

## ガラスは固体と液体の中間状態

—ガラスでは分子の再配置が絶えず起こっている—

### 1. 発表者：

水野 英如（東京大学大学院総合文化研究科 助教）

池田 昌司（東京大学大学院総合文化研究科 准教授）

### 2. 発表のポイント：

- ◆ガラス中の分子の熱運動をコンピュータシミュレーションによって詳細に観察・解析し、ガラスでは振動運動に加えて、分子の再配置が絶えず起こっていることを発見した。
- ◆今回発見した再配置運動は、ガラスが液体的な性質を有していることを示すものである。すなわち、ガラスが固体と液体の中間状態であることを示している。
- ◆再配置運動は、ガラスの形成過程に由来するものである。形成過程にまで遡った理論研究を展開することによって、ガラスの基本的な理解を確立できることが期待される。

### 3. 発表概要：

東京大学大学院総合文化研究科の水野 英如助教、池田 昌司准教授、中国・上海交通大学のトン フア (Tong Hua) 准教授、フランス・グルノーブル大学のモッサ ステファノ (Mossa Stefano) 教授は、ガラス (図1) 中の分子の熱運動をコンピュータシミュレーションによって詳細に観察・解析し、通常の固体では起こり得ない、特異な分子運動が生じていることを発見しました。

固体中の分子は、熱 (温度) によって絶えず運動しており、この熱運動が熱容量や熱伝導率といった固体の物性・性質を決めています。つまり、固体の物性を理解するためには、分子の熱運動を理解することが必須なのです。通常、固体中の分子は、ある一つの配置のまわりを“振動”しています (注1)。ところが古くから、ガラスには分子の振動運動のみでは説明できない物性があることが指摘されており、したがって、振動以外に何か別の分子運動が存在することが示唆されてきました。

本研究は、“分子シミュレーション”と呼ばれる、物質を構成する分子一つ一つの運動を模擬するコンピュータシミュレーションを用いて、ガラス中の分子の熱運動を詳細に観察・解析しました (図2)。その結果、ガラスでは振動運動に加えて、分子の“再配置”が絶えず起こっていることを発見しました (図3)。すなわち、ガラスの分子は一つの配置のまわりを振動するのではなく、配置を時々刻々と変えながら振動することが分かったのです。この分子の再配置運動は、ガラスの液体的な性質を示すものと言えます。

今回の発見は、ガラス中の分子は“固体的な振動”と“液体的な流動”の中間的な運動を行っていることを明らかにしました。これは、ガラスが固体と液体の中間状態であることを提示するものあり、「ガラスは固体か、液体か」という長年の問いに一つの明確な答えを与えるものです。あるいは安定性の観点からみると、ガラスを“ギリギリ安定な固体”と捉えることもできます。そして、この“限界安定性”は、ガラスが形成される過程に由来するものと考えることができ (注2)。ガラスの形成過程にまで遡った理論研究によって、ガラスという物質の状態の基本的な理解が確立されることが期待できます。

#### 4. 発表内容：

私達の身の回りには、大きく分けて二つの種類の固体が存在します。“結晶”と“ガラス”です。結晶では分子は規則的・周期的に配置している一方で、ガラスには規則性・周期性はなく、分子は不規則・ランダムな状態で配置しています。結晶もガラスも固いという意味で、どちらも固体であるように思いますが、本研究では、実はガラスは液体的な性質も有していることが明らかになりました。物理学において“固体”といったとき、通常は結晶を指しますので、以下では結晶を“通常の固体”と呼ぶことにします。

物質は、モル（ $\sim 10^{23}$ 個）オーダーの莫大な数の分子から構成されています。固体中の分子は、熱（温度）によって絶えず運動しています。この分子の熱運動が、例えば熱容量や熱伝導率といった、固体の物性・性質を決めています。通常の固体（結晶）では、分子はある一つの配置（規則的な格子構造）のまわりを“振動”しています。この分子の振動運動は、音波あるいはフォノンとして理解されており、このことから、例えば熱容量や熱伝導率が温度の三乗で増加するといった、固体物性を説明できます。ところが、ガラスには分子の振動運動だけでは説明できない物性があることが、昔から指摘されてきました。すなわち、ガラスの分子運動には、振動以外に何か別の運動があることが示唆されてきました。

