

ガラスの非線形レオロジーの微視的理論

— モード結合理論によるアプローチ —

高知工科大学 総合研究所 宮崎州正¹

1 はじめに

融点以下に急冷した過冷却液体が、ランダムな分子配置を保ったまま凍結する現象が、ガラス転移である [1]。ガラス転移は、分子性液体や高分子溶液に限らず、コロイド分散系 [2] やエマルジョン [3] など、事実上あらゆる液体・複雑液体に見られる普遍的な現象である。最近では、一様分散系だけでなく、ゲル [4] や生きた細胞 [5] もガラスの一種と見做す考え方もあり、ガラス研究は学際的な色彩を帯び始めている [6]。しかし、ガラス転移の本質は未だにわかっておらず、物性物理学に残された最難問の一つと言われている [7]。

さて、ガラスに応力をかけるといったい何が起こるだろうか。1998年に、山本らは、シア流中の過冷却液体の数値実験を行い、シア速度 $\dot{\gamma}$ を大きくすると、粘性係数 η が強い shear thinning を起こし、 $\eta \propto \dot{\gamma}^{-1}$ のように振舞うことを示した [8, 9]。これは、シア速度によらず応力が一定であること、即ち、降伏応力の存在を示唆している。その後、ガラスのレオロジーは、世界中で非常に活発に研究されている。ガラス転移の本質すらわかっていない状況で、さらに応力を加えたら問題がいつそう難しくなるだけだと思われるかもしれない。それでも、ガラスのレオロジーに注目が集まっているのは、いくつかの理由がある。まず第一に、ガラスのレオロジーを通して、様々な準安定な系を統一的に理解する可能性が挙げられよう。Shear thinning は、液体やソフトマターにも見られる現象であるが、過冷却液体ほど強い thinning が観測されることはない。このような強い非線形挙動を示す系においては、応力はもはや摂動パラメータではなく、系の「熱力学的状態」を規定する示強変数とみなすことができよう [10]。実際、過冷却液体のダイナミクスは、Jamming 転移点付近の粉流体のそれと似ている。液体系の示強変数は温度と密度であるが、粉流体のそれは応力と密度である。応力を、液体の示強変数に加えることで、ガラスと粉流体を統一的に理解できる可能性が出てくるのである。第二に、レオロジー実験により、ガラス転移の本質を探る可能性が広がる点が挙げられる。コロイドやエマルジョンから成るガラス、いわゆる「やわらかいガラス (Soft Glassy Materials, SGM)」の研究では、レオロジー実験が主流である。本来、弱い応力に対する線形応答を測定して、平衡状態の情報を得たいのだが、わずかな応力に非線形応答してしまうため、それは難しいことが多い。ならば、むしろその非線形性を逆手にとって、積

¹E-mail: miyazaki.kunimasa@kochi-tech.ac.jp

極的に使うことができるのではないだろうか。第三の理由は、エイジング (aging) 現象との類似である。低温に急冷したガラスは、実験の時間スケールに比べて、緩和時間が遅いので、系全体が、非平衡状態から平衡状態にむかって、ゆっくりと「年を取る (age)」。その過程は、転移点近傍のガラスの本質を掴む上で、非常に重要であるが、微視的理論は絶無である。エイジングが非平衡非定常過程であるのに対して、シア系は、非平衡定常状態にある。エイジングでは、系の「年齢」(waiting time) の逆数、 t_w^{-1} が非平衡の尺度であるのに対して、シア系では、シア速度 $\dot{\gamma}$ がそれにあたる。この対応から、シア系の理解が、エイジング問題の理解に資する可能性があるのである。

