

# 構造ガラス転移への第一原理からのアプローチ

川崎恭治

福岡工業大学エレクトロニクス研究所

## 概要

構造ガラス転移を第一原理から説明する試みを相転移理論の歩みと比較して論じる。後者における平均場理論、揺らぎの理論、臨界領域の理論に相当するガラス転移の理論モード結合理論の各段階について説明する。これらの対応がない問題としてガラス転移における熱的活性化過程の問題がある。これを前述のモード結合理論と整合性を保つようにとり扱う理論的枠組みとして動的密度汎関数理論を考える。動的密度汎関数理論には決定論的バージョンと確率論的バージョンがあり一部で混乱もおきている。そこで異なったバージョンを統一的に取り扱う射影演算子の方法を説明する。動的密度汎関数理論は非線形場の理論として定式化できる。これを取扱う有効作用汎関数法を紹介する。又確率論的動的密度汎関数理論を用いた熱的活性化過程を取扱う試みについても述べる。

## 1 序

ガラスの物理は物性物理学で21世紀に残された最大の問題の一つである。既に半世紀以上の研究歴があるにも拘らずその全貌はまだ謎に充ちている [1]。私見では、完全な理解には丁度複雑精妙な機械の様に多数の部品が微妙に組み合わされる事によって達成されるものと思われる。我々はその部品をつくっている段階で、それらがどの様に組み立てられてガラス転移の全体像に迫れるかについて手探りしている状況の様にみえる<sup>1</sup>。最近話題になるガラス転移のモード結合理論 (MCT) もこの部品の一つとみなすべきで、この理論だけとり出してきてその当否を議論しても始まらない。むしろこの理論の部分的成功のガラス理論に対して持つ意味を考える方が生産的である。本稿ではこの事を踏まえて、MCT の性格を普通の相転移理論と比較し、MCT を超えるものとして場の理論による定式化と動的密度汎関数理論を論じる。

## 2 ガラス転移のモード結合理論と相転移の理論

本稿では手始めにモード結合理論の現段階にいたる迄を普通の相転移理論の発展と比較して論じてみる。相転移の説明から始める<sup>2</sup>

### ● 相転移 (磁性体)

#### 1. 平均場理論

秩序変数はサイト  $i$  イジングスピン  $\sigma_i$  の平均値  $M = M_0 \langle \sigma_i \rangle$ 、 $M_0$  はその絶対零度で

<sup>1</sup>佐々氏のホームページ (<http://d.hatena.ne.jp/sasa3341/>) にある日記の10月24日ころ書かれたものの中にも同様な意味で「部品」と言う言葉を使っておられる。このような見方は一般的に妥当なものと思われる。また別の所で「MCT には未来がない」とも言っておられるが、MCT は平均場に対応することを認「平均場のみで臨界現象を理解しようとしても未来はない。」のと同じ意味であれば私も賛同する。

<sup>2</sup>以下述べる事は既に確立したテーマなので短い概要にとどめる。[2] をみよ。

の値である。スピンには外場  $H$  とスピン間相互作用に起因する  $M$  に比例する追加の有効場  $\lambda M$  が作用する。したがって

$$M = M_0 \tanh \beta(H + \lambda M) \quad (2.1)$$

これは良く知られた平均場理論の秩序変数をセルフコンシステントに決める式である。

## 2. 長さのスケール

ところで上の式には空間座標がどこにも入らない。したがって相転移に伴う特徴的長さが入りようがない。これを改善するには上式の局所版を考えればよい (de Gennes, 1959?)。即ち  $M$  を  $M_i$  または連続体にして  $M(\mathbf{r})$  とし  $H$  を省略する。かくして

$$\begin{aligned} M(\mathbf{r}) &= M_0 \tanh \beta \left( \int d\mathbf{r}' J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') M(\mathbf{r}') \right) \\ \lambda &\equiv \int d\mathbf{r} J(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.2)$$

ここで相互作用はある距離  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  を隔てて働くことに留意した。今 (2.1) 式の臨界点近傍を考え、且つ  $M(\mathbf{r}')$  が相互作用のレンジ程度で緩やかに変化する事から (2.2) の右辺のグラジエント展開を行うと、3次元でのこの方程式の一つの解として、 $M(\mathbf{r}) \sim r^{-1} \exp(-r/\xi)$  の形のものが得られる。ここで、 $\xi$  は状態を特徴付ける長さのスケールで臨界温度  $T_c$  の近傍で  $|T - T_c|^{-1/2}$  の様に発散する。ここではまだ揺らぎは表面にでていない。しかし秩序変数の不均一な部分  $\delta M(\mathbf{r})$  が微小な不均一な外場によって誘起されたとすると、それは平衡状態での揺らぎの相関  $\langle M(\mathbf{r})M(\mathbf{r}') \rangle$  で表される。

## 3. 臨界領域

相互作用が有限のレンジを持つときには一般に揺らぎの効果は無視できず臨界点近傍の特異性は平均場理論からずれる。この問題は今ではよく理解されており、例えば液体-気体相転移の臨界点近傍では空間次元 4 以下で臨界異常の性格に質的変更がおこる。このように一般的に平均場の振る舞いが変わる空間次元が存在しそれを臨界次元と呼ぶ。

### ● ガラス転移の理論

#### 1\*. モード結合理論 (MCT)

ここで秩序変数に相当する量は密度揺らぎ  $\delta\rho_{\mathbf{k}}$  の時間相関関数  $C(\mathbf{k}, t) \equiv \langle \delta\rho_{\mathbf{k}}(t)\delta\rho_{-\mathbf{k}}(0) \rangle$  で MCT はこの量をセルフコンシステントに決める方程式を与える [7]。これを正式には標準モード結合理論という。この際立った特徴は理論に含まれるパラメータのとり値のある領域 (またはパラメータが多数のときはパラメータ空間の領域) において非エルゴード的、即ち  $C(\mathbf{k}, t)$  が  $t$  を無限大にしても有限に残ることである。この領域とエルゴード的領域との境がエルゴード-非エルゴード転移である。

