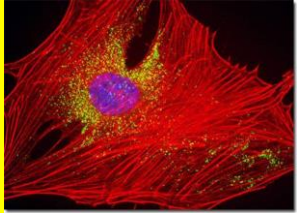


ガラス転移の統計物理学



宮崎州正
名古屋大学 物理

メニュー

1. イントロダクション・ガラス転移とは

2. 流体力学から分子運動論まで:
モード結合理論超入門

3. ランダム一次転移理論 (RFOT):
ガラスの平均場描像

4. ガラス理論の検証

5. 最近の研究から

決定版はないが、例えば・・・

ガラス転移およびジャミング転移の最新の良いレビュー:

- G. Biroli and J. P. Bouchaud,
“The Random First-Order Transition Theory of Glasses: a critical assessment” ,
arXiv:0912.2542; also in “*Structural Glasses and Supercooled Liquids*”, ed. by V.
Lubchenko and P. Wolynes (Wiley).
- *Reviews in “Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media”*, ed. by L. Berthier, G. Biroli, J. P. Bouchaud, L. Cipelletti, W. van Saarloos

ガラス転移の入門書的な論文:

- A. Cavagna, “*Supercooled Liquids for Pedestrians*”,
Physics Reports 476 (2009) 51124 , arXiv:0903.4264

メニュー

1. イントロダクション・ガラス転移とは

2. 流体力学から分子運動論まで:
モード結合理論超入門

3. ランダム一次転移理論 (RFOT):
ガラスの平均場描像

4. ガラス理論の検証

5. 最近の研究から

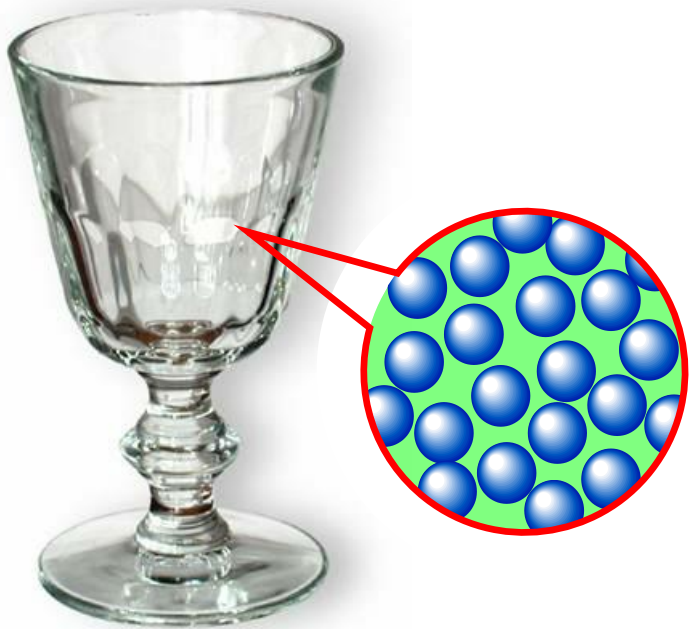
イントロダクション・ガラス転移とは

ガラスとは何か？



イントロダクション・ガラス転移とは

ガラスとは何か？



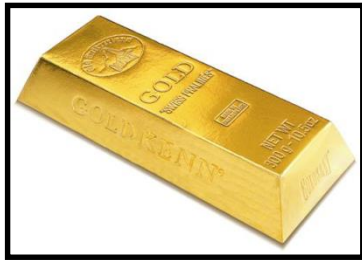
ガラスとは、
固体のように形を保つことができるが、
液体のように、原子配置はランダム
な物質

つまり、
ランダムな固体
または
流れない液体

イントロダクション・ガラス転移とは

高校時代の理科の授業で習ったこと
全ての物質は...

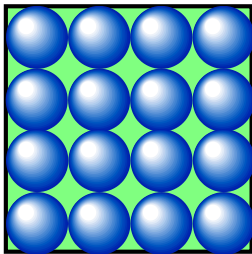
固体



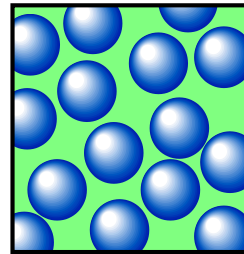
液体



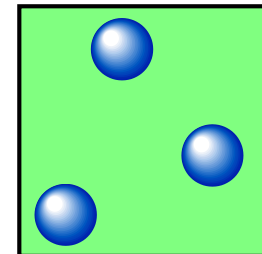
気体



秩序があり高密度

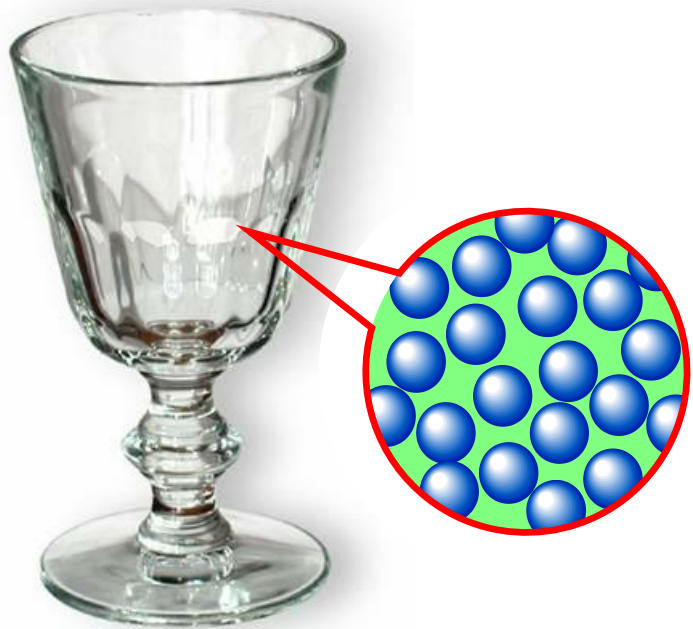


ランダムだが高密度



ランダムでしかも低密度

イントロダクション・ガラス転移とは



ガラスとは、

固体のように形を保つことができるが、
液体のように、原子配置はランダム
な物質

つまり、

ランダムな固体

または

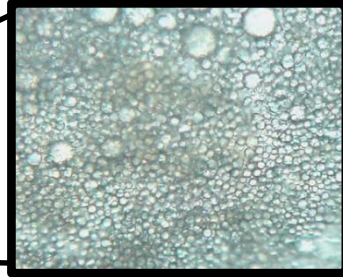
流れない液体

イントロダクション・ガラス転移とは

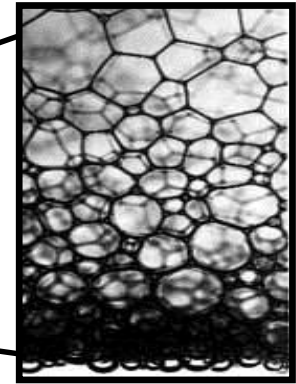
多くのソフトマターも...



The wonderful Microworld©



簡単には流れない

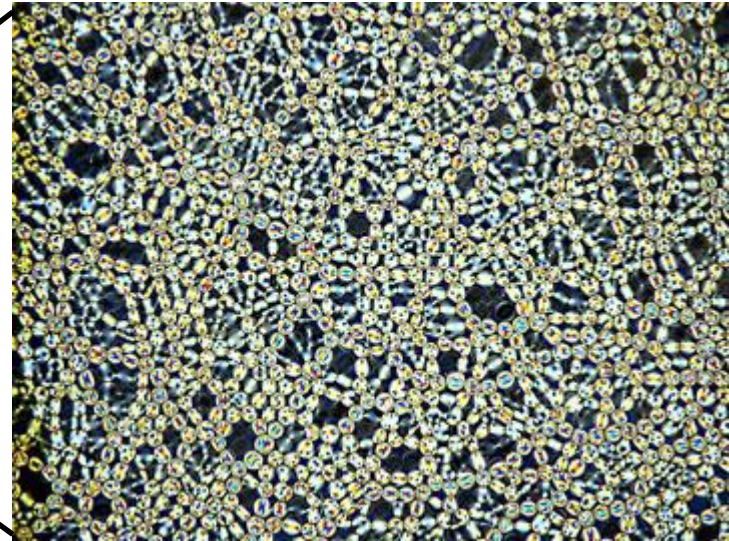


ランダムで高密度

ランダムで流れない。これもガラス

イントロダクション・ガラス転移とは

砂の城も...

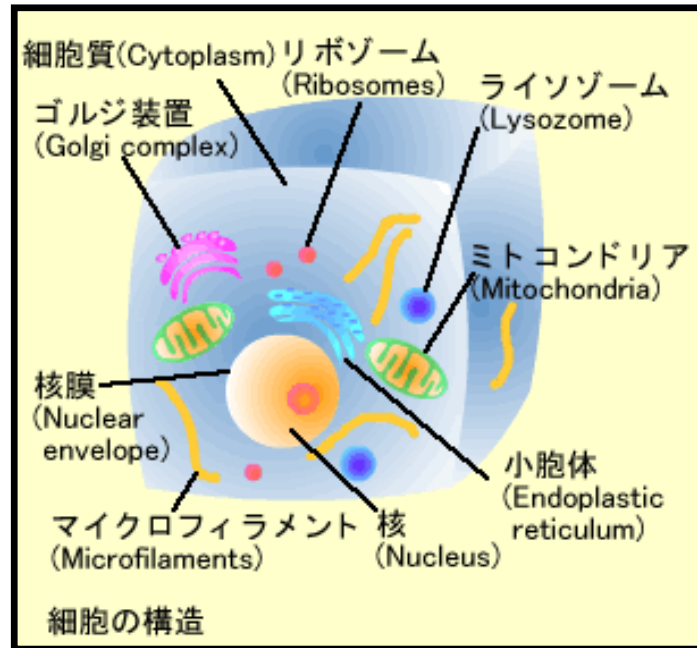


ランダムで流れない。これもガラス

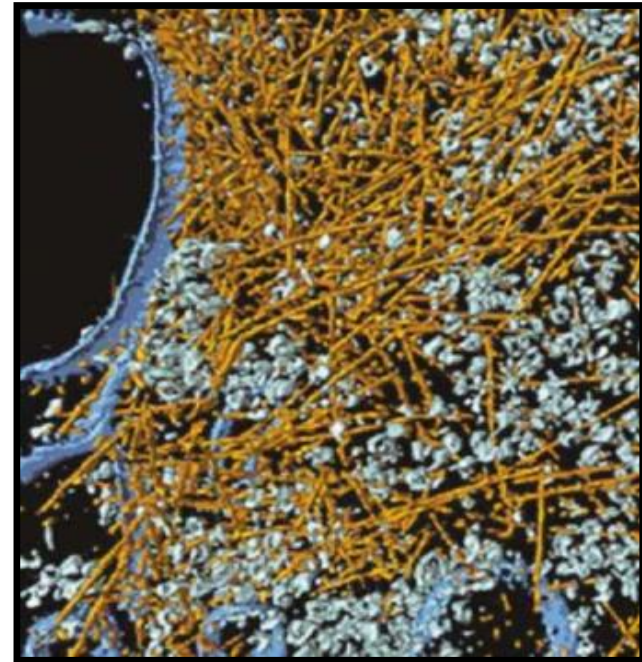
イントロダクション・ガラス転移とは

生きた細胞も・・・

高校の教科書では・・・



実際は・・・



時と場合に応じて、固体のように硬くなったり
液体のように変形したり・・・

ランダムで流れない。これもガラス？

イントロダクション・ガラス転移とは

もしかしたら交通渋滞も...



交通事故がないのに渋滞が...

ランダムで流れない。これもガラス?

