

「ガラス転移と剛性の発生」



吉野 元

大阪大学 理学研究科

Marc Mézard (LPTMS, Univ. Paris Sud)

1. 剛性：マクロとミクロ

🎧 シア（剪断）変形

🎧 線形粘弾性

🎧 エイジング効果

🎧 アモルファス固体内部の不均一な力の場合

🎧 シアモジュラスに関するゆらぎの公式

🎧 シアモジュラスに関するパラドックスとその教訓

2. ガラス転移、スピニングラス

第56回 物性若手夏の学校 サブゼミのテキスト (改訂版)

<http://thmat8.ess.sci.osaka-u.ac.jp/~yoshino/Research/seminar-rev-v2.pdf>

3. クローン液体の方法：液体論とレプリカ法の融合

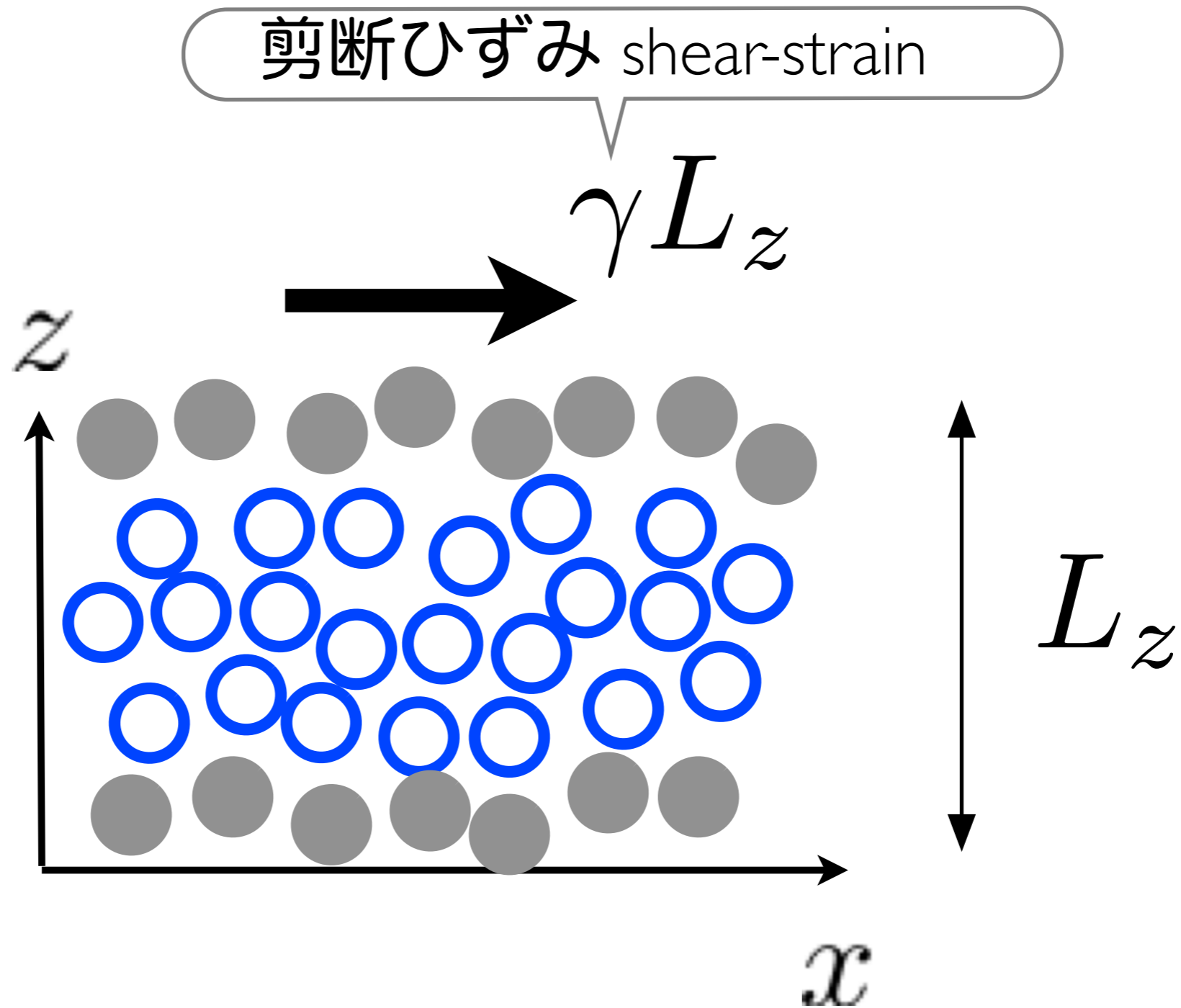
4. アモルファス固体の剛性：クローン液体法による理論計算

5. スピノダル点での固体の融解と *Rigidity crisis* : 平均場理論

6. まとめと今後の展望

■ シア(ずり、剪断) 変形

シアは「密度」を変えない。(これに対し、「圧縮」は密度を変化させる。)

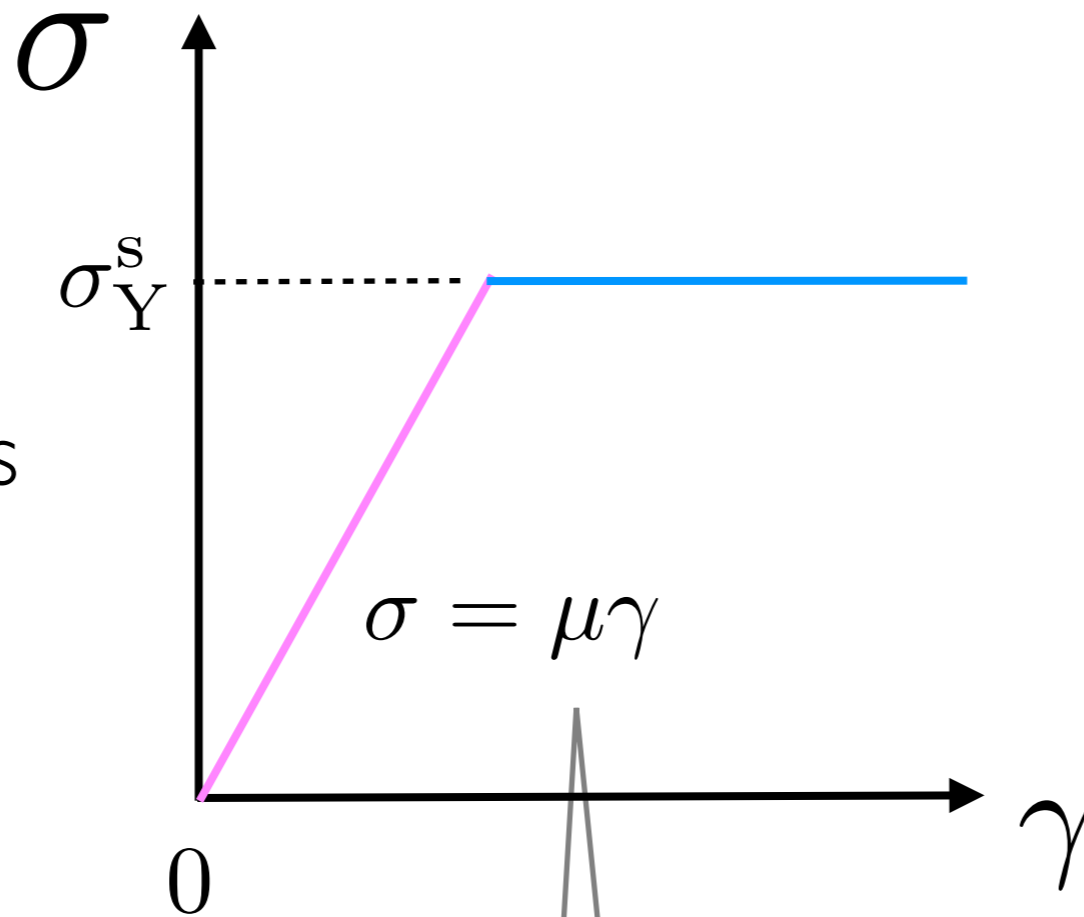


応力-ひずみの関係

シア応力 壁の単位面積あたりに掛かる力

shear-stress

降伏応力
yield stress



シアひずみ
shear-strain

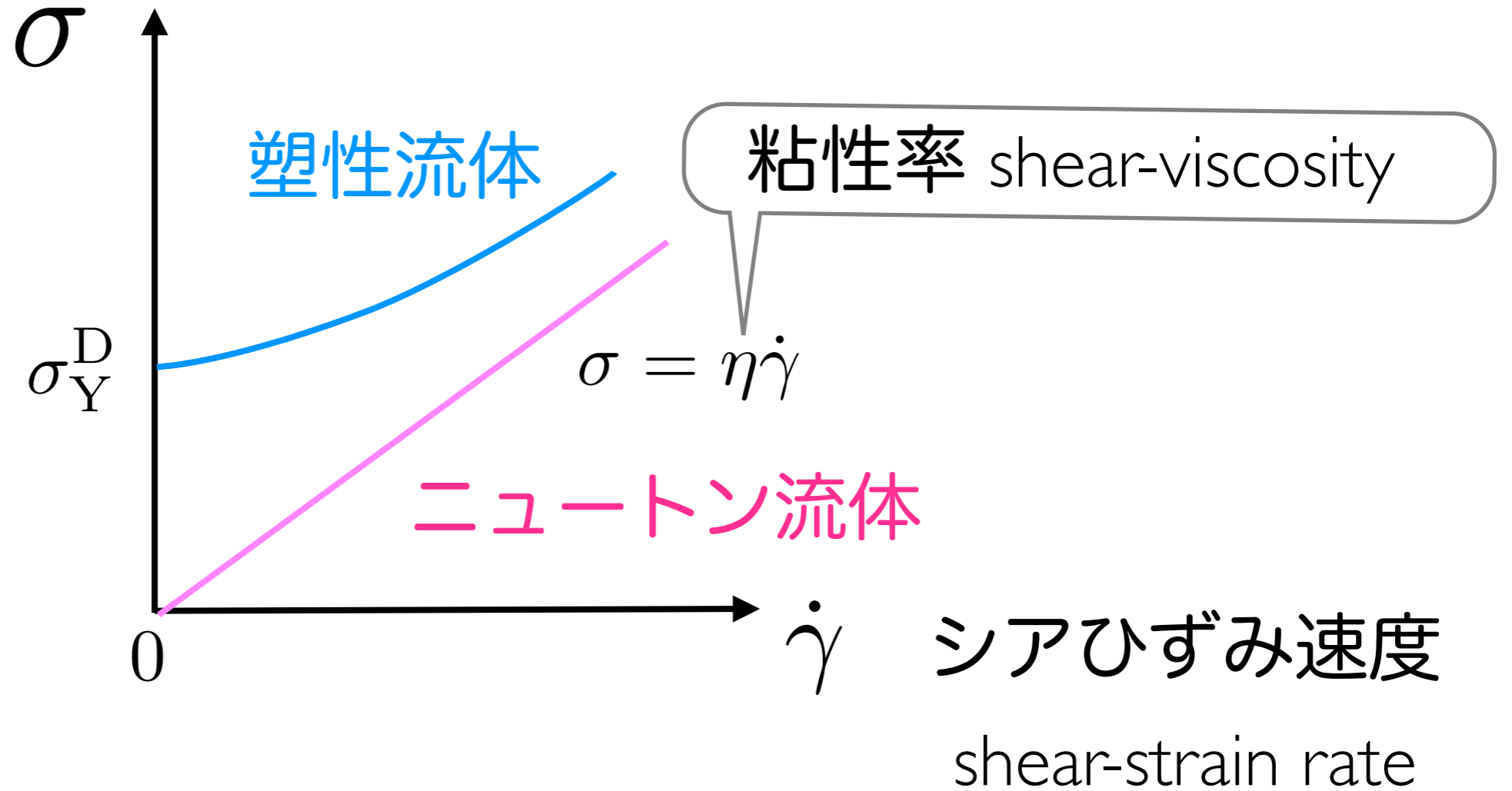
剛性率 (rigidity) shear-modulus

後のテーマ：ハミルトニアンから出発して
ガラスの剛性率を第一原理的に計算する。

応力-ひずみ速度の関係 (flow curve)

シア応力
shear-stress

降伏応力
yield stress



線形粘弾性測定

交流の歪みに対する応答

$$\gamma(t) = \gamma \sin(\omega t)$$

$$\delta\sigma(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \dot{\gamma}(t') = \gamma(t) G'(\omega) + \gamma \left(t - \frac{\pi}{2\omega} \right) G''(\omega)$$

貯蔵弾性率

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} d\tau G(\tau) \sin(\omega\tau)$$

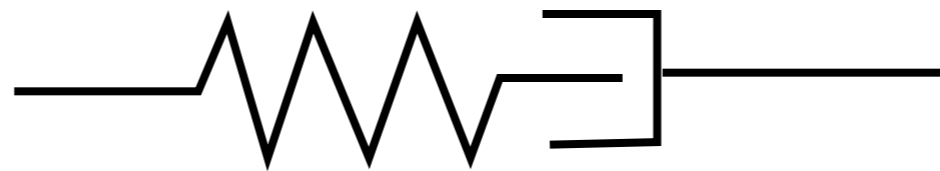
損失弾性率

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} d\tau G(\tau) \cos(\omega\tau)$$

Maxwell model

ϵ : shear strain シア歪み

σ : shear stress シア応力



$$\epsilon = \epsilon_{\text{spring}} + \epsilon_{\text{dashpot}}$$

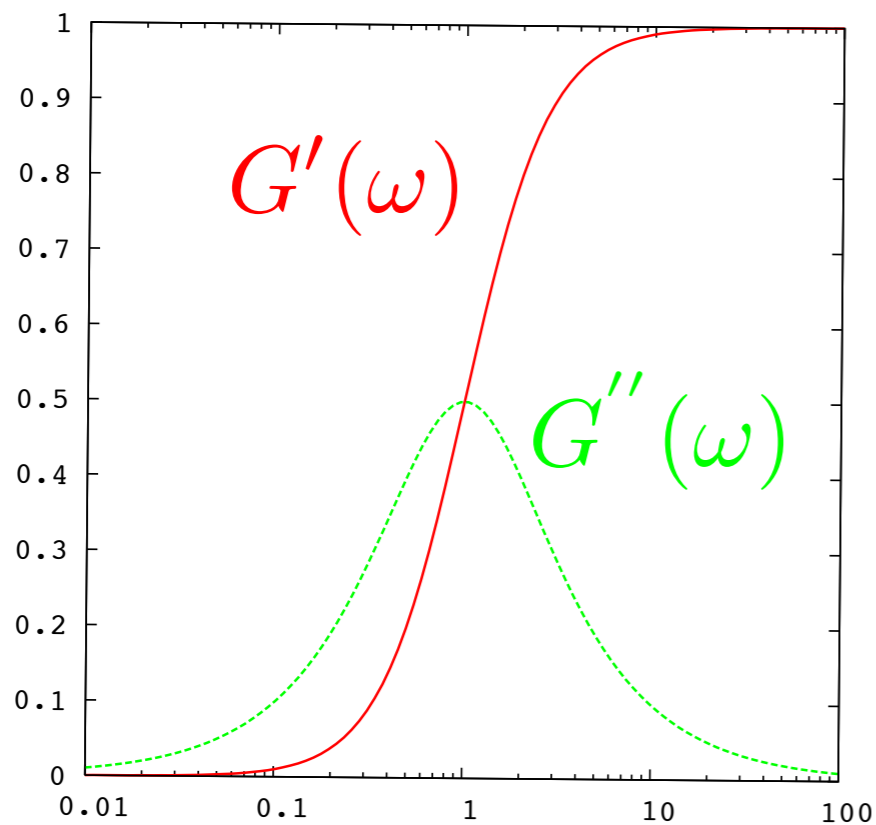
緩和時間

$$\tau = \frac{\eta}{\mu}$$

η : viscosity シア粘性

μ : rigidity 剛性率

G/μ



貯蔵弾性率

$$G'(\omega) = \mu \frac{(\omega\tau)^2}{(\omega\tau)^2 + 1}$$

損失弾性率

$$G''(\omega) = \mu \frac{\omega\tau}{(\omega\tau)^2 + 1}$$

過冷却液体の線形粘弾性測定

Supercooled Liquid Dynamics Studied via Shear-Mechanical Spectroscopy

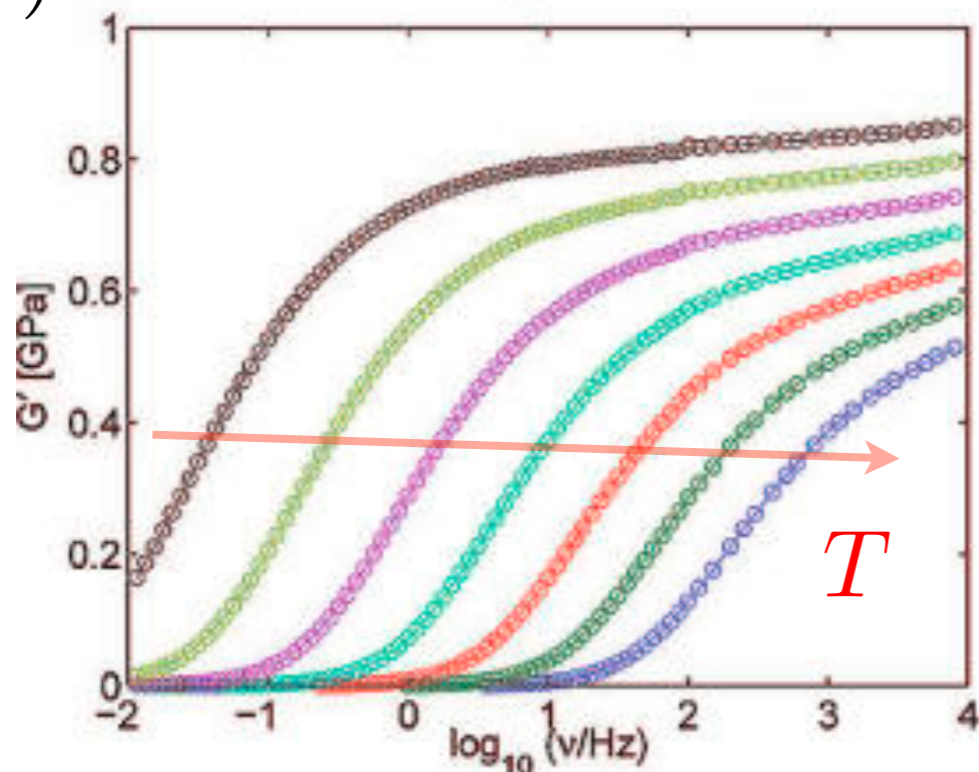
Claudio Maggi,* Bo Jakobsen, Tage Christensen, Niels Boye Olsen, and Jeppe C. Dyre
 DNRF Centre "Glass and Time", IMFUFA, Department of Sciences, Roskilde University, Postbox 260,
 DK-4000 Roskilde, Denmark

Received: June 10, 2008; Revised Manuscript Received: October 2, 2008

, dibutyl phthalate (DBP)

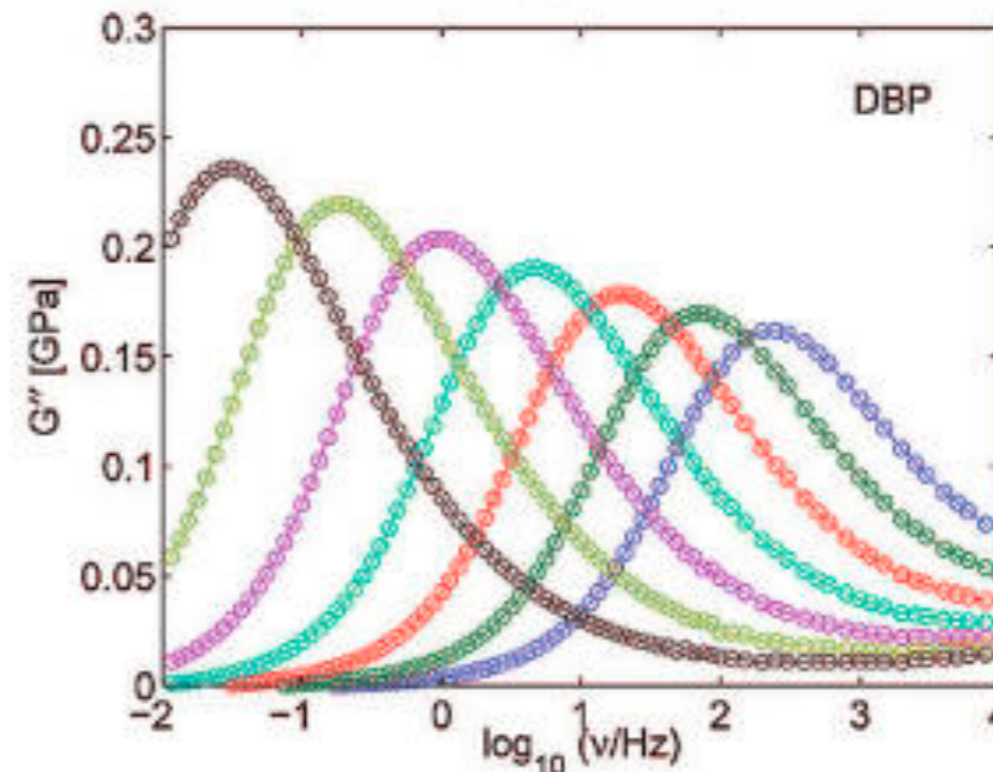
フタル酸ジブチル

$G'(\omega)$



$\log_{10}(\omega)$

$G''(\omega)$



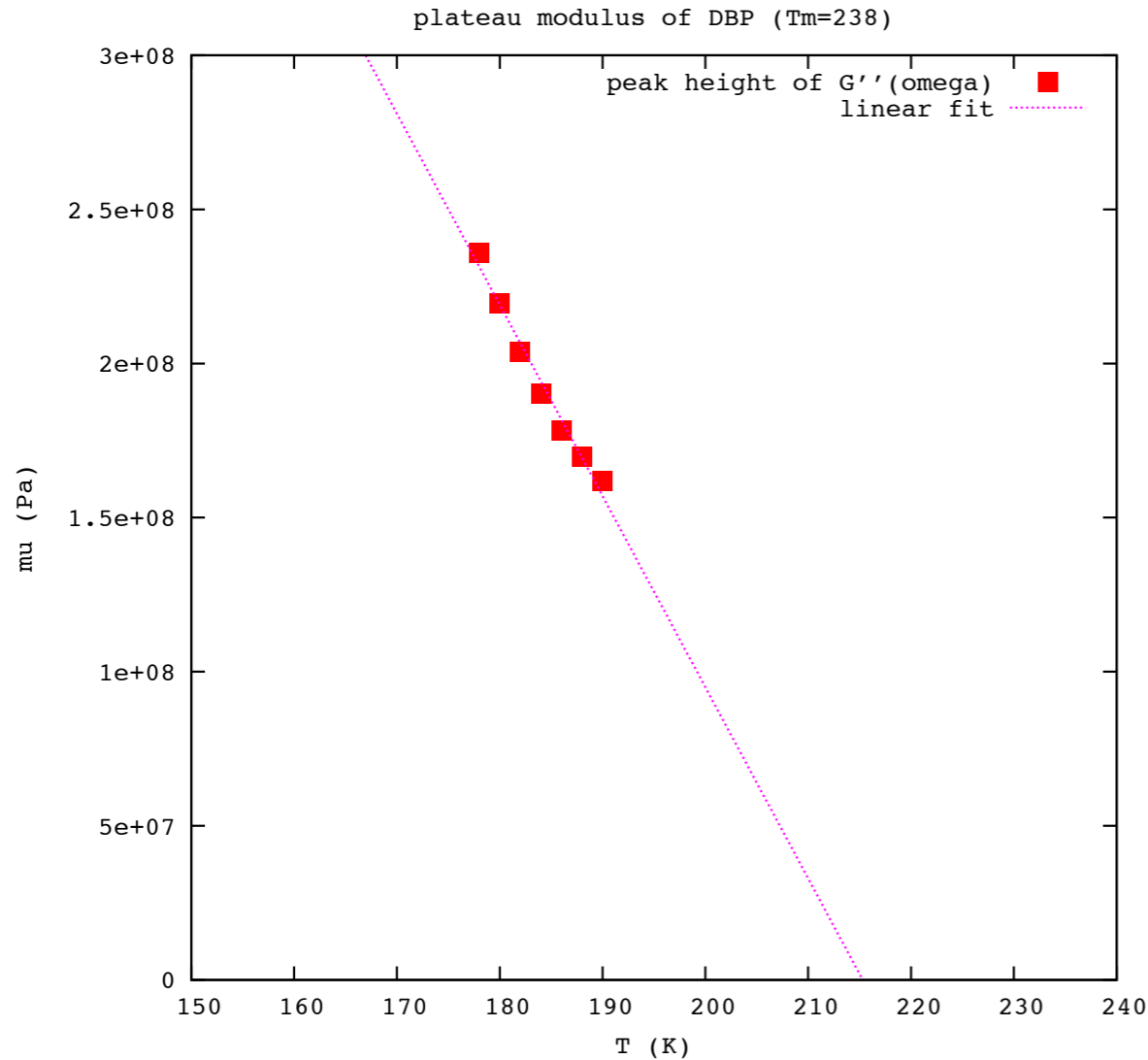
$\log_{10}(\omega)$

$T \nearrow \implies \begin{matrix} (1) & \tau_\alpha \searrow & \text{緩和時間} \\ (2) & \text{"effective shear-modulus"} \searrow & \end{matrix}$



実効的な剛性率 (plateau modulus)

μ



T

web公開されている実験データ



Glass and Time



Danish National Research Foundation Centre for Viscous Liquid Dynamics

Orientalional dynamics of the glass forming liquid, dibutylphthalate: Time domain experiments and comparison to mode coupling theory

David D. Brace, S. D. Gottke, H. Cang, and M. D. Fayer
Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California 94305

(Received 24 July 2001; accepted 23 October 2001)

