

解 説

過冷却液体におけるスローダイナミクスの熱的特性化

藤森裕基, 小國正晴

(平成8年2月13日受理)

Calorimetric Characterization of Slow Dynamics in Supercooled Liquids

Hiroki Fujimori and Masaharu Oguni

(Received February 13, 1996)

Recent calorimetric studies on the structural fluctuations and irreversible relaxation processes in supercooled liquids are summarized centering around our works. The temperature jump method in the time domain under constant temperature condition is stressed to be powerful in characterizing the slow dynamics among various methods. The nonlinearity of the relaxation functions to the magnitude of temperature jump has been proved by the method to originate from the non-Arrhenius property of the relaxation times under equilibrium.

1. はじめに

近年, 液体で観測される複雑な緩和現象に対する関心が急速に高まってきた。それは「複雑液体」と呼ばれ物性科学の新たな一分野として盛んに研究されている^{1)~4)}。特に, ガラス転移温度領域で観測される構造揺らぎおよび不可逆的構造緩和過程は液体のスローダイナミクスと呼ばれ, その機構を明らかにするために数多くの実験が行われ, 多くの理論が提案されている^{5)~9)}。

液体を構成する分子の位置および配向は統計平均としてはともに無秩序な状態にあるが, 瞬時の構造には短距離的(時には中距離的)秩序クラスターが存在する¹⁰⁾。このクラスターは時間とともに生成, 消滅し, いわゆる液体の構造揺らぎを生じる。クラスターの大きさと揺らぎの緩和時間は温度の低下とともに次第に大きく(長く)なり, ガラス転移温度 T_g 以下で分子の配置は凍結する¹¹⁾。

ガラス転移は相転移ではなく分子再配置運動の凍結現象である。そのため凍結温度は液体の冷却速度等の熱履歴および測定の時間スケールに依存する^{12), 13)}。そこでガラス

転移温度は, 再配置運動の緩和時間が 10^3 sである温度, または粘度が 10^{12} Pa sである温度として一般に定義される。液体における構造緩和過程の研究は, 粘弾性測定, 誘電率測定, NMR など, さまざまな手段を用いて行われてきた。近年は特に中性子散乱を用いた研究が盛んである^{2), 4)}。しかし液体のスローダイナミクスを議論するには, これら測定法の違いも考慮しなければならない⁶⁾。熱測定で観測される緩和現象はすべての自由度を含んでいるという点で, 他の方法とは決定的に異なる。本稿では, 熱測定による液体のスローダイナミクスの研究に焦点を当て, 現在までに明らかにされた過冷却液体の構造と分子再配置運動について紹介する。

2. 液体における構造揺らぎおよび不可逆的構造緩和過程

熱測定は最も時間スケールの長い緩和過程を追跡できる手段の一つである。ガラス転移温度領域で熱量測定を行うと, クラスター分布がその温度に対応する平衡状態へ移る過程としてエンタルピー緩和現象が観測され, 非常に長い

緩和時間をもつクラスターの動力学を調べることができる (14) , (15)。液体で観測される緩和現象は複雑であるが、その複雑さは、緩和時間の温度に対する「非アレニウス性」(フラジリティ)、緩和関数の「非指数関数性」と緩和量に対する関数の「非線形性」により表される。

液体における緩和現象を系統的に理解するためには、まず液体の分類が必要となる。Angellは、液体を緩和時間（または粘度）の温度依存性により分類した¹⁶⁾。Fig. 1は各種液体の粘度のアレニウスプロットを示す。温度をガラス転移温度 T_g で規格化しておりAngellプロットと呼ばれている。緩和時間が温度に対しアレニウス性

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta \epsilon_a}{kT}\right) \dots\dots (1)$$

を示すものがストロング液体，非アレニウス性を示すものがフラジル液体である。そのフラジル性 m はガラス転移温度における緩和時間の温度依存性

$$m \equiv \left. \frac{d \log \tau}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \dots\dots (2)$$

により定義される¹⁷⁾、¹⁸⁾。

Fig. 2は、ガラス転移温度領域で観測される構造緩和過程の概念図を示す。縦軸は液体の配置エンタルピー H_c であり、液体と結晶のエンタルピー差

$$H_c(T) = H^{\text{liq}}(T) - H^{\text{cr}}(T) \quad \dots\dots (3)$$

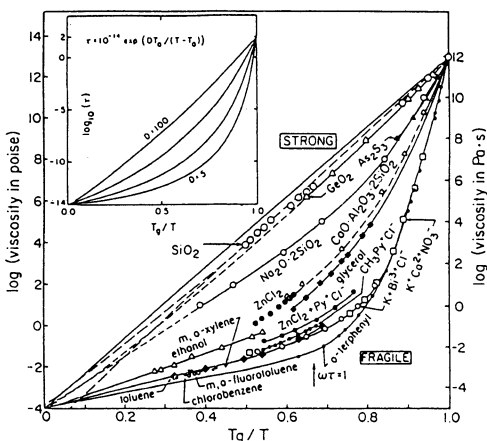


Fig. 1 Arrhenius representation of liquid viscosities on the inverse temperature scale reduced by T_g (at $\eta = 10^{12}$ Pa s) . From Ref. 42.

