

ソーダライムアルミノケイ酸塩ガラスのガラス転移点以下における体積緩和の原子スケールおよび熱力学的起源

Atomistic and Thermodynamic Origins of Volume Relaxation Below the Glass Transition Temperature in Soda-Lime Aluminosilicate Glasses

濱田裕也*・佐々木彬**・清水雅弘**・下間靖彦**・三浦清貴**

Yuya Hamada, Akira Sasaki, Masahiro Shimizu,
Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura

ガラスの構造緩和は工業的に重要である一方で、ガラス科学の分野において未だ解決されていない現象である。本研究では、ソーダライムアルミノケイ酸塩ガラスのガラス転移温度以下の体積緩和における非架橋酸素の役割を理解するために、実験的および理論的アプローチによる検討を行った。両アプローチにより導かれた結果は同様の傾向を示し、非架橋酸素の多いガラスほど大きな体積収縮を示すことが明らかとなった。得られた知見に基づき、体積緩和時間を決定する理論式を提案し検証を行った。また、分子動力学シミュレーションにより、体積緩和はガラスネットワーク中のケイ酸塩リングの立体的な歪みに影響を受けることが示唆された。

The atomistic and thermodynamic aspects of structural relaxation below the glass transition temperature remain major unsolved challenges in the field of glass science. In this study, we employed experimental and theoretical approaches to elucidate the influence of non-bridging oxygen atoms in the volume relaxation of soda-lime aluminosilicate glasses below the glass transition temperature. Both approaches exhibited similar consistent trends, demonstrating significant shrinkage in glasses with a high concentration of non-bridging oxygen atoms. Based on our findings, we proposed and validated a theoretical equation for determining the volume-relaxation time. Molecular dynamics simulations suggested that the volume relaxation was affected by the steric silicate rings in the glass network.

*AGC株式会社 材料融合研究所 (yuya.hamada@agc.com)

**京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

1. 緒言

ガラスはその組成や物性の設計自由度が大きいため、古くから幅広く工業的に用いられている材料である。ガラスに起こる特徴的な現象として、「緩和」がある。ガラスの温度を変化させると、過冷却液体構造に近づくようにガラスのミクロな構造が徐々に変化する。この現象は特に構造緩和とよばれ、古くは温度計効果としても知られる⁽¹⁻³⁾。構造緩和は一般に長時間にわたって⁽⁴⁾、体積^(5,9)や屈折率^(10,11)の変化を伴う。さらに、緩和に伴うガラス構造の変化は、結晶化挙動^(12,13)や光散乱損失⁽¹⁴⁾、イオン伝導性⁽¹⁵⁾、弾性⁽¹⁶⁾といったさまざまな特性にも影響を及ぼす。そのため、構造緩和は工業的にも重要な現象であり、工業的なガラスを題材としても数多くの研究がなされている^(5,6,8,9)。構造緩和はガラス内の原子再配列によって引き起こされるとされているが、原子スケールでのガラスの構造を正確に推定する方法がないため、構造緩和現象の理解には限界があるのが現状である。近年、分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) シミュレーションを適用して、緩和中のガラスの微視的構造の調査が進められている^(17,18)。しかし、特に多成分ガラス系の理論的研究はその複雑さゆえに依然として困難である。

一方で、熱力学の観点から、過冷却液体の緩和時間はAdam-Gibbs式で表すことができる⁽¹⁹⁾。

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B_\eta}{TS_{\text{conf}}(T)}\right) \quad (1)$$

$$B_\eta = \frac{\Delta\mu S_c}{k_B} \quad (2)$$

理論的には、原子は過冷却された液体中でクラスターを形成し、緩和にはクラスターの協調的な再配置が含まれる。ここで、 τ_0 は周波数の逆数であり、配置エントロピー $S_{\text{conf}}(T)$ は原子配置の数に対応する。 $\Delta\mu$ は原子ごとの再配列の活性化エネルギー、 S_c はクラスターごとの配置エントロピーである。 $S_{\text{conf}}(T)$ がゼロになる温度はKauzmann温度 T_k と呼ばれる⁽²⁰⁾。体積緩和時間は、粘度から得られた粘性流動における原子再配列の活性化エネルギー B_η によって決定され则认为られている⁽²¹⁾。しかしながら、体積緩和には、粘性流動における結合切断だけではなく、Si-O結合で構成されるケイ酸塩リング内の結合角の変化やネットワーク修飾イオンの移動による寄与も報告されている⁽²²⁾。したがって、 B_η と、体積緩和における原子再配列の活性化エネルギーは本質的に異なるものと考えらるべきである。

アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンを含むようなアルミノケイ酸塩ガラスでは、酸素4配位をとるAlイオンはネットワーク形成剤として作用する。Alは3価の陽イオンであり、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが負電荷をもつ AlO_4^- 四面体の電荷補償を行うため、ガラス中の非架橋酸素 (Non-Bridging Oxygen; NBO) の数が減少する。関連し

て、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 融液の粘度は、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] < 1.0$ の領域で $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ 比とともに増大するが、これはNBOが減少するためとされている⁽²³⁾。

本研究では、構造緩和におけるNBOの役割を解明することを目的とした。本研究対象とするガラスは、熱処理温度の影響を排除するために、同等のガラス転移点 T_g を有し、かつNBO量の異なるアルミノケイ酸塩ガラスとし、実験的手法およびMDシミュレーションによる理論的手法の両アプローチにより体積緩和の機構を検討した。また、体積緩和の活性化エネルギーを導入した緩和時間のモデル式を提案し、その妥当性の検討を行った。