以上のように、ガラスのレオロジーは非常に重要な研究対象であるが、理論研究はまだ始まったばかりである。本稿では、著者自身が関わった、モード結合理論 (MCT) による、ガラスの非線形レオロジー研究の一端を紹介したい。MCT は本来、ガラス転移点より高温側 (低密度側) で成立する理論であるので、本研究は、降伏応力や塑性の問題に、液体側から迫る試みとすることができる。技術的な詳細は、長くなるので原論文を参照していただきたい [11–13]。最後の章には、原論文には書かなかった (書けなかった、もしくは書きたくなかった)、数多ある本研究の問題点や困難、今後の課題を簡潔にまとめた。

2 シア流中のモード結合理論

ガラス転移点近傍における過冷却液体の遅いダイナミクスを、第一原理的に記述する理論は、現在のところ MCT しかない。MCT は非線形ランジュバン方程式を、相関関数の実効方程式に焼き直す処方箋であり、80 年代に、ゲッツェらによりガラス転移に適用され、大きな成功を収めた [14]。もともと長波長領域で発展した理論 [15, 16] を、そのまま短波長揺らぎへ応用するなど、手荒な近似をしているにも関わらず、時間相関関数に現れる複雑な緩和の挙動を見事に説明する。同時に、MCT はガラス転移点よりもかなり高温で破綻するなど、多くの深刻な問題も抱えている。より低温側では、エネルギーランドスケープの描像に基づく議論が必要になってくる。それでも MCT は、現在の数値実験が到達できる過冷却状態の温度のかかなりの領域をカバーしているほか、ガラス転移に関わる様々な現象を予言し続けており、その重要性は揺らいでいない。さて、この MCT は平衡状態で定式化されたものであるが、系にずり応力がかかり、シア流が存在する場合はどうか。山本らの結果 [8] を説明するために、我々は、MCT をシア系に拡張した。ここでは、簡単のため、コロイド分散系のガラス転移を考えよう。ガラス転移の遅いダイナミクスの主役は、短波長で唯一の保存量である密度場である。コロイド粒子は、お互いに相互作用しながらブラウン運動をしている。シア系では、コロイドの密度場を記述するランジュバン方程式は、以下になる [17]。

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, t) + D \nabla \cdot \left(\nabla \rho(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{k_B T} \rho(\mathbf{r}, t) \int d\mathbf{r}' \nabla V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}', t) \right) + \eta(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r}, t)$ はコロイド密度の揺らぎ、 D は低密度極限の拡散係数、 $V(r)$ はコロイド粒子間の相互作用、 $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = (\dot{\gamma}y, 0, 0)$ はシア流速場である。最後の $\eta(\mathbf{r}, t)$ は、ランダムノイズであり、

$$\langle \eta(\mathbf{r}, t) \eta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2D \nabla \cdot \nabla' \rho(\mathbf{r}, t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (2.2)$$

を満たす。式 (2.1) の右辺第一項がシアによる対流を表す項である。密度場の相関関数 (の波数表示) $F(\mathbf{k}, t) = \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}} \rangle / N$ (N は全粒子数) に対する閉じた方程式を導出するためには、式 (2.1) に、標準的な MCT 導出の手続きを施せば良い。概略は以下の通りである [18]。(i) 相互作用 $V(r)$ 項を、実効相互作用 $-k_B T c(r)$ で近似する。ここで、 $c(r)$ は直接相関関数である。(ii) 標準的な MSR 方法を用いて、式 (2.1) の作用を相関関数と応答関数で展開する [19]。(iii) 最低次でその展開を打ち切る (One-loop 近似)。(iv) 応答関数を揺動散逸定理を用いて消去する。さらに、シア流があることから、(v) 時間微分 $\partial/\partial t$ はすべて、シア項を含んだ $d/dt \equiv \partial/\partial t - k_y \dot{\gamma} \partial/\partial k_x$ に置き換える。(vi) シア系の空間並進対称性、 $\langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{\mathbf{q}} \rangle \simeq \langle \rho_{\mathbf{k}_t}(t) \rho_{-\mathbf{k}} \rangle \delta(\mathbf{k}(t) + \mathbf{q})$ を用いる。ここで、 $\mathbf{k}_t = (k_x, k_y + \dot{\gamma} k_x t, k_z)$ は、シアによるアフィン変換により、時々刻々変形する波数を表す。以上の手順に従って導出される方程式は、シア中の相関関数 $F(\mathbf{k}, t) \equiv \langle \rho_{\mathbf{k}_t}(t) \rho_{-\mathbf{k}} \rangle / N$ に対して、

