

解 説

ポリマー・ダイマー混合系のフラジリティからみる
理想ガラス転移辰巳 創一^a, 菊本 元気^a, 八尾 晴彦^a, 猿山 靖夫^a, 深尾 浩次^b^a 京都工芸繊維大学 材料化学系^b 立命館大学 理工学部

(受取日: 2022年6月6日, 受理日: 2022年7月7日)

Ideal Glass Transitions from the View Point of Fragility
in Polymer-Dimer MixtureSoichi Tatsumi^a, Genki Kikumoto^a, Haruhiko Yao^a, Yasuo Saruyama^a, and Koji Fukao^b^a Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology^b Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University

(Received June 6, 2022; Accepted July 7, 2022)

We have investigated relaxation times and heat capacities of polymer-dimer mixtures of α -methylstyrene by using dielectric relaxation measurements and differential scanning calorimetry. Since both polymer and dimer consists of identical monomers, the local interactions in the system are expected to be uniform. We examined those detailed data to elucidate the polymer concentration dependences of fragilities and cooperativities of molecules at glass transition temperatures. As a result, we found that there is a clear boundary at 20 wt% polymer concentration and that both fragility and cooperativity are large at low polymer concentrations, whereas both fragility and cooperativity decrease rapidly at high polymer concentrations. This suggests that the transition to the ideal glass that exists at the low concentration is lost or weakened at the high concentration side.

Keywords: polymer-oligomer mixture, glass transition, differential scanning calorimetry

1. はじめに

一般に液体を結晶化させること無く急冷すると粘度が急激に増加する。この粘度の増加は、系の緩和時間の増大として現れ、ある温度で、実験的に観測可能な時間スケール、典型的には 100 s を超えた段階で実質的に固体のように振る舞う。この現象をガラス転移と呼び、それが起こる温度はガラス転移温度 T_g と定義される。このガラス転移は、微視的な相互作用の違いを超えて、分子系、溶液、液晶、高分子、アモルファス金属など多くの系で観察されている。その普遍性がゆえに、ガラス転移を理解することは多くの研究者の興味を引き続けてきた。

ガラス転移の理解にあたり、理論的には、自由体積理論¹⁾にモード結合理論^{2,4)}最近ではランダム一次転移理論(RFOT)⁵⁻⁷⁾などが提唱されている。こうした理論の多くは、ガラス転移の先に緩和時間の発散を予言しており、この緩和時間の発散した状態はしばしば理想ガラスと呼ばれている。この理想ガラスへの遷移に伴い、物理量の変化、特に相関長の発散が予想されている。この温度の低下に伴う液体中の相関長の上昇は、熱容量に立脚した精密熱分析によるガラス中の協同性の分析^{8,9)}や、NMR を用いた相関長の検出実験¹⁰⁾を通じて実験的に観察されている。しかし

ながら、こうした相関長の上昇は精々一桁程度に留まり、理想ガラス、という言葉から想起される相関長の劇的な上昇を実験的に観察した例は筆者の知る限り存在していない。¹¹⁾

理論的には、相関長の発散が T_g 以下で顕著になると期待されるが、実験的には容易ではない。ガラス転移に関わる現象の実験的な検証の困難さは、さながら山の裾の形から山の形を再現するようなもので常につきまとう。この難題への回答として、ガラスの普遍性に着目し、ガラス特有の性質、低エネルギー励起のピーク位置、強度や、ガラス形成能、本論文での主題である、フラジリティやガラス転移温度での協同性を、系の構成物質の分子量や、相互作用の違いなどで整理することが試みられている。^{9,12-16)}

本記事では、こうした試みの一環として、我々のグループで行ってきた、同一の微視的相互作用を有するポリマー・オリゴマー混合系におけるフラジリティとガラス転移点における協同性の変化を紹介する。この試みの利点は、系の相互作用の一様性を保ったまま、つまり系のほとんどのパラメータを同一に保ったまま、低分子液体に対してある種の幾何学的な拘束を系統的に与えられることにある。我々は、その結果フラジリティおよびガラス転移点での協同性が、ポリマー濃度 20 wt% 程度を境に違う振る舞いを見せる

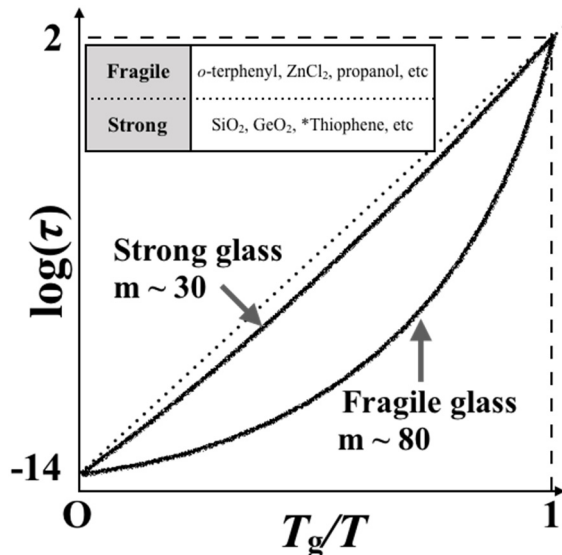


Fig.1 Schematics of fragility with respect to those values. Inset table represents the examples those categorized as fragile and strong glasses, respectively. The dotted line indicates Arrhenius type temperature dependence where the logarithm of relaxation time linearly increases with inversed temperature. *Slowing down of crystalline order in thiophene.

