Journal of the Korean Chemical Society 2009, Vol. 53, No. 2 Printed in the Republic of Korea

# 총 설

# 과냉각 액체, 유리 그리고 유리 전이

### 김 학 진\*

충남대 화학과 (2008.12.1 접수)

# Supercooled Liquid, Glass and Glass Transition

Hackjin Kim\*

Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejeon, 305-764, Korea (Received December 1, 2008)

**요** 약. 본 총설에서는 유리 전이에 관계되는 상태인 과냉각 액체와 유리의 특성, 그리고 유리 전이 관련 이론에 살펴보았다. 이 상태둘은 비평형 상태로, 유리 전이는 일반적인 상전이와는 다르다. 유리와 관련 실 험 방법에 관하여 간략히 요약하였다.

주제어: 유리 전이, 과냉각 액체, 비평형 상태

**ABSTRACT.** Characteristics of supercooled liquid and glass, which are the states involved in glass transition, are reviewed. These states are non-equilibrium states, therefore, the glass transition is different from the usual phase transitions. Theories of glass transition and related experimental methods are briefly summarized.

Keywords: Glass transition, Supercooled liquid, Non-equilibrium state

## 서 론

보통 액체를 급속하게 냉각하여 만드는 유리 (glass)는 매우 특이한 물질의 상태이다.<sup>1</sup> 생활에서 쉽 게 볼 수 있는 창문의 유리는 실리카 (silica, SiO<sub>2</sub>)를 기초로 한 유리인데, 중세에는 보석의 하나로 귀하게 취급하였다. 유리는 광학 기구의 재료로 사용될 뿐만 아니라 식품의 보관,<sup>2</sup> 사막 생물, 동면 생물의 생존에 도 중요한 역할을 한다.<sup>3</sup> 자연에서도 유리 상태 물질 을 쉽게 볼 수 있는데, 화산 유리는 잘 알려져 있으며, 혜성에도 유리 상태 물이 포함된 것으로 추측된다.4 간혹 기체 상태 물질을 찬 표면에 응결하거나 졸-겔 과정을 거쳐 유리를 만둘기도 한다. 또한 결정 고체 (crystalline solid)에 고온 고압을 가하여 유리를 만들 기도 한다.<sup>5</sup> 투명하고 깨지기 쉽고 낮은 전기 전도도 등의 물성을 가진 유리는 미시적으로 원거리 질서 (long-range order)가 없는 물질의 상태이다. 원거리 질서의 부재는 액체의 특성이기도 하지만, 액체와 달

리 흐르지 않고 모양 변화에 저항을 갖는 고체의 특 성을 보인다. 따라서 유리를 무정형 고체 (amorphous solid)라 부르기도 하지만, 유리와 무정형 고체를 구 별하기도 한다. 무정형 실리콘은 결정과 마찬가지로 원자들이 정사면체 결합 (tetrahedral coordinate)으 로 연결되어 있지만, 원거리 질서는 없다. 무정형 실 리콘과 달리 액체 실리콘 원자들은 여러 가지 결합을 통해 연결된다. 유리와 무정형 고체 모두 유동성과 원 거리 질서가 없는데, 액체와 같이 여러 가지 결합을 가진 상태를 유리, 결합이 일정한 상태를 무정형 고체 로 구별하기도 한다. 결정형 반도체보다 제작이 간편 하고 독특한 특성을 보여주는 무정형 반도체는 전자 공학의 관심의 대상이다. 보통의 유리와 달리 구성 원 자들의 공간상 이동 없이 만들어지는 스핀 유리 (spin glass)는 물리학 분야에서 흥미로운 대상으로 연구되 고 있다<sup>®</sup> 일반적인 상전이 (phase transition)와 다른 유리 상태로의 전이 (glass transition)는 많은 과학자 들의 관심을 끄는 연구 주제이지만 그에 관한 정확한



Fig. 1. 온도 변화에 따른 유리 전이. 액체의 온도가 낮 아지면, 과냉각 액체를 거쳐 유리로 변화한다. (a) 엔탈 피 (H) 변화. (b) 비열 (C<sub>p</sub>) 변화. T<sub>g</sub>는 유리 전이 온도 냉각 과정과 가열 과정의 변화가 다르다.

이해는 아직 불충분하다.

Fig. 1은 온도 변화에 따른 유리 전이에서 일어나 는 엔탈피 (H)와 비열 (C<sub>p</sub>) 변화를 보여준다. 온도에 대한 엔탈피의 미분 값이 비열이므로 Fig. 1(a)의 그 래프를 미분하면 Fig. 1(b)가 얻어진다. 결정화를 피 할 수 있을 정도로 빠르게 액체를 냉각하면, 액체는 과냉각 액체 (supercooled liquid)를 거쳐 유리로 변 화하는데, 과냉각 액체는 녹는점 (Tm)보다 낮은 온도 에 존재하는 비평형상태이다. 유리 전이 온도 (T\_。)는 녹는점보다 낮으며, 보통 녹는점의 2/3 근처이다.\* 일반적인 상전이와 뚜렷이 구별되는 유리 전이의 특 징은, 엔탈피와 비열 변화가 연속이고, 가열할 때 변 화와 냉각할 때 변화가 서로 다른 이력곡선 (hysteresis) 이 관찰된다는 점이다. 또 유리 전이 온도는 냉각 혹 은 가열 속도에 따라 달라진다. 냉각 속도와 가열 속 도가 빠를수록 유리 전이 온도는 높아지는데, 그 차이 는 몇 K 정도로 그다지 크지 않다. 원칙적으로 모든 액체는 냉각 속도를 빠르게 하면 유리가 될 수 있으 며, 유리 전이에서 비열 변화 형태는 매우 다양하다. Fig. 1(b)에 나타난, 유리의 가열과정에서 보이는 비 열의 튀어 오름 (overshoot)이 모든 물질에 공통적인 현상은 아니다.

본 총설에서는 유리를 만드는 물질들에 관한 개별 적인 논의 없이,<sup>10</sup> 유리의 생성과 관련된, 과냉각 액 체, 전이 과정, 그와 관련된 실험적 측면을 간략히 살 펴보고자 한다.

#### 과냉각 액체

Fig. 2는 온도 변화에 대한 과맹각 액체의 점성 (viscosity) 변화를 보여준다. 점성의 온도 의존도 특 성은 유리를 형성하는 물질을 분류하는 하나의 기준 으로 널리 사용된다.<sup>11</sup> 과맹각 액체의 점성도 계수가 10<sup>13</sup> P인 온도를 유리 전이 온도로 정의하기도 한다.<sup>12</sup> 일반적으로 액체의 점성도 계수 (η)는 다음과 같은 Arrhenius 형태의 온도 의존도를 보여준다.<sup>13</sup>

#### $\eta \sim exp(\Delta E/kT)$

여기서 ΔΕ는 점성의 활성화 에너지, k는 Boltzmann 상수, T는 온도이다. 따라서 점성도 계수의 로그 값을 온도의 역수에 대하여 도식하면, *Fig.* 2의 직선 A와 같이 주어진다. SiO<sub>2</sub>와 같은 산화물 유리는 직선의 온 도 의존도를 보여주지만, terphenyl과 같은 분자로 이 루어진 유리는 직선에서 벗어난 온도 의존도 (*Fig.* 2 의 곡선 B)를 보여준다. 점성도 계수의 온도 의존도가 Arrhenius 형태에서 벗어나는 현상은 오래 전부터 알 려졌는데, 이를 위한 식 중 하나가 다음의 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 식으로<sup>14</sup> super-Arrhenius 형태라 고 부른다.