として定義される。温度 T_1 で平衡状態にある液体を T_2 まで急激に温度変化させた後、その温度で保持すると、非平衡状態から平衡状態への構造緩和現象がエンタルピー変化として観測される。これは温度ジャンプ法と呼ばれ、時間走査法による緩和過程追跡法の1つである。**Fig. 3** は、(非)線形応答の模式図を示す。巨視的系に対して外部から力 X を与えたときの系の応答を Y とする。温度ジャンプ法によるエンタルピー緩和の追跡では、 ΔX が温度ジャンプ量であ

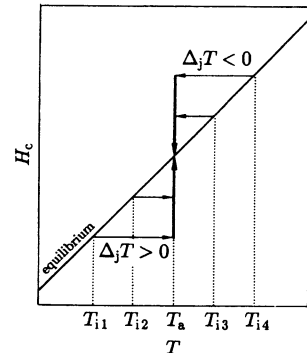


Fig. 2 Schematic diagram of configurational enthalpy against temperature relation in the liquid-glass transition region. Solid line represents the configurational-enthalpy curve under equilibrium. Experimental procedures in temperature jump method are taken for tracking the irreversible enthalpy-relaxation processes after temperature jump from T_i to T_a . Magnitude of the jump is defined by $\Delta_i T \equiv T_a - T_i$.

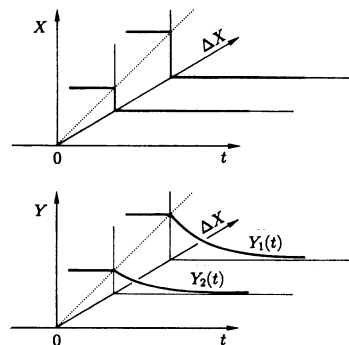


Fig. 3 Schematic diagram representing sudden jumps in external intensive parameter X and the corresponding responses of internal extensive parameter Y as a function of time. ΔX denotes the magnitude of jump in X at $t = 0$.

り、 $Y(t)$ がエンタルピー変化の緩和関数である。液体において観測される緩和過程は、複数の緩和過程の重ね合わせとして考えられる。

$$Y(t) = \sum_v g_v \phi_v(t) \Delta X \quad \dots\dots (4)$$

ここで g_v と $\phi_v(t)$ はそれぞれモード v に対する重み因子と応答関数である。この式は一般に伸長指数関数

$$Y(t) = Y(0) \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} \quad \dots\dots (5)$$

によって表現される¹⁹⁾。ここで、 τ は緩和時間、 β は非指数関数性パラメータである。 $\beta = 1$ のとき緩和関数は指数関数のとなり、 $\beta \neq 1$ のとき非指数関数的となる。

一般に緩和現象は周波数走査法あるいは時間走査法により研究可能である。前者は平衡状態の緩和時間の分布を表すと考えられる。一方後者により得られた緩和関数は緩和の方向（発熱を伴うかまたは吸熱を伴うか）によって緩和関数が異なるという非線形性が見出された^{7)・20) - 22)}。また、周波数走査法と時間走査法によりそれぞれ得られた関数は一致せず、その原因および両者の相関についてさまざまな議論がなされてきたが、いまだ未解決のままであった。

そこで、時間走査法による不可逆的緩和過程の解明には、始状態 T_i と終状態 T_a の指定が決定的に重要であるとする新しい観点から、温度ジャンプ量 $\Delta_j T$ を

$$\Delta_j T = T_a - T_i \quad \dots\dots (6)$$

と定義し、新たな独立変数として導入した²³⁾。温度ジャンプ法において緩和過程を伸長指数関数により特性化するとき、その非指数関数性パラメータが $\Delta_j T$ に依存しないときは線形応答であり、依存するときは非線形応答となる。つまり、温度ジャンプ量を導入することにより緩和関数の非線形性を定量化することが可能となり、その結果、液体の構造緩和過程に新たな知見が得られることが期待される。次章において、典型的なガラス性液体であるグリセロールの周波数走査法および時間走査法による研究結果から、液体における構造緩和過程について議論する。

3. グリセロールにおける構造緩和過程の熱的研究

3.1 熱容量スペクトロスコピー

一般に得られる熱容量は平衡状態において測定される値である。これは測定の時間スケールが物質の再配置等の緩和時間よりも十分長いことに起因する。それでは、緩和時間と同程度の時間スケールで熱容量を測定したらどうなる

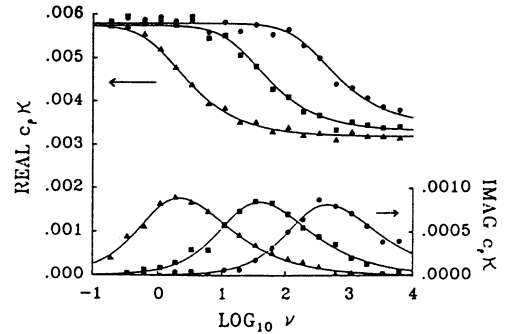


Fig. 4 The real and imaginary parts of $C_p \kappa$ in glycerol as a function of frequency by heat-capacity spectroscopy : $\blacktriangle$, $T = 203.9$ K; $\blacksquare$, $T = 211.4$ K; $\bullet$, $T = 219.0$ K. From Ref. 25.

