

解 説

粘度測定から見たガラス転移

小林 比呂志^a, 高橋 東之^b

^a元産業技術総合研究所関西センター, ^b茨城大学工学部

(受取日: 2023年1月3日, 受理日: 2023年2月22日)

Glass Transition on Viscosity Measurements

Hiroshi Kobayashi^a and Haruyuki Takahashi^b

^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Kansai (Retired)

^bFaculty of Engineering, Ibaraki University

(Received Jan. 3, 2023; Accepted Feb. 22, 2023)

The glass transition has been observed using apparatuses for viscosity and calorimetry measurements. We developed a new method which can measure a high viscosity of an equilibrated glass using the same specimen in a whole temperature range near the glass transition temperature (T_g). The glass transition was discussed using obtained data based on the Adam-Gibbs theory. We propose a new model of intermediate-range orders (IROs) such as cooperatively rearranging regions (CRRs). After IROs emerge at the mode coupling temperature (T_c) due to a cage effect in a supercooled liquid, IROs freeze at T_g to make a glass state. A glass relaxes to an ideal glass during prolonged aging due to the enthalpy recovery below the Kauzmann temperature (T_K). An ideal glass reaches to a polycrystal during an extremely long time due to the structural recovery. An ideal glass has the dissipative structure in a nonequilibrium steady state, which was presented by Prigogine.

Keywords: ideal glass, glass transition, viscosity, aging, relaxation time, enthalpy recovery, structural recovery, intermediate-range orders.

1. はじめに

ガラス転移を含むガラス形成物質の緩和現象は近年の物理, 化学分野における重要なトピックスである。この現象は, 最近話題の複雑系研究の一分野でもある。特にガラス転移を解くことは, ガラスが如何にして作られるかを知る

ことである。ガラス転移の研究は約 100 年の歴史をもつが未だ解決されておらず, 現代物性物理学上の最大難問のひとつである。¹⁾

ガラス状態は, セラミックス, 高分子, 金属, スピンガラス, タンパク質及び氷などの物性に存在する定常相である。ガラス転移の学問的研究は 1920 年代に Gibson &

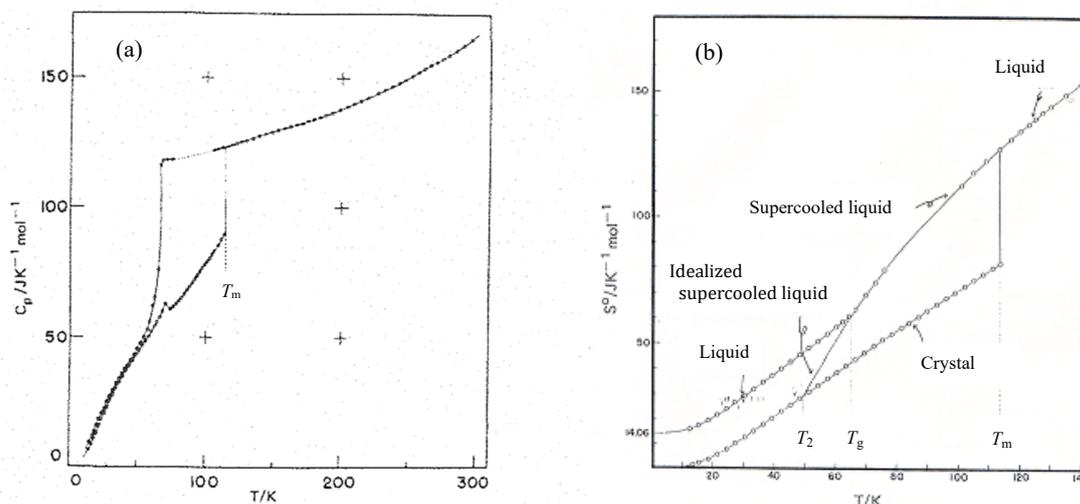


Fig.1 Temperature dependences of (a) the heat capacity and (b) the entropy of isopentane.³⁾

Giauque (1923)²⁾より始まった。彼らは glycerol の熱容量とエントロピーの温度依存性を熱測定により求め、ガラス転移温度 (T_g) での急激な減少を初めて報告している。Fig.1 に Suga & Seki³⁾ によって測定された isopentane の熱容量とエントロピーの温度変化を示す。過冷却液体からガラス状態に転移する過程 (T_g) において熱容量が急激に減少していることが解る。また、ガラスと結晶とのエントロピー差であるガラス特有の配置エントロピーは T_g 以下で一定である。