$$\frac{dF(\mathbf{k}, t)}{dt} = -\frac{D k_{-t}^2}{S(\mathbf{k}_{-t})} F(\mathbf{k}, t) - \int_0^t dt' M(\mathbf{k}_{-t}, t - t') \frac{dF(\mathbf{k}, t')}{dt'} \quad (2.3)$$

となる。ここで、 $S(\mathbf{k})$ は構造因子である。右辺第一項は、高密度場中の拡散を寄与を表している。第二項が粒子間の動的な多体相関を表す記憶項であり、その記憶関数は、

$$M(\mathbf{k}, t) = \frac{D}{2\rho_0} \frac{k}{k_t} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) F(\mathbf{q}_t, t) F(\mathbf{p}_t, t) V_{\mathbf{k}_t}(\mathbf{q}_t, \mathbf{p}_t) \quad (2.4)$$

と表される。ここで、 $\mathbf{p} = \mathbf{k} - \mathbf{q}$ 、 ρ_0 は平均密度、 $V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv \{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} c(\mathbf{q}) + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} c(\mathbf{p})\}/k$ は、粒子間の二体衝突を記述する vertex 関数である。 $c(\mathbf{q}) \equiv 1 - 1/S(\mathbf{q})$ は $c(r)$ のフーリエ変換である。所々に時間に依存した波数がある他は、平衡系の MCT [14] と数学的構造は全く同じである。記憶関数の中には、一度相互作用した密度揺らぎのペアが、時間と共に、拡散とシアによって流されて、ある時間の後に再び相互作用をすることを反映して、波数がアフィン変換されている。式 (2.3) の解が得られれば、密度場の揺らぎのダイナミクスがわかる。さらに、その解と、粘性係数に対する MCT 方程式を用いれば、粘性係数が求められる。2次元の剛体球コロイドから成るガラス系で、具体的な数値解析を行った結果を、図 1 に示す。横軸は、シア速度と拡散の時間スケールの比、Peclet 数 $Pe = \dot{\gamma} \sigma^2 / D$ を取った。 σ はコロイドの直径である。山本らが示したとおり、 $\eta(\dot{\gamma}) \simeq \dot{\gamma}^{-\nu}$ ($\nu \simeq 1$) を得た。この shear thinning は、シアによる構造緩和時間 (アルファ緩和時間) の急激な減衰に由来している。実際、粘性係数は、弾性率 G_∞ を用いて、 $\eta(\dot{\gamma}) \simeq G_\infty \tau(\dot{\gamma})$ により緩和時間と関係付けられている。密度相関関数から緩和時間を見積もると、ガラス転移点近傍では、

$$\tau^{-1}(\dot{\gamma}) = \tau^{-1}(0) + a \dot{\gamma}^\nu \quad (2.5)$$

のように変化していることがわかる。 a は定数である。さて、この shear thinning の起源は何か。Shear thinning が、Peclet 数が非常に小さいところで始まっていることに注意して欲しい。これは、低密度でのコロイド分散系で shear thinning が、 $Pe \simeq 1$ で見られることと対照的である。

