

ガラス転移における動的相関 –モード結合理論によるアプローチ–

(高知工科大学・総合研究所) 宮崎州正¹

【はじめに】

過冷却液体の温度を下げていくと、ある温度で分子のダイナミクスが急激に遅くなり、やがてランダムな分子配置を保ったまま凍結する。これがガラス転移である。ガラス転移点に近づくと、熱力学量には目立った変化がないにも関わらず、過冷却液体中に、分子が動き易い領域と、動き難い領域がはっきりと現れ、それぞれの領域が空間的に不均一に分布するようになる。これは、「動的不均一性」(dynamical heterogeneity)と呼ばれており、ガラス転移の背後にある、協同的揺らぎの実体であると考えられている [1]。通常の臨界現象においては、秩序変数の揺らぎは空間的に非一様に分布し、それが長距離相関として観測されるのに対し、ガラス転移においては、分子の軌道の揺らぎが時空間上で非一様に分布しているのである。この時空間上の揺らぎの相関長を、シミュレーションにより定量化することに初めて成功したのは、山本と小貫である [2]。動的不均一性が存在すれば、隣接した2つの分子の軌道の間には長時間にわたって、空間相関が残るであろう。この軌道の相関関数に現れる相関長を、彼らは計算したのである。この相関関数は、空間上の2点で定義される軌道の2時間相関関数、即ち4体時空間相関関数である。その後、動的不均一性とそれを特徴付ける動的相関長は、シミュレーションを中心に活発に研究されている。しかし、今日に到るまで、4体相関関数や相関長を記述する第一原理的な理論は存在しなかった。一方、ガラス転移における代表的な第一原理理論は、モード結合理論 (MCT) である。MCT は転移点より高温側での、2体相関関数に現れるスローダイナミクスを見事に説明するが、理論の「平均場」的な性質上、動的相関長を説明することはできない、と思われてきた。しかし、素朴に考えてみても、スローダイナミクスを記述する理論が、スローダイナミクスの原因である協同現象を説明できない、というのはいかにも不自然である。通常の臨界現象における平均場理論は、相関長の発散を予言できるではないか。そこで、我々はMCTの枠組の中で、ガラス転移における動的相関長を、第一原理的に計算することを試みた [3]。

【非一様モード結合理論と3体相関関数】

4体相関関数を微視的理論から計算することは難しい。そこで我々は、次数を一つ下げて、密度揺らぎの3体相関関数 $\chi_k(\mathbf{q}, t) \approx \langle \delta\rho_{\mathbf{q}}(t)\delta\rho_{\mathbf{k}}(t)\delta\rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}}(0) \rangle$ を計算することにした。時空間上の臨界的な振舞いは、3体相関関数にも現れる筈である。この $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ は、線形応答理論を用いて導出することができる。平衡状態における3体相関関数は、外場中での2体相関関数に対する応答関数である。外場として、 $U_{\mathbf{q}} \equiv -h\rho_{\mathbf{q}}$ で表される密度の空間変調が系に印加されると、並進対称性が破れるため、密度の2体相関関数は2つの波数の関数 $F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) \propto \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_1}(t)\delta\rho_{\mathbf{k}_2}(0) \rangle_{neq}$ となる。ここで、 $\langle \dots \rangle_{neq}$ は、外場がある状態における平均を表す。この2体相関関数の外場に対する応答は、 $dF(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; t)/dh \approx -\chi_{k_1}(\mathbf{q}, t)\delta_{\mathbf{q}+\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$ となる。我々は、標準的な射影演算子法とMCT近似を用いて、外場がある場合の $F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t)$ が従う方程式を導出した。我々はこれを非一様モード結合理論と呼んでいる。その方程式と線形応答理論を組み合わせれば、 $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ を計算することができるのである。

【結果と考察】

我々は $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の解析を、ガラス転移点近傍における剛体球コロイド分散系に対して行った。 $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の定義には、2つの波数 \mathbf{k} と \mathbf{q} が現れる。前者は、密度揺らぎの大きさを表す指標であり、これは粒子間距離の逆数程度の値に固定しておいて良い。後者は、外場による変調の長さを表しており、これが協同的な揺らぎの長距離相関を表す指標となる。ガラス転移点近傍のスローダイナミクスには、ベータおよびアルファ緩和領域と呼ばれる、2つの特徴的な時間領域があることが知られている。前者は、コロイド粒子が、お互いに隣接する粒子に囲まれて動きにくくなり、協同的な運動が始まる時間領域、