1958年に McLaughlin & Ubbelohde⁴⁾は O-terphenyl (OTP) で“packed clusters model”を提案した。そこで、粘度—温度関係における過冷却液体の non-Arrhenius 的温度依存性を説明した。1965年に Adam & Gibbs⁵⁾は“cooperatively rearranging regions (CRRs) model”を提案して過冷却液体の non-Arrhenius 的温度依存性を説明した。CRRs とは液体及びガラスにおける中距離秩序 (intermediate-range orders (IROs)) の一形態であり、以下の研究に発展した。Donth⁶⁾は無機ガラス及び高分子において熱データから T_g での CRR の径を 0.7–2.2 nm と推定した。Matsuoka & Quan⁷⁾は高分子の誘電的、粘弾性的緩和時間の測定から CRR のドメインはセグメントのグループであると推定した。Schmidt-Rohr & Spiess⁸⁾は Polyvinylacetate において correlation time は heterogeneous であることを見つけた。Fisher ら⁹⁾は光散乱と粘度のデータの傾きから CRR の長さの温度依存性を決定した。Moynihan & Schroeder¹⁰⁾は光散乱のデータから緩和時間の分布は CRR のサイズに強く依存することを報告している。Cicerone ら¹¹⁾は OTP の時間分解光散乱測定からその分子回転時間は CRR のサイズに依存すると報告している。これらの結果は過冷却液体中の構造揺らぎの大きさは CRR のサイズに関係していることを示唆している。一方、Russell & Israeloff¹²⁾は polyvinylacetate の局所的誘電揺らぎの AFM による測定から heterogeneity と cooperativity の T_g 近傍における寿命を報告している。彼らは得られた寿命は α 緩和の緩和時間に近いことと cooperativity が数ナノメートルサイズのクラスターを作ることを報告している。この結果は分子の協同的再配列 (cooperative rearrangements) と α 緩和が同じ機構をもつことを示唆していると言える。

Yamamuro ら^{13,14)}は数種のガラス形成液体の熱容量を測定し、配置エントロピーとそれらの CRR のサイズを算出した。彼らは CRR のサイズは温度の低下とともに増大し、 T_g で一定となり CRR あたり 4–8 分子になると報告している。我々¹⁵⁾は観測した T_g 以下のデータを含む粘度—温度関係を説明するために“Intermediate-Range Orders (IROs) model”を提案した。Tanaka ら^{16,17)}はシミュレーションにより通常液体からフラストレーション液体への転移 (T_m^*) を見出した。 $T_m^* > T_g$ であり、フラストレーション液体とは過冷却液体の前駆と考えられる。Hirotsu ら¹⁸⁾は透過電子顕微鏡を使用し、金属ガラス (PdNiP) において CRR は約 2 nm の大きさの結晶性クラスターであると報告している。そのクラスターは変形し、表面で和らげられており、このことが CRR の内部エネルギーを減少させていると主張している。最近、Dalle-Ferrier ら¹⁹⁾は CRR 内の分子数 (N_{CRR}) を測定する方法を開発し、これを用いて Capaccioli ら²⁰⁾は数種の高分子と無機液体の N_{CRR} とその配置エントロピー (σ_{CRR}) を算出した。彼らは N_{CRR} と σ_{CRR} は CRR のサイズに依存し、温度の低下とともにその大きさが増加すると報告している。

ガラスには異なる IRO の形態があり、大きく分けると、金属ガラス的、高分子ガラス的、ネットワークガラス的モデルに分けられる。金属ガラスの IRO は CRR モデルで説明でき、高分子ガラスの IRO はセグメントのグループと考えられ、ネットワークガラスの IRO はネットワークの局所

的ひずみと考えられる。いずれの場合も周囲とは異なる濃度のクラスターを形成している。

単純液体が高温の場合には分子の動きは高々ぶつかる 1 分子に影響を与えるだけだが、低温になると分子の動きは周りの多くの分子を動かし、影響を受けた分子群はクラスター (CRR) となる。過冷却液体の構造緩和における協同的な分子の動きはシミュレーションによって確認されており、²¹⁾それらは構造的不均一性ととも動的不均一性を示す。また、同様な分子の動きは共焦点顕微鏡を用いてコロイドガラスにおいても観測されている。²²⁾

本稿では、我々の開発した高粘度測定装置を紹介し、この装置を用いて得られた結果を述べる。観測された Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) 状態から Arrhenius 状態へのガラス転移を示す粘度—温度関係を説明するためにガラス転移は中距離秩序 (IRO) の自己組織化であるとの説^{23,24)}を紹介する。ガラス転移は Adam–Gibbs 理論に基づき、IRO の自己組織化 (凍結) であると述べる。

2. 粘度測定から見たガラス転移

2.1 測定方法

クリープコンプライアンスの時間変化 $J(t)$ は Ferry²⁵⁾ によると次のように表される。

$$J(t) = J_g + J_d \Psi(t) + t/\eta, \quad (1)$$

ここで、 J_g は短時間に生じる安定なコンプライアンス、 $\Psi(t)$ は漸近関数で、 $\Psi(0) = 0$ 、 $\Psi(\infty) = 1$ 、 $J_g + J_d \Psi(t)$ は一定な値に漸近し、 t/η は永久的な粘性変形を表し、 η は粘度である。

一方、我々はクリープステップネスの測定から粘度を求めることが出来る装置を開発した。原理的には式(1)に基づきクリープコンプライアンスの測定から粘度を求める方法と同じである。 10^8 – 10^{14} Pa s の粘度を室温から 100°C の温度範囲で測定できる。²⁶⁾これは何らの校正も必要としない高粘度の絶対測定法である。Fig.2 に荷重が $t = 0$ で加えられ、 $t' = 0$ ($t = t_0$) で除かれた時のひずみ $\varepsilon(t)$ の時間依存性を示す。この過程は次のように表される。

$$\varepsilon(t) = a + b \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] + ct, \quad (2)$$

$$\varepsilon'(t') = d + b \exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right), \quad (3)$$

ここで、式(2)は漸近過程を表し、第1項 a は弾性項、第2

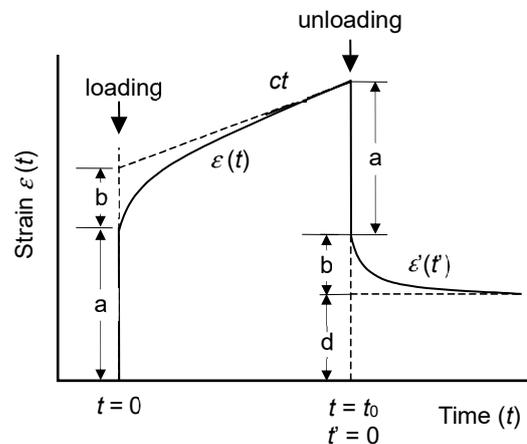


Fig.2 Schematic of the time dependence of a shear strain $\varepsilon(t)$ under a step-type shear stress.

