

仮想温度とは何か？

豊田工業大学

齋藤 和也

Fictive temperature – a good indicator for the glass structure and properties –

Kazuya Saito

Toyota Technological Institute

1. はじめに

ガラスは全く同じ組成のものでも、熱処理によって構造や物理的性質が異なる。これは、ガラスが高温における構造が凍結した非平衡状態にあり、凍結した温度によって構造が異なることによる。仮想温度とは、非常に大まかに言えば過冷却液体の凍結温度とすることができる。しかし、実際には凍結温度が何度かということ厳密に言うことはできない。一方、仮想温度は熱的に可逆な変化を示す物性を基準にとれば、かなり厳密に指定することができ、他の物性ととの相関を調べる上で非常に便利である。ただし、可逆でない構造変化（クラスタリング、結晶化、相分離）を伴う場合には仮想温度を用いる意味はあまりない。次節でガラス形成過程と仮想温度について基礎的な事項を簡単にまとめ、3節で仮想温度の変化に伴う物性変化について、シリカガラスにおける具体例で説明する。

2. ガラス形成過程と仮想温度

液体は、温度や圧力の変化によって非平衡状

態になったとき、熱平衡状態に戻るよう構造緩和が起こる。しかし、液体の温度が下がり過冷却液体状態になると、(準)熱平衡(過冷却液体の安定状態)に向かうスピード(構造緩和時間)はだんだんと遅くなる。これは、主に温度の低下と共に粘性が増し、構造変化が起こり難くなることによる。温度がさらに下がり、構造緩和にかかる時間が非常に長くなって、我々の観測時間のスケールではもはや構造変化が認められなくなったとき、過冷却液体は固体的な性質を示すようになる。これがガラスである。

この様子は、図1のように配位座標に対する自由エネルギーの温度変化を模式的に描くと理解しやすい。結晶化が起こらない程度のスピードで融点 T_m 以下の温度に冷却した場合、 T_m 近傍の温度では構造緩和は冷却速度に十分追従し、系は過冷却液体の一番安定な状態に常に到

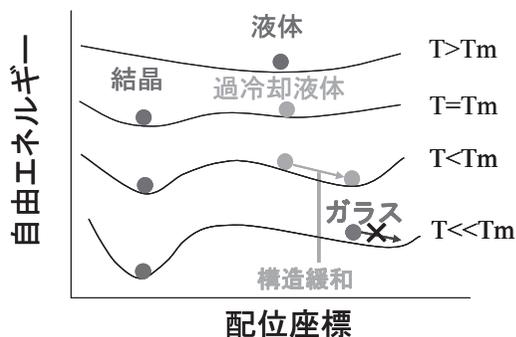


図1 ガラス形成過程

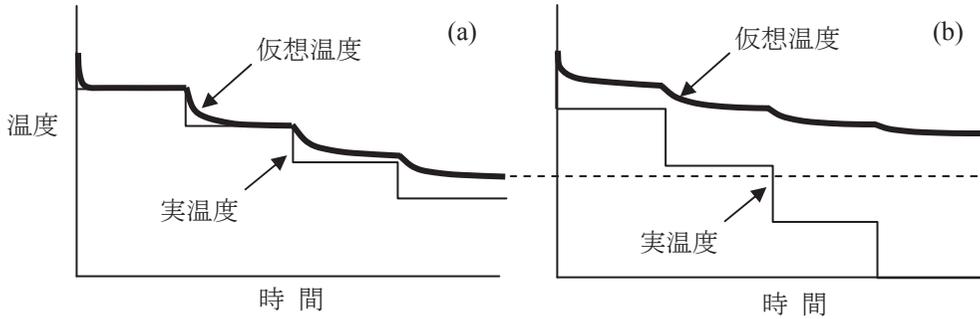


図2 冷却速度が (a) 速い場合と (b) 遅い場合の仮想温度の変化

達する。しかし、さらに温度が下がると構造緩和が冷却に追従しきれなくなり、ついにガラス構造は過冷却液体の熱平衡状態にたどりつけずに非平衡状態に留まることになる。ガラス構造が、何度の過冷却液体の安定構造（準）熱平衡状態）に対応しているかを示すのが仮想温度である。

冷却速度が異なると仮想温度が異なる。これは、図2のように温度変化を小さなステップに分けて考えてみるとよくわかる。ステップが小さい、すなわち冷却速度が遅いと構造緩和する時間が十分あり、仮想温度は実温度に追従して下がる。一方、ステップが大きき冷却速度が速い場合には、仮想温度はガラスの実温度から早く離れてしまう。