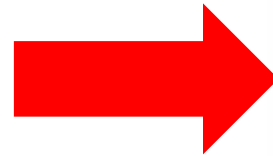
イントロダクション・ガラス転移とは

結局、これらの「ガラス」は液体か固体か？

It looks like liquid



It looks like solid



どれくらい流れ方が遅ければ固体と言ってよいのか？

イントロダクション・ガラス転移とは

Cornstarch pool is a solid in short times

イントロダクション・ガラス転移とは

Tar pitch is a solid if you are not patient enough



World longest experiment (*Nature* 2013)



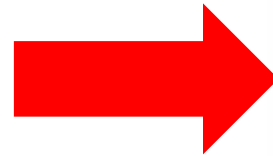
イントロダクション・ガラス転移とは

結局、これらの「ガラス」は液体か固体か？

It looks like liquid



It looks like solid

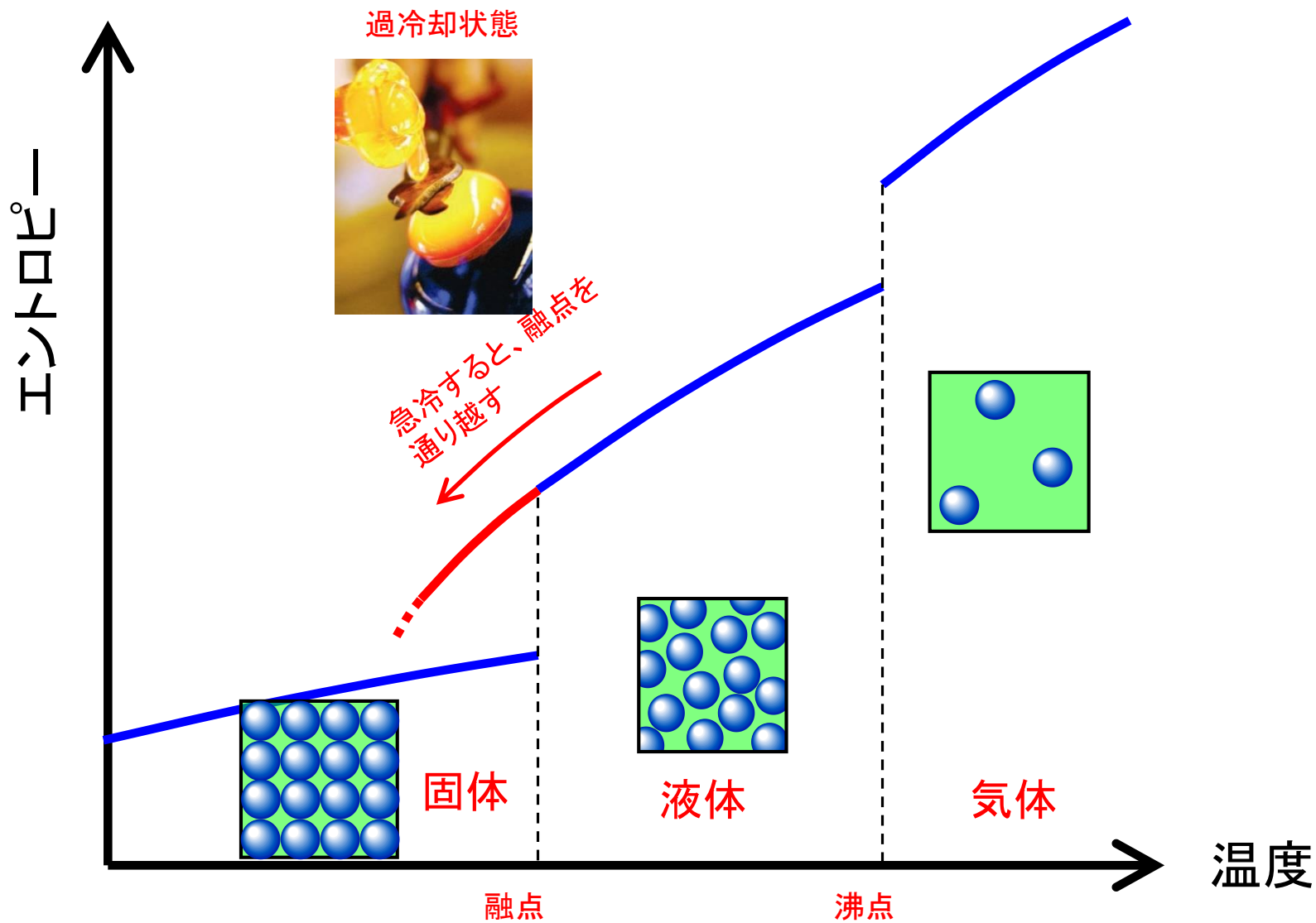


どれくらい流れ方が遅ければ固体と言ってよいのか？

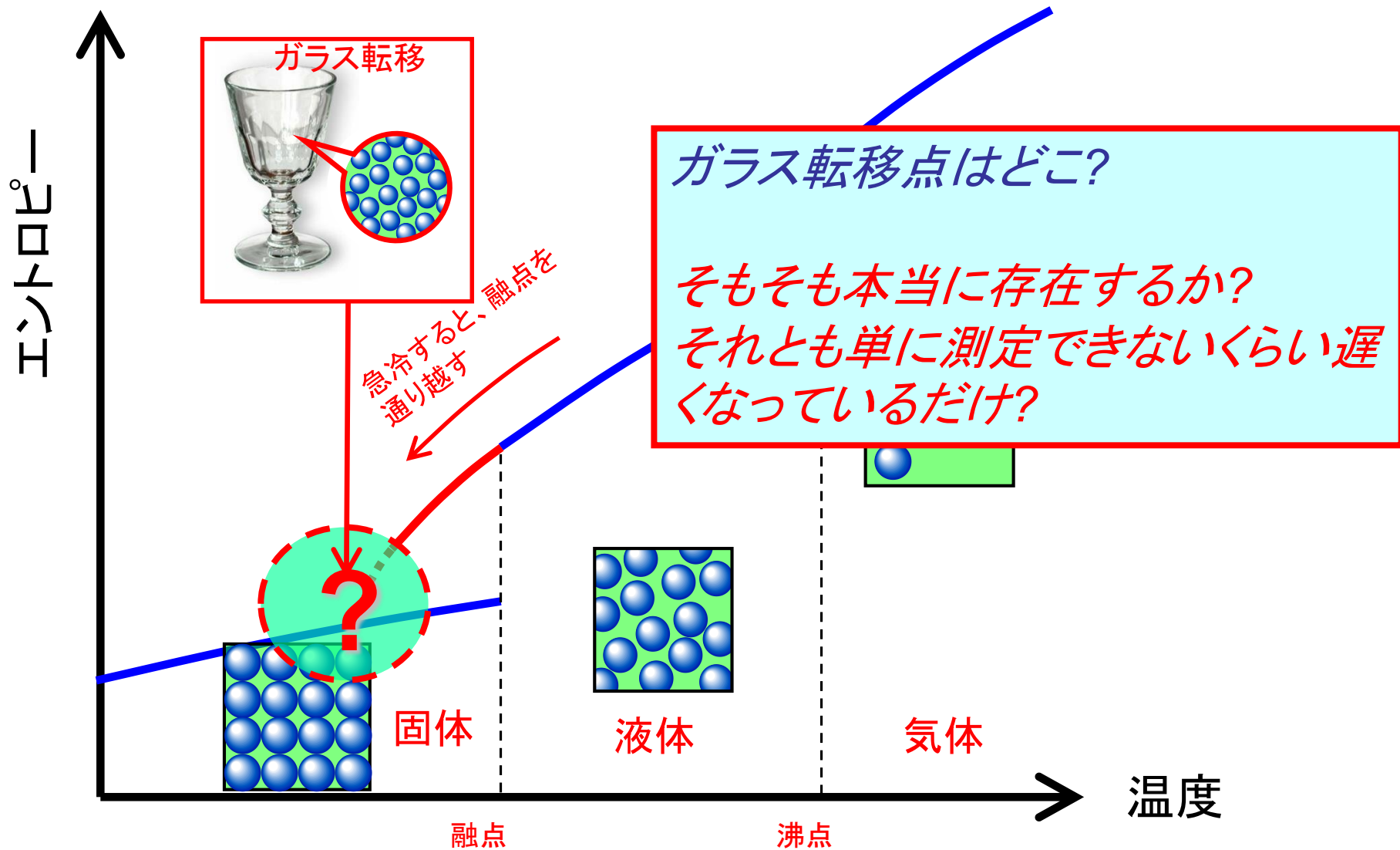
液体がガラスに「凍る」温度はあるのか？

ガラス転移は存在するのか？

イントロダクション・ガラス転移とは

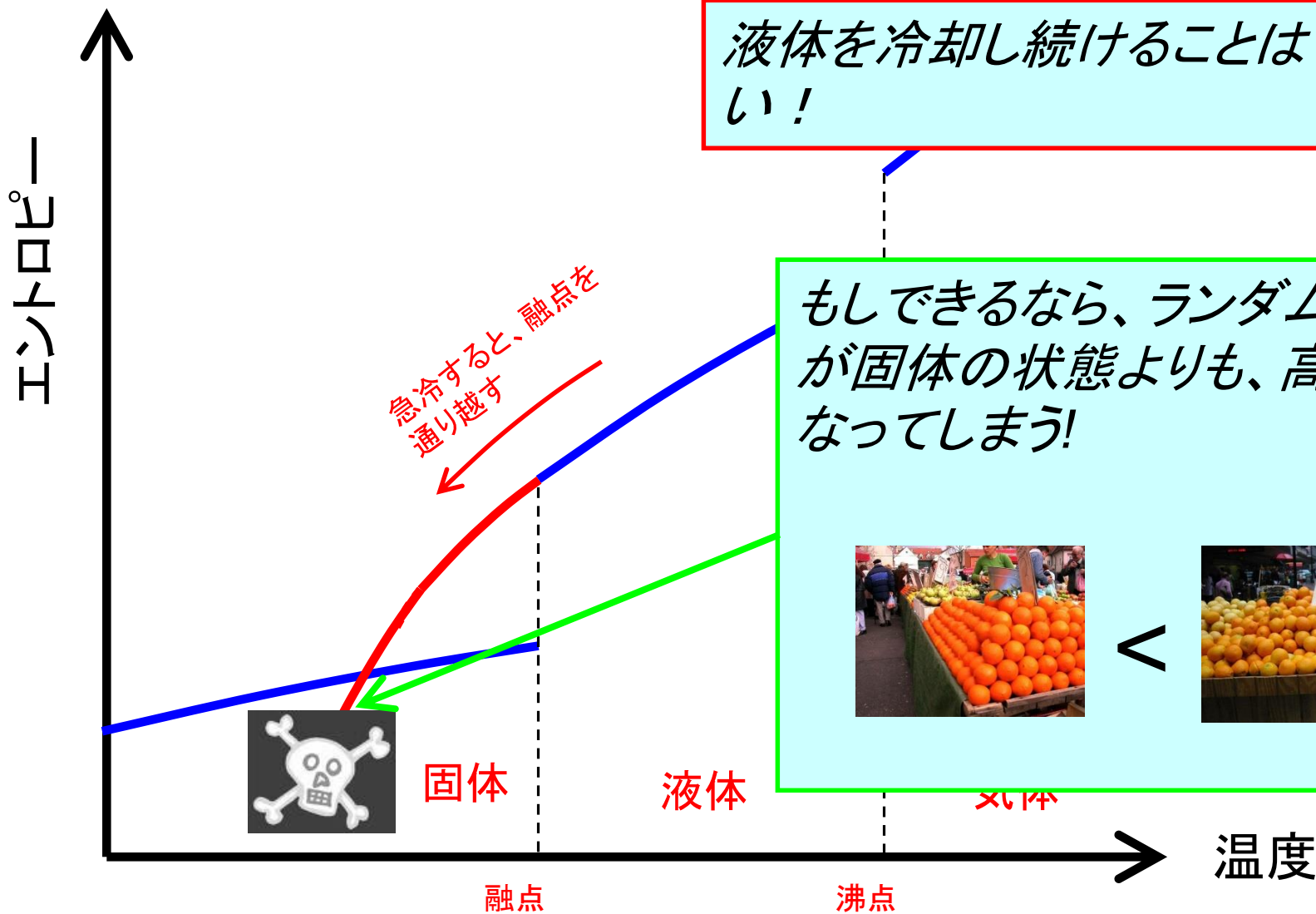


イントロダクション・ガラス転移とは

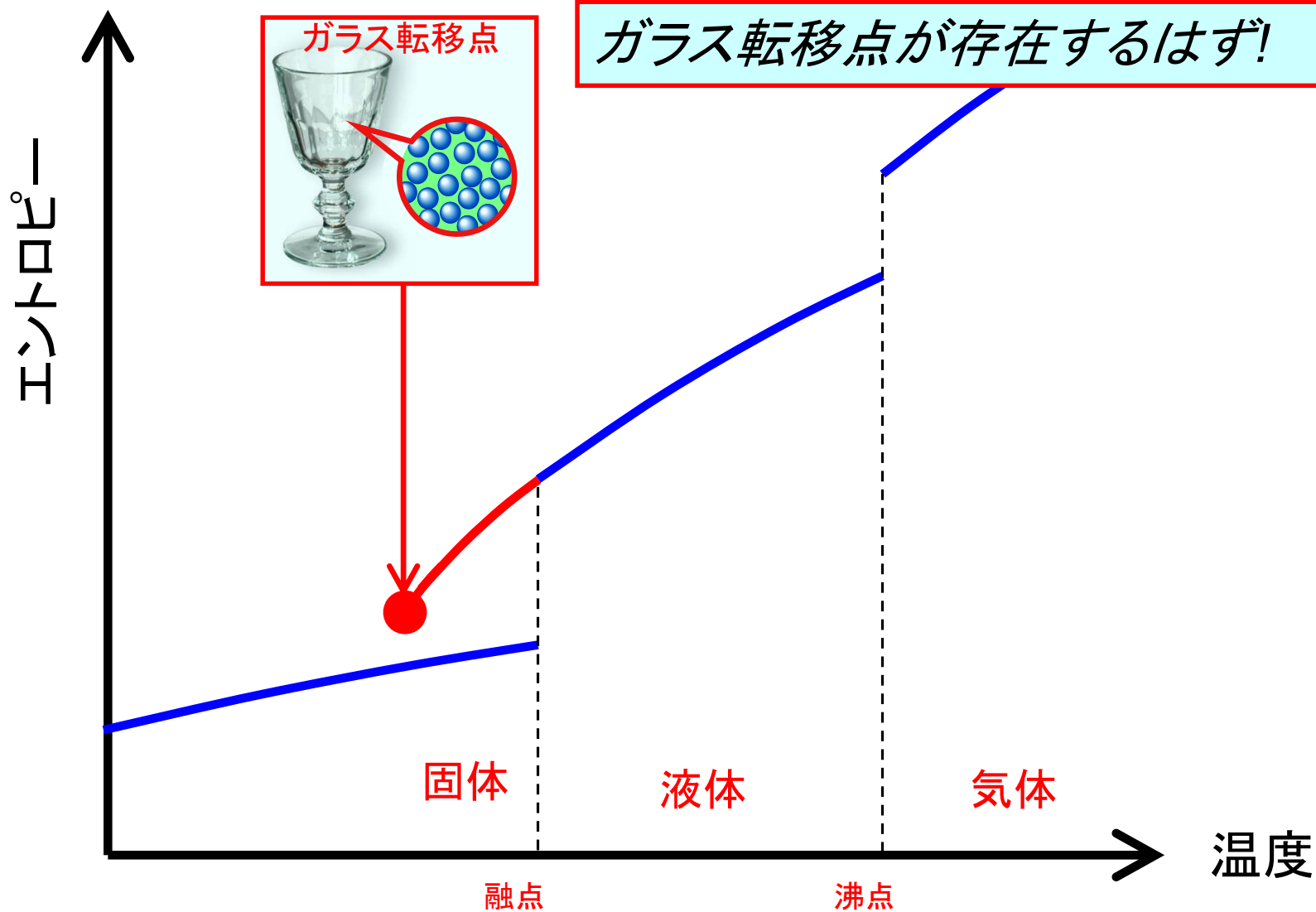


イントロダクション・ガラス転移とは

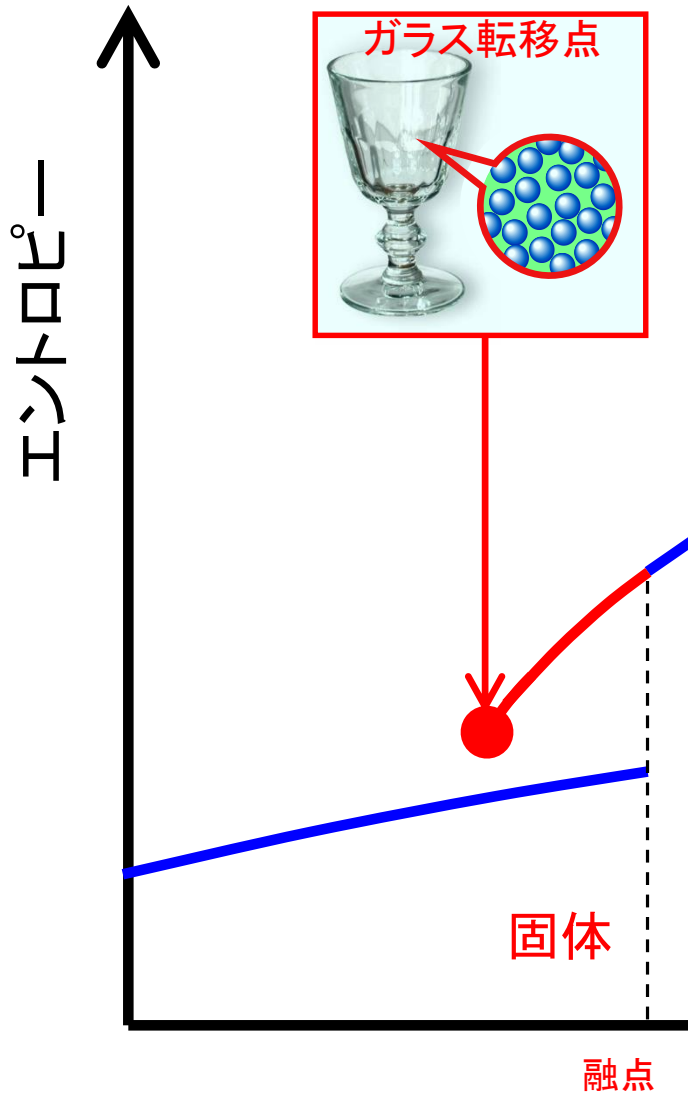
液体を冷却し続けることはできない！



イントロダクション・ガラス転移とは



イントロダクション・ガラス転移とは



ガラス転移点が存在するはず!

では、それはどんな転移か?
どのように起こるのか?
etc...

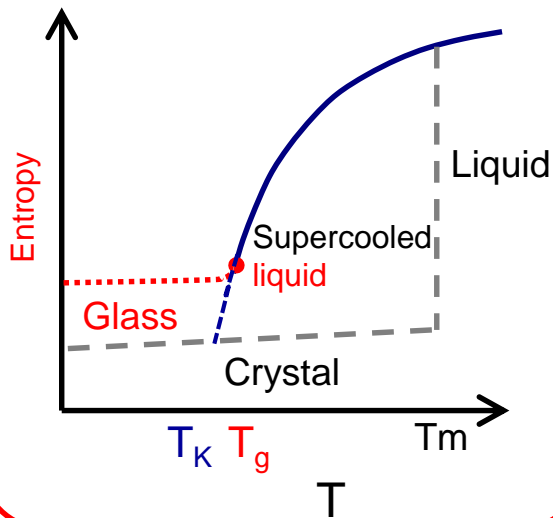
21世紀に残された難問題



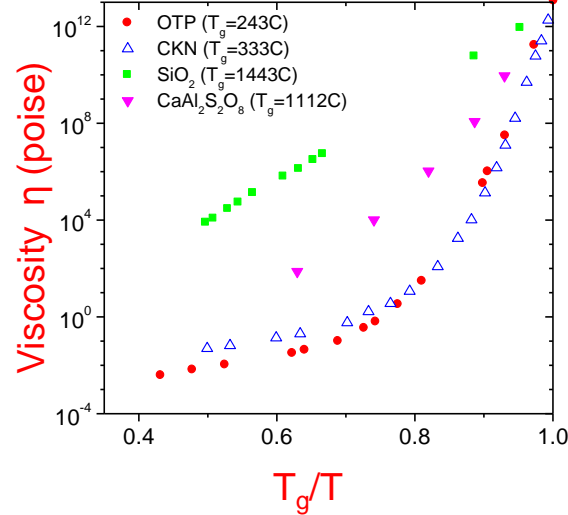
イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移付近で実際に起きていること

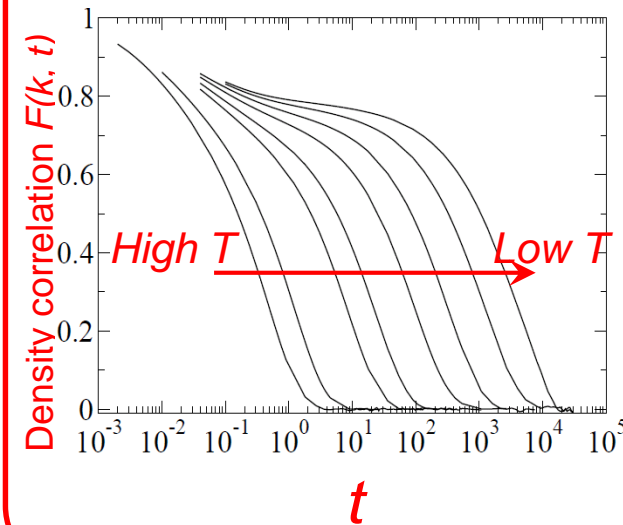
Thermodynamics



Macroscopic dynamics



Microscopic dynamics



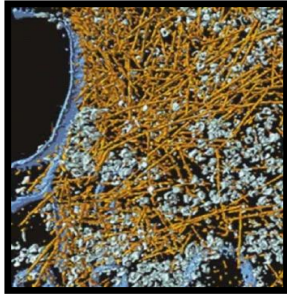
