

査読者 B

コメント

この論文は、第一原理計算によりガラス転移温度付近の液体・ガラスの比熱を見積もろうとする大変野心的な内容だと思います。著者が本文で指摘する通り、ガラス転移温度付近の分子運動と、シミュレーションの時間スケールには大きな違いがあり、そして、この論文ではそれを十分に解決しているように思えません。また、いくつか基礎的な内容についても齟齬があると思います。したがって熱測定誌に掲載するべきではないと判断します。

以下にその点と査読者の疑問について述べさせていただきます。

①Fig.1 について、ギブズエネルギー図がまったく間違っています。実際に $-C_p/T$ を積分してみるとどう間違えているかわかります。そのため、「ガラス状態はどこへ向かうか」における議論が誤りになります。

②(2)式は VFT 式ではありません。

③「凍結状態」での議論ですが、特定の時間スケールに限定して計算結果を吟味するのであれば、それをわかりやすく書くべきです。計算機実験でおそらく ps 程度の時間スケールで分子運動を追跡しているのですから、その時間スケールに限定した議論であることを明記すべきです。

④「運動学的転移」ですが、アダム・ギブズ理論は、非アレニウスの緩和時間の温度依存性を説明します。もし、VFT 式にしたがって、 $T=T_0$ で緩和時間が発散するならば、当然 $Sc=0$ となります。また、アダム・ギブズ理論にしろエンジェルプロットにしろ、活性化エネルギーは、前アレニウス因子を（例えば緩和時間なら分子の振動の時間スケールなどに）固定したときのパラメーターであり、前アレニウス因子を固定せずに接線の傾きから求めるものではありません。したがって接線に対応するフラジリティ m は、 T_g 付近での活性化エネルギーの温度変化の大きさを示すものです。これらの理解が不十分であるように思います。

④「比熱転移温度を計算することは意味ないのか」についてですが、融解温度と結晶化温度を混同しているような記述になっています。

以下は、(II)の内容ですので、参考までに記載します。

①「比熱シミュレーションの理論」において、エネルギー等分配則がポテンシャルの

詳細によらないとありますが、調和振動子で近似できない状況では $1/2kBT$ とは異なると思います。高温の液体のポテンシャルが調和振動子で近似できるとは思えませんが、低温ではわかりません。

②「ヒステリシス問題」について、欠陥の中にはショットキー欠陥・フレンケル欠陥のように平衡論で記述できるものもあります。その一方で、熱平衡にない欠陥もあります。熱平衡にあった欠陥でも、低温では生成・消滅が出来なくなってガラス転移のように非平衡になるものもあります。それらは分けて考えるのが普通です。一緒くたにして、できる・できないの議論では論理がよくわからなくなります。

また、(I)の論文で、「 T_g の報告によりばらつきはあるが注意深く成長条件を絞れば一定値に収束する」とありますが、それに関連して、実験の冷却条件を明瞭にすることは重要なことだと思います。

③Fig.2 の拡散係数ですが、対数プロットなのに最低値が一致しています。これは本当に実験結果なののでしょうか？ T_g, T_m 以下では温度に依存せず、また、結晶とガラスで同じ値なのは不自然に見えます。このプロットは拡散係数が不連続に上昇するというガラス転移を主張する根拠となりますので重要です。また、測定不可能な下限をグラフに明記すべきです。

④計算機実験の時間スケールと実験での時間スケールは大きく異なりますので、得られた ΔC_p もそれぞれの T_g に対応して異なる可能性があります。一致するかどうかを議論することが不適当に思えます。特に、この計算で見積っている緩和時間と実験で測定した同じ温度での緩和時間の違いは言及する必要があると思います。

⑤比熱のとびで構造が変化したという具体的な根拠がよくわかりません。拡散し始めたとき構造が変化したとのことですが、具体的に構造とは何を指すのか不明です。オーバーシュootingのような非平衡な緩和成分を無視すると、 H も S も連続です。温度微分値がゼロというのはむしろ、温度に依存した変化さでさえ起らないことを意味すると思うのですが。