ことを発見している。¹⁷⁾

2 節では本記事で重要な量となるフラジリティと分子の協同性について基本的な概念を整理する。3 節では実際に用いた実験系のデザインについて概略を紹介する。4 節ではフラジリティを導出した誘電緩和測定の概要について述べる。5 節では T_g での分子の協同性を議論するための基礎データとなる、示差走査熱分析装置で求めた熱容量とその解析手法について概略を述べる。6 節では以上を踏まえてフラジリティと分子の協同性のポリマー濃度依存性について議論し、RFOT と比較しながら理想ガラスとの関連を考察する。最後に 7 節で、本記事のまとめと関連した研究の今後の展望について論じる。

2. フラジリティと分子の協同性

緩和時間の発散的な振る舞いを特徴付ける指標として、フラジリティ (m)、という無次元量が Angell によって提案され^{18,19)} 広く使われてきた。フラジリティは、ガラス転移温度での緩和時間の常用対数の逆温度に対する傾きとして、

$$m = \left[\frac{d \left(\log_{10} \left(\frac{\tau_g}{\tau_0} \right) \right)}{d \left(T_g/T \right)} \right]_{T=T_g} \quad (1)$$

として定義される。 τ_g および τ_0 は、緩和時間 τ のガラス転移温度 T_g および、高温極限 T_∞ における値である。それぞれ典型的には、前者が実験室の時間スケールで $\mathcal{O}(100 \text{ s})$ 程度、後者が分子振動に相当する時間スケールで $\mathcal{O}(10^{-12} \sim 10^{-16} \text{ s})$ 程度である。従って、 $\log_{10} \left(\frac{\tau_g}{\tau_0} \right)$ は大体、14-18 程度の値となる。実際の物質におけるフラジリティ m は、**Fig.1** で示すように、ストロングガラスと呼ばれる $m = 30$ 程度の化学反応のようなアレニウスの振る舞いを示すものから、 $m = 80$ を超える、 T_g より低温の有限温度での相転移を想起させるような急激な発散を伴うフラジイルガラスと呼ばれるものまで、大きな分布を持つ。このフラジリティの決定要素については、例えば ethylcyclohexane と ethylbenzene は分子の大きさ、相互作用は極めて似通っているが、そのフラジリ

ティが、ethylcyclohexane では、 $m = 56.5$ 、ethylbenzene では $m = 97.5$ と、大きく異なっている¹¹⁾ ようにわかっていないことも多い。

液体状態の緩和時間は、液体中の局所的な協同性に焦点を当てることで、Adam-Gibbs 理論に従って記述出来る。^{8,9,20)} 具体的には 1 粒子当たりの活性化エネルギー $\Delta\mu$ と液体中で協同的に動く分子数 z^* 、ボルツマン定数 k_B を用いて、

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{z^* \Delta\mu}{k_B T} \right) \quad (2)$$

と表される。 z^* は液体中における協同再配置領域 (CRR) と呼ばれる領域に含まれる分子の数であり、温度の低下と共に、 z^* が増加することが、緩和時間の発散に繋がる。 z^* は、1 粒子当たりの液体の構造エントロピー s^* と液体における各温度での構造エントロピー $S_c(T)$ の比を通じて、

$$z^* = \frac{s^* N_A}{S_c(T)} \quad (3)$$

と記述される。 N_A はアボガドロ数である。(2)式と(3)式を見比べて、 $S_c(T)$ と τ の関係に着目すると、

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} \propto (T S_c(T))^{-1} \quad (4)$$

となるが、この関係は、断熱型熱量系を用いた分子系における定量的な解析²¹⁾ や数値計算²²⁾ により肯定的に検証されている。一方、一般的にガラス系の緩和は Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) の式²³⁾ によってよく説明され、

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} \propto (T - T_0)^{-1} \quad (5)$$

となることが知られている。(2)~(5)式を比較し、高温極限で液体中の分子が単独で動く ($z^* = 1$) ことを仮定すると、

$$S_c(T) = s^* N_A \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (6)$$

となり、 τ は、

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{z^* \Delta\mu}{k_B T} \right) = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta\mu}{k_B T - T_0} \right) \quad (7)$$