項は漸近項, 第3項が粘性項である。 τ は漸近時間, b, c , は定数である。式(3)は緩和過程を表し, 第1項 d は残留ひずみ, 第2項は緩和過程を表す。ここで, τ は緩和時間と呼ばれるが, 式(1)の漸近時間 τ と同じ値を示すことが知られている。ずりひずみが $\epsilon(t)$, ずり応力が σ で表される時, ずり粘度 η は次のように求められる。

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon(t)}{dt}, \quad \eta = \frac{\sigma}{c} \quad (4)$$

また, $\epsilon'(\infty) = d = ct_0$ であるので式(3)からも η を求めることが出来る。

$$\eta = \frac{\sigma}{(d/t_0)} \quad (5)$$

式(4), (5)から求まる η の値はほぼ一致するが, 式(4)から求まる値の誤差が小さいのでこの値を求めた。

開発された粘度測定装置の原理図を Fig.3 に示す。可動板と固定板が立方体状試料の上, 下にそれぞれ固着されている。試料サイズは立方体 (1 cm³) である。簡単な炉が試料の周りに配置されており, 室温から 100°Cまで粘度測定が可能である。荷重はピアノ線によって分銅により加えられる。試料の変形によるずり変位は, 可動板および固定板の変位を測定する2つの静電容量式変位計によりそれらの差として求められる。変位計の測定感度は 1 nm 以下である。現在, 試料の固定を接着剤によらない方法を考案し, より高温で測定可能な装置を開発中である。

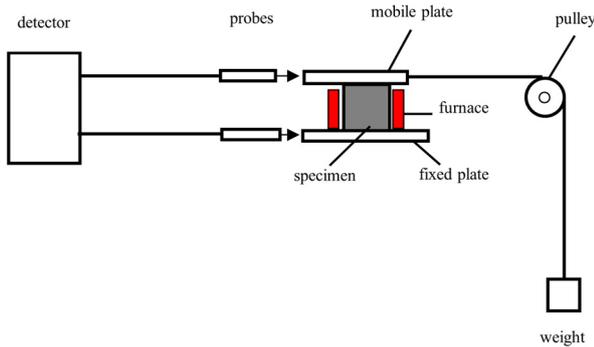


Fig.3 Schematic of an apparatus for measuring a high viscosity of an equilibrated glass.

Fig.4 に測定された変位の時間変化を示す。ここで, a: 可動板の変位, b: 固定板の変位, c: a と b の差で, ずり変位の大きさ, d: 試料の温度である。荷重を加えている測定時間は 5 min である。

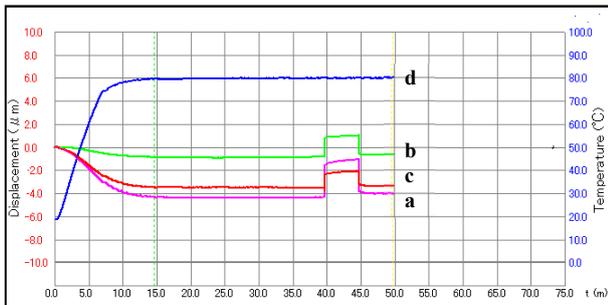


Fig.4 Time dependences of the displacements of the two plates and the temperature. a: for a mobile plate. b: for a fixed plate. c: for a differential displacement between two plates. d: for the temperature of a specimen.

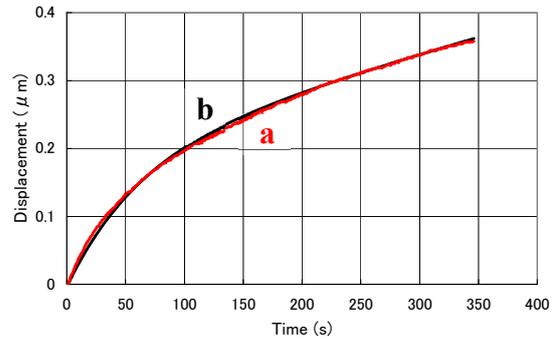


Fig.5 Differential displacements between mobile and fixed plates for acrylic resin under a constant stress. a: Experimental result. b: Fitted result.