低密度コロイドでは、粒子の自己拡散による構造の緩和と、シアによる構造の破壊が競合によって、thinningが起こる。これに対して、コロイドガラスでは、協調的な集団運動に起因する極めて遅い構造緩和がダイナミクスを支配している。この遅い集団運動を壊すためには、 $\dot{\gamma} \approx \tau^{-1}$ 程度の非常に小さいシアで十分なのである。興味深いことに、シアは一方向の流れであり、強い異方性を持つにもかかわらず、系の応答はほとんど等方的である。構造因子にも相関関数の緩和にも、異方性はほとんど見られない [12]。わずかなシアが、交通渋滞を起こしているコロイド粒子の集団運動にとっては蟻の一穴となって、大きな、そして等方的な緩和が促進されるのである。

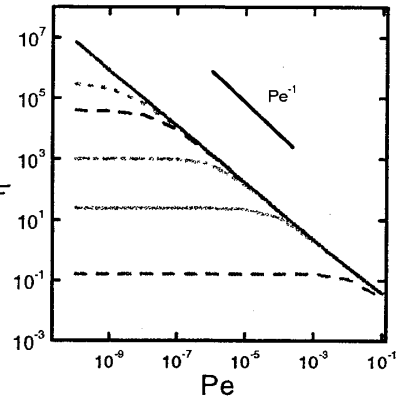


図 1: ガラス転移点近傍における粘性係数のシア依存性。転移点より $10^{-3}\%$ から $10^{-2}\%$ 低い密度に対して MCT の結果をプロットしたもの。

3 やわらかいガラスの新しい実験法 —シア流周波数換算則 (SRFS) —

第1章で、ガラスのレオロジーが面白い理由として、系の非線形応答を、実験で積極的に活用できる可能性を挙げた。特に SGM のレオロジー実験において、このことは重要である。SGM の物性を調べる標準的な方法は、振動シアに対する応答関数 (複素弾性率) を、周波数の関数として測定する、線形粘弾性実験である。ところが、普通の測定器で、SGM に特徴的な数桁に及ぶ幅広い周波数帯、とりわけ、最も知りたい構造緩和時間に対応する低周波領域をカバーすることは容易ではない。

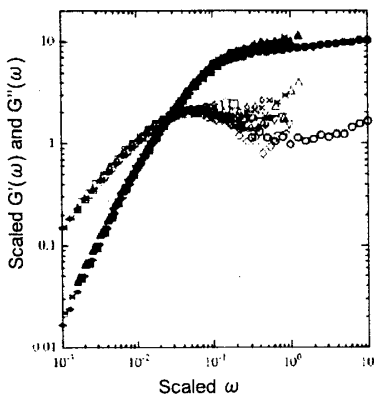


図 2: ハイドロゲルコロイド系に対して測定した、SRFS。様々な $\dot{\gamma}$ に対し、粘弾性を周波数の関数として測定し、周波数を式 (2.5) の τ でスケールしてプロットした。 $\dot{\gamma}$ が小さいと観測できない構造緩和のピークが、くっきりと見えている [20]。

多くの実験で観測されるのは、高周波側の、変哲のない平らで暴的なスペクトルばかりで、これでは注目する物性の背後に、ガラス転移があるのか、単純な緩和の重ね合わせを見ているに過ぎないのか、わからない。非線形粘弾性実験は、この困難を克服する可能性を持っている。SGM の複素弾性率のシア依存性については、膨大な実験の蓄積がある。そして、貯蔵弾性率 (G') は strain softening を示すが、損失弾性率 (G'') には奇妙なピークが普遍的に観測されることが、古くから知られていた [13]。さてこのピークの起源は何だろうか? 今まで、strain hardening 説を筆頭に、

様々な説明が提案されてきたが、決定的な説明はなかった。しかし、式 (2.5) を見れば、答えは明らかである。 G'' の線形粘弾性実験では、構造緩和時間に対応してピークが $\omega = 1/\tau$ に現れる筈である。このことは、 ω を固定してシア変位 γ を変化させれば、式 (2.5) で $\nu \approx 1$ として) $\omega \approx \dot{\gamma} \approx \omega \gamma$ が成り立つところで、つまり