と記述される。これは温度が T_0 に近づくと、系の協同性の増大を反映して $S_c(T)$ が急激に小さくなり、 τ と z^* が発散することを示す。ここで T_0 はしばしば理想ガラスへの転移温度として扱われる。さらに T_g における z^* を特に Z とすると、フラジリティ m と Z の間に、

$$m = \log_{10} \left(\frac{\tau_g}{\tau_0} \right) \times Z \quad (8)$$

と、単純な比例関係が見出されることがわかる。

ここで、フラジリティ m は、誘電緩和測定などを通じた緩和時間の温度依存性を通じて算出される。一方で、 T_g での分子の協同性 Z は、絶対零度から T_g 以上にわたる温度範囲の熱容量の絶対値が算出に必要であり、^{8,9,14,21)} 簡単ではない。そこで代わりに、Donth らにより開発された示差走査熱分析で得られるガラス転移前後の熱容量を用い、

$$\mathcal{N}^{(\alpha)} \cong 0.74 \Delta \left(\frac{R}{C_p} \right) \frac{T_g^2}{\delta T_g^2} \quad (9)$$

として T_g での α 緩和に関わる分子の協同性 \mathcal{N} を見積もる手法²⁴⁻²⁷⁾ に着目する。ここで、 $\Delta \left(\frac{1}{C_p} \right)$ はガラス転移前後の定圧熱容量の逆数の差、 R は気体定数、 δT_g はガラス転移領域の温度幅である。この手法では、 T_g 近傍での熱容量の階段状の変化の広がり、それぞれの温度でガラス的に振る舞う部位と、液体的に振る舞う部位の分布に帰着し、それぞれの分布の間の揺らぎをガラス転移点近傍で協同的に動く分子集団と関連づけて、その個数を算出する。ここで、Adam-Gibbs の手法が静的な構造に着目するのに対し、Donth 理論では動的な構造に着目するため、Donth 理論で得られる値の方が一桁程度大きくなることに注意が必要だが、

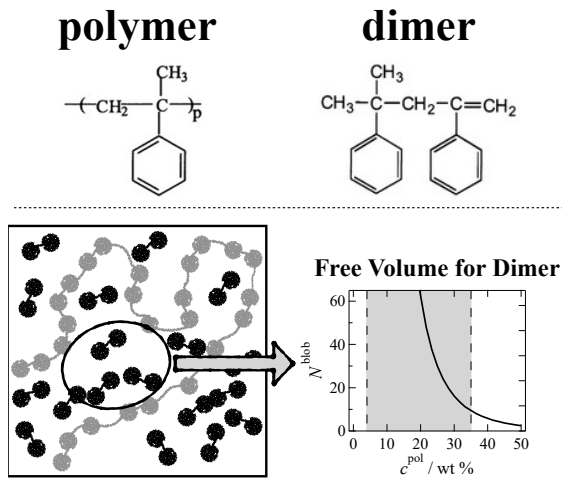


Fig.2 Experimental design of polymer-dimer mixture. The upper panel shows the chemical structure of polymer and dimer. The lower left figure indicates the schematics of the confinement effect from polymer chain to dimer liquid. The resulting confinement effect calculated by Eq.10 is shown in the lower right figure. The shadow area indicates the region that belongs semidilute regime.

両者が概ね比例関係にあると仮定することで、定性的に比較することが可能となる。

本記事では、フラジリティ m と、Donth 理論で導かれる分子の協同性 $N^{(\alpha)}$ の関係に着目している。

3. ポリマー・ダイマー混合系のデザイン

実験に用いた系は、Fig.2 に示したような α -methylstyrene のポリマーとダイマー (2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene) の混合系である。ポリマーの分子量は、重量平均分子量 $M_w = 37,400$ 、数平均分子量 $M_n = 34,000$ であり、分子量の揃った均一なものを使用した。ここでダイマーの分

子量 m_w^d は、 $m_w^d = 236.35$ であり、両者の大きさは 100 倍以上異なっている。本記事では、ダイマーを溶媒と見立てたポリマー濃度 c^{pol} が、 $0 \text{ wt}\% \leq c^{pol} < 50 \text{ wt}\%$ の範囲のデータについて議論する。

デザインされた系の微視的な相互作用は、一様でかつ c^{pol} にほとんど依存しないと期待される。この性質は、ポリマーとダイマーの構成要素のモノマーが同じであることに加え、ほとんどの c^{pol} が準希薄領域 ($4.04 \text{ wt}\% \approx c_*^{pol} < c^{pol} < 30 - 40 \text{ wt}\%$) に相当することに由来する。ここで c_*^{pol} は準希薄領域の下限であり、構成するポリマー鎖の一本が他のポリマー鎖から干渉を受けずに溶媒中に広がる時、溶媒に占めるポリマーの体積分率を示す。 c_*^{pol} より大きな準希薄領域では、構成するポリマー鎖が溶媒中を他のポリマー鎖と緩く重なりながら一杯に広がった状態をとっており、全てのダイマーが微視的な相互作用という意味でも、近隣のポリマー鎖との関係という意味でも同じ環境を保っている。