2. 実験方法

2.1. ガラス作製および物性測定

Table I に、本研究で用いたガラスの組成を示す。各ガラスは、各ガラスのガラス転移点 T_g が ± 1 Kの範囲内に収まり、かつNBO比率に影響する $[\text{Al}_2\text{O}_3]/([\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}])$ 比が異なる組成とした。1000 gのガラスが得られるように分析試薬グレードの SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2CO_3 、および CaCO_3 を所定の比率で秤量したのち均一に混合し、白金るつぼを用いて1923 Kに設定した電気炉で溶融させた。融液をカーボン板上に流しだし、298 Kまで1 K/minで冷却することでガラスブロックを得た。

T_g は示差走査熱量測定装置によって求めた。 Al_2O_3 粉末を参照試料とし、15 K/minの昇温速度で測定を行った。融液の粘度 η は以下に示す方法により求めた。

- ・ビームベンディング法 ($10^{10}\text{-}10^{12}$ Pa·s)
- ・貫入法 ($10^7\text{-}10^9$ Pa·s)
- ・平行板法 ($10^4\text{-}10^7$ Pa·s)
- ・内筒回転法 ($10^1\text{-}10^3$ Pa·s)

ガラスのフラジリティは T_g における T_g/T に対する粘性の対数 $\log \eta$ の傾きにより求めた。

$$m = \left. \frac{d(\log_{10} \eta)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (3)$$

ガラスおよび融液の比熱は示差走査熱量測定装置によって求めた。試料の測定に先だって、ブランク測定およびサファイア参照試料の測定を行った。ガラス試料は熱履歴を統一するため、測定前に $T/T_g=1.01$ の温度で2時間熱処理を行った。

2.2. 体積緩和評価

各組成のガラスブロックを体積緩和評価用の試験片 (100 mm×10 mm×1 mm) に加工を行った。 $T/T_g=1.01$ 、2 hの条件で熱処理し急冷したものを基準試料とし、さらに $T_a/T_g=0.97$ 、0.95、0.93で所定の時間熱処理し、室温まで急冷することでサンプルを作製

Table I Target compositions, T_g , Fragility, and $C_{p,conf}$ of glasses.

	composition[mol%]				$[\text{Al}_2\text{O}_3]/$ $([\text{CaO}]+[\text{Na}_2\text{O}])$	T_g [K]	Fragility	$C_{p,conf}$ [J/(mol · K)]
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O				
NACS1.0	60.0	20.0	4.0	16.0	1.00	1032	41	14.7
NACS0.6	60.0	15.0	21.4	3.6	0.60	1032	55	18.7
NACS0.3	60.0	10.0	28.8	1.2	0.33	1033	69	18.9

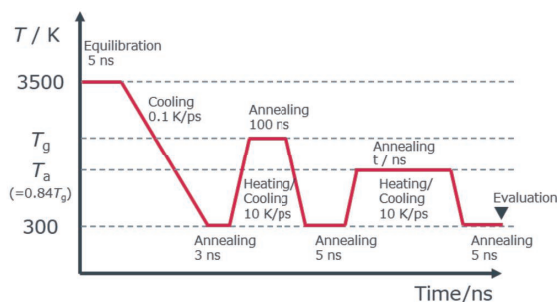
した。熱処理時間は、熱処理温度とサンプル毎に変化させ、2 hから500 hの範囲とした。体積緩和の評価は、等方的な収縮の場合、体積変化率は長さ変化率の約3倍となることから、サンプル長の変化を指標とした。サンプル長の変化は分光干渉レーザー変位計を組み込んだ独自の測長系により室温で測定を行った⁽²⁴⁾。 $L(t)$ を時間 t におけるサンプル長として緩和率 $C(t)$ は次式により求めた。

$$C(t)[\text{ppm}] = \frac{L(0) - L(t)}{L(0)} \times 10^6 \quad (4)$$

2.3. MDシミュレーション

緩和に伴う原子スケールでのガラスの構造変化を解析するため、GROMACSパッケージ⁽¹⁸⁾を用いたシミュレーションを行った。NBOの影響を比較するため、今回は先行研究記載の方法⁽²²⁾を一部修正してNACS1.0 (159,963粒子)とNACS0.6 (160,459粒子)の2組成について計算を行った。シミュレーションで得られたガラスの T_g は温度-エンタルピー曲線の変曲点として求め、NACS1.0が1890 K、NACS0.6で1694 Kと、実験的手法で得られた T_g よりそれぞれ858 K、662 K高い値であった。これは、時間スケールが実験と計算で数桁異なることに起因すると考えられる。

シミュレーションでの緩和評価に用いた温度プロファイルをFig. 1に示す。すべてのプロセスは温度・圧力一定の条件 (NPTアンサンブル) で計算を行った。3500 Kで溶融、0.1 K/psで冷却したのち300 Kで3 ns保持し、初期のガラスを作製した。体積緩和実験の基準試料は、計算上の T_g で100 ns熱処理を行い10 K/psで冷却することで作製した。次いで、基準試料を体積

**Fig. 1** Temperature profile for MD simulations.

緩和させるために、 $T_a/T_g=0.84$ の温度で最長1.2 μs 熱処理を行い、10 K/psで冷却後300 Kで5 ns保持し、構造の解析を行った。解析にあたっては、Si-O結合のカットオフ長は0.22 nmに設定した。

