや山を乗り越えることができなくなり、運動が完全に凍結する。これがガラス転移であると考え。このランドスケープの谷底に系が落ち込んだ状態では、系が無数の相に分離してそれらが相平衡を保ちながら共存しているはずだ。実空間ではこれは、この一つ一つの「相」がパッチワークのように系を埋め尽くしているはずで、この相のサイズが、前章で論じた動的相関長であると考えられよう。このシナリオは直感的に分かりやすく、いかにももってもらしい。このアイデアを最初に提案した人の名にちなんで、この描像を Adam-Gibbs 理論と呼ぶ [13]。その後、このアイデアは、スピンガラス理論と組み合わせられて精密化され、さらにガラス転移の動力学理論の代表格であるモード結合理論 (mode-coupling theory, MCT) と

融合し、ランダム一次転移理論 (Random First Order Transition (RFOT) Theory) として整備されて、今日に至っている [14]。この考え方は、かなりの多くの研究者に支持されており、このアイデアに基づいた研究がガラス研究の主流になっているようだ。かく言う私も、基本的にはこのアイデアに基づいた研究をしている。この MCT や RFOT については、後ほどもう少し詳しく説明しよう。

一方、ガラス転移点は「ない」派の主張の一つは、フラストレーション描像と呼ばれるものだ [15]。これによれば、もともと分子たちは局所的に秩序を持つ安定な構造を作ろうとして互いにひしめき合っているのだが、せっかく作った秩序構造は、もう少しというところで3次元空間を埋め尽くすことができず、フラストレートしたまま、絶対零度までずるずると遅くなるという。例えば、3次元空間におかれた剛体球にとって、局所的に最も高密度な構造は正二十面体構造である。しかし、正二十面体を単位と

して3次元空間を埋め尽くすことは出来ない。グローバルには最密充填構造が一番安定だが、グローバルの秩序を見つけそこなった液体はそのまま遅くなり続ける。もっと簡単な例として、わずかに曲がった二次元空間を考えてみよう。平らな空間であれば粒子が三角格子を組んで空間を敷き詰めれば良いが、空間が曲がっているためにもう少しのところで欠陥が入ってしまい、系全体がランダムになってしまう。相転移点は曲率のない平らな世界に隠れているのだが、そこをすれすれに避けてしまうために系は遅くなるのである。この場合、相関長は曲率程度と見積もることができよう。このシナリオもいかにもありそうな話である。もう一つの「ない」派のシナリオはもっと過激で、そもそも最初からダイナミクスと熱力学は完全に分離しているという考え方である。これは Dynamic Facilitation シナリオと呼ばれている [16]。そもそも、熱力学がダイナミクスを支配していると考えるのは、ハミルトニアンあるいは自由エネルギーが運動を駆動すると暗黙裡に仮定しているからだ。しかし、ミクロなレベルから少し離れた粗視化されたレベルでは、その関係は自明ではない。図 2.1(b) の絵から推察できるように、ガラス転移点近傍ではの液体中に間欠的な運動がいたるところに観測される。この集団の運動を支配している規則は、局所的な拘束条件だけで、それは熱力学の影響など受けていないかもしれないではないか。その真偽を確かめるため、ハミルトニアンには一切の相互作用をいれずに、運動の規則にのみ動きにくさを埋め込んだ格子気体モデルの解析が盛んに行われている（これを Kinetically Constrained Model と呼ぶ）。その結果は、モデルの簡単さからは想像できないほど豊かなもので、ガ

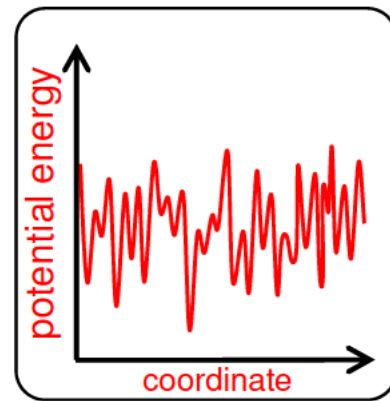


図 3.1: エネルギーランドスケープの概念図

ラスを特徴付ける相関長の発達や、それに伴う緩和時間の増大など、ガラス転移で観測できる現象をたいてい説明してしまう。しかし、多くのモデルはガラス転移を示さず、 $T = 0$ までずると遅くなる場合がほとんどである。

相容れない複数の理論が提案された場合に、真偽の裁決をするのはもちろん自然であり、観測データと比較すれば良いだけの話である。しかし残念なことに、上記の理論たちはすべて、同じくらい観測データを説明してしまう。同一の実験のデータを、である。我々が手元に持っているのは、緩和時間や粘性係数、相関長のデータだが、それらをフィットする関数のパラメータは無数にある。図 1.1 を見ると、確かに有限の温度で発散する特異点があるように見えるが、例えば、特異点が $T = 0$ にしかない $\exp[B/T^2]$ のような関数でフィットすることだってできるのである。そしてそれは「ない」派が主張する理論が予言する関数なのだ。

4 ダイナミクスからのアプローチ

いろいろ理論が提案されていると書いたが、ここでは私の好みと偏見に従って、ランドスケープ描像 (RFOT) とモード結合理論 (MCT) に立脚して話を進めていく。転移と名の付く現象を研究する際に、普通我々が最初にやることは平均場理論を作ることだ。ところが、平均場理論すら完成していないのがガラス転移の現状だ。その中で、RFOT と MCT は、ガラスの平均場理論の最有力候補だ。