本研究は、“分子シミュレーション”と呼ばれるコンピュータシミュレーションを用いて、ガラス中の分子の熱運動を詳細に観察・解析しました。分子シミュレーションは、物質を構成する分子一つ一つの運動を物理法則に則って模擬することによって、物質全体として生じる物性や現象を分子レベルから調べることを可能にします。その結果、ガラス中の分子は、通常の固体の分子と同様に振動運動を行いますが、振動に加えて、“再配置”を絶えず行なっていることが明らかになりました。また、分子の再配置は空間的に局在化しており、一回の再配置で10から1000個オーダーの分子が変位し、分子配置が変わることが分かりました。物質はモル（ $\sim 10^{23}$ 個）オーダーの分子から成るので、10~1000個オーダーの再配置は微視的な現象と言えます。したがって、ガラスの分子はこのような微視的な、局在化した再配置を絶えず行い、分子配置を時々刻々と変えながら、振動運動を行なっているのです。

今回発見した分子の再配置は、ガラスが液体的な性質を有することを示しています。ここで重要な点は、ガラス中の分子は、液体の流動のように不可逆的に遠方に拡散することは決してなく、あくまでも拘束された空間内を再配置を繰り返しながら可逆的に運動する、ということです。したがってガラスの再配置運動は、液体のように流動する運動とも、固体のように一つの配置のまわりを振動する運動とも異なるものであり、これら二つの運動の中間的なものと言えます。これは、ガラスが固体と液体の中間状態であることを決定的に提示するものです。古くから「ガラスは固体か、液体か」という問いが考えられてきましたが、今回の発見はこの問いに対して、一つの明確な答えを与えるものと言えます。

さて、再配置現象を、固体の“安定性”という別の角度から、次のように考えることができます。まず分子の再配置を、微視的な“破壊現象”と捉えます。今回の研究では、ガラスの微視的な破壊（すなわち再配置）は、ほんの僅かな熱（温度）を与えたとしても発生することが分かりました。これは、ガラスがギリギリ安定性を保っている固体、つまり“限界安定な固体”と言えます。ガラスの限界安定性は、ガラスが形成される過程に由来すると考えることができます。すなわち、物質を液体状態から冷却していくと不安定性がどんどん解消されていき、ついに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と考えるのです。このとき得られたガラスは、ちょうど不安定領域と安定領域の境界線上でとまった状態、つまり限界安定な状態にあると考えることができます。

本研究成果は、ガラスという物質の状態の本質に迫るものと考えています。ガラスは固体でもなく、液体でもなく、それらの中間状態であり、このことは分子の再配置という形で現れます。あるいは安定性の観点からみると、ガラスをギリギリ安定な固体とも捉えることができます。ガラスの限界安定性は、液体がガラスに固化するプロセスで生まれると考えられるため、ガラスのさらなる理解を得るには、形成過程にまで遡って研究を進めていくことが肝要です。現在の最前線の理論研究はまさに、限界安定性と形成過程をキーワードに進められています。今回明らかになった分子の再配置によって、これまで熱振動のみでは説明できなかったガラスの物性や現象を含めて、ガラスの基本的な理解が確立されることが期待できます。

本成果は2020年10月15日(米国東部夏時間)に米国物理学協会発行の学術雑誌 *The Journal of Chemical Physics* のオンライン版で公開されました。

なお、本研究は、科学研究費補助金・若手研究(研究代表者:水野 英如)、若手研究(A)(研究代表者:池田 昌司)、基盤研究(S)(研究代表者:鹿野田 一司)、基盤研究(B)(研究代表者:吉野 元)、基盤研究(B)(研究代表者:池田 昌司)、基盤研究(A)(研究代表者:宮崎 州正)、および旭硝子財団・研究助成金(研究代表者:水野 英如)の支援を受けて行われました。