3. 実験結果

3.1. ガラスおよび融液の比熱と粘性

比熱の温度依存性 $C_p(T)$ をFig. 2に、加熱過程と冷却過程における配置比熱 $C_{p,conf}$ の平均値をTable Iに示す。融液の比熱 $C_{p,l}$ はガラス転移点近傍で一定とみなし、ガラスの比熱 $C_{p,g}(T)$ は373 K–773 K (加熱過程)ないしは373 K–873 K (冷却過程)の温度範囲で測定したガラスの比熱を次式⁽²⁵⁾でフィッティングすることにより求めた。また、(5)式を T_g に外挿することで $C_{p,g}(T_g)$ を求めた。

$$C_{p,g}(T) = a + bT + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^{0.5}} \quad (5)$$

一方、 $C_{p,conf}$ は次式により決定した。

$$C_{p,conf} = C_{p,l} - C_{p,g}(T_g) \quad (6)$$

ここで、厳密には $C_{p,l}$ と $C_{p,g}(T_g)$ の差は振動成分と配置成分の両方を含む過剰比熱 $C_{p,exc}$ となる⁽²⁶⁾。RichetらはSiO₂や透輝石ガラスでは $C_{p,exc}/C_{p,conf}$ 比が1.1–1.2程度であり⁽²⁷⁾、ケイ酸塩融液では $C_{p,conf}$ が近似的に $C_{p,exc}$ である⁽²⁸⁾と報告している。そのため本研究では、式(6)を用いて $C_{p,conf}$ を見積もることとした。Table Iより、今回検討した3組成のガラスにおいて、NBOをもたないNACS1.0ガラスが最も小さな $C_{p,conf}$ を有していた。

1100 K–1900 Kにおけるガラス融液の粘性をFig. 3に示す。粘性曲線のフィッティングには次の式⁽²⁹⁾を用いた。

$$\ln \eta(T) = A + \frac{B_\eta}{T \left(S_{conf}(T_g) + \int_{T_g}^T \frac{C_{p,conf}}{T} dT \right)} \quad (7)$$

ここで、 A 、 B_η 、 $S_{\text{conf}}(T_g)$ はフィッティングパラメータ、 $C_{p,\text{conf}}$ は比熱測定 of 加熱過程と冷却過程における平均値 (Table I) を用いた。得られたフィッティングパラメータ (A 、 B_η 、 $S_{\text{conf}}(T_g)$) を Table II にまとめた。NBOが増加するに伴い B_η と $S_{\text{conf}}(T_g)$ のいずれも減少する傾向がみられた。

3.2. 体積緩和

緩和曲線 $C(t)$ は一般に次のKohlrausch-Williams-Watts (KWW) 式で表すことができる^(30, 31)。

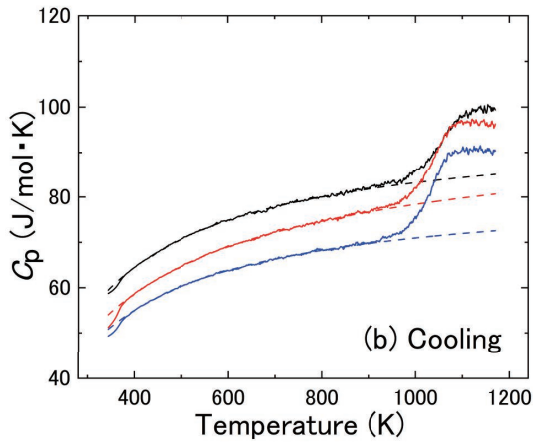
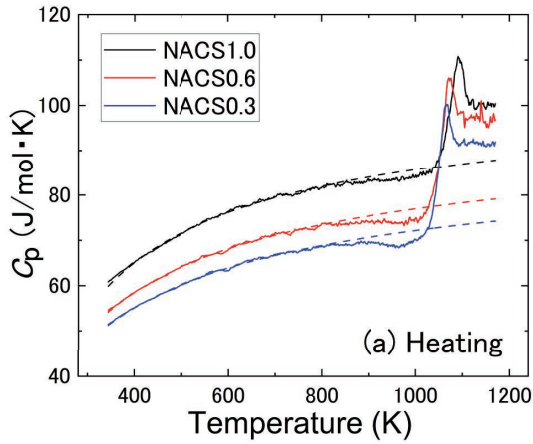


Fig. 2 Examples of specific heat measurements during (a) Heating and (b) Cooling. The dashed lines represent the fits obtained using Eq. (5).

$$C(t) = C_\infty \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^\beta \right] \right) \quad (8)$$

ここで C_∞ 、 τ_{KWW} 、 β はフィッティングパラメータである。式 (8) を用いて、実験で得られた緩和率の時間変化をフィッティングした。緩和時間 τ_{KWW} は温度だけではなく、熱処理に伴って刻々と変化するガラスの仮想温度にも影響を受ける。そのため、今回の検討では各ガラス間で初期の仮想温度を統一したうえで体積緩和評価を行った。

緩和曲線とフィッティングパラメータをそれぞれ Fig. 4 と Table III に示す。Angellらの報告⁽³²⁾と同様に、Fragileなガラスほど同じ T_a/T_g における緩和量 C_∞ が大きく、かつ緩和時間 τ_{KWW} が短い傾向が見られた。

3.3. 緩和に伴う構造変化

MDシミュレーション上の熱処理におけるモル体積変化から求めた長さ収縮率 $C_M(t)$ の変化を Fig. 5 に示す。シミュレーションはモル体積の変化が確認できなくなる時点まで行った。シミュレーションにおいても、実験での体積緩和挙動と同様に、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/([\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}])$ 比の小さなガラスほど体積収縮

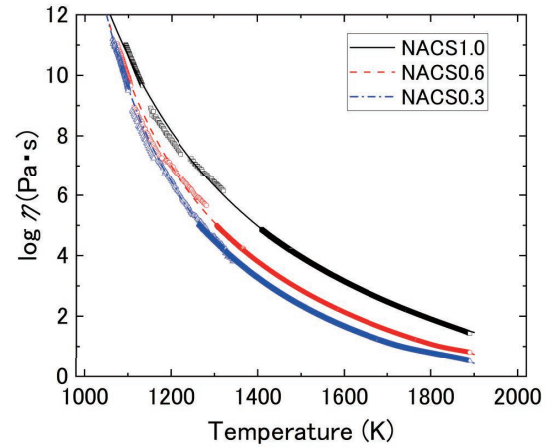


Fig. 3 Glass melt viscosities and fitting curves using the Adam-Gibbs Equation (Eq. (7)).