まずは、ガラス転移の平均場理論のダイナミクス版ともいべきモード結合理論 (MCT) を紹介することから始めよう。MCT のことを聞きかじったことがある人には、この理論のどこがエネルギーランドスケープと関係あるのかと不思議に思うかもしれない。MCT は、ボルツマン方程式に始まる気体分子運動論の直系の子孫である。拡散、粘性、熱伝導と言った気体や液体の輸送現象の理論は、非平衡統計力学の中心的問題として、一世紀以上におよぶ長い歴史がある。ボルツマン方程式は希薄気体の分子の一回の衝突を足し合わせて輸送係数を計算する最も簡単な理論だ。この理論を高密度側へ一般化することが、そのままその後の非平衡物理学の歴史である。密度を摂動パラメータとして理論を発展させるのが自然な考えだが、それはすぐに破綻することが分かる。分子の散乱衝突が、動的に相関を持ち始めて、最初の衝突が二回目三回目の衝突に強い影響を及ぼすからである。この相関衝突の存在が見つかり、理論が大きく進展したのが 1950 年代である [17]。やがて相関衝突は、長波長の流体力学的な速度揺らぎを取り入れることで解決できることがわかり、それが MCT の原型となった。さらに液体のような高密度流体になると、速度場だけでなく密度場も重要な役割を果たしていることが分かった。液体中の分子運動は、もはや衝突のような瞬間的な相互作用では記述できず、混雑した分子の集団の海をワサワサと拡散していくという描像が必要である。さら

にこれらの多体相関を自己無撞着に取り扱うことにより、ガラス転移の MCT が誕生した [18]。1980 年代のことである。これと並行して、Kirkpatrick らは MCT がある種のスピングラスの平均場模型のダイナミクスと等価であることに気づき、スピングラス理論と MCT は融合することとなるのである [19]。

ここでは、この MCT のエッセンスを、一風変わった方法で紹介しよう。多くの教科書では、ミクロなニュートン方程式から粗視化のプロセスを経て導出するのが標準的な方法のようだが、この方法はまったく直感的でなく、未だに何をやっているのかわからない。そこで、ここではマクロな方程式から出発して、少しずつミクロな世界へズームインしていくやり方を取る。

マクロな方程式とは、もちろん流体力学のことだ。その主役はナビエ・ストークス方程式である。もちろん、ガラス転移点よりも高温側の過冷却液体に対しても成立する。質量密度場を ρ_m 、速度場を \mathbf{v} とすると、ナビエ・ストークス方程式は

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_m}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_m \mathbf{v}) \\ \frac{\partial \rho_m \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \left(\zeta + \frac{1}{3} \eta \right) \nabla \nabla \cdot \mathbf{v} \end{cases} \quad (4.1)$$

と書ける。ここで p は圧力で、これは密度場の関数だと思ってよい。 η や ζ は粘性係数である。ガラス転移近傍で起こっている現象のエッセンスは、分子たちの交通渋滞だから、密度場 ρ_m が主役となる変数だろう。ナビエ・ストークス方程式には確かに ρ_m が含まれているが、この方程式から出てくる密度場のダイナミクスは音波モードだけである。一方、分子たちの押し合いへし合いの運動の様子は、むしろ分子の拡散現象として記述されるべきものである。どうしたら巨視的な音波の方程式を用いてミクロな拡散現象を記述できるのだろうか。まず、我々は対流や乱流などに興味があるわけではないから、 \mathbf{v} の非線形項は落とし、さらに密度を平均値の周りで展開しよう。質量密度よりも粒子数密度 $\rho = \rho_m/m$ のほうが、話がすっきりするのでこれからは、粒子数密度の揺らぎ $\delta\rho$ を変数として用いることにする。線形化の後で、式 (4.1) から速度場を消去すると

$$\frac{\partial^2 \delta\rho_{\mathbf{k}}}{\partial t^2} = -c^2 k^2 \delta\rho_{\mathbf{k}} - \Gamma k^2 \frac{\partial \delta\rho_{\mathbf{k}}}{\partial t} \quad (4.2)$$

を得る。ここでは密度場のフーリエ変換表示を用いている。 ρ_0 は平均密度、 $\Gamma = (\zeta + 4\eta/3)/\rho_m$ は音波減衰係数と呼ばれる定数だ。 $c = 1/\sqrt{\rho_0 \chi}$ は音速である。音速に出てきた、 $\chi = -V^{-1} (\partial V / \partial p)_T$ は圧力を密度で線形化したときに出てきた圧縮率である。この方程式は、学部一年生が学ぶ、減衰振動の方程式とまったく同じ形をしている。その運動モードは、 $\delta\rho_{\mathbf{k}} \sim e^{zt}$ を式 (4.2) に代入して、

$$z = \pm \sqrt{-c^2 k^2 + \Gamma^2 k^4 / 4 - \Gamma k^2 / 2} \quad (4.3)$$

となることが分かる。流体力学が成立するのは波長が長い極限だから、 k は十分に小さいと考えて、この式を k^2 まで展開すると、 $z \approx \pm i\kappa k - \frac{1}{2}\Gamma k^2$ を得る。これがいわゆる音波モードだ。一方、我々がやりたいことは、流体力学からミクロな世界へズームインをすることだ。これは波長を短くする、つまり k を大きくしていくことに対応する。式(4.3)で k が大きい極限を取ると、減衰振動における過減衰の極限、すなわち式(4.2)で慣性項を落とした

$$\frac{\partial \delta \rho_{\mathbf{k}}}{\partial t} = -\frac{c^2 k^2}{\Gamma k^2} \delta \rho_{\mathbf{k}} \quad (4.4)$$