$$F(k, t) = \langle \rho_k(t) \rho_{-k}(0) \rangle$$

密度の相関関数(原子レベルの揺らぎをモニターする)

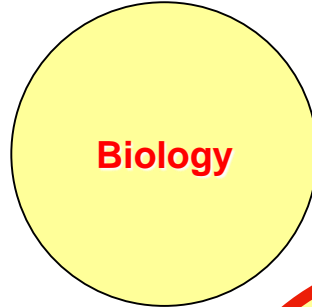
Drastic slow down of dynamics of supercooled liquids at low temperatures or at high densities

イントロダクション・ガラス転移とは

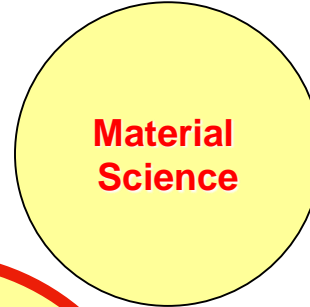
ガラス転移はなぜ面白いのか？



Living cells



Biology

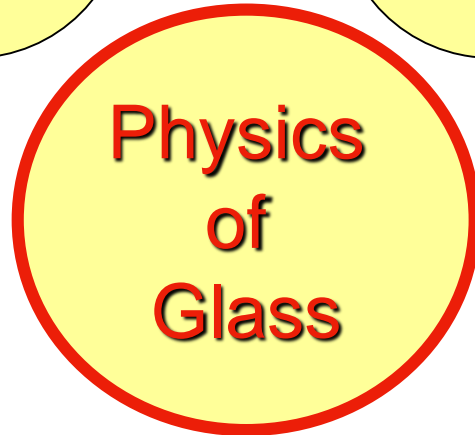


Material
Science

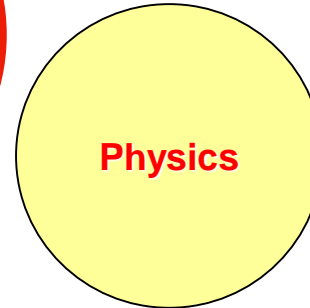


Smart glasses

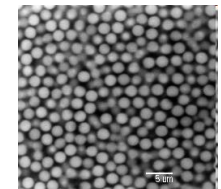
Metallic glasses



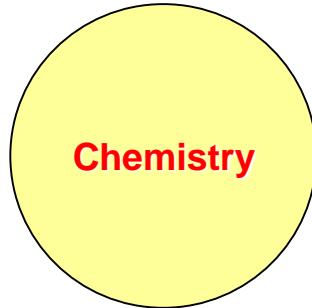
Physics
of
Glass



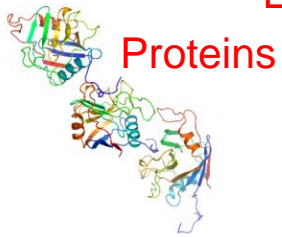
Physics



Colloids



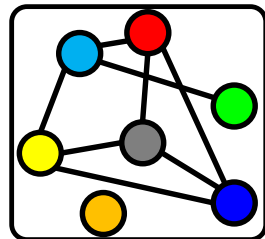
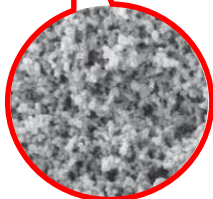
Chemistry



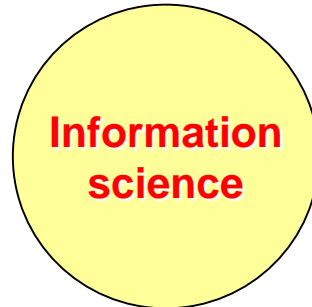
Proteins



Tofu



SAT problem



Information
science



Viscous liquids



Granular materials

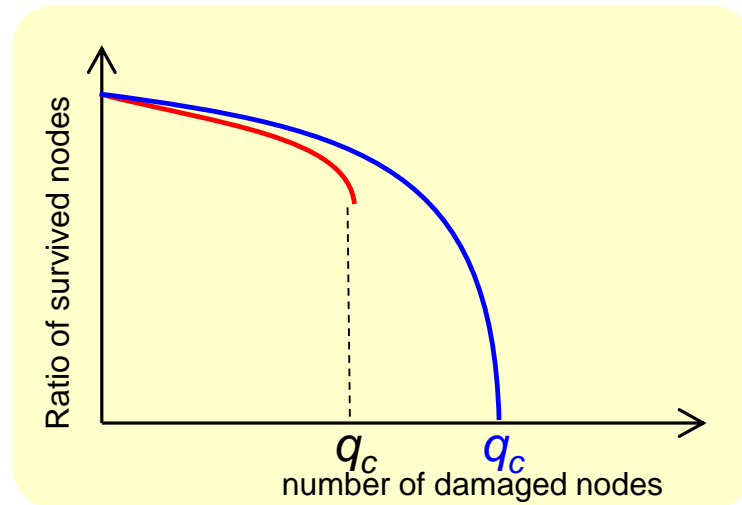
イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移はなぜ面白いのか？

Blackout or catastrophic crash of the global grids or the internet



(Vespignani, 2010)



Glasses: Randomly displaced atoms suddenly melts as the temperature is raised.

Internet: Randomly connected nodes suddenly crashes as a number of damaged nodes increases.