$\gamma \approx 1$ 付近でピークが現れることを示している。これは、まさに実験で繰り返し観測されてきた結果に他ならない。この簡単な結論は、MCT を用いて微視的な詳細を定量的に検討しても変わらない。拍子抜けするほど単純な原理であるが、これにより非線形粘弾性実験を、SGM の物性測定に

積極的に生かすことが可能になる。上の議論によれば、複素弾性率の周波数は、構造緩和時間でスケールされる。つまり、低周波数領域での測定が難しければ、シア変位 γ を調節して、 τ を小さくし、そこでシア速度 $\dot{\gamma}$ を固定した状態で、周波数測定をすればよいのである (図 2) [20]。我々は、この原理を、Time-Temperature Superposition に倣って、Strain-Rate-Frequency Superposition (SRFS) と呼んでいる。これによって、今までアクセスが難しかった構造緩和の情報を、少なくとも定性的に得ることができるだろう。近年、SGM のガラスからゲルへのクロスオーバーや、生細胞のマイクロレオロジーが盛んに研究されている。非線形レオロジーは、このような問題に有効な研究手段の一つになると期待される。

4 山積している問題点、そして今後の課題

第2章、第3章で述べた結果を見ると、シア系の MCT は、大きな成功を収めたかのように見える。しかし実際には、本理論は簡単化のために多くの許容し難い近似を用いており、それゆえ深刻な問題や困難を抱えている。本誌は、将来の研究の種になりそうな意見・情報を、「おおらかに交換する」ことを主眼としているとのことなので、この章ではそれら問題点を簡潔に述べ今後の課題とし、読者のご意見を徴したい。

4.1 揺動散逸定理の破れは？

第2章で述べたように、我々はシア系の MCT を導出する際に、応答関数を相関関数に結びつける公式、即ち揺動散逸定理が成立することを仮定した。もちろん、これはおかしい。実際、数値実験により、シア流中のガラス系では揺動散逸定理が破れることが示されている [21]。式 (2.3) からわかるように、MCT 方程式は相関関数だけで閉じた方程式であり、しかも二つの時間の間の情報だけで記述されている (式 (2.3) には、0 から t までの時間積分しか入ってこない)。これは、系が平衡状態にあることの直接の帰結である。出発点である式 (2.1) は、密度とランダムノイズから成るから、相関関数に対する方程式を書き下そうとすれば、密度同士の相関関数、そして密度とランダムノイズの相関関数の二種類が出てくる筈である。密度とランダムノイズの相関関数は、ランダムノイズに対する系の応答関数とも見做せる。揺動散逸定理によって、これを消去すれば、密度相関関数だけの式になるであろう。しかし、シアがある場合にはこれが成立しないので、相関関数と応答関数がカップルした連立方程式を、まともに扱わなくてはならないのである。残念ながら、その処方箋は全く存在しない。これは、過冷却液体に対する MCT の定式化の不備が原因である。第2章では、MCT は、MSR 流の場の理論で言うところの One-loop 近似であると述べたが、厳密に言うと、場の理論を用いて MCT を導出することは、平衡状態においてすら出来ないのである [22]。本来、相関関数と応答関数を、ダイアグラム展開していけば、当然その高次の組み合わせが出てくる。しかし、揺動散逸定理は、この二つの関数を、異なる摂動のレベルに跨って結びつける関係式であるために、摂動の階層を閉じさせることが原理的にできないのだ [22]。その根本原因は二つある。まず、過冷却液体系では、ランダムノイズが Multiplicative であるため (式

(2.2)を見よ)、外場に対する密度の応答関数が、ランダムノイズに対する密度の応答関数と同一ではないことが一点。もう一点は、式(2.1)の非線形項が、純粋に熱力学的力 $\delta F/\delta \rho$ だけで書けないことである。後者の問題の詳細はここで書き尽くせない。例えば文献 [15] の 5.2.3 節を参照していただきたい。この問題が指摘された直後、新しい補助場を導入するアイデアが提案されたが [23, 24]、完全な解決には至っていないようである。この問題が解決されれば、上記の様々な問題が氷解するだけでなく、エイジング現象も扱えるようになるだろう。さらには、MCT を超えた理論を作ることができるようになるかもしれない。