### $\eta \sim \exp[A/(T - T_o)]$

이 식에 따르면, 온도가 T<sub>o</sub>에 가까워짐에 따라 점 성이 무한히 커지는데, 이는 실질적으로 불가능하 며,<sup>15</sup> 실험적으로 측정한 값보다 너무 큰 값을 준다.<sup>9</sup> 점성의 온도 의존도가 Arrhenius 형태인 물질을 강한 (strong) 액체, super-Arrhenius 형태인 물질을 무른 (fragile) 액체로 분류한다.<sup>11,16</sup> 강한 액체는 구조 변화 에 대한 저항성을 가져, 넓은 온도 변화 범위에서 구 조의 재조직이 없어, 진동 운동 스펙트럼, 방사 분포 함수 (radial distribution function)가 별로 달라지지 않는다. 무론 액체는 유리 전이 온도에서 구조가 붕괴 될 수 있는 액체로, 열에너지 공급에 별다른 반발 없 이 구조를 재조직하여, 입자들의 배향과 결합 상태가 크게 변화한다.<sup>17</sup>

무른 액체의 경우 온도가 낮아짐에 따라 Arrhenius 형태의 활성화 에너지가 증가한다. 온도가 낮아질 때



Fig. 2. 온도에 따른 과냉각 액체의 점성도 (η) 변화. 자 세한 내용은 본문 참조.

활성화 에너지가 감소하는 - Fig. 2의 곡선 B와 반대 방향으로 직선에서 벗어나는 과냉각 액체의 예는 보 고된 바가 없다. super-Arrhenius (non-Arrhenius) 거 동을 나타내는 또 다른 수학적 함수로 Ferry 혹은 Bassler 형태, exp(A/T<sup>°</sup>) (n > 1) 함수가 사용되기도 한다.<sup>18</sup> 점성은 구조의 이완과 직접 연관된 물성이기 때문에, VFT, 혹은 Ferry 함수는 과냉각 액체와 유리 의 이완 시간 상수 (relaxation time constant)의 온도 의존도를 나타내기도 한다.

강한 액체와 무른 액체의 차이는 점성뿐만 아니라 엔트로피, 비열과 같은 열역학적 특성에도 나타난다. Fig. 3은 과냉각 액체에 대한 Kauzmann 그림<sup>19</sup>과 같 은 형식으로, 초과 엔트로피 (excess entropy) 비를 온 도에 대하여 도식한 것이다. Fig. 2, 3의 온도는 서로 다른 형식으로, 다른 기준 온도를 사용하여 표시되어 있다. 초과 엔트로피 비는 다음과 같이 과냉각 액체와 결정의 엔트로피로 정의된다.

 $\Delta S(T)/\Delta S(T_m) =$ 

2009, Vol. 53, No. 2

 $[S_{liquid}(T) - S_{crystal}(T)]/[S_{liquid}(T_m) - S_{crystal}(T_m)]$ 

널리 인용되는 Kauzmann의 논문<sup>19</sup>에는 여러 가지 물질의 초과 엔트로피 비가 나와 있는데, *Fig.* 2의 직 선 A를 따르는 강한 액체 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 *Fig.* 3에서 직선 A 를, 무른 액체에 해당하는 lactic acid와 같은 유기물 은 *Fig.* 3에서 선 B를 따른다. *Fig.* 2에서와 마찬가지 로, *Fig.* 의 직선 A를 따르는 물질을 열역학적으로 강 한 액체, 직선 A에서 벗어난 선 B를 따르는 물질을 열 역학적으로 무른 액체라 부른다. 이는 점성의 온도 의



Fig 3. 온도에 따른 초과 엔트로피 비의 변화. 자세한 내 용은 본문 참조

존도에 따른 분류와 일치한다. 이에 관한 설명은 앞에 서와 유사하게, 유리의 진동 운동 구조와 관련한 에너 지 경관 (energy landscape) 모형을 이용한다.<sup>20</sup>

과냉각 액체의 엔트로피와 비열은 결정의 값보다 크다. Fig. 3에서 선 B를 낮은 온도 쪽으로 연장하면, 초과 엔트로피가 0이 되는 온도 (Fig. 3에서 선 B를 연장할 때 x 축과 만나는 점)를 생각할 수 있는데, 이 온도를 Kauzmann 온도 (T<sub>K</sub>)라고 한다. 온도가 T<sub>K</sub>보 다 낮아지면 엔트로피가 음이 될 수도 있을 것으로 보 인다. 물론 과냉각 액체의 엔트로피가 음이 되는 현상 은 열역학 제 3 법칙에 어긋나는 일로 Kauzmann 모 순이라고 부른다. 과냉각 액체의 엔트로피가 감소하 다가 유리 전이가 일어나 엔트로피 감소 현상이 정지 하는 것으로 예상할 수 있는데, 이는 유리 전이 이론 을 통해 설명하려는 주제의 하나이다. Fig. 3에서 녹 는점에서의 기울기는 다음과 같다.<sup>21</sup>

$$\begin{split} [\partial(\Delta S(T)/\Delta S(T_m))/\partial(T/T_m)]_{T=Tm} \\ &= [T_m/\Delta S(T_m)][\partial\Delta S(T)/\partial T]_{T=Tm} \\ &= [T_m/\Delta S(T_m)][\Delta C(T_m)/T_m)] \\ &= \Delta C(T_m)/\Delta S(T_m) \\ &= [T_m \Delta C(T_m)]/\Delta H(T_m) \end{split}$$

따라서 무른 액체는, 결정상과 비교하면, 비열의 차이가 크거나 엔탈피 차이가 작거나 상대적으로 높 은 녹는점을 갖는다.

과냉각 액체의 점성과 관련하여 흥미로운 또 다른 특징은, 확산 현상이 점성도로 설명되지 않는 이탈 현 상이다<sup>22</sup> 반지름 r인 입자로 이루어진 액체의 병진 확 산 계수 (translational diffusion coefficient, D<sub>t</sub>)와, 회전 확산 계수 (rotational diffusion coefficient, D<sub>t</sub>) 는 Stokes-Einstein 식과 Debye-Stokes-Einstein 식 으로 표시되듯이, 점성도 (ŋ)에 반비례한다. 즉,

$$D_t = kT/6\pi\eta r$$
  
 $D_t = kT/8\pi\eta r^3$ 

여기서 k는 Boltzmann 상수, T는 온도 π는 원주 율이다. 과냉각 액체에서 D,는 점성도로 예측되는 값 과 일치하지만 D,는 점성도 값으로 예측되는 값보다 100 배까지 크게 나타난다.<sup>33</sup> 이러한 확산 계수의 점 성도 의존 이탈 현상은, 평균적으로 분자가 한번 회전 하는 동안 더 많이 이동하는 것으로 해석되기도 하고, 계가 불균일할 때, 회전 병진 확산이 서로 다른 평균 을 측정하는 - 회전 확산은 느리게 회전하는 분자에 의한, 병진 확산은 빠르게 움직이는 분자에 의한 확산 이 측정된다고 해석된다<sup>22</sup> 실리카(SiO<sub>2</sub>)의 경우, 실 리콘 원자는 Stokes-Einstein 식을 따르지만, 산소 원 자는 훨씬 느리게 확산하며,<sup>21</sup> 이온성 액체의 경우 양 이온과 음이온의 확산은 크게 다른데, 상대적으로 양 이온이 느리게 확산하며, 크게는 10<sup>12</sup> 배까지 차이가 나기도 한다.<sup>25</sup>

## 유리 전이

유리 전이와 일반적인 상전이에서 일어나는 온도 에 따른 부피 변화가 Fig. 4에 나와 있다. 앞에서 언급 하였듯이, 일반적인 상전이에서는 열역학적 변수와 특성들이 불연속적으로 변화하지만, 유리 전이에서는 이 변수와 특성들이 연속적으로 변화하며, 유리 전이 에서 그 변화는 냉각, 가열, 온도 변화 속도 등 경로에 좌우된다. 즉 이력 (history)에 따라 달라진다. 그림 4 에 나와 있지 않지만 일반적인 상전이는 가역적이다. 이러한 유리 전이의 특징으로 인해, 유리 전이를 일반 적인 상전이로 분류하지 않는다. 유리 전이에 관하여 살펴보기 전에 일반적인 상전이에 관하여 요악하면 아래와 같다.<sup>26</sup>

Ehrenfest의 상전이 분류에 따르면 상전이는 크게 1차 상전이와 2차 상전이 두 가지로 나뉜다. 1차 상전 이는 온도에 대한 자유 에너지 변화율이 불연속인 전 이, 다시 말하면, 상전이에 관계하는 두 상에서의 변 화율이 서로 같지 않은 전이이다. 1차 상전이를 넓게



Fig. 4. 유리 전이와 일반적인 상전이에서의 온도 변화 에 따른 부피 변화.