となる(ここで思わせぶりに k^2 について約分をしなかったのには訳がある)。もちろん、この式は正確ではない。波長が短い極限では流体力学方程式そのものが破綻するはずだからだ。ミクロの極限では粘性係数などは定数ではない。そこで、 Γ は $\Gamma(k)$ と書くことにしよう。 $\Gamma(k)$ は k^{-2} のように振舞うはずだ。なぜなら、短波長では運動量は保存せず簡単に減衰するからだ。ナビエストークス方程式に登場する Γk^2 は、運動量が保存量であることの直接の帰結だったことを思い出せばいい。そこで $\Gamma k^2 = \zeta$ と定数で書くことにしよう。音速 c も $c(k)$ のように k 依存性を持つはずだ。 $c(k)$ の関数形は、音波の定義に出てくる圧縮率 χ を揺らぎの公式を用いて書き換えると分かりやすい。ランダウの「統計力学」の12章によれば[10]、圧縮率は $N^{-1} \langle \Delta N^2 \rangle = \rho_0 k_B T \chi$ と書ける。 ΔN は全粒子数の揺らぎだ。一方、前節の式(2.1)での議論と同じように、 ΔN が密度場を用いて書きかえると、

$$\rho_0 k_B T \chi = \int d\mathbf{r} \langle \delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(0) \rangle \quad (4.5)$$

となることが直ちに分かる。一方、密度場の相関関数は、前節の図2.1(a)で見たように、 $S(k)$ のフーリエ変換である。つまり式(4.5)は、

$$\rho_0 k_B T \chi = \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} S(k) \quad (4.6)$$

と書ける。そこで、 c^2 を

$$c^2 \rightarrow \frac{k_B T}{S(k)} \quad (4.7)$$

と置き換えるのが自然だろう。これらの結果を全部、式(4.4)に代入すると、

$$\frac{\partial \delta \rho_{\mathbf{k}}}{\partial t} = -\frac{D k^2}{S(k)} \delta \rho_{\mathbf{k}} \quad (4.8)$$

となることが分かる。ここで、 $D = k_B T / \zeta$ は拡散係数である。式(4.8)は、まさに拡散方程式に他ならない。一つだけ拡散方程式と違うのは右辺分母に出てきた $S(k)$ という因子だ。これは拡散係数が実効的にこの因子分だけ変化することを意味している。 $S(k)$ の形は、図2.1(a)で示したように、分子間距離程度のところで

大きなピークを持っていたことを思い出そう。このことは拡散が分子間距離くらいスケールで異常に遅くなることを意味している。これはその発見者にちなんで de Genne Narrowing と呼んでいる。これは我々がまさに想像していた結果である。ガラス転移近傍では分子運動が渋滞を起こし始めるが、その起源は分子間程度の距離の揺らぎのスローダウンだったのである。しかし残念ながら、話はこれでは終わらない。式 (4.8) は単純な線形方程式であり、ガラス転移など起こらない。

それを解決するためには、今まで無視していた密度を介した分子間の相互作用を考慮することである。粒子間の相互作用が最もあからさまな形で入っているのは、圧力項である。そこで、圧力について密度の非線形項を正しく取り入れることにしよう。すると式 (4.8) は

$$\frac{\partial \delta \rho_{\mathbf{k}}}{\partial t} = -\frac{Dk^2}{S(k)} \delta \rho_{\mathbf{k}} - D \int d\mathbf{q} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} c(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \delta \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \delta \rho_{\mathbf{q}} \quad (4.9)$$

と拡張される。右辺第二項が新たに登場した圧力の非線形項である。 $c(\mathbf{k})$ は実効的な粒子間相互作用で、直接相関関数と呼ばれている [20]。この非線形方程式はもちろん厳密には解くことができない。そこで、有効な近似を考える。その方法は、物理学全般で比較的一般的な処方箋なので、ここに概略を示す。記号が煩わしいので、話を簡単にするため、以下のような単純化した式を考えよう。

$$\frac{dx}{dt} = -\mu x + \frac{1}{2} \nu x^2 \quad (4.10)$$

これから、 $C(t) = \langle x(t)x(0) \rangle$ に対する方程式をたてよう。まず、右から $x(0)$ をかけて平均を取ると、

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = -\mu C(t) + \frac{1}{2} \nu C_{2,1}(t) \quad (4.11)$$

を得る。ここで、 $C_{2,1}(t) \equiv \langle x^2(t)x(0) \rangle$ は、3体の相関関数である。一方、 $x(t)$ は時間反転対称性があるから、 $C_{2,1}(t) = C_{1,2}(t) \equiv \langle x(t)x^2(0) \rangle$ と書き換えることができる。 $C_{1,2}(t)$ の方程式は、

$$\frac{\partial C_{1,2}(t)}{\partial t} = -\mu C_{1,2}(t) + \frac{1}{2} \nu C_{2,2}(t) \quad (4.12)$$

となる。ここに登場した $C_{2,2}(t) = \langle x^2(t)x^2(0) \rangle$ は4体の相関関数だ。式 (4.12) を形式的に解くと

$$C_{2,1}(t) = \int_0^t dt' e^{-\mu(t-t')} \frac{1}{2} \nu C_{2,2}(t') = \int_0^t dt' \frac{1}{2} \nu C_{2,2}(t-t') C^{(0)}(t') \quad (4.13)$$

