

## VII-4. ソフトマター理論

准教授：宮崎州正

博士研究員：池田昌司

大学院生：黒岩健, 岡崎祥太, 尾澤岬

### 【1】 ガラス転移の平均場描像

(1) モード結合理論とレプリカ理論の整合性 (池田, 宮崎) 論文 [2, 5]、講演 [1, 4, 6, 13, 14, 24]

ガラス転移の理論研究の歴史は長く、実験結果を説明するために多くの理論やシナリオが提案されてきた。しかし、未だにガラス転移の背後に「理想ガラス転移」とも言うべき熱力学的な相転移が存在するのかすら分かっていない。それどころか、理論モデルの出発点となるべき、平均場理論すら完全に確立していないのが現状である。現在のところ、液体のガラス転移の「平均場理論」に最も近いと信じられている理論が、液体レプリカ理論とモード結合理論である。前者はガラスの熱力学理論、後者はそれを動力学の立場で説明するものと解釈されている。両者は互いに独立に発展してきた理論であるが、スピンガラスの平均場模型との似ていることから、暗黙のうちに、ガラス転移の平均場理論と言えば両者を指すようになった。ところが、この二つの理論が整合していることを正面から調べた研究はなかった。液体の多体問題に特有の近似のために、比較が困難となることが理由である。我々は、レプリカ理論とモード結合理論に、できるだけ等価な近似を行うことにより、両理論の整合性を検討した。また、近似そのものを考慮の対象から外すために、空間次元を高くした極限も解析した。空間次元を上げると、液体の熱力学的構造は理想気体に近づくために、近似が系統的に向上するからである。

両理論に、HNC と呼ばれる液体論の近似を用いて、3次元剛体球ガラスの2時間密度相関関数のプラトーの高さ(非エルゴードパラメータ)の波数依存性を調べた結果を図に示す。両理論の結果が、全く異なることは明らかである。モード結合理論がシミュレーション結果と良く一致することから、この図の結果はレプリカ理論の定量的な破綻を表している。一方、ガラス転移点の空間次元( $d$ )依存性は、やはり両理論の結果が全く異なることが分かった。レプリカ理論が、ガラス転移点  $\phi_d$  が  $d/2^d$  に比例することを予想するのに対して、モード結合理論は、 $\phi_d \sim d^2/2^d$  を予言する。驚くべきことに、この違いはモード結合理論が高次元で破綻していることが原因であることがわかった。以上の結果は、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り、ガラス転移研究の方向性に重要な問題を提起したものである。

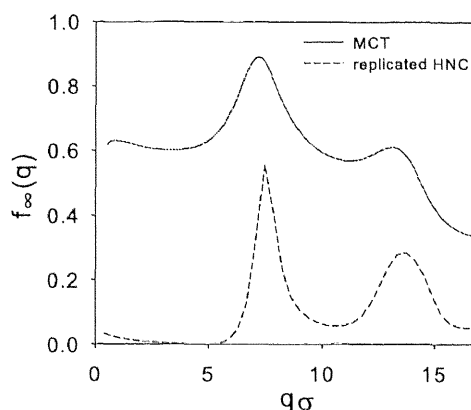


図 1: 3次元剛体球ガラスにおける、非エルゴードパラメータ。モード結合理論(実線)とレプリカ理論(破線)の結果は大きく異なる。

(2) 4次元剛体球系のガラス転移 (池田, 宮崎) 論文 [6]、講演 [1, 4, 6, 13, 14, 24]

前節で述べたとおり、ガラス転移においては平均場描像すら確立していない。かといって、有限次元系の正確な転移の情報を、シミュレーションから取り出せるほど、計算機の性能は高くない。平均場理論のシナリオを検証する方法として、高次元系を調べることが考えられる。そこで、我々は剛体球のシミュレーションを4次元で行い、理論との比較を行った。その結果、2つの大きな成果が得られた。1つは、4次元系では、1成分系であってもガラス転移が観測されたことである。2-3次元系でガラス転移を観測するため