정의하면, 부피, 엔트로피와 같은 자유 에너지의 1차 변화율 중 최소한 하나가 불연속인 상전이이다. 1차 상전이에서는 온도가 국히 조금만 변화하여도 엔탈피 가 변화한다. 열에너지가 공급되어도 온도가 변화하 지 않는 변화, 비열이 무한대인 변화인 것처럼, 압력 이 변화하지 않았음에도 부피가 달라지는 변화는 압 축률이 무한대인 변화이다. 2차 상전이에서는 온도에 대한 자유 에너지의 1차 변화율은 연속이지만, 2차 변 화율이 불연속이다. 1차 상전이에서는 무한대인 비열 과 압축률이 2차 상전이에는 불연속이지만 무한대는 되지 않는다. 저온에서 금속이 초전도체로 변화하는 현상이나 결정 구조가 달라지는 현상은 2차 상전이에 속한다. 1차. 2차 상전이에 속하지 않는 상전이로 λ-전이가 있다 2-전이는 1차 상전이가 아니지만, 비열 이 무한대가 된다. 합금의 질서-무질서 (order-disorder) 전이, 강자성 (ferromagnetism)의 발현, 액체 헬륨의 초유체 (superfluid) 전이 등이 차-전이의 예이다.

유리 전이는 일반적인 상전이와 일부 유사한 점도 있지만, 유리는 비평형 상태이고 일반적인 상전이를 통해 도달하는 상태는 평형 상태라는 중요한 차이가 있다. Fig. 4에 나타난 유리 전이를 요약하면 다음과 같다. 온도가 녹는점보다 낮아져 과생각 액체가 되어 도 그 수축률 (부피-온도 변화의 기울기)은 액체와 다 르지 않다. 이 수축률은 유리 전이가 일어나면서 감소 하는데, 완전히 유리가 되면 고체 (결정)의 수축률과 같아진다. 이러한 변화는 Fig. 1(a)의 엔탈피 변화와 홉사하다. 유리 전이에서 부피와 엔트로피 변화가 연 속이지만 그 변화율은 불연속이라는 점은 2차 상전이 와 유사하다. 유리 전이에서 수축, 팽창 역시 엔탈피 변화와 마찬가지로 이력곡선을 보여주며, 이력곡선은 냉각 혹은 가열 속도에 따라 달라진다. 또한 유리 전 이에서 미시적인 분자 구조 (배열)의 변화가 일어나 지 않는다는 점에서 유리 전이는 일반적인 상전이와 다르다. 유리 전이가 일어날 때 열에 의한 진동을 제 외하고 분자 운동은 정지한다. 유리의 구조를 에너지 경관으로 표현할 때,<sup>27</sup> β-과정이라고 부르는, 낮은 에 너지 곡면을 넘어 일어나는 운동이 일어나지만, 이 과 정을 통해 유리가 흐르거나 거시적 압력을 이완할 수 는 없다.<sup>28</sup>

유리 전이와 연관된 분자 운동은 유사한 상전이인 질서-무질서 전이 (λ-전이의 하나)와 비교하여 생각 할 수 있다. 질서-무질서 전이에서는 낮은 온도에서 질서가 있고 온도가 높아지면 무질서해진다. 즉, 전이 의 진행 정도를 나타내는 질서 변수 (order parameter) 는 낮은 온도에서 크고 높은 온도에서 작다. 질서 변 수는 상전이 온도보다 낮은 온도에서는 온도에 따라 변화하고 (온도가 높아지면 감소하고), 온도가 상전 이 온도보다 높아져 상전이가 일어나면 무질서해져 온도와 무관하게 일정하다. 유리 전이에서는 내부 구 조 변수의 온도 의존도가 다르게 나타난다. 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서는 구성 입자들의 움직임이 없기 때문에 내부 구조 변수가 온도와 무관하게 일정 하고, 유리 전이 온도보다 높은 온도에서는 구성 입자 들의 움직임이 활발해지기 때문에 내부 구조 변수가 온도의 영향을 받는다. 또한 λ-전이에서는 잠열 (latent heat)이 수반되지만 유리 전이에서는 잠열이 수반되 지 않는다. 아래 논의되어 있지만. 유리 상태를 설명하 기 위하여 질서 변수를 사용할 때 유의할 점이 있다.

2차 상전이에서 엔트로피와 부피 변화는 연속이다. 상전이와 관련된 상을 각각 1, 2라고 하면, 연속 조건, dS<sub>1</sub> = dS<sub>2</sub>에서 다음 관계가 얻어진다.

$$\begin{split} (\partial S_1/\partial T)_P \, dT &+ (\partial S_1/\partial P)_T \, dP \\ &= (\partial S_2/\partial T)_P \, dT + (\partial S_2/\partial P)_T \, dP \\ dT_g/dP &= T_g V(\alpha_{T2} - \alpha_{T1})/(C_{P2} - C_{P1}) \\ &= T_g V \Delta \alpha_T / \Delta C_P \end{split}$$

여기서 비열  $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$ , 팽창률  $\alpha_T = (\partial V/\partial T)_P/V$ 와 맥스웰 관계 (Maxwell relation)를 이용하였다. 또  $dV_1 = dV_2$  관계에 대하여 유사한 방법을 적용하면 다음 관계가 얻어진다.

### $dT_g/dP = T_g \Delta \kappa_T / \Delta \alpha_T$

여기서 κr는 압축률, -(∂V/∂P)r//V이다. 압력에 대 한 유리 전이 온도의 위 두 가지 변화율의 비를 Prigogine-Defay 비 (rpp = ΔκrΔCp/TVΔαr<sup>2</sup>)라고 부 른다.<sup>29</sup> 평형 상태에서 단 하나의 질서 변수가 정의되 면, 이 비는 1이다. 하지만 주어진 상태를 정의하는데 두 개 이상의 질서 변수가 존재하면 이 비는 1보다 크 다. 많은 유리에서 이 비는 2-5 범위이다. 즉, 유리 전 이에 관계하는 상태는 하나의 질서 변수로는 정의할 수 없다. 또한 유리 전이는 이력에 좌우되기 때문에 동일한 물질에 대하여 다른 값의 rpp들이 얻어지기도 한다.

#### 유리 전이와 관련된 용어들

유리 전이에 관하여 정설로 받아들이는 이론이 아 직 없으며, 다양한 모형들로 인해 관련 문헌에서 여러 가지 개념과 용어를 볼 수 있다.

유리 전이는 냉각 속도에 의존하고 유리 상태가 열 역학적 평형 상태가 아니기 때문에 유리 전이를 속도 론적 (kinetic) 현상으로 보기도 한다. 속도론적 변화 에는 대부분 에너지 장벽이 관계하는데, 액체나 유리 의 구조에서 나타나는 에너지 장벽을 에너지 경관 관 점에서 생각할 수 있다<sup>21</sup> 이 관점에서 보면, 유리 전 이는 액체가 냉각할 때 만들어져야 하는 결정의 배열 (configuration) - 주어진 열역학적 조건에서 가장 안 정한 배열에 속도론적 측면에서 도달할 수 없는 경우 이다. 즉, 과냉각 액체의 무질서한 배열에 갇혀 배열 에 변화가 일어나지 않는다. 일반적으로 액체가 가질 수 있는 무질서한 상태의 수는 무수히 많으며, 이 상 태들은 매우 유사한 에너지를 갖는다. 따라서 이로부 터 만들어진 유리 상태는 주어진 열역학적 조건에서 가장 안정하지 않으며, 또한 상 공간 (phase space or configuration space)에서 구별되는 위치를 점하지도 않는다

유리 전이와 관련하여 가장 많이 거론되는 개념의 하나가 에르고드성 (ergodicity)이다. 이 개념은 매우 다양한 분야에서 거론되는데, 통계역학적으로는 시간 평균과 양상불 평균이 같다거나, 상 공간의 에너지가 같은 모든 점들이 동일한 확률을 갖는다고 한다. 이는 평형 개념과 연관되는데, 유리 상태가 비평형이기 때 문에 유리 전이에서 에르고드성은 깨지며, 특히 유리 전이의 이력 곡선이 비-에르고드성과 직접 관계한다. 유리 전이와 일반적인 상전이의 중요한 차이 중 하나 가 에르고드성 성립 여부이다. 또한 빠른 변화일수록 비-에르고드성이 증가한다.

