

解 説

## ガラス転移理論の最近の発展

宮崎 州正<sup>a</sup>, 尾澤 岬<sup>a</sup>, 池田 昌司<sup>b</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学理学研究科

<sup>b</sup>京都大学福井センター

(受取日: 2015年8月30日, 受理日: 2015年9月24日)

### Recent Development of Theory of the Glass Transition

Kunimasa Miyazaki<sup>a</sup>, Misaki Ozawa<sup>a</sup>, and Atsushi Ikeda<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, Nagoya University

<sup>b</sup>Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University

(Received Aug. 30, 2015; Accepted Sep. 24, 2015)

The nature of the glass transition of supercooled liquids is still surrounded by controversy. The current status of theoretical understanding of the transition is much more like that before the Currie-Weiss theory for critical phenomena in a sense that the full-fledged mean field theory is still not at hand. This, however, does not mean that we suffer from (literally glass-like) stagnancy in the progress. Contrarily, we witness a revolutionary development of the mean-field description of the slow dynamics near the transition escorted by the bona fide thermodynamic transition at a finite temperature. In this review, we start with the introductory discourse of the phenomenology of the glass transition and outline the whole picture of the glass transition which the contemporary version of the mean-field theory envisions. Furthermore, we present the results of our recent numerical study for a randomly pinned liquid, which strongly support the mean-field scenario. This is the first time forever that the true glass state with thermodynamic singularity has been generated in silico.

Keywords: Glass Transition, Mean-field theory, Random First Order Transition



宮崎 州正  
Kunimasa Miyazaki  
E-mail: miyazaki@r.phys.nagoya-u.ac.jp



尾澤 岬  
Misaki Ozawa  
E-mail: misaki.ozawa@r.phys.nagoya-u.ac.jp



池田 昌司  
Atsushi Ikeda  
E-mail: atsushi.ikeda@fukui.kyoto-u.ac.jp

### 1. はじめに

ガラス転移とは、急冷した液体が結晶化をし損なって、分子の配置がアモルファス（ランダム）な状態に保たれたまま凍結してしまう現象である。「転移」という名を冠しているが、この現象はいわゆる相転移だろうか。実験、理論、シミュレーションによる精力的な研究が行われているが、この素朴な疑問に対する答えを知る者はいない。だからといって、ガラス転移の研究が停滞していたわけではない。むしろ、他の研究分野も巻き込みながら、めまぐるしく進歩している。本解説の目的は、ガラス転移の統計力学、特にその理論的な側面に焦点を当てて、最近の理論研究の目ざましい発展を、非専門家向けに説明することである。

そもそもガラスとは何だろう。ガラスの代表格といえば、窓ガラスや食器に使われるシリカガラスである。しかし構成要素が原子や分子である必要はなく、コロイドや高分子のような比較的大きなものであっても、それがランダムで流れなければガラスと言ってよい。このように定義すると、我々が普段目している物質の多くはガラスと呼べそうだ。ほとんどのプラスチック用品は高分子ガラスだし、歯磨き粉や化粧品などのペースト状の物質は、コロイドのガラスだ。ひょっとするとゲルや砂山だって、ランダムで流れないからガラスの一種と呼べるかもしれない。ではこのガラスと液体とを分かち「転移点」は存在するのか。実験的には、液体が流れなくなるように見える温度を便宜上ガラス転移点  $T_g$  と呼んでいる。しかし、これはとても転移点の真の定義と呼べるものではない。測定者の辛抱できる限界を超える温度を転移点と呼んでいるだけだ。実際、観測時間を長くすれば、 $T_g$  は低温側へシフトしてしまう。そもそも「流れない」状態とは正確には何を意味しているのか。我々は無意識のうちに、固体は流れないが液体は流れると考えている。その理由は、固体には「規則的な分子配置」という秩序があるのに対して、液体の分子配置は無秩序だからだ。しかし、この論理でいくと、ガラスは流れる物質に分類されてしまう。本当だろうか？ この疑問に対する答えとして、二つ考えられる。一つは、「我々がガラスと呼んでいるのは、実は粘性が極端に大きい液体にすぎない」という答え、もう一つが、「ガラス転移という新しい種類の相転移が起きている」という答えだ。後者は、この真の転移点を境にして、その温度より高温では系は液体だが、低温では真のガラス状態が現れるという考え方である。ガラス状態における分子配置は、液体と全く同じようにランダムにしか見えないのだが、それは我々が愚鈍だからであって、実際には、「アモルファス秩序」とも言うべき、まるで形容矛盾のような秩序が隠れているのだ。どちらの答えが正しいか我々はまだ知らない。この真のガラス転移点がある派と「ない」派に分かれて活発な議論が交わされているのが現状である。筆者を含め多くの研究者は、今のところ「ある」派である。その理由を理解するために、ガラス転移をもう少し正確に説明しよう。まず Fig.1(a) は、液体のエントロピーの温度変化を模式的に描いたものだ。液体を十分にゆっくり冷却すれば、温度が融点  $T_m$  になったところで一次転移を経て結晶となる筈だ。しかし、系を急冷すると、結晶化をし損なって過冷却状態となる。液体のエントロピーは結晶に比べて、急激に減少する点に注目しよう。温度が下がると分子運動も遅くなり、なかなか熱平衡状態に行き着かなくなってしまう。さらに温度が下がると、やがて液体の緩和時間が、急冷の時間よりも長くなり、我々が観測できる時間範囲では液体は凍結しているように見えて、エントロピーが変化しなくなる。これが Fig.1(a)の一点鎖線で表した状態である。我々がガラスと呼んでいるのはこ