Table II Adam-Gibbs fitting parameters of glasses from viscosity measurements (A , B_η , $S_{\text{conf}}(T_g)$) from Eq. (7), Kauzmann temperature T_K , and activation energy for atom rearrangement of volume relaxation B_V , calculated from Eqs. (10) - (11). Standard deviations are noted in brackets.

	A [-]	B_η [kJ/mol]	$S_{\text{conf}}(T_g)$ [J/(mol · K)]	T_K [K]	B_V [kJ/mol]
NACS1.0	-6.8 (0.03)	356.5 (1.7)	9.42 (0.04)	549	186
NACS0.6	-5.6 (0.02)	256.5 (0.9)	7.03 (0.02)	706	135
NACS0.3	-5.2 (0.01)	200.2 (0.4)	5.52 (0.01)	774	91

が大きい傾向が見られた。

ガラスの体積緩和に原子スケールの構造が与える影響を評価するために、ガラス構造中のケイ酸塩リングの平面性指標 (Planarity Index; PI) を次の手順によって算出した。まず、リングを構成する隣り合う2個の原子とリングの重心をつなぐ三角形でリングを分割する。次に、リング重心回りの三角形の角度の総和を求める。この角度の総和は、環が完全な平面にあれば360度となり、歪んだ形 (立体的) になるほど大きな

値を示す。シミュレーションボックス中の全てのリングについて同様の計算を行い、平均を取ったものをPIとした⁽³³⁾。NBOを含むNACS0.6ガラスでアニールによりPIの大きな変化がみられた (Fig. 6)。さらに、6員環と7員環で比べると後者のほうが高いPIを有していた。NACS0.6ガラスにおいて、6員環に着目し、リングを構成する6個のSi原子が結合する酸素原子のうち、NBOの数ごとに熱処理中のPIの時間変化の傾向を比較した。ここで、NBOが3個以上のリングは全

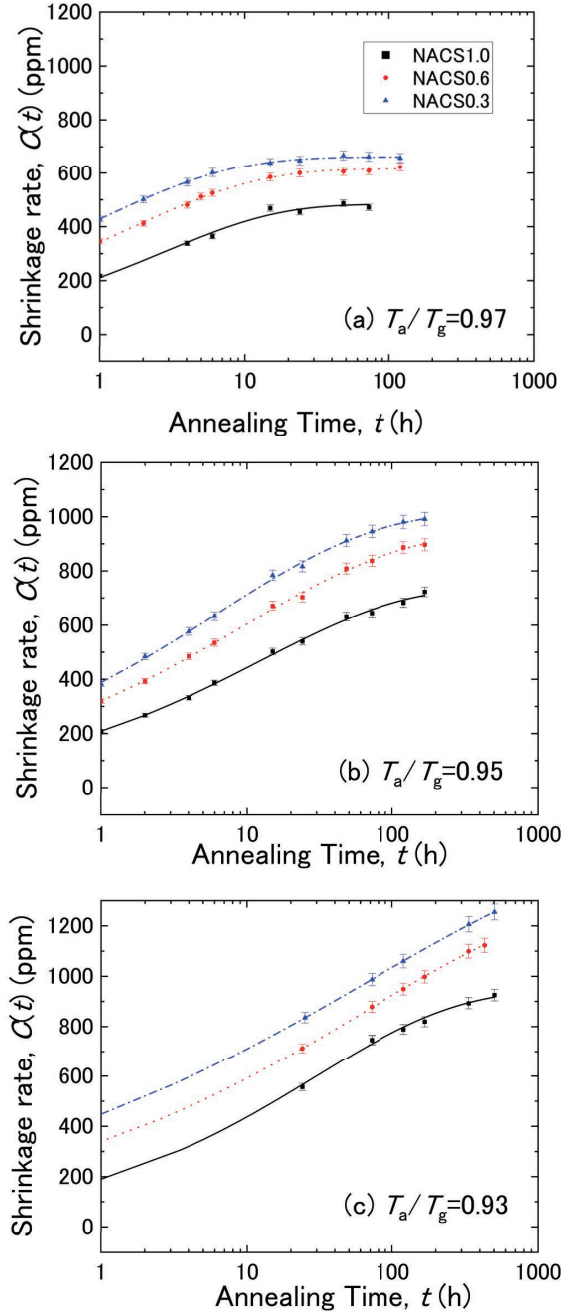


Fig. 4 Relaxation curves of the samples annealed at (a) $T_a/T_g = 0.97$, (b) $T_a/T_g = 0.95$, and (c) $T_a/T_g = 0.93$. The lines represent the fits obtained using the KWW equation (Eq. (8)). The coefficient of determinations of these fits are greater than 0.99. The KWW relaxation parameters τ_{KWW} and β are given in Table III. Error bars represent by the variation of 2 measurements of the shrinkage of NACS1.0 annealed for 168 h at $T_a/T_g = 0.93$.

