

講義ノート

臨界現象・相転移のダイナミクス・ガラス転移

福岡工業大学 エレクトロニクス研究所 川崎 恭治¹

(記：南 暁彦)²

◆◆はじめに◆◆

この文書は平成 14 年 11 月 25 日から 27 日に渡って行われた京都大学理学部物理学教室における川崎恭治先生の大学院特別講義の講義ノートのまとめである。先生の講義は主にガラス転移全般であった。2 章については先生は Brown 運動をはじめとする Langevin 方程式の説明を、そして 3 章は Brown 運動との類推から発見的に Götze 方程式を導出され、そして 4.1 節の 4.1.2 小節、4.1.1 小節では動的密度汎関数方程式の導出をされたが、この内容は文献 [13] の 1 章、8 章とまったく同様であったため、一部簡潔に記した部分がある。ただし 4.1 節はほぼ同じ内容であったが、実際の講義では幾つか肉付けがあったため、そのまま掲載した。

今回のノート作成におきまして、初等的な質問から懇切丁寧に答えて下さった川崎恭治先生、小貫明先生には心からお礼を申し上げます。そして細かい内容についての質問にもお答え小貫研のスタッフの皆様にもお礼を申し上げます。

¹連絡先：〒 811-0215 福岡市東区高見台 4 丁目 37-9, Tel & Fax : 092-607-4022,
E-mail : kawasaki@athena.ap.kyushu-u.ac.jp

²京都大学理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 統計物理学研究室 (小貫研) 修士一年,
E-mail : minami_a@scphys.kyoto-u.ac.jp

目次

第 1 章	ガラス形成物質の振る舞い	506
1.1	ガラスの特徴と諸問題	506
1.1.1	ガラスの作り方	506
1.1.2	緩和時間 (粘性係数)	506
1.1.3	Non-Debye 型緩和	506
1.1.4	誘電緩和に見られるクロスオーバー	508
1.1.5	エントロピー	508
1.1.6	動的な不均一性	509
第 2 章	非平衡統計力学のおさらい	510
2.1	Brown 運動	510
2.1.1	Brown 粒子と輸送係数	510
2.1.2	Langevin 方程式	511
2.1.3	記憶効果を含む Langevin 方程式	512
第 3 章	モード結合理論とガラス転移	513
3.1	Götze 方程式	513
3.1.1	粘性係数増大の現象論的導出 [7]	513
3.1.2	Götze 方程式の導出	513
3.2	Götze 方程式の予言する事実 [8, 10, 11, 16, 9] 及びその引用文献、特に [8, 10, 11, 16]	516
3.2.1	β 緩和	517
3.2.2	α 緩和	519
3.3	モード結合理論と数値計算及び実験結果の比較	521
3.3.1	密度-密度相関関数の変化比のプロット	521
3.3.2	密度-密度相関関数のプロット	521
3.3.3	α 緩和における時間のスケーリング	522
3.3.4	緩和時間の増大	522
第 4 章	動的密度汎関数法とガラス転移	523
4.1	動的密度汎関数法	523
4.1.1	モデル方程式	523
4.1.2	動的密度汎関数方程式の導出	523
4.2	動的密度汎関数法とモード結合理論	525
4.2.1	動的密度汎関数方程式によるモード結合方程式の導出	525
4.3	数値計算の結果 [6]	528
4.3.1	活性化過程を考慮した長時間の振る舞い	528

第 5 章	van der Waals グラス	530
5.1	動的 van der Waals 模型	530
5.1.1	流体方程式からのモデルの構築	530
5.1.2	Dawson の方法とモード 結合理論	531
5.1.3	モード 結合方程式の正当化	532
5.2	レプリカ解析	532
5.2.1	Real Replica Theory	533
5.2.2	Self-consistent Screening Approximation(SCSA)	535
5.2.3	数値計算の結果 [18]	537
第 6 章	Adam-Gibbs の理論	539
6.1	Adam-Gibbs の理論	539
6.1.1	Adam-Gibbs の理論	539
6.1.2	熱測定による実験	540
6.1.3	誘電緩和法による測定 [20]	541
第 7 章	展望	543
Appendix		543
A	射影演算子の方法	544
A.1	射影演算子の一般論	544
A.2	粗視変数の運動方程式	545
A.3	モード 結合理論	548
B	その他	549
B.1	Maxwell 模型について	549
B.2	熱力学的駆動力	549
B.3	Vogel-Fulcher-Tammann 方程式	550

第1章 ガラス形成物質の振る舞い

1.1 ガラスの特徴と諸問題

1.1.1 ガラスの作り方

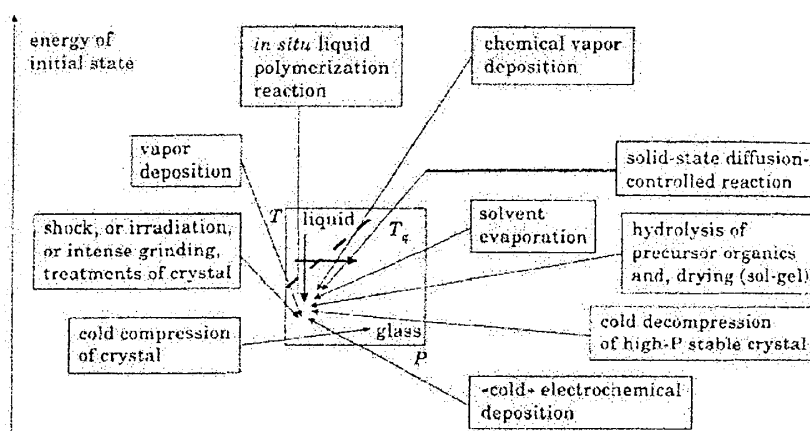


図 1.1: 現代におけるガラスの作り方 [2]。

ガラスの歴史は古い。紀元前 1000 年より以前からガラスは作られており、実際にアッシリアやバビロニアではガラスの製造方法を記した文書が発見されている。ガラスの諸問題は物理学、特に凝縮系物理学において複雑で古くから未解決な問題の一つである。ガラスと液体や不完全結晶との違いは何であろうか？この章では幾つかの実験、シミュレーションに現れたガラス形成物質の特徴を概観する。

1.1.2 緩和時間 (粘性係数)

図 1.2 は縦軸に粘性係数の対数を取ったもの、横軸に温度の逆数 (にガラス転移温度をかけたもの) でプロットしたものである。直線的になっているものはいわゆる「強いガラス」で、Arrhenius 型 ($\eta \propto e^{\Delta E/k_B T}$) の温度依存性 (遷移の前後のエネルギー差を ΔE とすると、遷移確率は $e^{\Delta E/k_B T}$ に比例するので、その逆数が緩和時間 (粘性係数) となる) を持っている。曲線的なものはいわゆる「弱いガラス」で、ある特定の温度領域を境に急激に粘性が増加していることが分かる。モード結合理論による予言ではその温度領域 (クロスオーバー温度) において粘性係数が発散するはずであるが、グラフが示すとおり発散しない。

1.1.3 Non-Debye 型緩和

図 1.3 は緩和関数を時間に対してプロットしたものであるが、ガラスはいわゆる Debye 型 (最も左端に見られるグラフ) とは異なった挙動を示す。その代表例が右二つの破線のような緩和であり、

2段階型の緩和を示す。その前期過程を β 緩和、後期過程を α 緩和といい、それらの緩和がくっ付いて一段階緩和に見えるようになる温度をクロスオーバー温度という。

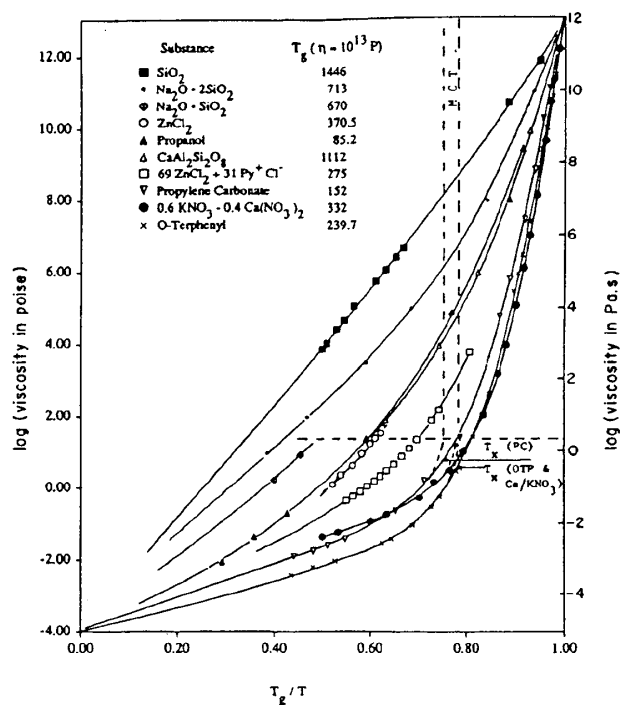


図 1.2: 縦の破線の領域がモード 結合理論では発散すると予想された領域 [3]。

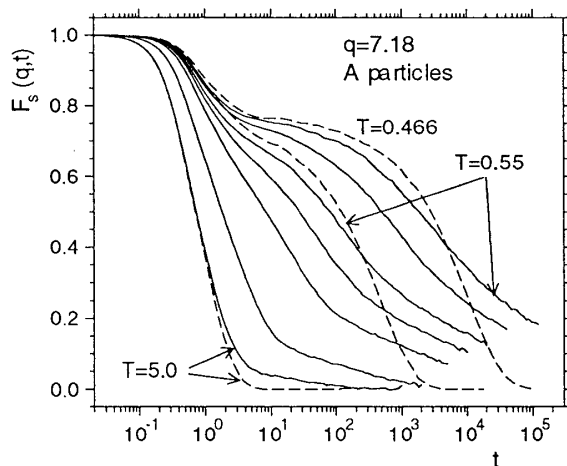


図 1.3: [21]

1.1.4 誘電緩和に見られるクロスオーバー

図 1.4 の○は α 過程、△は β 過程を表す。これらは高温領域では異なる振舞いを見せるが、ある特定の温度 T_β でクロスオーバーする。右の図の破線は Vogel-Fulcher-Tammann の理論による予言である。1.4 の縦軸は緩和レートの対数プロットである。図 1.5 の OTP の T_x 、 T_c 、 T_B 、 T_β が全て同じ温度である。

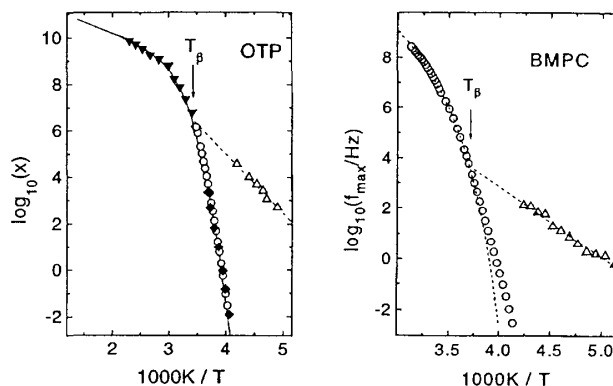


図 1.4: [12]

Substance	T_g	T_K	$F_{1/2}$	m	T_x	T_c	T_b	T_B	$\log t_B/s$	$\frac{S_B}{S}$	k	$\frac{T_B}{T_g}$	$\frac{T_B}{T_K}$
SiO ₂	1473 ^g		0.13 ^g	20 ^c	3221 ^e	-	n.a.	-	-	-	-	-	-
B ₂ O ₃	532 ^m		0.38 ^m	32 ^c	741 ^e	800 ^m	n.a.	-	-	-	-	-	-
nPOH	97 ^h	72.2 ^a	0.45 ^a	35 ^h	-	-	138 ^h	138 ^h	6.8 ^h	0.48 ^a	1.2 ^h	1.42	1.91
PropGlyc	167 ^d	127 ^b	0.45 ^d	52 ^c	-	251 ⁿ	n.a.	280 ^d	8.9 ^d	-	1.7 ^d	1.68	2.2
3-MePent	77 ^f	58.4 ^f	0.58 ^j	36 ^j	-	-	n.a.	-	-	-	-	-	-
3-Br-P	108 ^a	82.5 ^a	0.59 ^a	53 ^a	-	-	n.a.	-	-	-	1 ^a	-	-
glycerol	190 ^d	135 ^b	0.62 ^d	53 ^c	259 ^e	249 ⁿ	n.a.	285 ^d	8.4 ^d	-	2.5 ^d	1.50	2.1
BMPC	243 ^h		0.70 ^h	-	-	-	270 ^h	270 ^h	4.4 ^h	-	8.4 ^h	1.11	
salol	220 ^a	175 ^a	0.71 ^a	63 ^a	263 ^e	268 ⁿ	n.a.	265 ⁱ	6.8 ⁱ	0.34 ^a	5.6 ⁱ	1.21	1.5
MTHF	91 ^a	69.3 ^a	0.73 ^a	65 ^a	-	-	n.a.	107 ^d	6.6 ^d	0.35 ^a	3.3 ^d	1.18	1.5
OTP	246 ^h	204 ⁱ	0.74 ^h	81 ^c	290 ^e	290 ^p	290 ^h	290 ^h	7.0 ^h	0.30 ⁱ	9.6 ^h	1.18	1.5
PropCarb	158 ⁱ	127 ^b	0.74 ⁱ	104 ^c	188 ^e	187 ⁿ	n.a.	189 ⁱ	7.1 ⁱ	-	2.5 ⁱ	1.20	1.5
triPhenPhos	203 ^k	166 ^b	0.75 ^k	160 ^{b,q}	-	-	n.a.	215 ^k	3.6 ^k	-	4.9 ^k	1.06	1.3
CKN	333 ^g		0.80 ^g		381 ^e	378 ^o	n.a.	-	-	-	-	-	-

図 1.5: 転移温度などの一覧。OTP のクロスオーバーが分かる [3]。

1.1.5 エントロピー

図 1.6 は縦軸に液体と結晶の間のエントロピーの差 (configurational entropy) を融点のエントロピーで規格化したもの、横軸に温度をとったものである。いわゆる強いガラスの代表格である B₂O₃ やエタノールなどは結晶よりもエントロピーが小さくなることはないが、一番下に見られるような乳酸などは急速にエントロピーを失い、おおよそ融点の 2/3 の温度 (Kauzmann 温度 T_K) を境に結晶よりもエントロピーが低くなる。絶対零度で結晶のエントロピーが 0 になることを考えれば、液体のエントロピーは負になる。これは Kauzmann paradox と言われている。

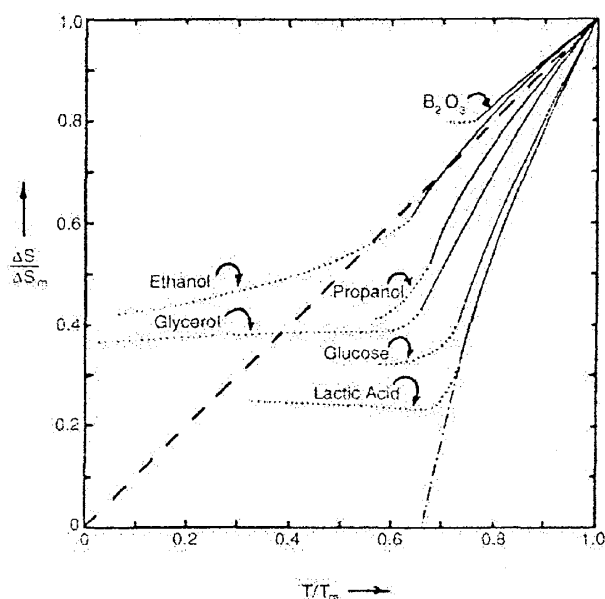


図 1.6: Lactic Acid を延長すると Kauzmann 温度 [2]。

1.1.6 動的な不均一性

ガラス転移点付近では Einstein-Stokes の関係式 $D = k_B T / 6\pi\eta$ が必ずしも $T < T_c$ の領域で成り立たない。図 1.7 から、ガラス転移点付近で徐々に Einstein-Stokes の法則からのずれが発生していることが分かる (ずれがないときは破線に乗る)。これは Einstein-Stokes の関係式を導出する際に仮定した動的な等方性がこの温度領域で破れることを意味している。

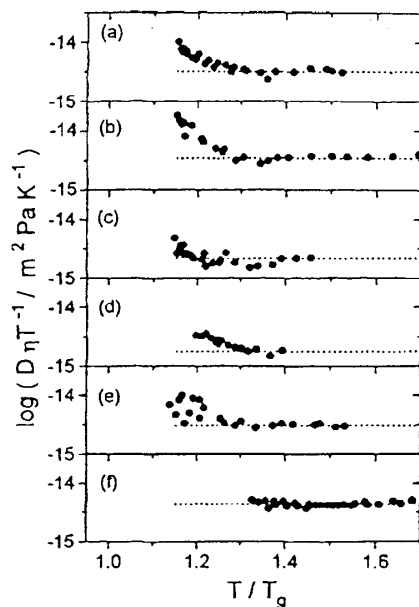


図 1.7: [3]

第2章 非平衡統計力学のおさらい

この章ではこの講義を理解するのに最低限度必要な事項を Brown 運動を例にとって説明する [13]。

2.1 Brown 運動

2.1.1 Brown 粒子と輸送係数

Brown 粒子の $t = 0$ における位置を $\mathbf{r}(0)$ とする。そして長時間経った後に位置が $\mathbf{r}(t)$ になったとする。この粒子は頻繁に回りの流体を構成する分子と衝突しており、時間 τ が経った後の粒子の間の速度は相関がないものとする。ここで時間を離散化して、 $t = n\tau$ として考えてみる。ただし n は 1 よりも大きい数を選ぶものとしよう。定義として $\mathbf{r}_j \equiv \mathbf{r}(j\tau)$ とし、さらに τ の間の変位を $\Delta \mathbf{r}_j \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}$ として定義する。先程も述べたとおり、 $j \neq k$ においては $\Delta \mathbf{r}_j$ と $\Delta \mathbf{r}_k$ の間に相関がないものとする。平衡にある系では $\Delta \mathbf{r}_j$ は j に関係なく等方的な確率分布をするので

$$\langle \Delta \mathbf{r}_j \rangle = 0, \quad \langle \Delta \mathbf{r}_j \Delta \mathbf{r}_k \rangle = \frac{l^2}{3} \delta_{jk} \mathbf{1} \quad (2.1)$$