イントロダクション・ガラス転移とは

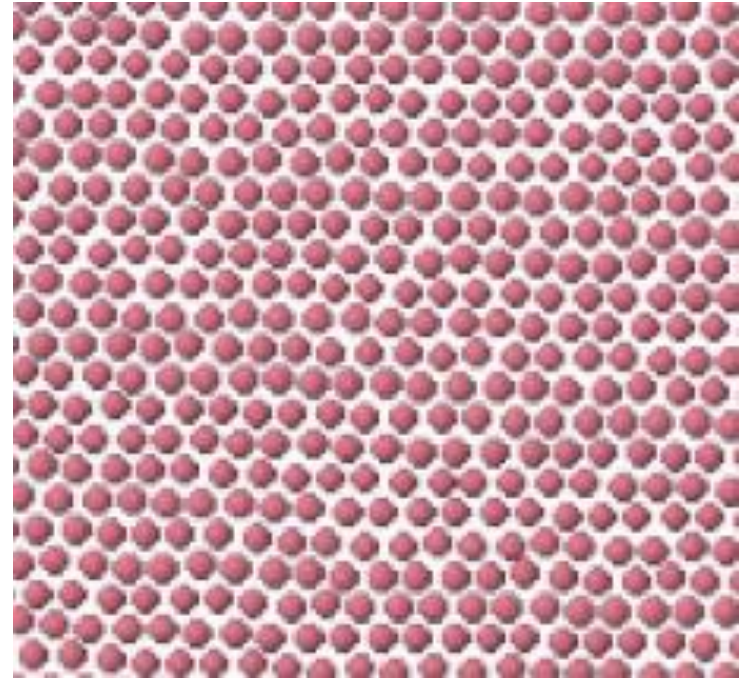
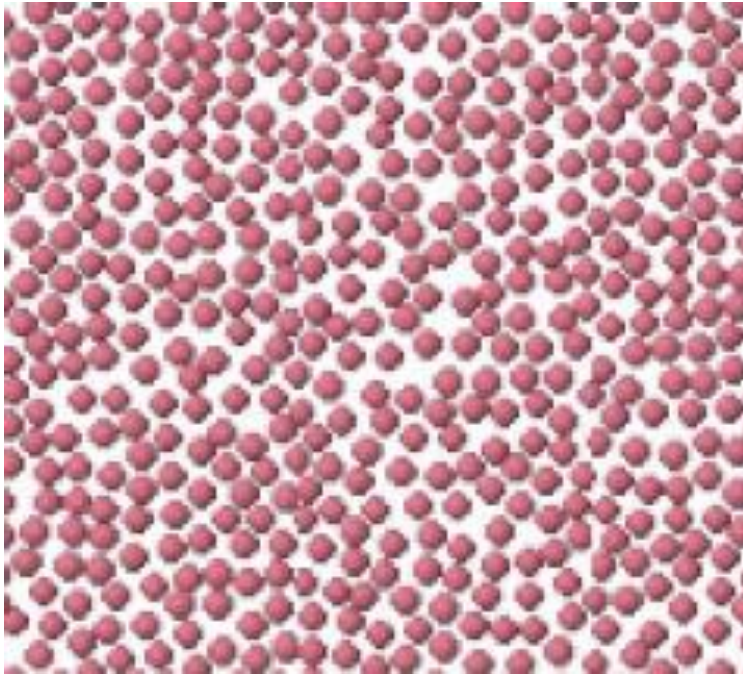
私たちが一番知りたい究極の疑問

- **ガラス転移点は、本当に存在するのか？**
もし存在するなら、それは純粹に動力学的転移だろうか？
それとも、背後に隠れた熱力学的相転移があるのか？
- **遅いダイナミクスの張本人は何か？**
遅いダイナミクスを引き起こす、協同的な揺らぎは存在するのか？

イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移点で何が起きているのか？

液体-固体転移 (一次相転移) の場合なら・・・

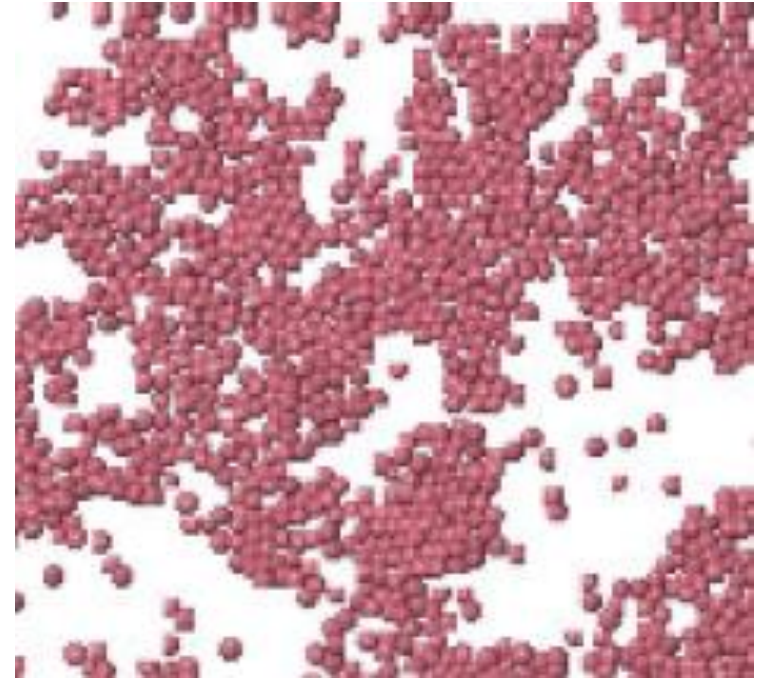
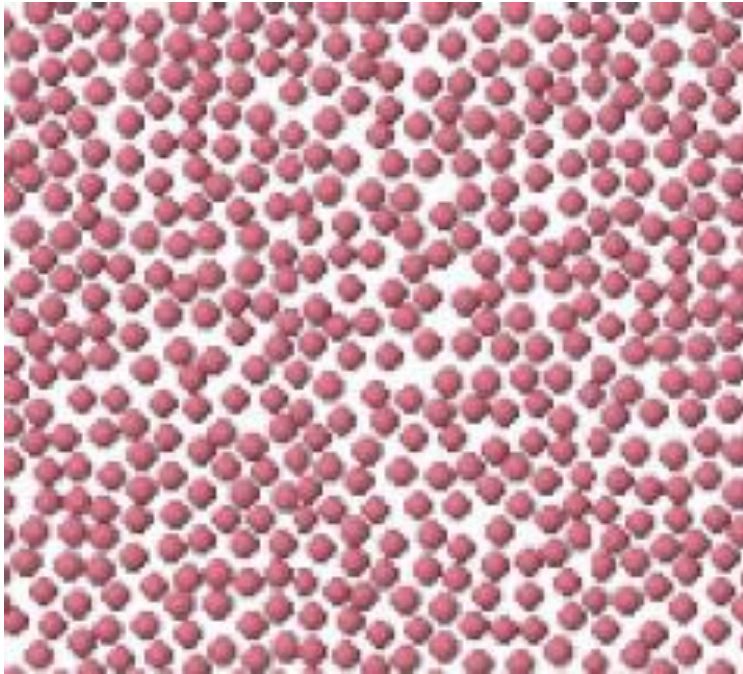


Courtesy L. Berthier (2011)

イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移点で何が起きているのか？

液体-気体転移 (二次相転移) の場合なら・・・



Courtesy L. Berthier (2011)

イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移点で何が起きているのか?

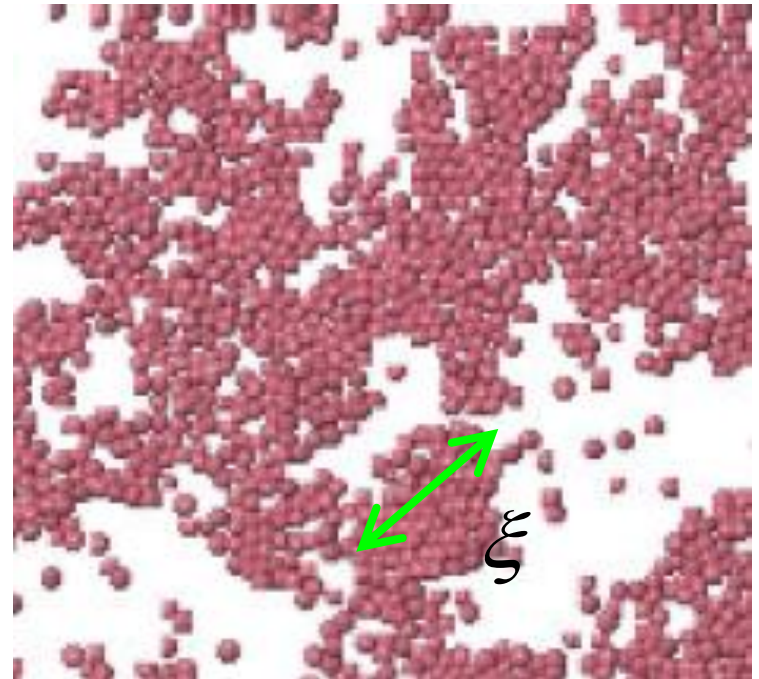
液体-気体転移 (二次相転移) の場合なら...

$$\langle M(r)M(0) \rangle \approx \exp[-r/\xi] / r^\nu$$

or in Fourier transformation

$$\langle |M(k)|^2 \rangle \approx \frac{\xi^2}{1+k^2\xi^2}$$

$$\xi = |T - T_c|^{-\nu} \quad (\nu = 1/2, \text{平均場理論})$$

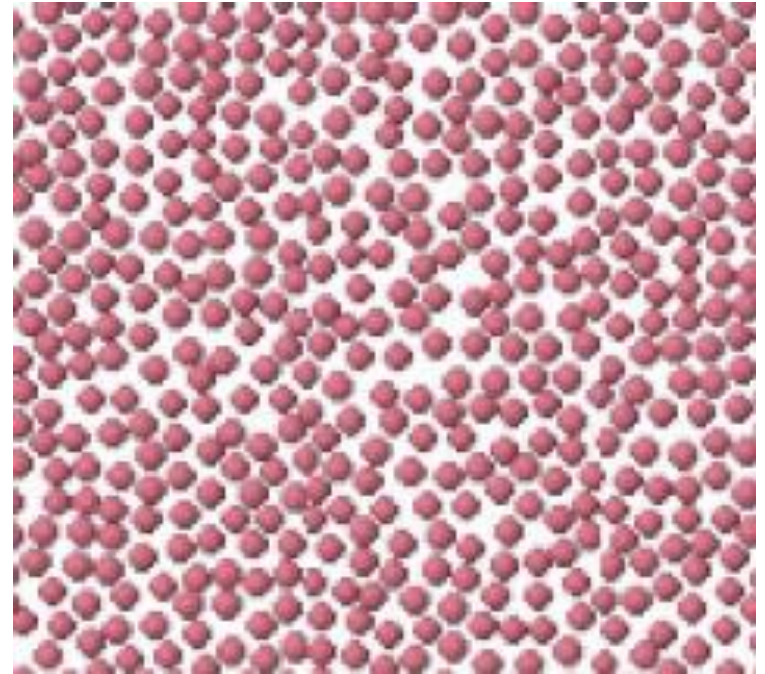
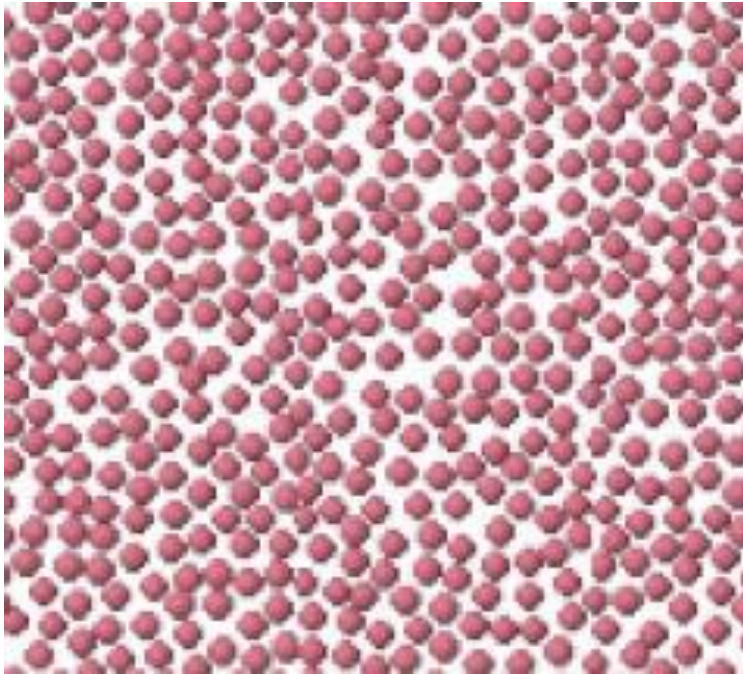


揺らぎの特徴的な長さが、発散する!

イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移点で何が起きているのか？

ガラス転移 の場合は・・・



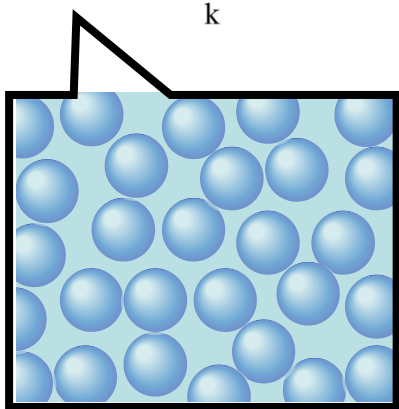
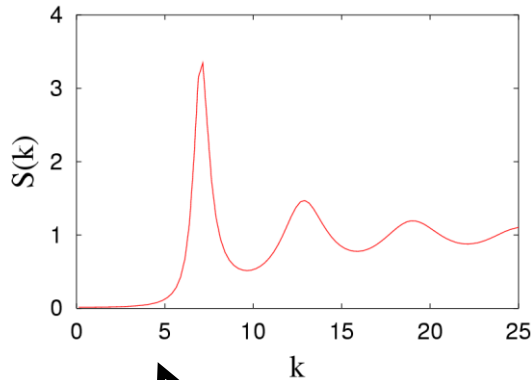
秩序はないの？それとも、私たちがバカだからみえないだけ？

イントロダクション・ガラス転移とは

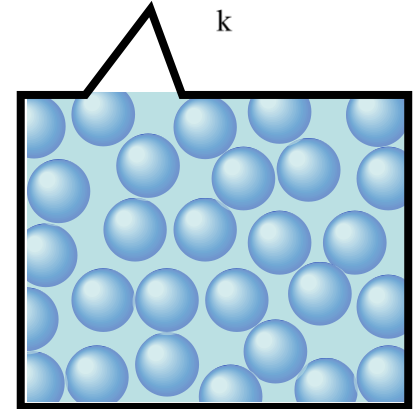
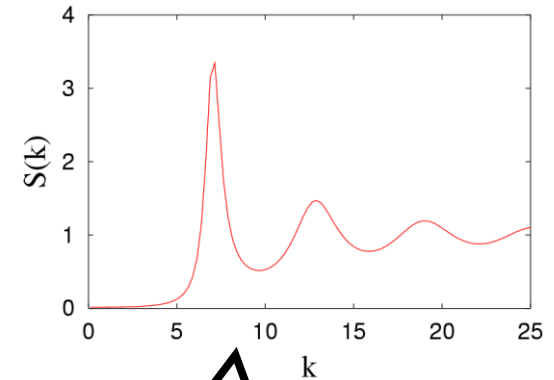
ガラス転移点で何が起きているのか？