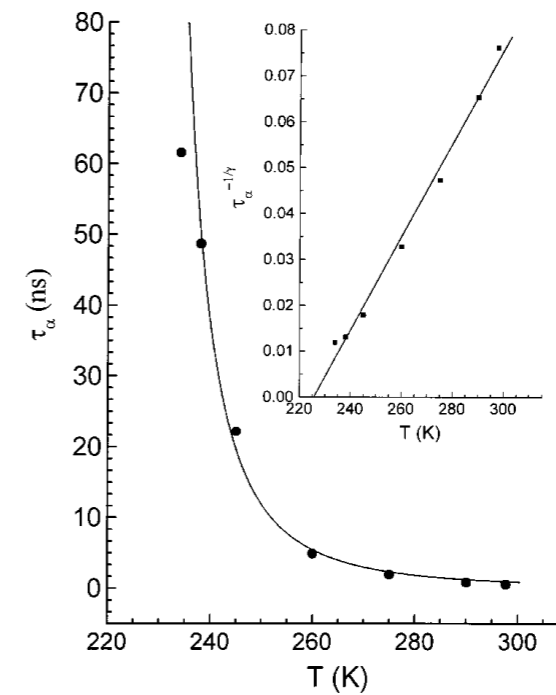
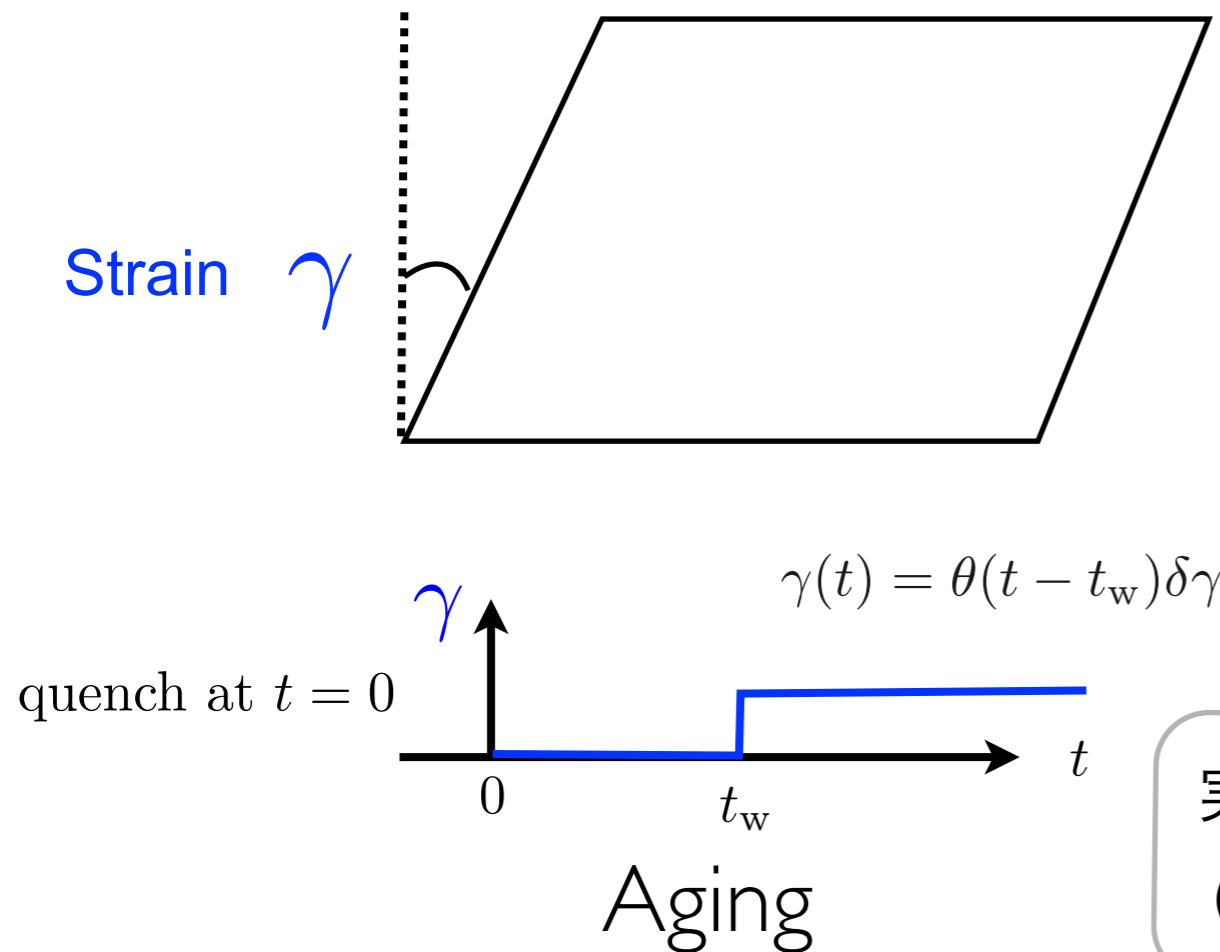


FIG. 5. The α relaxation decay time, τ_α , obtained by fitting the function given in Eq. (9) to the long time portion of the data, is plotted vs temperature. The inset is the corresponding rectification diagram. The points fall on a line as predicted by the MCT scaling relation, Eq. (5). The x -intercept of the line yields $T_c = 226 \pm 2$ K. The curve through the data in the main part of the figure is calculated using Eq. (5). There are no adjustable parameters other than a multiplicative amplitude factor that does not influence the shape of the curve.

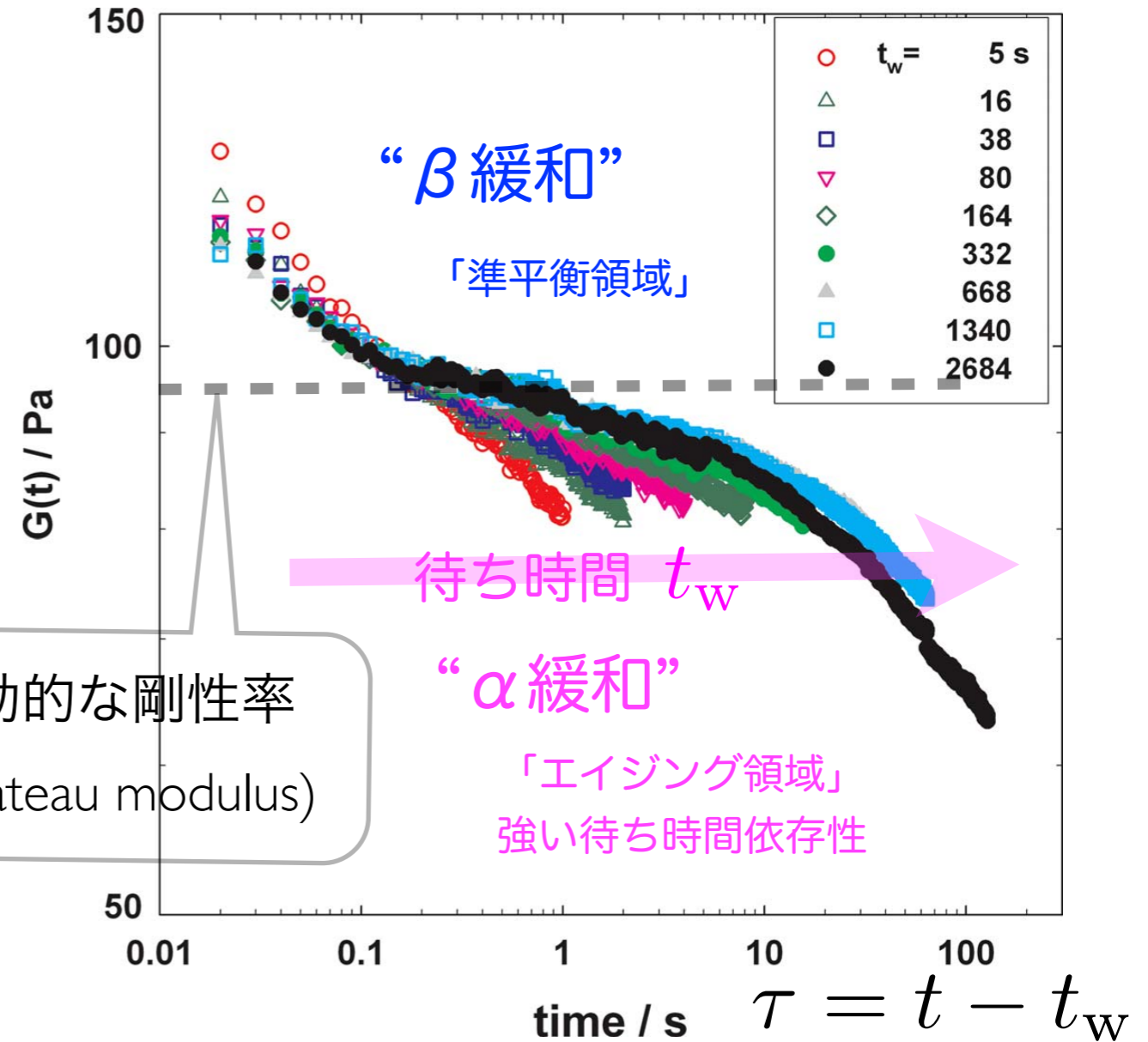
$$T_{MCT} = 226 \pm 2K$$

エイジング効果

応力緩和実験



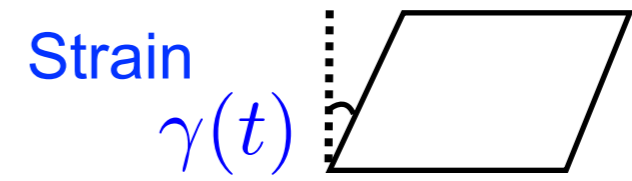
$$\frac{\delta\sigma(t)}{\gamma}$$



Highly concentrated colloidal suspension: 50% carboxylated polybutadiene (PBD)

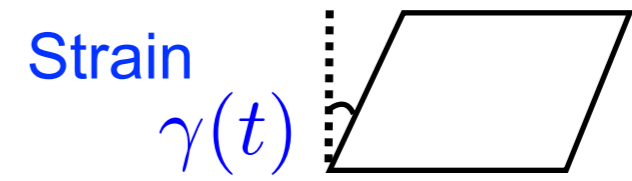
initialization: "shear-melting"

McKenna, Narita and Lequeux, J. Rheol. 53, 489 (2009).



ひずみに対する線形応答の揺動散逸定理(FDT)の拡張(案)

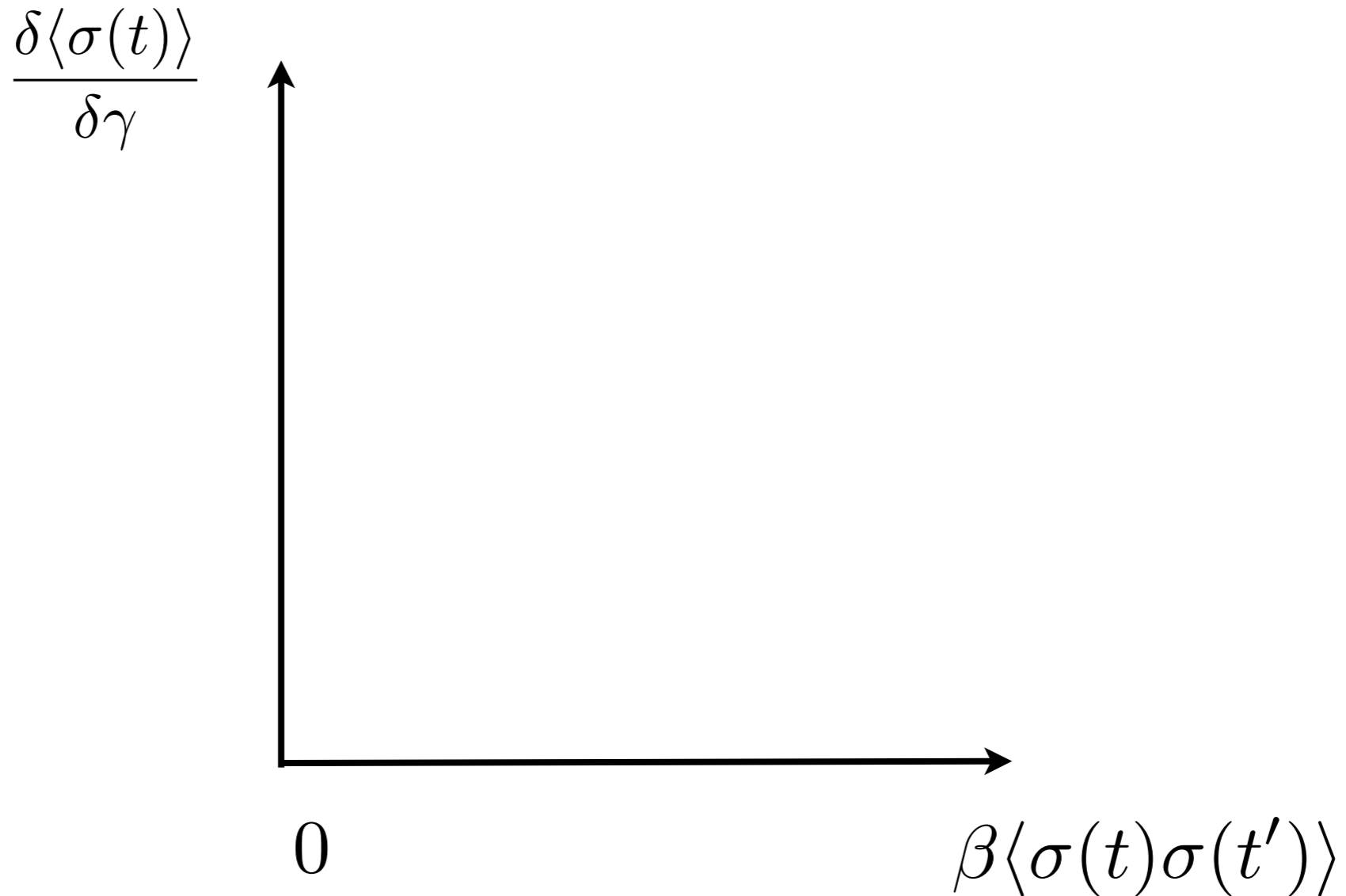
$$\delta\langle\sigma(t)\rangle = B\gamma(t) - \beta \int^t dt' X(t, t') \frac{\partial\langle\sigma(t)\sigma(t')\rangle}{\partial t'} \gamma(t')$$

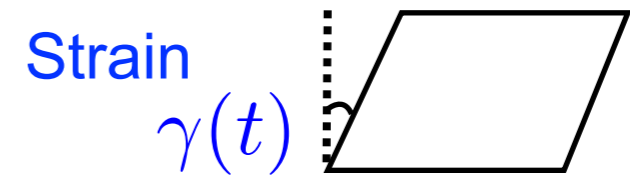


ひずみに対する線形応答の揺動散逸定理(FDT)の拡張(案)

$$\delta\langle\sigma(t)\rangle = B\gamma(t) - \beta \int^t dt' X(t, t') \frac{\partial\langle\sigma(t)\sigma(t')\rangle}{\partial t'} \gamma(t')$$

$\delta\langle\sigma(t)\rangle$: response to strain $\gamma(t) = \theta(t - t')\delta\gamma$

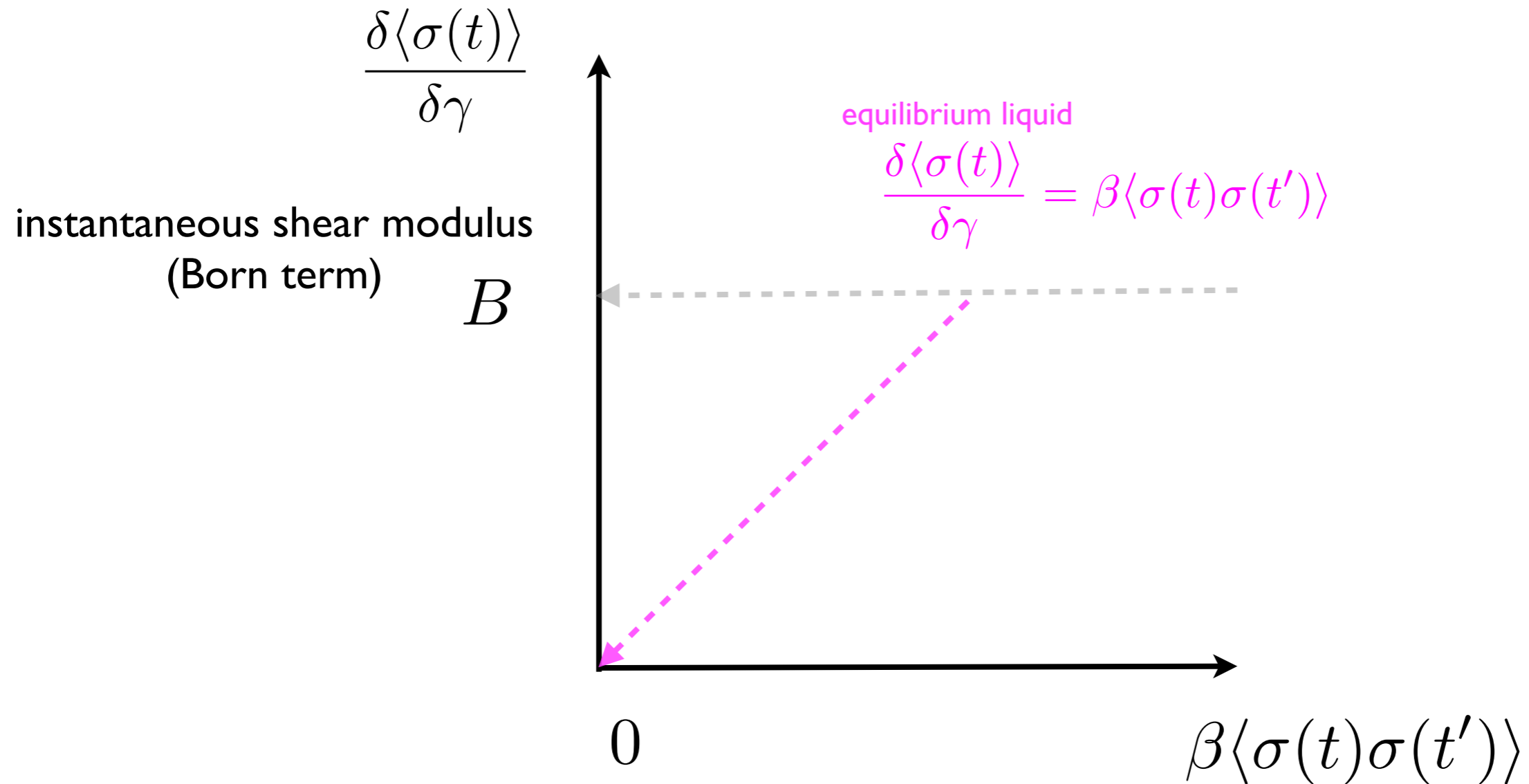


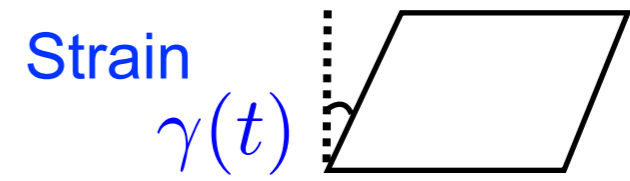


ひずみに対する線形応答の揺動散逸定理(FDT)の拡張(案)

$$\delta\langle\sigma(t)\rangle = B\gamma(t) - \beta \int^t dt' X(t, t') \frac{\partial\langle\sigma(t)\sigma(t')\rangle}{\partial t'} \gamma(t')$$

$\delta\langle\sigma(t)\rangle$: response to strain $\gamma(t) = \theta(t - t')\delta\gamma$

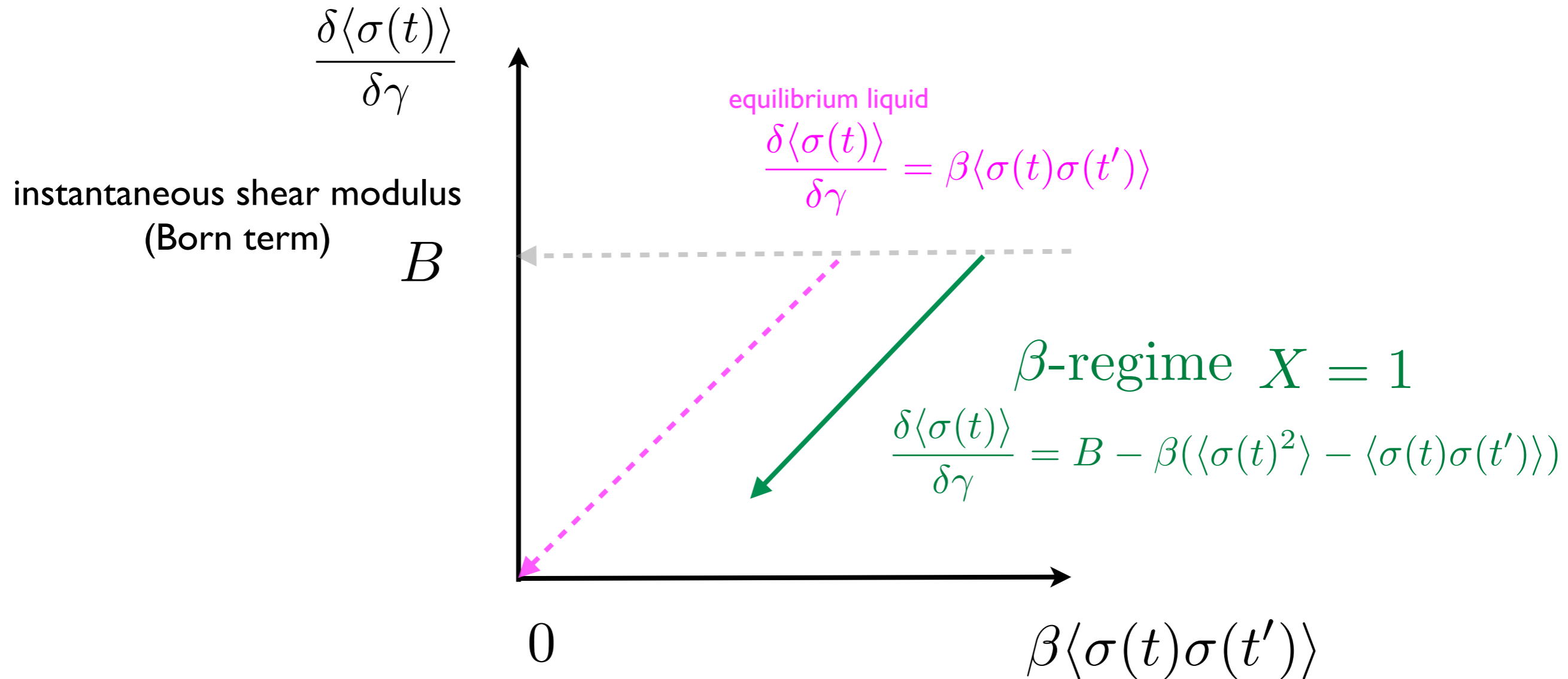


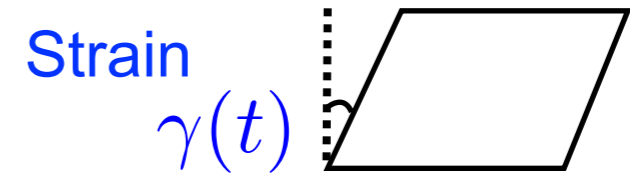


ひずみに対する線形応答の揺動散逸定理(FDT)の拡張(案)

$$\delta\langle\sigma(t)\rangle = B\gamma(t) - \beta \int^t dt' X(t, t') \frac{\partial\langle\sigma(t)\sigma(t')\rangle}{\partial t'} \gamma(t')$$

$\delta\langle\sigma(t)\rangle$: response to strain $\gamma(t) = \theta(t - t')\delta\gamma$

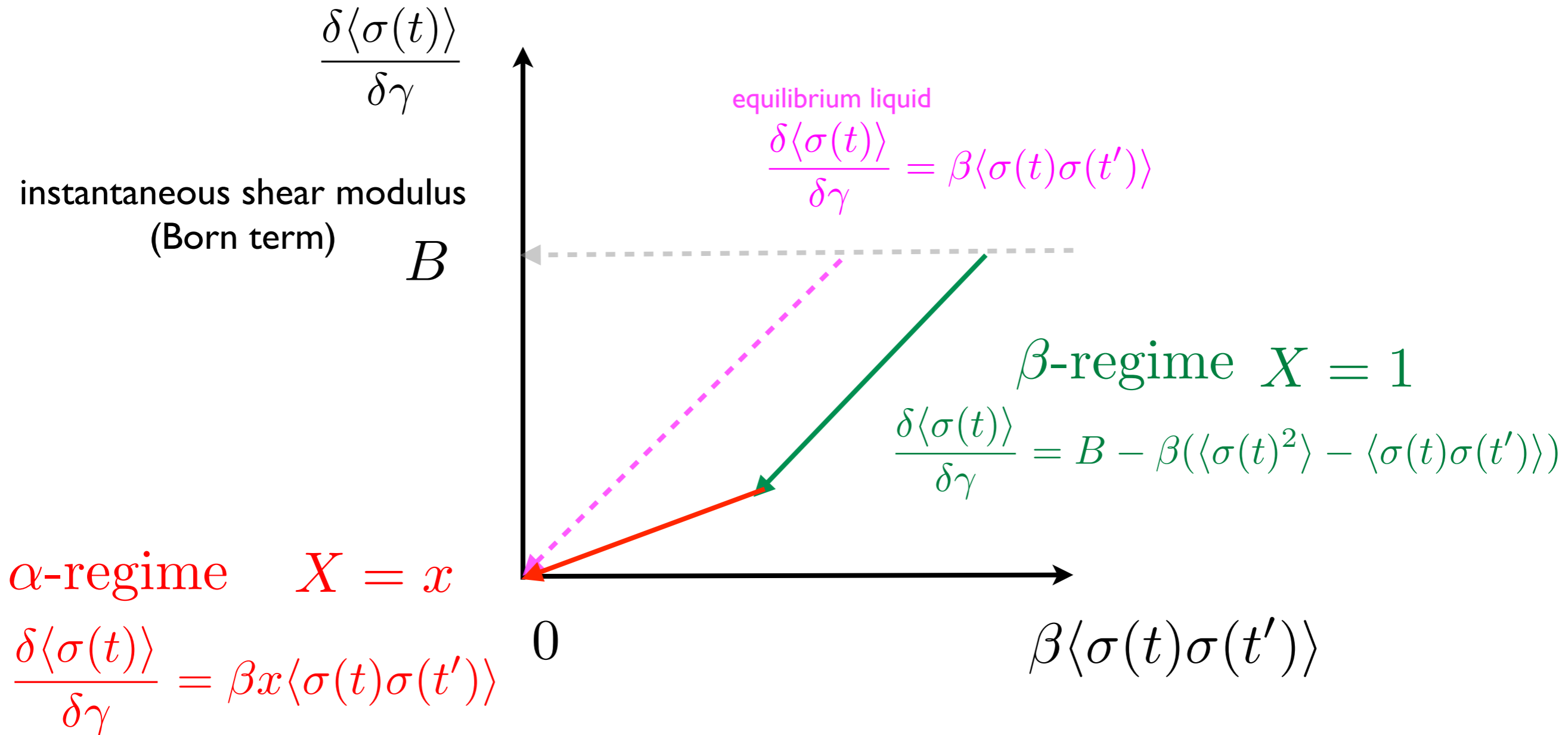


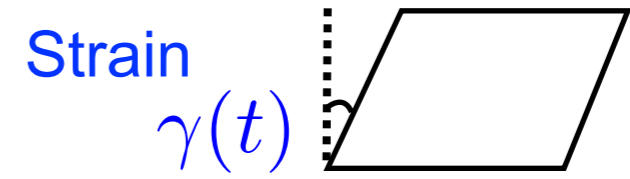


ひずみに対する線形応答の揺動散逸定理(FDT)の拡張(案)

$$\delta\langle\sigma(t)\rangle = B\gamma(t) - \beta \int^t dt' X(t, t') \frac{\partial\langle\sigma(t)\sigma(t')\rangle}{\partial t'} \gamma(t')$$