の状態のことだ。問題は、急冷速度をゼロにした極限でどうなるかである。この液体のエントロピー曲線を外挿していくと、結晶のエントロピー曲線と交わってしまう。こんなことが実際に起こっては問題である。なぜなら、分子配置が規則正しい結晶状態よりも、ランダムな状態のほうがエントロピーが小さいということになるからだ。この矛盾を、それを指摘した研究者の名にちなんで「カウツマンのパラドクス」と呼んでいる。この矛盾を避けるためには、液体のエントロピー曲線は下がり続けることはなくどこかで、「何か」が起こる、つまり、相転移が起こらなくてはならないという結論になる。多くの研究者は、液体と結晶のエントロピー曲線が交わる温度こそ相転移が起こる温度であると信じていて、それを「理想ガラス転移点」、あるいは「カウツマン温度」 $T_K$  と呼んでいる。

この議論をダイナミクスの側面から考えてみよう。様々な過冷却液体の粘性係数 $\eta$ の温度依存性を示したのが Fig.1(b)である。横軸には温度の逆数を、縦軸には $\eta$ を対数で示している。緩和時間 $\tau$ も $\eta$ とほぼ比例関係にあるから、同じ温度依存性を示すと思ってもよい。温度がたかだか半分程度に低下するだけで、 $\eta$ は15桁も増大している。この線を低温側に外挿すれば、どこかで $\eta$ が発散しそうである。しかし、そこに達する前に、観測者の辛抱の限界を超えてしまう。その観測限界がガラス転移点  $T_g$  だ。習慣上、 $\eta$ が  $10^{12}$  Pa·s に達する点を  $T_g$  の定義としている。 $T_g$  より低温で $\eta$ が発散するという事は、そこに真のガラス転移点があることを意味している。実際に、 $\eta$  は

$$\eta = \exp\left[\frac{A}{T-T_0}\right] \quad (1)$$

という Vogel-Fulcher 則と呼ばれる経験式でフィットすることができる。驚くべきことに、ここでフィットパラメータとして出てきた  $T_0$  は多くの液体でエントロピーの議論で述べたカウツマン温度  $T_K$  とほぼ一致することが知られている。俄然、 $T_K$  で真のガラス転移が起こると思ひ込みたくなるではないか。この $\eta$ の増大は、分子どうしの交通渋滞

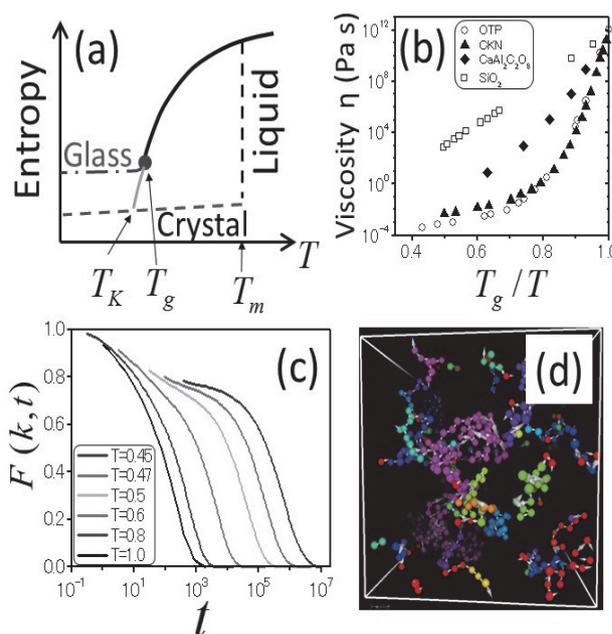


Fig.1 (a)  $T$  dependence of the entropy for a liquid. (b) Temperature dependence of the viscosities for several glass formers<sup>1)</sup>. (c)  $F(k,t)$  of the Lennard-Jones potential liquid obtained by simulation. (d) Dynamical heterogeneity in a soft-core potential liquid.

が原因だ。つまり微視的なレベルでも遅い緩和が見える筈である。Fig.1(c)は、 $F(k, t) = N^{-1} \langle \rho_k(t) \rho_k^* \rangle$  で定義される密度相関関数の振る舞いを示したものである。N は分子数、 $\rho_k(t)$  は、密度揺らぎを波数  $k$  にフーリエ変換した量である。波長  $2\pi/k$  は分子サイズ程度に選んである。温度をわずかに変化させただけで、急激に緩和時間  $\tau$  が成長していることがわかる。また固体的な物質に特徴的な階段上の緩和を示しているのも特徴だ。分子配置には何も変化がないのに、ダイナミクスが激変するのはなぜか。その遅いダイナミクスの背後には、何らかの新しい物理が隠れている筈である。もし何もなければ、いくら低温で分子運動が遅くなっても、 $\eta$  や  $\tau$  はただか  $\exp[4/T]$  程度の増大しかならないからだ。気液相転移などの二次相転移だったら話は簡単である。二次相転移は、比熱や磁化率などの感受率が発散する。感受率は揺らぎの分散で書けるから、このことは揺らぎが空間的に発散的に成長することを意味する。実際に、転移点の近傍では、揺らぎの相関長は、ベキ的に発散することが知られている。これが二次相転移点近傍でダイナミクスが遅くなる理由である。<sup>2)</sup> では、ガラス転移の場合はどうか。ガラス転移点近傍の分子の配置は、液体と少しも異なるように見えない。ところが、分子配置の時間変化を観測すると様相が一変する。これをシミュレーションで描いたのが Fig.1(d)だ。相対的に大きく動く分子を大きな球でハイライトしてある。動く分子がクラスターを作って集団運動をしている様子が分かるだろう。その様子は二次転移点で現れる揺らぎのフラクタル状のパターンにそっくりである。この集団運動は動的不均一性と呼ばれている。<sup>3)</sup> これこそ、分子運動を遅くする張本人に違いないという確信が生まれ、現在は、その相関長の研究が盛んに行われている。ただし、分子運動を通して相関長が観測されたからと言って、ガラス転移が動的な現象である、と早合点してはいけな。この相関長は、ランダムな分子配置の中に埋め込まれているにも関わらず、我々がその起源となる静的な「ランダム秩序」を検出する手段を持っていないだけかもしれないからだ。