とできるであろう。ここで l は時間 τ の間の平均的な変位であり、 $\mathbf{1}$ は単位テンソルである。 $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \sum_{j=1}^n \Delta \mathbf{r}_j$ という関係式から

$$\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)] \cdot [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)] \rangle = n l^2 = 6Dt \quad (2.2)$$

もしくは

$$D = \frac{1}{6t} \langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)] \cdot [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)] \rangle \quad (2.3)$$

と書ける。ただしここで拡散係数を $D \equiv l^2/6\tau$ と定義してあり、(2.3) は Einstein の関係式として知られている。

次に

$$\hat{R}(k, t) \equiv \langle \exp(i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)]) \rangle \quad (2.4)$$

なる形をした関数を考える。 $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$ が Gauss 確率分布に従うランダムな変数であることから

$$\hat{R}(k, t) = \exp(-Dk^2 t) \quad (2.5)$$

が得られる¹。(2.5) は特性関数であり、分布関数の Fourier 変換であるのでこれを逆変換することで分布関数が得られ、

$$R(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{R}(k, t) = \langle \delta(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) - \mathbf{r}) \rangle \quad (2.6)$$

¹Gauss 分布ではキュムラント平均の 3 次以上の項が 0 であることを用いる。キュムラント平均の 1 次、2 次はそれぞれ通常の意味での平均、分散であるから (2.2) から (2.5) が得られる。

となる²。これより確かに初期条件 $\mathbf{r}(0)$ の元での変位の分布関数を表していることが分かるであろう。また、(2.5) から (2.6) を時間で微分することで

$$\frac{\partial}{\partial t} R(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 R(\mathbf{r}, t) \quad (2.7)$$

という拡散方程式が得られる。これは Fokker-Planck 方程式の最も簡単な例の一つである。

今ここで、時間 $(j-1)\tau < t < j\tau$ における速度の平均を $\bar{\mathbf{v}} = \Delta \mathbf{r}_j / \tau$ として定義すると、(2.1) より

$$\langle \bar{\mathbf{v}}(t) \rangle = 0, \quad \langle \bar{\mathbf{v}}(t) \bar{\mathbf{v}}(t') \rangle = \frac{l^2}{3\tau} \mathbf{1} \delta(t-t') = 2D \mathbf{1} \delta(t-t') \quad (2.8)$$

とできる。ここで時間の連続極限を取る段階で $\delta_{jj'}$ は $\tau \delta(t-t')$ と置き換えた。これらを用いることで運動方程式は

$$\frac{d}{dt} \mathbf{r}(t) = \bar{\mathbf{v}}(t) \quad (2.9)$$

と書ける。(2.8) と (2.9) はランダム性を含んだ粒子の運動方程式で、Langevin 方程式の最も簡単な例である。

今ここで微視的な速度を $\mathbf{v}(t)$ として $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t d\mathbf{s} \mathbf{v}(s)$ と (2.3) を用いることで

$$D = \frac{1}{6t} \int_0^t ds \int_0^t ds' \langle \mathbf{v}(s) \cdot \mathbf{v}(s') \rangle \quad (2.10)$$

被積分関数が t が大きいときに $s = s'$ 近傍でしか積分に寄与しないとしてやれば上式は

$$D = \int_0^\infty dt \langle v_x(t) v_x(0) \rangle \quad (2.11)$$

と書かれる。これは輸送係数に対する Green-久保公式の一例である。

2.1.2 Langevin 方程式

質量 M の 1 次元 Brown 粒子に対してより深い考察を行おう。時刻 t における粒子の位置、運動量をそれぞれ $X(t)$ 、 $P(t)$ とし、外場 $U(X)$ がかかっているものとする。さらにこの粒子には周囲の流体から力を受けているとする。 τ 以下の時間スケールにおいて、この力は抵抗 $-(\Gamma/M)P(t)$ と揺動 $R^0(t)$ の二つの部分に分けられる。運動方程式は

$$\dot{X}(t) = M^{-1}P(t) \quad (2.12a)$$

$$\dot{P}(t) = -U'(X) - \Gamma M^{-1}P(t) + R^0(t) \quad (2.12b)$$

一般に Brown 粒子は周囲の流体よりもはるかに大きいので、Brown 粒子の時間スケールで考えれば R^0 はすぐにその過去の記憶を失う。これは揺動散逸定理として知られているように、以下のよう書かれる。

$$\langle R^0(t) R^0(t') \rangle = 2k_B T \Gamma \delta(t-t') \quad (2.13)$$

$\delta(t-t')$ の前の係数は平衡状態を仮定してエネルギー等分配の法則を適用することで求まる。

²最後は $\dot{R}$ の定義式をそのまま代入しただけである。

次に、以上の方程式は厳密にミクロスコピックな方程式であるとし、 $R^0(t)$ はあらかじめ定められた時間の関数であるとする。このとき相空間の分布関数は $\hat{D}_t(x, p) \equiv \delta(x - X(t)) \delta(p - P(t))$ とできて、それに対応する **Liouville 方程式** は以下ようになる

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{D}_t(x, p) = \hat{\mathcal{L}}_t \hat{D}_t(x, p) \quad (2.14)$$

ここで $\hat{\mathcal{L}}_t$ は時間に依存する **Liouville 演算子** であり、

$$\hat{\mathcal{L}}_t(x, p) = -\frac{\partial}{\partial x} p - \frac{\partial}{\partial p} \left(-U'(x) - \frac{\Gamma}{M} p \right) - \frac{\partial}{\partial p} R^0(t) \quad (2.15)$$

とできる。この演算子の中にランダムな変数が含まれていることから (2.14) は確率的 **Liouville 方程式** と呼ばれている。ランダムノイズの部分は分布関数の広がりを大きくする役割を持っている。この式を形式的に積分して

$$\begin{aligned} \hat{D}_{t+\Delta t}(x, p) &= \hat{D}_t(x, p) + \int_t^{t+\Delta t} \hat{\mathcal{L}}_{t_1} \hat{D}_{t_1}(x, p) dt_1 \\ &= \left[1 + \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \hat{\mathcal{L}}_{t_1} + \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 \hat{\mathcal{L}}_{t_1} \hat{\mathcal{L}}_{t_2} + \cdots \right] \hat{D}_t(x, p) \end{aligned} \quad (2.16)$$

この式の両辺を揺らぎについて平均したものが求めるべき分布関数の方程式である。揺らぎは Gauss 過程に従うことから 3 次以上の項は $O((\Delta t)^2)$ の項だけなので結果として

$$\frac{\partial}{\partial t} D_t(x, p) = \mathcal{L}(x, p) D_t(x, p) \quad (2.17)$$

$$\mathcal{L}(x, p) \equiv -\frac{\partial}{\partial x} p + \frac{\partial}{\partial p} \left(\Gamma \left(k_B T \frac{\partial}{\partial p} + \frac{1}{M} p \right) + U'(x) \right) \quad (2.18)$$

となる。これは相空間に対する Fokker-Planck 方程式であり、**Kramers 方程式** と呼ばれている。

2.1.3 記憶効果を含む Langevin 方程式

揺動力 $R^0(t)$ の導入時に述べたようには記憶の効果はすぐにはなくなる。その効果を含めた揺動力を $R^1(t)$ として、以下の関係が成り立つように (2.13) を一般化する (一般化された Green-久保公式)。

$$\langle R^1(t) R^1(t') \rangle = k_B T \gamma(t - t') \quad (2.19)$$

(2.13) はスペクトルの関係から White Noise、上の式は Colored Noise と呼ばれる。そして運動方程式は

$$\dot{X}(t) = M^{-1} P(t) \quad (2.20a)$$

$$\dot{P}(t) = -U'(X(t)) - \int_{-\infty}^t ds \gamma(t-s) M^{-1} P(s) + R^1(t) \quad (2.20b)$$

という形に一般化される。ガラス転移においては一度衝突した粒子がまた衝突するなどの記憶効果が重要になってくる。

第3章 モード 結合理論とガラス転移

数あるガラス転移の理論の中で唯一第一原理に基づく理論としてこの章ではモード 結合理論について説明する。

3.1 Götze 方程式

3.1.1 粘性係数増大の現象論的導出 [7]

粘弾性体の Maxwell 模型¹を例にとって考えてみよう。 η を粘性抵抗、 G_∞ を弾性率、 τ を緩和時間とすれば

$$\eta = G_\infty \tau \quad (3.1)$$

とできる。 τ は一般的にミクロスコピックな緩和時間 τ_0 と、拡散による部分 ($D(T)^{-1}$ に比例する部分) に分けられる。故に

$$\eta(T) = \eta_0 + b(T) D(T)^{-1} \quad (3.2)$$

という形に書かれる。ここで $b(T)$ は温度に滑らかに依存する関数である。Einstein-Stokes の関係式を用いると

$$D(T) = \frac{k_B T}{6\pi a \eta(T)} \quad (3.3)$$

であるから代入することで

$$\eta(T) = \frac{\eta_0}{1 - 6\pi a b(T) / k_B T} \quad (3.4)$$

となる。ここで仮に分母が 0 になるような温度 T_c が存在したならば、つまり

$$\frac{6\pi a b(T_c)}{k_B T_c} = 1 \quad (3.5)$$

となるような場合、粘性係数は臨界温度 T_c にて発散する。

直感的に解説するならば、以下ようになる。粘性緩和過程は拡散に代表されるような粒子の運動によって起こりうる。この粒子の運動は粘性 η によって妨げられる。これらの過程はセルフコンシステントに繋がっており、このフィードバックの機構が粘性係数の発散を起こすのである。

この理論は現象論であって、微視的な理論は Götze によるもので、次節で解説する。

3.1.2 Götze 方程式の導出

ガラスのように窮屈になった液体では、粒子の動きを互いに邪魔しあうので密度の時間変化は遅い。それに対して運動量やエネルギーなどの物理量は衝突により密度に比べて速い時間変化を

¹Appendix B.1 参照。

する。このことから速い変数として運動量密度、遅い変数として密度を取ればよいことが分かる。この節では密度間の時間相関関数

$$\Phi_{\mathbf{k}}(t) = \frac{\langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rangle}{\langle |\rho_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle} \quad (3.6)$$

に対する閉じた方程式を導出する。

今考えるものは1成分流体系で、粒子数密度を $\rho(\mathbf{r}, t)$ 、運動量密度を $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ として次の方程式に従うものである。

$$m \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (3.7a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{f}(\mathbf{r}, t) \quad (3.7b)$$

もちろん散逸的な項と揺らぎの項が付くはずなのだが、結果には影響しないのでここでは省略した。そして $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ の高次の項は遅い過程には重要ではないので落とす。 $\mathbf{f}(\mathbf{r}, t)$ は不均質な液体に働く力の密度で、以下のような形を持つ²。

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}, t) = -\rho(\mathbf{r}) \nabla \frac{\delta H(\{\rho\})}{\delta \rho(\{\mathbf{r}\})} \quad (3.8)$$

$H(\{\rho\})$ は自由エネルギーの密度汎関数で、ここでは理想気体の自由エネルギーからの類推より Ramakrishnan と Yussouf による以下の形を採用する。

$$H\{\rho\} = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left(\ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} - 1 \right) - \frac{1}{2} k_B T \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\rho(\mathbf{r}) - \rho_0) (\rho(\mathbf{r}') - \rho_0) \quad (3.9)$$

ここに現れる量 $c(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ は直接相関関数で、その Fourier 変換は構造因子の Fourier 変換 $S_{\mathbf{k}}$ と $c_{\mathbf{k}} = \rho_0^{-1} (1 - S_{\mathbf{k}}^{-1})$ なる関係がある。(3.7a) に現れる全ての非線形性は見てのとおり、 $\mathbf{f}(\mathbf{r}, t)$ に含まれていて、 $\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \mathbf{f}^l(\mathbf{r}) + \mathbf{f}^{nl}(\mathbf{r})$ という形に線形部分と非線形部分を分離する³。

$$\mathbf{f}^l(\mathbf{r}) \equiv -k_B T \nabla \left(\delta \rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0 \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}', t) \right) \quad (3.10a)$$

$$\mathbf{f}^{nl}(\mathbf{r}) \equiv k_B T \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}) \nabla' \rho(\mathbf{r}', t) \quad (3.10b)$$

これらを (3.7a) に代入して Fourier 変換すると

$$m \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mathbf{k}}(t) = -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}}(t) \quad (3.11a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}_{\mathbf{k}}(t) = -i\mathbf{k} k_B T [1 - \rho_0 c_{\mathbf{k}}] \rho_{\mathbf{k}} + k_B T \int_{\mathbf{q}} i\mathbf{q} c_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}} \quad (3.11b)$$

となる⁴。この線形部分だけを取り出してやると

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_{\mathbf{k}}(t) = -\Omega_{\mathbf{k}}^2 \rho_{\mathbf{k}}(t) \quad \left(\Omega_{\mathbf{k}}^2 \equiv k^2 \frac{k_B T}{m} (1 - \rho_0 c_{\mathbf{k}}) = k^2 \frac{k_B T}{m S_{\mathbf{k}}} \right) \quad (3.12)$$

²詳細は Appendix B.2。

³最終結果で現れている $\delta \rho(\mathbf{r}, t)$ は汎関数微分の意味とは異なり、 $\delta \rho = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0$ として定義されている。

⁴ここで $\int_{\mathbf{q}}$ は $\frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q}$ を意味する。

という振動を記述する方程式になる。

非線形項を含んだ方程式は難解であるので、これを解くかわりに記憶項を含んだ Langevin 方程式 (2.20a) と比較して扱おう。(2.20a) と (3.11a) の対応関係を見る前に、一時的に Langevin 方程式の (2.20b) の記憶項のことは忘れてみよう。そうすると、明らかに (2.20a) と (3.11a) は対応していることが見てとれるであろう。他にも同様にして対応関係が得られ、以下ようになる。

$$\begin{aligned}
 M &\rightarrow m \\
 X &\rightarrow \rho_{\mathbf{k}} \\
 P &\rightarrow -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \\
 U'(X) &\rightarrow -m\Omega_{\mathbf{k}}^2 \rho_{\mathbf{k}} \\
 R &\rightarrow R_{\mathbf{k}} \equiv k_B T \int_{\mathbf{q}} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} c_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}
 \end{aligned}$$

今の段階では記憶項を無視しているのでこれでは完全な Langevin 方程式の再現にはならない。記憶項は非線形項が時間発展するにつれて現れてくるもので、平均値が 0 のランダム部分 ($R_{\mathbf{k}}$) と記憶項に分けられる。記憶項を導出する為に次のような類推してみよう。

$$\frac{P}{M} = \frac{\partial}{\partial P} \frac{P^2}{2M} \rightarrow \frac{\delta \tilde{H}}{\delta \dot{\rho}_{-\mathbf{k}}} \quad (3.13)$$

$\tilde{H}$ は有効ハミルトニアンで、(3.9) に運動項を付け加えた

$$\tilde{H} \{ \rho, \mathbf{j} \} \equiv \int d\mathbf{r} \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r})^2}{2\rho(\mathbf{r})} + H \{ \rho \} \quad (3.14)$$

という形をしたものである。 $\delta \dot{\rho}_{-\mathbf{k}}$ による汎関数微分を考える際は運動項の中にある $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ の縦成分だけを考えればよく、その部分を H_{KL} と書けば

$$H_{\text{KL}} = k_B T \int_{\mathbf{k}} \frac{|\dot{\rho}_{\mathbf{k}}|^2}{2 \langle |\dot{\rho}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle} \quad (3.15)$$

と表される。この対応関係から密度揺らぎの Langevin 方程式が以下のように書き下せる。

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_{\mathbf{k}} = -\Omega_{\mathbf{k}}^2 \rho_{\mathbf{k}} - \int_0^t ds \mathcal{M}_{\mathbf{k}}(t-s) \dot{\rho}_{\mathbf{k}}(s) + \frac{1}{m} R_{\mathbf{k}}(t) \quad (3.16)$$

ここで $\mathcal{M}_{\mathbf{k}}(t)$ は記憶項で

$$\mathcal{M}_{\mathbf{k}}(t) = \frac{1}{m^2 \langle |\dot{\rho}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle} \langle R_{\mathbf{k}}(t) R_{-\mathbf{k}}(0) \rangle \quad (3.17)$$

という形をしている。相関関数の形にするならば

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Phi_{\mathbf{k}}(t) = -\Omega_{\mathbf{k}}^2 \Phi_{\mathbf{k}}(t) - \int_0^t ds \mathcal{M}_{\mathbf{k}}(t-s) \frac{\partial}{\partial s} \Phi_{\mathbf{k}}(s) \quad (3.18)$$

となる。 $\mathcal{M}_{\mathbf{k}}(t)$ の形に $R_{\mathbf{k}}$ を代入すると

$$\mathcal{M}_{\mathbf{k}}(t) = \frac{(k_B T)^2}{m \langle |\dot{\rho}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle} \int_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}') c_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}'} \langle \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) \rho_{\mathbf{q}}(t) \rho_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(0) \rho_{-\mathbf{q}'}(0) \rangle \quad (3.19)$$

となる。ここで問題なのが 4 体相関の部分であるが、この項のおかげで方程式が $\Phi_{\mathbf{k}}(t)$ について閉じなくなってしまう。そこで以下のようなファクトリゼーション (factorization) 近似

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) \rho_{\mathbf{q}}(t) \rho_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(0) \rho_{-\mathbf{q}'}(0) \rangle &\approx \langle \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) \rho_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(0) \rangle \langle \rho_{\mathbf{q}}(t) \rho_{-\mathbf{q}'}(0) \rangle \\ &\quad + \langle \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) \rho_{-\mathbf{q}'}(0) \rangle \langle \rho_{\mathbf{q}}(t) \rho_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(0) \rangle \\ &= (\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} + \delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}-\mathbf{q}'}) N^2 S_{\mathbf{q}} S_{|\mathbf{k}-\mathbf{q}|} \Phi_{\mathbf{q}}(t) \Phi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) \end{aligned} \quad (3.20)$$