#### 2\*. 揺らぎ

ガラス転移の理論が相転移の理論と平行に進むとすれば、次は標準モード結合理論の不均一版を作ることか、或いはこれに揺らぎを付け加えることである。これが最近 Biroli, Bouchaud 他 [3, 4, 5] によって試みられた。温度や密度の様な理論にはいるパラメータを座標とする空間での転移点からの距離を  $|\epsilon|$  と書くと揺らぎを特徴づける長さのスケールは  $\xi \propto |\epsilon|^{-\nu}$  となる。ここで臨界指数  $\nu$  は  $\nu = \frac{1}{4}$  である。

#### 3\*. 臨界領域

前項でえられた臨界指数は平均場近似の範囲内でのみ正しい。これが破綻する場合は

Ginzburg criterion によって判定される。平均場理論は空間次元がある臨界値  $d_c$  より大きいときにのみ正しい。今の場合  $d_c = 8$  となる [5, 6]。

ここで臨界次元 8 がでてくる事情をみてる [3, 4, 5, 6]。一般に液体の構造関数  $S(k) = \langle \hat{S}_{\mathbf{k},0}(0,t) \rangle$  ( $\hat{S}_{\mathbf{k},\tau}(\mathbf{q},t) \equiv \delta\rho_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{q}}(t+\tau)\delta\rho_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{q}}^*(t)$ ) は  $k$  が平均粒子間隔の逆数程度の波数  $k_0$  でピークをもち波数ゼロ近傍ではガラス転移に際して異常は起こらない。異常な振る舞いを見ようとすれば次式で定義される 4 体相関が必要になる：

$$G_4(\mathbf{k}, \mathbf{q}, t, \tau) \equiv \langle \hat{S}_{\mathbf{k},\tau}(\mathbf{q}, t) \hat{S}_{\mathbf{k},\tau}^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (2.3)$$

この量は最近詳しく調べられガラス転移（より正確にはモード結合理論のエルゴード-非エルゴード転移点近傍）で長い時間と空間のスケールを持つことがみだされた [4, 5]。例えば  $\tau$  を  $\beta$  緩和時間  $\tau_\beta$  に等しくとると、MCT あるいは平均場近似で  $G_4(k_0, q, \tau_\beta) \sim 1/(q^2 + \sqrt{\epsilon})$  となる。但し  $\epsilon$  はエルゴード-非エルゴード転移点からのズレを表す。このとき平均場からのズレを表す量として (2.3) への補正項は、密度以外に保存量があるときには密度との間のカップリングが重要になり、 $d$  次元空間において

$$I(q, t) = \int d^d Q \frac{1}{(Q^2 + \sqrt{\epsilon})^2} \frac{1}{(Q - \mathbf{q})^2 + \sqrt{\epsilon}} \sim I(0, 0) + \text{const.} q^{2-(8-d)} \quad (2.4)$$

ここで  $t \sim \tau_\beta$  とした。第 2 項を  $q^2$  で割ったものは「剛性率」に相当し  $d < d_c \equiv 8$  では  $q \rightarrow 0$  で発散する。したがって臨界次元は  $d_c = 8$  になる。一方保存量がないときには

$$I(q, t) = \int d^d Q \frac{1}{Q^2 + \sqrt{\epsilon}} \frac{1}{(Q - \mathbf{q})^2 + \sqrt{\epsilon}} \sim I(0, 0) + \text{const.} q^{2-(6-d)} \quad (2.5)$$

で、同様な議論で臨界次元は 6 になる。

モード結合理論は平均場理論と同様に現実の系に当てはめるには乱暴としか言えない近似を用いている。然るにいくつかの実験事実を不思議なほど定量的に良く説明する。特にコロイド系の示すダイナミックな光散乱や粒子間に短距離引力があるコロイド系の引力の強さを密度（正確にはコロイド溶液におけるコロイド粒子の比体積）に対してプロットした図におけるエルゴード-非エルゴード転移線の振る舞いの予言などは注目すべき結果である [8]。話は変わるが、この研究会の次の週に三が根ホテルでひらかれた研究会で中野藤生氏が固体物理学における自由電子模型について以下の様なコメントをされた。「固体電子論では電子間のクーロン相互作用を無視し自由電子として取り扱って固体電子のかかわる色々な問題を議論し大成功をおさめた。しかし本来これはおかしいことである。ずっと後に Bohm と Pines によってクーロン相互作用は大部分電子気体のプラズマ振動の形で吸収され、残った部分が電子間の弱い相互作用として残る。したがって結果的には自由電子模型はそれほど悪くなかった。」今の MCT においても現在その成功の原因は不明であるが将来それを正当化する様な理論が現れる可能性はある。

所でこれまではガラス転移と通常の相転移を対応させて論じてきたが、ガラス転移に特有な問題がここでとりあげる通常ホッピングと呼ばれる現象である。MCT で現れる非エルゴード状態では緩和が起こった後でも MCT によれば系はある非平衡状態にトラップされたままで変化が止まる。しかし現実にはトラップされた準安定状態からポテンシャル障壁を越える熱的活性化過程によって真の熱平衡状態に達する。この過程は MCT で無視されている。したがってこれを入れるといつまでも続く非平衡状態は起こりえない。即ち真の非エルゴード状態は存在しえない事になる。したがって MCT で言うエルゴード-非エルゴード転移はシャープな転移として存在しえなくなり、境がぼやけたクロスオーバーというべきである。

所で MCT のエルゴード-非エルゴード転移が起こった後で現れる熱的活性化過程、即ちホッピングは MCT の守備範囲を超えるので別のアプローチが必要になる。これに応える可能性がある理論として次章で動的密度汎関数理論を取り上げる。これの詳細にはいる前にガラス転移の対象は主として古典液体であるので先ずそこでの問題点を議論することから始める。