Fig.5 に acryl resin を試料とし温度 60 °C, ずり応力 6.0 × 10⁴ Pa で測定され, 式(2)で a を除いたずり変位の時間変化を示す。ここで, a は実験結果, b は式(2)にあてはめた結果である。 a のバラツキは 0.1% 以下である。両者は良い一致を示しているが, 一般には高分子の緩和時間は広いスペクトル分布を示し, (2), (3)に示すような単一緩和では表されない。この装置の場合, 加重時間 $t < 5$ min, ずりひずみ $\Delta\epsilon < 10^{-3}$ の場合ずり変位は単一緩和表示で表されることが確かめられた。

一般に高分子の緩和過程は非指数関数 $\phi(t)$ であり, 緩和時間の分布と数学的に同一である。

$$\phi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\ln \tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau, \quad (6)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\ln \tau) d \ln \tau = 1, \quad (7)$$

平均値 $\langle\tau\rangle$ は

$$\langle\tau\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \tau g(\ln \tau) d \ln \tau, \quad (8)$$

である。式(2), (3)に現れる緩和時間は正確には $\langle\tau\rangle$ であると考えられる。

2.2 測定結果

Fig.6 に metaphosphate glass の粘度の温度依存性を示す。²⁴⁾ ○印は我々の方法で得られた値で, △印は振動円盤粘度計で得られた値である。ここで, 得られた粘度—温度関係は $T \geq T_g$ では Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) equation に従う。

$$\log \eta = \log \eta_0 + \left[\frac{D}{(T - T_0)} \right], \quad (9)$$

ここで, η は粘度, η_0 は定数, 式(9)において $\log \eta_0 = -2$ at $T = \infty$ を得る。 $T \leq T_g$ では Arrhenius equation を得る。

$$\log \eta = \log \eta_0 + \left[\frac{E}{RT} \right], \quad (10)$$

ここで, E は活性化エネルギー, R は気体定数, 式(10)においても $\log \eta_0 = -2$ at $T = \infty$ を得る。 Fig.7 に polystyrene glass の粘度の温度依存性を示す。²⁴⁾ metaphosphate glass と同じように式(9)及び(10)において $\log \eta_0 = -2$ at $T = \infty$ を得る。

Plazek & Magill²⁷⁾ は aromatic hydrocarbon において metaphosphate glass 及び polystyrene と同じような粘度—温度関係を得た。これらのガラスは $T = \infty$ で我々の場合とは異なった値を持つが, いずれも T_g で VFT 状態から Arrhenius 状態へ相転移することを示している。

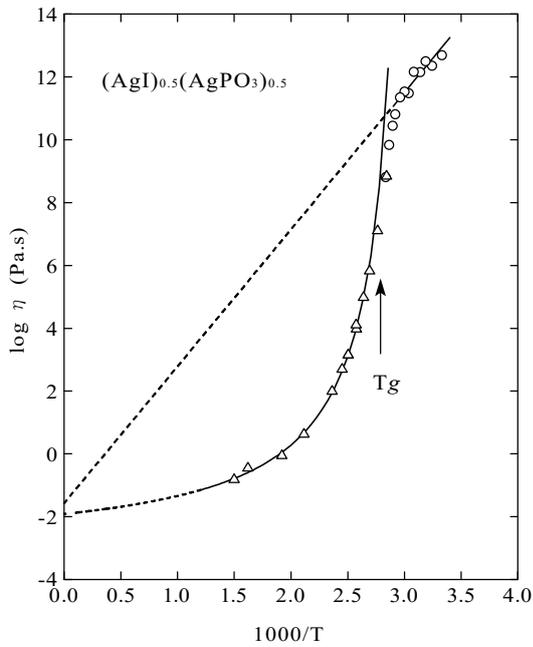


Fig. 6 Temperature dependence of the viscosity of metaphosphate glass (○) by our method and (Δ) by a commercial oscillating viscometer.²⁴⁾

我々は polystyrene において 3 種類の異なった処理をした試料を作製した。それぞれを用いて, as-received, annealed, loaded な試料での粘度—温度関係を T_g 近傍で測定した。²⁴⁾ その測定結果を **Fig. 8** に示す。ここで, ○印は as-received な試料において得られた値, △印は 70°C で 24 時間 anneal された試料において得られた値, ▽印は 1 週間 9.8 N (1 kg) のずり荷重が加えられた試料において得られた値である。ここで, 粘度—温度関係は $T_g/T < 1.08$ (過冷却液体) では同じ直線に乗っている。一方, $T_g/T > 1.08$ (ガラス状態) では処理によって異なった傾きをもつ直線に乗っている。これはそれぞれのガラスが異なった内部構造を持つことを示し, 異なった仮想温度で表される。ここで $T_g = 273$ K である。

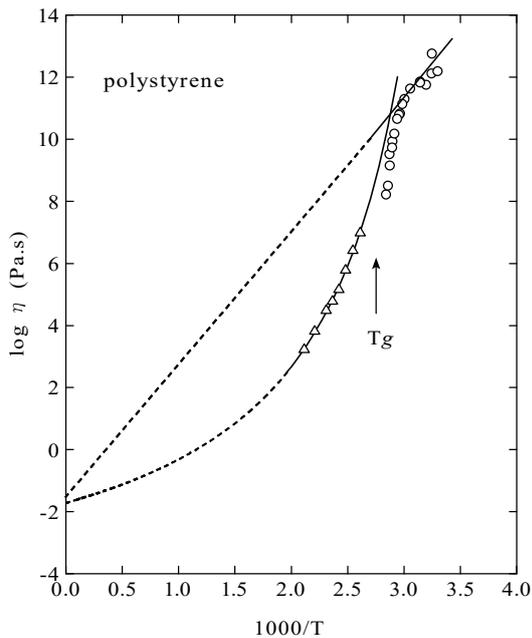


Fig. 7 Temperature dependence of the viscometer of polystyrene (○) by our method and (Δ) by a commercial oscillating viscometer.²⁴⁾