を行うことで⁵ $\mathcal{M}_{\mathbf{k}}(t)$ は

$$\mathcal{M}_{\mathbf{k}}(t) \approx \frac{\rho_0 k_B T}{2mk^2} \int_{\mathbf{q}} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}) c_{\mathbf{q}} + \mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{q}) c_{|\mathbf{k}-\mathbf{q}|}]^2 S_{\mathbf{q}} S_{|\mathbf{k}-\mathbf{q}|} \Phi_{\mathbf{q}}(t) \Phi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) \quad (3.21)$$

のように書いて、 $\Phi_{\mathbf{k}}(t)$ について閉じた形の方程式が得られることになる [8, 10, 11, 16]。初期条件は以下のように設定すればよい

$$\Phi_{\mathbf{k}}(t=0) = 1, \quad \left. \frac{d}{dt} \Phi_{\mathbf{k}}(t) \right|_{t=0} = 0 \quad (3.22)$$

3.2 Götze 方程式の予言する事実 [8, 10, 11, 16, 9] 及びその引用文献、特に [8, 10, 11, 16]

Götze 方程式からは、二段階緩和の前期過程と後期過程がちょうど重なる点 (クロスオーバー点) が予言される。上記の方程式の特徴は、 $c_{\mathbf{k}}$ 、 $S_{\mathbf{k}}$ 、 T などの静的なパラメーターをインプットとして $\Phi_{\mathbf{k}}$ の方程式が書かれていることにある。この節では記憶項をより一般的に

$$\mathcal{M}_{\mathbf{k}}(t) = \Omega_{\mathbf{k}}^2 F_{\mathbf{k}}(\{\Phi\}, \mathbf{V}) \quad (3.23)$$

と書き表す。このとき $\mathbf{V}$ は静的なコントロールパラメーターを一般に書き表したもので、これを自由に動かすことでクロスオーバーが出てくることを以後確認する。この系が平衡ならば $t \rightarrow \infty$ で $\Phi_{\mathbf{k}}(t)$ は 0 になるが、そうでないときは相関が残る。これを

$$\begin{cases} \Phi_{\mathbf{k}}(t) = 0 & (\text{ergodic}) \\ \Phi_{\mathbf{k}}(t) = f_{\mathbf{k}} > 0 & (\text{non-ergodic}) \end{cases} \quad \text{for } t \rightarrow \infty \quad (3.24)$$

のように表す。これを初期条件 (3.22) の元で時間無限大の極限を取ること

$$\frac{f_{\mathbf{k}}}{1 - f_{\mathbf{k}}} = F_{\mathbf{k}}(\{f\}, \mathbf{V}) \quad (3.25)$$

を得る。この方程式が唯一の解を持つのであれば $\mathbf{V}$ のパラメーター空間はエルゴード的な部分とそうでない部分に分けられる場合がある。もし複数の解を持つときは最大のものを取ると上手くエルゴード・非エルゴード転移を説明できる。そして、ちょうど $f_{\mathbf{k}}$ が 0 になるかならないかの境界における $f_{\mathbf{k}}$ の値を $f_{\mathbf{k}}^c$ と書く。

⁵これは Gauss 分布をすることを仮定することと同じである。この後ガラス転移のモード結合理論を展開するが、ここでは分子程度のスケールの波長に対してモード結合理論を適用している。しかし Gauss 分布するには問題としている時間スケールの間に多数の過程が存在していなければならない。分子程度の空間スケール・時間スケールでこのようなことを仮定するのは本来ならばナンセンスであるが、それでうまくいく場合もある。この近似の正当性については 5.1.3 小節で行う。

3.2.1 β 緩和

クロスオーバー近傍の第一段階の緩和を β 緩和という。そこで相関関数をクロスオーバー一点での値 f_k^c 近傍で展開して

$$\Phi_k(t) = f_k^c + (1 - f_k^c)^2 G_k(t) \quad (3.26)$$

と書く。このとき

$$\begin{aligned} F_k(\{\Phi\}, V) &\approx F_k(\{f\}, V) + \sum_q \frac{\partial F_k}{\partial f_q^c} (1 - f_q^c)^2 G_q(t) \\ &\quad + \sum_{qr} \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 F_k}{\partial f_q^c \partial f_r^c} (1 - f_q^c)^2 (1 - f_r^c)^2 G_q(t) G_r(t) + \cdots \\ &\equiv F_k(\{f\}, V) + \sum_q C_{kq} G_q(t) + \sum_{qr} C_{kqr} G_q(t) G_r(t) + \cdots \end{aligned} \quad (3.27)$$

という形で展開して、元の方程式 (3.18) に以上の式を代入することで $G_k(t)$ の方程式が得られ、その二次まで取ることで以下の方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \sum_k (\delta_{qk} - C_{qk}) [-z G_k(z)] &= I_q \equiv \Delta C_q + \sum_{kp} C_{qkp} \{-z \text{LT}[G_k(t) G_p(t)]\} \\ &\quad - (1 - f_q^c) [-z G_q(z)]^2 + \cdots \end{aligned} \quad (3.28)$$

ΔC_q はクロスオーバー一点からのずれ ($v \equiv V - V^c$) による値の変化を表す。

$\delta_{qk} - C_{qk}$ が逆行列を持つならば、この方程式を G_k について解くことができ、それが v について正則な振る舞いをすることがわかる。特異な解を持つためには $\delta_{qk} - C_{qk}$ が逆行列を持ってはならない。つまり C_{qk} の固有値が 1 であるということである。よって右と左の固有ベクトルをそれぞれ $e_k^c, \hat{e}_k^c$ とすると

$$\sum_k C_{qk} e_k^c = e_q^c, \quad \sum_q \hat{e}_q^c C_{qk} = \hat{e}_k^c \quad (3.29)$$

ここでこれらの固有ベクトルの各要素 $e_q^c, \hat{e}_k^c$ は正であり、計量は以下のように取る。

$$\sum_k \hat{e}_k^c e_k^c = \sum_q (1 - f_q^c) e_q e_q = 1 \quad (3.30)$$

(3.28) の左辺から $\hat{e}_k^c$ をかけて和を取ることで、解くべき方程式は

$$\sum_k \hat{e}_k^c I_k = 0 \quad (3.31)$$

となる。ここで解を特異な部分とそうでない部分に分ける。

$$G_k = e_k^c G + \delta G_k \quad (3.32)$$

δG_k は特異な部分を持たない、つまり特異な部分とは直交するので

$$\sum_k \hat{e}_k^c \delta G_k(z) = 0 \quad (3.33)$$

これを (3.28) に代入して左から $\hat{e}_k^c$ をかけて k で和を取ることで

$$\sigma - \lambda z \text{LT} \left[G(t)^2 \right] - [-zG(z)]^2 = 0 \quad (3.34)$$

という形の式が得られる。ここで

$$\sigma \equiv \sum_k \hat{e}_k^c \left(\frac{\partial F_k}{\partial V} \right)^c \cdot v \quad (3.35a)$$

$$\lambda \equiv \sum_{qkp} \hat{e}_q^c C_{qkp} e_k^c e_p^c \quad (3.35b)$$

と定義した。 σ はクロスオーバー点からのずれを表すパラメーターである。 λ は指数パラメーターと言われ、クロスオーバーの特異性を表す。

今、ちょうどクロスオーバー点直上、つまり $\sigma = 0$ のとき (3.34) は

$$\lambda z \text{LT} \left[G^c(t)^2 \right] + [-zG^c(z)]^2 = 0 \quad (3.36)$$

という形になる。これは特徴的な時間スケールを持たない。この解として $G^c(t) = t^{-x_\lambda}$ のような power law を仮定すると、これの Laplace 変換は Γ 関数で得られるので

$$\frac{\Gamma(1-x_\lambda)^2}{\Gamma(1-2x_\lambda)} = \lambda \quad (3.37)$$

となる。この方程式の解は正負それぞれ一つずつあり、 $x = a_\lambda, -b_\lambda$ で与えられる。 a の場合は $t \rightarrow \infty$ で $G_k(t) \rightarrow 0$ となることから、相関関数が有限の値を持つことが分かる。これは a が二段階緩和の後期過程に対応している。それに対して b は前期過程クロスオーバー点近傍の指数を表す。つまり $x_\lambda = a$ の場合だけ書き下すならば

$$G^c(t) = \left(\frac{t}{t_0} \right)^a \quad (3.38)$$

(3.34) の形から $G(t)$ の形が以下のように与えられることが分かる。

$$G(t) = \sqrt{|\sigma|} g_\pm(\omega_\sigma t), \quad G(z) = \frac{\sqrt{|\sigma|}}{\omega_\sigma} g_\pm\left(\frac{z}{\omega_\sigma}\right) \quad (3.39)$$

$\pm$ の符号は σ の符号を表している。この式が $\sigma \rightarrow 0$ で (3.38) と一致せねばならないので

$$G(t) \sim \left(\frac{t}{t_0} \right)^{-a} \sim \sqrt{|\sigma|} (\omega_\sigma t)^{-a} \quad (3.40)$$

これから (3.34) は

$$\omega_\sigma = \frac{|\sigma|^{1/2a}}{t_0} \quad (3.41)$$

という時間でスケールされる⁶。 $\hat{t} \equiv \omega_\sigma t$ 、 $\hat{z} \equiv z/\omega_\sigma$ と定義すれば (3.34) は

$$\mp \frac{1}{\hat{z}} + \lambda \text{LT} \left[g_\pm(\hat{t})^2 \right] + \hat{z} g_\pm(\hat{z})^2 = 0 \quad (3.42)$$

⁶つまり特徴的な時間スケールが ω_σ^{-1} で与えられる。これが転移点 $\sigma = 0$ で発散することから power law が適切であることは分かるであろう。

と書き直される。

最初に $\sigma > 0$ の場合を考えてみよう。 $\hat{z} \rightarrow 0$ でこの式は発散してしまうので、この発散項が第二項と第三項でキャンセルされることを要請する。つまり $g_+(\hat{t}) \rightarrow g_\infty > 0$, $g_+(\hat{z}) \rightarrow -g_\infty/\hat{z}$ とする。これを代入することで

$$g_+(\hat{t}) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{1-\lambda}} \quad \text{as } \hat{t} \rightarrow \infty \quad (3.43)$$

(3.42) などから $\sigma > 0$ の領域で

$$f_k = f_k^c + h_k \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{1-\lambda}} \quad \left(h_k \equiv (1 - f_k^c)^2 e_k^c \right) \quad (3.44)$$

と書くことができる。

$\sigma < 0$ のときは正のときと同様にすると $g_-(\hat{t}) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{-1-\lambda}}$ となり、実数値を持たない。これは十分時間が経つことで f_k^c から離れていくことを表している。短時間の振る舞い $\hat{z} \rightarrow \infty$ とすることで $x_\lambda = -b$ の解で表され⁷、

$$g_-(\hat{t}) = -B\hat{t}^b \quad (3.45)$$

これから

$$\Phi_k(t) = f_k^c - h_k B \left(\frac{t}{\tau} \right)^b, \quad (\tau \equiv t_0 |\sigma|^{-\gamma}) \quad (3.46)$$

これと (3.41) から

$$\gamma \equiv \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b} \quad (3.47)$$

となる。

σ の負の解は ω_σ^{-1} よりも長い時間スケールで変化する。この時間スケールの緩和を von Schweidler の法則という。しかしながらここまでの議論は f_k^c 近傍に限られている。より長い時間スケールの、クロスオーバー点から離れた緩和を α 緩和と呼ばれている。

3.2.2 α 緩和

(3.18) の Laplace 変換を書き下してみる。

$$\frac{\Phi_k(z)}{1 + z\Phi_k(z)} = \frac{z}{\Omega_k^2} + \text{LT} [F_k(\{\Phi\}, V)] \quad (3.48)$$

時間のスケールは以上で議論した通り $z \sim \tau'^{-1} \ll \omega_\sigma$, $\Phi_k(z) \sim z^{-1} \sim \tau'$ なので右辺第一項は落とすことができる。これにより、以下のようなスケールされた解が得られる。

$$\Phi_k(t) = \varphi_k(t/\tau'), \quad \Phi_k(z) = \tau' \varphi_k(\tau' z) \quad (3.49)$$

ここで $\tilde{t} \equiv t/\tau'$, $\tilde{z} \equiv \tau' z$ として

$$\frac{\varphi_k(\tilde{z})}{1 + \tilde{z}\varphi_k(\tilde{z})} = \text{LT} [F_k\{\varphi(\tilde{t})\}, V^c] \quad (3.50)$$

⁷短時間で正則な方の解である。

時間スケール τ' が長いことを考えれば $\tilde{t} \ll 1$ であるので、 $\varphi_{\mathbf{k}}(t)$ はクロスオーバー点の値 $f_{\mathbf{k}}^c$ に近い。これより

$$\varphi(\tilde{t}) = f_{\mathbf{k}}^c + h_{\mathbf{k}} \mathcal{G}(\tilde{t}) \quad (3.51)$$

とできて、(3.36) と同様にして

$$\lambda \tilde{z} \text{LT} \left[\mathcal{G}(\tilde{t})^2 \right] + [-\tilde{z} \mathcal{G}(\tilde{z})]^2 = 0 \quad (3.52)$$

$\tilde{t}$ が小さい領域で有限の解を取るのであれば、von Schweidler 型の解が適用され、

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\tilde{t}) = f_{\mathbf{k}}^c - h_{\mathbf{k}} \tilde{B} \tilde{t}^b \quad (3.53)$$

となる。このスケールされた解は time-temperature superposition といわれている。何故なら時間の変化が温度に依存した時間のスケール τ を適当に変えることで吸収できるからである。また、今回は時間スケールが小さい場合を考えたが、 $\tilde{t}$ が大きな場合の解は数値的に行うしかない。

今まではこれ以上の緩和過程がないものとして計算してきたが、実際に更なる緩和は起こりうる。これはある自由エネルギーの準安定状態から他の自由エネルギーの準安定状態に移る過程で、**Hopping Process** と呼ばれている。これについては後ほど議論する。

最後に MCT のココロを整理しておこう。

- 静的なインプットパラメーター (例えば $S_{\mathbf{k}}$, T など) からダイナミクス方程式を得る (Götze 方程式)。
- クロスオーバー点 T_c や ρ_c で Götze 方程式の分岐という形で特異性が現れる。つまりエルゴード・非エルゴード転移が起きる。
- 以上の議論は平均場理論 (Homogeneous Theory) の一種である。
- マクロな性質を導くのに分子間距離程度の小さいスケールを重視した (鳥籠効果)。

3.3 モード結合理論と数値計算及び実験結果の比較

コロイドガラスが数値計算や実験でよく用いられる。というのもコロイドガラスは以下の理由で理想的な実験材料となるからである。

- コロイド粒子自体がメゾスコピックなので Hopping が無視できる。
- 剛体球の系のような単純なモデルで数値計算が完全にできる。

3.3.1 密度-密度相関関数の変化比のプロット

3.2.1 節の結果からクロスオーバー点近傍の β 緩和領域では、実空間の形で書いて

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = F(\mathbf{r}) + H(\mathbf{r}) G(t) \quad (3.54)$$

となる。ここで固定された t' について

$$\begin{aligned} \Delta\Phi(\mathbf{r}, t) &\equiv \Phi(\mathbf{r}, t) - \Phi(\mathbf{r}, t') \\ &= H(\mathbf{r}) [G(t) - G(t')] \end{aligned} \quad (3.55)$$

を定義すると、

$$\frac{\Delta\Phi(\mathbf{r}, t)}{\Delta\Phi(\mathbf{r}', t)} = \frac{H(\mathbf{r})}{H(\mathbf{r}')} \quad (3.56)$$

となる。これは $t \neq t'$ でも t に依存しない形式になっている。これを特定の 1 粒子 (tagged particle) について追いかけて数値計算した結果が図 3.1 である。

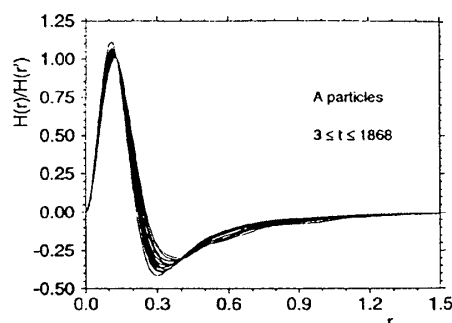


図 3.1: 時間に依らずほぼ同一のグラフを描く [9]。

3.3.2 密度-密度相関関数のプロット

図 3.3 は R をコロイドの半径として指定された qR での相関関数の時間変化を測定したものである。 R を変えたグラフが描かれている。上のグラフの破線のプロットは $\exp(-q^2 Dt)$ なる形をした通常の拡散を表している。この系で凍結の起こるのは $qR \simeq 3.46$ となっており、下のグラフの中でも特に黒丸や黒三角のものが鳥籠効果による凍結を表している。これはモード結合理論で予測されたことラインとほぼ一致している。