か。このような実験は古くから交流法により行われてきた²⁴⁾。試料に周期的に熱を加え、その応答として生じる温度振動の振幅から熱容量を求める方法である。しかし、通常の交流法で得られる周波数域は約 1 Hz 近傍に限られるため、液体における構造揺らぎを追跡するには限界があった。そこで Birge と Nagel はヒーター兼温度計として金属薄膜を用いることにより、10 mHz から 3 kHz という広い周波数域での動的熱容量の測定に成功した^{25)・26)}。**Fig. 4** は、グリセロールにおける結果を示す。測定法および原理については詳しい解説を参照されたい²⁷⁾。得られた結果は、誘電率などの周波数走査法により得られる結果と良く似ており、熱容量が一種の複素量として表現されることを示している。

グリセロールで得られた非指数関数性パラメータ β はガラス転移温度領域において温度に依らず一定であり、 0.65 ± 0.03 であった²⁵⁾。この結果は液体の構造緩和過程において緩和時間の分布が存在していると解釈される[†]。

3.2 DSC による構造緩和過程の研究

Fig. 5 は示差走査熱量計 (DSC) によるグリセロールの熱容量測定結果を示す²⁸⁾。○はそれぞれ異なった冷却速度 q で前処理された試料を、昇温速度一定で熱容量を測定したときの結果であり、約 190 K にガラス転移に伴う熱容量の飛びが観測されている。この結果は、Tool-Narayanawamy (TN) モデルを基に解析された²⁸⁾。緩和時間 τ の温度依存性は仮想凍結温度 T_f を用いた TN 式により

[†] 緩和時間に分布が存在するとき $\beta < 1$ となるが、 $\beta < 1$ が必ずしも緩和時間の分布の存在を意味しないとするモードカップリング理論⁵⁾などの解釈もある。

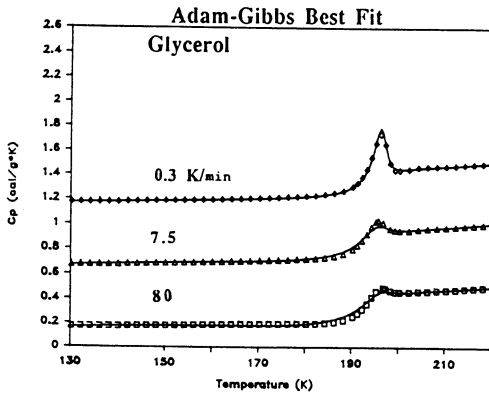


Fig. 5 Heat capacities of glycerol measured by DSC during heating at 5 K min⁻¹ after cooling at the rates indicated; Open marks, experimental results; solid lines, fitting results using the TN model and the Adam-Gibbs relaxation time expression. Heat capacity scale for the lowest data is correct and those for the others are each shifted upward by 0.5 cal g⁻¹ K⁻¹ for the sake of clarity. From Ref. 28.

$$\tau(T, T_f) = A \exp \left[\frac{x\Delta H^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta H^*}{RT_f} \right] \quad \dots\dots (7)$$

と表される。ここで A は定数、 ΔH^* は見掛けの活性化エンタルピーである。 x は τ の T_f 依存性を決めるパラメータであり、非線形性パラメータと呼ばれる。 ΔH^* は一般に T_f の冷却速度依存性から導かれる。

$$\frac{d \ln q}{d(1/T_f)} = -\frac{\Delta H^*}{R} \quad \dots\dots (8)$$

Fig.5 の実線は、TN モデルおよびAdam-Gibbs 式^{29) - 31)}、伸長指数関数を用いて、フィッティングにより得られたDSC 曲線であり、 $\beta = 0.51$ が得られた²⁸⁾。この結果は熱容量スペクトロスコピーで得られた値と大きく異なる。これはDSC による測定が連続加熱式で行われるため、ガラス転移近傍では、非平衡状態から非平衡状態への緩和現象を観測することに起因する。さらに、適用されるTN モデル自体も本質的な問題を含んでいるが、これについては5 章で議論する。

3.3 断熱型熱量計による温度一定条件下における温度ジャンプ法

断熱型熱量計により観測可能な緩和時間領域はおおよそ $10^2 \sim 10^6$ s である。そのため、断熱型熱量計による液体の緩和過程の追跡は平均緩和時間が約 10^4 s となる温度で行うこと

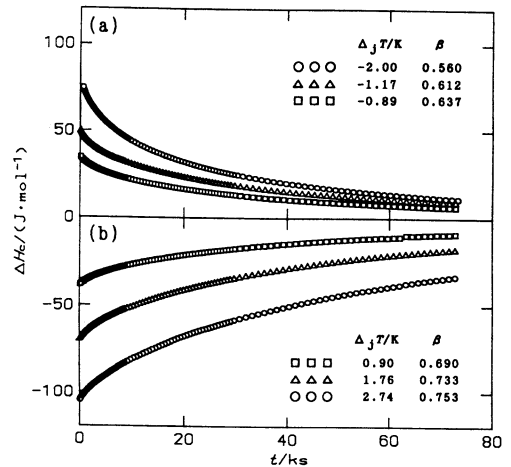


Fig.6 Spontaneous exothermic (a) and endothermic (b) configurational-enthalpy drift at 182 K in glycerol after temperature jumps indicated. $\Delta H_c = H_c(t) - H_c(\infty)$. Nonlinearity parameters, β , in the stretched exponential function are obtained by fitting to the experimental data.

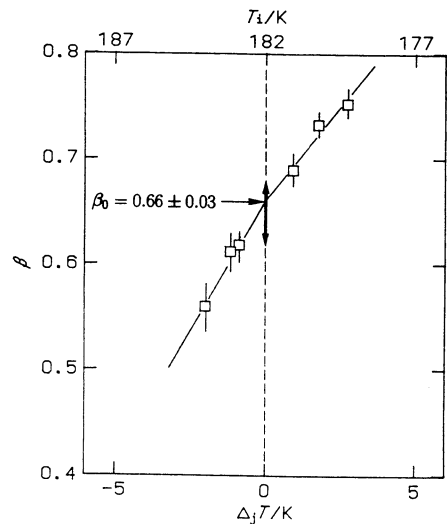


Fig. 7 Dependence of the nonexponentiality parameter, β , under the constant temperature condition on the magnitude of $\Delta_j T$ in glycerol. Arrow at $\Delta_j T = 0$ K represents the β range obtained by heat-capacity spectroscopy²⁵⁾.

