



ガラスの限界安定性

ガラスの脆さを物理学で理解してみよう

水野英如 Hideyuki MIZUNO

液体では分子は無秩序な状態で熱運動している。その液体を急冷して、分子が無秩序な状態のまま固化させたものが「ガラス」である。物理学の世界では、規則的な結晶と対比して、ガラスを無秩序な固体あるいは不規則な固体と呼ぶ。ガラスと聞いて、何をイメージするだろうか。「脆い」、「割れやすい」、「壊れやすい」というイメージがあるのではないだろうか。実際にガラスは、割れ物として注意深く扱われる。近年、ガラスの物理学の発展に伴い、ガラスの脆さを象徴する概念として「限界安定性 (英語では marginal stability)」が特別な注目を集めている。レプリカ理論や有効媒質理論といった代表的な理論は共通して、ガラスがギリギリ安定であることを主張する。本稿では、ガラスがギリギリ安定な固体であることを、ガラスの力学物性と熱物性から解説する。日常生活で経験する「ガラスの脆さ」を物理学の観点から理解してみよう。

はじめに: ガラスの物理学

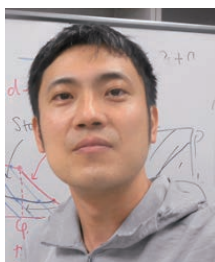
物理学の世界では、結晶と対比してガラスは「無秩序な固体」、「不規則な固体」と呼ばれる。結晶では分子は規則的な格子構造上に配置するのに対して、ガラスでは分子は無秩序・不規則な状態で配置する。そのため、ガラスを物理学で扱うには結晶に用いてきた規則性を基盤とする手法を使うことはできず、それとは真逆の不規則性を基盤とする手法が必要になる。大雑把に言うと、物理学の見地から不規則性およびそれに由来する物性や現象を理解・記述しようと試みる学問を「ガラスの物理学」と言う。

ガラスの物理学では、これまでに様々な理論が提案されてきた。その中で代表的なものとして、「レプリカ理論」と「有効媒質理論 (コヒーレント・ポテンシャル近似理論とも呼ばれる)」がある。レプリカ理論は、スピニングラスを記述する理論として発展してきた。2021年ノーベル物理学賞を受賞したジョルジョ・パリージ博士 (イタリア) による貢献が大きい。一方で有効媒質理論は、不規則な合金の電子物性 (金属・非金属転移など) を記述する理論として発展してきた。日本人では米沢富美子先生による貢献が大きい。

みずの・ひでゆき

東京大学大学院総合文化研究科 助教
〔経歴〕2012年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了。フランス・グルノーブル大学博士研究員、ドイツ・航空宇宙センター博士研究員、京都大学福井謙一記念研究センター特任助教を経て、16年より現職。〔専門〕化学物理、ソフトマター物理。

E-mail: hideyuki.mizuno@phys.c.u-tokyo.ac.jp



近年、これらの理論が、分子が不規則に配置した「ガラス」に応用された¹⁻³⁾。両理論は定式化の方法は全く異なるが、興味深いことにどちらも共通してガラスが限界安定 (ギリギリ安定) であることを主張する。その理屈は次のとおりである。不安定な液体が急冷されると、その不安定性が次々と解消されていき、ちょうど安定性を得たタイミングで固化の過程が止まり、ガラスが形成される。こうしてできたガラスは安定と不安定のちょうど境界、すなわちギリギリ安定というわけである。本稿ではガラスの脆さを象徴した「限界安定性」を、ガラスの力学物性と熱物性から見ていこう。

固体の安定性と不安定性

最初に準備として安定性と不安定性の話をしよう。一般にある系が安定か不安定かは擾乱に対する応答をみることで判定できる。系が擾乱を受けると、その状態が乱れる。乱れても元の状態に戻る場合は「安定」と判定される。逆に、乱れたことによって著しい応答が発生して、系の状態が元に戻らない場合は「不安定」と判定される。簡単な例として図1に示すボールの例を考えてみよう。図1aではボールは谷底で静止している。この場合、ボールの位置をずらしても、ボールは元の谷底に戻る。すなわち、安定である。一方で、図1bではボールは山頂で静止している。この場合、ボールの位置をずらすと遠くへと転がって行ってしまい、元の山頂に戻ることはない。すなわち、不安定である。