⑥「Prigodine-Defay 比」における「本質的に 1 次転移になった」の意味がわかりません。Prigodine-Defay 比は $C_p - C_v$ の式を液体とガラスに当てはめただけの近似式ではないのでしょうか。また、すべての 2 次転移で Prigodine-Defay 比が 1 になるのもわかりません。例示している超伝導転移で、 $\Delta \alpha$ や $\Delta \kappa$ は有意な値をとって、式を満たすのでしょうか？例えば低温相と高温相の膨張率の差がなければ分母がゼロになってしまうと思います。

査読者 C

下記の理由により、掲載不可とします。

本論文は、ガラスの熱力学的な扱いについて、新参なので勉強不足であるが、というエクスキューズを置いた上で、著者の新説を開陳することが主眼であるように見える。2編通して、レビュー的な性質を持つ論文ではあるが、先行研究との比較が不十分である。学術的な位置付けとして、2編目後半の数値計算については、実際に数値計算をした結果であり、それなりの学術的な価値は認めるが、そこへの補助線であるべき論述に論理の破綻が散見され、学術論文としては不適である。論理の破綻、そして先行研究との比較の不十分さの一例としてそれぞれ数カ所ずつ論文から抜粋する。ただし、これらを訂正したとしても同様の破綻は論文全体にわたっており、それだけを持って掲載とすることは出来ない。

1) 論理の破綻

ガラス転移の全エネルギー論からの研究 (I) 1 はじめに第4段落

その点での最大の課題は比熱の跳びを説明することである。何ととってもガラス転移の実験的同定には比熱の跳びが広く使われるからである。これが本研究で設定された目標である。

→このように、比熱の跳びについて問題にすることを言明しているが、比熱の跳びの何を説明したいのかが明確でない。比熱が跳ぶのがなぜか、を解明したいのか、跳ぶ量を具体的に計算してみせる、ということなのか、それとも違う何かを説明したいのか、明確にするべきである。

ガラス転移の全エネルギー論からの研究 (I) 3 熱力学からの再検討冒頭第1段落つまり研究する対象は比熱転移温度 T_g だけである。著者は T_K や T_0 の転移の研究を非難するつもりはなく、単にそういう方針を選択したというだけである。またそれしかできないからでもある。

→第一原理計算によって、 T_g を観察出来る、というテーゼがそもそも困難を抱えている。著者自身が言及しているように、緩和時間が観測時間を超える現象として T_g を捉える以上、数値計算によって追える時間スケールに限界があり、それ以上の時間

スケールにおける議論は必然的に外挿にならざるを得ない。

2) 先行研究との比較

論文 I₁についてはレビュー的な論文であり、新規性はそもそも認められない。レビューであるとしても、論文を引用してすべき議論がされていない。そのうちから論文 I₁から一点、論文 I₁から一点を指摘する。

ガラス転移の全エネルギー論からの研究 (I) 1 はじめに第 2 段落

だから今日では第一原理計算は広範囲の物質分野で信頼されているのである。にも関わらずガラス転移に適用された例はほとんどない。

→第一原理計算がガラス転移に直接適用できない一番大きな理由はガラス転移領域の緩和時間と、計算可能な時間スケールのミスマッチである。それを前提にした上で、”数値計算の時間窓で”ガラス転移を議論した例は存在する。古いものだと、L₁系で、能勢一米沢の論文がある。(S. Nosé and F. Yonezawa, J. Chem. Phys. 84, 1803 (1986).) 最近ではガラス転移に直接アプローチしていなくても、inherent structure を計算して、そこからエントロピーを求める、という手順を踏む研究など、言及すべき研究には枚挙にいとまがない。(M. Ozawa et al., Proc. Natl. Acad. Sci. 112, 6914 (2015), 宮崎州正, 尾澤岬, and 池田昌司, 熱測定 42, 135 (2015), L. Berthier, M. Ozawa, and C. Scalliet, Journal of Chemical Physics 150, 1 (2019))

次に、後半の論文 II の数値計算は、新規性がある可能性はある。しかしながら、シリカにせよ、グリセロールにせよ、先行研究との比較に立った議論は全くされていない。また、後半論文に新規性があるとして、その骨格をなす PD 比についての議論は、すでに 2012 年ごろ長大な議論が存在する (J. Chem. Phys. 136, 124502 (2012) <https://doi.org/10.1063/1.3694531> から始まる長大な議論の応酬を参照.)。しかしながら、その議論を踏まえた本論文の位置付けは全く記述されていない。その意味で、論文 II の数値計算だけを抜き出したとしても、現状では不十分である。