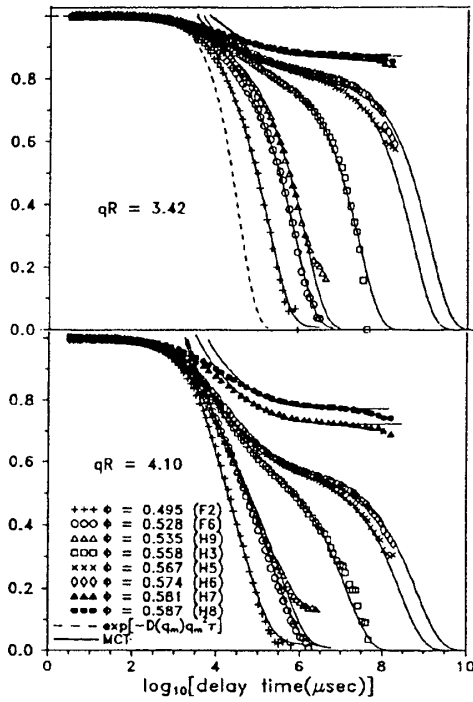


図 3.2: 実線が MCT による理論値 [9]。

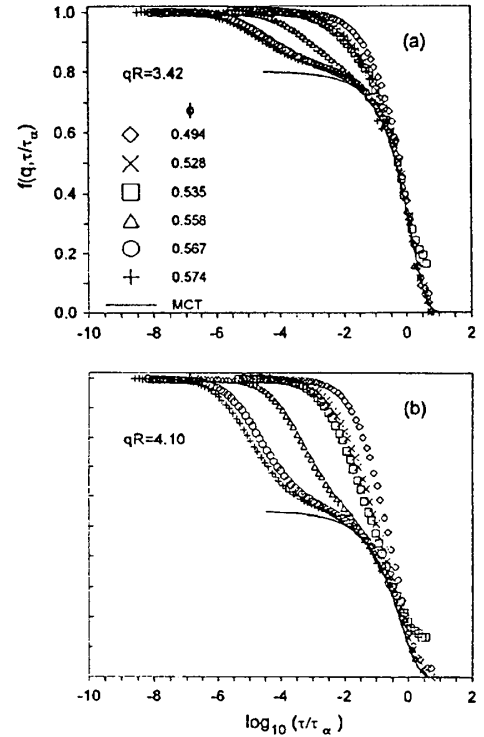


図 3.3: 実線が MCT による理論値 [9]。

3.3.3 α 緩和における時間のスケーリング

図 3.2 は密度相関関数を図 3.3 と同様にして測定したものである。横軸は 3.2.2 小節で示された通り、スケーリング時間を τ' として $\log(t/\tau')$ を用いている。スケールされた時間に対して相関関数は長時間で一致している。

3.3.4 緩和時間の増大

図 3.4 は α および β 緩和のスケーリング時間がそれぞれ $\tau_\alpha \propto |\sigma|^{-\gamma}$ 、 $\tau_\beta \propto |\sigma|^{-\delta}$ となっていることを確かめたもの。 σ はセパレーションパラメーターで、この場合、体積分率を φ として、 $\sigma \propto \varphi - \varphi_c$ としている。黒四角は実験的に得られた τ_β の値であり、白四角が τ_α の観測結果である。丁度 $\sigma = 0$ のあたりで緩和時間が増大していることが分かるであろう。

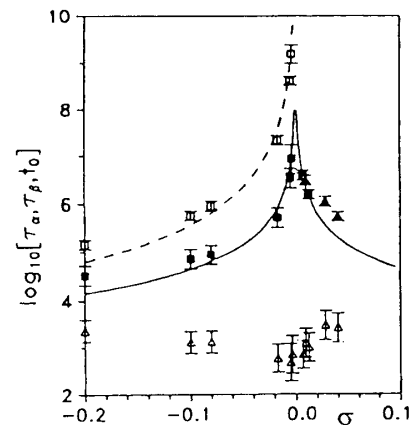


図 3.4: セパレーションパラメーター σ を横軸として緩和時間をプロット [9]。

第4章 動的密度汎関数法とガラス転移

前章のモード結合理論の欠点の一つは、非エルゴード領域で重要になると思われる熱的活性化過程 (所謂ホッピング過程) を自然な形で取り入れられない点である。この欠点を補い、エルゴード領域で今までのモード結合理論に帰着し、且つ熱的活性化過程が自然に含まれるような理論としてこの章で述べる動的密度汎関数理論が考え出された。

4.1 動的密度汎関数法

4.1.1 モデル方程式

$\rho(\mathbf{r})$ と $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ についての分布関数を $D_t(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\})$ としたとき、これの従う方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} D_t(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\}) = \mathcal{L}(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\}) D_t(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\}) \quad (4.1)$$

と書くことができる。 $\mathcal{L}(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\})$ を裸の輸送係数の部分 $\mathcal{L}^0(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\})$ とそれ以外 $\mathcal{L}^1(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\})$ に分ける。これらはそれぞれ

$$\mathcal{L}^0(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\}) \equiv \nu_0 \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta \mathbf{j}(\mathbf{r})} \cdot \left(k_B T \frac{\delta}{\delta \mathbf{j}(\mathbf{r})} + \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r})}{m\rho(\mathbf{r})} \right) \quad (4.2a)$$

$$\mathcal{L}^1(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\}) \equiv \int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r})}{m} + \frac{\delta}{\delta \mathbf{j}(\mathbf{r})} \cdot \left(\rho(\mathbf{r}) \nabla \frac{\delta \tilde{H}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \right] \quad (4.2b)$$

と定義されている。ここで

$$\tilde{H}(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\}) \equiv \int d\mathbf{r} \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r})^2}{2m\rho(\mathbf{r})} + H(\{\rho\}) \quad (4.3)$$

である。

4.1.2 動的密度汎関数方程式の導出

$\mathbf{j}$ が ρ よりずっと速く変化することから、断熱的に (4.1) から $\mathbf{j}$ を消去して ρ についての分布関数の閉じた方程式が求まる。つまり

$$D_t^\rho(\{\rho\}) \equiv \int d\{\mathbf{j}\} D_t(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\}) \quad (4.4)$$

の方程式を導くわけである。この計算は Laplace 変換をすれば簡単に行える。つまり

$$D_z^L(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\}) = \frac{1}{z - \mathcal{L}} D_{t=0}(\{\rho\}, \{\mathbf{j}\}) \quad (4.5)$$

という形式的な解に対して縮約を取ることで求まる。このタイプの問題は射影演算子を使うことで厳密かつ一般的な取り扱いができるが、ここでは初等的な手順に従う。以後、混乱がない場合は添え字や引数を省略する。

まず、演算子の恒等式

$$\frac{1}{z - \mathcal{L}} = \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} + \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} \mathcal{L}^1 \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} + \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} \mathcal{L}^1 \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} \mathcal{L}^1 \frac{1}{z - \mathcal{L}} \quad (4.6)$$

を用いて¹(4.5) を

$$D_z^L = \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} D_{t=0} + \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} \mathcal{L}^1 \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} D_{t=0} + \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} \mathcal{L}^1 \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} \mathcal{L}^1 D_z^L \quad (4.7)$$

という形に書き直す。ここで初期条件を

$$D_{t=0} = D_e^j(\{\rho\}\{j\}) D_{t=0}^\rho(\{\rho\}) \quad (4.8)$$

という形にする²。これは運動量密度が速い変数で、密度に比べて十分速く緩和して平衡状態になるという過程に基づいている。ここで

$$\mathcal{L}^0 D_e^j = 0, \quad \int d\{j\} \mathcal{L}^0 \cdots = 0, \quad \int d\{j\} \mathcal{L}^1 D_e^j \cdots = 0 \quad (4.9)$$

という関係を用いれば³第二項は消えて

$$D_z^{\rho L} = \frac{1}{z} D_{t=0}^\rho + \frac{1}{z} \int d\{j\} \mathcal{L}^1 \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} \mathcal{L}^1 D_z^L \quad (4.10)$$

となる。これでもまだこの方程式は D_z^ρ について閉じていないので、 $D_z^L \approx D_e^j D_z^{\rho L}$ という形に近似する。これは j が常に局所平衡状態にあるということを意味する。先ほど述べたように、運動量密度の緩和時間が十分速いという過程に基づいている。このようにして、元の方程式は

$$(z - \Gamma_z) D_z^{\rho L} = D_{t=0}^\rho \quad (4.11)$$

という形にまで整理される。ここで

$$\Gamma_z \equiv \int d\{j\} \mathcal{L}^1 \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} \mathcal{L}^1 D_e^j \quad (4.12)$$

と定義している。まだまだ複雑な形をしているので以下の関係式を用いてもう少し整理してみよう。

$$\int d\{j\} \mathcal{L}^1 \cdots = \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \int d\{j\} \frac{\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r})}{m} \cdots \quad (4.13a)$$

$$\mathcal{L}^1 D_e^j \cdots = D_e^j \int d\mathbf{r} \frac{\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r})}{mk_B T} \left(k_B T \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta H}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \cdots \quad (4.13b)$$

これを用いれば

$$\Gamma_z = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \int d\{j\} \frac{\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r})}{m} \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} \frac{\nabla' \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}')}{mk_B T} D_e^j \left(k_B T \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta H}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \quad (4.14)$$

$$\frac{1}{z - \mathcal{L}^0} \mathcal{L}^1 \frac{1}{z - \mathcal{L}} = \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} [(z - \mathcal{L}^0) - (z - \mathcal{L})] \frac{1}{z - \mathcal{L}} = \frac{1}{z - \mathcal{L}} - \frac{1}{z - \mathcal{L}^0}$$

を繰り返し用いれば証明できる。

²ただし

$$D_e^j(\{\rho\}, \{j\}) \propto \exp \left(- \int d\mathbf{r} \frac{j(\mathbf{r})^2}{2m\rho(\mathbf{r})k_B T} \right), \quad D_e^\rho(\{\rho\}) \propto \exp \left(- \frac{H(\{\rho\})}{k_B T} \right)$$

である。

³最後の $\cdots$ には j が含まれていないものとする。

この最も複雑な部分は j の汎関数積分の部分であるが、以下のように近似する

$$\begin{aligned} \int d\{j\} \frac{\nabla \cdot j(r)}{m} \frac{1}{z - \mathcal{L}^0} \frac{\nabla' \cdot j(r')}{mk_B T} D_e^j &\approx \tau \int d\{j\} \frac{\nabla \cdot j(r)}{m} \frac{\nabla' \cdot j(r')}{mk_B T} D_e^j \\ &= \frac{\tau}{m} \nabla \cdot \nabla' \rho(r) \delta(r - r') = -\frac{\tau}{m} \nabla \rho(r) \cdot \nabla \delta(r - r') \end{aligned} \quad (4.15)$$

これはつまり $(z - \mathcal{L}^0)^{-1}$ の部分がおおよそ運動量密度の緩和時間 τ 程度になるという近似である⁴。これから Γ の最終的な形が得られる。

$$\Gamma_z = \Gamma = - \int dr \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \nabla \cdot \rho(r) \nabla \left(k_B T \frac{\delta}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta H}{\delta \rho(r)} \right) \quad (4.16)$$

以上より求めるべき方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} D_t^\rho(\{\rho\}) = \Gamma(\{\rho\}) D_t^\rho(\{\rho\}) \quad (4.17)$$

となる。

この方程式とファクトリゼーション近似組み合わせて3章で導出したセルフコンシステントな方程式を導くことができる。これは次節で行う。上で導出した式の特徴は、系の状態が「自由エネルギー地形」 $H(\{\rho\})$ で与えられていることである。これは熱的活性化過程を含むことができることを意味している。

4.2 動的密度汎関数法とモード結合理論

4.2.1 動的密度汎関数方程式によるモード結合方程式の導出

一般的な分布関数の時間発展は

$$\frac{\partial}{\partial t} D(\{a\}, t) = \mathcal{L}(\{a\}) D(\{a\}, t) \quad (4.18)$$

という方程式に従う。 $D_e(\{a\})$ を平衡分布として分布関数を規格化すると

$$\Psi(\{a\}, t) \equiv \frac{D(\{a\}, t)}{\sqrt{D_e(\{a\})}} \quad (4.19)$$

とできる。この時間発展は

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{a\}, t) = \mathcal{H}(\{a\}) \Psi(\{a\}, t) \quad (4.20)$$

ただし

$$\mathcal{H}(\{a\}) \equiv \frac{1}{\sqrt{D_e(\{a\})}} \mathcal{L}(\{a\}) \sqrt{D_e(\{a\})} \quad (4.21)$$

と定義した。詳細釣り合いの条件は

$$\mathcal{H}^\dagger = \mathcal{H} \quad (4.22)$$

⁴一行目から二行目は Gauss 積分の性質を用いた。

と書かれる⁵。量子力学の言葉では平衡分布は基底状態に対応していて

$$|g\rangle \equiv \Psi_g(\{a\}) \equiv \sqrt{D_e(\{a\})} \quad (4.23)$$

と書かれる。そしてさらに

$$\mathcal{H}|g\rangle = 0 \quad (4.24)$$

である。平衡状態が安定であるためには $\mathcal{H}$ の他の固有値が負でなければならない。これより一般的に

$$\mathcal{H}(\{a\}) = - \sum_{\alpha} U_{\alpha}^{\dagger}(\{a\}) U_{\alpha}(\{a\}) = -\mathbf{U}^{\dagger} \cdot \mathbf{U} \quad (4.25)$$

と書かれる⁶。特に 4.1.2 節の流体についての動的密度汎関数方程式の場合は $d_0 \equiv \tau/m$ として

$$\mathcal{H}(\{a\}) = - \int d\mathbf{r} \mathbf{U}^{\dagger}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{U}(\mathbf{r}) \quad (4.26a)$$

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}) \equiv -d_0^{1/2} \rho(\mathbf{r})^{1/2} \left\{ \nabla \left(\frac{\beta}{2} \frac{\delta H}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \right\} \quad (4.26b)$$

ここで A を物理量、例えば $\rho_{\mathbf{k}}$ として、 A の相関関数は

$$C_A(t) \equiv \langle A(t) A(0) \rangle = \langle g| A e^{t\mathcal{H}} A |g\rangle \quad (4.27)$$

と書ける。 $C_A(0) = 1$ となるように A を取るとして、これの Laplace 変換は

$$C_A(z) = \langle g| A \frac{1}{z - \mathcal{H}} A |g\rangle \quad (4.28)$$

と書かれる。これに対して以下のような射影演算子を定義することで、記憶効果を含んだ方程式に書き直されることが以下分かる。

$$\mathcal{P}_A \equiv A |g\rangle \langle g| A \quad (4.29)$$

これを用いて相関関数は

$$C_A(z) = \langle g| A \mathcal{P}_A \frac{1}{z - \mathcal{H}} \mathcal{P}_A A |g\rangle \quad (4.30)$$

のように書かれる。ここで (A.12) を用いれば

$$C_A(z) = \frac{1}{z - K_A - M_A(z)} \quad (4.31)$$

⁵ $\mathcal{H}$ の固有状態を $|n\rangle$ として、遷移確率が対称になるには

$$\langle m| \mathcal{H} |n\rangle = \langle n| \mathcal{H} |m\rangle$$

でなければならない。これから $\mathcal{H}$ が Hermite 演算子であることが分かる。

⁶ U_{α} の固有状態を $|n\rangle$ 、固有値を $e_{n,\alpha}$ と書く。このとき

$$\mathcal{H}|n\rangle = - \sum_{\beta} U_{\alpha}^{\dagger} U_{\beta} |n\rangle = - \sum_{\alpha} U_{\alpha}^{\dagger} e_{n,\alpha} |n\rangle = - \sum_{\alpha} |e_{n,\alpha}|^2 |n\rangle$$

となるので確かに負の固有値を持つ。

とできる。ここで

$$K_A \equiv \langle g | A \mathcal{H} A | g \rangle \quad (4.32a)$$

$$M_A(z) \equiv \langle g | A \mathcal{H} \frac{1}{z - \hat{\mathcal{H}}} \mathcal{Q}_A \mathcal{H} A | g \rangle \quad (4.32b)$$

$$\hat{\mathcal{H}} \equiv \mathcal{Q}_A \mathcal{H} \mathcal{Q}_A \quad (4.32c)$$

と定義した。 $\hat{\mathcal{H}}$ はその形からも分かるように、 A の非線形部分を取り出したものである。これを実時間で書き直せば

$$\frac{\partial}{\partial t} C_A(t) = K_A C_A(t) + \int_0^t ds M_A(s) C_A(t-s) \quad (4.33)$$

そして記憶関数は

$$M_A(t) = \langle g | A \mathcal{H} e^{t\hat{\mathcal{H}}} \mathcal{Q}_A \mathcal{H} A | g \rangle \quad (4.34)$$

という形になる。

この段階で近似として $\mathcal{Q}_A \mathcal{H} A | g \rangle$ と $\langle g | A \mathcal{H} \mathcal{Q}_A$ から現れる非線形項をファクトリゼーションする方法が時々取られる。しかしガラスのような寿命の長くなったものについては誤った結果に結びつくことになる。寿命が長くなるためには (4.33) の右辺がうまいこと消えてくれねばならない。精度の悪い近似をするとこのようなことは起こりえない。このような問題を回避するには既約記憶関数[14]を導入せねばならない。

この目的のために、ここで新しい射影演算子 P と $Q \equiv 1 - P$ を導入する。

$$P \equiv U A | g \rangle \left(\langle g | A U^\dagger \cdot U A | g \rangle \right)^{-1} \langle g | A U^\dagger \quad (4.35)$$

そして $\mathcal{H}$ を

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (4.36)$$

のように分解する。ここで

$$\mathcal{H}_0 \equiv -U^\dagger \cdot P \cdot U, \quad \mathcal{H}_1 \equiv -U^\dagger \cdot Q \cdot U \quad (4.37)$$

と定義した。演算子の恒等式

$$\frac{1}{z - \mathcal{H}} = \frac{1}{z - \mathcal{H}_1} + \frac{1}{z - \mathcal{H}_1} \mathcal{H}_0 \frac{1}{z - \mathcal{H}} \quad (4.38)$$

を用いることで (4.32b) は

$$M_A(z) = M_A^{\text{ir}}(z) + M_A(z) M_A^{\text{ir}}(z) K_A^{-1} \quad (4.39)$$

なる形に書くことができる。ここで

$$M_A^{\text{ir}} \equiv \langle g | A \mathcal{H} \frac{1}{z - \mathcal{H}_1} \mathcal{Q}_A \mathcal{H} A | g \rangle \quad (4.40)$$

である。以上の結果をまとめると

$$C_A(z) = \frac{1}{z - K_A - M_A(z)} \quad (4.41a)$$

$$M_A(z) = \frac{M_A^{\text{ir}}(z)}{1 - M_A^{\text{ir}}(z) K_A^{-1}} \quad (4.41b)$$