ガラス転移 の場合は・・・

$$S(k) = \text{Fourier transform of } \langle \rho(r)\rho(0) \rangle$$



Low temperature near T_g



High temperature

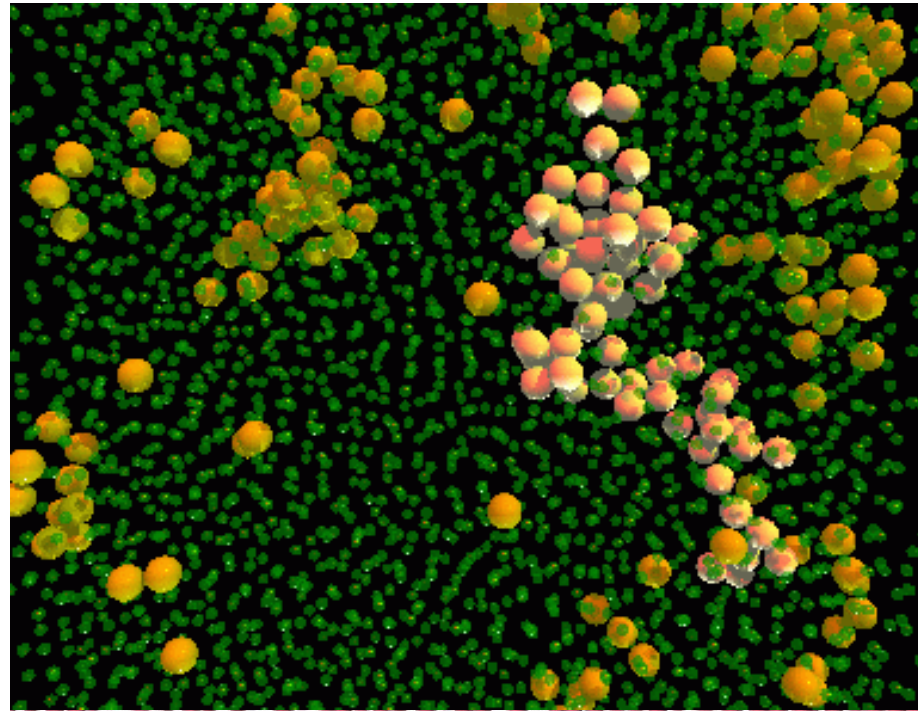


イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移点で何が起きているのか？

ガラス転移 の場合は・・・

運動の早さで色付けすると・・・



Weeks et al (2002)

動的不均一性: ランダムの中に隠れた長さ(秩序)が存在

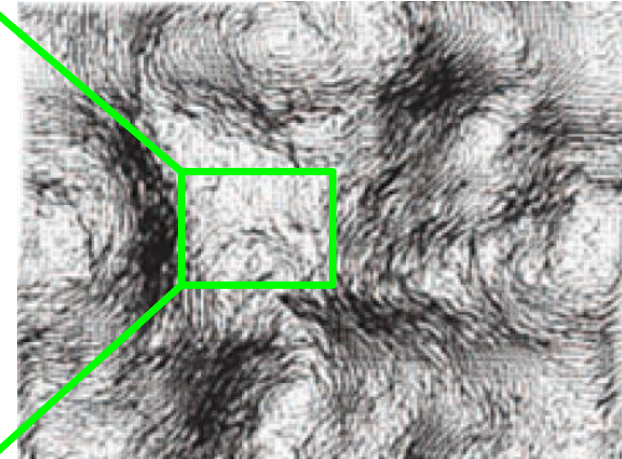
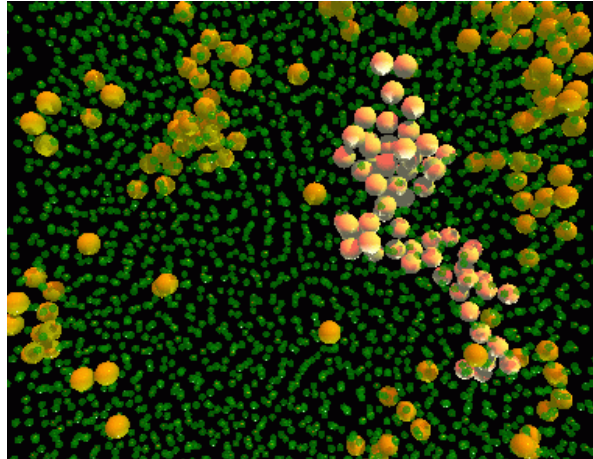
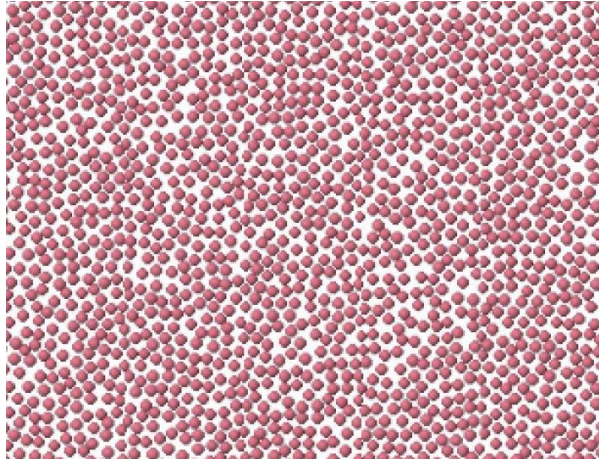
イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移点で何が起きているのか？

ガラス転移 の場合は・・・

Weeks et al (2002)

Furukawa et al (2009)



複数の特徴的な長さ？

動的相関長？ 静的相関長(アモルファス秩序)？ 応力鎖のパークレーション？ etc...

特徴的な長さに階層性？

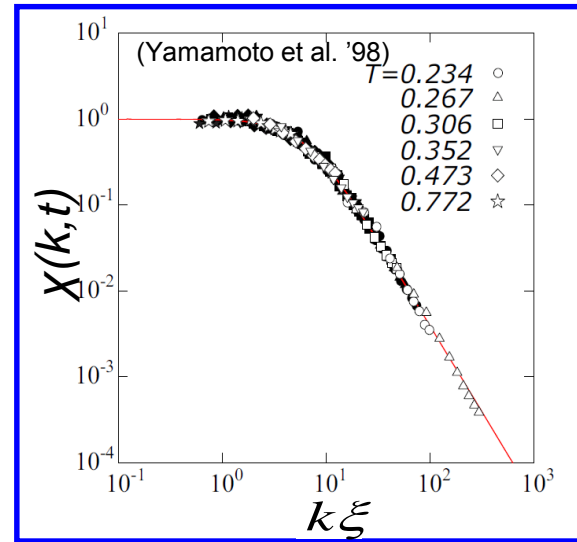
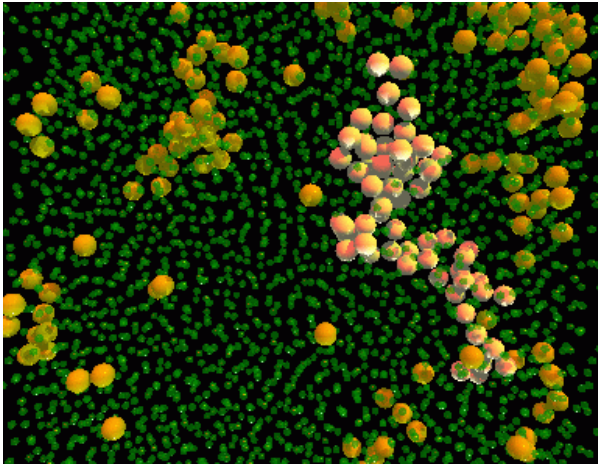
どれがオーダーパラメータか？

イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移点で何が起きているのか？

ガラス転移 の場合は・・・

原子の運動の軌跡の揺らぎ



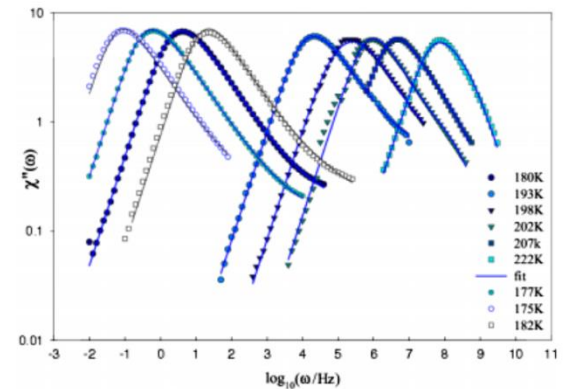
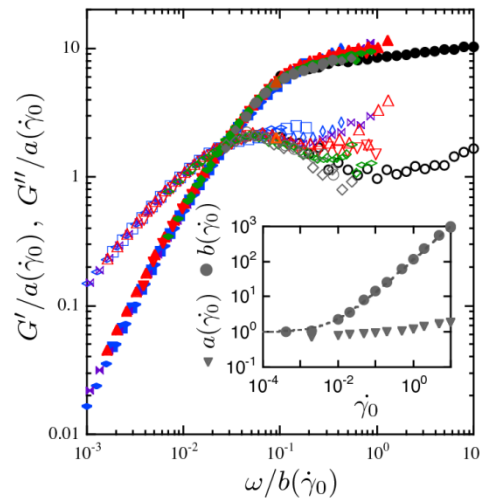
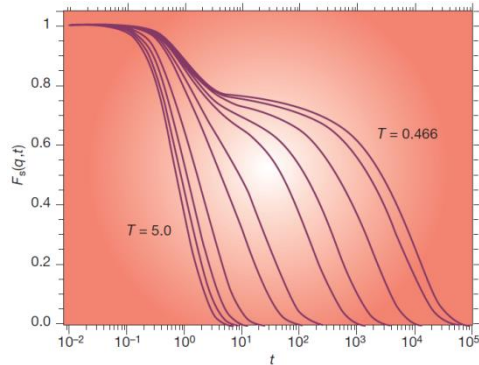
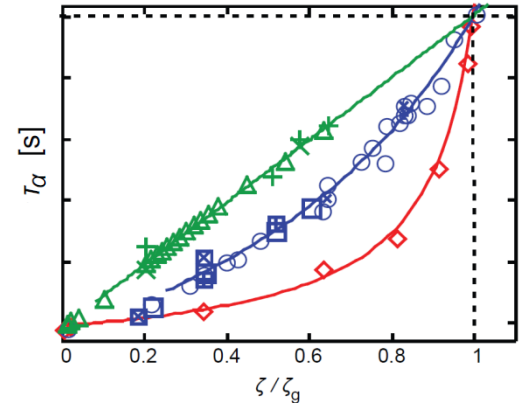
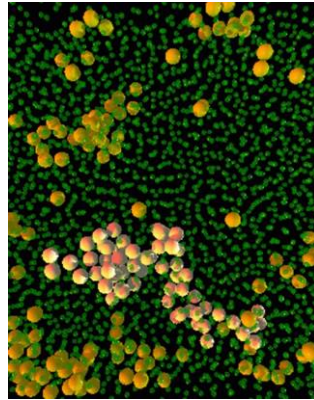
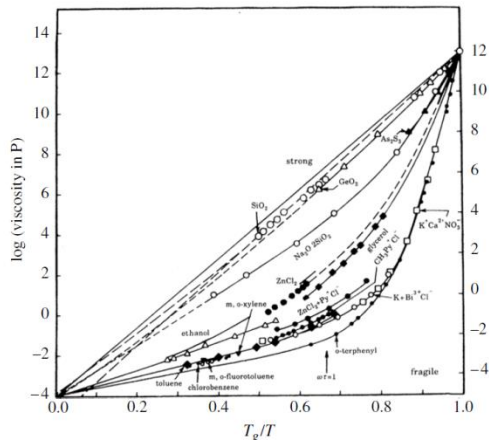
$$\approx \frac{\xi^2}{1 + k^2 \xi^2}$$