Table III KWW fitting parameters of glasses. Standard deviations are noted in brackets.

	T_a/T_g	C_∞ [ppm]	β	τ_{KWW} [h]
NACS1.0	0.93	972 (26)	0.397 (0.048)	3.0×10^1 (0.3×10^1)
	0.95	742 (16)	0.440 (0.019)	1.2×10^1 (0.1×10^1)
	0.97	483 (12)	0.546 (0.064)	2.8×10^0 (0.4×10^0)
NACS0.6	0.93	1353 (39)	0.301 (0.013)	6.3×10^1 (1.1×10^1)
	0.95	943 (15)	0.393 (0.013)	9.4×10^0 (0.8×10^0)
	0.97	615 (3)	0.473 (0.017)	1.5×10^0 (0.1×10^0)
NACS0.3	0.93	1550 (25)	0.254 (0.006)	6.8×10^1 (0.8×10^1)
	0.95	1018 (11)	0.398 (0.012)	6.3×10^0 (0.4×10^0)
	0.97	661 (2)	0.448 (0.010)	9.0×10^{-1} (0.2×10^{-1})

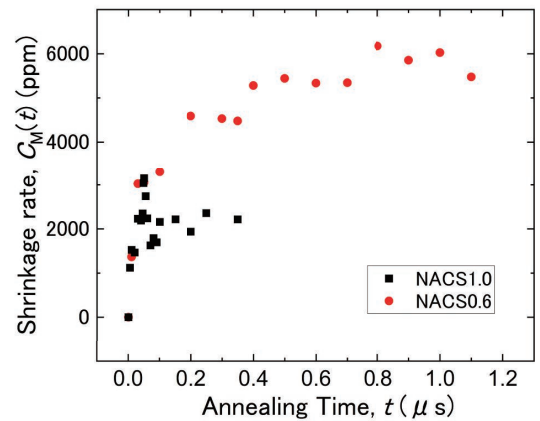


Fig. 5 Volume relaxation curves calculated from MD simulations. NACS1.0 and NACS0.6 were annealed at 1590 and 1425 K, respectively ($T_a/T_g = 0.84$).

体の5%以下であり、今回の検討した粒子数では傾向を議論するに十分な統計量が得られなかった。2個以下のリングについて比較を行うと、NBOの多いリングでPI変化も大きい傾向にあった (Fig. 7)。

4. 考察

熱処理によるガラスの構造変化として、粘性流動による結合切断だけではなく、ケイ酸塩リング中のSi-O-Si角などの結合角の変化も考える必要がある。そこで、Adam-Gibbs式 (式 (1)) において粘性流動に伴う原子再配列の活性化エネルギー B_η を定めたのと同様に、体積緩和では別の活性化エネルギー B_V を導入する。 B_V が温度に対して一定と仮定したとき、体積緩和時間は次式により表現できると考える。

$$\tau_V(T) = \tau_{0,V} \exp\left(\frac{B_V}{TS_{\text{conf}}(T)}\right) \quad (9)$$

また、熱処理温度 T_a ($< T_g$) における配置エントロピー $S_{\text{conf}}(T_a)$ は、以下のように推測できるとする。まず、Kauzmann温度 T_k を次の手順で算出する⁽³⁴⁾。

$$S_{\text{conf}}(T_f) = C_{p,\text{conf}} \ln \frac{T_f}{T_k} \quad (10)$$

ここで、 T_f は仮想温度である。この式 (10) において $T_f = T_g$ として、式 (6)、式 (7) から算出した $S_{\text{conf}}(T_g)$ と $C_{p,\text{conf}}$ を代入することで T_k の値を求めることができる。得られた T_k の値をTable IIに示す。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/([\text{Na}_2\text{O}]+[\text{CaO}])$ 比が小さくなるにつれて、 T_k の値は高くなる傾向がみられた。このようにして得られた T_k の値を式 (10) に代入し、 $T_f = T_a$ としたときの右辺が $S_{\text{conf}}(T_a)$ となる。

$S_{\text{conf}}(T_a)$ が得られたところで、式 (9) において $T = T_a$ として両辺の対数を取ると次式のようになる。

$$\ln \tau_V(T_a) = \ln \tau_{0,V} + \frac{B_V}{T_a S_{\text{conf}}(T_a)} \quad (11)$$

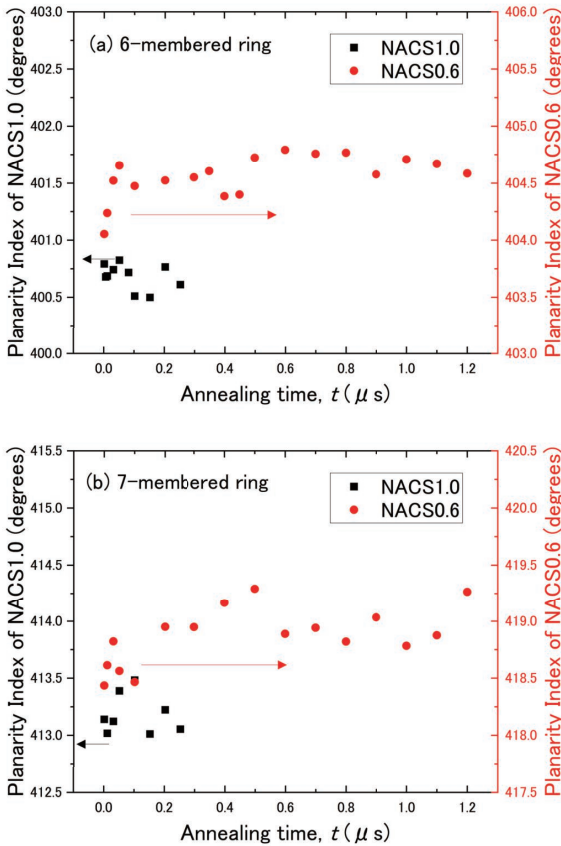


Fig. 6 Annealing time dependence of the PI for (a) 6-membered and (b) 7-membered Rings.