転移点近傍で小さい z については

$$C_A(z) \rightarrow \infty \quad (4.42a)$$

$$K_A + M_A(z) \rightarrow 0 \quad (4.42b)$$

$$M_A^{\text{ir}}(z) \rightarrow \infty \quad (4.42c)$$

(4.42b) は右辺がうまく消えたことを示している。 M_A^{ir} に対して近似を用いるのは $M_A(z)$ に近似を適用するよりも容易にできる。

流体モデルでは A として

$$A = \frac{1}{\sqrt{NS_k}} \rho_k \quad (4.43)$$

をとることができる。以上の議論を踏まえれば

$$K_A = -\frac{k^2 d_0^2}{S_k} \quad (4.44a)$$

$$M_A^{\text{ir}}(t) = \frac{(\beta d_0)^2}{VS_k} \langle \mathbf{k} \cdot \mathbf{f}_{-\mathbf{k}} \mathcal{Q}_A e^{-t\mathcal{H}_1} \mathcal{Q}_A \mathbf{k} \cdot \mathbf{f}_{\mathbf{k}} \rangle \quad (4.44b)$$

$\mathbf{f}_{\mathbf{k}}$ は (3.8) の Fourier 変換である。 $\mathbf{f}_{\mathbf{k}}$ は ρ_q の線形部分と二次の部分を含んでいる。線形部分は $\mathcal{Q}_A$ のために消えるので、(4.44b) の右辺は四体の相関関数の和でできている。これに対してファクトリゼーション近似をすれば Götze 方程式が得られる。

4.3 数値計算の結果 [6]

4.3.1 活性化過程を考慮した長時間の振る舞い

格子サイズが $\tilde{L}^3$ の格子気体モデルを用いて考える。そのため Fock 空間のような記法を用いる。

$$\mathbf{n} = \{n_1, n_2, \dots, n_{\tilde{L}^3}\} \rightarrow |\mathbf{n}\rangle \quad (4.45)$$

ここで以下のような $|\Psi_{\text{ref}}^{(\alpha)}\rangle$ を定義する。

$$|\Psi_{\text{ref}}^{(\alpha)}\rangle = \frac{1}{\|\langle \mathbf{n} \rangle^{(\alpha)}\|} |\langle \mathbf{n} \rangle^{(\alpha)}\rangle \quad (4.46)$$

α は複数あると思われる自由エネルギーの底に名前をつけたものである。(4.46) の前についている部分はただの規格化因子ではなく、特定の時間スケールでの系のエルゴード性を表すものである。系がエルゴード的かどうかを見るのに適当な相関関数として

$$q_{\alpha\beta} \equiv \langle \Psi_{\text{ref}}^{(\alpha)} | \Psi_{\text{ref}}^{(\beta)} \rangle, \quad (\alpha \neq \beta) \quad (4.47)$$

を用いる。系の体積比 (packing fraction) を適当に変えて数値計算した結果が図 4.1 である。 $\eta = 0.312$ や $\eta = 0.390$ などは 1 あたりで鋭いピークを作っており、自由エネルギーの底が一つである液体の状態を示唆する。それに対して $\eta \simeq 0.43$ を超えたあたりから徐々に分布が広くなる。これは自由エネルギーの極小が複数あることを反映していると考えられる。

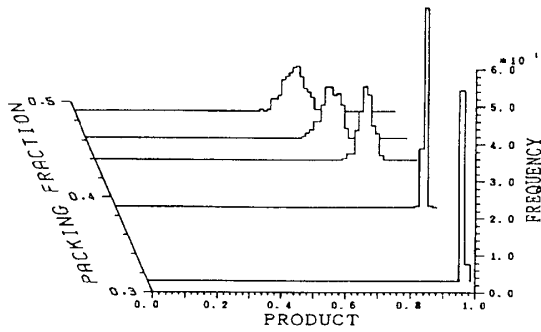


図 4.1: $q_{\alpha\beta}$ の分布をモンテカルロを用いて $\eta = 0.312, 0.390, 0.440, 0.463, 0.491$ で行った結果 [6]。

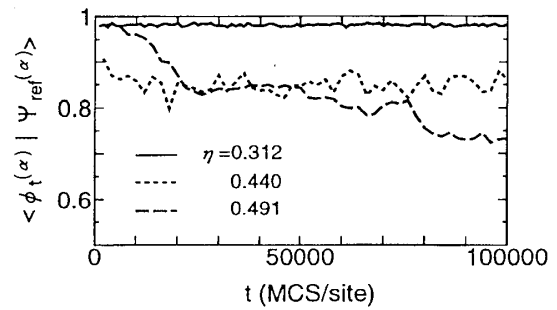


図 4.2: $q(t)$ の分布を数値計算した結果 [6]。

一方、時間相関関数を見るために

$$|\phi_t^{(\alpha)}\rangle \equiv \frac{1}{\|\langle n \rangle_t^{(\alpha)}\|} |\langle n \rangle_t^{(\alpha)}\rangle \quad (4.48)$$

を定義する。ここで

$$|\langle n \rangle_{\tau;t}^{(\alpha)}\rangle \equiv \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} dt' |n(t')\rangle \quad (4.49)$$

である。 t は初期状態が問題にならない程度に大きく取り、 τ は α 緩和程度の時間スケールに取る。 τ の時間で平均されたこの状態は、自由エネルギーの特定の底 (α と名づける) に依存する。そして時間相関関数を

$$q(t) \equiv \langle \phi_t^{(\alpha)} | \Psi_{\text{ref}}^{(\alpha)} \rangle \quad (4.50)$$

と定義して数値計算した結果が図 4.2 である。図 4.1 と同様に液体に相当すると思われる $\eta = 0.312$ はおおよそ 1 のあたりで一定である。それに対して $\eta \simeq 0.430$ を超えたあたりから相関関数が減衰し始める。これは自由エネルギー地形の上の Hopping process を表していると考えられる。

第5章 van der Waals グラス

5.1 動的 van der Waals 模型

過冷却液体とガラス転移の第一原理的取り扱いが困難なのは

- 微視的スケール (10 Å 程度) の現象
- 長時間 (10⁹ 秒以上) の現象

である事による。モード結合理論は大胆な仮定に基づきながらもある程度の成功を収めてきたが前述の諸問題が残っている。ここでは今ひとつの理想化された模型、van der Waals 模型について議論する。具体的には

- 液体粒子間の分子間力を微視的な短距離力とその他の長距離力の部分にわけける。
- 短距離分子間力のための液体を一つのレファレンスと考え、これについてはガラス転移や普通の相転移などの異常は一切ないものとする。

これは相転移の van der Waals 模型に他ならない。今回の目的はこれをダイナミクスに適用することである。結論から言うと、この模型の最大の利点は液体の動力学に於ける最も困難な粒子間の動的な微視的相関に立ち入らずにすむ事にある。この立場で現在のモード結合理論に内在する仮定や近似を吟味する事が可能になる¹。

5.1.1 流体方程式からのモデルの構築

長距離相互作用ポテンシャルとしては以下のような Kac 型に取る。

$$U(r) = l^{-d} U^*(r/l) \quad (5.1)$$

このポテンシャルを元にする流体方程式を用いたモデルは

$$m \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (5.2a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\nabla p(\mathbf{r}, t) + \nu \nabla^2 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) + \rho(\mathbf{r}, t) \nabla \int d\mathbf{r}' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}', t) + \mathbf{R}(\mathbf{r}, t) \quad (5.2b)$$

(5.2b) の右辺第三項が長距離力の項である。ここで $\mathbf{j}$ を消去して揺らぎについて二次まで取ると²

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta \rho(\mathbf{r}, t) &= m c_0^2 \nabla^2 \delta \rho(\mathbf{r}, t) + \rho_0 \nabla^2 \int d\mathbf{r}' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}') \\ &\quad + m \nu \nabla^2 \delta \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \delta \rho(\mathbf{r}, t) \nabla \int d\mathbf{r}' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}', t) + \mathbf{R}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (5.3)$$

$R(\mathbf{r}, t) \equiv -\nabla \cdot \mathbf{R}(\mathbf{r}, t)/m$ と定義した。 $R, \mathbf{R}$ は通常の熱的揺動力である。問題なのは $U(\mathbf{r})$ の具体形である。液体-気体相転移では長波長のスケールで転移が起きるという要請から、ポテンシヤ

¹より詳しくは [15] を参照のこと。

²[17] 第 5 章参照。

ルは $k \rightarrow 0$ で最小になることが求められる。それに対してガラス転移では $k_m \neq 0^3$ で極小になることが求められる。

この式に対して Langevin 方程式 (射影演算子) の方法を用いるのであれば 3.1 節と似た結果が得られるが、射影演算子の方法を用いないでモード結合方程式を導いたのは Dawson[24] であった。

5.1.2 Dawson の方法とモード結合理論

さて、(5.3) を Fourier 変換した式は以下ようになる。

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_k^2 \right) \rho_k(t) = \mathcal{F}_k(t) \quad (5.4)$$

ただし

$$\omega_k^2 \equiv k^2 \left(c_0^2 + \frac{\rho_0}{m} U_k \right) \equiv \frac{k^2 k_B T}{m S_k} \quad (5.5)$$

と定義した。そしてさらに

$$\mathcal{F}_k(t) \equiv \frac{1}{m} \mathcal{R}_k(t) = -\frac{1}{m} \int_q (\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}) U_q \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) \rho_q(t) \quad (5.6)$$

とも定義した。Zwanzig-森の理論では、非線形効果は記憶項 $\mathcal{M}_k$ とノイズ項 f_k に帰着したことを思い出すと、この非線形部分 $\mathcal{F}_k$ は

$$\mathcal{F}_k(t) = - \int_0^t ds \mathcal{M}_k(t-s) \frac{\partial}{\partial s} \rho_k(s) + f_k(t) \quad (5.7)$$

という形に書かれる。そしてこの記憶項 $\mathcal{M}_k$ は

$$\mathcal{M}_k(t) = \frac{\langle f_k(t) f_{-k}(0) \rangle}{\langle |\dot{\rho}_k|^2 \rangle} \quad (5.8)$$

となるのである。上二式より

$$\mathcal{M}_k(t) = \frac{1}{\langle |\dot{\rho}_k|^2 \rangle} \left\langle \left(\mathcal{F}_k(t) + \int_0^t ds \mathcal{M}_k(t-s) \frac{\partial}{\partial s} \rho_k(s) \right) \mathcal{F}_{-k}(0) \right\rangle \quad (5.9)$$

とできる。これからが Dawson の方法の要である。すなわち密度揺らぎは Gauss 統計に従うという仮説を導入する。 $\mathcal{F}_k$ は揺らぎの二次で書かれているので揺らぎの一次しか含まない右辺第二項は消える。密度相関関数は

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_k^2 \right) \phi_k(t) = - \int_0^t ds \mathcal{M}_k(t-s) \frac{\partial}{\partial s} \phi_k(s) \quad (5.10a)$$

$$\mathcal{M}_k(t) = \frac{\rho_0}{2m k^2 k_B T} \int_q |(\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}) U_q + \mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{q}) U_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}|^2 S_q S_{|\mathbf{k}-\mathbf{q}|} \phi_q(t) \phi_{|\mathbf{k}-\mathbf{q}|}(t) \quad (5.10b)$$

という方程式に従うことが分かった。そして初期条件は通常どおり

$$\phi_k(0) = 1, \quad \dot{\phi}_k(0) = 0 \quad (5.11)$$

³粒子間距離の逆数程度のオーダー

と取ればよい。もしここで直接相関関数 c_k を用いて

$$U_k \rightarrow -k_B T c_k \quad (5.12)$$

と書かれたとすると、Götze の理想的なモード結合方程式に帰着される。ただ、Götze のモード結合方程式との決定的な違いは $c(r)$ が非常に短距離であるのに対して $U(r)$ が長距離力であるという点である。

そして以前と同様に非エルゴードパラメーターを導入してエルゴード・非エルゴード転移を調べるという手法をとるのである。

5.1.3 モード結合方程式の正当化

前小節では密度揺らぎが Gauss 統計に従うという仮定を置いたことで二体相関の積の和という形に書き直すことができて、そしてそれによって (5.9) の第二項を消すことができたわけである。このような仮定は、モード結合理論で考えたように粒子間距離の逆数程度の波数領域では決して正当化されるわけではない。しかし van der Waals モデルでは考えている波数領域は相互作用 $U(r)$ の及ぶ範囲 l の逆数程度であるのでこのような近似が正当化されうる。

例えば四体相関関数 $F_4(r_1, r_2, r_3, r_4)$ を考えてみよう。 r_i と r_j はおおよそ l 程度離れているものとする。もし r_0/l が十分小さければ、短時間に十分多数の過程が起きるので Gauss 近似が零次近似として正当化される。つまり

$$F_4(r_1, r_2, r_3, r_4) \approx \sum_{\substack{4 \text{ つから } 2 \text{ つ} \\ \text{選ぶ組合せ全て}}} F_2 F_2 + O(r_0/l) \quad (5.13)$$

とできうる⁴。 l はミクロな大きさ r_0 よりも十分大きく取ってあるので F_4 はより低次の参照系の相関関数に帰着させることができ、 F_4 からのずれは $U(r)$ を含むことになる。これが $(r_0/l)^d$ という因子につながり、これをコントロールパラメーターとみなすことでコントロール可能な近似を得るわけである。

以上の議論から、ファクトリゼーション近似をモード結合理論に適用することの正当性には以下の二つの問題点がある。

- F_4 をコントロールパラメーターで展開しても F_2 自身が U の効果を含んでいるため、安易な展開は危険である。故にファクトリゼーションされた F_4 は小さなパラメーターについて整理せねばならない。
- 今求められているのは同時刻相関ではなく、時間相関関数である。もし U がなければ元の流体力学的方程式は線形であるので同時刻相関と時間相関の間で結果は異ならない。故に小さなパラメーターによる安易な展開は形式的には時間発展に起因する非線形効果と同じものである。上記と同じ理由で小さなパラメーターについて整理せねばならない。

5.2 レプリカ解析

多数の準安定状態がある系を取り扱う有力な方法として Real Replica 法がある。ここではこの方法を van der Waals グラスに応用してみる。この方法論的な事柄については [19, 23] を参照。

⁴これは後程述べる通り厳密な議論ではない

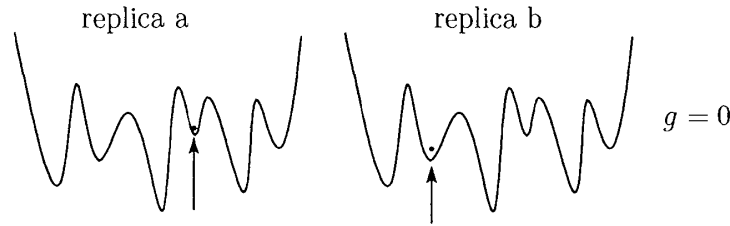
5.2.1 Real Replica Theory

まず始めに、磁性体の相転移を考えてみよう。自由エネルギーのお尻が二つに割れて、二つの状態のいずれかが実現されるとしよう。そのときの磁化 m は、二つの状態の一方の値に絞られないといけないので

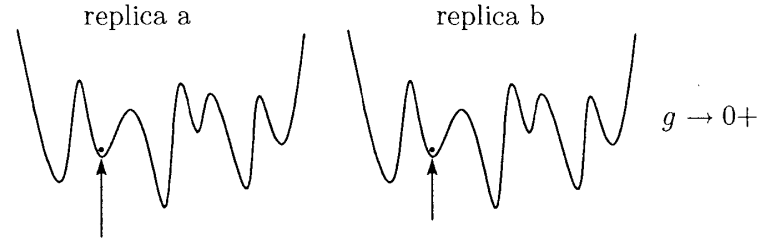
$$m = \lim_{h \rightarrow +0} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\partial F}{\partial h} \quad (5.14)$$

という形で、まず外場 h を導入して実現して欲しい方の状態だけを取り出し、そして熱力学的極限を取るのである。その後外場が 0 の極限を取る。この極限の順序が本質的に重要になる。

ガラスの場合は準安定状態が多数ある自由エネルギー地形を持っているため、このような操作が必要になる。準安定状態が多数あるために、多数のアンサンブルで平均を取ってもある特定の自由エネルギー極小での値は得られない。



磁性体の時と同じ対応で、対称性を破る「外場」 $g > 0$ を与えてやる必要がある。



汎関数 $H[\phi]$ をハミルトニアンとみなした系の平衡状態での自由エネルギーは [19] に従って

$$F_\phi(\beta) = -\frac{1}{\beta} \log \int d\phi \exp(-\beta H[\phi]) \quad (5.15)$$

これに外場 $\sigma(r)$ を次のように入れる。

$$F_\phi[\sigma, g, \beta] = -\frac{1}{\beta} \log \int d\phi \exp \left(-\beta H[\phi] - \frac{g}{2} \int d\mathbf{r} [\sigma(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r})]^2 \right) \quad (5.16)$$

M レプリカ系の温度 $(\beta M)^{-1}$ で σ に対する自由エネルギーは

$$F_\sigma(M, \beta) = \lim_{g \rightarrow +0} \left(-\frac{1}{\beta M} \log \int d\sigma \exp(-\beta M F_\phi[\sigma, g, \beta]) \right) \quad (5.17)$$

と書けるが、 M が整数のときは σ についての積分が簡単に実行できて、

$$F_\sigma(M, \beta) = \lim_{g \rightarrow +0} \left(-\frac{1}{\beta M} \log \int \prod_\rho d\phi^\rho \exp \left(-\beta \sum_\rho H[\phi^\rho] - \frac{g}{2M} \sum_{\rho < \lambda} \int d\mathbf{r} [\phi^\lambda - \phi^\rho]^2 \right) \right) \quad (5.18)$$

と表される。この式の $\log$ を具体的に計算するには恒等式

$$\log Z = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{Z^l - 1}{l} \quad (5.19)$$

がよく用いられる。以上の式の意味を説明すると、 a などで表される同じ自由エネルギー地形の複製について和を取ってからそれを $\log$ の前の M で平均するわけである。 $g > 0$ がある限り、異なる自由エネルギーのレプリカは互いに独立ではなく、実現確率が高いのは $\phi^b(\mathbf{r})$ と $\phi^c(\mathbf{r})$ が同じ値を取るときである。つまり異なるレプリカが同じ準安定状態に落ち着く。 $g \rightarrow +0$ とするわけであるが、厳密には $N \rightarrow \infty$ (熱力学的極限) を取った後に $g \rightarrow +0$ とすればすべてのレプリカ系は同じ準安定状態に落ち着くものと期待される (但し証明なし)。ここで熱力学的極限を取った後に $g \rightarrow +0$ としたものと、最初から $g = 0$ としたものととは根本的に異なるということに注意せねばならない。前者は準安定状態、後者は完全な熱平衡を表す。