では、結晶やガラスといった「固体」の安定性と不安定性を考えてみよう。固体に加える擾乱として力学的な歪みが考えられる。図2aでは例として剪断変形

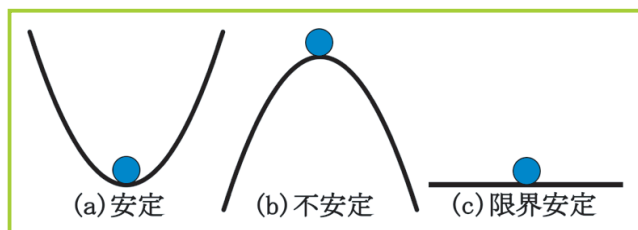


図1 ボールの安定性と不安定性。ボールが (a) 安定, (b) 不安定, (c) 限界安定な状態で静止している

させた場合を示す。そこで、固体に力を与えて歪ませた後に力を除いたとき、固体がどのように応答するかを考えてみよう。安定である場合、力を与えている間は「弾性変形」をして、その後力を除いたときは元の形に戻る。逆に不安定である場合は、力を与えたときに「塑性変形」あるいは「破壊」といった著しい応答が生じて、力を除いても元の形に戻ることはない。

一般に結晶は安定である。結晶に力を与えて歪めると弾性変形し、力を抜くと元の形に戻る。結晶とは対照的に、レプリカ理論¹⁾と有効媒質理論^{2,3)}はガラスが限界安定（ギリギリ安定）であることを主張する。

ガラスの限界安定性と力学物性

準備ができたので限界安定性の話に入っていこう。限界安定とは安定と不安定の境界を指す。図1のボールの例では、図1cのようにボールが平面上に静止している状況が限界安定に対応する。この場合、ボールの位置をずらすと、元の位置に戻ることもなければ、遠くへと転がって行ってしまってもいい。すなわち、安定でも不安定でもなく、それらの境界と言えよう。

では、限界安定なガラスは、どのように振る舞うだろうか。力学的な歪みを加えたときの応答を見てみよう。結果から言うと、ガラスでは「分子の再配置」が局所的に生じる⁴⁾。安定な場合の弾性変形では、分子は歪みに追従した変位のみを示すのだが、ガラスの分子はそれに加えて、それとは全く別の変位を示す。この付加的な変位（すなわち再配置）は、塑性変形と似たものであるが、極めて微小である。実際に「分子シミュレーション」と呼ばれる数値実験によって観測すると、図2bに示すような多くとも数万個程度の局所的な分子が変位するのみである。モル (6×10^{23} 個) の分子から成る固体において、わずか数万個の分子が関わる現象は極めて微小である。そのため、分子の再配置を「微

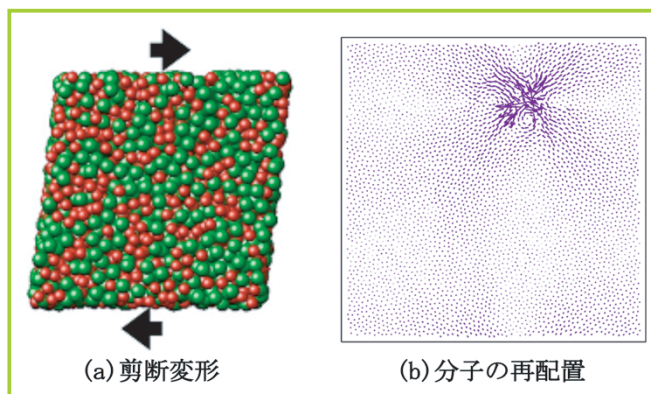


図2 (a) 分子シミュレーションによりガラスを剪断変形させたときの様子, (b) 分子の再配置における変位の様子

(a)は、赤と緑の2つの分子から構成されたガラスの分子シミュレーションの様子を示す。(b)は、剪断変形させたときに生じる分子の再配置の可視化図を示す。各分子の変位を矢印によって表している。可視化の目的で2次元のシミュレーション結果を示すが、3次元についても似た再配置を確認できる。文献4)より引用。

視的な塑性変形」と捉えることもできる。

したがって、ガラスに歪みを与えると、微小とは言え塑性的な応答が生じて、厳密には元の形に戻らないので、安定とは言えない。一方で、いわゆる巨視的な塑性変形が生じるわけではないので、不安定とも言えない。図1のボールの例で言うならば、元の位置に戻るわけでもなく、遠くへと転がって行ってしまってもいい。すなわち、平面上でわずかに移動する程度の応答である。したがって、ガラスは安定でも不安定でもない、それらの境界の限界安定と言えよう。

一般に固体の力学物性を測る際は、横軸に歪み、縦軸に応力をとってデータをプロットする。弾性体の場合、応力・歪み曲線は線形な直線となる。ガラスの場合も一般に、線形な直線となるため、一見すると安定な弾性体として振る舞っているように見える。しかしながら、実際には微視的な塑性変形が発生しており、厳密な弾性応答ではないのである。微視的な塑性変形が起こっても、巨視的な物理量である応力・歪み曲線にはその影響が現れない、ということである。

ガラスの限界安定性と熱物性

これまではガラスの限界安定性を力学物性から見てきた。次に、熱物性、本稿では「比熱」から見てみよう。比熱とは単位温度上げるのに必要な熱量を指す。ガラスと結晶では、低温における比熱の温度依存性が大きく異なることが、古くから観測されてきた。図3