4.2 MCT 以外の方法との違いは？

ガラスの shear thinning を説明する理論は、MCT だけではない。Sollich らは、ランドスケープ描像に基づく現象論をシア系に発展させて、Soft Glassy Rheology 模型を提案した [26]。これは、ジグザグ状のエネルギー面上での系のダイナミクスが、極小内での揺らぎと、外場(応力)による駆動による極小間のホッピングの組み合わせにより、記述できるというものである。また、協調的な分子のシア運動とランドスケープ描像を関係付ける現象論が、金属ガラスのレオロジーを説明するために提案されている [27]。さらに最近は、全く新しい微視的理論も議論されている [28]。いずれも、MCT 同様、shear thinning を見事に説明している。熱力学的な準安定性をきちんと抑えている理論でありさえすれば、ガラスのレオロジーは、十分説明できるということであろうか。一切パラメータを用いずに現象を説明すると言う点で、MCT は強力であるが、上で示したような問題点が山積している状況では、MCT の、理論としての「解像度」が十分であるとは思えない。

4.3 構造因子のひずみは？

式(2.3)と(2.4)から明らかなように、MCT では、系の静的構造を表す構造因子 $S(k)$ をインプットとして用意しなくてはならない。シアがある場合は、この静的な相関関数 $S(k)$ と動的な相関関数 $F(k, t)$ は、複雑にカップルするはずである。当然、 $S(k)$ はシアにより歪む筈だが、我々は、この歪みが非常に小さいことを数値実験により示した [12]。そこで、我々は MCT の計算で、熱平衡での $S(k)$ を用いる近似を行った。果たしてこれは良い近似だろうか。ガラス転移は、 $S(k)$ に非常に敏感である。わずかな $S(k)$ の変化は、たちまち大きなダイナミクスの変化を誘起し得るのである。MCT と実験の結果を詳細に検討すると、MCT の shear thinning exponent (式(2.5)の ν) は、常にほとんど 1 であるが、実験では、ガラス転移点から遠ざかるにつれて、 ν が次第に小さくなる。この違いは、わずかな $S(k)$ の歪みが原因であると考えすることはできないだろうか？

4.4 非定常状態は？

本研究では、定常シア流の問題を主に扱った。しかし、塑性や降伏応力の実験は、むしろ初期時刻に応力を加えた後の、シア変位 γ を測定するのが普通である。これは初期値問題であるから、

非定常の問題であるが、本研究の MCT でこれを扱うことはできないらしい。最近の Fuchs らの研究によると、応力が γ の増大とともに、負になると言うのだ [25]。これは何故か？

4.5 Fuchs らの研究との関連は？

本研究の最初の論文が 2002 年に発表される直前に、エジンバラのグループが同じテーマで論文を立て続けに発表した [29]。彼らも、我々同様にシア流中の MCT を開発したのである。我々が、MSR 的な場の理論の手法を用いたのに対して、彼らは、もう一つの MCT 導出の流儀である、射影演算子法を使っている。最終的に得られた方程式は、ほぼ同じであるが、所々に微妙な差があり、悩ましい。彼らは論文中で、我々の方法は揺動散逸定理の成立を仮定しなくてはならないが、彼らのそれは、その仮定は必要ない、と書いている。これは、彼らが熱平衡状態にあったコロイド系に、ある初期時刻 $T = 0$ にシアを掛け始めたときの、時刻 $T = t$ におけるダイナミクスを考えているためであろう。言い換えれば、非平衡定常状態ではなく、過渡ダイナミクスを計算しているらしい。エイジングとシアの二つの非平衡性が、同時に入っている非平衡非定常状態を扱っていることになる。恐らく、前述したように、非定常性が重要である場合には、彼らの手法に軍配があがることになるのではないか [25]。いずれにせよ、現段階でのシア系の MCT の議論の荒さを考えると、区々たる違いに拘る必要はないのかもしれない。

