

凍結状態ガラスの熱力学的安定性

白井光雲

August 28, 2022

1 はじめに

ガラスは非平衡状態と言われる。その内部構造を見ない限り、ガラスは他の固体と同じで、時間が経っても状態には変わりなく平衡状態に見える。もちろんガラスの研究者もそんな子供でも分かることは承知である。にもかかわらず非平衡状態と主張するのはそれなりに理由がある。歴史的には大きな理由は第3法則との矛盾の問題がある。第3法則によれば $T = 0$ では物質のエントロピー S は0となるはずである。それがガラスのエントロピーは0とならない。1世紀前にそのことが実験で示されたが、そうするとなぜ第3法則に従わないか説明が求められた。いろいろ議論があった後、Simon によって見いだされた結論は、ガラスは高い粘性のため結晶になり損ねた状態で、「熱力学的には平衡状態ではない」という見方である。熱力学の法則は熱平衡状態に対して適用されるもので、非平衡状態のものに対しては成り立たなくても構わないということである。以来、この1世紀にわたりこの考えが科学者の考えを支配してきた。

2 従来理論

この Simon による見解を後押しする（される）ものとして、Davies-Jones によるガラスの非平衡理論が現れた [1]。ガラス転移が冷却速度依存性を持つことを本格的に理論解析した初めての研究であり、理論展開、実験の周到性において大変レベルの高い論文である。以下、そこに展開されている論理に従って、ガラス比熱の実験から得られるガラス転移の解釈を説明する。

図1には、典型的なガラスの比熱 - 温度 ($C - T$) 曲線、またそれから得られるエンタルピー - 温度 ($H - T$) 曲線を示す。高温の過冷却液体の状態から出発する。 $H - T$ 曲線の $a \rightarrow b$ は過冷却液体の冷却過程を表す。ここでは温度 T の各点で過冷却液体は熱平衡である。温度が $T_{g,2}$ に達すると、急に比熱が減少し始める。その結果、エンタルピーの減少の仕方は緩やかになる。ここから $C - T$ 曲線に冷却速度依存性が現れる。緩和時間 τ が実験結果に影響するほど長くなるからである。それでもはじめは十分な時間待てば熱平衡状態になるが、温度が下がるにつれ通常の実験室スケールの時間では熱平衡状態には到達できなくなる。それが $H - T$ 曲線の $b \rightarrow c$ 曲線、およびそれにつながる黒の曲線である。状態 c に到達した後、もし温度掃引を止め長時間待つと、ガラス状態は過冷却液体曲線に近づきや

呼ばれているものが構造相転移と考えるから外挿が正しいと考えるのか、あるいは外挿が正しいから「ガラス転移」が構造相転移ではないと考えるのか、どちらが原因と見るかは著者にははっきりしないが、ともかく外挿は成り立つと考えられている。

ここに著者が疑問を呈する論点がある。物質の変化はエンタルピーが減少する方向に起きるという原理はない。しかし自由エネルギーが減少する方向に起きるということは熱力学の原理である。どの熱力学の教科書にもある。図 1 には実験で得られるような $C - T$ 曲線を積分しギブス自由エネルギーを計算したものを示している。この図を見れば分かる通り、 $T_{g,2}$ を境に過冷却液体の自由エネルギー G_l は、ガラス状態（正確には $T_{g,1} < T < T_{g,2}$ の領域は遷移状態と呼ばれるものでありガラス状態は $T < T_{g,1}$ 領域である）のものよりも高くなっている。 $T < T_{g,2}$ の領域では状態変化が過冷却液体に向かうことはあり得ない。¹図 1 は概念図であるが、実例を用いた計算は [2] の付録に載せているが、その $G - T$ 曲線は上に凸な曲線となっている。このことは、たまたまこの試料でそうなったのではない。一般的に成り立つことである。ギブス自由エネルギー G は

$$G = H - TS \quad (1)$$

を介して H と関係する。その T に関する微分は

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (2)$$

である。この式の右辺、第一項と第三項はともに C であるから、二つはキャンセルする。つまり $\partial G / \partial T = -S$ である。これより

