

ガラス生成系液体のフラジリティ

大阪府立大学大学院工学研究科

辰巳砂 昌弘

Fragility for Glass-Forming Liquids

Masahiro Tatsumisago

Osaka Prefecture University

1. はじめに

実用ガラスやニューガラスを扱う人は誰しも、「ガラス」とは何か？ という問題に一度は向き合ったことがあるであろう。ガラスは、広い意味で「ガラス転移現象を示す非晶体」と位置づけられている。過去には、ガラス転移を熱力学的二次転移とする考え方もあったが、今日では、相転移ではなくて動力学過程（緩和過程）であることが広く認識されている。このような、ガラス転移やそれに関わる過冷却液体の緩和現象は、古くから物性物理学、物性物理化学の分野で、有機低分子や、高分子を対象として精力的に研究されてきた。標題に掲げたフラジリティという概念もそのような研究の流れの中から生まれてきたものである。

本稿では、ガラス生成系液体におけるフラジリティについて概説し、実用ガラスやニューガラスにつながる酸化物ガラス生成系におけるフラジリティの組成依存性や、ガラス構造との関係についてのトピックスを紹介する。

2. ガラス生成系における緩和過程とフラジリティ

ガラス生成系液体を冷却すると過冷却液体となり、さらに冷却を続けるとある温度で構造凍結（ガラス転移）が起こり、非平衡状態としてのガラス状態となる。過冷却液体に温度変化を急激に与えた場合、その物性は新しい温度における平衡状態へと近づいてゆくが、これが緩和現象で、緩和関数は通常次の Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 式で表される¹⁾。

$$M(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (1)$$

式中のパラメータ β は 0~1 の値をとり、温度や系により異なる。 $\beta=1$ の場合指数関数となるが、それより小さい場合は複数の緩和過程が重なっていることを意味している。一般に、温度が下がると β は減少し、緩和時間の分布は広くなり、動的不均一性は増大する¹⁾。(1)式の τ は平均の緩和時間であり、平衡液体では極めて短い、過冷却液体の温度低下に伴い長くなり、構造凍結温度（ガラス転移温度 T_g ）は、この緩和時間と冷却速度の兼ね合いで決まることになる。通常、 T_g における τ は約 10^2 秒であり、この温度域における緩和現象は様々な目的で詳しく調べられている。実用ガラスについて言えば、ガラスの除歪のためのアニール

は、この緩和現象を利用したものである。

よく知られているように、平衡液体から過冷却液体にかけての緩和時間 τ の温度依存性は、Arrhenius 型ではなく、Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 式により記述される。

$$\tau = \tau_0 \exp [DT_0 / (T - T_0)] \quad (2)$$

ここで τ_0 は $T \rightarrow \infty$ での緩和時間、 T_0 , D は定数である。

様々なガラス生成系物質について、緩和時間の温度依存性を比較するために、ガラス転移温度で規格化した温度の逆数 (T_g/T) に対する様々な系の緩和時間の対数プロットがよく行われており、これは Angell プロットと呼ばれている。様々な緩和挙動が調べられているが、剪断応力に対する緩和時間 τ_s は次の Maxwell の式により粘性係数と対応しているため、Angell プロットにおいて、緩和時間の代わりに粘性係数の対数値がよく用いられる。

$$\eta = G_{\infty} \tau_s \quad (3)$$

ここで、 η は粘性係数、 G_{∞} は剪断弾性率と呼ばれる定数である。多くの系について粘度の温度依存性が調べられているが、図1に様々なガラス生成系に対する Angell プロットの一例を示す²⁾。

多くの系で VTF 式に乗る曲線が得られている。

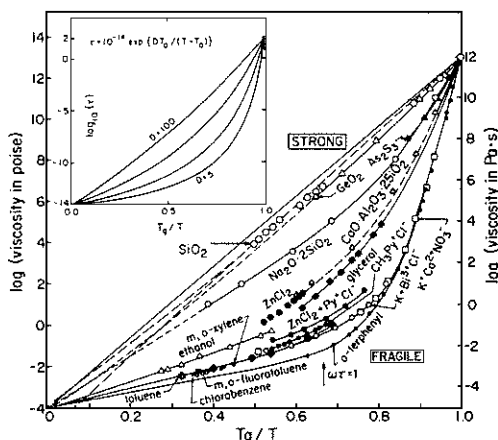


図1 様々なガラス生成系に対する Angell プロット

る。すなわち、液体の温度が低下し T_g に近づくにつれて、見かけの活性化エネルギーが増大する。これは、高温では分子やイオンが独立に運動できるのに対し、温度が下がるにつれて、それらの間の相互作用のため、いくつかの分子やイオンが協同的に運動しなければならず、そのため見かけの活性化エネルギーが増大すると考えられている。この協同的に動かなければならない領域を協同運動領域と呼ぶ。ガラス転移温度付近ではこのような協同運動領域が存在するため、ガラス形成液体は動的に不均一になる。