$\delta\langle\sigma(t)\rangle$: response to strain $\gamma(t) = \theta(t - t')\delta\gamma$

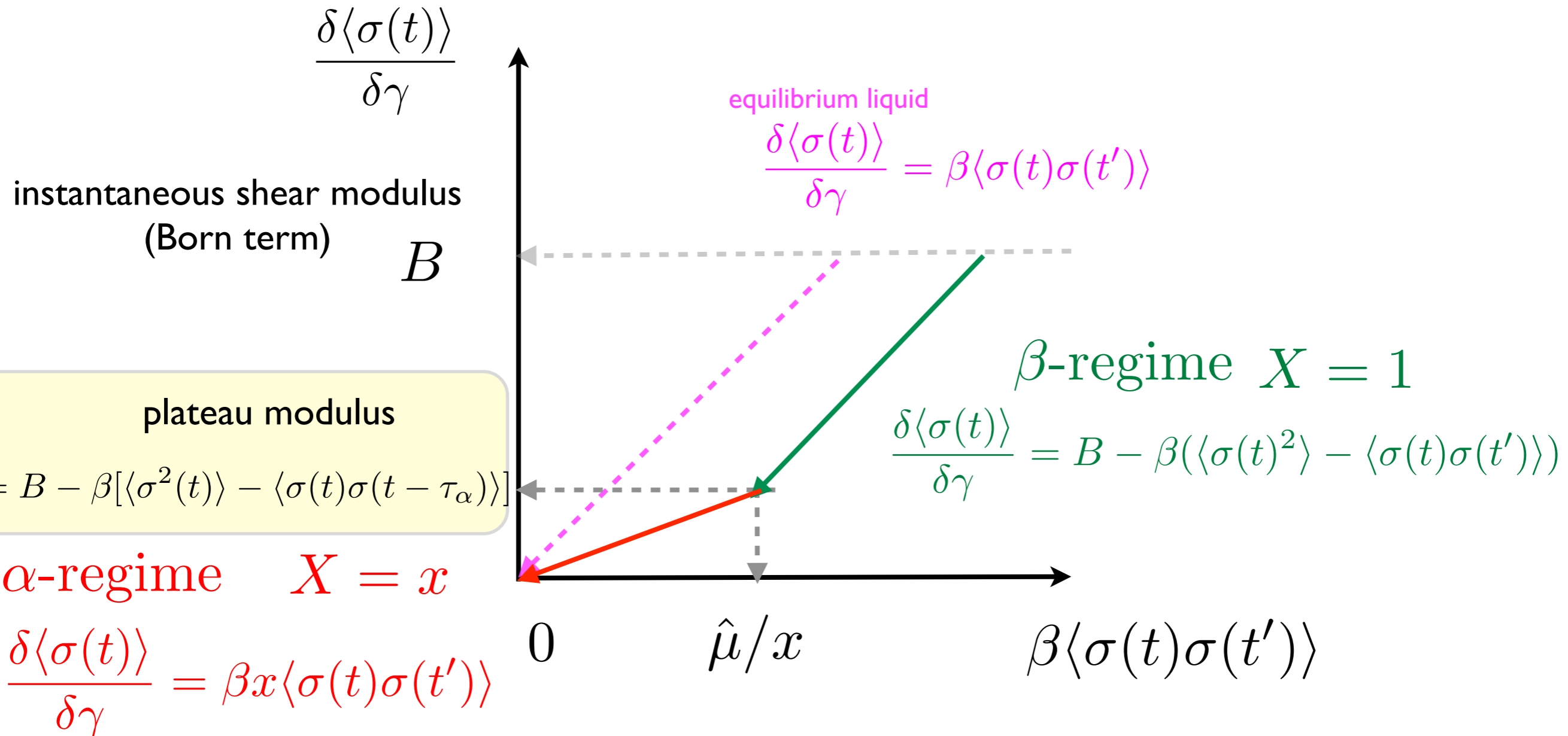




ひずみに対する線形応答の揺動散逸定理(FDT)の拡張(案)

$$\delta\langle\sigma(t)\rangle = B\gamma(t) - \beta \int^t dt' X(t, t') \frac{\partial\langle\sigma(t)\sigma(t')\rangle}{\partial t'} \gamma(t')$$

$\delta\langle\sigma(t)\rangle$: response to strain $\gamma(t) = \theta(t - t')\delta\gamma$

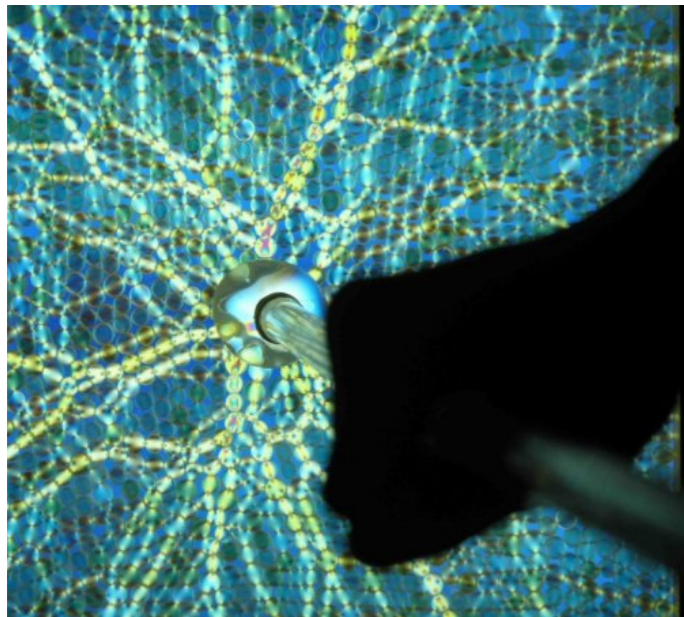


■ アモルファス固体内部の不均一な力の場合

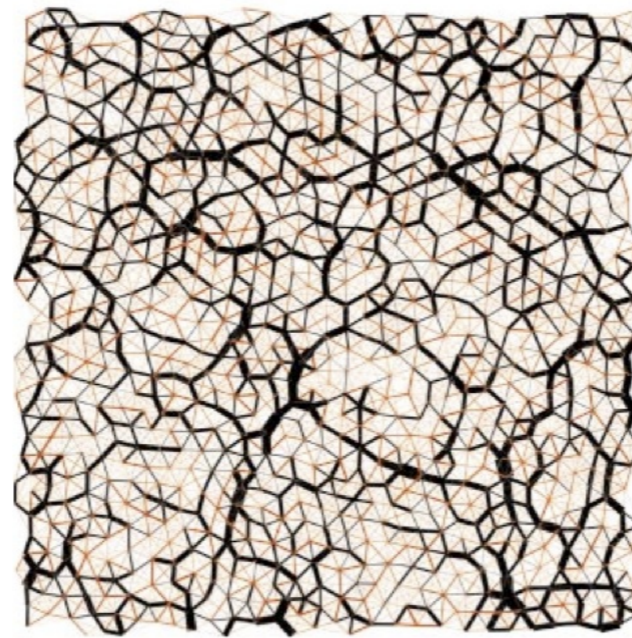
応力鎖 (force chain)

理想化された「連続体」にはない。

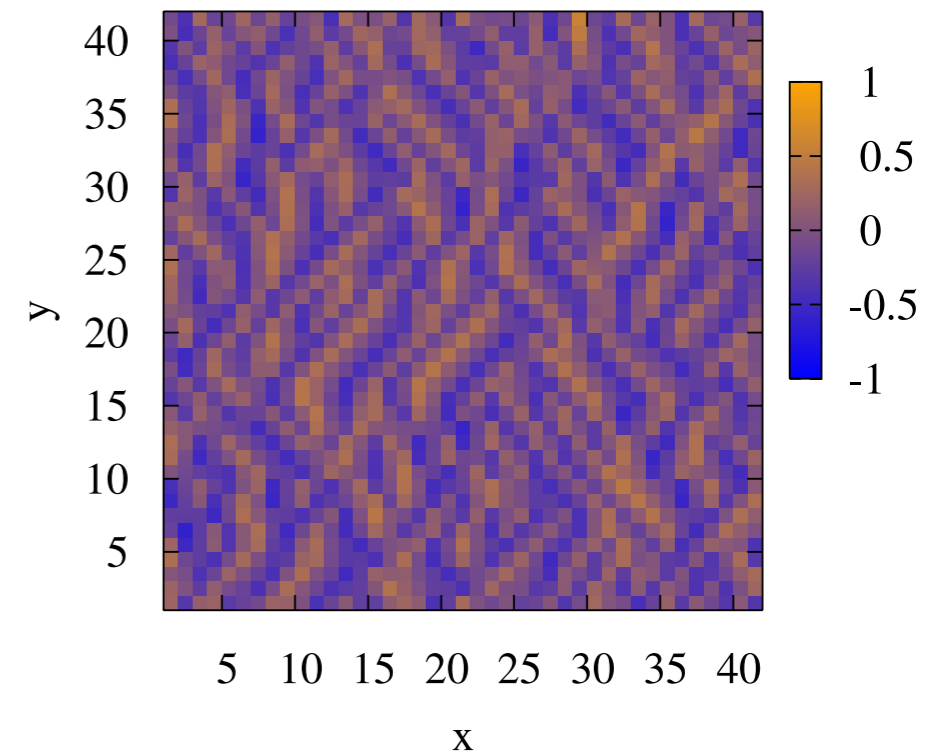
a) 粉体



b) 構造ガラス



c) 磁場中ジョセフソン接合配列
(電流パターン)

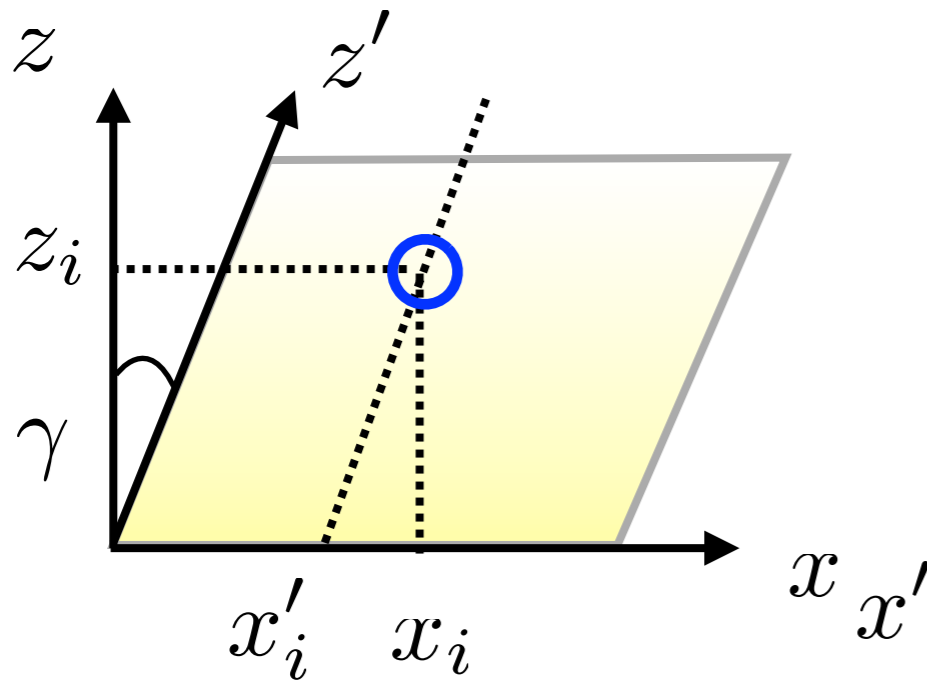


a) 粉体 (応力が掛かると屈折率が変わる光弾性体を用いたデモ (デューク大 Behringer 教授の webpage <http://www.phy.duke.edu/~bob/>)

b) 構造ガラス (シミュレーション A. Tanguy, J. P. Wittmer, F. Leonforte, and J.-L. Barrat (2002)

c) フラストレートした磁場中ジョセフソン接合配列での電流鎖 (シミュレーション H. Yoshino, T. Nogawa and B. Kim (2009)

剛性率の揺らぎの公式 (揺動散逸定理)



$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} v(r_{ij})$$

$$\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i) = (x'_i + z'_i \gamma, y'_i, z'_i)$$

$$\mathbf{r}'_i = (x'_i, y'_i, z'_i)$$

$$-\beta F(\gamma) = \ln \int_{V(\gamma)} \prod_i d^3 r_i e^{-\beta H(\{r_{ij}\})} = \ln \int_V \prod_i d^3 r'_i e^{-\beta H(\{r_{ij}(\gamma)\})}$$

ずり応力
(shear stress)

$$N\sigma = \frac{\partial F(\gamma)}{\partial \gamma} = \left\langle \frac{dH}{d\gamma} \right\rangle$$

ボルン項

Squire-Holt-Hoover (1969)

剛性率
(shear-modulus)

$$N\mu = \frac{\partial^2 F(\gamma)}{\partial \gamma^2} = \left\langle \frac{d^2 H}{d\gamma^2} \right\rangle - N^2 \beta (\langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle^2)$$

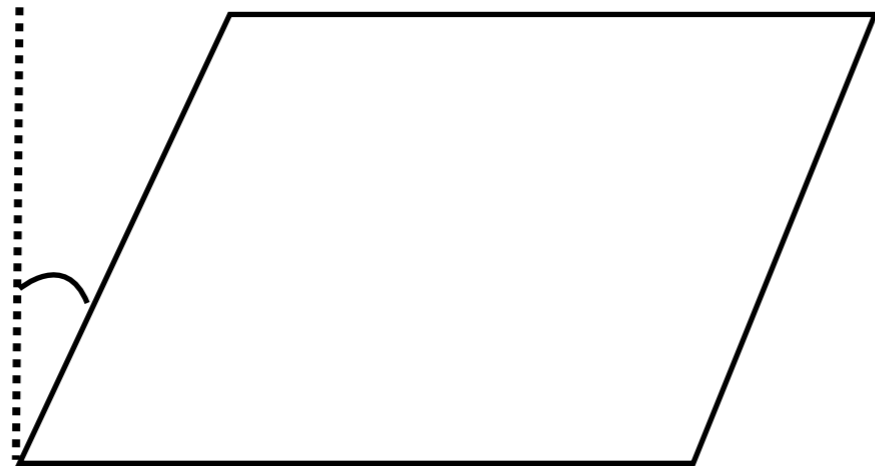
$$\frac{\partial H(\{r_{ij}(\gamma)\})}{\partial \gamma} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r \frac{dv(r)}{dr} \bigg|_{r=r_{ij}} \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \frac{z_i - z_j}{r_{ij}}$$

$$\frac{\partial^2 H(\{r_{ij}(\gamma)\})}{\partial \gamma^2} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (z_i - z_j)^2 \left[\frac{d^2 v(r)}{dr^2} \bigg|_{r=r_{ij}} \left(\frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \right)^2 + \frac{dv(r)}{dr} \frac{1}{r_{ij}} \left\{ 1 - \left(\frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \right)^2 \right\} \right]$$

■ 「固さ(rigidity)」 の定義：パラドックスと教訓

ずり歪み
(shear strain)

γ

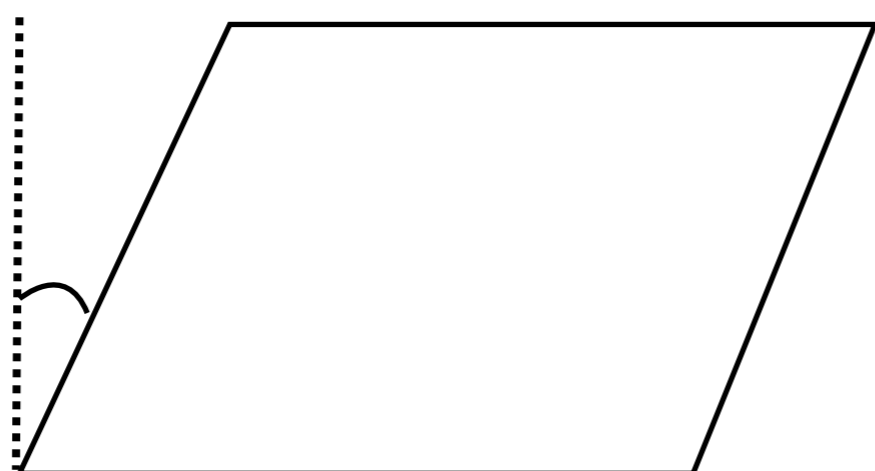


$$f = F/N$$

$$f(\gamma) = f(0) + \underbrace{\gamma\sigma}_{\text{ずり応力(shear stress)}} + \frac{\gamma^2}{2} \underbrace{\mu}_{\text{剛性率(shear modulus)}} + \dots$$

■ 「固さ(rigidity)」の定義：パラドックスと教訓

ずり歪み (shear strain) γ



$f = F/N$

剛性率 (shear modulus) μ

ずり応力 (shear stress) σ

$$f(\gamma) = f(0) + \gamma\sigma + \frac{\gamma^2}{2}\mu + \dots$$

水随方円 筒子
Water conforms to the shape of its container.

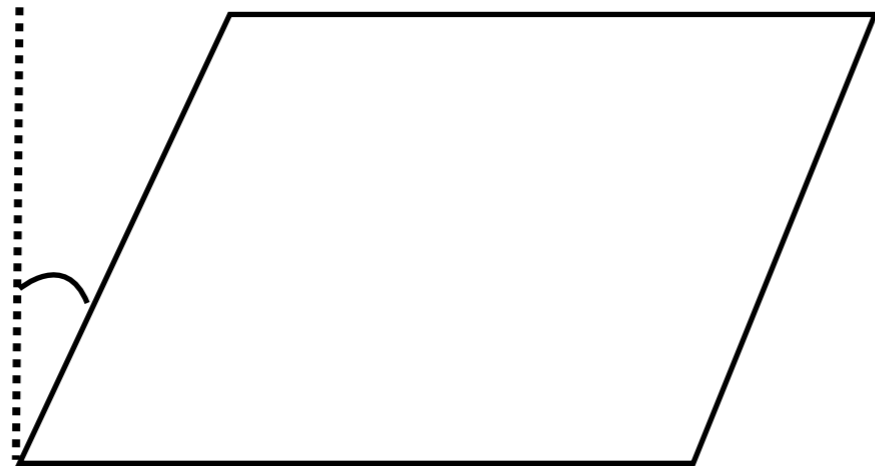
気体・液体 $\mu = 0$

固体 $\mu > 0$

線形応答

■ 「固さ(rigidity)」の定義：パラドックスと教訓

ずり歪み
(shear strain) γ



$$f = F/N$$

$$f(\gamma) = f(0) + \gamma\sigma + \frac{\gamma^2}{2}\mu + \dots$$

ずり応力(shear stress)
剛性率(shear modulus)

水随方円 筒子

Water conforms to the shape of its container.

気体・液体 $\mu = 0$

固体 $\mu > 0$

線形応答

$\mu = 0$

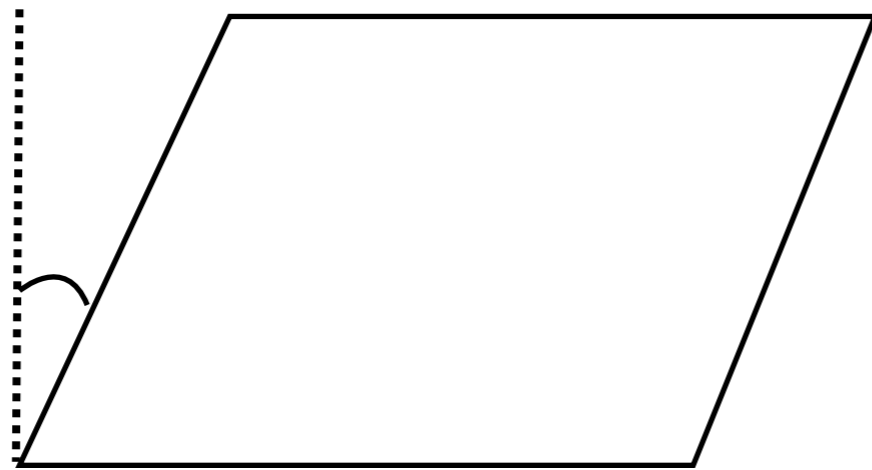
熱力学量 (単位体積あたり)

入れ物の形にはよらない

■ 「固さ(rigidity)」の定義：パラドックスと教訓

ずり歪み
(shear strain)

γ



$$f = F/N$$

$$f(\gamma) = f(0) + \gamma\sigma + \frac{\gamma^2}{2}\mu + \dots$$

ずり応力(shear stress)
剛性率(shear modulus)

水随方円 筒子

Water conforms to the shape of its container.

気体・液体 $\mu = 0$

固体 $\mu > 0$

線形応答

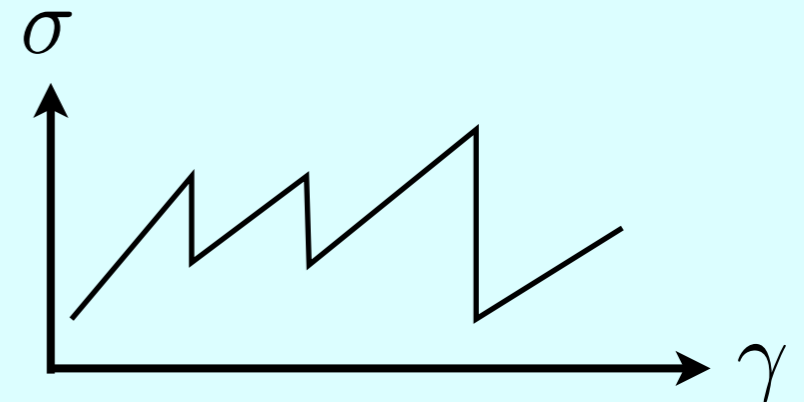
$$\mu = 0$$

熱力学量 (単位体積あたり)

入れ物の形にはよらない

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \neq \lim_{\gamma \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty}$$

熱力学の要請：線形応答の破綻、
弾性と塑性(降伏現象)はセットで出現



1. 剛性：マクロとミクロ

2. ガラス転移、スピニングラス

- 🔊 ガラス転移

- 🔊 ケージ構造と2段階緩和

- 🔊 モード結合理論：（疑似）臨界温度 T_c

- 🔊 *Random First Order Theory* : スピニングラス平均場模型からの示唆

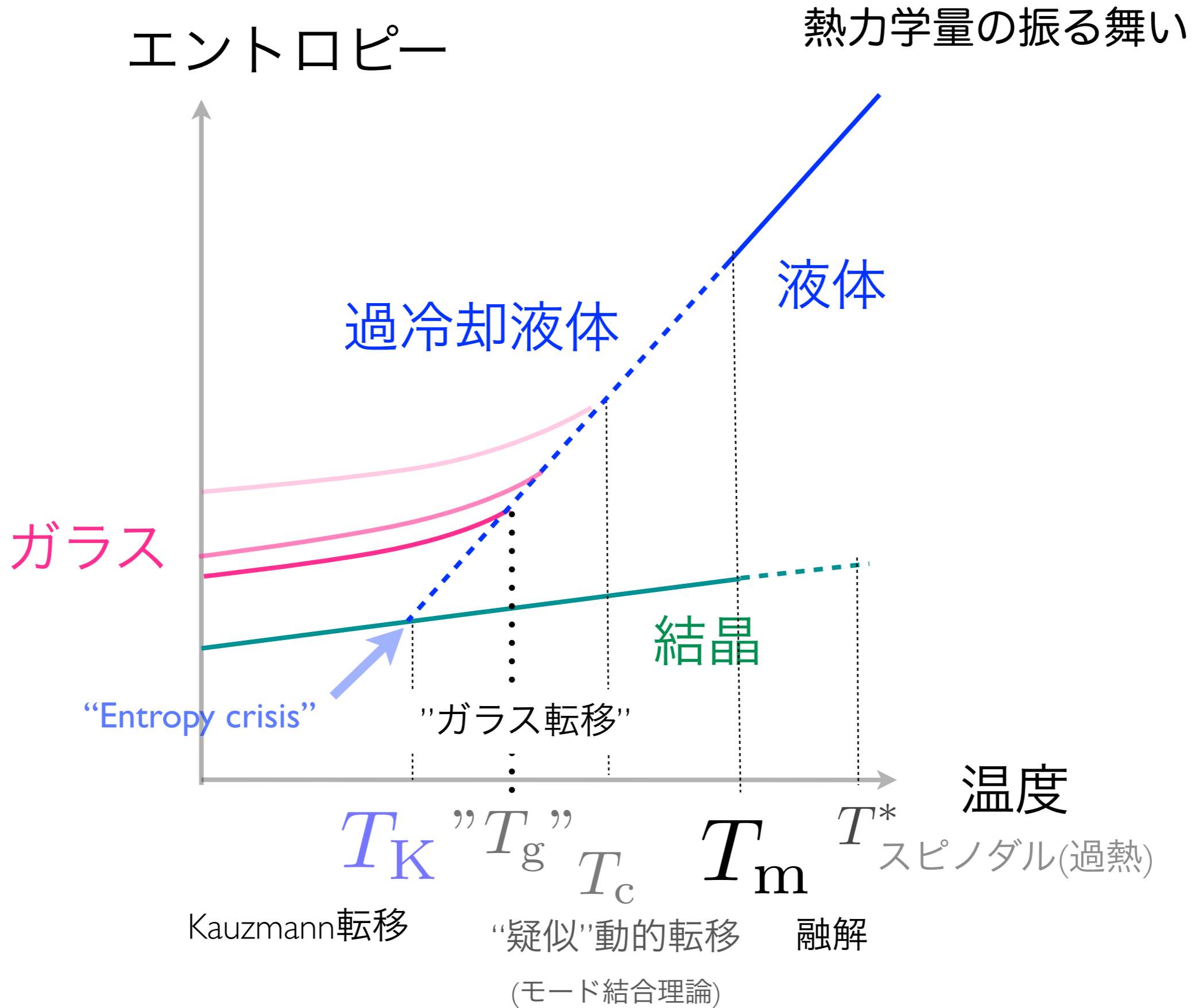
3. クローン液体の方法：液体論とレプリカ法の融合

4. アモルファス固体の剛性：クローン液体法による理論計算

5. スピノダル点での固体の融解と *Rigidity crisis* : 平均場理論

6. まとめと今後の展望

■ ガラス転移



粘性の急激な増大

Angel et. al. (2000)

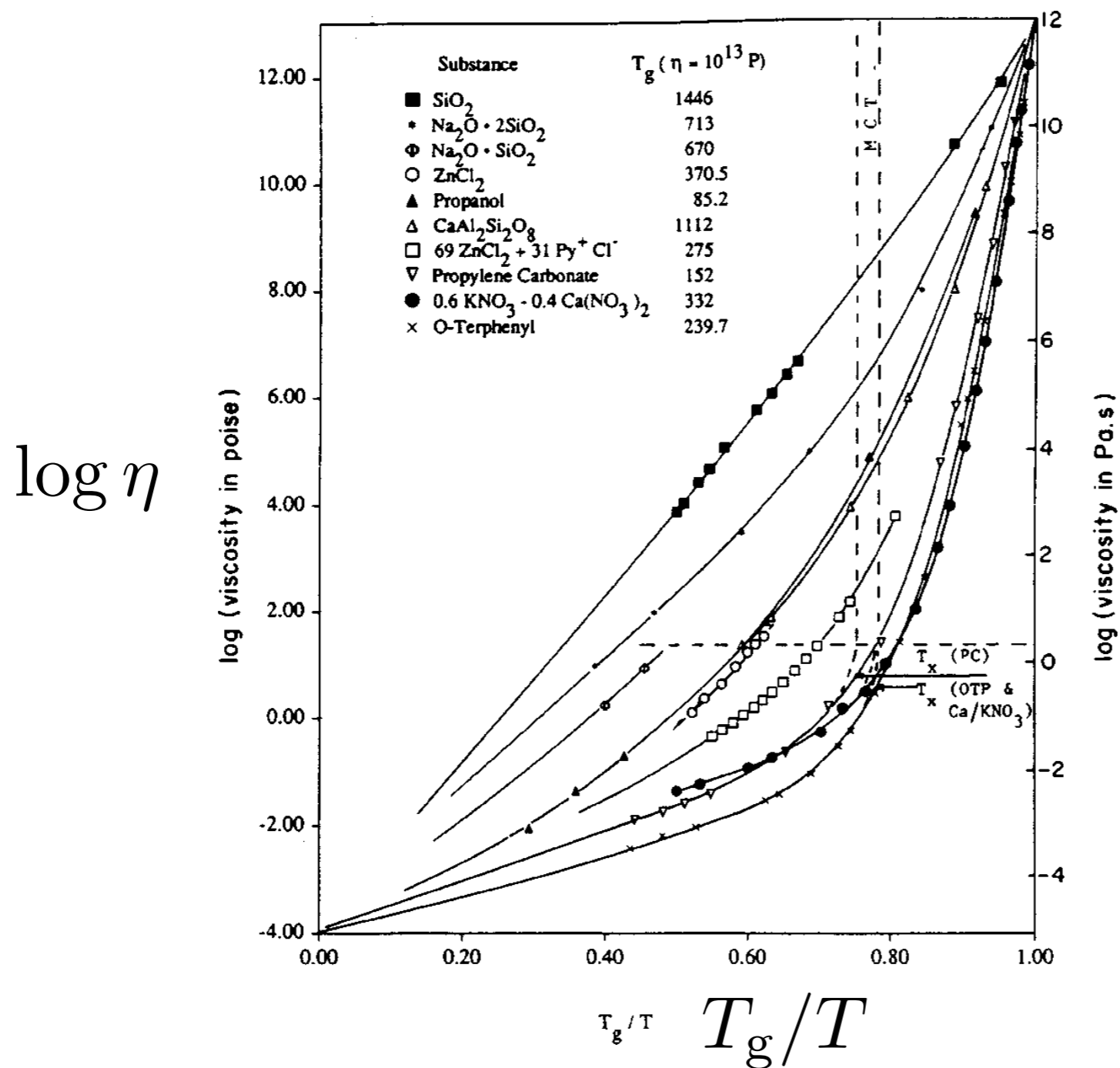


FIG. 2. T_g scaled Arrhenius plots for viscosities of different glassforming liquids showing spread of data between strong and fragile extremes. Predictions of mode coupling theory power law are shown by dashed line for two cases. Inset shows the pattern of behavior obtained by varying the D parameter in the modified Vogel–Fulcher equation, Eq. (6).