が適当である。また、これまで断熱型熱量計によるエンタルピー緩和過程の追跡は、断熱条件下における温度ジャンプ後の試料容器の自発的温度変化を長時間追跡することにより行われていた^{14), 32)}。これは断熱型熱量計で高精度の

温度測定ができることを利用したものであるが、一方で、緩和過程の進行に伴いFig. 2における T_a が時々刻々変化することになる。そのため緩和関数の非線形性を定量的に求めるためには温度一定条件下でのエンタルピー緩和過程の追跡が必須である。以上のことをふまえてグリセロールにおける緩和過程の追跡が行われた³³⁾。

Fig. 6は $T_a = 185$ Kにおいて $\Delta_j T$ を変化させて追跡したエンタルピー緩和過程の測定結果を示す³³⁾。この結果を伸長指数関数により特性化した。Fig. 7は、フィッティングにより得られた緩和関数の β の $\Delta_j T$ に対するプロットを示す。 $\Delta_j T = 0$ Kの矢印は熱容量スペクトロスコピーにより得られた値である²⁵⁾。この結果、 β の値は $\Delta_j T$ の符号および大きさに依存し、不可逆的構造緩和過程には非線形効果が存在することが明確である。また、 $\Delta_j T$ の正および負の方向から $\Delta_j T = 0$ Kに補外して得られた β_0 は一致し、 $\beta_0 = 0.66 \pm 0.03$ が得られた³³⁾。この値は熱容量スペクトロスコピーによる結果と一致しており、周波数走査法と時間走査法が $\Delta_j T = 0$ Kの極限においてフーリエ変換で結ばれ、等価になることを示している^{23), 33)}。すなわち時間走査法において観測される緩和関数は、平衡状態の緩和時間の分布に加えて構造の不可逆的变化をも反映し、 $\Delta_j T \neq 0$ Kでは後者効果の存在に基づいて必ず $\beta \neq \beta_0$ を与え、 $\Delta_j T = 0$ Kの極限において前者効果のみに基づく β 値を与えるものと結論される。

蒸着法により作製された急冷ガラスにおいて、ガラス転移温度領域で時間走査法により観測される構造緩和過程は、非常に小さな β によって特性化される³⁴⁾。蒸着ガラスの仮想凍結温度は非常に高いことを考慮すると、観測された緩和過程は $\Delta_j T \ll 0$ Kの過程であり、その結果は上記実験結

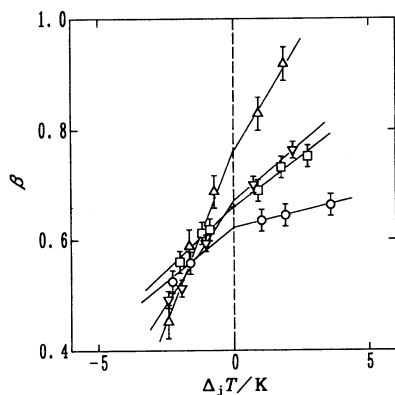


Fig. 8 Dependence of β on the magnitude of $\Delta_j T$: ○, propylene glycol (PG); □, glycerol (GL); ▽, dibutylphthalate (DBP); △, 1,3-diphenyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (PMS).

果と符合している。

4. フラジリティと非線形性

Böhmerらは、各種液体における β と m のプロットから、両者の間に

$$m = 250 (\pm 30) - 320\beta, \quad (30 < m < 200) \quad \dots\dots (9)$$

の関係が成立することを指摘した³⁵⁾。しかし m は平均緩和

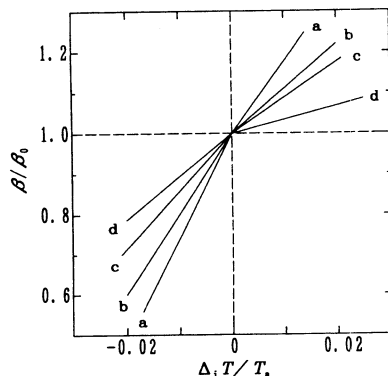


Fig. 9 Dependence of β normalized by β_0 on the magnitude of $\Delta_j T / T_a$: a, PG; b, GL; c, DBP; d, PMS.

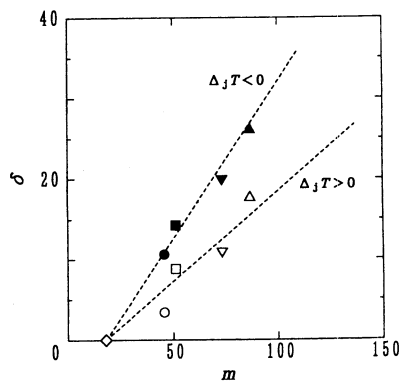


Fig. 10 Relationship between the nonlinearity parameter, δ , of relaxation process and the fragility, m : ○●, PG; □■, GL; ▽▽, DBP; △▲, PMS. Open and solid marks represent the results for positive and negative $\Delta_j T$, respectively. An open diamond represents the values expected for the "strongest" liquid. The nonlinearity increases with increasing fragility, and the slope depends on the sign of temperature jump, $\Delta_j T$.