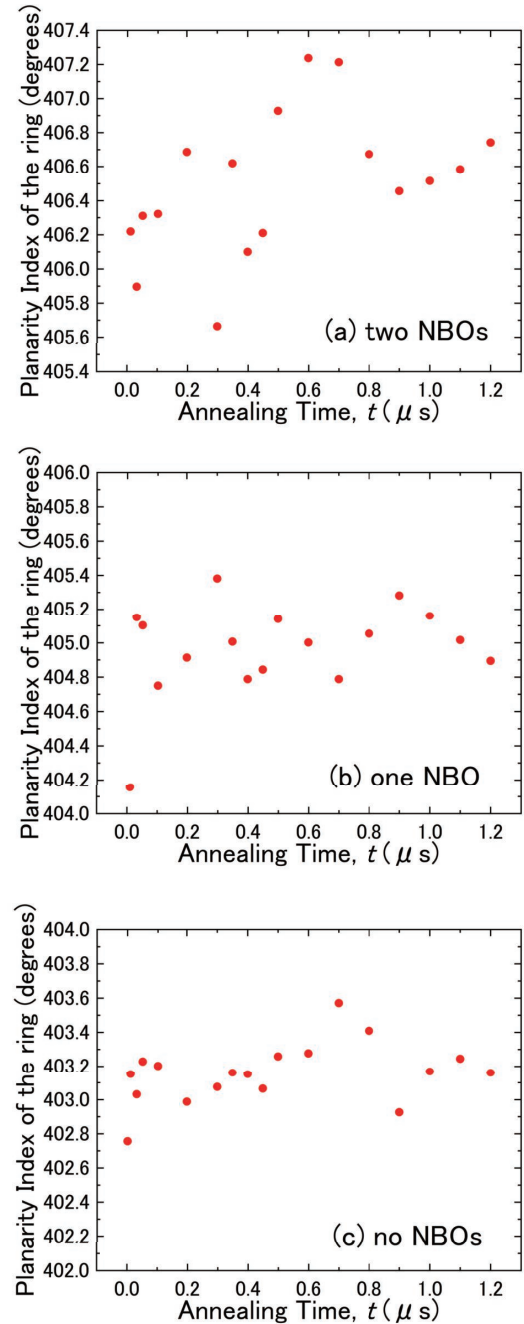


Fig. 7 Annealing time dependence of the PI of NACS0.6 for different numbers of NBOs in each ring: (a) two NBOs, (b) one NBO, and (c) no NBOs.

ガラス組成ごとに体積緩和時間の対数と $(T_a S_{\text{conf}}(T_a))$ の逆数をプロットすると、Fig. 8に示すように直線関係が得られた。この挙動は我々の提案する式(9)の妥当性を裏付ける結果であると考えられる。Fig. 8より、 B_V は式(11)を用いたフィッティング直線の傾きとして得られる。

NBOをもたないNACS1.0ガラスとNBOをもつNACS0.6ガラスを比較すると、NACS0.6ガラスは熱処理に伴う体積収縮が大きく、原子再配列の活性化エネルギー B_V が小さく、平面性指標PIの変化が大きい。

