

VII-4. ソフトマター理論

准教授：宮崎州正

受託研究員：藤谷洋平 (平成 21 年 9 月 1 日～12 月 31 日)

博士研究員：池田昌司

大学院生：2 名

【1】ガラス転移の平均場描像

(1) 4 次元剛体球系のガラス転移 (池田, 宮崎) 講演 [1-4, 9]

ガラス転移とは、液体を急冷した際に動力学が劇的に遅くなる現象であるが、現在のところそれが純粋に動的な転移なのか、それとも背後に静的な相転移が存在するのかという最も基本的描像すら確立されていない。現時点で明らかになっていることの一つは、「モード結合理論 (MCT)」がガラス転移における広汎な現象を予測しているということである。したがって、この MCT の位置づけを明確にすることは、ガラス転移を理解するために非常に重要な課題だと言える。

MCT はガラス転移の平均場理論と呼ばれているが、そもそも MCT は完全な平均場理論として導出されているわけでもなく、その記述が高次元で良くなることを明確に示した研究すら存在しない。そこでわれわれは、(単成分の)4 次元剛体球系のガラス転移を MCT とシミュレーションを用いて詳細に解析した。その結果、4 次元系は 3 次元系に比べより MCT 的であることを明らかにした。ここでは結果の一つとして、シミュレーションと MCT による密度相関関数の自己部分 $F_s(k, t)$ を図に示す。各々の換算密度 ϵ において、シミュレーションの結果と MCT の結果がほぼ完全に整合していることがわかる。MCT とシミュレーションの比較はこれまでも 3 次元 2 成分系などでおこなわれてきたが、ここまでの一致がみられたのは本研究が初めてである。また、動力学の不均一性についても、3 次元系と 4 次元系では顕著な違いがみられた。

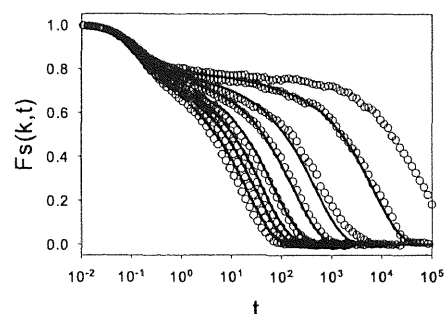


図 1: 各換算密度 $\epsilon = 1 - \varphi/\varphi_c$ での密度相関関数の自己部分 $F_s(k=8.2, t)$ 。点はシミュレーションの結果であり、実線は MCT の結果。ここで φ は充填率、 φ_c はシミュレーションもしくは MCT により求められた臨界充填率。

(2) ガラス転移の次元依存性 (池田, 宮崎) 講演 [5, 7, 13]

現在まで、ガラス転移の理解のためにたくさんの理論が提案されてきた。それらは、ガラス転移の背後には「理想ガラス転移」なる静的な相転移が存在すると考えるものと、ガラス転移は純粋に動的な転移だととらえるものに大別される。現状では、それらの理論の関係も含めてガラス転移の基本的なシナリオはいまだ明らかではなく、万人が認める平均場描像すら出来上がっていないと言える。

ガラス転移の平均場描像を模索するための有効なアプローチとして、高次元系を調べるのが考えられる。実際ごく最近、ガラス転移の静的な理論である「液体のレプリカ理論」に基づいて高次元剛体球系のガラス転移が調べられている。具

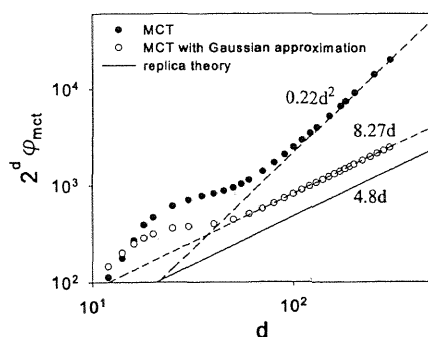


図 2: MCT 臨界密度 φ_{MCT} の次元依存性。直線は d^2 の振る舞いを表す。

体的には $d \rightarrow \infty$ において、理想ガラス転移密度 φ_K が $2^d \varphi_K \propto d \log d$ と振る舞うことや、動的な転移密度 φ_d が $2^d \varphi_d \propto 4.8d$ と振る舞うことなどが予測されている。これらの結果と MCT の予測を比較することは興味深い、高次元での MCT の振る舞いについては、Kirkpatrick らによる先駆的な考察があるものの十分な知見はまだまだ得られていない。