には、核生成による結晶化を避けるために多成分系にするなどの工夫が必要である。系が複雑になってしまふことが、解析や理論との比較を困難にしてきた。4次元系は、核生成速度が劇的に遅くなるため、ガラス的な振舞いを観測できるのである。その意味で、我々の系は最もクリーンなガラス模型と言える。2つ目は、観測されたダイナミクスが、低次元系に比べより「平均場」的であることが分かった点である。前節で述べたとおり、モード結合理論がガラス転移における平均場理論と信じられている。動的スケーリングなどを詳細に調べた結果、その予想とシミュレーション結果の一致は極めて良い。また、ガラス転移における臨界揺らぎとも言うべき、「不均一動的揺らぎ」が4次元系では、2-3次元系のそれに比べて、大きく抑えられていることが分かった。モード結合理論は平均場理論として問題を抱えていることは前節で述べたとおりであるが、臨界的な動的スケーリングに関しては、頑強であると考えられているので、我々の結果は4次元系が、確かにより平均場的であることを示していると考えられる。

理論的な考察によると上部臨界次元はガラス転移の動的転移点付近では、8次元であり、4次元はそれに遠く及ばないが、それでも系統的な理論の一致や揺らぎの低減が観測されたことは極めて興味深い。

### (3) ランダム系のガラス転移 (宮崎) 論文 [4]、講演 [2, 5, 9]

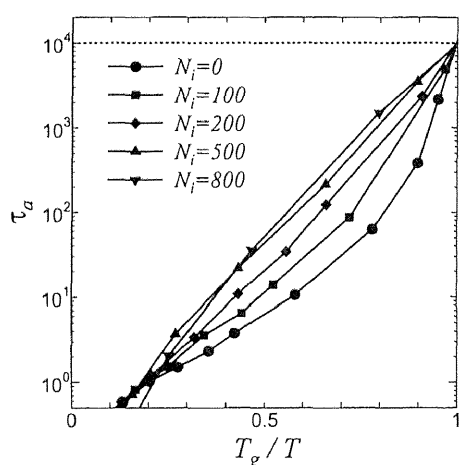


図 2: 様々な不純物密度に対する、緩和時間  $\tau_\alpha$  の温度依存性。不純物が増えるとアレニウス則に近づく (直線になる) ことがわかる。

いを示すフラジリティは、不純物濃度を上げると小さくなる (図参照)。この結果は、多孔質系の実験事実と整合している。(iii) ダイナミクスは、不純物の作成プロトコルに敏感である。不純物を作る自由体積の分布は、不純物だけを平衡化させた場合と、液体粒子と共に平衡化させた場合とでは、後者の方が長いテールを持つ。つまり、液体粒子は動きやすくなる。一般に粒子の分布は、単純なポワソン分布より、熱平衡化させたほうが粒子の動きやすい分布になるはずであるから、この結果は自然である。しかし、それを具体的な物理系で指摘した例はおそらく本研究が初めてである。

昨年引き続き、ランダム系のガラス転移研究を行った。これは、球状粒子から成る液体中に、粒子と同じ大きさであるが動くことができない不純物を加えた時の、液体のガラス転移の振舞いを研究するものである。不純物密度が小さければ、振動的な効果しかないだろう。逆に密度が大きい極限では、不純物中拡散の局在転移問題、即ちローレンツ気体問題となる。ガラス転移は動的な転移、局在転移は静的な転移であるから、この問題を理解することは、ガラス転移の理解にクロスオーバーから切り込める可能性があるのである。さらに、不純物間の平均距離は、そのまま動的転移の協同揺らぎ (もし存在すれば、であるが) の格好のプローブと成り得る。

我々はこの系についてより系統的な数値的な研究を行い、動的不均一性、フラジリティなどの定量的解析を行った。その結果、(i) 不純物の増大と共に動的不均一性が強く抑えられる。局在転移領域では、臨界的な動的不均一性の増大は観測されない。(ii) 緩和時間や粘性係数の非アレニウス性の度合

## 【2】超ソフトなコロイド分散系の奇妙なダイナミクス

### (1) ガウスコア液体の核生成とガラス転移 (池田, 宮崎) 論文 [3]、講演 [3, 5, 8, 9, 12, 21]

最近、粒子どうしが重なるほど弱い斥力を持つ系、いわゆる柔らかい相互作用系が関心を集めている。その熱力学的・動的振舞いは、通常の強い短距離斥力を持つ系に比べて、多彩で豊かな振舞いを示す。それだけではない。相互作用が柔らかく、かつ密度が高い系は、多くの粒子が重なり合うことができる、即ち