図1から明らかのように、この曲線の曲がりの程度、すなわち非 Arrhenius 性の程度は、系により大きく異なる。Angell はこれを液体のフラジリティという尺度で分類し、 SiO_2 ガラスのように Arrhenius 的な変化をするものを“Strong”，曲がりの大きいものを“Fragile”と呼んだ。式(2)のパラメータ D によりフラジリティを見積もることができ、Strong な系ほど D は大きくなる。一方、フラジリティは T_g 付近における見かけの活性化エネルギーによっても定量化でき、 $E\eta/T_g$ の値、またはフラジリティ指数 $m(=d(\ln \eta)/d(T_g/T))_{T=T_g} = E\eta/2.3RT_g$ が定義されている³⁾。

一方、Angell は、ガラス転移の際の比熱のジャンプ ΔC_p がこのフラジリティと相関のあることを明らかにしており、通常 Fragile な物質ほど ΔC_p は大きくなることを示した。先にも述べたように、近年、過冷却液体の空間的不均一がそのダイナミクスを支配しているという考えが主流であるが、その最も単純なモデルである Adam-Gibbs 理論によれば、式(2)の D は ΔC_p に反比例するという関係が導かれる⁴⁾。

$$D \propto \Delta\mu / \Delta C_p \quad (4)$$

ここで、 $\Delta\mu$ は協同的再配列の際のポテンシャルバリアーである。 D はこのように $\Delta\mu$ と ΔC_p の両方に支配されるが、 ΔC_p が支配的な場合、熱力学的 Fragile, $\Delta\mu$ が支配的な場合、

速度論的 Fragile と呼んで区別することがある。例えば、アルコール類は非常に大きな ΔC_p を有するが、その割には D が比較的大きい値をとり、熱力学的 Fragile、速度論的 Strong と位置づけられている¹⁾。

3. 様々なガラス生成系のフラジリティ

図1からわかるように、 SiO_2 のように、温度を変化させても、見かけの活性化エネルギーがあまり変化しないネットワーク構造をもつものが Strong、オルトターフェニルのように、局所構造が温度とともに大きく変化する分子性液体やイオン性の強いフッ化物系液体は Fragile になる。グリセロールのように共有結合ほどではないが、それなりに強い水素結合ネットワークを持ったものは中間的なフラジリティをもつ。

図2に、様々な物質系に対するフラジリティ指数 m と KWW 式 ((1)式) におけるパラメータ β (T_g における値) の関係を示す⁵⁾。

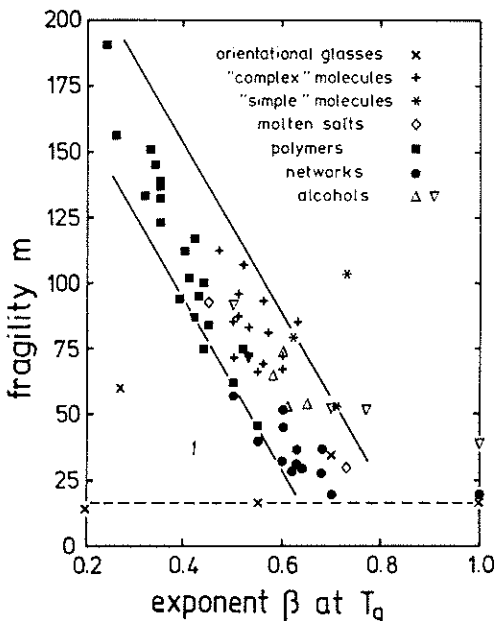


図2 様々な物質系に対するフラジリティ指数 m と KWW 式におけるパラメータ β の関係

酸化物を中心とするネットワークガラス生成系が全般に Strong であるのに対し、有機ポリマー、有機低分子、熔融塩ではかなり Fragile な系の多いことがわかる。また、フラジリティとパラメータ β の間にはほぼ直線的な関係があり、物質系によっていくつかの領域に分けられている。パラメータ β の増大は、様々な緩和過程が存在し、緩和時間の分布が広がっていることを意味するので、フラジリティ、すなわち動的不均一性の増大とよく対応していることは理解できる。