## 2. ガラス転移の理論

ガラス転移の理論研究の現状は、実は、平均場理論のレベルの理解すらおぼつかないという体たらくである。平均場理論とは、熱揺らぎを無視した一番単純な理論のことだ。だからと言って理論研究が停滞していたわけではない。むしろ、最近の研究の進展は目まぐるしいほどで、もう少しで平均場理論が完成しそうだというところまで来ているのだ。ここでは、このガラス転移の平均場描像を概観してみよう。

### 2.1 ダイナミクスからのアプローチ

まずは、ガラス転移の平均場理論のダイナミクス版ともいべきモード結合理論 (mode-coupling theory, MCT) の紹介から始めよう。MCT は、ボルツマン方程式に始まる分子運動論の直系の子孫である。液体のような高密度流体では、分子運動は、瞬間的な衝突の足し算では記述できず、混雑した分子の集団がワサワサと拡散していると捕らえる必要がある。これらの多体相関を自己無撞着に取り扱う手法として、MCT が誕生したのは 1980 年代のことである。<sup>4)</sup> これと並行して、Kirkpatrick らは MCT がスピンガラスの平均場モデルのダイナミクスと等価であることに気付き、スピンガラス理論と MCT は融合することとなるのである。<sup>5)</sup> まず、液体の運動はマイクロなスケールでは局所的な密度場  $\rho(r, t)$  に対する拡散方程式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot J, \quad J = -\nabla \mu \quad (2)$$

で記述できる。ここで、 $J$  は拡散流を表す。第二式は拡散流が、化学ポテンシャル  $\mu$  の勾配により引き起こされることを表している。分子間の相互作用がなければ、 $\mu = k_B T \ln \rho$  だから、式(2) はよく知られたフィックの法則

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho \quad (3)$$

となる。D は拡散係数だ。分子間の相互作用がある場合は、 $\mu$  は自由エネルギー  $\mathcal{F}$  を用いて  $\mu = \partial \mathcal{F} / \partial \rho$  と書けるが、その  $\mathcal{F}$  は

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B T} = \int dr \rho(r) \ln \rho(r) + \iint dr dr' \rho(r) c(r-r') \rho(r') \quad (4)$$

と書くことができる。<sup>6)</sup> ここで  $c(r)$  は実効的な粒子間相互作用で直接相関関数と呼ばれる量だ。これを式(2) に代入すると、波数表示で

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\frac{Dk^2}{S(k)} \rho_k - D \int dq k \cdot qc(k-q) \rho_{k-q} \rho_q \quad (5)$$

を得る。ここで  $1/S(k) = 1 - \rho c(k)$  は構造因子と呼ばれている量だ。この方程式は非線形方程式だからとても厳密には解くことができない。我々は密度相関関数  $F(k, t)$  を求めたいのだが、式(5) の右辺から、 $\rho_k^*$  をかけて平均をしても、右辺第二項から、 $\langle \rho_{k-q}(t) \rho_q(t) \rho_k^*(0) \rangle$  のような 3 体の相関関数がでてきてしまうのだ。ならば、この 3 体相関関数の方程式を立てれば良いだろう。すると今度は 4 体の相関関数が出てきてしまう。このようにいつまで行っても高次の相関が芽づる式に出てきてしまい、きりが無い。そこでエイヤツと、この連鎖を断ち切ろうというのが MCT の骨子である。何のことはない、4 次の相関関数が出てきたら、

$$\langle \rho_k(t) \rho_q(t) \rho_{k'}^*(0) \rho_{q'}^*(0) \rangle \approx \langle \rho_k(t) \rho_{k'}^*(0) \rangle \langle \rho_q(t) \rho_{q'}^*(0) \rangle$$

と 2 体相関関数の積で近似してしまうだけのことである。きちんとした導出はもう少し複雑だが、結果だけを書くと

$$\frac{\partial F(k, t)}{\partial t} = -\frac{Dk^2}{S(k)} F(k, t) - \int_0^t dt' M(k, t-t') \frac{\partial F(k, t')}{\partial t'} \quad (6)$$

となる。ここで、 $M(k, t)$  は記憶関数と呼ばれ、

$$M(k, t) = \frac{\rho D S(k)}{2} \int dq V_k^2(q, k-q) F(q, t) F(k-q, t) \quad (7)$$

と書かれる。ここで  $V_k(q, p) = k \cdot qc(q) + k \cdot pc(p)$  は相互作用による、密度モードのカップリング (これが「モード結合」理論の名前の由来だ) を表している。この導出からも明らかのように、MCT は非常に荒い近似理論である。にもかかわらず、あまり低温でなければ、過冷却液体の実験やシミュレーションの結果を説明することは成功している。<sup>4)</sup> 特に、Fig.1(c) の  $F(k, t)$  の振る舞いは、ほぼ定量的に説明できる。また、この計算から得られる緩和時間  $\tau$  はある温度  $T_d$  で

$$\tau \approx |T_d - T|^{-\gamma} \quad (8)$$

のように、ベキ的に発散する。ここで  $\gamma$  は MCT から計算される指数である。この突然の運動の凍結は、MCT 転移と呼ばれている。ところが、これは見かけの転移である。 $T_d$  は、実験的なガラス転移点  $T_g$  や、理想ガラス転移点  $T_K$  よりもかなり高いのだ。実際に式(8) を Fig.1(b) にある粘性係数に重ねると、高温側の最初の数桁まではよくフィットできるが、肝心の低温側でのダイナミクスは全く説明できない。そもそも、式(8) はベキ的な関数だから、式(1) の Vogel-Fulcher 則と一致しようがない。これだけ読むと、MCT は到底ガラス転移の本質を捉えていないように見える。そもそも、なぜ MCT がガラス転移の平均場理論と呼ばれているのか。その理由は次節で明らかになる。