古典液体のダイナミクス特有の問題として次の事が挙げられる。

- 液体の相関関数などで見られるように、問題になる長さのスケールが粒子間平均距離のような微視的な長さに近づく。

- 問題にする時間のスケールが、個々の粒子間衝突時間に比べて長時間の過程が重要になることが多い。

これらが重要になるのは、今日的な問題である構造ガラス、ソフトマター、microfluidicsなどの分野である。特に、液体では避けられない粒子の短距離相関をこれらの問題に正しくとりいれる事は、昔からある難問である。平衡状態については密度汎関数法 [9] がかなりの成果を収めたが、動的な問題についてはこれからである。これに答えようとするのが以下でのべる動的密度汎関数法である。

### 3 動的密度汎関数理論

典型的な具体例としてコロイド溶液を考える。但し溶媒の方は単なる自由度を持たない連続媒質とみなし、そこに  $N$  個のコロイド粒子が浮遊している系を想定する。これら粒子の時間とともに変化する位置ベクトル  $\mathbf{r}_j(t)$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$  に対して次のランジュバン方程式を仮定する：

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r}_j = -\sum_{l=1}^N \nabla_j V(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l) - \nabla_j U(\mathbf{r}_j) + \boldsymbol{\eta}_j(t) \quad (3.1)$$

ここで  $V(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)$  は2粒子  $j, l$  間の相互作用ポテンシャルで、揺動力  $\boldsymbol{\eta}$  は粒子と溶媒の間の摩擦係数、および  $kT = 1$  にとると、次の揺動散逸関係を充たす：

$$\langle \boldsymbol{\eta}_j(t) \rangle = 0, \quad \langle \boldsymbol{\eta}_j(t) \boldsymbol{\eta}_l(t') \rangle = 2\delta_{jl}\delta(t - t') \quad (3.2)$$

ところで、一般の液体系の遅い時間変化を考えると、それらを記述する遅く変化する自由度があるか、又あるとすればそれらを特定する事から始める。先ず思い浮かぶのは系の保存則に結びついた量である。閉じた系を考えると保存量としては全粒子数、全運動量、全エネルギーで、これらは時間変化しない。しかしこれらの量の密度は、密度を決める体積要素を大きくとれば、時間変化は体積要素の表面を通してしか起こらないから必然的に遅くなる。普通の古典液体では保存則に結びついた遅い変数として粒子の数密度、3成分の運動量密度、エネルギー密度の5種類がある。ここでガラス転移点に近い高密度の液体を考えると、運動量密度とエネルギー密度は分子間の衝突によってこれらの量が場所から場所に短時間で移動し得るのにくらべ、粒子の位置は衝突した瞬間に変わることはないので、粒子密度は他の遅い変数に較べて更に遅くなる。したがって以下では粒子密度のみを遅い変数として採用する。こう見てくると前述のコロイド系と一般の液体系では前者が密度、後者がコロイドの濃度を遅い変数にとれば両者はガラス転移点近傍では同様に振舞うと考えられている。ここではこれらを纏めて”密度”と呼ぶ。以下の議論はコロイド系（但し密度の代わりにコロイド粒子の濃度をとる）でも過冷却液体でも成り立つ。

3種の密度変数の表式：

- 微視的表式

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t))$$

- 局所的な平均密度

$$\rho(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \rangle$$

- 時間について均らした密度

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}, t) \equiv \int dt' K(t - t') \hat{\rho}(\mathbf{r}, t')$$

ここで時間の形状因子  $K(t)$  は有限な時間で0になる。

一方、微視的に定義した密度の不規則な時間そのものを追う代わりに、下式で定義するその確率分布汎関数を考えることもできる：

$$D_M(\{\rho_M\}, t) \equiv \langle \delta\{\rho_M(\cdot) - \hat{\rho}(\cdot)\} \rangle$$

ここで、 $\rho_M(\mathbf{r})$  はその微視的密度変数  $\hat{\rho}(\mathbf{r})$  そのものがとる値である。以下では先ず平均密度  $\rho(\mathbf{r}, t)$  に注目しよう。

液体や気体などの流体を微視的に記述する完全な方程式は、 $N$  個の粒子全体の分布関数  $\rho_N(\mathbf{r}_j, j = 1, 2, \dots, N; t)$  の時間変化を記述する閉じた方程式、即ちスモルホフスキー方程式である。この方程式を 1 粒子の座標、たとえば  $\mathbf{r}_1$  だけ残して残りの座標について積分すると、1 粒子の分布関数  $\rho_1(\mathbf{r}, t)$  (これは又前述の平均密度でもある) を含んだ式になる。しかし 2 粒子間の相互作用のために 2 粒子の分布関数  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$  も含まれる。一般に  $n$  粒子の分布関数  $\rho_n$  に対する方程式は  $n+1$  粒子の分布関数  $\rho_{n+1}$  を含み、これらの全体は鎖のようにつながっている (BBGKY の頭文字で知られる)。したがってこれらが有用であるためには鎖を途中で切る必要がある。ここでは平均密度 (おなじ事だが 1 粒子の分布関数  $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ ) が与えられたとした時の局所平衡を仮定する。すると時間変化はすべて各時刻の平均密度  $\rho(\mathbf{r}, t)$  を通して起こる：

$$\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \{\rho(\cdot, t)\}) \quad (3.3)$$

かくして BBGKY の鎖は 1 体分布で打ち切られて、平均密度に対する次の方程式が得られる：

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[ \rho(\mathbf{r}, t) \frac{\delta \mathcal{F}\{\rho(t)\}}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \right] \\ \mathcal{F}\{\rho(t)\} &= \int d\mathbf{r} [\ln(\lambda^3 \rho(\mathbf{r}, t)) - 1] + \mathcal{F}_{ex}\{\rho(t)\} \end{aligned} \quad (3.4)$$

