

ガラスの自発的エイジングにおける構造緩和と振動緩和

元産総研 小林 比呂志¹

茨城大理工 高橋 東之

It is estimated that the time dependence of the configurational entropy of glass is zero, but that of its vibrational entropy shows a constant decrease with the smallest change, while maintaining a constant fictive temperature and an isostructural state. The results indicate that the volume of glass decreases at a constant time rate through spontaneous aging at a constant temperature. It is emphasized that the existence of the constant configurational entropy below the glass transition temperature is the basic feature of glass forming. The nanometer-size of the Intermediate Range Orders (IROs) in glass determines the residual entropy. The time symmetry in glass is spontaneously violated.

1. 序

ガラス転移は、Gibson & Giauque (1923)¹によるガラス転移温度における急激な比熱の減少の発見以来90年近く研究されてきたが、いまだに解決されていない。多くの研究は相転移とポテンシャルミニマムの問題として取り扱われているが、ガラスは非平衡定常状態にあり、エントロピー変化を取り入れた非平衡定常問題として取り扱われるべきである。この問題に中距離秩序(IRO)をモデルとし、Adam-Gibbs 理論²と Prigogine 理論³を適用した。

2. Adam-Gibbs 理論の適用^{4,5}

配置エントロピーは次のように表される

$$(1) \text{ At } T_g \leq T \leq T_m, \quad S_c = \int_{T_g}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{T_2}^{T_g} \frac{\Delta C'_p}{T} dT \quad (1)$$

$$\approx \Delta C_p \ln(T/T_2) \quad (2)$$

ここで、 T_g はガラス転移温度、 T_m は融点、 $S_c = 0$ at $T = T_2$,

ΔC_p は過冷却液体と結晶との間の比熱、 $\Delta C'_p$ はガラスと結晶との間の比熱である。Fig. 1 参照。($\Delta C_p \approx \Delta C'_p$ と近似した)

$$(2) \text{ At } T_2 \leq T \leq T_g, \quad S_c = \int_{T_2}^T \frac{\Delta C'_p}{T} dT \approx \Delta C_p \ln(T/T_2) \quad (3)$$

ここで、 T_f は fictive temperature であり、 S_c は一定である。これは絶対零度での残留エントロピーに一致する。

3. Prigogine 理論の適用^{4,5}

ガラスのエントロピー生成は次のように表される。

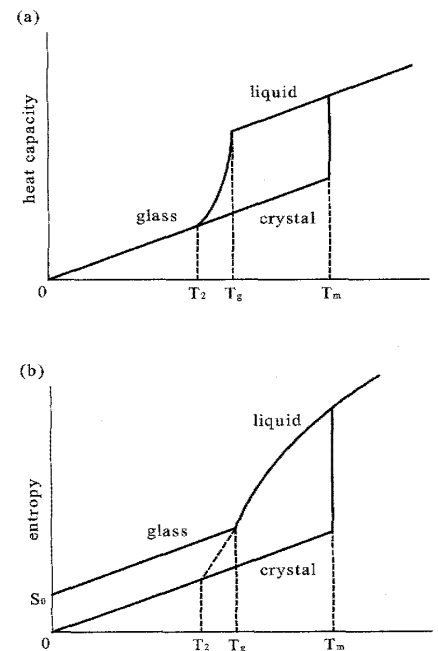


Fig. 1 (a) heat capacity vs temperature
(b) entropy vs temperature

¹ hkoba@mx2.canvas.ne.jp

$$dS = dS_i + dS_c + dS_v \quad (4)$$

ここで、 dS は全エントロピー生成、 dS_c は配置エントロピー生成、 dS_v は振動エントロピー生成である。 dS_i は内部エントロピー生成で $dS_i \geq 0$ に従い、ガラス内の化学ポテンシャルの揺らぎの変化と新しい発生素素から成る。 dS_i は実験的に測定することは出来ない。 $(dS_c + dS_v)$ は外部エントロピー生成と呼ばれる。

- (1) At $T > T_g$, $dS = 0$ (平衡定常状態)、過冷却液体にある **IRO** 内の分子の **free rearrangements** による。
- (2) At $T = T_g$, $dS < 0$ (揺らぎ状態)、ガラス転移点における **IRO** 及び内分子の凍結による。 S_c の急激な減少を伴う。これは過冷却液体に存在した短距離揺らぎが急に減少するためである。この揺らぎはガラスにおいても残っているが、結晶状態では存在しない。ガラス作成後十分なアンニールを行うと $dS > 0$ を経て $dS = 0$ な状態に至る。
- (3) At $T < T_g$, $dS = 0$, (非平衡定常状態)、ガラスにおける **IRO** 内分子の **limited rearrangements** による。(3)式により S_c の温度変化はゼロであるが時間変化もゼロと考える。従って、 $dS_c = 0$ であるから、 $dS_i = -dS_v \geq 0$ である。Prigogine によれば、非平衡定常状態では dS_i は一定な最小値をとるから、 dS_v は負の最小値を取る。このことは振動エントロピーが最小な一定値で減少していることを意味する。さらに、ガラスの体積が等温度において一定の割合で減少していることになる。

3. 考察

十分アンニールされたガラスの構造緩和時間は数万年と予想されるから、ガラスは非平衡定常状態にあると仮定し($dS = 0$)、Prigogine の非平衡線形熱力学を適用した。また、ガラスの振動緩和時間は数年と予想され、温度一定の自発的エイジングにおいて体積が一定の割合で減少することになる($dS_v < 0$)。この時、ガラスの原子配列は変化せず($dS_c = 0$)、熱を発散し、時間対称性が破れている。ガラスの本質は残留エントロピーの存在である。**IRO** の大きさが残留エントロピーの値を決める。一方、ガラス転移はミクロには **IRO** の自己組織化と考えられる。その時の **IRO** の大きさはナノメートル・オーダーであるので、**ナノ創発現象**といえる。従って、ガラス転移そのものは Prigogine の非平衡非線形熱力学 (散逸構造理論)³ で取り扱われる。以上の考察から、ガラスは結晶に至る過程にあるのではなく、気体、液体、固体に次ぐ**第4の状態**であるといえる。

References

1. G. E. Gibson and W. F. Giauque, J. Am. Ceram. Soc. **40**, (1923) 93-104.
2. G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. **43**, (1965) 139-146.
3. G. Nicolis and I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium System, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.
4. H. Kobayashi and H. Takahashi, J. Chem. Phys. **132**, (2010) 104504-1-104504-7.
5. H. Kobayashi and H. Takahashi, Thermochimica Acta (to be published).