ポリマーとダイマーの T_g は、420 K および 193 K と大きく異なり、混合系でダイマーが動ける領域の大きさは運動の凍結したポリマーに制限される。実際、過去に比較のモノマーとしての構造が似通っている toluene と polystyrene の混合系において、運動の分離が起きていることが報告されている。^{28,29} この自由に動ける領域に含まれるダイマーの個数は、Blob モデルにより、 m_w^d 、希薄極限におけるポリマーの回転半径 R_g 、数密度 ρ を用いて、

$$N^{\text{blob}} = (1 - c^{pol}) \frac{\rho N_A R_g^3}{m_w^d} \left(\frac{c^{pol}}{c_*^{pol}} \right)^3 \quad (10)$$

と見積もることが出来る。^{30,31} このポリマーによるダイマーの運動の制限は、Fig.2 下図に示した模式図とグラフで表され、30 wt% では、ダイマー 10 個程度まで小さくなる。

4. 緩和時間測定

系の緩和時間について議論するため、インピーダンスアナライザー (Novocontrol Technologies, Beta Analyzer) を用

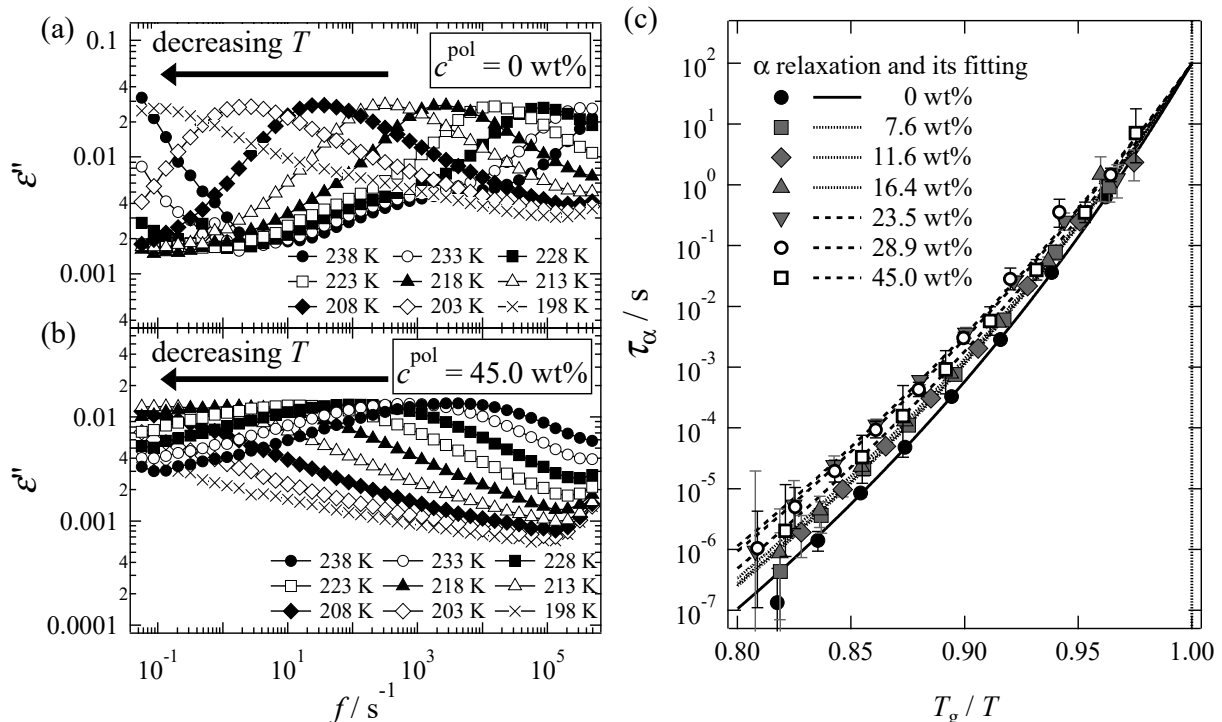


Fig.3 The variations of imaginary part of relative permittivity as a function of frequency in pure dimer (a) and mixture of $c^{pol} = 45.0 \text{ wt}\%$ (b). Figure (c) shows obtained relaxation time as a function of inverse temperature normalized with T_g .