と書ける。ここで、 $C^{(0)}(t) = e^{-\mu t}$ は、第0次近似の $C(t)$ だ。これを元の式 (4.11) に代入すると、

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = -\mu C(t) + \frac{1}{4} \int_0^t dt' \nu^2 C_{2,2}(t-t') C^{(0)}(t') \quad (4.14)$$

となる。ここで、 $C^{(0)}(t) \approx -\frac{1}{\mu} \partial C(t) / \partial t$ と近似としよう。さらに、4体相関関数は、ガウスの揺らぎをしていると仮定して、 $C_{2,2}(t) \approx 2C^2(t)$ と分解してしまおう。すると、式(4.14)は、

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = -\mu C(t) - \int_0^t dt' M(t-t') \frac{\partial C(t')}{\partial t'} \quad (4.15)$$

となる。ここで $M(t) = \frac{1}{2\mu} \mathcal{V}^2 C^2(t)$ は記憶関数と呼ばれるものである。これがいわゆるモード結合理論で登場する方程式だ。今までは、簡単な離散化した記号を使っていたが、もとの方程式にもどすと、

$$\frac{\partial F(k, t)}{\partial t} = -\frac{Dk^2}{S(k)} \left[F(k, t) - \int_0^t dt' M(k, t-t') \frac{\partial F(k, t')}{\partial t'} \right] \quad (4.16)$$

ここで、 $F(k, t) = N^{-1} \langle \delta \rho_{\mathbf{k}}(t) \delta \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rangle$ は密度相関関数であり、記憶関数は、

$$M(k, t) = \frac{S(k)}{2\rho_0} \int d\mathbf{q} V_k^2(\mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{q}) F(q, t) F(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|, t) \quad (4.17)$$

と書くことが出来る。ここで相互作用における密度モードのカップリング(これが「モード結合」理論の名前の由来だ)を表す $V_k(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \rho_0 \{ \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q} c(\mathbf{q}) + \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q} c(\mathbf{p}) \}$ をヴァーテクス関数と呼ぶ。これがいわゆる、液体や過冷却液体を記述する、モード結合理論である。

この導出からも明らかのように、MCTは非常に荒い近似理論である。にもかかわらず、かなり広い温度範囲で、過冷却

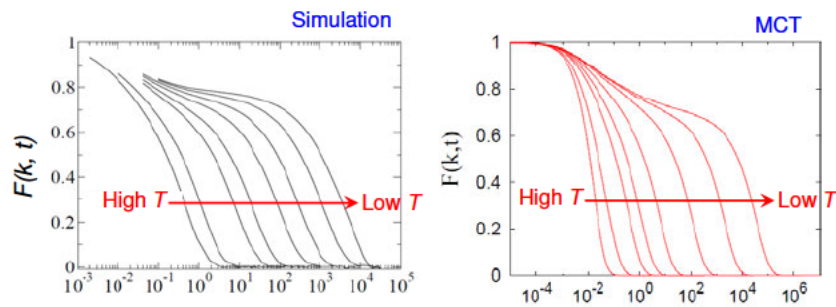


図 4.1: Lennard-Jones 液体に対する MCT 方程式 (右) とシミュレーション (左) により得られた密度時間相関関数 $F(k, t)$ 。

液体の実験やシミュレーションの結果を、定量的に説明することに成功している。MCT から導かれる過冷却液体の振舞いや、その数学的な構造は精密に調べ尽くされている [18]。 $F(k, t)$ の全体的な振舞いを見てみよう。式 (4.16) を数値的に解いた結果が図 4.1 である。これを見る限り、MCT は少なくとも定性的にシミュレーション結果をよく再現していることが分かる。また、いくつかのフィットパラメータは必要であるものの、この一致は定量的にも良い。一方、MCT から得られる緩和時間はある温度 T_d で発散していることがわかる。この発散は、べき的で、

$$\tau \approx |T_d - T|^{-\gamma} \quad (4.18)$$

で与えられる。この突然の運動の凍結は、非エルゴード転移あるいはMCT転移と呼ばれている。この見せ掛けの $F(k, t)$ の凍結を除けば、図 4.1 で見られる $F(k, t)$ の振舞いは普遍的なものである。

このように素晴らしい成功を収めた MCT であるが、ガラス転移のすべてを説明できるわけではない。それらは全て、MCT の欠陥に由来するのである。何といっても最大の欠点は、MCT は T_d 以下でのダイナミクスを説明できない点である。図 4.2 に、図 1.1(b) に示した粘性係数に、MCT の結果を重ねたものを示した。明らかに、高温側での MCT の一致は素晴らしい。しかし、それも最初の数桁だけで、非エルゴード転移のために、肝心の低温側でのダイナミクスを全く説明できていない。また、MCT は式 (4.18) で示したように緩和時間がべき的に発散するのである。式 (1.1) で示した Vogel-Fulcher 則を説明できない。

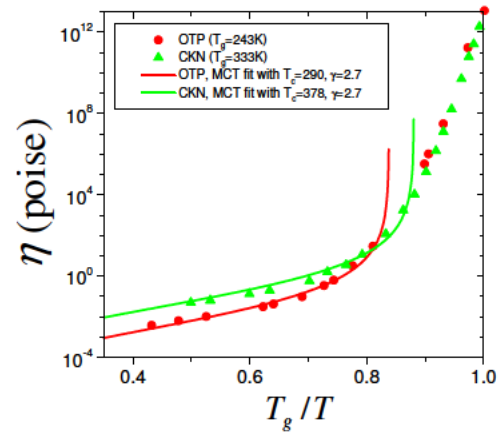


図 4.2: 図 1.1(b) のデータに、式 (4.18) によるフィットを重ねた。

このような MCT の欠点をあげつらい、MCT を批判することは易しい。MCT の導出を見てもわかるように、MCT では多くの荒唐無稽な近似や仮定が使われており、非常に稚拙な理論である。このように考えると、MCT の様々な欠点に幻滅するよりも、むしろ、実験やシミュレーションとの定量的な一致に驚いてしまう。