フラジリティは過冷却液体からガラス化に至る過程、すなわち、あくまで液体としての性質を定量化したものである。しかし、温度低下に伴う協同運動領域の増大によりもたらされる不均一性は、構造凍結(ガラス転移)によりガラス状態に持ち込まれるため、ガラス状態における様々な性質はフラジリティと相関のあることが予想される。

これまで、ガラス構造とフラジリティの関係を明らかにしようという研究が数多くなされてきた。これらの中で、例えば Ge-As-Se 系カルコゲナイドガラスは共有結合性の強い系であり、配位数等のガラスの構造情報とフラジリティの関係を整理しやすい系である。Ge-As-Se 系ガラス中で、Ge, As, Se はそれぞれ 4, 3, 2 の配位数をもつ。Phillips は、このような共有結合性の強い系において、平均配位数とガラス形成能の関係を考察した⁶⁾。すなわち、各原子が原子間力によって受ける機械的束縛の数が各原子のもつ自由度の数に等しいとき、ガラス化傾向が最高になると指摘し、平均配位数 $\langle r \rangle = \sqrt{6} = 2.45$ がガラス化に最も好都合であることを示した。

図3に、 $(\text{Ge}_{0.5}\text{As}_{0.5})_x\text{Se}_{(1-x)}$ 系ガラスのガラス転移における ΔC_p とフラジリティの尺度である $E\eta/T_g$ の値の組成依存性を示す⁷⁾。ここで、横軸は組成で、配位数 2 の Se に配位数 4, 3 の Ge, As を加えることにより変化する平均配位数 $\langle r \rangle$ として表している。図から明ら

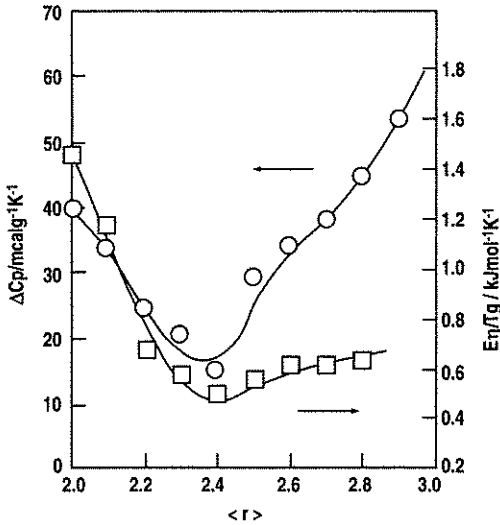


図3 (Ge_{0.5}As_{0.5})_xSe_(1-x)系ガラスのΔCpとEn/Tgの値の組成依存性

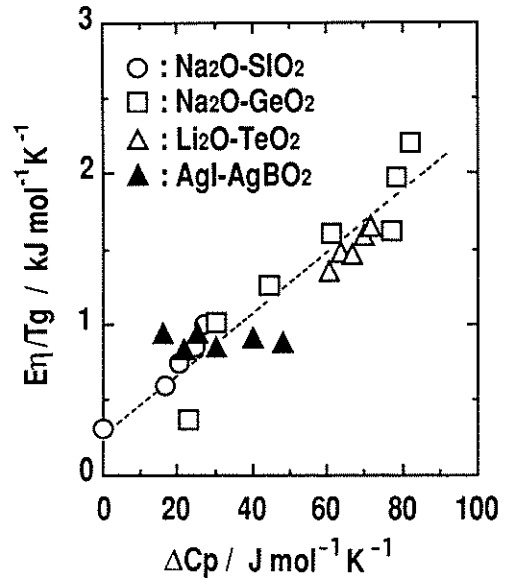


図4 修飾酸化物を加えた酸化物ガラス生成系におけるEn/TgとΔCpの関係

かなように、 $\langle r \rangle$ が 2.4 付近で、 ΔC_p , E_n/T_g ともに極小となった。このことから、結合による束縛が弱すぎても強すぎても、その系は Fragile になるが、ガラス生成に最も都合のよい束縛状態のとき、系は最も Strong になることが明らかになった。アモルファス硫黄 ($\langle r \rangle = 2$) や、アモルファスシリコン ($\langle r \rangle = 4$, 実際には欠陥のためもう少し小さい) は、極めて fragile であることが予想される。一方、イオン性の問題も考慮に入れなければならないが、 SiO_2 や GeO_2 は $\langle r \rangle = 2.67$ であり、極めて Strong な系であることと対応している。