## 2.2 熱力学からのアプローチ

ガラス転移を熱力学的な相転移として記述する試みは、歴史的には、MCT とは独立に進んできた。その平均場理論の本質は、ガラスを、分子配置により決まるエネルギーのこぼこの山と谷の中に系が落ち込んだ状態と見なすことである。これをエネルギーランドスケープ描像と呼ぶ。<sup>7)</sup>

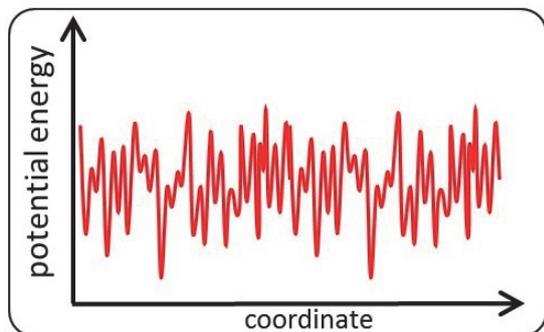


Fig.2 Schematic drawing of the energy landscape.

Fig.2は、エネルギーランドスケープをスケッチ風を描いたものである。横軸は分子配置を表している。 $N$ 個の分子を空間上に配置する方法は無数にあるが、軸上の一点は、その配置のひとつに対応していると思えばよい。縦軸はその配置ごとのポテンシャルエネルギーを表している。このエネルギーの山と谷の中を液体は運動している。温度が高ければ系は山をやすやすと乗り越え自由に配置空間内を運動できるだろう。しかし温度が低くなると、系はエネルギーの山に引っかかり始め運動が遅くなる。温度がさらに低くなれば系はもはや山を乗り越えることができなくなり、運動が完全に凍結する。これがガラス転移であると考えるのである。もし、熱揺らぎが小さく（これが平均場理論の肝である）、系がエネルギーの谷に落ち込んで、そこから抜け出ることがほとんどできなくなっていれば、その谷間の中を一つの熱力学的な「相」と見なして差し支えないだろう。この「相」は、液体相でも結晶相でもなく、「ランダムな相の中のどれか一つ」としか呼びようがないものである。ここで登場した特定の「相」を状態  $a$  とし、この相の自由エネルギーを  $Nf_a$  と書こう。 $N$ は液体全体の分子数で、 $f_a$ は、一分子当りの自由エネルギーを表す。この相  $a$  の分配関数は、 $Z_a = \exp[-\beta Nf_a]$  と書ける。系全体の分配関数は、実際に液体が取り得る相についての総和を取ればよく

$$Z = \sum_a Z_a = \sum_a \exp[-\beta Nf_a] \quad (9)$$

と書けるはずだ。この式は、 $Nf_a$ をエネルギー準位  $E_a$  に読み替えれば統計力学の教科書に出てくる分配関数とそっくりである。そこで教科書でやるように、ラベル  $a$  についての足し算を、準位  $f_a$  についての足し算に置き換えると上の式は、

$$\begin{aligned} Z &= \int df W(f) \exp[-\beta Nf] \\ &= \int df \exp[N(Ts_c(f) - f)/k_B T] \quad (10) \end{aligned}$$

と書ける。ここで  $W(f)$  は、自由エネルギーが  $Nf$  になるような、分子配置の全状態数である。最後の等式で定義した  $Ns_c(f) = k_B \ln W(f)$  はいわゆるエントロピーである。ただし、 $s_c$ は、振動などの細かい自由度について既に均してしまっただ自由エネルギー  $f$  の関数であるため、特に配置エントロピーと呼ばれている。式(10)の積分は、通常の統計力

学と同様、 $f$  が小さいほど安定する傾向と  $s_c$  が大きいほど安定する傾向がちょうど釣り合う条件を用いて、以下のように評価できる

$$Z \approx \exp \left[ \frac{N(Ts_c(f^*) - f^*)}{k_B T} \right] \quad (11)$$

全自由エネルギーはこの対数をとればよい。 $f^*$ は、式(10)の指数の肩が極大を取る値で、

$$\left. \frac{\partial s_c}{\partial f} \right|_{f=f^*} = \frac{1}{T} \quad (12)$$

で決まる。 $s_c(f)$ を  $f$ の関数として表したのが図3(a)である。ランドスケープには下限があることに対応して、 $f$ が最小値を取るところで  $s_c(f) = 0$ となる。また、 $f$ の最大値以上では、液体はランドスケープの山頂よりも高いところにいるから、 $s_c(f)$ も存在しない。式(12)から、図3(a)の曲線の傾きが  $1/T$ となるような点として、 $f$ と  $s_c(f)$ が決まる。これを逆に解いて、温度  $T$ の関数として  $s_c(T)$ を描いたのがFig.3(b)である。高温で有限だった  $s_c(T)$ は、温度低下と共に減少し、有限の温度で消滅している。この図は、Fig.1(a)における液体と結晶のエントロピー差の温度依存性とそっくりだろう。つまり、この  $s_c(T)$ がゼロとなる温度こそ  $T_k$ ということだ。

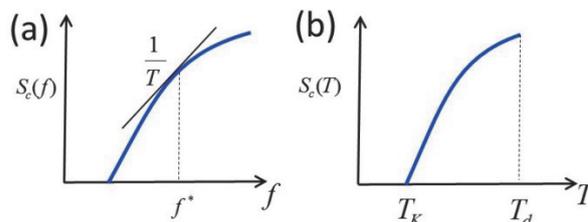


Fig.3 (a)  $s_c(f)$  as a function of  $f$ . (b)  $s_c(T)$  as a function of  $T$ .