長距離相互作用としての性質を示す筈である。言いかえれば、柔らかい高密度液体は、平均場的な系でもある。我々はその最も単純なモデルである、ガウスコア相互作用系のガラス転移をシミュレーションにより調べた。その結果、密度を大きくしていくと、核生成が阻害され、ガラス転移に特有のスローダイナミクスが観測されることがわかった。また、その動的性質は、今までのモデルガラス系と比べて、モード結合理論の予想との一致が向上する。さらに、非ガウス因子やストークスアインシュタイン則の破れが弱く、動的不均一性が抑えられていることも示された。強調すべきことは、これが単成分系で観測されたことである。これらの結果は、ガウスコアモデルは、既存のガラスモデル中、最もクリーンな系であると同時に、平均場的な振舞いを最もよく再現する系であることを示唆している。

## (2) k-Core overlap 相互作用系のスローダイナミクス (岡崎, 池田, 宮崎) 講演 [7, 22]

柔らかい相互作用系のもう一つの例として、k-space overlap ポテンシャルという相互作用を持つ液体の熱力学とダイナミクスに関する研究を行った。k-space overlap ポテンシャルとは、波数空間で、柔らかい相互作用をする系であり、液体系であるにもかかわらず、基底エネルギーや相図の見積もりが簡単である系として、最近、Stillinger らにより考案されたモデル液体である。この相互作用は実空間では、振動的な長距離力の形をしているため、一種の Kac 模型的な振舞いをすることが予想される。その熱力学を数値計算により調べたところ、通常の柔らかい相互作用系の相図における密度軸を左右反転させたような形状になることを見出した。また、ダイナミクスも同様な反転が見られた。即ち、(i) 高密度極限では任意の温度で流動相となる、(ii) 高温極限では、任意の密度に対して流動相である。低温側では一種のリエントラント的な相図の振舞いが見られる、(iii) 中間密度・低温で現れる結晶相においてすら、Bragg ピークははっきりと見えるにも関わらず、協動的な一種のソフトモードが現れ、「流れる」ような振舞いを示す、(iv) 低密度側で、一種のガラス的な遅いダイナミクスの兆候が見られる、などを発見した。これらのうち熱力学的な性質の一部は、波数空間で相互作用が柔らかいことを反映して、双対性に基づく議論からある程度理解できることである。しかし、ダイナミクスについては、そのような素朴な直感は成立せず、極めて非自明な結果である。

## (3) サイズ比が大きく異なるコロイドのガラス転移 (黒岩, 宮崎) 講演 [8, 11, 16, 17]

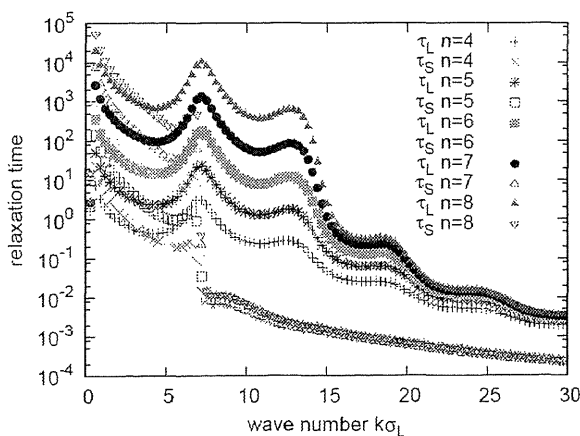


図 3: ガラス転移点近傍における、大小成分の緩和時間の波数依存性。サイズ比は 3。大粒子は典型的なガラスの振舞いを示すが、小粒子は短波長側ほとんどゼロ、つまり液体的な振舞いを示す。

2 成分液体は、ガラス研究の格好のモデル系である。シミュレーションによるガラス転移の研究においては、粒子のサイズがわずかに異なる 2 成分系を扱うことが多い。これは結晶化を防ぐためである。このサイズ比を大きくすると何が起こるだろうか。サイズ比が大きい極限であれば、小さい粒子は大きい粒子に対する単なる溶媒(分散媒)としての役割しか果たさず、その自由度は断熱的に消去できるであろう。しかし、サイズ比が 10 程度以下になると、状況は一変する。小さい粒子は溶媒であると同時に、枯渇相互作用(エントロピー相互作用)を媒介する役割を果たすようになる。枯渇相互作用は超近距離相互作用でしかも強い引力相互作用であるから、大きい粒子は自己凝集、即ちゲル化を起こすこともある。しかも、この程度の比では、時間スケールの分離が完全でなく、断熱近似は破綻し、双方の非平衡課程を同時に扱う必要が出てくる