상 공간에서 유리 전이를 생각할 때 자주 거론되는 용어는 장애 (frustration)이다.<sup>30</sup> 장애는 열역학적 계 가 단일 안정 상태에 존재할 수 없는 상황을 가리키는 데, 여러 가지 종류의 장애가 있다. 기하학적 장애 (geometrical frustration)는 전 공간을 틈 없이 채울 수 없는 정다면체로 이루어진 계에서 나타난다. 전 공 간을 빈틈없이 채우기 위해서는 - 입자간 상호 작용을 최대로 하기 위해서 정다면체가 변형되어 최단거리 이웃 입자 (nearest neighbor)들과의 접촉을 최대로 한다. 하지만 최단거리 이웃 입자들과의 거리가 모두 같지는 않기 때문에 장애가 나타난다. 이를 변형 (strain)이라고 하기도 한다. 에너지 측면에서 보면 장 애를 최소화하려는 경향이 있으며, 단백질과 같이 다 양한 구조가 가능한 경우 장애를 최소화한 낮은 에너 지 구조들은 구조적으로 연관성을 갖는다.

유리 전이와 관련하여 여러 가지 온도들이 정의된 다. 앞에서 언급한 온도둘을 보면, 녹는점 (T<sub>m</sub>), 유리 전이 온도 (T\_), Kauzmann 온도 (T<sub>K</sub>) 등이 있다. 또 한 고체의 격자 운동 등 진동 운동과 연관된 Debve 온도 (T<sub>D</sub>)가 있다. Debve 온도는 아래 유리질 부분에 서 논의할 Boson 피크와 관계한다. 그런데 유리가 비 평형 상태인데 반해, 온도는 평형 상태의 성질을 나타 내는 변수이다. 업밀하게 말하면 유리 상태에 대하여 온도를 정의할 수 없다. 이러한 배경에서 도입되는 온 도가 가상 온도 (fictive temperature, T<sub>f</sub>, effective temperature라고도 부름)이다.<sup>31</sup> 가상 온도는 관심이 있는 비평형 상태 성질이 평형 상태 성질과 같은 온도 로 정의된다. 유리 상태는 상 공간의 특정 구역에 갇 혀 있으므로, 이 구역이 평형 상태에서 주도적인 온도. 를 가상 온도라고 할 수 있다. 이 역시 비-에르고드성 과 연관된다. 경우에 따라서 실제 온도와 가상 온도 모두를 사용하여 유리의 동역학을 설명하기도 한다.<sup>32</sup> 이외에도 여러 가지 온도들이 유리 전이 과정을 설명 하는데 도입된다.<sup>33</sup>

비평형 열역학에 주로 사용되는 수학적인 도구는 상관 함수 (correlation function)이다.<sup>34</sup> 시간 t에 계에 동요가 일어나고 그 후 시간 t'에서 성질 A의 상관 함 수를 C(t',t)라고 할 때, 그 변화 속도인 감응도 (susceptibility) x(t',t)는 다음과 같이 표현된다.

$$C(t^{i},t) = \langle A(t^{i}), A(t) \rangle$$
  
$$\chi(t^{i},t) = (1/kT)(\partial C(t^{i},t)/\partial t)$$

여기서 k는 Boltzmann 상수, T는 온도이다. 유리 에 적용되는 가상 온도는 보통 비평형 전이 과정에 변 동-흩어짐 (fluctuation-dissipation) 정리를 적용하여 결정한다.

보통 동역학에서 주어진 상태가 만들어지는 과정 에 대한 기억이 없는 - 상태가 만들어진 경로와 무관 한 것으로 가정하는데, 이를 Markovian 과정이라고 한다. Markovian 과정에 대한 일반식 (master equation) 은 보통 다음과 같이 쓴다.<sup>35</sup>

$$dP_i(t)/dt \equiv \Sigma_{j \neq i} \left[ k_{ij} \, P_j(t) - k_{ji} P_i(t) \right]$$

P<sub>i</sub>(t)는 i 상태와 관련된 성질의 확률 혹은 분포로, 그 변화는 그 상태로 들어오는 양과 그 상태에서 빠져 나가는 양의 차이로 표현된다. 위 식에서 k들은 속도 상수이다. 그런데 유리에서와 같이 그 변화가 경로에 의존하는 경우 - 이력 곡선이 존재하는 경우에는 그 상태가 만둘어지는 과정이 기억되며, 위 식에 추가적 인 (대개 비선형) 항이 더해져야 한다. 다시 말하면, 유리에서 일어나는 동역학은 non-Markovian이다.

이상 유리 (ideal glass)는 에너지 경관에서 결정 구 조에 대한 에너지 우물을 제외하고 가장 낮은 에너지 를 갖는 배열로, 충분히 느린 냉각 과정을 통해 T<sub>K</sub> (Kauzmann 온도)에서 도달할 배열이다.<sup>36</sup> 이상 유리 는 다른 이상적인 상태와 마찬가지로 가상의 상태이 다.

### 유리 전이 이론들

유리 전이 이론 중 고전적인 이론은 크게 두 가지 로, 엔트로피 모형 (entropy model)과 여분 부피 모형 (free volume model)이다. 온도가 낮아지면 가능한 배열의 수가 감소하고, 구성 입자들 사이의 협동 운동 을 통해 분자들의 재배치가 일어나는 영역이 커진다. 배열의 수와 엔트로피의 관계 때문에, 이와 관련된 모 형을 엔트로피 모형이라고 부른다. 엔트로피 모형에 서는 분자들의 재배치가 일어나는 영역의 부피에 활 성화 에너지가 비례하기 때문에 이완 시간이 증가하 여 유리 전이가 일어난다고 설명한다.<sup>37</sup> 엔트로피 모 형은 배열 엔트로피가 최소인 이상 유리 (ideal glass) 상태로의 2차 전이를 가정하여, 1970, 80년대 임계 현상 이론에 관심을 가진 과학자들의 관심을 끌었지 만, 이상 유리에 대한 구체적인 설명의 부재 등 여러 가지 결점을 가지고 있다.<sup>16</sup>

고분자의 특성을 설명하는데 사용되었던 여분 부 피 모형은 유리 전이에 관하여도 일부 성공적이었 다. 38 물질의 부피는 입자가 차지하는 부분과 입자가 움직일 수 있는 부분 (여분 부피)으로 구분할 수 있다. 유체의 구성 입자가 움직일 때 여분 부피의 재분배가 일어난다. 액체가 냉각하여 밀도가 증가하면, 입자의 부피와 여부 부피 모두 줄어든다. 그리고 계의 구조 변화와 관련된 이완 시간은 밀도의 함수이다. 여분 부 피 모형에서 여분 부피가 특정한 값 이하로 감소할 때 유리 전이가 일어난다고 가정한다. 여분 부피의 분포 에 관하여 통계적 (확률적) 분포를 사용하고, 여분 부 피와 점성도, 확산 계수의 관계 등을 이용하여 유리 전이를 연구할 수 있다. 여분 부피가 온도에 비례하 면, 즉, <V<sub>f</sub>> ∝ (T - T<sub>o</sub>), 유리의 super-Arrhenius 형 태 온도 의존도를 설명할 수 있지만, 평균 여분 부피 가 특정 온도에서 0이 된다는 설정은 받아둠일 수 없 으며, 과냉각 액체가 보여주는 여러 가지 이완 현상을 설명하지 못하는 결점이 있다. 침투 이론 (percolation theory)에서와 같이, 시료를 액체와 유사한 부분과 고 체와 유사한 부분으로 나누어 여분 부피 모형을 확장 하기도 한다. 하지만 이러한 접근 방식은 유리 전이가 1차 상전이에 해당하는 결론에 도달하는 문제가 있 다 39