これらを元に、準安定な状態のエントロピー (configurational entropy) を求めてみよう。これはエントロピーの定義より

$$\begin{aligned} S_c(\beta) &= \lim_{g \rightarrow +0} \left(\log \int d\sigma e^{-\beta F_\phi[\sigma, g, \beta]} + \int d\sigma (\beta F_\phi(\sigma, g, \beta)) e^{-\beta F_\phi[\sigma, g, \beta]} \Big/ \int d\sigma e^{-\beta F_\phi[\sigma, g, \beta]} \right) \\ &= \beta \left. \frac{\partial F_\sigma}{\partial M} \right|_{M=1} \end{aligned} \quad (5.20)$$

第一行の右辺は自由エネルギー、第二項はエネルギーを表す。この差がエントロピーになるのである。また、準安定状態を熱平衡とみなしたときの自由エネルギーは

$$F_c(\beta) = \lim_{g \rightarrow +0} \left(\int d\sigma F_\phi[\sigma, g, \beta] e^{-\beta F_\phi[\sigma, g, \beta]} \Big/ \int d\sigma e^{-\beta F_\phi[\sigma, g, \beta]} \right) = \left. \frac{\partial M F_\sigma}{\partial M} \right|_{M=1} \quad (5.21)$$

これらの間には

$$S_c(\beta) = \beta [F_c(\beta) - F_\phi(\beta)] \quad (5.22)$$

なる関係が成り立つ。 $F_\phi(\beta)$ は完全な熱平衡状態における自由エネルギーなので、 S_c は平衡状態のエントロピーとガラス状態のエントロピーの差と考えることができる。ちょうど系の状態が理想的ガラスになったときに初めて $S_c = 0$ となると考えられるが、 $S_c(T_K) = 0$ で与えられる有限温度 T_K があることが実験的に推測されており、これが Kauzmann 温度である。

以上の議論を元に (5.18) に戻って以下のようなレプリカ空間上の相関行列を以下のように定義しよう。

$$(\hat{G}_k)_{ab} = \beta \langle \phi_k^a \phi_{-k}^b \rangle \quad (5.23)$$

そして

$$\mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \beta \langle \phi^a(\mathbf{r}) \phi^a(\mathbf{r}') \rangle \quad (5.24a)$$

$$\mathcal{F}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \beta \langle \phi^a(\mathbf{r}, t) \phi^a(\mathbf{r}', 0) \rangle \quad (5.24b)$$

も定義する。二つ目の相関関数はスピングラスで言う Edwards-Anderson 型の相関である。今、(5.18) の g の項がレプリカに対して対称である (特別なレプリカが存在しない⁵) とすれば、

$$\hat{G} = (\mathcal{G} - \mathcal{F}) \mathbf{1} + \mathcal{F} \mathbf{E} \quad (5.25)$$

⁵ スピングラスではこのようなレプリカ対称性のないものがある。

とできる。ここで $\mathbf{1}$ は単位行列、 $\mathbf{E}$ は全ての要素が 1 の行列で、右辺は対角部分が $\mathcal{G}$ で非対角部分が $\mathcal{F}$ の行列を表す。

以上の相関関数を Green 関数とみなすことで、Dyson 方程式を書き下すことができる。

$$\hat{\mathcal{G}}^{-1} = \mathcal{G}_0^{-1} \mathbf{1} + \hat{\Sigma} - \frac{g}{M} \mathbf{E} \quad (5.26)$$

$\mathcal{G}_0$ は $g = 0$ のときの線形部分の相関で、 $\hat{\Sigma}$ は g を除いた部分からの自己エネルギーを表す。これを $\mathcal{G}$ 、 $\mathcal{F}$ についても同様に行うことで (5.25) と同じ形の式を自己エネルギーについても書き下すことができる。

$$\hat{\Sigma} = (\Sigma_{\mathcal{G}} - \Sigma_{\mathcal{F}}) \mathbf{1} + \Sigma_{\mathcal{F}} \mathbf{E} \quad (5.27)$$

この段階で $M \rightarrow 1$ 、 $g \rightarrow +0$ とすると

$$\mathcal{G}^{-1} = \mathcal{G}_0^{-1} + \Sigma_{\mathcal{G}} \quad (5.28)$$

が得られる。そして (5.25) の逆行列は

$$\hat{\mathcal{G}}^{-1} = \frac{1}{\mathcal{G} - \mathcal{F}} \mathbf{1} - \frac{\mathcal{F}}{(\mathcal{G} - \mathcal{F}) \mathcal{G}} \mathbf{E} \quad (5.29)$$

とできるので、(5.27) を (5.26) に代入して対角項を比較すれば

$$\mathcal{F} = \mathcal{G} - \frac{1}{\mathcal{G}^{-1} - \Sigma_{\mathcal{F}}} \equiv \mathcal{G} - \mathcal{K} \quad (5.30)$$

となる。以上の議論はレプリカの結合 g を保ちつつレプリカの数減らしていったことになる。定義により $\mathcal{F}$ は以前定義した非エルゴードパラメータ $f_{\mathbf{k}}$ と結びついているので、これについてのセルフコンシステントな方程式を求めることが以後の目標となる。

5.2.2 Self-consistent Screening Approximation(SCSA)

まず、レプリカ空間におけるハミルトニアンを四次まで展開して

$$\begin{aligned} F(\{\phi\}, M) = & \sum_a \int d\mathbf{r} \left[\frac{u_2}{2} (\phi^a(\mathbf{r}))^2 + \frac{u_4}{4} (\phi^a(\mathbf{r}))^4 \right] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}') \\ & - \frac{g}{2M\beta} \sum_{a,b} \int d\mathbf{r} \phi^a(\mathbf{r}) \phi^b(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} MV U_0 \rho_0^2 \end{aligned} \quad (5.31)$$

とする。第一項はリファレンスの自由エネルギーで、相転移がないものと仮定したので $u_2 > 0$ 、 $u_4 > 0$ である。今、興味があるのは l 程度のスケールなので、グラディエントの項はここでは落とした。第二項は長距離相互作用である。第三項は (5.18) のレプリカ間相互作用であるが、二次の展開のクロスターム以外は第一項に吸収されるのでクロスタームだけを取り出した。

今行うのは u_4 についての摂動展開であるが、四次の項を小さくするために以下のようなトリックを使う。スカラーのオーダーパラメータ ϕ を n 個の要素をもつベクトル ϕ_i に置き換える。要素数が増えた代わりに四次の項の係数を $1/n$ にしておく。今十分 n が大きいとして四次の項の摂動展開を行った後、 $n = 1$ に解析接続するという手法をとる。但しこの近似は一般にコントロールできない。

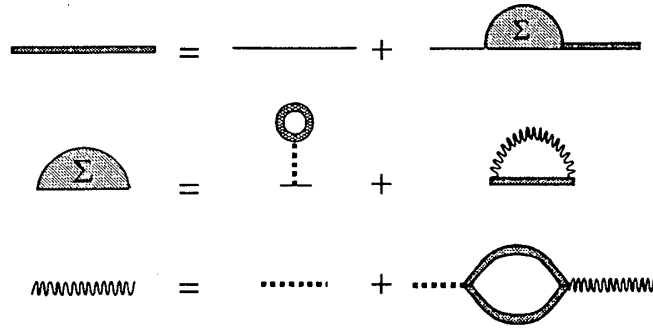


図 5.1: SCSA のダイアグラム。これを元に Dyson 方程式を立てる。

$\mathcal{F}$ についての閉じた方程式を導くにあたって、図 5.1 のダイアグラムで表されるような Self-consistent Screening Approximation を行う。

まず最初に、四次の項および g の項以外の部分は厳密に解けて、その無摂動相関は

$$\mathcal{G}_{0\mathbf{k}}^{-1} = u_2 + U_{\mathbf{k}} \quad (5.32)$$

とできる。そして有効相互作用の分極部分 (三番目のダイアグラムの右辺第二項のループ) は

$$(\Pi_{\mathbf{k}})_{ab} = \int_{\mathbf{q}} (\mathcal{G}_{\mathbf{q}})_{ab} (\mathcal{G}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})_{ba} \quad (5.33)$$

のように表されるが、これにもレプリカ対称性を仮定すれば

$$\Pi = (\Pi_{\mathcal{G}} - \Pi_{\mathcal{F}}) \mathbf{1} + \Pi_{\mathcal{F}} \mathbf{E} \quad (5.34)$$

と書くことができる。また、 $\Pi_{\mathcal{G}}, \Pi_{\mathcal{F}}$ は以下のように書ける。

$$\Pi_{\mathcal{G}\mathbf{k}} = \int_{\mathbf{q}} \mathcal{G}_{\mathbf{q}} \mathcal{G}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \quad (5.35a)$$

$$\Pi_{\mathcal{F}\mathbf{k}} = \int_{\mathbf{q}} \mathcal{F}_{\mathbf{q}} \mathcal{F}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \quad (5.35b)$$

これらを用いれば有効相互作用 $\mathcal{D}_{\mathbf{k}}$ は Dyson 方程式の形に

$$\mathcal{D}_{\mathbf{k}} = \left(\frac{\beta}{nu_4} + \Pi_{\mathbf{k}} \right)^{-1} \quad (5.36)$$

と表されるが、これについても同じように

$$\mathcal{D} = (\mathcal{D}_{\mathcal{G}} - \mathcal{D}_{\mathcal{F}}) \mathbf{1} + \mathcal{D}_{\mathcal{F}} \mathbf{E} \quad (5.37)$$

としてこの逆行列と (5.36) を比較することで

$$\mathcal{D}_{\mathcal{G}\mathbf{k}} = \left(\frac{\beta}{nu_4} + \Pi_{\mathcal{G}\mathbf{k}} \right)^{-1} \quad (5.38a)$$

$$\mathcal{D}_{\mathcal{F}\mathbf{k}} = \mathcal{D}_{\mathcal{G}\mathbf{k}} - \frac{1}{\mathcal{D}_{\mathcal{G}\mathbf{k}}^{-1} - \Pi_{\mathcal{F}\mathbf{k}}} \quad (5.38b)$$

とできて、以上と同様の逆行列の計算をすることで

$$\Sigma_{\mathcal{G}\mathbf{k}} = \Sigma^H + \frac{2}{n} \int_q \mathcal{D}_{\mathcal{G}q} \mathcal{G}_{\mathbf{k}-q} \quad (5.39a)$$

$$\Sigma_{\mathcal{F}\mathbf{k}} = \frac{2}{n} \int_q \mathcal{D}_{\mathcal{F}q} \mathcal{F}_{\mathbf{k}-q} \quad (5.39b)$$

となる。ただし

$$\Sigma^H = nu_4 \int_q \mathcal{G}_q \quad (5.40)$$

と定義している⁶。以上の計算を経て (5.28) と (5.30) より

$$\mathcal{G}_k^{-1} = \mathcal{G}_{0k}^{-1} + \Sigma_{\mathcal{G}k} \quad (5.41a)$$

$$\mathcal{F}_k = \mathcal{G}_k - \frac{1}{\mathcal{G}_k^{-1} - \Sigma_{\mathcal{F}k}} \equiv \mathcal{G}_k - \mathcal{K}_k \quad (5.41b)$$

が計算される。またこれらの変数を用いて (5.20) も計算できる [19, 23]。ダイアグラムを用いれば自由エネルギーは

$$F_\sigma(M, \beta) = -\frac{1}{\beta M} (\text{tr} \log \mathcal{G}^{-1} + \text{tr} \log \mathcal{D}^{-1}) \quad (5.42)$$

のように表されるので、エントロピーは結果のみ記すと、 $s_c \equiv S_c/V$ として、

$$s_c = -\frac{1}{2} \int_k \left\{ \log \left(1 - \frac{\mathcal{F}_k}{\mathcal{G}_k} \right) + \frac{\mathcal{F}_k}{\mathcal{G}_k} \right\} + \frac{1}{2} \int_k \left\{ \log \left(1 - \frac{v \Pi_{\mathcal{F}k}}{1 + v \Pi_{\mathcal{F}k}} \right) + \frac{v \Pi_{\mathcal{F}k}}{1 + v \Pi_{\mathcal{F}k}} \right\} \quad (5.43)$$

となる。ただし $v \equiv u_4 T$ とした。

非エルゴードパラメータはその定義から

$$f_k = \frac{\mathcal{F}_k}{\mathcal{G}_k} \quad (5.44)$$

とできるので、(5.41b) より、

$$\frac{f_k}{1 - f_k} = \frac{2}{n} \mathcal{G}_k \int_q \frac{\mathcal{D}_{\mathcal{G}q}^2 \int_p \mathcal{G}_q \mathcal{G}_{q-p} f_p f_{q-p}}{1 - \mathcal{D}_{\mathcal{G}q} \int_p \mathcal{G}_q \mathcal{G}_{q-p} f_p f_{q-p}} \mathcal{G}_{k-q} \mathcal{F}_{k-q} \quad (5.45)$$

この方程式は Götze による結果とはとは大きく異なった形をしている。Götze によるアプローチとこの節で述べたアプローチの違いを理解することは重要な課題である。

5.2.3 数値計算の結果 [18]

数値計算するにあたって、Kac 型ポテンシャルとして図 5.2 を採用する。厳密には階段関数にはなっていないが結果には差し障りない。図 5.3 は (5.43) に基づいて計算された結果である。図 5.3 から明らかに Kauzmann 温度 T_K が存在することが分かる。 $T > T_A$ でエルゴード的、 $T < T_A$ で非エルゴード的になる温度である。

図 5.4 は相関関数 $\mathcal{G}$ 、 $\mathcal{F}$ の値をプロットしたものである。隣接粒子との距離の逆数程度のスケール k_m はおよそ 0.17 で取っている。

⁶二つ目のダイアグラムの右辺第二項に相当する

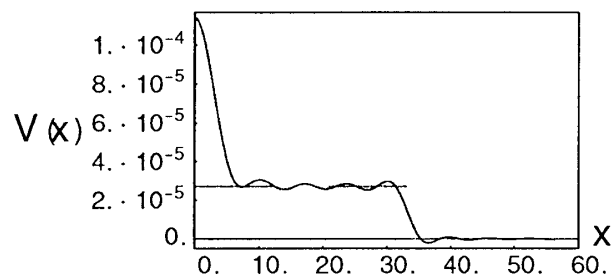


図 5.2: 階段関数様の相互作用。相互作用レンジは 0.03、全空間でポテンシャルを積分した値を 1 とした。

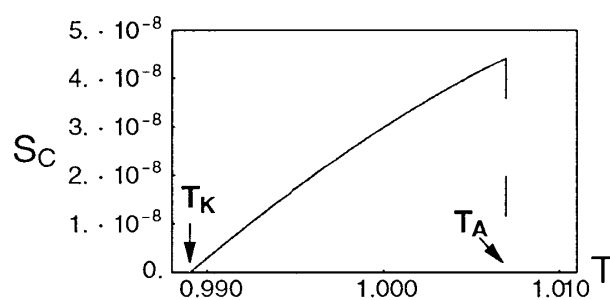


図 5.3: S_c をレプリカ法を用いて数値計算した結果。 φ^4 展開の二次の係数を 0.1494、四次の係数を 1.79 とした。

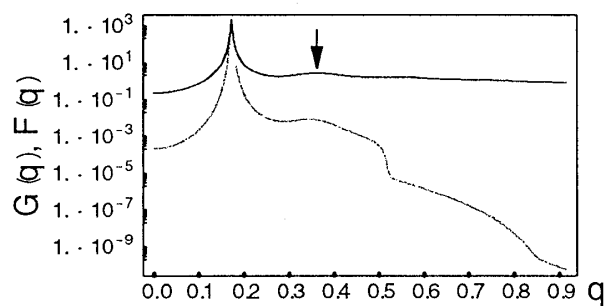


図 5.4: 実線が同時刻相関 G 、破線が時間相関 F の数値計算の結果。温度は $T = 1$ とした。

第6章 Adam-Gibbsの理論

モード結合理論が基本的にはエルゴード状態に限られるのに対して、より低温で成り立つと考えられる理論の代表として Adam-Gibbs の理論がある [1]。

6.1 Adam-Gibbs の理論

6.1.1 Adam-Gibbs の理論

ガラスを形成する液体に対して現象論的なアプローチを試みたのが Adam-Gibbs 理論である。この理論の最初の仮定は、液体が各々独立に再配置できるようなドメインに分割できるという仮定である。このようなドメインを **cooperatively rearranging regions**(CRR) という。今ここで、ドメインが z 個の分子から構成されており、そのうち f の割合で再配置が行われるとする。このようなドメインは再配置が行われないものよりも大きな Gibbs 自由エネルギーを持っていると考えられて、その大きさは $\Delta G = z\Delta\mu$ である。 $\Delta\mu$ は一分子あたりの化学ポテンシャルの差である。そして、

$$f \propto \exp(-z\Delta\mu/k_B T) \quad (6.1)$$

とできる。再配置が行われる確率 $W(T)$ は f に比例するので

$$W(T) = A' \exp(-z\Delta\mu/k_B T) \quad (6.2)$$

この遷移確率 $W(T)$ は存在する最も小さい $z(z^*$ と書く) に一番大きく依存するので、

$$W(T) = A \exp(-z^*\Delta\mu/k_B T) \quad (6.3)$$

とできる。 z^* を見積もるために配置エントロピー $S_c = Ns_c$ を考える。 N はドメインの数である。ドメイン一つあたりの可能な状態数は $W_c^{1/N} = W_c^{z^*/N_A}$ となる。ただし全体を 1mol とした。よって、 s_c は z と関連付けられており、 z^* は s_c^* と以下のように対応していることが分かる。

$$s_c^* = k_B \log(W_c^{z^*/N_A}) \quad (6.4)$$

この段階ではドメイン中の分子数の最小値 z^* を特に決めてはいないが、この値を今

$$W_c^{z^*/N_A} = 2 \quad (6.5)$$

とすることも考えられる。これはつまりドメインは少なくとも再配置前と再配置後の二つの状態を取ることができるということである。 $W_c = e^{S_c/k_B}$ または $e^{z^*S_c/k_B N_A} = W_c^{z^*/N_A} = e^{s_c^*/k_B}$ であるので

$$z^*(T) = \frac{N_A s_c^*}{S_c(T)} \quad (6.6)$$

とできる。 $T \rightarrow \infty$ の極限では粒子は各々自由に動き回れるので

$$z^*(T = \infty) = 1 \quad \text{つまり,} \quad s_c^* = \frac{S_c(T = \infty)}{N_A} \quad (6.7)$$