そこで、われわれは d 次元の MCT 方程式を導出し、その振る舞いを系統的に調べた。図は MCT 臨界密度 φ_{MCT} の次元依存性であるが、300 次元程度までは $2^d \varphi_{MCT} \propto d^2$ と振る舞うことがわかる。つまり、レプリカ理論の結果と一致しないのである。このことは、2 つの平均場理論描像の間に整合性が無いことを、初めて示したものである。もともと、レプリカ理論と MCT が相補的な関係にあることが厳密に示されているのは、スピングラス系である。我々は、この相補関係がガラス転移で破綻していることを示すことにより、ガラス転移研究に、新たな課題を提起した。

(3) ジャミング転移とモード結合理論 (宮崎) 講演 [6]

ジャミング転移とは、粉体のような温度がゼロである系において、高密度のために構成粒子の運動が凍結する現象である。ジャミング転移点では、臨界現象を示唆する様々な物理量の特異的な発散が観測されている。ジャミング転移は、ガラス転移の温度ゼロ極限とみなせるだろうか。もしそうならば、なぜガラス転移で見られない臨界的な振る舞いが、ジャミング転移で見られるのだろうか。その疑問に答えることを目的に、我々は、ガラス転移における平均場理論と呼ばれているモード結合理論を、ジャミング系に応用した。この際に、決定的な要素は、理論にインプットとして取り込むべき静的因子である。具体的には、系の配置の情報が埋め込まれている動径分布関数である。我々は、この情報を、同じくガラス転移の平均場理論であり、モード結合理論と相補的な関係にあると言われる熱力学的理論である、レプリカ法から得られた関数を用いた。スケーリング解析と、直接数値解析の結果、ジャミング転移点近傍において、局在長が臨界的に消失すること、そしてその際の臨界指数を求めた。報告されている臨界指数とのズレがあるものの、平均場理論レベルでジャミング転移の臨界指数を計算されたのは初めてのことである。

【2】コロイドガラスとコロイドゲル

(1) コロイド分散系のガラス転移にみられるフラジリティーの変化 (宮崎) 論文 [2]

分子性液体のガラス転移に普遍的に現れる現象の一つに、粘性係数や緩和時間の非アレニウスの温度依存性がある。アレニウス則よりも敏感な温度依存性は、熱力学的な特異点の存在を示唆することから、この非アレニウスの温度依存性の起源の解明は、ガラス転移の本質に関わる最も重要な問題である。非アレニウス性の尺度をフラジリティと呼ぶ。フラジリティが大きい系ほど、隠された特異点に近い振る舞いが観測されると解釈してよい。一方、コロイド分散系は、密度や相互作用を調節することが容易であることから、ガラス転移研究の格好のモデルシステムである。しかし、今までコロイド系でフラジリティの研究がおこなわれることはほとんど無かった。我々は、コロイドガラスの相互作用を調整することにより、フラジリティが変化することを実験により発見した。まず、コロイド粒子の硬さを容易に調節できるハイドロゲルを用いて、緩和時間の密度依存性を系統的に測定した。その結果、コロイドが柔らかいほどアレニウスの性になり、逆に剛体球的になるほど、非アレニウスの密度依存性が見られることがわかった。同時に、コロイドの密度相関関数の緩和を直接、散乱実験により観測した。その結果、非アレニウス性が強いほど、緩和が非指数的になることが明らかになった。一般に、非アレニウス性が強いほど、動的な不均一性が強く、臨界的な共同性が見られ、その結果、緩和のスペクトルが広がると考えられている。従って、二つの実験結果は、同じ物理の起源を持つと考えられる。以上の結果は、フラジリティの起源の理解に一石を投じるものである。

(2) モード結合理論による、ガラス転移の相互作用依存性の解析 (白岩, 池田, 宮崎) 講演 [12]