液体の密度場

密度場

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

平均密度

$$\rho_0 = \frac{1}{V} \int d^3r \rho(\mathbf{r}) = \frac{N}{V}$$

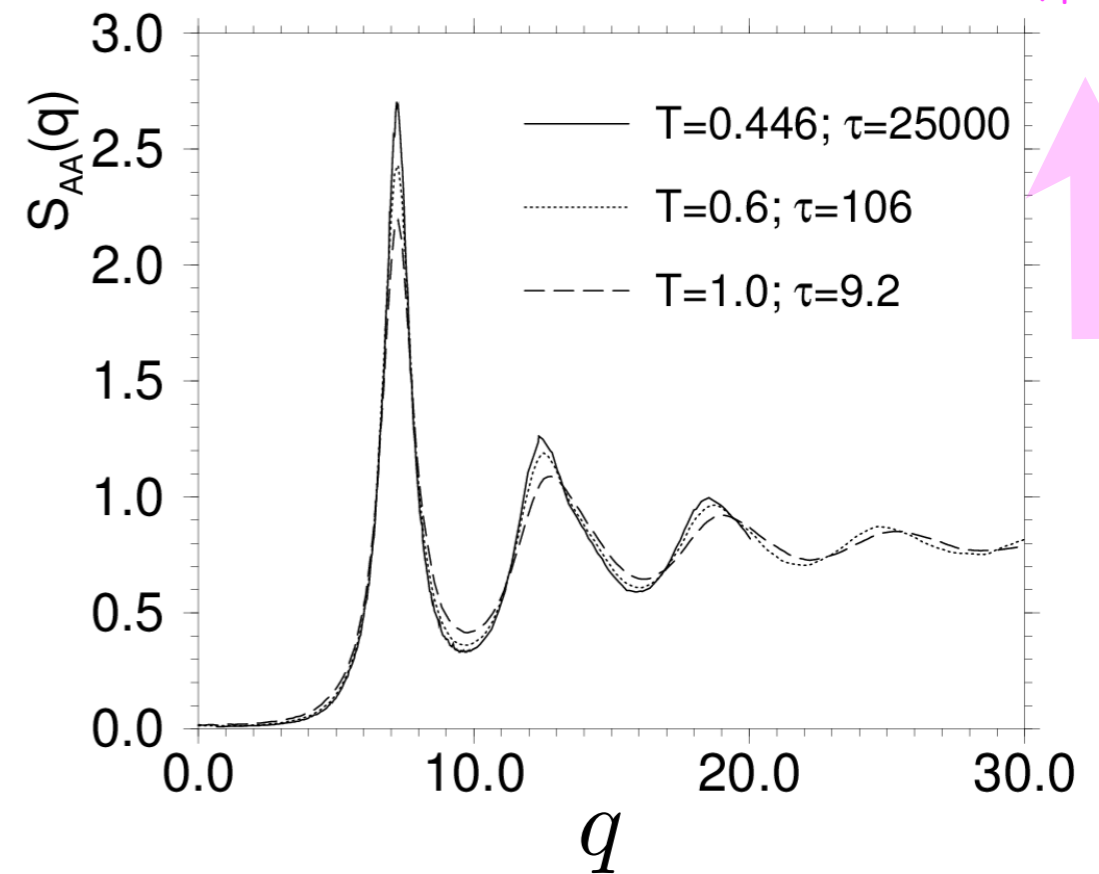
静的構造因子

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) &\equiv \frac{1}{V} \int d^3r d^3r' e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \\ &= \rho_0 \int d^3r e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \\ &= 4\pi^2 \rho_0 \int_0^\infty dr e^{iqr} r^2 g(r) \end{aligned}$$

動径分布関数

$$g(r) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

温度を低下させても構造に目立った変化なし
(緩和時間は急激に増大)



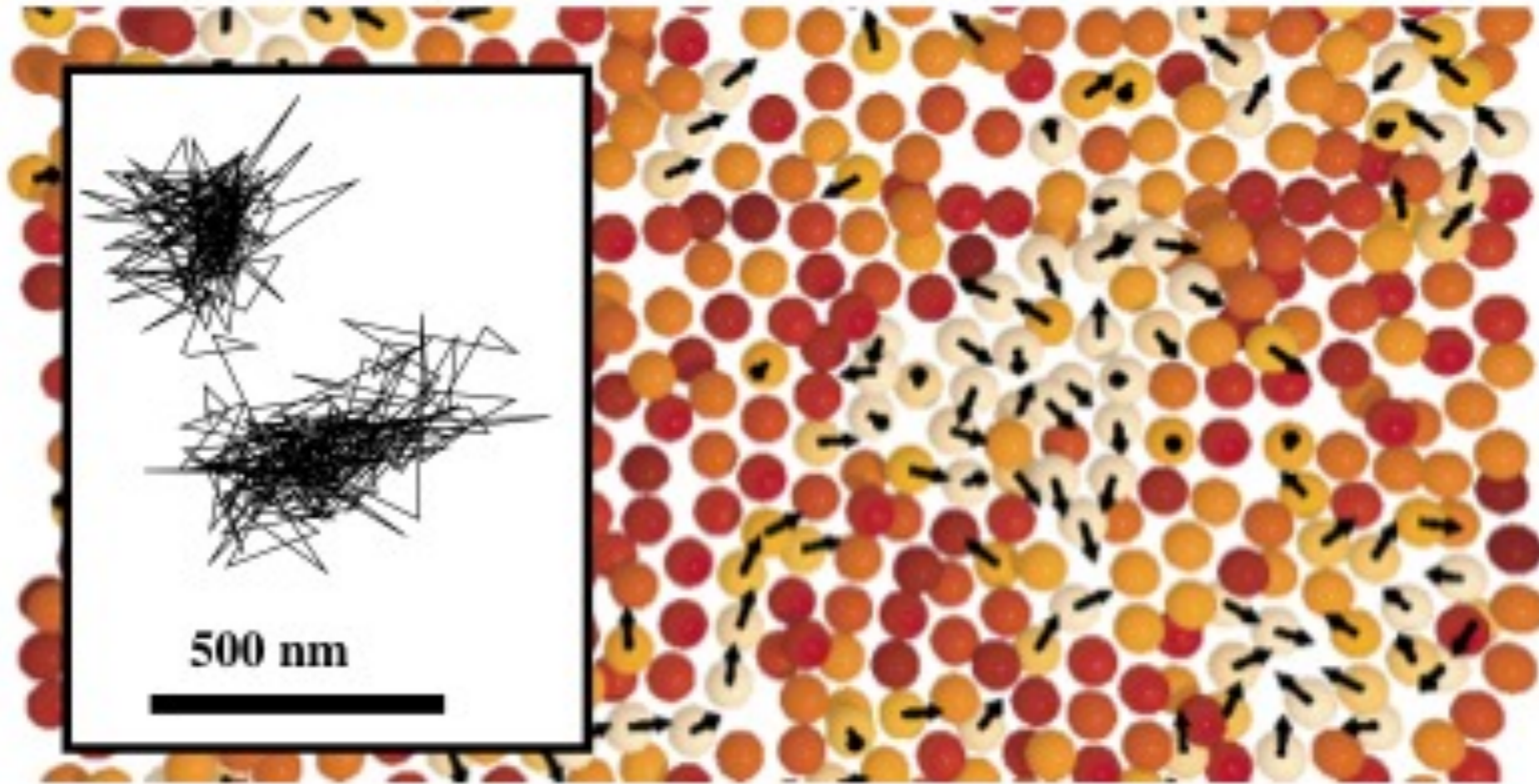
MD simulation (2成分 Lennard-Jones)

Kob-Andersen (1995)

分子動力学(MD)シミュレーションで観測された自己中間散乱関数
(W. Kob and H. C. Andersen (1995))

■ 「ケージ構造、2段階緩和」

・ ケージ構造



共焦点顕微鏡で捉えられた過冷却液体状態
にあるコロイド分散系での
粒子の運動 (E. Weeks and D. Weitz (2002))

2段階緩和

自己中間散乱関数

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)))$$

中間散乱関数

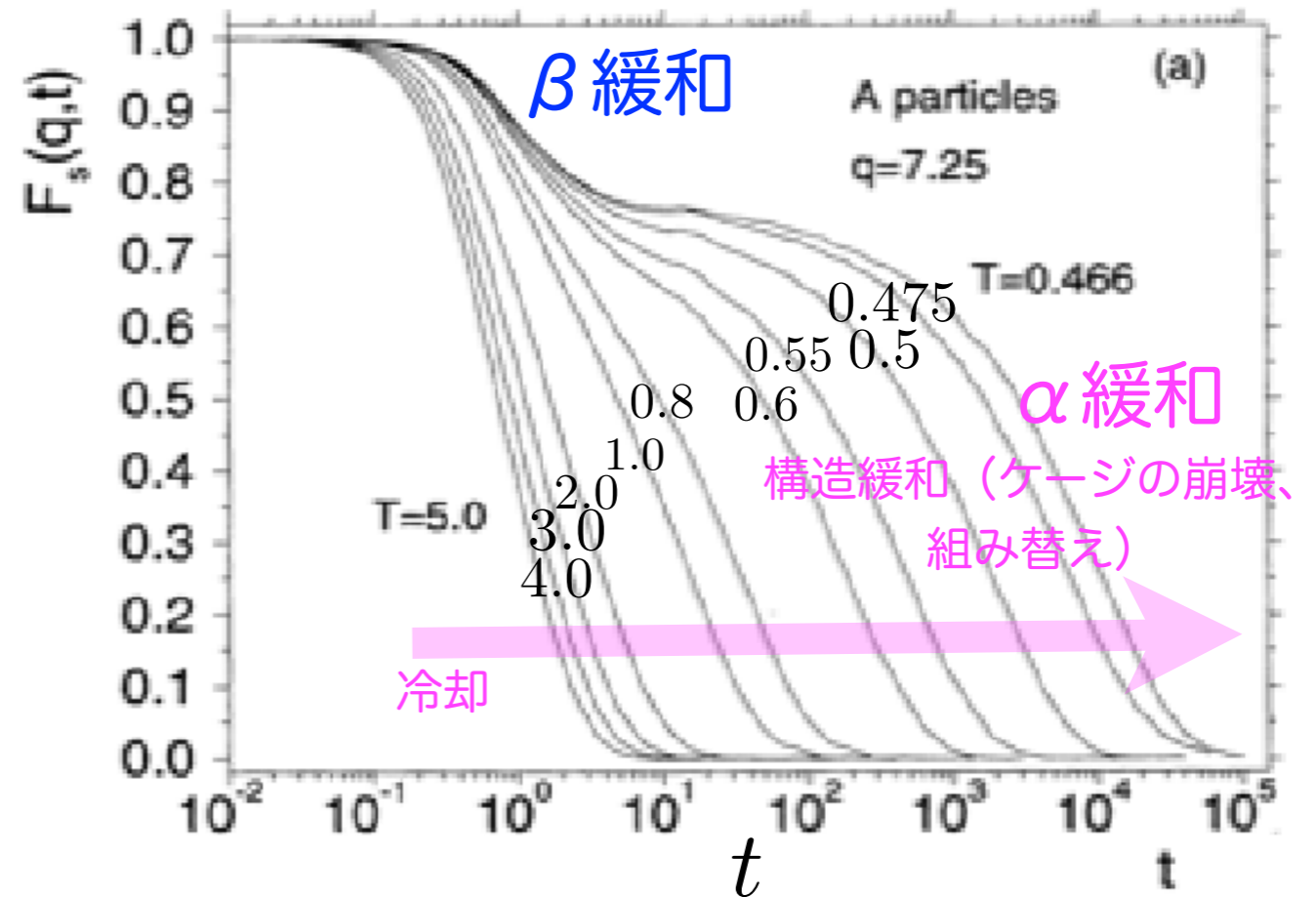
$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0))}$$

動的構造因子

$$S(\mathbf{q}, \omega) \equiv \frac{1}{V} \int dt e^{-i\omega t} \int d^3r d^3r' e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', 0)$$

$$= \rho \int dt e^{-i\omega t} F(\mathbf{q}, t)$$

ケージ内のダイナミクス



T_α 「構造緩和時間」は温度の低下とともに急激に増大

モード結合理論(mode coupling theory)

(review) 「ガラス転移とモード結合理論」-最近の発展と課題 - 宮崎州正, 物性研究 88-5 (2007-8), p621

Ex. 中間散乱関数についてのMCT方程式(コロイド分散系)

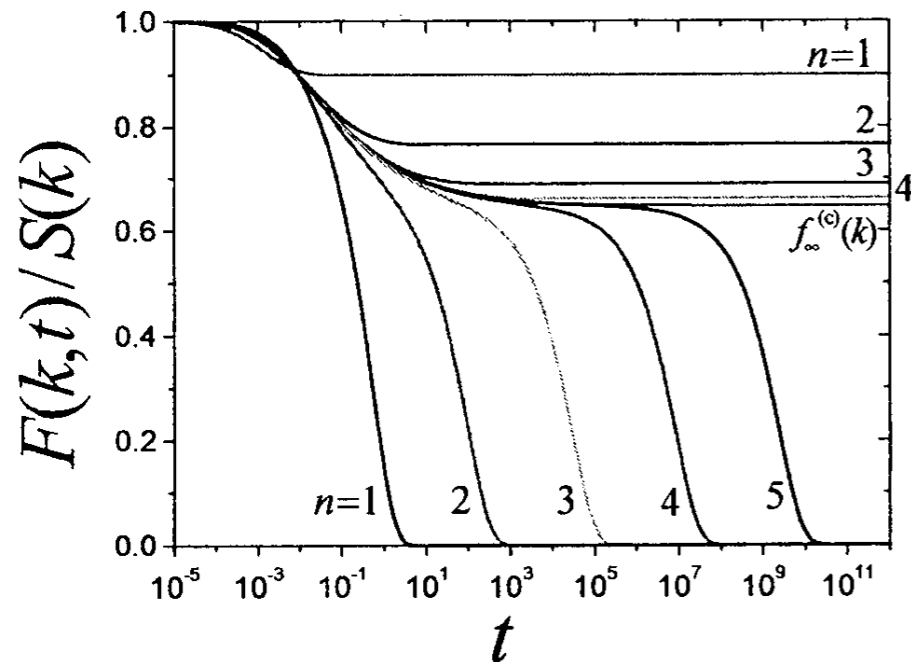
$$\frac{\partial F(k, t)}{\partial t} = -\frac{D_0 k^2}{S(k)} \left\{ F(k, t) + \int_0^t dt' M(k, t-t') \frac{\partial F(k, t')}{\partial t'} \right\}$$

記憶関数

D_0 1粒子の拡散係数

$$M(k, t) = \frac{S(k)}{2\rho_0 k^2} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}^2(\mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{q}) F(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|, t) F(q, t) \quad V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \rho_0 \{ \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}_1 c(q_1) + \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}_2 c(q_2) \}$$

$c(q)$ 直接相関関数



エルゴード・非エルゴード転移

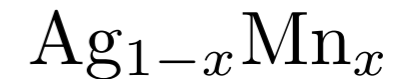
非エルゴードパラメータ $f_{\infty}(k) = \lim_{t \rightarrow \infty} F(k, t)/S(k)$
 (スピングラスのEdwards-Anderson
 秩序パラメータに相当)

T_c 動的相転移温度
 (MCT転移温度)

$$\epsilon \equiv T - T_c = \pm 10^{-n}$$

Random First Order Theory : スピングラス平均場模型からの示唆

スピングラス : 強磁性と反強磁性がランダムに存在する磁性体 (例 : 希薄磁性合金)



Edwards-Anderson模型(1975)

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j \quad \text{スピン } s_i \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

正負ランダムなスピン間相互作用

$$[J_{ij}] = 0 \quad [J_{ij}^2] = J^2$$

Edwards-Anderson 秩序パラメータ
(非エルゴードパラメータ)

$$q_{\text{EA}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle s_i(t) s_i(0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle^2$$

$$T > T_{\text{SG}}$$

常磁性相

$$q_{\text{EA}} = 0$$

$$T < T_{\text{SG}}$$

スピングラス相

$$q_{\text{EA}} > 0$$

さらに、レプリカ対称性の破れ
(多数の乱れた準安定状態の出現)

スピングラス転移「相関長」の発散を伴う、2次相転移

q_{EA} の臨界ゆらぎ : 非線形帯磁率の発散

(ただし、現実の有限次元系では未解決)

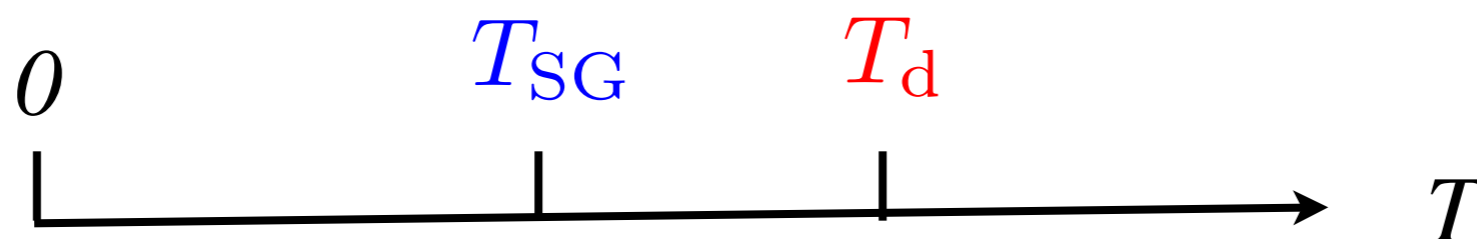
Kirkpatrick-Thirumalai-Wolynessらが気がついたこと(1980年代)

「ある種の(1段階のレプリカ対称性の破れを示す)スピングラス平均場模型は、構造ガラスと極めて良く似た現象を示す。」

$$H = - \sum_{i < j < k} J_{ijk} S_i S_j S_k$$

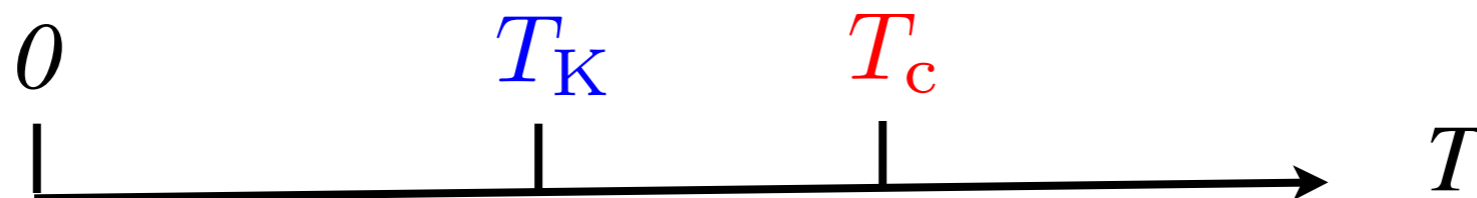
静的なスピングラス転移

動的なスピングラス転移



“Entropy crisis”

エルゴード・非エルゴード転移



Kauzmann転移

モード結合理論の臨界点

動的なスピングラス転移

動的スピン自己相関関数

$$C(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle s_i(t) s_i(0) \rangle$$

時間発展方程式 = MCT方程式！ → 2段階緩和

$$\frac{dC(t)}{dt} = -TC(t) - \frac{3}{2T} \int_0^t dt' C^2(t-t')C(t')$$

T_d でエルゴード性の破れ

(取り扱いを簡単にするためにspherical constraintによるスピンの規格化を行っている。)

$$\sum_{i=1}^N s_i^2 = N$$

MCTの遅い緩和ダイナミックスのメカニズム:

高次元位相空間の中、サドル（鞍点）にトラップされながら、次第に平坦になってゆくエネルギーランドスケープをゆっくりと降下してゆくダイナミックス。 Kurchan-Laloux (1996)

準安定状態 $\alpha = 1, 2, \dots$ が、 T_d で無数に出現

構造ガラスでのinherent structure (Stillinger (1995))に対応

状態 α 内で熱平均されたスピンの配位

$$m_i^\alpha = \langle s_i \rangle_\alpha \quad q = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N m_i^2 > 0$$

自由エネルギー (spherical model)

$$f_\alpha = -\frac{1}{3!N} \sum_{ikl} m_i^\alpha m_k^\alpha m_l^\alpha - \frac{1}{2\beta} \log(1 - q) - \frac{\beta}{4} [2q^3 - 3q^2 + 1]$$

状態方程式: Thouless-Anoderson-Palmer (TAP) 方程式

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial m_i^\alpha} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

全体の自由エネルギー

$$-\beta F = \ln Z = \ln \sum_{\alpha} e^{-N\beta f_\alpha} = \ln \int df e^{-N(\beta f - \Sigma(f, T))}$$

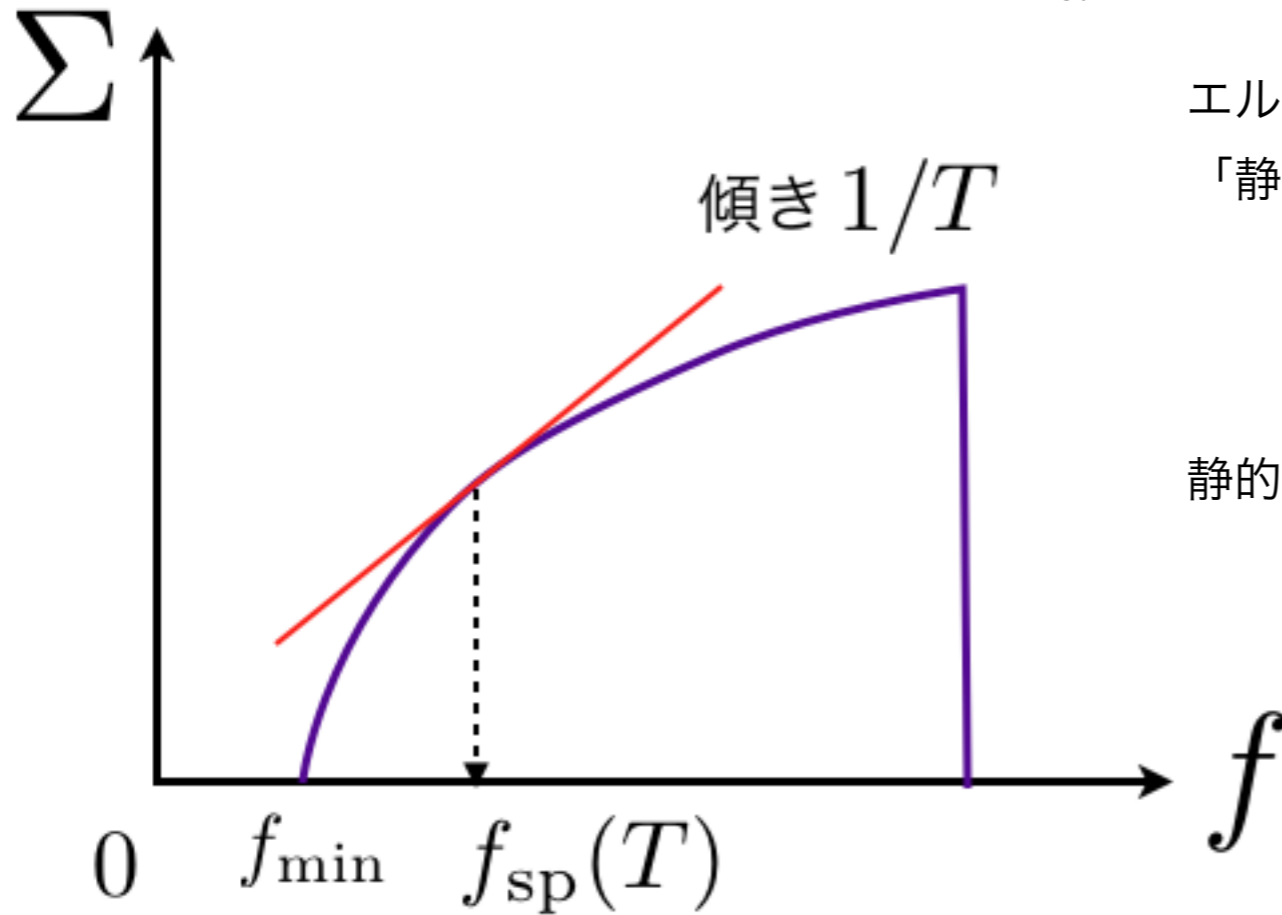
Complexity (構造ガラスでの構造エントロピーに相当)

$$\Sigma(f, T) \equiv \frac{1}{N} \ln \sum_{\alpha} \delta(f - f_\alpha(T)) > 0 \quad T < T_d$$