時間の温度依存性を表し、 β は緩和時間の分布を表す。そのため、両者の間に定性的相関関係は存在するが、定量的関係が成立する必然性はないものと考えられる。むしろ、緩和関数の温度ジャンプ量に対する非線形性こそがフラジリティと強い相関を持つものと予想される。そこで、グリセロール ($m=51$)³³⁾、プロピレングリコール ($m=46$)³³⁾、フタル酸ジブチル ($m=73$)³⁶⁾、1,3-ジフェニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン ($m=87$)³⁷⁾ のガラス転移温度領域における不可逆的構造緩和過程の追跡も行われた。その結果はグリセロールの場合と同様に伸長指数関数により特性化された。Fig.8は、得られた β の $\Delta_f T$ 依存性を示す。Fig.9は、Fig.8の β を β_0 で、 $\Delta_f T$ を T_a でそれぞれ規格化してプロットしたものである。フラジリティに比例して非線形性の度合いは明らかに大きくなっている。そこで非線形性を表すパラメータとして δ が

$$\delta \equiv \frac{d(\beta/\beta_0)}{d(\Delta_f T/T_a)} \quad \dots (10)$$

と定義された³⁷⁾。Fig.10は δ の m に対するプロットを示す。ここで◇は最もストロングな液体を表す。発熱過程 ($\Delta_f T < 0$) と吸熱過程 ($\Delta_f T > 0$) で異なった依存性を示すが、フラジリティと非線形性が強い相関を示すことは明らかである。これは、非線形性の主な原因が緩和時間の非アレニウス性にあることを示唆している^{36), 37)}。

5. 熱活性化モデルと計算機シミュレーション

温度ジャンプ法による実験からフラジリティと構造緩和関数の非線形性の強い相関が見出された。つまり、液体の構造緩和過程を理解するためにはフラジリティの要因を理解する必要がある。緩和時間の非アレニウス性は一体何を意味しているのか？どんな現象に起因しているのか？それを明らかにする重要な現象の一つに β 緩和過程がある。一般に液体-ガラス転移と呼ばれるのは α 緩和過程に起因した配置の凍結現象であり、液体にはもう一つ、 β 緩和過程と呼ばれる緩和過程が存在する[†]。これは単純な分子構造を持つ液体の誘電率測定からJohariとGoldsteinにより見出された (Fig.11)^{38), 39)}。 α 過程が非アレニウスの緩和時間の温度依存性を示すのに対して、 β 過程はアレニウスの挙動を示す。2つの過程は高温で重なり、ある温度 T_c で分岐すると考えられる。我々は β 過程を α 過程の素過程と捉えることにより、 α ガラス転移温度領域で観測される構造緩和現象を説明し、一応の成功を収めた^{36), 37), 40)}。Fig.12は温度を β ガラス転移温度 $T_{g\beta}$ で規格化した各種液

体のアレニウスプロットである⁴⁰⁾。 β 過程は、アレニウス式の前指数因子 τ_0 に多少のばらつきを示すが、ほぼ同一直

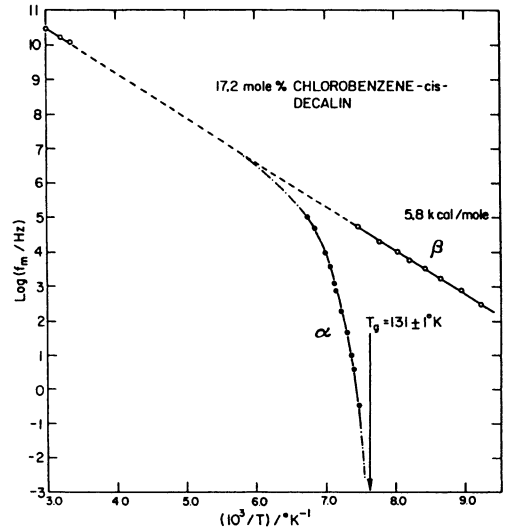


Fig.11 Dielectric relaxation rates in liquid and glass of 17.2 mol % chlorobenzene-cis-decaline solution. From Ref. 39.

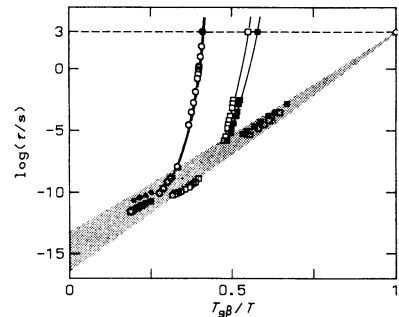


Fig.12 Arrhenius plots of the relaxation times against the inverse temperature for normalization of the respective β -glass transition temperatures, $T_{g\beta}$, at $\tau = 1$ ks: ○, Propylene carbonate; ●, PMS; □, *o*-Terphenyl; ■, Isopropylbenzene. A shaded area represents the probable region of β -relaxation times on the assumption that the times follow the Arrhenius eq. (1) with τ_0 in the range $10^{-13} \sim 10^{-16}$ s. All the relaxation times of the α -processes get into the shaded region at high temperatures, indicating validity of the proposition that the β -process could be elementary for the α -process in the correlated region of molecules. From Ref. 40.