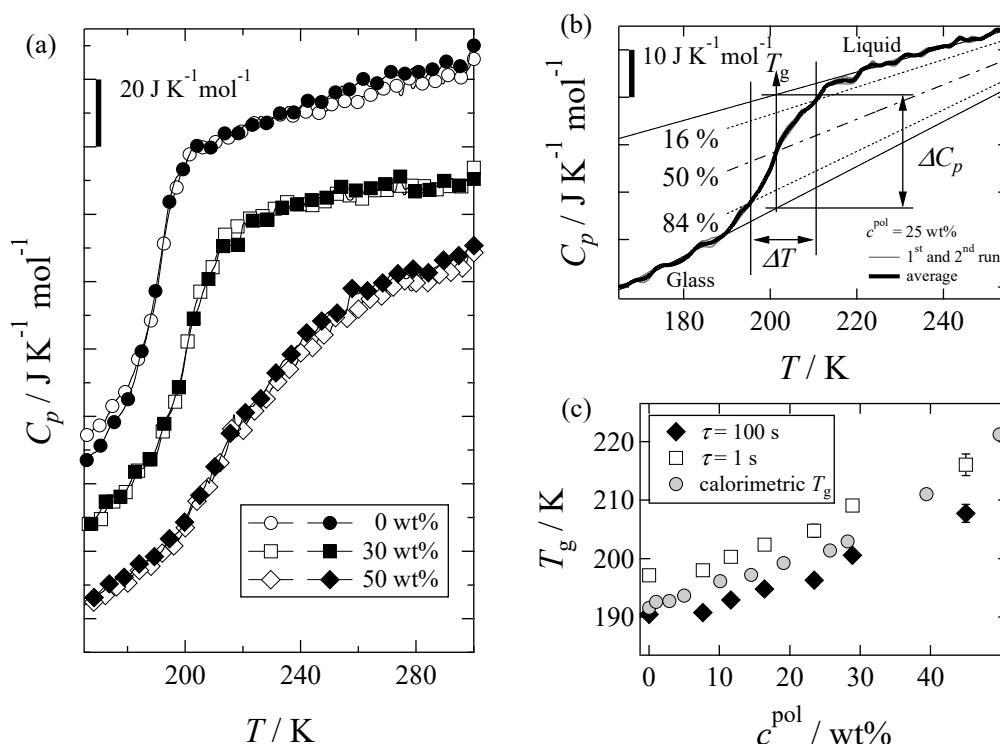


Fig.4 (a) Heat capacities of polymer-dimer mixture of α -methyl styrene: corresponding c^{pol} s are 0 wt% (circle), 30 wt% (square), and 50 wt% (rhombs). Open and closed symbols denote first and second cooling scan, respectively. (b) Schematics of analysis for obtained heat capacities. Thin curve: heat capacities of 1st and 2nd scan. Thick curve: averaged heat capacity. Thin lines: linear extrapolations of liquid and glassy heat capacities. Dotted lines: 84:16 and 16:84 mixtures of liquid and glassy heat capacities. Chain line: 50:50 mixture of liquid and glassy heat capacities. (c) Obtained calorimetric and dielectric T_g s. Dielectric T_g s are temperatures at relaxation times of 1 s and 100 s, based on the data shown in Fig.3(c).

いて 20 mHz から 3 MHz の範囲で誘電緩和測定を行った。測定温度は、163 K から、353 K の範囲で変化させた。測定試料の c^{pol} は、0 wt% から 45.0 wt% の間の 7 種類である。

実際に得られたダイマーおよび、ポリマーとダイマーの混合系の比誘電率 ϵ^* の虚部の周波数依存性を Fig.3(a)-(b) に示す。どちらの試料においても、温度の低下とともに、緩和時間の増大を反映して、 α 緩和由来のピークが低周波側へと移動していることがわかる。これらの緩和関数は Havriliak-Negami 型の、

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i2\pi f\tau_{\text{HN}})^a]^b} \quad (11)$$

により fitting することが出来る。ここで、 τ_{HN} は周波数空間における緩和時間、 a , b は非線形パラメータであり、緩和時間の分布に対応して変化する。また、 ϵ_∞ は瞬間応答成分、 $\Delta\epsilon$ は緩和強度、 f は測定周波数を示す。ここで、ガラス転移で重要になる α 緩和は実時間における緩和過程に由来するため、 τ_{HN} で示される緩和時間と厳密には一致しない。そこで、Alvarez らの伸長指数関数と、Havriliak-Negami 型の緩和関数との対応関係についての先行研究^{32,33)}を参考に、実時間緩和関数が、緩和時間 τ_α 、非線形パラメータ β として

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_\alpha}\right)^\beta\right] \quad (12)$$

と記述されるとして、 τ_{HN} , a , b を元に、それぞれの系の緩和時間 τ_α を導出した。

こうして得られた τ_α の温度依存性をアレニウスプロットしたのが Fig.3(c) である。得られたデータは、(7) 式のような VFT 型の式で fitting を行い、その結果は Fig.3(c) 中でデータ点を補完する曲線として示した。プロットの横軸は、fitting から外挿した $\tau_\alpha = 100$ s となる温度を T_g としてスケールリングしている。したがって、このプロットで、 $T_g/T = 1$ における傾きは、そのままフラジリティの濃度依存性を

示す。フラジリティの濃度依存性についての詳しい議論は、次節の熱容量測定による協同性の変化についての議論と合わせ 6 節にて行う。

5. 熱容量測定

ここでは、示差走査熱量計による熱分析について紹介する。測定では、Shimadzu DSC-60 を用いて、140 K から 380 K の範囲で 10 K min^{-1} で温度走査し、熱容量を導出した。測定試料の c^{pol} は、0 wt% から 50 wt% の範囲の 11 種類である。解析には降温時のデータを使用した。Fig.4(a) に c^{pol} が 0 wt%, 30 wt%, 50 wt% のデータを示す。その結果、 c^{pol} の増加とともに、 T_g の高温側への移動と、ガラス転移の広がりが増加が確認された。