4. 酸化物ガラスにおける組成および構造とフラジリティの関係

酸化物ガラスにおける組成や構造とフラジリティに関する研究例はそれほど多くない。筆者らのグループでは、様々な典型的ガラス形成酸化物に修飾酸化物を加えた系におけるフラジリティの組成依存性を調べている。多くの系で、アルカリ金属酸化物の添加に伴い、 ΔC_p , E_n/T_g がともに増大傾向にあることを明らかにし

た^{8),9)}。図4には、そのような系における E_n/T_g と ΔC_p の関係を示す¹⁰⁾。アルカリ金属酸化物を加えた系では、両者の間に良好な相関がみられる。一方、AgIを加えた系ではフラジリティの尺度 E_n/T_g は変化していない。AgIの添加によりネットワーク構造はほとんど変化しないものと考えられ、そのような場合はフラジリティも変化しないことがわかる。

修飾酸化物を加えた系で、フラジリティが単調に変化しない系もいくつか存在する。例えば、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系¹¹⁾ や $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系^{12),13)} では、フラジリティは修飾酸化物含量の増加に伴い複雑な変化をする。この変化は、ガラス構造、すなわち修飾酸化物の添加により3配位ホウ素と4配位ホウ素の割合が変化することと関係している。共有結合性のB-O結合だけを考慮に入れた平均配位数 $\langle r \rangle$ とフラジリティの関係を調べたところ、これらの系の場合も、先に示したGe-As-Se系カルコゲナイドガラスの場合と同様、 $\langle r \rangle = 2.4$ のときに最も Strong になり、 $\langle r \rangle$ がそれより小さくなくても、また大きくなってもフラジリティは増大す

ることが明らかになった。

図4に示した系の中で、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系は、他の通常のネットワーク生成系と比較して、かなり大きな ΔC_p と $E\eta/Tg$ の値をもつ¹⁴⁾。これは、この系のガラスが TeO_4 三方両錐構造を基本構造単位としていることに関係していると考えられている。 TeO_4 三方両錐は、結合力の強い2つのエカトリアル酸素と、結合力の弱い2つのアクシャル酸素をもつ。後者はガラス転移温度以上の温度での加熱により開裂が起こり、流動単位のサイズが急激に減少するため大きなフラジリティをもつものと解釈されている¹⁵⁾。

一方、小松らは、アルカリテルライトガラスにおいて、2種のアルカリ金属イオンを混合することにより、フラジリティにも混合アルカリ効果の現れることを報告している¹⁶⁾。例えば、 $(20-x)\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{TeO}_2$ ガラスにおいて、 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})=0.5$ 付近でフラジリティ指数は極小をとる。しかし、 ΔC_p には混合効果はみられず、一定の値をとることが示されている。このことから、混合アルカリにより、速度論的フラジリティのみが減少すると結論される¹⁷⁾。

このような、混合アルカリをはじめとするフラジリティの混合効果は、テルライトガラスだけにみられるものではなく、様々な系で観測される。図5には、典型的なガラス生成系としての $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系をベースとする、混合アルカリ系($x\text{Li}_2\text{O}\cdot(50-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$)および混合フォーマー系($40\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{B}_2\text{O}_3\cdot(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$)について、 ΔC_p と $E\eta/Tg$ の組成依存性を示す¹⁸⁾。混合アルカリ系においては、テルライト系で示したのと同様、 ΔC_p は一定、 $E\eta/Tg$ は極小を示している。一方、混合フォーマー系においては、 ΔC_p 、 $E\eta/Tg$ いずれも極小を示している。ガラスを多成分化する中で、ガラス形成がより容易になることは経験的によく知られているが、そのような場合、系はよりStrongになる傾向がみられる。すなわち、多