5 熱力学からのアプローチ

前節では流体力学から出発して、ミクロな世界の拡散的な振る舞い、そして相互作用による非線形項を繰り込むことによって運動が低温で凍結する様子を調べてきた。これだけ見ると、まるでガラス転移が純粋な動力学で説明できたかの印象を受ける。しかし、その後、スピングラスの平均場理論と融合することによって、実は熱力学転移におけるダイナミクスの側面を捕らえた理論であることが分かってきた。スピングラスの平均場理論は水も漏らさぬ美しい理論体系が出来上がっている。ここで議論することの詳細は、最近の Cavagna らによるレビュー論文が平易で分かりやすい [21]。

5.1 3体スピングラス模型の熱力学

我々が用いるスピングラス模型は、3体相互作用で表される $p = 3$ スピングラス模型と呼ばれるものだ [21]。スピングラスの教科書に出てくる模型とは少し毛色が異なるもので、そのハミルトニアンは、

$$H = - \sum_{ijk}^N J_{ijk} S_i S_j S_k \quad (5.1)$$

で与えられる。 S_i ($i = 1, \dots, N$) はスピン変数で、 J_{ijk} はランダムな相互作用だ。ここでは平均がゼロでガウス分布を取るものとする。また相互作用の和はあらゆるスピンのペアに対して取るものとする。これが平均場模型の定義である。 S_i はイジングスピンでも良いのだが、ダイナミクスも同時に議論したいので、扱いやすいように連続変数とする。ただし、スピンの無限大になるような奇妙なことが起こりらないように、

$$\sum_i^N S_i^2 = N \quad (5.2)$$

という球形拘束条件を入れておく。さて、強磁性体転移における秩序変数は磁化 $\langle N^{-1} \sum_i S_i \rangle$ であったが、スピングラスの場合はこの値はゼロだ。ランダムのまま凍結していることを記述するために適切な秩序変数は、二乗してから平均をした物理量である

$$q = \frac{1}{N} \sum_i \overline{\langle S_i \rangle^2} \quad (5.3)$$

である。これは低温で実現しうるスピン配置の重なるの度合いを表す量であるため重なり (overlap) と呼ぶ。 $\overline{\dots}$ で表したのは、 J_{ijk} についての平均 (クエンチ平均) を取ることを意味している。この系の自由エネルギーは、

$$F = -k_B T \overline{\ln Z} \quad (5.4)$$

である。 Z は相互作用 J_{ijk} の組を固定したときの系の分配関数である。ここから後の手続きは、スピングラスの教科書で詳説されているレプリカ法を用いればよい。具体的には、上の対数関数のクエンチ平均を数学の公式

$$\ln x = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{x^n - 1}{n} \quad (5.5)$$

で置き換えて、さらに n を自然数と思って上の自由エネルギーを評価し、しかる後に $n \rightarrow 0$ の極限を取るわけである。この操作で同じ J_{ijk} で相互作用する n 個の系がカップルした形のハミルトニアンが自然な形で登場する。これがレプリカだ。この自由エネルギーを評価すると、高温では $q = 0$ であるが、ある温度以下では、 q として、 $q_0 = 0$ 以外に取りうる値がもう一つ $q_1 (\neq 0)$ が現れることがわかる。し

かもこの q_1 は不連続に現れる。これは、スピングラス転移が、図 3.1 に描いたような多谷構造を持つエネルギーランドスケープの谷底に落ちこむ現象と捉えることで理解できる。スピンの重なり q の中身は、いろいろなスピン配置の重なりをいろいろなサンプルで平均したものだが、このような多くの「状態」が存在する系では、二つのサンプルが異なる谷にいれば互いに無関係だから重なりは 0、同じ谷にたまたまいれば有限となるだろう。サンプル (レプリカ) のとりかたで重なりが異なる、ということもレプリカ対称性が破れたというのである。特に、今の場合、一種類だけゼロでない重なりが登場するから、1 ステップレプリカ対称性の破れ (1RSB) と呼ぶ。これは 3 体相互作用を持つハミルトニアンが原因で、2 体相互作用の系と本質的に異なる点である。先ほど登場した同じ谷に落ち込んだスピンの重なり q_1 の温度依存性を示したのが図 5.1 である。同時に、自由エネルギー F を q_1 の関数として描いたものもプロットした。この $F(q)$ は、強磁性イジング模型で、ランダウの自由エネルギーを磁化の関数として描いたのと同じ要領で計算したものである [2]。

図 5.1(a) の太線が q_1 の取りうる値である。この振る舞いは、固液の一次相転移にそっくりである。 q_1 が温度 T_K で 0 から不連続に立ち上がっている。図 5.1(b) の対応する自由エネルギーを見ると、高温側では $q_1 = 0$ に唯一の最小値を持つ単調関数だが、