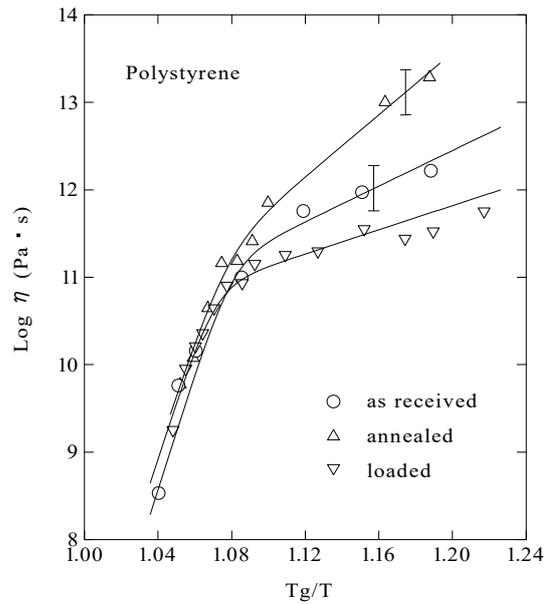


Fig. 8 Temperature dependence of the viscosity of polystyrene (○) for an as-received specimen, (Δ) for an annealed specimen and (▽) for an aged specimen.²⁴⁾

Fig. 8 において求められる温度 $T = T_g / 1.08$ はずり応力下におけるガラス転移温度である。その温度は DSC によって求められるガラス転移温度 T_g に比べ 27 K 低い。この現象は Shear Thinning 現象で説明できる。ガラス転移機構を IROs の凍結と考えると, ずりの存在が IROs の凍結を抑え転移温度を下げるためと考えられる。その原因はずり応力により IRO の回転運動が生まれ, 粘度が低下するためと考えられる。

2.3 Adam & Gibbs 理論の適用

Adam-Gibbs⁵⁾ によればガラス形成物質の温度 T における配置緩和時間 $\tau(t)$ は

$$\tau(t) = \tau_0 \exp \left[\frac{z^* \Delta \mu}{kT} \right], \quad (11)$$

ここで, τ_0 は定数, z^* は CRR 中の分子の中で再配列を起こす最小限度の分子数, $\Delta \mu$ は 1 分子あたりの再配列のための活性化エネルギー, k は Boltzmann constant である。Avogadro number を N_a , CRR 中の分子 z^* あたりの配置エントロピーを s_c^* とすると, 1 モルあたりの配置エントロピー S_c は

$$S_c = \left(\frac{N_a}{z^*} \right) s_c^*, \quad (12)$$

ここで, $T \gg T_g$ ($z^* \approx 1$) で, $S_c \approx (N_a) s_c^*$ そして $T \ll T_g$ ($z^* \approx N_a$) で, $S_c \approx s_c^*$ である。 s_c^* は CRR のサイズと共に単調に増加する。従って,

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[\frac{N_a \Delta \mu s_c^*}{k T S_c} \right], \quad (13)$$

$$= \tau_0 \exp \left[\frac{C}{T S_c} \right], \quad (14)$$

ここで, $C = N_a \Delta \mu s_c^* / k$ である。

ΔC_p ($T_g \leq T \leq T_m$, T_m : melting temperature) を過冷却液体と結晶との熱容量の差, $\Delta C'_p$ ($T_2 \leq T \leq T_g$) をガラスと結晶との熱容量の差とすると

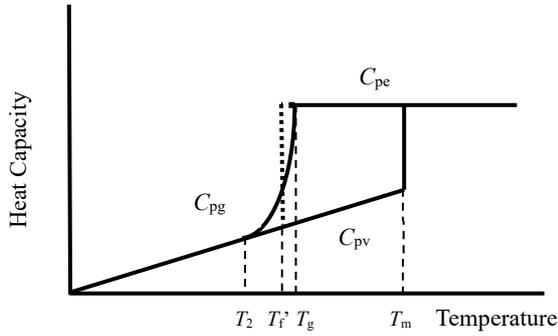


Fig.9 Heat capacities of liquid, glass and crystal. T_m : melting temperature. T_g : glass transition temperature. T_f : fictive temperature. T_2 : Kauzmann temperature.

$$S_c = \int_{T_g}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{T_2}^{T_g} \frac{\Delta C'_p}{T} dT, \quad (15)$$

$$= a \ln(T/T_f) - b(T - T_f), \quad (16)$$

ここで、 $S_c=0$ at $T \leq T_2$ で、 T_2 は Kauzmann temperature である。式(16)において、 $\Delta C_p = \Delta C'_p = a - bT$ と近似した。 $T \leq T_g$ では、仮想温度 T_f を用いて次のように表される。

$$S_c = a \ln(T_g/T_f) - b(T_g - T_f), \quad (17)$$

ここで、 T_f は提案者にちなんで Tool temperature と呼ばれるべき物理量である。

Moynihan ら²⁸⁾は **Fig.9** に示すように limiting fictive temperature T_f' を定義した。 $T_f = T$ at $T \gg T_g$, $T_f = T_f'$ at $T \ll T_g$ である。従って、 S_c は $T \leq T_g$ の範囲では次のようになる。

$$S_c = \int_{T_2}^{T_g} \frac{(C_{pg} - C_{pv})}{T} dT, \quad (18)$$

$$= \int_{T_f'}^{T_g} \frac{(C_{pe} - C_{pv})}{T} dT, \quad (19)$$

ここで、 C_{pg} はガラスの測定された熱容量、 C_{pe} は液体および過冷却液体の熱容量、 C_{pv} は過冷却液体及びガラスの振動熱容量で結晶の熱容量に近い値である。なお、 S_c は一定で、0 K での残留エントロピーに一致する。