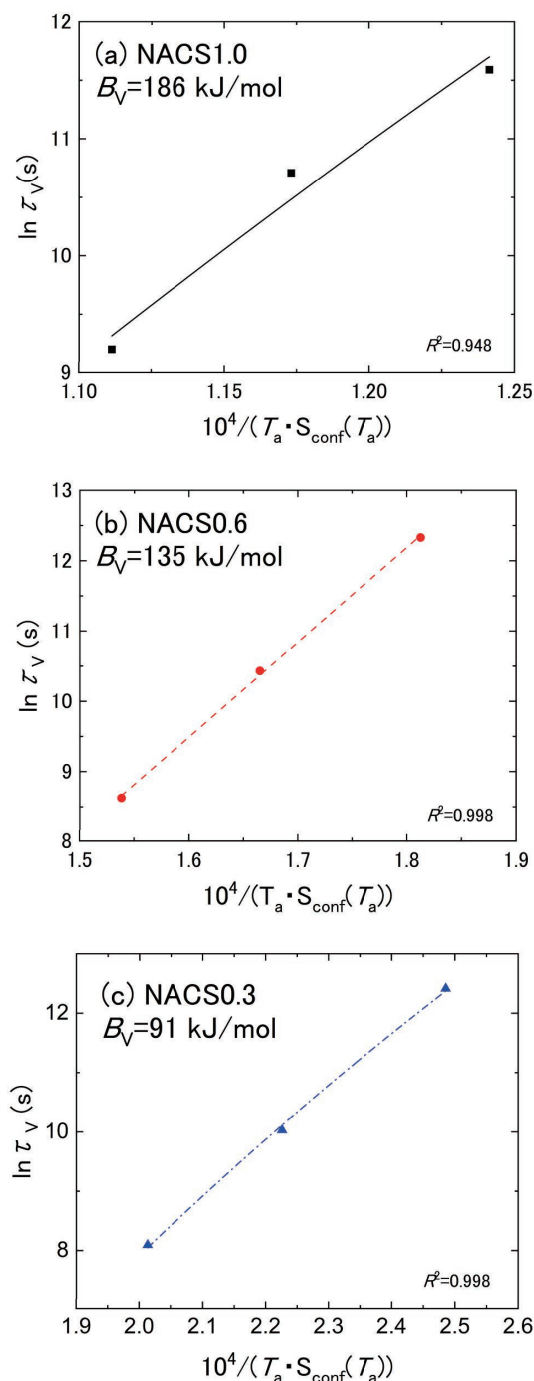


Fig. 8 Volume relaxation time as a function of $1 / (T_a S_{\text{conf}}(T_a))$ for (a) NACS1.0, (b) NACS0.6, and (c) NACS0.3. The solid lines represent linear fits. B_V and coefficient of determination of these fits are given in the legends.

これらの挙動の違いはケイ酸塩リングを構成するSiがNBOを有することにより、リングを構成するSi-O-Si結合角が変化しやすくなったためであると考えられる。

同様の傾向が粘性流動の活性化エネルギー B_η と体積緩和の活性化エネルギー B_V (Table II) にもみられている。今回の検討ではNBOの多い組成ほど、より小さい活性化エネルギーを有していた。一方、MDシミュレーションにおいて、NBOの多いガラスほどリングのPI変化が大きかった。これは、ガラス中にNBOが多く含まれるほど、原子再配列が容易になり、活性化エネルギーが小さくなったものと考えられる。

今回検討した組成では体積緩和の活性化エネルギー B_V は粘性流動の活性化エネルギー B_η よりすべて小さい値であった。 B_η を決定する粘性流動はSi-O結合の切断を伴う反応が必要であるが、 B_V を決定する体積緩和は、原子の再配列だけではなく結合切断を伴わないSi-O-Si角の変化や修飾酸化物イオンのマイグレーション⁽⁹⁾といった機構に支配される。そのため、 B_η よりも B_V のほうが小さいエネルギーとなったものと考えられる。

5. 総括

ガラス転移点が同等で、かつ非架橋酸素量が異なるアルミノケイ酸塩ガラスを対象として、ガラス転移点以下の構造緩和現象を評価した。分子動力学シミュレーションによる理論的アプローチと実験的アプローチにより、構造緩和のメカニズムを原子スケールの構造変化という視点から考察することができた。いずれのアプローチからも、非架橋酸素が多い組成ほど緩和による体積収縮量が多いという結論が導かれた。

粘性測定と比熱測定から取得したガラス転移点における配置エントロピーおよび配置比熱からKauzmann温度を導出し、Adam-Gibbs式を基にした体積緩和時間のモデル式を提案した。提案した式は今回の体積緩和実験の結果を表現できており、その妥当性を裏付けることができた。

さらに、分子動力学シミュレーションで得られたガラス構造に基づくケイ酸塩リングの平面性指標の解析では、非架橋酸素をもつガラスほど熱処理によるケイ酸塩リングの平面性指標の変化が大きい傾向がみられた。これらの結果より、体積緩和にはケイ酸塩リングの立体的な歪みが寄与している可能性が示唆された。今後、詳細な解析を通じてこの機構を明らかにしていく予定である。