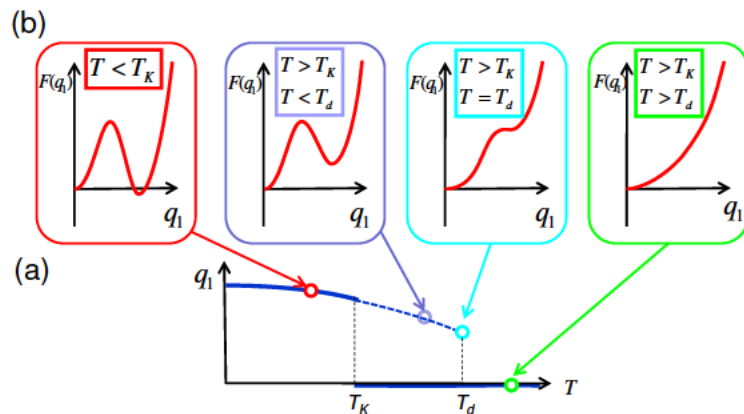


図 5.1: (a) 重なり q_1 の温度依存性。(b) q_1 の関数として計算した自由エネルギーの概念図。

が、ある温度 $T = T_d$ で、もう一つの極小値が現れる。温度が下がるにつれて、その極小は下がりつづけ、やがて $T = T_K$ で、この極小値が最小値となる。ここで登場した T_d は、まるで一次転移におけるスピノーダル線のような。この T_d と T_K の二つの温度が、このスピングラス転移、そして液体のガラス転移において非常に重要な意味を持つ。エネルギーランドスケープの言葉で説明しよう。 T_d より高温では、系は相空間のいたるところを経巡ることができる。しかし温度が T_d まで下がった瞬間に、系のエネルギーはランドスケープの山の頂上よりも低くなってしまい、どうしても乗り越えて到達することができない相空間が現れ始める。とはいっても、谷の数は無数にあるため熱力学的には何も変わったことがあるようには見えない。しかしさらに温度を下げていくと、谷の数は少なくなり、温度 T_K

で、ついには系はわずかな数の谷にはまり動けなくなってしまう。これが熱力学的な意味でのガラス転移である。その転移点を T_K と書いたのは、液体のガラスを意識してのことであり、ガラス転移のカウツマン温度と等価だろうと予想してのことである。この谷の数は、状態の個数と言ってもよい。この状態数の対数をとったものは、配置エントロピー S_c と呼ばれるものだ。このスピンガラス転移点は、 S_c がゼロになる点と言ってもいい。ここで第1章の図 1.1(a) を思い出して欲しい。この S_c を液体のエントロピーと結晶のエントロピーの差と見なせば、まさに液体のガラス転移でも同じことが起こっているに違いないと思えないだろうか。実際にここで述べた3体スピンガラスの平均場模型はそのまま液体に応用できて、このシナリオ通りの液体レプリカ理論がすでに作られている(文献 [22] の4章など)。

5.2 3体スピンガラス模型のダイナミクス

ここで議論している3体スピンガラス模型については、ダイナミクスも詳細に調べられている。その出発点はスピンに対するランジュバン方程式

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = -\mu S_i - \frac{\partial H}{\partial S_i} + f_i \quad (5.6)$$

である。ここで f_i は平均がゼロで分散が $\langle f_i(t) f_i(t') \rangle = 2k_B T \delta(t - t')$ で与えられるランダム力だ [21]。 μ は、模型に課した球形拘束条件、式 (5.2) のために現れるラグランジュ未定乗数だ。ハミルトニアン、式 (5.1) を代入すると、ランジュバン方程式は、

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = -\mu S_i - \sum_{jk} J_{ijk} S_j S_k + f_i \quad (5.7)$$

となる。この式は、前節のモード結合理論で使った式 (4.10) と等価な形をしているだろう。そのため、モード結合理論を導出するために使った手法をここでそのまま使うことが出来る。異なる点は、今は平均場模型を扱っているために最後まで厳密な議論ができる点だ。スピンの相関関数 $C(t) = N^{-1} \overline{\langle \sum_i S_i(t) S_i(0) \rangle}$ に対する方程式は、

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\mu C(t) + \frac{3J^2}{2k_B T} \int_0^t dt' C^2(t-t') \frac{dC(t')}{dt'} \quad (5.8)$$

となる。これは、式 (4.16) とまったく同じ形をしている。その振る舞いも、図 4.1 と同じで、緩和時間がベキ的に発散することも同じである。面白いのはこの緩和時間が発散する動的転移点は、前節で自由エネルギーに極小値あるいは準安定状態が現れる温度 T_d に完全に一致する点である。これは系がランドスケープの山に阻まれて全空間を経巡れなくなるという事実と整合している。そのため、 T_d は動的転移点とも呼ばれる。この事実のために、我々は液体のモード結合理論は、ガ

ラス転移の熱力学の一部であると信じているのである。この T_d よりも低温では運動は完全に凍結してしまうが、これは平均場理論を扱っているために、ランドスケープの山の高さは無限大であり、決して乗り越えることができないことが原因である。

5.3 平均場理論から現実の系へ – ランダム一次転移理論 –

ここまで来たら、平均場理論をさらに越えて、現実の系のことを考えてみたくなる。現実の系のことを、しばしば有限次元の系と呼ぶが、これは平均場理論は空間次元が無限大で、そのために揺らぎが無視できる系において厳密になるからだ。もし、有限次元のために揺らぎが無視できなくなると何が起ころうか。一番重要な有限次元の効果は、なんとといってもランドスケープ描像における、山と山に分け隔てられた状態の定義があやふやになることである。山