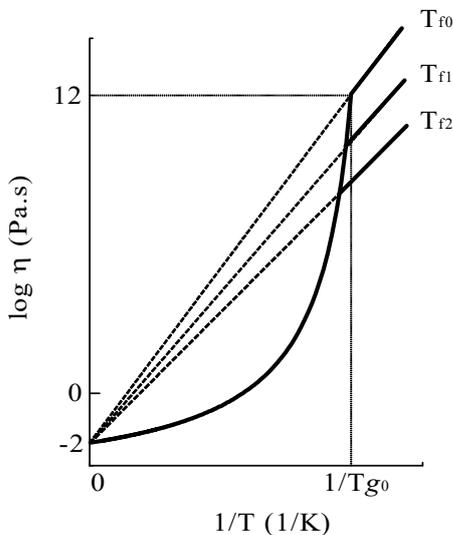


Fig.10 Temperature dependence of the viscosity of fragile glass. T_{f0} , T_{f1} and T_{f2} are fictive temperatures.²⁴⁾

$T \geq T_g$ では、式(14)と(16)から緩和時間の変形された VFT equation が求められる。

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[\frac{Q/RT}{\ln(T/T_f) - c(T - T_f)} \right], \quad (20)$$

ここで、 $Q = (CR)/a$ および $c = b/a$ である。

$T \leq T_g$ では、式(14)と(17)から Arrhenius equation が求められる。

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[\frac{Q/RT}{\ln(T_g/T_f) - c(T_g - T_f)} \right], \quad (21)$$

$$= \tau_0 \exp \left[\frac{E}{RT} \right], \quad (22)$$

ここで、活性化エネルギー E は

$$E = \frac{Q}{\ln(T_g/T_f) - c(T_g - T_f)}, \quad (23)$$

である。

式(20), (21)と Maxwell relation $\tau = \eta/G_\infty$ (G_∞ : 高振動数剛性率) を用いて **Fig.10** に示すような広粘度範囲の粘度-温度関係を得ることが出来る。この粘度-温度関係はガラス転移が T_g における VFT 状態から Arrhenius 状態への相転移であることを示している。²⁹⁾

式(12)において、温度が T_g に近づくと、 s_c^* は最小値に近づき S_c は最小値に近づく。一方 z^* は増加し $T \leq T_g$ で一定となる。³¹⁾ この様子を **Fig.11** に示す。このことは、 $T \leq T_g$ で CRR のサイズは一定となり凍結することを意味する。分子の協同的再配列の確率が一定となる。この状態は limited rearrangements で表され、エントロピーは一定値を取り、0 K における残留エントロピーに等しい。 $T \leq T_g$ において一定な S_c および z^* の値は Yamamuro ら^{13,14)} により熱測定によって得られており我々の計算結果と矛盾しない。

残留エントロピーの存在がガラスの本質で、CRR の大き

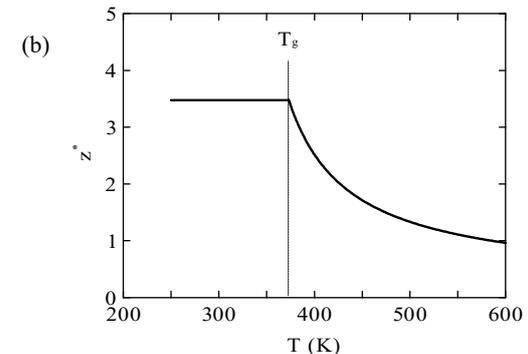
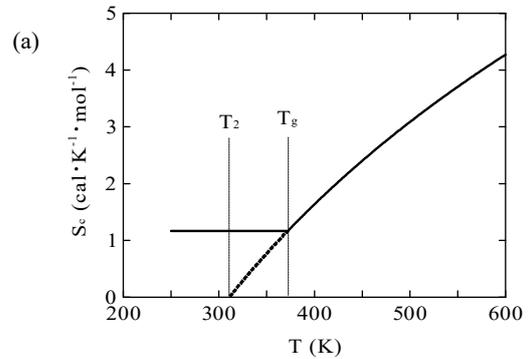


Fig.11 Temperature dependences of (a) the configurational entropy and (b) the number of molecules in an IRO.³¹⁾

さの逆数がその値を決める。 T_g でのCRRの大きさはナノオーダーと測定されている。Pauling³⁰⁾は氷において低温における残留エントロピーの存在が氷の特異な性質に大きく関与していると述べている。この残留エントロピーは H_2O 結晶中に含まれる水素結合に関与し、酸素の周りの4個のプロトンの取りうる配置の確率が残留エントロピーを与え、その値として $R \ln(3/2) = 3.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を算出した。この値はHaidaら³²⁾によって実験的に求められた値 $3.41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とよく一致している。氷の残留エントロピーは一定値であるがガラスの残留エントロピーは冷却速度に依存し、速度が遅くなる程その値は小さくなる。このことは、ガラスは平衡状態に至ることはなく、時間平均が求められないためエルゴード性が無いことを意味する。