それぞれの濃度における T_g およびガラス転移の広がり ΔT は、先行研究²⁴⁻²⁷⁾を参考に、 T_g での分子の協同性 $N^{(\alpha)}$ を求められるように導出した。¹⁷⁾ 概略としては、Fig.4(b) に示すように、

- I. ガラス状態と液体状態の熱容量を求め、直線補完する(細線)。
- II. 2 状態の熱容量の中間値(破線)と測定値の交点から T_g を求める。
- III. T_g での 2 状態の熱容量の差を ΔC_p とする。
- IV. 液体とガラスの間の熱容量差を 16:84 ないし 84:16 で内分した各値(点線)と測定値の交点の温度差を ΔT とする。

のようになる。

また、 T_g の c^{pol} 依存性と、誘電緩和測定の結果の比較を Fig.4(c) に示す。ここには、熱測定で得られた T_g と、誘電緩和で緩和時間が 1 s と、100 s に相当する温度をプロットしている。熱測定で求めた T_g は誘電緩和で求めた二つの温度

のちょうど間に位置しており、誘電緩和で求めた α 緩和がガラス転移とみなせることがわかる。

6. フラジリティ・協同性と理想ガラス

以上をもとに、フラジリティと T_g での分子の協同性について議論する。まず、フラジリティの濃度依存性について、Fig.3(c)を見ると、 c^{pol} が20 wt%より小さい時(点線)と、大きい時(破線)で違いが現れた。(1)式に従ってフラジリティの値を算出し、Fig.5(a)のように比較すると、前者はフラジリティが57-58程度の値になるのに対し、後者では、50程度になった。図からもわかるように、この差は実験誤差と比べ有意であり、高濃度側でフラジリティが小さくなっていることがわかる。同様にして、(9)式に従って T_g での分子の協同性 $N^{(\alpha)}$ を求め、Fig.5(b)のように図示した。すると、フラジリティと同様に $c^{pol} = 20$ wt%を境に違いが現れた。具体的には、低濃度側では、 $N^{(\alpha)} \cong 45$ 程度で一定の値だったのが、高濃度側では30程度まで小さくなったのちに、急減している。なお、30 wt%以上で、 $N^{(\alpha)}$ は(10)式により見積もられたポリマーにより拘束されたダイマーの分子数とほぼ同じ値になっており、ある程度高濃度になると、ダイナミクスへの影響にポリマーの拘束が直接的に現れることを意味している。

さて、2節で概観したように、フラジリティ m と、 T_g での分子の協同性 $N^{(\alpha)}$ の間には比例関係が期待される。しかしながら、ここで見られる低濃度側と高濃度側のフラジリティと分子の協同性の値の変化は、前者に比して、後者は明らかに大きい。特に30 wt%以上では、誤差を考慮しても、フラジリティ m と、 T_g での分子の協同性 $N^{(\alpha)}$ の相関は破綻していると言わざるを得ない。これは3節で述べた、系の微視的な相互作用の一様性と、濃度不変性を受け入れると、分子の協同性の変化が2節で考慮したAdam-Gibbsの枠組みで説明しきれない可能性を示唆している。

このずれを理解するべく、近年注目されているランダム一次転移理論(RFOT)との関連について考察してみよう。RFOTの枠組みでは、より安定なガラス状態への遷移過程を、ある構造エントロピー $S_c(T)$ を有する領域 \mathcal{R}_S の生じる過程として捉える。この時、遷移に要する時間、つまり緩和時間 τ は、 $S_c(T)$ と \mathcal{R}_S の界面におけるエネルギー損失のバランスを考慮することで決定され、(4)式を少し修正した、
$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} \propto (T[S_c(T)]^\gamma)^{-1} \quad (13)$$

と記述される。ここで、 γ は主として \mathcal{R}_S の次元性 θ に依存して $\gamma = \theta/(d - \theta)$ と表される定数であり、 $\theta = d/2$ の時(d は空間次元)、(4)式に帰着する。³⁴⁾ここで、仮に $S_c(T)$ と z^* の関係を表す(3)式が、RFOTによって変更を受けないとすると、緩和時間 τ および z^* は、適当な定数 C を用いて、

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{C}{T} z^{*\gamma}\right) \quad (14)$$

$$z^* = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (15)$$

となる。従って、ここから(8)式のようなフラジリティ m と Z の関係を求めると、

$$m = \log_{10}\left(\frac{\tau_g}{\tau_0}\right) \times Z^\gamma \quad (16)$$

より、フラジリティ m が Z の γ 乗に比例する形が導かれる。(16)式と実験結果を比較すると、低濃度側ではほぼ一定の γ が、高濃度側で急激に大きくなるとすると、20 wt%を境にした変化を説明出来る。これは(15)式からわかるように、 z^* の発散が弱くなることと同値であり、いわゆる理想ガラスへの転移が高濃度側では低濃度側より弱くなっていることが考えられる。