静的なスピングラス転移

$$-\beta F = \ln Z = \ln \sum_{\alpha} e^{-N\beta f_{\alpha}} = \ln \int df e^{-N(\beta f - \Sigma(f, T))}$$

complexity



エルゴード性はすでにTdで破れているが
「静的」には常磁性（液体）状態

$$\Sigma(f_{SP}(T), T) > 0 \quad T > T_{SG}$$

静的なスピングラス転移：“Entropy crisis” (Kauzmann転移)

$$\lim_{T \rightarrow T_{SG}} \Sigma(f_{SP}(T), T) = 0$$

標準的な解釈: Tdでエルゴード性が破れてしまうのは、平均場理論の欠陥。現実の有限次元では、「準安定状態」間のエネルギー障壁は無限大ではないだろう。（したがって「準安定状態」という考え方も現実にはwell definedではない。）ただし、Tdを境にダイナミックスの「質」がMCT的臨界ダイナミックスから、熱活性型のダイナミックスにクロスオーバーする、のではないか。。

エイジング効果 $T < T_d$

(最近のreview) Corberi-Cugliandolo-Yoshino, in "Dynamical heterogeneities in glasses, colloids, and granular media", Eds.: L. Berthier et. al (Oxford University Press) arXiv:1010.0149v1

Dynamical mean-field spin-glass theory (Aging) Franz-Mezard (1994), Cugliandolo-Kurchan (1994),..

spherical p-spin mean-field
spinglass model

$$C(t, t') = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i(t) S_i(t') \rangle$$

$$R(t, t') = \frac{1}{N} \sum_i \frac{\delta \langle S_i(t) \rangle}{\delta h_i(t')}$$

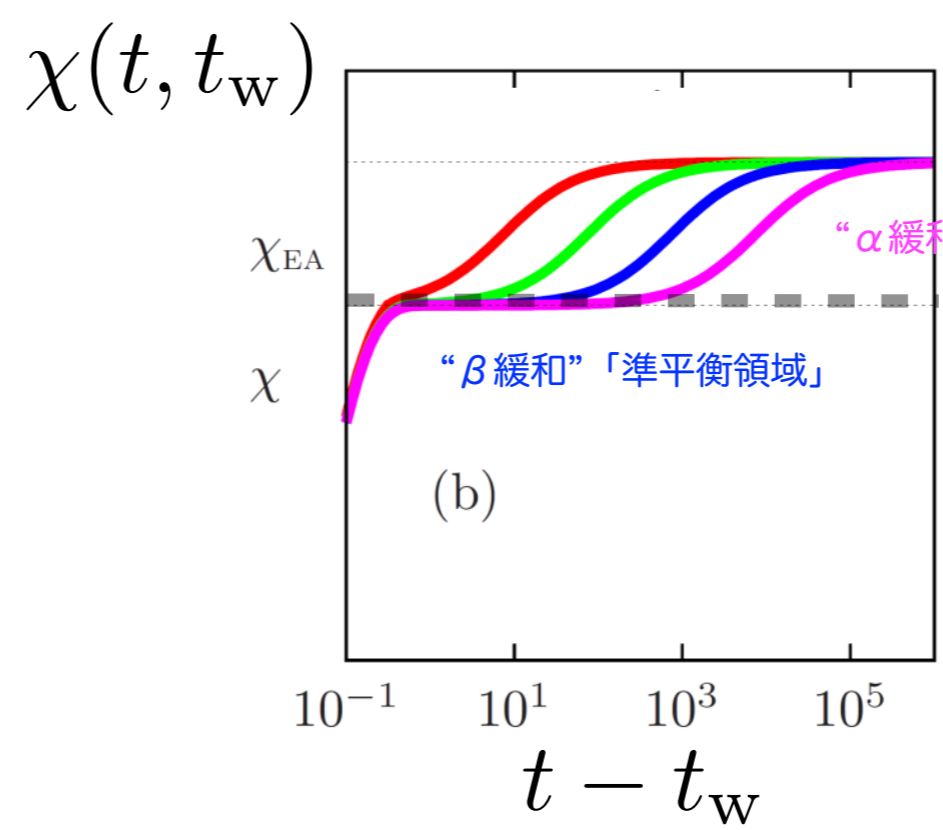
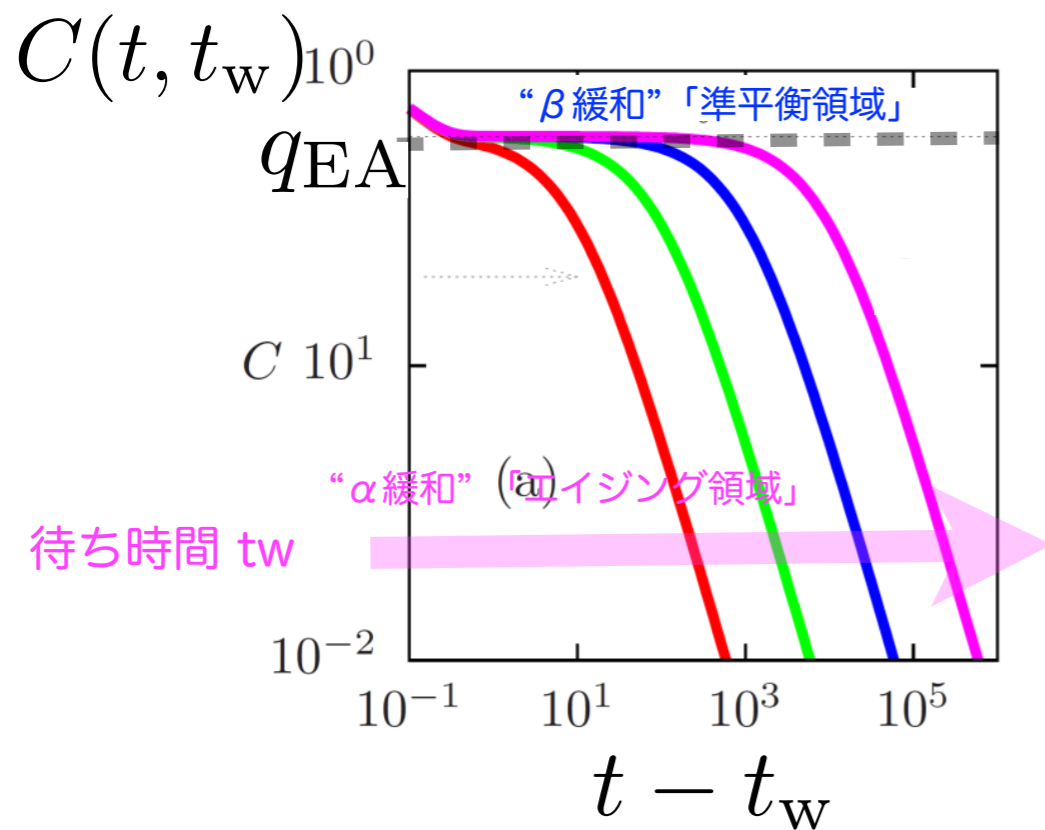
$$\frac{\partial C(t, t')}{\partial t} = -[1 - p\beta\epsilon(t)]C(t, t') + 2R(t', t) + \mu \int_0^{t'} dt'' C^{p-1}(t, t'')R(t', t'')$$

$$+ \mu(p-1) \int_0^t dt'' R(t, t'')C^{p-2}C(t'', t')$$

$$\frac{\partial R(t, t')}{\partial t} = -[1 - p\beta\epsilon(t)]R(t, t') + \delta(t - t')$$

$$+ \mu(p-1) \int_t^{t'} dt'' R(t, t'')C^{p-2}(t, t'')R(t'', t')$$

Generalized fluctuation dissipation relation $R(t_1, t_2) = \beta X(C(t_1, t_2)) \frac{\partial}{\partial t_2} C(t_1, t_2)$



$$\chi_{EA} = \beta(1 - q_{EA})$$

$$\chi(t, t_w) = \int_{t_w}^t dt' R(t, t')$$

1. 剛性：マクロとミクロ

2. ガラス転移、スピニングラス

3. クローン液体の方法：液体論とレプリカ法の融合

🎤 基本的なアイデア

🎤 ケージ展開

4. アモルファス固体の剛性：クローン液体法による理論計算

5. スピノダル点での固体の融解と *Rigidity crisis* : 平均場理論

6. まとめと今後の展望

ランダム系の統計力学：スピングラス、構造ガラス

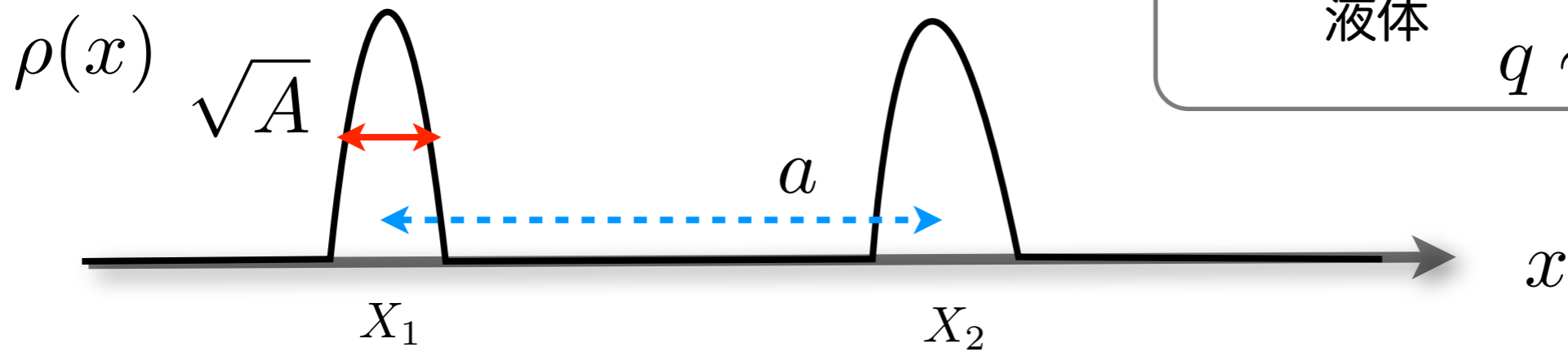
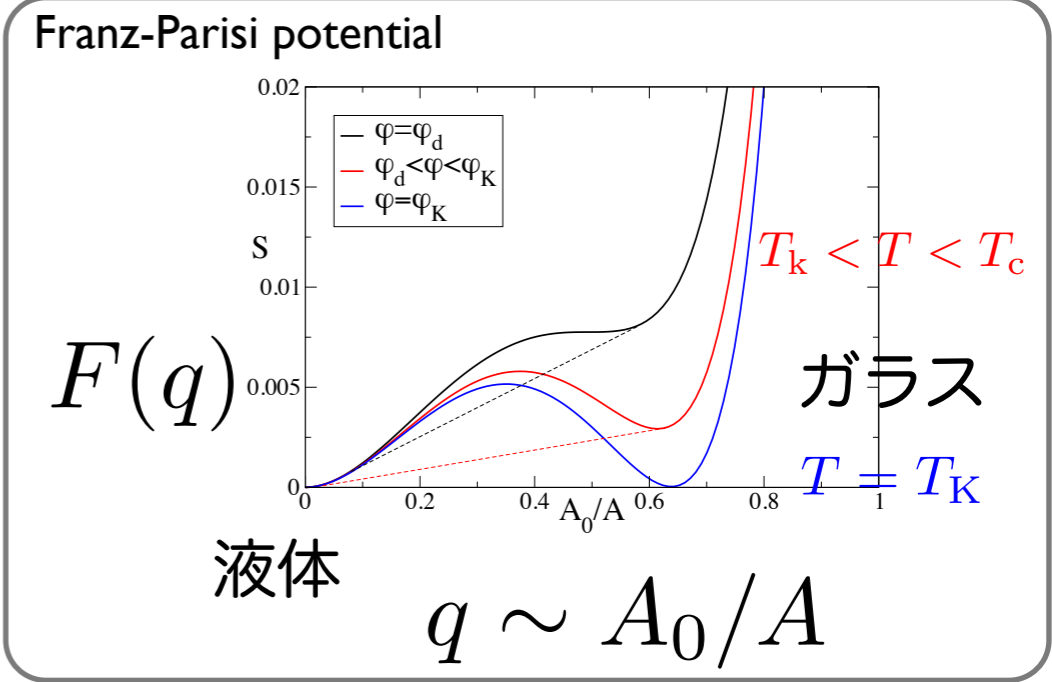
- * スピングラスの平均場理論：*(Edwards-Anderson (1975), Sherrington-Kirkpatrick(1975), G. Parisi (1979),...)*
- * I段階のレプリカ対称性の破れを示すスピングラス平均場理論と構造ガラスの物理とのアナロジー (*Kirkpatrick, Thirumalai, Wolynes 1980's*)
 - ◆ 動的なガラス転移 T_c モード結合理論 (MCT)
 - ◆ 静的なガラス転移 T_K Kauzmann 転移
- * レプリカ理論の発展
 - ◆ *Franz-Parisi* ポテンシャル (1995)
 - ◆ レプリカ法による *complexity* (構造エントロピーの計算) *Monasson (1995)*
 - ◆ クローン液体論 (*Mezard-Parisi (1999), Parisi-Zamponi Rev. Mod. Phys. 82, 789 (2010)*)
- * 動的不均一性 χ_4
- * モザイク描像 - *Adam-Gibbs*の現象論の基礎付け (*Wolynes 1997, Bouchaud-Biroli 2004, Franz-Montanari 2007*), ..

クローン液体論: 基本的なアイディア

similar in spirit to Ramakrishnan-Yussouff (1977) for liquid-crystal transition and Kirkpatrick-Wolynes (1987) for glass transition

M. Mezard and G. Parisi, PRL 82 747 (1999) and J. of Chem. Phys. 111 (1999) 1076
G. Parisi and F. Zamponi, Rev. Mod. Phys. 82, 789 (2010).

秩序パラメータ	ケージサイズ	A
液体	$A = \infty$	固体
		$A < \infty$



$$\rho(x) = \sum_i e^{-(x-X_i)^2/2A}$$

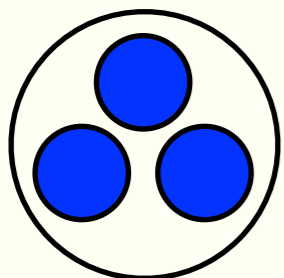
“Einstein model” for solids.

Let us find a “Debye model” for glasses!

クローン液体論 (mini review)

同じハミルトニアンに従う m 個のレプリカ $a = 1, 2, \dots, m$

$$\mathbf{x}_i^a \quad i = 1, 2, \dots, N$$



ケージサイズ

$$A = \langle (x_i^a - x_i^b)^2 \rangle$$

$$H = H_0 - \frac{\epsilon}{4} \sum_i \sum_{a,b} \langle (\mathbf{x}_i^a - \mathbf{x}_i^b)^2 \rangle$$



$$\sqrt{A}$$

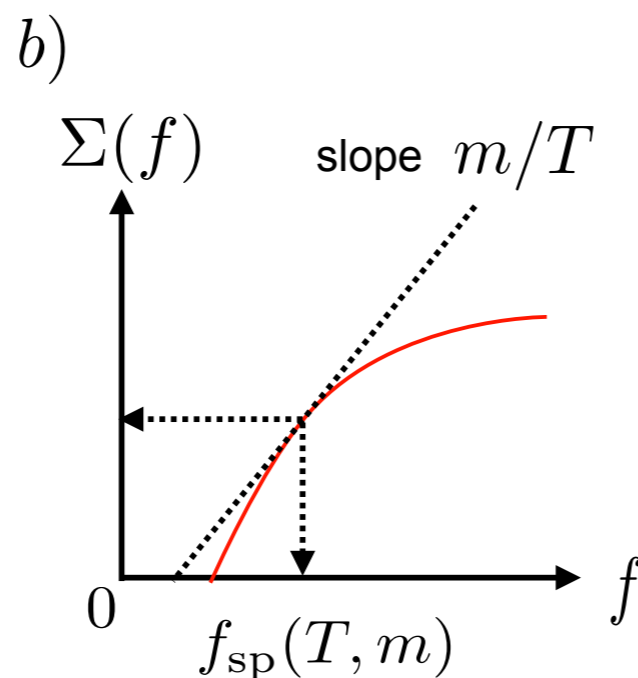
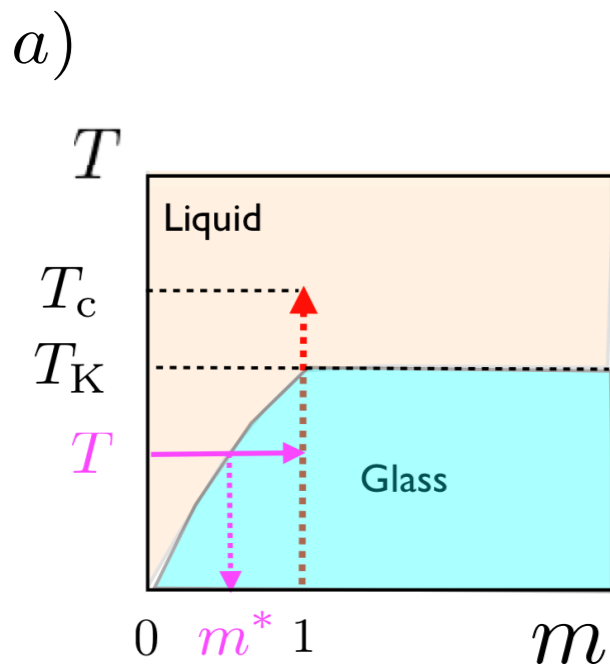
液体 $A = \infty$ 固体 $A < \infty$

クローン系の分配関数

$$Z_m = \sum_{\alpha} e^{-Nm\beta f_{\alpha}} = \int df e^{-N(m\beta f - \Sigma(f, T))}$$

準安定状態についての和

構造エントロピー (complexity)



□クローン系の定式化

ハミルトニアン

レプリカ間に引力相互作用を入れる

$$H_m = \sum_{a=1}^m \sum_{i < j} v(r_{ij}^a) - \frac{1}{4\alpha} \sum_{i=1}^N \sum_{a,b=1}^m |\mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_i^b|^2$$

分配関数

$$Z_m = e^{-\beta F_m} = \frac{1}{(N!)^m} \int \prod_{i=1}^N \prod_{a=1}^m \frac{d^d r_i^a}{\lambda_{\text{th}}^d} e^{-\beta H_m}$$

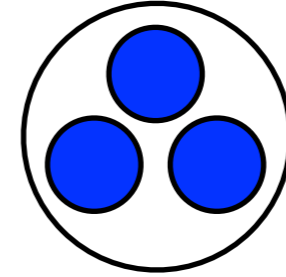
$$\lambda_{\text{th}} = \sqrt{2\pi m k_B T}$$

秩序パラメータ: ケージサイズ

$$A = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \sum_{a,b=1}^m \langle (\mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_i^b)^2 \rangle = \left. \frac{\partial(\beta m F_m(\alpha))}{\partial(1/\alpha)} \right|_{1/\alpha=0}$$

□ ケージ展開

レプリカが作る“分子”の重心



座標変数の変更

$$\mathbf{r}_i^a = \mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i^a$$

$$\int \prod_{i=1}^N \prod_{a=1}^m d^d r_i^a = \int \prod_{i=1}^N d^d R_i \prod_{a=1}^m d^d u_i^a m^d \delta^d \left(\sum_{a=1}^m u_i^a \right)$$

$$Z_m = \frac{1}{N!} \sqrt{\frac{(2\pi\alpha/\lambda_{\text{th}}^2)^{m-1}}{m^m}}^{Nd} m^{dN} \int \prod_{i=1}^N \frac{d^d R_i}{\lambda_{\text{th}}^d} \prod_{a=1}^m d^d u_i^a P(\{\mathbf{u}_i^a\}) \prod_{i<j} \exp \left[-\beta m v(R_i - R_j) - \beta \sum_{a,\mu} \frac{\partial v(r)}{\partial r^\mu} \Big|_{r=R_{ij}} (u_i^a - u_j^a)^\mu + \frac{\beta}{2} \sum_{a,\mu,\nu} \frac{\partial^2 v(r)}{\partial r^\mu \partial r^\nu} \Big|_{r=R_{ij}} (u_i^a - u_j^a)^\mu (u_i^a - u_j^a)^\nu + \dots \right]$$

レプリカが作る“分子”内のゆらぎ

$$P(\{\mathbf{u}^a\}) = \left(\frac{(2\pi\alpha)^{m-1}}{m} \right)^{-d/2} \delta^d \left(\sum_{a=1}^m \mathbf{u}^a \right) e^{-\frac{1}{4\alpha} \sum_{a,b=1}^m |\mathbf{u}^a - \mathbf{u}^b|^2}$$

いくつかの定義

$$\langle \dots \rangle_{\text{cage}} \equiv \int \prod_{i=1}^N \prod_{a=1}^m d^d u_i^a P(\mathbf{u}_i^a) \dots$$

$$\langle (u_i^a)^\mu (u_j^b)^\nu \rangle_{\text{cage}} = -(1 - m\delta_{ab}) \frac{\alpha}{m^2} \delta_{ij} \delta_{\mu\nu}$$

$$\langle \dots \rangle_* \equiv \frac{\int \prod_{i=1}^N d^d R_i \exp \left(-\beta m \sum_{i<j} v(R_i - R_j) \right) \dots}{\int \prod_{i=1}^N d^d R_i \exp \left(-\beta m \sum_{i<j} v(R_i - R_j) \right)}$$

自由エネルギーのケージ展開

$$F_m(\alpha) = F_m^0(\alpha) - (1 - m) \frac{\alpha}{m^2} \sum_{i < j} \langle \nabla^2 v(R_{ij}) \rangle_* + \dots$$

$$-\beta F_m^0(\alpha) = \log Z_m^0(\alpha) \quad Z_m^0(\alpha) = \sqrt{\frac{(2\pi\alpha/\lambda_{\text{th}}^2)^{m-1}}{m^m}}^{Nd} m^{dN} Z_{\text{CM}}(T/m)$$

$$Z_{\text{CM}}(T) = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N \frac{d^d R_i}{\lambda_{\text{th}}^d} \exp \left[-\frac{1}{T} \sum_{i < j} v(R_i - R_j) \right]$$

ケージサイズ

$$A = \frac{\alpha}{m} + 2 \frac{\beta}{d} \sum_{i < j} \langle \nabla^2 v(R_{ij}) \rangle_* \left(\frac{\alpha}{m} \right)^2 + \dots$$

$$\rightarrow \alpha = \alpha_1 A + \alpha_2 A^2 + \dots$$

Franz-Parisi potentialにルジャンドル変換

$$\beta m G_m(A) = \beta m F_m(\alpha) - \frac{m(m-1)}{2} N d \frac{A}{\alpha}$$

これを最小化

$$0 = \left. \frac{\partial G_m(A)}{\partial A} \right|_{A=A^{\text{ex}}} \rightarrow \frac{1}{\alpha} = 0$$

人工的に導入した引力相互作用
を切って残る状態を取り出すことに相当

得られたケージサイズ(1次のケージ展開)

$$A^{\text{ex}} = \frac{d}{2\beta \frac{1}{N} \sum_{i<j} \langle \nabla^2 v(r_{ij}) \rangle_*}$$

他の物理量のケージ展開

$$\begin{aligned} \langle O(\{r_{ij}^a\}) \rangle &= \langle O(\{R_{ij}\}) \rangle_* + \frac{1}{2} \sum_{i<j, k<l} \sum_{a,b} \left\langle \frac{\partial^2 O(\{r_{ij}^a\})}{\partial (r_{ij}^a)^\mu \partial (r_{kl}^b)^\nu} \right\rangle_* \langle (u_i^a - u_j^a)^\mu (u_k^b - u_l^b)^\nu \rangle_{\text{cage}} \\ &+ \beta^* (1-m) \frac{\alpha}{m^2} \sum_{i<j} [\langle O(\{R_{ij}\}) \nabla^2 v(R_{ij}) \rangle_* - \langle O(\{R_{ij}\}) \rangle_* \langle \nabla^2 v(R_{ij}) \rangle_*] + \dots \end{aligned}$$

ただし $\langle (u_i^a)^\mu (u_j^b)^\nu \rangle_{\text{cage}} = -(1 - m\delta_{ab}) \frac{\alpha^{\text{ex}}}{m^2} \delta_{ij} \delta_{\mu\nu} \quad \alpha^{\text{ex}} = 2mA^{\text{ex}}$

最適化されたクローン系の自由エネルギー (1次のケージ展開まで)

$$\beta G(T, m) = -\frac{d}{2m} \log(m) + \frac{d(1-m)}{2m} \log(2\pi A) - \frac{1}{mN} \log Z_{\text{CM}}(T/m) + O(A^2)$$

レプリカが作る”分子”の重心に関する情報：液体論を用いる

HNC (Hyper-netted Chain Approximation)
Morita-Hiroike (1958)

$$-\frac{1}{N} \log Z_{\text{CM}}(T) = \frac{1}{2} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} [-\log(1 + H(k)) + H(k) - H^2(k)/2] + \frac{1}{2} \int d^d r [G(r) \log G(r) - G(r) + 1 + \beta v(r)G(r)] - 1$$

$$h(x, z) - c(x, z) - \rho \int_y h(x, y)c(y, z) = 0$$

$$\log g(x, z) + \beta v(x, z) = \rho \int_y c(x, y)h(y, z)$$

model : soft sphere

$$v(r) = 1/r^{12}$$

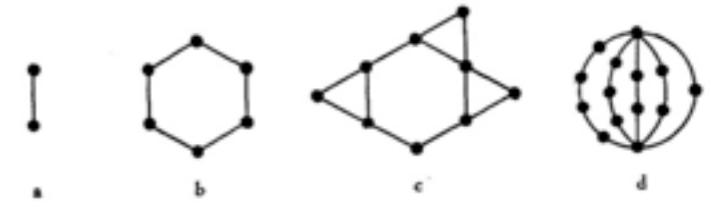


Fig. 1. a: second virial, b: ring, c: netted ring and d: watermelon approximation.