以上のように厳密な計算により、ガラス転移の平均場描像を説明することが出来た・・・というのは少し言いすぎで、実は、ここでの計算は過冷却液体ではなく、スピングラスの平均場模型に対して行ったものである。<sup>7)</sup> 気液相転移の場合と同様、難しい多体現象を考えるとき、何事によらずハミルトニアンが簡単なスピニング模型を考えるのは統計力学の常道である。ただしガラス転移の場合のスピニング模型はちょっと風変わりであり、ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \sum_{ijk} J_{ijk} S_i S_j S_k \quad (13)$$

という形をしている。ここで  $S_i$ はスピニング変数である。 $J_{ijk}$ がスピニング間の相互作用の強さを表していて、 $i, j, k$ の組み合わせごとにランダムな値をとる。また数学的な便利さのため、 $S_i$ はイジング型ではなく、連続変数としてある。ただし、スピニングが発散するようなことがないように  $\sum_{i=1}^N S_i^2 = N$  という拘束をかけておく。この模型は、3つのスピニングがグループになって相互作用しているので、p3スピニング模型と呼ばれている。ずいぶん非現実的な数理モデルだが、その振る舞いが、現実のガラスの観測事実をよく説明できるために、ガラス転移のプロトタイプと信じられている。この模型の解析により、ガラス転移点  $T_k$ で何が起きているのか明らかになってきた。通常の一次転移では、転移点でエントロピーが不連続に変化し、潜熱が発生する。二次転移では、エントロピーの飛びはないが、代わりに感受率が発散する。いずれの場合も、磁化や密度などの秩序変数が、転移点を境に、はっきりと変化するのが特徴だ。これに対して、ガラ

ス転移の場合は、エントロピーが **Fig.3(b)**のように  $T_K$  で連続的に消滅するが、その傾きの変化は不連続である点特徴だ。 $T_K$  で感受率の発散などもない。では、秩序変数は何か。普通の磁化などは不相当である。スピン配置は  $T_K$  以下でもランダムのまま、磁化もゼロのままだからだ。我々はもう少し賢くならなくてはならない。今、全く同じ  $J_{ijk}$  を持つサンプルを、適当に二つ用意する。ある時刻において、1つ目のサンプルのスピン配置が  $\{S_1^a, S_2^a, S_3^a, \dots\}$ 、2つ目のサンプルのスピン配置が  $\{S_1^b, S_2^b, S_3^b, \dots\}$  だったとする。この時、スピン配置の内積

$$Q = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i^a S_i^b \quad (14)$$

を「重なり関数」と定義する。この  $Q$ こそ、「賢い秩序変数」である。配置が完全にランダムであれば  $Q = 0$  となるが、見た目はランダムであっても、1つ目のサンプルと2つ目のサンプルに相関があるならば、 $Q \neq 0$ となる筈だからだ。真のガラス転移点  $T_K$  で起きているのは、この  $Q = 0$  から  $Q \neq 0$  への転移なのだ。この転移はスピンガラスの平均場理論において、「レプリカ対称性の破れ」と呼ばれている。<sup>7)</sup>

ここまでは熱力学の議論であったが、これと MCT には深い関係がある。もう一度、**Fig.3(b)**を見て欲しい。この図には  $s_c(T) = 0$  となる温度  $T_K$  の他に、 $s_c(T)$  が突如現れる温度がある。この温度は、液体がエネルギーランドスケープの山に引っかかり始め動けなくなる温度である。これが前節で登場した MCT 転移点  $T_d$  に他ならないのだ。これは、式(13) で定義した p3 スピン模型に対して厳密に証明されている。実際に、この模型のダイナミクスの方程式を書き下すと、

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_i}{\partial t} &= -\gamma S_i - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S_i} \\ &= -\gamma S_i + \sum_{j,k}^N J_{ijk} S_j S_k \end{aligned} \quad (15)$$

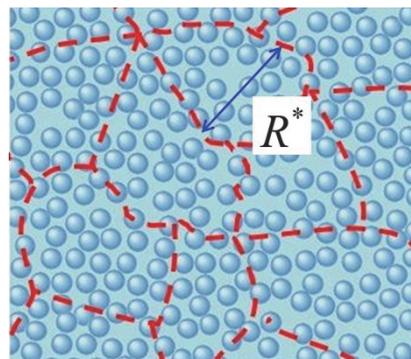
となる。<sup>7)</sup> 右辺第1項の  $-\gamma S_i$  は、スピンの大きさを発散させないための拘束因子である。右辺第二項が相互作用項である。<sup>7)</sup> この式は、MCT の導出の出発点となった式(5) と等価な形をしている。そのため、前節と同じ手続きを経ることによって、式(6)と数学的に等価なスピンの相関関数に対する運動方程式が導出できるのである。スピンの方が、波数依存性がないから少し簡単だが、そんなことは本質的ではない。このスピンの MCT から導かれる  $T_d$  が、**Fig.3(b)** で  $s_c(T)$  が突然表れる温度とびたりと一致することが導けるのだ。