3. 仮想温度と物性の相関

仮想温度が異なるとガラス構造がどのように変化し、その結果、どのように物性が変化するのであろうか。その変化は次の2つに分けて考えることができる。

- ①平均的な構造が変化し、密度や屈折率といったマクロな量に変化する。
- ②ガラス構造の無秩序性（不規則性）が変化する。この結果、レーリー散乱強度、紫外吸収端の位置および傾き、光誘起欠陥性生成量などが変化する。

もちろん、仮想温度が同じでも、実温度によって物性値は変化する。これは、凍結した構造が同じでも実温度の違いで熱振動の大きさが異なる

ためである。さらに実温度が、構造緩和が起こる高温領域に達すると、凍結していた静的な構造も変化を始め、仮想温度の変化と共に物性も変化する。

シリカガラスを例として仮想温度と物性の相関を見てみる。SiO₂融液は600度以上という他のガラスでは考えられない広い温度範囲で安定な過冷却液体状態を保つことができる。これは、Si-O-Si結合角が非常にフレキシブルで結晶化が起こりにくいことと、さらにはシリカガラスの構造緩和時間の温度変化が他のガラスに比べて非常に緩慢であることによる。他のガラス（fragile glassと呼ばれる）では温度低下とともに「ガラス転移温度」と呼ばれる温度付近で構造緩和時間が急激に増大し、構造が凍結して固体（ガラス）になってしまう。一方、シリカガラス（strong glassと呼ばれる）では、このような緩和時間の急激な温度変化は存在しない。このため、一般にガラス転移温度の目安とされる粘性係数 $\approx 10^{13}$ ポアズを示す温度からかなり低い温度でも、熱処理時間を長くすれば構造緩和が起こり、仮想温度を低くすることができる。

シリカガラスはSiO₄四面体がランダムに連結したネットワーク構造を形成する。フレキシブルなSi-O-Si結合角はガラス中で統計的に広く分布している。シリカガラスの場合、仮想温度の違いによる結合長の変化は極めて小さく、主な構造変化はこの統計的な分布状態の違いによる（環構造の分布の違いもここに含まれる）。

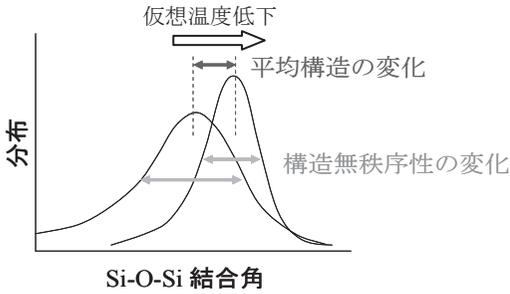


図3 シリカガラスの仮想温度の違いによる構造変化

すなわち、図3に示すように、平均的な構造変化は平均結合角の違い、構造無秩序性の変化は結合角の分布幅の違いに相当する。平均結合角の変化を反映して、 2260 cm^{-1} 付近の赤外吸収ピーク位置がシフトする [1]。一定温度で熱処理を行い構造緩和が完全に終わったと判断できる試料を急冷し、赤外吸収ピーク位置と仮想温度（この場合、仮想温度は熱処理温度に一致する）との相関を作ると非常に便利であり、シリカガラスの仮想温度を決定する際によく使われる（試料準備の際、急冷途中で構造緩和が進まないことにも気をつける必要があり、構造緩和時間が極めて速い高温では仮想温度と熱処理温度は一致しなくなる。）

さて、仮想温度と物性の相関を見てみる。平均構造変化に対応する例として密度の仮想温度依存性を図4に示す。Fを添加すると傾きの系統的な変化が見られる点が面白い。図5~6は、無秩序性変化に対応する例である。レーリー散乱は密度揺らぎに由来するため、仮想温度にきれいに比例する（図5）。また、Geを添加した場合は、濃度揺らぎによる寄与が加わるために上方にシフトしている。図6に示すように、紫外吸収端も仮想温度に比例する。これは、非晶質のバンド端（アンダーソン局在状態）が無秩序性の影響を強く受けるからである。しかし、シリカガラスでは仮想温度における変化は予想に反して小さい。また、バンド端の変化は光誘起欠陥生成にも影響を与える。これは、無秩序性が大きいほど正孔が捕獲されやすくなるためである。図7は、X線照射で誘起されるAl-

OHC (Oxygen Hole Center) という欠陥の ESR シグナルであり、仮想温度低下に伴い生成量を抑制できることを示している。図8は Yb^{3+} イオンの $4f-4f$ 吸収スペクトルの仮想温度依存性である。 $4f-4f$ 遷移はもともと禁制遷移であるため、希土類イオン周辺の構造の乱れ（非対称性）が大きくなるほど遷移確率が高くなる。全く組成を変えていないにもかかわらず驚くほど大きな変化が見られる。