ガラス転移の特徴は、低温におけるダイナミクスの劇的な凍結である。発散的な緩和時間の増加は、何らかの相転移の存在を示唆している。しかし、分子液体のガラス転移でこの温度依存性の微視的詳細を観測することは極めて難しい。そこで最近注目されているのが、コロイド分散系である。コロイドはサイズが大きく、相互作用の制御が容易であるためである。本研究では、最近の実験報告にヒントを得て、コロイドガラスに見られる遅いダイナミクスの相互作用依存性を理論的に扱うことを目的とする。本研究では、液体積分方程式理論とモード結合理論 (MCT) を用いて、幂的な距離依存性を持つソフトポテンシャル系のダイナミクスを系統的に調べた。MCT は、緩和時間の幂的な発散を定量的に予測することができる。ソフトポテンシャルの形状を系統的に変化させながらこの緩和時間の発散の指数を詳細に調べたところ、ポテンシャルが長距離的になる (つまり柔らかくなる) ほどこの指数が大きくなることを見出した。その指数は、現在まで調べられてきた典型的な液体のそれに比べて二倍程度で、非常に大きい。また、大きな指数は、相関関数の定性的な変化を示唆する。実際、柔らかいポテンシャルに対して相関関数を解析した結果、明確なガラス的な特徴を示さない緩やかな緩和が示された。

(3) コロイド分散系のゲル化におけるスローダイナミクス (宮崎) 論文 [3]

コロイド粒子が、短距離相互作用により凝集し、ネットワーク構造を形成しアモルファス状に凍結した状態を、コロイドゲルと呼ぶ。コロイドゲルの形成過程は、未だ未解決問題が多い。一つの形成過程のシナリオとして、コロイド分散系のスピノーダル分解途中でガラス転移による、高密度成分の凍結がある。このシナリオを検証するために、コロイドと、引力を誘起させるための高分子分散媒の混合系に対する実験と理論的考察を行った。光散乱実験と、共焦点顕微鏡観察、そしてレオロジー実験を用いて、微視的巨視的にコロイド粒子の運動凍結過程を観測し、相分離過程でのガラス転移の検証を行った。さらに、高密度領域の微視的構造とレオロジー実験結果を理論的に解釈することにより、巨視的な弾性の出現が、ガラス転移に起因することを解明した。

(4) 不純物がある系におけるガラス転移と局在転移 (宮崎) 論文 [1]、講演 [8,11]

ランダムに運動が凍結された粒子 (多孔質媒体) 中にあるガラス転移ダイナミクスについて、MD シミュレーションによる解析を行った。固定粒子がないバルク状態で液体相であっても多孔質粒子が増加するとともに構造緩和特性が劇的に緩慢となりガラス相に変化しうることを示し、また多孔質密度の大小によって中間散乱関数に見られるスローダイナミクスに質的な変化が起こり 2 種類のガラス転移 (A 型と B 型転移) が存在することを示した。2 つのガラス転移の違いは多孔質中での粒子ダイナミクスの変化を反映するものであり、つまりバルクに近い多孔質密度が低いところでは通常のガラス転移で見られる cage 効果が依然として重要であり β 緩和から α 緩和への 2 段階緩和 (B 型転移) を見ることができるが、その一方で多孔質密度が高くなると流動粒子が狭い空間に局在することによって長時間 tail を持つ 1 段階緩和 (A 型転移) が出現することを明らかにしている。さらに非常に高い多孔質密度において可動粒子密度を大きくすると次第に流動性を回復しガラス相から液体相に逆転するリエントラント転移なる新奇現象があることを初めて示した。

<論文>

1. K. Kim, K. Miyazaki, and S. Saito, "Slow dynamics in random media: Crossover from glass to localization transition" *Europhys. Lett.* 88, 36002 (2009).

2. Johan Mattsson, Hans M. Wyss, Alberto Fernandez-Nieves, Kunimasa Miyazaki, Zhibing Hu, David R. Reichman, and David A. Weitz, "Soft colloids make strong glasses" *Nature* 462, 83-86 (2009).
3. J. C. Conrad, H. M. Wyss, V. Trappe, S. Manley, K. Miyazaki, L. J. Kaufman, A. B. Schofield, D. R. Reichman, and D. A. Weitz, "Arrested fluid-fluid phase separation in depletion systems: Implications of the characteristic length on gel formation and rheology" *J. Rheol.* 54, 421-438 (2010).