앞의 두 고전적 모형보다 더 오랜 역사를 가지고 있지만<sup>40</sup> 현재에도 널리 연구되고 있는 모형은 탄성 모형 (elastic model)이다. *Fig.* 2에서 본 바와 같이 점 성은 유리 전이에서 중요한 열역학적 변수로, 점성은 여러 가지 탄성 변화율 (modulus)<sup>41</sup>과 더불어 이완 현 상을 설명하는 요소이다. 점성은 한 평형 상태에서 다 른 상태로 옮겨가는 속도에 의해서 결정되며, 짧은 시 간 동안 적용되는 높은 진동수의 탄성 관련 성질들로 부터 그 활성화 에너지가 결정된다는 사실은 오래전 부터 알려져 있다. 또한 과냉각 액체의 무른 정도 (fragility)<sup>42</sup>가 유리 상태 성질.<sup>43</sup> 유리의 탄성 변화율<sup>44</sup> 과 상관관계가 있다고 알려져 있다. 탄성 모형은 주로 평형 상태 액체의 동역학을 다루고 있지만 유리 전이 온도 이하에서 유리의 노화 (aging)를 설명하는데 사 용되기도 한다.<sup>45</sup> 하지만 탄성 모형이 유리 전이에 관 련된 점성을 정확하게 설명하고 있다는 결론에 도달 하려면 좀 더 연구가 필요하다.<sup>16</sup>

유리 전이와 관련하여 가장 널리 사용되는 이론의 하나는 Newton 운동 방정식 - 계를 이루는 입자들의 진동 운동 - 단일 분자 내의 진동 운동이 아닌 격자 운 동과 같이 계를 이루는 전체 입자들이 관련되는 복합 적 진동 운동에 관한 방정식에서 출발하는 방식 연관 이론 (mode coupling theory, MCT)이다.46 MCT에 서 중심은 밀도의 동요에 대한 상관 함수인데, 밀도의 동요는 입자의 진동 운동 방식 O로 표시된다. 계의 구 성업자들의 여러 가지 진동 운동에 의해서 밀도에 동 요가 일어나고, 이로 인해 상전이가 일어난다고 해석 한다.<sup>47</sup> 밀도의 자체 상관 함수, S(Q,t)는 x-선, 중성자 산란 실험 등에서 측정되는 산란 함수 (scattering function)이기도 하다. MCT는 이 상관 함수의 시간 에 따른 변화 식에서 출발한다. 아래와 같이, 이 식은 감쇠하는 조화 진동자 (damped harmonic oscillator) 식과 같은데, 기억 중추 (memory kernel, m(Q,t))라 고 부르는 전동 운동에 의존하는 비선형 항을 가지고 있다.

$$\begin{split} S(\mathbf{Q},t) &= \langle \rho_{\mathbf{Q}}(t), \rho_{\cdot \mathbf{Q}}(0) \rangle / \mathbf{N} \\ \hat{\sigma}^{2} S(\mathbf{Q},t) / \hat{\sigma} t^{2} + \Omega^{2}(\mathbf{Q}) S(\mathbf{Q},t) \\ &+ \int \mathbf{m}(\mathbf{Q},t-t') \, \hat{\sigma} S(\mathbf{Q},t') / \hat{\sigma} t \, dt' = 0 \end{split}$$

여기서 Ω(0)는 전동 운동 방식 0의 전동수이다. Fig. 1에서 본 것 같은 이력 곡선이 관련된 현상물 -경로 의존 특성을 가진 현상물을 설명하는데 기억 중 추가 사용된다. 기억 중추를 다루는 근사 방법에 따라 MCT 모형의 복잡성이 달라지는데, 가장 간단한 형태 의 MCT에서는, 빠른 이완에서 나타나는 델타 (delta) 함수 부분과 기억 중추를 다항식으로 전개할 때 나타 나는 2차 항만을 고려한 상관함수의 곱을 사용한다. 이 형태는 평형 상태 액체에서 일어나는 전달 현상에 해당한다는 한계가 있다. 가장 간단한 형태의 MCT를 통해 S(O,t)의 시간 의존도에 3개의 구별되는 영역이 있음이 확인되었다.<sup>48</sup> 첫 번째 영역은 가장 가까운 이 옷한 입자들이 만든 우리 구조 (cage) 내에서 입자들 이 탄도 운동 (ballistic motion)을 통해 빠르게 이완 하는 영역이다. 다음 영역은 β-영역이라고 알려진 영 역으로, 온도가 특정 값 T。에 접근함에 따라 S(Q,t) 값 이 일정한 값을 유지하는데, 이 영역에서 원자들은 우 리 구조에 갇힌다. β-영역을 넘어서면, 즉, 온도가 T。 보다 높을 때, S(O,t)는 0으로 이완하는데, 가장 가까 운 이웃 원자들의 우리 구조가 깨지고 새로운 우리 구 조가 만들어진다. 이 마지막 이완 과정을 α-영역이라 고 한다. 온도가 Τ,보다 낮으면, α-이완 시간은 발산 하여, 일정한 S(Q,t) 값이 무한히 유지된다. 이 극한은 속도론적 구속 (kinetic arrest)에 해당하며, 계는 가장 가까운 입자들이 만든 고정된 우리 구조 내에 갇혀. 우리 구조가 상 공간의 다른 부분으로 옮겨갈 수 없으 므로 에르고드성이 깨어진다. 온도가 Ta보다 낮을 때 에도 β-이완은 일어나지만, 더 느린 우리 구조 이탈은 일어나지 않는다. 이와 같은 특성은 앞에서 에너지 경 관과 연관하여 언급한 β-과정과 같으며, 다음 절 Fig. 5에 나타난 유리의 거동의 시간 의존도와 매우 유사 하다. 기억 중추 함수의 확장을 통해 MCT는 유리 전 이에 관한 좀 더 자세한 논의를 전개할 수 있지만 수 학적으로는 매우 복잡해진다.

엔트로피, 여분 부피, 탄성 모형, MCT 이외에도 여러 가지 접근 방식들이 제안되어 있는데, 관심을 둘 만한 이론은 무작위 1차 전이 이론 (random first order transition theory, RFOT)이다.<sup>33,49</sup> 무작위 1차 전이 이론은 스핀 유리 전이 이론에 기초하여 발전한 이론으로 유리 전이와 단백질 접힘 (protein folding) 과정에도 확장되고 있다. 스핀 유리는 특이한 자기적 성질을 보여주는 계로, 주로 금속 산화물에서 관찰된 다.<sup>6</sup> 스핀 유리 전이 온도보다 높은 온도에서는 일반 적인 자기적 성질을 보이지만 - 상자성이나 강자성을 띠는 물질이 유리 스핀 전이 온도까지 Curie의 법칙 을 따르지만 - 전이 온도가 되면 자화도 (magnetization) 가 일정해지는 스핀 유리로 전이한다. 이때 외부 자기 장을 제거하면, 스핀 유리의 자화도는 빠르게 특정 값 (잔류 자화도)으로 감소하고, 그 후 자화도는 느리게, 0 혹은 잔류 자화도보다 작은 값으로 줄어든다. 초기 의 빠른 자화도 감소는 지수함수로 표시되지만, 느린 자화도 감소는 비-지수적이며, 하나의 함수로 나타낼 수 없다. 보통 유리에서는 구성 입자들이 움직이면서 유리가 만들어지는데 반해 스핀 유리에서는 입자들의 위치 변화 없이, 스핀 상태만 변화하여 스핀 유리가 만들어진다. 따라서 스핀 유리에 해당하는 연속적인 상 공간이 존재하지 않는다. 스핀 유리 관련 보형들은 해당 계의 에너지 (Hamiltonian)와 독립적이고 무작 위적인 변수들을 사용하는데, 이 변수들은 가우스 분 포와 같은 확률 분포를 갖는 것으로 간주된다. 스핀 유리에 관한 초기 모형에서는 구성 입자가 느끼는 퍼 텐셜이 동일하다고 근사하는 평균장 (mean field)을 사용하였다.<sup>50</sup>