ここで、 $\mathcal{F}\{\rho(t)\}$  は自由エネルギーの密度汎関数で右辺第 1 項は前にも出てきた理想気体の寄与、 $\lambda$  はドブロイ波長で、又  $\mathcal{F}_{ex}\{\rho(t)\}$  は粒子間相互作用からの余分な寄与である。(3.4) が最近よく使われるようになった動的密度汎関数理論の一つの形である [11, 12, 13, 14, 15, 16]。この理論の利点は、静的な研究によって別にえられた自由エネルギーの密度汎関数をインプットとして使える点である。しかし、平均密度の時間変化に系が瞬間的に追従するという局所平衡の仮定の妥当性について吟味される事はない。

これと対極にある動的密度汎関数理論が、密度の確率分布汎関数  $D_M(\{\rho_M\}, t)$  の時間変化を記述する次の方程式で表される：

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_M(\{\rho_M, t\})}{\partial t} &= - \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta \rho_M(\mathbf{r})} \nabla \cdot \rho_M(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta}{\delta \rho_M(\mathbf{r})} + \frac{\delta \mathcal{H}\{\rho_M\}}{\delta \rho_M(\mathbf{r})} \right] D_M(\{\rho_M, t\}) \\ \mathcal{H}\{\rho_M\} &\equiv \int d\mathbf{r} \rho_M(\mathbf{r}) [\ln(\lambda^3 \rho_M(\mathbf{r})) - 1] + \mathcal{H}_{ex}\{\rho_M\} \end{aligned} \quad (3.5)$$

ここで一般に  $\mathcal{H}\{\rho\} \neq \mathcal{F}\{\rho\}$  であることに注意する。この間の関係を得るのに、先ず  $\hat{\mathcal{F}}\{\phi\}$  を次で定義する：

$$e^{-\hat{\mathcal{F}}\{\phi\}} = \int d\{\rho_M\} e^{-\mathcal{H}\{\rho_M\} + \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) \rho_M(\mathbf{r})} \quad (3.6)$$

これからルジャンドル変換  $\phi(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r})$  によって  $\hat{\mathcal{F}}\{\phi\}$  から (3.4) に現れる自由エネルギー汎関数  $\mathcal{F}\{\rho\}$  が得られる。 $\mathcal{H}_{ex}\{\rho_M\}$  は excess 即ち粒子間相互作用に起因する寄与でよく密度揺らぎに 2 次形式で表される。前の (3.4) が平均密度の変化を追うのに対して、(3.6) は微視的な密度そのものを追う。前者をカノニカル、後者をミクロカノニカルと呼ぶ。(4.1) 或いはこれを別の形式 (例えば汎関数積分形式) で表したモデルは最近の MCT を越える理論の出発点になっている [3, 4, 5]。

### 3.1 射影演算子による内挿

以下で、ここで説明した2つの対照的な動的密度汎関数理論を射影演算子を用いて内挿する試みについて述べる。そのために、夫々の場合に対応したカノニカルな射影演算子  $P^C(t)$ 、ミクロカノニカルな射影演算子  $P^M(t)$  を定義する。この節では微視的模型としてコロイド溶液ではなく、 $N$  粒子系の位相空間分布関数  $\hat{D}(\hat{x}, t)$  に対するリウビユ方程式  $\partial \hat{D}(\hat{x}, t) / \partial t = \mathcal{L} \hat{D}(\hat{x}, t)$  を考える。ここで、 $\hat{x}$  は  $N$  粒子の位置と運動量のすべて、また  $\mathcal{L}$  はリウビユ演算子で  $\hat{D}(\hat{x}, t)$  の時間発展を記述する。この詳細は文献 [10] に譲りここでは概要を述べるに留める。

先ず前節でてきた2つの動的密度汎関数理論をリウビユ方程式からだす時に用いる射影演算子を導入する。

#### 1. カノニカルな射影演算子 $P^C(t)$ .

これは射影  $\hat{D}(\hat{x}, t) \Rightarrow \hat{D}_L(\hat{x}, t) = P^C(t) \hat{D}(\hat{x}, t)$  を与える:

ここで局所平衡分布は

$$\hat{D}_L(\hat{x}, t) \equiv \exp[-\Phi(\{h(t)\}) + h^j(t) \hat{A}_j(\hat{x})] \quad (3.7)$$

ここで  $\hat{A}_j(\hat{x})$  は遅い変数  $a_j$  (例えば密度変数) に対応する微視的な表式で、 $h^j(t)$  はその共役な場。また  $\Phi(\{h(t)\})$  は分布関数の規格化条件から決まり、熱力学的ポテンシャルに一致する。カノニカルな射影演算子の具体的な形は、任意の位相関数  $\hat{X}(\hat{x})$  に対して

$$P^C(t) \hat{X}(\hat{x}) = \hat{D}_L(\hat{x}, t) \text{Tr} \hat{X} + \hat{D}_L(\hat{x}, t) \delta_t \hat{A}_j(\hat{x}) (\chi_L^{-1}(t))^{jk} \text{Tr} \delta_t \hat{A}_k \hat{X} \quad (3.8)$$

ここで、トレース演算子  $\text{Tr}$  は次式で定義する:

$$\text{Tr} \dots = \sum_{\hat{N}=1}^{\infty} \frac{1}{\hat{N}!} \int d\mathbf{r}^{\hat{N}} d\mathbf{p}^{\hat{N}} e^{\mu \hat{N} - \hat{H}_{\hat{N}}} \dots \quad (3.9)$$

更に、 $\delta_t \hat{A}_j(\hat{x}) \equiv \hat{A}_j(\hat{x}) - \langle \hat{A}_j \rangle(t)$  で、 $\chi_L^{jk}(t) \equiv \langle \delta_t \hat{A}_j(\hat{x}) \delta_t \hat{A}_k(\hat{x}) \rangle_L(t)$  は一般化された帯磁率の行列要素である。あとで、 $\Phi(\{h(t)\})$  をルジャンドル変換して得られる一般化された密度汎関数  $\Psi(\{a(t)\})$  を用いる:

$$\Psi(\{\bar{a}(t)\}) \equiv -\Phi(\{h(t)\}) + h^j(t) \bar{a}_j(t) \quad (3.10)$$