†モードカップリング理論⁵⁾で使われる高温の β 過程と区別してJohari-Goldstein過程と呼ばれることもある。

線に乗っている。すなわち、低温においてクラスターが成長するにしたがって α 過程の緩和時間は長くなり、 β 過程から分岐すると考えられる。換言すると、クラスターの成長に伴い、分子再配置運動の活性化エネルギーが増大すると考えられる⁴⁰⁾。 α 過程と β 過程の分子再配置運動の起源が同じであるならば、その τ_0 は等しいと考えられる。

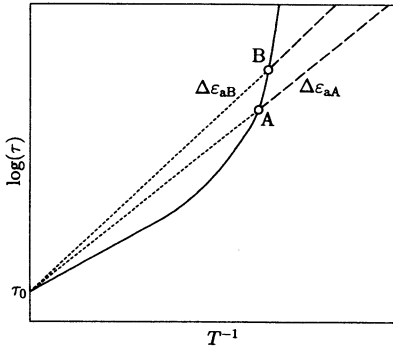


Fig.13 Schematic diagram of the relaxation times against the inverse temperature. A solid line stands for the non-Arrhenius dependence of relaxation times in the equilibrium state. Dashed and dotted lines stand for the Arrhenius dependence of relaxation times in the frozen-in state and its extrapolated one above T_A or T_B , respectively. The activation energies at A and B, $\Delta\epsilon_{aA}$ and $\Delta\epsilon_{aB}$ respectively, are different from each other as originating from the difference in the structure of molecular configuration.

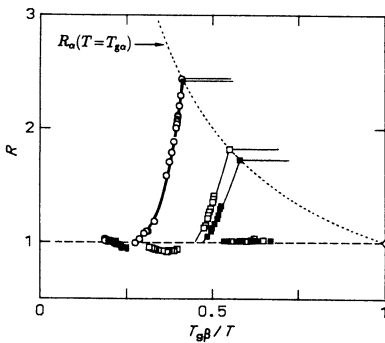


Fig.14 The temperature dependence of ratio R of the activation energy of α -relaxation process to that of β -process: ○, propylene carbonate; ●, PMS; □, *o*-terphenyl; ■, isopropylbenzene. A dotted line represents the R values at $T_{g\alpha}$. From Ref. 40.

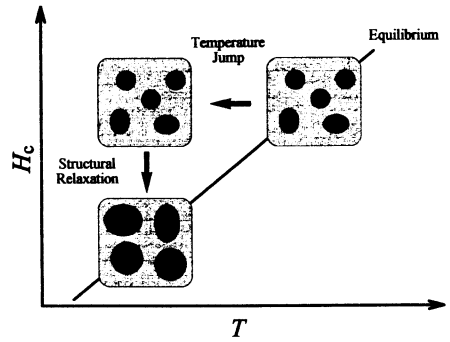


Fig.15 Schematic representation of the cluster structure on the configurational enthalpy vs temperature diagram.

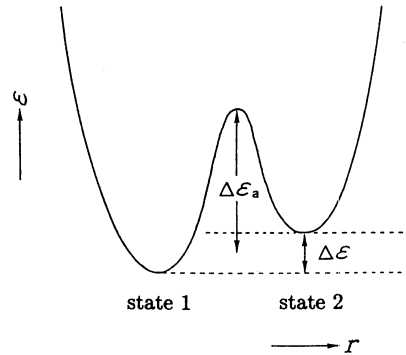


Fig.16 Double-well potential curve representing any microscopic configurational change: r , configurational coordinate; ϵ , potential energy; $\Delta\epsilon_a$, potential barrier; $\Delta\epsilon$, energy difference between the two potential minima corresponding to states 1 and 2. From Ref. 37.

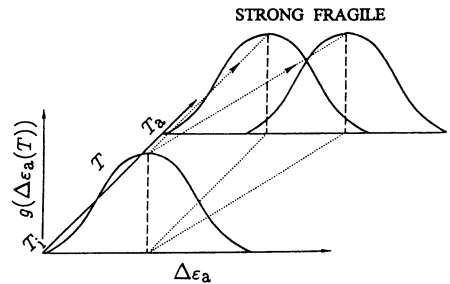


Fig.17 Gaussian distributions of activation energies with same root mean square deviation, sigma, at two different temperatures, T_i and T_a . Two arrows indicate the direction of relaxation in the passage of time for the strong and fragile liquids.

Fig. 13はフラジル液体の緩和時間のアレニウスプロットである。AおよびB点における液体の活性化エネルギーは $\Delta\epsilon_{AA}$, $\Delta\epsilon_{AB}$ と定義されるべきである。つまり、ストロング液体では全温度域において分子の再配置運動の活性化エネルギーが一定であるが、フラジル液体では活性化エネルギーが温度に依存する。活性化エネルギーはクラスター構造に対応すると考えると、液体においてクラスター構造が温度によって変化する液体がフラジル液体であり、フラジル性とは温度に対する構造の変わり易さの度合いを表すパラメータである。そこで、 β 過程の活性化エネルギーとの比をプロットすると、**Fig. 14**ようになる。この図は、温度の低下に伴いクラスター構造が成長していくことを表している⁴⁰⁾。高原らは、Adam-Gibbs式を基にエントロピーの考察からクラスターの成長を議論している⁴¹⁾。

この考えを基に、温度ジャンプ法により観測される構造緩和過程を模式的に表すと、**Fig. 15**ようになる。つまり、 T_i で平衡状態にある液体の温度を急激に下げたとき、液体はその温度における平衡状態でのクラスターサイズまで大きくなろうとし、その結果、自発的な発熱が観測されると考えられる。そこで、この熱活性化モデルを基に、計算機シミュレーションが行われた^{36), 37)}。単純な二準位ポテンシャルを仮定し、活性化エネルギーを $\Delta\epsilon_a$ 、エネルギー差を $\Delta\epsilon$ とする(**Fig. 16**)。二準位の分布はボルツマン分布を仮定し、活性化エネルギーの分布にはガウス分布を用いる。ストロング液体においては、始状態と終状態に活性化エネルギーの変化はないが、フラジル液体では、**Fig. 13**の模式図に示すように活性化エネルギーが変化する。それを模式