ここまで、液体のガラスのプロトタイプとも言うべきスピン模型を引き合いにして議論したが、このことに不満を感じはしなかったろうか。私は感じる。スピンのハミルトニアン、式(13) は液体のそれと似ても似つかないのに、本当にスピンの証明された結果が液体に当てはまるのだろうか。普通の相転移だったら良いだろう。なぜなら、相転移では系に潜む対称性が本質であって、個々の系の詳細など重要ではないのだから。<sup>2)</sup> しかし、ガラス転移の場合は、話はそれほど簡単ではない。現在、スピンガラス模型で使われた様々な理論や考え方を、液体に移植する試みが活発に行われている。熱力学については、レプリカ液体論という体系が作られ、 $T_K$  や配置エントロピーなどが計算できるようになった。<sup>8)</sup> ダイナミクスについては既に MCT がある。しかし困ったことに、レプリカ液体論と MCT が整合していないように見えるのだ。<sup>9)</sup> これらは多くの研究者が悩んでいる深刻な問題だ。ところが、この原稿を執筆している間にフランスのグループがその解決の道筋をつけたというニュースが飛び込んできた。<sup>10)</sup> これが本当であれば、い

よいよ「液体の」平均場理論が完成したことになり、前時代的な状況にあったガラス転移研究が大きく進展することになる。

### 2.3 平均場理論から現実のガラスへ

前節まで、熱揺らぎがない平均場理論の議論をしてきたが、現実の3次元の系は熱揺らぎのために、山と山に分け隔てられた「相」の定義があやふやになる。この揺らぎのために、系は、状態から状態へと熱活性過程により山を乗り越えていくことが出来るに違いない。またこれを、実空間で眺めれば、無数の相の共存状態が見えるに違いない。



**Fig.4** A schematic cartoon of the mosaics.

この様子を漫画にしたのが、**Fig.4** である。この漫画で描いた点線が、相の境界である。異なる相がパッチワークのように液体を埋め尽くしていることが分かる。そこでこの相の一つ一つをモザイクと呼ぼう。問題は、異なる相といってもどれも単なるランダムな配置にしか見えず、その境界がさっぱり分からない点である。ともかく、このような無数の相があると信じることにすると、ガラス転移点近傍ではモザイク内の分子達が協同的にガサガサと再配置しているように見える筈だ。<sup>11)</sup> そのため、モザイクのことを協同再配置領域と呼ぶこともある。このモザイクの一つ一つを、結晶化における核みたいなものだと思えば、一次転移の核生成と似た議論を用いて、ガラスのダイナミクスを理解できる。この考え方に立って平均場理論を有次元の系に拡張した理論を、ランダム一次相転移 (RFOT) 理論と呼ぶ。<sup>12)</sup> 核生成では、結晶と液体の間の自由エネルギー差が駆動力、表面エネルギーが結晶化を妨げる力で、その競合で結晶化のダイナミクスが決まるのであった。ガラス転移の場合は、液体中のモザイクは、一つの相に留まっていたくはなく、できることなら、取り得る多くの状態へと変移したがつている。つまり、ガラス転移における核生成の駆動力は配置エントロピーであると考えるのが自然である。一方、一つのモザイクは異なるモザイクと隣り合わせにある分だけ表面エネルギーを損しているだろう。そこで、この核生成のエネルギーバランスは、ふつうの核生成の議論に倣って、

$$\Delta E = \sigma R^\theta - T s_c R^3 \quad (16)$$

と書くことができる。ここで、 $R$  はモザイクの大きさで、 $\sigma$  は表面エネルギーである。モザイクがどんな形か分からないので、サイズ依存性を表す指数を  $\theta$  と置いた。この  $\Delta E$  は、 $R^* = \left(\frac{\sigma}{s_c}\right)^{\frac{1}{3-\theta}}$  で極大となり、その値は  $\Delta E^* \approx s_c R^* \approx s_c^{-\theta/(3-\theta)}$  となる。熱活性化過程による遷移の時間は、 $\tau \sim \exp[\Delta E^*/k_B T]$  と与えられるので、 $\tau \sim \exp[As_c^{-\theta/(3-\theta)}]$  を

得る。もし  $\theta = 3/2$  であれば

$$\tau \sim \exp\left[\frac{A'}{T s_c}\right] \quad (17)$$

を得る。これは現象論として良く知られる Adam-Gibbs 関係式に他ならない。<sup>11)</sup> さらに、前節で議論したように  $s_c$  は  $T = T_K$  でゼロになるので、 $s_c(T) = a(T - T_K)$  と展開すると、

$$\tau \sim \exp\left[\frac{A''}{T - T_K}\right] \quad (18)$$

を得る。これは式(1)のVF式に他ならない!

MCT と RFOT から浮かび上がってくるガラス転移の全貌は以下のようなものである。まず、高温側から温度を下げていくと、 $T_d$  付近で、MCT が記述する遅いダイナミクスが観測される。しかし、実際には熱揺らぎのために、はっきりした MCT 転移は起こらず、単なるクロスオーバーとなる。 $T_d$  より低温では、遅いダイナミクスの主役は熱活性化過程となる。その駆動力は、配置エントロピー  $s_c(T)$  である。それを特徴付ける相関長は、モザイクの大きさと  $R^*$  である。これが動的不均一性の正体だろう。さらに温度が下がると  $s_c(T)$  も減少するので、運動は加速度的に遅くなる。やがて  $s_c(T)$  が消失する  $T_K$  で完全に運動は凍結し、さらにここでは系の対称性 (レプリカ対称性) が破れて、真のガラス転移が起こる。

ここまで読むと、MCT と RFOT でガラス転移の本質はもうすっかり分かってしまった気になってしまう。しかし話はそれほど簡単ではない。ガラス転移の理論は、MCT+RFOT 以外にもたくさんある。そして、それらの理論も実験結果を同じくらいよく説明できるのだ。そのような理論の一つに、ガラス転移を、安定な秩序相がどこかにあるはずなのに、たまたま空間が 3 次元だったために秩序化するのに失敗してしまった状態と見なす、フラストレーション描像がある。<sup>13)</sup> この他にも、ガラス転移は熱力学転移ではなく、純粋に動的な特異性の産物だとみなす、Dynamic facilitation と呼ばれる描像もある。<sup>14)</sup> これらはいずれも  $T_K$  の存在を仮定していないにも関わらず、ガラス転移の様々なデータを説明できてしまうのだ。