#### 2. ミクロカノニカルな射影演算子 $P^M(t)$ .

これは次式で定義される:

$$\begin{aligned} P^M \hat{X}(\hat{x}) &= \frac{\hat{D}_L(\hat{x}, t)}{D_L(\{\hat{A}(\hat{x})\}, t)} \text{Tr} \delta \{\hat{A}(\hat{x}) - \hat{A}(\cdot)\} \hat{X}(\cdot) = e^{-S\{\hat{A}\}} \text{Tr} \delta \{\hat{A}(\hat{x}) - \hat{A}(\cdot)\} \hat{X}(\cdot) \\ S\{a\} &\equiv \ln \text{Tr} \delta \{a - \hat{A}\} \end{aligned} \quad (3.11)$$

ここで  $S\{a\}$  は、孤立系では条件  $a_j = \hat{A}_j(\hat{x})$  を満足するエントロピーであるが、そうでなければ適当な自由エネルギーである。粗視の変数  $\{a\}$  のミクロカノニカルな分布関数は

$$D_M(\{a\}, t) \equiv \text{Tr} \delta \{a - \hat{A}(\cdot)\} \hat{D}(\cdot, t) \quad (3.12)$$

したがって、ミクロカノニカルな射影演算子を用いれば

$$P^M \hat{D}(\hat{x}, t) = e^{-S\{\hat{A}\}} \text{Tr} \delta \{\hat{A}(\hat{x}) - \hat{A}(\cdot)\} \hat{D}(\cdot) \equiv \hat{D}_M(\hat{x}, t) \quad (3.13)$$

### 3.1.1 エントロピー極大の原理の応用

$\{\hat{A}\}$  の (汎) 関数のセット  $\psi_W\{\hat{A}\}$  を用いて、カノニカル  $D_L(\hat{x}, t)$  とマイクロカノニカル  $D_C(\hat{x}, t)$  の間をつなぐ試みをこれから説明する。 $W$  はこの関数系のタイプを表し  $W = C$  はカノニカル、 $W = M$  はマイクロカノニカルに対応させる。

内挿に用いる分布関数を  $\hat{D}_W$  と書いたとき、極大化されるエントロピー  $S\{\hat{D}_W\}$  を

$$S\{\hat{D}_W(t)\} \equiv -\text{Tr}\hat{D}_W(t) \ln \hat{D}_W(t) + \lambda_W(t) \cdot \text{Tr}\psi_W \hat{D}_W(t) \quad (3.14)$$

で与える。ここで  $\lambda_W(t)$  は、関数系  $\psi_W$  をベクトルとしてあらわすと、その共役なベクトルである。

これらは平均  $\psi_W\{\hat{A}\}$  の平均が与えられれば、それから決まる。この組の最初のメンバー  $\lambda_0(t)$  は  $\psi_0 = 1$  に対応し、分布関数の規格化  $\text{Tr}\hat{D}_W(t) = 1$  を保証する。エントロピー極大の条件

$$\frac{\delta S}{\delta \hat{D}_W} = -\ln \hat{D}_W + \lambda_W \cdot \psi_W \quad (3.15)$$

によって

$$\hat{D}_W = e^{\lambda_W \cdot \psi_W} \quad (3.16)$$

が得られる。ここでまだ未定のベクトル  $\lambda_W$  は、 $\psi_W\{\hat{A}\}$  の分布  $\hat{D}_W$  及び  $\hat{D}(t)$  での平均が一致する条件を課して決められる：

$$\text{Tr}\psi_W e^{\lambda_W \cdot \psi_W} = \text{Tr}\psi_W \hat{D}(t) \quad (3.17)$$

分布の規格化条件  $\text{Tr}\hat{D}_W = 1$  から

$$\lambda_0 = -\ln e^{\lambda'_W \cdot \psi_W}, \quad \psi_0 = 1 \quad (3.18)$$

となる。 $\lambda'$  は  $\lambda$  の最初の成分を除いたセットである。

ここで時間発展を記述するために時間に依存した射影演算子  $P^W(t)$ :

$$P^W(t)\hat{X} = \hat{D}_W(t)[\text{Tr}\hat{X} + \delta_t \psi_W^T \cdot \chi_W(t)^{-1} \cdot \text{Tr}\delta_t \psi_W \hat{X}] \quad (3.19)$$

を導入する。ここで  $\delta_t \psi_W \equiv \psi_W - \langle \psi_W \rangle_W(t)$ 、及び  $\chi_W(t) \equiv \langle \delta_t \psi^T \rangle_W(t)$  で、上付き  $T$  は列ベクトルを行ベクトルに移す転置を表す。また  $\langle \dots \rangle_W(t)$  はここで次のように粗視変数  $\{a\}$  に対する確率分布を

$$D_W(\{a\}, t) \equiv \text{Tr}\delta\{a - \hat{A}(\cdot)\}\hat{D}_W(\cdot, t) \quad (3.20)$$

についての平均である。そうすると

$$P^W(t)\hat{D}(t) = \hat{D}_W(t) \quad (3.21)$$

射影演算子法によって  $D_W(\{a\}, t)$  にたいする閉じた方程式を作ることができそれは前述の両極限において対応する動的密度汎関数方程式 (3.4) と (4.1) に帰着する。これらの詳細については [10] に譲る。

液体で  $\{a\}$  として密度関数をとると、カノニカルな場合の密度の時間変化の式は、更に近似を入れると Marconi、Tarazona その他が提案した (3.4) の形の決定論的な動的密度汎関数方程式になる [11, 12, 13, 14, 15, 16]。

我々はこの一般論を 1 変数の相転移の問題にそのまま用いたらどうなるかについて研究した [17]。この理論は状態の変化に応じて各瞬間に局所平衡が成り立つことを仮定しているために場合によっては不自然な結果がでる。したがって文献には問題を途中でごまかしているのがある。その例として [13] のスピノーダル分解の論文を取り上げる。相図のスピノーダル線の内側での一様な状態は熱力学的に不安定な領域で、局所平衡状態は 2 相共存になる。これではスピノーダル分解をあつかえないので密度汎関数として安定な状態にある基準系のものを取りそれに長距離引力を加えて不安定状態を記述した。これは元の動的密度汎関数理論から全く逸脱した取り扱いになっている。