<講演>

1. 池田昌司, P. Charbonneau, J. A. van Meel, 宮崎州正, 「四次元剛体球系のガラス転移」特定領域「ソフトマター物理」第4回領域研究会, 2009年7月1日-3日, 札幌市, ポスター.
2. Atsushi Ikeda, P. Charbonneau, J. A. van Meel, Kunimasa Miyazaki, "Simulation and Theoretical Study of Glass Transition of 4d Hard Spheres", YKIS 2009 "Frontiers in Nonequilibrium Physics: Fundamental Theory, Glassy & Granular Materials, and Computational Physics", 2009年7月27日-30日, 京都, ポスター.
3. Atsushi Ikeda, P. Charbonneau, J. A. van Meel, Kunimasa Miyazaki, "Simulation and Theoretical Study of Glass Transition of 4d Hard Spheres", Gordon Conference on CHEMISTRY & PHYSICS OF LIQUIDS, 2009年8月2日-7日, アメリカ, ポスター.
4. 池田昌司, P. Charbonneau, J. A. van Meel, 宮崎州正, 「四次元剛体球系のガラス転移」日本物理学会, 28aQL-4, 2009年9月25-28日, 熊本市.
5. 池田昌司, 宮崎州正, 「ガラス転移における次元性」日本物理学会, 28aQL-5, 2009年9月25-28日, 熊本市.
6. 宮崎州正, A. Lefebvre, G. Biroli, D. R. Reichman, 「ジャミング転移点近傍における Debye-Waller 因子」日本物理学会, 28pQL-4, 2009年9月25-28日, 熊本市.
7. 池田昌司, 宮崎州正, 「ガラス転移と次元性」特定領域研究・第3回公開シンポジウム, 2009年11月20-21日, 京都市, ポスター.
8. 金鋼, 齊藤真司, 宮崎州正, 「ランダム媒体拘束系のガラス転移」特定領域研究・第3回公開シンポジウム, 2009年11月20-21日, 京都市, ポスター.
9. A. Ikeda, P. Charbonneau, J. van Meel, and K. Miyazaki, "Glass transition and dimensionality", SCHOOL ON GLASS FORMERS AND GLASSES, 2010年1月4日-1月20日, Bangalore, India, ポスター.
10. K. Miyazaki, "Inhomogeneous mode coupling theory and Dynamical heterogeneities", SCHOOL ON GLASS FORMERS AND GLASSES, 2010年1月4日-1月20日, Bangalore, India, 招待講演.
11. K Kim, S. Saito, and K. Miyazaki, "Slow dynamics in random media: Crossover from glass to localization transition" The 4th international workshop on "Dynamics in Confinement", Institut Laue Langevin, Grenoble, France, 3-5 March, 2010, ポスター.
12. 白岩智, 池田昌司, 宮崎州正, 「コロイド系の遅いダイナミクスの相互作用依存性」日本物理学会 2010年春季大会, 2010年3月20-23日, 岡山
13. 池田昌司, 宮崎州正, 「高次元空間におけるガラス転移」日本物理学会 2010年春季大会, 2010年3月20-23日, 岡山

<社会還元等>

1. 宮崎州正, 日本物理学会・学会誌編集委員

<学位論文(修士)>

1. 白岩智, 「コロイド分散系のガラス転移」

<外部資金>

1. 科学研究費 特定領域研究「非平衡ソフトマター物理学の創成:メソスコピック系の構造とダイナミクス」(公募研究)(平成21年度~平成22年度、研究代表者:宮崎州正) 課題番号: 21015001 「コロイド系のガラス転移と非線形レオロジー」(研究代表者:宮崎州正)(平成21年度 1,900千円)
2. 科学研究費 基盤研究(C)(平成21年度~平成23年度、研究代表者:宮崎州正) 課題番号: 21540416 「過冷却液体のスローダイナミクスと動的不均一性」(研究代表者:宮崎州正)(平成21年度 1820千円)

<集中講義>

1. 宮崎州正, 関西学院大学大学院, 「ガラス転移の物理学」2009年8月27日-28日
2. 宮崎州正, 東京大学教養学部基礎科学科; 大学院総合文化研究科関連基礎科学系, 「ガラスの物理」2009年12月18日,21日,25日

<その他>

1. 宮崎州正, YKIS 2009 “Frontiers in Nonequilibrium Physics: Fundamental Theory, Glassy & Granular Materials, and Computational Physics” at Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto (2009年7月21日-8月21日, 京都) 組織委員.
2. 宮崎州正, 物性若手夏の学校, サブゼミ講師「分子の世界の渋滞学 -ガラス転移の物理学」 2009年8月22日-8月23日, 志賀高原.
3. 宮崎州正, 第3回ソフトマター物理若手勉強会講師「ガラスの物理」2009年9月2日-9月4日, つくば.
4. 宮崎州正, 第3回ソフトマター物理若手勉強会 (2009年9月2日-9月4日, つくば) 組織委員.