の高さが有限になる、と言ってもいい。あやふやになると言っても、山と谷のイメージが完全に壊れるほどではないだろう。このような状況で揺らぎが存在すると、系は、状態から状態へと山を乗り越えていくことが出来るに違いない。この熱揺らぎに助けられて山を乗り越えるダイナミクスのことを、熱活性化過程と呼ぶ。また山と山で隔てられた無数の状態を、実際に眺めると、無数の状態（相）の共存状態が見えるに違いない。この様子を漫画にしたのが、図5.2である。この漫画で描いた赤い線が、相の境界である。異なる相がパッチワークのように液体を埋め尽くしていることが分かる。問題は、異なる相の境界がさっぱり分からない点である。この講義ノートで繰り返してきたことだが、相の間の違いが分からないのは我々が十分に賢くないからだろうか。それとも、ここで思い描いているランドスケープのシナリオが最初から間違えているのだろうか。ともかく、このような無数の相があると信じることにすると、ガラス転移点近傍の分子運動は、一つの相が別の相へと乗り移りながら遷移していくことに対応していないだろうか。これがランダム一次相転移 (RFOT) 理論のエッセンスである。前章で 1RSB に基づくガラス転移の描像が一次相転移によく似ていると書いたが、この泡のような相の一つを、結晶化の際に生じる核の一つみたいなものだと思えば、一次転移の核生成と似た議論を用いて、ガラスのダイナミクスを理解できるだろう。一次相転移の核生成の仕組みについては、第2章の式 (2.2) で議論したとおりである。固

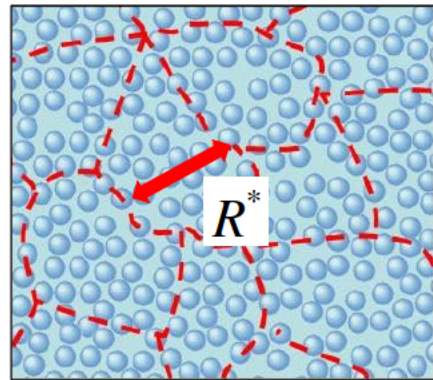


図 5.2: 現実の系における無数のアモルファス「相」の共存状態の模式図。

体と液体のエネルギーの差が駆動力、表面張力が結晶化を妨げる力で、そのバランスが結晶化のダイナミクスを決めるのであった。ガラス転移の場合の核生成の駆動力はエネルギー差ではない。一つの相が別の相よりもエネルギー的に得ということは無いかからだ。数ある相の中の一つは、その一つの相に留まっていたくはないだろう。できることなら、取りうる多くの状態へと変移したくて仕方ないことだろう。この核生成は、状態数が多ければ多いほど頻繁に起きる違いない。それならば、状態数に関連した示量変数である配置エントロピーが駆動力であると考えるのが自然である。一方、この相は別の相と隣り合わせにある分だけ表面エネルギーの分だけ損をしているだろう。そこで、この核生成のエネルギーバランスを式(2.2)に倣って、

$$\Delta E = \sigma R^\theta - s_c R^3 \quad (5.9)$$

と書くことにする。ここで、 $s_c \equiv S_c/N$ は一分子当りの配置エントロピーである。表面エネルギーはその相がどんな形か分からないので θ と置いた。この ΔE を R の関数と見なすと、ちょうど $R^* = (\sigma/s_c)^{1/(d-\theta)}$ で最大となることが分かる。相が R^* の大きさになって、そのときのエネルギーの山を熱揺らぎの助けを借りて、乗り越えることが出来れば、相は遷移をすることがきるはずだ。この時の最大エネルギーを ΔE^* とすると、熱活性化過程による遷移の時間は、 $\tau \sim \exp[\Delta E^*/T]$ と見積もることが出来る。これに最大の値、 $\Delta E^* \sim s_c R^* \approx s_c^{-\theta/(d-\theta)}$ を代入すれば、 $\tau \sim \exp\left[A s_c^{-\theta/(d-\theta)}\right]$ となる。前節で議論したように、 s_c は $T = T_K$ でゼロになる。そこで $s_c \sim a(T - T_K)$ と展開しさらに、もし $\theta = d/2$ であるならば、

$$\tau \sim \exp\left[\frac{A}{T - T_K}\right] \quad (5.10)$$

を得る。これは、式(1.1)に他ならない！

第4章からここまでの議論を繋げると、ガラス転移の全貌がかなりはっきりしてくる。つまり高温側から温度を下げていくと、系がエネルギーランドスケープの山を感じ始めるところで運動が遅くなり始める。山のでこぼこが作る迷路を潜り抜けていくのに時間がかかるからだ。その運動はモード結合理論により記述できる。温度が T_d となり、山が完全に迷路をふさいでしまうほど高くなると、揺らぎが無い限りそこで運動が凍結してしまう。しかし、熱揺らぎがある場合(有限次元の場合)には、 T_d を境にして運動は熱活性化過程が支配的になる。その駆動力は、系が選ぶことができる数(配置エントロピー)である。温度が下がると配置エントロピーも減少するので、運動は加速度的に遅くなる。やがてエントロピーが完全に消失する T_K で完全に運動は凍結し、さらにそこでは系の対称性(レプリカ対称性)が破れて、真のガラス転移が起こる。ここでの特徴的な長さは、相の大きさである R^* であり、これが動的不均一性の正体である。

6 我々はどこに向かっているのか?