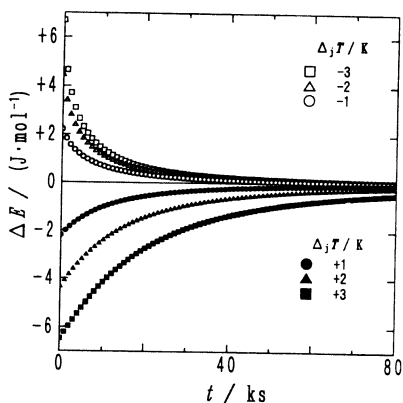


Fig. 18 Internal energy relaxation processes at 182 K of the system with fragility $m = 51$ and Gaussian distribution of activation energies with $\Delta\epsilon_a = 62.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\sigma = 1.24 \text{ kJ mol}^{-1}$. From Ref. 37.

的に表したのが**Fig. 17**である。**Fig. 18**は、フラジル性を考慮して行った構造緩和過程の一例を示す。これを同様に伸長指数関数で特性化し、得られた β を $\Delta_j T$ に対してプロットしたのが**Fig. 19**である。 m が増加するに従い、非線形性の増加が見出された。計算機シミュレーションによってもフラジル性と非線形性の強い相関が確認された。この結果を、グリセロールの結果³³⁾とともにプロットすると**Fig. 20**

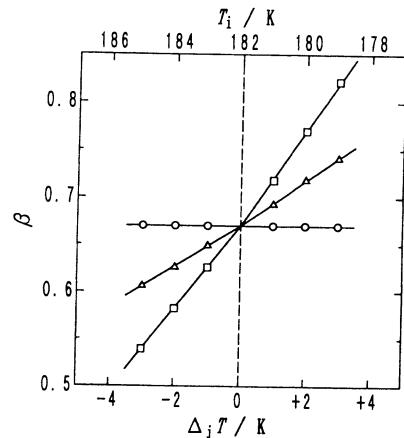


Fig. 19 Temperature jump dependence of the nonexponentiality parameter β of the stretched exponential function fitted to the simulated relaxation processes: $\circ$, $m = 18$; $\triangle$, $m = 35$; $\square$, $m = 51$. From Ref. 37.

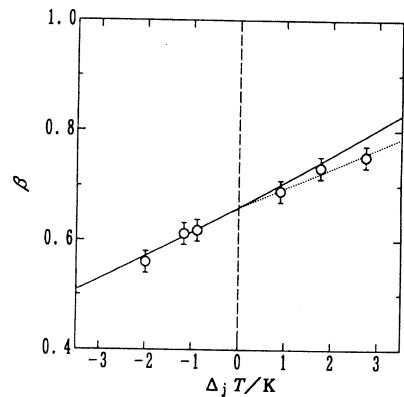


Fig. 20 Temperature-jump dependence of the nonexponentiality parameter, β , for the system corresponding to glycerol: Circles, experimental results; a solid line, result by the computer simulation with $\beta_0 = 0.66$; dotted lines, tentative linear dependences approximating the experimental results.

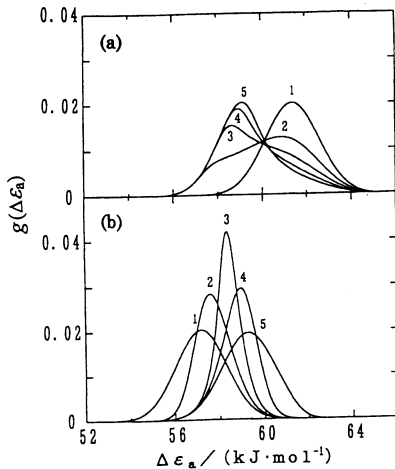


Fig.21 Time evolution of the activation energy distributions in the course of the structural relaxations simulated by a model computation for dibutylphthalate. Endothermic process after the temperature jump from 170 K to 172 K (a) : 1, 0 ks; 2, 20 ks; 3, 40 ks; 4, 60 ks; 5, 80 ks. Exothermic process after the temperature jump from 174 K to 172 K (b) : 1, 0 ks; 2, 0.8 ks; 3, 2 ks; 4, 8 ks; 5, 80 ks.

が得られた。発熱過程 ($\Delta_j T < 0$) では、実験結果と計算機シミュレーション結果が非常に良い一致を示し、熱活性化モデルの妥当性を示している^{36), 37)}。一方、吸熱過程 ($\Delta_j T > 0$) では、両者の傾向は一致しているが、わずかなずれが生じている。このずれは過冷却液体における構造緩和の複雑性を示すものであり、今後このずれを理解することにより、液体における構造緩和過程により深い理解が得られるものと期待される。

Fig. 21 は緩和の進行に伴う活性化エネルギー分布の変化を示す³⁶⁾。TN モデルでは、 β はガラス転移温度領域において一定であり、物質に依存する定数である。しかし **Fig. 21** で明らかなように、活性化エネルギーの分布は緩和の進行に伴い変化する。したがって、緩和途中の非平衡状態において T_f を定義することはできない。つまり、液体の構造緩和過程において活性化エネルギーの分布の時間依存性を無視する TN モデルを用いて DSC の結果を特性化することは困難であり、そのパラメータの物理的な意味は不明である³⁶⁾。