or in Fourier transformation

$$\approx \exp[-r/\xi] / r^\tau$$

イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移における普遍的なスローダイナミクス

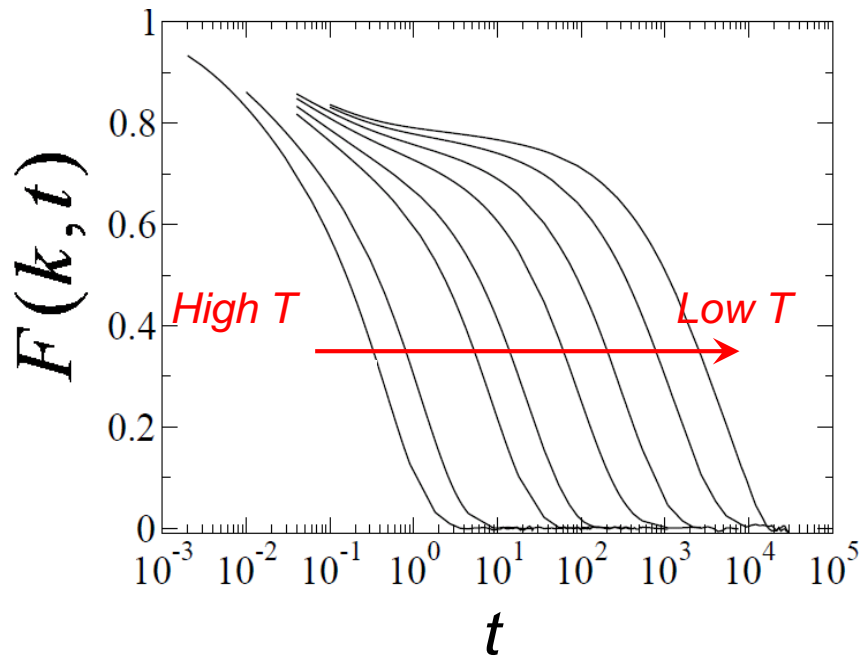


イントロダクション・ガラス転移とは

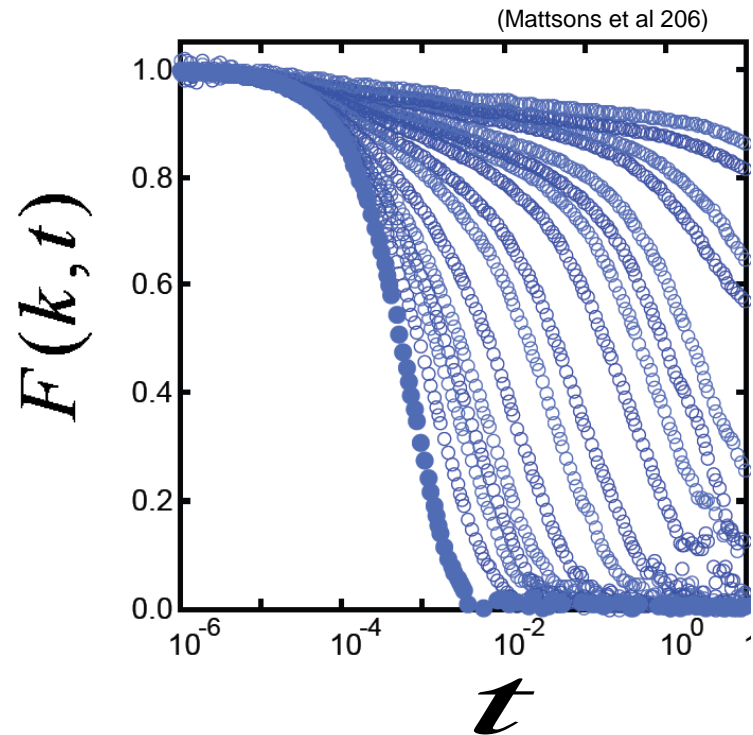
ガラス転移における普遍的なスローダイナミクス

1. 固体的な2段階緩和

$$F(k, t) = \langle \rho_k(t) \rho_{-k}(0) \rangle$$



Simulation

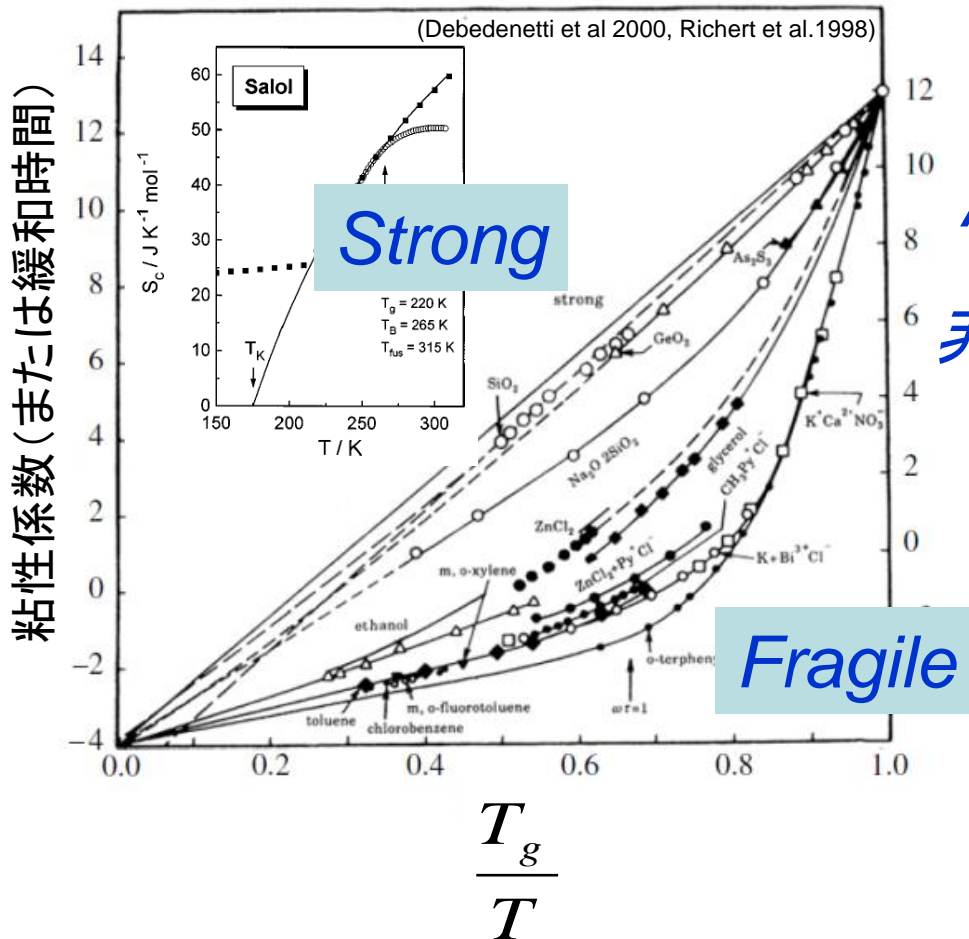


Experiment

イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移における普遍的なスローダイナミクス

2. 非アレニウスの粘性係数(緩和時間)の増大



Arrhenius的: Strong glass

非Arrhenius的: Fragile glass

$$\eta \propto \exp \left[\frac{DT_K}{T - T_K} \right]$$

Fogel-Fulcher則

T_K : Kauzmann temperature

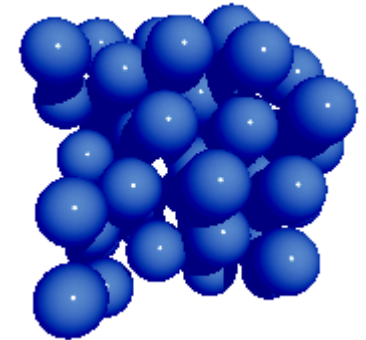
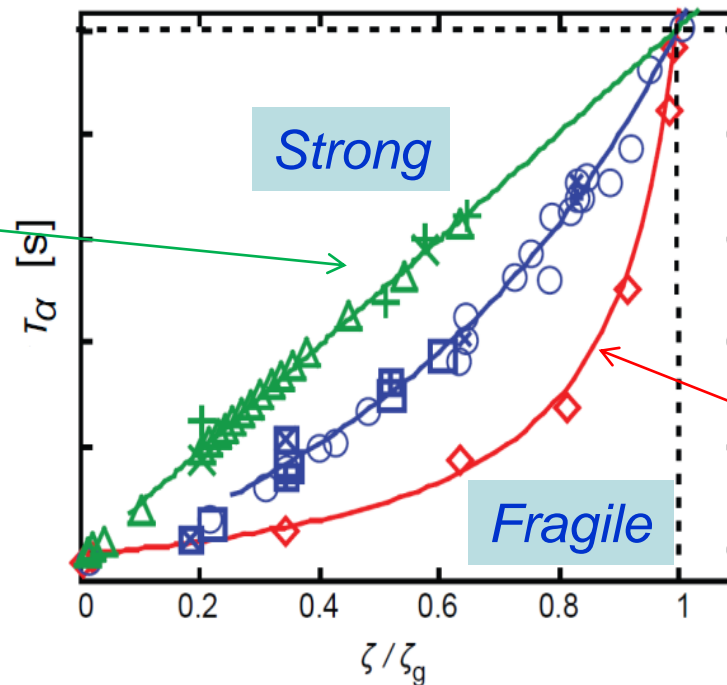
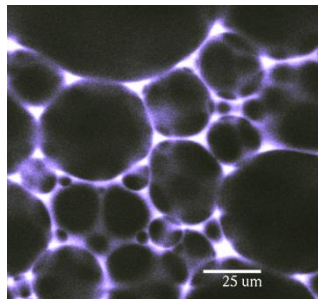
イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移における普遍的なスローダイナミクス

2. 非アレニウスの粘性係数(緩和時間)の増大

Soft colloids make strong glasses

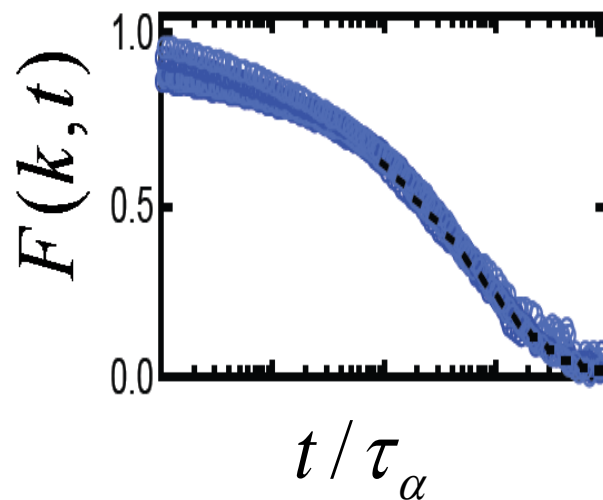
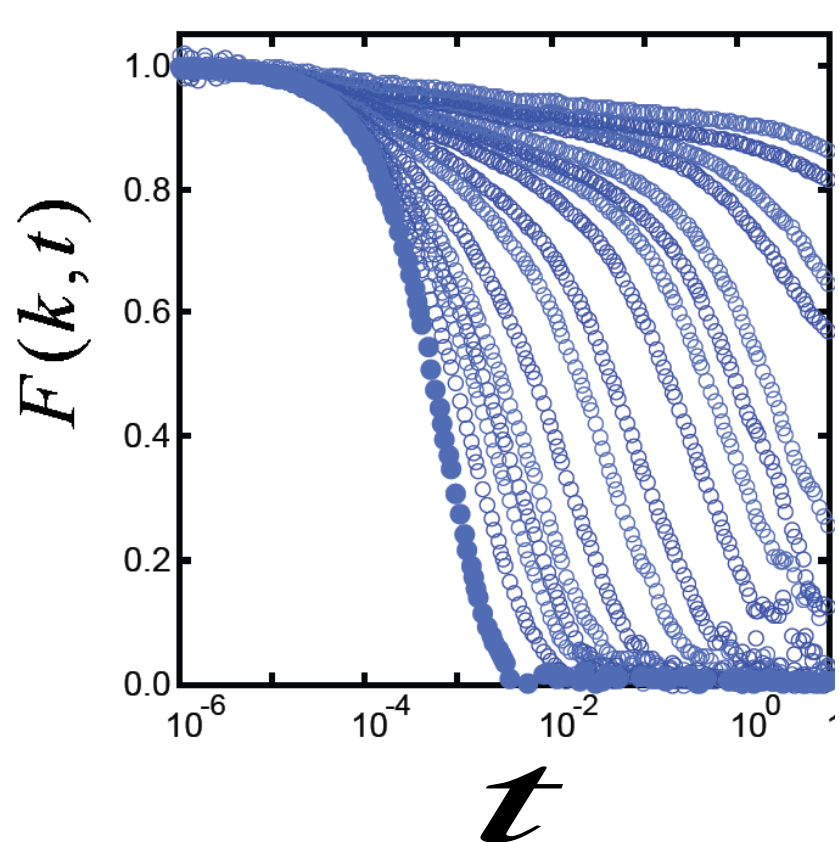
Johan Mattsson^{1†}, Hans M. Wyss^{1†}, Alberto Fernandez-Nieves^{1†}, Kunimasa Miyazaki^{2†}, Zhibing Hu³, David R. Reichman² & David A. Weitz¹



イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移における普遍的なスローダイナミクス

3. 引き延ばされた指数関数減衰

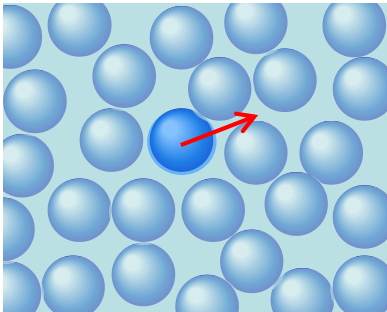


$$F(k, t) \sim \exp \left[- (t / \tau_\alpha)^\beta \right]$$
$$\beta < 1$$

イントロダクション・ガラス転移とは

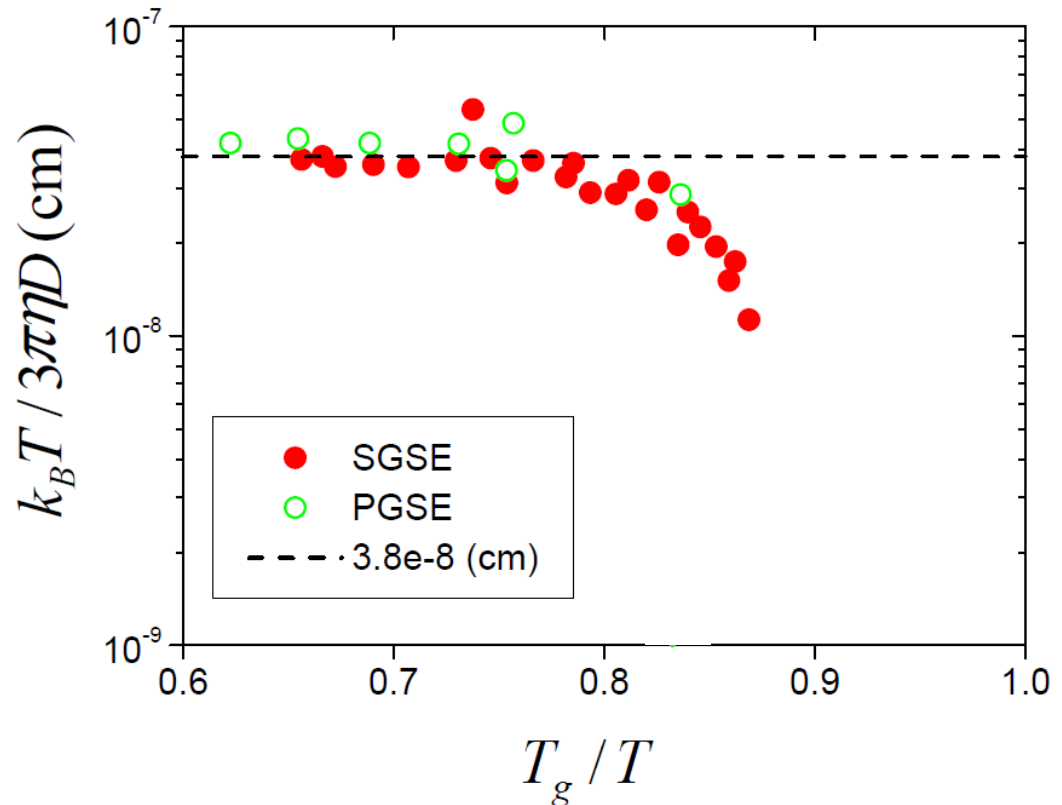
ガラス転移における普遍的なスローダイナミクス

4. Stokes-Einstein 則の破れ



$$D \propto \frac{T}{\eta}$$

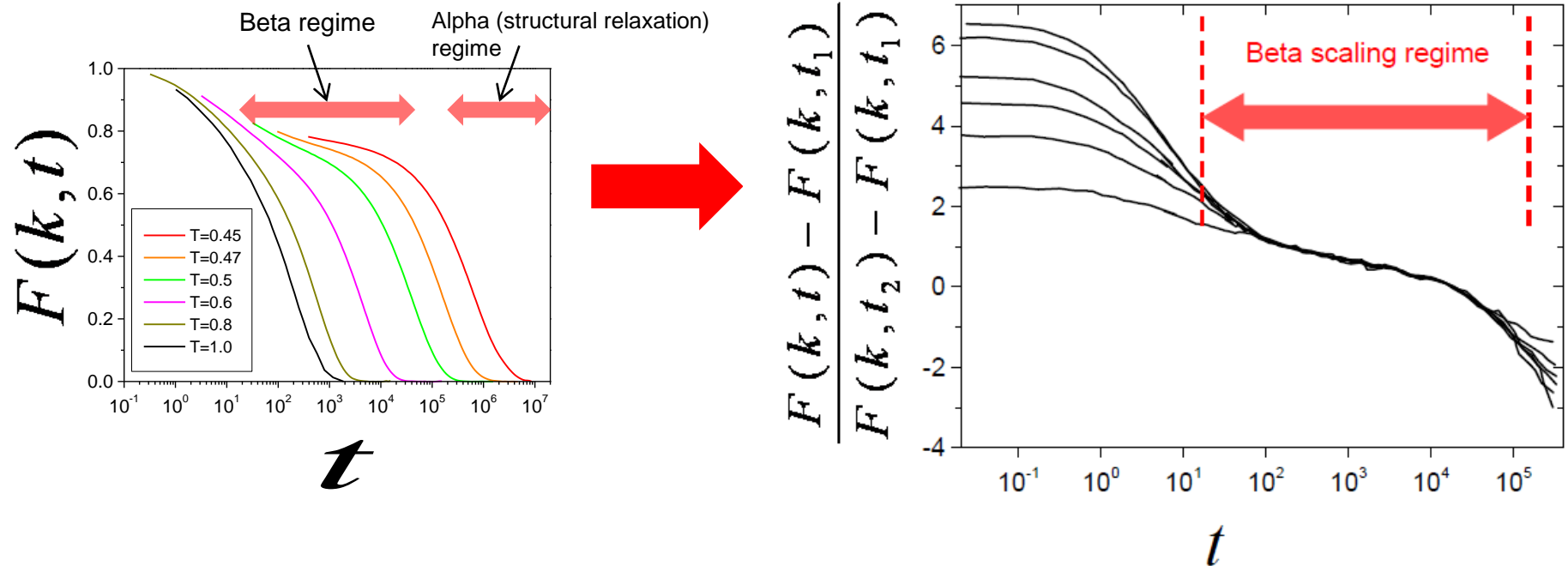
Stokes-Einstein 則



イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移における普遍的なスローダイナミクス

5. ダイナミクスのスケーリング

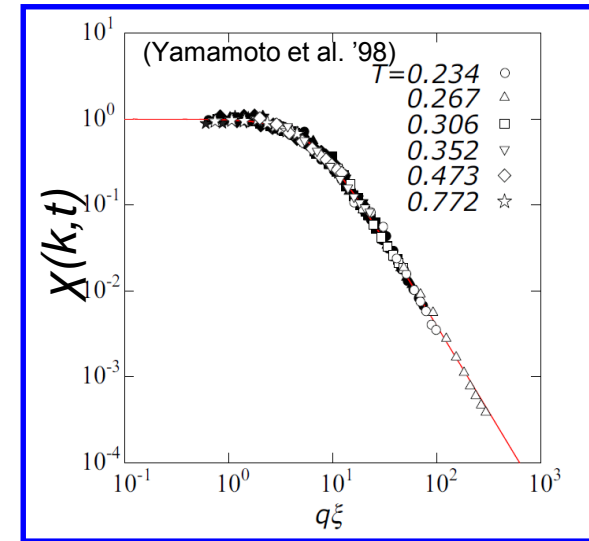
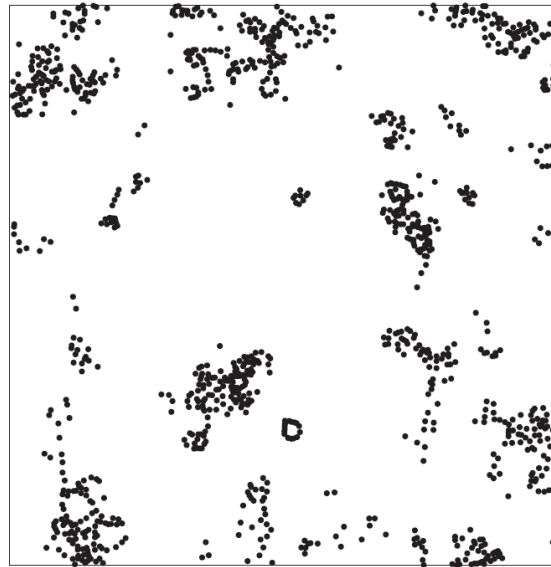
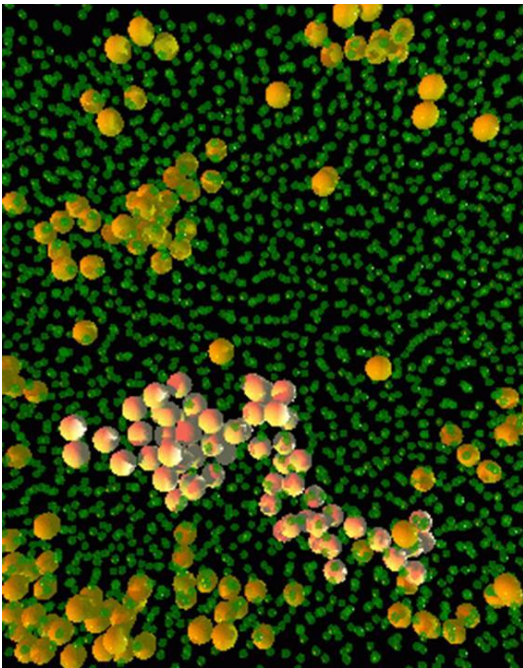


ベータ領域でのスケール則 (von-Schweidler law)

イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移における普遍的なスローダイナミクス

6. 動的不均一性



イントロダクション・ガラス転移とは

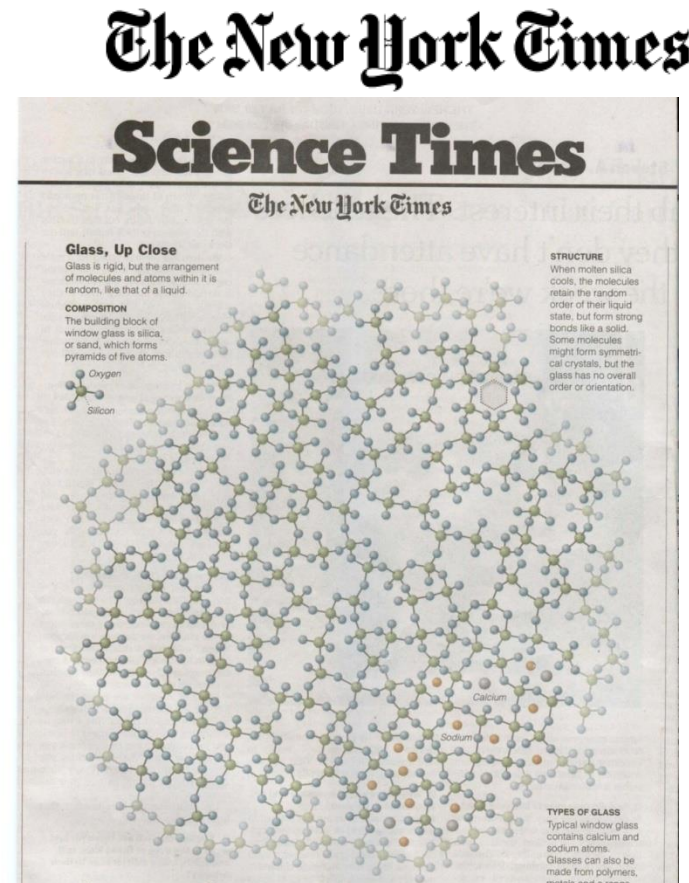
ガラス転移における普遍的なスローダイナミクス

1. 2段階緩和
2. 非アレニウスの粘性係数(緩和時間)の増大
3. 引き延ばされた指数関数減衰
4. Stokes-Einstein 則の破れ
5. ダイナミクスのスケーリング
6. 動的不均一性
7. ...

イントロダクション・ガラス転移とは

ガラス転移のさまざまなシナリオ

- ***Landscape picture***
- ***Frustration picture***
- ***Purely kinetic picture***
- ***Mode-Coupling Theory***
- ***...and more***



“There are more theories of the glass transition than there are theorists who propose them.”

D.A.Weitz, as quoted in NY Times

イントロダクション・ガラス転移とは

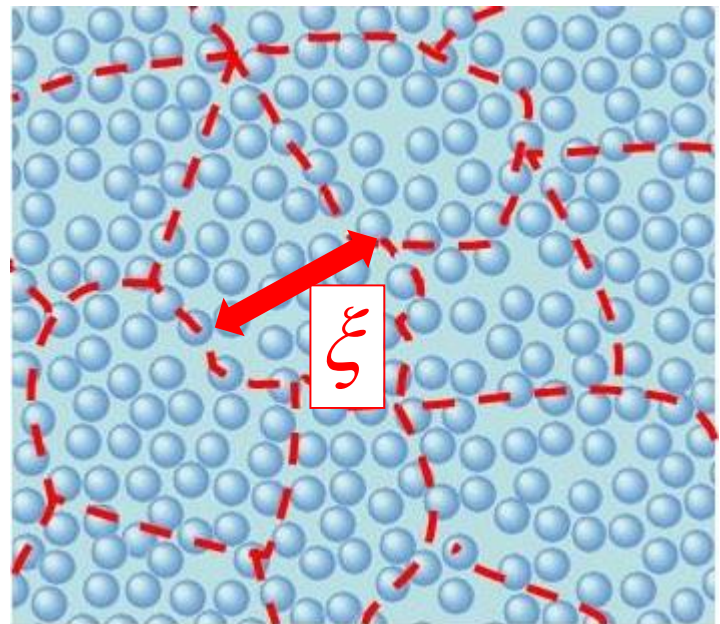
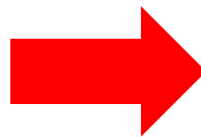
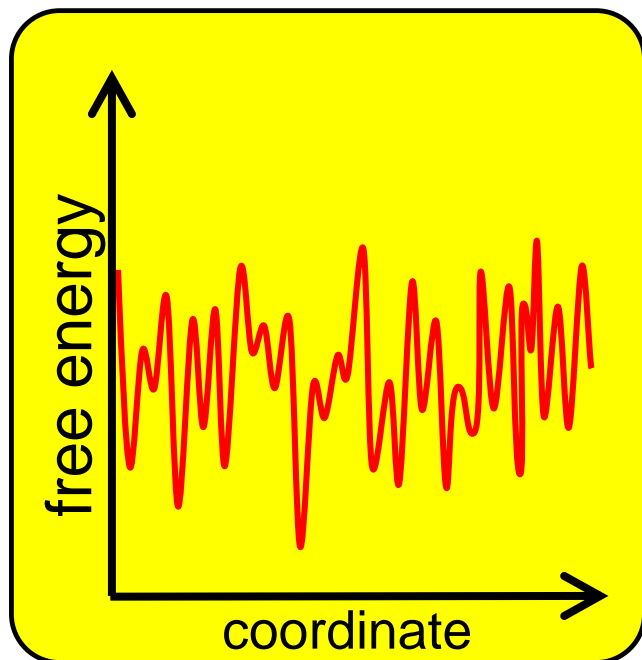
● ガラス転移のさまざまなシナリオ