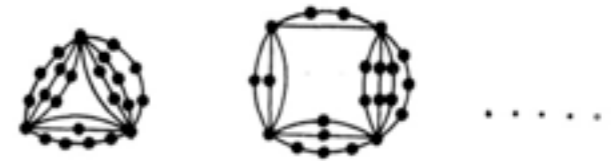
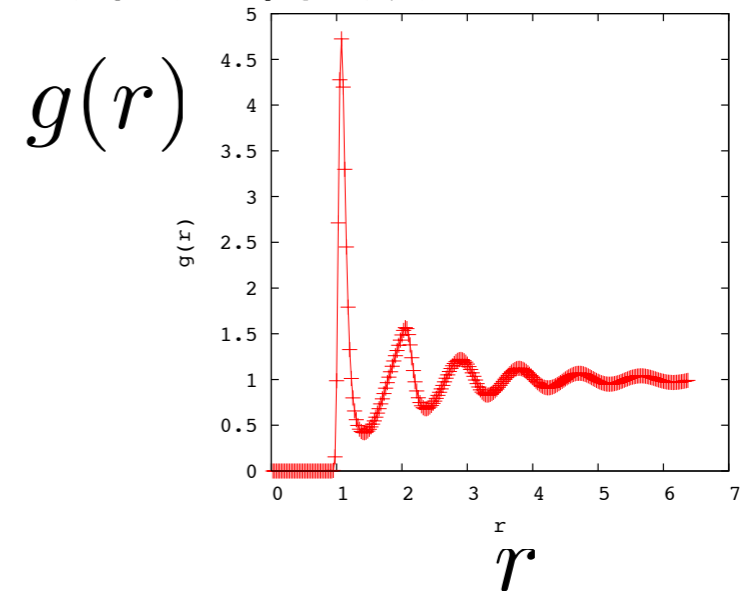


Fig. 2. Rings of watermelon.

動径分布関数

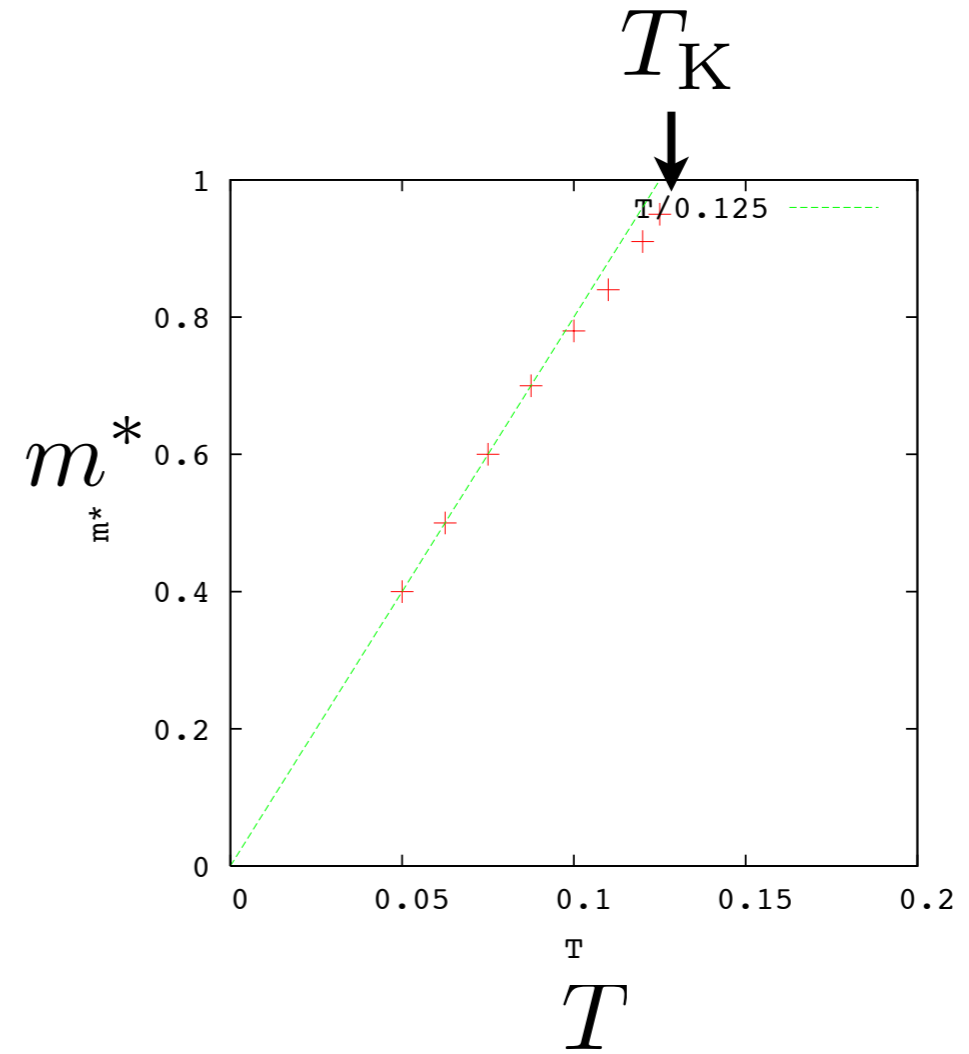
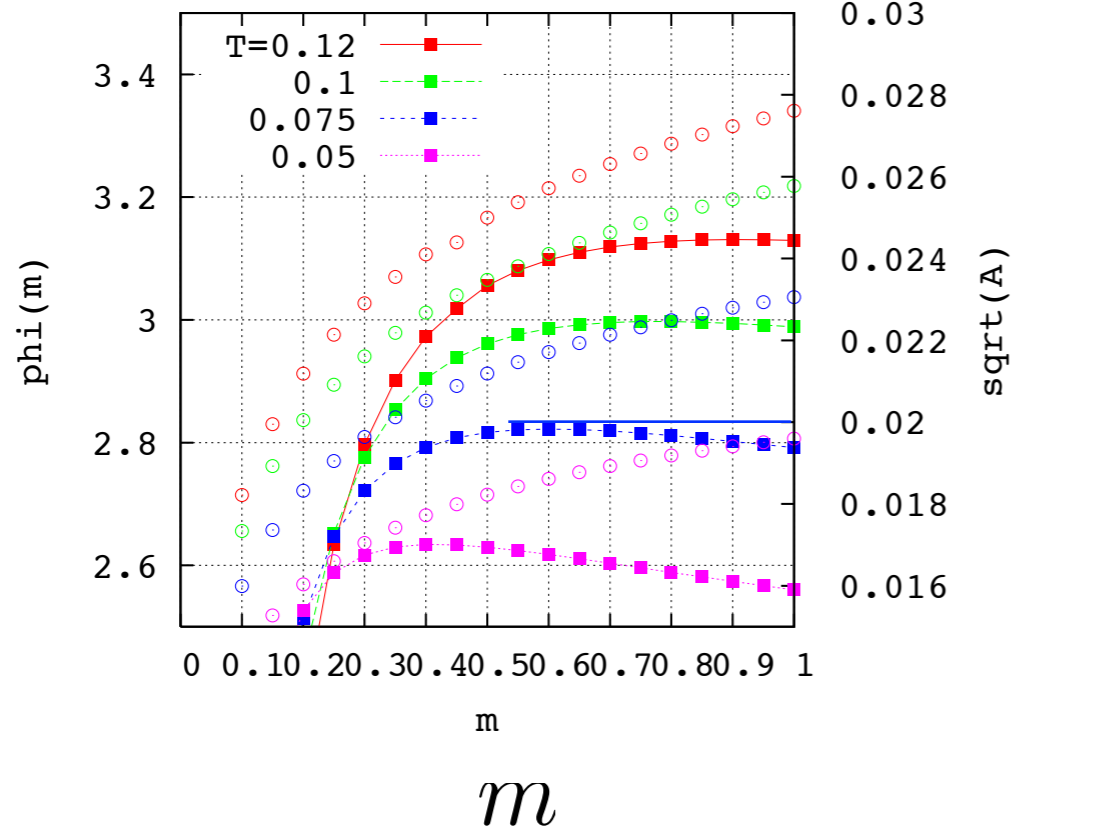


model : soft sphere

$$v(r) = 1/r^{12}$$

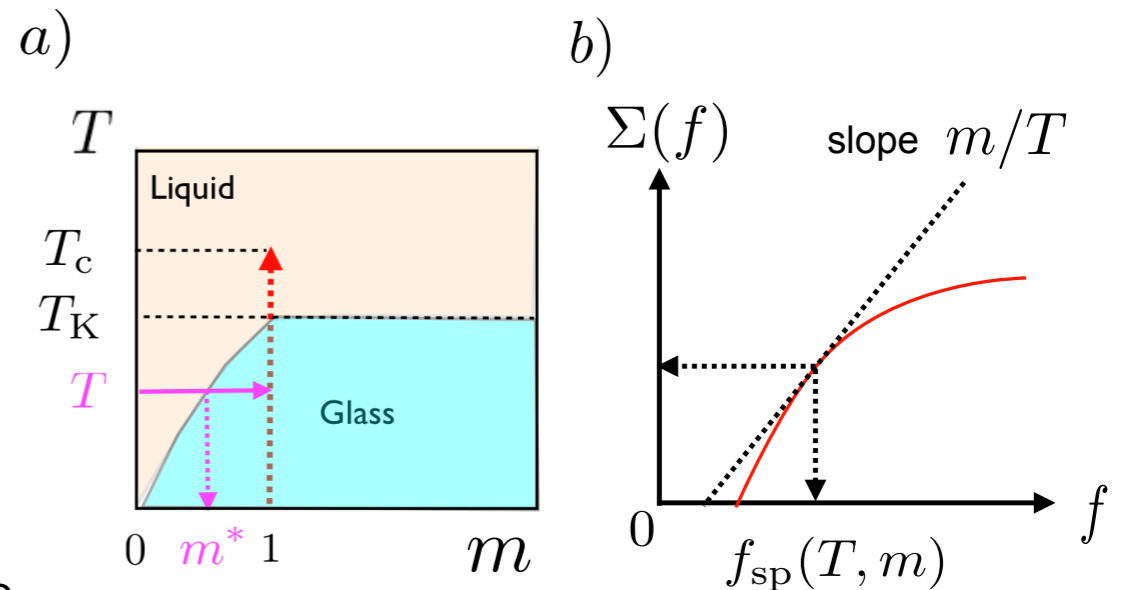
□ レプリカ数 m についての変分

$$G(m, T)$$



構造エントロピー (complexity)

$$\Sigma = \frac{m^2}{T} \frac{\partial G(m, T)}{\partial m}$$



R. Monasson, Phys. Rev. Lett. 75 2847 (1995).

M. Mezard and G. Parisi J. of Chem. Phys. 111 (1999) 1076

□モデル計算の例

Soft spheres

$$v(r_{ij}) = \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}} \right)^{12}$$

粒子サイズの異なる2成分混合系

$$\sigma_i = \sigma_A \text{ OR } \sigma_B$$

比熱

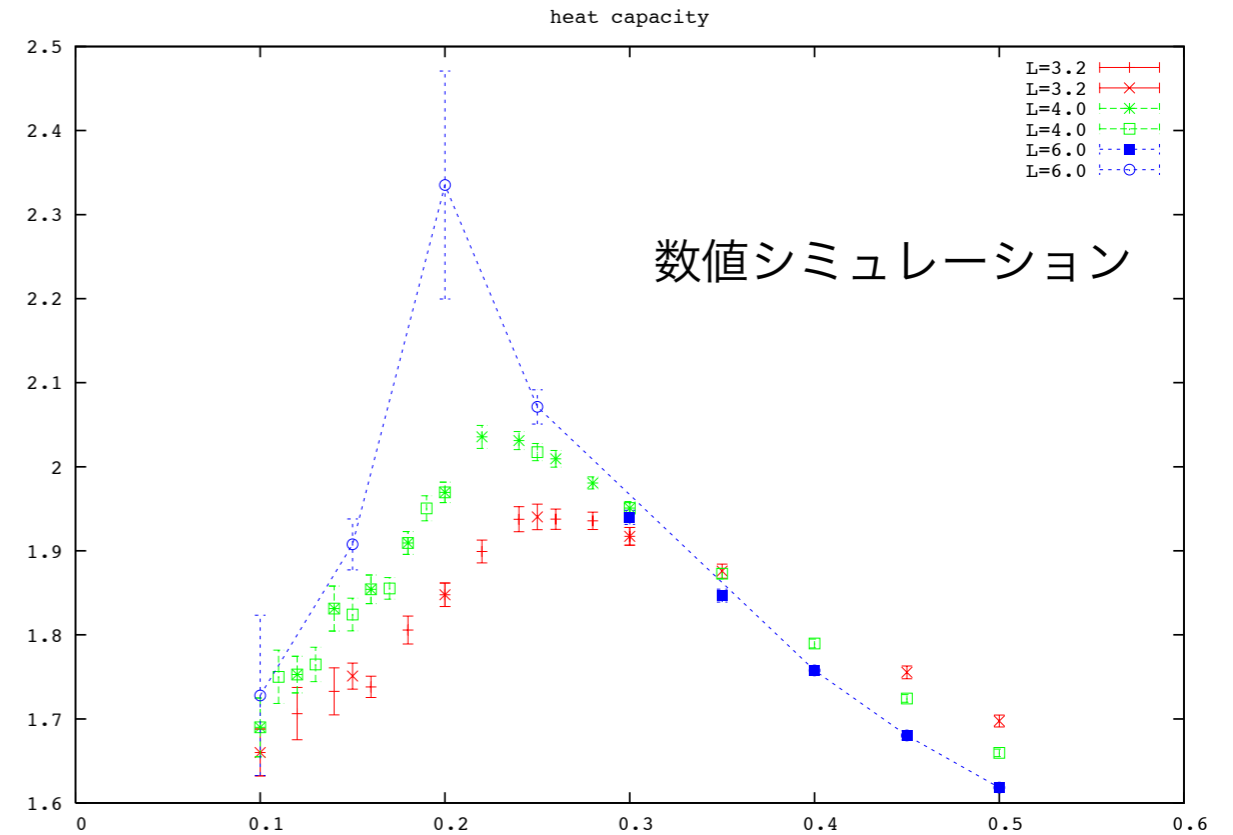
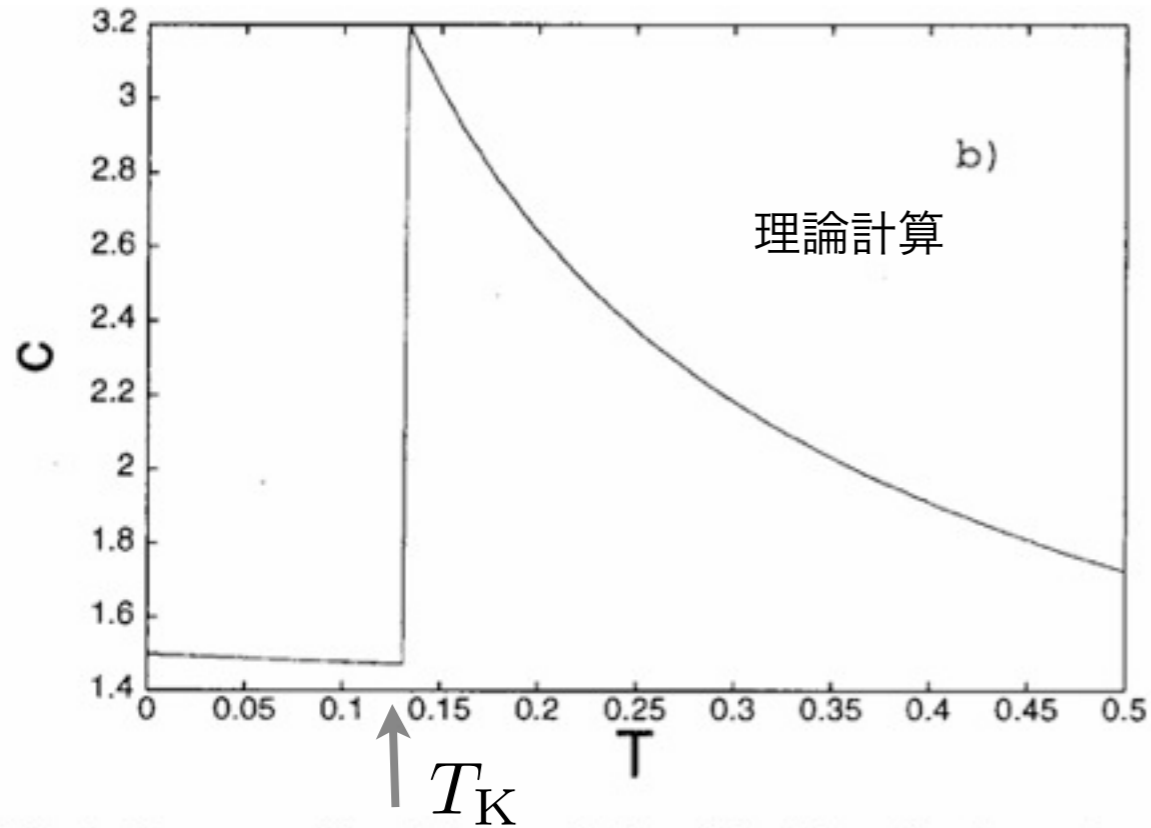


FIG. 5. The energy (a) and the specific heat (b) of the soft sphere mixture versus temperature, both in the liquid and in the glassy phase, from the harmonic resummation scheme.

same conditions as in the following reference

Coluzzi-Mezard-Parisi-Verrochio (1999) $T_K=0.12$ Binary Soft sphere
(replicated liquid approach by Mezard-Parisi)

Simulation Method: Swap Monte Carlo method
T. S. Grigera G. Parisi PRE 63 045102(R) 2001

1. 剛性：マクロとミクロ

2. ガラス転移、スピニングラス

3. クローン液体の方法：液体論とレプリカ法の融合

4. アモルファス固体の剛性：クローン液体法による理論計算

🔊 準安定状態「内」の応答、「間」の応答

🔊 クローン液体にシアをかける

🔊 剛性率のケージ展開

5. スピノダル点での固体の融解と *Rigidity crisis* : 平均場理論

6. まとめと今後の展望

■ 準安定状態「内」の応答、「間」をまたぐ応答

$$F = -T \ln Z \quad Z = \sum_{\alpha} e^{-N\beta f_{\alpha}}$$

α 準安定状態についての和

ずり応力

状態 α の内部応力

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\partial F}{\partial \gamma} = N \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} P_{\alpha} \quad \sigma_{\alpha} = \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial \gamma} \quad P_{\alpha} = e^{-N\beta f_{\alpha}} / Z$$

剛性率 (shear modulus)

$$\mu = \frac{\partial^2 F}{\partial^2 \gamma} = N \sum_{\alpha} c_{\alpha} P_{\alpha} - N^2 \beta \left[\sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^2 P_{\alpha} - \left(\sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} P_{\alpha} \right)^2 \right]$$

準安定状態「内」の剛性率

準安定状態「間」の応力のゆらぎ

“Plateau modulus”

$$N c_{\alpha} = N \frac{\partial^2 f_{\alpha}}{\partial^2 \gamma} = \left\langle \frac{\partial^2 H}{\partial \gamma^2} \right\rangle_{\alpha} - \beta \left[\langle \sigma^2 \rangle_{\alpha} - \langle \sigma \rangle_{\alpha}^2 \right]$$

ボルン項

準安定状態「内」の応力のゆらぎ

■ クローン液体にシアをかける

$$Z_m = \sum_{\alpha} e^{-N\beta(f_{\alpha}(\gamma_1) + f_{\alpha}(\gamma_2) + f_{\alpha}(\gamma_3) + \dots)}$$

$$F_m(\gamma) = F_m(0) + \sigma_{\alpha} \sum_a \gamma_a + \sum_{a,b} \frac{1}{2} \mu^{ab} \gamma_a \gamma_b + \dots$$

$$\mu^{ab} = \hat{\mu} \delta_{ab} + \tilde{\mu}$$

準安定状態「内」の剛性率 (plateau modulus) $\hat{\mu} = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} P_{\alpha}$

準安定状態「間」のゆらぎによる補正 $\tilde{\mu} = -N\beta \left[\sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^2 P_{\alpha} - \left(\sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} P_{\alpha} \right)^2 \right]$

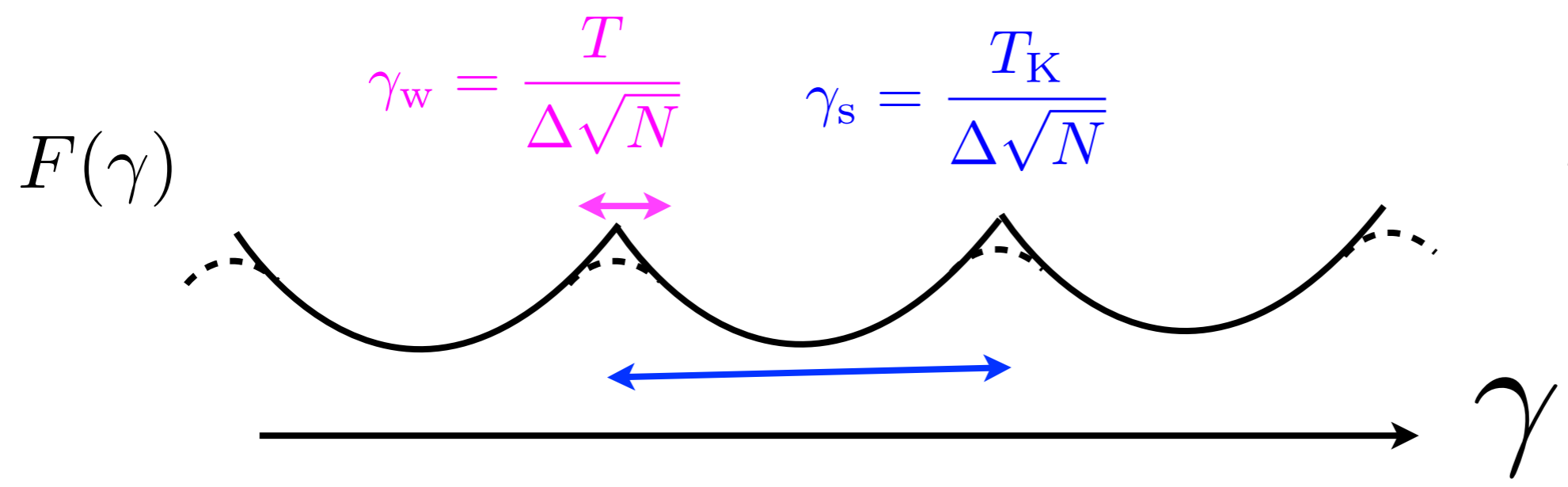
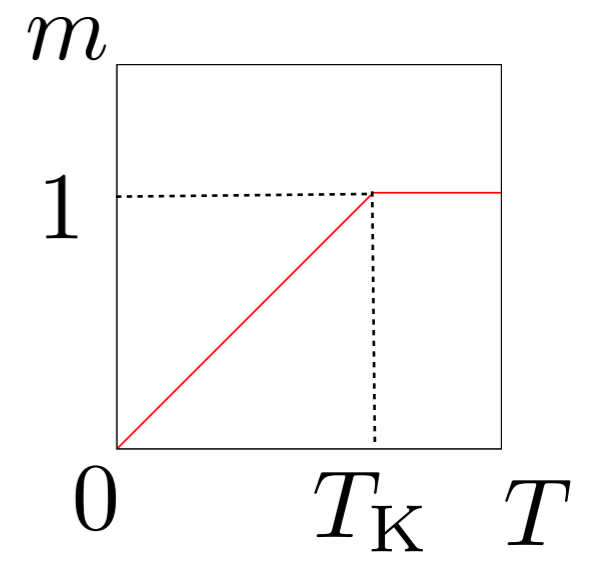
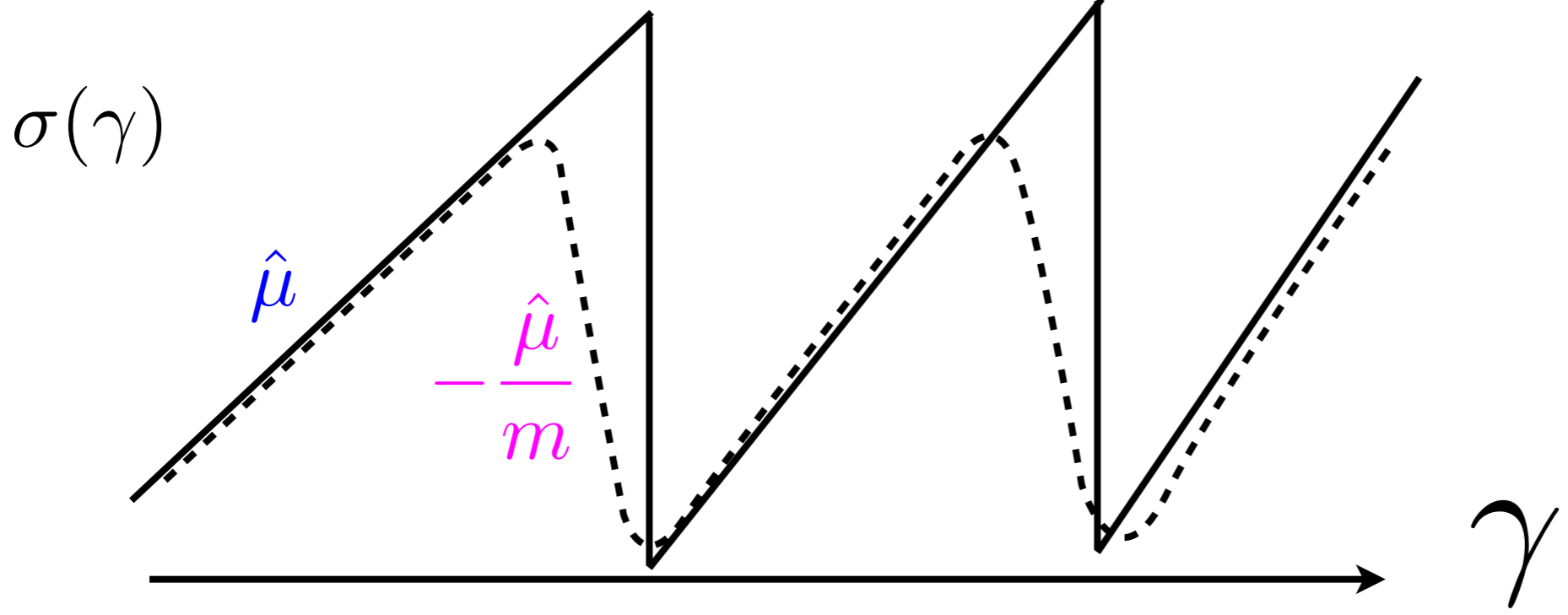
平均された剛性率

$$\mu = \sum_b \mu^{ab} = \hat{\mu} + m\tilde{\mu} = 0$$

at temperature $T^* = T/m$

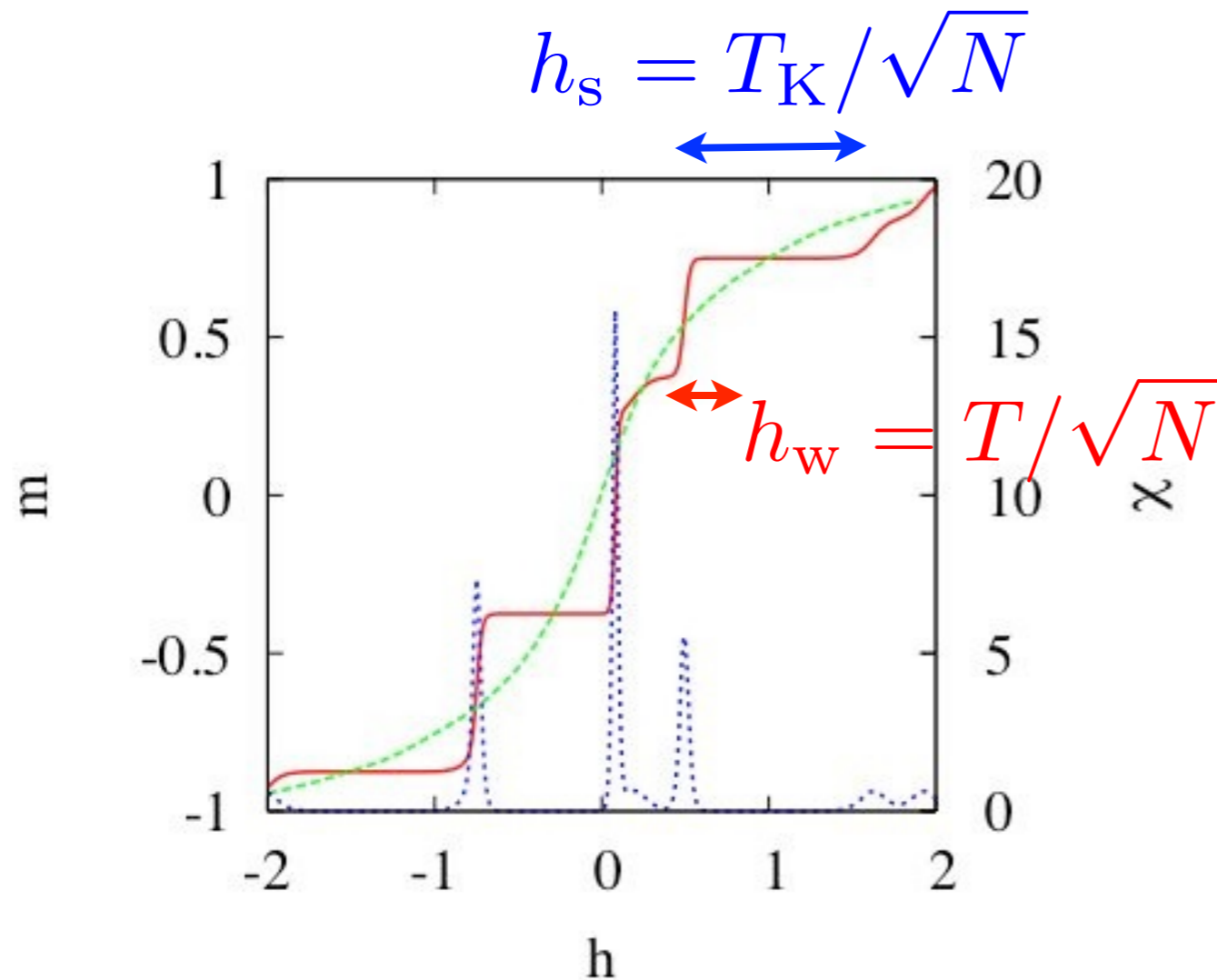
・ 準安定状態「内」と「間」のシアに対する応答

$$\mu_{ab} = \hat{\mu} \delta_{ab} - \frac{\hat{\mu}}{m} \quad \bar{\mu} = \sum_{b=1}^m \mu_{ab} = 0$$



$$m \simeq \frac{T}{T_K} \simeq \frac{\gamma_w}{\gamma_s}$$

• Step-wise response in mesoscopic spin-glass



Hajime Yoshino and Tommaso Rizzo,
Phys. Rev. B 77, 104429 (2008)

mean-field spin-glass



particle on a random potential
with a Hookian spring



“Burgers” turbulence
(Bouchaud-Mezard 1997)

$$\lim_{h \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \neq \lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{h \rightarrow 0}$$