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{C}{T} \quad (3)$$

となる。これから比熱が正である限り、

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} < 0 \quad (4)$$

が結論される。比熱が正であることは物質の安定性の条件である。さまざまな物質が正の比熱を持つのはまさにその物質が存在している理由である。比熱が正であることは $G - T$ 曲線が上に凸な曲線になることを意味する。 $G - T$ 曲線が上に凸な曲線であれば、温度が低い領域の状態は、それを高温に外挿すると、必ず高温の状態より安定でなくなる。逆に、温度が高い領域の状態は、それを低温に外挿したものは、必ず低温の状態より安定でなくなる。上の導きから分かる通り、図の $G - T$ 曲線が上に凸な曲線になっているのはたまたまその物質がそうになっていたのではなく、全て存在する物質の共通性質である。

以上の解析は熱力学の教科書的な事項であり、これが間違いであることを見たことがない。この問題は以前 [2] で書いたことであるが、レフリーも含めてこれまで、その論理そのものが誤っていると指摘されたことはない。逆に、この点をつくつと、「それはどこかに間違いがあるのだろう」（Nemilov との私信）とか無視されるくらいで、一度もまともな反論にあったことはない。

¹同じ理由で $T > T_{g,1}$ の領域ではガラス状態が平衡状態になることはあり得ない。

4 実験事実

ガラスが平衡状態でないことの説明に必ず「ガラスは長時間待つといつかは結晶状態になる」という論理が使われる。しかしこれを見たものは誰もいない。その言い訳として、緩和時間が実験室スケールの時間よりはるかに長いからと言われる。実験が不可能であれば、間違っているという証拠も示されないので、いつまでもこの論理が生きているわけである。しかし Simon が生きた 1 世紀も前に比べて実験事実は格段に蓄積しているのである。Phys. Today の解説記事によると、エジプト時代に作られたガラス容器は 2500 年経った今もガラスのままである。恐竜時代に形成された琥珀ガラス、火山により形成されたガラスもそのままである。それらは 1000 万年も経っている。どころかアポロが持ち帰ったムーンガラスは 10 億年前に作られたものである。翻って 1000 年でも変化しない金属はどれくらいあるだろうか？しかしだからといってそれらの金属を非平衡状態という人は誰もいない。原子力発電の核燃料廃棄物処理にはガラス固化が使われるのである。だれよりも科学者がガラスは安定であることを知っているのである。ガラス転移に関してだけ非平衡というのは方便というものではないだろうか？

最近ではガラスにはエイジング、メモリー効果があることから、現時点でも僅かずつ変化しており、それゆえ現在の状態は熱平衡状態にはないというものもある。しかしこれは程度の差こそあれ全ての物質について言えることである。現実のシリコン結晶は決して完全結晶ではない。必ず温度 T に応じて平衡密度 $n_{eq}(T)$ を持った格子空孔が存在する。その意味では完全結晶はより不安定なのである。それと違う濃度の格子空孔をもったシリコン結晶は、時が経つにつれ空孔の濃度は変化する。どんな材料でも経年劣化は必ずある。我々はどんな物質であろうと変化することを認めなければならない。それが実験事実であるからである。ただ考えている問題がそのような時間スケールにあるかどうかで違いが出るだけである。絶対的なものはない。したがって熱平衡の定義は「物質の性質が変わらない間はそれは熱平衡状態」というのが例外のない表現である。これは同義反復ではない。熱平衡の定義である。

付録：従来の解析

これまでにガラスの自由エネルギー曲線がどうなっているのか、調べられていないはずはない。それでは従来どのように記述されているか、それを述べたものとして Nemilov のテキスト [4] を見よう。p. 75 では仮想的なガラスの比熱曲線から自由エネルギー曲線を描いているが、それを図 2 に示す。一番下の自由エネルギー G を見ると、領域 $T < T_g$ では、過冷却液体状態 (2) の方がガラス状態 (3) よりも G が低い。すなわち過冷却液体状態がより安定ということになっている。この曲線が実験から得られたものか、単に概念図として描かれたものか分からない。以前、本人に筆者の上で述べた一般論に基づくと (2) と (3) が逆になるはずと問い合わせたところ、「それは多分あなたが何か間違えている。たとえば残留エントロピーを考慮していないとか」という答えが返ってきた。多分という以上、あまり深く考えてくれなかったようだ。残留エントロピーを言及するところを見ると、とってつけた印象である。残留エントロピーが何であれ、筆者の解析は熱平衡液体の側を基準にしているので、 ΔG は残留エントロピーの影響を受けない。