## 5. 発表雑誌:

雑誌名: *The Journal of Chemical Physics*

論文タイトル: “Intermittent rearrangements accompanying thermal fluctuations distinguish glasses from crystals”

著者: Hideyuki Mizuno\*, Hua Tong, Atsushi Ikeda\*, Stefano Mossa

## 6. 問い合わせ先:

東京大学大学院総合文化研究科  
助教 水野 英如 (みずの ひでゆき)

東京大学大学院総合文化研究科  
准教授 池田 昌司 (いけだ あつし)  
研究室 URL: <http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/ikeda-group/index.html>

## 7. 用語解説:

### (注1) 分子の熱振動

固体中の分子は、熱(温度)によって絶えず振動運動を行っている。結晶(通常の固体)では、分子は規則的・周期的な格子構造のまわりを振動しており、その振動は音波あるいはフォノンとして理解できる。ガラスの場合、分子は不規則なランダム配置のまわりを振動しているのだが、今回の研究によって、実は振動運動だけではなく、分子の再配置が絶えず起こっていることが明らかになった。

### (注2) ガラスの形成過程

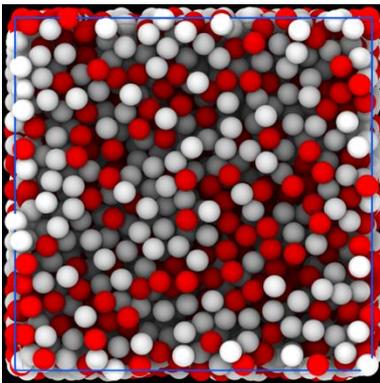
ガラスは、液体を急冷することによって得られる。液体を冷やしていくと、分子の熱運動がどんどん遅くなり、やがては液体の不規則・ランダムな分子配置のまま運動が凍結する。すなわち、ガラス化は、配置変化を伴わない動力学的な固化の過程である。これは、規則的な分子配置(格子構造)への変化を伴う、熱力学的な転移である結晶化とは全く異なったものである。

このような動力学的なガラス化の過程は、物質がギリギリ安定性を得たタイミングで止まるため、ガラスはギリギリ安定な固体、つまり限界安定な固体であると考えることができる。

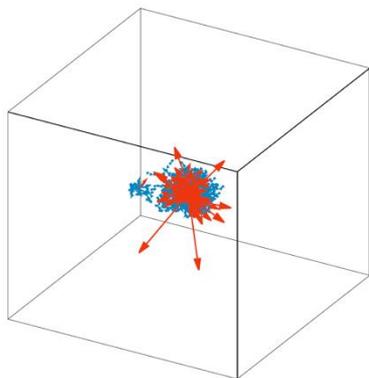
## 8. 添付資料：



**図1.** 日常生活でよく用いられる、ガラスで作られたコップ。ガラスは、シリカガラス、金属ガラス、セラミックス、プラスチックなどに代表される固体を指す。微視的にみると、分子は不規則に配置した状態にある。ガラスと対比される固体として、結晶がある。結晶では、分子は規則的・周期的な格子構造上に配置している。結晶の理解は、ガラスに比べてはるかに進んでおり、物理学で“固体”というときには、通常は結晶を指す。



**図2.** 分子シミュレーションによって模擬されたガラス。図中では、白丸と赤丸は分子を表しており、不規則な状態で配置している。分子シミュレーションでは、物質を構成する分子一つ一つについて、その運動を運動方程式（物理法則）に則って模擬することによって、物質全体として発現する物性や現象を、分子レベルの微視的な立場から詳細に調べることができる。



**図 3.** 分子シミュレーションによって明らかとなった、ガラスにおける分子の再配置運動。256,000 個の分子から成るガラスの分子シミュレーションを実施し、図の立方体の一辺は、分子一個の大きさの約 63 倍の長さである。図中では、一回の再配置による分子の変位を矢印で表しており、矢印は実際の変位の長さを 100 倍に引き伸ばして表示している。大きく変位した分子 1000 個に対して変位を表しており、赤い矢印はその中で大きく変位した分子 100 個を表す。なお、本再配置では、実質的に 40 個の分子が局在化して再配置に参加している。