筈である。我々は、以上のような振舞いの定性的な違いが、どのサイズ比においてどのように現れるのかを理解することを目的に、サイズ比の大きな剛体球 2 成分系に対してガラス転移の研究を行った。具体的に

は、モード結合理論 (MCT) を 2 成分剛体球液体に適用し、そのスローダイナミクスを詳細に調べた。その結果、サイズ比が 1 に近い領域では、大小両成分とも標準的なガラス転移的な振舞いが見られるが、サイズ比を大きくしていくと、小さい粒子のダイナミクスが短い波長から次第に分離していくことを突き止めた。

## <論文>

1. Thomas E. Markland, Joseph A. Morrone, Bruce J. Berne, Kunimasa Miyazaki, Eran Rabani, David R. Reichman, “Quantum fluctuations can promote or inhibit glass formation”, *Nature Physics* **7**, 134-137 (2011).
2. Atsushi Ikeda and Kunimasa Miyazaki, “Reply to Comment on “Mode coupling Theory as a Mean-Field Description of the Glass Transition” by Rolf Schilling and Bernhard Schmid”, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 049602 (2011).
3. Atsushi Ikeda and Kunimasa Miyazaki, “Glass Transition of the Monodisperse Gaussian Core Model”, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 015701 (2011).
4. K. Kim, K. Miyazaki, and S. Saito, “Molecular dynamics studies of slow dynamics in random media: Type A-B and reentrant transitions”, *European Physical Journal Special Topics* **189**, 135-139 (2010).
5. Atsushi Ikeda and Kunimasa Miyazaki, “Mode-Coupling Theory as a Mean-Field Description of the Glass Transition”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 255704 (2010).
6. P. Charbonneau, A. Ikeda, J. A. van Meel, and K. Miyazaki, “Numerical and Theoretical Study of a Monodisperse Hard-Sphere Glass Former”, *Phys. Rev. E* **81**, 040501(R) (2010).

## <日本語の解説>

1. 宮崎州正, “分子の世界の渋滞学：ガラス転移の物理 (第 54 回物性若手夏の学校 (2009 年度), 講義ノート)” 「物性研究」 93, 956-972 (2010 年 6 月号).

## <講演>

1. 宮崎州正 “モード結合理論はガラス転移の平均場理論か?” (お茶の水女子大学物理学科セミナー, 2010 年 12 月 6 日, 東京).
2. 宮崎州正 “ランダム媒質中のガラス転移” (岡山大学化学科セミナー, 2010 年 11 月 11 日, 岡山).
3. A. Ikeda, “Glass Transition of Ultra-Soft Particles: Novel Dynamics in High Density Gaussian Core Model”, (Workshop on the Dynamics of the Glass/Jamming Transition in celebration of the 80th birthday of Prof. Kyozi Kawasaki, 2010 年 9 月 8 日-9 月 11 日, Busan, Korea, invited).
4. K. Miyazaki, “Is Mode-Coupling Theory a Mean Field Theory of the Glass Transition?”, (Workshop on the Dynamics of the Glass/Jamming Transition in celebration of the 80th birthday of Prof. Kyozi Kawasaki, 2010 年 9 月 8 日-9 月 11 日, Busan, Korea, invited).
5. K. Miyazaki, “Slow dynamics in random media: From glass to localization transition” (CECAM workshop “Complex dynamics of fluids in disordered and crowded environments”, 2010 年 6 月 28 日-7 月 1 日, Lyon, France, invited).