## 4 熱的活性化過程への動的密度汎関数理論の応用

以前に確率論的動的密度汎関数理論

$$\begin{aligned}\frac{\partial D_M(\{\rho_M, t\})}{\partial t} &= - \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta \rho_M(\mathbf{r})} \nabla \cdot \rho_M(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta}{\delta \rho_M(\mathbf{r})} + \frac{\delta \mathcal{H}\{\rho_M\}}{\delta \rho_M(\mathbf{r})} \right] D_M(\{\rho_M, t\}) \\ \mathcal{H}\{\rho_M\} &\equiv \int d\mathbf{r} \rho_M(\mathbf{r}) [\ln(\lambda^3 \rho_M(\mathbf{r})) - 1] + \mathcal{H}_{ex}\{\rho_M\}\end{aligned}\quad (4.1)$$

が熱的活性化過程に有効に応用されるといったが、理由は演算子

$$- \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta \rho_M(\mathbf{r})} \nabla \cdot \rho_M(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

が特異的でない限り、密度保存則を満たす定常解としては平衡解しかない事による。しかも、この方程式から更に近似をいれて密度揺らぎの時間相関に対するよく知られた MCT 方程式が導出される [27]。したがってこの方程式の MCT でカバーできない長時間での振舞いを議論することは十分意味がある。これまでこの観点からこれまでなされた熱的活性化過程を議論する試みを次にのべる。

この方程式をそのまま数値的に解くことは数値的不安定性の為成功していない（ただし最近同様な multiplicative noise がある Langevin 方程式を数値的に解く新しい方法が提案されておりこれが使えれば大変興味深い [28]）。淵崎と筆者 [29] はこの方程式をスピン交換型のキネティックイジング模型にマップしてそれをモンテカルロ法で処理した。予想された様に高密度領域で一時的に現れる一つの準定常的不均一な状態が別の定常的不均一な状態に遷移する様が再現された。元の連続体模型を格子にマッピングして計算機で処理するには

$$(\text{格子定数}) \ll (\text{粗視化の長さ}) \ll (\text{粒子間平均距離}) \quad (4.3)$$

という条件で且つ系の大きさを十分とらねばならない。我々の計算機シミュレーションでは技術的問題からこの辺の自信はないが定性的には妥当な結果であろう。

一方 Bagchi 等 [30] は MCT 方程式を直接いじって活性化過程をだそうとした。出発点は Wolynes のランダムな一時転移理論である。これによって高密度（或いは低温）領域で一時的に現れる一つの準定常的不均一な状態の中に、別の同様な準定常状態が核生成すると考える。これによって MCT の記憶関数が時間とともに指数関数的に減少するとする。MCT の非エルゴード状態はこれによって時間的に減衰する。これは妥当な描像ではあるがアドホックな現象論である<sup>3</sup>。

**Mazenko の研究 [31]** これは動的密度汎関数方程式を直接解析して熱的活性化過程を理解しようとする最初の試みで、ここで紹介する。先ず (4.1) 式の中で二つの密度についての汎関数微分演算子には含まれた因子  $\rho_M(\mathbf{r})$  を局所的拡散係数  $D(\rho(\mathbf{r}))$ 、但し  $D(x) \equiv D_0 \theta(\rho_c - x) \frac{\rho_c - x}{\rho_c}$ 、で置き換える。ここで  $D_0$  は正の定数。即ち我々の密度の代わりにある上限の密度  $\rho_c$  からのズレでおきかえる。したがって我々の密度は Mazenko 理論では空孔の意味をもつ。ステップ関数は Mazenko 理論では密度がその上限  $\rho_c$  を超えると拡散がゼロになるという事である。我々の場合は単に密度が負にならないという意味を持つ。（我々、或いは他の人々は、これを自明のこととしてわざわざステップ関数をつけなかった。）式でかくと<sup>4</sup>

$$\rho_M(\mathbf{r}) = \rho_c - \rho(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

<sup>3</sup>彼等は我々のシミュレーションが短時間で MCT の結果を再現しないことを批判しているが我々のシミュレーションは MCT で扱えない長時間に焦点をあてており、MCT 領域では既に近似ではあるが解析的に MCT に帰着することがしめされている [27]。したがって彼等の批判は的外れである。

<sup>4</sup> $\rho_M(\mathbf{r})$  の下付き添字  $M$  は Mazenko の  $M$  ではない事に注意。

これらの事から  $\rho < \rho_c$  と  $\rho_M > 0$  で  $D(\rho) \propto \rho_M$  となり我々のモデルは Mazenko と同じになるが夫々のモデルで密度変数の取りえる範囲は

$$\rho_M > 0, \quad \rho_c > \rho > 0 \quad (4.5)$$

となり、ここだけは違う。しかし違いがでるのは  $\rho \approx 0$ ,  $\rho_M \approx \rho_c$  の高い mobility の所でガラス転移には影響しない。したがって2つの模型はガラス転移については同等と考えてよい<sup>5</sup>。

さて Mazenko はある近似の下で  $D(\rho)$  をその平衡での平均値  $\bar{D}(\rho_0) \equiv \langle D(\rho) \rangle$ 、(但し  $\rho_0$  は平均密度) でおきかえられ、活性化過程はここに現れるとした。また密度の揺らぎに空間的相関はないとして各点の密度の確率分布をガウス型、即ち  $P(\rho(\mathbf{r})) \propto e^{-\frac{(\rho_0 - \rho(\mathbf{r}))^2}{2s}}$  とした。 $s$  は分布の variance である。かくして平均拡散係数として次の結果をえた：

$$\bar{D}(\rho_0) = ((\rho_c - \rho_0) \text{ の逆冪関数}) \times e^{-\frac{(\rho_c - \rho_0(\mathbf{r}))^2}{2s}} \propto e^{-\frac{c}{T}}, \quad c > 0 \quad (4.6)$$