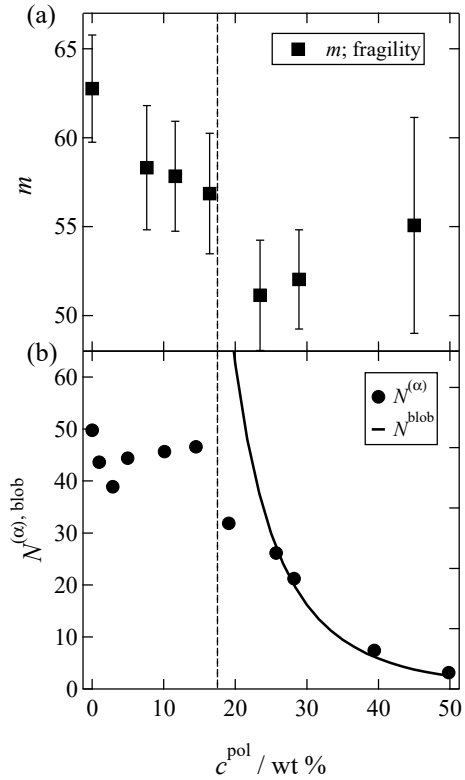


Fig.5 (a) Obtained fragilities based on dielectric relaxation data. (b) The calculated number of cooperative molecules at T_g based on DSC measurements. Dashed lines in both figures are the guide to the eyes.

7. まとめと今後の展望

以上、本記事では、 α -methyl-styreneのポリマー・ダイマー混合系の緩和時間および熱容量の温度依存性から、ガラス転移間隙でのフラジリティと分子の協同性の関係について検討した。特筆すべきこととして、ポリマー濃度 $c^{pol} = 20$ wt%程度を境に、フラジリティ・分子の協同性ともに、高濃度側で絶対値が急減することを明らかにした。さらに、絶対値の変化は分子の共同性の方がフラジリティに比べ大きく、その違いをランダム一次転移理論(RFOT)との比較を通じて、理想ガラスへの転移の様相に変化が生じている可能性について指摘した。

以上の本記事で行なった考察については、

- I. z^* と、 $S_c(T)$ の間の逆比例関係[(3)式]がRFOTによって変更されないことの正当性。
- II. Z と $N^{(\alpha)}$ の関係についての議論。
- III. γ の具体的な値の決定手段。

についての議論が将来的に必要となる。Iについては、RFOTにおいては、系の特徴的な相関長の一般形は $S_c(T)$ の逆数に単純に比例せず、 z^* と違う性質を持つ。⁵⁾本記事で行なった仮定は、本質的には協同再配置領域(CRR)と6節で導入した \mathcal{R}_S の大きさを同一視したことを意味するが、その正当性は非自明である。IIについて、暗黙のうちに両者が比例することを仮定している。2節で議論したように、 Z が静的な構造に、 $N^{(\alpha)}$ が動的な構造に着目していることを考慮すれば、RFOTにより導かれる相関長はむしろ $N^{(\alpha)}$ に近いようにも思うが、両者の比例関係の正当性も含め、明らかにしていく必要がある。オリゴマーのガラス化能など、難しい点はあるが、適切な系を選び、例えば断熱型熱量計により低温からの熱容量測定を行うことが出来れば、 Z を用いた定量的な評価が可能となる。この場合、(8)、(16)式の関係性を直接的に評価すると同時に、 Z と $N^{(\alpha)}$ の関係の深化

が期待される。III については、 γ の具体的な値は、まだ、議論上である。³⁵⁾ この分野については、理論が先行しているのが現状だが、本記事のような実験をさらに洗練させることで、実験面からも知見を積み重ねる必要があるだろう。

本記事で得られた低濃度側と高濃度側の振る舞いの違いについて、近年、ガラスの分野で着目されている pinning のアイデア^{36,37)} との関連を一つの可能性として指摘したい。これは主として理論面から着目されているアイデアだが、このモデルでは、十分深い過冷却状態になった液体に対し、一部の分子を不動化させることでその周辺のエントロピーを実効的に削減し、理想ガラスを実現する。この時、不動化させる分子の割合の上昇に伴い、理想ガラスへの転移温度が上昇するのだが、不動点の割合をある一定以上に増加させることで、理想ガラスへの転移が消失する。³⁶⁾ この転移の消失する濃度はくりこみ群を用いた理論的な解析で 22%程度、平均場理論に依拠した解析で 12%程度と、今回、我々がポリマーとダイマーの混合系で発見した変化が見出される濃度に比較的近い。系の設定も類似しており、両者に何らかの関係性が期待される。