6. K. Miyazaki, "Is Mode-Coupling Theory a Mean Field Theory of the Glass Transition?" ("Particulate Matter: Dimension Matters", 2010年5月31日-6月4日, Dresden, Germany, invited).
7. 岡崎祥太, 池田昌司, 宮崎州正 "k-space overlap ポテンシャル液体のダイナミクス" (日本物理学会 2011年春季大会, 25pGV-7, 2011年3月25日-3月28日, 新潟, スライドのみ).
8. 黒岩健, 宮崎州正 "サイズ比の大きい2成分系における時間スケールの分離とモード結合理論" (日本物理学会 2011年春季大会, 25pGV-8, 2011年3月25日-3月28日, 新潟, スライドのみ).
9. 池田昌司, 宮崎州正 "高密度ガウスコア液体における平均場的挙動の解析" (日本物理学会 2011年春季大会, 25pGV-9, 2011年3月25日-3月28日, 新潟, スライドのみ).
10. 池田昌司, 「重なり合う粒子系のガラス転移」(つくばソフトマター研究会 2011, 2011年3月7日-3月8日, 東大物性研, 柏).
11. T. Kuroiwa, "Mode-Coupling Theory and Time Scale Separation in Binary Mixture with a Large Size Ratio" (The 4th Discussion Meeting on Glass Transition, 2011年2月28日-3月2日, 仙台, ポスター).
12. A. Ikeda, "Glass Transition of Monodisperse Gaussian Core Model" (The 4th Discussion Meeting on Glass Transition, 2011年2月28日-3月2日, 仙台, ポスター).
13. 宮崎州正, 池田昌司 "ガラス転移の平均場理論についての考察" (第5回領域研究会「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」, 2011年1月8日, 東京大学)
14. 宮崎州正, 池田昌司 "ガラス転移の平均場理論としてのモード結合理論" (東京大学物性研究所短期研究会「ガラス物理の諸問題. 実験と理論の接点」, 2010年11月29日-12月1日, 千葉)
15. 池田昌司, 宮崎州正 "高密度ガウスコア液体のガラス転移" (東京大学物性研究所短期研究会「ガラス物理の諸問題. 実験と理論の接点」, 2010年11月29日-12月1日, 千葉)
16. 黒岩健, 宮崎州正 "サイズ比の大きい2成分系における異常な緩和-モード結合理論による解析-" (東京大学物性研究所短期研究会「ガラス物理の諸問題. 実験と理論の接点」, 2010年11月29日-12月1日, 千葉, ポスター)
17. 黒岩健, 宮崎州正 "サイズ比の大きい2成分系のガラス転移とモード結合理論" (日本物理学会 2010年秋季大会, 26aTD-3, 2010年9月23-26日, 大阪)
18. 池田昌司, 宮崎州正 "高密度ガウスコア液体のガラス転移" (日本物理学会 2010年秋季大会, 26aTD-7, 2010年9月23-26日, 大阪)
19. 金鋼, 宮崎州正, 斎藤真司, "ランダム媒体拘束系のガラス転移とフラジリティ" (日本物理学会 2010年秋季大会, 26aTD-8, 2010年9月23-26日, 大阪)
20. 宮崎州正 金鋼, 斎藤真司, "不純物中のガラス転移", (第59回高分子討論会, 2010年9月15日, 札幌, 依頼発表).
21. A. Ikeda and K. Miyazaki, "A Novel and Simple Monodisperse Glassformer", (International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter 2010, 2010年8月17日-8月20日, 奈良, ポスター).
22. S. Okazaki, A. Ikeda, and K. Miyazaki, "Simulation and MCT Analysis of Soft Colloids", (International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter 2010, 2010年8月17日-8月20日, 奈良, ポスター).

23. K Kim, S. Saito, and K. Miyazaki, "Molecular dynamics studies of slow dynamics in random media: Type A-B dynamics and reentrant transition" (CECAM workshop "Complex dynamics of fluids in disordered and crowded environments", 2010年6月28日-7月1日, Lyon, France, ポスター).

24. A. Ikeda and K. Miyazaki, "Glass transition and dimensionality" ("Particulate Matter: Dimension Matters", 2010年5月31日-6月4日, Dresden, Germany, ポスター).

## <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. 岡崎祥太, 「k-space overlap 液体の特異なダイナミクス」

## <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22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22年度 900千円)

## <集中講義>

1. 宮崎州正, 「分子化学特別講義」岡山大学大学院集中講義, 2010年11月10-12日
2. 宮崎州正, 「物理学特別講義(物性)」お茶の水女子大学大学院集中講義, 2010年12月6-8日

## <その他>

1. 宮崎州正, Workshop on the Dynamics of the Glass/Jamming Transition in celebration of the 80th birthday of Prof. Kyozi Kawasaki (2010年9月8日-9月11日, Busan, Korea) 組織委員.