ここで平均密度が増えて(或いは温度がさがって)運動が不自由になると密度の不均一さが増大し<sup>6</sup> その様子が因子  $1/T$  であらわされるとした。

## 5 場の理論による定式化

所で標準的 MCT は色々な方法で導出できる。一つには確率論的動的密度汎関数方程式 (4.1) を用いて密度の時間相関関数に対する selfconsistent な方程式をみちびく事ができる。ここで4体相関を2体相関の積で近似するという際どいことをやる。これを改良する糸口を探そうとすると、問題全体を見通しよい形にしておく必要がある。これに応えるのが場の理論形式による定式化である。その中でも特に有効作用汎関数理論といわれるものは2体の時間相関関数に対する selfconsistent な方程式を第ゼロ近似(または0-ループ近似)として高次のループ近似を系統的に取り入れることを可能にする。ここで詳細を議論する余裕はないので簡単に説明しあとは文献 [20, 21, 22, 23] にゆずる。先ず (4.1) 又はそれに同等な非線形 Langevin 方程式を経路積分形式に直すと密度の経路確率分布汎関数は

$$P\{\rho\} = \int d\{\hat{\rho}\} e^{\mathcal{S}\{\rho, \hat{\rho}\}} \quad (5.1)$$

ここで  $\mathcal{S}\{\rho, \hat{\rho}\}$  は下で定義される作用積分である：

$$\mathcal{S}[\rho, \hat{\rho}] = \int d\mathbf{r} \int dt \left\{ \hat{\rho} \left[ -\partial_t \rho + \nabla \cdot \left( \rho \nabla \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta \rho} \right) \right] + T \rho (\nabla \hat{\rho})^2 \right\} \quad (5.2)$$

ここで問題を難しくしているのは密度変数に働く揺動力が非加算的になる事である。しかし形式的には非線形場の理論になっている。この難しさを克服する方法が最近提案されている [26, 25]。それは人工的に変数を増やして揺動力を加算的なものにする。そこでは変数は  $\rho, \hat{\rho}$  以外に余分な変数が2つつけ加わる。この4変数全体を  $\psi(x)$  とかく。 $x$  は時間、空間座標のほか添え字 1, 2, 3, 4 で表される変数の種類をふくむ。問題にするのはこの4変数の経路確率でこれを次のように書く：

$$P\{\psi\} = \text{const.} e^{\mathcal{S}\{\psi\}} \quad (5.3)$$

ここにでてくる作用汎関数  $\mathcal{S}$  は前のものと異なるが同じ記号をもちいる。そのなかで  $\psi$  について2次形式の部分は自由場をあらわす。残りが相互作用の部分である。普通の摂動論では相互作用の部分について冪展開をする。これでは普通問題が片付かないのでくりこみ等色々な手法が開発されてい

<sup>5</sup>但し Mazenko は  $\mathcal{H}$  として  $e^{-\mathcal{H}}$  が局所的ガウス分布になるものを取っているがこの妥当性は疑わしい。

<sup>6</sup>これは我々のシミュレーション [29] にも対応。

る。ガラス転移の標準的 MCT では 2 体相関関数  $[G_2]_{xx'} \equiv \langle \psi(x)\psi(x') \rangle$  を selfconsistent に決める方程式：

$$G_2^{-1} = G_{20}^{-1} - \Sigma\{G_2\} \quad (5.4)$$

が出されている。ここで  $\Sigma$  は自己エネルギーと呼ばれるもので標準の MCT ではこれを 1 ループ近似で求める。ここでは頂点補正が完全に無視されている。次のステップは普通は頂点補正を diagram 的に入れてゆく。ここでは別の方法をとる。作用汎関数  $S$  に仮想的な外場を次ぎの作用積分の付加項として入れる。

$$\Delta S\{\psi, A_1, A_2\} = A_1(\underline{1})\psi(\underline{1}) + \frac{1}{2}A_2(\underline{12})\psi(\underline{1})\psi(\underline{2}) + \cdots \quad (5.5)$$

ここで  $1, 2, \dots$  は  $x_1, x_2, \dots$  を表し、下線をつけてあるのはそれらについて積分する事を意味する。この時の  $\psi$  の経路確率分布汎関数  $P\{\psi\} \propto e^{S\{\psi\}}$  を用いて  $\psi$  の平均値及び多体相関関数（これらを夫々  $G_1, G_2, G_3, \dots$  とかく）に対する母汎関数の対数を次式で定義する：

$$W_2\{A_1, A_2\} \equiv \ln \int d\{\psi\} P\{\psi\} e^{\Delta S\{\psi, A_1, A_2\}} \quad (5.6)$$

ここで  $A_1, A_2$  を以下で特別扱いするのでこれらをあらわに書いてある。但し  $G_2$  は  $\psi - \langle \psi \rangle$  の相関。  $W_2$  を Legendre 変換によって  $A_1, A_2$  を消去し  $G_1, G_2$  でおきかえる；

$$\Gamma\{G_1, G_2\} = W_2\{A_1, A_2\} - A_1(\underline{1})G_1(\underline{1}) - \frac{1}{2}A_2(\underline{12})[G_2(\underline{12}) + G_1(\underline{1})G_1(\underline{2})] \quad (5.7)$$

ここで右辺にある  $A_1, A_2$  は

$$\frac{\delta W_2\{A_1, A_2\}}{\delta A_1} = G_1, \quad \frac{\delta W_2\{A_1, A_2\}}{\delta A_2} = \frac{1}{2}[G_2 + G_1 G_1] \quad (5.8)$$

の条件で  $G_1, G_2$  の汎関数としてきまる。すると  $G_1, G_2$  は

$$\Gamma\{G_1, G_2\} + A_1(\underline{1})G_1(\underline{1}) + \frac{1}{2}A_2(\underline{12})[G_2(\underline{12}) + G_1(\underline{1})G_1(\underline{2})]$$