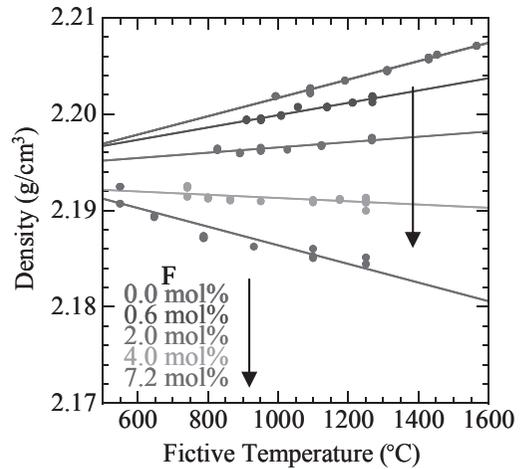


図4 密度の仮想温度依存性

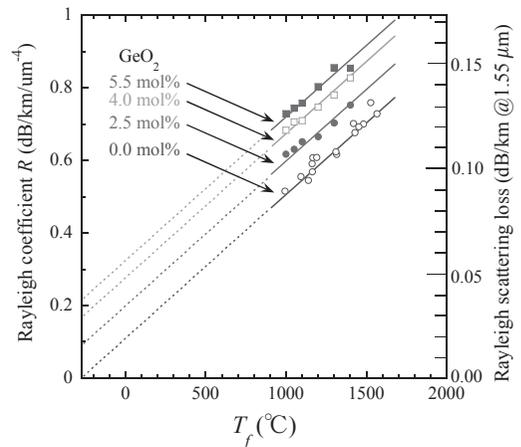


図5 レーリー散乱係数の仮想温度依存性

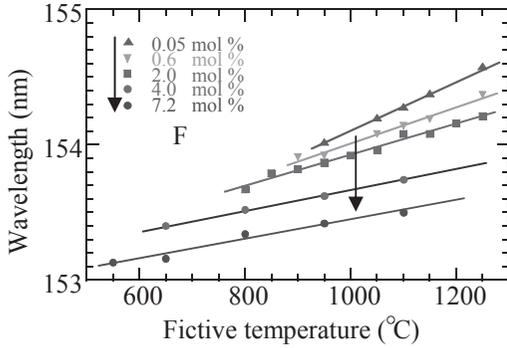


図6 紫外吸収端の仮想温度依存性

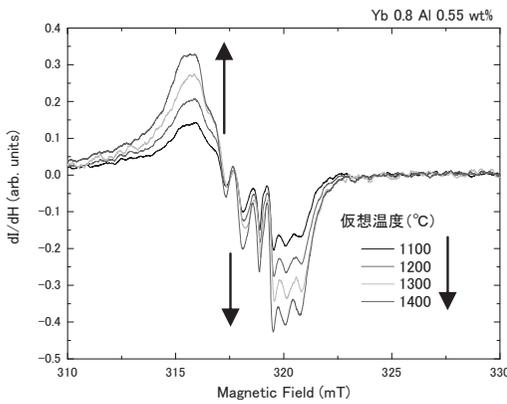


図7 光誘起欠陥の仮想温度依存性

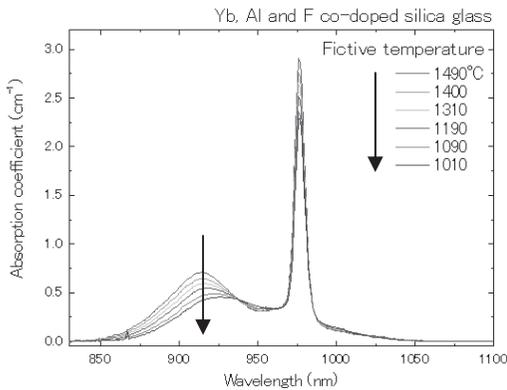


図8 Yb³⁺の吸収係数の仮想温度依存性

4. おわりに

仮想温度は、ガラスの物性を系統的に調べる上で非常に重要な指標となる。組成の異なるガラスを比べる際に仮想温度をそろえないで比較すると、物性の違いが組成によるものなのか、単に構造緩和時間が違うために仮想温度差が大きく、そのために物性の違いが現れているのかを判別することができない。物性の仮想温度依存性を調べることは手間のかかる仕事ではあるが、高機能／高性能ガラスを開発する際の1つの重要なステップであると考えている。

文献 [1] A. Agarwal, K. M. Davis, and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 185 (1995) 191.