謝辞

本研究は、Columbia 大学化学学科の David R. Reichman 教授、京都大学化学工学科の山本量一助教授、Harvard 大学応用科学学科の David A. Weitz 教授、Johan Mattsson 博士、Hans Wyss 博士との共同研究です。

参考文献

- [1] E. Donth, *The Glass Transition Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials* (Springer-Verlag, New York, 2001).
- [2] W. van Meegen and S. M. Underwood, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2766 (1993).
- [3] T. G. Mason, J. Bibette, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2051 (1995).
- [4] F. Sciortino, *Nature Materials* **1**, 145 (2002).
- [5] B. Fabry *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 148102 (2001).
- [6] 「ガラス転移の統一概念—諸理論の相互関係と実験的検証—」物性研研究会 (2006 年 11 月, 千葉県柏市) <http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/glass/>
- [7] P. W. Anderson, *Science* **267**, 1609 (1995).

- [8] R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev. E* **58**, 3515 (1998).
- [9] 山本量一、小貫明, 日本物理学会誌 **60**, 603 (2005).
- [10] A. J. Liu and S. R. Nagel, *Nature* **396**, 21 (1998).
- [11] K. Miyazaki and D. R. Reichman, *Phys. Rev. E* **66**, 050501(R) (2002).
- [12] K. Miyazaki, D. R. Reichman, and R. Yamamoto, *Phys. Rev. E* **70**, 011501 (2004).
- [13] K. Miyazaki, H. M. Wyss, D. A. Weitz, and D. R. Reichman, *Europhys. Lett.* **75**, 915 (2006).
- [14] W. Götze, In *Les Houches, Session LI, "Liquids, Freezing and Glass Transition"*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin (Elsevier, 1989), pp-765.
- [15] 川崎恭治, 「非平衡と相転移-メソスケールの統計力学-」 (朝倉書店, 2000).
- [16] W. D. McComb, *Renormalization methods: A guide for beginners* (Oxford Univ. Press, Oxford, 2004).
- [17] D. S. Dean, *J. Phys. A* **29**, L613 (1996).
- [18] D. R. Reichman and P. Charbonneau, *J. Phys. Mech.* P05013 (2005).
- [19] P. C. Martin, E. D. Siggia, and H. A. Rose, *Phys. Rev. A* **8**, 423 (1973).
- [20] H. M. Wyss, K. Miyazaki, J. Mattsson, Z. Hu, D. R. Reichman, and D. A. Weitz, cond-mat/0608151.
- [21] L. Berthier and J-L. Barrat, *J. Chem. Phys.* **116**, 6228 (2002).
- [22] K. Miyazaki and D. R. Reichman, *J. Phys. A* **38**, L343 (2005).
- [23] A. Andreanov, G. Biroli, and A. Lefevre, *J. Phys. Mech.* P07008 (2006).
- [24] B. Kim and K. Kawasaki, *J. Phys. A* **40**, F33 (2007).
- [25] J. M. Brader, T. Voigtmann, M. E. Cates, and M. Fuchs, cond-mat/0609018.
- [26] P. Sollich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2020 (1997); P. Sollich, *Phys. Rev. E* **58**, 738 (1998).
- [27] M. D. Demetriou *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 065502 (2006).
- [28] M. Otsuki and S. Sasa, *J. Stat. Mech.* L10004 (2006).
- [29] M. Fuchs and M. E. Cates, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 248304 (2002); *Faraday Discussions* **123**, 267 (2003); *J. Phys. Condensed Matt.* **15**, S401 (2003); *ibid.* **17**, S1681 (2005).