を極小にするという条件で selfconsistent に決められる。特に空間的に均一な場合  $G_1 = \rho_0$  (平均密度) になり  $G_2$  のみ決めればよい。これに対する方程式は (5.4) と同じ形

$$G_2^{-1} = G_{20}^{-1} - \Sigma\{G_2\}, \quad \Sigma\{G_2\} \equiv 2 \frac{\delta \Phi_{2PI}}{\delta G_2} \quad (5.9)$$

になる。ここで  $\Phi_{2PI}$  は非線形部分からの  $\Gamma_2$  への寄与でその Feynman グラフで線を 2 本切ってもグラフが分離しないものをあらわす (2PI)。  $\Gamma_2$  として 2 ループ、したがって  $\Sigma\{G_2\}$  として 1 ループのみとれば MCT と同等の近似がえられる事は前述した。これから先に進むには一つは  $\Sigma\{G_2\}$  に頂点補正のような高次のグラフをいれて行くことである。しかし、これは摂動論を引きずってゆくことになる。有効作用汎関数法といわれるより強力な方法では Legendre 変換を更に進めて  $A_3, A_4, \dots, A_m$  も消去してこれらの、繰り込まれた多体関数  $G_3, G_4, \dots, G_m$  で置き換えることである。これらは、  $G_1, G_2$  も含めて  $m$  個の selfconsistent な方程式で決められる。そのとき  $\Sigma\{G_2\}$  の 2 ループ項に対する頂点補正は 3 ループとして扱わず元の頂点を繰り込まれた頂点関数  $G_2^{-1}G_3G_2^{-1}$  で置き換える。高次のループも同様に扱うが詳細は省略する。

## 6 結言

この論文ではガラス転移の MCT に続いて、それを超える可能性のある動的密度汎関数法について論じた。これまで提出された動的密度汎関数法には 2 つのバージョンがあり種々議論の対象となっ

てきた。我々は非平衡統計力学における射影演算子を用いこの2つのバージョンを両極端として含むより包含的なダイナミクスの縮約法を提案した。用いられた射影演算子は普通の巨視的法則を出すのに用いられた Kawasaki-Gunton 射影演算子をエントロピー最大の原理とくみあわせて作った一般的な処方箋を与えた。一つの単純な応用例として液体内を浮遊する1個のブラウン粒子を議論した。我々の枠組みの有用性については新しい未知の問題にどれほど有効に応用できるかに掛かっている。

その他、場の理論で用いられている有効作用汎関数の方法を紹介した。

## 謝辞

韓国昌原大学の金峰秀教授には長い間にわたり共同研究本研究、電子メールによる議論や直接会う機会での交流により大いに啓発されるところがあったのでこの機会に深く感謝したい。又本研究は学術振興会科学研究費補助金（基盤研究（C）（一般 C）17540366）によってなされたものである事を付記する。

## 参考文献

- [1] K. Binder and W. Kob, *Glassy Dynamics and Disordered Materials* (World Scientific, Singapore, 2005).
- [2] 中野藤生、木村初男, 相転移の統計熱力学（朝倉書店、1988）.
- [3] G. Biroli, J.-P. Bouchaud, K. Miyazaki, and D.R. Reichman, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 195701.
- [4] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D.R. Reichman, *cond-mat/0609656*.
- [5] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D.R. Reichman, *cond-mat/0609658*.
- [6] G. Biroli and J.-P. Bouchaud, *cond-mat/0609705*.
- [7] W. Götze and L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* **55** (1992) 241.
- [8] M.E. Cates, *Annales Henri Poincaré* **4** (2003) S647.
- [9] J.-P. Hansen and J.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 3rd Ed. (Academic Press, Amsterdam, 2006).
- [10] K. Kawasaki, *J. Stat. Phys.* **123** (2006) 711.
- [11] U.M.B. Marconi and P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 8032.
- [12] U.M.B. Marconi and P. Tarazona, *J. Phys. Condens. Matter* **12** (2000) A413.
- [13] A.J. Archer and R. Evans, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 4246.
- [14] D. Reinelt and W. Dieterich, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 5234.

- [15] H.P. Fischer, J. Reinhard, W. Dieterich, J.-F. Gouyet, P. Maass, A. Majhofer and D. Reinel, J. Chem. Phys. **108** (1998) 3028.
- [16] M. Kessler, W. Dieterich, H.L. Frisch, J.-F. Gouyet and P. Maass, cond-mat/0201456.
- [17] 川崎恭治、熊谷博夫、加藤友彦 (発表予定)
- [18] K. Miyazaki and D. Reichman, J. Phys. A: Math. Gen. **38** (2005) L343
- [19] N.G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, (Amsterdam, 1981)
- [20] R.E. Norton and J.M. Cornwall, Ann. Phys. (NY) **91** (1975) 106
- [21] A.N. Vasiliev *Functional Methods in Quantum Field Theory and Statistical Physics*, Gordon and Breach Science Publisher, (New York, 1998)
- [22] C. De Dominicis and P. C. Martin, J. Math. Phys. **5** (1964) 14,31
- [23] J. Berges, Phys. Rev. D **70** (2004) 105010-1
- [24] C. Biroli and J.-P. Bouchaud, Euro. Phys. Lett. **67** (2004) 2
- [25] B. Kim and K. Kawasaki, J. Phys. A: Math. Theor. **40** (2007) F33
- [26] A.Andreanov, G. Biroli and A. Lefevre, J. Stat. Mech. (2006) P07008
- [27] K. Kawasaki, in *Progress in Statistical Physics*, Eds. W. S ung, I. Chang, B. Kahng, C.S. Kim and J.-H. Oh, World Scientific (Singapore, 19S98)
- [28] I. Dornic, H. Chaté, and M.A. Muñoz, Phys. Rev. Lett.**94** (2005) 100601
- [29] K. Fuchizaki and K. Kawasaki, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 12203
- [30] S.M. Bhattacharyya, B. Bagchi and P.G. Wolynes, Phys. Rev. E **72** (2005) 1
- [31] G.F. Mazenko, cond-mat/0609591