以上の議論から (6.3) は

$$W(T) = A \exp(-C/TS_c(T)) \quad (6.8)$$

と書き直されることが分かる。ただし $C \equiv \Delta\mu s_c^*/k_B$ と定義した。Kauzmann 温度 T_K は $S_c(T_K) = 0$ と定義されているので、この温度近傍では

$$TS_c(T) \propto (T - T_K) \quad (6.9)$$

であることが期待される。よって

$$W(T) \approx A \exp\left(-\frac{C'}{T - T_K}\right) \quad (6.10)$$

とできる。以上の議論から T_K の近傍で

$$z^* \propto \frac{1}{S_c} \propto (T - T_K)^{-1}, \quad \xi_{AG} \propto (z^*)^{1/3} \propto (T - T_K)^{-1/3} \quad (6.11)$$

とできて、この温度では再配置がおき得ない。故に実験的にはこの温度に近づくことはできないのである。この理論を用いて CRR における z^* の値が求まり、[22] によれば $z^* \approx 3 \sim 4$ である。

6.1.2 熱測定による実験

3-プロモペンタンの熱容量の測定を液体、ガラス、結晶状態において行った [22]。ガラス・過冷却状態における配置エントロピーはガラス状態のエントロピーと結晶状態のエントロピーの差であるので

$$S_c(T) = \Delta S - \int_T^{T_m} dT' \frac{C_{\text{liq}}(T') - C_{\text{cry}}(T')}{T'} \quad (6.12)$$

とできることを用いて測定する。ここで、 ΔS 、 $C_{\text{liq}}(T)$ 、 $C_{\text{cry}}(T)$ はそれぞれ融点 T_m におけるエントロピーの変化、液体の熱容量、結晶の熱容量である。熱容量は T_K と $T \rightarrow \infty$ で外挿できるようにパラメタライズする。(6.7) の $s_c^* N_A = S_c(T = \infty)$ は図 6.1 よりおよそ $80 \sim 100 \text{ JK}^{-1}$ 程度

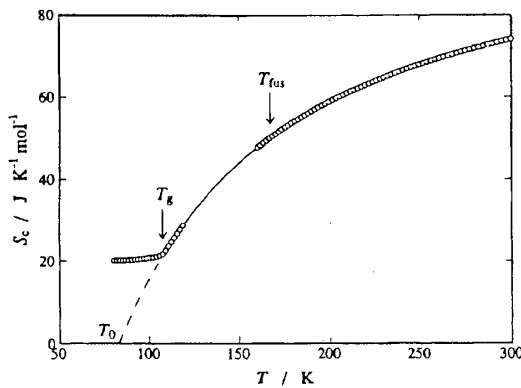


図 6.1: 実験的に得られた S_c の値 [22]。

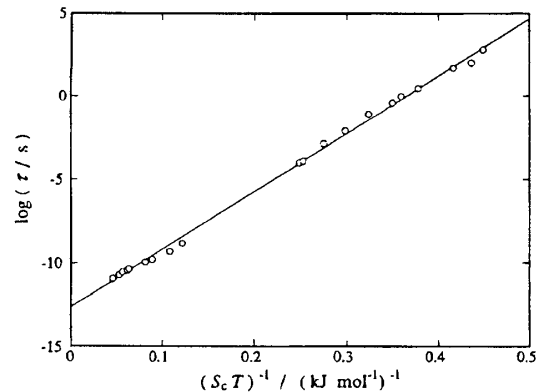
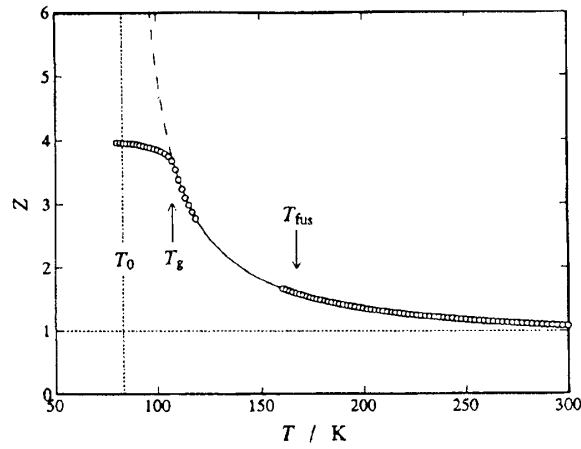


図 6.2: 緩和時間と S_c の関係 [22]

であり、それは $W_c = 2$ での値 $R \log 2 = 5.76 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ よりもはるかに大きいので $s_c^* \gg k_B \log 2$ がいえる。図 6.2 は緩和時間の式

$$\tau(T) = W(T)^{-1} \propto \exp\left(\frac{C}{TS_c(T)}\right) \quad (6.13)$$

を表している。図 6.3 は $z^*(T)$ の値を示しており、 $z^* \approx 3 \sim 4$ であることが分かる。

図 6.3: z^* の値 [22]

6.1.3 誘電緩和法による測定 [20]

Vogel-Fulcher-Tamman 方程式¹より

$$\log \frac{\tau}{s} = A_{VF} + \frac{B}{T - T_0} \quad (6.14)$$

これが Vogel 温度を与える。それに対して Adam-Gibbs 理論では

$$\log \frac{\tau}{s} = A_{AG} + \frac{C}{TS_c(T)} \quad (6.15)$$

である。ここで現れる配置エントロピーは上の二式を比較することで

$$S_c(T) = S_\infty \left(1 - \frac{T}{T_K}\right), \quad T_0 = T_K, \quad S_\infty \equiv \frac{C}{B} \quad (6.16)$$

とできることが分かる。また、これを逆に解いて

$$S_c(T) = \frac{S_\infty B}{T [\log_{10}(\tau/s) - A_{VF}]} \quad (6.17)$$

として、 A 、 B 、 τ などを求める方法もある。

¹Appendix B.3 参照

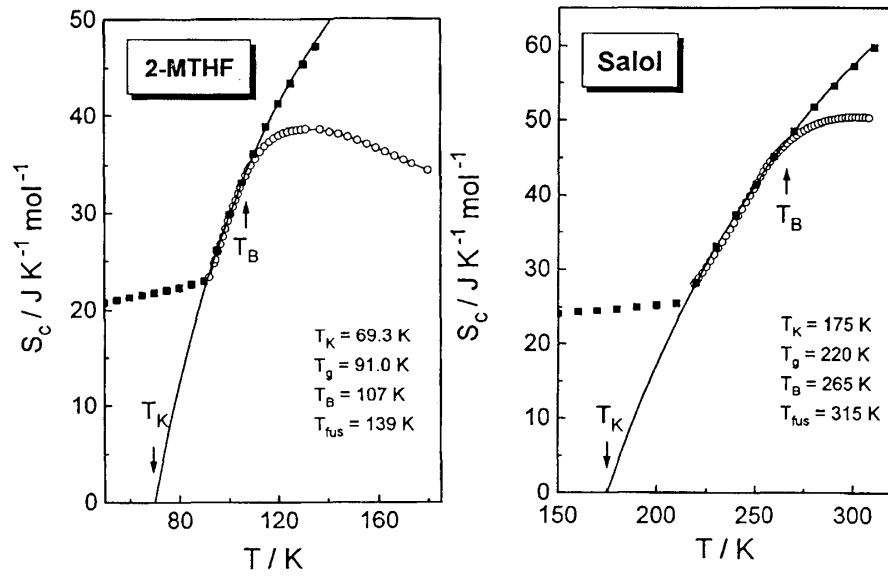


図 6.4: 実線は VFT と AG で得られた S_c の値、黒四角は (6.12) を元に測定された S_c の値、白丸は誘電緩和法で求められた τ の値を (6.17) に代入して A, B を動かしてフィットさせた [20]。左の場合、 $S_\infty = 97.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ かつ $T_K = 69.6 \text{ K}$, $A = -17.3$, $B = 497 \text{ K}$ であり、右の場合は $S_\infty = 138.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ かつ $T_K = 175 \text{ K}$, $A = -16.0$, $B = 824 \text{ K}$ と選ばれた。

結果をまとめると

- $T_g < T < T_M$ の範囲の S_c のデータから $S_c(T) = 0$ なる上限の温度 T_K を予測することができ、それは T_0 の値と一致する。
- Adam-Gibbs 理論で得られた関係 $\log(\tau/s) \propto [TS_c(T)]^{-1}$ は $T_g < T < T_B$ (クロスオーバー温度) の範囲で弱いガラスに対しては正しい。
- β 緩和と α 緩和が分かれる温度 T_β が導入できる。
- モード結合理論における転移温度 T_c が導入できて、 $T_c \approx T_B \approx T_\beta$ となることが分かる。 T_B は Adam-Gibbs 理論がちょうど適用できなくなる温度でもあり、それ以上ではモード結合理論が有効になる。

第7章 展望

ガラスにまつわる問題は“古くて新しい”と云う言葉がそのまま当てはまる。元来ガラスとは液体がその流動性を失った状態を表していた。即ち液体の粘性係数が急激に増大した状態である。このようなガラスの巨視的性質は、その状態の温度と圧力などの普通の熱力学的変数だけでは決められない。図 1.1.1 に示したようなガラスの作り方にも依存する。では、熱力学的変数以外にどんな変数を取ればよいかと云う問いにユニークな答えがあるわけではない。一つの候補として過冷却液体をさらに冷やしてガラス状態になり始める温度、即ち仮想温度 (fictitious temperature) が屡用いられるがこれで完全だという証明はない。これはガラスの問題が本質的に非平衡の問題であることによる。ガラスの問題はまともに取り組むにはあまりに難しすぎるのである。したがって古い理論はどうしても現象論的にならざるを得なかった。その代表格が第 6 章の Adam-Gibbs 理論である。第 3 章のモード結合理論はこれに一石を投じた。

焦点をガラスの巨視的性質からより微視的性質—といっても過冷却液体に於けるナノ秒とかナノメートル程度の中間スケールの性質—to シフトすることによって非平衡に伴う諸々の面倒な問題を交わして統計力学の正攻法でガラスの問題を攻めることを可能にした。これはドンキホーテ的な向こう見ずの勇気を要する企てである。事実 1984-5 年頃、これが初めて世に出た頃は私も含めて多くの人々の受け止め方は、このような理論がまともである筈はないと云うことであった。現在では事情が全く変わってしまった。即ちモード結合理論は Adam-Gibbs 理論と並び称されるガラス転移の理論の双壁とみなされている。しかし不思議なことに、その間にモード結合理論の内容が特に進歩したわけではない。現在の受け止め方についてチャーチルが民主主義について云った事をうまく言い換えた M. Cates の言葉を引用する [4]: Mode coupling theory is the *worst* theory of colloidal glasses - apart from all the others that have been tried from time to time.

ここでコロイドガラスと言っているのはガラスの分子をコロイド粒子で置き換えたガラス的振舞いをする系のことである。ガラスの示す諸々の挙動が大きなミクロンのスケールで現れる。特にコロイド粒子の表面を高分子で処理し、コロイド粒子間に引力を持たせた系は独特の液体-ガラス転移を示す。これを、実験が現れる前にモード結合理論が予言したことによって、この理論の評価が一段と高まった。

現在はガラス関係の多彩な実験が出て、又理論のほうも多様でまとまりがつかない感がある。統一的な理解の試みもあるが [5] 未だ途遠しの感がある。臨界現象の場合のようにある時期急激に進んで解決するというようなことは起こらないであろう。これは一つにはガラスの問題が臨界現象に較べて甚だ多面的であることによる。通常のガラス形成物質や、すでに見たコロイド系のほかにエマルジョン系などの一般にソフトマターと通称される多くの物質が対象になる。さらに最近注目されている granular system [25] との関連が指摘されている。

所で、ガラスの様なすっきりしない問題をアタックしようとするれば統計物理の多方面の知識や経験が物を言う。事実これまで相転移物理学の色々な問題がガラスの理解に動員された: 平均場理論、繰り込み群理論、モード結合理論、秩序化過程の動力学などなど。これらの話題は夥しい数の文献や成書に分散されていてこれらを探すだけでも大変である。この点で最近出版された小貫氏の著書 [26] はこれらの話題が系統的に一箇所にまとめられて居り是非一読をすすめたい。

Appendix

A 射影演算子の方法

A.1 射影演算子の一般論

N 粒子系の運動は Liouville 演算子を用いて

$$\frac{\partial}{\partial t} X(t) = i\mathcal{L}X(t) \quad (\text{A.1})$$

と書ける。今、数多くある自由度のうち、遅い変数だけを取り出す (射影する) 演算子を $\mathcal{P}$ と書く。それに対して、それ以外の変数に射影する演算子を $\mathcal{Q} \equiv 1 - \mathcal{P}$ とする。遅い変数を取り出す操作を二回しても同じ結果が得られるはずなので

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}, \quad \mathcal{Q}^2 = \mathcal{Q} \quad (\text{A.2})$$

という射影の性質が成立する。さらに演算子同士の直交性

$$\mathcal{Q}\mathcal{P} = \mathcal{P}\mathcal{Q} = 0 \quad (\text{A.3})$$

も成立する。

さて、この節の目標は、遅い変数に対する方程式を導くことである。そのため (A.1) の形式解を用いて

$$\frac{\partial}{\partial t} X(t) = e^{i\mathcal{L}t} i\mathcal{L}X(0) = e^{i\mathcal{L}t} (\mathcal{P} + \mathcal{Q}) i\mathcal{L}X(0) = e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{P} i\mathcal{L}X(0) + e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{Q} i\mathcal{L}X(0) \quad (\text{A.4})$$

とできる。第二項を評価すべく、次の演算子 $e^{i\mathcal{L}t} - e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}t}$ の Laplace 変換を考えると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{z - i\mathcal{L}} - \frac{1}{z - i\mathcal{Q}\mathcal{L}} &= \frac{1}{z - i\mathcal{L}} [(z - i\mathcal{Q}\mathcal{L}) - (z - i\mathcal{L})] \frac{1}{z - i\mathcal{Q}\mathcal{L}} \\ &= \frac{1}{z - i\mathcal{L}} [i\mathcal{L} - i\mathcal{Q}\mathcal{L}] \frac{1}{z - i\mathcal{Q}\mathcal{L}} \\ &= \frac{1}{z - i\mathcal{L}} \mathcal{P} i\mathcal{L} \frac{1}{z - i\mathcal{Q}\mathcal{L}} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

となるので、これを逆 Laplace 変換すると、

$$e^{i\mathcal{L}t} = e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}t} + \int_0^t e^{i\mathcal{L}(t-s)} \mathcal{P} i\mathcal{L} e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}s} ds \quad (\text{A.6})$$

となる。これより元の方程式に代入すれば

$$\frac{d}{dt} X(t) = e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{P} i\mathcal{L}X(0) + \int_0^t ds e^{i\mathcal{L}(t-s)} \mathcal{P} i\mathcal{L} e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}s} \mathcal{Q} i\mathcal{L}X(0) + e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}t} \mathcal{Q} i\mathcal{L}X(0) \quad (\text{A.7})$$

もしくは演算子同士の恒等式として

$$\frac{d}{dt} e^{i\mathcal{L}t} = e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{P} i\mathcal{L} + \int_0^t ds e^{i\mathcal{L}(t-s)} \mathcal{P} i\mathcal{L} e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}s} \mathcal{Q} i\mathcal{L} + e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}t} \mathcal{Q} i\mathcal{L} \quad (\text{A.8})$$

これは今後有用な式となる。

また他にもこれとは別に有用な恒等式がある。(A.1)を用いて

$$\frac{\partial}{\partial t} X = i\mathcal{L}(\mathcal{P} + \mathcal{Q})X \quad (\text{A.9})$$

この左から $\mathcal{P}$ 、 $\mathcal{Q}$ をかけて Laplace 変換すれば

$$z\mathcal{P}\tilde{X} - \mathcal{P}X_0 = \mathcal{P}i\mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{X} + \mathcal{P}i\mathcal{L}\mathcal{Q}\tilde{X} \quad (\text{A.10a})$$

$$z\mathcal{Q}\tilde{X} - \mathcal{Q}X_0 = \mathcal{Q}i\mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{X} + \mathcal{Q}i\mathcal{L}\mathcal{Q}\tilde{X} \quad (\text{A.10b})$$

ここで初期状態は完全に遅い変数だけで書かれる状態、つまり局所平衡状態であるとする $\mathcal{Q}X_0 = 0$ とできるので

$$\mathcal{Q}\tilde{X} = \frac{1}{z - \mathcal{Q}i\mathcal{L}} \mathcal{Q}i\mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{X} \quad (\text{A.11})$$

これを (A.10a) に代入して $(z - i\mathcal{L})^{-1}$ について解けば

$$\mathcal{P} \frac{1}{z - i\mathcal{L}} \mathcal{P} = \mathcal{P} \left(z - \mathcal{P}i\mathcal{L}\mathcal{P} - \mathcal{P}i\mathcal{L} \frac{1}{z - \mathcal{Q}i\mathcal{L}} \mathcal{Q}i\mathcal{L} \right)^{-1} \mathcal{P} \quad (\text{A.12})$$

が得られる。

A.2 粗視変数の運動方程式

まず、遅く変化する変数を $\{a\}$ 、その微視的表示を $\{A\}$ とする。今後よく使うため、マクロな変数の分布の微視的表示を

$$g(t, a) = \prod_i \delta(a_i - A_i(t)) \equiv \delta(a - A(t)) \quad (\text{A.13})$$

と定義する¹。このとき、 N 粒子運動方程式に対して粗視変数だけを取り出す演算を以下のように定義する²。

$$\mathcal{P}G(\Gamma) = \int \langle G(\Gamma); a \rangle g(0, a) da \quad (\text{A.14})$$