6. おわりに

過冷却液体におけるスローダイナミクスの研究を熱測定の観点から眺めてきた。周波数走査法に比較して、時間走査法、特に $\Delta_j T$ を指定した温度ジャンプ法は、構造緩和過

程の非指数関数性に加え、 $\Delta_j T$ に対する非線形性の定量的情報を導く点で極めて有効であることを示した。その結果、緩和関数の非線形性はフラジリティに基づくこと、さらに過冷却液体のスローダイナミクスではクラスターの成長（破壊）過程が重要な役割を果たすことが明らかになってきた。今後、液体における構造ゆらぎおよび不可逆的緩和過程について一層詳細な理解を得るためには、温度とともに重要な外的条件である圧力を変数として理解すること、 α 、 β 緩和過程を担う実際の分子運動を理解すること等が必要である。

最後に、本稿で紹介した我々の研究の一部は東京工業大学理学部水上真由美さん、藤田浩明氏（現チッソ）と共同して行ったものであることを記し、感謝の意を表する。

文 献

- 1) "Frontiers in Materials Science : Glasses & Amorphous Materials", *Science* **267**, 1918 (1995) .
- 2) K. L. Ngai and G. B. Wright (ed.) , "Relaxations in Complex Systems", *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) .
- 3) "複雑液体の物理" 固体物理 **29** (1994) .
- 4) K. Kawasaki, M. Tokuyama, and T. Kawakatsu (ed.) , "Slow Dynamics in Condensed Matter" AIP Conference Proceedings **256** (1991) .
- 5) W. Götze and L. Sjogren, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992) ; W. Götze, *Z. Phys.* **B60**, 195 (1985) .
- 6) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **131-133**, 13 (1991) .
- 7) G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **123**, 75 (1990) .
- 8) 樋渡保秋, 宮川博夫, 小田垣孝, 日本物理学会誌 **46**, 90 (1991) ; Y. Hiwatari, H. Miyagawa, and T. Odagaki, *Solid State Ionics* **47**, 179 (1991) .
- 9) 川崎恭治, 日本物理学会誌 **48**, 869 (1993) .
- 10) G.W. Stewart, *Phys. Rev.* **31**, 174 (1928) .
- 11) S. R. Elliott, "Physics of Amorphous Materials", Longman, New York (1983) .
- 12) A. Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.* **29**, 24 (1946) .
- 13) I. M. Hodge, *J. Non-Cryst. Solids* **169**, 211 (1994) .
- 14) H. Suga and T. Matsuo, *Pure Appl. Chem.* **61**, 1123 (1989) .
- 15) 武田清, 熱測定 **19**, 174 (1992) .
- 16) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **73**, 1 (1985) .
- 17) R. Böhmer and C. A. Angell, *Phys. Rev.* **B45**, 10091 (1992) .
- 18) D. J. Plazek and K. L. Ngai, *Macromolecules* **24**,

- 1222 (1991) .
- 19) G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970) .
- 20) R. O. Davies and G. O. Jones, *Adv. Phys.* **2**, 370 (1953) .
- 21) H. N. Ritland, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 370 (1954) .
- 22) K. Takeda, O. Yamamuro, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 607 (1991) .
- 23) H. Fujimori, Y. Adachi, and M. Oguni, *Phys. Rev.* **B46**, 14501 (1992) .
- 24) 八尾晴彦, 八田一郎, 固体物理 **24**, 769 (1989) .
- 25) N. O. Birge and S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2674 (1985) .
- 26) N. O. Birge, *Phys. Rev.* **B34**, 1631 (1986) .
- 27) 八田一郎, 阿竹徹, 熱測定 **16**, 10 (1989) .
- 28) C. T. Moynihan, S. N. Crichton, and S. M. Opalka, *J. Non-Cryst. Solids* **131-133**, 420 (1991) .
- 29) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965) .
- 30) G. W. Scherer, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 504 (1984) ; **69**, 374 (1984) .
- 31) I. M. Hodge, *Macromolecules* **19**, 936 (1986) ; **20**, 2897 (1987) .
- 32) H. Suga and S. Seki, *J. Non-Cryst. Solids* **16**, 171 (1974) ; *Faraday Discussions* **69**, 221 (1980) .
- 33) H. Fujimori and M. Oguni, *J. Non-Cryst. Solids* **172-174**, 601 (1994) .
- 34) M. Oguni, H. Hikawa, and H. Suga, *Thermochim. Acta* **158**, 143 (1990) .
- 35) R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **99**, 4201 (1993) .
- 36) M. Mizukami, H. Fujimori, and M. Oguni, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 6747 (1995) .
- 37) H. Fujimori, H. Fujita, and M. Oguni, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 447 (1995) .
- 38) G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970) .
- 39) G. P. Johari, *J. Chem. Phys.* **58**, 1766 (1973) .
- 40) H. Fujimori and M. Oguni, *Solid State Commun.* **94**, 157 (1994) .
- 41) K. Takahara, O. Yamamuro, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem.* **99**, 9589 (1995) .
- 42) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **102**, 205 (1988) .

要 旨

過冷却液体における構造揺らぎおよび不可逆的構造緩和過程に関する最近の熱的研究を、我々の結果を中心に紹介する。液体のスローダイナミクスの特性化において、温度一定条件下における温度ジャンプ法は種々の方法のうちでも特に有効であること、また構造緩和関数の温度ジャンプ量に対する非線形性は緩和時間の非アレニウス性に起因することを明らかにする。