RFOT에서는 불균일하지 않은 밀도 분포 함수로 계의 자유 에너지를 표현할 수 있다는 통계역학의 결 과를 이용한다.<sup>51</sup> 무작위라는 표현은 밀도 분포에 관 한 것이며, 1차 전이라는 표현은 질서 변수의 역할을 하는 밀도 분포 함수의 변수가 1차 상전이에서와 같 이 불연속으로 변화한다는 의미이다. 유리 전이 과정 에는 자유 에너지가 무작위로 분포된 많은 상태들이 존재하며, 구조적인 면이나 공간 측면 모두에서 구별 되는 많은 무작위 상태들이 형성된다. RFOT에서 계 산된 자유 에너지로부터 과냉각 액체의 비-지수적 이 완과 액체의 무른 정도의 상호 관계에 관한 실험 결과 를 잘 설명한다. 또 상전이와 관련된 Lindemann 기준 <sup>52</sup>이 유리의 경우에도 적용된다는 것을 보여준다.<sup>49</sup>

### 유리와 관련 실험 방법들

유리 상태의 여러 가지 물성은 결정과 다르다. 액 체 게르마늄 (Ge)은 금속, 결정과 유리 Ge은 반도체 특성을 보여주는데, 이는 액체 상태에서는 배위수 z=8이고 결정과 유리는 z=4이기 때문이다. 셀레늄 (Se)은 액체, 결정, 유리 모두에서 반도체 특성을 보여 주며, 이 상태들에서 모두 z=2이다.<sup>5</sup> 반도체와 금속 은, 저항과 같은 전기적 특성과 광택과 같은 광학적 특성에서 차이를 나타낸다. 금속 결정의 온도가 내려 가면 구조적 무질서도와 격자 운동에 의한 동역학적 무질서도가 감소하여 전자의 호름이 빨라지며, 이는 온도에 상당히 민감하다. 금속 유리에는 이미 내재한 구조적 무질서에 의한 전자 운동의 산란이 커서 금속 결정에 비해 저항이 크며, 온도 변화에 둔감하다. 반 도체의 전기 전도도는, 자유 전자가 많은 금속과 달 리, 유동성을 가진 전자의 수와 속도에 따라 결정된 다. 반도체의 온도가 높아지면, 자유 전자의 수가 늘 어나고 격자 운동이 활발해져 전자의 유동성이 커진 다. 비금속의 저항은 기본적으로 크기 때문에 유리와 결정의 전기전도도 차이가 별로 없다.

반도체와 금속의 광학적 성질은 부분적 질서도 (local order)와 밀접한 관계가 있다. 이 질서도 차이 로 인해, 유리와 결정의 여러 가지 광학적 특성의 파 장 의존도에 차이가 나타난다. 결정의 스펙트럼은 날 카로운 구조를 보여주며, 유리는 액체와 같이 완만한 파장 의존도를 보여준다. 스펙트럼의 미세한 구조를 제외하면 유리와 결정의 스펙트럼은 대체로 유사하지 만, 부분적 질서도 차이는 광학적 성질의 이방성 (anisotropy) 차이로 나타난다. 유리와 결정에서 일어 나는 격자 운동의 중요한 차이는 파동 벡터 (wave vector)의 보존 여부이다. 빛과 격자 운동이 상호 작 용할 때 - 격자 운동의 스펙트럼을 찍을 때 - 결정의 스펙트럼에는 파동 벡터가 보존되는 격자 운동만 관 찰되지만, 유리의 스펙트럼에는 모든 격자 운동만 관 찰되지만, 유리의 스펙트럼에는 모든 격자 운동만 라 타난다. 따라서 유리의 경우에는 적외선, 라만 스펙트 럼으로 격자 운동 스펙트럼을 얻을 수 있지만 결정의 격자 운동 스펙트럼은 비탄성 중성자 산란 실험을 통 해 관찰할 수 있다.

외부 자국에 대한 물질의 감응으로부터 물질의 성 질을 알 수 있는데, 시간에 따른 물질의 감응을 표현 하는 방식의 하나는 다음과 같이 정의되는 규격화된 감응 함수 (response function), f(t)이다.

 $\mathbf{f}(\mathbf{t}) = [\sigma(\mathbf{t}) - \sigma(\alpha)] / [\sigma(0) - \sigma(\alpha)]$ 

여기서 σ는 시간에 따라 변화하는, 관심을 두는 물 질의 성질이다. 감응 함수는 시간 t=0에서 1이며, 시 간이 진행됨에 따라 0으로 수렴한다. 과냉각 액체나 유리의 감응 함수는 보통 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 함수<sup>53</sup>라고 부르는, 늘어진 지수 함수 (stretched exponential) 형태의 시간 의존도를 보여 준다.

### $\mathbf{f}(\mathbf{t}) = \exp[-(\mathbf{t}/\tau)^{\beta}]$

여기서 τ는 이완시간 상수이며, β는 0≤β≤1인 상수 이다. β=1인 경우 단순 지수 함수로, Debye 극한이라 고 하는데, 단순한 액체는 이러한 거동을 보인다. 늘 어진 지수함수 형태의 거동은 Leyden Jar<sup>54</sup>로부터 단 백질의 거동<sup>55</sup>에 이르기까지 여러 분야에서 관찰된다. 또한 하나의 β 값으로는 설명되지 않는 거동이 넓은 온도 범위에서 관찰되어, *Fig.* 5에서처럼 두 개의 β 값으로 표현되는 거동을 보인다. 높은 온도에서는 한 단계 전이가 관찰되기도 하지만, 과냉각 액체와 유리 에 대해서는 두 개의 시간 척도가 확인된다.

실험적으로 유전 손실 분광법 (dielectric loss spectroscopy)<sup>56</sup>을 통해 측정하는 유전 손실 계수의 진동수 의존도로부터 대상 물질의 특성에 관하여 알



*Fig.* 5. Debye 극한과 두 단계 전이에 대한 규격화된 감 응함수 <sup>21</sup>



Fig. 6. 유리의 유전율 손실 스펙트럼.<sup>57</sup> 보통 y축은 에 너지 손실과 관계하는, 복소수로 표현되는 유전율의 허 수 부분인 ε"로 표시한다.

수 있다. 유전 손실 스펙트럼의 피크의 진동수는 유전 이완 (dielectric relaxation) 속도, 즉 이완 시간의 역 수에 해당한다. Fig. 6의 스펙트럼은 유리에서 일어나 는 여러 가지 이완 과정둘을 보여준다. 이 이완 과정 둘은 앞에서 논의한 MCT 부분의 밀도 상관 함수의 거동과 그 내용 면에서 같다.

Fig. 6에서 α 피크는 구조적 이완에 해당하는, 에 너지 경관에서 깊고 넓은 에너지 우물 (basin) 사이의 전이로, 유리 전이가 일어나면 정지한다. 이 피크는 super-Arrhenius 형태 온도 의존도를 갖는다. 또한 KWW 식으로 전이 속도를 표시할 때 β 값은 무른 액 체의 경우 0.3 - 0.6 사이의 값을 갖는다. Fig. 6의 β 피크는 Arrhenius 형태 온도 의존도를 보인다.<sup>58</sup> 고분 자 유리의 경우 α 피크는 중심가지 (main chain)의 운 동과 관련되며, β 피크는 국성의 곁가지 운동과 관련 된다.<sup>59</sup> 간혹 Fig. 6에 'fast β'로 표시된 더 빠른 이완 이 관찰되는데, 이는 구조가 상대적으로 풀린 상태, 방해를 받는 재배향 (hindered reorientation) 혹은 분 자내 자유도에 의한 것으로 해석된다.<sup>60</sup> Fig. 6에서 가 장 높은 진동수 THz 영역에서 관찰되는 피크를 boson 피크라고 부르는데, 이 피크와 관련된 효과는 낮은 온 도에서 측정한 비열에도 나타난다. 많은 유리둘의 비 열 C<sub>p</sub>은 낮은 온도에서 aT + cT<sup>3</sup>의 온도 의존도를 보 이는데, C<sub>p</sub>/T<sup>3</sup>을 도식해보면 1 - 2K 범위에서 최소값, 5 - 10K 범위에서 최대값을 보인다. 이 온도는 T<sub>D</sub>/30 정도에 해당하는데,<sup>33</sup> 비열의 최대값 역시 boson 피크 라고 부른다. 이 역시 *Fig.* 6의 boson 피크와 마찬가 지로 낮은 진동수의 진동 운동 방식이 많이 존재하는 데 기인한다.<sup>61</sup> 이 낮은 진동수 영역의 과도한 진동 운 동 방식은 유사-부분적 (quasi-local) 비조화 (anharmonic) 진동이라고 해석된다.<sup>62</sup>

앞의 그림들에서 본 유리와 관련된 성질들은, 엔탈 피, 엔트로피, 비열, 점성도 등 열역학적 성질들이 주 를 이룬다. 많은 열역학적 성질들은 DSC (differential scanning calorimeter)와 같은 온도 변화를 측정하는 기구를 사용하여 결정한다. 유리의 경우 앞에서 본 것 처럼 온도 변화 속도에 따라 그 성질이 다르게 나타난 다. 따라서 온도 변화 속도를 정확하게 제어하는 장치 가 필요하다. 점성도, 압축률, 여러 가지 탄성 변화율 등은 유동학 (rheology) 분야에서 개발된 기구들을 통해 측정하는데, 이러한 성질들은 화학 분야에서는 보편적이지 않지만, 고분자 분야에서는 큰 관심을 두 는 물성들이다.