### 3. 真のガラス転移を探る

相容れない複数の理論が提案された場合に、真偽の裁決をするのはもちろん自然であり観測データである。問題は、実験やシミュレーションで  $T_K$  を観測することがどうしてもできないことだ。しかし最近、この  $T_K$  を現実に観測するアイデアが提案された。液体中に不純物を入れることで、シミュレーションできる温度領域まで  $T_K$  を引き上げるといふのである。方法はいたって簡単で、まず、ある温度  $T$  で液体を平衡化するまで十分に待つ。次に液体中の分子の何割かを無作為に選んでその運動を瞬間的に凍結 (pin 止め) させる。最後に、凍結されていない分子を運動させて、熱力学やダイナミクスを観測する。この操作を何度も繰り返し、サンプルの平均を取る、というものだ。pin 止めされた分子があるとガラス化しやすくなり、 $T_K$  も高くなるはずである。かくして温度を高温に保ったまま、ガラス転移を観測することができるのである。この方法の肝は、pin 止めした分子は平衡状態の液体の配置から選んでいるため、得られるガラス状態は熱力学的には平衡状態であることだ。このアイデアは、まず式(13)で定義されたスピンガラスの平均場模型に対して厳密に解析された。<sup>15)</sup> この結果得られるガラス転移の相図を、温度  $T$  と不純物濃度  $c$  の関数としてスケッチ風に描いたのが Fig.5(a)である。平均場理論が予想するようにガラス転移には、二つの転移点  $T_d$  と  $T_K$  があるが、それらが  $c$  の増加と共に上昇することがわかる。同時に  $T_d$  と  $T_K$  の間の距離が縮まっていく。やがてある濃

度で  $T_d$  と  $T_K$  は一点で交わり、そこでガラス転移点は消滅してしまう。この図は、気液相転移の相図によく似ている。共存線が  $T_K$  に、スピノーダル線が  $T_d$  に対応しているわけである。

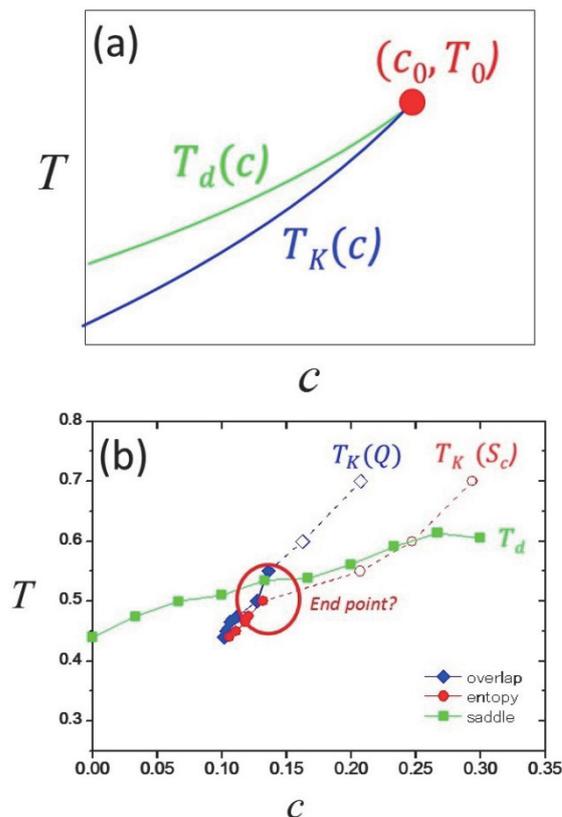


Fig.5 (a) Schematic phase diagram of the randomly pinned spin model.<sup>15)</sup> (b) The phase diagram obtained for the numerical simulation for the Lennard-Jones liquid.<sup>16)</sup>

この結果を、実際に観測することができれば、平均場理論の強力な証拠になるだろう。そこで我々は、Lennard-Jones ポテンシャル系を用いて pinning 系のシミュレーションを行った。<sup>16)</sup> 理論を検証するために、我々が確かめなくてはいけないことは、(1)  $T_K$  において、式(14)で定義した重なり関数  $Q$  がゼロから有限の値に転移すること、(2)  $T_K$  において、 $s_c$  がゼロになること、そして、(3) ある濃度で  $T_d$  が  $T_K$  と交わること、の三点である。我々は、レプリカ交換法を用いて大規模なシミュレーションを行い、膨大な量の分子の配置を生成し、これから、まず(1)の  $Q$  を計算した。(2)については、内部エネルギーを温度で積分することで全エントロピーを求める。 $s_c$  は、全エントロピーから、不要な振動成分を差し引けば計算できる。(3)の  $T_d$  については、系のエネルギーランドスケープで不安定な極値が消滅する温度として求めた。このようにして求めた  $T_K$  と  $T_d$  を相図で表したのが、Fig.5(b)である。我々が計算できるのはせいぜい  $T = 0.45$  よりも上の温度だから、それよりも高温の状態しかプロットしていない。 $Q$  が不連続に変化する点 ( $T_K$ ) を◆で、 $s_c = 0$  となる点 ( $T_K$ ) を●で、そして  $T_d$  を■で表している。高温かつ高濃度側での点が白抜きになっているのは、 $Q$  の変化や  $s_c$  が消える様子が曖昧だったため、転移の判別ができなかった部分である。この結果をみると、低温、低濃度側では二つの方法 ( $Q$  と  $s_c$ ) で計算した  $T_K$  が一致すること、 $T_K$  と  $T_d$  が  $c$  の増加とともに上昇すること、