ここで

$$\langle G(\Gamma); a \rangle \equiv \int d\Gamma G(\Gamma) \delta(A(\Gamma) - a) \frac{P_{\text{eq}}(\Gamma)}{P_0(a)} = \frac{1}{P_0(a)} \langle G \delta(A - a) \rangle \quad (\text{A.15})$$

¹添え字を省略した場合はすべての粗視変数 a_i についての積をあらわすものとする。積分の場合も同様に以後、

$$\int da \equiv \int \prod_i da_i$$

とする。また、簡単のため $A(0) = A$ と書くこともある。

²この射影は特に非線形射影と言われている。非線形射影の所以は

$$\delta(a - a') = \sum_n Q_n(a) Q_n(a') P_0(a)$$

なる完全規格直交系 $Q_n(a)$ で δ 関数を展開することにある。この $Q_n(a)$ の線形部分だけを取ったものが線形射影で、後程また定義する。

である。 P_{eq} は熱平衡分布で、 Γ は位相空間を表す。また P_0 は

$$P_0(a) = \langle \delta(a - A) \rangle \propto e^{-\beta \mathcal{H}(a)} \quad (\text{A.16})$$

で粗視変数についての定常分布関数として定義されており、これが同時にその状態の自由エネルギー $\mathcal{H}$ も与える。この射影演算子 $\mathcal{P}$ は Appendix A.1 で示した射影の性質 (A.2) を満たすことは容易に確かめられる。

次に、粗視変数の分布関数 $g(0, a)$ に対して先ほど得られた恒等式 (A.8) を左から作用させると、第一項は

$$e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{P} i\mathcal{L} \delta(A(0) - a) = - \sum_j \int da' \left(\frac{\partial}{\partial a_j} v_j(a) \delta(a - a') \right) g(t, a') \quad (\text{A.17})$$

であるが、この積分の中身を特に

$$i\Omega_{aa'} \equiv - \sum_j \left(\frac{\partial}{\partial a_j} v_j(a) \delta(a - a') \right) \quad (\text{A.18})$$

と書く。これは振動数行列と呼ばれていて、元々の定義から分かるように可逆な変化に対応している。また $v_j(a)$ を streaming 項といい、後程分かるようにこの非線形項が巨視変数間のモード結合に寄与する。

第三項は

$$\begin{aligned} e^{Q i \mathcal{L} t} Q i \mathcal{L} \delta(A(0) - a) &= e^{Q i \mathcal{L} t} Q \left[- \sum_j \frac{\partial}{\partial a_j} \dot{A}_j \delta(A(0) - a) \right] \\ &= - \sum_j \frac{\partial}{\partial a_j} e^{Q i \mathcal{L} t} Q \dot{A}_j \delta(A(0) - a) \end{aligned}$$

であるが、ここで $\theta_j(t) = e^{Q i \mathcal{L} t} Q \dot{A}_j$ と定義すれば最終的に

$$(\text{第三項}) = - \sum_j \frac{\partial}{\partial a_j} [\theta_j(t) \delta(A(0) - a)] \equiv F_a(t) \quad (\text{A.19})$$

となる。これは定義から分かるように、遅い変数以外からの寄与であるので、うまく粗視変数を選ぶことができたならば、十分速く変化する項、つまりランダム力を与える。

第二項は

$$\begin{aligned} \int_0^t ds e^{i\mathcal{L}(t-s)} \mathcal{P} i\mathcal{L} Q e^{Q i \mathcal{L} s} Q i \mathcal{L} \delta(A - a) &= \sum_{jk} \int_0^t ds \int da' \frac{g(t-s, a')}{P_0(a')} \\ &\quad \times \left(\frac{\partial}{\partial a_j} \frac{\partial}{\partial a'_k} \langle \theta_j(s) \theta_k(0); a \rangle P_0(a) \delta(a - a') \right) \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

であるが、特にこの積分核を

$$\Phi_{aa'}(t) \equiv \frac{1}{P_0(a')} \sum_{jk} \left(\frac{\partial}{\partial a_j} \frac{\partial}{\partial a'_k} \langle \theta_j(s) \theta_k(0); a \rangle P_0(a) \delta(a - a') \right) \quad (\text{A.21})$$

のように定義する。これは射影した変数以外からの記憶効果を表している。積分核にランダム力の相関が入っているが、これは揺動散逸定理を暗示している。

以上をまとめるならば、元の式は

$$\frac{\partial}{\partial t} g(t, a) = \int da' i\Omega_{aa'} g(t, a') - \int_0^t ds \int da' \Phi_{aa'}(t-s) g(s, a') + F_a(t) \quad (\text{A.22})$$

という形に書かれる。これは Langevin 方程式のミクロな導出の結果である。

以上の結果は粗視変数をうまく取ることさらに簡単な形に書くことができる。ランダム力の相関は、 $s = 0$ 付近でしか値を持たないという Markov 近似を行うと、

$$g(t-s, a') \approx g(t, a'), \quad \int_0^t ds \cdots \approx \int_0^\infty ds \cdots \quad (\text{A.23})$$

とできるので

$$L_{jk}^0 \equiv \int_0^\infty ds \langle \theta_j(s) \theta_k(0) \rangle; a \quad (\text{A.24})$$

という揺動散逸関係³を与えてやれば

$$(\text{第二項}) \approx \sum_{jk} L_{jk}^0 \frac{\partial}{\partial a_j} \left(\frac{\partial}{\partial a_k} + \frac{\partial(\beta\mathcal{H})}{\partial a_k} \right) g(t, a) \quad (\text{A.25})$$

が得られる。書き直すならば、元の式は

$$\frac{\partial}{\partial t} g(t, a) = \mathcal{L}_{\text{FP}} g(t, a) + F_a(t) \quad (\text{A.26})$$

と書かれる。ここで $\mathcal{L}_{\text{FP}}$ は Fokker-Planck 演算子で、

$$\mathcal{L}_{\text{FP}} g(t, a) = - \sum_k \frac{\partial}{\partial a_k} v_k(a) + \sum_{jk} L_{jk}^0 \frac{\partial}{\partial a_j} \left(\frac{\partial}{\partial a_k} + \frac{\partial(\beta\mathcal{H})}{\partial a_k} \right) \quad (\text{A.27})$$

で与えられる。

この式の両辺に a_i をかけて積分すれば粗視変数に対する方程式が求まり、

$$\frac{dA_i}{dt} = v_i(A) - \sum_j L_{ij}^0 \frac{\partial}{\partial A_j} (\beta\mathcal{H}) + \theta_i(t) \quad (\text{A.28})$$

となる⁴。これから分布関数 $P(a, t)$ の従う方程式 (Fokker-Planck 方程式) が求まる。

$$\frac{\partial}{\partial t} P(a, t) = \mathcal{L}_{\text{FP}} P(a, t) \quad (\text{A.29})$$

これが平衡解 $\mathcal{L}_{\text{FP}} P_0 = 0$ を持つという条件から

$$\sum_j \frac{\partial}{\partial a_j} [v_j(a) P_0(a)] = 0, \quad \text{若しくは} \quad \sum_j v_j \frac{\partial}{\partial a_j} (\beta\mathcal{H}) = \sum_j \frac{\partial v_j}{\partial a_j} \quad (\text{A.30})$$

という重要な関係式が得られる。これをポテンシャル条件という。

³このミクロなノイズによる輸送係数 L_{jk}^0 を、元からあったミクロな揺らぎによる輸送係数なので裸の輸送係数と呼ばれる。

⁴Brown 運動の Langevin 方程式もまったく同じ形をしている。

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} &= \frac{p}{m} \\ \frac{dp}{dt} &= -U'(q) - \gamma p + R(t) \end{aligned}$$

第一項が streaming 項、第二項が散逸項、第三項がランダム項である。

A.3 モード結合理論

(A.2) を形式的に解いて a_j をかけてから積分すると

$$\begin{aligned} A_j(t) &= \int da a_j e^{\mathcal{L}_{\text{FP}} t} \delta(A - a) + \int_0^t ds \int da a_j e^{\mathcal{L}_{\text{FP}}(t-s)} F_a(s) \\ &= \int da \left[e^{\mathcal{L}_{\text{FP}}^\dagger t} a_j \right] \delta(A - a) + \int_0^t ds \int da e^{\mathcal{L}_{\text{FP}}^\dagger(t-s)} a_j F_a(s) \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

ここで $\mathcal{L}_{\text{FP}}^\dagger$ は Hermite 共役である⁵。具体的な形を書き下すと

$$\mathcal{L}_{\text{FP}}^\dagger = \sum_j \left[v_j(a) + \sum_k L_{jk}^0 \frac{1}{P_0(a)} \frac{\partial}{\partial a_j} P_0(a) \right] \frac{\partial}{\partial a_k} \quad (\text{A.32})$$

である。 $a_j(t) \equiv e^{\mathcal{L}_{\text{FP}}^\dagger t} a_j$ と定義すれば

$$A_j(t) = \int da a_j(t) \delta(A - a) + \int_0^t ds \int da a_j(t-s) F_a(s) \quad (\text{A.33})$$

のように書くことができる。後で使うために $a_j(t)$ の従う式も書き下しておこう。

$$\frac{\partial}{\partial t} a_j(t) = \mathcal{L}_{\text{FP}}^\dagger a_j(t) \quad (\text{A.34})$$

以上の式から $\{A\}$ の相関関数を書き下せば

$$G_{ij}(t) = \langle A_i(t) A_j(0) \rangle = \int da P_0(a) a_i(t) a_j^*(0) \equiv \langle a_i(t) a_j^*(0) \rangle \quad (\text{A.35})$$

とできる。つまり $a_k(t)$ の相関が求まればよい。これを実行するには非線形方程式 (A.34) を解かねばならない。この困難に対しては近似的な扱いをする他ない。

巨視変数 $\{a\}$ の張る空間に対して以下のような線形射影を考える。

$$\mathcal{P}_{\text{linear}} F \equiv \sum_{jk} \langle F a_j^* \rangle \chi^{jk} a_k \quad (\text{A.36})$$

ただし χ^{jk} は同時刻相関 $\langle a_j a_k^* \rangle$ の逆行列である。これをもとに (A.8) の恒等式を適用すると

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i(t) = \sum_k i\omega_{ik} a_k(t) - \sum_k \int_0^t \Psi_{ik}(t-s) a_k(s) ds + \sigma_i(t) \quad (\text{A.37})$$

とできる。ただし

$$i\omega_{ij} \equiv \sum_k \langle v_i(a) a_k^* \rangle \chi^{kj} \quad (\text{A.38a})$$

$$\Psi_{ij}(t) \equiv \sum_k \langle \sigma_i(t) v_k^* \rangle \chi^{kj} \quad (\text{A.38b})$$

$$\sigma_i(t) \equiv e^{Q_i \mathcal{L}_{\text{FP}}^\dagger} Q v_i(a) \quad (\text{A.38c})$$

⁵Hermite 共役のそもそもの定義は

$$\int da f(\mathcal{L}_{\text{FP}} g) = \int da (\mathcal{L}_{\text{FP}}^\dagger f) g$$

であることから明らかであろう。

と定義されている。ここでは裸の輸送係数 L_{ij}^0 は無視した。以上の式を元に、右から $a_j^*(0)$ をかけて平均することで

$$\frac{\partial}{\partial t} G_{ij}(t) = \sum_k i\omega_{ik} G_{kj}(t) - \sum_k \int_0^t \Psi_{ik}(t-s) G_{kj}(s) ds \quad (\text{A.39})$$

ここで (A.38c) の中身の近似として

$$\langle \sigma_i(t) v_j(a) \rangle \approx \langle v_i(a(t)) v_j(a) \rangle \quad (\text{A.40})$$

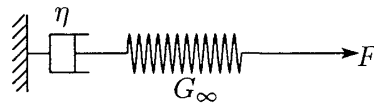
とすることで相関関数についての方程式が得られたように思われる。

しかし一般に $v_i(a)$ は $\{a\}$ の非線形項を含んでおり、相関関数を計算しようとする $\Psi_{ij}(t)$ の中に四体相関、六体相関…というように二体相関を計算するために高次の相関が必要になってくる。この困難を処理するために高次の相関を二体相関の積の和で置き換えるという操作を行う (デカップリング (decoupling) 近似若しくはファクトリゼーション (factorization) 近似)。これによって相関関数について閉じた方程式が得られることになる。具体的にはガラス転移のモード結合理論のところで行う。この近似の難点は二体相関の積で近似することの妥当性がつかめない点である。これは結果を見て判断するほかない。

B その他

B.1 Maxwell 模型について

粘弾性は弾性部分とエネルギー散逸の部分に分けられるとし、以下の図のように粘弾性体をモデル化したものを Maxwell 模型と言う。



直列に繋がっているため、粘性係数による速度の寄与は F/η 、バネによる速度の寄与は Hooke の法則から $\dot{F}/G_\infty$ となるので

$$\dot{u} = \frac{F}{\eta} + \frac{\dot{F}}{G_\infty}$$

となる。この系に対して伸びが $u = 1(t)$ となる挙動に対する力の応答を求めよう。ここで $1(t)$ は単位ステップ関数で $t < 0$ で $1(t) = 0$ 、 $t = 0$ で $1(t) = 1/2$ 、 $t > 0$ で $1(t) = 1$ である。この解は

$$F(t) = G_\infty e^{-(G_\infty/\eta)t} 1(t)$$

とできて、これから力の緩和時間は $\eta = G_\infty \tau$ と書けることが分かる。このモデルは形状を急激に変化させたときに手元で感じる力が徐々に緩和していく様子を記述する。

B.2 熱力学的駆動力

$f(r)$ の形は以下のようにして与えられる。密度プロファイルが $\rho(r)$ であるとき、局所的な化学ポテンシャルは $\frac{\delta H}{\delta \rho}$ で与えられる。流れは化学ポテンシャルの低いほうへ向かうので、 $-\nabla \frac{\delta H}{\delta \rho}$ に比例する。単位体積あたりに $\rho(r)$ 個の粒子があるのでそれをかけておくことで局所的な流れ密度にかかる駆動力が求まる。実際、理想気体に対して上の形を適用するときには $\rho(r)$ をかけておくことが線形性を保証する。

B.3 Vogel-Fulcher-Tammann 方程式

次のような三つのパラメータを導入して緩和時間の温度依存性を記述した現象論的な方程式を Vogel-Fulcher-Tamman 方程式と言う。

$$\log \frac{\tau}{\tau_{\infty}} = \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{B.41})$$

この方程式において $T \rightarrow \infty$ とすれば、 $\tau = \tau_{\infty}$ となる。それに対して $T \rightarrow T_0 > 0$ とすると (Vogel 温度)、 $\eta \rightarrow \infty$ となり、これが現象論的に粘性係数の急激な増大を記述する。

附記 本稿は第 7 章を除き、2002 年 11 月の京都大学に於ける集中講義を聴講者の南暁彦氏が取られたノートに加筆、訂正したものである。これを本格的にやろうとすれば全体を書き改めるくらいの労力が必要になる。そこで今回は不満が残るが加筆、訂正は必要最小限にとどめた。記録の労をとられた南暁彦氏に謝意を表する。

参考文献

- [1] G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, Vol. 43, p. 139, 1965.
- [2] C. A. Angell, *Complex Behavior of Glassy Systems*, Springer, 1997.
- [3] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin, *J. Appl. Phys.*, Vol. 55, p. 157, 2001.
- [4] M. Cates, Arrest and flow of colloidal glasses, 2003. Invited plenary talk, Th2002, Paris. To appear in *Anneales Henri Poincaré. cond-mat/0211066*.
- [5] K. A. Dawson et al., *Physica A*, Vol. 316, p. 115, 2002.
- [6] K. Fuchizaki and K. Kawasaki, *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 67, p. 2158, 1998.
K. Fuchizaki and K. Kawasaki, *J. Phys. Cond. Mat.*, Vol. 14, p. 12203, 2002.
- [7] T. Geszti, *J. Phys. C Sol. State Phys.*, Vol. 16, p. 5805, 1983.
- [8] W. Götze, *Liquids, Freezing and Glass Transition*, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [9] W. Götze, *J. Phys. C*, Vol. 11, p. A1, 1999.
- [10] W. Götze and L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 55, p. 241, 1992.
- [11] W. Götze and L. Sjögren, *Transport Theor. Stat. Phys.*, Vol. 24, p. 801, 1995.
- [12] C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert, and E. W. Fischer, *J. Chem. Phys.*, Vol. 107, p. 1086, 1997.
- [13] 川崎恭治, 非平衡と相転移 —メソスケールの統計物理学—, 朝倉書店, 2000.
- [14] K. Kawasaki, *Physica A*, Vol. 215, p. 61, 1995.
- [15] K. Kawasaki, *J. Stat. Phys.*, Vol. 110, p. 1249, 2003.
- [16] B. Kim and G. F. Mazenko, *Advances in Chemical Physics*, Vol. 78, p. 129, 1990.
- [17] ランダウ, リフシッツ, 流体力学 1, 東京図書, 1973.
- [18] Kok-Kiong Loh, K. Kawasaki, A. Bishop, T. Lookeman, A. Saxena, J. Schmalian, and Z. Nusinov, *cond-mat/0206494*.
- [19] R. Monasson, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 75, p. 2847, 1995.
- [20] R. Richert and C. A. Angell, *J. Chem. Phys.*, Vol. 108, p. 9016, 1998.
- [21] P. Scheidler, W. Kob, and K. Binder, *Europhys. Lett.*, Vol. 52, p. 277, 2000.

- [22] S. Takahara, O. Yamamuro, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem*, Vol. 99, p. 9589, 1995.
- [23] H. Westfahl, J. Schmalian, and P. G. Wolynes, *Phys. Rev. B*, Vol. 64, p. 174203, 2001.
- [24] E. Zaccarelli, G. Foffi, F. Sciortino, P. Tartaglia, and K. A. Dawson, *Europhys. Lett.*, Vol. 55, p. 157, 2001.
- [25] 早川尚男, 散逸粒子系の力学, 岩波書店, 2003.
- [26] A. Onuki, *Phase Transition Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [27] 藤坂博一, 非平衡系の統計力学, 産業図書, 1998.