유리의 구조를 알아보기 위하여 방사 분포 함수나 구조 요소 (structural factor)를 알 수 있는 x-선이나 중성자를 이용한 탄성 산란 실험을 수행한다. 산란 실 험 결과를 분석하여 결정되는 Debve-Waller factor로 부터 구성 입자들의 운동에 관한 정보를 얻을 수 있 다. 물질의 구조 및 감응과 관련된 성질은 에너지 구 조인데, 유리의 경우 고체 상태 전동 운동 에너지 구 조가 중요하다. 비탄성 중성자 산란 실험이나 Raman 산란 실험을 통해 진동 운동 에너지 구조를 알 수 있 다. 유리의 감응을 알아보는 실험 방법으로, 유전율과 관련된 실험이외에도 광학적 방법들이 사용된다. 분 광학적 방법들은 대상 물질의 감응, 이완 시간에 따라 다르게 적용되는데, 비교적 빠르게 일어나는 확산 계 수를 측정하기 위해서는 가시광선 영역의 분광법을 사용하고, 느리게 일어나는 이완 과정을 연구하기 위 해서는 NMR 분광법을 사용하다.<sup>63</sup>

유리의 특성을 알아내는 중요한 연구 방법의 하나 는 대규모 시뮬레이션이다. 시뮬레이션은 전통적인 실험과는 근본적으로 다르지만, 입자간 상호 작용 함 수의 개선과 컴퓨터 등 관련 도구의 발전으로 최근에 는 실험 방법의 하나로 취급된다. 시뮬레이션을 통해 실제 실험에서 도달할 수 없는 냉각 속도 (10<sup>12</sup> K/sec) 를 얻을 수 있으며,<sup>64</sup> 실제 실험에서 관찰되는 비-지수 적 이완과 같은 현상들이 재현된다.<sup>65</sup> 시뮬레이션을 통해 널리 연구되는 유리 계는 두 개의 Lennard-Jones 입자로 구성된 계와 CsCl, a-Si (무정형 실리콘) 등이 다.<sup>66</sup> 시뮬레이션에서 가장 중요한 요소는 입자간 상 호 작용 함수인데, 단단한 구형 (hard sphere), 원반 (hard disk)과 같은 모형으로서 의미를 갖는 퍼텐셜이 나<sup>67</sup> 다체 (many-body) 기여를 고려한 Stillinger-Weber potential이 사용된다.<sup>68</sup> 이외에도 여러 가지 potential이 고양되어 사용되고 있다.<sup>69</sup>

# 결 어

유리는 특이한 비평형 상태로, 이에 관한 연구를 통해 다른 분야의 복잡한 현상을 이해하는데 큰 도움 을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 특히 다양한 배경 을 가진 많은 이론적 연구들이 이루어지고 있는데, 이 러한 연구들은 단백질을 비롯한 복잡계의 연구와도 관련이 있다.

### 인 용 문 헌

- '물질에는 고체, 액체, 기체 3가지 상태가 있다'는 표 현에서 '상태'는 평형 상태인 '상 (phase)'을 의미한 다. 일반적인 상전이는 이 평형 상태들 사이의 변화 이다. 유리는 비평형 상태이기 때문에 `유리 상태 (glass state)'에서 상태는 상(phase)이 아니며, `유리 상 (glass phase)'이라는 말은 올바르지 않다.
- Blanckard, J. M. V.; Lillford P. ed. *The Glassy* State in Foods, Nottingham Univ. Nottingham, 1993.
- Crowe, J. H.; Carpenter, J. F.; Crowe, L. M. Annu. Rev. Physiol. 1998, 60, 73.
- 4. Jenniskens, P.: Blake, D. F. Science, 1994, 265, 753.
- Zallen, R. The Physics of Amorphous Solids, Wiley, New York, 1984.
- Fischer, K. H.; Hertz, J. A. Spin Glasses, Cambridge University, Cambridge, 1991.
- 7. 2008년 7월 29일 인터넷관 New York Times에 Kenneth Chang이 쓴, The Nature of Glass Remains Anything but Clear라는 파학 기사가 실렸다. 이 기 사에는 유리를 연구하는 많은 과학자들의 인터뷰가 나와 있다.

- Angell, C. A.; Ngai, K. L.; McKenna, G. B.; McMillan, P. F.; Martin, S. W. J. Appl. Phys. 2000, 88, 3113.
- 9. Angell, C. A. Science, 1995, 267, 1924.
- 예를 들어 물의 유리 상태에 관한 최근 총설은 Angell, C. A. Science, 2008, 319, 582.
- 11. Angell, C. A. J. Non-Cryst. Solids, 1988, 102, 205.
- 12. 점성도의 MKS 단위로는, Pa s (kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), cgs 단 위는 P (poise, g cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)로, 1 Pa s = 10 P이다. Ostwald 점성계로 점성도를 측정할 때, 시료가 점성 계를 흘러 통과하는 시간과 점성도가 알려진 물질의 통과 시간을 비교하여 결정한다. 이 때 유체의 점성 계 통과 시간은 점성도에 비례하고 밀도에 반비례한 다. 상온에서 물이 점성계를 통과하는 시간이 10 초 라면, 유리 전이 온도에 있는 밀도가 물과 같은 과냉 각 액체 시료가 점성계를 통과하는 시간은 약 10<sup>66</sup> 초로, 약 3 억년의 시간이 걸린다. (물의 점성도는 약 1 cP (10<sup>-6</sup> P), 유리 전이 온도 시료의 점성도는 10<sup>13</sup> P.) 유리 전에 온도는 점성도 이외에도 여러 가지로 정의된다. 비열의 변화가 정성적으로 달라지는 온도 <u> 을 유리 전이 온도로 정의하기도 한다. 단백질을 가</u> 열하면 비열에 유리 전이와 유사한 변화가 일어나는 데, 단백질이 유리로 변화한 것으로 해석하기도 한 다
- Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. Nature, 2001, 410, 259.
- Vogel, H. Phys. Z. 1921, 22, 645. Fulcher, G. S. J. Am. Ceram. Soc. 1925, 8, 339. Tammann, G.: Hesse, W. Z. Anorg. Allg. Chem. 1926, 156, 245.
- 15. Stillinger, F. H. J. Chem. Phys. 1988, 88, 7818.
- 16. Dyre, J. C. *Rev. Mod. Phys.* 2006, 78, 953. 유리 산 업 현장에서는 강한 액체를 '느린' (long) 유리로, 무 른 액체를 '빠른' (short) 유리로 구분한다. '빠른' 유리는 냉각할 때 빠르게 고체로 변하기 때문에 짧은 시간 동안만 가공할 수 있다. 실리카가 없는 유리들 은 '빠른' 유리이기 때문에 가공하기가 힘들다. (Rawson, H. *IEE Proc. Part A*, 1988, 35, 325.) 유리를 가공할 수 있는 온도 범위는 점성도가 약 10<sup>8</sup> P 인 유연화 온도 (softening point)에서 점성도가 10<sup>4</sup> P인 작업 온도 (working point) 사이이다. (Varshneya, A. K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic, New York, 1994) 유리 전이 온도는 유연화 온도보 다 훨씬 낮다.
- 17. Strillinger, F. H. Science, 1995, 267, 1935.
- 18. Ferry, J. D.; Grandine, L. D.; Schonhals, A. J. Appl. Phys. 1953, 24, 911. Bassler, H. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 767.
- 19. Kauzmann, W. Chem, Rev. 1948, 43, 219.
- Martinez, L. M.; Angell, C. A. *Nature*, **2001**, *410*, 663. Stillinger, F. H.; Debenedetti, P. G. J. Chem. *Phys.* **2002**, *116*, 3353.
- Wales, D. J. Energy Landscapes, Cambridge Univ., Cambridge, 2003.
- 22. Ediger, M. D. Ann. Rev. Phys. Chem. 2000, 51, 99.
- Blackburn, F. R.; Wang, C. Y.; Ediger, M. D. J. Phys. Chem. 1996, 100, 18429. Chang, I.; Silescu, H. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 8794. Ngai, K. L. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 10684.
- 24. Mikkelson, J. C. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.