式(13)において τ は平均的な1つのCRRの緩和時間として表現され、CRR内分子間の力学的相関が計算されているがCRR間の相関は取り入れられていない。 $T > T_g$ ではCRR間の相関は弱い、 $T = T_g$ でその相関が急に強くなりCRRは凍結すると考えられる。凍結されたガラス状態はCRR内分子のlimited rearrangementsで表され、ガラスの内部構造は T_f で表現される。残留エントロピーの値は氷の場合と同じようにCRR内分子のlimited rearrangementsの確率で求められる。 T_g におけるCRR間及びCRR内分子間の相関の変化は熱容量の急激な減少として現れ、短距離揺らぎの減少としてMizubayashiら³³⁾により金属ガラスにおいて観測されている。過冷却液体中のCRR間の相関の実態はCRR内分子の緩和に取り入れられていると考えられる。この相関機構の解明がガラスにおける自己組織化の研究の主なテーマと考えられる。

2.4 Mode coupling 理論の適用

IROはIRO内の分子間相互作用の増加によって過冷却液体中に自発的に生まれる対称性の破れ現象である。Mode coupling 理論³⁴⁾によると $T_c = 1.2 T_g$ において動的なモード間に局所的な協同作用が生まれ、ケージ効果が生じる。この時生まれたケージがIROである。このIROは液体中の不規則構造として動的モードの散乱を引き起こし、モードの緩和時間を発散させる。これはAnderson localizationと言える。このようなAnderson localizationは不規則系のフォノン³⁵⁾及びフォトン³⁶⁾においても観測されている。また、

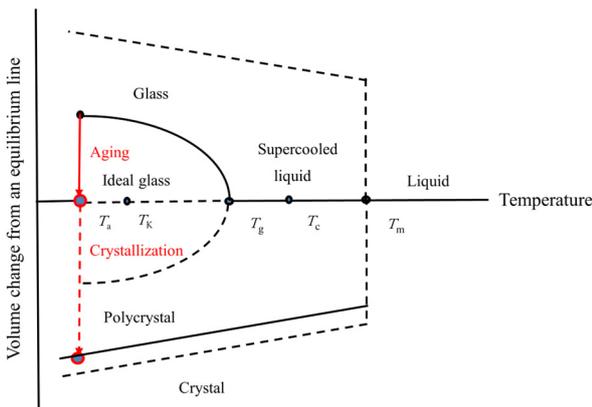


Fig.12 Volume changes from an extrapolated liquid line to a crystal line at T_m and that to a glass line at T_g with decreasing temperature. T_m : melting temperature. T_c : mode coupling temperature. T_g : glass transition temperature. T_k : Kauzmann temperature. T_a : aging temperature. IROs emerge at T_c in supercooled liquid and bifurcate at T_g to glass. A solid line at T_a indicates an enthalpy recovery to form an ideal glass. A dotted line at T_a indicates a structure recovery to reap a polycrystal. An ideal glass is composed of an amorphous region and atomic crystals developed from IROs.

T_c で粘度の温度変化にStokes-Einstein関係式が破れることが観測されている。^{37,38)}この現象はIROが生まれることによりIROの回転機構が生じ、粘度が減少するためである。これらの事実は T_c におけるIROの発現を裏付けていると言える。

ここで、 T_c におけるIRO間の協同作用は2体間相互作用と考えられるが、 T_g におけるIRO間の協同作用は多体間相互作用であると考えられる。

2.5 理想ガラス転移の観測

非平衡状態にあるガラスはエイジングによって平衡状態に緩和し理想ガラスを生む。一方、 T_g におけるガラス転移は構造変化を伴わない動的状態転移であり、熱力学的相転移ではない。Mean field 理論は熱力学的転移としてRandom first order transition (RFOT)を導いた。³⁹⁾RFOTは平衡な理想ガラスを導く。最近、シリカガラスを用いてKauzmann温度以下の長時間エイジングによって理想ガラスが造られた。⁴⁰⁾この過程は理想ガラス転移と呼ばれ、ガラスの熱力学的相転移の観測例である。理想ガラスはPrigogineの提唱した散逸構造⁴¹⁾を採り、非晶質層にIROが分散したナノ構造を示す。理想ガラスの非晶質層は局所的に結晶化し、ポリクリスタルに向かうと言える。この過程をFig.12の T_a におけるエイジングで示す。ここで、 T_a に於ける実線はEnthalpy recoveryを表し、点線はStructure recoveryを表す。前者は配置エントロピーの減少による α 緩和であり、後者は局所的結晶化による β 緩和である。

3. 結 論

我々によって測定された過冷却液体、ガラス領域の粘度-温度関係にAdam-Gibbs理論と仮想温度を適用することで、マクロにはガラス転移は T_g におけるVFT状態からArrhenius状態への非平衡相転移であることを示した。過冷却液体が T_g に近づくときIRO間及びIRO内分子間の相互作用が急に大きくなり、新しい非平衡状態(ガラス状態)に相転移する。その際、短距離秩序の揺らぎが伴う。ミクロにはガラス転移はIROの自己組織(凍結)である。ガラス状態では残留エントロピーが存在するが、その値はIRO内分子のlimiting rearrangementの確率によって決まると考えられる。得られたガラスは α 緩和過程を経て理想ガラスに至る。理想ガラスの残留エントロピーは零である。更に理想ガラスは β 緩和過程を経て基底状態であるポリクリスタルに向かう。