本記事で取り上げた、 α -methyl-styrene のポリマー・ダイマー混合系は同一のモノマーからなるポリマーとダイマーの混合系であり、微視的な相互作用は、一様で c^{pol} に依存しないと期待される。この系が、 c^{pol} という単一のパラメータの変化を通じて、本質的にその性質を変えているのは極めて興味深い。また、フラジリティは、2 節で紹介したように、その起源はまだ理解されていない。系によって様々に異なるフラジリティの起源を同じ物理機構に求めることが出来るか、というのは自明ではないと筆者は考える。例えば、ストロングガラスとフラジイルガラスは違うロジックによって説明される方が自然とも言えるだろう。本記事で見られたような、同一の相互作用でのフラジリティおよび協同性の振る舞いの変化が、その機構の切り替えの一例として理解出来るのであれば面白い。今後、同様な系の研究の進展によって、ガラスについてある種の分類学のようなものが導入することが出来れば、ガラス研究をより強く前へ進める原動力になると筆者は信じる。

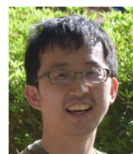
謝 辞

本研究における示差走査熱分析の遂行にあたり、藤原進、橋本雅人両氏にはお世話になりました。また、研究デザインの構築は、辰巳が日本学術振興会のスーパーグローバル創成支援事業の一環として、京都工芸繊維大学より、ブリストル大学に 2016 年に 1 年間派遣された際の、Christian Patrick Royall 氏との議論が重要なヒントとなりました。あわせてお礼申し上げます。

文 献

- 1) D. Turnbull and M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.* **36**, 120 (1961).
- 2) 川崎恭治, 日本物理學會誌 **48**, 869 (1993).
- 3) 宮崎州正, 日本物理學會誌 **62**, 431 (2007).
- 4) L. M. C. Janssen, *Front. Phys.* **6**, 1 (2018).
- 5) L. Berthier and G. Biroli, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 587 (2011).
- 6) 宮崎州正, 尾澤岬, 池田昌司, 熱測定 **42**, 135 (2015).
- 7) 宮崎州正, 物性研究 **4**, 044206 (2015).
- 8) O. Yamamuro, *et al.*, *J. Phys. Chem.* **B 102**, 1605 (1998).
- 9) S. Tatsumi, S. Aso, and O. Yamamuro, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 045701 (2012).
- 10) U. Tracht *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2727 (1998).
- 11) C. P. Royall *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **30**, 363001 (2018).
- 12) O. Yamamuro *et al.*, *J. Chem. Phys.* **106**, 2997 (1997).

- 13) L. M. Wang, C. A. Angell, and R. Richert, *J. Chem. Phys.* **125**, 1 (2006).
- 14) O. Yamamuro *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 5143 (2000).
- 15) D. Huang and G. B. McKenna, *J. Chem. Phys.* **114**, 5621 (2001).
- 16) S. Kohara *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**, 14780 (2011).
- 17) G. Kikumoto *et al.*, in preparation
- 18) C. A. Angell, *J. Non. Cryst. Solids* **73**, 1 (1985).
- 19) C. A. Angell, *J. Non. Cryst. Solids* **131–133**, 13-31 (1991).
- 20) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- 21) S. Takahara, O. Yamamuro, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem.* **99**, 9589 (1995).
- 22) J. Rault, *J. Non. Cryst. Solids* **271**, 177 (2000).
- 23) S. Karmakara *et al.*, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **106**, 3675 (2009).
- 24) W. Zheng and S. L. Simon, *J. Polym. Sci. B* **46**, 418 (2008).
- 25) E. Donth, *J. Polym. Sci.* **B 34**, 2881 (1996).
- 26) H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* **243**, 81 (1999).
- 27) E. Hempel *et al.*, *J. Phys. Chem.* **B 104**, 2460 (2000).
- 28) K. Adachi, I. Fujihara, and Y. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **13**, 2155 (1975).
- 29) G. Floudas *et al.*, *J. Chem. Phys.* **99**, 695 (1993).
- 30) I. Teraoka, *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties* (John Wiley & Sons, Inc., 2002).
- 31) M. Osa, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules* **33**, 4828 (2000).
- 32) F. Alvarez, A. Alegria, and J. Colmenero, *Phys. Rev.* **B 44**, 7306 (1991).
- 33) F. Alvarez, A. Alegria, and J. Colmenero, *Phys. Rev.* **B 47**, 125 (1993).
- 34) この節の議論を含め、RFOT については、文献 5, 6 で詳しく解説されている。特に文献 6 は熱測定誌の記事でもあるので、参照されたい。
- 35) L. Berthier, M. Ozawa, and C. Scalliet, *J. Chem. Phys.* **150**, 1 (2019).
- 36) C. Cammarota and G. Biroli, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 8850 (2012).
- 37) M. Ozawa *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 6914 (2014).



辰巳 創一
Soichi Tatsumi
E-mail: statsumi@kit.ac.jp



菊本 元気
Genki Kikumoto
E-mail: kikugen0420@gmail.com



八尾 晴彦
Haruhiko Yao
E-mail: hyao@kit.ac.jp



猿山 靖夫
Yasuo Saruyama
E-mail: saruyama@kit.ac.jp



深尾 浩次
Koji Fukao
E-mail: kfukao@se.ritsumei.ac.jp