Landscape picture

Adam-Gibbs theory (1965)

Random First Order Transition theory, (Kirkpatrick Wolynes, 1986)

Coexistence of “states” of amorphous order



DH is originated from the static amorphous order

イントロダクション・ガラス転移とは

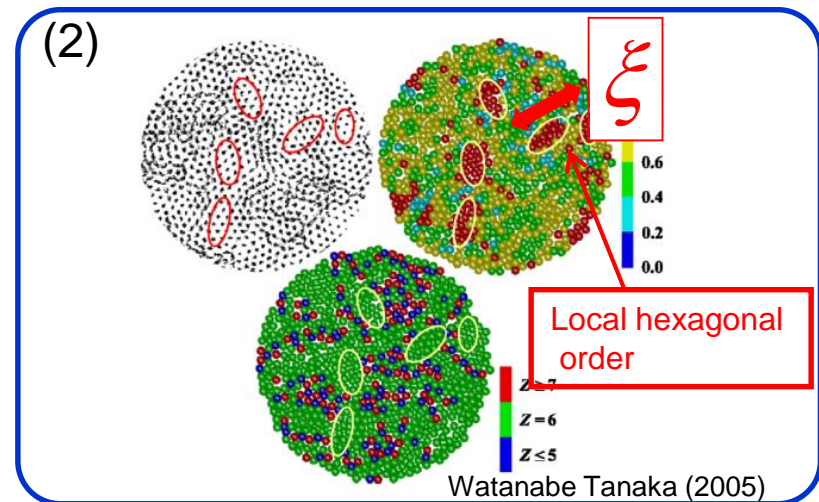
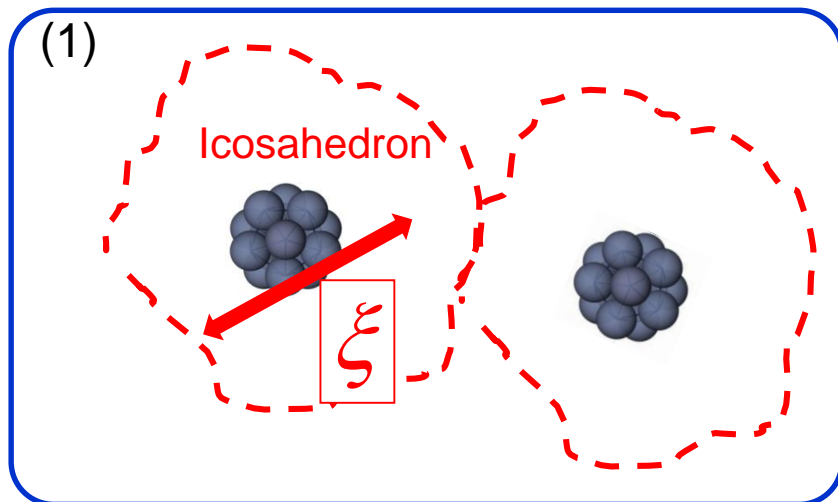
● ガラス転移のさまざまなシナリオ

Frustration picture

(1) *Frustration-limited domain* (Tarjus, et al. 1996)

(2) *Medium-Range Crystalline Order* (Tanaka 2006-)

Locally favorable orders such as **icosahedral** or **local crystalline order** are incompatible with global crystalline order and thus slow dynamics results



DH is originated from the locally favored static order

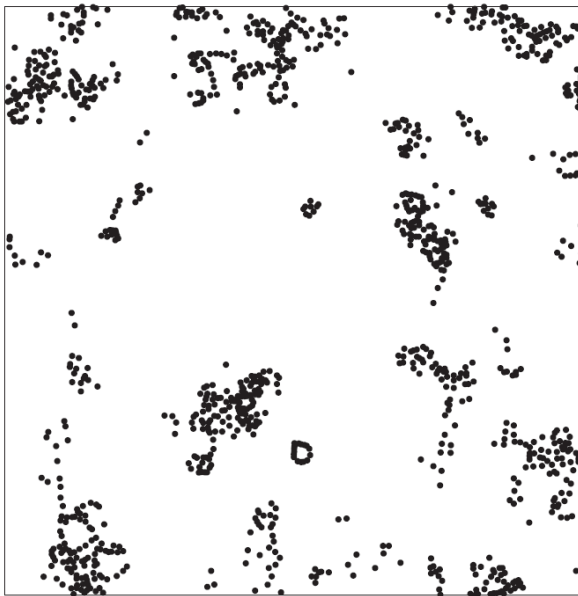
イントロダクション・ガラス転移とは

● ガラス転移のさまざまなシナリオ

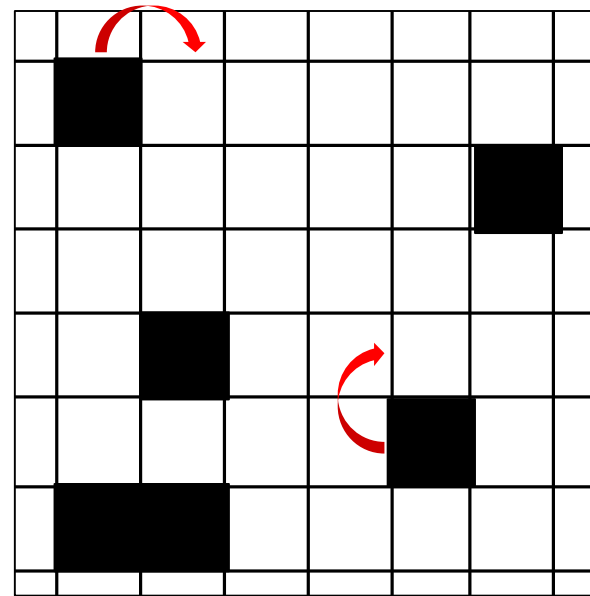
Purely kinetic picture

Kinetically Constrained Model (KCM) Jackle (1980's), Frederickson-Andersen(1985), Garrahan-Chandler (2002) etc...

Example: Frederickson-Andersen model (1985)



Simulation



Coarse graining

Ideal-gas-like defects move around with a nontrivial dynamic rules

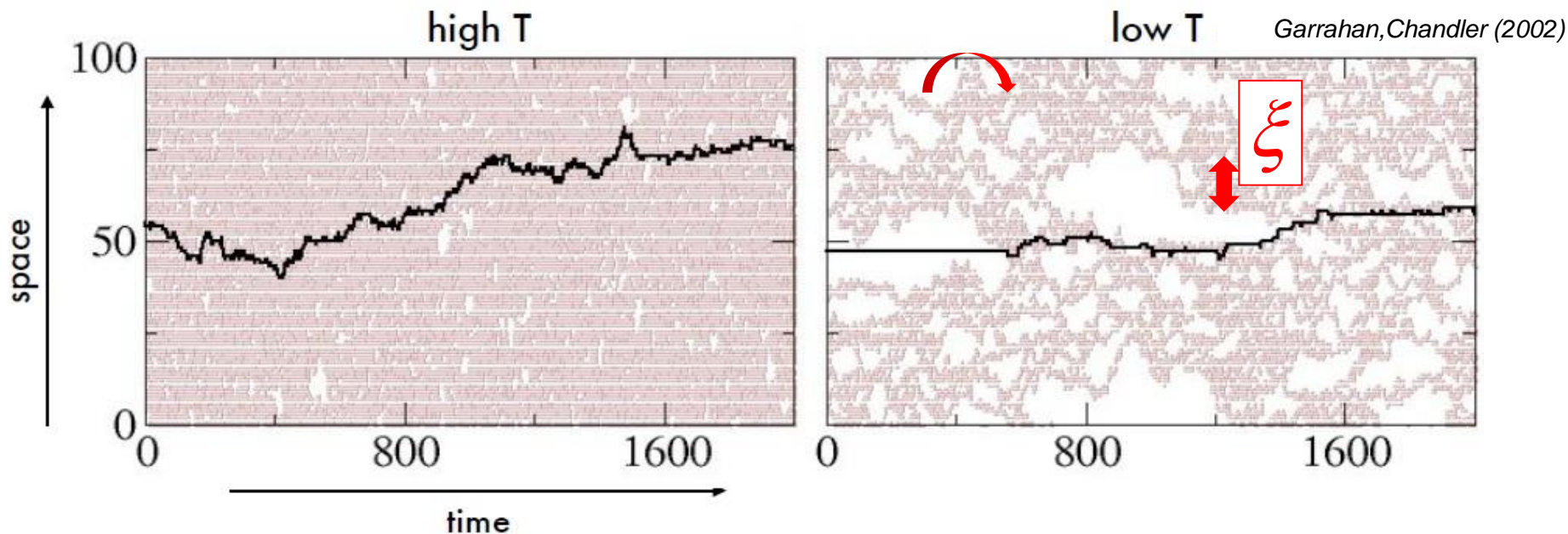
イントロダクション・ガラス転移とは

● ガラス転移のさまざまなシナリオ

Purely kinetic picture

Kinetically Constrained Model (KCM) Jackle (1980's), Frederickson-Andersen(1985), Garrahan-Chandler (2002) etc...

Example: Frederickson-Andersen model (1985)



DH is the spatio-temporal pattern of defects

イントロダクション・ガラス転移とは

● ガラス転移のさまざまなシナリオ

Mode-Coupling Theory



Gotze et al. (1984)

A only first-principle theory which can predict the glass transition as of now.

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

静的構造因子
(動径分布関数)

記憶関数

$$M(k, t) = \int dq V^2(q, k-q) F(q, t) F(k-q, t)$$

イントロダクション・ガラス転移とは

- ガラス転移のさまざまなシナリオ

- ***Landscape picture***

- ***Frustration picture***

- ***Purely kinetic picture***

- ***Mode-Coupling Theory***

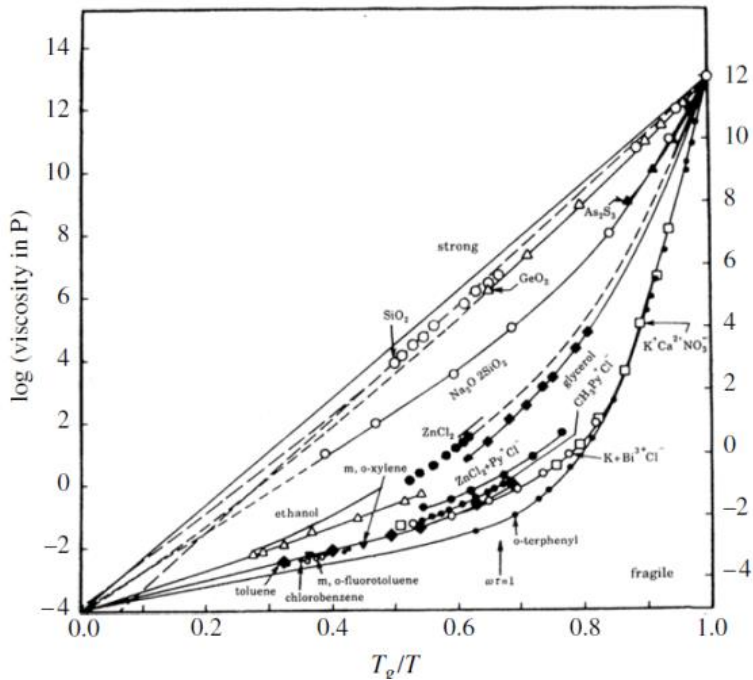
- ***...and more***

Any of those can explain the experiments equally well or poorly. Only if there is a single bona-fide glass model or exact solution at finite dimensions...

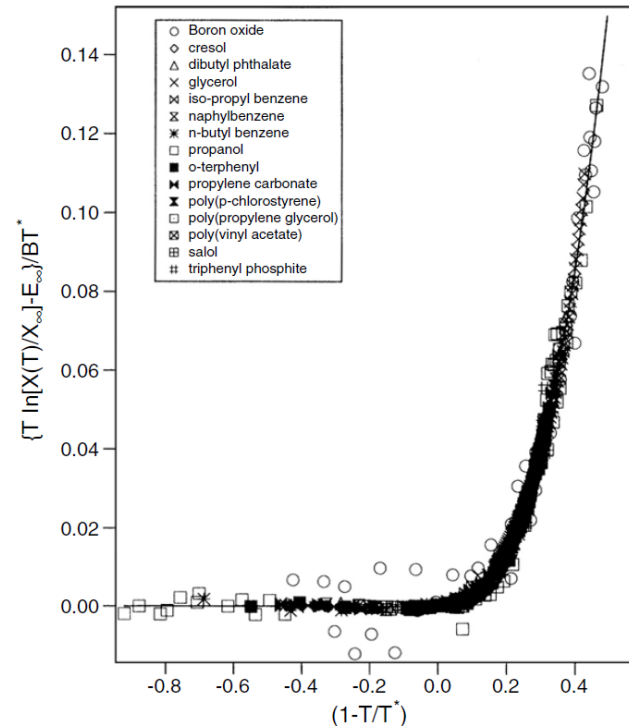
イントロダクション・ガラス転移とは

● ガラス転移のさまざまなシナリオ

Landscape picture



Frustration picture



恐怖のfittingの詐術