—参考文献—

- (1) Guo, Xiaojun, Morten M. Smedskjaer, and John C. Mauro. "Linking equilibrium and nonequilibrium dynamics in glass-forming systems." *The Journal of Physical Chemistry B* 120.12 (2016): 3226-3231.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00141>
- (2) J. P. Joule, *The Scientific Papers of J. P. Joule*, 1 (1884): p.558 Taylor and Francis, London.
- (3) Kurkjian, Charles R., and William R. Prindle. "Perspectives on the history of glass composition." *Journal of the American ceramic society* 81.4 (1998): 795-813.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02415.x>
- (4) Dingwell, Donald B., and Sharon L. Webb. "Structural relaxation in silicate melts and non-Newtonian melt rheology in geologic processes." *Physics and Chemistry of Minerals* 16 (1989): 508-516.
<https://doi.org/10.1007/BF00197020>
- (5) Jurca, Shannon, Hao Chen, and Sabyasachi Sen. "Structural, shear and volume relaxation in a commercial float glass during aging." *Journal of Non-Crystalline Solids* 589 (2022): 121650.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121650>
- (6) Welch, Roger C., et al. "Dynamics of glass relaxation at room temperature." *Physical review letters* 110.26 (2013): 265901.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.265901>
- (7) Hara Morihisa and Suetoshi Shirou, *Reportsof Research Laboratory Asahi Glass Co.* 5 (1955): 126 (1955).
- (8) Hayashi, Kazutaka, Akiyama Jun, and Kunigita Masaya, "Evaluation of Dimensional Stability during Low-Temperature Poly-Si TFT Fabrication Process Using an Ultra-Low Thermal-Shrinkage Glass Substrate", *SID Symposium Digest of Technical Papers* 45 (2014): 1244-1247.
<https://doi.org/10.1002/j.2168-0159.2014.tb00325.x>
- (9) Vu, Anh Tuan, et al. "Modeling nonequilibrium thermoviscoelastic material behaviors of glass in nonisothermal glass molding." *Journal of the American Ceramic Society* 105.11 (2022): 6799-6815.
<https://doi.org/10.1111/jace.18605>
- (10) Spinner, Sam, and Albert Napolitano. "Further studies in the annealing of a borosilicate glass." *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry* 70.2 (1966): 147.
<https://doi.org/10.6028/jres.070a.011>
- (11) Collyer, P. W. "Study of time and temperature effects on glass in annealing range." *Journal of the American Ceramic Society* 30.11 (1947): 338-344.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1947.tb18863.x>
- (12) Fokin, Vladimir M., et al. "Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses." *Acta Materialia* 203 (2021): 116472.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.11.014>
- (13) Schmelzer, Jörn WP, et al. "Effects of glass transition and structural relaxation on crystal nucleation: Theoretical description and model analysis." *Entropy* 22.10 (2020): 1098.
<https://doi.org/10.3390/e22101098>
- (14) Sakaguchi, Shigeki, and Shin-ichi Todoroki. "Rayleigh scattering of silica core optical fiber after heat treatment." *Applied optics* 37.33 (1998): 7708-7711.
<https://doi.org/10.1364/AO.37.007708>
- (15) Angel, Paul W., Raiford E. Hann, and Alfred R. Cooper. "Thermal history effects on electrical relaxation and conductivity for potassium silicate glass with low alkali concentrations." *Journal of non-crystalline solids* 183.3 (1995): 277-289.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00588-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00588-5)
- (16) Le Parc, Rozenn, et al. "Influence of fictive temperature and composition of silica glass on anomalous elastic behaviour." *Journal of Physics: Condensed Matter* 18.32 (2006): 7507.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/32/001>
- (17) Yu, Yingtian, et al. "Thermometer effect: origin of the mixed alkali effect in glass relaxation." *Physical review letters* 119.9 (2017): 095501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.095501>
- (18) Abraham, Mark James, et al. "GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers." *SoftwareX* 1 (2015): 19-25.
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
- (19) Adam, Gerold, and Julian H. Gibbs. "On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids." *The journal of chemical physics* 43.1 (1965): 139-146.
<https://doi.org/10.1063/1.1696442>
- (20) Kauzmann, Walter. "The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures." *Chemical reviews* 43.2 (1948): 219-256.
<https://doi.org/10.1021/cr60135a002>
- (21) Doss, Karan, et al. "Maxwell relaxation time for nonexponential α -relaxation phenomena in glassy systems." *Journal of the American Ceramic Society* 103.6 (2020): 3590-3599.
<https://doi.org/10.1111/jace.17051>
- (22) Shimizu, Masahiro, et al. "Structural origin of thermal shrinkage in soda-lime silicate glass below the glass transition temperature: A theoretical investigation by microsecond timescale molecular dynamics simulations." *The Journal of Chemical Physics* 155.4 (2021).
<https://doi.org/10.1063/5.0056464>
- (23) Riebling, E. F. "Structure of sodium aluminosilicate melts containing at least 50 mole% SiO₂ at 1500 °C." *The Journal of Chemical Physics* 44.8 (1966): 2857-2865.
<https://doi.org/10.1063/1.1727145>
- (24) Hayashi, Kazutaka, et al. "Glass Substrate for LTPS-TFT with Precisely Controlled Thermal Shrinkage", *SID*

- Symposium Digest of Techncl Papers* 47 (2016): P-54.
<https://doi.org/10.1002/sdtp.10917>
- (25) Yue, Y. Z., J. deC Christiansen, and Søren Lund Jensen. "Determination of the fictive temperature for a hyperquenched glass." *Chemical Physics Letters* 357.1-2 (2002): 20-24.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00434-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00434-7)
- (26) Johari, G. P. "Decrease in the configurational and vibrational entropies on supercooling a liquid and their relations with the excess entropy." *Journal of non-crystalline solids* 307 (2002): 387-392.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01499-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01499-0)
- (27) Richet, Pascal, Richard A. Robie, and Bruce S. Hemingway. "Low-temperature heat capacity of diopside glass ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$): A calorimetric test of the configurational-entropy theory applied to the viscosity of liquid silicates." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50.7 (1986): 1521-1533.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90326-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90326-1)
- (28) Richet, Pascal. "Residual and configurational entropy: Quantitative checks through applications of Adam-Gibbs theory to the viscosity of silicate melts." *Journal of Non-Crystalline Solids* 355.10-12 (2009): 628-635.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.027>
- (29) Bottinga, Yan, and Pascal Richet. "Silicate melt structural relaxation: rheology, kinetics, and Adam-Gibbs theory." *Chemical Geology* 128.1-4 (1996): 129-141.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00168-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00168-9)
- (30) Kohlrausch, Rudolf "Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche", *Annalen der. Physik* 167 (1854): 179.
<https://doi.org/10.1002/andp.18541670203>
- (31) Tool, Arthur Q. "Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range." *Journal of the American Ceramic society* 29.9 (1946): 240-253.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1946.tb11592.x>
- (32) Martinez, L-M., and C. A. Angell. "A thermodynamic connection to the fragility of glass-forming liquids." *Nature* 410.6829 (2001): 663-667.
<https://doi.org/10.1038/35070517>
- (33) Takada, Akira. "Topological Study of Densified Silica Glasses." *Symposium on Chemical Information and Computer Sciences Symposium on Structure-Activity Relationships 24th Symposium on Chemical Information and Computer Sciences. Division of Chemical Information and Computer Sciences, The Chemical Society of Japan/ Division of Structure-Activity Studies, The Pharmaceutical Society of Japan*, 2001.
- (34) Kobayashi, Hiroshi, and Haruyuki Takahashi. "Roles of intermediate-range orders on the glass transition process: fictive temperature, residual entropy, relaxation time and boson peak." *Journal of Non-Crystalline Solids* 427 (2015): 34-40.
<https://doi.org/10.1063/1.3353926>