**1986**, *59*, 19.

- Angell, C. A. Chem. Rev. 1990, 90, 523. Angell, C. A. Ann. Rev. Phys. Chem. 1992, 43, 693.
- Atkins, P., De Paula, J. Physical Chemistry, 8 ed, Oxford, UK, 2006.
- 27. Kim, H. J. Kor. Chem. Soc. 2007, 51, 487.
- Johari, G. P.; Goldstein, M. J. Chem. Phys. 1970, 53, 2372.
- Prigogine, I.; Defay, R. Chemical Thermodynamics, Longman Greens, London, 1954.
- Bryngelson, J. D.; Onuchic, J. N.; Socci, N. D.; Wolynes, P. G. *Proteins: Struct. Funct. Gen.* **1995**, 21, 167. Onuchic, J. N.; Nymeyer, H.; Garcia, A. E.; Chahine, J.; Socci, N. D. Adv. Prot. Chem. **2000**, 53, 87.
- 31. Hodge, I. M. J. Non-Cryst. Solids, 1996, 202, 164.
- Nieuwenhuizen, T. M. J. Chem. Phys. 2001, 115, 8083.
- Lubchenko, V.; Wolynes, P. G. Ann. Rev. Phys. Chem. 2007, 58, 235.
- McQuarrie, D. A. Statistical Mechanics, University Science, Sausalito, 2000.
- Van Kampen, N. G. Stochastic Processes in Physics and Chemistry, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- Angell, C. A. J. Res. Nat. Inst. Stand. Tech. 1997, 102, 171.
- 37. Adam, G.; Gibbs, J. H. J. Chem. Phys. 1965, 43, 139.
- 38. Fox, T. G.; Flory, P. J. J. Polm. Sci. **1954**, 14, 315. Turnbull, D.; M. H. Cohen, M. H. J. Chem. Phys. **1970**, 52, 3038.
- 39. Grest, G. S.; Cohen, M. H. Adv. Chem. Phys. 1981, 48, 455.
- Tobolsky, A.; Powell, R. E.; Eyring, H. in *Frontiers* in *Chemistry*, Burk, R. E.; Grummit, O. ed. 1943, Interscience, New York, 1, 125.
- 41. 물질의 구조에 변화가 있으면 그에 상응하는 힘이 존재하며, 이 힘과 구조 변화의 관계를 나타내는데 여러 가지 탄성 변화율이 사용된다. 즉 stress와 strain의 비에 해당하는 것이 탄성 변화율인데, 이는 구조역학과 같은 거시적인 관점에서도 중요하지만 분자간 상호작용과 같은 미시적 측면에서도 중요하 다. 물질의 이완 현상은 점성도과 탄성 변화율로 설 명되는 경우가 많다.
- 42. 과냉각 액체의 무른 정도는 정량적으로 이완 시간 상수의 온도 의존도로 정의되기도 한다. Ruocco, G. F., Sciortino, F.; Zamponi, F.; De Mishele, C. Scopigno, T. J. Chem. Phys. 2004, 120, 10666.
- Scopigno, T.: Ruocco, G.: Sette, F.: Monaco, G. Science 2003, 302, 849.
- 44. Dyre, J. C. Nature Mat. 2004, 3, 749. Novikov, V. N.; Sokolov, A. P. Nature 2004, 431, 961.
- Olsen, N. B.; Dyre, J. C.; Christensen, T. *Phys. Rev. Lett.* **1998**. *81*, 1031. Granato, A. V.; Khonik, V. A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 155502.
- 46. Das, S. P. Rev. Mod. Phys. 2004, 76, 785.
- 47. Kawasaki, K. Phys. Rev. 1966, 150, 291.
- 48. Gotze, W.: Sjogren, L. J. Phys. C 1988, 21, 3407.
- 49. Xia, X.; Wolynes, P. G. Proc. Natl. Acad. Sci.

2009, Vol. 53, No. 2

USA 2000, 97, 2990. Xia, X.; Wolynes, P. G. Phys. Rev. Lett. 2001, 86, 5526.

- Sherrington, D.; Kirkpatrick, S. Phys. Rev. Lett. 1975, 35, 1792.
- Yussouff, M. Phys. Rev. B 1981, 23, 5871. Haymet, A. D. J. Ann. Rev. Phys. Chem. 1987, 38, 89.
- 52. 결정 원자들의 진동 폭은 온도가 올라감에 따라 증 가하는데, 결정이 녹는 1차 상전이가 일어날 때 평균 진동 폭이 가장 가까운 이웃 원자까지 거리의 10% 를 넘어선다.
- Williams, G.; Watts, D. C. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1970, 66, 80.
- 54. 변화 속도가 t<sup>8+1</sup>에 따라 감소한다는 것으로부터 유도.
- Gruebele, M. Ann. Rev. Phys. Chem. 1999, 50, 485.
- 56. 가해진 전기장에 대한 물질의 분극의 거동을 측정하는 분광법, dielectric spectroscopy 혹은 impedance spectroscopy라고도 함. Kremer F.; Schonhals A.; Luck W. Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer, New York, 2002.
- Lunkenheimer, P.; Loidl, A. Chem. Phys. 2002, 284, 205.
- Johari, G. P.; Goldstein, M. J. Chem. Phys. 1970, 53, 2372. Johari, G. P.; Goldstein, M. J. Chem. Phys. 1971, 55, 4245.
- Mikhailov, G. P. in *Physics of Non-crystalline Solids*, ed Prins, J. A. North Holland, Amsterdam, 1965.
- 60. Johari, G. P. J. Chim. Phys. 1985, 82, 283. Williams,

G.; Watts, D. C. Trans. Faraday Soc. 1971, 67, 1971. Wu, L. Phys. Rev. E 1998, 57, 7346.

- Phillips W. A. ed. Amorphous Solids: Low Temperature Properties, Springer, New York, 1981. Zhu, D. Phys. Rev. B 1996, 54, 6287.
- Taraskin, S.; Eilliott, S. Phys. Rev. B 1999, 59, 8572.
- Massiot, D.; Fayon, F.; Montouillout, V.: Pellerin, N.; Hiet, J.; Roiland, C.; Florian, P. Coutures, J.-P.; Cormier, L.; Neuvulle, D. R. J Non-Cryst Sol. 2008, 354, 249.
- 64. 이보다 빠른 가열 속도는 극초단 펄스 레이저를 사 용하여 얻을 수 있다.
- Sastry, S.; Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. Nature, 1998, 393, 554.
- Luedtke, W. D.; Landman, U. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 4656. Luedtke, W. D.; Landman, U. *Phys. Rev. B* 1989, 40, 1164. Ferandez, J. R.; Harrowell, P. *Phys. Rev. E* 2003, 67, 011403.
- Doilwa, B.: Heuer, A. Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 4915. Doilwa, B.; Heuer, A. J. Non-Cryst. Solids, 2002, 307, 32.
- Stillinger, F. H.; Weber, T. A. Phys. Rev. B 1985, 31, 5262. Barkema, G. T.; Mousseau, N. Phys. Rev. Lett. 1998, 81, 1865.
- Di Leonardo, R.; Angelani, L.; Parisi, G.; Ruocco, G. Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 6054. Angelani, L.; Di Leonardo, R.; Ruocco, G.; Scala, A.; Sciotinom F. J. Chem. Phys. 2002, 116, 10297.