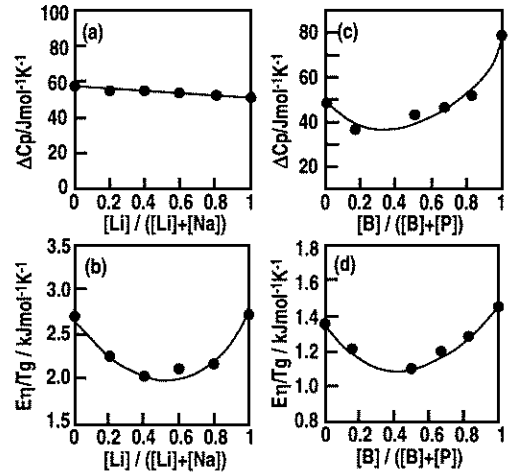


図5 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(50-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ 系 (a) (b) および $40\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{B}_2\text{O}_3\cdot(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ 系 (c) (d) における ΔC_p と $E\eta/Tg$ の組成依存性

成分化により動的不均一性が増大するものと考えられる。ただし、熱力学的フラジリティを支配する ΔC_p は、ネットワーク構造を大きく反映しており、構造変化のみみられる場合のみ、混合によりStrongになることがわかる。

混合アルカリ系をはじめとするガラスにおけるイオン混合効果は、イオン拡散をはじめとする輸送特性において主として見出されてきた。このような系において速度論的フラジリティが極小を示すことは、その輸送特性との関連性に変異興味もたれる。このような混合効果の本質を明らかにするためにも、その関連性の解明が待たれるところである。

6. おわりに

以上、ガラス生成系における緩和過程、様々な系におけるフラジリティ、ガラス構造とフラジリティの相関について述べ、酸化物ガラスにおける組成とフラジリティの関係やフラジリティにおける混合効果についてのトピックスを紹介した。無機のネットワークガラスに対するガラス転移点付近での緩和挙動や過冷却液体と

しての性質は、物性測定や構造解析の困難さから、その組成依存性等の詳細な検討はほとんどなされていない。様々な機能を有するニューガラスに対する本質的理解を深めるためにも、今後、この分野の一層の発展を期待したい。

参考文献

- 1) R. Richert and A. Blumen, Disorder Effects on Relaxational Processes, Springer-Verlag (1994).
- 2) C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids, 131-133, 15 (1991).
- 3) R. Böhmer and C. A. Angell, Phys. Rev. B45, 10091 (1992).
- 4) I. M. Hodge, J. Non-Cryst. Solids, 202, 169 (1996).
- 5) R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell and D. J. Plazek, J. Chem. Phys., 99, 4201 (1993).
- 6) J. C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids, 34, 153 (1979).
- 7) M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay, and C. A. Angell, Phys. Rev. Lett., 64, 1549 (1990).
- 8) S. K. Lee, M. Tatsumisago, and T. Minami, J. Ceram. Soc. Jpn, 101, 1018 (1998).
- 9) S. K. Lee, M. Tatsumisago, and T. Minami, Phys. Chem. Glasses, 36, 225, (1995).
- 10) M. Tatsumisago, S. K. Lee, and T. Minami, Proc. 3rd China-Japan-Russia Int. Symp. on Glass Structure, 169 (1994).
- 11) S. K. Lee, M. Tatsumisago, and T. Minami, J. Ceram. Soc. Jpn., 103, 398 (1995).
- 12) S. K. Lee, M. Tatsumisago, and T. Minami, J. Ceram. Soc. Jpn., 102, 84 (1994).
- 13) S. K. Lee, M. Tatsumisago, and T. Minami, Phys. Chem. Glasses, 38, 144 (1997).
- 14) S. K. Lee, M. Tatsumisago, and T. Minami, Phys. Chem. Glasses, 35, 226 (1994).
- 15) M. Tatsumisago, S. K. Lee, T. Minami, and Y. Kowada, J. Non-Cryst. Solids, 117, 154 (1994).
- 16) T. Komatsu, R. Ike, R. Sato, and K. Matusita, Phys. Chem. Glasses, 36, 216 (1995).
- 17) T. Komatsu, T. Noguchi, and R. Sato, J. Am. Ceram. Soc., 80, 1327 (1997).
- 18) M. Tatsumisago, Y. Shigeno, and T. Minami, to be published.