4章と5章だけを読むと、モード結合理論とランダム一次転移理論でガラス転移の本質はもうすっかり分かってしまったような気になってしまう。しかし、話はそれほど簡単ではない。もちろん、5章の終わりに書いたように他の理論も同じくらい実験事実を説明するという問題もある。しかし、理論としても何か決定的な欠陥があるような気がしてならないのだ。

問題の一つは、スピングラスを基に作られた理論が、液体で完成していないことだ。スピングラスに対しては、レプリカ理論とモード結合理論は完全に整合しているが、その液体版である液体レプリカ理論とモード結合理論が一致しないのである。液体のモード結合理論の導出を読んでわかるように、近似に次ぐ近似ばかりで、その妥当性や背後にある物理がよく見えない。場の理論を使ってもう少し系統的な導出があってもよさそうなものだが、それに成功した者はいない。スピングラスの方は平均場理論の枠組みの中で完成したのだから、液体に対しても、平均場理論が正しくなる極限で考えればよかろうと思うかもしれない。例えば空間次元を大きくすれば液体にも平均場理論が使えるだろう。そう思って、空間次元を無限大にした極限でモード結合理論を解くと、理論そのものが破綻してしまうように見えて、むしろレプリカ液体論との整合性が悪くなっているようなのだ。モード結合理論は3次元の方が上手くいくのだ。低次元の方が平均場近似が上手くいく理論など、どこかに欠陥があるとしか考えられない。

一方でスピングラスの方の問題はもっと深刻だ。平均場理論できれいな理論ができたのだから、有限次元系の数値実験の結果と比較したくなるものだ。ところが有限次元の3体スピングラス模型(に似た模型)の数値実験で平均場の予想する転移が出ないのである。それどころか、遅いダイナミクスすら満足に見えない有様である。最近では、このスピングラスの下部臨界次元(その次元より下では相転移がないという次元)が3よりも大きいのではないかという議論があるほどだ。これでは、ますますモード結合理論とレプリカ理論は危いと言わざるを得ない。通常の相転移では、平均場理論が分かっているならば、揺らぎの効果は、平均場理論からの(空間次元に対する)摂動計算できることが多いが、ガラスの場合は非摂動的な理論が必要になってくるのではないだろうか。

その一方で、このレプリカ理論に基づく考えが非常に上手くいっている場合がある。ジャミング転移である。ジャミング転移とは、熱揺らぎがない大きな剛体球を箱にランダムに詰めていくと、決まって体積分率が64%のところで満杯になる、という現象である。以前はガラス転移の温度ゼロの極限であると思われていたジャミング転移だが、今では理論が整備されて、平均場理論の範囲でかなりよく理解できるようになってきた [23]。これによると、系を急圧縮すると、熱平衡状態に

緩和するよりも先に、エネルギーランドスケープの谷底に落ち込んでしまう現象がジャミング状態である。最近はさらに議論が進んで、ランドスケープの谷底付近にはより複雑なランドスケープが階層構造を作っており、そこに落ち込むことで、1RSB では説明できない対称性の破れが見られることがわかりつつある [24]。

私はガラス転移理論が将来どのような形で進展するかは予想できない。ガラス転移については確かなことは何も分かっていないのだが、研究の停滞しているわけでは無く、むしろその発展は目まぐるしいといってよいほどだ。数年後に皆さんに再会した時に、今回の講義で話したことがすべてデタラメであることが分かったということも無いとは限らない。それは、私にとってはむしろ楽しみである。

参考文献

- [1] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **102**, 205 (1988).
- [2] 西森秀稔, *相転移・臨界現象の統計物理学* (培風館, 2005).
- [3] 西森秀稔, *スピングラス理論と情報統計力学* (岩波書店).
- [4] D. Goodsell, <http://mgl.scripps.edu/people/goodsell/>.
- [5] R. J. Ellis and A. P. Minton, *Nature* **425**, 27 (2003).
- [6] T. E. Angelini *et al.*, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **108**, 4714 (2011).
- [7] A. Vespignani, *Nature* **464**, 984 (2010).
- [8] 福島孝治, 近藤洋一郎, *物性研究* **94**, 137 (2010).
- [9] M. Mézard and A. Montanari, *"Information, Physics, and Computation"* (Oxford, 2009).
- [10] ランダウ リフシッツ, *統計物理学 下巻*, (岩波書店).
- [11] E. R. Weeks, *et. al. Science* **287**, 627 (2000).
- [12] R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev. E* **58**, 3515 (1998).
- [13] G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [14] T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes, *Phys. Rev. A* **40**, 1045 (1989).

- [15] G. Tarjus, S. A. Kivelson, Z. Nussinov, and P. Viot, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R1143 (2005).
- [16] F. Ritort and P. Sollich, *Adv. Phys.* **52**, 219 (2003).
- [17] 川崎恭治, *固体物理* 2月号, 153 (1996).
- [18] W. Götze, *"Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids"* (Oxford, 2009).
- [19] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai, *Phys. Rev. B* **36**, 5388 (1987).
- [20] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *"Theory of simple liquids"*, (Academic Press, 1986).
- [21] T. Castellani and A. Cavagna, *J. Stat. Mech.* , P05012 (2005)..
- [22] P. G. Wolynes and V. Lubchenko, *Structural Glasses and Supercooled Liquids: Theory, Experiment, and Applications* (Wiley, 2012).
- [23] G. Parisi and F. Zamponi, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 789 (2010).
- [24] P. Charbonneau *et al.*, *Nature Comm.* **5**, 3725 (2014).