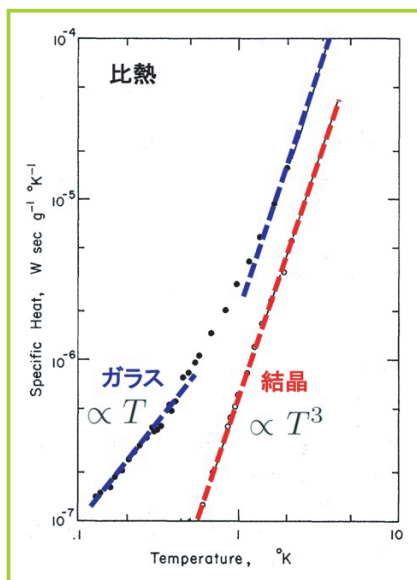


図3 比熱の温度依存性

SiO₂の結晶とガラスの比熱について、実験による計測値をプロットする。低温において、結晶の比熱は温度の3乗で増加するのに対して、ガラスの比熱は温度に線形で増加する。文献5)より引用。

に示すように、結晶の比熱は「温度の3乗」で増加するのに対して、ガラスの比熱は「温度に線形」で増加する⁵⁾。温度の3乗依存は「デバイ理論」によって説明できる。一方で、温度の線形依存はいまだに完全な理解には至っていないが、近年の研究によってガラスの限界安定性と関係することがわかってきた。

有限温度の固体中では、分子は絶え間なく熱運動を行っており、この熱運動の特性が熱物性を決める。そのため、熱物性を理解するには、分子の熱運動に基づいて理論を構築する必要がある。素朴には、「固体の分子は1つの配置のまわりを振動する」と期待できる。そこで、結晶では規則的な格子構造のまわりを振動し、ガラスでは不規則な配置のまわりを振動すると想定することが自然であろう。この想定に基づき結晶について構築した理論がデバイ理論であり、比熱の温度3乗依存を見事に説明する。

一方で、ガラスについてはデバイ理論に不規則性が組み込まれた理論ができ上がる。ところが、この理論は比熱が温度のおおよそ3乗に依存することを主張し、温度の線形依存を説明できない。なぜ結晶で上手くいった理論的アプローチがガラスでは上手くいかなってしまうのであろうか。その理由がガラスの限界安定性にあるのだ。

問題は、「分子が1つの配置のまわりを振動する」と

想定したことにある。安定な結晶では確かに分子は1つの配置（格子構造）のまわりを振動する。しかし、限界安定なガラスでは、わずかでも温度を与えると図2bに示すような「分子の再配置」が生じる⁶⁾。すなわち、ガラスの分子は再配置を繰り返し、配置を時々刻々と変えながら振動する。「固体の分子は1つの配置のまわりを振動する」という素朴な期待は、ガラスには通用しないのだ。ガラスの熱物性を正しく理解するには、振動に加えて再配置を考慮する必要がある。

有限温度のガラスでは、分子は絶えず再配置を繰り返しながら熱振動を行う。しかしながら、液体の流動のように遠方に拡散することではなく、あくまでも拘束された空間内を運動し、したがって、ガラスは固体状態を維持することを強調しておく⁶⁾。現状では、「分子の再配置」が「比熱の温度線形依存」を生み出すのか、という問いには完全な決着はついていないが、両者が深く関連していることは確実である。したがって、結晶の比熱の温度3乗依存は安定性を反映しているのに対して、ガラスの比熱の温度線形依存は限界安定性、つまりガラスの脆さを反映していると言える。

おわりに

窓ガラスをはじめとしてガラスはとても馴染み深いものである。ところが、それを物理学で記述しようとすると、固体か液体のどちらとして扱うべきなのか、掴み所のない存在となる。実際に、レプリカ理論¹⁾は液体論を基盤とする理論である一方で、有効媒質理論^{2,3)}は固体の理論である。これら異なるアプローチの理論がともに、ガラスの限界安定性を導き出したことは、ガラス物理の大きな進歩である。ガラスの限界安定性は、掴み所のないガラスに対して、それは（安定な）固体でもなく（不安定な）液体でもない、それらの中間的な存在であることを主張するとも言えるだろう。

- 1) G. Parisi, P. Urbani, F. Zamponi, *Theory of Simple Glasses*, Cambridge University Press, New York, 2020.
- 2) E. DeGiuli, A. Laversanne-Finot, G. Düring, E. Lerner, M. Wyart, *Soft Matter* 2014, 10, 5628.
- 3) M. Shimada, H. Mizuno, A. Ikeda, *Soft Matter* 2020, 16, 7279.
- 4) L. Gartner, E. Lerner, *Phys. Rev. E* 2016, 93, 011001(R).
- 5) R. C. Zeller, R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* 1971, 4, 2029.
- 6) H. Mizuno, H. Tong, A. Ikeda, S. Mossa, *J. Chem. Phys.* 2020, 153, 154501.