ガラスはPrigogineの提案した散逸構造(動的平衡とも呼ばれる)を取る。この提案を2010年につくばで開催された国際会議ICCT2010で発表した時、故Angell教授が[This is a law of life.]と評価された。その後10余年経過し、ここにその仮説を検証することが出来た。今は亡きAngell教授に心からの哀悼と感謝の意を捧げます。散逸構造はガラスのみならず、生物、環境、宇宙、政治、経済、情報分野においても適用できる非平衡定常状態を記述する物理概念である。散逸構造には外力による開放系と内力による閉鎖系がある。化学反応やレーザーは前者であり、ガラスは後者である。

本研究内容は最近出版された拙著[Glass Transition on Cooling and Aging for Structural Glasses]⁴²⁾に詳しく述べられている。

謝 辞

共同研究者であった故比企能夫東工大名誉教授と盛永篤郎東京理科大名誉教授に心から感謝します。

文 献

- 1) 小林 比呂志, 高橋 東之, 物性研究 **9**, 113 (2011).
- 2) G.E. Gibson and E. F. Giaouque, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 93 (1923).
- 3) H. Suga and S. Seki, *J. Non-Cryst. Solids* **16**, 171 (1974).
- 4) E. MacLaughlin and A. R. Ubbelohde, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1804 (1958).
- 5) G. Adam and H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- 6) E. Donth, *J. Non-Cryst. Solids* **53**, 325 (1982).
- 7) S. Matsuoka and X. Quan, *J. Non-Cryst. Solids* **131-133**, 293 (1991).
- 8) K. Schmidt-Rohr and H.W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3020 (1991).
- 9) E.W. Fischer, E. Donth, and W. Steffen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2344 (1992).
- 10) C. T. Moynihan and J. Schroeder, *J. Non-Cryst. Solids* **160**, 52 (1993).
- 11) M. T. Cicerone, F. R. Blackburn, and M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **102**, 471 (1995).
- 12) E.V. Russell and N.E. Israeloff, *Nature* **408**, 695 (2000).
- 13) S. Takahara, O. Yamamuro, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem.* **99**, 9589 (1995).
- 14) O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1605 (1998).
- 15) H. Kobayashi, H. Takahashi, and H. Yiki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **42**, 5718 (2003).
- 16) H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 3385 (2005).
- 17) H. Shintani and H. Tanaka, *Nat. Phys.* **2**, 200 (2006).
- 18) Y. Hirotsu, T. G. Nieh, A. Hirata, T. Ohkubo, and N. Tanaka, *Phys. Rev. B* **73**, 012205 (2006).
- 19) C. Dalle-ferrier, C. Thibierge, C. Alba-Simionesco, L. Berthier, G. Biroli, J. P. Bouchaud, F. Ladieu, D. L'Hote, and G. Tarjus, *Phys. Rev. E* **76**, 041510 (2007).
- 20) S. Capaccioli, G. Ruocco, and F. Zamponi, *J. Phys. Chem. B* **112**, 10652 (2008).
- 21) R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev. E* **58**, 3515 (1998).
- 22) P. Schall, D. A. Weitz, and F. Spaepen, *Science* **318**, 1895 (2007).
- 23) H. Kobayashi, H. Takahashi, and Y. Yiki, *Mater. Sci. Eng. A* **442**, 263 (2006).
- 24) H. Kobayashi and H. Takahashi *J. Chem. Phys.* **132**, 104504-1 (2010).
- 25) J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, (1961).
- 26) H. Kobayashi, I. Kodama, and T. Nashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 7959 (2007).
- 27) D. J. Plazek and J. H. Magill, *J. Chem. Phys.* **49**, 3678 (1968).
- 28) C. T. Moynihan, A. J. Eastal, M. A. Debolt, and J. Tucker, *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 12 (1976).
- 29) H. Kobayashi, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* **1**, 41 (2011).
- 30) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
- 31) H. Kobayashi and H. Takahashi, *J. Non-Cryst. Solids* **427**, 34 (2015).
- 32) O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodynamics* **6**, 815 (1974).
- 33) H. Mizubayashi, T. Takahashi, K. Nakamoto, and H. Tanimoto, *Mater. Trans.* **48**, 1665 (2007).
- 34) K. Kawasaki, *Physica A* **281**, 348 (2000).
- 35) H. Hu, A. Strybulevych, J. H. Page, S. H. Skipetrov, and B. A. van Tiggelen. *Phys.* **4**, 945 (2008).
- 36) T. Schwartz, G. Bartal, S. Fishman, and M. Segev, *Nature* **446**, 52 (2007).
- 37) L. Xu, F. Mallamace, Z. Yan, P.W. Starr, S. V. Buldyrev, and H. F. Stanley, *Nat. Phys.* **51**, 565 (2009).
- 38) T. Kawasaki and K. Kim, *Sci. Rep.* **9**, 8118 (2019).
- 39) P. Charbonneau, J. Kurchan, G. Parisi, P. Urbani, and P. Zamponi, *Ann. Rev. Condens. Matter Phys.* **8**, 265 (2017).
- 40) H. Kobayashi and H. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 047002 (2021).
- 41) G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium System*, Wiley, New York (1977).
- 42) H. Kobayashi, *Glass Transition on Cooling and Aging for Structural Glasses*, Eliva Press Global Ltd, Moldova (2023).



小林 比呂志
Hiroshi Kobayashi
hkoba@mx2.canvas.ne.jp



高橋 東之
Haruyuki Takahashi
haruyuki.takahashi.ssilab@vc.ibaraki.ac.jp