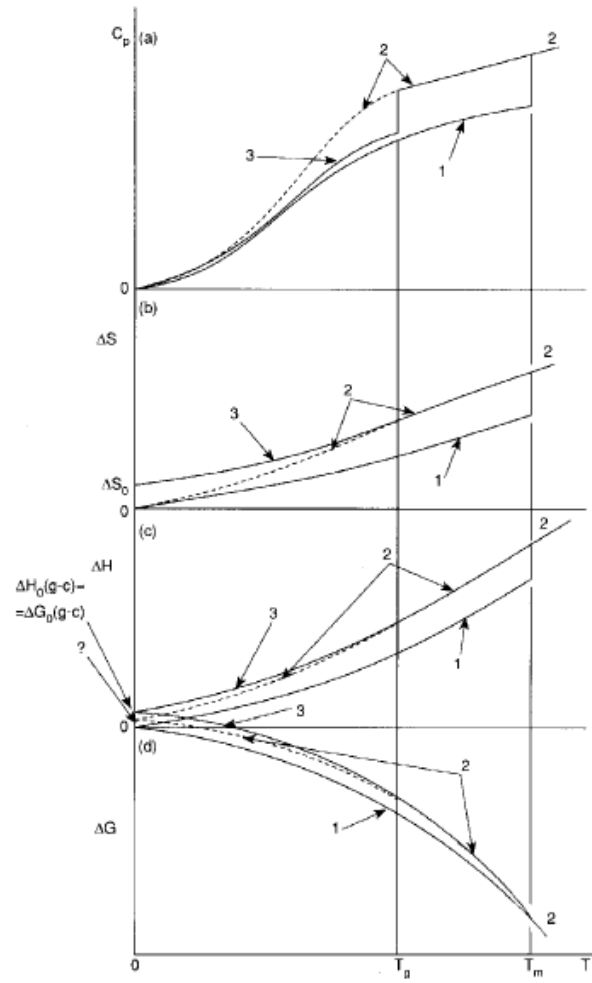


Figure 2: Nemilov [4] による比熱、エントロピー、自由エネルギー曲線。1: 結晶、2: 過冷却液体、3: ガラス状態。

$G-T$ 曲線の解析性から、図 2 のような変化をすることはない。 $T = T_g$ で 2 と 3 の曲線が交わるならば、そしてその付近での差 ΔG が T に対して 1 次である限り、 $T < T_g$ で 2 が 3 より低いならば $T > T_g$ では 3 が 2 より低くなる。つまり $T > T_g$ ではガラス状態が安定になることになる。 ΔG が T に対して 2 次であれば T_g の両側で 3 は不安定状態ということになるが、そのかわり二つの曲線が同じ符号の曲率を持ちながら一点だけで交わるというのは偶然にしか起こりえず、そのようなことはほとんどあり得ないだろう [5, 6]。

References

- [1] R. O. Davies and G. O. Jones, *Adv. Phys.* **2** 370 (1953).
- [2] K. Shirai, *J. Phys. Commun.* **4** 085015 (2020).
- [3] L. Berthier and M. D. Ediger, *Phys. Today* **69**(1), 40 (2016).
- [4] S. V. Nemilov, *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*, CRC Press, Boca Raton, (1995).
- [5] A. B. Pippard, *Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge, Cambridge, (1957).
- [6] G. Jaeger, *The Ehrenfest classification of phase transitions: Introduction and evolution*, *Arch. Hist. Exact Sci.* **53** 51 (1998).

<https://www.m-therm.info> 「議論の広場」