そして  $T_K$  と  $T_d$  が一つの点で交差していることがわかる。さらに興味深いことはこの交差点を境にそれより高温高濃度側で、転移の判別ができなくなり、 $Q$  から決めた  $T_K$  と  $s_c$  から決めた  $T_K$  の二つの線が大きく分岐していることだ。これらの結果はすべて平均場理論の予想を支持している。また、交差点より高温側で、2つの  $T_K$  が分岐する様子は、まるで気液相転移における Widom 曲線 (臨界点より高温側にも残る熱力学異常の痕跡のこと) のようである。<sup>17)</sup> ここまで平均場理論の主張をエレガントに示したシミュレーション結果はないのではないだろうか。何よりも重要な点は、世界で初めて配置エントロピーがゼロになる、真のガラス状態を計算機の中で作ることに成功したことだ。とはいうもののこれで一件落着くというわけではない。気液相転移から類推できるように、 $T_d$  と  $T_K$  の交差点は一種の臨界点であろう。平均場理論では既にこれが、「ランダム磁場イジング模型」というユニバーサルリティクラスに属する臨界点であることが予言されている。<sup>15)</sup> 我々の研究は今のところ大雑把に相図を描くところまでできたが、この臨界点の解明は今後の大きな目標である。この研究を機に、有限次元系のガラス転移の定量的な解析が進むことが望まれる。

#### 4. おわりに

この解説では、できるだけ分かりやすくガラス転移の理論研究の現状を説明することを試みた。分かり易さを強調したために、正確さはかなり犠牲にしていることを了解願いたい。また、数多あるガラス転移理論の中で、平均場理論とそれに毛が生えた程度の RFOT に議論を絞った。もし今、どの理論が正しいと思うかを投票で選ぶなら、RFOT が一番人気だと思ったからだ。しかし科学は民主主義ではないから、これを以って RFOT が正しいとする理由にはならない。

また、p3 スピンや単分子原子液体など異常なまでに単純化された模型ばかりを題材にして説明をしてきた。現実のガラス形成物質は内部自由度や分子の形状をもち、はるかに複雑である。その複雑さが原因で、普遍的に観測できる現象も多い。たとえば、ここでは言及しなかった、Johari-Goldstein 過程 (遅いベータ緩和) やアレニウスの緩和からのずれの度合いを表すフラジリティなどは、ガラス転移の本質と直結した重要な概念だが、ここで取り上げることはしなかった。もうひとつ、ここで全く言及しなかった現象に、粉体のガラス転移とも言うべきジャミング転移がある。かつては、ジャミング転移はガラス転移の温度ゼロの極限であると思われていたが、最近急激に理論が整備されて、平均場理論の範囲で非常に精密に記述できるようになってきた。<sup>18,19)</sup>

この解説で扱った事柄のより正確で完全な説明は、最近出版されたいくつかの優れたレビュー論文に書かれている。特に、文献 20) や 21) は、RFOT とほかの理論的シナリオについても概括されており、またそれらを批判的に比較しているのでお勧めである。ガラス転移については確かなことは何も分かっていないのだが、研究の進展は目まぐるしく、この数年だけを見ても、すっかり様変わりをしているように思われる。今後数年以内に、ここで解説した事柄がすべて間違いだったことがわかった、ということも十分に考えられる。臨界現象のときの繰り込み群法の発見のような、革命的なパラダイムシフトが起これば面白いだろうが、筆者は、そのようなことはガラス転移の場合にはないような気がしてならない。

#### 謝 辞

この解説の最後の章は、Walter Kob 氏との共同研究の成果である。またその研究にあたっては、科研費 24340098, 25103005, 25000002, そして学振の Core-to-Core Program から支援を受けている。本稿の図面を作成した川崎猛史氏に感謝する。

#### 文 献

- 1) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **102**: 205-221(1988).
- 2) 西森秀稔, 「相転移・臨界現象の統計物理学」培風館
- 3) R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev. E* **58**, 3515-3529 (1998).
- 4) W. Gotze, "*Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids*", Oxford University Press, Oxford (2009).
- 5) T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai, *Phys. Rev. B* **36**, 5388-5397 (1987).
- 6) J. P. Hansen and I. R. McDonald. "*Theory of simple liquids*", Academic Press, Second Edition edition (1986).
- 7) T. Castellani and A. Cavagna, *J. Stat. Mech.*, P05012 (2005).
- 8) M. Mezard and G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **82** 747-750 (1999).
- 9) A. Ikeda and K. Miyazaki, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 255704 (2010).
- 10) T. Maimbourg, J. Kurchan, and F. Zamponi, arXiv: 1507.03421.
- 11) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43** 139-146 (1965).
- 12) T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes, *Phys. Rev. A* **40**, 1045-1054 (1989).
- 13) G. Tarjus, S. A. Kivelson, Z. Nussinov, and P. Viot, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** R1143-R1182 (2005).
- 14) D. Chandler and J. Garrahan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **61**, 191-217 (2010).
- 15) C. Cammarota and G. Biroli, *Proc. of the Natl. Acad. of Sci.* **109** (23), 850-8855 (2012).
- 16) M. Ozawa, W. Kob, A. Ikeda, and K. Miyazaki, *Proc. of the Natl. Acad. of Sci.* **112** (22), 6914-6919 (2015).
- 17) B. Widom, *J. Chem. Phys.* **43** (11), 3898-3905 (1965).
- 18) G. Parisi and F. Zamponi, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 789-845 (2010).
- 19) P. Charbonneau, J. Kurchan, G. Parisi, P. Urbani, and F. Zamponi, *Nature Comm.* **5**, 3725 (2014).
- 20) A. Cavagna, *Phys. Rep.* **476**, 51-124 (2009).
- 21) L. Berthier and G. Biroli, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 587-645 (2011).