

Kauzmann 転移近くの相空間、動力学、非平衡

(東大院総合文化) 佐々真一

液体を冷やしていくと、融点を超えても過冷却液体状態にとどまり、ついには、アモルファス固体になる場合がある。過冷却液体からアモルファス固体への転移は、ガラス転移とよばれる。実験的には、粘性係数の値などによって、その転移が同定される。これを「実験室ガラス転移点」とよぶ。実験室ガラス転移点は、冷却速度にも依存するし、明確な特異点の存在によって定義されるわけではない。

冷却速度に応じた状態方程式を測定すると、実験室ガラス転移のあたりで圧縮率も大きく変化する。そこで、冷却速度をゼロ極限にとった「理想的状況」についての議論が古くからなされてきた。とくに、液体状態から熱力学量の特異性を伴ってアモルファス固体へ転移することは「理想的ガラス転移」とよばれる。その可能性を総括的に概説した **Kauzmann** の名前を使って、**Kauzmann** 転移とよばれることも多い。

「実験室ガラス転移点」の近くでは、(定義により) 急激に粘性係数が大きくなり、応力ひずみ率関係にも非ニュートンの異常性が観測される。その異常性の本性を理解し、与えられた物質と状況によって、その異常性を系統的に説明する理論を構築したい。そのためには、理想的極限に焦点をあてるのが理論的にはほとんど唯一の道であろう。この動機に従い、**Kauzmann** 転移近くでの平衡・非平衡統計力学、動力学、現象論を考察する。

しかしながら、**Kauzmann** 転移が確実な測定された証拠はいまだになく、その転移の有無の段階での議論が続いている。ふたつの困難がある。第一は、結晶化が生じてしまい、そのような理想的状況の議論がしにくいという点である。これを回避しても、操作的な冷却速度ゼロ極限では平衡状態には到達できない、というより本質的な問題点がある。したがって、上で述べた課題に向かうには、まず、**Kauzmann** 転移の存在・非存在に決着をつけることから始めないといけない。

これは平衡統計力学の問題である。つまり、液体・非結晶固体への転移を示すことを示すミクロなモデルを与えればよい。この際、液体・非結晶固体転移は、平衡分布によって決められる。たとえば、簡単な格子模型のクラスでもこのような模型は見つかっていない。ところで、近年、**Biroli** と **Mezard** によって提案された格子模型が、ランダムグラフ上に定義された場合には、**Kauzmann** 転移を示すことが(いくつかの作業仮設のもとで) 理論的に示された。平衡状態への到達不可能性なども数値的に議論された。しかし、この模型を 3 次元格子で調べると、動的ガラス転移は観測されるものの、平衡状態では結晶への 1 次転移が生じてしまい、有限次元系での **Kauzmann** 転移の存在問題は依然として未解決である。

以上の背景を受けて、有限次元系での **Kauzmann** 転移の存在を示すことに取り組んでいる。具体的には、蜂の巣格子上で **Biroli-Mezard** 模型を考察し、**Kauzmann** 転移が生じている数値的証拠を提示する。到達できない平衡状態を構築し、圧縮率の不連続変化、1 段階レプリカ対称性の破れについての現状での数値データを示し、それらと相空間構造・実空間構造との関係を説明する。また、「実験室ガラス転移」近くで見られる異常な動力学の系統的理解に向けての研究指針についても簡単に触れる。