¹miyazaki.kunimasa@kochi-tech.ac.jp

後者は、その協同的な領域が緩和・消滅する時間領域である。図1(a)は、ベータ緩和領域の初期における $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の q 依存性を、様々な時間 t と密度 ϕ に対して、プロットしたものである。この領域では、 $\chi_k(\mathbf{q}, t) \propto \xi^2/(1+q^2\xi^2)$ で表される、Orstein-Zernike(OZ)型関数で良く記述できることがわかる。ここで現れた動的相関長 $\xi(t)$ は密度に依らず、 $\xi(t) \propto t^{1/2a}$ のように時間と共に成長している。ここで指数 a はベータ指数と呼ばれ、初期ベータ緩和領域における、様々な物理量の緩和を記述する普遍的な定数である。一方、図1(b)に、いくつかの密度に対して、ベータ緩和領域の後期からアルファ緩和領域に至るまでの様々な時間を選んで、 $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の q 依存性をプロットした。横軸には、MCTが予言するガラス転移密度 ϕ_c (MCT転移点と呼ばれる)からの距離、 $\varepsilon = (\phi_c - \phi)/\phi_c$ を用いてスケールしてある。この図からわかるように、この時間領域では半値幅、即ち ξ は時間変化をしない。その密度依存性は、 $\xi \propto |\phi_c - \phi|^{-1/4}$ となる。これは相関長に対する臨界指数が $\nu = 1/4$ であることを意味する。通常の臨界現象において、平均場理論が予想する $\nu = 1/2$ と大きく異なるのである。一方、 $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の関数型は、ベータからアルファ緩和領域へと時間が增大するに従い、図1(a)に示すOZ型から、 $1/q^4$ の傾きを持つ関数へと変化していることがわかる。つまり、アルファ緩和領域での臨界指数 η は0ではなく、 -2 となる。さらに、 $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の高さは、協同的な揺らぎに関与する粒子数に比例する量であるが、時間と共に t^b のように増加していることがわかる。この指数 b もベータ指数と呼ばれる量で、後期ベータ緩和における様々なダイナミクスを記述する際に登場する定数である。これらの結果から、動的な揺らぎの定性的な振舞いは、以下のように纏められる。遅いダイナミクスが顕著になり始めるベータ緩和領域に入るや、協同的な揺らぎの大きさ ξ は、時間と共に代数的な成長を始める。しかし後期ベータ緩和領域に入ると、 ξ の成長は止まる。そこでは ξ を不変に保ったまま、協同的な揺らぎの形が、OZ型のフラクタル的な形状から、よりフラクタル次元の高いコンパクトな形状へと変化する。この定性的な議論は、最近のシミュレーションが示唆するシナリオと一致している。また理論が予想する臨界指数は、今までの臨界現象のそれと大きく異なるが、現在までのシミュレーションは、系が小さすぎる上に、有限サイズスケールも不完全であるため、指数の定量的な比較が難しいのが現状である。現在、より大規模なシミュレーションによる理論の検証が試みられている。

【謝辞】本研究は、G. Biroli、J-P. Bouchaud、D. R. Reichmanの各氏との共同研究の成果です。

【参考文献】

- [1] 山本量一、小貫明、日本物理学会誌 **60**, 603 (2005).
- [2] R. Yamamoto and A. Onuki, Phys. Rev. E **58**, 3515 (1998).
- [3] G. Biroli, J.-P. Bouchaud, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, Phys. Rev. Lett. **97**, 195701 (2006).

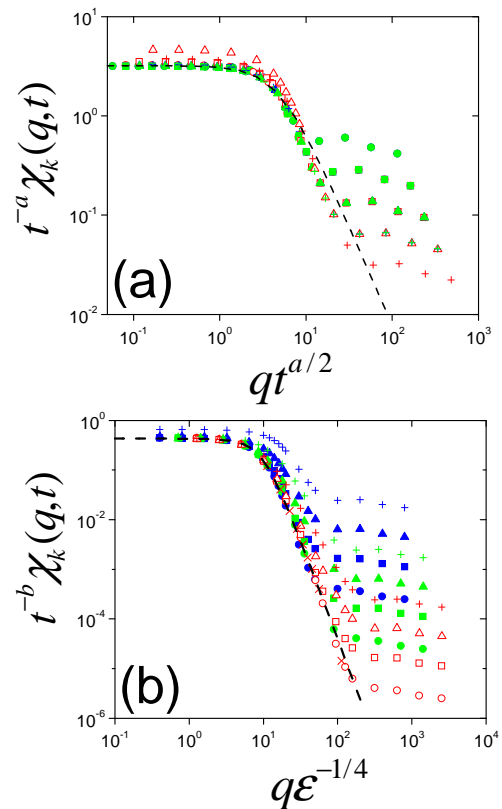


図 1: MCT 転移密度 (ϕ_c) から僅かに低密度側における、 $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の q 依存性。様々な密度と時間に対して計算を行い、発見的にスケーリング関数を予想した。いずれの図も、密度・時間の増大とともに、理論の結果 (点) が破線へと近づいている。(a) 初期ベータ緩和領域の振舞い。 q 依存性は、OZ 型となる (破線)。半値幅は、密度に依らず、時間と共に代数的に成長する。(b) 後期ベータ緩和からアルファ緩和領域にかけての振舞い。 $\chi_k(\mathbf{q}, t)$ の半値幅は、時間に依存しなくなる一方、 $|\phi_c - \phi|^{-1/4}$ のような密度依存性を示す。またアルファ緩和領域に近づくと同時に、ローレンツ型から、 q^{-4} の傾きを持つ関数 (破線) へと変化する。