Chaotic shuffling of equilibrium states

$$m = \frac{T}{T_K} = \frac{h_w}{h_s}$$

$$\overline{\chi} \sim N q_{EA} m$$

$$\overline{\chi^2} \sim N^2 q_{EA}^2 m$$

$$\overline{\chi^3} \sim N^3 q_{EA}^2 m(1 - m)$$

剛性率のケージ展開

$$\mu = \mu_0 + \mu_1 + \dots$$

$$\mu_{ab} = \langle b \rangle \delta_{ab} - \beta [\langle \sigma_a \sigma_b \rangle - \langle \sigma_a \rangle \langle \sigma_b \rangle]$$

$$\mu_{ab} = \hat{\mu} \delta_{ab} + \tilde{\mu}$$

0次のオーダー

$$\mu_0 = \langle b \rangle_* \delta_{ab} - \beta [\langle \sigma^2 \rangle_* - \langle \sigma \rangle_*^2]$$

$$\sum_{a=1}^m (\mu_0)_{ab} = 0$$

1次のオーダー

$$\mu_1 = \left[J_1 - \frac{1-m}{m} (J_2 + J_3) \right] (1 - m \delta_{ab})$$

$$\sum_{a=1}^m (\mu_1)_{ab} = 0.$$

$$J_1 = c \frac{1}{N} \sum_i \sum_{j_1 (\neq i)} \sum_{j_2 (\neq i)} \beta^* \langle \nabla_{ij_1} \sigma_{ij_1} \cdot \nabla_{ij_2} \sigma_{ij_2} \rangle_*$$

$$J_2 = -c \sum_{i < j} \sum_{\gamma} \langle \nabla_{ij}^2 b_{ij} \rangle_*$$

$$J_3 = c \beta^* \sum_{i < j} \sum_{k < l} [\langle b_{ij} \nabla_{kl}^2 v(r_{kl}) \rangle_* - \langle b_{ij} \rangle_* \langle \nabla_{kl}^2 v(r_{kl}) \rangle_*]$$

剛性率のケージ展開

$$\mu_{ab} = \hat{\mu}\delta_{ab} + \tilde{\mu}$$

$$m \sim \frac{T}{T_K} \quad m = 1 \quad (T > T_K)$$

全てのゆらぎについて
平均化した応答

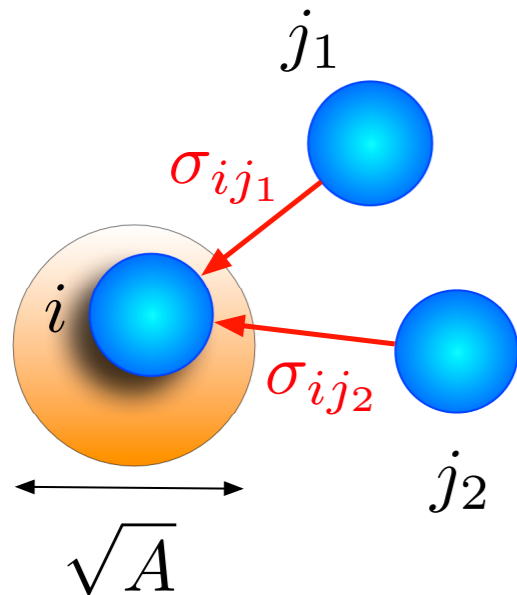
$$\sum_b \mu_{ab} = 0$$

準安定状態内の応答

$$\hat{\mu} = \langle b \rangle_* - mJ_1 + (1 - m)(J_2 + J_3)$$

準安定状態「間」のゆら
ぎによる補正項

$$m\tilde{\mu} = -\beta^* (\langle \sigma^2 \rangle_* - \langle \sigma \rangle_*^2) + J_1 - (J_2 + J_3)(1 - m)$$



$$J_1 = c \frac{1}{N} \sum_i \sum_{j_1 (\neq i)} \sum_{j_2 (\neq i)} \beta^* \langle \nabla_{ij_1} \sigma_{ij_1} \cdot \nabla_{ij_2} \sigma_{ij_2} \rangle_*$$

$$J_2 = -c \sum_{i < j} \sum_{\gamma} \langle \nabla_{ij}^2 b_{ij} \rangle_*$$

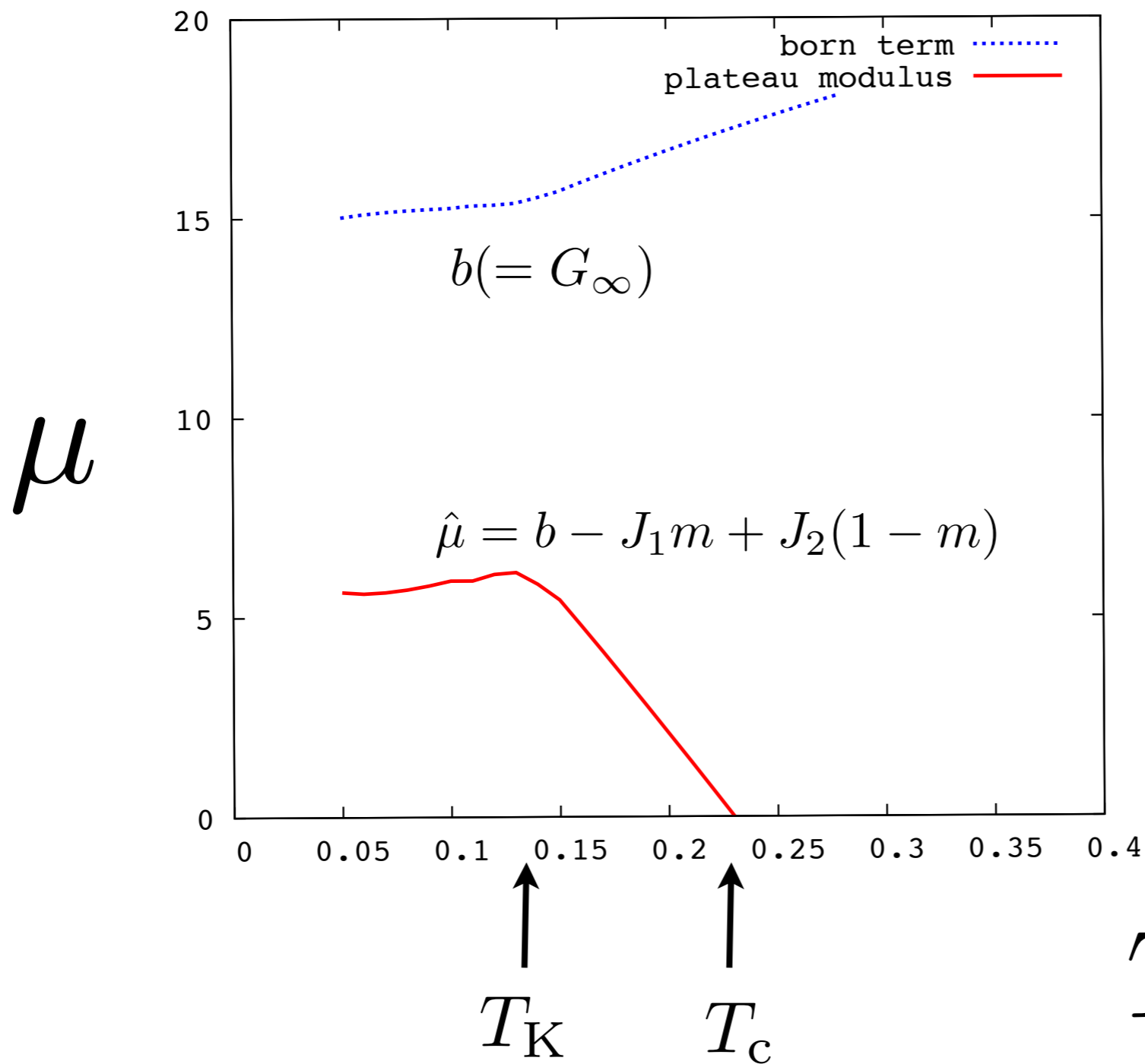
$$J_3 = c\beta^* \sum_{i < j} \sum_{k < l} [\langle b_{ij} \nabla_{kl}^2 v(r_{kl}) \rangle_* - \langle b_{ij} \rangle_* \langle \nabla_{kl}^2 v(r_{kl}) \rangle_*]$$

$$c = 2 \frac{A}{m} = \frac{d}{\beta^* \frac{1}{N} \sum_{i < j} \langle \nabla^2 v(r_{ij}) \rangle_*}$$

剛性率のモデル計算

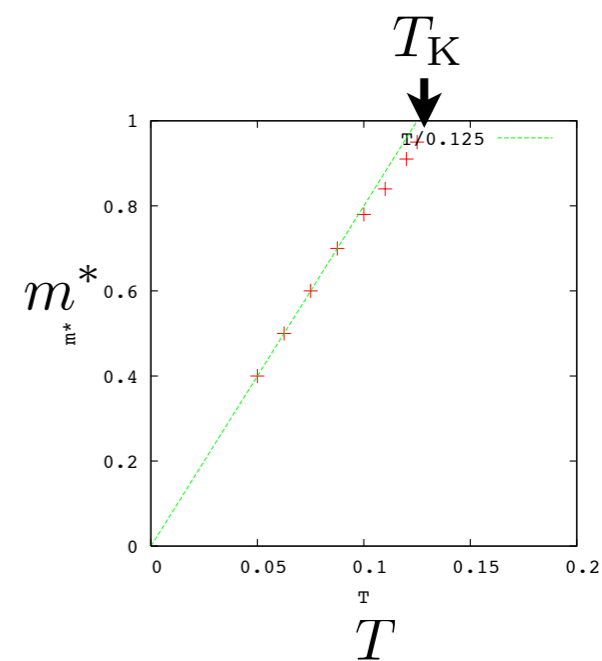
2成分ソフトコア系 (3dim)

Hajime Yoshino and Marc Mezard, Phys. Rev. Lett. 105, 015504 (2010)



$$\sigma_i = \sigma_A \text{ OR } \sigma_B$$

$$v(r_{ij}) = \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}} \right)^{12}$$



Coluzzi-Mezard-Parisi-Verrochio (1999)
 $T_K = 0.12$

J. N. Roux, J. L. Barrat, and Hansen (1989)
 $T_{MCT} \simeq 0.23$

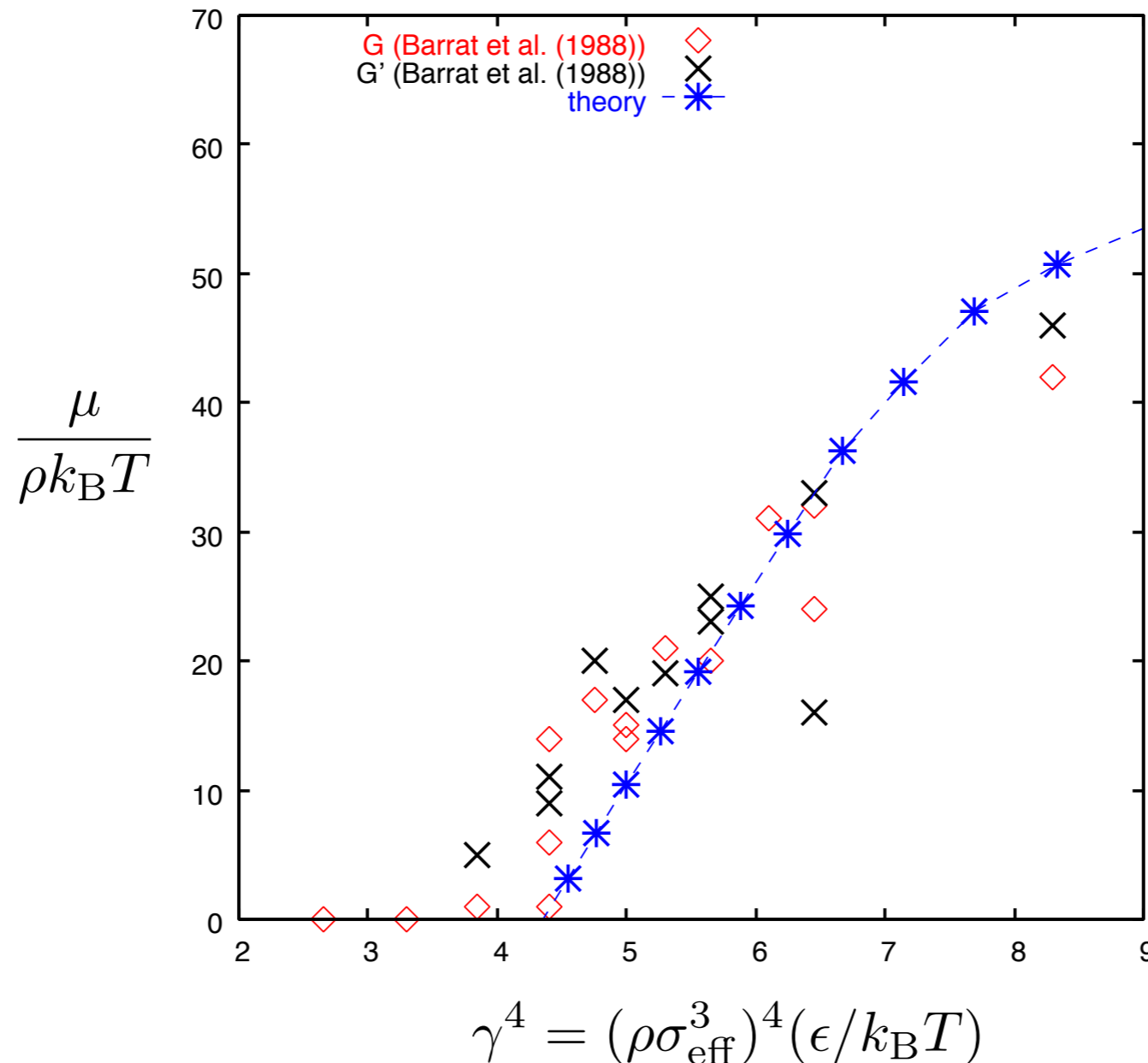
数値シミュレーションとの比較

2成分ソフトコア系 (3dim)

分子動力学(MD)シミュレーション

J. L. Barrat, J. -N. Roux, J.-P. Hansen and M. L. Klein,
Europhys. Lett., 7 (1988) 707.

$$N = 3456$$



J. L. Barrat, J. -N. Roux, J.-P. Hansen, Chem. Phys., 149 (1990) 197.

$$\gamma_c \simeq 1.45 \rightarrow (\rho^4 T)_c \simeq 0.23$$

1. 剛性：マクロとミクロ

2. ガラス転移、スピニングラス

3. クローン液体の方法：液体論とレプリカ法の融合

4. アモルファス固体の剛性：クローン液体法による理論計算

5. スピノダル点での固体の融解と *Rigidity crisis* : 平均場理論

🔊 スピノダル点での剛性率の振る舞いは連続？不連続？

Nagele-Bergenholtz, J. Chem. Phys. 108 9893 (1988)

Szamel-Flenner, arXiv:1106.5588

🔊 過熱した結晶/粉体モデルでの *unjamming*

🔊 平均場理論：過熱した強磁性スピンモデル

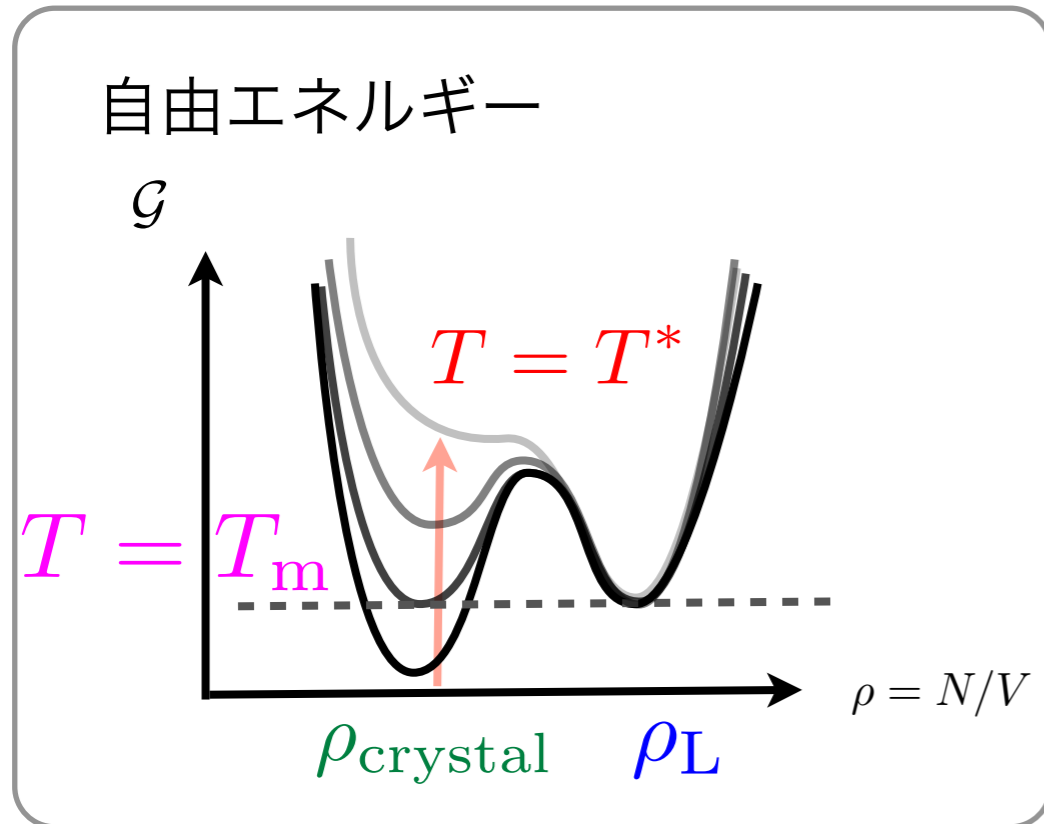
🔊 平均場理論：ガラス

6. まとめと今後の展望

スピノダル点での固体の融解

F. Krzakala and L. Zdeborova, J. Chem. Phys. 134, 034512 (2011), J. Chem. Phys. 134, 034513 (2011).

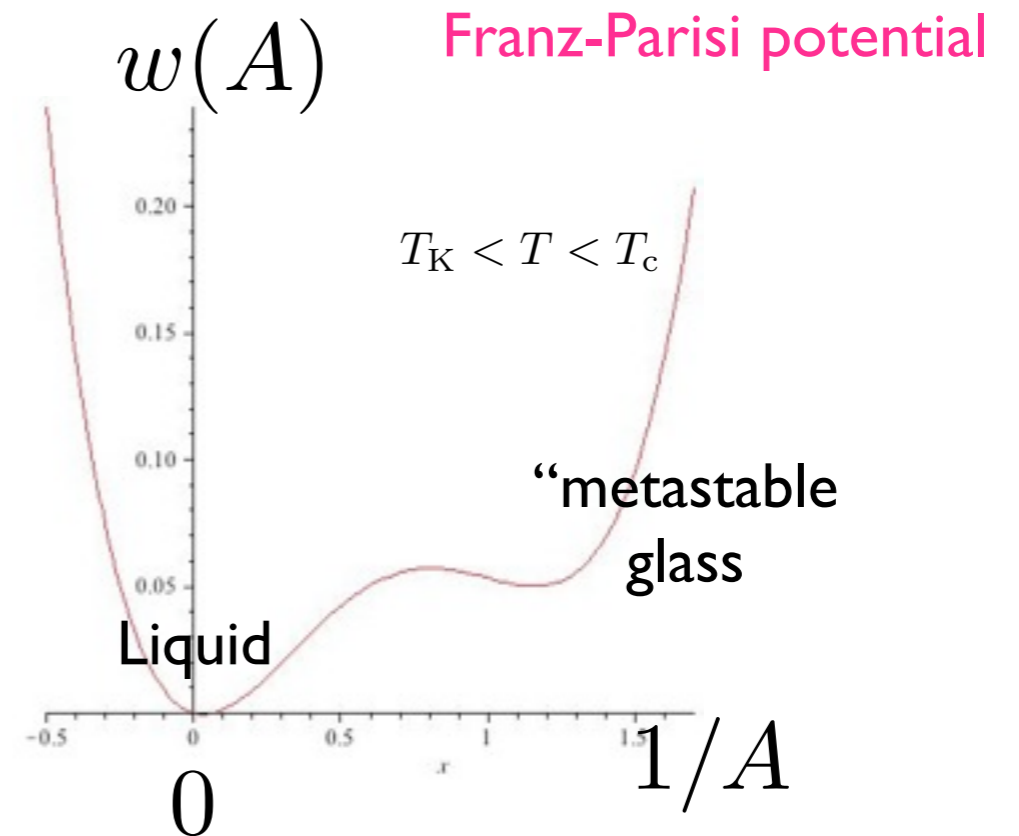
結晶の過熱(superheating)



“サドルノード分岐”

M. Iwata and S. Sasa., J. Phys. A: Math. Theor. 42, 075005 (2009).

ガラス(MCT転移点)

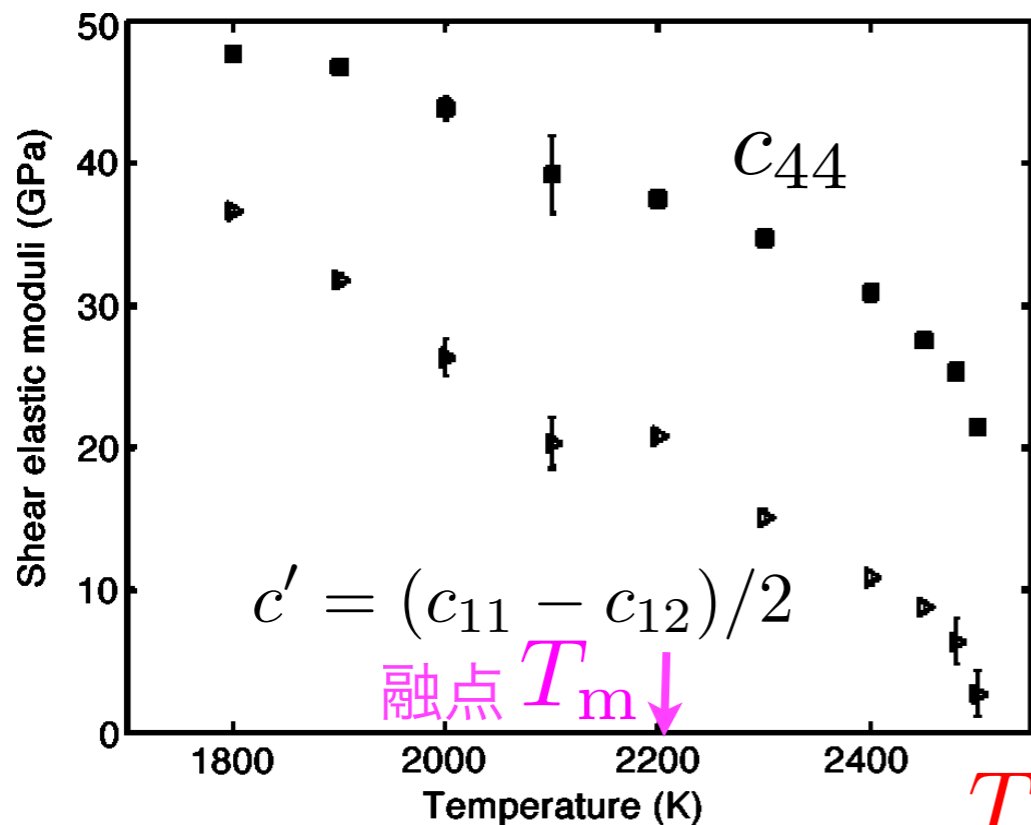


Marginal stability at T_c

see for a review

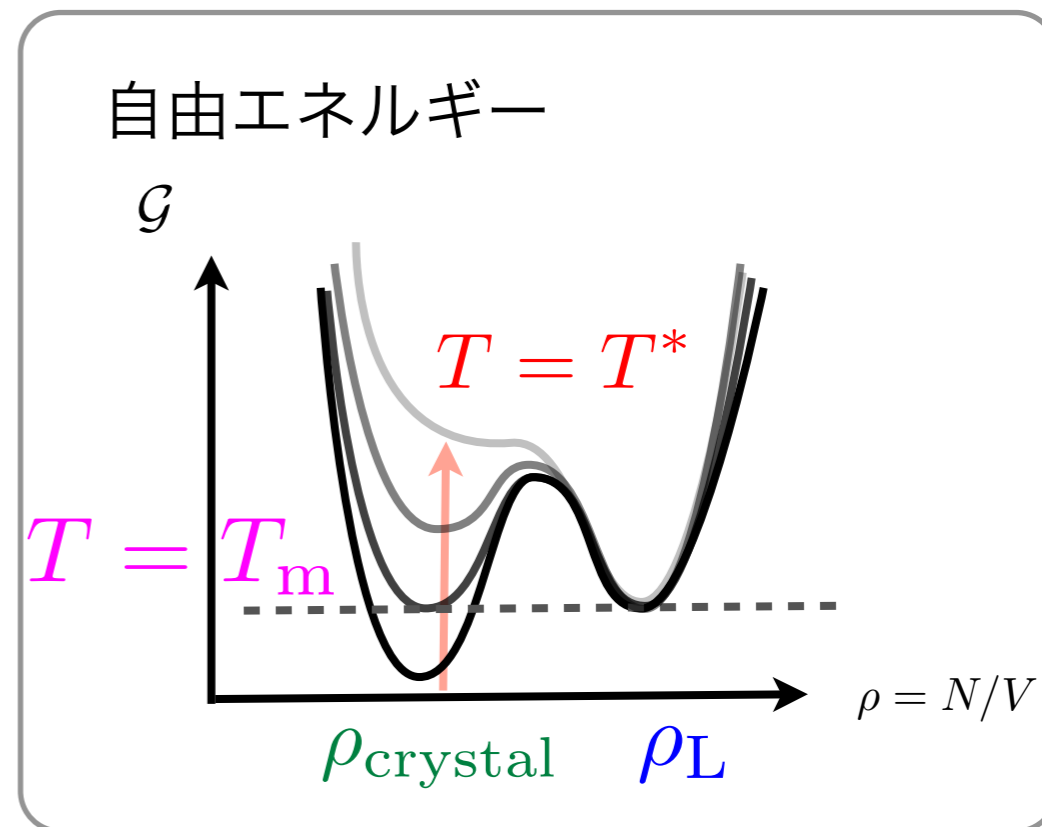
A. Cavagna, Phys. Rep. 476 51 (2009).

結晶の剛性率の計算例



T^* スピノダル温度

FIG. 1. Variation of C' (triangles) and C_{44} (squares) with temperature. The error bars represent the statistical uncertainty.



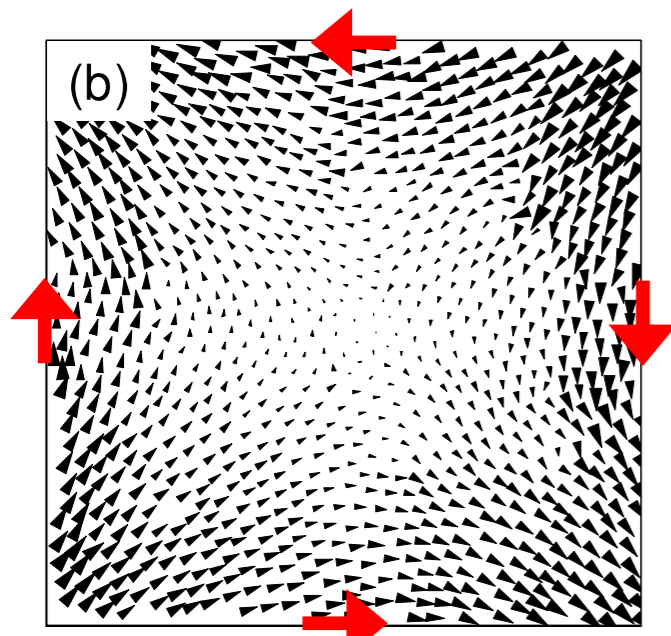
MD Simulation (BCC crystal)
Sorkin-Polurak-Adler (2003)

注：cubic対称性のために2種類のshear-modulusが存在。
(等方的な系では $c'=c_{44}$)

Born's criteria for melting $\mu = 0$
M. Born, J. Chem. Phys, 591 (1939)

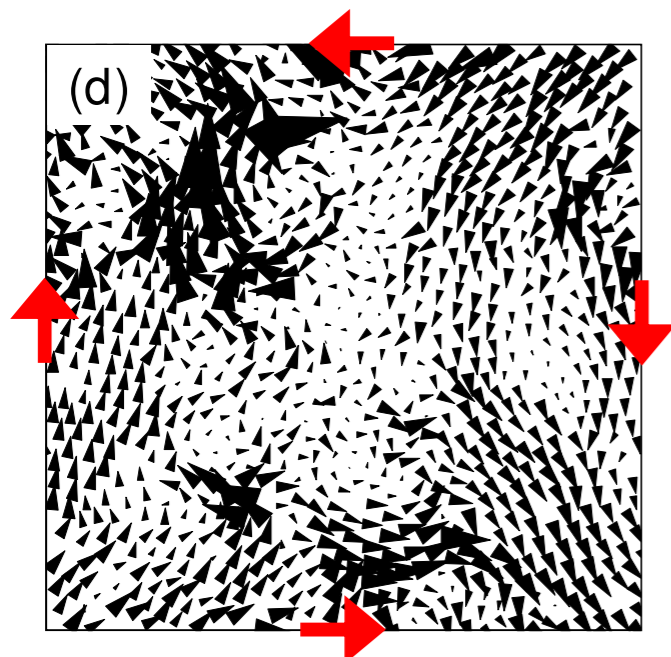
Jamming状態での変位場

$2 \text{ dim } (z_c = 4)$



$z=5.87$

非アフィン変形による補正を入れないと不連続。



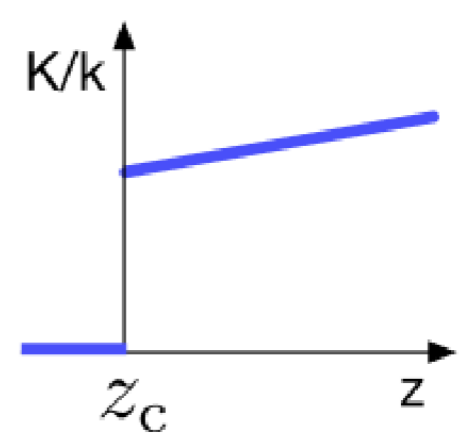
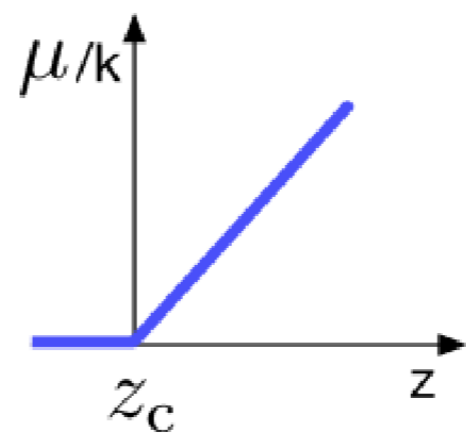
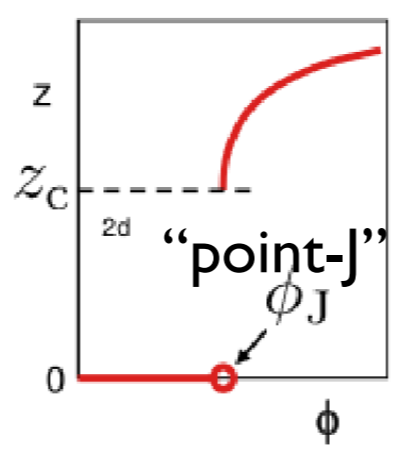
$z=4.09$

強い非アフィン変形

平均接触点数

剛性率

体積弾性率



$k = V''(r_{av})$

Ellenbroek W G, van Hecke M and van Saarloos W
2009, arXiv:0911.0944

Rigidity crisis : (I) superheated ferromagnet

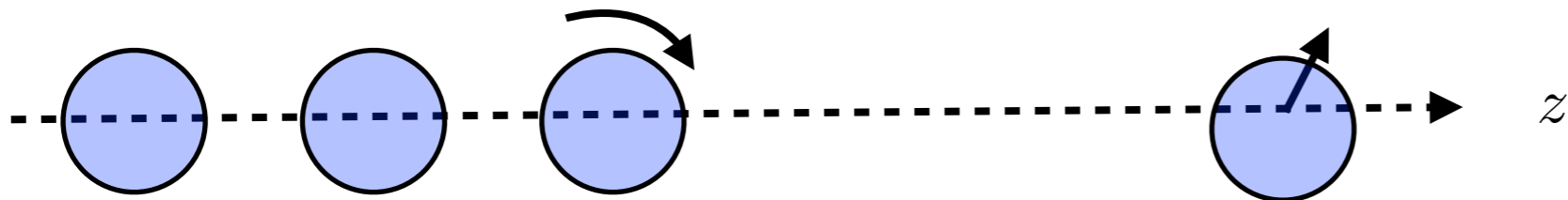
秩序パラメータ $\vec{m}(\mathbf{r}) = m(\mathbf{r})(\cos(\theta(\mathbf{r})), \sin(\theta(\mathbf{r})))$

$$F[\vec{m}] = \int d^d r \left[\frac{c}{2} (\nabla \vec{m}(\mathbf{r}))^2 + w(m^2(\mathbf{r})) \right]$$

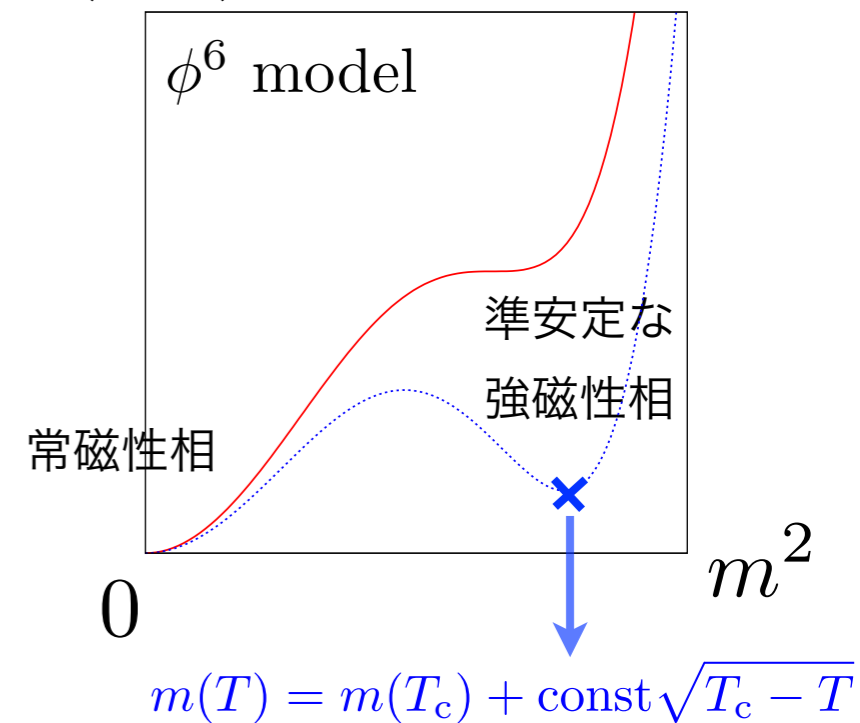
$$= \int d^d r \left[\underbrace{\frac{cm^2(\mathbf{r})}{2} (\nabla \theta(\mathbf{r}))^2}_{\text{transverse}} + \underbrace{\frac{c}{2} (\nabla m(\mathbf{r}))^2 + w(m^2(\mathbf{r}))}_{\text{longitudinal}} \right]$$

$$\theta(\mathbf{r}) \equiv \gamma \mathbf{z} + \delta\theta(\mathbf{r})$$

$$m(\mathbf{r}) \equiv m + \delta m(\mathbf{r})$$



$w(m^2)$



Rigidity crisis : (I) superheated ferromagnet

秩序パラメータ $\vec{m}(\mathbf{r}) = m(\mathbf{r})(\cos(\theta(\mathbf{r})), \sin(\theta(\mathbf{r})))$

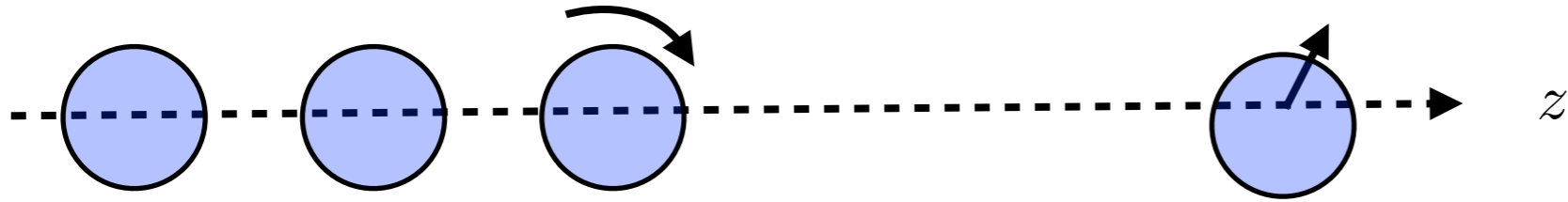
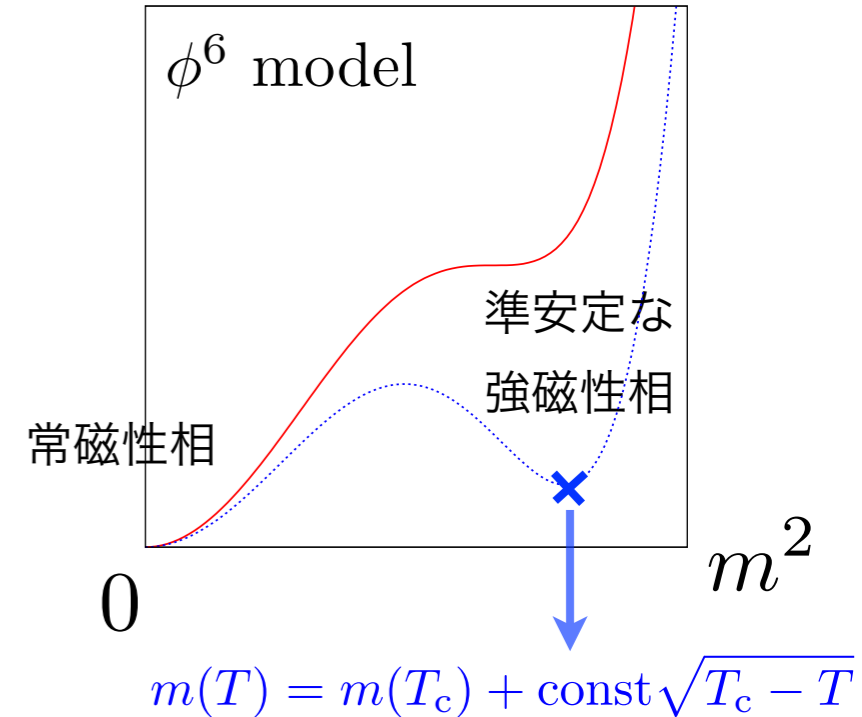
$w(m^2)$

$$F[\vec{m}] = \int d^d r \left[\frac{c}{2} (\nabla \vec{m}(\mathbf{r}))^2 + w(m^2(\mathbf{r})) \right]$$

$$= \int d^d r \left[\underbrace{\frac{cm^2(\mathbf{r})}{2} (\nabla \theta(\mathbf{r}))^2}_{\text{transverse}} + \underbrace{\frac{c}{2} (\nabla m(\mathbf{r}))^2 + w(m^2(\mathbf{r}))}_{\text{longitudinal}} \right]$$

$\theta(\mathbf{r}) \equiv \gamma \mathbf{z} + \delta\theta(\mathbf{r})$

$m(\mathbf{r}) \equiv m + \delta m(\mathbf{r})$



$$F[\vec{m}] = \int d^d r \left[\underbrace{\frac{cm^2}{2} \gamma^2 + \frac{cm^2}{2} (\nabla \delta\theta(\mathbf{r}))^2}_{\text{transverse}} + 2cm\delta m(\mathbf{r})(\nabla \delta\theta(\mathbf{r}) \cdot \gamma) \right.$$

$$\left. + \underbrace{\frac{c}{2} (\nabla \delta m(\mathbf{r}))^2 + w(m^2) + \frac{w''(m^2)}{2} \delta^2 m(\mathbf{r}) + \dots}_{\text{longitudinal}} \right]$$

縦/横のゆらぎの結合

bareなスピン波の剛性: T_c で不連続

γ 積分

$$F_{\text{eff}}/V \equiv -k_B T/V \log \int d\gamma e^{-\beta F[\vec{m}]} = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \left[\frac{cm^2}{2} k^2 |\delta\theta_k|^2 + (ck^2 + W''(m^2)) |\delta m_k|^2 + \dots \right]$$

$$- 2c \int \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{d^d k'}{(2\pi)^d} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') \delta m_k \delta m_{-k'} \delta\theta_{-k} \delta\theta_{k'} + \dots$$

Rigidity crisis : (I) superheated ferromagnet

秩序パラメータ $\vec{m}(\mathbf{r}) = m(\mathbf{r})(\cos(\theta(\mathbf{r})), \sin(\theta(\mathbf{r})))$

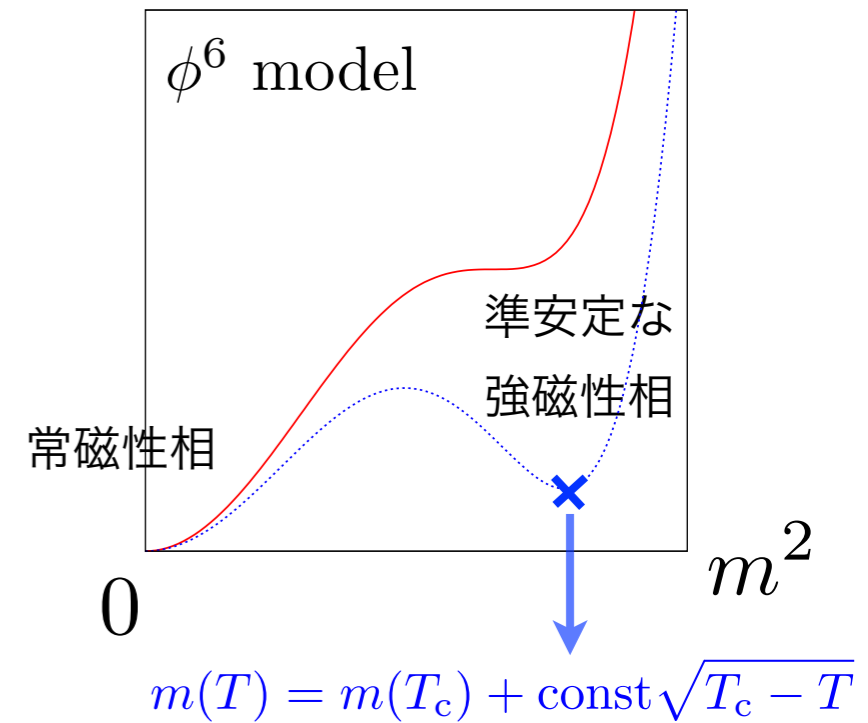
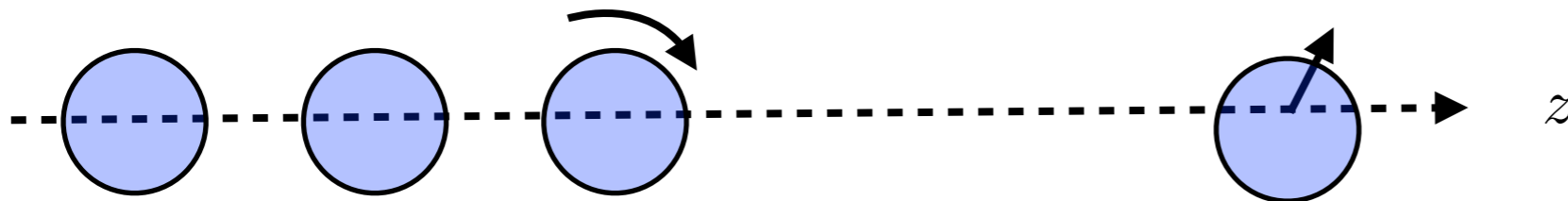
$w(m^2)$

$$F[\vec{m}] = \int d^d r \left[\frac{c}{2} (\nabla \vec{m}(\mathbf{r}))^2 + w(m^2(\mathbf{r})) \right]$$

$$= \int d^d r \left[\underbrace{\frac{cm^2(\mathbf{r})}{2} (\nabla \theta(\mathbf{r}))^2}_{\text{transverse}} + \underbrace{\frac{c}{2} (\nabla m(\mathbf{r}))^2 + w(m^2(\mathbf{r}))}_{\text{longitudinal}} \right]$$

$\theta(\mathbf{r}) \equiv \gamma \mathbf{z} + \delta\theta(\mathbf{r})$

$m(\mathbf{r}) \equiv m + \delta m(\mathbf{r})$



F_L^{eff} $\equiv -k_B T \ln \int d\gamma D[\delta\theta] e^{-\beta F[\vec{m}]} = V \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{G_k^{-1}}{2} |\delta m_k|^2 + \dots$

$G_k^{-1} = ck^2 + w'' - \frac{4k_B T}{m^2}$

スピノダル点 $\lim_{T \rightarrow T_c} G_{k=0}^{-1} = 0$

逆帯磁率

F_T^{eff} $\equiv -k_B T \ln \int d\gamma D[\delta m] e^{-\beta F[\vec{m}]} = V \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} k^2 \mu_k |\delta\theta_k|^2 + \dots$

スピン波の剛性 $\mu_k = cm^2 \left(1 - \frac{4k_B T}{m^2 (ck^2 + w'')} \right)$

$\mu_{k=0} \propto T_c - T$

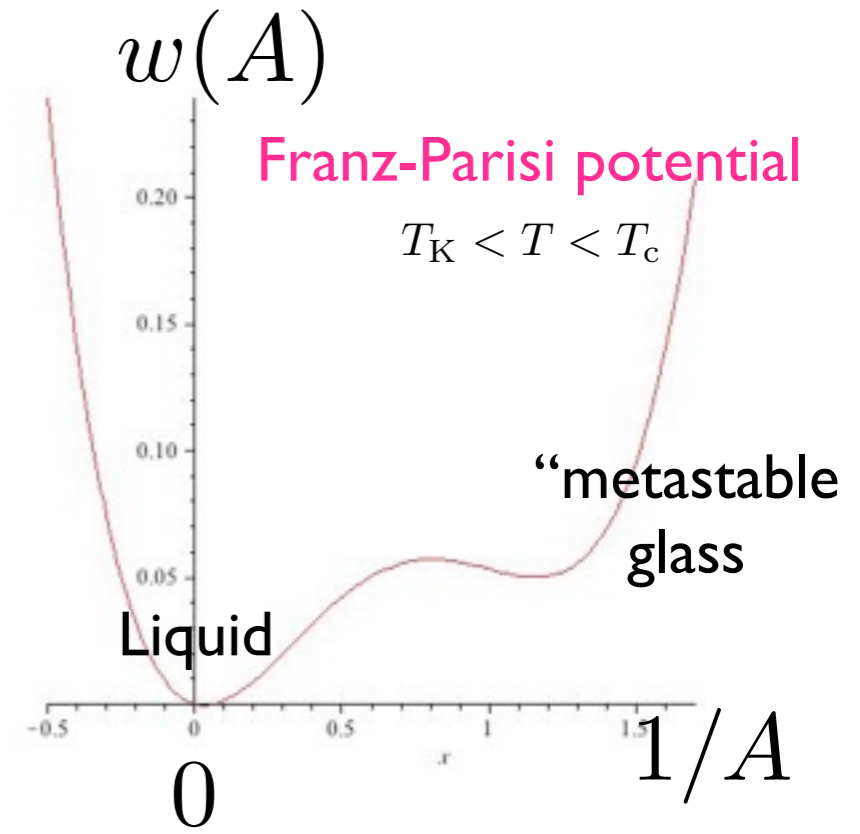
■ Rigidity crisis : (2) Glasses

$$F[A, \gamma] = \int d^d r \left[\frac{\hat{\mu}(A(\mathbf{r}))}{2} \gamma^2(r) + \frac{c}{2} (\nabla A(\mathbf{r}))^2 + w(A(\mathbf{r})) \right]$$

シアひずみのエネルギー

ボルン項 応力のβ緩和 $\hat{\mu}(A) = b - J_1(A)$	$J_1(A) = 2\beta \langle \Xi^2 \rangle_T A$
---	---

$A(\mathbf{r}) = A + \delta A(\mathbf{r})$ ケージサイズのゆらぎ	$\gamma(r) = \gamma + \delta \gamma(r)$ シアひずみ
--	--



まとめと展望

📌 **Review: 線形粘弾性、過冷却液体とガラス、クローン液体論** (スピングラス平均場理論との関係) 、

📌 **過冷却液体・ガラスの剛性率の第一原理的計算(クローン液体論)**

Hajime Yoshino and Marc Mezard, Phys. Rev. Lett. 105, 015504 (2010)

ソフトコア系でのモデル計算：数値シミュレーションと良く一致

展望：アモルファス物質(金属ガラス、コロイドガラス、..)の物質設計 (力学特性)

📌 **スピノダル点での固体の *Rigidity crisis*** (*Born's criteria of melting*)

秩序パラメータ、体積弾性率などは不連続、しかし剛性は連続的振る舞い)

Ex. *superheating*した結晶、粉体の *unjamming*、ガラス(*under debate*)

非アフィン変形が重要：ケージ内のゆらぎ(β 緩和)、ケージサイズのゆらぎ(不均一性)、e.t.c. ...

平均場理論： 縦/横のゆらぎの結合

📌 **課題: 塑性(降伏現象) → ガラスのダイナミックス(動的不均一性、レオロジー、エイジング)**